

公告本

發明專利說明書

I221007

(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：92126058

※申請日期：

※IPC 分類：

H01L 21/306

壹、發明名稱：(中文/英文)

以稠處理流體及超音波能量處理半導體元件的方法

Processing of Semiconductor Components with Dense Processing Fluids and
Ultrasonic Energy

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

氣體產品及化學品股份公司/Air Products and Chemicals, Inc.

代表人：(中文/英文) 馬克·L·羅傑斯 / Mark L. Rodgers

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道 7201 號

7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA 18195-1501, US

國籍：(中文/英文) 美國/U.S.A.

電話/傳真/手機：

E-MAIL：

參、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 韋恩·湯馬士·麥德蒙 / Wayne Thomas Mcdermott

2. 霍斯漢格·沙伯瓦拉 / Hoshang Subawalla

3. 安德魯·大衛·強生 / Andrew David Johnson

4. 亞力山大·史瓦茲 / Alexander Schwarz

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國賓州佛格斯維爾·克里夫森林街 8475 號

8475 Cliff Forest Street, Fogelsville, PA 18051 USA

2. 美國賓州馬克姬·杉木大道 2790 號

2790 Sequoia Drive, Macungie, PA 18062 USA

3. 美國賓州道勒斯城·南法蘭克林街 110 號

110 South Franklin Street, Doylestown, PA 18901 USA

4. 美國賓州貝斯地罕·緬因街 1949 號

1949 Main Street, Bethlehem, PA 18017 USA

國 籍：(中文/英文)

1.、3.、4. 美國/ U.S.A. ; 2. 印度/India

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002/9/24；10/253,054

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

發明所屬之技術領域

[0001]少量的污染物對於製造半導體電子元件的微晶片製程為有害的。微粒、薄膜或分子形式的污染物會造成短路、斷路、矽晶體堆疊錯誤及其他缺陷。這些缺陷可造成微電子電路成品的故障，且該故障會明顯降低良率，而大幅增加製造成本。

先前技術

[0002]微電子電路製造需要諸多處理步驟。處理係於極潔淨的條件下進行，且在微電路中造成嚴重缺陷所需的污染物數量極為微小。例如，尺寸小至 0.01 微米的微粒可在現代的微電路中造成嚴重的缺陷。微污染可發生於完成微電路所需之諸多步驟期間的任何時間。因此，微電子電路用的晶圓需進行週期性清洗，以保有合乎經濟效益的良率。再者，嚴密控制處理材料的純度與潔淨度為必要的。

[0003]已有多種清洗方法使用於半導體電子元件的製造中。這些方法包含有潛浸於液體清洗劑中，以藉由溶解與化學反應而移除污染物。該潛浸亦可用於降低凡得瓦附着力（van der Waals adhesive force）並導入雙層斥力，藉此促使不溶微粒脫離表面。通常使用的標準濕式清洗製程始於暴露在 110- 130°C 之硫酸、過氧化氫與水的混合物，並接著潛浸於 20- 25°C 的氫氟酸或稀釋氫氟酸。其次，以 60- 80°C 之氨水、過氧化氫與水的混合物移除微粒，並

以 60- 80℃ 之氯化氫、過氧化氫與水的混合物移除金屬污染物。各該步驟之後係以高純度的水進行洗滌。該濕式清洗製程會在小於 0.10 微米的尺寸時遇到基本的障礙。當裝置幾何形狀縮小且閘極氧化物厚度減小時，次微米微粒的移除逐漸變得困難。

[0004]可使用含有硫酸與過氧化氫的稀釋水性混合物來進行有機光阻劑的剝離/移除。或者，可使用二階段電漿或活性離子蝕刻製程，並接著使用殘留物質的濕式化學清洗來進行剝離/移除。經臭氧化的水已被使用於進行矽晶圓上之碳氮化合物表面污染物的分解。

[0005]已有人使用刷洗方式，以藉由施加液動剪力於污染面而提高液體潛浸製程的效果。典型的應用係使用含有二個正對刷子的水清洗設備，以用於刷洗直立配置於可容納製程液體之儲槽中的晶圓。

[0006]加入超音波能量可增加液體潛浸製程的有效性。震盪頻率大於 20,000 周期每秒 (20 KHz) 的聲波 (亦即，超過人類聽覺的範圍) 已使用於將高頻能量傳遞至液體清洗溶液中。

[0007]當微電子電路尺寸縮小且環境限制增加時，濕式處理方法可能會出現問題。濕式處理的限制包含有再循環液體的漸次污染、來自受污染化學品的再沈積、特殊的廢棄需求、環境破壞、處理期間的特殊安全程序、因表面張力效應與圖案崩落而降低在深圖樣化表面中的有效性 (表面形貌敏感性)、清洗有效性取決於表面潤濕能力 (以避免污

染物的再黏著)，以及造成殘留微粒黏著的可能液體殘留物。依據與表面污染物的化學反應而定的水性清洗劑亦可能存在與新薄膜材料或與較易腐蝕金屬（諸如銅）的相容能力問題。此外，International Technology Roadmap for Semiconductors 已建議在 2005 年以前減少 62% 的水使用量，並於 2014 年以前減少 84% 的水使用量，以避免水短缺。隨著晶圓直徑持續增加（具有較大的精密表面積）的趨勢，製程中需要較大量的液態化學品。

[0008]鑑於這些問題，半導體電子元件的乾燥（無水）表面清洗法刻正進行開發中。這些方法當中有用於由矽晶圓移除大型微粒的噴氣清洗法。然而，噴氣對於移除直徑小於約 5 微米的微粒可能無效，因為將微粒固定於表面上的力量正比於微粒尺寸，而用於移除微粒之流動氣體所產生的氣動迎面阻力則正比於微粒尺寸平方。因此，當微粒尺寸縮小時，這些力量的比例傾向於黏著。此外，較小的微粒並未暴露於噴氣中的強迎面阻力，因為其通常位於氣體流速低的表面界面層中。

[0009]雖然暴露於臭氧與紫外光的組合可用於分解表面的污染碳氫化物，但是該技術尚未能有效移除無機污染物或微粒。

[0010]濕式清洗的其他替代方法包含有使用含有雪粒或丸狀拋射物的噴氣，其中該雪粒或丸狀拋射物係由冷凍的氫、氮、水或二氧化碳所組成，並用於“噴砂”受污染的表面。在這些製程中，加壓氣相或氣體/液體混合物會在噴

嘴中膨脹至靠近或低於大氣壓的壓力。所產生的焦耳-湯姆生冷卻（Joule-Thomson cooling）會形成固體或液體氣態溶膠微粒，而該固體或液體氣態溶膠微粒會跨過界面層並轟擊受污染的表面。該技術要求極潔淨且極純的處理物質。饋入氣體中的微量分子污染物（諸如碳氫化物）會在膨脹時凝結於固體微粒或微滴中，而使新污染物沈積於表面上。雖然這些製程對於諸多表面污染物的移除為有用的，但是其無法移除存在於晶圓表面上的所有重要污染物，而尚未為半導體業所廣泛接受。

[0011]潛浸於超臨界流體為濕式清洗的另一個替代方法。超臨界流體在各種清洗與萃取應用中的有效性已經完善建立並廣為存在於文獻中。超臨界流體的溶解力遠大於相應的氣態，而可有效地溶解並移除精密表面上的多餘薄膜與分子污染物。將壓力降低至臨界值以下便可使污染物與清洗劑分離，此舉可將污染物濃縮以進行廢棄，並得以將清洗劑回收與再使用。

[0012]特別地是，超臨界二氧化碳已作為用以克服前揭晶圓清洗之問題的多用途且成本有效之方法。超臨界二氧化碳能有效清洗具有較小尺寸的部位並降低水量的使用，藉此提高生產率並有助益於環境。初步經營成本

（Preliminary Cost of Ownership, CoO）研究已證實當相較於水性清洗時，超臨界二氧化碳清洗亦更為成本有效。超臨界狀態的二氧化碳具有特別良好的溶解性質，並已證實對於移除有機雜質為有效的。其可以添加共溶劑或共沸

劑進行改質，以擴大可移除的污染物範圍，包括微粒、原始或化學氧化物、金屬污染物及其他無機材料。超音波能量可加入超臨界流體清洗反應器中，以提高清洗製程的效率。

[0013]未來的微電路將具有更小的形體尺寸與更大的複雜性，並將在製造時需要更多的處理步驟。對於製程材料系統與處理環境的污染控制將變得更為重要。鑑於這些預期的發展，便需要經改良的晶圓清洗方法，以在這些更小與更複雜的微電子系統製造時，維持或提高良率。此外，更小的形體尺寸與更大的複雜性將需要經改良的製程步驟，包含蝕刻、薄膜沈積、平坦化與光阻劑顯影。本發明的實施例係說明如下並以下列申請專利範圍定義之，且其係說明使用施加超音波能量之稠處理流體的經改良處理方法。

發明內容

[0014]本發明的第一個實施例包含一種用於處理物件的方法，該方法包含有：

(a) 將該物件輸入可密封的處理腔，並將該處理腔密封；

(b) 藉由下列方式製備稠流體：

(b1) 將次臨界流體輸入加壓容器中，並將該容器隔離；以及

(b2) 在實質固定體積與實質固定密度下加熱該次臨界流體，以產生稠流體；

(c) 將至少部分的該稠流體由該加壓容器輸送至該處理

腔，其中該稠流體的輸送係由該加壓容器與該處理腔之間的壓差來驅動，藉此以所輸送的稠流體將該處理腔加壓；

(d) 在 (c) 之前或在 (c) 期間或在 (c) 之後，將一種或多種處理劑輸入該處理腔中，以提供稠處理流體；

(e) 將超音波能量輸入該處理腔中，並將該物件與該稠處理流體接觸，而產生廢稠處理流體與經處理的物件；以及

(f) 將該廢稠處理流體與該經處理的物件分離。

[0015] 在 (b2) 中，可於該加壓容器中以低於約 1.8 的對比溫度產生稠流體，其中該對比溫度定義為該加壓容器中之稠流體加熱後的平均絕對溫度除以該流體的絕對臨界溫度。在 (d) 中，可於該處理腔中以約 0.8 至約 1.8 之間的對比溫度，使該物件與該稠處理流體在該處理腔中進行接觸，其中該對比溫度定義為該處理腔中之稠處理流體在 (d) 期間的平均絕對溫度除以該稠處理流體的絕對臨界溫度。

[0016] 該稠流體可包含有選自由下列物質所組成之族群的一種或多種成分：二氧化碳、氮、甲烷、氧、臭氧、氫、氫、氫、氧化氮、氟化氫、氯化氫、三氧化硫、六氟化硫、三氟化氮、單氟甲烷、二氟甲烷、三氟甲烷、三氟乙烷、四氟乙烷、五氟乙烷、過氟丙烷、五氟丙烷、六氟乙烷、六氟丙烯、六氟丁二烯及八氟環丁烷與四氟氯乙烷。該稠流體可包含具有 2 至 6 個碳原子的一種或多種碳氫化合物。

[0017]該稠處理流體中之一種或多種處理劑的總濃度可在約 0.1 與 20 重量 % 之間。在一實施例中，該稠處理流體可包含有選自由下列物質所組成之族群的一種或多種處理劑：乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、二乙醚、二丙醚、甲醇、乙醇、異丙醇、乙腈、丙腈、苯甲腈、氯乙醇、乙二醇、丙二醇、乙二醇乙酸酯、丙二醇單乙酸酯、丙酮、丁酮、苯乙酮、三氟苯乙酮、三乙胺、三丙基胺、三丁基胺、2,4 二甲基氮苯、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、二乙基甲醇胺、二甲基甲醇胺、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、乙二醇碳酸酯、碳酸丙烯酯、乙酸、乳酸、丁二醇、丙二醇、正己烷、正丁烷、過氧化氫、第三丁基過氧化氫、乙二胺四乙酸、兒茶酚、膽鹼及三氟醋酐。

[0018]在另一個實施例中，該稠處理流體可包含有選自由下列物質所組成之族群的一種或多種處理劑：氟化氫、氯化氫、三氟化氯、三氟化氮、單氟甲烷、二氟甲烷、三氟甲烷、三氟乙烷、四氟乙烷、五氟乙烷、過氟丙烷、五氟丙烷、六氟乙烷、六氟丙烯、六氟丁二烯、八氟環丁烷、四氟氯乙烷、氟氧三氟甲烷 (CF_4O)、雙(二氟氧)甲烷 (CF_4O_2)、三聚氟氮 ($\text{C}_3\text{F}_3\text{N}_3$)、乙二醯二氟 ($\text{C}_2\text{F}_2\text{N}_2$)、亞硝醯氟 (CFO)、氟化碳醯 (CF_2O) 及過氟甲胺 (CF_5N)。

[0019]在又另一個實施例中，該稠處理流體可包含有選自由下列物質所組成之族群的一種或多種處理劑：有機金屬預製體、光阻劑、光阻劑顯影劑、中間層介電材料、矽烷試劑及抗污塗佈。

[0020]可降低廢稠處理流體的壓力，以產生至少一種流體相與一種殘留化合物相，並可將該相分離而產生純化流體與回收殘留化合物。可將純化流體再循環，以提供部分的次臨界流體於（b1）中。可降低純化流體的壓力，以產生進一步純化的流體相與新的殘留化合物相，並可將該相分離而產生進一步純化的流體與新的回收殘留化合物。可將進一步純化的流體再循環，以提供部分的次臨界流體於（b1）中。

[0021]在（b2）的加熱之前，該加壓容器中的該次臨界流體可包含有蒸氣相、液相或共存的蒸氣與液相。

[0022]本發明的另一個實施例包含一種用於處理物件的方法，該方法包含有：

（a）將該物件輸入可密封的處理腔，並將該處理腔密封；

（b）藉由下列方式製備稠處理流體：

（b1）將次臨界流體輸入加壓容器中，並將該容器隔離；

（b2）在實質固定體積與實質固定密度下加熱該次臨界流體，以產生稠流體；以及

（b3）在下列條件下輸入一種或多種處理劑於該加壓容器中：

在輸入該次臨界流體於該加壓容器中之前，或

在輸入該次臨界流體於該加壓容器中之後，但在加熱該加壓容器之前，或

在輸入該次臨界流體於該加壓容器中之後，並在加熱

該加壓容器之後；

(c) 將至少部分的該稠處理流體由該加壓容器輸送至該處理腔，其中該稠處理流體的輸送係由該加壓容器與該處理腔之間的壓差來驅動，藉此以所輸送的稠處理流體將該處理腔加壓；

(d) 將超音波能量輸入該處理腔中，並將該物件與該經輸送的稠處理流體接觸，而產生廢稠處理流體與經處理的物件；以及

(e) 將該廢稠處理流體與該經處理的物件分離。

[0023] 本發明的另一個實施例包含一種用於處理物件的設備，該設備包含有：

(a) 容納次臨界流體的流體儲槽；

(b) 一個或多個加壓容器與導管機構，以用於將該次臨界流體由該流體儲槽輸送至一個或多個加壓容器；

(c) 加熱機構，其用於在實質固定體積與實質固定密度下將各該一個或多個加壓容器的內容物加熱，而將該次臨界流體轉換成稠流體；

(d) 可密封的處理腔，其用於使物件與該稠流體接觸；

(e) 超音波產生機構，其用於將超音波能量輸入該可密封的處理腔中；

(f) 導管機構，其用於將該稠流體由該一個或多個加壓容器輸送至該可密封的處理腔中；以及

(g) 一個或多個處理劑儲存容器與增壓機構，以用於將一種或多種處理劑注入(1)該一個或多個加壓容器中，

或 (2) 用於將該稠流體由該一個或多個加壓容器輸送至該可密封處理腔的該導管機構中，或 (3) 該可密封的處理腔中。

[0024]該設備更可包含有減壓機構與相分離機構，以將抽取自該處理腔的廢稠處理流體分離，而產生至少一種純化流體與一種或多種回收殘留化合物。該設備更可包含有循環機構，以用於將該純化流體循環至該流體儲存槽。

[0025]本發明的另一個實施例係關於一種用於處理物件的方法，該方法包含有：

- (a) 將該物件輸入可密封的處理腔，並將該處理腔密封；
- (b) 提供稠處理流體於該處理腔中；
- (c) 當該物件與該稠處理流體接觸時，將超音波能量輸入該處理腔中，並改變該超音波能量的頻率，而產生廢稠處理流體與經處理的物件；以及
- (d) 將該廢稠處理流體與該經處理的物件分離。

在 (c) 期間，可增加超音波能量的頻率。或者，如申請專利範圍第 19 項之方法，其中在 (c) 期間，可降低超音波能量的頻率。

[0026]該稠處理流體可以下列方式製備：

- (a) 將次臨界流體輸入加壓容器中，並將該容器隔離；
- (b) 在實質固定體積與實質固定密度下加熱該次臨界流體，以產生稠流體；以及
- (c) 藉由選自由下列步驟所組成之族群的一個或

多個步驟，而提供該稠處理流體：

(1) 當該稠流體由該加壓容器輸送至該處理腔時，將一種或多種處理劑輸入該稠流體中；

(2) 將一種或多種處理劑輸入該加壓容器而形成稠處理流體，並將該稠處理流體由該加壓容器輸送至該處理腔；

(3) 在將該稠流體由該加壓容器輸送至該處理腔之後，將一種或多種處理劑輸入該處理腔內的該稠流體中；

(4) 在將該次臨界流體輸入該加壓容器之前，將一種或多種處理劑輸入該加壓容器中；

(5) 在將該次臨界流體輸入該加壓容器之後，但在加熱該加壓容器之前，將一種或多種處理劑輸入該加壓容器中；

(6) 在將該次臨界流體輸入該加壓容器之後，且在加熱該加壓容器之後，將一種或多種處理劑輸入該加壓容器中。

[0027]或者，該稠處理流體可以下列方式製備：

(a) 將次臨界流體輸入該可密封的處理腔中，並將該處理腔隔離；

(b) 在實質固定體積與實質固定密度下加熱該次臨界流體，以產生稠流體；以及

(c) 藉由選自由下列步驟所組成之族群的一個或多個步驟，而提供該稠處理流體：

- (1) 在將該次臨界流體輸入該可密封的處理腔之前，將一種或多種處理劑輸入該可密封的處理腔中；
- (2) 在將該次臨界流體輸入該可密封的處理腔之後，但在加熱其中的該次臨界流體之前，將一種或多種處理劑輸入該可密封的處理腔中；以及
- (3) 在將該次臨界流體輸入該可密封的處理腔之後，且在加熱其中的該次臨界流體之後，將一種或多種處理劑輸入該可密封的處理腔中。

[0028]在本發明的替代實施例中，物件可以下列方法進行處理，該方法包含有：

- (a) 將該物件輸入可密封的處理腔，並將該處理腔密封；
- (b) 提供稠流體於該處理腔中；
- (c) 當該物件與該稠流體接觸時，將超音波能量輸入該處理腔中，並改變該超音波能量的頻率，而產生廢稠流體與經處理的物件；以及
- (d) 將該廢稠流體與該經處理的物件分離。

[0029]本發明的另一個實施例可包含有一種用於處理物件的方法，該方法包含有：

- (a) 將該物件輸入可密封的處理腔，並將該處理腔密封；

- (b) 提供稠處理流體於該處理腔中；
- (c) 當該物件與該稠處理流體接觸時，將超音波能量間歇地輸入該處理腔中，而產生廢稠處理流體與經處理的物件；以及
- (d) 將該廢稠處理流體與該經處理的物件分離。

[0030]在進一步的實施例中，一種用於處理物件的方法，該方法包含有：

- (a) 將該物件輸入可密封的處理腔，並將該處理腔密封；
- (b) 提供稠流體於該處理腔中；
- (c) 當該物件與該稠流體接觸時，將超音波能量間歇地輸入該處理腔中，而產生廢稠流體與經處理的物件；以及
- (d) 將該廢稠流體與該經處理的物件分離。

[0031]第 1 圖為二氧化碳的密度-溫度相圖。

[0032]第 2 圖為通用的密度-溫度相圖。

[0033]第 3 圖為本發明實施例的製程流程圖。

[0034]第 4 圖為第 3 圖實施例中所使用之加壓容器的示意圖。

實施方式

[0035]積體電路製造中最常重複進行的步驟為清洗。在 0.18 微米的設計準則中，約 400 個總處理步驟中的 80 個步

驟為清洗步驟。晶圓通常於每個污染性的製程步驟之後及各高溫作業之前進行清洗，以確保電路的品質。典型的清洗與移除應用包含有光阻劑剝離/移除、後化學機械平坦化的微粒/殘留物移除（後 CMP 清洗）、後介電質蝕刻（或後金屬蝕刻）的微粒/殘留物移除及金屬污染物的移除。

[0036]微電子裝置與微機電裝置製造中所遇到的諸多種污染敏感物件可使用本發明的實施例進行清洗或處理。該物件可包含有諸如矽或砷化鎵晶圓、光柵、光罩、平面顯示器、處理腔的內表面、印刷電路板、表面黏著總成、電子總成、敏感性晶圓處理系統元件、光電，雷射與航空器硬體、表面微加工系統及在製造期間受到污染的其他相關物件。在清洗製程中，由這些物件所移除的典型污染物可包含有諸如低與高分子量的有機污染物（諸如經曝光的光阻劑材料、光阻劑殘留物、紫外光或 X 射線硬化的光阻劑、含氟碳的聚合物及其他有機與無機蝕刻殘留物）、離子性與中性之輕與重的無機（金屬）物質、水氣及含有後平坦化微粒的不溶性材料。

[0037]稠流體相當適用於將處理劑輸送至進行處理步驟中的物件（諸如微電子元件），並適用於在完成製程步驟時將不希冀的成分由微電子元件移除。這些製程步驟通常分批進行，並可包含有諸如清洗、薄膜剝離、蝕刻、沈積、乾燥、光阻劑顯影及平坦化。稠流體的其他用途包含有奈米微粒的析出與金屬奈米晶體的懸浮。

[0038]稠流體對於這些應用而言為理想的，因為這些流體

本質上具有高溶解力、低黏滯性、高擴散係數及可忽略的表面張力（相對於被處理的物件）。如前所示，微電子處理中所使用的處理流體必須具有極高的純度，其純度遠較其他應用中所使用之類似流體為高。產生用於這些應用的極高純度稠流體必須小心翼翼的完成，最好使用在此所述的方法。

[0039]單成分超臨界流體係定義為位於其臨界溫度與壓力上的流體。性質類似於超臨界流體的相關單成分流體為溫度低於其臨界溫度且壓力高於其液體飽和壓力的單相流體。在本揭示中，用於單成分流體的術語“稠流體”係定義為同時包含有超臨界流體與溫度低於其臨界溫度且壓力高於其飽和壓力的單相流體。單成分的稠流體亦可定義為壓力高於其臨界壓力或壓力高於其液體飽和壓力的單相流體。在此使用的術語“成分”意指元素（諸如氫、氮、氧、氯）或化合物（諸如二氧化碳、甲烷、氧化氮、六氟化硫）。

[0040]單成分次臨界流體係定義為溫度低於其臨界溫度或壓力低於其臨界壓力的流體。

[0041]稠流體可選擇包含有二種或多種成分的混合物。在該狀況中，稠流體係定義為具有特定組成物的單相多成分流體，且該特定組成物係位於其飽和或泡點壓力上方，或具有位於混合物臨界點上方之壓力與溫度的組合。多成分流體的臨界點係定義為在該臨界點以上時，特定組成物之流體僅以單相存在的壓力與溫度的組合。在本揭示中，用於多成分流體的術語“稠流體”係定義為同時包含有超臨

界流體與溫度低於其臨界溫度且壓力高於其泡點或飽和壓力的單相流體。多成分的稠流體亦可定義為壓力高於其臨界壓力或壓力高於其泡點或液體飽和壓力的單相多成分流體。多成分稠流體與單成分稠流體的差異在於液體飽和壓力、臨界壓力與臨界溫度為組成物的函數。如前所述，根據本發明，稠流體可由具有固定密度與組成物的初始次臨界流體進行製備。

[0042]多成分次臨界流體係定義為具有特定組成物的多成分流體，且該特定組成物係位於其飽和或泡點壓力或下方，或具有位於混合物臨界點下方之壓力與溫度的組合。

[0043]稠流體的通用定義因而包含有如先前定義的單成分稠流體及如先前定義的多成分稠流體。相似地，次臨界流體可為單成分流體或多成分流體。

[0043]單成分稠流體的定義係舉例說明於第 1 圖中，該圖式為具有代表性的二氧化碳密度-溫度相圖。該圖式表示出飽和液體曲線 1 與飽和蒸氣曲線 3，且該二曲線在臨界點 5（臨界溫度 87.9°F 且臨界壓力 1,071 psia）接合。等壓線（包含 1,071 psia 的臨界等壓線）表示於其中。線段 7 為溶解曲線。在飽和液體曲線 1 與飽和蒸氣曲線 3 左邊且為其所圍繞的區域係為雙相蒸氣-液體區。在飽和液體曲線 1、飽和蒸氣曲線 3 與溶解曲線 7 外部且靠右邊的區域為單相流體區。在此所定義的稠流體係以斜線區 9 標示。

[0045]如第 2 圖所示，通用的密度-溫度圖可以對比溫度、對比壓力及對比密度定義之。對比溫度 (T_R) 定義為絕對

溫度除以絕對臨界溫度，對比壓力 (P_R) 定義為絕對壓力除以絕對臨界壓力，對比密度 (ρ_R) 定義為密度除以臨界密度。根據定義，在臨界點時，對比溫度、對比壓力與對比密度皆等於 1。第 2 圖表示類似於第 1 圖的特徵，其包含飽和液體曲線 201 與飽和蒸氣曲線 203，且該飽和液體曲線 201 與飽和蒸氣曲線 203 在臨界點 205 (對比溫度為 1、對比密度為 1 且對比壓力為 1) 接合。等壓線 (包含 $P_R=1$ 的臨界等壓線 207) 表示於其中。在飽和液體曲線 201 與飽和蒸氣曲線 203 左邊且為其所圍繞的區域係為雙相蒸氣-液體區。在 $P_R=1$ 等壓線上方且在 $T_R=1$ 臨界溫度右邊的斜線區為單相壓縮液體區。在此所定義的稠流體同時包含單相超臨界流體區 209 與單相壓縮液體區 211。

[0046] 本發明實施例中之稠流體的形成係舉例說明於第 2 圖中。在一實施例中，係將點 a 的飽和液體輸入容器並密封於其中。經密封的容器係以等容 (亦即實質固定體積) 且等密度 (亦即實質固定密度) 的方式進行加熱。流體沿著所示的線段移動至點 a'，而於區域 209 中形成超臨界流體。或者，點 a 的流體可加熱至低於臨界溫度 ($T_R=1$) 的溫度，而形成壓縮液體。此亦為如先前所定義的通用稠流體。在另一個實施例中，係將點 b 的雙相蒸氣液體混合物輸入容器並密封於其中。經密封的容器係以等容 (亦即實質固定體積) 且等密度 (亦即實質固定密度) 的方式進行加熱。流體沿著所示的線段移動至點 b'，而於區域 209 中形成超臨界流體。此為如先前所定義的通用稠流體。在另

一個實施例中，係將點 c 的飽和蒸氣輸入容器並密封於其中。經密封的容器係以等容（亦即實質固定體積）且等密度（亦即實質固定密度）的方式進行加熱。流體沿著所示的線段移動至點 c'，而於區域 209 中形成超臨界流體。此為如先前所定義的通用稠流體。

[0047]稠流體的最終密度係取決於容器體積及初始輸入容器內之蒸氣與液體的相對數量。因此，藉由該方法可獲得大範圍的密度。術語“實質固定體積”與“實質固定密度”意指密度與體積保持固定（除了當容器加熱時，容器體積所可能發生之可忽略的微小改變以外）。

[0048]實際應用於本發明的稠流體可為單成分流體或多成分流體，並可具有約 0.8 至約 1.8 範圍的對比溫度。在此的對比溫度係定義為將流體的絕對溫度除以流體的絕對臨界溫度。

[0049]稠流體可包含有（但非僅限於此）選自由下列物質所組成之族群的一種或多種成分：二氧化碳、氮、甲烷、氧、臭氧、氫、氫、氫、氫、氧化氮、具有 2 至 6 個碳原子的碳氫化物、氟化氫、氯化氫、三氧化硫、六氟化硫、三氟化氮、三氟化氯、單氟甲烷、二氟甲烷、三氟甲烷、三氟乙烷、四氟乙烷、五氟乙烷、過氟丙烷、五氟丙烷、六氟乙烷、六氟丙烯、六氟丁二烯及八氟環丁烷與四氟氯乙烷。

[0050]稠處理流體係定義為已添加一種或多種處理劑的稠流體。處理劑係定義為促使接觸稠處理流體之物件或基板

發生物理和 / 或化學改變的化合物或化合物組合。該處理劑可包含有諸如薄膜剝離劑、清洗或乾燥劑、共沸劑、蝕刻或平坦化反應物、光阻劑顯影劑及沈積材料或反應物。稠處理流體中之這些處理劑的總濃度通常小於約 50 重量%，並可在 0.1 至 20 重量%的範圍內。在處理劑添加於稠流體中之後，稠處理流體通常仍保持單相。或者，稠處理流體可為具有含處理劑之第二懸浮或分散相的乳化物或懸浮物。稠處理流體可用於諸如薄膜剝離、清洗、乾燥、蝕刻、平坦化、沈積、萃取、光阻劑顯影或懸浮奈米微粒與奈米晶體的形成。

[0051]在此所使用的術語“處理”或“經處理的”意指將物件與稠流體或稠處理流體接觸，以使物件發生物理和 / 或化學變化。在此所使用的術語“物件”意指可與稠流體或稠處理流體接觸的任何物件。具代表性的物件可包含有諸如矽或砷化鎵晶圓、光柵、光罩、平面顯示器、處理腔的內表面、印刷電路板、表面黏著總成、電子總成、敏感性晶圓處理系統元件、光電，雷射與航空器硬體、表面微加工系統及在製造期間受到污染的其他相關物件。術語“處理”可包含有諸如薄膜剝離、清洗、乾燥、蝕刻、平坦化、沈積、萃取、光阻劑顯影或懸浮奈米微粒與奈米晶體的形成。

[0052]本發明的實施例可藉由用於清洗或處理物件（諸如微電子元件）之稠處理流體的製做與使用而作舉例說明。本實施例的典型製程示於第 3 圖中，其舉例說明用於產生

二氧化碳稠流體的等容二氧化碳加壓系統（該二氧化碳稠流體用於超音波電子元件清洗腔或處理設備），且其包含用於在萃取的污染物分離後，將二氧化碳進行循環的二氧化碳回收系統。液體二氧化碳及其平衡蒸氣通常在室溫下儲存於二氧化碳供應容器 301 中；且在諸如 70°F 下，二氧化碳的蒸氣壓為 854 psia。至少有一個二氧化碳加壓容器安置於供應容器 301 的出口端。在本實施例中，所示的三個加壓容器 303, 305, 309（將更詳細說明如下）係分別穿經歧管 311 與管線 313, 315, 317 而與二氧化碳供應容器 301 相流通。這些管線分別裝配有閥門 319, 321, 323，以控制由供應容器 301 供應至加壓容器的二氧化碳流量。流體供應管線 325, 327, 329 係分別穿經閥門 333, 335, 337 而連接至歧管 331。

[0053] 加壓容器 303 係詳細舉例說明第 4 圖中。加壓容器 303 包含有外壓力包殼 401、內容器 403，及介於內容器與外壓力包殼之間的熱絕緣物 405。較佳方式係將內容器 403 的熱質量降至最低，以在剛由二氧化碳供應容器 301 填充該容器時，可減少冷卻時間。內容器 403 係穿經開口 407 而與熱絕緣物 405 相流通，以確保內容器 403 內、外的壓力幾乎相等，此舉得降低內容器 403 的壁厚與熱質量。開口 407 可含有諸如金屬網眼或多孔性燒結金屬（未表示於圖式中）的除霧介質，以避免液體二氧化碳微滴遷移至熱絕緣物 405 中。

[0054] 加壓容器中的液面可藉由壓差感知器 409 進行監

控，且該壓差感知器 409 係穿經管線 411, 413, 415 而與內容器 403 內部相流通。典型的液面出現於內容器 403 內的液體 417 與蒸氣 419 之間。內容器 403 係藉由管線 420 而與第 3 圖的管線 313, 325 相流通。

[0055]可藉由任何希冀的方法將熱供應至內容器 403 中。在一實施例中，熱的加熱流體 421 係穿經管線 423 而供應至熱交換器 425，且該熱交換器 425 係藉由間接的熱交換而將液體 417 與蒸氣 419 加熱。冷卻的加熱流體係穿經管線 427 排出。熱交換器 425 可為任何形式的熱交換總成。一種有用的熱交換總成為如所示之具有縱向散熱片的管體，其中多數個散熱片 429 係銅焊或焊接於管體 431。可調整加熱流體 421 的溫度與流速，以控制加壓期間的加熱速率及形成於內容器 403 中之稠流體的最終溫度與壓力。

[0056]現在返回第 3 圖，二氧化碳供應容器 301 係穿經雙向流管 339 而連接至位於二氧化碳供應容器 301 上方的二氧化碳液化器 341。熱交換器 343 用於冷卻液化器 341 的內部；其中該熱交換器 343 可為平板與散熱片，或其他類型的熱交換器（諸如第 4 圖的熱交換器 425）。冷卻流體係穿經管線 330 進行供應，並可為諸如 70°F 室溫的冷卻水；此舉可將二氧化碳供應容器 301 中的壓力維持於 854 psia 的相應二氧化碳蒸氣壓。

[0057]在該例圖中，閥門 319 為開啟，而閥門 321, 323, 333 為關閉。可將閥門 335 或 337 開啟，以由加壓容器 305 或 309 供應稠流體二氧化碳至歧管 331；其中該加壓容器 305

或 309 可預先載有二氧化碳並以下述方式進行加壓。液體二氧化碳係穿經歧管 311、閥門 319 與管線 313 而由供應容器 301 向下流入加壓容器 303 中。當液體二氧化碳進入已在先前循環中加溫的加壓容器 303 時，將發生初始的液體驟蒸。當液體向下流入加壓容器 303 中時，溫熱的驟蒸蒸氣會穿經管線 313 與歧管 311 而向上返回二氧化碳供應容器 301 中。溫熱的驟蒸蒸氣會流回二氧化碳供應容器 301 中，並增加其中的壓力。多餘的蒸氣則穿經管線 339 而由供應容器 301 流至二氧化碳液化器 341，其中蒸氣會冷卻並凝結，而穿經管線 339 向下流回供應容器 301。

[0058]在初步的冷卻與加壓之後，液體二氧化碳係由供應容器 301 流入加壓容器 303 中。當加壓容器載有希冀深度的液體二氧化碳時，關閉閥門 319 以隔離容器。隔離於容器 303 中的二氧化碳係以前揭的間接熱傳方式進行加熱，並隨溫度增加而進行加壓。壓力係以感壓器 345 進行監控（感壓器 347，349 分別以類似的方式使用於容器 305，309）。當熱傳遞至容器 303 中的二氧化碳時，溫度與壓力上升，隔離的液體與蒸氣相變為單相，而形成稠流體。該稠流體可進一步加熱而變為超臨界流體（超臨界流體的定義為溫度位於臨界溫度上方且壓力位於臨界壓力上方的流體）。相對地，次臨界流體係定義為溫度低於臨界溫度或壓力低於臨界壓力的流體。加熱前載入加壓容器 303 的二氧化碳為次臨界流體。該次臨界流體可為飽和蒸氣相、飽和液體或具有共存蒸氣與液相的雙相流體。

[0059]當傳遞更多的熱時，溫度與壓力快速上升至超臨界水平，而形成具有希冀密度的超臨界流體。在已知體積之加壓容器中的最終二氧化碳壓力可由初始液體裝載量進行估算。例如，在 854 psia 與 70°F 時，容器中的液體二氧化碳密度為 47.6 lb/ft³，且共存二氧化碳蒸氣的密度為 13.3 lb/ft³。倘若液體二氧化碳佔有 46.3 % 的容器體積，則二氧化碳蒸氣便佔有剩餘的 53.7 % 體積。在本實例中，容器中所有二氧化碳的平均密度可計算為 $0.463(47.6) + 0.537(13.3)$ 或 29.2 lb/ft³。

[0060]因為容器的內容積與容器中的二氧化碳質量在加熱步驟期間實質上仍保持不變，所以所裝載之二氧化碳的平均密度實質上仍保持在 29.2 lb/ft³ 而未改變（與溫度及壓力無關）。在本實例中，將經選擇的初始二氧化碳載料在 29.2 lb/ft³ 的固定密度下以等容方式（固定體積）進行加熱將會穿經臨界溫度為 87.9°F 且臨界壓力為 1,071 psia 的臨界點。更多的熱將在希冀溫度與壓力形成具有固定密度 29.2 lb/ft³ 的超臨界流體。容器中的初始液體二氧化碳量較少時將形成較低密度的超臨界流體；相對地，容器中的初始液體二氧化碳量較多時將形成較高密度的超臨界流體。將較高密度的超臨界流體加熱至特定溫度所產生的壓力較將較低密度的超臨界流體加熱至相同溫度時所產生的壓力為高。

[0061]當加壓容器起初便完全填充有液體二氧化碳而未留下蒸氣間隙於容器中時，便可獲得最高的理論壓力。例如，

在 70°F 時，容器中之飽和二氧化碳液體的平均密度為 47.6 lb/ft³。液體二氧化碳的初步加熱會將飽和液體轉變為有時稱為壓縮液體或過冷液體之相圖區中的稠流體。當流體加熱至臨界溫度 87.9°F 以上時，其變為所定義的超臨界流體。在本實例中，二氧化碳可在固定密度 47.6 lb/ft³ 加熱至 189°F 的溫度，以在約 5,000 psia 的壓力產生超臨界流體。

[0062]藉由使用前揭實例所舉例的方法，便可在任何所選擇的密度、溫度與壓力下製備稠流體。當組成物固定時，這三個參數中僅有二個為獨立的；製備稠流體之較佳且最方便的方式係選擇加壓容器中的初始載料密度與組成物，並接著將載料加熱至希冀的溫度。適當的選擇初始載料密度與組成物將產生希冀的最終壓力。

[0063]當使用二氧化碳作為單成分稠處理流體時，可將二氧化碳加熱到約 100°F 至約 500°F 之間的溫度，以在加壓容器中產生希冀的稠流體壓力。更普遍地是，當使用任何成分或諸成分作為稠流體時，可將加壓容器中的流體加熱至最高約 1.8 的對比溫度；其中該對比溫度定義為該加壓容器中之流體加熱後的平均絕對溫度除以該流體的絕對臨界溫度。對於含有任意成分數的流體而言，臨界溫度係定義為溫度高於其時流體總以單流體相存在而溫度低於其時可形成雙相的溫度。

[0064]現在返回第 3 圖，開啟閥門 333，並在計量閥 351 的流量控制下，將前揭製備的稠流體穿經歧管 331。視需要

可藉由泵 357, 359 而將一種或多種共沸劑或處理劑由共沸劑儲存容器 353, 355 輸送至管線 361 內的稠流體中，以提供稠處理流體（在清洗應用中可稱為稠清洗流體）。將稠處理流體輸入容納一個或多個要清洗或處理之物件 363 的可密封處理腔或製程設備 362，並關閉閥門 333。這些物件係穿經可密封入口（未表示於圖式中）而預先置於製程設備 362 內的載具 365 上。製程設備 362 中的溫度係以溫度控制系統 367 進行控制。流體攪拌系統 369 會將製程設備 362 內部進行攪拌，以促使稠處理流體與物件 363 接觸。

[0065]處理腔或製程設備 362 裝配有超音波產生器 370，該超音波產生器 370 為連接至高頻電源 371 的超音波發送器陣列。超音波發送器可為任何市售的單元，諸如英國 Morgan Electro Ceramics of Southampton 公司的超音波喇叭。超音波產生器 370 通常可在 20 KHz 至 2 MHz 的頻率範圍中作業。在本揭示中，術語“超音波”意指頻率高於人類聽覺限度（約 20 KHz）的任何波動或震盪。高頻電源 371 通常提供約 20 W/in^2 至約 40 W/in^2 超音波功率密度範圍的功率。在清洗步驟期間，製程設備 362 的內部通常暴露於超音波 30 至 120 秒。

[0066]超音波發送器可由壓電或磁致伸縮結構所構成。壓電發送器包含有施加交流電時會在超音波頻率震盪的晶體。耐用的磁致伸縮發送器係由繞有線圈的鐵片或鎳片所組成。該發送器通常建置於“傳感器”總成中，且該傳感器總成包含有聲波增強器與喇叭（未表示於圖式中）。該傳

感器可用於強化輸入流體、壓力容器壁或基板載具的功率。

[0067]超音波發送器陣列 370 可水平地安裝於處理物件上方並面向其（示於第 3 圖中），以使得聲波產生於朝下的方向上，並直接衝擊於物件 363。或者，發送器陣列可直立地安裝於清洗物件（未表示於圖式中）的任一側上，以使得超音波產生於橫跨清洗物件的水平方向上。

[0068]在另一個替換方式中，發送器陣列可水平地安裝於載具 365（未表示於圖式中）下方並與其接觸，以使得超音波產生於直立方向上，並向上穿透載具 365。該結構可使用於諸如將最大的超音波能量施加於晶圓表面，特別是當諸如薄膜沈積、蝕刻或電拋光等化學反應發生於晶圓表面時。晶圓可定位於任何方位，亦即朝上、朝下或朝側邊。在該狀況下，聲波流動會將反應產物與污染物帶離表面。該聲波流動由側邊進入並由表面離開。溶解的材料與懸浮微粒傾向於離開聲波能量集中的區域，且該配置會將濃縮的物質帶離表面並遠離超音波源。

[0069]雖然第 3 圖所示的超音波發送器陣列超音波產生器 370 係安裝於製程設備 362 中，但是其可選擇安裝於製程設備容器的外表面上，以使得所產生的聲波能量穿透容器壁面。

[0070]加壓容器 303 內的初始壓力與製程設備 362 內的溫度可經選擇，以使得無論是否添加共沸劑或其他處理劑於原稠流體中，製程設備 362 中的稠清洗流體在輸送步驟後通常仍為前揭定義的單相稠流體。或者，稠處理流體可為

具有含處理劑之第二懸浮或分散相的乳化物或懸浮物。

[0071]微電子裝置製造中會遇到諸多種污染敏感物件，而這些微機電裝置可使用本發明進行清洗或處理。該物件可包含有諸如矽或砷化鎵晶圓、光柵、光罩、平面顯示器、處理腔的內表面、印刷電路板、表面黏著總成、電子總成、敏感性晶圓處理系統元件、光電，雷射與航空器硬體、表面微加工系統及在製造期間受到污染的其他相關物件。在清洗製程中，由這些物件所移除的典型污染物可包含有諸如低與高分子量的有機污染物（諸如經曝光的光阻劑材料、光阻劑殘留物、紫外光或 X 射線硬化的光阻劑、含氟碳的聚合物及其他有機與無機蝕刻殘留物）、含有離子與非離子無機金屬的化合物、水氣及含有後平坦化微粒的不溶性材料。

[0072]經密封的製程設備 362 可以稠清洗流體加壓至典型的超臨界壓力 1,100 至 10,000 psia，最好為 1,500 至 7,500 psia。該設備通常在上限為 500°F 的超臨界溫度下作業，並可在 100°F 至 200°F 的範圍中作業。製程設備 362 內的溫度係以溫度控制系統 367 進行控制。通常，在製程設備 362 中，物件 363 與稠清洗流體的接觸可在 1.0 以上且通常低於約 1.8 的對比溫度完成，其中該對比溫度定義為清洗腔內之流體的平均絕對溫度除以流體的絕對臨界溫度。

[0073]對於將共沸劑或處理劑輸入管線 361，以於稠流體流入製程設備 362 前與稠流體進行混合有數種可行的替代方式。在一替代方式中，可在由加壓容器 303 將稠流體載入

設備前，將共沸劑直接輸入製程設備 362 內。在另一個替代方式中，可在稠流體載入設備後，將共沸劑直接輸入製程設備 362 內。在又另一個替代方式中，可在由供應容器 301 載料於加壓容器 303 前，將共沸劑直接輸入加壓容器 303 內。在更近一步的替代方式中，可在由供應容器 301 載料於加壓容器 303 後，但於加壓容器 303 加熱前，將共沸劑直接輸入加壓容器 303 內。在最後的替代方式中，可在由供應容器 301 載料於加壓容器 303 後，並於加壓容器 303 加熱後，將共沸劑直接輸入加壓容器 303 內。這些替代方式中的任一個可使用第 3 圖中的適當管線、歧管與閥門來完成。

[0074]除了超音波發送器 370 所提供的強勁攪拌以外，製程設備 362 的內部可再以流體攪拌系統 369 進行混合，以增加稠清洗流體與物件 363 的接觸。可使用由泵 372 與過濾器 373 所組成的循環流體系統提供額外的流體攪拌。過濾器 373 用於由循環流體移除微粒污染物；又藉由增加流體對流運動所產生的流體攪拌會將稠流體混合，並促使污染物或反應產物由受污染的物件移除。

[0075]當清洗循環完成時，開啟閥門 375, 377 而將製程設備 362 減壓，藉此使受污染的稠流體流經熱交換器 379，並使其溫度冷卻到 70°F 至 150°F。壓力與溫度的降低會使溶解於稠流體中的污染物與共沸劑凝結，且所產生之含有懸浮污染物與共沸劑的流體會流經管線 381 而進入分離器 383。經凝結的污染物與共沸劑係經由管線 385 進行移除，

而經純化的流體則穿經管線 387 而流至中間流體儲存容器 389。儲存容器 389 內的壓力介於製程設備 362 內的超臨界抽汽壓力與二氧化碳供應容器 301 內的壓力之間。通常，製程設備 362 的壓力係於本步驟中降低到 900 至 1,100 psia。

[0076]在減壓步驟期間，視需要可將閥門 333 開啟，以使得來自加壓容器 303 的二氧化碳亦與受污染的減壓流體一同流經冷卻器 379 與分離器 383。在製程設備 362 初步減壓之後，來自加壓容器 303 的二氧化碳可用於部分加壓與洗滌製程設備 362，以藉此稀釋並移除殘留污染物與共沸劑；其次，藉由冷卻器 379 與分離器 383 將製程設備減壓到 900 至 1,100 psia 的壓力。在關閉閥門 375, 377 之後，接著藉由閥門 391 將製程設備 362 內的殘留二氧化碳排出，而將壓力降低至大氣壓。其次，視需要可將製程設備 362 排氣至次大氣壓力。此時，開啟製程設備 362 的可密封入口（未表示於圖式中），移出經處理的物件，並放置另一組受污染的物件，以進行下一道清洗循環。

[0077]視需要可將類似於冷卻器 379 與分離器 383 的另一個冷卻器與分離器安裝於管線 387。在中間壓力使用第二段的分離可更有效地將污染物及共沸劑與二氧化碳溶劑分離，並允許污染物與共沸劑之間有某種程度的分餾。

[0078]中間流體儲存容器 389 內的二氧化碳通常具有 900 至 1,100 psia 範圍的壓力，並可在經由管線 395, 397 循環至液化器 341 之前，便為過濾器系統 393 所過濾；其中

該二氧化碳會在液化器 341 中被液化並送返二氧化碳供應容器 301，以用於再使用。可穿經管線 398 與閥門 399 而將蒸氣或液體形式的補充二氧化碳直接添加（未表示於圖式中）於二氧化碳供應容器 301。

[0079]或者，可在未進行前揭循環的情況下，將管線 387 或管線 395 中的純化二氧化碳直接排放至大氣（未表示於圖式中）。在本實施例中，二氧化碳係經由管線 398 與閥門 399 輸入，並使用非循環模式。

[0080]可使用多數個加壓容器於前揭的典型製程中。例如，當第 3 圖的加壓容器 303 在進行填充與加熱時，加壓容器 305（已事先進行填充並加熱，以在希冀的狀況下提供稠流體）可經由管線 327、閥門 335、歧管 331 及管線 361 而供應製程設備 362。可料想到三個加壓容器 303, 305, 307 以交錯循環方式作業的循環，其中一個供應稠流體至製程設備 362，另一個由二氧化碳供應容器 301 填充二氧化碳，而第三個則在填充後進行加熱。以此方式使用多數個加壓容器會增加製程設備 362 的生產力，並得以在一加壓容器離線做維護時具有備用的加壓容器。

[0081]雖然前揭的典型製程係使用二氧化碳作為稠流體，但是可使用其他的稠流體成分於適當的應用。稠流體可包含有選自由下列物質所組成之族群的一種或多種成分：二氧化碳、氮、甲烷、氧、臭氧、氫、氫、氫、氫、氧化氮、具有 2 至 6 個碳原子的碳氫化物、氟化氫、氯化氫、三氧化硫、六氟化硫、三氟化氮、三氟化氯及碳氟化物；其中

該碳氟化物包含諸如（但並非僅限於此）單氟甲烷、二氟甲烷、三氟甲烷、三氟乙烷、四氟乙烷、五氟乙烷、過氟丙烷、五氟丙烷、六氟乙烷、六氟丙烯（ C_3F_6 ）、六氟丁二烯（ C_4F_6 ）及八氟環丁烷（ C_4F_8 ）與四氟氯乙烷。

[0082]稠處理流體通常定義為已添加一種或多種處理劑的稠流體。處理劑係定義為促使接觸稠處理流體之物件或基板發生物理和/或化學改變的化合物或化合物組合。該處理劑可包含有諸如薄膜剝離劑、清洗或乾燥劑、共沸劑、蝕刻或平坦化反應物、光阻劑顯影劑及沈積材料或反應物。稠處理流體中之這些處理劑的總濃度通常小於約 50 重量%，並可在 0.1 至 20 重量%的範圍內。在處理劑添加於稠流體中之後，稠處理流體通常仍保持單相。或者，稠處理流體可為具有含處理劑之第二懸浮或分散相的乳化物或懸浮物。

[0083]先前參考第 3 圖作說明的典型製程可使用一種或多種共沸劑與稠流體混合，以提供含有 0.1 至 20 重量%共沸劑的稠薄膜剝離或清洗流體。共沸劑係定義為用於增加稠流體之清洗能力，以由受污染物件移除污染物的處理劑。共沸劑通常可包含有溶劑、界面活性劑、鉗合劑與化學改質劑。一些具代表性之共沸劑的實例包含有乙炔類的醇與二醇、有機矽烷、乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、二乙醚、二丙醚、甲醇、乙醇、異丙醇、乙腈、丙腈、苯甲腈、氟乙醇、乙二醇、丙二醇、乙二醇乙酸酯、丙二醇單乙酸酯、丙酮、丁酮、苯乙酮、三氟苯乙酮、三

乙胺、三丙基胺、三丁基胺、2,4-二甲基氮苯、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、二乙基甲醇胺、二甲基甲醇胺、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、乙二醇碳酸酯、碳酸丙烯酯、乙酸、乳酸、丁二醇、丙二醇、正己烷、正丁烷、過氧化氫、第三丁基過氧化氫，以及諸如乙二胺四乙酸（EDTA）、兒茶酚、膽鹼、 β -二酮與 β -酮胺配位基、三氟醋酐（TFAA）、鹵化羧酸、鹵化乙二醇及鹵化烷屬羥。

[0084]以本發明之方法所製備與處理的稠處理流體可使用於電子元件製造中的其他處理步驟，包含：將材料由某部分移除（蝕刻、乾燥與平坦化）、將材料沈積於某部分上（薄膜沈積），或將某部分上的材料進行化學改質（光阻劑顯影）。

[0085]表面蝕刻為化學反應製程，其通常使用液體混合物或乾式電漿製程進行之。在半導體基板處理期間，該蝕刻用於減少表面厚度、移除諸如表面氧化物之多餘薄層，以及形成諸如溝渠或通孔之表面形體。表面蝕刻可於使用超音波強化的稠相流體系統中進行。

[0086]超音波可用於提高薄金屬膜沈積的反應速率。該薄膜通常由金屬預製體進行沈積，且該金屬預製體係於加熱表面上使用諸如氫的還原劑進行還原反應。使用超音波能量於稠處理流體會增加反應速率，藉此提高製程效率與薄膜品質。

[0087]光阻劑顯影通常係於使用諸如四甲基銨氫氧化物（TMAH）之化學品的液相系統中進行，以將經曝光的光阻

劑顯影。該製程可使用超音波能量而於根據本發明的稠相流體系統中進行，以增加光阻劑顯影的表面化學反應。在稠相處理流體中施加超音波能量可提高處理物件表面附近之化學反應物與反應產物的擴散。

[0088]在這些替代的處理步驟中，適當的處理劑或反應性化合物可添加於稠流體中，而形成稠處理流體。可添加至稠流體以作為用於蝕刻或平坦化製程之處理劑的一些具代表性的反應性化合物可包含有諸如氟化氫、氯化氫、六氟乙烷、三氟化氮、反應性拋光研漿（含有懸浮於酸或鹼（亦即氫氧化鉀或含氮混合物）中之氧化鋁、氧化矽、氧化鈣或鎂研磨微粒），以及用於逆電鍍金屬表面的電解溶液。可添加至用於沈積製程之稠流體的一些具代表性的反應性與非反應性化合物可包含有諸如有機金屬預製體、光阻劑、光阻劑顯影劑、中間層介電材料、矽烷試劑及各種不同的塗佈材料（包含但不僅限於抗污塗佈）。可添加至用於光阻劑顯影製程之稠流體的具代表性反應性化合物包含有四甲基銨氫氧化物（TMAH）。甲醇為可添加至用於乾燥製程之稠流體的具代表性化合物。在稠處理流體的這些替代使用中，為適用於這些替代應用，前揭用於清洗之第3圖的製程設備362可以適當的製程設備取代。

[0089]本發明將超音波能量與稠流體潛浸同時結合於相同的處理設備中。因此，所處理的半導體基板或物件係暴露於同時包含有溶解和/或化學反應與製程超音波能量強化的強化稠流體處理中。前揭的流體攪拌輔助機構（亦即流

體攪拌系統 369 及由泵 372 與過濾器 373 所組成的循環流體系統) 亦可用於加強超音波攪拌。在此方式中，清洗製程中的溶劑或處理劑可滲入相當厚的污染物薄膜(諸如光阻劑)中，且惰性的不可溶殘留物係藉由流體相震盪所施加的能量而移除。不可溶微粒可藉由震盪效應與聲波流動(清洗流體中的誘發性流動)而移除。

[0090]藉由超音波能量增加溶劑滲入污染物薄膜的速率係有助於半導體基板清洗的應用，其中在半導體基板清洗的應用中，高生產力為必要的，以提供經濟的製程。超音波攪拌亦使清洗製程的均勻性增加，因而可較單獨使用稠流體潛浸得到更佳的清洗或表面處理效能。

[0091]超音波能量會在稠流體或稠處理流體中產生局部壓力波動，其有助益於清洗或處理效能。由超音波所形成的壓力脈衝會使稠流體密度對著一平均值做相應的波動，此舉將接著使流體溶解力對著該平均值做出相應的波動。因此，製程期間的溶解力會在最大與最小值之間做週期性變化，且可得的最大溶解力係超過無超音波時的平均值。因此，可在未增加平均作業壓力的情況下，提高溶解製程的整體有效性。習知的濕式超音波清洗係使用伴有氣泡崩裂之短暫的液體空穴作用，及所產生的能量釋出，而移除污染物。該空穴作用可能會損傷新型半導體裝置的細微形體。本發明之製程最好完全在稠流體區域中作業，以使得無相變化發生，因而無空穴作用發生。本發明的實施例改用接近其自然頻率的高頻流體震盪來激動黏著的污染物，

因而產生移除。因為無空穴作用，所以功率損耗降低且聲波流動增強。

[0092]本發明的進一步實施例係使用超音波頻率於處理期間進行改變的變頻超音波處理。變頻超音波處理會將所處理之物件表面上的靜止震盪波節消除，並確保諸如具有廣泛自然頻率的微粒被移開而懸浮於稠處理流體中。本發明所使用的頻率可由典型的超音波至兆赫音波值（約 20 KHz 至 2 MHz）。在一實施例中，變頻超音波處理可包含有：在該範圍的下段頻率開始進行清洗或處理，以及在清洗期間將頻率漸增至位於該範圍上段的最終頻率。或者，變頻超音波處理可包含有：在該範圍的上段頻率開始進行清洗或處理，以及期間將頻率漸減至位於該範圍下段的最終頻率。在另一替代方式中，在清洗或處理期間，可在該範圍內多次上升並下降頻率。

[0093]在本發明的另一個實施例中，在清洗或處理期間，超音波能量係間歇地輸入製程設備中。在本實施例中，超音波發送器的開關動作會提供間歇的功率脈衝於稠相處理流體中。該脈衝將諸如避免污染物在清洗期間為駐波所捕捉。當超音波發送器開啟時，頻率可為固定或可變的，且在多數個脈衝期間當中，頻率可為固定或可變的。

[0094]變頻或間歇超音波處理可與不含處理劑的稠流體或者含有一種或多種處理劑的稠流體一同使用。在清洗或處理步驟期間，任何頻率改變和/或間歇處理期間的組合或計畫可與稠流體或稠處理流體一同使用。對於由清洗物件移

除各種污染物微粒而言，變頻和/或間歇超音波能量與稠處理流體中之經選擇的處理劑結合係特別有用。

[0095]超音波能量的使用可與稠流體清洗或處理互補，因為溶解對於較小的可溶性微粒較有效，而超音波清洗或處理對於較大或不可溶的微粒較有效。超音波清洗或處理對於深的圖樣化表面很有效（亦即，對於表面形貌不敏感），且該方法可用於自動化。超音波稠流體清洗可提供相當於濕式兆赫音波清洗的效能，但卻無濕式化學處理的限制。例如，任一方法可移除 90%之 0.5 微米與更大直徑的微粒，而形成小於 0.1 微粒/平方公分的表面密度。

[0096]與變頻和/或間歇超音波處理一同使用的稠流體或稠處理流體可以前揭參考第 3 圖作說明的方法進行提供。或者，與變頻和/或間歇超音波處理一同使用的稠流體或稠處理流體可於處理容器中直接製備，其製備方式為：將次臨界流體輸入可密封的處理腔中並隔離該處理腔，在實質固定體積與實質固定密度加熱次臨界流體而產生稠流體，以及藉由選自由下列處理方式所組成之組群的一個或多個步驟而提供稠處理流體：

- (7) 在將次臨界流體輸入可密封的處理腔之前，將一種或多種處理劑輸入該可密封的處理腔中；
- (8) 在將次臨界流體輸入可密封的處理腔之後，但在加熱其中的次臨界流體之前，將一種或多種處理劑輸入該可密封的處理腔中；
- (9) 在將次臨界流體輸入可密封的處理腔之後，並在加熱

其中的次臨界流體之後，將一種或多種處理劑輸入該可密封的處理腔中。

[0097]稠流體與稠處理流體相當適用於超音波處理。這些流體相當低的黏滯性使得超音波在流體中的黏滯損耗率降至最低。因此，超音波可在強度僅些微降低的情況下輸送至處理表面。此舉允許具有最小功率損耗的高製程效率。低黏滯損耗亦使得清洗製程中之稠流體或稠處理流體的聲波流動增加，因而促使表面附近的微粒與溶解污染物藉由沖洗作用而移除。此舉會將新鮮的溶劑帶到表面附近，因而在表面附近形成較高的溶解污染物濃度梯度，並增加由表面移除之溶解污染物的擴散速率。結果為形成潔淨表面所需的處理時間降低。

[0098]相當低的稠流體黏滯性亦使表面附近的流體界面層厚度降低。由下列聲波界面層厚度 (δ_{BC}) 的方程式可得知傾向於較薄聲波界面層的趨勢：

$$\delta_{BC} = \sqrt{(\nu / \pi f)}$$

其中 ν 為流體的動黏滯性，而 f 為波的頻率。較薄的流體界面層會促使黏著於表面的微粒被移除，因為其在薄界面層中係暴露於較大的平均流體黏滯性（相較於在較厚的低黏滯性界面層中）。

[0099]在應用本發明時，可以其他單基板處理模組個別清洗或處理半導體基板，而提供直接的製程整合。或者，可在置於清洗或處理腔內的容器或“晶舟”中同時清洗或處理多數個基板或數批基板，因而提供高生產力與低作業成

本。

[00100]藉由提供一種用於由表面移除不可溶性污染物的方法，便可藉由稠流體潛浸法而以超音波改善半導體基板的清洗；其中所提供的方法係使用流體震盪與聲波流動，並增加溶劑與共溶劑滲入厚膜污染物層的速率。所以，可縮短所需的處理時間。藉由聲波流動便可減小表面附近之溶解反應物或污染物濃度界面層的厚度。此舉將使溶解反應物擴散至表面或污染物遠離表面的速率增加，因而縮短所需的處理時間。此舉亦降低將可溶性反應物或污染物有效溶解所需的稠處理流體密度。此舉將進而降低所需的稠處理流體壓力，並降低獲得有效處理條件所需之處理設備的整體成本。再者，此舉將降低獲得有效處理效能所需的稠流體數量，並降低在稠處理流體中獲得有效處理效能所需之共沸劑或反應物的濃度與數量。所以，可降低整體的製程成本、化學廢棄的需求、能源需求及製程所造成的環境破壞。

[00101]下列的實例係舉例說明本發明的實施例，但並非將該實施例限定於在此所述的任何特定細節。

實例 1

[00102]根據第 3 圖的本發明實施例係用於以下述的稠處理流體處理具有光阻劑層的矽晶圓，其中該光阻劑層已進行過包含曝光、顯影、蝕刻和/或植入等多數個處理步驟。

[00103]步驟 1：在 70°F 與 853.5 psia 下，將體積為 2.71

公升的加壓容器 303 完全填充以 4.56 lb 的飽和液體二氧化碳。初始的二氧化碳載料密度為 47.6 lb/ft^3 。將容器密封。

[00104]步驟 2：將加壓容器加熱，直到內壓達 5,000 psia 為止。內部二氧化碳的密度維持在 47.6 lb/ft^3 ，而溫度達 189°F 。內部二氧化碳轉化為超臨界區域（見第 1 圖）中的稠流體。

[00105]步驟 3：將受污染的矽晶圓裝載於內容積為 1 公升的製程設備 362。將製程設備抽真空，並將容器壁與晶圓維持在 104°F 。

[00106]步驟 4：開啟經由歧管 331 與管線 361 而將加壓容器 303 連接至製程設備 362 的閥門 333，將二氧化碳由加壓容器 303 流入製程設備 362 中，以及將晶圓潛浸於稠相二氧化碳中。加壓容器 303 的溫度維持在 189°F 。加壓容器與製程模組的共同壓力為 2,500 psia。製程設備 362 的溫度維持在 104°F 。當 1.79 lb 的二氧化碳流入 1 公升的製程設備 362 中，而其餘 2.77 lb 的二氧化碳仍存在於 2.71 公升的加壓容器 303 中時，該稠相二氧化碳仍以超臨界狀態保存在二個容器中。冷卻器製程設備中的二氧化碳密度達 50.6 lb/ft^3 。

[00107]步驟 5：藉由泵 357 將共沸劑（碳酸丙烯酯）由共沸劑儲存容器 353 抽汲至製程設備 362 中，並將製程設備隔離。製程設備內之稠流體中的碳酸丙烯酯濃度為 1 重量 %。稠流體於製程設備 362 中攪拌二分鐘，在該攪拌期間，

進行晶圓處理而移除污染物。在此期間，超音波發送器 370 係於 40 KHz 的超音波頻率進行作業，而高頻電源 371 提供 40 W/in^2 超音波功率密度的功率。

[00108]步驟 6：在系統壓力維持於 900 psia 時，開啟閥門 333, 351, 375, 377, 397，以使得製程設備 362 與加壓容器 303 中的流體穿經冷卻器 379 與相分離器 383，而流至二氧化碳液化器 341。共沸劑、反應產物與污染物係於分離器 383 中與二氧化碳分離。在該步驟期間，加壓容器 303 的溫度維持在 189°F ，而製程設備的溫度則維持在 104°F 。在二個容器中的二氧化碳為蒸氣相。忽略其他混合物成分之相當微小的效果，製程設備 362 中的二氧化碳密度為 10.32 lb/ft^3 。0.36 lb 的二氧化碳仍存在於製程設備 362 中。

[00109]步驟 7：關閉閥門 333 而將加壓容器隔離，並將容器冷卻至 70°F ，其中壓力降至 632 psia，而內部二氧化碳蒸氣的密度維持在 7.07 lb/ft^3 。

[00110]步驟 8：藉由關閉閥門 375 與開啟閥門 391 而將製程設備 362 中其餘 0.36 lb 的二氧化碳排出，將設備抽真空，以及將經處理的潔淨矽晶圓移出。

[00111]填充液體二氧化碳使加壓容器 303 返回步驟 1 而重複該循環。

實例 2

[00112]重複實例 1 的製程，除了在步驟(5)的清洗期間，超音波發送器系統 370 的作業聲波頻率始於 20 KHz，並在

清洗期間以固定速率增加，以使得清洗結束時的聲波頻率為 200 KHz。

實例 3

[00113]重複實例 1 的製程，除了在步驟(5)的清洗期間，超音波發送器 370 的作業聲波頻率始於 200 KHz，並在清洗期間以固定速率增加，以使得清洗結束時的聲波頻率為 20 KHz。

實例 4

[00114]重複實例 1 的製程，除了在步驟(5)的清洗期間，超音波發送器 370 係以開啟發送器系統 1 秒與關閉 1 秒的方式間歇性地作業。發送器系統開啟期間的聲波頻率為 40 KHz。

圖式簡單說明

[0031]第 1 圖為二氧化碳的密度-溫度相圖。

[0032]第 2 圖為通用的密度-溫度相圖。

[0033]第 3 圖為本發明實施例的製程流程圖。

[0034]第 4 圖為第 3 圖實施例中所使用之加壓容器的示意圖。

主要元件之圖號說明

1 飽和液體曲線；3 飽和蒸氣曲線；5 臨界點；7 溶解曲線；
201 飽和液體曲線；203 飽和蒸氣曲線；205 臨界點；207

臨界等壓線；209 單相超臨界流體區；211 單相壓縮液體區；
301 二氧化碳供應容器；303, 305, 309 加壓容器；311, 331
歧管；313, 315, 317 管線；319, 321, 323, 333, 335, 337
閥門；325, 327, 329 流體供應管線；339 雙向流管；341
二氧化碳液化器；343 熱交換器；345, 347, 349 感壓器；
351 計量閥；353, 355 共沸劑儲存容器；357, 359, 372 泵；
361 管線；362 製程設備；363 物件；365 載具；367 溫度控
制系統；369 流體攪拌系統；370 超音波產生器；371 高頻
電源；373 過濾器；375, 377 閥門；379 冷卻器；381 管線；
383 分離器；387 管線；389 中間流體儲存容器；391 閥門；
393 過濾器系統；395, 397, 398 管線；399 閥門；401 外
壓力包殼；403 內容器；405 熱絕緣物；407 開口；409 壓
差感知器；411, 413, 415 管線；417 液體；419 蒸氣；420
管線；421 加熱流體；423 管線；425 熱交換器；427 管線；
429 散熱片；431 管體

伍、中文發明摘要：

用於在處理期間施加超音波能量，而在處理腔中以稠處理流體處理物件的方法。稠流體可於個別的加壓容器中產生，並輸送至處理腔，或者可直接產生於處理腔中。處理劑可添加至加壓容器、處理腔，或者在稠流體由加壓容器輸送至處理腔期間添加至稠流體。超音波能量可以固定頻率或變頻方式連續地產生。或者，超音波能量可間歇地產生。

陸、英文發明摘要：

Method for processing an article with a dense processing fluid in a processing chamber while applying ultrasonic energy during processing. The dense fluid may be generated in a separate pressurization vessel and transferred to the processing chamber, or alternatively may be generated directly in the processing chamber. A processing agent may be added to the pressurization vessel, to the processing chamber, or to the dense fluid during transfer from the pressurization vessel to the processing chamber. The ultrasonic energy may be generated continuously at a constant frequency or at variable frequencies. Alternatively, the ultrasonic energy may be generated intermittently.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

301 二氧化碳供應容器；303, 305, 309 加壓容器；311, 331 歧管；313, 315, 317 管線；319, 321, 323, 333, 335, 337 閥門；325, 327, 329 流體供應管線；339 雙向流管；341 二氧化碳液化器；343 熱交換器；345, 347, 349 感壓器；351 計量閥；353, 355 共沸劑儲存容器；357, 359, 372 泵；361 管線；362 製程設備；363 物件；365 載具；367 溫度控制系統；369 流體攪拌系統；370 超音波產生器；371 高頻電源；373 過濾器；375, 377 閥門；379 冷卻器；381 管線；383 分離器；387 管線；389 中間流體儲存容器；391 閥門；393 過濾器系統；395, 397, 398 管線；399 閥門

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

拾、申請專利範圍：

1. 一種用於處理物件的方法，該方法包含有：

(a) 將該物件輸入可密封的處理腔，並將該處理腔密封；

(b) 藉由下列方式製備稠流體：

(b1) 將次臨界流體輸入加壓容器中，並將該容器隔離；以及

(b2) 在實質固定體積與實質固定密度下加熱該次臨界流體，以產生稠流體；

(c) 將至少部分的該稠流體由該加壓容器輸送至該處理腔，其中該稠流體的輸送係由該加壓容器與該處理腔之間的壓差來驅動，藉此以所輸送的稠流體將該處理腔加壓；

(d) 在(c)之前或在(c)期間或在(c)之後，將一種或多種處理劑輸入該處理腔中，以提供稠處理流體；

(e) 將超音波能量輸入該處理腔中，並將該物件與該稠處理流體接觸，而產生廢稠處理流體與經處理的物件；以及

(f) 將該廢稠處理流體與該經處理的物件分離。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於該加壓容器中以低於約1.8的對比溫度產生(b2)中的稠流體，其中該對比溫度定義為該加壓容器中之稠流體加熱後的平均絕對溫度除以該流體的絕對臨界溫度。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，在 (d) 中，可於該處理腔中以約 0.8 至約 1.8 之間的對比溫度，使該物件與該稠處理流體在該處理腔中進行接觸，其中該對比溫度定義為該處理腔中之稠處理流體在 (d) 期間的平均絕對溫度除以該稠處理流體的絕對臨界溫度。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該稠流體包含有選自由下列物質所組成之族群的一種或多種成分：二氧化碳、氮、甲烷、氧、臭氧、氫、氫、氫、氫、氧化氮、氟化氫、氯化氫、三氧化硫、六氟化硫、三氟化氮、單氟甲烷、二氟甲烷、三氟甲烷、三氟乙烷、四氟乙烷、五氟乙烷、過氟丙烷、五氟丙烷、六氟乙烷、六氟丙烯、六氟丁二烯及八氟環丁烷與四氟氯乙烷。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該稠流體包含具有 2 至 6 個碳原子的一種或多種碳氫化物。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該稠處理流體中的一種或多種處理劑的總濃度可在約 0.1 與 20 重量%之間。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該稠處理流體包含有選自由下列物質所組成之族群的一種或多種處理劑：乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、二乙醚、二丙醚、甲醇、乙醇、異丙醇、乙腈、丙腈、苯甲腈、氯乙醇、

乙二醇、丙二醇、乙二醇乙酸酯、丙二醇單乙酸酯、丙酮、丁酮、苯乙酮、三氟苯乙酮、三乙胺、三丙基胺、三丁基胺、2,4-二甲基氮苯、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、二乙基甲醇胺、二甲基甲醇胺、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、乙二醇碳酸酯、碳酸丙烯酯、乙酸、乳酸、丁二醇、丙二醇、正己烷、正丁烷、過氧化氫、第三丁基過氧化氫、乙二胺四乙酸、兒茶酚、膽鹼及三氟醋酐。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該稠處理流體包含有選自由下列物質所組成之族群的一種或多種處理劑：氟化氫、氯化氫、三氟化氯、三氟化氮、單氟甲烷、二氟甲烷、三氟甲烷、三氟乙烷、四氟乙烷、五氟乙烷、過氟丙烷、五氟丙烷、六氟乙烷、六氟丙烯、六氟丁二烯、八氟環丁烷、四氟氯乙烷、氟氧三氟甲烷 (CF_4O)、雙(二氟氧)甲烷 (CF_4O_2)、三聚氟氮 ($\text{C}_3\text{F}_3\text{N}_3$)、乙二醯二氟 ($\text{C}_2\text{F}_2\text{N}_2$)、亞硝醯氟 (CFO)、氟化碳醯 (CF_2O) 及過氟甲胺 (CF_5N)。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該稠處理流體包含有選自由下列物質所組成之族群的一種或多種處理劑：有機金屬預製體、光阻劑、光阻劑顯影劑、中間層介電材料、矽烷試劑及抗污塗佈。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包含有降低廢稠處理流體的壓力，以產生至少一種流體相與一種殘留化合物

相，並可將該相分離而產生純化流體與回收殘留化合物。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，更包含有將純化流體再循環，以提供部分的次臨界流體於 (b1) 中。

12. 如申請專利範圍第 10 項之方法，更包含有降低純化流體的壓力，以產生進一步純化的流體相與新的殘留化合物相，並可將該相分離而產生進一步純化的流體與新的回收殘留化合物。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，更包含有將進一步純化的流體再循環，以提供部分的次臨界流體於 (b1) 中。

14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在 (b2) 的加熱之前，該加壓容器中的該次臨界流體包含有蒸氣相、液相或共存的蒸氣與液相。

15. 一種用於處理物件的方法，該方法包含有：

(a) 將該物件輸入可密封的處理腔，並將該處理腔密封；

(b) 藉由下列方式製備稠處理流體：

(b1) 將次臨界流體輸入加壓容器中，並將該容器隔離；

(b2) 在實質固定體積與實質固定密度下加熱該次臨界流體，以產生稠流體；以及

(b3) 在下列條件下輸入一種或多種處理劑於該加壓容器中：

在輸入該次臨界流體於該加壓容器中之前，或

在輸入該次臨界流體於該加壓容器中之後，但在加熱該加壓容器之前，或

在輸入該次臨界流體於該加壓容器中之後，並在加熱該加壓容器之後；

(c) 將至少部分的該稠處理流體由該加壓容器輸送至該處理腔，其中該稠處理流體的輸送係由該加壓容器與該處理腔之間的壓差來驅動，藉此以所輸送的稠處理流體將該處理腔加壓；

(d) 將超音波能量輸入該處理腔中，並將該物件與該經輸送的稠處理流體接觸，而產生廢稠處理流體與經處理的物件；以及

(e) 將該廢稠處理流體與該經處理的物件分離。

16. 一種用於處理物件的設備，該設備包含有：

- (a) 容納次臨界流體的流體儲槽；
- (b) 一個或多個加壓容器與導管機構，以用於將該次臨界流體由該流體儲槽輸送至一個或多個加壓容器；
- (c) 加熱機構，其用於在實質固定體積與實質固定密度下將各該一個或多個加壓容器的內容物加熱，而將該次臨界流體轉換成稠流體；
- (d) 可密封的處理腔，其用於使物件與該稠流體接觸；

- (e) 超音波產生機構，其用於將超音波能量輸入該可密封的處理腔中；
- (f) 導管機構，其用於將該稠流體由該一個或多個加壓容器輸送至該可密封的處理腔中；以及
- (g) 一個或多個處理劑儲存容器與增壓機構，以用於將一種或多種處理劑注入(1)該一個或多個加壓容器中，或(2)用於將該稠流體由該一個或多個加壓容器輸送至該可密封處理腔的該導管機構中，或(3)該可密封的處理腔中。

17. 如申請專利範圍第 16 項之設備，更包含有減壓機構與相分離機構，以將抽取自該處理腔的廢稠處理流體分離，而產生至少一種純化流體與一種或多種回收殘留化合物。

18. 如申請專利範圍第 17 項之設備，更包含有循環機構，以用於將該純化流體循環至該流體儲存槽。

19. 一種用於處理物件的方法，該方法包含有：

- (a) 將該物件輸入可密封的處理腔，並將該處理腔密封；
- (b) 提供稠處理流體於該處理腔中；
- (c) 當該物件與該稠處理流體接觸時，將超音波能量輸入該處理腔中，並改變該超音波能量的頻率，而產生廢稠處理流體與經處理的物件；以及
- (d) 將該廢稠處理流體與該經處理的物件分離。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中在 (c) 期間，可增加超音波能量的頻率。

21. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中在 (c) 期間，可降低超音波能量的頻率。

22. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該稠處理流體可以下列方式製備：

(a) 將次臨界流體輸入加壓容器中，並將該容器隔離；

(b) 在實質固定體積與實質固定密度下加熱該次臨界流體，以產生稠流體；以及

(c) 藉由選自由下列步驟所組成之族群的一個或多個步驟，而提供該稠處理流體：

(1) 當該稠流體由該加壓容器輸送至該處理腔時，將一種或多種處理劑輸入該稠流體中；

(2) 將一種或多種處理劑輸入該加壓容器而形成稠處理流體，並將該稠處理流體由該加壓容器輸送至該處理腔；

(3) 在將該稠流體由該加壓容器輸送至該處理腔之後，將一種或多種處理劑輸入該處理腔內的該稠流體中；

(4) 在將該次臨界流體輸入該加壓容器之前，將一種或多種處理劑輸入該加壓容器中；

(5) 在將該次臨界流體輸入該加壓容器之後，但在加熱該加壓容器之前，將一種或多種處理劑輸入該加壓容器中；

(6) 在將該次臨界流體輸入該加壓容器之後，且在加熱該加壓容器之後，將一種或多種處理劑輸入該加壓容器中。

23. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該稠處理流體可以下列方式製備：

(a) 將次臨界流體輸入該可密封的處理腔中，並將該處理腔隔離；

(b) 在實質固定體積與實質固定密度下加熱該次臨界流體，以產生稠流體；以及

(c) 藉由選自由下列步驟所組成之族群的一個或多個步驟，而提供該稠處理流體：

(1) 在將該次臨界流體輸入該可密封的處理腔之前，將一種或多種處理劑輸入該可密封的處理腔中；

(2) 在將該次臨界流體輸入該可密封的處理腔之後，但在加熱其中的該次臨界流體之前，將一種或多種處理劑輸入該可密封的

處理腔中；以及

- (3) 在將該次臨界流體輸入該可密封的處理腔之後，且在加熱其中的該次臨界流體之後，將一種或多種處理劑輸入該可密封的處理腔中。

24. 一種用於處理物件的方法，該方法包含有：

- (a) 將該物件輸入可密封的處理腔，並將該處理腔密封；
- (b) 提供稠流體於該處理腔中；
- (c) 當該物件與該稠流體接觸時，將超音波能量輸入該處理腔中，並改變該超音波能量的頻率，而產生廢稠流體與經處理的物件；以及
- (d) 將該廢稠流體與該經處理的物件分離。

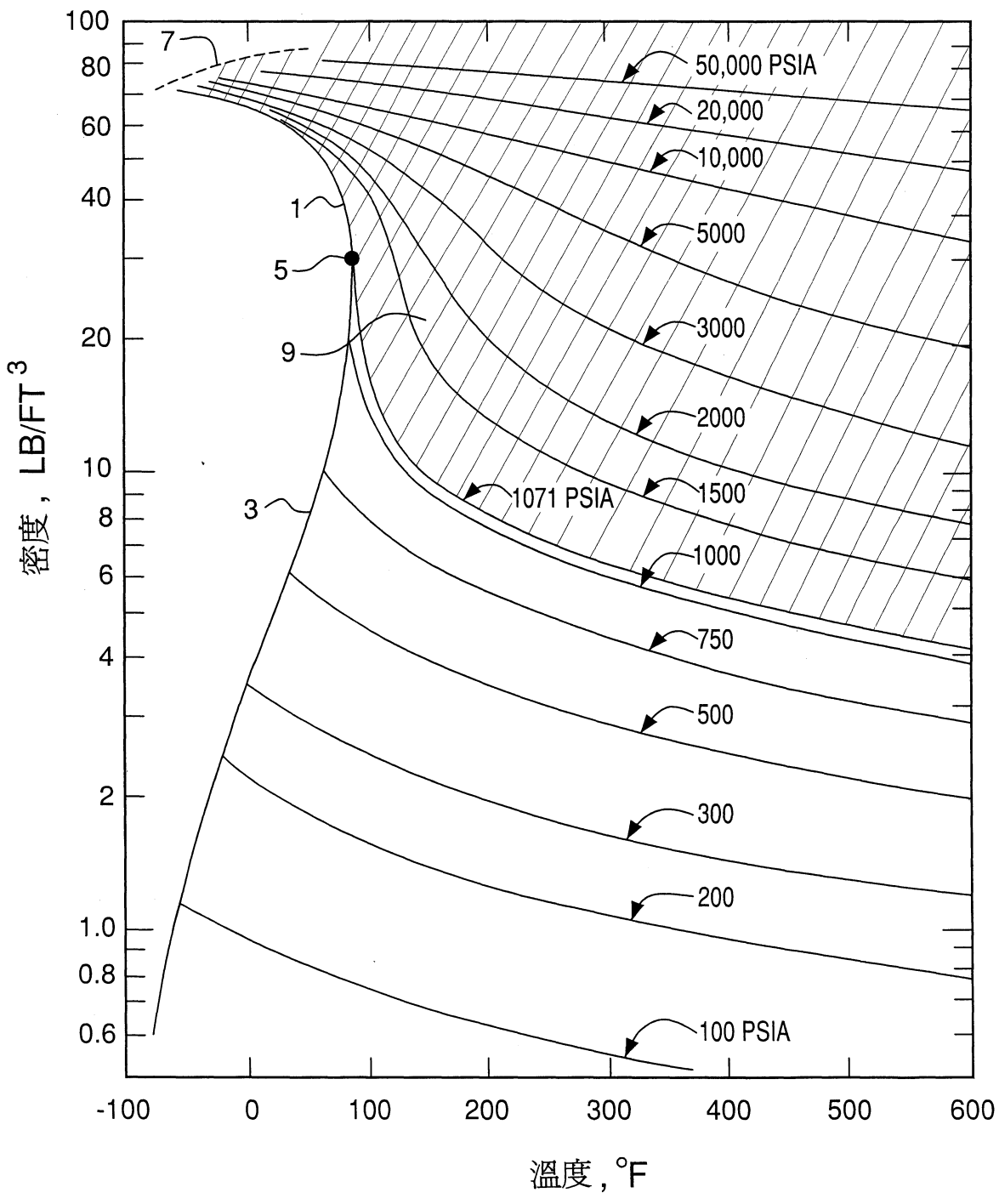
25. 一種用於處理物件的方法，該方法包含有：

- (a) 將該物件輸入可密封的處理腔，並將該處理腔密封；
- (b) 提供稠處理流體於該處理腔中；
- (c) 當該物件與該稠處理流體接觸時，將超音波能量間歇地輸入該處理腔中，而產生廢稠處理流體與經處理的物件；以及
- (d) 將該廢稠處理流體與該經處理的物件分離。

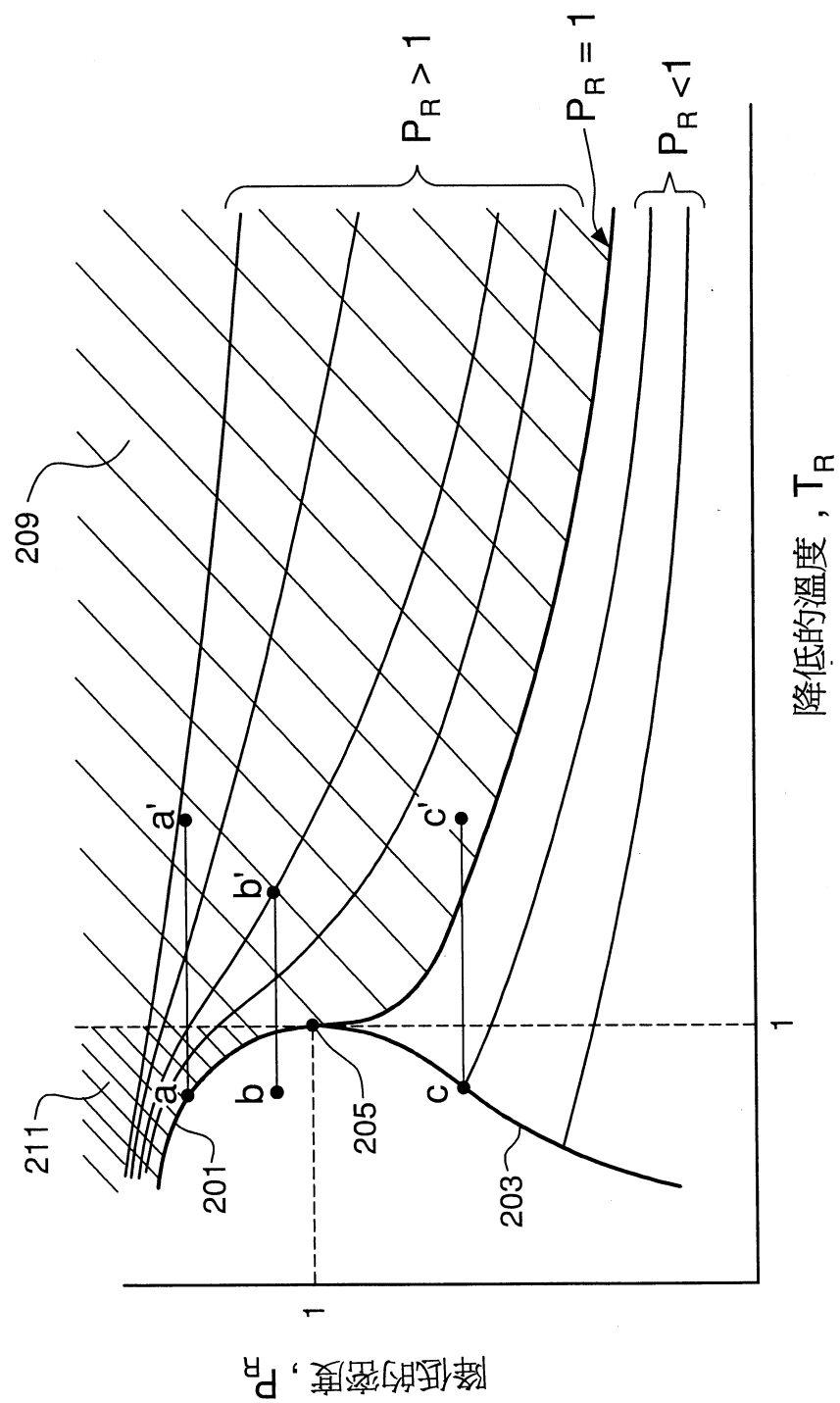
26. 一種用於處理物件的方法，該方法包含有：

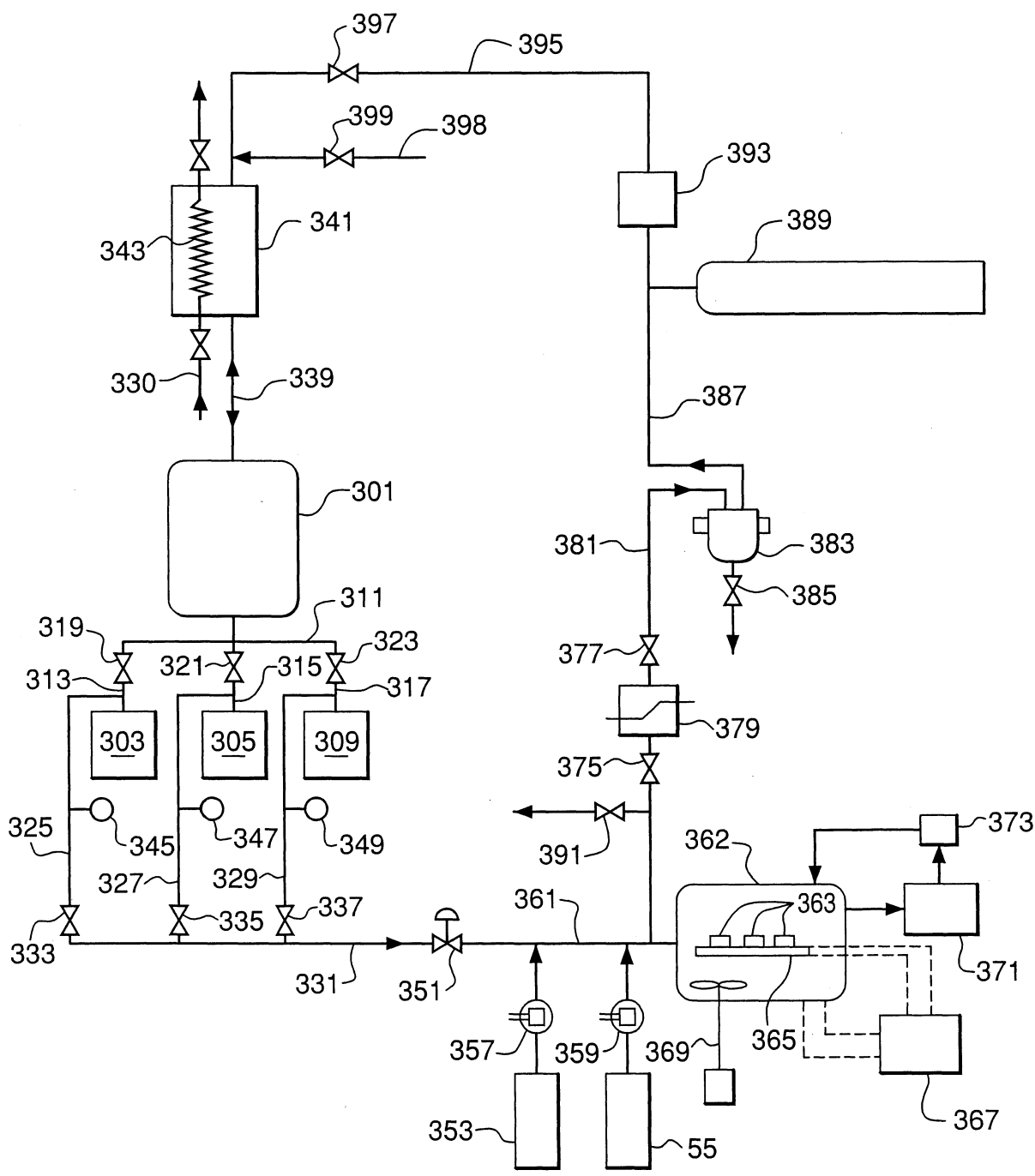
- (a) 將該物件輸入可密封的處理腔，並將該處理腔密封；

- (b) 提供稠流體於該處理腔中；
 - (c) 當該物件與該稠流體接觸時，將超音波能量間歇地輸入該處理腔中，而產生廢稠流體與經處理的物件；以及
- 將該廢稠流體與該經處理的物件分離。

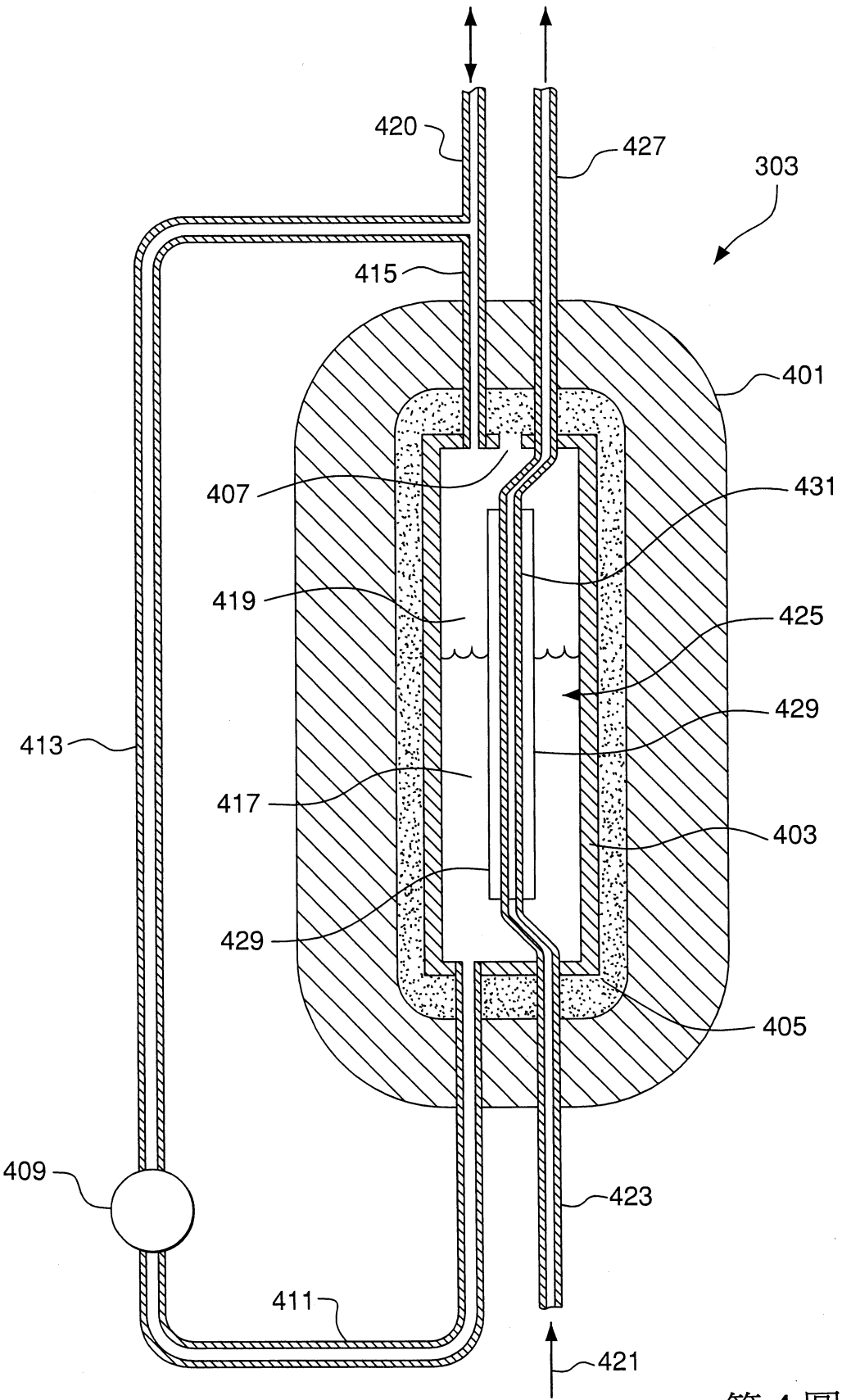


第 1 圖

圖
2
架



第 3 圖



第 4 圖