(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0083969
(43) 공개일자 2009년08월05일

(51) Int. Cl.
B08B 3/12 (2006.01) *B08B 7/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0009860
(22) 출원일자 2008년01월31일
심사청구일자 2008년01월31일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산 남구 용당동 산 100번지 부경대학교내
(72) 발명자
임권택
부산광역시 부산진구 부암3동 560-20 협성피닉스타운 105-1202
이민영
부산 해운대구 우동 협성프라임빌 101동 1501호
김승호
부산 부산진구 개금1동 554-187

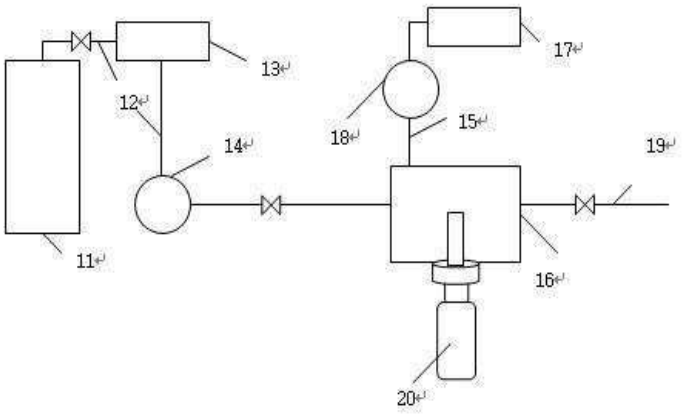
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 초임계이산화탄소 내에서 초음파를 이용한 오염물질의 제거방법

(57) 요 약

본 발명은 환경친화적인 초임계이산화탄소 내에서 오염물질을 효과적으로 제거하는데 유용한 초음파 장비 및 이를 이용하여 초임계이산화탄소 내에서 오염물질을 효과적으로 제거하는 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 초음파 장비를 고압 반응기 내부에 장착하고 초음파 로드의 단면적을 크게 하여 단위시간당 초음파 에너지의 양을 증가시켜 지지체 상부의 오염물질을 제거하므로 세정시간을 단축시키며, 지지체 표면의 미세 패턴을 손상시키지 않고 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도



특허청구의 범위

청구항 1

초임계이산화탄소 내에서 초음파 장비를 이용한 오염물질의 제거 방법은 1) 고압 반응기(16)에 오염물질을 가지는 지지체를 넣고 초음파 장비(20)에 부착된 덮개(2)로 고압 반응기(16)를 밀폐하는 단계; 2) 세정물질이 포함된 초임계 이산화탄소를 고압 반응기(16)에 주입하는 단계 3) 초음파 장비(20)를 이용하여 오염물질을 제거하는 단계; 4) 3)로부터 초임계 유체 혼합물을 분리하는 단계; 5) 순수한 초임계이산화탄소를 사용하여 지지체 상부를 헹구는 단계; 6) 5)로부터 순수한 초임계이산화탄소를 제거하고 오염물질이 제거된 지지체를 분리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 오염물질을 제거하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 초음파 장비는 1)에너지 발생기; 2)고압 반응 용기에 장착할 수 있는 덮개; 3)초음파 진동을 발생시키는 로드를 포함하는 것을 특징으로 하는 오염물질을 제거하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 초음파 진동을 발생시키는 로드는 석영, 사파이어, 탄화규소, 질화붕소 및 탄소유리로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 조합으로 구성되는 것을 특징으로 하는 오염물질을 제거하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 로드는 단면적을 지지체와 유사하게 하여 특정한 부위에 초음파가 집중되지 않고, 고르게 분산되도록 설계되는 것을 특징으로 하는 오염물질을 제거하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 세정물질은 계면활성제, 공용매 및 기타 첨가제이고, 오염물질의 종류에 따라 어느 하나를 사용하거나, 또는 이들을 혼합하거나 또는 순차적으로 사용될 수 있는 것을 특징으로 하는 오염물질을 제거하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 지지체는 반도체 웨이퍼, 알루미늄-알루미늄 산화막 기판, 갈륨 비소 기판, 세라믹 기판, 구리 기판을 포함하는 것을 특징으로 하는 오염물질을 제거하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 오염물질은 물, 수용성 이온, 파티클, 포토레지스트, 반도체의 각 프로세서 과정에서 경화되거나 탄화된 포토레지스트, 에칭과 에싱 잔여물 인 것을 특징으로 하는 오염물질을 제거하는 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 초임계이산화탄소 내에서 초음파 장비를 이용한 오염물질을 제거하는 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 전자부품 등의 제조 분야에서 표면처리, 증착, 접착 또는 스트리핑 등의 전처리 공정 또는 후처리 공정 중 지지체, 특히 전자부품의 고집적 회로에 잔류하는 미세오염물질을 초임계이산화탄소 내에서 초음파 장비를 이용하여 효과적으로 제거하기 위한 세정 방법에 관한 것이다.

<2> 일반적으로 세정은 습식세정과 건식세정으로 분류 되며, 그 중에서도 습식세정은 전자제품 제조분야에서 현재까지 널리 이용되고 있는 실정이다. 습식세정은 각각의 단계마다 오염물질에 맞는 화학물질을 사용하여 연속적으로 오염물질을 제거하는 방식으로서, 산과 알칼리 용액을 다량 사용하여 지지체에 잔류하는 오염물질을 제거한다. 그러나, 이러한 습식세정에 이용되는 화학물질들은 환경에 많은 악영향을 끼치고 있는 것은 물론이고 공정

이 복잡하여 제품단가를 크게 상승시키는 요인일 뿐만 아니라 고집적 회로와 같이 매우 정밀한 부분의 세정에 이용되는 경우, 계면장력으로 인해 미세구조에 대한 오염물 제거가 효과적으로 이루어지지 못한다는 문제점을 가지고 있다.

<3> 이러한 이유로 인해, 무독성이고, 불연성 물질이며, 값싸고 환경 친화적인 물질인 이산화탄소를 용매로 사용하는 건식 세정 방법이 대안으로 제시되었다. 이산화탄소는 낮은 임계온도(31.1 ℃)와 임계압력(73.8 bar)을 가지고 있어 쉽게 초임계 상태에 도달할 수 있으며, 계면장력이 0에 가깝고, 초임계 상태에서 높은 압축성으로 인하여 압력 변화에 따라 밀도 또는 용매세기를 변화시키기 용이하며, 감압에 의하여 가스 상태로 바뀌기 때문에 용질로부터 용매를 간단히 분리할 수 있는 장점이 있다.

배 경 기 술

<4> 하지만 종래의 초임계 건식 세정방법은 초임계 유체에 의해 세정공정을 수행하므로, 지지체에 혼재되어 부착된 무기화합물, 고분자화합물 등과 같이, 초임계 유체에 대해 난용성인 오염물질을 정밀하게 제거하는데 효과적이지 못하였다.

<5> 이에 한국특허 0469339에서는 다양한 이산화탄소용 계면활성제를 개발하고 이를 이용하여 오염물질을 제거하는 방법을 제시하였고, 한국 출원특허 2007-0090730에서는 공용매와 첨가제를 이용하여 고이온주입된 포토레지스트를 제거하는 방법을 제시하였다. 그러나 이러한 세정물질(계면활성제, 공용매 및 첨가제)은 이산화탄소에 대한 용해도가 높지 않을뿐더러 처리 시간이 많이 걸리며 지지체에 잔여물이 남을 경향이 있다.

<6> 또한 한국공개특허 2004-0072990에서는 초임계 유체 및 초음파를 이용한 세정방법을 제시하였지만, 상기 방법은 단순히 초임계 유체와 초음파 장비를 이용함으로 다양한 오염물질들을 효과적으로 완전히 제거하기 어렵고, 또한 초음파 장비를 외부에 장착하여 높은 제거효율을 기대하기 어려웠다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<7> 따라서 본 발명의 목적은 초임계이산화탄소 내에서 세정물질(계면활성제, 공용매 및 첨가제)을 초음파로 단시간에 혼합하여 지지체로부터 오염물질을 효과적으로 제거하는 것이다.

<8> 지금까지 시도된 오염물질의 초임계 건식 세정 방법은 초임계이산화탄소 내에서 계면활성제, 공용매 및 첨가제 등을 단순히 혼합하는 방법이 적용되어 왔다. 그러나 이러한 방법을 적용할 경우, 공용매 및 첨가제의 초임계이산화탄소 혼합물이 오염물질을 완전히 용해하여 제거하기까지 많은 시간이 소요되고, 또한 불용성의 오염물질의 경우에 화학적인 메커니즘 만으로는 효과적인 제거가 어려운 단점이 있다.

<9> 따라서 본 발명에서는 초임계이산화탄소를 이용한 세정방법에 있어서, 고압 반응기 내부에 산업적으로 유용하게 활용되는 초음파 장비를 장착하여, 계면활성제, 공용매 및 첨가제가 이산화탄소에 용해되는 시간을 단축시키고 상기 혼합물의 오염물질에 대한 용해성을 크게 증가시키는 동시에 강한 물리적 진동을 제공함으로서 지지체에 잔여물을 남기지 않고 오염물질 제거 효율이 뛰어난 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제 해결수단

<10> 본 발명은 초임계이산화탄소를 이용한 세정방법에 있어서, 고압 반응기 내부에 초음파 장비를 장착하여, 지지체로부터 오염물질을 제거하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 초임계이산화탄소 내에서 세정물질(계면활성제, 공용매 및 첨가제)과 오염물질의 반응을 초음파에 의해 촉진시키는 동시에 물리적 진동을 제공하여 지지체로부터 오염물질을 효과적으로 제거하는 방법에 관한 것이다.

<11> 비극성 용매인 초임계이산화탄소는 기체와 같이 빠른 확산성을 가지며, 미세한 기공에 침투가 가능하고, 0에 가까운 표면장력을 이용하여 미세한 패턴 내부의 침투가 가능하다. 그러나 초임계이산화탄소 만으로는 극성 물질을 포함하고 있는 오염물질을 용해시킬 수 없기 때문에 오염물질을 용해시킬 수 있는 성분의 세정물질(계면활성제, 공용매 및 첨가제)들을 첨가시켜준다. 이때 초음파를 이용하여 세정물질의 오염물질에 대한 용해 속도를 증가시키고, 또한 지지체 표면에 강한 초음파의 물리적 힘을 제공함으로서 오염물질이 지지체로부터 탈착되는 시간을 줄일 수 있다.

<12> 초음파 장비를 이용한 세정은 캐비테이션에 의한 충격파로 지지체 표면에 부착되어 있는 입자들을 제거하는 물

리적 세정기능이며, 이 현상은 온도와 주파수에 따라 다르며 설비의 구조 및 두께에 따라 같은 주파수에도 달라지는 효과가 있다.

<13> 이에 본 발명에서는 고압 반응기에 초음파 장비를 장착하여 지지체 상부의 오염물질을 제거하는 것이다.

<14> 이 과정에서 혼합 공정에 초음파를 가진하기 위하여 초음파 발생기가 초임계이산화탄소 반응기 내에 함침되고 패턴에 최대한 가깝게 되도록 설계하였으며, 반응기 내부의 온도와 압력은 각각 30 ~ 150 ℃, 2000 ~ 5000 psi 까지 자유롭게 조절되도록 설계 하였다.

<15> 상기에 명시된 방법으로 오염물질을 제거할 경우 초음파가 조사되지 않은 경우의 방법 보다 첨가물의 용해 속도가 빨라지고, 오염물질이 지지체로부터 쉽게 제거되므로 반응시간 단축 및 세정 효과를 향상시킬 수 있다.

<16> 초임계이산화탄소에 가하여 준 강력한 초음파에 의해 이산화탄소, 계면활성제, 공용매 및 첨가제의 혼합물이 오염물질을 잘 용해할 수 있도록 하고, 불용성 오염물질을 지지체 표면으로부터 완전하게 분리하도록 한다.

<17> 초임계 유체 혼합물은 지지체 상부에 부착된 오염물질 제거 및 린스의 목적으로 초임계이산화탄소와 이산화탄소용 계면활성제를 포함하고, 공용매 및 첨가제 등을 사용할 수 있다.

<18> 한편 초임계 유체 혼합물은 온도가 높을수록 높은 세정효과를 나타내며, 온도는 적절하게 조절될 수 있다. 그리고 상술한 다양한 초임계 유체 혼합물은 제거하고자 하는 오염물질의 종류에 따라 어느 하나를 사용하거나, 또는 이들을 혼합하거나 또는 순차적으로 사용될 수 있다.

<19> 초음파 로드는 원형 단면의 크기는 임의적이다. 로드는 초임계이산화탄소와 세정물질들을 균일하게 혼합하고, 미세한 패턴에 손상을 입히지 않는 적합한 형태이면 어떤 형태라도 상관없으므로 원형이 아닌 다른 단면 형태로 디자인 될 수 있다.

<20> 로드는 초음파 에너지를 효과적으로 전달하고 열 오름 현상이 적으며, 패턴에 영향을 끼치지 않는 석영으로 만들어져 있는 것이 바람직하다. 석영으로 이루어진 로드는 대부분의 초임계 건식 세정에 만족스럽게 사용될 수 있지만, 불산을 포함하는 초임계 건식 세정에는 식각 될 수 있다. 따라서 로드는 석영 이외에 사파이어, 탄화규소, 질화붕소, 탄소유리 또는 이들의 조합을 포함하는 것으로 구성될 수 있다.

<21> 초음파 장비(20)는 고압 반응기(16)에 장착될 수 있도록 설계되었다. 도 1에 나타낸 것과 같이 에너지는 압전변환기와 같은 에너지 발생기(1)에서 나오고, 이 에너지는 로드(3)를 통해 고압반응기(16) 내부에 전달된다. 즉, 로드(3)를 통해 고압 반응기(16) 내부로 전달된 에너지는 고압 반응기(16) 내부에 주입된 이산화탄소, 계면활성제, 공용매 및 첨가제를 고주파로 단시간에 혼합될 수 있도록 하고, 이렇게 교반된 초임계 유체 혼합물이 지지체 표면으로부터 오염물질을 제거하는 것이다. 이때 로드(3)는 지지체의 단면적과 유사하게 설계하여 로드(3)를 통해 전달되는 초음파 에너지는 지지체 전면에 미치게 된다. 따라서 초음파 에너지가 지지체 전면에 미침으로써 실질적으로 유효한 세정면적이 확대되고, 단위시간당 초음파 양이 많아져 지지체의 세정 효과를 더욱 높일 수 있게 된다.

<22> 상기와 같이 구성된 초임계이산화탄소 내에서의 초음파 장비를 이용한 오염물질 제거 장치는 도 2에 나타낸 것과 같다. 고압 반응기(16)는 계면활성제, 공용매 및 첨가제 등과 함께 오염물질이 부착된 지지체를 주입한 후 초음파 장비(20)가 장착된 덮개(2)를 이용하여 밀폐한다.

<23> 고압 반응기(16)에 부착되어 소정의 반응온도를 조절 하기 위한 가열기(17), 가열된 유체와 반응기외부를 순환시키는 순환펌프(18), 순환관(15)을 통해 고압 반응기(16) 내부의 온도를 일정하게 유지시킨다.

<24> 그 다음, 이산화탄소공급원(11)으로부터 이산화탄소를 고압의 상태로 주입하기 위한 고압펌프(14)를 이용하여 상기 공급관(12)을 통해 고압 반응기(16)에 이산화탄소를 공급하고 균일한 초임계 유체 혼합물의 제조 및 오염물질을 제거하기 위해 초음파 장비(20)를 작동시킨다.

<25> 오염물이 완전히 제거되면, 남아있는 초임계 유체 혼합물은 벤트 라인(20)을 통해 제거되고, 마지막으로 순수한 초임계이산화탄소를 사용하여 지지체 상부를 헹군 후 초임계이산화탄소를 제거하면, 오염물질이 제거된 지지체를 얻을 수 있다.

효 과

<26> 본 발명은 초음파 장비를 이용하여 초임계이산화탄소와 계면활성제, 공용매 및 첨가제의 혼합물로 단시간에 오염물질을 용해함과 동시에, 지지체 표면로부터 오염물질을 패턴의 무너짐 없이 완벽하게 제거하므로, 종래에 비

해 세정시간을 단축시키고 세정 성능을 향상시키는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<27> 이하에서 본 발명을 예증하기 위한 바람직한 비교예 및 실시예들을 기술한다.

<28> **비교예 1**

<29> **금속 표면의 무기 오염물의 세정**

<30> 고압 반응기(16)에 0.05g의 PEO-*b*-PFPMA(2K-7K) 계면활성제, 물(0.05mL)과 함께 수용성 무기 오염물을 포함하는 금속 지지체(1cm×1cm)를 넣고, 40℃, 5000 psi의 온도와 압력의 이산화탄소를 첨가한다. 이후 고압 반응기(16)에 10분 동안 초임계 유체 혼합물이 오염물을 제거할 수 있도록 교반시킨 후 같은 온도와 압력을 유지 하면서 고압 반응기(16)로부터 3mL/min의 속도로 12mL의 이산화탄소를 흘린 후 10mL/min의 속도로 30mL의 이산화탄소를 흘려주면서 배출시켰다. 이 후 용기내의 이산화탄소를 모두 배출시킨 결과물을 SEM으로 확인한 결과 잔여물이 전혀 없이 깨끗한 금속 표면을 얻을 수 있었다.

<31> **실시예 1**

<32> **초음파 장비를 이용한 금속 표면의 무기 오염물의 세정**

<33> 고압 반응기(16)에 0.05g의 PEO-*b*-PFPMA(2K-7K) 계면활성제, 물(0.05mL)과 함께 수용성 무기 오염물을 포함하는 금속 지지체(1cm×1cm)를 넣고, 40℃, 5000psi의 온도와 압력의 이산화탄소를 첨가한다. 이후 고압 반응기(16)에 초음파 장비(20)를 이용하여 5분 동안 초임계 유체 혼합물이 오염물을 제거할 수 있도록 처리시킨 후 같은 온도와 압력을 유지 하면서 고압 반응기(16)로부터 3mL/min의 속도로 6mL의 이산화탄소를 흘린 후 10mL/min의 속도로 15mL의 이산화탄소를 흘려주면서 배출시켰다. 이 후 용기내의 이산화탄소를 모두 배출시킨 결과물을 SEM으로 확인한 결과 잔여물이 전혀 없이 깨끗한 금속 표면을 얻을 수 있었으므로 초음파 세정 장비를 사용하여 시간 단축 및 초임계이산화탄소의 손실을 줄일 수 있었다.

<34> **비교예 2**

<35> **공용매/초임계이산화탄소에서의 포토레지스트의 제거**

<36> 공용매로 테트라하이드로퓨란/모노에탄올아민(1:1 혼합용액)을 이산화탄소 내에서 15% 농도로 첨가하고, 반응온도 40℃, 압력 3000psi에서 120초 동안 포토레지스트의 제거효율을 실험 한 결과 50%의 제거효율을 얻을 수 있었다.

<37> **실시예 2**

<38> **초음파 장비를 이용한 공용매/초임계이산화탄소에서의 포토레지스트의 제거**

<39> 상기 비교예 1에서 사용된 웨이퍼와 동일하게 제작된 웨이퍼를 사용하였으며, 초음파를 이용하여 공용매로 테트라하이드로퓨란/모노에탄올아민(1:1 혼합용액)을 이산화탄소 내에서 15% 농도로 첨가하고, 반응온도 40℃, 압력 3000psi에서 120초 동안 포토레지스트의 제거효율을 실험 한 결과 80%의 제거효율을 얻을 수 있었고, 50%의 세정 효율은 30초 이내에 얻을 수 있었다.

<40> **비교예 3**

<41> **공용매/초임계이산화탄소에서의 경화된 포토레지스트의 제거**

<42> 공용매 테트라하이드로퓨란/아세톤/모노에탄올아민 혼합 용액을 이산화탄소 내에서 15% 농도로 첨가하고, 첨가제 포름산/아세트산 혼합용액을 이산화탄소 내에서 1% 농도로 첨가하며, 온도 70℃, 압력 3000psi의 초임계이산화탄소를 이용하여 120초 동안 접촉시킨, 반도체 프로세스 과정에서 표면이 경화된 포토레지스트의 제거 실험 결과는 80%의 제거효율을 얻을 수 있었다.

<43> **실시예 3**

<44> **초음파 장비를 이용한 공용매/초임계이산화탄소에서의 경화된 포토레지스트의 제거**

<45> 상기 비교예 1에서 사용된 웨이퍼와 동일하게 제작된 웨이퍼를 사용하였으며, 초음파를 이용하여 공용매 테트라하이드로퓨란 /아세톤/모노에탄올아민 혼합 용액을 이산화탄소 내에서 15% 농도로 첨가하고, 첨가제 포름산/아세트산 혼합용액을 이산화탄소 내에서 1% 농도로 첨가하며, 압력 3000psi와 온도 70℃에서의 초임계이산화탄소

를 이용하여 120초 동안 접촉시킨, 반도체 프로세스과정에서 표면이 경화된 포토레지스트의 제거 실험 결과는 99%의 제거효율을 얻을 수 있었고, 80%의 세정 효율은 80초 이내에 얻을 수 있었다.

도면의 간단한 설명

<46> 도 1은 본 발명에 따른 초음파 장비를 도시한 평면도

<47> 도 2는 본 발명에 따른 초임계 이산화탄소 내에서 초음파 장비를 이용해 오염물질을 제거하는 장비를 도시한 평면도

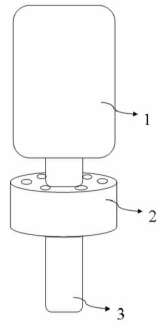
<48> *도면의 주요부분에 대한 부호의 설명*

<49> 1: 에너지 발생기, 2: 고압 반응기 덮개, 3: 초음파 로드,

<50> 11: 이산화탄소 공급 수단, 12: 이산화탄소 공급 라인, 13: 응축기, 14: 고압펌프, 15: 온도 조절 라인, 16: 고압 반응기, 17: 온도조절장치, 18: 온도조절용 순환펌프, 19: 벤트라인, 20: 초음파 장비

도면

도면1



도면2

