

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5910401号
(P5910401)

(45) 発行日 平成28年4月27日 (2016. 4. 27)

(24) 登録日 平成28年4月8日 (2016. 4. 8)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 21/027 (2006. 01)	HO 1 L 21/30 5 6 4 Z
HO 1 L 21/304 (2006. 01)	HO 1 L 21/304 6 4 8 H

請求項の数 11 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2012-173299 (P2012-173299)	(73) 特許権者	000219967
(22) 出願日	平成24年8月3日 (2012. 8. 3)		東京エレクトロン株式会社
(65) 公開番号	特開2014-33111 (P2014-33111A)		東京都港区赤坂五丁目3番1号
(43) 公開日	平成26年2月20日 (2014. 2. 20)	(74) 代理人	100091513
審査請求日	平成26年8月29日 (2014. 8. 29)		弁理士 井上 俊夫
		(74) 代理人	100133776
			弁理士 三井田 友昭
		(72) 発明者	丸本 洋
			東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i
			zタワー 東京エレクトロン株式会社内
		(72) 発明者	▲高▼▲柳▼ 康治
			東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i
			zタワー 東京エレクトロン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 処理液供給装置の運転方法、処理液供給装置及び記憶媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

処理液供給源とノズルとの間の流路に上流側から順にフィルタ部、処理液中の気体の排出口及び送液機構が設けられ、前記送液機構によりノズルを介して被処理体に処理液を供給する処理液供給装置を運転する方法において、

前記フィルタ部の新規取り付け後または交換後に前記フィルタ部の上流側から下流側に処理液を満たす工程と、

次いで前記送液機構により前記フィルタ部の下流側の処理液を減圧して当該フィルタ部に処理液を通流させる減圧ろ過ステップと、処理液を前記フィルタ部の上流側から加圧して当該フィルタ部を通流させる加圧ろ過ステップと、を複数回繰り返す工程と、を含むことを特徴とする処理液供給装置の運転方法。

10

【請求項 2】

前記複数回繰り返す工程を行う前に、前記加圧ろ過ステップを行うことを特徴とする請求項 1 記載の処理液供給装置の運転方法。

【請求項 3】

前記減圧ろ過ステップは、前記フィルタ部の上流側のバルブを閉じた状態とし、このバルブの上流側にその一端側が接続されると共に前記送液機構にその他端側が接続され、前記フィルタ部をバイパスするバイパス路に、前記送液機構により処理液を前記他端側から一端側に通流させることにより、前記フィルタ部の下流側の処理液を減圧させることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の処理液供給装置の運転方法。

20

【請求項 4】

前記複数回繰り返す工程を行う前に、フィルタ部のろ過部材に処理液を毛細管現象で染み込ませるために、処理液を加圧せずに前記ろ過部材に接した状態を予め設定した時間維持する放置工程を行うことを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載の処理液供給装置の運転方法。

【請求項 5】

加圧ろ過ステップは前記気体の排出口を開いた状態にして行われ、前記流路内の処理液が当該排出口を介して押し出されることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載の処理液供給装置の運転方法。

【請求項 6】

前記フィルタ部に供給される処理液中の気泡を除去するために、前記減圧ろ過ステップと加圧ろ過ステップとの間に、前記フィルタ部内におけるろ過部材の上流側に開口するベントを開いて閉じる工程を行うことを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載の処理液供給装置の運転方法。

【請求項 7】

処理液供給源とノズルとの間の流路に上流側から順にフィルタ部、処理液中の気体の排出口及び送液機構が設けられ、前記送液機構によりノズルを介して被処理体に処理液を供給する処理液供給装置において、

前記フィルタ部の新規取り付け後または交換後に、前記フィルタ部の上流側から下流側に処理液を満たす工程と、

次いで前記送液機構により前記フィルタ部の下流側の処理液を減圧して当該フィルタ部に処理液を通流させる減圧ろ過ステップと、処理液を前記フィルタ部の上流側から加圧して当該フィルタ部を通流させる加圧ろ過ステップと、を複数回繰り返す工程と、

を実施するための制御信号を出力する制御部を備えたことを特徴とする処理液供給装置。

【請求項 8】

前記制御部は、前記複数回繰り返す工程を行う前に、前記加圧ろ過ステップを行うように制御信号を出力するものであることを特徴とする請求項 7 記載の処理液供給装置。

【請求項 9】

前記フィルタ部の上流側に設けられたバルブと、このバルブの上流側にその一端側が接続されると共に前記送液機構にその他端側が接続され、前記フィルタ部をバイパスするバイパス路と、を備え、

前記制御部の制御信号により実施される前記減圧ろ過ステップは、前記フィルタ部の上流側のバルブを閉じた状態とし、前記バイパス路に、前記送液機構により処理液を前記他端側から一端側に通流させることにより、前記フィルタ部の下流側の処理液を減圧させることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の処理液供給装置。

【請求項 10】

前記制御部の制御信号により実施される加圧ろ過ステップは、前記気体の排出口を開いた状態にして行われ、前記流路内の処理液が当該排出口を介して押し出されることを特徴とする請求項 7 ないし 9 のいずれか一項に記載の処理液供給装置。

【請求項 11】

前記処理液供給源から供給された処理液を用いて、前記処理液供給装置を運転する方法を行う装置に用いられるコンピュータプログラムが記録された記憶媒体であって、

前記コンピュータプログラムは、請求項 1 ないし 6 のいずれか一項に記載の処理液供給装置の運転方法を実施するためのものであることを特徴とする記憶媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、処理液をフィルタ部を介してノズルから吐出させる処理液供給装置において、処理液による処理開始前の運転に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスの製造プロセスにおいては、レジスト液、酸やアルカリでの洗浄液、溶剤、絶縁膜形成用の前駆体含有液などの薬液をノズルから基板に供給して液処理を行っている。このような薬液供給装置は、フィルタ部を供給路内に介在させて異物を除去するようにしている。

【0003】

これらの工程において、レジストや薬液中の溶存気体により気泡が現れることがあるが、パターンの線幅の微細化が進みつつあるため、従来問題になっていなかった微細な気泡に対しても、注意して対処する必要性に迫られている。

10

【0004】

ところでこれらの処理液を塗布する装置において、処理液中の異物除去用のフィルタ部を新規に取付または交換する際には、取り付けたフィルタ部に処理液を通液することによりフィルタ部内の気体を除去する工程（以下「フィルタウェットティング」という）が行われている（特許文献1）。従来のフィルタウェットティングの手法としては、フィルタ部をセッティングした後、N₂ガスまたはポンプによる圧力を用いた正圧（大気圧以上の圧力）によるろ過を行い、気泡に起因するウエハ上の欠陥の数をモニタリングする。そして一定レベルまで欠陥数が減少した時点においてフィルタ部内の気体が除去されたとみなされ、工程が完了したものとされていた。

20

【0005】

しかしながらこの手法においては、量産コストの観点から、フィルタ部立ち上げまでに消費する処理液の削減、及び立ち上げ時間の短縮が求められている。

【0006】

特許文献2には、処理液吐出ノズルに連通するフィルタ部の構造に特徴を持たせることにより、フィルタ部を通過した処理液内の気泡数を低減する方法が開示されているが、当該フィルタ部の特徴は壁面に周期的な凹凸を持たせるようにするものであり、フィルタ部形成過程が複雑であることが予想される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

30

【特許文献1】特開平04-196517号公報

【特許文献2】特開2011-230367号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明はこのような事情においてなされたものであり、その目的は、薬液供給路に設けられたフィルタ部の新規取付時あるいは交換時に、フィルタ部から気泡を除去するために消費される薬液の削減及び立ち上げ時間の短縮を実現する技術を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

40

本発明の処理液供給装置の運転方法は、

処理液供給源とノズルとの間の流路に上流側から順にフィルタ部、処理液中の気体の排出口及び送液機構が設けられ、前記送液機構によりノズルを介して被処理体に処理液を供給する処理液供給装置を運転する方法において、

前記フィルタ部の新規取り付け後または交換後に前記フィルタ部の上流側から下流側に処理液を満たす工程と、

次いで前記送液機構により前記フィルタ部の下流側の処理液を減圧して当該フィルタ部に処理液を通流させる減圧ろ過ステップと、処理液を前記フィルタ部の上流側から加圧して当該フィルタ部を通流させる加圧ろ過ステップと、を複数回繰り返す工程と、を含むことを特徴とする。

50

【0010】

本発明の処理液供給装置は、

処理液供給源とノズルとの間の流路に上流側から順にフィルタ部、処理液中の気体の排出口及び送液機構が設けられ、前記送液機構によりノズルを介して被処理体に処理液を供給する処理液供給装置において、

前記フィルタ部の新規取り付け後または交換後に、前記フィルタ部の上流側から下流側に処理液を満たす工程と、

次いで前記送液機構により前記フィルタ部の下流側の処理液を減圧して当該フィルタ部に処理液を通流させる減圧ろ過ステップと、処理液を前記フィルタ部の上流側から加圧して当該フィルタ部を通流させる加圧ろ過ステップと、を複数回繰り返す工程と、

を実施するための制御信号を出力する制御部を備えたことを特徴とする。

10

【0011】

本発明の記憶媒体は、

前記処理液供給源から供給された処理液を用いて、前記処理液供給装置を運転する方法を行う装置に用いられるコンピュータプログラムが記録された記憶媒体であって、

前記コンピュータプログラムは、上述の液処理方法を行うように構成されていることを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0012】

本発明は、処理液供給装置における流路部材に設けられたフィルタ部の新規取付時または交換時において、フィルタ部の下流側を減圧する減圧ステップとフィルタ部の上流側を加圧する加圧ステップとを複数回繰り返している。このため、フィルタ部内の気泡が膨張し、あるいは消滅する作用が生じ、当該作用を利用することによりフィルタ部内の気体を速やかに除去することができる。よってフィルタ部の交換時に、フィルタを処理液により浸漬してから実際の運転に供するまでに必要とする、立ち上がり時間の短縮及び処理液消費量の低減が可能となる。

【図面の簡単な説明】

30

【0013】

【図1】本発明の実施の形態に係るレジスト塗布装置を構成するレジスト供給装置の実施の一形態を示す構成図である。

【図2】フィルタ部の一例を示す縦断面図とろ過部の一例を示す斜視図である。

【図3】ポンプ部16の実際の構造を説明する構成図である。

【図4】加圧ろ過時におけるフィルタ部周辺におけるレジストの流れを図示した構成図の一部分である。

【図5】減圧ろ過時におけるフィルタ部周辺におけるレジストの流れを図示した構成図である。

【図6】減圧ろ過時におけるフィルタ部周辺におけるレジストの流れを図示した構成図である。

40

【図7】気泡核の過飽和析出のメカニズムを図示した略解図である。

【図8】気泡核の過飽和析出のメカニズムを図示した略解図である。

【図9】気泡核の圧壊のメカニズムを図示した略解図である。

【図10】水蒸気核のポテンシャルと水蒸気核の半径との関係を表したグラフである。

【図11】毛細管現象における液浸透度と時間との関係を表したグラフである。

【図12】本発明の効果を検証するために行った比較実験の結果を表したグラフである。

【図13】本発明の効果を検証するために行った比較実験の結果を表したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

50

以下、本発明の液処理装置をレジスト塗布装置に適用した実施の一形態について説明する。

【0015】

先ず図1を用いてレジスト塗布装置の全体構成について簡単に述べると、レジスト塗布装置は、基板であるウエハWを水平に保持する基板保持部であるスピンチャック63を含むカップモジュール60と、スピンチャック63に保持されたウエハWの中心部に処理液であるレジストを供給するためのノズル61と、このノズル61にレジストを供給する処理液供給装置であるレジスト供給装置10を備えている。

【0016】

前記カップモジュール60は、スピンチャック63を囲むように設けられ、ウエハWから振り切られたレジストを受けるためのカップ体62を備え、カップ体62の下部には、吸引排気路が接続されると共にドレーンを排出できるようにドレーン機構が構成されている。カップ体62は、ミストの舞い上がりを防止するように内カップ、外カップなどが組み合わされて構成されているが、ここでは省略する。

【0017】

前記レジスト供給装置10は、複数の配管からなる配管系に複数の機構が組み合わされて構成されている。レジストの流れの上流側から説明すると、レジストを貯留する密閉型のボトル12を備え、ボトル12の上部には2本の配管210、212が接続され、一方の配管212はバルブ33を介し、リキッドエンドタンク13の上部のポートを介してリキッドエンドタンク13の底部へと延伸され、他方の配管210はバルブ32の一端へと接続される。バルブ32の他端には別の配管211が接続され、当該配管211は延伸された後2本の配管213、22に分岐し、一方の配管213はバルブ31を介し加圧用ガスの供給源、この実施形態ではN₂ガス供給源11に接続される。他方の配管22はバルブ30を介して外部へ開放されていて、従ってこの配管22は排気管として構成されている。

【0018】

前記リキッドエンドタンク13は、レジストをウエハWへと安定供給するために設けられ、図示しない液面センサが複数取り付けられ、液量の管理が行われている。リキッドエンドタンク13の上部には、ボトル12からリキッドエンドタンク13内部へと延伸されている前記配管212の他に、リキッドエンドタンク13内部からのドレーン管23が接続されており、当該ドレーン管23にはバルブ34が介設されている。一方リキッドエンドタンク13の底部ポートには下流側へとレジストを供給する配管213が接続されている。配管213は2本の配管214、215に分岐し、一方の配管214はバルブ35を介してフィルタ部14の上流側に接続され、他方の配管215はバルブ36を介してトラップ15の底部ポートに接続されている。

【0019】

前記フィルタ部14は例えば図2(a)に示すように、処理液、この実施形態ではレジストをろ過するろ過部72とその支持部材、例えば容器本体71、区画部材74、プレート75などからなり、ろ過部材としては例えば中空糸膜などから構成される。図2においてレジストは供給口501を介してフィルタ部14内部へと流入し、第1の通流室51を経由してろ過部72でろ過され、第2の通流室51を経由して流出口502から流出する。ろ過部72と2つの通流室51及び52との間は通流口76aが設けられたプレート76で隔てられており、ろ過部72は例えば図2(b)に示すように中空の円筒形をしている。また、フィルタ部14の上流側にはドレーン用の流路78が設けられている。

【0020】

図1に戻り説明を続ける。フィルタ部14の下流側には配管216が接続され、この配管216の他端はトラップ15の上部壁面に接続されている。当該配管216には液中パーティクルカウンタ27が取り付けられている。トラップ15は、フィルタ部14から吐出された気泡及び異物の混入した処理液を貯留し、後述するドレーン管21へと排出することによりウエハWへの気泡や異物の吐出を防ぐために設けられている。

【0021】

フィルタ部14の上流部及びトラップ15の上部のポートには、夫々配管217、218が接続され、夫々バルブ37及び38を介して、ドレーン管21に共通に接続される。また、トラップ15からは、側面下部と側面上部に設けられた2つのポートに夫々配管219、220が接続され、側面下部からの配管219はバルブ39を介して、側面上部からの配管220はバルブ40を介して、双方共にポンプ部16の上流側に接続されている。

【0022】

前記ポンプ部16としては、ポンプ外部からの吸引加圧を反映する構造を有するポンプ機構が用いられる。例としてはダイアフラムポンプなどが挙げられる。そしてポンプ部16の下流側にはノズル61へと向かう配管24が接続され、ポンプ部16とノズル61との間にはバルブ41、電空エアオペレートバルブ42が介在している。ノズル61へのレジストの吐出は電空エアオペレートバルブ42の開閉によってもコントロールされる。

なお、図1等では、ポンプ部16について、図3の上段で表されるように1つの流入ポートと2つの流出ポートがあるように記載されているが、この描写は便宜的なものである。実際には図3の下段で表されるようにポンプ部16の流出ポートは1つであり、ポンプ部16への加圧及び吸引動作と併せて、バルブ39、40との協働作業によりポンプ部16は動作している。

【0023】

上述してきたレジスト塗布装置は制御部100により制御される。制御部100はCPU、メインメモリ及びバスなどからなり、各部位の制御を実行して所定の処理を行うように命令（各ステップ）が組み込まれているプログラムにより制御が行われる。このプログラムは、コンピュータ記憶媒体、例えばフレキシブルディスク、コンパクトディスク、ハードディスク、MO（光磁気ディスク）などの記憶部に格納されてメインメモリにインストールされる。ここでメインメモリにインストールされるプログラムには、スピンチャック63、ノズル61、N₂ガス供給源11、ボトル12、フィルタ部14などを制御するためのプログラムも含まれており、CPUに読み込まれた上、前記各部が制御されるようになっている。

【0024】

続いて、レジスト供給装置10におけるフィルタウェットिंगの手順の一形態について述べていく。

先ず、フィルタ取付の前に、予めレジスト供給装置10からレジストを排出し、バルブ32を閉成した上、バルブ30及び31を開成する。そして排気管22からN₂ガスを排気しながら、N₂ガス供給源11からのN₂ガス圧を例えば5kPaとなるように調節する。5kPaに圧力を設定する理由は、後述のようにフィルタ部14を新規なものに交換した後、系内にレジストを投入することによりフィルタ部14内における発泡を防止し、細かな溝へのレジスト浸透効果を高めるためである。なおガス圧の調整は、先ずバルブ31を閉成しN₂ガスの供給を遮断し、バルブ33、35、38、39、41及び電空エアオペレートバルブ42を開成する。そしてトラップ15からのドレーン管21を通じた排気及びノズル61からの排気を行い、N₂ガス圧を0にした後に、上述したN₂ガス供給源11からのN₂ガス圧の調整を行った上で、N₂ガスを供給し系内への加圧を行う。

【0025】

そして上述のようにN₂ガス圧を調整した後に、フィルタ部14を新規取付、あるいは新規のフィルタ部に交換する。しかる後にバルブ30及びバルブ34を閉成し、バルブ31を開成した状態においてバルブ32及び33を開成し、N₂ガス供給源11からのN₂ガス圧によりボトル12からリキッドエンドタンク13にレジストを送出する。レジストのリキッドエンドタンク13への注入はレジストが一定量リキッドエンドタンク13に貯留されるまで行われる。

【0026】

次にリキッドエンドタンク13からフィルタ部14へレジストを注入する。この際には

10

20

30

40

50

バルブ 3 5 及びバルブ 3 7 を開成し、バルブ 3 6 及び 3 8 ～ 4 1 を閉成することによりレジストの注入が行われる。当該レジストの注入は、液中パーティクルカウンタ 2 7 による気泡のモニタ、及びフィルタ部 1 4 内からドレーン管 2 1 へ排出されるレジストに対する目視による監視と共に行われ、目視により認識できる大きさの気泡が確認できなくなるまでレジストがフィルタ部 1 4 へと注入される。

【0027】

次にフィルタ部 1 4 からトラップ 1 5 へレジストを注入する。この際にはバルブ 3 5 を開成したままバルブ 3 7 を閉成し、代わってバルブ 3 8 を開成することによりレジスト注入が行われる。当該レジストの注入は、液中パーティクルカウンタ 2 7 による気泡のモニタ、及びトラップ 1 5 内からドレーン管 2 1 へ排出されるレジストに対する目視による監視と共に行われ、目視により認識できる大きさの気泡及び異物が確認できなくなるまでレジストがトラップ 1 5 へと注入される。そして、系内を常圧に調整し、全てのバルブを開成した上、系全体を例えば約 1 5 分放置し、フィルタ部 1 4 を処理液内に浸漬する。

10

【0028】

しかる後に、 N_2 ガス供給源 1 1 からの N_2 ガス圧を例えば 5 0 k P a となるように調節し、バルブ 3 1、3 2、3 3、3 5 及び 3 7 を開成し、フィルタ部 1 4 内にレジストを圧送する。このステップにより、レジストがボトル 1 2 からリキッドエンドタンク 1 3 を経由してフィルタ部 1 4 へと圧送され、上述した工程内においてフィルタ部 1 4 内からレジスト中へ放出された気泡が、レジストと共にドレーン管 2 1 から排出される。当該レジストの圧送は、液中パーティクルカウンタ 2 7 による気泡のモニタ、及びフィルタ部 1 4 内からドレーン管 2 1 へ排出されるレジストに対する目視による監視と共に行われ、目視により認識できる大きさの気泡が確認できなくなるまで続けられる。

20

【0029】

次にトラップ 1 5 内へレジストを圧送する。 N_2 ガス圧を例えば 5 0 k P a に維持し、バルブ 3 5 を開成したままバルブ 3 7 を閉成し、代わってバルブ 3 8 を開成することにより、レジストがボトル 1 2 からリキッドエンドタンク 1 3 及びフィルタ部 1 4 を経由してトラップ 1 5 内へと圧送される。このステップにより、フィルタ部 1 4 内およびトラップ 1 5 内の異物及び気泡がドレーン管 2 1 から排出される。当該レジストの圧送は、液中パーティクルカウンタ 2 7 による気泡のモニタ、及びトラップ 1 5 内からドレーン管 2 1 へ排出されるレジストに対する目視による監視と共に行われ、目視により認識できる大きさの気泡及び異物が確認できなくなるまで続けられる。

30

【0030】

当該レジスト圧送工程において、レジスト圧送の初期の段階において、フィルタ部 1 4 に上流側から加わる圧力は大気圧以上の圧力（以下「正圧」と呼ぶ）とし、大気圧以下の圧力（以下「負圧」と呼ぶ）とならないようにしている。この工程の目的は、目視できるサイズの気泡及び異物をフィルタ部 1 4 及びトラップ 1 5 から除去することにある。後述する負圧ろ過工程は、フィルタ部 1 4 内部に残留する気泡核の成長を目的としており、当該負圧ろ過工程においてはポンプ吸引によってある程度の気泡がフィルタ部 1 4 から離脱するが、ほとんどの気泡は依然としてフィルタ部 1 4 内に残留する。一方、正圧ろ過によれば目視できるサイズの気泡及び異物をその圧力によってフィルタ部 1 4 内から排出することができるため、この段階で正圧ろ過を行っている。

40

【0031】

以上の手順により、フィルタ部 1 4 及びトラップ 1 5 内に残存していた、目視により認識できる気泡及び異物を除去した後、フィルタ部 1 4 の微細な気泡を除去する工程へと移る。この工程は複数のステップが複数回にわたり繰り返されることから、便宜上各ステップに符号を振った上、説明する。

【0032】

<ステップ a>

まずフィルタ部 1 4 に対し加圧によるろ過、この例では正圧によるろ過を行う。即ちフィルタ部 1 4 の上流側を加圧して下流側より高い圧力とし、その圧力差を、ウエハ W に対

50

してレジストを供給する通常運転時における圧力差よりも大きい状態とする。

具体的に手順を述べると、 N_2 ガス圧を例えば 50 kPa に維持し、バルブ 35 を開成したままバルブ 37 を閉成し、バルブ 38 を開成し、リキッドエンドタンク 13 からフィルタ部 14 を通じてトラップ 15 内にレジストを圧送することによりレジストろ過を行い、ろ過したレジストは例えばドレーン管 21 から排出する。当該ステップにおいて、フィルタ部 14 におけるレジストろ過量は例えば 40 mL、ろ過時間は例えば 30 秒である。

このステップ a におけるレジストの流れを図 4 に示す。

【0033】

＜ステップ b＞

次に、フィルタ部 14 の下流側を減圧することによるろ過を行う。この例ではフィルタ部 14 に対する負圧によるろ過を行う。

概略的に手順を述べると、ポンプ 16 による吸引動作による工程 (b-1) と、ポンプ 16 による圧縮動作による工程 (b-2) の 2 工程からなる。以下、順を追って説明する。

【0034】

先ず工程 (b-1) について説明する。図 5 に示すようにバルブ 37、38 を閉成し、バルブ 39 を開成する。続いてポンプ 16 内を吸引することによって、フィルタ部 14 内にレジストを通液させる。すると、フィルタ部 14 内で負圧ろ過の作用が生じ、フィルタ部 14 内に残留している微小な気泡核が成長あるいは膨張する。この負圧ろ過による気泡成長については、微細気泡の除去のメカニズムの一部として後述する。そして成長あるいは膨張した気泡の一部はフィルタ下流に流出する。当該工程において、フィルタ部 14 におけるレジストろ過量は例えば 60 mL、ろ過速度は例えば 0.5 mL/sec である。

続いて工程 (b-2) について説明する。図 6 に示すようにバルブ 31 を閉成し、系内への N_2 ガス供給を停止する。続いて、バルブ 30、33、34、36 及び 40 を開成し、バルブ 35 を閉成し、ポンプ部 16 内を加圧することによりレジストを加圧し、バルブ 40、トラップ 15、バルブ 36、リキッドエンドタンク 13 の経路を上流側に逆送する。これにより、上述のポンプ吸引動作により流出した気泡が、リキッドエンドタンク 13 とトラップ 15 との間に移動する。当該工程において、ポンプ部 16 からのレジスト圧送量は例えば 0.5 mL である。

【0035】

＜ステップ c＞

続いて、ステップ b により流出した気泡を系外へ排出するステップに移る。

具体的に手順を述べると、再びバルブ 30 を閉成し、バルブ 31 及び 32 を開成し、系内の N_2 ガス圧を例えば 50 kPa とする。バルブ 35 及び 37 を開成し、バルブ 36、38 及び 40 を閉成する。そしてリキッドエンドタンク 13 からフィルタ部 14 へのレジスト圧送を行い、気泡を含んだレジストを、フィルタ部 14 内部からドレーン管 21 を経由して排出する。このレジスト排出の際にトラップ 15 を経由しない理由は、気泡を含んだレジストがトラップ 15 を経由することによって、フィルタ 14 の 2 次側へ気泡が再付着することを防止するためである。

【0036】

そして上述してきたステップ a、ステップ b 及びステップ c を、この順番によって 1 サイクルとし、このサイクルを例えば 10 回繰り返す。なお、ステップ b において、フィルタ部 14 から気泡が流出しなかった場合は、もはやステップ c を行う必要はなく、後述するステップ a 及びステップ b の繰り返し工程に移行してもよい。

当該サイクルの繰り返しにおいて、ステップ b により負圧ろ過を行い気泡が成長した後に、ステップ a に戻り正圧ろ過を行う。すると、気泡に対して圧壊という作用が起こり気泡が極微小な気泡の集合へと変化する、あるいは気泡がレジスト中に溶解するなど、気泡に対する変化が発生する。これらの変化により、ステップ a 及び c にてフィルタ部 14 内

10

20

30

40

50

から気泡が排出されやすくなる。気泡に起こる当該変化については、微細気泡の除去のメカニズムの一部として後述する。

【0037】

上述の10回のサイクルの繰り返し工程が終了した後、さらにステップa及びステップbをこの順番によって20回繰り返し、当該工程により、フィルタ部14全体の微細部の気泡を除去し、結果的にレジストをフィルタ部14の微細部まで行き渡らせる。

【0038】

なお、ステップa、b、cを1サイクルとする代わりに、ステップb、a、cを1サイクルとして例えば同様に10回繰り返すようにしてもよい。また、ステップa、bを上述のように例えば20回繰り返す工程は、ステップb、aの順番で20回繰り返すようにしてもよい。

10

【0039】

こうしてフィルタウェットング工程が終了したところで、処理液供給装置によるプロセスを行う。例えばポンプ部による加圧により、レジストをウエハW上に例えば0.1mLずつ吐出し、スピンコーティング法によりレジストの塗布を行う。

【0040】

ここで、上述したフィルタ部14からの微細気泡の除去のメカニズムについて詳説する。

上述の実施形態において、減圧ろ過（負圧ろ過）と加圧ろ過（正圧ろ過）とを繰り返す行うことによって、次に述べるメカニズムで気泡がフィルタ部14の微細構造部分から離脱されるものと考えられている。

20

レジスト内に浸漬されたフィルタ部14内のフィルタには微細な気泡が多く存在している。Harveyの核モデルという理論によりこれらの微細な気泡は気泡核と呼ばれ、この理論では、以下のような気泡核の振る舞いが明らかになっている。

【0041】

即ち、図7(a)のように円錐形の固体の溝Gの最奥部に微小な容積の空気（気泡核C）が含まれ、その上に液体が満たされているとき、気泡核Cの空気圧を P_i 、液体に溶存している空気の平衡圧を P_e とすると、 $P_i > P_e$ が成立するとき、気泡核Cの表面は液体中にせり出し（図7(b)）、一定の場所までせり出すと、大部分が液体中に泡Bとなって放出される（図7(c)）。この泡Bはフィルタ部14あるいはトラップ15からドレーン管21を経由して排出することができる（図8(d)）。泡Bを放出した後も気泡核Cは溝Gの内部に残存するが、その体積は泡Bを放出する前よりも小さくなっている。

30

【0042】

また、気泡について古くから知られているのが圧壊という現象である。圧壊とは、大きな気泡が崩壊して微細な気泡となる現象である。即ち、図9(a)のように溝Gの最奥部に存在する気泡核Cに負圧 P_e が掛かると（図9(b)）、気泡核の圧力 P_i は P_e より大きいため、気泡核Cは溝Gいっぱいまで膨張する。そして膨張した気泡核Cに対し大きな正圧 P_s を急激に加えることにより、気泡核Cは破壊される（図9(c)）。破壊されたあとの気泡核Cは無数の微小な粒子様となり雲状になって広がり、フィルタ部14から離脱される。この一連の作用が圧壊と呼ばれる現象である。

40

【0043】

さらに、正圧ろ過と負圧ろ過の繰り返しにより気泡が大きくなる現象は、次のように説明できる。即ち、液体中に気泡核が存在する状態において、溶存気体の圧力を降下させるか、液体の温度を上昇させ、この液体を過飽和状態にすると、気泡核を基点にマイクロバブルと呼ばれる気泡が発生する。このマイクロバブルは、溶存気体を取り込むことにより成長する性質を持つ。故に、マイクロバブルが生成された時点において液体の圧力を低下させることにより、マイクロバブルは成長する。成長した大きなマイクロバブルは即ち気泡であるので容易に除去することができる。

【0044】

またさらに、気泡核が処理液中に溶解する現象は、次のように説明できる。

50

即ち、液体内において半径 R の水蒸気核が形成されるとき、一定温度一定圧力下において以下の式が成り立つ。

$$\frac{\Delta G}{4\pi\sigma R^2} = \left(\frac{R}{R^*}\right)^2 - \frac{2}{3}\left(\frac{R}{R^*}\right)^3 \quad \dots (1)$$

【0045】

ここで、 G はギブスの自由エネルギー、 R^* は圧力と温度に応じて一意に決定される水蒸気核の半径である。半径が R^* である水蒸気核の大きさを「基本サイズ」と呼ぶことにする。また、(1) の左辺は水蒸気核のポテンシャルに比例する。式 (1) の左辺を縦軸に、 R/R^* を横軸に取ったグラフが図 10 である。

10

【0046】

ここで、水蒸気核は、液体と共存した平衡状態を保つために、ポテンシャルの低い状態へと変化し、その結果自らの半径 R を変化させる。図 10 のグラフでは $R/R^* = 1$ 、つまり R が基本サイズのとき水蒸気核のポテンシャルが最も高い。

$R/R^* < 1$ の時、つまり水蒸気核が基本サイズより小さいときは、水蒸気核はポテンシャルの低い状態に変化する結果、 R/R^* が 0 になるように変化する。 R^* は定数であり、よって R は 0 となるように変化し、結果として水蒸気核は消滅する。

一方 $R/R^* > 1$ の時、つまり水蒸気核が基本サイズより大きいときは、やはりポテンシャルの低い状態に変化する結果、 R/R^* は増大する。 R^* は定数であり、よって R は大きくなり、結果として水蒸気核は膨張する。

20

$R/R^* = 1$ の時は、水蒸気核は上記のどちらかとなる。即ち消滅または膨張のどちらの結果ともなりうる。

よって最終的に水蒸気核は消滅、膨張若しくは破裂する。

【0047】

上述してきた理由により、負圧ろ過及び正圧ろ過の繰り返しによりフィルタ部 14 内部の気泡は膨張、破裂、消滅などの挙動をとることから、本発明ではこれらの作用を利用してフィルタ部 14 内部から気泡を除去している。

【0048】

一方、作用の説明で前述したフィルタ部 14 及びトラップ 15 内に処理液を注入した後、処理液をフィルタ部 14 内に圧送する前に、系全体を放置し、フィルタ部 14 を処理液内に浸漬するステップの目的は、毛細管現象により処理液をフィルタ部 14 内の細部にまで浸透させることにある。

30

【0049】

この処理液のフィルタ内部への浸透について概説すると、毛細管現象による細部への液浸透度と時間との関係は、Washburn 式と呼ばれる次式により表される。

$$z^2(t) = \frac{1}{2} \frac{\gamma R \cos \theta_E}{\eta} t \quad \dots (2)$$

【0050】

40

(2) において、 z は浸透深度、 θ_E は静的接触角、 γ は液体の表面張力、 R は毛細管の半径、 η は液体の粘性係数、 t は時間である。よって z は時間の $1/2$ 乗に比例する。この z と時間 t との関係を表したものが図 11 である。グラフから、フィルタへの処理液の浸透は、浸透初期ほど単位時間あたりに自然浸透する深度が大きいことがわかる。即ち毛細管現象により細部に液を浸透させる当該工程を行うのであれば、フィルタウェットング工程の初期に行う方が時間的効率がよい、といえる。

【0051】

以上において、本発明に係る液処理装置の実施例として、レジスト供給装置 10 について説明したが、実際の液処理装置としては、勿論取り扱う処理液はレジストに限るものではなく、背景技術に記載した、他の薬液、例えば絶縁膜形成用薬液に対する処理にも応用

50

が可能である。

【実施例】

【0052】

本発明を評価するための評価試験及び本発明の効果を確認するための比較試験について述べる。

【0053】

A. フィルタ通液量と気泡量との相関に関する評価試験

(評価試験A-1)

上述した実施形態と同様の構成の液処理装置を用いて、フィルタ取付後薬液を装置内に導入し、直後に薬液の正圧ろ過と負圧ろ過を繰り返し、フィルタウェットング工程を行った場合のフィルタ通液量と薬液1mLあたりの100nm以上の大きさの気泡数の相関を調べた。

(評価試験A-2)

評価試験A-1と同じ装置を用い、フィルタ取付後薬液を装置内に導入し、フィルタを薬液中に15分浸漬し、それ以外は評価試験A-1と同じ条件により薬液の正圧ろ過と負圧ろ過を繰り返し、フィルタウェットング工程を行った場合のフィルタ通液量と薬液1mLあたりの100nm以上の大きさの気泡数の相関を調べた。

(比較試験A-1)

評価試験A-1と同じ装置を用い、薬液の正圧ろ過のみによりフィルタウェットング工程を行った場合のフィルタ通液量と薬液1mLあたりの100nm以上の大きさの気泡数の相関を調べた。

(比較試験A-2)

評価試験A-1と同じ装置を用い、薬液の負圧ろ過のみによりフィルタウェットング工程を行った場合のフィルタ通液量と薬液1mLあたりの100nm以上の大きさの気泡数の相関を調べた。

【0054】

なお、各実験におけるN₂ガス圧、ろ過レートなどの条件は以下の通りである。

- ・使用薬液：OK73シンナー（登録商標・東京応化社製）
- ・N₂ガス圧（正圧ろ過時）：50kPa
- ・負圧ろ過時ろ過レート：0.5mL/sec
- ・評価試験A-1、A-2における正圧ろ過時1回当たりのフィルタ通液量：40mL
- ・評価試験A-1、A-2における負圧ろ過時1回当たりのフィルタ通液量：60mL

結果を図12に示す。グラフの実線が評価試験A-1、破線が評価試験A-2、点線が比較試験A-1、一点鎖線が比較試験A-2の結果を示したものである。横軸は通液量、縦軸は1mLあたりの100nm以上の大きさの気泡数を対数に取ったものである。

グラフに表した結果より、まず比較試験A-2の結果から、負圧ろ過のみではフィルタから気泡が十分に除去されないことが明らかである。また、他の試験例について、1mLあたりの気泡数が0.1個となった段階を安定状態とすると、評価試験A-1及び比較試験A-1では安定状態になるまで通液量が約3500mL必要であった。しかしこの2つの試験を比較すると、比較試験A-1は通液中において時折急激な気泡数の上昇がみられるのに対し、評価試験A-1では通液中に気泡数が上昇することがほとんどない。この点により評価試験A-1の結果は比較試験A-1の結果より優れているといえる。

【0055】

またさらに、評価試験A-2では、安定状態になるまでの通液量が約2500mLと、他の3つの試験に比して明らかな減少がみられ、通液中に大幅な気泡の増加も観察されなかった。

これらの4つの試験結果から、フィルタウェットング工程においてはフィルタ交換後にフィルタを薬液中に浸漬した上放置し、その後正圧ろ過と負圧ろ過を交互に繰り返す工

程、すなわち評価試験A-2の工程がもっとも薬液消費量の低減につながるといえる。

【0056】

B. フィルタウェットニング工程後の連続負圧ろ過と気泡量との相関に関する評価試験
(評価試験B-1)

評価試験A-1と同じ装置により同じ手順を行い、薬液1mLあたりの気泡数が0.1個となった後、0.5mL/secにより6秒間の負圧ろ過を100回繰り返す試験を4回行い、薬液1mLあたりの100nm以上の大きさの気泡量の分布を調べた。

(評価試験B-2)

評価試験A-2と同じ装置により同じ手順を行い、薬液1mLあたりの気泡数が0.1個となった後、0.5mL/secにより6秒間の負圧ろ過を100回繰り返す試験を4回行い、薬液1mLあたりの100nm以上の大きさの気泡量の分布を調べた。

(比較試験B-1)

比較試験A-1と同じ装置により同じ手順を行い、薬液1mLあたりの気泡数が0.1個となった後、0.5mL/secにより6秒間の負圧ろ過を100回繰り返す試験を4回行い、薬液1mLあたりの100nm以上の大きさの気泡量の分布を調べた。

【0057】

結果を図13に示す。比較試験B-1においては、気泡量が1mLあたり約2個前後の部分に主な分布がみられるのに対し、評価試験B-1及びB-2では分布が約0.5個付近の部分に分布が見られ、比較試験に比べ気泡量の減少がみられる。また、観測された気泡の数については、統計学的検定の結果、有意に($p < 0.05$)評価試験と比較試験との間で差が認められた。

この評価試験から、フィルタ交換時におけるフィルタウェットニング工程においてフィルタに対し正圧ろ過と負圧ろ過を繰り返す手法において、フィルタウェットニング工程後、負圧ろ過のみを繰り返しても薬液中の気泡量が増加しないことが示された。結果、従来の正圧ろ過のみによるフィルタウェットニング工程よりも改善された効果が検証できた。

【符号の説明】

【0058】

10	処理液供給装置
11	N ₂ ガス供給源
12	薬液ボトル
14	フィルタ部
15	トラップ
16	ポンプ部
21	ドレーン管
31~42	バルブ
60	カップモジュール
63	スピンチャック
W	ウエハ
G	極細溝
C	気泡核

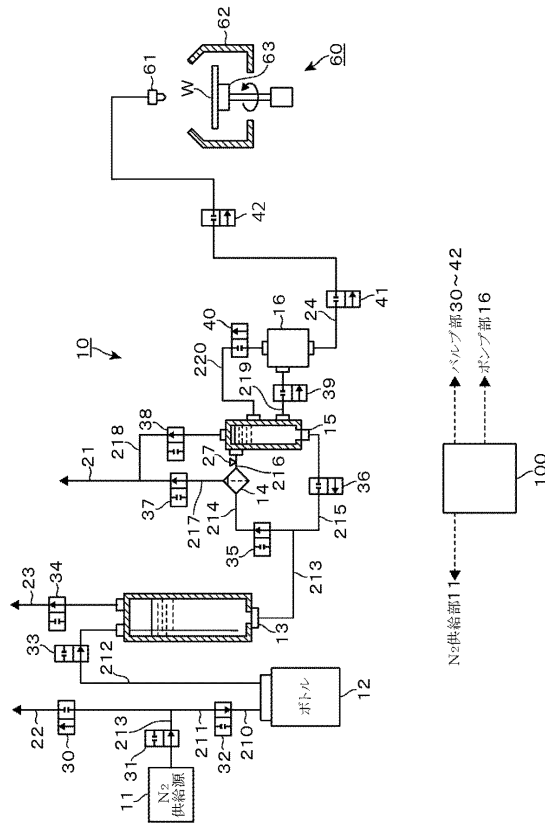
10

20

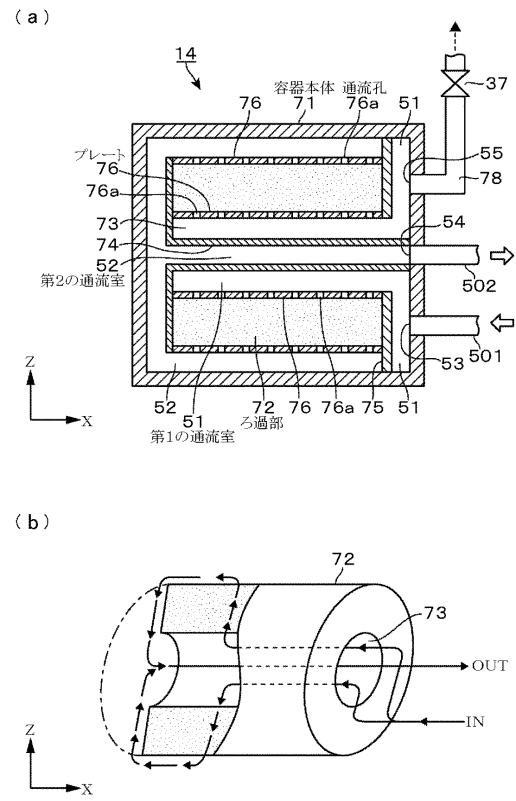
30

40

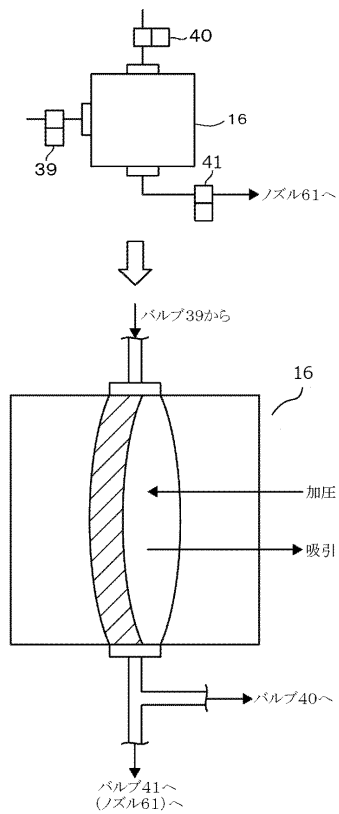
【図 1】



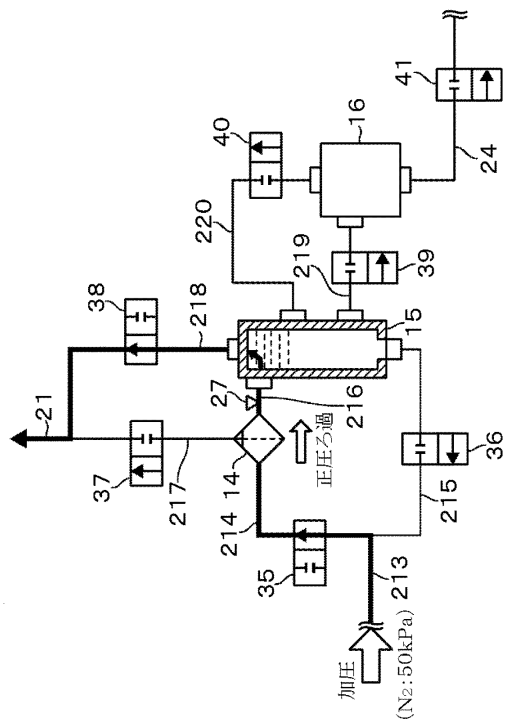
【図 2】



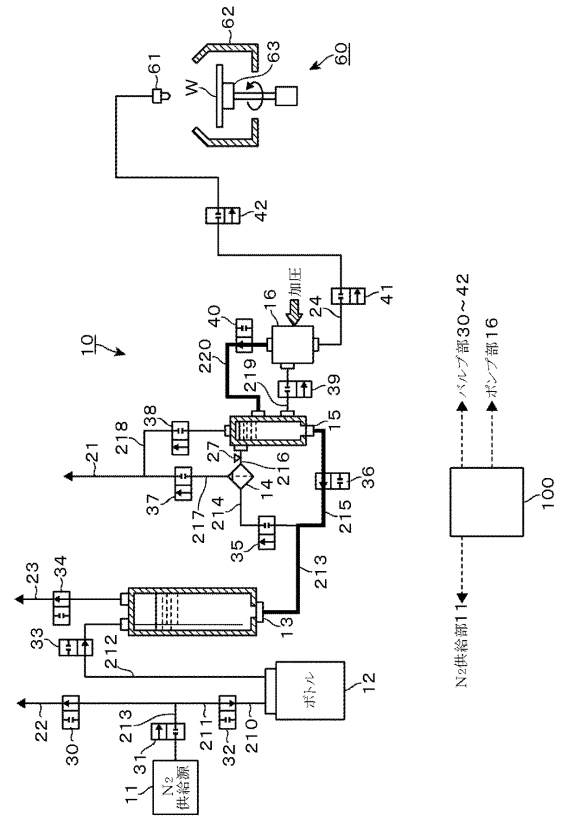
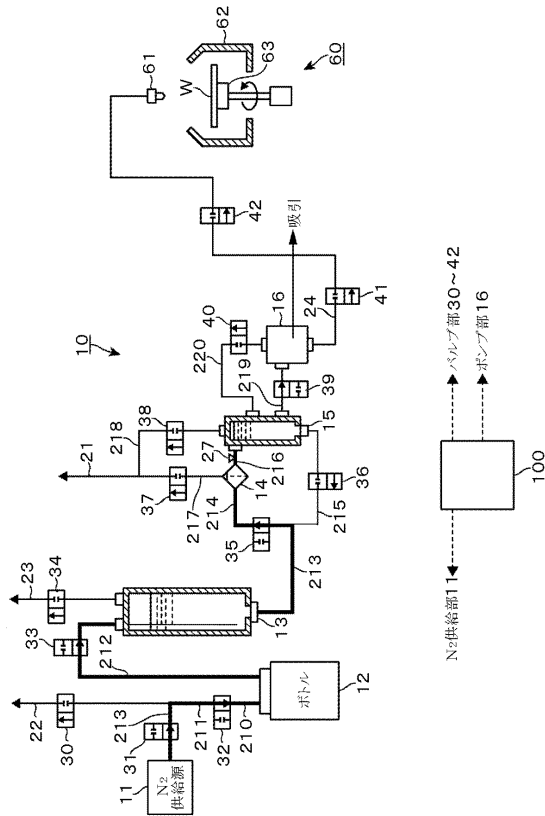
【図 3】



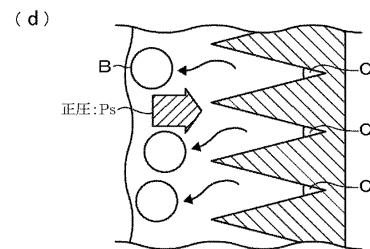
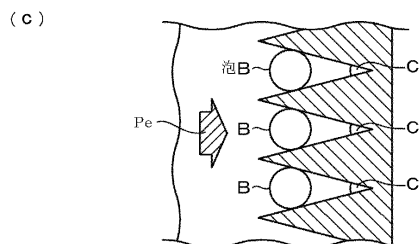
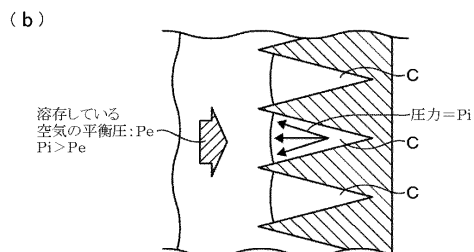
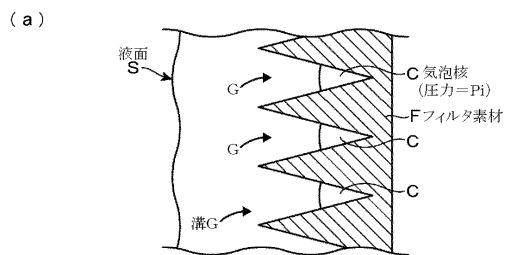
【図 4】



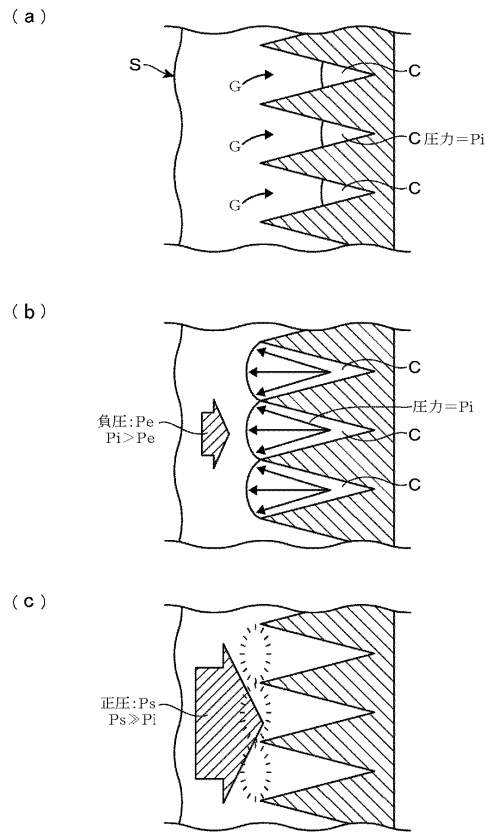
【図 6】



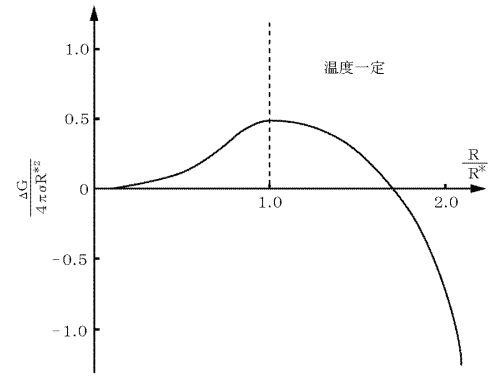
【图 8】



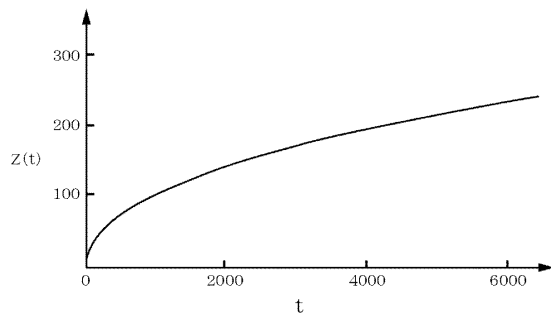
【図 9】



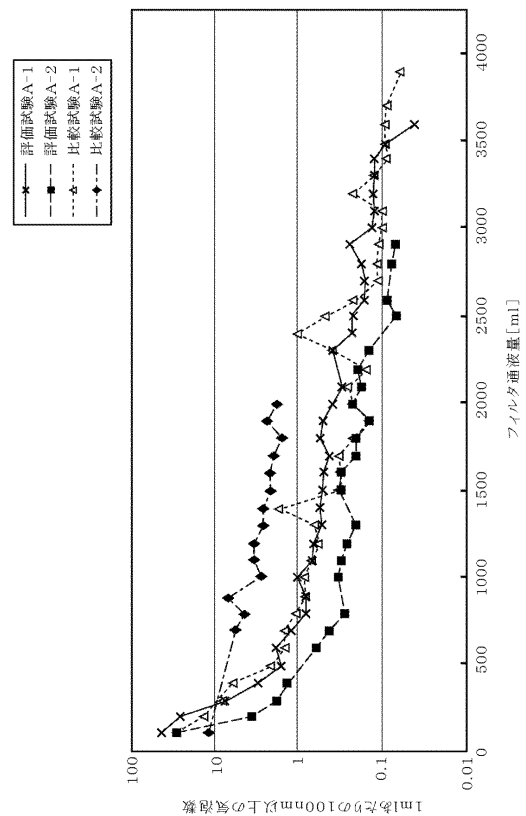
【図 10】



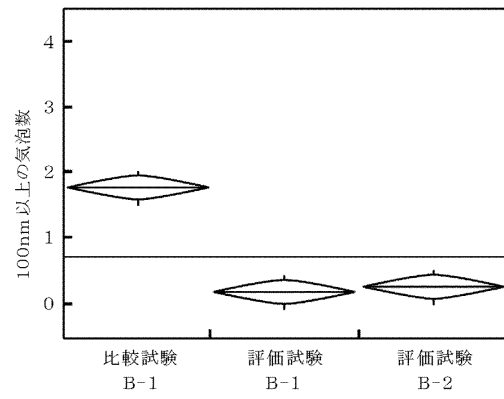
【図 11】



【図 12】



【図 1 3】



フロントページの続き

(72)発明者 安達 健二

東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内

審査官 松岡 智也

(56)参考文献 特公平02-037228 (JP, B2)

特開2001-269608 (JP, A)

特開2002-346312 (JP, A)

特開2008-255870 (JP, A)

特表2008-539075 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/16、7/20-7/24、9/00-9/02

H01L 21/027、21/304

B01D 1/00-7/26、24/00、24/02、
24/36、24/38-24/44、24/46、
24/48、29/00、29/01、29/07、
29/11-29/13、29/17-29/21、
29/25、29/33、29/37-29/39、
29/44-29/50、29/60、
29/62-29/64、29/66、
29/72-29/74、29/88-29/96、
35/22、36/00-37/02、37/04