

공학석사 학위논문

초임계이산화탄소내에서 공용매 및  
초음파를 이용한 고이온 주입된  
포토레지스트의 제거



이미지시스템공학과

김 승 호

공학석사 학위논문

초임계이산화탄소내에서 공용매 및 초음파를 이용한 고이온  
주입된 포토레지스트의 제거

지도교수 임권택

논문을 공학석사 학위 논문으로 제출함



2009년 2월

부경대학교 대학원

이미지시스템공학과

김 승 호

# 김승호의 공학석사 학위논문을 인준함

2009 년 2 월



|   |   |      |       |   |
|---|---|------|-------|---|
| 주 | 심 | 이학박사 | 정 연 태 | 인 |
| 위 | 원 | 이학박사 | 김 종 태 | 인 |
| 위 | 원 | 이학박사 | 임 권 택 | 인 |

# 목 차

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 목차-----              | i   |
| List of Tables-----  | iii |
| List of Figures----- | vi  |
| Abstract-----        | ix  |

## 제 1 장. 서 론

|                                                    |   |
|----------------------------------------------------|---|
| 1.1 초임계 이산화탄소 (Supercritical Carbon Dioxide) ----- | 1 |
| 1.2 초임계 이산화탄소를 이용한 세정기술 및 적용분야 -----               | 4 |
| 1.3 고이온 주입된 포토레지스트 및 Stripping 기술 -----            | 6 |
| 1.4 연구 목표 -----                                    | 8 |

## 제 2 장. 초임계 이산화탄소 내에서 고이온 주입된 포토레지스트의 제거

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 2.1 서론 -----                     | 10 |
| 2.2 실험 -----                     | 11 |
| 2.2.1 웨이퍼 제작 및 공용매 -----         | 11 |
| 2.2.2 실험 장치 및 실험방법 -----         | 12 |
| 2.2.3 분석 장치 및 분석방법 -----         | 14 |
| 2.3 결과 및 고찰 -----                | 14 |
| 2.3.1 초임계 이산화탄소의 포토레지스트 제거 ----- | 14 |
| 2.3.2 공용매에 의한 포토레지스트 용해력 -----   | 15 |

|                                                    |    |
|----------------------------------------------------|----|
| 2.3.3 각 용매의 농도 변화에 따른 제거 효과 -----                  | 18 |
| 2.3.4 공용매와 첨가제의 혼합액에서의 제거 효과 -----                 | 20 |
| 2.3.5 온도/압력 변화와 웨이퍼 고정방법에 따른 포토레지스트<br>제거 효과 ----- | 22 |
| 2.4 결론 -----                                       | 27 |

### 제 3 장. 초임계 이산화탄소 내에서 초음파 장치를 이용한 고이온 주입된 포토레지스트의 제거

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| 3.1 서론 -----                               | 29 |
| 3.2 실험 -----                               | 30 |
| 3.2.1 웨이퍼 제작 및 공용매 -----                   | 30 |
| 3.2.2 실험 장치 및 실험방법 -----                   | 31 |
| 3.2.3 분석 장치 및 분석방법 -----                   | 33 |
| 3.3 결과 및 고찰 -----                          | 34 |
| 3.3.1 공용매에 따른 제거효과 -----                   | 34 |
| 3.3.2 초임계 이산화탄소의 공정 조건에 따른 제거 효과 -----     | 35 |
| 3.3.3 초음파 장치를 이용한 고이온 주입된 포토레지스트의 제거 ----- | 37 |
| 3.4 결론 -----                               | 42 |
| [참고문헌] -----                               | 44 |

## List of Tables

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Table 2.1.</b>                                                                                                   |    |
| Wafer condition.-----                                                                                               | 12 |
| <b>Table 2.2.</b>                                                                                                   |    |
| Cosolvents solubility in scCO <sub>2</sub> .-----                                                                   | 17 |
| <b>Table 2.3.</b>                                                                                                   |    |
| The extent of photoresist stripping with scCO <sub>2</sub> and different<br>cosolvent mixtures.-----                | 19 |
| <b>Table 2.4.</b>                                                                                                   |    |
| The solubility test of cosolvents and additives in scCO <sub>2</sub> .-----                                         | 21 |
| <b>Table 2.5.</b>                                                                                                   |    |
| The effect of additives on photoresist stripping. -----                                                             | 21 |
| <b>Table 2.6.</b>                                                                                                   |    |
| The extent of photoresist stripping with scCO <sub>2</sub> at different THF<br>concentration and temperatures.----- | 22 |
| <b>Table 2.7.</b>                                                                                                   |    |
| The effect of various additives on photoresist stripping.-----                                                      | 23 |

**Table 2.8.**

The extent of photoresists stripping by  $\text{scCO}_2$  with 15% (w/w) acetone and 2% (w/w) formic acid at different pressure.----- 24

**Table 2.9.**

The extent of photoresist stripping by  $\text{scCO}_2$  with Acetone 15 %, Formic acid 2 % at different stripping times.----- 24

**Table 3.1.**

Wafer condition.----- 31

**Table 3.2.**

The effect of various cosolvents on photoresist stripping.----- 35

**Table 3.3.**

The extent of photoresist stripping with  $\text{scCO}_2$  at different pressure.----- 36

**Table 3.4.**

The extent of photoresist stripping with  $\text{scCO}_2$  at different temperature.----- 36

**Table 3.5.**

The extent of photoresist stripping with  $\text{scCO}_2$  at different time.----- 37

**Table 3.6.**

The extent of photoresist stripping with scCO<sub>2</sub> at different  
pressure.----- 39

**Table 3.7.**

The extent of photoresist stripping with scCO<sub>2</sub> at different  
temperature.----- 39

**Table 3.8.**

The extent of photoresist stripping with scCO<sub>2</sub> at different  
time.----- 40



## List of Figures

|                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 1.1.</b>                                                                                                                                             |    |
| Schematic pressure-temperature diagram showing the<br>supercritical region.-----                                                                               | 3  |
| <b>Figure 1.2.</b>                                                                                                                                             |    |
| Density vs pressure isothermals for liquid and sc CO <sub>2</sub> .-----                                                                                       | 3  |
| <b>Figure 1.3.</b>                                                                                                                                             |    |
| The Semiconductor Manufacturing Process.-----                                                                                                                  | 6  |
| <b>Figure 2.1.</b>                                                                                                                                             |    |
| SEM image of the implant damaged photoresist on the wafer a)<br>1 × 10 <sup>15</sup> atoms/cm <sup>2</sup> b) 1 × 10 <sup>16</sup> atoms/cm <sup>2</sup> ----- | 12 |
| <b>Figure 2.2.</b>                                                                                                                                             |    |
| Schematic diagram of the scCO <sub>2</sub> stripping apparatus.-----                                                                                           | 13 |
| <b>Figure 2.3.</b>                                                                                                                                             |    |
| Optical microscope images of photoresist stripped by SCCO <sub>2</sub> .-<br>-----                                                                             | 15 |

|                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 2.4.</b>                                                                                                                                                      |    |
| Chemicals on Wafer.-----                                                                                                                                                | 16 |
| <b>Figure. 2.5.</b>                                                                                                                                                     |    |
| Image of wafer surface.-----                                                                                                                                            | 17 |
| <b>Figure 2.6.</b>                                                                                                                                                      |    |
| SEM images of wafer samples after treating with different<br>cosolvent in scCO <sub>2</sub> . a) THF 10 %, b) Chloroform 10 %, c)<br>TMNOH 10 %-----                    | 19 |
| <b>Figure. 2.7.</b>                                                                                                                                                     |    |
| SEM Images of wafer samples. a) before stripping b) after<br>stripping-----                                                                                             | 25 |
| <b>Figure. 2.8.</b>                                                                                                                                                     |    |
| EDS Images of wafer surfaces (before stripping)-----                                                                                                                    | 25 |
| <b>Figure 2.9.</b>                                                                                                                                                      |    |
| EDS Images of wafer surfaces a) Before stripping b) after 30sec<br>c) after 120sec by scCO <sub>2</sub> with Acetone 15%, Formic acid 2% at<br>70 °C and 4000 psi ----- | 27 |
| <b>Figure 3.1.</b>                                                                                                                                                      |    |
| SEM image of the implant damaged photoresist on the wafer. -<br>-----                                                                                                   | 31 |

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 3.2.</b>                                                       |    |
| Schematic diagram of the scCO <sub>2</sub> stripping apparatus.-----     | 33 |
| <b>Figure 3.3.</b>                                                       |    |
| SEM Images of wafer samples. a) before stripping b) after stripping----- | 40 |
| <b>Figure 3.4.</b>                                                       |    |
| EDS Images of wafer surfaces. (before stripping) -----                   | 41 |
| <b>Figure 3.5.</b>                                                       |    |
| Figure 3.5. EDS Images of wafer surfaces. (after stripping) ---          | 41 |



# Stripping of High Dose Ion Implanted Photoresist Using Co-solvent and Ultra-sonication in Supercritical Carbon Dioxide

Seung Ho Kim

Department of Image System Science & Engineering, The Graduate School.  
Pukyong National University

## Abstract

A novel technology for removing high-dose ion-implanted photoresist (HDI PR) from semiconductor wafer using supercritical carbon dioxide ( $\text{scCO}_2$ ) and co-solvent formulation was described. A combination of ultrasonic agitation with  $\text{scCO}_2$ /co-solvent stripping was found to be an effective method for photoresist removal. Ultrasonic agitation was an efficient technique for achieving higher stripping rates. The effect of temperature, pressure, reaction time and the type of organic co-solvents on the stripping rate of HDI PR was investigated. The microstructure of sample wafers after stripping was characterized by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometer.

# 제 1장. 서론

## 1.1 초임계이산화탄소

이산화탄소의 임계점은 1869년 Dr. Thomas Andrew 에 의해 최초로 관측되었다. 이산화탄소의 임계점이 발견된 이후 초임계 상태의 이산화탄소가 물질을 용해하는 특성과 용매력에 대해 보고된 바가 있다. Darr과 Poliakoff[2]에 의하면 초임계 유체란 임계 값 이상의 온도와 압력 조건의 유체이고 임계 밀도와 비슷하거나 그보다 밀도가 높은 유체를 뜻한다. Figure 1.1. 에서 초임계 영역에서의 유체는 액체와 기체의 특성을 모두 가진다.[1,3]

일반적으로 용매의 물성은 분자의 종류와 분자간 상호작용에 따라 결정되기 때문에 비압축성인 액체용매는 분자간 거리가 거의 변화하지 않아 단일 용매로서는 커다란 물의 변화를 기대하기 어렵지만, 초임계 상태의 물질은 그 임계점 부근에서 압력을 변화시키면 밀도, 점도, 확산계수와 극성 등 많은 물성이 기체에 가까운 상태에서부터 액체에 가까운 상태에까지 연속적으로 매우 큰 변화를 보여준다.

대표적인 초임계 유체로 임계점이 상온에 가깝고, 무독성, 불연성이면서 가격이 매우 싼 이산화탄소( $T_c=31^{\circ}\text{C}$ ,  $P_c=73\text{atm}$ ) (Figure 1.2.)를 사용하면 환경친화성 또는 에너지 절약형 공정개발이 가능하다.

이산화탄소는 선형 분자이지만 대칭성 때문에 쌍극자 모멘트를 가지지 않고 사극자 모멘트를 가지며, 낮은 유전 상수(1.01~1.67)를 가진다. 초임계 상태에서는 높은 압축성으로 인하여 압력 변화에 따라 용해도계수를 변화시키기 용이하다. 그러므로 압력과 온도의 조절로서 용질에 대한 용해도를 변화시키고, 최종적으로 감압에 의하여 용질을 쉬게 분리하는

장점을 가진다.

초임계 유체 기술은 높은 용해력, 빠른 물질이동과 열이동, 낮은 점도, 높은 확산계수 그리고 낮은 표면장력으로 인한 미세공으로의 빠른 침투성 등과 같은 초임계 유체의 장점을 이용한 기술로서, 기존의 반응 및 분해, 추출, 증류, 결정화, 흡수, 건조 세정 등의 공정에서의 저효율, 저품질, 저속, 환경에의 악영향 등과 같은 기술적 어려움을 해결할 수 있는 새로운 혁신기술로서 주목 받고 있다.



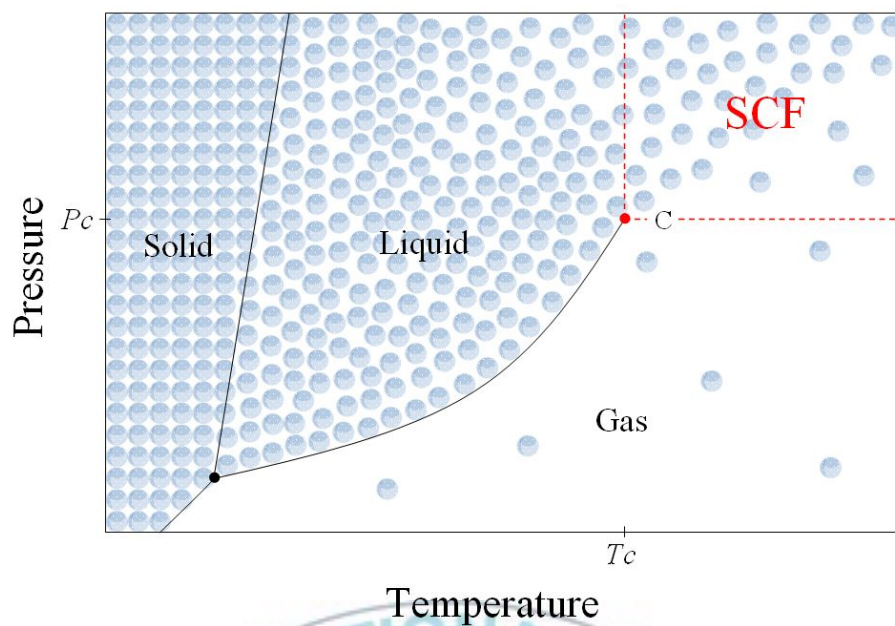


Figure 1.1. Schematic pressure-temperature diagram showing the supercritical region.

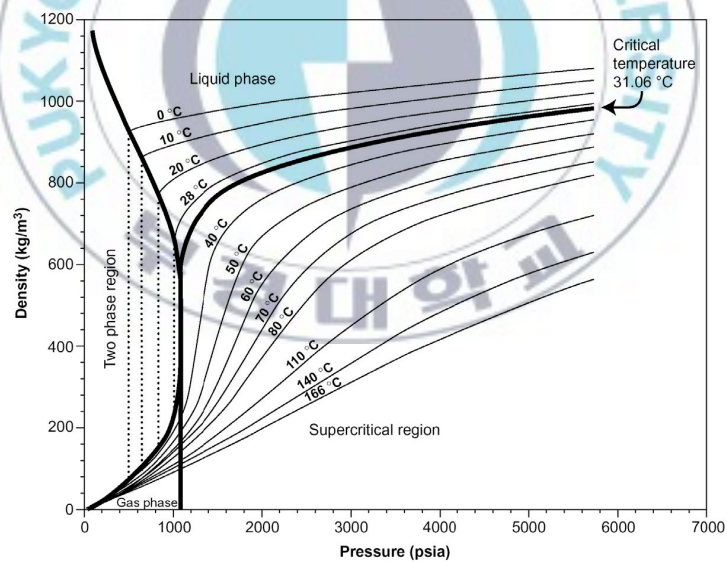


Figure 1.2. Density vs pressure isothermals for liquid and sc CO<sub>2</sub>.

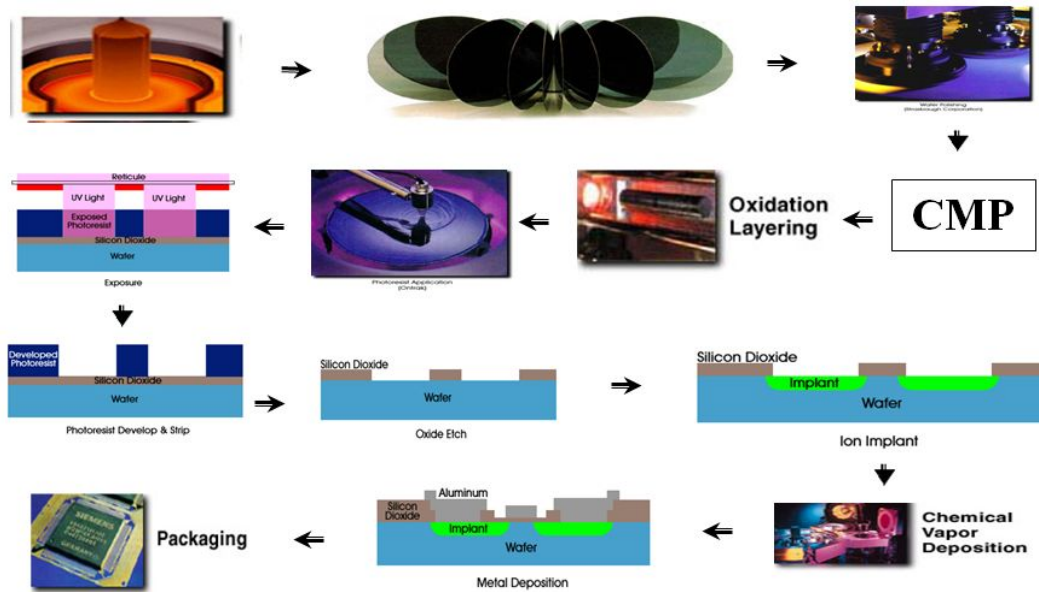
## 1.2 반도체 제조 공정 및 세정

최근 정보기술 산업 등의 발달에 의해 그 핵심 기술에 해당하는 반도체에 관한 관심과 함께 활발한 연구가 진행되고 있다. 반도체 제조공정에서 ULSI의 제조 기술의 집적도 향상은 deep sub-micron 영역에 도달하였고, 이에 따라 DRAM의 저장 용량은 이미 기가 바이트의 시대에 돌입하였으며 향후 나노급 소자 개발을 위한 연구가 폭 넓게 진행되고 있다.[4] 이와 같은 고집적화는 설계 기술의 선폭 감소에 따른 이차원적 감소뿐만 아니라, 게이트 절연막이나 다층 절연막과 구리를 포함한 배선재료와 캐패시터 등으로 대표되는 소자를 구성하는 여러 박막의 신 재료 개발과 극 미세 박막의 구현으로 발전되어 왔다. 한 예로, 반도체 직접화의 대표적인 예라 할 수 있는 게이트 절연막의 경우에는 수Å의 박막 두께에 이르렀고, 이에 따른 터널링 전류의 증가로 인해 새로운 고유전체 박막으로의 전환이 시도되고 있다. 이렇게 반도체 소자가 초고집적화 되면서 제조 공정 수는 증가되며, 각 공정 후에는 많은 잔류물 또는 오염물질들이 표면에 남게 되어 이것들을 제거하는 세정 공정의 중요성은 더욱 부각되고 있는 추세이다. 현재 반도체 소자 제조 공정은 약 400 단계의 제조 공정을 가지고 있으며 이들 중 적어도 20 % 이상의 공정이 웨이퍼의 오염을 막기 위한 세정 공정과 표면 처리 공정으로 이루어져 있다. 반도체 소자의 제조 공정 중 발생하는 오염물질들은 소자의 구조적 형상의 왜곡과 전기적 특성을 저하시킴으로써 그 소자의 성능, 신뢰성 및 수율 등에 큰 영향을 미치기 때문에, 반드시 제거되어야 한다.[5-8]

반도체 세정 공정에서 널리 사용되고 있는 습식 세정방법은 세정과 건조 공정의 반복으로 공정이 복잡해지고, 웨이퍼를 오염시키는 파티클이 생성되기 쉬워 역 오염의 가능성이 높으며, 다량의 물의 사용으로 인한 웨이퍼 상의 물

반점을 형성, 높은 부식 발생 가능성과 함께 다량의 유독성 화학약품과 초순수의 정제 및 폐수 처리 비용의 증대 등으로 인한 문제점들이 발생되고 있다. 그리고 액체의 분자구조의 특성상 100 nm 이하의 초미세 구조로는 침투가 어려우며, 특히 Low-K 절연막과 높은 중횡비를 갖는 비아(vias)/트렌치(trench)로의 침투가 쉽지 않으며, 그에 따른 젖음성의 한계로 포토레지스트의 제거가 용이하지 않으므로, 이를 해결하기 위하여 가스상 또는 건식세정 기술의 개발이 요구되고 있는 실정이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 현재는 불연, 무독성인 환경친화적 용제를 사용하는 새로운 반도체 웨이퍼 제조 공정이 공업용수의 사용량과 컴퓨터 칩 제조에서 발생하는 폐기물을 결정적으로 줄일 수 있게 해줄 것으로 기대되고 있다. 건식 세정은 초미세구조 적응 능력, 건조 공정의 생략, 오염물의 분리회수의 용이성, 폐수 발생 억제 및 생산비의 절감 등의 장점을 가지고 있다.[9]

초임계 이산화탄소를 이용한 포토레지스트 제거 시스템은 고압하의 이산화탄소를 이용하여 음각 또는 양각의 포토레지스트를 효과적으로 제거한다. 이는 현재의 집적회로 제작공정에서 유일한 무공해 공법이다.[10-13] 이산화탄소 가스는 고온 및 가압을 가할 경우 액상으로 변화한 후, 소위 “초임계 상태”가 된다. 이 상태에서 이산화탄소는 기체와 액체의 성질을 모두 갖춘 특이한 성질을 지닌다. 초임계 이산화탄소는 기체와 같이 용기를 채우며 매우 미세한 기공 안으로도 확산해 들어갈 수 있고, 액체와 같이 밀도가 높기 때문에 물질들을 용출해 낼 수 있다. 그리하여 현재는 독성 화합물 대신 초임계 이산화탄소 유체를 사용하여 반도체 웨이퍼로부터 포토레지스트를 제거할 수 있는 방법에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.



- 400 - 500 공정 단계 중 25 % 정도가 세정 공정
- Plant 당 연간 4,000,000 Gal의 초 순수 물과 수많은 양의 유독성 약품 사용

Figure 1.3. The semiconductor Manufacturing Process.

### 1.3 High Dose Ion-Implanted Photoresist 및 strip 기술

반도체 소자의 제조 공정은 증착, 포토리소그래피, 식각 공정이 반복적으로 진행되고 웨이퍼 기판에 적용되어 웨이퍼 상에 특정 패턴화된 영역 및 구조물을 생성하도록 현상되는 포토레지스트의 이용을 포함한다. 포토레지스트는 포토리소그래피 제조 공정을 통해 회로 패턴의 다양한 미세구조 형성을 위해 사용되고, 이러한 포토레지스트는 미세구조 형성 후 다음 공정 전에 반드시 제거되어야 하며 완벽히 제거되지 않을 경우, 불순물로 남게 되어 최종제품의 성능저하 및 불량률의 원인이 된다.[14]

반도체 장치가 보다 더 집적화 및 소형화되면서, 이온 주입은 반도체 기판에서 불순물 분포를 정확하게 제어하기 위하여 더 광범위하게 사용되고

있다. 이 공정 동안 패터화된 포토레지스트는 이온들의 선택된 주입을 위해 자주 사용된다.[15] 고분자 수지 및 감광제를 포함하는 다양한 고분자 물질로 되어 있는 포토레지스트는 패턴 이미지를 기판 위에 형성화하기 위해 사용되고, 디바이스의 전기적 특성을 변화시키기 위한 이온주입 공정에서 원하지 않은 영역에 이온주입을 막기 위한 마스크로 사용된다. 이런 공정들은 깊은 UV 광 또는 다량의 이온 주입을 위한 포토레지스트의 노광 공정을 함유하고, 그 결과 변질된 포토레지스트 재료와 그 잔류물들은 전통적인 스트리핑법 및 세정방법으로는 만족스럽게 제거되기 어렵다.[16]

이와 같은 고이온 주입 공정을 거치게 되면 포토레지스트의 표면에서 수소를 고갈시켜 포토레지스트의 막질이 경화되고 변하여 탄화되며 높은 가교 결합된 크로스링크층을 형성한다. 형성된 탄화층은 세정액으로부터 포토레지스트를 보호하고, 비다공성 구조로 용매의 침투가 불가능하여 현재의 일반적인 습식 또는 건식 방법으로는 완벽한 제거가 곤란하고 포토레지스트 잔사를 남긴다.[17-18]

기존의 포토레지스트 제거 방법은 습식 박리법으로 황산과 과산화수소의 혼합물이나 유기용제들을 사용한다. 상기 약품 혼합물의 용액 속에 웨이퍼를 침지시켜 가열 및 초음파를 이용한다. 그리고 보통 웨이퍼의 표면으로부터 포토레지스트 또는 레지스트의 잔사를 완전히 제거하기 위해 20내지 30분의 침지시간을 이용한다.[19] 그러나, 이것은 탄화층을 가지는 포토레지스트 제거에 효과가 크게 떨어질 뿐만 아니라 산 혼합물을 사용함으로써 작업자에게 매우 위험할 뿐 아니라 부식성과 인화성이 높고, 환경 오염의 원인이 된다.

현재 탄화층을 가지는 포토레지스트를 제거하는 통상적인 방법은 건식 방법으로 산소 플라즈마 애싱 후, 잔존하는 잔류물을 제거하기 위해 화학약품 또는 희석된 산을 사용하는 습식 세정단계를 거쳐 제거하고 있으나, 플라즈마의 형성을 위해 주변 온도가 고온으로 상승하여 포토레지스트 내에

존재하는 용매 또는 저 분자량의 휘발물질들이 포토레지스트의 탄화층에 의해 쉽게 빠져 나오지 못하고 포토레지스트의 팽윤 또는 파열을 일으켜 미세 패턴의 손상을 야기시킨다.[20-21] 또한 생성된 파열 잔류 입자들은 공정장비에 축적되어 다른 기판에 재 흡착 될 수도 있다. 이를 제거하기 위하여 많은 횟수의 후 세정 공정을 필요로 하며 다량의 화학약품 및 희석된 산이 사용되고, 이를 처리하기 위한 또 다른 처리 비용을 발생시킨다.[22]

최근 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 초임계 이산화탄소를 이용한 연구로 대한민국 특허 0525855호에서는 산소 플라즈마 애싱 후, 이산화탄소를 이용해서 고이온 주입된 포토레지스트의 제거 후, 웨이퍼 상부에 잔류하는 공용매와 포토레지스트의 잔사 등의 잔류물을 알코올 및 물을 사용하여 별도의 세정 공정을 실시하고 있다. 이러한 공정은 산소 플라즈마 애싱 처리에서 생성되는 문제점 및 이산화탄소 처리에서도 제거되지 못한 잔사를 처리하기 위하여 또 하나의 세정 공정이 부과되어 생산 효율을 저하시키고 부대비용 및 또 다른 환경적인 문제를 유발시킬 수 있다.[23] 본 연구에서는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로 산소 플라즈마 애싱 공정 없이 초임계 이산화탄소 내에서 고이온 주입된 포토레지스트를 제거하는 방법을 연구하였다. 비극성 용매인 이산화탄소의 단점을 보완하기 위해 다양한 종류의 공용매 및 첨가제를 사용하여 농도, 압력, 온도 등 공정조건을 변화시키며 제거 방법을 조사하였다.

## 1.4 연구 목표

제 1 장에서는 반도체 제조 공정 및 세정 분야에 대한 내용과 세정분야 중 초임계 이산화탄소를 이용한 세정법에 대해 간략히 알아 보았다.

이어지는 제 2 장에서는 반도체 제조 공정 중 포토레지스트를 제거하기 위한 방법으로서 위와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로 산소 플라즈마

애싱 공정 없이 초임계 이산화탄소 내에서 고이온 주입된 포토레지스트를 제거하는 방법을 연구하였다. 비극성 용매인 이산화탄소의 단점을 보완하기 위해 다양한 종류의 공용매 및 첨가제를 사용하여 농도, 압력, 온도 등 공정조건을 변화시키며 제거 방법을 조사하였다.

마지막으로, 제 3장은 고이온 주입된 포토레지스트를 제거하기 위한 방법으로 초임계이산화탄소 세정 시스템에 초음파 장치를 부착하여 초임계 상태에서 용매의 화학적 효과와 초음파의 물리적 효과를 병행하여 고이온 주입된 포토레지스트를 제거하는 방법에 관한 연구를 진행하였다. 이온 주입이 더 강한 시료를 제작하여 실험을 진행하였고, 초음파를 적용하여 초임계 이산화탄소 내의 온도, 압력, 농도, 시간의 공정조건을 변화시켜 실험을 진행하였다.



## 제 2장. 초임계 이산화탄소내에서 고이온 주입된 포토레지스트의 제거

### 2.1 서론

반도체 장치가 보다 더 집적화 및 소형화되면서, 이온 주입은 반도체 기판에서 분순물 분포를 정확하게 제어하기 위하여 더 광범위하게 사용되고 있다. 이 공정을 통해 패터화된 포토레지스트는 이온들의 선택된 주입을 위해 자주 사용된다. 고분자 수지 및 감광제를 포함하는 다양한 고분자 물질로 되어 있는 포토레지스트는 패터 이미지를 기판 위에 형성화하기 위해 사용되고, 디바이스의 전기적 특성을 변화시키기 위한 이온주입 공정에서 원하지 않은 영역에 이온주입을 막기 위한 마스크로 사용된다. 이런 공정들은 깊은 UV 광 또는 다량의 이온 주입을 위한 포토레지스트의 노광 공정을 함유하고, 그 결과 변질된 포토레지스트 재료와 그 잔류물들은 전통적인 스트리핑법 및 세정방법으로는 만족스럽게 제거되기 어렵다.

이와 같은 고이온 주입 공정을 거치게 되면 포토레지스트의 표면에서 수소를 고갈시켜 포토레지스트의 막질이 경화되고 변하여 탄화되며 높은 가교 결합된 크로스링크층을 형성한다. 형성된 탄화층은 세정액으로부터 포토레지스트를 보호하고, 비다공성 구조로 용매의 침투가 불가능하여 현재의 일반적인 습식 또는 건식 방법으로는 완벽한 제거가 곤란하고 포토레지스트 잔사를 남긴다.

본 연구에서는 초임계 이산화탄소 내에서 고이온 주입된 포토레지스트를 제거하는 방법을 연구하였다. 비극성 용매인 이산화탄소의 단점을 보완하기 위해 다양한 종류의 공용매 및 첨가제를 사용하여 농도, 압력, 온도 등 공정조건을 변화시키며 제거 방법을 조사하였다.

## 2.2 실험

### 2.2.1 웨이퍼 제작 및 공용매

반도체용 실리콘 웨이퍼 상부에 KrF Type의 화학증폭형 Poly Hydroxy Styrene 포토레지스트를 2  $\mu\text{m}$  두께로 스핀 코팅하여 포토레지스트 층을 형성시킨 다음, N, As, P 이온을 30 KeV의 가속도와  $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup> Dose로 이온주입 공정을 모사 수행함으로써 표면에 경화된 탄화층을 가지도록 제작하였다.

Figure 2.1. b)에 나타낸 것처럼 이온 주입 공정에 의해서 2.1  $\mu\text{m}$ 의 포토레지스트 층에 웨이퍼 표면으로부터 0.3  $\mu\text{m}$  두께의 탄화층이 형성된 포토레지스트를 주사전자현미경(SEM)을 통해 웨이퍼 측면을 관측하였다.

이산화탄소는 99.99 %(대영) 순도의 것을 정제 없이 사용하였으며, 공용매로 메탄올, 에탄올, 이소프로판올을 포함하는 알코올류, 테트라하이드로 퓨란, 아세톤, 모노에탄올아민, 카본테트라클로라이드, 에탄올아민 중에서 1종 단독물이나 또는 2종 이상의 혼합물로 사용된다. 첨가제는 테트라알킬암모늄하이드록사이드, 포르말린, 포름산, 아세트산 중에서 1종 단독물이나 또는 2종 이상의 혼합물로 사용된다. 이들 약품은 모두 시약급으로 별도의 정제 없이 사용하였다.

Table 2.1. Wafer condition

| PR Type | Source | Power (KeV) | Dose (atoms/cm <sup>2</sup> ) | Thickness (μm) |
|---------|--------|-------------|-------------------------------|----------------|
| KrF     | N, As  | 30          | $1 \times 10^{15}$            | 1.6            |
| KrF     | N, As  | 30          | $1 \times 10^{16}$            | 2              |
| KrF     | P      | 30          | $1 \times 10^{16}$            | 2              |

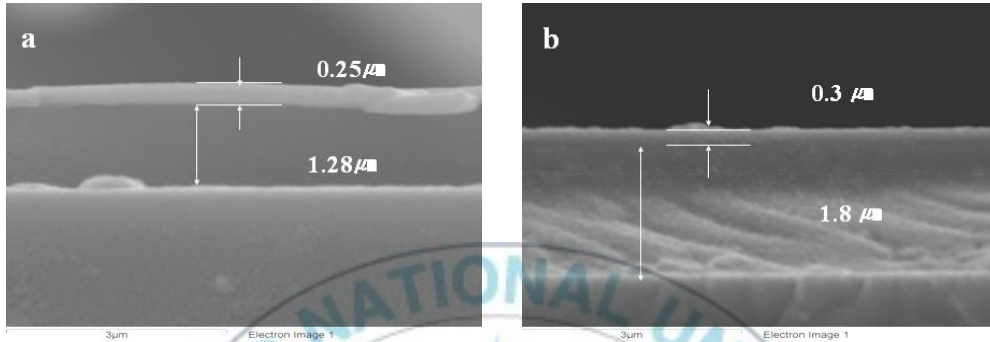


Figure 2.1. SEM image of the implant damaged photoresist on the wafer

a)  $1 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup> b)  $1 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup>

## 2.2.2 실험 장치 및 실험 방법

Figure 2.2. 에 고이온 주입된 포토레지스트를 제거하기 위한 반응장치의 공정 도면을 나타내었다. 반응용기(4)는 고압에서 실험을 수행할 수 있도록 제작되었으며, 항온 수조를 이용하여 반응온도(0~100 ℃)를 조절 할 수 있도록 제작하였다. 고압 반응기 내부로 주입되는 이산화탄소는 ISCO PUMP 260D(1)를 사용하여 원하는 압력(~7500 psi)으로 주입하며, 미리 주입된 공용매와 이산화탄소의 원활한 혼합을 위하여 반응기 내부에 자석 교반막대(5)를 넣고, 외부에서 교반기(7)를 사용하여 교반하였다.

실험 방법은 반응장치의 온도를 반응 조건으로 유지 시킨 다음, 웨이퍼를 1

× 1 cm 크기로 제작하여, 고압 반응기 내부에 고정 시켰다. 일정량의 공용매와 첨가제를 마이크로 피펫을 사용하여 반응용기 내부로 주입한 다음, ISCO PUMP를 통하여 일정 압력의 이산화탄소를 공급하였다. 반응용기 내부의 조성물들은 자석 교반막대에 의해 서로 균일하게 혼합되어 실리콘 웨이퍼로부터 포토레지스를 제거하였다. 일정한 반응시간 경과 후 반응기 내부의 이산화탄소와 공용매, 첨가제 혼합물은 감압에 의해 외부로 방출시켜 제거 하였으며, 반응기 내부에 잔존하는 포토레지스트 잔사는 순수한 이산화탄소를 흘려주어 제거하였다. 본 연구에서는 다양한 종류의 공용매와 첨가제를 사용하여 포토레지스트의 제거를 연구하였으며, 초임계 이산화탄소의 압력 및 온도변화에 따른 포토레지스트의 제거 특성을 연구 하였다.

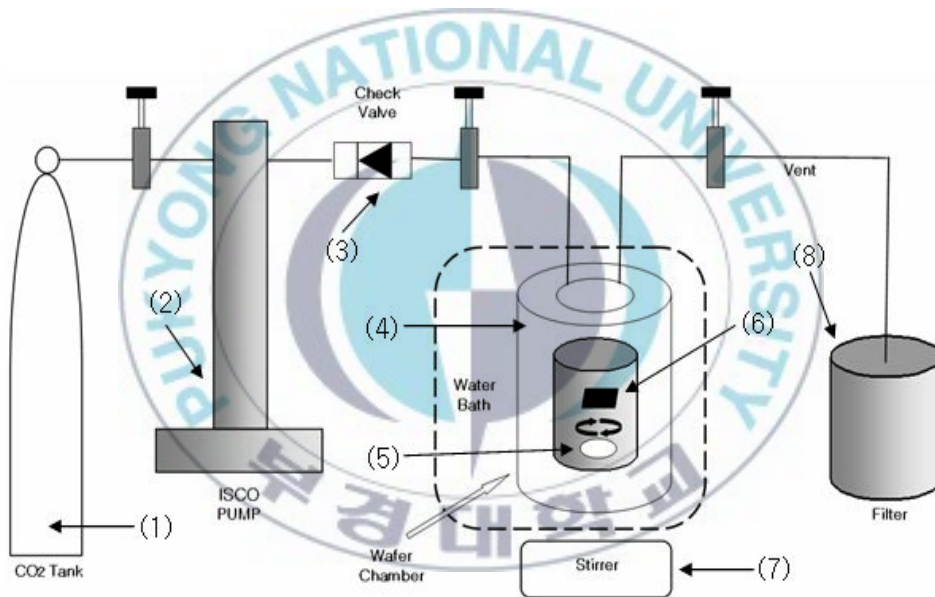


Figure 2.2. Schematic diagram of the scCO<sub>2</sub> stripping apparatus.

### 2.2.3 분석 장치 및 분석방법

시편의 분석 방법으로는 공정을 끝낸 뒤 반응기로부터 시편을 분리하여 고이온 주입된 포토레지스트의 제거된 정도를  $\times 10$  배율의 확대경을 이용하여 육안으로 판정하였고, SEM(Hitachi S-2400)을 이용하여 웨이퍼 표면에 잔존하는 미세 포토레지스트 잔사를 확인하였다. 그 후, 표면을 관찰하여 표면에 잔류하는 원소는 EDS(KEVEX Ltd, SIGMA)를 사용하여 성분 분석을 하였다.

## 2.3 결과 및 고찰

### 2.3.1 초임계 이산화탄소의 포토레지스트 제거 효과

순수 초임계 이산화탄소만을 사용하여 고이온 주입된 포토레지스트 제거 실험을 진행하였다. 4000 psi, 70 °C의 공정조건에서 10 분간 포토레지스트에 대한 용해력을 조사한 결과, 포토레지스트를 용해시킬 수 없음을 확인하였다. 일부 표면에서는 포토레지스트의 팽윤 현상이 나타나기도 하였으며, Figure 2.3.의 SEM 측정을 통해 확인할 수 있었다.

이것은 비극성 용매인 이산화탄소가 극성 물질이나 높은 분자량의 고분자에 대하여 용매로서는 효과적이지 못하나 큰 사중극자(크기는 같고 방향이 반대인 쌍극자가 존재하는 것으로 보이는 극자) 모멘트를 가지고 있어 고분자의 내부를 팽윤시키는 것으로 보인다.

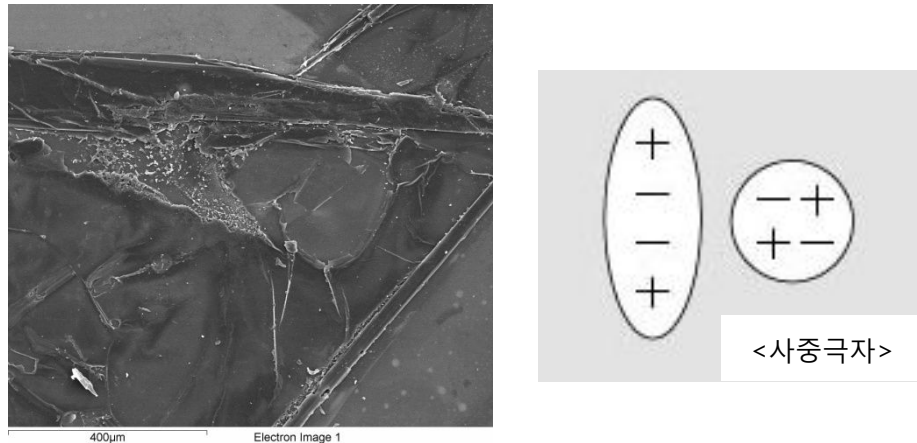


Figure 2.3. Optical microscope images of photoresist stripped by  $\text{scCO}_2$ .

### 2. 3. 2. 공용매 및 첨가제의 혼합액에 의한 제거

초임계 이산화탄소만으로는 고이온 주입된 포토레지스트를 효과적으로 용해시킬 수 없기 때문에 고이온 주입된 포토레지스트를 제거 할 수 있는 용매를 선정하여 초임계 이산화탄소와의 혼용성을 조사해보았다. 공용매로는 유기용매 THF 외 7종, 알코올 Methyl Alcohol 외 2종, 산 HF 외 3종, 알칼리 Tetra Methyl Ammonium Hydroxide를 사용하여 고이온 주입된 포토레지스트의 용해력을 조사하였다.

실험 방법은 고이온 주입된 포토레지스트가 덮여 있는 웨이퍼를  $1 \times 1$  cm 크기로 제작한다. 각각의 유기용매, 알코올, 산, 알칼리를 피펫으로 사용하여 웨이퍼 위에 1 방울 적하하였다.(figure 2.4.) 3분 방치 후에, DI water를 사용하여 웨이퍼 상의 약품을 완전하게 세척하고, 건조 후 웨이퍼 표면의 포토레지스트 상태를 관찰하였다.



Figure 2.4. Chemicals on Wafer.

Table 2.2.에 그 결과를 나타내었고, Figure 2.5. 에 실험을 진행한 웨이퍼의 표면을 디지털 카메라 이미지로 나타내었다.

Methyl alcohol, Ethyl alcohol, Isopropyl alcohol, Tetrahydrofuran 에는 고이온 주입된 포토레지스트가 용해되었고, Sulfuric acid, Tetra methyl ammonium hydroxide 역시 포토레지스트에 대한 용해력은 우수하였지만, 이산화탄소에 용해되지 않는 문제점이 있었다. Tri ethanol amine, Hexane, Ethanol amine에는 용해가 일어나지 않았다. Methyl alcohol, Ethyl alcohol, Isopropyl alcohol, Tetra hydro furan을 이산화탄소와 함께 용매로 사용하여 농도, 압력 및 온도를 변화시켜 고이온 주입된 포토레지스트 제거 실험을 진행하였다.



Table 2.2. Cosolvents solubility in scCO<sub>2</sub>.

| Chemical            | Solubility<br>of<br>Photoresist | Solubility<br>in<br>scCO <sub>2</sub> | Chemical                | Solubility<br>of<br>Photoresist | Solubility<br>in<br>scCO <sub>2</sub> |
|---------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| Sulfuric Acid (97%) | O                               | X                                     | Triethanolamine         | X                               | △                                     |
| Tetramethylammonium |                                 |                                       | Hexane                  |                                 |                                       |
| Chloroform          | O                               | O                                     | Ethanolamine            | △                               | △                                     |
| Tetrahydrofuran     |                                 |                                       | HF/Py (1:20)            |                                 |                                       |
| Methyl alcohol      |                                 |                                       | Nitric Acid (60%)       |                                 |                                       |
| Ethyl alcohol       |                                 |                                       | Acetic Acid (99%)       |                                 |                                       |
| Isopropyl alcohol   |                                 |                                       | Hydroxide (1M solution) |                                 |                                       |



Figure 2.5. Image of wafer surface

a) Sulfuric Acid, b) Ethanolamine c) Tetrahydrofuran, d) Ethyl alcohol

### 2. 3. 3. 각 용매의 농도 변화에 따른 제거 효과

고이온 주입된 포토레지스트를 용해시키는 능력과 동시에 이산화탄소에 용해되는 공용매를 사용하여 농도 변화에 따른 포토레지스트 제거 효과를 알아보았다. 시험편을 반응기 내부에 고정 시키고 반응기의 온도는 40 °C로 유지하였다. 공용매 0.1 ~ 20 % 를 반응기에 투입하고 고압펌프를 사용하여 3000 psi 압력의 이산화탄소를 반응기 내부로 주입한 다음, 교반기를 이용하여 이산화탄소와 공용매를 균일하게 혼합하면서 2 분 동안 포토레지스트를 제거하였다. 반응시간 종료 후 반응기 내부에 존재하는

이산화탄소와 공용매를 감압에 의해 방출시키고 잔존하는 포토레지스트 잔류물은 순수한 이산화탄소를 순환시켜 제거하였다. 반응기로부터 시편을 탈착시켜 포토레지스트의 제거상태를 10배율의 확대경을 이용하여 육안으로 판정하여 그 결과를 Table 2.3. 에 나타내었다.

THF 0.1 ~ 10 % 에서는 고이온 주입된 포토레지스트의 팽윤 및 파열이 일어났으며, 20 % 에서 약 50 % 정도 제거되었다. Chloroform 0.1 ~ 1.0 % 에서 포토레지스트의 팽윤 및 파열이 일어나고 약 5 ~ 20% 정도 제거되었다. TMNOH 0.1 ~ 20 % 에서는 포토레지스트가 제거 되지 않았다. Alcohol류는 THF와 유사한 정도로 포토레지스트를 제거할 수 있었다.

Figure 2.6. 은 각각의 공용매를 10 %의 농도로 처리한 웨이퍼 측면의 SEM 이미지이다. 그림에서 보듯이 공용매의 침투에 의한 포토레지스트의 팽윤 및 파열이 일어났음을 알 수 있다.



Table 2.3. The extent of photoresist stripping with scCO<sub>2</sub> and different cosolvent mixtures.

| Chemical   | Contents(%) | Extent of stripping (%) |
|------------|-------------|-------------------------|
| THF        | 0.1 ~ 20    | 50                      |
| Chloroform |             | 5 ~ 20                  |
| TMNOH      |             | 10                      |
| EtOH       | 5 ~ 20      | 50                      |
| MeOH       |             | 50                      |
| IPA        |             | 50                      |

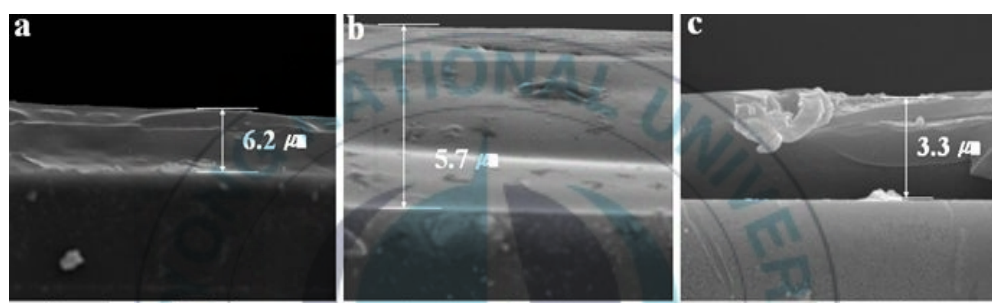


Figure 2.6. SEM images of wafer samples after treating with different cosolvent in scCO<sub>2</sub>.

a) THF 10 %, b) Chloroform 10 %, c) TMNOH 10 %.

#### 2. 3. 4. 공용매와 첨가제의 혼합액에서의 제거효과

공용매 만으로는 고이온 주입된 포토레지스트 제거가 어려워 공용매 종류의 변화 및 첨가제 농도의 변화에 따른 포토레지스트의 제거효과에 대한 연구를 진행하였다. 공용매는 THF, Acetone, Alcohol류를 사용하였고, 여기에 Formic acid, TMNOH를 첨가제로 사용하여 실험하였다.

실험에 앞서 각각의 용매와 혼합액의 이산화탄소에 대한 용해력 실험을 진행하였으며 Table 2.4. 에 그 결과를 나타내었다. 공용매 THF, Acetone은 20 %까지 용해되었고, 첨가제 각각은 3 ~ 4 %까지 용해되었다. 이것은 첨가제의 높은 극성 때문에 이산화탄소에 대한 용해도가 제한적인 것으로 보인다. 혼합액은 최고 18 %까지 용해되었다. 따라서 15 %의 THF 또는 Acetone과 첨가제로서 TMNOH 또는 Formic acid 를 농도 변화에 따라 포토레지스트의 제거 실험을 진행하였다. 상세한 조건은 온도 40 ℃, 반응 압력 3000 psi의 조건에서 2 분 공정으로 진행하였다. Table 2.5.에 결과를 나타내었다.

THF / TMNOH 혼합액은 약 40 %의 제거효과가 나타났다. TMNOH 대신 Formic acid를 첨가 하였을 경우, 제거효과가 더 뛰어났고, 약 60 %의 제거효과가 나타났다. THF 대신 Acetone에 Formic acid를 첨가한 혼합액은 약 70 %까지 제거되었다. 그 중에서 Acetone / Formic acid (15 / 2) 혼합액에서 가장 좋은 효과가 나타났다. 공용매 중 극성용매의 양이 증가할수록, 첨가제의 양이 증가할수록 제거 효율이 향상됨을 알 수 있었다.

**Table 2.4. The solubility test of cosolvents and additives in scCO<sub>2</sub>.**

| Cosolvent & Additive | %      | solubility |
|----------------------|--------|------------|
| THF                  | 15     | Soluble    |
|                      | 20     | Soluble    |
| Acetone              | 15     | Soluble    |
|                      | 20     | soluble    |
| TMNOH                | 2      | soluble    |
|                      | 3      | insoluble  |
| Formic acid          | 3      | Soluble    |
|                      | 4      | insoluble  |
| THF / TMNOH          | 15 / 2 | Soluble    |
| THF / TMNOH          | 15 / 3 | insoluble  |
| THF / Formic acid    | 15 / 3 | Soluble    |
| THF / Formic acid    | 15 / 4 | insoluble  |

**Table 2.5. The effect of additives on photoresist stripping.**

| Cosolvent(%) + Aditive(%)     | Stripping rate(%) |
|-------------------------------|-------------------|
| THF / TMNOH (15 / 1)          | 40                |
| THF / TMNOH (15 / 2)          | 40                |
| THF / Formic acid(15 / 1)     | 50                |
| THF / Formic acid(15 / 2)     | 60                |
| THF / Formic acid(15 / 3)     | 60                |
| Acetone / Formic acid(15 / 1) | 60                |
| Acetone / Formic acid(15 / 2) | 70                |

## 2. 3. 5. 온도, 압력 변화와 웨이퍼 고정 방법에 따른 포토레지스트 제거효과

공용매와 첨가제의 혼합만으로는 포토레지스트를 완전히 제거할 수 없기 때문에 공정 조건을 변화시켜 실험을 진행하였다. 먼저 기존의 압력 3000 psi에서 온도를 40 ~ 70 ℃까지 변화시켜 2 분 공정으로 진행하였다. 공용매는 제거효과가 가장 뛰어났던 아세톤을 사용하였으며, 이산화탄소 내에서 5 ~15 % 농도를 달리하여 농도에 따른 제거효과에 대한 실험도 진행하였다.

Table 2.6. The extent of photoresist stripping with scCO<sub>2</sub> at different THF concentration and temperatures.

| THF<br>Concentration<br>(%) | Temperature(℃) |      |      |      | Remark         |
|-----------------------------|----------------|------|------|------|----------------|
|                             | 40 ℃           | 50 ℃ | 60 ℃ | 70 ℃ |                |
| 5                           | 0 %            | 0 %  | 5 %  | 5 %  |                |
| 10                          | 10 %           | 10 % | 20 % | 20 % |                |
| 15                          | 20 %           | 25 % | 30 % | 40 % |                |
| 10                          | 30 %           | 30 % | 50 % | 50 % | wafer rotation |
| 15                          | 50 %           | 50 % | 70 % | 80 % |                |

그 실험 결과는 Table 2.6. 에서 나타내었다. 상기 실험처럼 농도가 높아질수록 제거효과가 증가하였고, 온도가 증가할수록 제거효과도 상승하였지만, 약 40 %의 포토레지스트만 제거되었다.

웨이퍼의 고정 방법도 변화시켜 보았다. 웨이퍼를 고정대에 고정시켜 주입하는 방법과 자석교반막대에 부착시켜 웨이퍼를 함께 교반하는 공정

방법으로 진행해보았다. 후자의 경우 제거효과가 더 뛰어났다.

Table 2.7. 에서 알 수 있듯이 웨이퍼를 자석교반막대와 함께 교반 시킬 경우, 온도의 증가에 따라 제거효과가 급격히 상승하였고 THF 15 %, 70 ℃에서 약 80 % 이상의 제거효과를 거두었다. 실험 결과 교반에 의해 제거 효과가 더 상승되었고, 이에 따른 용액의 와류와 같은 물리적인 요소도 포토레지스트의 분리 제거에 중요함을 나타낸다.

제거효과가 고온에서 효과적인 것으로 판단하여, 고온에서 공용매와 첨가제를 혼합하여 혼합액의 농도에 따른 제거 효과를 알아보았다. 공정조건은 온도를 70 ℃ 로 유지하고, 3000 psi, 2 분 공정처리 하였다. 실험 결과는 Table 2.7.에서 나타내었다. 70 ℃ 에서 전체적으로 약 80 % 이상 제거되었고, Acetone / Formic acid (15 / 2)에서 약 95 % 제거 효과가 나타남을 알 수 있다.

Table 2.7. The effect of various additives on photoresist stripping.

| Cosolvent(%) + additive(%)    | Stripping rate(%) |
|-------------------------------|-------------------|
| THF : TMNOH(15 : 1)           | 85                |
| THF : TMNOH(15 : 2)           | 80                |
| THF : Formic acid(15 : 1)     | 85                |
| THF : Formic acid(15 : 2)     | 90                |
| THF : Formic acid(15 : 3)     | 90                |
| Acetone : Formic acid(15 : 1) | 90                |
| Acetone : Formic acid(15 : 2) | 95                |

온도가 상승할수록 포토레지스트 제거효과가 뛰어났지만, 완벽히 제거되지는 않아서 압력 변화에 대한 제거 실험을 진행하였다. 압력은 3000 ~ 4000 psi 변화시켜주었으며, Acetone / Formic acid (15 / 2)혼합액으로 2 분간 처리하였다. Table 2.8.에 실험 결과를 나타내었다. 실험 결과 4000 psi의

압력에서 모든 웨이퍼의 포토레지스트를 제거할 수 있었다.

**Table 2.8. The extent of photoresists stripping by scCO<sub>2</sub> with 15% (w/w) acetone and 2% (w/w) formic acid at different pressure.**

| Wafer conditions |                    | Extent of stripping (%) |          |
|------------------|--------------------|-------------------------|----------|
| Source           | Dose               | 3000 psi                | 4000 psi |
| N, As            | $1 \times 10^{15}$ | 100                     | 100      |
| N, As            | $1 \times 10^{16}$ | 95                      | 100      |
| P                | $1 \times 10^{16}$ | 95                      | 100      |

공정시간을 변화시켜 실험을 진행해 본 결과, 90 ~ 120 초에서 포토레지스트가 완전히 제거됨을 알 수 있었으며, Table 2.9.에 그 결과를 나타내었다.

**Table 2.9. The extent of photoresist stripping by scCO<sub>2</sub> with Acetone 15 %, Formic acid 2 % at different stripping times.**

| Stripping time (sec) | Extent of stripping (%) |
|----------------------|-------------------------|
| 90                   | 100                     |
| 60                   | 95                      |
| 30                   | 90                      |

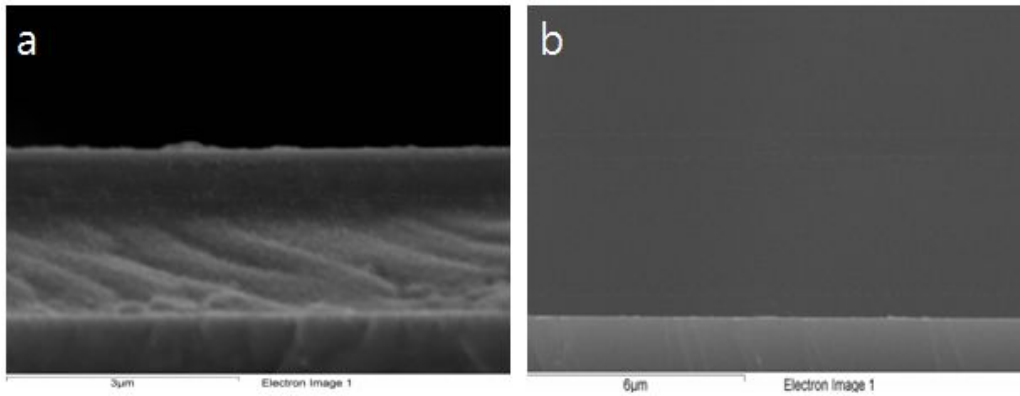


Figure 2.7. SEM Images of wafer samples.

a) before stripping b) after stripping

Figure 2.7. 은 제거 공정 전 후의 고이온 주입된 포토레지스트가 덮여 있는 웨이퍼의 측면을 측정한 SEM 이미지이다. a)의 경우 포토레지스트를 제거하기 전의 웨이퍼의 측면을 측정하였고, b)이미지에서 완전히 포토레지스트가 제거된 것을 확인할 수 있다.

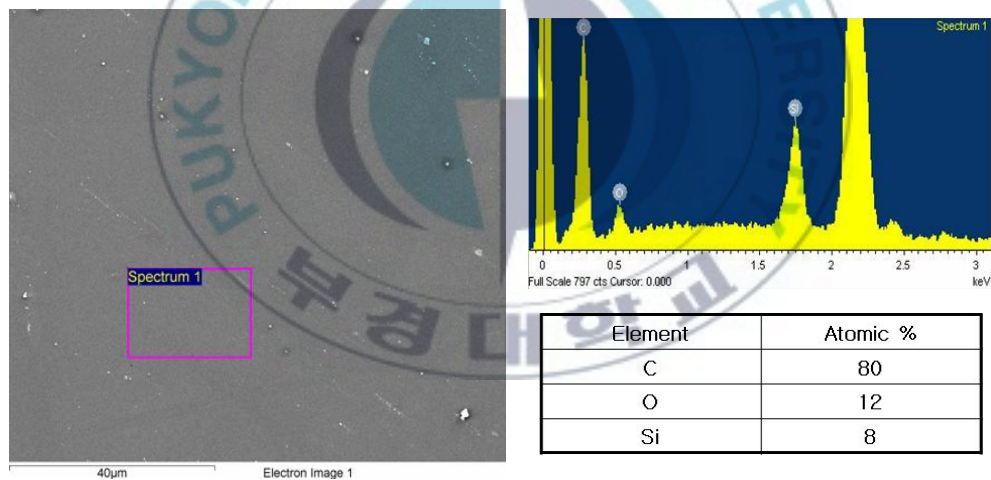
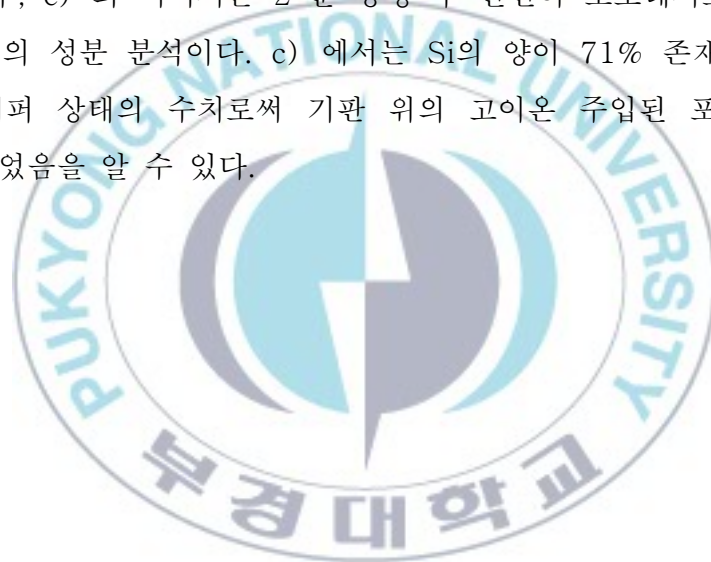


Figure 2.8 EDS Images of wafer surfaces (before stripping)

Figure 2.8. 은 웨이퍼 표면의 성분을 분석한 SEM 및 EDS 결과를 나타내었다. 반응전의 웨이퍼를 측정된 것으로 EDS 분석 결과 C 성분이 80 %, O 성분 12 %, Si 성분이 약 8 % 나타났다. 포토레지스트의 유기물 성분이 주로 나타남을 알 수 있다.

Figure 2.9는 초임계 이산화탄소를 이용해 포토레지스트 제거 공정을 거친 웨이퍼의 표면을 SEM 및 EDS 분석을 진행한 것이다. a) 는 순수 초임계 이산화탄소만으로 실험을 진행한 것이다. Figure 2.8. 의 SEM 및 EDS의 데이터와 동일한 것으로 알 수 있다. 이 결과를 통해 이산화탄소만으로는 고이온 주입된 포토레지스트를 제거할 수 없다는 것을 알 수 있었다.

a) 는 포토레지스트 제거 전의 웨이퍼 표면의 성분 분석이다. C 성분이 80 %, O 성분 12 %, Si 성분이 약 8 % 나타났다. b) 의 이미지는 30 초 제거 공정 후, c) 의 이미지는 2 분 공정 후 완전히 포토레지스트가 제거된 웨이퍼 표면의 성분 분석이다. c) 에서는 Si의 양이 71% 존재하였다. 이는 순수한 웨이퍼 상태의 수치로써 기판 위의 고이온 주입된 포토레지스트가 모두 제거되었음을 알 수 있다.



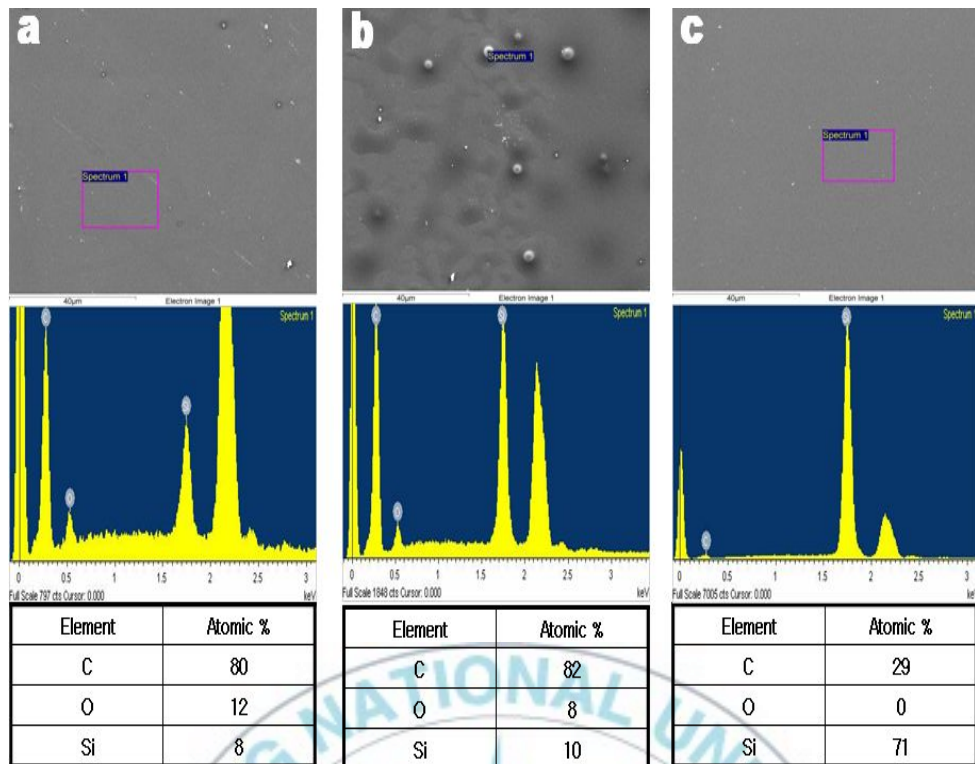


Figure 2.9 EDS Images of wafer surfaces

a) Before stripping b) after 30sec c) after 120sec by scCO<sub>2</sub> with Acetone 15%, Formic acid 2% at 70 °C and 4000 psi

## 2.4 결론

불연, 무독성 용제인 초임계 이산화탄소를 이용하여 고이온 주입된 포토레지스트를 제거하기 위해 공용매, 첨가제 및 반응조건으로는 온도, 압력, 농도, 반응시간 등을 변화시켜 제거 효율을 조사하였다.

공용매와 첨가제의 성분에 따라 제거 효과가 다르게 나타났으며, 공용매는 Acetone, 첨가제로 Formic acid를 혼합한 용액이 고이온 주입된 포토레지스트의 제거에 우수한 결과를 나타내었다. 공용매의 농도와 첨가제의

농도가 증가할수록 포토레지스트의 제거 효율은 상승하였다. 그리고 교반 공정을 함께 진행함에 따라 혼합 용액이 이산화탄소에 효과적으로 용해되어 제거 효과가 뛰어났다. 또한 초임계 이산화탄소의 압력과 반응 온도가 증가할수록 포토레지스트의 제거효율이 상승 하였다. 위와 같은 화학적 요소 외에도 용액의 와류와 같은 물리적인 요소 역시 포토레지스트 제거에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이산화탄소 70 ℃, 4000 psi에서 Acetone / Formic acid (15 / 2)의 혼합액으로 2 분 처리 할 경우 포토레지스트는 완벽하게 제거 되었다.



### 3. 초임계 이산화탄소내에서 초음파 장치를 이용한 고이온 주입된 포토레지스트의 제거

#### 3.1 서론

일반적으로 세정은 습식세정과 건식세정으로 분류되며, 습식세정의 여러 단점들로 인해 건식세정의 활발한 연구가 이루어지고 있다. 그 중에서도 무독성이고, 불연성 물질이며, 값싸고 환경 친화적인 물질인 이산화탄소를 용매로 사용하는 건식 세정 방법이 대안으로 제시되었다. 하지만 종래의 초임계 건식 세정방법은 초임계 유체에 의해 세정공정이 이루어짐으로, 지지체에 혼재되어 부착된 무기화합물, 고분자화합물 등과 같이 초임계 유체에 대해 난용성인 오염물질을 정밀하게 제거하는데 효과적이지 못하였다. 이에 다양한 이산화탄소용 계면활성제를 개발하고 이를 이용하여 오염물질을 제거하는 방법과, 공용매와 첨가제를 이용하여 고이온주입된 포토레지스트를 제거하는 방법을 제시되었다. 그러나 이러한 세정물질(계면활성제, 공용매 및 첨가제)은 이산화탄소에 대한 용해도가 높지 않을뿐더러 처리 시간이 많이 걸리며 지지체에 잔여물이 남을 경향이 있다.

따라서 본 연구에서는 초임계이산화탄소 내에서 세정물질(공용매 및 첨가제)을 초음파로 단시간에 혼합하여 고이온 주입된 포토레지스트를 효과적으로 제거하는 것이다.

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 초임계 이산화탄소 혼합물이 오염물질을 완전히 용해하여 제거하기까지 많은 시간이

소요되고, 또한 불용성의 오염물질의 경우에 화학적인 메커니즘 만으로는 효과적인 제거가 어려운 단점이 있다.

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 제공함으로써 웨이퍼 표면에 잔여물을 남기지 않고 고이온 주입된 포토레지스트의 제거 효율을 높일 수 있다.

## 3.2 실험

### 3.2.1 웨이퍼 제작 및 공용매

반도체용 실리콘 웨이퍼 상부에 KrF Type의 화학증폭형 Poly Hydroxy Styrene 포토레지스트를 800nm 두께로 스핀 코팅하여 포토레지스트 층을 형성 시킨 다음, As 이온을 50 KeV의 가속도와  $3 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup> Dose로 이온주입 공정을 모사 수행함으로써 표면에 약 100nm의 경화된 탄화층을 가지도록 제작하였다.

Figure 3.1.에 나타난 것처럼 이온 주입 공정에 의해서 800nm의 포토레지스트 층에 웨이퍼 표면으로부터 약 100nm 두께의 탄화층이 형성된 포토레지스트를 주사전자현미경(SEM)을 통해 웨이퍼 측면을 관측하였다.

이산화탄소는 99.99 %(대영) 순도의 것을 정제 없이 사용하였으며, 공용매로 Methanol, Ethanol, IPA, Benzyl Alcohol 을 포함하는 알코올류, Triisopropanol amine, N-tert-Butyldiethanolamine, Triethylamine, N,N-Dimethyloctylamine 을 포함하는 아민류, THF, Chloroform, NMP, Acetyl

acetone, Dimethylacetamide, Dimethylsulfoxide, Propylene carbonate 등의 극성 용매를 사용하였다. 이들 약품은 모두 시약급으로 별도의 정제 없이 사용하였다.

Table 3.1. Wafer condition

| PR Type | Source | Power (KeV) | Dose      | Thickness (nm) |
|---------|--------|-------------|-----------|----------------|
| KrF     | As     | 50          | $3e^{15}$ | 800            |

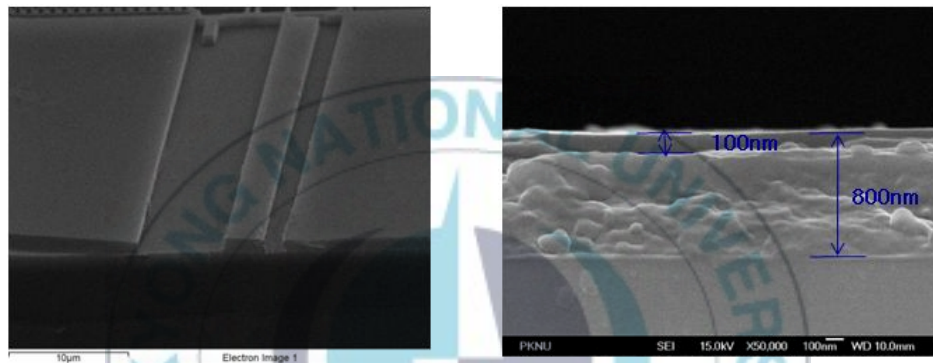


Figure 3.1. SEM image of the implant damaged photoresist on the wafer.

### 3.2.2 실험장치 및 실험방법

Figure 3.2. 에 초임계 이산화탄소 세정시스템에 초음파 장치를 부착하여 고이온 주입된 포토레지스트를 제거하기 위한 반응장치의 공정 도면을 나타내었다. 반응용기(6)는 고압에서 실험을 수행할 수 있도록 제작되었으며, 항온 수조(7)를 이용하여 반응온도(0~100 ℃)를 조절 할 수 있도록 제작하였다. 고압 반응기 내부로 주입되는 이산화탄소는 ISCO PUMP

260D(2)를 사용하여 원하는 압력(~7500 psi)으로 주입할 수 있다.

초음파 장비(4)는 고압 반응기(6)에 장착될 수 있도록 설계되었다. 초음파 에너지는 로드(5)를 통해 고압반응기(6) 내부에 전달된다. 즉, 로드(5)를 통해 고압 반응기(6) 내부로 전달된 에너지는 고압 반응기 내부에 주입된 이산화탄소, 공용매 및 첨가제를 고주파로 단시간에 혼합될 수 있도록 하고, 이렇게 교반된 초임계 유체 혼합물이 웨이퍼 표면으로부터 고이온 주입된 포토레지스트를 제거할 수 있다. 이때 로드(5)는 지지체의 단면적과 유사하게 설계하여 로드(5)를 통해 전달되는 초음파 에너지는 시료 전면에 미치게 된다. 따라서 초음파 에너지가 시료 전면에 미침으로써 실질적으로 유효한 세정면적이 확대되고, 단위시간당 초음파 양이 많아져 세정 효과를 더욱 높일 수 있게 된다.

또한 고압 반응기에 시료와 공용매를 함께 주입할 때, 고온 공정 시에 용매의 기화현상에 의해 약액이 미리 시료에 닿는 것을 방지하기 위하여 6-port 밸브(3)를 장착하여 이를 방지 하였다. 6-port 밸브는 6개의 밸브가 양 옆의 밸브와 서로 상호 연결되어 밸브를 on/off 하여 루프 안으로 용매를 넣고를 연결된 이산화탄소 라인을 통해 초임계 이산화탄소와 용매를 함께 고압 반응기(6) 내부로 주입할 수 있는 장치이다.

실험 방법은 반응장치의 온도를 반응 조건으로 유지 시킨 다음, 웨이퍼를 1 × 1 cm 크기로 제작하여, 고압 반응기 내부에 고정 시킨다. 일정량의 공용매와 첨가제를 마이크로 피펫을 사용하여 6-port 밸브로 주입한 다음, 이산화탄소공급원(1)으로부터 이산화탄소를 고압의 상태로 주입하기 위한 고압펌프(2)를 이용하여 공급관을 통해 고압 반응기(6)에 이산화탄소를 공급하고 균일한 초임계 유체 혼합물의 제조 및 오염물질을 제거하기 위해 초음파 장비(20)를 작동시킨다. 오염물이 완전히 제거되면, 남아있는 초임계 유체 혼합물은 Filter(8)를 통해 제거되고, 마지막으로 순수한 초임계 이산화탄소를 사용하여 웨이퍼 표면을 세정한 후 초임계 이산화탄소를

제거하면, 고이온 주입된 포토레지스트가 제거된 시료를 얻을 수 있다.

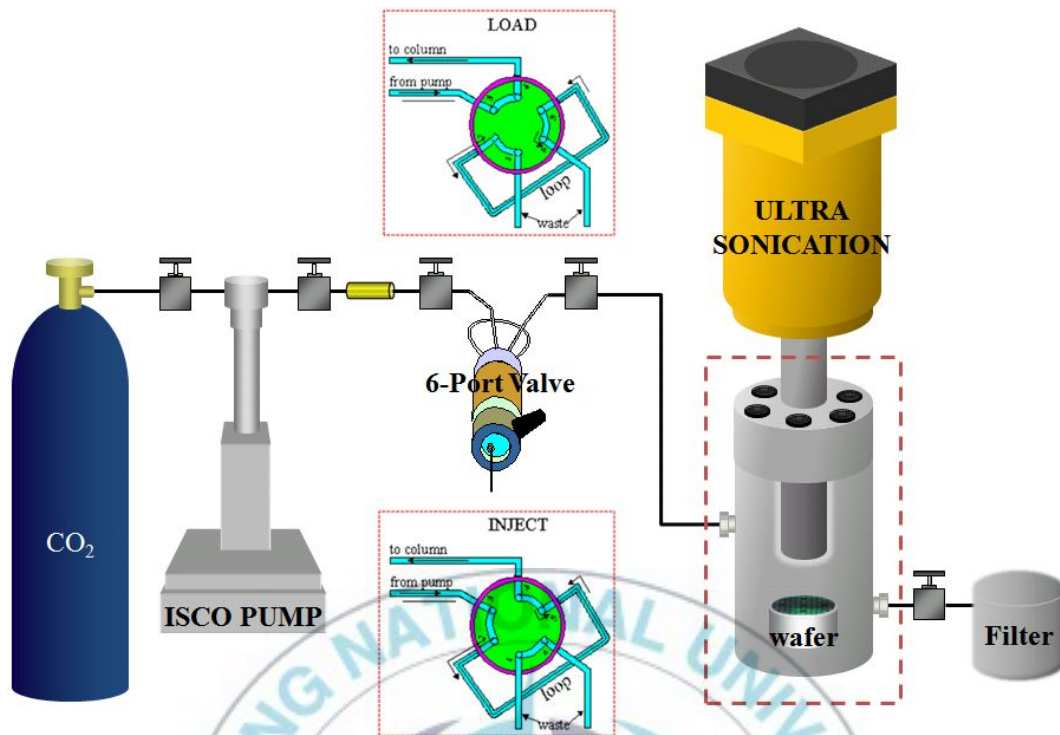


Figure 3.2. Schematic diagram of the scCO<sub>2</sub> stripping apparatus.

### 3.2.3 분석장치 및 분석방법

시편의 분석 방법으로는 공정을 끝낸 뒤 반응기로부터 시편을 분리하여 고이온 주입된 포토레지스트의 제거된 정도를  $\times 10$  배율의 확대경을 이용하여 육안으로 판정하였고, SEM(Hitachi S-2400)을 이용하여 웨이퍼 표면에 잔존하는 미세 포토레지스트 잔사를 확인하였다. 그 후, 표면을 관찰하여 표면에 잔류하는 원소는 EDS(KEVEX Ltd, SIGMA)를 사용하여 성분 분석을 하였다.

### 3.3 결과 및 고찰

#### 3.3.1 공용매에 따른 제거 효과

용매에 따른 고이온 주입된 포토레지스트의 제거 효과에 따른 실험을 진행하였다. 공용매로 Methanol, Ethanol, IPA, Benzyl Alcohol 을 포함하는 알코올류, Triisopropanol amine, N-tert-Butyldiethanolamine, Triethylamine, N,N-Dimethyloctylamine 을 포함하는 아민류, THF, Chloroform, NMP, Acetyl acetone, Dimethylacetamide, Dimethylsulfoxide, Propylene carbonate 을 포함하는 극성 용매를 사용하였다. 웨이퍼를 반응기 내부에 고정 시키고 반응기의 온도는 40℃로 유지하였다. 공용매는 10w/v%를 반응기에 투입하고 고압펌프를 사용하여 4000 psi 압력의 이산화탄소를 반응기 내부로 주입한 다음, 교반기를 이용하여 이산화탄소와 공용매를 균일하게 혼합하면서 5분 동안 공정을 진행하였다. 반응시간 종료 후 반응기 내부에 존재하는 이산화탄소와 공용매를 감압에 의해 방출시키고 잔존하는 포토레지스트 잔류물은 순수한 이산화탄소를 순환시켜 제거하였다. 반응기로부터 웨이퍼를 탈착시켜 포토레지스트의 제거상태를 10배율의 확대경을 이용하여 육안으로 판정하여 그 결과를 Table 3.2.에 나타내었다. 실험결과 알코올류와 아민류에서는 실험에 사용하였던 고이온 주입된 포토레지스트의 제거 효과가 거의 나타나지 않았고, Acetone, THF, NMP, Acetyl acetone, Dimethylacetamide, Dimethylsulfoxide 등 극성 유기용매에서 제거효과가 잘 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 그 중 Acetone과 Dimethylsulfoxide 용매를 선택하여 공정 조건을 변화시키며 실험을 진행하였다.

Table 3.2. The effect of various cosolvents on photoresist stripping.

| Co-solvents                | Extent of stripping (%) | Co-solvents          | Extent of stripping (%) |
|----------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| Methanol                   | 10%                     | Acetone              | 30%                     |
| Ethanol                    | 10%                     | THF                  | 20~25%                  |
| IPA                        | 1~5%                    | Chloroform           | no effect               |
| Benzyl Alcohol             | no effect               | Hexane               | no effect               |
| Triisopropanol amine       | no effect               | Poly ethylene glycol | no effect               |
| N-tert-Butyldiethanolamine | no effect               | NMP                  | 1~5%                    |
| Triethylamine              | no effect               | Acetyl acetone       | 1~5%                    |
| N,N-Dimethyloctylamine     | no effect               | Dimethylacetamide    | 15~20%                  |
| Propylene carboante        | no effect               | Dimethylsulfoxide    | 25~30%                  |

### 3.3.2 초임계 이산화탄소의 공정 조건에 따른 제거효과

공용매에 따른 공정에서 제거효과가 뛰어난 Acetone과 Dimethylsulfoxide를 이용하여 압력, 온도, 농도, 시간에 따른 공정조건을 변화시켜 실험을 진행하였다.

먼저 압력에 따른 제거효과를 알아보기 위해 온도를 40°C로 고정시키고,

10w/v%의 농도로 2500psi ~ 4000psi로 압력을 변화시켜 5분간 실험을 진행하였다. 그리고 온도에 따른 제거효과를 알아보기 위해 압력을 4000psi로 고정시키고, 10w/v%의 농도로 35~70℃로 온도를 변화시켜 5분간 실험을 진행하였다. 실험결과 온도와 압력이 증가할수록 고이온 주입된 포토레지스트의 제거효과도 높아지는 것을 알 수 있었다. Table 3.3.과 Table 3.4. 에 그 결과를 나타내었다.

**Table 3.3. The extent of photoresist stripping with scCO<sub>2</sub> at different pressure.**

| Pressure (psi) | Extent of stripping (%) |
|----------------|-------------------------|
| 2500           | 25                      |
| 3000           | 30                      |
| 3500           | 30                      |
| 4000           | 40                      |

**Table 3.4. The extent of photoresist stripping with scCO<sub>2</sub> at different temperature.**

| Temperature (℃) | Extent of stripping (%) |
|-----------------|-------------------------|
| 35              | 30                      |
| 40              | 30                      |
| 50              | 30~40                   |
| 60              | 40                      |
| 70              | 50                      |

압력과 온도가 높을수록 제거효과가 향상되긴 했지만, 제거효율은 약 50% 정도의 효과만 나타났다. 그래서 제거효과를 높이기 위해 농도와 시간에 따른 공정을 진행하였다. 4000psi, 70℃ 조건으로 고정시키고, 농도를 1~15w/v%로 변화시켜 실험을 진행하였다. 실험결과 10w/v%에서 가장 좋은 제거효과가 나타났고, 그보다 높은 농도에서는 특별한 차이를 볼 수 없었다. 다음은 시간에 따른 공정을 진행시켜 포토레지스트의 제거효과에 대한 실험을 진행하였다. 4000psi, 70℃, 10w/v% 공정조건에서 5분 ~ 40분까지 시간을 변화시키며 실험을 진행한 결과, 고이온 주입된 포토레지스트를 완전히 제거할 수 없었고, 40분 경과 후에도 약 60%의 포토레지스트만 제거되었다. 그 결과를 Table 3.5에 나타내었다.

Table 3.5. The extent of photoresist stripping with scCO<sub>2</sub> at different time.

| Time (min) | Extent of stripping (%) |
|------------|-------------------------|
| 5          | 50                      |
| 10         | 50                      |
| 20         | 60                      |
| 40         | 60                      |

### 3.3.2 초음파 장치를 이용한 고이온 주입된 포토레지스트의 제거

초임계 이산화탄소 및 공용매를 이용하여 공정조건을 변화시켜 실험을

진행한 결과 위의 실험에서 사용한 고이온 주입된 포토레지스트를 완전히 제거할 수 없었다. 이것은 공용매를 이용한 화학적 효과만으로는 고이온 주입된 포토레지스트를 완전히 용해시켜 제거할 수 없기 때문이다. 이를 해결하기 위해 초임계 이산화탄소용 포토레지스트 제거 시스템에 초음파 장치를 부착하여 용매의 화학적 효과와 초음파에서 생성되는 캐비테이션에 의한 물리적 효과를 병행하여 시편에 가하면서 포토레지스트 제거에 효과적일 것으로 기대하고 실험을 진행하였다.

공용매 테스트에서 제거효과가 뛰어났던 Acetone, Dimethylsulfoxide 용매를 사용하였다. 먼저 압력에 따른 제거효과를 위한 공정으로 40℃, 10w/v%의 농도로 압력을 2500~4000psi로 변화시켜 2분간 실험을 진행하였다. 다른 실험들과 마찬가지로 압력이 높을수록 제거효과도 높아졌다. 그리고 온도에 따른 제거효과는 4000psi, 10w/v%의 조건에서 온도를 35~70℃로 변화시켜 2분간 실험을 진행한 결과, 이 역시 온도가 높을수록 제거효과가 높아졌고, Acetone 보다 Dimethylsulfoxide 용매에서 좀 더 제거효과가 높은 것을 알 수 있었다. 그리고 앞선 실험들을 토대로 온도와 압력을 비교한 결과, 포토레지스트 제거에 압력보다 온도가 좀 더 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 그 실험 결과를 Table 3.6. 과 Table 3.7.에 나타냈다.

초임계 이산화탄소용 포토레지스트 제거 시스템에 초음파 장치를 적용하여 실험을 진행하였고, 공용매 중 Dimethylsulfoxide를 사용하였을 때 제거효과가 가장 뛰어났고, 4000psi, 70℃, 10w/v% 조건에서 2분간 공정을 진행했을 때, 약 80% 제거효과가 나타났다. 고이온 주입된 포토레지스트를 완전히 제거시키기 위해 시간을 변화시켜 실험을 진행해 보았다. 120초에서 180초 동안 실험을 진행한 결과, 180초에서 고이온 주입된 포토레지스트를

완전히 제거할 수 있었다.

Table 3.6. The extent of photoresist stripping with scCO<sub>2</sub> at different pressure.

| Pressure<br>(psi) | Extent of stripping (%) |                   |
|-------------------|-------------------------|-------------------|
|                   | Acetone                 | Dimethylsulfoxide |
| 2500              | 30                      | 30                |
| 3000              | 30                      | 30                |
| 3500              | 40                      | 40                |
| 4000              | 50                      | 40                |

Table 3.7. The extent of photoresist stripping with scCO<sub>2</sub> at different temperature.

| Temperature (°C) | Extent of stripping (%) |                   |
|------------------|-------------------------|-------------------|
|                  | Acetone                 | Dimethylsulfoxide |
| 40               | 50                      | 40                |
| 50               | 60                      | 60                |
| 60               | 60                      | 70                |
| 70               | 60                      | 80                |

Table 3.5. The extent of photoresist stripping with scCO<sub>2</sub> at different time.

| Time (min) | Extent of stripping (%) |
|------------|-------------------------|
| 120        | 80                      |
| 150        | 90                      |
| 180        | 100                     |

Figure 3.3. 은 제거 공정 전 후의 고이온 주입된 포토레지스트가 덮여 있는 웨이퍼의 측면을 측정한 SEM 이미지이다. a)의 경우 포토레지스트를 제거하기 전의 웨이퍼의 측면을 측정하였고, b)이미지에서 완전히 포토레지스트가 제거된 것을 확인할 수 있다.

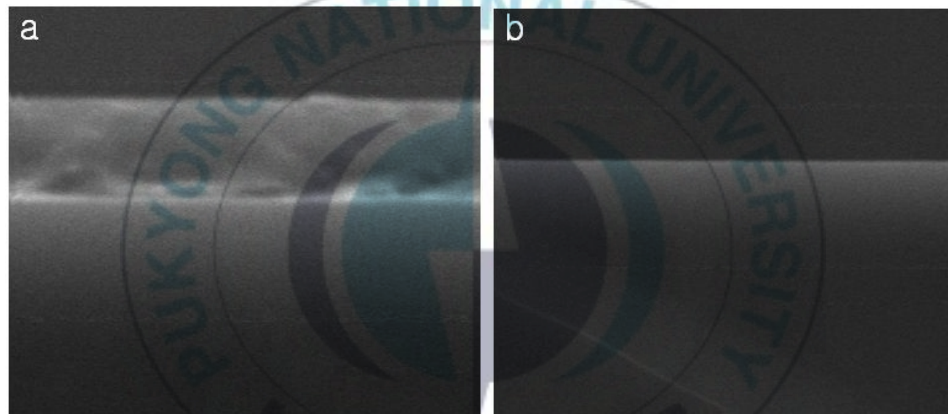


Figure 3.3. SEM Images of wafer samples.

a) before stripping b) after stripping

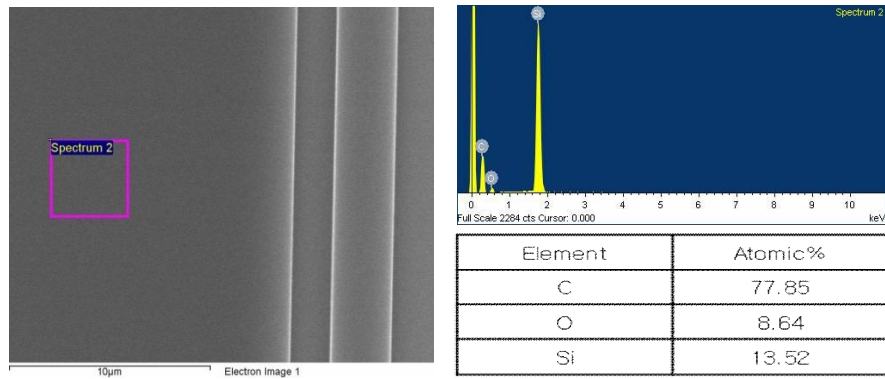


Figure 3.4. EDS Images of wafer surfaces. (before stripping)

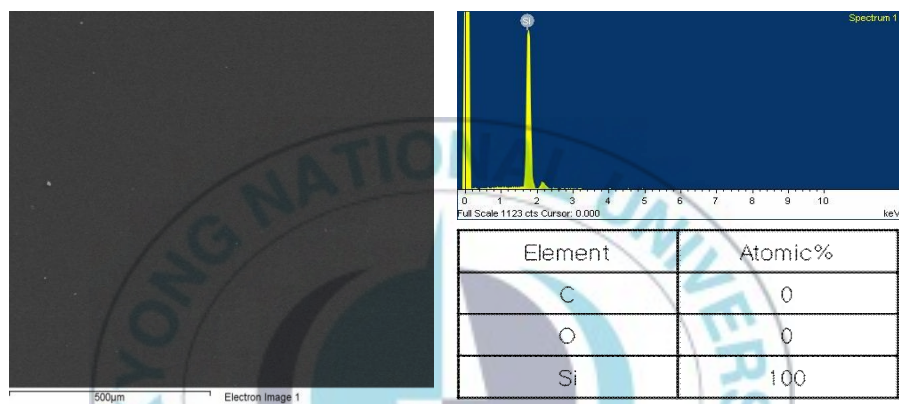


Figure 3.5. EDS Images of wafer surfaces. (after stripping)

Figure 3.4. 는 고이온 주입된 포토레지스트를 제거하기 전 웨이퍼 표면의 성분을 분석한 SEM 및 EDS 결과를 나타낸 것이다. EDS 분석 결과 C 성분이 77.85%, O 성분 8.64%, Si 성분이 약 13.52% 나타났다. 포토레지스트의 유기물 성분이 주로 나타남을 알 수 있다.

Figure 3.5. 는 초임계 이산화탄소에 초음파 장치를 적용하여 고이온 주입된 포토레지스트를 제거시킨 웨이퍼의 표면을 SEM 및 EDS 분석을 진행한 결과이다. C와 O 성분이 없고, Si 성분만 나타남으로써, 고이온 주입된

포토레지스트가 완전히 제거된 것을 확인 할 수 있다.

### 3.4 결론

불연, 무독성 용제인 초임계 이산화탄소를 이용하여 고이온 주입된 포토레지스트를 제거하기 위해 공용매, 첨가제 및 반응조건으로는 온도, 압력, 농도, 반응시간 등을 변화시켜 제거 효율을 조사하였다.

공용매와 첨가제의 성분에 따라 제거 효과가 다르게 나타났으며, 공용매는 Acetone, 첨가제로 Formic acid를 혼합한 용액이 고이온 주입된 포토레지스트의 제거에 우수한 결과를 나타냈다. 공용매의 농도와 첨가제의 농도가 증가할수록 포토레지스트의 제거 효율은 상승하였고, 교반 공정을 함께 진행함에 따라 혼합 용액이 이산화탄소에 효과적으로 용해되어 제거 효과가 뛰어났다. 또한 초임계 이산화탄소의 압력과 반응 온도가 증가할수록 포토레지스트의 제거효율이 상승 하였으며, 위와 같은 화학적 요소 외에도 용액의 와류와 같은 물리적인 요소 역시 포토레지스트 제거에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이산화탄소 70 °C, 4000 psi에서 Acetone / Formic acid (15 / 2)의 혼합액으로 2 분 처리 할 경우 고이온 주입된 포토레지스트는 완벽하게 제거 되었다. 또한 초임계 이산화탄소용 포토레지스트 제거 시스템에 초음파 장치를 부착함으로써, 초임계 이산화탄소와 공용매만으로는 제거되지 않는 보다 더 고이온 주입된 포토레지스트를 제거할 수 있었다. 이것은 용매의 물리적 효과와 초음파에서 발생하는 캐비테이션의 물리적 효과가 동시에 발생함으로써, 공용매 및 첨가제가 이산화탄소에 용해되는 시간을 단축시키고 상기 혼합물의 오염물질에 대한 용해성을 크게 증가시켜 웨이퍼 표면에 잔여물을 남기지 않고 고이온 주입된 포토레지스트를 완전히 제거 할 수 있었다. Dimethylsulfoxide 용매를 이용하여 70°C, 4000psi,

10w/v% 조건에서 3분간 초음파 공정을 거쳐 보다 더 고이온 주입된 포토레지스트를 완전히 제거 할 수 있었다.

본 연구는 기존의 습식공정에서 다량으로 사용되었던 유기용매를 획기적으로 줄 일 수 있어 환경친화적 공정이며, 쓰고 남은 폐유기 용매의 처리비용을 효과적으로 절감할 수 있어 차세대 반도체 산업에 핵심기술로 기대된다.



## [참고문헌]

- [1] M. A. McHugh and V. J. Krukoni, "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice" , 2<sup>nd</sup> ed., Bittenworth, Boston, 1994.
- [2] J. A. Darr and M. Poliakoff, Chem. Rev. 99 (1999) 495.
- [3] S. C. Toker, Chem. Rev. 99 (1999) 391.
- [4] 김상태, 양돈식, 박한우, 김태호(2005), "반도체 산업 기술 및 포토레지스트의 기술 동향" , Polymer Science and Technology, 1호
- [5] C. Granel, Ph. Dubois, R. Jerome, and Ph. Teyssie, Macromolecules 29 (1996) 8576.
- [6] Michael J. Ziegler and Krzysztof Matyjaszewski, Macromolecules 34 (2001) 415.
- [7] T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito and M. Sawamoto, Macromolecules 29 (1996) 1070.
- [8] J. Queffelec, S. G. Gaynor and K. Matyjaszewski, Macromolecules 33(2000) 8629.
- [9] R. Gref, B. Domb, P. Quellec, T. Blunk, R. H. Muller, J. M. Verbavatz and R. Langer, Adv Drug Del Rev 16 (1994) 215.
- [10] M. Shimada, M. Miyahara, H. Tahara, I. Shinohara, T. Okano, K. Kataoka and Y. Sakurai, J. Polym. 15 (1983) 649.
- [11] K. L. Robinson, M. A. Khan, M. V. de Paz Banez, X. S. Wang and S. P. Armes, Macromolecules 34 (2001) 3155.
- [12] X.-S. Wang and S. P. Armes, Macromolecules 33 (2000) 6640.
- [13] H. Shinoda, P. J. Miller and K. Matyjaszewski, Macromolecules 34 (2001) 3186.

- [14] S. E. Webber, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 2618.
- [15] C. Moineau, M. Minet, P. Teyssie and R. Jerome, Macromolecules 32 (1999) 8277.
- [16] M. Scibiorek, M. K. Gladkova and Chojnowski, J. Polym. Bull 44 (2000) 377.
- [17] S. B. La, T. Okano and K. Kataoka, J. Pharm. Sci 85 (1996) 85.
- [18] M. Nakano, Mj. Deguchi, H. Endo, K. Matsumoto, H. Matsuoka and H. Yamaoka, Macromolecules 32 (1999) 6088.
- [19] C. Allen, Y. Yu, D. Maysinger, A. Eisenberg and A. Bioconjugate, Chem 9 (1998) 564.
- [20] P. N. Hurter and T. A. Hatton, Langmuir 8 (1992) 1291.
- [21] Y. I. Jeong, J. R. Choen, S. H. Kim, J. W. Nah, Y. M .Lee, Y. K. Sung, T. Akaike and C. S. Cho, J. Contorl. Rel. 51 (1998) 169.
- [22] K. Senshu, S. Yamashita, Mj. Ito, A. Hirao and S. Nakahama, Langmuir 11 (1995) 2293.
- [23] P. A. Psathas, S. R. P. da Rocha, C. T. Lee, K. P. Johnston, K. T. Lim and S. Webber, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 2655.