

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6668166号  
(P6668166)

(45) 発行日 令和2年3月18日(2020.3.18)

(24) 登録日 令和2年2月28日(2020.2.28)

(51) Int.Cl. F I  
**HO 1 L 21/304 (2006.01)**  
 HO 1 L 21/304 6 4 8 K  
 HO 1 L 21/304 6 4 3 A  
 HO 1 L 21/304 6 5 1 Z

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2016-104653 (P2016-104653)	(73) 特許権者	000219967
(22) 出願日	平成28年5月25日 (2016.5.25)		東京エレクトロン株式会社
(65) 公開番号	特開2017-212341 (P2017-212341A)		東京都港区赤坂五丁目3番1号
(43) 公開日	平成29年11月30日 (2017.11.30)	(74) 代理人	100091982
審査請求日	平成30年11月14日 (2018.11.14)		弁理士 永井 浩之
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100082991
			弁理士 佐藤 泰和
		(74) 代理人	100105153
			弁理士 朝倉 悟
		(74) 代理人	100106655
			弁理士 森 秀行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素含有有機溶剤の回収装置および基板処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ素含有有機溶剤を収納するとともに、前記フッ素含有有機溶剤を前記フッ素含有有機溶剤より比重の軽い水から形成された水層で覆った回収タンクと、

前記回収タンク内に前記フッ素含有有機溶剤を供給する供給ノズルとを備え、

前記供給ノズルはその下端が常に前記フッ素含有有機溶剤と前記水層との間の界面よりも上方の前記水層中に位置するよう構成され、前記供給ノズルは前記回収タンク内で上下方向に移動可能となっており、

前記水層上に浮き子が設けられ、前記供給ノズルは前記浮き子に取付けられ、前記供給ノズルの上流側に柔軟チューブが接続され、前記浮き子の上下方向の移動に伴って、前記柔軟チューブにより前記供給ノズルはその姿勢を維持しながら、上下方向に移動する、フッ素含有有機溶剤の回収装置。

【請求項2】

フッ素含有有機溶剤を収納するとともに、前記フッ素含有有機溶剤を前記フッ素含有有機溶剤より比重の軽い水から形成された水層で覆った回収タンクと、

前記回収タンク内に前記フッ素含有有機溶剤を供給する供給ノズルと、

前記供給ノズルの上流側に設けられ、前記回収タンクに供給される前記フッ素含有有機溶剤を予め冷却する冷却器と、を備え、

前記フッ素含有有機溶剤と前記水層との間の界面の位置が界面検出センサにより検出され、前記供給ノズルはこの界面検出センサからの情報に基づいてその下端が常に前記界面

よりも上方の前記水層中に位置するよう構成され、

前記回収タンクに排出ポンプを介して追加回収タンクが接続され、前記界面検出センサからの情報に基づいて、前記排出ポンプを作動させて、前記回収タンク内のフッ素含有有機溶剤を前記追加回収タンクへ導く、フッ素含有有機溶剤の回収装置。

【請求項 3】

被処理体にフッ素含有有機溶剤を供給して液処理を行う液処理ユニットと、

液処理後の被処理体に付着しているフッ素含有有機溶剤の液体をフッ素含有有機溶剤の超臨界流体と接触させて除去する超臨界処理ユニットと、

前記液処理ユニットで液処理された被処理体を前記超臨界処理ユニットへ搬送する基板搬送ユニットと、を備え、

前記超臨界処理ユニットに請求項 1 または 2 記載のフッ素含有有機溶剤の回収装置が組み込まれている、ことを特徴とする基板処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本実施の形態は、超臨界状態または亜臨界状態の高圧流体を用いて基板の表面に付着した液体を除去する際用いられる回収装置に関する。

【背景技術】

【0002】

基板である半導体ウエハ（以下、ウエハという）などの表面に集積回路の積層構造を形成する半導体装置の製造工程においては、薬液などの洗浄液によりウエハ表面の微小なごみや自然酸化膜を除去するなど、液体を利用してウエハ表面を処理する液処理工程を有する。

【0003】

ところが半導体装置の高集積化に伴い、こうした液処理工程にてウエハの表面に付着した液体などを除去する際に、パターン倒れの発生を抑えつつウエハ表面に付着した液体を除去する手法として超臨界状態や亜臨界状態（以下、これらをまとめて高圧状態という）の流体を用いる超臨界処理方法が知られている。

例えば特許文献 1 では、液体と高圧流体との置換性の高さや、液処理の際の水分の持ち込み抑制の観点から、乾燥防止用の液体、及び高圧流体の双方にフッ素含有有機溶剤（特許文献 1 では「フッ素化合物」と記載している）である H F E（HydroFluoro Ether）を用いている。また、フッ素含有有機溶剤は、難燃性である点においても乾燥防止用の液体に適している。

【0004】

一方で、H F E、H F C（HydroFluoro Carbon）、P F C（PerFluoro Carbon）、P F E（PerFluoro Ether）などのフッ素含有有機溶剤は、I P A（IsoPropyl Alcohol）などと比べて高価であり、ウエハ搬送中の揮発ロスが運転コストの上昇につながる。このため、乾燥防止用の液体あるいは高圧流体として用いられるフッ素含有有機溶剤を回収して利用することができれば、運転コストを低減することができて都合が良い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2011 - 187570 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本実施の形態は、被処理体の表面に付着した液体を除去するために使用したフッ素含有有機溶剤を可能な限り回収して利用し、このことにより運転コストの低減を図ることができる回収装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 7 】

本実施の形態は、フッ素含有有機溶剤を収納するとともに、前記フッ素含有有機溶剤を前記フッ素含有有機溶剤より比重の軽い水から形成された水層で覆った回収タンクと、前記回収タンク内に前記フッ素含有有機溶剤を供給する供給ノズルとを備え、前記供給ノズルはその下端が常に前記界面よりも上方の前記水層中に位置するように構成され、前記供給ノズルは前記回収タンク内で上下方向に移動可能となっており、前記水層上に浮き子が設けられ、前記供給ノズルは前記浮き子に取付けられて上下方向に移動する、フッ素含有有機溶剤の回収装置である。

## 【 0 0 0 8 】

本実施の形態は、フッ素含有有機溶剤を収納するとともに、前記フッ素含有有機溶剤を前記フッ素含有有機溶剤より比重の軽い水から形成された水層で覆った回収タンクと、前記回収タンク内に前記フッ素含有有機溶剤を供給する供給ノズルとを備え、前記フッ素含有有機溶剤と前記水層との間の界面の位置が界面検出センサにより検出され、前記供給ノズルはこの界面検出センサからの情報に基づいてその下端が常に前記界面よりも上方の前記水層中に位置するように構成され、前記回収タンクに排出ポンプを介して追加回収タンクが接続され、前記界面検出センサからの情報に基づいて、前記排出ポンプを作動させて、前記回収タンク内のフッ素含有有機溶剤を前記追加回収タンクへ導く、フッ素含有有機溶剤の回収装置である。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 0 9 】

本発明の形態によれば、被処理体の表面に付着した液体を除去するために使用したフッ素含有有機溶剤を可能な限り回収することができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 0 】

【 図 1 】 図 1 は液処理装置の横断平面図。

【 図 2 】 図 2 は液処理装置に設けられている液処理ユニットの縦断側面図。

【 図 3 】 図 3 は液処理装置に設けられている超臨界処理ユニットの構成図。

【 図 4 】 図 4 は超臨界処理ユニットの処理容器の外観斜視図。

【 図 5 】 図 5 は本実施の形態による回収装置を示す概略系統図。

【 図 6 】 図 6 は本実施の形態の作用シーケンスを示す図。

【 図 7 】 図 7 は本実施の形態による回収装置の詳細を示す図。

【 図 8 】 図 8 は回収装置の変形例を示す図。

【 図 9 】 図 9 は回収装置の他の変形例を示す図。

【 図 1 0 】 図 1 0 は回収装置の比較例を示す図。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 1 】

## &lt; 基板処理装置 &gt;

まず、本発明による分離再生装置が組込まれた基板処理装置について説明する。

基板処理装置の一例として、基板であるウエハ W (被処理体) に各種処理液を供給して液処理を行う液処理ユニット 2 と、液処理後のウエハ W に付着している乾燥防止用の液体を超臨界流体 (高圧流体) と接触させて除去する超臨界処理ユニット 3 (高圧流体処理ユニット) とを備えた液処理装置 1 について説明する。

## 【 0 0 1 2 】

図 1 は液処理装置 1 の全体構成を示す横断平面図であり、当該図に向かって左側を前方とする。液処理装置 1 では、載置部 1 1 に F O U P 1 0 0 が載置され、この F O U P 1 0 0 に格納された例えば直径 3 0 0 m m の複数枚のウエハ W が、搬入出部 1 2 及び受け渡し部 1 3 を介して後段の液処理部 1 4、超臨界処理部 1 5 との間で受け渡され、液処理ユニット 2、超臨界処理ユニット 3 内に順番に搬入されて液処理や乾燥防止用の液体を除去する処理が行われる。図中、1 2 1 は F O U P 1 0 0 と受け渡し部 1 3 との間でウエハ W を搬送する第 1 の搬送機構、1 3 1 は搬入出部 1 2 と液処理部 1 4、超臨界処理部 1 5 との

10

20

30

40

50

間を搬送されるウエハWが一時的に載置されるバッファとしての役割を果たす受け渡し棚である。

【0013】

液処理部14及び超臨界処理部15は、受け渡し部13との間の開口部から前後方向に向かって伸びるウエハWの搬送空間162を挟んで設けられている。前方側から見て搬送空間162の左手に設けられている液処理部14には、例えば4台の液処理ユニット2が前記搬送空間162に沿って配置されている。一方、搬送空間162の右手に設けられている超臨界処理部15には、例えば2台の超臨界処理ユニット3が、前記搬送空間162に沿って配置されている。

【0014】

ウエハWは、搬送空間162に配置された第2の搬送機構161によってこれら各液処理ユニット2、超臨界処理ユニット3及び受け渡し部13の間を搬送される。第2の搬送機構161は、基板搬送ユニットに相当する。ここで液処理部14や超臨界処理部15に配置される液処理ユニット2や超臨界処理ユニット3の個数は、単位時間当たりのウエハWの処理枚数や、液処理ユニット2、超臨界処理ユニット3での処理時間の違いなどにより適宜選択され、これら液処理ユニット2や超臨界処理ユニット3の配置数などに応じて最適なレイアウトが選択される。

【0015】

液処理ユニット2は例えばスピン洗浄によりウエハWを1枚ずつ洗浄する枚葉式の液処理ユニット2として構成され、図2の縦断側面図に示すように、処理空間を形成するアウターチャンパー21と、このアウターチャンパー21内に配置され、ウエハWをほぼ水平に保持しながらウエハWを鉛直軸周りに回転させるウエハ保持機構23と、ウエハ保持機構23を側周側から囲むように配置され、ウエハWから飛散した液体を受け止めるインナーカップ22と、ウエハWの上方位置とここから退避した位置との間を移動自在に構成され、その先端部にノズル241が設けられたノズルアーム24と、を備えている。

【0016】

ノズル241には、各種の薬液を供給する処理液供給部201やリンス液の供給を行うリンス液供給部202、ウエハWの表面に乾燥防止用の液体である前処理用のフッ素含有有機溶剤の供給を行なう前処理用のフッ素含有有機溶剤供給部203a（前処理用の有機溶剤供給部）および第1のフッ素含有有機溶剤の供給を行う第1のフッ素含有有機溶剤供給部203b（第1の有機溶剤供給部）が接続されている。前処理用のフッ素含有有機溶剤および第1のフッ素含有有機溶剤は、後述の超臨界処理に用いられる第2のフッ素含有有機溶剤とは、異なるものが用いられ、また前処理用のフッ素含有有機溶剤と、第1のフッ素含有有機溶剤と第2のフッ素含有有機溶剤との間には、その沸点や臨界温度において予め決められた関係のあるものが採用されているが、その詳細については後述する。

【0017】

また、ウエハ保持機構23の内部にも薬液供給路231を形成し、ここから供給された薬液及びリンス液によってウエハWの裏面洗浄を行ってもよい。アウターチャンパー21やインナーカップ22の底部には、内部雰囲気や排気するための排気口212やウエハWから振り飛ばされた液体を排出するための排液口221、211が設けられている。

【0018】

液処理ユニット2にて液処理を終えたウエハWに対しては、乾燥防止用の前処理用のフッ素含有有機溶剤と第1のフッ素含有有機溶剤が供給され、ウエハWはその表面が第1のフッ素含有有機溶剤で覆われた状態で、第2の搬送機構161によって超臨界処理ユニット3に搬送される。超臨界処理ユニット3では、ウエハWを第2のフッ素含有有機溶剤の超臨界流体と接触させて第1のフッ素含有有機溶剤を除去し、ウエハWを乾燥する処理が行われる。以下、超臨界処理ユニット3の構成について図3、図4を参照しながら説明する。

【0019】

超臨界処理ユニット3は、ウエハW表面に付着した乾燥防止用の液体（第1のフッ素含

10

20

30

40

50

有有機溶剤)を除去する処理が行われる処理容器3Aと、この処理容器3Aに第2のフッ素含有有機溶剤の超臨界流体を供給する超臨界流体供給部4A(第2の有機溶剤供給部)とを備えている。

【0020】

図4に示すように処理容器3Aは、ウエハWの搬入出用の開口部312が形成された筐体状の容器本体311と、処理対象のウエハWを横向きに保持することが可能なウエハトレイ331と、このウエハトレイ331を支持すると共に、ウエハWを容器本体311内に搬入したとき前記開口部312を密閉する蓋部材332とを備えている。

【0021】

容器本体311は、例えば直径300mmのウエハWを収容可能な、処理空間が形成された容器であり、その上面には、処理容器3A内に超臨界流体を供給するための超臨界流体供給ライン351と、処理容器3A内の流体を排出するための開閉弁342が介設された排出ライン341(排出部)とが接続されている。また、処理容器3Aには処理空間内に供給された高圧状態の処理流体から受ける内圧に抗して、容器本体311に向けて蓋部材332を押し付け、処理空間を密閉するための不図示の押圧機構が設けられている。

【0022】

容器本体311には、例えば抵抗発熱体などからなる加熱部であるヒーター322と、処理容器3A内の温度を検出するための熱電対などを備えた温度検出部323とが設けられており、容器本体311を加熱することにより、処理容器3A内の温度を予め設定された温度に加熱し、これにより内部のウエハWを加熱することができる。ヒーター322は、給電部321から供給される電力を変えることにより、発熱量を変化させることが可能であり、温度検出部323から取得した温度検出結果に基づき、処理容器3A内の温度を予め設定された温度に調節する。

【0023】

超臨界流体供給部4Aは、開閉弁352が介設された超臨界流体供給ライン351の上流側に接続されている。超臨界流体供給部4Aは、処理容器3Aへ供給される第2のフッ素含有有機溶剤の超臨界流体を準備する配管であるスパイラル管411と、このスパイラル管411に超臨界流体の原料である第2のフッ素含有有機溶剤の液体を供給するため第2のフッ素含有有機溶剤供給部414と、スパイラル管411を加熱して内部の第2のフッ素含有有機溶剤を超臨界状態にするためのハロゲンランプ413と、を備えている。

【0024】

スパイラル管411は例えばステンレス製の配管部材を長手方向に螺旋状に巻いて形成された円筒型の容器であり、ハロゲンランプ413から供給される輻射熱を吸収しやすくするために例えば黒色の輻射熱吸収塗料で塗装されている。ハロゲンランプ413は、スパイラル管411の円筒の中心軸に沿って411の内壁面から離間して配置されている。ハロゲンランプ413の下端部には、電源部412が接続されており、電源部412から供給される電力によりハロゲンランプ413を発熱させ、主にその輻射熱を利用してスパイラル管411を加熱する。電源部412は、スパイラル管411に設けられた不図示の温度検出部と接続されており、この検出温度に基づいてスパイラル管411に供給する電力を増減し、予め設定した温度にスパイラル管411内を加熱することができる。

【0025】

またスパイラル管411の下端部からは配管部材が伸びだして第2のフッ素含有有機溶剤の受け入れライン415を形成している。この受け入れライン415は、耐圧性を備えた開閉弁416を介して第2のフッ素含有有機溶剤供給部414に接続されている。第2のフッ素含有有機溶剤供給部414は、第2のフッ素含有有機溶剤を液体の状態で貯留するタンクや送液ポンプ、流量調節機構などを備えている。

【0026】

以上に説明した構成を備えた液処理ユニット2や超臨界処理ユニット3を含む液処理装置1は、図1～図3に示すように制御部5に接続されている。制御部5は図示しないCPUと記憶部5aとを備えたコンピュータからなり、記憶部5aには液処理装置1の作用、

10

20

30

40

50

即ちFOUP100からウエハWを取り出して液処理ユニット2にて液処理を行い、次いで超臨界処理ユニット3にてウエハWを乾燥する処理を行ってからFOUP100内にウエハWを搬入するまでの動作に係わる制御についてのステップ(命令)群が組まれたプログラムが記録されている。このプログラムは、例えばハードディスク、コンパクトディスク、マグネットオプティカルディスク、メモリーカードなどの記憶媒体に格納され、そこからコンピュータにインストールされる。

【0027】

次に、液処理ユニット2にてウエハWの表面に供給される前処理用のフッ素含有有機溶剤および第1のフッ素含有有機溶剤と、第1のフッ素含有有機溶剤をウエハWの表面から除去するために、処理容器31に超臨界流体の状態に供給される第2のフッ素含有有機溶剤について説明する。前処理用フッ素含有有機溶剤、第1のフッ素含有有機溶剤、及び第2のフッ素含有有機溶剤は、いずれも炭化水素分子中にフッ素原子を含むフッ素含有有機溶剤である。

【0028】

前処理用のフッ素含有有機溶剤、第1のフッ素含有有機溶剤及び第2のフッ素含有有機溶剤の組み合わせの例を(表1)に示す。

【表 1】

[表 1]

	メーカー	製品名	分類名	沸点 (°C)
前処理用フッ素含有有機溶剤	旭硝子株式会社	AE-3000	HFE	56
	旭硝子株式会社	AC-6000	HFC	115
	旭硝子株式会社	AC-2000	HFC	68
	住友スリーエム株式会社	Novec (登録商標) 7100	HFE	61
	住友スリーエム株式会社	Novec (登録商標) 7200	HFE	76
	住友スリーエム株式会社	Novec (登録商標) 7300	HFE	98
	住友スリーエム株式会社	Novec (登録商標) 7500	HFE	128
第1のフッ素含有有機溶剤	住友スリーエム株式会社	フロリナート (登録商標) FC-40	PFC	165
	住友スリーエム株式会社	フロリナート (登録商標) FC-43	PFC	174
	住友スリーエム株式会社	フロリナート (登録商標) FC-3283	PFC	128
	ソルベイ ソレクシス株式会社	GALDEN (登録商標) HT200	PFE	200
	ソルベイ ソレクシス株式会社	GALDEN (登録商標)	PFE	170
第2のフッ素含有有機溶剤	住友スリーエム株式会社	フロリナート (登録商標) FC-72	PFC	56

## 【0029】

(表1)の分類名中、HFE (HydroFluoro Ether) は、分子内にエーテル結合を持つ炭化水素の一部の水素をフッ素に置換したフッ素含有有機溶剤を示し、HFC (HydroFluoro Carbon) は炭化水素の一部の水素をフッ素に置換したフッ素含有有機溶剤を示す。また、PFC (PerFluoro Carbon) は、炭化水素の全ての水素をフッ素に置換したフッ素含有有機溶剤を示し、PFE (PerFluoro Ether) は、分子内にエーテル結合をもつ炭化水素の全ての水素をフッ素に置換したフッ素含有有機溶剤である。

## 【0030】

10

20

30

40

50

これらのフッ素含有有機溶剤のうち、1つのフッ素含有有機溶剤を第2のフッ素含有有機溶剤として選んだとき、第1のフッ素含有有機溶剤には、この第2のフッ素含有有機溶剤よりも沸点の高い（蒸気圧が低い）ものが選ばれる。これにより、乾燥防止用の液体として第2のフッ素含有有機溶剤を採用する場合と比較して、液処理ユニット2から超臨界処理ユニット3へと搬送される間に、ウエハWの表面からの揮発するフッ素含有有機溶剤量を低減することができる。

【0031】

より好適には、第1のフッ素含有有機溶剤の沸点は100以上（例えば174）であることが好ましい。沸点が100以上の第1のフッ素含有有機溶剤は、ウエハW搬送中の揮発量がより少ないので、例えば直径300mmのウエハWの場合は0.01～5cc程度、直径450mmのウエハWの場合は0.02～10cc程度の少量のフッ素含有有機溶剤を供給するだけで、数十秒～10分程度の間、ウエハWの表面が濡れた状態を維持できる。参考として、IPAにて同様の時間だけウエハWの表面を濡れた状態に保つためには10～50cc程度の供給量が必要となる。

10

【0032】

また、2種類のフッ素含有有機溶剤を選んだ時、その沸点の高低は、超臨界温度の高低にも対応している。そこで、超臨界流体として利用される第2のフッ素含有有機溶剤として、第1のフッ素含有有機溶剤よりも沸点が低いものを選ぶことにより、低温で超臨界流体を形成することが可能なフッ素含有有機溶剤を利用することが可能となり、フッ素含有有機溶剤の分解によるフッ素原子の放出が抑えられる。

20

【0033】

<回収装置>

次に基板処理装置に組込まれた本実施の形態による回収装置について図5により説明する。

【0034】

図5乃至図7に示すように、回収装置30はウエハWに対して超臨界処理を施す超臨界処理ユニット3において生成された混合気体を冷却する冷却器34と、混合気体を収納する回収タンク36と、冷却器34で冷却された混合気体を回収タンク36へ供給する供給ノズル37とを備えている。

30

【0035】

このうち超臨界処理ユニット3において生成された混合気体は、空気や第2のフッ素含有有機溶剤を含み、さらに超臨界処理中に混入されたFイオンを含む。超臨界処理ユニット3からの混合気体は導入ライン50を介して冷却器34へ送られる。また超臨界処理ユニット3内において、超臨界処理が例えば圧力20atmで実施され、超臨界処理ユニット3内の混合気体はオリフィス54によって減圧されて冷却器34へ送られ、その後混合気体は、圧力1atmの大気開放型の回収タンク36へ送られる。なお、冷却器34には冷却水入口管34aと、冷却水出口管34bが接続され、冷却水入口管34aと冷却水出口管34bを流れる冷却水により、冷却器34内で混合気体が冷却される。

【0036】

上述のように、冷却器34内で冷却された混合気体は、供給ノズル37を介して回収タンク36内へ供給される。

40

【0037】

回収タンク36内には水層36aが収納され、空気および第2のフッ素含有有機溶剤を含む混合気体は回収タンク36内に供給ノズル37を介して送られ、水層36aにより冷却されて第2のフッ素含有有機溶剤は液化し、水層36aの下方へ送られる。

【0038】

この場合、供給ノズル37の下端37aは回収タンク36内において、水層36aと第2のフッ素含有有機溶剤52aとの間の界面38より上方の水層36a内に位置している。

【0039】

50

また回収タンク36内において、液体状の第2のフッ素含有有機溶剤52aは水層36aを形成する水より比重が多いため、水層36aの下方に貯留される。ここで水層36aは、第2のフッ素含有有機溶剤52aより比重が軽い水(DIW)から形成される。

【0040】

次に回収タンク36の構造について、図5および図7により詳述する。

冷却器34と供給ノズル37は、柔軟チューブ37bにより接続されており、かつ回収タンク36において供給ノズル37は上下方向に移動可能となっている。

【0041】

また水(DIW)からなる水層36a上には浮き子39が配置され、供給ノズル37はこの浮き子39に固着されている。そして水層36aの表面の水位変動に応じて浮き子39が上下方向に移動し、浮き子39に固着された供給ノズル37も上下方向に移動する。

10

【0042】

一般に水からなる水層36aの厚みは図示しない水供給部から定期的に水が供給され一定に保たれているため、浮き子39は水層36aの表面の水位を検出する機能をもつとともに、水層36aと第2のフッ素含有有機溶剤52aとの間の界面38の位置を検出する機能(界面検出センサとしての機能)も合わせもつ。

【0043】

また、供給ノズル37は、供給ノズル37の下端37aが常に水層36a内に位置するような位置で浮き子39に固着されている。

【0044】

20

また回収タンク36内で浮き子39および供給ノズル37が上下方向に移動した場合、供給ノズル37の上下方向の移動は、供給ノズル37の上流側に設けられた柔軟チューブ37bにより吸収される。

【0045】

次に図5に示すように、回収タンク36内の第2のフッ素含有有機溶媒52aは油水分離器41へ送られる。油水分離器41へ送られた第2のフッ素含有有機溶剤中にはFイオンを混入した水が含まれることがあり、このFイオンを混入した水は油水分離器41内で第2のフッ素含有有機溶剤から分離される。

油水分離器41内のFイオンを混入した水は、その後外方へ放出される。

【0046】

30

油水分離器41によってFイオンを混入した水が分離された第2のフッ素含有有機溶剤は、その後、供給ライン42を介して供給タンク45へ送られる。

【0047】

供給ライン42には活性炭を含む有機物除去フィルタ40aと、活性アルミナを含むイオン除去フィルタ42bと、パーティクル除去フィルタ40cが順次取付けられている。

【0048】

また供給タンク45内の第2のフッ素含有有機溶剤は、ポンプ46aが取付けられた供給ライン46を介してFC72再生液として超臨界処理ユニット3内へ戻される。

【0049】

また、供給ライン46には、第2のフッ素含有有機溶剤の濃度を測定する濃度計62が設けられている。濃度計62としては、濃度変化に対応する比重の変化を測定する比重計、あるいは濃度変化に対応する屈折率の変化を測定する光学測定器を用いることができる。

40

【0050】

また回収装置30の構成要素、例えば、ポンプ46a等は記憶部5aを有する制御部5により駆動制御される。

【0051】

<本実施の形態の作用>

次にこのような構成からなる本実施の形態の作用について説明する。

本実施の形態においては、前処理用のフッ素含有有機溶剤としてHFE7300を用い

50

、第1のフッ素含有有機溶剤としてFC43を用い、第2のフッ素含有有機溶剤としてFC72を用いた場合の作用について説明する。

【0052】

はじめに、FOUP100から取り出されたウエハWが搬入部12及び受け渡し部13を介して液処理部14に搬入され、液処理ユニット2のウエハ保持機構23に受け渡される。次いで、回転するウエハWの表面に各種の処理液が供給されて液処理が行われる。

【0053】

図6に示すように、液処理は、例えばアルカリ性の薬液であるSC1液（アンモニアと過酸化水素水の混合液）によるパーティクルや有機性の汚染物質の除去 リンス液である脱イオン水（Deionized Water：DIW）によるリンス洗浄が行われる。

【0054】

薬液による液処理やリンス洗浄を終えたら、回転するウエハWの表面にリンス供給部202からIPAを供給し、ウエハWの表面及び裏面に残存しているDIWと置換する。ウエハWの表面の液体が十分にIPAと置換されたら、前処理用のフッ素含有有機溶剤供給部203aから回転するウエハWの表面に前処理用のフッ素含有有機溶剤（HFE7300）を供給した後、ウエハWの回転を停止する。回転停止後のウエハWは、第1のフッ素含有有機溶剤によってその表面が覆われた状態となっている。この場合、IPAはDIWおよびHFE7300との調和性が高く、HFE7300はIPAおよびFC43との調和性が高いため、DIWをIPAにより確実に置換することができ、次にIPAをHFE7300により確実に置換することができる。次にHFE7300をFC43により容易かつ確実に置換することができる。

【0055】

液処理を終えたウエハWは、第2の搬送機構161によって液処理ユニット2から搬出され、超臨界処理ユニット3へと搬送される。第1のフッ素含有有機溶剤として、沸点の高い（蒸気圧の低い）フッ素含有有機溶剤を利用しているため、搬送される期間中にウエハWの表面から揮発するフッ素含有有機溶剤の量を少なくすることができる。

【0056】

処理容器3AにウエハWが搬入される前のタイミングにおいて、超臨界流体供給部4Aは、開閉弁416を開いて第2のフッ素含有有機溶剤供給部414から第2のフッ素含有有機溶剤の液体を所定量送液してから開閉弁352、416を閉じ、スパイラル管411を封止状態とする。このとき、第2のフッ素含有有機溶剤の液体はスパイラル管411の下方側に溜まっており、スパイラル管411の上方側には第2のフッ素含有有機溶剤を加熱したとき、蒸発した第2のフッ素含有有機溶剤が膨張する空間が残されている。

【0057】

そして、電源部412からハロゲンランプ413へ給電を開始し、ハロゲンランプ413を発熱させると、スパイラル管411の内部が加熱され第2のフッ素含有有機溶剤が蒸発し、さらに昇温、昇圧されて臨界温度、臨界圧力に達して超臨界流体となる。スパイラル管411内の第2のフッ素含有有機溶剤は、処理容器3Aに供給された際に、臨界圧力、臨界温度を維持することが可能な温度、圧力まで昇温、昇圧される。

【0058】

こうして第2のフッ素含有有機溶剤の超臨界流体を供給する準備が整った超臨界処理ユニット3に、液処理を終え、その表面が第1のフッ素含有有機溶剤で覆われたウエハWが搬入されてくる。

【0059】

処理容器3A内にウエハWが搬入され、蓋部材332が閉じられて密閉状態となったら、ウエハWの表面の第1のフッ素含有有機溶剤が乾燥する前に超臨界流体供給ライン351の開閉弁352を開いて超臨界流体供給部41から第2のフッ素含有有機溶剤の超臨界流体を供給する。

【0060】

超臨界流体供給部41から超臨界流体が供給され、処理容器3A内が第2のフッ素含有

10

20

30

40

50

有機溶剤の超臨界流体雰囲気となったら、超臨界流体供給ライン351の開閉弁352を閉じる。超臨界流体供給部4Aは、ハロゲンランプ413を消し、不図示の脱圧ラインを介してスパイラル管411内の流体を排出し、次の超臨界流体を準備するために第2のフッ素含有有機溶剤供給部414から液体の第2のフッ素含有有機溶剤を受け入れる態勢を整える。

**【0061】**

一方、処理容器3Aは、外部からの超臨界流体の供給が停止され、その内部が第2のフッ素含有有機溶剤の超臨界流体で満たされて密閉された状態となっている。このとき、処理容器3A内のウエハWの表面に着目すると、パターン内に入り込んだ第1のフッ素含有有機溶剤の液体に、第2のフッ素含有有機溶剤の超臨界流体が接している。

10

**【0062】**

このように第1のフッ素含有有機溶剤の液体と、超臨界流体とが接した状態を維持すると、互いに混じりやすい第1、第2のフッ素含有有機溶剤同士が混合されて、パターン内の液体が超臨界流体と置換される。やがてウエハWの表面から第1のフッ素含有有機溶剤の液体が除去され、パターンの周囲には、第1のフッ素含有有機溶剤と第2のフッ素含有有機溶剤との混合物の超臨界流体の雰囲気が形成される。このとき、第2のフッ素含有有機溶剤の臨界温度に近い比較的低い温度で第1のフッ素含有有機溶剤の液体を除去できるので、フッ素含有有機溶剤が殆ど分解せず、パターンなどにダメージを与えるフッ化水素の生成量も少ない。

**【0063】**

20

こうして、ウエハWの表面から第2のフッ素含有有機溶剤の液体が除去されるのに必要な時間が経過したら、排出ライン341の開閉弁342を開いて処理容器3A内からフッ素含有有機溶剤を排出する。このとき、例えば処理容器3A内が第2のフッ素含有有機溶剤の臨界温度以上に維持されるようにヒーター322からの給熱量を調節する。この結果、第2のフッ素含有有機溶剤の臨界温度よりも低い沸点を持つ第1のフッ素含有有機溶剤を液化させずに、混合流体を超臨界状態または気体の状態で排出でき、流体排出時のパターン倒れの発生を避けることができる。

**【0064】**

超臨界流体による処理を終えたら、液体が除去され乾燥したウエハWを第2の搬送機構161にて取り出し、搬入時とは反対の経路で搬送してFOUP100に格納し、当該ウエハWに対する一連の処理を終える。液処理装置1では、FOUP100内の各ウエハWに対して、上述の処理が連続して行われる。

30

**【0065】**

この間、超臨界処理ユニット3内において超臨界処理中に混合排気が発生され、超臨界処理ユニット3内の混合排気は、導入ライン50を介して冷却器34内へ送られて冷却器34により冷却され、次に冷却器34から柔軟チューブ37bおよび供給ノズル37を介して回収タンク36へ送られる。

**【0066】**

この場合、超臨界処理ユニット3内の圧力は20atmとなっており、超臨界処理ユニット3からの混合排気はオリフィス54により減圧され、1atmの圧力となって、冷却器34および柔軟チューブ37bを経て供給ノズル37の下端37aから回収タンク36の水層36a中へ送られる。

40

**【0067】**

超臨界処理ユニット3内で生成され回収タンク36へ送られる混合気体中には、第2のフッ素含有有機溶剤(沸点56)のFC72と、空気が含まれている。

**【0068】**

図7に示すように、回収タンク36へ供給される混合気体は、供給ノズル37を経てその下端37aから水層36a内に送られる。この場合、混合気体中の第2のフッ素含有有機溶剤は水層36aにより冷却されて液化し、回収タンク36の水層36a下方に位置する液体状の第2のフッ素含有有機溶剤52a中に送られる。また混合気体中のフイオンが

50

水層 36 a により除去される。

【0069】

このようにして、回収タンク 36 へ送られる混合気体中の第 2 のフッ素含有有機溶剤を水層 36 a により冷却して液化し、液体状の第 2 フッ素含有有機溶剤として確実に回収することができる。

【0070】

次に図 10 により、本件の比較例について示す。図 10 において、回収装置 30 の供給ノズル 37 が回収タンク 36 内で固定されている場合、液体状の第 2 のフッ素含有有機溶剤 52 a が増加するに従って供給ノズル 37 の下端 37 a が液体状の第 2 のフッ素含有有機溶剤 52 a 内に接触することが考えられる。

10

【0071】

この場合、混合気体中の空気または  $N_2$  に溶解された第 2 のフッ素含有有機溶剤が気泡となって液体状の第 2 のフッ素含有有機溶剤 52 a から水層 36 a 上に放出されたり、あるいはこの気泡状の第 2 のフッ素含有有機溶剤が液体状の第 2 のフッ素含有有機溶剤 52 a を巻き込んで一緒に水層 36 a 上に放出されることも考えられる。

【0072】

このように第 2 のフッ素含有有機溶剤が回収タンク 36 内において、水層 36 a の上方に放出されると、回収タンク 36 により回収される液体状の第 2 のフッ素含有有機溶剤の回収率が低下してしまう。

【0073】

20

これに対して本実施の形態によれば、供給ノズル 37 の下端を常に水層 36 a 中に配置することができるため、回収タンク 36 へ送られる混合気体中の第 2 のフッ素含有有機溶剤を水層 36 a により冷却して液化し、液体状の第 2 のフッ素含有有機溶剤として確実に回収することができる。

【0074】

この間、回収タンク 36 内の有機物は、回収タンク 36 上方から有機排気として外方へ放出される。

【0075】

このようにして回収タンク 36 内において、液体状の第 2 のフッ素含有有機溶剤 52 a が水層 36 a の下方に貯留され、回収タンク 36 内の第 2 のフッ素含有有機溶剤は第 2 の油水分離器 41 へ送られる。

30

【0076】

油水分離器 41 へ送られた第 2 のフッ素含有有機溶剤中には F イオンを混入した水が含まれることがあり、この F イオンを混入した水は、油水分離器 41 内で第 2 のフッ素含有有機溶剤から分離される。

油水分離器 41 内の F イオンを混入した水は、その後外方へ放出される。

【0077】

第 2 の油水分離器 41 によって F イオンを混入した水が分離された第 2 のフッ素含有有機溶剤は、その後、供給ライン 42 を介して供給タンク 45 へ送られる。

【0078】

40

次に供給タンク 45 内の第 2 のフッ素含有有機溶剤は、ポンプ 46 a が取付けられた供給ライン 46 を介して FC 72 再生液として超臨界処理ユニット 3 内へ戻される。

【0079】

<変形例>

次に回収装置 30 の変形例について、図 8 および図 9 により説明する。

図 8 に示す変形例は、大気開放型の回収タンク 36 に設置された供給ノズル 37 を回収タンク 36 に対して固定するとともに、浮き子 39 を設ける代わりに、水層 36 a と第 2 のフッ素含有有機溶剤 52 a との間の界面 38 を検出するフロートセンサからなる界面センサ 70 を設けたものであり、他の構成は図 1 乃至図 7 に示す実施の形態と略同一である。

50

## 【 0 0 8 0 】

図 8 において、供給ノズル 3 7 の下端 3 7 a は、回収タンク 3 7 内の水層 3 6 a 中に位置している。

## 【 0 0 8 1 】

また、回収タンク 3 6 の下方には、排出ポンプ 7 2 を有する排出ライン 7 3 を介して密閉型の追加回収タンク 7 1 が接続され、排出ポンプ 7 2 は界面検出センサ 7 0 からの情報に基づいて制御部 5 ( 図 1 参照 ) により駆動制御される。

## 【 0 0 8 2 】

図 7 において、超臨界処理ユニット 3 内で生成された混合気体は、冷却器 3 4 により冷却されて回収タンク 3 6 へ供給ノズル 3 7 を介して送られる。この場合、混合気体中には、第 2 のフッ素含有有機溶剤 ( 沸点 5 6 ) の F C 7 2 と空気が含まれている。

10

## 【 0 0 8 3 】

回収タンク 3 6 へ供給された混合気体は、供給ノズル 3 7 の下端 3 7 a から水層 3 6 a 内に送られる。この場合、混合気体中の第 2 のフッ素含有有機溶剤は水層 3 6 a により冷却されて液化し、回収タンク 3 6 の水層 3 6 a 下方に位置する液体状の第 2 のフッ素含有有機溶剤 5 2 a 中に送られる。また混合気体中の F イオンが水層 3 6 a により除去される。

## 【 0 0 8 4 】

このようにして、回収タンク 3 6 へ送られる混合気体中の第 2 のフッ素含有有機溶剤を水層 3 6 a により冷却して液化し、液体状の第 2 フッ素含有有機溶剤として確実に回収することができる。

20

## 【 0 0 8 5 】

この間、回収タンク 3 6 内において、液体状の第 2 のフッ素含有有機溶媒 5 2 a の量が増加すると、水層 3 6 a と第 2 のフッ素含有有機溶媒 5 2 a との間の界面 3 8 が上昇する。この場合、界面 3 8 の上昇を界面検出センサ 7 0 が検出し、界面検出センサ 7 0 からの情報に基づいて制御部 5 が排出ポンプ 7 2 を作動させ、回収タンク 3 6 内の液体状の第 2 のフッ素含有有機溶剤 5 2 a を密閉型の追加回収タンク 7 1 へ導く。このことにより水層 3 6 a と第 2 のフッ素含有有機溶剤 5 2 a との間の界面 3 8 を一定の位置を保つことができる。このため回収タンク 3 6 において、供給ノズル 3 7 の下端 3 7 a は水層 3 6 中に維持され、供給ノズル 3 7 の下端が第 2 のフッ素含有有機溶剤 5 2 a と接触することはない。

30

## 【 0 0 8 6 】

次に追加回収タンク 7 1 へ送られた第 2 のフッ素含有有機溶媒 5 2 a は、油水分離器 4 1 へ送られる。

## 【 0 0 8 7 】

次に図 9 により回収装置 3 0 の更なる変形例について説明する。

図 9 に示す変形例は、大気開放型の回収タンク 3 6 の代わりに、密閉型の回収タンク 3 6 を設置したものであり、密閉型の回収タンク 3 6 の上方には回収タンク 3 6 内の余剰圧放出する余剰圧放出ライン 7 7 が設けられている。

## 【 0 0 8 8 】

また余剰圧放出ライン 7 7 は U 字状部 7 7 b を有し、この U 字状部 7 7 b 内には水層 7 7 a が収納されている。また回収タンク 3 6 内には液体状の第 2 のフッ素含有有機溶剤 5 2 a が、収納されているが水層は存在しない。

40

## 【 0 0 8 9 】

図 9 に示す変形例において、他の構成は図 1 に乃至図 7 に示す実施の形態と略同一である。

## 【 0 0 9 0 】

図 9 において、超臨界処理ユニット 3 内で生成された混合気体は、冷却器 3 4 により冷却されて回収タンク 3 6 へ供給ノズル 3 7 を介して送られる。この場合、混合気体中には、第 2 のフッ素含有有機溶剤 ( 沸点 5 6 ) の F C 7 2 と空気が含まれている。

50

## 【 0 0 9 1 】

次に回収タンク 3 6 へ供給された混合気体は、供給ノズル 3 7 の下端 3 7 a から液体状の第 2 のフッ素含有有機溶剤 5 2 a 中へ送られる。この場合、混合気体中の第 2 のフッ素含有有機溶剤は冷却されて液化し、回収タンク 3 6 内において液体状の第 2 のフッ素含有有機溶剤 5 2 a と合流する。

## 【 0 0 9 2 】

一方、回収タンク 3 6 内の第 2 フッ素含有有機溶剤が気体となって回収タンク 3 6 から余剰圧放出ライン 7 7 から外方へ放出されることも考えられるが、余剰圧放出ライン 7 7 側へ送られる気体状の第 2 のフッ素含有有機溶剤は U 字状部 7 7 b 内に収納された水層 7 7 a により外方への放出が妨げられる。

10

## 【 0 0 9 3 】

このため回収タンク 3 6 内の第 2 のフッ素含有有機溶剤が外方へ放出されることはなく、第 2 のフッ素含有有機溶剤の回収率が低下することもない。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 9 4 】

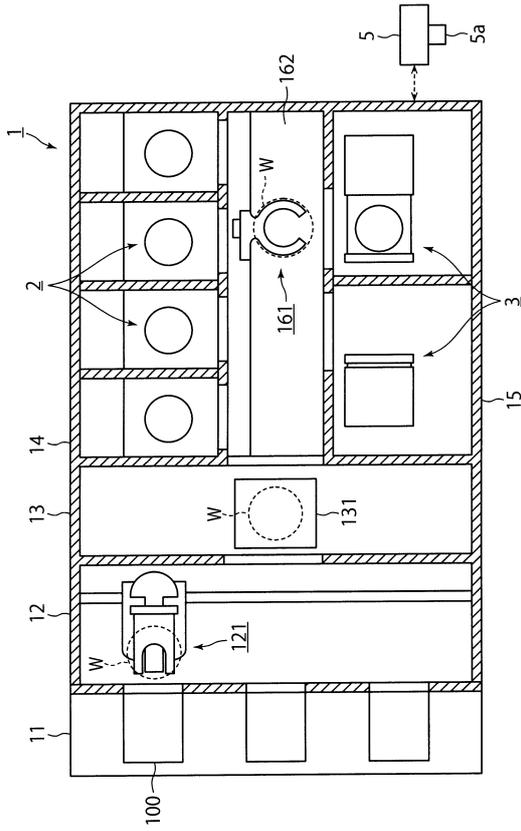
W ウエハ

- 1 液処理装置
- 2 液処理ユニット
- 3 超臨界処理ユニット（混合気体生成部）
- 3 A 処理容器
- 4 A 超臨界流体供給部
- 5 制御部
- 3 0 分離再生装置
- 3 4 冷却器
- 3 6 回収タンク
- 3 6 a 水層
- 3 7 供給ノズル
- 3 7 a 下端
- 3 7 b 柔軟チューブ
- 3 8 界面
- 3 9 浮き子
- 5 2 a 液体状の第 2 のフッ素含有有機溶剤
- 7 0 界面検出センサ
- 7 1 追加回収タンク
- 7 2 排出ポンプ
- 7 3 排出ライン

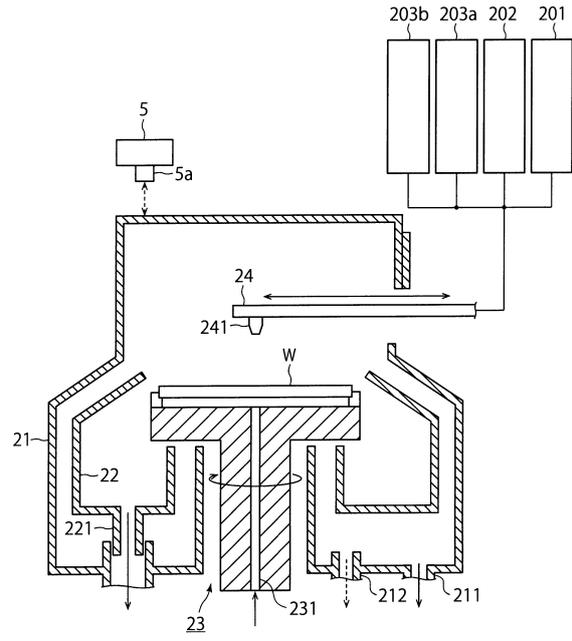
20

30

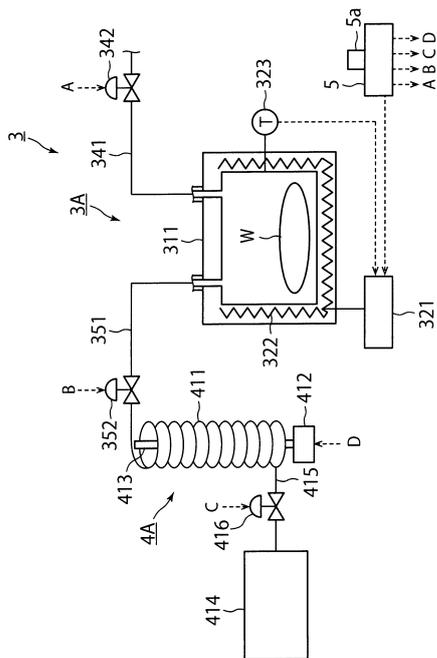
【 図 1 】



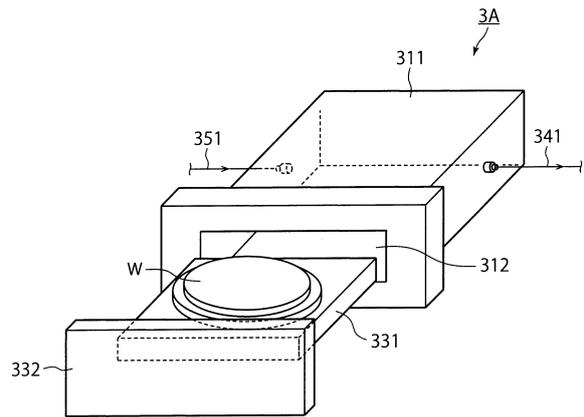
【 図 2 】



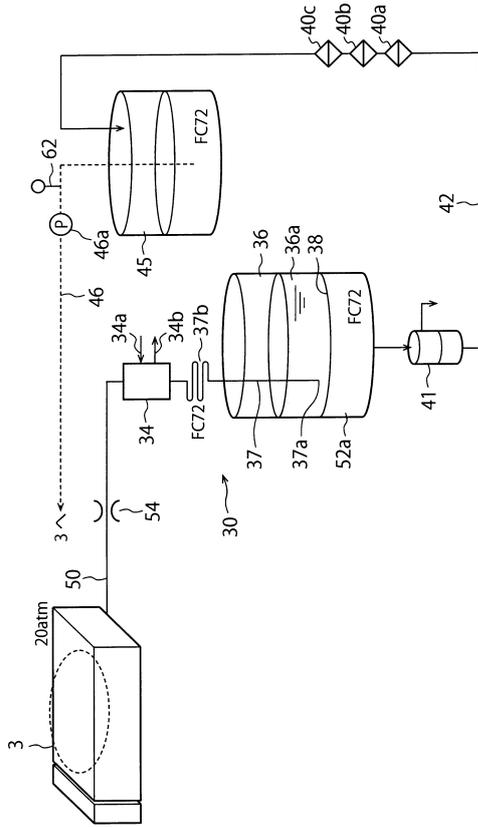
【 図 3 】



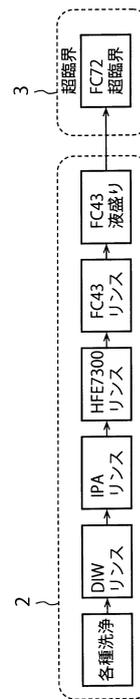
【 図 4 】



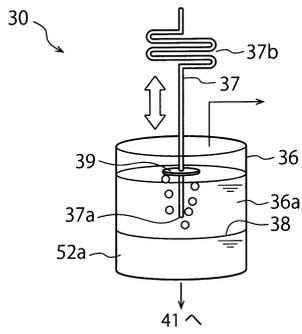
【図5】



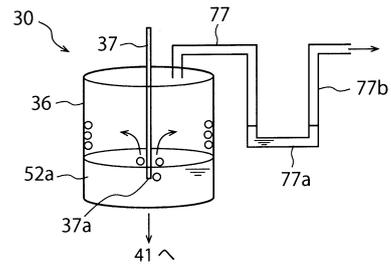
【図6】



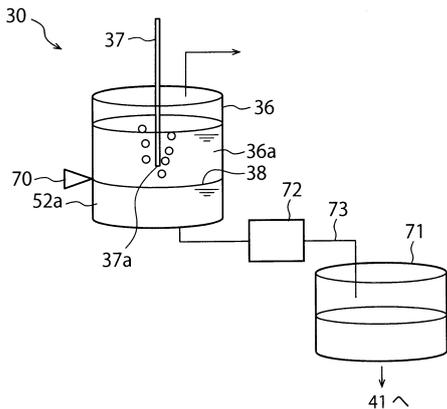
【図7】



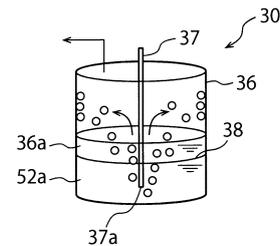
【図9】



【図8】



【図10】



---

フロントページの続き

(72)発明者 光 岡 一 行

東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 南 輝 臣

東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内

審査官 堀江 義隆

(56)参考文献 特開2015-174014(JP,A)

特開2007-260562(JP,A)

特開2002-134458(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/304

H01L 21/306