



DOI 10.37539/2949-1991.2023.4.4.027

УДК 544.27

Пожарский Роман Витальевич, магистрант,
Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
г. Москва, Россия

Научный руководитель:
Разживалов Павел Николаевич, к.т.н, доцент института НМСТ
Национальный исследовательский университет
«МИЭТ», г. Москва, Россия

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂
ДЛЯ СНЯТИЯ ФОТОРЕЗИСТА
USING SUPERCRITICAL CO₂ TO REMOVE PHOTORESIST**

Аннотация. Растущая озабоченность по поводу распространения химических отходов (как водных, так и органических) в окружающую среду вызвала значительный интерес к новым технологиям, направленным на сокращение существующих потоков отходов. Технологии очистки могут оказать значительное влияние на его общее воздействие на окружающую среду.

Abstract. The growing concern about the spread of chemical waste (both water and organic) into the environment has generated considerable interest in new technologies aimed at reducing existing waste streams. Cleaning technologies can have a significant impact on its overall environmental impact.

Ключевые слова: чистка пластин, полупроводниковые пластины, сверхкритическое состояние, фоторезист, удаление фоторезиста.

Keywords: plate cleaning, semiconductor wafers, supercritical state, photoresist, photoresist removal.



Переход от традиционной очистки растворителями к альтернативным методам привел в движение недавние тенденции о нулевом выбросе загрязняющих веществ в воздух, воду и почву. В связи с постепенным отказом от озоноразрушающих химических веществ (ОХВ) многие производители пытаются найти эффективные и действенные заменители растворителей и чистящих средств. Постепенный отказ от ОХВ и множество других проблем, связанных с окружающей средой и безопасностью, побудили к разработке альтернативных чистящих средств. Тем не менее, нет никаких заменителей для ОХВ. Качество и пригодность процесса очистки в значительной степени зависят от качества используемого растворителя. Растворитель является либо активным агентом в процессе, либо стадией, на которой происходит процесс. Растворители “очищают”, образуя частицы загрязняющих веществ, которые имеют более высокое сродство к чистящему средству, чем к поверхности, к которой они прилипают. При этом чистящее средство может отделять загрязняющие вещества от поверхности. Использование растворителей при очистке будет по-прежнему широко распространено.

Использование диоксида углерода в качестве экстракционного растворителя постепенно находит признание, а также близки к коммерциализации применения сверхкритического и жидкого CO_2 в электронной промышленности. Технология очистки CO_2 особенно хорошо подходит для прецизионной очистки деталей сложной геометрии или для применений, в которых детали чувствительны к воздействию воды или высокой температуры. Очистка CO_2 совместима с большинством материалов, используемых в производстве электронных приборов, включая большинство металлов и стекла, а также многие пластмассы. Как правило, смешивание, по-видимому, повышает эффективность процесса очистки от CO_2 , так же как и введение соразтворителей с CO_2 в конденсированной фазе. Очистка CO_2 в конденсированной фазе имеет относительно низкие эксплуатационные и эксплуатационные расходы и не приводит к образованию дополнительных



потоков отходов в результате операций. Если учесть экономию от затрат на очистку сточных вод в результате производственных процессов, экономика применения технологии очистки CO_2 становится более привлекательной.

Углекислый газ - это бесцветный газ, который впервые был обнаружен, как в продуктах как брожения, так и сжигания древесного угля в 1577 году Ван Гельмонтом. CO_2 используется в твердой (сухой лед), жидкой и газообразной форме в различных отраслях промышленности, таких как газирование напитков, сварка, производство химикатов и очистка. Он содержится в продуктах сгорания всех углеродсодержащих топлив и может быть извлечен из них различными способами. CO_2 присутствует в атмосфере в небольших количествах (0,03% по объему). CO_2 не очень реакционноспособен при нормальных температурах. Однако в водном растворе он образует углекислоту H_2CO_3 . При этом будут происходить типичные реакции слабой кислоты с образованием солей и сложных эфиров. Твердый гидрат $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отделяется от водных растворов CO_2 , которые охлаждаются при повышенных давлениях. Он очень стабилен при нормальных температурах, но образует CO и O_2 при нагревании выше 1700°C . CO_2 обладает рядом преимуществ: приемлемость для окружающей среды, негорючесть и отсутствие коррозии. Кроме того, CO_2 не обладает потенциалом разрушения озонового слоя, и, хотя он обладает некоторым потенциалом глобального потепления, его использование в очистных работах внесет незначительный вклад в глобальное потепление по сравнению, например, с выбросами автомобилей, выработкой электроэнергии при сжигании угля, выплавкой стали и т.д. Кроме того, коммерчески производимый CO_2 перерабатывается в результате других промышленных процессов и представляет собой отложенный выброс, а не новый источник. Системы очистки CO_2 в конденсированной фазе принимают несколько форм. Очистка с помощью CO_2 выгодна тем, что после очистки образуются единственные потоки отходов, которые представляют собой отдельные загрязняющие вещества, удаленные с очищенной детали. Здесь нет больших



потоков жидкости для обработки (как при очистке водой) или потоков воздуха для обработки (как в случае с некоторыми растворами для очистки растворителями).

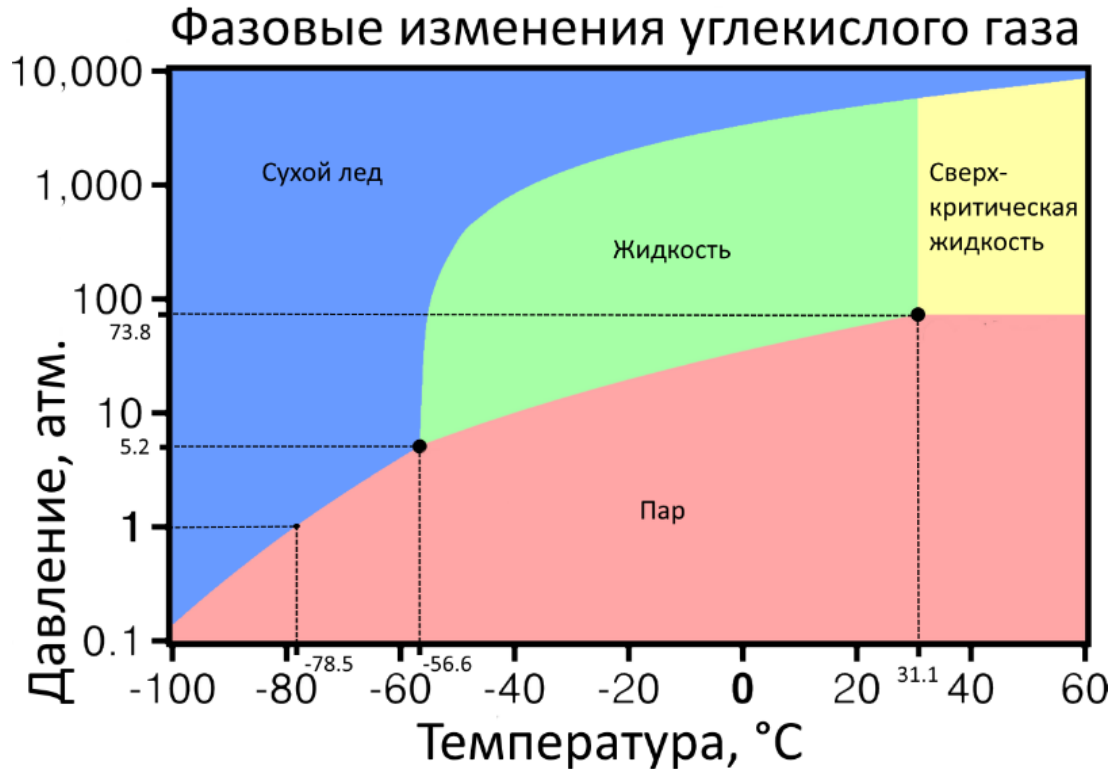


Рисунок 1 - Фазовая диаграмма давление–температура (P–T) [2]

Фазовая диаграмма давление–температура (P–T), показанная на рис.1, иллюстрирует фазовые изменения CO_2 , где указаны три фазы: твердая(сухой лед), газообразная и жидкая.

Тройная точка углекислого газа значительно превышает 1 атм. При давлении 1 атм CO_2 может быть только твердым или газообразным . Жидкий CO_2 не существует при давлении 1 атм. Сухой лед (твердый CO_2) имеет температуру $78,5^\circ\text{C}$ при комнатном давлении, поэтому, держа его в руках, можно получить серьезный ожог (фактически обморожение). CO_2 является сверхкритическим, когда его давление и температура превышают критическую точку.

Газы становятся “сверхкритическими”, когда они нагреваются выше своей критической температуры — точки, после которой они не могут быть



сжижены — и сжимаются (рис. 1). CO_2 становится сверхкритическим при температуре выше $31,1^\circ\text{C}$ и давлении выше 73,8 бар (1072 PSI). Системы со сверхкритическим CO_2 обычно работают при температурах от 32 до 49°C (от 90 до 120°F) и давлении от 73,8 бар до 241, 3 бар (от 1070 до 3500 PSI).

На этой фазовой диаграмме есть две уникальные точки. Нижняя точка называется “тройной точкой” и представляет собой уникальное сочетание температуры и давления, при котором все три фазы существуют одновременно. Способ представить это – необходимо представить себе кипящую ледяную воду. Если учитывать, что слово “кипение” не является "горячим", то представить себе понижение давления настолько, чтобы ледяная вода закипела. На самом деле давление должно составлять всего около 4,58 мм, что довольно просто для простого вакуумного насоса. Эта температура немного выше нормальной температуры плавления из-за ретроградного характера кривой температуры плавления.

Вторая уникальная точка. Экспериментально доказано, что для каждой жидкости существует точка на кривой температуры кипения, где исчезает граница между жидкой и газообразной фазами. Это называется критической точкой. При температурах выше этой точки существует только одна фаза, представляющая собой очень плотный газ, часто называемый критической жидкостью.

Рост интереса к жидкому и сверхкритическому CO_2 в промышленных целях обусловлен доступностью недорогих, нетоксичных растворителей, таких как жидкий или сверхкритический CO_2 .

Имеет место рассмотрение процесса очистки конденсированной фазой CO_2 как процесс экстракции: удаление загрязняющих веществ с интересующей поверхности.

Ниже приведена технологическая схема для процесса очистки, т. е. снятия остатков фоторезиста



Рисунок 2 - Схема процесса удаления остатков фоторезиста [4]

За последнее десятилетие забота об окружающей среде, экономическая конкурентоспособность и технологические достижения, привели к тому, что и промышленность стала пересматривать производственные процессы. Задача, стоящая перед промышленностью, заключается в том, чтобы внедрить наиболее экологичную и эффективную технологию. Использование сверхкритического (Super Critical) CO₂ – SCCO₂ для очистки, как показали обширные лабораторные и экспериментальные испытания, является потенциальной альтернативой для производителей, ищущих новые системы очистки деталей.

Список литературы:

1. Jentsch, P.V., Supercritical CO₂ Extraction of Platinum from Silicon Wafers and Etching Solutions / Jentsch, P.V. // Journal of Electronic Materials, - 2017.
2. Pavlovic I. and Kordic B., Platinum recovery from silicon wafer kerf using supercritical CO₂ extraction / Pavlovic I. and Kordic B. // Waste Management - 2018.
3. Matson, D.W., Supercritical fluid processing for materials synthesis / Matson, D.W.// MRS Bulletin - 2008.
4. Kulkarni S.S., Cleaning of Silicon Substrates Using Supercritical Carbon Dioxide: An Overview / Kulkarni S.S. // Chemical Engineering Science - 2015.