



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I459159 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099123301

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 15 日

(51)Int. Cl. : G03F7/30 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2009/10/02 日本

2009-230642

(71)申請人：東京威力科創股份有限公司 (日本) TOKYO ELECTRON LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：稻富裕一郎 INATOMI, YUICHIRO (JP)；岩下光秋 IWASHITA, MITSUAKI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

JP 2003-178944A

JP 2005-338609A

JP 2009-16657A

審查人員：李科

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：14 共 41 頁

(54)名稱

顯影處理方法及基板處理方法

DEVELOPING PROCESSING METHOD AND SUBSTRATE PROCESSING METHOD

(57)摘要

本發明旨在提供一種顯影處理方法，於光阻圖案更微細化，其高度增大時，亦可在去除基板上的潤洗液之際防止圖案崩塌。

其中包含：處理液供給程序 S14~S16，於光阻圖案已顯影後，在已受供給潤洗液之基板上，供給以氫氟醚(hydrofluoroether)稀釋使光阻圖案疏水化之疏水化劑而構成之處理液；及處理液去除程序 S18、S19，自己受供給處理液之基板上去除處理液。

This is provided a developing processing method to achieve prevention of pattern collapse when a rinse liquid is removed from a substrate, even if the resist pattern is formed more minutely and the height of it is formed higher.

A developing processing method includes a processing liquid supply step that supplies processing liquid, which is diluted a hydrophobic modification agent for hydrophobizing the resist pattern with hydro-fluoro ether, to the substrate supplied the rinse liquid after developing a resist pattern, a processing liquid removal step for removing the processing liquid from the substrate supplied the processing liquid.

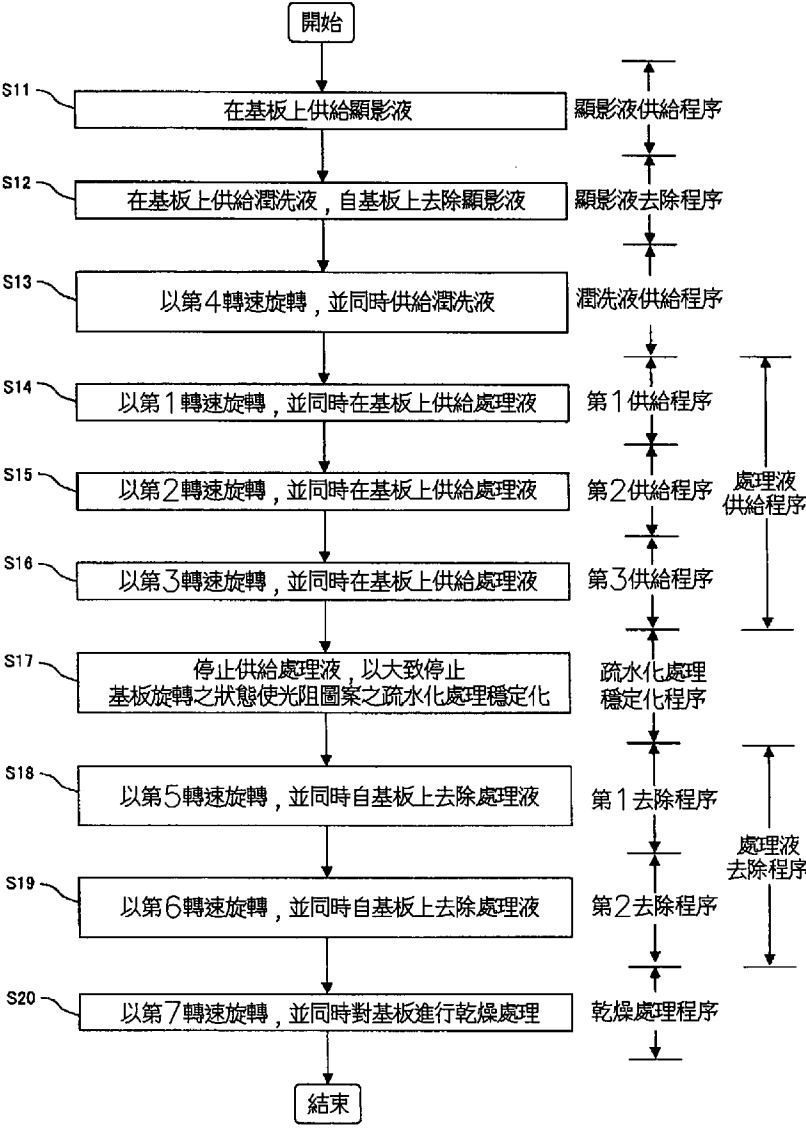


圖 7

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099123301

※申請日：99.07.15

※IPC 分類：G03F 7/30 (2006.01)

H01L 21/07 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

顯影處理方法及基板處理方法/ DEVELOPING PROCESSING
METHOD AND SUBSTRATE PROCESSING METHOD

二、中文發明摘要：

本發明旨在提供一種顯影處理方法，於光阻圖案更微細化，其高度增大時，亦可在去除基板上的潤洗液之際防止圖案崩塌。

其中包含：處理液供給程序 S14~S16，於光阻圖案已顯影後，在已受供給潤洗液之基板上，供給以氫氟醚(hydrofluoroether)稀釋使光阻圖案疏水化之疏水化劑而構成之處理液；及處理液去除程序 S18、S19，自已受供給處理液之基板上去除處理液。

三、英文發明摘要：

This is provided a developing processing method to achieve prevention of pattern collapse when a rinse liquid is removed from a substrate, even if the resist pattern is formed more minutely and the height of it is formed higher.

A developing processing method includes a processing liquid supply step that supplies processing liquid, which is diluted a hydrophobic modification agent for hydrophobizing the resist pattern with hydro-fluoro ether, to the substrate supplied the rinse liquid after developing a resist pattern, a processing liquid removal step for removing the processing liquid from the substrate supplied the processing liquid.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(7)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

S11~S20: 步驟

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於對塗布有光阻並經曝光處理之基板進行顯影處理之顯影處理方法。

【先前技術】

製造半導體元件之光微影程序中，係於半導體基板(以下稱「基板」或「晶圓」。)表面塗布光阻，在光阻上使遮罩圖案曝光，對其進行顯影以在晶圓表面形成光阻圖案。

如此之光微影程序中，顯影處理係藉由例如覆液式或浸泡式等方法進行。例如覆液式係對晶圓供給顯影液，另一方面，浸泡式係將晶圓浸漬於顯影液中，使顯影處理獲得進展，其後分別在晶圓上供給使用純水等，作為清洗液之潤洗液以洗去顯影液。又，最後為自晶圓去除潤洗液，藉由進行吹氣或使晶圓旋轉等進行乾燥處理。

另一方面，近年來半導體元件之微細化愈加進展，出現微細且高寬高比之光阻圖案。如此之光阻圖案微細且寬高比高，故例如上述乾燥處理中潤洗液自各圖案間掙脫時，會因潤洗液之表面張力而在圖案之間產生引力，導致所謂「圖案崩塌」之問題發生。為防止該圖案崩塌，有在進行乾燥處理前，在基板上供給表面張力小於潤洗液之有機溶媒之顯影處理方法。

例如為在去除潤洗液時防止圖案崩塌，有一顯影處理方法，在光阻圖案經顯影之基板上供給潤洗液，在已受供給潤洗液之基板上，供給含有含氟有機溶劑之處理液(參照例如專利文獻 1)。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【專利文獻 1】日本特開 2003-178943 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

然而，為在去除潤洗液時防止圖案崩塌，在已受供給潤洗液之基板上供給含有含氟有機溶劑之處理液時，有如下之問題。

作為下一代的曝光技術，EUV(Extreme Ultra-Violet：極紫外線)曝光已進行研發，光阻圖案之更微細化已獲得進展。且為以經微細化之光阻圖案為遮罩進行蝕刻，使光阻圖案轉印至處於光阻圖案下層之被蝕刻膜，有時會對應蝕刻條件使光阻圖案之高度較現狀更為增大。光阻圖案之高度若增大，在進行顯影、潤洗後乾燥處理中，因純水之表面張力與相對於光阻圖案純水之接觸角之關係，水穿過光阻圖案間時有時即會發生圖案崩塌。

鑑於上述問題點，本發明可提供一種顯影處理方法，即使在使光阻圖案更微細化，增大其高度時，於去除基板上的潤洗液之際，亦可防止圖案崩塌。

(解決課題之手段)

為解決上述課題，本發明中其特徵在於已謀求下列所述各方法。

依本發明一實施例可提供一種顯影處理方法，包含：

處理液供給程序，於光阻圖案已顯影後，在已受供給潤洗液之基板上，供給以氫氟醚(hydrofluoroether)稀釋使該光阻圖案疏水化之疏水化劑而構成之處理液；及

處理液去除程序，自己受供給該處理液之該基板上去除該處理液。

(發明之效果)

依本發明，即使在使光阻圖案更微細化，增大其高度時，於去除基板上的潤洗液之際，亦可防止圖案崩塌。

【實施方式】

以下根據圖式說明本發明實施形態。

圖 1~圖 3 係顯示依本發明之塗布顯影處理系統整體構成圖，圖 1 係其俯視圖，圖 2 係前視圖且圖 3 係後視圖。

塗布顯影處理系統 1 其構成一體連接晶圓匣盒裝卸站 10、處理站 11 及介面部 12。晶圓匣盒裝卸站 10 相對於系統，將作為被處理基板，於晶圓匣盒 CR 中以複數片，例如 25 片為單位之半導體晶圓 W 自外部送入或送出外部。且晶圓匣盒裝卸站 10 相對於晶圓匣盒 CR 送入、送出品圓 W。處理站 11 於既定位置多段配置在塗布顯影程序中逐一對晶圓 W 施以既定處理之單片式各種處理單元而構成。介面部 12 在處理站 11 與鄰接此處理站 11 設置之曝光裝置(未經圖示)之間傳遞晶圓 W。

晶圓匣盒裝卸站 10 如圖 1 所示，包含匣盒載置台 20、晶圓輸送體 21。匣盒載置台 20 中於匣盒載置台 20 上突起部 20a 之位置，分別使晶圓出入口朝處理站 11 側，沿 X 方向呈一系列載置有複數個，例如最多 4 個晶圓匣盒 CR。晶圓輸送體 21 設置成可沿匣盒排列方向(X 方向)及收納於晶圓匣盒 CR 內之晶圓的晶圓排列方向(Z 方向)移動。且晶圓輸送體 21 可選擇性地接近各晶圓匣盒 CR。且晶圓輸送體 21 可沿 θ 方向旋轉，如後述亦可接近處理站 11 側屬於第 3 組 G3 之多段單元部之對準單元(ALIM)及延伸單元(EXT)。

處理站 11 中，如圖 1 所示，於中心部設有垂直輸送型主晶圓輸送機構 22，於其周圍橫跨 1 組或複數組多段配置有所有處理單元。此例中，呈 5 組 G1、G2、G3、G4、G5 之多段配置構成。第 1 及第 2 組 G1、G2 之多段單元並排設置於系統正面(圖 1 中係前側)側。第 3 組 G3 之多段單元鄰接晶圓匣盒裝卸站 10 而配置。第 4 組 G4 之多段單元鄰接介面部 12 而配置。第 5 組 G5 之多段單元配置於背部側。又，第 5 組 G5 為維修主晶圓輸送機構 22 可沿軌道 25 移動。

如圖 3 所示，主晶圓輸送機構 22 中以可沿上下方向(Z 方向)任意昇降之方式裝配有晶圓輸送裝置 46。筒狀支持體 49 連接馬達(未經圖示)之旋轉軸，藉由此馬達之旋轉驅動力，以該旋轉軸為中

心與晶圓輸送裝置 46 一體旋轉。因此，此晶圓輸送裝置 46 可沿 θ 方向任意旋轉。晶圓輸送裝置 46 包含輸送臂 48。

如圖 2 所示，第 1 組 G1 中，自下而上依序重疊有 2 段於杯體 CP 內載置晶圓 W 於旋轉夾盤，進行既定處理之 2 台旋轉器型處理單元，例如光阻塗布處理單元(COT)及依本發明之顯影處理單元(DEV)。第 2 組 G2 中，亦自下而上依序重疊有 2 段 2 台旋轉器型處理單元，例如光阻塗布處理單元(COT)及顯影處理單元(DEV)。光阻塗布處理單元(COT)中光阻液之液體排放就機械而言及就維修上而言皆相當麻煩，故宜如此配置於下段。然而，亦可因應所需配置於上段。

又，於第 1 組 G1、第 2 組 G2 中 Z 方向下側等閒置空間，亦可設置用以對光阻塗布處理單元(COT)及顯影處理單元(DEV)供給各種處理液之化學加工室 13。

如圖 3 所示，第 3 組 G3 中，重疊有載置晶圓 W 於載置台，進行既定處理之烘箱型處理單元，例如自下而上依序為冷卻單元(COL)、附著單元(AD)、對準單元(ALIM)、延伸單元(EXT)、預烤單元(PAB)及曝後烤單元(PEB)。第 4 組 G4 中亦重疊有烘箱型處理單元，例如自下而上依序為冷卻單元(COL)、延伸、冷卻單元(EXTCOL)、延伸單元(EXT)、預烤單元(PAB)及曝後烤單元(PEB)。又，亦可配置於顯影後用以進行加熱處理之後烘烤單元。

如此配置處理溫度低之冷卻單元(COL)、延伸、冷卻單元(EXTCOL)於下段，配置處理溫度高之預烤單元(PAB)或曝後烤單元(PEB)於上段。藉由此上下配置，可減少單元間熱性之相互干擾。然而，亦可隨機多段配置。

介面部 12 雖沿進深方向尺寸與處理站 11 相同，但沿寬方向則製成小尺寸。於介面部 12 正面部配置有 2 段可移動式收集晶圓匣盒 PU 與固定式緩衝匣盒 BR，於背面部配置有周邊曝光裝置 23，於中央部設有晶圓輸送體 24。此晶圓輸送體 24 可沿 X、Z 方向移動，接近兩匣盒 PU、BR 及周邊曝光裝置 23。且晶圓輸送體 24 可沿 θ 方向旋轉，亦可接近處理站 11 側屬於第 4 組 G4 之多段

單元之延伸單元(EXT)，及鄰接之曝光裝置側之晶圓傳遞台(未經圖示)。

圖 4 及圖 5 係顯示依本發明實施形態之顯影處理單元(DEV)之俯視圖及剖面圖。於此顯影處理單元(DEV)中央部，配置有設置成晶圓輸送裝置 46 之輸送臂 48 可任意進退之環狀杯體 CP。於杯體 CP 內側配置有水平固持晶圓 W 之旋轉夾盤 52。旋轉夾盤 52 在藉由真空吸附固定固持晶圓 W 之狀態下以驅動馬達 54 旋轉驅動晶圓 W。驅動馬達 54 配置成可在設於單元底板 50 之開口 50a 昇降移動，隔著鋁所構成之罩蓋狀凸緣構件 58 與空壓缸所構成之昇降驅動機構 60 及昇降引導機構 62 結合。藉由如此之昇降機構，可在與主晶圓輸送機構 22 之間傳遞晶圓 W。

如圖 5 所示，在收納於杯體 CP 內之晶圓 W 上，於噴嘴掃描臂 37 前端部安裝有用以對此晶圓 W 表面供給顯影液之顯影液噴嘴 36。此顯影液噴嘴 36 連接供給管 31a，藉由顯影液供給機構 31 並經由此供給管 31a 供給顯影液。此顯影液噴嘴 36 呈長條形，自例如未圖示之複數孔，或形成為狹縫狀之供給口供給顯影液。噴嘴掃描臂 37 安裝在於在單元底板 50 上沿一方向(Y 方向)鋪設之導軌 39 上可水平移動之垂直支持構件 40 上端部，可藉由未圖示之 Y 方向驅動機構與垂直支持構件 40 一體沿 Y 方向移動。且噴嘴掃描臂 37 亦可隨著垂直支持構件 40 沿 Z 方向移動，可調節顯影液噴嘴 36 與由旋轉夾盤 52 固持之晶圓 W 之距離。

且由噴嘴固持體 27 固持，用以對晶圓 W 表面供給潤洗液之潤洗噴嘴 15 與上述顯影液噴嘴 36 相同，係設置成藉由噴嘴掃描臂 17 及垂直支持構件 26，可沿著導軌 39 沿 Y 方向移動。潤洗噴嘴 15 連接供給管 32a，可自潤洗液供給機構 32 經由此供給管 32a 供給潤洗液。在此作為潤洗液使用例如純水。此噴嘴掃描臂 17 亦可隨著垂直支持構件 26 移動，可調節潤洗噴嘴 15 與由旋轉夾盤 52 固持之晶圓 W 之距離。

於杯體 CP 旁，噴嘴掃描臂 18 前端安裝有由噴嘴固持體 28 固持，用以供給以含氟之有機溶劑稀釋使晶圓上的光阻圖案表面

疏水化之疏水化劑而構成之處理液之處理液噴嘴 16。此噴嘴掃描臂 18 設置成可藉由馬達 19，以此馬達 19 為中心沿 θ 方向轉動。處理液噴嘴 16 連接供給管 33a，可自處理液供給機構 33 經由此供給管 33a 供給處理液。在此，作為使光阻圖案疏水化之疏水化劑，無特別限定，例如，可使用於分子中包含以 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 表示之矽烷基之化合物。作為一例，可舉出 TMSDMA(二甲基氨基三甲基矽烷(Trimethylsilyldimethylamine))。且作為稀釋疏水化劑之含氟有機溶劑，可使用例如揮發性高於純水之氫氟醚(hydrofluoroether, HFE)類溶劑(混合全氟異丁基甲醚(Methyl Perfluoroisobutyl ether)與全氟丁基甲醚(Methyl Perfluorobutyl ether)者或此等者單獨)。且亦可使用二甲苯、六甲基二矽氮烷(hexamethyldisilazane)等。又，此氫氟醚(hydrofluoroether, HFE)系溶劑大致不使光阻溶解，即使在光阻上供給亦無問題。

於杯體 CP 內底部設有用以使在晶圓上供給之顯影液、潤洗液及處理液進行液體排放之液體排放管 57，朝未圖示之系統外進行液體排放。且於杯體 CP 底部設有用以使因供給顯影液或處理液而產生之霧氣等杯體 CP 內之蒙氣排氣之排氣管 59，於例行運轉時呈經常藉由真空泵 51 排氣之狀態。

且於杯體 CP 安裝有測量杯體 CP 溫度之溫度感測器 64，且設有用以調整此杯體 CP 溫度之溫度調節加熱器 65。此溫度調節加熱器 65 可調整杯體 CP 整體溫度至既定溫度，於通常時調整至例如 23°C 前後。

且於杯體 CP 中之排氣管 59 及液體排放管 57 亦相同，安裝有：溫度感測器 66 及 67，測量排氣管 59 及液體排放管 57 之溫度；及

溫度調節加熱器 68 及 69，分別調整排氣管 59 及液體排放管 57 之溫度。

顯影液供給機構 31、潤洗液供給機構 32 及處理液供給機構 33 可分別根據控制部 30 之指令，分別對顯影液噴嘴 36、潤洗噴嘴 15 及處理液噴嘴 16 供給顯影液、潤洗液及處理液。且此控制

部 30 控制上述各處理液供給之時間點，並對控制驅動馬達 54 轉速之馬達控制器 34 送出指令，整合進行處理。

且控制部 30 可藉由例如上述溫度感測器 64、66、67 測量各部，此經測量之溫度若未在既定正常範圍內即視為異常，警報裝置 45 接收此進行某種警報。作為此警報裝置可使用例如警報蜂鳴器或警報燈，或是操作顯示器上之警報顯示等。

圖 6 係顯示依本發明實施形態之處理液供給機構圖。處理液供給機構 33 包含儲藏以 HFE 稀釋疏水化劑而構成之處理液之處理液儲藏槽 71。處理液儲藏槽 71 連接供給處理液之供給管 33a 一端，供給管 33a 經由設置成可藉由控制部 30 控制開合之閥 72 如前述其另一端連接處理液噴嘴 16。

處理液儲藏槽 71 為混合並調整處理液，連接供給 HFE 之 HFE 供給管 73、供給係 TMSDMA 之疏水化劑之疏水化劑供給管 74 一端。且連接對處理液儲藏槽 71 內部進行加壓以對供給管 33a 供給處理液之例如 N_2 氣體等加壓氣體供給管 75。且於處理液儲藏槽 71 內設有用以攪拌並混合已受供給之疏水化劑及 HFE 之攪拌機構 76。攪拌機構 76 包含：

攪拌部 77，設於處理液儲藏槽 71 內部；及

馬達 78，設於處理液儲藏槽 71 外部，以可藉由控制部 30 控制之方式旋轉驅動攪拌部 77。

且於處理液儲藏槽 71 設有偵測經儲藏之處理液液面上限與下限，將經偵測之信號送往控制部 30 之液面計 79。

HFE 供給管 73 經由設置成可藉由控制部 30 控制開合之閥 80、相同地設置成可藉由控制部 30 控制之泵 81 其另一端連接供給 HFE 之 HFE 供給源 82。

疏水化劑供給管 74 經由設置成可藉由控制部 30 控制開合之閥 83 其另一端連接疏水化劑供給源 84。疏水化劑供給源 84 可適量供給相較於 HFE 微量的疏水化劑，包含：

注射泵 85，藉由注射器供給例如疏水化劑；及

馬達 86，設置成可藉由控制部 30 控制，驅動注射泵 85。

加壓氣體供給管 75 經由設置成可藉由控制部 30 控制開合之閥 87 其另一端連接供給例如 N_2 氣體等之加壓氣體供給源 88。

如此構成之處理液供給機構 33 中，根據來自控制部 30 之控制開啟閥 80，自 HFE 供給源 82 經由泵 81，通過 HFE 供給管 73 對處理液儲藏槽 71 供給既定流量之 HFE。且根據來自控制部 30 之控制開啟閥 83，自由馬達 86 驅動之注射泵 85 通過疏水化劑供給管 74 對處理液儲藏槽 71 供給疏水化劑，俾與 HFE 呈既定混合比。已受供給之 HFE 及疏水化劑藉由攪拌機構 76 均一攪拌，儲藏於處理液儲藏槽 71。連續或間歇進行如此朝處理液儲藏槽 71 HFE 及疏水化劑之供給及混合，保持其液量，俾藉由液面計 79 偵測之液面在上限及下限之間。

如此自儲藏有處理液之處理液儲藏槽 71 對處理液噴嘴 16 供給處理液時，開啟閥 87，自加壓氣體供給源 88 通過加壓氣體供給管 75 對處理液儲藏槽 71 供給加壓氣體。又，開啟閥 72，通過供給管 33a 對處理液噴嘴 16 供給處理液。另一方面，停止對處理液噴嘴 16 供給處理液時，關閉供給管 33a 之閥 72 並關閉閥 87，亦停止自加壓氣體供給源 88 供給加壓氣體。

其次，說明關於以上說明之塗布顯影處理系統 1 之一連串處理程序。

首先，於晶圓匣盒裝卸站 10 中，晶圓輸送體 21 接近匣盒載置台 20 上收納有處理前的晶圓之匣盒 CR，自該匣盒 CR 取出 1 片晶圓 W。輸送經取出之晶圓 W 至對準單元(ALIM)，進行定位。其後，藉由主晶圓輸送機構 22 將晶圓 W 輸送至附著單元(AD)以進行疏水化處理，接著將其輸送至冷卻單元(COL)以進行既定冷卻處理。其後，將其輸送至光阻塗布處理單元(COT)以進行光阻塗布處理，輸送至預烤單元(PAB)以進行既定加熱處理，輸送至冷卻單元(COL)以進行既定冷卻處理。其後，藉由晶圓輸送體 24 經由介面部 12 將其輸送至未圖示之曝光裝置以進行曝光處理。將曝光處理結束之晶圓 W 輸送至曝後烤單元(PEB)以進行既定加熱處理，其次輸送至顯影處理單元(DEV)以進行顯影處理。於顯影處理後有

時亦會進行既定加熱處理(後烘烤)。其後，將晶圓 W 輸送至冷卻單元(COL)以進行既定冷卻處理，經由延伸單元(EXT)使其回到匣盒 CR。

其次，參照圖 7 至圖 11，說明關於使用顯影處理單元之顯影處理方法。圖 7 係用以說明各程序的順序之流程圖。圖 8 至圖 10 係進行各程序時之側視圖，圖 11 係顯示顯影處理時光阻圖案之放大剖面圖。

如圖 7 所示，依本實施形態之顯影處理方法包含顯影液供給程序(步驟 S11)、顯影液去除程序(步驟 S12)、潤洗液供給程序(步驟 S13)、處理液供給程序(步驟 S14~步驟 S16)、疏水化處理穩定化程序(步驟 S17)、處理液去除程序(步驟 S18 及步驟 S19)及乾燥處理程序(步驟 S20)。處理液供給程序包含第 1 供給程序(步驟 S14)、第 2 供給程序(步驟 S15)及第 3 供給程序(步驟 S16)。處理液去除程序包含第 1 去除程序(步驟 S18)及第 2 去除程序(步驟 S19)。

且顯示實施圖 7 所示之顯影處理方法之處理配方例於表 1。

【表 1】

步驟編號	程序名	時間(sec)	轉速(rpm)	供給化學液
S13	潤洗液供給程序	2	0~300(R4)	潤洗液
S14	第 1 供給程序	2	300~500(R1)	處理液
S15	第 2 供給程序	3	1200(R2)	處理液
S16	第 3 供給程序	3	0~500(R3)	處理液
S17	疏水化處理穩定化程序	10	0	-
S18	第 1 去除程序	5	500(R5)	潤洗液
S19	第 2 去除程序	10	1200(R6)	潤洗液
S20	乾燥處理程序	15	2000	-

表 1 中各列自左而右依序顯示各步驟之步驟編號、程序名、時間、轉速(rpm)及其步驟中供給之化學液種類。

最初進行顯影液供給程序(步驟 S11)。於顯影液供給程序(步驟 S11)中對基板供給顯影液，使光阻圖案顯影。

首先，旋轉夾盤 52 一旦上昇，自主晶圓輸送機構 22 接收晶圓 W，旋轉夾盤 52 即下降，收納晶圓 W 於杯體 CP 內。又，如圖 8(a)所示顯影液噴嘴 36 噴吐顯影液 41 並同時在晶圓 W 上移動，於噴吐結束後擱置晶圓 W 例如 60 秒以使顯影處理獲得進展。

在此為實現高處理量化，亦可使晶圓 W 旋轉並同時噴吐顯影液 41。此時，以既定轉速使晶圓 W 旋轉，令顯影液 41 伸展，藉由例如擱置 60 秒期間使顯影處理獲得進展。

其次進行顯影液去除程序(步驟 S12)。顯影液去除程序(步驟 S12)中，在光阻圖案經顯影之基板上供給潤洗液，自基板上去除顯影液。

如圖 8(b)所示，使顯影液噴嘴 36 朝杯體外移動，令潤洗噴嘴 15 移動至晶圓 W 中心上。又，如圖 8(c)所示，使晶圓 W 旋轉並同時噴吐潤洗液 42，洗掉顯影液 41。此時，係使晶圓 W 旋轉並同時進行，故可甩掉顯影液 41 並同時以純水藉由潤洗液 42 潤洗晶圓 W 表面。

如圖 11(a)所示，為使經顯影之光阻圖案 29 上表面 29a 不自潤洗液 42 露出，晶圓 W 之轉速為低速之 300rpm~800rpm，500rpm 則更理想。此因光阻圖案 29 上表面 29a 一旦自潤洗液 42 露出，即有因潤洗液 42 之表面張力而發生圖案崩塌之虞。如此藉由使晶圓 W 之旋轉為 300rpm~800rpm 相對較低之低速旋轉，可極力降低在晶圓 W 上流動的潤洗液 42 之速度，使洗掉顯影液 41 時光阻圖案 29 不崩塌。又，於以下有時稱光阻圖案為「圖案」。

其次進行潤洗液供給程序(步驟 S13)。潤洗液供給程序(步驟 S13)中，令基板以低於下一第 1 供給程序中之轉速(第 1 轉速)R1 之第 4 轉速 R4 旋轉，並同時供給潤洗液。

顯影液去除程序(步驟 S12)中，於晶圓 W 表面形成潤洗液(純水)之液體膜(純水覆液)，俾以潤洗液 42 潤洗之晶圓 W 表面於下一處理液供給程序(步驟 S14~步驟 S16)中至供給處理液為止不乾燥，亦即液體不中斷。如圖 8(d)所示，晶圓 W 之轉速 R4(相當於本發明中之第 4 轉速。)為 0rpm~300rpm，100rpm 則更理想。

其次進行處理液供給程序(步驟 S14~步驟 S16)。處理液供給程序(步驟 S14~步驟 S16)中，於光阻圖案經顯影後，在已受供給潤洗液之基板上供給以氫氟醚(HFE)稀釋使光阻圖案疏水化之疏水化劑而構成之處理液。且處理液供給程序(步驟 S14~步驟 S16)如前

述，包含第 1 供給程序(步驟 S14)、第 2 供給程序(步驟 S15)及第 3 供給程序(步驟 S16)。

首先進行第 1 供給程序(步驟 S14)。第 1 供給程序(步驟 S14)中，以第 1 轉速 R1 使基板旋轉，並同時在基板上供給處理液。

如圖 9(a)所示，令潤洗噴嘴 15 朝杯體外移動，使處理液噴嘴 16 移動至晶圓 W 中心上。又，如圖 9(b)所示，使晶圓 W 旋轉 300rpm~500rpm，400rpm 則更佳，在晶圓 W 中心上噴吐處理液 43。亦即，第 1 轉速 R1 為 300rpm~500rpm。第 1 轉速 R1 低於 300rpm 時，處理液 43 無法均一混入晶圓 W 上的潤洗液 42，處理液 43 呈顆粒狀散在於潤洗液 42 中，一旦直接藉由使晶圓 W 旋轉甩掉液體進行乾燥即會發生圖案崩塌。另一方面，第 1 轉速 R1 高於 500rpm 時，處理液 43 雖均一伸展，但在處理液 43 伸展前潤洗液 42 自晶圓 W 上流掉，引起圖案崩塌之可能性高。

其次進行第 2 供給程序(步驟 S15)。第 2 供給程序(步驟 S15)中，以高於第 1 轉速 R1 之第 2 轉速 R2 使基板旋轉，並同時在基板上供給處理液。

如圖 9(c)所示，使晶圓 W 旋轉 1000rpm~1500rpm，1200rpm 則更佳，如圖 11(b)所示，以處理液 43 取代殘留在晶圓 W 上的潤洗液 42。如此，藉由以高速之 1000rpm~1500rpm 使晶圓 W 旋轉，以處理液 43 取代之，可使處理液 43 於晶圓 W 全面伸展，並同時防止潤洗液 42 自晶圓 W 上流掉時之圖案崩塌。

其次進行第 3 供給程序(步驟 S16)。第 3 供給程序(步驟 S16)中，以低於第 2 轉速 R2 之第 3 轉速 R3 使基板旋轉，並同時在基板上供給處理液。

如圖 9(d)所示，使晶圓 W 旋轉 0rpm~500rpm，300rpm 則更佳，如圖 11(c)所示，調整光阻圖案 29 上處理液 43 的液量。如此，藉由以低速之 0rpm~500rpm 使晶圓 W 旋轉，可調整晶圓 W 上處理液 43 之液量。亦即，第 3 轉速 R3 為 0rpm~500rpm。第 3 轉速 R3 高於 500rpm 時，會自晶圓 W 上甩掉處理液 43，使處理液 43 液量減少。

其次進行疏水化處理穩定化程序(步驟 S17)。疏水化處理穩定化程序(步驟 S17)中，停止供給處理液，以大致停止基板旋轉之狀態使光阻圖案之疏水化處理穩定化。

如圖 10(a)所示，可停止噴吐處理液 43，使處理液噴嘴 16 朝杯體外移動，令晶圓 W 之轉速為 0~50rpm，或停止旋轉，以使晶圓 W 大致靜止之狀態，使晶圓 W 全面中光阻圖案 29 表面之疏水化處理穩定化則更佳。

其次進行處理液去除程序(步驟 S18 及步驟 S19)。處理液去除程序(步驟 S18 及步驟 S19)中，自己受供給處理液之基板上去除處理液。且處理液去除程序(步驟 S18 及步驟 S19)如前述，包含第 1 去除程序(步驟 S18)及第 2 去除程序(步驟 S19)。

首先進行第 1 去除程序(步驟 S18)。第 1 去除程序(步驟 S18)中，以第 5 轉速 R5 使基板旋轉，並同時自基板上去除處理液。

如圖 10(b)所示，使晶圓 W 旋轉 300rpm~700rpm，500rpm 則更佳。如此，藉由以低速之 300rpm~700rpm 使晶圓 W 旋轉，可稍微去除晶圓 W 表面之處理液 43。在此，亦可因應所需自晶圓中央附近噴吐純水所構成之潤洗液 42 並同時去除處理液 43。

其次進行第 2 去除程序(步驟 S19)。第 2 去除程序(步驟 S19)中，以高於第 5 轉速 R5 之第 6 轉速 R6 使基板旋轉，並同時自基板上去除處理液。

如圖 10(c)所示，使晶圓 W 旋轉 1000rpm~1500rpm，1200rpm 則更佳。如此，藉由以高速之 1000rpm~1500rpm 使晶圓 W 旋轉，可高效率去除晶圓 W 表面之處理液 43。且亦可因應所需自晶圓中央附近噴吐純水所構成之潤洗液 42 並同時去除處理液 43 者與第 1 去除程序相同。

圖 11(d)所示處理液 43 相對於光阻圖案 29 之接觸角 θ 為 85° ~ 95° ，即使處理液 43 自圖案間掙脫表面張力亦小，故不會引起圖案崩塌。更理想的接觸角 θ 如使用圖 14 所後述，為 90° ~ 95° 。如此高的接觸角因處理液 43 以表面張力小於潤洗液之表面張力之 HFE 稀釋係疏水化劑之 TMSDMA 而構成而可達成。且一旦進行

疏水化處理後，即使針對純水所構成之潤洗液 42 亦可達成如此高的接觸角。TMSDMA 如後述，包含具疏水性之矽烷基等疏水基，以矽烷基等疏水基取代光阻圖案 29 表面。且 HFE 如後述，包含氟，故以氟塗佈光阻圖案 29 表面。藉由此等者可實現上述接觸角。

且 HFE 比重大於純水，故於圖 9(c)中供給處理液 43 時，處理液 43 配置於低於潤洗液 42 之下部，潤洗液 42 易於自光阻圖案 29 間掙脫。因此，可更有效防止圖案崩塌。

又，最後進行乾燥處理程序(步驟 S20)。乾燥處理程序(步驟 S20)中，以既定轉速使基板旋轉，進行乾燥處理。

如圖 10(d)所示，使晶圓 W 以高轉速之 1500rpm~2500rpm 旋轉，2000rpm 則更佳，充分使晶圓 W 表面乾燥。

其次說明關於本實施形態中，處理液防止光阻圖案圖案崩塌之作用效果。

圖 12 係用以說明於圖案間存在潤洗液時，潤洗液之接觸角與欲使圖案崩塌之力之關係圖。以潤洗液 42 在 2 條光阻圖案 29 間進行潤洗後，使潤洗液 42 逐漸乾燥途中之階段中，如圖 12 所示，呈某光阻圖案 29 之一方側與潤洗液 42 接觸，另一方側乾燥而與空氣接觸之狀態。一旦形成如此之狀態，潤洗液 42 即自光阻圖案 29 之一方側推壓，空氣則自另一方側推壓，因此造成有其壓力差，而導致欲使光阻圖案 29 崩塌之力作用。此欲使圖案崩塌之力 F 以下列式(1)表示。

【數式 1】

$$F = \frac{2\gamma \cos\theta}{D} HL \quad (1)$$

在此， γ 係潤洗液之表面張力， θ 係圖案中潤洗液之接觸角， D 係圖案間隔， H 係圖案高度， L 係圖案長度。此欲使圖案崩塌之力 F 產生扭曲圖案之力矩。圖案寬若為 $W1$ ，施加於圖案之最大應力 σ_{MAX} 即可以下列式(2)表示。

【數式 2】

$$\sigma_{MAX} = \frac{6\gamma \cos \theta}{D} \left(\frac{H}{W1} \right)^2 \quad (2)$$

因此， σ_{MAX} 超過圖案之崩塌應力 σ_{CRT} 時圖案崩塌 ($\sigma_{MAX} > \sigma_{CRT}$)。自此式可知，為防止圖案崩塌，可考慮下列方法等：

- (1) 擴大圖案間隔 D；
- (2) 藉由降低高度 H 或擴大寬 W1 縮小圖案之寬高比 (H/W1)；
- (3) 縮小潤洗液之表面張力 γ ；及
- (4) 增大圖案中潤洗液之接觸角 θ 以縮小 $\cos \theta$ 。

依本實施形態之顯影處理方法藉由上述中(4)增大接觸角 θ ，減小施加於圖案之最大應力 σ_{MAX} ，防止圖案崩塌。

圖 13 係說明以 TFE 稀釋 TMSDMA 而構成之處理液在使光阻圖案表面疏水化之疏水化處理中之反應機制圖。處理液所含有之 TMSDMA(二甲基氨基三甲基矽烷)包含於其分子中以 $(CH_3)_3Si$ 表示之矽烷基。另一方面，光阻於其高分子構造中包含 OH 基。TMSDMA 中的矽烷基於光阻圖案表面與光阻中的 OH 基之 H 引起取代反應。相對於 OH 基係親水基，OH 基之 H 與矽烷基取代之基係疏水基。因此，藉由形成於光阻圖案表面之疏水基，光阻圖案表面疏水化。

其次，參照圖 14 及表 2 至表 4，說明關於就以依本實施形態之顯影處理方法造成之圖案崩塌防止效果評價之結果。

(實施例 1)

作為實施例 1，進行圖 7 所示步驟 S11 至步驟 S20 各程序。步驟 S13 至步驟 S20 各程序條件依表 1 所示之處理配方例實施。惟作為表 1 步驟 S14 至步驟 S16 中供給之處理液，使用以 HFE：TMSDMA=100：1 之混合比稀釋 TMSDMA 之處理液。

(比較例 1)

作為比較例 1，除變更處理液種類以外，與實施例 1 相同，進行圖 7 所示步驟 S11 至步驟 S20 各程序。比較例 1 中，作為步驟 S14 至步驟 S16 中供給之處理液，使用不含 TMSDMA，HFE 所構成之處理液。

(比較例 2)

作為比較例 2，不進行處理液供給程序及疏水化穩定化程序，進行僅以潤洗液(純水)進行潤洗之顯影處理方法。亦即，省略表 1 所示處理配方中步驟 S13 至步驟 S17，進行圖 7 所示步驟 S11、步驟 S12、步驟 S18 至步驟 S20 各程序。

關於分別進行實施例 1、比較例 1、比較例 2 後之光阻圖案，則與光阻圖案相同對光阻塗布膜進行疏水化處理，測定其表面接觸角。作為測定方法，使用對其表面滴入純水(0.1ml)，以專用相機自側面拍攝其接觸角以進行測定之方法。顯示其結果於圖 14 之曲線圖。

如圖 14 所示，於各實施例 1、比較例 1、比較例 2 中，接觸角 θ 分別為 93.5° 、 78.5° 、 80.9° 。亦即於實施例 1 中，可得大於比較例 1、比較例 2 之接觸角 θ 。因此如前述，可知於實施例 1 中，相較於比較例 1、比較例 2 更可縮小施加於圖案之最大應力 σ_{MAX} 。

實施例 1 不僅相對於不使用處理液之比較例 2，相對於使用 HFE 所構成之處理液之比較例 1，接觸角亦增大。此顯示即使藉由不含疏水化劑而僅由 HFE 所構成之處理液對光阻表面進行氟處理，接觸角亦不會增大相當程度。且藉由混合比 HFE：TMSDMA=100：1 之處理液，接觸角可在 90° 以上。

(實施例 2)

作為實施例 2，除曝光時聚焦位置自最佳聚焦位置偏移，且曝光時變更劑量以外，與實施例 1 相同，如圖 7 所示進行步驟 S11 至步驟 S20 各程序。作為圖案，形成具有線寬 120nm 及空間寬 120nm(間距 240nm)，以及高度 380nm 之光阻圖案。使用掃描型電子顯微鏡 SEM(Scanning Electron Microscope)測定對應各聚焦位置

之偏移量及各劑量條件而得，係圖案線寬之 CD(Critical Dimension) 值。顯示此等值於表 2。

【表 2】

曝光時之劑量 (mJ)	聚焦位置自最佳聚焦位置偏移之量 (um)	-0.1	0	+0.1	+0.2	+0.3
30		107.9	101.6	104.5	102.9	102.7
31		93.7	93.5	96.8	95.3	91.8
32		85.6	88.8	88.0	84.3	82.3
33		76.0	76.3	77.7	77.4	-
34		69.9	73.0	-	-	-

CD 值(nm)

實施例 2 中，未因經實施之所有聚焦位置之偏移量及劑量之條件而發生圖案崩塌。

(比較例 3)

作為比較例 3，除曝光時聚焦位置自最佳聚焦位置偏移，且曝光時變更劑量以外，與比較例 1 相同進行之。且作為圖案，與實施例 2 相同，形成具有線寬 120nm 及空間寬 120nm(間距 240nm)，以及高度 380nm 之光阻圖案。與比較例 1 相同，作為於步驟 S14 至步驟 S16 供給之處理液，使用不含 TMSDMA，由 HFE 所構成之處理液。顯示對應各聚焦位置偏移量及各劑量條件而得之圖案之 CD 值於表 3。

【表 3】

曝光時之劑量 (mJ)	聚焦位置自最佳聚焦位置偏移之量 (um)	CD 值(nm)				
		-0.1	0	+0.1	+0.2	+0.3
30		100.9	101.8	103.7	105.5	104.3
31		93.5	93.7	97.3	95.8	93.2
32		83.5	84.6	85.6	83.7	83.7
33		×	76.3	74.1	70.5	-
34		×	65.5	-	-	-

(經著色之塊體：發生圖案崩塌之條件；×：無法測定 CD 值)

表 3 中經著色之塊體表示因該條件發生圖案崩塌。比較例 3 中，因劑量在 32mJ 以上之一部分條件而發生圖案崩塌。此因伴隨著劑量增大 CD 值減少而更易導致圖案崩塌。且因劑量在 33mJ 以上之一部分條件，圖案崩塌顯著，有 CD 值無法測定之條件(以「×」表示)。

(比較例 4)

作為比較例 4，除聚焦位置自曝光時之最佳聚焦位置偏移，且曝光時變更劑量以外，與比較例 2 相同進行之。且作為圖案，與實施例 2 相同，形成具有線寬 120nm 及空間寬 120nm(間距 240nm)，以及高度 380nm 之光阻圖案。與比較例 2 相同，不進行處理液供給程序及疏水化穩定化程序，進行僅以潤洗液(純水)進行潤洗之顯影處理方法。顯示對應各聚焦位置偏移量及各劑量條件而得之圖案之 CD 值於表 4。

【表 4】

曝光時間之劑量 (mJ) 聚焦位置自最佳聚焦位置偏移之量 (um)	-0.1	0	+0.1	+0.2	+0.3
30	106.4	105.5	106.7	106.8	103.2
31	95.0	94.5	96.0	95.1	×
32	93.2	85.2	85.7	×	×
33	80.4	77.2	×	×	-
34	73.1	70.4	-	-	-

CD 值(nm)

(經著色之塊體：發生圖案崩塌之條件；×：無法測定 CD 值)

表 4 中經著色之塊體亦表示因該條件發生圖案崩塌。比較例 4 中，因劑量在 31mJ 以上之一部分條件而發生圖案崩塌，較比較例 3 圖案崩塌發生更嚴重之條件區域增大。且因劑量在 31mJ 以上之一部分條件圖案崩塌顯著，有 CD 值無法測定之條件(以「×」表示)。

比較表 2 至表 4 即知，相較於比較例 3、比較例 4，藉由實施例 2 更可防止圖案崩塌。此因如前述 TMSDMA 以矽烷基取代光阻圖案表面 OH 基之 H 而使疏水性增大，使圖案中相對於潤洗液之接觸角 θ 增大，使施加於圖案之最大應力 σ_{MAX} 減少。

又，進行實施例 1、實施例 2 之際，使用以 HFE：TMSDMA=300：1 之混合比稀釋 TMSDMA 之處理液進行時，亦可得與實施例 1、實施例 2 大致同等之效果。

另一方面，增大處理液中 TMSDMA 之混合比(濃度)至約大於 HFE：TMSDMA=100：1 時，防止圖案崩塌之效果不會獲得提升，且處理液成本會增大。此因 TMSDMA 本身具有溶解光阻之性質，且 TMSDMA 係昂貴之化學液。

因此，作為可防止圖案崩塌，且抑制成本增大之處理液混合比，宜在約 HFE：TMSDMA=100：1 至 HFE：TMSDMA=300：1 範圍內。

以上，雖已描述關於本發明之較佳實施形態，但本發明未由該確定之實施形態所限定，於在申請專利之範圍內所記載之本發明要旨之範圍內可進行各種變形、變更。

【圖式簡單說明】

圖 1 係依本發明實施形態之塗布顯影處理系統俯視圖。

圖 2 係圖 1 所示之塗布顯影處理系統前視圖。

圖 3 係圖 1 所示之塗布顯影處理系統後視圖。

圖 4 係顯示依本發明實施形態之顯影處理單元之俯視圖。

圖 5 係顯示圖 4 所示之顯影處理單元之剖面圖。

圖 6 係顯示依本發明實施形態之處理液供給機構圖。

圖 7 係用以說明使用顯影處理單元之顯影處理方法各程序的順序之流程圖。

圖 8(a)~(d)係進行使用顯影處理單元之顯影處理方法各程序時之側視圖(其 1)。

圖 9(a)~(d)係進行使用顯影處理單元之顯影處理方法各程序時之側視圖(其 2)。

圖 10(a)~(d)係進行使用顯影處理單元之顯影處理方法各程序時之側視圖(其 3)。

圖 11(a)~(d)係顯示顯影處理時光阻圖案之放大剖面圖。

圖 12 係用以說明在圖案間存在潤洗液時，潤洗液之接觸角與欲使圖案崩塌之力之關係圖。

圖 13 係說明以 TFE 稀釋 TMSDMA 而構成之處理液在使光阻圖案表面疏水化之疏水化處理中之反應機制圖。

圖 14 係顯示就分別進行實施例 1、比較例 1、比較例 2 後之光阻圖案測定接觸角之結果之曲線圖。

【主要元件符號說明】

AD: 附著單元

ALIM: 對準單元

BR: 緩衝匣盒

COL: 冷卻單元

COT: 光阻塗布處理單元

CP: 杯體

CR: 收集晶圓匣盒(晶圓匣盒)

DEV: 顯影處理單元

D: 圖案間隔

EXTCOL: 延伸、冷卻單元

EXT: 延伸單元

F: 力

G1~G5: 組

H: 圖案高度

L: 圖案長度

PAB: 烘烤單元(預烤單元)

PEB: 曝後烤單元

R1~R6: 轉速

S11~S20: 步驟

SEM: 掃描型電子顯微鏡

W1: 圖案寬

W: 半導體晶圓

γ : 表面張力

θ : 接觸角

σ_{CRT} : 崩塌應力

σ_{MAX} : 最大應力

1: 塗布顯影處理系統

10: 晶圓匣盒裝卸站

11: 處理站

- 12: 介面部
- 13: 化學加工室
- 15: 潤洗噴嘴
- 16: 處理液噴嘴
- 17、18、37: 噴嘴掃描臂
- 19、78、86: 馬達
- 20: 匣盒載置台
- 20a: 突起部
- 21、24: 晶圓輸送體
- 22: 主晶圓輸送機構
- 23: 周邊曝光裝置
- 25: 軌道
- 26: 垂直支持構件
- 27、28: 噴嘴固持體
- 29: 光阻圖案
- 29a: 上表面
- 30: 控制部
- 31: 顯影液供給機構
- 32: 潤洗液供給機構
- 33: 處理液供給機構
- 31a、32a、33a: 供給管
- 34: 馬達控制器
- 36: 顯影液噴嘴
- 39: 導軌
- 40: 垂直支持構件
- 41: 顯影液
- 42: 潤洗液
- 43: 處理液
- 45: 警報裝置
- 46: 晶圓輸送裝置

- 48: 輸送臂
- 49: 筒狀支持體
- 50: 單元底板
- 50a: 開口
- 51: 真空泵
- 52: 旋轉夾盤
- 54: 驅動馬達
- 57: 液體排放管
- 58: 凸緣構件
- 59: 排氣管
- 60: 昇降驅動機構
- 62: 昇降引導機構
- 64、66、67: 溫度感測器
- 65、68、69: 溫度調節加熱器
- 71: 處理液儲藏槽
- 72、80、83、87: 閥
- 73: HFE 供給管
- 74: 疏水化劑供給管
- 75: 加壓氣體供給管
- 76: 攪拌機構
- 77: 攪拌部
- 79: 液面計
- 81: 泵
- 82: HFE 供給源
- 84: 疏水化劑供給源
- 85: 注射泵
- 88: 加壓氣體供給源

七、申請專利範圍：

1.一種顯影處理方法，包含：

處理液供給程序，在光阻圖案已顯影後，將以氫氟醚稀釋使該光阻圖案疏水化之疏水化劑而構成之處理液，供給到已受供給潤洗液之基板上；及

處理液去除程序，自己受供給該處理液之該基板上去除該處理液，

該處理液供給程序包含：

第 1 供給程序，一面令該基板以第 1 轉速旋轉，一面在該基板上供給該處理液；

第 2 供給程序，於該第 1 供給程序後，一面令該基板以高於該第 1 轉速之第 2 轉速旋轉，一面在該基板上供給該處理液；及

第 3 供給程序，於該第 2 供給程序後，一面令該基板以低於該第 2 轉速之第 3 轉速旋轉，一面在該基板上供給該處理液。

2.如申請專利範圍第 1 項之顯影處理方法，其中，在該處理液供給程序後，該處理液去除程序前，具有一疏水化處理穩定化程序，俾於停止供給該處理液，並大致停止該基板之旋轉之狀態下，使該光阻圖案之疏水化處理穩定化。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之顯影處理方法，其中，該疏水化劑係二甲基氨基三甲基矽烷(Trimethylsilyldimethylamine)。

4.如申請專利範圍第 1 項之顯影處理方法，其中，於該處理液供給程序前具有一潤洗液供給程序，一面令該基板以低於該第 1 轉速之第 4 轉速旋轉，一面在該基板上供給該潤洗液。

5.如申請專利範圍第 4 項之顯影處理方法，其中，該處理液去除程序包含：

第 1 去除程序，一面令該基板以第 5 轉速旋轉，一面自該基板上去除該處理液；及

第 2 去除程序，於該第 1 去除程序後，一面令該基板以高於該第 5 轉速之第 6 轉速旋轉，一面自該基板上去除該處理液。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之顯影處理方法，其中，該處理液去除程序係一面在該基板上供給潤洗液一面進行。

7.一種基板處理方法，包含在處理基板之際供給潤洗液之程序，其特徵在於包含：

處理液供給程序，將以氫氟醚稀釋使該基板之表面上疏水化之疏水化劑而構成之處理液，供給到已受供給潤洗液之基板上；及

處理液去除程序，自己受供給該處理液之該基板上去除該處理液，

該處理液供給程序包含：

第 1 供給程序，一面令該基板以第 1 轉速旋轉，一面在該基板上供給該處理液；

第 2 供給程序，於該第 1 供給程序後，一面令該基板以高於該第 1 轉速之第 2 轉速旋轉，一面在該基板上供給該處理液；及

第 3 供給程序，於該第 2 供給程序後，一面令該基板以低於該第 2 轉速之第 3 轉速旋轉，一面在該基板上供給該處理液。

8.如申請專利範圍第 7 項之基板處理方法，其中，在該處理液供給程序後，該處理液去除程序前，具有一疏水化處理穩定化程序，俾於停止供給該處理液，並大致停止該基板之旋轉之狀態下，使該光阻圖案之疏水化處理穩定化。

9.如申請專利範圍第 7 或 8 項之基板處理方法，其中，該疏水化劑係二甲基氨基三甲基矽烷(Trimethylsilyldimethylamine)。

10.如申請專利範圍第 7 或 8 項之基板處理方法，其中，於該處理液供給程序前具有一潤洗液供給程序，一面令該基板以低於該第 1 轉速之第 4 轉速旋轉，一面在該基板上供給該潤洗液。

11.如申請專利範圍第 7 或 8 項之基板處理方法，其中，該處理液去除程序包含：

第 1 去除程序，一面令該基板以第 5 轉速旋轉，一面自該基板上去除該處理液；及

第 2 去除程序，於該第 1 去除程序後，一面令該基板以高於該第 5 轉速之第 6 轉速旋轉，一面自該基板上去除該處理液。

12.如申請專利範圍第 7 或 8 項之基板處理方法，其中，該處理液去除程序係一面在該基板上供給潤洗液一面進行。

八、圖式：

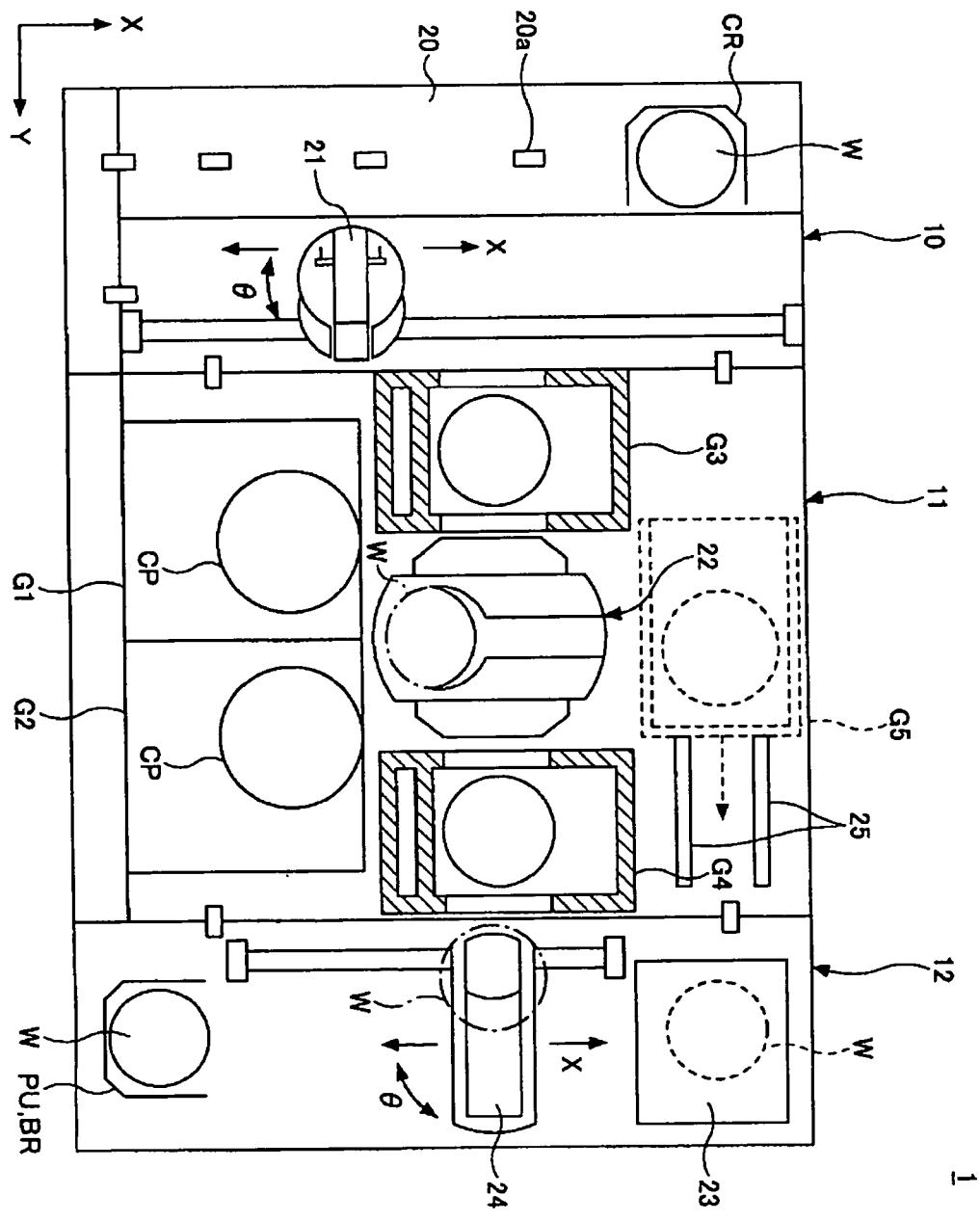


圖 1

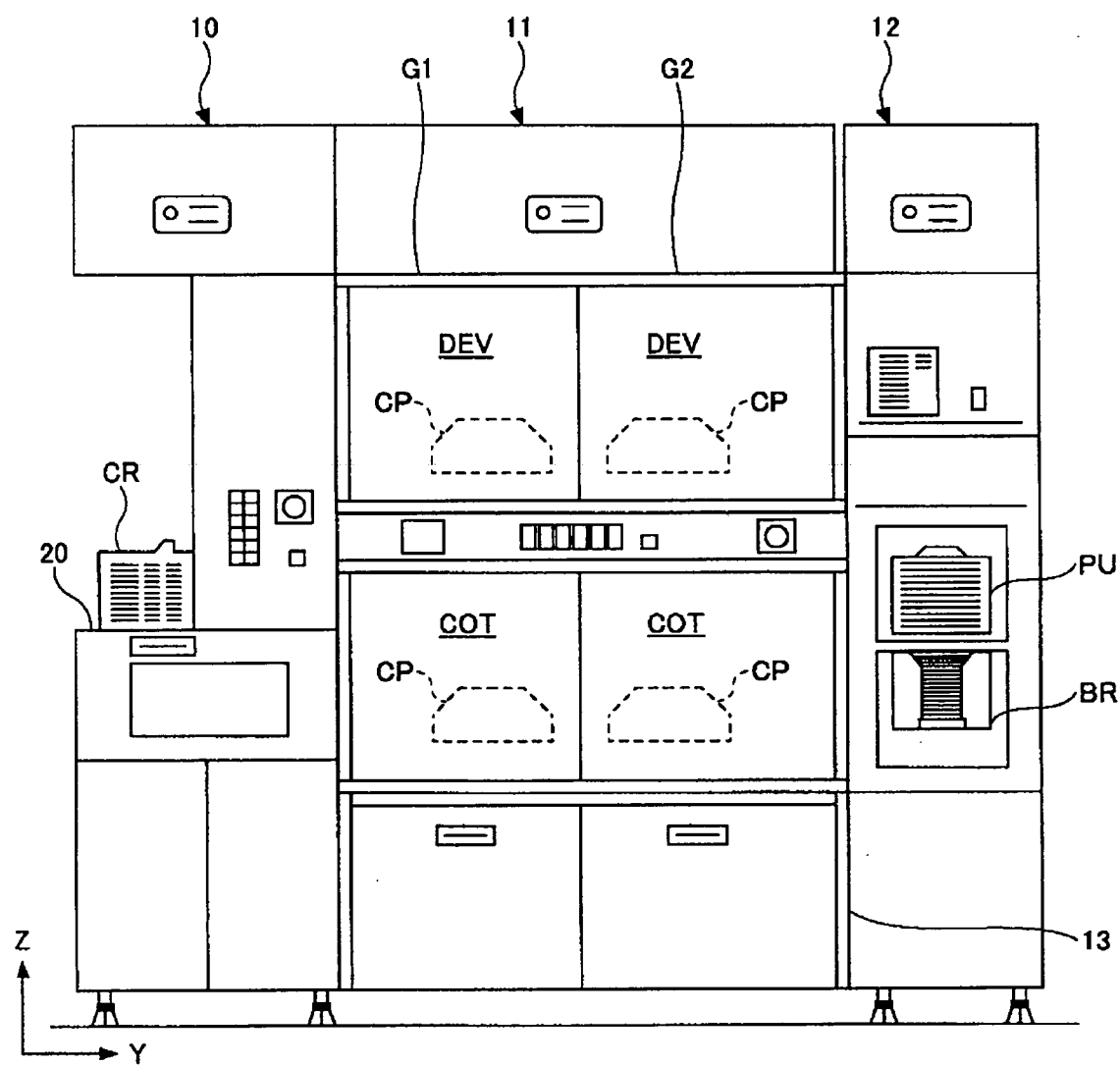


圖 2

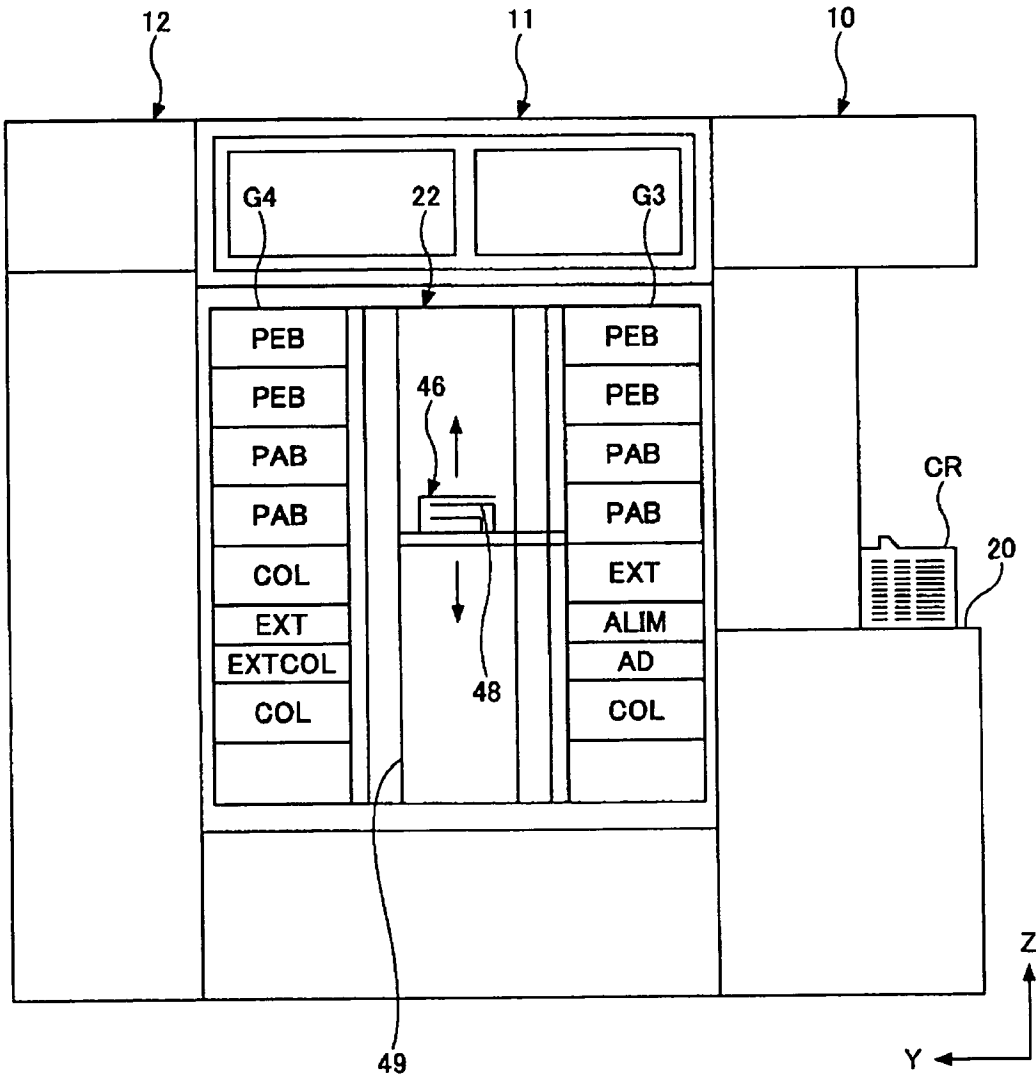


圖 3

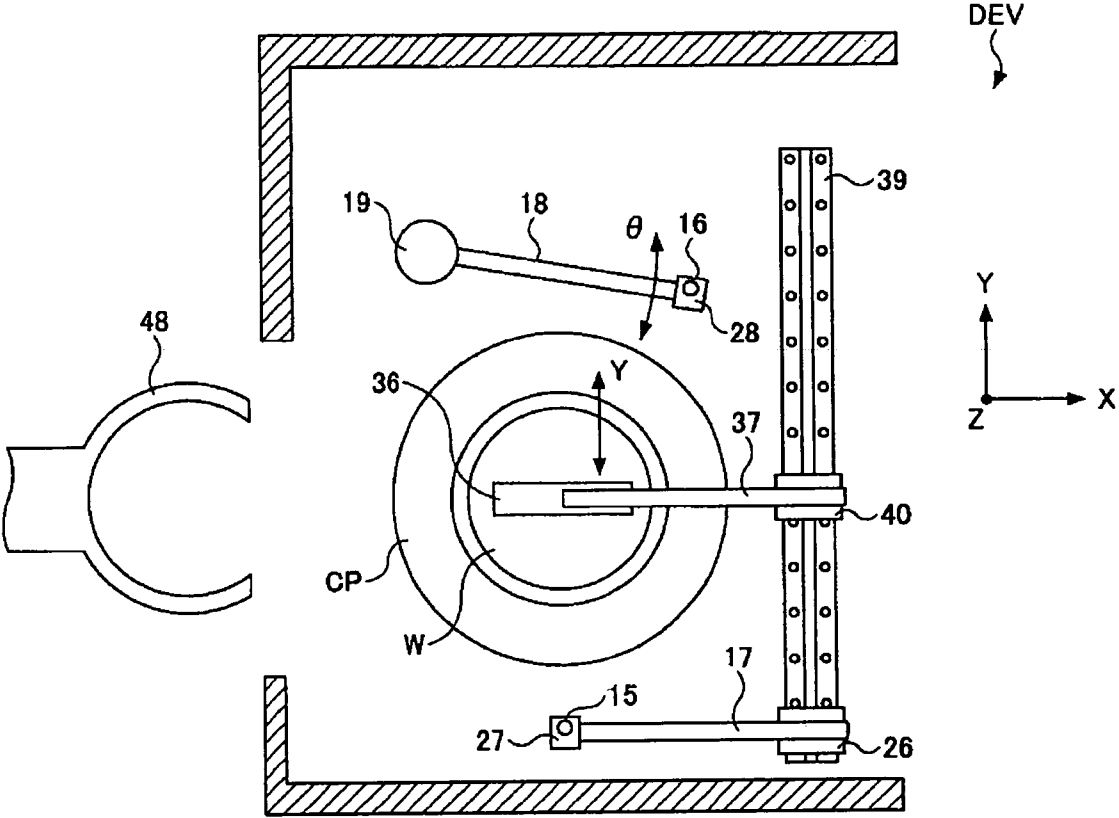


圖 4

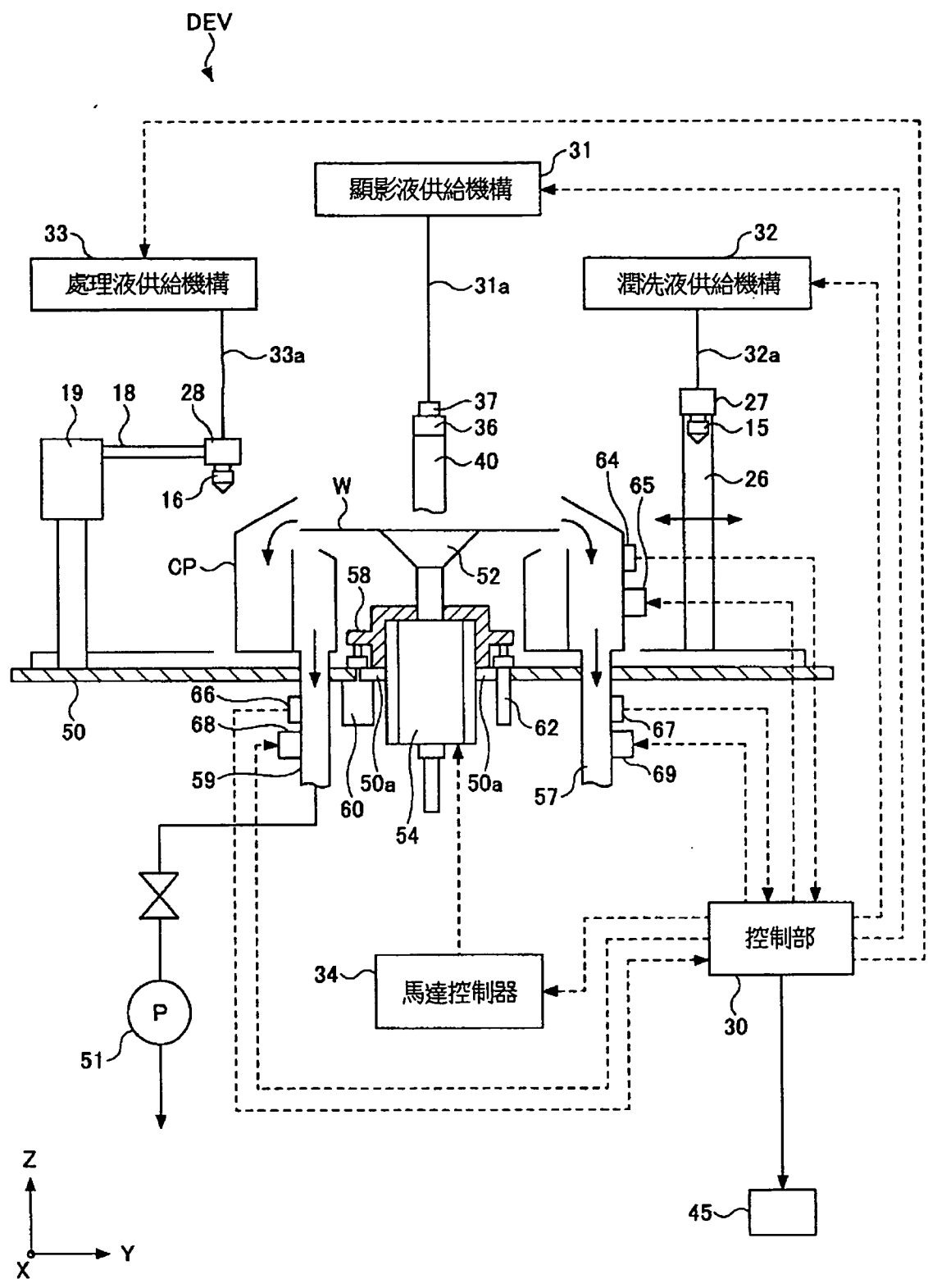


圖 5

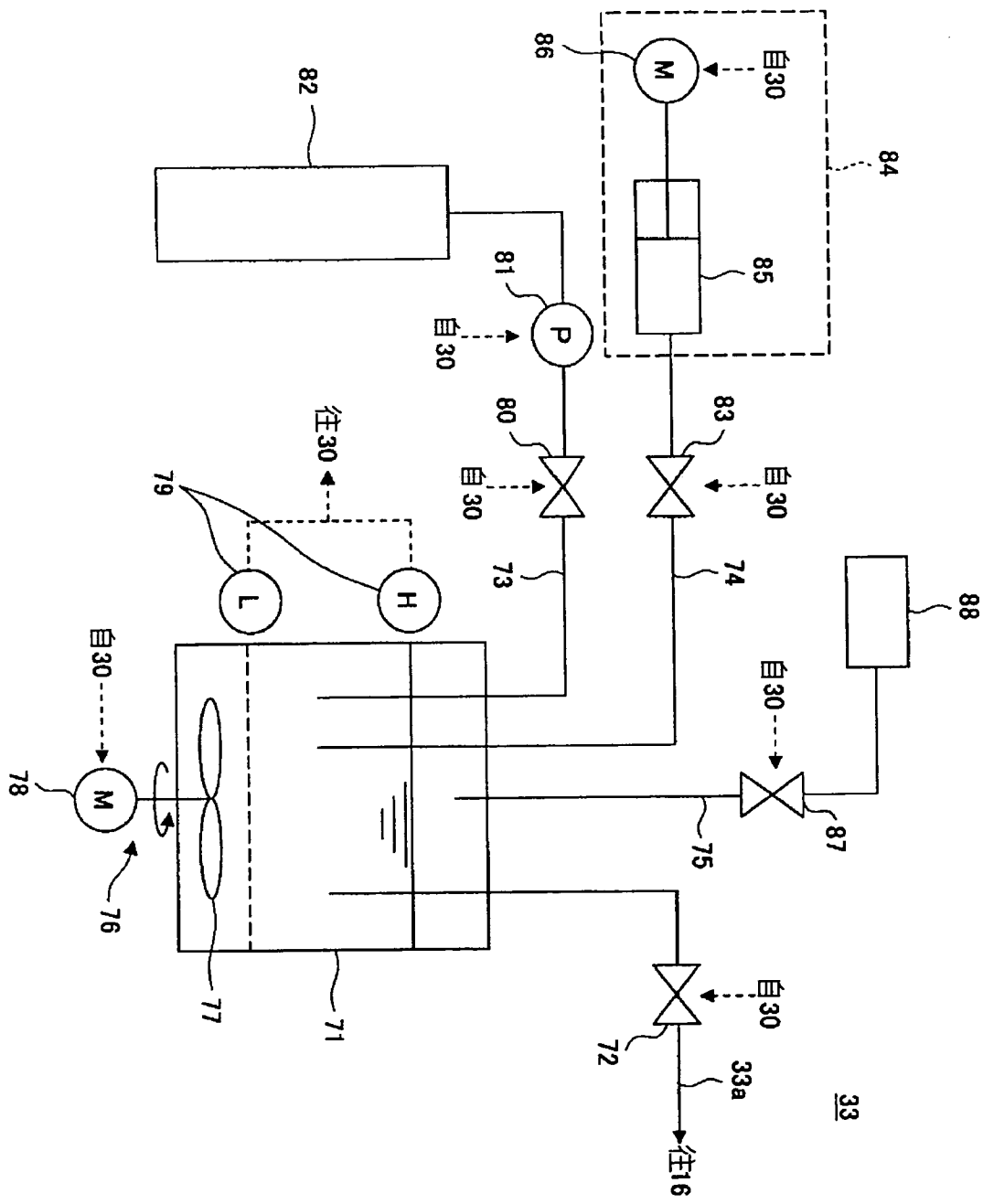


圖 6

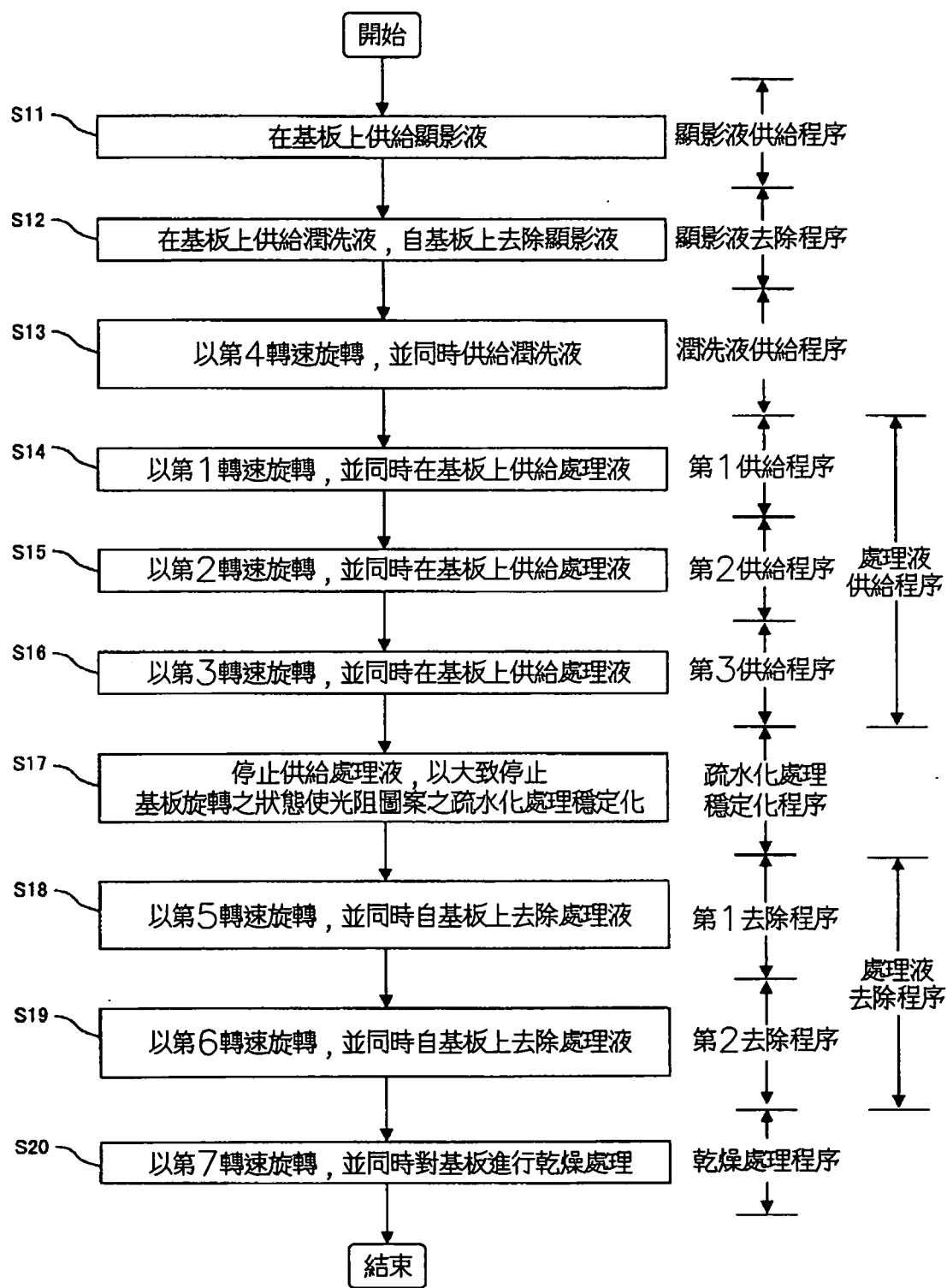


圖 7

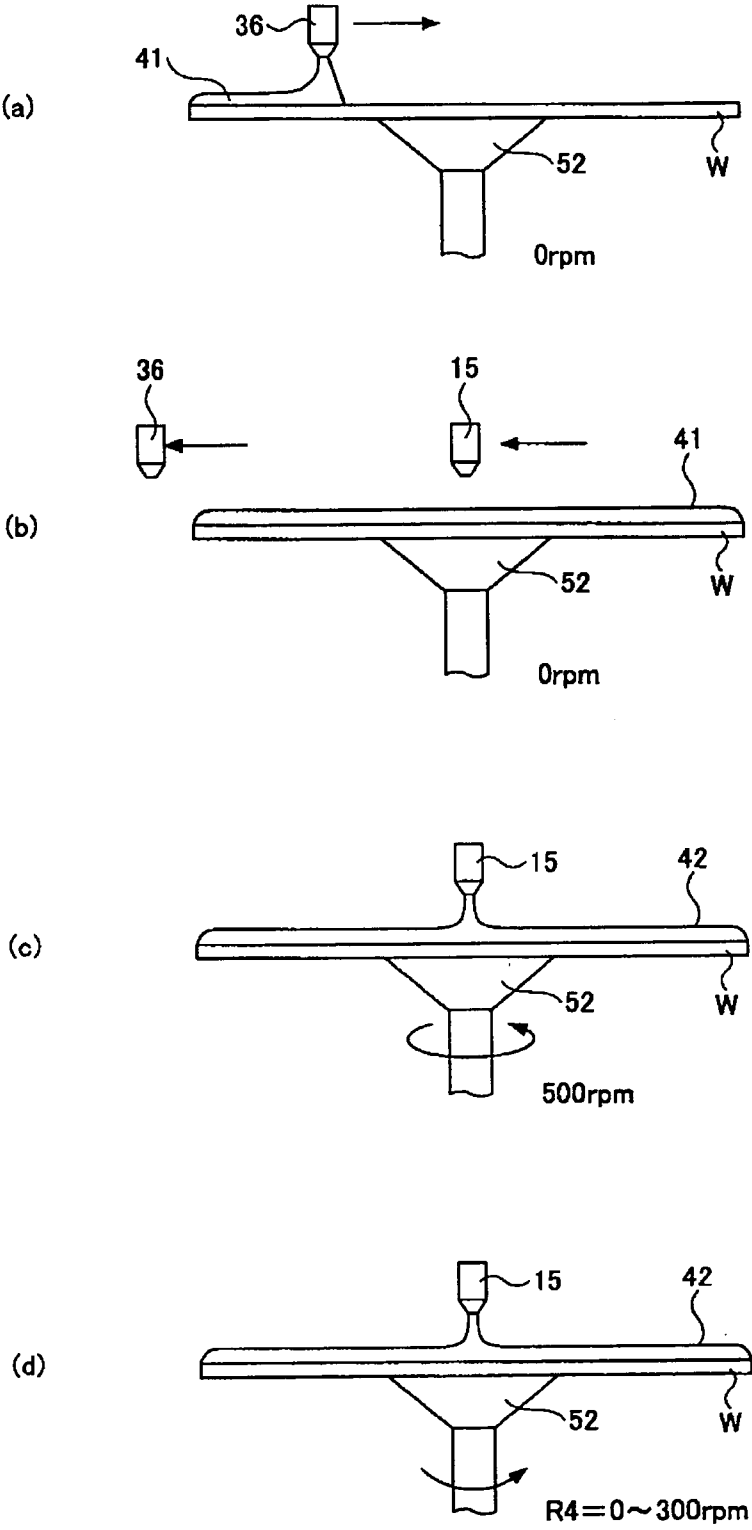


圖 8

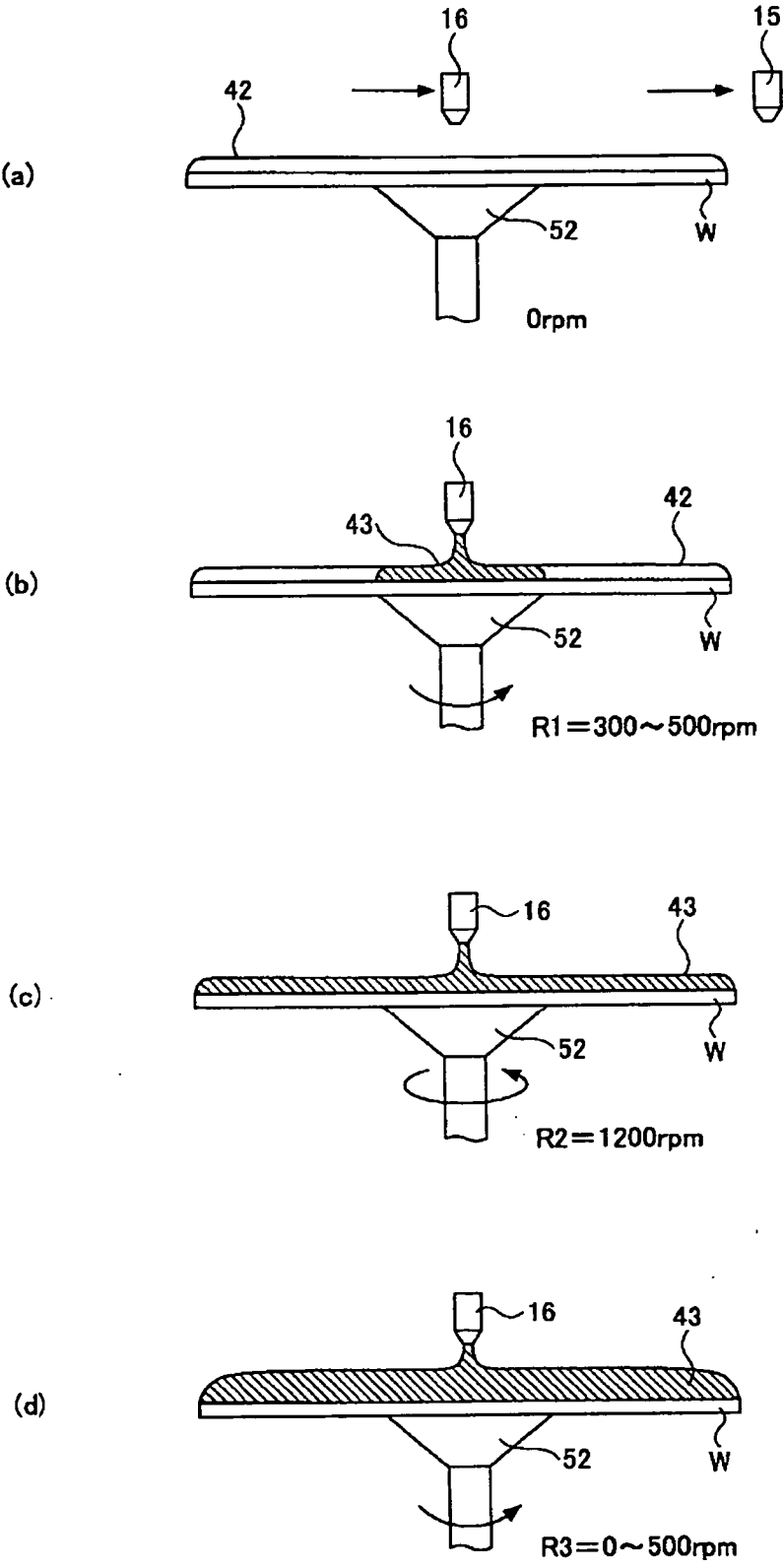


圖 9

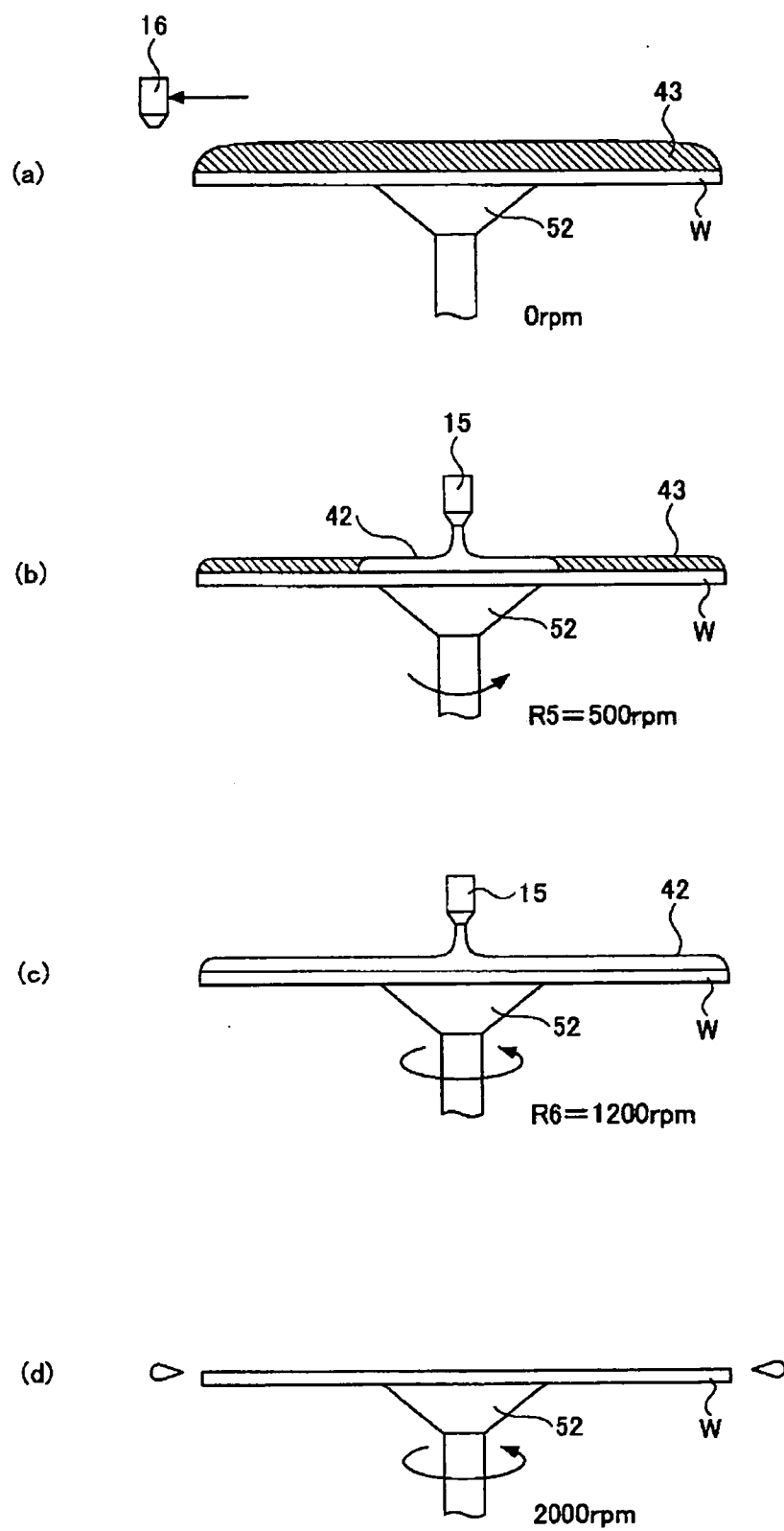


圖 10

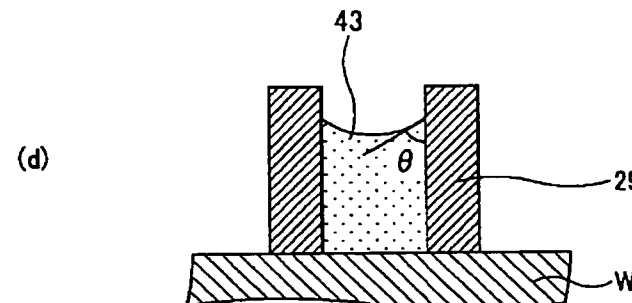
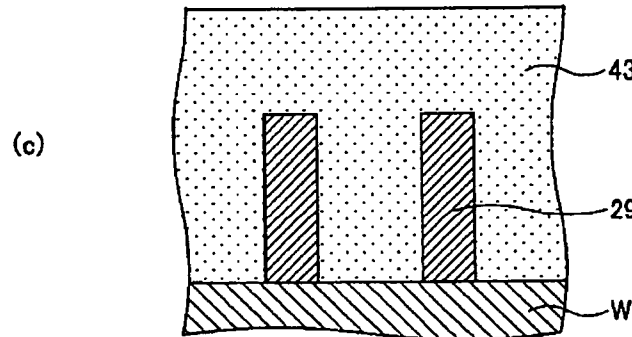
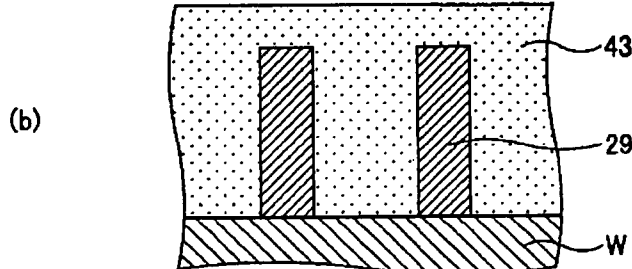
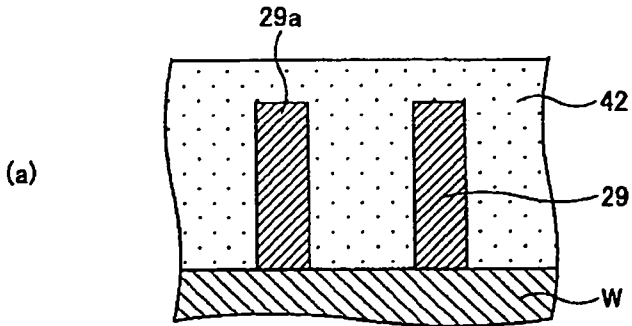


圖 11

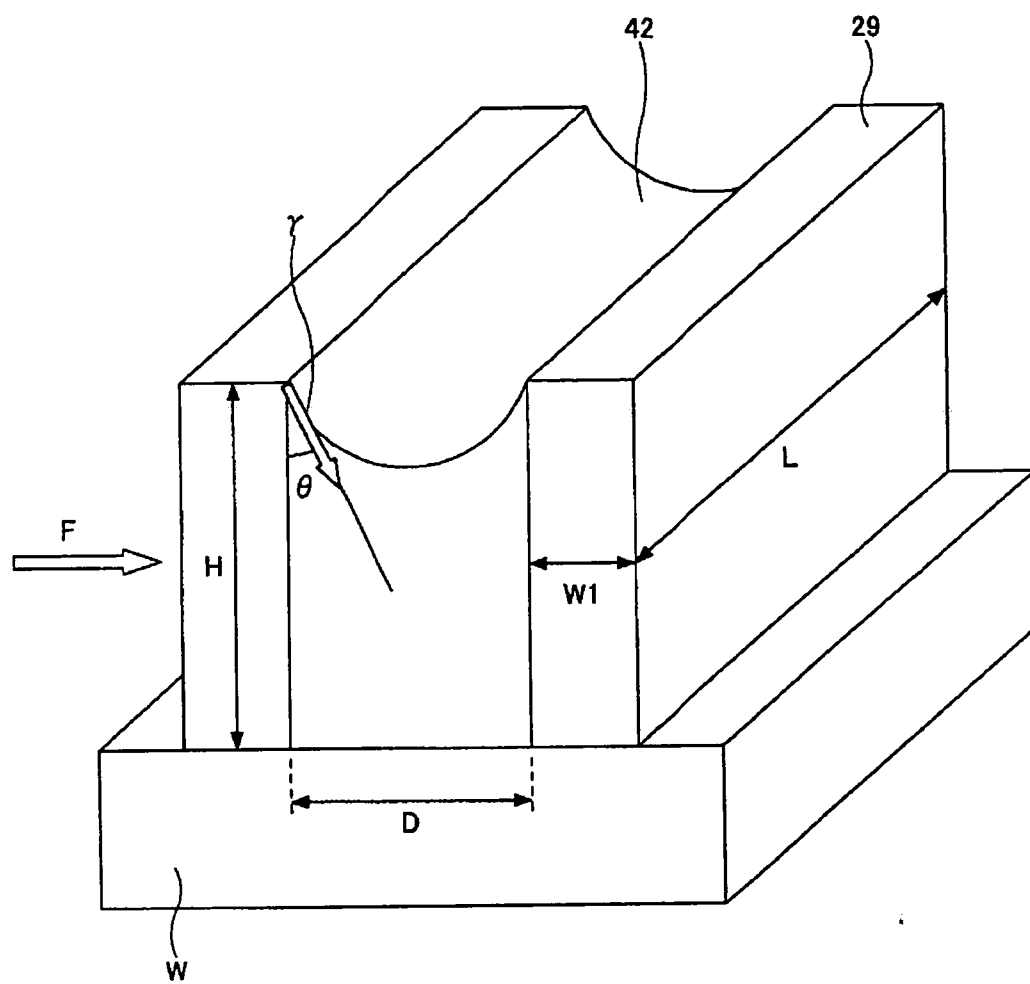


圖 12

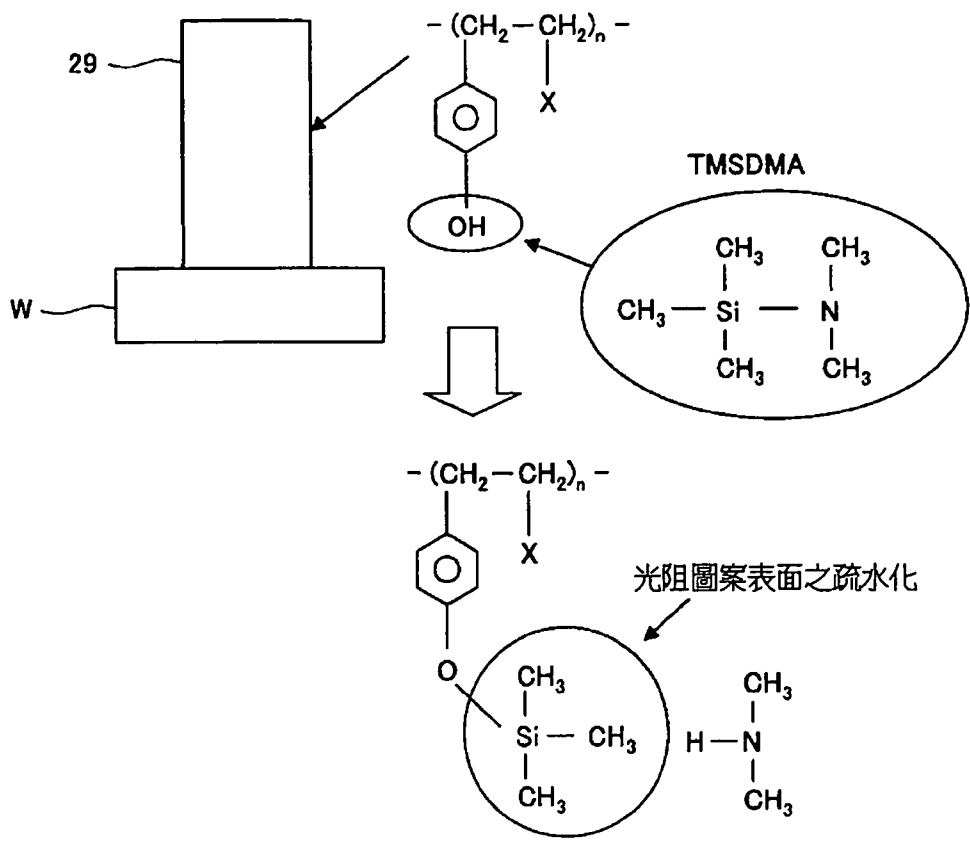


圖 13

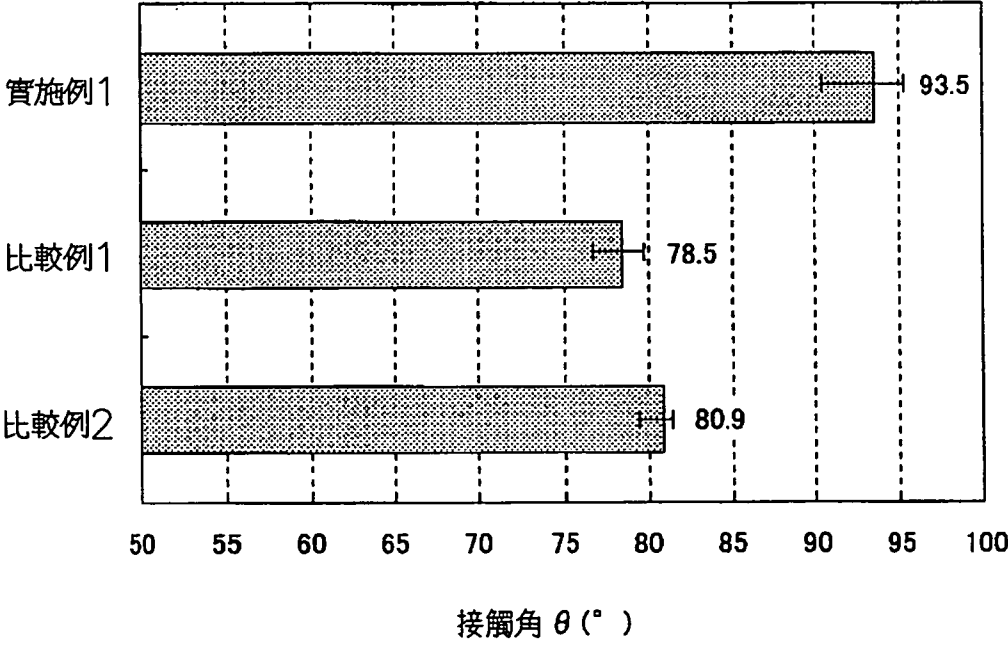


圖 14