I747792

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I747792 B**

(45)公告日： 中華民國 110 (2021) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：110118492 (22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 05 月 29 日

(51)Int. Cl.： ***H01L21/306 (2006.01)*** ***B08B3/04 (2006.01)***

(30)優先權：2018/05/31 日本 2018-105632

2018/12/14 日本 2018-234735

(71)申請人：日商斯庫林集團股份有限公司 (日本) SCREEN HOLDINGS CO., LTD. (JP)

日本

德商馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：吉田幸史 YOSHIDA, YUKIFUMI (JP) ；奧谷学 OKUTANI, MANABU (JP) ；安田周一 YASUDA, SHUICHI (JP) ；金松泰範 KANEMATSU, YASUNORI (JP) ；上田大 UEDA, DAI (JP) ；張松 ZHANG, SONG (CN) ；長原達郎 NAGAHARA, TATSURO (JP) ；絹田貴史 KINUTA, TAKAFUMI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201340229A TW 201637088A

TW 201802915A US 2016/0035561A1

US 2017/0345685A1

審查人員：王安邦

申請專利範圍項數：項 圖式數： 共頁

(54)名稱

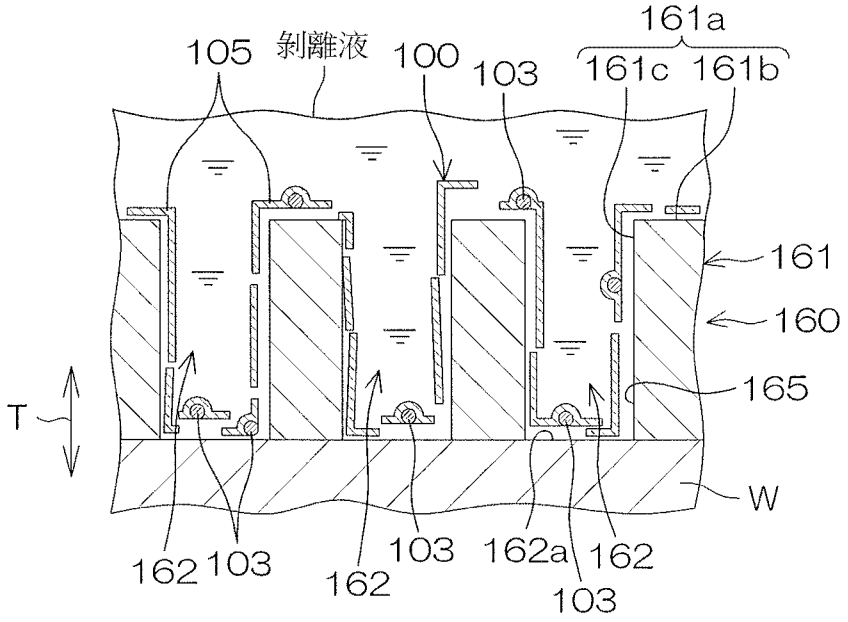
基板處理方法及基板處理裝置

(57)摘要

本發明之基板處理方法包含：處理液供給步驟，其係對具有存在凹凸之圖案面之基板之上述圖案面供給處理液；處理膜形成步驟，其係使供給至上述圖案面之上述處理液固化或硬化，以追隨該圖案面之凹凸之方式形成保持上述圖案面上存在之去除對象物之處理膜；及去除步驟，其係對上述圖案面供給剝離液，將上述去除對象物與上述處理膜一併自上述圖案面剝離，邊維持上述去除對象物被上述處理膜保持之狀態邊將上述處理膜自上述基板去除。

A substrate processing method includes a processing liquid supplying step of supplying a processing liquid to a patterned surface of a substrate having the patterned surface with projections and recesses, a processing film forming step of solidifying or curing the processing liquid supplied to the patterned surface to form, so as to follow the projections and the recesses of the patterned surface, a processing film which holds a removal object present on the patterned surface and a removing step of supplying a peeling liquid to the patterned surface to peel the processing film from the patterned surface together with the removal object, thereby removing the processing film from the substrate, while such a state is kept that the removal object is held by the processing film.

指定代表圖：



【圖7C】

符號簡單說明：

100:處理膜

103:去除對象物

105:膜片

160:凹凸圖案

161:結構體

161a:表面

161b:前端面

161c:側面

162:凹部

162a:底面

165:圖案面

T: 方向

W:基板

專利案號：110118492
原申請案號：108118479
公告本
I747792

【發明摘要】

【中文發明名稱】

基板處理方法及基板處理裝置

【英文發明名稱】

SUBSTRATE PROCESSING METHOD AND SUBSTRATE PROCESSING APPARATUS

【中文】

本發明之基板處理方法包含：處理液供給步驟，其係對具有存在凹凸之圖案面之基板之上述圖案面供給處理液；處理膜形成步驟，其係使供給至上述圖案面之上述處理液固化或硬化，以追隨該圖案面之凹凸之方式形成保持上述圖案面上存在之去除對象物之處理膜；及去除步驟，其係對上述圖案面供給剝離液，將上述去除對象物與上述處理膜一併自上述圖案面剝離，邊維持上述去除對象物被上述處理膜保持之狀態邊將上述處理膜自上述基板去除。

【英文】

A substrate processing method includes a processing liquid supplying step of supplying a processing liquid to a patterned surface of a substrate having the patterned surface with projections and recesses, a processing film forming step of solidifying or curing the processing liquid supplied to the patterned surface to form, so as to follow the projections and the recesses of the patterned surface, a processing film which holds a removal object present on the patterned surface and a removing step of supplying a peeling liquid to the patterned surface to

peel the processing film from the patterned surface together with the removal object, thereby removing the processing film from the substrate, while such a state is kept that the removal object is held by the processing film.

【指定代表圖】

圖7C

【代表圖之符號簡單說明】

100:處理膜

103:去除對象物

105:膜片

160:凹凸圖案

161:結構體

161a:表面

161b:前端面

161c:側面

162:凹部

162a:底面

165:圖案面

T:方向

W:基板

【發明說明書】

【中文發明名稱】

基板處理方法及基板處理裝置

【英文發明名稱】

SUBSTRATE PROCESSING METHOD AND SUBSTRATE PROCESSING APPARATUS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種對基板進行處理之基板處理方法及基板處理裝置。成為處理對象之基板例如包含半導體晶圓、液晶顯示裝置用基板、有機EL(Electroluminescence，電致發光)顯示裝置等FPD(Flat Panel Display，平板顯示器)用基板、光碟用基板、磁碟用基板、磁光碟用基板、光罩用基板、陶瓷基板、太陽電池用基板等基板。

【先前技術】

【0002】 於半導體裝置之製造步驟中，為了去除附著於基板之各種污染物、前一步驟中使用之處理液或抗蝕劑等殘渣、或各種微粒等(以下，有時統稱為「去除對象物」)，要實施洗淨步驟。

【0003】 於洗淨步驟中，通常藉由對基板供給去離子水(DIW：Deionized Water)等洗淨液，利用洗淨液之物理作用將去除對象物去除，或藉由對基板供給與去除對象物進行化學反應之藥液，將該去除對象物化學去除。

【0004】 然而，形成於基板上之凹凸圖案越發微細化及複雜化。因此，要藉由洗淨液或藥液將去除對象物去除同時抑制凹凸圖案之損傷變得越來越難。

【0005】 於是，於美國專利申請公開第2014/041685號說明書中，提出一種方法：對基板之上表面供給包含溶質及具有揮發性之溶劑之處理液，使該處理液固化或硬化而形成處理膜後，將該處理膜溶解從而將其去除。

【0006】 該方法於使處理液固化或硬化形成處理膜時，將去除對象物自凹凸圖案分離。並且，分離之去除對象物被保持於處理膜中。繼而，對基板之上表面供給溶解處理液。藉此，將處理膜於基板上溶解從而將其去除，因此將去除對象物與處理膜之溶解物一併自基板之上表面去除。

【發明內容】

【0007】 然而，美國專利申請公開第2014/041685號說明書所揭示之方法使處理膜於基板上溶解，因此有去除對象物於基板上自處理膜脫落，該脫落之去除對象物再次附著於凹凸圖案之虞。因此，有無法自基板上高效率地將去除對象物去除之虞。

【0008】 於是，本發明之目的之一在於提供一種可將形成於基板之凹凸圖案上存在之去除對象物高效率地去除的基板處理方法及基板處理裝置。

【0009】 本發明之一實施形態提供一種基板處理方法，其包含：處理液供給步驟，其係對具有存在凹凸之圖案面之基板之上述圖案面供給處理液；處理膜形成步驟，其係使供給至上述圖案面之上述處理液固化或硬化，以追隨該圖案面之凹凸之方式形成保持上述圖案面上存在之去除對象物之處理膜；及去除步驟，其係對上述圖案面供給剝離液，將上述去除對象物與上述處理膜一併自上述圖案面剝離，邊維持上述去除對象物被上述處理膜保持之狀態邊將上述處理膜自上述基板去除。

【0010】 根據該方法，以追隨圖案面之凹凸之方式形成處理膜。因此，可使處理膜之膜厚於圖案面之整個區域較小。因此，剝離液於圖案面之整個區域更容易通過處理膜，從而更更容易到達處理膜與圖案面之界面。

【0011】 進而，藉由使處理膜之膜厚較小，從而降低處理膜之強度。因此，容易藉由自流過圖案面之剝離液所受到之能量使處理膜分裂成為膜片。因此，剝離液可自分裂之膜片彼此之間迅速到達處理膜與圖案面之界面。

【0012】 藉由使剝離液於圖案面之整個區域迅速地達處理膜與圖案面之界面，可將處理膜與去除對象物一併自圖案面高效率地剝離。其結果為，可將去除對象物自基板上高效率地去除。

【0013】 於本發明之一實施形態中，上述處理膜形成步驟包含以使上述處理膜之膜厚小於上述圖案面之凹凸於上述基板之厚度方向上之高度之方式形成上述處理膜的步驟。因此，可於基板之厚度方向上使處理膜之表面與圖案面之間之距離較小。於是，可使剝離液迅速到達圖案面與處理膜之界面。其結果為，可將處理膜與去除對象物一併自圖案面更高效率地剝離。

【0014】 於本發明之一實施形態中，上述處理膜形成步驟包含如下步驟：以於上述圖案面之凹部內，上述處理膜之表面較鄰接於該凹部之凸部之頂部位於更靠該凹部之底部側之方式形成上述處理膜。因此，與在處理膜形成步驟中以填埋凹部內整體之方式形成處理膜之情形時相比，可使凹部內處理膜之膜厚較小。因此，可使剝離液迅速到達圖案面之凹部之底部與處理膜之界面。其結果為，可將處理膜與去除對象物一併自圖案面更

高效率地剝離。

【0015】 於本發明之一實施形態中，上述處理膜形成步驟包含以使上述處理膜覆蓋上述去除對象物之方式形成上述處理膜之步驟。藉此，可使處理膜與去除對象物之接觸面積較大，因此可實現提昇處理膜保持去除對象物之保持力。因此，可使自處理膜脫落之去除對象物較少。因此，可將大部分去除對象物與處理膜共同自基板去除，故可抑制去除對象物對基板之再附著，並且將去除對象物有效率地排除至基板外。

【0016】 於本發明之一實施形態中，上述處理膜形成步驟包含以使上述處理膜與上述去除對象物之密接力大於上述去除對象物與上述圖案面之密接力之方式形成上述處理膜的步驟。因此，當藉由剝離液將處理膜自圖案面剝離時，可減少未能自圖案面剝離而殘留於圖案面上之去除對象物之數量。因此，可將大部分去除對象物與處理膜共同自基板去除，故可將去除對象物有效率地排除至基板外。

【0017】 於本發明之一實施形態中，上述去除步驟包含藉由上述剝離液將上述處理膜部分溶解而於上述處理膜形成貫通孔的貫通孔形成步驟。因此，剝離液可經由貫通孔迅速到達處理膜與圖案面之界面附近。因此，可使剝離液作用於處理膜與基板之界面從而將處理膜自基板高效率地剝離。

【0018】 另一方面，處理膜雖然於形成貫通孔時藉由剝離液被部分溶解，但殘留之部分維持固體狀態。因此，可將形成貫通孔且保持有去除對象物之狀態之處理膜自圖案面剝離。其結果為，可將處理膜與去除對象物一併自圖案面高效率地去除。

【0019】 於本發明之一實施形態中，上述去除步驟包含使上述剝離

液經由上述貫通孔進入上述處理膜與上述圖案面之間之剝離液進入步驟。因此，可使剝離液作用於處理膜與基板之界面從而將處理膜自圖案面更高效率地剝離。

【0020】 於本發明之一實施形態中，上述處理液具有溶質及溶解上述溶質之溶劑，上述溶質具有第1成分、及對於上述剝離液之溶解性低於上述第1成分之第2成分。並且，上述處理膜形成步驟包含形成上述處理膜之步驟，上述處理膜具有由上述第1成分形成之第1固體、及由上述第2成分形成之第2固體。

【0021】 根據該方法，第1成分對於剝離液之溶解性高於第2成分。因此，以第1成分形成之第1固體相較以第2成分形成之第2固體更容易溶解於剝離液。

【0022】 因此，可藉由剝離液溶解第1固體從而確實地形成貫通孔，並且不使第2固體溶解於剝離液從而維持第2固體之固體狀態。因此，可利用第2固體保持去除對象物，並且使剝離液作用於第2固體與基板之界面。其結果為，可將處理膜自圖案面迅速地剝離，並且將處理膜與去除對象物一併自圖案面高效率地去除。

【0023】 於本發明之一實施形態中，上述第2成分包含酚醛、聚羥基苯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸衍生物、聚馬來酸衍生物、聚碳酸酯、聚乙烯醇衍生物、聚甲基丙烯酸衍生物、及該等之組合之共聚物之至少1種。

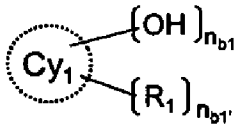
【0024】 於本發明之一實施形態中，上述第1成分為裂解促進成分，上述裂解促進成分包含烴、羥基及/或羰基。

【0025】 於本發明之一實施形態中，上述第1成分係以下述(B-1)、

(B-2)及(B-3)之至少任一者表示。

【0026】 (B-1)係包含1～6個下述化學式1作為結構單元，且各上述結構單元以連結基L1鍵結之化合物。

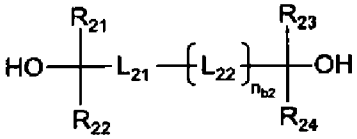
【0027】 [化1]



【0028】 此處，L_1選自單鍵、及$C_{1\sim6}$伸烷基之至少1種，Cy_1為$C_{5\sim30}$之烴環，R_1分別獨立地為$C_{1\sim5}$之烷基，n_{b1}為1、2或3，$n_{b1'}$為0、1、2、3或4。

【0029】 (B-2)係下述化學式2所示之化合物。

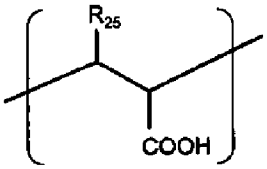
【0030】 [化2]



【0031】 此處，R_{21}、R_{22}、R_{23}、及R_{24}分別獨立地為氫或$C_{1\sim5}$之烷基，L_{21}及L_{22}分別獨立地為$C_{1\sim20}$之伸烷基、$C_{1\sim20}$之環伸烷基、$C_{2\sim4}$之伸烯基、$C_{2\sim4}$之伸炔基、或$C_{6\sim20}$之伸芳基，該等基可被$C_{1\sim5}$烷基或羥基取代，n_{b2}為0、1或2。

【0032】 (B-3)係包含下述化學式3所示之結構單元，且重量平均分子量(Mw)為500～10,000之聚合物。

【0033】 [化3]



【0034】 R_{25}為-H、$-CH_3$、或-COOH。

【0035】 於本發明之一實施形態中，上述第2成分對於5.0質量%氨水之溶解性未達100 ppm，上述第1成分對於5.0質量%氨水之溶解性為100 ppm以上。

【0036】 於本發明之一實施形態中，與上述處理液之總質量相比，上述第2成分之質量為0.1～50質量%。

【0037】 於本發明之一實施形態中，上述第2成分之重量平均分子量(Mw)為150～500,000。

【0038】 於本發明之一實施形態中，上述基板處理方法進而包含水平保持上述基板且使上述基板繞通過上述基板之中央部之鉛垂軸線旋轉之基板旋轉步驟。並且，上述基板旋轉步驟包含：第1旋轉步驟，其係於開始對上述圖案面供給上述處理液至形成上述處理膜之期間，使上述基板以第1速度旋轉；及第2旋轉步驟，其係於上述第1旋轉步驟後至形成上述處理膜之期間，使上述基板之旋轉加速從而使上述基板以較上述第1速度快之第2速度旋轉。

【0039】 根據該方法，於開始對圖案面供給處理液後至形成處理膜之期間，使基板以速度相對較低之第1速度旋轉。因此，於藉由離心力將處理液甩出而使圖案面上之處理液之量充分減少前，處理液藉由自重進入圖案面之凹部。然後，於第1旋轉步驟後至形成處理膜之期間，使基板之旋轉加速，將處理液自基板之圖案面排除。因此，可於處理液藉由自重進入圖案面之凹部之狀態下形成充分薄之處理膜。

【0040】 本發明之另一實施形態提供一種提供基板處理裝置，其包含：處理液供給單元，其對具有存在凹凸之圖案面之基板之上述圖案面供給處理液；固體形成單元，其使上述處理液固化或硬化；剝離液供給單

元，其對上述圖案面供給剝離液；及控制器，其控制上述處理液供給單元、上述固體形成單元及上述剝離液供給單元。

【0041】 並且，上述控制器被編程以執行：處理液供給步驟，其係自上述處理液供給單元對上述圖案面供給上述處理液；處理膜形成步驟，其係藉由利用上述固體形成單元使供給至上述圖案面之上述處理液固化或硬化，從而以追隨該圖案面之凹凸之方式形成保持上述圖案面上存在之去除對象物之處理膜；及去除步驟，其係藉由自上述剝離液供給單元對上述圖案面供給剝離液，將上述去除對象物與上述處理膜共同自上述圖案面剝離，從而邊維持上述去除對象物被上述處理膜保持之狀態邊將上述處理膜自上述基板去除。

【0042】 根據該構成，以追隨圖案面之凹凸之方式形成處理膜。因此，可使處理膜之膜厚於圖案面之整個區域較小。因此，剝離液於圖案面之整個區域更容易通過處理膜，從而更更容易到達處理膜與圖案面之界面。

【0043】 進而，藉由使處理膜之膜厚較小，從而降低處理膜之強度。因此，容易藉由自流過圖案面之剝離液所受到之能量使處理膜分裂成為膜片。因此，剝離液可自分裂之膜片彼此之間迅速到達處理膜與圖案面之界面。

【0044】 藉由使剝離液於圖案面之整個區域迅速地達處理膜與圖案面之界面，可將處理膜與去除對象物一併自圖案面高效率地剝離。其結果為，可將去除對象物自基板高效率地去除。

【0045】 於本發明之另一實施形態中，上述控制器被編程以於上述處理膜形成步驟中，以使上述處理膜之膜厚小於上述圖案面之凹凸於上述

基板之厚度方向上之高度之方式形成上述處理膜。因此，可於基板之厚度方向上使處理膜之表面與圖案面之間之距離較小。於是，可使剝離液迅速到達圖案面與處理膜之界面。其結果為，可將處理膜與去除對象物一併自圖案面更高效率地剝離。

【0046】 於本發明之另一實施形態中，上述控制器被編程以於上述處理膜形成步驟中，以於上述圖案面之凹部內，上述處理膜之表面較鄰接於該凹部之凸部之頂部位於更靠該凹部之底部側之方式形成上述處理膜。因此，與在處理膜形成步驟中以填埋凹部內整體之方式形成處理膜之情形時相比，可使凹部內處理膜之膜厚較小。因此，可使剝離液迅速到達圖案面之凹部之底部與處理膜之界面。其結果為，可將處理膜與去除對象物一併自圖案面更高效率地剝離。

【0047】 於本發明之另一實施形態中，上述控制器被編程以於上述處理膜形成步驟中，以使上述處理膜覆蓋上述去除對象物之方式形成上述處理膜。藉此，可使處理膜與去除對象物之接觸面積較大，因此可實現提昇處理膜保持去除對象物之保持力。因此，可使自處理膜脫落之去除對象物較少。因此，可將大部分去除對象物與處理膜共同自基板去除，故可抑制去除對象物對基板之再附著，並且將去除對象物有效率地排除至基板外。

【0048】 於本發明之另一實施形態中，上述控制器被編程以於上述處理膜形成步驟中，以使上述處理膜與上述去除對象物之密接力大於上述去除對象物與上述圖案面之密接力之方式形成上述處理膜。因此，當藉由剝離液將處理膜自圖案面剝離時，可減少未能自圖案面剝離而殘留於圖案面上之去除對象物之數量。因此，可將大部分去除對象物與處理膜一併自

基板去除，故可將去除對象物有效率地排除至基板外。

【0049】 於本發明之另一實施形態中，上述控制器被編程以於上述去除步驟中，執行藉由上述剝離液將上述處理膜部分溶解而於上述處理膜形成貫通孔的貫通孔形成步驟。因此，可使剝離液經由貫通孔到達處理膜與圖案面之界面。於是，可使剝離液作用於處理膜與基板之界面從而將處理膜自基板高效率地剝離。

【0050】 另一方面，處理膜雖然於形成貫通孔時藉由剝離液被部分溶解，但殘留之部分維持固體狀態。因此，可將形成貫通孔且保持有去除對象物之狀態之處理膜自圖案面剝離。其結果為，可將處理膜與去除對象物一併自圖案面高效率地去除。

【0051】 於本發明之另一實施形態中，上述控制器被編程以於上述去除步驟中，執行使上述剝離液經由上述貫通孔進入上述處理膜與上述圖案面之間的剝離液進入步驟。因此，可使剝離液作用於處理膜與基板之界面，從而將處理膜自凹凸圖案更高效率地剝離。

【0052】 於本發明之另一實施形態中，上述處理液具有第1成分、對於上述剝離液之溶解性低於上述第1成分之第2成分、及溶解上述第1成分及上述第2成分之溶劑。並且，上述控制器被編程以於上述處理膜形成步驟中，執行形成上述處理膜之步驟，上述處理膜具有由上述第1成分形成之第1固體、及由上述第2成分形成之第2固體。

【0053】 根據該構成，第1成分對於剝離液之溶解性高於第2成分。因此，以第1成分形成之第1固體相較以第2成分形成之第2固體更容易溶解於剝離液。

【0054】 因此，可藉由剝離液溶解第1固體從而確實地形成貫通

孔，並且不使第2固體溶解於剝離液從而維持第2固體之固體狀態。因此，可利用第2固體保持去除對象物，並且使剝離液作用於第2固體與基板之界面。其結果為，其結果為，可將處理膜自圖案面迅速地剝離，並且將處理膜與去除對象物一併自圖案面高效率地去除。

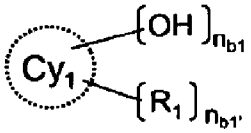
【0055】 於本發明之另一實施形態中，上述第2成分包含酚醛、聚羥基苯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸衍生物、聚馬來酸衍生物、聚碳酸酯、聚乙烯醇衍生物、聚甲基丙烯酸衍生物、及該等之組合之共聚物之至少1種。

【0056】 於本發明之另一實施形態中，上述第1成分為裂解促進成分，上述裂解促進成分包含烴、羥基及/或羰基。

【0057】 於本發明之另一實施形態中，上述第1成分係以下述(B-1)、(B-2)及(B-3)之至少任一者表示。

【0058】 (B-1)係包含1～6個化學式4作為結構單元，且各上述結構單元以連結基L_1鍵結之化合物。

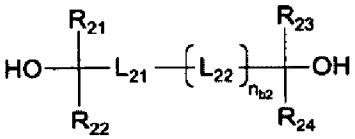
【0059】 [化4]



【0060】 此處，L_1選自單鍵、及$C_{1\sim6}$伸烷基之至少1種，Cy_1為$C_{5\sim30}$之烴環，R_1分別獨立地為$C_{1\sim5}$之烷基，n_{b1}為1、2或3，$n_{b1'}$為0、1、2、3或4。

【0061】 (B-2)係化學式5所示之化合物。

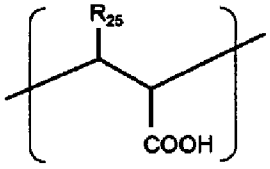
【0062】 [化5]



【0063】 此處，R_{21}、R_{22}、R_{23}、及R_{24}分別獨立地為氫或$C_{1\sim5}$之烷基，L_{21}及L_{22}分別獨立地為$C_{1\sim20}$之伸烷基、$C_{1\sim20}$之環伸烷基、$C_{2\sim4}$之伸烯基、$C_{2\sim4}$之伸炔基、或$C_{6\sim20}$之伸芳基，該等基可被$C_{1\sim5}$烷基或羥基取代，n_{b2}為0、1或2。

【0064】 (B-3)係包含化學式6所示之結構單元，且重量平均分子量(Mw)為500～10,000之聚合物。

【0065】 [化6]



【0066】 R_{25}為-H、$-CH_3$、或-COOH。

【0067】 於本發明之另一實施形態中，上述第2成分對於5.0質量%氨水之溶解性未達100 ppm，上述第1成分對於5.0質量%氨水之溶解性為100 ppm以上。

【0068】 於本發明之另一實施形態中，與上述處理液之總質量相比，上述第2成分之質量為0.1～50質量%。

【0069】 於本發明之另一實施形態中，上述第2成分之重量平均分子量(Mw)為150～500,000。

【0070】 於本發明之另一實施形態中，上述基板處理裝置進而包含：基板保持單元，其水平保持上述基板；及基板旋轉單元，其使上述基板繞通過上述基板之中央部之鉛垂軸線旋轉。並且，上述控制器被編程以執行第1旋轉步驟及第2旋轉步驟，上述第1旋轉步驟係於開始對上述圖案面供給上述處理液後至形成上述處理膜之期間，藉由上述基板旋轉單元使上述基板保持單元所保持之上述基板以第1速度旋轉；上述第2旋轉步驟係

於上述第1旋轉步驟後至形成上述處理膜之期間，藉由上述基板旋轉單元使上述基板之旋轉加速，從而使上述基板以較上述第1速度快之第2速度旋轉。

【0071】 根據該構成，於開始對圖案面供給處理液後至形成處理膜之期間，使基板以速度相對較低之第1速度旋轉。因此，於藉由離心力將處理液甩出而使圖案面上之處理液之量充分減少前，處理液藉由自重進入圖案面之凹部。然後，於第1旋轉步驟後至形成處理膜之期間，使基板之旋轉加速，將處理液自基板之圖案面排除。因此，可於處理液藉由自重進入圖案面之凹部之狀態下形成充分薄之處理膜。

【0072】 本發明中上述或進而其他目的、特徵及效果藉由參照隨附圖式於以下敘述之實施形態之說明而更加明確。

【圖式簡單說明】

【0073】 圖1係表示本發明之一實施形態之基板處理裝置之佈局之模式性俯視圖。

【0074】 圖2係表示上述基板處理裝置所具備之處理單元之概略構成之模式性局部剖視圖。

【0075】 圖3係表示上述基板處理裝置之主要部分之電性構成之方塊圖。

【0076】 圖4係用以對藉由上述處理單元進行之基板處理之一例進行說明之流程圖。

【0077】 圖5A係用以對上述基板處理之處理液供給步驟(步驟S5)之情況進行說明之模式圖。

【0078】 圖5B係用以對上述基板處理之甩出步驟(步驟S6)之情況進

行說明之模式圖。

【0079】 圖5C係用以對上述基板處理之加熱步驟(步驟S7)之情況進行說明之模式圖。

【0080】 圖5D係用以對上述基板處理之緩衝步驟(步驟S8)之情況進行說明之模式圖。

【0081】 圖5E係用以對上述基板處理之去除步驟(步驟S9)之情況進行說明之模式圖。

【0082】 圖5F係用以對上述基板處理之第2沖洗步驟(步驟S10)之情況進行說明之模式圖。

【0083】 圖5G係用以對上述基板處理之第2有機溶劑供給步驟(步驟S11)之情況進行說明之模式圖。

【0084】 圖5H係用以對上述基板處理之旋轉乾燥步驟(步驟S12)之情況之進行說明之模式圖。

【0085】 圖6係用以對藉由上述基板處理裝置進行處理之基板之圖案面之結構之一例進行說明的模式性剖視圖。

【0086】 圖7A係用以對上述處理液供給步驟(步驟S5)後之上述圖案面附近之情況進行說明之模式性剖視圖。

【0087】 圖7B係用以對上述甩出步驟(步驟S6)後之上述圖案面附近之情況進行說明之模式性剖視圖。

【0088】 圖7C係用以對上述去除步驟(步驟S9)執行中上述圖案面附近之情況進行說明之模式性剖視圖。

【0089】 圖8A係用以對上述加熱步驟(步驟S7)後處理膜內之情況進行說明之模式性剖視圖。

【0090】 圖8B係用以對上述去除步驟(步驟S9)執行中處理膜內之情況進行說明之模式性剖視圖。

【0091】 圖8C係用以對上述去除步驟(步驟S9)執行中處理膜內之情況進行說明之模式性剖視圖。

【實施方式】

[相關申請案]

【0092】 本申請案主張基於2018年5月31日提出申請之日本專利申請案2018-105632號、及2018年12月14日提出申請之日本專利申請案2018-234735號的優先權，該等申請案之所有內容藉由引用併入本文。

【0093】 圖1係表示本發明之一實施形態之基板處理裝置1之佈局之模式性俯視圖。

【0094】 基板處理裝置1係對矽晶圓等基板W逐片進行處理之單片式裝置。於本實施形態中，基板W為圓板狀基板。於基板W之表面(主面)形成有微細之凹凸圖案160(參照下述圖6)。

【0095】 基板處理裝置1包含：複數個處理單元2，其等以流體對基板W進行處理；負載埠LP，其載置收容要以處理單元2進行處理之複數片基板W之載體C；搬送機器人IR及CR，其等於負載埠LP與處理單元2之間搬送基板W；及控制器3，其控制基板處理裝置1。

【0096】 搬送機器人IR於載體C與搬送機器人CR之間搬送基板W。搬送機器人CR於搬送機器人IR與處理單元2之間搬送基板W。複數個處理單元2例如具有同樣構成。於處理單元2內對基板W供給之處理流體包括藥液、沖洗液、處理液、剝離液、熱媒、惰性氣體等，詳細情況將於下文敘述。

【0097】 各處理單元2具備腔室4、及配置於腔室4內之處理承杯7，於處理承杯7內對基板W執行處理。於腔室4，形成有用以藉由搬送機器人CR將基板W搬入或將基板W搬出的出入口(未圖示)。於腔室4配置有使該出入口開閉之擋板單元(未圖示)。

【0098】 圖2係用以對處理單元2之構成例進行說明之模式圖。處理單元2包含旋轉吸盤5、對向構件6、處理承杯7、第1移動噴嘴8、第2移動噴嘴9、第3移動噴嘴10、中央噴嘴11、及下表面噴嘴12。

【0099】 旋轉吸盤5一面水平保持基板W一面使基板W繞旋轉軸線A1(鉛垂軸線)旋轉。旋轉軸線A1為通過基板W之中央部之鉛垂軸線。旋轉吸盤5包含複數個吸盤銷20、旋轉底座21、旋轉軸22、及旋轉馬達23。

【0100】 旋轉底座21具有沿著水平方向之圓板形狀。於旋轉底座21之上表面，在旋轉底座21之圓周方向上隔開間隔配置有抓持基板W之周緣之複數個吸盤銷20。旋轉底座21及複數個吸盤銷20構成水平保持基板W之基板保持單元。基板保持單元亦稱為基板保持具。

【0101】 旋轉軸22沿旋轉軸線A1在鉛垂方向上延伸。旋轉軸22之上端部結合於旋轉底座21之下表面中央。旋轉馬達23對旋轉軸22施加旋轉力。利用旋轉馬達23使旋轉軸22旋轉，從而使旋轉底座21旋轉。藉此，使基板W繞旋轉軸線A1旋轉。旋轉馬達23為使基板W繞旋轉軸線A1旋轉之基板旋轉單元之一例。

【0102】 對向構件6自上方與旋轉吸盤5所保持之基板W對向。對向構件6形成為具有與基板W大致相同之直徑或其以上之直徑的圓板狀。對向構件6具有與基板W之上表面(上側之主面)對向之對向面6a。對向面6a於較旋轉吸盤5更上方大致沿水平面配置。

【0103】 於對向構件6與對向面6a相反之側，固定有中空軸60。於對向構件6中俯視與旋轉軸線A1重疊之部分，形成有上下貫通對向構件6，與中空軸60之內部空間60a連通之連通孔6b。

【0104】 對向構件6將對向面6a與基板W之上表面之間之空間內之環境相對於該空間外部之環境遮斷。因此，對向構件6亦稱為遮斷板。

【0105】 處理單元2進而包含驅動對向構件6之升降之對向構件升降單元61。對向構件升降單元61可使對向構件6位於下位置至上位置之任意位置(高度)。下位置係指對向構件6之可動範圍內對向面6a最接近基板W之位置。上位置係指對向構件6之可動範圍內對向面6a最遠離基板W之位置。

【0106】 對向構件升降單元61例如包含結合於支持中空軸60之支持構件(未圖示)之滾珠螺桿機構(未圖示)、及對該滾珠螺桿機構賦予驅動力之電動馬達(未圖示)。對向構件升降單元61亦稱為對向構件升降器(遮斷板升降器)。

【0107】 處理承杯7收容於腔室4內(參照圖1)。處理承杯7包含承接自旋轉吸盤5所保持之基板W向外側飛散之液體之複數個護罩71、承接被複數個護罩71導引至下方之液體之複數個承杯72、及包圍複數個護罩71與複數個承杯72之圓筒狀之外壁構件73。

【0108】 於本實施形態中，表示設置有2個護罩71(第1護罩71A及第2護罩71B)、2個承杯72(第1承杯72A及第2承杯72B)之例。

【0109】 第1承杯72A及第2承杯72B之各者具有向上敞開之環狀槽之形態。

【0110】 第1護罩71A以包圍旋轉底座21之方式配置。第2護罩71B

以於較第1護罩71A更靠基板W之旋轉徑向外側包圍旋轉底座21之方式配置。

【0111】 第1護罩71A及第2護罩71B分別具有大致圓筒形狀，各護罩71之上端部以朝向旋轉底座21之方式向內側傾斜。

【0112】 第1承杯72A藉由第1護罩71A承接導引至下方之液體。第2承杯72B與第1護罩71A一體形成，藉由第2護罩71B承接導引至下方之液體。

【0113】 處理單元2包含使第1護罩71A及第2護罩71B分別獨立升降之護罩升降單元74。護罩升降單元74於下位置與上位置之間使第1護罩71A升降。護罩升降單元74於下位置與上位置之間使第2護罩71B升降。

【0114】 第1護罩71A及第2護罩71B均位於上位置時，自基板W飛散之液體被第1護罩71A承接。第1護罩71A位於下位置而第2護罩71B位於上位置時，自基板W飛散之液體被第2護罩71B承接。

【0115】 護罩升降單元74例如包含結合於第1護罩71A之第1滾珠螺桿機構(未圖示)、對第1滾珠螺桿賦予驅動力之第1馬達(未圖示)、結合於第2護罩71B之第2滾珠螺桿機構(未圖示)、及對第2滾珠螺桿機構賦予驅動力之第2馬達(未圖示)。護罩升降單元74亦稱為護罩升降器。

【0116】 第1移動噴嘴8係朝向旋轉吸盤5所保持之基板W之上表面供給(噴出)藥液之藥液供給單元之一例。

【0117】 第1移動噴嘴8藉由第1噴嘴移動單元36於水平方向及鉛垂方向上移動。第1移動噴嘴8可於中心位置與靜止位置(退避位置)之間移動。第1移動噴嘴8位於中心位置時與基板W之上表面之旋轉中心對向。基板W之上表面之旋轉中心係指基板W之上表面與旋轉軸線A1之交叉位

置。

【0118】 第1移動噴嘴8位於靜止位置時不與基板W之上表面對向，於俯視時位於處理承杯7之外側。第1移動噴嘴8可藉由在鉛垂方向上之移動而接近基板W之上表面或自基板W之上表面向上方退避。

【0119】 第1噴嘴移動單元36例如包含沿著鉛垂方向之旋動軸(未圖示)、結合於旋動軸且水平延伸之臂部(未圖示)、及使旋動軸升降或旋動之旋動軸驅動單元(未圖示)。

【0120】 旋動軸驅動單元藉由使旋動軸繞鉛垂之旋動軸線旋動而使臂部搖動。進而，旋動軸驅動單元藉由使旋動軸沿鉛垂方向升降而使臂部上下移動。第1移動噴嘴8固定於臂部。第1移動噴嘴8與臂部之搖動及升降相應地於水平方向及鉛垂方向上移動。

【0121】 第1移動噴嘴8連接於導引藥液之藥液配管40。當介裝於藥液配管40之藥液閥50打開時，藥液自第1移動噴嘴8向下方連續噴出。

【0122】 自第1移動噴嘴8噴出之藥液例如為包含硫酸、乙酸、硝酸、鹽酸、氫氟酸、氨水、雙氧水、有機酸(例如檸檬酸、草酸等)、有機鹼(例如TMAH：氫氧化四甲基銨等)、界面活性劑、防腐蝕劑中至少1種之液體。作為將該等混合而成之藥液之例，可列舉SPM液(sulfuric acid/hydrogen peroxide mixture：硫酸雙氧水混合液)、SC1液(ammonia-hydrogen peroxide mixture：氨水雙氧水混合液)等。

【0123】 第2移動噴嘴9係朝向旋轉吸盤5所保持之基板W之上表面供給(噴出)處理液之處理液供給單元之一例。

【0124】 第2移動噴嘴9藉由第2噴嘴移動單元37於水平方向及鉛垂方向上移動。第2移動噴嘴9可於中心位置與靜止位置(退避位置)之間移

動。第2移動噴嘴9位於中心位置時，與基板W之上表面之旋轉中心對向。

【0125】 第2移動噴嘴9位於靜止位置時，不與基板W之上表面對向，於俯視時位於處理承杯7之外側。第2移動噴嘴9藉由於鉛垂方向上移動，可接近基板W之上表面或自基板W之上表面向上方退避。

【0126】 第2噴嘴移動單元37具有與第1噴嘴移動單元36同樣之構成。即，第2噴嘴移動單元37例如包含沿著鉛垂方向之旋動軸(未圖示)、結合於旋動軸及第2移動噴嘴9且水平延伸之臂部(未圖示)、及使旋動軸升降或旋動之旋動軸驅動單元(未圖示)。

【0127】 第2移動噴嘴9連接於導引處理液之處理液配管41。當介裝於處理液配管41之處理液閥51打開時，處理液自第2移動噴嘴9向下方連續噴出。

【0128】 自第2移動噴嘴9噴出之處理液包含溶質及溶劑。藉由使溶劑之至少一部揮發(蒸發)，使該處理液固化或硬化。該處理液藉由於基板W上固化或硬化，形成保持基板W上存在之微粒等去除對象物之處理膜。

【0129】 此處，「固化」係指溶質因例如伴隨溶劑之揮發(蒸發)作用於分子間或原子間之力等而變硬。「硬化」係指溶質因例如藉由聚合或交聯等化學變化而變硬。因此，「固化或硬化」表示溶質因各種因素而「變硬」。

【0130】 自第2移動噴嘴9噴出之處理液中之溶質中包含第1成分及第2成分。處理液所包含之第1成分之量(含量)少於處理液所包含之第2成分之量(含量)。

【0131】 第1成分及第2成分例如為性質互不相同之合成樹脂。自第2移動噴嘴9噴出之處理液所包含之溶劑為使第1成分及第2成分溶解之液

體即可。

【0132】 作為用作溶質之合成樹脂之例，可列舉丙烯酸樹脂、酚系樹脂、環氧樹脂、三聚氰胺樹脂、脲樹脂、不飽和聚酯樹脂、醇酸樹脂、聚胺基甲酸酯、聚醯亞胺、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚四氟乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯樹脂、丙烯腈苯乙烯樹脂、聚醯胺、聚縮醛、聚碳酸酯、聚乙烯醇、改性聚苯醚、聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚苯硫醚、聚碸、聚醚醚酮、聚醯胺醯亞胺等。

【0133】 作為使合成樹脂溶解之溶劑，例如可列舉IPA(Isopropyl Alcohol，異丙醇)、PGEE(Propylene Glycol Mono Ethyl Ether，丙二醇單乙醚)、PGMEA(Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate，丙二醇1-單甲醚2-乙酸酯)、EL(Ethyl Lactate，乳酸乙酯)等。

【0134】 第3移動噴嘴10為朝向旋轉吸盤5所保持之基板W之上表面供給(噴出)剝離液之剝離液供給單元之一例，於本實施形態中，亦為朝向旋轉吸盤5所保持之基板W之上表面供給(噴出)緩衝液之緩衝液供給單元之一例。

【0135】 第3移動噴嘴10藉由第3噴嘴移動單元38於水平方向及鉛垂方向上移動。第3移動噴嘴10可於中心位置與靜止位置(退避位置)之間移動。

【0136】 第3移動噴嘴10位於中心位置時，與基板W之上表面之旋轉中心對向。第3移動噴嘴10位於靜止位置時，不與基板W之上表面對向，於俯視時位於處理承杯7之外側。第3移動噴嘴10藉由於鉛垂方向上移動，可接近基板W之上表面或自基板W之上表面向上方退避。

【0137】 第3噴嘴移動單元38具有與第1噴嘴移動單元36同樣之構成。即，第3噴嘴移動單元38例如包含沿著鉛垂方向之旋動軸(未圖示)、結合於旋動軸及第3移動噴嘴10且水平延伸之臂部(未圖示)、及使旋動軸升降或旋動之旋動軸驅動單元(未圖示)。

【0138】 第3移動噴嘴10連接於對第3移動噴嘴10導引剝離液之上側剝離液配管42。當介裝於上側剝離液配管42之上側剝離液閥52打開時，剝離液自第3移動噴嘴10之噴出口向下方連續噴出。

【0139】 第3移動噴嘴10亦連接於對第3移動噴嘴10導引緩衝液之上側緩衝液配管43。當介裝於上側緩衝液配管43之上側緩衝液閥53打開時，緩衝液自第3移動噴嘴10之噴出口向下方連續噴出。

【0140】 剝離液係用以將基板W上之處理膜自基板W之上表面剝離之液體。作為剝離液，係使用使處理液之溶質所包含之第1成分比處理液之溶質所包含之第2成分更容易溶解之液體。換言之，作為剝離液，使用第1成分對於剝離液之溶解性(溶解度)高於第2成分對於剝離液之溶解性(溶解度)之液體。剝離液較佳為與處理液所含有之溶劑具有相溶性(可混合)之液體。

【0141】 剝離液例如為水系剝離液。作為水系剝離液之例，可列舉DIW、碳酸水、電解離子水、通入氫之水、臭氧水、及稀釋濃度(例如10 ppm～100 ppm左右)之鹽酸水、鹼水溶液等。作為鹼水溶液之例，可列舉SC1液、氨水溶液、TMAH等四級氫氧化銨之水溶液、膽鹼水溶液等。

【0142】 緩衝液係用以緩衝剝離液對處理膜之剝離作用之液體。藉由於供給剝離液前先對處理膜供給緩衝液，可避免高濃度之剝離液作用於處理膜之一部分。藉由於對處理膜供給剝離液前先供給緩衝液，可使剝離

液均勻地作用於處理膜整體。

【0143】 作為緩衝液之例，可列舉DIW、碳酸水、電解離子水、稀釋濃度(例如1 ppm～100 ppm左右)之鹽酸水、稀釋濃度(例如1 ppm～100 ppm左右)之氨水、還原水(通入氫之水)等。

【0144】 中央噴嘴11收容於對向構件6之中空軸60之內部空間60a。設置於中央噴嘴11之前端之噴出口11a自上方與基板W之上表面之中央區域對向。基板W之上表面之中央區域係指基板W之上表面中包含基板W之旋轉中心之區域。

【0145】 中央噴嘴11包含向下方噴出流體之複數根管體(第1管體31、第2管體32及第3管體33)、及包圍複數根管體之筒狀之外殼30。複數根管體及外殼30沿旋轉軸線A1在上下方向上延伸。中央噴嘴11之噴出口11a亦為第1管體31之噴出口，亦為第2管體32之噴出口，且亦為第3管體33之噴出口。

【0146】 第1管體31為對基板W之上表面供給沖洗液之沖洗液供給單元之一例。第2管體32為對基板W之上表面與對向構件6之對向面6a之間供給氣體之氣體供給單元之一例。第3管體33為對基板W之上表面供給IPA等有機溶劑之有機溶劑供給單元之一例。

【0147】 第1管體31連接於對第1管體31導引沖洗液之上側沖洗液配管44。當介裝於上側沖洗液配管44之上側沖洗液閥54打開時，沖洗液自第1管體31(中央噴嘴11)朝向基板W之上表面之中央區域連續噴出。

【0148】 作為沖洗液之例，可列舉DIW、碳酸水、電解離子水、稀釋濃度(例如1 ppm～100 ppm左右)之鹽酸水、稀釋濃度(例如1 ppm～100 ppm左右)之氨水、還原水(通氫水)等。即，可使用與緩衝液同樣之液體作

為沖洗液。因沖洗液與緩衝液為同樣之液體，故而第1管體31亦為緩衝液供給單元之一例。

【0149】 第2管體32連接於對第2管體32導引氣體之氣體配管45。當介裝於氣體配管45之氣體閥55打開時，氣體自第2管體32(中央噴嘴11)向下方連續噴出。

【0150】 自第2管體32噴出之氣體例如為氮氣(N_2)等惰性氣體。自第2管體32噴出之氣體亦可為空氣。惰性氣體不限於氮氣，係指相對於基板W之上表面、及形成於基板W之上表面之圖案為惰性之氣體。作為惰性氣體之例，除氮氣外，還可列舉氬氣等稀有氣體類。

【0151】 第3管體33連接於對第3管體33導引有機溶劑之有機溶劑配管46。當介裝於有機溶劑配管46之有機溶劑閥56打開時，有機溶劑自第3管體33(中央噴嘴11)朝向基板W之上表面之中央區域連續噴出。

【0152】 自第3管體33噴出之有機溶劑為將藉由剝離液去除處理膜後殘留於基板W之上表面之殘渣去除的殘渣去除液。自第3管體33噴出之有機溶劑較佳為與處理液及沖洗液具有相溶性。

【0153】 作為自第3管體33噴出之有機溶劑之例，可列舉包含IPA、HFE(Hydrofluoro Ether，氫氟醚)、甲醇、乙醇、丙酮及反式-1,2-二氯乙烯中之至少1種之液體等。

【0154】 又，自第3管體33噴出之有機溶劑並非必須僅由單體成分組成，亦可為與其他成分混合而成之液體。自第3管體33噴出之有機溶劑例如亦可為IPA與DIW之混合液，亦可為IPA與HFE之混合液。

【0155】 下表面噴嘴12插入於旋轉底座21之上表面中央部開口之貫通孔21a中。下表面噴嘴12之噴出口12a自旋轉底座21之上表面露出。下

表面噴嘴12之噴出口12a自下方與基板W之下表面之中央區域對向。基板W之下表面之中央區域係指基板W之下表面中包含基板W之旋轉中心之區域。

【0156】 於下表面噴嘴12連接有將沖洗液、剝離液、及熱媒共同地導引至下表面噴嘴12之共同配管80之一端。於共同配管80之另一端，連接有對共同配管80導引沖洗液之下側沖洗液配管81、對共同配管80導引剝離液之下側剝離液配管82、及對共同配管80導引熱媒之熱媒配管83。

【0157】 當介裝於下側沖洗液配管81之下側沖洗液閥86打開時，沖洗液自下表面噴嘴12朝向基板W之下表面之中央區域連續噴出。當介裝於下側剝離液配管82之下側剝離液閥87打開時，剝離液自下表面噴嘴12朝向基板W之下表面之中央區域連續噴出。當介裝於熱媒配管83之熱媒閥88打開時，熱媒自下表面噴嘴12朝向基板W之下表面之中央區域連續噴出。

【0158】 下表面噴嘴12為對基板W之下表面供給沖洗液之下側沖洗液供給單元之一例。用作沖洗液之液體亦可用作緩衝液，因此下表面噴嘴12亦為下側緩衝液供給單元之一例。

【0159】 又，下表面噴嘴12為對基板W之下表面供給剝離液之下側剝離液供給單元之一例。又，下表面噴嘴12為對基板W供給用以加熱基板W之熱媒之熱媒供給單元之一例。下表面噴嘴12亦為加熱基板W之基板加熱單元。

【0160】 自下表面噴嘴12噴出之熱媒例如為溫度高於室溫且低於處理液所包含之溶劑之沸點之高溫(例如60℃～80℃)DIW。自下表面噴嘴12噴出之熱媒並不限定於高溫DIW，亦可為溫度高於室溫且低於處理液所含有之溶劑之沸點之高溫惰性氣體或高溫空氣等高溫(例如60℃～80℃)氣

體。

【0161】 圖3係表示基板處理裝置1之主要部分之電性構成之方塊圖。控制器3具備微電腦，依照特定控制程式對基板處理裝置1所具備之控制對象進行控制。

【0162】 具體而言，控制器3包含處理器(CPU)3A、及儲存有控制程式之記憶體3B。控制器3構成為藉由使處理器3A執行控制程式，從而執行用於基板處理之各種控制。

【0163】 總而言之，控制器3被編程以對搬送機器人IR、CR、旋轉馬達23、第1噴嘴移動單元36、第2噴嘴移動單元37、第3噴嘴移動單元38、對向構件升降單元61、護罩升降單元74、藥液閥50、處理液閥51、上側剝離液閥52、上側緩衝液閥53、上側沖洗液閥54、氣體閥55、有機溶劑閥56、下側沖洗液閥86、下側剝離液閥87、熱媒閥88進行控制。

【0164】 圖4係用以對藉由基板處理裝置1進行之基板處理之一例進行說明之流程圖。圖4中主要表示藉由使控制器3執行程式而實現之處理。圖5A～圖5H係用以對上述基板處理之各步驟之情況進行說明之模式圖。

【0165】 如圖4所示，藉由基板處理裝置1進行之基板處理中，例如依序執行基板搬入步驟(步驟S1)、藥液供給步驟(步驟S2)、第1沖洗步驟(步驟S3)、第1有機溶劑供給步驟(步驟S4)、處理液供給步驟(步驟S5)、甩出步驟(步驟S6)、加熱步驟(步驟S7)、緩衝步驟(步驟S8)、去除步驟(步驟S9)、第2沖洗步驟(步驟S10)、第2有機溶劑供給步驟(步驟S11)、旋轉乾燥步驟(步驟S12)及基板搬出步驟(步驟S13)。

【0166】 首先，未處理之基板W藉由搬送機器人IR、CR(參照圖1)自載體C搬入處理單元2，交付至旋轉吸盤5(步驟S1)。藉此，基板W藉由

旋轉吸盤5被保持為水平(基板保持步驟)。藉由旋轉吸盤5保持基板W直至旋轉乾燥步驟(步驟S12)結束。搬入基板W時，對向構件6退避至上位置。

【0167】 其次，當搬送機器人CR退避至處理單元2外後，開始藥液供給步驟(步驟S2)。具體而言，旋轉馬達23使旋轉底座21旋轉。藉此，使水平保持之基板W旋轉(基板旋轉步驟)。然後，護罩升降單元74使第1護罩71A及第2護罩71B移動至上位置。

【0168】 然後，第1噴嘴移動單元36使第1移動噴嘴8移動至處理位置。第1移動噴嘴8之處理位置例如為中央位置。然後，將藥液閥50打開。藉此，朝向旋轉狀態之基板W之上表面之中央區域自第1移動噴嘴8供給(噴出)藥液。於藥液供給步驟中，使基板W以特定藥液轉速、例如800 rpm旋轉。

【0169】 供給至基板W之上表面之藥液受到離心力呈放射狀擴散，遍及至基板W之上表面整體。藉此，藉由藥液對基板W之上表面進行處理。藥液自第1移動噴嘴8之噴出持續特定時間、例如30秒。

【0170】 其次，開始第1沖洗步驟(步驟S3)。於第1沖洗步驟中，藉由沖洗液洗去基板W上之藥液。

【0171】 具體而言，將藥液閥50關閉。藉此，停止對基板W供給藥液。然後，第1噴嘴移動單元36使第1移動噴嘴8移動至靜止位置。並且，對向構件升降單元61使對向構件6移動至上位置與下位置之間之處理位置。當對向構件6位於處理位置時，基板W之上表面與對向面6a之間之距離例如為30 mm。於第1沖洗步驟中，第1護罩71A及第2護罩71B之位置維持在上位置。

【0172】 然後，將上側沖洗液閥54打開。藉此，自中央噴嘴11朝向

旋轉狀態之基板W之上表面之中央區域供給(噴出)沖洗液。又，將下側沖洗液閥86打開。藉此，自下表面噴嘴12朝向旋轉狀態之基板W之下表面之中央區域供給(噴出)沖洗液。於第1沖洗步驟中，使基板W以特定第1沖洗旋轉速度、例如800 rpm旋轉。

【0173】 沖洗液自中央噴嘴11供給至基板W之上表面，受到離心力呈放射狀擴散，遍及至基板W之上表面整體。藉此，將基板W之上表面之藥液沖洗至基板W外。

【0174】 自下表面噴嘴12供給至基板W之下表面之沖洗液受到離心力呈放射狀擴散，遍及至基板W之下表面整體。即便於藥液供給步驟中自基板W飛散之藥液附著於下表面之情形時，亦可藉由自下表面噴嘴12供給之沖洗液將附著於下表面之藥液洗去。沖洗液自中央噴嘴11及下表面噴嘴12之噴出持續特定時間、例如30秒。

【0175】 其次，開始第1有機溶劑供給步驟(步驟S4)。於第1有機溶劑供給步驟中，基板W上之沖洗液被置換為有機溶劑。

【0176】 具體而言，將上側沖洗液閥54及下側沖洗液閥86關閉。藉此，停止對基板W之上表面及下表面供給沖洗液。然後，護罩升降單元74於將第2護罩71B維持在上位置之狀態下，使第1護罩71A移動至下位置。對向構件6維持在處理位置。

【0177】 於第1有機溶劑供給步驟中，使基板W以特定第1有機溶劑旋轉速度、例如300 rpm～1500 rpm旋轉。基板W於第1有機溶劑供給步驟中無須以固定旋轉速度旋轉。例如，旋轉馬達23亦可於開始供給有機溶劑時使基板W以300 rpm旋轉，並一面隨著對基板W供給有機溶劑一面使基板W之旋轉加速至基板W之旋轉速度成為1500 rpm。

【0178】 然後，將有機溶劑閥56打開。藉此，自中央噴嘴11朝向旋轉狀態之基板W之上表面之中央區域供給(噴出)有機溶劑。

【0179】 自中央噴嘴11供給至基板W之上表面之有機溶劑受到離心力呈放射狀擴散，遍及至基板W之上表面整體。藉此，基板W上之沖洗液被置換為有機溶劑。有機溶劑自中央噴嘴11之噴出持續特定時間、例如10秒。

【0180】 其次，開始處理液供給步驟(步驟S5)。具體而言，將有機溶劑閥56關閉。藉此，停止對基板W供給有機溶劑。然後，對向構件升降單元61使對向構件6移動至上位置。並且，護罩升降單元74使第1護罩71A移動至上位置。於處理液供給步驟中，使基板W以特定第1旋轉速度、例如數十rpm～200 rpm旋轉(第1旋轉步驟)。

【0181】 然後，如圖5A所示，第2噴嘴移動單元37使第2移動噴嘴9移動至處理位置。第2移動噴嘴9之處理位置例如為中央位置。然後，將處理液閥51打開。藉此，自第2移動噴嘴9朝向旋轉狀態之基板W之上表面之中央區域供給(噴出)處理液(處理液供給步驟、處理液噴出步驟)。藉此，基板W上之有機溶劑被置換為處理液，於基板W上形成處理液之液膜(處理液膜101)(處理液膜形成步驟)。處理液自第2移動噴嘴9供給持續特定時間、例如2秒～4秒。

【0182】 其次，執行處理膜形成步驟(步驟S6及步驟S7)。於處理膜形成步驟中，使基板W上之處理液固化或硬化，於基板W之上表面形成處理膜100(參照圖5C)。

【0183】 於處理膜形成步驟中，於形成處理膜100(參照圖5C)前期間，執行甩出步驟(薄膜化步驟)(步驟S6)。甩出步驟中，首先，將處理液

閥51關閉。藉此，如圖5B所示，停止對基板W供給處理液。然後，藉由第2噴嘴移動單元37使第2移動噴嘴9移動至靜止位置。

【0184】 於甩出步驟中，以使基板W上之處理液膜101之厚度成為適當之厚度之方式，於停止對基板W之上表面供給處理液之狀態下藉由離心力自基板W之上表面將處理液之一部分排除。於甩出步驟中，對向構件6、第1護罩71A及第2護罩71B維持在上位置。

【0185】 於甩出步驟中，旋轉馬達23使基板W之旋轉加速，將基板W之旋轉速度變更為特定第2旋轉速度(第2旋轉步驟)。第2旋轉速度例如為1000 rpm～1500 rpm。甩出步驟中，基板W之旋轉速度可於1000 rpm～1500 rpm之範圍內保持固定，亦可於甩出步驟中途在1000 rpm～1500 rpm之範圍內適當變更。甩出步驟執行特定時間、例如30秒。

【0186】 於處理膜形成步驟中，於甩出步驟後執行加熱基板W之加熱步驟(步驟S7)。於加熱步驟中，為了使基板W上之處理液之溶劑之一部分揮發(蒸發)，對基板W上之處理液膜101(參照圖5B)進行加熱。

【0187】 參照圖5C，具體而言，對向構件升降單元61使對向構件6移動至上位置與下位置之間之接近位置。接近位置亦可為下位置。接近位置係基板W之上表面至對向面6a之距離例如為1 mm之位置。於加熱步驟中，第1護罩71A及第2護罩71B維持在上位置。

【0188】 然後，將氣體閥55打開。藉此，自中央噴嘴11對基板W之上表面(處理液膜101之上表面)與對向構件6之對向面6a之間之空間供給氣體(氣體供給步驟)。藉此，促進處理液膜101中之溶劑之蒸發(溶劑蒸發步驟、溶劑蒸發促進步驟)。因此，可縮短形成處理膜100所需之時間。中央噴嘴11作為使處理液中之溶劑蒸發之蒸發單元(蒸發促進單元)發揮功能。

【0189】 然後，將熱媒閥88打開。藉此，自下表面噴嘴12朝向旋轉狀態之基板W之下表面之中央區域供給(噴出)熱媒(熱媒供給步驟、熱媒噴出步驟)。自下表面噴嘴12供給至基板W之下表面之熱媒受到離心力呈放射狀擴散，遍及至基板W之下表面整體。熱媒對基板W之供給持續特定時間、例如60秒。於加熱步驟中，使基板W以特定加熱旋轉速度、例如1000 rpm旋轉。

【0190】 藉由對基板W之下表面供給熱媒，從而經由基板W加熱基板W上之處理液膜101。藉此，促進處理液膜101中之溶劑之蒸發(溶劑蒸發步驟、溶劑蒸發促進步驟)。因此，可縮短形成處理膜100所需之時間。下表面噴嘴12作為使處理液中之溶劑蒸發之蒸發單元(蒸發促進單元)發揮功能。

【0191】 藉由執行甩出步驟及加熱步驟，使處理液固化或硬化，於基板W上形成處理膜100。如此，基板旋轉單元(旋轉馬達23)及下表面噴嘴12包含於使處理液固化或硬化而形成固體(處理膜100)之固體形成單元。再者，處理膜100之厚度遠薄於基板W之厚度，但於圖5C中，為了方便說明，誇張(以與基板W之厚度成為相同程度之方式)圖示(圖5D及圖5E中以相同)。

【0192】 於加熱步驟中，較佳為以基板W上之處理液之溫度未達溶劑之沸點之方式加熱基板W。藉由將處理液加熱至未達溶劑之沸點之溫度，可使溶劑適當殘留於處理膜100中。藉此，與溶劑未殘留於處理膜100內之情形時相比，於其後之去除步驟(步驟S9)中，藉由處理膜100中殘留之溶劑與剝離液之相互作用，使剝離液更容易親和處理膜100。因此，更容易藉由剝離液剝離處理膜100。

【0193】 藉由第1護罩71A接住因離心力飛散至基板W外之熱媒。被第1護罩71A接住之熱媒存在自第1護罩71A濺起之情形。不過，由於對向構件6接近基板W之上表面，因而可保護基板W之上表面不受自第1護罩71A濺起之熱媒影響。因此，可抑制熱媒附著於處理膜100之上表面，於是可抑制熱媒自第1護罩71A濺起而導致產生微粒。

【0194】 進而，藉由自中央噴嘴11供給氣體，於對向構件6之對向面6a與基板W之上表面之間之空間形成自基板W之上表面之中央區域朝向基板W之上表面之周緣移動之氣流F。藉由形成自基板W之上表面之中央區域朝向基板W之上表面之周緣移動之氣流F，可將自第1護罩71A濺起之熱媒向第1護罩71A推回。因此，可進一步抑制熱媒附著於處理膜100之上表面。

【0195】 其次，執行緩衝步驟(步驟S8)。具體而言，將熱媒閥88關閉。藉此，停止對基板W之下表面供給熱媒。並且，將氣體閥55關閉。藉此，停止向對向構件6之對向面6a與基板W之上表面之間之空間供給氣體。

【0196】 然後，對向構件升降單元61使對向構件6移動至上位置。並且，如圖5D所示，第3噴嘴移動單元38使第3移動噴嘴10移動至處理位置。第3移動噴嘴10之處理位置例如為中央位置。於緩衝步驟中，使基板W以特定緩衝旋轉速度、例如800 rpm旋轉。

【0197】 然後，將上側緩衝液閥53打開。藉此，自第3移動噴嘴10朝向旋轉狀態之基板W之上表面之中央區域供給(噴出)緩衝液(緩衝液供給步驟、緩衝液噴出步驟)。供給至基板W之上表面之緩衝液藉由離心力擴散至基板W之上表面整體。緩衝液對基板W之上表面之供給持續特定時

間、例如60秒。

【0198】 藉由下一去除步驟(步驟S9)對基板W供給之剝離液於其濃度較高之情形時、尤其於開始供給剝離液時，存在局部作用於基板W之上表面之情況。於是，藉由於供給剝離液前先對基板W之上表面供給緩衝液，從而緩衝剝離液對處理膜100之作用。藉此，可避免剝離液局部作用於基板W之上表面，因此可使剝離液均勻地作用於基板W之上表面整體。

【0199】 其次，執行去除步驟(步驟S9)。於去除步驟中，基板W以特定去除旋轉速度、例如800 rpm旋轉。

【0200】 然後，將上側緩衝液閥53關閉。藉此，停止對基板W之上表面供給緩衝液。並且，如圖5E所示，將上側剝離液閥52打開。藉此，自第3移動噴嘴10朝向旋轉狀態之基板W之上表面之中央區域供給(噴出)剝離液(上側剝離液供給步驟、上側剝離液噴出步驟)。供給至基板W之上表面之剝離液藉由離心力擴散至基板W之上表面整體。剝離液對基板W之上表面之供給持續特定時間、例如60秒。

【0201】 藉由對基板W之上表面供給剝離液，自基板W之上表面剝離處理膜100。處理膜100於自基板W之上表面被剝離時分裂成為膜片。然後，分裂之處理膜100之膜片受到伴隨基板W之旋轉產生之離心力，與剝離液共同被排除至基板W外。藉此，自基板W之上表面將處理膜100與去除對象物一併去除。

【0202】 此處，藉由圖5A所示之處理液供給步驟(步驟S5)供給至基板W之上表面之處理液存在沿著基板W之周緣流至基板W之下表面之情況。又，存在自基板W飛散之處理液自第1護罩71A濺起而附著於基板W之下表面之情況。即便於此種情形時，如圖5C所示，由於在加熱步驟(步

驟S7)中對基板W之下表面供給熱媒，因而可藉由該熱媒之流動自基板W之下表面將處理液排除。

【0203】 進而，存在處理液供給步驟(步驟S5)導致附著於基板W之下表面之處理液固化或硬化而形成固體之情況。即便於此種情形時，如圖5E所示，於去除步驟(步驟S9)中對基板W之上表面供給剝離液期間打開下側剝離液閥87自下表面噴嘴12對基板W之下表面供給(噴出)剝離液，藉此可將該固體自基板W之下表面剝離(下側剝離液供給步驟、下側剝離液噴出步驟)。

【0204】 進而，如圖5D所示，若於緩衝步驟(步驟S8)中對基板W之上表面供給緩衝液期間打開下側沖洗液閥86自下表面噴嘴12對基板W之下表面供給(噴出)作為緩衝液之沖洗液，則可緩衝對基板W之下表面供給之剝離液之作用(下側緩衝液供給步驟、下側緩衝液噴出步驟)。

【0205】 其次，執行第2沖洗步驟(步驟S10)。具體而言，將上側剝離液閥52及下側剝離液閥87關閉。藉此，停止對基板W之上表面及下表面供給剝離液。然後，第3噴嘴移動單元38使第3移動噴嘴10移動至靜止位置。並且，如圖5F所示，對向構件升降單元61使對向構件6移動至處理位置。於第2沖洗步驟中，使基板W以特定第2沖洗旋轉速度、例如800 rpm旋轉。第1護罩71A及第2護罩71B維持在上位置。

【0206】 然後，將上側沖洗液閥54打開。藉此，自中央噴嘴11朝向旋轉狀態之基板W之上表面之中央區域供給(噴出)沖洗液(第2上側沖洗液供給步驟、第2上側沖洗液噴出步驟)。供給至基板W之上表面之沖洗液受到離心力呈放射狀擴散，遍及至基板W之上表面整體。藉此，以沖洗液洗去附著於基板W之上表面之剝離液。

【0207】 然後，將下側沖洗液閥86打開。藉此，自下表面噴嘴12朝向旋轉狀態之基板W之下表面之中央區域供給(噴出)沖洗液(第2下側沖洗液供給步驟、第2下側沖洗液噴出步驟)。藉此，以沖洗液洗去附著於基板W之下表面之剝離液。沖洗液對基板W之上表面及下表面之供給持續特定時間、例如35秒。

【0208】 其次，執行第2有機溶劑供給步驟(步驟S11)。具體而言，如圖5G所示，護罩升降單元74使第1護罩71A移動至下位置。並且，對向構件6維持在處理位置。於第2有機溶劑供給步驟中，使基板W以特定第2有機溶劑旋轉速度、例如300 rpm旋轉。

【0209】 然後，將上側沖洗液閥54及下側沖洗液閥86關閉。藉此，停止對基板W之上表面及下表面供給沖洗液。然後，如圖5G所示，將有機溶劑閥56打開。藉此，自中央噴嘴11朝向旋轉狀態之基板W之上表面之中央區域供給(噴出)有機溶劑(第2有機溶劑供給步驟、第2有機溶劑噴出步驟、殘渣去除液供給步驟)。有機溶劑對基板W之上表面之供給持續特定時間、例如30秒。

【0210】 供給至基板W之上表面之有機溶劑，受到離心力呈放射狀擴散，遍及至基板W之上表面整體。藉此，將基板W之上表面之沖洗液置換為有機溶劑。供給至基板W之上表面之有機溶劑將基板W之上表面殘留之處理膜100之殘渣溶解後，自基板W之上表面之周緣被排出(殘渣去除步驟)。

【0211】 其次，執行旋轉乾燥步驟(步驟S12)。具體而言，將有機溶劑閥56關閉。藉此，停止對基板W之上表面供給有機溶劑。然後，如圖5H所示，對向構件升降單元61使對向構件6移動至較處理位置更下方之乾

燥位置。當對向構件6位於乾燥位置時，對向構件6之對向面6a與基板W之上表面之間之距離例如為1.5 mm。然後，將氣體閥55打開。藉此，對基板W之上表面與對向構件6之對向面6a之間之空間供給氣體。

【0212】 然後，旋轉馬達23使基板W之旋轉加速，使基板W高速旋轉。旋轉乾燥步驟中基板W以乾燥速度、例如1500 rpm旋轉。旋轉乾燥步驟執行特定時間、例如30秒。藉此，使較大之離心力作用於基板W上之有機溶劑，將基板W上之有機溶劑甩至基板W之周圍。於旋轉乾燥步驟中，藉由對基板W之上表面與對向構件6之對向面6a之間之空間供給氣體來促進有機溶劑之蒸發。

【0213】 然後，旋轉馬達23使基板W之旋轉停止。護罩升降單元74使第1護罩71A及第2護罩71B移動至下位置。將氣體閥55關閉。對向構件升降單元61使對向構件6移動至上位置。

【0214】 搬送機器人CR進入處理單元2，自旋轉吸盤5之吸盤銷20拾取處理完成之基板W，將其搬出至處理單元2外(步驟S13)。將該基板W自搬送機器人CR交付至搬送機器人IR，藉由搬送機器人IR收納於載體C。

【0215】 如圖6所示，於執行基板處理之基板W之上表面形成有微細之凹凸圖案160。凹凸圖案160包含形成於基板W之上表面之微細之凸狀之結構體161、及形成於鄰接之結構體161之間之凹部(槽)162。

【0216】 凹凸圖案160之表面、即結構體161(凸部)之表面161a及凹部162之表面形成存在凹凸之圖案面165。結構體161之表面161a包含前端面161b(頂部)及側面161c，凹部162之表面包含底面162a(底部)。於結構體161為筒狀之情形時，於其內側形成凹部。

【0217】 結構體161可包含絕緣體膜，亦可包含導體膜。又，結構體161亦可為積層複數層膜而成之積層膜。

【0218】 凹凸圖案160係縱橫比為3以上之微細圖案。凹凸圖案160之縱橫比例如為10～50。結構體161之寬度L1為10 nm～45 nm左右，結構體161彼此之間隔L2亦可為10 nm～數μm左右。結構體161之高度(圖案高度T1)亦可為例如50 nm～5 μm左右。圖案高度T1為結構體161之前端面161b與凹部162之底面162a(底部)之間之距離。

【0219】 其次，參照圖7A～圖7C，對在圖案面165形成處理膜100之情況、及將處理膜100自圖案面165剝離時之情況進行說明。圖7A表示處理液供給步驟(步驟S5)後基板W之圖案面165附近之情況。圖7B表示甩出步驟(步驟S6)後基板W之圖案面165附近之情況。圖7C表示去除步驟(步驟S9)執行中基板W之圖案面165附近之情況。

【0220】 於甩出步驟前執行之處理液供給步驟(步驟S5)中，基板W以速度相對較低之第1旋轉速度旋轉(第1旋轉步驟)。因此，如圖7A所示，於自圖案面165將處理液甩出前，處理液藉由自重進入凹凸圖案160之凹部162，從而凹部162被處理液填充(處理液填充步驟)。

【0221】 於甩出步驟中，使基板W以較第1旋轉速度快之第2旋轉速度旋轉(第2旋轉步驟)。因此，於處理液進入凹凸圖案160之凹部162之底部之狀態下，使基板W上之處理液膜101薄膜化。處理液膜101藉由薄膜化時溶劑揮發(蒸發)而如圖7B所示，成為追隨(沿著)凹凸圖案160延伸之較薄之半固體狀膜106。然後，藉由於加熱步驟(步驟S7)中加熱半固體狀膜106(處理液膜101)，使半固體狀膜106(處理液膜101)內之溶劑進一步揮發(蒸發)，從而完成處理膜100之形成(處理膜形成步驟)。

【0222】 處理膜100覆蓋凹凸圖案160之表面(即圖案面165)存在之去除對象物103。處理膜100與去除對象物103之密接力大於去除對象物103與凹凸圖案160之密接力。因此，處理膜100可牢固地保持去除對象物103。

【0223】 處理膜100之膜厚D小於基板W之厚度方向T上之圖案高度T1。於處理膜100中追隨凹部162之底面162a及結構體161之前端面161b的部分之膜厚D為基板W之厚度方向T上之處理膜100之寬度。處理膜100中追隨結構體161之側面161c的部分之膜厚D為與基板W之厚度方向T正交之方向上之處理膜100之寬度。處理膜100之表面於凹部162中位於較鄰接於該凹部162之結構體161(凸部)之前端面161b(頂部)更靠底面162a側。

【0224】 並且，參照圖7C，當於去除步驟中對基板W之圖案面165供給剝離液時，剝離液貫通處理膜100，作用於處理膜100與圖案面165之界面。處理膜100藉由自於基板W上流動之剝離液所受到之能量分裂，成為膜片105。處理膜100之膜片105藉由剝離液之作用，以保持有去除對象物103之狀態自圖案面165被剝離(處理膜分裂步驟、剝離步驟)。並且，去除對象物103以被處理膜100保持之狀態與處理膜100一併被推出至基板W外，從而自基板W被去除。

【0225】 其次，參照圖8A～圖8C，對將處理膜100自基板W剝離時處理膜100之內部之情況進行說明。圖8A表示加熱步驟(步驟S7)後緩衝步驟(步驟S8)開始前處理膜100之內部之情況。圖8B及圖8C表示去除步驟(步驟S9)執行中處理膜100之內部之情況。

【0226】 如圖8A所示，藉由基板W之加熱形成之處理膜100具有由處理液之溶質所包含之第1成分形成之第1固體110、及由處理液之溶質所

包含之第2成分形成之第2固體111。

【0227】 參照圖8B，於去除步驟中，當對基板W之上表面供給剝離液時，主要是以對於剝離液之溶解性高於第2成分之第1成分所形成之第1固體110被溶解。藉此，於處理膜100中第1固體110偏集存在之部分形成貫通孔102(貫通孔形成步驟)。貫通孔102尤其容易形成於處理膜100之厚度方向上第1固體110延伸之部分。貫通孔102俯視時例如為直徑數nm之大小。

【0228】 剝離液不僅溶解第1固體110亦溶解第2固體111。然而，由於第2成分對於剝離液之溶解性低於第1成分之溶解性，第2固體111僅有其表面附近被剝離液少量溶解。

【0229】 因此，經由貫通孔102到達圖案面165附近之剝離液將第2固體111中圖案面165附近之部分微量溶解。藉此，如圖8B之放大圖所示，剝離液一面將圖案面165附近之第2固體111逐漸溶解，一面進入處理膜100與圖案面165之間之間隙G1(剝離液進入步驟)。

【0230】 然後，例如處理膜100以貫通孔102之周緣為起點分裂成為膜片105。如圖8C所示，處理膜100之膜片105以保持有去除對象物103之狀態自圖案面165被剝離。

【0231】 再者，剝離液也可能幾乎未使第2固體111溶解。於該情形時，藉由使剝離液進入處理膜100與基板W之上表面之間之微小之間隙G，亦可將處理膜100自基板W剝離。

【0232】 根據該實施形態，於處理膜形成步驟(步驟S6及步驟S7)中，以追隨形成圖案面165之凹凸圖案160(圖案面165之凹凸)之方式形成處理膜100。因此，可於圖案面165之整個區域使處理膜100之膜厚D較

小。因此，使剝離液於圖案面165之整個區域容易通過處理膜100，從而容易到達處理膜100與圖案面165之界面。

【0233】 進而，藉由使處理膜100之膜厚D較小而降低處理膜100之強度。因此，容易藉由自於圖案面165流動之剝離液受到之能量使處理膜100分裂成為膜片105。因此，剝離液可自分裂之膜片105彼此之間迅速到達處理膜100與圖案面165之界面。

【0234】 藉由使剝離液於圖案面165之整個區域迅速到達處理膜100與圖案面165之界面，可將處理膜100與去除對象物103一併自圖案面165高效率地剝離。其結果為，可將去除對象物103自基板W上高效率地去除。

【0235】 又，根據該實施形態，處理膜形成步驟中形成之處理膜100之膜厚D小於圖案面165之凹凸於基板W之厚度方向T上之高度(圖案高度T1)。因此，可於厚度方向T上使處理膜100之表面與圖案面165之間之距離較小。因此，可使剝離液迅速到達圖案面165與處理膜100之界面。其結果為，可自圖案面165將處理膜100與去除對象物103一併更高效率地剝離。

【0236】 根據該實施形態，於處理膜形成步驟中，以處理膜100之表面於凹部162內位於較鄰接於該凹部162之結構體161(凸部)之頂部更靠該凹部162之底面162a(底部)側之方式，形成處理膜100。因此，與處理膜形成步驟中以填埋凹部162內整體之方式形成處理膜100之情形時相比，可使凹部162內處理膜100之膜厚D(底面162a與處理膜100之表面之間之距離)較小。因此，可使剝離液迅速到達圖案面165之凹部162之底面162a與處理膜100之界面。其結果為，可將處理膜100與去除對象物103一併自凹

凸圖案160更高效率地去除。

【0237】 根據該實施形態，於處理膜形成步驟中，處理膜100係以覆蓋去除對象物103之方式形成。藉此，可使處理膜100與去除對象物103之接觸面積增大，因此可實現提昇處理膜100保持去除對象物103之保持力。因此，可使自處理膜100脫落之去除對象物103較少。因此，可將大部分去除對象物103與處理膜100一併自基板W上去除，故可抑制去除對象物103對基板W之再附著，並且將去除對象物103有效率地排除至基板W外。

【0238】 根據該實施形態，於處理膜形成步驟中，以使處理膜100與去除對象物103之密接力大於去除對象物103與基板W之密接力之方式形成處理膜100。因此，當藉由剝離液將處理膜100自圖案面165剝離時，可減少未能自圖案面165剝離而殘留於圖案面165上之去除對象物103之數量。因此，可將大部分去除對象物103與處理膜100一併自基板W去除，故可將去除對象物103有效率地排除至基板W外。

【0239】 根據該實施形態，於去除步驟(步驟S9)中，藉由利用剝離液溶解第1固體110、即藉由將處理膜100部分溶解，於處理膜100形成貫通孔102(貫通孔形成步驟)。

【0240】 因此，剝離液可經由貫通孔102迅速到達處理膜100與圖案面165之界面。因此，可使剝離液作用於處理膜100與圖案面165之界面，從而將處理膜100與去除對象物103一併自圖案面165高效率地剝離。

【0241】 另一方面，處理膜100雖然於形成貫通孔102時藉由剝離液被部分溶解，但殘留之部分(第2固體111)仍維持固體狀態。因此，可將形成有貫通孔102且保持有去除對象物103之處理膜100自圖案面165剝離。

其結果為，可將處理膜100與去除對象物103一併自圖案面165高效率地去除。

【0242】 根據該實施形態，於去除步驟中，剝離液經由貫通孔102進入處理膜100與圖案面165之間(剝離液進入步驟)。因此，可使剝離液作用於處理膜100與圖案面165之界面，從而可將處理膜100自圖案面165更高效率地剝離。

【0243】 根據該實施形態，於處理膜形成步驟中形成之處理膜100具有由第1成分形成之第1固體110、及由第2成分形成之第2固體111。第1成分對於剝離液之溶解性高於第2成分，因此第1固體110相較第2固體111更容易被剝離液溶解。

【0244】 因此，可藉由剝離液將第1固體110溶解從而確實地形成貫通孔102，並且使第2固體111幾部不被剝離液溶解而維持第2固體111之固體狀態。因此，可利用第2固體111保持去除對象物103，並且使剝離液作用於第2固體111與圖案面165之界面。

【0245】 其結果為，可將處理膜100與去除對象物103一併自圖案面165迅速地剝離，並且將處理膜100與去除對象物103一併自圖案面165高效率地去除。

【0246】 根據該實施形態，於開始對圖案面165供給處理液後至形成處理膜100之特定時點期間，基板W以第1速度旋轉(第1旋轉步驟)。即，開始對圖案面165供給處理液後至形成處理膜100期間，使基板W以速度相對較低之第1速度旋轉。因此，於藉由離心力將處理液甩出而使圖案面165上之處理液之量充分減少前，使處理液藉由自重進入凹凸圖案160之凹部162。

【0247】 並且，於第1旋轉步驟後至形成處理膜100期間，使基板W之旋轉加速，基板W以較第1速度快之第2速度旋轉(第2旋轉步驟)。藉此，將處理液自基板W之圖案面165排除。因此，可於處理液已經藉由自重進入凹凸圖案160之凹部162之狀態下形成充分薄之處理膜100。

【0248】 本發明並不限定於以上說明之實施形態，可進而以其他形態實施。

【0249】 例如，於基板處理裝置1中，亦可省略藥液供給步驟(步驟S2)、第1沖洗步驟(步驟S3)及第1有機溶劑供給步驟(步驟S4)進行基板處理。

【0250】 又，於上述實施形態中之基板處理中，於處理膜形成步驟(步驟S6及步驟S7)中，藉由利用熱媒進行基板W之加熱而使處理液之溶劑蒸發。不過，加熱基板W並不限定於供給熱媒，例如亦可藉由內置於旋轉底座21或對向構件6之加熱器等(未圖示)進行加熱。於該情形時，該加熱器作為基板加熱單元及蒸發單元(蒸發促進單元)發揮功能。

【0251】 又，於形成處理膜100時並非必須進行基板W之加熱。即，於甩出步驟(步驟S6)中，於溶劑充分揮發(蒸發)而處理膜100之形成完成之情形時，亦可不執行其後之加熱步驟(步驟S7)。尤其於可使溶劑殘留於處理膜100之內部之情形時，即便不加熱基板W亦可使溶劑蒸發至所期望之程度。

【0252】 又，於上述各基板處理中，亦可省略緩衝步驟(步驟S8)。

【0253】 又，於上述各實施形態中，處理液中第2成分之含量大於處理液中第1成分之含量。因此，與處理液中第2成分之含量小於處理液中第1成分之含量之構成相比，可使處理膜100中被剝離液溶解之部分變

少。因此，可使伴隨處理膜100之部分溶解自處理膜100脫離之去除對象物103變少。因此，可將大部分去除對象物103與處理膜100共同自基板W之上表面去除，因此可抑制去除對象物103對基板W之再附著，並且將去除對象物103有效率地排除至基板W外。

【0254】 不過，亦可與上述實施形態不同，使處理液中第2成分之含量小於處理液中第1成分之含量。於該情形時，與處理液中第2成分之含量大於處理液中第1成分之含量之構成相比，可使處理膜100中被剝離液溶解之部分變多。因此，可使處理膜100分裂成相對較細小之膜片105。由於處理膜100分裂成相對較細小之膜片105，膜片105容易自剝離液之液流受力浮起，從而乘著剝離液之液流被排出至基板W外。因此，可將處理膜100自基板W高效率地去除。

【0255】 又，於上述各實施形態中，處理液所包含之溶質之各成分(第1成分及第2成分)為合成樹脂。不過，溶質之各成分並非必須為合成樹脂，只要為溶解於處理液所包含之溶劑、且於剝離液之溶解性為第1成分高於第2成分即可。若滿足這一點，則溶質之各成分例如亦可為金屬或鹽。

【0256】 又，作為剝離液，可使用IPA等有機溶劑。於該情形時，作為處理液之溶質所包含之第1成分及第2成分，亦可使用與使用水系剝離液作為剝離液之情形時同樣之樹脂。

【0257】 又，於上述實施形態中，處理液所包含之溶質中包含第1成分及第2成分。不過，溶質亦可以包含單一成分之方式構成，且亦可包含對於剝離液之溶解性互不相同之3種以上之成分。

【0258】 又，上述各實施形態所說明之處理液及剝離液為以下說明

者時，亦產生與上述各實施形態同樣之效果。

【0259】 以下，「$C_{x\sim y}$」、「$C_x\sim C_y$」及「C_x」等記載意為分子或取代基中之碳數。例如，$C_{1\sim 6}$烷基意為具有1個以上6個以下碳之烷基鏈(甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等)。

【0260】 以下，於聚合物具有複數種重複單元之情形時，該等重複單元係共聚合。只要未特別限定提及，該等共聚可為交替共聚、無規共聚、嵌段共聚、接枝共聚或該等混合存在之任一種。當以結構式表示聚合物及樹脂時，括弧中併記之n及m等表示重複數。

【0261】 ＜處理液＞

【0262】 處理液包含(A)作為不溶或難溶之溶質之第2成分、(B)作為可溶之溶質之第1成分、及(C)溶劑。處理液藉由滴加至基板上並進行乾燥而將(C)溶劑去除，使(A)第2成分膜化，與(B)第1成分一起成為膜而殘留於基板上，其後，藉由剝離液將上述膜自基板上去除。較佳為(A)第2成分對於剝離液為不溶性或難溶性。又，較佳為(B)第1成分對於剝離液為可溶性。上述「溶質」並不限定於溶解於(C)溶劑中之狀態，亦允許為懸浮狀態。作為較佳之一態樣，處理液所包含之溶質、成分及添加物係溶解於(C)溶劑中。認為採用該態樣之處理液之嵌埋性能或膜之均勻性較佳。

【0263】 此處，較佳為「一起成為膜」係指成為共存於同一膜中之狀態，而非個別形成不同之層。「膜化」之一態樣為「固化」。再者，由處理液獲得之膜具有可保持微粒之程度之固化度即可，無須將(C)溶劑完全去除(例如藉由氣化)。上述處理液伴隨(C)溶劑之揮發一面逐漸收縮一面成為膜。上述「成為膜殘留於基板上」允許相較整體而言極少量被去除(例：蒸發、揮發)。例如，允許與原本之量相比被去除0～10質量%(較佳

為0～5質量%，更佳為0～3質量%，進而較佳為0～1質量%，進而更佳為0～0.5質量%)。

【0264】 認為上述膜保持基板上之微粒，且藉由利用剝離液進行剝離而被去除，但並非意圖以此限定申請專利範圍，且並不受該理論拘束。又，認為由於(B)第1成分殘留於上述膜，因而產生成為剝離上述膜之開端之部分。

【0265】 ＜第2成分＞

【0266】 (A)第2成分包含酚醛、聚羥基苯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸衍生物、聚馬來酸衍生物、聚碳酸酯、聚乙烯醇衍生物、聚甲基丙烯酸衍生物、及該等之組合之共聚物之至少1種。較佳為(A)第2成分亦可包含酚醛、聚羥基苯乙烯、聚丙烯酸衍生物、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸衍生物、及該等之組合之共聚物之至少1種。進而較佳為(A)第2成分亦可包含酚醛、聚羥基苯乙烯、聚碳酸酯、及該等之組合之共聚物之至少1種。酚醛亦可為酚系酚醛清漆。

【0267】 毋庸置疑，處理液亦可組合包含1或2種以上之上述較佳例作為(A)第2成分。例如(A)第2成分亦可包含酚醛與聚羥基苯乙烯兩者。

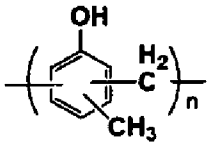
【0268】 (A)第2成分藉由乾燥而膜化，上述膜之大部分並不溶解於下述剝離液而維持著保持有微粒之狀態被剝離，但此為較佳之一態樣。再者，允許(A)第2成分之極少一部分被剝離液溶解之態樣。

【0269】 較佳為(A)第2成分不含有氟及/或矽，更佳為不含有兩者。

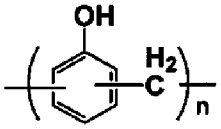
【0270】 上述共聚合較佳為無規共聚、嵌段共聚。

【0271】 作為(A)第2成分之具體例，可列舉下述化學式7～化學式13所示之各化合物，但並非意圖以此限定申請專利範圍。

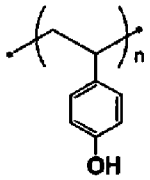
【0272】 [化7]



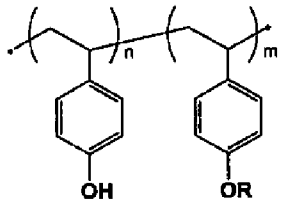
【0273】 [化8]



【0274】 [化9]

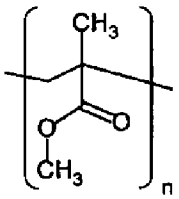


【0275】 [化10]

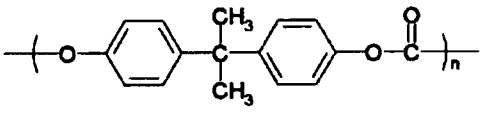


(R意為C_{1}～$_{4}$烷基等取代基)

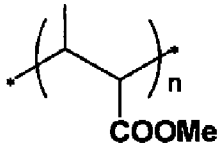
【0276】 [化11]



【0277】 [化12]



【0278】 [化13]



【0279】(A)第2成分之重量平均分子量(Mw)較佳為150～500,000，更佳為300～300,000，進而較佳為500～100,000，進而更佳為1,000～50,000。

【0280】(A)第2成分可藉由合成獲得。又，亦可購買。於購買之情形時，可列舉以下供應商為例。亦可由供應商合成(A)聚合物。

酚醛：昭和化成(股)、旭有機材(股)、群榮化學工業(股)、SUMITOMO BAKELITE(股)

聚羥基苯乙烯：日本曹達(股)、丸善石油化學(股)、東邦化學工業(股)

聚丙烯酸衍生物：(股)日本觸媒

聚碳酸酯：Sigma-Aldrich

聚甲基丙烯酸衍生物：Sigma-Aldrich

【0281】與處理液之總質量相比，(A)第2成分為0.1～50質量%，較佳為0.5～30質量%，更佳為1～20質量%，進而較佳為1～10質量%。即，將處理液之總質量設為100質量%，以此為基準，(A)第2成分為0.1～50質量%。即，「與……相比」可替代為「以……為基準」。只要未特別說明，於以下亦相同。

【0282】溶解性可藉由公知方法進行評價。例如於20℃～35℃(進而較佳為25±2℃)之條件下，於燒瓶中將100 ppm上述(A)或下述(B)添加至5.0質量%氨水中，加蓋，以振盪器進行振盪3小時後，根據(A)或(B)是否溶解可求出溶解性。振盪亦可為攪拌。溶解亦可目視判斷。若未溶解則溶解性未達100 ppm，若溶解則溶解性為100 ppm以上。設為溶解性未達100 ppm為不溶或難溶，溶解性為100 ppm以上為可溶。廣義上，可溶包

含微溶。不溶、難溶、可溶之溶解性依序降低。狹義上，微溶與可溶相比溶解性低，與難溶相比溶解性高。

【0283】 亦可將上述5.0質量%氨水變更為後續製程中使用之剝離液。用於溶解性之評價之液體與剝離液並非必須相同，只要使溶解性不同之成分共同存在即可。藉由利用剝離液使以處理液形成之處理膜(微粒保持層)中存在之(B)第1成分開始溶解，可對處理膜賦予自基板剝離之開端。因此，若可藉由剝離液溶解(B)第1成分之一部分，便可對處理膜賦予剝離之開端。故例如剝離液之鹼性可低於溶解性之評價所使用之液體。

【0284】 ＜第1成分＞

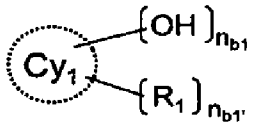
【0285】 (B)第1成分為(B')裂解促進成分。(B')裂解促進成分包含烴，進而包含羥基(-OH)及/或羰基(-C(=O)-)。於(B')裂解促進成分為聚合物之情形時，結構單元之1種於每一單元包含烴，進而具有羥基及/或羰基。羰基可列舉羧酸(-COOH)、醛、酮、酯、醯胺、烯酮，較佳為羧酸。

【0286】 認為處理液經乾燥於基板上形成處理膜，以剝離液剝離處理膜時(B)第1成分產生成為剝離處理膜之開端之部分，但並非意圖以此限定申請專利範圍，且並不受該理論拘束。因此，較佳為(B)第1成分對於剝離液之溶解性高於(A)第2成分。作為(B')裂解促進成分包含酮作為羰基之態樣，可列舉環形烴。作為具體例，可列舉1,2-環己烷二酮或1,3-環己烷二酮。

【0287】 作為更具體之態樣，(B)第1成分以下述(B-1)、(B-2)及(B-3)之至少任一者表示。

(B-1)係包含1～6個(較佳為1～4個)下述化學式14作為結構單元，且各結構單元以連結基L_1鍵結之化合物。

【0288】 [化14]



【0289】 此處，L1選自單鍵、及$C_{1\sim6}$伸烷基之至少1者。上述$C_{1\sim6}$伸烷基作為連接基連結結構單元，並不限定於2價之基。較佳為2～4價。上述$C_{1\sim6}$伸烷基可為直鏈、分支鏈之任一者。L1較佳為單鍵、亞甲基、伸乙基、或伸丙基。

【0290】 Cy_1為$C_{5\sim30}$之烴環，較佳為苯基、環己烷或萘基，更佳為苯基。作為較佳之態樣，連接基L_1將複數個Cy_1連結。

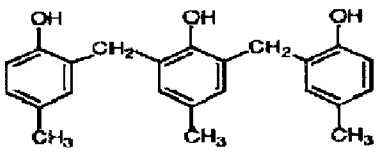
【0291】 R_1分別獨立地為$C_{1\sim5}$烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、或丁基。上述$C_{1\sim5}$烷基可為直鏈、分支鏈之任一者。

【0292】 n_{b1}為1、2或3，較佳為1或2，更佳為1。$n_{b1'}$為0、1、2、3或4，較佳為0、1或2。

【0293】 作為(B-1)之較佳例，可列舉2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2'-亞甲基雙(4-甲基苯酚)、2,6-雙[(2-羥基-5-甲基苯基)甲基]-4-甲基苯酚、1,3-環己二醇、4,4'-二羥基聯苯、2,6-萘二醇、2,5-二第三丁基對苯二酚、1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷，但並非意圖以此限定申請專利範圍。該等亦可藉由聚合或縮合獲得。

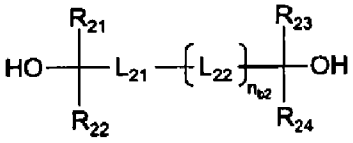
【0294】 作為一例，列舉化學式15所示之2,6-雙[(2-羥基-5-甲基苯基)甲基]-4-甲基苯酚進行說明。該化合物於(B-1)中具有3個化學式14之結構單元，結構單元係以L_1(亞甲基)鍵結。$n_{b1}=n_{b1'}=1$，R_1為甲基。

【0295】 [化15]



【0296】 (B-2)以下述化學式16表示。

【0297】 [化16]



【0298】 R_{21}、R_{22}、R_{23}、及R_{24}分別獨立地為氫或$C_{1\sim5}$之烷基，較佳為氫、甲基、乙基、第三丁基、或異丙基，更佳為氫、甲基、或乙基，進而較佳為甲基或乙基。

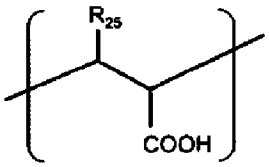
【0299】 L_{21}及L_{22}分別獨立地為$C_{1\sim20}$之伸烷基、$C_{1\sim20}$之環伸烷基、$C_{2\sim4}$之伸烯基、$C_{2\sim4}$之伸炔基、或$C_{6\sim20}$之伸芳基。該等基亦可被$C_{1\sim5}$之烷基或羥基取代。此處，伸烯基意為具有1個以上雙鍵之二價之烴，伸炔基意為具有1個以上三鍵之二價之烴基。L_{21}及L_{22}較佳為$C_{2\sim4}$之伸烷基、乙炔(C_2之伸炔基)或伸苯基，更佳為$C_{2\sim4}$之伸烷基或乙炔，進而較佳為乙炔。

【0300】 n_{b2}為0、1或2，較佳為0或1，更佳為0。

【0301】 作為(B-2)之較佳例，可列舉3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇，但並非意圖以此限定申請專利範圍。作為另一形態，3-己炔-2,5-二醇、1,4-丁炔二醇、2,4-己二炔-1,6-二醇、1,4-丁烷二醇、順式-1,4-二羥基-2-丁烯、1,4-苯二甲醇亦可列舉為(B-2)之較佳例。

【0302】 (B-3)係包含下述化學式17所示之結構單元，重量平均分子量(Mw)為500～10,000之聚合物。Mw較佳為600～5,000，更佳為700～3,000。

【0303】 [化17]



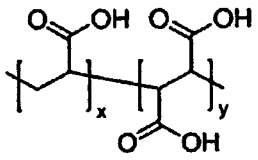
【0304】 此處，R_{25}為-H、$-CH_3$、或-COOH，較佳為-H或-COOH。亦允許1個(B-3)聚合物分別包含化學式14所示之2種以上結構單元而成。

【0305】 作為(B-3)聚合物之較佳例，可列舉丙烯酸、馬來酸、丙烯酸、或該等之組合之聚合物，但並非意圖以此限定申請專利範圍。進而較佳之例為聚丙烯酸、馬來酸丙烯酸共聚物。

【0306】 於共聚合之情形時，較佳為無規共聚或嵌段共聚，更佳為無規共聚。

【0307】 作為一例，列舉化學式18所示之馬來酸丙烯酸共聚物進行說明。該共聚物包含於(B-3)，具有化學式14所示之2種結構單元，於一個結構單元中R_{25}為-H，於另一個結構單元中R_{25}為-COOH。

【0308】 [化18]



【0309】 毋庸置疑，處理液亦可組合包含1種或2種以上之上述較佳例作為(B)第1成分。例如，(B)第1成分亦可包含2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷與3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇之兩者。

【0310】 (B)第1成分之分子量可為80～10,000。第1成分較佳為分子量為90～5000，更佳為100～3000。於(B)第1成分為樹脂、聚合體或聚合物之情形時，分子量以重量平均分子量(Mw)表示。

【0311】 (B)第1成分可合成亦可購買獲得。作為供應商，可列舉Sigma-Aldrich、東京化成工業、日本觸媒。

【0312】 於處理液中，(B)第1成分與(A)第2成分之質量相比，較佳為1～100質量%，更佳為1～50質量%。於處理液中，(B)第1成分與(A)第2成分之質量相比，進而較佳為1～30質量%。

【0313】 ＜溶劑＞

【0314】 (C)溶劑較佳為包含有機溶劑。(C)溶劑亦可具有揮發性。具有揮發性意為與水相比揮發性較高。例如，(C)1氣壓下之溶劑之沸點較佳為50～250℃。1氣壓下之溶劑之沸點更佳為50～200℃，進而較佳為60～170℃。1氣壓下之溶劑之沸點進而更佳為70～150℃。(C)溶劑亦允許包含少量純水。(C)溶劑所包含之純水與(C)溶劑整體相比，較佳為30質量%以下。溶劑所包含之純水更佳為20質量%以下，進而較佳為10質量%以下。溶劑所包含之純水進而更佳為5質量%以下。溶劑不包含純水(0質量%)亦為較佳之一形態。純水較佳為DIW。

【0315】 作為有機溶劑，可列舉異丙醇(IPA)等醇類；乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚等乙二醇單烷基醚類；乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯等乙二醇單烷基醚乙酸酯類；丙二醇單甲醚(PGME)、丙二醇單乙醚(PGEE)等丙二醇單烷基醚類；丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙醚乙酸酯等丙二醇單烷基醚乙酸酯類；乳酸甲酯、乳酸乙酯(EL)等乳酸酯類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；甲基乙基酮、2-庚酮、環己酮等酮類；N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啶酮等醯胺類；γ-丁內酯等內酯類等。該等有機溶劑可單獨使用或混合2種以上使用。

【0316】 作為較佳之一態樣，(C)溶劑所包含之有機溶劑選自IPA、PGME、PGEE、EL、PGMEA、該等之任意組合。於有機溶劑為2種之組合之情形時，其體積比較佳為20：80～80：20，更佳為30：70～70：

30。

【0317】 與處理液之總質量相比，(C)溶劑為0.1～99.9質量%。與處理液之總質量相比，(C)溶劑較佳為50～99.9質量%，更佳為75～99.5質量%。與處理液之總質量相比，(C)溶劑進而較佳為80～99質量%，進而更佳為85～99質量%。

【0318】 ＜其他添加物＞

【0319】 本發明之處理液亦可進而包含(D)其他添加物。作為本發明之一態樣，(D)其他添加物包含界面活性劑、酸、鹼、抗菌劑、殺菌劑、防腐劑、或抗真菌劑(較佳為界面活性劑)，亦可包含該等之任意組合。

【0320】 作為本發明之一態樣，與處理液中之(A)第2成分之質量相比，(D)其他添加物(於複數種之情形時為其等之和)為0～100質量(較佳為0～10質量%，更佳為0～5質量%，進而較佳為0～3質量%，進而更佳為0～1質量%)。處理液不包含(D)其他添加劑(0質量%)亦為本發明之態樣之一。

【0321】 ＜剝離液＞

【0322】 如上所述，藉由將處理液滴加於基板上並乾燥從而去除(C)溶劑，使(A)第2成分膜化。藉此，(A)第2成分與(B)第1成分共同成為處理膜殘留於基板上，其後，藉由去除液將處理膜(微粒保持層)自基板上去除。處理膜可保持基板上存在之微粒，且維持保持有微粒之狀態藉由剝離液被去除。

【0323】 剝離液可為鹼性、中性或酸性之任一者，較佳為鹼性。剝離液之pH值較佳為7～13。詳細而言，剝離液之pH值較佳為8～13，更佳為10～13，進而更佳為11～12.5。測定pH值時，為了避免空氣中之二氧

化碳氣體之溶解造成之影響，較佳為脫氣後進行測定。

【0324】 作為剝離液之具體例，可列舉氨水、SC-1洗淨液、TMAH水溶液、膽鹼水溶液、該等之任意組合(較佳為氨水)，但並非意圖以此限定申請專利範圍。剝離液之溶劑之大部分為純水。純水占剝離液之溶劑之比率為50～100質量%(較佳為70～100質量%，更佳為90～100質量%，進而較佳為95～100質量%，進而更佳為99～100質量%)。剝離液之溶質之濃度為0.1～10質量%(較佳為0.2～8質量%，進而較佳為0.3～6質量%)。藉由將上述鹼成分加入處理液，亦可將純水(溶質之濃度為0.0質量%，較佳為0.00質量%)用作剝離液。

【0325】 形成處理膜之情況、及處理膜自基板剝離之情況亦可如下進行說明。

【0326】 處理液包含(A)第2成分、(B')裂解促進成分(第1成分)及(C)溶劑。藉由對基板滴加本發明之處理液並進行乾燥，使(A)第2成分膜化。藉由(A)第2成分之膜化形成處理膜。其後，藉由對處理膜供給剝離液，使裂解促進成分被剝離液溶解。藉由使裂解促進成分被剝離液溶解，於處理膜產生裂解促進成分溶解形成之痕跡(空孔)。痕跡促進剝離微粒層從而將其自基板剝離之作用。裂解以痕跡為起點擴大。藉由裂解擴大而被分斷之處理膜維持保持有微粒之狀態自基板被去除。

【0327】 認為當剝離液將處理膜去除(例如剝離)時，殘留於膜之(B)第1成分產生成為剝離處理膜之開端之部分。因此，較佳為(B)第1成分對於剝離液之溶解性高於(A)第2成分。較佳為處理膜不完全溶解於剝離液，而維持保持有微粒之狀態自基板上被去除。認為處理膜例如成為藉由上述「成為剝離之開端之部分」而被細小地分割之狀態，從而被去除。

【0328】 藉由各例對本發明進行如下說明。再者，處理液及剝離液並不僅限定於該等例。

【0329】 **圖案基板之準備**

【0330】 對8英吋Si基板滴加KrF抗蝕劑組合物(AZ DX-6270P，Merck Performance Materials股份有限公司，以下稱MPM(股))，以1500 rpm旋轉塗佈於上述基板。於120℃下對基板進行90秒軟烤。使用KrF步進機(FPA-3000 EX5，Canon)，以20 mJ/cm^{2}進行曝光，於130℃下進行90秒PEB(曝光後烘烤)，以顯影液(AZ MIF-300，MPM(股))進行顯影。藉此，獲得間距360 nm、占空比1：1之線與間隙之抗蝕圖案。以該抗蝕圖案作為蝕刻遮罩，藉由乾式蝕刻裝置(NE-5000N，ULVAC)對基板進行蝕刻。其後，藉由去除器(AZ 400T，MPM(股))進行基板洗淨，剝離抗蝕圖案及抗蝕劑殘渣。藉此，製作具有間距360 nm、占空比1：1、線高度150 nm之圖案之圖案基板。

【0331】 **裸基板之準備**

【0332】 使用8英吋Si基板。

【0333】 **評價基板之製備**

【0334】 使微粒附著於上述圖案基板及裸基板。

【0335】 作為實驗用微粒，使用超高純度膠體二氧化矽(PL-10H，扶桑化學工業，平均一次粒徑90 nm)。藉由滴加50 mL二氧化矽微粒子組合物，並以500 rpm旋轉5秒進行塗佈。其後，藉由以1000 rpm旋轉30秒，將二氧化矽微粒子組合物之溶劑旋轉乾燥。藉此，獲得評價基板。

【0336】 **溶解性之評價**

【0337】 將4 mg之以下使用之各成分(例如2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷)

裝入50 mL樣品瓶，加入5.0質量%氨水使總量成為40 g。加蓋振盪攪拌3小時。藉此，獲得成分濃度100 ppm之液體。除將各成分之添加量變更為40 mg以外與上述同樣進行，獲得1,000 ppm之液體。

【0338】 目視確認該等之溶解性。評價基準如下。

X：於成分濃度100 ppm及1,000 ppm時確認有該成分之溶解殘留。於該情形時，判斷該成分為不溶或難溶。

Y：於成分濃度100 ppm時未確認有溶解殘留，於1,000 ppm時確認有溶解殘留。於該情形時，判斷該成分為微溶。

Z：於成分濃度100 ppm及1,000 ppm時未確認有溶解殘留。於該情形時，判斷該成分為可溶。

【0339】 將評價結果記載於下述表1～表4中。

【0340】 **洗淨液1之製備例1**

【0341】 作為(A)第2成分，使用酚醛(Mw約300)，作為(B)第1成分，使用2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷。

【0342】 以相對於酚醛(Mw約300)成為5質量%之方式稱量2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷。取該等合計5 g，添加於95 g之IPA((C)溶劑)。藉由攪拌子將其攪拌1小時，獲得固形物成分濃度5質量%之液體。

【0343】 藉由Optimizer UPE((Entegris Japan股份有限公司，UPE，孔徑10 nm)對該液體進行過濾。藉此獲得洗淨液1。記載於表1中。

【0344】 於以下之表1～表4中，(B)行中()內之數字意為(B)第1成分與(A)第2成分相比之濃度(質量%)。

【0345】 [表1]

表1

	(A)		(B)		(C)	固形物成分濃度	去除評價	
	成分	溶解性	成分	溶解性			圖案基板	裸基板
洗淨液1	A1	X	B1(5%)	Y	IPA	5%	A	A
洗淨液2	A2	X	B1(5%)	Y	IPA	5%	AA	A
洗淨液3	A3	X	B1(5%)	Y	IPA	5%	AA	AA
洗淨液4	A4	X	B1(5%)	Y	IPA	5%	AA	AA
洗淨液5	A5	X	B1(5%)	Y	IPA	5%	A	AA
洗淨液6	A6	X	B1(1%)	Y	IPA	5%	A	A
洗淨液7	A7	X	B1(5%)	Y	PGME	5%	AA	AA
洗淨液8	A8	X	B1(5%)	Y	PGME	5%	AA	AA
洗淨液9	A9	X	B1(5%)	Y	PGME	5%	AA	AA
洗淨液10	A10	X	B1(5%)	Y	PGME	5%	AA	AA
洗淨液11	A11	X	B1(5%)	Y	PGME	5%	AA	AA

【0346】 [表2]

表2

	(A)		(B)		(C)	固形物成分濃度	去除評價	
	成分	溶解性	成分	溶解性			圖案基板	裸基板
洗淨液12	A12	X	B1(0.10%)	Y	IPA：PGME＝1：1	5%	A	A
洗淨液13	A12	X	B1(1%)	Y	IPA：PGME＝1：1	5%	AA	AA
洗淨液14	A12	X	B1(5%)	Y	IPA：PGME＝1：1	5%	AA	AA
洗淨液15	A12	X	B1(10%)	Y	IPA：PGME＝1：1	5%	AA	AA
洗淨液16	A12	X	B1(50%)	Y	IPA：PGME＝1：1	5%	AA	AA
洗淨液17	A12	X	B1(100%)	Y	IPA：PGME＝1：1	5%	A	A
洗淨液18	A12	X	B1(5%)	Y	IPA：PGEE＝1：1	0.10%	A	A
洗淨液19	A12	X	B1(5%)	Y	IPA：PGEE＝1：1	1%	AA	A
洗淨液20	A12	X	B1(5%)	Y	IPA：PGEE＝1：1	10%	AA	AA
洗淨液21	A12	X	B1(5%)	Y	IPA：PGEE＝1：1	30%	AA	A
洗淨液22	A12	X	B1(5%)	Y	IPA：PGEE＝1：1	50%	AA	A

【0347】 [表3]

表3

	(A)		(B)		(C)	固形物成分濃度	去除評價	
	成分	溶解性	成分	溶解性			圖案基板	裸基板
洗淨液23	A12	X	B2(5%)	Z	PGEE	5%	A	AA
洗淨液24	A12	X	B3(5%)	Z	PGEE	5%	A	AA
洗淨液25	A12	X	B4(5%)	Y	PGEE	5%	AA	AA
洗淨液26	A12	X	B5(5%)	Z	PGEE	5%	AA	AA
洗淨液27	A12	X	B6(5%)	Y	PGEE	5%	AA	AA
洗淨液28	A12	X	B7(5%)	Y	EL	5%	AA	AA
洗淨液29	A12	X	B8(5%)	Z	EL	5%	AA	AA
洗淨液30	A12	X	B9(5%)	Z	EL	5%	AA	AA
洗淨液31	A12	X	B10(5%)	Z	EL	5%	AA	AA
洗淨液32	A12	X	B11(5%)	Z	IPA：DIW＝1：2	5%	AA	A
洗淨液33	A12	X	B12(5%)	Z	IPA：DIW＝1：2	5%	AA	A

【0348】 [表4]

表4

	(A)		(B)		(C)	固形物成分濃度	去除評價	
	成分	溶解性	成分	溶解性			圖案基板	裸基板
比較洗淨液1	A12	X	-	-	IPA	5%	B	D
比較洗淨液2	-	-	B4	Y	IPA	5%	C	C
比較洗淨液3	A12	X	B13(5%)	X	IPA	5%	D	D
比較洗淨液4	A13	Z	B11(5%)	Z	IPA：DIW＝1：2	5%	B	B
比較洗淨液5	A14	Z	B11(5%)	Z	IPA：DIW＝1：2	5%	C	C
比較洗淨液6	A15	Z	B3(5%)	Z	IPA：DIW＝1：2	5%	C	C
比較洗淨液7	A16	Z	B3(5%)	Z	IPA：DIW＝1：2	5%	C	C

【0349】 上述表中之簡稱如下所示。

酚醛(Mw約300)設為A1，

酚醛(Mw約500)設為A2，

酚醛(Mw約1,000)設為A3，

酚醛(Mw約10,000)設為A4，

酚醛(Mw約100,000)設為A5，

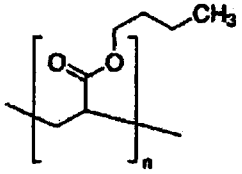
酚醛(Mw約500,000)設為A6，

酚系酚醛清漆(Mw約5,000)設為A7，

聚羥基苯乙烯(Mw約5,000)設為A8，

包含下述化學式19所示之結構之聚丙烯酸丁酯(Mw約60,000，Sigma-Aldrich)設為A9，

[化19]



聚碳酸酯(Mw約5,000)設為A10，

4,4'-二羥基四苯基甲烷(Mw352)設為A11，

酚醛(Mw約5,000)設為A12，

聚氟烷基酸(TAR-015，Daikin Industry股份有限公司)設為A13，

KF-351A(含Si聚醚改性聚合物，Shin-Etsu Silicones)設為A14，

聚乙烯咪唑(Mw約5,000)設為A15，

聚烯丙胺(Mw約5,000)設為A16，

2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷設為B1，

1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷設為B2，

1,3-環己二醇設為B3，

2,6-雙[(2-羥基-5-甲基苯基)甲基]-4-甲基苯酚設為B4，

2,2'-亞甲基雙(4-甲基苯酚)設為B5，

4,4'-二羥基聯苯設為B6，

2,6-萘二醇設為B7，

2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇設為B8，

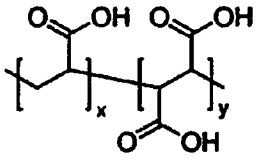
3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇設為B9，

2,5-二第三丁基對苯二酚設為B10，

聚丙烯酸(Mw約1,000)設為B11，

包含下述化學式20所示之結構之馬來酸丙烯酸共聚物(Mw約3,000)設為B12，

[化20]



酚醛(Mw約15,000)設為B13。

【0350】 比較洗淨液1之比較製備例1

【0351】 取5 g之A12，添加於95 g之IPA((C)溶劑)中，除此以外，與製備例1進行同樣之製備，獲得比較洗淨液1。記載於表4。

【0352】 比較洗淨液2之比較製備例2

【0353】 取5 g之B4，添加於95 g之IPA((C)溶劑)中，除此以外，與製備例1進行同樣之製備，獲得比較洗淨液2。記載於表4。

【0354】 洗淨液2～33之製備例2～33、比較洗淨液3～7之比較製備例3～7

【0355】 將(A)第2成分、(B)第1成分、(C)溶劑、濃度變更為表1～表4中所記載者，除此以外，與製備例1同樣地製備洗淨液2～33及比較洗淨液3～7。記載於表1～表4中。

【0356】 洗淨液1～33、比較洗淨液1～7之微粒殘留量之評價

【0357】 使用按照上述之評價基板之製備之記載所製備之評價基板。

【0358】 使用塗敷顯影機RF3(SOKUDO(股))，對各評價基板滴加各處理液10 cc，以1,500 rpm旋轉60秒，藉此進行塗佈及乾燥。一面使基板以100 rpm旋轉一面滴加5.0質量%氨水10秒，將基板整體以5.0質量%氨水覆蓋，維持該狀態20秒。藉由使該基板以1,500 rpm旋轉而將膜剝離、去除，使基板乾燥。

【0359】 對該等基板之微粒殘留量進行比較。圖案基板之評價係使用明視野缺陷檢查裝置(UVision 4，AMAT公司)，裸基板之評價係使用暗視野缺陷檢查裝置(LS-9110，Hitachi High-Technologies公司)。

【0360】 確認塗佈狀況、膜之去除狀況，統計微粒殘留數，按照以下之基準進行評價。將評價結果記載於表1～表4中。

AA：≦10個

A：＞10個、≦100個

B：＞100個、≦1,000個

C：＞1000個

D：膜未能均勻塗佈或膜未被去除

【0361】 比較洗淨液1～7不含有溶解度不同之複數種成分。確認與比較洗淨液1～7相比，藉由洗淨液1～33洗淨之基板之微粒殘留量較少。

【0362】 於本說明書中，只要未特別限定提及，單數形包含複數，「一」及「其」意為「至少1個」。只要未特別提及，某一概念之要素能夠以複數種表現，於記載其量(例如質量%或莫耳%)之情形時，其量意為複數種之和。

【0363】 「及/或」包含要素之所有組合，又，亦包含以單體形式使用。

【0364】 於本說明書中，於使用「～」或「-」表示數值範圍之情形時，只要未特別限定提及，該等包含兩端點，單位相同。例如，5～25莫耳%意為大於等於5莫耳%小於等於25莫耳%。

【0365】 對本發明之實施形態進行了詳細說明，但該等僅為用於明確本發明之技術內容之具體例，本發明並不應以該等具體例限定性解釋，本發明之範圍僅由隨附之申請專利範圍限定。

【符號說明】

【0366】

1:基板處理裝置

2:處理單元

3:控制器

3A:處理器

3B:記憶體

4:腔室

5:旋轉吸盤

6:對向構件

6a:對向面

6b:連通孔

7:處理承杯

8:第1移動噴嘴

9:第2移動噴嘴

10:第3移動噴嘴

11:中央噴嘴

11a:噴出口

12:下表面噴嘴

12a:噴出口

20:吸盤銷

21:旋轉底座

21a:貫通孔

22:旋轉軸

23:旋轉馬達

30:外殼

31:第1管體

32:第2管體

33:第3管體

36:第1噴嘴移動單元

37:第2噴嘴移動單元

38:第3噴嘴移動單元

40:藥液配管

41:處理液配管

42:上側剝離液配管

43:上側緩衝液配管

44:上側沖洗液配管

45:氣體配管

46:有機溶劑配管

50:藥液閥

51:處理液閥

52:上側剝離液閥

53:上側緩衝液閥

54:上側沖洗液閥

55:氣體閥

56:有機溶劑閥

60:中空軸

60a:內部空間

61:對向構件升降單元

71:護罩

71A:第1護罩

71B:第2護罩

72:承杯

72A:第1承杯

72B:第2承杯

73:外壁構件

74:護罩升降單元

80:共同配管

81:下側沖洗液配管

82:下側剝離液配管

83:熱媒配管

86:下側沖洗液閥

87:下側剝離液閥

88:熱媒閥

100:處理膜

101:處理液膜

102:貫通孔

103:去除對象物

105:膜片

106:半固體狀膜

110:第1固體

111:第2固體

160:凹凸圖案

161:結構體

161a:表面

161b:前端面

161c:側面

162:凹部

162a:底面

165:圖案面

300:Mw約

500:Mw約

A1:旋轉軸線

C:載體

CR:搬送機器人

D:膜厚

DIW:高溫

F:氣流

G:間隙

G1:間隙

IR:搬送機器人

LP:負載埠

T:方向

T1:圖案高度

W:基板

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種基板處理方法，其包含：

處理液供給步驟，其係對具有存在凹凸之圖案面之基板之上述圖案面供給處理液；

處理膜形成步驟，其係使供給至上述圖案面之上述處理液固化或硬化，形成保持上述圖案面上存在之去除對象物之處理膜；

去除步驟，其係對上述圖案面供給剝離液，將上述去除對象物與上述處理膜一併自上述圖案面剝離，以邊維持上述去除對象物被上述處理膜保持之狀態邊將上述處理膜自上述基板去除；及

基板旋轉步驟，其水平保持上述基板且使上述基板繞通過上述基板之中央部之鉛垂軸線旋轉，且

上述基板旋轉步驟包含：第1旋轉步驟，其係於開始對上述圖案面供給上述處理液至形成上述處理膜之期間，藉由使上述基板以第1速度旋轉，使上述處理液進入上述圖案面之凹部；及第2旋轉步驟，其係於上述第1旋轉步驟後，以由上述基板上之上述處理液形成半固體狀膜之方式，使上述基板之旋轉加速從而使上述基板以較上述第1速度快之第2速度旋轉；

且更包含加熱步驟，於上述半固體狀膜形成後，至上述處理膜形成為止，加熱上述半固體狀膜。

【請求項2】

如請求項1之基板處理方法，其中於上述第1旋轉步驟中，上述處理液藉由自重進入上述圖案面之凹部，

上述處理液藉由自重進入上述圖案面之凹部之底部之狀態下，於上述第2旋轉步驟中將上述處理液自上述基板之上述圖案面排除，藉此於上述處理膜形成步驟中形成薄膜化之上述處理膜。

【請求項3】

如請求項1或2之基板處理方法，其中上述處理膜形成步驟包含以使上述處理膜之膜厚小於上述圖案面之凹凸於上述基板之厚度方向上之高度之方式形成上述處理膜的步驟。

【請求項4】

如請求項1或2之基板處理方法，其中上述處理膜形成步驟包含如下步驟：以於上述圖案面之凹部內，上述處理膜之表面較鄰接於該凹部之凸部之頂部位於更靠該凹部之底部側之方式形成上述處理膜。

【請求項5】

如請求項1或2之基板處理方法，其中上述處理膜形成步驟包含以使上述處理膜覆蓋上述去除對象物之方式形成上述處理膜之步驟。

【請求項6】

如請求項1或2之基板處理方法，其中上述處理膜形成步驟包含以使上述處理膜與上述去除對象物之密接力大於上述去除對象物與上述圖案面之密接力之方式形成上述處理膜的步驟。

【請求項7】

如請求項1或2之基板處理方法，其中上述去除步驟包含貫通孔形成步驟，藉由上述剝離液將上述處理膜部分溶解而於上述處理膜形成貫通孔。

【請求項8】

如請求項7之基板處理方法，其中上述去除步驟包含剝離液進入步驟，使上述剝離液經由上述貫通孔進入上述處理膜與上述圖案面之間。

【請求項9】

如請求項1或2之基板處理方法，其中上述加熱步驟包含熱媒供給步驟，使上述基板一面旋轉一面對上述基板之下表面供給熱媒，

上述熱媒供給步驟中上述基板之旋轉速度為上述第2旋轉步驟中上述基板之旋轉速度以下。

【請求項10】

如請求項1或2之基板處理方法，其中上述處理液具有溶質及溶解上述溶質之溶劑，上述溶質具有第1成分、及對於上述剝離液之溶解性低於上述第1成分之第2成分，且

上述處理膜形成步驟包含形成上述處理膜之步驟，上述處理膜具有由上述第1成分形成之第1固體、及由上述第2成分形成之第2固體。

【請求項11】

如請求項10之基板處理方法，其中上述第2成分包含酚醛、聚羥基苯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸衍生物、聚馬來酸衍生物、聚碳酸酯、聚乙烯醇衍生物、聚甲基丙烯酸衍生物、及該等之組合之共聚物之至少1種。

【請求項12】

如請求項10之基板處理方法，其中上述第1成分為裂解促進成分，且

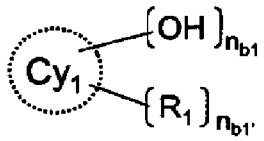
上述裂解促進成分包含烴、羥基及/或羰基。

【請求項13】

如請求項10之基板處理方法，其中上述第1成分係以下述(B-1)、(B-2)及(B-3)之至少任一者表示；

(B-1)係包含1～6個化學式1作為結構單元，且各上述結構單元以連結基L_1鍵結之化合物，

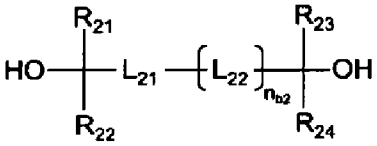
[化1]



此處，L_1選自單鍵、及$C_{1\sim6}$伸烷基之至少1種，Cy_1為$C_{5\sim30}$之烴環，R_1分別獨立地為$C_{1\sim5}$之烷基，n_{b1}為1、2或3，$n_{b1'}$為0、1、2、3或4；

(B-2)係化學式2所示之化合物，

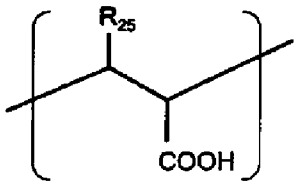
[化2]



此處，R_{21}、R_{22}、R_{23}、及R_{24}分別獨立地為氫或$C_{1\sim5}$之烷基，L_{21}及L_{22}分別獨立地為$C_{1\sim20}$之伸烷基、$C_{1\sim20}$之環伸烷基、$C_{2\sim4}$之伸烯基、$C_{2\sim4}$之伸炔基、或$C_{6\sim20}$之伸芳基，該等基可被$C_{1\sim5}$烷基或羥基取代，n_{b2}為0、1或2；

(B-3)係包含化學式3所示之結構單元，且重量平均分子量(Mw)為500～10,000之聚合物，

[化3]



R_{25}為-H、$-CH_3$、或-COOH。

【請求項14】

如請求項10之基板處理方法，其中上述第2成分對於5.0質量%氨水之溶解性未達100 ppm，上述第1成分對於5.0質量%氨水之溶解性為100 ppm以上。

【請求項15】

如請求項10之基板處理方法，其中與上述處理液之總質量相比，上述第2成分之質量為0.1～50質量%。

【請求項16】

如請求項10之基板處理方法，其中上述第2成分之重量平均分子量(Mw)為150～500,000。

【請求項17】

一種基板處理裝置，其包含：

處理液供給單元，其對具有存在凹凸之圖案面之基板之上述圖案面供給處理液；

固體形成單元，其使上述處理液固化或硬化；

剝離液供給單元，其對上述圖案面供給剝離液；

基板保持單元，其水平保持上述基板；

基板旋轉單元，其使上述基板繞通過上述基板之中央部之鉛垂軸線旋轉；及

基板加熱單元，其加熱上述基板；且包含

控制器，其控制上述處理液供給單元、上述固體形成單元、上述剝離液供給單元、上述基板保持單元、上述基板旋轉單元及上述基板加熱單元；

上述控制器被編程以執行：處理液供給步驟，對上述基板保持單元

所保持之基板之上述圖案面自上述處理液供給單元供給上述處理液；處理膜形成步驟，以上述固體形成單元使被供給至上述圖案面之上述處理液固化或硬化，藉此形成保持上述圖案面上存在之去除對象物之處理膜；及去除步驟，自上述剝離液供給單元對上述圖案面供給剝離液，藉此將上述去除對象物與上述處理膜一併自上述圖案面剝離，從而邊維持上述去除對象物被上述處理膜保持之狀態邊將上述處理膜自上述基板去除；

上述控制器被編程以執行第1旋轉步驟及第2旋轉步驟，上述第1旋轉步驟係於開始對上述圖案面供給上述處理液後至形成上述處理膜之期間，藉由上述基板旋轉單元使上述基板以第1速度旋轉，藉此使上述處理液進入上述圖案面之凹部；上述第2旋轉步驟係於上述第1旋轉步驟後，以由上述基板上之上述處理液形成半固體狀膜之方式，藉由上述基板旋轉單元使上述基板之旋轉加速，從而使上述基板以較上述第1速度快之第2速度旋轉；

且上述控制器被編程以執行加熱步驟，於上述半固體狀膜形成後，至上述處理膜形成為止，藉由上述基板加熱單元，經由上述基板加熱上述半固體狀膜。

【請求項18】

如請求項17之基板處理裝置，於上述第1旋轉步驟中，上述處理液藉由自重進入上述圖案面之凹部，

上述處理液藉由自重進入上述圖案面之凹部之底部之狀態下，於上述第2旋轉步驟中將上述處理液自上述基板之上述圖案面排除，藉此於上述處理膜形成步驟中形成薄膜化之上述處理膜。

【請求項19】

如請求項17或18之基板處理裝置，其中上述控制器被編程以於上述處理膜形成步驟中，以使上述處理膜之膜厚小於上述圖案面之凹凸於上述基板之厚度方向上之高度之方式形成上述處理膜。

【請求項20】

如請求項17或18之基板處理裝置，其中上述控制器被編程以於上述處理膜形成步驟中，以於上述圖案面之凹部內，上述處理膜之表面較鄰接於該凹部之凸部之頂部位於更靠該凹部之底部側之方式形成上述處理膜。

【請求項21】

如請求項17或18之基板處理裝置，其中上述控制器被編程以於上述處理膜形成步驟中，以使上述處理膜覆蓋上述去除對象物之方式形成上述處理膜。

【請求項22】

如請求項17或18之基板處理裝置，其中上述控制器被編程以於上述處理膜形成步驟中，以使上述處理膜與上述去除對象物之密接力大於上述去除對象物與上述圖案面之密接力之方式形成上述處理膜。

【請求項23】

如請求項17或18之基板處理裝置，其中上述控制器被編程以於上述去除步驟中，執行貫通孔形成步驟，藉由上述剝離液將上述處理膜部分溶解而於上述處理膜形成貫通孔。

【請求項24】

如請求項23之基板處理裝置，其中上述控制器被編程以於上述去除步驟中，執行剝離液進入步驟，使上述剝離液經由上述貫通孔進入上述處理膜與上述圖案面之間。

【請求項25】

如請求項17或18之基板處理裝置，其中上述基板加熱單元包含熱媒供給單元，其對上述基板之下表面供給熱媒，加熱上述基板，

上述控制器被編程以執行之熱媒供給步驟，於上述加熱步驟中，一面藉由上述基板旋轉單元使上述基板旋轉，一面對上述基板之下表面供給熱媒，

上述熱媒供給步驟中上述基板之旋轉速度為上述第2旋轉步驟中上述基板之旋轉速度以下。

【請求項26】

如請求項17或18之基板處理裝置，其中上述處理液具有第1成分、對於上述剝離液之溶解性低於上述第1成分之第2成分、及溶解上述第1成分及上述第2成分之溶劑，且

上述控制器被編程以於上述處理膜形成步驟中，執行形成上述處理膜之步驟，上述處理膜具有由上述第1成分形成之第1固體、及由上述第2成分形成之第2固體。

【請求項27】

如請求項26之基板處理裝置，其中上述第2成分包含酚醛、聚羥基苯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸衍生物、聚馬來酸衍生物、聚碳酸酯、聚乙烯醇衍生物、聚甲基丙烯酸衍生物、及該等之組合之共聚物之至少1種。

【請求項28】

如請求項26之基板處理裝置，其中上述第1成分為裂解促進成分，且

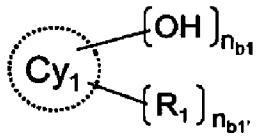
上述裂解促進成分包含烴、羥基及/或羰基。

【請求項29】

如請求項26之基板處理裝置，其中上述第1成分係以下述(B-1)、(B-2)及(B-3)之至少任一者表示；

(B-1)係包含1～6個化學式4作為結構單元，且各上述結構單元以連結基L_1鍵結之化合物，

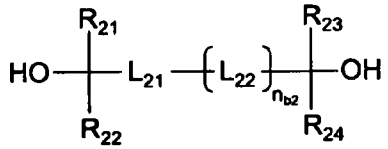
[化4]



此處，L_1選自單鍵、及$C_{1\sim6}$伸烷基之至少1種，Cy_1為$C_{5\sim30}$之烴環，R_1分別獨立地為$C_{1\sim5}$之烷基，n_{b1}為1、2或3，$n_{b1'}$為0、1、2、3或4；

(B-2)係化學式5所示之化合物，

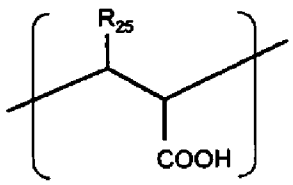
[化5]



此處，R_{21}、R_{22}、R_{23}、及R_{24}分別獨立地為氫或$C_{1\sim5}$之烷基，L_{21}及L_{22}分別獨立地為$C_{1\sim20}$之伸烷基、$C_{1\sim20}$之環伸烷基、$C_{2\sim4}$之伸烯基、$C_{2\sim4}$之伸炔基、或$C_{6\sim20}$之伸芳基，該等基可被$C_{1\sim5}$烷基或羥基取代，n_{b2}為0、1或2；

(B-3)係包含化學式6所示之結構單元，重量平均分子量(Mw)為500～10,000之聚合物，

[化6]



R_{25}為-H、$-CH_3$、或-COOH。

【請求項30】

如請求項26之基板處理裝置，其中上述第2成分對於5.0質量%氨水之溶解性未達100 ppm，上述第1成分對於5.0質量%氨水之溶解性為100 ppm以上。

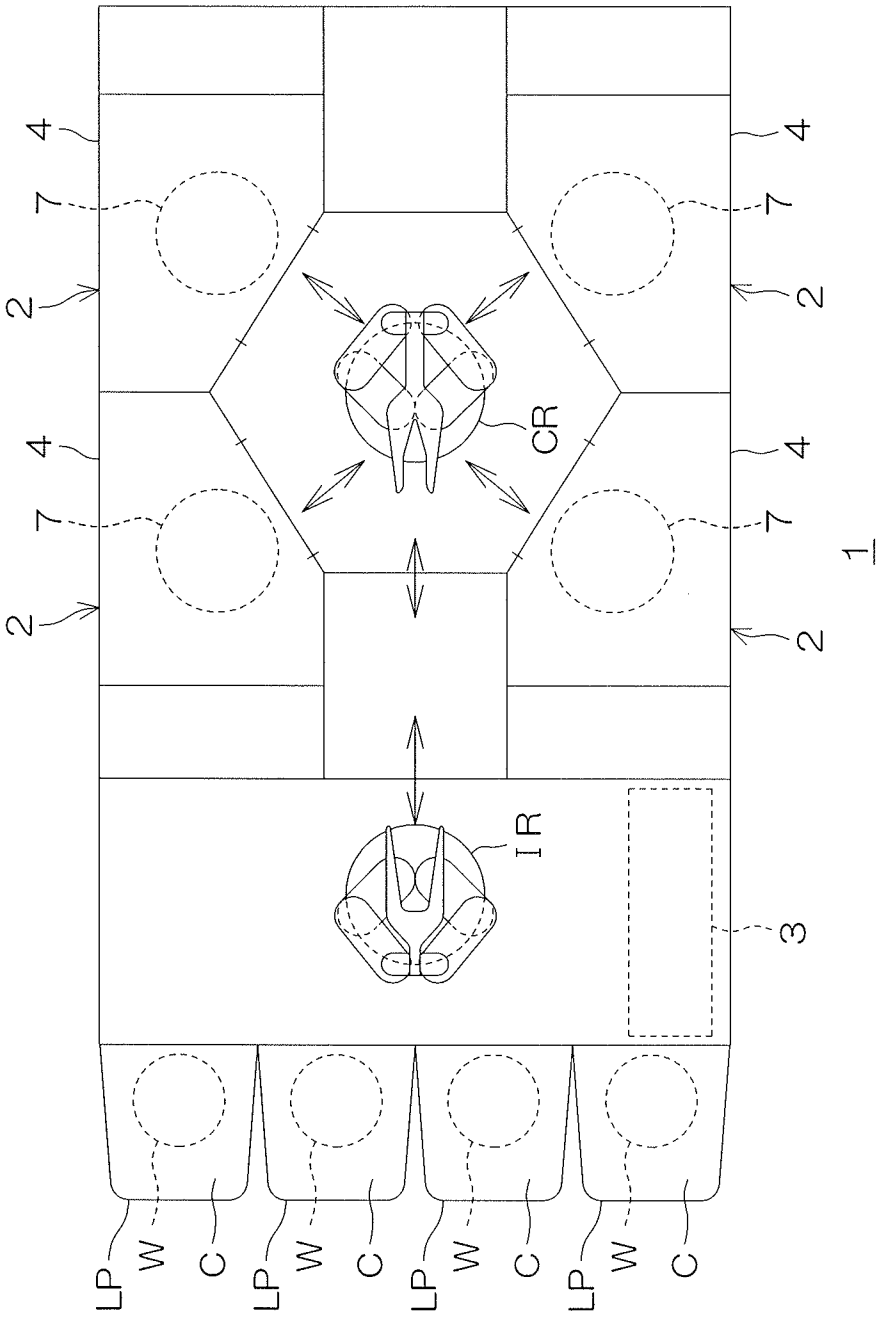
【請求項31】

如請求項26之基板處理裝置，其中與上述處理液之總質量相比，上述第2成分之質量為0.1～50質量%。

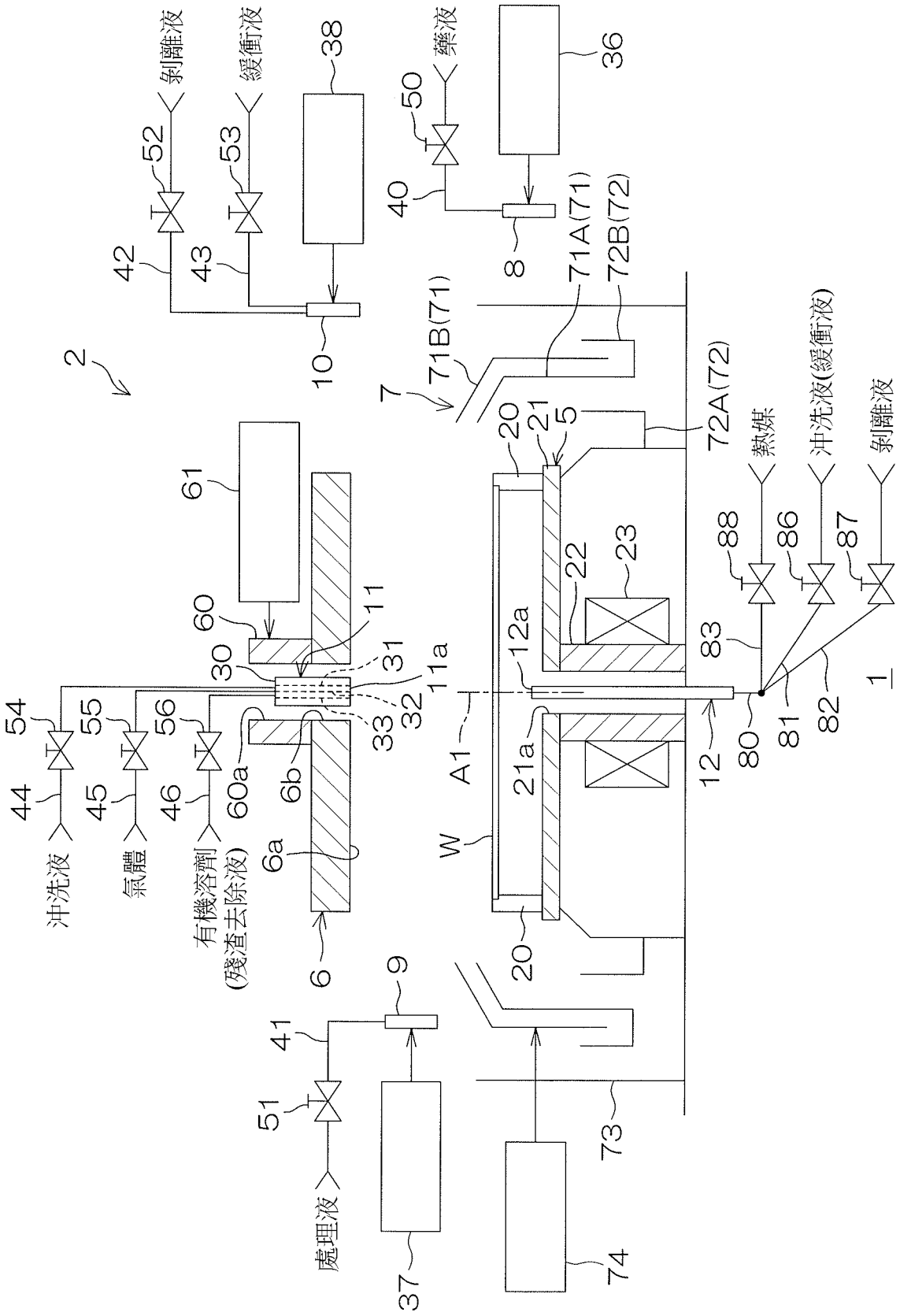
【請求項32】

如請求項26之基板處理裝置，其中上述第2成分之重量平均分子量(Mw)為150～500,000。

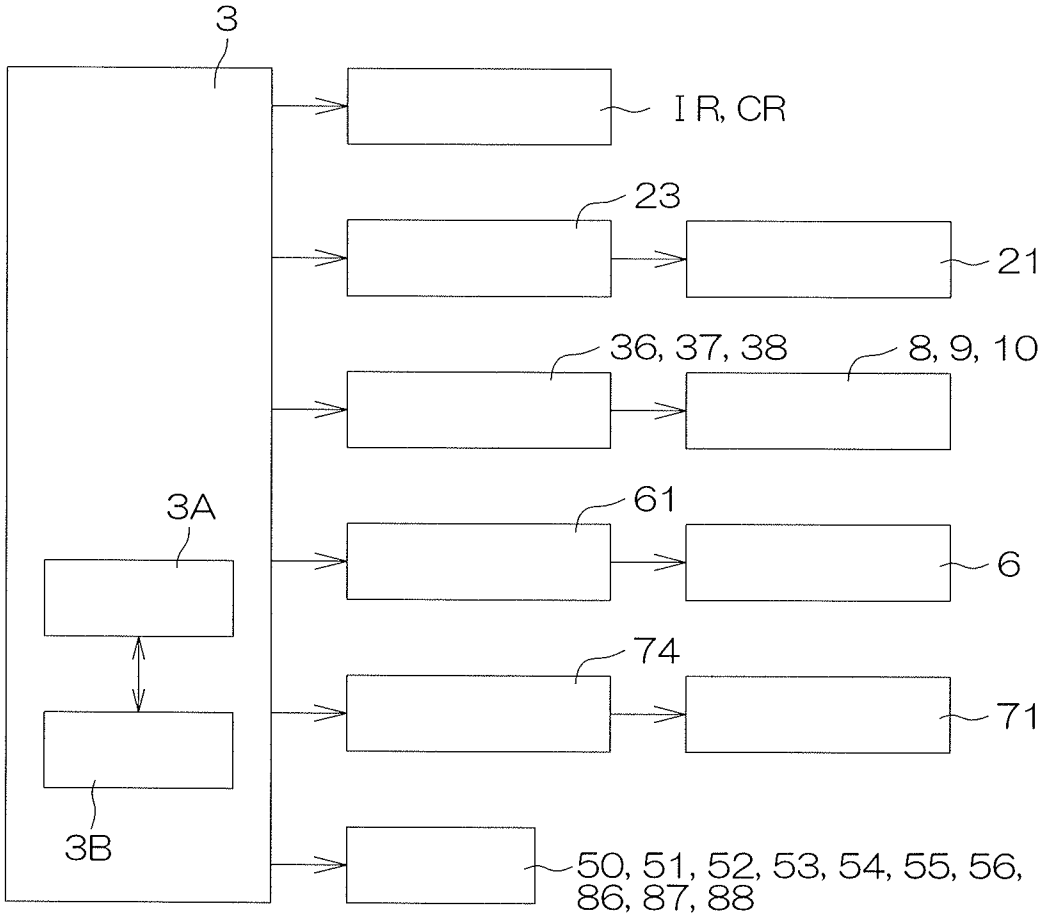
【發明圖式】



【圖1】

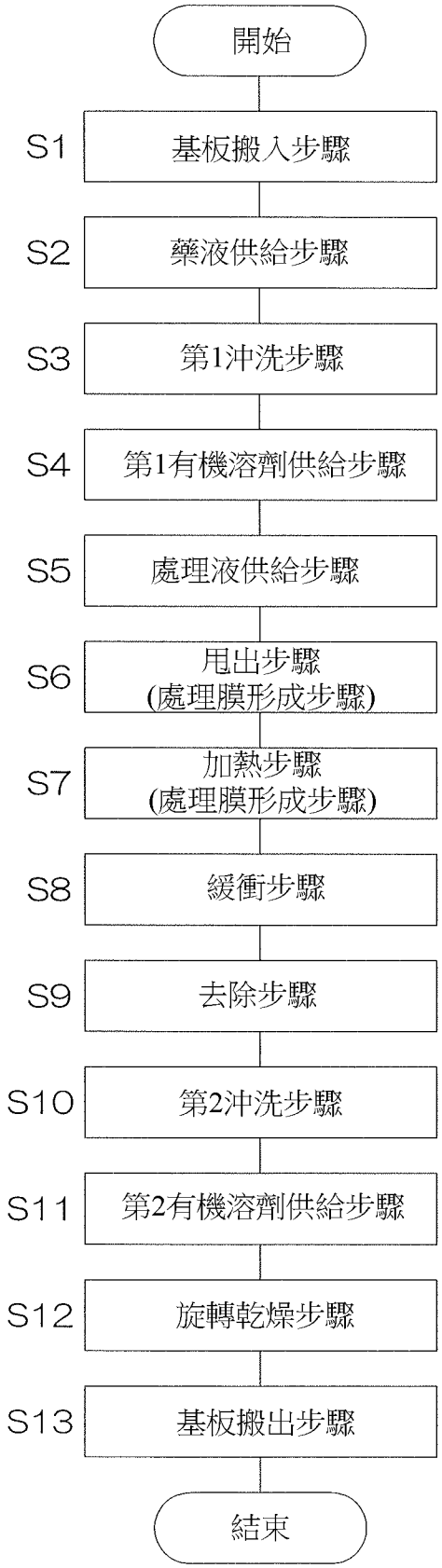

剝離液
緩衝液
藥液
熱媒
沖洗液(緩衝液)
剝離液
沖洗液
氣體
有機溶劑
(殘渣去除液)
處理液
W
A1
1
2
6
7
8
9
10
11
11a
12
12a
20
21
21a
22
23
30
31
32
33
36
37
38
40
41
42
43
44
45
46
50
51
52
53
54
55
56
60
60a
61
6a
6b
71A(71)
71B(71)
72A(72)
72B(72)
73
74
80
81
82
83
86
87
88

【圖2】

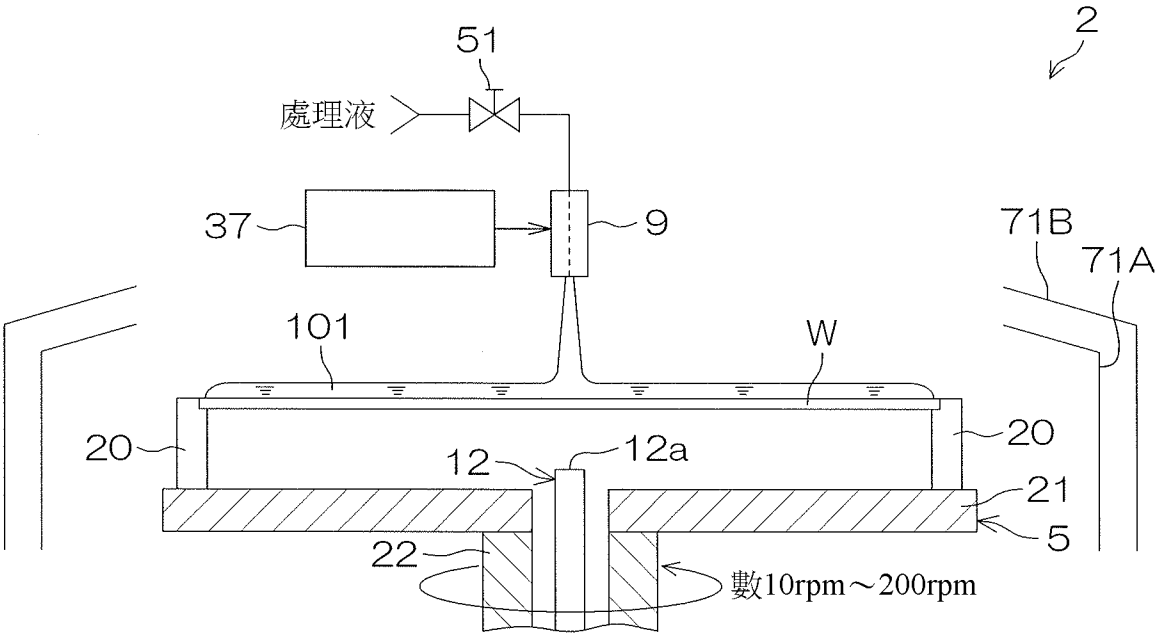

3
IR, CR
23
21
36, 37, 38
8, 9, 10
3A
61
6
74
71
3B
50, 51, 52, 53, 54, 55, 56,
86, 87, 88

1

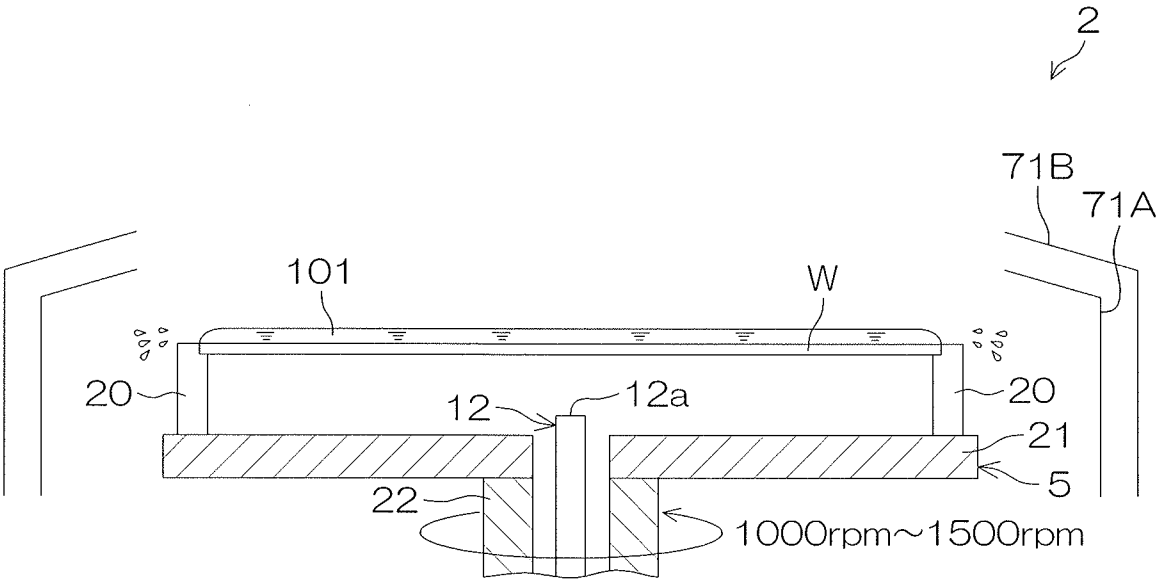
【圖3】


開始
S1
基板搬入步驟
S2
藥液供給步驟
S3
第1沖洗步驟
S4
第1有機溶劑供給步驟
S5
處理液供給步驟
S6
甩出步驟
(處理膜形成步驟)
S7
加熱步驟
(處理膜形成步驟)
S8
緩衝步驟
S9
去除步驟
S10
第2沖洗步驟
S11
第2有機溶劑供給步驟
S12
旋轉乾燥步驟
S13
基板搬出步驟
結束

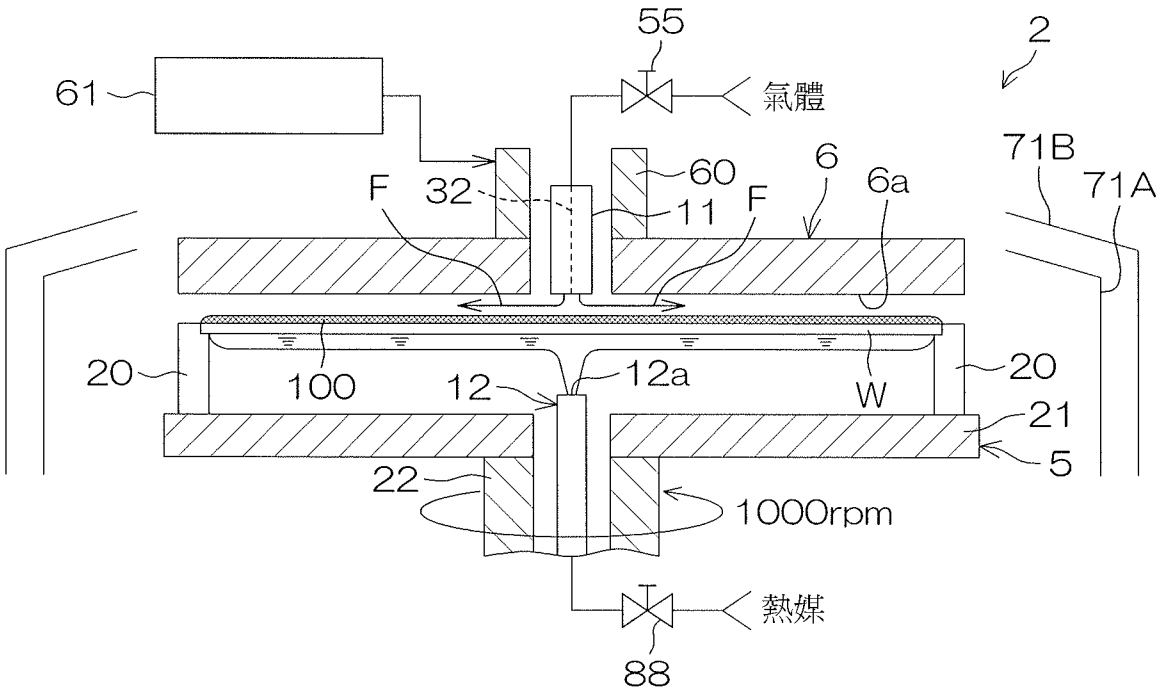
【圖4】


2
51
處理液
37
9
71B
71A
101
W
20
20
12
12a
21
5
22
數10rpm～200rpm

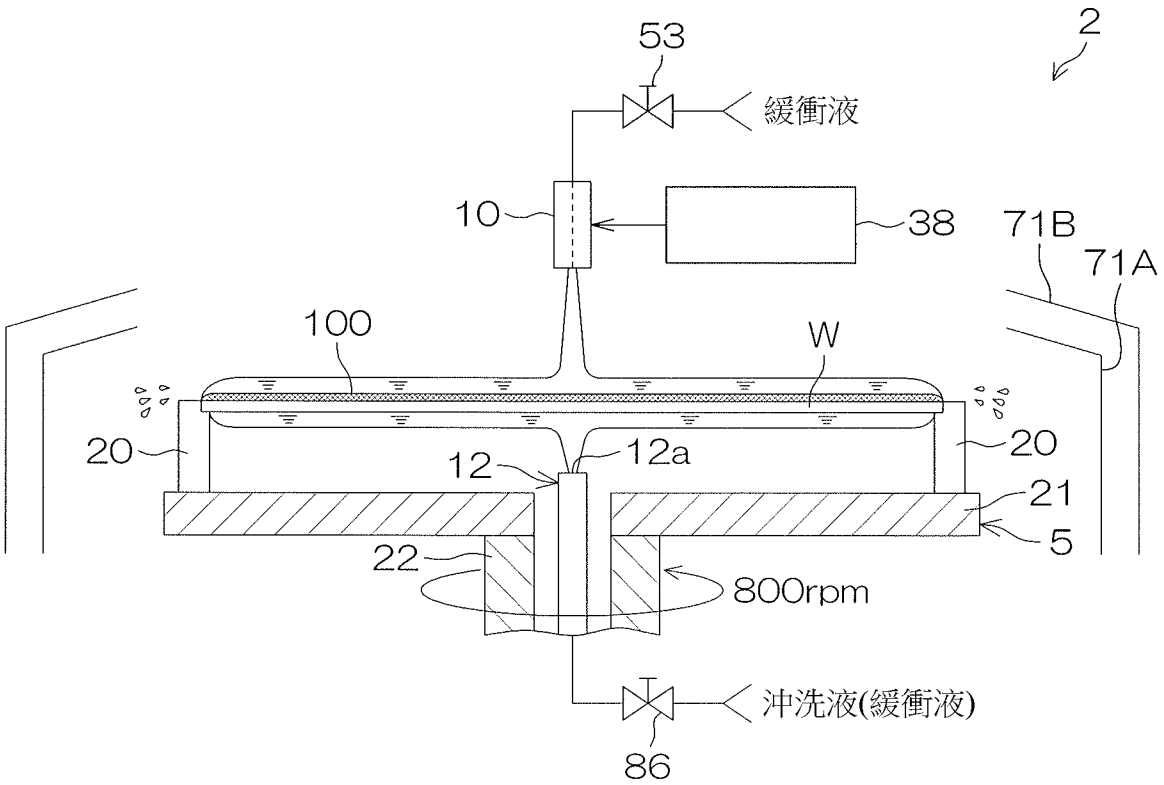
【圖5A】


2
71B
71A
101
W
20
20
12
12a
21
5
22
1000rpm～1500rpm

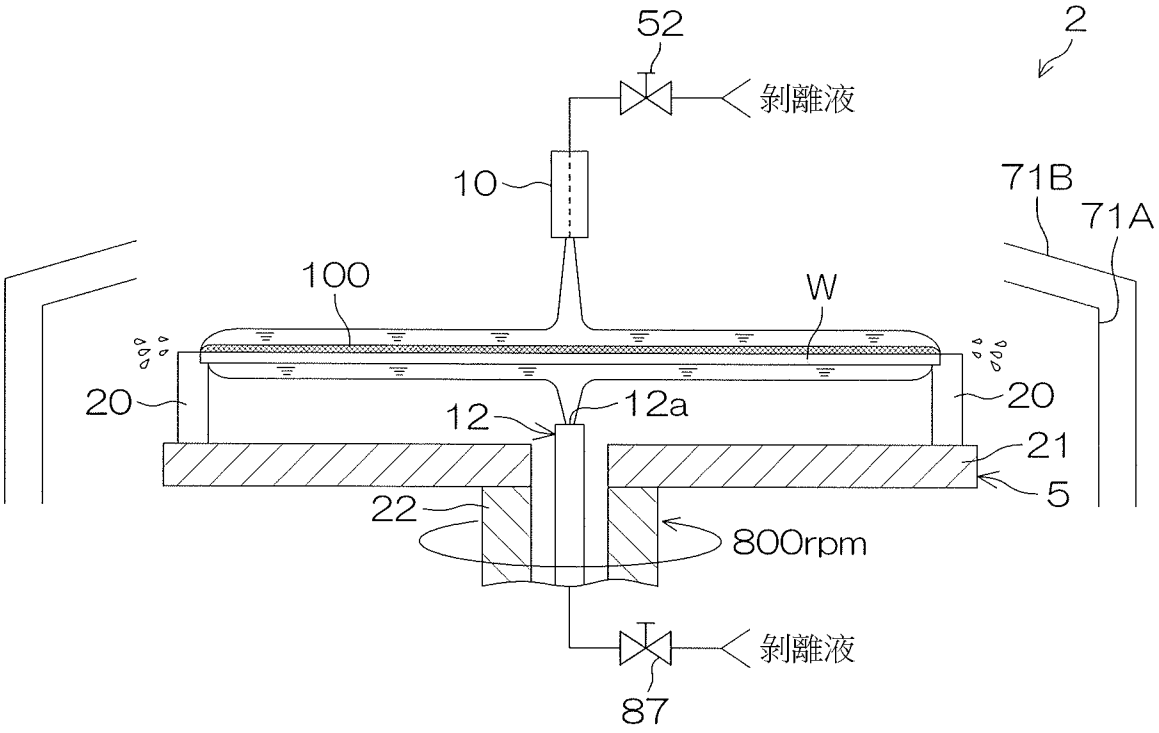
【圖5B】


55
2
61
氣體
71B
71A
F
32
60
6
6a
11
F
20
100
12
12a
W
20
21
5
22
1000rpm
熱媒
88

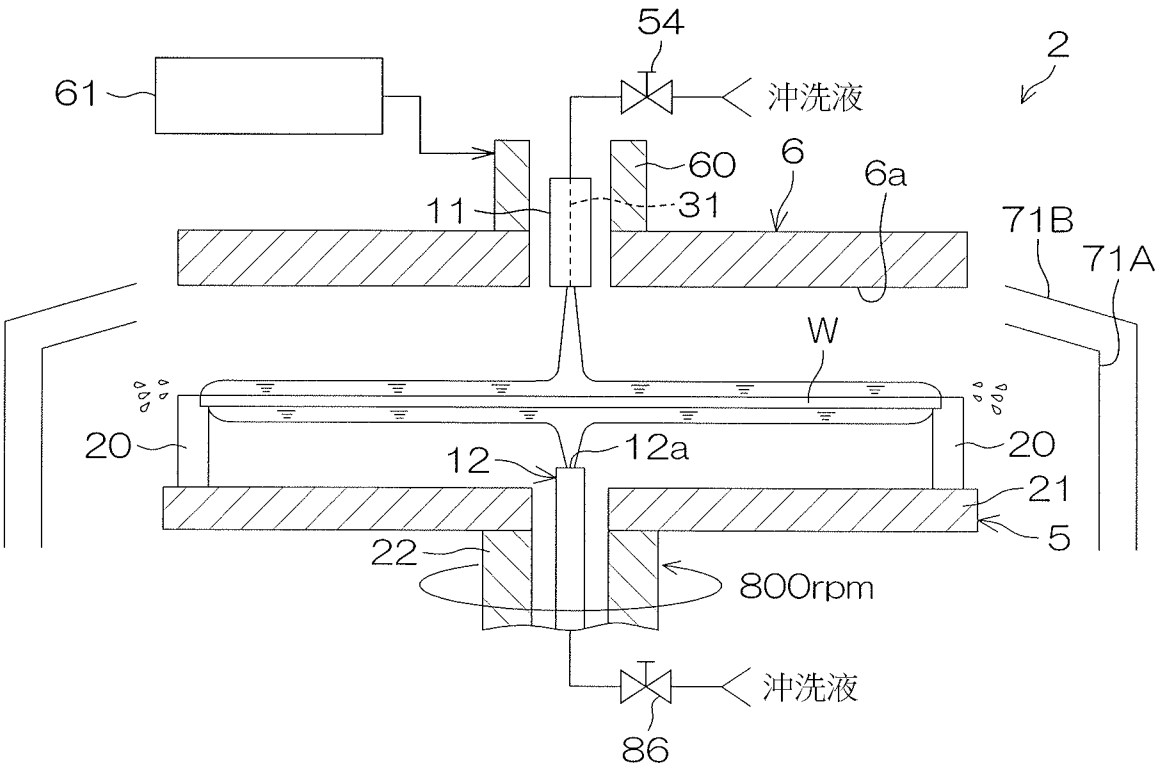
【圖5C】


53
2
緩衝液
10
38
71B
71A
100
W
20
12
12a
20
21
5
22
800rpm
沖洗液(緩衝液)
86

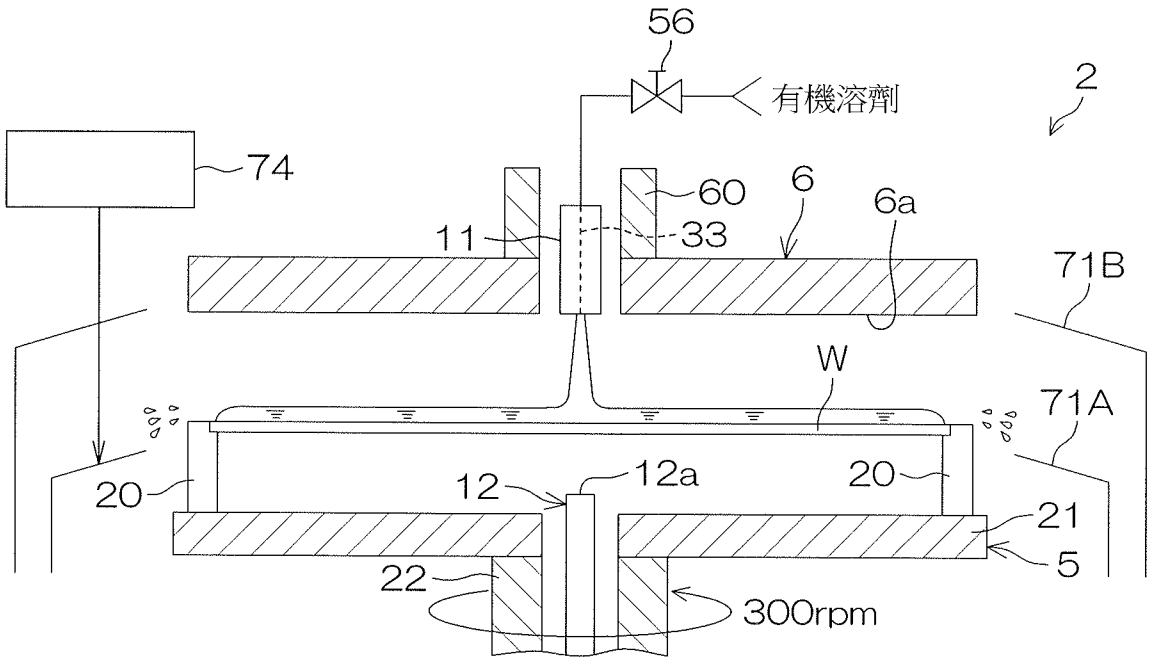
【圖5D】


52
2
剝離液
10
71B
71A
100
W
20
12
12a
20
21
5
22
800rpm
剝離液
87

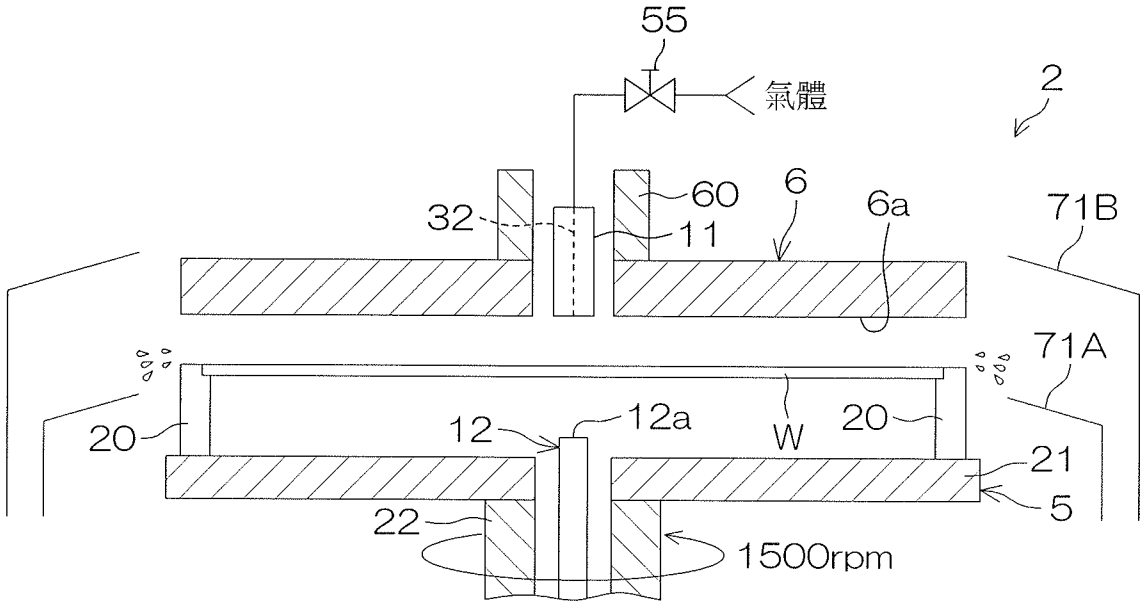
【圖5E】


54
2
61
沖洗液
60
6
6a
11
31
71B
71A
W
20
12
12a
20
21
5
22
800rpm
沖洗液
86

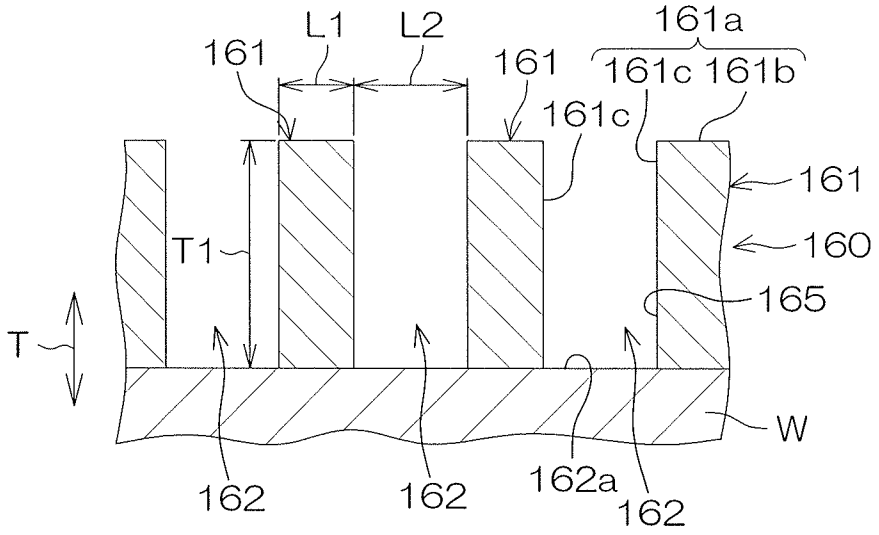
【圖5F】


56
有機溶劑
2
74
60
6
6a
11
33
71B
W
71A
20
12
12a
20
21
5
22
300rpm

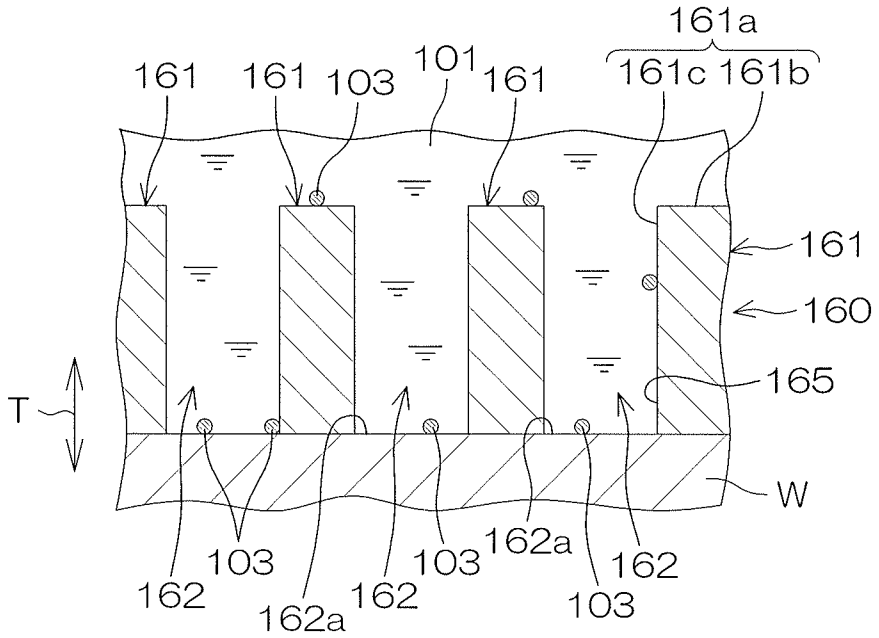
【圖5G】


55
氣體
2
60
6
6a
32
11
71B
71A
20
12
12a
W
20
21
5
22
1500rpm

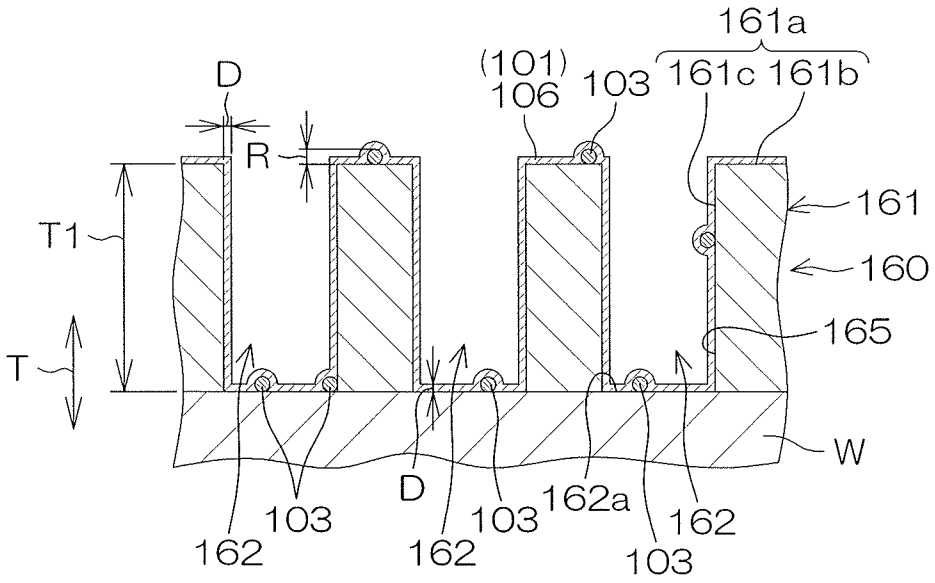
【圖5H】


L1
L2
161
161
161a
161c
161b
161c
161
160
165
T1
T
W
162
162
162a
162

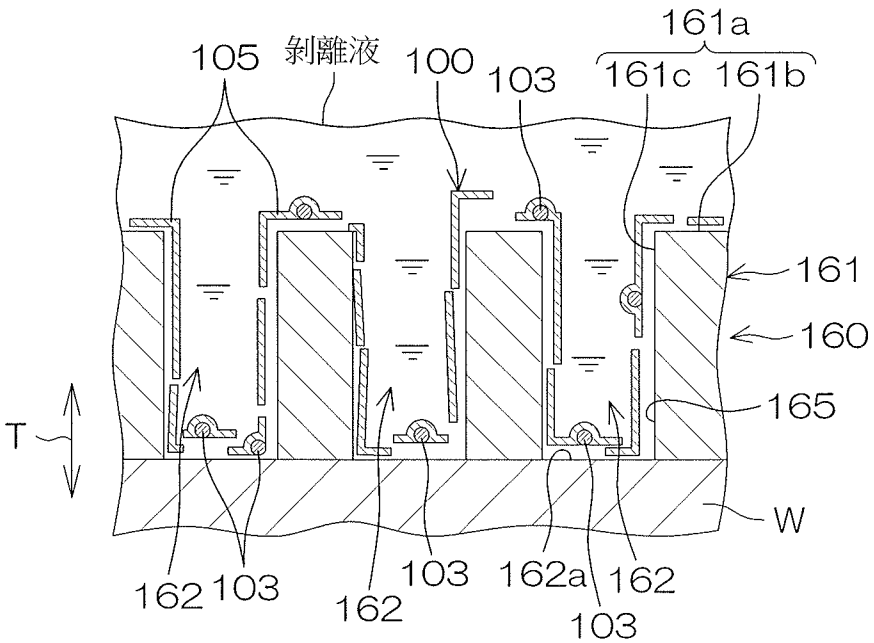
【圖6】


161a
161
161
103
101
161
161c
161b
161
160
165
T
W
162
103
162a
162
103
162a
162
103

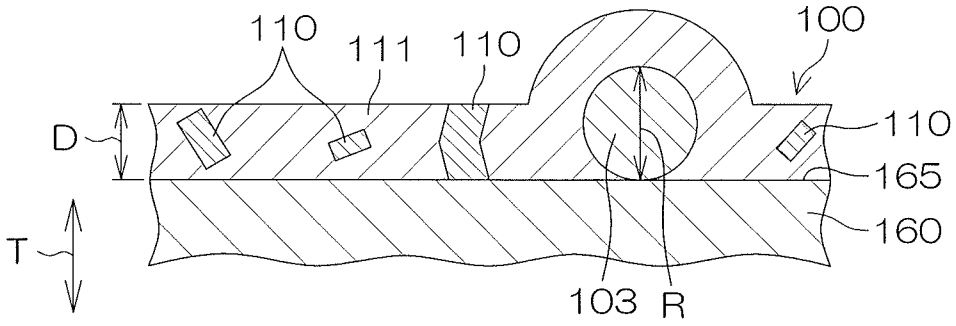
【圖7A】


161a
(101)
106
103
161c
161b
D
R
T1
T
161
160
165
W
D
103
162a
162
162
103
162
103

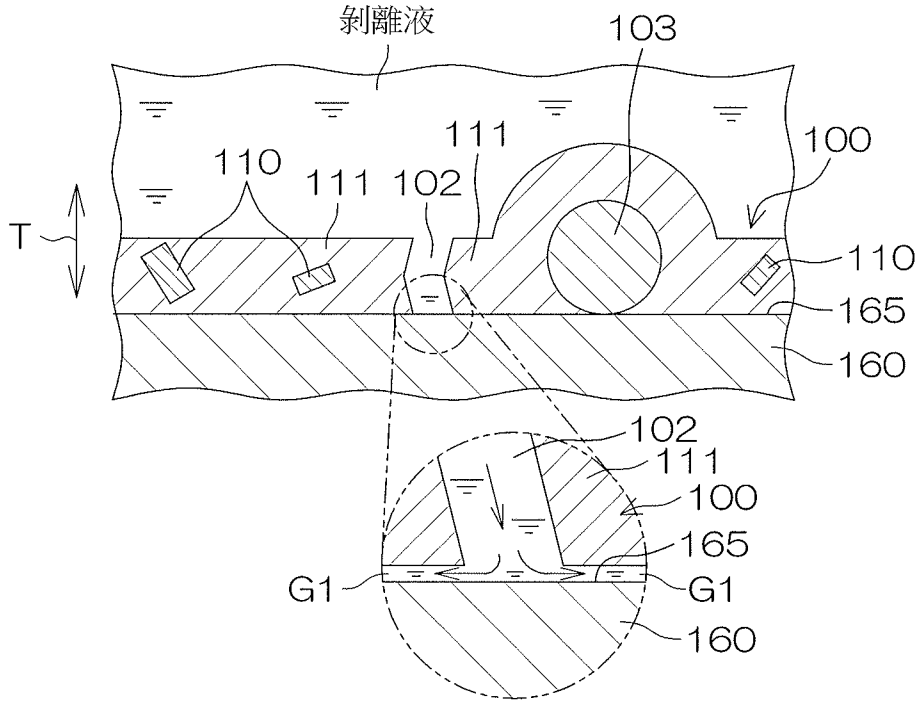
【圖7B】


161a
105
剝離液
100
103
161c
161b
161
160
165
T
W
162
103
162
103
162a
162
103

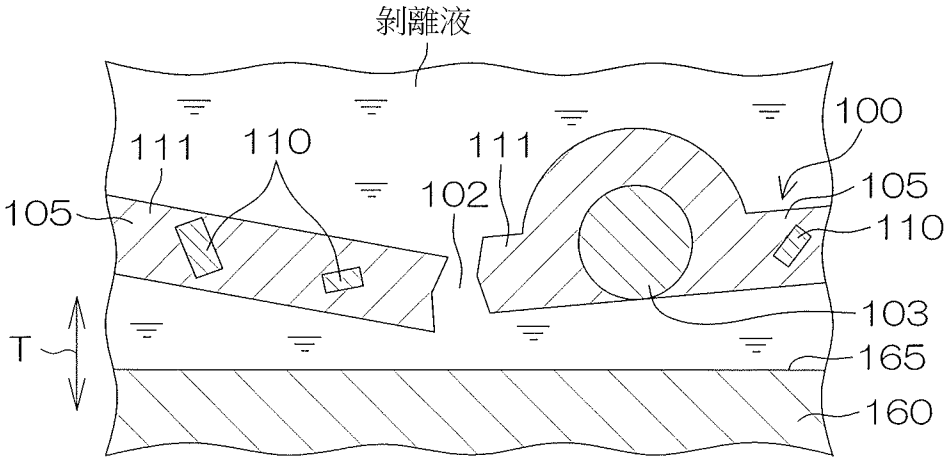
【圖7C】


110
111
110
100
D
110
165
T
160
103
R

【圖8A】


剝離液
103
111
100
110
111
102
T
110
165
160
102
111
100
165
G1
G1
160

【圖8B】


剝離液
100
111
110
111
105
102
105
110
103
T
165
160

【圖8C】