(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[8]
C02F 1/78 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년02월09일
(11) 등록번호 10-0550368
(24) 등록일자 2006년02월02일

(21) 출원번호 10-2000-7004635
(22) 출원일자 2000년04월28일
번역문 제출일자 2000년04월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US1998/022629
국제출원일자 1998년10월27일

(65) 공개번호 10-2001-0031585
(43) 공개일자 2001년04월16일
(87) 국제공개번호 WO 1999/21798
국제공개일자 1999년05월06일

(81) 지정국
국내특허 : 중국, 독일, 영국, 일본, 대한민국,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 08/960,277 1997년10월29일 미국(US)

(73) 특허권자
에프에스아이 인터내쇼날 인크.
미국 미네소타주 55318-3052 차스카 리만 불루바드 3455

(72) 발명자
넬슨스티븐엘
미국미네소타주55345미네톤카벨레부드라이브14209

크리스텐슨컬트케이
미국미네소타주55345미네톤카크라운드라이브14917

(74) 대리인
나영환
김성기

심사관 : 홍순칠

(54) 액체내 용해되는 기체량을 증가시키고 사용시까지 이증가된 양을 유지하기 위한 방법 및 시스템

요약

초순수 탈이온수와 같은 액체내에 용해되는 오존과 같은 기체량을 증가시키기 위한 방법 및 시스템이 제공된다. 용존 기체(10)는 가압하에서 액체(31)에 투입되고 생성된 혼합물은 가압(40)하에서 원하는 사용 단계로 운반된다. 원하는 사용 단계에서, 액체 및 용존 기체를 포함하는 혼합물은 조절되어 분배된다. 따라서 본 발명의 방법 및 시스템은 오존수와 같은 것을 제공할 수 있고, 계속하여 효율적으로 냉각 단계 없이도 높은 농도의 오존수를 제조하는 단순하고 경제적으로 효율적인 방법을 제공한다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 액체내에 용해되는 기체량을 증가시키고 기체/액체 용액이 사용 지점으로 운반될 때까지 용액내에 용해되는 기체의 충분한 증가량을 유지하기 위한 방법 및 시스템과 관련된 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 가압 혼합 및 기체와 액체의 운반에 의해 액체내에 용해되는 기체량을 증가시키는 방법 및 시스템과 관련된 것이다. 더욱이, 사용시에 기체/액체 용액을 조절된 분배를 함으로서 기체의 충분한 증가량이 용액에 유지된다.

배경기술

오존은 그 뛰어난 산화력으로 인하여 특히 가치있는 유용한 화학 물질로 인식되어져 왔다. 사실상, 오존은 2.07volt의 산화력을 갖는 4번째의 강산화제로 알려져 왔다. 이 성질 때문에, 오존 및/또는 오존을 포함하는 유체 혼합물은 시아나이드, 페놀, 철, 망간, 및 세제와 같은 광범위한 오염물을 표면으로부터 제거할 수 있다. 또한 오존 및/또는 오존을 포함하는 유체 혼합물은 표면을 산화시킬 수 있다. 특히, 오존수는 반도체 산업에서 공정 중의 실리콘 웨이퍼의 표면 "세척" 즉, 산화에 사용되어진다. 추가적으로, 오존은 다양한 수용액 시스템내의 생물량, 곰팡이, 흰곰팡이, 조류, 균류, 박테리아 성장 및 물때 침착의 축적을 방지, 감소 및/또는 제거하는 것에 또한 유용하다. 이러한 방법으로 사용되었을 때, 오존화는 수성 시스템에 필요없는 염화 잔기를 남기는 염화 반응보다 잠정적으로 유해한 잔기를 더 적게 생산하는 장점을 제공한다.

이 광범위한 활성 때문에, 오존을 많은 다양한 방법으로 적용하는 것이 가능하다. 예를 들어, 오존은 음료수를 처리하기 위한 멸균제로 사용되어 왔다. 추가적으로, 오존은 맥주 산업에서의 살균, 오수 처리 산업에서의 냄새 조절 목적으로 사용되어 왔다. 마지막으로, 오존수는 반도체 산업에서 광범위한 용도가 발견되는데, 예를 들어 오존은 공정 중 실리콘 웨이퍼의 세척 및 표면 조절에 사용된다. 추가적으로 미국 특허 제 5,378,317호에서 기재된 바와 같이 오존수는 실리콘 웨이퍼 표면으로부터 포토레지스트 같은 유기 물질을 제거하기 위해 사용된다. 더욱이, 오존수는 실리콘 웨이퍼 표면상에 얇은 불용성 산화층을 형성하기 위하여 반도체 산업에서 사용된다.

오존수의 사용은 이런 적용예에서 몇몇의 장점을 제공한다. 우선 오존수는 사용시점에서 생성되기 때문에, 통이나 드럼내에 저장하는 화학 물질에 일반적으로 존재하는 오염물 즉, 입자와 금속과 같은 것이 없다. 또한 오존수는 다른 산화제 화학물질보다 저렴하고, 더욱이 오존수는 자연적으로 분해되기 때문에 오존수의 사용은 폐기 문제를 야기하지 않는다. 그러나 이 각각의 적용예에서 오존의 유효성은 반대로 수용액 내에서 그 낮은 용해성 및 짧은 반감기(약 10분)에 영향을 받는다. 즉, 오존을 수용액에 용해시키는 것이 어려울 뿐만 아니라, 일단 용해되어도 용액내에서 오존을 유지하는 것도 어렵다.

수용액에서 용해되는 오존량을 증가시키는 몇몇의 방법이 공지되었음에도 불구하고, 이 각 선행 기술 방법은 어떤 적용예에서는 부적합하게 하는 한계를 가진다. 예를 들어, 대기압에서 물에 직접적으로 오존을 기포화하여 넣는 것이 수용액에서 오존을 용해하는 방법으로 사용되어왔다. 그러나 이런 기술은 오존의 충분한 양이 용액에 용해되기 전에 및/또는 오존수가 처리되는 표면에 적용될 수 있기 전에, 오존 기포가 흘러나오기 때문에, 용해되는 오존량을 적정화하지 못한다.

추가적으로, 공개된 유럽 특허 명세서 EP 제0 430 904 A1호는 제한된 부피의 용기 내에서 물의 미소 소적과 오존 함유 기체의 접촉 단계를 포함하는 오존수를 제조하기 위한 방법을 개시한다. 그러나 이 방법은 오존 함유 기체와 물 사이의 제한된 접촉을 제공하므로 적절치 못하다. 즉, 용기에 물을 채우고, 오존 함유 기체와 미세 물소적 사이의 시간이 짧아지기 때문에, 결과적으로 용액에 용해된 오존량이 더 적게 된다. 덧붙여 이 적용예는 사용 지점까지 운반할 때까지 용액내 오존을 보존하는 방법을 알려주지 못한다. 따라서 운반시 용액에 용해된 오존량의 대부분이 기포로 흘러나가고 혼합 방법의 장점을 잃게 될 수 있다.

마지막으로 수용액에 용해된 오존량을 증가시키기 위해 냉각을 이용하는 몇몇의 방법이 제안되어져 왔다. 예를 들어, 미국 특허 제5,186,841호는 35 psi (241.3 kilopascals(kPa)) 이상의 압력 저하를 가로질러 수용액 스트림을 통하여 오존을 주입하는 단계를 포함하는 물을 오존화하는 방법을 개시한다. 오존화된 스트림은 냉각수 시스템에서 재순환하는 수용액의 일부인 제2스트림과 배합된다. 얻어진 스트림은 오존의 70%가 흡수되기에 충분한 거리를 7 feet/sec의 속도로 흐르게 한다. 추가적으로 미국 특허 제4,172,786호는 일부 냉각수를 순환시키는 부(side) 스트림 도관내로 오존 함유 기체를 주입시켜 수용액내의 용해된 오존량을 증가시키는 방법을 개시한다. 이 오존이 주입된 물은 탑 유역(tower basin)내의 냉각수와 혼합되고 물을 오존화한다. 마지막으로 미국 특허 제5,464,480호는 오존수를 사용하여 반도체 웨이퍼로부터 유기 물질을 제거하는 방법을 개시한다. 특히, 이 특허는 개시된 방법에 사용하기 적절한 높은 오존 농도의 물을 약 1℃ 내지 15℃의 온도에서 오존과 물의 혼합에 의해 얻을 수 있다는 점을 제시한다.

미국 특허 제5,186,841호, 제4,172,786호, 제5,464,480호에 개시된 시스템이 물에서 용해되는 오존량의 증가를 주장하나, 다량의 오존은 대기로 기포로 흘러나가거나 및/또는 물에 용해되기 보다는 산소로 전환되기 쉽다. 따라서 이 시스템들은 다량의 오존 사용을 필요로 할 것이고 비용이 들게 할 것이다. 추가적으로 이들 특허는 사용시 오존 농도를 적정화하는 방법을 개시하지 않으며, 결과적으로 만약 존재한다면 용액 냉각의 결과로서 증가된 용해 오존이 사용시 용액으로부터 기포로 흘러나갈 수 있다.

따라서 사용되는 오존량을 최소화할 뿐 아니라 주어진 적용예에서 충분한 오존수 용액을 제공하기 위해, 수용액에 용해되어 사용시까지 보유가능한 오존량을 증가시키는 효과적인 방법이 필요하다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 요약

본 발명에 따르면, 상기 목적 및 본 명세서를 읽은 당업계의 통상의 지식을 가진자에게 명백한 기타 목적은 액체에서 용해되는 기체량을 증가시키고 사용시까지 용액에 남아 있는 용존 기체량을 적정화하기 위한 방법 및 시스템을 기재한 본 발명에 의하여 이루어진다. 특히, 수용액에서 용존 기체량을 증가시키며, 더욱이 사용시 까지 운반되었을때 용액내 용해된 오존을 보유하는 방법과 시스템을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다. 이러한 방식으로, 본 발명은 높은 농도의 오존수의 제조와 사용을 위한 예외적으로 효과적인 방법 및 시스템을 제공한다.

일반적으로, 본 방법은 용해될 기체 스트림을 기체가 다량의 액체와 접촉되고 용해될 가압 용기내로 도입하는 것을 포함한다. 용해될 기체를 압력하에서 액체와 혼합하면, 대기압에서 일어나는 용해량에 비해 용해되는 기체량이 증가된다. 액체와 용존 기체를 포함하는 생성된 혼합물은 용액내에 증가된 용존 기체량을 보유하는 가압도관을 통하여 사용 지점까지 운반된다.

사용 지점에서 혼합물은 조절된 분배가 이루어진다. 즉, 혼합물은 혼합물이 기재와 접촉할 때 분배된 혼합물이 과포화되게 용존 기체량을 포함할 정도로 충분히 온화한 조건에서 분배된다. 혼합물은 결과적으로 운반된 혼합물의 부피가 상대적으로 적은 표면적/부피 비율을 갖도록 하는 조건하에서 분배되는 것이 바람직하다. 적은 표면적/부피 비율로 인해, 액체로부터 용존 기체의 확산량은 제한되고 따라서 사용지점까지 액체내의 증가된 용존 기체의 농도가 유지된다. 반면에, 표면적/부피 비율이 상대적으로 크면, 용존 기체는 더욱 빨리 용액에서 확산해 나간다. 따라서 혼합물의 운반되는 부피가 큰 표면적/부피 비율을 갖는 분배 방법은 운반되는 부피가 사용 지점에서 감소된 용존 기체 농도를 갖도록 한다.

조절된 분배의 몇몇의 방법은 본 발명 사용에 적절하다. 예를 들면 사용 지점에서, 혼합물은 조절된 분무를 할 수 있다. 특히, 혼합물은 생성 소적의 평균 크기가 일반 분무에 의해 생성된 소적의 크기와 비교하여 상대적으로 큰(즉, 표면적/부피 비율이 작다) 조건하에서 분무될 수 있다. 즉, 일반 분무는 일반적으로 미세한 안개 즉, 상대적으로 큰 표면적/부피 비율을 갖는 작은 소적을 생성한다. 따라서 용존 기체는 더 빠르게 용액으로부터 확산되어 사용 지점에서 용존 기체의 농도를 감소시키는 결과가 된다. 반대로, 본 발명의 방법과 시스템에서 이용되는 조절된 분무는 더 작은 표면적/부피 비율을 갖는 큰 소적을 생성하고 따라서 발생하는확산량을 제한하고 사용지점까지 용액내 용존 기체의 증가된 농도를 유지한다. 조절된 분무는 다수의 메카니즘에 의해서 영향을 받는다. 예를 들어, 바람직한 구체예에서, 혼합물은 필요한 소적 크기를 생성하는 방식으로 혼합물의 제2스트림 또는 예컨대 질소와 같은 비활성 기체 스트림과 "부드럽게" 충돌할 수 있다.

조절된 분배는 사용 시점에서 팬 구조물을 통한 혼합물 운반에 의해 영향을 받을 수 있다. 이 방식으로 조절가능하게 분배되면, 팬 노즐은 혼합물의 스트림을 혼합물의 더 작은 시트나 큰 소적으로 분해시켜, 필요한 작은 표면적/부피 비율을 갖는 운반된 혼합물의 부피를 생성한다.

본 발명에서 사용되기에 적절한 조절된 분배 방법의 또 다른 예는 연속적인 스트림으로서 혼합물을 부드럽게 분배하는 것을 포함한다. 본 발명의 이 구체예에서, 혼합물은 사용 지점, 예컨대 실리콘 웨이퍼의 표면까지 직접 분배될 수 있고, 선택적으로 혼합물은 적절한 크기의 용기, 즉 작은 열린 표면적을 가졌으나 큰 부피를 가진 용기내로 부드럽게 분배될 수 있다. 즉, 필요한 작은 표면적/부피 비율은 혼합물을 적절한 치수를 갖는 용기내로 부드럽게 분배하여 필요한 표면적/부피 비율을 생성하는 것만으로 얻어질 수 있다.

바람직한 구체예에서, 본 발명의 방법 및 시스템에 사용되는 액체는 플루오르화된 액체, 황산, 염산, 하이드로플루오르산, 물, 초순수 탈이온수 또는 그의 배합물이다. 더욱 바람직하게 사용되는 액체는 물 또는 초순수 탈이온수이다. 추가적으로

본 발명의 방법 및 시스템은 염화 수소, 질소, 이산화탄소, 산소, 플루오루화수소, 수산화 암모늄, 오존 또는 이의 배합물을 포함하는 다양한 세척용 기체에 적용될 수 있으나 이에 제한되지는 않는다. 특히 바람직한 구체예에서 본 방법 및 시스템은 초순수 탈이온수에 용해된 오존 기체량을 증가시키기 위하여 사용된다.

본 발명의 방법 및 시스템이 액체내의 용해된 세척 기체량을 증가 및 유지하는 능력의 결과, 생성 혼합물은 다양한 표면 처리에서 특히 유용한 것으로 예상된다. 특히, 본 발명의 방법 및/또는 시스템으로 제조된 오존수는 세척 즉, 공정중 실리콘 웨이퍼와 같은 표면으로부터 유기 오염물질 및/또는 포토레지스트 물질을 산화 및/또는 제거하는데에 효과적이다. 관련하여, 본 발명은 또한 세척기체로 표면을 처리하는 방법을 제공한다. 특히, 본 방법은 가압 용기내 액체에 용해된 세척 기체를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계 및 그 혼합물을 가압도관을 통하여 출구로 전달하는 단계를 포함한다. 이어서, 혼합물은 분배된 혼합물이 기재와 접촉할 때 과포화된 용존 기체량을 포함할 정도로 충분히 온화한 조건하에서 출구를 통해 분배된다.

본 발명에 의해 제공되는 시스템은 가압 용기, 및 일반적인 방법에 의해 형성되고 분배되는 혼합물과 비교해 분배된 혼합물이 증가된 용존 기체량을 포함하는 충분히 온화한 조건하에서 액체와 용존 기체를 함유하는 혼합물 스트림을 분배하도록 조절된 가압 용기에 연결되는 출구를 일반적으로 포함한다. 하나의 바람직한 구체예에서, 출구는 혼합물이 예컨대 습식 벤치(wet bench)와 같은 처리 용기 안으로 부드럽게 분배될 수 있도록 그 용기내의 적절한 위치에 있는 하나 이상의 고정된 오리피스를 포함하는 분무 포스트를 포함한다. 바람직하게는, 처리 용기는 분배되는 혼합물의 작은 표면적/부피 비율을 이루고, 액체로부터의 기체 확산을 최소화하는 치수를 갖는다. 두번째 바람직한 구체예에서, 출구는 연속적인 혼합물 스트림이 그위로 부드럽게 분배될 수 있도록 사용지점으로 부터 적절한 거리에 위치한 하나의 고정된 오리피스를 포함하는 분무 포스트를 포함한다. 제3 구체예에서, 분무 포스트는 하나 이상의 제 2유체 스트림과의 충돌에 의해 혼합물 스트림의 분무가 일어나기에 적절한 간격으로 하나 이상의 분무 포스트 표면을 따라 분배되는 하나 이상의 고정된 오리피스 세트 다수를 포함할 수 있다. 제2 유체 스트림은 기체 스트림이나 혼합물의 제2스트림 중 어느 하나인 것이 바람직할 수도 있다. 마지막으로 제 4구체예로서, 출구는 하나 이상의 표면을 따라 분배되는 다수의 팬 구조물을 포함하는 분무 포스트를 포함할 수 있으며, 이때 팬 구조물은 혼합물의 스트림을 시트 및/또는 필요한 작은 표면적/부피 비율을 갖는 큰 소적으로 분해하는데 효과적일 수 있다.

바람직하게는, 추가적으로 시스템은 가압 용기에 작동상 연결된 액체 감지 장치, 액체 감지 장치에 반응하는 액체 공급원, 가압 용기에 연속적인 기체 공급을 전달할 수 있는 기체 공급원, 가압 용기와 유체상 연결된 가압 액체 출구도관 및 용해되지 않은 기체가 가압 용기에서 나올 수 있는 가압 기체 출구도관을 포함한다. 추가적으로, 바람직한 구체예에서, 가압 기체 출구도관은 가압 용기로부터 용해되지 않은 기체의 흐름을 제한하기 위해 사용될 수 있으며, 따라서 가압 용기내의 압력을 유지하고 가압된 액체 출구도관을 통해 가압 용기로부터 혼합물의 이동을 돕는다. 바람직한 구체예에서, 가압 용기는 또한 가압 용기내에 기체의 체류 시간을 증가시키기에 효과적인 다량의 유동 장애물을 포함한다. 예를 들어 가압 용기는 플루오르화한 중합체, 석영, 사파이어 또는 그들의 배합물과 같은 패킹 물질 또는 차단장치를 포함할 수 있다.

본원에서, "수용성"이란 용어는 용매로서 물을 포함하는 임의의 유체 혼합물을 의미하며, 불순한 물을 포함한다. "과포화"란 용어는 액체가 동일한 온도 및 압력에서 동일한 성분의 포화 용액에 존재하는 것보다 많은 양의 용존 성분을 포함하는 것을 의미한다. 본원에서 "오존화"의 의미는 오존이 주어진 액체내에서 용해되는 것을 의미한다. 본원에서 "초순수 탈이온수"라는 구절은 입자, 금속, 및 유기물을 각각 제거하기 위하여 여과, 역삼투, 및 UV살균으로 처리한 물을 의미한다. "조절된 분배" 또는 "조절가능하게 분배된" 이라는 구절은 혼합물을 기재와 접촉시킬 때에 분배된 혼합물이 과포화된 용존 기체량을 포함하도록 충분히 온화한 조건하에서 혼합물을 분배하는 방법을 의미한다. 바람직하게는 "조절된 분배" 또는 "조절가능하게 분배된"이라는 구절은 충분히 작은 표면적/부피 비율의 운반된 혼합물 부피를 낳아, 사용지점에 운반하기까지 증가된 용존 기체량이 용액에 유지되는 방법을 의미한다. 기체 공급원에 적용되는 바와 같이, "일반적으로 지속되는 공급" 이라는 구절은 배치방식 공정과 반대로 연속적 상태 공정에서의 사용을 위하여, 적절한 선구물질로부터 기체를 발생시킬 수 있는 기체 공급원 또는 탱크, 실린더 등과 같은 기체 공급원을 의미한다. 마지막으로 "연속적 과정"이라는 구절은 개시이후 종결이전의 충분히 항상적인 조건 하에서 투입 물질의 공급 및 결과 물질의 배출에 의해 작동될 수 있는 공정을 의미한다.

도면의 간단한 설명

첨부하는 도면과 함께 본 발명의 구체예의 하기 기재를 참고하면, 본 발명의 상기 언급된 장점과 기타 장점 및 그를 얻는 방법이 더 명백할 것이고, 발명 그자체가 더 잘 이해될 것이며, 이때:

도 1은 본 발명에 따라 용존 기체 포함 액체를 제조할 수 있는 하나의 대표적 시스템의 도면이다.

도 2는 도 1에서 설명된 시스템에서 출구로 사용하기에 적합한 스프레이 노즐의 사시도이다.

도 3은 도 2의 A-A선을 따라 절단된 확대 단면도이다.

도 4는 도 1에서 설명된 시스템에서 출구에 연결되기에 적합한 대표적인 조절된 분배 시스템의 도면이다.

도 5는 다른 시간 간격으로 실리콘 웨이퍼 표면에서 발생되는 산화물 두께에대한 오존 농도 영향의 그래프이다.

본 발명의 상세한 설명

하기에 기재된 본 발명의 구체예는 하기 상세한 설명에 개시된 정확한 형태에 철저하거나 또는 본 발명을 제한하려는 것은 아니다. 그보다 구체예는 당업계의 다른 당업자가 본 발명의 원리와 실험을 판단하고 이해할 수 있도록 선택되고 설명된다.

본 발명은 용존 기체를 포함하는 액체의 제조에서의 발전을 나타낸다. 출원인은, 기체를 액체 함유 가압 용기내로 투입하고, 생성 혼합물을 가압 도관을 통하여 사용 지점까지 운반하고, 혼합물을 사용 지점에서 조절 분배시킴으로서, 대기압에서 액체내의 용존 기체량에 비해 액체내의 용존 기체량이 증가할 뿐 아니라, 용액내 증가된 용존 기체의 상당량이 사용 지점까지 보유된다는 것을 발견하였다.

도 1에, 본 발명의 원리를 구현한 시스템 (1)이 도시되어 있다. 설명한 대로, 시스템(1)은 오존수의 제조에 적용되나, 본 발명의 원리는 임의의 기체/액체 용액에 적용 가능하다. 시스템(1)은 일반적으로 액체 전체(31)가 기체(32)와 접촉되는 내부 부피(30)를 갖는 가압 용기(2)를 포함한다. 기체(32)는 그런 접촉의 결과 액체(31)내에 용해된다. 액체(31)는 가압 용기(2)의 최상부에서 액체 주입구(33)를 통과하여 가압 용기(2)로 공급되며, 기체(32)는 가압 용기(2)의 바닥에 위치한 발포기(34)를 통과하여 가압 용기(2)로 들어간다. 따라서 액체(31)가 일반적으로 하부로 흐르는 동안 기체(32)는 가압 용기(2)를 통과하여 상부로 스며나온다. 이러한 기체(32)와 액체(31)의 역류는 기체(32)와 액체(31) 사이의 상대적으로 긴 접촉시간을 제공하며 액체(31)내의 기체(32)의 용해를 용이하게 한다.

기체(32)와 액체(31) 사이의 접촉 시간을 더욱 증가시키기 위하여, 가압 용기(2)의 내부 부피(30)는 통상적인 유속 방해물(도시 안됨)을 포함할 수 있다. 즉, 가압 용기(2)의 내부 부피(30)는 기체(32) 및 액체(31) 사이의 증가된 접촉 시간을 제공하는데 충분한 양의 패킹 물질 및/또는 방해물을 포함할 수 있다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 패킹 물질의 예로는 석영, 사파이어, 플루오르화된 중합체 또는 그의 배합물을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 예를 들어 압력에 따라 기체(32)는 약 2초 동안 1m 높이인 용기(2)를 통하여 흐를 수 있다. 그러나 동일한 높이의 용기(2)에서 유속 방해물은 적어도 2 인수만큼 이 체류 시간을 증가시킬 수 있다. 즉, 1m 높이이고, 유동 방해물로 패킹된 용기(2)는 약 5 내지 10 초의 체류 시간을 가질 수 있다.

출원인의 발명은 적어도 부분적으로는 다른 모든 것이 상수이고 액체와 기체사이의 계면에서 압력이 증가할 때, 액체내 기체량은 증가한다는 헨리의 법칙(Henry's Law)에 기초한다. 달리 말하면, 보다 낮은 압력에서 동일한 액체내에 용해될 수 있는 양보다 보다 많은 양의 기체가 가압된 액체내에서 용해될 수 있다. 가압 용기(2)내의 보다 높은 압력이 용액내 용해되는 오존의 양을 증가시키는 결과가 되는 반면에, 가압 용기(2)의 압력은 위험한 화학 물질이 사용되는 생산 공정 작동과 관련한 안전을 고려하여 일반적으로 제한된다. 따라서 가압 용기 (2) 내의 압력이 약 1.1 내지 10 기압의 수준에서 유지되는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 가압 용기(2)의 압력은 약 2 내지 약 5 기압 수준에서 유지된다. 특히 가압 용기(2)의 압력이 약 2 내지 약 3 기압인 것이 바람직하다.

본 발명의 방법 및 시스템은 부식성의 액체 및/또는 기체를 수용하도록 쉽게 적용될 수 있다. 따라서 오존수가 부식성이면, 가압 용기(2) 및 가압 용기(2)의 내부 부피(30)에 포함되는 유량 방해물은 부식성 화학 물질의 저하 효과에 내구성 있는 폴리테트라플루오로에틸렌(E. I. Dupont de Nemours & Co., Wilmington, DE의 Teflon®PTFE라는 상품명으로 시판)과 같은 물질로 제조되는 것이 바람직하다.

가압 용기(2)는 가압 용기(2)에 필요한 액체를 공급하기 위한 액체관(35)에 의해 액체 공급원(4)와 연결되어 있다. 바람직한 구체예에서, 액체 공급원(4)은 액체관(35)을 통하여 가압 용기(2)에 초순수 탈이온수를 공급한다. 선택적으로, 액체관(35)는 가압 용기(2)로의 액체(31) 흐름의 압력을 조절하기 위하여 액체압 조절기(20) 및 액체 압력 게이지(21)를 포함할 수 있다. 액체 공급원(4)로부터 가압 용기(2)로의 흐름은 액체 감지 장치(3)에 반응하는 액체 밸브(22)로 조절되는 것이 더

욱 바람직하다. 액체 감지 장치(3)는 액체 감지 장치(3)가 가압 용기(2)내의 액체(31)의 양을 인지할 수 있도록 가압 용기(2) 상에 위치시킨다. 이러한 방식으로 액체 공급원(4)으로부터 가압 용기(2)로의 액체의 이동은 액체 감지 장치(3)로부터의 신호에 반응하여 조절될 수 있다.

액체 공급원(4)으로부터 가압 용기(2)로의 액체의 유속은 본 발명의 실시에서 중요하지 않고 임의의 편리한 수준으로 맞출 수 있다. 일반적으로 말해서, 액체 유속은 1 리터/분 내지 25 리터/분의 범위일 수 있다. 추가적으로 도 1은 가압 용기(2)의 최상부에서 액체 공급원(4)이 가압 용기(2)에 연결된 바람직한 구조를 보여주고 있지만, 액체 공급원(4)은 다른 필요한 위치나 여러 위치에서 가압 용기(2)에 연결될 수 있다. 그러나, 가압 용기(2)의 최상부에서의 연결은 기체(32)와 액체(31) 사이의 역류 접촉을 용이하게 하는 그런 연결이 일반적으로 바람직하다.

액체의 흐름(31)이 필요한 방향 즉 가압 용기(2)내로 유지되도록 하기 위하여 액체 공급원(4)과 가압 용기(2) 사이에 압력 차이가 존재하는 것이 또한 바람직하다. 그러나 큰 압력차이는 필요하지 않다. 예를 들어, 가압 용기(2)가 2.5 기압이라면 액체 공급원(4)으로부터 액체(31)의 흐름이 2.6 기압이면 충분하다. 압력차이는 기체(32)의 흐름이 원하는 방향 즉, 가압 용기(2)로 유지되도록 하기 위하여 기체 공급원(10)과 가압 용기(2) 사이에 존재하도록 하는 것이 또한 바람직하다. 역시, 큰 압력 차이는 불필요하고, 즉 가압 용기(2)가 2.5 기압이면 기체 공급원(10)으로 부터의 기체(32)의 흐름은 2.6 기압이면 충분하다.

오존은 가압 기체관(18)을 통하여 가압 용기(2)에 공급된다. 오존은 상대적으로 짧은 반감기를 가지므로 예를 들어 오존 기체 발생기(5)로부터의 수요에 따라 공급되는 것이 바람직하다. 그러나, 일반적으로 연속적 오존의 흐름을 유지할 수 있는 임의의 오존 공급원이 사용되어질 수 있다. 나타난 구체예에서, 오존 기체 발생기(5)는 산소로부터 오존을 생성하기 위하여 전기를 사용하는 형태의 것이다. 산소는 도관(36)을 통하여 산소 기체 설비(10)로부터 오존 기체 발생기(5)로 공급된다. 도관(36)은 선구물질 공급 압력 조절기(15), 선구물질 공급 압력 게이지(11), 선구물질 공급 2 방향 밸브(12) 및 선구물질 공급 유량 조절기(13)을 포함한다. 이러한 고정물은 산소의 유속을 조절하기 위하여 포함되지만, 고정물이나 그 배치 중 어느것도 본 발명의 실시에 중요하게 고려되지는 않는다. 냉각 매체(14)는 물이 바람직한데 냉각 매체 밸브(16)을 통하여 오존 기체 발생기(5)로 공급된다. 냉각 매체(14)는 오존 기체 발생기(5)를 통하여 흐르고 냉각 매체 배수구(38)를 통해 나간다.

기체 공급원(5)으로부터 발생된 오존은 가압 기체관(18)을 통하여 가압 용기(2)로 공급된다. 오존 기체가 부식성이라면, 가압 기체관(18)은 오존의 변성시키는 효력에 내구성 있는 물질로 구성된 것이 바람직하다. 예를 들어 가압기체관(18)은 스테인레스 스틸, 석영, 또는 E. I. Dupont de Nemours & Co., Wilmington, DE에서 시판하는 Teflon®PFA 또는 Teflon®PTFE 와 같은 플루오르화된 중합체로 만들어질 수 있다. 더욱이, 오존은 습한 환경에서 더욱 부식성을 띠므로, 수분을 수집하는 것이 가능한, 도 1의 (37)로 표시된 지점과 같은 가압 용기(2) 가까이의 임의의 지점에서 가압 기체관(18)이 습한 오존에 내구성 있는 플루오르화된 중합체, 즉 Teflon®PFA 또는 Teflon®PTFE 와 같은 물질로 제조되는 것이 바람직하다.

시스템을 통과하는 오존의 흐름이 한 방향 즉, 가압 용기(2)로 진행하는 것을 확인하기 위하여 기체 점검 밸브(19)는 가압 기체관(18)내에 제공될 수 있다. 단일한 방향의 흐름을 확인할 수 있는 임의의 밸브 종류가 사용되어 질 수 있는데, 예를 들어 볼 앤 소켓 밸브는 가압 기체 점검 밸브(19)로 사용되기에 적절하다. 추가적으로, 오존 기체 발생기(5)로부터 오존의 흐름을 조절하는 다른 방법으로서 가압 기체 2 방향 밸브(20)가 가압 기체관(18)내에 제공되어질 수 있다. 마지막으로, 가압 기체관(18)은 오존 기체로부터 입자를 제거하기 위하여 적절한 기체 여과기(21)를 추가로 포함할 수 있다. 임의의 여과기가 사용될 수 있으나 유일한 요구조건은 여과기 재료가 오존에 내구성이 있어야 한다는 것이다. 본 발명의 본 시스템에서 사용되기에 적절한 여과기의 예로는 팔 울트라파인 필트레이션사(Pall Ultrafine Filtration Company, East Hills, NY)에서 시판되는 물질과 같은 소수성막 여과기를 포함한다.

도 1에서 가압 기체관(18)이 용기의 바닥에서 가압 용기(2)에 연결되는 구성이 바람직함에도 불구하고, 가압 기체관(18)은 다른 필요한 위치(들)에서 가압 용기(2)에 부착될 수 있다. 그러나, 액체(31)와 기체(32)의 역류 접촉을 최대화하기 위하여, 가압 기체관(18)이 가압 용기(2) 바닥에 연결되는 것이 일반적으로 바람직하다. 추가적으로, 도 1에서 도시한 바와 같이, 오존 기체는 가압 용기(2) 내로 발포되는 것이 바람직하다. 즉, 오존 기체 스트림은 발포기(34)를 통과하는 방향으로 놓을 수 있다. 그러나 오존을 가압 용기(2)로 발포하는 것이 바람직함에도 불구하고, 오존은 예를 들어 석영이나 사파이어와 같은 오존 내구성 물질로 만든 프릿(frit)을 통과시키는 것과 같은 연속적 흐름과 같은 다양한 방식으로 가압 용기(2)로 투입될 수 있다.

가압 용기(2)에 두개의 입구관(즉, 액체관(35)와 가압 기체관(18))에 추가하여, 가압 용기(2)에 위치한 두개의 출구도관이 바람직하다. 특히, 가압 기체 출구도관(39) 및 가압 액체 출구도관(6)은 가압 용기 상에 놓는 것이 바람직하다.

용해되지 않은 기체가 가압 용기(2)에서 나갈 수 있도록, 가압 기체 출구도관(39)이 가압 용기(2)와 연결되어 있다. 가압 기체 출구도관(39)은 기체 역압 조절기(7)를 포함하여 가압 용기(2)내의 압력이 상기 기재한 필요한 범위내로 유지될 수 있는 것이 바람직하다. 가압 기체 출구도관(39)은 기체 압력 게이지(23), 오존을 산소로 전환시켜 오존 기체가 시스템을 빠져나가지 못하게 하는 오존 촉매를 포함하는 배출 시스템(25), 배출 시스템(25)으로부터의 오염 물질의 역류를 막기 위한 기체 여과기(24)를 선택적으로 포함할 수 있다. 이 고정물들은 필요함에도 불구하고 본 발명의 실시에 중요하지 않다.

가압 용기(2)에 위치한 제2 출구도관은 용존 기체량을 포함하는 액체량을 가압 용기(2)로부터 배출시킬 수 있도록 놓인 가압 액체 출구도관이 바람직하다. 도 1에서 설명된 바와 같이, 액체/기체 혼합물은 가압 액체 출구도관(6)으로부터 분배되며, 바람직하게는 하나 이상의 고정된 오리피스를 포함하는 것이 바람직할 수 있는 출구(40)를 통과하며, 상기 오리피스는 액체가 출구(40)를 통하여 분배될 때까지 가압 액체 출구도관에서 액체/용존 기체 혼합물의 필요한 압력을 유지하는데 효과적인 크기이다. 바람직한 구체예에서, 출구(40)는 필요한 분배 및 표면 처리를 얻기 위하여 적절한 간격으로 하나 이상의 표면을 따라 퍼져있는 다수의 고정된 오리피스를 가진 분무 포스트를 포함한다. 오리피스의 모양은 본 발명의 실시에 중요하지 않으며 따라서 오리피스는 정사각형, 직사각형, 타원 또는 원일수도 있다. 바람직한 구체예에서, 출구(40)는 원형이며, 직경이 약 0.02 내지 0.05 인치(즉, 약 0.51 내지 1.27 mm)인 다수의 고정된 오리피스를 포함한다.

가압 기체 출구의 구성은 혼합물을 가압 용기(2)로부터 가압 액체 출구도관(6)를 통하여 움직이도록 돕는다. 특히, 가압 기체 출구도관(39)을 통하여 배출된 용해되지 않은 기체의 흐름은 가압 용기(2)에 대하여 역압을 유지하기위해 충분히 제한된다. 이 역압은 가압 액체 출구도관(6)을 통하여 가압 용기(2)로부터 혼합물을 미는 것을 돕는다. 나타나는 바와 같이, 역압 조절기(7)는 가압 기체 출구도관(39)을 통한 기체 흐름을 제한하기 위하여 사용되나, 다른 종류의 적절한 흐름 제한 구성요소가 필요하다면 사용될 수 있다. 이 역압의 개발로, 가압 용기(2)로부터 사용지점까지 혼합물을 운송하기 위해 기계적 펌프가 필요하지 않으며, 따라서 비용과 시스템(1)의 복잡성을 줄일 수 있다.

추가적으로 가압 기체 출구도관(39)를 통과하는 기체의 흐름은 가압 액체 출구도관(6)으로부터의 혼합물의 유속을 조절하는 것을 돕도록 조정될 수 있다. 예를 들어 가압 기체 출구도관(39)를 통과하는 기체의 흐름이 제한될 때, 추진력의 역할과 같이 혼합물에 대해 가압 용기(2)의 역압이 증가된다. 따라서 가압 기체 출구도관(39)를 통하여 정해지는 유동 제한이 커질수록, 가압 액체 출구도관(6)을 통과하는 혼합물 유속이 커질 것이다. 반대로, 가압 기체 출구도관(39)을 통과하는 유동 제한이 작아질수록 가압 액체 출구도관(6)을 통과하는 혼합물의 유속이 커질 것이다

가압 액체 출구도관(6)은, 출구(40)로부터 혼합물의 수요가 없을지라도 시스템(1)이 연속적으로 작동될 수 있도록 상대적 지류인 혼합물 유동을 끌어오는 액체 배출선(26)을 추가로 포함할 수 있다. 추가적으로, 배출선(26)은 혼합물의 오존 농도를 감지할 수 있는 오존 농도 감지기(27)를 놓는 편리한 위치를 제공한다.

배출선(26)을 통과하는 유속은 시스템(1)이 작동을 유지할 수 있으나, 과량의 물과 오존이 낭비되지 않는 충분히 낮은 속도에서 유지되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 가압 용기(2)로의 오존 흐름이 1.0 내지 25.0 l/min인 시스템에서, 배수선(26)을 통과하는 흐름은 0.2 내지 1.0 l/min로 적절하게 결정되었다. 배수선(26)을 통과하는 흐름은 약 0.4 l/min 내지 약 0.6 l/min에서 일정하게 유지되는 것이 바람직하다. 더욱이 농도 감지기(27)에 덧붙여, 배수선(26)은 오존 농도 감지기(27)를 통과하는 오존수의 흐름을 제한하기 위한 고정된 오리피스(28)을 포함한다. 추가적으로, 배수선(26)이 사용된다면, 배수(29)는 배수선(26)에 포함되는 것이 바람직하다.

도 2 및 도 3에 관하여, 본 발명의 도 1에 설명한 바와 같이 출구(40)로 사용되기에 적합한 분무 포스트(200)의 바람직한 구체예의 사시도를 도시하였다. 일반적으로 분무 포스트는 스트림의 상대적으로 큰 소적이 형성되고 처리된 표면과 접촉하는 것을 허용하는 조건하에서, 오존수 스트림을 조절가능하게 분무하도록 구성된다. 이 방법으로 오존수 스트림을 조절하여 분무함으로서, 보다 많은 양의 오존이 더욱 효과적인 표면처리를 위해 잔류한다. 즉, 조절된 분무에 의해 제조된 소적은 오존으로 과포화될 수 있다.

분무 포스트는 오존수 스트림을 부드럽게 분무하기 위한 스트림 충돌의 원리에 따름으로서 그런 분무를 달성할 수 있다. 특히 오존수 스트림과 하나 이상의 다른 스트림(다른 오존수 스트림, N_2 같은 비반응성 기체 및/또는 다른 유체가 될 수 있다)이 상대적으로 큰 소적이 형성될 정도의 조건하에서 서로 충돌할 수 있다.

이밖에, 분무 포스트는 다수의 팬 메카니즘의 이용에 의해 오존수의 조절된 분배를 달성할 수 있다. 즉, 처리되는 표면상에 분배시키기 위해 오존수 스트림을 깨뜨려 시트 및/또는 상대적으로 큰 소적이 되도록 팬 메카니즘을 작동시킬 수 있다. 마지막으로 분무 포스트는 연속적 스트림으로서 오존수를 조절가능하게 분배할 수 있는 바, 즉 오존수 스트림이 유체의 다른 스트림과 충돌하지 않고 한 3인조 오리피스들(240)중 하나의 오리피스를 통하여 흐르게 할 수 있다.

설명한 바와 같이, 분무 포스트는 고정 플랜지(210) 및 노즐(220)을 포함한다. 고정 플랜지는 도 1에서 설명한 바와 같이 시스템(1)과 연결되도록 조절되어 있다. 고정 플랜지는 본 발명 시스템에 의해 제조되는 오존수를 수용하기 위하여 혼합물 입구(212)를 포함하며, 반면 기체 입구(214)는 적당한 공급원으로부터 분무 기체를 수용하기 위하여 적용된다. 바람직한 구체예에서, 분무 기체는 질소와 같은 불활성 기체이다. 덧붙여, 고정 플랜지는 오존수로 처리될 물품을 함유하는 용기의 뚜껑(218)(부분적 도시)에 고정 플랜지를 부착하기 위한 너트(216)를 포함한다.

노즐(220)은 노즐(220)의 길이를 따라 분포된 3인조 즉, 세개의 세트들로 나열된 다수의 고정된 오리피스(240)을 포함한다. 각각의 3인조 오리피스는 3인조 오리피스 중 둘 이상으로부터 나오는 스트림(그 중 적어도 하나는 오존수)이 서로 충돌하여 오존수 스트림(들)을 분무하도록 배열한다. 즉, 하나 이상의 오리피스로부터 나온 오존수 스트림(들)이 충돌하여, 스트림(들)을 큰 소적으로 분해시키는 그런 방식으로 각 3인조내의 오리피스가 서로를 향하는 것이 바람직하다. 또 다른 방법으로, 오존수는 3인조 오리피스 중 하나로부터 나오며 제2유체 스트림과의 충돌이 유발되지 않아 혼합물의 연속적 스트림을 운반하는게 될 수도 있다. 노즐(220)은 노즐(220)의 길이를 따라 분포된 다수의 팬(224)을 추가로 포함한다. 본 발명의 시스템의 하나의 구체예에서, 팬(224)은 오존수 스트림을 깨뜨려 시트 또는 큰 소적을 만들기 위한 스트림 충돌에 선택적으로 사용된다.

노즐(220)은 기체를 분무하는 입구(214)와 혼합물 주입구(212)를 다수의 고정된 오리피스(240)에 유체상 연결시키는 다수의 내부 종형 통로를 추가로 포함한다. 특히, 각 오리피스 3인조와 만나는 출구 통로(242, 244 및 246)에 의해 고정된 오리피스(240)에 유체상 연결된 종형 통로(228, 232 및 234)를 제공하고 있다. 유사하게, 종형 통로(230)는 상응하는 출구 통로(238)에 의해, 각 팬(224)에 유체상 연결되어 있다. 따라서 예를 들면, 임의의 종형 통로(228, 232, 및 234)를 통하여 이동되는 유체는 출구 통로(242, 244, 및 246)를 통하여 운반되고 대응하는 고정된 오리피스(240)을 통해 배출되며, 오존수의 조절된 분무를 위해 충돌된다. 유사한 형태로, 종형 통로(230)를 통해 운반된 유체는 출구 통로(238)을 통해 운반되고 팬(224)을 통해 분배되며 오존수 스트림을 깨뜨려 시트 또는 큰 소적을 형성한다.

도 4에 관하여, 본원에서 기재된 바와 같은 조절된 분배의 교착성 모드를 가능하게 하기 위하여, 도 1에서 설명한 바와 같이 출구(40)에 연결하기에 적절한 습식 벤치(400)의 구조 도면을 도시한다. 나타난 바와 같이 가압 액체 출구도관(6)은 용기(450)에 유체상 연결된 출구(40)에 유체상 연결된다. 용기(450)는 세척을 위해 하나 이상의 실리콘 웨이퍼(460)를 둘러쌀 수 있는 적절한 크기로 한다. 또한, 용기(450)는 혼합물을 용기(450)내로 조절가능하게 분배할 때 필요한 작은 표면적/부피 비율이 얻어질 수 있는 적절한 크기로 하는 것이 바람직하다.

웨이퍼(460)는 실리콘 웨이퍼(460)의 하나 이상의 표면이 출구(40)를 통하여 용기(450)로 유입되는 오존수와 접촉될 수 있는 방식으로 담체(462)에 의해 지지된다. 용기(450)에서 나온 오존수의 범람을 막기 위하여 용기(450)는 출구(470)을 포함하는 것이 바람직하다. 출구(470)를 통과하는 오존수의 흐름은 밸브(472)로 조절된다. 출구(470)를 통과하여 용기(450)를 나가는 오존수는 단순히 분배되거나, 또 다른 방법으로 재순환 루프(도시안됨)를 통하여 시스템으로 역으로 재순환될 수 있다.

작동중에, 오존수는 상당량의 오존 용존량이 용액에 잔류하도록 충분히 온화한(소용돌이 없음) 조건하에서 출구(40)를 통하여 용기(450)내로 조절되어 분배된다. 충분한 양이 하나 이상의 실리콘 웨이퍼(460) 표면을 덮기 위해 투입될 때까지 오존수를 용기(450)내로 흘러들어가게 한다. 이때, 출구 상의 밸브(472)가 작동되고 출구(470)를 통과한 오존수의 흐름은 출구(40)를 통하여 용기(450)내로 들어가는 흐름과 동일하게 설정될 수 있다. 이러한 방식으로, 실리콘 웨이퍼의 표면을 세척하는 연속적 방법이 제공된다.

이론에 얽매이지 않는다면, 용액내의 높은 오존 %를 유지하는 능력은 (a) 조절된 분배에 의하여 발생되는 운반된 혼합물의 표면적/부피 비율 (b) 혼합물이 분무 포스트(200)에서 분배되는 시간으로부터 분무된 혼합물이 사용지점 즉, 처리되는 표면에 도달하는 시간까지 경과된 시간; 및/또는 (c) 분배되는 혼합물 스트림의 유속 중의 하나 이상에 의존한다고 출원인은 믿는다.

표면적/부피 비율에 관하여, 예를 들어 오존이 분배된 혼합물의 부피로부터 확산하는 능력은 혼합물/대기 계면의 표면적에 부분적으로 의존한다. 큰 표면적/부피 비율 즉, 더 작은 소적 또는 부피에 비하여 큰 표면적을 갖는 용기의 경우, 오존은 소

적 또는 용기의 표면적으로부터 확산될 광범위한 기회를 가져, 소멸된다. 한편, 보다 작은 표면적/부피 비율 즉, 보다 큰 소적 또는 부피에 비해 작은 표면적을 갖는 용기의 경우, 오존은 소적 또는 용기의 표면 영역으로 부터 더 적게 확산될 수 있다. 실질적 효과로, 보다 많은 오존이 보다 큰 크기의 소적(또는 작은 표면적/부피 비율을 갖는 용기)에 포획되어 표면 처리에 사용 가능하게 남아있다.

따라서 본 발명의 실시에 있어서, 혼합물은 분배된 혼합물의 결과 부피가 작은 표면적/부피 비율을 갖도록 하는 충분히 온화한 조건하에서 분배된다. 즉, 혼합물이 팬 구조에 의하여 분무되거나 분배된다면, 얻어진 소적이 평균 직경 0.5 mm 이상을 갖고 바람직하게는 약 0.5 mm 내지 약 5 mm, 더욱 바람직하게는 1 mm 내지 3 mm 를 갖는다. 평균 소적 크기는 통상의 당업자에게 공지된 적절한 방식으로 결정된다. 예를 들어 소적 크기는 스트로보로 조사하여 소적을 시각적으로 관찰하여 결정될 수 있다. 또 다른 방법으로, 웨이퍼 처리의 습식 벤치 방법에 사용되어지는 것처럼, 혼합물이 처리 용기내에 분배되어지거나, 또는 사용되는 지점에까지 연속적 흐름으로 직접 분배되어진다면, 혼합물은 층 유동 조건하에서 분배되는 것이 바람직하며 약 1 l/min 내지 20 l/min의 유속이 바람직하다. 혼합물이 처리 용기내로 분배된다면, 용기는 약 0.01 내지 약 0.1의 표면적/부피 비율을 갖는 것이 또한 바람직하다.

혼합물이 분무 포스트(200)에서 분배되는 시간 부터 혼합물이 사용지점에 도달하는 시간 까지 경과하는 시간에 대해, 이 시간이 길어질수록 보다 많은 오존이 혼합물로부터 탈출할 수 있는 것이 일반적이다. 따라서 사용 지점에서 혼합물에 잔류하는 오존의 양을 더욱 극대화하기 위하여, 분무 포스트(200)와 표면 사이의 거리는 실질적으로 가능한 한 가까운 것이 바람직하다. 따라서 혼합물이 분배되는 순간에서 사용 지점에 도달하는 순간에까지 경과하는 시간은 약 0.01초 내지 약 5초인 것이 또한 바람직하다. 더욱 바람직하게는 경과 시간은 2초 미만일 수 있다.

분배된 스트림 유속과 관련하여, 분배된 혼합물의 스트림은 층 흐름을 조건으로 분무 포스트(200)에 공급되는 것이 바람직하다. 일반적으로 오존은 소용돌이 치는 스트림 형태로 운반되는 혼합물로부터 더욱 쉽게 확산할 수 있으므로, 층 흐름을 조건으로 이동하는 스트림은 분배된 혼합물내에 잔류하는 오존량을 더욱 극대화할 수 있다.

본 발명은 하기의 실시예를 참고로 더욱 자세히 기재될 것이다.

실시예

실시예 1

본 실험은 사용 지점에서 오존수 용액내에 잔류하는 오존량에 대한 상이한 분배 기술의 효과를 보이고자 한다. 하기의 파라미터가 변함에 따른 분배 방법의 효율에 대한 효과가 평가되었다: 분무 기체압, 노즐 형태, 및 노즐을 통과하는 혼합물의 유속.

가압 용기로부터 오존수 부스트림을 취하고 용해된 오존 농도를 측정하기 위한 시판중인 감지기를 사용하여 초기 오존 농도를 측정하였다. 액체를 분무 포스트를 통과해 분배시킨 후 액체를 수집하고 이를 센서로 보내어 용해된 오존 농도를 측정하는데 제2 센서가 사용되었다. 용액에 잔류하는 오존의 %는 $[O_{3,최종}]/[O_{3,초기}]*100$ 식으로 계산되고, 이때 $[O_3]$은 물의 용해 오존 농도를 의미한다.

본 원에서 상기 기재된 분무 포스트를 사용하여, 분무하는 기체의 스트림을 오존수 스트림과 충돌시킴으로서 분무를 달성하였다. 두세트의 조절물이 사용되었다; 한 예는 연속적 흐름으로서 운반되는("분무 없음")오존수, 한 예는 "통상의" 분무(즉, 높은 압력에서 공급되는 분무 기체로 이루어지는 분무, 특히, 20 psi 및 40 psi(각각 137.9 kPa 및 275.8 kPa)에서의 분무). 실험은 4 psi 및 6 psi(각각 27.6 kPa 및 41.4 kPa)에서 공급되는 분무 기체로 조절 분무된 오존수로 실시되었다.

통상의 분무를 사용하여, 약 0.1 mm의 소적이 생성되었다. 추가적으로 하기의 표 1에서 설명하는 바와 같이, 통상의 분무는 분배 전에 용액내에 있던 오존의 92%까지의 손실이 생기게 하였다. 반대로, 조절된 분무를 사용하면 약 1.0 mm의 직경의 소적이 관찰되었고 용액에 50% 내지 61%의 오존이 남았다. 덧붙여, 오존수의 연속적 스트림을 유속 1000 cc/min로 22℃에서 운반시킬 때(즉, 하나의 고정된 노즐의 오리피스를 원자와 기체와의 충돌 없이 통과), 용액에 잔존하는 용해된 오존량이 67%가 되었다.

오존수를 조절가능하게 분배하기 위해 상기 기재한 팬 메카니즘을 사용한 효율을 평가하기 위한 다른 실험을 실시했다. 즉, 상기 기재한 분무 포스트를 사용하여, 오존수 스트림은 상기 기재된 팬 구조를 통하여 흐르게 되고, 그 결과 오존수 스트림은 시트 및/또는 큰 소적으로 분해되었다. 표 1에서 나타나 바와 같이, 오존수를 분무하기 위한 팬의 사용은 직경 약 1.0 mm를 갖는 소적을 생성시키고, 용액에 상대적으로 높은 비율의 오존을 잔류시켰다.

마지막으로 오존수를 조절가능하게 분배하기 위하여 두개의 오존수 스트림의 스트림 충돌을 이용하는 효율을 평가하기 위하여 실험을 실시했다. 즉, 상기 기재한 분무 포스트를 이용하여, 두개의 오존수 스트림이 직경 약 0.022 인치 내지 약 0.028 인치(약 0.056cm 내지 약 0.071cm)를 갖는 8 또는 75 고정 오리피스를 통하여 충돌시켰다. 두 스트림이 2.0 l/min의 유속일 때, 오존의 48% 까지 용액에 잔류하는 것을 발견하였다. 오존수의 두 스트림이 충돌 전에 더 높은 유속일 때, 전체적으로 보다 작은 소적 직경이 관찰되었다. 결과적으로, 보다 작은 양의 오존이 용액에 남았다. 이 실험의 결과는 하기 표 1에 기록되었다.

[표 1]

조건	초기 농도	분배후 농도	잔존 %	0_3수압
1000 cc/min 분무없음. 60℃	8.3 ppm	2.1 ppm	25%	20 psi
1000 cc/min 분무없음. 40℃	8.7 ppm	5.3 ppm	60%	20 psi
1000 cc/min 분무없음. 22℃	7.9 ppm	5.3 ppm	67%	20 psi
1600 cc/min 높은분무(40 psi, 275.8 kPa). 60℃	7.8 ppm	0.6 ppm	8%	20 psi
1600 cc/min 낮은분무(20 psi, 137.9 kPa). 60℃	7.5 ppm	1.2 ppm	16%	20 psi
1600 cc/min 6 psi(41.4 kPa) 분무. 22℃	7.6 ppm	3.8 ppm	50%	20 psi
1600 cc/min 4 psi(27.6 kPa) 분무. 22℃	7.8 ppm	4.4 ppm	57%	20 psi
1600 cc/min 4 psi(27.6 kPa) 분무. 22℃	8.0 ppm	4.9 ppm	61%	20 psi
팬 분무 2.0 l/min, 22℃	8.2 ppm	5.4 ppm	75%	20 psi
팬 분무 1.5 l/min, 22℃	8.5 ppm	6.6 ppm	76%	20 psi
팬 분무 1.0 l/min, 22℃	7.2 ppm	7.0 ppm	82%	20 psi
충돌 스트림. 75 홀. 2 l/min. 22℃	50.0 ppm	24.0 ppm	48%	30 psi
충돌 스트림. 8 홀. 2 l/min. 22℃	50.0 ppm	17.3 ppm	35%	30 psi
충돌 스트림. 75 홀. 10 l/min. 22℃	50.0 ppm	7.6 ppm	15%	30 psi

요약하면, 분무 압력 20 psi(137.9 kPa) 이상에서 높은 유속(즉, 1600 cc/m)으로 혼합물을 분배하는 것은 용액내에 잔존 오존량을 급격히 감소시키게 된다. 반대로, 낮은 유속(즉, 1000 cc/min) 및/또는 분무의 낮은 압력 수단을 사용하면, 증가된 오존량이 혼합물내에 용해되어 남는다. 이밖에, 팬 분무 방법은 혼합물의 분배에 사용되고 용해 오존량의 82%까지 용액내에 잔류한다.

실시예 2

본 실험은 실리콘 표면 산화에 대한 증가된 오존 농도의 효과를 나타내기 위하여 실시되었다. 본 실험에서 가압 용기의 압력은 변화되는 반면, 분배기술 및 다른 모든 파라미터는 일정하게 유지되었다. 압력이 변화한 결과, 물에 용해된 오존의 농도는 변화했고 따라서 실리콘 표면의 산화를 완결하기 위하여 시간도 변화했다.

구체적으로, 오존 기체 발생기에 낮은 전력을 설정하고 가압 용기를 0 psi(0 kPa)로 유지시켜 1.0 ppm 오존수를 발생시켰다; 오존 기체 발생기의 전력을 높게하고 가압 용기를 0 psi(0 kPa)로 유지하여 10.0 ppm 오존수를 발생시켰다; 오존 기체 발생기의 전력을 높게하고 가압 용기를 25 psi(172.4 kPa)로 유지하여 50.0 ppm 오존수를 발생시켰다. 이후 오존수를 실리콘 웨이퍼 표면 상으로 분배하였다.

도 5에서 나타낸 바와 같이, 10.0 ppm의 오존수를 사용하면 웨이퍼의 표면을 완전히 산화하는데 10분이 필요했다. 반대로, 50.0 ppm의 오존수는 실리콘 웨이퍼의 표면을 완전히 산화하는데 2분이 필요했다. 따라서 실리콘 웨이퍼 표면을 완전히 산화하는데 필요한 시간은 오존 농도가 5배 증가할 때, 5배 감소한다.

본 발명의 다른 구체예는 본 명세서를 숙지하거나 본원에서 개시된 본 발명의 실시에 의하여 당업자에게 명확해질 것이다. 하기의 청구항에서 기재된 본 발명의 진정한 범위와 정신으로 부터 벗어나지 않는다면 본원에서 기재된 원리와 구체예의 다양한 탈락, 개질 및 변화를 당업자가 행할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

1.1 내지 10 기압의 압력에서 가압 액체 중에 용해된 오존을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 가압 액체를 과포화된 오존량 조건하에서 표면상에 분배하는 단계

를 포함하는, 표면을 오존으로 처리하는 방법:.

청구항 2.

챔버 내에 1 이상의 가공중인 반도체 웨이퍼를 위치시키는 단계;

1.1 내지 10 기압의 압력에서 오존을 가압 액체에 용해시켜 액체 오존 조성물을 형성시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된 액체 조성물을 제공하는 단계; 및

가공중인 반도체 웨이퍼를 처리하기에 유효한 과포화 오존량 조건하에서, 상기 가압 액체 오존 조성물을 상기 챔버로 분배하는 단계

를 포함하는 처리 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 액체가 초순수 탈이온수를 포함하는 것인 방법.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 가압 액체가 적어도 약 50 ppm 농도의 오존을 포함하는 것인 방법.

청구항 5.

1.1 내지 10 기압의 압력의 가압 용기;

분배된 혼합물이 표면에 적용될 때, 분배된 혼합물이 용존 오존의 과포화량을 포함하도록, 액체 및 용존 오존을 포함하는 혼합물의 공급물을 조절가능하게 분배하고 적용하도록 적합화된, 상기 가압 용기에 커플링된 출구;

액체 공급원으로부터 가압 용기로 액체 공급물을 전달하기 위한, 상기 가압 용기에 유동적으로 커플링된 액체 공급원; 및

오존 공급원으로부터 가압 용기로 오존 공급물을 전달하기 위한, 상기 가압 용기에 유동적으로 커플링된 오존 공급원

을 포함하는, 증가된 용존 오존량을 갖는 액체를 생성하고, 표면 전달 및 적용시에 용존 오존의 과포화량을 제공하는 시스템.

청구항 6.
삭제

청구항 7.
삭제

청구항 8.
삭제

청구항 9.
삭제

청구항 10.
삭제

청구항 11.
삭제

청구항 12.
삭제

청구항 13.
삭제

청구항 14.
삭제

청구항 15.
삭제

청구항 16.
삭제

청구항 17.
삭제

청구항 18.
삭제

청구항 19.
삭제

청구항 20.
삭제

청구항 21.
삭제

청구항 22.
삭제

청구항 23.
삭제

청구항 24.
삭제

청구항 25.
삭제

청구항 26.
삭제

청구항 27.
삭제

청구항 28.
삭제

청구항 29.
삭제

청구항 30.
삭제

청구항 31.
삭제

청구항 32.
삭제

청구항 33.
삭제

청구항 34.
삭제

청구항 35.
삭제

청구항 36.
삭제

청구항 37.
삭제

청구항 38.
삭제

청구항 39.
삭제

청구항 40.
삭제

청구항 41.
삭제

청구항 42.
삭제

청구항 43.
삭제

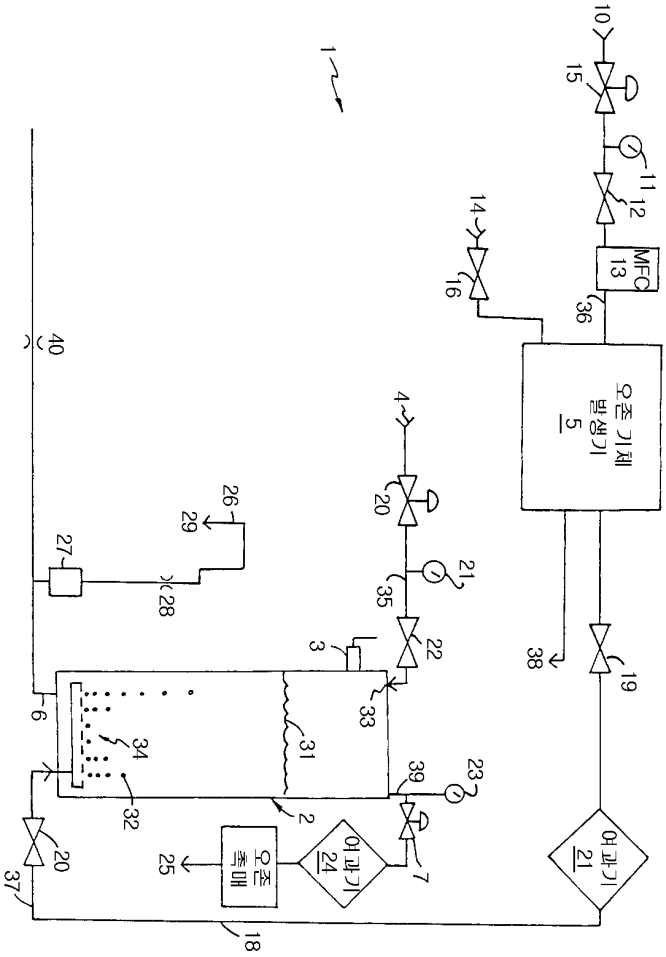
청구항 44.
삭제

청구항 45.
삭제

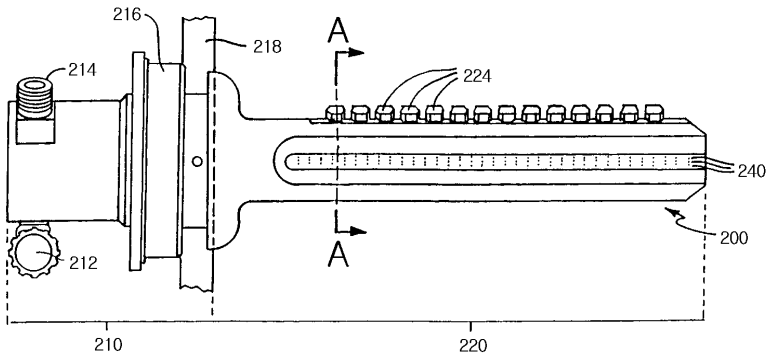
청구항 46.
삭제

도면

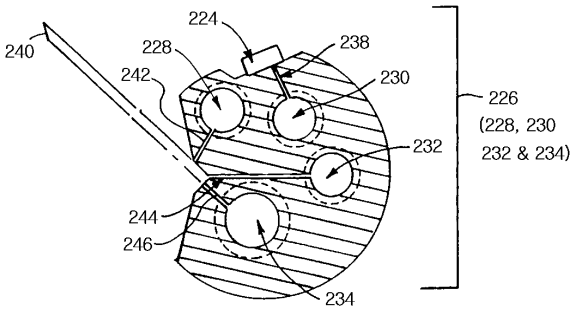
도면1


오존 기체 발생기 5
MFC 13
여과기 21
여과기 24
오존 촉매
1
2
3
4
6
7
10
11
12
14
15
16
18
19
20
21
22
23
25
26
27
28
29
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40

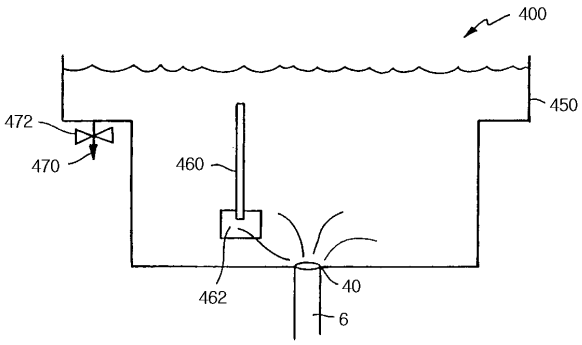
도면2


A
A
200
210
212
214
216
218
220
224
240

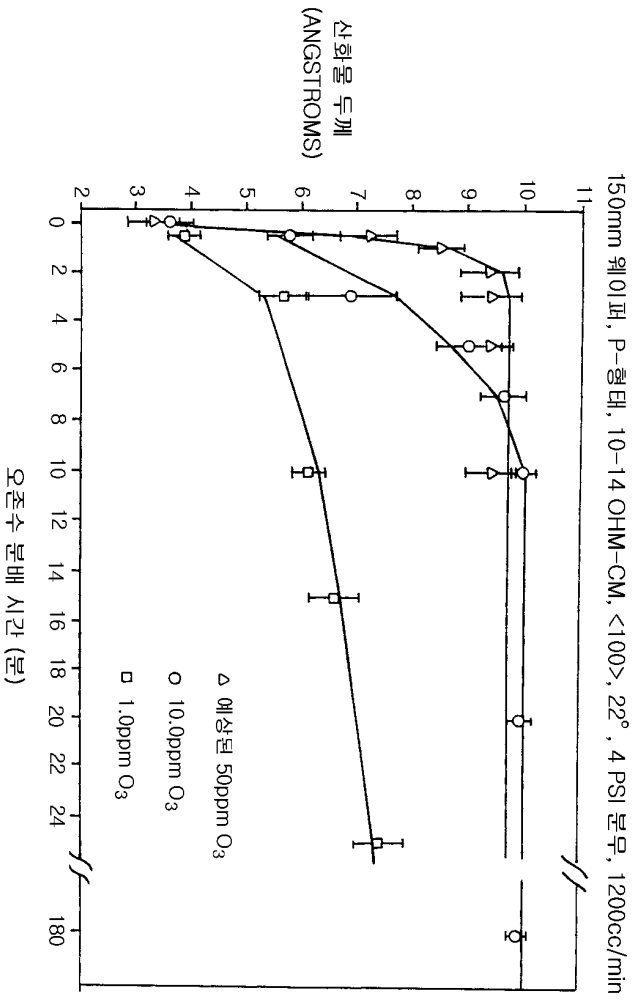
도면3


240
224
228
238
242
230
226
(228, 230
232 & 234)
232
244
246
234

도면4


400
450
472
470
460
462
40
6

도면5


오존 농도 변화에 따른 산화물 두께
150mm 웨이퍼, P-형태, 10-14 OHM-CM, <100>, 22°, 4 PSI 분무, 1200cc/min
산화물 두께
(ANGSTROMS)
오존수 분배 시간 (분)
△ 예상된 50ppm O3
○ 10.0ppm O3
□ 1.0ppm O3