

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年3月19日(19.03.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/037403 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/027 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/071767
- (22) 国際出願日: 2014年8月20日(20.08.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-187750 2013年9月10日(10.09.2013) JP
- (71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山内 剛(YAMAUCHI, Takashi); 〒8611116 熊本県合志市福原1-1 東京エレクトロン九州株式会社内 Kumamoto (JP). 川上 真一路(KAWAKAMI, Shinichiro); 〒8611116 熊本県合志市福原1-1 東京エレクトロン九州株式会社内 Kumamoto (JP). 大河内 厚(OOKOUCHI, Atsushi); 〒8611116 熊本県合志市福原1-1 東京エレクトロン九州株式会社内 Kumamoto (JP). ノ宮

博(ICHINOMIYA, Hiroshi); 〒8611116 熊本県合志市福原1-1 東京エレクトロン九州株式会社内 Kumamoto (JP). 西畑 広(NISHIHATA, Hiroshi); 〒8611116 熊本県合志市福原1-1 東京エレクトロン九州株式会社内 Kumamoto (JP). 吉原孝介(YOSHIHARA, Kousuke); 〒8611116 熊本県合志市福原1-1 東京エレクトロン九州株式会社内 Kumamoto (JP).

(74) 代理人: 金本 哲男, 外(KANEMOTO, Tetsuo et al.); 〒1620065 東京都新宿区住吉町1-20 角張ビル はづき国際特許事務所 Tokyo (JP).

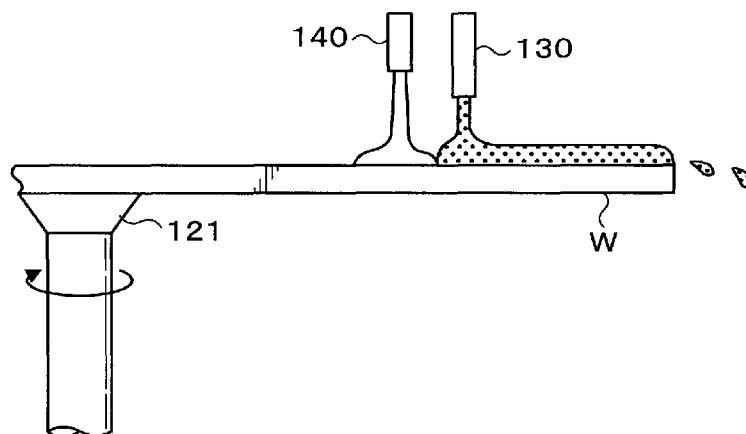
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: SUBSTRATE PROCESSING METHOD, COMPUTER STORAGE MEDIUM, AND SUBSTRATE PROCESSING SYSTEM

(54) 発明の名称: 基板処理方法、コンピュータ記憶媒体及び基板処理システム

[図21]



(57) Abstract: A method for processing a substrate using a block copolymer including a hydrophilic polymer and a hydrophobic polymer, wherein a resist pattern is formed on a neutral layer, a wafer after the resist pattern is formed is coated with the block copolymer, the block copolymer is phase-separated into the hydrophilic polymer and the hydrophobic polymer, the phase-separated block copolymer is irradiated with an energy beam, a polar organic solvent is supplied, and dry gas is discharged to the substrate to eliminate the polar organic solvent from the surface of the substrate.

(57) 要約: 親水性ポリマーと疎水性ポリマーとを含むブロック共重合体を用いて、基板を処理する方法であり、中性層上にレジストパターンを形成し、レジストパターン形成後のウェハに対してブロック共重合体を塗布し、ブロック共重合体を親水性ポリマーと疎水性ポリマーに相分離させ、次いで相分離したブロック共重合体にエネルギー線を照射し、その後極性有機溶剤を供給し、次いで基板に対して乾燥ガスを吐出して当該基板上から極性有機溶剤を排出する。



WO 2015/037403 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

基板処理方法、コンピュータ記憶媒体及び基板処理システム

技術分野

[0001] 本願は、2013年9月10日に日本国に出願された特願2013-187750号に基づき、優先権を主張し、その内容をここに援用する。

本発明は、親水性（極性）を有する親水性（有極性）ポリマーと疎水性を有する（極性を有さない）疎水性（無極性）ポリマーとを含むブロック共重合体を用いた基板処理方法、基板処理方法、コンピュータ記憶媒体及び基板処理システムに関する。

背景技術

[0002] 例えば半導体デバイスの製造工程では、例えば半導体ウェハ（以下、「ウェハ」という。）上にレジスト液を塗布してレジスト膜を形成するレジスト塗布処理、当該レジスト膜に所定のパターンを露光する露光処理、露光されたレジスト膜を現像する現像処理などを順次行うフォトリソグラフィ処理が行われ、ウェハ上に所定のレジストパターンが形成される。そして、このレジストパターンをマスクとして、ウェハ上の被処理膜のエッチング処理が行われ、その後レジスト膜の除去処理などが行われて、被処理膜に所定のパターンが形成される。

[0003] ところで、近年、半導体デバイスのさらなる高集積化を図るため、上述した被処理膜のパターンの微細化が求められている。このため、レジストパターンの微細化が進められており、例えばフォトリソグラフィ処理における露光処理の光を短波長化することが進められている。しかしながら、露光光源の短波長化には技術的、コスト的な限界があり、光の短波長化を進める方法のみでは、例えば数ナノメートルオーダーの微細なレジストパターンを形成するのが困難な状況にある。

[0004] そこで、2種類のポリマーから構成されたブロック共重合体を用いたウェ

ハ処理方法が提案されている（非特許文献１）。かかる方法では、先ず、ウェハの反射防止膜上にレジストパターンを形成した後、反射防止膜とレジストパターン上に、親水性ポリマーと疎水性ポリマーに対して中間の親和性を有する中性層を形成する。その後、レジストパターンをマスクとして、当該レジストパターン上の中性層を除去し、その後レジストパターンそのものも除去する。これによりウェハの反射防止膜上に中性層のパターンを形成し、その後、反射防止膜とパターン形成された中性層上にブロック共重合体を塗布する。そして、ブロック共重合体から親水性ポリマーと疎水性ポリマーを相分離させ、中性層上で親水性ポリマーと疎水性ポリマーを交互に規則的に配列させる。

[0005] その後、例えば親水性ポリマーを除去することで、ウェハ上に疎水性ポリマーの微細なパターンが形成される。そして、疎水性ポリマーのパターンをマスクとして被処理膜のエッチング処理が行われ、被処理膜に所定のパターンが形成される。

[0006] ところで、ブロック共重合体を用いたパターン形成は、デバイスを３次元に積層する３次元集積技術において、積層されたウェハ間に配線を施すための微細な貫通孔であるコンタクトホールを形成する際などにも用いられる。このコンタクトホールは、ウェハの上面に垂直な円柱状のホールパターンである。

[0007] ブロック共重合体を用いてホールパターンを形成する場合は、ウェハ上に先ずレジスト膜により円柱状のホールパターンを形成する。そして、当該ホールパターンが形成されたウェハにブロック共重合体を塗布する。その後、ブロック共重合体を親水性ポリマーと疎水性ポリマーに相分離すると、例えば図３５及び図３６に示すように、ウェハＷ上に形成されたレジスト膜６００のホールパターン６０１内において、当該ホールパターン６０１に対して同心円状に、円柱形状の親水性ポリマー６０２と、円筒形状の疎水性ポリマー６０３とに相分離する。この場合、レジスト膜６００のホールパターン６０１は、親水性ポリマー６０２と疎水性ポリマー６０３とによりパターンを

形成するためのガイドとして機能する。

- [0008] 次いで、例えば同心円の内側に位置する親水性ポリマー602を除去することで、残った疎水性ポリマー603により円筒状のパターンが形成される。そして、この疎水性ポリマー603をマスクとしてエッチング処理を行うことで、ウェハに微細な貫通孔であるコンタクトホールが形成される。

先行技術文献

非特許文献

- [0009] 非特許文献1: "Cost-Effective Sub-20nm Lithography: Smart Chemicals to the Rescue", Ralph R. Dammel, Journal of Photopolymer Science and Technology Volume 24, Number 1 (2011) 33-42

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] ところで、上述のようにブロック共重合体を用いたパターン形成において親水性ポリマーを選択的に除去するにあたっては、プラズマ処理などを用いるいわゆるドライエッチングや、有機溶剤を用いるいわゆるウェットエッチングが用いられる。ドライエッチングにおいては、親水性ポリマーと疎水性ポリマーの選択比は例えば3～7:1程度であるが、有機溶剤を用いたいわゆるウェットエッチングにおいては、疎水性ポリマーは極性を有さないためほとんど有機溶剤に溶解せず、いわゆる「膜ベリ」を避けることができるため、パターン形成においてはウェットエッチングが有利である。
- [0011] しかしながら本発明者らによれば、例えばコンタクトホール形成の際に、ウェットエッチングを用いて親水性ポリマーを除去した場合、コンタクトホールそのものは良好に形成されるものの、ウェハ上にウォーターマークに起因すると思われる欠陥が多数発生することが確認された。
- [0012] この点について本発明者らが鋭意調査したところ、ウォーターマークの発生原因は親水性ポリマーの除去に用いる有機溶剤に溶解した大気中の水分であることがわかった。以下、その原因について具体的に説明する。

[0013] 相分離したブロック共重合体にエネルギー線として例えば紫外線を照射し、次いで親水性ポリマーを除去する有機溶剤として、例えばイソプロピルアルコール（IPA）を供給すると、図37（a）に示すように、親水性ポリマー602は有機溶剤Rに溶解した状態となる。この際、有機溶剤Rと用いられるIPAは水に対して可溶であるため、有機溶剤Rには大気中の水分Aが溶け込む。特に、有機溶剤Rが蒸発する際の気化熱により、有機溶剤Rと大気の界面では水分が凝縮しやすくなるため、大気中の水分は有機溶剤Rに溶け込みやすくなっていると推察される。

[0014] そして、時間の経過と共に、図37（b）のように有機溶剤Rは徐々に蒸発するが、有機溶剤Rとして用いるIPAは水に比べて沸点が低いため、有機溶剤Rは水より先に乾燥する。その結果、有機溶剤R中の水分濃度が増加し、有機溶剤R中の親水性ポリマー602が析出してしまう。そして、この析出した親水性ポリマー602は、例えば図37（c）に示すように、有機溶剤Rの乾燥後に残った水Aの液滴に捕捉された状態でウェハW上に残留し、これがウォーターマークとなるものと考えられる。

[0015] したがって、ウォーターマークの発生を抑えるには、ウェットエッチング後のウェハ上に液滴を残留させないことが肝心である。

[0016] 本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、相分離後のブロック共重合体をウェットエッチングして基板上にパターンを形成するにあたり、ウェハ上に残留する液滴を抑制することで、欠陥の少ないパターン形成を行うことを目的としている。

課題を解決するための手段

[0017] 前記の目的を達成するため、本発明は、親水性ポリマーと疎水性ポリマーを含むブロック共重合体を用いて、基板を処理する方法であって、前記親水性ポリマーと前記疎水性ポリマーに対して中間の親和性を有する中性層を基板上に形成する中性層形成工程と、中性層上に形成されたレジスト膜を露光処理し、次いで露光処理後のレジスト膜を現像してレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、前記レジストパターン形成後の基板に

対して前記ブロック共重合体を塗布するブロック共重合体塗布工程と、前記ブロック共重合体を前記親水性ポリマーと前記疎水性ポリマーに相分離させるポリマー分離工程と、前記相分離したブロック共重合体から、前記親水性ポリマーを選択的に除去するポリマー除去工程と、を有している。そして前記ポリマー除去工程は、前記相分離したブロック共重合体にエネルギー線を照射する改質処理工程と、次いで前記親水性ポリマーを溶解し且つ前記疎水性ポリマーを溶解しない極性有機溶剤を、前記相分離したブロック共重合体に供給する溶剤供給工程と、次いで、基板に対して乾燥ガスを吐出して当該基板上から前記極性有機溶剤を排出する溶剤排出工程を有する。

[0018] 本発明によれば、エネルギー線照射後のブロック共重合体に極性有機溶剤を供給することで、先ず親水性ポリマーを溶解させる。次いで、基板に対して乾燥ガスを吐出して基板上から極性有機溶剤を排出するので、基板上で極性有機溶剤中の水分濃度が増加して親水性ポリマー析出しても、当該析出物を極性有機溶剤と共に基板上から除去できる。したがって、親水性ポリマーのウェットエッチングが良好に行われ、基板上に欠陥の少ないパターンが適切に形成される。

[0019] 別な観点による本発明は、前記基板処理方法を基板処理システムによって実行させるように、当該基板処理システムを制御する制御部のコンピュータ上で動作するプログラムを格納した読み取り可能なコンピュータ記憶媒体である。

[0020] さらに別な観点による本発明は、親水性ポリマーと疎水性ポリマーとを含むブロック共重合体を用いて、基板を処理するシステムであって、前記親水性ポリマーと前記疎水性ポリマーに対して中間の親和性を有する中性層を基板上に形成する中性層形成装置と、中性層上に形成された露光処理後のレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する現像装置と、前記レジストパターン形成後の基板に対して前記ブロック共重合体を塗布するブロック共重合体塗布装置と、前記ブロック共重合体を前記親水性ポリマーと前記疎水性ポリマーに相分離させるポリマー分離装置と、前記相分離したブロック共重

合体にエネルギー線を照射する改質処理装置と、前記相分離したブロック共重合体から、前記親水性ポリマーを選択的に除去するポリマー除去装置と、を有している。そして前記ポリマー除去装置は、前記親水性ポリマーを溶解し且つ前記疎水性ポリマーを溶解しない極性有機溶剤を、前記相分離したブロック共重合体に供給する溶剤供給機構と、基板に対して乾燥ガスを吐出するガス供給ノズルと、を有する。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、相分離後のブロック共重合体をウェットエッチングして基板上にパターンを形成するにあたり、ウェハ上に残留する液滴を抑制することで、欠陥の少ないパターン形成を行うことができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本実施の形態にかかる基板処理システムの構成の概略を示す平面図である。

[図2]本実施の形態にかかる基板処理システムの構成の概略を示す側面図である。

[図3]本実施の形態にかかる基板処理システムの構成の概略を示す側面図である。

[図4]有機溶剤供給装置の構成の概略を示す縦断面図である。

[図5]有機溶剤供給装置の構成の概略を示す横断面図である。

[図6]ノズルアームの先端部近傍の構成の概略を示す斜視図である。

[図7]ウェハ処理の主な工程を説明したフローチャートである。

[図8]ウェハ上に反射防止膜と中性層が形成された様子を示す縦断面の説明図である。

[図9]中性層上にレジストパターンが形成された様子を示す縦断面の説明図である。

[図10]レジストパターンのホール部にブロック共重合体が塗布された様子を示す縦断面の説明図である。

[図11]ブロック共重合体を親水性ポリマーと疎水性ポリマーに相分離した様

子を示す縦断面の説明図である。

[図12]ブロック共重合体を親水性ポリマーと疎水性ポリマーに相分離した様子を示す平面の説明図である。

[図13]親水性ポリマーのウェットエッチングにおけるノズルアームの位置及びノズルからの吐出の状態を示した説明図である。

[図14]親水性ポリマーのウェットエッチングにおけるノズルアームの位置及びノズルからの吐出の状態を示した説明図である。

[図15]親水性ポリマーのウェットエッチングにおけるノズルアームの位置及びノズルからの吐出の状態を示した説明図である。

[図16]親水性ポリマーのウェットエッチングにおけるノズルアームの位置及びノズルからの吐出の状態を示した説明図である。

[図17]親水性ポリマーのウェットエッチングにおけるノズルアームの位置及びノズルからの吐出の状態を示した説明図である。

[図18]親水性ポリマーのウェットエッチングにおける極性有機溶剤の供給の様子を示す説明図である。

[図19]親水性ポリマーのウェットエッチングにおける極性有機溶剤及び窒素ガスの供給の様子を示す説明図である。

[図20]親水性ポリマーのウェットエッチングにおける極性有機溶剤及び窒素ガスの供給の様子を示す説明図である。

[図21]窒素ガスにより極性有機溶剤の液界面が押される様子を示す説明図である。

[図22]ノズルアームが移動した時の溶剤ノズル及びガスノズルの位置を示す説明図である。

[図23]ノズルアームの移動距離と吐出位置からウエハ中心部までの距離との関係を示す説明図である。

[図24]ノズルアームの移動距離と、極性有機溶剤の液界面と窒素ガスの吐出位置との距離の関係を示す特性図である。

[図25]親水性ポリマーを除去した様子を示す縦断面の説明図である。

[図26]ウェハがエッチング処理された様子を示す縦断面の説明図である。

[図27]親水性ポリマーのウェットエッチングにおけるノズルアームの位置及びノズルからの吐出の状態を示した説明図である。

[図28]ノズルアームの旋回角度とノズルのウェハ中心部からの距離との関係を示す特性図である。

[図29]他の実施の形態にかかる有機溶剤供給装置の構成の概略を示す縦断面図である。

[図30]親水性ポリマーのウェットエッチングにおけるノズルアームの位置及びノズルからの吐出の状態を示した説明図である。

[図31]親水性ポリマーのウェットエッチングにおけるノズルアームの位置及びノズルからの吐出の状態を示した説明図である。

[図32]親水性ポリマーのウェットエッチングにおけるノズルアームの位置及びノズルからの吐出の状態を示した説明図である。

[図33]親水性ポリマーのウェットエッチングにおけるノズルアームの位置及びノズルからの吐出の状態を示した説明図である。

[図34]親水性ポリマーのウェットエッチングにおけるノズルアームの位置及びノズルからの吐出の状態を示した説明図である。

[図35]従来のウェハ処理においてブロック共重合体を親水性ポリマーと疎水性ポリマーに相分離した様子を示す縦断面の説明図である。

[図36]従来のウェハ処理においてウェハ上に疎水性ポリマーのパターンを形成した様子を示す縦断面の説明図である。

[図37]相分離したブロック共重合体にエネルギー線を照射した後に親水性ポリマーを除去する有機溶剤を供給した際の様子を示し、（a）は、ウェハ上に第1の極性有機溶剤を供給して親水性ポリマーを溶解した状態を、（b）は、ウェハ上の第1の極性有機溶剤が蒸発して親水性ポリマーが析出した状態を、（c）はウェハ上に析出した親水性ポリマーが残留した状態を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施の形態について説明する。図1は、本実施の形態にかかる基板処理方法を実施する基板処理システム1の構成の概略を示す説明図である。図2及び図3は、基板処理システム1の内部構成の概略を示す側面図である。

[0024] 基板処理システム1は、図1に示すように複数枚のウェハWを収容したカセットCが搬入出されるカセットステーション10と、ウェハWに所定の処理を施す複数の各種処理装置を備えた処理ステーション11と、処理ステーション11に隣接する露光装置12との間でウェハWの受け渡しを行うインターフェイスステーション13とを一体に接続した構成を有している。

[0025] カセットステーション10には、カセット載置台20が設けられている。カセット載置台20には、基板処理システム1の外部に対してカセットCを搬入出する際に、カセットCを載置するカセット載置板21が複数設けられている。

[0026] カセットステーション10には、図1に示すようにX方向に延びる搬送路22上を移動自在なウェハ搬送装置23が設けられている。ウェハ搬送装置23は、上下方向及び鉛直軸周り（ θ 方向）にも移動自在であり、各カセット載置板21上のカセットCと、後述する処理ステーション11の第3のブロックG3の受け渡し装置との間でウェハWを搬送できる。

[0027] 処理ステーション11には、各種装置を備えた複数例えば4つのブロックG1、G2、G3、G4が設けられている。例えば処理ステーション11の正面側（図1のX方向負方向側）には、第1のブロックG1が設けられ、処理ステーション11の背面側（図1のX方向正方向側）には、第2のブロックG2が設けられている。また、処理ステーション11のカセットステーション10側（図1のY方向負方向側）には、第3のブロックG3が設けられ、処理ステーション11のインターフェイスステーション13側（図1のY方向正方向側）には、第4のブロックG4が設けられている。

[0028] 例えば第1のブロックG1には、図2に示すように複数の液処理装置、例えばウェハWを現像処理する現像装置30、ウェハW上に極性有機溶剤を供

給する、ポリマー除去装置としての有機溶剤供給装置 3 1、ウェハ W 上に反射防止膜を形成する反射防止膜形成装置 3 2、ウェハ W 上に中性剤を塗布して中性層を形成する中性層形成装置 3 3、ウェハ W 上にレジスト液を塗布してレジスト膜を形成するレジスト塗布装置 3 4、ウェハ W 上にブロック共重合体を塗布するブロック共重合体塗布装置 3 5 が下から順に重ねられている。

[0029] 例えば現像装置 3 0、有機溶剤供給装置 3 1、反射防止膜形成装置 3 2、中性層形成装置 3 3、レジスト塗布装置 3 4、ブロック共重合体塗布装置 3 5 は、それぞれ水平方向に 3 つ並べて配置されている。なお、これら現像装置 3 0、有機溶剤供給装置 3 1、反射防止膜形成装置 3 2、中性層形成装置 3 3、レジスト塗布装置 3 4、ブロック共重合体塗布装置 3 5 の数や配置は、任意に選択できる。

[0030] これら現像装置 3 0、有機溶剤供給装置 3 1、反射防止膜形成装置 3 2、中性層形成装置 3 3、レジスト塗布装置 3 4、ブロック共重合体塗布装置 3 5 では、例えばウェハ W 上に所定の塗布液を塗布するスピンコーティングが行われる。スピンコーティングでは、例えば塗布ノズルからウェハ W 上に塗布液を吐出すると共に、ウェハ W を回転させて、塗布液をウェハ W の表面に拡散させる。これら液処理装置の構成については後述する。

[0031] なお、ブロック共重合体塗布装置 3 5 でウェハ W 上に塗布されるブロック共重合体は、第 1 のポリマーと第 2 のポリマーとを有する。第 1 のポリマーとしては、親水性（極性）を有する親水性ポリマーが用いられ、第 2 のポリマーとしては、疎水性（非極性）を有する疎水性ポリマーが用いられる。本実施の形態では、親水性ポリマーとして例えばポリメタクリル酸メチル（P MMA）が用いられ、疎水性ポリマーとしては例えばポリスチレン（P S）が用いられる。また、ブロック共重合体における親水性ポリマーの分子量の比率は 20%～40%であり、ブロック共重合体における疎水性ポリマーの分子量の比率は 80%～60%である。そして、ブロック共重合体は、親水性ポリマーと疎水性ポリマーが、直線的に化合した高分子であり、これら親

水性ポリマーと疎水性ポリマーの化合物を溶剤によりにより溶液状としたものである。

[0032] また、中性層形成装置 33 でウェハ W 上に形成される中性層は、親水性ポリマーと疎水性ポリマーに対して中間の親和性を有する。本実施の形態では、中性層として例えばポリメタクリル酸メチルとポリスチレンとのランダム共重合体や交互共重合体が用いられる。以下において、「中性」という場合は、このように親水性ポリマーと疎水性ポリマーに対して中間の親和性を有することを意味する。

[0033] 例えば第 2 のブロック G2 には、図 3 に示すようにウェハ W の熱処理を行う熱処理装置 40、ウェハ W 上のブロック共重合体にエネルギー線として紫外線を照射して当該ブロック共重合体を改質処理する改質処理装置としての紫外線照射装置 41、ウェハ W を疎水化処理するアドヒージョン装置 42、ウェハ W の外周部を露光する周辺露光装置 43、ブロック共重合体塗布装置 35 でウェハ W 上に塗布されたブロック共重合体を親水性ポリマーと疎水性ポリマーに相分離させるポリマー分離装置 44 が上下方向と水平方向に並べて設けられている。熱処理装置 40 は、ウェハ W を載置して加熱する熱板と、ウェハ W を載置して冷却する冷却板を有し、加熱処理と冷却処理の両方を行うことができる。なお、ポリマー分離装置 44 もウェハ W に対して熱処理を施す装置であり、その構成は熱処理装置 40 と同様である。紫外線照射装置 41 は、ウェハ W を載置する載置台と、載置台上のウェハ W に対して、例えば波長が 172 nm の紫外線を照射する紫外線照射部を有している。また、熱処理装置 40、紫外線照射装置 41、アドヒージョン装置 42、周辺露光装置 43、ポリマー分離装置 44 の数や配置は、任意に選択できる。

[0034] 例えば第 3 のブロック G3 には、複数の受け渡し装置 50、51、52、53、54、55、56 が下から順に設けられている。また、第 4 のブロック G4 には、複数の受け渡し装置 60、61、62 が下から順に設けられている。

[0035] 図 1 に示すように第 1 のブロック G1 ～第 4 のブロック G4 に囲まれた領

域には、ウェハ搬送領域Dが形成されている。ウェハ搬送領域Dには、例えばY方向、X方向、 θ 方向及び上下方向に移動自在な搬送アームを有する、ウェハ搬送装置70が複数配置されている。ウェハ搬送装置70は、ウェハ搬送領域D内を移動し、周囲の第1のブロックG1、第2のブロックG2、第3のブロックG3及び第4のブロックG4内の所定の装置にウェハWを搬送できる。

[0036] また、ウェハ搬送領域Dには、第3のブロックG3と第4のブロックG4との間で直線的にウェハWを搬送するシャトル搬送装置80が設けられている。

[0037] シャトル搬送装置80は、例えばY方向に直線的に移動自在になっている。シャトル搬送装置80は、ウェハWを支持した状態でY方向に移動し、第3のブロックG3の受け渡し装置52と第4のブロックG4の受け渡し装置62との間でウェハWを搬送できる。

[0038] 図1に示すように第3のブロックG3のX方向正方向側の隣には、ウェハ搬送装置100が設けられている。ウェハ搬送装置100は、例えばX方向、 θ 方向及び上下方向に移動自在な搬送アームを有している。ウェハ搬送装置100は、ウェハWを支持した状態で上下に移動して、第3のブロックG3内の各受け渡し装置にウェハWを搬送できる。

[0039] インターフェイスステーション13には、ウェハ搬送装置110と受け渡し装置111が設けられている。ウェハ搬送装置110は、例えばY方向、 θ 方向及び上下方向に移動自在な搬送アームを有している。ウェハ搬送装置110は、例えば搬送アームにウェハWを支持して、第4のブロックG4内の各受け渡し装置、受け渡し装置111及び露光装置12との間でウェハWを搬送できる。

[0040] 次に、上述した有機溶剤供給装置31の構成について説明する。有機溶剤供給装置31は、図4に示すように処理容器120を有している。処理容器120の側面には、ウェハWの搬入出口（図示せず）が形成されている。

[0041] 処理容器120内には、ウェハWを保持して鉛直軸周りに回転させる、基

板保持部としてのスピンチャック 1 2 1 が設けられている。スピンチャック 1 2 1 は、例えばモータなどのチャック駆動部 1 2 2 により所定の速度に回転できる。

[0042] スピンチャック 1 2 1 の周囲には、ウェハ W から飛散又は落下する液体を受け止め、回収するカップ 1 2 3 が設けられている。カップ 1 2 3 の下面には、回収した液体を排出する排出管 1 2 4 と、カップ 1 2 3 内の雰囲気気を排気する排気管 1 2 5 が接続されている。

[0043] 図 5 に示すようにカップ 1 2 3 の X 方向負方向（図 5 の下方向）側には、Y 方向（図 5 の左右方向）に沿って延伸するレール 1 2 6 が形成されている。レール 1 2 6 は、例えばカップ 1 2 3 の Y 方向負方向（図 5 の左方向）側の外方から Y 方向正方向（図 5 の右方向）側の外方まで形成されている。レール 1 2 6 には、ノズルアーム 1 2 7 が取り付けられている。ノズルアーム 1 2 7 は、図 5 に示すノズル移動部 1 2 8 により、レール 1 2 6 上を移動自在である。これにより、ノズルアーム 1 2 7 は、カップ 1 2 3 の Y 方向正方向側の外方に設置された待機部 1 2 9 からカップ 1 2 3 内のウェハ W の中心部上方まで移動でき、さらに当該ウェハ W の表面上をウェハ W の径方向に移動できる。また、ノズルアーム 1 2 7 は、ノズル移動部 1 2 8 によって昇降自在である。

[0044] 例えば図 6 に示すように、ノズルアーム 1 2 7 には、極性有機溶剤を供給する溶剤供給機構としての、第 1 の溶剤ノズル 1 3 0 及び第 2 の溶剤ノズル 1 3 1 と、例えば窒素ガスなどの乾燥ガスを吐出するガスノズルとしての、第 1 のガスノズル 1 4 0 及び第 2 のガスノズル 1 4 1 が設けられている。

[0045] 第 1 の溶剤ノズル 1 3 0 には、図 4 に示すように、例えば配管 1 4 5 を介して第 1 の溶剤供給部 1 4 6 に接続されている。この第 1 の溶剤供給部 1 4 6 は、極性有機溶剤供給源、ポンプ、バルブなどを備えており、第 1 の溶剤ノズルの先端から極性有機溶剤を吐出できるように構成されている。第 2 の溶剤ノズル 1 3 1 も第 1 の溶剤ノズル 1 3 0 と同様に配管 1 4 7 を介して第 2 の溶剤供給部 1 4 8 と接続されており、第 2 の溶剤ノズル 1 3 1 から極性

有機溶剤を吐出できる。本実施の形態における極性有機溶剤は、極性を有する有機溶剤であり、ブロック共重合体に含まれる親水性ポリマーを溶解するのに適している（極性有機溶剤に対する親水性ポリマーの溶解度が高い）、例えばIPA、アセトン、エタノールなどが用いられる。

[0046] 第1のガスノズル140は、配管150を介して窒素ガス供給源、ポンプ、バルブなどを備えた第1のガス供給部151と接続されている。これにより、第1のガスノズル140からは、窒素ガスを吐出できる。第2のガスノズル141も配管152を介して、窒素ガス供給源、ポンプ、バルブなどを備えた第2のガス供給部153と接続されている。

[0047] 次に、ノズルアーム127における第1の溶剤ノズル130、第2の溶剤ノズル131、第1のガスノズル140及び第2のガスノズル141の配置について説明する。なお、以下の説明中において、便宜上第1の溶剤ノズル130及び第

2の溶剤ノズル131から吐出される極性有機溶剤を、それぞれ第1の溶剤及び第2の溶剤とし、第1のガスノズル140及び第2のガスノズル141から吐出される窒素ガスを、それぞれ第1の窒素ガス及び第2の窒素ガスとして記述する。また、後述する「吐出位置」とは溶剤ノズル130、131から吐出された極性有機溶剤またはガスノズル140、141から吐出された窒素ガスがウェハWの表面に吐出されたときのウェハW上の吐出領域の概ね中心部を指している。また、吐出位置をX、Y座標で表す場合には、ウェハWの中心部を原点とし、X方向に伸びる軸をX軸、Y方向に伸びる軸をY軸とし、後述の図13～図17の中では、右側及び上側を「正の領域」としている。

[0048] 第1の溶剤ノズル130は、その吐出位置R1が $X=30\text{ mm}$ 、 $Y=0\text{ mm}$ になる位置に配置した時に、第1のガスノズル140の吐出位置N1が、 $X=15\text{ mm}$ 、 $Y=0\text{ mm}$ となるように設けられる。第2の溶剤ノズル131は、第1の溶剤ノズル130の吐出位置R1が $X=30\text{ mm}$ 、 $Y=0\text{ mm}$ に位置しているときに、その吐出位置R2がウェハWの中心部を中心に、第

1の溶剤ノズル130の吐出位置R1を時計回りに回転させた位置、例えば、 $X = 26\text{ mm}$ 、 $Y = -15\text{ mm}$ の位置になるように設けられる。第2のガスノズル141は、第1のガスノズル140の吐出位置N1が $X = 15\text{ mm}$ 、 $Y = 0\text{ mm}$ に位置しているとき、その吐出位置N2が、第1のガスノズル140の吐出位置N1をウェハWの中心部を中心として、反時計回りに回転させた位置であって、そのX軸との距離が第2の溶剤ノズル131の吐出位置R2のX軸からの距離よりも短い位置に設定さ

れる、この例では、第2のガスノズル141の吐出位置N2は、例えば、 $X = 13\text{ mm}$ 、 $Y = 7.5\text{ mm}$ の位置に吐出するように設定する。また第2のガスノズル141はウェハWの周縁の方向に向かって吐出するように設けられており、第1の溶剤ノズル130、第2の溶剤ノズル131及び第1のガスノズル140、は、真下に向けて吐出するように設けられている。また第1のガスノズル140の吐出する先端部の高さは、ウェハWの表面の上方 25 mm の高さに設定されており、第2のガスノズル141の吐出する先端部の高さはウェハWの表面の上方 5 mm の高さに設定されている。

[0049] 他の液処理装置である現像装置30、反射防止膜形成装置32、中性層形成装置33、レジスト塗布装置34、ブロック共重合体塗布装置35、の構成は、ノズルの設置数やノズルから供給される液が異なる点以外は、上述した有機溶剤供給装置31の構成と同様であるので説明を省略する。

[0050] 次に、極性有機溶剤の選定について、本発明の原理と併せて説明する。本実施の形態にかかるブロック共重合体に含まれる親水性ポリマーは、極性を有するため、極性を有する有機溶剤（極性有機溶剤）に対する溶解度が高い。また、疎水性ポリマーは非極性であるため、極性を有する有機溶剤に対する溶解度が低い。そして、親水性ポリマーと疎水性ポリマーに相分離させた後のブロック共重合体にエネルギー線として紫外線を照射すると、親水性ポリマーであるポリメタクリル酸メチルは紫外線のエネルギーにより結合鎖が切断される。これにより親水性ポリマーは、極性有機溶剤に対する溶解度がさらに高まる。また、疎水性ポリマーであるポリスチレンでは紫外線のエネ

ルギーにより架橋反応が起こる。そのため、非極性である疎水性ポリマーは、極性有機溶剤に対する溶解度がさらに低下する。したがって、紫外線照射後のブロック共重合体に極性有機溶剤を供給すると、親水性ポリマーのみを良好に溶解除去させることができる。なお、エネルギー線としては、紫外線の他に、電子線を用いることができる。

[0051] 親水性ポリマーの溶解除去の観点から、紫外線照射後のブロック共重合体に供給する極性有機溶剤としては、親水性ポリマーの溶解度が高いものを選定することが好ましく、この条件に該当する極性有機溶剤としては、上述の通り、例えばIPA、アセトン、エタノール、アセトンなどがある。

[0052] なお、これらIPA、アセトン、エタノール、アセトンといった極性有機溶剤は、当該極性有機溶剤に対する水の溶解度が高く、且つ水よりも沸点が低いという共通の性質を有している。したがって、これら極性有機溶剤をウェハW上のブロック共重合体に供給した後に極性有機溶剤を乾燥させると、気化熱によりウェハWの周囲温度が低下し、それにより大気中の水分が凝縮して当該極性有機溶剤中に溶け込む。そして、これら極性有機溶剤は水よりも沸点が低いため、水よりも先に蒸発することにより、極性有機溶剤中の水分濃度が上昇し、その結果、当該極性有機溶剤中の水分濃度が上昇し、溶解していた親水性ポリマーの一部が析出してウォーターマークが発生してしまう。

[0053] なお、本発明者らは、ウォーターマークの原因が大気中の水分であることを裏付けるため、確認試験を行った。確認試験として、大気中に水分が含まれない雰囲気として、例えば窒素雰囲気中において極性有機溶剤による親水性ポリマーの溶解除去を試みた。かかる場合、極性有機溶剤への大気中の水分の溶け込みが生じないため、ウォーターマークは発生しないものと予想されるが、試験結果においても、やはり極性有機溶剤供給後のウェハW上にはウォーターマークは発生しなかった。この結果から、大気中の水分がウォーターマークの原因であることが裏付けられた。

[0054] したがって、極性有機溶剤による親水性ポリマーの溶解除去に際しては、

極性有機溶剤に水分が溶け込まないように、例えば窒素雰囲気中で極性有機溶剤を供給することが考えられる。しかしながら、親水性ポリマーを溶解除去する装置全体を窒素雰囲気とするにはコストがかかる。

[0055] そこで本発明者らは、IPAなどの極性有機溶剤を供給して親水性ポリマーを溶解させた後、ウェハWに乾燥ガスを吹き付けることで、ウェハW上から極性有機溶剤に溶け込んだ水分及び水分により析出した親水性ポリマーを排出できれば、ウォーターマークが発生することを防止できると考えた。本発明は、このような知見に基づくものである。

[0056] なお、親水性ポリマー404の析出を防止するには、親水性ポリマー404の溶解度が、例えばIPAと同程度で、水よりも沸点が高い若しくは水が溶け込みにくい極性有機溶剤を用いればよいが、現状はそのような極性有機溶剤は存在しない。

[0057] また、極性有機溶剤中の水分濃度上昇に伴う親水性ポリマー404の析出を防ぐ他の方法として、ウェハWに極性有機溶剤を供給し続けて水分濃度の上昇を防ぐことも考えられる。しかしながら、IPAなどの極性有機溶剤は、ブロック共重合体の下地膜として形成される中性層とのエネルギー差が小さく、当該中性層との濡れ性がよいため、ウェハWの上面から排出され難い。そのため、スループットの観点から、極性有機溶剤を供給し続けるよりも、乾燥ガスを供給して、極性有機溶剤及び極性有機溶剤に溶解している親水性ポリマーをウェハW外に排出することが好ましい。なお、乾燥ガスとしては窒素に限定されるものではなく、様々なガスを使用できるが、露点温度が、例えば大気圧下において -20°C 以下のガスを用いることが好ましい。

[0058] 以上の基板処理システム1には、図1に示すように制御部300が設けられている。制御部300は、例えばコンピュータであり、プログラム格納部（図示せず）を有している。プログラム格納部には、基板処理システム1におけるウェハWの処理を制御するプログラムが格納されている。また、プログラム格納部には、上述の各種処理装置や搬送装置などの駆動系の動作を制御して、基板処理システム1における後述の剥離処理を実現させるためのプ

プログラムも格納されている。なお、前記プログラムは、例えばコンピュータ読み取り可能なハードディスク（HD）、フレキシブルディスク（FD）、コンパクトディスク（CD）、マグネットオプティカルディスク（MO）、メモリーカードなどのコンピュータに読み取り可能な記憶媒体に記録されているものであって、その記憶媒体から制御部300にインストールされたものであってもよい。

[0059] 次に、以上のように構成された基板処理システム1を用いて行われるウェハ処理について説明する。図7は、かかるウェハ処理の主な工程の例を示すフローチャートである。

[0060] 先ず、複数のウェハWを収納したカセットCが、基板処理システム1のカセットステーション10に搬入され、ウェハ搬送装置23によりカセットC内の各ウェハWが順次処理ステーション11の受け渡し装置53に搬送される。

[0061] 次にウェハWは、ウェハ搬送装置70によって熱処理装置40に搬送され、温度調節される。その後ウェハWは、ウェハ搬送装置70によって反射防止膜形成装置32に搬送され、図8に示すようにウェハW上に反射防止膜400が形成される（図7の工程S1）。その後ウェハWは、熱処理装置40に搬送され、加熱され、温度調節される。

[0062] 次にウェハWは、ウェハ搬送装置70によって中性層形成装置33に搬送される。中性層形成装置33では、図8に示すようにウェハWの反射防止膜400上に中性剤が塗布されて、中性層401が形成される（図7の工程S2）。その後ウェハWは、熱処理装置40に搬送され、加熱され、温度調節され、その後受け渡し装置53に戻される。

[0063] 次にウェハWは、ウェハ搬送装置100によって受け渡し装置54に搬送される。その後ウェハWは、ウェハ搬送装置70によってアドヒージョン装置42に搬送され、アドヒージョン処理される。その後ウェハWは、ウェハ搬送装置70によってレジスト塗布装置34に搬送され、ウェハWの中性層401上にレジスト液が塗布されて、レジスト膜が形成される。その後ウェ

ハWは、ウェハ搬送装置70によって熱処理装置40に搬送されて、プリベーク処理される。その後ウェハWは、ウェハ搬送装置70によって受け渡し装置55に搬送される。

[0064] 次にウェハWは、ウェハ搬送装置70によって周辺露光装置43に搬送され、周辺露光処理される。

[0065] その後ウェハWは、インターフェイスステーション13のウェハ搬送装置110によって露光装置12に搬送され、露光処理される。

[0066] 次にウェハWは、ウェハ搬送装置70によって熱処理装置40に搬送され、露光後ベーク処理される。その後ウェハWは、ウェハ搬送装置70によって現像装置30に搬送され、現像される。現像終了後、ウェハWは、ウェハ搬送装置70によって熱処理装置40に搬送され、ポストベーク処理される。こうして、図9に示すようにウェハWの中性層401上に所定のレジストパターン402が形成される（図7の工程S3）。本実施の形態では、レジストパターン402は、平面視において円形状のホール部402aが所定の配置で並んだパターンである。なお、ホール部402aの幅は、後述するようにホール部402aに親水性ポリマーと疎水性ポリマーが同心円状に配置されるように設定される。

[0067] 次にウェハWは、ウェハ搬送装置70によってブロック共重合体塗布装置35に搬送される。ブロック共重合体塗布装置35では、図10に示すようにウェハWの反射防止膜400及びレジストパターン402上にブロック共重合体403が塗布される（図7の工程S4）。

[0068] 次にウェハWは、ウェハ搬送装置70によって熱処理装置40に搬送される。熱処理装置40では、ウェハWに所定の温度の熱処理が行われる。そうすると、図11及び図12に示すようにウェハW上のブロック共重合体403が、親水性ポリマー404と疎水性ポリマー405に相分離される（図7の工程S5）。ここで、上述したように、ブロック共重合体403において親水性ポリマー404の分子量の比率は20%～40%であり、疎水性ポリマー405の分子量の比率は80%～60%である。そうすると、工程S5

において、図 1 1 及び図 1 2 に示すように、レジストパターン 4 0 2 のホール部 4 0 2 a 内に、円柱形状の親水性ポリマー 4 0 4 と円筒形状の疎水性ポリマー 4 0 5 が同心円状に相分離される。

[0069] 次にウェハ W は、ウェハ搬送装置 7 0 によって紫外線照射装置 4 1 に搬送される。紫外線照射装置 4 1 では、ウェハ W に紫外線を照射することで、親水性ポリマー 4 0 4 であるポリメタクリル酸メチルの結合鎖を切断すると共に、疎水性ポリマー 4 0 5 であるポリスチレンを架橋反応させる（図 7 の工程 S 6）。

[0070] 次にウェハ W は、ウェハ搬送装置 7 0 によって有機溶剤供給装置 3 1 に搬送され、スピンチャック 1 2 1 によりウェハ W の中心部と回転中心とが一致するように保持される。次いで、ウェハ W に極性有機溶剤が供給され、紫外線照射で結合鎖が切断された親水性ポリマー 4 0 4 がウェットエッチングされる（図 7 の工程 S 7）。

[0071] この親水性ポリマーのウェットエッチングについて図 1 3 ～図 2 0 を参照しながら詳述する。図 1 3 ～図 1 7 は、ノズルアーム 1 2 7 及びそれぞれのノズル 1 3 0、1 3 1、1 4 0、1 4 1 から吐出される極性有機溶剤や窒素ガスの吐出位置を模式的に表しており、吐出が行われている極性有機溶剤及び窒素ガスの吐出位置にはハッチングを付して表した。

[0072] まず、図 1 3 に示すように、ノズルアーム 1 2 7 が P 0 で示す位置まで移動する。これにより、第 1 の溶剤ノズル 1 3 0 の吐出位置 R 1 がウェハ W の中心部に位置する。その後、図 1 8 に示すように、ウェハ W を例えば 1 0 0 0 r p m の回転速度で回転させながら、第 1 の溶剤ノズル 1 3 0 から第 1 の溶剤としての極性有機溶剤を、例えば 3 0 m l / 秒の流量で 2 0 ～ 4 0 秒間、本実施の形態では例えば 3 0 秒間供給する。これにより、紫外線照射で結合鎖が切断された親水性ポリマー 4 0 4 が溶解される。次いで、極性有機溶剤の供給を維持した状態で 3 0 0 0 r p m / s e c 2 の加速度でウェハ W を例えば 5 0 0 r p m の回転速度まで減速させ、5 0 0 r p m の回転速度を 2 秒間維持する。次いで、3 0 0 0 r p m / s e c 2 の加速度でウェハ W を例

例えば1000rpmの回転速度まで増加させ、1000rpmの回転速度を例えば3秒間維持する。この減速、加速により、極性有機溶剤にウェハWの直径方向の加速度を与えて攪拌することで、親水性ポリマーを効率的に溶解させる。

[0073] 次いで、ウェハWの回転を維持しながら、第1の溶剤ノズル130から第1の溶剤を吐出した状態で、図14に示すようにノズルアーム127をX方向に沿って右側にP1まで移動させ、第1のガスノズル140の吐出位置N1をウェハWの中心部に移動させる。このとき、第1の溶剤ノズルの吐出位置R1は、ウェハWの中心部からX方向右側に15mmはなれて位置することになる。そして、ガスノズル140の吐出位置N1がウェハWの中心部に到達すると同時にウェハWの回転速度を800rpmに減速させ、その状態を例えば2秒間維持する。

[0074] その後、図19に示すように、第1のガスノズル140からウェハWの中心部に向けて窒素ガスを吹き付ける。ウェハWの中心部は遠心力が小さいため、第1の溶剤ノズル130の吐出位置R1がウェハWの中心部から周縁部に移動しても、極性有機溶剤の表面張力により液膜が張った状態が維持される。そこで、ウェハW中心部の液膜に対して第1のガスノズル140から窒素ガスを吹き付けることにより液膜が破れ、図19に示すように、ウェハWの表面が露出した乾燥領域Zが形成される。乾燥領域Zが形成されると、液膜はウェハWの回転による遠心力と液膜の表面張力とによりウェハWの周縁側に引っ張られる。そのため、乾燥領域Zは、第1の溶剤ノズル130の吐出位置R1に対応する位置（ウェハWの中心部を中心とし、第1の溶剤ノズル130の吐出位置R1を通る同心円）まで瞬時に移動することになる。

[0075] また、窒素ガスの供給と共に、ウェハWの回転速度を3000rpm/secの加速度でウェハWを例えば512rpmの回転速度まで減速させる。続いて、ウェハWの回転速度を512rpmに維持したまま、図15に示すようにノズルアーム127をウェハWのX方向右側に、例えば2mm/secの速度で15mm移動させてP2に位置させる。即ち、第1の溶剤ノズ

ル130の吐出位置R1がウェハWの中心部からX方向右側に30mm離れた位置に移動すると共に、第1のガスノズル140の吐出位置N1がウェハWの中心部からX方向右側に15mm離れた位置に移動し、これにより乾燥領域Zも第1の溶剤ノズル130の吐出位置R1に対応する位置まで広がる。そのため、図20に示すように、ノズルアーム127の移動に伴い、第1の溶剤ノズル130の吐出位置R1とウェハWの中心部との距離が離れるにつれて、極性有機溶剤の液界面は徐々にウェハWの周縁方向に移動する。

[0076] このとき、図21に示すように、第1の溶剤ノズル130の吐出位置R1に対応する位置には強い液流が発生している。そして、液界面に近い位置に第1のガスノズル140から窒素ガスを吐出することにより、液流の内縁が巻き上げられ、この液の巻き上げにより、極性有機溶剤の液滴及び親水性ポリマー404の溶解により生じた生成物をウェハWの周縁側へ押し流すため、強い洗浄力を発揮する。

[0077] ノズルアーム127が位置P2まで移動した後、図16に示すように第1の溶剤の吐出を停止して、第2の溶剤の吐出を開始すると共に、第1の窒素ガスの供給を停止して、第2の窒素ガスの吐出を開始する。第2の溶剤ノズル131の吐出位置R2は、第1の溶剤ノズル130の吐出位置R1がウェハWの中心部から30mm離れて位置しているとき、第2の溶剤ノズル131の吐出位置R2とウェハWの中心部との距離が30mmになるように、即ちウェハWの中心部を中心とする同一の円の上に第1の溶剤ノズル130の吐出位置R1、第2の溶剤ノズル131の吐出位置R2が位置するように設定されている。したがって、極性有機溶剤を吐出するノズルを第1の溶剤ノズル130から第2の溶剤ノズル131に切り替えた場合にも、ウェハWの表面に形成される液海面の位置は変化しない。また記述のように、第1の溶剤ノズル130の吐出位置R1がウェハWの中心部から30mm離れて位置するとき、第1のガスノズル140の吐出位置N1が、ウェハWの中心部から右側に15mm離れるように設定されている。そして、第2のガスノズル141は、そのときの第2のガスノズル141の吐出位置N2がウェハWの

中心部から15mm離れて位置するように設けられている。したがって、窒素ガスの吐出を第1のガスノズル140から第2のガスノズル141に切り替えた場合にも、窒素ガスの吐出位置から極性有機溶剤の液界面までの距離も変化しないことになる。

[0078] また、第2のガスノズル141は、第1のガスノズル140の吐出流量と比べて多くの流量の窒素ガスを吐出すると共に、図6に示すように吐出口がウェハWの周縁側に向いている。そのため、第2のガスノズル141に切り替えることにより窒素ガスの吐出により極性有機溶剤の液界面を押す力が強くなる。このとき、窒素ガスの吐出位置と極性有機溶剤の吐出位置とが近いと、ガスの吐出の衝撃により極性有機溶剤の液撥ねがおこるおそれがある。この点、本実施の形態では、第2の溶剤ノズル131の吐出位置R2と第2のガスノズル141の吐出位置N2との距離は、第1の溶剤ノズル130の吐出位置R1と第1のガスノズル140の吐出位置N1との距離によりも長くなるように設定されている。したがって、第2のガスノズル141に切り替え、窒素ガスの流量を大きくした場合にも、液撥ねを抑制することができる。

[0079] 続いて、ノズルアーム127をウェハWの周縁側に向けて、X方向に、例えば2mm/secの速度で移動させる。図17は、ノズルアーム127がP2よりもウェハWの周縁側に近い位置であるP3に移動した状態を示している。第2の溶剤ノズル131の吐出位置R2からウェハWの中心部までの距離d2と、第2のガスノズル141の吐出位置N2からウェハWの中心部までの距離d3との差($d2 - d3$)は、図22に示すようにノズルアーム127がP2位置しているときも、P3に位置しているときのほうが短くなる。

[0080] ここで、ノズルアーム127の移動に伴う前記d2、d3の各変化について説明する。ノズルの吐出位置を記述のX-Y座標平面($x \geq 0$ とする)で表す。ノズルアームがP2からX方向に沿って右側に距離k移動した場合の第2の溶剤ノズル131の吐出位置R2及び第2のガスノズル141の吐出

位置 N 2 の各ノズルの座標は、図 2 3 (a) に示すように、

ノズルアーム 1 2 7 が P 2 に位置する時の $N 2 = (N a, N b)$

ノズルアーム 1 2 7 が P 2 に位置する時の $R 2 = (R a, R b)$

ノズルアーム 1 2 7 が距離 k 移動した後の $N 2 = (N a + k, N b)$

ノズルアーム 1 2 7 が距離 k 移動した後の $R 2 = (R a + k, R b)$

となる。従って移動距離を x と置いた場合の $d 2$ 及び $d 3$ は、

ノズルアーム 1 2 7 が P 3 に位置する時の $d 2 = \sqrt{[(R a + x)^2 + R b^2]}$

ノズルアーム 1 2 7 が P 3 に位置する時の $d 3 = \sqrt{[(N a + x)^2 + N b^2]}$

となる。

[0081] ノズルアーム 1 2 7 を X 方向に沿って右側に移動させたときの第 2 の溶剤ノズル 1 3 1 の吐出位置 R 2 のウェハ W の中心部からの距離 $d 2$ は、図 2 3 (b) 中の (1) のようなグラフを描く。またノズルアーム 1 2 7 を X 方向に沿って右側に移動させたときの第 2 のガスノズル 1 4 1 の吐出位置 N 2 のウェハ W の中心部からの距離 $d 3$ を考えると、第 2 のガスノズル 1 4 1 の吐出位置 N 2 は、第 2 の溶剤ノズル 1 3 1 の吐出位置 R 2 よりも X 軸に近い位置にあり、よりウェハ W の中心部に近い位置にある。したがって $d 3$ は、 $d 2$ よりも移動前 ($x = 0$) のウェハ W の中心部までの距離は短くなり、X 方向右側に $d 2$ と同じ距離を移動したとき、増加率が大きくなる。そのためノズルアーム 1 2 7 の移動距離 x とノズルの吐出位置のウェハ W の中心部からの距離 $d 2$ との関係を示すグラフは、図 1 6 (b) 中の (2) のようなグラフを描く。したがって、第 2 の溶剤ノズル 1 3 1 から極性有機溶剤を吐出し、第 2 のガスノズル 1 4 1 から窒素ガスを吐出したままノズルアーム 1 2 7 を X 方向に沿って右側にウェハ W の周縁に向けて移動させた場合に、極性有機溶剤の吐出位置のウェハ W の中心部からの距離 $d 2$ と、窒素ガスの吐出位置のウェハ W の中心部からの距離 $d 3$ との差 ($d 2 - d 3$) は、ノズルアーム 1 2 7 のウェハ W 周縁部方向への移動に従い次第に小さくなる。

[0082] 上述のようにウェハWを回転させながら極性有機溶剤を供給しているため、極性有機溶剤の液界面の位置は、当該極性有機溶剤の吐出位置のわずかに内側となる円周に沿った位置となる。そのため、距離 d_2 と距離 d_3 との差が、窒素ガスの吐出位置から極性有機溶剤の液界面までの距離となる。図24は、ウェハWの中心部から極性有機溶剤の液界面までの距離と、液界面と窒素ガス吐出位置との距離（ $d_2 - d_3$ ）の変化を示す特性図である。図24に示すようにノズルアーム127がP2の位置（液界面がウェハWの中心部から30mm）の位置に移動するまでは、第1の溶剤ノズル130及び第1のガスノズル140を用いているため、液界面と窒素ガスの吐出位置の距離は変わらず一定である。次いでノズルアーム127がP2に達した後は、極性有機溶剤の吐出位置及び窒素ガスの吐出位置が第2の溶剤ノズル131の位置及び第2のガスノズル141の位置に切り替わる。このため、その後ノズルアーム127がX軸に沿ってウェハWの周縁側に移動するに従って、液海面と窒素ガスの吐出位置とは互いに徐々に近づいていくことになる。

[0083] ここで、ウェハWの周縁寄りの領域において窒素ガスの吐出位置を極性有機溶剤の液界面に近づけた場合の作用について説明する。ウェハWの回転による遠心力により、極性有機溶剤をウェハWの周方向に押し流す場合、ウェハWの周縁寄りの位置ほど極性有機溶剤がウェハWの中心部側から寄せられるため、極性有機溶剤の液膜が厚くなる。液膜が厚くなると、極性有機溶剤が流れにくくなるため、液残りや液千切れが生じやすくなる。本実施の形態では、ウェハWの中心部から30mm以上離れた領域では、窒素ガスの吐出流量を大きくしている。そのため、窒素ガスにより液界面を周縁方向に押す力が強くなっている。また、ウェハWの中心部から30mm以上離れた領域では、ノズルアーム127がウェハWの周縁に近づくにつれて窒素ガスの吐出位置が極性有機溶剤の液界面に近づいてくる。そのため窒素ガスにより液界面を押す力がウェハWの周縁に近づくにつれて徐々に大きくなる。したがって、ウェハWの周縁寄りの領域では、液界面がウェハWの周縁に近づくにしたがって、極性有機溶剤の量は徐々に増えるが、液界面をウェハWの周縁

方向に押す力も大きくなるため、液残りや液干切れを抑制できる。

[0084] そして、ノズルアーム 127 を引き続き 2 mm/sec の速度で、例えば第 2 のガスノズル 141 の吐出位置 N2 がウェハ W の外周端部を横切ってウェハ W の外側に位置するまで移動させる。そして、吐出位置 R2 及び吐出位置 N2 がウェハ W の外側に到達すると、順次第 2 の極性有機溶剤及び第 2 の窒素ガスの吐出を順次停止する。また、第 2 の窒素ガスの吐出と共に、例えば 3000 rpm/sec の加速度でウェハ W を例えば 2000 rpm の回転速度まで増加させウェハ W のスピン乾燥を行う。これにより、ウェハ W 上の全ての極性有機溶剤がウェハ W 外に排出される。そして、親水性ポリマー 404 が選択的に除去されると、図 25 に示すように、疎水性ポリマー 405 によりホール状のパターンが形成される。

[0085] その後ウェハ W は、ウェハ搬送装置 70 によって受け渡し装置 50 に搬送され、

その後カセットステーション 10 のウェハ搬送装置 23 によって所定のカセット載置板 21 のカセット C に搬送される。

[0086] その後、カセット C は基板処理システム 1 の外部に設けられたエッチング処理装置（図示せず）に搬送され、例えば疎水性ポリマー 405 をマスクとして、中性層 401、反射防止膜 400 及びウェハ W がエッチング処理され、図 26 に示すように、ウェハ W に貫通孔、即ちコンタクトホール 410 が形成される（図 7 の工程 S9）。なお、エッチング処理装置としては、例えば RIE（Reactive Ion Etching）装置が用いられる。すなわち、エッチング処理装置では、反応性の気体（エッチングガス）やイオン、ラジカルによって、親水性ポリマーや反射防止膜といった被処理膜をエッチングするドライエッチングが行われる。

[0087] その後、ウェハ W は再びドライエッチング処理され、ウェハ W 上のレジストパターン 402 及び疎水性ポリマー 405 が除去され、一連のウェハ処理が終了する

[0088] 以上の実施の形態によれば、相分離後のブロック共重合体 403 に紫外線

を照射し、その後極性有機溶剤を供給するので、極性有機溶剤 200 により親水性ポリマー 404 を良好に溶解させることができる。次いで、ウェハ W に対して乾燥ガスとして窒素ガスを吐出してウェハ W 上から極性有機溶剤を排出するので、極性有機溶剤に大気中から水分が溶け込み、極性有機溶剤中の水分濃度が増加して親水性ポリマー 404 が析出した場合でも、当該析出物を極性有機溶剤の流れと共にウェハ W 上から除去できる。したがって、親水性ポリマー 404 のウェットエッチングを良好に行い、ウェハ W 上に欠陥の少ないパターンを適切に形成できる。

[0089] また、以上の実施の形態では、第 1 の溶剤ノズル 130 及び第 1 のガスノズル 140 を用いて、ウェハ W を回転させながらウェハ W の中心部に極性有機溶剤及び窒素ガスを順次吐出し、第 1 の溶剤ノズル 130 及び第 1 のガスノズル 140 をウェハ W の周縁側に移動している。更にその後、第 1 の溶剤ノズル 130 の移動軌跡から外れる位置に設定された第 2 の溶剤ノズル 131 に極性有機溶剤の吐出を切り替え、また第 2 のガスノズル 141 に窒素ガスの吐出を切り替えている。そして、極性有機溶剤及び窒素ガスの吐出を行いながら第 2 の溶剤ノズル 131 及び第 2 のガスノズル 141 をウェハ W の周縁側に向けて移動させることにより、窒素ガスの吐出位置を徐々に極性有機溶剤の液界面に近づけている。したがって、ウェハ W の周縁に近い領域ほど、窒素ガスにより液界面を押す力が強くなる。そのため、極性有機溶剤の液残りや液千切れを抑制して、ウェハ W 上から良好に極性有機溶剤及び親水性ポリマー 404 の溶解による生成物などを排出できる。

[0090] また、ノズルアーム 127 の移動途中で、第 1 のガスノズル 140 よりも窒素ガスの吐出量が第 2 のガスノズル 141 を用いるので、液界面を押す力が強くなり、極性有機溶剤の吐出位置と窒素ガスの吐出位置との距離も離すことができるため、液撥ねを抑えることができる。

[0091] また以上の実施の形態では、共通のノズルアーム 127 に第 1 の溶剤ノズル 130、第 2 の溶剤ノズル 131、第 1 のガスノズル 140 及び第 2 のガスノズル 141 を設けている。そのため、各ノズルの駆動系を共通にするこ

とができるので有機溶剤供給装置 31 のコストを低く抑えることができる。
またノズルアーム 127 や駆動系の設置スペースも狭くて済む。

[0092] なお、本発明者らが、極性有機溶剤の吐出位置と窒素ガスの吐出位置との離間距離が、ウェハW上からの極性有機溶剤の排出に与える影響を調べるための評価試験を行った。評価試験では、ノズルアーム 127 に設置する第1のガスノズル 140 の配置を変えることにより、液界面と窒素ガスの吐出位置との距離を、2 mm 刻みで 7 mm ~ 19 mm の間で設定し、第1の溶剤ノズル 130 及び第1のガスノズル 140 のみを用いてウェハWに極性有機溶剤及び窒素ガスを供給した。そして、ウェハWの中心部から 12 ~ 15 cm の領域に存在するパターンの欠陥の数を計数したところ、液界面と窒素ガスの吐出位置との距離が 9 mm ~ 17 mm の場合は所望の値以下となったが、その一方で 7 mm 及び 19 mm の場合に所望の値以下とならなかった。したがって、パターンの欠陥の数を抑えるには、液界面と窒素ガスの吐出位置との距離は、9 mm ~ 17 mm の範囲に設定することが好ましい。

[0093] さらにノズルアーム 127 が P1 の位置にあるときに、第2の溶剤ノズル 131 の吐出位置 R2 と、第1の溶剤ノズル 130 の吐出位置 R1 とが、ウェハの中心部を中心とした同じ同心円上に位置するように設定されていなくてもよい。またノズルアーム 127 が P1 に位置しているときに、第2の溶剤ノズル 131 の吐出位置 R2 は、その時の第1の溶剤ノズル 130 の吐出位置 R1 よりウェハWの中心部に近い位置であってもよい。

[0094] また本発明は、第2のガスノズル 141 を設けることに限定されるものではなく、第2の溶剤ノズル 131 からの第2の溶剤の吐出開始後も、引き続き第1のガスノズル 140 から窒素ガスを吐出してもよい。その場合においても極性有機溶剤の液界面がウェハWの周縁に近づくに従い、窒素ガスの吐出位置を液界面に近づけることができる。従って液界面がウェハWの周縁に近づくに従い、液界面を押し力を強くすることができるため、同様の効果が得られる。

[0095] また第1の溶剤ノズル 130、第2の溶剤ノズル 131、第1のガスノズル

ル 1 4 0、第 2 のガスノズル 1 4 1 は、夫々別々に独立して移動可能なノズル移動部に設けられていてもよい。

[0096] さらに、以上の実施の形態においては、第 1 のガスノズル 1 4 0 からの窒素ガスの吐出を停止した後、第 2 のガスノズル 1 4 1 から窒素ガスを吐出しているが、第 2 の溶剤ノズル 1 3 1 及び第 2 のガスノズル 1 4 1 からそれぞれ極性有機溶剤及び窒素ガスを吐出しているときに、第 1 のガスノズル 1 4 0 から例えば少流量の窒素ガスを吐出している場合であっても本発明の技術的範囲に含まれる。

[0097] なお、以上の実施の形態では、ノズルアーム 1 2 7 をレール 1 2 6 に沿って直線的に移動させたが、ノズルアーム 1 2 7 のノズルが円弧軌跡を描くように、例えば旋回アームに設けられていてもよい。図 2 7 はこのような例を示し、ノズルアーム 1 2 7 として図 2 7 中の「O 1」を回転中心として旋回する構成のものを用いている。駆動部は、アームを旋回させる図示しない回転部となり、また図示しない昇降部が設けられ、ノズルアーム 1 2 7 は昇降自在に構成される。従ってノズルアーム 1 2 7、駆動部及び昇降部がノズル移動部になる。第 1 の溶剤ノズル 1 3 0 の吐出位置 R 1 と第 1 のガスノズル 1 4 0 の吐出位置 N 1 は、ウェハ W の中心部を通る円弧軌跡上に設けられる。かかる場合には、例えば第 1 の溶剤ノズル 1 3 0 の吐出位置 R 1 がウェハ W の中心部から 1 5 m m から離れるように移動する際にノズルアーム 1 2 7 が旋回され、そのとき第 1 の窒素ガスの吐出位置 N 1 がウェハ W の中心部に位置することになる。

[0098] また、第 1 の溶剤ノズル 1 3 0 の吐出位置 R 1 がウェハ W の中心部から 3 0 m m 離れるように移動され際には、第 1 の窒素ガスの吐出位置 N 1 は、液界面に近づくが、近づく距離は、極わずかであるため、第 1 の窒素ガスの吐出位置 N 1 と液界面との距離はほとんど変化せず一定として取り扱うことができる。極性有機溶剤及び窒素ガスをそれぞれ第 2 の溶剤ノズル 1 3 1 及び第 2 のガスノズル 1 4 1 から吐出するように切り替えた後、ノズルアーム 1 2 7 を旋回させて、それぞれのノズルをウェハ W の周縁側に移動させる。

[0099] ノズルアーム 1 2 7 を旋回させることによる第 2 の溶剤の吐出位置 R 2 のウェハ W の中心部からの距離と、第 2 の窒素ガスの吐出位置 N 2 とウェハ W の中心部からの距離の差の関係について説明する。図 2 7 中の V は、ノズルアームの回転軸 O 1 とウェハ W の中心部との距離、u 及び θ は所定の吐出位置を示すパラメータであり、図 2 6 中では、ノズルアーム 1 2 7 が P 4 の位置にあるときの N 2 のパラメータを示す。u は、回転軸 O 1 を中心として、ウェハ W の中心部を通る円弧軌跡からの外れる距離（円弧軌跡の外側への外れを＋、中心側への外れを－とする）、 θ はノズルアーム 1 2 7 の回転角度である。図 2 7 では、ノズルが回転軸 O 1 とウェハ W の中心部を結ぶ直線上に位置する場合を 0 とし、時計回りの回転方向を＋としている。

[0100] 回転軸 O 1 がウェハの領域より外にあり、ノズルをウェハ W の中心部から周縁へ移動させると θ は、 $0 \sim 90^\circ$ の範囲でウェハ W の周縁に到達する。このとき、ノズルアーム 1 2 7 を旋回させた際の、ノズルアーム 1 2 7 に設けられたノズルの吐出位置からウェハ中心部までの距離 d の変化を考えると、 $d = \sqrt{[u^2 + 2uV + 2V^2 - 2V(u + V)\cos\theta]}$ となる。従ってノズルアーム 1 2 7 を旋回させた時のノズルの吐出位置とウェハ W の中心部との距離は、ノズルアーム 1 2 7 の回転軸 O 1 とウェハ W の中心部との距離 V、回転角度 θ 、円弧軌跡からの外れる距離 u、により決定される。

[0101] 従って図 2 7 に示すようなアームを旋回させた時の第 2 の極性有機溶剤の吐出位置 R 2 のウェハ W の中心部からの距離の変化 d 2 は、図 2 8 中の（3）で示す実線で表される。またノズルアーム 1 2 7 を旋回させた時の第 2 の窒素ガスの吐出位置 N 2 のウェハ W の中心部からの距離の変化 d 3 は、図 2 8 中の（4）で示す実線で表される。そのため、ノズルアーム 1 2 7 をウェハ W の周縁方向に旋回させるにしたがって、第 2 の溶剤の吐出位置 R 2 のウェハ W の中心部との距離 d 2 と、第 2 の窒素ガスの吐出位置 N 2 とウェハ W の中心部との距離 d 3 との差（ $d_2 - d_3$ ）は徐々に短くなることになる。そのため、ノズルアーム 1 2 7 を旋回動作させた場合であっても、当該ノズルアーム 1 2 7 がウェハ W の周縁に向かって移動するにしたがって、液界面

と窒素ガスの吐出位置との距離は徐々に近づく。したがって、係る場合も液界面を押す力が強くなり、液残りや液千切れを抑制することができる。

[0102] また、以上の実施の形態では、1つのノズルアーム127に各ノズルを設けたが、例えば2本のノズルアームを備えるように構成してもよい。かかる場合の有機溶剤供給装置31の他の例を例えば図29に示す。図29では、第2の溶剤ノズル131を備えていないことを除いて、図4に示したノズルアーム127と同様に構成された第1のノズルアーム160と、他のガスノズル161を備えた第2のノズルアーム162とを備えている。他のガスノズル161は、配管170を介して他の窒素ガス供給部171と接続されている。なお、第2のノズルアーム162は、ウェハW上の第1のノズルアーム160の移動する領域とは異なる領域、例えばウェハWの中心部からX方向に沿って左側の領域を移動するように構成されている。

[0103] 他のガスノズル161を有する有機溶剤供給装置31による親水性ポリマー404のウェットエッチングについて、図30～図34を用いて説明する。まず、図30、31に示すように、ノズルアーム127を用いた場合と同様に、R1、N1が順次ウェハWの中心部に位置するように第1のノズルアーム160が移動する。第2のノズルアーム162は、他のガスノズル161から吐出される窒素ガスの吐出位置N3が例えばウェハWの中心部から、X方向に沿って図中の左方向に60mmの位置となる地点で待機しておく。

[0104] 次いで、図32に示すように第1の溶剤ノズル130の吐出位置R1がウェハWの中心部から30mmに位置し、第1の窒素ガスの吐出位置N1がウェハWの中心部から15mmに位置した後、窒素ガスを吐出するノズルを第1のガスノズル140から第2のガスノズル141に切り替える。

[0105] その後第2の窒素ガスの吐出位置N2のウェハWの中心部からの距離（この例では、60mm）と、他の窒素ガスの吐出位置N3とウェハWの中心部からの距離が等しくなる位置まで移動する。この間第2の極性有機溶剤の吐出と、第2の窒素ガスとの吐出とが行われており、第2のガスノズル141は、第1のガスノズル140よりも吐出流量が大きいため、液界面をより強

い力で押すことができる。

[0106] その後、窒素ガスを吐出するノズルを他のガスノズル161に切り替え、第1のノズルアーム160及び第2のノズルアーム162をウェハWの周縁方向に移動させる。図33は、窒素ガスの吐出を第2のガスノズル141から他のガスノズル161に切り替えた後の状態を示している。この時第1のノズルアーム160は、図34に示すようにX方向に沿って、右側に移動するが、第2のノズルアーム162は、X方向に沿って左側に移動する。また第2のノズルアーム162の移動速度は、第1のノズルアーム160より速い速度に設定される。このため極性有機溶剤の吐出位置からウェハWの中心部までの距離 L_1 と窒素ガスの吐出位置からウェハWの中心部までの距離 L_2 との差が徐々に小さくなる。一例をあげると $L_2 - L_1$ が17mmから9mmまで近づく。この結果、他のガスノズル161の吐出位置N3は、ウェハWの周縁側に近づくにつれて液界面に近づくため、窒素ガスが液界面を押す力が徐々に増すことになる。そのため液残りや液千切れが抑制され、ノズルアーム127を用いた場合と同様の効果を得ることができる。また第2のノズルアーム162の他のガスノズル161から窒素ガスを吐出しながら当該第2のノズルアーム162をウェハWの周縁側に移動させているときに、第1のノズルアーム160のガスノズル140、141からガスを、例えば少流量で吐出する場合も本発明の技術的範囲に含まれる。

[0107] なお、以上の実施の形態では、極性有機溶剤として、IPA、アセトン、エタノール、アセトンを用いる場合について説明したが、極性有機溶剤として、これらの有機溶剤から2つ以上を選択し、混合したものを用いてもよい。本発明者らが検証したところ、これらの混合液を用いた場合も、親水性ポリマー404を良好に溶解し且つ疎水性ポリマー405を溶解しないことが確認されている。また、極性有機溶剤200としては、IPAにメチルイソブチルケトン(MIBK)または酢酸を添加したものを用いてもよい。かかる混合液においても、親水性ポリマー404のみを良好に溶解できることが確認されている。

[0108] なお、ある物質が他の物質にどの程度溶けるかを示す溶解性の指標として、ハンセン溶解度パラメータ（HSP: Hansen Solubility Parameter）という指標がある。この指標によれば、物質は、分子間の分散力に由来するエネルギー δ_d 、分子間の極性力に由来するエネルギー δ_p 、分子間の水素結合力に由来するエネルギー δ_h によって特徴付けられる。そして、これら3つのパラメータは、ハンセン空間と呼ばれる3次元空間の座標の1点として扱われ、これら3つのパラメータによる定まる座標がHSP値と定められる。また、物質はそれぞれ固有の相互作用半径 R_0 を有し、HSP値がこの相互作用半径 R_0 の球（ハンセンの溶解球）内にある物質を溶解させることができる。即ち、2つの物質のHSP値間の距離を R_a としたときに、 R_a/R_0 が1より大きい場合、物質は溶解せず、 R_a/R_0 が1より小さい場合、物質は溶解する。したがって、本実施の形態にかかる第1の極性有機溶剤には、親水性ポリマーに対しては R_a/R_0 が1より小さく、疎水性ポリマーに対しては R_a/R_0 が1より大きいものが選定される。

[0109] 表1に、上述の有機溶剤の、親水性ポリマーであるポリメタクリル酸メチルと、疎水性ポリマーであるポリスチレンに対する R_a/R_0 の値を示す。

[0110] [表1]

	ポリスチレン R_a/R_0	ポリメタクリル酸メチル R_a/R_0
エタノール	1.49	1.21
I P A	1.29	1.04
アセトン	1.00	0.57
M I B K	0.94	0.79
M I B K : I P A 3 : 7	1.11	0.83
M I B K : I P A 5 : 5	1.02	0.73

[0111] 表1では、エタノール及びI P Aにおいて、 R_a/R_0 の値が共に1を超えており、数値上はポリメタクリル酸メチル及びポリスチレン共に溶けないものとなっている。しかしながら表1に示される R_a/R_0 の値は、ブロック共重合体403にエネルギー線を照射する前の値であり、本発明者らによれば

、エネルギー線を照射することでポリメタクリル酸メチルの結合鎖が切断されて R_a/R_0 の値が減少し、その反対に、ポリスチレンは架橋反応により R_a/R_0 の値が増加するものと推察される。その結果、エネルギー線照射後においては、エタノール及びIPA共にポリメタクリル酸メチルに対する R_a/R_0 の値が1より大きくなり、ポリメタクリル酸メチルのみを良好に溶解するようになるものと考えられる。また、アセトンについては、ポリスチレンに対する R_a/R_0 の値が1、ポリメタクリル酸メチルに対する R_a/R_0 の値がより小さくなっており、エネルギー線照射前のブロック共重合体においてはポリスチレンとポリメタクリル酸メチルの両方が可溶であるが、エタノール及びIPAの場合と同様に、エネルギー線を照射することで、メタクリル酸メチルのみを良好に溶解するようになるものと考えられる。

[0112] また、2つの物質を混合した場合、HSP値は混合比に応じて両物質の間の値となる。一例として、2つの物質を1:1の割合で混合した場合、HSP値は概ね両物質の中間の値となる。したがって、エタノール、IPA及びアセトンは、どのような混合比で混合させても、エネルギー線照射後のポリメタクリル酸メチルに対する R_a/R_0 の値は1より小さく、ポリスチレンに対する R_a/R_0 の値は1より大きくなり、メタクリル酸メチルのみを良好に溶解できる。

[0113] また、MIBK単体では、ポリメタクリル酸メチル及びポリスチレンに対する R_a/R_0 は共に1より小さいため、ポリメタクリル酸メチル及びポリスチレンに対する選択比が取れず単体では親水性ポリマーのウェットエッチングに使用できない。しかしながら、IPAと所定の割合で混合することで、ポリスチレンに対する R_a/R_0 の値が1より大きくなり、メタクリル酸メチルのみを選択的に溶解できるようになることが表1からも確認できる。さらに、MIBKの水の溶解度は、IPAの水の溶解度と比較して低いので、MIBKとIPAとの混合液の水の溶解度はIPAよりも低くなる。そのため、MIBKとIPAとの混合液をウェットエッチン用の極性有機溶剤として用いることで、極性有機溶剤に溶け込む水がIPAを用いる場合と比較して

少なくなる。その結果、ウォーターマークのさらなる低減を図ることができる。加えて、MIBKの沸点は116.2℃と水より高いため、IPAと混合することで、混合液の沸点をIPA単体の場合よりも高くすることができる。したがって、この点からもウォーターマークのさらなる低減を図ることができる。なお、MIBKとIPAとの混合比は質量比で1:9~3:7の間とすることがより好ましい。

[0114] なお、酢酸もMIBKと同様に、沸点が118℃と水より高いため、IPAとの混合液をウェットエッチング用の極性有機溶剤として用いることで、ウォーターマークを低減することができる。なお、酢酸はレジストパターン402を溶解させる性質があるため、レジストパターン402をブロック共重合体の403のガイドとして用いる場合は、レジストパターン402を溶解しない比率でIPAと混合することが好ましい。

[0115] 以上の実施の形態では、親水性ポリマー404のウェットエッチングに極性有機溶剤を用い、当該極性有機溶剤を乾燥ガスによりウェハW上から排出したが、極性有機溶剤の供給後に例えばIPAなどの極性有機溶剤よりも沸点が高く、且つ親水性ポリマーを溶解できる有機溶剤を他の極性有機溶剤として供給してもよい。第2の極性有機溶剤の沸点は、具体的には水の沸点よりも高いことが好ましい。他の極性有機溶剤を供給することで、IPAなどの極性有機溶剤に水分が溶け込んだとしても、他の極性有機溶剤を供給することでIPAが他の極性有機溶剤に置換され、水よりも先に他の極性有機溶剤が乾燥することを防止できる。かかる場合、IPAなどの極性有機溶剤と他の極性有機溶剤とが混合した溶液中、あるいは置換後の他の極性有機溶剤中の水分濃度が上昇することを防止できる。その結果、他の極性有機溶剤中で親水性ポリマー404が析出することを抑制できるので、他の極性有機溶剤をウェハW上から排出した後に、ウォーターマークが発生することをさらに抑制できる。なお、他の極性有機溶剤201としては、メチルイソブチルカルビノール(MIBC)や二塩基酸エステルなどを用いることができる。

[0116] 他の極性有機溶剤の供給は、例えば第2の溶剤ノズル131から行っても

よい。また、例えばIPAなどの極性有機溶剤を供給する他の溶剤ノズルを別途設けると共に、第1の溶剤ノズル130及び第2の溶剤ノズル131から他の極性有機用剤を供給するようにしてもよい。かかる場合、例えばウェハWを停止した状態で他の溶剤ノズルからIPAを供給して先ずウェハW上の親水性ポリマー404を溶解させる。次いで、上記の実施の形態の図13～図17に示す手順で、第1の溶剤ノズル130及び第2の溶剤ノズル131からIPAに代えて他の極性有機溶剤として例えばMIBCなどを供給しても、当該MIBCを良好にウェハW外に排出できる。

[0117] なお、以上の実施の形態では、親水性ポリマー404と疎水性ポリマー405を、同心円状に分離したホール状のパターンを例にして説明したが、本発明は様々な場面で適用が可能であり、例えば相分離後の親水性ポリマー404と疎水性ポリマー405が直線状に交互に配列する、いわゆるラメラ構造である場合にも適用できる。ラメラ構造の場合は、ブロック共重合体403において、親水性ポリマー404の分子量の比率は40%～60%であり、疎水性ポリマー405の分子量の比率は60%～40%である。

[0118] なお、以上の実施の形態では、レジストパターン402によりブロック共重合体403によるパターン形成のためのガイドを形成したが、ガイドの形成は必ずしもレジストパターンにより行う必要はなく、例えば所定のパターンに形成された中性層401であったり、あるいは所定のパターンに形成された親水性ポリマー404や疎水性ポリマー405であったりしてもよい。

[0119] 以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施の形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されない。当業者であれば、請求の範囲に記載された思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。本発明はこの例に限らず種々の態様を採りうるものである。本発明は、基板がウェハ以外のFPD（フラットパネルディスプレイ）、フォトリソ用のマスクレチクルなどの他の基板である場合にも適用できる。

産業上の利用可能性

[0120] 本発明は、例えば親水性を有する親水性ポリマーと疎水性を有する疎水性ポリマーとを含むブロック共重合体を用いて、基板を処理する際に有用である。

符号の説明

- [0121]
- 1 基板処理システム
 - 30 現像装置
 - 31 有機溶剤供給装置
 - 32 反射防止膜形成装置
 - 33 中性層形成装置
 - 34 レジスト塗布装置
 - 35 ブロック共重合体塗布装置
 - 40 熱処理装置
 - 127 ノズルアーム
 - 130 第1の溶剤ノズル
 - 131 第2の溶剤ノズル
 - 140 第1のガスノズル
 - 141 第2のガスノズル
 - 151 第1のガス供給部
 - 153 第2のガス供給部
 - 300 制御部
 - 400 反射防止膜
 - 401 中性層
 - 402 反射防止膜
 - 403 ブロック共重合体
 - 404 親水性ポリマー
 - 405 疎水性ポリマー
 - W ウェハ

請求の範囲

- [請求項1] 親水性ポリマーと疎水性ポリマーとを含むブロック共重合体を用いて、基板を処理する方法であって、
- 前記親水性ポリマーと前記疎水性ポリマーに対して中間の親和性を有する中性層を基板上に形成する中性層形成工程と、
- 中性層上に形成されたレジスト膜を露光処理し、次いで露光処理後のレジスト膜を現像してレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、
- 前記レジストパターン形成後の基板に対して前記ブロック共重合体を塗布するブロック共重合体塗布工程と、
- 前記ブロック共重合体を前記親水性ポリマーと前記疎水性ポリマーに相分離させるポリマー分離工程と、
- 前記相分離したブロック共重合体から、前記親水性ポリマーを選択的に除去するポリマー除去工程と、を有し、
- 前記ポリマー除去工程は、
- 前記相分離したブロック共重合体にエネルギー線を照射する改質処理工程と、
- 次いで前記親水性ポリマーを溶解し且つ前記疎水性ポリマーを溶解しない極性有機溶剤を、前記相分離したブロック共重合体に供給する溶剤供給工程と、
- 次いで、基板に対して乾燥ガスを吐出して当該基板上から前記極性有機溶剤を排出する溶剤排出工程を有する。
- [請求項2] 請求項1に記載の基板処理方法において、
- 前記溶剤供給工程は、
- 基板を基板保持部に水平に保持する工程と、
- 前記基板保持部を鉛直軸周りに回転させながら、第1の溶剤ノズルから前記極性有機溶剤を基板の中心部に吐出する工程と、
- 前記第1の溶剤ノズルを基板の周縁側に移動させて、前記極性有機

溶剤の吐出位置を基板の周縁側に移動させる工程と、を有し、
前記溶剤排出工程は、

前記極性有機溶剤の吐出位置を基板の周縁側に移動させた後、ガスノズルから乾燥ガスを基板の中心部に吐出する工程と、

前記第 1 の溶剤ノズル及び前記ガスノズルからそれぞれ極性有機溶剤及び乾燥ガスの吐出を行いながら前記第 1 の溶剤ノズル及び前記ガスノズルの各吐出位置を基板の周縁側に向けて移動させる工程と、

次いで、前記第 1 の溶剤ノズルから第 2 の溶剤ノズルに極性有機溶剤の吐出を切り替え、当該第 2 の溶剤ノズルからの極性有機溶剤の吐出及び前記ガスノズルからの乾燥ガスの吐出を行いながら当該第 2 の溶剤ノズル及び当該ガスノズルの各吐出位置を基板の周縁側に向けて移動させる工程と、を有し、

前記第 2 の溶剤ノズルは、吐出位置が前記第 1 の溶剤ノズルの吐出位置の移動軌跡から外れる位置に設定され、

前記第 2 の溶剤ノズル及び前記ガスノズルの吐出位置から基板の中心部までの距離を、それぞれ d_2 及び d_3 とすると、前記第 2 の溶剤ノズルから極性有機溶剤を吐出しているときには、 $d_3 < d_2$ であり、且つ前記第 2 の溶剤ノズルが基板の周縁側に移動するにつれて、 d_2 と d_3 との差が徐々に小さくなる。

[請求項3] 請求項 2 記載の基板処理方法において、

前記第 1 の溶剤ノズル、第 2 の溶剤ノズル及びガスノズルは、共通のノズル移動部に設けられている。

[請求項4] 請求項 2 に記載の基板処理方法において、

前記第 1 の溶剤ノズル、第 2 の溶剤ノズル及びガスノズルのうちの少なくとも一つのノズルが設けられているノズル移動部は、他のノズルが設けられているノズル移動部とは別個に独立して移動可能なノズル移動部に設けられている。

[請求項5] 請求項 2 に記載の基板処理方法において、

前記ガスノズルとして、基板の中心部にガスを吐出するときに用いられる第1のガスノズルと、この第1のガスノズルの移動軌跡から外れる位置に設けられ、前記第2の溶剤ノズルから極性有機溶剤を吐出しながら、当該極性有機溶剤の吐出位置及び乾燥ガスの吐出位置を基板の周縁側に移動するときに用いられる第2のガスノズルと、を備えている。

[請求項6] 請求項5記載の基板処理方法において、
前記第2のガスノズルにおけるガスの吐出流量は、前記第1のガスノズルにおけるガスの吐出流量よりも大きく設定されている。

[請求項7] 請求項2に記載の基板処理方法において、
前記溶剤供給工程では、基板に極性有機溶剤を供給するための溶剤ノズル及びガスを吐出するガスノズルが保持された第1のノズル移動部と、基板にガスを吐出するガスノズルが保持され、前記第1のノズル移動部とは別個の第2のノズル移動部と、を用い、
前記溶剤供給工程は、

基板を基板保持部に水平に保持する工程と、

前記基板保持部を鉛直軸周りに回転させながら、前記溶剤ノズルから極性有機溶剤を基板の中心部に吐出する工程と、を有し、

前記溶剤排出工程は、

第1のノズル移動部を移動させ、前記第1のノズル移動部のガスノズルからガスを当該中心部に吐出する工程と、

続いて溶剤ノズルの吐出位置が第1のノズル移動部のガスノズルの吐出位置よりも基板の周縁側に位置した状態で極性有機溶剤の吐出及び当該ガスノズルからのガスの吐出を行いながら第1の移動部を基板の周縁側に向けて移動させる工程と、

次に、第2のノズル移動部のガスノズルからのガスと前記溶剤ノズルからの極性有機溶剤の吐出とを行いながら、第1のノズル移動部及び第2のノズル移動部を基板の周縁側に移動させる工程と、を有し、

前記第2のノズル移動部のガスノズルからガスを吐出しているときには、溶剤ノズル及び第2のノズル移動部のガスノズルの各吐出位置から基板の中心部までの距離を夫々 L_1 、 L_2 とすると、 $L_2 < L_1$ であり、かつ第1のノズル移動部及び第2のノズル移動部が基板の周縁側に移動するにつれて、 L_1 と L_2 との差が徐々に小さくなるように両ノズル移動部の速度が制御される。

[請求項8]

請求項7に記載の基板処理方法において、

前記第1のノズル移動部に設けられた前記ガスノズルを第1のガスノズルと呼ぶとすると、当該第1のノズル移動部における、前記第1のガスノズルの移動軌跡から外れた位置に第2のガスノズルが設けられ、

前記溶剤排出工程は、前記第1のガスノズルの吐出位置が基板の中心部から基板の周縁側に移動した後であって、第2のノズル移動部のガスノズルからガスが吐出する前に、前記第1のノズル移動部を基板の周縁側に移動しながら第2のガスノズルからガスを吐出する工程を更に含み、

前記第2のガスノズルの吐出位置から基板の中心部までの距離は、前記溶剤ノズルの吐出位置から基板の中心部までの距離よりも短いことを特徴とする

[請求項9]

請求項8に記載の基板処理方法において、

前記第2のガスノズルにおけるガスの吐出流量は、前記第1のガスノズルにおけるガスの吐出流量よりも大きく設定されている。

[請求項10]

請求項1に記載の基板処理方法において、

前記極性有機溶剤は、IPA、アセトンまたはエタノールのいずれかである。

[請求項11]

請求項1に記載の基板処理方法において、

前記親水性ポリマーはポリメタクリル酸メチルであり、

前記疎水性ポリマーはポリスチレンである。

- [請求項12] 親水性ポリマーと疎水性ポリマーとを含むブロック共重合体を用いて基板を処理する基板処理方法を、基板処理システムによって実行させるように、当該基板処理システムを制御する制御部のコンピュータ上で動作するプログラムを格納した読み取り可能なコンピュータ記憶媒体であって、
- 前記基板処理方法は、
- 前記親水性ポリマーと前記疎水性ポリマーに対して中間の親和性を有する中性層を基板上に形成する中性層形成工程と、
- 中性層上に形成されたレジスト膜を露光処理し、次いで露光処理後のレジスト膜を現像してレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、
- 前記レジストパターン形成後の基板に対して前記ブロック共重合体を塗布するブロック共重合体塗布工程と、
- 前記ブロック共重合体を前記親水性ポリマーと前記疎水性ポリマーに相分離させるポリマー分離工程と、
- 前記相分離したブロック共重合体から、前記親水性ポリマーを選択的に除去するポリマー除去工程と、を有し、
- 前記ポリマー除去工程は、
- 前記相分離したブロック共重合体にエネルギー線を照射する改質処理工程と、
- 次いで前記親水性ポリマーを溶解し且つ前記疎水性ポリマーを溶解しない極性有機溶剤を、前記相分離したブロック共重合体に供給する溶剤供給工程と、
- 次いで、基板に対して乾燥ガスを吐出して当該基板上から前記極性有機溶剤を排出する溶剤排出工程を有する。
- [請求項13] 親水性ポリマーと疎水性ポリマーとを含むブロック共重合体を用いて、基板を処理するシステムであって、
- 前記親水性ポリマーと前記疎水性ポリマーに対して中間の親和性を有

する中性層を基板上に形成する中性層形成装置と、
中性層上に形成された露光処理後のレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する現像装置と、
前記レジストパターン形成後の基板に対して前記ブロック共重合体を塗布するブロック共重合体塗布装置と、
前記ブロック共重合体を前記親水性ポリマーと前記疎水性ポリマーに相分離させるポリマー分離装置と、
前記相分離したブロック共重合体にエネルギー線を照射する改質処理装置と、
前記相分離したブロック共重合体から、前記親水性ポリマーを選択的に除去するポリマー除去装置と、を有し、
前記ポリマー除去装置は、前記親水性ポリマーを溶解し且つ前記疎水性ポリマーを溶解しない極性有機溶剤を、前記相分離したブロック共重合体に供給する溶剤供給機構と、基板に対して乾燥ガスを吐出するガス供給ノズルと、を有する。

[請求項14]

請求項13に記載の基板処理システムにおいて、
前記溶剤供給機構は、基板にそれぞれ極性有機溶剤を供給する第1の溶剤ノズル及び第2の溶剤ノズルを有し、
前記ポリマー除去装置は、
基板を水平に保持して鉛直軸周りに回転させる基板保持部と、
前記第1の溶剤ノズル及び前記第2の溶剤ノズルを移動させるノズル移動部と、を有し、
前記基板保持部に保持された基板を鉛直軸周りに回転させながら、前記第1の溶剤ノズルから前記極性有機溶剤を基板の中心部に吐出する工程と、前記極性有機溶剤の吐出位置を基板の周縁側に移動させた後、ガスノズルから乾燥ガスを基板の中心部に吐出する工程と、前記第1の溶剤ノズル及び前記ガスノズルからそれぞれ極性有機溶剤及び乾燥ガスの吐出を行いながら前記第1の溶剤ノズル及び前記ガスノズル

の各吐出位置を基板の周縁側に向けて移動させる工程と、次いで、前記第1の溶剤ノズルから第2の溶剤ノズルに極性有機溶剤の吐出を切り替え、当該第2の溶剤ノズルからの極性有機溶剤の吐出及び前記ガスノズルからの乾燥ガスの吐出を行いながら当該第2の溶剤ノズル及び当該ガスノズルの各吐出位置を基板の周縁側に向けて移動させる工程と、を実行するように制御する制御部をさらに備え、

前記第2の溶剤ノズルは、吐出位置が前記第1の溶剤ノズルの吐出位置の移動軌跡から外れる位置に設定され、

前記第2の溶剤ノズル及び前記ガスノズルの吐出位置から基板の中心部までの距離を、それぞれ d_2 及び d_3 とすると、前記第2の溶剤ノズルから極性有機溶剤を吐出しているときには、 $d_3 < d_2$ であり、且つ前記第2の溶剤ノズルが基板の周縁側に移動するにつれて、 d_2 と d_3 との差が徐々に小さくなるように構成されている。

[請求項15] 請求項14に記載の基板処理システムにおいて、
前記第1の溶剤ノズル、前記第2の溶剤ノズル及びガスノズルは、共通のノズル移動部に設けられている。

[請求項16] 請求項14に記載の基板処理システムにおいて、
前記第1の溶剤ノズル、第2の溶剤ノズル及びガスノズルのうちの少なくとも一つのノズルが設けられているノズル移動部は、他のノズルが設けられているノズル移動部とは別個に独立して移動可能なノズル移動部に設けられている。

[請求項17] 請求項14に記載の基板処理システムにおいて、
前記ガスノズルとして、基板の中心部にガスを吐出するときに用いられる第1のガスノズルと、この第1のガスノズルの移動軌跡から外れる位置に設けられ、前記第2の溶剤ノズルから極性有機溶剤を吐出しながら当該極性有機溶剤及びガスの各吐出位置を基板の周縁側に移動するときに用いられる第2のガスノズルと、を備えている。

[請求項18] 請求項17に記載の基板処理システムにおいて、

前記第2のガスノズルにおけるガスの吐出流量は、前記第1のガスノズルにおけるガスの吐出流量よりも大きく設定されている。

[請求項19]

請求項14に記載の基板処理システムにおいて、

前記ポリマー除去装置は、

基板を水平に保持して鉛直軸周りに回転させる基板保持部と、

前記基板保持部に保持された基板に極性有機溶剤を供給するための溶剤ノズル及びガスを吐出するガスノズルが保持された第1のノズル移動部と、

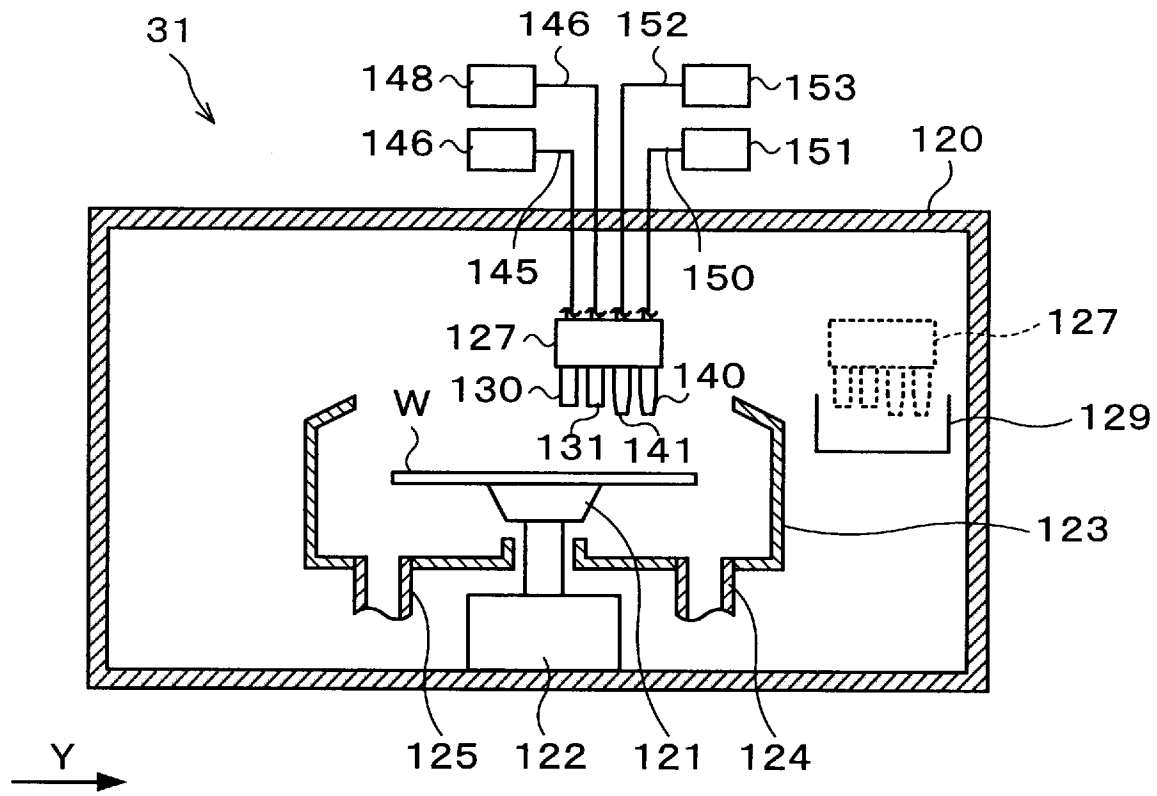
前記基板保持部に保持された基板にガスを吐出するガスノズルが保持され、前記第1のノズル移動部とは別個の第2のノズル移動部と、を有し、

前記溶剤ノズルから極性有機溶剤を基板の中心部に吐出する工程と、次いで第1のノズル移動部を移動させ、前記第1のノズル移動部のガスノズルからガスを当該中心部に吐出する工程と、続いて溶剤ノズルの吐出位置が第1のノズル移動部のガスノズルの吐出位置よりも基板の周縁側に位置した状態で極性有機溶剤の吐出及び当該ガスノズルからのガスの吐出を行いながら第1の移動部を基板の周縁側に向けて移動させる工程と、次に、第2のノズル移動部のガスノズルからのガスと前記溶剤ノズルからの極性有機溶剤の吐出とを行いながら、第1のノズル移動部及び第2のノズル移動部を基板の周縁側に移動させる工程と、を実行するように制御信号を出力する制御部をさらに備え、前記制御部は、前記第2のノズル移動部のガスノズルからガスを吐出しているときには、前記溶剤ノズル及び第2のノズル移動部のガスノズルの各吐出位置から基板の中心部までの距離を夫々 L_1 、 L_2 とすると、 $L_2 < L_1$ であり、かつ第1のノズル移動部及び第2のノズル移動部が基板の周縁側に移動するにつれて、 L_1 と L_2 との差が徐々に小さくなるように両ノズルの移動速度をさらに制御するように構成されている。

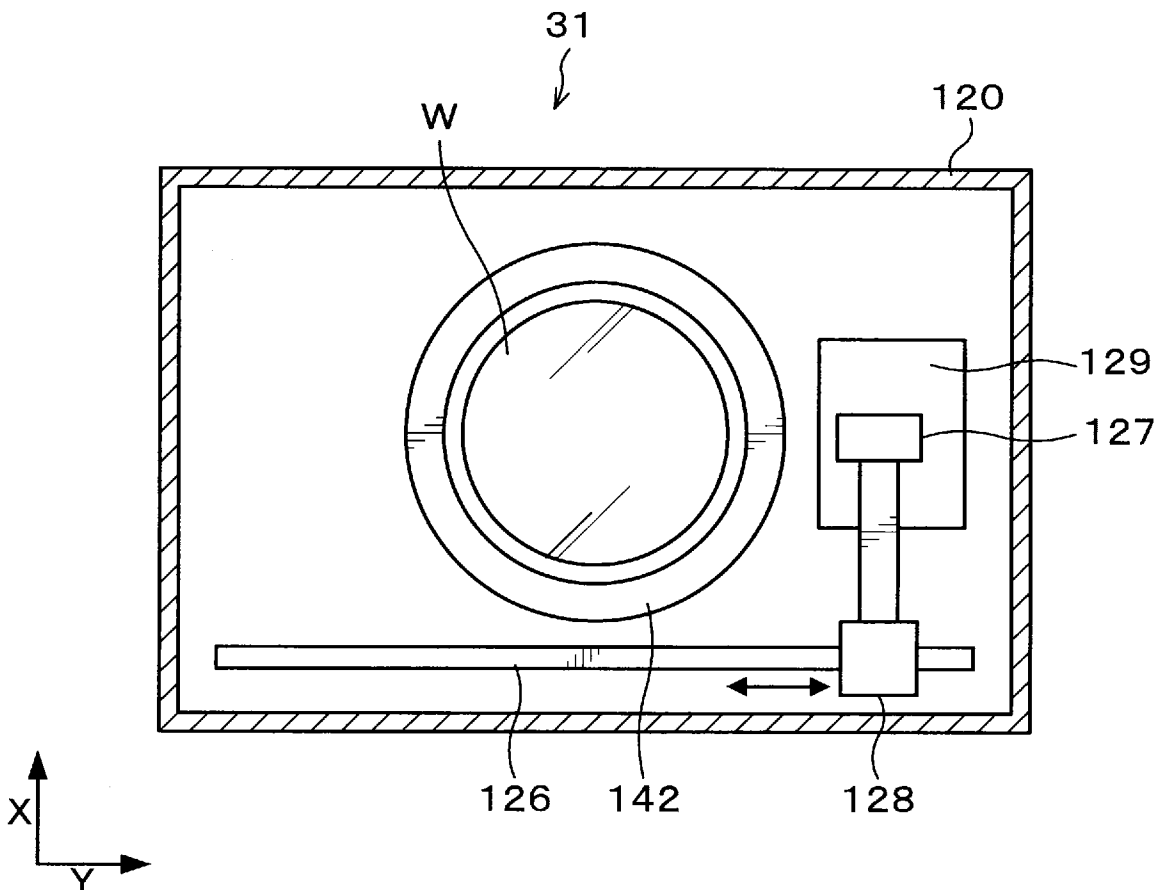
- [請求項20] 請求項19に記載の基板処理システムにおいて、
前記第1のノズル移動部に設けられた前記ガスノズルを第1のガスノズルと呼ぶとすると、当該第1のノズル移動部における、前記第1のガスノズルの移動軌跡から外れた位置に第2のガスノズルが設けられ、
前記第2のガスノズルは、第1のガスノズルの吐出位置が基板の中心部から基板の周縁側に移動した後であって、第2のノズル移動部の前記ガスノズルからガスが吐出する前に、基板の周縁側に移動しながらガスを吐出するために用いられ、
前記第2のガスノズルの吐出位置から基板の中心部までの距離は、前記溶剤ノズルの吐出位置から基板の中心部までの距離よりも短い。
- [請求項21] 請求項20に記載の基板処理システムにおいて、
前記第2のガスノズルにおけるガスの吐出流量は、前記第1のガスノズルにおけるガスの吐出流量よりも大きく設定されている。
- [請求項22] 請求項13に記載の基板処理システムにおいて、
前記極性有機溶剤は、IPA、アセトンまたはエタノールのいずれかである。
- [請求項23] 請求項13に記載の基板処理システムにおいて、
前記親水性ポリマーはポリメタクリル酸メチルであり、
前記疎水性ポリマーはポリスチレンである。

The diagram illustrates a semiconductor device 1, divided into a cross-sectional view (top) and a plan view (bottom).
Cross-sectional View:
 - Shows a substrate with layers 20 and 21, and a contact layer C.
 - Regions are labeled 10, 11, 12, and 13.
 - A dashed arrow indicates a direction from 50 to 55.
 - Components include 23, 52, 51, 50, 56, 55, 54, 53, 62, 61, 60, and 110.
Plan View:
 - Shows a grid of elements labeled G1 through G6.
 - Elements are arranged in rows and columns, with labels 40, 41, 42, 43, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 60, 61, 62, 70, 80, and 110.
 - Arrows indicate directions and movement within the grid.

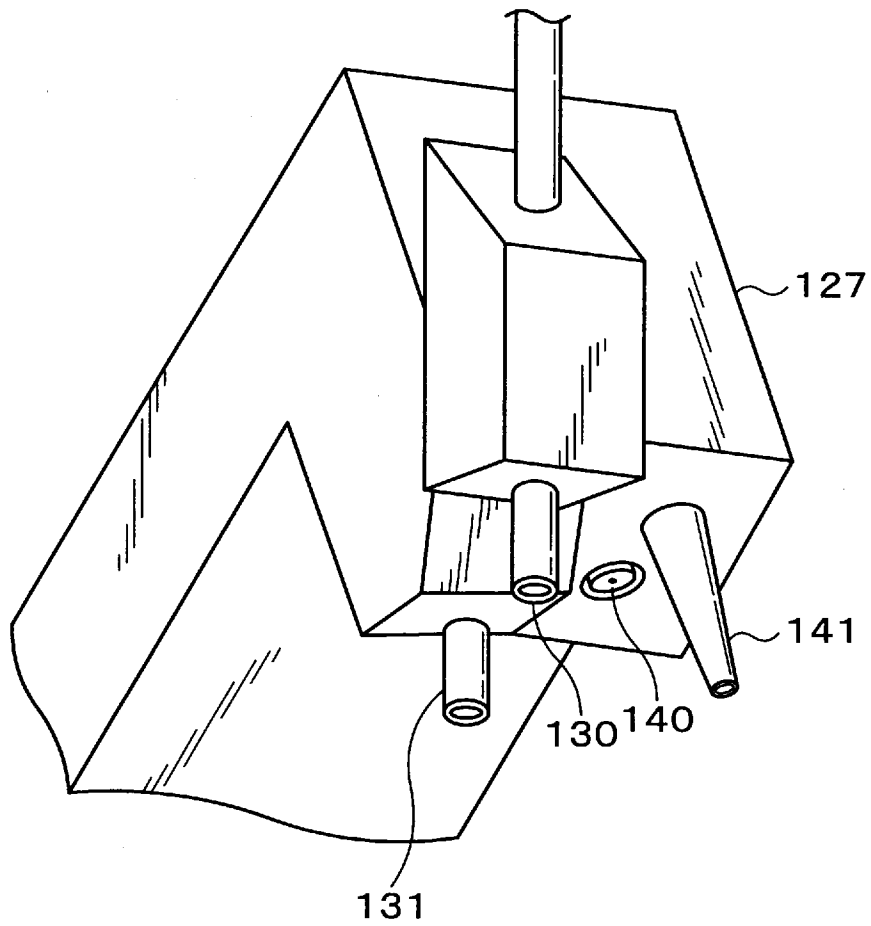
[図4]



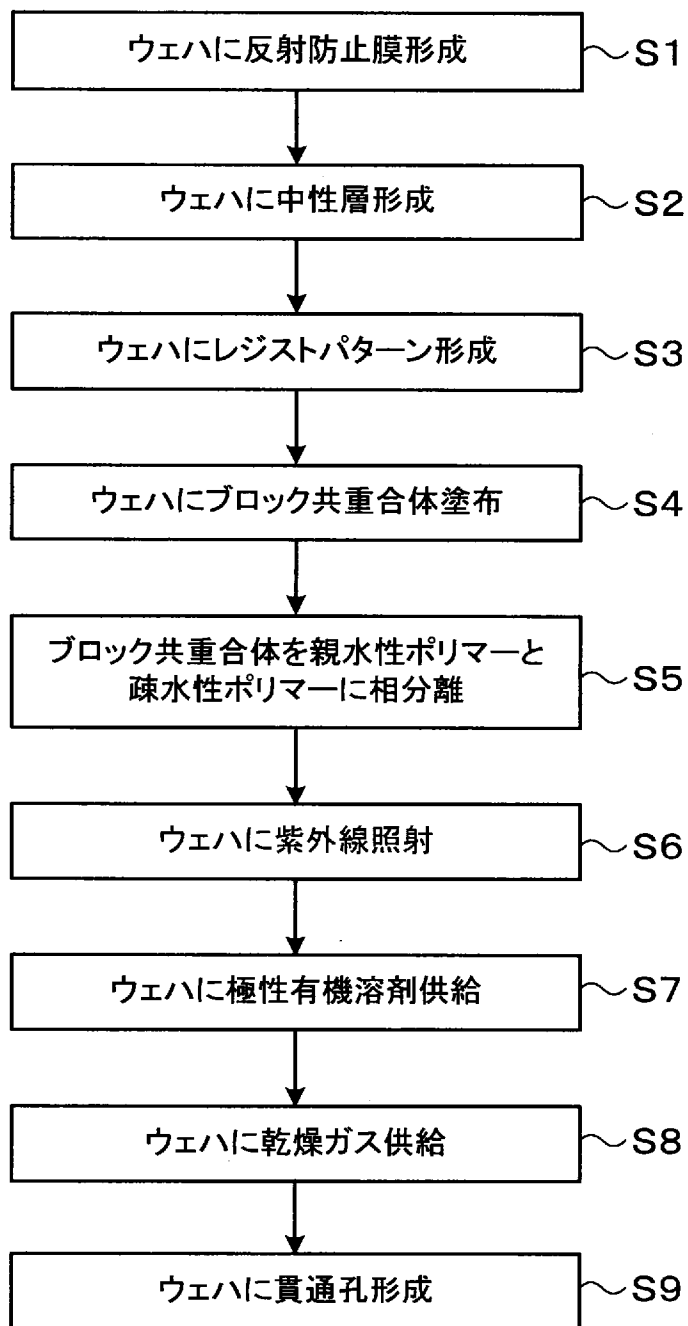
[図5]



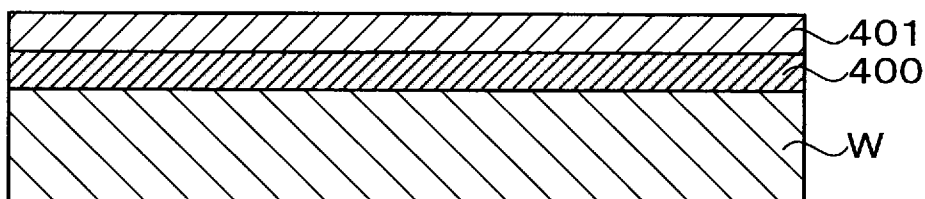
[図6]



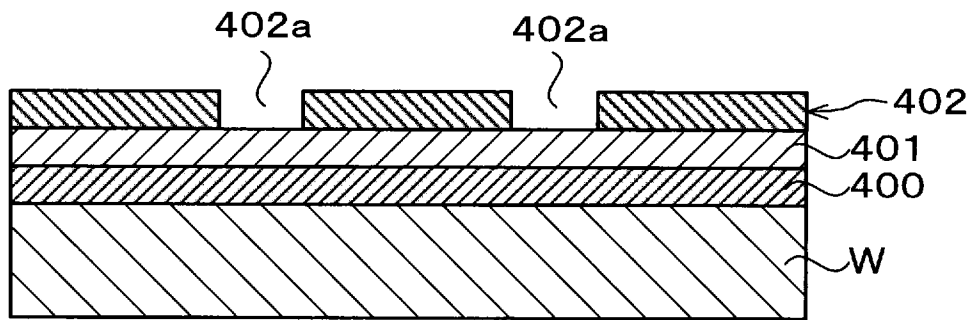
[図7]



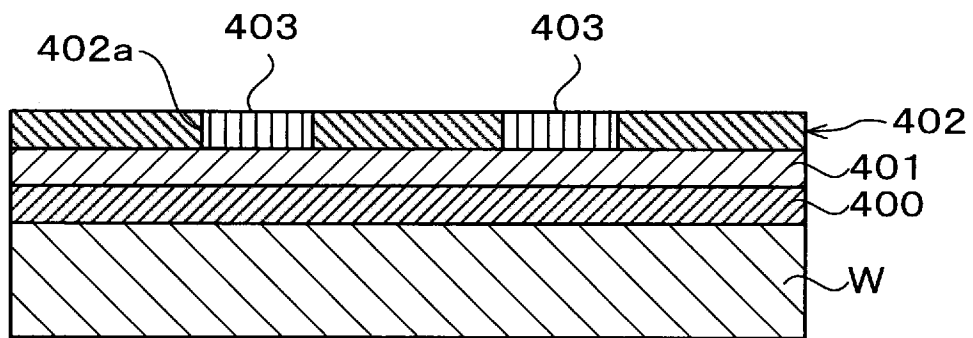
[図8]



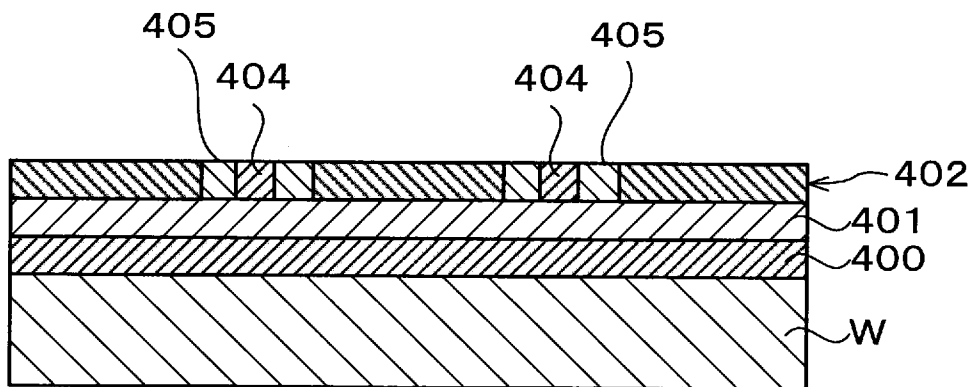
[図9]



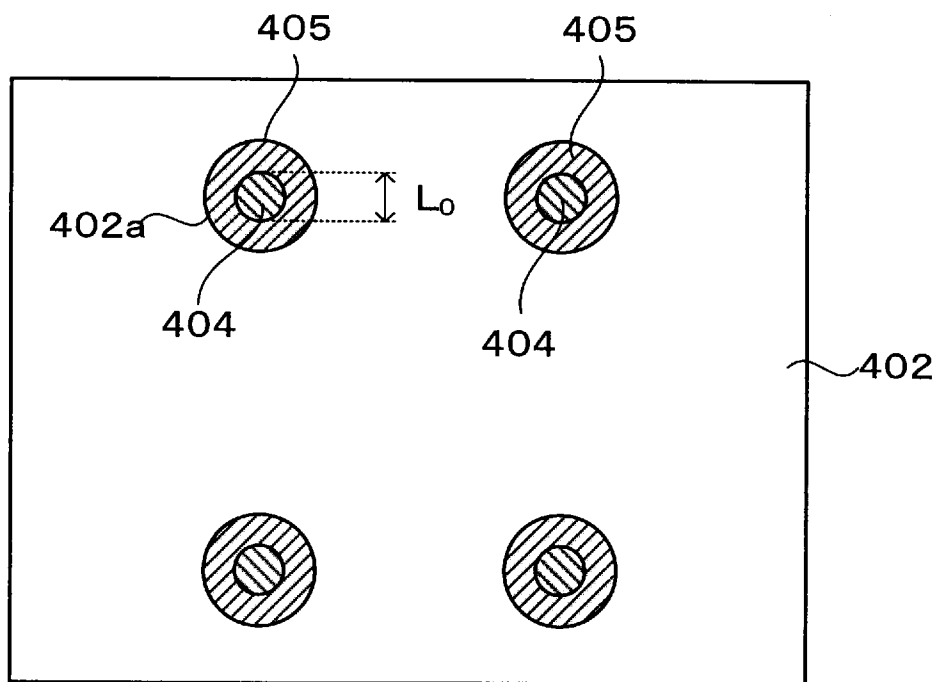
[図10]



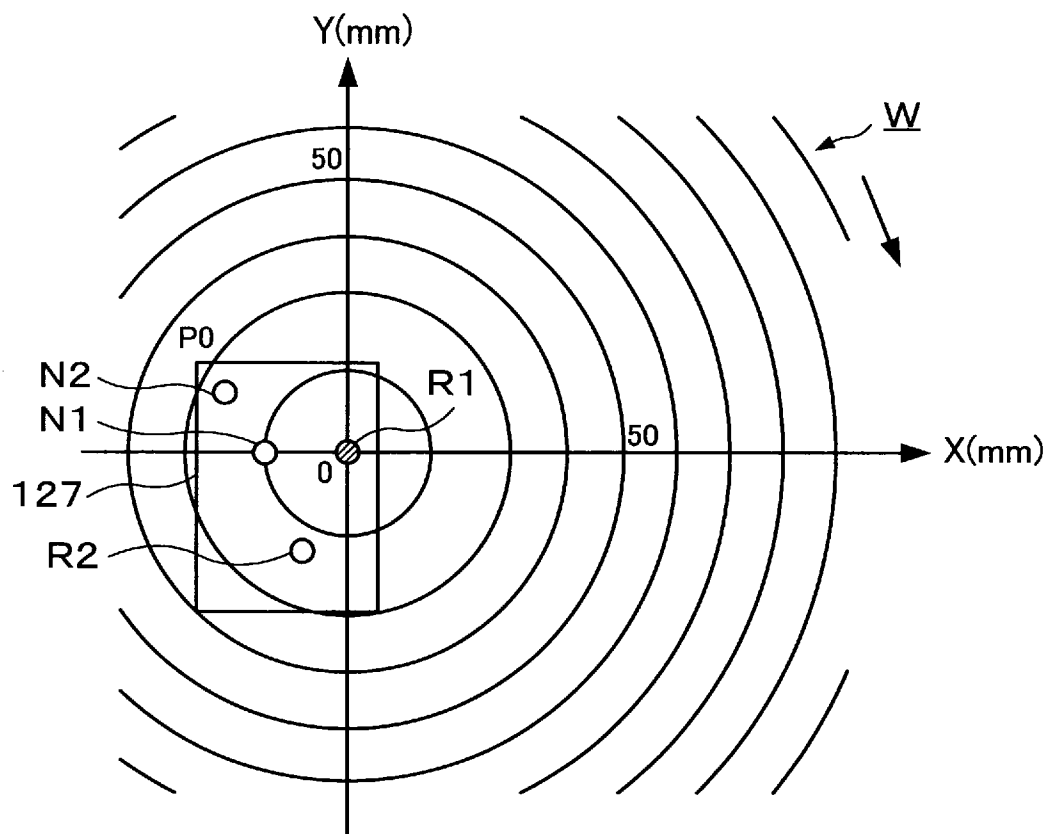
[図11]



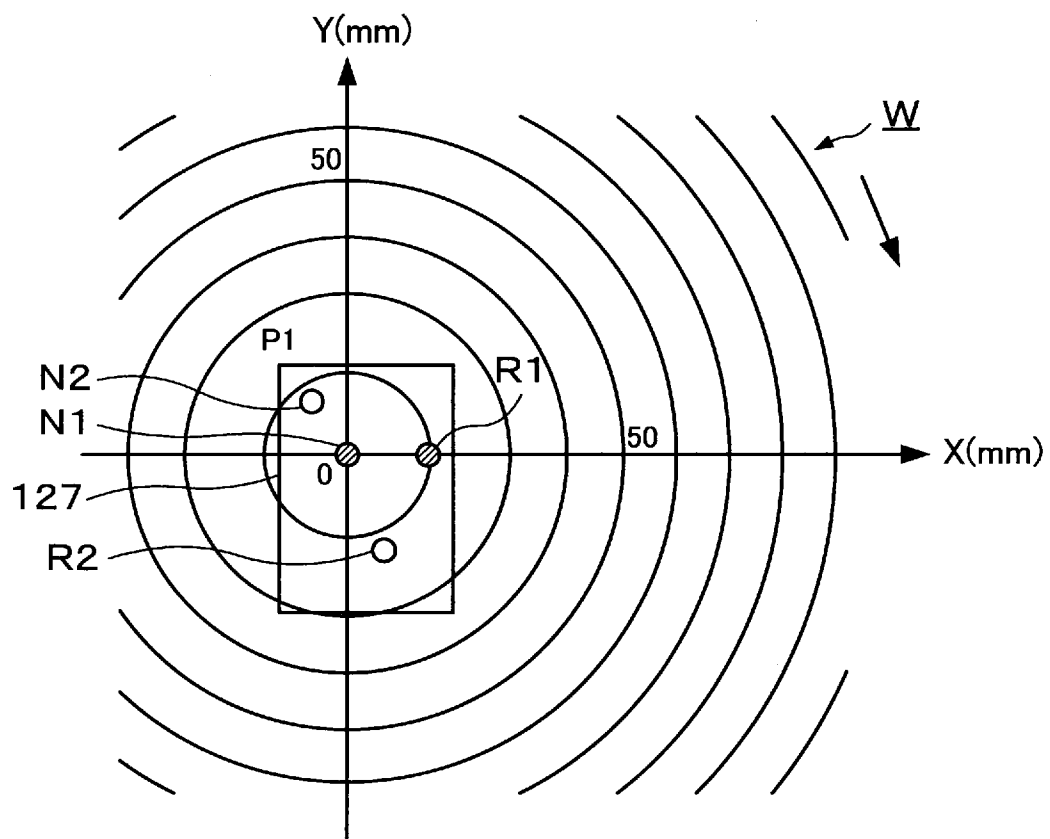
[図12]



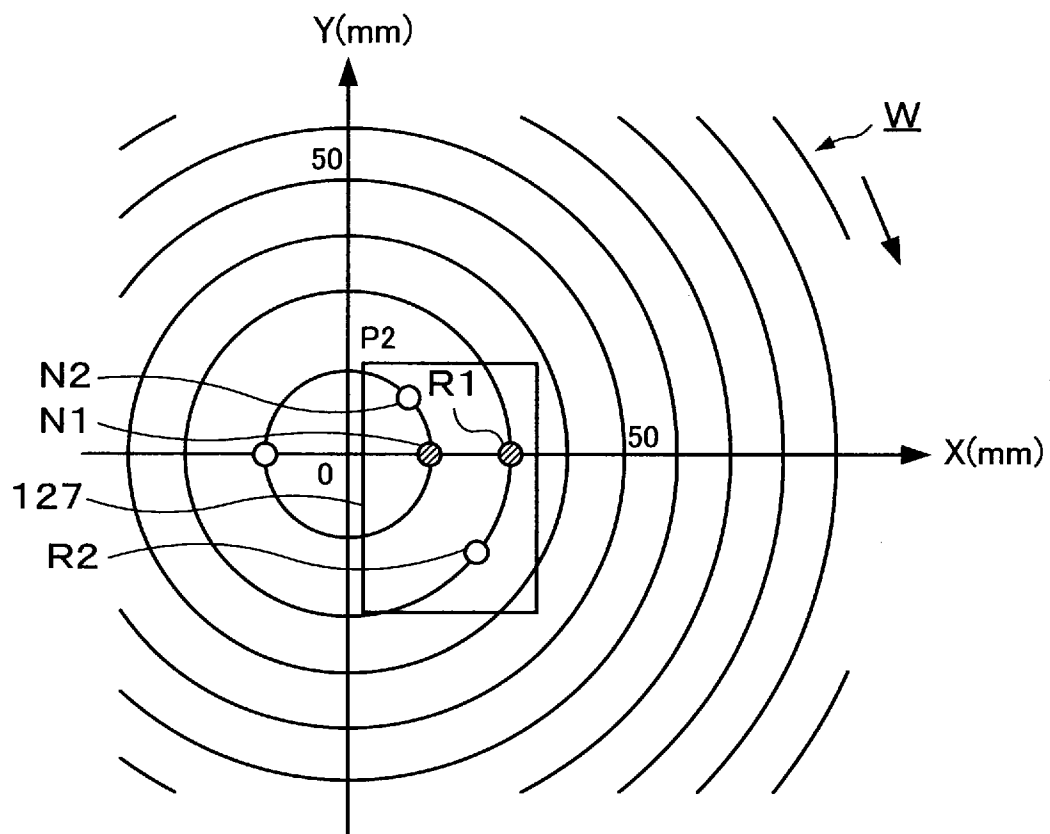
[図13]



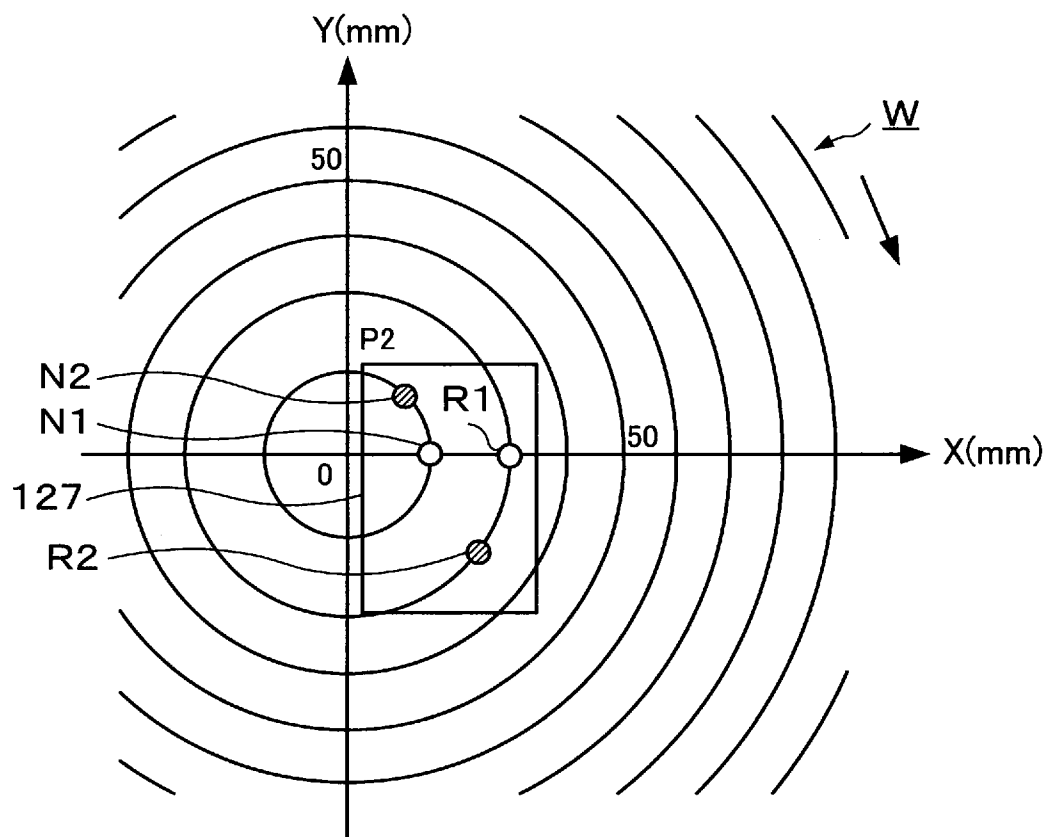
[図14]



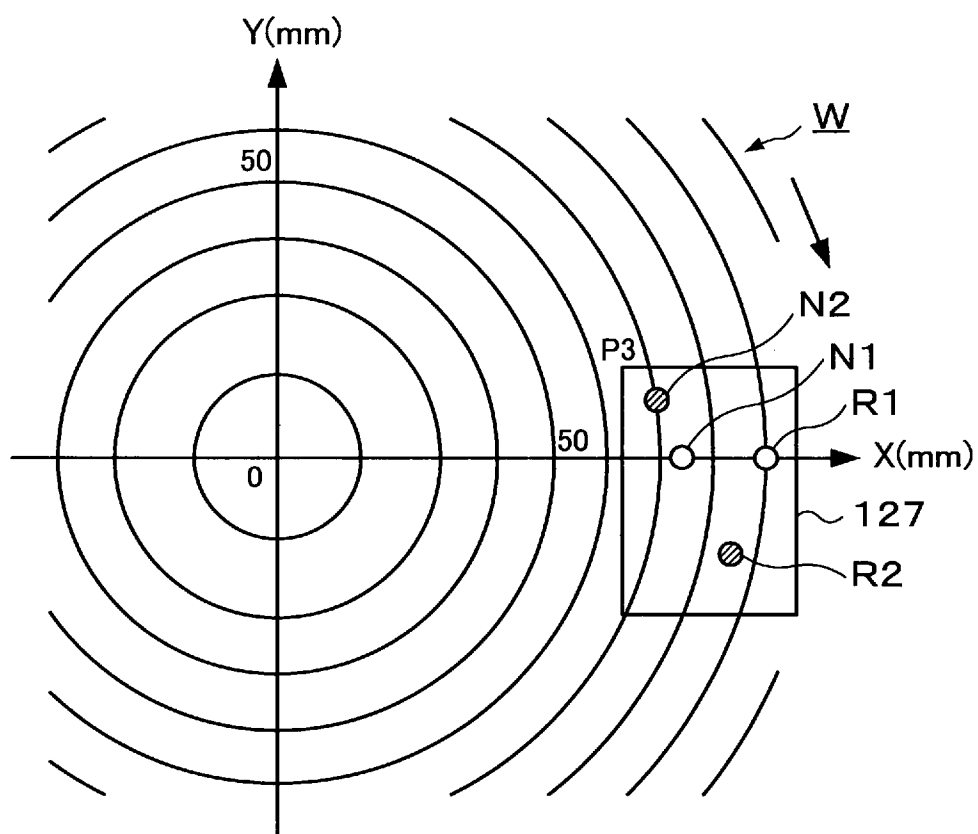
[図15]



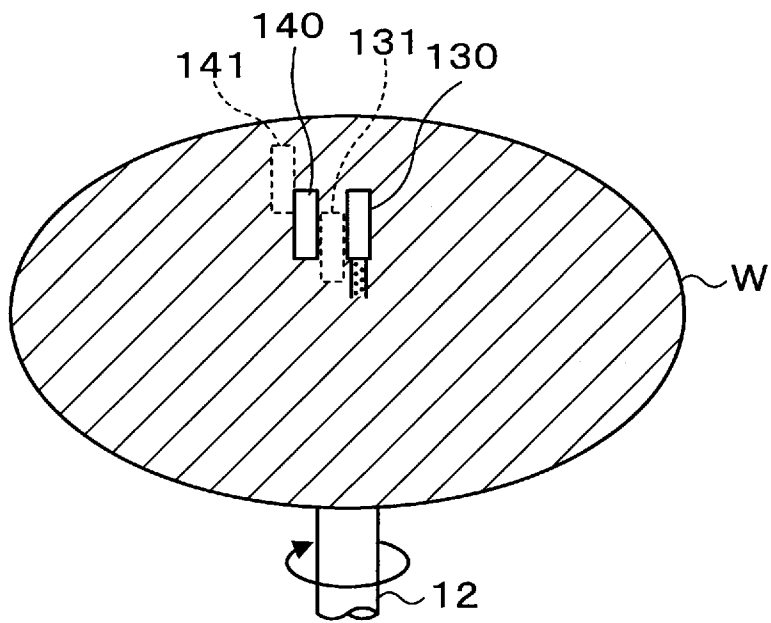
[図16]



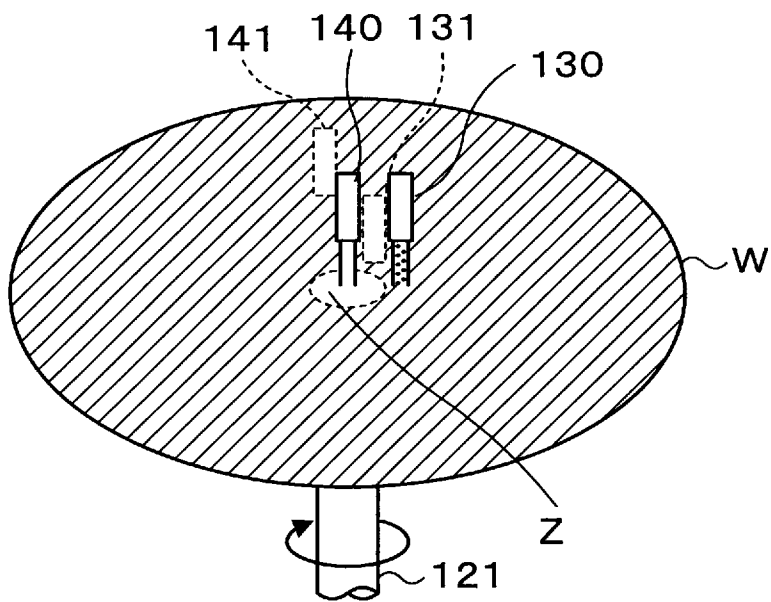
[図17]



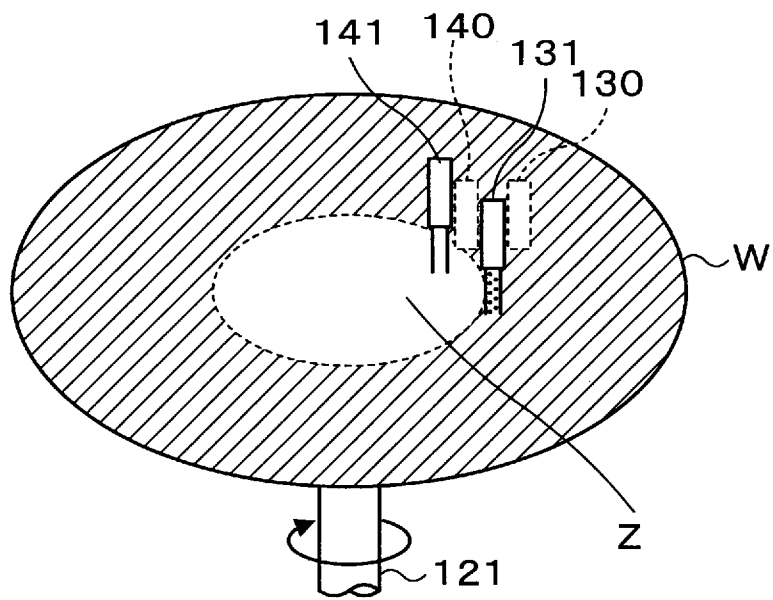
[図18]



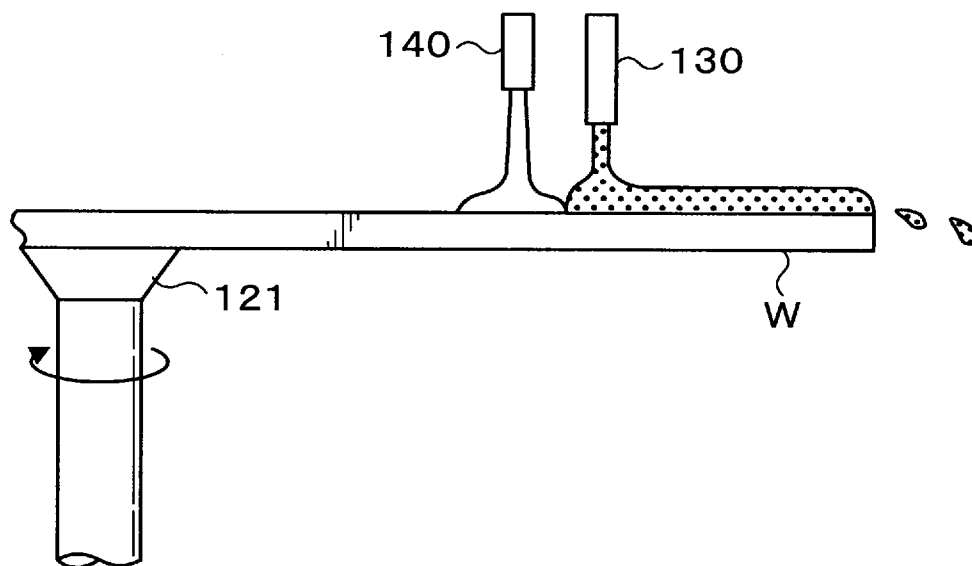
[図19]



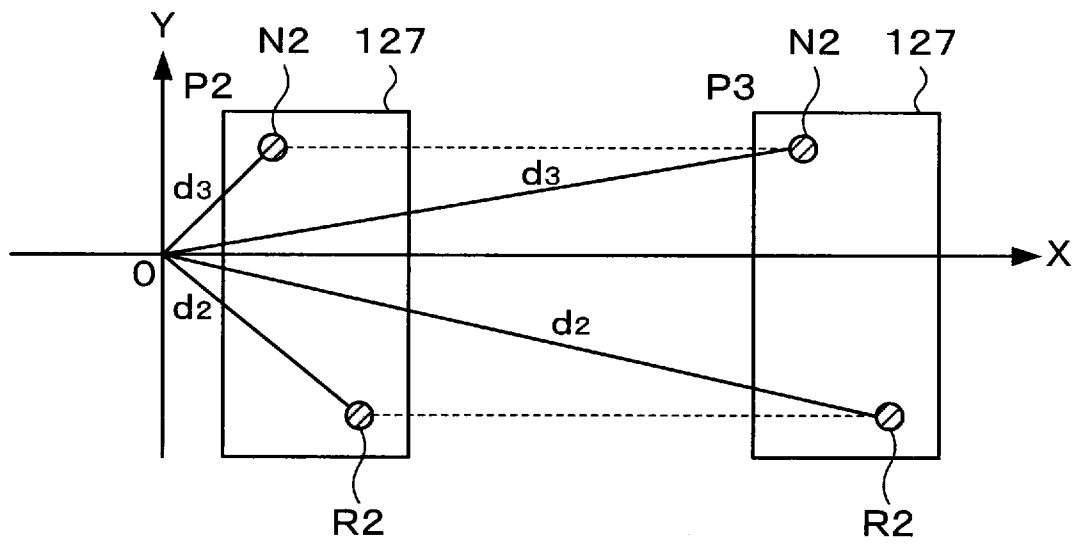
[図20]



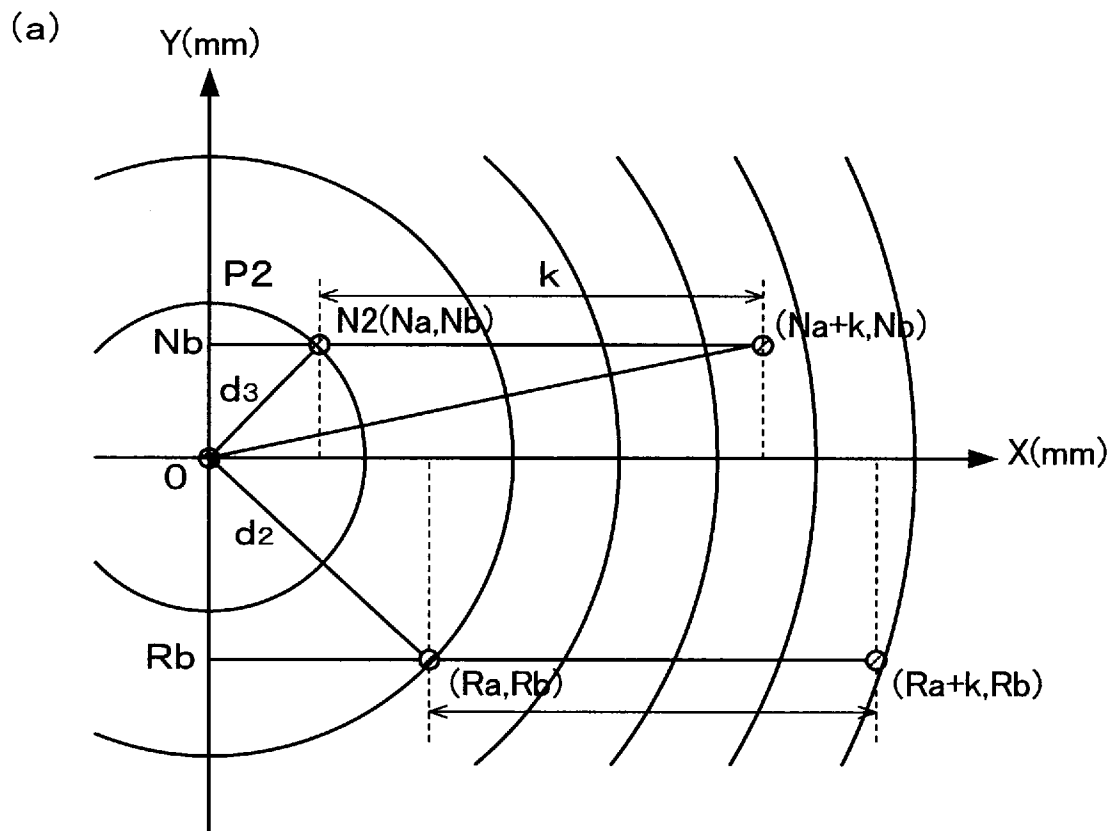
[図21]



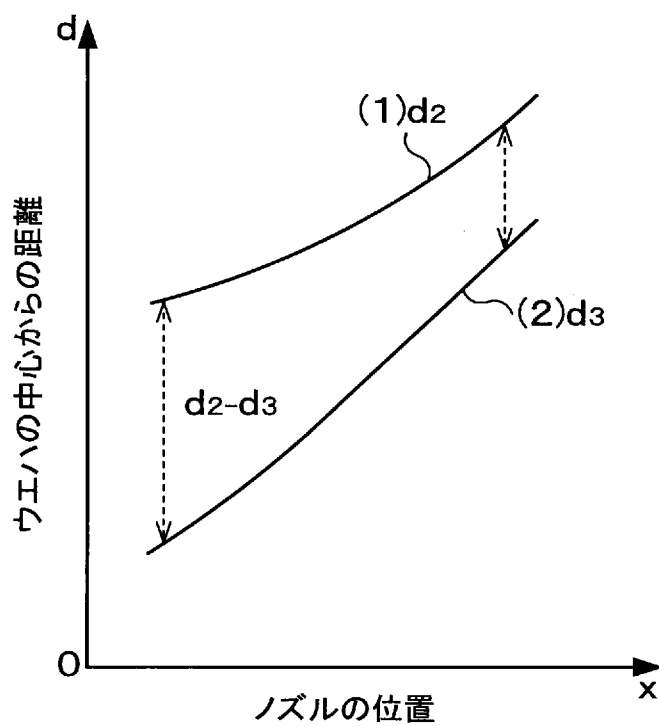
[図22]



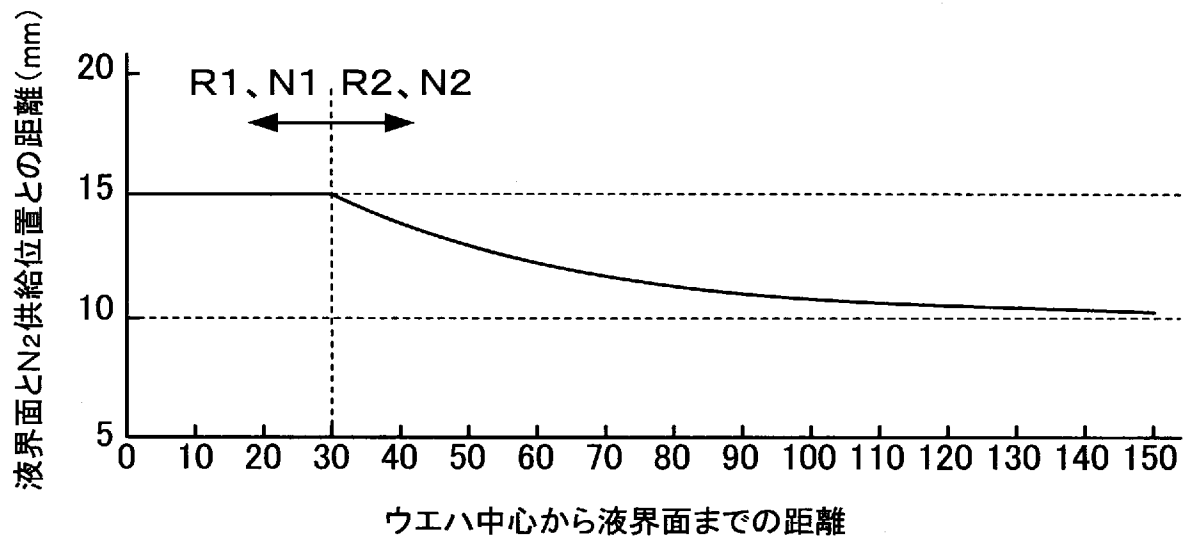
[図23]



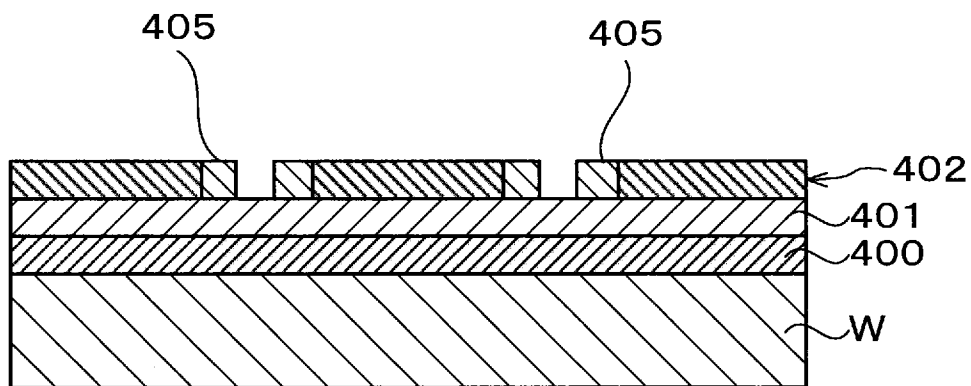
(b)



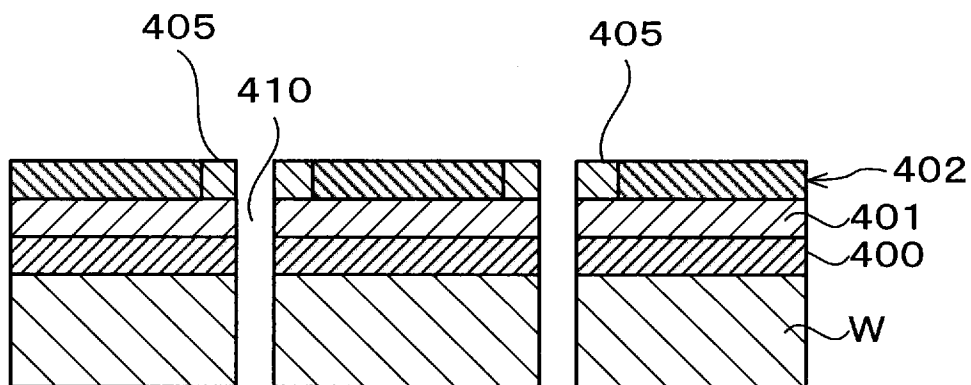
[図24]



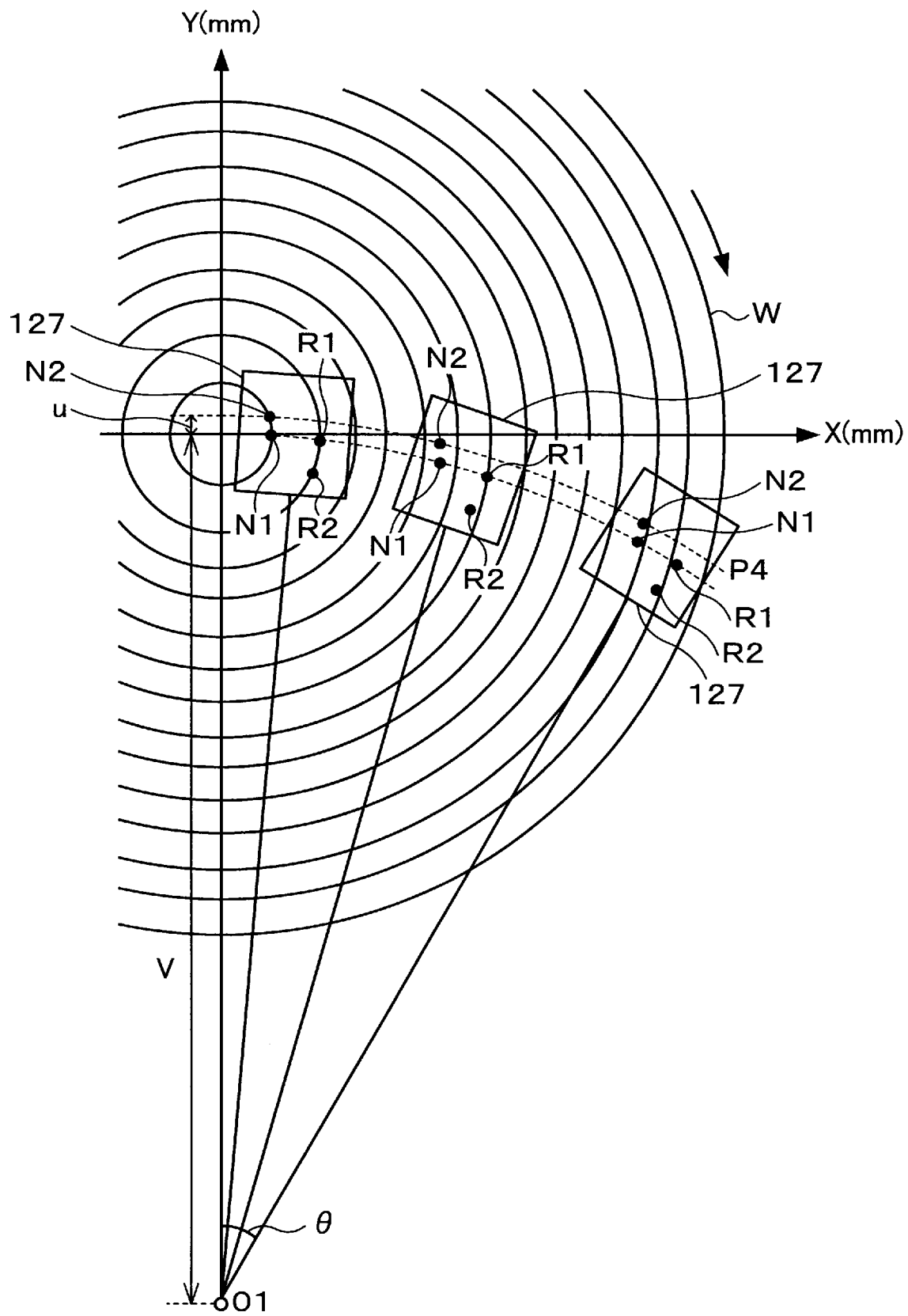
[図25]



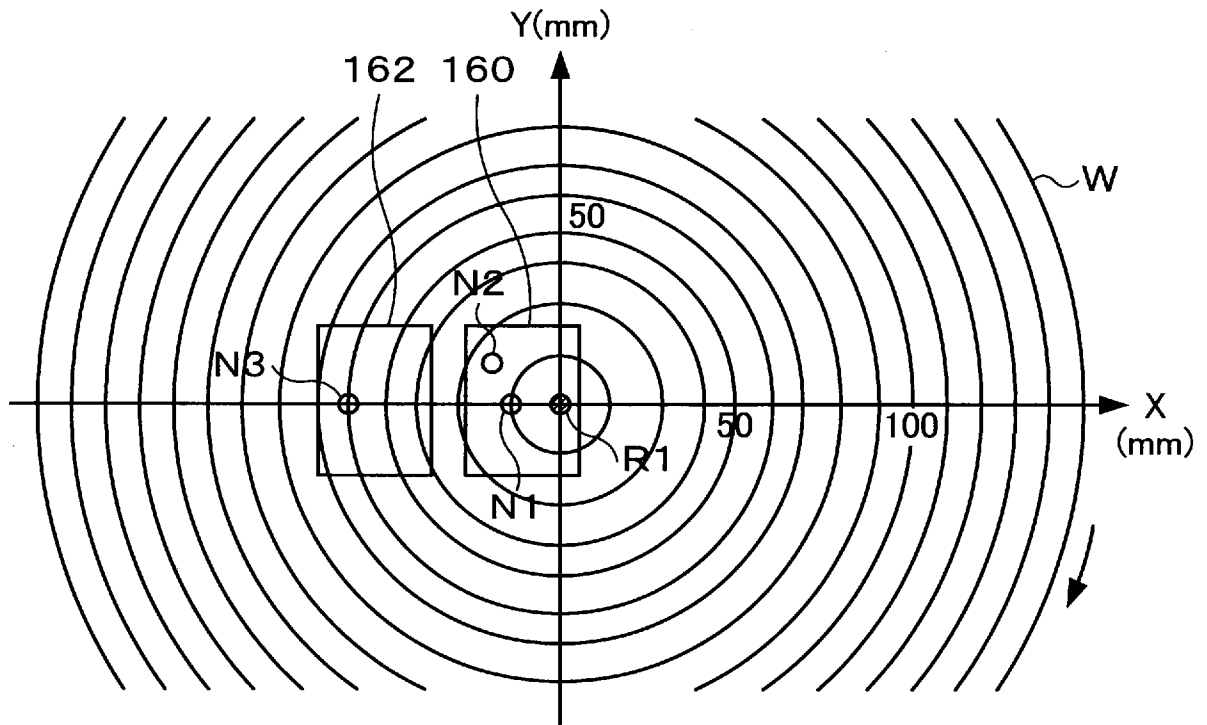
[図26]



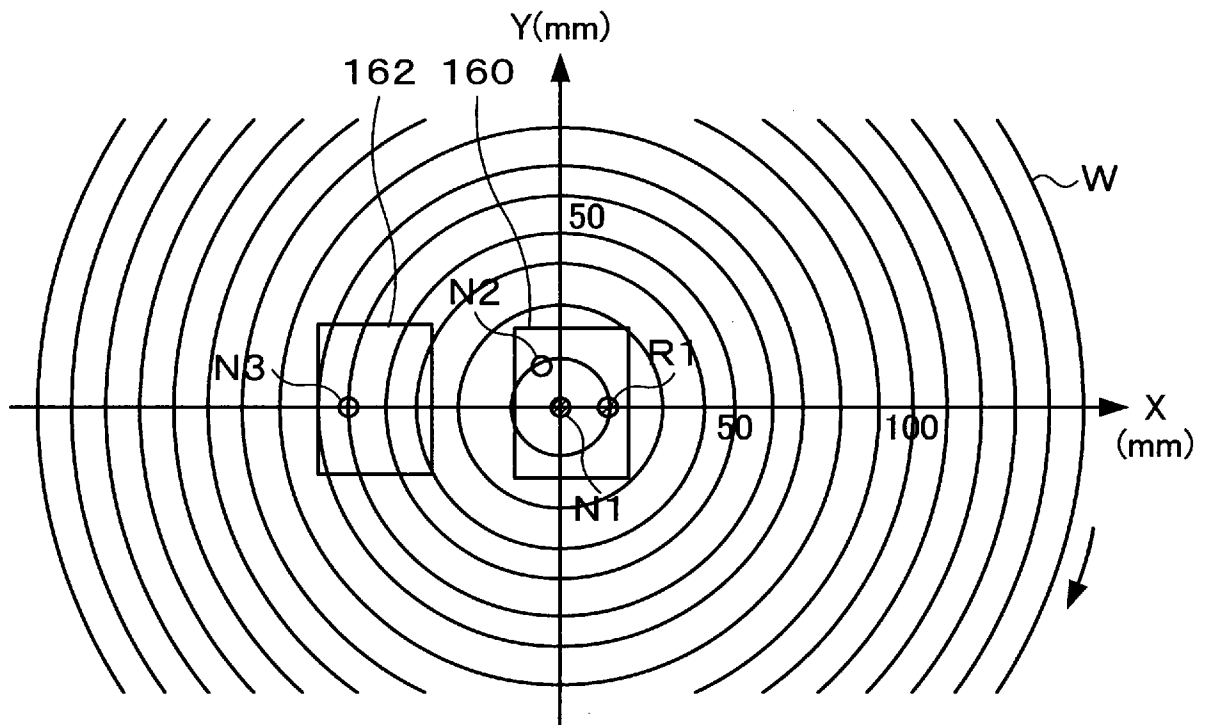
[図27]



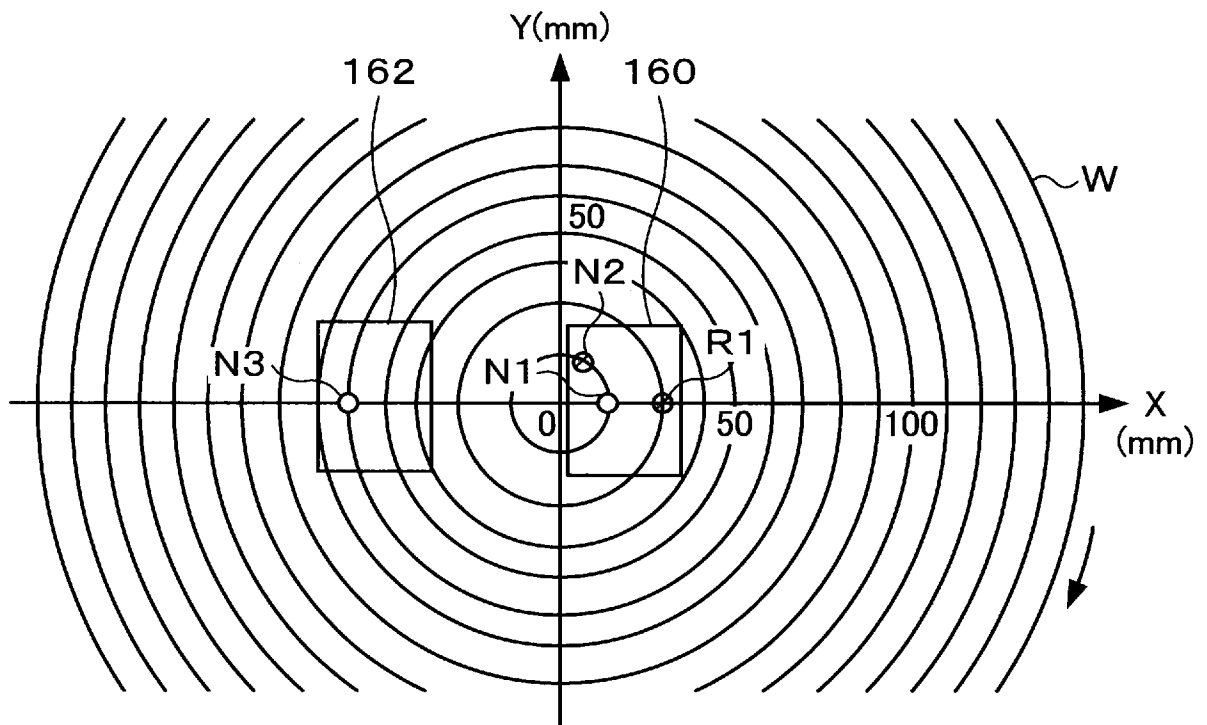
[図30]



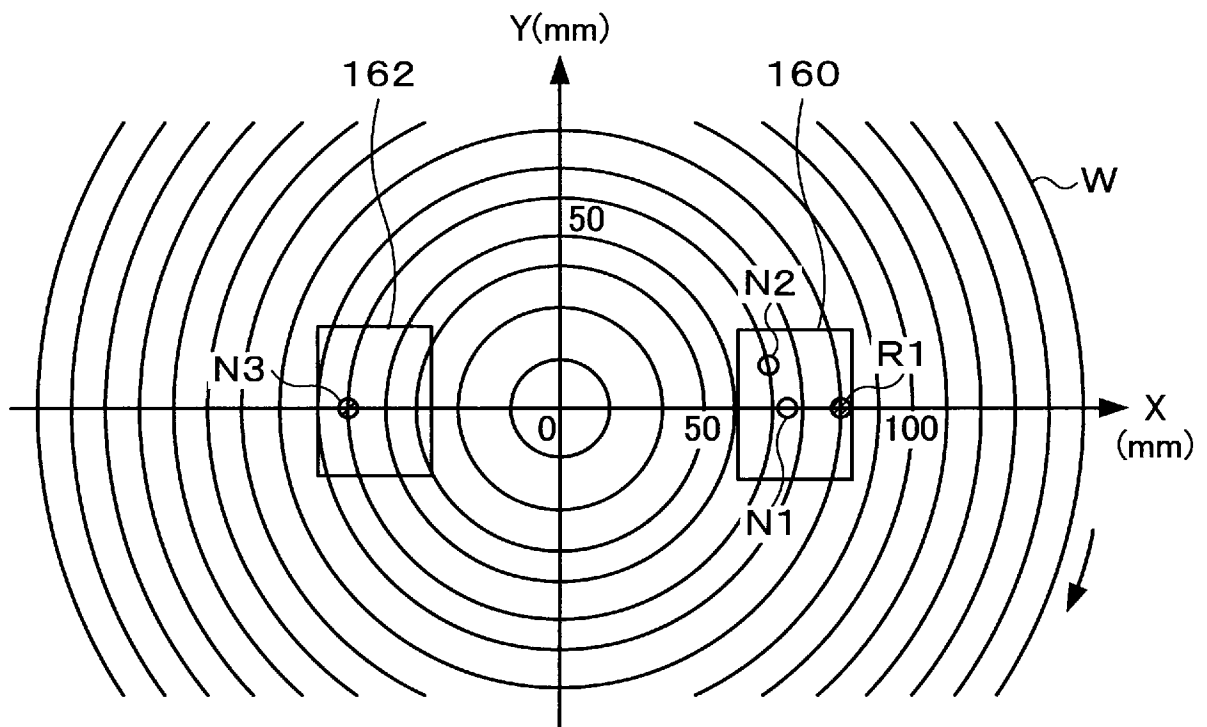
[図31]



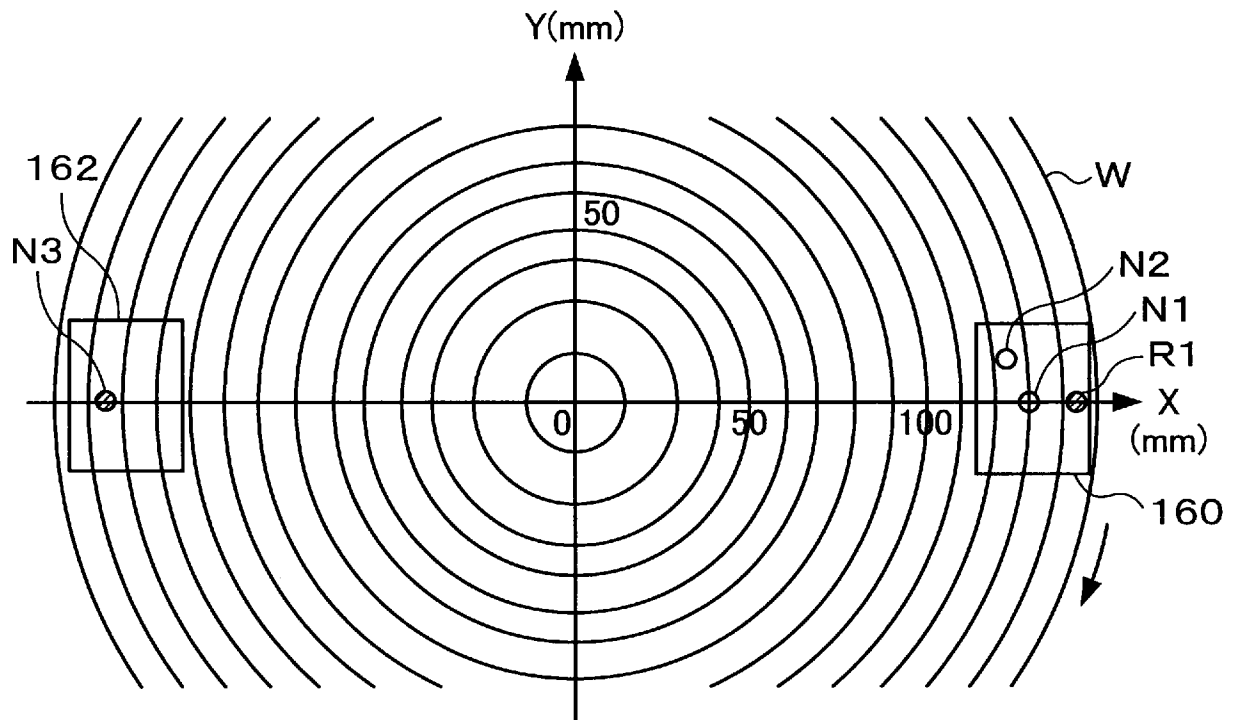
[図32]



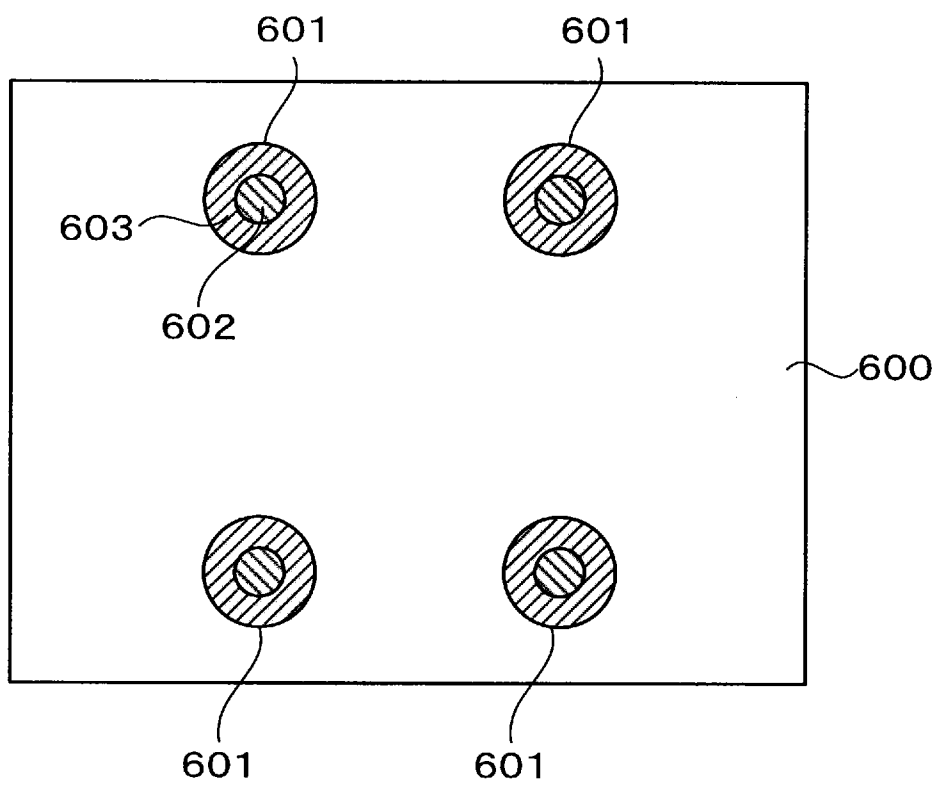
[図33]



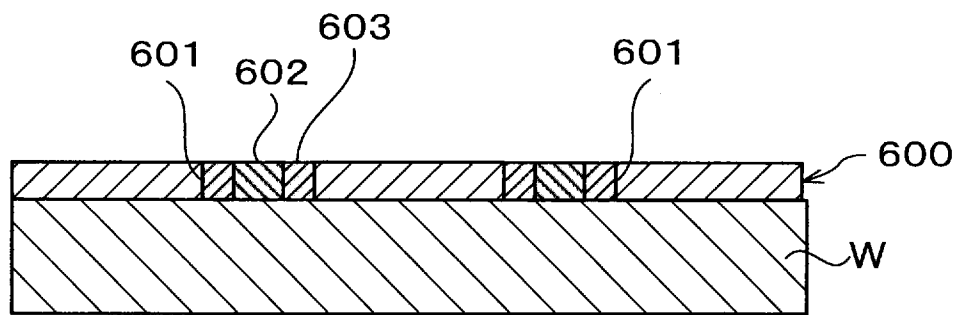
[図34]



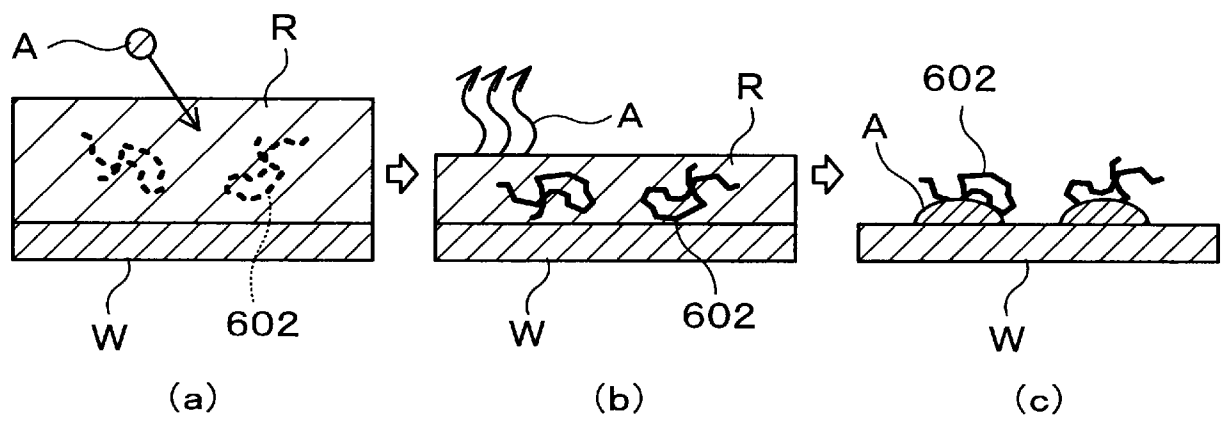
[図35]



[図36]



[図37]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/071767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/027(2006.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, G03F7/20(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/027, B82Y40/00, G03F7/20-7/26, 9/00-9/02, B32B1/00-35/00, B29D9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2013/069544 A1 (JSR Corp.), 16 May 2013 (16.05.2013), paragraph [0105] & EP 2781550 A1 & US 2014/238956 A1 & TW 201326292 A	1, 10-13, 22-23 2-9, 14-21
Y A	JP 2012-099209 A (Seagate Technology L.L.C.), 24 May 2012 (24.05.2012), paragraph [0060] & US 2012/0107583 A1 & CN 102568498 A & SG 180136 A	1, 10-13, 22-23 2-9, 14-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 November, 2014 (11.11.14)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2014 (25.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/071767

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2013/065384 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 10 May 2013 (10.05.2013), paragraph [0081] & AU 2012330526 A & EP 277473 A1 & TW 201324893 A & CA 2853603 A & KR 10-2014-0058679 A & US 2014/231776 A1	1, 10-13, 22-23 2-9, 14-21

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/027 (2006.01)i, B82Y40/00 (2011.01)i, G03F7/20 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/027, B82Y40/00, G03F7/20-7/26, 9/00-9/02, B32B1/00-35/00, B29D9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2013/069544 A1 (J S R株式会社) 2013.05.16, 【0105】段落	1, 10-13, 22-23
A	& EP 2781550 A1 & US 2014/238956 A1 & TW 201326292 A	2-9, 14-21
Y	JP 2012-099209 A (シーゲイト テクノロジー エルエルシー)	1, 10-13, 22-23
A	2012.05.24, 【0060】段落 & US 2012/0107583 A1 & CN 102568498 A & SG 180136 A	2-9, 14-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松岡 智也

2 M

3 1 0 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	WO 2013/065384 A1 (J X 日 鉱 日 石 エ ネ ル ギ ー 株 式 会 社) 2013. 05. 10, 【 0 0 8 1 】 段 落 & AU 2012330526 A & CA 2853603 A & EP 277473 A1 & KR 10-2014-0058679 A & TW 201324893 A & US 2014/231776 A1	1, 10-13, 22-23 2-9, 14-21