

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6441176号  
(P6441176)

(45) 発行日 平成30年12月19日(2018.12.19)

(24) 登録日 平成30年11月30日(2018.11.30)

(51) Int.Cl.

F I

**H O 1 L 21/304 (2006.01)**

H O 1 L	21/304	6 4 7 Z
H O 1 L	21/304	6 5 1 Z
H O 1 L	21/304	6 4 3 A

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2015-139011 (P2015-139011)  
 (22) 出願日 平成27年7月10日 (2015.7.10)  
 (65) 公開番号 特開2017-22271 (P2017-22271A)  
 (43) 公開日 平成29年1月26日 (2017.1.26)  
 審査請求日 平成29年7月25日 (2017.7.25)

(73) 特許権者 000219967  
 東京エレクトロン株式会社  
 東京都港区赤坂五丁目3番1号  
 (74) 代理人 100091982  
 弁理士 永井 浩之  
 (74) 代理人 100117787  
 弁理士 勝沼 宏仁  
 (74) 代理人 100106655  
 弁理士 森 秀行  
 (72) 発明者 光 岡 一 行  
 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i  
 zタワー 東京エレクトロン株式会社内  
 (72) 発明者 大 野 広 基  
 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i  
 zタワー 東京エレクトロン株式会社内  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板処理方法、基板処理装置および記憶媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

被処理体に対して、フッ素を含有しない有機溶剤からなる第1の溶剤を供給する工程と

、  
 前記被処理体に対して、5 ~ 35 の常温で前記第1の溶剤と溶解することなく、かつ常温よりも高い温度で前記第1の溶剤と溶解するフッ素含有有機溶剤からなる第2の溶剤を供給するとともに、前記第1の溶剤および前記第2の溶剤を溶解温度以上まで加熱して前記第1の溶剤と前記第2の溶剤を溶解させながら前記第1の溶剤を前記第2の溶剤で置換する工程と、

前記第1の溶剤を前記第2の溶剤で置換した後、超臨界処理ユニット用容器内で、前記被処理体に対して超臨界状態の流体にした臨界処理用のフッ素含有有機溶剤を供給する、または、超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤を気体または液体の状態で供給し、その後、超臨界状態の流体とし、前記超臨界状態の流体により、前記第2の溶剤を置換する工程と

を備えたことを特徴とする基板処理方法。

【請求項2】

前記第1の溶剤および前記第2の溶剤の溶解温度は40 以上であることを特徴とする請求項1記載の基板処理方法。

【請求項3】

前記被処理体を加熱することにより、前記第1の溶剤および前記第2の溶剤を加熱する

10

20

ことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の基板処理方法。

【請求項 4】

前記被処理体に対して前記第 2 の溶剤を高温で供給することにより前記第 1 の溶剤および前記第 2 の溶剤を加熱することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の基板処理方法。

【請求項 5】

被処理体を収納する液処理ユニット用チャンパーと、

前記液処理ユニット用チャンパー内の前記被処理体に対してフッ素を含有しない有機溶剤からなる第 1 の溶剤を供給する第 1 の溶剤供給部と、

前記液処理ユニット用チャンパー内の前記被処理体に対して、5 ~ 35 の常温で前記第 1 の溶剤と溶解することなく、かつ常温より高い温度で前記第 1 の溶剤と溶解するフッ素含有有機溶剤からなる第 2 の溶剤を供給する第 2 の溶剤供給部と、

前記第 1 の溶剤および前記第 2 の溶剤を溶解温度以上まで加熱して前記第 1 の溶剤と前記第 2 の溶剤を溶解させる溶剤加熱部と、

を備え、

前記液処理ユニット用チャンパーの下流側に、前記被処理体を収納するとともに、前記被処理体に対して超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤を超臨界状態の流体にして供給する、または、超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤を気体または液体の状態で供給し、その後、超臨界状態の流体とし、前記超臨界状態の流体により、前記第 2 の溶剤を置換する超臨界処理ユニットを設けたことを特徴とする基板処理装置。

【請求項 6】

コンピュータに基板処理方法を実行させるための記憶媒体において、

基板処理方法は、

被処理体に対してフッ素を含有しない有機溶剤からなる第 1 の溶剤を供給する工程と、

前記被処理体に対して、5 ~ 35 の常温で前記第 1 の溶剤と溶解することなく、かつ常温より高い温度で前記第 1 の溶剤と溶解するフッ素含有有機溶剤からなる第 2 の溶剤を供給するとともに、前記第 1 の溶剤および前記第 2 の溶剤を溶解温度以上まで加熱して前記第 1 の溶剤と前記第 2 の溶剤を溶解させながら前記第 1 の溶剤を前記第 2 の溶剤で置換する工程と、

前記第 1 の溶剤を前記第 2 の溶剤で置換した後、超臨界処理ユニット用容器内で、前記被処理体に対して超臨界状態の流体にした臨界処理用のフッ素含有有機溶剤を供給する、または、超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤を気体または液体の状態で供給し、その後、超臨界状態の流体とし、前記超臨界状態の流体により、前記第 2 の溶剤を置換する工程と

を備えたことを特徴とする記憶媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板の超臨界乾燥に用いられる基板処理方法、基板処理装置および記憶媒体に関する。

【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、薬液などの洗浄液による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、液体の表面張力によりウエハ上に形成されたパターンが倒壊するいわゆるパターン倒れと呼ばれる現象が問題となっている。

【0003】

こうした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の流体を用いる方法が知られている。超臨界状態の流体は、液体と比べて粘度が小さく、また液体を抽出する能力も高いことに加え、超臨界状態の流体と平衡状態にある液体や気体との間で界面が存在しない。そこで、ウエハ表面に付着した液体を超臨界

10

20

30

40

50

状態の流体と置換し、しかる後、超臨界状態の流体を気体に状態変化させると、表面張力の影響を受けることなく液体を乾燥させることができる。

【0004】

例えば特許文献1では、液体と超臨界状態の流体との置換性の高さや、超臨界乾燥室への水分の持ち込み抑制や、基板を処理容器に搬入するまでの乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤の揮発、及び処理容器内におけるフッ素含有有機溶剤の分解を抑える観点から、乾燥防止用の液体、及び超臨界状態の流体の双方にフッ素含有有機溶剤（特許文献1では沸点が異なるフッ素含有有機溶剤）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。

【0005】

ところで、ウエハ表面に付着した液体を超臨界状態の流体に置換するため、置換性の高さを考慮して複数の種類（例えば2以上）のフッ素含有有機溶剤が用いられている。しかしながらこのようなフッ素含有有機溶剤は高価であり、使用すべきフッ素含有有機溶剤の種類を減らすことが求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2014-022566号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明はこのような点を考慮してなされたものであり、超臨界処理の際、ウエハの表面に付着した液体を超臨界状態の流体に置換するために用いられるフッ素含有有機溶剤の種類を少なくすることができる基板処理方法、基板処理装置および記憶媒体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】

【0008】

本発明は、被処理体に対して、フッ素を含有しない有機溶剤からなる第1の溶剤を供給する工程と、前記被処理体に対して、常温で前記第1の溶剤と溶解することなく、かつ常温よりも高い温度で前記第1の溶剤と溶解するフッ素含有有機溶剤からなる第2の溶剤を供給するとともに、前記第1の溶剤および前記第2の溶剤を溶解温度以上まで加熱して前記第1の溶剤と前記第2の溶剤を溶解させながら前記第1の溶剤を前記第2の溶剤で置換する工程と、を備えたことを特徴とする基板処理方法である。

【0009】

本発明は、被処理体を収納する液処理ユニット用チャンバーと、前記液処理ユニット用チャンバー内の前記被処理体に対してフッ素を含有しない有機溶剤からなる第1の溶剤を供給する第1の溶剤供給部と、前記液処理ユニット用チャンバー内の前記被処理体に対して、常温で前記第1の溶剤と溶解することなく、かつ常温よりも高い温度で前記第1の溶剤と溶解するフッ素含有有機溶剤からなる第2の溶剤を供給する第2の溶剤供給部と、前記第1の溶剤および前記第2の溶剤を溶解温度以上まで加熱して前記第1の溶剤と前記第2の溶剤を溶解させる溶剤加熱部と、を備えたことを特徴とする基板処理装置である。

【0010】

本発明は、コンピュータに基板処理方法を実行させるための記憶媒体において、基板処理方法は、被処理体に対してフッ素を含有しない有機溶剤からなる第1の溶剤を供給する工程と、前記被処理体に対して、常温で前記第1の溶剤と溶解することなく、かつ常温よりも高い温度で前記第1の溶剤と溶解するフッ素含有有機溶剤からなる第2の溶剤を供給するとともに、前記第1の溶剤および前記第2の溶剤を溶解温度以上まで加熱して前記第1の溶剤と前記第2の溶剤を溶解させながら前記第1の溶剤を前記溶剤で置換する工程と、を備えたことを特徴とする記憶媒体である。

【発明の効果】

## 【 0 0 1 1 】

本実施の形態によれば、ウエハの表面に付着した液体を超臨界処理により除去する際、使用すべきフッ素含有有機溶剤の種類をできる限り減らすことができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 2 】

【 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 は本実施の形態の作用を示す図。

10

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 3 】

< 本発明の実施の形態 >

< 基板処理装置 >

まず本発明による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 (超臨界状態の流体) と接触させて除去する超臨界処理ユニット 3 とを備えた液処理装置 1 について説明する。

## 【 0 0 1 4 】

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。

20

## 【 0 0 1 5 】

液処理部 1 4 及び超臨界処理部 1 5 は、受け渡し部 1 3 との間で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 1 6 2 を挟んで設けられている。前方側から見て搬送空間 1 6 2 の左手に設けられている液処理部 1 4 には、例えば 4 台の液処理ユニット 2 が前記搬送空間 1 6 2 に沿って配置されている。一方、搬送空間 1 6 2 の右手に設けられている超臨界処理部 1 5 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 1 6 2 に沿って配置されている。

30

## 【 0 0 1 6 】

ウエハ W は、搬送空間 1 6 2 に配置された第 2 の搬送機構 1 6 1 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 1 3 の間を搬送される。第 2 の搬送機構 1 6 1 は、基板搬送ユニットに相当する。ここで液処理部 1 4 や超臨界処理部 1 5 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。

40

## 【 0 0 1 7 】

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液処理ユニット用チャンパーとしてのアウターチャンパー 2 1 と、このアウターチャンパー内に配置され、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 W 保持機構 2 3 と、ウエハ W 保持機構 2 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 2 2 と、ウエハ W の上方位置とここから退避した

50

位置との間を移動自在に構成され、その先端部にノズル 2 4 1 が設けられたノズルアーム 2 4 と、を備えている。

【 0 0 1 8 】

ノズル 2 4 1 には、各種の薬液を供給する処理液供給部 2 0 1、ヘキサン等のフッ素を含有しない有機溶剤（第 1 の溶剤）の供給を行う有機溶剤供給部（第 1 の溶剤供給部） 2 0 2、およびウエハ W の表面に乾燥防止用の液体であるフッ素含有有機溶剤（第 2 の溶剤）の供給を行うフッ素含有有機溶剤供給部 2 0 3（第 2 の溶剤供給部）が接続されている。フッ素含有有機溶剤（第 2 の溶剤）は、後述の超臨界処理に用いられる超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤とは、異なるものが用いられ、またヘキサン等のフッ素を含有しない有機溶剤（第 1 の溶剤）と、乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤（第 2 の溶剤）と、超臨界 10  
処理用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。

【 0 0 1 9 】

また、アウターチャンバー 2 1 には、FFU (Fan Filter Unit) 2 0 5 が設けられ、この FFU 2 0 5 から清浄化された空気がアウターチャンバー 2 1 内に供給される。さらにアウターチャンバー 2 1 には、低湿度 N<sub>2</sub> ガス供給部 2 0 6 が設けられ、この低湿度 N<sub>2</sub> ガス供給部 2 0 6 から低湿度 N<sub>2</sub> ガスがアウターチャンバー 2 1 内に供給される。

【 0 0 2 0 】

また、ウエハ保持機構 2 3 の内部にも開口 2 3 1 a を有する薬液供給路 2 3 1 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。この場合、薬液供給路 2 3 1 を用いて、後述のように高温の脱イオン水 (De Ionized Water: DIW) をウエハ W の裏面に供給することもできる。アウターチャンバー 2 1 やインナーカップ 2 2 の底部には、内部雰囲気を排気するための排気口 2 1 2 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 2 2 1、2 1 1 が設けられている。

【 0 0 2 1 】

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、乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤（第 2 の溶剤）が供給され、ウエハ W はその表面が乾燥防止用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 1 6 1 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 を超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤の超臨界流体と接触させて乾燥防止用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。

【 0 0 2 2 】

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フッ素含有有機溶剤を除去する処理が行われる超臨界処理ユニット用容器としての処理容器 3 A と、この処理容器 3 A に超臨界処理用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 4 A（超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤供給部）とを備えている。

【 0 0 2 3 】

図 4 に示すように処理容器 3 A は、ウエハ W の搬入出用の開口部 3 1 2 が形成された筐体状の容器本体 3 1 1 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 3 3 1 と、このウエハトレイ 3 3 1 を支持すると共に、ウエハ W を容器本体 3 1 1 内に搬入したとき前記開口部 3 1 2 を密閉する蓋部材 3 3 2 とを備えている。

【 0 0 2 4 】

容器本体 3 1 1 は、例えば直径 3 0 0 m m のウエハ W を収容可能な、2 0 0 ~ 1 0 0 0 0 c m<sup>3</sup> 程度の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 3 A 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 3 5 1 と、処理容器 3 A 内の流体を排出するための開閉弁 3 4 2 が介設された排出ライン 3 4 1（排出部）とが接続されている。また、処理容器 3 A には処理空間内に供給された超臨界状態の処理流体から受ける内圧に抗 50

して、容器本体 3 1 1 に向けて蓋部材 3 3 2 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。

【 0 0 2 5 】

容器本体 3 1 1 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 3 2 2 と、処理容器 3 A 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 3 2 3 とが設けられており、容器本体 3 1 1 を加熱することにより、処理容器 3 A 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 3 2 2 は、給電部 3 2 1 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 3 2 3 から取得した温度検出結果に基づき、処理容器 3 A 内の温度を予め設定された温度に調節する。

10

【 0 0 2 6 】

超臨界流体供給部 4 A は、開閉弁 3 5 2 が介設された超臨界流体供給ライン 3 5 1 の上流側に接続されている。超臨界流体供給部 4 A は、処理容器 3 A へ供給される超臨界処理用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 4 1 1 と、このスパイラル管 4 1 1 に超臨界流体の原料である超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤の液体を供給するため超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤供給部 4 1 4 と、スパイラル管 4 1 1 を加熱して内部の超臨界処理用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 4 1 3 と、を備えている。

【 0 0 2 7 】

スパイラル管 4 1 1 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 4 1 3 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 4 1 3 は、スパイラル管 4 1 1 の円筒の中心軸に沿って 4 1 1 の内壁面から離間して配置されている。

20

【 0 0 2 8 】

ハロゲンランプ 4 1 3 の下端部には、電源部 4 1 2 が接続されており、電源部 4 1 2 から供給される電力によりハロゲンランプ 4 1 3 を発熱させ、主にその輻射熱を利用してスパイラル管 4 1 1 を加熱する。電源部 4 1 2 は、スパイラル管 4 1 1 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 4 1 1 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 4 1 1 内を加熱することができる。

【 0 0 2 9 】

またスパイラル管 4 1 1 の下端部からは配管部材が伸びだして超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤の受け入れライン 4 1 5 を形成している。この受け入れライン 4 1 5 は、耐圧性を備えた開閉弁 4 1 6 を介して超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤供給部 4 1 4 に接続されている。超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤供給部 4 1 4 は、超臨界処理用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。

30

【 0 0 3 0 】

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 5 a とを備えたコンピュータからなり、記憶部 5 a には液処理装置 1 の作用、即ち F O U P 1 0 0 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 F O U P 1 0 0 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。

40

【 0 0 3 1 】

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第 1 の溶剤としてのヘキサン等のフッ素を含有しない有機溶剤、第 2 の溶剤としての乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤、および乾燥防止用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

50

器 3 A に超臨界流体の状態で供給される超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤について説明する。このうち乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤、および超臨界処理用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。

【 0 0 3 2 】

ヘキサン等のフッ素を含有しない有機溶剤（第 1 の溶剤）、乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤（第 2 の溶剤）および超臨界処理用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)
第 1 の溶剤	関東化学株式会社	n-ヘキサン		69
	関東化学株式会社	2, 2, 4-トリメチルペンタン		99
	関東化学株式会社	n-デカン		169
乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤 (第 2 の溶剤)	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
超臨界処理用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

【 0 0 3 3 】

（表 1 ）の分類名中、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。

【 0 0 3 4 】

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超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤として選んだとき、乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤には、この超臨界処理用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超臨界処理用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。

【 0 0 3 5 】

乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤の沸点（沸点は標準沸点）はヘキサンの沸点より高い

10

20

30

40

50

100 以上（例えば174）であることが好ましい。沸点が100 以上の乾燥防止用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。ところでヘキサンと乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤、例えばFC43は、常温（5～35）（JISZ8703）では溶解しないが、常温より高い温度（例えば60）まで加熱することにより互いに溶解（溶解温度）する。

#### 【0036】

また、超臨界流体として利用される超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤として、乾燥防止用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。

#### 【0037】

<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図5を用いて説明する。

本実施の形態においては、フッ素を含有しない有機溶剤（第1の溶剤）としてヘキサンをを用い、乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤（第2の溶剤）としてFC43を用い、超臨界処理用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。

#### 【0038】

はじめに、FOUP100から取り出されたウエハWが搬入出部12及び受け渡し部13を介して液処理部14の OUTER CHAMBER 21 内に搬入され、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の表面に処理液供給部201から各種の処理液が供給されて液処理が行われる。

#### 【0039】

図5に示すように液処理は、例えば酸性の薬液である DHF（希フッ酸）によるパーティクルや有機性を汚染物質を除去する Wet 洗浄、および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。

#### 【0040】

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の表面にまず有機溶剤供給部（第1の溶剤供給部）202からIPA（水溶性の有機溶剤）を供給し、ウエハWの表面のパターンWP間及び裏面に残存しているDIWをIPAと置換する（図5参照）。ウエハWの表面のパターンWP間の液体が十分にIPAと置換されたら、有機溶剤供給部202からのIPAの供給が停止し、代わりに有機溶剤供給部202からウエハWの表面へヘキサン（第1の溶剤）が供給され、このようにしてウエハWのパターンWP間のIPAがヘキサンと置換される。次にフッ素含有有機溶剤供給部（第2の溶剤供給部）203から回転するウエハWの表面に乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤（FC43）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は乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤によってその表面のパターンWPが覆われた状態となっている。この場合、IPAはDIWとの親和性が高いため、DIWをIPAにより置換することができ、またヘキサンはIPAとの親和性が高いためIPAはヘキサンにより置換される。他方、FC43はヘキサンと常温（5～30）では溶解することはない。このためヘキサンはFC43中において、FC43と混じることなく、とりわけウエハWのパターンWP間に存在する。

#### 【0041】

ところで、フッ素含有有機溶剤供給部203からウエハWの表面に乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤（FC43）を供給する間、ウエハ保持機構23の薬液供給路231から開口231aを介して高温（80）のDIWがウエハWの裏面に供給される。このようにウエハWの裏面に高温のDIWを供給することにより、ウエハWの表面に供給されたヘキサンとFC43が上記の溶解温度（60）以上まで加熱され、ヘキサンとFC43が互

10

20

30

40

50

いに溶解する。そしてフッ素含有有機溶剤供給部 203 からウエハ W の表面に FC43 を更に供給することにより、ウエハ W 上のヘキサン、とりわけパターン WP 間のヘキサンが FC43 に徐々に置換されていく。

【0042】

図 5 に示すように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。このとき、ウエハ W 上のヘキサンは乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤により置換され、とりわけパターン WP 間にフッ素含有有機溶剤が残る。なお、乾燥防止用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ので、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。

10

【0043】

超臨界処理ユニット 3 の処理容器 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 を開いて超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤供給部 414 から超臨界処理用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、超臨界処理用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 の上方側には超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤を加熱したとき、蒸発した超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤が膨張する空間が残されている。

【0044】

このようにして、液処理を終え、その表面が乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤で覆われたウエハ W は、超臨界処理ユニット 3 の処理容器 3A のウエハトレイ 331 上に載置され、蓋部材 332 が閉じられて超臨界処理ユニット 3 内に搬入される。

20

【0045】

次に超臨界処理ユニット 3 の処理容器 3A 内において、ウエハ W がヒーター 322 により加熱され、このことにより乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤（FC43）が加熱される。

【0046】

この状態で、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 の内部が加熱され超臨界処理用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。

30

【0047】

スパイラル管 411 内の超臨界処理用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。

【0048】

その後、蓋部材 332 が閉じられて密閉状態とした状態で、ウエハ W の表面の乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤（FC43）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 から超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤（FC72）の超臨界流体を供給する。

40

【0049】

超臨界流体供給部 4A から超臨界流体が供給され、処理容器 3A 内が超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤（FC72）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超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤供給部 414 から液体の超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤（FC72）を受け入れる態勢を整える。

【0050】

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、その内部が超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤（FC72）の超臨界流体で満たされて密閉された状態となっ

50

ている。このとき、処理容器 3 A 内のウエハ W の表面に着目すると、パターン W P 内に入り込んだ乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤 ( F C 4 3 ) の液体に、超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤 ( F C 7 2 ) の超臨界流体が接している。この場合、処理容器 3 A 内は、温度 2 0 0 、圧力 2 M P a となっている。

#### 【 0 0 5 1 】

このように乾燥防止用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乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤 ( F C 4 3 )、および超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤 ( F C 7 2 ) 同士が混合されて、パターン W P 間の液体が超臨界流体と置換される。やがて、ウエハ W の表面から乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤の液体が除去され、パターン W P の周囲には、乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤と超臨界処理用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形成される。このとき、超臨界処理用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乾燥防止用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。

10

#### 【 0 0 5 2 】

こうして、ウエハ W の表面から乾燥防止用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 3 4 1 の開閉弁 3 4 2 を開いて処理容器 3 A 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 3 A 内が超臨界処理用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 3 2 2 からの給熱量を調節する。この結果、超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤の臨界温度よりも高い沸点を持つ乾燥防止用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。

20

#### 【 0 0 5 3 】

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 1 6 1 にて取り出し、受け渡し部 1 3 および搬入出部 1 2 を介して F O U P 1 0 0 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、F O U P 1 0 0 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。

#### 【 0 0 5 4 】

以上のように本実施の形態によれば、アウターチャンバー 2 1 内において、ウエハ W に D I W を供給した後、ウエハ W に I P A を供給することにより、D I W を I P A によって置換することができ、さらにこの I P A に対してヘキサンを供給することにより I P A とヘキサンに置換することができる。次にこのようにして置換されたヘキサンに対して乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤 ( F C 4 3 ) を供給する。この場合、ヘキサンと F C 4 3 は常温で溶解することはないが、ヘキサンと F C 4 3 を常温より高い溶解温度以上まで加熱することにより、ヘキサンと F C 4 3 は互いに溶解し、ヘキサンが徐々に F C 4 3 により置換される。その後ウエハ W に超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤 ( F C 7 2 ) を供給することにより、F C 4 3 と F C 7 2 を混合させて、ウエハ W に対して超臨界処理を施すことにより、F C 4 3 と F C 7 2 をウエハ W の表面からパターンなどにダメージを与えることなく、効果的に除去することができる。

30

#### 【 0 0 5 5 】

このように、I P A が供給されたウエハ W 上に、I P A と F C 4 3 の双方に親和性をもつ別個のフッ素含有有機溶剤を供給してウエハ W 上の I P A から F C 4 3 まで順次置換する必要はなく、ウエハ W に I P A を供給した後、ヘキサンと F C 4 3 を順次供給しながらヘキサンと F C 4 3 を溶解温度以上まで加熱することにより、ヘキサンと F C 4 3 を溶解させてヘキサンを F C 4 3 により置換することができる。このように I P A と F C 4 3 の双方に親和性をもつ別個のフッ素含有有機溶剤を用いる必要はなく、高価なフッ素含有有機溶剤の種類を可能な限り抑えることができる。

40

#### 【 0 0 5 6 】

< 変形例 >

次に本発明の変形例について説明する。

50

本変形例は、ウエハWに供給された乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤（FC43）を加熱する方法が異なるのみであり、他の構成は図1乃至図5に示す上記実施の形態と略同一である。

【0057】

すなわち、上記実施の形態において、ウエハWの裏面を高温のDIWで加熱することによりヘキサンと乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤（FC43）を溶解させてヘキサンをFC43により置換する例を示したが、これに限らずウエハWに高温、例えば60 以上に加熱された乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤（FC43）を供給することにより、ヘキサンと乾燥防止用のフッ素含有有機溶剤（FC43）とを溶解させて、ヘキサンをFC43により置換してもよい（図5参照）。

10

【0058】

なお、上述した実施の形態においては、外部から超臨界流体が超臨界処理ユニット3に供給される例を示したが、これに限らず超臨界処理ユニット3に気体または液体の超臨界処理用のフッ素含有有機溶剤を供給し、その後、超臨界処理ユニット3内で超臨界状態にしてもよい。

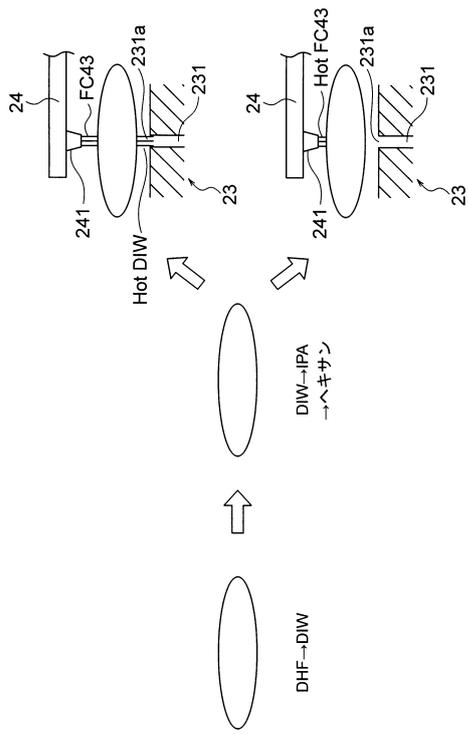
【符号の説明】

【0059】

W	ウエハ	
1	液処理装置	
2	液処理ユニット	20
3	超臨界処理ユニット	
3 A	処理容器	
4 A	超臨界流体供給部	
5	制御部	
2 1	アウターチャンバー	
2 3	ウエハ保持機構	
2 4	ノズルアーム	
1 2 1	第1の搬送機構	
1 6 1	第2の搬送機構	
2 0 1	処理液供給部	30
2 0 2	有機溶剤供給部	
2 0 3	フッ素含有有機溶剤供給部	
2 0 5	FFU	
2 3 1	薬液供給路	
2 4 1	ノズル	
3 2 2	ヒーター	



【 図 5 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 五 師 源太郎  
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 河 野 央  
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 安田 雅彦

- (56)参考文献 特開2014-022566(JP,A)  
特開2005-333015(JP,A)  
特開2004-079966(JP,A)  
特許第5607269(JP,B1)  
特開2010-161165(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |                 |
|------|-----------------|
| H01L | 21/304 - 21/308 |
| H01L | 21/02 - 21/027  |
| B08B | 1/00 - 7/04     |