

## 特許로 본 스트리핑 工程 廢液 再活用 技術 動向<sup>†</sup>

<sup>†</sup>朴明俊\* · 李浩卿\* · 丘冀甲\*\* · 姜景碩\*\*\* · 韓惠貞\*\*\*

\*(株)코렉스, \*\*西江大學校 化工生命工學科, \*\*\*시온텍 技術研究所

## Trend on the Recycling Technologies for the waste stripper solution by the Patent Analysis<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Myung-Jun Park\*, Ho-Kyung Lee\*, Kee-Kahb Koo\*\*, Kyung-Seok Kang\*\*\* and Hye-Jung Han\*\*\*

\*Korex Co., Ltd., 799 Kwanyang-dong Dongan-gu Anyang 431-767, Korea

\*\*Sogang University 1 Sinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-724, Korea

\*\*\*Siontech Co., Ltd., 530 Yongsan-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-500, Korea

### 要　　約

국내 포토레지스트 스트리퍼의 연간 소요량은 약 1000억원 규모(50,000톤)로 대부분 전량 수입에 의존하고 있으나, 폐스트리퍼에는 각종 불순물이 함유되어 있어, 소각 또는 낮은 수준으로 재활용되어 오는데 그치고 있다. 최근 경제적 측면과 효율성 측면에서 스트리퍼 폐액의 재활용 기술이 꾀넓게 연구되고 있다. 본 논문에서는 스트리퍼 폐액의 재활용에 관한 특허 기술을 분석하였다. 분석범위는 2007년 9월까지 미국, 유럽연합, 일본과 한국에서 출원 및 공개된 특허로 제한하였다. 특허들은 전체적으로 검색어를 사용하여 수집되었고, 기준 기술 이외의 것을 여과하였다. 특허기술의 경향은 년도와 국가별, 기업 및 관련기술 분야별로 분석되었다.

주제어 : 스트리퍼폐액, 재활용, 특허, 분석, 기술동향

### Abstract

The annual requirement of domestic waste photoresist stripper solution is about 1 trillion won level (50,000 tons) depends entirely on imports for its supplies. Nevertheless, there waste strippers which contain the impurities have been recycled or incinerated to a low level of recycle. These days the recycling technologies of the waste stripper solution has been widely studied from the view points of economy and efficiency. In this paper, the recycling technologies on patent of the waste stripper solution were analyzed. The range of search was limited within the open patents of USA (US), European Union (EP), Japan (JP), and Korea (KR) up to september, 2007. Patents have been collected using key-words searching and filtered by filtering criteria. The trends of the patents was analyzed by the years, countries, companies, and technologies.

Key words : waste stripper solution, recycling, patent, analysis, technical trend

### 1. 서　　론

국내 포토레지스트(photoresist) 스트리퍼의 연간 소요량은 약 1000억원 규모(50,000톤)로 대부분 전량 수입에 의존하고 있다. 그러함에도 반도체 및 LCD 제조 공장의 포토레지스트 스트리핑(striping)공정으로부터

배출되는 폐스트리퍼는 포토레지스트, 물, 중금속 등 각종 불순물이 함유되어 있어 소각, 또는 낮은 수준으로 재활용되어 오는데 그치고 있다. 그러나 최근 고가의 유기용매 비용 부담이 증가하면서 IT 경쟁력 약화가 우려되고 용매 회수 공정이 절실한 상황에서 고순도 재생품 생산이 가능한 재처리 기술의 성공적 상업화는 IT 경쟁력 강화 및 환경개선 효과 유발이 크게 기대된다. 불수 있다. 아울러 스트리퍼 재생기술이 폐기물 처리 위

<sup>†</sup>2008년 12월 1일 접수, 2008년 12월 30일 수리

\*E-mail: mjmparkkorex@chol.com

탁업체, 포토레지스트 스트리퍼 공급 업체로 기술 이전 된다면, 스트리퍼용 유기용제에 대한 현재 수요의 50% 정도 대체할 경우 약 500억원의 수입 대체 효과를 거둘 것으로 예상된다.

국내 스트리핑 공정 폐액 재활용에 대한 기술 연구의 중요함을 인식하여 본 연구에서는 스트리핑 공정 폐액 재활용 기술과 관련하여 일본, 미국, 유럽, 그리고 한국의 특허 정보를 분석함으로써 기술 동향을 파악하고자 하였다. 특허분석에 의한 기술 동향 파악은 기존에 수행되었던 관련기술의 연구내용뿐만 아니라, 향후 연구의 방향을 설정하는데 중요한 자료로 활용되고 있으며, 연구내용이 충복되는 것을 사전에 막아주는 역할을 한다.

## 2. 기술의 분류 및 정의

### 2.1. 기술의 분류

스트리핑 공정 폐액을 재활용하는 방법은 Table 1과 같이 크게 레지스트 재생 및 처리, 레지스트 스트리퍼 재생, 기타로 나눌 수 있고, 레지스트 스트리퍼 재생은 다시 여과법, 중류법, 장치 및 기타로 분류하였다. 여과법과 중류법은 다시 세부 기술로 나눌 수 있다.

### 2.2. 기술의 정의

직접회로(IC), 고집적회로(LSI), 초고집적회로(VLSI)등의 반도체소자와 액정표시소자를 제조하기 위해서는 많은 단계의 포토에칭공정이 반복적으로 실시된다. 상기 포토에칭공정은 다음과 같은 단계에 의하여 이루어진다.

**Table 1.** Technical clarification of recycling for the used battery

기술	대분류	중분류	소분류
스트리핑 공정 폐액 재활용 기술	레지스트 재생 및 처리		
	레지스트 스트리퍼 재생	여과법	한외여과법 나노여과법 이온교환수지법
		중류법	박막식중류법 컬럼식중류법 박막, 컬럼식혼합
		장치	
		기타	
		기타	

먼저, 금속층(metal layer)과 같은 하부구조물을 갖는 반도체기판 또는 유리기판에 레지스트를 스판 코팅하여 레지스트막을 형성한다. 이어서, 소정의 패턴이 형성되어 있는 마스크를 통하여 상기 레지스트막에 자외선, 전자선, 또는 X선과 같은 고에너지를 갖는 활성선을 조사함으로써 상기 패턴의 잠재상(latent image)을 상기 레지스트막에 형성한다. 계속하여, 상기 레지스트막을 현상하여 상기 패턴과 동일한 레지스트 패턴을 형성한다. 이어서, 상기 레지스트 패턴을 에칭마스크로 사용하여 반도체기판 또는 유리기판을 습식 또는 건식으로 에칭함으로써 반도체기판 또는 유리기판에 상기 패턴을 전사하게 된다. 마지막으로, 상기 레지스트 패턴을 박리액(striping composition)을 사용하여 제거한다.

그런데, 상기 박리액으로서는 레지스트를 용해시킬 수 있는 무기산 수용액, 무기염기 수용액 또는 유기용제계의 박리액이 사용되어 왔다.<sup>1)</sup> 예를 들면, 일본국 공개특허 소64-42653에는 방향족 탄화수소와 일킬렌젠플론산과의 혼합물 등으로 이루어진 박리액이, 일본국 공개특허 소62-49355에는 알칸올아민, 폴리알킬렌폴리아민의 에틸렌옥사이드 부가물, 설폰산염 및 글리콜모노알킬에테르로 이루어진 박리액이, 일본국 공개특허 소 64-81949 및 일본국 공개특허 소64-81950에는 아미노알콜을 50%이하로 함유한 박리액이 제시되어 있다.

그러나, 이들은 금속막에 대한 부식이 심하고 유독하기 때문에 일반적으로 유기용제계의 박리액이 바람직하다. 이러한 유기용제를 사용한 박리액의 예로서는 일본국 공개특허 평4-124668, 일본국 공개특허 평4-350660, 일본국 공개특허 평5-273768, 일본국 공개특허 평5-281753 등에 개시된 박리액을 들 수 있다. 그러나 이들은 공통적으로 박리능력(stripping capacity)이 약하다는 문제점을 가지고 있다.

한편, 레지스트 박리공정에 사용된 박리액 폐액에는 박리액 이외에 레지스트 성분과 수분이 포함되어 있다. 이러한 박리액 폐액을 폐기처리하는 방법으로는 소각처리를 하는 방법이 일반적이다.<sup>2)</sup> 그러나, 이러한 방법은 소각가스를 대기중에 방출함으로써 환경에 나쁜 영향을 미칠 뿐 아니라 박리액 폐액 중의 재활용이 가능한 성분까지 폐기하여 버리는 것이 되기 때문에 경제적 측면으로도 바람직하지 않다. 이를 박리폐액의 재활용에 관한 연구로는 서강대의 구기갑 등이 수행한 고효율 분별 중류장치를 활용한 재생기술이 대표적이다.<sup>3)</sup>

본 연구에서 제시된 기술분류 각각에 대해 간단한 정의를 내리자면, 레지스트 재생 및 처리에 대해서는 박

리폐액에 포함되어 있는 포토레지스트를 분리/회수하거나 금속을 회수하는 기술을 포함한 것이고, 레지스트 스트리퍼 재생에 대해서는 박리액 폐액으로부터 유용한 박리액 성분을 여과, 중류기술 등을 활용 분리/회수하여 재활용하는 기술을 포함한 것이다. 기타로는 레지스트 스트리퍼 제거용 린스액 재생기술 등을 포함한 것이다.

### 3. 특허 DB 검색대상 및 분석 기준

#### 3.1. 특허 DB 검색 대상

기술 동향 분석을 하기 위해서는 관련된 모든 문헌을 검색하여 분석하기를 원하지만 모든 것을 수집하는 데는 한계가 있으므로 자료 조사에 있어서 자료의 검색 범위를 설정할 필요가 있다. 본 연구에서는 Table 2와 같이 2007년 9월까지 등록/공개된 특허를 수집하여 사전작업을 걸쳐 최종 분석 데이터를 구축하였다.

한국 및 일본, 유럽은 특허 출원 후 1년 6개월 이후에 공개되는 특허제도의 특성상, 2006년 이후에는 미국과 특허가 존재하므로 데이터 신뢰기간은 2005년까지 가능한 것을 밝힌다.

#### 3.2. 데이터 구축

DB 구축은 Fig. 1과 같이 4단계로 나누어 볼 수 있다. 스트리핑 공정 폐액 재활용 기술 관련 키워드의 조합식을 사용하여 수집된 원데이터(raw data)는 IPC, 각 기술의 정의 등의 기준에 의해 총 72건의 분석 대상 DB를 추출하였다. 분석 대상 DB는 기술분류, 동일 출원인 명칭통일, 출원인 국적, 핵심특허분류 등의 사전작업을 통하여 DB구축을 완료하였다.

### 4. 거시적 특허 동향

#### 4.1. 전체특허동향

전체 특허동향을 알아보기 위해서 Fig. 2와 같이 전체 연도별 특허출원 건수 및 누적 건수를 그래프로 나타내었다. 1980년대 6건의 특허가 출원되었으나 본격적

Table 2. The object of analysis

검색 대상	국가	분석기간	정보원	대상 건수
특허	한국	~2007년 9월	Wips DB	15 건
	일본			40 건
	미국			11 건
	유럽			6 건

으로 특허출원이 이루어진 것은 1990년대 들어서면서 부터이다. 1990년대 중반 1차 성장곡선을 보이며 2000년대 초반에 2차 성장곡선을 보여주고 있으며 매해 3~5건의 특허가 꾸준히 출원되고 있음을 알 수 있다.

최근의 특허가 감소되고 있는 경향은 아직 공개되지 않은 특허에 기인한 것이다.

#### 4.2. 국가별 특허동향

Fig. 3은 국가별 특허출원 현황을 나타내고 있다. 전체 72건의 특허 중 일본특허가 40건으로 과반수가 넘는 55.6%의 점유율을 보이며 다음으로 한국특허 15건(20.8%), 미국특허 11건(15.3%), 유럽특허가 6건(8.3%)이 출원되었다.

각국의 기술력을 보다 정확하게 알고자 출원인 국적에 따른 특허 출원건수를 분석해보았다. 출원인 국적별로 특허출원 현황을 살펴 본 Fig. 4를 보면, 일본인에 의한 특허출원이 45건으로 전체 특허 중 62.5%를 점유하고 있으며 미국이 14건으로 19.4%, 한국이 13건으로 18.1%의 점유율을 보였고, 그 외 국가의 특허출원은 보이지 않았다.

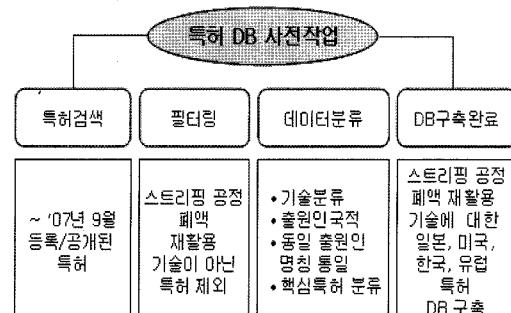


Fig. 1. Construction flow-sheet of data analysis.

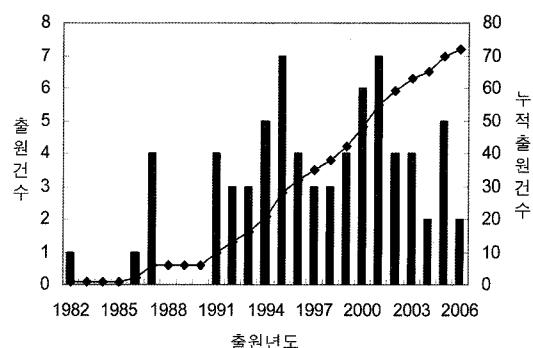


Fig. 2. A trend of the applied patent according to the year.

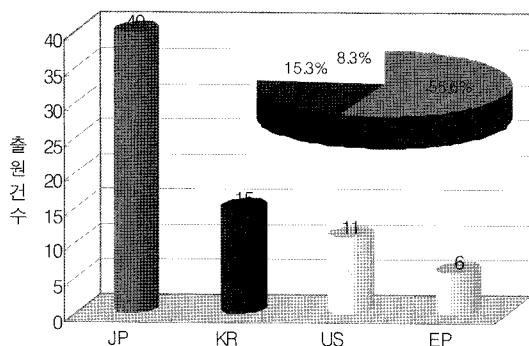


Fig. 3. The number of the applied patent in each country.

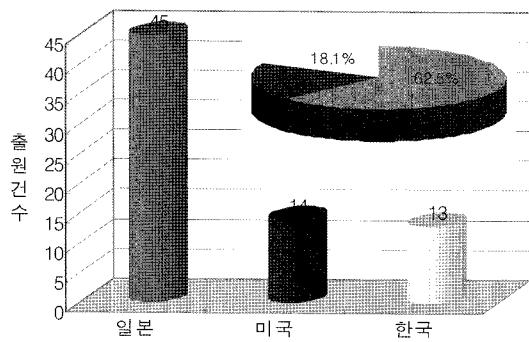


Fig. 4. The number/A share of the applied patents by the nationalities of applicants.

Fig. 5의 출원인 국적별 특허출원 동향을 나타낸 그레프를 보면, 일본이 가장 빠른 1982년부터 특허가 출원되기 시작하였으며 1990년대부터 본격적으로 특허가 출원되었고 1990년대 후반에 잠시 감소하였다가 2000년대 들어서면서 다시 출원되고 있다. 미국은 1990년대에서만 매해 1~2건의 특허가 출원되었으며 2000년 이후의 특허출원은 보이지 않고 있다. 한국은 가장 늦은 1993년 특허가 출원되기 시작하여 현재까지 매년 1~2건의 특허가 꾸준히 출원되고 있는 것으로 보인다.

#### 4.3. 출원인별 특허동향

Fig. 6은 출원인별 특허출원 현황을 나타낸 것이다. 가장 많은 특허를 출원한 미국의 International Business Machines Corp.은 1992년~1998년 사이에 7건의 특허를 미국, 일본, 유럽에 출원하였으며 Matsushita Environment Airconditioning Eng. Co. Ltd.과 Nippon Refine KK은 공동으로 6건의 특허를 2000년 이후 일본과 한국에 출원하였다. 미국의 Phoenankh Corp.는 1996~1997년에는 출원인을 Atotech Deutschland GmbH로 하여

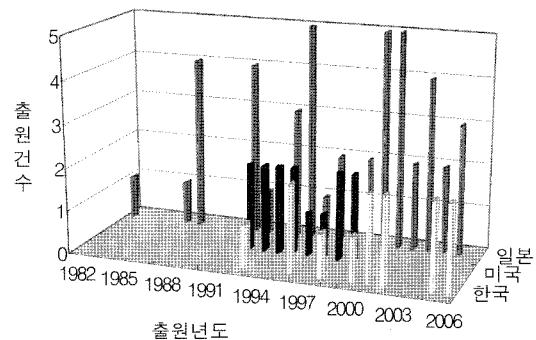


Fig. 5. A trend of the applied patent according to the year in each nationalities of applicants.

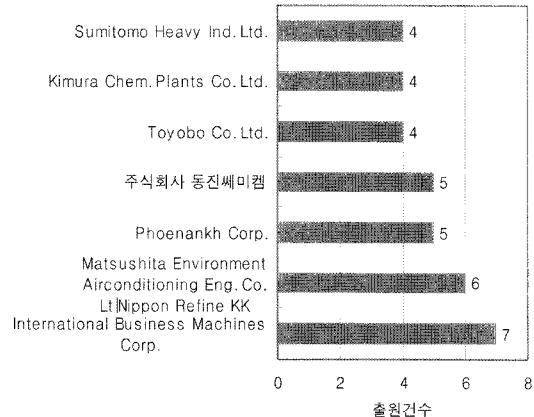


Fig. 6. The number of applied patent by an main applicant.

미국과 유럽에 특허를 출원하였으며 1998~1999년 사이에 Phoenankh Corp.로 하여 3건의 특허를 미국, 유럽, 한국에 출원하였다. 한국의 동진쎄미켐이 1998년에서 2002년 사이에 5건의 특허를 출원하였으며 일본의 Toyobo Co. Ltd는 1994~1996년 사이에 4건의 일본특허를 출원하였다. Kimura Chem. Plants Co. Ltd는 1994년과 1999년 Sharp Corp와 공동으로 2건의 특허를 출원하였으며 2000년에는 Hayashi Junyaku Kogyo KK와 공동으로 1건의 특허를 2001년에는 단독으로 한건의 일본 특허를 출원하였다. Sumitomo Heavy Ind. Ltd.은 1986~1987년 사이에 일본, 미국, 유럽에 4건의 특허를 출원하였으며 이후의 특허출원은 보이지 않고 있다.

자세한 출원인 분석은 심층 분석에서 다루도록 하겠다.

Fig. 7은 신규출원인 진입동향을 나타낸 그래프이다. 1990년대 들어서면서 본격적으로 신규출원인이 진입하기 시작하였으며 1990년대 중반과 2000년대 초반에 신

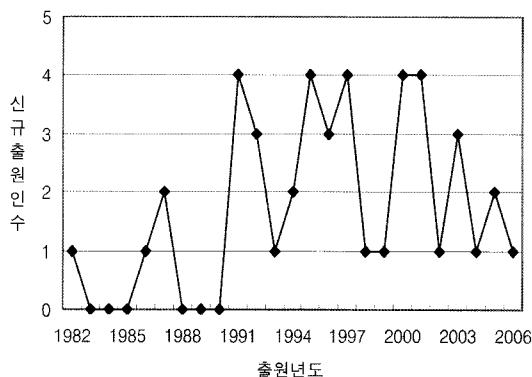


Fig. 7. The number of an new applicants according to the year.

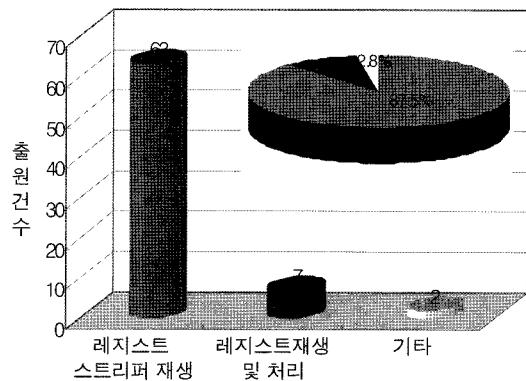


Fig. 8. The number of the applied patent according to each technology.

규출원인 진입이 가장 활발하였음을 알 수 있다.

#### 4.4. 기술별 특허동향

Fig. 8의 기술별 특허출원 현황을 보면, 스트리핑 공정 폐액 재활용은 재활용 대상에 따라 크게 레지스트 스트리퍼를 재생하는 기술과 레지스트 재생 및 처리하는 기술로 나눌 수 있다.

레지스트 스트리퍼 재생 기술이 63건으로 대부분의 특허가 레지스트 스트리퍼를 재활용 대상으로 하였으며 7건의 특허가 레지스트를 회수하는데 목적을 두었으며 기타로 2건의 특허가 레지스트 스트리퍼 린스 작업에 사용된 린스액을 재활용 하는 기술이 출원되었다.

Fig. 9의 기술별 특허 출원 동향을 보면, 레지스트 재생 및 처리기술은 1982년 Mitsubishi Electric Corp.에서 “Treatment of waste liquid from production of printed circuit board”란 제목으로 특허가 출원되었으나

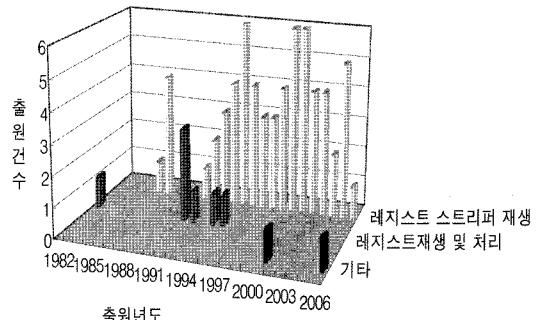


Fig. 9. A trend of the applied patent according to the year in each technology.

1990년대 초에 이르러서야 몇 건의 특허가 출원되고 있다. 1991년부터 1995년 사이에 금속과 포토레지스트의 회수 및 재생기술에 대한 6건의 특허가 출원되었으며 이후의 특허출원은 보이지 않고 있다.

레지스트 스트리퍼 재생기술은 1986년~1987년 사이에 Sumitomo Heavy Industries, Ltd.를 중심으로 특허가 주도되었다. 1990년대 초반부터 본격적인 특허출원이 이루어지기 시작하였으며 1990년대 중반까지 특허건수가 증가하는 경향을 보인 후 잠시 주춤하였다가 1990년대 후반에서 2000년대 초반에 걸쳐 다시 증가하고 있는 경향을 보인다.

### 5. 심층적 특허 동향

#### 5.1. 세부기술별 특허동향

Fig. 10은 레지스트 스트리퍼 재생기술에 대한 세부기술 특허출원 현황을 나타낸 그래프이다. 레지스트 스트리퍼 재생기술은 기술에 따라 여과법, 증류법, 장치, 기타로 나눌 수 있다.

여과법과 증류법이 각각 26건으로 40.6%의 점유율을 보이며 장치에 대한 특허가 7건(10.9%), 기타 5건(7.8%) 출원되었다.

Fig. 11의 레지스트 스트리퍼 재생기술에 대한 세부기술별 특허출원 동향을 보면, 여과법을 이용한 기술이 1986~1987년에 걸쳐 가장 먼저 출원되었으며 1990년대 중반 가장 활발하게 특허출원이 이루어졌으며 현재까지 1~2건의 특허가 꾸준히 출원되고 있다. 증류법은 다소 늦은 1992년 특허가 출원되었으며 1995년까지 중점적으로 특허가 출원되었으며 이후 잠시 감소하였다가 2000년대 들어서면서부터 관심을 받기 시작하여 현재까지 1~2건의 특허가 꾸준히 출원되고 있다.

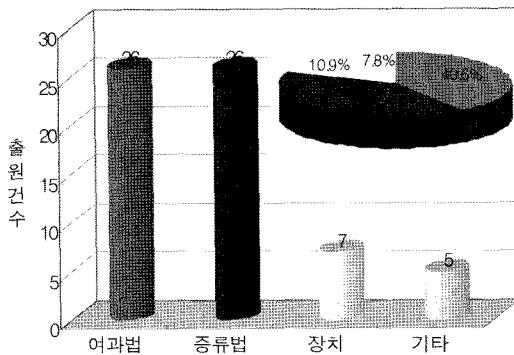


Fig. 10. The number of the applied patent according to each technology.

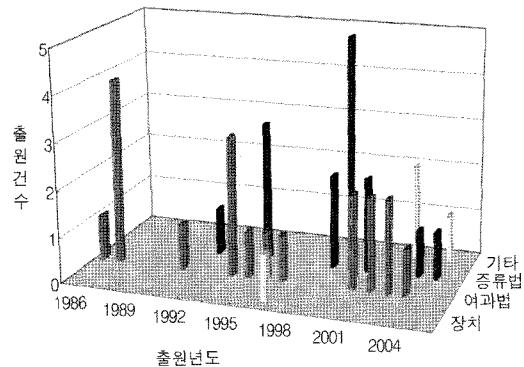


Fig. 12. A trend of the applied patent according to the year in each technology(Japan).

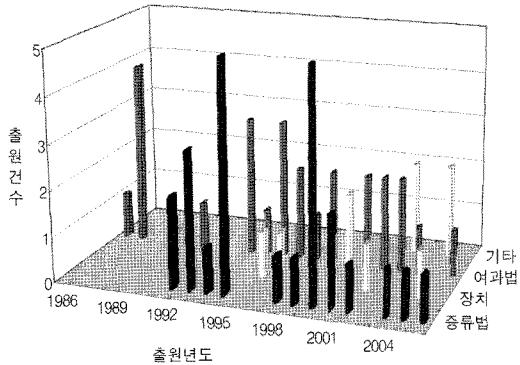


Fig. 11. A trend of the applied patent according to the year in each technology.

1990년대 중반 이후부터는 적외선 분광기를 이용한 포토레지스트 박리공정 제어방법, 스트립 용액을 회수/정제하는 공정을 포함하는 스트립 장치 등에 대한 특허가 출원되기 시작하였고, 기타로 저분자 유기물을 오존 등에 의해 분해하여 박리액을 재사용하는 특허가 2003년과 2005년 사이에 5건 이 출원되었다.

## 5.2. 국가별 동향

Fig. 12의 기술별 특허출원 동향에서 일본은 1986~87년 사이에 여과법에 대한 특허가 출원되기 시작하여 1990년대 중반과 2000년대 초반에 걸쳐 특허가 출원되고 있으며 증류법은 1992년 출원되기 시작하여 2000년대 이후 중점적으로 출원되고 있다. 최근 들어서는 오존처리 등을 이용한 특허가 출원되었다.

Fig. 13의 기술별 특허출원 동향에서 미국은 1992~1998년 사이에 증류법을 이용한 특허가 7건 출원되었으며 1996~1999년 사이에 여과법을 이용한 특허가 5건 출

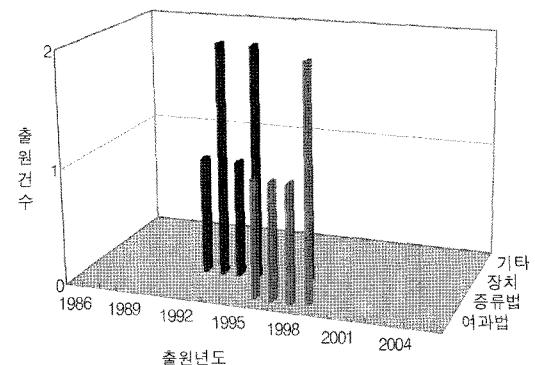


Fig. 13. A trend of the applied patent according to the year in each technology(US).

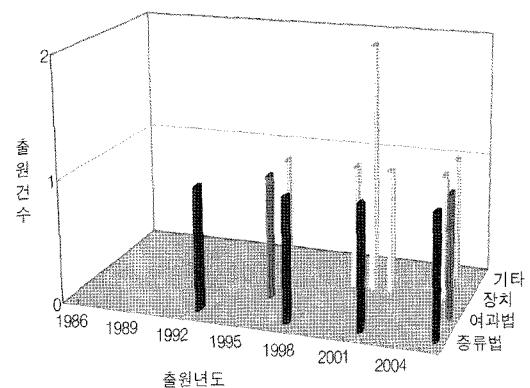


Fig. 14. A trend of the applied patent according to the year in each technology(korea).

원되었다. 2000년 이후의 특허출원은 보이지 않고 있다.

Fig. 14의 기술별 특허출원 동향에서 한국은 1996년과 2006년에 여과법에 대한 특허가 각각 1건씩 출원되

었으며 1993년부터 2006년 사이에 4건의 종류법에 대한 특허가 출원되었다. 타 국가에 비해 장치에 관련된 특허가 다수 출원되었으며 기타로 유기물을 자외선 및 산소와 반응하여 분해하는 방법에 대한 특허가 2005년에 출원되었다.

### 5.3. 주요 출원인 분석

Table 3은 출원 국가별 주요 출원인 특허현황을 나타낸 표이다. 주요출원인을 살펴보면, Toyobo Co. Ltd.는 1994년부터 1996년까지 4건의 특허를 일본에 출원하였으며 1994년에는 필터로 여과한 후 폐색된 필터를 빛으로 조사하여 부착된 수지를 경화하여 제거하는 방법과 교류전압으로 수지를 응집시킨 후 제거하는 방법, 부직포를 이용하여 수지를 제거하는 방법에 대한 특허가 출원되었으며 1996년에는 역삼투막, 한외여과막, 정밀여과막의 어느 한쪽 1종류 이상의 여과막 모듈을 사용

**Table 3.** The number of the applied patent by an main applicant in each country

	주요출원인	여과법	종류법	장치	기타	합계
JP 특허	Toyobo Co. Ltd.	4				4
	Kimura Chem Plants Co. Ltd.		4			4
	Matsushita Environment Airconditioning Eng. Co. Lt/ Nippon Refine KK		3			3
	Hitachi Ltd.		3			3
	Sharp Corp.		2			2
	Nomura Micro Sci. Co. Ltd.				2	2
	Sumitomo Heavy Ind. Ltd.	2				2
KR 특허	Tokyo Kakoki KK	2				2
	Matsushita Environment Airconditioning Eng. Co. Lt/ Nippon Refine KK		2			2
	LG			2		2
	(주) 동진세미켐	1	1			2
US 특허	삼성	1				1
	International Business Machines Corporation		4			4
	PhoenAnkh Corp.	2				2
EP 특허	International Business Machines Corporation		2			2
	PhoenAnkh Corp.	2				2

하는 방법에 대한 특허를 출원하였다. Kimura Chem Plants Co. Ltd.는 1995년과 1999년 Sharp Corp.와 공동으로 회분식 종류법에 의한 재생처리 기술에 관하여 2건의 특허 출원을 시작하였으며, 2000년에는 수산화 알카리 등에 의한 중화전처리을 조합한 종류 재생 관련 특허를 출원하고, 2001년에는 연속식 종류법에 의한 재생처리 기술에 관한 특허를 출원하였다.

또, Matsushita Environment Airconditioning Eng. Co. Lt 와 Nippon Refine KK는 공동으로 포토레지스트 수지에 대한 분리제거 장치인 박막증발기를 도입하고, 2기의 종류탑을 채용한 연속식 공정을 채용한 종류법에 의한 재생 기술에 대하여 2000년과 2004년에 걸쳐 3건의 특허를 출원하였다. Hitachi Ltd.는 1992년에 포토레지스트 스트리퍼용제 조성물의 제조방법 및 스트리핑방법과 이후의 폐 스트리퍼 재생에 관한 특허를 1건 출원한 후, 1995년에는 장치의 소형화에 따른 제조비용을 절감하는 연속식 종류법에 의한 재생처리기술과 관련하여 2건의 특허를 출원하였다. Nomura Micro Sci. Co. Ltd.는 2003년에 오존식 처리법에 의한 스트리퍼 폐액의 재생법에 관한 특허를 1건 출원한 후, 2005년에는 추출공정에 의한 재생기술에 관한 특허를 1건 출원하였다. Sumitomo Heavy Ind. Ltd.는 1986년과 87년에 걸쳐 한외여과법 및 방사선 조사 등의 방법에 의한 포토레지스트 폐액의 처리에 관한 특허를 3건 출원하였다.

Tokyo Kakoki KK는 포토레지스트 수지의 회수장치에 의한 스트리퍼 폐액의 재생처리 기술에 관한 특허로 2001년과 2003년에 각각 1건의 특허를 출원하였다. 한국의 LG는 필터를 부착한 스트리핑 장치를 통해 스트리퍼 용제의 사용량 절감 및 회수 또는 정제장치를 추가한 스트리핑 장치에 관한 특허를 1996년과 2005년에 각각 1건씩 출원하였다. 또, (주)동진세미켐은 1998년에 2기의 종류탑을 이용한 연속식 종류법에 의한 스트리퍼 폐액의 재생방법과 장치에 관한 특허를 처음 출원하였고, 이후 2000년도에는 균적외선 분광기를 이용한 자동제어방법에 의한 스트리퍼 폐액의 재생기술에 관한 특허를 출원하였고, 동일 특허를 유럽, 일본, 미국에 2002년에 걸쳐 각각 1건씩 출원하였다. 삼성은 2기의 종류탑을 사용한 연속식 종류법에 의한 스트리퍼 폐액의 재생방법에 관한 특허를 1998년에 1건 출원하였다.

International Business Machines Corporation은 열교환기등을 이용한 증발법을 이용한 스트리퍼 폐액의 재생방법에 관한 특허를 1993년에서 98년에 걸쳐 4건의

특허를 출원하였다. PhoenAnkh Corp.는 여과법에 의한 스트리퍼 폐액 재생방법에 관한 특허 2건을 1998년과 99년에 걸쳐 각각 1건씩 출원하였다.

#### 5.4. 기술의 발전도

Fig. 15에서 핵심특허가 가장 먼저 출원 된 것은 1987년 일본의 Sumitomo Heavy Ind. Ltd.에 의해서이다. 포토레지스트가 포함되어 있는 폐액을 한의여과막을 이용하여 필터링하여 포토레지스트를 제거하고 전자파를 조사하여 포토레지스트를 polymerization하여 제거하는 기술에 대한 특허를 출원하였다. 1992년에는 International Business Machines에서 열교환 장치를 이용하여 성분별로 증발하여 스트리퍼 폐액을 재생하는 방법에 대한 특허를 출원하였다. 1996년에는 Atotech Deutschland에서 세라믹제 또는 희토류 산화물 함유의 경질의 다공성 멤브레인을 이용한 여과법에 의한 특허를 출원하였다.

1998년 이후 레지스트 재생 기술은 종류법을 이용한 특허들이 주를 이루고 있으며 여과법을 이용한 특허는 Nagase Co.(2001년)와 Japan Organo Co. Ltd.(2004년)에 의해서 출원되고 있다.

종류법을 이용한 특허들을 살펴보면 한국의 동진세미켐은 1998년 유기아민 화합물, 프로톤성 글리콜 에테르, 비프로토닌 다극성 용제 및 알킬피롤리돈 함유 폐액을 2개의 종류탑을 이용하여 재생하는 방법과 장치에 대한 특허를 출원하였으며 2000년도에는 극적외선 분광기를 이용한 자동제어방법에 의한 재생기술에 관한 특허를 출원하였다. 일본의 Matsushita Environment Airconditioning Eng. Co. Ltd. Nippon Refine KK은 2000년 에탄올아민, 디메틸설포사이드, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 함유 폐액에 대해서 박막증발기로 포토레지스트 수지를 분리하고 2기의 종류탑을 이용한 연속식 공정에 대한 특허를 출원하였으며 2004년에는 기존 특허에서 폐액중의 용제성분까지 중발되는 문제를 개선하는 특허를 후속으로 출원하였다. 한국의 삼성전자는 2002년 일칸올아민, 프로토닌 성분 글리콜 에테르 화합물, 디메틸설포사이드 함유 폐액에 대해서 2개의 종류탑을 사용한 연속식 종류법을 이용한 재생방법에 관한 특허를 출원하였다. 한편, 한국의 코렉스에서는 2007년 서강대의 구기갑 등과 함께 스트리퍼 폐액의 성분이나 조성에 한정하지 않고 배출되는 다양한 성분과 조성의 스트리퍼 폐액을 재생처리하는 기술을 개발하여 하위공정이 아니라 통합수거시

스템에 따른 스트리퍼 폐액에 대해 적용할 수 있도록 하였으며 GC 및 UV를 활용한 자동제어기술을 이용하여 재생회수율을 추가적으로 증진할 수 있도록 함으로써 경제적 효율성을 확보할 수 있는 재생기술에 대한 특허를 출원하였다.<sup>3)</sup>

#### 6. 결론 및 향후 전망

스트리핑 공정에서 발생하는 공정폐액을 재활용 하는 기술은 1990년대 초반 이후 본격적인 특허출원이 이루어졌으며 1990년대 중반, 2000년대 초반에 성장곡선을 보이며 꾸준히 출원되고 있다.

공정폐액 중 레지스트 스트리퍼를 재생하는 기술에 집중하여 특허출원이 이루어지고 있으며 레지스트 스트리퍼를 재생하는 기술로 여과법과 종류법에 대한 특허가 유사한 비율로 출원되고 있으나 주요출원인들의 기술을 살펴보면 여과법 보다는 종류법에 대한 특허출원이 더 우세하다. 특히 2000년 이후에는 종류법에 대한 특허출원이 조금 더 활발한 추세이다. 이는 폐액발생량이 대폭 늘어남에 따라 처리량의 한계를 갖고 있는 여과법으로 대응이 어려워졌고, 또한 Loss 및 관련 운전비용 등의 비효율성, 그리고 IT기술의 발전에 따라 사용되는 박리액의 유형이 다양화되면서 다성분 조성 박리액의 쓰임새가 많아지면서, 1-2 조성의 단순 박리액 재생에 적용되는 여과법보다는 유연성있게 효율적으로 주변 환경변화에 대응이 가능한 종류정제법에 대한 기술개발에 따른 것으로 보인다.

새로운 메모리반도체 개발에 따른 새로운 구조의 감광성 수지의 필요성에 수반되어 박리공정에서도 이를 수지를 용해하여 박리시킬 수 있는 고기능성의 스트리퍼 유기용제가 필요하게 되고, 또한 기판면적이 대형화되면서 LCD 생산규모가 급속히 증가함에 따라 박리공정에 부산물로서의 스트리핑 공정 폐액 발생량 또한 기하급수적으로 증가하여 폐스트리퍼 재생기술에 대한 관심이 계속됨에 따라 스트리핑 공정 폐액의 조성에 따른 재생방법 및 대량처리, 재생수율을 높이는 기술에 대한 특허출원이 꾸준할 것으로 판단된다.

#### 후기

본 연구는 과학기술부와 환경부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(자원재활용기술개발사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

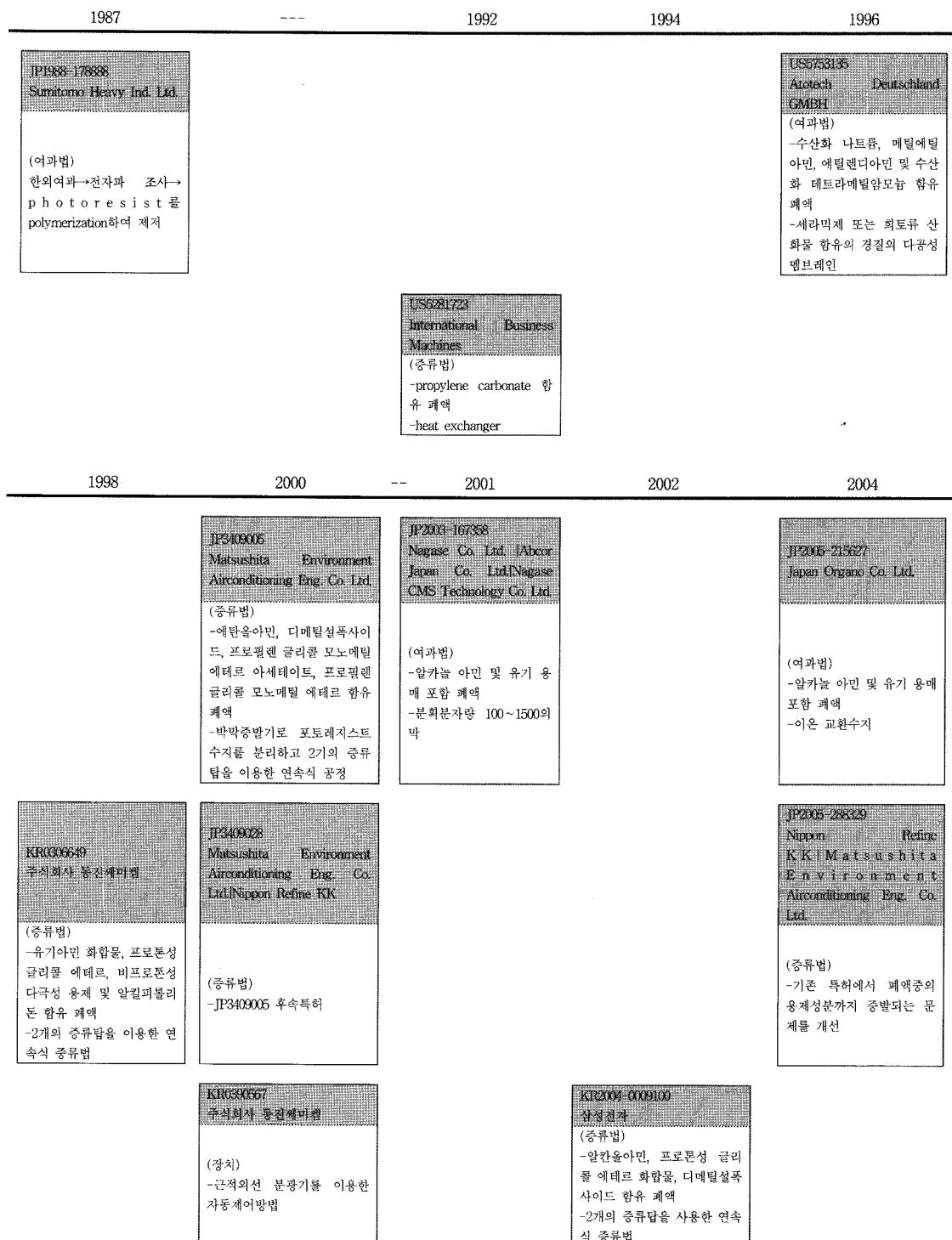


Fig. 15. Technical flow-sheet of the core patent according to the key technology.

### 참고문헌

- 야마기와 카즈야키, 2000 : “반도체 제조프로세스의 물질 플로”, 월간 화공기술, 제7월호, pp. 67-72.
- 산업폐기물 재활용기술개발 사업단, 2004, 리사이클링 백

서, 청문각.

- 김대진, 오한상, 김재경, 박명준, 이문용, 구기갑, 2007 : “포토레지스트 스트리퍼 폐액으로부터 고순도 유기용제 회수”, Clean Technology, 13(4), pp. 257-265.

**朴 明 俊**

- 1996년 충남대학교 화학과 학사
- 1998년 충남대학교 화학과 이학석사
- 현재 (주)코렉스 기술연구소 연구차장



**李 浩 卿**

- 1981년 연세대학교 화학공학과 학사
- 1983년 KAIST 화학공학과 공학석사
- 현재 (주)코렉스 대표이사



**丘 輿 甲**

- 1981년 연세대학교 화학공학과 학사
- 1984년 KAIST 화학공학과 공학석사
- 1991년 Rensselaer Polytechnic Institute 공학박사
- 현재 서강대학교 화공생명공학과 교수



**姜 灵 碩**

- 현재 (주)시온텍 대표이사
- 당 학회지 제16권 3호 참조

**韓 惠 貞**

- 현재 (주)시온텍 정보사업부 팀장
- 당 학회지 제17권 2호 참조