

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C02F 1/04

(45) 공고일자 1996년03월 15일  
(11) 공고번호 96-003543

(21) 출원번호	특1988-0003177	(65) 공개번호	특1989-0000135
(22) 출원일자	1988년03월24일	(43) 공개일자	1989년03월11일
(30) 우선권주장	87-68893 1987년03월25일 일본(JP) 87-139782 1987년06월05일 일본(JP) 87-201718 1987년08월14일 일본(JP) 87-209989 1987년08월24일 일본(JP) 87-233399 1987년09월17일 일본(JP)		
(71) 출원인	가부시기가이샤 히다찌 세이사쿠쇼 미다 가쓰시게 일본국 도쿄도 지요다구 간다 스루가다이 4조메 6반짜		
(72) 발명자	구로가와 히데야끼 일본국 이바라기켄 히다찌시 니시나루사와쵸 1조메 7-1-204 야마다 아기라 일본국 이바라기켄 히다찌시 니시나루사와쵸 4조메 29-8 고세끼 야수오 일본국 이바라기켄 히다찌시 가나이쵸 3712 마쯔자끼 하루미 일본국 이바라기켄 히다찌시 다이하라쵸 2조메 18-5 에바라 가쯔야 일본국 이바라기켄 미도시 모도요시다쵸 1339-2 다가하시 산기찌 일본국 이바라기켄 히다찌시 모리야마쵸 2조메 26-17 요다 히로야기 일본국 이바라기켄 니이하리군 지요다무라 시모이나요시 2625-3 쓰구바 하우스 9-301 하야시 노브야쯔 일본국 아비꼬시 아오야마다이 2조메 17-3 오꼬우찌 이사오 일본국 이바라기켄 히다찌시 가시마쵸 3조메 310 히시누마 유키오 일본국 이바라기켄 히다찌시 니시나루사와쵸 4조메 8-3 몽마 나오히로 일본국 이바라기켄 히다찌시 이시나자까쵸 1조메 21-3		
(74) 대리인	한규환		

**심사관 : 최차희 (책자공보 제4376호)**

**(54) 초순수 제조방법 및 초순수 사용방법**

**요약**

내용 없음.

**대표도**

**도1**

**명세서**

[발명의 명칭]

초순수 제조방법 및 초순수 사용방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 초초순수 제조장치의 일실시예를 나타낸 개략 구성도이고,  
제2도는 비교예에 의한 초순수 제조방법에 의하여 얻어진 수질을 나타낸 특성도이고,  
제3도는 본 발명의 실시예에 의하여 얻어진 초초순수의 수질을 나타낸 특성도이고,  
제4도 내지 제7도는 본 발명의 초초순수 제조장치의 다른 실시예를 나타낸 개략 구성도이고,  
제8도는 본 발명의 개략 공정도이고,  
제9도는 수증기 발생기의 개요 구성도이고,  
제10도는 응축기의 개요 구성도이고,  
제11도는 열회수형의 응축기의 개요 구성도이고,  
제12도는 종래의 초순수 제조공정을 나타낸 개략도이고,  
제13도는 본 발명의 일실시예의 정면도이고,  
제14도는 Si 웨이퍼를 산화하기 위한 공정도이고,  
제15도는 산화를 마친 웨이퍼의 파괴전압 시험결과를 나타낸 도이고,  
제16도는 초초순수를 얻기위한 한 방법을 나타낸 개략도이고,  
제17도는 초초순수의 상온 건조에서 잔류하는 물얼룩(water mark)의 IR 분석 결과를 나타낸 도이고,  
제18도는 본 발명의 제1실시예를 나타낸 공정 블록도이고,  
제19도는 본 발명의 제2실시예를 나타낸 공정 블록도이고,  
제20도는 본 발명에 관한 수증산화막 형성 탱크의 단면도이고,  
제21도 (a), (b), (c)는 제 18도의 공정에서 작성한 실리콘 웨이퍼의 산화막의 내전압 특성도이고,  
제22도는 본 발명의 제3실시예를 나타낸 공정 블록도이고,  
제23도는 본 발명에 관한 시스템을 발전시킨 제4실시예를 나타낸 공정 블록도이고,  
제24도는 본 발명을 실시하는 일예를 나타낸 구성도이고,  
제25도는 초순수에 의하여 본 발명의 건조방법에 의하여 실시한 기판표면의 잔류물을 나타낸 그래프이다.

\* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 막 증류탑	2 : 휘발성분 제거탑
101 : 소수성 다공질 막	102 : 밸브
103 : 냉각수	104 : 생성부
105 : 수증기	106 : 펌프
107, 109 : 배수밸브	108, 110 : 원수 가열기
112 : 증기출구	111 : 원수
113 : 응축면	114 : 원수배관
3 : 막증류장치	201 : 열교환기 출구
202 : 원수가열용 열교환기	203 : 증기출구
4 : 휘발성 성분 제거탑	301 : 스프레이용 펌프
302 : 원수가열기	303 : 스프레이용 노즐
5 : 막 증류 제1탑	6 : 막 증류 제 2탑
7 : 응축기	410 : 증기
411 : 배관	413 : 열교환기 출구
401 : 펌프	402 : 생성수 탱크
20 : 원수	21 : 탈 CO <sub>2</sub> 탈 TOC부
22 : 수증기발생부	23 : 가열부
24 : 수증기	25 : 배관
27 : 배수	31 : 막모듈
32 : 응축기	33 : 냉각수

34 : 냉각면  
41 : 원수  
43 : 제2탑  
45 : 초순수

35 : 초순수  
42 : 제1탑  
44 : 냉각수  
46 : 소수성 다공질막

#### [발명의 상세한 설명]

본 발명의 초순수의 제조방법과 제조장치 및 제조한 초순수의 사용방법에 관한 것이다. 특히 본 발명은 탄산성분이나 휘발성의 유기물등의 휘발성 물질 및 미립자나 미생물등의 비휘발성 물질을 포함하는 원수(原水)로부터 초순수를 제조하는 방법에 관한 것이다.

또한 제조한 초순수의 사용방법으로서 반도체 웨이퍼, 광디스크 등의 제조에 있어서의 초순수에 의한 기관의 세정 건조방법, 반도체 웨이퍼인 Si면을 초순수 중에서 산화하는 방법등에 관한 것이다.

반도체의 제조공정이나 의약품의 제조에는 함유하는 불순물의 양이 가능한한 적은 고순도의 물, 즉 초순수가 필요하다. 특히 반도체 직접회로(LSI)세정 공정에서는 대량의 초순수를 사용한다. 이 초순수의 순도가 제품의 수율에 큰 영향을 주고, 요즘 고레벨의 LSI(1메가비트, 4메가비트 등)의 세정에는 더욱 고순도의 물이 요구되고 있다.

종래의 초순수 제조장치는 문헌(환경기술 Vol 14, No 4(1985) p. 338~358)에 기재되어 있는 바와 같이 각종 여과막, 이온교환탑, 살균등, 탈기장치 등으로 구성되어 있다. 제12도에 종래형의 초순수 제조장치의 개략도를 나타낸다. 원수는 응집침전-여과-마이크로여과 등의 전처리 공정을 거친후, 역침투 공정(RO)으로 보내어, 원수중에 포함되는 대부분의 용해 유기성분과 90~99%의 무기염류가 제거된다. 다시 이 투과수는 탈기탑을 경유하여 탈탄산되고, 이온교환수지 공정으로 보내진다. 이온교환탑은 2상식(2床式) 및 혼상식(混床式)의 재생방법으로, 본 공정에 있어서 완전히 염류가 제거되고, 통상 여기서 비저항 10MΩ·cm 이상의 1차 순수가 얻어지고 일단 순수탱크에 저장된다. 1차 순수는 다시 혼상식의 이온교환수지(폴리시아)로 처리되고, 다시 완전하게 불순물을 제거한 후, 자외선 살균공정에서 미생물을 제거하고, 한외 여과공정(UF)에서 잔존하는 미립자나 사균(死菌)을 제거시켜 초순수가 된다.

또, 일본국 특개소 61-230703호 공보에 나타난 바와같이, 소수성 다공질막을 사용한 초순수 제조장치도 제안되고 있다. 이 장치는 액체증기는 투과시키나, 액체 자체는 투과시키지 않는 소수성 다공질막으로 칸막이된 일측을 원액통로로 하고, 타측에 냉각판을 설치하여 이 냉각판과 상기 소수성 다공질막과의 사이를 응축실로 하고, 또한 상기 냉각판의 외측을 냉각수 통로로 하고, 상기 원액통로로부터 다공질막을 투과한 증기를 응축실에서 응축시키도록 한 분리막 유니트와, 적어도 히터를 갖는 히트탱크를 갖고, 수도물등의 원액을 먼저 상기 분리막 유니트의 냉각수 통로로 도입하고, 그 냉각수 통로를 통과한 원액을 다시 상기 히트탱크에 도입하고, 그 히트탱크에서 가열된 고온의 원액을 상기 분리막 유니트의 원액 통로에 도입하도록 배관한 것이다.

상기 종래 기술은 각종 여과막, 이온교환수지, 살균등의 많은 요소기기로 이루어져 생성초순수의 수질향상에도 필연적으로 각 요소기기의 레벨업이 필요하다. 현재의 시스템에 있어서도, 예를 들면 막 모듈에 대해서는, 분리기능을 갖는 막표면의 결함이 없고, 원액과 투과액 축과의 사이의 시일이 완조할 것, 모듈 내에서의 액의 체류부가 없고 각부가 충분히 세정 가능하여 세균이 증식하기 어려운 구조이고, 모듈로부터의 용출성분이 거의 없을 것 등 많은 요구가 되어 초순수용에는 특수 그랜드의 것이 사용되고 있다. 그러나, 모듈내에서의 세균의 증식방지는, 정기적 프래싱에 의한 세정과 약제에 의한 멸균이 필요하다. 또 이온 교환 수지에서 탈염 공정에서도, 재생시에 외부로부터의 불순물의 혼입을 방지하는 방법을 채택하거나, 최종단계의 폴리시아에는 비재생형으로, 충분히 예비세정한 고순도 수지를 사용하는 등의 배려가 되고 있다.

상기와 같이, 종래의 초순수 제조기술에서는, 수질의 유지에 많은 유지관리가 필요하고 또한 요소기가 많아 용출(溶出), 체류부에 기인하는 수질의 저하 등의 문제가 있었다.

또, 종래의 소수성 막을 사용한 순수제조장치에서는 전단계에 원수중의 탄산가스나 유기물을 제거하는 특별한 탈 CO<sub>2</sub> 탈 TOC 장치가 설치되어 있지 않기 때문에, LSI의 세정에 이용할 수 있는 레벨의 수질을 만들어 낼수는 없었다.

본 발명의 목적은, 상기 결점을 해결하기 위하여, 요소기기가 적은 간단한 장치이고, 또한 더욱 고순도의 물의 제조가 가능하고, 동시에, 더욱 세정력이 높은 고온 초순수도 제조할 수 있는 차세대(次世代)용의 초순수 제조방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은, 이러한 초순수의 사용방법을 제공하는데 있다.

(1) 본 발명은, 휘발성 성분 및 비휘발성 성분을 포함하는 원수를 비등시켜 휘발성 성분을 기화시키고, 휘발성 성분을 제거한 원수로부터 수증기를 발생시켜 그 수증기를 소수성 다공질막에 투과시킨 후 응축시켜 초순수를 제조하는데 있다.

소수성 다공질 막으로서는, 기체를 투과시키지만, 액체는 투과시키지 않는 것을 사용한다. 상세하게는 원수를 먼저, 가열 또는 감압등의 조작에 의하여 비등시켜 원수중에 포함되는 휘발성 불순물 예를 들면, 탄산가스성분(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), 유기물을 기화하여 제거시켜, 휘발성 불순물이 없어진 원수를 다시 가열하여 증발시킨다. 발생한 증기는 소수성 다공질 막을 통과할때, 동반하는 미스트와 분리되어 순도가 높은 수증기 만이 응축되어 생성수로서 취출된다.

또한 수증기를 응축하는 분위기를 포화수증기 또는 불활성 가스의 분위기로 유지하여, 외기로부터의

오염을 방지함으로써 더욱 고순도의 초순수를 얻을 수가 있다.

본 발명에 의하면, 미생물을 전혀 포함하지 않은 초순수를 제조하는 것이 가능하다. 이 때문에, 본 발명은 지금까지 예가 없었던 극히 고순도의 초순수 제조방법이라고 말할 수 있다. 따라서, 이하에서는 본 발명에 의하여 얻어지는 초순수를 초초순수라고 부르기로 한다.

본 발명의 초초순수 제조장치는, 휘발성 성분 및 비휘발성 성분을 포함하는 원수를 가열하는 수단과 이 가열에 의하여 기화된 휘발성 성분의 배기수단을 구비한 휘발성 성분 제거탑, 휘발성 성분 제거후의 물을 증발시키는 가열 수단과, 그 가열에 의하여 발생한 수증기를 투과시키는 소수성 다공질막 및 그 막을 투과한 수증기를 응축시키는 냉각수단을 구비한 막증류탑을 구비한다. 또한 바람직하기는 소수성 다공질 막을 투과한 수증기를 응축시키는 분위기를 포화수증기 또는 불활성 가스분위기로 유지하기 위하여 그 분위기에 수증기 또는 불활성 가스를 공급하는 수단을 가진다.

본 발명에 의하면, 상온보다 높은 온도로 가열된 초초순수가 얻어진다. 그러므로 LSI의 세정에 유리하다.

물의 성질로서 고온이 될수록, 표면장력이 작아져 기반(基盤)과의 친화성이 향상되고, 정전기에 의한 영향이 적어진다는 등의 이점이 있다. 이 때문에 상온에서 얻어진 초순수를 가열하여 사용하고 있으나, 본 발명에서는 특별한 가열을 행하지 않고 상기한 이점을 얻을 수가 있다. 또한 본 발명에 의하여 수득된 물은, 불순물이 극히 적으므로, LSI의 세정에 있어서의 여러가지 문제, 예를 들면 소망의 LSI 패턴이 형성되지 않는, PN 접합의 누설전류가 증가하는, 게이트 산화막의 내압이 열화하는 등의 문제를 완화할 수 있어, LSI의 수율 및 특성을 향상시킬 수가 있다.

또한, 본 발명에 의하면, 미생물을 전혀 포함하지 않거나 혹은 거의 포함하지 않는 고온 초초순수가 얻어지고, 또한 미생물이 포함되었어도 고온으로 유지되어 증식이 현저하게 억제되기 때문에, 의료기구의 세정이나 의약품의 제조에 사용하는데 매우 적합하다.

통상, 수도물 또는 역침투 처리를 한 물중에서 각종 무기물, 이온, 유기물, 미생물이 다량으로 포함되어 있다. 이들 불순물을 서서히 제거함으로써 초순수를 생성하고 있다. 본 발명에서는 증류법에서 제거할 수 없는 휘발성의 물질, 탄산가스성분, 휘발성의 유기물성분, 무기성분, 암모니아, SO<sub>2</sub> 가스 등 만을 전단계에서, 가열, 감압, 오존 산화 등의 방법을 사용하여 제거한다. 휘발성 성분이 제거된 원수는 다시 가열되어 수증기가 발생한다. 이 수증기는 휘발성 성분이 이미 제거되어 있기 때문에, 상당한 고순도의 수증기가 되어 있다. 수증기는 다시 소수성 다공질 막을 투과할 때, 동반하는 수적(水滴)(미스트)이 제거되고 물 이외의 불순물을 포함하지 않는 고순도의 수증기가 된다. 그후 응축되어 초초순수가 된다.

따라서, 통상의 증류장치에 있어서 문제가 되는 동일한 온도에서 휘발하는 성분(예를 들면, 탄산가스 성분이나 저비점 유기물)에 대해서는 전단계의 휘발성 성분 제거단계에서 제거되고, 증류시에 생기는 증기에 동반되는 미소한 액적(미스트)의 혼입에 대해서는 소수성 다공질 막에 의한 기(수증기)-액(미스트)분리에 의하여 대처되기 때문에, 이온성, 유기물, 미립자, 생균 등의 불순물을 포함하지 않는 고순도의 초초순수의 제조가 가능하게 되었다.

또, 소수성 다공질을 통과한 수증기를 응축시키는 분위기를 수증기 포화상태 또는 불활성 가스 분위기로 하므로써 공기로부터의 오염을 방지하고, 더욱 높은 순도의 초초순수로 하는 것이 가능하다.

본 발명자들은, 막 증류법에 의하여 얻은 생성수가 비휘발성 성분을 전혀 포함하지 않거나, 혹은 거의 포함하지 않는다는 사실을 확인하였다. 이 사실에 의거하여, 막증류법에서는 제거되지 않았던 휘발성 성분을 별개의 공정에서 제거하는 것을 검토하여 본 발명에 도달하였다.

본 발명은 원수중의 휘발성 성분 제거공정을 막 증류 공정의 전단에 설치하는데 있으나, 이와 같이 하므로서 후단계에 설치하는 경우에 비하여 생성수의 순도를 높일 수가 있다. 구체적으로 말하며, 막증류후의 순수는 물질을 용해하기 쉬운 성질을 가지고 있어, 이 순수를 가열하여 휘발성 성분을 제거할 때에 용기의 성분의 용출(溶出)하여 순도가 낮아질 수 있다. 또, 막증류 공정후에 가열하여 휘발성 성분을 제거하는 것은 생성수의 일부까지도 배출하게 되어 비경제적이다.

막증류 공정의 전단계에 휘발성 성분 제거 공정을 설치함으로써 상기한 문제를 해소할 수가 있다.

막 증류 공정시에 원수를 가열하여 수증기를 발생시켰을 때에, 수증기의 미스트가 동반하나 소수성 다공질 막을 투과시켜 미스트를 분리할 수가 있다.

소수성 다공질 막으로서는, 예를 들면 일본국 특개소 60-118284호에 기재되어 있는 바와 같이 폴리 에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리설펜, 폴리테트라설펜, 실리콘수지, 불소수지 등을 사용할 수가 있다. 소수성 다공질막의 소수성에 대해서는 일본국 특개소 60-118284호에 기재되어 있는 조건을 만족하는 것이 바람직하다.

증류막에 의하여 순수를 제조하는 것은 공지이고, 예를 들면, 일본국 특개소 61-230703호 공보에 개시되어 있다. 그러나, 막 증류만으로는 휘발성 성분의 제거효과가 불충분하여 초초순수를 제조할 수는 없다. 구체적으로 말하면 원수를 증발시켰을 때에 휘발성 성분도 기화하나, 수증기를 응축시켰을 때에 기화한 휘발성 성분의 일부가 혼입되어 생성된 물은 휘발성 성분을 포함하는 순도가 낮은 것이 되어 버린다.

본 발명에 있어서의 휘발성 성분 제거수단으로서 원수를 비등시켜 휘발성 성분을 기화시켜 제거하는 것이 가장 유효하다. 원수를 비등시키는 수단으로서, 원수를 대기중에 비점 이상의 온도로 가열하거나 또는 원수를 감압하여 비등시킬 수가 있다.

원수를 가열하여 휘발성 성분을 기화시킬 때, 원수가 비등하는 온도보다 낮은 온도로 가열하면 휘발성 성분의 제거효과가 부족하다. 예를 들면 80℃ 전후의 온도로 가열한 경우에는 본 발명에서 수득

된 바와 같은 초순수는 수득되지 않는다.

또, 막 증류할 때에는 원수인 수증기만을 소수성 다공질막과 접촉시키는 것이 바람직하다. 막증류 기술에 있어서의 큰 결점의 하나는, 막의 오염이다. 원수를 소수성 다공질에 직접 접촉시키면, 원수중의 비휘발성 성분에 의한 막의 오염이 생겨 생성수의 순도가 저하한다. 또 원수를 막에 접촉시켰을 경우, 원수가 갖는 현열(顯熱)에 의하여 수증기가 발생하여 막을 투과하게 되나, 이 방법에 의하여 수증기를 다량으로 발생시키기 위해서는 막의 면적을 크게 하여 원수와 접촉면적을 크게할 것이 요구된다.

이는 휘발성 성분을 미리 제거한 원수로부터 발생시킨 수증기만을 소수성 다공질막과 접촉시킴으로써, 막의 오염을 방지하여 생성수의 순도를 높이는 것이 가능해진다. 또 막의 크기도 원수를 막에 접촉시키는 방법에 비하여 작게 할 수가 있다.

(2) 본 발명은 초순수의 사용지점(use point)을 외부와 격리하는 클린룸 밖에서 원수로부터 수증기를 발생시키고, 그 수증기를 기상(氣相)상태로 상기 클린룸 내에 이송하고, 사용지점 근처에 설치된 소수성 다공질막을 장비한 응축기에서 응축시키는 것을 특징으로 하는 초순수 제조방법을 제공하는 데 있다.

클린룸 밖에 보일러 등의 수증기 발생기를 설치하고, 클린룸내의 응축기까지 수증기의 상태로 이송하고, 사용지점 근처의 응축기에서 물로 전환시킨다. 그 응축기내에 소수성 다공질막을 배치하고, 물로 전환되기 직전에 막에 의해 수증기를 여과시켜, 수증기에 동반되는 미스트(液滴)를 분리한다. 이와 같이 행함으로써 순도가 높은 증류수만이 응축되게 되어 초순수가 생성된다.

통상, 수도물이나 역침투 처리한 물 중에는 각종 무기물, 이온, 유기물, 미생물이 다량으로 포함되어 있다. 이 중에서 막증류와 같은 상 변화를 수반하는 경우, 비휘발성의 물질, 예를 들면 무기물, 미생물, 고비점의 유기물은 비교적 제거하기 쉬우나, 휘발성물질, 예를 들면 탄산가스성분, 저비점의 유기물 등은, 거의 제거되지 않는다. 그러므로 전단계에 탈 CO<sub>2</sub>, 탈 TOC 부를 설치하여, 막증류의 전단계에서의 제거할 수 없는 휘발성 물질을 제거할 필요가 있다. 그러므로 먼저 클린룸 밖에 설치하는 수증기 발생기를 두 부분으로 나누어 전단계에서 가열법이나, 산화 등의 방법에 의한 탈 CO<sub>2</sub>, 탈 TOC부에서 휘발성 물질을 제거하고, 그 다음, 수증기 발생부에서 증기가 생성된다. 휘발성 성분은 전단계에서 제거되고 있기 때문에, 수증기 중에 혼입되는 불순물은 동반되는 미스트만이 된다. 이 수증기는 클린룸내에 설치한 응축기에 이송된다. 응축기에는 소수성 다공질막과 냉각면이 존재하여 이송된 수증기를 막에서 여과하여 동반하는 미스트를 제거하여 순수한 수증기만을 응축시켜 초순수를 제조한다.

이와같이 하여 제조된 초순수의 사용방법으로서 본 발명은 다음의 각 발명을 제공한다.

(3) 본 발명은 소수성 다공질 막을 투과한 증기를 응축하여 얻어진 물과 반도체 웨이퍼를 접촉시켜, 상기 반도체웨이퍼의 Si 면을 산화시키는 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼의 수증산화방법을 제공한다.

일반적으로 Si 면은 SiO<sub>2</sub> 면과 비교하여 극히 활성이고, 여러가지의 오염 성분을 그 면과 접촉하고 있는 매체로부터 수용한다. 오염성분을 수용한 Si 기판을 산화하여 그 표면에 SiO<sub>2</sub> 막을 형성하면 SiO<sub>2</sub>의 막질(膜質)이 나빠져 웨이퍼의 절연 저항이 저하한다. 오염의 수용은 세정 프로세스의 최종 공정의 건조공정으로부터 산화프로세스에 반송하는 사이에, 웨이퍼가 클린룸내의 공기에 노출되기 때문에 일어난다.

이 때문에 세정 프로세스내에서 극히 얇은 SiO<sub>2</sub> 막(두께는 수십 Å)을 형성한 후, 웨이퍼를 산화 프로세스에 반송하는 것이 고려된다. 얇은 산화막을 형성하는 방법은, 소정온도의 초순수중에 Si 웨이퍼를 침지시켜 산화한다. 이 결과 얻어진 웨이퍼의 절연저항 시험결과는 높은 재현성을 갖는 현상(現狀)의 프로세스와 비교하여, 재현성이 나빠지는 문제가 있었다.

발명자들은 수증산화의 수질과의 관계에 대하여 여러가지를 검토하여, (i) 상기 결과는 수증 산화에서 형성된 극히 얇은 산화막이 열악(劣惡)하다는데에 기인한다.

(ii) 상기 (i)은 초순수의 수질에 기인한다.

(iii) 소수성 다공질막을 투과한 증기를 응축하여 수득한 물(초순수)중에서 산화시키면, 양질의 극히 얇은 산화막이 형성된다.

를 새롭게 발견하고 본 발명에 이르렀다.

본 발명의 목적은, 양질의 얇은 산화막을 형성할 수 있는 수증 산화방법을 제공하는데 있다.

상기 목적은 소수성 다공질 막을 투과한 증기를 응축시켜 수득한 물(초순수)과 반도체 웨이퍼를 접촉시킴으로써 달성된다.

초순수의 수질은, 현재 미립자수, 생균수, 유기물농도 및 비저항의 4개 항목으로 주로 평가되고 있으나, 초순수의 수질의 각각의 계측기의 측정한계에 극히 근접하고 있는 것이 실상(實狀)이다.

그러므로, 발명자들은 Si 웨이퍼상에 소정량의 검수(檢水)를 떨어뜨리고 이를 건조시켰을 때의 Si 웨이퍼상의 잔류물(워터마크 라함)로 수질을 평가하였다.

초순수를 0.087g 및 초순수 0.101g을 떨어뜨려, 상온건조(19.5℃)를 행한 경우에는 양자의 워터마크 양의 유의적인 차는 없으나 초순수 0.102g 및 초순수 0.089g을 고온건조(103℃)했을 경우, 그 차는 뚜렷하였다. 즉 초순수중의 불순물은, 적어도 103℃의 고온 건조에 의하여 물과 함께 증발했으며, 이에 비해 초순수중의 불순물은, 상온과 고온 건조시의 워터마크량을 비교하여 대부분 잔류했

다. 이들의 워터마크는 XMA 분석 결과 유기물이 주물질이었다. 그러나, 동일 유기물이더라도, 초순수와 초순수에서는, 명백하게 다르다. 제2도는 초순수의 상온 건조시의 워터마크의 적외흡수 스펙트럼(IR)분석 결과를 나타낸다. 시료조정시에 KBr에 흡수되는 수분에 기인하는 OH의 피크 및 Si 기판에 유레하는 SiO (Si 기판으로부터 워터마크를 채취할 때, 기관표면의 일부를 삭제한다)의 피크를 제외하여, 워터마크는 탄화수소계 물질이다. 초순수중의 불순물이 여러 계열의 물질의 혼재(混在)인 것에 비해 초순수중의 불순물은 거의 단일계이고, 또 친수기와 소수기 모두를 갖지 않는 물질인 것이, 흡착현상의 면에서 SiO<sub>2</sub> 막 형성시의 막질에 양호한 효과를 준다.

또한 워터마크는 상기한 성질을 갖기 때문에, 시료 설치부가 진공, 혹은 고온상태인 SEM 등에서는 워터마크의 관찰이 어렵다.

초순수가 초순수와 또하나 크게 다른것은, 초순수중에는 수ppb의 실리카가 포함되는데 대하여 초순수에서는 실리카는 검출되지 않는다(JIS K0101). 실리카는 수중에서 극히 미량이지만 해리되어 이것이 당글링 본드(Dangling Bond)를 가지는 표면 Si 와 결합하고, 이것이 형성된 산화막의 질을 저하시킨다.

(4) 본 발명은 약액을 사용하여 반도체 웨이퍼를 세정하는 제1공정과, 이어서 초순수를 사용하여 상기 반도체 웨이퍼를 세정하는 제2공정과, 계속하여 소수성 다공질 막을 통과한 수증기를 응축시켜 얻은 응축수중에서 상기 반도체 웨이퍼의 표면에 산화막을 형성시키는 제3공정과, 다음에 상기 반도체 웨이퍼를 건조하는 제4공정과, 그후 상기 반도체 웨이퍼를 산화하는 제5공정과를 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 제조방법을 제공하는데 있다.

최근, 반도체 집적도는 현저하게 향상되고 있어 메가비트 급 DRAM의 양산이 진행되고, 다시 4M 비트, 16M 비트로 전진되어 가고 있다. 또 디자인 룰로서도, 메가비트급에서도 1 $\mu$ m를 자른 0.8 $\mu$ m가 채용되어, 극소의 불순물도 허용하지 않는다. 동시에 산화막에의 박막화가 진행되어 200Å으로부터 100Å으로 이행되어가고 있다.

일반적으로, 반도체 웨이퍼의 세정은, 기관표면에 부착한 유지분(油脂分)을 대상으로 하여 용매(트리클로린, 아세톤, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> OH 혼합액)로, 또, 금속분(金屬分)의 제거를 대상으로 하여 산·알카리(HF, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub> OH, HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 혼합액)를 사용하여 오염물질을 순차적으로 씻어내고, 최종적으로 초순수를 사용하여 세정한 후, 그 초순수의 수적을 제거한 후 다음의 공정으로 보내진다. 여기서, 초순수를 사용한 세정은 통상 오우버 플로우에 의하여 대량의 물을 사용하여 20~40분간 침지함으로써 약액을 제거한다. 세정후의 수적의 제거는 반도체 웨이퍼를 고속회전시켜 수적을 비산시키면서 탈수시키는 스피드라이 방식 또는 이소프로필 알콜(IPA)의 증가와 수적을 치환시켜 건조시키는 IPA 증기 건조법이 사용되고 있다. 여기서 약액의 제거에 사용되고 있는 초순수의 수질은 높아, 비교저항 18M $\Omega$ ·cm 이상, TOC 50 ppb 이하, 0.1 $\mu$ m보다 큰 미립자 50개/ml 이하라는 수질을 유지하고 있으나, 그래도 세정후의 수적제거가 불충분하면 결합이 속출하게 된다. 또한 디자인 룰이 서브미크론의 오더(order)가 됨에 따라 사용하는 산화막(SiO<sub>2</sub>)의 막두께도 얇아져 고성능의 것이 요망되고 있다.

현재 사용되고 있는 산화 방법에는, 건식과 습식의 두 종류가 있다. 어느 경우에 있어서도, 산소분 위기하 또는 산소·수증기 분위기하 등의 차이는 있으나, 800~100℃의 노내에서 산화시킨다. 이때의 산화시간은 약 200Å의 산화막을 형성시키는데 0.5-1시간 정도이다.

반도체 웨이퍼의 주의깊은 세정에 있어서, 상기 세정·건조 기술에서 최종적으로 피세정물 표면에 불순물(예를 들면 용액 및 수중에 포함되는 미립자나 용해되어 있는 물질)이 잔류하지 않는 것이 필요함과 동시에, 신속하고 저렴하고 세정할 것이 요망된다. 그러나, 상기 종래 기술에 있어서는 여전히 불충분한 점이 있기 때문에, 상기 불순물이 잔류할 염려가 있다. 즉 종래의 수세에서는 다량의 초순수를 사용하여 약액과의 치환을 행함으로써, 세정시간이 오래 걸림과 동시에, 특히 산화공정으로 이행할 때에, 세정조(槽)로부터는 산화로까지 운반하는 사이에, 소수성 표면을 가지는 반도체 웨이퍼는 더러워지기 쉽다. 건조 공정에 있어서도 스피드라이 법에서는 비산한 수적의 벽으로부터 재비산되어 부착되는 등 완전히 없고, IPA 증기 건조법에서는 실제로 사용한 물을 IPA로 치환하기 위하여 초순수중의 불순물의 영향을 작으나 IPA의 미스트 비산에 의한, IPA 중의 불순물의 부착등의 문제가 있다.

본 발명의 목적은, 소수성 다공질 막을 통과한 수증기를 응축하여 얻은 초순수중에서 반도체 웨이퍼 표면에 산화막을 형성시켜 이송시에 있어서의 오염을 방지할 수 있음과 동시에 또한 초순수중에서 산화 속도를 제어하면서 양질의 산화막을 형성하는 반도체 제조방법을 제공하는데 있다.

상기 목적은, 약액을 사용하여 반도체 웨이퍼를 세정하는 공정과, 이어서 초순수를 사용하여 반도체 웨이퍼를 세정하는 제2공정과, 계속하여 소수성 다공질 막을 통과한 수증기를 응축하여 얻은 순수중에서 반도체 웨이퍼의 표면에 산화막을 형성시키는 제3공정과, 그 후 반도체 웨이퍼를 건조하는 제4공정과, 다음에 반도체 웨이퍼를 산화하는 제5공정을 포함함으로써 달성된다.

제1공정에서 반도체 웨이퍼의 표면에 부착한 유지를 용매로, 다시 금속을 산, 알카리로 순차 세정한다. 다음에 제2공정에서 반도체 웨이퍼의 표면에 부착한 약액을 초순수를 사용하여 세정한다. 다음에 제3공정에서 수증기를 소수성 다공질막을 통과시켜 동반하는 금속성분을 포함하는 미스트를 제거하여 응축시킨 반도체에 악영향을 주는 금속이온 등을 포함하지 않는 순수중에서 물중의 용존산소에 의하여 반도체 웨이퍼의 표면에 친수성의 산화막을 형성한다. 다음에 제4공정에서 반도체 웨이퍼 표면의 산화막에 부착한 수분을 탈수 건조한다. 다음에 제5공정에서 산화로 내에 있어서 반도체 웨이퍼 표면의 산화막상에 다시 산화막을 형성한다.

(5) 본 발명은 기관에 부착되는 오염물을 용매나 초순수로 순차적으로 세정 제거함에 있어서, 최종적으로 초순수로 기관을 수세하고, 그 기관을 가열하여 그 표면에 부착되는 물에 열전달시켜 증발시키는 것을 특징으로 한 기관의 세정 건조 방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 반도체 웨이퍼, 광디스크 등의 제조에 있어서의 기판의 세정 건조방법에 관한 것으로, 특히 기판을 초순수로 세정하고, 다시 건조시키는 공정에 있어서, 기판상에 잔존하는 석출물의 발생을 방지하는데 적합한 세정건조 방법에 관한 것이다.

반도체, 각종 광학 및 전자부품의 제조 프로세스에서는, 박막형성 기술이 가장 많이 실시된다. 예를 들면 반도체 웨이퍼 제조에서는 Si 기판상에 SiO<sub>2</sub> 막을 산화하거나 증착에 의하여 절연재나 금속(예를 들면 Al 등)박막을 형성한다. 또 광 디스크 등에서는 금속(예를 들면 Ni)을 도금하거나, 감광재를 도막(塗膜)하는 등 여러가지가 있으나, 어느 것이나 그 전공정으로서 기판표면의 세정이 실시되고, 다시 건조상태로 하지 않으면 안된다. 이는 그 표면에 부착하는 오염물에 의하여, 후공정의 박막 형성등에 지장을 일으켜 나아가서는 그 성능을 좌우해 버리기 때문이다. 따라서 작업 환경 및 제조공정의 청정화는 물론이고, 각 공정중에 개재하는 세정 건조공정의 청정화는 불가결하다. 반도체 웨이퍼의 세정 기술에 대해서는 예를 들면 U.L.S.I 1986년 2월호 제33-38페이지에 “웨이퍼의 세정기술”이라는 제목으로 기재되어 있다. 이하에 반도체 웨이퍼 제조를 주제로 하여 설명한다.

일반적으로 반도체 웨이퍼의 세정은 기판표면에 부착하는 유기분을 대상으로 하여 용제(트리클로렌, 아세톤, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>·OH혼액 등)로 제거하고, 금속제거를 대상으로 산·알칼리 용액(예를 들면 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>·OH, HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 혼액, HF 등)로 수차적으로 씻어내고, 최종적으로, 이들 약액을 순수로 제거하고, 최종 단계에서 건조시켜 수적을 완전히 없앤 다음, 다음의 산화, 확산, CVD 공정으로 이송한다. 여기서, 순수(또는 초순수)의 TOC(전유기질 탄소량)는 집적도 4M 비트에서 10~50ppb 이하로 억제되어, 기판상에 잔존하는 미립자 지름 0.08μm 이상(패턴회로 치수의 약1/10에 상당)으로 억제해야만 한다. 그러므로 최종 단계의 건조에는 세심한 연구가 요구된다.

종래의 이러한 건조방법으로는, 열선 혹은 적외선 조사에 의한 것, 수세후에 기판을 회전시켜, 그 원심력으로 기계적으로 수적을 비산시키는 것(소위 스팀건조) 또는 유기용제 예를 들면 이소프로필 알코올을 가열하여, 그 증기를 기판면에서 응축시켜 부착수와 치환하여 수분을 제거한 후 그 용제를 휘발시켜 건조(소위 증기건조)하는 것 등이 알려져 있다.

반도체 웨이퍼 등의 기판의 세정에 있어서, 상기한 바와 같이, 물, 유기용매 등 어떤 용매에 의해서도 최종적으로 표면에 잔존하는 세정액의 건조단계에서 그 액중에 용해시키는 물질을 그 표면에 석출시키지 않는 것이 중요하며, 신속하고 또 재오염이 없는 방법이 요망된다. 상기한 종래의 것은, 이들의 점이 배려되어 있지 않아 상기한 석출물이 남을 염려가 많다. 즉, 열풍 혹은 적외선조사에 의한 방법에서는 기판 표면에 부착하는 수적외면으로부터 열전파하고, 수적의 증발을 촉진함으로써 수적이 농축하는 과정에서 기판과 접촉하는 부분을 냉각하여 용해물의 석출이 생긴다. 기판의 기타의 표면으로부터 열수수(熱授受)가 있었다 해도, 그 순위는 변하지 않으므로, 최종적으로 석출물이 남기 쉬운 결점이 생긴다. 스팀건조에서도, 부유입자의 오염이 적고, 세정액이 절약되는 등의 장점이 있는 반면, 남은 부착수가 상기한 건조 과정에서 석출물로 고착되어 버린다는 것과, 회전 제어 등의 복잡하고 보수관리를 필요로 하는 등의 문제가 있다. 또, 증기건조는 미립자의 재부착을 방지할 수 있으나, 물과 유기용매의 치환이나 그 용매의 건조제거에 시간이 걸려 보수관리에 노력이 필요하고, 마찬가지로 용매중의 용해물이 석출되어 잔존할 염려가 있다.

본 발명의 목적은, 상기한 종래 기술의 결점을 고려하여, 초순수로 세정한 후에, 기판 표면에 잔존하는 부착수를 신속하게 건조시킴과 동시에 그 표면에 건조에 의하여 석출물의 생성을 방지하는 기판의 세정·건조방법을 제공하는데 있다.

본 발명은 기판을 용매, 초순수로 순차적으로 세정하는데 있어서, 최종적으로 기판표면에 남는 부착수를, 그 기판과 그 부착수와 접촉면을 통해서 그 부착수 표면의 기액계면에서 일어나도록 한 것이다. 즉, 부착수의 증발 과정에 있어서, 물과 기판과의 접촉면, 다시 말하면 고액면에 있어서의 농축 건조(乾固)를 방지한다. 여기서, 초순수는 물의 증발에 의한 증류/또는 수증기만을 투과하는 소수성막(예를 들면 불화수지막 등)을 개재시킨 막 증류에 의하여 생성한 것이 적합하다. 이러한 증류에서는, 비교적 저온(약 100℃ 전후)에서 조작되므로 무기물은 거의 초순수중에 혼입되지 않고, 원수속에 존재하는 유기물, 특히 저비점의 것이 수증기와 함께 동반하여, 응축과정에서 생성수 즉 초순수에 혼입된다. 그 농도는 TOC < 10 ppb로 극히 미량으로 억제할 수 있다. 따라서, 본 발명자의 건조수단에 의하여, 상기한 바와 같이, 부착수의 증발 과정에서 용해되는 유기물을 주제에 수증기와 함께 동반시켜, 본 발명의 목적을 달성할 수 있다.

기판의 가열은, 청정한 분위기중에 놓여진 발열체를 전열면으로서 열전달시켜, 기판표면과 부착수의 계면에서 격렬하게 비등시키고 건조(乾固)하지 않는 정도의 온도를 유지한다. 즉, 물의 포화 온도에서 억제하면 과열되는 것을 피할 수 있다. 또, 가열 온도는 너무 내리면 증발 속도가 완만해지고, 그 온도보다 비점이 높은 용해물이 석출되므로 적당하게 증발 속도로 유지하는 것이 필수 조건이 된다. 이 증발속도는, 기판 즉, 전열면의 온도/또는 경계층에서의 온도차에 비례한다. 따라서, 용해하는 유기물의 비점이상 및 물의 비점 가까이 온도 선정하고, 적당하게 증발속도를 유지하면 된다. 후술하는 실시예로부터, 그 증발속도는 약4g/h 이상이 적합하다. 여기서 기판의 가열을 전열면없이, 예를 들면, 고주파 등에 의하여 기판 자체를 전자유도에 생기는 와전류 등 상기한 조건에서 발열시켜도 좋다. 또, 증발에 의한 수증기/생성가스는 용기내의 압력에 의하여 흡인 혹은 드로틀 기구에 의한 방압(放壓) 또는 대기압 하에서는 배기구 등을 설치함으로써 방출하면 된다.

본 발명에 의하면, 기판 표면에 부착되어 있는 수적은, 증발과정에서 수적 표면으로부터 증발하고, 기판 표면과 수적과의 계면에서 농축되지 않고, 용해물의 비점으로 온도가 유지되므로, 그 용해물은 수증기와 함께 기상(氣相)으로 동반된다. 또한 기판과 접촉하는 부분의 액온은 높고, 냉각되지 않으므로 용해도는 크게 유지되어 석출되는 일은 없고, 증발 과정에서 용해물은 기화되므로 그 수적의 농도(TOC)는 동일하거나 그 이하로 낮아지는 방향으로 작용하며, 증발 종료에 따른 기판표면의 잔류물 없이 건조된다. 이것은 물의 증발에 의한 증류 혹은 막증류가 원수중의 저비점의 유기물을 선택적으로 함유한 초순수가 얻어지므로, 그 초순수의 TOC 농도가 낮아질수록, 상기한 작용을 발휘하

여 기관표면의 오염을 방지할 수 있다.

본 발명에 의한 온도조건은, 물의 포화온도에 의하여 결정되고, 그 온도는 대략 용기내의 압력에 의하여 변화시킬 수가 있으므로, 초순수중에 용해물, 특히 유기물의 비점이 변화해도, 그 비점에 맞춘 조건으로 설정하면 상기한 작용에 의하여, 기관의 건조시에 오염되는 일은 없다.

이하, 본 발명의 실시예를 도면에 의하여 설명한다. 상기의 초순수의 제조방법, 장치, 사용방법을 발명의 순서에 따라서 설명한다. 단 본 발명은 이들의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

#### [실시예 1]

제1도에 본 발명의 기본적 실시예를 나타낸다. 본 장치는 원수가열기(110)와 증기배기구(112)를 가지는 휘발성 성분 제거탑(2), 원수가열기(108)와 소수성 다공질막(101)과 응축면(113)을 가지는 막증류탑(1), 휘발성 성분 제거탑과 막증류탑과의 사이를 연결하는 원수배관(114) 및 그 배관의 도중에 설치된 원수를 보내는 펌프(106)로 구성된다. 처리되는 원수(111)는 휘발성 성분 제거탑(2)에 도입되고, 원수가열기(110)에 의하여 가온되어 비등하고, 원수중에 탄산가스 및 휘발성 유기물을 기화시켜 증기출구(112)로부터 수증기와 함께 계외로 방출시킨다. 용존하는 탄산가스 및 휘발성 유기물이 제거된 원수는 송수펌프(106)에 의하여, 막증류탑(1)에 보내진다. 막증류탑(1)에 들어간 원수는 원수가열기(108)에 의하여 다시 가열되어 증발한다. 증발에 의하여 발생한 수증기(105)는, 소수성 다공질막(101)에 의하여 여과되고, 냉각수(103)가 흐르는 응축면(113)상 즉 냉각수 배관 표면에서 응축하고, 생성수(초초순수)(104)로서 취출된다. 본 실시예에서는 부호(103)의 냉각수와 113의 응축면에 의하여 냉각수단이 구성되어 있다. 또한 원수성 다공질막(101)을 통한 수증기의 대부분은 초초순수가 되나, 일부는 계내의 비응축성 가스 제거를 위하여, 밸브(102)로부터 불로우된다. 또, 원수가열기(108),(110)내의 스케일 부착방지를 위하여 원수도 각각의 배수밸브(107),(109)로부터 불로우되는 것이 바람직하다. 본 장치에 의하면, 원수중에 함유되는 탄산가스 성분이나 휘발성의 유기물 성분이 막증류탑의 전단계에서 제거할 수 있기 때문에 고순도의 초초순수를 제조할 수 있다.

다음에 제2도, 제3도를 사용하여 본 장치에 의하여 얻어진 초초순수의 성질에 관하여 설명한다. 제2도는 본 실시예와 비교하기 위하여 막증류탑에 직선원수(역침투압 처리수 사용)를 송입하였을 때의 생성수의 비저항과 pH를 나타낸다. 제3도는 본 실시예에 의한 것이다. 제2도, 제3도도 도면중에 나타낸 ①의 부분이 막증류탑에 물을 공급하기 시작한 점, ②가 공급을 정지한 점을 나타낸다. 휘발성 성분 제거탑을 통과하고 있지 않은 제2도에서는 물의 공급을 개시함과 동시에 생성수의 비저항이 떨어지고 수 MΩ·cm가 되어버린다. 이때 pH의 값도 동시에 6.7에서 5.8정도까지 내려가서 생성수중에 탄산가스가 혼입하고, 탄산이온 및 중탄산 이온으로 되어 비저항의 값을 내리는 것이라고 생각된다. 그러나 휘발성 성분 제거탑을 통한 물을 공급하고 있는 제3도에서는 물을 공급해도 생성수의 비저항, pH의 값의 변화는 볼 수 없고, 순도가 높은 생성수를 연속적으로 얻을 수 있는 것을 알 수 있다.

본 실시예에 의하여 얻어진 초초순수의 수질을 분석한 일례에 의하면, 미생물은 완전히 검출되지 않았다. 또, 생성수중의 입경 0.1μm 이상의 미립자는 1m<sup>3</sup> 중에 10개 이하, 전유기 탄소량(TOC)은 10ppb라는 결과가 얻어졌다.

본 실시예에 의한 생성수와 제6도에 나타난 종래의 초순수 제조장치에 의한 생성수를 사용하고, 각각의 실리콘 웨이퍼상에 워터마크를 작성하고, 양자를 비교하였다. 워터마크는, 실리콘 웨이퍼상에 한방울의 물을 적하하고, 그것을 건조시켰을 때에 발생하는 웨이퍼상의 잔류물인 것이다. 상온 19.5℃에서 건조했을 때의 워터마크를 비교하여 본 결과, 본 발명에 관한 장치로부터의 생성수를 적하한 쪽이 훨씬 잔류물량이 적고, 고순도인 것을 확인할 수 있었다. 또, 103℃에서 건조시켰을 경우에는, 더욱 현저하게 본 장치의 장점이 명확하게 되었다. 즉 고온건조하면 상온에서 발생하는 워터마크가 완전히 없게되고, 실리콘 웨이퍼상에는 어느것도 관찰되지 않게 되었다. 그것에 비하여, 종래의 장치로부터 생성된 물의 경우는 워터마크는 다소 적지만 상당한 불순물이 관찰되었다. 이것은 본 장치로부터 생성되는 물중에는 비록 불순물이 혼입해도, 그것은 완전히 휘발성의 것이고, 본 실험에서 행한 바와 같이, 고온에서 건조하면 모두 휘발하여, 웨이퍼상에는 어떠한 불순물도 남지 않는 것을 나타내고 있다. 이로 부터 본 발명에 의한 생성수는 LSI 제작에 매우 유효하게 사용할 수 있다는 것이 명백하다.

#### [실시예 2]

제4도는 본 발명의 다른 실시예를 나타낸다. 본 장치는 원수가열기(110)를 가지는 휘발성 성분 제거탑(2)과, 원수 가열용 열교환기(202)와, 원수성 다공질막(101)과 응축면(113)을 가지고 막증류탑(3) 및 그 사이의 원수성 송수펌프(106)으로부터 구성된다. 처리되는 원수(111)는, 휘발성 성분제거탑(2)에 도입되고, 원수가열기(110)에 의하여 가온되어 비등하고, 원수중의 탄산가스 및 휘발성의 유기물을 기화시켜, 증기출구(203)로부터 계외로 방출된다. 용존하는 탄산가스 성분 및 휘발성 유기물이 제거된 원수는 송수펌프(106)에 의하여 막증류탑(3)에 보내진다. 막증류탑(3)에 들어간 원수는 원수가열용 열교환기(202)에 의하여 다시 가열되어 증발한다. 이때, 원수가열용 열교환기(202)중의 가열용 매체는, 휘발성 성분 제거탑(2)으로부터 발생한 수증기이고, 잠열을 방출하여 액체가 된 물은, 열교환기출구(201)로부터 계외로 방출된다. 원수가열용 열교환기(202)에 의하여 가열되어 발생한 수증기(105)는 소수성 다공질막(10)을 통과하여 동반하여 미스트가 제거된 후, 응축면(113)상에 응축하고, 생성수(104) 즉 초초순수로서 계외로 취출된다. 본 장치에 의하면, 실시예 1과 마찬가지로 고순도의 초초순수가 얻어짐과 동시에, 휘발성 성분 제거탑(2)에서 사용한 열을 회수하고 있기 때문에 에너지량을 감소시킬 수 있다. 또한 원수가열용 열교환기(202)만으로는 막증류탑의 원수가 열원으로서 부족할 때에는 제1도에 나타낸 원수가열기(108)를 병설해도 좋다.

#### [실시예 3]

원수중의 휘발성 성분제거 수단으로서 플래시 증발을 이용한 실시예를 제5도에 의하여 설명한다.

본 장치는, 스프레이용 펌프(301), 원수가열기(302), 스프레이 노즐(303)을 가지는 휘발성 성분 제거탑(4)과 막증류탑(3)으로부터 구성된다. 처리되는 원수(111)는 스프레이용 펌프(301)의 흡입측에 들어가 펌프에서 가압된 후, 원수가열기(302)에 의하여 휘발성 성분 제거탑에 있어서의 포화온도 보다도 수 ℃ 예를 들면 5-10℃ 높게 과온되고, 스프레이 노즐(303)로부터 계대로 방출된다. 여기서 펌프(310)로부터 스프레이 노즐(303)의 사이는, 원수가열기(302)에 의하여 승온된 온도의 포화압력 이상으로 가압해 두는 것이 필요하고, 배관내에서는 증발(비등)이 일어나지 않도록 한다. 스프레이 노즐(303)로부터 스프레이된 원수는, 휘발성 성분 제거탑(4)내의 온도까지 급격하게 증발이 일어나서 수증기가 된다. 이때, 원수중에 함유되는 탄산성분이나 저비점의 유기물 성분도 동시에 가스화되어 공기중에 방출된다. 증발하지 않고 휘발성 성분 제거탑(4)내에 잔류된 액은 다시 스프레이펌프(301)에 인도하여 플래시 증발을 행한다. 여기서 발생한 수증기 및 탄산성분이나 저비점의 유기물 성분은 수증기 출구(203)로부터 계외로 취출되어 막증류탑(3)의 원수가열기용 열교환기(202)중에 보내지고, 막증류를 위한 열원으로서 이용된다. 휘발성 성분 제거탑(4)에서 처리된 원수는, 송수펌프(106)에 의하여 막증류탑(3)에 보낸다. 이후 공정은 상기 제4도에 있어서의 실시예와 동일하게 처리하여, 고순도의 생성물을 수득한다. 본 실시예에 있어서는, 원수의 공급이 스프레이용 펌프(301)의 흡입측이고, 휘발성 성분 제거탑(4)내에 송수되기 전에, 원수가열기(302)에 의하여 비점 이상으로 과열되어 스프레이노즐(303)로부터 플래시 증발한다. 따라서 막증류탑(3)에의 송수펌프(106)에 도입되기 전에 적어도 한번은 플래시 증발과정을 통함으로써 미처리의 원수가 막증류탑(3)에 송입되는 것을 방지하였다.

#### [실시예 4]

제6도에는 생성수의 코스트를 고려하여 다단화했을때의 일례를 나타낸다. 플래시 증발에 의하여, 휘발성 성분제거탑(4)에서 탄산성분 및 휘발성 TOC 성분이 제거된 원수는 막증류 제1탑(5)에 보내진다. 이때 막증류 제1탑(5)은 휘발성 성분 제거탑(4)보다도 압력·온도와 함께 낮은 포화상태를 형성하고 있기 때문에 원수는 밸브(414) 조작만큼 막증류 제1탑(5)에 보내진다. 여기서 휘발성 성분 제거탑(4)에서 발생한 증기의 잠열은 막증류 제1탑(5)의 원수의 가열에 이용된다. 막증류 제1탑에서 발생한 수증기(411)는 소수성 다공질막(105)을 통할 때에 미스트로 분리되고, 배관(411)을 통하여 막증류 제2탑(6)의 원수의 가열에 사용된다. 막증류 제2탑의 가열에 사용되는 잠열을 방출하여 액체가 된 물은 열교환기 출구(413)로부터 계외로 방출된다. 이 다단 조작의 최종단계에서는 단순한 응축기(7)가 설치되어 있고, 발생한 고순도의 증기를 초순수로 응축시키고 있다. 또, 생성수의 취출은 최종단계를 대기압에 가까운 상태에서 운전하는 것으로, 펌프 등의 설동부로부터의 발진이 혼입되지 않은 시스템으로 하였다. 단, 제7도에 나타낸 바와 같이, 고성능인 무발진펌프(dust-free pump)(401)가 개발되면 작은 생성수 탱크(402)를 설치하여 계외로 송출하는 것도 가능하게 된다. 이때, 최종단계는 상당한 감압하에서도 행할 수 있고, 공기는 생성수 탱크(402)로부터 빼낼 수 있다.

#### [종래예]

제13도에 종래형 초순수 제조장치의 개요를 나타낸다.

원수는 응집침전-여과-마이크로여과 등의 전처리 공정을 거친 후, 역침수 공정(RO)으로 보내지고, 원수중에 함유되는 대부분의 용해 유기성분과 90% 정도의 무기염류가 제거된다. 또한 이 여과수는 탈기탑을 거쳐 탈탄산되어 이온교환수지 공정으로 보내진다.

통상 이 탈기장치는 진공 탈기탑이 사용되고 있으나, 소수성 다공질막을 사용한 탈기용의 모듈등도 고안되기 시작하고 있다(예를 들면, 참조 : 특개소60-118 284호).

이온 교환탑은 2상식 및 혼상식의 재생방식으로 본 공정에서 완전하게 염류가 제거되고, 통상은 여기에서는 비저항 10M·cm 이상의 일차 순수가 얻어지고, 일단 순수 탱크에 저장된다. 일차 순수는 다시 혼상식 이온교환수지탑 폴리시아에서 처리되고, 다시 완전하게 불순물을 제거한 후, 자외선 살균공정에서 생균을 없게한 후, 한외 여과(UF)에서 잔존하는 미립자나 사균이 제거되어 초순수가 얻어진다.

이 종래 방법에서는 상온 25℃ 전후의 온도를 가지는 초순수가 얻어진다.

이 종래 장치를 사용하여 얻은 초순수의 수질은 최고레벨에서도 미생물 0.05개/ml, 0.1μm 이상의 크기의 미립자 50 100개/ml, TOC 100ppb이고, 전기저항은 18메가 Ω·cm이었다.

본 발명은 수도물 등과 같은 휘발성 성분 및 비휘발성 성분을 함유하는 원수를 비등시켜 휘발성 성분을 기화하여 제거하고, 그후, 원수로부터 수증기를 발생시켜 그 수증기를 소수성 다공질막과 접촉시키고 통과시켜, 응축하여 초초순수를 제조하는데 있다.

본 발명에 의하여, 종래의 각종 여과막, 이온교환수지, 살균 등 등을 조합하여 초순수를 제조하는 방법에 비하여 불순물이 적은 초초순수를 제조할 수 있다.

#### [실시예 5]

제8도에 본 발명의 기본적 공정을 나타낸다. 수도물의 원수는 RO 등에 의하여, 전처리되어 수증기 발생기내에 스케일이 부착하는 것을 방지한다. 전처리한 물은 수증기 발생기 들어간다. 여기서 휘발성 물질을 제거한 수증기는 깨끗한 배관에서 수증기인채, 크린룸 내로 보내지고, 사용지점 근처의 응축기에 들어가, 응축기내의 소수성 다공질막에서 수증기중의 미스트를 제거한 후 응축하여 초순수로 생성된다.

제9도에 수증기 발생기의 개략의 일례를 나타낸다. 전처리된 원수(20)는 탈 CO<sub>2</sub> 탈 TOC부 (21)에 들어가 가열기(23)에 의하여 비등되고, CO<sub>2</sub> 및 TOC 성분을 수증기와 함께 제거시킨다. 본 실시예에서는 직접 가열하고 있으나 플래시 증발 등의 방법도 사용할 수 있다. 이 수증기(24)는 다음의 수증기 발생기(22)의 수증기 발생 열원이 되고, 응축한 물은 배수(27)되어 계외로 배출된다. 탈 CO<sub>2</sub> 탈 TOC

부(21)에서 CO<sub>2</sub> 탈 TOC 성분을 제거한 원수는 유량조정밸브(26)를 통하여 수증기 발생부(22)에 보내진다. 원수는 여기서 증기가 되어 배관(25)을 통하여 크린룸내로 보내진다. 또한, 열량의 조절을 위한 예비가열기(28)가 설치되어 있다.

제10도에 응축기의 개략을 나타낸다. 배관(25)으로부터 이송된 수증기는, 소수성 다공질막(33)을 가지는 막모듈(31)을 통하여, 동반하는 미스트로 분리된다. 여기서 소수성 다공질막(33)의 소재는 폴리테트라플로에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등이다. 미스트와 분리된 증기는 응축부(32)에서 냉각수(33)에 의하여 냉각된 냉각면(34)상에서 응축하고, 초순수(35)로서 취출된다. 본 실시예에 의하면, 물 이외의 불순물이 극히 적고, 고순도의 초순수를 고온의 상태에서 추출할 수 있다. 막모듈(31)을 통과한 물의 비저항 1.8MΩ·cm이상, 미립자(0.1μm·개/1)는 100 이하, 미생물(개/1)은 10 이하, 유기물(ppb)은 100이하 이었다.

제11도에서는 열회수형의 응축기의 개략을 나타낸다. 상기 방법에서는 유효한 열회수를 도모하는 점에서는 불충분한 구조이다. 그래서 동도면에 나타난 바와 같이 다단화한다. 배관(25)으로부터 이송된 증기는 막모듈(31)에서 여과된 후, 제1탑(42)에 보내지고, 이 제1탑(42)중에 있는 원수(41)에서 냉각되어 초순수가 된다. 이 원수(41)는 크린룸 이외의 수증기 발생기로부터 보내진다. 동시에 제1탑(42)중의 원수는 증발하고, 수증기는 소수성 다공질(46)에서 여과된 후, 제2탑(43)에서 냉각수(44)에 의하여 응축하고, 초순수(45)가 된다. 본 방법에 의하면, 열회수가 행해지므로 생성수의 코스트를 감소시킬 수가 있다.

본 실시예에서는 2단계의 응축을 나타내고 있으나, 3단계, 4단계에서도 이용할 수 있다.

또한 제8도에 있어서 응축기를 사용하여 물을 회수하여 초순수로서 사용하고 있으나 LSI의 세정이 물에 의한 세정보다 수증기에 의한 세정이 더욱 유효하면, 본 프로세스로부터 냉각면(34)(제10도)을 제거시켜 깨끗한 수증기를 얻을 수가 있다.

본 발명에 의하면 통상의 증류장치에 있어서 문제가 되는 휘발성분은 수증기 발생기에서, 또 동반하는 미스트는 응축기의 소수성 다공질막에서 제거되어 이들 불순물을 함유하지 않기 때문에 고순도의 초순수의 제조가 가능하게 된다. 또한 종래로부터 문제가 되고 있던 초순수 이송시의 용출등의 오염도 사용지점 직전에서 여과·응축되는 것으로 방지할 수 있기 때문에 종래보다 더욱 우수한 수질이 얻어진다. 또 생성수의 온도가 높기 때문에 그대로 고온 초순수로서 웨이퍼 등의 세정에 더욱 효과적으로 사용할 수 있다.

#### [실시예 6]

제13도는 본 발명의 일실시예를 나타낸 수증 산화방법을 나타낸다. 석영유리체 용기(1)내에 소정온도의 초초순수(2')을 소정량 집어넣고 초초순수(2')중에 Si 웨이퍼(3')를 소정시간 침지시켜 산화한다. 산화막의 두께는 적어도 초초순수의 온도 및 침지시간을 변화시킴으로써, 임의로 형성할 수 있고, 특히 노내 산화방식과 비교하면, 제어가 용이하므로, 극히 얇은 양질의 산화막을 균일하게 형성할 수 있다. 예를 들면, 45℃의 초초순수와, 20분간 접촉시키면 거의 10Å의 산화막을 또 80℃의 초초순수와 30분간 접촉시키면 40 내지 50Å의 산화물을 각각 형성할 수 있다.

제14도는 산화막질을 평가하기 위한 웨이퍼의 조정 프로세스를 나타낸다. Run1의 프로세스는 본 발명을 포함하는 프로세스이고, Si 웨이퍼를 불산 처리한 후, 초순수로 수세하고, 스프린드라이어로 웨이퍼상의 물을 제거하고, 본 발명의 일실시예인 웨이퍼를 80℃의 초초순수중에 30분간 침지하여 산화한다.

다음에 웨이퍼상의 물을 스프린드라이어로 제거하여, 노내산화하여 조정한다. Run 3은 Run 1의 초초순수중 산화공정을 초순수중 산화한 것으로서, 산화조건 80℃, 30분 침지에서와 동일하다. Run2는 수증 산화 공정이 없는 현상 프로세스(existing process)와 상응하다. 이 3개의 프로세스에 있어서의 불산 처리조건은 10% 불산에 30초 침지, 초순수 세정은 유하수(flowing water) 15분, 스프린드라이어에 의한 건조 시간은 4분 및 노내 산화조건은 850℃, 33분간으로 동일하다.

제15도는 제13도의 Run1 내지 3에서 산화막을 형성한 웨이퍼의 파괴전압 성능 시험 결과를 나타낸다. 측정점은 거의 삼백개소, 산화막의 두께는 200Å이다. 이 결과로부터 Run1에서 조정된 웨이퍼는 전혀 손상이 없는 가장 우수하게 제조된다는 것을 알 수 있다.

또한, 초초순수는 제16도에 나타난 방법으로 제조할 수 있다. 즉, 원수를 가열하여 증기를 발생시켜 소수성 다공질막을 투과시켜서 응축시키면 좋다.

본 발명에 의하면 극히 얇은(수 내지 수십 Å) 양질의 산화막을 형성할 수 있다. 금후, 반도체의 집적도의 향상에 따라서 산화막 두께를 감소시키지 않으면 안되나 본 발명은 이들에 대응할 수 있다.

#### [실시예 7]

제18도에 본 발명에 관한 실리콘웨이퍼의 세정 및 산화막 형성의 흐름을 나타낸 실시예이다. 실리콘 웨이퍼 기판은 먼저 표면의 오염 및 자연산화막을 제거하기 위하여 약액(chemical solution)에 의하여 세정된다. 그후 초순수에 의하여 약액을 제거·세정한 후 새로운 초초순수에 의하여 수증에서 산화한다. 여기서 10 내지 40Å 정도의 산화막을 형성시킨 후, 스프린드라이, IPA 증기 건조 또는 수증기 건조에 의하여 건조시켜 노내에서 산화시킨다. 따라서, 세정공정으로부터 건조공정을 거쳐 산화공정으로 이동할 때, 실리콘 웨이퍼 표면이 친수화되어 있기 때문에 소수성이었던 종래 방식과 비교하면 상당히 오염을 방지할 수 있다. 여기서 사용하는 초초순수는 소수성 다공질막을 통과한 수증기를 응축한 것을 사용하나, 상변화를 동반하는 생성법이므로 물의 코스트가 상승한다. 그래서 제22도 실시예에서 나타난 바와 같이 약액의 제거에는 종래의 저렴한 초순수를 사용하고, 그후의 세정 및 수증산화에는, 소수성 다공질막을 통과한 증기를 응축하여 얻은 초초순수를 사용하는 방법도 생각할 수 있다.

## [실시예 8]

제19도는 본 발명에 관한 실리콘 웨이퍼의 세정 및 산화막 형성까지를 나타낸 다른 실시예이다. 본 방식에서는 실리콘 웨이퍼 표면의 불순물을 약액으로 제거한 후, 그 약액을 수중에서 세정하고, 반도체 제조에 필요한 만큼의 산화막을 초초순수중에서 형성시키므로 종래의 산화도가 불필요하게 된다. 본 방법에 의하면 세정, 산화공정을 동시에 실시할 수 있기 때문에 공정간의 이동이 없게 되고, 오염이 방지될 뿐만 아니라 산화속도가 그다지 빠르지 않기 때문에 막두께의 조절이 용이하게 된다.

## [실시예 9]

제20도는 본 발명에 관한 수중산화막 형성조의 일례를 나타낸다. 산화막(31')은 석영유리 등의 불용 출성 재료로 이루어지고, 초초순수(34)는 산화조 하부로부터 보내어 오버 플로우시킨다. 산화조(31)에는 수온조절을 위한 히터(33')가 설치되어 실리콘웨이퍼(32')는 완전히 침지된다.

## [실시예 10]

제21도는 제18도에 나타낸 공정에서 작성한 약 200Å의 산화막의 내전압 특성을 종래의 수중산화를 행하지 않은 경우와, 종래형의 초순수를 사용한 경우를 비교하여 나타낸다. 종래형 초순수에서 수중 산화를 행한 것과 비교하여, 본 발명에 관한 방식에서는 종래의 산화방식 정도의 성능이 얻어지고 있는 것으로 보아 그 산화막의 질은 양호하다는 것을 알 수 있다.

## [실시예 11]

제23도에는 본 발명에 관한 시스템을 더욱 발전시킨 실시예를 나타낸다. 약액에 의한 세정을 행한 후의 실리콘 웨이퍼를 초순수에서 세정하고, 초초순수중에서 세정·산화를 행한 후에 소수성 다공질 막을 통과한 수증기를 사용하여 건조시킨다. 본 방식에 의하면, 한개의조에 있어서 세정·산화를 실시할 수 있기 때문에 외부로부터의 오염을 방지할 수가 있다. 또한 수증기에 의한 건조에 의하여 다른곳으로부터의 불순물의 혼입이 없이 건조시킬 수가 있다.

다음에 초초순수의 수질에 관하여 설명한다. 표 1에 소수성 다공질막을 통과시킨 수증기를 응축시켜 얻은 초초순수와 종래의 초순수의 수질을 나타낸다. 여기서 사용 한 소수성 다공질막은 공극크기 0.2μm의 다공질 PTFE 막이고 상압비등(100℃)이다.

## [표 1]

초초순수와 초초순수수의 성질

항 목	초초순수	초순수
비저항[MΩ·cm]	18 이상	18 이상
TOC[ppb]	20	50 이하
미립자[개/ml]	12(0.1μm 이상)	50(0.1μm 이상)
생균[개/ml]	불검출	0.25

초초순수의 원수에는 역침투막 처리수를 사용하였다 이 결과 상당한 수질이 얻어지고 있는 것을 알 수 있다. 또한 실리콘 웨이퍼상에 한방울의 물을 적하건조후의 잔류물(워터마크)을 측정하였다. 특히 실리콘 웨이퍼를 100℃로 가열 건조시켰을 때의 워터마크는 관찰되지 않고, 불휘발성의 불순물(금속 이온 등)은 완전하게 제거되고, 워터마크가 전혀없는 초초순수인 것을 알 수 있다.

수증기를 소수성 다공질막을 통과시켜 동반하는 금속성분을 함유하는 미스트를 제거하여 반도체에 악영향을 가하는 금속성분 등을 함유하지 않는 응축수중에서 반도체 웨이퍼의 표면을 산화하기 때문에 형성된 산화막은 금속성분 등을 함유하지 않는 고품질이 되는 효과가 있다.

## [실시예 12]

제22도는 본 발명에 의한 일 실시예를 나타낸 구성도이고, 기판(1')은 용기(3')에 내장한 전열판(2')에 놓여져, 그 전열판(2')은 발열체(5')에 의하여 가열한다.

용기(3')는 그 일단에 배기구(4)가 설치된다. 용기내에는 청정한 분위기를 유지하고, 전열판(2')을 가열하여 초순수로 세정한 직후의 물방울이 부착하는 기판(1)에 전열하여 증발건조시킨다. 여기서, 발열체(5')의 표면온도를 검출하여 상기한 온도 조건으로 제어된다.

또, 배기구(4')는, 그 온도조건에 따라, 흡입장치 또는 조임장치를 접속하여 용기내의 압력을 일정하게 유지하면 좋다.

제23도는 제22도에서 나타낸 본 발명을 실시하는 구성에 의하여 반도체 웨이퍼상에 초순수를 적하하여 건조했을 경우의 부착수의 증발속도와 그 웨이퍼의 표면에 남아있던 석출물의 잔류물의 관계를 나타낸다. 동 도면은 대기압 하에서 그 웨이퍼 표면에 약 0.1g의 초순수(TOC 10ppb)를 적하하고, 가열하지 않았을 경우를 기준으로 하여 증발 처리한 것이다. 가열이 없는 경우는 건조재에 의하여 다소 증발속도를 빠르게 하고 있으나, 온도는 상온이며, 자연 건조에 상당한다. 그리고, 순차적으로 가열 온도를 높이고, 증발속도를 변화시키면, 그 표면에 잔류물이 없게 되는 것을 나타낸다. 그 현미경 사진에 의하면 자연 건조시에 상당하고 기판상에 잔류물이 명확하게 확인되어 증발속도를 약 0.6g/h 전후로 유지하였을 경우 및 약 0.3g/h 전후의 경우이며 미량의 잔류물이 확인되었다. 증발속도를 약 4g/h 이상으로 하면 잔류물은 전혀 확인되지 않고, 그 웨이퍼 표면의 오염 없이 건조할 수 있는 것을 알 수 있었다. 따라서 이때의 온도는 약 100℃ 전후이고, 초순수중의 용해물은 비점이 100℃ 처인 유기물을 주체로 하는 혼합물인 것을 가리키고 있다. 이상으로부터 본 발명에 의하여, 기판을

이러한 초순수로 세정하고, 계속해서 건조하여 박막 형성등의 후공정으로 보내 얻을 수 있다.

본 발명에 의하여

(1) 기판의 초순수에 의한 세정에 이어서 그 기판의 부착수를 석출물 없이 건조할 수 있고 기판 표면을 청정 상태에서 그 제조 프로세스의 후공정으로 보내고.

(2) 초순수의 생성과정, 즉, 종류/막증류에서 생성수에 휘발하여 혼입물 특히 저비점의 유기물을 석출시키는 일 없이 건조할 수 있다.

이상으로부터 반도체 웨이퍼, 광디스크 등의 반도체, 각종 광학 및 전자부품의 제조 프로세스에 있어서의 적합한 기판의 세정 및 건조 수단을 제공하는 것이다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

원수로부터 수증기를 발생시키고, 이 수증기를 기체는 투과시키거나 액체는 투과시키지 않는 소수성 다공질 막에 투과시킨 후 응축시켜 초순수를 제조하는 방법에 있어서, 상기 원수를 비등시켜 그 원수중의 휘발성 성분을 기화시켜 제거한 후 수증기를 발생시키고, 그 수증기를 상기 소수성 다공질 막과 접촉시키는 것을 특징으로 하는 초순수 제조방법.

### 청구항 2

원수로부터 수증기를 발생시키고, 이 수증기를 기체는 투과시키거나 액체는 투과시키지 않는 소수성 다공질 막에 투과시킨 후 응축시켜 초순수를 제조하는 방법에 있어서, 상기 원수를 비등시켜, 그 원수중의 휘발성 성분을 기화시켜 제거한 후 수증기를 발생시키고, 그 수증기를 상기 소수성 다공질 막과 접촉시켜 포화증기 또는 불활성가스 분위기중에 투과시켜 응축하는 것을 특징으로 하는 초순수 제조방법.

### 청구항 3

원수로부터 수증기를 발생시키고, 이 수증기를 기체는 통과시키거나 액체는 투과시키지 않는 소수성 다공질 막에 투과시킨 후 응축하여 초순수를 제조하는 방법에 있어서, 상기 원수를 가열하여 비등시켜 휘발성 성분을 기화하여 제거하는 공정, 그 공정을 종료한 원수로부터 수증기를 발생시키고 그 수증기를 상기 소수성 다공질 막과 접촉시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 초순수 제조방법.

### 청구항 4

원수로부터 수증기를 발생시키고, 이 수증기를 기체는 투과시키거나 액체는 투과시키지 않는 소수성 다공질 막에 투과시킨 후 응축시켜 초순수를 제조하는 방법에 있어서, 상기 원수를 감압하에 유지하고, 비등시켜 휘발성 성분을 기화시켜 제거하는 공정, 그 공정을 종료한 원수로부터 수증기를 발생시켜 그 수증기를 상기 소수성 다공질 막과 접촉시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 초순수 제조 방법.

### 청구항 5

휘발성 성분 및 비휘발성 성분을 포함하는 원수를 비등시켜 휘발성 성분을 기화하여 제거하고, 이어서 원수로부터 수증기를 발생시키고, 그 수증기만을 기체 투과성 또는 액체 불투과성의 소수성 다공질막과 접촉시켜 투과시킨 후 응축시키는 것을 특징으로 하는 초순수 제조방법.

### 청구항 6

휘발성 성분 및 비휘발성 성분을 포함하는 원수를 비등시켜 휘발성 성분을 기화하여 제거하고, 이어서 원수를 가열하여 수증기를 발생시키고, 그 수증기만을 기체 투과성 또는 액체 불투과성의 소수성 다공질막과 접촉시켜 포화 증기 또는 불활성 가스 분위기에 투과시켜 응축시키는 것을 특징으로 하는 초순수 제조방법.

### 청구항 7

휘발성 성분 및 비휘발성 성분을 포함하는 원수를 가열하여 비등시켜 휘발성 성분을 기화하여 제거하고, 이어서 원수를 다시 가열하여 수증기를 발생시키고, 그 수증기만을 기체 투과성 또는 액체 불투과성의 소수성 다공질막과 접촉시켜 투과시킨 후 응축시키는 것을 특징으로 하는 초순수 제조방법.

### 청구항 8

휘발성 성분 및 비휘발성 성분을 포함하는 원수를 가열하여 비등시켜 휘발성 성분을 기화하여 제거하고, 이어서 원수를 다시 가열하여 수증기를 발생시키고, 그 수증기만을 기체 투과성 또한 액체 불투과성의 소수성 다공질막과 접촉시켜 포화증기 또는 불활성 가스의 분위기에 투과시켜 응축하는 것을 특징으로 하는 초순수 제조방법.

### 청구항 9

휘발성 성분 및 비휘발성 성분을 포함하는 원수를 가열하여 비등시켜 휘발성 성분을 기화하여 제거하는 공정, 이어서 상기 기화한 휘발성 성분을 포함하는 증기를 가열원으로하여 원수를 재가열하여 수증기를 발생시키고, 그 수증기만을 기체 투과성 또한 액체 불투과성의 소수성 다공질 막과 접촉시

켜 통과시킨 후 응축하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 초순수 제조공정.

#### 청구항 10

휘발성 성분 및 비휘발성 성분을 포함하는 원수를 가열하여 비등시켜 휘발성 성분을 기화하여 제거하는 공정, 이어서 상기 기화된 휘발성 성분을 포함하는 증기를 가열원으로서 원수를 재가열하여 수증기를 발생시키고, 그 수증기만을 기체 투과성 또한 액체 불투과성의 소수성 다공질 막과 접촉시켜 포화증기 또는 불활성 가스 분위기에 통과시켜 응축하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 초순수 제조방법.

#### 청구항 11

휘발성 성분 및 비휘발성 성분을 포함하는 원수의 증기를 통과시키는 소수성 다공질 막과 그 막을 통과한 수증기를 응축하는 냉각수단을 구비하는 막 증류탑을 가지는 초순수 제조장치에 있어서, 상기 막 증류탑의 전단에 원수를 비등시키는 수단과, 원수의 비등에 의하여 기화된 휘발성 성분을 배출하는 수단을 구비하는 휘발성 성분 제거탑을 설치한 것을 특징으로 하는 초순수 제조장치.

#### 청구항 12

휘발성 성분 및 비휘발성 성분을 포함하는 원수를 가열하는 수단과 그 가열에 의하여 기화된 휘발성 성분의 배출수단을 구비한 휘발성 성분 제거탑, 상기 탑에서 처리된 원수를 증발시키는 가열수단과 그 가열에 의하여 발생한 수증기를 통과시키는 소수성 다공질 막 및 그 막을 통과한 수증기를 응축시키는 냉각수단을 구비하는 막증류탑을 설치한 것을 특징으로 하는 초순수 제조장치.

#### 청구항 13

휘발성 성분 및 비휘발성 성분을 포함하는 원수의 증기를 통과시키는 소수성 다공질막과 그 막을 통과한 수증기를 응축시키는 냉각수단을 구비하는 막증류탑을 가지는 초순수 제조장치에 있어서, 상기 막증류탑의 전단에 원수를 비등시키는 수단과 원수의 비등에 의하여 기화된 휘발성 성분을 배출하는 수단을 구비하는 휘발성 성분 제거탑을 구비하고 또한 상기 막 증류탑내의 수증기를 응축시키는 분위기를 포화증기 또는 불활성 가스로 하는 가스공급수단을 구비한 것을 특징으로 하는 초순수 제조장치.

#### 청구항 14

휘발성 성분 및 비휘발성 성분을 포함하는 원수를 비등시키는 감압수단과 원수의 비등에 의하여 기화된 휘발성 성분의 배출수단을 구비한 휘발성 성분 제거탑, 상기 탑에서 처리된 원수를 증발시키는 가열수단과 그 가열에 의하여 발생하는 수증기를 통과시키는 소수성 다공질 막 및 그 막을 통과한 수증기를 응축시키는 냉각수단을 구비한 막증류탑을 설치한 것을 특징으로 하는 초순수 제조장치.

#### 청구항 15

휘발성 성분 및 비휘발성 성분을 포함하는 원수의 증기를 통과시키는 소수성 다공질 막과 그 막을 통과한 수증기를 응축시키는 냉각수단을 구비하는 막증류탑을 가지는 초순수 제조장치에 있어서, 상기 막증류탑의 전단에 원수를 비등시키는 가열수단과 원수의 비등에 의하여 기화된 휘발성 성분을 배출하는 수단을 구비하는 휘발성 성분제거탑을 설치하고 또한 그 휘발성 성분 제거탑에서 배출된 휘발성 성분을 포함하는 증기를 상기 막 증류탑내의 원수와 열교환하는 수단을 구비한 것을 특징으로 하는 초순수제조장치.

#### 청구항 16

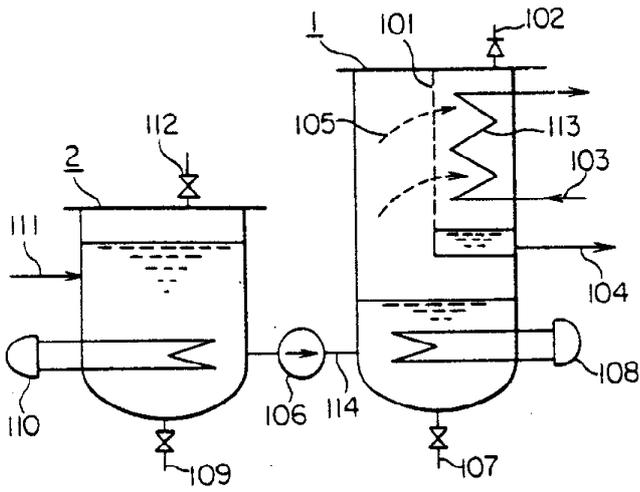
초순수의 사용지점을 외부와 격리하는 클린룸의 밖에서 원수로부터 수증기를 발생시키고, 그 수증기를 기상 상태로 클린룸내에 이송하고, 사용지점 근처에 배치된 소수성 다공질 막을 장비한 응축기에서 응축시키는 것을 특징으로 하는 초순수 제조방법.

#### 청구항 17

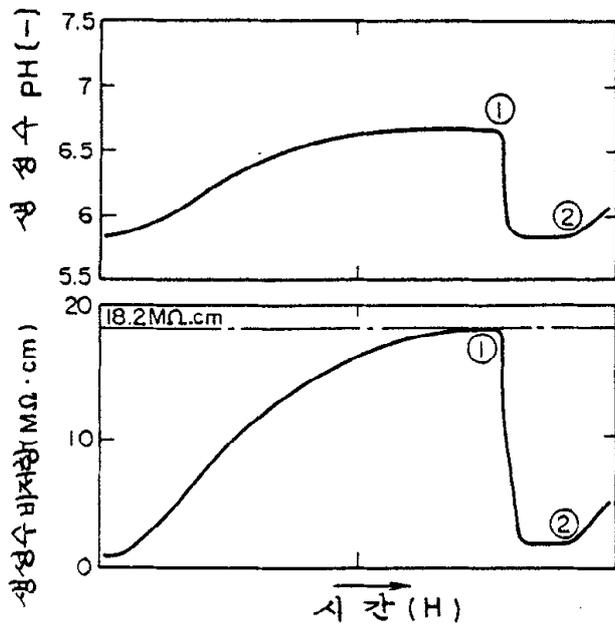
제16항에 있어서, 원수중의 탄산가스나 유기물을 제거한 후, 그 원수로부터 수증기를 발생시키는 것을 특징으로 하는 초순수 제조방법.

**도면**

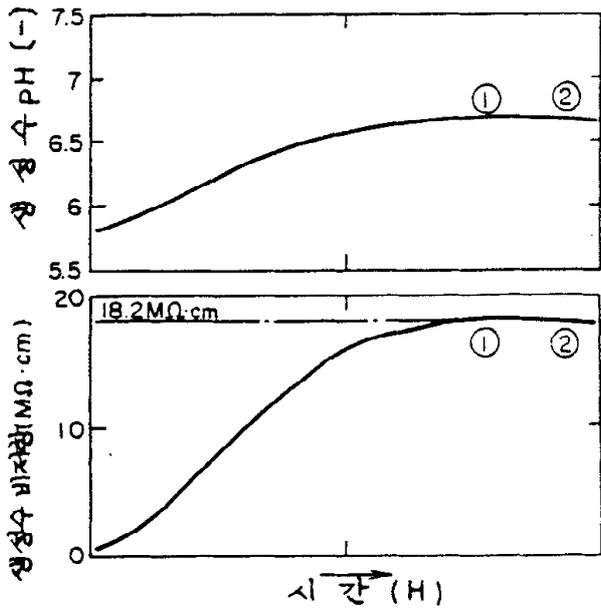
도면1



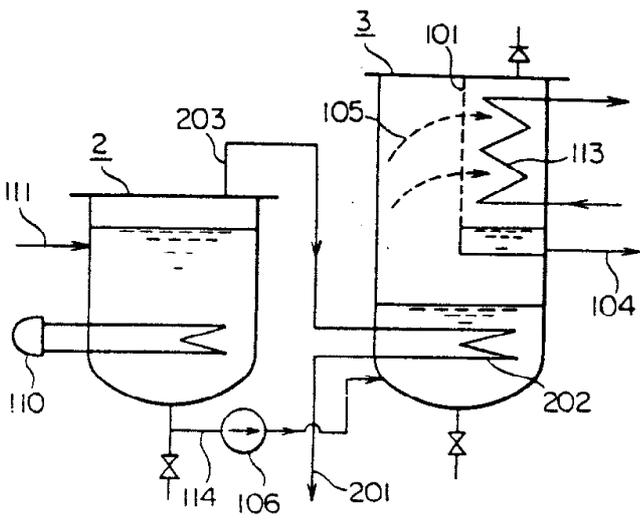
도면2



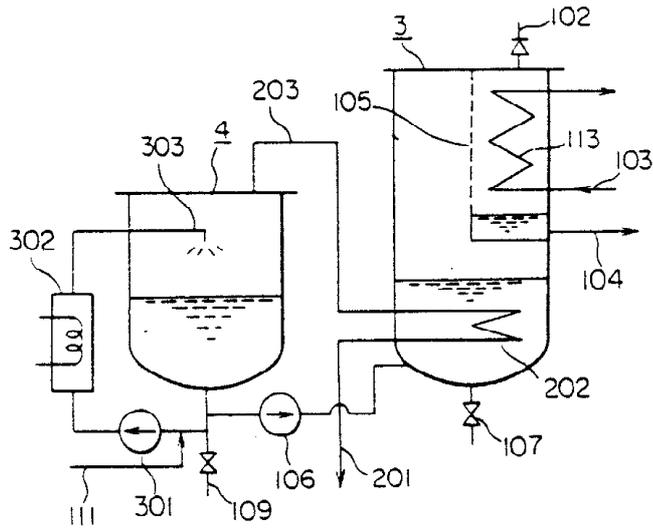
도면3



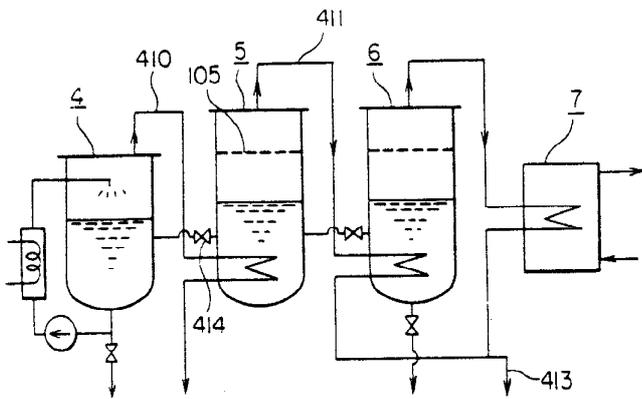
도면4



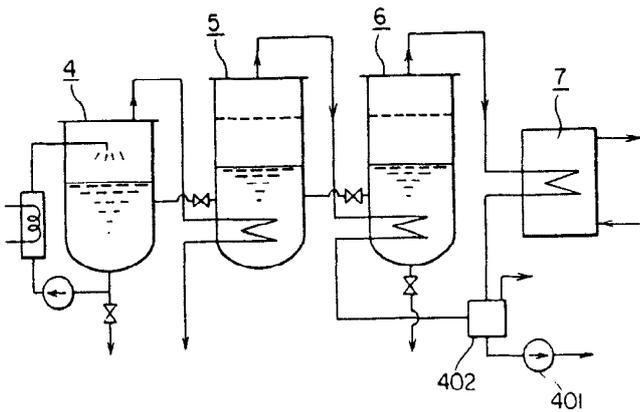
도면5



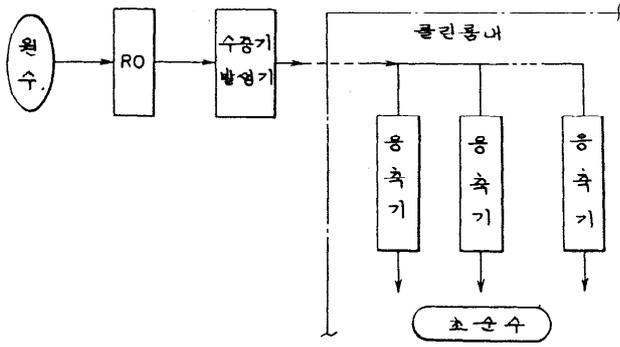
도면6



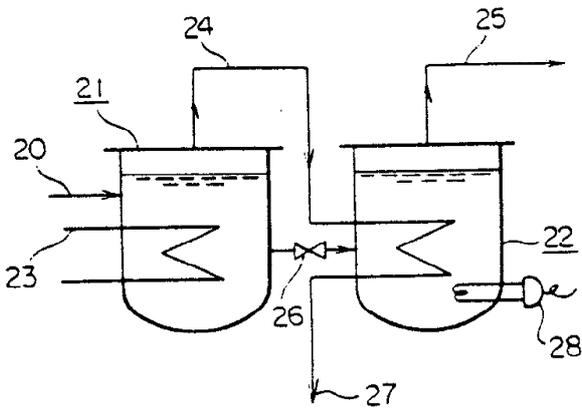
도면7



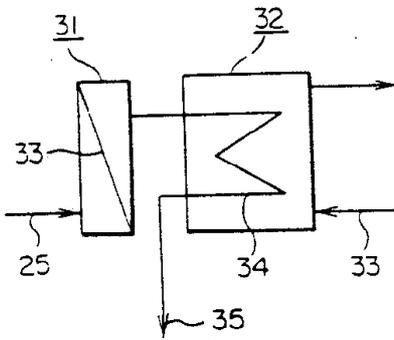
도면8



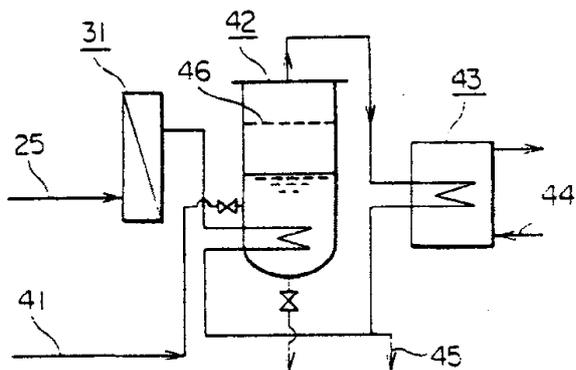
도면9



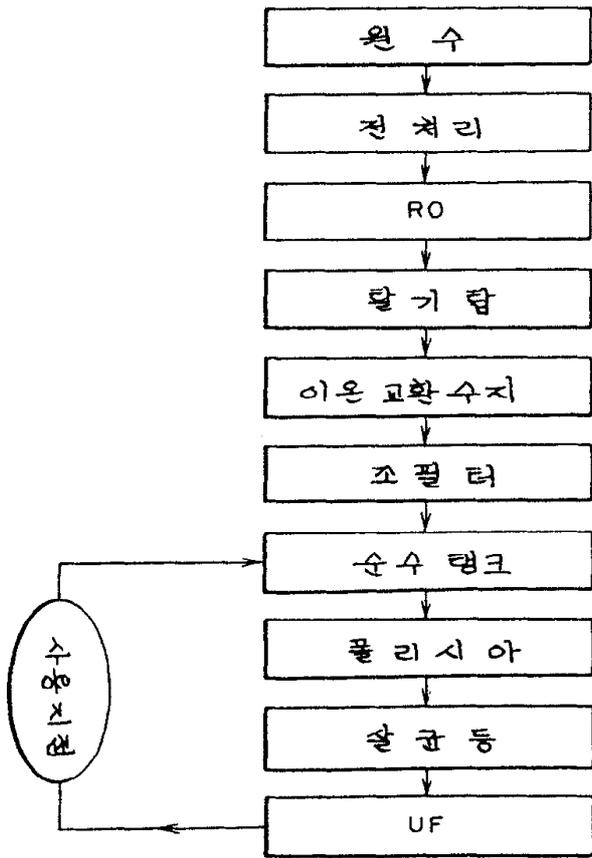
도면10



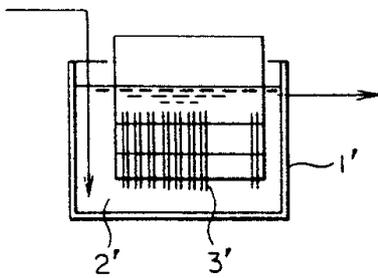
도면11



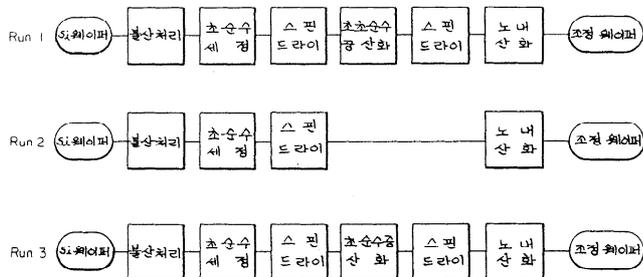
도면12



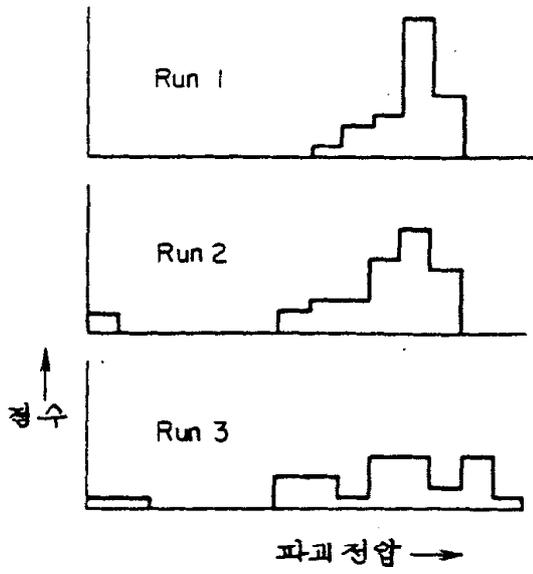
도면13



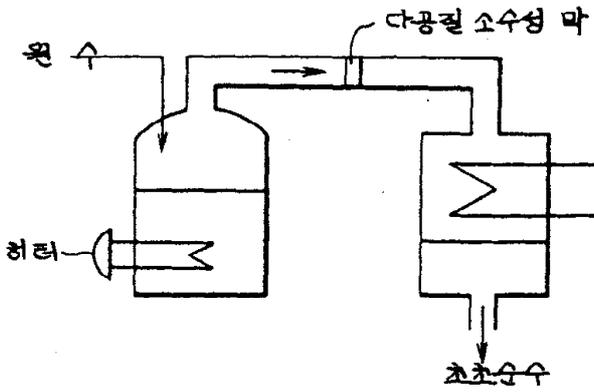
도면14



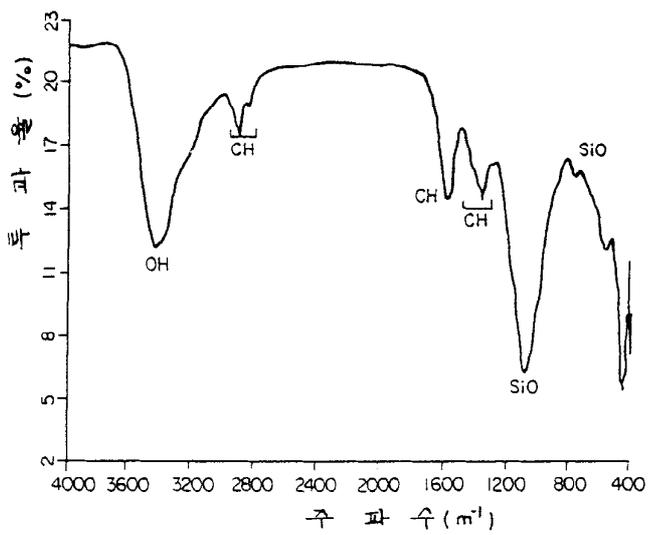
도면15



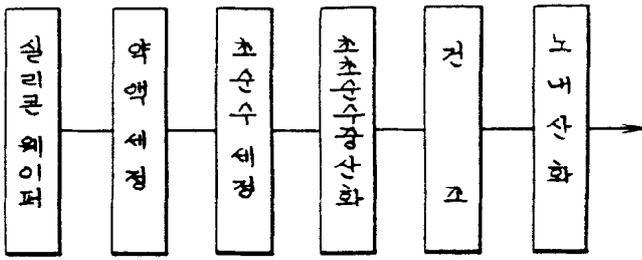
도면16



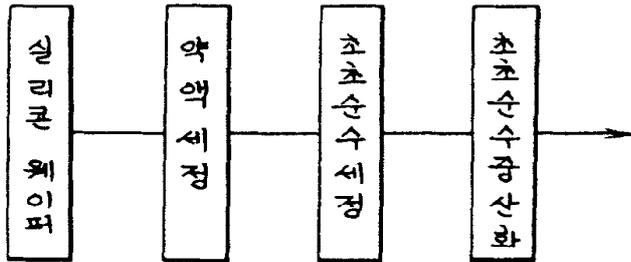
도면17



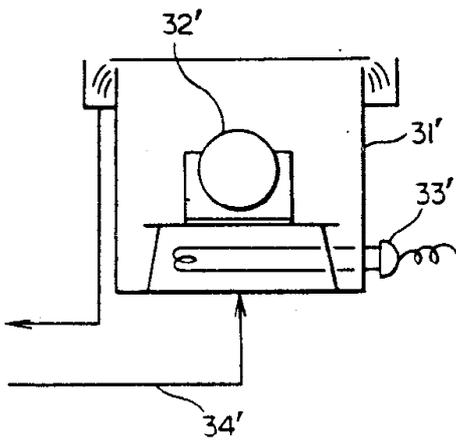
도면18



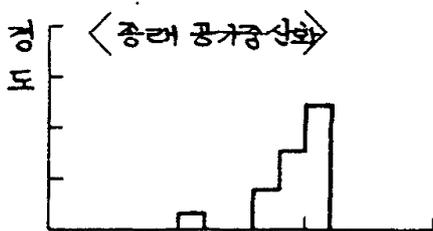
도면19



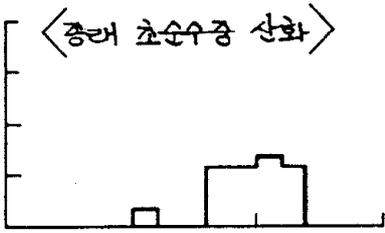
도면20



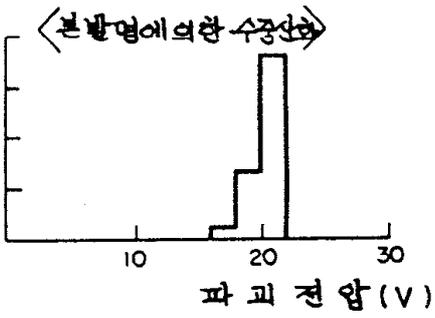
도면21-a



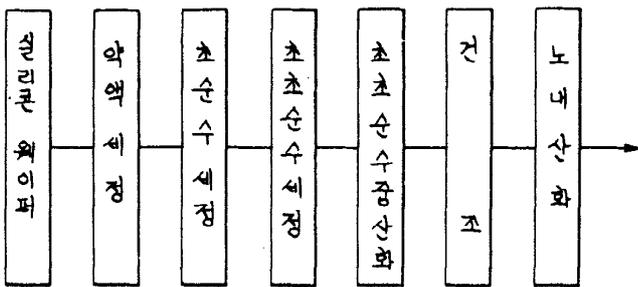
도면21-b



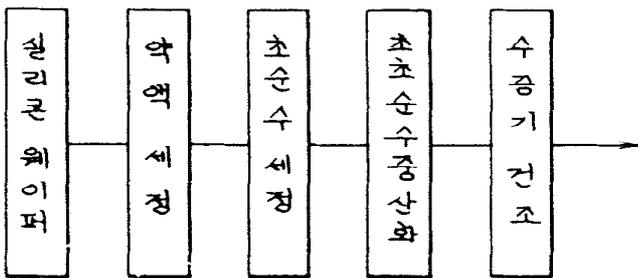
도면21-c



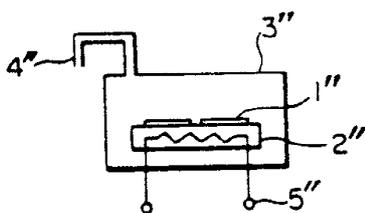
도면22



도면23



도면24



도면25

