

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 15/00 (2006.01)

B01J 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480023551.4

[45] 授权公告日 2008年10月1日

[11] 授权公告号 CN 100421778C

[22] 申请日 2004.6.18

[21] 申请号 200480023551.4

[30] 优先权

[32] 2003.6.20 [33] JP [31] 176139/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/008967 2004.6.18

[87] 国际公布 WO2004/112952 日 2004.12.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.17

[73] 专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 永井隆文 藤井和久 浅井英明

[56] 参考文献

JP2001121094A 2001.5.8

JP2000138156A 2000.5.16

CN1181989A 1998.5.20

CN1210922A 1999.3.17

审查员 武立民

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

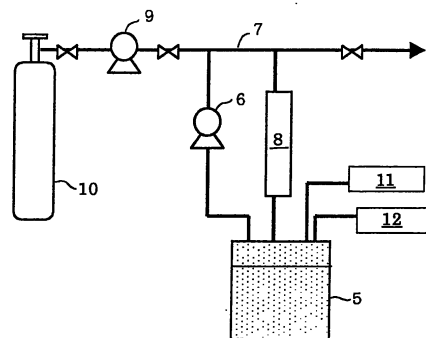
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称

表面活性剂的回收方法

[57] 摘要

本发明涉及一种从含有至少一种表面活性剂的水-二氧化碳体系中回收表面活性剂的方法，其中通过使所述体系与脱水剂相接触，以去除水并回收二氧化碳。另外，本发明涉及一种方法，其特征在于，在循环管道中安装用以选择性地去除目标去除物的装置，所述管道中循环的是含有二氧化碳、与二氧化碳相容的表面活性剂和/或助溶剂以及目标去除物的混合体系；使所述混合体系循环；选择性地去除加入在所述表面活性剂和/或助溶剂中的所述目标去除物。



1. 一种从含有至少一种表面活性剂、水和二氧化碳的水-二氧化碳体系中回收表面活性剂的方法，

所述方法包括使所述水-二氧化碳体系与脱水剂接触以脱水的步骤。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述水-二氧化碳体系是通过向水和二氧化碳的两相体系中加入至少一种表面活性剂而制得的胶束、乳状液或均一分散系。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，所述水-二氧化碳体系包含非表面活性剂组分，将该组分与水一同吸附去除或与水分别吸附去除。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，所述表面活性剂是含氟的表面活性剂。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，采用含氟的表面活性剂和不含氟的表面活性剂作为表面活性剂，回收这些表面活性剂的混合物。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中还含有助溶剂。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，所述二氧化碳是液态、亚临界或超临界的二氧化碳。

8. 一种回收和再利用表面活性剂的方法，

所述方法包括以下步骤：在至少一种表面活性剂的存在下，在液态、亚临界或超临界的二氧化碳与电解质的水溶液体系中进行电化学反应；使反应后的溶液脱水；回收和再利用含有表面活性剂的二氧化碳。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其中，所述的电化学反应是电镀。

10. 一种回收表面活性剂的方法，

所述方法包括以下步骤：将精密机械元件或半导体晶片用水-二氧化碳体系清洗、干燥或脱水，所述的水-二氧化碳体系包含至少一种表面活性剂、水和液态、亚临界或超临界的二氧化碳；使该水-二氧化碳体系与脱水剂相接触而脱水。

11. 一种方法，包括以下步骤：在循环管道中安装用以选择性地去除目标去除物的装置，所述管道中循环的是含有二氧化碳、与二氧化碳

相容的表面活性剂和/或助溶剂以及目标去除物的混合体系；使所述混合体系循环；选择性地去除加入在所述表面活性剂和/或助溶剂中的所述目标去除物。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其中，所述目标去除物是水、无机盐或抗蚀剂残余物。

13. 如权利要求 11 所述的方法，其中，所述目标去除物是可在清洗时去除的污染物。

14. 如权利要求 11~13 任意一项所述的方法，其中，所述二氧化碳是超临界、亚临界或液态的二氧化碳。

15. 如权利要求 11 或 12 所述的方法，其中，所述目标去除物是水，所述去除装置中填充有脱水剂。

16. 一种从含有二氧化碳和表面活性剂的高压流体中去除目标去除物的装置，

所述装置上安装有：高压装置，该高压装置中导入了二氧化碳、表面活性剂和目标去除物或含有目标去除物的物质；循环泵，用以使含有二氧化碳、表面活性剂和目标去除物的高压流体在循环管道中循环；去除装置，位于循环管道中，用以去除目标去除物，

所述装置用来在所述去除装置中选择性地去除不溶于二氧化碳的目标去除物，所述目标去除物是通过所述表面活性剂以胶束、乳状液或均一分散系的形式被加入到高压流体中的。

表面活性剂的回收方法

技术领域

本发明涉及一种环保技术，所述环保技术是，在使用表面活性剂的化学方法中，对使用后的表面活性剂进行回收与再利用。具体来讲，本发明涉及一种对使用后的表面活性剂进行回收的技术，所述表面活性剂是在采用液态、亚临界或超临界二氧化碳作为替代溶剂时所必需的。

此外，本发明还涉及一种技术，该技术采用表面活性剂或助溶剂，从不能与该极性溶剂均匀混合的溶剂中去除例如水、无机盐等极性物质、聚合物、蚀刻残余物以至污染物。

背景技术

随着公众对环境问题关注的增加，人们对化学物质的安全性有所顾虑。在这种潮流中，有一种采用环境负荷低的二氧化碳等替代溶剂来取代有机溶剂的技术，这种技术的开发已经取得进步。然而，由于二氧化碳的低极性等特性，使得它与水等极性物质、聚合物及污染物的可混合性非常差。为解决可混合性的问题，有人提出采用亲二氧化碳的表面活性剂，而且已经在积极地进行表面活性剂和使用该表面活性剂的新系统的开发。已知的表面活性剂的例子有聚氧化烯、聚硅氧烷和有机氟化合物。在这些表面活性剂中，氟化物的性能最为优良。然而，氟化物通常比较昂贵且难以处置，比另外两种化合物会造成更严重的环境负担。所以，开发一种再利用氟化物的方法是一个巨大的挑战。虽然目前氟化物的开发及结合采用这种氟化物和超临界二氧化碳的系统的开发已经取得进步，但是还没有回收该表面活性剂的有效技术。目前，仅有的已知方法是，通过压力控制来降低该表面活性剂的溶解性，以便沉淀并回收该表面活性剂 (*J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 11902; *Chem. Eng.*, 2000, 72)。

实际上，目前公开的表面活性剂分离和回收方法的目的是，从含有

表面活性剂的水溶液中清除难以进行废水处理的表面活性剂。下文给出了这种现有技术的例子。然而，目前还没有本发明人所希望的以下方法，在这种方法中，可以从水分散在二氧化碳中的反相胶束乳状液中仅回收表面活性剂，所回收的表面活性剂的纯度满足再利用的要求。而且，也没有关于以下系统的技术，该系统可有效回收和再利用液态、亚临界或超临界二氧化碳的高压系统中的表面活性剂。

回收表面活性剂的现有方法列举如下：

1. 通过盐析或者添加吸附剂或絮凝剂来沉淀表面活性剂

这种方法要求通过清除盐或絮凝剂来纯化表面活性剂（日本专利 2881384；日本未审查专利公开 2000-093944）。

2. 通过蒸发去除水

这种方法所用能量大，花费时间长，而且不能回收得到高纯度的表面活性剂。而且，这种方法不能用于超临界二氧化碳装置（日本未审查专利公开 1993-140779 和 1996-164301）。

3. 离心分离

离心分离后含有杂质的表面活性剂还必须通过其他方法予以纯化。而且，不能完全去除水。这种方法花费时间长而且需要离心分离装置。这种方法不能用于超临界二氧化碳装置（日本专利 3382462）。

4. 通过分离膜进行分离（超滤膜、反渗透膜、离子交换膜）

这种方法需要昂贵的膜分离装置。采用超滤膜或反渗透膜都不能完全去除水（只能得到表面活性剂的浓缩水溶液）。离子交换膜不适合用于非离子表面活性剂。对于离子表面活性剂，需要一种将吸附到膜上的表面活性剂萃取出来的步骤。而且，有机膜在超临界二氧化碳中的耐用性存在问题（日本未审查专利公开 1998-230149、2002-058966、1993-317654、2002-059160 和 1996-020611）。

5. 通过冷却来沉淀表面活性剂

这种方法需要用于冷却的能量，而且花费时间长。由于杂质也沉淀为固体，这就必须一个纯化表面活性剂的步骤（日本未审查专利公开 2000-210679 和 1996-155205）。

6. 通过采用电场来中和表面活性剂的电荷，将水和含有表面活性剂的油性组分分离

这种方法难以用于非离子表面活性剂，而且此方法需要电解装置，而且操作复杂而费时。这种方法难以用于超临界二氧化碳装置（日本专利 3358786 和日本未审查专利公开 1997-164303）。

7. 将温度升高至浊点以上以降低表面活性剂的水溶性，由此进行分离

这种方法花费时间长，还必须分离杂质。而且，不可能完全去除水（日本未审查专利公开 1999-033505、1994-063534、1993-269456、1996-332305 和 2003-088879）。

随着抗蚀剂图案的细微化，人们注意到一个问题，即，当用水洗涤该抗蚀剂图案后进行干燥时，由于水的毛细作用力而引起图像的塌缩。特别是，当半导体装置的线宽为约 80 nm 时，图案容易发生塌缩，当线宽为 65 nm 或更细时，更容易出现图案的塌缩。

为了避免图案塌缩，有人提出一种使用超临界二氧化碳的方法作为干燥细微图案的方法。然而，由于抗蚀剂由聚合物制成，如果用高压二氧化碳处理该抗蚀剂，则所述抗蚀剂会发泡和由于吸水而变形。已经知道，为防止这种现象，在用液态二氧化碳脱水后，必须进行干燥（生津等，超临界流体的最新应用技术，NTS, 307-324 页；大竹等，表面，2002 年，40 卷，第 10 号，360 页；J. Vac. Sci. Technol. B18(2), 780-784(2000); Proceedings of SPIE, Vol. 5037(2003))。迄今为止，还没有可以在二氧化碳呈液态的压力范围内使水可溶的表面活性剂。虽然已经研究了将超临界二氧化碳用于除抗蚀图案的干燥以外的半导体的处理中，但是，即便是对于现有的高性能的表面活性剂来说，为了在二氧化碳中溶解数个百分比的水，也必须采用约 300 atm (大气压) 的压力，这存在操作的安全性和装置成本两方面的问题。此外，回收方法存在很多问题，而且还有不得不使用大量昂贵的表面活性剂的问题。如上所述，在 100~150 atm 或低于该大气压的实用压力下，采用少量的助溶剂很难处理二氧化碳中的极性表面活性剂和聚合物。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种再利用表面活性剂的技术，该技术不必从含有该表面活性剂的水-二氧化碳体系中将表面活性剂与二氧化碳分离。

本发明的另一个目的是提供一种方法，该方法对具有细微图案的精密机械元件或半导体晶片进行清洗、干燥或脱水，而不会导致细微图案的塌缩。

本发明的另一个目的是提供一种技术，该技术是选择性地去除混合体系中的目标去除物，所述混合体系中含有二氧化碳、与二氧化碳相容的表面活性剂和/或助溶剂和目标去除物。

为解决上述问题，必需减少表面活性剂的用量，在高压超临界二氧化碳体系中再利用该表面活性剂的同时，仅除去目标去除物，例如水。这样可以减少使水溶于二氧化碳而必需的表面活性剂的量，而且，可以采用低压二氧化碳进行处理（为了增加二氧化碳中表面活性剂的量，需要高压）。迄今为止，为了从超临界二氧化碳中回收表面活性剂，必须采用一种费时且复杂的方法，在这种方法中，通过压力控制降低了所述表面活性剂的溶解性，沉淀后分离该表面活性剂，将该表面活性剂再次溶解后进行再利用。所以，这种方法还不能实际应用。

有文献报道了一种方法（日本未审查专利公开 2001-247519），在该方法中，对于以超临界二氧化碳作为替代溶剂的酯化反应中所产生的副产物水，在存在脱水剂并保持高压下除去该副产物水，从而提高了目标化合物的收率。

鉴于这种认识，本发明人完成了一种方法，采用该方法，可以通过吸附剂等从超临界二氧化碳体系中去除除表面活性剂以外的物质，仅该表面活性剂溶于二氧化碳，可以直接这样进行再利用。

另外，本发明人发现，可以清洗和干燥半导体制造中的抗蚀剂图案和蚀刻图案，而不会使图案塌缩。这类技术可以应用于 MEMS 和微型机械的制造。此外，这类操作可以在低压二氧化碳中采用少量的表面活性

剂和助溶剂来进行。

本发明涉及如下方法。

1. 一种从含有至少一种表面活性剂、水和二氧化碳的水-二氧化碳体系中回收表面活性剂的方法，

所述方法包括使所述水-二氧化碳体系与脱水剂接触以脱水的步骤。

2. 如第 1 项所述的方法，其中，所述水-二氧化碳体系是通过向水和二氧化碳的两相体系中加入至少一种表面活性剂而制得的胶束、乳状液或均一分散系。

3. 如第 1 或 2 项所述的方法，其中，所述水-二氧化碳体系包含非表面活性剂组分，将该组分与水一同吸附去除或与水分别吸附去除。

4. 如第 1、2 和 3 任一项所述的方法，其中，所述表面活性剂是含氟的表面活性剂。

5. 如第 1、2 和 3 任一项所述的方法，其中，采用含氟的表面活性剂和不含氟的表面活性剂作为表面活性剂，回收这些表面活性剂的混合物。

6. 如第 1~5 任一项所述的方法，其中采用助溶剂（夹带剂）。

7. 如第 1~6 任一项所述的方法，其中，所述二氧化碳是液态、亚临界或超临界的二氧化碳。

8. 一种回收和再利用表面活性剂的方法，

所述方法包括以下步骤：在至少一种表面活性剂的存在下，在液态、亚临界或超临界二氧化碳与电解质的水溶液体系中进行电化学反应；使反应后的溶液脱水；回收和再利用含有表面活性剂的二氧化碳。

9. 如第 8 项所述的方法，其中，所述的电化学反应是电镀。

10. 一种回收表面活性剂的方法，

所述方法包括以下步骤：将精密机械元件或半导体晶片用水-二氧化碳体系清洗、干燥或脱水，所述的水-二氧化碳体系包含至少一种表面活性剂、水和液态、亚临界或超临界二氧化碳；使该水-二氧化碳体系与脱水剂相接触而脱水。

11. 一种方法，包括以下步骤：在循环管道中安装用以选择性地去除

除目标去除物的装置，所述管道中循环的是含有二氧化碳、与二氧化碳相容的表面活性剂和/或助溶剂以及目标去除物的混合体系；使所述混合体系循环；选择性地去除加入在所述表面活性剂和/或助溶剂中的所述目标去除物。

12. 如第 11 项所述的方法，其中，所述目标去除物是水、无机盐、抗蚀剂残余物或污染物。

13. 如第 11 或 12 项所述的方法，其中，所述二氧化碳是超临界、亚临界或液态的二氧化碳。

14. 如第 11~13 任一项所述的方法，其中，所述目标去除物是水，所述去除装置中填充有脱水剂。

15. 一种从含有二氧化碳和表面活性剂的高压流体中去除目标去除物的装置，

所述装置上安装有：高压装置，该高压装置中导入了二氧化碳、表面活性剂和目标去除物或含有目标去除物的物质；循环泵，用以使含有二氧化碳、表面活性剂和目标去除物的高压流体在循环管道中循环；去除装置，位于循环管道中，用以去除目标去除物，

所述装置用来在所述去除装置中选择性地去除不溶于二氧化碳的目标去除物，所述目标去除物是通过所述表面活性剂以胶束、乳状液或均一分散系的形式被加入到高压流体中的。

附图说明

图 1 显示了一个高压测定装置，该装置配置有填充有脱水剂的柱，所述脱水剂用以去除系统中的水。在图 1 中，5 是高压装置，6 是循环泵，7 是循环管道，8 是去除目标去除物（水）的去除装置（填充有脱水剂的柱），9 是送液泵，10 是二氧化碳储罐，11 是压力计，12 是温度计。

图 2 是抗蚀剂干燥系统的示意图。脱水剂去除冲洗液，表面活性剂和二氧化碳返回至装置。在图 2 中，1 是带有抗蚀剂晶片，2 是冲洗液，3 是表面活性剂，4 是胶束（由冲洗液和表面活性剂组成），5 是高压超临界二氧化碳装置，6 是循环泵，7 是循环管道，8 是目标去除物（水）的

去除装置（填充有脱水剂的柱）。

图 3 显示了 SEM（扫描电子显微镜）观测的结果。图 3(a)显示了实施例 3~4 的结果。在图 3(a)中，图案没有连接在一起。在图 3(b)中，显示了比较例 6 的结果。在图 3(b)中，相邻的图案都连接在一起。

具体实施方式

下面详细描述本发明。

在本发明的一个优选实施方案中，使含有水和二氧化碳（液态、亚临界或超临界）的水-二氧化碳体系与脱水剂接触以去除水，然后回收表面活性剂。

在本发明所述的水-二氧化碳体系中，二氧化碳和水不相容。一旦使水和二氧化碳相接触，它们就形成两个相。在本发明中，优选采用液态、亚临界或超临界的二氧化碳。

所述水-二氧化碳体系中水的量通常约为 0.01 重量%到约 99.9 重量%，优选或约 1 重量%到约 90 重量%。

此处的助溶剂是指亲水性的有机溶剂，该溶剂与二氧化碳和例如水等极性物质以及高分子量的化合物都具有亲和性。助溶剂的例子有：甲醇、乙醇、丙醇等醇类；乙二醇、丙二醇；甘醇二甲醚等醚类；乙酸、丙酸等低级羧酸；二甲基甲酰胺等酰胺类；二甲亚砜等低级亚砜类；碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等环状碳酸酯；碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等直链碳酸酯；丙酮、甲乙酮等低级酮类；乙腈等腈类；乙酸等低级羧酸。

表面活性剂的例子有阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂等。可以使用一种或多种这样的表面活性剂。优选的表面活性剂是非离子表面活性剂。具体的例子有聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物等聚氧化烯类（嵌段）共聚物、多元醇、多元醇酯、多元醇醚等或者氟烷基聚乙二醇、聚硅氧烷等。具体来讲，在二氧化碳中的溶解性越高，就越优选。而且，优选含氟的表面活性剂，特别优选非离子含氟表面活性剂。这些表面活性剂可以与互不相容的水和二氧化碳相混合，并且以使系统中的部分水和二氧化碳混

合所必须的量就能充分发挥作用。

此处特别优选的含氟的表面活性剂的例子是含有全氟聚醚基作为疏水基和聚氧化烯基作为亲水基的非离子表面活性剂。

阴离子表面活性剂的例子有烷基羧酸盐和烷基磺酸盐等。具体来讲，均为含氟的表面活性剂的全氟聚醚羧酸铵、全氟辛酸铵、全氟己酸铵、全氟己磺酸钠等在二氧化碳中的溶解性高，它们的效果好。

除了含氟的表面活性剂，表面活性剂的例子还包括通常所用的烃类表面活性剂和硅氧烷类表面活性剂。用在二氧化碳中时，理想的是硅氧烷类表面活性剂和含有聚氧化烯基的表面活性剂。

本发明的溶剂体系在不含表面活性剂时是一个两相体系。由于添加了表面活性剂，它就成为了胶束（胶束结构）、乳状液、分散液等形式。

脱水剂的例子有分子筛、沸石、五氧化二磷、氯化钙、硫酸镁等。还可以使用多种其他脱水剂。

除表面活性剂外的其他组分的例子有电解质（碱金属、碱土金属及过渡金属的氯化物、溴化物、碘化物等卤化物、硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐等有机酸盐以及氧化物、氢氧化物等）；陶瓷颗粒；金属颗粒；蛋白质、脂质等生物物质等。

在本发明另一个优选实施方案中，在循环管道中安装用以选择性去除目标去除物的装置，所述管道中循环的是含有二氧化碳、可溶于二氧化碳的表面活性剂和目标去除物的混合体系；通过使该混合体系循环，选择性地去除加入到所述表面活性剂中的目标去除物。

上面所述的表面活性剂可有利地用作可溶于二氧化碳的表面活性剂。

目标去除物的例子有水、无机盐、抗蚀剂残余物、污染物，特别是附着在衣物上的可以通过清洗去除的污染物。

无机盐的例子有碱金属（Na、K、Li 等）、碱土金属（Ca、Mg、Ba 等）、过渡金属等金属的硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、卤化物（Cl、Br、F、I）盐等。

抗蚀剂包括常用于半导体和微型机械的制造中的多种抗蚀剂。抗蚀

剂残余物包括来自该抗蚀剂和用于干蚀刻的蚀刻剂的残余物。采用 N-甲基吡咯烷酮等去除剂可去除这些残余物。

可在清洗衣物时去除的污染物的例子有有机染料、果汁、油性墨水、皮脂、饮料、来自食物和饮料的污渍等。

上述的脱水剂可有利地用作去除剂，以选择性地去除水。

用以选择性地去除抗蚀剂残余物的去除剂的例子有中性氧化铝等。

用以选择性地去除无机盐的去除剂的例子有硅胶等。

用以选择性地去除污染物（特别是通过清洗可以去除的附着在衣物上的污染物）的去除剂的例子有硅胶等。

采用非离子表面活性剂时，为了从形成于二氧化碳中的水-二氧化碳胶束中仅回收和再利用表面活性剂，将一个填充有脱水剂的柱与高压系统相连接，通过脱水用的循环泵来循环高压流体。

图 1 显示了一种装置的例子，该装置可用来去除系统中的水并回收表面活性剂。

在通过去除二氧化碳中的水来回收表面活性剂时，或在去除无机盐、污染物等时，不会造成图案塌缩等问题的压力范围可以是约 50 atm 到约 300 atm，且优选约 50 atm 到约 150 atm。

如果该体系中存有金属离子，则通过结合采用脱水剂与离子交换树脂或离子交换膜，可以仅去除水和离子，并回收和再利用表面活性剂。此处所用的离子交换树脂的例子有 Amberlites IR-120 和 200、XT-1000 和 5000、IRA-400 和 900 等，但并不限于此。如果采用这些树脂以外的化合物，则利用吸附剂和二氧化碳中的表面活性剂的溶解度和吸附性的差异，可以仅回收二氧化碳中的表面活性剂。

如果采用阴离子表面活性剂，则可以采用阳离子交换型离子交换树脂来仅回收表面活性剂，如果用的是阳离子表面活性剂，则可以采用阴离子交换型离子交换树脂来仅回收表面活性剂。

而且，该方法不但可用于二氧化碳，还可用于从使用普通有机溶剂的反相胶束型乳状液中回收表面活性剂。

这种乳状液可用于下文所述的化学方法，本发明大大提高了这些化

学方法的效率。

1. 萃取（天然物的萃取和废水处理）
2. 清洗（特别是精密机械元件或半导体晶片的清洗、干燥和脱水，以及衣物的清洗）
3. 分析（定性和定量分析）
4. 化学反应（低分子合成、高分子合成和高分子加工）
5. 材料合成（微粒和纳米处理材料）
6. 表面处理（电镀）

在本发明的另一个优选实施方案中，可以采用超临界、亚临界或液态的二氧化碳，如下文所述来进行 MEMS、微型机械等精密机械元件、半导体晶片等的清洗和干燥。

如图 2 所示（抗蚀剂干燥系统），使用在二氧化碳中与二氧化碳及不易溶于二氧化碳的化合物（水、极性化合物、聚合物等，特别是水）均具有相容性的化合物（表面活性剂或助溶剂等），在二氧化碳中形成胶束来分散不易溶于二氧化碳的化合物。

2. 在该系统中安装柱，该柱中填充有吸附不易溶于二氧化碳的化合物的材料。

3. 通过使所述系统循环，不易溶于二氧化碳的化合物被吸附在吸附剂上而得以去除。

此时，表面活性剂在溶解于二氧化碳中的状态直接进行循环，以便继续发挥增强极性物质等在二氧化碳中的溶解度的功能。

在图 2 所示的系统中，理想的是采用在低压下溶于二氧化碳的表面活性剂。虽然一次溶于表面活性剂的水（目标去除物）的量较少，但当结合采用脱水（目标去除物的去除）处理时，处理时间会显著缩短，所述脱水处理中采用去除装置来使高压流体往复循环。而且当表面活性剂的用量减少时它也能发挥作用。

按照上述方法，在二氧化碳中处理通常不能一次溶于二氧化碳中的量的极性物质等，然后将其去除。这种技术的优点是，例如：

1. 二氧化碳中处理量增加。

2. 可以减少处理所必需的表面活性剂和助溶剂的量（两者都会造成环境负担）。

3. 可以缓和处理所需的二氧化碳的温度和压力条件（有利于降低装置成本并提高操作的安全性）。

4. 一个巨大的优点是可以在低压下去除水，因为抗蚀剂由聚合物组成，二氧化碳在高压下发泡会导致抗蚀剂变形。

在用于 MEMS、微型机械等精密机械元件、半导体晶片等的清洗和干燥的系统中，所用的压力范围为约 50 atm 至约 150 atm（优选 100 atm 或低于 100 atm）。因为低于 70 atm 时存在气体和液体共存的压力范围，所以可以通过将液体部分与循环管道相连接来使用二氧化碳。压力低于 50 atm 时，二氧化碳大多数处于气体状态，这是不实用的。优选的压力范围是约 50 至约 150 atm，更优选约 70 atm 至约 100 atm。

用途

本发明用于洗涤和干燥细微的抗蚀剂图案，并且在 MEMS（微型机械）制造中进行洗涤和洗涤液的干燥。

从蚀刻耐受的角度考虑，据推测今后也需要 300 nm 的抗蚀剂厚度。容易推断，在半导体是 30 nm 的图案的时代，纵横比将约为 10。根据非专利文献 2 中用水清洗所引起的图案塌缩的数据，计算出在宽度为 30 nm 纵横比为 10 的图案中不会引起图案塌缩的清洗剂的表面张力，当表面张力为水的表面张力的 1/10 或低于 1/10 时能够防止图案塌缩。根据非专利文献 3，表面活性剂浓度为 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mol% 时，水和二氧化碳间的界面张力约为水自身的表面张力（水的表面张力为 70 nN/m）的 1/35 至约 1/20。本说明书的实施例中所用的表面活性剂的浓度为 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mol%， 10^{-4} mol% 的浓度足以干燥 30 nm 的图案。此外， 10^{-3} mol% 的浓度可用于约 10 nm 的细微抗蚀剂图案。而且，浓度为约 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mol% 的表面活性剂实际上使界面张力消失。特别是，由于含氟的表面活性剂在二氧化碳中具有高的溶解性，所以可以用大多数含氟的表面活性剂来避免由于水的表面张力而引起的图案塌缩。这种假定对于例如 MEMS 等细微金属结构的构造是成立的。由比抗蚀剂更坚硬的材料制成的细微结构可被制作成

具有高的纵横比。具体来讲，当表面活性剂浓度为 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mol% 时，可以制造出宽度为 $0.1 \mu\text{m}$ 、纵横比为 100 的结构，而没有图案的塌缩。

根据本发明，易于从含水和二氧化碳的溶剂体系中回收表面活性剂，以便进行再利用。而且，将二氧化碳用作替代溶剂，可以在实用的低压力下，用少量的助溶剂和表面活性剂来进行细微结构的精细洗涤和干燥。

下文给出了实施例以便更详细地说明本发明；然而，本发明的范围并不局限于这些实施例。

实施例 1

将一个不锈钢柱 ($6 \phi \times 50 \text{ mm}$) 与设有窗口的压力室 (30 mL) 系统相连。所述柱中填充有 750 mg 预干燥的 3A 分子筛。

将含氟的表面活性剂 $\text{F}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ (440 mg, 相对于二氧化碳为 1.4 重量%) 和 260 mg 水加入该装置。然后将二氧化碳导入该装置，在 50°C 达到 100 atm (在这种条件下，胶束形成时溶解的水量为 180 mg)。采用循环泵使该系统中的内容物循环并观察 10 个小时。肉眼观察确认该系统没有未溶解的残余的水 (可以理解，采用分子筛将该系统所含的水去除)。试验后，用 300 mg 甲醇洗涤柱中的 3A 分子筛。干燥该清洗液后，通过波谱分析 (NMR, IR) 证实，所述表面活性剂几乎没有被分子筛吸附。

实施例 2

将两个不锈钢柱 (每个为 $6 \phi \times 50 \text{ mm}$) 与设有窗口的压力室 (30 mL) 系统相连。每个柱中填充有各 500 mg 预先转换的 Amberlite IR-120 和 IRA-400。将含氟的表面活性剂 $\text{F}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_3$ (440 mg, 相对于二氧化碳为 1.4 重量%) 和 100 mg 1% 的盐水加入该装置。然后将二氧化碳导入该装置，在 50°C 达到 150 atm。采用循环泵使该系统中的内容物循环 10 个小时。试验后，用 300 mg 甲醇洗涤柱中的 Amberlite。干燥该清洗液后，通过波谱分析 (NMR, IR) 证实，所述表面活性剂几乎没有被 Amberlite 吸附。

上述结果表明，使用吸附剂可有效地回收胶束中的表面活性剂。

实施例 3

1. 水分去除试验

使 500 mg 表面活性剂 $F-(CF(CF_3)CF_2O)_3COO(CH_2CH_2O)_5CH_3$ 和 500 mg 水在设有观察窗（蓝宝石）的高压装置（体积：38 mL）中静置。将二氧化碳导入该装置，使得在 50°C 达 130 atm。将填充有 6 g 预干燥的 3A 分子筛的柱安装在所述装置系统中。在搅拌下，采用循环泵以 6 ml/min 使该装置中的内容物循环 1 小时，以便使内容物达到透明、均匀的状态（表明表面活性剂使水均匀地分散在二氧化碳中）。

2. 水分去除试验 2

使 44 mg 表面活性剂 $F-(CF(CF_3)CF_2O)_3COO(CH_2CH_2O)_5CH_3$ 和 500 mg 水在上述“1”所用的装置中静置。导入二氧化碳，直到在 30°C 达 88 atm。采用循环泵以相同的方式使内容物循环 2 小时，使所述内容物变得透明（也就是说，没有进入表面活性剂中的水分被分子筛被完全去除了）。

3. 水分去除试验 3

使 85 mg 异丙醇和 500 mg 水在上述“1”所用的装置中静置。充入二氧化碳，直到在 40°C 达 115 atm。以相同的方式使内容物循环 1 小时，使所述内容物变得均匀。

上述水分去除试验的结果表明，通过使用表面活性剂，大大增加了可以从二氧化碳中去除的水分的量，而且可以显著地缓和去除水分所需的温度和压力条件。

4. 抗蚀剂图案的干燥

用全氟辛酸铵水溶液将具有 70 nm 图案的晶片（每条边为 1 cm）浸湿，然后用水冲洗 5 次，所述图案采用 EB 法由 Nippon Zeon Co., Ltd. 的抗蚀剂 ZEP520（厚度：350 nm）形成。由此该抗蚀剂图案之间的空隙充满了水。将该样品在实施例所用的装置中静置，在其中加入 50 mg $F-(CF(CF_3)CF_2O)_3COO(CH_2CH_2O)_5CH_3$ 。充入二氧化碳，直到在 30°C 达 88 atm。在这种条件下，使内容物循环 2 小时（确认内容物已变得透明）。在相同条件下，使二氧化碳以 5 ml/min 的循环速率在系统中循环，萃取所述表面活性剂 10 分钟，该系统安装有如图 2 所示的填充硅胶的脱水柱。SEM 观测证实，该晶片样品上的图案没有发生塌缩，而且该图案被干燥

了。图 3(a)显示了 SEM 的观测结果。

比较例 1

在没有在装置中安装充有 3A 分子筛的柱的系统中，采用 500 mg $F-(CF(CF_3)CF_2O)_3COO(CH_2CH_2O)_5CH_3$ ，在二氧化碳为 50°C、130 atm 时，该容器中均匀地溶解的水量为 160 mg。在二氧化碳中溶解该水量需要约 12 小时。

比较例 2

在没有在装置中安装充有 3A 分子筛的柱的系统中，采用 44 mg 表面活性剂 $F-(CF(CF_3)CF_2O)_3COO(CH_2CH_2O)_5CH_3$ ，在不循环的二氧化碳为 50°C、130 atm 时，溶解二氧化碳中的水量不超过 40 mg。

比较例 3

在没有在装置中安装充有 3A 分子筛的柱的系统中，采用 44 mg 表面活性剂 $F-(CF(CF_3)CF_2O)_3COO(CH_2CH_2O)_5CH_3$ ，在 30°C、88 atm 下，24 小时内，几乎没有水分溶于二氧化碳。

比较例 4

在没有在装置中安装充有 3A 分子筛的柱的系统中，采用 85 mg 异丙醇时，溶于二氧化碳的水量不超过 50 mg。

比较例 5

在实施例 3-1 所用的装置中，使不含有表面活性剂和水溶性有机溶剂的水（500 mg）静置。向其中导入二氧化碳，直到在 50°C 下达 130 atm。尽管在搅拌下在填充有 3A 分子筛的柱中使内容物循环了 12 小时，但是水仍有残留未被除去。

上述结果表明，填充有脱水剂的柱以及表面活性剂或助溶剂均是有效地实施本发明所必需的。

比较例 6

减压干燥晶片样品上残留的水分，所述晶片样品经过与实施例 3-4（液态二氧化碳，30°C，88 atm，约 1 小时）相同条件下的处理。SEM 观测显示大部分图案塌缩了。图 3(b)显示了 SEM 的观测结果。

由以上试验可知，本发明可有效地干燥容易发生图案塌缩的细微半

导体抗蚀剂晶片。

以下研究除水以外的几乎不溶于二氧化碳的化合物的去除能力。

实施例 4

通过溶解去除无机盐 (KBr)

使 30 mg KBr、100 mg 水和 100 mg 表面活性剂 $F-(CF(CF_3)CF_2O)_3COO(CH_2CH_2O)_7CH_3$ 在实施例 1 所用的装置中静置，该装置安装了填充有 5 g 硅胶的柱。导入二氧化碳，直到在 50°C 达 150 atm。在搅拌下循环 1 小时后，内容物变得透明（均匀）。在这种条件下，仅该系统内的二氧化碳和表面活性剂就能溶解的 KBr 的量是 3 mg。

抗蚀剂的剥离

将填充有 5 g 中性氧化铝的柱安装在实验装置上。在 PHS 类抗蚀剂（厚度：400 nm）上采用平版印刷得到 130 nm 的图案，然后进行干蚀刻，由此得到样品。使切成 1 cm×1 cm 的方块的晶片样品在高压装置中（体积：38 ml）静置。向其中加入 50 mg N-甲基吡咯烷酮和 20 mg 全氟辛基丙烯酸盐，然后导入二氧化碳，直到在 70°C 达 150 atm。在搅拌下用循环泵以为 5 ml/min 将内容物循环 10 分钟后，在 150 atm 下，以 5 ml/min 的速率萃取 10 分钟，以去除例如表面活性剂等残余物。不使用循环泵进行类似的操作。进行各个实验后，对晶片样品进行 SEM 观测。根据 100 个图案中抗蚀剂残余物被剥离的图案的数量的比例来比较剥离效果。采用循环系统时的去除率约为 60%，不采用循环系统时的去除率约为 20%。

洗涤粘在纤维上的污染物的实施例

将填充有 5 g 硅胶的柱安装在实验系统的管道中。用红葡萄酒将棉布浸染半径为 3 cm 的范围，将此棉布作为样品在高压容器中静置。然后，将 30 mg $F-(CF(CF_3)CF_2O)_3COO(CH_2CH_2O)_7CH_3$ 加入该容器中。导入二氧化碳直至 100 atm。将该容器中的内容物在 40°C 循环 10 分钟，然后在 100 atm 下以 5 ml/min 的速率萃取 10 分钟，以便进行去除。取出样品后，测量浸斑的大小。该污浸斑减小至半径约 2 cm，另外，颜色也显著变淡。不用循环进行同样的操作。浸斑的大小约为 2.5 cm。此外，其颜色也比二氧化碳处理之前淡，但与前一个试验相比，颜色明显较浓。

蚀刻剂残余物的去除

将一个硅晶片样品（1 cm×1 cm 的块）在高压装置中（体积：38 ml）静置，所述样品上已经形成了抗蚀剂图案并经过了干蚀刻。然后加入 30 mg 表面活性剂 F-(CF(CF₃)CF₂O)₃COO(CH₂CH₂O)₇CH₃。导入二氧化碳直到 150 atm。在搅拌下将容器中的内容物在 40℃循环 30 分钟（将充有 10 g 硅胶的柱安装在管道中，以去除无机残余物和有机聚合残余物）。在导入加压至 150 atm 的二氧化碳的同时，以 5 ml/min 的速率萃取该晶片上残留的表面活性剂 20 分钟，从而将其去除。在相同的条件下，不采用循环而进行对比实验。分别清除二氧化碳后，对所述晶片样品进行 SEM 观测，确认已去除了蚀刻剂残余物。根据 SEM 观测，以实验前后 100 nm ×100 nm 区域存在的颗粒数量的比率来确定残余物的去除程度。采用循环泵时的去除程度约为 90%，没有采用循环泵时的去除程度仅约为 40%。

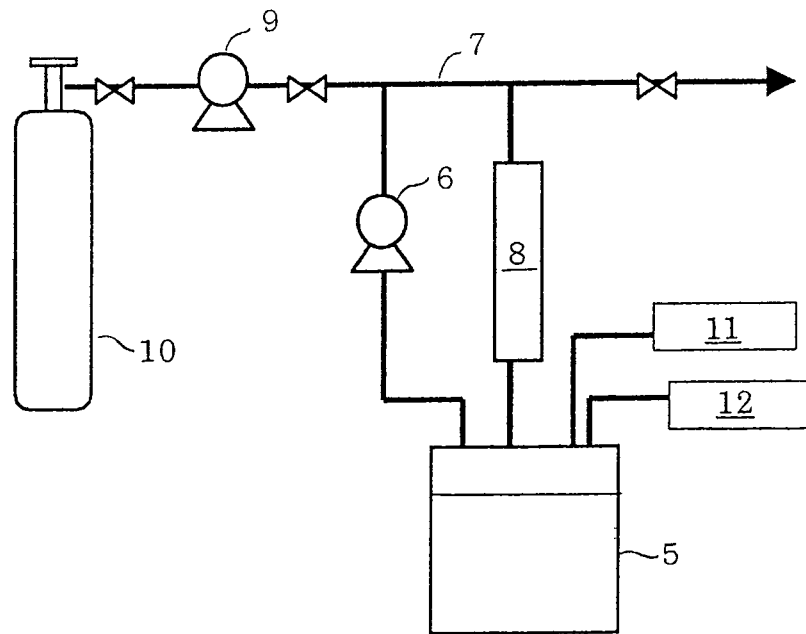


图 1

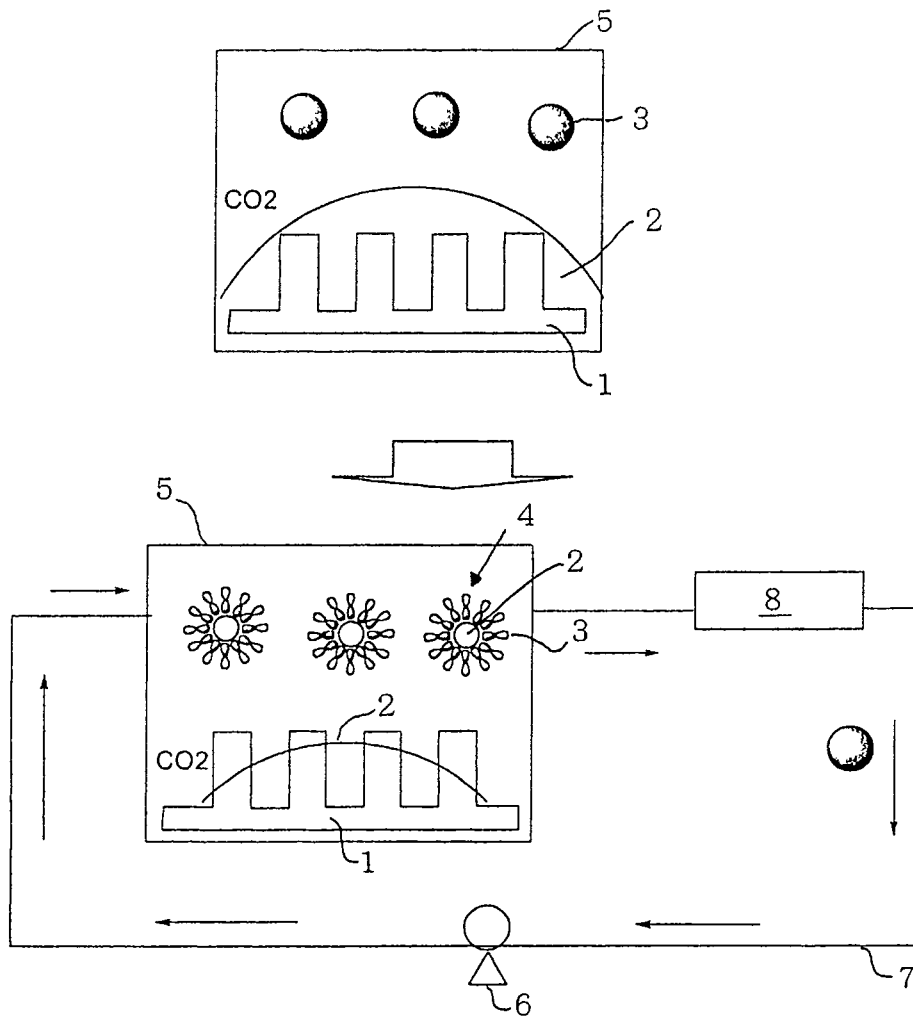
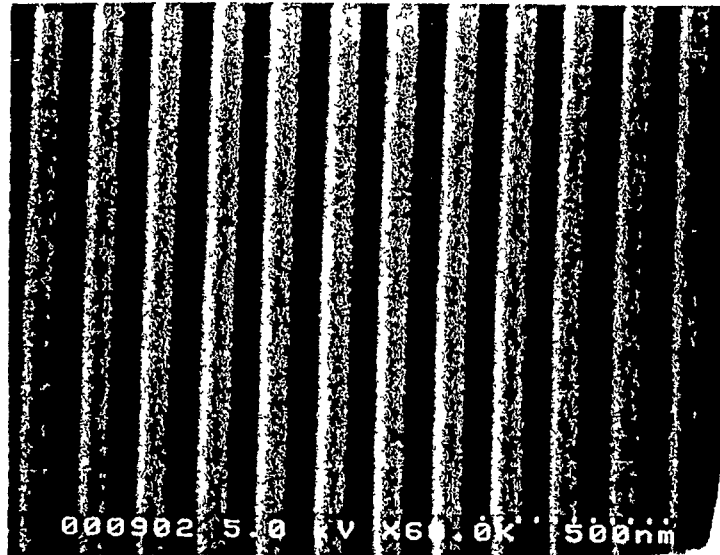


图 2

(a)



(b)



图 3