



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.

B01D 19/00 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2006-0129316

(43) 공개일자

2006년12월15일

(21) 출원번호 10-2006-7015061

(22) 출원일자 2006년07월26일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년07월26일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/000753

(87) 국제공개번호

WO 2005/072487

국제출원일자 2005년01월11일

국제공개일자

2005년08월11일

(30) 우선권주장 60/539,409 2004년01월27일 미국(US)

(71) 출원인 엔테그리스, 아이엔씨.  
미국, 55318 미네소타, 차스카, 라이만 불리바드 3500(72) 발명자  
엔, 래리  
미국 01810 앤도버 포메로이 로드 10  
더프너, 제이  
미국 02476 매사추세츠 애링تون 파크 애비뉴 169에이  
엘와이, 사크사타  
미국 02420 매사추세츠 렉싱تون 메이플 스트리트 154(74) 대리인  
장수길  
김영

전체 청구항 수 : 총 22 항

**(54) 액체로부터 마이크로버블을 제거하는 방법****(57) 요약**

본 발명은 임의로 디메틸아크릴아미드 (DMAM)을 함유하는 N,N-메틸렌비스아크릴아미드 (MBAM)으로부터 유도된 가교 중합체로 직접 코팅된 약 0.01 내지 0.03 마이크론의 평균 기공 크기를 갖는 다공성 중합체 막으로부터 형성된 복합 다공성 막에 의한 여과로 액체로부터 마이크로버블을 제거하는 방법을 제공한다.

**특허청구의 범위****청구항 1.**

막 표면 상에 침착되는 1종 이상의 단량체의 중합에 의해 소수성으로 개질된 표면 개질 막의 상대적인 극성 상호작용 및 비-극성 상호작용 특징에 의해 개질 막과 접촉하는 액체로부터 마이크로버블을 제거하는 다공성 막을 포함하는 물품.

## 청구항 2.

제 1항에 있어서 표면 개질 막이 분해에 대해 기계적으로 안정한 물품.

## 청구항 3.

제 1항에 있어서, 막의 상대적인 극성 상호작용 및 비-극성 상호 작용 특징이 개질 표면 중 아미드 및 메틸렌 잔기의 농도에 의해 조절되는 물품.

## 청구항 4.

제 1항에 있어서, 개질 막이 여과 장치에 도입된 물품.

## 청구항 5.

다공성 기질의 표면 상에 침착되고 다공성 기질의 표면 상에서 동일계(*in situ*) 중합되는 1종 이상의 아미드 단량체를 포함하는 중합성 조성물로부터 유도된 아미드 기에 의해 표면이 개질된 약 0.005 내지 약 0.05 마이크론의 기공을 갖는 중합체 다공성 막 기질을 포함하는 복합 다공성 막.

## 청구항 6.

제 5항에 있어서, 중합성 조성물이 N,N-메틸렌비스아크릴아미드 (MBAM), 디메틸아크릴아미드 (DMAM), 또는 약 1:0 내지 약 1:4의 MBAM/DMAM 중량비로 이의 조합을 포함하는 복합 다공성 막.

## 청구항 7.

제 5항에 있어서 중합성 조성물이 개시제를 포함하는 복합 다공성 막.

## 청구항 8.

제 5항에 있어서, 기질이 초고분자량 폴리에틸렌인 복합 다공성 막.

## 청구항 9.

제 5항에 있어서, 기질이 폴리테트라플루오로에틸렌인 복합 다공성 막.

## 청구항 10.

제 5항에 있어서, 50 psi 초과의 평균 IPA 포점(bubble point)을 갖는 복합 다공성 막.

## 청구항 11.

제 5항에 있어서, 아미드 대 메틸렌 기의 비율이 막의 극성 및 비-극성 상호작용 특징을 조절하는 복합 다공성 막.

### 청구항 12.

자유 라디칼 개시제에 의해 동일계 중합되는 단량체 및 기질 상에서 동일계 가교되며 임의로 디메틸아크릴아미드 (DMAM)와 혼합된 N,N-메틸렌비스아크릴아미드 (DBAM)를 포함하는 단량체 조성물로부터 형성된 가교된 제 2 중합체로 전체 표면이 직접 코팅되고, 다공성 막 기질과 본질적으로 동일한 다공성 형상을 갖는, 제 1 중합체로 형성된 평균 기공 크기 약 0.01 내지 0.03 마이크론의 복합 다공성 막으로 액체를 여과하는 것을 포함하는, 액체로부터 마이크로버블을 제거하는 방법.

### 청구항 13.

제 12항에 있어서, 제 1 중합체가 초고분자량 폴리에틸렌인 것인 방법.

### 청구항 14.

제 12항에 있어서, 제 1 중합체가 폴리테트라플루오로에틸렌인 것인 방법.

### 청구항 15.

제 12항에 있어서, 상기 액체가 산성 탑 반사방지 코팅인 것인 방법.

### 청구항 16.

제 12항에 있어서, 상기 액체가 계면활성제를 포함하는 것인 방법.

### 청구항 17.

제 16항에 있어서, 상기 액체가 플루오로중합체를 함유하는 것인 방법.

### 청구항 18.

제 16항에 있어서, 상기 액체가 플루오로중합체 및 계면활성제를 함유하는 것인 방법.

### 청구항 19.

제 16항에 있어서, 상기 계면활성제가 플루오르화 계면활성제인 것인 방법.

### 청구항 20.

제 18항에 있어서, 상기 계면활성제가 플루오르화 계면활성제인 것인 방법.

## 청구항 21.

막의 극성 및 비-극성 상호작용 특징을 조절하는 아미드 대 메틸렌 기의 비율을 갖는 다공성 막으로 액체를 여과하는 것을 포함하는, 액체로부터 마이크로버블을 제거하는 방법.

## 청구항 22.

제 21항에 있어서, 회전하는 웨이퍼 상에 액체를 분배하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

**명세서**

### 기술분야

<관련된 출원의 교차 참조>

본 출원은 전문의 내용이 참조로 본원에 도입된 2004년 1월 27일 출원된 미국 가출원 일련 번호 60/539,409를 우선권으로 주장한다.

### 배경기술

탑 반사방지 코팅 (TARC)은 광 패턴에 레지스트의 노출 동안 레지스트/공기 계면으로부터 반사된 광자를 감소시키도록 포토리소그래피에서 사용된다. 얇은 TARC/필름은 TARC/공기 계면으로부터 반사된 광자의 위상을 TARC/레지스트 계면으로부터의 광자 반사에 비례하여 180°만큼 변경한다. 상기 광 파동은 상쇄간섭하여, 상기 반사로부터의 에너지를 감소시킴으로써 레지스트의 두께를 통한 광 강도의 변화를 감소시킨다. TARC 필름의 적용에 의해 라인 폭 분해능이 개선될 수 있고 레지스트 측벽에서 바람직하지 않은 단(step)이 감소될 수 있다.

TARC는 포토레지스트의 침착 또는 소프트 베이크(soft bake) 후에 회전하는 웨이퍼 상에 분배된다. TARC 유체는 때때로 유기 중합체를 동반한 플루오르화 계면활성제의 산성 수성 제제이다. 계면활성제는 TARC 유체의 표면장력을 낮추어, 코팅에 더 양호한 균일성을 제공하지만, 심한 마이크로버블 결함에 기여한다. 일반적으로 직경 10  $\mu\text{m}$  미만의 안정한 기체 버블을 포함하는 마이크로버블은 TARC 필름에 결함을 일으키는 주요 요인이다. TARC 용액 중 마이크로버블은 전자 성분 상에 전기 전도성 경로를 형성하기 위해 활용되는 포토레지스트 필름 상에 침착되는 것과 같은 TARC 필름에 결함을 일으킨다.

액체 중 계면활성제는 기체/액체 계면에서 마이크로버블 주변에 스킨을 형성한다. 계면활성제는 별크 액체와 기체/액체 계면 사이에서 움직임으로써 기체/액체 계면에서 표면장력을 변화시킬 수 있다. 가변적 표면장력은 마이크로버블의 반경 변화를 허용하여 마이크로버블이 전단 응력 및 압력 교란하에서 붕괴되는 것을 방지한다. 추가로, 계면활성제 스킨은 액체의 가압이 주변 액체로 기체의 재-용해를 일으킬 수 없도록 버블로부터 주변 액체로의 기체의 물질 전달에 대한 배리어로서 작용한다. 형상 변화능 및 감소된 기체 용해 속도는 계면활성제-안정화된 마이크로버블이 용액에 형성되는 대로 유지될 수 있게 한다.

버블과 마이크로버블 간의 구별은 크기를 기준으로 한다. 버블 및 마이크로버블은 이들이 존재하는 액체보다 저밀도이고, 시간이 지나면, 액체의 표면으로 상승한다. 버블이 상승하는 속도는 액체의 점도 및 버블 직경에 의존적이다. 상기 현상은 물 중에서 기체에 대한 스토크스 법칙 (Stoke's law)을 적용하여 표현된다. 표 1은 주어진 직경의 버블에 대해 물 중에서 상승 속도를 제공한다. 1  $\mu\text{m}$  버블은 높이 30 cm 용기의 바닥에서부터 꼭대기로 상승하는데 거의 7일이 걸리고 100  $\mu\text{m}$  버블은 55초 만에 동일한 표면으로 상승할 것이다.

버블은 수분 내에 액체/공기 계면으로 상승하는 반면, 마이크로버블은 수 시간 또는 수일 동안 액체 중에 유지될 것이다. 추가로, 계면 활성제를 함유하는 TARC 용액 중 버블 및 마이크로버블은 마이크로버블 상의 계면활성제 코팅에 의해 생기는 항력으로 인해서 동일한 점도의 순수한 유체에서 보다 상승하는데 더 오랜 시간이 걸린다.

**[표 1]**  
**20°C 물 중에서 스톡스 법칙에 따른 버블의 상승 속도**

버블 직경	상승 속도 cm/초
0.1 μm	5.437E-07
1 μm	5.437E-05
10 μm	0.00544
100 μm	0.544
1,000 μm	54.37

버블 및 마이크로버블은 용해된 기체의 용해도가 감소할 때 액체 중에 형성된다. 유체 펌핑 동안 생기는 것과 같은 압력 교란은 몇 가지 상이한 메커니즘에 의해서 버블 및 마이크로버블의 형성을 유발할 수 있다. 균일한 핵형성, 불균일한 핵형성 및 공동화(cavitation)는 버블 및 마이크로버블의 형성에 대해 문헌에서 제안된 메커니즘이다. 기체 분자가 클러스터를 형성하고 한정된 크기로 성장하는 경우 균일한 핵형성은 액체 전체에 마이크로버블을 형성한다. 상기 현상은 액체 중 과포화 용존 기체가 예를 들어 압력의 감소에 의해서 갑자기 불용성이 되는 경우 일어난다. 균일한 핵형성은 드물기 때문에 TARC 중 버블 및 마이크로버블의 가능한 형성 메커니즘이 아니다. 불균일한 핵형성은 소수성 표면 상에서 발생하는 버블 성장으로서 정의된다. 액체 중 기체 용해도가 감소하는 경우 소수성 표면 또는 입자는 버블 및 마이크로버블 형성을 위한 촉매로서 작용한다. 세번째 메커니즘이 공동화는 유동성 유체의 갑작스런 압력 감소에 의해 유발되는 핵형성 자리에서 버블 및 마이크로버블의 형성을 특징으로 한다. 불균일한 핵형성 및 공동화가 TARC 중 버블 및 마이크로버블의 가능한 형성 메커니즘이다.

마이크로버블은 매우 작은 상승 속도를 가지기 때문에, 이들은 마이크로버블에 용기 또는 챔버의 꼭대기로 상승하는데 필요한 시간을 제공하는 것으로는 적절하게 제거될 수 없다. 또한, 계면활성제 코팅된 마이크로버블은 액체로의 느린 기체 물질 전달 및 상기 마이크로버블의 형상 변화능으로 인해서 압력하에서 용해를 억제한다.

따라서, 액체/기체 계면으로의 마이크로버블 이동에 의존하지 않고 액체, 특히 계면활성제-함유 액체로부터 마이크로버블을 제거하는 방법을 제공하는 것이 바람직하다. 추가로, 액체로부터 실질적인 양의 마이크로버블을 제거하는 방법을 제공하는 것이 바람직하다.

본 발명은 아미드-함유 단량체로 개질된 표면을 갖는 다공성 막 기질이 산성 TARC 계면활성제-함유 용액을 비롯한 액체를 여과하여 이로부터 마이크로버블을 제거하기에 특히 적합하다는 발견을 기초로 한다. 산성 액체 용액에 의한 분해에 대해 내성이 있는 다공성 막 기질을 활용하는 것이 바람직하다. 친수성 개질된 표면을 갖는 표면 개질 막이 산성 용액으로부터 마이크로버블을 제거하기에 특히 유용하고 상기 용액중에서 기계적으로 안정하다는 사실이 밝혀졌다.

본 발명은 아미드 기로 개질된 표면을 갖는 약 0.01 마이크론 내지 약 0.03 마이크론의 평균 기공 크기를 갖는 다공성 막 기질로 형성된 표면 개질 막을 활용한다. 아미드 기는 단독으로 N,N-메틸렌 비스아크릴아미드 (MBAM) (가교제) 또는 약 1:0 내지 약 1:4, 바람직하게는 약 1:1 내지 약 1:3의 MBAM/DMAM 중량비로 디메틸아크릴아미드 (DMAM) (단량체)와 혼합된 N,N-메틸렌비스아크릴아미드를 포함하는 중합성, 가교성 아미드 함유 단량체로부터 유도된다. 중합된 DMAM의 각 반복 분자 단위가 1개의 아미드 기를 함유하고 있는 반면, 중합된 MBAM의 각 반복 분자 단위는 2개의 아미드 기를 함유한다. MBAM/DMAM의 중량비를 변화시킴으로써, 중합체 골격 상에 위치된 아미드 잔기의 농도를 조절할 수 있다. 그러므로, 주어진 포토레지스트 조성물에 대해 막의 상대적인 극성 상호작용 및 비-극성 상호작용 특징이 조절 및 최적화될 수 있다. MBAM/DMAM 가교제/단량체 조성물은 중합 개시제와 함께 기질 다공성 막의 표면 상에 침착되고 이어서 동일계에서 기질 상에서 중합되고 가교된다. 그 결과, 기공 표면을 비롯한 전체 표면이 가교된 아미드 조성물로 개질되어 목적하는 아미드 대 메틸렌 잔기 비율을 갖는 다공성 막이 형성된다.

본 발명의 표면 개질된 다공성 막 조성물은 비개질된 다공성 막 기질이 본 발명에서 활용되는 표면 개질된 다공성 막의 평균 기공 크기보다 더 작은 평균 기공 크기를 가질 때 조차도 비개질된 다공성 막 기질 보다 액체 조성물, 특히 플루오로중합체와 같은 중합체 및 플루오르화 계면활성제와 같은 계면 활성제를 함유하는 산성 수용액으로부터 마이크로버블을 제거하는데 더 효과적임이 또한 밝혀졌다. 상기 표면 개질된 막은 폴리아미드 막, 예를 들어 나일론(Nylon) 66에 비해서 산성 용액에 의한 분해에 대해 더 안정적임이 밝혀졌다.

## 발명의 상세한 설명

본 발명의 표면 개질 다공성 막으로 여과된 대표적인 TARC 조성물은 약 2 내지 3의 pH를 갖는 때때로 유기 중합체를 동반하는 플루오르화 계면활성제의 산성 수성 제제를 포함한다.

본 발명에 따라서 TARC 용액과 같은 수용액에 의한 분해에 대해 바람직한 내성을 갖는 중합체 다공성 막은 전체 표면이 중합 및 가교된 아미드 함유 단량체 조성물로 직접 코팅된다. 단량체는 그래프트 중합 및(또는) 가교된 단량체의 침착에 의해 중합체 다공성 막 기질의 표면 상에 침착된다. 중합체 다공성 막 기질 상에 가교된 단량체의 목적하는 침착은 직접 코팅으로 이루어지고 화학 잔기를 결합하는 중간체를 필요로 하지 않거나 활용하지 않는다.

본원에서 사용되는 "중합체 다공성 막 기질"이라는 용어는 1종 이상의 단량체로부터 형성된 중합체 조성물을 포함하는 것을 의미한다. 다공성 막을 형성하는 대표적인 적합한 중합체는 폴리올레핀, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 고밀도 폴리에틸렌, 본원에 참고 문헌으로 기재된 미국 특허 제 4,778,601호 및 제 4,828,772호의 방법으로 제조된 것과 같은 초고분자량 폴리에틸렌 (UPE) 등; 폴리스티렌 또는 치환된 폴리스티렌; 폴리(테트라플루오로에틸렌), 폴리비닐리덴 플루오라이드 등을 비롯한 폴루오르화 중합체; 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 등을 비롯한 폴리에스테르; 폴리아크릴레이트; 폴리카르보네이트; 비닐 중합체, 예를 들어 폴리 비닐 클로라이드 및 폴리아크릴로니트릴을 포함한다. 또한 부타디엔 및 스티렌의 공중합체, 폴루오르화 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체 등과 같은 공중합체도 사용될 수 있다. 중합체 다공성 막 기질은 일반적으로 약 0.005 내지 0.05 마이크론 및 더 일반적으로 약 0.01 내지 0.03 마이크론의 평균 기공 크기를 갖는다.

그래프팅 및(또는) 침착에 의해 중합성 단량체를 중합 및 가교하는 것은 기공의 내면을 비롯한 다공성 막의 표면이 가교/그래프팅된 중합체로 코팅되도록 이루어져야 한다. 다공성 막의 표면은 바람직하게는 전체가 코팅된다. 그러므로, 제 1 단계에서, 다공성 막은 다공성 막을 팽윤시키지 않거나 용해시키지 않고 기공의 표면을 습윤시키는 물 및 유기 용매의 혼합물과 같은 용매 조성물로 세척된다. 상기 목적을 위해 적합한 물-용매 조성물은 메탄올/물, 에탄올/물, 아세톤/물, 테트라히드로푸란/물 등을 포함한다. 상기 습윤 단계의 목적은 이후에 다공성 막과 접촉되는 가교제/단량체 조성물이 다공성 막의 전체 표면을 습윤시키는 것을 보장하는 것이다. 하기에 기재된 시약 조 자체가 다공성 막의 전체 표면을 습윤시키는 기능을 할 경우에 상기 예비 습윤 단계는 생략될 수 있다. 이것은 시약이 예를 들어 15 중량% 이상 고 농도의 유기 반응물을 함유할 경우 달성될 수 있다. 모든 경우에, 중합성 단량체가 다공성 막의 전체 표면을 습윤시키도록 전체 다공성 표면이 습윤될 필요가 있다.

적합한 중합성 가교제/단량체 조성물은 단독으로 또는 약 1:0 내지 약 1:4, 바람직하게는 약 1:1 내지 약 1:3의 MBAM/DMAM 중량비로 DMAM과 혼합물로 MBAM을 포함한다. 이의 표면 상에 아미드 관능화 중합체를 함유하는 미세다공성 막에 대한 아미드 밀도 (AD) 값은  $AD = (\text{중합체 반복 단위 중 치환된 또는 비 치환된 기를 갖는 아미드의 수} / \text{중합체 반복 단위의 분자량})$ 으로 정의될 수 있다. 1:0 및 1:4의 MBAM/DMAM 중량비를 갖는 본 발명의 표면 개질 막에 대한 (AD) 값은 각각 0.013 및 0.010이다. 비교로서, 나일론 66 중합체로부터 제조된 막의 AD는 0.009이다.

상기에 언급된 단량체에 적합한 개시제 및 가교제는 당업계에 널리 공지되어 있다. 단량체, 중합 개시제 및 가교제는 목적하는 자유 라디칼 중합 및 가교가 유의한 양의 천천히 추출가능한 부산물 및 유색 생성물의 형성 없이 성취되도록 3가지 반응물 및 다공성 막과 상용성인 용매 중 혼합물로서 다공성 막과 접촉된다. 쉽게 추출가능한 부산물이 형성되면, 이것은 코팅 단계의 후속으로 적합한 용매 중에서 세척 단계를 수행하여 제거될 수 있다.

중합성 단량체, 중합 개시제 및 가교제를 위해 사용되는 특정 용매는 사용되는 특정 반응물 및 다공성 막을 형성하기 위해 활용되는 특정 중합체에 의존할 것이다. 반응물이 용매 중에 용해되고 용매계에서 자유 라디칼 개시에 의해 반응될 수 있고 용매는 다공성 막 기질을 공격하지 않을 필요가 있다. 그러므로, 사용되는 특정 용매계는 사용되는 반응물 및 다공성 막에 의존할 것이다. 대표적인 적합한 용매는 물 또는 유기 용매, 예를 들어 알콜, 에스테르, 아세톤 또는 이의 상용성 수성 혼합물을 포함한다.

일반적으로, 중합성 가교제/단량체 혼합물은 반응물 용액의 중량을 기준으로 약 1% 내지 약 20%, 바람직하게는 약 3% 내지 약 9%의 총 농도로 존재한다. 중합 개시제는 중합성 가교제/단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 0.25 중량% 내지 약 2.5 중량%, 바람직하게는 0.75 중량% 내지 1.75 중량%의 양으로 존재한다.

자유 라디칼 중합을 개시하기 위한 임의의 통상적인 에너지원, 예를 들어 가열, 자외선, 감마선, 전자선 등이 사용될 수 있다. 예를 들어, 자유 라디칼 중합이 가열에 의해 개시되는 경우, 반응물 용액 및 다공성 막은 약 60°C 이상 및 용액 중에서 바람직하지 않은 별크 중합이 일어나는 온도 이하 또는 용매가 끓기 시작하는 온도 이하로 가열된다. 예를 들어, 수성 반응 계를 활용하는 경우 일반적으로 적합한 온도는 약 80°C 내지 약 95°C, 바람직하게는 약 88°C 내지 약 92°C이다. 중합 반응은 다공성 막의 노출된 전체 표면이 막의 기공을 막지 않으면서 침착된 중합체 조성물로 코팅되는 것을 보장하는 시간 동안 수행되어야 한다. 적합한 반응 시간은 일반적으로는 약 0.1 내지 약 30분, 바람직하게는 약 1 내지 약 2분이다. 반응은 다공성 막이 용액 중에서 침지되는 동안 이루어질 수 있다. 그러나, 이것은 용액 전체에서 단량체의 중합을 일으킬 것이다. 단량체를 낭비하지 않도록 다공성 막을 반응물 용액으로 포화시키고 용액 외부에서 반응을 시키는 것이 바람직하다. 그러므로, 반응은 배치식 또는 연속적으로 수행될 수 있다. 연속적인 공정으로서 공정을 수행하는 경우, 다공성 막 시트를 반응 물 용액으로 포화시키고 이어서 중합 반응이 이루어지도록 에너지에 노출되는 반응 구역으로 전달한다.

본 발명에서 활용된 표면 개질 다공성 막과 테브(Dev) 막의 평균 이소프로필 알콜(IPA) 포점(bubble point) (또는 ASTM 방법 F316-80에 기재된 평균 IPA 흐름 기공 압력)의 비교는 다음과 같다: 옵티마이저(Optimizer) 테브 (카탈로그 넘버 CWUZ16EL1, 미크롤리스 코퍼레이션(Mykrolis Corporation)) = 50 psi, UPE (0.03 마이크론) DMAM/MBAM 1 : 1 = 85 psi. 본 발명에 활용되는 표면 개질 막은 50 psi 초과의 IPA 포점을 갖는다. IPA 포점은 크기 배재 제거에 의해 입자를 유지시키는 다공성 막의 능력의 측정법이다.

본 발명은 액체로부터 마이크로버블을 제거하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 더 특별하게는 여과에 의해 액체로부터 마이크로버블을 제거하는 방법에 관한 것이다.

하기 실시예는 본 발명을 설명할 뿐이고 이를 제한할 의도는 없다.

### 실시예

#### 실시예 1

버블 형성 메커니즘 및 계면활성제 안정화 마이크로버블 거동에 대한 지식을 기초로 하는 연구를 위해 몇 가지 여과 막을 선택하였다. ( $0.02 \mu\text{m}$  내지  $0.1 \mu\text{m}$ )의 입자 유지 범위 및 표면 에너지 (소수성 또는 친수성)를 갖는 막 후보물질에 대해 TARC 유체 중 마이크로버블 수준을 낮추는 능력을 시험하였다. 보유 등급 및 표면 에너지가 액체 중 마이크로버블 수준에 영향을 미치는 방식을 측정하기 위해서 두 세트의 시험을 수행하였다.

미국 메사추세츠주 빌리카에 소재한 미크롤리스 코퍼레이션으로부터 입수 가능한 인텔리젠(IntelliGen®) 2 분배 시스템 및 미국 뉴저지주 소머빌에 소재한 클라리언트 코퍼레이션(Clariant Corporation)으로부터 입수 가능한 AZ 아쿠아타(Aquatar®) TARC로 랩 실험을 수행하였다. 미국 콜로라도주 보울더에 소재한 파티클 메 쥬링 시스템(PMS) 코퍼레이션(Particle Measuring Systems (PMS) Corporation)으로부터 입수 가능한 입자 측정 시스템 리퀴라즈(Liquilaz®) SO2 광학 입자 계수기를 분배 라인에 설치하였다. TARC로 필터를 애벌침하고 입자 계수가 일정하게 될 때까지 분배 절차를 계속 수행하였다.

입자 계수 결과는 좀 더 보유적인 여과 매체를 사용할 경우 마이크로버블 수준의 감소를 나타낸다. 입자 계수는  $0.2 \mu\text{m}$  초과 크기의 모든 계수를 포함한다. 시험되는 모든 막은 0.1 마이크론 중공 섬유 UPE를 제외하고는 편평한 시트 주름진 막이다. 데이터는 정상 상태에서 여과 매체 보유 효율이 마이크로버블 수준에 큰 영향을 미침을 나타낸다.  $0.02 \mu\text{m}$  UPE 친수성 막이 최저 수준의 마이크로버블을 제공하였다.

데이터는 로그-로그 축 상에 플로팅된 입자 분포가 선형이 아니기 때문에 광학 입자 계수기에 의해 검출되는 대부분의 "입자"는 버블이고 입자가 아님을 나타낸다. 누적 입자 계수가 입자 크기에 대해 플로팅되었다. 입자만 존재할 경우, 누적 입자 계수 데이터는 로그-로그 축 상에 플로팅하는 경우 -2 내지 -3.5의 기울기를 갖는 선형 그래프를 형성하였다. 굴곡부 및(또는) 더 작은 기울기를 나타내는 입자 계수 데이터는 마이크로버블의 존재를 나타낸다. 상기 실험에서 수집된 데이터는 두 가지 특징을 갖는다.

유체를 일정 시간 동안 흐르지 않은 상태로 유지시킨 후 몇 가지 유형의 필터 매체의 하류에서 마이크로버블 수준을 측정하기 위해서 재-순환 시험 스텐드를 설치하였다. 소수성 (낮은 표면 에너지) UPE 필터 (LHVD) 및 친수성 (높은 표면 에너지) UPE (PCM) 필터를 "샘플 필터" 위치에 순차적으로 설치하였다. PCM 표면을 상기에 기재된  $0.02 \mu\text{m}$  UPE 다공성 막 기질로 제조된 중량비 1:0의 MBAM : DMAM으로 개질하였다. 마이크로버블을 검출하기 위해 일본 도쿄에 소재한 리온

(Rion) 코퍼레이션 리미티드로부터 입수가능한 리온 KL-20 광학 입자 계수기 (OPC)를 시험 필터의 하류에 설치하였다. 입자 계수가 일정해질 때까지 펌프를 가동하고, 일정해진 순간 펌프를 정지시켰다. 2시간 후, 펌프를 재가동하고 필터의 하류에서 입자 계수를 측정하였다.

버블 형성의 불균일한 핵형성 메커니즘은 소수성 물질이 마이크로버블 형성을 위한 핵형성 자리로서 작용함을 나타낸다. 데이터는 흐름의 재개 후 소수성 필터의 경우 입자 계수에서 큰 스파이크를 나타내었다. 친수성 필터의 경우 상기 스파이크는 훨씬 더 약하고 입자 계수는 낮은 수준으로 빨리 떨어진다.

0.02  $\mu\text{m}$  등급의 친수성 UPE 막은 정상 상태 및 흐름의 차단 후에 최저 수준의 마이크로버블을 제공하였다. 상기 막을 0.02  $\mu\text{m}$  임팩트 플러스(IMPACT PLUS) PCM 여과 장치에 도입하였다.

탑 반사방지 코팅 필름의 결함을 낮출 시도로 시험되는 필터 유형을 반도체 제조 라인에 설치하였다. 이 실험의 목적은 최저 수준의 결함을 제공하는 필터 유형을 찾고 저하된 웨이퍼-수준 결함이 광학 입자 계수기에 의해 측정된 더 낮은 마이크로버블 수준과 상응하는지를 판정하는 것이었다.

AZ 아쿠아타 TARC를 사용하여 RDS 분배 시스템에 필터를 설치하였다. 필터를 설치하고 애벌칠(priming)하였다. 미국 캘리포니아주 산 호세에 소재한 KLA-텐코(Tencor) 코퍼레이션으로부터 입수가능한 KLA-텐코 AIT 2로 TARC 코팅된 웨이퍼를 결합 분석하였다. 결합 감소 경향은 여과 매체 보유 효율 및 표면 에너지가 웨이퍼-수준 결함에 큰 영향을 미침을 나타내었다. 임팩트 플러스 장치에서 0.02  $\mu\text{m}$  PCM 막은 TARC 필름에서 만족할 만큼 결함 수준을 낮출 수 있었다. 필터의 사용은 0.04  $\mu\text{m}$  나일론 막에 비해서 57%의 결합 감소, 0.1  $\mu\text{m}$  나일론 막에 비해서 85%의 결합 감소, 0.1  $\mu\text{m}$  중공 섬유 UPE (비개질됨)에 비해서 88%의 결합 감소를 초래하였다.

제 2 반도체 제조 라인에서, 0.02  $\mu\text{m}$  임팩트 플러스 PCM 다공성 막과 유사하게 0.05  $\mu\text{m}$  임팩트 플러스 LHVD (비개질된 UPE)를 시험하고, 반도체 웨이퍼 가공 시설은 미국 캘리포니아주 서니베일에 소재한 저페니스 사이언티픽 러버 코퍼레이션(Japanese Scientific Rubber Corp.) (JSR)으로부터 입수가능한 NFC 540 TARC를 갖는다. 미국 캘리포니아주 산 호세에 소재한 KLA-텐코 코퍼레이션으로부터 입수가능한 KLA-텐코 SP1으로 웨이퍼 수준 결함을 측정하였다. 0.02  $\mu\text{m}$  임팩트 플러스 PCM (표면 개질됨)은 0.05  $\mu\text{m}$  임팩트 LHVD 보다 2가지 방식에서 개선되었음이 증명되었다. PCM 필터는 50% 만큼 결합 계수를 감소시켰고 결합 수준에서 랜덤 스파이크의 출현을 제거하였다. 표 2는 상기 평가로부터의 데이터를 포함한다.

**[표 2]**  
**SP1에 의해 측정된 TARC 필름의 웨이퍼 수준 결함 데이터**

필터 명칭	평균 결함 수준	주기적인 스파이크
0.05 $\mu\text{m}$ 임팩트(IMPACT) LHVD	60-70 결함/웨이퍼	250 결함/웨이퍼
0.02 $\mu\text{m}$ 임팩트 플러스(IMPACT PLUS) PCM	30-40 결함/웨이퍼	없음

상기 데이터는 TARC 여과를 위해 친수성, 고 보유성 여과 매체를 선택하는 것의 중요성을 나타낸다. 0.02  $\mu\text{m}$  임팩트 플러스 PCM은 최저 수준의 웨이퍼-상 결함을 제공하고 탑 반사방지 코팅에서 결함 수준에서 랜덤 스파이크의 출현을 방지한다.

## 실시예 2

미크롤리스 코퍼레이션에 의해 제조된 소수성 미세다공성 UPE 막 (카탈로그 넘버 CWAY01)으로부터 표면 개질 UPE 막을 제조하였다. 상기 막은 평균 기공 크기 0.03  $\mu\text{m}$  및 평균 두께 42  $\mu\text{m}$ 를 가졌다.

소수성 0.03  $\mu\text{m}$  UPE 막을 풀고 막 표면 처리를 통과시켜 기공 중 공기 포획을 방지하기 위해서 이소프로필 알콜 (IPA) 이어서 20 중량% 헥실렌 클리콜 및 80% 물 용액으로 순차적으로 예비-습윤시켰다.

헥실렌 글리콜/물 용액 중에 담근 후, 막을 중합성 단량체 및 이르가큐어(Irgacure) 2959 (시바 스페셜티 케미칼 아게 (Ciba Specialty Chemical AG)) 0.3 중량%, 아세톤 10 중량%, N,N-메틸렌비스아크릴아미드 3.5 중량%, 물 86.2 중량%

를 함유한 가교제 혼합물 용액 중에 침지시켰다. 단량체 습윤 막을 폴리에틸렌 (PE) 필름 시트 사이에서 샌드위치시키고 막의 각 면을 총 4 UV 램프를 갖는 UV 램프 "퓨전(Fusion) H 전구 유형"에 노출시키고 이어서 물로 헹구고, 건조하고 코어 상에 감았다.

생성된 막을 물 습윤성, 물 유속, 평균 이소프로필 알콜 (IPA) 포점 및 막 두께에 대해 시험하였다. 결과는 물 습윤 시간 (초): 0.1 초; 물 유속 (ml/분/cm<sup>2</sup>): 1.2 (13.5 psi 차등 압력 및 21°C에서); 두께 42 μm; 평균 IPA 포점 (ASTM 방법 F316-80): 85 psi이었다.

#### 실시예 3

MBAM 4%, DMAM 4%, 아세톤 10%, 이르카큐어 0.75%를 함유한 단량체 용액을 사용하여 실시예 2를 반복하였다. 생성된 막은 하기 특성을 가졌다:

물 습윤 시간 (초): 0.1 초; 물 유속 (ml/분/cm<sup>2</sup>): 1.2 (13.5 psi 차등 압력 및 21°C에서); 두께: 42 μm; 평균 IPA 포점 (ASTM 방법 F316-80): 86 psi.

#### 실시예 4

이 실시예는 본 발명의 복합 다공성 막을 0.04 마이크론 다공성 나일론 6,6 막 및 0.05 마이크론 UPE (Dev)를 포함하는 기질을 갖는 복합 막을 비교한다.

[표 3]

막	단량체 대 가교제 (중량 비)	이온 교환능 (IEC) *** 양이온 교환 (nmol/cm <sup>2</sup> )	이온 교환능 (IEC) *** 음이온 교환 (nmol/cm <sup>2</sup> )
DEV	3 대 1	18.5	20.2
실시예 2	0 대 1	17.8	10.6
실시예 3	1 대 1	17.7	13.1
0.04 μm 나일론 66 (풀 코퍼레이션(Polycorporation) 카탈로그 넘버 MCD 924 UNDEJ)	N/A	18.8	14.4

주석: 양이온 및 음이온 교환능 (iec)는 메틀러 톨레도-(METTLER TOLEDO) DL58 자동적정기를 사용한 적정법으로 측정하였다. 수산화나트륨 및 질산은 용액을 시약으로 사용하여 양이온 및 음이온 iec를 각각 측정하였다.

[표 4]

막	표면 종합체 반복 단위 중 탄화수소 X 대 아미드 -(CO-NR')- 비율	10 중량% 메탄올/물 용액에 의한 막 습윤 시간
DEV	2.9 : 1	< 1초
실시예 2	2.5 : 1	< 1초
실시예 3	2.8 : 1	< 1초
0.04 μm 나일론 66	5.0 : 1	< 1초

X = -CH<sub>2</sub>- 또는 CHR- 또는 -CH<sub>3</sub>

R'는 H 또는 CH<sub>3</sub>

### 실시예 5

이 실시예는 본 발명의 복합 다공성 막과 0.04 마이크론 다공성 나일론 막 및 0.05 마이크론 UPE (Dev)를 포함하는 기질을 갖는 복합 막을 비교한다.

[표 5]

막	단량체 대 가교제 (중량비)	이온 교환능 (ICE) ***	이온 교환능 (ICE) ***
		양이온 교환 (nmol/cm <sup>2</sup> )	음이온 교환 (nmol/cm <sup>2</sup> )
DEV	3 대 1	18.5	20.2
실시예 2	0 대 1	17.8	10.6
실시예 3	1 대 1	17.7	13.1
0.04 μm 나일론 66 (풀 코퍼 레이션 카탈로그 넘버 MCD 924 UNDEJ)	N/A	18.8	14.4

주석: 양이온 및 음이온 교환능 (iec)은 메틀러 틀레도-DL58 자동적정기를 사용한 적정법으로 측정하였다. 수산화나트륨 및 질산은 용액을 시약으로 사용하여 양이온 및 음이온 iec를 각각 측정하였다.

[표 6]

막	표면 종합체 반복 단위 중 탄화수소 X 대 아미드 -(CO-NR')- 비율	10 종량% 메탄올/물 용액에 의한 막 습윤 시간
		< 1초
DEV	2.9 : 1	< 1초
실시예 2	2.5 : 1	< 1초
실시예 3	2.8 : 1	< 1초
0.04 μm 나일론 66	5.0 : 1	< 1초

X = -CH<sub>2</sub>- 또는 CHR- 또는 -CH<sub>3</sub>

R'는 H 또는 CH<sub>3</sub>