2,2,2-trifluoroethanol(TFEA)의 대체 세정제 적용 연구

박진희*, 차안정[1], 배재흠[1], 김홍곤
한국과학기술연구원 환경공정연구부, 수원대학교 화학공학과[1]
(gijelpjh@hotmail.com*)

A Study on Field Application of 2,2,2-trifluoroethanol(TFEA) as an Alternative Cleaning Agent

J.H.Park*, A.J.Cha[1], J.H.Bae[1], H.G.Kim
Environment & Process Technology Division, KIST
Department of Chemical Engineering. The University of Suwon[1]
(gijelpjh@hotmail.com*)

서론

CFC-113(CCl_2FCClF_2), 1,1,1-trichloroethane(CH_3CCl_3, TCA), trichloroethylene(CCl_2=CHCl, TCE), methylene chloride(CH_2Cl_2, MC) 등은 표면에 부착된 기름, 먼지 등 오염물질의 세정 능력이 뛰어나서 전자회로기판, 정밀기기, 금속가공, 피혁가공 또는 화학산업 장치의 세척이나 항공기 세척 등 다양한 분야에서 광범위하게 사용되어 왔다. 그러나 대부분의 염소 함유 화합물들이 수질 오염도가 높고, 암 유발과 같이 인체에 유해하며, 특히 대기 중에서 안정한 CFC-113, 1,1,1-TCA 등은 성층권의 오존층을 파괴하는 효과가 큰 것으로 판명되면서 범세계적으로 염소계 세정제의 사용이 제한되고 있다. 이에 따라 CFC-113, 1,1,1-TCA를 직접 대체할 수 있는 새로운 대체 세정제 개발 및 대체 세정기술이 지속적으로 연구되고 있다.

본 연구에서는 오존층 파괴효과가 전혀 없고 인체 유해도가 비교적 낮으며 물과 유기용제와 혼용성이 높고 용해력이 뛰어난 2,2,2-TFEA에 대해 반도체 및 LCD의 포토레지스트, 외장 도료 및 접착제 제거용 대체 세정제로서의 적용 가능성을 조사・연구하였다.

실험

주 실험 대상으로는 오존파괴지수가 낮고 유기물 용해성이 좋아 대체 세정제로 기대되는 TFEA를 자체적으로 합성 제조하였고, 비교 대상 세정제로는 화학적으로 안정하고 강한 극성 용매로서 용해력이 뛰어난 것으로 알려진 NMP와 현재 페인트 스프립퍼로서 많이 사용되는 methylene chlride를 선정하여 시중에서 구입하여 사용하였다. 각 세정제는 pH(Istek, 125PD, Korea), 수분함유량(KEM Kyoto electronics, MKS-500, Japan), 표면장력(Fisher Scientific, Surface Tensionmat21, USA), 액체밀도(KEM Kyoto electronics, DA-110M, Japan), 점도(Brookfield, LVDVⅡ+CP, USA; Ostwald Korea) 등을 상온(20℃)에서 측정하여 기본적인 물성을 비교하였다.

본 실험에서 사용한 반도체 및 LCD의 웨이퍼 가공을 위한 포토레지스트로는 현재 많이 사용되는 AZ1512(클라이언트사)를 사용하였다. 직경 4 inch의 원판형 웨이퍼 표면에 spinning coating rpm 1500, baking 온도 110℃로 유지하여 오염물을 고르게 도포하였다. 세정성능 평가비교를 위해서 세정제는 현재 반도체 세정에서 많이 사용되는 NMP를 기준 세정제로 선정하고 TFEA를 대체 세정제로 선정하여 오염물질들에 대한 세정성능을 image analysis(WIN-N-95, Korea)를 이용하여 시간에 따라 오염물질이 제거되는 세정성능을 평가하였다. 세정시간은 1분 간격으로 10분 동안 수행하였다.

또, 페인트 스트립퍼 대상 오염물로는 목재, 건축, 공업용으로 사용되는 아크릴 우레

탄, 알키드 우레탄(바이탄 상도투명), 용제형 에폭시(바이폭시 400HB), 무용제형 에폭시(바이폭시 콘코드100) 등을 사용하였다. 오염물을 도포하기 위한 시편은 오염물과 세정제에 대해 내식성이 큰 스테인레스 스틸 평판(SUS plate: 24×75×2 mm)을 선정하여 사용하였다. 시편에 오염물을 도포시키는 것은 오염물에 따라 다음과 같이 수행하였다. 우레탄의 경우는 SUS plate에 스프레이로 도장하여 상온에서 24시간 동안 건조시켜 사용하였다. 에폭시의 경우에는 에어리스 스프레이(노즐구경 0.025인치 이상)로 분사압력 2500psi로 도장하고 우레탄과 같은 방법으로 상온에서 24시간 동안 건조한 후 사용하였다.

세정성능 평가를 위해서 세정성능이 우수한 것으로 알려진 NMP와 염소계 세정제인 MC를 기준 세정제로 선정하고 TFEA를 대체 세정제로 선정하여 여러 오염물질들에 대한 세정성능을 중량법으로 비교하였다. 중량법은 세정 전 시편에 도포된 오염물의 양과 세정 후 시편에 잔류하는 오염물의 양을 측정하여 세정시간에 따라 오염물질이 씻겨나가는 정도를 비교하여 세정성능을 평가하는 방법으로 실험이 간편하고 정량적으로 세정성을 비교할 수 있는 장점이 있다. 세정실험에서는 앞에서 만든 오염물질을 표면에 부착시킨 시편들을 상온(25℃)에서 동일한 양(45㎖)의 세정액에 담그고 교반 없이 일정시간 동안 단순 침적시켜 세정한 후 강제 순환식 오븐에서 건조하여 세정 후 시편의 무게변화를 측정하였다. 오염물이 우레탄류와 에폭시류인 경우에는 60분 동안 세정하며, 5분 간격으로 시편을 취한 후 건조시켜 세정정도를 비교하였다. 이 때 건조는 60℃에서 10분 동안 행하였다.

결과 및 토론

Figure 1은 웨이퍼 표면에 포토레지스트를 도포한 그림을 나타내고 Figure 2와 3은 이를 NMP와 TFEA로 3분 동안 헹굼과정 없이 세정한 표면의 현미경 사진을 나타낸다. Figure 2와 3에서 보는 바와 같이 NMP와 TFEA 모두 세정성이 양호하지만 세정과정을 지켜보면 NMP의 세정 속도가 TFEA보다 빠른 것으로 관찰되었다. Table 1은 TFEA와 본 연구에서 비교대상으로 선정한 세정제들의 물성을 측정한 결과이다. 기준으로 삼은 염소계 세정제인 MC의 pH는 4.09의 산성을 띄는데, 대체 세정제로 기대되는 TFEA의 pH는 MC보다 높지만 5보다 낮은 약산성을 나타냈다. 이에 비해 CFC-113은 pH가 9.04, NMP는 12로 약알카리성을 나타냈다. 수분함량 측정에서 염소계 세정제인 MC는 물의 용해도가 극히 낮게 나타났다. 이에 비하여 TFEA와 NMP는 1.19%, 2.35%(w/w)의 값을 가져 수분을 많이 함유하고 있는 것으로 나타났다. 이것은 TFEA가 친수성 알콜기를 갖고 있으므로 물과 잘 혼합될 수 있음을 보여준다. 표면장력 측정에서 TFEA는 CFC-113보다 약간 작고 MC와 NMP보다는 매우 작은 값을 나타냈다. 표면장력이 작으면 미세공간에 대한 침투성이 커지기 때문에 TFEA의 세정성능이 클 것으로 기대되었다. 액체밀도를 측정한 결과 TFEA는 1.36g/㎤으로 염소계 세정제인 MC와 NMP보다 큰 값을 갖는 것으로 나타났다. 특히 밀도가 1보다 낮은 알콜계 세정제와는 큰 차이를 보였다. 일반적으로 세정제의 밀도가 1보다 크면 복잡한 구조의 피세정물 내부로의 침투성이 양호할 것으로 기대된다. 또 금속 입자를 제외한 대부분의 오염물질 경우는 밀도가 1보다 작기 때문에 원심분리기나 중력분리장치로 오염물질과 세정제를 쉽게 분리할 수 있는 장점을 갖는다. 점도 측정 결과 TFEA는 염소계 세정제인 MC와 유사한 값을 가졌고 NMP와 CFC-113보다는 매우 작은 값을 갖았다. 용액의 점도가 작으면 교반 시에 에너지 소비가 적은 장점이 있다.

그 밖에 세정제의 세정성능 추정 파라미터로서 용해도 인자(solubility parameter), 아닐린점(aniline point), 습윤지수(wetting index), 카우리-부탄올 값(Kauri-Butanol, KB Value) 등이 있다. 여기서 아닐린점은 같은 부피의 아닐린과 시료가 균일한 용액으로 존재하는 최저의 온도를 말한다. 그러므로 아닐린점의 온도가 낮을수록 용해도가 크다. TFEA의 아닐린점은 Table 1에서 보는 바와 같이 -16.7℃를 나타내어 일반 탄화수소계 세정제의 아닐린점인 20~80℃보다 매우 낮기 때문에 용해력이 커서 세정성능이 우수할 것으로 추정되

었다. 습윤지수는 밀도에 비례하고 표면장력과 점도에 반비례한다. 따라서 습윤지수가 큰 물질일수록 침투력이 좋아 세정성능이 좋을 것으로 기대할 수 있다. Table 1에서 보는 바와 같이 TFEA의 습윤지수는 타 세정제에 비해 매우 커서 세정성능이 클 것으로 추정되었다. 카우리-부탄올 값은 페인트, 래커에 사용되는 탄화수소계 용제의 상대적 용해력을 결정하기 위한 시험방법으로 높은 KB 값을 가지면 상대적으로 강한 용해력을 가짐을 의미한다. Table 1에서 보는 바와 같이 NMP가 매우 높은 KB 값을 갖는 것으로 나타났으며 이에 비해 TFEA와 CFC-113은 상대적으로 낮은 값을 보였다.

세정제들의 비등점을 측정한 결과 TFEA는 비교된 NMP보다는 낮지만 염소계 세정제인 MC보다는 높은 비등점을 나타내었다. 이는 세정공정에서 염소계 세정제에 비하여 비등손실은 적지만 건조시간이 길 수 있음을 의미한다. 세정제들의 발화점 비교에서 염소계 세정제인 MC는 매우 높은데 비하여 TFEA는 29^{o}C의 발화점을 갖고 있었다. 이는 TFEA를 단독으로 사용하는 세정공정에서는 화재 위험을 예방하는 시설이 요구되는 문제점이 제시하고 있다.

오염물 종류에 따른 세정성능 실험은 세정온도 25℃에서 교반이 없는 단순 침적 세정법으로 평가하였으며, 이 결과를 Figure 4～7에 나타내었다. Figure 4와 5는 아크릴 우레탄과 알키드 우레탄에 대한 세정효율을 비교한 것이다. 이 아크릴 우레탄의 세정에서 TFEA는 가장 우수한 세정능력을 보인 반면 NMP와 MC는 비슷한 정도의 세정성능을 보였다. 알키드 우레탄에 대한 세정에서는 아크릴 우레탄의 세정성능 결과와는 달리 MC의 세정성능이 TFEA와 NMP에 비해 높은 것으로 나타났으며, 특히 NMP로는 세정이 거의 되지 않았다. Figure 6과 7은 용제형 에폭시인 바이폭시 400HB와 무용제형 에폭시인 바이폭시 콘코드100의 세정성능을 비교한 것이다. Figure 6에서는 MC가 단연 높은 세정 효율을 보였으며 NMP는 알키드 우레탄의 경우와 같이 세정효율이 전혀 나타나지 않았다. Figure 7에서는 TFEA, MC, NMP 모두 높은 세정효율을 보였다.

결론

본 연구실에서 개발한 TFEA의 세정성을 현재 페인트 스트립퍼로서 많이 이용되는 NMP와 MC의 세정성과 비교한 결과 무용제형 에폭시에 대해서는 세정효율이 그다지 좋지 않았지만 다른 오염물에서는 MC보다 더 우수하거나 버금가는 세정효율을 나타내어 페인트 스트립퍼의 대체 세정제로 개발할 가능성을 보여주었다.

참고문헌

1. 배재흠 외, “수계/준수계 세정제의 세정성 평가 연구”, 공업화학, 2000, 제11권, 제8호, pp. 828-829

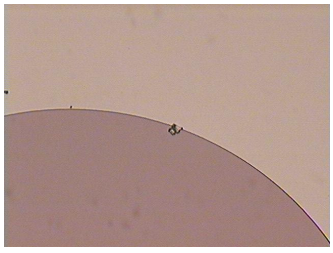

Figure 1. Original wafer surface doped with photoresist

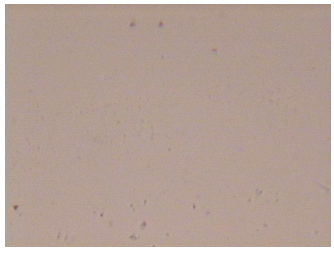

Figure 2. Wafer surface after 3-min cleaning with NMP

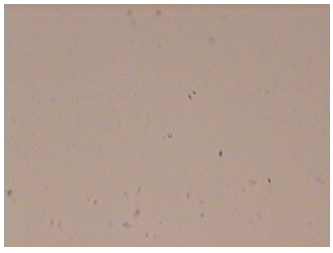

Figure 3. Wafer surface after 3-min cleaning with TFEA

Table 1. Physical properties of cleaning solvents

물성 / 세정제	pH	수분 측정 (%)	표면 장력 (dyne/㎝)	밀도 (g/㎤)	점도 (cP)	습윤 지수	비등점 (℃)	발화점 (℃)	KB Value	아닐린 점 (℃)
TFEA	4.79	1.1859	23.0	1.3621	0.198	299.1	74	29	31	-16.7
NMP	12	2.345	48.8	1.03	1.7	12.42	204.3	91	>300	
MC	4.09	0	31.8	1.2993	0.168	140.89	39.8	640	136	
CFC-113	9.04	0	20.7	1.5136	0.652	112.15	48.1	-	31	

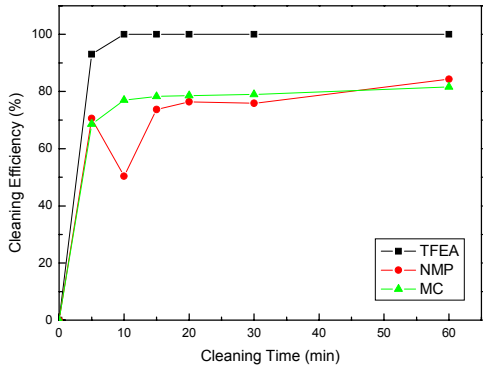

Figure 4. Cleaning efficiency of different types of cleaning agents for cleaning acryl urethane

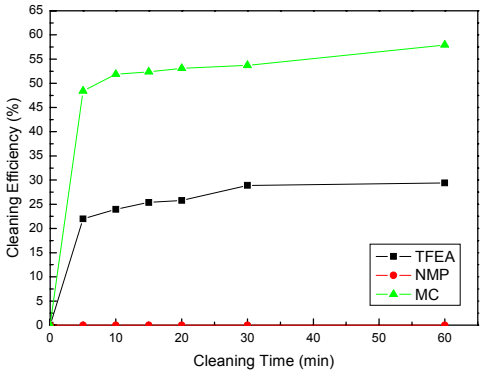

Figure 5. Cleaning efficiency of different types of cleaning agents for cleaning alkyd urethane

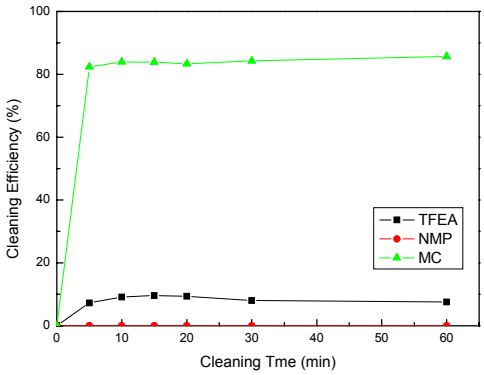

Figure 6. Cleaning efficiency of different types of cleaning agents for cleaning solvent epoxy

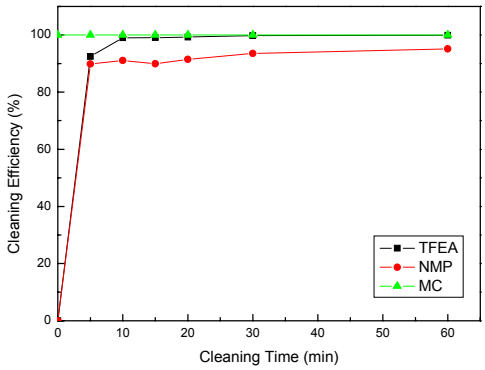

Figure 7 Cleaning efficiency of different types of cleaning agents for cleaning nonsolvent epoxy