

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95105040

※ 申請日期：95.2.15

※IPC 分類：H01L 21/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以使用氟矽酸之高壓流體進行之基板處理方法與系統/METHOD AND SYSTEM FOR TREATING A SUBSTRATE WITH A HIGH PRESSURE FLUID USING FLUOROSILICIC ACID

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

東京威力科創股份有限公司/TOKYO ELECTRON LIMITED

代表人：(中文/英文) (簽章) 佐藤 潔/SATO, KIYOSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國 107 東京都港區赤坂五丁目 3 番 6 號 TBS 放送中心/TBS

Broadcast Center, 3-6 Akasaka 5-chome, Minato-ku, Tokyo 107, JAPAN

國 籍：(中文/英文) 日本/JP

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 布蘭登 漢森/HANSEN, BRANDON

2. 瑪麗 羅威/LOWE, MARIE

國 籍：(中文/英文)

1. 美國/US

2. 美國/US

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國/US 2005/2/15 10/906,353

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明與下列同在審查中之美國申請案相關：與本案於同一天申請之美國專利申請案編號 10/906,349，專利名稱為「以過氧化物系列處理化學品之高壓流體進行之基板處理方法」，代理人備忘錄編號 SSIT-128；申請於 2004 年 11 月 12 日之美國專利申請案編號 10/987,067，專利名稱「使用超臨界流體處理基板用之方法與系統」，代理人備忘錄編號 SSIT-117；申請於 2004 年 11 月 12 日之美國專利申請案編號 10/987,066，專利名稱「泵浦之冷卻方法與系統」，代理人備忘錄編號 SSIT-120；及申請於 2004 年 11 月 12 日之美國專利申請案編號 10/987,594，專利名稱「使用超臨界二氧化碳處理自基板移除殘留物之方法」，代理人備忘錄編號 SSIT-073；及申請於 2004 年 11 月 12 日之美國專利申請案編號 10/987,676，專利名稱「使用超臨界二氧化碳處理自基板移除殘留物之系統」，代理人備忘錄編號 SSIT-125。特將上述申請案之全部內容包含於此作為參考。

本發明係關於一種在高壓處理系統中進行之基板處理方法，更具體而言，係關於一種在高壓處理系統中使用高壓流體及含氟矽酸之處理化學品的基板處理方法。

【先前技術】

在製造積體電路(ICs)之半導體裝置期間，分別藉著自基板表面將材料移除或將材料施加至基板表面，實施一連串包含圖型化蝕刻及沈積處理兩者之材料處理步驟。例如，在圖型化蝕刻期間，利用物理性及化學性處理之組合而對相對於該遮罩層之下方材料膜進行選擇性移除，以將使用如光微影而形成在光敏感材料(如光阻)之遮罩層上的圖型轉移到下方薄材料膜。

之後，使用一或多個清理處理來移除剩餘之光敏感材料(或光阻)及蝕刻後殘留物(如硬化之光阻及其他蝕刻殘留物)。以習知之

方法，藉由在氧電漿中施行電漿灰化而將此類殘留物移除，接著藉由將基板浸泡在剝除化學品之浴槽中來施行濕式清理。

直到最近才發現，乾式電漿灰化及溼式清理足以移除於半導體處理期間所累積之殘留物及污染物。然而，最近積體電路之進展，不僅包含蝕刻特徵部之臨界尺寸縮小至溼式清理可接受之特徵部尺寸以下，如小於 45 至 65 奈米之特徵部尺寸。但新材料之引進，如暴露於電漿期間易受到損害之低介電常數(low-k)材料，限制了電漿灰化之使用。

因此，目前已發展出對乾式電漿灰化及溼式清理之代替方案之興趣，其中一興趣包括發展以超臨界流體作為溶劑或其他殘留物移除成份之載體的乾式清理系統。目前本案發明人已了解：習知處理不足以例如自基板清理殘留物，尤其是經過複雜蝕刻處理或具有高深寬比特徵部之基板。

【發明內容】

本發明提供一種在高壓處理系統中使用高壓流體及處理化學品之基板處理方法。在本發明之一實施例中，提供一種在高壓處理系統中使用高壓流體及含氟矽酸之處理化學品的基板處理方法。

根據另一實施例，該方法包含：將基板放置到高壓處理系統中之用以支撐基板的平臺上；藉由調整流體壓力及溫度使此兩者大於流體之臨界壓力與臨界溫度，而自該流體形成超臨界流體；將該超臨界流體通入至高壓處理室；將含氟矽酸之處理化學品通入至超臨界流體中；及，將該基板暴露於該超臨界流體及該處理化學品中。

根據另一實施例，該高壓處理系統包含：處理室，用以處理基板；連接至處理室之平臺，用以支撐基板；高壓流體供給系統，用以將超臨界流體通入至處理室；流體流動系統，連接至處理室且用以使超臨界流體流動越過處理室中之基板；處理化學品供給

系統，具有氟矽酸源及注射系統，該注射系統係用以將含氟矽酸源之處理化學品通入處理室；及溫度控制系統，連接至處理室、平臺、高壓流體供給系統、流體流動系統及處理化學品供給系統中之一或多個，且該溫度控制系統用以將超臨界流體溫度升高至約等於 40 °C 或更高。

【實施方式】

為促使對本發明之全盤了解以及為解釋而非限制性目的，於下列說明中將敘述特定細節，諸如高壓處理系統之特殊幾何形狀以及各種對系統組件之描述。然而應了解：本發明可藉其他脫離此特定細節之實施例而施行之。

此刻參照附圖，其中在所有數個圖示中，相似之參考數字代表與其相同或相對應之部份。圖 1 係根據本發明一實施例之高壓處理系統 100。於所例示之實施例中，高壓處理系統 100 係使用高壓流體(如在超臨界狀態下之流體)及含氟矽酸之處理化學品來處理基板 105。高壓處理系統 100 包含下列處理元件：處理室 110、流體流動系統 120、處理化學品供給系統 130、高壓流體供給系統 140 及控制器 150，皆用以處理基板 105。控制器 150 可連接至處理室 110、流體流動系統 120、處理化學品供給系統 130、及高壓流體供給系統 140。

或者(或另外)，控制器 150 可連接至一或多個額外控制器／電腦(未顯示)，並自額外控制器／電腦獲得設定及／或組態資訊。

圖 1 顯示出單獨處理元件(110、120、130、140 及 150)，但其並非本發明所必須。除了獨立之處理元件外，高壓處理系統 100 可包含任何數目之處理元件，而該處理元件可具有任何數目之與其相關聯之控制器。

控制器 150 可用以配置任何數目之處理元件(110、120、130 及 140)，且控制器 150 可收集、提供、處理、儲存及顯示來自處理元件之資料。控制器 150 可包含一些用以控制一或多個處理元

件之應用程式，例如控制器 150 可包含可提供易於使用之介面的圖形使用者介面(GUI)組件(未圖示)，該介面使使用者能夠監測及/或控制一或多個處理元件。

仍參照圖 1，流體流動系統 120 係用以使來自供給系統 130 及 140 之流體及化學品流過處理室 110。所示之流體流動系統 120 作為一循環系統，經由此系統流體及化學品藉由主流動管線 620 而往返處理室 110。此循環最好具有多種應用之較佳配置，但此並非本發明所需。吾人可使流體(尤其是不昂貴之流體)通過處理室 110 一次便將其丟棄，此作法比重新調整該流體而使其再進入處理室來得有效率。因此，即使在例示性實施例中所敘述之流體流動系統或再循環系統 120 作為再循環系統，但在某些案例中可將其置換為非再循環系統。流體流動系統 120 可包含用以調節流經流體流動系統 120 及流經處理室 110 之處理溶液流量的一或多個閥件。該流體流動系統 120 可包含任何數目之回流閥、過濾器、泵浦及/或加熱器(未圖示)，以維持高壓處理溶液之特定溫度、壓力或兩者，並使高壓處理溶液流經流體流動系統 120 及處理室 110。再者，吾人可將設置在流體流動系統 120 內之許多元件中的任一者加熱至與特定處理溫度一致的溫度。

為了維持某些元件如流體流動或再循環泵浦之正常運作，需使其冷卻。例如，某些市售泵浦包含受溫度限制之元件，此類泵浦具有在高壓下要求特殊處理效能，而在超臨界處理期間要求潔淨度的規格。因此，當流體及結構之溫度升高時，需冷卻該泵浦以維持其正常運作。用以使超臨界流體循環過處理室 110 之流體流動系統 120 可包含：主流動管線 620，連接至高壓處理室 110，且用以將流體溫度高於其臨界溫度(例如等於或大於 40 °C)的超臨界流體供應至高壓處理室 110；及，參照圖 2A 及 2B 所顯示敘述之高溫泵浦 600，連接至主流動管線 620。高溫泵浦 600 可用以使超臨界流體經由主流動管線 620 而移動至處理室 110，其中該高溫泵浦包含用以接收冷卻劑之冷卻劑入口及用以排放冷卻劑之冷卻

劑出口。連接至冷卻劑入口之一熱交換器可用以將冷卻劑溫度降低至小於或等於超臨界流體之流體溫度的溫度值。

如圖 2A 中所示而提供一實施例，藉由以下方式而冷卻與流體流動系統 120(或以下參照圖 3 所述之 220)相關聯之高溫泵浦 600：使高壓流體自主流動管線 620 經過熱交換器 630、經過泵浦 600 而轉向至高壓處理室 110(或 210)，接著回到主流動管線 620。例如，容納於泵浦 600 內之泵浦葉輪 610 可使高壓流體自主流動管線 620 之吸取端 622 移動，經過入口 612 及經過出口 614 而至主流動管線 620 之壓力端 624。吾人可經由入口閥 628 及熱交換器 630 使部分高壓流體改道，並經由冷卻入口 632 而使該部分高壓流體進入泵浦 600。之後部分冷卻用之高壓流體可在冷卻劑出口 634 處自泵浦 600 離開，而經由出口閥 626 回到主流動管線 620。

或者如圖 2B 中顯示所提供之另一實施例，使用第二流動管線 640 來冷卻泵浦 600。可導引來自流體源(未圖示)之高壓流體(如超臨界流體)使其經過熱交換器 630(以降低該流體之溫度)，接著經由冷卻劑入口 632 進入泵浦 600 並穿過泵浦 600，而經由冷卻劑出口 634 離開並繼續至排放系統(未圖示)。該流體源可包含超臨界流體源，如超臨界二氧化碳源。該流體源可為或可不為在圖 1(或圖 3)中所述之高壓流體供給系統 140(或 240)中的一者。排放系統可包含一排出口，或排放系統可包含具有泵浦之再循環系統，該再循環系統係使高壓流體經過熱交換器 630 及泵浦 600 而作再循環。

在同在審查中之美國專利申請案編號 10/987,066，代理人備忘錄編號 SSIT-120，名稱為「冷卻泵浦之方法及系統」中提供了與泵浦設計相關之額外細節，特將其全部內容包含於此作為參考。

仍參照圖 1，該處理系統 100 可包含高壓流體供給系統 140。該高壓流體供給系統 140 可連接至流體流動系統 120，但此並非必須。於另一實施例中，高壓流體供給系統 140 可有不同之配置及不同之連接方式，例如該高壓流體供給系統 140 可直接連接至處理室 110。該高壓流體供給系統 140 可包含超臨界流體供給系統，

此處所稱之超臨界流體為在超臨界狀態之流體，其中該超臨界狀態為當流體維持在相圖上之臨界壓力及臨界溫度以上時所存在的狀態。在此一超臨界狀態下，流體具有某些特性，其中之一為實質上不具表面張力。因此，如此處所指之超臨界流體供給系統為：在處理室受控制之壓力及溫度下，將呈現超臨界狀態之流體運送至處理室之系統。此外，只需要將流體至少在或靠近臨界點，致使其係處於具有充份性質並可存在夠久之實質上超臨界狀態下，以於所施行之處理中實現其優點。例如，當二氧化碳在溫度為 31 °C 下被維持於壓力高於 1070 psi 時，則其為一超臨界流體。例如，藉由在約 40 °C 或更高之溫度及 2000 至 10000 psi 之壓力下操作處理室，可將處理室中之流體維持於此狀態。

如上所述，流體供給系統 140 可包含一超臨界流體供給系統，其可為二氧化碳供給系統。例如，高壓流體供給系統 140 可用於通入實質上具有壓力接近於該流體之臨界壓力之高壓流體。另外，該高壓流體供給系統 140 可用以通入一超臨界流體，如在超臨界狀態下之二氧化碳。此外例如，該高壓流體供給系統 140 可用以通入一超臨界流體，如壓力範圍自約二氧化碳之臨界壓力至 10000 psi 之超臨界二氧化碳。於本發明之廣大實施例中，其他可用之超臨界流體物質包括但不限於：二氧化碳(如上所述)、氧、氫、氦、氬、氮、甲烷、甲醇、丙酮、氨、水及六氟化硫。流體供給系統可包含例如二氧化碳源(未圖示)及複數個用以產生超臨界流體之流量控制元件(未圖示)。二氧化碳源可包含例如 CO₂ 進料系統，而流量控制元件可包含供給管線、閥件、過濾器、泵浦、及加熱器。流體供給系統 140 可包含進氣閥(未圖示)，用來開啟及關閉以容許或防止超臨界二氧化碳流流進處理室 110。例如控制器 150 可用來決定流體參數，如壓力、溫度、處理時間及流量。

仍參照圖 1，處理化學品供給系統 130 連接於再循環系統 120，但其並非本發明所必須。在另一實施例中，處理化學品供給系統 130 可具有不同配置，可連接於處理室 100 中之不同構件。

處理化學品係藉由處理化學品供給系統 130 而引進由流體供給系統 140 所通入之流體中，其比例隨著基板特性、所使用之化學品及處理室 110 中所施行之製程而改變。比例通常約為 1 至 15% (體積百分比)，其中在大部份情況下，對體積約為 1 公升之腔室、再循環系統及相關配管系統而言，處理化學品之總計約 10 至 150 毫升，但此比例可更高或更低。

處理化學品供給系統 130 可用以通入下列（但不限於）一或多個製程成分：用以移除污染物、殘留物、硬化殘留物、光阻、硬化光阻、蝕刻後殘留物、灰化後殘留物、化學機械研磨(CMP)後殘留物、研磨後殘留物、或離子植入後殘留物、或其任意組合之清理成分；用以移除微粒之清理成分；用以乾燥薄膜、多孔薄膜、多孔低介電常數材料、或氣隙 (air-gap) 介電質、或其任意組合之乾燥成分；用以製備介電薄膜、金屬薄膜、或其任意組合之膜形成成分；用以修整低介電常數(low-k)膜之介電常數的修整成分；用以密封多孔薄膜之密封成分；或其任意組合。另外，處理化學品供給系統 130 可用以通入溶劑、共溶劑、界面活性劑、蝕刻劑、酸、鹼、螯合物、氧化劑、膜形成前驅物、或還原劑、或其任何組合。

處理化學品供給系統 130 可用以通入 N-甲基吡咯烷酮 (N-Methyl Pyrrolidone, NMP)、二甘醇胺(diglycol amine)、羥胺(hydroxyl amine)、二異丙胺(di-isopropyl amine)、三異丙醇胺(tri-isopropyl amine)、三烷基胺(tertiary amines)、苯鄰二酚(catechol)、氟化銨(ammonium fluoride)、氟化氫銨(ammonium bifluoride)、甲基乙醯乙酸胺(methylacetoacetamide)、臭氧(ozone)、2-丙二醇-1-乙醚乙酸酯(propylene glycol monoethyl ether acetate)、乙基丙酮(acetylacetone)、雙鹼性酯(dibasic esters)、乳酸乙酯(ethyl lactate)、三氟甲烷(CHF_3)、三氟化硼(BF_3)、HF、其他含氟化學物、或其任何混合物。其他化學物如有機溶劑可單獨或結合上述化學物質使用，以移除有機物質。有機溶劑可包含例如醇類(alcohol)、

醚類(ether)及/或乙二醇類(glycol)，諸如丙酮(acetone)、雙丙酮醇(diacetone alcohol)、二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)、乙二醇(ethylene glycol)、甲醇(methanol)、乙醇(ethanol)、丙醇(propanol)或異丙醇(isopropanol, IPA)。如需更詳盡資料，請參考：1998 年 5 月 27 日提出申請之美國專利號 6,306,564B1，其發明名稱為「REMOVAL OF RESIST OR RESIDUE FROM SEMICONDUCTORS USING SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE」；以及 1999 年 9 月 3 日提出申請之美國專利號 6,509,141B2，其發明名稱為「REMOVAL OF PHOTORESIST AND PHOTORESIST RESIDUE FROM SEMICONDUCTOR USING SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE PROCESS」。該兩者特包含於此作為參考。

另外，處理化學品供給系統 130 可包含一清理化學品組件(未圖示)，用以提供清理化學品，以於處理室內產生超臨界清理溶液。該清理化學品可包含過氧化物及氟化物源。例如過氧化物可包含：過氧化氫(hydrogen peroxide)、過氧化苯甲醯(benzoyl peroxide)、或任何其他適合之過氧化物(peroxide)，而氟化物(fluoride)源包含：氟化物鹽類(fluoride salts)(諸如氟化銨鹽 ammonium fluoride salts)、氟化氫(hydrogen fluoride)、氟化物加成物(fluoride adducts)(例如有機氟化銨加成物 organo-ammonium fluoride adducts)及其組合。對於氟化物源及利用氟化物源之超臨界處理溶液的產生方法，更詳盡資料述於：2003 年 5 月 20 日提出申請之美國專利申請案編號 10/442,557，其發明名稱為

「TETRA-ORGANIC AMMONIUM FLUORIDE AND HF IN SUPERCRITICAL FLUID FOR PHOTORESIST AND RESIDUE REMOVAL」；及 2002 年 12 月 16 日提出申請之美國專利申請案編號 10/321,341，其發明名稱為「FLUORIDE IN SUPERCRITICAL FLUID FOR PHOTORESIST POLYMER AND RESIDUE REMOVAL」。該兩者特包含於此作為參考。

此外，處理化學品供給系統 130 可用以通入螯合劑、錯合劑、其他氧化劑、有機及無機酸，而該等化學品可利用一或多種載體溶劑以將其通入超臨界流體溶液中，例如 N,N-二甲基乙醯胺 (N,N-dimethylacetamide, DMAc)、 γ -丁酸內酯 (gamma-butyrolactone, BLO)、二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)、碳酸丁烯酯(butylenes carbonate, BC)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)、N-甲基吡咯烷酮(N-methylpyrrolidone, NMP)、二甲基哌啶酮(dimethylpiperidone)、碳酸丙二酯(propylene carbonate)及醇類(alcohols)(如甲醇、乙醇及異丙醇)。

並且，處理化學品供給系統 130 可包含一沖洗化學品組件(未圖示)，用以提供沖洗化學品，以便在處理室內產生超臨界沖洗溶液。該沖洗化學品可包含一或多種有機溶劑，包含但不限於醇類(alcohols)及酮類(ketone)。在一實施例中，沖洗化學品可包含環丁砜(sulfolane，亦稱為 thiocyclopentane-1,1-dioxide、(環)四甲基砜((Cyclo)tetramethylene sulphone)及 2,3,4,5-四氫噻吩-1,1-二氧化物(2,3,4,5-tetrahydrothiophene-1,1-dioxide)，其可購自數個供應商，例如 Degussa Stanlow Limited、Lake Court、Hursley Winchester SO21 2LD UK。

此外，處理化學品供給系統 130 可用以通入低介電常數薄膜(多孔或無孔)硬化、清理、修補(或修復 low-k 材料之介電常數)、或密封或做任何組合用之處理化學品。該化學品可包含：六甲基乙矽銨(hexamethyldisilazane, HMDS)；三甲基氯矽烷(chlorotrimethylsilane, TMCS)；三氯甲基矽烷(trichloromethylsilane, TCMS)；三甲基矽烷二乙胺(trimethylsilyldiethylamine, DMSDEA)；六甲基乙矽銨(tetramethyldisilazane, TMDS)；三甲基矽烷二甲胺(trimethylsilyldimethylamine, TMSDMA)；二甲基矽烷二甲胺(dimethylsilyldimethylamine, DMSDMA)；三甲基矽烷二乙胺

(trimethylsilyldiethylamine, TMSDEA); 二(三甲基矽烷基)尿素 (bistrimethylsilyl urea, BTSU); 二(二甲基胺)甲基矽烷 (bis(dimethylamino)methyl silane, B[DMA]MS); 二(二甲基胺)二甲基矽烷 (bis(dimethylamino)dimethyl silane, B[DMA]DS); HMCTS; 二甲基胺五甲基二矽烷 (dimethylaminopentamethyldisilane, DMAPMDS); 二甲基胺二甲基二矽烷 (dimethylaminodimethyldisilane, DMADMDS); (disila-aza-cyclopentane, TDACP); (disila-oza-cyclopentane, TDOCP); 甲基三甲氧基矽烷 (methyltrimethoxysilane, MTMOS); 乙烯基三甲氧基矽烷 (vinyltrimethoxysilane, VTMOS); 或三甲基矽烷咪唑 (trimethylsilylimidazole, TMSI)。此外, 該化學品可包含: N-第三丁基-1,1-二甲基-1-(2,3,4,5-四甲基-2,4-環戊二烯 -1-基) 矽烷胺 (N-tert-butyl-1,1-dimethyl-1-(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadiene -1-yl)silanamine); 1,3-二苯基-1,1,3,3-四甲基二矽烷胺 (1,3-diphenyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazane); 或第三丁基氯二苯矽烷 (tert-butylchlorodiphenylsilane)。更詳盡資料請參考: 2003 年 10 月 10 日提出申請之美國專利申請案編號 10/682,196, 其發明名稱為「METHOD AND SYSTEM FOR TREATING A DIELECTRIC FILM」; 及 2003 年 3 月 4 日提出申請之美國專利申請案編號 10/379,984, 其發明名稱為「METHOD OF PASSIVATING LOW DIELECTRIC MATERIALS IN WAFER PROCESSING」。該兩者特包含於此作為參考。

另外例如, 處理化學品供給系統 130 係用以於清理處理期間通入過氧化物。可將過氧化物通入作為上述之處理成分類型中之一種的組成, 或與上述之處理成分類型中之任何一種或任何其混合物一起使用。該過氧化物可包含有機過氧化物、或無機過氧化物, 或其組合。例如, 有機過氧化物可包含: 過氧化丁酮 (2-butanone peroxide); 過氧化 2,4-戊二酮 (2,4-pentanedione peroxide); 過氧乙

酸(peracetic acid)；第三丁基過氧化氫(t-butyl hydroperoxide)；過氧化苯(benzoyl peroxide)；或，間氯過氧苯甲酸(m-chloroperbenzoic acid, mCPBA)。其他過氧化物可包含過氧化氫。或者，該過氧化物可包含二醯基過氧化物(diacyl peroxide)，如：癸醯過氧化物(decanyl peroxide)；過氧化十二醯(lauroyl peroxide)；或過氧化琥珀酸(succinic acid peroxide)；或過氧化苯(benzoyl peroxide)，或其任何組合。或者，該過氧化物可包含二烷基過氧化物(dialkyl peroxide)，如：過氧化二異丙苯(dicumyl peroxide)；2,5-二(第三丁基)-2,5-二甲基己烷(2,5-di(t-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane)；第三丁基二異丙苯過氧化物(t-butyl cumyl peroxide)； α, α -雙(過氧化第三丁基)二異丙苯(α, α -bis(t-butylperoxy)diisopropylbenzene)之同分異構物的混合物；二(第三戊基)過氧化物(di(t-amyl)peroxide)；二(第三丁基)過氧化物(di(t-butyl)peroxide)；2,5-二(過氧化第三丁基)-2,5-二甲基-3-己炔(2,5-di(t-butylperoxy)-2,5-dimethyl-3-hexyne)；或，任何其組合。或者，該過氧化物可包含二過氧縮酮(diperoxyketal)如：1,1-二(過氧化第三丁基)-3,3,5-三甲基環己烷(1,1-di(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane)；1,1-二(過氧化第三丁基)環己烷(1,1-di(t-butylperoxy)cyclohexane)；1,1-二(過氧化第三戊基)環己烷(1,1-di(t-amylperoxy)cyclohexane)；4,4-二(過氧化第三丁基)戊酸丁酯(n-butyl 4,4-di(t-butylperoxy)valerate)；3,3-二-(過氧化第三戊基)丁酸乙酯(ethyl 3,3-di(t-amylperoxy)butanoate)；過氧化-2-乙基己酸第三丁酯(t-butyl peroxy-2-ethylhexanoate)；或，3,3-二-(過氧化第三丁基)丁酸乙酯(ethyl 3,3-di(t-butylperoxy)butyrate)；或任何其組合。或者，該過氧化物可包含過氧化氫(hydroperoxide)如：異丙苯基過氧化氫(cumene hydroperoxide)；或，第三丁基過氧化氫(t-butyl hydroperoxide)；或任何其組合。或者，該過氧化物可包含過氧化酮(ketone peroxide)如：過氧化丁酮(methyl ethyl ketone peroxide)；

2,4-戊二酮(2,4-pentanedione peroxide)；或其任何組合。或者，該過氧化物可包含過氧化二碳酸(peroxydicarbonate)如：過氧化二碳酸二正丙酯(di(n-propyl)peroxydicarbonate)；過氧化二碳酸二第二丁酯(di(sec-butyl)peroxydicarbonate)；過氧化二碳酸二-(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonate)；或其任何組合。或者，該過氧化物可包含過氧化酯(peroxyester)如：3-羥基-1,1-過氧化新癸酸二甲基丁基酯(3-hydroxyl-1,1-dimethylbutyl peroxyneodecanoate)； α -過氧化新癸酸異丙苯酯(α -cumyl peroxyneodecanoate)；過氧化新癸酸第三戊酯(t-amyl peroxyneodecanoate)；過氧化新癸酸第三丁酯(t-butyl peroxyneodecanoate)；過氧化新戊酸第三丁酯(t-butyl peroxy-pivalate)；2,5-二-(過氧化-2-乙基己基)-2,5-二甲基己烷(2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane)；過氧化-2-乙基己酸第三戊酯(t-amyl peroxy-2-ethylhexanoate)；過氧化-2-乙基己酸第三丁酯(t-butyl peroxy-2-ethylhexanoate)；過氧化乙酸第三戊酯(t-amyl peroxyacetate)；過氧化乙酸第三丁酯(t-butyl peroxyacetate)；過苯甲酸第三丁酯(t-butyl peroxy-2-ethylhexanoate)；OO-(第三戊基) O-過氧化碳酸-2-甲基己酯(OO-(t-amyl)-O-(2-ethylhexyl)monoperoxycarbonate)；OO-(第三丁基) O-過氧化碳酸異丙酯(OO-(t-butyl)-O-isopropyl monoperoxycarbonate)；OO-(第三丁基) O-過氧化碳酸-2-甲基己酯(OO-(t-butyl)-O-(2-ethylhexyl)monoperoxycarbonate)；聚乙醚聚-過氧化碳酸第三丁酯(polyether poly-t-butylperoxy carbonate)；或過氧化-3,5,5-三甲基己酸第三丁酯(t-butyl peroxy-3,5,5-trimethylhexanoate)；或其任何組合。或者，該過氧化物可包含上列過氧化物之任意組合。

根據本發明之一實施例，處理化學品供給系統 130 係用以通入氟矽酸。或者，處理化學品供給系統係用以將氟矽酸與下列者一起通入：溶劑、共溶劑、表面活性劑，及酸、鹼、過氧化物，或蝕刻劑。或者，可通入該氟矽酸與上述之化學品中之任意者結

合。例如，可將氟矽酸與下列者一起通入：N,N-二甲基乙醯胺(N,N-dimethylacetamide, DMAc)、 γ -丁酸內酯(gamma-butyrolactone, BLO)、二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)、碳酸丁烯酯(butylenes carbonate, BC)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)、N-甲基吡咯烷酮(N-methylpyrrolidone, NMP)、二甲基哌啶酮(dimethylpiperidone)、碳酸丙二酯(propylene carbonate)及醇類(alcohols)(如甲醇、乙醇及異丙醇)。

處理室 110 可藉著在一處理空間 112 中將基板 105 暴露於來自流體供應系統 140 之流體、及來自處理化學品供給系統 130 之處理化學品，以處理基板 105。另外，處理室 110 可包含一上部腔室組件 114 及一下部腔室組件 115。

該上部腔室組件 114 可包含一用以加熱處理室 110、基板 105、或處理流體，或其兩者或兩者以上之組合之加熱器(未圖示)；或者不需要加熱器。此外，該上部腔室組件 114 可包含使處理流體流過處理室 110 之流動元件。在一例中，可建立一環形流型(flow pattern)，或者，使流體流動之流動元件可有不同之配置而作用出不同之流型。或者，該上部腔室組件 114 可用以充填處理室 110。

下部腔室組件 115 可包含：平臺 116，用以支撐基板 105；以及驅動機構 118，用來調動平臺 116 以載入並卸載基板 105、及密封下部腔室組件 115 與上部腔室組件 114。平臺 116 亦可在處理基板 105 之前、期間及/或之後加熱或冷卻基板 105。例如，平臺 106 可包含一或多個加熱棒以將平臺之溫度升高至約 31 °C 或更高。另外，下部腔室組件 115 可包含一升降銷組件，以於基板載入及卸載期間將基板 105 自平臺 116 之上表面移開。

此外，控制器 150 包含一溫度控制系統，該溫度控制系統連接至處理室 110、流體流動系統 120(或再循環系統)、平臺 116、高壓流體供給系統 140 或處理化學品供給系統 130 中之一或多者。該溫度控制系統係連接至嵌在該一或多個系統內之加熱元件，且

該溫度控制系統係用以使超臨界流體之溫度升高及維持高於流體之臨界溫度，例如約 31 °C 或更高。例如，該加熱元件可包含電阻式加熱元件。

可利用一傳送系統(未圖示)而經由一狹縫(未圖示)來將基板移入及移出處理室 110。在一例中，該狹縫可藉由移動平臺 116 而開啟及關閉，而在另一例中，可使用一閘閥(未圖示)來控制該狹縫。

該基板可包含半導體材料、金屬材料、介電材料、陶瓷材料、或聚合物材料，或其兩種或更多之組合。半導體材料可包含 Si、Ge、Si/Ge，或 GaAs；金屬材料可包含 Cu、Al、Ni、Pb、Ti 及 Ta；介電材料可包含氧化矽、二氧化矽、石英、氧化鋁、藍寶石、低介電常數材料、鐵氟龍及聚醯亞胺。陶瓷材料可包含氧化鋁、碳化矽等。

處理系統 100 尚可包含一壓力控制系統(未圖示)。該壓力控制系統可連接至處理室 110，但此並非必須。在另一實施例中，壓力控制系統可有不同配置及不同連接。壓力控制系統可包含一或多個壓力閥(未圖示)，以排空處理室 110 及(或)調節處理室 110 內之壓力。或者，壓力控制系統亦可包含一或多個泵浦(未圖示)。例如，一泵浦可用以增加處理室中之壓力，而另一泵浦可用以排空處理室 110。在另一實施例中，壓力控制系統可包含用以密封處理室之密封墊。另外，壓力控制系統可包含一用以升高及降低基板 105 及/或平臺 116 之升降機。

再者，處理系統 110 可包含一排氣控制系統。該排氣控制系統可連接至處理室 110，但此並非必要。在另外之實施例中，排氣控制系統可有不同配置及不同連接。排氣控制系統可包含一廢氣收集容器(未圖示)，且可用於自處理流體移除污染物。或者，排氣控制系統可用以回收處理流體。

現在參照圖 3，其係顯示根據另一實施例之處理系統 200。於所示之實施例中，處理系統 200 包含：處理室 210、再循環系統 220、處理化學品供給系統 230、流體供給系統 240 及控制器 250，

皆用以處理基板 205。該控制器 250 可連接於處理室 210、再循環系統 220、處理化學品供給系統 230、及流體供給系統 240。或者，控制器 250 可連接於一或多個額外控制器/電腦(未圖示)，並自該額外控制器/電腦獲得設定及／或組態資訊。

如圖 3 所示，再循環系統 220 可包含一再循環流體加熱器 222、泵浦 224 及過濾器 226。處理化學品供給系統 230 可包含一或多個化學品通入系統，而每一通入系統具有化學品源 232、234、236 及注射系統 233、235、237。該注射系統 233、235、237 可包含一泵浦(未圖示)及一注射閥(未圖示)。

於 2004 年 10 月 1 日提出申請，同在審理中之美國專利申請案編號 10/957,417，發明名稱為「METHOD AND SYSTEM FOR INJECTING CHEMISTRY INTO A SUPERCRITICAL FLUID」，代理人備忘錄編號 SSIT-110 之專利申請中提供了關於注射處理化學品之額外細節。其所有內容特包含於此以作為參考。

此外，流體供給系統 240 可包含一超臨界流體源 242、一泵抽系統 244 及一超臨界流體加熱器 246。並且，一或多個注射閥或排氣閥可和高壓流體供給系統 240 一起使用。

處理室 210 可藉著在一處理空間 212 中將基板 205 暴露於來自流體供應系統 240 之流體、及來自處理化學品供給系統 230 之處理化學品，以處理基板 105。另外如上參照圖 1 所述，處理室 210 可包含一上部腔室組件 214 及一下部腔室組件 215，該下部腔室組件具有平臺 216 及驅動機構 218。

或者，處理室 210 可如同在審查中之於 2001 年 7 月 24 日提出申請，發明名稱為「HIGH PRESSURE PROCESSING CHAMBER FOR SEMICONDUCTOR SUBSTRATES」之美國專利申請案編號 09/912,844(美國專利公開號 2002/0046707 A1) 中所述系統之處理室。其所有內容特包含於此以作為參考。例如，圖 4 顯示超臨界處理室 310 之橫剖面圖。該處理室 310 包含：上部腔室組件 314、下部腔室組件 315、用以支撐基板 305 之平臺 316，及用以在基板

載入/卸載條件與基板處理條件之間升、降平臺 316 之驅動機構 318。驅動機構 318 更可包含驅動汽缸 320、具有活塞頸 323 之驅動活塞 322、密封板 324、氣動腔 326，及液壓腔 328。此外，超臨界處理室 310 更包含用以在處理室 310 中提供密閉、高壓處理空間 312 用之複數個密封裝置 330、332 及 334。

如上參照圖 1、2 及 3 所述，連接至處理室之流體流動或再循環系統，係用以使流體循環通過處理室，因此使在處理室中之基板得以暴露於流體流中。該流體(如具有含過氧化物處理化學品之超臨界二氧化碳)可通過連接至流體流動系統之一或多個入口而在基板周圍處進入處理室。例如現參照圖 4、圖 5A 及 5B，顯示一環狀注射歧管 360，其具有連接至一或多個入口 364 之環形流體供給管道 362。如所示，一或多個入口 364 包含 45 個以 45 度角傾斜之注射孔口，因此將方位角動量、或軸動量，或兩者以及徑動量經過基板 305 上之處理空間 312 分散至高壓流體流。雖然孔口以 45 度角傾斜，但此角度可根據直接徑向向內注射(direct radial inward injection)來改變。

此外，該流體(如超臨界二氧化碳)經由一或多個出口(未圖示)而離開相鄰於基板之一表面的處理室。例如，如編號為 09/912,844 之美國專利中所敘述，該一或多個出口可包含位於基板 305 之中心附近或上方位置的二個出口孔。使用葉閥可改變自一出口至下一出口之經由該兩出口的流量。

或者，該流體(如超臨界二氧化碳)可自處理室 110 進入及離開，即如在審查中之於 2004 年 12 月 20 日提出申請，代理人備忘錄編號 SSIT-115，發明名稱為「METHOD AND SYSTEM FOR FLOWING A SUPERCRITICAL FLUID IN A HIGH PRESSURE PROCESSING SYSTEM」之美國專利申請案編號 10/xxx,xxx 中所述。其所有內容特包含於此以作為參考。

現參照圖 6，提供一種使用在超臨界狀態下之流體的基板處理方法。如流程圖 700 中所示，該方法開始於 710，將基板放置到高

壓處理室內之平臺上，該處理室係用以使基板暴露於超臨界流體處理溶液中。

在 720 中，藉由將流體之壓力調整至等於或高於臨界壓力及將流體之溫度調整至等於或高於臨界溫度，來使流體到達超臨界狀態而形成超臨界流體。在 730 中，經由一或多個入口將超臨界流體通入至高壓處理室，而經由一或多個出口而將其排放。可將超臨界流體之溫度升高大於或等於 40°C 之值。或者，可將超臨界流體之溫度升高至大於約 80°C 以形成高溫超臨界流體。更例如，將超臨界流體之溫度設定在等於或大於 120°C 。

在 740 中，將包含氟矽酸之處理化學通入至超臨界流體中。例如，通入該氟矽酸與任何上述化學品之任一者或任何組合。在 750 中，將基板暴露於超臨界流體及處理化學品中。

此外如上所述，處理化學品可包含清理成分、膜形成成分、修補成分、或密封成分，或其任何組合。例如，處理化學品可包含具有氟矽酸之清理成分。在下列每一例中，將超臨界流體之溫度升高至大於約 40°C ，例如 135°C 。再者在下例每一例中，使超臨界流體之壓力大於其臨界壓力，例如 2900 psi。在一例中，該清理成分可包含氟矽酸及下列者之組合，如：超臨界二氧化碳中之 N-甲基吡咯烷酮(N-methylpyrrolidone, NMP)。更例如，用以移除蝕刻後殘留物之處理處方可包含二步驟：(1)將基板暴露於下列流體中約三分鐘：混合 200 毫升氟矽酸，與超臨界二氧化碳中之 13 毫升 N-甲基吡咯烷酮(N-methylpyrrolidone, NMP)的混合液；及(2)將基板暴露於下列流體中約三分鐘：超臨界二氧化碳中之 13 毫升 N-甲基吡咯烷酮(N-methylpyrrolidone, NMP)。可將第一步驟重覆任何次數。並且，可重覆任何步驟。此外，可改變每一步驟或次步驟之持續期間，使其較所述更長或更短。更或者，可改變處理化學品中之任何化學品量，使其較所述更多或更少，且比例亦可改變。更或者，可改變溫度或壓力。

在另一例中，該清理成分可包含：第一清理成分，其包含在

超臨界流體中之氟矽酸及 γ -丁酸內酯(gamma-butyrolactone, BLO) 混合物；第二清理成分，其包含在超臨界流體中之氟矽酸及異丙酮(isopropyl alcohol, IPA)。更例如，用以移除蝕刻後殘留物的處理處方可包含三步驟：(1)將基板暴露在下列流體中三分鐘：超臨界二氧化碳中之 10 毫升 γ -丁酸內酯(gamma-butyrolactone, BLO) 及 200 毫升氟矽酸；(2)將基板暴露於下列流體中三分鐘：超臨界二氧化碳中之 10 毫升異丙酮(isopropyl alcohol, IPA)及 200 毫升氟矽酸；及(3)將基板暴露於下列流體中三分鐘：13 毫升以 12:1 之比例加入超臨界二氧化碳之 MeOH:H₂O。第一、第二及第三步驟可重覆任何次數。或者，任何步驟可重覆。此外，可改變每一步驟或次步驟之持續期間，使其較所述更長或更短。更或者，可改變處理化學品中之任何化學品量，使其較所述更多或更少，且比例亦可改變。更或者，可改變溫度或壓力。

在另一例中，該清理成分可包含：第一清理成分，其包含在超臨界流體中之氟矽酸及 γ -丁酸內酯(gamma-butyrolactone, BLO) 混合物；第二清理成分，其包含在超臨界流體中之氟矽酸及異丙酮(isopropyl alcohol, IPA)；及第三清理成分，包含超臨界二氧化碳中之過氧化甲酮(2-butanone peroxide)。更例如，用以移除蝕刻後殘留物的處理處方可包含三步驟：(1)將基板暴露在下列流體中三分鐘：超臨界二氧化碳中之 10 毫升 γ -丁酸內酯(gamma-butyrolactone, BLO)及 200 毫升氟矽酸；(2)將基板暴露於下列流體中三分鐘：超臨界二氧化碳中之 10 毫升異丙酮(isopropyl alcohol, IPA)及 200 毫升氟矽酸；及(3)將基板暴露於下列流體中三分鐘：超臨界二氧化碳中 13 毫升之過氧化甲酮(2-butanone peroxide)。第一、第二及第三步驟可重覆任何次數，例如可重覆一次。或者，任何步驟可重覆。此外，可改變每一步驟或次步驟之持續期間，使其較所述更長或更短。更或者，可改變處理化學品中之任何化學品量，使其較所述更多或更少，且比例亦可改變。更或者，可改變溫度或壓力。

同在審查中之於 2004 年 11 月 12 日申請，案名為「METHOD AND SYSTEM FOR TREATING A SUBSTRATE USING A SUPERCRITICAL FLUID」，代理人備忘錄編號為 SSIT-117 之美國專利申請案編號 10/987,067 中提供了關於高溫處理之額外細節。特將其所有內容包含於此作為參考。

在更另一實施例中，此處所述之處理更可以臭氧處理來施行之。例如，施行清理處理時，在使用超臨界處理溶液前可使基板受臭氧處理。在臭氧處理期間，基板進入臭氧模組，且待移除之表面殘留物暴露於臭氧之環境中。例如，在氧中所形成之臭氧分壓可以足以使殘留物部分或全部氧化的時間持續流動越過基板表面。例如，臭氧處理氣體流量範圍可自 1 至 50 slm(每一分鐘標準升)，及更例如，該流量範圍可自 5 至 15 slm。此外例如，壓力範圍可自 1 至 5 atm，及更例如，範圍可自 1 至 3 atm。同在審查中之於 2004 年 11 月 12 日申請，案名為「A METHOD FOR REMOVING A RESIDUE FROM A SUBSTRATE USING SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE PROCESSING」，代理人備忘錄編號為 SSIT-073 之美國專利申請案編號 10/987,594 中；同在審查中之於 2004 年 11 月 12 日申請，案名為「A SYSTEM FOR REMOVING A RESIDUE FROM A SUBSTRATE USING SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE PROCESSING」，代理人備忘錄編號為 SSIT-125 之美國專利申請案編號 10/987,676 中提供了更多細節。特將其所有內容包含於此作為參考。

雖然本發明只有數個示範性實施例詳細描述於上，但熟知此項技藝者將容易地明瞭：在實質上不背離本發明之新穎教示及優點下，可對示範性實施例作各種修改，因此，所有此類修改均應包含於本發明之範疇內。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示處理系統之簡化示意圖。

圖 2A 顯示用以冷卻泵浦之系統。

圖 2B 顯示用以冷卻泵浦之另一系統。

圖 3 顯示處理系統之另一簡化示意圖。

圖 4 顯示處理系統之另一簡化示意圖。

圖 5A 及 5B 顯示用以將流體通入至處理系統的流體注射歧管。

圖 6 顯示根據本發明之一實施例之在處理系統中處理基板的方法。

【主要元件符號說明】

100：高壓處理系統

105：基板

110：處理室

112：處理空間

114：上部腔室組件

115：下部腔室組件

116：平臺

118：驅動機構

120：流體流動系統

130：處理化學品供給系統

140：高壓流體供給系統

150：控制器

200：處理系統

205：基板

210：處理室

212：處理空間

214：上部腔室組件

215：下部腔室組件

216：平臺

- 218：驅動機構
- 220：再循環系統
- 222：再循環流體加熱器
- 224：泵浦
- 226：過濾器
- 230：處理化學品供給系統
- 232：化學品源
- 233：注射系統
- 234：化學品源
- 235：注射系統
- 236：化學品源
- 237：注射系統
- 240：流體供給系統
- 242：超臨界流體源
- 244：泵抽系統
- 246：超臨界流體加熱器
- 250：控制器
- 310：超臨界處理室
- 312：高壓處理空間
- 314：上部腔室組件
- 315：下部腔室組件
- 316：平臺
- 318：驅動機構
- 320：驅動汽缸
- 322：驅動活塞
- 323：活塞頸
- 324：密封板
- 326：氣動腔
- 328：液壓腔

- 330：密封裝置
- 332：密封裝置
- 334：密封裝置
- 360：注射歧管
- 362：環形流體供給管道
- 364：入口
- 600：高溫泵浦
- 610：泵浦葉輪
- 612：入口
- 614：出口
- 620：主流動管線
- 622：吸取端
- 624：壓力端
- 626：出口閥
- 628：入口閥
- 630：熱交換器
- 632：冷卻劑入口
- 634：冷卻劑出口
- 640：第二流動管線
- 700：流程圖
- 710：將基板放置到高壓處理室中
- 720：形成超臨界流體
- 730：將超臨界流體通入至高壓處理室中
- 740：將具有氟矽酸之處理化學品通入至超臨界流體中
- 750：將基板暴露於超臨界流體中

五、中文發明摘要：

一種使用高壓流體之基板處理方法及系統，其中該高壓流體可如超臨界狀態下之二氧化碳。將化學品通入至高壓流體中以處理基板表面。該處理化學品包含氟矽酸。

六、英文發明摘要：

A method and system is described for treating a substrate with a high pressure fluid, such as carbon dioxide in a supercritical state. A process chemistry is introduced to the high pressure fluid for treating the substrate surface. The process chemistry comprises fluorosilicic acid.

圖式

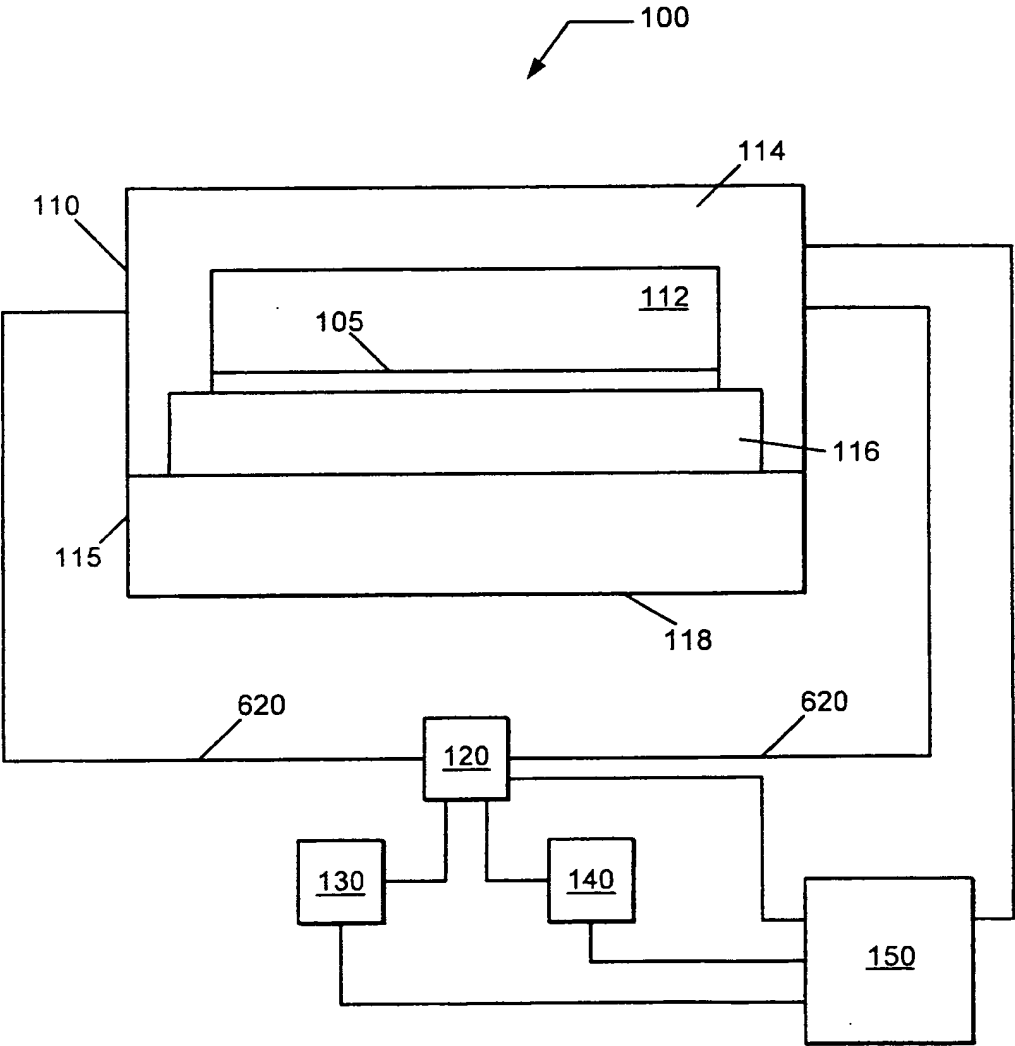


圖 1

圖式

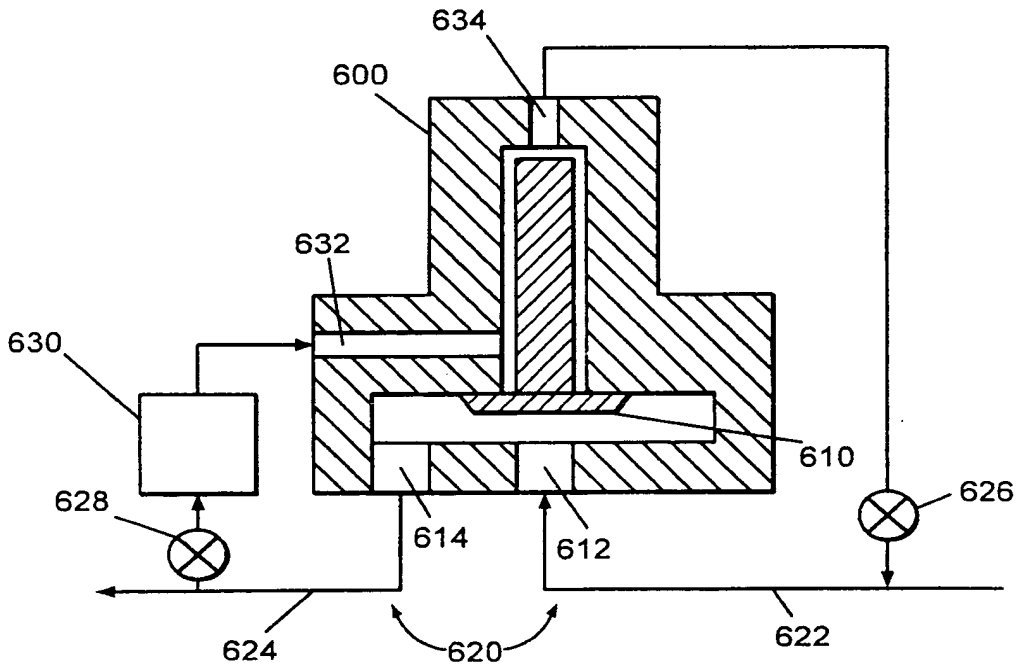


圖 2A

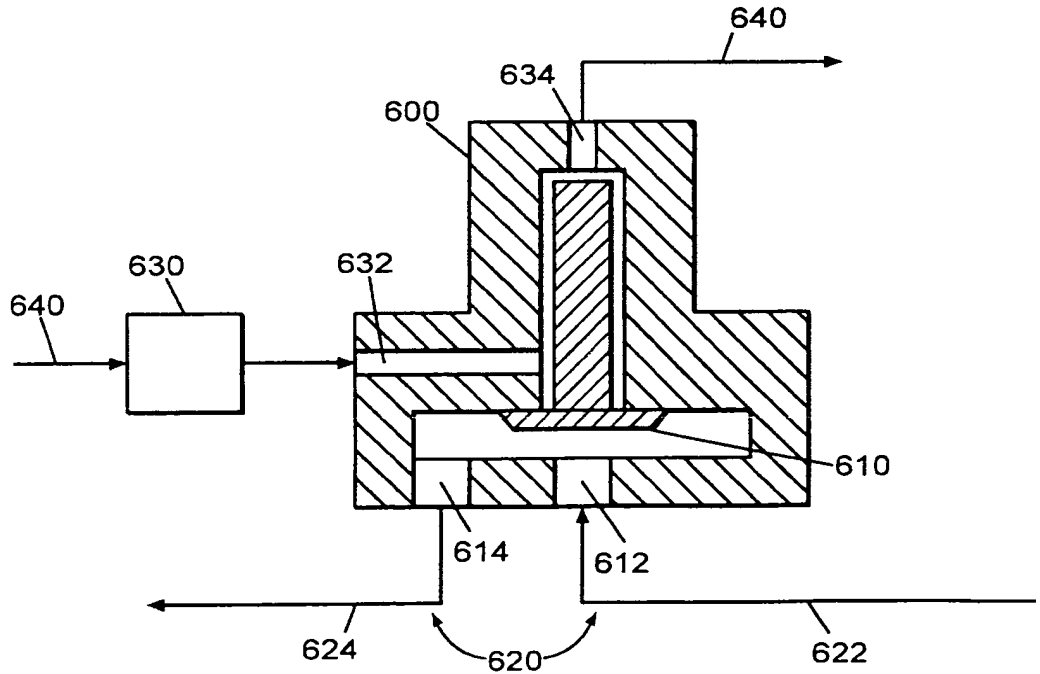


圖 2B

圖式

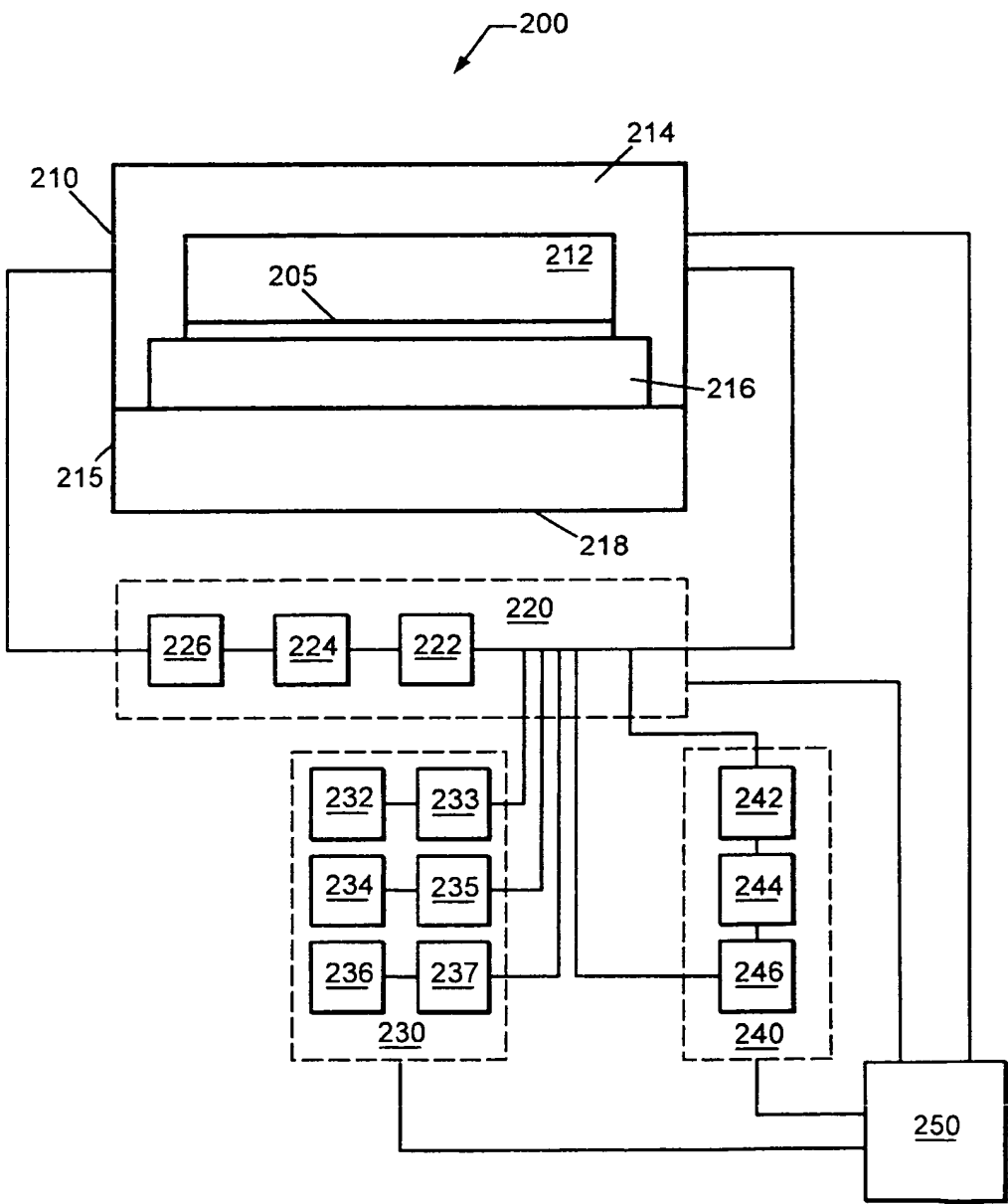


圖 3

圖式

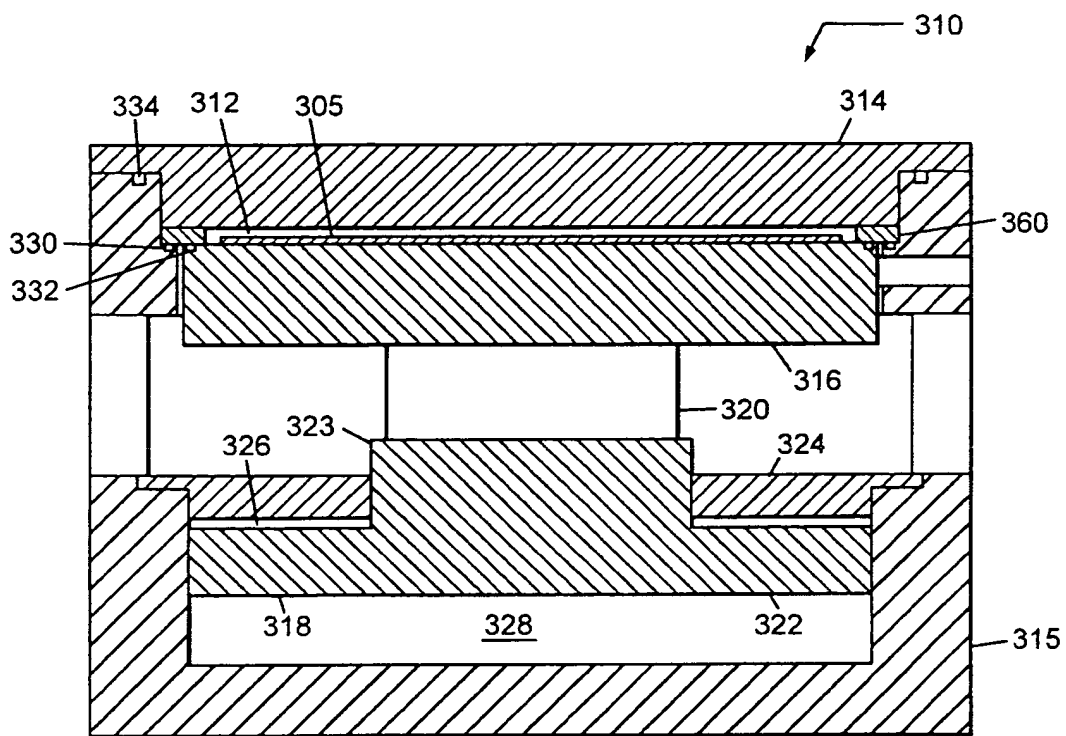


圖 4

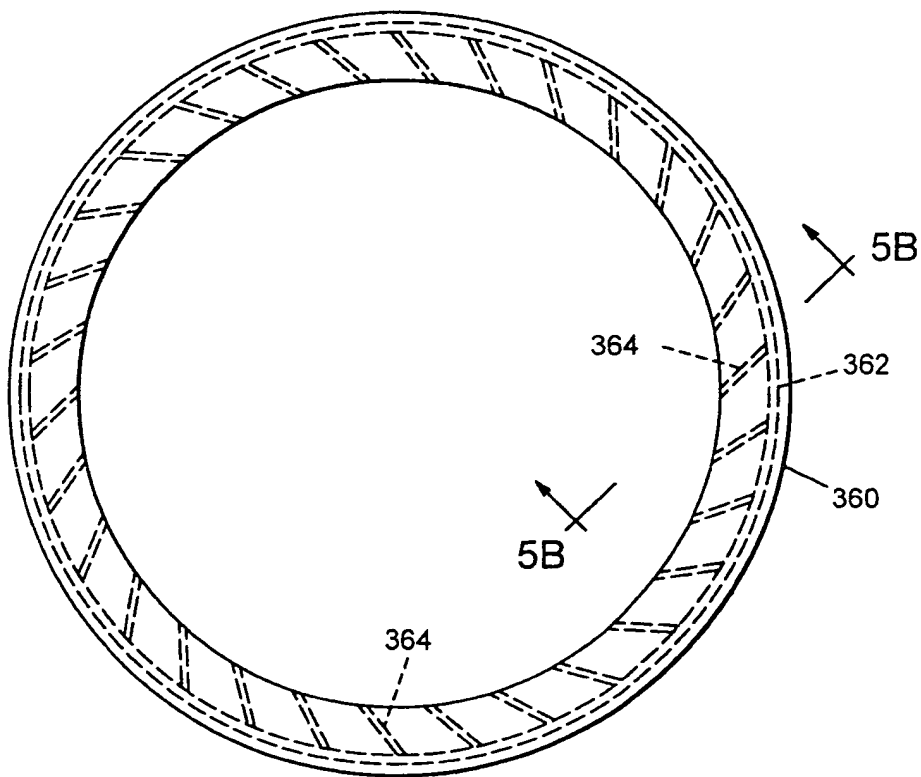


圖 5A

圖式

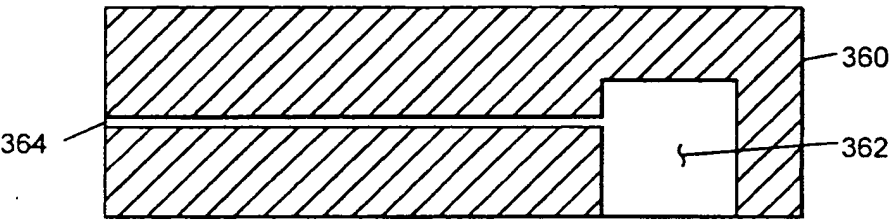


圖 5B

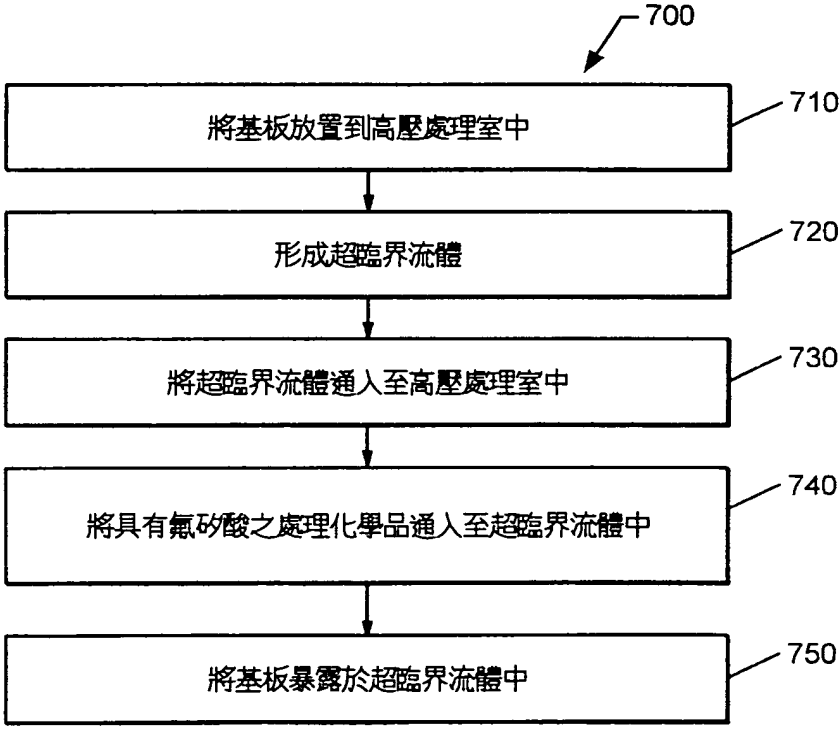


圖 6

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100：高壓處理系統

105：基板

110：處理室

112：處理空間

114：上部腔室組件

115：下部腔室組件

116：平臺

118：驅動機構

120：流體流動系統

130：處理化學品供給系統

140：高壓流體供給系統

150：控制器

620：主流動管線

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。

99 年 1 月 14 日修(更)正替換頁

十、申請專利範圍：

1. 一種基板之處理方法，包含：

將具有一開放金屬表面於其上之一基板放置到一高壓處理室中用以支撐該基板的一平臺上；

藉由調整二氧化碳之壓力使其大於該二氧化碳之臨界壓力及調整該二氧化碳之溫度使其大於該二氧化碳之臨界溫度，而自該二氧化碳形成一超臨界流體；

將該超臨界二氧化碳通入至該高壓處理室中；

將一第一化學品通入至該超臨界二氧化碳流體，其中該第一化學品包含氟矽酸(fluorosilicic acid)及 γ -丁酸內酯(gamma-butyrolactone, BLO)；

將該基板暴露於該超臨界二氧化碳流體及暴露於該第一處理化學品中歷經第一持續期間；

之後，將一第二處理化學品通入至該超臨界二氧化碳流體中，其中該第二處理化學品包含氟矽酸(fluorosilicic acid)及異丙酮(isopropyl alcohol, IPA)；

將該基板暴露於該超臨界二氧化碳流體及暴露於該第二處理化學品中歷經第二持續期間；

之後，將第三處理化學品通入至該超臨界二氧化碳流體中，該第三處理化學品包含甲醇(methanol)與水、或過氧化丁酮(2-butanone peroxide)之混合物；及

將該基板暴露於該超臨界二氧化碳流體及暴露於該第三處理化學品中歷經第三持續期間。

2. 如申請專利範圍第 1 項之基板之處理方法，更包含：

將該第一暴露步驟、該第二暴露步驟或第三暴露步驟重覆一或多次。

3. 一種處理具有金屬表面之基板以去除微粒的方法，包含：

將該基板暴露於臭氧中；

將其上具有微粒之該基板放置到一高壓處理室中用以支撐該基板之一平臺上；

藉由調整一流體之壓力使其大於該流體之臨界壓力及調整該流體之溫度使其大於該流體之臨界溫度，而自該流體形成一超臨界流體；

將該超臨界流體通入至該高壓處理室；

將包含一氟矽酸之一處理化學品通入至該超臨界流體中；及將該基板暴露於該超臨界流體及該處理化學品中。

4. 如申請專利範圍第3項之處理具有金屬表面之基板以去除微粒的方法，其中通入該處理化學品包含：

通入氟矽酸以及下列之一或多者：一溶劑、一共溶劑、一表面活性劑、一酸、一鹼、一醇或一蝕刻劑。

5. 如申請專利範圍第3項之處理具有金屬表面之基板以去除微粒的方法，其中通入該處理化學品包含：

通入氟矽酸，以及下列之一或多者：N,N-二甲基乙醯胺(N,N-dimethylacetamide, DMAc)、 γ -丁酸內酯(gamma-butyrolactone, BLO)、二甲基亞砷(dimethyl sulfoxide, DMSO)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)、碳酸丁烯酯(butylenes carbonate, BC)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)、N-甲基吡咯烷酮(N-methylpyrrolidone, NMP)、二甲基哌啶酮(dimethylpiperidone)、碳酸丙二酯(propylene carbonate)、甲醇(methanol, MeOH)、異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)，或乙醇(ethanol)。

6. 如申請專利範圍第3項之處理具有金屬表面之基板以去除微粒的方法，更包含：

使該超臨界流體循環通過該基板。

7. 如申請專利範圍第3項之處理具有金屬表面之基板以去除微粒的方法，其中形成該超臨界流體包含：

自二氧化碳流體形成超臨界二氧化碳。

8. 如申請專利範圍第7項之處理具有金屬表面之基板以去除微粒的方法，其中調整該壓力使其大於該臨界壓力包含：

將該壓力調整至約 1080 psi 至約 10000 psi 範圍內之一壓力。

9. 如申請專利範圍第7項之處理具有金屬表面之基板以去除微粒的方法，其中調整該溫度使其大於該臨界溫度包含：

整調該溫度使其大於約 31 °C。

10. 如申請專利範圍第3項之處理具有金屬表面之基板以去除微粒的方法，其中調整該溫度使其大於該臨界溫度包含：

整調該溫度使其大於約 40 °C。

11. 如申請專利範圍第3項之處理具有金屬表面之基板以去除微粒的方法，其中調整該溫度使其大於該臨界溫度包含：

整調該溫度使其大於約 80 °C。

12. 如申請專利範圍第3項之處理具有金屬表面之基板以去除微粒的方法，其中調整該溫度使其大於該臨界溫度包含：

將該溫度整調至約 100 °C 至 300 °C 範圍內之一溫度。

13. 如申請專利範圍第3項之處理具有金屬表面之基板以去除微粒的方法，更包含：

在將該處理化學品通入至該超臨界流體前，先預熱該處理化

學品。

14. 如申請專利範圍第 3 項之處理具有金屬表面之基板以去除微粒的方法，其中通入該處理化學品更包含：

通入一有機過氧化物或一無機過氧化物，或其任何組合。

15. 如申請專利範圍第 3 項之處理具有金屬表面之基板以去除微粒的方法，其中調整該壓力使其大於該臨界壓力包含：

將該壓力調整至約 2000 psi 至約 10000 psi 範圍內之一壓力。

16. 如申請專利範圍第 3 項之處理具有金屬表面之基板以去除微粒的方法，更包含：

在暴露該基板之後，施行一系列之減壓循環；及
使該高壓處理室通氣。

17. 如申請專利範圍第 3 項之處理具有金屬表面之基板以去除微粒的方法，其中將該基板暴露於該超臨界流體前，將該基板暴露於該臭氣中。

18. 一種用於處理具有金屬表面之基板以去除微粒的高壓處理系統，包含：

- 一處理室，用以處理表面上具有微粒之該基板；
- 一臭氣模組，連接至該處理室，且用以在一臭氣環境下處理該基板；
- 一平臺，連接至該處理室，且用以支撐該基板；
- 一高壓流體供給系統，用以使一超臨界流體通入至該處理室；及
- 一流體流動系統，連接至該處理室，且用以使該超臨界流體流動越過該處理室中之基板。

19. 如申請專利範圍第 18 項之用於處理具有金屬表面之基板以去除微粒的高壓處理系統，其中該流體流動系統包含連接至該處理室之一再循環系統，該再循環系統與該處理室形成一循環迴路，其中該再循環系統係用以使該超臨界流體循環通過該處理室而越過該基板。

20. 如申請專利範圍第 18 項之用於處理具有金屬表面之基板以去除微粒的高壓處理系統，其中為了形成一高壓處理空間以處理該基板，該平臺提供與該處理室之一密封墊。

21. 如申請專利範圍第 18 項之用於處理具有金屬表面之基板以去除微粒的高壓處理系統，其中該高壓流體供給系統包含一二氧化碳源以通入超臨界二氧化碳(CO₂)流體。

十一、圖式：