

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 21/304

H01L 21/461

B08B 3/00



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02120051.3

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1212648C

[22] 申请日 2002.5.17 [21] 申请号 02120051.3

[30] 优先权

[32] 2001.5.17 [33] JP [31] 2001-148194

[32] 2001.6.13 [33] JP [31] 2001-179173

[71] 专利权人 日本网目版制造株式会社

地址 日本京都

共同专利权人 株式会社神户制钢所

[72] 发明人 沟端一国雄 村冈祐介 齐藤公统

北门龙治 井上阳一 坂下由彦

渡边克充 山形昌弘

审查员 杨子芳

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

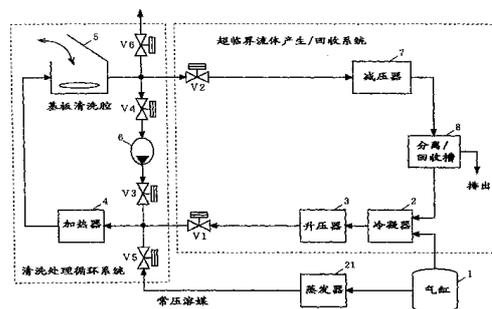
代理人 李玲

权利要求书 4 页 说明书 24 页 附图 11 页

[54] 发明名称 高压处理装置和方法

[57] 摘要

当基板清洗腔(5)的盖子打开,在腔中放置基板时,阀门V1,V2,V3,V4,和V6都关闭,只有阀门V5打开。于是,向基板清洗腔(5)提供气体CO₂以防止环境空气成分进入腔及进行腔的净化。随着基板清洗腔(5)的盖子关闭,阀门V6打开以形成基板清洗腔(5)的排出管线。于是,在基板清洗腔(5)和导管中的气体残余受到CO₂气体的排斥而进入环境空气中,从而进行了腔的净化而防止了任何不必要的环境空气成分的滞留。随后,使用超临界CO₂清洗基板。当清洁循环线时,向循环线提供超临界CO₂。超临界CO₂流向基板清洗腔(5)。在流过包括循环管道(11)的所有循环线之后,超临界CO₂通过旁路管道(12)流向减压器(7)。滞留在循环线中的任何化学试剂或有机物质与超临界CO₂流体一起连续地流入到分离/回收槽(8)。



1. 一种采用高压流体完成基板预定处理的高压处理装置，包括：
高压流体供给部分，它用于将预定的处理流体转变为高压流体并提供高压流体；
基板处理部分，它允许高压流体供给部分所提供的高压流体与基板相接触来处理放置于处理腔中的基板；
高压流体回收部分，在高压流体用于处理在基板处理腔中的基板之后，该部分回收和重复使用高压流体；
空气替换流体供给部分，它用于向处理腔提供空气替换流体，该空气替换流体具有与高压流体相同的成分；以及，
排出部分，它用于排出在处理腔中的气体残余物，
其中，在将基板放置于处理腔随即关闭处理腔之后直至开始提供高压流体的期间，空气替换流体供给部分向处理腔提供空气替换流体，以及排出部分利用所提供的空气替换流体排出在处理腔中的气体残余物。
2. 如权利要求 1 所述的高压处理装置，其特征在于：空气替换流体供给部分提供被转变为高压流体前的处理流体作为空气替换流体。
3. 如权利要求 1 所述的高压处理装置，其特征在于：空气替换流体供给部分向处理腔提供空气替换流体直至将基板放置于处理腔且随即关闭处理腔。
4. 如权利要求 1 所述的高压处理装置，其特征在于：基板处理部分采用循环高压流体来处理基板。
5. 如权利要求 1 所述的高压处理装置，其特征在于：高压流体供给部分所提供的高压流体是超临界流体。
6. 一种采用高压流体完成基板预定处理的高压处理方法，包括：
在将要作处理的基板放置于处理腔后随即关闭该处理腔之后，向处理腔提供空气替换流体的步骤，空气替换流体具有与高压流体相同的成分；
利用提供空气替换流体排出在处理腔中的气体残余的排出步骤；
将预定的处理流体转变为高压流体并提供高压流体的步骤；
采用所提供的高压流体来处理置于处理腔中的基板的步骤；
在高压流体用于处理基板之后用于重复使用高压流体的回收步骤。

7. 如权利要求 6 所述的高压处理方法，其特征在于：空气替换流体是转变为高压流体之前的处理流体。

8. 如权利要求 6 所述的高压处理方法，进一步包括：向处理腔提供空气替换流体直至基板放置于处理腔随即关闭处理腔的步骤。

9. 如权利要求 6 所述的高压处理方法，其特征在于：处理基板的步骤是采用循环高压流体来进行。

10. 如权利要求 6 所述的高压处理方法，其特征在于：在提供高压流体的步骤中所提供的高压流体是超临界流体。

11. 一种采用高压流体处理要处理物体的高压处理装置，包括：

循环线，它用于以一个方向来循环高压流体；

设置在循环线中的处理部分，用于通过使用循环线所循环的高压流体来处理待处理的物体，以及在处理之后将高压流体返回循环线；

设置在循环线中的供给/排出开关切换部分，用于开关诸管道使得高压流体再流入两个管道中所选择的至少一个管道，其中一个管道是向循环线供给高压流体，而另一个管道则是从循环线中排出高压流体；

供给管线，用于通过供给/排出开关切换部分向循环线提供高压流体；

排出管线，用于从循环线中排出高压流体；以及，

旁路管道，用于使来自供给/排出开关切换部分通过循环线所循环的高压流体改向从而被提供给排出管线；

其中：当处理待处理的物体时，从供给管线所提供的高压流体通过循环线循环，以及

当清洁循环线时，供给/排出开关切换部分开关切换诸管道使得从供给管线所提供的高压流体在其经过循环线完成一次循环之后毫无残余地通过旁路管道流入排出管线。

12. 如权利要求 11 所述的高压处理装置，其特征在于：循环线进一步包括设置在处理部分入口侧的化学试剂混合部分，操作该化学试剂混合部分向循环线提供来自将化学试剂供给部分的化学试剂而不是高压流体。

13. 如权利要求 11 所述的高压处理装置，其特征在于：循环线进一步包括用于加热通过循环线所循环的高压流体的加热部分。

14. 如权利要求 11 所述的高压处理装置，其特征在于：进一步包括用于

控制通过循环线所循环的高压流体的管道的开关切换的控制部分，

其中，供给/排出开关切换部分是由控制部分来控制，通过开关切换诸管道使得高压流体再流入所选择的至少一个管道，其中一个管道是向循环线供给高压流体，而另一个管道则是从循环线中排出高压流体。

15. 如权利要求 11 所述的高压处理装置，其特征在于：高压流体是超临界流体。

16. 一种采用高压流体处理待处理物体的高压处理装置，包括：

循环线，用于以一个方向来循环高压流体；

设置在循环线中的处理部分，用于通过采用经循环线所循环的高压流体来处理待处理的物体，以及在处理之后将高压流体返回循环线；

设置在循环线中的供给/排出开关切换部分，用于开关诸管道使得高压流体再流入两个管道中所选择的至少一个管道，其中一个管道是向循环线供给高压流体，而另一个管道则是从循环线中排出高压流体；

第一供给管线，用于向循环线提供高压流体；

第二供给管线，用于通过供给/排出开关切换部分向循环线提供高压流体；

排出管线，用于从循环线中排出高压流体；以及，

旁路管道，用于使来自供给/排出开关切换部分通过循环线所循环的高压流体改向从而提供给排出管线；

其中：当处理待处理的物体时，由第一供给管线所提供的高压流体通过循环线循环，以及

当清洁循环线时，供给/排出开关切换部分开关切换诸管道，使得从第二供给管线提供的高压流体在通过循环线完成一次循环之后毫无残余地通过旁路管道流入排出管线。

17. 如权利要求 16 所述的高压处理装置，其特征在于：供给/排出开关切换部分设置在循环线上，邻近处理部分入口侧。

18. 如权利要求 16 所述的高压处理装置，其特征在于：循环线进一步包括设置在供给/排出开关切换部分入口侧的化学试剂混合部分，操作该化学试剂混合部分向循环线提供来自将化学试剂供给部分的化学试剂而不是高压流体。

19. 如权利要求 16 所述的高压处理装置，其特征在于：循环线进一步包

括用于加热通过循环线所循环的高压流体的加热部分。

20. 如权利要求 16 所述的高压处理装置，其特征在于：进一步包括用于控制通过循环线循环的高压流体的管道的开关切换的控制部分，

其中，供给/排出开关切换部分受控制部分控制，以开关切换诸管道，使得高压流体再流入所选择的至少一个管道，其中一个管道是向循环线供给高压流体，而另一个管道则是从循环线中排出高压流体。

21. 如权利要求 16 所述的高压处理装置，其特征在于：高压流体是超临界流体。

高压处理装置和方法

技术领域

本发明涉及采用高压处理流体的高压处理装置和方法,更具体地说,本发明涉及在基板上提供高压流体的预定高压处理工艺(例如,用于去除吸附在基板上的不需要的物质)来处理基板的高压处理装置和方法,其中基板可包括,半导体的基片;用于 FPD(平板显示器)的基板(例如,用于液晶显示器的玻璃基板);用于光掩膜的玻璃基片;用于光盘的基板,或其它等等(在下文都将称之为基板)。此外,本发明涉及高压处理装置和方法应用于去除基板表面潮气的干燥工艺或去除基板表面所不需要部分的显影工艺。

背景技术

近几年来,在清洗表面附有电子或其它成份的基板的清洗工艺中避免使用纸型纸板的趋势已经直接注意到使用保持着高压状态(例如,超临界 CO_2)的低粘结度处理液作为脱模剂或漂洗剂。

此外,近年来半导体器件的尺寸减小(缩小规模)也已经导致了用于器件的好的设计规则(设计要点)的使用,并且这种趋势正在发展。这类半导体器件的结构常常结合了非常微小槽和孔,并且这些槽和孔都需要清洗。微小槽可以应用于电容器(或作为电容器的一部分)、水平的线条(或二维线条)或其它等等。微小孔可以应用于垂直线条(三维线条,两个水平线条之间的连接,晶体管栅极的连接,等等)以及其它等等。

在这类微小结构,已经使用了越来越大的宽度和深度之间的比例(称之为“纵横比”)。换句话说,存在着制成更窄更深的槽和更小更深的孔的趋势。在纵横比超过 10 的条件下,一些微结构可以具有在亚微米量级的宽度或深度。采用干式腐蚀工艺在半导体基板上制成这类微结构之后,不仅在平面表面的上部而且在槽和孔的壁上和底部都会留下些污染物,例如,光刻胶的残余物,由干式腐蚀工艺所产生的变性光刻胶,光刻胶和底部金属和/或氧化金属的化合物。

一般来说,这类污染物可采用试剂类化学试剂方法来清洗掉。然而,由于化学试剂浸渍和以后纯水的替代不能在这类微小结构中平稳地发生,因此往往不能获得令人满意的清洗效果。此外,虽然为了防止由于腐蚀的绝缘基板而影响引线所产生的电信号的延迟,使用了低介电常数的材料(称之为“低 K 材料”),但是化学试剂的存在趋向于破坏了低介电常数。在引线金属暴露的情况下,就不可能采用会溶解金属的化学试剂,这也是这一方法的另一限制。

超临界流体(SCFs)被认为是用于清洗在半导体器件上这类微结构的很有潜力的替代品。正如图 8 中划阴线部分所表示的,SCF 被认为只是在压力等于或大于临界压力 P_c 以及温度等于或大于临界温度 T_c 状态中的物质。SCF 具有介于流体性能和气体性能之间的性能,因此可适用于微米范围的清洗。特别是,由于 SCF 的密度(近似于流体的密度),使 SCF 对有机化合物的清洗具有特殊的效果,与气体的扩散性相比,由于 SCF 的扩散性使得它能均匀地清洗微结构,与气体的粘结性相比,由于 SCF 的低粘结性,使得它能适用于微结构的清洗。

随着物质转变为 SCF,二氧化碳(CO_2),水(H_2O),一氧化二氮(N_2O),氨水,乙醇,或其它等等也都可以使用。在这些物质中,由于 CO_2 的临界压力 P_c 为 7.4MPa 以及它的临界温度 T_c 为 $31^\circ C$,因此它较容易进入超临界状态,并且 CO_2 无毒,所以经常使用 CO_2 。

虽然 CO_2 的性质是惰性的,但是液化的 CO_2 具有和乙烷相似的溶解性,因此它能够容易地去除在基板表面上的潮气,油脂等。此外,用于清洗半导体基板污染物的胺,氟化胺等等其它也可以在适当的溶度范围内相混合,以获得多组分的 SCF。这类多组分的 SCF 能够浸入到微小器件结构中去除污染物。此外,胺和氟化胺的混合物能够容易与污染物一起从微小器件结构中去除。

与溶剂性化学试剂不同,在浸入到低介电常数的绝缘基板后,SCF 不会留下它的残余物,因此也不会改变绝缘基板的性能。所以,SCF 能较好地适用于半导体器件上的微小结构的清洗。

图 9 说明了 SCF 适用于基板清洗工艺的例子的装置。图 9 所示的高压处理装置包括:容纳液体 CO_2 的汽缸 201,冷凝器 202,升压器 203,加热器 204,基板清洗腔 205,减压器 207,分离/回收槽 208,以及阀门 V1 和 V2。下文将简要地讨论该结构高压处理装置的清洗操作。

首先,将基板作为清洗的物体放置在基板清洗腔 205 中,随后将基板清洗

腔 205 密封。在将基板放置之后开始以下的清洗过程。先将在汽缸 201 中的液化 CO_2 提供给冷凝器 202，以便以液态存储在那里。液化的 CO_2 由升压器 203 压缩至压力等于或大于临界压力 P_c ，并通过加热器 204 进一步加热至温度等于或大于临界温度 T_c ，从而将液化 CO_2 转变为超临界 CO_2 ，提供给基板清洗腔 205 使用。在基板清洗腔 205 中，允许超临界的 CO_2 与基板相接触进行清洗。

超临界的 CO_2 ，它包含了基板清洗中的污染物(例如，有机物质，无机物质，金属，颗粒，和/或在清洗过程中从基板上分离出的水分和漂浮在超临界的 CO_2 中的水分)，经过减压器 207 最终的减压，产生蒸发。随后，在分离/回收槽 208 中将超临界的 CO_2 分离成 CO_2 气体和污染物。将污染物单独直接排出，而 CO_2 气体就回收到冷凝器 202 中循环使用。通过上述清洗过程重复预定的时间或更长的时间就能完成基板的清洗。

然而，在上述讨论的常规高压处理装置中，当基板置于基板清洗腔 205 的同时，环境空气也会通过打开的盖子进入槽中。因此，当已经用于清洗过程的 SCF 再被回收利用时，已经进入基板清洗腔中的空气成分也会进入到 SCF 的供给/回收管线中，从而降低了用于清洗的 SCF 的纯度。

在使用上述讨论的高压处理装置来清洗半导体基板时，即使基板清洗腔安装在净化室内，但是净化室内的空气仍会含有各种各样的污染物，例如， SO_x ， No_x ，硅氧烷，硼，以及各种蒸发的有机物质等。

SCF 纯度的降低会影响到用于回收利用的 CO_2 气体的压缩温度，进而会降低采用超临界 CO_2 的基板清洗腔的性能。

这问题不仅存在于采用 SCF 的清洗技术中，也同样存在于任何高压处理的过程中，例如，在封闭处理腔中，采用诸如胺的亚临界流体或高压气体的显影，清洗或干燥的过程。

上文所使用的“亚临界流体”一般被认为是低于如图 8 所示临界点的高压状态的流体。进入该区域的流体有时可明显的区别于 SCFs。然而，由于仅仅是诸如密度这类的物理性能发生渐进的(而不是阶跃的)变化，因此就不存在物理意义上的转折点。所以，亚临界的流体也可以象 SCF 一样使用。处于亚临界区域的任何物质，或更广义地说，在接近临界点的超临界区域中的任何物质，有时都可以称之为“高密度的液化气体”。

于是，采用这类高压流体的高压处理装置仍要求对已经在工艺中使用过的

高压处理流体的回收利用方法进一步改善，以防止处理性能的下降。

如图 10 所示结构的装置也可以作为采用 SCF 进行基板清洗工艺的装置。图 10 所示的高压处理装置包括：容纳液体 CO_2 的汽缸 201，冷凝器 202，升压器 203，加热器 204，基板清洗腔(SCF 腔室)205，循环器 206，减压器 207，分离/回收槽 208，开关选择部分 209，混合器 210，以及与阀门 V3 相连接的化学试剂供给部分 211。

下文将简要地讨论采用上述结构的高压处理装置所完成的清洗操作。将基板作为清洗物体放置在基板清洗腔 205 中，并将基板清洗腔 205 密封。在将基板放置之后开始以下的清洗过程。先将在汽缸 201 中的液化 CO_2 提供给冷凝器 202，以便以液态存储在那里。液化的 CO_2 由升压器 203 压缩至压力等于或大于临界压力 P_c ，并通过加热器 204 进一步加热至温度等于或大于临界温度 T_c ，从而将液化 CO_2 转变为超临界 CO_2 ，提供给混合器 210。混合器 210 将通过阀门 V3 所提供的预定的化学试剂与超临界 CO_2 相混合，并将所产生的化合物输出给基板清洗腔 205。

讨论下采用上述化学试剂的原因。尽管液化的 CO_2 具有和乙烷相似的溶解性，因此它能够容易地去除在基板表面上的潮气，油脂等，但是它不能提供对高分子量污染物(例如，光刻胶或腐蚀聚合物)的充分溶解能力。因此，单独使用 CO_2 就很难稀释和去除掉污染物。这就是为了稀释和去除高分子量污染物而在 CO_2 中添加一定数量的化学试剂的原因。

在基板清洗腔 205 中，允许超临界 CO_2 与基板相接触以产生清洗。特别是，根据开关切换部分 209 的开关次数和循环器 206 的作用，使与化学试剂相混合的超临界 CO_2 能循环预定的时间周期以达到基板清洗的目的。采用适用于基板的循环方式来清洗基板可减少使用超临界 CO_2 的数量，以及减少清洗所要求的时间。因此，能够减少运行的成本，从而产生更为经济的处理工艺。

与化学试剂相混合的超临界 CO_2 ，已经在其中溶解了或散布着来自基板清洗过程中的污染物(例如，有机物质，无机物质，金属，颗粒，和/或在清洗过程中从基板上分离出的水分和漂浮在超临界的 CO_2 中的水分)，进行蒸发并经过减压器 207 的最终减压，以产生蒸发。随后，在分离/回收槽 208 中将超临界的 CO_2 分离成气体 CO_2 ，化学试剂，和污染物。单独将化学试剂和污染物直接排出，而 CO_2 气体则回收到冷凝器 202 中循环使用。将上述清洗过程重复预定

的时间或更长的时间就能完成基板的清洗。

然而，为了能长时期的使用高压处理装置，就必须在每次清洗过程之后，在整个系统中清洁循环线中的化学试剂和残余物以及其它成分。此外，在利用同一个装置使用不同的化学试剂进行清洗工艺的情况下，也必须在使用新的化学试剂之前，进行清洁工艺以去除在前一道工艺中所使用的化学试剂的残余物。该清洁工艺通常可采用没有与任何化学试剂相混合的 SCF 流过整个系统的方法来完成。因此，为了清洁循环线一部分的循环线 212，就仅让 SCF 循环，在完成了预定的时间周期之后，再让循环线中的 SCF 排入到减压器 207 中。这操作必须按照要求来重复。

采用上述讨论的操作方法来清洁整个系统将会引起延长清洁过程的时间，降低高压处理装置的生产能力，增加再清洁过程中所使用的 SCF 的数量，进而引起成本的增加。

此外，不同于采用高压处理装置所进行的处理操作，上述的清洁过程可以是独立的非常规的处理过程，因此就不会在循环线中增加如此多的改进的清洁。从而，也会降低与待处理物体相关的清洁。另外，当采用不同的化学试剂进行清洗工艺时，在清洁过程之前使用的化学试剂必然会与在循环线中使用的新的化学试剂相混合，也因此会在化学试剂之间产生不必要的化学反应，或不可能完成所要求的清洗过程。于是，对在常规高压处理装置中所使用的化学试剂就有一些限制。

图 11 说明了另一种所熟悉的方法，在该方法中，常规高压处理装置的清洁过程是采用向循环线而不是分离管道提供不含有化学试剂的 SCF(称之为“新鲜 SCF”)来完成的。在图 11 所示的高压处理装置中，由新鲜 SCF 供给部分 213 提供“新鲜的”超临界 CO_2 。因此，在基板清洗腔 205 中的清洁作用就改进了。然而，正如上述讨论的清洁操作的情况一样，在该情况中的循环线内部的清洁发生只是要求整个系统进行清洁操作的一个限定过程。因此，这种方法不能解决上述提到的问题。

同样，上述问题不仅存在于采用 SCF 的清洗技术中，也存在于任何高压处理过程中，例如，在封闭处理腔中，采用诸如胺的亚临界流体或高压气体的基板的显影，清洗或干燥的处理。

发明内容

为了解决上述问题已经提出了本发明，本发明的一个目的是提供一个高压处理装置和方法，它能够采用纯的高压流体来进行基板的处理，它不允许在基板放置过程中已经进入处理腔的任何环境空气再进入到高压流体的产生/回收管线中。本发明的另一个目的是提供一个高压处理装置和方法，它采用能够有效地清洁高压处理装置的管线并能同时提高管线的清洁度。

为了实现上述目的，本发明具有以下一些特性。

本发明的第一方面提出了采用高压流体进行基板预定处理的高压处理装置，该装置包括：高压流体供给部分，用于将预定的处理流体转变成高压流体且提供高压流体；基板处理部分，采用将高压流体供给部分所提供的高压流体与基板相接触的方法来处理放置于处理腔中的基板；高压流体回收部分，用于回收利用在基板处理部分处理基板之后的高压流体；空气替代流体供给部分，用于将空气替代流体提供到处理腔中，空气替代流体具有与高压流体相同的成分；以及用于排出处理腔中的残余气体的排出部分，其中，在基板放置于处理腔并关闭处理腔之后直至高压流体开始提供的过程中，空气替代流体供给部分向处理腔提供空气替代流体并且残余气体排出部分利用所提供的空气替代流体排斥来排出在处理腔中的残余气体。

于是，通过形成基板放置其中的处理腔的排出管线，以及将与用于处理的高压流体相同成分的空气替代流体输入到处理腔中，使得该流体能够排出在基板放置过程中已经进入处理腔的环境空气的成分。因此，就能够防止进入处理腔中的环境空气成分再进入到高压流体的回收部分。

空气替代流体供给部分可以在处理流体转变为高压流体之前提供空气替代流体。因为，能够容易地获得具有相同成分的空气替代流体。

空气替代流体供给部分可以在基板置于处理腔并随后关闭处理腔之前向处理腔提供空气替代流体。由于在处理腔的盖子打开的同时，向处理腔提供了与用于处理的高压流体具有相同成分的流体，所以在对环境空气开放状态下基本上防止了环境空气的成分进入清洗腔。

基板处理部分可以通过高压流体的循环使用来处理基板。在这种情况下，用于基板处理的高压流体可以有效地使用。

高压流体供给部分所提供的高压流体可以是超临界流体。于是，即使在采

用具有高处理性能 SCF 的高压处理情况下,也可以防止已经进入处理腔中的环境空气的成分再进入到高压流体回收部分,以及在对环境空气开放状态下可以防止环境空气的成分进入清洗腔。

本发明的第二方面提出了采用高压流体按预定处理方法来处理基板的高压处理方法,该方法包括:提供空气替代流体的步骤,在将需要处理的基板放置于处理腔且关闭处理腔之后向处理腔提供空气替换流体的步骤,空气替换流体具有与高压流体相同的成分;排出气体残余物的步骤,采用提供的空气替代流体排斥出处理腔中的气体残余物;将预定的处理流体转换成高压流体并提供高压流体的步骤;处理基板的步骤,采用所提供的高压流体来处理置于处理腔中的基板;以及回收利用的步骤,在高压流体用于处理基板之后回收利用高压流体。

于是,通过形成放置基板的处理腔的排出管道,以及将与用于处理的高压流体相同成分的空气替代流体输入到处理腔中,使得该流体能够排出在基板放置过程中已经进入处理腔的环境空气的成分。因此,就能够防止进入处理腔中的环境空气成分再进入到高压流体的回收部分。

空气替代流体可以是在转换成高压流体之前的处理流体。

高压处理方法可以进一步包括在将基板置于处理腔且随后关闭处理腔之前向处理腔提供空气替代流体的步骤。

处理基板的步骤可以采用高压流体循环使用的方法来进行。

在提供高压流体的步骤中所提供高压流体可以是超临界流体。

本发明的第三方面提出了采用高压流体来处理物体的高压处理装置,该装置包括:循环线,它用于以单方向来循环高压流体;在循环线中提供的处理部分,用于通过循环线循环的高压流体来处理物体以及在处理后将高压流体返回到循环线;在循环线中所提供的供给/排出开关切换部分,用于开关管道使得高压流体再流入两个管道中所至少选择的一个管道,其中一个管道是向循环线中供给高压流体而另一个管道则是从循环线中排出高压流体;供给管线,用于通过供给/排出开关切换部分向循环线中提供高压流体;排斥管线,用于通过供给/排出开关切换部分从循环线中排出高压流体;旁路管道,用于使来自供给/排出开关切换部分通过循环线循环的高压流体流向排出管线;其中,当处理待处理的物体时,由供给部分所提供的高压流体通过循环线循环,并且,当

清洁循环线时，供给/排出开关切换部分开关管道使得供给管线所提供的高压流体在经过一次循环线之后毫无残余地通过旁路管道流入排出管线。

于是，就有可能通过供给/排出开关切换部分来容易地实现在用于向循环线提供高压流体的供给管线和用于清洁循环线的管线之间的开关。在用于清洁循环线的管线中，留在循环线中的化学试剂和/或任何其它物质都能够通过单个管线的使用作为废物连续排出；因此，就有必要分别重复循环步骤和排出步骤。于是，用于清洁处理所需的时间就减少了，进而提高了高压处理装置的生产能力。此外，成本也能够减少，因为用于清洁的 SCF 的量减少了。由于循环线是采用连续循环的方式来清洁的，作为非常规方式的一个相反的例子，能够较容易地提高管线中的清洁度。另外，通过增加一个单个供给管线用于提供高压流体就能够获得上述的效果。

循环线可以进一步包括：化学试剂混合部分，它设置在处理部分的入口侧，其作用是向循环线提供来自化学试剂供给部分的化学药而不是高压流体。因此，具有较高处理性能的装置能够根据污染物来使用化学试剂。此外，在清洁过程之后的循环线就不再呈现出清洁过程之前所使用的任何化学试剂。因此，在清洁过程之后要使用不同的化学试剂时，就能够避免与以前使用的化学试剂所不需要混合，或以前使用的化学试剂和新的化学试剂之间所不需要的化学反应。于是，本高压处理装置允许各种各样化学试剂的使用，而在它的应用中没有对化学的任何单独的限制。

循环线可以进一步包括：加热部分，它用于加热通过循环线循环的高压流体。于是，循环线可以稳定在适当的温度上。因此，当基于循环线进行处理时，就能够对处理部分提供稳定的高压流体。

高压处理装置可以进一步包括：控制部分，它用于控制通过循环线循环的高压流体的管道开关，其中，通过控制部分来控制供给/排出开关切换部分，通过开关管道使得高压流体能按至少一种选择的管道流动，一个管道是向循环线提供高压流体，而另一个管道是从循环线排出高压流体。因此，处理的管道可以由控制部分自动开关。

上述的高压流体可以是超临界流体。于是，即使在采用具有高处理能力 SCF 的高压处理的情况下，仍有可能通过供给/排出开关切换部分的开关来容易地实现循环线的 SCF 供给管线和用于清洁循环线的管线之间的开关。在用于

清洁循环线的管线中，留在循环线中的化学试剂和/或任何其它物质都能够通过单个管线的使用作为废物连续排出；因此，就有必要分别重复循环步骤和排出步骤。于是，用于清洁处理所需的时间就减少了，进而提高了高压处理装置的生产能力。此外，成本也能够减少，因为用于清洁的 SCF 的量减少了。由于循环线是采用连续循环的方式来清洁的，作为非常规方式的一个相反的例子，能够较容易地提高管线中的清洁度。另外，通过增加一个单独的供给管线用于提供高压流体就能够获得上述的效果。

本发明的第四方面提出了采用高压流体来处理物体的高压处理装置，该装置包括：循环线，它用于以一个方向来循环高压流体；在循环线中提供了处理部分，用于通过循环线循环的高压流体来处理物体以及在处理后将高压流体返回到循环线；在循环线中所提供的供给/排出开关切换部分，用于开关管道使得高压流体再流入两个管道中所至少选择的一个管道，其中一个管道是向循环线中供给高压流体而另一个管道则是从循环线中排出高压流体；第一供给管线，用于向循环线提供高压流体；第二供给管线，用于通过供给/排出开关切换部分向循环线提供高压流体；排出管线，用于从循环线排出高压流体；旁路管道，用于使来自供给/排出开关切换部分通过循环线循环的高压流体流向排出管线；其中，当处理待处理的物体时，由供给部分所提供的高压流体通过循环线循环，并且，当清洁循环线时，供给/排出开关切换部分开关管道使得第二供给管线所提供的高压流体在经过一次循环线之后毫无残余地通过旁路管道流入排出管线。

于是，就有可能通过供给/排出开关切换部分来容易地实现在用于向循环线提供高压流体的供给管线与用于清洁循环线的管线之间的开关。在用于清洁循环线的管线中，留在循环线中的化学试剂和/或任何其它物质都能够通过单个管线的使用作为废物连续排出；因此，就有必要分别重复循环步骤和排出步骤。于是，用于清洁处理所需的时间就减少了，进而提高了高压处理装置的生产能力。此外，成本也能够减少，因为用于清洁的 SCF 的量减少了。由于循环线是采用连续循环的方式来清洁的，作为非常规方式的一个相反的例子，能够较容易地提高管线中的清洁度。

在邻近处理部分入口侧的循环线的位置上可以设置供给/排出开关切换部分。于是，就有可能直接向处理部分提供新鲜的高压流体，由于结构上的原因，

在处理部分会少量积累一些在处理物体过程中所产生的化学物质。因此，通过清洁之后的处理步骤就能够获得较高清洁度的处理结果。

循环线可以进一步包括：化学试剂混合部分，它设置在供给/排出开关切换部分的入口侧，化学混合部分的作用是向循环线提供来自化学试剂供给部分的化学药而不是高压流体。

循环线可以进一步包括：加热部分，它用于加热通过循环线循环的高压流体。

高压处理装置可以进一步包括：控制部分，它用于控制通过循环线循环的高压流体的管道开关，其中，通过控制部分来控制供给/排出开关切换部分，通过开关管道使得高压流体能按至少一种选择的管道流动，一个管道是向循环线提供高压流体，而另一个管道是从循环线排出高压流体。

上述的高压流体可以是超临界流体。

从以下结合附图的本发明的详细描述中，本发明的各种目的，特征，外貌以及优点将会变得更加清晰。

附图

图 1 是说明根据本发明第一实施例的高压处理装置结构的方框图；

图 2 是说明根据本发明第一实施例的高压处理方法的步骤流程的流程图；

图 3 是说明根据本发明第二实施例的高压处理装置结构的方框图；

图 4 是显示根据本发明第二和第三实施例的高压处理装置中旁路开关切换部分的剖面图；

图 5 是说明根据本发明第二实施例的高压处理装置中开关控制部分的控制流程的流程图；

图 6 是说明根据本发明第三实施例的高压处理装置结构的方框图；

图 7 是说明根据本发明第三实施例的高压处理方法的步骤流程的流程图；

图 8 是解释 SCF 的图形；

图 9 是说明常规高压处理装置使用 SCF 清洗基板例子的方框图；

图 10 是说明与循环线组成一体的常规高压处理装置结构的方框图；以及，

图 11 是说明与新鲜 SCF 供给部分组成一体的常规高压处理装置的方框图

具体实施方式

(第一实施例)

下文将参考附图来讨论根据本发明第一实施例的高压处理装置。

采用本高压处理装置进行处理的一个典型例子是用于从待处理物体上稀释和去除污染物的清洗过程，类似于去除粘附在半导体基片上的光刻胶的情形。作为待处理的基板并不局限于半导体基片。本发明可适用于任何类型的基板，这些基板可以由基材(例如，玻璃，塑料，陶瓷)与在基材表面附有上述物质的非连续层或连续层所构成。

图1是说明根据本发明第一实施例的高压处理装置结构的方框图。如图1所示，本高压处理装置包括：汽缸1，冷凝器2，升压器3，加热器4，基板清洗腔5，减压器7，分离/回收槽8，阀门V1至V6，循环泵6，以及蒸发器21。

汽缸1装载了用于清洗基板的液化CO₂。冷凝器2冷却和液化来自分离/回收槽8的气体CO₂。升压器3将冷凝器2液化的CO₂压缩到等于或大于临界压力P_c的预定压力。加热器4将已经被升压器3压缩的液化CO₂加热到等于或大于临界温度T_c的预定温度。于是，液化的CO₂就被转化成SCF(超临界流体：SCF)(见图8)。超临界CO₂是能够用于本发明的高压处理流体的一个例子。

在作为处理腔的基板清洗腔5中，采用上述方法所产生的超临界CO₂来清洗基板。减压器7通过减压来蒸发在基板清洗腔5中使用过的超临界CO₂。在分离/回收槽8中，在减压器7中采用蒸发所获得的CO₂气体与污染物相分离，随后再将CO₂气体提供给冷凝器2。

阀门V1和V2是用于SCF产生/回收管线与清洗处理循环线相分离的阀门。阀门V1设置在加热器4的出口侧和升压器3的入口侧的交叉导管处。V2设置在基板清洗腔5的出口侧和减压器7的入口侧的交叉导管处。

阀门V3和V4是用于建立清洗循环线的阀门。阀门V3设置在循环泵6的输出和加热器4的入口侧的交叉导管处。阀门V4设置在基板清洗腔5的出口侧和循环泵6的输入的交叉导管处。

阀门V5和V6是用于清洁目的的阀门，例如，将空气充入到基板清洗腔5

的内部。V5 设置在汽缸 1 和通过蒸发器 21 到基板清洗腔 5 的入口侧的交叉导管处。阀门 V6 设置在基板清洗腔 5 的盖子出口侧引入环境空气的导管处。

本说明书采用了以下一些必要的术语。从汽缸 1 到基板清洗腔 5(通过阀门 V1)的导管线构成了“高压流体供给部分”。从汽缸 1 到基板清洗腔 5(通过阀门 V5)的导管线构成了“空气替换流体供给部分”。从基板清洗腔 5 到引入环境空气的开口(通过阀门 V6)的导管线构成了“排出部分”。基板清洗腔 5 构成了“基板处理部分”。从基板清洗腔 5 到冷凝器 2(通过阀门 V2)的导管线构成了“回收部分”。

接着, 参照图 2, 将讨论根据第一实施例的高压处理装置所完成的高压处理, 例如, 基板的清洗操作。

在本实施例说明采用 CO₂ 作为处理流体的情况时, 也可以替代采用能转变为 SCF 的任何其他物质, 例如, 一氧化二氮, 酒精, 乙醇, 或水。在根据本实施例的基板清洗腔中所使用的基板清洗技术可以是批处理(例如, 多个基板的同时清洗)或单个基板的处理。

首先, 基板作为要清洗的物体放置在基板清洗腔 5 中。在基板的放置过程中, 仅仅打开阀门 V5, 而阀门 V1, V2, V3, V4, 和 V6 都是关闭着(步骤 S21)。

起初, 用于处理流体的 CO₂ 以液化流体且压力范围为 5 至 6MPa 的状态存储在汽缸 1 中。液化的 CO₂ 依靠泵(没有显示)从汽缸 1 中取出, 以送入蒸发器 21 蒸发。打开的阀门 V5 允许蒸发的 CO₂ 气体作为空气替换流体提供给基板清洗腔 5(步骤 S22)。

于是, 根据本发明, 在基板清洗腔的盖子打开时, 先提供与用于清洗的超临界 CO₂ 具有相同成分的处理流体。特别是, 通过提供没有经过压缩和加热的 CO₂ 气体作为空气替换流体, 以便防止环境空气成分(例如, 来自周围空气中的成分)进入到基板清洗腔 5 中(“打开腔的净化”)。

一旦排斥了进入的环境空气成分(如果有的话)以及 CO₂ 气体充满着基板清洗腔 5 的内部和导管, 那么就关闭阀门 V5 和 V6 以及打开 V1 和 V2。于是, 就建立了 SCF 的产生/回收线(步骤 S25)。一旦建立了 SCF 的产生/回收线, 就从汽缸 1 向冷凝器 2 提供液化 CO₂。

以液化状态存储在冷凝器 2 中的液化 CO₂ 被升压器 3 压缩到压力等于或大

于临界压力 P_c ，并被加热器 4 加热到等于或大于临界温度 T_c 的预定温度，从而转变为 SCF。SCF 依据发生的情况输入到基板清洗腔 5 中(于是就完成了步骤 S25)。

预定的压力和温度可以根据要清洗的基板类型以及所要求的性能而任意选择的。在基板清洗腔 5 中，基板采用高压状态的超临界 CO_2 来清洗。

一旦从加热器 4 的出口侧延伸至减压器 7 的入口侧的清洗处理循环线部分都充满着超临界 CO_2 ，那么就关闭阀门 V1 和 V2，并打开阀门 V3 和 V4，以及启动循环泵 6。因此，通过在清洗循环线中循环着的超临界 CO_2 循环预定的时间周期来清洗基板(步骤 S26)。

采用基板的循环方式的清洗是为了能减少超临界 CO_2 的使用量以及增加使用效率。因此，减少了运行的成本，从而产生更为经济的处理方法。即使根据要清洗的个别基板在直接进入清洗腔 5 的导管中将一些辅助物(例如，诸如氨基氟化铵的便于光刻胶稀释的化学试剂)与超临界 CO_2 相混合，但本发明仍能确保槽的清洗是采用纯的 CO_2 而没有任何这类辅助物。

在完成了基板的清洗之后，打开阀门 V2，以便于回收可重复使用的超临界 CO_2 (步骤 S27)。包含着基板清洗腔 5 污染物的高压状态的超临界 CO_2 采用减压器 7 减压以便于蒸发。随后，在分离/回收槽 8 中将超临界 CO_2 分离成气体 CO_2 和污染物。分离后的污染物就直接排出，而 CO_2 气体就回收到冷凝器 2 中重复使用。例如，减压器 7 可以维持超临界 CO_2 在约为 $80^\circ C$ 或高于 $80^\circ C$ 并将其减压到 15Mpa 至 6Mpa 的压力范围以获得气体 CO_2 。

一旦完成了超临界 CO_2 的回收之后，就关闭阀门 V2，V3 和 V4，并且打开阀门 V5 和 V6，再次将 CO_2 气体输入基板清洗腔 5 中(“封闭腔的净化”)(步骤 S28)。在取回置于基板清洗腔 5 中的基板之前，关闭阀门 V6，以便于防止环境空气成分进入到基板清洗腔 5 中(“打开腔的净化”)(步骤 S29)。

随后，在从基板清洗腔 5 中取出基板并关闭了盖子之后，就关闭阀门 V5，从而进入过程的步骤 S30。在另一个基板要继续清洗的情况下，处理过程就在完成了步骤 S29 后返回到步骤 S23，以重复以上所讨论的处理过程。

正如以上所讨论的那样，在根据本发明一个实施例的高压处理装置中，在基板的放置过程中，将与用于清洗的 SCF 相同成分的流体提供给基板清洗腔。因此，在基板清洗腔 5 对环境空气开放的状态(“打开腔的净化”)时，防止了

环境空气成分进入到基板清洗腔 5 中。此外，为了便于向基板清洗腔 5 提供流体，也建立了延伸至关闭的基板清洗腔 5 的排出管线，以致已经进入到基板清洗腔 5 中的任何环境空气成分都能被空气替换流体排出(“关闭腔的净化”)。于是，就防止了在基板放置时期中已经进入基板清洗腔 5 中的任何环境空气成分再进入 SCF 产生/回收线中，从而确保了基板的清洗采用绝对纯的 SCF。

本发明并不局限于上述所讨论的第一实施例，它也允许有其它变化，正如下面所讨论的。

(1) 在上述讨论的实施例中，用于防止环境空气成分进入基板清洗腔 5 的过程(“敞开腔的净化”)是首先通过对打开盖子的基板清洗腔 5 提供 CO₂ 气体(步骤 S21, S22)。然而，这个过程也可以忽略。如果那样的话，本过程就仅适用于对关闭着盖子的基板清洗腔 5 提供 CO₂ 气体(“封闭腔的净化”)通过排斥滞留在基板清洗腔 5 和导管中的气体从而确保任何进入的环境空气成分的消除。

(2) 在上述讨论的实施例中，进行腔的净化是为了将滞留在基板清洗腔 5 和导管中的气体排出到环境空气中。另外，通过由阀门 V3 和 V4 和循环泵 6 所组成的处理循环线 CO₂ 气体以及通过阀门 V6 可以将残余在导管中的气体排出到环境空气中。

(3) 上述所讨论的实施例说明了阀门 V6 作为具有将滞留在基板清洗腔 5 和导管中残余气体排到环境空气中的作用的阀门的情况。另外，如果已存在另一个排出气体的通路(例如，从分离/回收槽 8 的排出通路)，那么就不需要分别提供通过阀门 V6 的排出通路。

(4) 在上述讨论的实施例中，为了优化超临界 CO₂ 的使用效率，由阀门 V3 和 V4 和循环泵 6 所组成的处理循环线仅仅循环预定时间周期的超临界 CO₂ 来完成基板的清洗。另外，基板的清洗也可以单独使用 SCF 产生/回收线来完成，而不需要再建立清洗处理循环线。

(5) 此外，阀门 V1 至 V6 的位置也并不局限于上述讨论的实施例中所说明的位置，并且也可以设置在允许形成上述排出管线上的任何其它位置。

(6) 在上述讨论的实施例中，在 SCF 输入到分离/回收槽 8 之前，设置在基板清洗腔 5 下游的减压器 7 将 SCF 蒸发。另外，先由分离/回收槽 8 将 SCF 减压，随后分离成气体成分和液体成分。

(7) 尽管所说明的高压处理装置设计成用于基板的清洗，但是本发明并不局限于基板的清洗。除了采用高压流体来去除基板上所不需要物质的过程之外，任何采用高压流体和化学试剂的干燥或显影过程都可以使用根据本发明的高压处理过程。特别是，经过漂洗清洗(用水清洗)的基板放置在基板清洗腔 5 中。在基板清洗腔 5 中，吸附在基板上的潮气能够溶解于超临界或亚临界状态的高压处理流体中。随后，处理流体可以回收用于循环使用，正如上述所讨论的。

基板的显影处理能够通过将基板上形成了光刻图形的硅晶片放置于基板清洗腔 5 中进行，并且在基板清洗腔 5 中的基板上光刻图形的显影可采用超临界或亚临界状态的高压处理流体来实现。

(8) 对基板的处理操作并不局限于显影处理，清洗处理，或干燥处理的一个实例。相反，可以继续有许多这类处理的实例，例如，在经过了显影处理的基板可以继续干燥处理。已经经过了干燥处理的基板可以继续清洗处理。

(9) 在上述讨论的实施例中，处理流体以 SCF 提供给基板清洗腔 5。特别是，提供给基板清洗腔 5 的流体是在预定压力范围定义为等于或大于 1Mpa 的高压状态的流体。最好，流体具有高的密度，高的溶解度，低的粘度和高的扩散性。采用高压流体的原因是流体的高扩散系数允许溶解的污染物能扩散到整个高压流体中。SCF，它处于较高的压力状态，由于它的性能介于液体和气体之间，所以能够较好地渗透到微小图形之中。其次，高压流体具有接近于流体密度的密度，以致于它能够容纳比气体所能容纳的大得多的添加剂(化学试剂)。

最好，流体是超临界状态或亚临界状态。在清洗步骤中，或在清洗步骤后的漂洗或干燥/显影步骤中，以及其它步骤等等，较佳的是采用压力范围为 5 至 30Mpa，最好是 7.1 至 20Mpa 的亚临界(高压流体)或 SCF。

(第二实施例)

下文将特地参照附图来讨论根据本发明第二实施例的高压处理装置。为了使讨论更为简洁，在本实施例中忽略了涉及打开腔的净化和封闭腔的净化的任何讨论，尽管能够在根据第二实施例的高压处理装置中采用所提供的蒸发器和

排出管线较容易地实现打开腔的净化和封闭腔的净化(正如第一实施例中讨论的)。

图 3 是说明根据本发明第二实施例的高压处理装置结构的方框图。如图 3 所示, 本高压处理装置包括: 汽缸 1, 冷凝器 2, 升压器 3a 和 3b, 加热器 4, 基板清洗腔 5, 减压器 7, 化学试剂供给部分 15, 减压器 7, 分离/回收槽 8, 化学试剂混合器 9, 开关切换部分 10, 旁路开关切换部分 100, 以及阀门 V7。在这些部件之间的连接采用耐压的导管来实现。循环管道 11 通过升压器 3b 将开关切换部分 10 和旁路开关切换部分 100 相互接通。旁路管道 12 将旁路开关切换部分 100 和开关切换部分 10 的出口侧相互接通。高压处理装置进一步包括开关控制部分 150, 它用于控制在开关切换部分 10 和旁路开关切换部分 100 中的各个阀门的开和关(以下将讨论)。

图 4 是显示在本高压处理装置中旁路开关切换部分 100 的剖面图。旁路开关切换部分 100 包括四个耐压的导管 A, B, C, 和 D。导管 A 连接着循环管道 11; 导管 B 连接着加热器 4; 导管 C 连接着升压器 3a; 以及导管 D 连接着旁路管道 12。旁路开关切换部分 100 包括阀门 101a, 101b, 和 101c。阀门 101a 开和关着导管 A 和 D 之间的管道; 阀门 101b 开和关着导管 A 和 B 之间的管道; 以及, 阀门 101c 开和关着导管 B 和 C 之间的管道。阀门 101a, 101b, 和 101c 可以采用人工开和关, 或采用电磁力, 空气压力, 或其它等等控制器件来开和关。旁路开关切换部分 100 构成了本发明的“供给/排出开关切换部分”。

接着将讨论本高压处理装置的各个组成部分。在本发明说明采用 CO_2 作为处理流体情况的同时, 也可以替代采用任何能够转变为 SCF 的其它物质, 例如, 一氧化二氮, 酒精, 乙醇, 或水。在本实施例基板清洗腔中所使用的基板清洗技术可以是批处理(例如, 多个基板是同时清洗的)或单个基板的处理。

汽缸 1 装载了用于清洗基板的液化 CO_2 。冷凝器 2 冷却和液化来自分离/回收槽 8 的气体 CO_2 。升压器 3a 和 3b 可由诸如压缩器或泵组成。升压器 3a 将冷凝器 2 液化的 CO_2 压缩到等于或大于临界压力 P_c 的预定压力。随后, 液化的 CO_2 借助于升压器 3a 送至旁路开关切换部分 100。从汽缸 1 延伸至旁路开关切换部分 100 的管道构成了本发明的“供给管线”。

在旁路开关切换部分 100 中, 仅仅打开了阀门 101c, 而关闭了其它阀门 101a 和 101b。因此, 液化的 CO_2 以亚临界或液态送至加热器 4。

加热器 4 将已经被升压器 3a 压缩的液化 CO₂ 加热到等于或大于临界温度 T_c 的预定温度。于是，液化的 CO₂ 就被转化成 SCF，并将 SCF 送至混合器。超临界 CO₂ 是能够用于本发明的高压处理流体的一个例子。

清洗的成分(例如，基本的成分)是由化学试剂供给部分 15 通过阀门 V7 提供给混合器 9。采用这类清洗成分是为了能去除吸附在基板上的高分子量污染物(例如，光刻胶或腐蚀的聚合物)，由于清洗成分具有水解高分子量物质(这物质经常是光刻胶)的能力因此它具有高的清洗效率。基本成分的特殊例子包括从四阶氢氧化铵，四阶氟化铵，烷基胺，链烷醇胺，羟氨酸，以及氟化铵构成的族中选择一种或多种化合物。最好，根据超临界 CO₂ 所含有的清洗成分的比例最好为 0.05 至 8wt%。

虽然第二实施例说明了采用一种化学试剂的情况，但是根据要处理的基板和/或清洗的目的可以任意选择化学试剂的种类和数量。将化学试剂送至化学试剂混合器 9(它构成了“混合部分”)。化学试剂混合器 9 以预定的比例将所提供的化学试剂与所产生的 SCF 均匀地混合起来，并向基板清洗腔 5 输出混合后的化合物(下文称之为“含有辅助物的超临界 CO₂)。

在诸如上述所提到基本化合物的清洗成分不能与超临界 CO₂ 相兼容的情况下，有助于清洗成分溶解于或均匀分布于 CO₂ 中起着辅助物作用的兼容剂最好是作为化学试剂来使用。虽然，对兼容剂并没有任何限制，只要兼容剂能使清洗成分与高压流体相兼容，但是兼容剂所推荐的例子包括诸如甲醇，乙醇或异丙醇之类的醇以及诸如二甲亚砷之类的烷基亚砷。兼容剂可以根据清洗过程中的高压流体选择在 10 至 50wt% 的范围中。

作为要处理的物体，先将基板放置于基板清洗腔 5(它构成了“基板清洗部分”)中。采用上述提及方法所提供的含有辅助物的超临界 CO₂ 来清洗基板。在用于基板清洗腔的清洗之后，含有辅助物的超临界 CO₂ 通过开关切换部分 10 送至减压器 7。

已经用于基板清洗腔的清洗过程的含有辅助物的超临界 CO₂ 被减压器 7 减压以产生蒸发。在分离/回收槽 8 中，在减压器 7 中蒸发的 CO₂ 将化学试剂与污染物相隔离，并将气体 CO₂ 再次提供给冷凝器 2。在开关切换部分 10 出口侧的管道构成了本发明的“排出管线”，并且也起着“回收/重复利用线”的作用，因为它允许重复利用的处理流体能以气体 CO₂ 再次提供给冷凝器 2。

接着，将讨论含有辅助物的超临界 CO₂ 没有流过回收/重复利用线的高压处理装置的操作。再参照图 3，开关切换部分 10 和旁路开关切换部分 100 起着将清洗处理循环线分别与回收/重复利用线和用于处理流体的供给管线相隔离的作用。旁路开关切换部分 100 设置在升压器 3a 出口侧和加热器 4 入口侧的交叉连接导管上。开关切换部分 10 设置在基板清洗腔 5 出口侧和减压器 7 入口侧的交叉连接导管上。

如以上所讨论的，开关切换部分 10 通过循环管道 11 与旁路开关切换部分 100 相连接。当高压处理装置从包括含有辅助物的超临界 CO₂ 的回收步骤的操作转为含有辅助物的超临界 CO₂ 的循环处理的操作时，就启动升压器 3b 并且开关切换部分 10 将来自基板清洗腔 5 的含有辅助物的超临界 CO₂ 引导到循环管道 11，而不再是减压器 7。

这时，打开旁路开关切换部分的阀门 101b，而关闭其它阀门 101a 和 101c。因此，来自循环管道 11 的含有辅助物的超临界 CO₂ 送入加热器 4。于是，在含有辅助物的超临界 CO₂ 的循环过程中，升压器 3b 工作着，开关切换部分 10 和旁路开关切换部分 100 也以上述提到的方式开关着，从而建立了本发明的循环线。循环过程允许在循环线中的含有辅助物的超临界 CO₂ 能继续用于基板的清洗，而不需要进行回收步骤。值得注意的是，如果在循环过程中化学试剂的浓度是稳定的话，就没有必要再从化学试剂部分 6 提供化学试剂。

接着，讨论清洁循环线时的高压处理装置的操作。参照图 3，当高压处理装置在循环过程之后转入清洁循环线的操作时，在旁路开关切换部分中打开阀门 101a 和 101c，并关闭阀门 101b。因此，来自升压器 3a 的流体就转向流入加热器 4，反之，来自循环管道 11 的流体就流向旁路管道 12，采用这样的方式使得两股流体就不会混合在一起。

于是，在高压处理装置循环线清洁操作中，旁路开关切换部分采用上述提到的方式开关，从而允许来自冷凝器 2 的超临界 CO₂ 全部流入上述的循环线(包括循环管道 11)，随后通过旁路管道 12 送至减压器 7。因此，滞留在循环线中的任何化学试剂，有机物质，和其它等等都与超临界 CO₂ 一起通过减压器 7 连续送至分离/回收槽 8，并与 CO₂ 气体相分离作为污水排出。

在完成了上述的清洁之后，在循环线上的所有阀门都关闭以隔离整个循环线。随后，基板清洗腔 5 的内部液减压至大气压力，从而基板处理就结束；并

且从基板清洗腔 5 中取出基板。值得重视的是，在基板的放置/取出的过程中，都有可能通过在高压处理装置的适当位置设置蒸发器和排出部分，象第一实施例那样进行打开腔的净化和建立排出管线。

开关切换部分 10 和旁路开关切换部分 100 可以借助开关控制部分 150 来控制上述导管的开关。图 5 是一个说明开关控制部分控制流程的例子的流程图。下文将参照图 5 来讨论开关控制部分 150 所产生的控制。

参照图 5，基板作为要清洗的目标放置于基板清洗腔 5 中(步骤 S300)。在放置了基板之后，为了能使含有辅助物的超临界 CO_2 充满高压处理装置中的导管，开关控制部分 150 就打开旁路开关切换部分中的阀门 101c 以及开关切换部分中将基板清洗腔 5 与减压器 7 相连接的管道(步骤 S301)。之后，开始以下的清洗处理。

起初，用于处理流体的 CO_2 以液化流体且压力范围为 5 至 6MPa 的状态存储在汽缸 1 中。该液化的 CO_2 流过冷凝器 2 以便于以液化的状态储存。液化 CO_2 被升压器 3 压缩到压力等于或大于临界压力 P_c ，并被加热器 4 加热到等于或大于临界温度 T_c 的预定温度，从而转变为 SCF。一旦产生了，就将 SCF 送至化学试剂混合器 9。预定的压力和温度可以根据要清洗的基板类型以及所要求的性能而任意选择的。

在初始状态下，向化学试剂混合器 9 提供化学试剂以便在超临界 CO_2 达到预定的浓度。化学试剂混合器将化学试剂与超临界 CO_2 相混合，并向基板清洗腔 5 输出含有预定化学试剂浓度的超临界 CO_2 。随着从旁路开关切换部分 100 至开关切换部分 10 的导管都充满了含有辅助物的超临界 CO_2 ，含有辅助物的超临界 CO_2 及从开关切换部分 10 流入到减压器 7(步骤 S302)。开关控制部分 150 确认含有辅助物的超临界 CO_2 是否已经到达减压器 7(步骤 S303)，并且维持着上述状态直至开关控制部分 150 检测到含有辅助物的超临界 CO_2 已经到达减压器 7。如果开关控制部分 150 在步骤 S303 中检测到含有辅助物的超临界 CO_2 已经到达减压器 7，那么它就关闭在旁路开关切换部分 100 中的阀门 101c 和打开阀门 101b，并且也打开在开关切换部分 10 中连接基板清洗腔 5 和循环管道 11 的管道(步骤 S304)。因此，就建立了用于循环含有辅助物的超临界 CO_2 的循环线，从而清洗在基板清洗腔 5 中的基板(步骤 S305)。基板清洗持续到含有辅助物的超临界 CO_2 所允许循环的预定时间周期。

在预定的清洗时间结束之后，开关控制部分 150 就打开在旁路开关切换部分 100 中的阀门 101a 和 101c 并关闭阀门 101b(步骤 S306)。因此，清洁了循环线的内部(步骤 S307)。

接着，在预定的清洗时间结束之后，开关控制部分 150 就关闭在循环线中的所有阀门以隔离循环线(步骤 S308)。

随后，回收已经被基板清洗和清洁过程所使用的处理流体，以用于重复使用。采用减压器 7 减压已经溶解了污染物的含有辅助物的超临界 CO₂，以用于蒸发，随后在分离/回收槽 8 中分离成气体 CO₂，化学试剂，和污染物。排出被隔离的化学试剂和污染物，而 CO₂ 气体在冷凝器 2 中回收并用于重复使用。

随后，基板清洗腔 5 的内部减压到大气压力，并从基板清洗腔 5 中取出基板(步骤 S309)。要清洗其它基板的话，过程就返回到步骤 S300，否则，步骤就终止清洗并结束流程。

于是，通过开关切换部分 10 和旁路开关切换部分 100 的上述开关作用，本高压处理装置能够容易地实施用于 SCF 的供给管线，包括回收/重复使用线的排出管线，实现采用 SCF 的循环方式处理的循环线，以及用于清洁循环线的线之间的开关。在用于清洁循环线的线中，滞留在循环线中的化学试剂和/或其它物质作为污水能够通过单一管线的使用连续地排出，因此，就不需要再分别重复循环步骤和排出步骤。因而，减少了用于清洁过程所需要的时间，从而提高了高压处理装置的生产能力。此外，由于用于清洁的 SCF 的量能够减少，所以也就减少了成本。

由于本高压处理装置能够以连续的方式来清洁管线，与间隙的方式相比，管线中的清洁度能容易地提高。此外，在清洁过程之后的循环线不会再有任何清洁过程之前所使用化学试剂。因此，在清洁过程之后要使用不同的化学试剂的情况下，能够避免前一次使用的化学试剂与新的化学试剂之间不必要的混合以及前一次使用的化学试剂与新的化学试剂之间不必要的化学反应。于是，本高压处理装置允许各种类型的化学试剂的使用，而在它的应用中没有任何对化学试剂的单独限制。

(第三实施例)

图 6 是说明根据本发明第三实施例的高压处理装置结构的方框图。下文将

参照图 6 来讨论本发明的第三实施例。为了使讨论更为简洁,在本实施例中忽略了涉及打开腔的净化和封闭腔的净化的任何讨论,尽管能够在根据第三实施例的高压处理装置中采用所提供的蒸发器和排出管线较容易地实现打开腔的净化和封闭腔的净化(正如第一实施例中所讨论的)。

如图 6 所示,高压处理装置包括:汽缸 1,冷凝器 2,升压器 3a 和 3b,加热器 4,基板清洗腔 5,减压器 7,化学试剂供给部分 15,减压器 7,分离/回收槽 8,化学试剂混合器 9,开关切换部分 10 和 14,旁路开关切换部分 100,新鲜 SCF 供给部分 110,以及阀门 V7。在这些部件之间的连接采用耐压的导管来实现。循环管道 11 连接着开关切换部分 10 和 14。旁路管道 13 连接着旁路开关切换部分 100 和开关切换部分 10 的出口侧。高压处理装置进一步包括开关控制部分 150,它用于控制在开关切换部分 10 和 14 以及旁路开关切换部分 100 中的各个阀门的开和关(以下将讨论)。

本高压处理装置中的旁路开关切换部分 100 具有与第二实施例中所采用的旁路开关切换部分相同的结构,除了导管 A 至 D 连接在不同的位置之外。特别是,在图 6 所示的旁路开关切换部分中,导管 A 连接着化学试剂混合器 9;导管 B 连接着基板清洗腔 5;导管 C 连接着新鲜 SCF 供给部分 110;导管 D 连接着旁路管道 13。类似于第二实施例所采用的其它部件以相似的数目来标注,并且忽略这些部件的讨论。

首先讨论本高压处理装置的各个部件的操作,包括 SCF 回收步骤的操作。汽缸 1 装载了液化 CO_2 。冷凝器 2 冷却和液化来自分离/回收槽 8 的气体 CO_2 。升压器 3a 将冷凝器 2 液化的 CO_2 压缩到等于或大于临界压力 P_c 的预定压力。

加热器 4 将已经被升压器 3a 压缩的液化 CO_2 加热到等于或大于临界温度 T_c 的预定温度。化学试剂混合器 9 以预定的比例将化学试剂供给部分 15 所提供的化学试剂与所产生的 SCF 均匀地混合起来,并向旁路开关切换部分 100 输出混合后的化合物。

在旁路开关切换部分 100 中,仅仅打开阀门 101b,而关闭其它阀门 101a 和 101c。因此,来自化学试剂混合器 9 的含有辅助物的超临界 CO_2 通过旁路开关切换部分 100 送至基板清洗腔 5。在基板清洗腔 5 中,采用含有辅助物的超临界 CO_2 来清洗基板。在基板清洗腔 5 中清洗了基板之后,含有辅助物的超

临界 CO₂ 就通过开关切换部分 10 流向减压器 7。

接着讨论在高压处理装置中 SCF 循环而不经历回收步骤的本高压处理装置的操作。参照图 6，当高压处理装置的操作从包括 SCF 回收步骤的操作转向 SCF 循环处理的操作时，就启动升压器 3b，并且开关切换部分 10 就将来自基板清洗腔 5 的含有辅助物的超临界 CO₂ 流向循环管道 11，而不再是减压器 7。

这时，开关切换部分 14 将来自循环管道 11 的含有辅助物的超临界 CO₂ 流向加热器 4。于是，由于升压器 3b 的工作以及开关切换部分 10 和 14 采用上述方式开关，使得循环过程允许在循环线中的含有辅助物的超临界 CO₂ 能继续用于基板的清洗。

接着讨论清洁循环线的高压处理装置的操作。参照图 6，当高压处理装置在循环过程之后转向清洁循环线的管线操作时，来自新鲜 SCF 供给部分 110 的新鲜 SCF 提供给循环线。“新鲜 SCF”是不包含任何诸如化学试剂等杂质的超临界 CO₂。最好，由产生超临界 CO₂ 的单独部分来产生新鲜的 SCF，与在供给管线上所产生和提供的超临界 CO₂ 的步骤无关。

此外，打开旁路开关切换部分 100 中的阀门 101a 和 101c，并且关闭阀门 101b。因此，来自新鲜 SCF 供给部分 110 的流体就流向基板清洗腔 5，而来自化学试剂混合器 9 的流体就流向旁路管道 13，采用这样的方式这两股流体就不会混合在一起。

于是，高压处理装置的循环线清洁操作过程中，由新鲜 SCF 供给部分提供新鲜的 SCF，旁路开关切换部分采用上述的方式操作，从而使得新鲜的 SCF 能流过所有上述的循环线(包括循环管道 11)，随后再通过旁路管道 13 送至减压器 7，因此，滞留在循环线中的任何化学试剂，有机物质，和其它等等都与新鲜的 SCF 一起通过减压器 7 连续送至分离/回收槽 8，并与 CO₂ 气体相分离作为污水排出。值得重视的是，在根据第三实施例的基板放置/取出的过程中，都有可能通过在高压处理装置的适当位置设置蒸发器和排出部分，象第一实施例所讨论的那样，进行打开腔的净化和建立排出管线。

上述由开关切换部分 10 和 14 以及旁路开关切换部分 100 所开关的管道可以借助于开关控制部分 150 来控制。图 7 是一个说明开关控制部分 150 控制的流程例子的流程图。下文将参照图 7 来讨论开关控制部分 150 所产生的控制。

参照图 7，基板作为要清洗的目标放置于基板清洗腔 5 中(步骤 S400)。在放置了基板之后，为了能使含有辅助物的超临界 CO₂ 充满高压处理装置中的导管线，开关控制部分 150 就打开在开关切换部分 14 中连接升压器 3a 至加热器 4 的管道，打开在旁路开关切换部分 100 中的阀门 10b，以及打开在开关切换部分中将基板清洗腔 5 与减压器 7 相连接的管道(步骤 S401)。之后，开始以下的清洗处理。

因此，超临界 CO₂ 流到基板清洗腔 5，再流出开关切换部分 10，以及流入减压器 7(步骤 S402)。开关控制部分 150 确认超临界 CO₂ 是否已经到达减压器 7(步骤 S403)，并且维持着上述状态直至开关控制部分 150 检测到超临界 CO₂ 已经到达减压器 7。如果开关控制部分 150 在步骤 S403 中检测到超临界 CO₂ 已经到达减压器 7，那么它就打开在开关切换部分 14 中将循环管道 11 与加热器 4 相连接的管道，以及打开在开关切换部分 10 中将基板清洗腔 5 和循环管道 11 相连接的管道(步骤 S404)。因此，就建立了用于循环超临界 CO₂ 的循环线，从而清洗在基板清洗腔 5 中的基板(步骤 S405)。基板清洗持续到含有辅助物的超临界 CO₂ 所允许循环的预定时间周期。

在预定的清洗时间结束之后，开关控制部分 150 就打开在旁路开关切换部分 100 中的阀门 101a 和 101c 并关闭阀门 101b(步骤 S406)。因此，采用新鲜的 SCF 来清洁循环线的内部(步骤 S407)。

接着，在预定的清洗时间结束之后，开关控制部分 150 就关闭在循环线中的所有阀门以隔离循环线(步骤 S408)。

随后，基板清洗腔 5 内部就减压到大气压力，从基板清洗腔 5 中取出基板(步骤 409)。要清洗其它基板的话，过程就返回到步骤 S400，否则，步骤 S410 就终止清洗并结束流程。

于是，通过开关切换部分 10 和 14 以及旁路开关切换部分 100 的上述开关作用，本高压处理装置能够容易地实施用于 SCF 的供给管线，包括回收/重复使用线的排出管线，实现采用 SCF 的循环方式处理的循环线，以及用于清洁循环线的线之间的开关。在用于清洁循环线的线中，滞留在循环线中的化学试剂和/或其它物质作为污水能够通过单一管线的使用连续地排出，因此，就不需要再分别重复循环步骤和排出步骤。因而，减少了用于清洁过程所需要的时间，从而提高了高压处理装置的生产能力。此外，由于用于清洁的 SCF 的量能够减

少，所以也就减少了成本。

本高压处理装置能够直接向基板清洗腔 5 提供新鲜的 SCF，由于结构上的原因，在基板清洗腔 5 中会少量积累一些在处理过程中所产生的残余化学试剂和/或任何其它化学物质。因此，在清洁之后的处理步骤就能够获得较高清洁度的处理结果。

本发明并不局限于上述所讨论的第二和第三实施例，它也允许有其它变化，正如以下所讨论的。

(1)在第二和第三实施例中，在 SCF 输入到分离/回收槽 8 之前，设置在基板清洗腔 5 下游的减压器 7 将 SCF 蒸发。另一种方法是，先由分离/回收槽 8 将 SCF 减压，随后分离成气体成分和液体成分。

(2)在第二和第三实施例中，处理流体以 SCF 提供给基板清洗腔 5。特别是，提供给基板清洗腔 5 的流体是在预定压力范围定义为等于或大于 1Mpa 的高压状态的流体。最好，流体具有高的密度，高的溶解度，低的粘结度和高的扩散性。值得重视的是，亚临界流体或高压气体也可以应用。此外，清洗过程最好能够采用压力压缩至等于或大于 5 Mpa 的处理流体来进行。较佳的是在压力范围为 5 至 30Mpa 来进行清洗过程，最好压力范围为 7.1 至 20Mpa。

(3)虽然在第二和第三实施例中所说明的高压处理装置是设计用于基板清洗，但是它们也可以用于基板干燥或显影过程。特别是，经过漂洗清洗(用水清洗)的基板放置在基板清洗腔 5 中。在基板清洗腔 5 中，吸附在基板上的潮气能够溶解于超临界或亚临界状态的高压处理流体中。随后，处理流体可以回收用于重复使用，正如上述所讨论的。在高压处理装置用于基板的干燥或显影过程时，根据干燥的目的或要显影的光刻胶的性能，可以使用二甲苯，甲基异丁基甲酮，季铵化合物，氟基聚合体作为化学试剂。

(4)对基板的处理操作并不局限于显影处理，清洗处理，或干燥处理的一个实例。相反，可以有更多这类处理的实例，例如，在经过了显影处理的基板可以继续清洗处理。已经经过了清洗处理的基板可以继续干燥处理。

发明已经作了详细的讨论，上述讨论只是各个方面的例子，并没有限制。应该理解的是，可以在不脱离本发明的精神引申出大量的其它改进和变化。

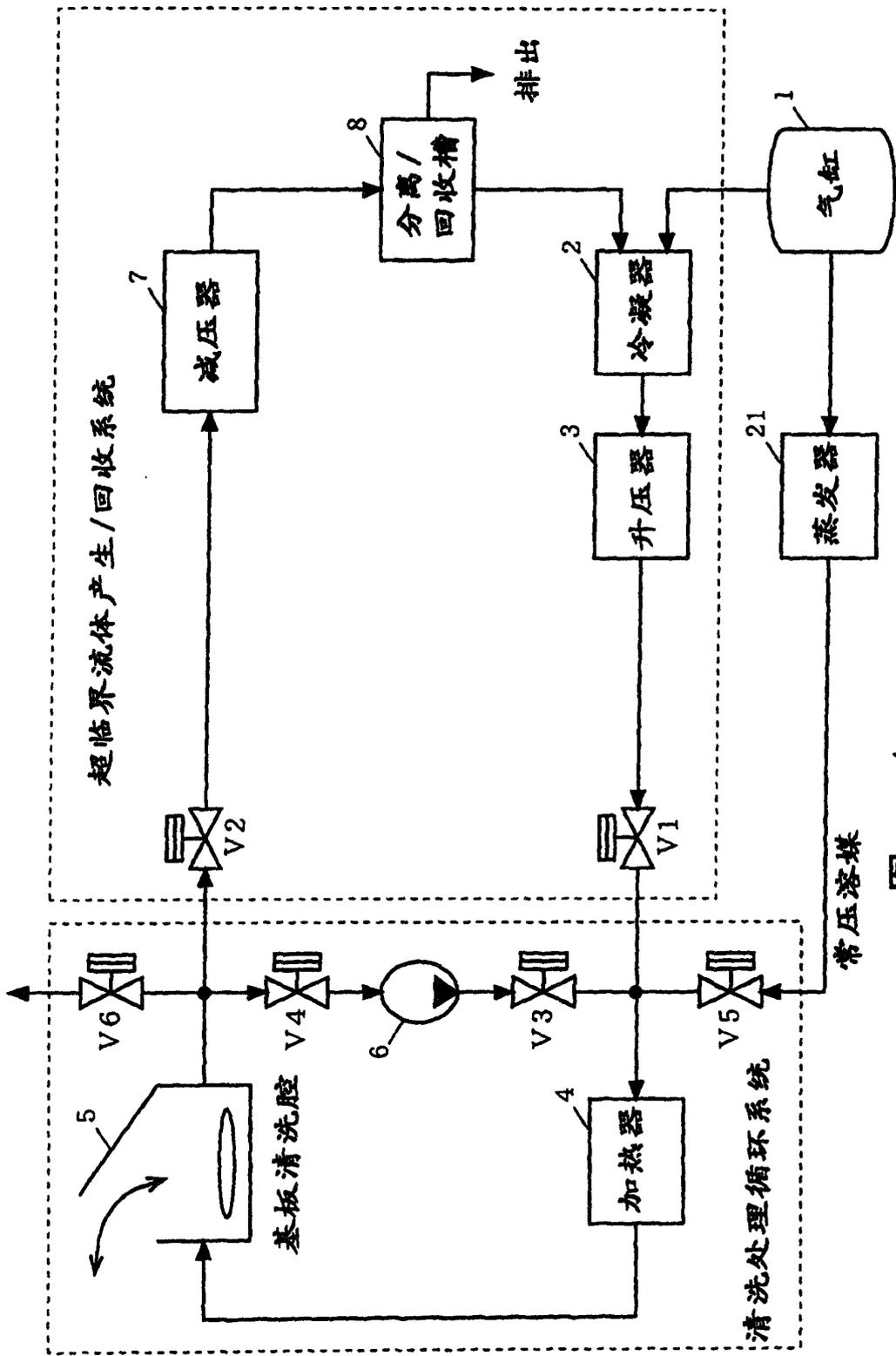


图 1

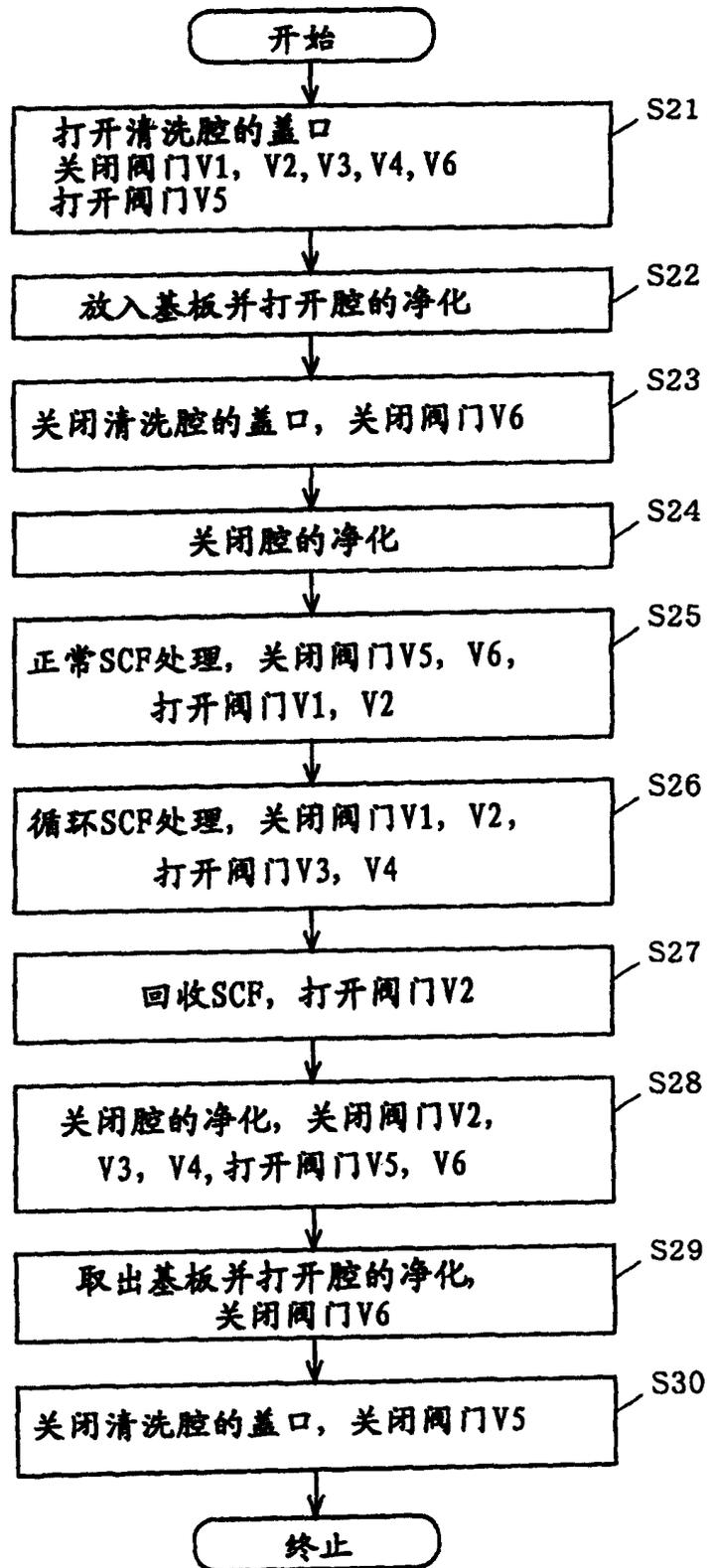


图 2

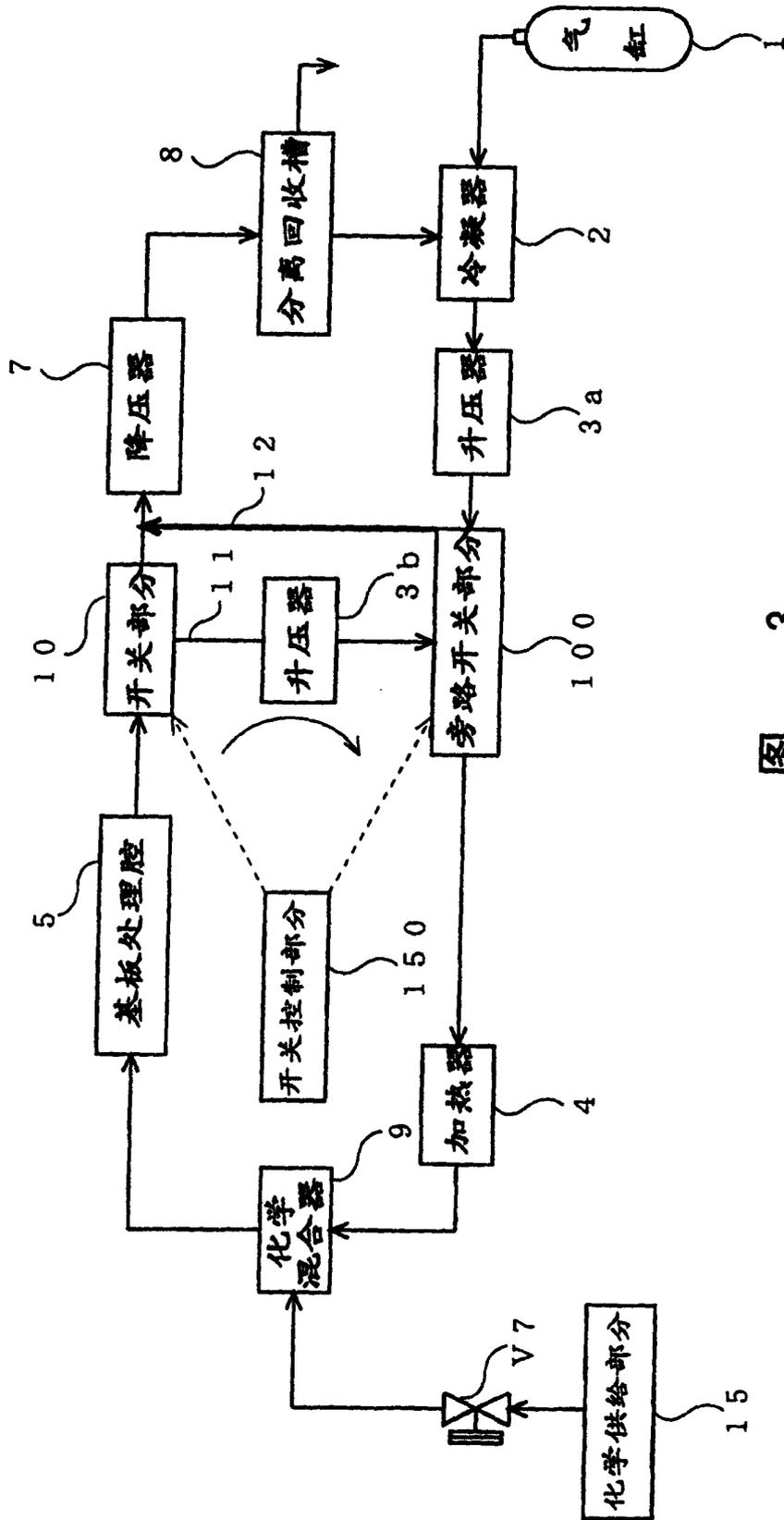
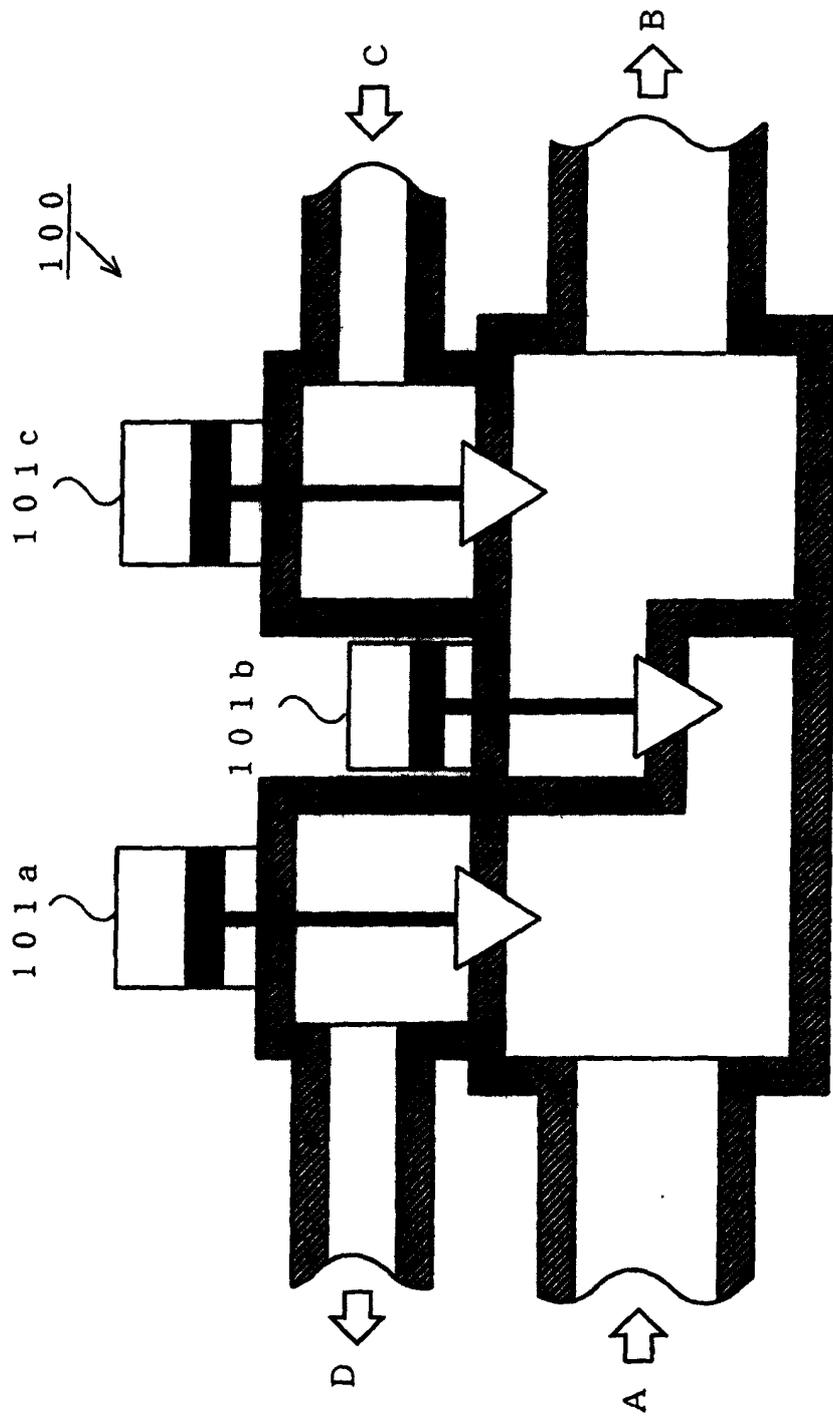


图 3



4

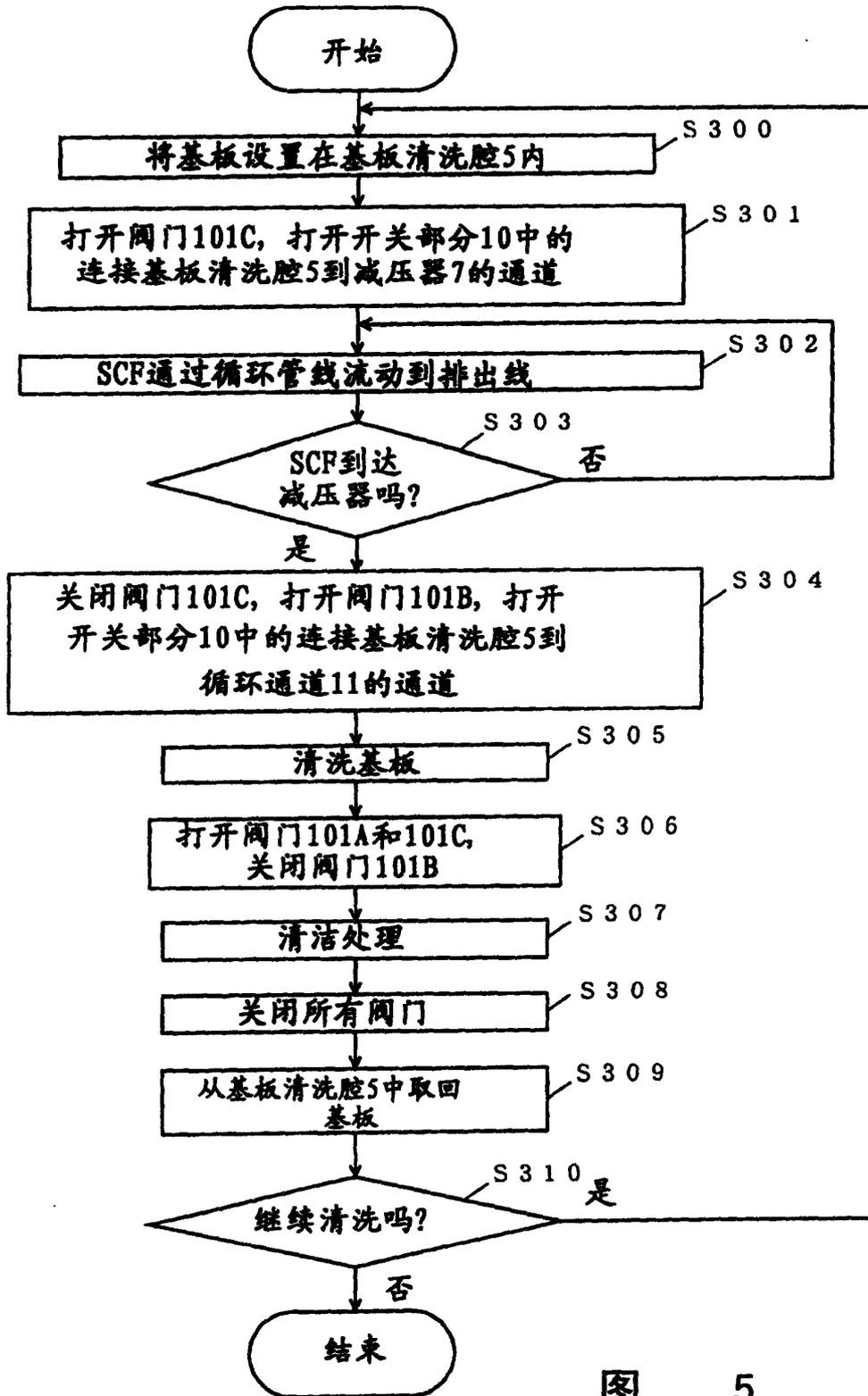


图 5

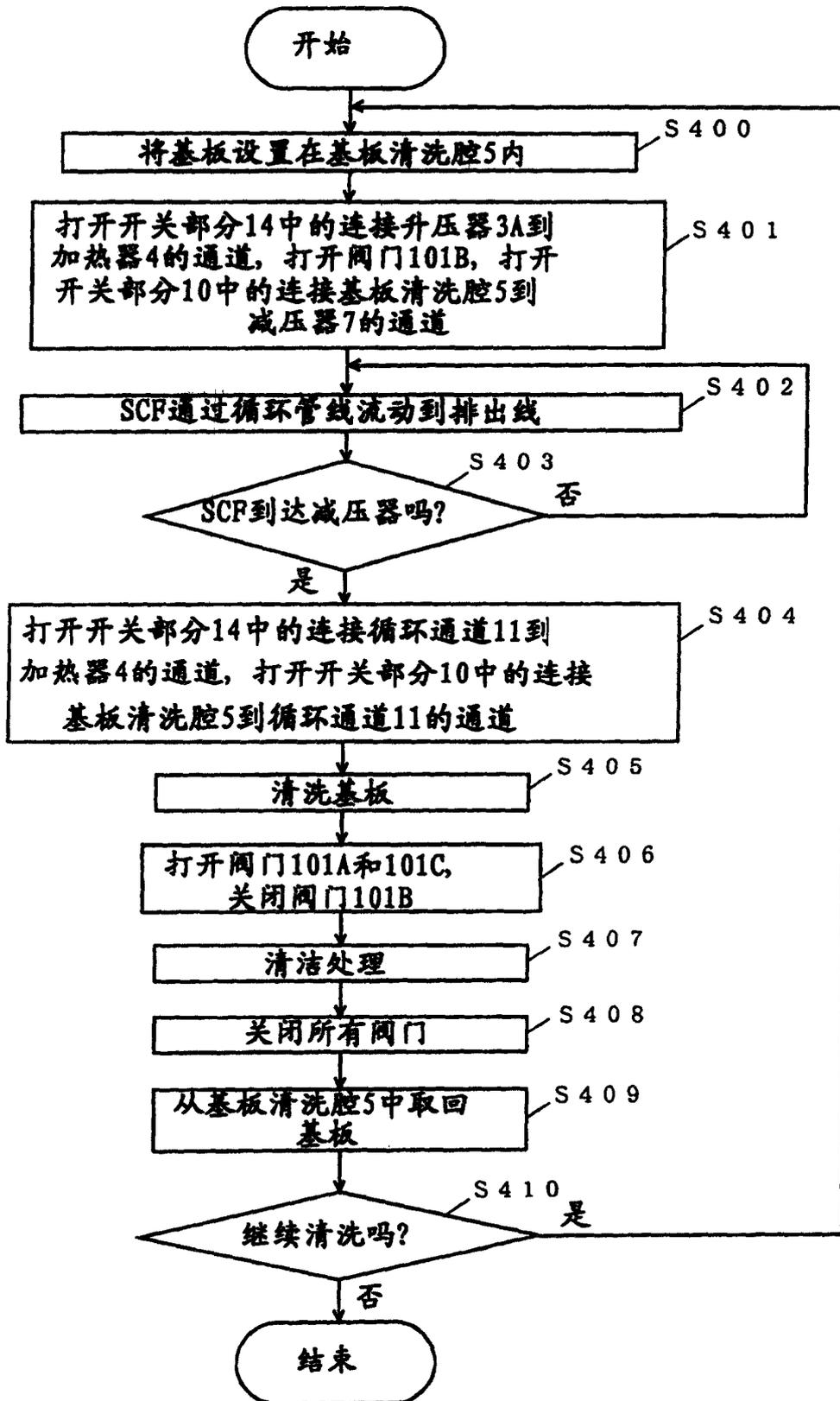


图 7

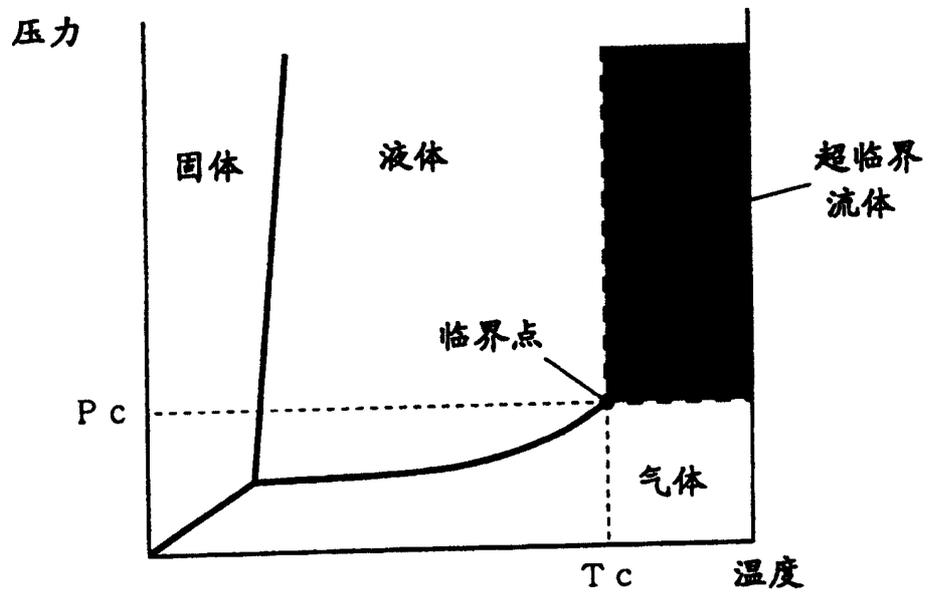


图 8

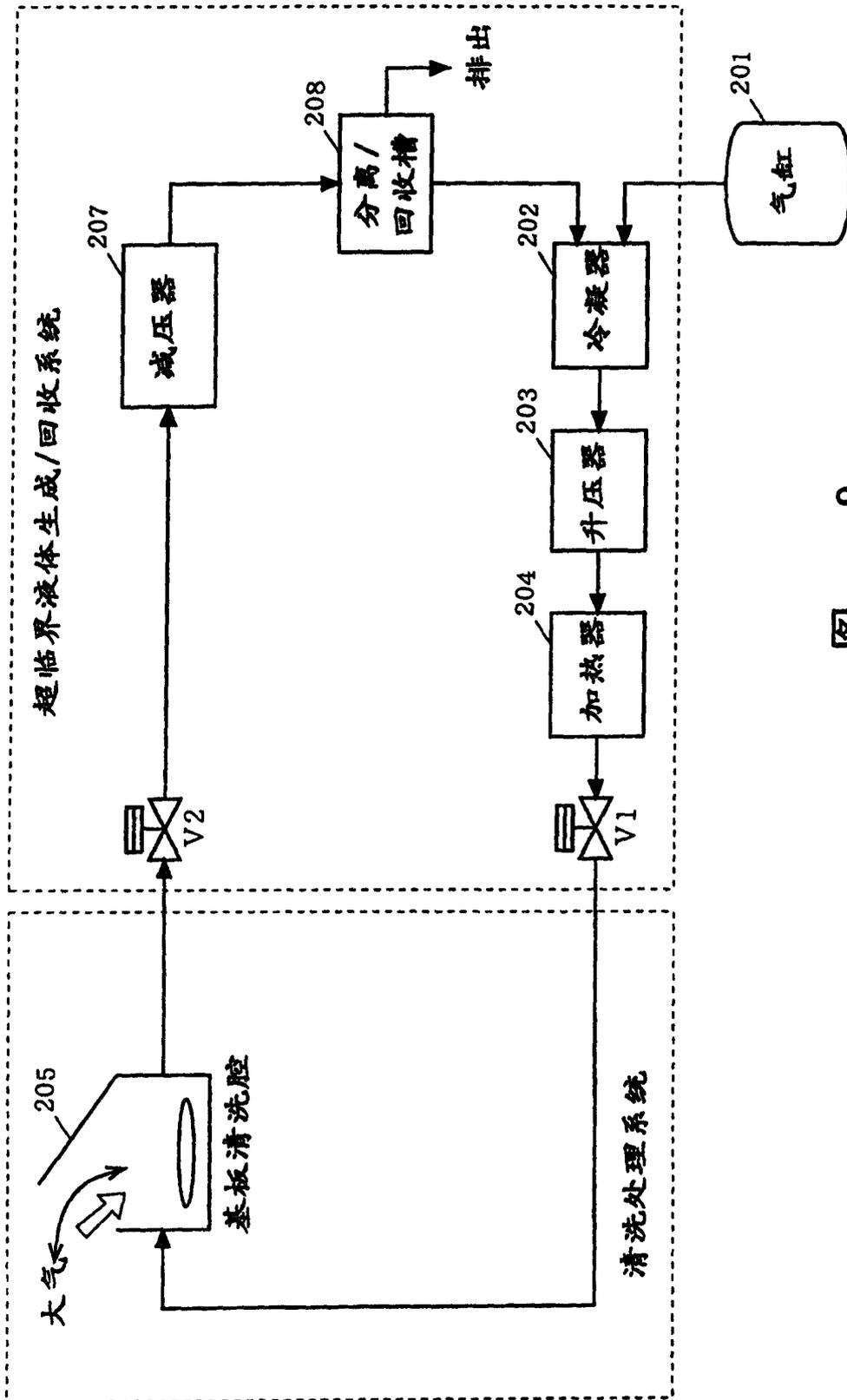


图 9

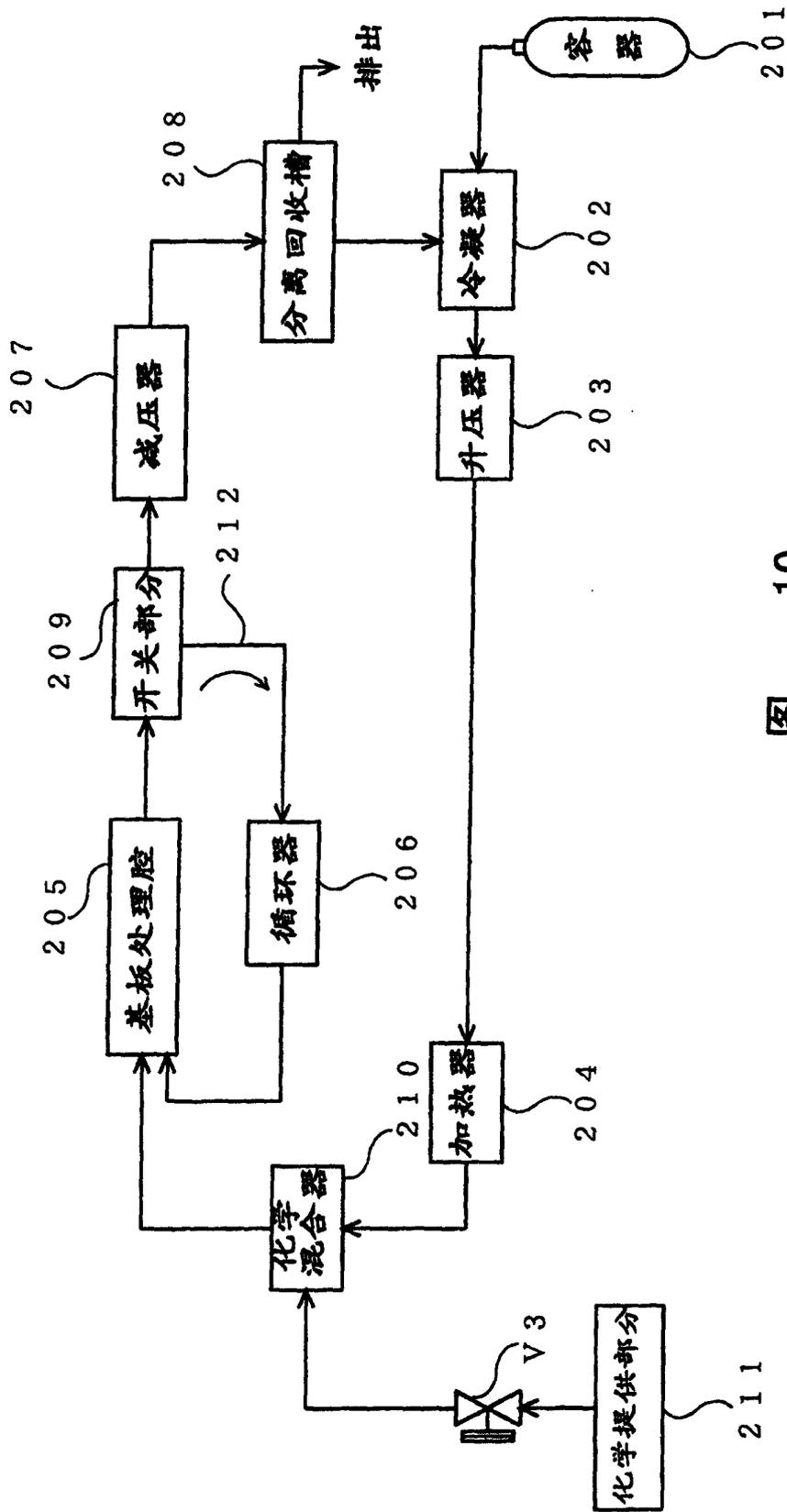


图 10

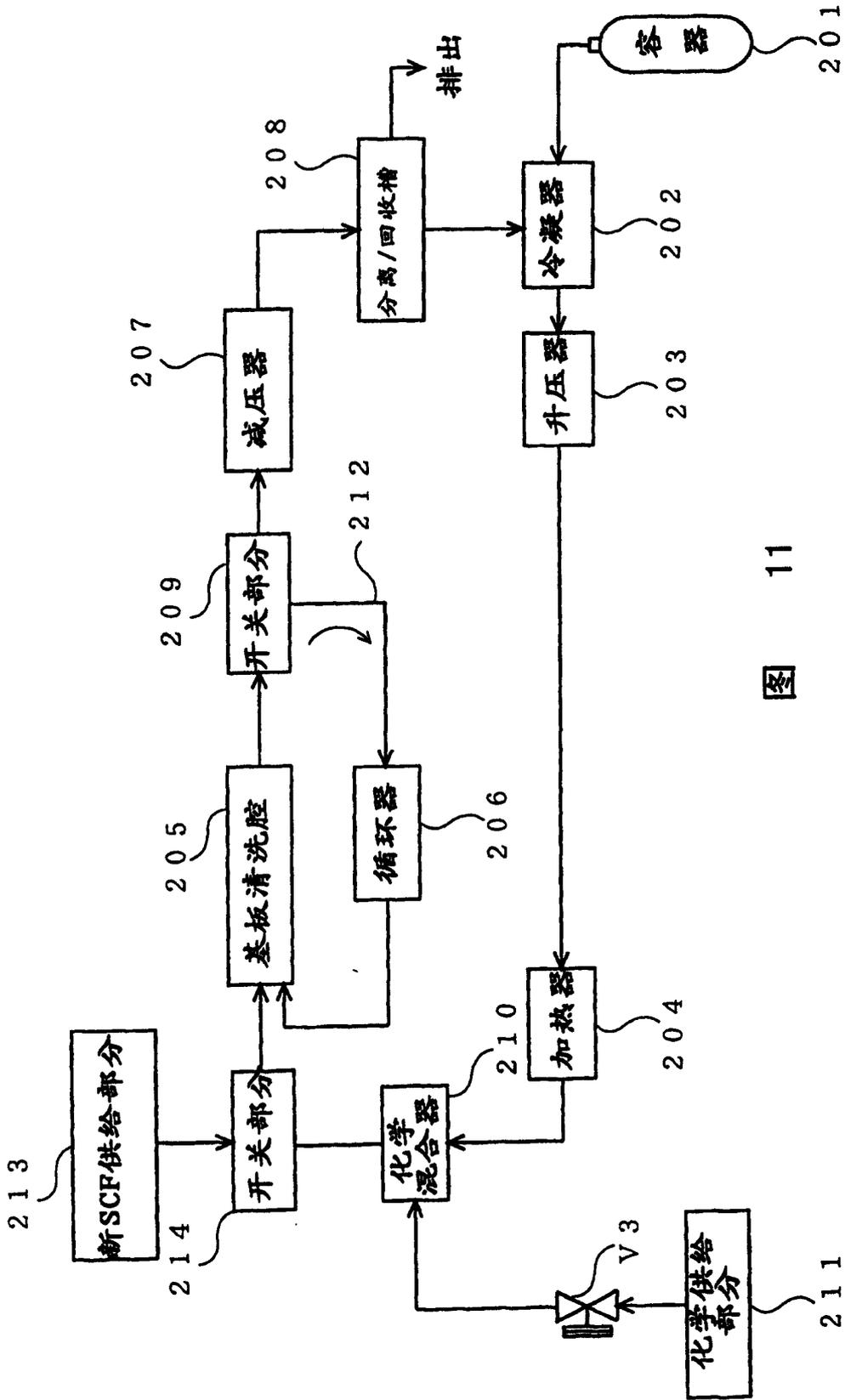


图 11