



---

(21) 申請案號：111134772 (22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 14 日  
(51) Int. Cl. : G03F7/16 (2006.01) H01L21/304 (2006.01)  
(30) 優先權：2021/09/15 日本 2021-150186  
(71) 申請人：日商中央硝子股份有限公司 (日本) CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED (JP)  
日本  
(72) 發明人：照井貴陽 TERUI, YOSHIHARU (JP)；吉田彩香 YOSHIDA, AYAKA (JP)  
(74) 代理人：許世正  
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 55 頁

---

## (54) 名稱

基板的製造方法及昇華乾燥方法

## (57) 摘要

本發明之基板的製造方法包含：準備工序，準備表面具有凹凸結構的基板；配置工序，將於凹凸結構中之至少凹部裝載有清洗液的基板配置於腔室內；供應工序，對配置於腔室內的基板之至少凹部供應液體狀態的昇華性物質，或者供應包含昇華性物質的液體狀態之昇華性膜形成組成物；以及昇華乾燥工序，使由所供應之昇華性物質或昇華性膜形成組成物而成之膜凝固並透過昇華來去除；其中在上述昇華乾燥工序中，將在腔室內之氣體環境在 1 大氣壓下的露點溫度定為  $T_{dp}^{\circ}\text{C}$ ，將凝固過程之膜在表面溫度中的最低溫度定為  $T_{min}^{\circ}\text{C}$  時，控制成  $T_{dp}$  及  $T_{min}$  滿足  $T_{min} > T_{dp}$ 。

指定代表圖：

符號簡單說明：

10:基板

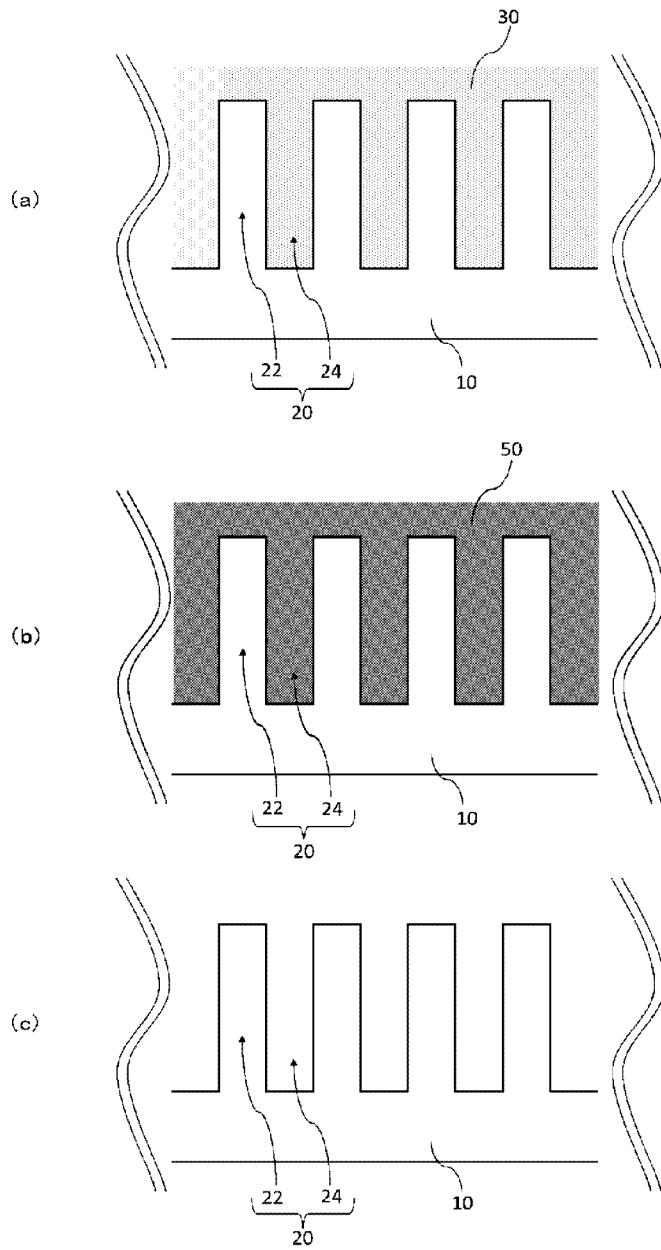
20:凹凸結構

22:凸部

24:凹部

30:昇華性膜形成組成物

50:膜



【圖1】

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 基板的製造方法及昇華乾燥方法

【英文發明名稱】 SUBSTRATE MANUFACTURING METHOD  
AND SUBLIMATION DRYING METHOD

【中文】

本發明之基板的製造方法包含：準備工序，準備表面具有凹凸結構的基板；配置工序，將於凹凸結構中之至少凹部裝載有清洗液的基板配置於腔室內；供應工序，對配置於腔室內的基板之至少凹部供應液體狀態的昇華性物質，或者供應包含昇華性物質的液體狀態之昇華性膜形成組成物；以及昇華乾燥工序，使由所供應之昇華性物質或昇華性膜形成組成物而成之膜凝固並透過昇華來去除；其中在上述昇華乾燥工序中，將在腔室內之氣體環境在 1 大氣壓下的露點溫度定為  $T_{dp}$  °C，將凝固過程之膜在表面溫度中的最低溫度定為  $T_{min}$  °C 時，控制成  $T_{dp}$  及  $T_{min}$  滿足  $T_{min} > T_{dp}$ 。

【指定代表圖】 圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

10:基板

20:凹凸結構

22:凸部

24:凹部

CG-70046TW (2022TWP4451)

第 1 頁，共 2 頁（發明摘要）

30:昇華性膜形成組成物

50:膜

【特徵化學式】

無。

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 基板的製造方法及昇華乾燥方法

【英文發明名稱】 SUBSTRATE MANUFACTURING METHOD  
AND SUBLIMATION DRYING METHOD

【技術領域】

【0001】 本發明係關於基板的製造方法及昇華乾燥方法。

【先前技術】

【0002】 所謂昇華乾燥法，係在微細之半導體結構亦即圖案的清洗工序中進行之乾燥方法的一種。昇華乾燥法於形成於基板表面的圖案上形成由昇華性物質而成之膜，使此膜揮發而去除，故可用於抑制圖案的倒塌。

【0003】 專利文獻 1 記載有關於上述昇華乾燥法的技術。在專利文獻 1 中記載有一種基板乾燥方法，其在將表面形成有凹凸之圖案的基板上之液體去除以使基板乾燥的基板乾燥方法中具備：昇華性物質填充工序，對前述基板供應昇華性物質之溶液以於前述圖案之凹部內填充前述溶液；溶媒乾燥工序，使前述溶液中之溶媒乾燥，以固體之狀態之前述昇華性物質填滿前述圖案的凹部內；昇華性物質去除工序，將前述基板加熱至高於前述昇華性物質之昇華溫度的溫度以將前述昇華性物質自基板去除（專利文獻 1 之請求項 1）。

【0004】 『專利文獻』

《專利文獻 1》：日本專利公開第 2012-243869 號公報  
CG-70046TW(2022TWP4451)

第 1 頁，共 48 頁（發明說明書）

**【發明內容】**

**【0005】** 然而，本發明人研究的結果，已明白在上述專利文獻 1 所記載之昇華乾燥法中，在圖案倒塌抑制之穩定性這點上有改善的餘地。

**【0006】** 在針對上述昇華乾燥法的研究交疊之中，可知即使使用相同組成之用以形成昇華性膜的組成物（以下有時亦記載為「昇華性膜形成組成物」）來進行形成有圖案之試片的昇華乾燥，對於圖案倒塌之抑制的可否或抑制的程度，有時亦難以看出再現性或傾向。具體而言，在使用昇華性膜形成組成物來嘗試圖案倒塌之抑制時，有時會依不同試驗例而無規獲得可遍及試片之幾乎全面抑制圖案之倒塌的結果、無法抑制的結果，以及可抑制倒塌之區域與抑制不足之區域以微米～毫米之規模混合存在的結果。

**【0007】** 進一步進行研究的結果，可知在將昇華性膜形成組成物供應至晶圓上之後，有受到與形成之塗布膜表面接觸之氣體環境的露點之影響的傾向。可推測若前述氣體環境的露點溫度高，在塗布膜表面上包含於上述氣體環境之水分會為上述塗布膜之全面或局部所吸收，或者在上述塗布膜之表面上全面或局部結露。並且，尤其在昇華性膜形成組成物含有溶媒的情況下，可推測會因溶媒之揮發時的汽化熱而奪走塗布膜或晶圓的熱，變得易於發生結露。如上所述塗布膜所吸收之水分或塗布膜表面的結露，可想見會阻礙使塗布膜凝固而獲得之昇華性膜的形成，使昇華性膜

之凝固不良發生，其結果變得無法全面或局部抑制圖案倒塌，變得難以看出再現性或傾向。

**【0008】** 依據在上述中獲得之見解研究的結果，藉由在由昇華性物質或昇華性膜形成組成物而成之膜的凝固過程中，將在配置有膜之腔室內之氣體環境在 1 大氣壓下的露點溫度 ( $T_{dp}$ ) 控制成較該膜在表面溫度中的最低溫度 ( $T_{min}$ ) 還低，可在使用昇華乾燥法之基板的製造方法中穩定抑制圖案的倒塌，臻至完成本發明。

**【0009】** 根據本發明之一態樣，可提供以下基板的製造方法及昇華乾燥方法。

**【0010】** 1.一種基板的製造方法，其包含：

準備工序，準備表面具有凹凸結構的基板；

配置工序，將於前述凹凸結構中之至少凹部裝載有清洗液的前述基板配置於腔室內；

供應工序，對配置於前述腔室內的前述基板之至少凹部供應液體狀態的昇華性物質，或者供應包含昇華性物質的液體狀態之昇華性膜形成組成物；以及

昇華乾燥工序，使由所供應之前述昇華性物質或前述昇華性膜形成組成物而成之膜凝固（包含凝華）並透過昇華來去除；其中

在前述昇華乾燥工序中，將在前述腔室內之氣體環境在 1 大氣壓下的露點溫度定為  $T_{dp}$ °C，將凝固過程之前述膜在表面溫度中的最低溫度定為  $T_{min}$ °C 時，控制成  $T_{dp}$  及  $T_{min}$  滿足  $T_{min} > T_{dp}$ 。

**【0011】** 2.如 1.所記載之基板的製造方法，其中在前述昇華乾燥工序中，控制成  $T_{dp}$  及  $T_{min}$  滿足  $T_{min}-T_{dp} \geq 20$ 。

**【0012】** 3.如 1.或 2.所記載之基板的製造方法，其中在前述昇華乾燥工序中，凝固過程之前述膜的表面溫度在達到前述最低溫度之後上升，將此溫度上升停止時的最終溫度定為  $T_{up}$ °C 時，控制成  $T_{dp}$  及  $T_{up}$  滿足  $T_{up} > T_{dp}$ 。

**【0013】** 4.如 1.~3.之任一者所記載之基板的製造方法，其包含選自由「在較前述供應工序更之前的工序中對前述腔室之內部供應乾燥之氣體或將前述內部之氣體置換成前述乾燥之氣體」的處理、「在前述昇華乾燥工序中使前述乾燥之氣體接觸前述膜之表面」的處理及「在前述昇華乾燥工序中將前述基板加熱」的處理而成之群組之一者或二者以上的處理。

**【0014】** 5.如 1.~4.之任一項所記載之基板的製造方法，其中前述昇華乾燥工序包含「在至少前述膜的凝固過程中，對前述腔室內部供應乾燥之氣體且將前述腔室內部之氣體排出」的處理。

**【0015】** 6.如 4.或 5.所記載之基板的製造方法，其中前述乾燥之氣體包含乾燥惰性氣體 (inert gas)。

**【0016】** 7.如 1.~6.之任一項所記載之基板的製造方法，其中

在前述供應工序中所供應者係前述昇華性膜形成組成物，前述昇華性膜形成組成物係包含前述昇華性物質及溶媒者。

【0017】 8.如 7.所記載之基板的製造方法，其中包含溶媒 A1，所述溶媒 A1 之前述昇華性物質的飽和溶解度超過 10 質量%，沸點較前述昇華性物質在 1 大氣壓下的沸點低 5°C 以上。

【0018】 9.如 7.所記載之基板的製造方法，其中包含：  
溶媒 A2，前述昇華性物質的飽和溶解度超過 10 質量%；與  
溶媒 B2，在該昇華性膜形成組成物中的含量大於前述溶媒 A2 的含量，沸點小於前述昇華性物質在 1 大氣壓下的沸點且小於前述溶媒 A2 的沸點。

【0019】 10.如 1.~9.之任一項所記載之基板的製造方法，其中前述昇華性物質的凝固熱為 200 J/g 以下。

【0020】 11.如 1.~10.之任一項所記載之基板的製造方法，其中前述清洗液包含碳數 3 以下的醇。

【0021】 12.如 1.~11.之任一項所記載之基板的製造方法，其中前述基板係於前述表面具有圖案尺寸為 30 nm 以下之前述凹凸結構者。

【0022】 13.如 12.所記載之基板的製造方法，其中前述基板係於前述表面具有前述圖案尺寸為 20 nm 以下之前述凹凸結構者。

【0023】 14.如 1.~13.之任一項所記載之基板的製造方法，其中前述昇華性膜形成組成物不含水或以相對於前述昇華性物質

100 質量%為 10 質量%以下之含量含有水。

【0024】 15.一種昇華乾燥方法，其係包含昇華乾燥工序的昇華乾燥方法，所述昇華乾燥工序，使由昇華性物質或包含昇華性物質之昇華性膜形成組成物而成之膜凝固並透過昇華來去除；其中

在前述昇華乾燥工序中，將在前述膜之周遭之氣體環境在 1 大氣壓下的露點溫度定為  $T_{dp}$ °C，將凝固過程之前述膜在表面溫度中的最低溫度定為  $T_{min}$ °C時，控制成  $T_{dp}$  及  $T_{min}$  滿足  $T_{min} > T_{dp}$ 。

【0025】 根據本發明，可提供在昇華乾燥時之圖案倒塌抑制的穩定性優異之基板的製造方法及昇華乾燥方法。

#### 【圖式簡單說明】

【0026】 〈圖 1〉係示意繪示本實施型態之基板的製造工序之一例的工序剖面圖。

【0027】 〈圖 2〉係示意繪示基板的處理裝置之一例的剖面圖。

#### 【實施方式】

【0028】 以下使用圖式說明本發明之實施的型態。此外，在所有圖式中，對於相同的構成要件標註相同的符號，適時省略說明。並且，圖係概略圖，與實際的尺寸比率並不一致。

【0029】 茲針對本實施型態之基板的製造方法說明概要。

【0030】 本實施型態之基板的製造方法包含：準備工序，準備

表面具有凹凸結構的基板；配置工序，將於凹凸結構中之至少凹部裝載有清洗液的基板配置於腔室內；供應工序，對配置於腔室內的基板之至少凹部供應液體狀態的昇華性物質，或者供應包含昇華性物質的液體狀態之昇華性膜形成組成物；以及昇華乾燥工序，使由所供應之昇華性物質或昇華性膜形成組成物而成之膜凝固並透過昇華來去除；其中在上述昇華乾燥工序中，將在腔室內之氣體環境在 1 大氣壓下的露點溫度定為  $T_{dp}$ °C，將凝固過程之膜在表面溫度中的最低溫度定為  $T_{min}$ °C時，控制成  $T_{dp}$  及  $T_{min}$  滿足  $T_{min} > T_{dp}$ 。

**【0031】** 根據本發明人的見解，明白在使用昇華乾燥法之基板的製造方法中，藉由於上述凝固過程，將在配置有由昇華性物質或昇華性膜形成組成物而成之膜的腔室內之氣體環境在 1 大氣壓下的露點溫度（ $T_{dp}$ ）控制成較該膜在表面溫度中的最低溫度（ $T_{min}$ ）還低，可穩定抑制圖案的倒塌。

**【0032】** 詳細之機制未定，但可推測藉由將在膜表面中的最低溫度控制成較在腔室內的露點溫度還高，可抑制在膜表面的水吸收或結露，故可抑制在昇華性膜中的凝固不良，其結果，可穩定發揮由昇華性膜所致之圖案倒塌抑制能力。

**【0033】** 並且，若與由昇華性物質或昇華性膜形成組成物而成之膜接觸之氣體環境的含水率（溼度）高，則可想見會在膜表面吸收水或結露而發生凝固不良，但凝固不良本身難以觀測。

【0034】 對此，藉由將膜的表面溫度與膜所接觸之氣體環境的露點溫度定為指標，變得能夠以良好的再現性來評價圖案倒塌率的傾向。

【0035】 係為評價凹凸圖案之倒塌狀況之指標的倒塌率之計算，若為例如在俯瞰影像中容易判斷倒塌之凸圓柱狀的形狀，則能夠以掃描式電子顯微鏡（SEM）觀測形成有圖案的試片，計算在凹凸結構中的凸部崩塌（圖案崩塌），算出相對於觀測之範圍內的凸部形狀數之比例（倒塌率）。於在 50% 以上之概率下獲得藉由 SEM 影像的觀察獲得之倒塌率呈 30% 以下的試驗結果之情況下，可謂可穩定抑制圖案倒塌。並且，獲得倒塌率呈 30% 以下的試驗結果之情況，以在 70% 以上之概率下獲得為佳，以在 80% 以上之概率下獲得為較佳。

【0036】 在本說明書中，在彼此距離 1 毫米以上的觀測點量測各 SEM 影像。並且，在各 SEM 影像中，將 SEM 的倍率調整成可觀察到 500～600 個圖案。

【0037】 以下詳述本實施型態之基板的製造方法之各工序。

【0038】 本實施型態之基板的製造方法之一例包含準備工序、配置工序、供應工序及昇華乾燥工序。對於基板的製造方法，使用圖 1(a)～(c)，舉出半導體晶片之製造的情形為例來說明。

【0039】 作為半導體晶片之製程的概要，經過成膜、微影或蝕刻等，於基板（晶圓）表面形成微細的凹凸圖案，之後，為了使

晶圓表面乾淨，會進行使用水或有機溶媒的清洗工序等溼式處理，為了去除因溼式處理而附著於晶圓的清洗液或潤洗液等液體，一般亦會進行乾燥工序。

**【0040】** 在此種乾燥工序中，已知在具有微細之凹凸圖案的半導體基板中，容易發生凹凸圖案的變形或崩塌。

**【0041】** 為了進行使用昇華性物質而形成有凹凸圖案之基板的乾燥，一般會進行以包含昇華性物質之處理液來置換殘存於凹凸圖案之清洗液等殘存液體的工序。

**【0042】** 在本實施型態之基板的製造方法中，最初先準備表面具有凹凸結構 20 的基板 10（準備工序）。

**【0043】** 亦可使用係為於基板 10 之表面形成凹凸結構 20 之方法之一例的以下方法。

**【0044】** 舉例而言，在於晶圓表面塗布光阻之後中介光阻遮罩而對光阻曝光，藉由將經曝光之光阻或未經曝光之光阻去除，製作具有期望之凹凸圖案的光阻。並且，亦可藉由將具有圖案之鑄模推壓於光阻來獲得具有凹凸圖案的光阻。其次，蝕刻晶圓。此時，可選擇性蝕刻對應光阻圖案之凹陷部分的基板表面。最後將光阻剝離，即可獲得表面具有凹凸結構 20 的晶圓（基板 10）。

**【0045】** 關於形成有凹凸結構 20 的晶圓及凹凸結構 20 的材質，並不特別侷限，作為晶圓，可使用：矽晶圓、碳化矽晶圓、由包含矽元素之多種成分所構成之晶圓、藍寶石晶圓、各種化合

物半導體晶圓、塑膠晶圓等各種晶圓。並且，關於凹凸結構 20 的材質，亦可使用：氧化矽、氮化矽、多晶矽、單晶矽等矽系材料、氮化鈦、鎢、鈮、氮化鉭、錫等金屬系材料，以及將此等組合的材料、光阻材料等。

【0046】 圖 1 (a) 係繪示凹凸結構 20 之一例的剖面圖。於在凹凸結構 20 之圖案中之(基板厚度方向之)截面結構中其幅寬及高度之至少一者以上的圖案尺寸，或者於在凹凸結構 20 之圖案中之三維結構(XYZ 的 3 維座標)中其幅寬(X 軸方向之長度)、高度(Y 軸方向之長度)及深度(Z 軸方向之長度)之至少一者以上的圖案尺寸，舉例而言，亦可為 30 nm 以下，亦可為 20 nm 以下，亦可為 10 nm 以下。即使在使用具有此種微細之凹凸結構 20 之基板 10 的情況下，藉由使用本實施型態之昇華乾燥法，亦變得能夠減低圖案崩塌率。

【0047】 此外，在圖 1 之剖面圖中，凹凸結構 20 的傾斜情形相對於基板厚度方向平行(不交叉)，但本實施型態之乾燥用組成物即使係在凹凸結構 20 之傾斜情形相對於基板厚度方向不平行的情況下亦可合宜使用。上述所謂「不平行的情況」，意謂例如：在圖 1 之截面結構中，凹凸結構 20 之傾斜情形與基板厚度方向正交的方向或凹凸結構 20 之傾斜情形與基板厚度方向交叉(排除正交)這類情況等。

【0048】 凸部 22 之深寬比的下限亦可為例如 3 以上、5 以上、

10 以上。即使在具有脆弱之結構之凸部 22 的凹凸結構 20 中亦可抑制圖案崩塌。

【0049】 另一方面，凸部 22 之深寬比的上限並不特別受限，但亦可為 100 以下。

【0050】 凸部 22 之深寬比係由將凸部 22 之高度除以凸部 22 之幅寬的值表示。

【0051】 接下來，做成將於凹凸結構 20 中之至少凹部 24 裝載有清洗液的基板 10 配置於腔室內的狀態（配置工序）。

【0052】 作為配置工序之一例，可使用將基板 10 配置於圖 2 之處理裝置 100 的腔室 1 內並在腔室 1 中對基板 10 的凹部 24 供應清洗液的方法。

【0053】 圖 2 係繪示處理基板 10 之表面的處理裝置 100 之構造之剖面示意圖。

【0054】 圖 2 的處理裝置 100 具備腔室 1、旋轉機構 3、載台 2、噴嘴 4、噴嘴 5、氣體入口 6 及氣體出口 7。

【0055】 在腔室 1 內，基板 10 以可自由裝卸之方式設置於載台 2 上。載台 2 具備未圖示之支承銷（holding pin）或旋轉盤（spin chuck）等基板支承機構。載台 2 能夠以載台 2 之厚度方向為軸，藉由旋轉機構 3 來軸旋轉。

【0056】 對於設置於載台 2 上之基板 10 的表面，舉例而言，可藉由噴嘴 4 供應清洗液，可藉由噴嘴 5 供應液體狀態的昇華性

物質或液體狀態的昇華性膜形成組成物。噴嘴 4 及噴嘴 5 的配置位置或方向可對基板 10 的表面有效率供應液體即可，並非特別受限者。並且，昇華性物質得成為固體狀態，故若在殘留於噴嘴之前端等的狀態下冷卻會固化成為凝固體，若該凝固體非意圖混入基板 10 的表面，則憂心可能會對圖案倒塌抑制的穩定性造成影響。就此點而言，亦可使噴嘴或噴嘴前端的溫度能夠調節，或者附設能夠抑制殘留之液體狀態的昇華性物質或前述凝固體等混入基板 10 之表面的遮蔽部件等。

**【0057】** 可自設置於腔室 1 的氣體入口 6 對腔室 1 內供應乾燥的氣體等氣體，可自氣體出口 7 排出腔室 1 內的殘存氣體或所供應的氣體。各個氣體入口 6 及氣體出口 7 亦可設置氣體量可變式機構。並且，亦可具有 1 個以上之直接對基板 10 之表面供應氣體的氣體供應口。氣體供應口可為以使氣體往基板 10 之表面碰撞之方式噴出者，亦可為以沿基板 10 之表面之方式噴出氣體者。並且，前述氣體入口 6 亦可兼任氣體供應口。

**【0058】** 並且，亦可視需求於腔室 1 內設定能夠將腔室 1 內的氣體環境或基板 10 升溫或降溫的溫度調整裝置，亦可進一步設定表面溫度計或露點溫度計等感測器。

**【0059】** 可使用水或有機溶媒等作為清洗液，但通常以使用選自甲醇、1-丙醇及 2-丙醇等碳數 3 以下之醇之至少 1 種為佳。藉此，變得能夠相對輕易將殘存於基板 10 之凹凸結構 20 上的清

洗液置換成液體狀態的昇華性物質或液體狀態的昇華性膜形成組成物。

**【0060】** 接下來，配置工序之後，如圖 1 (a) 所示，在腔室 1 內對基板 10 之至少凹部 24 供應液體狀態的昇華性物質或液體狀態的昇華性膜形成組成物 30 (供應工序)。

**【0061】** 供應工序時的昇華性物質及昇華性膜形成組成物 30 以在 20~30°C 環境下為液體為佳，以溶液為較佳。此外，亦可以填充凹凸結構 20 之凹部 24 之一部分或全部的方式來供應 (有時記載為「供應昇華性膜形成組成物的工序」或者僅記載為「填充工序」或「供應工序」)。供應亦可在例如 20~30°C 之環境下實施。

**【0062】** 昇華性物質及昇華性膜形成組成物 30 的供應方法，可使用眾所周知的手段，但亦可使用例如由「如圖 2 所記載一邊將晶圓 1 片片保持在幾乎水平並使之旋轉，一邊對旋轉中心附近供應組成物以置換裝載在基板之凹凸圖案的清洗液等，填充該組成物」的旋轉式所代表的單片式，或「在組成物槽內浸漬多片晶圓以置換裝載在晶圓之凹凸圖案的清洗液等，填充該組成物」的批次式等。

**【0063】** 此外，所使用之昇華性物質亦可預先進行純化。昇華性物質的純化可使用昇華純化、過濾器純化或蒸餾等分離手段。

**【0064】** 接下來，供應工序之後，如圖 1 (b) 所示，在腔室

1 內，使由所供應之昇華性物質或昇華性膜形成組成物形成的膜 50 凝固，如圖 1 (c) 所示，使由膜 50 凝固而成的昇華性膜昇華來去除（昇華乾燥工序）。

**【0065】** 所謂由昇華性物質或昇華性膜形成組成物而成之膜 50，係指塗布膜及昇華性膜兩者。此時，膜 50 可與緊隨供應後之前述昇華性物質或前述昇華性膜形成組成物 30 的組成相同，亦可自前述昇華性物質或前述昇華性膜形成組成物 30 成分揮發而與原本的組成的成分比相異。

**【0066】** 在本說明書中之所謂「昇華性膜」，係指於基板 10 上形成為膜狀的昇華性物質。此昇華性膜無如液體般之流動性即可，於膜中亦可具有未揮發的溶媒等。

**【0067】** 並且，為了形成昇華性膜，於基板 10 上供應液體狀態的昇華性物質或液體狀態的昇華性膜形成組成物 30，塗開成膜狀。此時，昇華性膜的材料具有流動性，故於基板 10 上會形成液狀的膜（液膜）。在本說明書中，將該液膜定為「塗布膜」。

**【0068】** 使液體狀態的昇華性物質或昇華性膜形成組成物 30 中之昇華性物質凝固，將包含昇華性物質之凝固體的膜 50 形成於凹凸結構 20 上（以下有時候為了說明而記載為「形成昇華性膜的工序」或僅記載為「凝固工序」）。藉此，透過填充在凹凸結構 20 之凹部 24 內部的膜 50，可抑制凹凸結構 20 的圖案崩塌。

**【0069】** 所形成之膜 50 為了使圖案倒塌能夠更穩定抑制，以

設置成膜 50 的表面覆蓋至少凹凸結構 20 的凸部 22 為佳。並且，膜 50 以能夠抑制圖案倒塌之程度存在於凹部 24 內即可，亦可不必完全填充凹部 24。

**【0070】** 作為使之凝固的手段，亦可藉由冷卻使固體的昇華性物質析出，尤其在昇華性膜形成組成物 30 的情況下，亦可藉由加熱或應用適切之環境條件使溶媒揮發，透過其汽化熱使固體的昇華性物質析出。

**【0071】** 在本實施型態中，昇華性膜形成組成物 30 以包含昇華性物質及溶媒者為佳。適切選擇昇華性膜形成組成物 30 所包含之溶媒的種類，藉此亦變得能夠在例如常溫常壓下（ $20^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ ， $1\text{atm}$ ）下進行溶媒的揮發（乾燥）。

**【0072】** 並且，昇華性物質之凝固點的下限，舉例而言，在 1 大氣壓下為  $5^{\circ}\text{C}$  以上，以  $20^{\circ}\text{C}$  以上為佳，以  $50^{\circ}\text{C}$  以上為較佳。藉由將昇華性物質之凝固點的下限做成上述下限值以上，即無需極端的冷卻，能夠透過溶媒的汽化熱使昇華性物質凝固，且亦無需將腔室 1 內的露點溫度保持在極低。

**【0073】** 此外，於在常溫常壓下使進行膜 50 凝固時，亦可視需求使用例如使基板 10 旋轉的方法、對基板 10 吹拂惰性氣體（inert gas）的方法等，促進溶媒之揮發。

**【0074】** 在凝固過程中，將在配置有膜 50 之腔室 1 內之氣體環境在 1 大氣壓下的露點溫度定為  $T_{dp}^{\circ}\text{C}$ ，將膜 50 在表面溫度中

的最低溫度定為  $T_{\min}$ °C時，控制成  $T_{dp}$  及  $T_{\min}$  滿足  $T_{\min} > T_{dp}$ 。並且，通常可想見會自膜 50 的表面發生凝固，故以到至少膜 50 表面凝固時滿足  $T_{\min} > T_{dp}$  為佳，更佳為亦可做成到膜 50 的凝固完成而獲得昇華性膜時滿足  $T_{\min} > T_{dp}$ 。

**【0075】** 此外，所謂「凝固過程」，亦可定為膜 50 的凝固現象發生（進行）之期間。或者，亦可如後所述，定為係指膜 50 的表面溫度開始下降之時點之後至變得看不到膜 50 的表面溫度之上升之時點者。

**【0076】** 在本說明書中，與膜 50（塗布膜及昇華性膜）接觸之氣體環境之所謂「氣體環境」，通常係指凝固過程之與膜 50 的表面接觸之空氣或氣體等，但亦可定為在以膜 50 的表面為基準時，係指存在於自基準至往膜外距離 10 mm 之位置的流體者。

**【0077】** 露點溫度  $T_{dp}$  係在 1 大氣壓（大氣壓力）下之於前已述之氣體環境的露點溫度，可使用露點計等來量測。露點計可評價  $T_{dp}$  為適切之值即可，可使用已知之方法，具體上可示例鏡面冷卻露點計、電容式露點計。並且，亦可為量測相對溼度或絕對溼度換算露點溫度的方法。相對溼度或絕對溼度的量測可使用已知之方法，具體上可示例電溼度計。

**【0078】** 並且，在將期望之露點溫度的流體供應至腔室 1 內使之接觸膜 50（塗布膜及昇華性膜）的表面時，於在來自流體的供應口之供應時與上述接觸時露點溫度的變化小至可無視之程度

的情況下，可將供應時之流體的露點溫度視為在腔室 1 內之氣體環境的露點溫度  $T_{dp}$ 。

**【0079】** 可使用已知之氣體乾燥方法作為將露點溫度調低的方法，但具體上可列舉「在較供應工序更之前的工序中對腔室 1 之內部供應乾燥之氣體或將腔室 1 內部之氣體置換成乾燥之氣體」的處理、「在凝固過程使乾燥之氣體接觸膜 50 之表面」的處理及「在凝固過程將基板 10 加熱」的處理等。昇華乾燥工序之膜的凝固過程亦可包含選自由此等處理而成之群組之一者或二者以上之處理。在此種方法中，乾燥之氣體以不僅膜 50 之周遭區域更供應至設置有膜 50 之腔室內整體為佳，以填充至腔室內整體為較佳。藉此，變得能夠穩定維持在凝固過程中之在膜 50 之周遭的環境狀態。

**【0080】** 降低露點溫度的調整，若在配置工序之後且供應工序之前進行，則可抑制所供應之液體狀態的昇華性物質或昇華性膜形成組成物吸收水分，故為佳。

**【0081】** 並且，凝固過程的露點溫度滿足  $T_{min} > T_{dp}$  即可，調整的結束時間並非受限者，但亦可定為至凝固完成而形成昇華性膜。具體而言，昇華乾燥工序亦可包含「在至少膜 50 的凝固過程中，對腔室 1 之內部供應乾燥之氣體且排出腔室 1 之內部之氣體」的處理。

**【0082】** 並且，在去除昇華性膜時亦可接著繼續調低露點溫

度。

**【0083】** 乾燥之氣體可由氣體入口 6 供應至圖 2 之處理裝置 100 的腔室 1 內，可由氣體出口 7 排出至外部。

**【0084】** 舉例而言，亦可施加「朝向基板 10 之表面以可碰到氣體之方式吹拂或以成為平行於表面之方式流通或吹拂乾燥之氣體」的處理，亦可以乾燥之氣體填充腔室內。並且，在進行乾燥之氣體的供應之情況下，亦可亦同時進行排氣，恆常持續供應乾燥之氣體。在使用昇華性膜形成組成物的情況下，由於揮發之溶媒會釋放至腔室 1 內，故良佳為做成同時進行乾燥之氣體的供應與腔室 1 內的排氣，到至少膜 50 的凝固完成時恆常有新的乾燥之氣體供應至腔室 1 內。

**【0085】** 作為乾燥之氣體，只要係不妨礙昇華乾燥者即可，可舉出例如乾燥空氣或乾燥惰性氣體等，尤其以乾燥惰性氣體為佳，但不受限於此。乾燥惰性氣體之氣體種類的具體例可列舉例如：氦氣或氬氣等稀有氣體。

**【0086】** 在自塗布膜至昇華性膜的膜 50 上的表面溫度可使用非接觸輻射溫度計等來量測。在本說明書中，由塗布膜所固化者係昇華性膜，故塗布膜的溫度與昇華性膜的溫度定為不特別區別者。

**【0087】** 在由包含昇華性物質及溶媒的昇華性膜形成組成物 30 而成之膜 50 中，首先，發生由溶媒之揮發（汽化熱）所致之

冷卻，之後，發生熱自周圍移動接近環境溫度的現象。是故，膜 50 的表面溫度在對基板 10 供應前述昇華性物質或前述昇華性膜形成組成物 30 之後往下降，在達到最低溫度  $T_{\min}$  之後，於未加熱基板 10 的情況下，往上升至腔室 1 內之氣體環境的溫度左右，此溫度上升停止。將如此溫度上升停止時之膜 50 的表面溫度定為  $T_{\text{up}}$ 。

【0088】 此外，表面溫度的下降或上升，其速度並不特別受限，亦可緩緩進行，速度亦可為不定。

【0089】 在凝固過程中， $T_{\text{dp}}$  及  $T_{\min}$  良佳為控制成滿足例如  $T_{\min}-T_{\text{dp}} \geq 10$ ，以  $T_{\min}-T_{\text{dp}} \geq 20$  為佳，以  $T_{\min}-T_{\text{dp}} \geq 30$  為較佳。藉此，亦可減小由昇華性物質的種類所致之倒塌抑制能力的偏差。

【0090】 在凝固過程中， $T_{\text{dp}}$  及  $T_{\text{up}}$  亦可控制成滿足例如  $T_{\text{up}} > T_{\text{dp}}$ ，以控制成滿足  $T_{\text{up}}-T_{\text{dp}} \geq 20$  為佳，以  $T_{\text{up}}-T_{\text{dp}} \geq 30$  為較佳。藉此，可更進一步提升在昇華乾燥時之圖案倒塌抑制的穩定性。

【0091】 並且，除了降低腔室 1 內之氣體環境的露點溫度  $T_{\text{dp}}$ ，亦可藉由提升塗布膜及昇華性膜的溫度來相對降低露點溫度  $T_{\text{dp}}$ 。作為提升膜 50 之表面溫度的方法，可列舉：預先將供應至基板 10 上的昇華性物質及昇華性膜形成組成物加熱再使用於上述塗布膜的形成工序、預先將乾燥對象的基板 10 加熱，或者在上述塗布膜及／或昇華性膜的形成工序中將乾燥對象的基板 10 及／或上述組成物加熱等。

【0092】 接下來，如圖 1 (c) 所示，使由膜 50 凝固而成之昇華性膜昇華來去除。亦即，使固體之昇華性物質昇華以去除凹凸結構 20 上的膜 50 (有時為了說明而記載為「去除昇華性膜的工序」或僅記載為「去除工序」)。

【0093】 使昇華性物質昇華的方法可因應昇華性物質之沸點適當選擇。舉例而言，在沸點較低的情況下，亦可在常溫常壓下使之昇華，但若有必要，亦可進行加熱或減壓。

【0094】 此外，在本實施型態中，為了說明而將前述凝固工序與去除工序分開記載，但無明確區分之必要，亦可為自膜的凝固至昇華性膜的去除連續發生或者分離越難則越會在短時間發生。

【0095】 圖 1 所示之製造方法係以晶圓圖案為對象者，但本發明並不受限於此。本實施型態之基板的製造方法亦能夠以光阻圖案為對象，藉由在其清洗、乾燥工序中使用本發明之昇華性膜形成組成物來抑制光阻圖案的崩塌。

【0096】 針對上述供應工序，已說明在清洗工序之後加以實施的製造方法，但並不受限於此，亦可在對凹凸結構 20 實施之各式各樣的處理之後加以實施。舉例而言，供應工序亦可於在凹凸結構 20 上處理完撥水性保護膜形成用藥液之後進行。

【0097】 基板的製造方法亦可在上述工序以外組合一或二種以上之眾所周知之處理使用。舉例而言，亦可在上述去除工序之後進行電漿處理等表面處理。

【0098】 此外，本實施型態之昇華乾燥方法於上述基板的製造方法以外亦可應用於各式各樣的用途。

【0099】 昇華乾燥方法包含「使由後述昇華性物質或包含昇華性物質之昇華性膜形成組成物而成之膜凝固並透過昇華來去除」的昇華乾燥工序，如上所述，在昇華乾燥工序中，將在膜之周遭之氣體環境在 1 大氣壓下的露點溫度定為  $T_{dp}$ °C，將凝固過程之膜在表面溫度中的最低溫度定為  $T_{min}$ °C時，控制成  $T_{dp}$  及  $T_{min}$  滿足  $T_{min} > T_{dp}$ 。

【0100】 以下詳述本實施型態之昇華性物質及昇華性膜形成組成物。

【0101】 (昇華性膜形成組成物)

【0102】 昇華性膜形成組成物包含 1 種或 2 種以上之昇華性物質。

【0103】 昇華性物質可為會因指定之加熱處理而整體消失者，亦可為會在 1 大氣壓下於 23°C 靜置後消失者。在基板的製造方法中，昇華性膜並非永久殘存於基板上的永久膜，而係使用作為會在以後的工序中去除的犧牲膜。因此，昇華性膜形成組成物可使用作為昇華性犧牲膜形成用組成物。

【0104】 昇華性物質之含量的下限，在昇華性膜形成組成物中為例如 0.1 質量%以上，以 0.5 質量%以上為佳，以 0.8 質量%以上為較佳。藉此，在昇華性膜形成組成物中，會有變得容易使

昇華性物質均勻凝固的傾向。

【0105】 另一方面，昇華性物質之含量的上限，在昇華性膜形成組成物中為例如 80 質量%以下，以 50 質量%以下為佳，以 40 質量%以下為較佳。藉此，會變得容易獲得由溶媒之汽化熱所致之冷卻效果而有變得容易促進昇華性物質之凝固的傾向故為佳。並且，容易縮短昇華所需的時間（昇華時間）故為佳。

【0106】 並且，昇華性膜形成組成物 30 以不含水或以相對於昇華性物質 100 質量%為 10 質量%以下之含量含有水為佳。藉此，能夠提升昇華性膜形成組成物 30 的圖案倒塌抑制能力。

【0107】 在昇華性物質具有極性部位的情況下，若以質量比計未達昇華性物質的 100 分之 10，則即使於昇華性膜形成組成物內包含水分，亦能夠穩定抑制圖案的倒塌。此外，上述所謂極性部位，可列舉例如  $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-(\text{NH})-$ 、3 級胺基等。

【0108】 並且，在昇華性物質係非極性的情況下或者在水對於昇華性物質難謂良溶媒的情況下，以於昇華性膜形成組成物內盡量不含水分者為符合期望。具體之機制不明，但可推測若昇華性物質為非極性，則昇華性物質與水會相分離，結果變得無法穩定抑制圖案的倒塌。昇華性膜形成組成物內的水分量以盡量不含者為符合期望，但亦可定為例如以相對於昇華性物質之質量比計為未達 100 分之 0.01。

【0109】 第一昇華性膜形成組成物（於後敘述為「第一實施型態之昇華性膜形成組成物」）亦可包含具有適度之昇華性物質之溶解力與適度之揮發性的溶媒 A1，第二昇華性膜形成組成物（於後敘述為「第二實施型態之昇華性膜形成組成物」）亦可包含具有適度之昇華性膜之溶解力的溶媒 A2 與具有適度之揮發性的溶媒 B2。

【0110】 詳細之機制未定，但可想見透過使用較昇華性物質更具揮發性的高揮發性溶媒（溶媒 A1、溶媒 B2）而提高了製膜能力，同時透過使用昇華性物質之溶解力較高的高溶解性溶媒（溶媒 A1、溶媒 A2）可抑制於初期過度發生昇華性物質之析出，故可抑制初期析出之昇華性物質成為起點的圖案崩塌。

【0111】 （昇華性物質）

【0112】 昇華性物質在本說明書中係指在固體狀態下具有蒸氣壓的物質。

【0113】 昇華性物質原則上只要係在特定之溫度下為固體且具有蒸氣壓的物質即可使用。

【0114】 昇華性物質之凝固點的下限，如上所述，舉例而言，在 1 大氣壓下為 5°C 以上，以 20°C 以上為佳，以 50°C 以上為較佳。藉此，在應用於基板的製造方法之情形中，無須為了昇華性物質之凝固而設成極端之低溫的處理，可提高半導體基板的製造穩定性。

【0115】 另一方面，昇華性物質之凝固點的上限，舉例而言，在 1 大氣壓下為 220°C 以下，以 200°C 以下為佳，以 180°C 以下為較佳。藉此，在應用於基板的製造方法之情形中，無須為了昇華性物質之昇華而設成極端之高溫的處理，可提高半導體基板的製造穩定性。

【0116】 昇華性物質之凝固熱的下限並不特別受限，但亦可為例如 1 J/g 以上，以 5 J/g 以上為佳，以 10 J/g 以上為較佳。

【0117】 另一方面，昇華性物質之凝固熱的上限為例如 200 J/g 以下，以 100 J/g 以下為佳，以 50 J/g 以下為較佳。藉此，可抑制條狀崩塌的發生。此外，在本說明書中之所謂條狀崩塌，係指圖案朝指定方向連續崩塌的狀態。並且，在以包圍無圖案崩塌之區域的方式形成的情況下亦定為條狀崩塌。

【0118】 昇華性物質亦可以實質上不包含會成為在昇華後之殘留物之不揮發性物質的方式來構成。能夠藉由昇華純化或蒸餾等分離手段來將不揮發性物質自昇華性物質去除。所謂實質上不包含，以在昇華性物質 100 質量% 中為 1 質量% 以下——良佳為 0.5 質量% 以下——為佳，或者得容許不可避免下混入的情況。

【0119】 昇華性物質之沸點的下限，舉例而言，在 1 大氣壓下為 60°C 以上，以 100°C 以上為佳，以 110°C 以上為較佳。藉此，變得能夠穩定將包含昇華性物質的昇華性膜製膜。

【0120】 另一方面，昇華性物質之沸點的上限，舉例而言，在 1 大氣壓下為 300°C 以下，以 280°C 以下為佳，以 250°C 以下為較佳。藉此，昇華性物質的純化會變容易。並且，在常溫常壓製程中，昇華性物質的昇華會變容易，可提高製造效率。

【0121】 包含多種的昇華性物質之沸點或昇華點，採用在昇華性物質中所包含之成分中含率（質量%）最多之成分的沸點或昇華點（惟在含量最多之成分存在 2 種以上的情況下，採用溫度最高者的沸點或昇華點）。

【0122】 昇華性物質的沸點採用以 JIS K 2254:2018（ISO 3405）定義的初沸點。

【0123】 此外，在依物質而慣用昇華點的情況下，使用昇華點。

【0124】 並且，昇華性物質的凝固點採用在  $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  之條件下使用 DSC 而求出的凝固起始溫度。包含多種的昇華性物質之凝固點，採用在昇華性物質中所包含之成分中含率（質量%）最多之成分的凝固點（惟在含量最多之成分存在 2 種以上的情況下，採用溫度高者的凝固點）。

【0125】 昇華性物質為固體且具有蒸氣壓的溫度帶（以下亦稱作「昇華溫度帶」。）亦可為例如  $10^{\circ}\text{C}$  以上。藉此，即使在係為無塵室之一般室溫的  $20\sim 25^{\circ}\text{C}$  之環境下使用時，亦能夠透過由昇華性膜形成組成物中之溶媒的汽化熱所致之冷卻來使昇華性物

質凝固。

【0126】 並且，若昇華溫度帶存在於 20～25°C之範圍，即無需加熱或減壓等昇華促進處理，可在採用現行之基板製程之條件的狀態下較容易使昇華性物質昇華，來去除昇華性膜。

【0127】 此外，在定義昇華溫度帶時的蒸氣壓為例如 10 Pa 以上，以 50 Pa 以上為佳。

【0128】 本說明書中，「～」除非特別明示，否則表示包含上限值與下限值。

【0129】 作為昇華性物質，只要係可應用於半導體等之基板材料者即不受限，但可列舉例如：凝固熱較小的非鹵素系昇華性物質 S1、凝固熱較大的非鹵素系昇華性物質 S2、凝固點與沸點之差值較小的昇華性物質 S3、包含鹵素元素的含鹵素昇華性物質 S4 等。可單獨使用此等，亦可組合 2 種以上使用。

【0130】 非鹵素系昇華性物質 S1 的凝固熱以 50 J/g 以下為佳，以 40 J/g 以下為較佳。S1 由於會有凝固點與沸點之差值變得較大的傾向，故變得能夠以液體的形式蒸餾純化。藉由使用 S1，可抑制條狀崩塌的發生。

【0131】 非鹵素系昇華性物質 S2 的凝固熱以超過 50 J/g 為佳。

【0132】 昇華性物質 S3 之凝固點與沸點之差值為例如 50°C 以下，以 40°C 以下為佳，以 30°C 以下為更佳。

【0133】 含鹵素昇華性物質 S4 亦可使用包含氟元素作為鹵素元素的含氟昇華性物質。

【0134】 其中，就抑制圖案崩塌的觀點而言，以使用 S1～S3 的昇華性物質為佳。

【0135】 作為昇華性物質之一例，可列舉例如：降萘烯、降萘烷、樟腦、吡咩、2,3-二氯吡咩、2,6-二氯吡咩、2,6-二氯吡啶、四氫雙環戊二烯、草酸二甲酯、異萘醇、新戊醇、新戊二醇、碳酸仲乙酯等。其中，亦可使用：新戊醇、樟腦、吡咩、四氫雙環戊二烯、草酸二甲酯、異萘醇、碳酸仲乙酯。可單獨使用此等，亦可組合 2 種以上使用。並且，在有光學異構物的情況下，可使用其中一者或兩者。

【0136】 (溶媒)

【0137】 本實施型態之昇華性膜形成組成物包含 1 種或 2 種以上之昇華性物質之飽和溶解度超過 10 質量%的溶媒 A。溶媒 A 定義成包含上述溶媒 A1 及溶媒 A2。

【0138】 藉由使用具有昇華性物質之溶解力的溶媒 A，可抑制在將昇華性膜形成組成物中介噴嘴而供應至基板上時於噴嘴前端部產生昇華性物質的凝固體。

【0139】 飽和溶解度可自溶解於溶媒中之昇華性物質的飽和濃度（質量%）求出。

【0140】 在包含多種溶媒的情況下，飽和溶解度採用每個溶

媒各自規定之值。

**【0141】** 在昇華性膜形成組成物包含多種昇華性物質的情況下，飽和溶解度採用組成物中所包含之含率（質量%）最多之昇華性物質的飽和濃度（惟在含量最多之昇華性物質存在 2 種以上的情況下，採用最大的飽和濃度之數值）。

**【0142】** 昇華性物質對溶媒 A 之飽和溶解度的下限例如超過 10 質量%，以 30 質量%以上為佳，以 40 質量%以上為較佳，以 50 質量%以上為更佳，以 60 質量%以上更進一步為佳。藉此，可減低圖案崩塌比例。

**【0143】** 另一方面，昇華性物質對溶媒 A 之飽和溶解度的上限，可為例如 99 質量%以下，亦可為 95 質量%以下。

**【0144】** 並且，昇華性膜形成組成物亦可使用對殘存於基板表面的殘存液體有互溶性的溶媒 A。藉此，變得能夠在前述供應工序中將殘存液體有效率置換成昇華性膜形成組成物，可穩定進行殘存液體的乾燥處理。

**【0145】** 作為殘存液體，如前所述可列舉半導體之清洗工序所使用之一般的溶劑，具體上可列舉：水、碳數 3 以下的醇（例如：甲醇、1-丙醇、2-丙醇等）或此等之混合液等。

**【0146】** 所謂具有互溶性，意謂在 25°C、1 大氣壓下，對於 1 質量份之溶媒 A，清洗工序所使用之溶劑的溶解量為例如 0.05 質量份以上。

【0147】 包含 1 種或 2 種以上之溶媒 A1，所述溶媒 A1 的昇華性物質之飽和溶解度超過 10 質量%，沸點較昇華性物質在 1 大氣壓下之沸點低 5°C 以上者，以下稱為第一實施型態之昇華性膜形成組成物。

【0148】 在該實施型態中，溶媒 A1 係選自在溶媒 A 之中具有沸點較昇華性物質在 1 大氣壓下之沸點低 5°C 以上之條件 (1) 者。

【0149】 在條件 (1) 中，(昇華性物質在 1 大氣壓下之沸點 - 溶媒 A1 之沸點) 亦可為 5°C 以上，以 50°C 以上為佳，以 80°C 以上為較佳，另一方面亦可為 200°C 以下，以 180°C 以下為佳。

【0150】 本說明書中，在共沸溶媒的情況下，採用共沸點作為在包含多種溶媒之情形中之各溶媒的沸點。在並非共沸溶媒的情況下，採用每個溶媒各自規定之沸點。

【0151】 可想見在第一實施型態之昇華性膜形成組成物中藉由包含至少 1 種之此種溶媒 A1，高溶解力之溶媒 A1 會抑制昇華性物質之初期析出變得過度，較昇華性物質還要高揮發性的溶媒 A1 變得能夠透過汽化熱來促進昇華性膜的製膜(昇華性物質的凝固)。藉此，在將昇華性膜製膜並去除之後，除了可減低圖案崩塌率之外還可抑制條狀崩塌。

【0152】 本實施型態之昇華性膜形成組成物，除了上述溶媒 A 之外還可包含 1 種或 2 種以上之沸點小於昇華性物質在 1 大氣

壓下之沸點的溶媒 B。溶媒 B 定義成包含上述溶媒 B1 及溶媒 B2。

【0153】 第一實施型態之昇華性膜形成組成物亦可包含 1 種或 2 種以上之上述溶媒 A1 與 1 種或 2 種以上之沸點小於溶媒 A1 之沸點的溶媒 B1。

【0154】 溶媒 B1 只要係在溶媒 B 之中沸點較溶媒 A1 還要小者，其昇華性物質的飽和溶解度即不特別受限，即使較溶媒 A1 之飽和溶解度還要小亦可使用。溶媒 A1 之沸點與溶媒 B1 之沸點的差值為例如 5°C 以上，以 10°C 以上為佳，以 15°C 以上為較佳，另一方面，可為 200°C 以下，亦可為 150°C 以下。

【0155】 溶媒 B1 之沸點為例如 15°C ~ 85°C，以 20°C ~ 80°C 為佳，以 25°C ~ 70°C 為較佳。

【0156】 溶媒 A1 之含量的下限，在昇華性膜形成組成物中為例如 0.5 質量% 以上，以 0.8 質量% 以上為佳，以 0.9 質量% 以上為較佳。

【0157】 並且，在昇華性膜形成組成物中，在以溶媒 A1 為溶媒之主成分的情況下，在昇華性膜形成組成物中之溶媒 A1 的含量亦可為 50 質量% 以上，較佳亦可為 80 質量% 以上，更佳亦可為 90 質量% 以上。此時，在使用其他溶媒的情況下，以使用溶媒 B1 作為溶媒為佳。於此情況下，在昇華性膜形成組成物中之溶媒 A1 的含量可做成大於溶媒 B1 之值。

【0158】 另一方面，溶媒 A1 之含量的上限，在昇華性膜形成

組成物之溶媒實質上僅包含溶媒 A1 的情況及／或將昇華性膜形成組成物之溶媒的主成分定為溶媒 A1 的情況下，亦可為例如 99.9 質量%以下，良好亦可為 99.5 質量%以下，較佳亦可為 99.2 質量%以下。並且，在昇華性膜形成組成物包含溶媒 A1 及溶媒 B1 且未將溶媒之主成分定為 A1 的情況下，於昇華性膜形成組成物中，舉例而言，亦可將溶媒 A1 的含量做成未達 50 質量%，以 30 質量%以下為佳，以 15 質量%以下為較佳。

**【0159】** 包含 1 種或 2 種以上之溶媒 A2 與 1 種或 2 種以上之溶媒 B2，所述溶媒 A2 之昇華性物質之飽和溶解度超過 10 質量%，所述溶媒 B2 在該昇華性膜形成組成物中之含量大於溶媒 A2 之含量，沸點小於前述昇華性物質在 1 大氣壓下之沸點且小於溶媒 A2 之沸點者，以下稱為第二實施型態之昇華性膜形成組成物。

**【0160】** 在該實施型態中，溶媒 A2 係自上述溶媒 A 之中選擇。（昇華性物質在 1 大氣壓下之沸點-溶媒 A2 之沸點）可為 0°C，亦可為 0°C 以上且未達 5°C，或者亦可為 5°C 以上且 200°C 以下。並且，就容易使昇華性物質固化的觀點而言，舉例而言，良好亦可為 0°C 以上且 200°C 以下，較佳亦可為 5°C 以上且 200°C 以下。

**【0161】** 溶媒 B2 係能夠藉由較溶媒 A2 還要早揮發而促進昇華性膜之製膜的溶媒，只要係沸點較溶媒 A2 之沸點與昇華性物

質之沸點還要小者，其昇華性物質之飽和溶解度即不特別受限，即使較上述昇華性物質對溶媒 A2 之飽和溶解度還要小亦可使用。

**【0162】** 其中，在本實施型態中，在昇華性膜形成組成物中之溶媒 B2 的含量會成為較溶媒 A2 之含量還要大的值。良佳亦可在昇華性膜形成組成物中包含溶媒 B2 作為主成分。所謂主成分，在昇華性膜形成組成物中之溶媒 B2 之含量的下限為例如 50 質量%以上，以 70 質量%以上為佳，以 90 質量%以上為較佳。上述溶媒 B2 之含量的上限，亦可為例如 99.8 質量%以下、99.5 質量%以下、99 質量%以下。

**【0163】** 在包含溶媒 B2 作為主成分的昇華性膜形成組成物中，溶媒 A2 的含量為例如 0.1 質量%~30 質量%，以 0.5 質量%~10 質量%為佳。

**【0164】** 在第二實施型態之昇華性膜形成組成物中，藉由分別包含至少各 1 種之此種溶媒 A2 及溶媒 B2，溶媒 B2 會相對揮發而可透過汽化熱促進昇華性膜的製膜（昇華性物質的凝固）。此時，昇華性物質與溶媒 A2 會殘留，但由於在此殘留物中溶媒 A2 可溶解昇華性物質，故可想見會變得能夠抑制昇華性物質之初期析出變得過度。藉此，在將昇華性膜製膜並去除之後，除了可減低圖案崩塌率之外還可抑制條狀崩塌。

**【0165】** 藉由在第二實施型態之昇華性膜形成組成物包含溶媒 B2 作為主成分，變得能夠使昇華性膜的製膜時間減低，亦可

抑制上述基板的製造成本。

【0166】 並且，溶媒 A2 之沸點與溶媒 B2 之沸點的差值，只要溶媒 A2 可在溶媒 B2 揮發之後殘留即可，並非特別限定者，但為例如 5°C 以上，以 10°C 以上為佳，以 15°C 以上為較佳，以超過 20°C 為更佳，另一方面，亦可為 200°C 以下，亦可為 150°C 以下。

【0167】 溶媒 B2 之沸點的上限為例如 85°C 以下，以 80°C 以下為佳，以 70°C 以下為較佳。

【0168】 另一方面，溶媒 B2 之沸點的下限可為例如 15°C 以上，以 20°C 以上為佳，以 25°C 以上為較佳。

【0169】 於在第一實施型態中包含 2 種以上之溶媒 A1 的情況下，作為一例，第 2 種以後的溶媒 A1 可選自昇華性物質對該溶媒 A1 之飽和溶解度為 40 質量% 以上且沸點為 200°C 以下者，良佳亦可選自昇華性物質之飽和溶解度為 75 質量% 以上且沸點為 180°C 以下者。

【0170】 於在第二實施型態中包含 2 種以上之溶媒 A2 及／或溶媒 B2 的情況下，作為一例，第 2 種以後的溶媒 A2 可選自昇華性物質對該溶媒 A2 之飽和溶解度為 40 質量% 以上且沸點為昇華性物質之沸點以下者，良佳亦可選自昇華性物質之飽和溶解度為 50 質量% 以上且沸點為 210°C 以下者，較佳亦可選自昇華性物質之飽和溶解度為 60 質量% 以上且沸點為 200°C 以下者，更佳亦可選自昇華性物質之飽和溶解度為 75 質量% 以上且沸點為 180°C

以下者。

**【0171】** 並且，在包含 2 種以上之溶媒 A2 且包含 1 種以上之溶媒 B2 的情況下，溶媒 A2 間的沸點差較小者會變得容易在溶媒 B2 揮發時殘留故為佳。上述沸點差只要係可作為溶媒 A2 發揮效果的程度即非特別受限者，但舉例而言，2 種以上之溶媒 A2 中之最高之沸點與最低之沸點的差，良佳亦可為 20°C 以下，較佳亦可為 15°C 以下，更佳亦可為 10°C 以下。亦即，第 2 種以後的溶媒 A2 與第 1 種溶媒 A1 的沸點之差值，舉例而言，亦可為 10°C 以下，亦可為 15°C 以下，亦可為 20°C 以下。並且，此時溶媒 B2 的沸點較溶媒 A2 之最小的沸點還要小。

**【0172】** 並且，第 2 種以後的溶媒 B2 亦可選自沸點為例如 83°C 以下——以 80°C 以下為佳，以 70°C 以下為較佳——者。

**【0173】** 作為昇華性膜形成組成物所使用之溶媒，可列舉：烴類、醚類、醇類、酮類、酯類、亞砒類、含氮化合物等。此等各溶媒物種亦可於分子內具有一個以上之氟原子或氯原子等鹵素原子。可單獨使用此等，亦可組合 2 種以上使用。

**【0174】** 烴類可使用例如：碳數 4~10 的烷或環烷、碳數 4~10 的烯或環烯及碳數 6~10 的芳烴等。

**【0175】** 作為烴類之具體例，可列舉例如：戊烷、3-甲基戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、異十二烷、環戊烷、環己烷、甲基環己烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯乙烯、順-1-

氯-3,3,3-三氟丙烯 (1233Z)、反-1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (1233E)、  
甲苯、苯、二甲苯等。

【0176】 醚類可使用例如：鏈狀或環狀之碳數 3~10 的醚化  
合物等。

【0177】 作為醚類之具體例，可列舉例如：四氫呋喃、二乙基  
醚、二丙基醚、二異丙基醚、二丁基醚、三級丁基甲基醚、二氧  
吡、1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟丁基甲基醚 (Novec 7100)、乙二醇一  
甲基醚、乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、丙二醇一甲基醚、  
丙二醇二甲基醚等。

【0178】 醇類可使用例如：碳數 1~10 的一級、二級、三級醇  
等。

【0179】 作為醇類之具體例，可列舉例如：甲醇、乙醇、1-丙  
醇、2-丙醇 (IPA)、1-丁醇、2-丁醇、環戊醇、環己醇、2-甲基  
-2-丁醇、4-甲基-2-戊醇、乙二醇、丙二醇、2,2,2-三氟乙醇、  
1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇、1,3-丙二醇等。

【0180】 酮類可使用例如：碳數 3~6 的酮化合物等。

【0181】 作為酮類之具體例，可列舉例如：丙酮、乙醯丙酮、  
甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基丁基酮等。

【0182】 酯類可列舉例如：鏈狀或環狀之碳數 3~6 的酯化合  
物等。

【0183】 作為酯類之具體例，可列舉例如：乙酸甲酯、乙酸乙

酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙醯乙酸乙酯、三氟乙酸乙酯、 $\gamma$ -丁內酯、乙酸乙二醇酯、乙酸丙二醇酯、乙酸乙二醇一甲基醚酯、乙酸丙二醇一甲基醚酯等。

【0184】 作為亞砷類之例，可列舉：二甲亞砷等。

【0185】 作為含氮化合物之例，可列舉：甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、吡啶等。

【0186】 得分別因應昇華性膜形成組成物中所包含之昇華性物質，而自上述溶媒之中選擇 1 種或 2 種以上來作為溶媒 A1、溶媒 A2、溶媒 B1 及溶媒 B2。

【0187】 溶媒 A1 及溶媒 A2 就兼顧對昇華性物質的高溶解力以及與多會以殘存於基板表面之殘存液體之形式使用之例如水或碳數 3 以下之醇等的互溶性之觀點而言，尤以包含選自由醚類、醇類、酮類、酯類及於分子內具有一個以上之氟原子或氯原子等鹵素原子的烴類而成之群組之至少 1 者為佳。作為此等之具體例，可示例：四氫呋喃、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-2-丁醇、丙酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯乙烯、順-1-氯-3,3,3-三氟丙烯及反-1-氯-3,3,3-三氟丙烯等。並且，其中可較佳列舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、2-丁醇、2-甲基-2-丁醇、丙酮、乙酸甲酯、順-1-氯-3,3,3-三氟丙烯及反-1-氯-3,3,3-三氟丙烯等。

【0188】 溶媒 B1 與 B2，就兼顧高的揮發性以及與多會以殘

存於基板表面之殘存液體之形式使用之例如水或碳數 3 以下之醇等的互溶性之觀點而言，以包含選自由烴類、醚類、醇類、酮類及酯類而成之群組之至少 1 者為佳。作為此等之具體例，可示例：戊烷、3-甲基戊烷、己烷、庚烷、環戊烷、環己烷、甲基環己烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯乙烯、順-1-氯-3,3,3-三氟丙烯、反-1-氯-3,3,3-三氟丙烯、甲苯、苯、二甲苯、二乙基醚、二丙基醚、二異丙基醚、四氫呋喃、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、丙酮、乙酸甲酯及乙酸乙酯等。其中，較佳可列舉：戊烷、己烷、環戊烷、環己烷、甲基環己烷、順-1-氯-3,3,3-三氟丙烯、反-1-氯-3,3,3-三氟丙烯、二乙基醚、四氫呋喃、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、丙酮及乙酸甲酯等。

**【0189】** （其他溶媒）

**【0190】** 昇華性膜形成組成物在不會損及本發明之效果的範圍中，亦可在上述溶媒 A1、溶媒 A2、溶媒 B1、溶媒 B2 以外，以調整對基板及／或凹凸圖案之潤溼性等為目的而進一步包含溶媒 C，亦可以在昇華性膜形成組成物中實質上不包含溶媒 C 的方式來構成。

**【0191】** 作為溶媒 C，可列舉例如：水、烴類、酯類、醚類、酮類、亞砜系溶媒、醇類、多元醇之衍生物、含氮化合物等，係指非屬於上已述之溶媒的溶媒。

**【0192】** 作為上述烴類之例，有甲苯、苯、二甲苯、戊烷、3-

甲基戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、環戊烷、環己烷、甲基環己烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯乙烯、順-1-氯-3,3,3-三氟丙烯（1233Z）、反-1-氯-3,3,3-三氟丙烯（1233E）等，作為上述酯類之例，有乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙醯乙酸乙酯、三氟乙酸乙酯、 $\gamma$ -丁內酯等，作為上述醚類之例，有二乙基醚、二丙基醚、二異丙基醚、二丁基醚、三級丁基甲基醚、四氫呋喃、二氧吡、1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟丁基甲基醚（Novec 7100）等，作為上述酮類之例，有丙酮、乙醯丙酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基丁基酮等，作為上述亞砜系溶媒之例，有二甲亞砜等，作為醇類之例，有甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、丁醇、2-甲基-2-丁醇、4-甲基-2-戊醇、乙二醇、丙二醇、2,2,2-三氟乙醇、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇、1,3-丙二醇等，作為上述多元醇之衍生物之例，有二乙二醇一乙基醚、乙二醇一甲基醚、乙二醇一丁基醚、丙二醇一甲基醚、丙二醇一乙基醚、乙酸二乙二醇一乙基醚酯、乙酸乙二醇一甲基醚酯、乙酸乙二醇一丁基醚酯、乙酸丙二醇一甲基醚酯、乙酸丙二醇一乙基醚酯等，作為上述含氮化合物之例，有甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、吡啶等，可示例此等之中非屬溶媒 A1、A2、B1、B2 的溶媒。

**【0193】** 在昇華性膜形成組成物中之溶媒之合計含量的合適之下限為例如 20 質量%以上，以 50 質量%以上為佳，以 60 質量

%以上為更佳。藉此，會有變得容易獲得由溶媒之汽化熱所致之冷卻效果而變得容易促進昇華性物質之凝固的傾向故為佳。

**【0194】** 另一方面，在昇華性膜形成組成物中之溶媒之合計含量的合適之上限為例如 99.9 質量%以下，以 99.5 質量%以下為佳，以 99.2 質量%以下為更佳。藉此，會有變得容易使昇華性物質在基板上均勻凝固的傾向而為佳。

**【0195】** 昇華性膜形成組成物至少在供應至基板表面時係液體狀態，以溶液為佳。就易於穩定供應這樣的觀點而言，以在 $-15^{\circ}\text{C}$ ~ $50^{\circ}\text{C}$ 下為液體（以溶液為佳）為佳，以在 $0^{\circ}\text{C}$ ~ $50^{\circ}\text{C}$ 下為液體（以溶液為佳）為較佳。再者，在「變得無須對儲存容器或用以供應至前述噴嘴 4、5 的移液機構保溫、加熱」等裝置構造之簡化的觀點上，以在 $20\sim 50^{\circ}\text{C}$ 下為液體（以溶液為佳）為尤佳。並且，就處理（製造、儲存、搬運等）變得容易的觀點而言，在 $-15^{\circ}\text{C}$ ~ $50^{\circ}\text{C}$ 下亦可為液體（以溶液為佳），以在 $0^{\circ}\text{C}$ ~ $40^{\circ}\text{C}$ 下為液體（以溶液為佳）為較佳。再者，在「變得無須對移液機構或儲存容器保溫、加熱」等裝置構造之簡化的觀點上，以在 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 下為液體（以溶液為佳）為尤佳。

**【0196】** 以上敘述了本發明之實施型態，但此等係本發明之示例，可採用上述以外之各式各樣的構成。並且，本發明並非受限於上述實施型態者，在可達成本發明之目的之範圍的變形、改良等皆包含於本發明。

【0197】 並且，在本說明書中，「第 1」、「第 2」、「第 3」等序數詞或「A」、「B」等記號，除非特別註記，否則係僅為了區別帶有相同之名稱之構成而標註者，並非意謂構成之特定的特徵（例如順序或重要度）者。

【0198】 『實施例』

【0199】 以下參照實施例以詳細說明本發明，但本發明並非受到此等實施例之記載任何限制者。

【0200】 〈基板的製造〉

【0201】 首先，將於表面形成有凹凸結構的矽基板裁切成 1 cm×1.5 cm 之尺寸，準備評價用基板，所述凹凸結構以 90 nm 之間距（凸部之幅寬及凸部之鄰接間隔的合計距離）具有多個在截面視角下之深寬比為 22、圖案幅寬為 19 nm 之約略圓柱狀之凸部。

【0202】 接下來，藉由 UV/O<sub>3</sub> 照射對評價用基板之凹凸結構的表面進行乾洗。

【0203】 接下來，以具有氣體出入口的聚乙烯製之手套袋包覆旋塗機的旋塗碗（spin bowl）。手套袋係以可控制內部之氣體環境之方式構成。

【0204】 接下來，將評價用基板設置於手套袋中的旋塗機，供應 2-丙醇以做成在凹凸結構中之凹部裝載有液體（2-丙醇）的狀態（配置工序）。

【0205】 此外，藉由使用上述手套袋，能夠進行模仿「使用了實際之半導體製造裝置之腔室」的模擬性實驗。將手套袋內的壓力做成與大氣壓力（約 1 大氣壓）相同。

【0206】 接下來，將前述手套袋內的氣體環境調整成下述氣體環境 A、B、C 之任一者的條件。氣體環境 A、B、C 的露點溫度，以供應至手套袋內的氣體為對象，量測相對溼度換算成露點溫度。具體而言，使用 JIS Z 8806:2001 所揭露之溫度—水飽和蒸氣壓對應表，首先將供應至手套袋內之氣體的相對溼度換算成水蒸氣壓，其次，將該水蒸氣壓成為飽和蒸氣壓的溫度定為供應至手套袋內之氣體的露點溫度。

【0207】 （氣體環境 A：氮氣氣體環境、露點溫度 $-20^{\circ}\text{C}$ ）

【0208】 將由變壓吸附式氮氣供應裝置供應之氮氣（露點溫度 $-20^{\circ}\text{C}$ ），在流量：20 L／分鐘、約 30 分鐘～60 分鐘的條件下，透過氣體入口供應至手套袋的內部。在供應氮氣的同時，透過手套袋的氣體出口排氣，藉此將手套袋內的露點溫度做成與供應之氮氣同等。

【0209】 （氣體環境 B：氮氣與空氣的混合氣體環境、露點溫度 $6^{\circ}\text{C}$ ）

【0210】 將室內的大氣（溫度 $25^{\circ}\text{C}$ 、相對溼度 60%：相當於露點溫度 $17^{\circ}\text{C}$ ）一度供應至手套袋內之後，供應與上述氣體環境 A 相同的氮氣同時排氣，在變成相對溼度 30%（相當於露點溫度

6°C) 的時點停止氮氣的供應及排氣，關閉手套袋的氣體出入口，待機約 10 分鐘。

【0211】 (氣體環境 C：空氣、露點溫度 17°C)

【0212】 將室內的大氣 (溫度 25°C、相對溼度 60%：相當於露點溫度 17°C) 供應至手套袋內。

【0213】 接下來，透過旋塗機使評價用基板以轉數 100 轉每分旋轉，旋轉經過 5 秒至 10 秒之後，保持轉數，就此將溶液狀態之 23°C 的下述昇華性膜形成組成物滴至凹凸結構的表面上，將如前已述之 2-丙醇的殘存液體置換成昇華性膜形成組成物 (供應工序)。

【0214】 在上述供應工序中，使用下述昇華性膜形成組成物 1 ~ 4 之任一者作為昇華性膜形成組成物。

【0215】 · 昇華性膜形成組成物 1：將新戊醇與 1233Z 以質量比 10：90 混合而獲得之組成物。相對於昇華性物質 100 質量%的水分量為 0.5 質量%。

【0216】 · 昇華性膜形成組成物 2：將樟腦與 IPA 以質量比 1：99 混合而獲得之組成物。相對於昇華性物質 100 質量%的水分量為 0.8 質量%。

【0217】 · 昇華性膜形成組成物 3：將 HFCPA 與 Novec 7100 以質量比 80：20 混合而獲得之組成物。相對於昇華性物質 100 質量%的水分量為 0.3 質量%。

【0218】 ·昇華性膜形成組成物 4：將 HDCP 與庚烷以質量比 12：88 混合而獲得之組成物。相對於昇華性物質 100 質量%的水分量為 0.2 質量%。

【0219】 (昇華性物質)

【0220】 ·新戊醇：沸點 114°C、凝固熱 22 J/g

【0221】 ·樟腦：沸點 204°C、凝固熱 38 J/g

【0222】 ·HFCPA (1,1,2,2,3,3,4-七氟環戊烷)：沸點 83°C、凝固熱 17 J/g

【0223】 ·HDCP (內四氫雙環戊二烯)：沸點 195°C、凝固熱 13 J/g

【0224】 (溶媒)

【0225】 ·1233Z (順-1-氯-3,3,3-三氟丙烯)：沸點 39°C、新戊醇的飽和溶解度 78 質量%

【0226】 ·IPA：沸點 82°C、樟腦的飽和溶解度 62 質量%

【0227】 ·Novec 7100：沸點 61°C、HFCPA 的飽和溶解度 98 質量%以上

【0228】 ·庚烷：沸點 98°C、HDCP 的飽和溶解度 86 質量%

【0229】 此外，飽和溶解度意謂溶解於溶媒中之昇華性物質的飽和濃度，如下量測。

【0230】 首先，準備以質量比 3：1 左右混合昇華性物質與溶媒並一度加熱至 40°C 再冷卻至室溫 (約 25°C) 的混合物。於在室

溫下混合物呈固體與液體之共存物的情況下，以微升注射器採取 10  $\mu\text{L}$  之液體部分，以稀釋用溶媒稀釋成 100 倍（體積比）再利用氣相層析法分析，換算成質量比定為飽和溶解度（質量%）。於在室溫下未發生昇華性物質之析出而呈均勻之溶液的情況下，增加昇華性物質相對於溶媒的量並進行相同的操作。並且，於在室溫下液體部分少而難以利用微升注射器採取的情況下，增加溶媒相對於昇華性物質的量並進行相同的操作。依據氣相層析法之質量比的計算，藉由以下來進行：將於股份有限公司島津製作所製之型號 GC-2010 氣相層析儀安裝毛細管柱（型號 TC-1，GL Sciences Inc.製，長度 30 m，液相厚度 5  $\mu\text{m}$ ，內徑 0.32 mm）並以 FID 偵測器偵測到的面積比，基於使昇華性物質與溶媒每次溶解 1 質量%而成之稀釋液的面積比來換算成質量比。在氣相層析法中使用的稀釋用溶媒，必須選擇可在氣相層析法獲得足夠遠離量測對象之昇華性物質與溶媒之尖峰的溶媒，具體上選擇在該層析圖上之展開時間距離 0.1 分鐘以上者。

**【0231】** 接下來，維持在供應工序中的轉數，在將前述昇華性膜形成組成物擴散於基板上之後，以目視確認塗布膜形成。再來，繼續旋轉，以目視確認昇華性膜（昇華性物質之凝固膜）的形成。

**【0232】** 此時，在大氣壓力（約 1 大氣壓）下，利用非接觸輻射溫度計（MOTHERTOOL CO., LTD., MT-11）量測上述塗布膜及昇華性膜之表面的溫度。其結果，於在要塗布前之基板上的表

面溫度為約 22°C 的情況下，在由昇華性膜形成組成物 1 而成之膜上的表面溫度會自溶媒之揮發起始時開始降低，降低至最低約 12°C 之後（最低溫度  $T_{\min}$ ），伴隨昇華性物質的凝固而緩緩上升，最終昇華性膜的表面溫度呈約 20°C（最終溫度  $T_{\text{up}}$ ）。

【0233】 接下來，使之繼續旋轉至以目視確認到前述昇華性膜之消失為止。

【0234】 〈圖案之倒塌率的評價〉

【0235】 針對所獲得之基板，以掃描式電子顯微鏡（SEM）（SU8010，Hitachi High-Technologies Corporation 製）觀測，評價在凹凸結構中之凸部崩塌（圖案崩塌）的比例（圖案倒塌率）。

【0236】 「圖案倒塌率」使用 SEM，以凸部會有 500 根～600 根進入視野這樣的倍率拍攝電子顯微鏡影像（二次電子影像），計算在所獲得之影像中發生崩塌之凸部的根數，以百分率算出其在視野內之凸部數中所占的比例。並且，電子顯微鏡影像係一邊改變評價用基板之拍攝場所一邊拍攝多張，針對各影像計算圖案倒塌率。數值依循 JIS Z 8401，以捨入幅度 10 即所謂的四捨五入予以捨入。

【0237】 所獲得之結果揭示於表 1。表分別記載有圖案倒塌率相當於 0～30% 之影像的張數、相當於 40～60% 之影像的張數、相當於 70～100% 之影像的張數。

【0238】 並且，在重複實施基板的製造時，算出圖案倒塌率呈

0～30%的概率，作為再現性的評價。

【0239】 『表 1』

基板的製作方法		單位	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
昇華乾燥 工序 (凝固時)	氣體環境		A	B	A	A	A	C	C	C	C
	露點溫度 $T_{dp}$	°C	-20	6	-20	-20	-20	17	17	17	17
	昇華性膜 形成 組成物		1	1	2	3	4	1	2	3	4
	最低溫度 $T_{min}$	°C	12	12	13	15	13	12	13	15	13
	最終溫度 $T_{up}$	°C	20	20	20	20	20	20	20	20	20
圖案的 倒塌率	0~30%	張	9	9	9	6	6	4	0	0	0
	40~60%		0	0	0	0	0	1	0	3	2
	70~100%		0	0	0	0	0	4	9	6	7
	再現性	%	100	100	100	100	100	44	0	0	0

【0240】 在實施例 1~5 中之基板的製造方法以 50%以上之概率獲得透過 SEM 影像之觀察獲得之圖案倒塌率呈 30%以下的試驗結果，與比較例 1~4 相比，揭示了變得能夠穩定抑制圖案倒塌的結果。

【0241】 此申請案主張以於 2021 年 9 月 15 日申請之日本專利申請第 2021-150186 號為基礎案的優先權，將其所揭露之所有內容援引於此。

### 【符號說明】

#### 【0242】

1:腔室

2:載台

3:旋轉機構

4、5:噴嘴

6:氣體入口

7:氣體出口

10:基板

20:凹凸結構

22:凸部

24:凹部

30:昇華性膜形成組成物

50:膜

100:處理裝置

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種基板的製造方法，其包含：

準備工序，準備表面具有凹凸結構的基板；

配置工序，將於前述凹凸結構中之至少凹部裝載有清洗液的前述基板配置於腔室內；

供應工序，對配置於前述腔室內的前述基板之至少凹部供應液體狀態的昇華性物質，或者供應包含昇華性物質的液體狀態之昇華性膜形成組成物；以及

昇華乾燥工序，使由所供應之前述昇華性物質或前述昇華性膜形成組成物而成之膜凝固並透過昇華來去除；其中

在前述昇華乾燥工序中，將在前述腔室內之氣體環境在 1 大氣壓下的露點溫度定為  $T_{dp}$ °C，將凝固過程之前述膜在表面溫度中的最低溫度定為  $T_{min}$ °C 時，控制成  $T_{dp}$  及  $T_{min}$  滿足  $T_{min} > T_{dp}$ 。

【請求項2】 如請求項 1 所述之基板的製造方法，其中在前述昇華乾燥工序中，控制成  $T_{dp}$  及  $T_{min}$  滿足  $T_{min} - T_{dp} \geq 20$ 。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述之基板的製造方法，其中在前述昇華乾燥工序中，凝固過程之前述膜的表面溫度在達到前述最低溫度之後上升，將此溫度上升停止時的最終溫度定為  $T_{up}$ °C 時，控制成  $T_{dp}$  及  $T_{up}$  滿足  $T_{up} > T_{dp}$ 。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 所述之基板的製造方法，其包含選自由「在較前述供應工序更之前的工序中對前述腔室之內部

供應乾燥之氣體或將前述內部之氣體置換成前述乾燥之氣體」的處理、「在所述昇華乾燥工序中使前述乾燥之氣體接觸前述膜之表面」的處理及「在所述昇華乾燥工序中將前述基板加熱」的處理而成之群組之一者或二者以上的處理。

【請求項5】 如請求項1所述之基板的製造方法，其中前述昇華乾燥工序包含「在至少前述膜的凝固過程中，對前述腔室內部供應乾燥之氣體且將前述腔室內部之氣體排出」的處理。

【請求項6】 如請求項4所述之基板的製造方法，其中前述乾燥之氣體包含乾燥惰性氣體（inert gas）。

【請求項7】 如請求項1或2所述之基板的製造方法，其中在前述供應工序中所供應者係前述昇華性膜形成組成物，前述昇華性膜形成組成物係包含前述昇華性物質及溶媒者。

【請求項8】 如請求項7所述之基板的製造方法，其中包含溶媒A1，所述溶媒A1之前述昇華性物質的飽和溶解度超過10質量%，沸點較前述昇華性物質在1大氣壓下的沸點低5°C以上。

【請求項9】 如請求項7所述之基板的製造方法，其中包含：

溶媒A2，前述昇華性物質的飽和溶解度超過10質量%；與

溶媒B2，在該昇華性膜形成組成物中的含量大於前述溶媒A2的含量，沸點小於前述昇華性物質在1大氣壓下的沸點且小於前述溶媒A2的沸點。

【請求項10】 如請求項 1 或 2 所述之基板的製造方法，其中前述昇華性物質的凝固熱為  $200 \text{ J/g}$  以下。

【請求項11】 如請求項 1 或 2 所述之基板的製造方法，其中前述清洗液包含碳數 3 以下的醇。

【請求項12】 如請求項 1 或 2 所述之基板的製造方法，其中前述基板係於前述表面具有圖案尺寸為  $30 \text{ nm}$  以下之前述凹凸結構者。

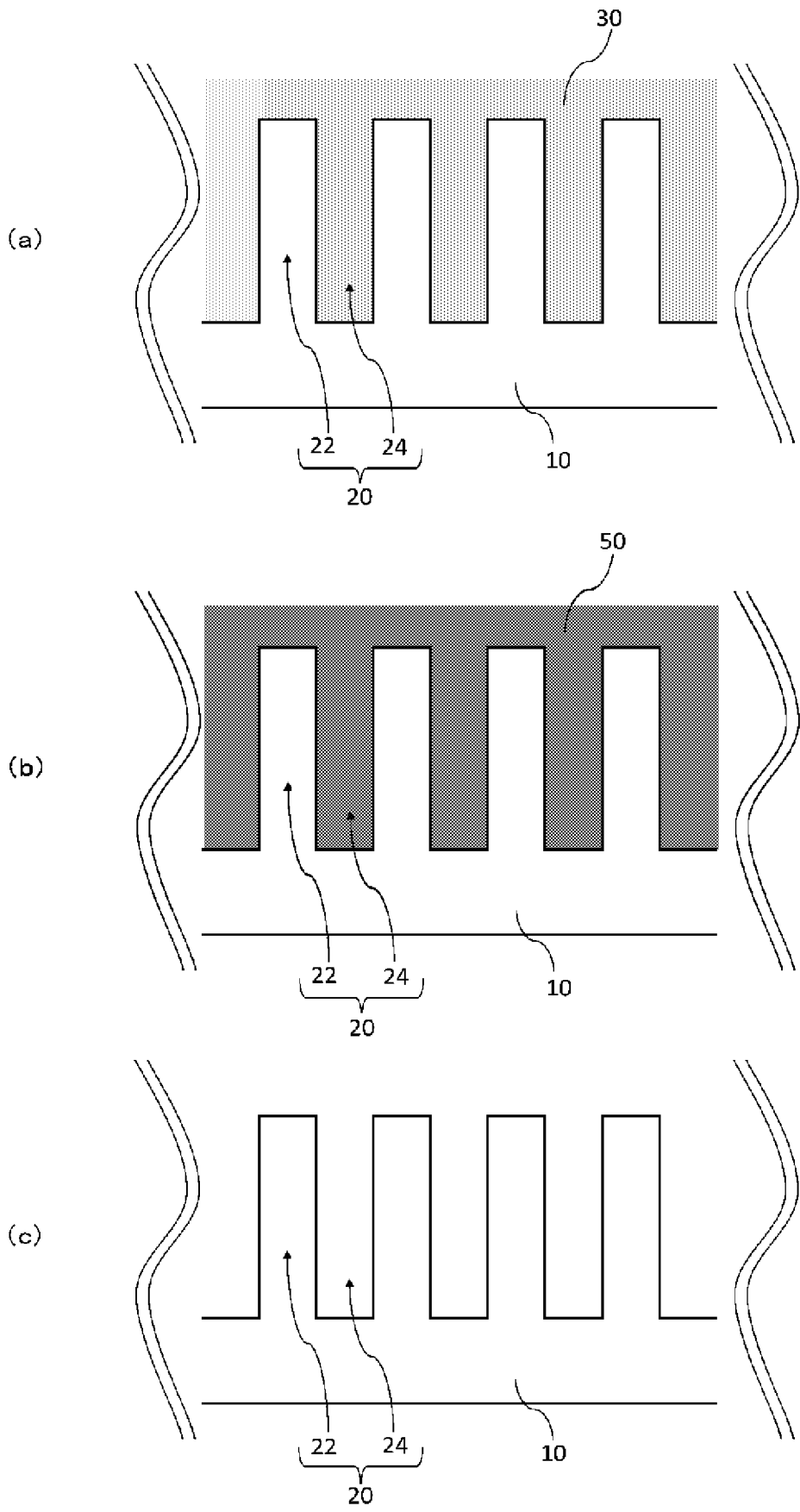
【請求項13】 如請求項 12 所述之基板的製造方法，其中前述基板係於前述表面具有前述圖案尺寸為  $20 \text{ nm}$  以下之前述凹凸結構者。

【請求項14】 如請求項 1 或 2 所述之基板的製造方法，其中前述昇華性膜形成組成物不含水或以相對於前述昇華性物質 100 質量%為 10 質量%以下之含量含有水。

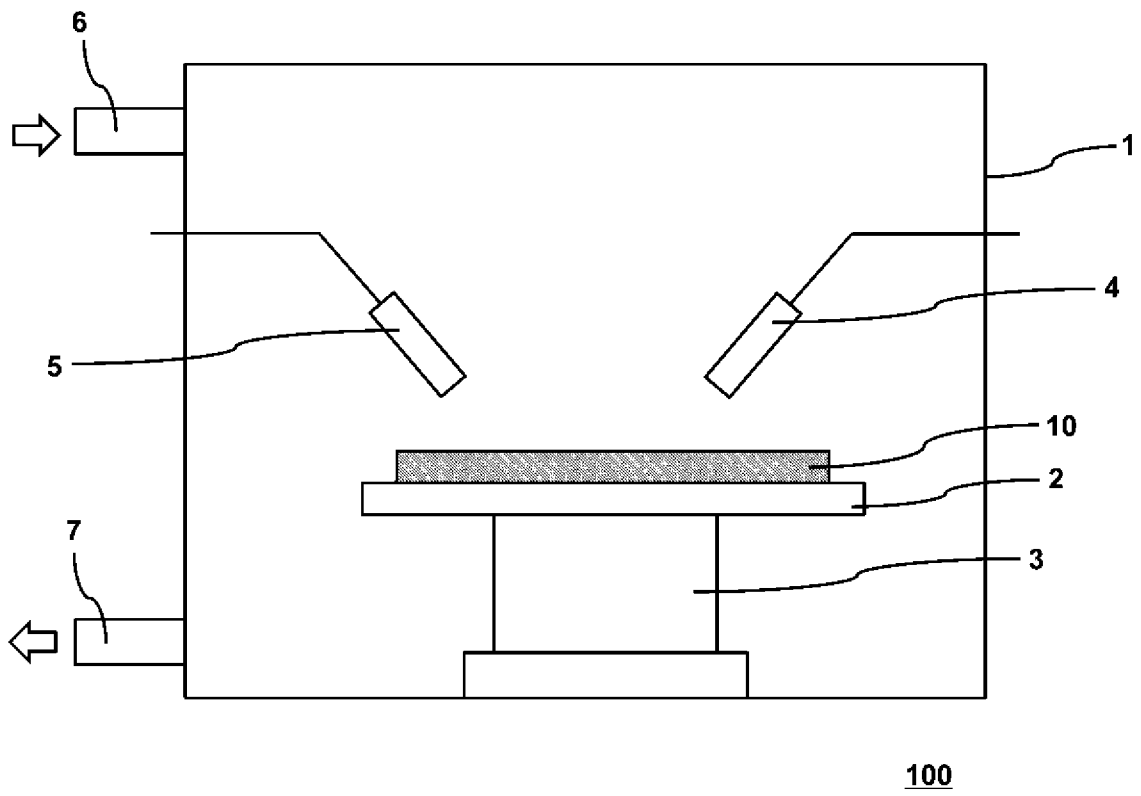
【請求項15】 一種昇華乾燥方法，其係包含昇華乾燥工序的昇華乾燥方法，所述昇華乾燥工序，使由昇華性物質或包含昇華性物質之昇華性膜形成組成物而成之膜凝固並透過昇華來去除；其中

在前述昇華乾燥工序中，將在前述膜之周遭之氣體環境在 1 大氣壓下的露點溫度定為  $T_{dp}^{\circ}\text{C}$ ，將凝固過程之前述膜在表面溫度中的最低溫度定為  $T_{min}^{\circ}\text{C}$ 時，控制成  $T_{dp}$  及  $T_{min}$  滿足  $T_{min} > T_{dp}$ 。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】