

(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
2017年2月23日(23.02.2017)



(10) 国際公開番号

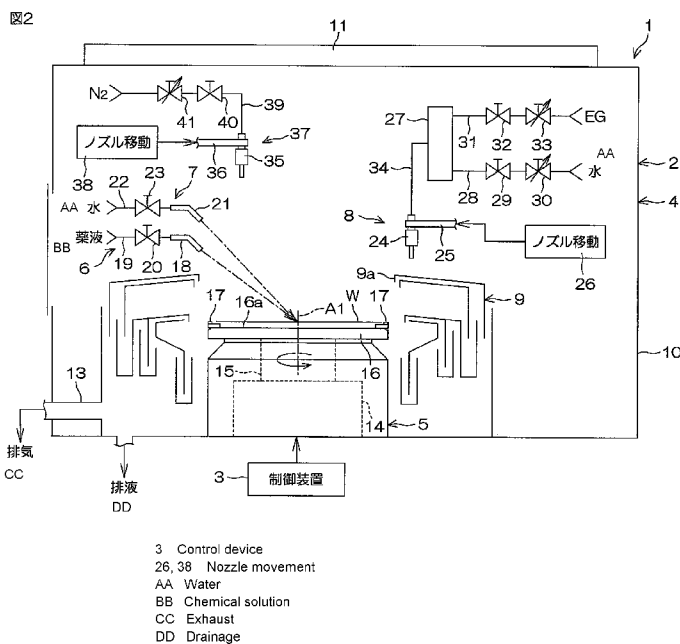
WO 2017/029862 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066955
- (22) 国際出願日: 2016年6月7日(07.06.2016)
- (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 2015-161327 2015年8月18日(18.08.2015) JP
特願 2015-161328 2015年8月18日(18.08.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社SCREENホールディングス (SCREEN HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6028585 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 尾辻 正幸(OTSUJI, Masayuki); 〒6028585 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1 株式会社SCREENセミコンダクターソリューションズ内 Kyoto (JP). 本庄 一大(HONSHO, Kazuhiro); 〒6028585 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1 株式会社SCREENセミコンダクターソリューションズ内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 稲岡 耕作, 外(INAOKA, Kosaku et al.); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町二丁目6番12号 サンマリオンNBFタワー21階 特許業務法人あい特許事務所内 Osaka (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, 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.
- (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), ユーロッパ (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).

[続葉有]

(54) Title: SUBSTRATE TREATMENT METHOD AND SUBSTRATE TREATMENT DEVICE

(54) 発明の名称: 基板処理方法および基板処理装置



(57) Abstract: This substrate treatment method treats the surface of a substrate by using a treatment liquid and includes: a mixed liquid replacement step in which treatment liquid adhered to the surface of the substrate is replaced by a mixed liquid being a mixture of a first liquid and a second liquid having a higher boiling point than the first liquid and a lower surface tension than the first liquid; and a mixed liquid removal step in which, after the mixed liquid replacement step, the mixed liquid is removed from the surface of the substrate.

(57) 要約: この基板処理方法は、基板の表面を、処理液を用いて処理する基板処理方法であって、前記基板の表面に付着している処理液を、第1の液体と、前記第1の液体よりも沸点が高くかつ前記第1の液体よりも低い表面張力を有する第2の液体との混合液で置換する混合液置換工程と、前記混合液置換工程の後、前記基板の表面から前記混合液を除去する混合液除去工程とを含む。

WO 2017/029862 A1



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： 基板処理方法および基板処理装置

技術分野

[0001] 本発明は、処理液を用いて基板の表面を処理する基板処理方法および基板処理装置に関する。処理対象となる基板の例には、半導体ウエハ、液晶表示装置用基板、プラズマディスプレイ用基板、F E D (Field Emission Display) 用基板、光ディスク用基板、磁気ディスク用基板、光磁気ディスク用基板、フォトリソ用基板、セラミック基板、太陽電池用基板などが含まれる。

背景技術

[0002] 半導体装置の製造工程では、半導体ウエハ等の基板の表面が処理液で処理される。基板を一枚ずつ処理する枚葉式の基板処理装置は、基板をほぼ水平に保持しつつ、その基板を回転させるスピンチャックと、このスピンチャックによって回転される基板の表面に処理液を供給するためのノズルとを備えている。

[0003] 典型的な基板処理工程では、スピンチャックに保持された基板に対して薬液が供給される（薬液処理）。その後、水が基板に供給され、それによって、基板上の薬液が水に置換される（リンス処理）。その後、基板上の水を排除するためのスピンドライ工程が行われる（特許文献1および特許文献2参照）。スピンドライ工程では、基板が高速回転されることにより、基板に付着している水が振り切られて除去（乾燥）される。一般的な水は脱イオン水である。

[0004] 基板の表面に微細なパターンが形成されている場合に、スピンドライ工程では、パターンの内部に入り込んだ水を除去できないおそれがあり、それによって、乾燥不良が生じるおそれがある。そこで、水による処理後の基板の表面に、イソプロピルアルコール (isopropyl alcohol : I P A) 等の有機溶剤を供給して、基板の表面のパターンの隙間に入り込んだ水を有機溶剤に置換することによって基板の表面を乾燥させる手法が提案されている。

[0005] また、図26に示すように、基板の高速回転により基板を乾燥させるスピンドライ工程では、液面（空気と液体との界面）が、パターン内に形成される。この場合、液面とパターンとの接触位置に、液体の表面張力が働く。この表面張力は、パターンを倒壊させる原因の一つである。

[0006] 特許文献2のように、リンス処理後スピンドライ工程の前に有機溶剤の液体（以下、単に「有機溶剤」という）を基板の表面に供給する場合には、有機溶剤がパターンの間に入り込む。有機溶剤の表面張力は、典型的な水である水よりも低い。そのため、表面張力に起因するパターン倒壊の問題が緩和される。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2009-212301号公報

特許文献2：特開平9-38595号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 薬液処理後に実行されるリンス処理において、基板上の水にパーティクルが含まれることがあり、このような乾燥方法では、水に含まれるパーティクルが基板の上面に再付着し、その結果、乾燥後の基板の表面（処理対象面）にパーティクルが発生するおそれがある。

[0009] また、低表面張力液体（有機溶剤）は親水性を有しているものの、処理液（水）に対する置換性能はそれほど高くない。そのため、低表面張力液体の供給のみでは、基板の表面上の処理液を低表面張力液体に完全に置換させるのに長い時間を要する。低表面張力液体への置換に長時間を要する結果、基板の表面の乾燥時間が長くなるおそれがある。

[0010] そこで、本発明の目的の一つは、パーティクルの発生を抑制または防止しながら、基板の表面を乾燥できる基板処理方法および基板処理装置を提供することである。

[0011] また、本発明の目的は、基板の表面上の処理液を、低表面張力液体に短時間で完全置換でき、これにより、パターンの倒壊を抑制しながら基板の表面を短時間で乾燥できる、基板処理方法および基板処理装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] この発明に係る第1の局面は、基板の表面を、処理液を用いて処理する基板処理方法であって、前記基板の表面に付着している処理液を、第1の液体と、前記第1の液体よりも沸点が高くかつ前記第1の液体よりも低い表面張力を有する第2の液体との混合液で置換する混合液置換工程と、前記混合液置換工程の後、前記基板の表面から前記混合液を除去する混合液除去工程とを含む、基板処理方法を提供する。

[0013] この方法によれば、基板の表面の処理液が混合液に置換され、基板の表面に混合液が接液する。基板の表面では、混合液の気固液界面において混合液が蒸発しながら、液除去領域が拡大する。気固液界面では、沸点の比較的低い第1の液体が主として蒸発し、その結果、沸点が比較的高く、かつ低表面張力を有する第2の液体の濃度が上昇する。そのため、混合液における、気固液界面の付近の部分（以下、この項において「界面付近部分」という）では、気固液界面に近づくに従って第2の液体の濃度が高くなるような濃度勾配が形成される。第2の液体の濃度差に起因して、混合液の界面付近部分の内部に、気固液界面から離反する方向に流れるマランゴニ対流が発生する。

[0014] これにより、混合液の界面付近部分に含まれているパーティクルは、マランゴニ対流を受けて、気固液界面から離反する方向に向けて移動する。そのため、パーティクルが混合液のバルクに取り込まれる。そして、混合液に含まれているパーティクルは、混合液のバルクに取り込まれたまま、気固液界面に出現することなく混合液と共に基板の表面から排出される。これにより、基板の乾燥後において、基板の表面にパーティクルが残存することがない。ゆえに、パーティクルの発生を抑制または防止しながら、基板の表面の全域を乾燥できる。

- [0015] この実施形態では、前記方法は、前記基板を水平に保持する基板保持工程をさらに含み、前記混合液置換工程は、前記基板の上面を覆う前記混合液の液膜を形成する液膜形成工程を含み、前記混合液除去工程は、前記混合液の前記液膜に液膜除去領域を形成する液膜除去領域形成工程と、前記液膜除去領域を前記基板の外周に向けて拡大させる液膜除去領域拡大工程とを含む。
- [0016] この方法によれば、水平姿勢に保持された基板の上面に混合液の液膜が形成される。この混合液の液膜に液膜除去領域が形成され、さらに、この液膜除去領域が基板全域を覆うまで拡大される。
- [0017] 基板の上面では、混合液の液膜の気固液界面で混合液が蒸発しながら、液膜除去領域が拡大する。気固液界面では、沸点の比較的低い第1の液体が主として蒸発し、その結果、沸点が比較的高く、かつ低表面張力を有する第2の液体の濃度が上昇する。そのため、混合液の液膜の界面付近部分では、気固液界面に近づくに従って第2の液体の濃度が高くなるような濃度勾配が形成される。このような第2の液体の濃度差に起因して、混合液の液膜の界面付近部分の内部に、気固液界面から離反する方向に流れるマランゴニ対流が発生する。マランゴニ対流は、液膜除去領域の形成後、当該液膜除去領域が基板全域を覆うまで発生し続けている。
- [0018] これにより、混合液の液膜の界面付近部分に含まれているパーティクルは、マランゴニ対流を受けて、気固液界面から離反する方向に向けて移動する。そのため、パーティクルが混合液の液膜に取り込まれる。液膜除去領域の拡大に伴って、基板の径方向外方に向けて気固液界面が移動するが、パーティクルが混合液の液膜のバルクに取り込まれたまま、液膜除去領域が拡大する。そして、パーティクルは、液膜除去領域に出現することなく混合液の液膜と共に基板の上面から排出される。これにより、基板の乾燥後において、基板の上面にパーティクルが残存することがない。ゆえに、パーティクルの発生を抑制または防止しながら、基板の上面の全域を乾燥できる。
- [0019] 前記方法は、前記液膜形成工程に並行して、前記基板を静止状態とさせまたは前記回転軸線回りにパドル速度で前記基板を回転させるパドル工程をさ

らに含んでいてもよい。

[0020] この方法によれば、液膜形成工程に並行してパドル工程を実行するから、基板の上面に形成される混合液の液膜の界面付近部分の厚みを、分厚く保つことができる。混合液の液膜の界面付近部分の厚みが大きいので、当該界面付近部分にマランゴニ対流を安定して発生させることができる。

[0021] 前記方法は、前記液膜除去領域形成工程は、前記基板の上面に気体を吹き付ける気体吹き付け工程を含んでいてもよい。

[0022] この方法によれば、混合液の液膜に気体を吹き付けることにより、混合液の液膜に含まれる混合液が部分的に吹き飛ばされて除去される。これにより、液膜除去領域を簡単に形成できる。

[0023] 前記気体は、常温よりも高温の高温気体を含んでいてもよい。

[0024] この方法によれば、高温気体を基板の上面に供給することにより、混合液の液膜の気固液界面における第1の液体の蒸発を促進させることができる。これにより、混合液の液膜の界面付近部分の第2の液体の濃度勾配を急激とすることができ、ゆえに、混合液の液膜の界面付近部分に発生するマランゴニ対流をより一層強めることができる。

[0025] 前記液膜除去領域大工程は、前記基板を前記液膜形成工程時よりも高速度で回転させる高速回転工程を含んでいてもよい。

[0026] この方法によれば、基板を高速回転させることにより発生する強い遠心力により、液膜除去領域を拡大させることができる。

[0027] 前記第1の液は水を含み、前記第2の液はエチレングリコール（以下、「EG」という）を含んでいてもよい。

[0028] この方法によれば、基板の表面の処理液が混合液に置換され、基板の表面に混合液が接液する。基板の表面では、混合液の気固液界面において混合液が蒸発しながら、液除去領域が拡大する。気固液界面では、沸点の比較的低い水が主として蒸発し、その結果、沸点が比較的高く、かつ低表面張力を有するEGの濃度が上昇する。そのため、混合液における、気固液界面の付近の部分（以下、この項において「界面付近部分」という）では、気固液界面

に近づくに従ってE Gの濃度が高くなるような濃度勾配が形成される。このようなE Gの濃度差に起因して、混合液の界面付近部分の内部に、気固液界面から離反する方向に流れるマランゴニ対流が発生する。

[0029] これにより、混合液の界面付近部分に含まれているパーティクルは、マランゴニ対流を受けて、気固液界面から離反する方向に向けて移動する。そのため、パーティクルが混合液のバルクに取り込まれる。そして、混合液に含まれているパーティクルは、混合液のバルクに取り込まれたまま、気固液界面に出現することなく混合液と共に基板の表面から排出される。これにより、基板の乾燥後において、基板の表面にパーティクルが残存することがない。ゆえに、パーティクルの発生を抑制または防止しながら、基板の表面の全域を乾燥できる。

[0030] この発明に係る第2の局面は、基板を水平に保持する基板保持ユニットと、第1の液体と、前記第1の液体よりも沸点が高くかつ前記第1の液体よりも低い表面張力を有する第2の液体との混合液を、前記基板の上面に供給する混合液供給ユニットと、少なくとも混合液供給ユニットを制御する制御装置とを含み、前記制御装置は、前記基板の上面を覆う前記混合液の液膜を形成する液膜形成工程と、前記混合液の前記液膜に液膜除去領域を形成する液膜除去領域形成工程と、前記液膜除去領域を前記基板の外周に向けて拡大させる液膜除去領域拡大工程とを実行する、基板処理装置を提供する。

[0031] この構成によれば、水平姿勢に保持された基板の上面に混合液の液膜が形成される。この混合液の液膜に液膜除去領域が形成され、さらに、この液膜除去領域が基板全域を覆うまで拡大される。

[0032] 基板の上面では、混合液の液膜の気固液界面で混合液が蒸発しながら、液膜除去領域が拡大する。気固液界面では、沸点の比較的低い第1の液体が主として蒸発し、その結果、沸点が比較的高く、かつ低表面張力を有する第2の液体の濃度が上昇する。そのため、混合液の液膜の界面付近部分では、気固液界面に近づくに従って第2の液体の濃度が高くなるような濃度勾配が形成される。このような第2の液体の濃度差に起因して、混合液の液膜の界面

付近部分の内部に、気固液界面から離反する方向に流れるマランゴニ対流が発生する。マランゴニ対流は、液膜除去領域の形成後、当該液膜除去領域が基板全域を覆うまで発生し続けている。

[0033] これにより、混合液の液膜の界面付近部分に含まれているパーティクルは、マランゴニ対流を受けて、気固液界面から離反する方向に向けて移動する。そのため、パーティクルが混合液の液膜に取り込まれる。液膜除去領域の拡大に伴って、基板の径方向外方に向けて気固液界面が移動するが、パーティクルが混合液の液膜のバルクに取り込まれたまま、液膜除去領域が拡大する。そして、パーティクルは、液膜除去領域に出現することなく混合液の液膜と共に基板の上面から排出される。これにより、基板の乾燥後において、基板の上面にパーティクルが残存することがない。ゆえに、パーティクルの発生を抑制または防止しながら、基板の上面の全域を乾燥できる。

[0034] この発明に係る第3の局面は、基板の表面を処理液を用いて処理する基板処理方法であって、前記処理液が残留している前記基板の表面に、前記処理液よりも沸点が高くかつ当該処理液よりも低い表面張力を有する低表面張力液体を供給することにより、前記基板の表面に、前記残留処理液と前記低表面張力液体との混合液を形成する混合液形成工程と、前記基板の表面に供給されている前記混合液から前記処理液を蒸発させて、前記混合液における少なくとも前記基板の表面との間の界面の前記混合液を前記低表面張力液体に置換する置換工程と、前記低表面張力液体を前記基板の表面から除去して、当該基板の表面を乾燥させる乾燥工程とを含む、基板処理方法を提供する。

[0035] この方法によれば、処理液が残留している基板の表面に低表面張力液体を供給する。これにより、処理液と低表面張力液体とが混ざり合い、基板の表面において混合液が形成される。そして、その混合液中に含まれる、沸点の低い処理液が蒸発し、その結果、基板の表面上の処理液を低表面張力液体に完全置換できる。

[0036] 低表面張力液体の供給により混合液を形成し、その混合液中に含まれる処理液を蒸発させて低表面張力液体のみを残存させるので、処理液の低表面張

力液体への置換速度を速めることができる。これにより、基板の表面上の処理液を、短時間で、低表面張力液体に完全置換できる。ゆえに、パターンの倒壊を抑制しながら基板の表面を短時間で乾燥できる。

[0037] また、この明細書において「基板の表面に処理液が残留している」とは、基板の表面に処理液の液膜が形成されている状態や、基板の表面に処理液の液滴が存在している状態の他、基板の表面に液膜や液滴は存在していないが基板の表面のパターン内に処理液が進入している状態を含む趣旨である。

[0038] この発明の一実施形態では、前記置換工程は、前記混合液に含まれる前記処理液を蒸発させるべく、前記混合液を加熱する混合液加熱工程を含む。

[0039] この方法によれば、処理液が残留している基板の表面に低表面張力液体を供給する。これにより、処理液と低表面張力液体とが混ざり合い、基板の表面において混合液が形成される。そして、混合液を加熱することにより、その混合液中に含まれる、沸点の低い処理液を蒸発させることができる。これにより、基板の表面上の処理液を低表面張力液体に完全置換できる。

[0040] 前記方法は、前記基板を水平に保持する基板保持工程をさらに含み、前記混合液形成工程は、前記基板の上面を覆う前記混合液の液膜を形成する工程を含み、前記混合液加熱工程は、前記混合液の液膜を加熱する工程を含んでもよい。

[0041] この方法によれば、水平姿勢に保持されている基板の上面に低表面張力液体を供給する。これにより、処理液と低表面張力液体とが混ざり合い、基板の表面において混合液の液膜が形成される。そして、混合液の液膜を加熱することにより、その混合液の液膜中に含まれる、沸点の低い処理液を蒸発させることができる。その結果、液膜中の処理液を低表面張力液体に完全置換できる。

[0042] 前記混合液加熱工程は、前記処理液の沸点よりも高くかつ前記低表面張力液体の沸点よりも低い所定の高温で前記混合液を加熱してもよい。

[0043] この方法によれば、処理液の沸点よりも高くかつ低表面張力液体の沸点よりも低い温度で混合液を加熱すれば、混合液中の低表面張力液体はほとんど

蒸発しない。その一方で、混合液中の処理液の蒸発は促進される。すなわち、混合液中の処理液だけを、効率良く蒸発させることができる。これにより、低表面張力液体による完全置換を、より短時間で実現できる。また、混合液加熱工程後に、基板の上面に所定の厚みを有する低表面張力液体の液膜を保持することもできる。

[0044] 前記方法は、前記基板を水平に保持する基板保持工程をさらに含み、前記混合液形成工程は、前記基板の上面を覆う前記混合液の液膜を形成する工程を含み、前記置換工程は、前記混合液の前記液膜に液膜除去領域を形成する液膜除去領域形成工程と、前記液膜除去領域を前記基板の外周に向けて拡大させる液膜除去領域拡大工程とを含んでいてもよい。

[0045] この方法によれば、水平姿勢に保持された基板の上面に混合液の液膜が形成される。その混合液の液膜に液膜除去領域が形成され、さらに、その液膜除去領域が基板全域を覆うまで拡大される。基板の上面では、混合液の液膜の気固液界面で混合液が蒸発しながら、液膜除去領域が拡大する。気固液界面では、沸点の低い処理液が主として蒸発させられ、その結果、低表面張力液体の濃度が上昇する。このとき、気固液界面では低表面張力液のみが存在し、混合液の液膜の界面付近部分では、気固液界面から離反するに従って低表面張力液体の濃度が低くなるような濃度勾配が形成される。すなわち、気固液界面において、処理液を低表面張力液体に完全置換できる。パターン間から液体が完全に除去されるときに、パターンに、当該液体の表面張力が作用すると考えられている。気固液界面において低表面張力液体に完全置換することにより、パターンから液体が完全に除去されるときのパターンに作用する表面張力を低く抑えることができるから、パターンの倒壊を抑制できる。

[0046] 前記方法は、前記混合液液膜形成工程に並行して、前記基板を静止状態とさせまたは前記回転軸線回りにパドル速度で前記基板を回転させるパドル工程をさらに含んでいてもよい。

[0047] この方法によれば、混合液液膜形成工程に並行してパドル工程を実行する

から、基板からの低表面張力液体の排出を抑制できる。これにより、低表面張力液体の使用量の低減を図ることができる。

[0048] 前記方法は、前記液膜除去領域形成工程は、前記基板の上面に気体を吹き付ける気体吹き付け工程を含んでいてもよい。

[0049] この方法によれば、混合液の液膜に気体を吹き付けることにより、混合液の液膜に含まれる混合液が部分的に吹き飛ばされて除去される。これにより、液膜除去領域を簡単に形成できる。

[0050] 前記液膜除去領域大工程は、前記基板を前記混合液液膜形成工程時よりも高速度で回転させる高速回転工程を含んでいてもよい。

[0051] この方法によれば、基板を高速回転させることにより発生する強い遠心力により、液膜除去領域を拡大させることができる。

[0052] 前記気体は、常温よりも高温の高温気体を含んでいてもよい。

[0053] この方法によれば、高温気体を基板の上面に供給することにより、混合液の液膜の気固液界面における処理液の蒸発を促進させることができる。これにより、混合液の液膜の界面付近部分の低表面張力液体の濃度勾配を急激とすることができ、ゆえに、気固液界面において、低表面張力液のみを存在させることが可能である。

[0054] 前記処理液は水を含み、前記低表面張力液体はE Gを含んでいてもよい。

[0055] この方法によれば、水が残留している基板の表面にE Gを供給する。これにより、水とE Gとが混ざり合い、基板の表面において混合液が形成される。そして、その混合液中に含まれる、沸点の低い水が主として蒸発し、その結果、基板の表面上の水をE Gに完全置換できる。

[0056] E Gの供給により混合液を形成し、その混合液中に含まれる水を蒸発させてE Gのみを残存させるので、水のE Gへの置換速度を速めることができる。これにより、基板の表面上の水を、短時間で、E Gに完全置換できる。ゆえに、パターンの倒壊を抑制しながら基板の表面を短時間で乾燥できる。これにより、乾燥時間を短縮したり、有機溶剤の使用量の低減を図ったりできる。

- [0057] この方法によれば、水が残留している基板の表面にE Gを供給する。これにより、水とE Gとが混ざり合い、基板の表面において混合液が形成される。そして、その混合液中に含まれる、沸点の低い水が蒸発し、その結果、基板の表面上の水をE Gに完全置換できる。
- [0058] E Gの供給により混合液を形成し、その混合液中に含まれる水を蒸発させてE Gのみを残存させるので、水のE Gへの置換速度を速めることができる。これにより、基板の表面上の水を、短時間で、E Gに完全置換できる。ゆえに、パターンの倒壊を抑制しながら基板の表面を短時間で乾燥できる。
- [0059] この発明に係る第4の局面は、基板を水平に保持するための基板保持ユニットと、前記基板の上面に処理液を供給するための処理液供給ユニットと、前記基板の上面に、前記処理液よりも沸点が高くかつ前記処理液よりも低い表面張力を有する低表面張力液体を供給するための低表面張力液体供給ユニットと、前記処理液供給ユニットおよび前記低表面張力液体供給ユニットを制御して、前記処理液が残留している前記基板の上面に、前記低表面張力液体を供給することにより、前記残留処理液と前記低表面張力液体との混合液の液膜を、当該基板の上面を覆うように形成する混合液液膜形成工程と、前記基板の上面に形成されている前記混合液の液膜から前記処理液を蒸発させて、前記混合液の液膜における前記基板の上面との間の界面の前記混合液を前記低表面張力液体に置換する置換工程と、前記低表面張力液体を前記基板の上面から除去して、当該基板の上面を乾燥させる乾燥工程とを実行する制御装置とを含む、基板処理装置基板処理装置を提供する。
- [0060] この構成によれば、処理液が残留している基板の上面に低表面張力液体を供給する。これにより、処理液と低表面張力液体とが混ざり合い、基板の表面において混合液の液膜が形成される。そして、その混合液の液膜中に含まれる、沸点の低い処理液が蒸発し、その結果、基板の表面上の処理液を低表面張力液体に完全置換できる。
- [0061] 低表面張力液体の供給により混合液を形成し、その混合液中に含まれる処理液を蒸発させて低表面張力液体のみを残存させるので、処理液の低表面張

力液体への置換速度を速めることができる。これにより、基板の表面上の処理液を、短時間で、低表面張力液体に完全置換できる。ゆえに、パターンの倒壊を抑制しながら基板の表面を短時間で乾燥できる。

[0062] この発明の一実施形態では、前記上面に形成されている前記混合液の前記液膜を加熱するための加熱ユニットをさらに含み、前記制御装置は、制御対象として前記加熱ユニットを含み、前記制御装置は、前記加熱ユニットを制御して前記混合液の前記液膜を加熱することにより前記置換工程を実行する。

[0063] この構成によれば、水平姿勢に保持されている基板の上面に低表面張力液体を供給する。これにより、処理液と低表面張力液体とが混ざり合い、基板の表面において混合液の液膜が形成される。そして、混合液の液膜を加熱することにより、その混合液の液膜中に含まれる、沸点の低い処理液を蒸発させることができる。その結果、液膜中の処理液を低表面張力液体に完全置換できる。

[0064] 本発明における前述の、またはさらに他の目的、特徴および効果は、添付図面を参照して次に述べる実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0065] [図1]図1は、この発明の第1の実施形態に係る基板処理装置の内部のレイアウトを説明するための図解的な平面図である。

[図2]図2は、前記基板処理装置に備えられた処理ユニットの構成例を説明するための図解的な断面図である。

[図3]図3は、前記基板処理装置の主要部の電氣的構成を説明するためのブロック図である。

[図4]図4は、前記基板処理装置による基板処理の一例を説明するための流れ図である。

[図5A-5C]図5A～5Cは、混合液パドル工程（図4のS5）、および乾燥工程（図4のS6）の液膜除去領域形成工程の様子を説明するための図解的な断面図である。

[図5D-5F]図5D～5Fは、乾燥工程（図4のS6）の液膜除去領域拡大工程の様子を説明するための図解的な断面図である。

[図6]図6は、液膜除去領域拡大工程中における、混合液の液膜の状態を拡大して示す断面図である。

[図7]図7は、混合液の液膜の内周部分の内部における、マランゴニ対流の発生メカニズムを説明するための図である。

[図8]図8A，8Bは、液膜除去領域の拡大中における、混合液の液膜の内周部分の状態を示す平面図である。

[図9]図9は、参考形態に係る、基板の上面上の水の液膜における、気液固界面における流れ分布モデルを示す図である。

[図10]図10は、参考形態に係る、水の液膜の内周部分に含まれる微細パーティクルの移動を示す模式的な断面図である。

[図11]図11は、参考形態に係る、水の液膜の内周部分に含まれる微細パーティクルの移動を示す模式的な平面図である。

[図12]図12A，12Bは、参考形態に係る、液膜除去領域の拡大中における、水の液膜の内周部分の状態を示す平面図である。

[図13]図13は、本発明の第2の実施形態に係る基板処理装置の概略構成を説明するための模式図である。

[図14]図14は、本発明の第2の実施形態に係る基板処理装置における引き上げ乾燥の様子を示す模式図である。

[図15]図15は、この発明の第3の実施形態に係る基板処理装置に備えられた処理ユニットの構成例を説明するための図解的な断面図である。

[図16]図16は、前記基板処理装置の主要部の電氣的構成を説明するためのブロック図である。

[図17]図17は、前記基板処理装置による基板処理の一例を説明するための流れ図である。

[図18A-18C]図18A～18Cは、混合液形成工程（図17のS14）、混合液加熱工程（図17のS15）、および乾燥工程（図17のS16）の様子

を説明するための図解的な断面図である。

[図19A-19C]図19A～19Cは、リンス工程（図17のS13）および混合液形成工程（図4のS14）における基板の表面の状態を示す図解的な断面図である。

[図19D-19F]図19D～19Fは、混合液加熱工程（図17のS15）および乾燥工程における基板の表面の状態を示す図解的な断面図である。

[図20]図20は、この発明の第4の実施形態に係る基板処理装置に備えられた処理ユニットの構成例を説明するための図解的な断面図である。

[図21]図21は、前記基板処理装置の主要部の電氣的構成を説明するためのブロック図である。

[図22]図22は、前記基板処理装置による基板処理の一例を説明するための流れ図である。

[図23A-23C]図23A～23Cは、混合液形成工程（図22のS24）および液膜除去領域形成工程（図22のS25）の様子を説明するための図解的な断面図である。

[図23D-23F]図23D～23Fは、液膜除去領域拡大工程（図22のS26）の様子を説明するための図解的な断面図である。

[図24]図24は、水／EG混合液の液膜の内周部分を説明するための拡大断面図である。

[図25]図25は、本発明の第5の実施形態に係る基板処理装置の概略構成を説明するための模式図である。

[図26]図26は、表面張力によるパターン倒壊の原理を説明するための図解的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0066] 図1は、この発明の第1の実施形態に係る基板処理装置の内部のレイアウトを説明するための図解的な平面図である。基板処理装置1は、シリコンウエハなどの基板Wを一枚ずつ処理する枚葉式の装置である。この実施形態では、基板Wは、円板状の基板である。基板処理装置1は、処理液で基板Wを

処理する複数の処理ユニット２と、処理ユニット２で処理される複数枚の基板Wを収容するキャリアCが載置されるロードポートLPと、ロードポートLPと処理ユニット２との間で基板Wを搬送する搬送ロボットIRおよびCRと、基板処理装置１を制御する制御装置３とを含む。搬送ロボットIRは、キャリアCと搬送ロボットCRとの間で基板Wを搬送する。搬送ロボットCRは、搬送ロボットIRと処理ユニット２との間で基板Wを搬送する。複数の処理ユニット２は、たとえば、同様の構成を有している。

[0067] 図２は、処理ユニット２の構成例を説明するための図解的な断面図である。

[0068] 処理ユニット２は、箱形の処理チャンバ４と、処理チャンバ４内で一枚の基板Wを水平な姿勢で保持して、基板Wの中心を通る鉛直な回転軸線A１まわりに基板Wを回転させるスピンチャック５と、スピンチャック５に保持されている基板Wの上面に薬液（処理液）を供給するための薬液供給ユニット６と、スピンチャック５に保持されている基板Wの上面に水（処理液）を供給するための水供給ユニット７と、基板Wの上面（表面）に、水（第１の液体）とエチレングリコール（以下、「EG」という。第２の液体）との混合液（以下「水／EG混合液」という）を供給する混合液供給ユニット８と、スピンチャック５を取り囲む筒状の処理カップ９とを含む。

[0069] 処理チャンバ４は、箱状の隔壁１０と、隔壁１０の上部から隔壁１０内（処理チャンバ４内に相当）に清浄空気を送る送風ユニットとしてのFFU（ファン・フィルタ・ユニット）１１と、隔壁１０の下部から処理チャンバ４内の気体を排出する排気装置（図示しない）とを含む。

[0070] FFU１１は隔壁１０の上方に配置されており、隔壁１０の天井に取り付けられている。FFU１１は、隔壁１０の天井から処理チャンバ４内に清浄空気を送る。排気装置は、処理カップ９内に接続された排気ダクト１３を介して処理カップ９の底部に接続されており、処理カップ９の底部から処理カップ９の内部を吸引する。FFU１１および排気装置により、処理チャンバ４内にダウンフロー（下降流）が形成される。

- [0071] スピンチャック5として、基板Wを水平方向に挟んで基板Wを水平に保持する挟持式のチャックが採用されている。具体的には、スピンチャック5は、スピンモータ14と、このスピンモータ14の駆動軸と一体化されたスピン軸15と、スピン軸15の上端に略水平に取り付けられた円板状のスピンベース16とを含む。
- [0072] スピンベース16は、基板Wの外径よりも大きな外径を有する水平な円形の上面16aを含む。上面16aには、その周縁部に複数個（3個以上。たとえば6個）の挟持部材17が配置されている。複数個の挟持部材17は、スピンベース16の上面周縁部において、基板Wの外周形状に対応する円周上で適当な間隔を空けてたとえば等間隔に配置されている。
- [0073] 薬液供給ユニット6は、薬液ノズル18を含む。薬液ノズル18は、たとえば、連続流の状態では液を吐出するストレートノズルであり、スピンチャック5の上方で、その吐出口を基板Wの上面中央部に向けて固定的に配置されている。薬液ノズル18には、薬液供給源からの薬液が供給される薬液配管19が接続されている。薬液配管19の途中部には、薬液ノズル18からの薬液の供給／供給停止を切り換えるための薬液バルブ20が介装されている。薬液バルブ20が開かれると、薬液配管19から薬液ノズル18に供給された連続流の薬液が、薬液ノズル18の下端に設定された吐出口から吐出される。また、薬液バルブ20が閉じられると、薬液配管19から薬液ノズル18への薬液の供給が停止される。
- [0074] 薬液の具体例は、エッチング液および洗浄液である。さらに具体的には、薬液は、フッ酸、SC1（アンモニア過酸化水素水混合液）、SC2（塩酸過酸化水素水混合液）、フッ化アンモニウム、バッファードフッ酸（フッ酸とフッ化アンモニウムとの混合液）などであってもよい。
- [0075] 水供給ユニット7は、第1の水ノズル21を含む。第1の水ノズル21は、たとえば、連続流の状態では液を吐出するストレートノズルであり、スピンチャック5の上方で、その吐出口を基板Wの上面中央部に向けて固定的に配置されている。第1の水ノズル21には、水供給源からの水が供給される第

1の水配管22が接続されている。第1の水配管22の途中部には、第1の水ノズル21からの水の供給／供給停止を切り換えるための第1の水バルブ23が介装されている。第1の水バルブ23が開かれると、第1の水配管22から第1の水ノズル21に供給された連続流の水が、第1の水ノズル21の下端に設定された吐出口から吐出される。また、第1の水バルブ23が閉じられると、第1の水配管22から第1の水ノズル21への水の供給が停止される。水は、たとえば脱イオン水（DIW）であるが、DIWに限らず、炭酸水、電解イオン水素水、オゾン水および希釈濃度（たとえば、10ppm～100ppm程度）の塩酸水のいずれかであってもよい。

[0076] なお、薬液ノズル18および第1の水ノズル21は、それぞれ、スピッチャック5に対して固定的に配置されている必要はなく、たとえば、スピッチャック5の上方において水平面内で揺動可能なアームに取り付けられて、このアームの揺動により基板Wの上面における処理液（薬液または水）の着液位置がスキャンされる、いわゆるスキャンノズルの形態が採用されてもよい。

[0077] 混合液供給ユニット8は、水／EG混合液を吐出するための混合液ノズル24と、混合液ノズル24が先端部に取り付けられた第1のノズルアーム25と、第1のノズルアーム25を移動させることにより、混合液ノズル24を移動させる第1のノズル移動ユニット26とを含む。混合液ノズル24は、たとえば、連続流の状態の水／EG混合液を吐出するストレートノズルであり、その吐出口をたとえば下方に向けた状態で、水平方向に延びる第1のノズルアーム25に取り付けられている。

[0078] また、混合液供給ユニット8は、水とEGとを混合させるための混合部27と、混合部27に接続されて、水供給源からの水を混合部27に供給する第2の水配管28と、第2の水配管28に介装された第2の水バルブ29および第1の流量調整バルブ30と、混合部27に接続されて、EG供給源からのEGを混合部27に供給するEG配管31と、EG配管31に介装されたEGバルブ32および第2の流量調整バルブ33と、混合部27からの水

／E G混合液を混合液ノズル24に供給する混合液配管34とを含む。水は、水供給ユニット7と同様、たとえば脱イオン水（D I W）であるが、D I Wに限らず、炭酸水、電解イオン水素水、オゾン水および希釈濃度（たとえば、10 p p m～100 p p m程度）の塩酸水のいずれかであってもよい。水（D I W）の沸点および表面張力は、常温で、それぞれ100℃および72.75である。E Gの沸点および表面張力は、常温で、それぞれ197.5℃および47.3である。すなわち、E Gは、水よりも沸点が高くかつ水よりも低い表面張力を有する液体である。

[0079] 第2の水バルブ29は、第2の水配管28を開閉する。第1の流量調整バルブ30は、第2の水配管28の開度を調節して、混合部27に供給される水の流量を調整する。E Gバルブ32は、E G配管31を開閉する。第2の流量調整バルブ33は、E G配管31の開度を調節して、混合部27に供給される水の流量を調整する。第1および第2の流量調整バルブ30、33は、弁座が内部に設けられたバルブボディ（図示しない）と、弁座を開閉する弁体と、開位置と閉位置との間で弁体を移動させるアクチュエータ（図示しない）とを含む。他の流量調整バルブについても同様である。

[0080] 第2の水バルブ29およびE Gバルブ32が開かれると、第2の水配管28からの水およびE G配管31からのE Gが混合部27へと供給され、水およびE Gは混合部27で十分に混合（攪拌）され、水／E G混合液が生成される。混合部27で生成された水／E G混合液は混合液ノズル24に供給され、混合液ノズル24の吐出口からたとえば下方に向けて吐出される。水／E G混合液における、水とE Gとの混合比は、第1および第2の流量調整バルブ30、33による開度調整により調整される。

[0081] 図2に示すように、処理カップ9は、スピンチャック5に保持されている基板Wよりも外方（回転軸線A1から離れる方向）に配置されている。処理カップ9は、スピンベース16を取り囲んでいる。スピンチャック5が基板Wを回転させている状態で、処理液が基板Wに供給されると、基板Wに供給された処理液が基板Wの周囲に振り切られる。処理液が基板Wに供給される

とき、上向きに開いた処理カップ9の上端部9aは、スピンベース16よりも上方に配置される。したがって、基板Wの周囲に排出された薬液や水などの処理液は、処理カップ9によって受け止められる。そして、処理カップ9に受け止められた処理液は、図示しない回収装置または廃液装置に送られる。

[0082] 処理ユニット2は、スピンチャック5に保持されている基板Wの上面に気体を供給するための気体ユニット37をさらに含む。

[0083] 気体ユニット37は、不活性ガスの一例としての窒素ガスを基板Wの上面に向けて吐出する気体ノズル35と、気体ノズル35が先端部に取り付けられた第2のノズルアーム36と、第2のノズルアーム36を移動させることにより、気体ノズル35を移動させる第2のノズル移動ユニット38とを含む。気体ノズル35は、その吐出口をたとえば下方に向けた状態で、水平方向に延びる第2のノズルアーム36に取り付けられている。

[0084] 気体ノズル35には、不活性ガス供給源からの高温（常温よりも高温。たとえば30～300℃）の不活性ガスが供給される気体配管39が接続されている。気体配管39の途中部には、気体ノズル35からの不活性ガスの供給／供給停止を切り換えるための気体バルブ40と、気体配管39の開度を調節して、気体ノズル35から吐出される不活性ガスの流量を調整するための第3の流量調整バルブ41とが介装されている。気体バルブ40が開かれると、気体配管39から気体ノズル35に供給された不活性ガスが、吐出口から吐出される。また、気体バルブ40が閉じられると、気体配管39から気体ノズル35への不活性ガスの供給が停止される。不活性ガスは、窒素ガスに限らず、CDA（低湿度の清浄空気）であってもよい。

[0085] 図3は、基板処理装置1の主要部の電氣的構成を説明するためのブロック図である。

[0086] 制御装置3は、たとえばマイクロコンピュータを用いて構成されている。制御装置3はCPU等の演算ユニット、固定メモリデバイス、ハードディスクドライブ等の記憶ユニット、および入出力ユニットを有している。記憶ユ

ニットには、演算ユニットが実行するプログラムが記憶されている。

[0087] 制御装置3は、予め定められたプログラムに従って、スピンモータ14、第1および第2のノズル移動ユニット26、38等の動作を制御する。さらに、制御装置3は、薬液バルブ20、第1および第2の水バルブ23、29、EGバルブ32、気体バルブ40、第1、第2および第3の流量調整バルブ30、33、41等の開閉動作等を制御する。

[0088] 図4は、基板処理装置1による基板処理の一例を説明するための流れ図である。図5A～5Fは、混合液パドル工程、液膜除去領域形成工程および液膜除去領域拡大工程を説明するための図解的な図である。図1～図5Fを参照しながら基板処理について説明する。

[0089] 未処理の基板Wは、搬送ロボットIR、CRによってキャリアCから処理ユニット2に搬入され、処理チャンバ4内に搬入され、基板Wがその表面（処理対象面。この実施形態ではパターン形成面）を上方に向けた状態でスピンチャック5に受け渡され、スピンチャック5に基板Wが保持される（S1：基板搬入工程（基板保持工程））。基板Wの搬入に先立って、混合液ノズル24および気体ノズル35は、スピンチャック5の側方に設定されたホーム位置に退避させられている。

[0090] 搬送ロボットCRが処理ユニット2外に退避した後、制御装置3は、薬液工程（ステップS2）を実行する。具体的には、制御装置3は、スピンモータ14を駆動してスピンベース16を所定の液処理回転速度（たとえば約800rpm）で回転させる。また、制御装置3は、薬液バルブ20を開く。それにより、回転状態の基板Wの上面に向けて、薬液ノズル18から薬液が供給される。供給された薬液は遠心力によって基板Wの全面に行き渡り、基板Wに薬液を用いた薬液処理が施される。薬液の吐出開始から予め定める期間が経過すると、制御装置3は、薬液バルブ20を閉じて、薬液ノズル18からの薬液の吐出を停止する。

[0091] 次いで、制御装置3は、水リンス工程（ステップS3）を実行する。水リンス工程（S3）は、基板W上の薬液を水に置換して基板W上から薬液を排

除する工程である。具体的には、制御装置3は、第1の水バルブ23を開く。それにより、回転状態の基板Wの上面に向けて、第1の水ノズル21から水が供給される。供給された水は遠心力によって基板Wの全面に行き渡る。この水によって、基板W上に付着している薬液が洗い流される。

[0092] 次いで、制御装置3は、水／EG混合液置換工程（ステップS4）を実行する。水／EG混合液置換工程（S4）は、基板W上の水を、水／EG混合液に置換する工程である。制御装置3は、第1のノズル移動ユニット26を制御して、混合液ノズル24を、スピンチャック5の側方のホーム位置から。基板Wの上方に移動させる。上面中央部に上方に移動させる。そして、制御装置3は、第2の水バルブ29およびEGバルブ32を開いて、基板Wの上面（表面）の中央部に水／EG混合液を供給する。供給された水／EG混合液は遠心力によって基板Wの全面に行き渡り、基板W上の水を置換する（混合液置換工程）。このとき供給される水／EG混合液のEGの濃度は、たとえば1重量%以上20重量%未満の範囲の所定の濃度に設定されている。

[0093] 水／EG混合液の供給開始から予め定める期間が経過すると、基板Wの上面全域が水／EG混合液に覆われている状態で、制御装置3は、スピンモータ14を制御して、基板Wの回転速度を液処理速度からパドル速度（零または約40rpm以下の低回転速度。たとえば約10rpm）まで段階的に減速させる。その後、基板Wの回転速度をパドル速度に維持する。これにより、図5Aに示すように、基板Wの上面に、基板Wの上面全域を覆う水／EG混合液の液膜（以下、混合液の液膜）50がパドル状に支持される（S5：混合液パドル工程（液膜形成工程、パドル工程））。この状態では、基板Wの上面の混合液の液膜50に作用する遠心力が、水／EG混合液と基板Wの上面との間で作用する表面張力よりも小さいか、あるいは前記の遠心力と前記の表面張力とがほぼ拮抗している。基板Wの減速により、基板W上の水／EG混合液に作用する遠心力が弱まり、基板W上から排出される水／EG混合液の量が減少する。基板Wの上面から薬液によりパーティクルを取り除く薬液工程に次いでリンス工程が実行されるから、混合液の液膜50にパーテ

ィクルが含まれることがある。また、混合液パドル工程（S 5）において、パドル状の混合液の液膜 5 0 の後も基板 W への水／E G 混合液の供給が続行されてもよい。

[0094] 混合液パドル工程（S 5）の終了に先立って、制御装置 3 は、混合液ノズル 2 4 をホーム位置に退避させ、かつ第 2 のノズル移動ユニット 3 8 を制御して、図 5 B に示すように、気体ノズル 3 5 をスピンチャック 5 の側方のホーム位置から、基板 W の上方に配置する。

[0095] 基板 W のパドル速度への減速から予め定める期間が経過すると、制御装置 3 は、乾燥工程（ステップ S 6）を実行する。乾燥工程（S 6）では、液膜除去領域形成工程と、液膜除去領域拡大工程とがこの順で実行される。液膜除去領域形成工程は、混合液の液膜 5 0 の中央部に、混合液が除去された液膜除去領域 5 5 を形成する工程である。液膜除去領域拡大工程は、液膜除去領域 5 5 を基板 W の上面全域まで拡大させる工程である。

[0096] 液膜除去領域形成工程では、制御装置 3 は、気体バルブ 4 0 を開いて、気体ノズル 3 5 から基板 W の上面中央部に向けて不活性ガスを吐出すると共に（気体吹き付け工程）、スピンモータ 1 4 を制御して基板 W を所定の穴開け速度（たとえば約 5 0 r p m）まで加速させる（高速回転工程）。基板 W の上面の混合液の液膜 5 0 の中央部に不活性ガスが吹き付けられることにより、混合液の液膜 5 0 の中央部にある水／E G 混合液が、吹き付け圧力（ガス圧）によって当該基板 W の上面の中央部から吹き飛ばされて除去される。また、基板 W の回転速度が前記の穴開け速度（たとえば約 5 0 r p m）に達することにより、基板 W 上の混合液の液膜 5 0 に比較的強い遠心力が作用する。これらにより、図 5 C に示すように、基板 W の上面中央部に円形の液膜除去領域 5 5 が形成される。穴開け速度は、約 5 0 r p m としたが、それ以上の回転速度であってもよい。液膜除去領域形成工程に次いで液膜除去領域拡大工程が実行される。

[0097] 液膜除去領域拡大工程では、制御装置 3 は、スピンモータ 1 4 を制御して、基板 W の回転速度を、所定の第 1 の乾燥速度（たとえば 1 0 0 0 r p m）

まで上昇させる。この基板Wの回転速度の上昇に伴って、図5D、5Eに示すように液膜除去領域55が拡大する。液膜除去領域55の拡大により、混合液の液膜50の、液膜除去領域55および基板W上面との気固液界面60が基板Wの径方向外方に向けて移動する。そして、図5Fに示すように、液膜除去領域55が基板Wの全域に拡大させられることにより、混合液の液膜50が全て基板W外に排出される。

[0098] 液膜除去領域55が基板Wの上面の全域に拡大した後、液膜除去領域拡大工程が終了する。液膜除去領域拡大工程の終了に伴い、制御装置3は、気体バルブ40を閉じて、気体ノズル35からの不活性ガスの吐出を停止させる。

[0099] その後、制御装置3は、基板Wの回転速度を約1500rpmまで上昇させる。これにより、基板Wの上面への、より一層の乾燥が図られる。

[0100] スピンドライ工程(S6)の開始から予め定める期間が経過すると、制御装置3は、スピンモータ14を制御してスピンチャック5の回転を停止させる。その後、搬送ロボットCRが、処理ユニット2に進入して、処理済みの基板Wを処理ユニット2外へと搬出する(ステップS7)。その基板Wは、搬送ロボットCRから搬送ロボットIRへと渡され、搬送ロボットIRによって、キャリアCに収納される。

[0101] 図6は、液膜除去領域拡大工程中における、混合液の液膜50の状態を拡大して示す断面図である。

[0102] 気体ノズル35から下方に向けて吐出される。基板処理装置1により基板Wに対して処理を行う際には、気体ノズル35の吐出口35aが基板Wの上面と所定の間隔を空けて対向する下位置に配置される。この状態で、気体バルブ40が開かれると、吐出口35aから吐出された不活性ガスが、基板Wの上面に吹き付けられる。これにより、混合液の液膜50の中央部の水が、吹き付け圧力(ガス圧)で物理的に押し上げられ、当該基板Wの上面の中央部から水が吹き飛ばされて除去される。その結果、基板Wの上面中央部に液膜除去領域55が形成される。

- [0103] 液膜除去領域 55 の形成後において、混合液の液膜の内周部分（界面付近部分）70 の内部に、気固液界面 60 での水の蒸発に起因して EG の濃度勾配が形成され、これにより、気固液界面 60 からバルク（液塊）72 側に向かって流れるマランゴニ対流 65 が発生する。
- [0104] また、液膜除去領域 55 の形成後には、吐出口 35 a から吐出された不活性ガスは、基板 W の上面に沿って、放射状かつ水平方向に流れる。
- [0105] 図 7 は、混合液の液膜の内周部分 70 の内部における、マランゴニ対流 65 の発生メカニズムを説明するための図である。
- [0106] 基板 W が回転し、かつ混合液の液膜 50 に液膜除去領域 55（図 6 参照）が形成された状態において、混合液の液膜 50 の気固液界面 60 で混合液が蒸発する。また、液膜除去領域形成工程では、混合液の液膜 50 の気固液界面 60 で混合液が蒸発しながら、液膜除去領域 55 が拡大する。気固液界面 60 では、沸点の比較的低い水が主として蒸発し、その結果、沸点が比較的高く、かつ低表面張力を有する EG の濃度が上昇する。そのため、混合液の液膜の内周部分 70 では、気固液界面 60 に近づくに従って EG の濃度が高くなるような濃度勾配が形成される。その結果、界面近傍領域 71 からバルク 72 に向けて流れるマランゴニ対流 65 が発生する。このマランゴニ対流 65 は、後述する第 2 の部分 70 B（図 9 参照）に発生する熱対流 176（図 9 参照）を打ち消すだけでなく、マランゴニ対流 65 によって、当該第 2 の部分 70 B（図 9 参照）に、界面近傍領域 71 からバルク 72 に向けて流れる新たな流れを作る。マランゴニ対流 65 は、液膜除去領域 55 の形成後、当該液膜除去領域 55 が基板 W 全域を覆うまで発生し続けている。
- [0107] したがって、混合液の液膜の内周部分 70（具体的には、図 9 に示す第 2 の部分 70 B）に微細パーティクル P2 が含まれている場合において、図 7 に示すように、微細パーティクル P2 に、マランゴニ対流 65 を受けて界面近傍領域 71 からバルク 72 に向かう方向、すなわち、気固液界面 60 から離反する方向の強い力が作用する。これにより、界面近傍領域 71 に含まれている微細パーティクル P2 は、径方向外方（気固液界面 60 から離反する

方向)に向けて移動する。

[0108] 図8 A, 8 Bは、液膜除去領域55の拡大中における、混合液の液膜の内周部分70の状態を示す。図8 Aでは、混合液の液膜の内周部分70(具体的には、図9に示す第2の部分170B)に微細パーティクルP2が含まれている状態である。微細パーティクルP2は気固液界面60のラインに沿って並んでいる。

[0109] この場合、混合液の液膜の内周部分70(第2の部分70B)に含まれる微細パーティクルP2は、気固液界面60から離反する方向に流れるマランゴニ対流65(図6参照)を受けて、径方向外方(気固液界面60から離反する方向)に向けて移動して、その結果、混合液の液膜50のバルク72に取り込まれる。そして、液膜除去領域55の拡大に伴って、基板Wの径方向外方(バルク72に向かう方向)に向けて気固液界面60が移動するが、微細パーティクルP2がバルク72に取り込まれたまま、液膜除去領域55が拡大する。すなわち、液膜除去領域55の拡大に伴って気固液界面60が基板Wの径方向外方に向けて移動すると、これに併せて、図8 Bに示すように、微細パーティクルP2も径方向外方に向けて移動する。

[0110] そして、液膜除去領域55が基板Wの全域に拡大させられ、混合液の液膜50が基板Wの上面から完全に排出される(図5 Fに示す状態)ことにより、基板Wの上面の全域が乾燥される。混合液の液膜50のバルク72中に含まれる微細パーティクルP2は、液膜除去領域55に出現することなく、混合液の液膜50と共に基板Wの上面から除去される。

[0111] 以上により、この実施形態によれば、水平姿勢に保持された基板Wの上面に混合液の液膜50が形成される。この混合液の液膜50に液膜除去領域55が形成され、さらに、この液膜除去領域55が基板W全域を覆うまで拡大される。

[0112] 基板Wの上面では、混合液の液膜50の気固液界面60で混合液が蒸発しながら、液膜除去領域55が拡大する。気固液界面60では、沸点の比較的低い水が主として蒸発し、その結果、沸点が比較的高いEGの濃度が上昇す

る。そのため、混合液の液膜の内周部分 170 では、気固液界面 60 に近くに従って E G の濃度が高くなるような濃度勾配が形成される。E G の濃度差に起因して、混合液の液膜の内周部分 170 の内部に、気固液界面 60 から離反する方向に流れるマランゴニ対流 65 が発生する。マランゴニ対流 65 は、液膜除去領域 55 の形成後、当該液膜除去領域 55 が基板 W 全域を覆うまで発生し続けている。

[0113] これにより、混合液の液膜の内周部分 170 に含まれている微細パーティクル P 2 は、マランゴニ対流 65 を受けて、気固液界面 60 から離反する方向に向けて移動する。そのため、微細パーティクル P 2 が混合液の液膜 50 に取り込まれる。液膜除去領域 55 の拡大に伴って、基板 W の径方向外方に向けて気固液界面 60 が移動するが、微細パーティクル P 2 が混合液の液膜 50 のバルク 72 に取り込まれたまま、液膜除去領域 55 が拡大する。そして、微細パーティクル P 2 は、液膜除去領域 55 に出現することなく混合液の液膜 50 と共に基板 W の上面から排出される。これにより、基板 W の乾燥後において、基板 W の上面に微細パーティクル P 2 が残存することがない。ゆえに、微細パーティクル P 2 の発生を抑制または防止しながら、基板 W の上面の全域を乾燥できる。

[0114] また、混合液の液膜 50 の気固液界面 60 で、水よりも低表面張力を有する E G の濃度が高めることができる。そのため、乾燥時における基板 W の表面のパターン倒れを抑制できる。

[0115] また、混合液パドル工程では、基板 W に大きな遠心力が作用しないから、基板 W の上面に形成される混合液の液膜 50 の厚みを、分厚く保つことができる。混合液の液膜 50 の内周部分 70 の厚みが大きいので、当該内周部分 70 にマランゴニ対流 65 を安定して発生させることができる。

[0116] また、高温の不活性ガスを基板 W の上面に供給することにより、混合液の液膜 50 の気固液界面 60 における水の蒸発を促進させることができる。これにより、混合液の液膜の内周部分 70 における E G の濃度勾配を急激とすることができ、ゆえに、混合液の液膜の内周部分 70 に発生するマランゴニ

対流 65 をより一層強めることができる。

[0117] また、液膜除去領域拡大工程時に、基板Wを高速度で回転させるので、基板Wに強い遠心力が作用し、この遠心力により、混合液の液膜の内周部分 170 における膜厚の差異をより一層顕著にできる。これにより、混合液の液膜の内周部分 170 中に生じるEGの濃度勾配を大きく保つことができ、ゆえに、混合液の液膜の内周部分 170 中に発生するマランゴニ対流 65 をさらに一層強めることができる。

[0118] 次に、乾燥工程に伴うパーティクル発生メカニズムについて説明する。

[0119] 図9は、参考形態に係る、基板Wの上面上の水の液膜 150 における、気液固界面における流れ分布モデルを示す図である。

[0120] この参考形態では、前述の実施形態に係る処理例とは異なり、パドル状の水の液膜 150 を形成する。その状態で、前述の実施形態に係る処理例と同様に、液膜除去領域形成工程および液膜除去領域拡大工程を実行する。

[0121] この場合、図9に示すように、液膜除去領域拡大工程において、水の液膜の内周部分 170 の内部には、熱対流 176 が発生する。水の液膜の内周部分 170 中の熱対流 176 は、バルク 172 側に位置する第1の領域 170 Aでは、気固液界面 60 側から離反する方向に向かって流れるが、図9に示すように、界面近傍領域 171 を含む、気固液界面 160 側の第2の部分 170 Bでは、バルク 172 側から気固液界面 160 側に向けて流れている。したがって、内周部分 170 の第2の部分 170 Bに微細パーティクル P2 (図10～図12A等参照) が含まれている場合、この微細パーティクル P2 は、気固液界面 160 側に引き寄せられ、界面近傍領域 171 に凝集するようになる。このような微細パーティクル P2 の凝集は、前述の熱対流 176 だけでなく、隣接する微細パーティクル P2 同士のファンデルワールス力やクーロン力にも起因しているものと考えられる。

[0122] 図10は、参考形態に係る、水の液膜の内周部分 170 に含まれる微細パーティクル P2 の移動を示す模式的な断面図である。図11は、参考形態に係る、水の液膜の内周部分 170 に含まれる微細パーティクル P2 の移動を

示す模式的な平面図である。

[0123] 図10に示すように、水の液膜の内周部分170は、基板W上面との境界付近に形成される境界層 (Boundary layer) 173と、境界層173に対し基板W上面と反対側に形成される流れ層 (Flowing layer) 174とを含む。水の液膜の内周部分170に微細パーティクルP2が含まれる場合、流れ層174では、パーティクルPは、その粒径の大小によらずに、流れの影響を強く受ける。そのため、流れ層174にあるパーティクルPは、流れに沿う方向に沿って移動可能である。

[0124] 一方、境界層173では、大きなパーティクルP1は流れの影響を受けるが、微細パーティクルP2は、流れの影響をほとんど受けない。すなわち、境界層173にある大きなパーティクルP1は、境界層173内を流れに沿う方向に沿って移動可能であるが、微細パーティクルP2は、境界層173内を流れに沿う方向F (図11参照) に移動しない。しかし、微細パーティクルP2は基板Wの上面に付着しているわけではなく、基板Wの上面に微小間隔を空けて設けられている。

[0125] 図9に示す界面近傍領域171においては、水の液膜の内周部分170の大部分が、図10に示す境界層173である。そして、図9において、界面近傍領域71からバルク72側に向うに従って、流れ層174 (図10参照) の割合が増大する。したがって、界面近傍領域71にある微細パーティクルP2は、別の大きな力が作用しない限り、流れに沿う方向に移動しない。

[0126] 図11に示すように、界面近傍領域171では、水の液膜50の厚み差により肉眼視で干渉縞175が見られる。干渉縞175は、等高線になっている。

[0127] 微細パーティクルP2は、前述のように、流れに沿う方向F (図11参照) に移動しないのであるが、干渉縞175の接線方向D1, D2には移動可能である。微細パーティクルP2は、界面近傍領域171において、干渉縞175の接線方向D1, D2に沿って列をなすように並ぶ。換言すると、微細パーティクルP2は気固液界面160のラインに沿って並んでいる。微細

パーティクルP 2は、パーティクルP自身の大きさ毎に列をなす。比較的大径を有する微細パーティクルP 2 1は、比較的小径を有する微細パーティクルP 2 2よりも径方向外方に配置されている。

[0128] 図1 2 A, 1 2 Bは、参考形態に係る、液膜除去領域5 5の拡大中における、水の液膜の内周部分1 7 0の状態を示す平面図である。

[0129] 図1 2 Aでは、水の液膜の内周部分1 7 0（具体的には、図1 0に示す第2の部分1 7 0 B）に微細パーティクルP 2が含まれている状態である。微細パーティクルP 2は気固液界面1 6 0のラインに沿って並んでいる。

[0130] 図1 2 Bに示すように、液膜除去領域5 5の拡大に伴って、基板Wの径方向外方（バルク1 7 2に向かう方向）に向けて気固液界面1 6 0が移動すると、界面近傍領域1 7 1では、バルク1 7 2側から気固液界面1 6 0側に向けて流れる熱対流1 7 6（図9参照）が生じているために、微細パーティクルP 2に径方向内方に押す力が作用する。液膜除去領域5 5の拡大に伴って、基板Wの径方向外方（バルク1 7 2に向かう方向）に向けて気固液界面1 6 0が移動する。しかし、微細パーティクルP 2が径方向（流れに沿う方向）に移動できないので、気固液界面1 6 0が移動しても微細パーティクルP 2は移動しない。そのため、界面近傍領域7 1に含まれる微細パーティクルP 2が気固液界面6 0から液膜除去領域5 5に移動し、液膜除去領域5 5上に析出する。そして、水の液膜1 5 0が除去された後の基板Wの上面に、微細パーティクルP 2が残存する。

[0131] 本発明は、バッチ式の基板処理装置に適用することもできる。

[0132] 図1 3は、本発明の第2の実施形態に係る基板処理装置2 0 1の概略構成を説明するための模式図である。図1 4は、基板処理装置2 0 1における引き上げ乾燥の様子を示す模式図である。

[0133] 基板処理装置2 0 1は、複数枚の基板Wを一括して処理するバッチ式の基板処理装置である。基板処理装置2 0 1は、薬液を貯留する薬液貯留槽2 0 2と、水を貯留する水貯留槽2 0 3と、水／E G混合液を貯留する水／E G

混合液貯留槽 204 と、水／EG 混合液貯留槽 204 に貯留されている水／EG 混合液に基板 W を浸漬させるリフタ 205 と、リフタ 205 を昇降させるためのリフタ昇降ユニット 206 とを含む。このとき、水／EG 混合液貯留槽 204 に貯留されている水／EG 混合液の EG の濃度は、たとえば 1 重量％以上 20 重量％未満の範囲の所定の濃度に設定されている。

[0134] リフタ 205 は、複数枚の基板 W の各々を、鉛直な姿勢で支持する。リフタ昇降ユニット 206 は、リフタ 205 に保持されている基板 W が水／EG 混合液貯留槽 204 内に位置する処理位置（図 13 に実線で示す位置）と、リフタ 205 に保持されている基板 W が水／EG 混合液貯留槽 204 の上方に位置する退避位置（図 13 に二点鎖線で示す位置）との間でリフタ 205 を昇降させる。

[0135] 基板処理装置 201 における一連の処理では、基板処理装置 201 の処理ユニットに搬入された複数枚の基板 W は、薬液貯留槽 202 に貯留されている薬液に浸漬される。これにより、薬液処理（洗浄処理やエッチング処理）が各基板 W に施される。薬液への浸漬開始から予め定める期間が経過すると、複数枚の基板 W は薬液貯留槽 202 から引き上げられ、水貯留槽 203 へと移される。次いで、複数枚の基板 W は、水貯留槽 203 に貯留されている水に浸漬される。これにより、リンス処理が基板 W に施される。水への浸漬開始から予め定める期間が経過すると、基板 W は水貯留槽 203 から引き上げられ、水／EG 混合液貯留槽 204 へと移される。

[0136] そして、リフタ昇降ユニット 206 が制御されて、リフタ 205 が退避位置から処理位置に移動させられることにより、リフタ 205 に保持されている複数枚の基板 W が水／EG 混合液に浸漬される。これにより、基板 W の表面（処理対象面。この実施形態ではパターン形成面）W a に水／EG 混合液が供給され、基板 W の表面 W a に付着している水が水／EG 混合液に置換される（混合液置換工程）。水／EG 混合液への基板 W の浸漬開始から予め定める期間が経過すると、リフタ昇降ユニット 206 が制御されて、リフタ 205 が処理位置から退避位置に移動させる。これにより、水／EG 混合液に

浸漬されている複数枚の基板Wが水／EG混合液から引き上げられる。

[0137] 水／EG混合液からの基板Wの引上げ時には引上げ乾燥（混合液除去工程）が実施される。引上げ乾燥は、図14に示すように、水／EG混合液貯留槽204から引き上げられた基板Wの表面Waに不活性ガス（たとえば窒素ガス）を吹き付けながら、かつ比較的遅い速度（たとえば数mm／秒）で基板Wを引き上げるにより行う。

[0138] 基板Wが水／EG混合液に浸漬されている状態で、基板Wの一部を水／EG混合液から引き上げると、基板Wの表面Waが雰囲気に出露する。これにより、基板Wの表面Waに、水／EG混合液が除去された液除去領域255が形成される。この状態から、基板Wをさらに引き上げるにより、液除去領域255が拡大する。液除去領域255の拡大により、水／EG混合液の、液除去領域255および基板Wの表面Waとの気固液界面260が下方に向けて移動する。そして、基板Wが、水／EG混合液から完全に引き上げられた状態では、液除去領域255が基板Wの全域に拡大している。液除去領域255の形成後において、水／EG混合液の界面付近部分270の内部に、気固液界面260での水の蒸発に起因してEGの濃度勾配が形成され、これにより、気固液界面260から下方に向かって流れるマランゴニ対流が発生する。

[0139] したがって、水／EG混合液に含まれている微細パーティクルは、マランゴニ対流を受けて、気固液界面260から離反する方向（すなわち下方）に向けて移動する。そのため、微細パーティクルは、水／EG混合液貯留槽204に貯留されている水／EG混合液に取り込まれる。そして、微細パーティクルが液除去領域255に出現することなく、基板Wが全て水／EG混合液から引き上げられ、基板Wの表面Waの全域が乾燥させられる。ゆえに、微細パーティクルの発生を抑制または防止しながら、基板Wの上面の全域を乾燥できる。

[0140] また、引上げ乾燥時において、気固液界面60においてEGの濃度を高く維持できる。EGの表面張力が水よりも低いので、乾燥後における基板W

の表面のパターン倒れを抑制できる。

[0141] 図15は、本発明の第3の実施形態に係る基板処理装置301に備えられる処理ユニット302の構成例を説明するための図解的な断面図である。

[0142] 処理ユニット302は、箱形の処理チャンバ304と、処理チャンバ304内で一枚の基板Wを水平な姿勢で保持して、基板Wの中心を通る鉛直な回転軸線A2まわりに基板Wを回転させるスピynchック（基板保持ユニット）305と、スピynchック305に保持されている基板Wの上面に薬液を供給するための薬液供給ユニット306と、スピynchック305に保持されている基板Wの上面に、処理例の一例としての水を供給するための水供給ユニット（処理液供給ユニット）307と、基板Wの上面（表面）に、水（処理液）よりも沸点が高くかつ当該水（処理液）よりも低い表面張力を有する低表面張力液体の一例としてのエチレングリコール（以下、「EG」という）を供給するEG供給ユニット（低表面張力液体供給ユニット）308と、スピynchック305に保持されている基板Wの下面に対向配置され、基板Wの上面に形成された水／EG混合液の液膜（以下、「混合液の液膜」という）350（図18B等参照）を、基板Wを介して下方から加熱するためのホットプレート（加熱ユニット）309と、スピynchック305を取り囲む筒状の処理カップ310とを含む。

[0143] 処理チャンバ304は、箱状の隔壁311と、隔壁311の上部から隔壁311内（処理チャンバ304内に相当）に清浄空気を送る送風ユニットとしてのFFU（ファン・フィルタ・ユニット）312と、隔壁311の下部から処理チャンバ304内の気体を排出する排気装置（図示しない）とを含む。

[0144] FFU312は隔壁311の上方に配置されており、隔壁311の天井に取り付けられている。FFU312は、隔壁311の天井から処理チャンバ304内に清浄空気を送る。排気装置は、処理カップ310内に接続された排気ダクト313を介して処理カップ310の底部に接続されており、処理カップ310の底部から処理カップ310の内部を吸引する。FFU312

および排気装置により、処理チャンバ304内にダウンフロー（下降流）が形成される。

[0145] スピンチャック305として、基板Wを水平方向に挟んで基板Wを水平に保持する挟持式のチャックが採用されている。具体的には、スピンチャック305は、鉛直に延びる筒状のスピン軸314と、スピン軸314の上端に水平姿勢に取り付けられた円板状のスピンベース315と、スピンベース315に等間隔で配置された複数個（少なくとも3個。たとえば6個）の挟持ピン316と、スピン軸314に連結されたスピンモータ317とを含む。複数個の挟持ピン316は、スピンベース315の上面周縁部において、基板Wの外周形状に対応する円周上で適当な間隔を空けてたとえば等間隔に配置されている。複数の挟持ピン316は、それぞれ、上向きの挟持ピン（下側が支持された挟持ピン）であり、基板Wの周縁部と当接して基板Wを挟持することができる挟持位置と、この挟持位置よりも基板Wの径方向外方の開放位置との間で変位されるようになっている。スピンチャック305は、各挟持ピン316を基板Wの周縁部に当接させて挟持することにより、基板Wがスピンチャック305に強固に保持される。各挟持ピン316には、当該挟持ピン316を変位させるための駆動機構（図示しない）が結合されている。また、挟持部材として、挟持ピン316に代えて、下向きの挟持ピン（上側が支持された挟持ピン）が採用されていてもよい。

[0146] スピンモータ317は、たとえば電動モータである。挟持ピン316によって保持された基板Wは、スピンモータ317からの回転駆動力がスピン軸314に伝えられることにより、基板Wの中心を通る鉛直な回転軸線A2まわりにスピンベース315と一体的に回転させられる。

[0147] ホットプレート309は、たとえば水平平坦な表面を有する円板状に形成されており、基板Wの外径と同等の外径を有している。ホットプレート309は、円形を有する上面が、スピンチャック305に保持された基板Wの下面（裏面）に対向している。ホットプレート309は、スピンベース315の上面と、スピンチャック305に保持される基板Wの下面との間に水平姿

勢で配置されている。ホットプレート309は、セラミックや炭化ケイ素（SiC）を用いて形成されており、その内部にヒータ318が埋設されている。ヒータ318の加熱によりホットプレート309全体が温められて、ホットプレート309が基板Wを加熱するように機能する。ホットプレート309の上面の全域において、ヒータ318のオン状態における当該上面の単位面積当たりの発熱量は均一に設定されている。ホットプレート309は、スピンベース315およびスピン軸314を上下方向に貫通する貫通穴319を回転軸線A2に沿って鉛直方向（スピンベース315の厚み方向）に挿通する支持ロッド320により支持されている。支持ロッド320の下端は、スピンチャック305の下方の周辺部材に固定されている。ホットプレート309がスピンモータ317に連結されていないので、基板Wの回転中であっても、ホットプレート309は回転せずに静止（非回転状態）している。

[0148] 支持ロッド320には、ホットプレート309を昇降させるためのヒータ昇降ユニット321が結合されている。ホットプレート309は、ヒータ昇降ユニット321により水平姿勢を維持したまま昇降される。ヒータ昇降ユニット321は、たとえばボールねじやモータによって構成されている。ホットプレート309は、ヒータ昇降ユニット321の駆動により、スピンチャック305に保持された基板Wの下面から離間する下位置（図18A等参照）と、スピンチャック305に保持された基板Wの下面に微小間隔を隔てて接近する上位置（図18B参照）との間で昇降させられる。

[0149] ホットプレート309の上面が上位置にある状態で、基板Wの下面とホットプレート309の上面との間の間隔はたとえば0.3mm程度に設定されており、ホットプレート309の上面が下位置にある状態で、基板Wの下面とホットプレート309の上面との間の間隔は、たとえば10mm程度に設定されている。このように、ホットプレート309と基板Wとの間隔を変更させることができる。

[0150] 薬液供給ユニット306は、薬液ノズル323を含む。薬液ノズル323

は、たとえば、連続流の状態では液を吐出するストレートノズルであり、スピンチャック305の上方で、その吐出口を基板Wの上面中央部に向けて固定的に配置されている。薬液ノズル323には、薬液供給源からの薬液が供給される薬液配管324が接続されている。薬液配管324の途中部には、薬液ノズル323からの薬液の供給／供給停止を切り換えるための薬液バルブ325が介装されている。薬液バルブ325が開かれると、薬液配管324から薬液ノズル323に供給された連続流の薬液が、薬液ノズル323の下端に設定された吐出口から吐出される。また、薬液バルブ325が閉じられると、薬液配管324から薬液ノズル323への薬液の供給が停止される。

[0151] 薬液の具体例は、エッチング液および洗浄液である。さらに具体的には、薬液は、フッ酸、SC1（アンモニア過酸化水素水混合液）、SC2（塩酸過酸化水素水混合液）、フッ化アンモニウム、バッファードフッ酸（フッ酸とフッ化アンモニウムとの混合液）などであってもよい。

[0152] 水供給ユニット307は、水ノズル326を含む。水ノズル326は、たとえば、連続流の状態では液を吐出するストレートノズルであり、スピンチャック305の上方で、その吐出口を基板Wの上面中央部に向けて固定的に配置されている。水ノズル326には、水供給源からの水が供給される水配管327が接続されている。水配管327の途中部には、水ノズル326からの水の供給／供給停止を切り換えるための水バルブ328が介装されている。水バルブ328が開かれると、水配管327から水ノズル326に供給された連続流の水が、水ノズル326の下端に設定された吐出口から吐出される。また、水バルブ328が閉じられると、水配管327から水ノズル326への水の供給が停止される。水は、たとえば脱イオン水（DIW）であるが、DIWに限らず、炭酸水、電解イオン水素水、オゾン水および希釈濃度（たとえば、10ppm～100ppm程度）の塩酸水のいずれかであってもよい。水（DIW）の沸点および表面張力は、常温で、それぞれ100℃および72.75である。

[0153] なお、薬液ノズル323および水ノズル326は、それぞれ、スピンチャ

ック３０５に対して固定的に配置されている必要はなく、たとえば、スピチャック３０５の上方において水平面内で揺動可能なアームに取り付けられて、このアームの揺動により基板Ｗの上面における処理液（薬液または水）の着液位置がスキャンされる、いわゆるスキャンノズルの形態が採用されてもよい。

[0154] ＥＧ供給ユニット３０８は、ＥＧを吐出するためのＥＧノズル３２９と、ＥＧノズル３２９が先端部に取り付けられた第１のノズルアーム３３０と、第１のノズルアーム３３０を移動させることにより、ＥＧノズル３２９を移動させる第１のノズル移動ユニット３３１とを含む。ＥＧノズル３２９は、たとえば、連続流の状態でＥＧを吐出するストレートノズルであり、その吐出口をたとえば下方に向けた状態で、水平方向に延びる第１のノズルアーム３３０に取り付けられている。

[0155] また、ＥＧ供給ユニット３０８は、ＥＧノズル３２９に接続され、ＥＧ供給源からのＥＧをＥＧノズル３２９に供給するＥＧ配管３３２と、ＥＧノズル３２９からのＥＧの供給／供給停止を切り換えるためのＥＧバルブ３３３と、ＥＧ配管３３２の開度を調節して、ＥＧノズル３２９から吐出されるＥＧの流量を調整するための第１の流量調整バルブ３３４とを含む。第１の流量調整バルブ３３４は、弁座が内部に設けられたバルブボディ（図示しない）と、弁座を開閉する弁体と、開位置と閉位置との間で弁体を移動させるアクチュエータ（図示しない）とを含む。他の流量調整バルブについても同様である。また、ＥＧの沸点および表面張力は、常温で、それぞれ１９７．５℃および４７．３である。すなわち、ＥＧは、水よりも沸点が高くかつ水よりも低い表面張力を有する液体である。

[0156] 図１５に示すように、処理カップ３１０は、スピチャック３０５に保持されている基板Ｗよりも外方（回転軸線Ａ２から離れる方向）に配置されている。処理カップ３１０は、スピベース３１５を取り囲んでいる。スピチャック３０５が基板Ｗを回転させている状態で、処理液が基板Ｗに供給されると、基板Ｗに供給された処理液が基板Ｗの周囲に振り切られる。処理液

が基板Wに供給されるとき、上向きに開いた処理カップ310の上端部310aは、スピンベース315よりも上方に配置される。したがって、基板Wの周囲に排出された薬液や水などの処理液は、処理カップ310によって受け止められる。そして、処理カップ310に受け止められた処理液は、図示しない回収装置または廃液装置に送られる。

[0157] 図16は、基板処理装置301の主要部の電氣的構成を説明するためのブロック図である。

[0158] 制御装置303は、予め定められたプログラムに従って、スピンモータ317、ヒータ昇降ユニット321および第1のノズル移動ユニット331等の動作を制御する。また、制御装置303は、薬液バルブ325、水バルブ328、EGバルブ333、第1の流量調整バルブ334等の開閉動作等を制御する。さらに、制御装置303は、ヒータ318のオンオフを制御する。

[0159] 図17は、基板処理装置301による基板処理の一例を説明するための流れ図である。図18A～18Cは、混合液形成工程（図17のS14）、混合液加熱工程（図17のS15）、および乾燥工程（図17のS16）の様子を説明するための図解的な断面図である。図19A～19Fは、リンス工程（図17のS13）、混合液形成工程（図17のS14）、混合液加熱工程（図17のS15）および乾燥工程（図17のS16）における、基板Wの表面の状態を示す図解的な断面図である。図15～図19Fを参照しながら基板処理について説明する。

[0160] 未処理の基板Wは、搬送ロボットIR、CRによってキャリアCから処理ユニット302に搬入され、処理チャンバ304内に搬入され、基板Wがその表面（処理対象面。この実施形態ではパターン形成面）を上方に向けた状態でスピンチャック305に受け渡され、スピンチャック305に基板Wが保持される（S11：基板搬入工程（基板保持工程））。基板Wの搬入に先立って、EGノズル329は、スピンチャック305の側方に設定されたホーム位置に退避させられている。また、ホットプレート309は、基板Wの

下面から離間する下位置に配置されている。このとき、ヒータ３１８はオフ状態にある。

[0161] 搬送ロボットＣＲが処理ユニット３０２外に退避した後、制御装置３０３は、スピンモータ３１７を制御して、基板Ｗを回転開始させ、所定の液処理回転速度（たとえば約８００ｒｐｍ）まで加速させる。

[0162] また、制御装置３０３は、ヒータ３１８をオンにする。これにより、ヒータ３１８が発熱し、ホットプレート３０９の上面温度が予め定める所定の高温まで昇温させられる。なお、ヒータ３１８のオンによりホットプレート３０９の表面は高温状態になるのであるが、ホットプレート３０９が、下位置に配置されているので、ホットプレート３０９からの熱によって基板Ｗはほとんど温められない。

[0163] 次いで、制御装置３０３は、薬液工程（ステップＳ１２）を実行する。具体的には、基板Ｗの回転速度が液処理速度に達した後、制御装置３０３は、薬液バルブ３２５を開く。それにより、回転状態の基板Ｗの上面に向けて、薬液ノズル３２３から薬液が供給される。供給された薬液は遠心力によって基板Ｗの全面に行き渡り、基板Ｗに薬液を用いた薬液処理が施される。薬液の吐出開始から予め定める期間が経過すると、制御装置３０３は、薬液バルブ３２５を閉じて、薬液ノズル３２３からの薬液の吐出を停止する。

[0164] 次いで、制御装置３０３は、リンス工程（ステップＳ１３）を実行する。リンス工程（Ｓ１３）は、基板Ｗ上の薬液を水に置換して基板Ｗ上から薬液を排除する工程である。具体的には、制御装置３０３は、水バルブ３２８を開く。それにより、回転状態の基板Ｗの上面に向けて、水ノズル３２６から水が供給される。供給された水は遠心力によって基板Ｗの全面に行き渡る。この水によって、基板Ｗ上に付着している薬液が洗い流される。

[0165] 水の供給開始から予め定める期間が経過すると、基板Ｗの上面全域が水に覆われている状態で、制御装置３０３は、スピンモータ３１７を制御して、基板Ｗの回転速度を液処理速度からパドル速度（零または約４０ｒｐｍ以下の低回転速度。たとえば約１０ｒｐｍ）まで段階的に減速させる。その後、

基板Wの回転速度をパドル速度に維持する。これにより、基板Wの上面に、基板Wの上面全域を覆う水の液膜がパドル状に支持される。この状態では、基板Wの上面の水の液膜に作用する遠心力が水と基板Wの上面との間で作用する表面張力よりも小さいか、あるいは前記の遠心力と前記の表面張力とがほぼ拮抗している。基板Wの減速により、基板W上の水に作用する遠心力が弱まり、基板W上から排出される水の量が減少する。これにより、図19Aに示すように、基板Wの上面にパドル状の水の液膜345が形成される。その後、基板Wの回転速度は、パドル速度に維持される。水の液膜345の形成後、基板Wへの水の供給が停止されるが、パドル状の水の液膜の形成後において、基板Wへの水の供給が続行されてもよい。

[0166] 次いで、混合液形成工程（図17のステップS14）が実行される。

[0167] 具体的には、基板Wの減速後予め定める期間が経過すると、制御装置303は、第1のノズル移動ユニット331を制御して、EGノズル329をホーム位置から基板Wの上方の処理位置に移動させる。その後、制御装置303は、EGバルブ333を開いて、EGノズル329から基板Wの上面に向けてEGを吐出させる。さらに、制御装置303は、基板Wの上面に対するEGの供給位置を中央部と周縁部との間で移動させる。これにより、水の供給位置が、基板Wの上面全域を走査し、基板Wの上面全域にEGが直接塗布される。EGの吐出開始後しばらくの間、EGは、液膜345の内部に十分に拡がらない。その結果、図19Bに示すように、液膜345の表層部分にEGが滞留し、かつ液膜345の基層部分に水が滞留する。この状態では、液膜345において、表層部分と基層部分との中間部分にのみ、水とEGとの混合液（以下「水／EG混合液」という）が形成される。その後、時間の経過に伴って、EGが液膜345の全域に行き渡り、水の液膜345の全域が水／EG混合液によって置換される。すなわち、基板Wの上面に、混合液の液膜350が形成される（図18Aおよび図19C参照）。

[0168] 次いで、制御装置303は、混合液加熱工程（図17のステップS15）を実行する。

- [0169] 具体的には、制御装置303は、ヒータ昇降ユニット321を制御して、図18Bに示すように、ホットプレート309を下位置（図18A等参照）から上位置まで上昇させる。ホットプレート309が上位置に配置されることにより、上位置にあるホットプレート309の上面からの熱輻射により基板Wが加熱される。また、基板Wが高温に熱せられるから、基板Wの上面上の混合液の液膜350も、基板Wの温度と同程度の高温に昇温させられる。この混合液の液膜350に対する加熱温度は、水の沸点よりも高くかつEGの沸点よりも低い所定の高温（たとえば約150℃）に設定されている。
- [0170] 混合液の液膜350の加熱により、図19Dに示すように、混合液の液膜350中に含まれる水が沸騰し、混合液の液膜350から水が蒸発する。その結果、混合液の液膜350から水が完全に除去され、図19Eに示すように、液膜がEGのみを含むようになる。すなわち、基板Wの上面にEGの液膜351が形成される。これにより、基板Wの上面の水をEGに完全置換できる。
- [0171] ホットプレート309の上昇から予め定める期間が経過すると、制御装置303は、図18Cに示すように、制御装置303は、ヒータ昇降ユニット321を制御して、ホットプレート309の位置を上位置（図18B参照）から下位置まで下降させる。これにより、ホットプレート309による基板Wの加熱は終了する。
- [0172] 次いで、制御装置303は、スピนมータ317を制御して、図18Cに示すように、基板Wの回転速度を振り切り乾燥速度（たとえば1500rpm）まで加速させる。これにより、基板Wの上面のEGの液膜351が振り切られて基板Wが乾燥される（スピンドライ。図17のS16：乾燥工程）。この乾燥工程（S16）では、図19Fに示すように、パターンPAの構造体STの間からEGが除去される。EGは、水よりも低い表面張力を有しているので、乾燥工程（S16）におけるパターン倒れを抑制できる。
- [0173] 乾燥工程（S16）の開始から予め定める期間が経過すると、制御装置303は、スピนมータ514を制御してスピンチャック305の回転を停止

させる。また、制御装置303は、ヒータ318をオフにする。その後、搬送ロボットCRが、処理ユニット302に進入して、処理済みの基板Wを処理ユニット302外へと搬出する（図17のステップS17）。その基板Wは、搬送ロボットCRから搬送ロボットIRへと渡され、搬送ロボットIRによって、キャリアCに収納される。

[0174] 以上により、第3の実施形態によれば、基板Wの水の液膜345にEGが供給される。これにより、水とEGとが混ざり合い、基板Wの上面において、混合液の液膜350が形成される。そして、混合液の液膜350が加熱されることにより、その混合液の液膜350中に含まれる水が蒸発し、その結果、混合液の液膜350中の水をEGに完全置換できる。

[0175] EGの供給により混合液の液膜350を形成し、この混合液の液膜350中に含まれる水を蒸発させてEGのみを残存させるので、水のEGへの置換速度を速めることができる。これにより、基板Wの上面上の水を、短時間でEGに完全置換できる。ゆえに、パターンPAの倒壊を抑制しながら、基板Wの上面を短時間で乾燥できる。これにより、基板Wの乾燥時間の短縮化を図ることができ、かつEGの使用量の低減を図ることができる。

[0176] また、混合液加熱工程（図17のS15）において、混合液の液膜350に対する加熱温度が、水の沸点よりも高くかつEGの沸点よりも低い所定の高温（たとえば約150℃）に設定されている。そのため、水／EG混合液中のEGはほとんど蒸発しないが、水／EG混合液中の水の蒸発は促進される。すなわち、混合液の液膜350中の水だけを、効率良く蒸発させることができる。これにより、低表面張力液体による完全置換を、より一層短時間で実現できる。

[0177] また、混合液の液膜350に対する加熱温度がEGの沸点よりも低いので、混合液加熱工程（図17のS15）後において、基板Wの上面に、所定の厚みを有するEGの液膜を保持できる。

[0178] また、基板Wの上面にパドル状の水の液膜345を形成し、その水の液膜345にEGを供給することにより、混合液の液膜350を基板Wの上面に

形成するので、基板WからのEGの排出を抑制できる。これにより、EGの使用量の更なる低減を図ることができる。

[0179] 図20は、この発明の第4の実施形態に係る基板処理装置501に備えられた処理ユニット502の構成例を説明するための図解的な断面図である。

[0180] 第4の実施形態において、前述の第3の実施形態に示された各部に対応する部分には、図15～図19Fの場合と同一の参照符号を付して示し、説明を省略する。

[0181] 処理ユニット502が、第3の実施形態に係る処理ユニット302と相違する主たる一の点は、スピチャック305に代えてスピチャック（基板保持ユニット）505を備えた点である。すなわち、処理ユニット302は、ホットプレート309を備えていない。

[0182] また、処理ユニット502が、第3の実施形態に係る処理ユニット302と相違する主たる他の点は、スピチャック505に保持されている基板Wの上面に気体を供給するための気体ユニット537をさらに含む点である。

[0183] スピチャック505として、基板Wを水平方向に挟んで基板Wを水平に保持する挟持式のチャックが採用されている。具体的には、スピチャック505は、スピモータ514と、このスピモータ514の駆動軸と一体化されたスピ軸515と、スピ軸515の上端に略水平に取り付けられた円板状のスピベース516とを含む。

[0184] スピベース516は、基板Wの外径よりも大きな外径を有する水平な円形の上面516aを含む。上面516aには、その周縁部に複数個（3個以上。たとえば6個）の挟持部材517が配置されている。複数個の挟持部材517は、スピベース516の上面周縁部において、基板Wの外周形状に対応する円周上で適当な間隔を空けてたとえば等間隔に配置されている。

[0185] 気体ユニット537は、不活性ガスの一例としての窒素ガスを基板Wの上面に向けて吐出する気体ノズル535と、気体ノズル535が先端部に取り付けられた第2のノズルアーム536と、第2のノズルアーム536を移動させることにより、気体ノズル535を移動させる第2のノズル移動ユニッ

ト 5 3 8 とを含む。気体ノズル 5 3 5 は、その吐出口をたとえば下方に向けた状態で、水平方向に延びる第 2 のノズルアーム 5 3 6 に取り付けられている。

[0186] 気体ノズル 5 3 5 には、不活性ガス供給源からの高温（常温よりも高温。たとえば 3 0 ～ 3 0 0 ℃）の不活性ガスが供給される気体配管 5 3 9 が接続されている。気体配管 5 3 9 の途中部には、気体ノズル 5 3 5 からの不活性ガスの供給／供給停止を切り換えるための気体バルブ 5 4 0 と、気体配管 5 3 9 の開度を調節して、気体ノズル 5 3 5 から吐出される不活性ガスの流量を調整するための第 2 の流量調整バルブ 5 4 1 とが介装されている。気体バルブ 5 4 0 が開かれると、気体配管 5 3 9 から気体ノズル 5 3 5 に供給された不活性ガスが、吐出口から吐出される。また、気体バルブ 5 4 0 が閉じられると、気体配管 5 3 9 から気体ノズル 5 3 5 への不活性ガスの供給が停止される。不活性ガスは、窒素ガスに限らず、C D A（低湿度の清浄空気）であってもよい。

[0187] 図 2 1 は、基板処理装置 5 0 1 の主要部の電氣的構成を説明するためのブロック図である。

[0188] 制御装置 3 0 3 は、予め定められたプログラムに従って、スピンモータ 5 1 4、第 1 および第 2 のノズル移動ユニット 3 3 1、5 3 8 等の動作を制御する。さらに、制御装置 3 0 3 は、薬液バルブ 3 2 5、水バルブ 3 2 8、E G バルブ 3 3 3、気体バルブ 5 4 0、第 1 および第 2 の流量調整バルブ 3 3 4、5 4 1 等の開閉動作等を制御する。

[0189] 図 2 2 は、基板処理装置 5 0 1 による基板処理の一例を説明するための流れ図である。図 2 3 A ～ 2 3 F は、混合液形成工程（図 2 2 の S 2 4）、液膜除去領域形成工程（図 2 2 の S 2 5）および液膜除去領域拡大工程（図 2 2 の S 2 6）の様子を説明するための図解的な断面図である。図 2 1 ～ 図 2 3 F を参照しながら、基板処理装置 5 0 1 による基板処理について説明する。

[0190] 未処理の基板 W は、搬送ロボット I R、C R によって、処理チャンバ 5 0

4 内に搬入され、基板Wがその表面（処理対象面。この実施形態ではパターン形成面）を上方に向けた状態でスピチャック505に受け渡され、スピチャック505に基板Wが保持される（S21：基板搬入工程（基板保持工程））。基板Wの搬入に先立って、EGノズル329および気体ノズル535は、スピチャック505の側方に設定されたホーム位置に退避させられている。

[0191] 搬送ロボットCRが処理ユニット502外に退避した後、制御装置303は、基板Wの回転を開始し、薬液工程（ステップS22）、リンス工程（ステップS23）および混合液形成工程（ステップS24）を順に実行する。薬液工程（S22）、リンス工程（S23）および混合液形成工程（S24）は、それぞれ、第3の実施形態に係る薬液工程（S12）、リンス工程（S13）および混合液形成工程（S14）と同等の工程であるので、それらの説明を省略する。

[0192] 混合液形成工程（S24）では、基板Wの上面に、混合液の液膜350が形成される（図23Aおよび図19C参照）。混合液形成工程（S24）の終了に先立って、制御装置303は、第2のノズル移動ユニット538を制御して、図23Bに示すように、気体ノズル535をスピチャック505の側方のホーム位置から、基板Wの上方に配置する。

[0193] 混合液形成工程（S24）の開始から予め定める期間が経過すると、制御装置303は、乾燥工程を実行する。乾燥工程では、液膜除去領域形成工程（S25）と、液膜除去領域拡大工程（S26）と、加速工程（S27）とがこの順で実行される。液膜除去領域形成工程（S25）は、混合液の液膜350の中央部に、混合液が除去された液膜除去領域355を形成する工程である。液膜除去領域拡大工程（S26）は、液膜除去領域355を基板Wの上面全域まで拡大させる工程である。

[0194] 液膜除去領域形成工程（S25）では、制御装置303は、気体バルブ540を開いて、気体ノズル535から基板Wの上面中央部に向けて不活性ガスを吐出すると共に（気体吹き付け工程）、スピモータ514を制御して

基板Wを所定の穴開け速度（たとえば約50rpm）まで加速させる（高速回転工程）。基板Wの上面の混合液の液膜350の中央部に不活性ガスが吹き付けられることにより、混合液の液膜350の中央部にある水／EG混合液が、吹き付け圧力（ガス圧）によって当該基板Wの上面の中央部から吹き飛ばされて除去される。また、基板Wの回転速度が前記の穴開け速度（たとえば約50rpm）に達することにより、基板W上の混合液の液膜350に比較的強い遠心力が作用する。これらにより、図23Cに示すように、基板Wの上面中央部に円形の液膜除去領域355が形成される。穴開け速度は、約50rpmとしたが、それ以上の回転速度であってもよい。液膜除去領域形成工程（S25）に次いで液膜除去領域拡大工程（S26）が実行される。

[0195] 液膜除去領域拡大工程（S26）では、制御装置303は、スピンモータ514を制御して、基板Wの回転速度を、所定の第1の乾燥速度（たとえば1000rpm）まで上昇させる。この基板Wの回転速度の上昇に伴って、図23D、23Eに示すように液膜除去領域355が拡大する。液膜除去領域355の拡大により、混合液の液膜350の、液膜除去領域355および基板W上面との気固液界面360が基板Wの径方向外方に向けて移動する。そして、図23Fに示すように、液膜除去領域355が基板Wの全域に拡大させられることにより、混合液の液膜350が全て基板W外に排出される。

[0196] 液膜除去領域355が基板Wの上面の全域に拡大した後、液膜除去領域拡大工程が終了する。液膜除去領域拡大工程の終了に伴い、制御装置303は、気体バルブ540を閉じて、気体ノズル535からの不活性ガスの吐出を停止させる。

[0197] 次いで、制御装置303は、加速工程（S27）を実行する。具体的には、制御装置303は、基板Wの回転速度を約1500rpmまで上昇させる。これにより、基板Wの上面への、より一層の乾燥が図られる。

[0198] 加速工程（S27）の開始から予め定める期間が経過すると、制御装置303は、スピンモータ514を制御してスピンチャック305の回転を停止

させる。その後、搬送ロボットCRが、処理ユニット502に進入して、処理済みの基板Wを処理ユニット502外へと搬出する（ステップS28）。その基板Wは、搬送ロボットCRから搬送ロボットIRへと渡され、搬送ロボットIRによって、キャリアCに収納される。

[0199] 図23は、混合液の液膜350の内周部分を説明するための拡大断面図である。

[0200] 液膜除去領域355の形成後において、気固液界面360では、沸点の低い水が主として蒸発させられ、その結果、EGの濃度が上昇する。このとき、混合液の液膜の内周部分370では、気固液界面360から離反するに従ってEGの濃度が低くなるような濃度勾配が形成される。この実施形態では、気固液界面360ではEGのみが存在するように、混合液の液膜350のEG濃度が定められている（すなわち、混合液形成工程（S24）におけるEGの供給量が定められている）。この場合、気固液界面360において、水をEGに完全置換できる。

[0201] 以上により、この実施形態によれば、基板Wの水の液膜345にEGが供給される。これにより、水とEGとが混ざり合い、基板Wの上面において、混合液の液膜350が形成される。

[0202] そして、その混合液の液膜350に液膜除去領域355が形成され、さらに、その液膜除去領域355が基板W全域を覆うまで拡大される。基板Wの上面では、混合液の液膜350の気固液界面360で水／EG混合液が蒸発しながら、液膜除去領域355が拡大する。気固液界面360では、沸点の低い水が主として蒸発させられ、その結果、EGの濃度が上昇する。このとき、気固液界面360ではEGのみが存在し、混合液の液膜の内周部分370では、気固液界面360から離反するに従ってEGの濃度が低くなるような濃度勾配が形成される。すなわち、気固液界面360において、水をEGに完全置換できる。パターンPA間から液体が完全に除去されるときに、パターンPAに、当該液体の表面張力が作用すると考えられている。気固液界面360においてEGに完全置換することにより、パターンPAから液体が

完全に除去されるときのパターンP Aに作用する表面張力を低く抑えることができるから、パターンP Aの倒壊を抑制できる。

[0203] また、E Gの供給により混合液の液膜350を形成し、この混合液の液膜350中に含まれる水を蒸発させてE Gのみを残存させるので、水のE Gへの置換速度を速めることができる。これにより、基板Wの上面上の水を、短時間でE Gに完全置換できる。ゆえに、パターンP Aの倒壊を抑制しながら、基板Wの上面を短時間で乾燥できる。これにより、基板Wの乾燥時間の短縮化を図ることができ、かつE Gの使用量の低減を図ることができる。

[0204] また、高温の不活性ガスを基板Wの上面に供給することにより、混合液の液膜350の気固液界面360における水の蒸発を促進させることができる。これにより、混合液の液膜350の気固液界面360において、E Gに完全置換させることができる。

[0205] また、基板Wの上面にパドル状の水の液膜345を形成し、その水の液膜345にE Gを供給することにより、混合液の液膜350を基板Wの上面に形成するので、基板WからのE Gの排出を抑制できる。これにより、E Gの使用量の更なる低減を図ることができる。

[0206] 本発明は、バッチ式の基板処理装置に適用することもできる。

図25は、本発明の第5の実施形態に係る基板処理装置601の概略構成を説明するための模式図である。

[0207] 基板処理装置601は、複数枚の基板Wを一括して処理するバッチ式の基板処理装置である。基板処理装置601は、薬液を貯留する薬液貯留槽602と、水を貯留する水貯留槽603と、E G混合液を貯留するE G貯留槽604と、E G貯留槽604に貯留されているE Gに基板Wを浸漬させるリフタ605と、リフタ605を昇降させるためのリフタ昇降ユニット606とを含む。リフタ605は、複数枚の基板Wの各々を、鉛直な姿勢で支持する。リフタ昇降ユニット606は、リフタ605に保持されている基板WがE G貯留槽604内に位置する処理位置（図25に実線で示す位置）と、リフタ605に保持されている基板WがE G貯留槽604の上方に位置する退避

位置（図１２に二点鎖線で示す位置）との間でリフタ６０５を昇降させる。

[0208] E G貯留槽６０４には、貯留されているE G中に浸漬され、当該E Gを加熱して温度調節するヒータ６０７が設けられている。ヒータ６０７として、シースヒータを例示できる。また、E G貯留槽６０４には、E Gの液温を計測する温度計（図示しない）や、E G貯留槽６０４内の液量を監視する液量センサ（図示しない）等がさらに設けられている。E G貯留槽６０４に貯留されているE Gの液温は、たとえば約１５０℃に温度調整されている。

[0209] 基板処理装置６０１における一連の処理では、基板処理装置６０１の処理ユニットに搬入された複数枚の基板Wは、薬液貯留槽６０２に貯留されている薬液に浸漬される。これにより、薬液処理（洗浄処理やエッチング処理）が各基板Wに施される。薬液への浸漬開始から予め定める期間が経過すると、複数枚の基板Wは薬液貯留槽６０２から引き上げられ、水貯留槽６０３へと移される。次いで、複数枚の基板Wは、水貯留槽６０３に貯留されている水に浸漬される。これにより、リンス処理が基板Wに施される。水への浸漬開始から予め定める期間が経過すると、基板Wは水貯留槽６０３から引き上げられ、E G貯留槽６０４へと移される。

[0210] そして、リフタ昇降ユニット６０６が制御されて、リフタ６０５が退避位置から処理位置に移動させられることにより、リフタ６０５に保持されている複数枚の基板WがE Gに浸漬される。この浸漬により、基板Wの表面（処理対象面。この実施形態ではパターン形成面）に残留している水にE Gが供給される。これにより、水とE Gとが混ざり合い、基板Wの上面に水／E G混合液が供給される。

[0211] E G貯留槽６０４に貯留されているE Gが約１５０℃に温度調整されているので、基板Wの上面の水／E G混合液が加熱される（混合液加熱工程）。その結果、基板Wの上面に供給されている水／E G混合液に含まれる水が沸騰し、水／E G混合液から水が蒸発する。基板Wの表面の液体がE Gのみを含むようになる。これにより、基板Wの表面の水をE Gに完全置換できる。ゆえに、E Gからの基板Wの引上げ時における基板Wの表面のパターン倒れ

を抑制できる。

[0212] また、本願発明者らは、パーティクルを含む水／EG混合液をシリコン基板上に塗布し、その後の基板の上面における水／EG混合液の乾燥過程を光学顕微鏡で観察した。水／EG混合液として、2重量％のEG濃度を有する水／EG混合液と、20重量％のEG濃度を有する水／EG混合液とを用いて試験をし、それぞれについて観察を行った。この場合、水としてDIWを用いた。

[0213] 塗布直後には、いずれの場合もコンタクトラインにパーティクルが集まってくるが、2重量％のEG濃度を有する水／EG混合液では、その後やがてコンタクトラインから離反する方向にパーティクルが移動した。これに対し、20重量％のEG濃度を有する水／EG混合液では、その後も、パーティクルがコンタクトラインに集まったままであった。

[0214] また、2重量％のEG濃度を有する水／EG混合液では、IPA蒸気の雰囲気下で同等の実験を行ったが、その場合も、コンタクトラインに集まったパーティクルが、その後コンタクトラインから離反する方向に移動するのが観察された。

[0215] また、本願発明者らは、パーティクルを含む水、パーティクルを含む、IPAと水との混合液（以下、「IPA／水混合液」という）、およびパーティクルを含む水／EG混合液をそれぞれ酸化シリコン膜（厚さ78nm）のチップ上に塗布し、それぞれのチップをスピコートで回転させて、その後のパーティクルの量を調べた。この場合、事前に与えられているパーティクルの量は互いに等しい。また、水としてDIWを用い、水／EG混合液のEG濃度は10重量％であった。また、IPA／水混合液におけるIPAの濃度は、たとえば5重量％である。

[0216] パーティクルを含む水では、汚染範囲が1.087％であったのに対し、IPA／水混合液では、汚染範囲が2.235％であり、水／EG混合液では、汚染範囲が0.007％であった。

[0217] この理由は、IPA／水混合液では、気固液界面でIPAが主として蒸発

した結果、気固液界面に向かうマランゴニ対流が発生し、これによりパーティクルがより一層気固液界面へと促されたものと考えられる。その結果、パーティクル性能が悪化している。

一方、水／EG混合液では、気固液界面で水が主として蒸発した結果、気固液界面から離れる方向に向かうマランゴニ対流が発生し、これにより、パーティクルのチップ表面への析出が抑制されたものと考えられる。

[0218] 図15は、処理ユニット302の構成例を説明するための図解的な断面図である。

[0219] 処理ユニット302は、箱形の処理チャンバ304と、処理チャンバ304内で一枚の基板Wを水平な姿勢で保持して、基板Wの中心を通る鉛直な回転軸線A2まわりに基板Wを回転させるスピチャック（基板保持ユニット）305と、スピチャック305に保持されている基板Wの上面に薬液を供給するための薬液供給ユニット306と、スピチャック305に保持されている基板Wの上面に、処理例の一例としての水を供給するための水供給ユニット（処理液供給ユニット）307と、基板Wの上面（表面）に、水（処理液）よりも沸点が高くかつ当該水（処理液）よりも低い表面張力を有する低表面張力液体の一例としてのエチレングリコール（以下、「EG」という）を供給するEG供給ユニット（低表面張力液体供給ユニット）308と、スピチャック305に保持されている基板Wの下面に対向配置され、基板Wの上面に形成された水／EG混合液の液膜（以下、「混合液の液膜」という）350（図18B等参照）を、基板Wを介して下方から加熱するためのホットプレート（加熱ユニット）309と、スピチャック305を取り囲む筒状の処理カップ310とを含む。

[0220] 処理チャンバ304は、箱状の隔壁311と、隔壁311の上部から隔壁311内（処理チャンバ304内に相当）に清浄空気を送る送風ユニットとしてのFFU（ファン・フィルタ・ユニット）312と、隔壁311の下部から処理チャンバ304内の気体を排出する排気装置（図示しない）とを含む。

[0221] F F U 3 1 2は隔壁3 1 1の上方に配置されており、隔壁3 1 1の天井に取り付けられている。F F U 3 1 2は、隔壁3 1 1の天井から処理チャンバ3 0 4内に清浄空気を送る。排気装置は、処理カップ3 1 0内に接続された排気ダクト3 1 3を介して処理カップ3 1 0の底部に接続されており、処理カップ3 1 0の底部から処理カップ3 1 0の内部を吸引する。F F U 3 1 2および排気装置により、処理チャンバ3 0 4内にダウンフロー（下降流）が形成される。

[0222] スピンチャック3 0 5として、基板Wを水平方向に挟んで基板Wを水平に保持する挟持式のチャックが採用されている。具体的には、スピンチャック3 0 5は、鉛直に延びる筒状のスピン軸3 1 4と、スピン軸3 1 4の上端に水平姿勢に取り付けられた円板状のスピンベース3 1 5と、スピンベース3 1 5に等間隔で配置された複数個（少なくとも3個。たとえば6個）の挟持ピン3 1 6と、スピン軸3 1 4に連結されたスピンモータ3 1 7とを含む。複数個の挟持ピン3 1 6は、スピンベース3 1 5の上面周縁部において、基板Wの外周形状に対応する円周上で適当な間隔を空けてたとえば等間隔に配置されている。複数の挟持ピン3 1 6は、それぞれ、上向きの挟持ピン（下側が支持された挟持ピン）であり、基板Wの周縁部と当接して基板Wを挟持することができる挟持位置と、この挟持位置よりも基板Wの径方向外方の開放位置との間で変位されるようになっている。スピンチャック3 0 5は、各挟持ピン3 1 6を基板Wの周縁部に当接させて挟持することにより、基板Wがスピンチャック3 0 5に強固に保持される。各挟持ピン3 1 6には、当該挟持ピン3 1 6を変位させるための駆動機構（図示しない）が結合されている。また、挟持部材として、挟持ピン3 1 6に代えて、下向きの挟持ピン（上側が支持された挟持ピン）が採用されていてもよい。

[0223] スピンモータ3 1 7は、たとえば電動モータである。挟持ピン3 1 6によって保持された基板Wは、スピンモータ3 1 7からの回転駆動力がスピン軸3 1 4に伝えられることにより、基板Wの中心を通る鉛直な回転軸線A 2まわりにスピンベース3 1 5と一体的に回転させられる。

[0224] ホットプレート309は、たとえば水平平坦な表面を有する円板状に形成されており、基板Wの外径と同等の外径を有している。ホットプレート309は、円形を有する上面が、スピinchャック305に保持された基板Wの下面（裏面）に対向している。ホットプレート309は、スピンベース315の上面と、スピinchャック305に保持される基板Wの下面との間に水平姿勢で配置されている。ホットプレート309は、セラミックや炭化ケイ素（SiC）を用いて形成されており、その内部にヒータ318が埋設されている。ヒータ318の加熱によりホットプレート309全体が温められて、ホットプレート309が基板Wを加熱するように機能する。ホットプレート309の上面の全域において、ヒータ318のオン状態における当該上面の単位面積当たりの発熱量は均一に設定されている。ホットプレート309は、スピンベース315およびスピン軸314を上下方向に貫通する貫通穴319を回転軸線A2に沿って鉛直方向（スピンベース315の厚み方向）に挿通する支持ロッド320により支持されている。支持ロッド320の下端は、スピinchャック305の下方の周辺部材に固定されている。ホットプレート309がスピンモータ317に連結されていないので、基板Wの回転中であっても、ホットプレート309は回転せずに静止（非回転状態）している。

[0225] 支持ロッド320には、ホットプレート309を昇降させるためのヒータ昇降ユニット321が結合されている。ホットプレート309は、ヒータ昇降ユニット321により水平姿勢を維持したまま昇降される。ヒータ昇降ユニット321は、たとえばボールねじやモータによって構成されている。ホットプレート309は、ヒータ昇降ユニット321の駆動により、スピinchャック305に保持された基板Wの下面から離間する下位置（図18A等参照）と、スピinchャック305に保持された基板Wの下面に微小間隔を隔てて接近する上位置（図18B参照）との間で昇降させられる。

[0226] ホットプレート309の上面が上位置にある状態で、基板Wの下面とホットプレート309の上面との間の間隔はたとえば0.3mm程度に設定され

ており、ホットプレート309の上面が下位置にある状態で、基板Wの下面とホットプレート309の上面との間の間隔は、たとえば10mm程度に設定されている。このように、ホットプレート309と基板Wとの間隔を変更させることができる。

[0227] 薬液供給ユニット306は、薬液ノズル323を含む。薬液ノズル323は、たとえば、連続流の状態で液を吐出するストレートノズルであり、スピチャック305の上方で、その吐出口を基板Wの上面中央部に向けて固定的に配置されている。薬液ノズル323には、薬液供給源からの薬液が供給される薬液配管324が接続されている。薬液配管324の途中部には、薬液ノズル323からの薬液の供給／供給停止を切り換えるための薬液バルブ325が介装されている。薬液バルブ325が開かれると、薬液配管324から薬液ノズル323に供給された連続流の薬液が、薬液ノズル323の下端に設定された吐出口から吐出される。また、薬液バルブ325が閉じられると、薬液配管324から薬液ノズル323への薬液の供給が停止される。

[0228] 薬液の具体例は、エッチング液および洗浄液である。さらに具体的には、薬液は、フッ酸、SC1（アンモニア過酸化水素水混合液）、SC2（塩酸過酸化水素水混合液）、フッ化アンモニウム、バッファードフッ酸（フッ酸とフッ化アンモニウムとの混合液）などであってもよい。

[0229] 水供給ユニット307は、水ノズル326を含む。水ノズル326は、たとえば、連続流の状態で液を吐出するストレートノズルであり、スピチャック305の上方で、その吐出口を基板Wの上面中央部に向けて固定的に配置されている。水ノズル326には、水供給源からの水が供給される水配管327が接続されている。水配管327の途中部には、水ノズル326からの水の供給／供給停止を切り換えるための水バルブ328が介装されている。水バルブ328が開かれると、水配管327から水ノズル326に供給された連続流の水が、水ノズル326の下端に設定された吐出口から吐出される。また、水バルブ328が閉じられると、水配管327から水ノズル326への水の供給が停止される。水は、たとえば脱イオン水（DIW）である。

が、D I Wに限らず、炭酸水、電解イオン水素水、オゾン水および希釈濃度（たとえば、10 ppm～100 ppm程度）の塩酸水のいずれかであってもよい。水（D I W）の沸点および表面張力は、常温で、それぞれ100℃および72.75である。

[0230] なお、薬液ノズル323および水ノズル326は、それぞれ、スピンチャック305に対して固定的に配置されている必要はなく、たとえば、スピンチャック305の上方において水平面内で揺動可能なアームに取り付けられて、このアームの揺動により基板Wの上面における処理液（薬液または水）の着液位置がスキャンされる、いわゆるスキャンノズルの形態が採用されてもよい。

[0231] E G供給ユニット308は、E Gを吐出するためのE Gノズル329と、E Gノズル329が先端部に取り付けられた第1のノズルアーム330と、第1のノズルアーム330を移動させることにより、E Gノズル329を移動させる第1のノズル移動ユニット331とを含む。E Gノズル329は、たとえば、連続流の状態でE Gを吐出するストレートノズルであり、その吐出口をたとえば下方に向けた状態で、水平方向に延びる第1のノズルアーム330に取り付けられている。

[0232] また、E G供給ユニット308は、E Gノズル329に接続され、E G供給源からのE GをE Gノズル329に供給するE G配管332と、E Gノズル329からのE Gの供給／供給停止を切り換えるためのE Gバルブ333と、E G配管332の開度を調節して、E Gノズル329から吐出されるE Gの流量を調整するための第1の流量調整バルブ334とを含む。第1の流量調整バルブ334は、弁座が内部に設けられたバルブボディ（図示しない）と、弁座を開閉する弁体と、開位置と閉位置との間で弁体を移動させるアクチュエータ（図示しない）とを含む。他の流量調整バルブについても同様である。また、E Gの沸点および表面張力は、常温で、それぞれ197.5℃および47.3である。すなわち、E Gは、水よりも沸点が高くかつ水よりも低い表面張力を有する液体である。

[0233] 図15に示すように、処理カップ310は、スピンチャック305に保持されている基板Wよりも外方（回転軸線A2から離れる方向）に配置されている。処理カップ310は、スピンベース315を取り囲んでいる。スピンチャック305が基板Wを回転させている状態で、処理液が基板Wに供給されると、基板Wに供給された処理液が基板Wの周囲に振り切られる。処理液が基板Wに供給されるとき、上向きに開いた処理カップ310の上端部310aは、スピンベース315よりも上方に配置される。したがって、基板Wの周囲に排出された薬液や水などの処理液は、処理カップ310によって受け止められる。そして、処理カップ310に受け止められた処理液は、図示しない回収装置または廃液装置に送られる。

[0234] 図16は、基板処理装置301の主要部の電氣的構成を説明するためのブロック図である。

[0235] 制御装置303は、予め定められたプログラムに従って、スピンモータ317、ヒータ昇降ユニット321および第1のノズル移動ユニット331等の動作を制御する。また、制御装置303は、薬液バルブ325、水バルブ328、EGバルブ333、第1の流量調整バルブ334等の開閉動作等を制御する。さらに、制御装置303は、ヒータ318のオンオフを制御する。

[0236] 図17は、基板処理装置301による基板処理の一例を説明するための流れ図である。図18A～18Cは、混合液形成工程（図17のS14）、混合液加熱工程（図17のS15）、および乾燥工程（図17のS16）の様子を説明するための図解的な断面図である。図19A～19Fは、リンス工程（図17のS13）、混合液形成工程（図17のS14）、混合液加熱工程（図17のS15）および乾燥工程（図17のS16）における、基板Wの表面の状態を示す図解的な断面図である。図15～図19Fを参照しながら基板処理について説明する。

[0237] 未処理の基板Wは、搬送ロボットIR、CRによってキャリアCから処理ユニット302に搬入され、処理チャンバ304内に搬入され、基板Wがそ

の表面（処理対象面。この実施形態ではパターン形成面）を上方に向けた状態でスピチャック３０５に受け渡され、スピチャック３０５に基板Ｗが保持される（Ｓ１１：基板搬入工程（基板保持工程））。基板Ｗの搬入に先立って、ＥＧノズル３２９は、スピチャック３０５の側方に設定されたホーム位置に退避させられている。また、ホットプレート３０９は、基板Ｗの下面から離間する下位置に配置されている。このとき、ヒータ３１８はオフ状態にある。

[0238] 搬送ロボットＣＲが処理ユニット３０２外に退避した後、制御装置３０３は、スピモータ３１７を制御して、基板Ｗを回転開始させ、所定の液処理回転速度（たとえば約８００ｒｐｍ）まで加速させる。

[0239] また、制御装置３０３は、ヒータ３１８をオンにする。これにより、ヒータ３１８が発熱し、ホットプレート３０９の上面温度が予め定める所定の高温まで昇温させられる。なお、ヒータ３１８のオンによりホットプレート３０９の表面は高温状態になるのであるが、ホットプレート３０９が、下位置に配置されているので、ホットプレート３０９からの熱によって基板Ｗはほとんど温められない。

[0240] 次いで、制御装置３０３は、薬液工程（ステップＳ１２）を実行する。具体的には、基板Ｗの回転速度が液処理速度に達した後、制御装置３０３は、薬液バルブ３２５を開く。それにより、回転状態の基板Ｗの上面に向けて、薬液ノズル３２３から薬液が供給される。供給された薬液は遠心力によって基板Ｗの全面に行き渡り、基板Ｗに薬液を用いた薬液処理が施される。薬液の吐出開始から予め定める期間が経過すると、制御装置３０３は、薬液バルブ３２５を閉じて、薬液ノズル３２３からの薬液の吐出を停止する。

[0241] 次いで、制御装置３０３は、リンス工程（ステップＳ１３）を実行する。リンス工程（Ｓ１３）は、基板Ｗ上の薬液を水に置換して基板Ｗ上から薬液を排除する工程である。具体的には、制御装置３０３は、水バルブ３２８を開く。それにより、回転状態の基板Ｗの上面に向けて、水ノズル３２６から水が供給される。供給された水は遠心力によって基板Ｗの全面に行き渡る。

この水によって、基板W上に付着している薬液が洗い流される。

[0242] 水の供給開始から予め定める期間が経過すると、基板Wの上面全域が水に覆われている状態で、制御装置303は、スピンモータ317を制御して、基板Wの回転速度を液処理速度からパドル速度（零または約40rpm以下の低回転速度。たとえば約10rpm）まで段階的に減速させる。その後、基板Wの回転速度をパドル速度に維持する。これにより、基板Wの上面に、基板Wの上面全域を覆う水の液膜がパドル状に支持される。この状態では、基板Wの上面の水の液膜に作用する遠心力が水と基板Wの上面との間で作用する表面張力よりも小さいか、あるいは前記の遠心力と前記の表面張力とがほぼ拮抗している。基板Wの減速により、基板W上の水に作用する遠心力が弱まり、基板W上から排出される水の量が減少する。これにより、図19Aに示すように、基板Wの上面にパドル状の水の液膜345が形成される。その後、基板Wの回転速度は、パドル速度に維持される。水の液膜345の形成後、基板Wへの水の供給が停止されるが、パドル状の水の液膜の形成後において、基板Wへの水の供給が続行されてもよい。

[0243] 次に、混合液形成工程（図17のステップS14）が実行される。

[0244] 具体的には、基板Wの減速後予め定める期間が経過すると、制御装置303は、第1のノズル移動ユニット331を制御して、EGノズル329をホーム位置から基板Wの上方の処理位置に移動させる。その後、制御装置303は、EGバルブ333を開いて、EGノズル329から基板Wの上面に向けてEGを吐出させる。さらに、制御装置303は、基板Wの上面に対するEGの供給位置を中央部と周縁部との間で移動させる。これにより、水の供給位置が、基板Wの上面全域を走査し、基板Wの上面全域にEGが直接塗布される。EGの吐出開始後しばらくの間、EGは、液膜345の内部に十分に拡がらない。その結果、図19Bに示すように、液膜345の表層部分にEGが滞留し、かつ液膜345の基層部分に水が滞留する。この状態では、液膜345において、表層部分と基層部分との中間部分にのみ、水とEGとの混合液（以下「水／EG混合液」という）が形成される。その後、時間の

経過に伴って、E Gが液膜345の全域に行き渡り、水の液膜345の全域が水／E G混合液によって置換される。すなわち、基板Wの上面に、混合液の液膜350が形成される（図18Aおよび図19C参照）。

[0245] 次いで、制御装置303は、混合液加熱工程（図17のステップS15）を実行する。

[0246] 具体的には、制御装置303は、ヒータ昇降ユニット321を制御して、図18Bに示すように、ホットプレート309を下位置（図18A等参照）から上位置まで上昇させる。ホットプレート309が上位置に配置されることにより、上位置にあるホットプレート309の上面からの熱輻射により基板Wが加熱される。また、基板Wが高温に熱せられるから、基板Wの上面上の混合液の液膜350も、基板Wの温度と同程度の高温に昇温させられる。この混合液の液膜350に対する加熱温度は、水の沸点よりも高くかつE Gの沸点よりも低い所定の高温（たとえば約150℃）に設定されている。

[0247] 混合液の液膜350の加熱により、図19Dに示すように、混合液の液膜350中に含まれる水が沸騰し、混合液の液膜350から水が蒸発する。その結果、混合液の液膜350から水が完全に除去され、図19Eに示すように、液膜がE Gのみを含むようになる。すなわち、基板Wの上面にE Gの液膜351が形成される。これにより、基板Wの上面の水をE Gに完全置換できる。

[0248] ホットプレート309の上昇から予め定める期間が経過すると、制御装置303は、図18Cに示すように、制御装置303は、ヒータ昇降ユニット321を制御して、ホットプレート309の位置を上位置（図18B参照）から下位置まで下降させる。これにより、ホットプレート309による基板Wの加熱は終了する。

[0249] 次いで、制御装置303は、スピンモータ317を制御して、図18Cに示すように、基板Wの回転速度を振り切り乾燥速度（たとえば1500rpm）まで加速させる。これにより、基板Wの上面のE Gの液膜351が振り切られて基板Wが乾燥される（スピンドライ。図17のS16：乾燥工程）

。この乾燥工程（S 1 6）では、図 1 9 F に示すように、パターン P A の構造体 S T の間から E G が除去される。E G は、水よりも低い表面張力を有しているので、乾燥工程（S 1 6）におけるパターン倒れを抑制できる。

[0250] 乾燥工程（S 1 6）の開始から予め定める期間が経過すると、制御装置 3 0 3 は、スピンモータ 5 1 4 を制御してスピンチャック 3 0 5 の回転を停止させる。また、制御装置 3 0 3 は、ヒータ 3 1 8 をオフにする。その後、搬送ロボット C R が、処理ユニット 3 0 2 に進入して、処理済みの基板 W を処理ユニット 3 0 2 外へと搬出する（図 1 7 のステップ S 1 7）。その基板 W は、搬送ロボット C R から搬送ロボット I R へと渡され、搬送ロボット I R によって、キャリア C に収納される。

[0251] 以上により、第 3 の実施形態によれば、基板 W の水の液膜 3 4 5 に E G が供給される。これにより、水と E G とが混ざり合い、基板 W の上面において、混合液の液膜 3 5 0 が形成される。そして、混合液の液膜 3 5 0 が加熱されることにより、その混合液の液膜 3 5 0 中に含まれる水が蒸発し、その結果、混合液の液膜 3 5 0 中の水を E G に完全置換できる。

[0252] E G の供給により混合液の液膜 3 5 0 を形成し、この混合液の液膜 3 5 0 中に含まれる水を蒸発させて E G のみを残存させるので、水の E G への置換速度を速めることができる。これにより、基板 W の上面上の水を、短時間で E G に完全置換できる。ゆえに、パターン P A の倒壊を抑制しながら、基板 W の上面を短時間で乾燥できる。これにより、基板 W の乾燥時間の短縮化を図ることができ、かつ E G の使用量の低減を図ることができる。

[0253] また、混合液加熱工程（図 1 7 の S 1 5）において、混合液の液膜 3 5 0 に対する加熱温度が、水の沸点よりも高くかつ E G の沸点よりも低い所定の高温（たとえば約 1 5 0 °C）に設定されている。そのため、水／E G 混合液中の E G はほとんど蒸発しないが、水／E G 混合液中の水の蒸発は促進される。すなわち、混合液の液膜 3 5 0 中の水だけを、効率良く蒸発させることができる。これにより、低表面張力液体による完全置換を、より一層短時間で実現できる。

- [0254] また、混合液の液膜350に対する加熱温度がEGの沸点よりも低いので、混合液加熱工程（図17のS15）後において、基板Wの上面に、所定の厚みを有するEGの液膜を保持できる。
- [0255] また、基板Wの上面にパドル状の水の液膜345を形成し、その水の液膜345にEGを供給することにより、混合液の液膜350を基板Wの上面に形成するので、基板WからのEGの排出を抑制できる。これにより、EGの使用量の更なる低減を図ることができる。
- [0256] 図20は、この発明の第4の実施形態に係る基板処理装置501に備えられた処理ユニット502の構成例を説明するための図解的な断面図である。
- [0257] 第4の実施形態において、前述の第3の実施形態に示された各部に対応する部分には、図15～図19Fの場合と同一の参照符号を付して示し、説明を省略する。
- [0258] 処理ユニット502が、第3の実施形態に係る処理ユニット302と相違する主たる一の点は、スピチャック305に代えてスピチャック（基板保持ユニット）505を備えた点である。すなわち、処理ユニット302は、ホットプレート309を備えていない。
- [0259] また、処理ユニット502が、第3の実施形態に係る処理ユニット302と相違する主たる他の点は、スピチャック505に保持されている基板Wの上面に気体を供給するための気体ユニット537をさらに含む点である。
- [0260] スピチャック505として、基板Wを水平方向に挟んで基板Wを水平に保持する挟持式のチャックが採用されている。具体的には、スピチャック505は、スピモータ514と、このスピモータ514の駆動軸と一体化されたスピ軸515と、スピ軸515の上端に略水平に取り付けられた円板状のスピベース516とを含む。
- [0261] スピベース516は、基板Wの外径よりも大きな外径を有する水平な円形の上面516aを含む。上面516aには、その周縁部に複数個（3個以上。たとえば6個）の挟持部材517が配置されている。複数個の挟持部材517は、スピベース516の上面周縁部において、基板Wの外周形状に

対応する円周上で適当な間隔を空けてたとえば等間隔に配置されている。

[0262] 気体ユニット537は、不活性ガスの一例としての窒素ガスを基板Wの上面に向けて吐出する気体ノズル535と、気体ノズル535が先端部に取り付けられた第2のノズルアーム536と、第2のノズルアーム536を移動させることにより、気体ノズル535を移動させる第2のノズル移動ユニット538とを含む。気体ノズル535は、その吐出口をたとえば下方に向けた状態で、水平方向に延びる第2のノズルアーム536に取り付けられている。

[0263] 気体ノズル535には、不活性ガス供給源からの高温（常温よりも高温。たとえば30～300℃）の不活性ガスが供給される気体配管539が接続されている。気体配管539の途中部には、気体ノズル535からの不活性ガスの供給／供給停止を切り換えるための気体バルブ540と、気体配管539の開度を調節して、気体ノズル535から吐出される不活性ガスの流量を調整するための第2の流量調整バルブ541とが介装されている。気体バルブ540が開かれると、気体配管539から気体ノズル535に供給された不活性ガスが、吐出口から吐出される。また、気体バルブ540が閉じられると、気体配管539から気体ノズル535への不活性ガスの供給が停止される。不活性ガスは、窒素ガスに限らず、CDA（低湿度の清浄空気）であってもよい。

[0264] 図21は、基板処理装置501の主要部の電氣的構成を説明するためのブロック図である。

[0265] 制御装置303は、予め定められたプログラムに従って、スピンモータ514、第1および第2のノズル移動ユニット331、538等の動作を制御する。さらに、制御装置303は、薬液バルブ325、水バルブ328、EGバルブ333、気体バルブ540、第1および第2の流量調整バルブ334、541等の開閉動作等を制御する。

[0266] 図22は、基板処理装置501による基板処理の一例を説明するための流れ図である。図23A～23Fは、混合液形成工程（図22のS24）、液

膜除去領域形成工程（図 2 2 の S 2 5）および液膜除去領域拡大工程（図 2 2 の S 2 6）の様子を説明するための図解的な断面図である。図 2 1～図 2 3 F を参照しながら、基板処理装置 5 0 1 による基板処理について説明する。

[0267] 未処理の基板 W は、搬送ロボット I R, C R によって、処理チャンバ 5 0 4 内に搬入され、基板 W がその表面（処理対象面。この実施形態ではパターン形成面）を上方に向けた状態でスピチャック 5 0 5 に受け渡され、スピチャック 5 0 5 に基板 W が保持される（S 2 1：基板搬入工程（基板保持工程））。基板 W の搬入に先立って、E G ノズル 3 2 9 および気体ノズル 5 3 5 は、スピチャック 5 0 5 の側方に設定されたホーム位置に退避させられている。

[0268] 搬送ロボット C R が処理ユニット 5 0 2 外に退避した後、制御装置 3 0 3 は、基板 W の回転を開始し、薬液工程（ステップ S 2 2）、リンス工程（ステップ S 2 3）および混合液形成工程（ステップ S 2 4）を順に実行する。薬液工程（S 2 2）、リンス工程（S 2 3）および混合液形成工程（S 2 4）は、それぞれ、第 3 の実施形態に係る薬液工程（S 1 2）、リンス工程（S 1 3）および混合液形成工程（S 1 4）と同等の工程であるので、それらの説明を省略する。

[0269] 混合液形成工程（S 2 4）では、基板 W の上面に、混合液の液膜 3 5 0 が形成される（図 2 3 A および図 1 9 C 参照）。混合液形成工程（S 2 4）の終了に先立って、制御装置 3 0 3 は、第 2 のノズル移動ユニット 5 3 8 を制御して、図 2 3 B に示すように、気体ノズル 5 3 5 をスピチャック 5 0 5 の側方のホーム位置から、基板 W の上方に配置する。

[0270] 混合液形成工程（S 2 4）の開始から予め定める期間が経過すると、制御装置 3 0 3 は、乾燥工程を実行する。乾燥工程では、液膜除去領域形成工程（S 2 5）と、液膜除去領域拡大工程（S 2 6）と、加速工程（S 2 7）とがこの順で実行される。液膜除去領域形成工程（S 2 5）は、混合液の液膜 3 5 0 の中央部に、混合液が除去された液膜除去領域 3 5 5 を形成する工程

である。液膜除去領域拡大工程（S 2 6）は、液膜除去領域 3 5 5 を基板 W の上面全域まで拡大させる工程である。

[0271] 液膜除去領域形成工程（S 2 5）では、制御装置 3 0 3 は、気体バルブ 5 4 0 を開いて、気体ノズル 5 3 5 から基板 W の上面中央部に向けて不活性ガスを吐出すると共に（気体吹き付け工程）、スピนมータ 5 1 4 を制御して基板 W を所定の穴開け速度（たとえば約 5 0 r p m）まで加速させる（高速回転工程）。基板 W の上面の混合液の液膜 3 5 0 の中央部に不活性ガスが吹き付けられることにより、混合液の液膜 3 5 0 の中央部にある水／E G 混合液が、吹き付け圧力（ガス圧）によって当該基板 W の上面の中央部から吹き飛ばされて除去される。また、基板 W の回転速度が前記の穴開け速度（たとえば約 5 0 r p m）に達することにより、基板 W 上の混合液の液膜 3 5 0 に比較的強い遠心力が作用する。これらにより、図 2 3 C に示すように、基板 W の上面中央部に円形の液膜除去領域 3 5 5 が形成される。穴開け速度は、約 5 0 r p m としたが、それ以上の回転速度であってもよい。液膜除去領域形成工程（S 2 5）に次いで液膜除去領域拡大工程（S 2 6）が実行される。

[0272] 液膜除去領域拡大工程（S 2 6）では、制御装置 3 0 3 は、スピนมータ 5 1 4 を制御して、基板 W の回転速度を、所定の第 1 の乾燥速度（たとえば 1 0 0 0 r p m）まで上昇させる。この基板 W の回転速度の上昇に伴って、図 2 3 D, 2 3 E に示すように液膜除去領域 3 5 5 が拡大する。液膜除去領域 3 5 5 の拡大により、混合液の液膜 3 5 0 の、液膜除去領域 3 5 5 および基板 W 上面との気固液界面 3 6 0 が基板 W の径方向外方に向けて移動する。そして、図 2 3 F に示すように、液膜除去領域 3 5 5 が基板 W の全域に拡大させられることにより、混合液の液膜 3 5 0 が全て基板 W 外に排出される。

[0273] 液膜除去領域 3 5 5 が基板 W の上面の全域に拡大した後、液膜除去領域拡大工程が終了する。液膜除去領域拡大工程の終了に伴い、制御装置 3 0 3 は、気体バルブ 5 4 0 を閉じて、気体ノズル 5 3 5 からの不活性ガスの吐出を停止させる。

- [0274] 次いで、制御装置303は、加速工程（S27）を実行する。具体的には、制御装置303は、基板Wの回転速度を約1500rpmまで上昇させる。これにより、基板Wの上面への、より一層の乾燥が図られる。
- [0275] 加速工程（S27）の開始から予め定める期間が経過すると、制御装置303は、スピンモータ514を制御してスピンチャック305の回転を停止させる。その後、搬送ロボットCRが、処理ユニット502に進入して、処理済みの基板Wを処理ユニット502外へと搬出する（ステップS28）。その基板Wは、搬送ロボットCRから搬送ロボットIRへと渡され、搬送ロボットIRによって、キャリアCに収納される。
- [0276] 図23は、混合液の液膜350の内周部分を説明するための拡大断面図である。
- [0277] 液膜除去領域355の形成後において、気固液界面360では、沸点の低い水が主として蒸発させられ、その結果、EGの濃度が上昇する。このとき、混合液の液膜の内周部分370では、気固液界面360から離反するに従ってEGの濃度が低くなるような濃度勾配が形成される。この実施形態では、気固液界面360ではEGのみが存在するように、混合液の液膜350のEG濃度が定められている（すなわち、混合液形成工程（S24）におけるEGの供給量が定められている）。この場合、気固液界面360において、水をEGに完全置換できる。
- [0278] 以上により、この実施形態によれば、基板Wの水の液膜345にEGが供給される。これにより、水とEGとが混ざり合い、基板Wの上面において、混合液の液膜350が形成される。
- [0279] そして、その混合液の液膜350に液膜除去領域355が形成され、さらに、その液膜除去領域355が基板W全域を覆うまで拡大される。基板Wの上面では、混合液の液膜350の気固液界面360で水／EG混合液が蒸発しながら、液膜除去領域355が拡大する。気固液界面360では、沸点の低い水が主として蒸発させられ、その結果、EGの濃度が上昇する。このとき、気固液界面360ではEGのみが存在し、混合液の液膜の内周部分37

0では、気固液界面360から離反するに従ってEGの濃度が低くなるような濃度勾配が形成される。すなわち、気固液界面360において、水をEGに完全置換できる。パターンPA間から液体が完全に除去されるときに、パターンPAに、当該液体の表面張力が作用すると考えられている。気固液界面360においてEGに完全置換することにより、パターンPAから液体が完全に除去されるときのパターンPAに作用する表面張力を低く抑えることができるから、パターンPAの倒壊を抑制できる。

[0280] また、EGの供給により混合液の液膜350を形成し、この混合液の液膜350中に含まれる水を蒸発させてEGのみを残存させるので、水のEGへの置換速度を速めることができる。これにより、基板Wの上面上の水を、短時間でEGに完全置換できる。ゆえに、パターンPAの倒壊を抑制しながら、基板Wの上面を短時間で乾燥できる。これにより、基板Wの乾燥時間の短縮化を図ることができ、かつEGの使用量の低減を図ることができる。

[0281] また、高温の不活性ガスを基板Wの上面に供給することにより、混合液の液膜350の気固液界面360における水の蒸発を促進させることができる。これにより、混合液の液膜350の気固液界面360において、EGに完全置換させることができる。

[0282] また、基板Wの上面にパドル状の水の液膜345を形成し、その水の液膜345にEGを供給することにより、混合液の液膜350を基板Wの上面に形成するので、基板WからのEGの排出を抑制できる。これにより、EGの使用量の更なる低減を図ることができる。

[0283] 本発明は、バッチ式の基板処理装置に適用することもできる。

図25は、本発明の第5の実施形態に係る基板処理装置601の概略構成を説明するための模式図である。

[0284] 基板処理装置601は、複数枚の基板Wを一括して処理するバッチ式の基板処理装置である。基板処理装置601は、薬液を貯留する薬液貯留槽602と、水を貯留する水貯留槽603と、EG混合液を貯留するEG貯留槽604と、EG貯留槽604に貯留されているEGに基板Wを浸漬させるリフ

タ 6 0 5 と、リフタ 6 0 5 を昇降させるためのリフタ昇降ユニット 6 0 6 とを含む。リフタ 6 0 5 は、複数枚の基板 W の各々を、鉛直な姿勢で支持する。リフタ昇降ユニット 6 0 6 は、リフタ 6 0 5 に保持されている基板 W が E G 貯留槽 6 0 4 内に位置する処理位置（図 2 5 に実線で示す位置）と、リフタ 6 0 5 に保持されている基板 W が E G 貯留槽 6 0 4 の上方に位置する退避位置（図 1 2 に二点鎖線で示す位置）との間でリフタ 6 0 5 を昇降させる。

[0285] E G 貯留槽 6 0 4 には、貯留されている E G 中に浸漬され、当該 E G を加熱して温度調節するヒータ 6 0 7 が設けられている。ヒータ 6 0 7 として、シースヒータを例示できる。また、E G 貯留槽 6 0 4 には、E G の液温を計測する温度計（図示しない）や、E G 貯留槽 6 0 4 内の液量を監視する液量センサ（図示しない）等がさらに設けられている。E G 貯留槽 6 0 4 に貯留されている E G の液温は、たとえば約 1 5 0 °C に温度調整されている。

[0286] 基板処理装置 6 0 1 における一連の処理では、基板処理装置 6 0 1 の処理ユニットに搬入された複数枚の基板 W は、薬液貯留槽 6 0 2 に貯留されている薬液に浸漬される。これにより、薬液処理（洗浄処理やエッチング処理）が各基板 W に施される。薬液への浸漬開始から予め定める期間が経過すると、複数枚の基板 W は薬液貯留槽 6 0 2 から引き上げられ、水貯留槽 6 0 3 へと移される。次いで、複数枚の基板 W は、水貯留槽 6 0 3 に貯留されている水に浸漬される。これにより、リンス処理が基板 W に施される。水への浸漬開始から予め定める期間が経過すると、基板 W は水貯留槽 6 0 3 から引き上げられ、E G 貯留槽 6 0 4 へと移される。

[0287] そして、リフタ昇降ユニット 6 0 6 が制御されて、リフタ 6 0 5 が退避位置から処理位置に移動させられることにより、リフタ 6 0 5 に保持されている複数枚の基板 W が E G に浸漬される。この浸漬により、基板 W の表面（処理対象面。この実施形態ではパターン形成面）に残留している水に E G が供給される。これにより、水と E G とが混ざり合い、基板 W の上面に水／E G 混合液が供給される。

[0288] E G 貯留槽 6 0 4 に貯留されている E G が約 1 5 0 °C に温度調整されてい

るので、基板Wの上面の水／E G混合液が加熱される（混合液加熱工程）。その結果、基板Wの上面に供給されている水／E G混合液に含まれる水が沸騰し、水／E G混合液から水が蒸発する。基板Wの表面の液体がE Gのみを含むようになる。これにより、基板Wの表面の水をE Gに完全置換できる。ゆえに、E Gからの基板Wの引上げ時における基板Wの表面のパターン倒れを抑制できる。

[0289] 以上、この発明の5つの実施形態について説明したが、この発明は、さらに他の形態で実施することもできる。

[0290] たとえば、第1の実施形態において、基板Wの回転速度をパドル速度に維持することにより基板W上面にパドル状の混合液の液膜50を形成し、このパドル状の混合液の液膜50に液膜除去領域55を設ける構成について説明したが、混合液の液膜50はパドル状に限られず、パドル速度よりも高速で回転されている水の液膜に液膜除去領域55を設けるようにしてもよい。

[0291] また、基板Wの上面に供給する気体（吐出口35aから吐出される気体）として、不活性ガスを用いる場合を例に挙げて説明したが、上面に供給する気体（吐出口35aから吐出される気体）として、水より低い表面張力を有する有機溶剤（たとえば、IPA（イソプロピルアルコール）やHFE（ハイドロフルオロエーテル））の蒸気を採用することもできる。

[0292] また、第1の実施形態において、基板Wの上面に供給する気体（吐出口35aから吐出される気体）として、不活性ガスと有機溶剤の蒸気との混合気体（たとえばN₂と有機溶剤蒸気との混合気体）を採用することもできる。

[0293] また、第1の実施形態において、基板Wの上面に供給する気体として、高温気体を用いるとして説明したが、常温気体を用いるようにしてもよい。

[0294] また、第1の実施形態において、基板Wの回転速度を上昇させ、かつ基板Wの上面に気体を供給することの双方により、混合液の液膜50に液膜除去領域55を形成した。しかしながら、基板Wの回転速度を上昇させることなく、基板Wの上面への気体の吹き付けのみにより液膜除去領域55を形成してもよいし、逆に、基板Wの回転速度を上昇させることのみによって液膜除

去領域 5 5 を形成してもよい。

[0295] さらに、第 1 の実施形態では、液膜除去領域拡大工程において、液膜除去領域 5 5 を基板 W の全域に広げるために、基板 W の回転を第 1 の乾燥速度まで加速させるようにしたが、基板 W の回転の加速に代えて、または基板 W の回転の加速に併せて、基板 W の上面への気体の吹き付け流量を増大させることにより、液膜除去領域 5 5 を広げるようにしてもよい。

[0296] また、気体ユニット 3 7 が、スピンチャック 5 に保持された基板 W の上面（表面）に対

向する対向部材を、気体ノズルと一体移動可能に含む構成であってもよい。

この対向部材は、気体ノズル 3 5 の吐出口 3 5 a を基板 W の上面に接近させた状態で、基板 W の表面に近接対向する対向面を有していてもよい。この場合、下向きの吐出口 3 5 a を有する気体ノズル 3 5 に、横向きの環状の吐出口が別途設けられていてもよい。

[0297] また、基板 W の上面に気体を供給しない場合には、気体ユニット 3 7 を廃止することもできる。

[0298] また、第 1 および第 2 の実施形態では、第 1 の液体と、第 1 の液体よりも沸点が高くかつ第 1 の液体よりも低い表面張力を有する第 2 の液体との組合せとして、水と E G との組合せを例示したが、その他の組合せとして、I P A と H F E との組合せや、水と P G M E A (propyleneglycol monomethyl ether acetate) との組合せを例示することもできる。

[0299] また、第 3 の実施形態において、ホットプレート 3 0 9 を昇降により、基板 W の加熱／非加熱を切り換える構成を例に挙げて説明したが、ホットプレート 3 0 9 に内蔵されているヒータ 3 1 8 のオンオフによって基板 W の加熱／非加熱を切り換える構成が採用されていてもよい。

[0300] また、第 3 の実施形態において、混合液の液膜 3 5 0 を、基板 W を介して下方から加熱する構成を説明したが、この構成に代えて、基板 W の上方から混合液の液膜 3 5 0 をヒータによって加熱する構成が採用されていてもよい。この場合、ヒータが基板 W よりも小径を有する場合には、ヒータが基板 W

の上面に沿って移動しながら混合液の液膜 350 を照射することが望ましい。また、ヒータが基板 W と同等かそれ以上の径を有する場合には、ヒータが基板 W 上に対向配置された状態で混合液の液膜 350 を照射する構成であってもよい。

[0301] 第 3 および第 5 の実施形態において、混合液の液膜 350 に対する加熱温度、および E G 貯留槽 604 に貯留されている E G の液温を、それぞれ約 150℃ に設定したが、これらの温度は、水の沸点よりも高くかつ E G の沸点よりも低い範囲で、所定の高温に設定することが可能である。

[0302] また、第 3 および第 4 の実施形態において、基板 W の上面にパドル状の水の液膜 345 を形成し、その水の液膜 345 に E G を供給することにより、混合液の液膜 350 を基板 W の上面に形成した。しかしながら、パドル速度よりも高速（たとえば液処理速度）で回転している基板 W の上面に E G を供給することにより、混合液の液膜 350 を形成するようにしてもよい。

[0303] また、基板 W の上面に形成した水の液膜 345 に E G を供給することにより、混合液の液膜 350 を基板 W の上面に形成したが、水の液膜が基板 W の上面に形成されていない状態（基板 W の上面に水の液滴が存在している状態や、基板の表面に液膜や液滴は存在していないが基板の表面のパターン P A 内に水が進入している状態）の基板 W の上面に E G を供給して、混合液の液膜 350 を形成するようにしてもよい。

[0304] また、第 4 の実施形態において、基板 W 上面にパドル状の混合液の液膜 350 を形成し、このパドル状の混合液の液膜 350 に液膜除去領域 355 を設ける構成について説明したが、混合液の液膜 350 はパドル状に限られず、パドル速度よりも高速で回転されている水の液膜に液膜除去領域 355 を設けるようにしてもよい。

[0305] また、第 4 の実施形態において、基板 W の上面に供給する気体として、不活性ガスを用いる場合を例に挙げて説明したが、気体として、水より低い表面張力を有する有機溶剤（たとえば、IPA（イソプロピルアルコール）や HFE（ハイドロフルオロエーテル））の蒸気を採用することもできる。

- [0306] また、第4の実施形態において、基板Wの上面に供給する気体として、不活性ガスと有機溶剤の蒸気との混合気体を採用することもできる。
- [0307] また、第4の実施形態において、基板Wの上面に供給する気体として、高温気体を用いるとして説明したが、常温気体を用いるようにしてもよい。
- [0308] また、第4の実施形態において、基板Wの回転速度を上昇させ、かつ基板Wの上面に気体を供給することの双方により、混合液の液膜350に液膜除去領域355を形成した。しかしながら、基板Wの回転速度を上昇させることなく、基板Wの上面への気体の吹き付けのみにより液膜除去領域355を形成してもよいし、逆に、基板Wの回転速度を上昇させることのみによって液膜除去領域355を形成してもよい。
- [0309] さらに、第4の実施形態では、液膜除去領域拡大工程において、液膜除去領域355を基板Wの全域に広げるために、基板Wの回転を第1の乾燥速度まで加速させるようにしたが、基板Wの回転の加速に代えて、または基板Wの回転の加速に併せて、基板Wの上面への気体の吹き付け流量を増大させることにより、液膜除去領域355を広げるようにしてもよい。
- [0310] また、気体ユニット537が、スピンチャック505に保持された基板Wの上面（表面）に対向する対向部材を、気体ノズルと一体移動可能に含む構成であってもよい。この対向部材は、気体ノズル535の吐出口を基板Wの上面に接近させた状態で、基板Wの表面に近接対向する対向面を有していてもよい。この場合、下向きの吐出口を有する気体ノズル535に、横向きの環状の吐出口が別途設けられていてもよい。
- [0311] また、基板Wの上面に気体を供給しない場合には、気体ユニット537を廃止することもできる。
- [0312] また、第4の実施形態の乾燥工程において、加速工程（S26）を省略してもよい。
- [0313] また、第3～第5の実施形態では、処理液と、当該処理液よりも沸点が高くかつ当該処理液よりも低い表面張力を有する低表面張力液体との組合せとして、水とEGとの組合せを例示したが、その他の組合せとして、IPAと

H F E との組合せや、水と P G M E A (propyleneglycol monomethyl ether acetate) との組合せを例示することもできる。

[0314] また、前述の各実施形態では、基板処理装置 1, 201, 301, 501, 601 が円板状の基板 W を処理する装置である場合について説明したが、基板処理装置 1, 201, 301, 501, 601 が、液晶表示装置用ガラス基板などの多角形の基板を処理する装置であってもよい。

[0315] 本発明の実施形態について詳細に説明してきたが、これらは本発明の技術的内容を明らかにするために用いられた具体例に過ぎず、本発明はこれらの具体例に限定して解釈されるべきではなく、本発明の範囲は添付の請求の範囲によってのみ限定される。

[0316] この出願は、2015年8月18日に日本国特許庁に提出された特願2015-161327号および特願2015-161328号にそれぞれ対応しており、これらの出願の全開示はここに引用により組み込まれるものとする。

符号の説明

- [0317]
- | | |
|-----|---------------------------|
| 1 | 基板処理装置 |
| 3 | 制御装置 |
| 5 | スピンチャック（基板保持ユニット） |
| 8 | 混合液供給ユニット |
| 14 | スピンモータ（基板回転ユニット） |
| 201 | 基板処理装置 |
| 301 | 基板処理装置 |
| 303 | 制御装置 |
| 305 | スピンチャック（基板保持ユニット） |
| 307 | 水供給ユニット（処理液供給ユニット） |
| 308 | E G 供給ユニット（低表面張力液体供給ユニット） |
| 309 | ホットプレート（加熱ユニット） |
| 501 | 基板処理装置 |

5 0 5 スピンチャック（基板保持ユニット）

6 0 1 基板処理装置

W 基板

請求の範囲

- [請求項1] 基板の表面を、処理液を用いて処理する基板処理方法であって、
 前記基板の表面に付着している処理液を、第1の液体と、前記第1の液体よりも沸点が高くかつ前記第1の液体よりも低い表面張力を有する第2の液体との混合液で置換する混合液置換工程と、
 前記混合液置換工程の後、前記基板の表面から前記混合液を除去する混合液除去工程とを含む、基板処理方法。
- [請求項2] 前記基板を水平に保持する基板保持工程をさらに含み、
 前記混合液置換工程は、前記基板の上面を覆う前記混合液の液膜を形成する液膜形成工程を含み、
 前記混合液除去工程は、
 前記混合液の前記液膜に液膜除去領域を形成する液膜除去領域形成工程と、
 前記液膜除去領域を前記基板の外周に向けて拡大させる液膜除去領域拡大工程とを含む、請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項3] 前記液膜形成工程に並行して、前記基板を静止状態とさせまたは前記回転軸線回りにパドル速度で前記基板を回転させるパドル工程をさらに含み、請求項2に記載の基板処理方法。
- [請求項4] 前記液膜除去領域形成工程は、前記基板の上面に気体を吹き付ける気体吹き付け工程を含む、請求項2または3に記載の基板処理方法。
- [請求項5] 前記気体は、常温よりも高温の高温気体を含む、請求項4に記載の基板処理方法。
- [請求項6] 前記液膜除去領域大工程は、前記基板を前記液膜形成工程時よりも高速度で回転させる高速回転工程を含む、請求項2または3に記載の基板処理方法。
- [請求項7] 前記第1の液は水を含み、
 前記第2の液はエチレングリコールを含む、請求項1に記載の基板処理方法。

- [請求項8] 基板を水平に保持する基板保持ユニットと、
第1の液体と、前記第1の液体よりも沸点が高くかつ前記第1の液体よりも低い表面張力を有する第2の液体との混合液を、前記基板の上面に供給する混合液供給ユニットと、
少なくとも混合液供給ユニットを制御する制御装置とを含み、
前記制御装置は、前記基板の上面を覆う前記混合液の液膜を形成する液膜形成工程と、前記混合液の前記液膜に液膜除去領域を形成する液膜除去領域形成工程と、前記液膜除去領域を前記基板の外周に向けて拡大させる液膜除去領域拡大工程とを実行する、基板処理装置。
- [請求項9] 基板の表面を処理液を用いて処理する基板処理方法であって、
前記処理液が残留している前記基板の表面に、前記処理液よりも沸点が高くかつ当該処理液よりも低い表面張力を有する低表面張力液体を供給することにより、前記基板の表面に、前記残留処理液と前記低表面張力液体との混合液を形成する混合液形成工程と、
前記基板の表面に供給されている前記混合液から前記処理液を蒸発させて、前記混合液における少なくとも前記基板の表面との間の界面の前記混合液を前記低表面張力液体に置換する置換工程と、
前記低表面張力液体を前記基板の表面から除去して、当該基板の表面を乾燥させる乾燥工程とを含む、基板処理方法。
- [請求項10] 前記置換工程は、前記混合液に含まれる前記処理液を蒸発させるべく、前記混合液を加熱する混合液加熱工程を含む、請求項9に記載の基板処理方法。
- [請求項11] 前記基板を水平に保持する基板保持工程をさらに含み、
前記混合液形成工程は、前記基板の上面を覆う前記混合液の液膜を形成する工程を含み、
前記混合液加熱工程は、前記混合液の液膜を加熱する工程を含む、請求項10に記載の基板処理方法。
- [請求項12] 前記混合液加熱工程は、前記処理液の沸点よりも高くかつ前記低表

面張力液体の沸点よりも低い所定の高温で前記混合液を加熱する、請求項 10 または 11 に記載の基板処理方法。

[請求項13] 前記基板を水平に保持する基板保持工程をさらに含み、
前記混合液形成工程は、前記基板の上面を覆う前記混合液の液膜を形成する工程を含み、
前記置換工程は、
前記混合液の前記液膜に液膜除去領域を形成する液膜除去領域形成工程と、

前記液膜除去領域を前記基板の外周に向けて拡大させる液膜除去領域拡大工程とを含む、請求項 9 に記載の基板処理方法。

[請求項14] 前記混合液液膜形成工程に並行して、前記基板を静止状態とさせまたは前記回転軸線回りにパドル速度で前記基板を回転させるパドル工程をさらに含む、請求項 13 に記載の基板処理方法。

[請求項15] 前記液膜除去領域形成工程は、前記基板の上面に気体を吹き付ける気体吹き付け工程を含む、請求項 13 または 14 に記載の基板処理方法。

[請求項16] 前記液膜除去領域大工程は、前記基板を前記混合液液膜形成工程時よりも高速度で回転させる高速回転工程を含む、請求項 13 または 14 に記載の基板処理方法。

[請求項17] 前記気体は、常温よりも高温の高温気体を含む、請求項 16 に記載の基板処理方法。

[請求項18] 前記処理液は水を含み、
前記低表面張力液体はエチレングリコールを含む、請求項 17 に記載の基板処理方法。

[請求項19] 基板を水平に保持するための基板保持ユニットと、
前記基板の上面に処理液を供給するための処理液供給ユニットと、
前記基板の上面に、前記処理液よりも沸点が高くかつ前記処理液よりも低い表面張力を有する低表面張力液体を供給するための低表面張

力液体供給ユニットと、

前記処理液供給ユニットおよび前記低表面張力液体供給ユニットを制御して、前記処理液が残留している前記基板の上面に、前記低表面張力液体を供給することにより、前記残留処理液と前記低表面張力液体との混合液の液膜を、当該基板の上面を覆うように形成する混合液液膜形成工程と、前記基板の上面に形成されている前記混合液の液膜から前記処理液を蒸発させて、前記混合液の液膜における前記基板の上面との間の界面の前記混合液を前記低表面張力液体に置換する置換工程と、前記低表面張力液体を前記基板の上面から除去して、当該基板の上面を乾燥させる乾燥工程とを実行する制御装置とを含む、基板処理装置。

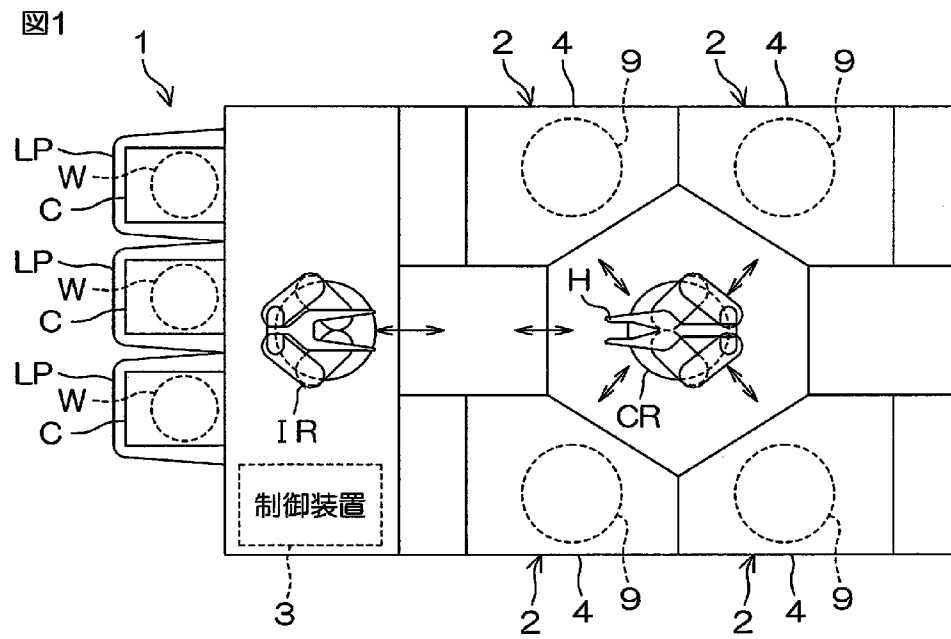
[請求項20]

前記上面に形成されている前記混合液の前記液膜を加熱するための加熱ユニットをさらに含み、

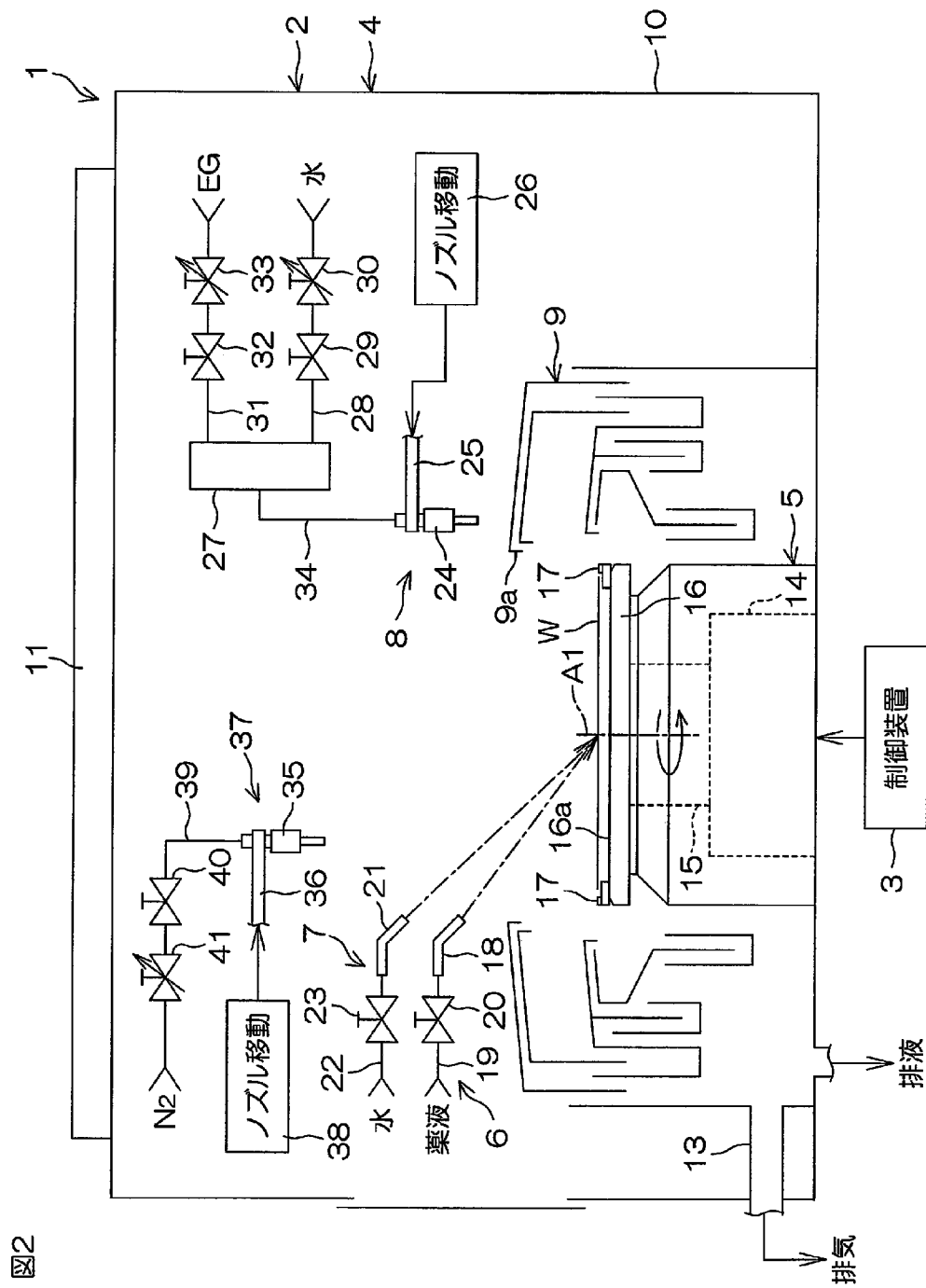
前記制御装置は、制御対象として前記加熱ユニットを含み、

前記制御装置は、前記加熱ユニットを制御して前記混合液の前記液膜を加熱することにより前記置換工程を実行する、請求項19に記載の基板処理装置。

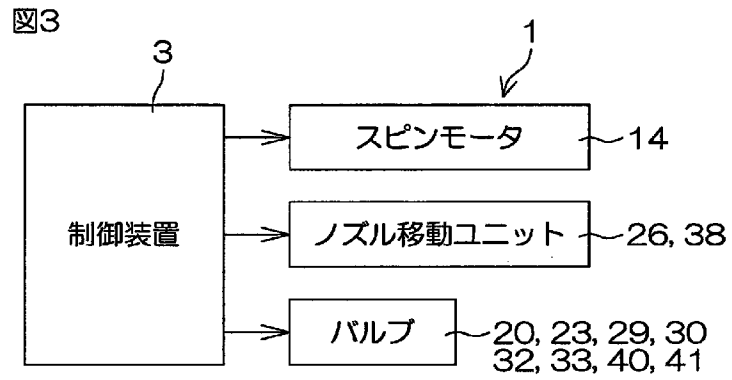
[図1]



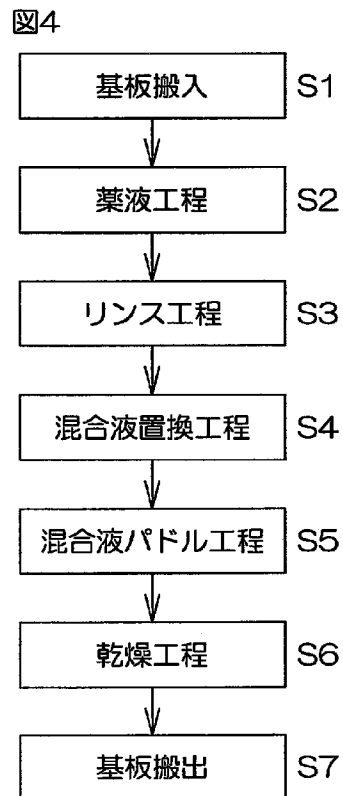
[図2]



[図3]



[図4]



[図5A-5C]

図5A

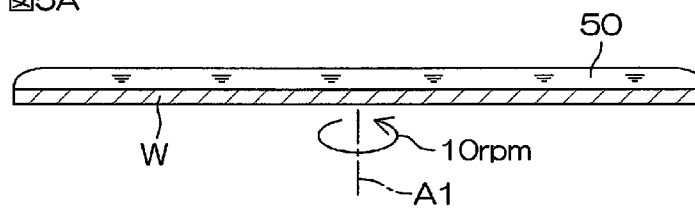


図5B

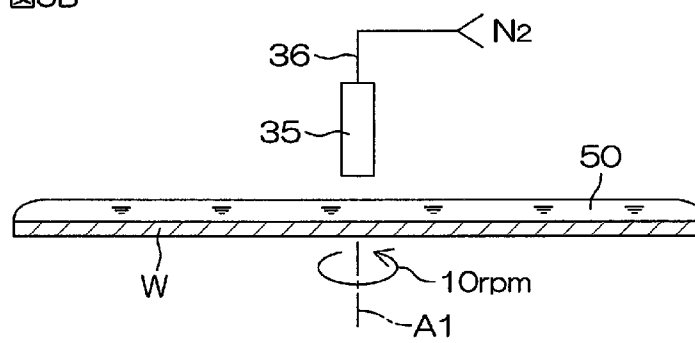
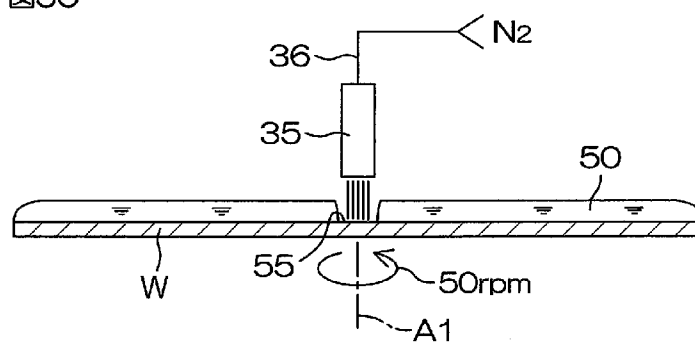


図5C



[図5D-5F]

図5D

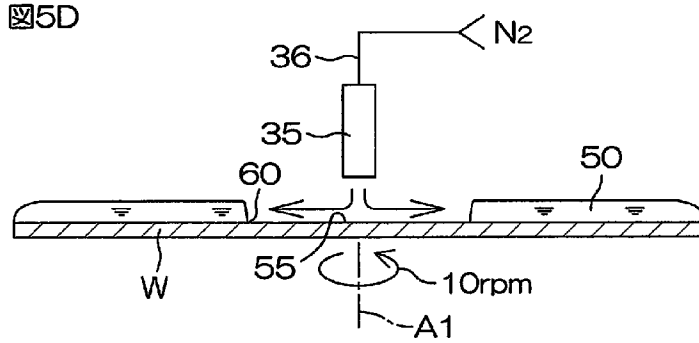


図5E

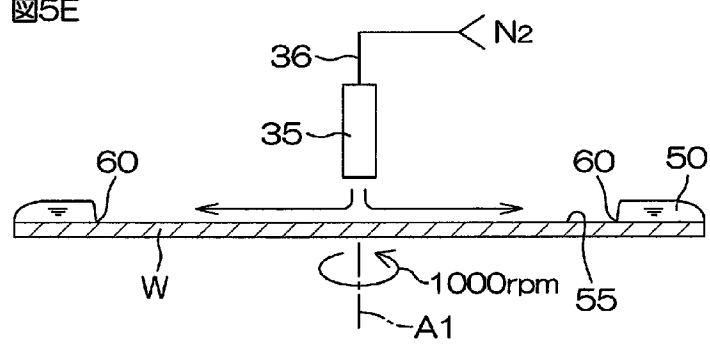
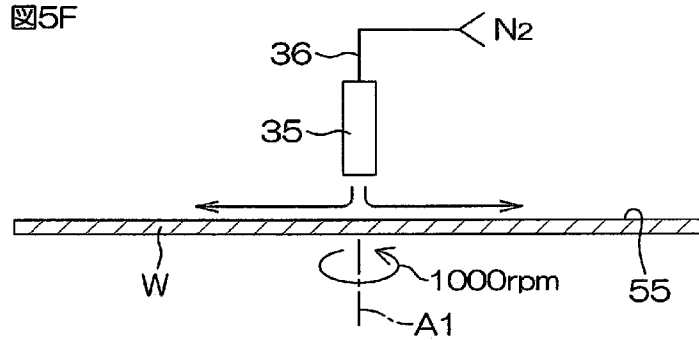
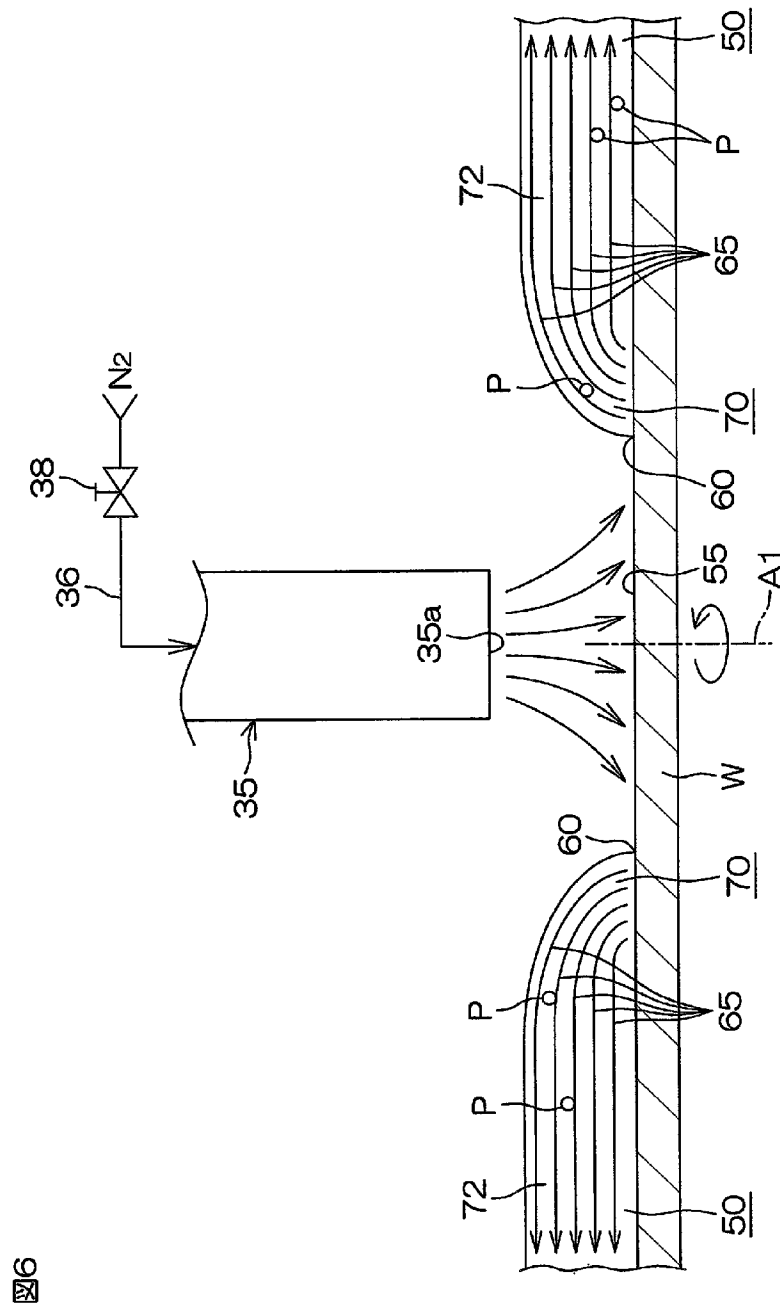


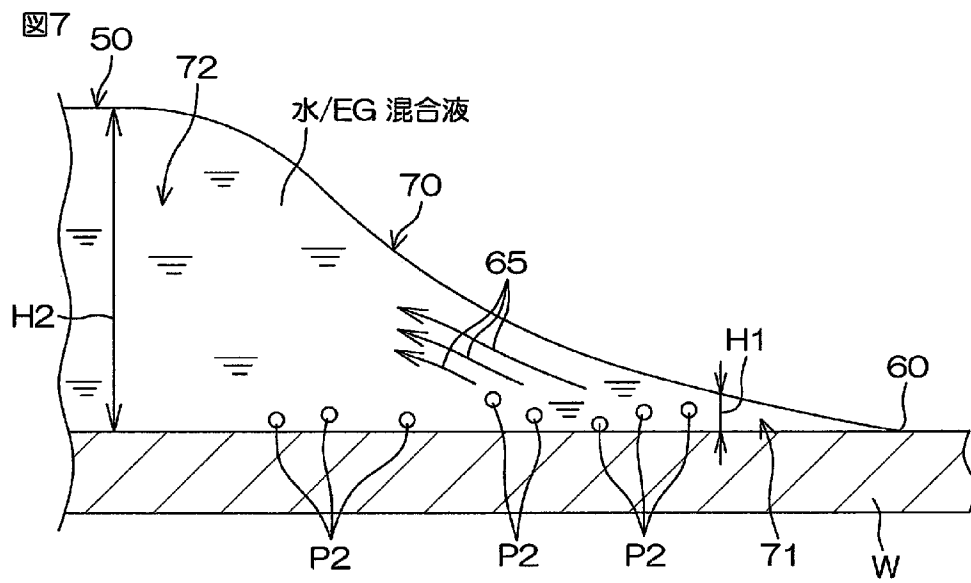
図5F



[図6]



[図7]



[図8]

図8A

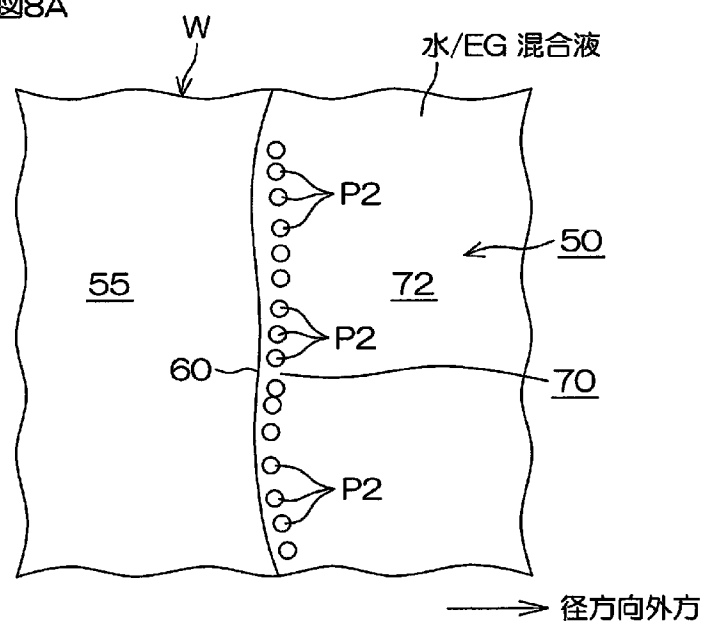
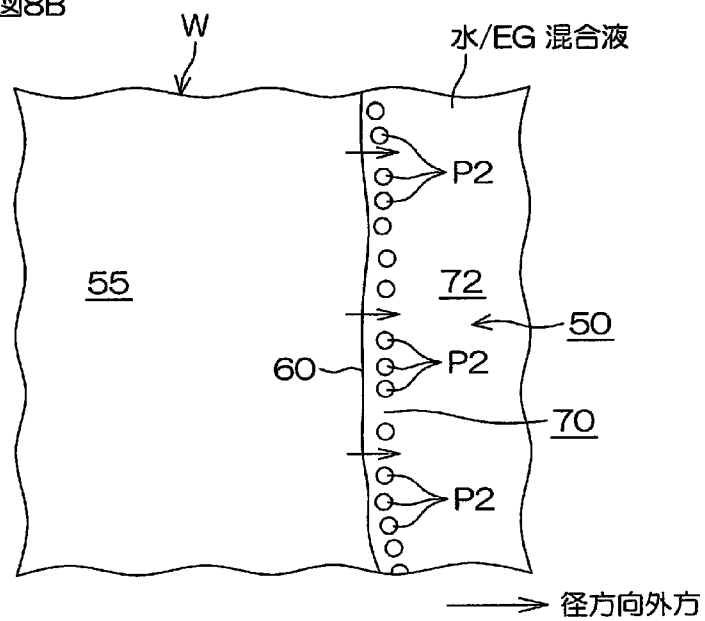
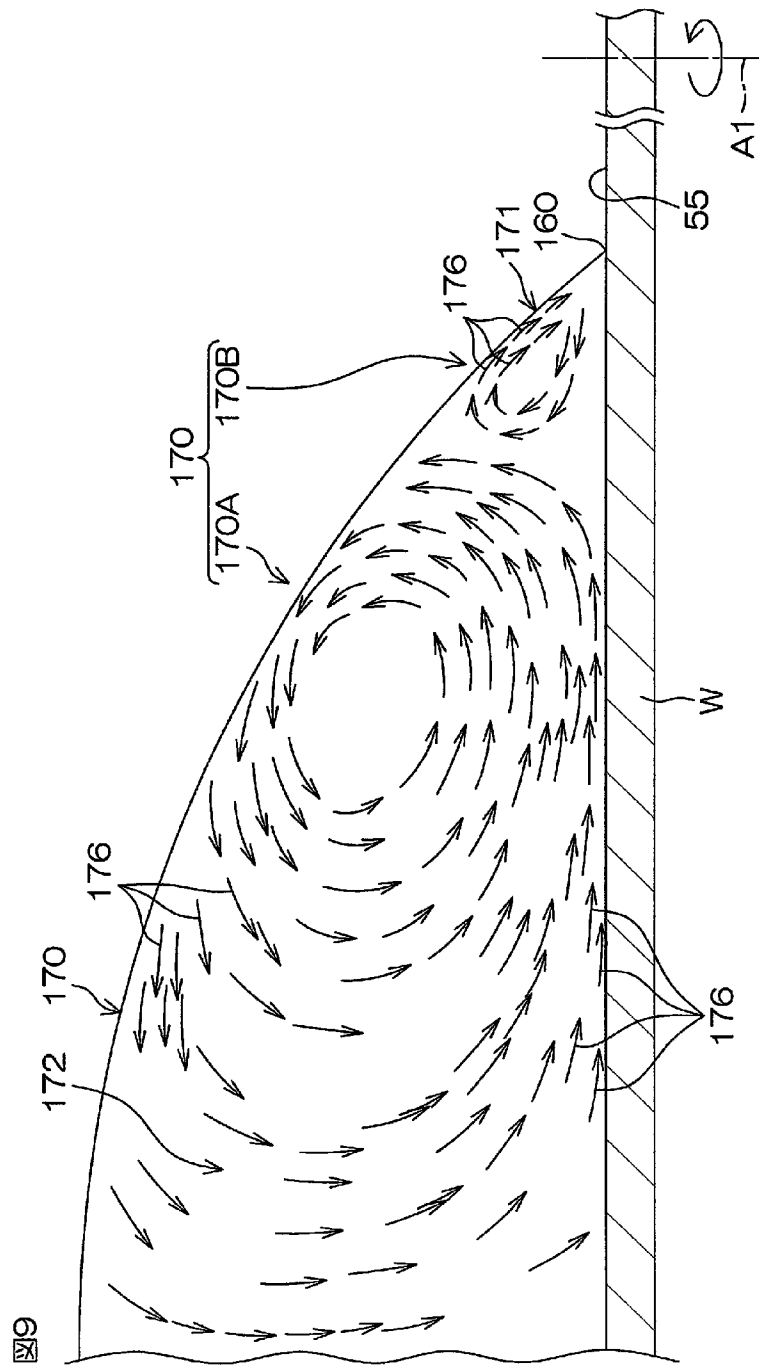


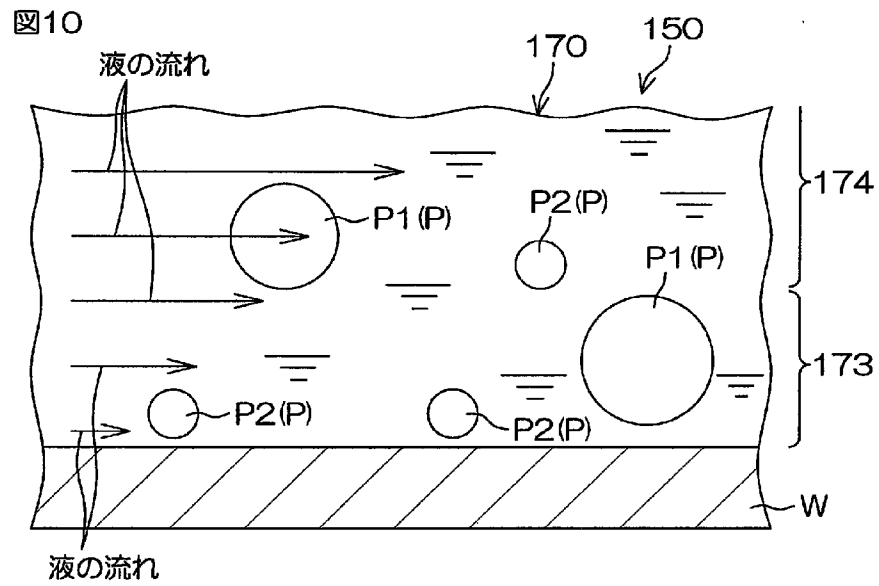
図8B



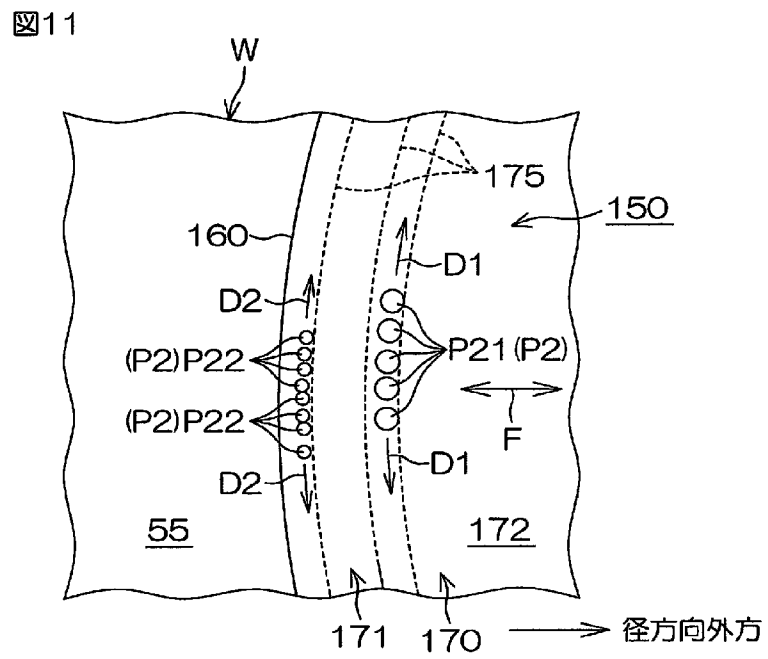
[図9]



[図10]



[図11]



[図12]

図12A

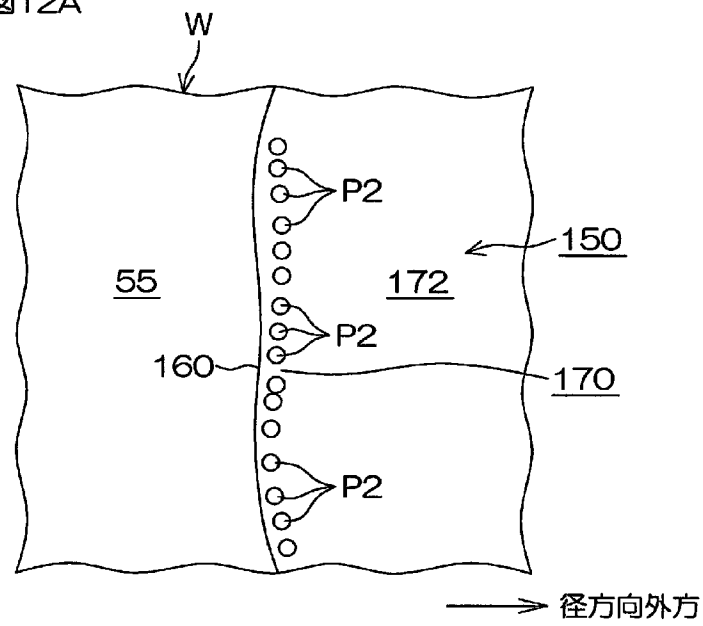
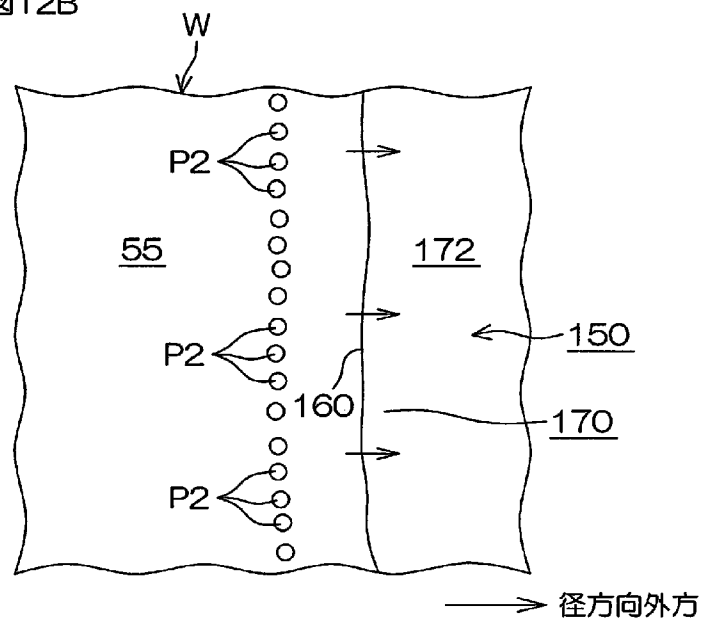
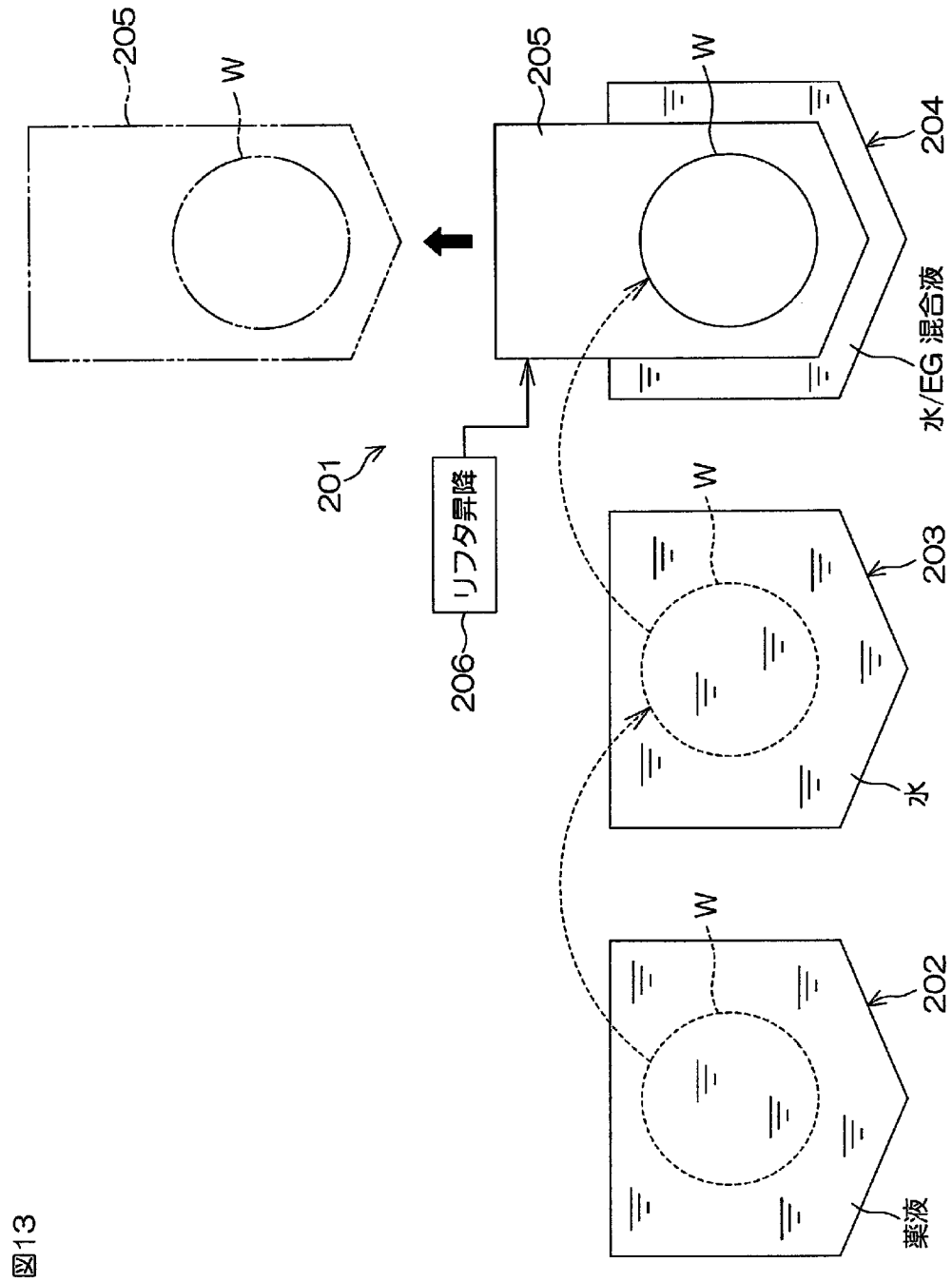


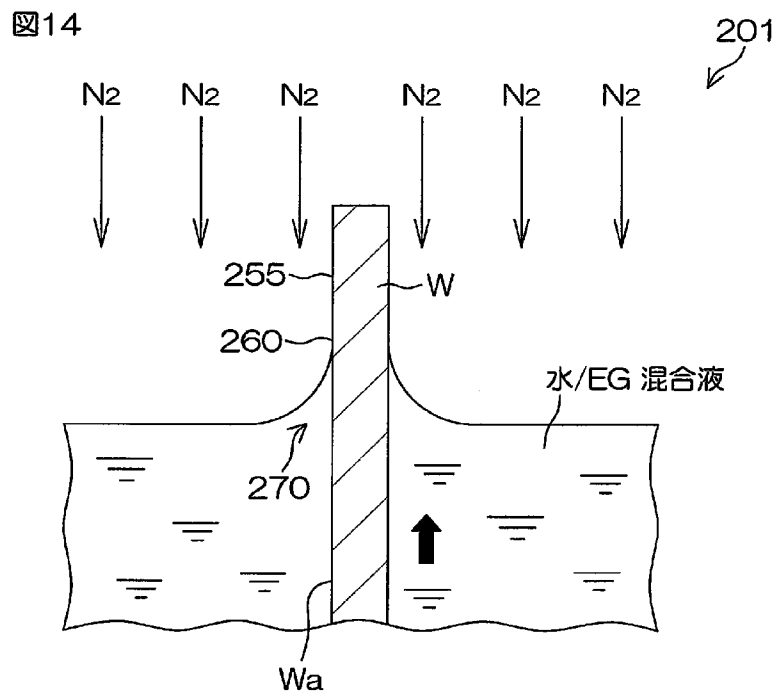
図12B



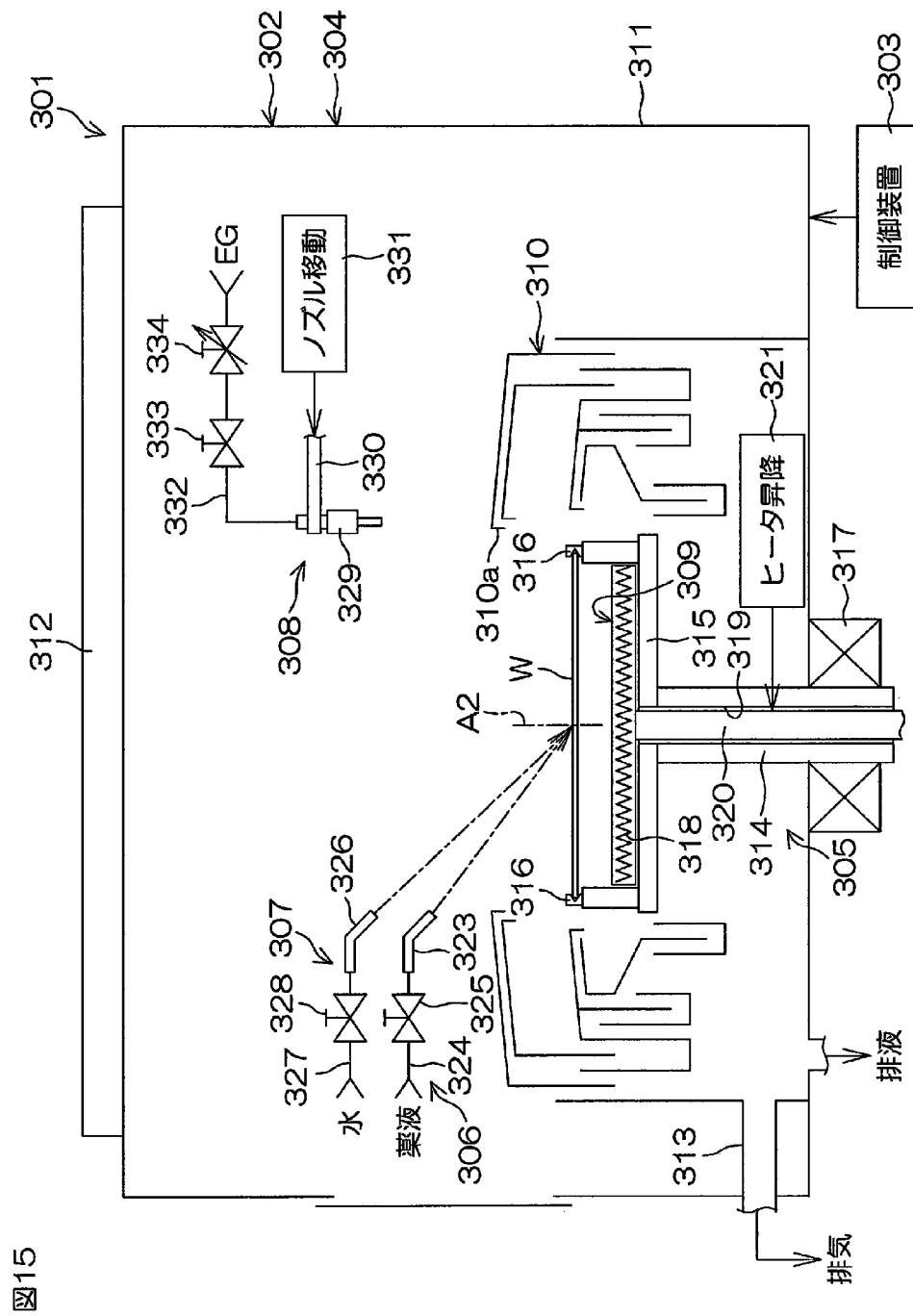
[図13]



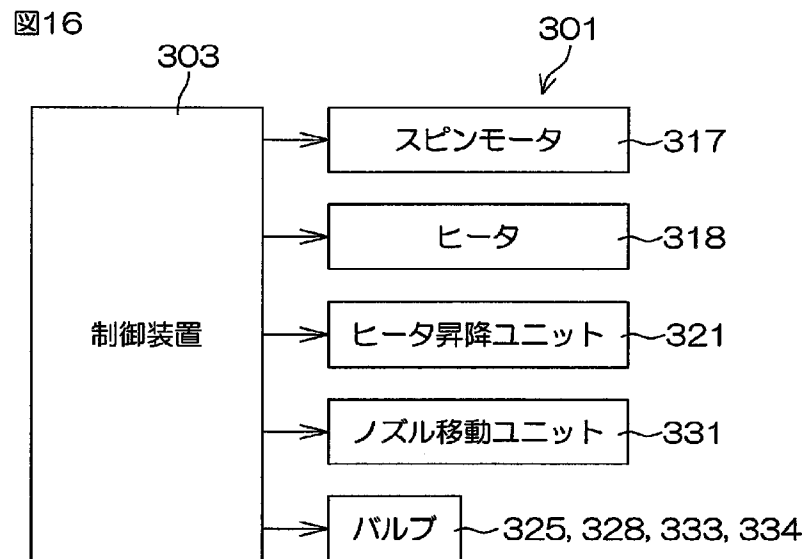
[図14]



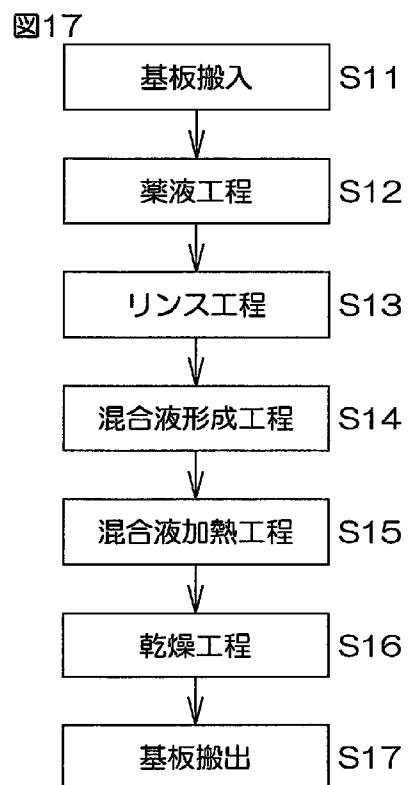
[図15]



[図16]



[図17]



[図18A-18C]

図18A

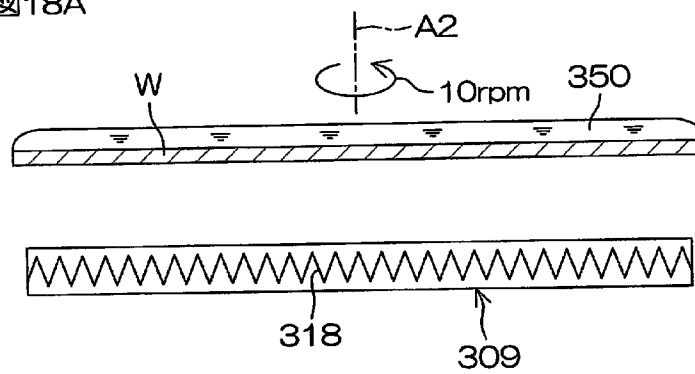


図18B

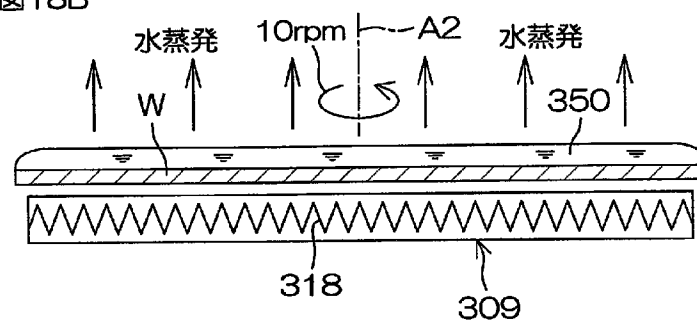
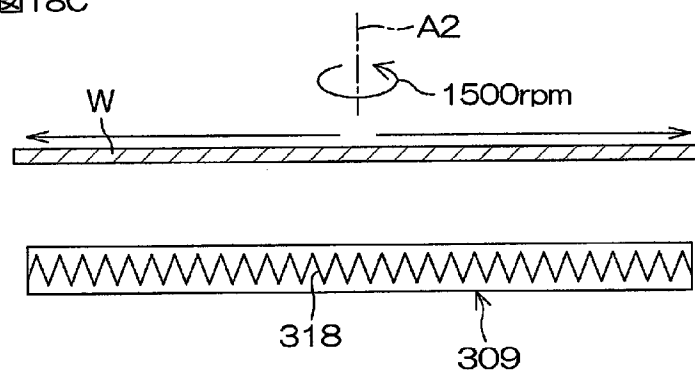


図18C



[図19A-19C]

図19A

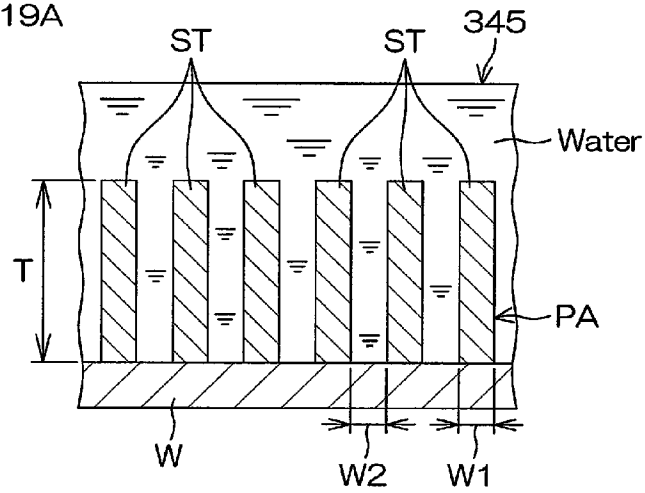


図19B

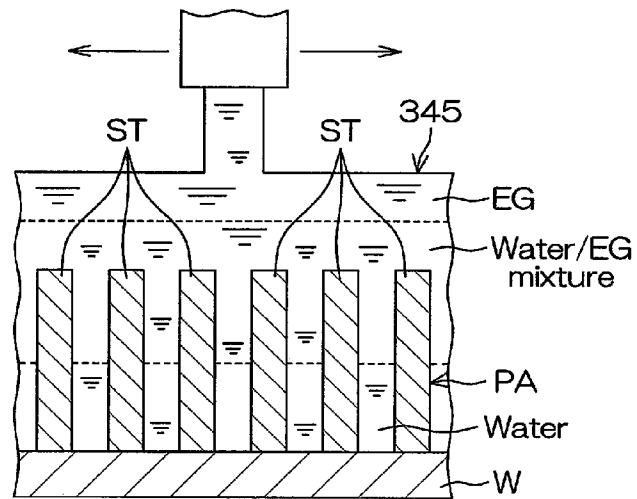
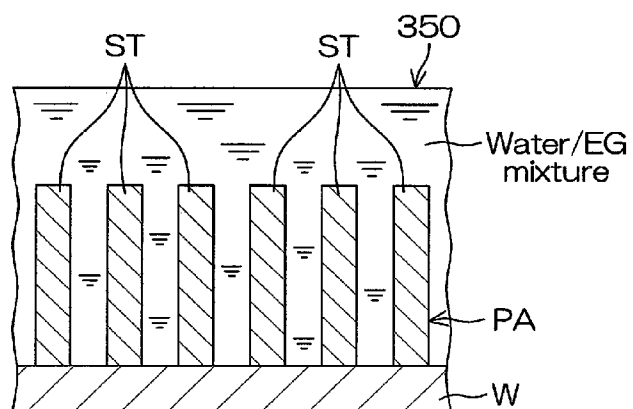


図19C



[図19D-19F]

図19D

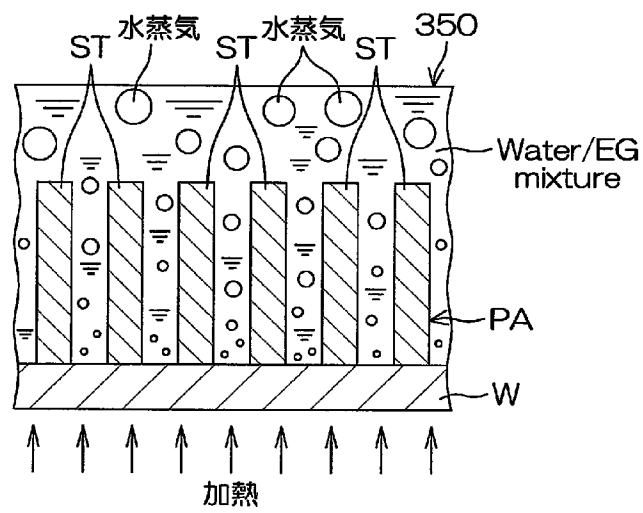


図19E

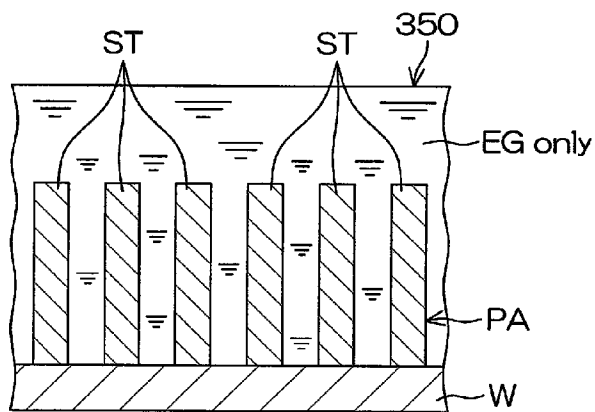
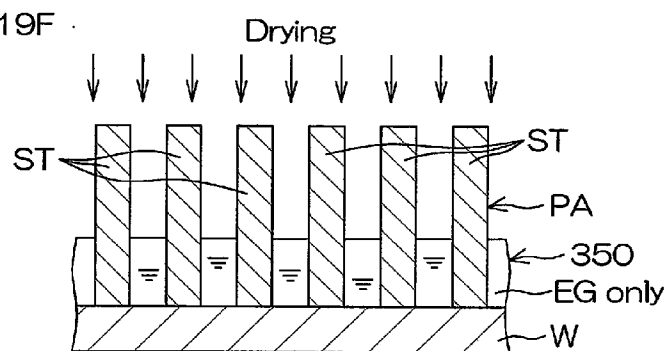
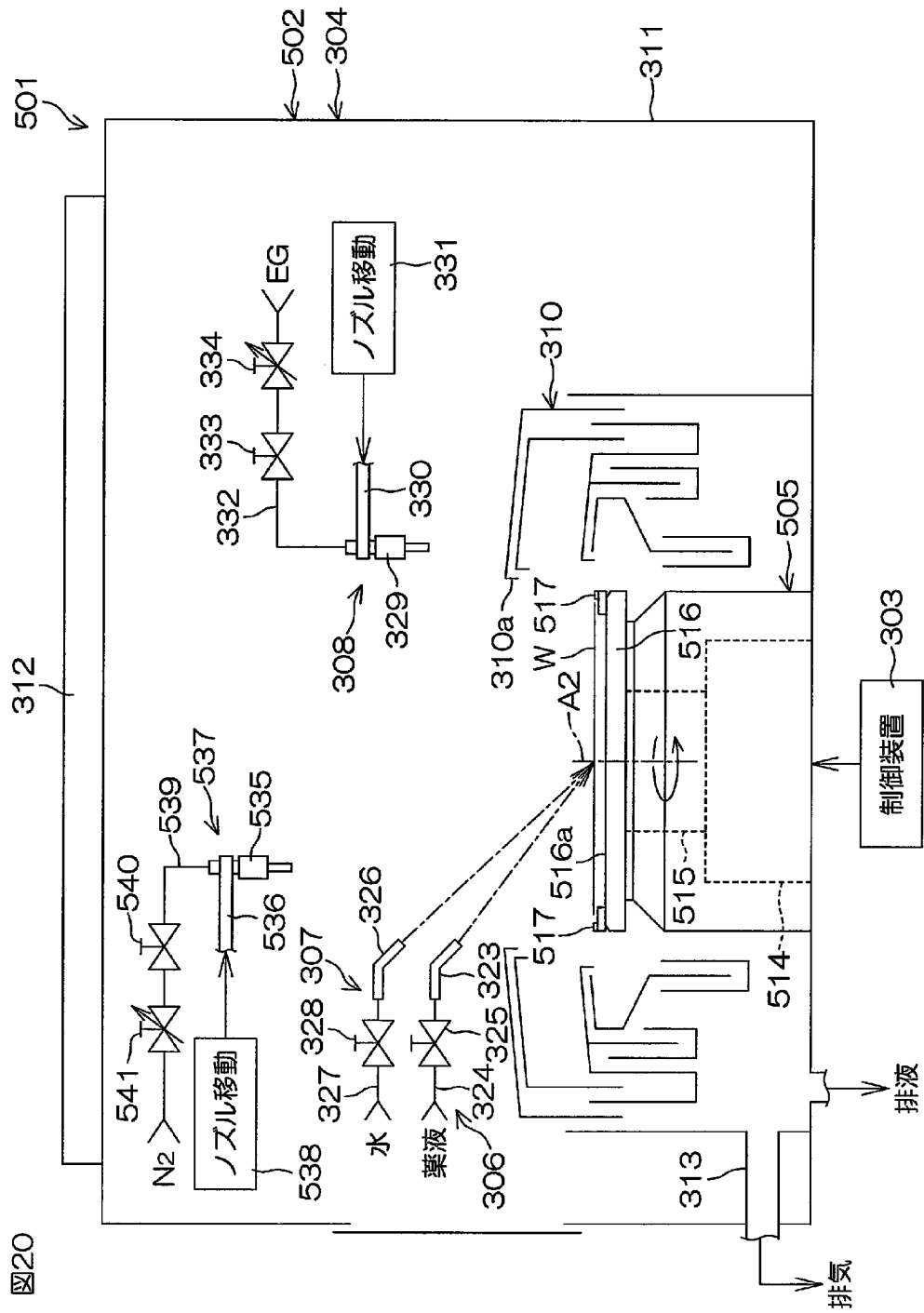


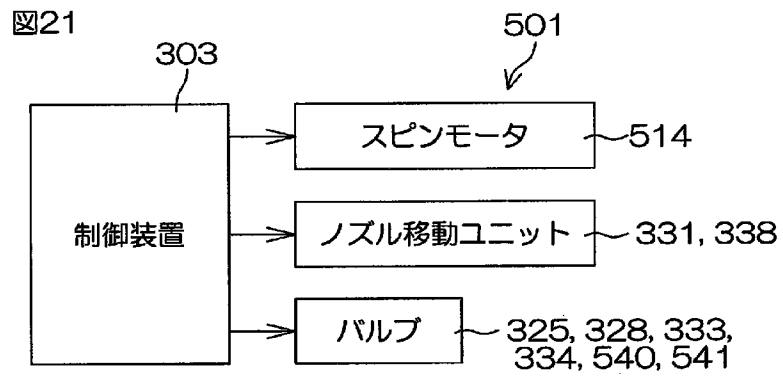
図19F



[図20]

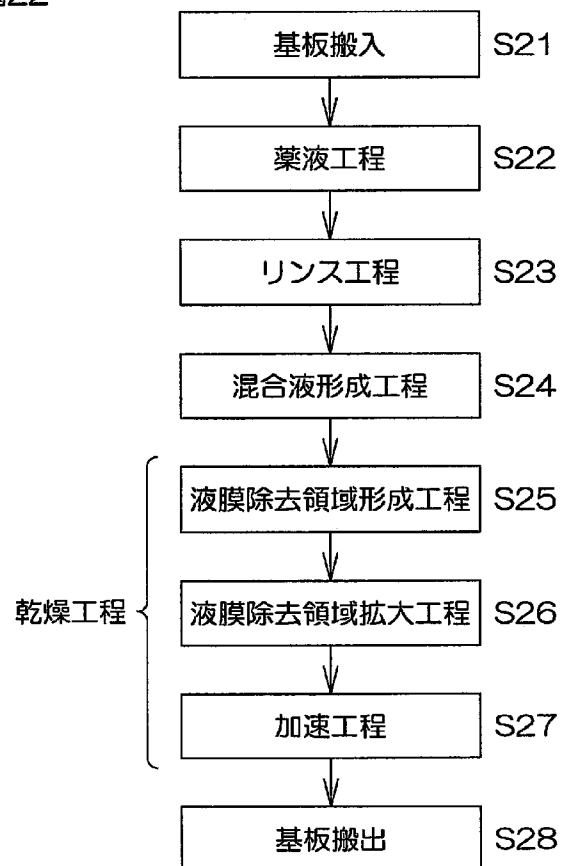


[図21]



[図22]

図22



[図23A-23C]

図23A

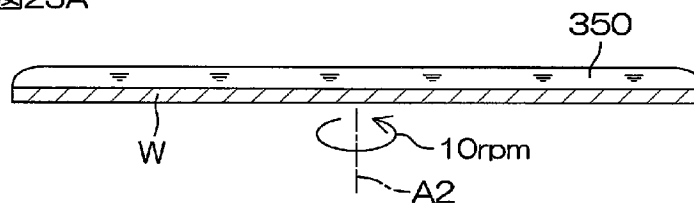


図23B

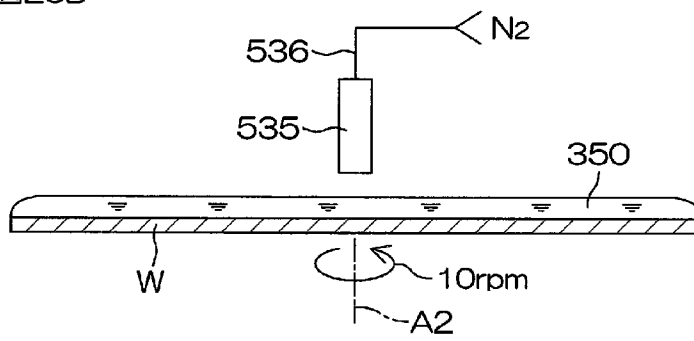
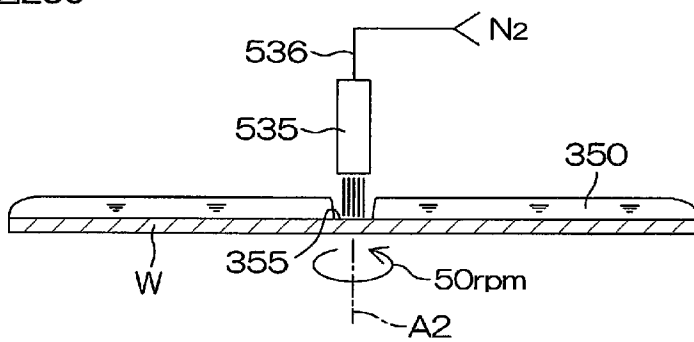


図23C



[図23D-23F]

図23D

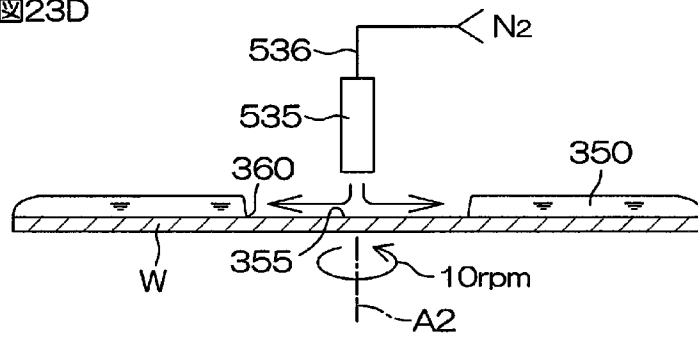


図23E

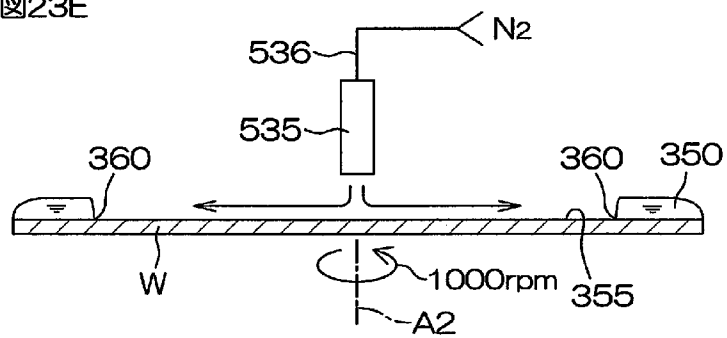
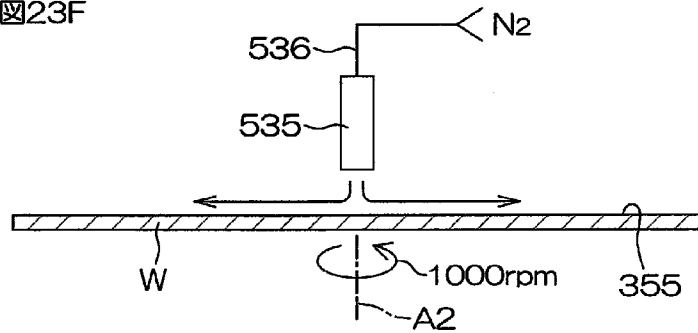
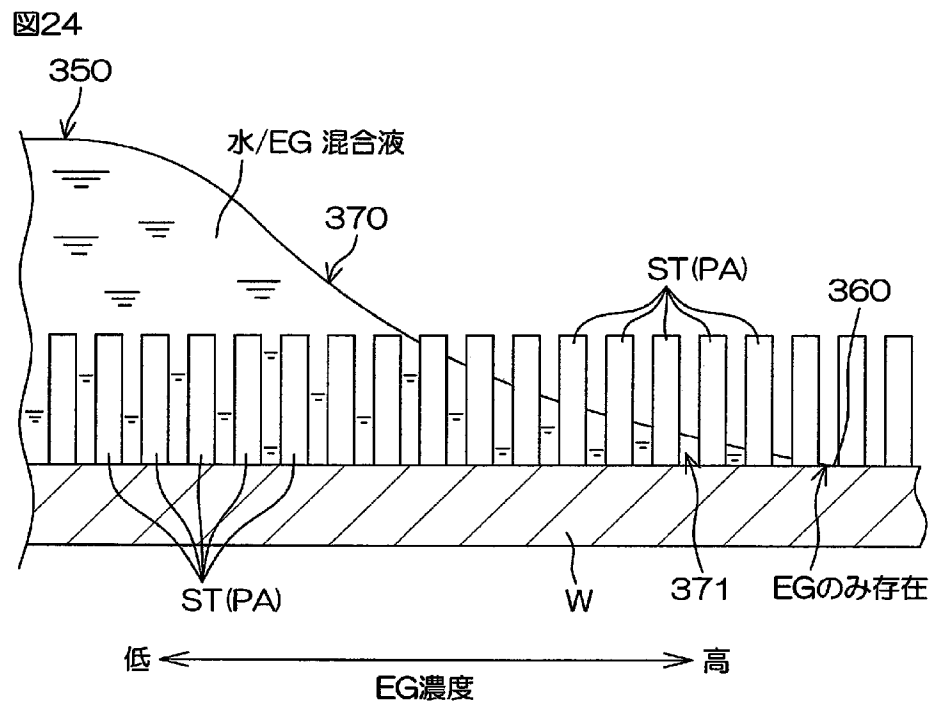


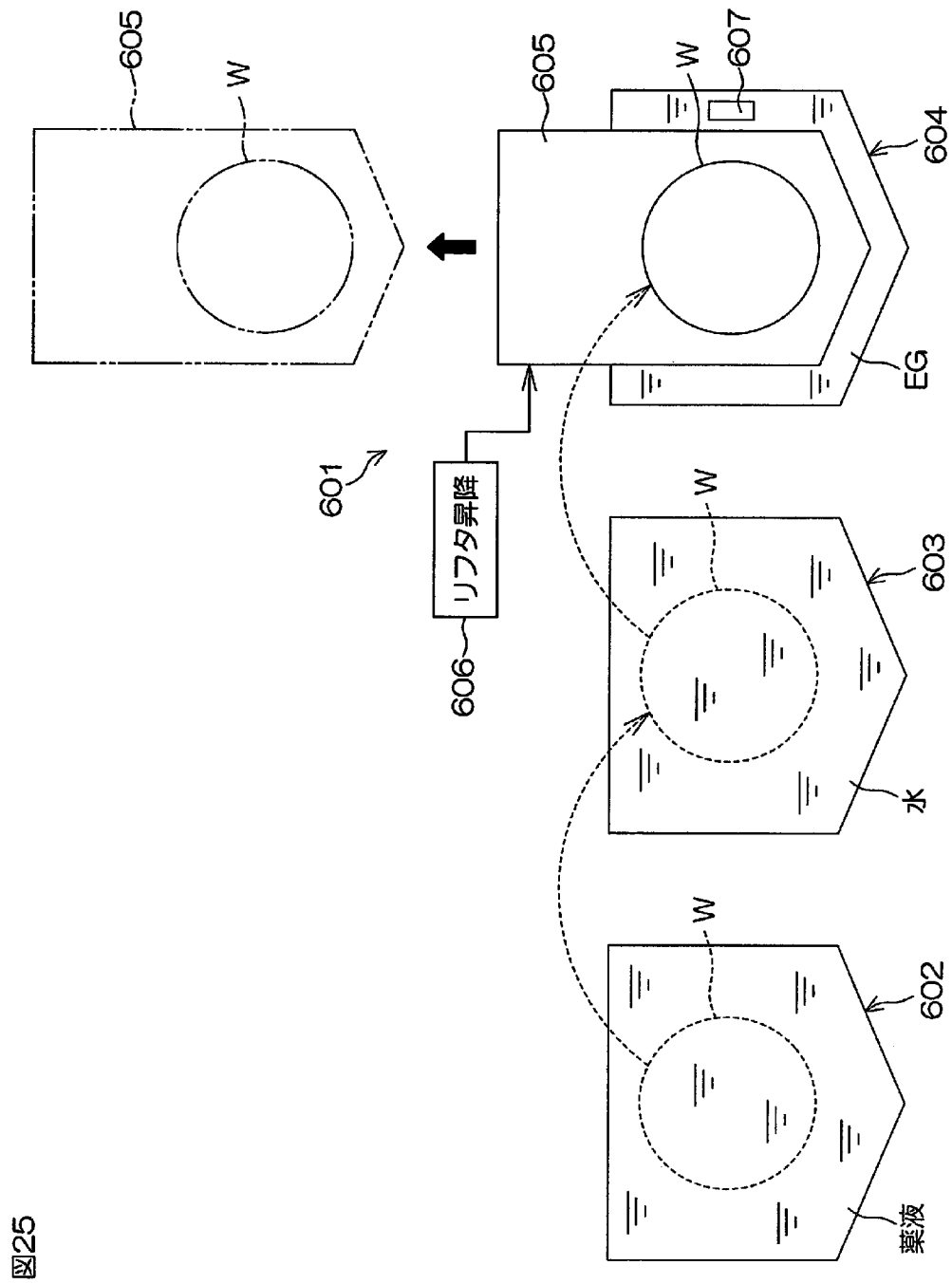
図23F



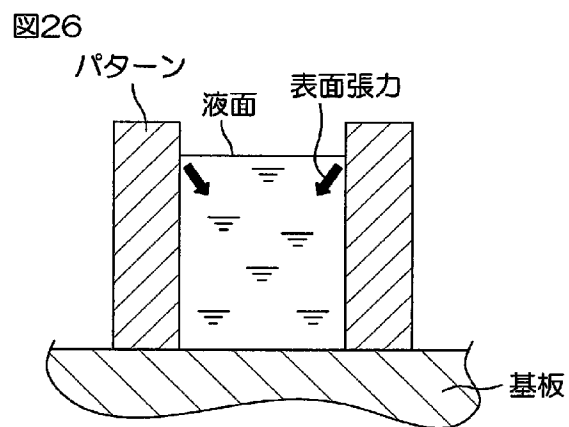
[図24]



[図25]



[図26]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(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)

H01L21/304

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X A	JP 2008-235813 A (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), paragraphs [0024], [0038] to [0039], [0050], [0057]; fig. 3, 4 & US 2008/0230101 A1 paragraphs [0036], [0051] to [0052], [0064], [0071]; fig. 3, 4A to 4D & US 2011/0126859 A1 & US 2014/0182626 A1 & KR 10-2008-0086814 A & CN 101271833 A	1, 7, 9-12, 19-20 2-6, 8, 13-18
P, X	JP 2015-233108 A (Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.), 24 December 2015 (24.12.2015), paragraphs [0009] to [0010], [0014] & WO 2015/189697 A1 paragraphs [0009] to [0010], [0014]	9-10

☐ 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
19 August 2016 (19.08.16)

Date of mailing of the international search report
30 August 2016 (30.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/304(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 (IPC))

Int.Cl. H01L21/304

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X	JP 2008-235813 A (大日本スクリーン製造株式会社) 2008.10.02, 段落[0024]、[0038]～[0039]、[0050]、[0057]、図3、図4 & US	1, 7, 9-12, 19-20
A	2008/0230101 A1, 段落[0036]、[0051]～[0052]、[0064]、[0071]、図3、図4 A～4 D & US 2011/0126859 A1 & US 2014/0182626 A1 & KR 10-2008-0086814 A & CN 101271833 A	2-6, 8, 13-18
P, X	JP 2015-233108 A (三井・デュポンフロロケミカル株式会社) 2015.12.24, 段落[0009]～[0010]、[0014] & WO 2015/189697 A1, 段落[0009]～[0010]、[0014]	9-10

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

19.08.2016

国際調査報告の発送日

30.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

堀江 義隆

50

9172

電話番号 03-3581-1101 内線 3559