



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C11D 1/00 (2006.01)

C11D 1/86 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0021629

(43) 공개일자 2007년02월23일

(21) 출원번호 10-2005-0076103

(22) 출원일자 2005년08월19일

심사청구일자 2005년08월19일

(71) 출원인 부경대학교 산학협력단

부산 남구 용당동 산 100번지 부경대학교내

(72) 발명자 임권택

부산광역시 부산진구 부암3동 560-20 협성피닉스타운 105-1202

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 초임계 이산화탄소에 적용되는 계면활성제, 이를 활용하여이산화탄소 유체에 의한 각종 전자 기관의 세정 효율을향상시키는 방법

(57) 요약

본 발명은 환경친화적인 이산화탄소에 적용 가능한 POEGMA((oligo(ethylene glycol)methacrylate))-PFOMA(perfluorooctylmethacrylate) 및 PDMAEMA((dimethyl amino)ethyl methacrylate))-PFOMA(perfluorooctylmethacrylate) 공중합체 계면활성제의 제조 및 이를 이용한 반도체 세정과 패턴 붕괴 방지에 관한 것이다. 상술한 계면활성제는 PFOMA성분으로 친이산화탄소(CO_2 philic) 특성을, POEGMA 또는 PDMAEMA성분으로 lypophilic함과 동시에 hydrophilic한 특성을 보유하므로 이산화탄소에 적용하여 세정력을 보다 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 본 발명에서는 친이산화탄소 성분과 소이산화탄소 성분이 포함된 공중합체를 ATRP(Atom Transfer Radical Polymerization), GTP(Group Transfer Polymerization) 또는 라디칼 중합을 이용하여 쉽게 제조된다. 이와 같은 본 발명의 계면활성제는 물을 흡수하는 성질이 좋아서, 액체 또는 초임계 이산화탄소와 함께 사용하여 각종 기관, 예컨대 반도체 기관, 마이크로 기전 복합소자(MEMs), 디스플레이 패널 또는 광전 소자(optoelectronic device) 등으로부터 오염물, 예컨대 물, 수용성 용매(현상액) 및 이온성 부산물을 제거하는데 효과적이며, 기관에 어떠한 손상도 주지 않는다. 따라서, 본 발명은 이산화탄소 유체를 이용하여 각종 전자 기관의 오염물을 제거하는데 유용한 본 발명의 POEGMA-PFOMA 또는 PDMAEMA-PFOMA 공중합체 계면활성제의 용도를 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

액체 또는 초임계 이산화탄소와 함께 사용하여 각종 기관으로부터 오염물질을 제거하는 방법 및 더 큰 종횡비(aspect ratio)와 미세패턴을 얻고자하는 시스템에서 모세관 효과에 의해 발생하는 레지스트의 변형과 패턴의 붕괴현상을 방지할 수 있는 것을 특징으로하는 계면활성제.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 각종 기관은 반도체 소자, 마이크로기전 복합 소자(MEMs), 평판 디스플레이 패널, 또는 광전소자 유래의 무기, 유기 화합물과 고분자들 그리고 미립자 물질을 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 오염물질은 물, 수용성 용매 및 이온성 부산물을 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 합성된 계면활성제의 친이산화탄소 성분은 FOMA로, 소이산화탄소 성분은 DMAEMA 또는 OEGMA로 이루어져 있으며, 여기서 소이산화탄소 성분은 lypophilic함과 동시에 hydrophilic한 성질을 보유하는 것을 특징으로 하는 계면활성제.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 친이산화탄소 성분 및 lypophilic함과 동시에 hydrophilic한 성질을 소이산화탄소 성분으로 보유하는 계면활성제를 초임계 이산화탄소와 사용하여 오염물의 세정을 향상시키고, 패턴 손상을 방지하는 방법.

청구항 6.

이산화탄소 유체와 오염된 기관이 접촉하는 도중 또는 접촉하기 전에 계면활성제를 이산화탄소 유체에 용해 또는 분산시켜 사용하거나, 또는 오염된 기관에 이산화탄소 유체를 첨가하기 전에 먼저 계면활성제를 첨가하여 오염된 기관과 접촉시키는 것을 포함하여, 이산화탄소 유체와 함께 계면활성제를 1종 또는 그 이상의 혼합물로 사용하여 이산화탄소 유체에 의한 각종 전자 기관의 세정 효율을 향상시키는 방법.

청구항 7.

제 6항에 있어서, 이산화탄소 유체는 초임계 상태나 액체 상태 및 기체 상태인 것을 포함하는 것이 특징인 방법.

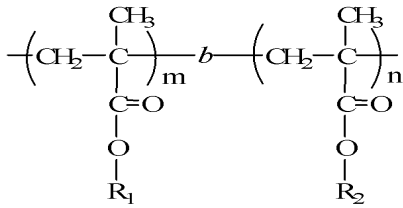
청구항 8.

제 6항에 있어서, 이산화탄소 유체는 필요한 경우 물을 포함하여서 제조된 것임을 특징으로 하는 방법.

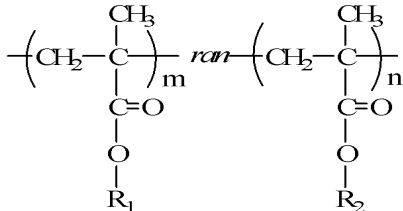
청구항 9.

제 6항에 있어서, 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 계면활성제

화학식 1



화학식 2



여기서 R₁은 CH₂CH₂N(CH₃)₂ 또는 (CH₂CH₂O)_ℓCH₃이고, R₂는 CH₂(CF₂)₆CF₃, CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃ 또는 CH₂CF₂CF₂CF₃이다. m과 n의 비에 따라 계면활성제의 특성이 달라질 수 있으며, 한정적이지 않고, 바람직하게는 m이 6~50이고, n이 2~50이며, ℓ은 1~30이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 이산화탄소에 좋은 용해도를 보이며, 이산화탄소 내에서 물을 포함하는 에멀전을 형성할 수 있는 POEGMA-PFOMA 또는 PDMAEMA-PFOMA 공중합체 계면활성제의 제조, 이를 액체 또는 초임계 이산화탄소와 함께 사용하여 반도체 기판, 마이크로 기전 복합소자(MEMs), 디스플레이 패널 또는 광전소자와 같은 기판에서 물, 수용성 및 극성, 비극성, 비이온성, 이온성 오염물질을 제거하는 방법 및 이 방법이 활용되는 장치에 관한 것이다.

집적회로, 반도체 기판, MEMs 또는 광전 소자를 제조하는 생산 공정에는 공정물질의 부산물을 제거하기 위해 여러 단계에서 물을 이용하는 공정을 포함하고 있다. 그러나 고집적화가 요구되고, 보다 작은 피처 크기를 만들기 위해서는 다양한 소재개발과 공정의 발전이 필요하다. 예를 들어, 패턴의 크기가 130 nm 이하로 축소되면, 패턴 간의 거리가 짧아지고 금속 배선에 고 전도성의 Cu를 사용하게 되며 절연체도 low K의 다공성 물질을 쓰게 된다. 이 경우 기존의 수계 습식 세정은 치명적인 기술적 한계성을 가지게 되는데, 표면장력이 큰 물(72 dynes/cm)이 패턴 사이로 효과적으로 침투되지 않아 미세 구조 내의 오염물의 제거가 힘들고, 수분이 건조될 때 모세관 압이 발생하여 패턴이 붕괴되는 현상이 발생한다.

이에 물의 제거 방법의 개선이 요구되었으며, 액체 또는 초임계 이산화탄소를 이용한 물의 제거 방법이 주목을 받고 있다.

이것은 이산화탄소의 청정성과 높은 확산성 외에도 이산화탄소가 극히 낮은 표면장력을 가지기 때문이다. 즉, 마이크론 이하의 깊이로 용매의 침투가 가능하고 건조 시 모세관 압이 없으므로 패턴의 쓰러짐 현상이 일어나지 않는다. 이러한 장점은 실리콘 기판 위에 입체적인 미세구조와 회로, 센서와 액추에이터 등을 집적화시키는 MEMS(Micro Electro Mechanical Systems) 기술에서도 핵심적으로 이용된다. 왜냐하면 실리콘 기판위에 sacrificial oxide를 에칭하거나 미세 공정 후에 세정할 때 수계의 습식 처리로서는 대부분의 약한 미세구조가 파괴되기 때문이다.

최근 초임계 레지스트 건조(SRD)에서 이산화탄소를 이용하여 패턴붕괴 및 손상을 감소시킬 수 있음이 IBM과 NTT의 연구자들에 의해 보고된 바 있다. (H. Namatsu, J. Vac. Sci Technol. B18(6), 3308-3312(2000); D. Goldfarb 등 J. Vac.

Sci Technol. B18(6), 3313-3317(2000)). 그러나 표면장력이 없는 것이 초임계 이산화탄소 건조 공정의 긍정적 요소로서 간주되는 반면에 물에 대한 낮은 친화성 때문에 화학적 보조제의 사용을 필요로 하는 해결과제로서 기재되어 있다. IBM과 NTT의 연구자들은 초임계 유체에 의한 건조공정에서 소정의 계면활성제의 용도를 입증하였다.

고밀도 초임계 이산화탄소(scCO₂)는 표면장력이 0에 가깝고, 낮은 임계 온도와 임계 압력은 장점인 반면에 일부 비극성 저분자 물질, 플루오르계 고분자와 디메틸 실록산계 고분자를 제외한 대부분의 극성 물질과 고분자 물질에 매우 낮은 용해성을 가지기 때문에 응용분야의 한계성을 가진다. 이를 해결하기 위해서는 이산화탄소에 적용 가능한 특수한 계면활성제의 설계와 제조된 계면활성제를 이용하여 초임계 레지스트 건조에 이용되어야 한다. 기존의 계면활성제는 물에 대한 친화력이 낮거나 레지스트에 손상을 일으킬 수 있는 심각한 문제가 있어 그 사용이 제한된다. 따라서 레지스트에 손상을 최소화 하고 효과적으로 불순물 및 워터 마크라고 불리는 잔류물을 제거할 수 있는 세정방법이 요구되게 된다.

MEMs 소자를 제조하는데 있어서 일반적으로 습식 처리단계는 현상, 린스 및 건조 단계로 이루어진다. 이 과정에서 미세한 구조가 엉겨붙는 부작용이 나타난다. 이러한 스틱션(stiction)을 없애기 위한 방법으로 린스 공정에서 표면장력을 낮추고 효과적으로 건조하기 위해 알콜과 같은 용매를 이용한다. 그러나 이러한 공정만으로는 스틱션을 제거할 수 없다. Texas Instrument사의 연구자들은 초임계 이산화탄소가 평정단계(pacification step)의 이전 단계에서 MEMs 소자로부터 유기 및 무기 오염물을 세정하여 스틱션의 발생을 방지 할 수 있다는 것을 입증한 바 있다. (US Patent 6,024,801)

KR 2004-0044196에서는 이산화탄소 유체를 이용하여 각종 전자 기관의 오염물을 제거하는데 유용한 신규 아민 계면활성제의 용도를 제시하고 있고, KR 2004-009848에서는 초임계 이산화탄소 내에서 금속을 추출하는데 유용한 새로운 타입의 킬레이트제, 이의 제조방법 및 이 킬레이트제를 이용하여 각종 물질(예컨대, 고체, 액체, 슬러리, 반도체 기관, 전자기관 등)로부터 이산화탄소를 이용한 금속 추출의 효율을 향상시키는 방법을 제시하였다.

현재 당해 기술분야에는 이산화탄소 유체를 이용한 전자 부품의 세정에 있어서, 이산화탄소와 오염물질 양자에 대한 친화성을 보유하여 단독 사용이 가능하고 성능이 우수한 계면활성제의 개발이 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이산화탄소는 비교적 낮은 임계온도와 임계압력(31.1℃, 73.8 bar)을 가지고 있어 쉽게 초임계 상태에 도달할 수 있는 장점이 있으며, 초임계 상태가 되면 낮은 점도와 0에 가까운 표면장력을 가지고 있어 기체와 같은 확산성과 침투력과 용매의 세기를 보여주는 액체와 같은 밀도 때문에 미세패턴을 가진 복잡한 구조의 세정이나 서브마이크론 구조에서 입자 제거에 효과적이다. 특히, 초임계 이산화탄소를 용매로 사용한 새로운 기술은 기존 습식 세정공정에서 초순수 사용을 대폭 줄임으로서 원가 절감과 환경오염을 방지할 수 있다.

그러나 이러한 많은 장점에도 불구하고 실제 응용에 있어 초임계 이산화탄소가 세정을 포함한 산업전반에 널리 이용되지 못하는 것은 용매로서 가장 큰 단점인 극성인 분자와 대부분의 고분자에 대한 불용성 때문이다. 종래에는 이산화탄소용 계면활성제와 각종 첨가제(공용제, 흡착제거제)를 도입하여 이를 극복하였지만, 본 발명은 계면활성제 화학구조에 소이산화탄소 성분으로 lyophobic함과 동시에 hydrophilic한 성질을 보유하여, 극성인 분자와 대부분의 고분자에 대한 용해성을 향상시킬 수 있다. 상술한 계면활성제는 환경 친화적인 이산화탄소에 좋은 용해도를 나타내고 경제적인 뿐만 아니라 이산화탄소 내에 물을 포함하는 에멀전을 형성시킬 수 있고, 이를 액체 또는 초임계 이산화탄소와 함께 사용하여 반도체 기관, MEMs, 디스플레이 패널 또는 광전소자(optoelectronic device)와 같은 기관에서 물, 수용성 용매(현상액) 및 극성, 비극성, 비이온성, 이온성 오염물질을 제거하는 방법 및 패턴 붕괴를 방지하는 것을 목적으로 한다.

이러한 목적을 달성하기 위하여, 친이산화탄소 성분으로 FOMA로, 소이산화탄소 성분으로 OEGMA 또는 DMAEMA로서 만들어지는 계면활성제를 합성하여 이산화탄소에 대한 용해도 및 오염물 제거 효율을 테스트하였으며, 그 결과 이전에 사용된 계면활성제에 비하여 세정 효과가 탁월하며, 기관에 전혀 손상을 주지 않는 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 구성

본 발명은 hydrophilic함과 동시에 lyophobic한 부분을 보유하며, 이산화탄소에 대한 용해성 또한 우수한 계면활성제를 액체 또는 초임계 이산화탄소와 함께 사용하여 각종 기관으로부터 오염물, 예컨대 물, 수용성 용매 및 이온성 부산물을 제거하는 방법을 제공한다.

구체적으로, 본 발명의 계면활성제에서 친이산화탄소 성분은 FOMA에 의해 제공되고, 소이산화탄소 성분은 OEGMA 또는 DMAEMA에 의해 제공된다. 이러한 양태의 바람직한 구체예에서, FOMA와 OEGMA 모노머 또는 FOMA와 DMAEMA 모노머를 이용하여 ATRP, GTP 또는 라디칼 중합으로 쉽게 합성될 수 있다. 합성된 계면활성제는 지지체로부터 각종 오염물을 제거하는 방법에 있어서 이산화탄소 유체와 상기 재료를 접촉시킬 때 기존의 계면활성제에 비하여 경제적이고, 세정 효과가 보다 우수하며, 친이산화탄소 성분과 소이산화탄소 성분을 보유하는 새로운 형태의 공중합체 계면활성제이다.

본 발명의 방법에 의해 세정될 수 있는 기관의 예로는 반도체 기관, 마이크로 기전 복합소자(MEMs) 또는 광전 소자(optoelectronic device) 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

임의의 적절한 레지스트 조성물이 본 발명을 수행하는데 사용될 수 있으며, 이러한 레지스트 조성물들은 통상적으로 코팅, 노출, 베이킹, 현상, 건조의 과정을 경유한다. 일반적으로 레지스트는 노출 후 베이킹 된다. 그 후 필름 레지스트 층을 임의의 적절한 현상액에 접촉시킴으로써 상술한 필름을 현상한다. 현상 후 레지스트는 선택적으로 린스되며, 건조된다. 그러나 일반적인 건조 공정이 큰 종횡비(aspect ratio)를 갖는 미세 패턴을 얻고자하는 시스템에서 수행될 경우 모세관 효과에 의해 레지스트의 변형과 패턴의 붕괴현상이 발생할 수 있다.

상기 레지스트는 보통 폴리머 물질을 포함하며, 포지티브 레지스트 또는 네거티브 레지스트 일 수 있다.

이에 본 발명은 특수한 계면활성제와 함께 이산화탄소 유체를 이용하여 각종 전자 기관의 오염물을 제거하는데 유용한 본 발명의 신규 계면활성제의 용도를 제공한다.

본 발명을 실행하기 위해 사용되는 이산화탄소 세정 건조 조성물은

- (a) 나머지량, 전형적으로는 20, 30, 40, 50, 또는 60% 이상의 이산화탄소
- (b) 0.01, 0.1, 0.5, 1 또는 2 내지 5 또는 10% 이상의 계면활성제
- (c) 필요할 경우, 0, 0.01, 또는 0.1 내지 2, 5, 또는 10%의 물

구체적으로, 본 발명은 이산화탄소 유체와 오염된 기관이 접촉하는 도중 또는 접촉하기 전에 전술한 본 발명의 계면활성제를 이산화탄소 유체에 용해 또는 분산시켜 사용하거나, 또는 오염된 기관에 이산화탄소 유체를 첨가하기 전에 먼저 계면활성제를 첨가하여 오염된 기관과 접촉시키는 것을 포함하여, 이산화탄소 유체와 함께 본 발명의 계면활성제를 1종 또는 그 이상의 혼합물로 사용하여 이산화탄소 유체에 의한 각종 전자 기관의 세정 효율을 향상시키는 방법을 제공한다.

본 발명에서 세정이라 함은 보편적으로 알려진 세정의 뜻과 동일하고, 더불어 모든 방면의 표면처리를 포함하며, 수많은 산업적인 응용분야에 활용될 수 있는데, 전형적인 산업에 관련된 응용들로는 반도체 소자, MEMs, 평판 디스플레이, 광전 소자의 세정 등이 있다.

본 발명에서 세정의 단계는 학문적으로 기술된 기기와 조건들을 사용하면서 행해지며, 전형적으로 세정은 오염된 기관이 적당한 고압 이산화탄소 용기에 들어가면서 시작된다. 일반적으로 이 후 용기에 계면활성제가 주입되고, 그 다음 이산화탄소 유체가 용기에 주입된 후 용기에 필요한 열과 압력을 가하는데, 다른 방법으로, 이산화탄소와 계면활성제를 용기 내로 동시에 주입하는 것도 가능하다.

이산화탄소가 채워지는 동안 계면활성제는 이산화탄소에 용해되고, 그 다음 이산화탄소유체는 오염물들과 접촉하여 오염물이 유체 내에 반출되며, 이때 용기는 기계적 교반기, 초음파, 가스 또는 액체 분사 교반, 압력 펌핑 및 기타 잘 알려진 적당한 교반 기술들로 교반되어진다.

이러한 조건들에 의한 세정에서 다양한 오염된 지지체로부터 어떤 일정부분이나 거의 모든 부분의 오염이 지지체로부터 제거되며, 이후 세정된 지지체는 이산화탄소로부터 분리되고, 최종적으로 오염물 또한 이산화탄소 유체로부터 분리하는데, 이때는 이산화탄소 유체의 온도와 압력을 변환하여 오염물의 용해도를 변화시켜 제거하는 방법을 사용할 수 있다.

게다가 이와 같은 기술은 이산화탄소 유체로부터 계면활성제를 분리하는데 사용되기도 한다. 모든 물질들이 이러한 방법을 이용하여 재활용될 수 있다.

그리고 오염물의 분리를 위한 추가적인 단계들도 이 발명에서 이용되어질 수 있으며, 액상에 변화를 줌으로써 이산화탄소 유체와 물질이 접촉하고 있는 최종오염물질의 제거를 촉진시키기도 한다. 이러한 액상의 변화는 산성 또는 염기성의 액상 변화가 유용하며, 이러한 액상의 변화는 전적으로 오염의 성질에 따라 선택된다.

이와 같은 오염된 기관으로부터 오염물이 세정되는 과정은 오염된 기관이 계면활성제를 함유한 이산화탄소 유체와 접촉하거나 또는 양쪽성 계면활성제와 이산화탄소 유체에 순차적으로 접촉하여 지지체의 표면 또는 내부의 오염물질이 양쪽성 계면활성제에 결합하여 이산화탄소유체 내로 반출되는 것을 말한다. 여기에서, "오염물"이라 함은 물을 포함한 극성 그리고 비극성 화합물들, 고분자들, 이온성 물질, 무기화합물, 유기화합물, 입자형태 뿐만 아니라, 다른 재료들도 포함되며, 오염물은 이산화탄소에 더 잘 용해되는 물질로부터 분리되어 질 수 있다.

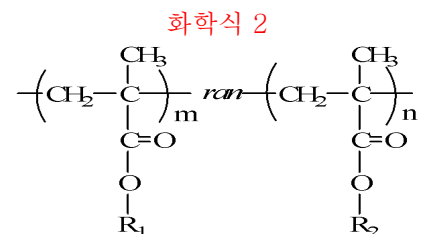
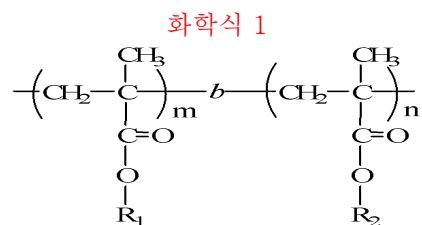
본 발명의 목적에서 이산화탄소 유체는 기체, 액체 또는 초임계 상태 일 수 있으며, 액체 및 초임계 이산화탄소가 바람직하다. 또한 이산화탄소 유체는 단독으로 사용될 수도 있고 필요한 경우에 따라 물이 포함될 수 있다. 이때 물은 이산화탄소 유체와 오염된 지지체가 접촉하기 전이나 접촉하고 있는 동안 또는 접촉하고 난 후 어느 때나 적용이 가능하다.

전술한 바와 같이, 본 발명의 계면활성제가 이산화탄소 유체와 병용되는 경우, 언급된 물질이 이산화탄소 유체 내에서 계면활성작용을 하여 이산화탄소 유체에 상대적으로 낮은 용해도를 가지는 물질들을 잘 분산되게 한다. 즉, 계면활성제는 오염물과 이산화탄소상의 경계에 존재하면서 두 성분 사이의 내부 장력을 낮게 하여 그 결과로 오염물질이 이산화탄소로 잘 반출되게 하는 작용을 한다.

이러한 계면활성제는 대개 이산화탄소에 대해 0.001에서 30 중량%까지의 양으로 사용할 수 있고, 그 일부 또는 전체가 이산화탄소에 용해되거나 에멀전, 마이크로 에멀전, 현탁액, 분산액 등의 형태로 사용할 수 있으며, 부가적으로 계면활성제들은 이산화탄소 내에서 마이셀 또는 역마이셀의 형태로 이산화탄소 유체 내에 존재 할 수도 있다.

상술한 방법에서 이용되는 계면활성제에는 친이산화탄소성과 소이산화탄소성을 동시에 나타내는 유기화합물을 결합시킨 계면활성제 화합물로, 친이산화탄소 성분은 FOMA에 의해 제공되고, 소이산화탄소 성분은 OEGMA 또는 DMAEMA에 의해 제공된다.

본 발명의 바람직한 구체예로서, 상기 기술한 본 발명의 양 특성을 보유하는 계면활성제 화합물에는 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 계면활성제가 포함된다.



여기서 R₁은 CH₂CH₂N(CH₃)₂ 또는 (CH₂CH₂O)_ℓCH₃이고, R₂는 CH₂(CF₂)₆CF₃, CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃ 또는 CH₂CF₂CF₂CF₃이다. m과 n의 비에 따라 계면활성제의 특성이 달라질 수 있으며, 한정적이지 않고, 바람직하게는 m이 6~50이고, n이 2~50이며, ℓ은 1~30이다.

합성된 계면활성제는 지지체로부터 각종 오염물을 제거하는 방법에 있어서 이산화탄소 유체와 상기 재료를 접촉시킬 때 기존의 계면활성제에 비하여 합성방법이 간단하며, 세정 효과와 경제적인 면 모두에서 아주 탁월한 성능을 나타낸다. 또한 친이산화탄소 성분과 lypophilic함과 동시에 hydrophilic한 성질을 보유한 소이산화탄소 성분으로 극성인 분자와 대부분의 고분자에 대한 용해성을 향상시킬 수 있다.

본 발명은 다음의 한정적이지 않은 실시 예에서 더욱 상세하게 설명된다.

<실시예 1>

PDMAEMA-*ran*-PFOMA의 제조

잘 건조된 둥근 플라스크에 마그네틱 바와 함께 0.5g(3mmol)의 DMAEMA와 0.75g(1.7mmol)의 FOMA, 0.018g의 AIBN을 넣고, 질소가스 상태에서 30분간 교반시켜준다. 65℃로 반응 온도를 올린 후 24시간 동안 교반시킨다. 반응 후 F-113과 클로로포름 혼합액으로 용해한 후 헥산에 침전시킨다.

모든 양을 얻을 수 있으며, 분자량은 PDMAEMA_{63mol%}-*ran*-PFOMA_{37mol%} 임이 ¹H NMR에 의해 확인되었다.

<실시예 2>

POEGMA-*ran*-PFOMA의 제조

0.2g(0.67mmol)의 OEGMA와 0.8g(1.85mmol)의 FOMA, 0.01g의 AIBN을 넣고 반응시켰으며, 이후는 실시예 1과 동일하게 처리하였다. 수율은 80%이고, 분자량은 POEGMA_{26mol%}-*ran*-PFOMA_{74mol%} 임이 ¹H NMR에 의해 확인되었다.

<실시예 3>

PDMAEMA-*b*-PFOMA의 제조-1

단분산이며 세정력이 좋은 PDMAEMA-*b*-PFOMA 계면활성제를 합성하는 방법은 크게 두 가지 방법이 있다. 첫 번째로 GTP(group transfer polymerization) 기술로 DMAEMA를 첫 번째 모노머로 사용하여 제조하였다. 50mL의 잘 건조된 둥근 플라스크에 5mg(0.01mmol)의 TBABB와 15mL의 THF용액을 캐놀라를 이용하여 주입하였다. 그 다음 0.087g(0.5mmol)의 MTSDA를 첨가하여 5분간 교반시켜 주었다. 3g(19mmol)의 DMAEMA를 주사기로 천천히 주입하였다. 단량체가 주입된 이후 용액의 온도가 미세하게 증가하는 것이 감지되며, 이로써 반응이 진행됨을 간접적으로 확인할 수 있다. 이 후 이 용액을 소량 peak up 하여 ¹H-NMR 및 GPC 분석을 통해 모노머가 100% 전환됨을 확인하였다. 블록 공중합체를 제조하기 위하여 PDMAEMA 리빙 용매에 1.5g(3.3mmol)의 FOMA를 주입하였다. 단량체가 주입됨과 동시에 반응 용액의 혼탁도가 크게 상승하며 미세한 반응열이 감지되는데 이로써 블록 공중합이 진행됨을 간접적으로 확인할 수 있다. FOMA 주입 후 반응열을 확인하고 30분간 반응을 진행시킨 후 메탄올 2cc를 주사기로 주입하여 반응을 중지시키고, 헥산을 이용하여 미반응 모노머들을 제거하였으며, 물을 이용하여 DMAEMA homopolymer를 제거하였다.

생성된 고분자의 수율은 95%이며, 분자량은 PDMAEMA_{5.7K}-*b*-PFOMA_{3.4K} 임이 ¹H NMR에 의해 확인되었다.

PDMAEMA-*b*-PFOMA의 제조-2

두번째 방법은 PDMAEMA를 먼저 합성 한 후 이를 거대 개시제로, ATRP(atom transfer radical polymerization) 기술을 이용하여 제조하였다. 50mL의 잘 건조된 둥근 플라스크에 마그네틱바와 함께 ethyl 2-bromoisobutyrate 0.04g(0.2mmol), CuBr 0.03g(0.2mmol), bipy 0.09g(0.6mmol), DMAEMA 2g(12.7mmol)를 주입하고 질소 분위기에서 30분간 교반시킨 후 10시간 동안 60℃에서 가열 교반 하였다. 그 다음 THF 용액에 녹여 알루미늄 칼럼 통과시킨 후 용매를 증발시키고, 헥산에 침전시켜 모노머를 제거하였다. 생성된 고분자의 수율은 96%의 수율을 얻었으며, GPC로 분자량이 10K임을 확인하였다. 여기서 생성된 PDMAEMA를 거대 개시제로 이용하여 FOMA와의 중합 반응이 이루어지며, 50mL의 잘 건조된 둥근 플라스크에 마그네틱바와 함께 10K PDMAEMA 0.1g(0.02mmol)을 CuCl 0.002g(0.02mmol), bipy 0.009g(0.06mmol)를 진공으로 잘 건조시킨 후 질소로 3회 치환시켰다. 건조된 TFT (trifluorotoluene) 1g과 FOMA 1g

(2.3mmol)을 주입하고, 질소 분위기에서 30분간 교반 시킨 후 60시간 동안 110℃에서 가열 교반 하였다. 그 다음 THF 용액에 녹여 알루미나 컬럼 통과시킨 후 용매를 증발시켰다. 헥산을 이용하여 미반응 모노머들을 제거하였으며, 물을 이용하여 DMAEMA homopolymer를 제거하였다. 생성된 고분자의 수율은 95%이며, 분자량은 PDMAEMA_{10K}-*b*-PFOMA_{100K} 임이 ¹H NMR에 의해 확인되었다.

<실시예 4>

POEGMA-*b*-PFOMA의 제조-1

POEGMA-*b*-PFOMA의 GTP 합성은, 4mg(0.008mmol)의 TBABB, 15mL의 THF용액, 0.05g(0.3mmol)의 MTSDA, 1g(5mmol) OEGMA, 1g(2.3mmol)의 FOMA를 사용하여 실시예 3의 PDMAEMA-*b*-PFOMA의 제조-1과 같은 방법으로 실험하였다.

생성된 고분자의 수율은 98%이며, 분자량은 POEGMA_{1.4K}-*b*-PFOMA_{11.2K} 임이 ¹H NMR에 의해 확인되었다.

POEGMA-*b*-PFOMA의 제조-2

POEGMA-*b*-PFOMA의 ATRP 합성은, 0.1365g(0.007mmol)의 ethyl 2-bromoisobutrate, 0.7g(2.3mmol)의 OEGMA를 이용하여 POEGMA_{2K}를 합성하고, 이 거대개시제와 2.3g(5.3mmol)의 FOMA를 사용하여 실시예 3의 PDMAEMA-*b*-PFOMA의 제조-2와 같은 방법으로 실험하였다.

생성된 고분자의 수율은 95%이며, 분자량은 POEGMA_{2K}-*b*-PFOMA_{7K} 임이 ¹H NMR에 의해 확인되었다.

<비교예 1>

일반적인 레지스트 세정과 건조

4" 실리콘 웨이퍼에 HMDS를 도포한 후 KrF용 polyvinyl phenol 포토레지스트를 코팅하였다. Prebake를 130℃에서 90초간 실행한 후 E-BMF 10.5 e-beam으로 노광하여 130nm 선폭을 가진 이미지를 생성시키고, PEB를 130℃에서 90초간 실행하였다. 그 후 0.21N의 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH)를 사용하여 60초간 현상하고, de-ionized water로 린스 후 건조시켰다. 이렇게 이미지가 생성되고, 현상되고, 건조된 웨이퍼를 빛과 습도가 없는 상태에서 저장한 다음 주사전자 현미경을 이용하여 분석하였다. 그 결과 130nm의 선폭을 가진 패턴을 나타내는 현상된 피치가 여러 군데 무너짐이 관찰되었다.

<실시예 5>

계면활성제가 첨가된 초임계 이산화탄소에서의 세정과 건조

현상까지의 과정은 상술한 실시예 5의 일반적인 레지스트 세정과 건조 방법과 동일하게 처리하였다. 그 후 상기 젖은 웨이퍼를 고압 용기로 이동시킨 후 웨이퍼의 표면 및 레지스트 패턴의 피치로부터 물을 분리시키고 제거하기 위해, 계면활성제(PDMAEMA_{63mol%}-*ran*-PFOMA_{37mol%})와 함께 마그네틱 바가 들어 있는 28mL의 고압용기에 넣은 후 이산화탄소와 채우고 50℃, 3000psi의 온도와 압력을 가하였다. 5분 동안 순환시킨 후 2차례 부분 배출과 함께 같은 온도 같은 압력을 유지하면서 10mL/min의 속도로 25mL의 순수한 이산화탄소를 2차례 반복하여 흘려주었다. 이러한 공정을 반복하여 계면활성제와 현상액을 제거시키고 이산화탄소를 배출하여 웨이퍼를 건조시켰다. 이렇게 이미지가 생성되고, 현상되고, 건조된 웨이퍼를 빛과 습도가 없는 상태에서 저장한 다음 주사전자 현미경을 이용하여 분석하였다. 그 결과 130nm의 선폭을 가진 패턴을 나타내는 현상된 피치가 계면활성제를 이용한 이산화탄소 처리에 의해 구조적으로 영향을 받지 않고 변함이 없이 현상액이 제거되었음을 보여 주었다.

<실시예 6>

계면활성제와 함께 초임계 이산화탄소에서의 레지스트의 잔류물 제거

포토레지스트 잔류물 및 에칭 잔류물을 포함하는 웨이퍼는 계면활성제 (POEGMA_{26mol%}-*ran*-PFOMA_{74mol%})와 함께 마그네틱 바가 들어 있는 28mL의 고압용기에 넣은 후 이산화탄소와 물 0.6mL를 채우고 50℃, 3000psi의 온도와 압력을 가하였다. 5분 동안 순환시킨 후 2차례 부분 배출과 함께 같은 온도 같은 압력을 유지하면서 10mL/min의 속도로 25mL의 이산화탄소를 2차례 반복하여 흘려주었다. 이러한 공정을 반복하여 계면활성제와 현상액을 제거시키고 이산화탄소를 배출한 후 주사전자 현미경을 이용하여 분석한 결과 남아있는 잔류물이 없음이 관찰되었다.

<실시예 7>

MEMs의 물 및 오염물의 세정

마이크로-기전 복합소자(MEMs)의 제조시, 불소산을 사용하여 기판 표면에 평행한 일련의 피봇 플레이트를 노출시킴으로써 산화물 층을 제거한다. 그 후, 상기 소자를 고압의 이산화탄소 용기로 옮기고, 마그네틱 바가 들어 있는 28mL의 고압용기에 계면활성제(POEGMA_{1.6k}-*ran*-PFOMA_{7.7k})와 이산화탄소를 채우고 50℃, 3000psi의 온도와 압력을 가하였다. 5분 동안 순환시킨 후 2차례 부분 배출과 함께 같은 온도 같은 압력을 유지하면서 10mL/min의 속도로 25mL의 이산화탄소를 2차례 반복하여 흘려주었다. 이러한 공정을 반복하여 계면활성제와 잔류물을 제거시키고 이산화탄소를 배출하여 웨이퍼를 건조시킨 후 주사전자 현미경을 이용하여 분석하였다. 그 결과 MEMs 소자의 SEM 분석으로 피봇 플레이트가 모두 릴리즈 스틱션 없이 기판 표면에 실질적으로 평행하다는 것을 보여주었다.

<실시예 8>

CMP후의 세정

CMP 후 연마 슬러리, 연마 잔류물 및 미립자를 제거하기 위하여 금속 또는 유전 표면을 갖는 반도체 웨이퍼인 기판을 압력 용기에 넣은 후 POEGMA_{1.6k}-*ran*-PFOMA_{7.7k} 계면활성제를 첨가하고, 초임계 이산화탄소와 물 0.6mL를 주입한 후 50℃, 3000psi의 온도와 압력을 가하였다. 5분 동안 순환시킨 후 2차례 부분 배출과 함께 같은 온도 같은 압력을 유지하면서 10mL/min의 속도로 25mL의 이산화탄소를 2차례 반복하여 흘려주었다. 이러한 공정을 반복하여 계면활성제와 남아있는 잔류물(금속이온)을 제거시키고 이산화탄소를 배출하여 웨이퍼를 건조시킨 후 주사전자 현미경을 이용하여 분석하였다. 그 결과 남아있는 잔류물이 없음을 확인 할 수 있었다.

발명의 효과

이와 같이 본 발명은 오염된 지지체에 계면활성제를 함유한 이산화탄소 유체를 사용하여, 계면활성제가 지지체로부터 오염물질을 분리하여 이산화탄소 유체 내부로 반출하여 오염물질을 제거하게 함으로써 단시간에 많은 오염물질을 제거할 수 있고, 사용된 이산화탄소는 재순환하여 재활용할 수 있을 뿐만 아니라, 환경에 무해한 이산화탄소를 사용함으로써 환경오염을 방지하고, 환경친화적인 오염물질 제거방법을 제공하여, 다양한 분야에서 실용적으로 사용 가능하게 한데 그 효과가 있다.