

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年9月29日(29.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/201807 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/001980
- (22) 国際出願日: 2022年1月20日(20.01.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-050137 2021年3月24日(24.03.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社 S C R E E N ホールディングス(SCREEN HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP];
〒6028585 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 國枝 省吾(KUNIEDA Shogo); 〒6028585 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1 株式会社 S C R E E N ホールディングス内 Kyoto (JP). 佐々木 悠太(SASAKI Yuta); 〒6028585 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1 株式会社 S C R E E N ホールディングス内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 杉 谷 勉 (SUGITANI Tsutomu); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満1丁目10番8号 西天満第11松屋ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: SUBSTRATE PROCESSING METHOD AND TREATMENT LIQUID

(54) 発明の名称: 基板処理方法および処理液

No.	昇華性物質 AA		溶媒 BB		界面活性剤 CC			G=Pc/Pb
	名称 DD	Pa [kPa]	名称 DD	Pb [kPa]	名称 DD	Pc [kPa]	LogPow	
1	EE シクロヘキサノンオキシム	0.004	メタノール FF	12.3	アセトン GG	24	-0.24	1.95
2			エタノール HH	5.8	メタノール FF	12.3	-0.82	2.12
3			IPA	4.4	メタノール FF	12.3	-0.82	2.80
4			IPA	4.4	エタノール HH	5.8	-0.32	1.32
5			IPA	4.4	tert-ブタノール	4.1	0.3	0.93
6			tert-ブタノール II	4.1	メタノール FF	12.3	-0.82	3.00
7			tert-ブタノール II	4.1	エタノール HH	5.8	-0.32	1.41
8			tert-ブタノール II	4.1	IPA	4.4	0.05	1.07
9			1-プロパノール JJ	2	エタノール HH	5.8	-0.32	2.9
10			1-プロパノール JJ	2	IPA	4.4	0.05	2.2

AA Sublimable substance
BB Solvent
CC Surfactant
DD Name
EE Cyclohexanone oxime
FF Methanol
GG Acetone
HH Ethanol
II tert-butanol
JJ 1-propanol

(57) Abstract: The present invention relates to a substrate processing method and a treatment liquid. This substrate processing method comprises a treatment liquid supply step, a solidified film formation step and a sublimation step. In the treatment liquid supply step, a treatment liquid is supplied to a substrate. The treatment liquid contains a sublimable substance, a solvent and a surfactant. In the solidified film formation step, the solvent and the surfactant are evaporated from the treatment liquid on the substrate. In the solidified film formation step, a solidified film that contains the sublimable substance is formed on the substrate. In the sublimation step, the solidified film is sublimated. The octanol/water partition coefficient LOGPow of the surfactant is from -1 to 1. The vapor pressure Pc of the surfactant at room temperature is not

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

less than 0.9 times but not more than 3 times the vapor pressure P_b of the solvent at room temperature.

(57) 要約: 本発明は、基板処理方法および処理液に関する。基板処理方法は、処理液供給工程と固化膜形成工程と昇華工程を備える。処理液供給工程は、処理液を基板に供給する。処理液は、昇華性物質と溶媒と界面活性剤を含む。固化膜形成工程は、基板上の処理液から溶媒および界面活性剤を蒸発させる。固化膜形成工程は、昇華性物質を含む固化膜を基板上に形成する。昇華工程は、固化膜を昇華させる。界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\text{LOG } P_{ow}$ は、 -1 以上、かつ、 1 以下である。室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c は、室温における溶媒の蒸気圧 P_b の 0.9 倍以上、かつ、 3 倍以下である。

明 細 書

発明の名称：基板処理方法および処理液

技術分野

[0001] 本発明は、基板を処理する基板処理方法および基板の乾燥に用いられる処理液に関する。基板は、例えば、半導体ウエハ、液晶ディスプレイ用基板、有機EL (Electroluminescence) 用基板、FPD (Flat Panel Display) 用基板、光ディスプレイ用基板、磁気ディスク用基板、光ディスク用基板、光磁気ディスク用基板、フォトマスク用基板、太陽電池用基板である。

背景技術

[0002] 特許文献1は、基板を乾燥する基板処理方法を開示する。具体的には、特許文献1の基板処理方法は、処理液供給工程と、固化膜形成工程と、昇華工程を備える。処理液供給工程は、処理液を基板に供給する。処理液は、溶媒と昇華性物質と吸着物質を含む。吸着物質は、例えば、界面活性剤である。固化膜形成工程は、溶媒を蒸発させる。固化膜形成工程は、昇華性物質を含む固化膜を、基板に形成する。昇華工程は、固化膜を昇華させる。固化膜は、液体を経ずに、気体に変化する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2020-4948公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来の基板処理方法であっても、基板を適切に乾燥できない場合があった。例えば、従来の基板処理方法であっても、基板の表面に形成されるパターンが倒壊する場合があった。例えば、パターンが微細であるとき、従来の基板処理方法はパターンの倒壊を十分に抑制できない場合があった。

[0005] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、基板を適切に乾燥できる基板処理方法および処理液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

- [0006] 本発明者等は上記の課題を解決するために鋭意研究した。まず、本発明者らは、基板を適切に乾燥できない原因を検討した。その結果、基板を適切に乾燥できない原因が、基板の乾燥に用いる処理液であると、本発明者らは推測した。例えば、基板を適切に乾燥できない原因が、昇華性物質と溶媒と界面活性剤の選択にあると、本発明者らは推測した。そこで、本発明者らは、より適切な処理液を探索した。本発明者らは、処理液が満たすべき条件を探索した。
- [0007] 本発明は、これらの知見に基づいて、さらに鋭意検討することによって得られたものであり、次のような構成をとる。すなわち、本発明は、基板を処理する基板処理方法であって、昇華性物質と溶媒と界面活性剤を含む処理液を基板に供給する処理液供給工程と、基板上の前記処理液から前記溶媒および前記界面活性剤を蒸発させて、前記昇華性物質を含む固化膜を基板上に形成する固化膜形成工程と、前記固化膜を昇華させる昇華工程と、を備え、前記界面活性剤のオクタノール／水分配係数は、 -1 以上、かつ、 1 以下であり、室温における前記界面活性剤の蒸気圧は、室温における前記溶媒の蒸気圧の 0.9 倍以上、かつ、 3 倍以下である基板処理方法である。
- [0008] 基板処理方法は、処理液供給工程と固化膜形成工程と昇華工程を含む。処理液供給工程は、基板に処理液を供給する。処理液は、昇華性物質と溶媒と界面活性剤を含む。固化膜形成工程は、基板上の処理液から溶媒および界面活性剤を蒸発させる。固化膜形成工程は、基板上に固化膜を形成する。固化膜は、昇華性物質を含む。昇華工程は、固化膜を昇華させる。
- [0009] 処理液は、第1条件を満たす。
- 第1条件：界面活性剤のオクタノール／水分配係数は、 -1 以上、かつ、 1 以下である。
- [0010] このため、処理液は、基板に対して適度な親和性を有する。したがって、処理液供給工程は、基板に処理液を適切に供給できる。
- [0011] 処理液は、第2条件を満たす。

第2条件：室温における界面活性剤の蒸気圧は、室温における溶媒の蒸気圧の0.9倍以上、かつ、室温における溶媒の蒸気圧の3倍以下である。

[0012] 室温における界面活性剤の蒸気圧は、室温における溶媒の蒸気圧の3倍以下である。このため、室温における界面活性剤の蒸気圧は、過度に高くない。したがって、処理液供給工程は、基板に処理液を一層適切に供給できる。

[0013] さらに、室温における界面活性剤の蒸気圧は、室温における溶媒の蒸気圧の0.9倍以上である。このため、室温における界面活性剤の蒸気圧は、過度に低くない。よって、固化膜形成工程では、界面活性剤は適切に蒸発する。界面活性剤が適切に蒸発するので、昇華性物質は適切に析出する。したがって、固化膜形成工程は、基板上に固化膜を適切に形成できる。

[0014] まとめて、処理液は第1条件および第2条件を満たすので、処理液供給工程は、基板に処理液を適切に供給できる。処理液は第2条件を満たすので、固化膜形成工程は、基板上に固化膜を適切に形成できる。よって、上述の基板処理方法によれば、基板を適切に乾燥できる。

[0015] 上述の基板処理方法において、室温における前記溶媒の蒸気圧は、室温における前記昇華性物質の蒸気圧よりも高いことが好ましい。

[0016] 処理液は、第3条件を満たす。

第3条件：室温における溶媒の蒸気圧は、室温における昇華性物質の蒸気圧よりも高い。

[0017] このため、溶媒は昇華性物質よりも容易に蒸発する。よって、溶媒が蒸発することにより、昇華性物質は一層適切に析出する。したがって、固化膜形成工程は、基板上に固化膜を一層適切に形成できる。

[0018] 上述の基板処理方法において、室温における前記界面活性剤の蒸気圧は、室温における前記昇華性物質の蒸気圧よりも高いことが好ましい。

[0019] 処理液は、第4条件を満たす。

第4条件：室温における界面活性剤の蒸気圧は、室温における昇華性物質の蒸気圧よりも高い。

[0020] このため、界面活性剤は昇華性物質よりも容易に蒸発する。よって、界面

活性剤が蒸発することにより、昇華性物質は一層適切に析出する。したがって、固化膜形成工程は、基板上に固化膜を一層適切に形成できる。

[0021] 上述の基板処理方法において、前記昇華性物質は、シクロヘキサノンオキシム、樟腦および ϵ -カプロラクタムのいずれか1つであり、

前記溶媒および前記界面活性剤は、以下のa1) - a20)のいずれか1つである

a1) 前記溶媒がメタノールであり、かつ、前記界面活性剤がアセトンである

a2) 前記溶媒がエタノールであり、かつ、前記界面活性剤がメタノールである

a3) 前記溶媒がイソプロピルアルコールであり、かつ、前記界面活性剤がメタノールである

a4) 前記溶媒がイソプロピルアルコールであり、かつ、前記界面活性剤がエタノールである

a5) 前記溶媒がイソプロピルアルコールであり、かつ、前記界面活性剤がtert-ブタノールである

a6) 前記溶媒がtert-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がメタノールである

a7) 前記溶媒がtert-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がエタノールである

a8) 前記溶媒がtert-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がイソプロピルアルコールである

a9) 前記溶媒が1-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤がエタノールである

a10) 前記溶媒が1-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤がイソプロピルアルコールである

a11) 前記溶媒が1-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤がtert-ブタノールである

a 1 2) 前記溶媒がイソブタノールであり、かつ、前記界面活性剤が 1-プロパノールである

a 1 3) 前記溶媒が 1-エトキシ-2-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤が 1-プロパノールである

a 1 4) 前記溶媒が 1-エトキシ-2-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤がイソブタノールである

a 1 5) 前記溶媒が 1-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤が 1-プロパノールである

a 1 6) 前記溶媒が 1-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がイソブタノールである

a 1 7) 前記溶媒が 1-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤が 1-エトキシ-2-プロパノールである

a 1 8) 前記溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、かつ、前記界面活性剤がイソブタノールである

a 1 9) 前記溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、かつ、前記界面活性剤が 1-エトキシ-2-プロパノールである

a 2 0) 前記溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、かつ、前記界面活性剤が 1-ブタノールである

ことが好ましい。

[0022] 昇華性物質と溶媒と界面活性剤が上述のように規定される場合、処理液は、第 1 条件および第 2 条件を好適に満たす。よって、基板処理方法は、基板を適切に乾燥できる。

[0023] 上述の基板処理方法において、基板は、基板の表面に形成されるパターンを有することが好ましい。基板がパターンを有する場合であっても、基板処理方法は、パターンを保護しつつ、基板を適切に乾燥できる。

[0024] 本発明は、基板の乾燥に用いる処理液であって、昇華性物質と、溶媒と、界面活性剤と、を含み、前記界面活性剤のオクタノール／水分配係数は、1 以上、かつ、1 以下であり、室温における前記界面活性剤の蒸気圧は、室

温における前記溶媒の蒸気圧の0.9倍以上、かつ、3倍以下である処理液である。

[0025] 処理液は、基板の乾燥に用いられる。処理液は、昇華性物質と溶媒と界面活性剤を含む。

[0026] 処理液は、上述の第1条件を満たす。具体的には、界面活性剤のオクタノール／水分配係数は、 -1 以上、かつ、 1 以下である。このため、処理液は、基板に対して適度な親和性を有する。よって、例えば、処理液が基板に供給された場合、処理液は基板と十分に接する。

[0027] 処理液は、上述の第2条件を満たす。具体的には、室温における界面活性剤の蒸気圧は、室温における溶媒の蒸気圧の0.9倍以上、かつ、3倍以下である。このため、室温における界面活性剤の蒸気圧は、過度に高くない。よって、例えば、処理液が基板に供給された場合、処理液は、十分に、かつ、確実に、基板と接する。さらに、室温における界面活性剤の蒸気圧は、過度に低くない。よって、界面活性剤は適切に蒸発する。界面活性剤が適切に蒸発するので、昇華性物質は適切に析出し、固化膜は適切に形成される。

[0028] 以上の通り、処理液は第1条件および第2条件を満たす。このため、処理液によれば、基板を適切に乾燥できる。

[0029] 上述の処理液において、室温における前記溶媒の蒸気圧は、室温における前記昇華性物質の蒸気圧よりも高いことが好ましい。処理液は、上述の第3条件を満たす。このため、溶媒は昇華性物質よりも容易に蒸発する。よって、溶媒が蒸発することにより、昇華性物質は一層適切に析出し、固化膜は一層適切に形成される。

[0030] 上述の処理液において、室温における前記界面活性剤の蒸気圧は、室温における前記昇華性物質の蒸気圧よりも高いことが好ましい。処理液は、上述の第4条件を満たす。このため、界面活性剤は昇華性物質よりも容易に蒸発する。よって、界面活性剤が蒸発することにより、昇華性物質は一層適切に析出し、固化膜は一層適切に形成される。

[0031] 上述の処理液において、前記昇華性物質は、シクロヘキサノンオキシム、

樟脳および ε -カプロラクタムのいずれか1つであり、

前記溶媒および前記界面活性剤は、以下のa 1) - a 20) のいずれか1つである

a 1) 前記溶媒がメタノールであり、かつ、前記界面活性剤がアセトンである

a 2) 前記溶媒がエタノールであり、かつ、前記界面活性剤がメタノールである

a 3) 前記溶媒がイソプロピルアルコールであり、かつ、前記界面活性剤がメタノールである

a 4) 前記溶媒がイソプロピルアルコールであり、かつ、前記界面活性剤がエタノールである

a 5) 前記溶媒がイソプロピルアルコールであり、かつ、前記界面活性剤がtert-ブタノールである

a 6) 前記溶媒がtert-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がメタノールである

a 7) 前記溶媒がtert-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がエタノールである

a 8) 前記溶媒がtert-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がイソプロピルアルコールである

a 9) 前記溶媒が1-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤がエタノールである

a 10) 前記溶媒が1-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤がイソプロピルアルコールである

a 11) 前記溶媒が1-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤がtert-ブタノールである

a 12) 前記溶媒がイソブタノールであり、かつ、前記界面活性剤が1-プロパノールである

a 13) 前記溶媒が1-エトキシ-2-プロパノールであり、かつ、前

記界面活性剤が1-プロパノールである

a 1 4) 前記溶媒が1-エトキシ-2-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤がイソブタノールである

a 1 5) 前記溶媒が1-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤が1-プロパノールである

a 1 6) 前記溶媒が1-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がイソブタノールである

a 1 7) 前記溶媒が1-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤が1-エトキシ-2-プロパノールである

a 1 8) 前記溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、かつ、前記界面活性剤がイソブタノールである

a 1 9) 前記溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、かつ、前記界面活性剤が1-エトキシ-2-プロパノールである

a 2 0) 前記溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、かつ、前記界面活性剤が1-ブタノールである

ことが好ましい。

[0032] 昇華性物質と溶媒と界面活性剤が上述のように規定される場合、処理液は、第1条件および第2条件を好適に満たす。よって、処理液を用いることによって、基板を適切に乾燥できる。

[0033] 上述の処理液において、前記昇華性物質は、シクロヘキサノンオキシム、樟脳および ϵ -カプロラクタムの少なくともいずれかであり、

前記溶媒および前記界面活性剤は、以下のb 1) - b 9) のいずれか1つである

b 1) 前記溶媒がメタノールであり、かつ、前記界面活性剤がアセトンである

b 2) 前記溶媒がエタノールであり、かつ、前記界面活性剤がメタノールである

b 3) 前記溶媒がイソプロピルアルコールであり、かつ、前記界面活性

剤がメタノール、エタノールおよびt e r t -ブタノールの少なくともいずれかである

b 4) 前記溶媒がt e r t -ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がメタノール、エタノールおよびイソプロピルアルコールの少なくともいずれかである

b 5) 前記溶媒が1 -プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤がエタノール、イソプロピルアルコールおよびt e r t -ブタノールの少なくともいずれかである

b 6) 前記溶媒がイソブタノールであり、かつ、前記界面活性剤が1 -プロパノールである

b 7) 前記溶媒が1 -エトキシ-2 -プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤が1 -プロパノールおよびイソブタノールの少なくともいずれかである

b 8) 前記溶媒が1 -ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤が1 -プロパノール、イソブタノールおよび1 -エトキシ-2 -プロパノールの少なくともいずれかである

b 9) 前記溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、かつ、前記界面活性剤がイソブタノール、1 -エトキシ-2 -プロパノールおよび1 -ブタノールの少なくともいずれかである

ことが好ましい。

[0034] 昇華性物質と溶媒と界面活性剤が上述のように規定される場合、処理液は、第1条件および第2条件を好適に満たす。よって、処理液を用いることによって、基板を適切に乾燥できる。

[0035] 上述の処理液において、前記昇華性物質は、シクロヘキサノンオキシム、樟腦およびε -カプロラクタムの少なくともいずれかであり、

前記溶媒および前記界面活性剤は、以下のc 1) - c 9) のいずれか1つである

c 1) 前記溶媒がメタノールであり、かつ、前記界面活性剤がアセトン

である

c 2) 前記溶媒がエタノール、イソプロピルアルコールおよび *t e r t* -ブタノールの少なくともいずれかであり、かつ、前記界面活性剤がメタノールである

c 3) 前記溶媒がイソプロピルアルコール、*t e r t* -ブタノールおよび 1 -プロパノールの少なくともいずれかであり、かつ、前記界面活性剤がエタノールである

c 4) 前記溶媒がイソプロピルアルコールおよび 1 -プロパノールの少なくともいずれかであり、かつ、前記界面活性剤が *t e r t* -ブタノールである

c 5) 前記溶媒が *t e r t* -ブタノールおよび 1 -プロパノールの少なくともいずれかであり、かつ、前記界面活性剤がイソプロピルアルコールである

c 6) 前記溶媒がイソブタノール、1 -エトキシ-2 -プロパノールおよび 1 -ブタノールの少なくともいずれかであり、かつ、前記界面活性剤が 1 -プロパノールである

c 7) 前記溶媒が 1 -エトキシ-2 -プロパノール、1 -ブタノールおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの少なくともいずれかであり、かつ、前記界面活性剤がイソブタノールである

c 8) 前記溶媒が 1 -ブタノールおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの少なくともいずれかであり、かつ、前記界面活性剤が 1 -エトキシ-2 -プロパノールである

c 9) 前記溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセレートであり、かつ、前記界面活性剤が 1 -ブタノールである

ことが好ましい。

[0036] 昇華性物質と溶媒と界面活性剤が上述のように規定される場合、処理液は、第 1 条件および第 2 条件を好適に満たす。よって、処理液を用いることによって、基板を適切に乾燥できる。

- [0037] 上述の処理液において、前記処理液に含まれる前記昇華性物質の体積は、前記処理液に含まれる前記溶媒の体積よりも小さいことが好ましい。処理液を用いることによって、基板を一層適切に乾燥できる。
- [0038] 上述の処理液において、前記処理液に含まれる前記昇華性物質の体積は、前記処理液に含まれる前記溶媒の体積の１％以上であることが好ましい。上述の処理液において、前記処理液に含まれる前記昇華性物質の体積は、前記処理液に含まれる前記溶媒の体積の１０％以下であることが好ましい。処理液を用いることによって、基板を一層適切に乾燥できる。
- [0039] 上述の処理液において、前記処理液に含まれる前記界面活性剤の体積は、前記処理液に含まれる前記溶媒の体積よりも小さいことが好ましい。処理液を用いることによって、基板を一層適切に乾燥できる。
- [0040] 上述の処理液において、前記処理液に含まれる前記界面活性剤の体積は、前記処理液に含まれる前記溶媒の体積の０．０１％以上であることが好ましい。上述の処理液において、前記処理液に含まれる前記界面活性剤の体積は、前記処理液に含まれる前記溶媒の体積の１０％以下であることが好ましい。処理液を用いることによって、基板を一層適切に乾燥できる。
- [0041] 本発明は、基板を処理する基板処理装置であって、基板を保持する基板保持部と、昇華性物質と溶媒と界面活性剤を含む処理液を生成する処理液生成ユニットと、前記基板保持部に保持される基板に前記処理液を供給する処理液供給部と、を備え、前記界面活性剤のオクタノール／水分配係数は、－１以上、かつ、１以下であり、室温における前記界面活性剤の蒸気圧は、室温における前記溶媒の蒸気圧の０．９倍以上、かつ、３倍以下である基板処理装置である。
- [0042] 基板処理装置は、基板保持部と処理液生成ユニットと処理液供給部を備える。基板保持部は、基板を保持する。処理液生成ユニットは、処理液を生成する。処理液は、昇華性物質と溶媒と界面活性剤を含む。処理液供給部は、基板保持部に保持される基板に処理液を供給する。処理液供給部は、基板保持部に保持される基板に、処理液生成ユニットにより生成された処理液を供

給する。

[0043] ここで、処理液生成ユニットによって生成される処理液は、上述の第1条件および第2条件を満たす。よって、基板処理装置は、上述の基板処理方法を好適に実行できる。すなわち、基板処理装置は、基板を適切に乾燥できる。

[0044] 上述した基板処理装置において、室温における前記溶媒の蒸気圧は、室温における前記昇華性物質の蒸気圧よりも高いことが好ましい。処理液生成ユニットによって生成される処理液は、上述の第3条件を満たす。よって、基板処理装置は、基板を一層適切に乾燥できる。

[0045] 上述した基板処理装置において、室温における前記界面活性剤の蒸気圧は、室温における前記昇華性物質の蒸気圧よりも高いことが好ましい。処理液生成ユニットによって生成される処理液は、上述の第4条件を満たす。よって、基板処理装置は、基板を一層適切に乾燥できる。

[0046] 上述した基板処理装置において、基板保持部に保持される基板は、基板の表面に形成されるパターンを有することが好ましい。基板がパターンを有する場合であっても、基板処理装置は、パターンを保護しつつ、基板を適切に乾燥できる。

[0047] 上述した基板処理装置において、前記基板保持部に保持される基板に気体を供給する気体供給部と、を備えることが好ましい。基板を効率良く乾燥できる。

発明の効果

[0048] 本発明の基板処理方法および処理液によれば、基板を適切に乾燥できる。

図面の簡単な説明

[0049] [図1]第1実施形態の基板処理装置の内部を示す平面図である。

[図2]基板処理装置の制御ブロック図である。

[図3]第1実施形態の処理ユニットおよび処理液生成ユニットの構成を示す図である。

[図4]処理液に含まれる昇華性物質と溶媒と界面活性剤を例示する表である。

[図5]処理液に含まれる昇華性物質と溶媒と界面活性剤を例示する表である。

[図6]処理液に含まれる昇華性物質と溶媒と界面活性剤を例示する表である。

[図7]処理液に含まれる昇華性物質と溶媒と界面活性剤を例示する表である。

[図8]処理液に含まれる昇華性物質と溶媒と界面活性剤を例示する表である。

[図9]処理液に含まれる昇華性物質と溶媒と界面活性剤を例示する表である。

[図10]処理液に含まれる昇華性物質と溶媒と界面活性剤を例示する表である。

。

[図11]処理液に含まれる昇華性物質と溶媒と界面活性剤を例示する表である。

。

[図12]基板処理方法の手順を示すフローチャートである。

[図13]処理液供給工程における基板を模式的に示す図である。

[図14]固化膜形成工程における基板を模式的に示す図である。

[図15]固化膜形成工程における基板を模式的に示す図である。

[図16]昇華工程における基板を模式的に示す図である。

[図17]昇華工程における基板を模式的に示す図である。

[図18]実験例1、2および比較例1－3によって処理された各基板の評価を示す表である。

[図19]パターンの倒壊のメカニズムを説明する図である。

[図20]パターンの倒壊のメカニズムを説明する図である。

[図21]パターンの倒壊のメカニズムを説明する図である。

[図22]パターンの倒壊のメカニズムを説明する図である。

[図23]パターンの倒壊のメカニズムを説明する図である。

[図24]パターンの倒壊のメカニズムを説明する図である。

[図25]パターンの倒壊のメカニズムを説明する図である。

[図26]パターンの倒壊のメカニズムを説明する図である。

[図27]第2実施形態の処理ユニットおよび処理液生成ユニットの構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0050] 以下、図面を参照して本発明の基板処理方法、処理液および基板処理装置を説明する。

[0051] < 1. 第 1 実施形態 >

< 1 - 1. 基板処理装置の概要 >

図 1 は、第 1 実施形態の基板処理装置の内部を示す平面図である。基板処理装置 1 は、基板 W に処理を行う。基板 W に行われる処理は、乾燥処理を含む。

[0052] 基板 W は、例えば、半導体ウエハ、液晶ディスプレイ用基板、有機 E L (Electroluminescence) 用基板、F P D (Flat Panel Display) 用基板、光ディスプレイ用基板、磁気ディスク用基板、光ディスク用基板、光磁気ディスク用基板、フォトリソ用基板、太陽電池用基板である。基板 W は、薄い平板形状を有する。基板 W は、平面視で略円形状を有する。

[0053] 基板処理装置 1 は、インデクサ部 3 と処理ブロック 7 を備える。処理ブロック 7 はインデクサ部 3 に接続される。インデクサ部 3 は、処理ブロック 7 に基板 W を供給する。処理ブロック 7 は、基板 W に処理を行う。インデクサ部 3 は、処理ブロック 7 から基板 W を回収する。

[0054] 本明細書では、便宜上、インデクサ部 3 と処理ブロック 7 が並ぶ方向を、「前後方向 X」と呼ぶ。前後方向 X は水平である。前後方向 X のうち、処理ブロック 7 からインデクサ部 3 に向かう方向を「前方」と呼ぶ。前方と反対の方向を「後方」と呼ぶ。前後方向 X と直交する水平方向を、「幅方向 Y」と呼ぶ。「幅方向 Y」の一方向を適宜に「右方」と呼ぶ。右方とは反対の方向を「左方」と呼ぶ。水平方向に対して垂直な方向を「鉛直方向 Z」と呼ぶ。各図では、参考として、前、後、右、左、上、下を適宜に示す。

[0055] インデクサ部 3 は、複数（例えば、4 つ）のキャリア載置部 4 を備える。各キャリア載置部 4 はそれぞれ、1 つのキャリア C を載置する。キャリア C は、複数枚の基板 W を収容する。キャリア C は、例えば、F O U P (Front Opening Unified Pod)、S M I F (Standard Mechanical Interface)、O C (Open Cassette) である。

- [0056] インデクサ部 3 は、搬送機構 5 を備える。搬送機構 5 は、キャリア載置部 4 の後方に配置される。搬送機構 5 は、基板 W を搬送する。搬送機構 5 は、キャリア載置部 4 に載置されるキャリア C にアクセス可能である。搬送機構 5 はハンド 5 a とハンド駆動部 5 b を備える。ハンド 5 a は、基板 W を支持する。ハンド駆動部 5 b は、ハンド 5 a に連結される。ハンド駆動部 5 b は、ハンド 5 a を移動させる。ハンド駆動部 5 b は、例えば、前後方向 X、幅方向 Y および鉛直方向 Z にハンド 5 a を移動させる。ハンド駆動部 5 b は、例えば、水平面内においてハンド 5 a を回転させる。
- [0057] 処理ブロック 7 は、搬送機構 8 を備える。搬送機構 8 は、基板 W を搬送する。搬送機構 8 と搬送機構 5 は、相互に、基板 W を受け渡し可能である。搬送機構 8 は、ハンド 8 a とハンド駆動部 8 b を備える。ハンド 8 a は、基板 W を支持する。ハンド駆動部 8 b は、ハンド 8 a に連結される。ハンド駆動部 8 b は、ハンド 8 a を移動させる。ハンド駆動部 8 b は、例えば、前後方向 X、幅方向 Y および鉛直方向 Z にハンド 8 a を移動させる。ハンド駆動部 8 b は、例えば、水平面内においてハンド 8 a を回転させる。
- [0058] 処理ブロック 7 は、複数の処理ユニット 11 を備える。各処理ユニット 11 は、搬送機構 8 の側方に配置される。各処理ユニット 11 は、基板 W に処理を行う。
- [0059] 処理ユニット 11 は、基板保持部 13 を備える。基板保持部 13 は、基板 W を保持する。
- [0060] 搬送機構 8 は、各処理ユニット 11 にアクセス可能である。搬送機構 8 は、基板保持部 13 に基板 W を渡すことができる。搬送機構 8 は、基板保持部 13 から基板 W を取ることができる。
- [0061] 図 2 は、基板処理装置 1 の制御ブロック図である。基板処理装置 1 は、制御部 10 を備える。制御部 10 は、搬送機構 5、8 と処理ユニット 11 を制御する。
- [0062] 制御部 10 は、各種処理を実行する中央演算処理装置（CPU）、演算処理の作業領域となる RAM（Random-Access Memory）、固定ディスク等の記

憶媒体等によって実現されている。制御部 10 は、記憶媒体に予め格納される各種の情報を有する。制御部 10 が有する情報は、例えば、搬送機構 5、8 を制御するための搬送情報である。制御部 10 が有する情報は、例えば、処理ユニット 11 を制御するための処理情報である。処理情報は、処理レシピとも呼ばれる。

[0063] 基板処理装置 1 の動作例を簡単に説明する。

[0064] インデクサ部 3 は、処理ブロック 7 に基板 W を供給する。具体的には、搬送機構 5 は、キャリア C から処理ブロック 7 の搬送機構 8 に基板 W を渡す。

[0065] 処理ブロック 7 は、インデクサ部 3 から、処理ユニット 11 に基板 W を分配する。具体的には、搬送機構 8 は、搬送機構 5 から、各処理ユニット 11 の基板保持部 13 に基板 W を搬送する。

[0066] 処理ユニット 11 は、基板保持部 13 に保持された基板 W を処理する。処理ユニット 11 は、例えば、基板 W に乾燥処理を行う。

[0067] 処理ユニット 11 が基板 W を処理した後、処理ブロック 7 は、処理ユニット 11 からインデクサ部 3 に基板 W を戻す。具体的には、搬送機構 8 は、基板保持部 13 から搬送機構 5 に基板 W を搬送する。

[0068] インデクサ部 3 は、処理ブロック 7 から基板 W を回収する。具体的には、搬送機構 5 は、搬送機構 8 からキャリア C に基板 W を搬送する。

[0069] <1-2. 処理ユニット 11 の構成>

図 3 は、処理ユニット 11 の構成を示す図である。各処理ユニット 11 は、同一の構造を有する。処理ユニット 11 は、枚葉式に分類される。すなわち、各処理ユニット 11 は、一度に 1 枚の基板 W のみを処理する。

[0070] 基板保持部 13 は、1 枚の基板 W を保持する。基板保持部 13 は、基板 W を略水平姿勢で保持する。基板保持部 13 は、基板 W の周縁部または基板 W の下面を保持する。基板 W の下面は、基板 W のバックサイドとも呼ばれる。

[0071] 処理ユニット 11 は、回転駆動部 14 を備える。回転駆動部 14 は、基板保持部 13 に連結される。回転駆動部 14 は、基板保持部 13 を回転させる。基板保持部 13 に保持される基板 W は、基板保持部 13 と一体に回転する。

。基板保持部 1 3 に保持される基板 W は、回転軸線 B 回りに回転する。回転軸線 B は、例えば、基板 W の中心を通り、鉛直方向 Z に延びる。

[0072] 処理ユニット 1 1 は、第 1 ノズル 1 5 a と第 2 ノズル 1 5 b と第 3 ノズル 1 5 c と第 4 ノズル 1 5 d と第 5 ノズル 1 5 e を備える。以下では、第 1 －第 5 ノズル 1 5 a － 1 5 e を区別しない場合には、単に、「ノズル 1 5」と呼ぶ。各ノズル 1 5 はそれぞれ、液体または気体を基板 W に吐出する。より詳しくは、各ノズル 1 5 はそれぞれ、基板保持部 1 3 に保持される基板 W の上面 W 1 に、液体または気体を吐出する。各ノズル 1 5 はそれぞれ、処理位置と待機位置に移動可能である。処理位置は、例えば、基板保持部 1 3 に保持される基板 W の上方の位置である。待機位置は、例えば、基板保持部 1 3 に保持される基板 W の上方から外れた位置である。

[0073] 処理ユニット 1 1 は、筐体 1 6 を備える。筐体 1 6 は、略箱形状を有する。筐体 1 6 は、筐体 1 6 の内部に、基板保持部 1 3 と回転駆動部 1 4 とノズル 1 5 を収容する。基板 W は、筐体 1 6 の内部において、処理される。

[0074] 筐体 1 6 の内部は、室温に保たれる。筐体 1 6 の内部は、常圧に保たれる。このため、基板 W は、室温および常圧の環境の下で処理される。ここで、室温は、例えば、1 0℃以上で 3 5℃以下の範囲内の温度である。室温は、例えば、2 0℃以上で 3 0℃以下の範囲内の温度である。常圧は、標準大気圧（1 気圧、1 0 1 3 h P a）を含む。常圧は、例えば、0. 7 気圧以上で、1. 3 気圧以下の範囲内の気圧である。本明細書では、絶対真空を基準とした絶対圧力で、圧力を示す。

[0075] 処理ユニット 1 1 は、さらに、不図示のカップを備えてもよい。カップは、筐体 1 6 の内部に設置される。カップは、基板保持部 1 3 の周囲に配置される。カップは、基板保持部 1 3 に保持される基板 W から飛散した液体を受け止める。

[0076] 処理ユニット 1 1 は、配管 1 7 a、1 7 b、1 7 c、1 7 d、1 7 e を備える。配管 1 7 a － 1 7 e はそれぞれ、第 1 －第 5 ノズル 1 5 a － 1 5 e に接続される。配管 1 7 a の少なくとも一部は、筐体 1 6 の外部に設けられて

もよい。配管17b-17eも、配管17aと同様に配置されてもよい。

[0077] 処理ユニット11は、弁18a、18b、18c、18d、18eを備える。弁18a-18eはそれぞれ、配管17a-17eに設けられる。弁18aは、筐体16の外部に設けられてもよい。弁18b-18eも、弁18aと同様に配置されてもよい。

[0078] 基板処理装置1は、処理液生成ユニット20を備える。処理液生成ユニット20は、配管17aに接続される。処理液生成ユニット20は、配管17aを介して第1ノズル15aに接続される。処理液生成ユニット20は、第1ノズル15aに連通する。

[0079] 処理液生成ユニット20は、処理液を生成する。処理液生成ユニット20は、処理液を第1ノズル15aに送る。第1ノズル15aは、処理液を吐出する。処理液生成ユニット20は、複数の処理ユニット11に対して、処理液を供給してもよい。

[0080] 第1ノズル15aは、本発明における処理液供給部の例である。

[0081] 配管17bは、薬液供給源19bに接続される。薬液供給源19bは、第2ノズル15bに連通接続される。薬液供給源19bは、薬液を第2ノズル15bに送る。第2ノズル15bは、薬液を吐出する。

[0082] 薬液は、例えば、エッチング液である。薬液は、例えば、フッ化水素酸（HF）およびバッファードフッ酸（BHF）の少なくともいずれかを含む。

[0083] 配管17cは、リンス液供給源19cに接続される。リンス液供給源19cは、第3ノズル15cに連通接続される。リンス液供給源19cは、リンス液を第3ノズル15cに送る。第3ノズル15cは、リンス液を吐出する。

[0084] リンス液は、例えば、脱イオン水（DIW）である。

[0085] 配管17dは、置換液供給源19dに接続される。置換液供給源19dは、第4ノズル15dに連通接続される。置換液供給源19dは、置換液を第4ノズル15dに送る。第4ノズル15dは、置換液を吐出する。

[0086] 置換液は、例えば、有機溶剤である。置換液は、例えば、イソプロピルア

ルコール（IPA）である。

[0087] 配管 17 e は、気体供給源 19 e に接続される。気体供給源 19 e は、第 5 ノズル 15 e に連通接続される。気体供給源 19 e は、気体を第 5 ノズル 15 e に送る。第 5 ノズル 15 e は、気体を吐出する。第 5 ノズル 15 e は、気体を吹き出す。

[0088] 気体は、例えば、乾燥ガスである。乾燥ガスは、室温よりも低い露点を有する。露点は、例えば、約 -76°C である。このため、乾燥ガスは、室温では、結露しない。気体は、例えば、空気である。気体は、例えば、圧縮エアである。気体は、例えば、不活性ガスである。気体は、例えば、窒素ガスである。

[0089] 第 5 ノズル 15 e は、本発明における気体供給部の例である。

[0090] 薬液供給源 19 b は、基板処理装置 1 の要素であってもよい。例えば、薬液供給源 19 b は、基板処理装置 1 に含まれる薬液槽であってもよい。あるいは、薬液供給源 19 b は、基板処理装置 1 の要素でなくてもよい。例えば、薬液供給源 19 b は、基板処理装置 1 の外部に設置されるユーティリティ設備であってもよい。同様に、リンス液供給源 19 c、置換液供給源 19 d および気体供給源 19 e はそれぞれ、基板処理装置 1 の要素であってもよいし、基板処理装置 1 の要素でなくてもよい。

[0091] 図 2 を参照する。制御部 10 は、回転駆動部 14 と、弁 18 a - 18 e を制御する。

[0092] <1-3. 処理液>

処理液生成ユニット 20 によって生成される処理液を説明する。処理液は、昇華性物質と溶媒と界面活性剤を含む。処理液は、例えば、昇華性物質と溶媒と界面活性剤のみからなる。

[0093] ここで、「昇華性物質」は、以下の条件 E 1 - E 4 を満たす。

条件 E 1 : 昇華性物質は、昇華性を有する。

条件 E 2 : 昇華性物質は、室温において固体である。

条件 E 3 : 昇華性物質は、室温において溶媒に溶解可能である。

条件 E 4 : 昇華性物質は、室温において 0.01 Pa (絶対圧力) 以上の蒸気圧を有する。

[0094] 条件 E 1 に関し、「昇華性」とは、単体、化合物若しくは混合物が、液体を経ずに、固体から気体、または、気体から固体へと相転移する特性である。

[0095] 条件 E 2 に関して、昇華性物質は、室温で規定される温度範囲にわたって、固体を保つことができることが好ましい。

[0096] 溶媒は、室温で液体である。溶媒は、昇華性物質を溶解する。

[0097] このため、処理液中の昇華性物質は、溶媒に溶解されている。すなわち、処理液は、溶媒と、溶媒に溶解された昇華性物質と、界面活性剤を含む。

[0098] 界面活性剤は、室温で液体である。

[0099] ここで、処理液に含まれる昇華性物質の体積は、処理液に含まれる溶媒の体積よりも小さい。例えば、処理液に含まれる昇華性物質の体積は、処理液に含まれる溶媒の体積の 1% 以上、かつ、処理液に含まれる溶媒の体積の 10% 以下であることが好ましい。言い換えれば、処理液中の昇華性物質および溶媒は、以下の関係を満たすことが好ましい。

(処理中の昇華性物質) : (処理中の溶媒) = 1 : 100 ~ 10 : 100
(体積比)

[0100] 処理液に含まれる界面活性剤の体積は、処理液に含まれる溶媒の体積よりも小さい。例えば、処理液に含まれる界面活性剤の体積は、処理液に含まれる溶媒の体積の 0.01% 以上、かつ、処理液に含まれる溶媒の体積の 10% 以下であることが好ましい。言い換えれば、処理液中の界面活性剤および溶媒は、以下の関係を満たすことが好ましい。

(処理中の界面活性剤) : (処理中の溶媒) = 0.01 : 100 ~ 10 : 100 (体積比)

[0101] 溶媒として選択可能な化合物の群と、界面活性剤として選択可能な化合物の群は、互いに重複してもよい。但し、同じ化合物が、同時に、溶媒および界面活性剤として選択されることは、禁止される。同じ組成を有する化合物

が、同時に、溶媒および界面活性剤として選択されることは、禁止される。例えば、メタノールは、溶媒として選択可能な化合物の群に属し、かつ、界面活性剤として選択可能な化合物の群に属する。例えば、メタノールは、溶媒として選択されることがあり、かつ、界面活性剤としても選択されることがある。しかし、溶媒がメタノールを含むとき、界面活性剤はメタノールを含まない。すなわち、溶媒がメタノールを含むとき、界面活性剤がメタノールを含むことは禁止される。例えば、溶媒がメタノールを含まないとき、界面活性剤はメタノールを含んでもよい。すなわち、溶媒がメタノールを含まないとき、界面活性剤がメタノールを含むことは許容される。

[0102] ここで、処理液は、以下の第1条件F1と第2条件F2を満たす。具体的には、処理液に含まれる界面活性剤および溶媒は、第1条件F1および第2条件F2を満たす。

第1条件F1：界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\text{Log } P_{ow}$ は、 -1 以上、かつ、 1 以下である。

第2条件F2：室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c は、室温における溶媒の蒸気圧 P_b の 0.9 倍以上、かつ、室温における溶媒の蒸気圧 P_b の 3 倍以下である。

[0103] さらに、処理液は、以下の第3条件F3を満たすことが好ましい。具体的には、処理液に含まれる溶媒と昇華性物質は、第3条件F3を満たすことが好ましい。

第3条件F3：室温における溶媒の蒸気圧 P_b は、室温における昇華性物質の蒸気圧 P_a よりも高い。

[0104] さらに、処理液は、以下の第4条件を満たすことが好ましい。具体的には、処理液に含まれる界面活性剤と昇華性物質は、第4条件F4を満たすことが好ましい。

第4条件F4：室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c は、室温における昇華性物質の蒸気圧 P_a よりも高い。

[0105] 図4-11はそれぞれ、処理液に含まれる昇華性物質と溶媒と界面活性剤

を例示する表である。図4-11に示すNo. 1-78は、処理液の番号を示す。No. 1-78の処理液はそれぞれ、第1条件F1および第2条件F2を満たす。図4-11に示すNo. 1-78の処理液はそれぞれ、さらに、第3条件F3を満たす。図4-11に示すNo. 1-78の処理液はそれぞれ、さらに、第4条件F4を満たす。

[0106] 図4、5を参照する。図4、5は、No. 1-20の処理液を示す。昇華性物質は、シクロヘキサノンオキシムである。溶媒と界面活性剤は、以下のa1)-a20)のいずれか1つである。ここで、No. 1の処理液は、シクロヘキサノンオキシムと、a1)に規定される溶媒および界面活性剤を含む処理液に相当する。言い換えれば、No. 1の処理液は、シクロヘキサノンオキシムを含み、かつ、a1)に規定される溶媒および界面活性剤を含む。同様に、No. 2-20の処理液はそれぞれ、シクロヘキサノンオキシムと、a2)-a20)に規定される溶媒および界面活性剤を含む処理液に相当する。

[0107] a1) 溶媒がメタノールであり、かつ、界面活性剤がアセトンである。

a2) 溶媒がエタノールであり、かつ、界面活性剤がメタノールである。

a3) 溶媒がイソプロピルアルコール (IPA) であり、かつ、界面活性剤がメタノールである。

a4) 溶媒がイソプロピルアルコール (IPA) であり、かつ、界面活性剤がエタノールである。

a5) 溶媒がイソプロピルアルコール (IPA) であり、かつ、界面活性剤がtert-ブタノールである。

a6) 溶媒がtert-ブタノールであり、かつ、界面活性剤がメタノールである。

a7) 溶媒がtert-ブタノールであり、かつ、界面活性剤がエタノールである。

a8) 溶媒がtert-ブタノールであり、かつ、界面活性剤がイソプ

ロピルアルコール（IPA）である。

a 9) 溶媒が1-プロパノールであり、かつ、界面活性剤がエタノールである。

a 10) 溶媒が1-プロパノールであり、かつ、界面活性剤がイソプロピルアルコール（IPA）である。

a 11) 溶媒が1-プロパノールであり、かつ、界面活性剤がtert-ブタノールである。

a 12) 溶媒がイソブタノールであり、かつ、界面活性剤が1-プロパノールである。

a 13) 溶媒が1-エトキシ-2-プロパノール（PGE）であり、かつ、界面活性剤が1-プロパノールである。

a 14) 溶媒が1-エトキシ-2-プロパノール（PGE）であり、かつ、界面活性剤がイソブタノールである。

a 15) 溶媒が1-ブタノールであり、かつ、界面活性剤が1-プロパノールである。

a 16) 溶媒が1-ブタノールであり、かつ、界面活性剤がイソブタノールである。

a 17) 溶媒が1-ブタノールであり、かつ、界面活性剤が1-エトキシ-2-プロパノール（PGE）である。

a 18) 溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）であり、かつ、界面活性剤がイソブタノールである。

a 19) 溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）であり、かつ、界面活性剤が1-エトキシ-2-プロパノール（PGE）である。

a 20) 溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）であり、かつ、界面活性剤が1-ブタノールである。

[0108] 図4、5は、室温における昇華性物質の蒸気圧 P_a を示す。図4、5は、室温における溶媒の蒸気圧 P_b を示す。図4、5は、室温における界面活性

剤の蒸気圧 P_c を示す。図 4、5 は、界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\log P_{ow}$ を示す。図 4、5 は、蒸気圧 P_c を蒸気圧 P_b で除した値 G を示す。

[0109] シクロヘキサノンオキシムの蒸気圧 P_a の測定温度は、25 度である。P G E E の蒸気圧 P_b 、 P_c の測定温度は、25 度である。P G E E 以外の溶媒の蒸気圧 P_b の測定温度は、20 度である。P G E E 以外の界面活性剤の蒸気圧 P_c の測定温度は、20 度である。

[0110] N o. 1 - 20 の処理液では、界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\log P_{ow}$ は、-1 以上、かつ、1 以下である。すなわち、界面活性剤が a 1) - a 20) のいずれであっても、界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\log P_{ow}$ は、-1 以上、かつ、1 以下である。よって、N o. 1 - 20 の処理液はそれぞれ、第 1 条件 F 1 を満たす。

[0111] N o. 1 - 20 の処理液において、値 G は 0.9 以上、かつ、3 以下である。すなわち、溶媒と界面活性剤が a 1) - a 20) のいずれであっても、界面活性剤の蒸気圧 P_c は、溶媒の蒸気圧 P_b の 0.9 倍以上、かつ、3 倍以下である。よって、N o. 1 - 20 の処理液はそれぞれ、第 2 条件 F 2 を満たす。

[0112] N o. 1 - 20 の処理液において、溶媒の蒸気圧 P_b は、シクロヘキサノンオキシムの蒸気圧 P_a よりも高い。すなわち、溶媒が a 1) - a 20) のいずれであっても、溶媒の蒸気圧 P_b は、シクロヘキサノンオキシムの蒸気圧 P_a よりも高い。よって、N o. 1 - 20 の処理液はそれぞれ、第 3 条件 F 3 を満たす。

[0113] N o. 1 - 20 の処理液において、界面活性剤の蒸気圧 P_c は、シクロヘキサノンオキシムの蒸気圧 P_a よりも高い。すなわち、界面活性剤が a 1) - a 20) のいずれであっても、界面活性剤の蒸気圧 P_c は、シクロヘキサノンオキシムの蒸気圧 P_a よりも高い。よって、N o. 1 - 20 の処理液はそれぞれ、第 4 条件 F 4 を満たす。

[0114] 図 6、7 を参照する。図 6、7 は、N o. 21 - 40 の処理液を示す。昇

華性物質は、樟脳である。溶媒と界面活性剤は、上述の a 1) - a 20) のいずれか 1 つである。ここで、No. 21 の処理液は、樟脳と、a 1) に規定される溶媒および界面活性剤を含む処理液に相当する。言い換えれば、No. 21 の処理液は、樟脳を含み、かつ、a 1) に規定される溶媒および界面活性剤を含む。同様に、No. 22 - 40 の処理液はそれぞれ、樟脳と、a 2) - a 20) に規定される溶媒および界面活性剤を含む処理液に相当する。

[0115] 図 6、7 は、室温における樟脳の蒸気圧 P_a を示す。樟脳の蒸気圧 P_a の測定温度は、25 度である。

[0116] 上述の通り、界面活性剤が a 1) - a 20) のいずれであっても、界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\log P_{ow}$ は、-1 以上、かつ、1 以下である。このため、No. 21 - 40 の処理液においても、界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\log P_{ow}$ は、-1 以上、かつ、1 以下である。よって、No. 21 - 40 の処理液はそれぞれ、第 1 条件 F 1 を満たす。

[0117] 上述の通り、溶媒と界面活性剤が a 1) - a 20) のいずれであっても、界面活性剤の蒸気圧 P_c は、溶媒の蒸気圧 P_b の 0.9 倍以上、かつ、3 倍以下である。このため、No. 21 - 40 の処理液においても、界面活性剤の蒸気圧 P_c は、溶媒の蒸気圧 P_b の 0.9 倍以上、かつ、3 倍以下である。よって、No. 21 - 40 の処理液はそれぞれ、第 2 条件 F 2 を満たす。

[0118] No. 21 - 40 の処理液において、溶媒の蒸気圧 P_b は、樟脳の蒸気圧 P_a よりも高い。すなわち、溶媒が a 1) - a 20) のいずれであっても、溶媒の蒸気圧 P_b は、樟脳の蒸気圧 P_a よりも高い。よって、No. 21 - 40 の処理液はそれぞれ、第 3 条件 F 3 を満たす。

[0119] No. 21 - 40 の処理液において、界面活性剤の蒸気圧 P_c は、樟脳の蒸気圧 P_a よりも高い。すなわち、界面活性剤が a 1) - a 20) のいずれであっても、界面活性剤の蒸気圧 P_c は、樟脳の蒸気圧 P_a よりも高い。よって、No. 21 - 40 の処理液はそれぞれ、第 4 条件 F 4 を満たす。

[0120] 図 8、9 を参照する。図 8、9 は、No. 41 - 60 の処理液を示す。昇

華性物質は、 ϵ -カプロラクタムである。溶媒と界面活性剤は、上述の a 1) - a 20) のいずれか 1 つである。

[0121] ここで、No. 41 の処理液は、 ϵ -カプロラクタムと、a 1) に規定される溶媒および界面活性剤を含む処理液に相当する。言い換えれば、No. 41 の処理液は、 ϵ -カプロラクタムを含み、かつ、a 1) に規定される溶媒および界面活性剤を含む。同様に、No. 42 - 60 の処理液はそれぞれ、 ϵ -カプロラクタムと、a 2) - a 20) に規定される溶媒および界面活性剤を含む処理液に相当する。

[0122] 図 8、9 は、室温における ϵ -カプロラクタムの蒸気圧 P_a を示す。 ϵ -カプロラクタムの蒸気圧 P_a の測定温度は、25 度である。

[0123] 上述の通り、界面活性剤が a 1) - a 20) のいずれであっても、界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\log P_{ow}$ は、-1 以上、かつ、1 以下である。このため、No. 41 - 60 の処理液においても、界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\log P_{ow}$ は、-1 以上、かつ、1 以下である。よって、No. 41 - 60 の処理液はそれぞれ、第 1 条件 F 1 を満たす。

[0124] 上述の通り、溶媒と界面活性剤が a 1) - a 20) のいずれであっても、界面活性剤の蒸気圧 P_c は、溶媒の蒸気圧 P_b の 0.9 倍以上、かつ、3 倍以下である。このため、No. 41 - 60 の処理液においても、界面活性剤の蒸気圧 P_c は、溶媒の蒸気圧 P_b の 0.9 倍以上、かつ、3 倍以下である。よって、No. 41 - 60 の処理液はそれぞれ、第 2 条件 F 2 を満たす。

[0125] No. 41 - 60 の処理液において、溶媒の蒸気圧 P_b は、 ϵ -カプロラクタムの蒸気圧 P_a よりも高い。すなわち、溶媒が a 1) - a 20) のいずれであっても、溶媒の蒸気圧 P_b は、 ϵ -カプロラクタムの蒸気圧 P_a よりも高い。よって、No. 41 - 60 の処理液はそれぞれ、第 3 条件 F 3 を満たす。

[0126] No. 41 - 60 の処理液において、界面活性剤の蒸気圧 P_c は、 ϵ -カプロラクタムの蒸気圧 P_a よりも高い。すなわち、界面活性剤が a 1) - a 20) のいずれであっても、界面活性剤の蒸気圧 P_c は、 ϵ -カプロラクタ

ムの蒸気圧 P_a よりも高い。よって、No. 41-60の処理液はそれぞれ、第4条件F4を満たす。

[0127] 図10を参照する。図10は、No. 61-69の処理液を示す。昇華性物質は、例えば、シクロヘキサノンオキシム、樟脳および ϵ -カプロラクタムの少なくともいずれかである。溶媒および界面活性剤は、以下のb1)-b9)のいずれか1つである。ここで、No. 61の処理液は、昇華性物質と、b1)に規定される溶媒および界面活性剤を含む処理液に相当する。言い換えれば、No. 61の処理液は、シクロヘキサノンオキシム、樟脳および ϵ -カプロラクタムの少なくともいずれかを含み、かつ、b1)に規定される溶媒および界面活性剤を含む。同様に、No. 62-69の処理液はそれぞれ、昇華性物質と、b2)-b9)に規定される溶媒および界面活性剤を含む処理液に相当する。

[0128] 溶媒および界面活性剤は、以下のb1)-b9)のいずれか1つである。

b1) 溶媒がメタノールであり、かつ、界面活性剤がアセトンである。

b2) 溶媒がエタノールであり、かつ、界面活性剤がメタノールである。

b3) 溶媒がイソプロピルアルコール (IPA) であり、かつ、界面活性剤がメタノール、エタノールおよびtert-ブタノールの少なくともいずれかである。

b4) 溶媒がtert-ブタノールであり、かつ、界面活性剤がメタノール、エタノールおよびイソプロピルアルコール (IPA) の少なくともいずれかである。

b5) 溶媒が1-プロパノールであり、かつ、界面活性剤がエタノール、イソプロピルアルコール (IPA) およびtert-ブタノールの少なくともいずれかである。

b6) 溶媒がイソブタノールであり、かつ、界面活性剤が1-プロパノールである

b7) 溶媒が1-エトキシー2-プロパノール (PGE) であり、か

つ、界面活性剤が１－プロパノールおよびイソブタノールの少なくともいずれかである。

ｂ ８）溶媒が１－ブタノールであり、かつ、界面活性剤が１－プロパノール、イソブタノールおよび１－エトキシ－２－プロパノール（ＰＧＥＥ）の少なくともいずれかである。

ｂ ９）溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）であり、かつ、界面活性剤がイソブタノール、１－エトキシ－２－プロパノール（ＰＧＥＥ）および１－ブタノールの少なくともいずれかである。

[0129] ここで、「少なくともいずれかである」の表現について、説明する。例えば、「Ｍは、Ｍ a、Ｍ bおよびＭ cの少なくともいずれかである」との表現は、以下のｄ １）－ｄ ７）のいずれかであることを意味する。

ｄ １）Ｍは、Ｍ aである。

ｄ ２）Ｍは、Ｍ bである。

ｄ ３）Ｍは、Ｍ cである。

ｄ ４）Ｍは、Ｍ aとＭ bである。

ｄ ５）Ｍは、Ｍ aとＭ cである。

ｄ ６）Ｍは、Ｍ bとＭ cである。

ｄ ７）Ｍは、Ｍ aとＭ bとＭ cである。

Ｍは、例えば、昇華性物質、溶媒、または、界面活性剤である。

Ｍ a、Ｍ b、Ｍ cはそれぞれ、化合物の名称である。

[0130] ｂ １）は、ａ １）と同じである。このため、Ｎ o. ６ １の処理液は、第１－第４条件Ｆ １－Ｆ ４を満たす。同様の理由により、Ｎ o. ６ ２、６ ６の処理液はそれぞれ、第１－第４条件Ｆ １－Ｆ ４を満たす。

[0131] ｂ ３）の溶媒は、ａ ３）－ａ ５）の溶媒と同じである。ｂ ３）の界面活性剤は、ａ ３）－ａ ５）の界面活性剤の少なくともいずれかである。このため、Ｎ o. ６ ３の処理液は、第１－第４条件Ｆ １－Ｆ ４を満たす。同様の理由により、Ｎ o. ６ ４、６ ５、６ ７－６ ９の処理液はそれぞれ、第１－第４条

件 F 1 – F 4 を満たす。

[0132] 図 1 1 を参照する。図 1 1 は、N o. 7 0 – 7 8 の処理液を示す。昇華性物質は、例えば、シクロヘキサノンオキシム、樟脳および ϵ – カプロラクタムの少なくともいずれかである。溶媒および界面活性剤は、以下の c 1) – c 9) のいずれか 1 つである。ここで、N o. 7 0 の処理液は、昇華性物質と、c 1) に規定される溶媒および界面活性剤を含む処理液に相当する。言い換えれば、N o. 7 0 の処理液は、シクロヘキサノンオキシム、樟脳および ϵ – カプロラクタムの少なくともいずれかを含み、かつ、c 1) に規定される溶媒および界面活性剤を含む。同様に、N o. 7 1 – 7 8 の処理液はそれぞれ、昇華性物質と、c 2) – c 9) に規定される溶媒および界面活性剤を含む処理液に相当する。

[0133] 溶媒および界面活性剤は、以下の c 1) – c 9) のいずれか 1 つである。

c 1) 溶媒がメタノールであり、かつ、界面活性剤がアセトンである。

c 2) 溶媒がエタノール、イソプロピルアルコール (I P A) および t e r t – ブタノールの少なくともいずれかであり、かつ、界面活性剤がメタノールである。

c 3) 溶媒がイソプロピルアルコール (I P A) 、 t e r t – ブタノールおよび 1 – プロパノールの少なくともいずれかであり、かつ、界面活性剤がエタノールである。

c 4) 溶媒がイソプロピルアルコール (I P A) および 1 – プロパノールの少なくともいずれかであり、かつ、界面活性剤が t e r t – ブタノールである。

c 5) 溶媒が t e r t – ブタノールおよび 1 – プロパノールの少なくともいずれかであり、かつ、界面活性剤がイソプロピルアルコール (I P A) である。

c 6) 溶媒がイソブタノール、1 – エトキシ – 2 – プロパノール (P G E E) および 1 – ブタノールの少なくともいずれかであり、かつ、界面活性剤が 1 – プロパノールである。

c 7) 溶媒が1-エトキシ-2-プロパノール (P G E E)、1-ブタノールおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) の少なくともいずれかであり、かつ、界面活性剤がイソブタノールである。

c 8) 溶媒が1-ブタノールおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) の少なくともいずれかであり、かつ、界面活性剤が1-エトキシ-2-プロパノール (P G E E) である。

c 9) 溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) であり、かつ、界面活性剤が1-ブタノールである。

[0134] c 1) は、a 1) と同じである。このため、N o. 7 0 の処理液は、第1-第4条件F 1-F 4を満たす。同様の理由により、N o. 7 8 の処理液はそれぞれ、第1-第4条件F 1-F 4を満たす。

[0135] c 2) の界面活性剤は、a 2)、a 3)、a 6) の界面活性剤と同じである。c 2) の溶媒は、a 2)、a 3)、a 6) の溶媒の少なくともいずれかである。このため、N o. 7 1 の処理液は、第1-第4条件F 1-F 4を満たす。同様の理由により、N o. 7 2-7 7 の処理液はそれぞれ、第1-第4条件F 1-F 4を満たす。

[0136] <1-4. 処理液生成ユニット20の構成>

図3を、参照する。処理液生成ユニット20は、昇華性物質と溶媒と界面活性剤を含む処理液を生成する。

[0137] 処理液生成ユニット20は、第1槽21を備える。第1槽21は、第1ノズル15aに連通する。第1槽21は、第1ノズル15aに接続される。第1実施形態では、処理液生成ユニット20は、第1槽21において、処理液を生成する。処理液は、室温の環境の下で生成される。処理液は、常圧の環境の下で生成される。処理液生成ユニット20は、第1槽21において、生成された処理液を貯留する。処理液は、室温の環境の下で保管される。処理液は、常圧の環境の下で保管される。

[0138] 処理液生成ユニット20は、昇華性物質供給部23と溶媒供給部25と界

面活性剤供給部 27 を備える。昇華性物質供給部 23 は、昇華性物質を第 1 槽 21 に供給する。溶媒供給部 25 は、溶媒を第 1 槽 21 に供給する。界面活性剤供給部 27 は、界面活性剤を第 1 槽 21 に供給する。昇華性物質と溶媒と界面活性剤は、第 1 槽 21 において、混合される。これにより、昇華性物質と溶媒と界面活性剤を含む処理液は、生成される。

[0139] 昇華性物質供給部 23 は、例えば、配管 23a と弁 23b を備える。配管 23a は、第 1 槽 21 に連通する。配管 23a は、第 1 槽 21 に接続される。配管 23a は、さらに、昇華性物質供給源 24 に連通する。配管 23a は、昇華性物質供給源 24 に接続される。弁 23b は、配管 23a に設けられる。弁 23b が開くとき、配管 23a は昇華性物質供給源 24 から第 1 槽 21 に昇華性物質を供給する。

[0140] 溶媒供給部 25 は、例えば、配管 25a と弁 25b を備える。配管 25a は、第 1 槽 21 に連通する。配管 25a は、第 1 槽 21 に接続される。配管 25a は、さらに、溶媒供給源 26 に連通する。配管 25a は、溶媒供給源 26 に接続される。弁 25b は、配管 25a に設けられる。弁 25b が開くとき、配管 25a は、溶媒供給源 26 から第 1 槽 21 に溶媒を供給する。

[0141] 界面活性剤供給部 27 は、例えば、配管 27a と弁 27b を備える。配管 27a は、第 1 槽 21 に連通する。配管 27a は、第 1 槽 21 に接続される。配管 27a は、さらに、界面活性剤供給源 28 に連通する。配管 27a は、界面活性剤供給源 28 に接続される。弁 27b は、配管 27a に設けられる。弁 27b が開くとき、配管 27a は、界面活性剤供給源 28 から第 1 槽 21 に界面活性剤を供給する。

[0142] 処理液生成ユニット 20 は、少なくとも 1 つ以上（例えば 2 つ）の第 1 センサ 29 を備える。第 1 センサ 29 は、第 1 槽 21 に貯留される処理液の量を検出する。第 1 センサ 29 は、例えば、第 1 槽 21 に取り付けられる。第 1 センサ 29 は、例えば、第 1 槽 21 に貯留される処理液の液面の高さ位置を検出する。第 1 センサ 29 は、例えば、液面センサである。

[0143] 処理液生成ユニット 20 は、さらに、第 1 ノズル 15a に処理液を送る。

処理液生成ユニット２０は、送液部３１を備える。送液部３１は、処理液を第１槽２１から第１ノズル１５ａに送る。

[0144] 具体的には、送液部３１は、配管３２とポンプ３３とフィルタ３４と継ぎ手３５を備える。配管３２は、第１槽２１に連通する。配管３２は、第１槽２１に接続される。配管３２は、第１槽２１から配管１７ａに延びる。ポンプ３３は、配管３２に設けられる。ポンプ３３は、第１槽２１から配管３２に、処理液を送る。フィルタ３４は、配管３２に設けられる。フィルタ３４は、配管３２を流れる処理液を濾過する。フィルタ３４は、処理液から異物を除去する。継ぎ手３５は、配管３２に接続される。継ぎ手３５は、さらに、配管１７ａに接続される。配管３２と配管１７ａは互いに、継ぎ手３５によって、連通する。配管３２は第１ノズル１５ａに連通する。第１槽２１は、配管３２、１７ａを介して、第１ノズル１５ａに接続される。このため、ポンプ３３は、第１槽２１から配管１７ａ（第１ノズル１５ａ）に、処理液を送る。

[0145] 図２を参照する。制御部１０は、処理液生成ユニット２０を制御する。制御部１０は、処理液生成ユニット２０と、通信可能に電氣的に接続される。

[0146] 制御部１０は、昇華性物質供給部２３と溶媒供給部２５と界面活性剤供給部２７を制御する。制御部１０は、弁２３ｂ、２５ｂ、２７ｂを制御する。

[0147] 制御部１０は、第１センサ２９の検出結果を取得する。

[0148] 制御部１０は、送液部３１を制御する。制御部１０は、ポンプ３３を制御する。

[0149] 制御部１０は、処理液生成ユニット２０を制御するための処理液生成情報を有する。処理液生成情報は、制御部１０の記憶媒体に予め記憶されている。処理液生成情報は、例えば、処理液に含まれる昇華性物質、溶媒および界面活性剤の配合比などを規定する。

[0150] ＜１－５．処理液生成ユニット２０および処理ユニット１１の動作例＞

図１２は、基板処理方法の手順を示すフローチャートである。基板処理方法は、ステップＳ１とステップＳ１１－Ｓ１８を備える。ステップＳ１は、

処理液生成ユニット２０によって実行される。ステップＳ１１－Ｓ１８は、実質的に処理ユニット１１によって実行される。ステップＳ１は、ステップＳ１１－Ｓ１８と並行して実行される。処理液生成ユニット２０および処理ユニット１１は、制御部１０の制御にしたがって、動作する。

[0151] ステップＳ１：処理液生成工程

処理液生成ユニット２０は、処理液を生成する。具体的には、昇華性物質供給部２３は、昇華性物質を第１槽２１に供給する。溶媒供給部２５は、溶媒を第１槽２１に供給する。界面活性剤供給部２７は、界面活性剤を第１槽２１に供給する。これにより、処理液は、第１槽２１において生成される。そして、処理液は、第１槽２１に貯留される。

[0152] 第１センサ２９は、第１槽２１に貯留される処理液の量を検出する。制御部１０は、第１センサ２９の検出結果を監視する。

[0153] 制御部１０は、第１センサ２９の検出結果に基づいて、処理液生成工程を開始し、かつ、停止する。例えば、第１槽２１に貯留される処理液の量が第１閾値よりも小さいとき、制御部１０は、処理液生成工程を開始する。これにより、処理液生成ユニット２０は、処理液の生成を開始する。その結果、第１槽２１に貯留される処理液は、増加する。例えば、第１槽２１に貯留される処理液の量が第２閾値よりも大きいとき、制御部１０は、処理液生成工程を停止する。第２閾値は、第１閾値よりも大きい。これにより、処理液生成ユニット２０は、処理液の生成を止める。その結果、第１槽２１に貯留される処理液の増加は、止まる。第１閾値と第２閾値は、例えば、予め設定されている。第１閾値と第２閾値は、例えば、処理液生成情報に規定されている。

[0154] ステップＳ１１：回転開始工程

基板保持部１３は、基板Ｗを保持する。基板Ｗは、略水平姿勢で、基板保持部１３に保持される。回転駆動部１４は、基板保持部１３を回転させる。基板保持部１３に保持される基板Ｗは、回転を開始する。ステップＳ１２－Ｓ１７は、基板Ｗが回転した状態で、実行される。

[0155] ステップS 1 2 : 薬液供給工程

第2ノズル15bは、基板Wに薬液を供給する。具体的には、弁18bが開く。第2ノズル15bは、基板保持部13に保持される基板Wに、薬液を供給する。第2ノズル15bは、基板Wの上面W1に薬液を吐出する。薬液は、基板Wの上面W1に供給される。そして、弁18bが閉じる。第2ノズル15bは、薬液の供給を停止する。

[0156] ステップS 1 3 : リンス液供給工程

第3ノズル15cは、基板Wにリンス液を供給する。具体的には、弁18cが開く。第3ノズル15cは、基板保持部13に保持される基板Wに、リンス液を供給する。第3ノズル15cは、基板Wの上面W1にリンス液を吐出する。リンス液は、基板Wの上面W1に供給される。リンス液は、基板Wを洗浄する。リンス液は、基板W上から薬液を除去する。そして、弁18cが閉じる。第3ノズル15cは、リンス液の供給を停止する。

[0157] ステップS 1 4 : 置換液供給工程

第4ノズル15dは、基板Wに置換液を供給する。具体的には、弁18dが開く。第4ノズル15dは、基板保持部13に保持される基板Wに、置換液を供給する。第4ノズル15dは、基板Wの上面W1に、置換液を吐出する。置換液は、基板Wの上面W1に供給される。これにより、置換液は、基板W上のリンス液と置き換わる。言い換えれば、置換液は、基板W上からリンス液を除去する。そして、弁18dが閉じる。第4ノズル15dは、置換液の供給を停止する。

[0158] ステップS 1 5 : 処理液供給工程

処理液生成ユニット20は、処理液生成工程によって生成された処理液を第1ノズル15aに送る。具体的には、ポンプ33は、第1槽21から配管17aに、処理液を送る。弁18aが開く。第1ノズル15aは、基板保持部13に保持される基板Wに処理液を供給する。第1ノズル15aは、基板Wの上面W1に、処理液を吐出する。処理液は、基板Wの上面W1に供給される。これにより、処理液は、基板W上の置換液と置き換わる。言い換えれ

ば、処理液は、基板W上から置換液を除去する。そして、ポンプ33は停止する。弁18aは閉じる。第1ノズル15aは、処理液の供給を停止する。

[0159] 図13は、処理液供給工程における基板Wを模式的に示す図である。基板Wは、パターンRを有する。パターンRは、基板Wの表面に形成される。基板Wが基板保持部13に保持されるとき、パターンRは基板Wの上面W1に位置する。基板Wが基板保持部13に保持されるとき、パターンRは上方を向く。

[0160] パターンRは、例えば、処理ユニット11が基板Wを処理する前に形成されてもよい。パターンRは、例えば、薬液供給工程（ステップS12）によって、形成されてもよい。

[0161] パターンRは、凸部W2と凹部Aを有する。凸部W2は、基板Wの一部である。凸部W2は、構造体である。凸部W2は、例えば、シリコン酸化膜（ SiO_2 ）やシリコン窒化膜（ SiN ）やポリシリコン膜で構成される。凸部W2は、上方に隆起する。凹部Aは、凸部W2の側方に隣接する。凹部Aは、空間である。凹部Aは、上方に開放されている。凸部W2は、凹部Aを区画する壁に相当する。

[0162] 処理液Hは、基板Wの上面W1上に位置する。処理液Hは、基板Wの上面W1を覆う膜を形成する。

[0163] 処理液Hは、上面H1を有する。上面H1は、パターンRの全部よりも高い位置に位置する。パターンRの全部は、処理液Hに浸漬される。上面H1は、凸部W2の全部よりも高い位置に位置する。凸部W2の全部は、処理液Hに浸漬される。

[0164] 凹部Aは、処理液Hで満たされる。凹部Aの全部は、処理液Hのみで満たされる。

[0165] なお、置換液は、既に、処理液Hによって、基板Wの上面W1から除去された。このため、置換液は、既に、基板Wの上面W1上に存在しない。置換液は、凹部Aに残らない。

[0166] 気体Jは、処理液Hの上方に位置する。気体Jは、上面H1と接する。上

面H 1は、処理液Hと気体Jの間の気液界面に相当する。凸部W 2は、上面H 1と接しない。このため、処理液Hは、凸部W 2に対してメニスカスを形成しない。よって、処理液Hの表面張力は、凸部W 2に働かない。

[0167] 処理液供給工程は、さらに、処理液Hの上面H 1の高さ位置を調整してもよい。上面H 1の高さ位置は、処理液Hの膜厚に相当する。例えば、第1ノズル15aが処理液Hを基板Wに供給しながら、上面H 1の高さ位置を調整してもよい。例えば、第1ノズル15aが処理液Hの供給を停止した後に、上面H 1の高さ位置を調整してもよい。例えば、基板Wの回転速度を調節することによって、上面H 1の高さ位置を調整してもよい。例えば、基板Wの回転時間を調節することによって、上面H 1の高さ位置を調整してもよい。

[0168] ステップS 16：固化膜形成工程

溶媒および界面活性剤はそれぞれ、基板W 1上の処理液Hから蒸発する。溶媒および界面活性剤はそれぞれ、液体から気体に変化する。溶媒および界面活性剤の蒸発によって、溶媒および界面活性剤はそれぞれ、基板Wから除去される。溶媒および界面活性剤の蒸発によって、昇華性物質は基板W上に析出する。固化膜が、基板W上に形成される。固化膜は、基板Wの上面W 1に形成される。固化膜は、析出した昇華性物質を含む。固化膜は、溶媒および界面活性剤を含まない。固化膜は、固体である。

[0169] 図14は、固化膜形成工程における基板Wを模式的に示す図である。溶媒および界面活性剤が処理液Hから蒸発するに従って、昇華性物質は析出し、固化膜Kが形成される。処理液Hに含まれる溶媒および界面活性剤はそれぞれ基板Wの上面W 1から去り、処理液Hに含まれる昇華性物質は固化膜Kに変わる。

[0170] 上述の通り、処理液は、第3条件F 3を満たす。すなわち、室温における溶媒の蒸気圧 P_b は、室温における昇華性物質の蒸気圧 P_a よりも高い。このため、溶媒は昇華性物質よりも容易に蒸発する。よって、固化膜Kは適切に形成される。

[0171] さらに、処理液は、第4条件F 4を満たす。すなわち、室温における界面

活性剤の蒸気圧 P_c は、室温における昇華性物質の蒸気圧 P_a よりも高い。このため、界面活性剤は昇華性物質よりも容易に蒸発する。よって、固化膜 K は一層適切に形成される。

[0172] 処理液 H は徐々に固化膜 K に変わる。まず、処理液 H の上部が、固化膜 K に変わる。固化膜 K は、処理液 H の上面 H_1 の上方に形成される。固化膜 K は、処理液 H の上面 H_1 を覆う。処理液 H の上面 H_1 の高さ位置は、徐々に低くなる。残った処理液 H は、固化膜 K の下方に位置する。

[0173] 固化膜 K が処理液 H の上面 H_1 を覆った後、処理液 H の上面 H_1 は気体 J と接しない。すなわち、処理液 H は、気体 J と接しない。上面 H_1 が固化膜 K に覆われることによって、処理液 H と気体 J の間の気液界面は、消失する。上面 H_1 は、固化膜 K と接する。気体 J は、固化膜 K と接する。このため、固化膜形成工程では、処理液 H は、凸部 W_2 に有意な力を作用することなく、減少する。溶媒および界面活性剤はそれぞれ、凸部 W_2 に有意な力を作用することなく、基板 W から去る。

[0174] 図 15 は、固化膜形成工程における基板 W を模式的に示す図である。最終的に、処理液 H は、基板 W 上から消失する。液体は、基板 W の上面 W_1 に存在しない。固化膜形成工程の終了時、凹部 A に処理液 H は残らない。凹部 A は、固化膜 K で満たされる。凹部 A の全部は、固化膜 K のみで満たされる。液体は、凹部 A に存在しない。パターン R は、固化膜 K と接する。パターン R は、液体と接しない。凸部 W_2 は、固化膜 K と接する。凸部 W_2 は、液体と接しない。

[0175] ステップ S_{17} : 昇華工程

昇華工程は、固化膜 K を昇華させる。具体的には、弁 $18e$ は開く。第 5 ノズル $15e$ は、基板保持部 13 に保持される基板 W に気体を供給する。第 5 ノズル $15e$ は、基板 W の上面 W_1 に向けて気体を吹き出す。第 5 ノズル $15e$ は、基板 W 上の固化膜 K に気体を供給する。固化膜 K は、昇華する。固化膜 K は、液体を経ずに、固体から気体に変化する。固化膜 K の昇華によって、固化膜 K は基板 W から除去される。そして、弁 $18e$ は閉じる。第 5

ノズル 15 e は、気体の供給を停止する。

[0176] 図 16 は、昇華工程における基板 W を模式的に示す図である。固化膜 K が昇華するに従って、固化膜 K は徐々に減少し、気体 J が凹部 A に入る。

[0177] 固化膜 K が昇華するとき、固化膜 K は液体に変化しない。このため、昇華工程では、液体は、基板 W の上面 W1 に存在しない。液体は、凹部 A に存在しない。パターン R は、液体と接しない。凸部 W2 は、液体と接しない。固化膜 K は、凸部 W2 に有意な力を作用することなく、基板 W の上面 W1 から去る。

[0178] 図 17 は、昇華工程における基板 W を模式的に示す図である。最終的に、固化膜 K は、基板 W の上面 W1 から無くなる。凹部 A は、気体 J で満たされる。凹部 A の全部は、気体 J のみで満たされる。液体は、基板 W の上面 W1 に存在しない。基板 W は、完全に乾燥される。

[0179] 上述した処理液供給工程、固化膜形成工程および昇華工程は、処理液の使用例に相当する。処理液は、室温の環境の下で使用される。処理液は、常圧の環境の下で使用される。

[0180] ステップ S18：回転停止工程

回転駆動部 14 は、基板保持部 13 の回転を停止する。基板保持部 13 に保持される基板 W は、回転を停止する。基板 W は、静止する。処理ユニット 11 は、基板 W に対する処理を終了する。

[0181] <1-6. 第 1 条件 F1 および第 2 条件 F2 の技術的意義>

実験例 1、2 および比較例 1-3 によって、第 1 条件 F1 および第 2 条件 F2 の技術的意義を説明する。

[0182] 実験例 1 は、以下の条件で実行される。実験例 1 は、薬液供給工程とリンス液供給工程と置換液供給工程と処理液供給工程と固化膜形成工程と昇華工程を含む一連の処理を、基板 W に行う。薬液供給工程は、フッ化水素酸を薬液として使用する。リンス液供給工程は、脱イオン水 (DIW) をリンス液として使用する。置換液供給工程は、イソプロピルアルコールを置換液として使用する。

[0183] 処理液供給工程では、界面活性剤の添加量が異なる複数種類の処理液を準備する。具体的には、まず、界面活性剤無添加液を生成する。界面活性剤無添加液は、昇華性物質と溶媒を含み、かつ、界面活性剤を含まない。界面活性剤無添加液は、例えば、昇華性物質と溶媒のみからなる。昇華性物質はシクロヘキサノンオキシムである。溶媒はイソプロピルアルコール（IPA）である。昇華性物質と溶媒の体積比は、以下の通りである。

昇華性物質：溶媒＝2.5：100（体積比）

次に、界面活性剤無添加液に界面活性剤を添加して、処理液を生成する。具体的には、界面活性剤の添加量を変えて、複数種類の処理液を生成する。

[0184] 本明細書では、界面活性剤の添加量Tを、溶媒の体積を基準として、規定する。具体的には、界面活性剤の添加量Tを次のように規定する。

添加量T＝（処理液に含まれる界面活性剤の体積）／（処理液に含まれる溶媒の体積）＊100[vol%]

100vol%は、処理液中の溶媒の体積に相当する。

[0185] 界面活性剤無添加液における界面活性剤の添加量Tは、0.00である。

[0186] 8種類の処理液が準備される。界面活性剤の添加量Tは、8種類の処理液の間で異なる。各処理液における界面活性剤の添加量Tはそれぞれ、0.01、0.05、0.10、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00である。

[0187] 実験例1では、界面活性剤はtert-ブタノールである。したがって、実験例1では、処理液は、シクロヘキサノンオキシムを昇華性物質として、イソプロピルアルコール（IPA）を溶媒として、tert-ブタノールを界面活性剤として含む。

[0188] 実験例1の処理液は、図4に示すNo.5の処理液に相当する。言い換えれば、実験例1の処理液は、シクロヘキサノンオキシムと、a5)に規定される溶媒および界面活性剤を含む処理液に相当する。

[0189] 処理液供給工程は、いずれか1種の処理液を使用した。したがって、実験例1では、処理液の種類の数だけ、基板Wに一連の処理を行う。そして、処

理液の種類ごとに、一連の処理が行われた複数の基板Wを得た。

[0190] 他方、処理液供給工程において、処理液に代えて界面活性剤無添加液を使用し、基板Wに一連の処理を行った。

[0191] 実験例2は、以下の条件で実行される。界面活性剤はメタノールである。これ以外は、実験例1と同じである。

[0192] 実験例2の処理液は、図4に示すNo. 3の処理液に相当する。言い換えれば、実験例2の処理液は、シクロヘキサノンオキシムと、a3)に規定される溶媒および界面活性剤を含む処理液に相当する。

[0193] 比較例1は、以下の条件で実行される。界面活性剤は、シクロヘキサンである。これ以外は、実験例1と同じである。

[0194] 比較例1の処理液は、第2、第3、第4条件F2、F3、F4を満たすが、第1条件F1を満たさない。界面活性剤がシクロヘキサンの場合、界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\text{LOG } P_{ow}$ は、1よりも大きい。具体的には、シクロヘキサンのオクタノール／水分配係数 $\text{LOG } P_{ow}$ は、約3である。

[0195] 比較例2は、以下の条件で実行される。界面活性剤は、アセトンである。これ以外は、実験例1と同じである。

[0196] 比較例2の処理液は、第1、第3、第4条件F1、F3、F4を満たすが、第2条件F2を満たさない。溶媒がイソプロピルアルコール（IPA）であり、かつ、界面活性剤がアセトンである場合、室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c は、室温における溶媒の蒸気圧 P_b の3倍よりも大きい。具体的には、室温におけるイソプロピルアルコール（IPA）の蒸気圧 P_b は、4.4 kPaである。室温におけるアセトンの蒸気圧 P_c は、24 kPaである。室温におけるアセトンの蒸気圧 P_c は、室温におけるイソプロピルアルコール（IPA）の蒸気圧 P_b の約5倍である。

[0197] 比較例3は、以下の条件で実行される。界面活性剤は、1-ブタノールである。これ以外は、実験例1と同じである。

[0198] 比較例3の処理液は、第1、第3、第4条件F1、F3、F4を満たすが

、第2条件F2を満たさない。溶媒がイソプロピルアルコール（IPA）であり、界面活性剤が1-ブタノールである場合、室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c は、室温における溶媒の蒸気圧 P_b の0.9倍よりも小さい。具体的には、室温におけるイソプロピルアルコール（IPA）の蒸気圧 P_b は、4.4 kPaである。室温における1-ブタノールの蒸気圧 P_c は、0.7 kPaである。このため、室温における1-ブタノールの蒸気圧 P_c は、室温におけるイソプロピルアルコール（IPA）の蒸気圧 P_b の約0.2倍である。

[0199] 実験例1、2および比較例1-3で処理された各基板Wを、以下の評価基準で、評価する。観察者は、基板W上の測定点を観察する。各測定点は、基板W上の任意の位置の微小領域である。各測定点は、走査型電子顕微鏡によって50,000倍に拡大される。観察者は、各測定点において、凸部W2の数N、および、倒壊した凸部W2の数nを計数する。ここで、数nは、数N以下である。観察者は、各測定点における倒壊率を算出する。さらに、基板Wごとに、倒壊率の平均値を算出する。

[0200] 倒壊率は、次式の通り、数N、nによって規定される。

$$(\text{各測定点における倒壊率}) = n / N * 100 \quad (\%)$$

倒壊率の平均値（％）は、各測定点における倒壊率の和を、測定点の数で除した値である。

[0201] さらに、次式により、倒壊指数を算出する。

$$\text{倒壊指数} = (\text{倒壊率の平均値}) / (\text{界面活性剤無添加液を使用したときの倒壊率の平均値})$$

[0202] より具体的には、次式により、倒壊指数を算出する。

$$\text{倒壊指数} = (\text{処理液を使用したときの倒壊率の平均値}) / (\text{界面活性剤無添加液を使用したときの倒壊率の平均値})$$

[0203] 倒壊指数が1未満であることは、界面活性剤無添加液を使用したときの倒壊率に比べて倒壊率は改善されたことを意味する。すなわち、倒壊指数が1未満であるとき、パターンRの倒壊率は抑制されたと言える。倒壊指数が1

よりも大きいことは、界面活性剤無添加液を使用したときの倒壊率に比べて倒壊率が悪化したことを意味する。すなわち、倒壊指数が1よりも大きいとき、パターンRの倒壊率は高くなったと言える。

[0204] 図18は、実験例1、2および比較例1-3によって処理された各基板Wの評価を示す表である。具体的には、図18は、界面活性剤の添加量Tと倒壊指数の関係を示す。

[0205] 実験例1では、添加量Tが0.01vol%から10vol%において、倒壊指数は実質的に1未満である。したがって、実験例1では、パターンRの倒壊率は抑制された。添加量Tが0.01vol%から0.1vol%の範囲では、添加量Tが増加するにしたがって、倒壊指数は低下する。添加量Tが0.1vol%から10vol%の範囲では、添加量Tが増加するにしたがって、倒壊指数は増加する。添加量Tが0.1vol%であるとき、倒壊指数は0.47である。0.47は、実験例1の倒壊指数の最低値である。

[0206] 実験例2では、添加量Tが0.01vol%から10vol%において、倒壊指数は1未満である。したがって、実験例2では、パターンRの倒壊率は抑制された。添加量Tが0.01vol%から1.0vol%の範囲では、添加量Tが増加するにしたがって、倒壊指数は低下する。添加量Tが1.0vol%から10vol%の範囲では、添加量Tが増加するにしたがって、倒壊指数は増加する。添加量Tが1.0vol%であるとき、倒壊指数は0.31である。0.31は、実験例2の倒壊指数の最低値である。

[0207] 比較例1では、添加量Tが0.05vol%から10vol%の範囲の半分以上において、倒壊指数は、著しく大きい。したがって、比較例1では、パターンRの倒壊率は悪化した。比較例1では、添加量Tが0.05vol%から10vol%において、倒壊指数は、1未満の値と、1よりも著しく大きな値の間に、上下変動を繰り返す。

[0208] 比較例2では、添加量Tが0.01vol%から10vol%の範囲のほとんどにおいて、倒壊指数は1よりも大きい。したがって、比較例2では、

パターンRの倒壊率は悪化した。添加量Tが0.01vol%から0.1vol%の範囲では、倒壊指数は、1未満の値と、1よりも大きな値の間で、上下変動を繰り返す。添加量Tが5vol%から10vol%の範囲では、倒壊指数は著しく大きい。

[0209] 比較例3では、添加量Tが0.50vol%から10vol%において、倒壊指数は1よりも著しく大きい。したがって、比較例3では、パターンRの倒壊率は悪化した。

[0210] <1-7. 第1条件F1と基板Wの乾燥との間の関係>

比較例1に示す通り、界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\text{LOG } P_{ow}$ が1よりも大きいとき、パターンRの倒壊率が高くなる。この現象は、処理液供給工程の終了時において処理液の液膜が過度に大きいことに起因すると、本発明者等は推察する。以下、比較例1の場合に想定されるメカニズムを説明する。

[0211] 図19、20、21はそれぞれ、パターンRの倒壊のメカニズムを説明する図である。図19は、処理液供給工程における基板Wを模式的に示す図である。図20は、固化膜形成工程における基板Wを模式的に示す図である。図21は、昇華工程における基板Wを模式的に示す図である。図19-21は、比較例1の場合を示す。図19-21は、界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\text{LOG } P_{ow}$ が1よりも大きい場合を示す。

[0212] 図19を参照する。界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\text{LOG } P_{ow}$ が1よりも大きいとき、処理液Hは強い疎水性を有する。凸部W2は疎水性である。このため、処理液Hと基板Wとの間の親和性は、過度に高い。よって、処理液供給工程では、基板W上に形成される処理液Hの膜厚は、過度に大きくなり易い。例えば、処理液Hの膜厚は、パターンRの高さよりも過度に大きくなり易い。例えば、処理液Hの膜厚は、凸部W2の高さよりも過度に大きくなり易い。

[0213] さらに、処理液Hと基板Wとの間の親和性が高い。このため、処理液供給工程では、処理液Hの膜厚を薄くし難い。処理液供給工程では、処理液Hの

膜厚を調整し難い。

[0214] 図20を参照する。その結果、固化膜形成工程では、基板W上に形成される固化膜Kの厚みは、過度に大きくなり易い。例えば、固化膜Kの厚みは、パターンRの高さよりも過度に大きくなり易い。例えば、固化膜Kの厚みは、凸部W2の高さよりも過度に大きくなり易い。

[0215] 図21を参照する。その結果、昇華工程では、固化膜Kが昇華するとき、凸部W2（パターンR）は倒壊する。例えば、隣り合う2つの凸部W2は、くっつく。

[0216] 他方、界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\text{LOG } P_{ow}$ が -1 よりも小さいときも、パターンRの倒壊率が高くなると考えられる。この現象は、処理液供給工程の終了時、凹部Aに置換液が残ることに起因すると、本発明者等は推察する。以下、界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\text{LOG } P_{ow}$ が -1 よりも小さい場合に想定されるメカニズムを説明する。

[0217] 図22、23、24はそれぞれ、パターンRの倒壊のメカニズムを説明する図である。図22は、処理液供給工程における基板Wを模式的に示す図である。図23は、固化膜形成工程における基板Wを模式的に示す図である。図24は、昇華工程における基板Wを模式的に示す図である。図22-24は、界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\text{LOG } P_{ow}$ が -1 よりも小さい場合を示す。

[0218] 図22を参照する。界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\text{LOG } P_{ow}$ が -1 よりも小さいとき、処理液Hは強い親水性を有する。上述の通り、凸部W2は疎水性である。このため、処理液Hと基板Wとの間の親和性は、過度に低い。よって、例えば、処理液Hは、凹部Aに十分に入り難い。例えば、処理液Hは、基板W上から置換液Lを十分に除去できない。その結果、処理液供給工程が終了する時、置換液Lは、液体として、凹部Aに残る。処理液供給工程の終了時においても、凹部Aの全部は処理液Hのみで満たされない。

[0219] 図23を参照する。その結果、固化膜形成工程では、凹部Aの全部は、固

化膜Kのみで満たされない。言い換えれば、固化膜Kは凹部Aの全部に形成されない。固化膜形成工程の終了時においても、置換液Lは、液体として、凹部Aに存在する。

[0220] 図24を参照する。昇華工程では、固化膜Kが昇華する。固化膜Kが昇華した後も、置換液Lは、凹部Aに残る。置換液Lは、上面L1を有する。固化膜Kが昇華した後、上面L1は気体Jと接する。上面L1は、置換液Lと気体Jの間の気液界面となる。上面L1は、凸部W2と接する。このため、置換液Lは、凸部W2に対してメニスカスを形成する。よって、置換液Lの表面張力が、凸部W2に働く。置換液Lは、凸部W2に有意な力を作用させる。その結果、凸部W2（パターンR）は倒壊する。

[0221] 上述の通り、界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\text{LOG } P_{ow}$ が1よりも大きい場合であっても、-1よりも小さい場合であっても、パターンRの倒壊は抑制されない。むしろ、パターンRの倒壊は悪化する。よって、処理液Hが第1条件F1を満たさないとき、基板Wを適切に乾燥できない。

[0222] これに対して、上述の通り、実験例1、2では、処理液Hは第1条件F1を満たす。このため、処理液Hは、基板Wに対して適度な親和性を有する。よって、実験例1、2では、パターンRの倒壊率は好適に抑制される。すなわち、実験例1、2では、パターンRを保護しつつ、基板Wを適切に乾燥できる。

[0223] より詳しく言えば、界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\text{LOG } P_{ow}$ が-1以上、かつ、1以下である場合、界面活性剤は、両親媒性を有する。すなわち、界面活性剤は、疎水性と親水性の両方を有する。このため、界面活性剤は、基板Wに対する親和性と、昇華性物質に対する親和性を有する。例えば、界面活性剤と基板Wの間の親和性は、昇華性物質と基板Wの間の親和性よりも高い。例えば、界面活性剤と昇華性物質の間の親和性は、昇華性物質と基板Wの間の親和性よりも高い。よって、昇華性物質と基板Wの間の親和性は、界面活性剤を介して、向上する。その結果、処理液Hは、基板Wに対して適度な親和性を有する。

[0224] <1-8. 第2条件F2と基板Wの乾燥との間の関係>

比較例2に示す通り、室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c が室温における溶媒の蒸気圧 P_b の3倍よりも大きいとき、パターンRの倒壊率が高くなる。この現象は、処理液供給工程の終了時、凹部Aに置換液Lが残ることに起因すると、本発明者等は推察する。以下、室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c が室温における溶媒の蒸気圧 P_b の3倍よりも大きい場合に想定されるメカニズムを説明する。

[0225] 便宜上、図22を参照する。界面活性剤は過度に大きな蒸気圧 P_c を有する。具体的には、室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c は、室温における溶媒の蒸気圧 P_b の3倍よりも大きい。このため、処理液供給工程において基板Wに処理液Hを供給した直後から、界面活性剤は蒸発し始める。処理液Hが基板Wと十分に接するまで、界面活性剤は処理液H中にとどまらないおそれがある。処理液Hが基板Wと十分に接する前に、界面活性剤が蒸発するおそれがある。処理液Hが基板Wと十分に接する前に、処理液Hと基板Wの間の親和性が有意に低下するおそれがある。よって、処理液Hは、基板W上から置換液Lを十分に除去できない。処理液供給工程が終了する時、置換液Lは、液体として、凹部Aに残る。処理液供給工程の終了時においても、凹部Aの全部は処理液Hのみで満たされない。

[0226] 便宜上、図23を参照する。その結果、固化膜形成工程では、凹部Aの全部は、固化膜Kのみで満たされない。固化膜形成工程の終了時においても、置換液Lは、液体として、凹部Aに存在する。

[0227] 便宜上、図24を参照する。固化膜Kが昇華した後も、置換液Lは、凹部Aに残る。上面L1は、置換液Lと気体Jの間の気液界面となる。上面L1は、凸部W2と接する。よって、置換液Lの表面張力が、凸部W2に働く。その結果、凸部W2（パターンR）は倒壊する。

[0228] 比較例3に示す通り、室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c が室温における溶媒の蒸気圧 P_b の0.9倍よりも小さいとき、パターンRの倒壊率が高くなる。この現象は、固化膜形成工程の終了時、凹部Aに処理液Hが残るこ

とに起因すると、本発明者等は推察する。以下、室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c が室温における溶媒 P_b の蒸気圧の 0.9 倍よりも小さい場合に想定されるメカニズムを説明する。

[0229] 図 25、26 はそれぞれ、パターン R の倒壊のメカニズムを説明する図である。図 25 は、固化膜形成工程における基板 W を模式的に示す図である。図 26 は、昇華工程における基板 W を模式的に示す図である。図 25 - 26 は、比較例 3 の場合を示す。図 25 - 26 は、界面活性剤の蒸気圧 P_c が過度に低い場合を示す。具体的には、図 25 - 26 では、室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c は、室温における溶媒 P_b の蒸気圧の 0.9 倍よりも小さい。

[0230] 処理液供給工程の終了時、凹部 A に置換液 L が残らないと仮定する。この場合、処理液供給工程の終了時、凹部 A の全部は処理液 H のみで満たされる（図 13 参照）。

[0231] 図 25 を参照する。固化膜形成工程では、溶媒は処理液 H から蒸発する。但し、処理液 H に含まれる界面活性剤は蒸発し難い。界面活性剤の蒸気圧 P_c は、過度に低いからである。処理液 H に含まれる全ての溶媒が蒸発した後も、界面活性剤を含む処理液 H は凹部 A に残る。その結果、固化膜形成工程の終了時において、凹部 A に処理液 H が残る。固化膜 K は、凹部 A の全部に形成されない。

[0232] 図 26 を参照する。昇華工程では、固化膜 K が昇華する。固化膜 K が昇華した後も、処理液 H は凹部 A に残る。固化膜 K が昇華した後、処理液 H の上面 H1 は気体 J と接する。固化膜 K が昇華した後、上面 H1 は、処理液 H と気体 J の間の気液界面となる。上面 H1 は、凸部 W2 と接する。このため、処理液 H は、凸部 W2 に対してメニスカスを形成する。よって、処理液 H の表面張力が、凸部 W2 に働く。処理液 H は、凸部 W2 に有意な力を作用させる。その結果、凸部 W2（パターン R）は倒壊する。

[0233] 上述の通り、室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c が室温における溶媒の蒸気圧 P_b の 3 倍よりも大きい場合、パターン R の倒壊は抑制されない。む

しろ、パターンRの倒壊は悪化する。室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c が室温における溶媒の蒸気圧 P_b の0.9倍よりも小さい場合も、パターンRの倒壊は抑制されない。むしろ、パターンRの倒壊は悪化する。よって、処理液Hが第2条件F2を満たさないとき、基板Wを適切に乾燥できない。

[0234] これに対して、上述の通り、実験例1、2では、処理液Hは第2条件F2を満たす。このため、界面活性剤は、適度な蒸気圧 P_c を有する。よって、実験例1、2では、パターンRの倒壊率は好適に抑制される。すなわち、実験例1、2では、パターンRを保護しつつ、基板Wを適切に乾燥できる。

[0235] <1-9. 界面活性剤の添加量Tと基板Wの乾燥との間の関係>

実験例1では、添加量Tが0.1vol%から10vol%の範囲においても、倒壊指数は実質的に1未満である。ただし、実験例1では、添加量Tが0.1vol%から10vol%の範囲では、添加量Tが増加するにしたがって、倒壊指数は増加した。実験例2では、添加量Tが1.0vol%から10vol%の範囲においても、倒壊指数は1未満である。ただし、実験例2では、添加量Tが1.0vol%から10vol%の範囲では、添加量Tが増加するにしたがって、倒壊指数は増加した。この現象は、処理液供給工程の終了時において処理液Hの液膜がやや大きいことに起因すると、本発明者等は推察する。以下、添加量Tが増加した場合に想定されるメカニズムを説明する。

[0236] 添加量Tが増加するにしたがって、処理液Hと基板Wの間の親和性は高くなる。このため、添加量Tが増加するにしたがって、処理液供給工程において形成される処理液Hの膜厚は大きくなる。添加量Tが増加するにしたがって、処理液Hの膜厚は薄くなりにくい。その結果、添加量Tが増加するにしたがって、固化膜形成工程において形成される固化膜Kの膜厚は大きくなる。そして、昇華工程では、固化膜Kが昇華するとき、凸部W2（パターンR）はやや倒壊し易くなる。

[0237] したがって、界面活性剤の添加量Tを適切に選択することが好ましい。これにより、パターンRの倒壊を一層好適に抑制できる。

[0238] 例えば、界面活性剤の添加量 T は、処理液 H に含まれる溶媒の体積の $10\text{ vol}\%$ 以下であることが好ましい。言い換えれば、処理液 H に含まれる界面活性剤の体積は、処理液 H に含まれる溶媒の体積の 10% 以下であることが好ましい。

[0239] 他方、実験例 1、2 では、界面活性剤の添加量 T が $0.01\text{ vol}\%$ であっても、パターン R の倒壊は十分に抑制された。例えば、実験例 1 では、界面活性剤の添加量 T が $0.01\text{ vol}\%$ のとき、倒壊指数は 0.68 であった。例えば、実験例 2 では、界面活性剤の添加量 T が $0.01\text{ vol}\%$ のとき、倒壊指数は 0.72 であった。

[0240] したがって、例えば、界面活性剤の添加量 T は、処理液 H に含まれる溶媒の体積の $0.01\text{ vol}\%$ 以上であることが好ましい。言い換えれば、処理液 H に含まれる界面活性剤の体積は、処理液 H に含まれる溶媒の体積の 0.01% 以上であることが好ましい。

[0241] <1-10. 第 1 実施形態の効果>

基板処理方法は、処理液供給工程と固化膜形成工程と昇華工程を含む。処理液供給工程は、基板 W に処理液 H を供給する。処理液 H は、昇華性物質と溶媒と界面活性剤を含む。固化膜形成工程は、基板 W 上の処理液 H から溶媒および界面活性剤を蒸発させる。固化膜形成工程は、基板 W 上に固化膜 K を形成する。固化膜 K は、昇華性物質を含む。昇華工程は、固化膜 K を昇華させる。

[0242] 処理液 H は、第 1 条件 $F1$ を満たす。具体的には、界面活性剤のオクタノール／水分配係数 $\text{LOG } P_{ow}$ は、 -1 以上、かつ、 1 以下である。このため、処理液 H は、基板 W に対して適度な親和性を有する。よって、界面活性剤は、昇華性物質と基板 W の間の親和性を向上させる。したがって、処理液供給工程は、基板 W に処理液 H を適切に供給できる。例えば、処理液供給工程では、処理液 H は基板 W の上面 $W1$ と十分に接する。言い換えれば、処理液供給工程では、処理液 H は基板 W の上面 $W1$ と十分に馴染む。基板 W がパターン R を有する場合であっても、処理液 H はパターン R と十分に接する。

例えば、処理液Hは凹部Aに容易に入る。例えば、処理液Hは基板Wから置換液Lを好適に除去する。さらに、処理液Hの膜厚は過度に大きくならない。処理液Hの膜厚は容易に調整される。

[0243] 処理液は、第2条件F2を満たす。具体的には、室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c は、室温における溶媒の蒸気圧 P_b の0.9倍以上、かつ、3倍以下である。

[0244] 室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c は、室温における溶媒の蒸気圧 P_b の3倍以下である。このため、室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c は、過度に高くない。したがって、処理液供給工程は、基板Wに処理液Hを一層適切に供給できる。例えば、処理液供給工程では、界面活性剤は、蒸発せずに処理液H中にとどまり、処理液Hを基板Wに十分に接触させる。このため、処理液供給工程では、処理液Hは、十分に、かつ、確実に、基板Wと接する。例えば、処理液供給工程では、処理液Hは、基板W上から置換液Lを十分に除去できる。例えば、処理液供給工程の終了時、置換液Lが凹部Aに残ることを、処理液Hは好適に防止できる。

[0245] さらに、室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c は、室温における溶媒の蒸気圧 P_b の0.9倍以上である。このため、室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c は、過度に低くない。よって、固化膜形成工程では、界面活性剤は適切に蒸発する。界面活性剤が適切に蒸発するので、昇華性物質は適切に析出する。したがって、固化膜形成工程は、基板W上に固化膜Kを適切に形成できる。例えば、固化膜形成工程の終了時、処理液Hが凹部Aに残ることは好適に抑制される。その結果、昇華工程においても、パターンRを好適に保護できる。

[0246] まとめると、処理液Hは第1条件F1および第2条件F2を満たすので、処理液供給工程は、基板Wに処理液Hを適切に供給できる。処理液Hは第2条件を満たすので、固化膜形成工程は、基板W上に固化膜Kを適切に形成できる。よって、第1実施形態の基板処理方法によれば、基板Wを適切に乾燥できる。

- [0247] 処理液は、第3条件F3を満たす。具体的には、室温における溶媒の蒸気圧 P_b は、室温における昇華性物質の蒸気圧 P_a よりも高い。このため、溶媒は昇華性物質よりも容易に蒸発する。よって、溶媒が蒸発することにより、昇華性物質は一層適切に析出する。したがって、固化膜形成工程は、基板W上に固化膜Kを一層適切に形成できる。
- [0248] 処理液は、第4条件F4を満たす。具体的には、室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c は、室温における昇華性物質の蒸気圧 P_a よりも高い。このため、界面活性剤は昇華性物質よりも容易に蒸発する。よって、界面活性剤が蒸発することにより、昇華性物質は一層適切に析出する。したがって、固化膜形成工程は、基板W上に固化膜Kを一層適切に形成できる。
- [0249] 処理液Hは、基板Wの乾燥に用いられる。処理液Hは、昇華性物質と溶媒と界面活性剤を含む。
- [0250] 処理液Hは、第1条件F1を満たす。このため、処理液Hは、基板Wに対して適度な親和性を有する。よって、例えば、処理液Hが基板Wに供給された場合、処理液Hは基板Wと十分に接する。
- [0251] 処理液Hは、第2条件F2を満たす。このため、室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c は、過度に高くない。よって、例えば、処理液Hが基板Wに供給された場合、処理液Hは、十分に、かつ、確実に、基板Wと接する。さらに、室温における界面活性剤の蒸気圧 P_c は、過度に低くない。よって、界面活性剤は適切に蒸発する。界面活性剤が適切に蒸発するので、昇華性物質は適切に析出し、固化膜Kは適切に形成される。
- [0252] 以上の通り、処理液Hは第1条件F1および第2条件F2を満たす。このため、処理液Hによれば、基板Wを適切に乾燥できる。
- [0253] 処理液Hは、第3条件F3を満たす。このため、溶媒は昇華性物質よりも容易に蒸発する。よって、溶媒が蒸発することにより、昇華性物質は一層適切に析出し、固化膜Kは一層適切に形成される。
- [0254] 処理液Hは、第4条件F4を満たす。このため、界面活性剤は昇華性物質よりも容易に蒸発する。よって、界面活性剤が蒸発することにより、昇華性

物質は一層適切に析出し、固化膜Kは一層適切に形成される。

[0255] 例えば、昇華性物質は、シクロヘキサノンオキシム、樟脳および ε -カプロラクタムのいずれか1つである。溶媒および界面活性剤は、上述のa1) - a20)のいずれか1つである。昇華性物質と溶媒と界面活性剤がこのように規定される場合、処理液Hは、第1条件F1および第2条件F2を好適に満たす。言い換えれば、No. 1-60の処理液Hはそれぞれ、第1条件F1および第2条件F2を好適に満たす。よって、基板処理方法は、基板Wを適切に乾燥できる。処理液Hを用いることによって、基板Wを適切に乾燥できる。

[0256] 昇華性物質と溶媒と界面活性剤がこのように規定される場合、処理液Hは、さらに、第3条件F3を好適に満たす。言い換えれば、No. 1-60の処理液Hはそれぞれ、さらに、第3条件F3を好適に満たす。よって、基板処理方法は、基板Wを一層適切に乾燥できる。処理液Hを用いることによって、基板Wを一層適切に乾燥できる。

[0257] 昇華性物質と溶媒と界面活性剤がこのように規定される場合、処理液Hは、さらに、第4条件F4を好適に満たす。言い換えれば、No. 1-60の処理液Hはそれぞれ、さらに、第4条件F4を好適に満たす。よって、基板処理方法は、基板Wを一層適切に乾燥できる。処理液Hを用いることによって、基板Wを一層適切に乾燥できる。

[0258] 例えば、昇華性物質は、シクロヘキサノンオキシム、樟脳および ε -カプロラクタムの少なくともいずれかである。溶媒および界面活性剤は、上述のb1) - b9)のいずれか1つである。昇華性物質と溶媒と界面活性剤がこのように規定される場合、処理液Hは、第1条件F1および第2条件F2を好適に満たす。言い換えれば、No. 61-69の処理液Hはそれぞれ、第1条件F1および第2条件F2を好適に満たす。よって、基板処理方法は、基板Wを適切に乾燥できる。処理液Hを用いることによって、基板Wを適切に乾燥できる。

[0259] 昇華性物質と溶媒と界面活性剤がこのように規定される場合、処理液Hは

、さらに、第3条件F 3を好適に満たす。言い換えれば、No. 61-69の処理液Hはそれぞれ、さらに、第3条件F 3を好適に満たす。よって、基板処理方法は、基板Wを一層適切に乾燥できる。処理液Hを用いることによって、基板Wを一層適切に乾燥できる。

[0260] 昇華性物質と溶媒と界面活性剤がこのように規定される場合、処理液Hは、さらに、第4条件F 4を好適に満たす。言い換えれば、No. 61-69の処理液Hはそれぞれ、さらに、第4条件F 4を好適に満たす。よって、基板処理方法は、基板Wを一層適切に乾燥できる。処理液Hを用いることによって、基板Wを一層適切に乾燥できる。

[0261] 昇華性物質は、シクロヘキサノンオキシム、樟脳および ϵ -カプロラクタムの少なくともいずれかである。溶媒および界面活性剤は、上述のc 1) - c 9)のいずれか1つである。昇華性物質と溶媒と界面活性剤がこのように規定される場合、処理液Hは、第1条件F 1および第2条件F 2を好適に満たす。言い換えれば、No. 70-78の処理液Hはそれぞれ、第1条件F 1および第2条件F 2を好適に満たす。よって、基板処理方法は、基板Wを適切に乾燥できる。処理液Hを用いることによって、基板Wを適切に乾燥できる。

[0262] 昇華性物質と溶媒と界面活性剤がこのように規定される場合、処理液Hは、さらに、第3条件F 3を好適に満たす。言い換えれば、No. 70-78の処理液Hはそれぞれ、さらに、第3条件F 3を好適に満たす。よって、基板処理方法は、基板Wを一層適切に乾燥できる。処理液Hを用いることによって、基板Wを一層適切に乾燥できる。

[0263] 昇華性物質と溶媒と界面活性剤がこのように規定される場合、処理液Hは、さらに、第4条件F 4を好適に満たす。言い換えれば、No. 70-78の処理液Hはそれぞれ、さらに、第4条件F 4を好適に満たす。よって、基板処理方法は、基板Wを一層適切に乾燥できる。処理液Hを用いることによって、基板Wを一層適切に乾燥できる。

[0264] 処理液Hに含まれる昇華性物質の体積は、処理液Hに含まれる溶媒の体積

よりも小さい。よって、基板処理方法は、基板Wを一層適切に乾燥できる。
処理液Hを用いることによって、基板Wを一層適切に乾燥できる。

[0265] 処理液Hに含まれる昇華性物質の体積は、処理液Hに含まれる溶媒の体積の1%以上、かつ、処理液Hに含まれる溶媒の体積の10%以下である。このため、処理液Hは、適度な量の昇華性物質を含む。よって、基板処理方法は、基板Wを一層適切に乾燥できる。処理液Hを用いることによって、基板Wを一層適切に乾燥できる。

[0266] 処理液Hに含まれる界面活性剤の体積は、処理液Hに含まれる溶媒の体積よりも小さい。よって、基板処理方法は、基板Wを一層適切に乾燥できる。処理液Hを用いることによって、基板Wを一層適切に乾燥できる。

[0267] 処理液Hに含まれる界面活性剤の体積は、処理液Hに含まれる溶媒の体積の0.01%以上、かつ、10%以下である。すなわち、処理液H中の溶媒の体積を100vol%として、界面活性剤の添加量Tは0.01vol%以上、かつ、10vol%以下である。このため、処理液Hは、適度な量の界面活性剤を含む。したがって、処理液Hは、基板Wに対して適度な親和性を有する。よって、基板処理方法は、基板Wを一層適切に乾燥できる。処理液Hを用いることによって、基板Wを一層適切に乾燥できる。

[0268] 基板Wは、パターンRを有する。パターンRは、基板Wの表面に形成される。パターンRは、基板Wの上面W1に形成される。基板WがパターンRを有する場合であっても、基板処理方法は、パターンRを保護しつつ、基板Wを適切に乾燥できる。例えば、基板処理方法は、パターンRの倒壊を抑制しつつ、基板Wを適切に乾燥できる。

[0269] 基板処理装置1は、基板保持部13と処理液生成ユニット20と第1ノズル15aを備える。基板保持部13は、基板Wを保持する。処理液生成ユニット20は、処理液Hを生成する。第1ノズル15aは、基板保持部13に保持される基板Wに処理液Hを供給する。第1ノズル15aは、基板保持部13に保持される基板Wに、処理液生成ユニット20により生成された処理液Hを供給する。

[0270] ここで、処理液生成ユニット20によって生成される処理液Hは、第1条件F1および第2条件F2を満たす。よって、基板処理装置1は、上述の基板処理方法を好適に実行できる。すなわち、基板処理装置1は、基板Wを適切に乾燥できる。

[0271] 処理液生成ユニット20によって生成される処理液Hは、さらに、第3条件F3を満たす。よって、基板処理装置1は、基板Wを一層適切に乾燥できる。

[0272] 処理液生成ユニット20によって生成される処理液Hは、さらに、第4条件F4を満たす。よって、基板処理装置1は、基板Wを一層適切に乾燥できる。

[0273] 処理液生成ユニット20は、第1槽21を備える。よって、処理液生成ユニット20は、第1槽21において、処理液Hを好適に生成できる。

[0274] さらに、処理液生成ユニット20は、第1槽21において、処理液Hを好適に貯留できる。

[0275] 基板保持部13に保持される基板Wは、基板WのパターンRを有する。パターンRは、基板Wの表面に形成される。パターンRは、基板保持部13に保持される基板Wの上面W1に形成される。基板WがパターンRを有する場合であっても、基板処理装置1は、パターンRを保護しつつ、基板Wを適切に乾燥できる。

[0276] 基板処理装置1は、第5ノズル15eを備える。第5ノズル15eは、基板保持部13に保持される基板Wに気体を供給する。このため、基板処理装置1は、基板Wを効率良く乾燥できる。

[0277] <2. 第2実施形態>

図面を参照して、第2実施形態の基板処理装置1を説明する。なお、第1実施形態と同じ構成については同符号を付すことで詳細な説明を省略する。

[0278] 第2実施形態は、基板処理装置1の概要および処理ユニット11の構成に関しては、第1実施形態と略同じである。以下では、第2実施形態の処理液生成ユニット20の構成を説明する。

[0279] <2-1. 処理液生成ユニット20の構成>

図27は、第2実施形態の処理ユニットおよび処理液生成ユニット20の構成を示す図である。処理液生成ユニット20は、第1槽41と第2槽42と第3槽43を備える。第1槽41は、昇華性物質を貯留する。例えば、第1槽41は、昇華性物質とともに溶媒を貯留してもよい。第2槽42は、溶媒を貯留する。例えば、第2槽42は、溶媒のみを貯留する。第3槽43は、界面活性剤を貯留する。例えば、第3槽43は、界面活性剤のみを貯留する。

[0280] 処理液生成ユニット20は、混合部44を備える。混合部44は、第1-第3槽41-43に連通する。混合部44は、第1-第3槽41-43に接続される。混合部44は、さらに、第1ノズル15aに連通する。混合部44は、第1ノズル15aに接続される。第2実施形態では、処理液生成ユニット20は、混合部44において、処理液を生成する。第2実施形態においても、処理液は、室温の環境の下で生成される。処理液は、常圧の環境の下で生成される。

[0281] 混合部44において生成される処理液は、上述した第1条件F1および第2条件F2を満たす。さらに、処理液は、第3条件F3を満たすことが好ましい。処理液は、第4条件F4を満たすことが好ましい。処理液は、例えば、図4-11に示されるNo. 1-78の処理液のいずれかである。

[0282] 混合部44は、配管45a、45b、45cと継ぎ手46を備える。配管45aは、第1槽41と継ぎ手46を連通させる。配管45aは、第1槽41と継ぎ手46に接続される。配管45bは、第2槽42と継ぎ手46を連通させる。配管45bは、第2槽42と継ぎ手46に接続される。配管45cは、第3槽43と継ぎ手46を連通させる。配管45cは、第3槽43と継ぎ手46に接続される。継ぎ手46は、さらに、配管17aに連通する。継ぎ手46は、配管17aに接続される。配管17a、45a、45b、45cは、継ぎ手46を介して、互いに連通する。

[0283] 混合部44は、弁47a、47b、47cを備える。弁47a、47b、

47cはそれぞれ、配管45a、45b、45cに設けられる。弁47aは、配管45aを流れる昇華性物質の流量を調整する。弁47bは、配管45bを流れる溶媒の流量を調整する。弁47cは、配管45cを流れる界面活性剤の流量を調整する。弁47aは、例えば、流量調節弁を含んでもよい。弁47aは、例えば、流量調節弁と開閉弁を含んでもよい。弁47b、47cはそれぞれ、弁47aと同じように構成されてもよい。

[0284] 混合部44は、ポンプ48a、48b、48cを備える。ポンプ48a、48b、48cはそれぞれ、配管45a、45b、45cに設けられる。ポンプ48aは、第1槽41から配管45aに昇華性物質を流す。ポンプ48bは、第2槽42から配管45bに溶媒を流す。ポンプ48cは、第3槽43から配管45cに界面活性剤を流す。

[0285] 混合部44は、フィルタ49a、49b、49cを備える。フィルタ49a、49b、49cはそれぞれ、配管45a、45b、45cに設けられる。フィルタ49aは、配管45aを流れる昇華性物質を濾過する。フィルタ49bは、配管45bを流れる溶媒を濾過する。フィルタ49cは、配管45cを流れる界面活性剤を濾過する。

[0286] 図示を省略するが、制御部10は、混合部44を制御する。制御部10は、弁47a、47b、47cとポンプ48a、48b、48cを制御する。

[0287] <2-2. 処理液生成ユニット20および処理ユニット11の動作例>

図12を参照する。第2実施形態の基板処理方法は、第1実施形態と同様に、ステップS1とステップS11-S18を備える。ステップS11-S14、S16-S18の動作は、第1実施形態と第2実施形態の間で実質的に共通する。このため、ステップS11-S14、S16-S18の動作説明を省略する。ステップS1、S15の動作を説明する。

[0288] ステップS1、S15：処理液生成工程と処理液供給工程

処理液生成ユニット20は、混合部44において、処理液を生成する。第1ノズル15aは、処理液生成ユニット20によって生成された処理液を基板Wに供給する。

[0289] 具体的には、ポンプ48aは、第1槽41から配管45aを介して継ぎ手46に、昇華性物質を送る。弁47aは、継ぎ手46に供給する昇華性物質の量を調整する。ポンプ48bは、第2槽42から配管45bを介して継ぎ手46に、溶媒を送る。弁47bは、継ぎ手46に供給する溶媒の量を調整する。ポンプ48cは、第3槽43から配管45cを介して継ぎ手46に、界面活性剤を送る。弁47cは、継ぎ手46に供給する界面活性剤の量を調整する。昇華性物質と溶媒と界面活性剤は、継ぎ手46において合流する。継ぎ手46は処理液を生成する。

[0290] 弁18aは開く。処理液は、継ぎ手46から配管17aを通じて、第1ノズル15aに流れる。第1ノズル15aは、基板保持部13に保持される基板Wに処理液を供給する。第1ノズル15aは、基板Wの上面W1に、処理液を吐出する。処理液は、基板Wの上面W1に供給される。これにより、処理液は、基板W上の置換液と置き換わる。そして、ポンプ48a、48b、48cは停止する。弁18a、47a、47b、47cは閉じる。第1ノズル15aは、処理液の供給を停止する。

[0291] <2-3. 第2実施形態の効果>

第2実施形態においても、第1実施形態と同様な効果を奏する。例えば、処理液は第1条件F1および第2条件F2を満たす。このため、第2実施形態の基板処理方法は、基板Wを適切に乾燥できる。処理液によれば、基板Wを適切に乾燥できる。

[0292] 処理液生成ユニット20は、混合部44を備える。よって、処理液生成ユニット20は、混合部44において、処理液を好適に生成できる。

[0293] 混合部44は、第1ノズル15aに連通する流路に相当する。このため、処理液生成ユニット20は、第1ノズル15aに連通する流路において、処理液を生成する。よって、第1ノズル15aが処理液を使用するときに、処理液生成ユニット20は処理液を好適に生成できる。処理液生成ユニット20が処理液を生成した後、第1ノズル15aは速やかに処理液を使用できる。

- [0294] 本発明は、実施形態に限られることはなく、下記のように変形実施することができる。
- [0295] (1) 第1、第2実施形態では、図4-11に示されるNo. 1-78の処理液を例示した。但し、これに限られない。すなわち、処理液は、No. 1-78の処理液以外の処理液であってもよい。
- [0296] (2) 第1、第2実施形態では、処理液に含まれる昇華性物質は、例えば、シクロヘキサノンオキシム、樟脳およびε-カプロラクタムの少なくともいずれかであった。但し、これに限られない。すなわち、昇華性物質は、シクロヘキサノンオキシム、樟脳およびε-カプロラクタム以外の物質を含んでもよい。
- [0297] (3) 第1、第2実施形態では、処理液に含まれる溶媒および界面活性剤は、例えば、a1)-a20)、b1)-b9)、および、c1)-c9)のいずれか1つであった。但し、これに限られない。すなわち、処理液に含まれる溶媒および界面活性剤は、a1)-a20)、b1)-b9)、および、c1)-c9)に規定される物質以外の物質を含んでもよい。
- [0298] (4) 第1、第2実施形態では、基板処理方法は、薬液供給工程、リンス液供給工程および置換液供給工程を備えた。但し、これに限られない。例えば、薬液供給工程、リンス液供給工程および置換液供給工程の少なくともいずれかを省略してもよい。例えば、薬液供給工程、リンス液供給工程および置換液供給工程の全部を省略してもよい。
- [0299] (5) 第1、第2実施形態では、処理液供給工程を実行するとき、液体（例えば、置換液）が、基板W上に存在した。すなわち、処理液供給工程は、乾燥していない状態の基板Wに、処理液を供給した。但し、これに限られない。例えば、処理液供給工程を実行するとき、液体（例えば、置換液）は、基板W上に存在しなくてもよい。例えば、処理液供給工程は、乾燥した状態の基板Wに処理液を供給してもよい。
- [0300] (6) 第1、第2実施形態では、処理液供給工程は、処理液によって、基板Wから置換液を除去した。但し、これに限られない。例えば、処理液供給

工程は、処理液によって、基板Wを洗浄してもよい。例えば、処理液供給工程は、処理液によって、基板Wに付着する異物を除去してもよい。例えば、処理液供給工程は、処理液によって、基板Wに付着する異物を溶解してもよい。異物は、例えば、レジスト残渣である。

[0301] (7) 第1、第2実施形態では、固化膜形成工程は、気体を基板Wに供給しなかった。但し、これに限られない。固化膜形成工程は、気体を基板Wに供給してもよい。固化膜形成工程は、気体を基板W上の処理液に供給してもよい。これにより、固化膜形成工程は、基板W上に固化膜を効率良く形成できる。

[0302] (8) 第1実施形態において、昇華性物質供給部23は、液体状態の昇華性物質を第1槽21に供給してもよい。例えば、昇華性物質供給部23は、昇華性物質を、溶媒とともに、第1槽21に供給してもよい。あるいは、昇華性物質供給部23は、固体状態の昇華性物質を第1槽21に供給してもよい。例えば、昇華性物質供給部23は、粉状の昇華性物質を第1槽21に供給してもよい。昇華性物質供給部23は、固体の昇華性物質を第1槽21に送るフィーダーを備えてもよい。同様に、第2実施形態において、第1槽41は、液体状態の昇華性物質を貯留してもよいし、あるいは、固体状態の昇華性物質を貯留してもよい。第1槽41が固体状態の昇華性物質を貯留する場合、混合部44は、固体の昇華性物質を第1槽41から継ぎ手46に送るフィーダーを備えてもよい。

[0303] (9) 第2実施形態では、第1槽41は昇華性物質を貯留し、第2槽42は溶媒を貯留し、第3槽43は界面活性剤を貯留した。但し、これに限られない。例えば、第1ー第3槽41ー43のいずれか1つは、昇華性物質、溶媒および界面活性剤のいずれか2つを貯留してもよい。

[0304] 例えば、第1槽41は、昇華性物質に加えて、溶媒を貯留してもよい。例えば、第1槽41は、界面活性剤無添加液を貯留してもよい。混合部44は、第1槽41に貯留される昇華性物質と溶媒に、第3槽43に貯留される界面活性剤を添加してもよい。混合部44は、第1槽41から供給される昇華

性物質および溶媒と、第3槽43から供給される界面活性剤とを、混合してもよい。本変形実施形態では、第2槽42を省略してもよい。

[0305] 例えば、第1槽41は、昇華性物質に加えて、界面活性剤を貯留してもよい。混合部44は、第2槽42に貯留される溶媒に、第1槽41に貯留される昇華性物質と界面活性剤を、添加してもよい。混合部44は、第1槽41から供給される昇華性物質および界面活性剤と、第2槽42から供給される溶媒とを、混合してもよい。本変形実施形態では、第3槽43を省略してもよい。

[0306] 例えば、第2槽42は、溶媒に加えて、界面活性剤を貯留してもよい。混合部44は、第2槽42に貯留される溶媒および界面活性剤に、第1槽41に貯留される昇華性物質を、添加してもよい。混合部44は、第1槽41から供給される昇華性物質と、第2槽42から供給される溶媒および界面活性剤とを、混合してもよい。本変形実施形態では、第3槽43を省略してもよい。

[0307] (10) 第1実施形態では、基板処理装置1は、第1センサ29を備えた。但し、これに限られない。第1センサ29を省略してもよい。

[0308] (11) 第1〜第2実施形態および上記(1)から(10)で説明した各変形実施形態については、さらに各構成を他の変形実施形態の構成に置換または組み合わせるなどして適宜に変更してもよい。

符号の説明

- [0309] 1 … 基板処理装置
10 … 制御部
11 … 処理ユニット
13 … 基板保持部
14 … 回転駆動部
15a … 第1ノズル（処理液供給部）
15e … 第5ノズル（気体供給部）
16 … 筐体

- 2 0 ... 処理液生成ユニット
- 2 1 ... 第 1 槽
- 2 3 ... 昇華性物質供給部
- 2 5 ... 溶媒供給部
- 2 7 ... 界面活性剤供給部
- 3 1 ... 送液部
- 4 1 ... 第 1 槽
- 4 2 ... 第 2 槽
- 4 3 ... 第 3 槽
- 4 4 ... 混合部
- F 1 : 第 1 条件
- F 2 : 第 2 条件
- F 3 : 第 3 条件
- F 4 : 第 4 条件
- L O G P o w ... 界面活性剤のオクタノール／水分配係数
- H ... 処理液
- J ... 気体
- K ... 固化膜
- L ... 置換液
- P a ... 室温における昇華性物質の蒸気圧
- P b ... 室温における溶媒の蒸気圧
- P c ... 室温における界面活性剤の蒸気圧
- T ... 界面活性剤の添加量（処理液に含まれる溶媒の体積に対する処理液に含まれる界面活性剤の体積の比）
- W ... 基板
- W 1 ... 基板の上面
- R ... パターン
- W 2 ... 凸部

A ... 凹部

S 1 ... 処理液生成工程

S 1 5 ... 処理液供給工程

S 1 6 ... 固化膜形成工程

S 1 7 ... 昇華工程

請求の範囲

[請求項1]

基板を処理する基板処理方法であって、
昇華性物質と溶媒と界面活性剤を含む処理液を基板に供給する処理液供給工程と、
基板上の前記処理液から前記溶媒および前記界面活性剤を蒸発させて、前記昇華性物質を含む固化膜を基板上に形成する固化膜形成工程と、
前記固化膜を昇華させる昇華工程と、
を備え、
前記界面活性剤のオクタノール／水分配係数は、 -1 以上、かつ、 1 以下であり、
室温における前記界面活性剤の蒸気圧は、室温における前記溶媒の蒸気圧の 0.9 倍以上、かつ、 3 倍以下である
基板処理方法。

[請求項2]

請求項1に記載の基板処理方法であって、
室温における前記溶媒の蒸気圧は、室温における前記昇華性物質の蒸気圧よりも高い
基板処理方法。

[請求項3]

請求項1に記載の基板処理方法であって、
室温における前記界面活性剤の蒸気圧は、室温における前記昇華性物質の蒸気圧よりも高い
基板処理方法。

[請求項4]

請求項1に記載の基板処理方法であって、
前記昇華性物質は、シクロヘキサノンオキシム、樟腦および ϵ -カプロラクタムのいずれか1つであり、
前記溶媒および前記界面活性剤は、以下のa1) - a20)のいずれか1つである
a1) 前記溶媒がメタノールであり、かつ、前記界面活性剤がア

セトンである

a 2) 前記溶媒がエタノールであり、かつ、前記界面活性剤がメタノールである

a 3) 前記溶媒がイソプロピルアルコールであり、かつ、前記界面活性剤がメタノールである

a 4) 前記溶媒がイソプロピルアルコールであり、かつ、前記界面活性剤がエタノールである

a 5) 前記溶媒がイソプロピルアルコールであり、かつ、前記界面活性剤が t e r t -ブタノールである

a 6) 前記溶媒が t e r t -ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がメタノールである

a 7) 前記溶媒が t e r t -ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がエタノールである

a 8) 前記溶媒が t e r t -ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がイソプロピルアルコールである

a 9) 前記溶媒が1-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤がエタノールである

a 10) 前記溶媒が1-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤がイソプロピルアルコールである

a 11) 前記溶媒が1-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤が t e r t -ブタノールである

a 12) 前記溶媒がイソブタノールであり、かつ、前記界面活性剤が1-プロパノールである

a 13) 前記溶媒が1-エトキシ-2-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤が1-プロパノールである

a 14) 前記溶媒が1-エトキシ-2-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤がイソブタノールである

a 15) 前記溶媒が1-ブタノールであり、かつ、前記界面活性

剤が1-プロパノールである

a 1 6) 前記溶媒が1-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がイソブタノールである

a 1 7) 前記溶媒が1-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤が1-エトキシ-2-プロパノールである

a 1 8) 前記溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、かつ、前記界面活性剤がイソブタノールである

a 1 9) 前記溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、かつ、前記界面活性剤が1-エトキシ-2-プロパノールである

a 2 0) 前記溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、かつ、前記界面活性剤が1-ブタノールである

基板処理方法。

[請求項5]

請求項1に記載の基板処理方法であって、

基板は、基板の表面に形成されるパターンを有する

基板処理方法。

[請求項6]

基板の乾燥に用いる処理液であって、

昇華性物質と、

溶媒と、

界面活性剤と、

を含み、

前記界面活性剤のオクタノール／水分配係数は、 -1 以上、かつ、 1 以下であり、

室温における前記界面活性剤の蒸気圧は、室温における前記溶媒の蒸気圧の 0.9 倍以上、かつ、 3 倍以下である

処理液。

[請求項7]

請求項6に記載の処理液において、

室温における前記溶媒の蒸気圧は、室温における前記昇華性物質の

蒸気圧よりも高い

処理液。

[請求項8]

請求項6に記載の処理液において、

室温における前記界面活性剤の蒸気圧は、室温における前記昇華性物質の蒸気圧よりも高い

処理液。

[請求項9]

請求項6に記載の処理液において、

前記昇華性物質は、シクロヘキサノンオキシム、樟腦およびε-カプロラクタムのいずれか1つであり、

前記溶媒および前記界面活性剤は、以下のa1) - a20)のいずれか1つである

a1) 前記溶媒がメタノールであり、かつ、前記界面活性剤がアセトンである

a2) 前記溶媒がエタノールであり、かつ、前記界面活性剤がメタノールである

a3) 前記溶媒がイソプロピルアルコールであり、かつ、前記界面活性剤がメタノールである

a4) 前記溶媒がイソプロピルアルコールであり、かつ、前記界面活性剤がエタノールである

a5) 前記溶媒がイソプロピルアルコールであり、かつ、前記界面活性剤がtert-ブタノールである

a6) 前記溶媒がtert-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がメタノールである

a7) 前記溶媒がtert-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がエタノールである

a8) 前記溶媒がtert-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がイソプロピルアルコールである

a9) 前記溶媒が1-プロパノールであり、かつ、前記界面活性

剤がエタノールである

a 1 0) 前記溶媒が1-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤がイソプロピルアルコールである

a 1 1) 前記溶媒が1-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤がtert-ブタノールである

a 1 2) 前記溶媒がイソブタノールであり、かつ、前記界面活性剤が1-プロパノールである

a 1 3) 前記溶媒が1-エトキシ-2-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤が1-プロパノールである

a 1 4) 前記溶媒が1-エトキシ-2-プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤がイソブタノールである

a 1 5) 前記溶媒が1-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤が1-プロパノールである

a 1 6) 前記溶媒が1-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がイソブタノールである

a 1 7) 前記溶媒が1-ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤が1-エトキシ-2-プロパノールである

a 1 8) 前記溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、かつ、前記界面活性剤がイソブタノールである

a 1 9) 前記溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、かつ、前記界面活性剤が1-エトキシ-2-プロパノールである

a 2 0) 前記溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、かつ、前記界面活性剤が1-ブタノールである

処理液。

[請求項10]

請求項6に記載の処理液において、

前記昇華性物質は、シクロヘキサノンオキシム、樟脳およびε-カプロラクタムの少なくともいずれかであり、

前記溶媒および前記界面活性剤は、以下のb 1) – b 9) のいずれか1つである

b 1) 前記溶媒がメタノールであり、かつ、前記界面活性剤がアセトンである

b 2) 前記溶媒がエタノールであり、かつ、前記界面活性剤がメタノールである

b 3) 前記溶媒がイソプロピルアルコールであり、かつ、前記界面活性剤がメタノール、エタノールおよびt e r t –ブタノールの少なくともいずれかである

b 4) 前記溶媒がt e r t –ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤がメタノール、エタノールおよびイソプロピルアルコールの少なくともいずれかである

b 5) 前記溶媒が1 –プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤がエタノール、イソプロピルアルコールおよびt e r t –ブタノールの少なくともいずれかである

b 6) 前記溶媒がイソブタノールであり、かつ、前記界面活性剤が1 –プロパノールである

b 7) 前記溶媒が1 –エトキシ – 2 –プロパノールであり、かつ、前記界面活性剤が1 –プロパノールおよびイソブタノールの少なくともいずれかである

b 8) 前記溶媒が1 –ブタノールであり、かつ、前記界面活性剤が1 –プロパノール、イソブタノールおよび1 –エトキシ – 2 –プロパノールの少なくともいずれかである

b 9) 前記溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、かつ、前記界面活性剤がイソブタノール、1 –エトキシ – 2 –プロパノールおよび1 –ブタノールの少なくともいずれかである

処理液。

[請求項11]

請求項6に記載の処理液において、

前記昇華性物質は、シクロヘキサノンオキシム、樟脳および ε -カプロラクタムの少なくともいずれかであり、

前記溶媒および前記界面活性剤は、以下のc1) - c9) のいずれか1つである

c1) 前記溶媒がメタノールであり、かつ、前記界面活性剤がアセトンである

c2) 前記溶媒がエタノール、イソプロピルアルコールおよびtert-ブタノールの少なくともいずれかであり、かつ、前記界面活性剤がメタノールである

c3) 前記溶媒がイソプロピルアルコール、tert-ブタノールおよび1-プロパノールの少なくともいずれかであり、かつ、前記界面活性剤がエタノールである

c4) 前記溶媒がイソプロピルアルコールおよび1-プロパノールの少なくともいずれかであり、かつ、前記界面活性剤がtert-ブタノールである

c5) 前記溶媒がtert-ブタノールおよび1-プロパノールの少なくともいずれかであり、かつ、前記界面活性剤がイソプロピルアルコールである

c6) 前記溶媒がイソブタノール、1-エトキシ-2-プロパノールおよび1-ブタノールの少なくともいずれかであり、かつ、前記界面活性剤が1-プロパノールである

c7) 前記溶媒が1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブタノールおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの少なくともいずれかであり、かつ、前記界面活性剤がイソブタノールである

c8) 前記溶媒が1-ブタノールおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの少なくともいずれかであり、かつ、前

記界面活性剤が1-エトキシ-2-プロパノールである

c 9) 前記溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、かつ、前記界面活性剤が1-ブタノールである
処理液。

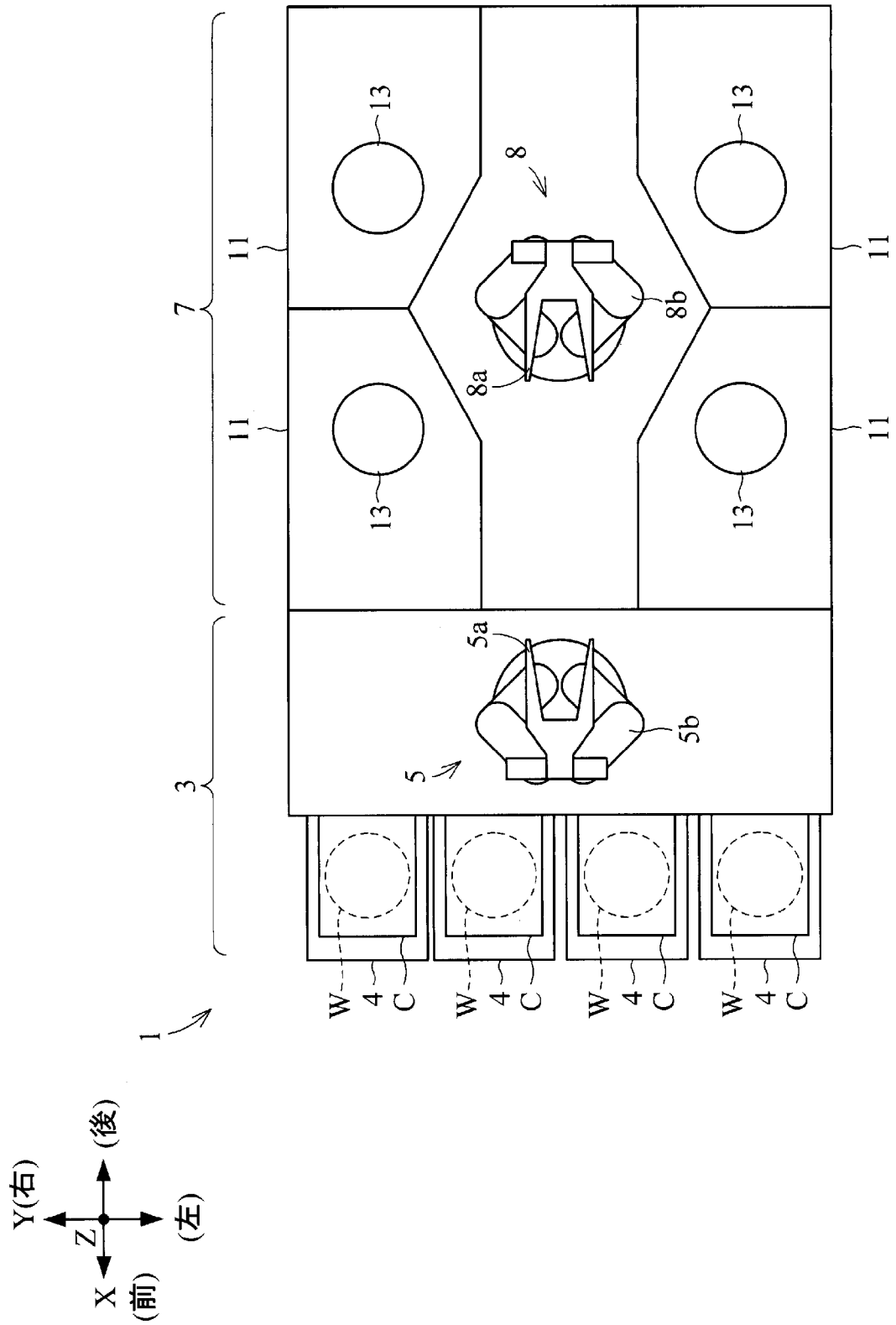
[請求項12] 請求項6に記載の処理液において、
前記処理液に含まれる前記昇華性物質の体積は、前記処理液に含まれる前記溶媒の体積よりも小さい
処理液。

[請求項13] 請求項6に記載の処理液において、
前記処理液に含まれる前記昇華性物質の体積は、前記処理液に含まれる前記溶媒の体積の1%以上、かつ、10%以下である
処理液。

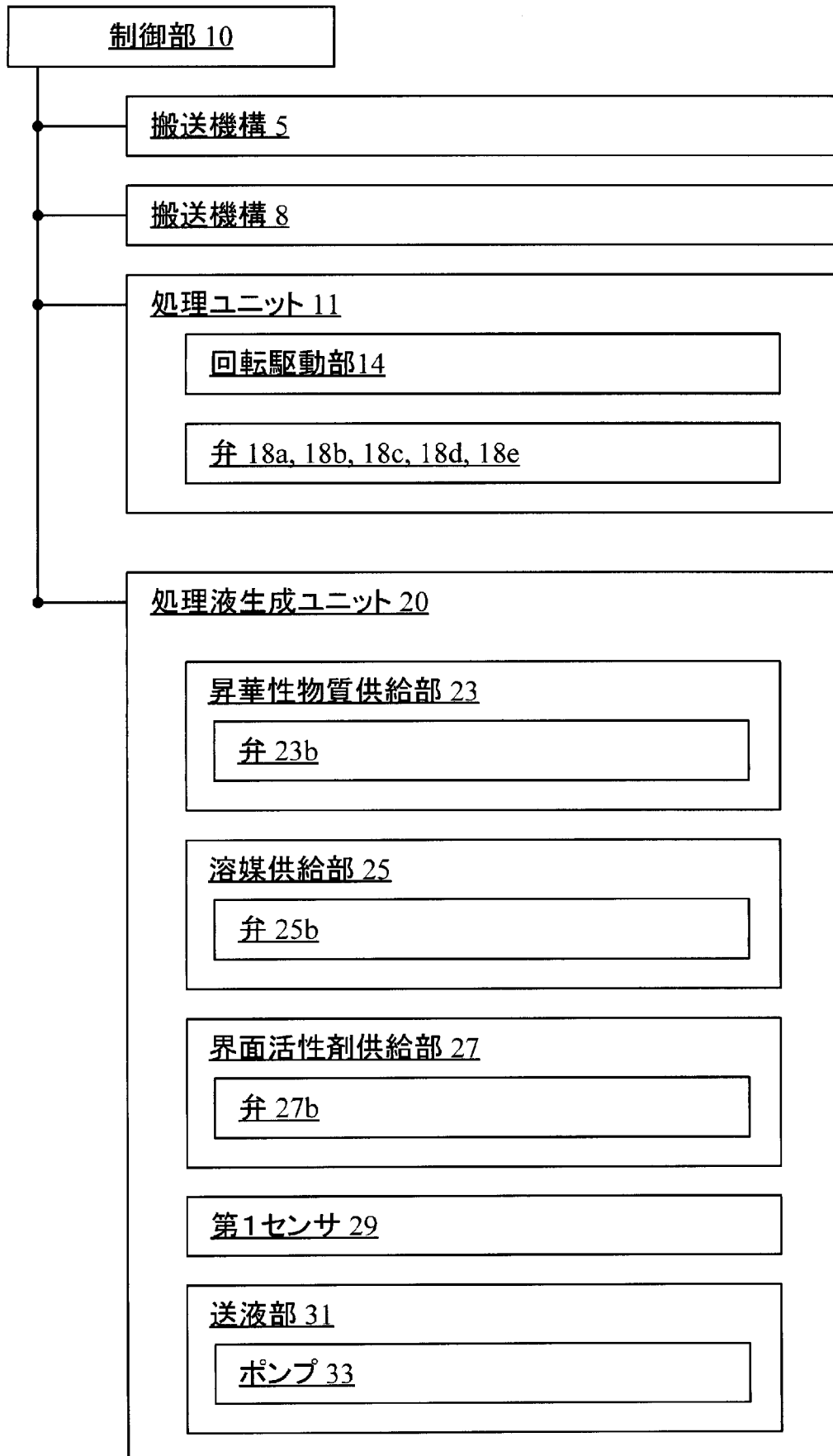
[請求項14] 請求項6に記載の処理液において、
前記処理液に含まれる前記界面活性剤の体積は、前記処理液に含まれる前記溶媒の体積よりも小さい
処理液。

[請求項15] 請求項6に記載の処理液において、
前記処理液に含まれる前記界面活性剤の体積は、前記処理液に含まれる前記溶媒の体積の0.01%以上、かつ、10%以下である
処理液。

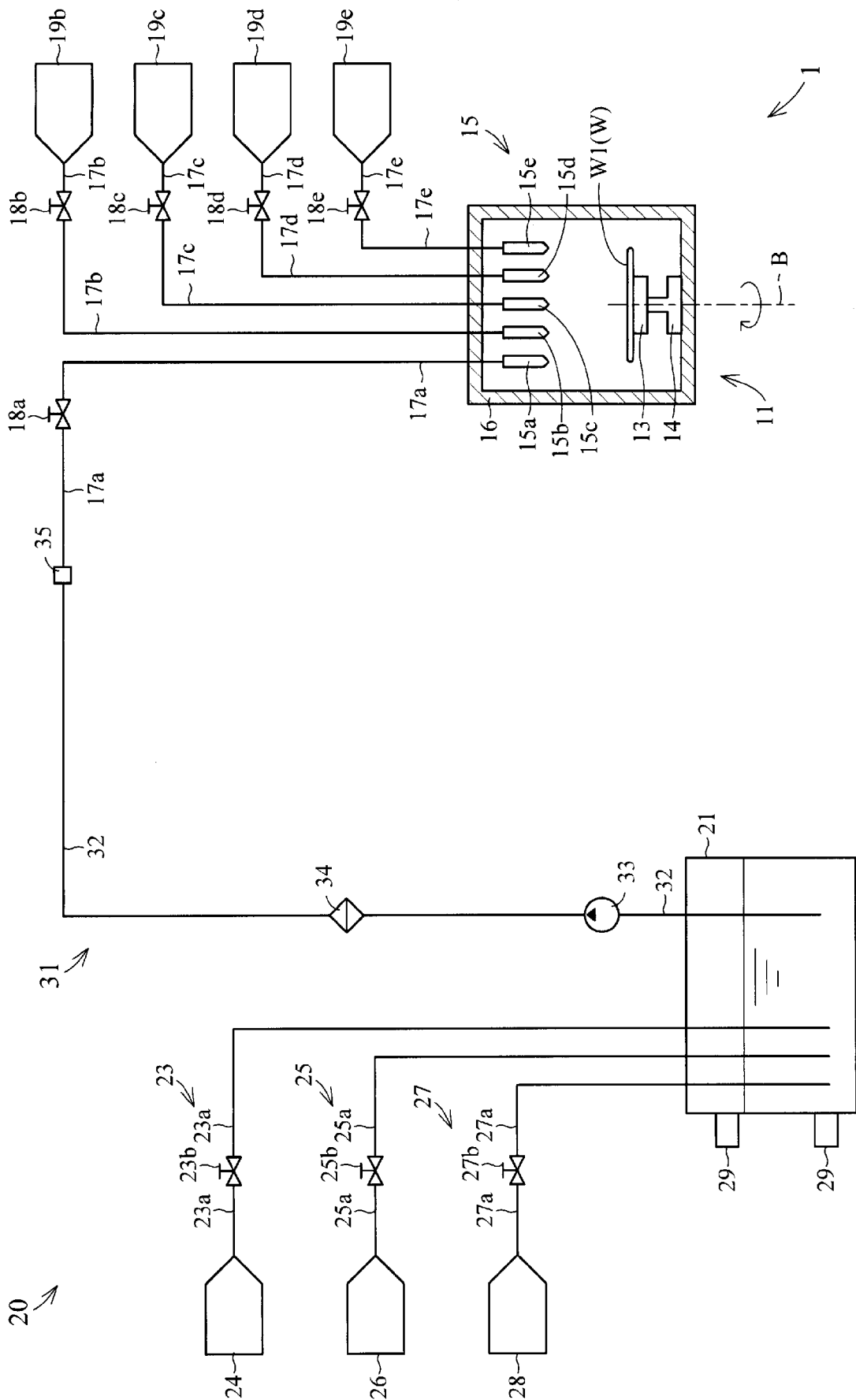
[図1]



[図2]



[図3]



[図4]

No.	昇華性物質		溶媒		界面活性剤			G=Pc/Pb
	名称	Pa [kPa]	名称	Pb [kPa]	名称	Pc [kPa]	LogPow	
1	シクロヘキサノ ンオキシム	0.004	メタノール	12.3	アセトン	24	-0.24	1.95
2			エタノール	5.8	メタノール	12.3	-0.82	2.12
3			IPA	4.4	メタノール	12.3	-0.82	2.80
4			IPA	4.4	エタノール	5.8	-0.32	1.32
5			IPA	4.4	tert-ブタノール	4.1	0.3	0.93
6			tert-ブタノール	4.1	メタノール	12.3	-0.82	3.00
7			tert-ブタノール	4.1	エタノール	5.8	-0.32	1.41
8			tert-ブタノール	4.1	IPA	4.4	0.05	1.07
9			1-プロパノール	2	エタノール	5.8	-0.32	2.9
10			1-プロパノール	2	IPA	4.4	0.05	2.2

[図5]

No.	昇華性物質		溶媒		界面活性剤			G=Pc/Pb
	名称	Pa [kPa]	名称	Pb [kPa]	名称	Pc [kPa]	LogPow	
11	シクロヘキサノ ンオキシム	0.004	1-プロパノール	2	tert-ブタノール	4.1	0.3	2.05
12			イソブタノール	1.2	1-プロパノール	2	0.25	1.67
13			PGEE	1	1-プロパノール	2	0.25	2.00
14			PGEE	1	イソブタノール	1.2	0.8	1.20
15			1-ブタノール	0.7	1-プロパノール	2	0.25	2.86
16			1-ブタノール	0.7	イソブタノール	1.2	0.8	1.71
17			1-ブタノール	0.7	PGEE	1	0.3	1.43
18			PGMEA	0.5	イソブタノール	1.2	0.8	2.40
19			PGMEA	0.5	PGEE	1	0.3	2.00
20			PGMEA	0.5	1-ブタノール	0.7	0.88	1.40

[図6]

No.	昇華性物質		溶媒		界面活性剤			G=Pc/Pb
	名称	Pa [kPa]	名称	Pb [kPa]	名称	Pc [kPa]	LogPow	
21	樟脳 0.027		メタノール	12.3	アセトン	24	-0.24	1.95
22			エタノール	5.8	メタノール	12.3	-0.82	2.12
23			IPA	4.4	メタノール	12.3	-0.82	2.80
24			IPA	4.4	エタノール	5.8	-0.32	1.32
25			IPA	4.4	tert-ブタノール	4.1	0.3	0.93
26			tert-ブタノール	4.1	メタノール	12.3	-0.82	3.00
27			tert-ブタノール	4.1	エタノール	5.8	-0.32	1.41
28			tert-ブタノール	4.1	IPA	4.4	0.05	1.07
29			1-プロパノール	2	エタノール	5.8	-0.32	2.9
30			1-プロパノール	2	IPA	4.4	0.05	2.2

[図7]

No.	昇華性物質		溶媒		界面活性剤			G=Pc/Pb
	名称	Pa [kPa]	名称	Pb [kPa]	名称	Pc [kPa]	LogPow	
31	樟脳	0.027	1-プロパノール	2	tert-ブタノール	4.1	0.3	2.05
32			イソブタノール	1.2	1-プロパノール	2	0.25	1.67
33			PGEE	1	1-プロパノール	2	0.25	2.00
34			PGEE	1	イソブタノール	1.2	0.8	1.20
35			1-ブタノール	0.7	1-プロパノール	2	0.25	2.86
36			1-ブタノール	0.7	イソブタノール	1.2	0.8	1.71
37			1-ブタノール	0.7	PGEE	1	0.3	1.43
38			PGMEA	0.5	イソブタノール	1.2	0.8	2.40
39			PGMEA	0.5	PGEE	1	0.3	2.00
40			PGMEA	0.5	1-ブタノール	0.7	0.88	1.40

[図8]

No.	昇華性物質		溶媒		界面活性剤			G=Pc/Pb
	名称	Pa [kPa]	名称	Pb [kPa]	名称	Pc [kPa]	LogPow	
41	ε-カプロラクタム 0.00026		メタノール	12.3	アセトン	24	-0.24	1.95
42			エタノール	5.8	メタノール	12.3	-0.82	2.12
43			IPA	4.4	メタノール	12.3	-0.82	2.80
44			IPA	4.4	エタノール	5.8	-0.32	1.32
45			IPA	4.4	tert-ブタノール	4.1	0.3	0.93
46			tert-ブタノール	4.1	メタノール	12.3	-0.82	3.00
47			tert-ブタノール	4.1	エタノール	5.8	-0.32	1.41
48			tert-ブタノール	4.1	IPA	4.4	0.05	1.07
49			1-プロパノール	2	エタノール	5.8	-0.32	2.9
50			1-プロパノール	2	IPA	4.4	0.05	2.2

[図9]

No.	昇華性物質		溶媒		界面活性剤			G=Pc/Pb
	名称	Pa [kPa]	名称	Pb [kPa]	名称	Pc [kPa]	LogPow	
51	ε-カプロラクタム 0.00026		1-プロパノール	2	tert-ブタノール	4.1	0.3	2.05
52			イソブタノール	1.2	1-プロパノール	2	0.25	1.67
53			PGEE	1	1-プロパノール	2	0.25	2.00
54			PGEE	1	イソブタノール	1.2	0.8	1.20
55			1-ブタノール	0.7	1-プロパノール	2	0.25	2.86
56			1-ブタノール	0.7	イソブタノール	1.2	0.8	1.71
57			1-ブタノール	0.7	PGEE	1	0.3	1.43
58			PGMEA	0.5	イソブタノール	1.2	0.8	2.40
59			PGMEA	0.5	PGEE	1	0.3	2.00
60			PGMEA	0.5	1-ブタノール	0.7	0.88	1.40

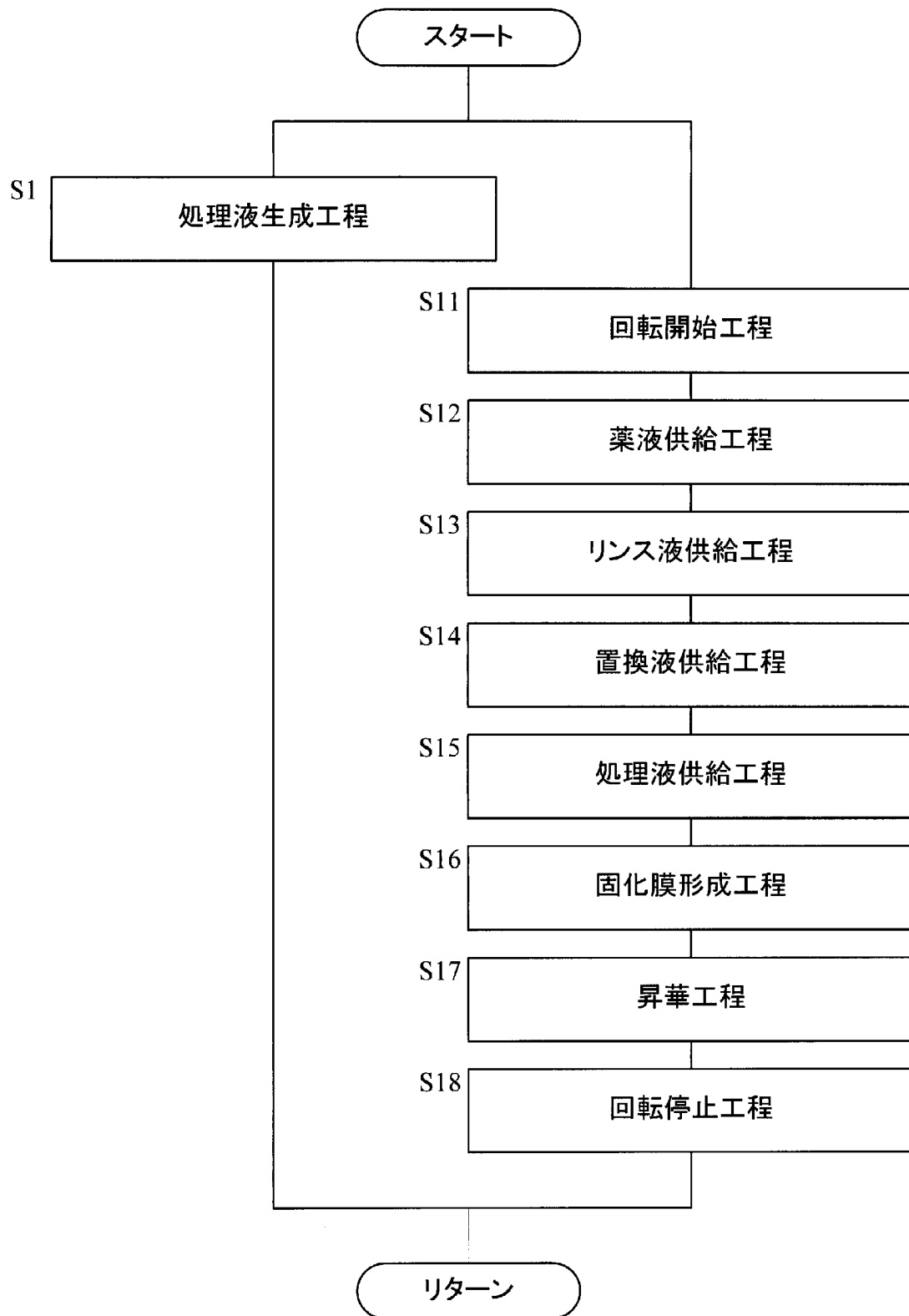
[図10]

No.	昇華性物質	溶媒	界面活性剤
61	シクロヘキサノンオキシム、樟脳 およびε-カプロラクタム の少なくともいずれか	メタノール	アセトン
62		エタノール	メタノール
63		IPA	メタノール、エタノールおよびtert-ブタノールの少なくともいずれか
64		tert-ブタノール	メタノール、エタノールおよびIPAの少なくともいずれか
65		1-プロパノール	エタノール、IPAおよびtert-ブタノールの少なくともいずれか
66		イソブタノール	1-プロパノール
67		PGEE	1-プロパノールおよびイソブタノールの少なくともいずれか
68		1-ブタノール	1-プロパノール、イソブタノールおよびPGEEの少なくともいずれか
69		PGMEA	イソブタノール、PGEEおよび1-ブタノールの少なくともいずれか

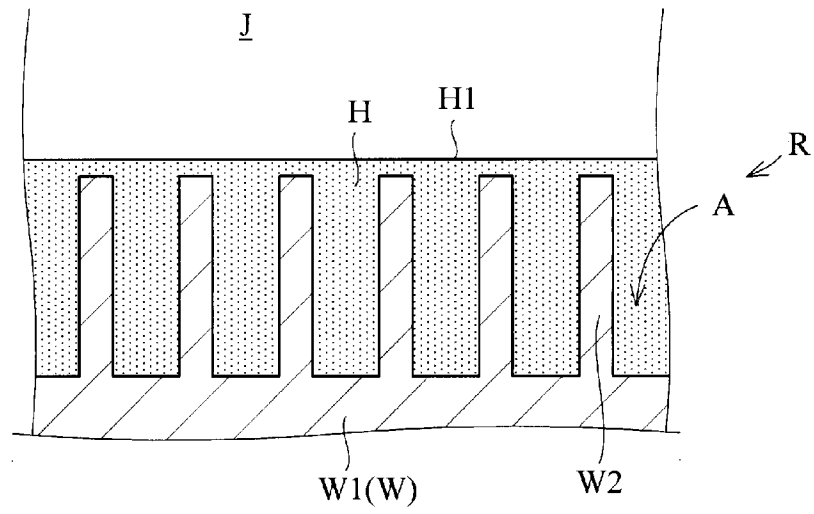
[図11]

No.	昇華性物質	溶媒	界面活性剤
70	シクロヘキサノンオキシム、樟脳およびエーカプロラクタムの少なくともいずれか	メタノール	アセトン
71		エタノール、IPAおよびtert-ブタノールの少なくともいずれか	メタノール
72		IPA、tert-ブタノール、および、1-プロパノールの少なくともいずれか	エタノール
73		IPAおよび1-プロパノールの少なくともいずれか	tert-ブタノール
74		tert-ブタノールおよび1-プロパノールの少なくともいずれか	IPA
75		イソブタノール、PGEEおよび1-ブタノールの少なくともいずれか	1-プロパノール
76		PGEE、1-ブタノールおよびPGMEAの少なくともいずれか	イソブタノール
77		1-ブタノールおよびPGMEAの少なくともいずれか	PGEE
78		PGMEA	1-ブタノール

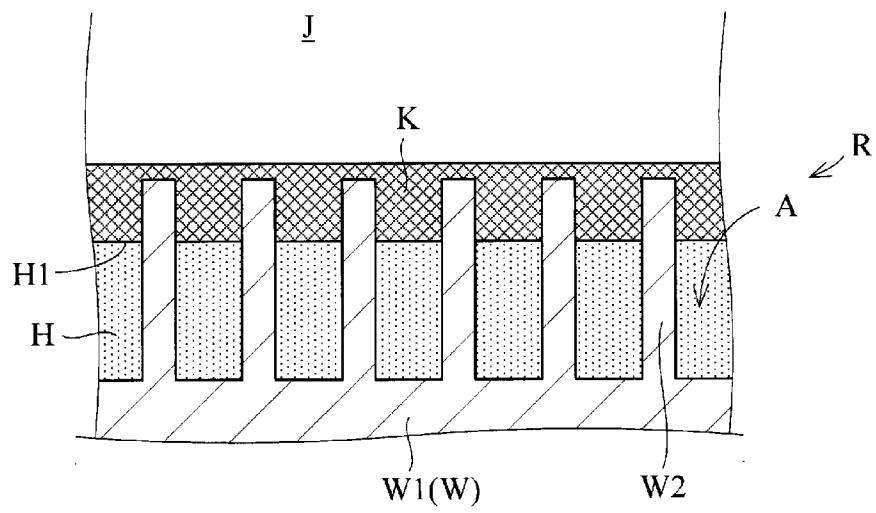
[図12]



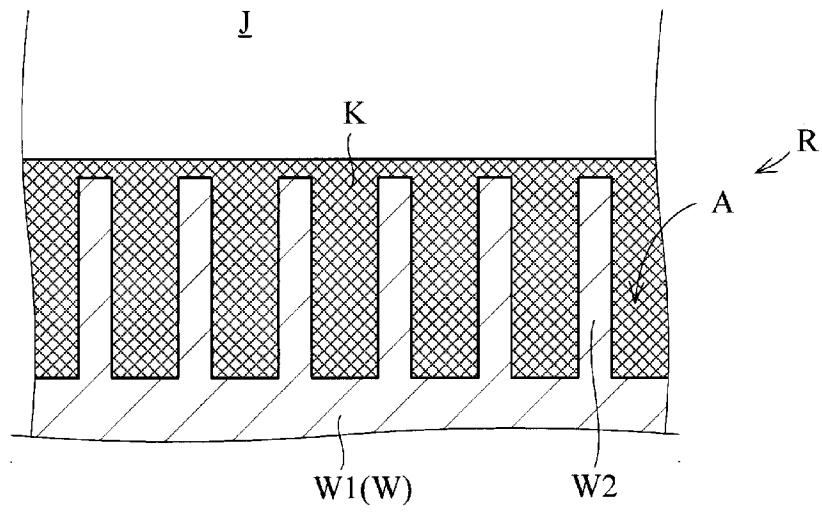
[図13]



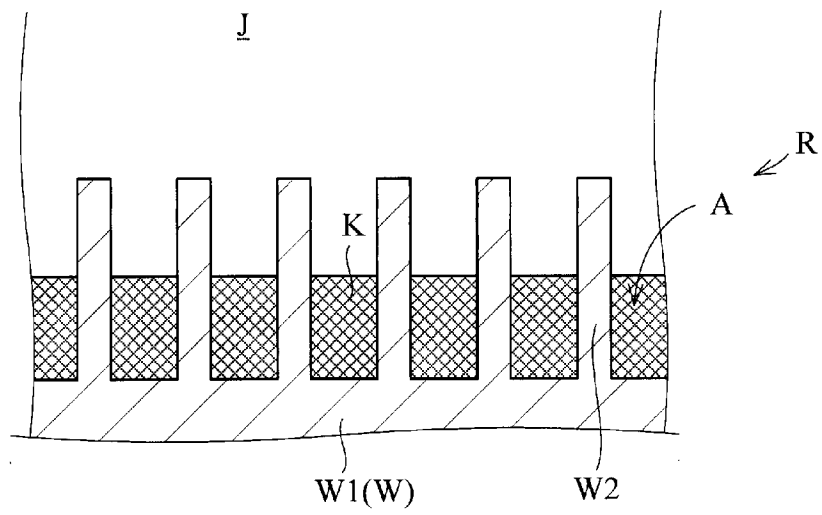
[図14]



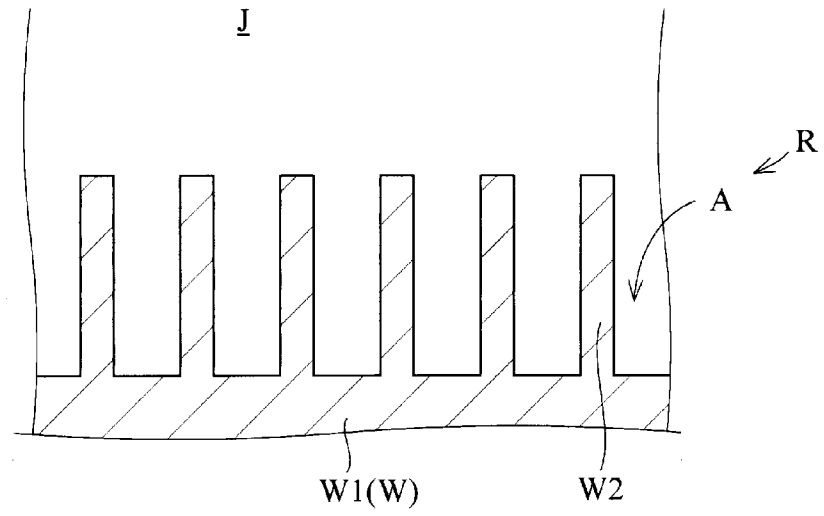
[図15]



[図16]



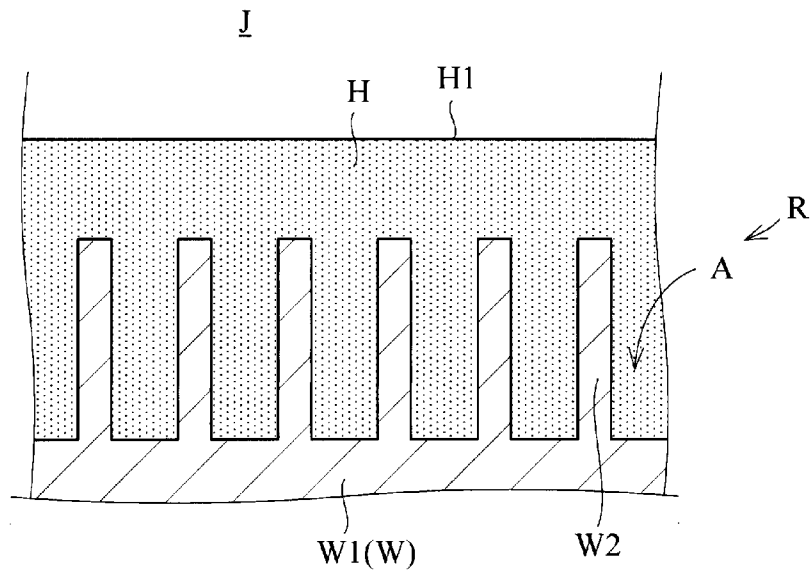
[図17]



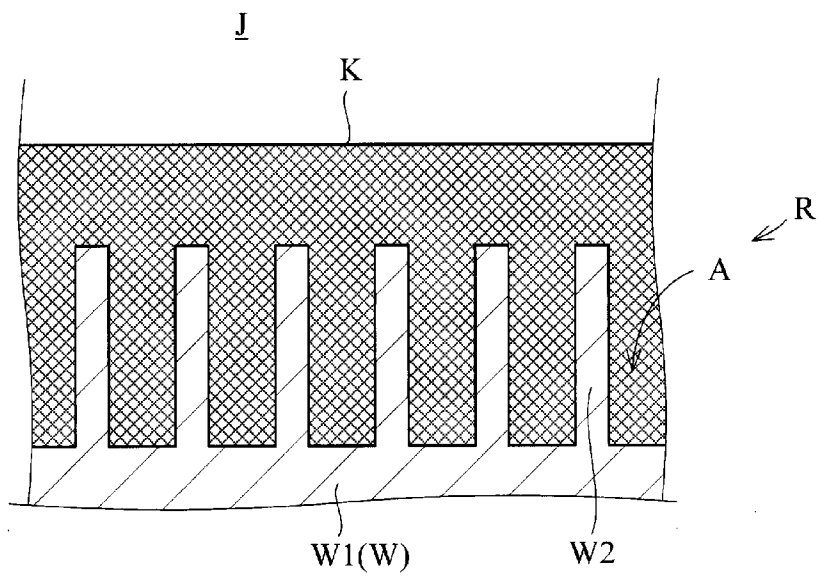
[図18]

	倒壊指数			
	実験例1	実験例2	比較例1	比較例2
	比較例3			
界面活性剤の 添加量 T	昇華性物質： シクロヘキサノン オキシム 溶媒：IPA	昇華性物質： シクロヘキサノン オキシム 溶媒：IPA	昇華性物質： シクロヘキサノン オキシム 溶媒：IPA	昇華性物質： シクロヘキサノン オキシム 溶媒：IPA
	界面活性剤： tert-ブタノール	界面活性剤： メタノール	界面活性剤： シクロヘキサノン	界面活性剤： アセトン
	0.00	1.00		
	0.01	0.68	0.72	0.61
	0.05		1.00	
	0.10	0.47	0.49	1.12
	0.50	0.70	12.87	0.78
	1.00	0.68	7.61	1.29
	2.00	0.66	0.52	1.19
	5.00	0.89	13.49	3.01
	10.00	1.02	0.55	2.87
				88.88

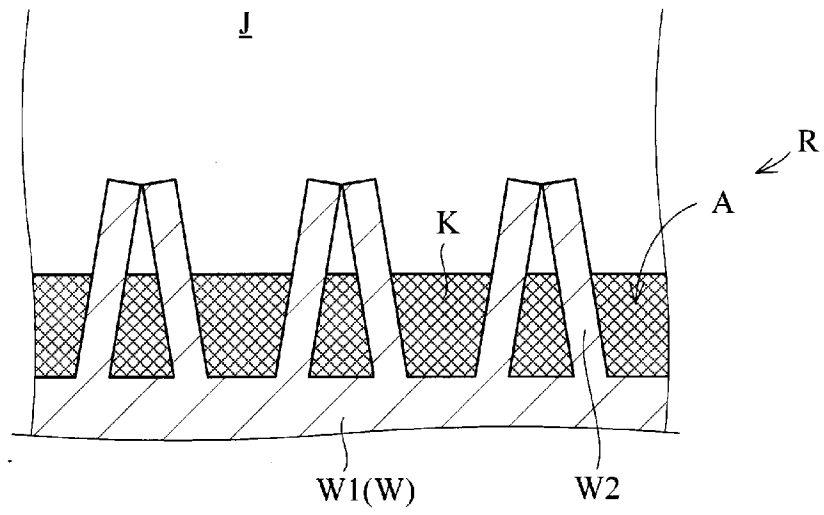
[図19]



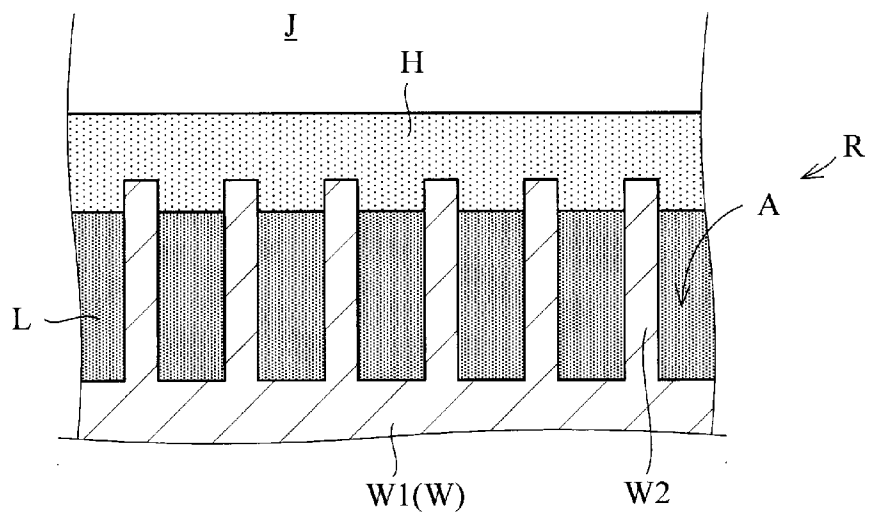
[図20]



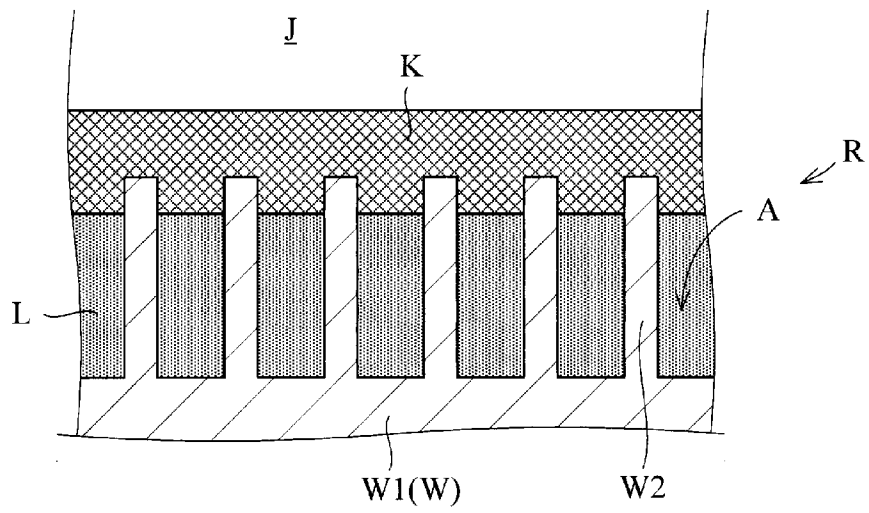
[図21]



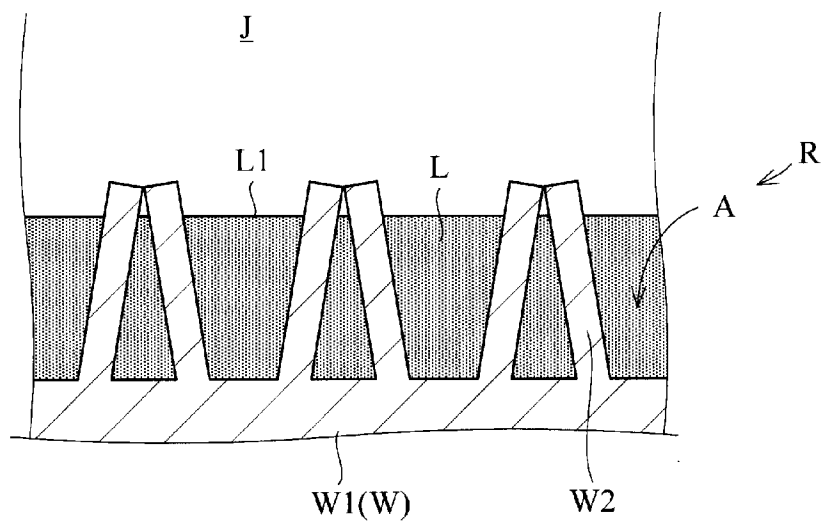
[図22]



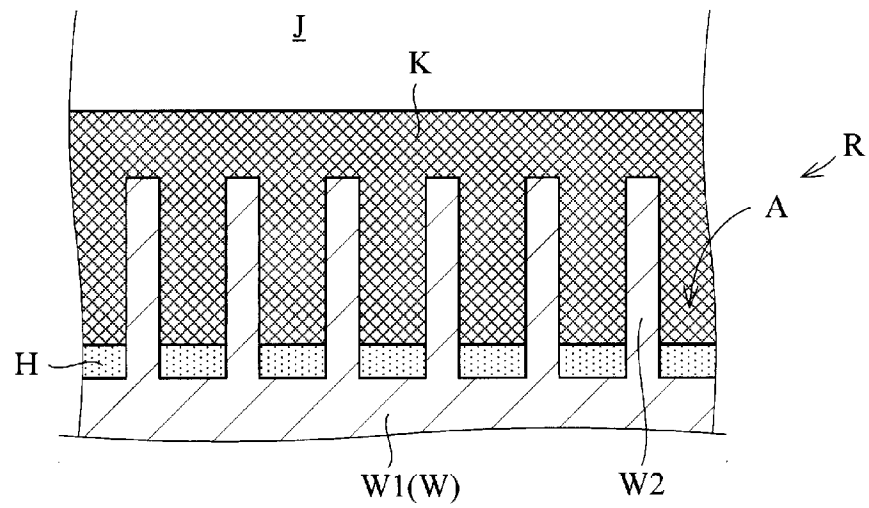
[図23]



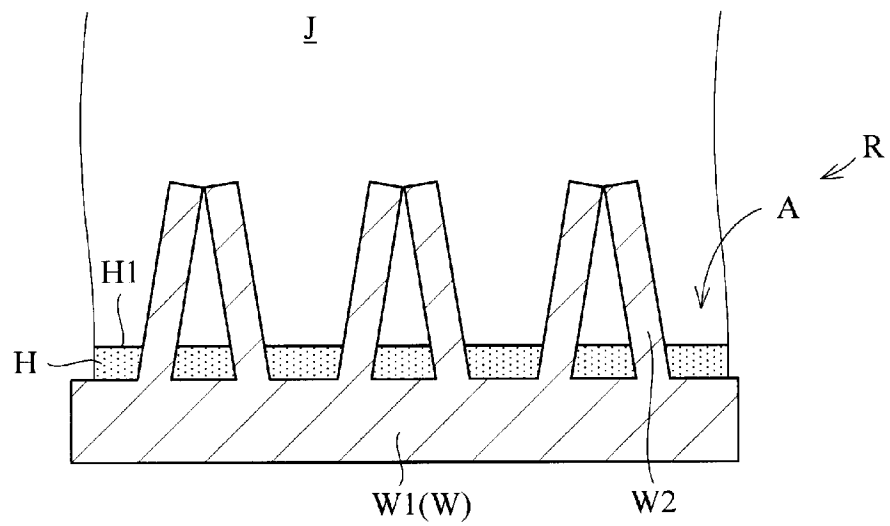
[図24]



[図25]



[図26]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/001980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01L 21/304**(2006.01)i

FI: H01L21/304 647A; H01L21/304 651B

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-4948 A (SCREEN HOLDINGS CO., LTD.) 09 January 2020 (2020-01-09) paragraphs [0083]-[0089], [0097]-[0156], [0166]-[0181], fig. 5-6C, 8-23F	1-15
A	JP 2020-4907 A (SCREEN HOLDINGS CO., LTD.) 09 January 2020 (2020-01-09)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 March 2022

Date of mailing of the international search report

12 April 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/001980

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2020-4948	A	09 January 2020	US	2019/0390320	A1	
				paragraphs [0133]-[0143], [0153]-[0263], [0277]-[0293], fig. 5-6C, 8-23F			
				CN	110634769	A	
				TW	202012608	A	
				KR	10-2021-0011486	A	
JP	2020-4907	A	09 January 2020	WO	2020/004214	A1	
				KR	10-2021-0014689	A	
				CN	112219265	A	
				TW	202002129	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/304(2006.01)i FI: H01L21/304 647A; H01L21/304 651B														
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L21/304 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2020-4948 A（株式会社SCREENホールディングス）09.01.2020（2020 - 01 - 09） 段落[0083] - [0089], [0097] - [0156], [0166] - [0181]及び図5 - 6 C, 8 - 23 F	1-15												
A	JP 2020-4907 A（株式会社SCREENホールディングス）09.01.2020（2020 - 01 - 09）	1-15												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 28.03.2022	国際調査報告の発送日 12.04.2022													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 安田 雅彦 5F 9447 電話番号 03-3581-1101 内線 3516													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/001980

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2020-4948	A	09.01.2020	US 2019/0390320 A1	
				段落[0133]－[0143],	
				[0153]－[0263], [0277]－	
				[0293]及び図5－6 C, 8	
				－2 3 F	
				CN 110634769 A	
				TW 202012608 A	
				KR 10-2021-0011486 A	
JP	2020-4907	A	09.01.2020	WO 2020/004214 A1	
				KR 10-2021-0014689 A	
				CN 112219265 A	
				TW 202002129 A	