

# Ozone Asher用 Ozone Generator 開發研究

文 在 德 禹 貞 旭  
慶北大學校 大學院 電氣工學科

## A Study of Electrolytic Ozone Generator for Ozone Asher

Jae-Duk Moon Jung-Wook Woo  
Dept of Electrical Engg. Kyungpook Nat'l Univ

### Abstract

A parallel plate type electrolytic ozone generator for ozone asher has been fabricated and studied, and 4 kinds of ozone generation anode electrode having different slits have also been investigated.

It is found that there were optimum conditions for the slits of electrode, which, however, controls the field in the interelectrode spacing, and allows sideflow waterpaths through the slits in the electrode. As a result, the generated ozone concentrations of A, B, C and D type electrode showed 2.2, 1.3, 1.5 and 3.0 ppm for 400 ml/min flowrate tap water test, and, ozone yields of 11, 13, 15 and 30 mg/kWhcm<sup>2</sup> respectively.

### I. 序論

오존은自然界에서 弗素 다음의 強力한 酸化力을 가지고 있어서 産業界의 應用이 크게 주목되고 있다. 따라서, 최근 오존 發生裝置의 開發, 그리고 오존의 새로운 領域에의 應用 및 適用 研究가 國內外에서 활발히 수행되고 있다.(1-3)

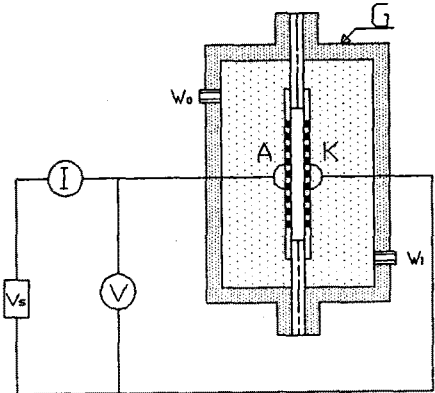
한편, 半導體 産業에서의 素子 製造工程中에서 포토 레지스트의 蝕刻時에 工程이 간단한 건식방법인 플라즈마 方式(plasma stripping)이 현재 많이 適用되어 왔다.(4) 그러나, 이 플라즈마 方式은 製造 半導體 素子の 積積도가 높아지면(예 16M DRAM급 이상) 더 얇은 酸化膜을 사용하게 되며, 따라서 포토 레지스트층에 含有된 重金屬 이온(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> 등)의 酸化膜 및 모판에의 浸透와 汚損, 高 에너지 粒子들에 의한 酸化膜의 衝突損傷, 포토 레지스트의 不均一 蝕刻性(nonuniformity of ashing), 낮은 處理速度(low ashing rate) 등의 문제점이 대두되어 있는 실정이다.(5)

이와 같은 문제점은 오존의 強力한 有機物 酸化力을 이용함으로써 容易하게 처리됨이 알려져 있으며,(6) 美國과 日本에서는 이미 오존의 強力한 酸化力을 이용한 포토 레지스트 蝕刻裝置인 ozone asher를 開發하여 販賣중에 있다.(7,8) 그러나, 이와 같은 裝置는 製造國이 戰略的인 裝置로 規制하여 國外搬出을 제한하고 있어서 國內에서의 개발이 부득이하게 요구되고 있는 실정이다.

本 研究에서는 半導體 製造 工程中에 適用할 수 있는 高純淨 및 高效率 오존 發生裝置 開發을 위한 基礎研究로서, 水分解式 平板 오존 發生裝置를 製作하고, 平板電極의 形態와 水流速度가 本試驗 오존 發生裝置의 電氣의 特性 및 오존 發生 特性에 미치는 影響을 실험적으로 檢討하였다.

### II. 實驗方法 및 裝置

그림 1은 本 研究에 使用된 平板形 오존 發生裝置와 實驗裝置 概略圖를 나타낸 것이며, 오존 發生用 陰極 및 陽極電極材料로서



A : anode electrode K : cathode electrode  
G : generator Vs : dc source  
I : current V : voltage  
W1 : water inlet W0 : water outlet

Fig.1. Schematic diagram of ozone generation cell and experimental setup.

는 스테인레스 圓形 平行平板(Stainless steel parallel plate-to-plate, 13cm diameter and 0.1mm thickness)을 사용하였다. 그리고, 특히 오존이 發生되는 陽極電極과 陰極電極의 形象을 그림 2와 같이 A 전극은 d=0mm, B 전극은 d=10.0mm, C전극은 d=5.0mm, 그리고 D 전극은 d=2.5mm의 等間隔으로 검은 부분을 蝕刻除去하여 전극면적을 變化시킴으로 陽極電極形象이 오존 發生에 미치는 影響을 檢討하였으며, 이때 그림 2의 B, C 그리고 D 電極의 電極面積은 A의 1/2로 固定設定하였다.

陽極과 陰極 平板電極間의 間隔(interelectrode spacing)은 本實驗에서는 5.0mm로 固定하였다. 使用電源은 直流만을 사용하여 供給 電流와 引加 電壓을 變數로 하였으며, 디지털 전압계(Fluke 73, USA)로 測定하였다. 實驗에 適用한 溶液으로는 水道水를 그대로 사용하였고, 특별히 溶液의 溫度를 調節하지 않았다. 出口水中에 含有된 오존량 測定에는 KI 測定法을 사용하였으며, 수도물 중에 함유하는 不純物(예: Cl<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, 기타 有機物 등)에 의한 測定誤差는 특별히 考慮하지 않았다.

### III. 實驗結果 및 考察

그림 3 및 4는 오존발생장치중을 흐르는 水道水 流量과 4종류의 전극형태에 따른 I-V 특성 및 이로부터 구한 평행판 전극간의 電氣抵抗 特性을 나타낸 것이다. 그림 3에서 보여주는 것 같이 4종류 전극 모두 직선성이 좋은 I-V 특성을 보여 주었고, 流量이 많아짐에 따라 전극간의 水流速度가 빨라져서 동일전압에서의 전류는 감소하는 경향을 보여준다. 이는 전류를 형성하는 전극간의

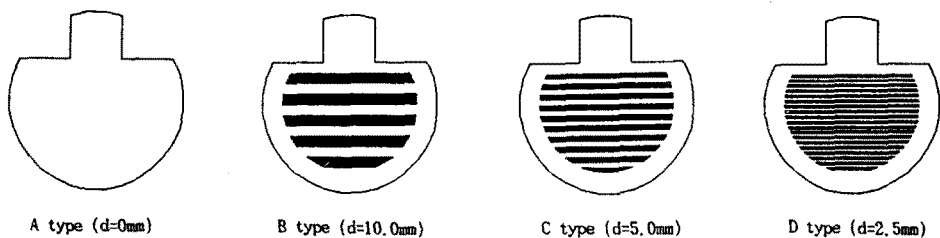


Fig. 2. Ozone generation electrode tested.

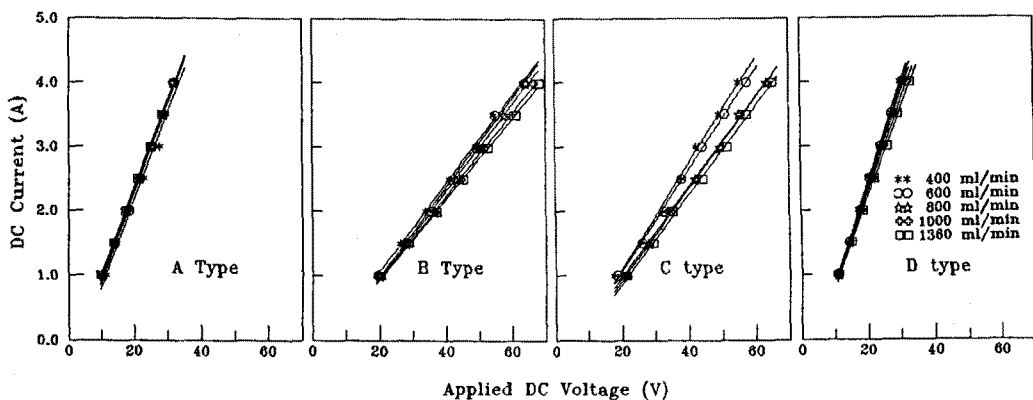


Fig. 3. I-V characteristics of 4 kinds of electrode as a function of water flow-rate through ozone generation cell.

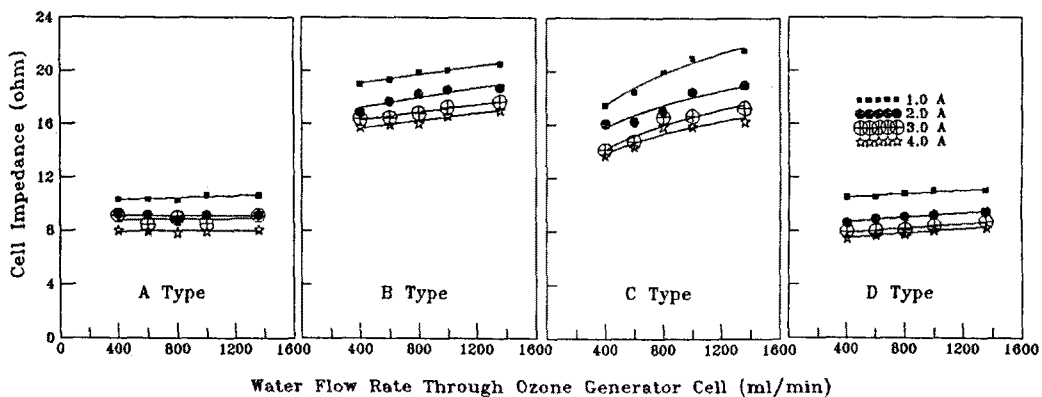


Fig. 4. Cell impedances of 4 kinds of electrode as a function of water flow-rate and current.

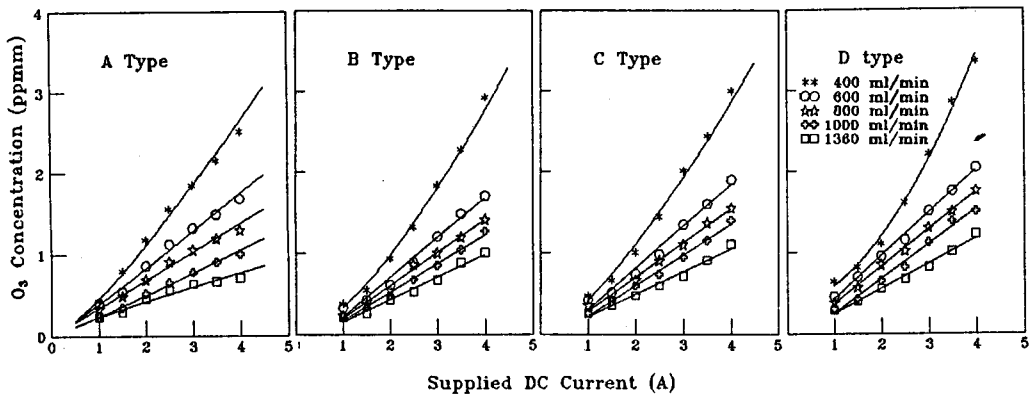


Fig. 5. Generated ozone concentrations of 4 kinds of electrode as a function of supplied dc current for different water flow rate.

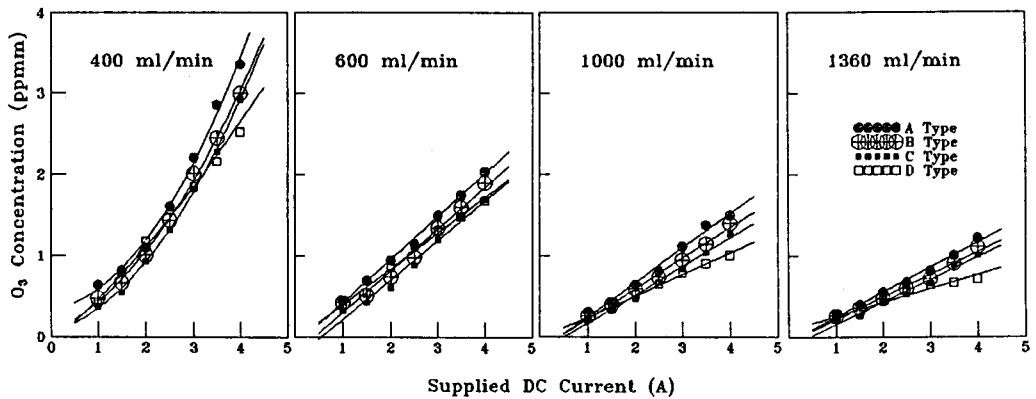


Fig. 6. Comparisons of generated ozone concentrations of 4 kinds of electrode as a function of supplied dc current for different water flow rate.

荷電粒子들의 移動距離가 水流에 의해 커지기 때문으로 사료되며, 따라서 그림 3에서 보이는 바와 같이 전극간의 전기저항은 水流速度가 클수록 커짐을 보여준다. 한편, 전극의 모양에 따라서도 I-V 특성 및 전기저항은 큰 차이를 보여 주었다.

그림 2에서 보여주는 것과 같이 B, C 그리고 D 전극의 경우는 A 전극의 電極面積의 1/2로서 다만 蝕刻해 버린 形態(즉 蝕刻幅)만의 차이가 있음에도 불구하고 그림 3의 I-V 특성과 그림 4의 저항 특성에는 큰 차이를 보여 주었다. 먼저 A 전극과 B 및 C 전극을 비교하는 경우 전극면적이 약 2배로 큰 A 전극의 전기저항이, 전극면적이 작은 B 및 C 전극의 경우의 전기저항에 비해 약 1/2의 작은 값을 가지게 되나, D 전극의 경우 전극면적은 A 전극의 약 1/2이나 전기저항은 비슷한 작은 값을 가지는 異常現象을 보여준다. 이는 5mm크기의 電極間隔에 비해 蝕刻된 電極幅이 2.5mm로 작아짐에 따라 蝕刻幅 모서리에서의 電氣線 密度를 줄여 주기 때문이라고 사료된다.

그림 5 및 6은 4종류의 전극에 대해 水流速度와 供給電流를 변수로 했을 때의 발생오존량 특성을 나타낸 것이다. 발생오존량은 공급전류값이 클수록 水流速度가 느릴수록 큰 값을 나타내었으며, 특히 발생오존량은 水流의 速度에 매우 큰 영향을 받음을 보여 주었다. 그리고 오존 발생면적은 B 및 C 전극과 같으나 電氣抵抗이 적은 D 전극의 경우, 供給電流가 2A 정도 이하로 작을때 오존발생량이 상대적으로 큰 값을 가짐을 보여준다.

그림 7 및 8은 4종류의 전극에 대한 水流速度와 供給電流를 변수로 했을때의 오존발생특성을 나타낸 것이다. 발생오존량은 소비

전력이 클수록 그리고 水流速度가 느릴수록 증가하여 큰 값을 가짐을 보여준다. 그러나, 그림 7의 A 전극의 경우는 공급전력의 증가에 따라 발생오존량의 증가가 포화하는 경향을 보여 주었다. 그리고, 그림 8에서 보듯이 同一 水流速度에서의 同一 消費電力일때 전극종류에 따른 발생 오존량의 크기順은 D전극>A전극>C전극>B전극의 순으로서 D 전극의 발생 오존량이 C나 B 전극에 비해 매우 큼을 보여준다. 그리고 A 전극의 경우는 D 전극의 면적의 2배임을 고려하여 발생오존량을 1/2로 간주한다면, D 전극의 오존발생효율은 顯著하게 큰 값을 가짐을 보여준다. 이는 오존발생공간인 양극 및 음극전극간에서의 水流速度에 영향을 받는 電流形成 荷電粒子들의 移動距離 變化, 또 물의 電氣分解作用에 의해 양극에서 발생하는 酸素가스와 음극에서 발생하는 水素가스의 浮上 通路變化에 의한 영향, 그리고 이로 말미암은 오존발생공간내의 발생오존의 存在壽命에 크게 영향하는 發熱과 冷却效果에 발생 오존량이 크게 영향을 받은 결과라고 사료된다.

이상의 결과로부터 전극면적이 적으면서도 消費電力에 비해 발생 오존 收率이 큰 D 전극 형태가 매우 有效함을 確認하였다.

#### IV. 結論

반도체 제조 공정중에 적용가능한 水分解式 平行平板 오존發生裝置를 제작하고, 평판전극의 형태와 水流速度가 본 오존발생장치의 전기적 특성 및 오존발생특성에 미치는 영향을 실험적으로 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

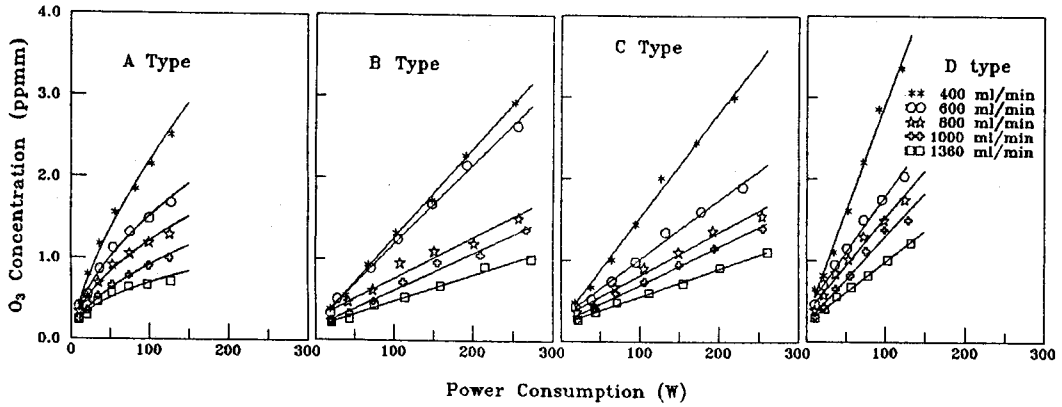


Fig.7. Generated ozone concentrations of 4 kinds of electrode as a function of power consumption for different water flow rate.

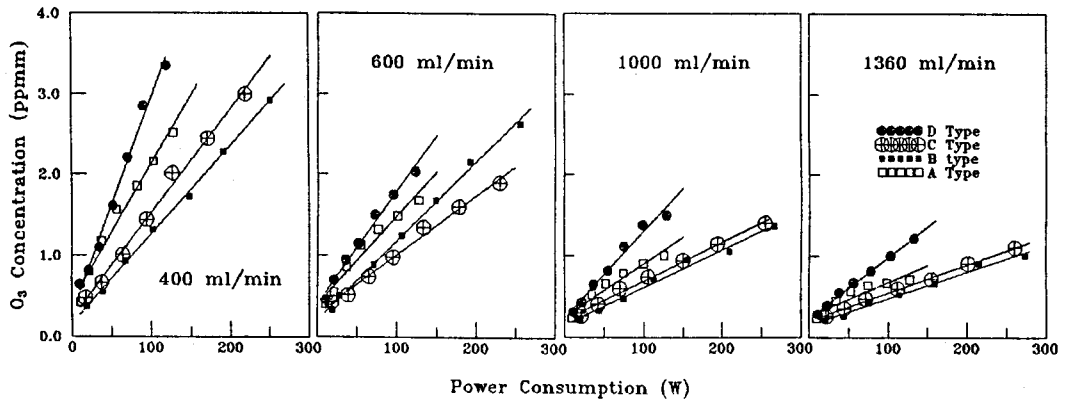


Fig.8. Comparisons of generated ozone concentrations of 4 kinds of electrode as a function of power consumption for different water flow rate.

1. 동일 오존발생장치내에서 水流速度變化가 I-V특성에 매우 큰 영향을 주었으며, 오존발생장치는 가능한한 水流速度가 낮은 상태에서 作動되어야 함을 보여 주었다.
2. 동일 전극 면적을 갖는 오존발생장치중에서 동일 水流速度에서도 전극의 形象變化에 따라 I-V 특성 및 오존발생전극간의 전기저항 특성은 현저한 차이를 보여 주었으며, 이는 전극형태에 어떤 最適條件이 있음을 보여 주었다.
3. 소비전력에 대한 오존 收率은 同一 실험조건하에서도 오존발생전극에 適定量의 水流가 電極側面으로 흘러 나올 수 있게 하면서도 電氣力線이 비교적 均等分布 될 수 있게 한 D 전극의 경우가 水流의 側面흐름이 없게 한 A전극이나 側面蝕刻幅을 크게 한 B 및 C 전극에 비해 큼을 보여 주었다.
4. 水流速度가 400ml/min이고 소비전력이 100W일때 A, B, C, D전극의 발생오존농도는 2.2, 1.3, 1.5 그리고 3.0 ppm 으로서, 단위면적 및 단위전력당, 그리고 단위시간당의 오존收率은 A, B, C, D 전극의 경우 각각 11, 13, 15, 30 mg/KWhcm<sup>2</sup>로서 D 전극형이 가장 큰 값을 나타냄을 보여주었다.

辭 謝

본 연구는 92년도 商工部 工業基盤技術開發 事業인 "半導體 오존 蝕刻裝置(Ozone asher)開發"의 연구주관기관인 (주)現代電子産業 半導體研究所의 위탁개발 연구비에 의해 수행되었다.

參考文獻

1. Jae-Duk Moon: High Efficiency Ozone Generation Using a Pyramidally Embossed Rod-to-Cylinder Electrode and a Pulse Corona Discharge, 日本靜電氣學會誌 16, 3 (1992) 224-229
2. 文 在德, 禹 貞旭, 李 大熙: 스크린印刷型오존發生裝置 日本靜電氣學會 發表 論文集 92, 21a C6 (1992) 115-118
3. U. Kogelschatz, B. Eliasson and M. Hirth: Ozone Generation from Air Discharge Physics and Reaction Mechanisms, 8th Ozone World-Congress, Zürich (1987) 1-10
4. Wayne M. Moreau: Semiconductor Lithography, CH14 Stripping of Resists, pp 779-812 (1988) Plenum Press
5. Sychiy Fang and James P. McVittie: Charging damage to gate oxides in an O<sub>2</sub> Magnetron Plasma, J. Appl. Phys. 72(10) pp 4865-4872 (1992)
6. S. J. Pearton, F. Ren, C. R. Abernathy, W. S. Hobson, and H. S. Luftman: Use of Ultraviolet/Ozone Cleaning to Remove C and O from GaAs Prior to Metalorganic Molecular Beam Epitaxy and Metalorganic Chemical Vapor Deposition, Appl. Phys. Lett. 58 (13) pp 1416-1418 (1991)
7. Hitachi UV/ozone asher, UA-5200, HITACHI, JAPAN
8. Fusion 200AC-II Asher System, Fusion Semiconductor Systems, USA