

초임계 이산화탄소를 이용한 고농도이온주입 포토레지스트의 효율적인 제거

김도훈, 임의상, 임권택*

부경대학교 이미지시스템 공학과

608-739 부산광역시 남구 대연동 부경대 대연캠퍼스 가온관 902호

(2011년 9월 14일 접수; 2011년 10월 20일 수정본 접수; 2011년 10월 24일 채택)

Efficient Stripping of High-dose Ion-implanted Photoresist in Supercritical Carbon Dioxide

Do Hoon Kim, Eu Sang Lim, and Kwon Taek Lim*

Division of Image and Information Engineering, Pukyong National University

Daeyeon-dong, Nam-gu, Busan 608-737, Korea

(Received for review September 14, 2011; Revision received October 20, 2011; Accepted October 24, 2011)

요 약

고농도 이온 주입되어 경화된 포토레지스트(HDI PR)를 효과적으로 제거하기 위해 초임계 이산화탄소와 여러 가지 공용매를 사용하였다. 공용매에 의한 용해 방식으로는 경화된 PR층이 완벽하게 제거되지 않기 때문에 고압셀에 초음파 발생 팁을 부착하여 웨이퍼 표면에 물리적인 힘을 제공함으로써 제거 성능을 높이고 제거시간을 단축할 수 있었다. 또한, HDI PR 제거 반응 후에 초임계 이산화탄소와 서로 섞이지 않는 헬륨 가스를 셀 내부에 주입하여 내용물을 배출함으로써, PR 제거 반응 잔여물을 빠른 시간에 제거할 수 있었다. 공용매의 종류 및 농도, 반응 온도, 압력 변화에 따른 HDI PR 제거 특성을 조사하였으며, 웨이퍼 표면의 반응 전 후의 상태 및 성분을 scanning electron microscopy과 energy dispersive X-ray spectrometer를 이용하여 분석하였다.

주제어 : 포토레지스트, 제거, 초임계이산화탄소, 초음파

Abstract : A mixture of supercritical carbon dioxide and a co-solvent was employed to strip a high-dose ion-implanted photoresist (HDIPR) from the surface of semiconductor wafers. The stripping efficiency was highly improved by the physical force generated from a ultrasonication tip inside the reactor. In addition, helium gas was injected in the reactor as a barrier gas before the introduction of pure supercritical CO₂ (scCO₂), which reduced the rinsing time significantly. The effect of co-solvents on the stripping efficiency was investigated. The wafer surfaces were analyzed by scanning electron microscopy and by an energy dispersive X-ray spectrometer.

Keywords : Photoresist, Stripping, Supercritical carbon dioxide, Ultrasonication

1. 서 론

이산화탄소는 무독성, 불연성이면서 환경 친화적이고, 대기중이나 여러 화학공정의 부산물로 비교적 풍부하게 얻을 수 있는 물질로서, 값이 싸고 재활용도 용이하다. 또한 이산화탄소는 상온에 가까운 임계 온도(31.1 °C)와 낮은 임계압력(73.8 bar)을 가지고 있어 쉽게 초임계 상태에 도달할 수 있다[1]. 그리고 낮은 유전 상수와 표면 장력을 가지며, 높은 압축성으로 인하여 압력 변화에 따라 용해도 계수를 변화시키기 용이하므로 감압에 의하여 용질을 쉽게 분리할 수 있다. 고밀도의 이산화탄소는 비극성이며, 매우 약한 반데르발스 인력을 가지므

로 플루오르탄소 화합물과 마찬가지로 제 3유형의 유체상으로 간주될 수 있다. 최근에 초임계 이산화탄소는 추출분야[2] 뿐만 아니라, 비 용매 코팅[3] 생체분자의 반응 및 분리, 화학 반응 및 중합 반응[4-6], 고 표면적 재료 및 극 미립자의 제조 [7-10] 섬유, 금속, 반도체 세정[11] 및 폐수 처리와 같은 오염물 분리 등에도 활발하게 연구되고 있다. 환경의 중요성과 함께 청정 용매에 대한 연구가 세계적으로 이슈가 되면서, 고밀도 이산화탄소가 차세대 용매로서 많은 흥미를 끌고 있다. 그러나, 초임계 이산화탄소의 비극성 및 낮은 유전상수로 인하여 물을 포함한 대부분의 극성 중 및 고분자물질에 대해서는 극히 낮은 용해력을 가지기 때문에 그 응용분야에 한계성을 지닌다. 그동안 CO₂에 사용할 수 있는 계면활성제와 CO₂에 녹는 고분자의 발견에 의하여 CO₂를 미세전자 소자의 건조와

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ktlim@pknu.ac.kr

현상, 스핀코팅, 침적, 제거 등의 리소그래피공정의 세정 용매로서 연구할 수 있게 되었다[12]. 특히 초임계 이산화탄소는 높은 확산성과 침투력을 가지기 때문에 다량의 이온 주입공정(10^{15} ions/cm² 이상의 고농도이온 주입공정) 후 경화된 포토레지스트의 제거에 있어 장점을 가진다. 일반적으로 감광성 포토레지스트 층이 다량의 이온주입을 거치게 될 경우 탄화수소와 산소로 구성된 성분이 탄화되어 높은 가교 결합된 크리스트 막질이 형성되고, 이로 인하여 일반적인 습식 용해 방식으로는 제거가 어렵게 된다. 그것은 형성된 크리스트층이 비다공성 구조를 취하고 있기 때문에 포토레지스트 박리를 위한 stripper의 침투가 어렵게 되며 이로 인하여 포토레지스트 제거 효율이 극히 감소되며 다량의 포토레지스트 잔사를 남기게 된다[13]. 이러한 단점을 해결하기 위하여 산소 플라즈마 에칭하여 경화된 포토레지스트 층을 산화 및 ash 처리 후 화학약품을 사용하여 잔존하는 잔류물을 세정하는 방법이 있으나, 플라즈마의 분포가 웨이퍼 전반에 걸쳐 작용하기가 어렵고 플라즈마 형성을 위해 주변 온도가 고온으로 상승하여 포토레지스트의 팽윤 또는 파열을 일으켜 다량의 미세 파티클을 유발하게 되어 세정공정을 어렵게 만드는 단점이 있다[14,15]. 또한 기존 SPM 약액을 사용하여 경화된 PR을 제거하려는 시도가 있었지만 이는 극단적인 고온(200 °C)을 사용하기 때문에 공정상의 단점이 존재할 뿐 아니라 그 제거 효율도 효과적이지 못하다. 그리고 고온 황산법이 제안되었지만 강산인 황산을 사용할 뿐 아니라 고온 공정으로 진행되기 때문에 이 역시 공정상의 단점을 내포하게 된다. 따라서 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 초임계이산화탄소 내에서 공용매 및 첨가제를 사용하여 고 이온주입 포토레지스트의 제거효율을 높이는 방법들이 연구되었다[16-18]. 그러나 초임계이산화탄소와 공용매 혼합물이 고 이온주입된 포토레지스트를 완전히 제거하기까지는 많은 시간이 소요되고, HDI PR 경화층과 같이 불용성 오염물질의 경우에는 화학적인 메커니즘 만으로는 제거가 어려운 단점이 있었다. 최근에 고압 셀 내부에 초음파 장치를 장착하여 웨이퍼 교반 유무 및 초음파 주입에 따른 물리적 효과에 대한 제거방법을 비교 연구하였으며, 그 결과 초음파의 물리적인 힘에 의한 향상된 제거효율을 확인하였다[19,20]. 초임계 이산화탄소와 혼합용매로 HDI PR을 제거할 경우, 용액 내에 녹거나 분산되어 있는 경화된 포토레지스트 잔사가 이산화탄소의 감압 과정에서 셀 내부에 부착되어 역 오염의 문제점이 발생하게 된다. 이것은 반응 후에 순수한 초임계 이산화탄소를 사용하여 추가적인 장시간의 린스 과정을 필요하게 된다. 한편 헬륨은 이산화탄소와 잘 혼합되지 않는 (<5%) 특성을 가지는 불활성기체이다. 따라서, 제거 반응 후에 헬륨 가스를 차단막으로 이용하여 제거 잔유물을 포함한 이산화탄소를 배출하고 뒤이어 순수한 초임계 이산화탄소를 흘려주면 린스 시간을 크게 줄일 수 있을 것으로 생각되었다.

본 연구에서는 여러 가지 공용매의 포토레지스트 제거 특성을 조사하고, 효과적인 공용매 시스템을 적용하여 HDI PR의 제거효율을 비교분석하였고, 헬륨 차단막을 사용함으로써 제거 공정 후의 미세 포토레지스트 잔류물의 문제점을 방지할 수 있는 공정조건을 확립하여 보았다.

2. 실험 방법

2.1. HDI PR 웨이퍼 제작

반도체용 실리콘 웨이퍼에 KrF 타입의 poly (hydroxy styrene) 계 화학증폭형 PR을 970 nm 두께로 스핀 코팅하고 마스크 노광을 통하여 포토레지스트 층의 패턴을 형성시킨 다음, As⁺ 이온을 50 KeV의 가속도와 3×10^{15} atoms/cm² dose로 이온주입 공정을 수행함으로써 표면에 약 100 nm의 경화된 탄화층을 가지도록 제작하였다.

Figure 1의 단면도에 나타난 것처럼, 이온주입 공정에 의해서 970 nm의 포토레지스트 층에 표면으로부터 약 100 nm 두께의 탄화층이 형성된 포토레지스트를 scanning electron microscopy (SEM, Hitachi S-2400) 분석을 통하여 관측하였다.

2.2. 약품 및 분석

실험에 사용된 이산화탄소는 99.99% (임창, 부산) 순도의 것을 사용하였으며, 헬륨도 99.99% (임창, 부산) 순도를 구입하여 사용하였다. 공용매로서 알코올류의 methanol, ethanol, 아민 또는 아미드류의(암모늄 포함) ammonium hydroxide, hydrazine, pyridine과 기타 극성 용매로서 nitro methane, tetrahydrofuran (THF), dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide (DMSO), Nitric acid, propylene carbonate 등을 사용하였다. 이들 약품은 모두 시약급으로 별도의 정제 없이 사용하였다.

2.3. 실험장치

Figure 2에 HDI PR을 제거하기 위한, 초음파 발생 팁이 부착된 초임계이산화탄소 제거 시스템의 모식도를 나타내었다. 셀 용기는 고압에서 실험을 수행할 수 있도록 제작되었으며, 항온 수조를 이용하여 제거 반응 온도를 조절할 수 있도록 제작하였다. 고압 셀 내부로 주입되는 이산화탄소는 ISCO PUMP 260D를 사용하여 원하는 압력(~51.7 MPa)으로 주입하였다. 헬

Table 1. Wafer condition

PR Type	Source	Power (KeV)	Dose	Thickness (nm)
KrF	As	50	$3e^{15}$	970

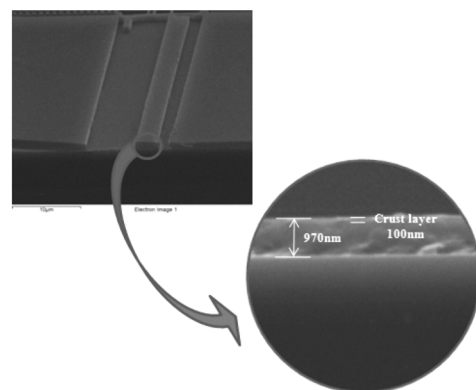


Figure 1. SEM image of the HDI PR on the wafer.

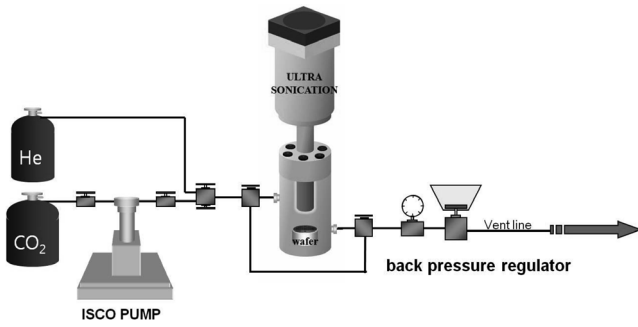


Figure 2. Schematic diagram of the scCO₂ stripping apparatus.

를 가스는 이산화탄소보다 높은 압력으로 챔버 위에서 아래로 주입하였다. 초음파 장치 (듀라소닉, 주파수: 28 kHz, 출력: 500 W)는 고압 셀에 장착될 수 있도록 hone type으로 설계되어 고압 셀 내부에 고르게 에너지가 분포되도록 설계 되었다.

이러한 초음파 장치로 인하여 고압 셀 내부에 주입된 이산화탄소와 공용매를 단시간 내에 혼합될 수 있도록 하고, 교반된 초임계유체 혼합물이 웨이퍼 표면으로부터 HDI PR을 효과적으로 제거할 수 있게 하였다. 일반적으로 사용된 실험방법은, 제거 장치의 온도를 반응 조건으로 유지시킨 다음, 웨이퍼를 1×1 cm 크기로 조각내어 고압 셀 내부에 고정시킨다. 일정량의 공용매를 마이크로 피펫을 사용하여 고압 셀에 주입한 다음, 이산화탄소 실린더로부터 ISCO펌프를 이용하여 초임계 이산화탄소의 원하는 압력으로 공급한다. 그 다음 균일한 초임계이산화탄소와 공용매 혼합물의 제조와 HDI PR을 제거하기 위해 초음파 장치를 작동시킨다. 일정시간 후, 셀 내부의 초임계유체 혼합물은 제거하기 위하여 헬륨 가스를 고압 셀의 상부로 유입시키면서 서서히 내부 용액을 배출한다. 내부의 이산화탄소와 공용매 혼합물이 모두 빠져나오는 것이 viewer cell을 통해 관찰되면, 마지막으로 순수한 초임계이산화탄소를 고압셀의 밑 부분을 통하여 주입하여 내부의 헬륨 가스를 모두 방출하고 일정시간 흘러주어 웨이퍼 표면을 린스한 후 감압한다. 셀을 개봉하면 내부에 깨끗하게 건조된 시료를 얻게 된다.

2.4. 분석 방법

셀로부터 시편을 분리하여 HDI PR의 제거된 정도를 300 배율의 확대경을 이용하여 육안으로 판정하였다. 그 다음 단계로 SEM을 이용하여 웨이퍼 표면에 잔존하는 미세 포토레지스트 잔사를 확인하였다. 표면에 잔류하는 원소는 energy dispersive X-ray spectrometer (EDS, KEVEX Ltd, SIGMA)를 사용하여 성분 분석을 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 공용매에 따른 제거 효과

먼저 HDI PR에 효과적인 용매를 알아보기 위하여 여러 가지 공용매에 따른 제거효과를 진행해 보았다. 공용매로 상술한 바와 같이 22종의 특성이 상이한 극성 및 비극성용매를 선택하여 사용하였다. 예비 실험은 약 5 mL의 용매를 바이알에

Table 2. The effect of various co-solvents on HDI PR stripping

Co-solvents	Extent of stripping (%)	Co-solvents	Extent of stripping (%)
methanol	10%	Nitric acid	30%
ethanol	10%	THF	20~25%
hydrazine	40%	dimethyl acetamide	15~20%
propylene carbonate	15%	dimethyl sulfoxide	25%
nitro methane	30%	pyridine	50%
ammonium hydroxide	50%		

투여한 후 항온조에 온도를 90 °C로 증가 시키고, 웨이퍼를 용매 내에 충분히 잠기도록 유지시켜 3시간 동안 방치하였다. 실험 종료 후 웨이퍼를 로딩한 후 3차 DI water에 넣어 잔류 용매를 치환하였고, 100 °C 오븐에 1시간 동안 방치하여 잔류 DI water를 제거하였고, 포토레지스트의 제거상태를 300배율의 확대경 및 SEM을 이용하여 육안으로 판정하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

예비실험결과, HF/pyridine, pyridine, hydrazine에서의 제거 효율이 높다는 것을 확인할 수 있었고, 또한 acetone, THF, dimethyl acetamide, dimethyl sulfoxide 등 극성 유기용매에서 제거효과가 잘 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 그 중 ammonium hydroxide, pyridine, hydrazine, nitric acid 등이 가장 높은 제거 결과를 나타내었다.

3.2. scCO₂와 공용매 혼합물을 이용한 HDI PR의 제거

상술한 바와 같이 대부분의 용매들에 HDI PR의 제거 효율이 높지 않음을 확인할 수 있었으며, 그 처리시간 및 온도 또한 극심한 조건으로 유지하여야만 제거율이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 한편 상기 용매들의 HDI PR의 제거 특성을 감안할 때 pyridine, hydrazine, nitric acid, ammonium hydroxide, nitro methane, sulfuric acid에서의 제거 효율이 높은 것을 확인할 수 있으나, 본 연구에서 사용되는 초임계 이산화탄소의 경우 무기산인 nitric acid 또는 sulfuric acid에 대한 용해도가 없기 때문에 상기 두 용매를 제외한 pyridine, hydrazine, ammonium hydroxide, nitro methane을 이용하여 초임계 이산화탄소 내에서의 제거 특성이 어떻게 변화되는지 관찰하였다. 실험은 각각의 용매 10 w/w%를 챔버 내에 주입하여 초임계 이산화탄소와 혼합하여 사용하였고, 압력에 따른 제거효과를 위한 공정으로 308 K, 10 w/w%의 농도로 압력을 17~27.6 MPa로 변화시켜 3분 간 실험을 진행하였다. 예상대로 압력이 높을수록 제거 효과도 높아졌다. 그리고 온도에 따른 제거효과는 27.6 MPa, 10 w/w%의 조건에서 온도를 308~343 K로 변화시켜 3분 간 실험을 진행한 결과, 이 역시 온도가 높을수록 제거 효과가 높아졌다. 그리고 앞선 실험들을 토대로 온도와 압력을 비교한 결과, 포토레지스트 제거에 있어 반응 압력보다 온도가 더 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이것은 제거 메카니즘이 PR 계면의 용매 분자 원활한 충돌에 크게 기인함을 나타낸다.

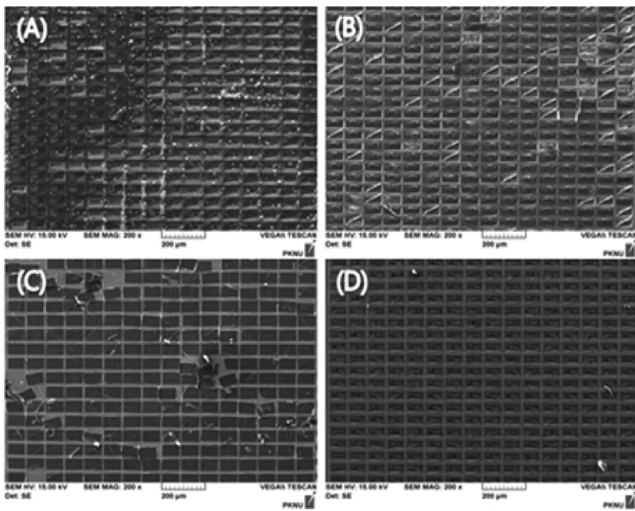


Figure 3. SEM images of HDI PR wafer after co-solvent mixture treatments; (A) ammonium hydroxide, (B) nitro methane, (C) pyridine, (D) hydrazine.

이를 토대로 온도를 343 K 압력을 27.6 MPa로 고정하여 3분 동안 실험을 진행하였다.

그 결과 Figure 3(C)의 pyridine 공용매의 결과가 깨끗한 상으로 내부에 soft한 PR이 모두 용해되었고, 상부에 존재하는 크리스트 층만이 무질서하게 남아 있는 것을 확인할 수 있었다.

또한 Figure 3(A) ammonium hydroxide, Figure 3(B) nitro methane의 경우 soft한 내부 PR은 어느 정도 제거가 되는 것을 확인할 수 있으나, 크리스트 층의 제거 특성이 저조함을 확인할 수 있었고, Figure 3(D) hydrazine의 경우 경화된 PR층의 팽윤 효과는 어느 정도 보임을 확인할 수 있으나, PR층 내부의 soft한 PR의 제거는 거의 없는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 공용매와 초음파를 이용한 HDI PR의 제거

초임계이산화탄소와 공용매를 이용하여 공정조건을 변화시켜 실험을 진행한 결과 HDI PR이 저조하게 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 초임계 이산화탄소의 침투력과 공용매의 화학적 효과만으로는 탄화된 HDI PR을 완전히 용해시키지 못하기 때문이다. 이를 개선하기 위해 초임계이산화탄소 포토레지스트 제거 반응기에 초음파 발생 장치를 부착하여 용매의 화학적 효과와 초음파에서 생성되는 캐비테이션에 의한 물리적 효과를 병행하여 제거 실험을 진행하였다. 즉, 앞에서 상술한 바와 같이 HDI PR의 제거에 가장 효과적인 공용매로 채택된 pyridine을 초임계 이산화탄소에 10 w/w% 첨가한 후 초음파를 이용하여 제거 특성을 관찰하였다. 반응 조건은 온도를 343 K, 압력을 27.6 MPa로 고정하였고 초음파를 통해 반응 시간을 단축시킬 수 있을 것이라 예상하며 시간을 2분, 3분, 4분, 5분으로 1분씩 시간을 늘려서 초음파 효과를 관찰하였다. 실험 결과 시간에 따른 초음파의 효과는 27.6 MPa, 343 K, 10 w/w% 조건에서 3분 이상 주어야 경화된 레지스트 박리가 잘 일어났다(Figure 4). 그러나 그림에서 보듯이 striping후 웨이퍼 위에 포토레지스트 잔여물이 많이 남아 있는 것을 확인할 수 있었다.

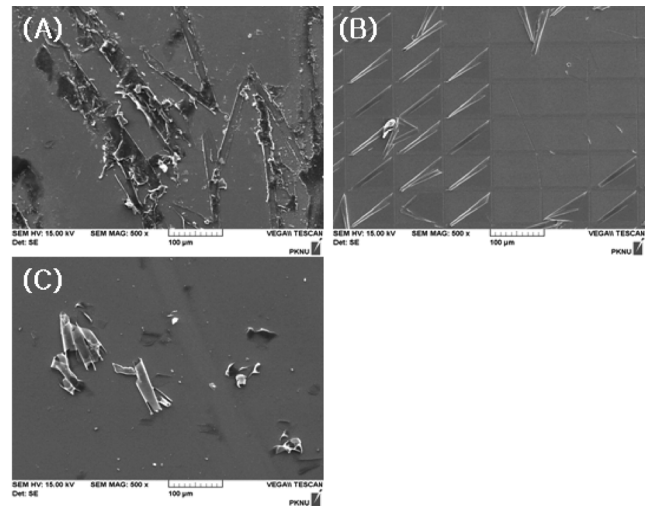


Figure 4. SEM images of HDI PR wafer after stripping with sonication; (A) 1 min, (B) 2 min, (C) 3 min.

3.4. 헬륨 차단막을 이용한 HDI PR의 잔류물 제거

초음파를 추가하여 제거 효과를 조사한 결과 반응시간 3분에 높은 효율로 HDI PR이 박리됨을 확인하였다. 그러나, 제거 반응 후 셀 내부의 이산화탄소를 감압하는 과정에서 경화된 포토레지스트 잔류물이 셀 내벽과 웨이퍼 상에 부착되는 문제점이 발생하였다. 순수한 초임계 이산화탄소를 흘려주어 내부를 린스하여도 초임계 이산화탄소의 높은 확산성으로 인하여 역확산이 일어나 깨끗한 웨이퍼를 얻기 위해서는 매우 많은 시간이 소모되었다. 따라서, 이산화탄소보다 밀도는 낮으며 서로 섞이지 않는 헬륨가스를 이용하여 감압없이 오염된 초임계 이산화탄소 유체를 바로 배출하고 뒤이어 깨끗한 초임계 이산화탄소를 주입하여 웨이퍼를 간단히 린스할 수 있는 방법을 고안하였다(Figure 5). 이는 헬륨가스가 이산화탄소와 5% 이내로 잘 섞이지 않는 것에 착안하여 챔버 내에 헬륨 차단막을 형성시켜 이산화탄소의 역확산을 막고 오염된 이산화탄소를 감압없이 배출하여 제거 잔류물의 잔류가 없도록 하였다.

헬륨 차단막 효과를 알아보기 위하여 먼저 챔버에 pyridine을 10 w/w% 첨가한 후 온도를 343 K, 압력을 27.6 MPa로 하였고 초음파와 함께 3분 간 제거하였다. 그리고 헬륨 치환을 하지 않고 순수한 초임계 이산화탄소로 계속 린스한 결과와 헬륨 치환을 1~3회 진행한 결과를 비교 관찰하였다.

Figure 6의 SEM 사진을 관찰하면, 헬륨 치환 1회 한 것은

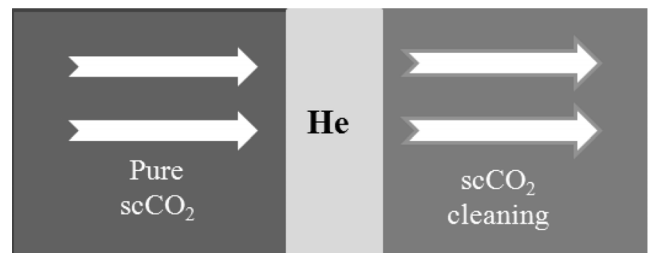


Figure 5. Schematic drawing of Helium gas barrier.

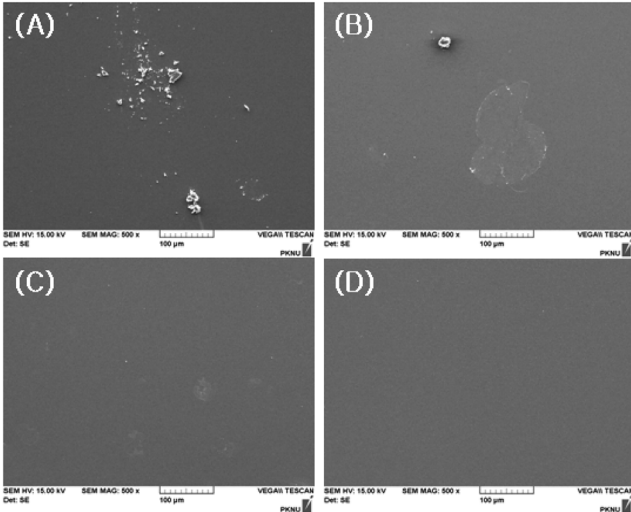


Figure 6. SEM images HDI PR wafer after stripping with sonication followed by helium injection ; (A) none, (B) once, (C) 2 times, (D) 3 times.

하지 않는 것과 비교해 보았을 때 효과가 높았지만 약간의 파티클들이 웨이퍼 표면에서 관찰된다. 그러나, 2회 이상 치환할 경우 매우 깨끗하게 HDI PR 잔류물이 남지 않음을 볼 수 있었다.

Figure 7은 제거 이전 HDI PR 웨이퍼와 초임계 이산화탄소에서 제거한 다음 헬륨 치환하여 얻은 웨이퍼의 표면 성분을 분석하여 EDS 결과를 나타낸 것이다. 제거하기 전에는 C 성분이 80.85%, O 성분 7.63%, Si 성분이 약 11.52%로 나타났다. 즉, 포토레지스트의 유기물 성분이 있음을 알 수 있다. 그러나 제거한 후에는 C와 O 성분이 없고, Si 성분만 나타남으로써 HDI PR이 완전히 제거된 것을 확인할 수 있다. 따라서, 초임계 이산화탄소와 공용매를 이용한 HDI PR 제거 후에 헬륨가스를 차단막으로 사용하게 되면 짧은 시간에 잔류물이 없는 깨끗한 웨이퍼를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

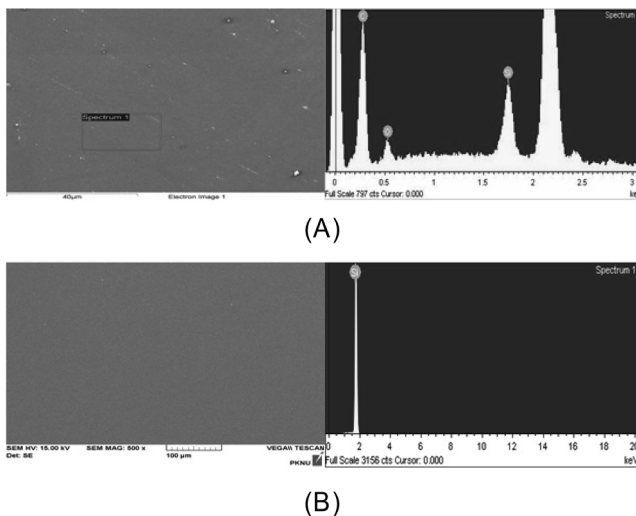


Figure 7. EDS results of wafer surfaces of (A) HDI PR and (B) helium injection after stripping.

4. 결론

초임계이산화탄소를 이용하여 HDI PR을 제거하기 위해 반응 조건으로서 온도, 압력, 공용매, 시간 등을 변화시켜 제거효율을 분석하였으며, 린스과정에서 헬륨차단막의 효과를 조사하였다. Pyridine과 hydrazine, ammonium hydroxide, nitro methane과 같은 극성 유기용매가 HDI PR의 제거에 우수한 공용매로 나타났다. 공용매의 농도가 증가할수록 포토레지스트의 제거효율은 상승하였고, 또한 초임계이산화탄소의 반응 온도가 증가할수록 제거효율이 높았다. 공용매 시스템의 화학적 박리 효과와 함께 초음파에서 발생하는 물리적 효과를 동시에 작용함으로써 HDI PR에 대한 제거 성능을 상당히 증가시킬 수 있었다. 그리고 제거 후에 포토레지스트의 잔류물을 효과적으로 없애기 위하여 헬륨가스를 차단막으로 사용함으로써 린스시간을 크게 줄이고 단시간에 깨끗한 웨이퍼를 얻을 수 있었다.

감사

본 연구는 지식경제부의 전략기술개발사업에 의하여 지원 받은 과제입니다.

참고문헌

- O'Shea, K., Kirmse, K., Fox, M. A., and Johnston, K. P., "Polar and Hydrogen-bonding Interactions in Supercritical Fluids. Effects on the Tautomeric Equilibrium of 4-(phenylazo)-1-naphthol," *J. Phys. Chem.*, **95**, 7863-7867 (1991).
- Campbell, M. L., Apodaca, D. L., Yates, M. Z., Mccleskey, T. M., and Birnbaum, E. R., "Metal Extraction from Heterogeneous Surfaces Using Carbon Dioxide Microemulsions," *Langmuir*, **17**, 5458-5463 (2001).
- Carbonell, R. G., DeSimone, J. M., and Novick, B. J., "Method for Meniscus Coating with Liquid Carbon Dioxide," U. S. Patent 6,083,565 (2000).
- Cooper, A. I., Wood, J. D., and Holmes, A. B., "Synthesis of Well-defined Macroporous Polymer Monoliths by Sol-gel Polymerization in Supercritical CO₂," *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 4741-4744 (2000).
- Hwang, H. S., Yuvaraj, H., Kim, W. S., Lee, W. K., GAL, Y. S., and Lim, K. T., "Dispersion Polymerization of MMA in Supercritical CO₂ Stabilized by Random Copolymers of 1H,1H-Perfluorooctyl Methacrylate and 2-(Dimethylaminoethyl Methacrylate)," *J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1365-1375 (2007).
- Ganapathy, H. S., Park, S. Y., Lee, W. K., Park, J. M., and Lim, K. T., "Polymeric Nanoparticles from Macroscopic Crystalline Monomers by Facile Solid-state Polymerization in Supercritical CO₂," *J. of Supercritical Fluids*, **51**, 264-269 (2009).
- Shah, P. S., Holmes, J. D., Doty, R. C., Johnston, K. P., and Korgel, B. A., Am, J., "Steric Stabilization of Nanocrystals in Supercritical CO₂ Using Fluorinated Ligands," *Chem. Soc.*, **122**,

- 4245-4246 (2000).
8. Shah, P. S., Husain, S., Johnston, K. P., and Korgel, B. A., "Nanocrystal Arrested Precipitation in Supercritical Carbon Dioxide," *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9433-9440 (2001).
 9. Motiei, M., Hacohen, Y. R., Calderon-Moreno, J., and Gedanken, A., "Preparing Carbon Nanotubes and Nested Fullerenes from Supercritical CO₂ by a Chemical Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8624-8625 (2001).
 10. Sun, Y. P., Atongitjawat, P., and Meziani, M. J., "Preparation of Silver Nanoparticles via Rapid Expansion of Water in Carbon Dioxide Microemulsion into Reductant Solution," *Langmuir*, **17**, 5707-5710 (2001).
 11. DeSimone, J. M., Romack, T. J., Betts, D. E., and McClain, J. B., "Cleaning Process Using Carbon Dioxide as a Solvent and Employing Molecularly Engineered Surfactants," U. S. Patent 5,866,005 (1999).
 12. Jones, C. A., Zweber, A., DeYoung, J. P., McClain, J. B., Carbonell, R., and DeSimone, J. M. "Applications of "Dry" Processing in the Microelectronics Industry Using Carbon Dioxide," *Crit. Rev. Solid. State*, **29**, 97-109 (2004).
 13. Hong, H. P. Kim, T. H., and Hong, H. P., "Photoresist Stripper Composition and Exfoliation Method of a Photoresist Using It," K. R. Patent No. 2006-0121992 (2006).
 14. Souvik, B., Ramesh, B., Raghavan, S., and Cross, P., "Non-plasma Method of Removing Photoresist from a Substrate," U. S. Patent No. 2005-255695 (2005).
 15. Souvik, B., Ramesh, B., Masanobu, S., and Sadao, H., "Removal of High Dose Implanted Photoresist Using Non-damaging CO₂ Cryoaerosol Method," *Semicon Japan 2005*, Dec. 7, Chiba, Japan, 2005.
 16. Nagal, N., Imai, T., Tereda, K., Seki, H., Okumura, H., Fujino, H., Yamamoto, T., Nishuyama, I., and Hatta, A., "Stripping of Ion-implanted Photoresist Using Cosolvent Modified Supercritical Carbon Dioxide," *Surf. Interface Anal.*, **34**, 545-551 (2002).
 17. Saga, K., Kuniyasu, H., Hattori, T., Korzenski, M. B., Visintin, P. M., and Baum, T. H., "Ion Implanted Photoresist Stripping using Supercritical Carbon Dioxide," Abs. 787, 208th Meeting of the Electrochemical Society, Oct. 16, Los Angeles, CA, (2005).
 18. Kim, S. H., Kim, J. H., and Lim, K. T., "Stripping of High Dose Ion Implanted Photoresist Using Cosolvent and Additives in Supercritical Carbon Dioxide," *Korean J. Imag. Sci. Tech.*, **13**, 285-291 (2007).
 19. Kim, S. H., Yuvaraj, H., Jeong, Y. T., Park, C., Kim, S. W., and Lim, K. T., "The Effect of Ultrasonic Agitation on The Stripping of Photoresist Using Supercritical CO₂ and Co-solvent Formulation," *Microelectron. Eng.*, **86**, 171-175 (2009).
 20. Kim, S. H., and Lim, K. T., "Stripping of High-Dose Ion-Implanted Photoresist Using Co-solvent and Ultra-sonication in Supercritical Carbon Dioxide," *Clean Techno.*, **15**(2), 69-74 (2009).