(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7018792号
(P7018792)

(45)発行日　令和4年2月14日(2022.2.14)

(24)登録日　令和4年2月3日(2022.2.3)

(51)国際特許分類		FI		
H01L 21/304	*(2006.01)*	H01L	21/304	651L
F26B 5/06	*(2006.01)*	H01L	21/304	651B
F26B 9/06	*(2006.01)*	F26B	5/06	
F26B 21/00	*(2006.01)*	F26B	9/06	A
		F26B	21/00	C

請求項の数　10　（全40頁）

(21)出願番号　特願2018-55027(P2018-55027)
(22)出願日　平成30年3月22日(2018.3.22)
(65)公開番号　特開2019-169555(P2019-169555A)
(43)公開日　令和1年10月3日(2019.10.3)
審査請求日　令和2年12月18日(2020.12.18)

(73)特許権者　000207551
株式会社ＳＣＲＥＥＮホールディングス
京都府京都市上京区堀川通寺之内上る四丁目天神北町１番地の１
(74)代理人　100130580
弁理士　小山 靖
(72)発明者　塙 洋祐
京都府京都市上京区堀川通寺之内上る四丁目天神北町１番地の１ 株式会社ＳＣＲＥＥＮホールディングス内
(72)発明者　佐々木 悠太
京都府京都市上京区堀川通寺之内上る四丁目天神北町１番地の１ 株式会社ＳＣＲＥＥＮホールディングス内
審査官　小池 英敏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　基板処理方法及び基板処理装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

基板のパターン形成面に、融解状態の乾燥補助物質（但し、シクロヘキサンを除く。）を含む処理液を供給する供給工程と、

前記処理液を、前記パターン形成面上で凝固させて凝固体を形成する凝固工程と、

前記凝固体を前記パターン形成面から除去する除去工程と、

少なくとも前記基板のパターン形成面を乾燥不活性ガスの雰囲気下にし、又は当該乾燥不活性ガスを基板のパターン形成面の中心から任意の周縁部に向かって流動させることにより、パターン形成面に位置する空気を乾燥不活性ガスに置換して、当該パターン形成面の雰囲気制御を行う雰囲気制御工程と、

を含み、

前記乾燥補助物質として、大気圧下での融点に於ける融解エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上５００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下、及び大気圧下での０℃に於ける昇華エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上２０００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下の少なくとも何れかを満たすものを用い、

前記雰囲気制御工程は前記供給工程と並行して行われることを特徴とする、基板処理方法。

【請求項２】

基板のパターン形成面に、融解状態の乾燥補助物質を含む処理液を供給する供給工程と、

前記処理液を、前記パターン形成面上で凝固させて凝固体を形成する凝固工程と、

前記凝固体を前記パターン形成面から除去する除去工程と、
少なくとも前記基板のパターン形成面を乾燥不活性ガスの雰囲気下にし、又は当該乾燥不活性ガスを基板のパターン形成面の中心から任意の周縁部に向かって流動させることにより、パターン形成面に位置する空気を乾燥不活性ガスに置換して、当該パターン形成面の雰囲気制御を行う雰囲気制御工程と、
前記供給工程で前記基板のパターン形成面に供給された前記処理液の液膜を、当該パターン形成面上で薄膜化する薄膜化工程と、
を含み、
前記乾燥補助物質として、大気圧下での融点に於ける融解エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上５００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下、及び大気圧下での０℃に於ける昇華エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上２０００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下の少なくとも何れかを満たすものを用い、
前記雰囲気制御工程は、前記薄膜化工程と並行して行われ、又は、前記供給工程及び前記薄膜化工程と並行して行われることを特徴とする、基板処理方法。
【請求項３】
請求項１又は２に記載の基板処理方法であって、
前記雰囲気制御工程に於ける、前記基板のパターン形成面の中心から任意の周縁部への前記乾燥不活性ガスの流動は、流量が３０ｌ／ｍｉｎ以下の層流にして行われることを特徴とする、基板処理方法。
【請求項４】
請求項１～３の何れか１項に記載の基板処理方法であって、
前記乾燥補助物質が１，１，２，２，３，３，４－ヘプタフルオロシクロペンタン、ｐ－キシレン、ヘキサフルオロベンゼン、ドデカフルオロシクロヘキサン及びフルオロシクロヘキサンからなる群より選ばれる何れか１種であることを特徴とする、基板処理方法。
【請求項５】
請求項１～４の何れか１項に記載の基板処理方法であって、
前記乾燥不活性ガスが窒素ガス、乾燥空気、アルゴンガス及び二酸化炭素ガスからなる群より選ばれる少なくとも何れか１種であることを特徴とする、基板処理方法。
【請求項６】
基板のパターン形成面に、融解状態の乾燥補助物質（但し、シクロヘキサンを除く。）を含む処理液を供給する供給手段と、
前記処理液を、前記パターン形成面上で凝固させて凝固体を形成する凝固手段と、
前記凝固体を前記パターン形成面から除去する除去手段と、
少なくとも前記基板のパターン形成面を乾燥不活性ガスの雰囲気下にし、又は当該乾燥不活性ガスを基板のパターン形成面の中心から任意の周縁部に向かって流動させることにより、パターン形成面に位置する空気を乾燥不活性ガスに置換して、当該パターン形成面の雰囲気制御を行う雰囲気制御手段と、
を備え、
前記乾燥補助物質として、大気圧下での融点に於ける融解エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上５００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下、及び０℃に於ける昇華エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上２０００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下の少なくとも何れかを満たすものを用い、
前記雰囲気制御手段は、前記供給手段による前記処理液の供給中に前記パターン形成面の雰囲気制御を行うことを特徴とする、基板処理装置。
【請求項７】
基板のパターン形成面に、融解状態の乾燥補助物質を含む処理液を供給する供給手段と、
前記処理液を、前記パターン形成面上で凝固させて凝固体を形成する凝固手段と、
前記凝固体を前記パターン形成面から除去する除去手段と、
少なくとも前記基板のパターン形成面を乾燥不活性ガスの雰囲気下にし、又は当該乾燥不活性ガスを基板のパターン形成面の中心から任意の周縁部に向かって流動させることにより、パターン形成面に位置する空気を乾燥不活性ガスに置換して、当該パターン形成面

の雰囲気制御を行う雰囲気制御手段と、
前記供給手段により前記基板のパターン形成面に供給された前記処理液の液膜を薄膜化する薄膜化手段と、
を備え、
前記乾燥補助物質として、大気圧下での融点に於ける融解エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上５００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下、及び０℃に於ける昇華エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上２０００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下の少なくとも何れかを満たすものを用い、
前記雰囲気制御手段による前記パターン形成面の雰囲気制御は、
前記薄膜化手段による前記処理液の薄膜化中に行われ、
又は、前記供給手段による前記処理液の供給中、及び前記薄膜化手段による前記処理液の薄膜化中に行われることを特徴とする、基板処理装置。
【請求項８】
請求項６又は７に記載の基板処理装置であって、
前記雰囲気制御手段は、前記乾燥不活性ガスを、３０ｌ／ｍｉｎ以下の流量で層流にして、前記基板のパターン形成面の中心から任意の周縁部へ流動させることを特徴とする、基板処理装置。
【請求項９】
請求項６～８の何れか１項に記載の基板処理装置であって、
前記乾燥補助物質が１，１，２，２，３，３，４－ヘプタフルオロシクロペンタン、ｐ－キシレン、ヘキサフルオロベンゼン、ドデカフルオロシクロヘキサン及びフルオロシクロヘキサンからなる群より選ばれる何れか１種であることを特徴とする、基板処理装置。
【請求項１０】
請求項６～９の何れか１項に記載の基板処理装置であって、
前記乾燥不活性ガスが窒素ガス、乾燥空気、アルゴンガス及び二酸化炭素ガスからなる群より選ばれる少なくとも何れか１種であることを特徴とする、基板処理装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、半導体基板、フォトマスク用ガラス基板、液晶表示用ガラス基板、プラズマ表示用ガラス基板、FED(Field Emission Display)用基板、光ディスク用基板、磁気ディスク用基板、光磁気ディスク用基板等の各種基板(以下、単に「基板」と記載する)に付着した液体を基板から除去する基板処理方法及び基板処理装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
半導体装置や液晶表示装置等の電子部品の製造工程では、液体を使用する様々な湿式処理を基板に対して施した後、湿式処理によって基板に付着した液体を除去するための乾燥処理を基板に対して施す。
【０００３】
湿式処理としては、基板表面の汚染物質を除去する洗浄処理が挙げられる。例えば、ドライエッチング工程により、凹凸を有する微細なパターンを形成した基板表面には、反応副生成物(エッチング残渣)が存在している。また、エッチング残渣の他に、基板表面には金属不純物や有機汚染物質等が付着している場合があり、これらの物質を除去するために、基板へ洗浄液を供給する等の洗浄処理を行う。
【０００４】
洗浄処理の後には、洗浄液をリンス液により除去するリンス処理と、リンス液を乾燥する乾燥処理が施される。リンス処理としては、洗浄液が付着した基板表面に対して脱イオン水(DIW:Deionized Water)等のリンス液を供給し、基板表面の洗浄液を除去するリンス処理が挙げられる。その後、リンス液を除去することにより基板を乾燥させる乾燥処理を行う。
【０００５】

近年、基板に形成されるパターンの微細化に伴い、凹凸を有するパターンの凸部に於けるアスペクト比(パターン凸部に於ける高さと幅の比)が大きくなってきている。このため、乾燥処理の際、パターンの凹部に入り込んだ洗浄液やリンス液等の液体と、液体に接する気体との境界面に作用する表面張力が、パターン中の隣接する凸部同士を引き寄せて倒壊させる、いわゆるパターン倒壊の問題がある。

【０００６】

この様な表面張力に起因するパターンの倒壊の防止を目的とした乾燥技術として、例えば、特許文献１には、構造体（パターン）が形成された基板に溶液を接触させ、当該溶液を固体に変化させてパターンの支持体とし、当該支持体を固相から気相に、液相を経ることなく変化させて除去する方法が開示されている。また、特許文献１には、支持材として、メタクリル系樹脂材料、スチレン系樹脂材料及びフッ化炭素系材料の少なくとも何れかを用いることが開示されている。

【０００７】

また、特許文献２及び特許文献３には、基板上に乾燥補助物質の溶液を供給し、溶液中の溶媒を乾燥させて基板上を固相の乾燥補助物質で満たし、乾燥補助物質を昇華させる乾燥技術が開示されている。これらの特許文献によれば、固体と、固体に接する気体との境界面には表面張力が作用しないため、表面張力に起因するパターンの倒壊を抑制することができるとされている。

【０００８】

特許文献１～３に開示の乾燥技術は、それ以前のものと比較して、パターンの高い倒壊抑制効果を期待することができる。しかし、微細かつアスペクト比が高い（即ち、凸パターンの幅に対して、凸パターンの高さがより高い）微細パターンの場合では、特許文献１～３に開示の乾燥技術を用いても、依然としてパターンの倒壊が発生している。パターンの倒壊発生の原因は様々であるが、その一つとして乾燥補助物質とパターン表面の間に働く力が挙げられる。

【０００９】

即ち、昇華を利用した凍結乾燥（又は昇華乾燥）方法では、基板表面の乾燥過程に於いて乾燥補助物質は固体状態から液体状態を経ることなく気体状態となる。そして、パターン面と乾燥補助物質の界面に於いては、イオン結合や水素結合、ファンデルワールス等の力が作用している。そのため、昇華乾燥に於いて、乾燥補助物質に不均一な相変化(乾燥補助物質の凝固あるいは昇華)が起こると、これによりパターンに応力が加わり、パターンの倒壊が発生する。また、これらの力は乾燥補助物質が有する物性に大きく依存する。従って、微細パターンに対しても昇華乾燥によるパターンの倒壊発生を低減するためには、当該微細パターンに適した乾燥補助物質を選定する必要がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

【文献】特開２０１３－１６６９９号公報

特開２０１２－２４３８６９号公報

特開２０１３－２５８２７２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

本発明は、前記課題を鑑みなされたものであり、基板の表面に形成されたパターンの倒壊を防止しつつ、基板の表面に付着した液体を除去することができる基板処理方法及び基板処理装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明に係る基板処理方法は、前記の課題を解決する為に、基板のパターン形成面に、融解状態の乾燥補助物質を含む処理液を供給する供給工程と、前記処理液を、前記パターン

形成面上で凝固させて凝固体を形成する凝固工程と、前記凝固体を前記パターン形成面から除去する除去工程と、を含み、前記乾燥補助物質として、大気圧下での融点に於ける融解エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ３・Ｋ以上５００ｍＪ／ｃｍ３・Ｋ以下、及び大気圧下での０℃に於ける昇華エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ３・Ｋ以上２０００ｍＪ／ｃｍ３・Ｋ以下の少なくとも何れかを満たすものを用いることを特徴とする。

【００１３】

前記の構成によれば、例えば、基板のパターン形成面上に液体が存在する場合に、凍結乾燥（又は昇華乾燥）の原理により、パターンの倒壊を防止しつつ当該液体の除去を可能にする。具体的には、供給工程で基板のパターン形成面に処理液を供給することで、液体を処理液に置換する。次に、凝固工程で処理液を凝固させ凝固体を形成する。ここで、乾燥補助物質として、大気圧下での融点に於ける融解エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ３・Ｋ以上５００ｍＪ／ｃｍ３・Ｋ以下、及び大気圧下での０℃に於ける昇華エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ３・Ｋ以上２０００ｍＪ／ｃｍ３・Ｋ以下の少なくとも何れかを満たすものを用いることにより、例えば、凝固体に於いて乾燥補助物質が昇華する際に、昇華の進行の程度が不均一になるのを低減することができる。これにより、昇華が不均一に進行する場合と比べ、基板のパターンに加わる応力を低減することができる。その結果、例えば、従来の乾燥補助物質を用いた基板処理方法と比べ、微細なアスペクト比を有するパターン面を有する基板に於いても、パターンの倒壊の発生を低減することができる。

【００１４】

ここで、「融解状態」とは、乾燥補助物質が完全に又は一部融解することにより流動性を有し、液状となっている状態を意味する。また、「パターン形成面」とは、平面状、曲面状又は凹凸状の何れであるかを問わず、基板に於いて、任意の領域に凹凸パターンが形成されている面を意味する。「凝固体」とは、液体が固化したものである。

【００１５】

前記の構成に於いては、少なくとも前記基板のパターン形成面を乾燥不活性ガスの雰囲気下にし、又は当該乾燥不活性ガスを基板のパターン形成面の中心から任意の周縁部に向かって流動させることにより、パターン形成面に位置する空気を乾燥不活性ガスに置換して、当該パターン形成面の雰囲気制御を行う雰囲気制御工程を更に含み、前記雰囲気制御工程は前記供給工程と並行して行ってもよい。これにより、基板のパターン形成面を乾燥不活性ガスの雰囲気下におき、又は当該乾燥不活性ガスがパターン形成面の中心から任意の周縁部に向かって流動する状況下におくことで、パターン形成面に供給される処理液が空気等に曝されて汚染されるのを防止することができる。また、例えば、乾燥補助物質として昇華エントロピー（大気圧下、０℃）が１ｍＪ／ｃｍ３・Ｋ以上２０００ｍＪ／ｃｍ３・Ｋ以下のものを含む処理液を用いるときには、当該処理液の液膜は極めて蒸発し易いものとなるが、基板のパターン形成面を乾燥不活性ガスの雰囲気下におく場合には、乾燥不活性ガスがパターン形成面上で流動しないため、処理液の液膜の蒸発を抑制することもできる。更に、乾燥不活性ガスの流動に起因してパターンが倒壊することも防止することができる。

【００１６】

また前記の構成に於いては、前記供給工程で前記基板のパターン形成面に供給された前記処理液の液膜を、当該パターン形成面上で薄膜化する薄膜化工程を更に含み、前記雰囲気制御工程は、前記供給工程に代えて、前記薄膜化工程と並行して行われ、又は、前記供給工程及び前記薄膜化工程と並行して行ってもよい。これにより、供給工程で基板のパターン形成面に供給された処理液の液膜を、当該パターン形成面上で薄膜化する際にも、パターン形成面を乾燥不活性ガスの雰囲気下におき、又は当該乾燥不活性ガスがパターン形成面の中心から任意の周縁部に向かって流動する状況下におくことで、処理液の薄膜が空気等に曝されて汚染されるのを防止することができる。また、前者の場合には、更に処理液の薄膜が蒸発するのを抑制すると共に、乾燥不活性ガスの流動に起因してパターンが倒壊するのも防止することができる。

【００１７】

更に前記の構成に於いて、前記雰囲気制御工程に於ける、前記基板のパターン形成面の中心から任意の周縁部への前記乾燥不活性ガスの流動は、流量が３０ｌ／ｍｉｎ以下の層流にして行われることが好ましい。基板のパターン形成面上を、乾燥不活性ガスの流動下におく場合にも、当該乾燥不活性ガスの流動を、流量が３０ｌ／ｍｉｎ以下の層流状態で行うことで、処理液の薄膜の蒸発を低減することができる。また、乾燥不活性ガスの流動に起因して生じるパターンの倒壊も低減することができる。

【００１８】

また前記の構成に於いては、前記乾燥補助物質が１，１，２，２，３，３，４－ヘプタフルオロシクロペンタン、ｐ－キシレン、シクロヘキサン、ヘキサフルオロベンゼン、ドデカフルオロシクロヘキサン及びフルオロシクロヘキサンからなる群より選ばれる何れか１種であることが好ましい。

【００１９】

更に前記の構成に於いては、前記乾燥不活性ガスが窒素ガス、乾燥空気、アルゴンガス及び二酸化炭素ガスからなる群より選ばれる少なくとも何れか１種であることが好ましい。

【００２０】

また、本発明に係る基板処理装置は、前記の課題を解決する為に、基板のパターン形成面に、融解状態の乾燥補助物質を含む処理液を供給する供給手段と、前記処理液を、前記パターン形成面上で凝固させて凝固体を形成する凝固手段と、前記凝固体を前記パターン形成面から除去する除去手段と、を備え、前記乾燥補助物質として、大気圧下での融点に於ける融解エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上５００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下、及び０℃に於ける昇華エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上２０００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下の少なくとも何れかを満たすものを用いることを特徴とする。

【００２１】

前記の構成によれば、例えば、基板のパターン形成面上に液体が存在する場合に、凍結乾燥（又は昇華乾燥）の原理により、パターンの倒壊を防止しつつ当該液体の除去を可能にする。具体的には、供給手段が基板のパターン形成面に処理液を供給することで、液体を処理液に置換する。次に、凝固手段が処理液を凝固させ凝固体を形成する。ここで、乾燥補助物質として、大気圧下での融点に於ける融解エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上５００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下、及び大気圧下での０℃に於ける昇華エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上２０００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下の少なくとも何れかを満たすものを用いることにより、凝固体に於いて乾燥補助物質が昇華する際に、昇華の進行の程度が不均一になるのを低減することができる。これにより、昇華が不均一に進行する場合と比べ、基板のパターンに加わる応力を低減することができる。その結果、例えば、従来の乾燥補助物質を用いた基板処理装置と比べ、微細なアスペクト比を有するパターン面を有する基板に於いても、パターンの倒壊の発生を低減することができる。また、前記構成に於いては、供給手段によるパターン形成面への処理液の供給中に、雰囲気制御手段が当該パターン形成面に位置する空気を乾燥不活性ガスに置換する。これにより、パターン形成面に供給された処理液が空気等に曝されるのを防止し、処理液の供給中に当該処理液が汚染されるのを防止することもできる。

【００２２】

前記の構成に於いては、少なくとも前記基板のパターン形成面を乾燥不活性ガスの雰囲気下にし、又は当該乾燥不活性ガスを基板のパターン形成面の中心から任意の周縁部に向かって流動させることにより、パターン形成面に位置する空気を乾燥不活性ガスに置換して、当該パターン形成面の雰囲気制御を行う雰囲気制御手段を更に備え、前記雰囲気制御手段は、前記供給手段による前記処理液の供給中に前記パターン形成面の雰囲気制御を行ってもよい。これにより、基板のパターン形成面を乾燥不活性ガスの雰囲気下におき、又は当該乾燥不活性ガスがパターン形成面の中心から任意の周縁部に向かって流動する状況下におくことで、パターン形成面に供給される処理液が空気等に曝されて汚染されるのを防止することができる。また、例えば、乾燥補助物質として昇華エントロピー（大気圧下、０℃）が１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上２０００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下のものを含む処理液を用

いるときには、当該処理液の液膜は極めて蒸発し易いものとなるが、雰囲気制御手段が基板のパターン形成面を乾燥不活性ガスの雰囲気下におく場合には、乾燥不活性ガスがパターン形成面上で流動しないため、処理液の液膜の蒸発も抑制することができる。更に、乾燥不活性ガスの流動に起因してパターンが倒壊することも防止することができる。

【００２３】

また前記の構成に於いては、前記供給手段により前記基板のパターン形成面に供給された前記処理液の液膜を薄膜化する薄膜化手段を更に備え、前記雰囲気制御手段による前記パターン形成面の雰囲気制御は、前記供給手段による前記処理液の供給中に代えて、前記薄膜化手段による前記処理液の薄膜化中に行われ、又は、前記供給手段による前記処理液の供給中、及び前記薄膜化手段による前記処理液の薄膜化中に行われてもよい。これにより、供給手段が基板のパターン形成面に供給した処理液の液膜を、当該パターン形成面上で薄膜化する際にも、パターン形成面を乾燥不活性ガスの雰囲気下におき、又は当該乾燥不活性ガスがパターン形成面の中心から任意の周縁部に向かって流動する状況下におくことで、処理液の薄膜が空気等に曝されて汚染されるのを防止することができる。また、前者の場合には、更に処理液の薄膜が蒸発するのを抑制すると共に、乾燥不活性ガスの流動に起因してパターンが倒壊するのも防止することができる。

【００２４】

また前記の構成に於いて、前記雰囲気制御手段は、前記乾燥不活性ガスを、３０ｌ／ｍｉｎ以下の流量で層流にして、前記基板のパターン形成面の中心から任意の周縁部へ流動させることが好ましい。基板のパターン形成面上を、雰囲気制御手段が乾燥不活性ガスの流動下におく場合にも、当該乾燥不活性ガスの流動を、流量が３０ｌ／ｍｉｎ以下の層流状態で行うことで、処理液の薄膜の蒸発を低減することができる。また、乾燥不活性ガスの流動に起因して生じるパターンの倒壊も低減することができる。

【００２５】

また前記の構成に於いては、前記乾燥補助物質が１，１，２，２，３，３，４－ヘプタフルオロシクロペンタン、ｐ－キシレン、シクロヘキサン、ヘキサフルオロベンゼン、ドデカフルオロシクロヘキサン及びフルオロシクロヘキサンからなる群より選ばれる何れか１種であることが好ましい。

【００２６】

更に前記の構成に於いては、前記乾燥不活性ガスが窒素ガス、乾燥空気、アルゴンガス及び二酸化炭素ガスからなる群より選ばれる少なくとも何れか１種であることが好ましい。

【発明の効果】

【００２７】

本発明は、前記に説明した手段により、以下に述べるような効果を奏する。

即ち、本発明は、例えば、基板のパターン形成面上に液体が存在する場合に、当該液体を、乾燥補助物質を含む処理液に置き換えた後、当該処理液を凝固させて凝固体を形成させた上で、当該凝固体に於ける乾燥補助物質を昇華させ、基板上の液体の乾燥処理を行うものである。ここで、本発明に於いては、乾燥補助物質として、大気圧下での融点に於ける融解エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上５００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下、及び大気圧下での０℃に於ける昇華エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上２０００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下の少なくとも何れかを満たすものを用いることにより、当該乾燥補助物質の昇華の際に、昇華の進行の程度が均一になる様にすることができる。これにより、本発明に於いては、昇華の不均一な進行に起因して、応力がパターンに加わるのを低減することができる。その結果、本発明は、従来の乾燥補助物質を用いた基板処理方法及び基板処理装置と比較して、パターンの倒壊を一層低減することができ、基板上の液体の乾燥処理に極めて適している。

【図面の簡単な説明】

【００２８】

【図１】本発明の第１実施形態に係る基板処理装置の概略を表す説明図である。

【図２】基板処理装置に於ける基板保持手段の概略を表す断面模式図である。

【図３】図３（ａ）は処理液貯留部の概略構成を示すブロック図であり、同図（ｂ）は当該処理液貯留部の具体的構成を示す説明図である。
【図４】図４（ａ）は基板処理装置に於ける気体貯留部の概略構成を示すブロック図であり、同図（ｂ）は乾燥不活性ガス貯留部の概略構成を示すブロック図である。
【図５】基板処理装置に於ける温調手段の概略構成を示すブロック図である。
【図６】基板処理装置に於ける冷媒供給手段の概略構成を示すブロック図である。
【図７】基板処理装置に於ける制御ユニットの概略構成を示す説明図である。
【図８】基板処理装置を用いた基板処理方法を示すフローチャートである。
【図９】基板処理方法の各工程に於ける基板の様子を示す図である。
【図１０】基板処理方法に於ける処理液供給工程及び雰囲気制御工程に於いて、基板処理装置の動作を説明するための模式図である。
【図１１】本発明の第２実施形態に係る基板処理方法を示すフローチャートである。
【図１２】第２実施形態に係る基板処理方法の各工程に於ける基板の様子を示す図である。
【図１３】基板処理方法に於ける薄膜化工程及び雰囲気制御工程に於いて、基板処理装置の動作を説明するための模式図である。
【図１４】本発明の実施例で使用した未処理のシリコン基板におけるクーポンのパターン形成面を表すＳＥＭ画像である。
【図１５】本発明の実施例１に係る基板処理を施したシリコン基板のクーポンのパターン形成面を表すＳＥＭ画像である。
【図１６】本発明の実施例２に係る基板処理を施したシリコン基板のクーポンのパターン形成面を表すＳＥＭ画像である。
【図１７】本発明の実施例３に係る基板処理を施したシリコン基板のクーポンのパターン形成面を表すＳＥＭ画像である。
【図１８】本発明の実施例４に係る基板処理を施したシリコン基板のクーポンのパターン形成面を表すＳＥＭ画像である。
【図１９】本発明の実施例５に係る基板処理を施したシリコン基板のクーポンのパターン形成面を表すＳＥＭ画像である。
【図２０】本発明の実施例６に係る基板処理を施したシリコン基板のクーポンのパターン形成面を表すＳＥＭ画像である。
【図２１】比較例１に係る基板処理を施したシリコン基板のクーポンのパターン形成面を表すＳＥＭ画像である。
【図２２】比較例２に係る基板処理を施したシリコン基板のクーポンのパターン形成面を表すＳＥＭ画像である。
【図２３】本発明の実施例で使用した未処理のシリコン基板のパターン形成面を表すＳＥＭ画像である。
【図２４】本発明の実施例７に係る基板処理を施したシリコン基板のパターン形成面を表すＳＥＭ画像である。
【図２５】本発明の実施例８に係る基板処理を施したシリコン基板のパターン形成面を表すＳＥＭ画像である。
【発明を実施するための形態】
【００２９】
（第１実施形態）
本発明の第１実施形態について、以下に説明する。
本実施形態に係る基板処理装置は、例えば、各種の基板の処理に用いることができる。前記「基板」とは、半導体基板、フォトマスク用ガラス基板、液晶表示用ガラス基板、プラズマ表示用ガラス基板、ＦＥＤ（Field Emission Display）用基板、光ディスク用基板、磁気ディスク用基板、光磁気ディスク用基板等の各種基板をいう。本実施形態では、基板処理装置１を半導体基板（以下、「基板」という。）の処理に用いる場合を例にして説明する。
【００３０】

基板としては、一方主面のみに回路パターン等（以下「パターン」と記載する）が形成されているものを例にしている。ここで、パターンが形成されているパターン形成面（主面）を「表面」と称し、その反対側のパターンが形成されていない主面を「裏面」と称する。また、下方に向けられた基板の面を「下面」と称し、上方に向けられた基板の面を「上面」と称する。尚、以下に於いては上面を表面として説明する。

【００３１】

基板処理装置は、基板に付着しているパーティクル等の汚染物質を除去するための洗浄処理（リンス処理を含む。）、及び洗浄処理後の乾燥処理に用いられる枚葉式の基板処理装置である。

【００３２】

＜１－１　基板処理装置の構成＞

先ず、本実施形態に係る基板処理装置の構成について、図１及び図２に基づき説明する。図１は、本実施形態に係る基板処理装置の概略を表す説明図である。図２は、基板処理装置に於ける基板保持手段の概略を表す断面模式図である。尚、図１に於いては、図示したものの方向関係を明確にするために、適宜ＸＹＺ直交座標軸を表示する。同図に於いて、ＸＹ平面は水平面を表し、＋Ｚ方向は鉛直上向きを表す。

【００３３】

図１に示すように、基板処理装置１は、基板Ｗを収容する容器であるチャンバ１１と、基板Ｗを保持する基板保持手段５１と、基板処理装置１の各部を制御する制御ユニット１３と、基板Ｗの表面Ｗｆに処理液を供給する処理液供給手段（供給手段）２１と、基板Ｗの表面ＷｆにＩＰＡを供給するＩＰＡ供給手段３１と、基板Ｗの表面Ｗｆに気体を供給する気体供給手段（凝固手段、昇華手段、雰囲気制御手段）４１と、ＩＰＡや処理液等を捕集する飛散防止カップ１２と、後述の各アームをそれぞれ独立に旋回駆動させる旋回駆動部１４と、後述の遮断板を上下方向に昇降させる昇降駆動部１６と、チャンバ１１の内部を減圧する減圧手段（昇華手段）７１と、処理液の温度を所定の範囲に制御する温調手段８１と、基板Ｗの裏面Ｗｂに冷媒を供給する冷媒供給手段（凝固手段、昇華手段）９１とを少なくとも備える。また、基板処理装置１は基板搬入出手段、チャックピン開閉機構及び湿式洗浄手段を備える（何れも図示しない）。基板処理装置１の各部について、以下に説明する。尚、図１には、乾燥処理に用いる部位のみが示され、洗浄処理に用いる洗浄用のノズル等が図示されていないが、基板処理装置１は当該ノズル等を備えていてもよい。

【００３４】

基板保持手段５１は基板Ｗを保持する手段であり、図２に示すように、基板表面Ｗｆを上方に向けた状態で基板Ｗを略水平姿勢に保持して回転させるものである。基板保持手段５１は、スピンベース５３と回転支軸５７とが一体的に結合されたスピンチャック５５を有している。スピンベース５３は平面視に於いて略円形形状を有しており、その中心部に、略鉛直方向に延びる中空状の回転支軸５７が固定されている。回転支軸５７はモータを含むチャック回転機構５６の回転軸に連結されている。チャック回転機構５６は円筒状のケーシング５２内に収容され、回転支軸５７はケーシング５２により、鉛直方向の回転軸周りに回転自在に支持されている。

【００３５】

チャック回転機構５６は、制御ユニット１３のチャック駆動部（図示しない）からの駆動により回転支軸５７を回転軸周りに回転させる。これにより、回転支軸５７の上端部に取り付けられたスピンベース５３が回転軸周りに回転する。制御ユニット１３は、チャック駆動部を介してチャック回転機構５６を制御して、スピンベース５３の回転速度を調整することが可能である。

【００３６】

スピンベース５３の周縁部付近には、基板Ｗの周端部を把持するための複数個のチャックピン５４が立設されている。チャックピン５４の設置数は特に限定されないが、円形状の基板Ｗを確実に保持するために、少なくとも３個以上設けることが好ましい。本実施形態では、スピンベース５３の周縁部に沿って等間隔に３個配置する。それぞれのチャックピ

ン５４は、基板Ｗの周縁部を下方から支持する基板支持ピンと、基板支持ピンに支持された基板Ｗの外周端面を押圧して基板Ｗを保持する基板保持ピンとを備えている。

【００３７】

また、各チャックピン５４は、基板保持ピンが基板Ｗの外周端面を押圧する押圧状態と、基板保持ピンが基板Ｗの外周端面から離れる解放状態との間で切り替え可能となっており、装置全体を制御する制御ユニット１３からの動作指令に応じて状態切替が実行される。より詳細には、スピンベース５３に対して基板Ｗを搬入出する際は、それぞれのチャックピン５４を解放状態とし、基板Ｗに対して後述する洗浄処理から昇華処理までの基板処理を行う際には、それぞれのチャックピン５４を押圧状態とする。チャックピン５４を押圧状態とすると、チャックピン５４は基板Ｗの周縁部を把持して、基板Ｗがスピンベース５３から所定間隔を隔てて水平姿勢（ＸＹ面）に保持される。これにより、基板Ｗは、その表面Ｗｆを上方に向けた状態で水平に保持される。尚、基板Ｗの保持方式はこれに限定されるものではなく、例えば、基板Ｗの裏面Ｗｂをスピンチャック等の吸着方式により保持するようにしてもよい。

【００３８】

スピンチャック５５に基板Ｗが保持された状態、より具体的にはスピンベース５３に設けられたチャックピン５４によって基板Ｗがその周縁部を保持された状態でチャック回転機構５６が作動することで、基板Ｗは鉛直方向の回転軸Ａ１周りに回転する。

【００３９】

処理液供給手段（供給手段）２１は、基板保持手段５１に保持されている基板Ｗのパターン形成面に処理液（乾燥補助液）を供給するユニットであり、図１に示すように、ノズル２２と、アーム２３と、旋回軸２４と、配管２５と、バルブ２６と、処理液貯留部２７とを少なくとも備える。

【００４０】

ノズル２２は、水平に延設されたアーム２３の先端部に取り付けられており、スピンベース５３の上方に配置される。アーム２３の後端部は、Ｚ方向に延設された旋回軸２４により軸Ｊ１まわりに回転自在に支持され、旋回軸２４はチャンバ１１内に固設される。アーム２３は、旋回軸２４を介して旋回駆動部１４と連結される。旋回駆動部１４は、制御ユニット１３と電気的に接続し、制御ユニット１３からの動作指令によりアーム２３を軸Ｊ１まわりに回動させる。アーム２３の回動に伴って、ノズル２２も移動する。尚、ノズル２２は、通常は基板Ｗの周縁部より外側であって、飛散防止カップ１２よりも外側の退避位置に配置される。アーム２３が制御ユニット１３の動作指令により回動すると、ノズル２２は基板Ｗの表面Ｗｆの中央部（軸Ａ１又はその近傍）の上方位置に配置される。

【００４１】

処理液貯留部２７は、図３（ａ）及び図３（ｂ）に示すように、処理液貯留タンク２７１と、処理液貯留タンク２７１内の処理液を撹拌する撹拌部２７７と、処理液貯留タンク２７１を加圧して処理液を送出する加圧部２７４と、処理液貯留タンク２７１内の処理液を加熱する温度調整部２７２とを少なくとも備える。尚、図３（ａ）は処理液貯留部２７の概略構成を示すブロック図であり、同図（ｂ）は当該処理液貯留部２７の具体的構成を示す説明図である。

【００４２】

撹拌部２７７は、処理液貯留タンク２７１内の処理液を撹拌する回転部２７９と、回転部２７９の回転を制御する撹拌制御部２７８を備える。撹拌制御部２７８は制御ユニット１３と電気的に接続している。回転部２７９は、回転軸の先端（図３（ｂ）に於ける回転部２７９の下端）にプロペラ状の撹拌翼を備えており、制御ユニット１３が撹拌制御部２７８へ動作指令を行い、回転部２７９が回転することで、撹拌翼が処理液を撹拌し、処理液中の乾燥補助物質等の濃度及び温度を均一化する。

【００４３】

また、処理液貯留タンク２７１内の処理液の濃度及び温度を均一にする方法としては、前述した方法に限られず、別途循環用のポンプを設けて処理液を循環する方法等、公知の方

法を用いることができる。
【００４４】
加圧部２７４は、処理液貯留タンク２７１内を加圧する気体の供給源である窒素ガスタンク２７５、窒素ガスを加圧するポンプ２７６及び配管２７３により構成される。窒素ガスタンク２７５は配管２７３により処理液貯留タンク２７１と管路接続されており、また配管２７３にはポンプ２７６が介挿されている。
【００４５】
温度調整部２７２は制御ユニット１３と電気的に接続しており、制御ユニット１３の動作指令により処理液貯留タンク２７１に貯留されている処理液を加熱して温度調整を行うものである。温度調整は、処理液の液温が、当該処理液に含まれる乾燥補助物質の融点以上となるように行われればよい。これにより、処理液において乾燥補助物質の融解状態を維持することができる。尚、温度調整の上限としては、乾燥補助物質の沸点よりも低い温度であることが好ましい。また、温度調整部２７２としては特に限定されず、例えば、抵抗加熱ヒータや、ペルチェ素子、温度調整した水を通した配管等、公知の温度調整機構を用いることができる。尚、本実施形態に於いて、温度調整部２７２は任意の構成である。例えば、基板処理装置１の設置環境が乾燥補助物質の融点よりも高温の環境にある場合には、当該乾燥補助物質の融解状態を維持することができるので、処理液の加熱は不要となる。その結果、温度調整部２７２を省略することができる。
【００４６】
処理液貯留部２７（より詳細には、処理液貯留タンク２７１）は、配管２５を介して、ノズル２２と管路接続しており、配管２５の経路途中にはバルブ２６が介挿される。
【００４７】
処理液貯留タンク２７１内には気圧センサ（図示しない）が設けられ、制御ユニット１３と電気的に接続されている。制御ユニット１３は、気圧センサが検出した値に基づいてポンプ２７６の動作を制御することにより、処理液貯留タンク２７１内の気圧を大気圧より高い所定の気圧に維持する。一方、バルブ２６も制御ユニット１３と電気的に接続しており、通常は閉栓されている。また、バルブ２６の開閉も、制御ユニット１３の動作指令によって制御される。そして、制御ユニット１３が処理液供給手段２１へ動作指令を行い、バルブ２６を開栓すると、加圧されている処理液貯留タンク２７１内から処理液が圧送され、配管２５を介してノズル２２から吐出される。これにより、処理液を基板Ｗの表面Ｗｆに供給することができる。尚、処理液貯留タンク２７１は、前述のとおり窒素ガスによる圧力を用いて処理液を圧送するため、気密に構成されることが好ましい。
【００４８】
ＩＰＡ供給手段３１は、図１に示すように、基板保持手段５１に保持されている基板ＷにＩＰＡ（イソプロピルアルコール）を供給するユニットであり、ノズル３２と、アーム３３と、旋回軸３４と、配管３５と、バルブ３６と、ＩＰＡタンク３７とを備える。
【００４９】
ノズル３２は、水平に延設されたアーム３３の先端部に取り付けられて、スピンベース５３の上方に配置される。アーム３３の後端部は、Ｚ方向に延設された旋回軸３４により軸Ｊ２まわりに回転自在に支持され、旋回軸３４はチャンバ１１内に固設される。アーム３３は、旋回軸３４を介して旋回駆動部１４に連結される。旋回駆動部１４は、制御ユニット１３と電気的に接続し、制御ユニット１３からの動作指令によりアーム３３を軸Ｊ２まわりに回動させる。アーム３３の回動に伴って、ノズル３２も移動する。尚、ノズル３２は、通常は基板Ｗの周縁部より外側であって、飛散防止カップ１２よりも外側の退避位置に配置される。アーム３３が制御ユニット１３の動作指令により回動すると、ノズル３２は基板Ｗの表面Ｗｆの中央部（軸Ａ１又はその近傍）の上方位置に配置される。
【００５０】
バルブ３６は、制御ユニット１３と電気的に接続しており、通常は、閉栓されている。バルブ３６の開閉は、制御ユニット１３の動作指令によって制御される。制御ユニット１３の動作指令によりバルブ３６が開栓すると、ＩＰＡが配管３５を通って、ノズル３２から

基板Ｗの表面Ｗｆに供給される。
【００５１】
ＩＰＡタンク３７は、配管３５を介して、ノズル３２と管路接続しており、配管３５の経路途中にはバルブ３６が介挿される。ＩＰＡタンク３７には、ＩＰＡが貯留されており、図示しないポンプによりＩＰＡタンク３７内のＩＰＡが加圧され、配管３５からノズル３２方向へＩＰＡが送られる。
【００５２】
尚、本実施形態では、ＩＰＡ供給手段３１に於いてＩＰＡを用いるが、本発明は、乾燥補助物質及び脱イオン水（ＤＩＷ：Deionized Water）に対して溶解性を有する液体であればよく、ＩＰＡに限られない。本実施形態に於けるＩＰＡの代替としては、メタノール、エタノール、アセトン、ベンゼン、四塩化炭素、クロロホルム、ヘキサン、デカリン、テトラリン、酢酸、シクロヘキサノール、エーテル、又はハイドロフルオロエーテル（Hydro Fluoro Ether）等が挙げられる。
【００５３】
気体供給手段４１は、図１に示すように、基板保持手段５１に保持されている基板Ｗへ気体を供給するユニットであり、ノズル４２と、アーム４３と、支持軸４４と、配管４５ａ・４５ｂと、バルブ４６ａ・４６ｂと、気体貯留部４７ａと、乾燥不活性ガス貯留部４７ｂと、遮断板４８と、昇降機構４９とを備える。
【００５４】
気体貯留部４７ａは、図４（ａ）に示すように、気体を貯留する気体タンク４７１ａと、気体タンク４７１ａに貯留される気体の温度を調整する気体温度調整部４７２ａとを備える。図４（ａ）は、気体貯留部４７ａの概略構成を示すブロック図である。気体温度調整部４７２ａは制御ユニット１３と電気的に接続しており、制御ユニット１３の動作指令により気体タンク４７１ａに貯留されている気体を加熱又は冷却して温度調整を行うものである。気体温度調整部４７２ａとしては特に限定されず、例えば、ペルチェ素子、温度調整した水を通した配管等、公知の温度調整機構を用いることができる。
【００５５】
また、気体貯留部４７ａ（より詳しくは、気体タンク４７１ａ）は、図１に示すように、配管４５ａを介して、ノズル４２と管路接続しており、配管４５ａの経路途中にはバルブ４６ａが介挿される。図示しない加圧手段により気体貯留部４７ａ内の気体が加圧され、配管４５ａへ送られる。尚、加圧手段は、ポンプ等による加圧の他、気体を気体貯留部４７ａ内に圧縮貯留することによっても実現できるため、いずれの加圧手段を用いてもよい。
【００５６】
バルブ４６ａは、制御ユニット１３と電気的に接続しており、通常は閉栓されている。バルブ４６ａの開閉は、制御ユニット１３の動作指令によって制御される。制御ユニット１３の動作指令によりバルブ４６ａが開栓すると、気体タンク４７１ａに貯留されている窒素ガスが、配管４５ａを通って、ノズル４２から吐出される。
【００５７】
ノズル４２は、支持軸４４の先端に設けられている。また、支持軸４４は、水平方向に延設されたアーム４３の先端部に保持されている。これにより、ノズル４２は、スピンベース５３の上方、より詳細には、基板Ｗの表面Ｗｆの中央部（軸Ａ１又はその近傍）の上方位置に配置される。
【００５８】
アーム４３は略水平方向に延設されており、その後端部が昇降機構４９により支持されている。また、アーム４３は、昇降機構４９を介して昇降駆動部１６と接続されている。そして、昇降駆動部１６は制御ユニット１３と電気的に接続しており、制御ユニット１３からの動作指令により昇降機構４９を上下方向に昇降させることで、アーム４３も一体的に昇降される。これにより、ノズル４２及び遮断板４８をスピンベース５３に近接させ、又は離間させることができ、具体的には、制御ユニット１３が昇降機構４９の動作を制御して、基板処理装置１に対して基板Ｗを搬入出させる際には、ノズル４２及び遮断板４８を

スピンチャック５５の上方の離間位置（図１に示す位置）に上昇させる一方、後述する雰囲気制御工程や凝固工程等を行う際には、基板Ｗの表面Ｗｆに対して設定された離間距離となる様な高さ位置まで、ノズル４２及び遮断板４８を下降させる。尚、昇降機構４９は、チャンバ１１内に固定して設けられている。

【００５９】

支持軸４４は中空の略円筒形状を有しており、その内部にガス供給管（図示しない）が挿通されている。そして、ガス供給管は配管４５ａと連通している。これにより、気体貯留部４７ａに貯留されている窒素ガスがガス供給管を流れるのを可能にしている。また、ガス供給管の先端には、窒素ガス等の不活性ガス等を吐出するためのノズル４２が接続されている。

【００６０】

遮断板４８は、中心部に開口を有する任意の厚さの円板状の形状を有しており、支持軸４４の下端部に略水平に取り付けられている。遮断板４８の下面は基板Ｗの表面Ｗｆに対向する基板対向面となっており、かつ、基板Ｗの表面Ｗｆと略平行となっている。また、遮断板４８は、基板Ｗの直径と同等以上の直径を有する大きさとなる様に形成されている。更に、遮断板４８は、その開口にノズル４２が位置する様に設けられている。尚、遮断板４８は、後述の雰囲気制御工程や凝固工程及び除去工程の際に、基板Ｗの回転に同期させて回転させることができる。遮断板４８の回転は、例えば、制御ユニット１３が昇降機構４９の動作を制御することにより可能である。

【００６１】

気体タンク４７１ａには、乾燥補助物質に対して少なくとも不活性なガス、より具体的には窒素ガスが貯留されている。この窒素ガスは、後述する凝固工程や除去工程で使用することができる。また窒素ガスは、気体温度調整部４７２ａに於いて、乾燥補助物質の凝固点以下の温度に調整されている。窒素ガスの温度は乾燥補助物質の凝固点以下の温度であれば特に限定されないが、通常は、０℃以上１５℃以下の範囲内に設定することができる。窒素ガスの温度を０℃以上にすることにより、チャンバ１１の内部に存在する水蒸気が凝固して基板Ｗの表面Ｗｆに付着等するのを防止し、基板Ｗへ悪影響が生じるのを防止することができる。

【００６２】

また、本実施形態で用いる窒素ガスは、その露点が０℃以下の乾燥気体であることが好適である。窒素ガスを大気圧環境下で凝固体に吹き付けると、窒素ガス中に凝固体中の乾燥補助物質が昇華する。窒素ガスは凝固体に供給され続けるので、昇華により発生した気体状態の乾燥補助物質の窒素ガス中に於ける分圧は、気体状態の乾燥補助物質の当該窒素ガスの温度に於ける飽和蒸気圧よりも低い状態に維持され、少なくとも凝固体表面に於いては、気体状態の乾燥補助物質がその飽和蒸気圧以下で存在する雰囲気下で満たされる。

【００６３】

また、本実施形態では、気体貯留部４７ａに貯留する気体として窒素ガスを用いるが、本発明の実施としては、乾燥補助物質に対して不活性な気体であればこれに限定されない。第１実施形態に於いて、窒素ガスの代替となる気体としては、アルゴンガス、ヘリウムガス又は空気（窒素ガス濃度８０％、酸素ガス濃度２０％の気体）が挙げられる。あるいは、これら複数種類の気体を混合した混合気体であってもよい。

【００６４】

乾燥不活性ガス貯留部４７ｂは、図４（ｂ）に示すように、乾燥不活性ガスを貯留する乾燥不活性ガスタンク４７１ｂと、乾燥不活性ガスタンク４７１ｂに貯留される乾燥不活性ガスの温度を調整する乾燥不活性ガス温度調整部４７２ｂとを備える。図４（ｂ）は、乾燥不活性ガス貯留部４７ｂの概略構成を示すブロック図である。乾燥不活性ガス温度調整部４７２ｂは制御ユニット１３と電気的に接続しており、制御ユニット１３の動作指令により乾燥不活性ガスタンク４７１ｂに貯留されている乾燥不活性ガスを加熱又は冷却して温度調整を行うものである。乾燥不活性ガス温度調整部４７２ｂとしては特に限定されず、例えば、ペルチェ素子、温度調整した水を通した配管等、公知の温度調整機構を用いる

ことができる。
【００６５】
また、乾燥不活性ガス貯留部４７ｂ（より詳しくは、乾燥不活性ガスタンク４７１ｂ）は、図１に示すように、配管４５ｂが配管４５ａに合流する様に連通することで、当該配管４５ａ及び配管４５ｂを介して、ノズル４２と管路接続している。さらに、配管４５ｂの経路途中にはバルブ４６ｂが介挿される。乾燥不活性ガス貯留部４７ｂ内の気体は、図示しない加圧手段により加圧され、配管４５ｂへ送られる。尚、加圧手段は、ポンプ等による加圧の他、乾燥不活性ガスを乾燥不活性ガス貯留部４７ｂ内に圧縮貯留することによっても実現できるため、いずれの加圧手段を用いてもよい。
【００６６】
バルブ４６ｂは、制御ユニット１３と電気的に接続しており、通常は閉栓されている。バルブ４６ｂの開閉は、制御ユニット１３の動作指令によって制御される。制御ユニット１３の動作指令によりバルブ４６ｂが開栓すると、乾燥不活性ガスタンク４７１ｂに貯留されている乾燥不活性ガスが、配管４５ｂ及び配管４５ａを通って、ノズル４２から吐出される。
【００６７】
乾燥不活性ガスタンク４７１ｂには、乾燥補助物質に対して少なくとも不活性な乾燥不活性ガスが貯留されている。この乾燥不活性ガスは、後述する雰囲気制御工程で使用することができる。また乾燥不活性ガスは、乾燥不活性ガス温度調整部４７２ｂにより、少なくとも使用する乾燥補助物質の凝固点より高くなる様に温度制御される。通常、乾燥不活性ガスの温度は、使用する乾燥補助物質の凝固点より高く、かつ、５０℃以下の範囲内において適宜設定される。乾燥不活性ガスの温度を、使用する乾燥補助物質の凝固点より大きくすることで、基板Ｗの表面Ｗｆ上の処理液が凝固するのを防止することができる。
【００６８】
乾燥不活性ガス貯留部４７ｂに貯留する乾燥不活性ガスとしては、乾燥補助物質に対して不活性な乾燥気体であれば特に限定されない。そのような乾燥不活性ガスとしては、例えば、窒素ガス、乾燥空気（窒素ガス濃度８０％、酸素ガス濃度２０％の気体）、アルゴンガス及び二酸化炭素ガスからなる群より選ばれる少なくとも何れか１種が挙げられる。尚、「乾燥不活性ガス」とは、当該乾燥不活性ガス中に含まれる水分量が１０００ｐｐｍ以下、好ましくは１００ｐｐｍ以下、より好ましくは１０ｐｐｍ以下のものをいう。乾燥不活性ガス中の水分量を１０００ｐｐｍ以下にすることにより、凝固工程中および除去工程中において、基板Ｗの冷却にともなう表面Ｗｆ上への処理液の結露を防止することができる。
【００６９】
尚、気体供給手段４１は、処理液供給手段が組み込まれた構成であってもよい。この場合、処理液供給手段のノズル２２は、不活性ガス等を吐出するためのノズル４２と併存する様に、支持軸４４の先端に設けられる。また、支持軸４４の内部には、処理液を供給するための供給管（図示しない）も挿通され、この供給管は配管２５と連通した構成となる。これにより、処理液貯留部２７に貯留されている処理液が供給管を流れるのを可能する。
【００７０】
減圧手段７１は、図１に示すように、チャンバ１１の内部を大気圧よりも低い環境に減圧する手段であり、排気ポンプ７２と、配管７３と、バルブ７４とを備える。排気ポンプ７２は配管７３を介してチャンバ１１と管路接続し、気体に圧力を加える公知のポンプである。排気ポンプ７２は、制御ユニット１３と電気的に接続しており、通常は停止状態である。排気ポンプ７２の駆動は、制御ユニット１３の動作指令によって制御される。また、配管７３にはバルブ７４が介挿される。バルブ７４は、制御ユニット１３と電気的に接続しており、通常は閉栓されている。バルブ７４の開閉は、制御ユニット１３の動作指令によって制御される。
【００７１】
制御ユニット１３の動作指令により排気ポンプ７２が駆動され、バルブ７４が開栓される

と、排気ポンプ７２によって、チャンバ１１の内部に存在する気体が配管７３を介してチャンバ１１の外側へ排気される。

【００７２】

飛散防止カップ１２は、スピンベース５３を取り囲むように設けられる。飛散防止カップ１２は図示省略の昇降駆動機構に接続され、Ｚ方向に昇降可能となっている。基板Ｗのパターン形成面に処理液やＩＰＡを供給する際には、飛散防止カップ１２が昇降駆動機構によって図１に示すような所定位置に位置決めされ、チャックピン５４により保持された基板Ｗを側方位置から取り囲む。これにより、基板Ｗやスピンベース５３から飛散する処理液やＩＰＡ等の液体を捕集することができる。

【００７３】

温調手段８１は基板Ｗの表面Ｗｆに供給された処理液の温度を制御するユニットであり、図１、図２及び図５に示すように、温調媒体貯留部８２と、配管８３と、バルブ８４と、温調媒体供給部８５とを少なくとも備える。図５は、温調媒体貯留部８２の概略構成を示すブロック図である。

【００７４】

温調媒体貯留部８２は、図５に示すように、温調媒体を貯留する温調媒体タンク８２１と、温調媒体タンク８２１に貯留される温調媒体の温度を調整する温調媒体温度調整部８２２とを備える。

【００７５】

温調媒体温度調整部８２２は制御ユニット１３と電気的に接続しており、制御ユニット１３の動作指令により温調媒体タンク８２１に貯留されている温調媒体を加熱又は冷却して温度調整を行うものである。温度調整は、温調媒体タンク８２１に貯留される温調媒体が乾燥補助物質の融点以上かつ沸点以下の温度範囲になるように行われればよい。尚、温調媒体温度調整部８２２としては特に限定されず、例えば、ペルチェ素子を用いるチラー、温度調整した水を通した配管等、公知の温度調整機構等を用いることができる。

【００７６】

温調媒体貯留部８２は、配管８３を介して後述の供給管８５２に管路接続しており、配管８３の経路途中にはバルブ８４が介挿される。温調媒体貯留部８２内の温調媒体は図示しない加圧手段により加圧され、配管８３へ送られる。尚、加圧手段は、ポンプ等による加圧の他、気体を温調媒体貯留部８２内に圧縮貯留することによっても実現できるため、いずれの加圧手段を用いてもよい。

【００７７】

バルブ８４は、制御ユニット１３と電気的に接続しており、通常は閉栓されている。バルブ８４の開閉は、制御ユニット１３の動作指令によって制御される。制御ユニット１３の動作指令によりバルブ８４が開栓すると、配管８３及び供給管８５２を通って、温調媒体が基板Ｗの裏面Ｗｂに供給される。

【００７８】

温調媒体供給部８５は、スピンチャック５５により水平姿勢に支持される基板Ｗの下方に設けられている。温調媒体供給部８５は、図２に示すように、水平な上面を基板下面Ｗｂと対向して配置させる対向部材８５１と、対向部材８５１の中心部に取り付けられて鉛直方向下向きに延びる供給管８５２と、流体状の温調媒体を基板Ｗの裏面Ｗｂに向けて吐出する吐出部８５３とを少なくとも備える。

【００７９】

対向部材８５１は、基板Ｗより面積が小さい円盤状の外形を有している。また、対向部材８５１は、基板Ｗと任意の距離だけ離間して設けられている。対向部材８５１と基板Ｗの間の離間距離は特に限定されず、温調媒体が満たされる程度に適宜設定すればよい。

【００８０】

供給管８５２は中空の回転支軸５７の中央部に挿通されている。吐出部８５３は、供給管８５２に於いて基板下面Ｗｂの中心部Ｃｂに向けて開口しており、温調媒体貯留部８２から供給される温調媒体を基板下面Ｗｂに向けて吐出する。吐出部８５３の開口面積は特に

限定されず、吐出量等を考慮して適宜設定することができる。尚、供給管８５２は回転支軸５７と接続されておらず、スピンチャック５５が回転しても、吐出部８５３が回転することはない。また、供給管８５２は、後述の通り、基板Ｗの裏面Ｗｂを冷却するための冷媒を供給する機能を有しており、吐出部８５３は当該冷媒を吐出する機能を有している。

【００８１】

温調媒体としては、乾燥補助物質の融点以上かつ沸点以下の液体又は気体であって、当該乾燥補助物質に対し活性を有しないものであれば特に限定されない。例えば、前記液体としては水等が挙げられる。また、例えば、前記気体としては窒素ガス等の不活性ガス等が挙げられる。

【００８２】

冷媒供給手段９１は基板Ｗの裏面Ｗｂに冷媒を供給するユニットであり、本発明の凝固手段や除去手段の一部を構成する。より具体的には、冷媒供給手段９１は、図１に示すように、冷媒貯留部９２と、配管９３と、バルブ９４とを少なくとも備える。

【００８３】

冷媒貯留部９２は、図６に示すように、冷媒を貯留する冷媒タンク９２１と、冷媒タンク９２１に貯留される冷媒の温度を調整する冷媒温度調整部９２２とを備える。図６は、冷媒貯留部９２の概略構成を示すブロック図である。

【００８４】

冷媒温度調整部９２２は制御ユニット１３と電気的に接続しており、制御ユニット１３の動作指令により冷媒タンク９２１に貯留されている冷媒を加熱又は冷却して温度調整を行うものである。温度調整は、冷媒タンク９２１に貯留される冷媒が乾燥補助物質の凝固点以下の低い温度になるように行われればよい。尚、冷媒温度調整部９２２としては特に限定されず、例えば、ペルチェ素子を用いるチラー、温度調整した水を通した配管等、公知の温度調整機構等を用いることができる。

【００８５】

冷媒貯留部９２は、配管９３を介して供給管８５２に管路接続しており、配管９３の経路途中にはバルブ９４が介挿される。冷媒貯留部９２内の冷媒は図示しない加圧手段により加圧され、配管９３へ送られる。尚、加圧手段は、ポンプ等による加圧の他、気体を冷媒貯留部９２内に圧縮貯留することによっても実現できるため、いずれの加圧手段を用いてもよい。また、冷媒を基板Ｗの裏面Ｗｂに供給するための他の供給管が、供給管８５２とは別に設けられてもよい。この場合、冷媒を吐出するための吐出部も他の供給管に設けられるのが好ましい。

【００８６】

バルブ９４は、制御ユニット１３と電気的に接続しており、通常は閉栓されている。バルブ９４の開閉は、制御ユニット１３の動作指令によって制御される。制御ユニット１３の動作指令によりバルブ９４が開栓すると、配管９３及び供給管８５２を通って、冷媒が基板Ｗの裏面Ｗｂに供給される。

【００８７】

冷媒としては、乾燥補助物質の凝固点以下の液体又は気体が挙げられる。更に、前記液体としては特に限定されず、例えば、７℃の冷水等が挙げられる。また、前記気体としては特に限定されず、例えば、乾燥補助物質に不活性な不活性ガス、より詳細には７℃の窒素ガス等が挙げられる。

【００８８】

制御ユニット１３は、基板処理装置１の各部と電気的に接続しており（図１参照）、各部の動作を制御する。制御ユニット１３は、図７に示すように、演算処理部１５と、メモリ１７とを有するコンピュータにより構成される。図７は、制御ユニット１３の構成を示す模式図である。演算処理部１５としては、各種演算処理を行うＣＰＵを用いる。また、メモリ１７は、基板処理プログラム１９を記憶する読み出し専用のメモリであるＲＯＭ、各種情報を記憶する読み書き自在のメモリであるＲＡＭ及び制御用ソフトウェアやデータ等を記憶しておく磁気ディスクを備える。磁気ディスクには、基板Ｗに応じた基板処理条件

（レシピ）が、予め格納されている。ＣＰＵは、基板処理条件をＲＡＭに読み出し、その内容に従って基板処理装置１の各部を制御する。

【００８９】

＜１－２　処理液＞

次に、本実施形態で用いる処理液について、以下に説明する。

本実施形態の処理液は、融解状態の乾燥補助物質を少なくとも含み、基板のパターン形成面に存在する液体を除去するための乾燥処理に於いて、当該乾燥処理を補助する乾燥補助液としての機能を果たす。尚、処理液は融解状態の乾燥補助物質からなるものであってもよい。

【００９０】

乾燥補助物質は、液体を経ずに固体から気体、又は気体から固体へと相転移する特性を有するものであり、少なくとも以下の（１）及び（２）の何れかの物性を有する。

（１）大気圧下での乾燥補助物質の融点に於ける融解エントロピーが１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上、５００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下であり、好ましくは１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上、４００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下であり、より好ましくは１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上、４００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下である。

（２）大気圧下での０℃に於ける昇華エントロピーが、１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上、２０００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下であり、好ましくは１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上、２０００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下であり、より好ましくは１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上、２０００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下である。

【００９１】

更に本実施形態に於いて、乾燥補助物質は前記（１）及び（２）の両方の物性値を満たすものが好ましい。尚、ここでいう「大気圧下」とは１気圧（約０．１ＭＰａ）の下での場合に限定されるものではなく、その近傍を含む０．７気圧（０．０７ＭＰａ）～１．３気圧（０．１３ＭＰａ）の範囲の下であることを意味する。融解エントロピーが５００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下、及び／又は昇華エントロピーが２０００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下の乾燥補助物質を用いることにより、凝固体に於ける乾燥補助物質の昇華の進行が不均一になるのを抑制し、パターンの倒壊を低減することができる。例えば、基板上に、直径２８ｎｍ、高さ５６０ｎｍの複数の円柱（アスペクト比２０）が、８０ｎｍの間隔を空けて配列されたパターンに対しては、パターンの倒壊率を５０％以下に抑制することができる。更には、融解エントロピーが４００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下、及び／又は昇華エントロピーが２０００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下の乾燥補助物質であると、パターンの倒壊率を２０％以下に抑制することができる。

【００９２】

尚、パターンの倒壊率とは、以下の式により算出した値である。

パターンの倒壊率（％）＝（任意の領域に於ける倒壊した凸部の数）÷（当該領域に於ける凸部の総数）×１００

【００９３】

更に、乾燥補助物質は、液体状態に於いて、常温での蒸気圧が１００Ｐａ以上のものが好ましく、より好ましくは１１１５Ｐａ以上、更に好ましくは５６８０Ｐａ以上である。乾燥補助物質として蒸気圧が１００Ｐａ以上のものを用いることにより、パターンの倒壊率を一層低減することができる。尚、本明細書に於いて「常温」とは５℃～３５℃の温度範囲にあることを意味する。

【００９４】

乾燥補助物質の種類としては、前記（１）及び（２）の少なくとも何れかの物性値を有するものであれば特に限定されず、具体的には、例えば、１，１，２，２，３，３，４－ヘプタフルオロシクロペンタン（融点２０．５℃、蒸気圧８２００Ｐａ（２５℃）、融解エントロピー０．０８７Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、融点）、昇華エントロピー１．００５Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、０℃））、ｐ－キシレン（融点１３．４℃、蒸気圧１１１４Ｐａ（２５℃）、融解エントロピー０．４７９Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、融点）、昇華エント

ロピー２．００７Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、０℃））、シクロヘキサン（融点６．６８℃、蒸気圧１３０１８Ｐａ（２５℃）、融解エントロピー０．０８９Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、融点）、昇華エントロピー１．２０９Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、０℃））、ヘキサフルオロベンゼン（融点５．７～５．８℃、蒸気圧１１２３８Ｐａ（２５℃）、融解エントロピー０．３６Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、融点）、昇華エントロピー１．７６１Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、０℃））、ドデカフルオロシクロヘキサン（融点５１℃、蒸気圧３３１０３．７Ｐａ（２５℃）、融解エントロピー０．１４４Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、融点）、昇華エントロピー０．７４８Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、０℃））及びフルオロシクロヘキサン（融点１３℃、蒸気圧５６７９．１Ｐａ（２５℃）、融解エントロピー０．０８２Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、融点）、昇華エントロピー１．２５Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、０℃））からなる群より選ばれる何れか１種が挙げられる。

【００９５】

処理液は、融解状態にある乾燥補助物質のみからなるものであってもよいが、更に有機溶媒が含まれていてもよい。この場合、乾燥補助物質の含有量は、処理液の全質量に対し６０質量％以上が好ましく、９５質量％以上がより好ましい。また、有機溶媒としては、融解状態の乾燥補助物質に対し相溶性を示すものであれば、特に限定されない。具体的には、例えば、アルコール類等が挙げられる。

【００９６】

＜１－３　基板処理方法＞

次に、本実施形態の基板処理装置１を用いた基板処理方法について、図８～図１０に基づき、以下に説明する。図８は、第１実施形態に係る基板処理装置１の動作を示すフローチャートである。図９は、図８の各工程に於ける基板Ｗの様子を示す模式図である。図１０は、本実施形態の基板処理方法に於ける処理液の供給工程及び雰囲気制御工程の様子を表す模式図である。尚、基板Ｗ上には、凹凸のパターンＷｐが前工程により形成されている。パターンＷｐは、凸部Ｗｐ１及び凹部Ｗｐ２を備えている。本実施形態に於いて、凸部Ｗｐ１は、１００～６００ｎｍの範囲の高さであり、１０～５０ｎｍの範囲の幅である。また、隣接する２個の凸部Ｗｐ１間に於ける最短距離（凹部Ｗｐ２の最短幅）は、１０～５０ｎｍの範囲である。凸部Ｗｐ１のアスペクト比、即ち高さを幅で除算した値（高さ／幅）は、１０～２０である。

【００９７】

図９（ａ）～９（ｅ）までの各図は、特に明示しないかぎり、大気圧環境下で処理される。ここで、大気圧環境とは標準大気圧（１気圧、１０１３ｈＰａ）を中心に、０．７気圧～１．３気圧の環境のことを指す。特に、基板処理装置１が陽圧となるクリーンルーム内に配置される場合には、基板Ｗの表面Ｗｆの環境は、１気圧よりも高くなる。

【００９８】

まず、所定の基板Ｗに応じた基板処理プログラム１９がオペレータにより実行指示される。その後、基板Ｗを基板処理装置１に搬入する準備として、制御ユニット１３が動作指令を行い以下の動作をする。即ち、チャック回転機構５６の回転を停止し、チャックピン５４を基板Ｗの受け渡しに適した位置へ位置決めする。また、バルブ２６、３６、４６ａ、４６ｂ、７４、８４、９４を閉栓し、ノズル２２、３２、４２をそれぞれ退避位置に位置決めする。そして、チャックピン５４を図示しない開閉機構により開状態とする。

【００９９】

未処理の基板Ｗが、図示しない基板搬入出機構により基板処理装置１内に搬入され、チャックピン５４上に載置されると、図示しない開閉機構によりチャックピン５４を閉状態とする。

【０１００】

未処理の基板Ｗが基板保持手段５１に保持された後、基板に対して、図示しない湿式洗浄手段により、洗浄工程Ｓ１１を行う。洗浄工程Ｓ１１には、基板Ｗの表面Ｗｆに洗浄液を供給して洗浄した後、当該洗浄液を除去するためのリンス処理が含まれる。洗浄液としては特に限定されず、例えば、ＳＣ－１（アンモニア、過酸化水素水、及び水を含む液体）

やＳＣ－２（塩酸、過酸化水素水、及び水を含む液体）等が挙げられる。また、リンス液としては特に限定されず、例えば、ＤＩＷ等が挙げられる。洗浄液及びリンス液の供給量は特に限定されず、洗浄する範囲等に応じて適宜設定することができる。また、洗浄時間についても特に限定されず、適宜必要に応じて設定することができる。

【０１０１】

尚、本実施形態に於いては、湿式洗浄手段により、基板Ｗの表面ＷｆにＳＣ－１を供給して当該表面Ｗｆを洗浄した後、更に表面ＷｆにＤＩＷを供給して、ＳＣ－１を除去する。

【０１０２】

図９（ａ）は、洗浄工程Ｓ１１の終了時点に於ける基板Ｗの様子を示している。図９（ａ）に示すように、パターンＷｐが形成された基板Ｗの表面Ｗｆには、洗浄工程Ｓ１１に於いて供給されたＤＩＷ（図中に「６０」にて図示）が付着している。

【０１０３】

次に、ＤＩＷ６０が付着している基板Ｗの表面ＷｆへＩＰＡを供給するＩＰＡリンス工程Ｓ１２を行う（図８参照）。まず、制御ユニット１３がチャック回転機構５６へ動作指令を行い、基板Ｗを軸Ａ１まわりに一定速度で回転させる。

【０１０４】

次に、制御ユニット１３が旋回駆動部１４へ動作指令を行い、ノズル３２を基板Ｗの表面Ｗｆ中央部へ位置決めする。そして、制御ユニット１３がバルブ３６へ動作指令を行い、バルブ３６を開栓する。これにより、ＩＰＡを、ＩＰＡタンク３７から配管３５及びノズル３２を介して、基板Ｗの表面Ｗｆに供給する。

【０１０５】

基板Ｗの表面Ｗｆに供給されたＩＰＡは、基板Ｗが回転することにより生ずる遠心力により、基板Ｗの表面Ｗｆ中央付近から基板Ｗの周線部に向かって流動し、基板Ｗの表面Ｗｆの全面に拡散する。これにより、基板Ｗの表面Ｗｆに付着するＤＩＷがＩＰＡの供給によって除去され、基板Ｗの表面Ｗｆの全面がＩＰＡで覆われる。基板Ｗの回転速度は、ＩＰＡからなる膜の膜厚が、表面Ｗｆの全面に於いて、凸部Ｗｐ１の高さよりも高くなる程度に設定されるのが好ましい。また、ＩＰＡの供給量は特に限定されず、適宜設定することができる。

【０１０６】

ＩＰＡリンス工程Ｓ１２の終了後、制御ユニット１３がバルブ３６へ動作指令を行い、バルブ３６を閉栓する。また、制御ユニット１３が旋回駆動部１４へ動作指令を行い、ノズル３２を退避位置に位置決めする。

【０１０７】

図９（ｂ）は、ＩＰＡリンス工程Ｓ１２の終了時点に於ける基板Ｗの様子を示している。図９（ｂ）に示すように、パターンＷｐが形成された基板Ｗの表面Ｗｆには、ＩＰＡリンス工程Ｓ１２に於いて供給されたＩＰＡ（図中に「６１」にて図示）が、付着しており、ＤＩＷ６０はＩＰＡ６１により置換されて基板Ｗの表面Ｗｆから除去される。

【０１０８】

次に、ＩＰＡ６１が付着した基板Ｗの表面Ｗｆに、融解状態にある乾燥補助物質を含んだ乾燥補助液としての処理液を供給する処理液供給工程（供給工程）Ｓ１３を行う。また、処理液供給工程Ｓ１３と並行して、基板Ｗの表面Ｗｆに位置する空気を乾燥不活性ガスに置換し、当該表面Ｗｆに供給された処理液の液膜を乾燥不活性ガスの雰囲気下におく雰囲気制御工程Ｓ１４を行う（図８参照）。尚、本明細書に於いて、乾燥不活性ガスの雰囲気下とは、乾燥不活性ガスのみで満たした環境下にあることを意味する。

【０１０９】

処理液供給工程Ｓ１３に於いては、先ず、図１０に示すように、制御ユニット１３がチャック回転機構５６へ動作指令を行い、基板Ｗを軸Ａ１まわりに一定速度で回転させる。図１０は、処理液供給工程Ｓ１３及び雰囲気制御工程Ｓ１４に於ける基板処理装置の動作を説明するための模式図である。このとき、基板Ｗの回転速度は、処理液からなる液膜の膜厚が、表面Ｗｆの全面に於いて、凸部Ｗｐ１の高さよりも高くなる程度に設定されるのが

好ましい。
【０１１０】
続いて、制御ユニット１３が旋回駆動部１４へ動作指令を行い、ノズル２２を基板Ｗの表面Ｗｆ中央部へ位置決めする。そして、制御ユニット１３がバルブ２６へ動作指令を行い、バルブ２６を開栓する。これにより、処理液を、処理液貯留タンク２７１から配管２５及びノズル２２を介して、基板Ｗの表面Ｗｆに供給する。基板Ｗの表面Ｗｆに供給された処理液は、基板Ｗが回転することにより生ずる遠心力により、基板Ｗの表面Ｗｆ中央付近から基板Ｗの周縁部に向かって流動し、基板Ｗの表面Ｗｆの全面に拡散する。これにより、基板Ｗの表面Ｗｆに付着していたＩＰＡが処理液の供給によって除去され、基板Ｗの表面Ｗｆの全面が処理液で覆われて、当該処理液の液膜が形成される。
【０１１１】
供給される処理液の液温は、少なくとも基板Ｗの表面Ｗｆに供給された後に於いて、乾燥補助物質の融点以上、かつ沸点よりも低い範囲で設定される。例えば、乾燥補助物質として１，１，２，２，３，３，４－ヘプタフルオロシクロペンタン（沸点８２．５℃）を用いる場合には、３５℃以上８２℃以下の範囲で設定されることが好ましい。これにより、基板Ｗの表面Ｗｆ上での処理液からなる液膜６２の形成を可能にする。また、処理液の供給量は特に限定されず、適宜設定することができる。
【０１１２】
この様に、処理液を、融点以上の高温状態にして供給することにより、基板Ｗの表面Ｗｆに処理液の液膜を形成させた後に凝固体を形成させることができる。その結果、層厚が均一で、膜状の凝固体が得られ、乾燥ムラの発生を低減することができる。尚、基板Ｗの温度及びチャンバ１１内の雰囲気温度が、乾燥補助物質の融点以下の場合に、融点をわずかに上回る温度の処理液を基板Ｗに供給すると、処理液が基板Ｗに接触してから極めて短時間の内に凝固することがある。この様な場合、均一な層厚の凝固体を形成することができず、乾燥ムラの低減を図ることが困難になる。従って、基板Ｗの温度及びチャンバ１１内の雰囲気温度が、乾燥補助物質の融点以下の場合には、処理液の液温は融点よりも十分に高温となるように温度調整することが好ましい。
【０１１３】
一方、雰囲気制御工程Ｓ１４に於いては、制御ユニット１３が昇降駆動部１６にも動作指令を行うことにより、昇降機構４９がノズル４２及び遮断板４８を、基板Ｗの表面Ｗｆとの離間距離が予め設定された値となるまで下降させ、当該基板Ｗに近接させる。ノズル４２及び遮断板４８が基板Ｗの表面Ｗｆに対し、設定された離間距離にまで近接した後、制御ユニット１３は、遮断板４８を基板Ｗと同期させるように軸Ａ１まわりに一定速度で回転させる。
【０１１４】
続いて、制御ユニット１３がバルブ４６ｂへ動作指令を行い、バルブ４６ｂを開栓する。これにより、乾燥不活性ガス（室温）を、乾燥不活性ガスタンク４７１ｂから配管４５ｂ、４５ａ及びノズル４２を介して、基板Ｗの表面Ｗｆに向けて供給する（図１０参照）。このとき、基板Ｗ及び遮断板４８は同期して回転しているため、この回転で生ずる遠心力により、乾燥不活性ガスが基板Ｗの表面Ｗｆの中心付近から基板Ｗの周線部に向かって層流状態で流動し、基板Ｗの表面Ｗｆの全面に拡散する。その結果、基板Ｗの表面Ｗｆ上に存在する空気を乾燥不活性ガスに置換することができる。そして、乾燥不活性ガスに置換することで、表面Ｗｆに供給された処理液の液膜６２を乾燥不活性ガスの流動下におき、空気等に曝されるのを防止し、処理液の液膜６２が汚染されるのを防止することができる。尚、遮断板４８は、基板Ｗの表面Ｗｆに近接して配置されているため、当該表面Ｗｆと遮断板４８により形成される空間は外部から遮断されている。そのため、外部の雰囲気から外乱の影響を受けるのを低減し、基板Ｗの表面Ｗｆと遮断板４８により形成される空間を、乾燥不活性ガスで高濃度に充満させることができる。
【０１１５】
乾燥不活性ガスの流量は３０ｌ／ｍｉｎ以下が好ましく、より好ましくは０ｌ／ｍｉｎ～

２０ｌ／ｍｉｎ、更に好ましくは０ｌ／ｍｉｎ～１０ｌ／ｍｉｎである。乾燥不活性ガスの流量を３０ｌ／ｍｉｎ以下にすることにより、当該乾燥不活性ガスの吹き付けに起因するパターンの倒壊を低減することができる。また、乾燥補助物質として昇華エントロピーが２０００ｍＪ／ｃｍ^{3}・Ｋ以下の極めて蒸発し易い物質を用いる場合にも、当該乾燥補助物質の蒸発を一層抑制することができる。更に、処理液の液膜６２が、乾燥不活性ガスの強い吐出量により変形するのを防止することもできる。

【０１１６】

処理液供給工程Ｓ１３の終了の際には、制御ユニット１３はバルブ２６へ動作指令を行い、バルブ２６を閉栓する。また、制御ユニット１３は旋回駆動部１４へ動作指令を行い、ノズル２２を退避位置に位置決めする。また、雰囲気制御工程Ｓ１４の終了の際にも、制御ユニット１３はバルブ４６ｂへ動作指令を行い、バルブ４６ｂを閉栓する。更に、制御ユニット１３は昇降駆動部１６へ動作指令を行い、昇降機構４９を用いてノズル４２及び遮断板４８を上昇させて、基板Ｗの表面Ｗｆから離間させる。

【０１１７】

雰囲気制御工程Ｓ１４は、処理液供給工程Ｓ１３の開始と同時にバルブ４６ｂを開栓して開始することができる。ここで、処理液供給工程Ｓ１３の開始とは、処理液供給手段２１に於けるバルブ２６の開栓時を意味する。また、雰囲気制御工程Ｓ１４は処理液供給工程Ｓ１３の工程中、例えば、処理液の供給を開始してから任意の時間経過後に開始してもよい。あるいは、ＩＰＡリンス工程Ｓ１２の終了後、処理液供給工程Ｓ１３の工程前に開始してもよい。

【０１１８】

また、雰囲気制御工程Ｓ１４は処理液供給工程Ｓ１３の終了と同時に、バルブ４６ｂを閉栓して終了することができる。ここで、処理液供給工程Ｓ１３の終了とは、処理液供給手段２１に於けるバルブ２６の閉栓時を意味する。また、雰囲気制御工程Ｓ１４は処理液供給工程Ｓ１３の工程中、例えば、処理液の供給を開始してから任意の時間経過後に終了してもよい。あるいは、処理液供給工程Ｓ１３の終了後、凝固工程Ｓ１５の開始前に終了してもよい。

【０１１９】

図９（ｃ）に、処理液供給工程Ｓ１３及び雰囲気制御工程Ｓ１４の終了時点に於ける基板Ｗの様子を示す。図９（ｃ）に示すように、パターンＷｐが形成された基板Ｗの表面Ｗｆには、処理液供給工程Ｓ１３で供給された処理液が付着して液膜６２を形成しており、ＩＰＡ６１は処理液により置換されて基板Ｗの表面Ｗｆから除去される。また、基板Ｗの表面Ｗｆ上に於ける処理液の液膜６２は、乾燥不活性ガスの雰囲気下にあり、蒸発することなく汚染の防止が図られている。

【０１２０】

次に、図８に示すように、基板Ｗの表面Ｗｆに供給された処理液を凝固させて、乾燥補助物質の凝固膜を形成する凝固工程Ｓ１５を行う。まず、制御ユニット１３がチャック回転機構５６へ動作指令を行い、基板Ｗを軸Ａ１まわりに一定速度で回転させる。このとき、基板Ｗの回転速度は処理液が表面Ｗｆの全面で凸部Ｗｐｌよりも高い所定厚さの膜厚の液膜６２を形成できる程度の速度に設定される。

【０１２１】

続いて、制御ユニット１３が旋回駆動部１４へ動作指令を行い、ノズル４２を基板Ｗの表面Ｗｆ中央部へ位置決めする。そして、制御ユニット１３がバルブ４６ａへ動作指令を行い、バルブ４６ａを開栓する。これにより、気体（本実施形態では、７℃の窒素ガス）を、気体タンク４７ａから配管４５ａ及びノズル４２を介して、基板Ｗの表面Ｗｆに向けて供給する。

【０１２２】

基板Ｗの表面Ｗｆに向けて供給された窒素ガスは、基板Ｗが回転することにより生ずる遠心力により、基板Ｗの表面Ｗｆ中央付近から基板Ｗの周縁部方向に向かって流動し、処理液の液膜６２に覆われた基板Ｗの表面Ｗｆの全面に拡散する。これにより、基板Ｗの表面

Ｗｆに形成されている処理液の液膜６２が、乾燥補助物質の凝固点以下の低温に冷却されて凝固し、凝固体が形成される。

【０１２３】

図９（ｄ）は、凝固工程Ｓ１５の終了時点に於ける基板Ｗの様子を示している。図９（ｄ）に示すように、処理液からなる液膜６２が、７℃の窒素ガスの供給により冷却されて凝固し、乾燥補助物質を含む凝固体６３が形成される。

【０１２４】

次に、図８に示すように、基板Ｗの表面Ｗｆに形成された凝固体６３を昇華させて、基板Ｗの表面Ｗｆから除去する除去工程Ｓ１６を行う。除去工程Ｓ１６に於いては、冷媒供給手段９１による基板Ｗの裏面Ｗｂへの冷水の供給を継続しながら行う。これにより、凝固体６３を、乾燥補助物質の凝固点以下の温度に冷却することができ、除去工程中に意図せず基板Ｗの裏面Ｗｂ側から乾燥補助物質が融解するのを防止することができる。

【０１２５】

除去工程Ｓ１６に於いては、まず制御ユニット１３がチャック回転機構５６へ動作指令を行い、基板Ｗを軸Ａ１まわりに一定速度で回転させる。

【０１２６】

続いて、制御ユニット１３が旋回駆動部１４へ動作指令を行い、ノズル４２を基板Ｗの表面Ｗｆ中央部へ位置決めする。そして、制御ユニット１３がバルブ４６ａへ動作指令を行い、バルブ４６ａを開栓する。これにより、気体（本実施形態では、７℃の窒素ガス）を、気体タンク４７１ａから配管４５ａ及びノズル４２を介して、基板Ｗの表面Ｗｆに向けて供給する。

【０１２７】

ここで、窒素ガスに於ける乾燥補助物質の蒸気の分圧は、当該窒素ガスの供給温度に於ける乾燥補助物質の飽和蒸気圧よりも低く設定される。従って、この様な窒素ガスを基板Ｗの表面Ｗｆに供給し、凝固体６３に接触すると、当該凝固体６３から乾燥補助物質が窒素ガス中に昇華する。また、窒素ガスは乾燥補助物質の融点よりも低温であるため、凝固体６３の融解を防止しつつ、凝固体６３の昇華を行うことができる。

【０１２８】

これにより、固体状態の乾燥補助物質の昇華により、基板Ｗの表面Ｗｆ上に存在するＩＰＡ等の物質除去の際に、パターンＷｐに表面張力が作用するのを防止しパターン倒壊の発生を抑制しながら、基板Ｗの表面Ｗｆを良好に乾燥することができる。

【０１２９】

図９（ｅ）は、除去工程Ｓ１６の終了時点に於ける基板Ｗの様子を示している。図９（ｅ）に示すように、凝固工程Ｓ１５に於いて形成された乾燥補助物質の凝固体６３が、７℃の窒素ガスの供給により昇華されて表面Ｗｆから除去され、基板Ｗの表面Ｗｆの乾燥が完了する。

【０１３０】

除去工程Ｓ１６の終了後、制御ユニット１３がバルブ４６ａへ動作指令を行い、バルブ４６ａを閉栓する。

【０１３１】

以上により、一連の基板乾燥処理が終了する。上述のような基板乾燥処理の後、図示しない基板搬入出機構により、乾燥処理済みの基板Ｗがチャンバ１１から搬出される。

【０１３２】

以上の様に、本実施形態では、乾燥補助物質として、融解エントロピー（大気圧下、融点）が１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上５００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下、及び昇華エントロピー（大気圧下、０℃）が１ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以上２０００ｍＪ／ｃｍ^3・Ｋ以下の少なくとも何れかを満たすものを用いることで、凝固体に於いて乾燥補助物質が昇華する際に、当該昇華が不均一に進行するのを低減することができる。その結果、パターンに応力が加わるのを防止することができ、従来の基板乾燥と比べ、基板上のパターン倒壊をより確実に抑制することができる。

【０１３３】
また本実施形態では、基板Ｗの表面Ｗｆに供給された処理液の液膜を、乾燥不活性ガスの雰囲気下におくことで、当該処理液の液膜の汚染を防止することができる。更に、処理液の液膜を乾燥不活性ガスの雰囲気下におく際に、当該乾燥不活性ガスの流量を３０ｌ／ｍｉｎ以下にすることで、処理液の液膜が蒸発するのを抑制することもできる。
【０１３４】
（第２実施形態）
本発明に係る第２実施形態について、以下に説明する。
本実施形態は、第１実施形態と比較して、処理液供給工程Ｓ１３と凝固工程Ｓ１５の間に、処理液の液膜の薄膜化を行う薄膜化工程Ｓ１７及び温調工程Ｓ１８を行い、かつ、雰囲気制御工程Ｓ１４を処理液供給工程Ｓ１３、薄膜化工程Ｓ１７、温調工程Ｓ１８及び凝固工程Ｓ１５と並行して行う点が異なる。また、凝固工程Ｓ１５に於いて、気体供給手段４１による窒素ガスの供給に代えて、冷媒供給手段９１による冷媒としての冷水の供給を行う点が異なる。この様な構成によっても、本実施形態では、パターンの倒壊を一層抑制しつつ、基板Ｗの表面を良好に乾燥することができる。
【０１３５】
＜２－１　基板処理装置の構成及び処理液＞
第２実施形態に係る基板処理装置及び制御ユニットは、第１実施形態に係る基板処理装置１及び制御ユニット１３と基本的に同一の構成を有するものであるため（図１～図７参照）、その説明は同一符号を付して省略する。また、本実施形態で使用する処理液（乾燥補助液）も、第１実施形態に係る処理液と同様であるため、その説明は省略する。
【０１３６】
＜２－２　基板処理方法＞
次に、第１実施形態と同様の構成の基板処理装置１を用いた、第２実施形態に係る基板処理方法について説明する。
【０１３７】
以下、図１～図７、及び図１１～図１３を適宜参照して基板処理の工程を説明する。図１１は、第２実施形態に係る基板処理装置１の動作を示すフローチャートである。図１２は、図１１の各工程に於ける基板Ｗの様子を示す模式図である。図１３は、本実施形態の基板処理方法に於ける処理液の液膜の薄膜化工程及び雰囲気制御工程の様子を表す模式図である。尚、第２実施形態に於いて、図１１と、図１２（ａ）～１２（ｃ）、１２（ｅ）～１２（ｆ）に示す洗浄工程Ｓ１１、ＩＰＡリンス工程Ｓ１２及び処理液供給工程Ｓ１３の各工程は、第１実施形態と同様であるため、それらの説明を省略する。また、図１２（ａ）～１２（ｆ）までの各図は、特に指示しないかぎり、大気圧環境下で処理される。
【０１３８】
図１１に示すように、処理液供給工程Ｓ１３が雰囲気制御工程Ｓ１４と並行して行われた後、基板Ｗの表面Ｗｆに形成された処理液の液膜６２を薄膜化する薄膜化工程Ｓ１７及び温調工程Ｓ１８を行う。また、雰囲気制御工程Ｓ１４は、薄膜化工程Ｓ１７及び温調工程Ｓ１８に於いても並行して行われる。
【０１３９】
薄膜化工程Ｓ１７に於いては、先ず、図１３に示すように、制御ユニット１３がチャック回転機構５６へ動作指令を行い、基板Ｗを軸Ａ１まわりに一定速度で回転させる。これにより、基板Ｗの表面Ｗｆに処理液が過剰に供給された場合に、基板Ｗが回転することにより生ずる遠心力の作用を利用して、基板Ｗの表面Ｗｆから振り切ることにより、液膜６２を最適な膜厚の薄膜にすることができる。ここで、基板Ｗの回転数は液膜６２の膜厚にもよるが、通常は０ｒｐｍ～１０００ｒｐｍで設定され、好ましくは１０ｒｐｍ～８０００ｒｐｍ、より好ましくは１００ｒｐｍ～５００ｒｐｍである。液膜６２の膜厚は、表面Ｗｆの全面に於いて、凸部Ｗｐ１の高さを下回らない程度に設定されるのが好ましい
【０１４０】
一方、温調工程Ｓ１８に於いては、制御ユニット１３がバルブ８４にも動作指令を行い、

バルブ８４を開栓する。これにより、温調媒体タンク８２１に貯留されている流体状の温調媒体６６を、配管８３及び供給管８５２を介して、吐出部８５３から基板Ｗの裏面Ｗｂに向けて吐出させる。更に、吐出部８５３から吐出した温調媒体６６は、基板Ｗの裏面Ｗｂと対向部材８５１の間に満たされる（図１３参照）。温調媒体６６の供給は、連続して又は間欠的に行うことができる。温調媒体６６の温度は、基板Ｗの厚さ等を考慮して、基板Ｗの表面Ｗｆで形成されている処理液の薄膜を、乾燥補助物質の融点以上かつ沸点未満の温度範囲に制御できる様に設定されていればよい。これにより、処理液の薄膜は、乾燥補助物質の蒸発により発生する気化熱に起因して凝固するのを防止することができる。温調媒体６６の供給量も、基板Ｗの裏面Ｗｂに温調媒体６６が接触できる範囲内であれば特に限定されない。

【０１４１】

この様に、基板Ｗの表面Ｗｆに形成されている処理液の薄膜を、温調媒体６６を用いて乾燥補助物質の融点以上となるように温度制御することにより、乾燥補助物質の気化熱に起因した処理液の凝固を防止することができる。その結果、内部応力等を有する凝固体の形成を防止することができ、当該凝固体の内部応力によりパターンＷｐが倒壊するのを抑制することができる。また、膜厚の大きな凝固体が形成されるのも防止することができ、これに起因したパターンＷｐの倒壊も防止することができる。更に、後述の除去工程Ｓ１６後、基板Ｗの表面Ｗｆ上に発生するパーティクル等の残渣も低減することができる。尚、前記「内部応力」とは、凝固体に於ける結晶の成長機構や成膜プロセスに関連して生ずる応力を意味し、結晶（凝固体）内部に生じる応力の他、結晶（凝固体）表面に生じる張力も含み得る。

【０１４２】

また、薄膜化工程Ｓ１７及び温調工程Ｓ１８と並行して行われる雰囲気制御工程Ｓ１４では、制御ユニット１３が、処理液供給工程Ｓ１３から引き続き、乾燥不活性ガスを吐出し続ける様に制御する。また、ノズル４２及び遮断板４８の高さ位置、及び遮断板４８の一定速度での回転も維持される。これにより、基板Ｗの表面Ｗｆに形成された薄膜に対しても乾燥不活性ガスの雰囲気下におき、空気等に曝されるのを防止する。その結果、処理液の薄膜が汚染されるのを防止することができる。尚、乾燥不活性ガスの流量は、第１実施形態の場合と同様である。尚、処理液供給工程Ｓ１３に於いて、少なくとも基板Ｗの表面Ｗｆが乾燥不活性ガスの雰囲気で満たされている場合には、薄膜化工程Ｓ１７の工程中、遮断板４８の高さ位置だけを維持して、乾燥不活性ガスの吐出及び遮断板４８の回転を停止してもよい。ノズル４２から基板Ｗの中心に向かって乾燥不活性ガスを吐出させると、乾燥不活性ガスの吹き付けに起因してパターンの倒壊が発生する場合がある。しかし、基板Ｗの表面Ｗｆが乾燥不活性ガスの雰囲気で満たされている場合には、乾燥不活性ガスの吐出を停止することで、乾燥不活性ガスの吹き付けに起因するパターンの倒壊を極力低減することができる。ここで、遮断板４８の回転を停止するのは、基板Ｗの中心から周縁部に向かって乾燥不活性ガスが流動するのを抑制するためである。

【０１４３】

温調工程Ｓ１８は、薄膜化工程Ｓ１７の開始と同時にバルブ８４を開栓して開始することができる。ここで、薄膜化工程Ｓ１７の開始とは、処理液供給手段２１に於けるバルブ２６の閉栓時を意味する。また、温調工程Ｓ１８は薄膜化工程Ｓ１７の工程中に開始してもよい。この場合、処理液の液膜の一部が凝固を開始していたとしても、乾燥補助物質の融点以上に加温されるため、再び融解した薄膜の状態に戻すことができる。

【０１４４】

また、温調工程Ｓ１８は凝固工程Ｓ１５の開始前に終了するのであれば、その終了の時期は特に限定されないが、薄膜化工程Ｓ１７の終了と同時にバルブ８４を閉栓して終了するのが好ましい。これにより、少なくとも薄膜化工程Ｓ１７の工程中は処理液が凝固するのを防止することができる。ここで、薄膜化工程Ｓ１７の終了とは、制御ユニット１３がチャック回転機構５６へ動作指令を行い、基板Ｗの回転を停止させるときを意味する。

【０１４５】

図１２（ｄ）に、薄膜化工程Ｓ１７、温調工程Ｓ１８及び雰囲気制御工程Ｓ１４の終了時点に於ける基板Ｗの様子を示す。図１２（ｄ）に示すように、パターンＷｐが形成された基板Ｗの表面Ｗｆには、液膜６２よりも膜厚の小さい薄膜６５が形成される。また、基板Ｗの表面Ｗｆ上に於ける処理液の薄膜６５は、乾燥不活性ガスの雰囲気下にあり、蒸発することなく汚染の防止が図られている。また、基板Ｗの裏面Ｗｂには温調媒体６６が接しており、これにより表面Ｗｆ上の処理液の薄膜６５が凝固するのを防止している。

【０１４６】

次に、図１１に示すように、基板Ｗの表面Ｗｆに供給された処理液を凝固させて、乾燥補助物質の凝固膜を形成する凝固工程Ｓ１５を行う。また、雰囲気制御工程Ｓ１４は、凝固工程Ｓ１５に於いても並行して行われる。まず、制御ユニット１３がチャック回転機構５６へ動作指令を行い、基板Ｗを軸Ａ１まわりに一定速度で回転させる。このとき、基板Ｗの回転速度は、処理液からなる薄膜６５の膜厚が、表面Ｗｆの全面に於いて、凸部Ｗｐ１の高さよりも高くなる程度に設定されるのが好ましい。

【０１４７】

続いて、制御ユニット１３がバルブ８４へ動作指令を行い、バルブ８４を開栓する。これにより、冷媒タンク９２１に貯留されている冷媒（例えば、７℃の冷水等）６４を、配管８３及び供給管８５２を介して、吐出部８５３から基板Ｗの裏面Ｗｂに向けて吐出させる（図１２（ｅ）参照）。

【０１４８】

基板Ｗの裏面Ｗｂに向けて供給された冷媒６４は、基板Ｗが回転することにより生ずる遠心力により、基板Ｗの裏面Ｗｂ中央付近から基板Ｗの周縁部方向に向かって流動し、基板Ｗの裏面Ｗｂの全面に拡散する。これにより、基板Ｗの表面Ｗｆに形成されている処理液の薄膜６５が、乾燥補助物質の凝固点以下の低温に冷却されて凝固し、凝固体６３が形成される（図１２（ｅ）参照）。

【０１４９】

また、凝固工程Ｓ１５と並行して行われる雰囲気制御工程Ｓ１４では、制御ユニット１３が、処理液供給工程Ｓ１３から引き続き、乾燥不活性ガスを吐出し続ける様に制御する。また、ノズル４２及び遮断板４８の高さ位置、及び遮断板４８の一定速度での回転も維持される。これにより、凝固工程Ｓ１５中において、基板Ｗの冷却にともなう表面Ｗｆ上への処理液の結露を防止することができる。尚、処理液供給工程Ｓ１３や薄膜化工程Ｓ１７に於いて、少なくとも基板Ｗの表面Ｗｆが乾燥不活性ガスの雰囲気で満たされている場合には、凝固工程Ｓ１５の工程中、遮断板４８の高さ位置だけを維持して、乾燥不活性ガスの吐出及び遮断板４８の回転を停止してもよい。この場合にも、乾燥不活性ガスの吹き付けに起因するパターンの倒壊の発生を防止することができる。

【０１５０】

雰囲気制御工程Ｓ１４の終了の際には、制御ユニット１３はバルブ４６ｂへ動作指令を行い、バルブ４６ｂを閉栓する。更に、制御ユニット１３は昇降駆動部１６へ動作指令を行い、昇降機構４９を用いてノズル４２及び遮断板４８を上昇させて、基板Ｗの表面Ｗｆから離間させる。

【０１５１】

雰囲気制御工程Ｓ１４は凝固工程Ｓ１５の終了と同時に、バルブ４６ｂを閉栓して終了することができる。また、雰囲気制御工程Ｓ１４は凝固工程Ｓ１５の工程中、例えば、冷媒６４の供給を開始してから任意の時間経過後に終了してもよい。あるいは、凝固工程Ｓ１５の終了後、除去工程Ｓ１６の開始前に終了してもよい。

【０１５２】

図１２（ｅ）は、凝固工程Ｓ１５の終了時点に於ける基板Ｗの様子を示している。図１２（ｅ）に示すように、処理液からなる薄膜６５が、基板Ｗの裏面Ｗｂへの冷媒６４の供給により冷却されて凝固し、乾燥補助物質を含む凝固体６３が形成される。

【０１５３】

次に、基板Ｗの表面Ｗｆに形成された凝固体６３を昇華させて、基板Ｗの表面Ｗｆから除

去する除去工程Ｓ１６を行う。除去工程Ｓ１６に於いても、凝固工程Ｓ１５から引続き、ノズル４２からの気体（窒素ガス）の供給が継続される。

【０１５４】

ここで、窒素ガスに於ける乾燥補助物質の蒸気の分圧は、当該窒素ガスの供給温度に於ける乾燥補助物質の飽和蒸気圧よりも低く設定される。従って、この様な窒素ガスを基板Ｗの表面Ｗｆに供給し、凝固体６３に接触すると、当該凝固体６３から乾燥補助物質が窒素ガス中に昇華する。また、窒素ガスは乾燥補助物質の融点よりも低温であるため、凝固体６３の融解を防止しつつ、凝固体６３の昇華を行うことができる。

【０１５５】

これにより、固体状態の乾燥補助物質の昇華により、基板Ｗの表面Ｗｆ上に存在するＩＰＡ等の物質除去の際に、パターンＷｐに表面張力が作用するのを防止しパターン倒壊の発生を抑制しながら、基板Ｗの表面Ｗｆを良好に乾燥することができる。

【０１５６】

図１２（ｆ）は、除去工程Ｓ１６の終了時点に於ける基板Ｗの様子を示している。図１２（ｆ）に示すように、凝固工程Ｓ１５に於いて形成された乾燥補助物質の凝固体６３が、７℃の窒素ガスの供給により昇華されて表面Ｗｆから除去され、基板Ｗの表面Ｗｆの乾燥が完了する。

【０１５７】

除去工程Ｓ１６の終了後、制御ユニット１３がバルブ４６ａへ動作指令を行い、バルブ４６ａを閉栓する。

【０１５８】

以上により、一連の基板乾燥処理が終了する。上述のような基板乾燥処理の後、図示しない基板搬入出機構により、乾燥処理済みの基板Ｗがチャンバ１１から搬出される。

【０１５９】

以上の様に、本実施形態では、処理液供給工程Ｓ１３及び薄膜化工程Ｓ１７の両方に於いて雰囲気制御工程Ｓ１４が行われるため、第１実施形態と同様、処理液供給工程Ｓ１３で形成される処理液の液膜が汚染されるのを防止すると共に、薄膜化工程Ｓ１７での処理液の液膜の薄膜化に於いてもその汚染を防止することができる。更に、凝固工程Ｓ１５と除去工程Ｓ１６に於いて、共通の気体供給手段４１を用いて、乾燥補助物質に対して不活性なガスである窒素ガスを、乾燥補助物質の凝固点以下の温度で供給するので、これにより、凝固工程Ｓ１５の後、即座に除去工程Ｓ１６を開始することができる。その結果、基板処理装置１の各部を動作させることに伴う処理時間や、動作させる制御ユニット１３の基板処理プログラム１９のメモリ量を低減することができ、更に処理に用いる部品数も少なくすることができるため装置コストも低減することができる。特に、本実施形態では減圧手段７１は用いないため、減圧手段７１を省略することができる。

【０１６０】

（変形例）

以上の説明に於いては、本発明の好適な実施態様について説明した。しかし、本発明はこれらの実施態様に限定されるものではなく、その他の様々な形態で実施可能である。以下に、その他の主な形態を例示する。

【０１６１】

第１実施形態及び第２実施形態では、１個のチャンバ１１内に於いて、基板Ｗに対し各工程が実行された。しかしながら、本発明の実施に関してはこれに限られず、工程毎にチャンバが用意されてもよい。例えば、各実施形態に於いて、凝固工程Ｓ１５までを第１チャンバで実行し、基板Ｗの表面Ｗｆに凝固膜が形成されたのち、第１チャンバから基板Ｗを搬出し、別の第２チャンバへ凝固膜が形成された基板Ｗを搬入して、第２チャンバにて除去工程Ｓ１６を行ってもよい。

【０１６２】

また、第１実施形態及び第２実施形態では、凝固工程Ｓ１５及び除去工程Ｓ１６に於いて、気体供給手段４１や冷媒供給手段９１に代えて減圧手段７１を用いてもよい。具体的に

は、凝固工程Ｓ１５に於いて、制御ユニット１３が排気ポンプ７２へ動作指令を行い、排気ポンプ７２の駆動を開始する。そして制御ユニット１３がバルブ７４へ動作指令を行い、バルブ７４を開栓する。これにより、チャンバ１１内部の気体を、配管７３を介してチャンバ１１外部へ排気する。チャンバ１１内部を配管７３以外について密閉状態とすることで、チャンバ１１の内部環境を大気圧から減圧される。

【０１６３】

減圧は、大気圧（約１気圧、約１０１３ｈＰａ）から、１．７×１０－５気圧（１．７Ｐａ）程度にまで行われる。尚、本願発明の実施に於いては当該気圧に限られず、減圧後のチャンバ１１内の気圧は、チャンバ１１等の耐圧性等に応じて適宜設定されてもよい。チャンバ１１内が減圧されると、基板Ｗの表面Ｗｆに供給された処理液の液膜６２、又は液膜６２が薄膜化された薄膜６５から乾燥補助物質の蒸発が生じる。このとき、処理液の液膜６２等から気化熱が奪われるため、当該液膜６２等が冷却され、凝固する。

【０１６４】

また、除去工程Ｓ１６に於いては、減圧処理により、チャンバ１１内の環境は乾燥補助物質の飽和蒸気圧よりも低い圧力となる。その結果、この様な減圧環境を維持することにより、凝固体６３から乾燥補助物質の昇華が生じる。

【０１６５】

また、第１実施形態及び第２実施形態に於いては、除去工程Ｓ１６として、凝固体６３が固相から気相に状態変化を起こす昇華を例にして説明した。しかし、本発明の除去工程Ｓ１６は、凝固体６３が昇華する場合に限定されるものではなく、例えば、熱分解やプラズマ分解等により除去される場合も含み得る。

【０１６６】

更に、第１実施形態及び第２実施形態では、処理液供給工程Ｓ１３と並行して温調工程Ｓ１８を行ってもよい。これにより、基板Ｗの表面Ｗｆへの処理液の供給段階から当該処理液の凝固を防止することができる。この場合、温調工程Ｓ１４は、処理液供給工程Ｓ１３の開始と同時にバルブ８４を開栓して開始することができる。ここで、処理液供給工程Ｓ１３の開始とは、処理液供給手段２１に於けるバルブ２６の開栓時を意味する。また、温調工程Ｓ１４は処理液供給工程Ｓ１３の工程中、例えば、処理液の供給を開始してから任意の時間経過後に開始してもよい。この場合、処理液の液膜の一部がその供給中に凝固を開始していたとしても、乾燥補助物質の融点以上に加温されるため、再び融解した液膜の状態に戻すことができる。

【０１６７】

また、第２実施形態では、凝固工程Ｓ１５に於いて、冷媒供給手段９１により冷媒６４を基板Ｗの裏面Ｗｂに向けて供給することにより、薄膜６５の凝固を行った。しかし、本発明はこの実施態様に限定されるものではない。例えば、冷媒供給手段９１により冷媒６４を基板Ｗの裏面Ｗｂに向けて供給しながら、気体供給手段４１により窒素ガスを処理液の薄膜６５に供給して凝固工程を行ってもよい。

【０１６８】

さらに、第２実施形態では、雰囲気制御工程Ｓ１４を、処理液供給工程Ｓ１３、薄膜化工程Ｓ１７及び凝固工程Ｓ１５と並行して行った。しかし、本発明はこの実施態様に限定されるものではない。例えば、雰囲気制御工程Ｓ１４は、薄膜化工程Ｓ１７と共に終了させてもよい。この場合、雰囲気制御工程Ｓ１４は薄膜化工程Ｓ１７の終了と同時に、バルブ４６ｂを閉栓して終了することができる。また、雰囲気制御工程Ｓ１４は薄膜化工程Ｓ１７の工程中、例えば、液膜６２の薄膜化を開始してから任意の時間経過後に終了してもよい。あるいは、薄膜化工程Ｓ１７の終了後、凝固工程Ｓ１５の開始前に終了してもよい。

【実施例】

【０１６９】

以下に、この発明の好適な実施例を例示的に詳しく説明する。但し、この実施例に記載されている材料や配合量等は、特に限定的な記載がない限りは、この発明の範囲をそれらのみに限定する趣旨のものではない。

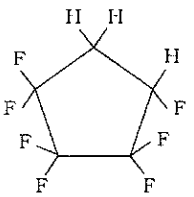
【０１７０】
（パターン付き基板）
パターン付き基板として、モデルパターンが表面に形成されたシリコン基板を準備し、当該シリコン基板から、一辺が１ｃｍ角のクーポン（供試体）を切り出した。モデルパターンとしては、直径が約３０ｎｍ、高さ約６００ｎｍの円柱（アスペクト比は約２０）が配列されたパターンを採用した。図１４に、クーポンのパターンが形成された面を表すＳＥＭ（Scanning Electron Microscope）画像を示す（倍率：２万倍）。図１４中に、白色で示す部分が円柱部分（即ち、パターンの凸部）の頭部であり、黒色で示す部分がパターンの凹部である。図１４に示すように、パターン形成面には、規則的に略等しい大きさの白丸が配列していることが確認されている。

【０１７１】
（実施例１）
本実施例に於いては、前述のシリコン基板から切り出したクーポンを用いて、以下に述べる手順にてその乾燥処理を行い、パターン倒壊の抑制効果を評価した。

【０１７２】
＜紫外光の照射＞
先ず、クーポンのパターン形成面に紫外光を照射し、その表面特性を親水性にした。これにより、パターンの凹部に液体が入り込むのを容易にし、当該液体が供給された後に於いては、パターンの倒壊が生じやすい環境を人工的に作り出した。

【０１７３】
＜供給工程＞
次に、クーポンをバイアル瓶に投入した後に、常温（２３℃）・大気圧（１ａｔｍ）下で乾燥補助物質が融解してなる処理液（液温４０℃）５ｍｌを投入して、クーポンのパターン形成面に、処理液からなる液膜を形成した。乾燥補助物質としては、以下の化学構造式で表される１，１，２，２，３，３，４－ヘプタフルオロシクロペンタンを用いた。当該化合物は、融点及び凝固点が２０．５℃、蒸気圧が８２００Ｐａ（２５℃）、融解エントロピーが０．０８７Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、融点）、昇華エントロピーが１．００５Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、０℃）の物質である。更に、当該化合物は、例えばフッ素系ポリマーの溶解性に優れていることから、各種のコーティング剤の溶剤や、油膜汚れの洗浄剤として用いられるものである。

【０１７４】
【化１】



【０１７５】
＜凝固工程＞
次に、バイアル瓶を、凍結チャンバ内に載置し、大気圧（１ａｔｍ）下、－１０℃の雰囲気中で液膜を凝固させて、当該クーポンのパターン形成面上に凝固体を形成させた。

【０１７６】
＜除去工程＞
更に、凍結チャンバ内の温度を０℃にして、バイアル瓶を載置し続け、これにより、凝固体の融解を防止しつつ、当該凝固体を昇華させて、クーポンのパターン形成面から凝固体を除去した。

【０１７７】
凝固体の除去を確認した後、バイアル瓶からクーポンを取り出し、パターンの倒壊率を算

出し、当該倒壊率により、パターン形成面に於けるパターン倒壊の抑制効果を評価した。また、図１５に、本実施例に係る乾燥処理を実行した後の、クーポンのパターン形成面のＳＥＭ画像を示す（倍率：１万倍）。乾燥処理前のクーポンのパターン形成面（図１４参照）と比較して、パターンの倒壊が低減されており、表示された領域に於ける倒壊率は０．９％であった。これにより、乾燥補助物質として１，１，２，２，３，３，４－ヘプタフルオロシクロペンタンを用いた場合には、パターンの倒壊を極めて良好に抑制することができ、昇華乾燥に有効であることが示された。
尚、倒壊率は、以下の式により算出した値である。
倒壊率（％）＝（任意の領域に於ける倒壊した凸部の数）÷（当該領域に於ける凸部の総数）×１００

【０１７８】
（実施例２）
本実施例に於いては、乾燥補助物質として、１，１，２，２，３，３，４－ヘプタフルオロシクロペンタンに代えてドデカフルオロシクロヘキサン（融点５１℃、蒸気圧３３１０３．７Ｐａ（２５℃）、融解エントロピー０．１４４Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、融点）、昇華エントロピー０．７４８Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、０℃））を用いた。それ以外は、実施例１と同様にして、クーポンのパターン形成面の乾燥処理を行った。

【０１７９】
図１６は、本実施例に係る乾燥処理を実行した後の、クーポンのパターン形成面のＳＥＭ画像である（倍率：２万倍）。乾燥処理前のクーポンのパターン形成面（図１４参照）と比較して、パターンの倒壊が大幅に低減されており、表示された領域に於ける倒壊率は２．５％であった。これにより、乾燥補助物質としてドデカフルオロシクロヘキサンを用いた場合には、パターンの倒壊を極めて良好に抑制することができ、昇華乾燥に有効であることが示された。

【０１８０】
（実施例３）
本実施例に於いては、乾燥補助物質として、１，１，２，２，３，３，４－ヘプタフルオロシクロペンタンに代えてフルオロシクロヘキサン（融点１３℃、蒸気圧５６７９．１Ｐａ（２５℃）、融解エントロピー０．０８２Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、融点）、昇華エントロピー１．２５Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、０℃））を用いた。それ以外は、実施例１と同様にして、クーポンのパターン形成面の乾燥処理を行った。

【０１８１】
図１７は、本実施例に係る乾燥処理を実行した後の、クーポンのパターン形成面のＳＥＭ画像である（倍率：２万倍）。乾燥処理前のクーポンのパターン形成面（図１４参照）と比較して、パターンの倒壊が大幅に低減されており、表示された領域に於ける倒壊率は３５．８％であった。これにより、乾燥補助物質としてフルオロシクロヘキサンを用いた場合には、パターンの倒壊を抑制することができ、昇華乾燥に有効であることが示された。

【０１８２】
（実施例４）
本実施例に於いては、乾燥補助物質として、１，１，２，２，３，３，４－ヘプタフルオロシクロペンタンに代えてｐ－キシレン（融点１３．４℃、蒸気圧１１１４Ｐａ（２５℃）、融解エントロピー０．４７９Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、融点）、昇華エントロピー２．００７Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、０℃））を用いた。それ以外は、実施例１と同様にして、クーポンのパターン形成面の乾燥処理を行った。

【０１８３】
図１８は、本実施例に係る乾燥処理を実行した後の、クーポンのパターン形成面のＳＥＭ画像である（倍率：１万倍）。乾燥処理前のクーポンのパターン形成面（図１４参照）と比較して、パターンの倒壊が大幅に低減されており、表示された領域に於ける倒壊率は２７．９％であった。これにより、乾燥補助物質としてｐ－キシレンを用いた場合にも、パターンの倒壊を良好に抑制することができ、昇華乾燥に有効であることが示された。

【０１８４】
（実施例５）
本実施例に於いては、乾燥補助物質として、１，１，２，２，３，３，４－ヘプタフルオロシクロペンタンに代えてヘキサフルオロベンゼン（融点５．７～５．８℃、蒸気圧１１２３８Ｐａ（２５℃）、融解エントロピー０．３６Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、融点）、昇華エントロピー１．７６１Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、０℃））を用いた。それ以外は、実施例１と同様にして、クーポンのパターン形成面の乾燥処理を行った。
【０１８５】
図１９は、本実施例に係る乾燥処理を実行した後の、クーポンのパターン形成面のＳＥＭ画像である（倍率：１万倍）。乾燥処理前のクーポンのパターン形成面（図１４参照）と比較して、パターンの倒壊が大幅に低減されており、表示された領域に於ける倒壊率は１．７％であった。これにより、乾燥補助物質としてヘキサフルオロベンゼンを用いた場合にも、パターンの倒壊を極めて良好に抑制することができ、昇華乾燥に有効であることが示された。
【０１８６】
（実施例６）
本実施例に於いては、乾燥補助物質として、１，１，２，２，３，３，４－ヘプタフルオロシクロペンタンに代えてシクロヘキサン（融点６．６８℃、蒸気圧１３０１８Ｐａ（２５℃）、融解エントロピー０．０８９Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、融点）、昇華エントロピー１．２０９Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、０℃））を用いた。それ以外は、実施例１と同様にして、クーポンのパターン形成面の乾燥処理を行った。
【０１８７】
図２０は、本実施例に係る乾燥処理を実行した後の、クーポンのパターン形成面のＳＥＭ画像である（倍率：１万倍）。乾燥処理前のクーポンのパターン形成面（図１４参照）と比較して、パターンの倒壊が大幅に低減されており、表示された領域に於ける倒壊率は０．１％を下回った。これにより、乾燥補助物質としてシクロヘキサンを用いた場合にも、パターンの倒壊を極めて良好に抑制することができ、昇華乾燥に有効であることが示された。
【０１８８】
（比較例１）
本比較例に於いては、乾燥補助物質として、１，１，２，２，３，３，４－ヘプタフルオロシクロペンタンに代えて酢酸（融点１６．５℃、蒸気圧２０７４．８Ｐａ（２５℃）、融解エントロピー０．６５５Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、融点）、昇華エントロピー２．７５６Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、０℃））を用いた。それ以外は、実施例１と同様にして、クーポンのパターン形成面の乾燥処理を行った。
【０１８９】
図２１は、本比較例に係る乾燥処理を実行した後の、クーポンのパターン形成面のＳＥＭ画像である（倍率：２万倍）。乾燥処理前のクーポンのパターン形成面（図１４参照）と比較して、大幅にパターンの倒壊が発生しており、表示された領域に於ける倒壊率は９９．１％であった。これにより、乾燥補助物質として酢酸を用いた場合には、パターン倒壊の低減が不十分であることが確認された。
【０１９０】
（比較例２）
本比較例に於いては、乾燥補助物質として、１，１，２，２，３，３，４－ヘプタフルオロシクロペンタンに代えて１，４－ジオキサン（融点１１．８℃、蒸気圧４８１４．６Ｐａ（２５℃）、融解エントロピー０．５１３Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、融点）、昇華エントロピー２．６４５Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ（１気圧、０℃））を用いた。それ以外は、実施例１と同様にして、クーポンのパターン形成面の乾燥処理を行った。
【０１９１】
図２２は、本比較例に係る乾燥処理を実行した後の、クーポンのパターン形成面のＳＥＭ

画像である（倍率：２万倍）。乾燥処理前のクーポンのパターン形成面（図１４参照）と比較して、大幅にパターンの倒壊が発生しており、表示された領域に於ける倒壊率は９９．３％であった。これにより、乾燥補助物質として１，４－ジオキサンを用いた場合には、パターン倒壊の低減が不十分であることが確認された。

【０１９２】

（基板）

基板として、モデルパターンが表面に形成されたシリコン基板を準備した。図２３に、シリコン基板のモデルパターンが形成された面を表すＳＥＭ画像を示す（倍率：２万倍）。モデルパターンとしては、直径が約３０ｎｍ、高さ約６００ｎｍの円柱（アスペクト比は約２０）が配列されたパターンを採用した。図２３中に、白色で示す部分が円柱部分（即ち、パターンの凸部）の頭部であり、黒色で示す部分がパターンの凹部である。図２３に示すように、パターン形成面には、規則的に略等しい大きさの白丸が配列していることが確認されている。

【０１９３】

（実施例７）

本実施例に於いては、以下に述べる手順にてシリコン基板の乾燥処理を行い、パターン倒壊の抑制効果を評価した。また、シリコン基板の処理に於いては、第１実施形態で説明した基板処理装置１を用いた。

【０１９４】

＜紫外光の照射＞

先ず、シリコン基板の表面に紫外光を照射し、その表面特性を親水性にした。これにより、パターンの凹部に液体が入り込むのを容易にし、当該液体が供給された後に於いては、パターンの倒壊が生じやすい環境を人工的に作り出した。

【０１９５】

＜供給工程＞

次に、大気圧下にあるチャンバ１１内で、乾燥したシリコン基板のパターン形成面に直接、乾燥補助物質が融解してなる処理液（乾燥補助液（液温２５℃））を供給した。これにより、シリコン基板のパターン形成面上に、処理液からなる液膜（膜厚約５０μｍ）を形成した。乾燥補助物質としては、実施例１と同様、１，１，２，２，３，３，４－ヘプタフルオロシクロペンタンを用いた。

【０１９６】

＜薄膜化工程、温調工程及び雰囲気制御工程＞

続いて、パターン形成面上に形成された処理液の液膜が、膜厚１０μｍ弱の薄膜となる様に薄膜化工程を行った。シリコン基板の回転数は２００ｒｐｍとした。

【０１９７】

また、処理液の液膜の薄膜化の際には、シリコン基板のパターン形成面に温度２５℃の乾燥窒素ガス（乾燥不活性ガス）を吹き付けて雰囲気制御工程を行った。このときの乾燥窒素ガスの流量は３０ｌ／ｍｉｎとした。さらに、遮断板及びシリコン基板の回転数は、両者を同期させながら、２００ｒｐｍとした。また、シリコン基板と遮断板の間の離間距離は１０ｍｍとした。これにより、乾燥窒素ガスを、シリコン基板のパターン形成面の中心から周縁部に向けて層流状態で流動させ、パターン形成面を乾燥窒素ガスの流動下におくことで、処理液の薄膜が蒸発するのを抑制した。

【０１９８】

さらに、処理液の液膜の薄膜化の際には、温度２５℃のＤＩＷ（脱イオン水）をシリコン基板の裏面に供給して温調工程も行った。ＤＩＷの供給量は２．５～２．８ｌ／ｍｉｎとした。これにより、処理液の薄膜がパターン形成面上で凝固するのを防止した。また、ＤＩＷの供給は処理液の薄膜化工程の終了と同時に終了させた。

【０１９９】

＜凝固工程＞

続いて、大気圧環境下で、処理液からなる液膜が形成されたシリコン基板の裏面に２～３

℃の冷水を供給し、シリコン基板を介して処理液の薄膜を凝固させ凝固体を形成させた。冷水の供給量は１．４～１．６ｌ／ｍｉｎとした。形成された凝固体の膜厚は１０μｍ弱であった。

【０２００】

＜除去工程＞

更に、凝固工程から継続して７℃の冷水を供給し続けながら、常温大気圧環境下で、７℃の窒素ガスを凝固体に供給した。これにより、凝固体の融解を防止しつつ、乾燥補助物質を昇華させて、シリコン基板のパターン形成面から凝固体を除去した。

【０２０１】

図２４は、紫外光の照射から除去工程までを実行した後の、シリコン基板のＳＥＭ画像である（倍率：２万倍）。乾燥処理前のシリコン基板のパターン形成面（図２３参照）と比較して、パターンの倒壊は殆ど見られず、表示された領域に於ける倒壊率は約１０％であった。これにより、処理液の液膜の薄膜化の際に、処理液の蒸発を防止しつつ、パターンの倒壊を極めて良好に抑制できることが確認された。

【０２０２】

（実施例８）

本実施例においては、雰囲気制御工程の際の乾燥窒素ガスの流量を０ｌ／ｍｉｎに変更した。また、シリコン基板と遮断板の間の離間距離は４１ｍｍとした。それら以外は、実施例７と同様にして、シリコン基板のパターン形成面の乾燥処理を行った。

【０２０３】

図２５は、本実施例に係る乾燥処理を実行した後の、シリコン基板のパターン形成面のＳＥＭ画像である（倍率：２万倍）。乾燥処理前のシリコン基板のパターン形成面（図２３参照）と比較して、パターンの倒壊が大幅に低減されており、表示された領域に於ける倒壊率は約１％であった。さらに、実施例７と比較して、シリコン基板のパターン形成面の中央付近のパターンの倒壊率もさらに低減していることが確認された。これにより、雰囲気制御工程においては、シリコン基板のパターン形成面に乾燥窒素ガスを吹き付ける場合と比べて、処理液の蒸発を防止しつつ、より一層パターンの倒壊を低減することが確認された。

【産業上の利用可能性】

【０２０４】

本発明は、基板の表面に付着する液体を除去する乾燥技術、及び当該乾燥技術を用いて基板の表面を処理する基板処理技術全般に適用することができる。

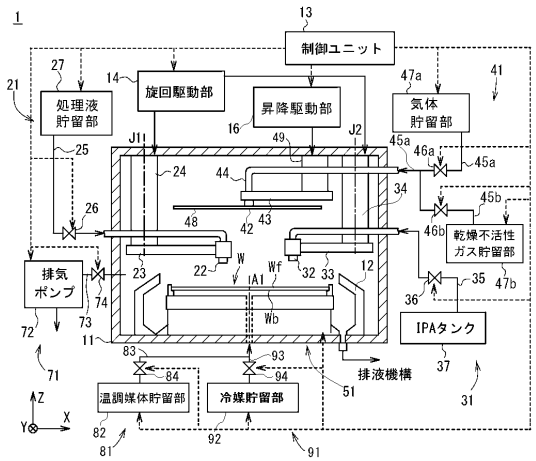
【符号の説明】

【０２０５】

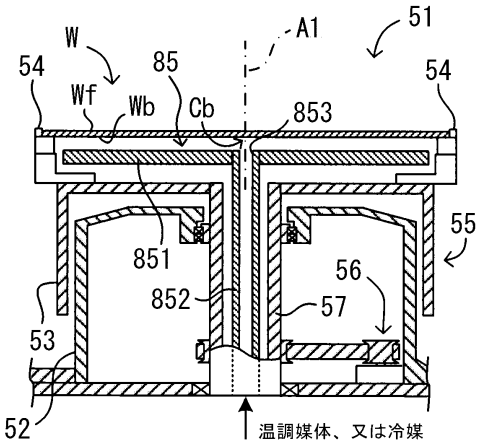
１　基板処理装置
１１　チャンバ
１２　飛散防止カップ
１３　制御ユニット
１４　旋回駆動部
１５　演算処理部
１６　昇降駆動部
１７　メモリ
１９　基板処理プログラム
２１　処理液供給手段（供給手段）
２２　ノズル
２３　アーム
２４　旋回軸
２５　配管
２６　バルブ
２７　処理液貯留部

２７１　処理液貯留タンク
２７２　温度調整部
２７３　配管
２７４　加圧部
２７５　窒素ガスタンク
２７６　ポンプ
２７７　撹拌部
２７８　撹拌制御部
２７９　回転部
３１　ＩＰＡ供給手段
３２　ノズル
３３　アーム
３４　旋回軸
３５、４５ａ、４５ｂ　配管
３６、４６ａ、４６ｂ　バルブ
３７　ＩＰＡタンク
４１　気体供給手段（凝固手段、除去手段、雰囲気制御手段）
４２　ノズル
４３　アーム
４４　支持軸
４７１ａ　気体タンク
４７１ｂ　乾燥不活性ガスタンク
４７２ａ　気体温度調整部
４７２ｂ　乾燥不活性ガス温度調整部
４７ａ　気体貯留部
４７ｂ　乾燥不活性ガス貯留部
４８　遮断板
４９　昇降機構
６０　ＤＩＷ
６１　ＩＰＡ
６２　液膜
６３　凝固体
６４　冷媒
６５　薄膜
６６　温調媒体
８１　温調手段
８２　温調媒体貯留部
８２１　温調媒体タンク
８２２　温調媒体温度調整部
８５　温調媒体供給部
８５１　対向部材
８５２　供給管
８５３　吐出部
９１　冷媒供給手段
９２　冷媒貯留部
９２１　冷媒タンク
９２２　冷媒温度調整部
Ｓ１１　洗浄工程
Ｓ１２　ＩＰＡリンス工程
Ｓ１３　処理液供給工程

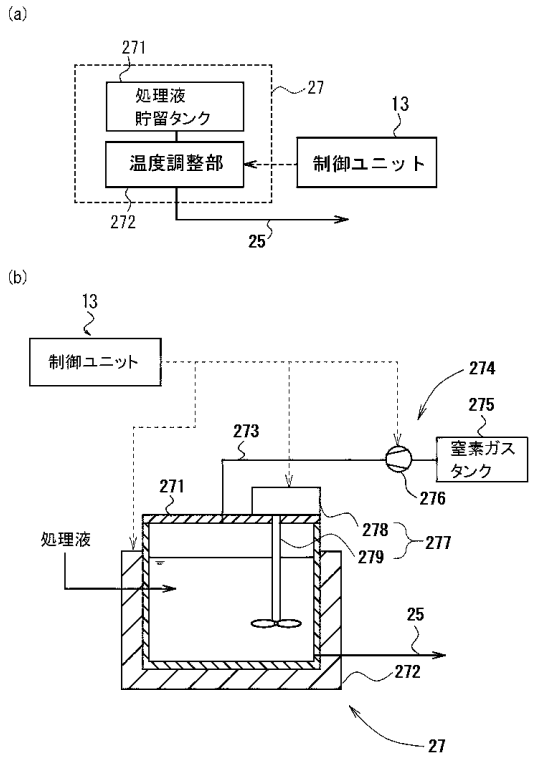
Ｓ１４　雰囲気制御工程
Ｓ１５　凝固工程
Ｓ１６　除去工程
Ｓ１７　薄膜化工程
Ｓ１８　温調工程
Ｗ　基板
Ｗｆ　（基板の）表面
Ｗｂ　（基板の）裏面
Ｗｐ　（基板表面の）パターン
Ｗｐ１　（パターンの）凸部
Ｗｐ２　（パターンの）凹部
【図面】
【図１】



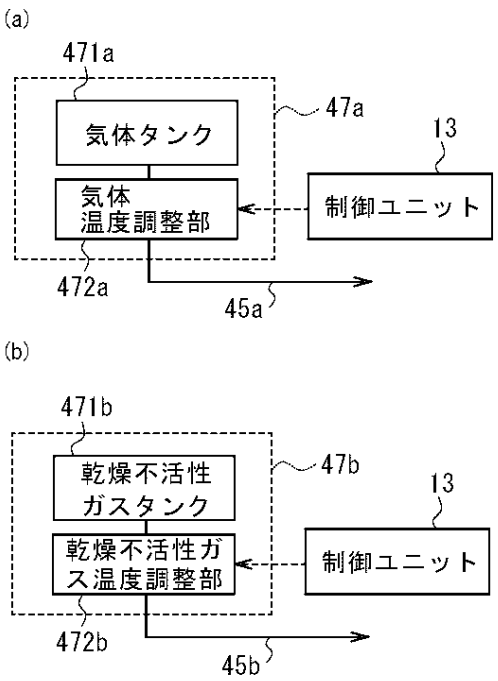
【図２】



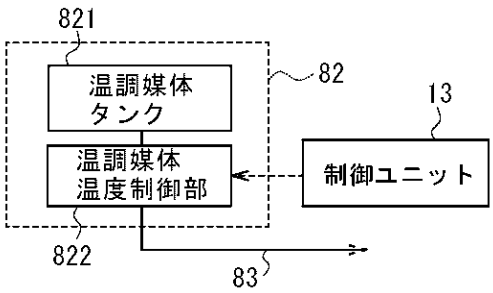
【図３】


(a)
271
処理液
貯留タンク
27
13
温度調整部
制御ユニット
272
25
(b)
13
制御ユニット
274
275
窒素ガス
タンク
273
276
271
278
277
279
処理液
25
272
27

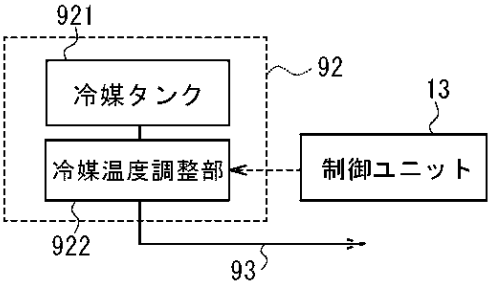
【図４】


(a)
471a
気体タンク
47a
13
気体
温度調整部
制御ユニット
472a
45a
(b)
471b
乾燥不活性
ガスタンク
47b
13
乾燥不活性ガ
ス温度調整部
制御ユニット
472b
45b

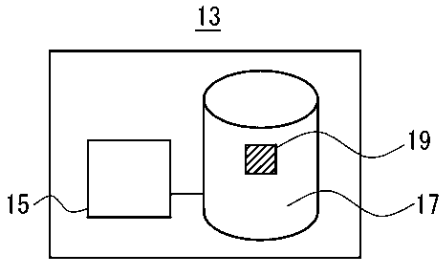
【図５】


821
温調媒体
タンク
82
13
温調媒体
温度制御部
制御ユニット
822
83

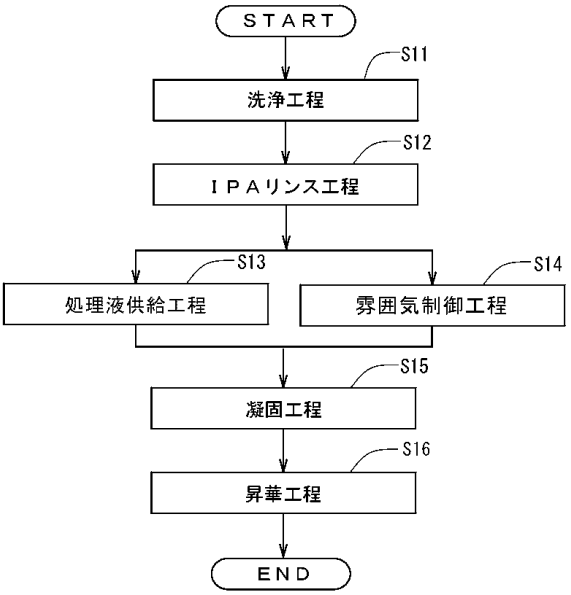
【図６】


921
冷媒タンク
92
13
冷媒温度調整部
制御ユニット
922
93

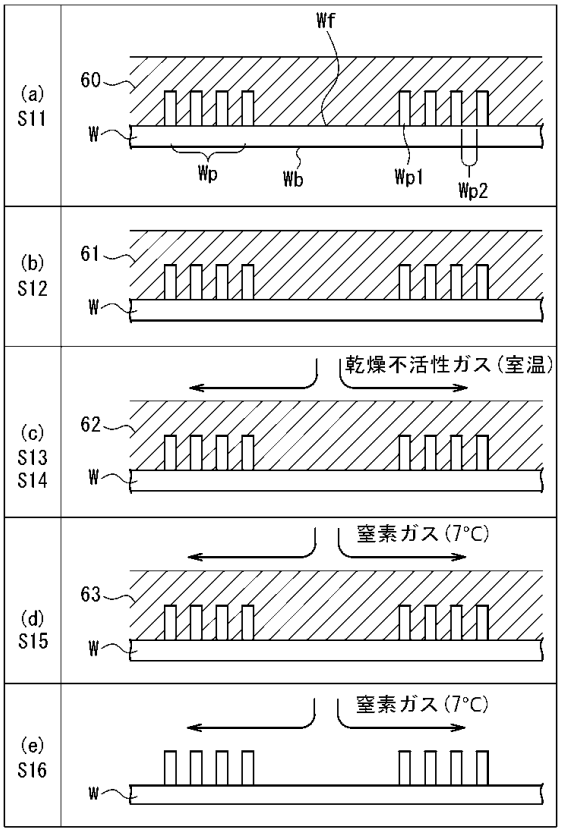
【図７】


13
19
15
17

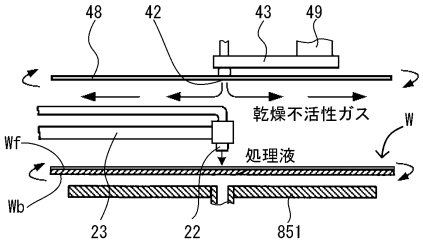
【図８】


START
S11
洗浄工程
S12
ＩＰＡリンス工程
S13
S14
処理液供給工程
雰囲気制御工程
S15
凝固工程
S16
昇華工程
END

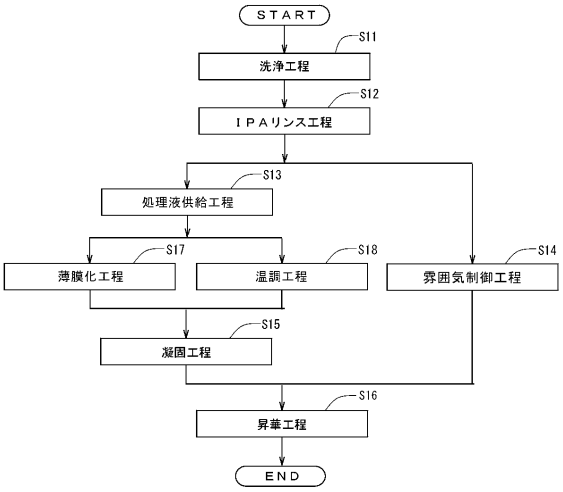
【図９】


(a)
S11
Wf
60
W
Wp
Wb
Wp1
Wp2
(b)
S12
61
W
(c)
S13
S14
乾燥不活性ガス（室温）
62
W
(d)
S15
窒素ガス（7°C）
63
W
(e)
S16
窒素ガス（7°C）
W

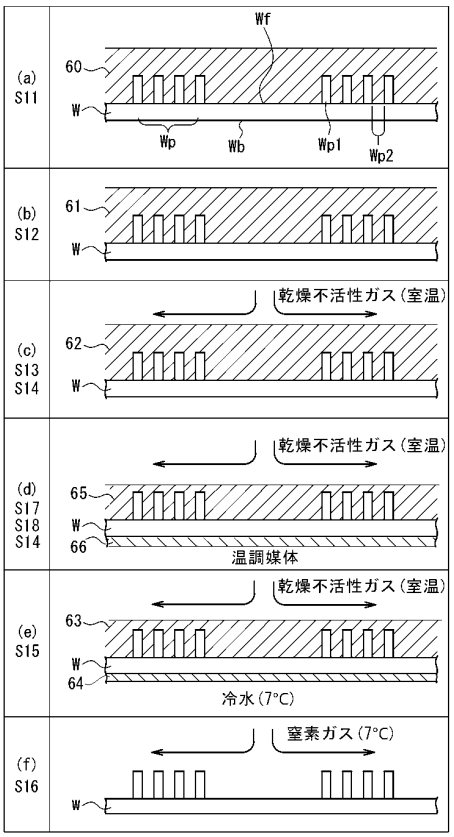
【図１０】


48
42
43
49
乾燥不活性ガス
W
Wf
処理液
Wb
23
22
851

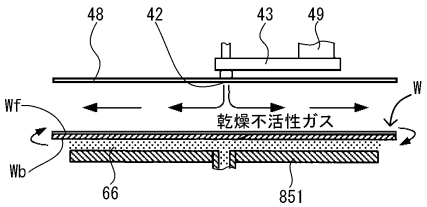
【図１１】



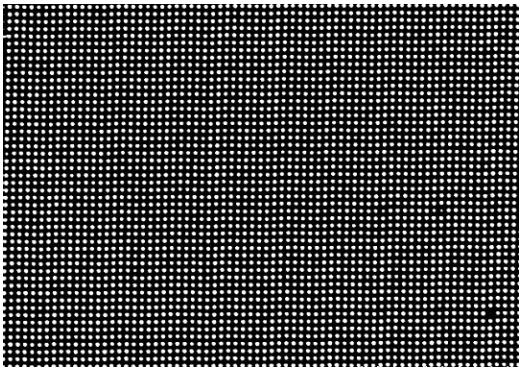
【図１２】



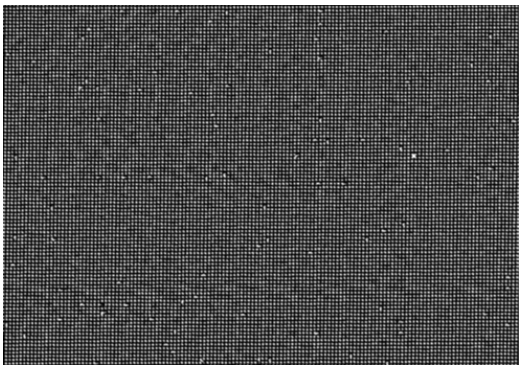
【図１３】



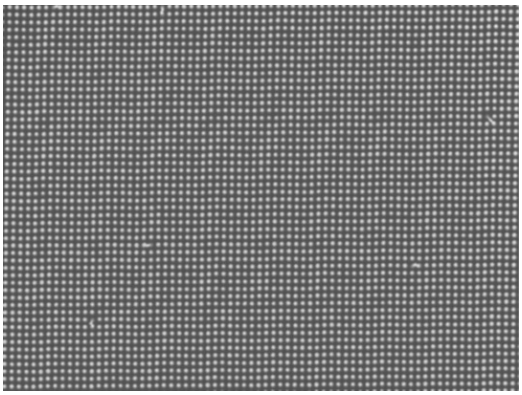
【図１４】



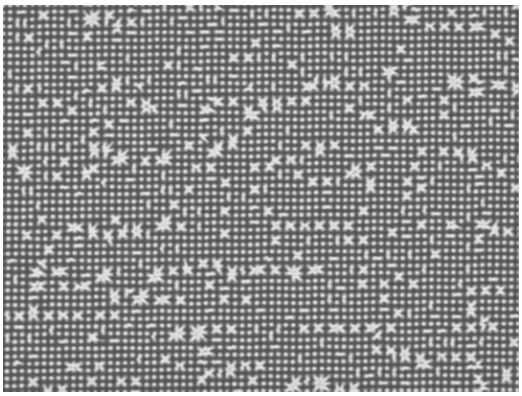
【図１５】



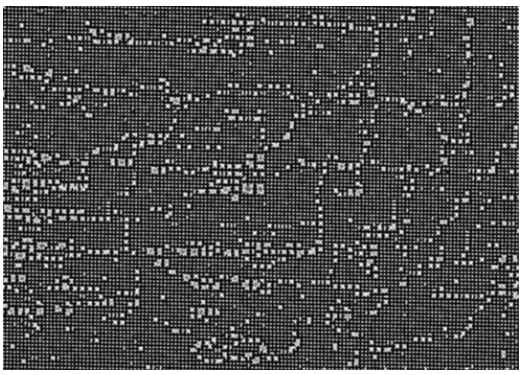
【図１６】



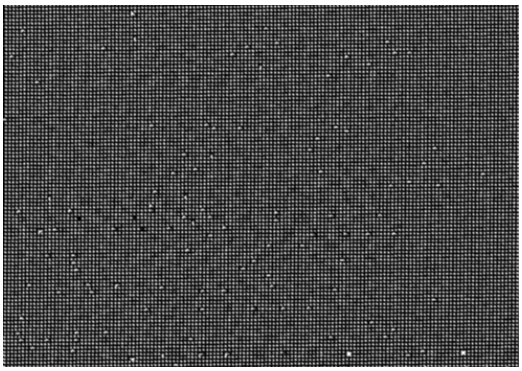
【図１７】



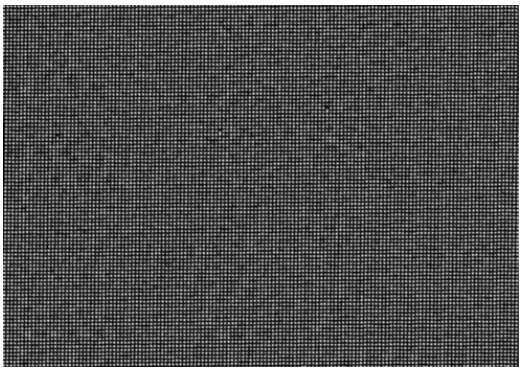
【図１８】



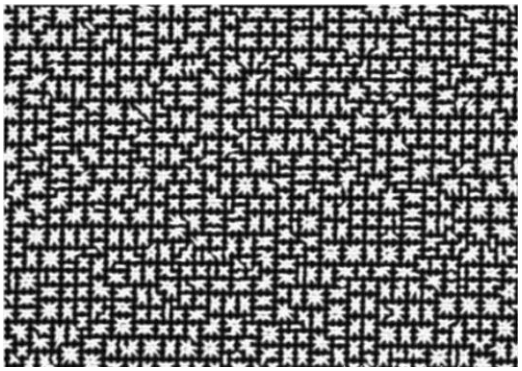
【図１９】



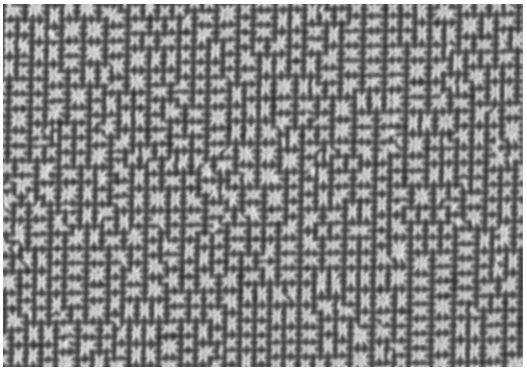
【図２０】



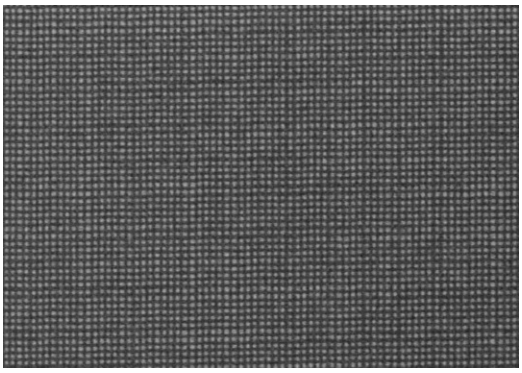
【図２１】



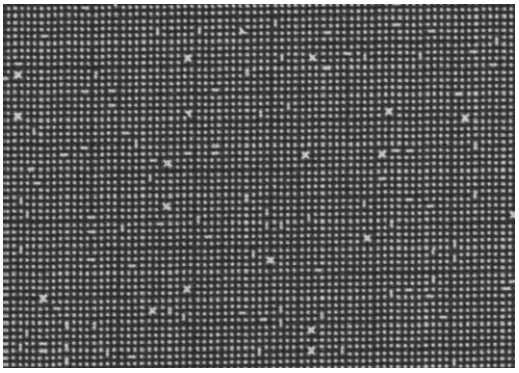
【図２２】



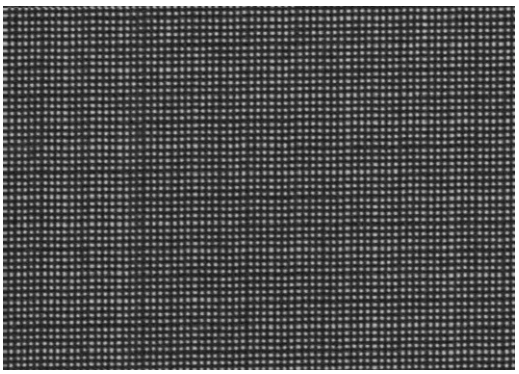
【図２３】



【図２４】



【図２５】



フロントページの続き

(56)参考文献　特開２０１８－０２２８６１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－０９０１６７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－０３７９４０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－２２４７８３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－１３９２７９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ　２１／３０４
Ｆ２６Ｂ　５／０６
Ｆ２６Ｂ　９／０６
Ｆ２６Ｂ　２１／００