



(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 I837643 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：111114357

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 15 日

(51)Int. Cl. : H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2021/04/16 日本 2021-069639

(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

日商大金工業股份有限公司(日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：石津岳明 ISHIZU, TAKAAKI (JP)；小林健司 KOBAYASHI, KENJI (JP)；太田喬
OTA, TAKASHI (JP)；並川敬 NAMIKAWA, TAKASHI (JP)；細田一輝 HOSODA,
KAZUKI (JP)

(74)代理人：張耀暉；李元戎；莊志強

(56)參考文獻：

TW I221316

TW 201806010A

TW 202004109A

審查人員：蕭允政

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：10 共 55 頁

(54)名稱

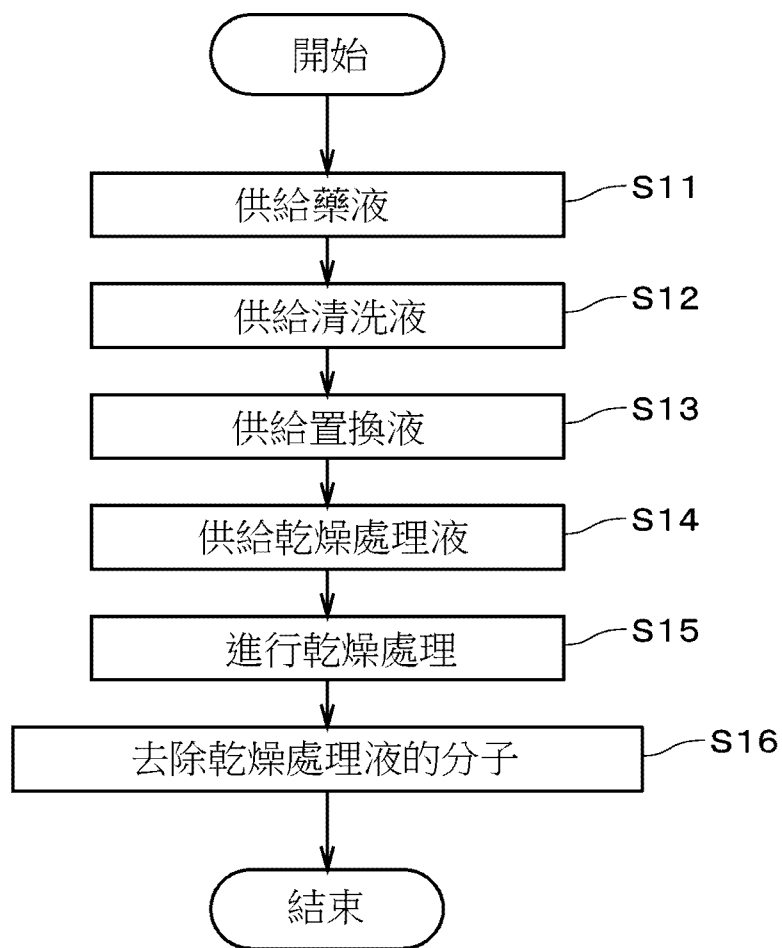
基板處理方法、基板處理裝置以及乾燥處理液

(57)摘要

基板處理方法係具備：對基板的表面供給藥液之工序(步驟 S11)；在步驟 S11 之後，對基板的表面供給清洗液之工序(步驟 S12)；在步驟 S12 之後，使經過加熱的乾燥處理液接觸至基板的表面之工序(步驟 S14)；以及在步驟 S14 之後，從基板的表面去除乾燥處理液，藉此使基板乾燥之工序(步驟 S15)。乾燥處理液的表面張力係比清洗液的表面張力還低。乾燥處理液的沸點係比清洗液的沸點還高。在步驟 S14 中接觸至基板的表面之乾燥處理液的溫度為清洗液的沸點以上且未滿乾燥處理液的沸點之預定的接觸溫度。藉此，能抑制乾燥處理時的圖案的崩壞。

The substrate processing method includes a step of supplying a chemical solution to the surface of a substrate (step S11), a step of supplying a rinse solution to the surface of the substrate after step S11 (step S12), a step of bringing a heated dry processing solution into contact with the surface of the substrate after step S12 (step S14), and a step of drying the substrate by removing the dry processing solution from the surface of the substrate after step S14 (step S15). The surface tension of the dry processing solution is lower than that of the rinse solution. The boiling point of the dry processing solution is higher than that of the rinse solution. The temperature of the dry processing solution contacting the surface of the substrate in step S14 is a predetermined contact temperature above the boiling point of the rinse solution and below the boiling point of the dry processing solution. This prevents the collapse of the pattern during the drying process.

指定代表圖：



【圖5】



I837643

【發明摘要】

【中文發明名稱】 基板處理方法、基板處理裝置以及乾燥處理液

【英文發明名稱】 SUBSTRATE PROCESSING METHOD, SUBSTRATE

PROCESSING APPARATUS, AND DRY PROCESSING SOLUTION

【中文】

基板處理方法係具備：對基板的表面供給藥液之工序(步驟 S11)；在步驟 S11 之後，對基板的表面供給清洗液之工序(步驟 S12)；在步驟 S12 之後，使經過加熱的乾燥處理液接觸至基板的表面之工序(步驟 S14)；以及在步驟 S14 之後，從基板的表面去除乾燥處理液，藉此使基板乾燥之工序(步驟 S15)。乾燥處理液的表面張力係比清洗液的表面張力還低。乾燥處理液的沸點係比清洗液的沸點還高。在步驟 S14 中接觸至基板的表面之乾燥處理液的溫度為清洗液的沸點以上且未滿乾燥處理液的沸點之預定的接觸溫度。藉此，能抑制乾燥處理時的圖案的崩壞。

【英文】

The substrate processing method includes a step of supplying a chemical solution to the surface of a substrate (step S11), a step of supplying a rinse solution to the surface of the substrate after step S11 (step S12), a step of bringing a heated dry processing solution into contact with the surface of the substrate after step S12 (step S14), and a step of drying the substrate by removing the dry processing solution from the surface of the substrate after step S14 (step S15). The surface tension of the dry processing solution is lower than that of the rinse solution. The boiling point of the dry processing solution is higher than that of the rinse solution. The temperature of the dry processing solution contacting the surface of the substrate in step S14 is a

predetermined contact temperature above the boiling point of the rinse solution and below the boiling point of the dry processing solution. This prevents the collapse of the pattern during the drying process.

【指定代表圖】 圖5。

【代表圖之符號簡單說明】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 基板處理方法、基板處理裝置以及乾燥處理液

【英文發明名稱】 SUBSTRATE PROCESSING METHOD, SUBSTRATE

PROCESSING APPARATUS, AND DRY PROCESSING SOLUTION

【技術領域】

【0001】 本發明係有關於一種用以處理基板之技術以及使用於基板的處理之乾燥處理液。

[相關申請案的參照]

本申請案係主張2021年4月16日所申請的日本專利申請案JP2021-069639的優先權，將日本專利申請案JP2021-069639的全部的揭示內容援用於本申請案。

【先前技術】

【0002】 以往，在半導體基板(以下簡稱為「基板」)的製造工序中對基板施予各種處理。例如，對基板的表面供給蝕刻液等藥液並進行藥液處理。此外，在藥液處理結束後，對基板供給清洗(rinse)液並進行清洗處理後，進行基板的乾燥處理。

【0003】 在於基板的表面形成有細微的圖案(pattern)之情形中，液體的表面張力係作用至形成於圖案間的液面(亦即液體與空氣之間的界面)與圖案之間的接觸位置。由於典型上作為上述清洗液所使用之水的表面張力大，因此會有在清洗處理後的乾燥處理中圖案崩壞之虞。

【0004】 因此，在日本特開2017-117954號公報(文獻1)中揭示了一種技術：為了抑制圖案的崩壞，將表面張力比水還小的IPA(isopropyl alcohol；異丙醇)

供給至清洗處理後的基板上並與水置換後，從基板上將該IPA去除從而進行基板的乾燥處理。在文獻1中，作為取代IPA之液體，亦能例舉表面張力比水還小的HFE(hydrofluoroether；氫氟醚)、甲醇、乙醇等。

【0005】此外，在日本特開2013-157625號公報(文獻2)中揭示了一種技術：為了抑制圖案的崩壞，將IPA供給至清洗處理後的基板上並與水置換後，將疏水化劑供給至基板上從而將基板的上表面疏水化，進一步地將IPA供給至基板上與疏水化劑置換後，從基板上將該IPA去除從而進行基板的乾燥處理。在文獻2中，作為取代IPA之液體，亦能例舉表面張力比水還小的HFE、HFC(hydrofluorocarbon；氫氟碳)、甲醇、乙醇等。

【0006】近年來，伴隨著基板上的圖案的高縱橫比(high aspect ratio)化，圖案變得容易崩壞，故謀求乾燥處理時進一步地抑制圖案的崩壞。

【發明內容】

【0007】本發明係著眼於一種用以處理基板之基板處理方法，目的在於抑制乾燥處理時的圖案的崩壞。

【0008】本發明的實施形態之一的基板處理方法係具備：工序a，係對基板的表面供給藥液；工序b，係在前述工序a之後，對前述基板的表面供給清洗液；工序c，係在前述工序b之後，使經過加熱的乾燥處理液接觸至前述基板的前述表面；以及工序d，係在前述工序c之後，從前述基板的前述表面去除前述乾燥處理液，藉此使前述基板乾燥。前述乾燥處理液的表面張力係比前述清洗液的表面張力還低。前述乾燥處理液的沸點係比前述清洗液的沸點還高。在前述工序c中接觸至前述基板的前述表面之前述乾燥處理液的溫度為

前述清洗液的沸點以上且未滿前述乾燥處理液的沸點之預定的接觸溫度。

【0009】 依據該基板處理方法，能抑制乾燥處理時的圖案的崩壞。

【0010】 較佳為，前述基板處理方法係進一步具備：工序e，係在前述工序d之後，加熱前述基板，藉此去除吸附於前述基板的前述表面之前述乾燥處理液的分子。

【0011】 較佳為，前述工序d以及前述工序e係在同一個腔室(chamber)內進行。

【0012】 較佳為，前述基板處理方法係在前述工序b與前述工序c之間進一步具備下述工序：對前述基板的前述表面供給置換液，將接觸至前述基板的前述表面之前述清洗液置換成前述置換液。在前述工序c中，接觸至前述基板的前述表面之前述置換液係被置換成前述乾燥處理液。

【0013】 較佳為，在前述工序c中，預先被加熱至前述接觸溫度的前述乾燥處理液係被供給至前述基板的前述表面。

【0014】 較佳為，在前述工序c中，加熱接觸至前述基板的前述表面後的前述乾燥處理液，藉此使前述乾燥處理液升溫至前述接觸溫度。

【0015】 較佳為，前述接觸溫度與前述乾燥處理液的沸點之差為65°C以下。

【0016】 較佳為，在前述工序c中，前述接觸溫度的前述乾燥處理液對於前述基板的前述表面之接觸時間為10秒以上。

【0017】 較佳為，前述乾燥處理液係包含含氟醇 (fluorine-containing alcohol)。

【0018】 較佳為，前述含氟醇係於終端具有 $-CF_2H$ 。

【0019】 較佳為，前述含氟醇係於終端具有 $-CF_3$ 。

【0020】 較佳為，前述含氟醇的分子式所含有的C的數量為4以上。

【0021】 本發明亦著眼於一種用以處理基板之基板處理裝置。本發明的較佳實施形態之一的基板處理裝置係具備：藥液供給部，係對基板的表面供給藥液；清洗液供給部，係對前述基板的前述表面供給清洗液；乾燥處理液供給部，係對前述基板的前述表面供給經過加熱的乾燥處理液；以及乾燥處理部，係從前述基板的前述表面去除前述乾燥處理液，藉此使前述基板乾燥。前述乾燥處理液的表面張力係比前述清洗液的表面張力還低。前述乾燥處理液的沸點係比前述清洗液的沸點還高。接觸至前述基板的前述表面之前述乾燥處理液的溫度為前述清洗液的沸點以上且未滿前述乾燥處理液的沸點之預定的接觸溫度。

【0022】 較佳為，前述乾燥處理液係包含含氟醇。

【0023】 本發明亦著眼於一種使用於基板的處理之乾燥處理液。基板處理方法係使用本發明的較佳實施形態之一的乾燥處理液，並具備：工序a，係對基板的表面供給藥液；工序b，係在前述工序a之後，對前述基板的表面供給清洗液；工序c，係在前述工序b之後，使經過加熱的乾燥處理液接觸至前述基板的前述表面；以及工序d，係在前述工序c之後，從前述基板的前述表面去除前述乾燥處理液，藉此使前述基板乾燥。前述乾燥處理液係包含含氟醇；前述乾燥處理液的表面張力係比前述清洗液的表面張力還低。前述乾燥處理液的沸點係比前述清洗液的沸點還高。在前述工序c中接觸至前述基板的前述表面之前述乾燥處理液的溫度為前述清洗液的沸點以上且未滿前述乾燥處理液的沸點之預定的接觸溫度。

【0024】 參照隨附的圖式並藉由以下所進行的本發明的詳細的說明，更明瞭上述目的以及其他的目的、特徵、態樣以及優點。

【圖式簡單說明】

【0025】

[圖1]係顯示第一實施形態的基板處理系統之俯視圖。

[圖2]係顯示基板處理裝置的構成之側視圖。

[圖3]係顯示控制部的構成之圖。

[圖4]係顯示氣液供給部之方塊圖。

[圖5]係顯示基板的處理的流程之圖。

[圖6A]係示意性地顯示吸附於基板之第一乾燥處理液的分子之圖。

[圖6B]係示意性地顯示吸附於基板之第二乾燥處理液的分子之圖。

[圖6C]係示意性地顯示吸附於基板之第三乾燥處理液的分子之圖。

[圖7]係顯示圖案崩壞率之圖。

[圖8]係顯示圖案崩壞率之圖。

[圖9]係顯示第二實施形態的基板處理系統之俯視圖。

[圖10]係顯示第一處理部以及升降機(lifter)之側視圖。

【實施方式】

【0026】 圖1係顯示具備本發明的第一實施形態的基板處理裝置之基板處理系統10的佈局之示意性的俯視圖。基板處理系統10為用以處理半導體基板9(以下簡稱為「基板9」)之系統。基板處理系統10係具備索引區(indexer block)101以

及處理區102，處理區102係結合至索引區101。

【0027】索引區101係具備承載器(carrier)保持部104、索引機器人(indexer robot)105(亦即基板搬運機構)以及索引機器人移動機構106。承載器保持部104係保持複數個承載器107，承載器107係能收容複數片基板9。複數個承載器107(例如FOUP(Front Opening Unified Pod；前開式晶圓傳送盒))係以排列於水平的承載器排列方向(亦即圖1中的上下方向)的狀態被承載器保持部104保持。索引機器人移動機構106係使索引機器人105於承載器排列方向移動。索引機器人105進行：搬出動作，係從承載器107搬出基板9；以及搬入動作，係將基板9搬入至被承載器保持部104保持的承載器107。基板9係被索引機器人105以水平的姿勢搬運。

【0028】另一方面，處理區102係具備：複數個(例如四個以上)處理單元108，係處理基板9；以及中心機器人(center robot)109(亦即基板搬運機構)。複數個處理單元108係以俯視觀看時圍繞中心機器人109之方式配置。在複數個處理單元108中，對基板9施予各種處理。後述的基板處理裝置為複數個處理單元108中的一個處理單元108。中心機器人109係進行：搬入動作，係將基板9搬入至處理單元108；以及搬出動作，係從處理單元108搬出基板9。再者，中心機器人109係在複數個處理單元108之間搬運基板9。基板9係被中心機器人109以水平的姿勢搬運。中心機器人109係從索引機器人105接取基板9，並將基板9傳遞至索引機器人105。

【0029】圖2係顯示基板處理裝置1的構成之俯視圖。基板處理裝置1為葉片式的裝置，用以逐片地處理基板9。基板處理裝置1係對基板9供給處理液從而進行液體處理。在圖2中以剖面顯示基板處理裝置1的構成的一部分。

【0030】基板處理裝置1係具備基板保持部31、基板旋轉機構33、氣液供

給部5、阻隔部6、基板加熱部7、控制部8以及腔室11。基板保持部31、基板旋轉機構33、阻隔部6以及基板加熱部7等係被收容至腔室11的內部空間。於腔室11的頂蓋部設置有氣流形成部12，氣流形成部12係對腔室11的內部空間供給氣體從而形成朝下方流動的氣流(所謂的降流(down flow))。作為氣流形成部12，例如利用FFU(fan filter unit；風扇過濾器單元)。

【0031】 控制部8係配置於腔室11的外部，並控制基板保持部31、基板旋轉機構33、氣液供給部5、阻隔部6以及基板加熱部7等。如圖3所示，控制部8係例如具備有處理器81、記憶體82、輸入輸出部83以及匯流排84之一般的電腦。匯流排84為訊號電路，用以連接處理器81、記憶體82以及輸入輸出部83。記憶體82係儲存程式以及各種資訊。處理器81係依循儲存於記憶體82的程式等，一邊利用記憶體82等一邊執行各種處理(例如數值計算)。輸入輸出部83係具備鍵盤85、滑鼠86、顯示器87以及發送部等，鍵盤85以及滑鼠86係用以受理來自操作者的輸入，顯示器87係用以顯示來自處理器81的輸出等，發送部係用以發送來自處理器81的輸出等。此外，控制部8亦可為可程式邏輯控制器(PLC；Programmable Logic Controller)或者電路基板等。控制部8亦可包含電腦系統、PLC以及電路基板等中任意的複數個構成。

【0032】 圖2所示的基板保持部31以及基板旋轉機構33係分別為自轉夾具(spin chuck)的一部分，用以保持基板9並使基板9旋轉。基板保持部31係與水平狀態的基板9的下側的主表面(以下亦稱為「下表面92」)對向，並從下側保持基板9。基板保持部31係例如為機械夾具，用以機械性地支撐基板9。基板保持部31係具備基座部311以及複數個夾具312。基座部311為以朝向上下方向的中心軸J1作為中心之略圓板狀的構件。基板9係配置於基座部311的上方。基座部311的

直徑係比基板9的直徑稍大。

【0033】 複數個夾具312係配置於基座部311的上表面的外周部中之以中心軸J1作為中心之周方向(以下亦簡稱為「周方向」)。複數個夾具312係例如略等角度間隔地配置於周方向。在基板保持部31中，藉由複數個夾具312保持基板9的外緣部。此外，基板保持部31亦可為具有其他構造的夾具，例如為用以吸附並保持基板9的下表面92的中央部之真空夾具等。

【0034】 基板旋轉機構33係配置於基板保持部31的下方。基板旋轉機構33係以中心軸J1作為中心將基板9與基板保持部31一起旋轉。基板旋轉機構33係具備軸331以及馬達332。軸331為以中心軸J1作為中心之略圓筒狀的構件。軸331係於上下方向延伸並連接於基板保持部31的基座部311的下表面中央部。馬達332為用以使軸331旋轉之電動旋轉式馬達。此外，基板旋轉機構33亦可為具有其他構造的馬達(例如中空馬達等)。

【0035】 氣液供給部5係對基板9個別地供給複數種類的處理液，從而對基板9進行液體處理。此外，氣液供給部5係朝向基板9供給惰性氣體。該複數種類的處理液係包括後述的藥液、清洗液、置換液以及乾燥處理液。

【0036】 氣液供給部5係具備第一噴嘴51、第二噴嘴52、第三噴嘴53以及第四噴嘴54。第一噴嘴51、第二噴嘴52、第三噴嘴53以及第四噴嘴54係分別從基板9的上方朝向基板9的上側的主表面(以下亦稱為「上表面91」)噴出不同種類的處理液。於基板9的上表面91預先形成有細微的圖案。該細微的圖案係例如為具有高縱橫比的圖案。第一噴嘴51、第二噴嘴52、第三噴嘴53以及第四噴嘴54係例如由具有鐵氟龍(註冊商標)等之高的耐藥品性的樹脂所形成。

【0037】 此外，在氣液供給部5中，第一噴嘴51、第二噴嘴52、第三噴嘴

53以及第四噴嘴54中的兩個以上的噴嘴亦可彙整成一個共用噴嘴。在此情形中，共用噴嘴係分別作為該兩個以上的噴嘴發揮作用。亦可於共用噴嘴的內部設置有針對每種處理液的個別流路，亦可於共用噴嘴的內部設置有供複數種類的處理液流動的共用流路。此外，第一噴嘴51、第二噴嘴52、第三噴嘴53以及第四噴嘴54各者亦可藉由兩個以上的噴嘴所構成。

【0038】此外，氣液供給部5係進一步具備第一噴嘴移動機構511、第二噴嘴移動機構521、第三噴嘴移動機構531以及第四噴嘴移動機構541。第一噴嘴移動機構511係將第一噴嘴51在基板9的上方的供給位置與比基板9的外緣還要中心軸J1作為中心之徑方向(以下亦簡稱為「徑方向」)外側的退避位置之間略水平地移動。第二噴嘴移動機構521係將第二噴嘴52在基板9的上方的供給位置與比基板9的外緣還要徑方向外側的退避位置之間略水平地移動。第三噴嘴移動機構531係將第三噴嘴53在基板9的上方的供給位置與比基板9的外緣還要徑方向外側的退避位置之間略水平地移動。第四噴嘴移動機構541係將第四噴嘴54在基板9的上方的供給位置與比基板9的外緣還要徑方向外側的退避位置之間略水平地移動。第一噴嘴移動機構511係具備例如連接於第一噴嘴51之電動線性馬達、汽缸(air cylinder)或者滾珠螺桿(ball screw)以及電動旋轉式馬達。第二噴嘴移動機構521、第三噴嘴移動機構531以及第四噴嘴移動機構541亦同樣。

【0039】阻隔部6係具備頂板(top plate)61、頂板旋轉機構62以及頂板移動機構63。頂板61為以中心軸J1作為中心之略圓板狀的構件，且配置於基板保持部31的上方。頂板61的直徑係比基板9的直徑稍大。頂板61為與基板9的上表面91對向之對向構件，且為用以遮蔽基板9的上方的空間之遮蔽板。

【0040】頂板旋轉機構62係配置於頂板61的上方。頂板旋轉機構62係以中

心軸J1作為中心旋轉頂板61。頂板旋轉機構62係具備軸621以及馬達622。軸621為以中心軸J1作為中心之略圓筒狀的構件。軸621係於上下方向延伸，且連接於頂板61的上表面的中央部。馬達622為用以使軸621旋轉之電動旋轉式馬達。此外，頂板旋轉機構62亦可為具有其他構造的馬達(例如中空馬達等)。

【0041】 頂板移動機構63係在基板9的上方將頂板61於上下方向移動。頂板移動機構63係具備例如連接於軸621之電動線性馬達、汽缸或者滾珠螺桿以及電動旋轉式馬達。

【0042】 基板加熱部7係具備光線照射部71，光線照射部71係對基板9照射光線從而加熱基板9。在圖1所示的例子中，光線照射部71係設置於頂板61，從頂板61的下表面朝向基板9的上表面91照射光線，藉此加熱基板9。光線照射部71係具備例如內置於頂板61的下表面之複數個LED(Light Emitting Diode;發光二極體)。該複數個LED係例如略均等地配置於頂板61的下表面中之以中心軸J1作為中心之略圓環狀的區域，用以對基板9的上表面91整體照射光線。光線照射部71亦可與頂板61獨立地設置，朝向基板9的上表面91照射光線。或者，光線照射部71亦可對基板9的下表面92照射光線，藉此加熱基板9。在此情形中，光線照射部71亦可設置於基板保持部31的基座部311。基板加熱部7亦可藉由光線照射以外的方法(例如電熱線加熱器或者供給加熱流體)來加熱基板9。

【0043】 氣液供給部5係進一步具備上噴嘴55以及下噴嘴56。上噴嘴55係配置於頂板旋轉機構62的軸621的內部。上噴嘴55的下端部係從設置於頂板61的中央部的開口朝向下方向突出，並於上下方向與基板9的上表面91的中央部對向。上噴嘴55係朝向基板9的上表面91供給惰性氣體。下噴嘴56係配置於基板旋轉機構33的軸331的內部。下噴嘴56的上端部係從設置於基板保持部31的基座部311

的中央部的開口朝向上方突出，並於上下方向與基板9的下表面92的中央部對向。在需要對基板9的下表面92進行液體處理之情形中，下噴嘴56係朝向基板9的下表面92供給處理液。或者，下噴嘴56亦可被利用於對基板9的下表面92供給氣體(例如經過加熱的惰性氣體)。

【0044】圖4係顯示基板處理裝置1的氣液供給部5之方塊圖。第一噴嘴51係經由配管513以及閥514連接於藥液供給源512。藉由控制部8(參照圖2)的控制打開閥514，藉此被利用於基板9的藥液處理之藥液係從第一噴嘴51的前端朝基板9的上表面91被噴出。亦即，第一噴嘴51為藥液供給部，用以對基板9供給藥液。藥液係例如為氫氟酸(hydrofluoric acid)。藥液亦可為氫氟酸以外的液體。藥液亦可為包含例如硫酸、醋酸、硝酸、鹽酸、氫氟酸、氨水、過氧化氫水、有機酸(例如檸檬酸、草酸)、有機鹼(例如TMAH(tetramethyl ammonium hydroxide；氫氧化四甲銨)等)、界面活性劑或者防腐蝕劑中的至少一者之液體。

【0045】第二噴嘴52係經由配管523以及閥524連接於清洗液供給源522。藉由控制部8的控制打開閥524，藉此被利用於基板9的清洗處理之清洗液係從第二噴嘴52的前端朝向基板9的上表面91被噴出。亦即，第二噴嘴52為清洗液供給部，用以對基板9供給清洗液。清洗液係例如為DIW(deionized water；去離子水)。清洗液亦可為DIW以外的液體。清洗液係例如為碳酸水、電解離子水、氫水、臭氧水以及稀釋濃度為10ppm至100ppm左右的鹽酸水中的任一種。

【0046】第三噴嘴53係經由配管533以及閥534連接於置換液供給源532。藉由控制部8的控制打開閥534，藉此被利用於清洗液的置換處理之置換液係從第三噴嘴53的前端朝基板9的上表面91被噴出。亦即，第三噴嘴53為置換液供給部，用以對基板9供給置換液。所謂置換處理為下述處理：對基板9供給置換液，

藉此將基板9上的清洗液置換成置換液。利用下述液體作為置換液：與前述清洗液的親和性較高且與後述的乾燥處理液的親和性也較高的液體。置換液係例如為IPA(液丙醇)。置換液亦可為IPA以外的液體。置換液亦可為例如甲醇(methanole)或者乙醇(ethanol)等。

【0047】 第四噴嘴54係經由配管543、閥544以及液體加熱部545連接於乾燥處理液供給源542。液體加熱部545係因應需要預先加熱被利用於基板9的乾燥處理的乾燥處理液。液體加熱部545係例如為電熱線加熱器。藉由控制部8的控制打開閥544，藉此從第四噴嘴54的前端朝基板9的上表面91噴出經過加熱的乾燥處理液。亦即，第四噴嘴54為乾燥處理液供給部，用以對基板9供給經過加熱的乾燥處理液並使乾燥處理液接觸至基板9。

【0048】 乾燥處理液較佳為包含含氟醇。該含氟醇係例如為於終端具有「 $-\text{CF}_2\text{H}$ (二氟甲基(difluoromethyl group))」或者「 $-\text{CF}_3$ (三氟甲基(trifluoromethyl group))」之含氟醇。所謂終端係指含氟醇的分子中之與氟化烷基鏈(fluorinated alkyl group chain)的「 $-\text{OH}$ (羥基(hydroxy group))」相反側的端部。此外，在氟化烷基鏈分支之情形中，該終端亦可為主鏈的終端，亦可為支鏈的終端。乾燥處理液的表面張力係比上述清洗液的表面張力還低。乾燥處理液的沸點係比清洗液的沸點還高。此外，乾燥處理液為不會與基板9的表面以及形成於基板9上的上述圖案產生化學反應之液體。含氟醇的分子式所含有的C的數量較佳為3以上，更佳為4以上。此外，含氟醇的分子式所含有的C的數量較佳為8以下，更佳為7以下。藉由含氟醇的分子式所含有的C的數量設定為7以下，能避免成為PFOA(perfluorooctanoic acid；全氟辛酸)規制的對象。

【0049】 乾燥處理液係例如為包含 1H,1H,7H- 十二氟庚醇

(Dodecafluoroheptanol) (示性式(rational formula)為 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$)作為含氟醇之液體(以下亦稱為「第一乾燥處理液」)。此外，乾燥處理液亦可為包含1H,1H,3H-四氟丙醇(Tetrafluoropropanol) (示性式為 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$)作為含氟醇之液體(以下亦稱為「第二乾燥處理液」)。或者，乾燥處理液亦可為包含2-(全氟己基)乙醇(2-(Perfluorohexyl)ethanol)(示性式為 $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)作為含氟醇之液體(以下亦稱為「第三乾燥處理液」)。第一乾燥處理液以及第二乾燥處理液係包含含氟醇且該含氟醇於終端具有 $-\text{CF}_2\text{H}$ 。此外，第三乾燥處理液係包含含氟醇且該含氟醇於終端具有 $-\text{CF}_3$ 。

【0050】 上述乾燥處理液亦可為第一乾燥處理液、第二乾燥處理液以及第三乾燥處理液以外的液體。此外，乾燥處理液係可為一種類的液體，亦可為含有兩種類以上的液體之混合液。較佳為，該乾燥處理液係包含從第一乾燥處理液、第二乾燥處理液以及第三乾燥處理液所構成的群組所選擇的至少一個以上的液體。

【0051】 在本實施形態中，第一乾燥處理液係實質性地僅由1H,1H,7H-十二氟庚醇所構成。第二乾燥處理液係實質性地僅由1H,1H,3H-四氟丙醇所構成。第三乾燥處理液係實質性地僅由2-(全氟己基)乙醇所構成。第一乾燥處理液的分子量為 $332.1(\text{g/mol})$ ，比重(d_{20})為 $1.76(\text{g/cm}^3)$ ，沸點為 169°C 至 170°C 。第二乾燥處理液的分子量為 $132.1(\text{g/mol})$ ，比重(d_{20})為 $1.49(\text{g/cm}^3)$ ，沸點為 109°C 至 110°C 。第三乾燥處理液的分子量為 $364.1(\text{g/mol})$ ，比重(d_{20})為 $1.68(\text{g/cm}^3)$ ，沸點為 190°C 至 200°C 。第一乾燥處理液、第二乾燥處理液以及第三乾燥處理液皆能從日本大金工業株式會社取得。

【0052】 在基板處理裝置1中，從第一噴嘴51對基板9供給藥液時，第一噴

嘴51係位於供給位置，第二噴嘴52、第三噴嘴53以及第四噴嘴54係位於退避位置。從第二噴嘴52對基板9供給清洗液時，第二噴嘴52係位於供給位置，第一噴嘴51、第三噴嘴53以及第四噴嘴54係位於退避位置。從第三噴嘴53對基板9供給置換液時，第三噴嘴53係位於供給位置，第一噴嘴51、第二噴嘴52以及第四噴嘴54係位於退避位置。從第四噴嘴54對基板9供給乾燥處理液時，第四噴嘴54係位於供給位置，第一噴嘴51、第二噴嘴52以及第三噴嘴53係位於退避位置。

【0053】 上噴嘴55係經由配管553以及閥554連接於氣體供給源552。藉由控制部8的控制打開閥554，藉此氮(N₂)氣體等惰性氣體係從上噴嘴55的前端被供給至基板9的上表面91與頂板61(參照圖2)的下表面之間的空間。該惰性氣體亦可為氮以外的氣體(例如氬(Ar)氣體)。

【0054】 下噴嘴56係經由配管563以及閥564連接於流體供給源562。藉由控制部8的控制打開閥564，藉此流體從下噴嘴56的前端朝向基板9的下表面92的中央部被噴出。從下噴嘴56供給的流體係可為例如液體，亦可為氣體。此外，該流體亦可為被加熱至比常溫(例如25°C)還高的溫度之流體。

【0055】 接著，參照圖5說明圖2的基板處理裝置1中的基板9的處理的流程。在基板處理裝置1中，首先，於上表面91預先形成有細微的圖案的基板9係以水平狀態被基板保持部31保持。接著，從上噴嘴55開始供給惰性氣體(例如氮氣體)。從上噴嘴55供給的惰性氣體的流量係例如為10公升/分鐘。此外，基板旋轉機構33開始旋轉基板9。基板9的旋轉速度係例如為800rpm至1000rpm。再者，頂板旋轉機構62開始旋轉頂板61。頂板61的旋轉方向以及旋轉速度係例如與基板9的旋轉方向以及旋轉速度相同。頂板61的上下方向的位置為能夠在與基板9之間配置第一噴嘴51等之位置(以下亦稱為「第一處理位置」)。

【0056】 接著，在第一噴嘴51位於供給位置的狀態下，從第一噴嘴51對基板9的上表面91的中央部供給藥液(例如氫氟酸)(步驟S11)。被供給至基板9的中央部之藥液係藉由基板9的旋轉所致使的離心力從基板9的中央部朝徑方向外側方向擴展，從而被賦予至基板9的上表面91整體。藥液係從基板9的外緣朝徑方向外側方向飛散或者流出。從基板9上飛散或者流出的藥液係被省略圖示的罩杯(cup)部等接住並回收。針對其他的處理液亦同樣。在基板處理裝置1中，對基板9賦予藥液預定時間，藉此進行基板9的藥液處理。

【0057】 當結束基板9的藥液處理時，停止噴出藥液的第一噴嘴51係從供給位置移動至退避位置，第二噴嘴52係從退避位置移動至供給位置。接著，從第二噴嘴52對基板9的上表面91的中央部供給清洗液(例如DIW)(步驟S12)。供給清洗液時的基板9的旋轉速度係例如為800rpm至1200rpm。被供給至基板9的中央部之清洗液係藉由基板9的旋轉所致使的離心力從基板9的中央部朝徑方向外側方向擴展，藉此被賦予至基板9的上表面91整體。基板9上的藥液係藉由清洗液朝徑方向外側方向移動，藉此從基板9上被去除。在基板處理裝置1中，對基板9賦予清洗液預定時間，藉此進行基板9的清洗處理。

【0058】 當藥液從基板9上被去除時(亦即當基板9上的藥液全部被置換成清洗液時)，基板9的旋轉速度係降低。藉此，於基板9的上表面91上形成並維持有清洗液的液膜。基板9的旋轉速度係例如為10rpm。清洗液的液膜係覆蓋基板9的上表面91整體。當形成有清洗液的液膜時，停止從第二噴嘴52噴出清洗液，第二噴嘴52係從供給位置退避至退避位置。基板9的旋轉速度係只要為基板9的上表面91不會乾燥之旋轉速度即可，例如亦可為10rpm以上。

【0059】 接著，第三噴嘴53係從退避位置移動至供給位置，從第三噴嘴53

對基板9的上表面91的中央部(亦即清洗液的液膜的中央部)供給置換液(步驟S13)。置換液係例如為IPA。供給置換液時的基板9的旋轉速度係例如為100rpm至300rpm。被供給至基板9的中央部的置換液係藉由基板9的旋轉所致使的離心力從基板9的中央部朝徑方向外側方向擴展，從而被賦予至基板9的上表面91整體。基板9上的清洗液(亦即接觸至基板9的上表面91的清洗液)係藉由置換液而朝向徑方向外側方向移動，從而從基板9上被去除。在基板處理裝置1中，對基板9賦予置換液預定時間，藉此進行將基板9上的清洗液置換成置換液的置換處理。

【0060】 當清洗液從基板9上被去除時(亦即當基板9上的清洗液全部被置換成置換液時)，基板9的旋轉速度係降低。藉此，於基板9的上表面91上形成並維持有置換液的液膜。基板9的旋轉速度係例如為10rpm。置換液的液膜係覆蓋基板9的上表面91整體。當形成有置換液的液膜時，停止從第三噴嘴53噴出置換液，第三噴嘴53係從供給位置退避至退避位置。基板9的旋轉速度係只要為基板9的上表面91不會乾燥之旋轉速度即可，例如亦可為10rpm以上。

【0061】 接著，第四噴嘴54係從退避位置移動至供給位置，從第四噴嘴54對基板9的上表面91的中央部(亦即置換液的液膜的中央部)供給乾燥處理液(步驟S14)。乾燥處理液係例如為上面所說明的第一乾燥處理液或者第二乾燥處理液。供給乾燥處理液時的基板9的旋轉速度係例如為100rpm至300rpm。被供給至基板9的中央部的乾燥處理液係藉由基板9的旋轉所致使的離心力從基板9的中央部朝徑方向外側方向擴展，從而被賦予至基板9的上表面91整體。基板9上的置換液(亦即接觸至基板9的上表面91的置換液)係藉由乾燥處理液而朝向徑方向外側方向移動，從而從基板9上被去除。在基板處理裝置1中，對基板9賦予乾燥處理液預定時間，藉此基板9上的置換液全部被置換成乾燥處理液。

【0062】 乾燥處理液係以在步驟S14中接觸至基板9的上表面91時的溫度成為預定的接觸溫度之方式在從第四噴嘴54被噴出之前預先被液體加熱部545(參照圖4)加熱。若考慮到與基板9的接觸導致乾燥處理液的溫度降低等時，較佳為從第四噴嘴54噴出的乾燥處理液的溫度係被設定成例如比接觸溫度還稍微高溫(然而未滿乾燥處理液的沸點)。此外，在不太會產生與基板9的接觸導致乾燥處理液的溫度降低之情形等中，從第四噴嘴54噴出的乾燥處理液的溫度例如亦可為與接觸溫度略相同。換言之，亦可對基板9的上表面91供給預先被加熱至接觸溫度的乾燥處理液。

【0063】 該接觸溫度為清洗液的沸點以上且未滿乾燥處理液的沸點之溫度。藉此，抑制基板9上的乾燥處理液的氣化，且即使在乾燥處理液混入有清洗液的成分(例如水分)之情形中，清洗液的成分亦會氣化並從乾燥處理液被去除。此外，在利用水作為清洗液之情形中，由於乾燥處理液係設定成清洗液的沸點以上，因此防止空氣中的水分結露並混入至乾燥處理液。較佳為，接觸溫度與乾燥處理液的沸點之差異為65°C以下。換言之，接觸溫度較佳為未滿乾燥處理液的沸點且比乾燥處理液的沸點還低65°C的溫度以上。

【0064】 從基板9上去除置換液後，從第四噴嘴54持續對基板9的上表面91供給經過加熱的乾燥處理液。藉此，接觸至基板9的上表面91之乾燥處理液的溫度係被維持在上述接觸溫度。在步驟S14中，接觸溫度的乾燥處理液係對基板9的上表面91整體接觸預定的接觸時間(較佳為10秒以上)。藉此，乾燥處理液的分子係吸附於基板9的上表面91以及基板9的上表面91上的上述圖案表面。

【0065】 圖6A係示意性地顯示吸附於基板9的上表面91之第一乾燥處理液(亦即1H,1H,7H-十二氟庚醇)的分子之圖。圖6B係示意性地顯示吸附於基板9的上

表面91之第二乾燥處理液(亦即1H,1H,3H-四氟丙醇)的分子之圖。圖6C係示意性地顯示吸附於基板9的上表面91之第三乾燥處理液(亦即2-(全氟己基)乙醇)的分子之圖。在圖6A至圖6C中以骨架結構式顯示第一乾燥處理液、第二乾燥處理液以及第三乾燥處理液的分子。

【0066】如圖6A所示，第一乾燥處理液的羥基(-OH)係與基板9的上表面91的氧原子(O)彼此吸引，藉此第一乾燥處理液的分子係吸附於基板9的上表面91。藉此，基板9的上表面91係成為被第一乾燥處理液的分子被覆的狀態。詳細而言，基板9的上表面91係成為被存在於第一乾燥處理液的分子的終端之一CF₂H被覆的狀態。在圖6B所示的第二乾燥處理液之情形中亦同樣地，第二乾燥處理液的分子係吸附於基板9的上表面91，基板9的上表面91係成為被存在於第二乾燥處理液的分子的終端之一CF₂H被覆的狀態。在圖6C所示的第三乾燥處理液之情形中亦同樣地，第三乾燥處理液的分子係吸附於基板9的上表面91，基板9的上表面91係成為被存在於第三乾燥處理液的分子的終端之一CF₃被覆的狀態。此外，由於圖6A至圖6C為示意圖，因此第一乾燥處理液、第二乾燥處理液以及第三乾燥處理液對於基板9之吸附方向以及吸附密度係與實際不同。

【0067】此外，針對基板9的上表面91上的圖案亦同樣地，第一乾燥處理液的分子係吸附於圖案表面，圖案表面係成為被存在於第一乾燥處理液的分子的終端之一CF₂H被覆的狀態。藉此，與於圖案表面未吸附有第一乾燥處理液之情形相比，圖案的表面自由能量係減少，第一乾燥處理液相對於圖案表面之接觸角係增大並接近90°。在第二乾燥處理液之情形中亦同樣地，第二乾燥處理液的分子係吸附於圖案表面，圖案表面係成為被存在於第二乾燥處理液的分子的終端之一CF₂H被覆的狀態。藉此，與於圖案表面未吸附有第二乾燥處理液之情

形相比，圖案的表面自由能量係減少，第二乾燥處理液相對於圖案表面之接觸角係增大並接近 90° 。在第三乾燥處理液之情形中亦同樣地，第三乾燥處理液的分子係吸附於圖案表面，圖案表面係成為被存在於第三乾燥處理液的分子的終端之 $-\text{CF}_3$ 被覆的狀態。藉此，與於圖案表面未吸附有第三乾燥處理液之情形相比，圖案的表面自由能量係減少，第三乾燥處理液相對於圖案表面之接觸角係增大並接近 90° 。即使在第一乾燥處理液、第二乾燥處理液以及第三乾燥處理液中的任一個乾燥處理液吸附於圖案表面之情形中，吸附有乾燥處理液之圖案的表面自由能量係比未吸附有乾燥處理液之矽(Si)的表面自由能量還低。

【0068】 在圖案表面上，含氟醇的分子的氟化烷基鏈愈長，則乾燥處理液的分子相對於圖案表面之吸附方向則愈接近垂直，且乾燥處理液的分子相對於圖案表面上之配向性愈高。圖6A所示的第一乾燥處理液的分子所含有的C的數量為7，圖6B所示的第二乾燥處理液的分子所含有的C的數量為3。如此，由於第一乾燥處理液的分子的氟化烷基鏈係比第二乾燥處理液的分子的氟化烷基鏈還長，因此第一乾燥處理液的分子的吸附方向係比第二乾燥處理液的分子的吸附方向還接近垂直。因此，第一乾燥處理液的分子係比第二乾燥處理液的分子還高密度地吸附於圖案表面。結果，使用第一乾燥處理液作為乾燥處理液之情形中，與使用第二乾燥處理液作為乾燥處理液之情形相比，圖案的表面自由能量的減少量變大，相對於圖案表面之接觸角係更接近 90° 。

【0069】 使接觸溫度的乾燥處理液接觸至基板9的上表面91整體後，當經過上述接觸時間時，停止從第四噴嘴54噴出乾燥處理液，第四噴嘴54從供給位置退避至退避位置。接著，頂板61係從第一處理位置下降並位於更接近基板9的上表面91之位置(以下亦稱為「第二處理位置」)。藉此，基板9的上表面91與頂

板61的下表面之間的空間係從周圍的空間(亦即基板9的徑方向外側的空間)實質性地被阻隔。

【0070】 接著，基板旋轉機構33增加對於基板9的旋轉速度，基板9被高速旋轉，藉此存在於基板9的上表面91上的乾燥處理液係藉由離心力朝徑方向外側方向移動並從基板9上被去除。在基板處理裝置1中，基板旋轉機構33持續高速旋轉基板9預定時間，藉此進行基板9的乾燥處理(所謂的旋乾(spin drying)處理)(步驟S15)。基板旋轉機構33為乾燥處理部，用以將液狀的乾燥處理液從基板9的上表面91去除從而使基板9乾燥。

【0071】 在基板9的乾燥處理中，在乾燥處理液的液面下降至位於圖案之間的狀態時，將圖案朝水平方向拉伸之毛細管力係作用。該毛細管力 $\sigma \max$ 係使用乾燥處理液的表面張力 γ 、乾燥處理液與圖案之間的接觸角 θ 、圖案之間的距離D、圖案的高度H以及圖案的寬度W，並以式(1)來表示。

【0072】 式(1)

$$\sigma \max = (6 \gamma \times \cos \theta / D) \times (H / W)^2$$

【0073】 如上所述，在基板處理裝置1中，乾燥處理液的表面張力 γ 係比清洗液的表面張力還低。因此，在步驟S15的乾燥處理中，與藉由旋乾處理等去除殘存於清洗處理後的基板9上的清洗液(例如DIW)從而使基板9乾燥之情形(以下亦稱為「清洗乾燥處理」)相比，能將作用於圖案的毛細管力 $\sigma \max$ 設小。結果，在步驟S15的乾燥處理中，比清洗乾燥處理還能抑制圖案的崩壞。

【0074】 此外，在基板處理裝置1中，使乾燥處理液所含有的含氟醇吸附於圖案的表面，藉此使圖案的表面自由能量減少。因此，與將殘存於清洗處理後的基板9上的清洗液置換成置換液(例如IPA)且藉由旋乾處理等去除該置換液

從而使基板9乾燥之情形(以下亦稱為「置換乾燥處理」)相比，能使圖案的表面中的接觸角 θ 增大並接近 90° 。因此，在步驟S15的乾燥處理中，與置換乾燥處理相比，能將作用於圖案的毛細管力 σ_{\max} 設小。結果，在步驟S15的乾燥處理中，比置換乾燥處理還能抑制圖案的崩壞。

【0075】此外，在以往的置換乾燥處理中，利用IPA、甲醇或者乙醇等作為置換液。雖然IPA、甲醇以及乙醇係能夠藉由-OH吸附於圖案表面，然而由於未含有氟，因此對於圖案的表面自由能量的減少不太有貢獻。因此，於乾燥處理中的圖案的崩壞抑制存在限度。

【0076】此外，假設在使用HFE(hydrofluoroether；氫氟醚)、HFC(hydrofluorocarbon；氫氟碳)或者HFO(hydrofluoroolefin；氫氟烯烴)來取代步驟S14中的乾燥處理液之情形中，由於這些液體的分子係於端部未具有如同-OH般容易吸附於圖案表面的官能基，因此實質性地不會吸附於圖案表面。因此，圖案的表面自由能量係實質性地不會減少。因此，無法適當地抑制乾燥處理中的圖案的崩壞。

【0077】圖7以及圖8係顯示藉由實驗比較下述兩種崩壞率的結果之圖：第一種崩壞率為上述步驟S11至步驟S15的處理後的基板9上的圖案崩壞率；第二種崩壞率為上述置換乾燥處理(亦即為下述處理：在步驟S11至步驟S13之後，省略步驟S14，藉由旋乾處理去除基板9上的置換液從而使基板9乾燥)後的基板9上的圖案崩壞率。在圖7以及圖8中，使用於表面形成有圖案的測試試片(test coupon)來進行實驗。圖7係顯示使用具有親水性表面的測試試片的實驗結果，該親水性表面係於表面形成有自然氧化所致使的 SiO_2 膜。圖8係顯示使用具有疏水性表面的測試試片的實驗結果，該疏水性表面係於 SiO_2 膜施予了蝕刻處理。

【0078】圖7以及圖8的縱軸係顯示測試試片表面的圖案崩壞率。圖7以及圖8的橫軸的「實施例1、6」係顯示與使用第一乾燥處理液作為乾燥處理液的上述步驟S11至步驟S15的處理對應的實驗結果。橫軸的「實施例2」係顯示與使用第二乾燥處理液作為乾燥處理液的上述步驟S11至步驟S15的處理對應的實驗結果。橫軸的「實施例3至5、7」係顯示與使用第三乾燥處理液作為乾燥處理液的上述步驟S11至步驟S15的處理對應的實驗結果。此外，橫軸的「比較例1」係顯示與使用IPA作為置換液的置換乾燥處理(亦即省略步驟S14的處理)對應的實驗結果。橫軸的「比較例2」係顯示與在步驟S14的處理中使用屬於HFE的一種的HFE-7100(示性式： $C_4F_9OCH_3$ ，甲氧基九氟丁烷(methoxy-nonafluorobutane))來取代乾燥處理液之情形的上述步驟S11至步驟S15對應的實驗結果。

【0079】測試試片為20mm正方的略矩形平板狀的構件。形成於測試試片的表面之圖案的縱橫比(AR；aspect ratio；在此為圖案的底部與高度之間的比)為20。

【0080】在圖7中的實施例1中，將測試試片浸漬於燒杯內的接觸溫度的第一乾燥處理液一分鐘後，從燒杯取出測試試片並使測試試片自然乾燥。接觸溫度為比第一乾燥處理液的沸點還低 $10^{\circ}C$ 的溫度。之後，求出測試試片上的圖案崩壞率。針對具有親水性表面的基板9，實施例1的圖案崩壞率為約47%。圖案崩壞率係藉由測試試片的圖像解析而求出。在實施例2至7以及比較例1、2中，圖案崩壞率的求出方法亦相同。

【0081】此外，與實施例1關連地，在未滿第一乾燥處理液的沸點的範圍內將第一乾燥處理液的接觸溫度變更成各種溫度來求出圖案崩壞率，結果崩壞率會隨著接觸溫度與沸點之間的差變大而增大。此外，與實施例1關連地，將上

述接觸時間變更成各種時間並測量第一乾燥處理液相對於測試試片之接觸角，結果雖然在接觸時間為15分鐘以下的範圍內接觸角亦會隨著接觸時間變長而變大，然而當接觸時間為15分鐘以上時接觸角則不太會變化。

【0082】圖7中的實施例2係排除下述事項外則與實施例1相同：將第一乾燥處理液變更成第二乾燥處理液，並將接觸溫度設定成比第二乾燥處理液的沸點還低10°C的溫度。針對具有親水性表面的基板9，實施例2的圖案崩壞率為約53%。

【0083】圖7中的實施例3係排除下述事項外則與實施例1相同：將第一乾燥處理液變更成第三乾燥處理液，並將接觸溫度設定成比第三乾燥處理液的沸點還低40°C的溫度。針對具有親水性表面的基板9，實施例3的圖案崩壞率為約13%。

【0084】圖7中的實施例4係排除下述事項外則與實施例1相同：將第一乾燥處理液變更成第三乾燥處理液，並將接觸溫度設定成比第三乾燥處理液的沸點還低65°C的溫度。針對具有親水性表面的基板9，實施例4的圖案崩壞率為約17%。

【0085】圖7中的實施例5係排除下述事項外則與實施例1相同：將第一乾燥處理液變更成第三乾燥處理液，並將接觸溫度設定成比第三乾燥處理液的沸點還低90°C的溫度。針對具有親水性表面的基板9，實施例5的圖案崩壞率為約31%。

【0086】圖7中的比較例1係排除下述事項外則與實施例1相同：將第一乾燥處理液變更成IPA，並將接觸溫度設定成比IPA的沸點還低10°C的溫度。針對具有親水性表面的基板9，比較例1的圖案崩壞率為約86%。

【0087】如圖7所示，針對具有親水性表面的基板9進行上述步驟S11至步驟S15的處理(實施例1至實施例5)，藉此與省略步驟S14的置換乾燥處理(比較例1)相比，能抑制圖案的崩壞。亦即，在以往的乾燥處理(比較例1)中，即使是具有與疏水性表面相比圖案崩壞率變高的親水性表面的基板9，亦能藉由本發明的步驟S11至步驟S15的處理(實施例1至實施例5)來抑制圖案的崩壞。

【0088】比較實施例1與實施例2，使用於終端具有 $-CF_2H$ 的第一乾燥處理液以及第二乾燥處理液中之分子式所含有的C的數量為7的第一乾燥處理液(實施例1)，藉此與使用於終端具有 $-CF_2H$ 的第一乾燥處理液以及第二乾燥處理液中之分子式所含有的C的數量為3的第二乾燥處理液(實施例2)相比能進一步地抑制圖案的崩壞。此外，比較實施例1與實施例3至實施例5，使用於終端具有 $-CF_3$ 的第三乾燥處理液(實施例3至實施例5)，藉此與使用於終端具有 $-CF_2H$ 的第一乾燥處理液(實施例1)相比能進一步地抑制圖案的崩壞。比較實施例3至4與實施例5，使用接觸溫度與第三乾燥處理液的沸點之差為 $65^{\circ}C$ 以下(實施例3至實施例4)，藉此與使用接觸溫度與第三乾燥處理液的沸點之差比 $65^{\circ}C$ 還大(實施例5的溫度差為 $90^{\circ}C$)相比能進一步地抑制圖案的崩壞。

【0089】在圖8中的實施例6中，使用燒杯將測試試片浸漬於稀釋氫氟酸(濃度為約1體積%)一分鐘，接著浸漬於DIW一分鐘，再浸漬於IPA三分鐘後，浸漬於常溫的第一乾燥處理液。接著，將第一乾燥處理液升溫至比第一乾燥處理液的沸點還低 $10^{\circ}C$ 的接觸溫度並維持一分鐘。之後，從燒杯取出測試試片並使測試試片自然乾燥，求出圖案崩壞率。針對具有疏水性表面的基板9，實施例6的圖案崩壞率為約10%。

【0090】圖8中的實施例7係排除下述事項外則與實施例6相同：將第一乾

燥處理液變更成第三乾燥處理液，並將接觸溫度設定成比第三乾燥處理液的沸點還低 40°C 的溫度。針對具有親水性表面的基板9，實施例7的圖案崩壞率為約17%。

【0091】圖8中的比較例2係排除下述事項外則與實施例6相同：將第一乾燥處理液變更成HFE-7100，並將接觸溫度設定成比HFE-7100的沸點還低 10°C 的溫度。針對具有疏水性表面的基板9，比較例2的圖案崩壞率為約62%。

【0092】如圖8所示，針對具有疏水性表面的基板9使用乾燥處理液進行上述步驟S11至步驟S15的處理(實施例6至實施例7)，藉此與使用HFE進行步驟S11至步驟S15之情形(比較例2)相比，能抑制圖案的崩壞。此外，比較實施例6與實施例7，使用於終端具有 $-\text{CF}_2\text{H}$ 的第一乾燥處理液(實施例6)，藉此與使用於終端具有 $-\text{CF}_3$ 的第三乾燥處理液(實施例7)之情形相比能進一步地抑制圖案的崩壞。

【0093】當結束上述步驟S15(基板9的乾燥處理)時，藉由基板加熱部7加熱基板9，藉此去除吸附於基板9的表面(亦即基板9上的圖案的表面等)的乾燥處理液的分子(步驟S16)。在步驟S16的依附分子去除處理中，基板9的溫度(以下亦稱為「分子去除溫度」)係被設定成比上述乾燥處理液的沸點還高的溫度。在步驟S16中從基板9上被去除的乾燥處理液的分子並不是液狀的乾燥處理液，而是在步驟S15的乾燥處理中從基板9上去除液狀的乾燥處理液後稍微吸附並殘存於基板9的分子。當結束步驟S16時，從基板處理裝置1搬出基板9。

【0094】在上述例子中，雖然步驟S16的吸附分子去除處理係在與進行步驟S11至步驟S15時同一個腔室11內對被基板保持部31保持的基板9進行，然而並未限定於此。例如，亦可在同一個腔室11內設置有與基板保持部31獨立的加熱

板(hot plate)，將結束步驟S15後的基板9載置於該加熱板上並被該加熱板加熱，藉此進行吸附分子去除處理。或者，結束步驟S15後的基板9係從屬於基板處理裝置1的處理單元108朝另一個處理單元108(參照圖1)移送，在該另一個處理單元108中藉由利用了電漿、UV(ultraviolet; 紫外線)、準分子(excimer)等的灰化(ashing)處理來進行該基板9的吸附分子去除處理。

【0095】 在上述例子中，雖然在步驟S12的清洗處理與步驟S14的乾燥處理液的供給之間進行步驟S13的置換液所為的清洗液的置換處理，然而在將乾燥處理液直接供給至基板9上的清洗液的液膜並適當地從基板9上去除清洗液之情形中，亦可省略步驟S13。例如，在清洗液與乾燥處理液的親和性某種程度高之情形中，能夠省略步驟S13。此外，例如在下述情形中亦能夠省略步驟S13：乾燥處理液的比重比清洗液的比重還大某種程度以上，且以小流量將乾燥處理液供給至清洗液的液膜，藉此乾燥處理液係適當地朝該液膜的底部沉降。

【0096】 在上述例子中，雖然在步驟S14中將預先加熱的乾燥處理液供給至基板9上，藉此上述接觸溫度的乾燥處理液接觸至基板9，然而並未限定於此。例如，亦可為將預先加熱的乾燥處理液供給至基板9上，並進一步藉由基板加熱部7加熱基板9上的乾燥處理液，藉此乾燥處理液升溫至接觸溫度並維持在接觸溫度。基板9上的乾燥處理液的加熱亦可藉由基板加熱部7以外的構成來進行。例如，亦可從下噴嘴56對基板9的下表面92供給經過加熱的惰性氣體，藉此加熱基板9上的乾燥處理液。

【0097】 接著，說明本發明的第二實施形態的基板處理系統10a。圖9係顯示基板處理系統10a的佈局之示意性的俯視圖。基板處理系統10a為將複數片基板9彙整進行液體處理之批次(batch)式的裝置。

【0098】 基板處理系統10a係具備承載器保持部104a、基板移載機器人111a、姿勢變換機構112a、軸113a、基板搬運機構114a、屬於處理單元的基板處理裝置1a以及控制部8a。控制部8a係具有與上述控制部8略相同的構造，用以控制基板移載機器人111a、姿勢變換機構112a、軸113a、基板搬運機構114a以及基板處理裝置1a等。基板移載機器人111a、姿勢變換機構112a、軸113a、基板搬運機構114a以及基板處理裝置1a等係被收容於腔室11a的內部。

【0099】 承載器保持部104a係保持承載器107a(例如FOUP)。基板移載機器人111a係從被承載器保持部104a保持的承載器107a搬出水平姿勢的複數片(例如25片)基板9並傳遞至姿勢變換機構112a。該複數片基板9係略等間隔地排列於厚度方向。姿勢變換機構112a為用以在水平姿勢與立起姿勢(亦即基板9的主表面相對於上下方向略平行之姿勢)之間變換複數片基板9的朝向之機構。姿勢變換機構112a係如具備：保持部，係保持複數片基板9；以及旋轉機構，係使該保持部旋轉90°。該旋轉機構亦可具有各種構造，例如為電動旋轉式馬達。

【0100】 姿勢變換機構112a係將從基板移載機器人111a接取的水平姿勢的複數片基板9變換成立起姿勢。軸113a係從姿勢變換機構112a接取立起姿勢的複數片基板9並傳遞至基板搬運機構114a。基板搬運機構114a係具備：保持部，係保持立起姿勢的複數片基板9；以及移動機構，係將該保持部於水平方向移動。該移動機構係例如具備電動線性馬達、汽缸或者滾珠螺桿以及電動旋轉式馬達。基板搬運機構114a係將立起姿勢的複數片基板9搬入至屬於處理單元的基板處理裝置1a。針對基板處理裝置1a中的基板9的處理係容後述。

【0101】 在基板處理裝置1a中經過處理的複數片基板9係藉由基板搬運機構114a從基板處理裝置1a搬出，並藉由軸113a傳遞至姿勢變換機構112a。姿勢變

換機構112a係將立起姿勢的複數片基板9變換成水平姿勢並傳遞至基板移載機器人111a。基板移載機器人111a係將水平姿勢的複數片基板9搬入至承載器107a。

【0102】 基板處理裝置1a係具備第一處理部21、第二處理部22、第三處理部23、第四處理部24、第五處理部25、升降機26以及升降機27。第一處理部21係具備儲留有上述藥液的處理槽211。第二處理部22係具備儲留有上述清洗液的處理槽221。第三處理部23係具備儲留有上述置換液的處理槽231。第四處理部24係具備儲留有上述乾燥處理液的處理槽241。與基板處理裝置1之情形同樣地，乾燥處理液係包含含氟醇。乾燥處理液係例如包含於終端具有 $-CF_2H$ 或者 $-CF_3$ 的含氟醇。乾燥處理液的表面張力係比清洗液的表面張力還低，乾燥處理液的沸點係比清洗液的沸點還高。

【0103】 升降機26、27係分別為基板保持部，用以從基板搬運機構114a接取立起姿勢的複數片基板9並保持複數片基板9。升降機26係在保持著立起姿勢的複數片基板9的狀態下在第一處理部21與第二處理部22之間移動。升降機27係在保持著立起姿勢的複數片基板9的狀態下在第三處理部23與第四處理部24之間移動。此外，升降機26、27係分別將保持著的複數片基板9於上下方向移動。升降機26、27的移動以及複數片基板9的升降係例如藉由電動線性馬達、汽缸或者滾珠螺桿以及電動旋轉式馬達而實現。

【0104】 圖10係顯示第一處理部21以及升降機26之側視圖。在圖10中以剖面顯示處理槽211，並一併顯示被升降機26保持的基板9。第一處理部21係具備：處理槽211，係縱剖面為略五角形；以及處理液供給管212與氣體供給管213，係設置於處理槽211的底部。第二處理部22、第三處理部23以及第四處理部24係具有與第一處理部21略同樣的構造。

【0105】升降機26係具備：略平板狀的本體部261，係略平行地於上下方向延伸；以及三根保持棒262，係從本體部261的一個主表面於水平方向延伸。在升降機26中，藉由三根保持棒262保持以立起姿勢排列於與紙面的垂直方向的複數片基板9的下緣部。升降機26係進一步具備升降機構263，升降機構263係使本體部261於上下方向移動。升降機構263係例如具備連接於本體部261之電動線性馬達、汽缸或者滾珠螺桿以及電動旋轉式馬達。

【0106】在第一處理部21中，從處理液供給管212所供給的藥液係被儲留於處理槽211。而且，在持續從處理液供給管212供給藥液的狀態下將升降機26所保持的複數片基板9浸漬於處理槽211內的藥液。接著，從氣體供給管213供給氮氣體等惰性氣體，惰性氣體的氣泡係於處理槽211內上浮。藉此，攪拌基板9的表面附近的藥液，從而持續對基板9的表面供給新鮮的藥液。結果，增大基板9的藥液處理的速度。

【0107】圖9所示的第五處理部25係具備用以保持立起姿勢的複數片基板9之基板保持部252，且進行從被基板保持部252保持的複數片基板9的表面去除液體之處理(亦即乾燥處理)。在第五處理部25中，例如亦可藉由離心力從複數片基板9的表面甩離液體從而進行乾燥處理。或者，在第五處理部25中，亦可對複數片基板9供給有機溶劑(例如IPA)，藉此進行乾燥處理。第五處理部25中的乾燥處理亦可藉由其他各種方法來進行。亦於第五處理部25設置有基板加熱部253，基板加熱部253係加熱被基板保持部252保持的複數片基板9。基板加熱部253係例如對基板9照射光線並加熱基板9。此外，基板加熱部253亦可以光線照射以外的方法加熱基板9。

【0108】接著，說明基板處理裝置1a中的基板9的處理的流程。在基板處

理裝置1a中，首先，升降機26係從基板搬運機構114a接取並保持立起狀態的複數片基板9。接著，升降機26係使複數片基板9下降並浸漬於被儲留於第一處理部21的處理槽211的藥液。藉此，對各個基板9的表面(亦即兩個主表面以及側面)整體供給藥液(圖5中的步驟S11)。在基板處理裝置1a中，在屬於藥液供給部的第一處理部21中複數片基板9係浸漬於藥液預定時間，藉此進行基板9的藥液處理。

【0109】 當結束基板9的藥液處理時，升降機26係從第一處理部21的處理槽211撈起複數片基板9並搬運至第二處理部22。接著，升降機26係使複數片基板9下降並浸漬於儲留在第二處理部22的處理槽221的清洗液。藉此，對各個基板9的表面整體供給清洗液(步驟S12)。在基板處理裝置1a中，在屬於清洗液供給部的第二處理部22中將複數片基板9浸漬於清洗液預定時間，藉此進行基板9的清洗處理。

【0110】 當結束基板9的清洗處理時，升降機26係從第二處理部22的處理槽221撈起複數片基板9並傳遞至基板搬運機構114a。基板搬運機構114a係將複數片基板9傳遞至升降機27。升降機27係使立起狀態的複數片基板9下降並浸漬於儲留在第三處理部23的處理槽231的置換液。藉此，對各個基板9的表面整體供給置換液(步驟S13)。在基板處理裝置1a中，在屬於置換液供給部的第三處理部23中將複數片基板9浸漬於置換液預定時間，藉此進行將基板9上的清洗液置換成置換液之置換處理(亦即將接觸至基板9的表面的清洗液置換成置換液之置換處理)。

【0111】 當結束上述置換處理時，升降機27係從第三處理部23的處理槽231撈起複數片基板9並搬運至第四處理部24。接著，升降機27係使複數片基板9下降並浸漬於儲留在第四處理部24的處理槽241的乾燥處理液。藉此，對各個基

板9的表面整體供給乾燥處理液(步驟S14)。換言之，將接觸至基板9的表面的置換液置換成乾燥處理液。

【0112】與上述說明同樣地，處理槽241內的乾燥處理液係以接觸至基板9的表面時的溫度變成預定的接觸溫度之方式被預先加熱。該接觸溫度為清洗液的沸點以上且未滿乾燥處理液的沸點之溫度。接觸溫度與乾燥處理液的沸點之差較佳為例如為65°C以下。

【0113】在基板處理裝置1a中，在屬於乾燥處理液供給部的第四處理部24中，複數片基板9係被浸漬於接觸溫度的乾燥處理液預定的接觸時間(較佳為10秒以上)，藉此乾燥處理液的分子係吸附於基板9的表面以及基板9的表面上上述圖案表面。此外，亦可在第四處理部24中設置有用以加熱處理槽241之省略圖示的加熱部(例如電熱線加熱器)，加熱被供給至處理槽241的乾燥處理液(亦即接觸至基板9的表面後的乾燥處理液)，藉此乾燥處理液係升溫至接觸溫度。在此情形中，被供給至處理槽241的乾燥處理液的溫度亦可為常溫，亦可為常溫與接觸溫度之間的溫度。

【0114】使接觸溫度的乾燥處理液接觸至基板9的表面整體後，當經過上述接觸時間時，升降機27係從第四處理部24的處理槽241撈起複數片基板9並傳遞至基板搬運機構114a。基板搬運機構114a係將複數片基板9搬運至第五處理部25並傳遞至第五處理部25的基板保持部252。在屬於乾燥處理部的第五處理部25中，對立起狀態的複數片基板9進行乾燥處理(亦即從基板9的表面去除液狀的乾燥處理液)(步驟S15)。在基板處理裝置1a中，使用上述乾燥處理液，藉此與上述說明同樣地抑制乾燥處理時的圖案的崩壞。

【0115】當結束步驟S15(基板9的乾燥處理)時，藉由基板加熱部253加熱基

板9，藉此去除吸附於基板9上的圖案的乾燥處理液的分子(步驟S16)。在步驟S16的吸附分子去除處理中，基板9的溫度(亦即分子去除溫度)係被設定成比上述接觸溫度以及乾燥處理液的沸點還高的溫度。在步驟S16中從基板9上被去除的乾燥處理液的分子並不是液狀的乾燥處理液，而是在步驟S15的乾燥處理中從基板9上去除液狀的乾燥處理液後稍微吸附並殘存於基板9的分子。當結束步驟S16時，藉由基板搬運機構114a從第五處理部25取出複數片基板9並從屬於處理單元的基板處理裝置1a搬出。

【0116】 在上述例子中，雖然步驟S16的吸附分子去除處理係在與進行步驟S11至步驟S15時同一個腔室11a內進行，然而並未限定於此。例如，亦可為結束步驟S15後的複數片基板9係從腔室11a被搬出，並在其他的裝置中藉由利用了電漿等的灰化處理進行該複數片基板9的吸附分子去除處理。

【0117】 此外，與基板處理裝置1同樣地，在基板處理裝置1a中亦可省略步驟S13。

【0118】 如以上所說明般，用以處理基板9之基板處理方法係具備：對基板9的表面供給藥液之工序(步驟S11)；在步驟S11之後，對基板9的表面供給清洗液之工序(步驟S12)；在步驟S12之後，使經過加熱的乾燥處理液接觸至基板9的表面之工序(步驟S14)；以及在步驟S14之後，從基板9的表面去除該乾燥處理液，藉此使基板9乾燥之工序(步驟S15)。乾燥處理液的表面張力係比清洗液的表面張力還低。乾燥處理液的沸點係比清洗液的沸點還高。在步驟S14中接觸至基板9的表面之乾燥處理液的溫度為清洗液的沸點以上且未滿乾燥處理液的沸點之預定的接觸溫度。藉此，能抑制步驟S15的乾燥處理時的圖案的崩壞。此外，與將常溫的乾燥處理液供給至基板9後再加熱至接觸溫度之情形等相比，能縮短從開始供給乾燥處理液至接觸溫度的乾燥

處理液與基板 9 接觸為止之時間。結果，能縮短基板 9 的處理所需的時間。

【0119】如上所述，較佳為該乾燥處理液係包含含氟醇。藉此，如上所述，在步驟S14中乾燥處理液的一OH與圖案表面的氧原子(O)等結合，且乾燥處理液的分子吸附於圖案表面。因此，圖案表面係成為被乾燥處理液的分子被覆的狀態。因此，與圖案表面未吸附有乾燥處理液之情形相比，圖案的表面自由能量減少，乾燥處理液相對於圖案表面之接觸角增大且接近至 90° 。結果，由於作用於圖案之間的毛細管力降低，因此能進一步地抑制步驟S15的乾燥處理時的圖案的崩壞。

【0120】較佳為上述含氟醇係於終端具有一 CF_2H 。藉此，圖案表面係成為被存在於乾燥處理液的分子的終端之一 CF_2H 被覆的狀態。分子的終端的該一 CF_2H 係具有優異之使表面自由能量減少之功效。因此，能進一步地抑制步驟S15的乾燥處理時的圖案的崩壞。

【0121】此外，較佳為含氟醇亦於終端具有一 CF_3 。藉此，圖案表面係成為被存在於乾燥處理液的分子的終端之一 CF_3 被覆的狀態。與一 CF_2H 略同樣地，分子的終端的該一 CF_3 係具有優異之使表面自由能量減少之功效。因此，能進一步地抑制步驟S15的乾燥處理時的圖案的崩壞。

【0122】如上所述，較佳為含氟醇的分子式所含有的C的數量為4以上。如圖7的實驗結果所示，與該C的數量未滿4(實施例2)之情形相比，藉由該C的數量為4以上(實施例1)，能進一步地抑制圖案的崩壞。

【0123】較佳為上述基板處理方法係進一步具備下述工序(步驟S16)：在步驟S15之後，加熱基板9，藉此去除吸附於基板9的表面的乾燥處理液的分子。如此，去除基板9的表面的不需要的吸附物，藉此能提升基板9的潔淨性。

【0124】 如上所述，較佳為步驟S16(吸附分子去除處理)與步驟S15(乾燥處理)係在同一個腔室11、11a內進行。藉此，能縮短步驟S11至步驟S16的基板9的處理所需的時間。

【0125】 較佳為上述基板處理方法係在步驟S12(清洗液的供給)與步驟S14(乾燥處理液的供給)之間進一步具備下述工序(步驟S13)：對基板9的表面供給置換液，將接觸至基板9的表面的清洗液置換成置換液。在此情形中，在步驟S14中，接觸至基板9的表面的置換液係被置換成乾燥處理液。藉此，由於能避免基板9上的清洗液與乾燥處理液的直接接觸，因此即使在清洗液與乾燥處理液的親和性較低之情形中，亦能防止因為直接接觸產生濺液等問題，且能將接觸至基板9的表面的處理液從清洗液順暢地變更成乾燥處理液。

【0126】 如上所述，較佳為在步驟S14中，預先被加熱至接觸溫度的乾燥處理液係被供給至基板9的表面。藉此，能進一步縮短基板9的處理所需的時間。

【0127】 如上所述，較佳為在步驟S14中，加熱接觸至基板9的表面後的乾燥處理液，藉此使乾燥處理液升溫至接觸溫度。藉此，能提升基板9的表面上乾燥處理液的溫度的面內均勻性。換言之，能縮小基板9的表面上位置的不同所導致的溫度差。結果，即使乾燥處理液的分子吸附於基板9上的圖案表面，亦能提升面內均勻性。因此，能在基板9的表面整體略均等地抑制圖案的崩壞。

【0128】 如上所述，較佳為接觸溫度與乾燥處理液的沸點之差為65°C以下(例如圖7的實施例3至實施例4)。藉此，能效率佳地進行乾燥處理液的分子對於圖案的吸附。結果，與接觸溫度與乾燥處理液的沸點之差大於65°C之情形(實施例5)相比，能進一步地抑制圖案的崩壞。

【0129】 如上所述，較佳為在步驟S14中，接觸溫度的乾燥處理液對於基

板9的表面之接觸時間為10秒以上。藉此，適當地進行乾燥處理液的分子吸附於基板9上的圖案表面。結果，能進一步地抑制步驟S15的乾燥處理時的圖案的崩壞。

【0130】 上述基板處理裝置1、1a係具備：藥液供給部(在上述例子中為第一噴嘴51或者第一處理部21)，係對基板9的表面供給藥液；清洗液供給部(在上述例子中為第二噴嘴52或者第二處理部22)，係對基板9的表面供給清洗液；乾燥處理液供給部(在上述例子中為第四噴嘴54或者第四處理部24)，係對基板9的表面供給經過加熱的乾燥處理液；以及乾燥處理部(在上述例子中為基板旋轉機構33或者第五處理部25)，係從基板9的表面去除乾燥處理液，藉此使基板9乾燥。乾燥處理液的表面張力係比清洗液的表面張力還低。乾燥處理液的沸點係比清洗液的沸點還高。接觸至基板9的表面之乾燥處理液的溫度為清洗液的沸點以上且未滿乾燥處理液的沸點之預定的接觸溫度。藉此，如上所述，能抑制乾燥處理時的圖案的崩壞。

【0131】 如上所述，較佳為該乾燥處理液係包含含氟醇。藉此，與上述說明同樣地，能進一步地抑制步驟S15的乾燥處理時的圖案的崩壞。

【0132】 該乾燥處理液係尤其適合於被要求抑制乾燥處理時的圖案的崩壞之基板處理。

【0133】 在上述基板處理裝置1、1a、基板處理方法以及乾燥處理液中能夠進行各種變更。

【0134】 例如，乾燥處理液並未限定於上述第一乾燥處理液以及第二乾燥處理液，亦可為包含於終端具有 $-CF_2H$ 的其他種類的含氟醇之乾燥處理液。或者，如上所述，乾燥處理液亦可為包含於終端具有 $-CF_3$ 的各種種類的含氟醇之

乾燥處理液。此外，乾燥處理液亦可為包含於終端具有 $-CF_2H$ 以及 $-CF_3$ 以外的構造之各種種類的含氟醇之乾燥處理液。含氟醇的分子式所含有的C的數量亦可為3以下，亦可為8以上。此外，乾燥處理液亦可不含有含氟醇。

【0135】在步驟S14中，接觸溫度的乾燥處理液對於基板9的表面之接觸時間亦可未滿10秒。此外，該接觸溫度與乾燥處理的沸點之差亦可比 $65^{\circ}C$ 還大。

【0136】在基板處理裝置1中，在步驟S15的乾燥處理中從基板9上去除乾燥處理液並不一定需要僅藉由基板9的旋轉來進行，亦可藉由各種的方法來實現。例如，將基板9加熱至乾燥處理液的沸點以上的溫度，藉此使基板9上的乾燥處理液中之接觸到基板9之部分氣化並形成氣層，對被支撐於該氣層上的乾燥處理液的液膜中央部噴射氮氣體等，從而於液膜中央部開孔。接著，亦可進一步藉由氮氣體的噴射與基板9的旋轉將該孔朝向徑方向外側方向擴大，藉此從基板9上去除液狀的乾燥處理液。

【0137】在步驟S15結束後吸附於圖案表面之乾燥處理液的分子不會到基板9的品質實質性地造成不良影響之情形中等，亦可省略步驟S16的吸附分子去除處理。

【0138】上述步驟S11至步驟S16亦可在具有基板處理裝置1、1a以外的構造的裝置中被實施。此外，上述乾燥處理液亦可在具有基板處理裝置1、1a以外的構造的裝置中被使用。

【0139】上述基板處理裝置1、1a除了被利用於半導體基板的處理之外，亦可被利用於液晶顯示裝置或者有機EL(electroluminescence；電致發光)顯示裝置等平面顯示裝置(flat panel display)中所使用的玻璃基板的處理，或者被利用於在其他的顯示裝置中所使用的玻璃基板的處理。此外，上述基板處理裝置1亦可

被利用於光碟用基板、磁碟用基板、光磁碟用基板、光罩(photomask)用基板、陶瓷基板以及太陽電池用基板等的處理。

【0140】 上述實施形態以及各個變化例中的構成只要未相互矛盾即能適當地組合。

【0141】 雖然已經詳細地描述並說明本發明，然而上述說明僅為例示性而非示限定性。因此，只要不脫離本發明的範圍，則能視為能夠有各種變化以及各種態樣。

【符號說明】

【0142】

1,1a:基板處理裝置

5:氣液供給部

6:阻隔部

7,253:基板加熱部

8,8a:控制部

9:基板(半導體基板)

10,10a:基板處理系統

11,11a:腔室

12:氣流形成部

21:第一處理部

22:第二處理部

23:第三處理部

- 24:第四處理部
- 25:第五處理部
- 26,27:升降機
- 31,252:基板保持部
- 33:基板旋轉機構
- 51:第一噴嘴
- 52:第二噴嘴
- 53:第三噴嘴
- 54:第四噴嘴
- 55:上噴嘴
- 56:下噴嘴
- 61:頂板
- 62:頂板旋轉機構
- 63:頂板移動機構
- 71:光線照射部
- 81:處理器
- 82:記憶體
- 83:輸入輸出部
- 84:匯流排
- 85:鍵盤
- 86:滑鼠
- 87:顯示器

- 91:(基板的)上表面
- 92:(基板的)下表面
- 101:索引區
- 102:處理區
- 104,104a:承載器保持部
- 105:索引機器人
- 106:索引機器人移動機構
- 107,107a:承載器
- 108:處理單元
- 109:中心機器人
- 111a:基板移載機器人
- 112a:姿勢變換機構
- 113a,331,621:軸
- 114a:基板搬運機構
- 211,221,231,241:處理槽
- 212:處理液供給管
- 213:氣體供給管
- 261:本體部
- 262:保持棒
- 263:升降機構
- 311:基座部
- 312:夾具

332,622:馬達

511:第一噴嘴移動機構

513,523,533,543,553,563:配管

514,524,534,544,554,564:閥

521:第二噴嘴移動機構

522:清洗液供給源

531:第三噴嘴移動機構

532:置換液供給源

541:第四噴嘴移動機構

542:乾燥處理液供給源

545:液體加熱部

552:氣體供給源

562:流體供給源

J1:中心軸

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種基板處理方法，係用以處理基板，並具備：

工序a，係對基板的表面供給藥液；

工序b，係在前述工序a之後，對前述基板的前述表面供給清洗液；

工序c，係在前述工序b之後，使經過加熱的乾燥處理液接觸至前述基板的前述表面；以及

工序d，係在前述工序c之後，從前述基板的前述表面去除前述乾燥處理液，藉此使前述基板乾燥；

前述乾燥處理液的表面張力係比前述清洗液的表面張力還低；

前述乾燥處理液的沸點係比前述清洗液的沸點還高；

在前述工序c中接觸至前述基板的前述表面之前述乾燥處理液的溫度為前述清洗液的沸點以上且未滿前述乾燥處理液的沸點之預定的接觸溫度；

前述乾燥處理液係包含含氟醇。

【請求項2】如請求項1所記載之基板處理方法，其中進一步具備：

工序e，係在前述工序d之後，加熱前述基板，藉此去除吸附於前述基板的前述表面之前述乾燥處理液的分子。

【請求項3】如請求項2所記載之基板處理方法，其中前述工序d以及前述工序e係在同一個腔室內進行。

【請求項4】如請求項1所記載之基板處理方法，其中在前述工序b與前述工序c之間進一步具備下述工序：對前述基板的前述表面供給置換液，將接觸至前述基板的前述表面之前述清洗液置換成前述置換液；

在前述工序c中，接觸至前述基板的前述表面之前述置換液係被置換成前述

乾燥處理液。

【請求項5】如請求項1所記載之基板處理方法，其中前述含氟醇係於終端具有 $-CF_2H$ 。

【請求項6】如請求項1所記載之基板處理方法，其中前述含氟醇係於終端具有 $-CF_3$ 。

【請求項7】如請求項1所記載之基板處理方法，其中前述含氟醇的分子式所含有的C的數量為4以上。

【請求項8】如請求項1至7中任一項所記載之基板處理方法，其中在前述工序c中，預先被加熱至前述接觸溫度的前述乾燥處理液係被供給至前述基板的前述表面。

【請求項9】如請求項1至7中任一項所記載之基板處理方法，其中在前述工序c中，加熱接觸至前述基板的前述表面後的前述乾燥處理液，藉此使前述乾燥處理液升溫至前述接觸溫度。

【請求項10】如請求項1至7中任一項所記載之基板處理方法，其中前述接觸溫度與前述乾燥處理液的沸點之差為 $65^{\circ}C$ 以下。

【請求項11】如請求項1至7中任一項所記載之基板處理方法，其中在前述工序c中，前述接觸溫度的前述乾燥處理液對於前述基板的前述表面之接觸時間為10秒以上。

【請求項12】一種基板處理裝置，係用以處理基板，並具備：

藥液供給部，係對基板的表面供給藥液；

清洗液供給部，係對前述基板的前述表面供給清洗液；

乾燥處理液供給部，係對前述基板的前述表面供給經過加熱的乾燥處理液；

以及

乾燥處理部，係從前述基板的前述表面去除前述乾燥處理液，藉此使前述基板乾燥；

前述乾燥處理液的表面張力係比前述清洗液的表面張力還低；

前述乾燥處理液的沸點係比前述清洗液的沸點還高；

接觸至前述基板的前述表面之前述乾燥處理液的溫度為前述清洗液的沸點以上且未滿前述乾燥處理液的沸點之預定的接觸溫度；

前述乾燥處理液係包含含氟醇。

【請求項13】如請求項12所記載之基板處理裝置，其中進一步具備：

基板加熱部，係加熱前述基板，藉此去除吸附於前述基板的前述表面之前述乾燥處理液的分子。

【請求項14】如請求項12所記載之基板處理裝置，其中進一步具備：

置換液供給部，係對前述基板的前述表面供給置換液，將接觸至前述基板的前述表面之前述清洗液置換成前述置換液；

從前述乾燥處理液供給部對前述基板的前述表面供給前述乾燥處理液，藉此將接觸至前述基板的前述表面之前述置換液置換成前述乾燥處理液。

【請求項15】一種乾燥處理液，係使用於基板的處理；

基板處理方法係使用前述乾燥處理液，並具備：

工序a，係對基板的表面供給藥液；

工序b，係在前述工序a之後，對前述基板的表面供給清洗液；

工序c，係在前述工序b之後，使經過加熱的前述乾燥處理液接觸至前述基板的前述表面；以及

工序d，係在前述工序c之後，從前述基板的前述表面去除前述乾燥處理液，藉此使前述基板乾燥；

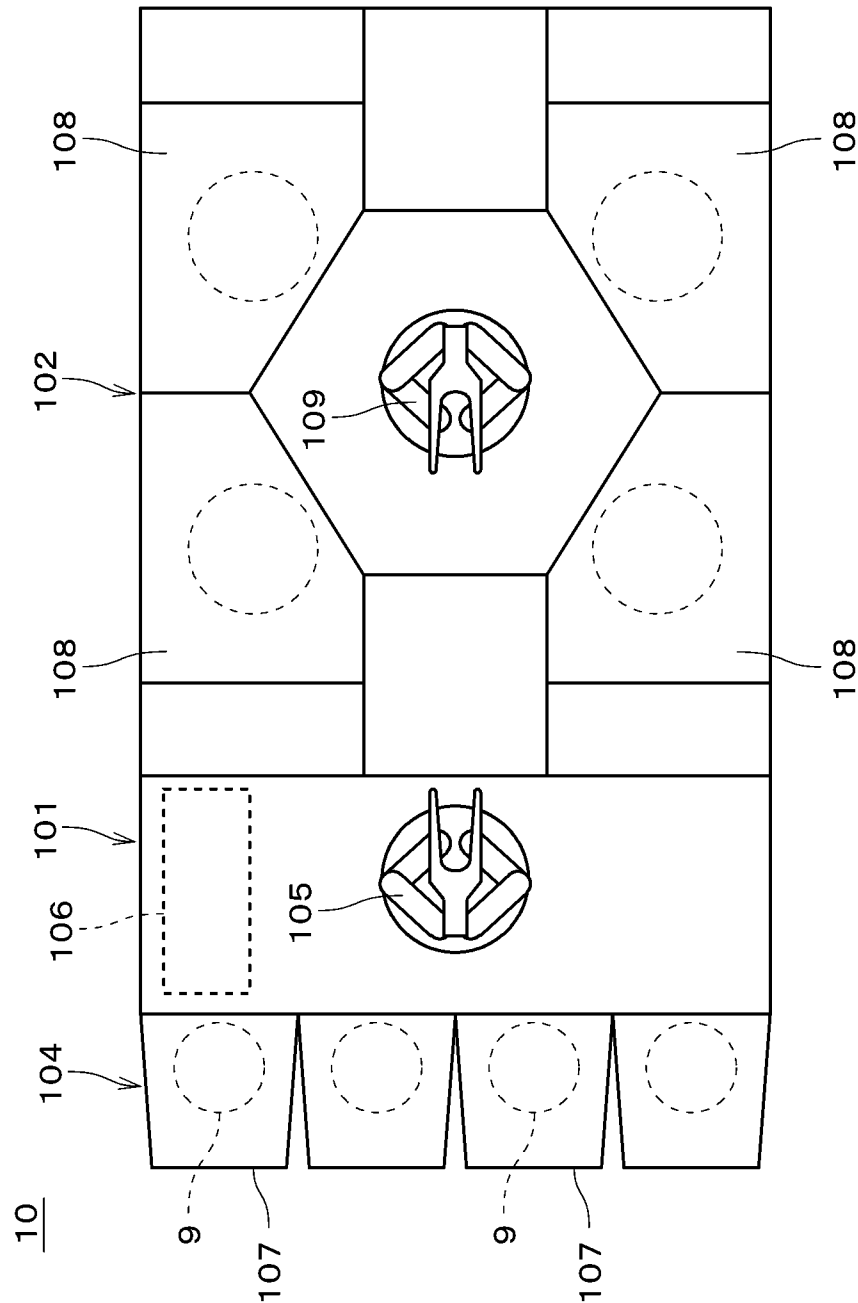
前述乾燥處理液係包含含氟醇；

前述乾燥處理液的表面張力係比前述清洗液的表面張力還低；

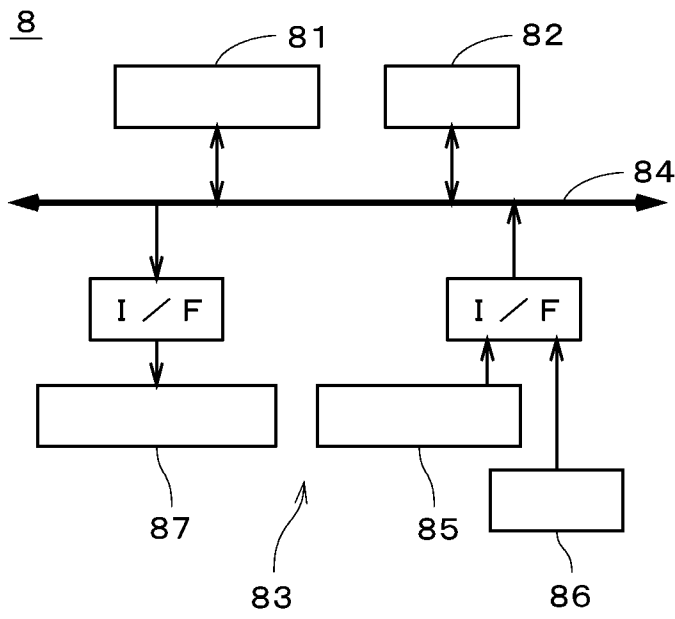
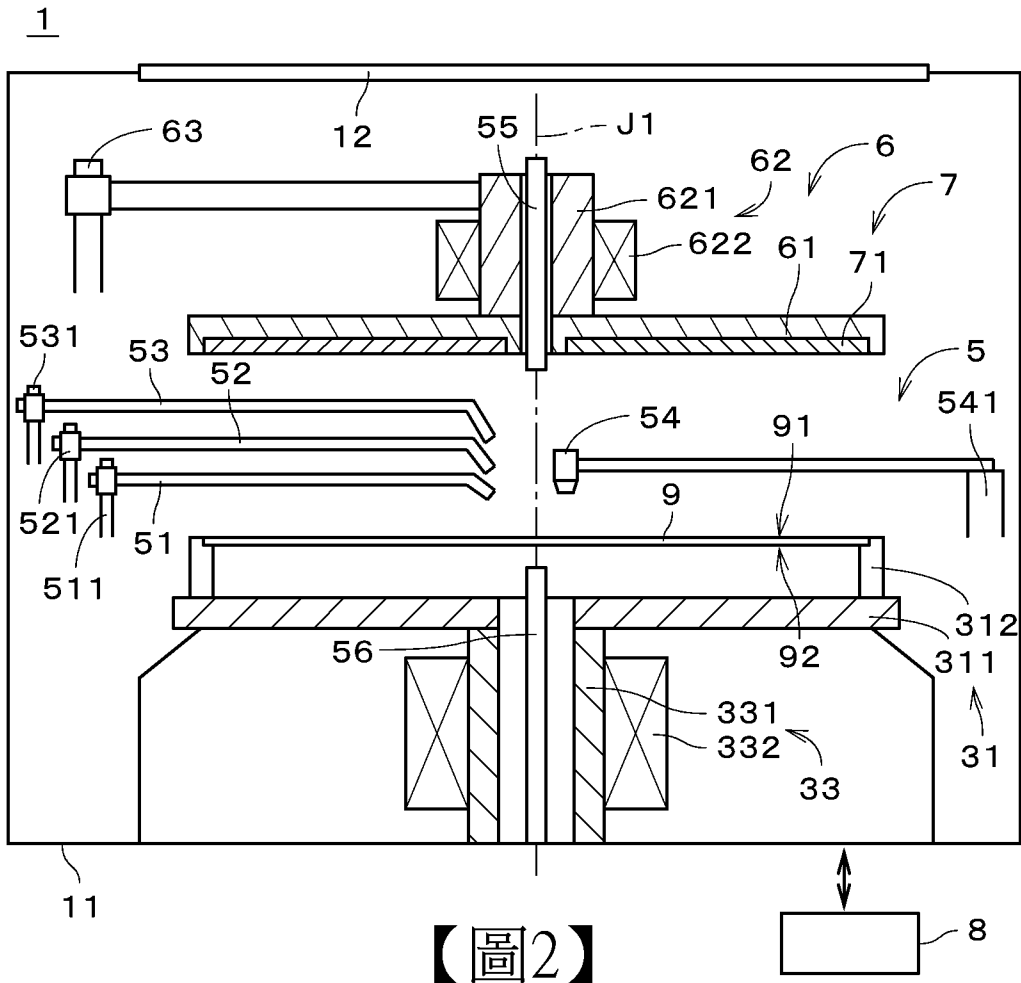
前述乾燥處理液的沸點係比前述清洗液的沸點還高；

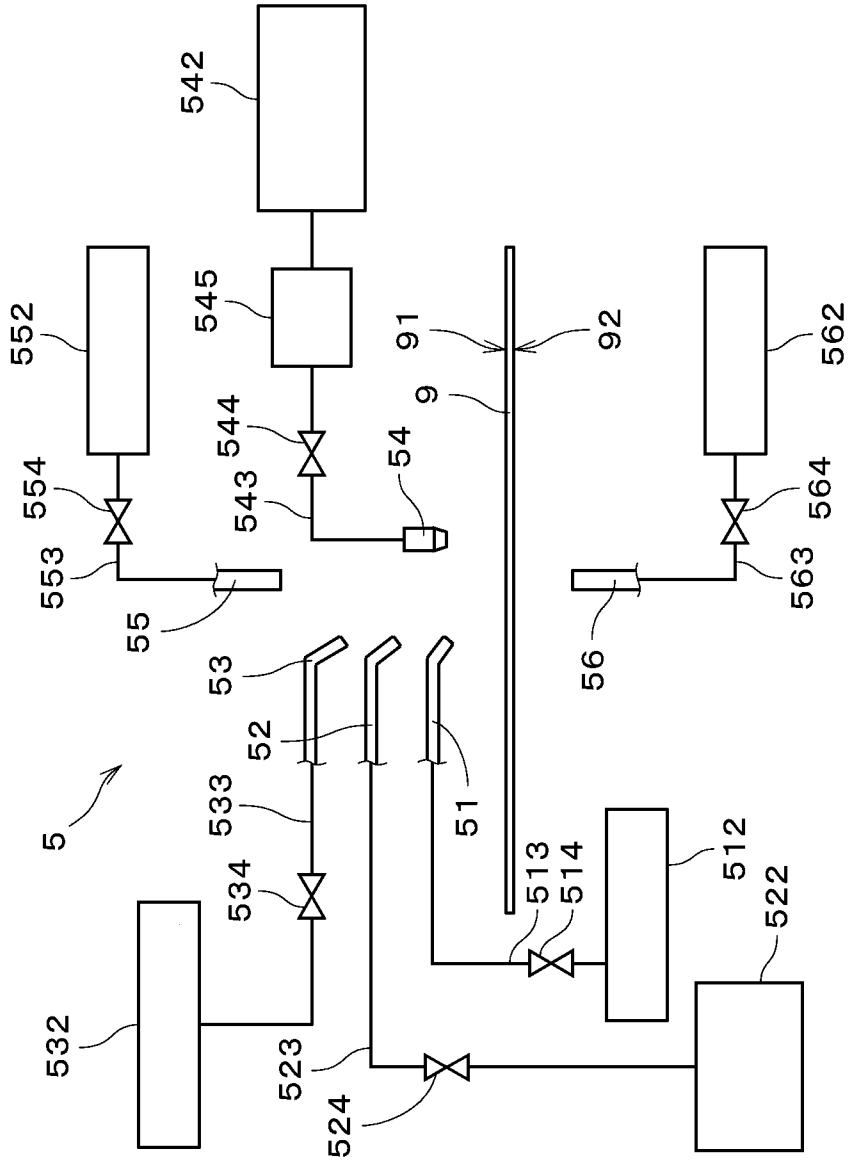
在前述工序c中接觸至前述基板的前述表面之前述乾燥處理液的溫度為前述清洗液的沸點以上且未滿前述乾燥處理液的沸點之預定的接觸溫度。

【發明圖式】

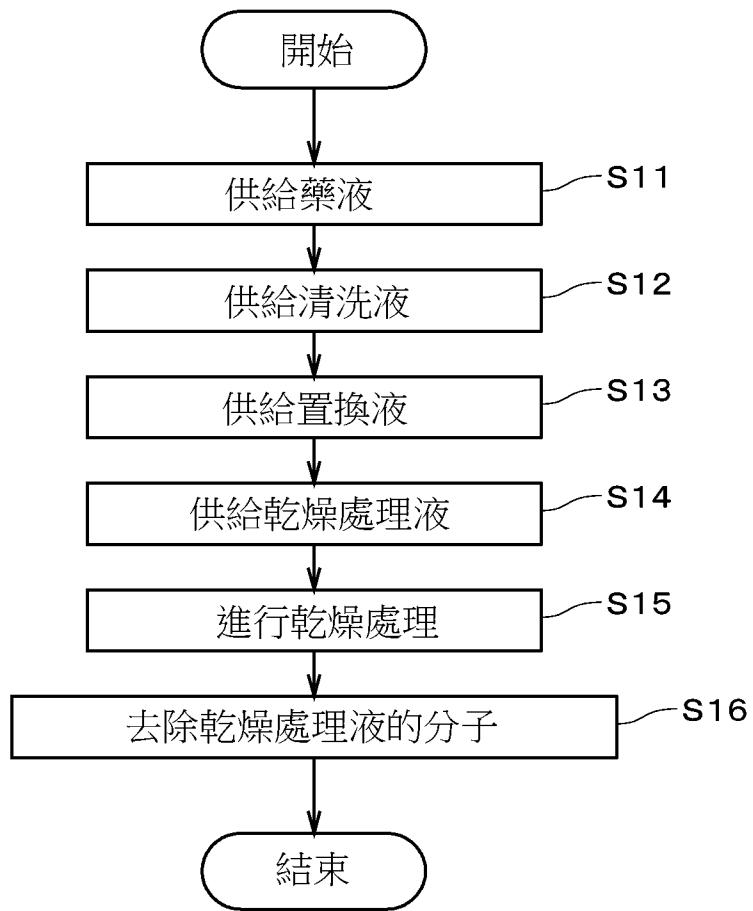


【圖1】

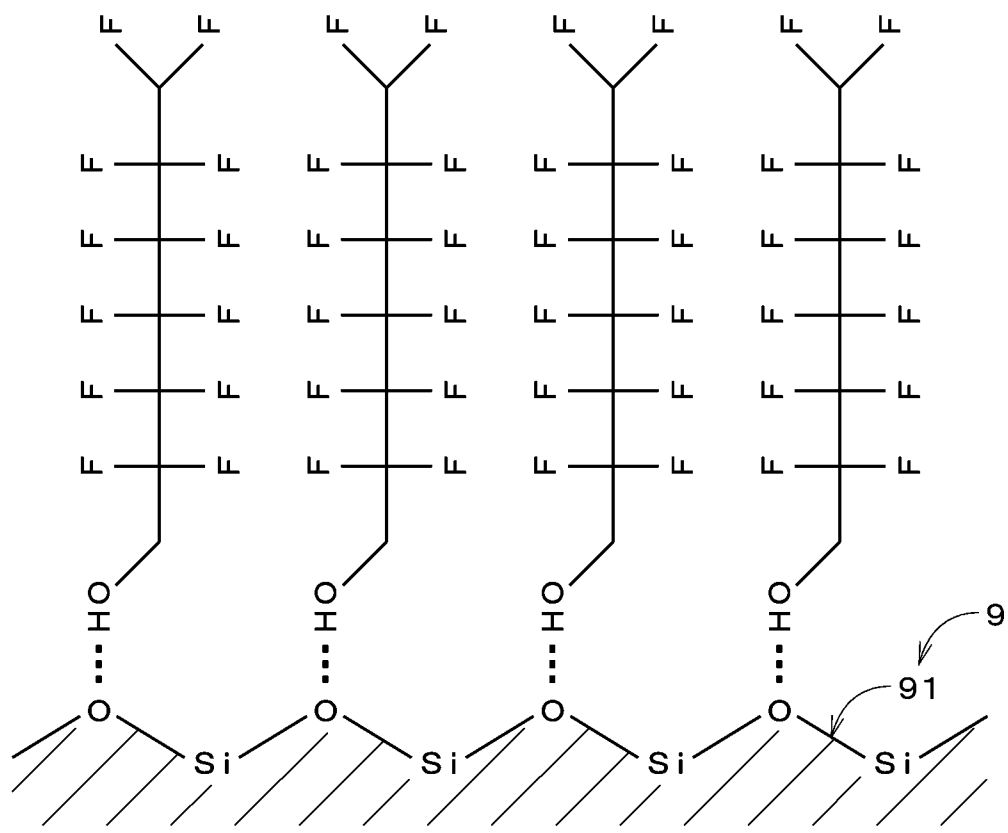




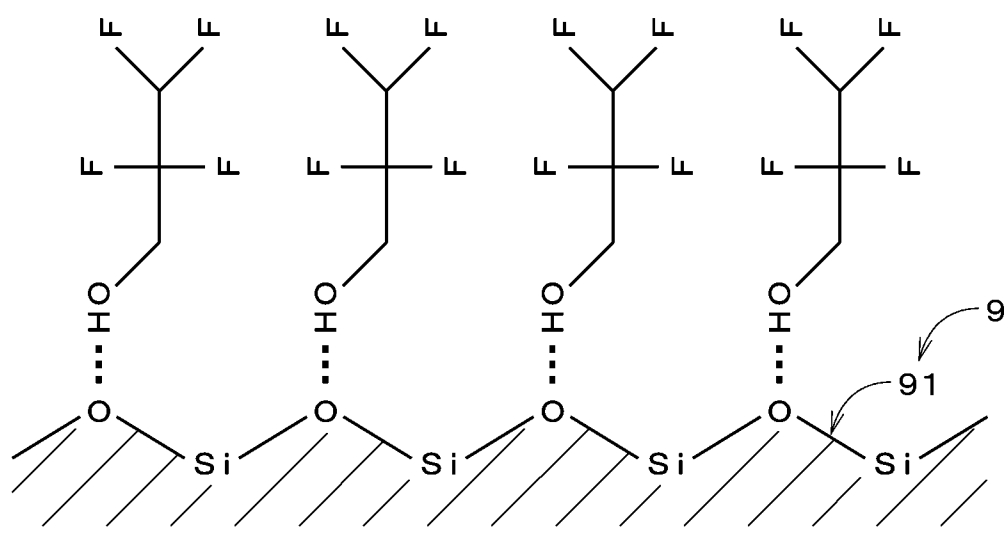
【圖4】



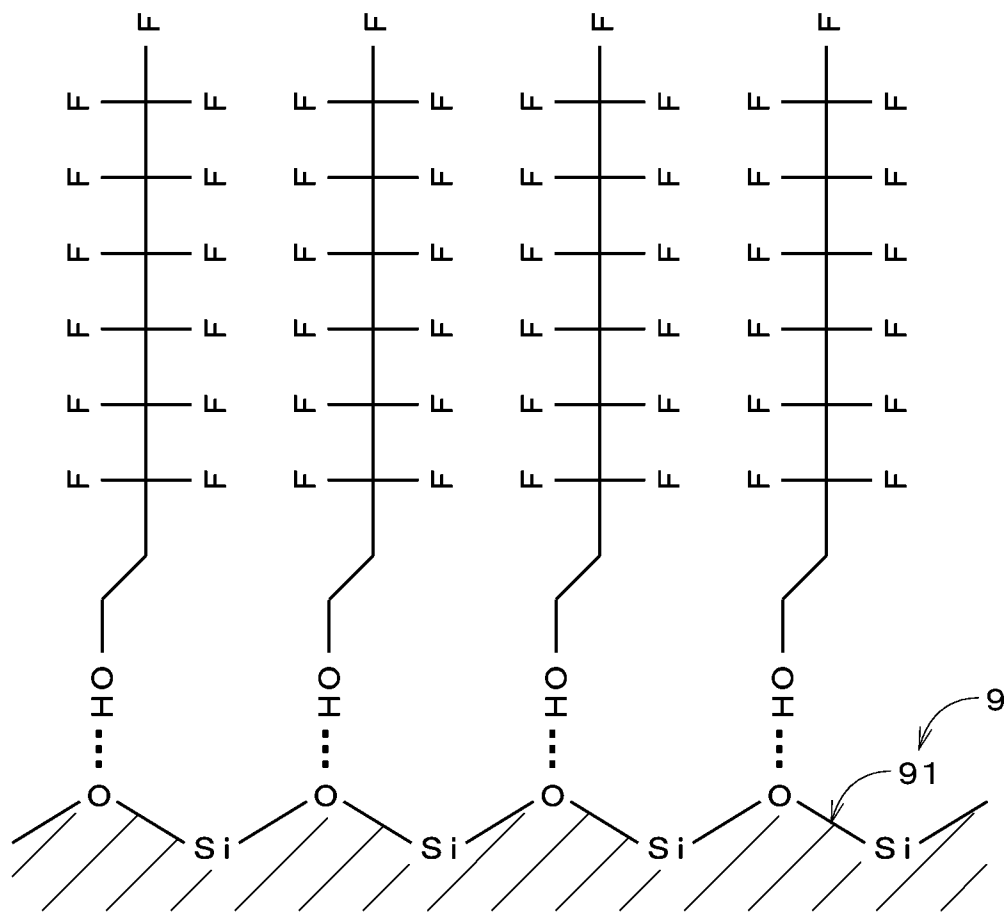
【圖5】



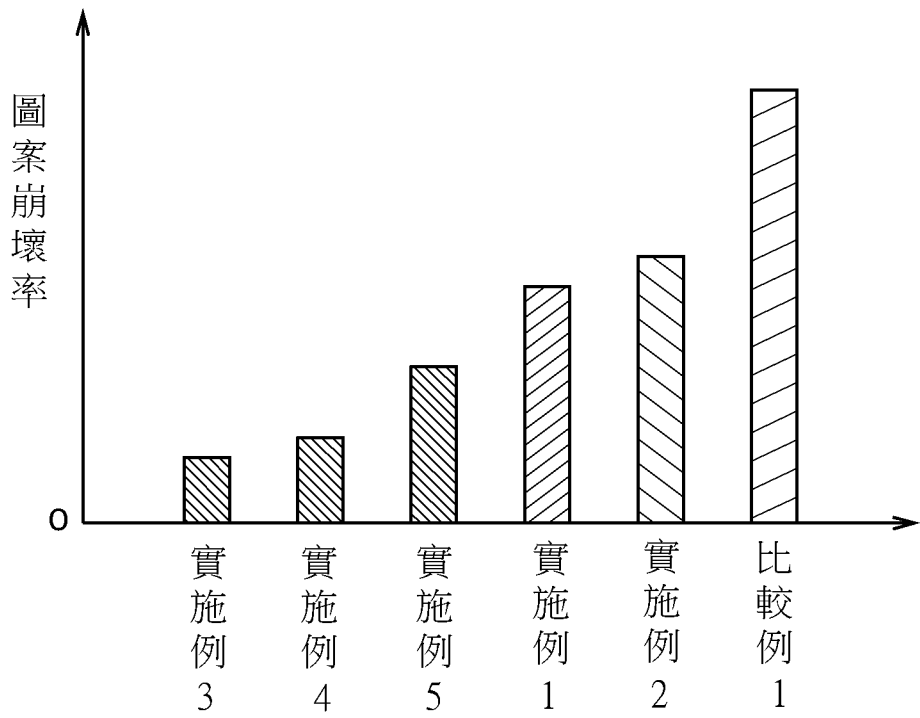
【圖6A】



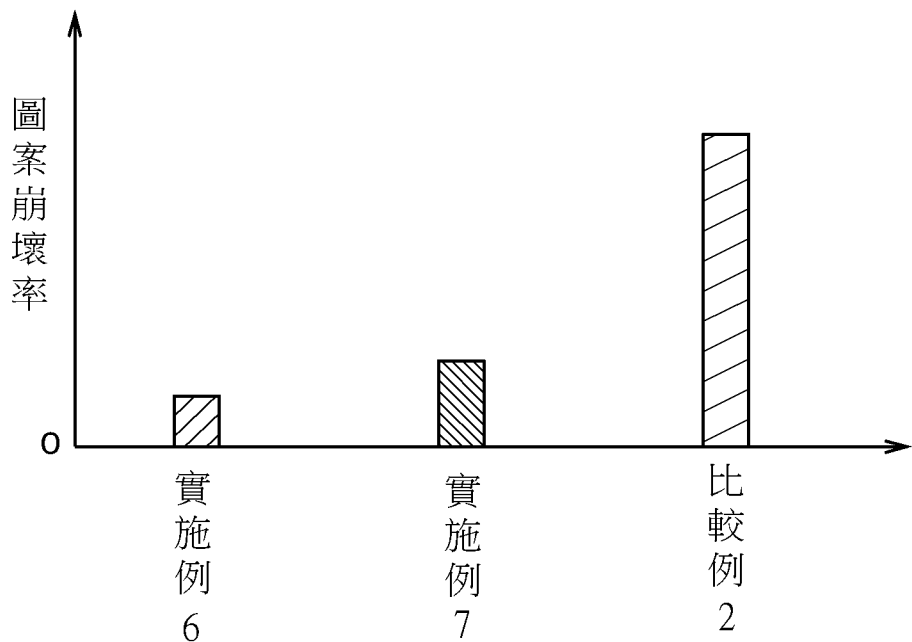
【圖6B】



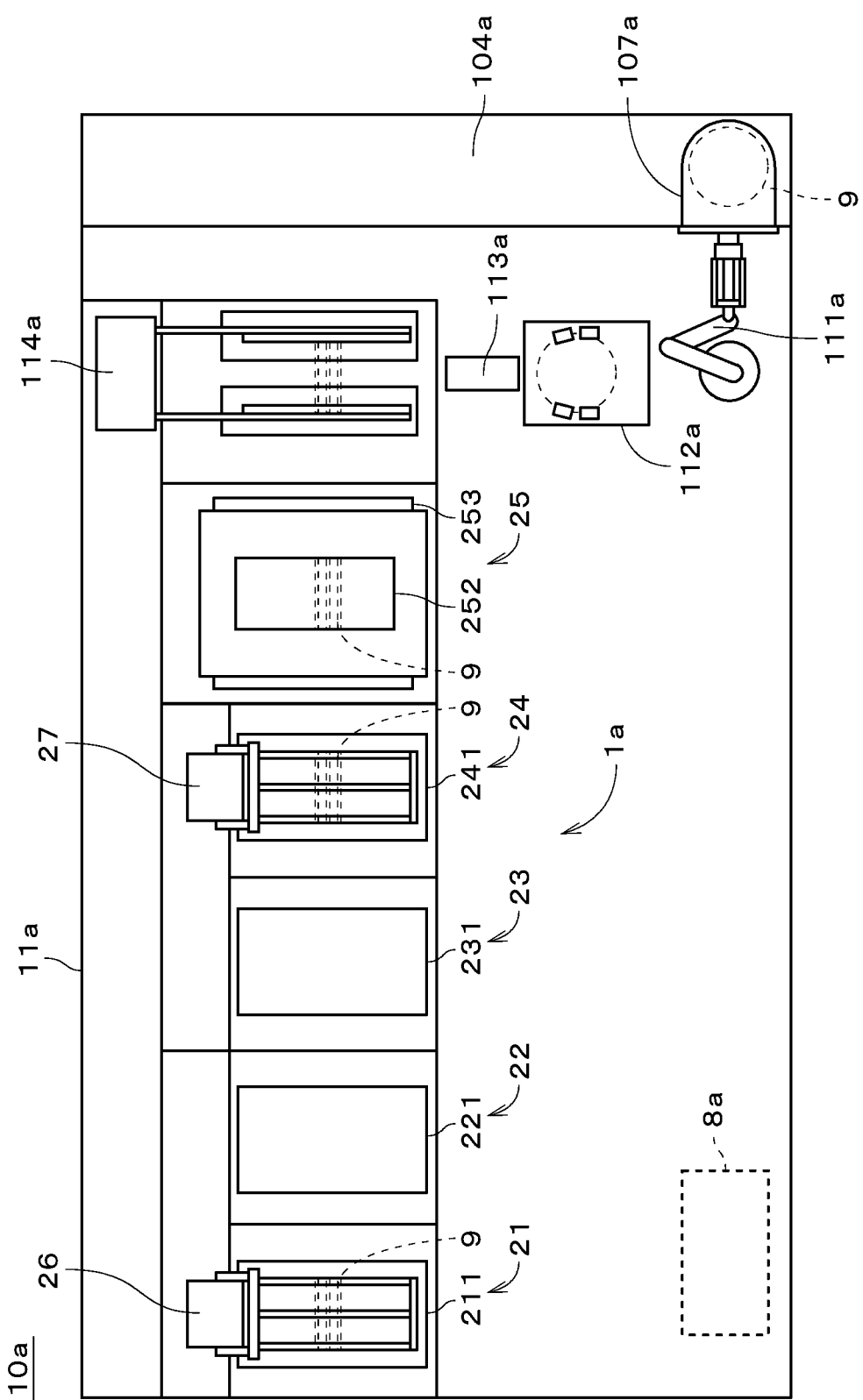
【圖6C】



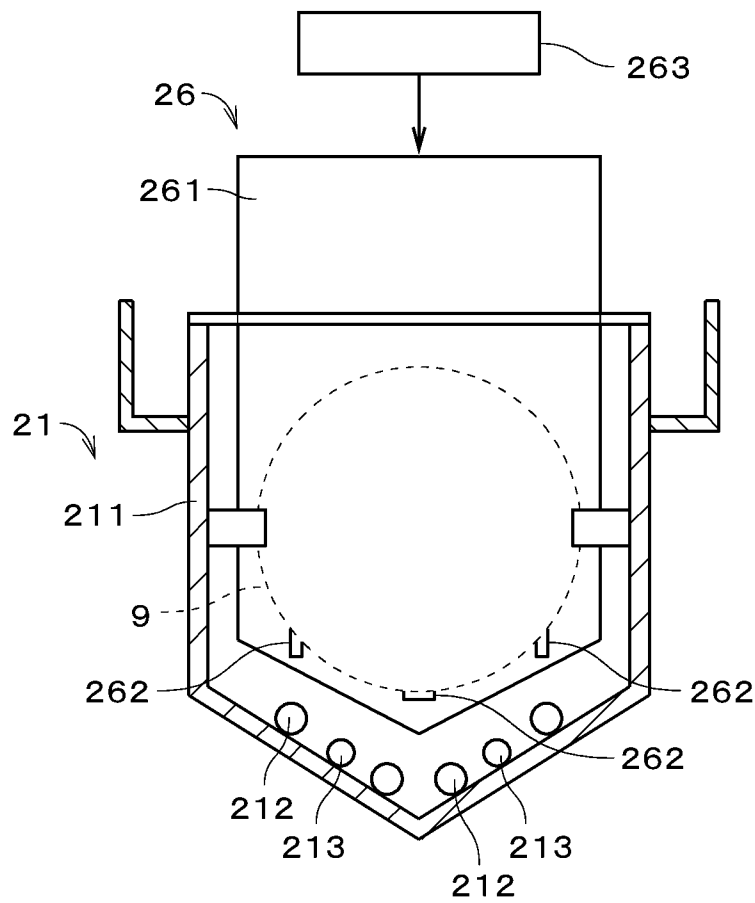
【圖7】



【圖8】



【圖9】



【圖10】