

초순수내에서의 오존의 용해도와 세정효과

한정훈 · 박진구 · 광영신*

한양대학교 금속재료공학과

*한양기공(주) 연구소

The Solubility of Ozone in Deionized Water and its Cleaning Efficiency

Jeoung-Hoon Han, Jin-Goo Park and Young-Shin Kwak*

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791

*Research and Development Division, Hanyang Technology Co., Ltd., Ansan 425-120

(1998년 2월 23일 받음, 1998년 4월 6일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구는 반도체 공정중 습식세정시 사용되는 초순수내에서의 오존의 거동과 오존이 주입된 초순수와 실리콘 웨이퍼와의 반응성에 대해 연구하였다. 초순수내 오존의 용해도는 주입되는 오존의 농도와 초순수의 온도가 낮을수록 증가하였고 주입되는 오존의 농도에 정비례하여 증가하였다. 초순수내 오존의 반감기는 초순수내 오존의 용해농도와 초순수의 온도가 낮을수록 증가함을 나타내었고 반응차수는 약 1.5로 계산되었다. 초순수의 산화환원전위 (redox potential) 값은 오존 주입시 5분 이내에 포화되어 일정한 값을 나타내었고 주입되는 오존의 농도가 증가함에 따라 약간 증가하였다. HF처리된 실리콘 웨이퍼는 오존이 2ppm 이상 용해된 초순수에서 세정하였을 때 1분 이내에 접촉각이 10° 미만의 친수성 표면을 형성하였고 piranha 세정액 (H_2SO_4 과 H_2O_2 의 혼합액)에 의해 형성된 자연산화막보다 오존이 주입된 초순수에 의해 형성된 산화막이 약간 더 두꺼움을 Spectroscopic Ellipsometer에 의해 관찰하였다. 오존의 농도가 1.5ppm에서 90초내에 계면활성제로 오염된 실리콘 웨이퍼를 piranha용액과 오존이 함유된 황산 그리고 오존이 함유된 초순수에서 세정시 오존이 함유된 초순수가 가장 탁월한 오염제거능력을 나타내었다.

Abstract The purpose of this study was to investigate the behavior of ozone in DI water and the reaction with wafers during the semiconductor wet cleaning process. The solubility of ozone in DI water was not only dependent on the temperature but also directly proportional to the input concentration of ozone. The lower the initial ozone concentration and the temperature, the longer the half-life time of ozone. The reaction order of ozone in DI water was calculated to be around 1.5. The redox potential reached a saturation value in 5min and slightly increased as the input ozone concentrations increased. The completely hydrophilic surface was created in 1min when HF etched silicon wafer was cleaned in ozonized DI water containing higher ozone concentrations than 2ppm. Spectroscopic ellipsometry measurements showed that the chemical oxide formed by ozonized DI water was measured to be thicker than that by piranha solution. The wafers contaminated with a non-ionic surfactant were more effectively cleaned in ozonized DI water than in piranha and ozonized piranha solutions.

1. 서 론

반도체 공정 중에서 1970년에 Kern에 의해 도입된 RCA 세정 공정¹⁾은 기본 구성 화학액의 변화 없이 현재의 반도체 제조 공정에 적용되고 있다. RCA 세정액은 과산화수소를 근간으로 하여 염기성과 산성의 세정액으로 분류되는데, 염기성 세정액 (RCA1; NH_4OH , H_2O_2 , H_2O 의 혼합액)은 유기 오염물을 제거하기 위해 고안되었으나 파티클 제거에 탁월한 효과를 보이고 있고 산성 세정액 (RCA2; HCl , H_2O_2 , H_2O 의 혼합액)은 천이성 금속 오염물을 제거하는데 사용되고 있다. 그 외 포토레지스터와 같은 유기오염물질을 효과적으로 제거하기 위해 황산과 과산화수소의 혼합액인 piranha 용액을 사용하고 있다. 최근에는 금속오염물질을 제거하기 위해 HF에 소량의 과산화수소를 섞어 세정액으로 사용²⁾되고 있다.

이렇게 과산화수소를 근간으로 하는 현 세정 공정이 지니고 있는 문제점들은 패턴의 미세화에 따른 세정액의 고순도화와 반도체 생산의 대량화와 웨이퍼 크기의 대형화에 따른 세정액의 사용량 증가로 인해 웨이퍼 세정비용의 증가를 들 수 있다. 또한 점진적으로 강화되고 있는 환경기준의 추세에 따라 사용된 이들 화학액의 처리비용의 증가는 습식세정 공정이 지니고 있는 단점으로 지적되고 있다. 현재 세정액 내에서 공통적으로 첨가되고 있는 과산화수소는 산화제로써 역할을 하고 있는데 이 과산화수소가 포함된 세정액을 폐수처리하기 위해서는 탈 과산화수소 공정이 필수적이다. 만약 세정액에서 과산화수소가 오존으로 대체된다면 오존은 세정액내에서 산소와 물로 분해되어 잔류하지 않기 때문에 이들 세정액의 재활용과 폐수처리가 현재보다 순도와 경제성의 측면에서 가능하게 될 것이다.

오존은 과산화수소보다 더 강력한 산화제로써 기본적인

로 과산화수소와 동일한 역할을 하며, 분해될 때 해로운 반응물을 생성하지 않는 장점을 가지고 있다. 이러한 장점으로 인해 최근 오존에 관한 연구가 반도체 분야에서 많이 진행되고 있다. 오존이 함유된 초순수의 적용은 보통 유기물을 제거하기 위해서 많이 연구되고 있다. 초순수내에 오존 주입시 초순수내의 박테리아의 제거는 물론 세정시 실리콘 웨이퍼 표면에 오염된 기름,³⁾ 계면활성제,⁴⁾ Cu⁵⁾와 같은 귀금속 제거에 매우 효과적이다. 그리고 오존이 주입된 초순수로 처리한 웨이퍼는 파티클, 유기물질의 재오염을 방지⁶⁾할 수 있고 유기오염물질인 HMDS 혹은 P/R 제거에도 뛰어난 효과^{7,8)}를 나타내고 있다. 또한 HF 처리한 웨이퍼를 세정시 다른 세정액에 비해 오존이 첨가된 초순수는 우수한 chemical oxide을 형성한다고 보고⁹⁾되고 있다.

Piranha 용액에서 과산화수소를 오존으로 대체함¹⁰⁾으로써 세정액의 재활용을 통한 세정액 비용의 감소를 기대할 수 있으며 염산이나 불산 내에 오존을 주입시킴으로써 금속 오염물질을 제거하고 세정액으로부터의 재오염을 방지^{11,12)}한다고 발표되고 있다. 이와 같이 오존은 반도체 세정공정에서 이미 활발히 이용되고 있으나 오존의 세정액내에서의 거동에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 본 연구의 목적은 습식세정시 초순수내에서의 오존의 거동을 조사하고 이를 통해 오존의 농도가 웨이퍼와의 반응성과 유기오염물질 제거능력에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 실험 장치는 그림 1에 도식적으로 나타내었다. 그림 1에서 보는 바와 같이 98% 순도의 산소를 corona 방전을 이용한 오존 발생기 (Fischer 502A)에 공급하였고 가장 높은 농도의 오존을 생성시키기 위해 산소의 유입량을 50 l/h로 고정하여 오존을 발생시켰다. 오존은 오존발생기의 공급전류를 조절함으로써 생성되는 오존의 농도를 변화시켜 테프론 튜브를 통해 석영 반응기에 공급하였다. 테프론 튜브는 오존과의 반응을 최소화하기 위해 선택되었고 액상내 오존농도 측정시 오존분석기 (Obisphere 3600)를 사용하였다. 그리고 공급되는 오존 기포들과의 상호작용에 인한 영향을 최소화하기 위해 석영반응기 안에 테프론 분리판을 설치하였다. 초순수내에서 오존을 좀더 빠르고 균일하게 용해시키기 위해서 반응기내에 Magnetic

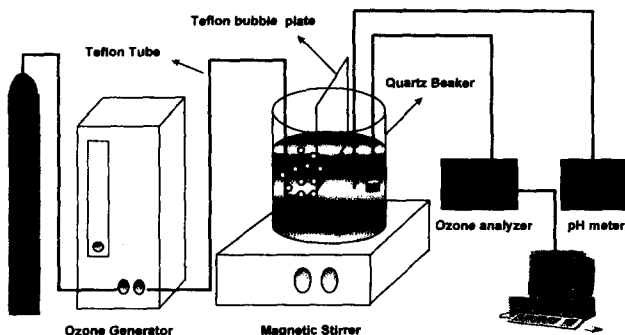


Fig. 1. schematic diagram of the experimental set-up.

bar를 회전시켜주었다.

시편은 p-type (100) 웨이퍼를 piranha용액 (H₂SO₄: H₂O₂, 4:1)으로 처리한 후 0.5vol% HF로 산화막을 제거하였다. pH와 산화환원전위 (redox potential, Eh)를 측정하기 위해서 pH측정기 (Orion 520A)를 사용하였다. 오존이 함유된 초순수와 웨이퍼의 반응성을 보기 위해 세정 후 정접촉각 측정기 (Krüss G10)를 사용하여 실리콘 표면의 접촉성을 측정하였고 초순수의 온도조절을 위하여 항온조를 사용하였다. 그리고 서로 다른 방법에 의해 형성된 산화막의 상대적인 변화를 측정하기 위해 Spectroscopic Ellipsometry (SE, Woollam, WVASE 32)를 사용하였다.

가스상에서의 오존의 농도를 측정하기 위해 potassium iodide (KI)를 이용한 시약 적정법¹³⁾과 액상 내에서의 오존농도는 시편 추출이 필요 없이 오존을 선택적으로 통과하게 하여 연속적으로 측정이 가능한 membrane를 이용하는 clark cell type¹⁴⁾의 오존분석기를 사용하여 측정하였다.

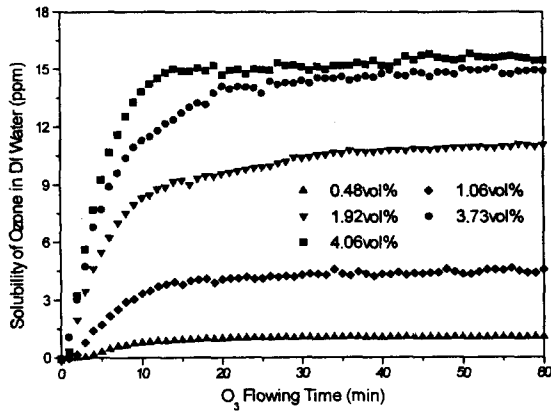
유기오염물질 제거능력 평가를 위해 Olin-Hunt Specialty Chemical에 의해 공급된 에틸렌 옥사이드 계통의 비이온성 계면활성제를 웨이퍼에 고의로 오염시킨 후 오존이 함유된 초순수, piranha 세정액 그리고 오존이 함유된 황산으로 각각 세정하여 세정능력을 접촉각을 통하여 측정·분석하였다.

3. 실험 결과

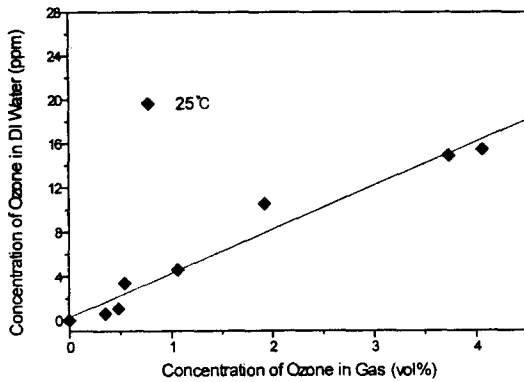
초순수내에서의 오존의 거동

초순수내에서의 오존의 용해도를 측정하기 위해서 그림 2(a)에서 나타낸 것과 같이 오존 유입농도를 변화시키면서 상온에서 초순수내 오존의 용해도를 시간의 함수로 측정하였다. 주입시켜주는 오존의 농도와는 무관하게 약 15분 후에 오존이 초순수내에서 평형을 이루는 것을 알 수 있었고 pH값이 6인 초순수내에 오존이 7ppm이 용해되었을 때는 pH가 5.8로 그리고 14ppm이 용해되었을 때는 5.1로 감소되었는데 이는 산성의 오존이 물에 용해됨으로 예상되는 현상이다. 그림 2(b)는 그림 2(a)를 주입 오존농도의 함수로 다시 그린 것으로 초순수내 오존의 용해도는 주입시켜주는 오존 가스 농도에 비례하여 직선적으로 증가함을 보여주고 있다. 이는 용질로써 작용하는 초순수내에 용매인 오존의 양이 미량이 용해되어 있으므로 오존이 초순수내에서 Henry의 거동¹⁵⁾을 하는 것으로 분석된다. 이는 오존이 H₂나 He과 같은 비극성 (non-polar) 가스의 성질을 갖는데서 기인한다.

초순수내 오존 용해도의 온도에 관한 영향을 알아보기 위해서 초순수내에 4vol%의 오존을 주입시켜주고 온도를 변화시켜가며 시간의 함수로 오존의 용해도를 측정하였다. 그림 3에서 보는 바와 같이 온도가 15°C일 때는 25ppm으로 높은 용해도를 가진 반면에 50°C일 때는 1ppm으로 온도가 증가함에 따라 용해도가 급격히 감소함을 관찰할 수 있었다. 오존이 액상내에 용해되는 driving force¹⁶⁾는 그림 4에서 보는 바와 같이 기상 내 bulk에서 오존의 분압 (P_g)과 기상과 액상 계면에서의 오존의 분압 (P_A)의 차이에 의해서



(a)



(b)

Fig. 2. The change of ozone solubility in D.I. water as a function of (a) time and (b) input ozone concentrations at room temperature.

발생한다. 이상 기체 법칙에 따르면 액상 내의 온도가 증가할 때 액상 계면에서의 오존의 분압이 증가하여 수온이 증가함에 따라 driving force는 감소하게 된다. 더불어 초순수 내의 온도가 증가함에 따라 오존의 self-decomposition 속도는 커지게 된다. 즉, 오존의 용해도는 수온이 증가함에 따라 driving force의 감소와 self-decomposition의 속도의 증가에 의해 감소하는 것으로 추정된다. 또한 오존이 초순수내에서 포화에 이르는 시간이 온도가 감소함에 따라 증가함을 알 수 있었는데 40°C에서는 약 4분이 소요되었으나 15°C에서는 15분 이상이 소요되었다. 일반적으로 반응속도는 가스상내에서의 확산에 의해 결정되는 것이 아니라 액상내의 확산에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다. 따라서 온도가 증가할수록 액상내에서의 오존의 확산 계수가 증가하여 포화되는 시간이 짧아지는 것으로 추정된다. 결과적으로 초순수내 오존의 용해도는 주입시켜주는 오존의 농도가 높을수록, 초순수의 온도는 낮을수록 증가함을 알 수 있었다.

초순수내에 오존의 안정성을 측정해 보기 위해서 오존의 농도가 일정하게 유지된 후 오존 공급을 중지하고 오존의 농도 변화를 측정하였다. 그림 5는 초순수내에 용해되어있는 오존의 반감기를 온도의 함수로 나타낸 것이다. 20, 50°C

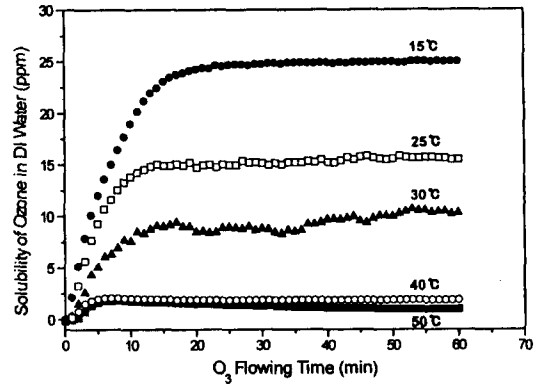


Fig. 3. The change of ozone solubilities in DI water as a function of time at different temperatures.

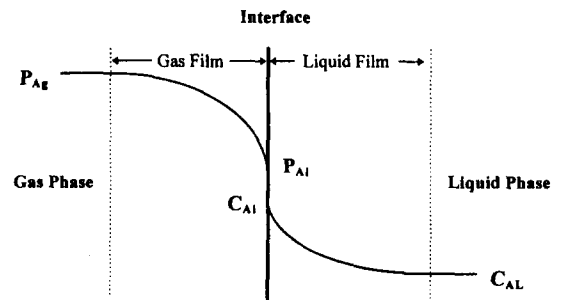


Fig. 4. A schematic diagram of mass transfer between gas and liquid phases, where P_{Ag}=partial pressure of A in gas phase, P_{Ai}=partial pressure of A at the interface between gas and liquid phases, C_{Ai}=concentration of A in the bulk liquid phase.

에서 측정된 오존의 용해도는 각각 20.5, 1ppm이었고 이들의 반감기는 각각 94, 7분이었다. 온도가 감소할수록 오존의 용해도는 급격히 증가하였고 오존의 분해 속도는 급격히 감소하여 반감기가 증가함을 나타내었다. 반면에 초순수 내의 온도가 증가할수록 반감기는 급격히 감소함을 나타내었다. 이것은 오존이 저온보다 고온에서 더욱 쉽게 산소로 분해가 일어나기 때문이다. 초순수내에서 오존의 거동을 오존의 반응상수 (reaction constant)와 반응차수 (reaction order)와의 관계^{17,18)}는 다음과 같다.

$$-\frac{dC_n}{dt} = kC_n^m \quad (1)$$

식 (1)에 log를 취하면,

$$\log\left(-\frac{dC_n}{dt}\right) = \log k + m \log C_n \quad (2)$$

O₃의 농도는 초기농도로 normalize시켜 C_n=C/C₀으로 표시하였다. 여기서, C₀는 초기오존농도 [mol/ℓ]를 나타내고, C는 t초가 지난 후의 오존농도 [mol/ℓ]를 나타낸다. 그리고 k는 반응상수 [(mol/ℓ)^{-0.5}·s⁻¹]를 나타낸다. 식 (2)를 이용하여 실험치를 대입하여 그래프를 도시하여 보면 기울기가 반응차수 m값이 되고 y절편이 반응계수 k값이 된다. 그림 6에서 보는 바와 같이 오존이 초순수내에 4.5ppm이상 용해되어 있을 때 반응차수는 1.5정도의 값을 갖고 4.5ppm이하일 때는 용해도가 감소할수록 반응

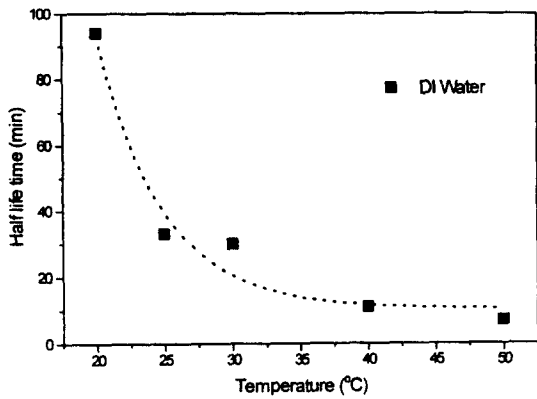


Fig. 5. The change of the half-life time in DI water as a function of temperature.

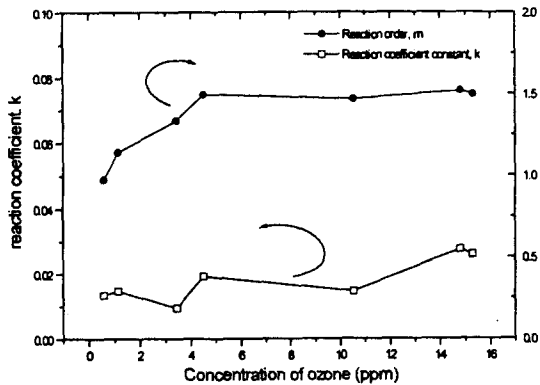


Fig. 6. The change of reaction orders and reaction coefficient constants in DI water as a function of initial dissolved ozone concentrations.

차수는 감소함을 나타내었다. 반응상수는 초순수내 오존의 농도가 증가할수록 점차적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 결과적으로, 초순수내에서의 오존의 반감기는 초기 오존농도가 높을수록 그리고 초순수내의 온도가 낮을수록 점점 길어짐을 측정할 수 있었다.

웨이퍼와의 반응성

오존이 함유된 초순수의 산화력을 알아보기 위해서 초순수내의 오존의 농도를 변화시켜가며 용액의 산화력과 환원력의 척도인 산화환원전위값의 변화를 측정하였다. 그림 7

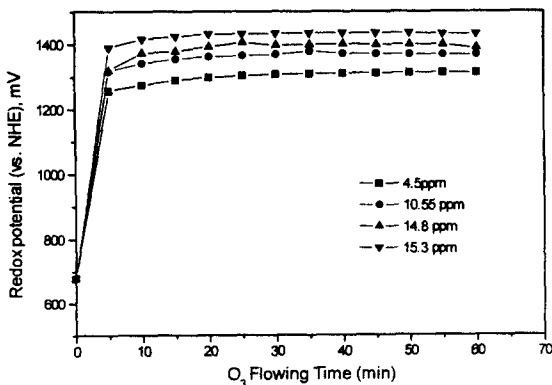


Fig. 7. The change of oxidation/reduction potentials as a function of time in DI water with different ozone solubilities.

에서는 보여주는 것과 같이 초순수내에 오존을 주입한 후 5분 이내에 Eh값이 급격히 증가하여 포화 값을 가지며 일정하게 유지되었다. 포화된 Eh값은 오존농도가 증가함에 따라 증가하였는데 오존의 포화된 농도가 4.5ppm에서 15.3ppm으로 증가함에 따라 Eh값은 1312mV에서 1431mV로 증가하였다. RCA1용액 (NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:5)에서 측정된 Eh값이 350 mV임을 고려할 때 오존이 첨가된 초순수수의 Eh값은 3배 이상 큼을 알 수 있었다.

오존의 산화력을 측정하기 위해 0.5vol% HF로 처리하여 산화막이 없는 표면 (oxide-free surface)을 갖는 실리콘 웨이퍼를 준비한 후에 0.34ppm부터 22.8ppm의 오존이 함유된 초순수내에 10sec, 1min, 5min, 10min동안 처리한 후 웨이퍼의 산화정도를 접촉각 측정을 통해 분석하였다. 측정해 본 결과 그림 8에서 보는 바와 같이 초순수내에 오존의 농도가 2ppm이상 함유시 1분 이내에 10° 미만의 친수성 표면을 나타내었고 오존의 농도가 0.34ppm이 함유된 초순수일 경우 10분 정도가 지난 후 10° 미만의 친수성 표면을 얻을 수 있었다. 오존이 함유된 초순수와 piranha 세정액으로 처리한 실리콘 웨이퍼의 자연 산화막의 차이를 분석하기 위해서 SE로 이들 표면을 분석하였다. ε₂값은 서로 다른 세정액에 의해 형성된 산화막의 상대적인 변화를 나타내어준다. 그림 9는 HF로 처리한 웨이퍼, piranha 세정액과 오존이 함유된 초순수로 10분 동안 처리한 실리콘 웨이퍼를 각각 SE를 사용하여 측정된 ε₂값의 변화를 나타

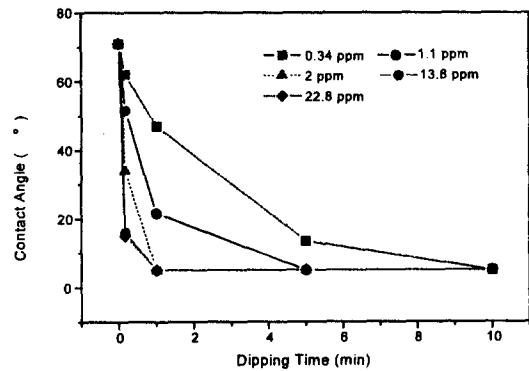


Fig. 8. The change of contact angles as a function of the treatment time in DI water with different ozone concentrations.

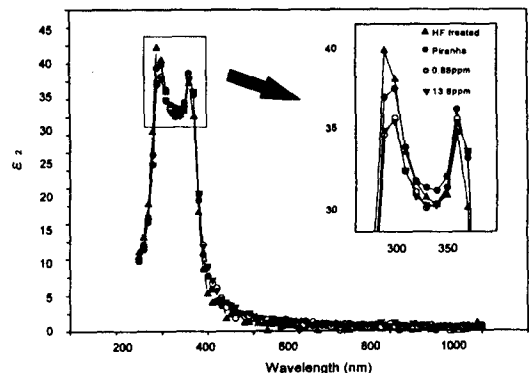


Fig. 9. The change of ε₂ values for Si (100) surfaces treated with HF, piranha and ozonized DI water for 10min.

낸 것이다. HF 처리한 시편의 ϵ_2 peak값은 40이다. 이 값은 거의 이상적인 시편¹⁹⁾ (ϵ_2 peak ~48)보다 상대적으로 낮은 값이다. 이 낮은 값은 HF 용액의 에칭에 의한 영향과 SE 측정을 하는 동안 형성된 자연 산화막의 영향때문인 것으로 추정된다. Piranha 세정액으로 처리한 것보다 오존이 함유된 초순수로 처리한 시편의 ϵ_2 peak값이 조금 더 감소함을 나타내었다. 이것은 오존이 함유된 초순수로 처리한 실리콘 웨이퍼가 piranha 세정액보다 더 두꺼운 산화막이 형성되었음을 예상할 수 있어 두께를 fitting을 한 결과 오존이 함유된 초순수로 처리한 실리콘 웨이퍼가 2~3Å이 더 두껍게 측정되었다.

유기물 제거능력 평가

유기오염물 제거시험을 위해 200ppm, 1000ppm의 계면활성제를 초순수내에 첨가한 후 웨이퍼를 오염시켰을 때 200ppm을 첨가한 용액을 이용하여 웨이퍼를 오염시켰을 때에는 단지 초순수로 세척시에도 계면활성제의 제거가 가능하였고 1000ppm의 유기물을 오염시켰을 때는 초순수로 는 제거가 안됨을 알 수 있었다. 그래서 유기오염물 제거에 가장 적합한 오존의 농도를 찾기 위해서 1000ppm의 계면활성제를 초순수내에 첨가하여 고의적으로 웨이퍼를 오염시켜서 오존이 첨가된 초순수의 세정능력을 평가하였다. 초순수내의 오존의 농도는 0.2ppm부터 점차적으로 높여가며 유기오염물 제거능력을 실험하였다. 그림 10에서 보는 바와 같이 유기물로 오염된 웨이퍼를 초순수로 세척한 후 HF

처리시 접촉각이 50°로 거의 변화하지 않았다. 이것은 유기오염물질이 단순한 초순수 처리만으로는 제거되지 않았음을 나타내어 주는 것이다. 오염된 웨이퍼를 0.2~0.9ppm의 오존이 함유된 초순수로 세정한 후 0.5vol% HF로 세정한 경우 측정된 접촉각들은 오염되지 않은 웨이퍼의 초기접촉각(71°)에 미치지 못하였다. 반면에 1.5ppm이상의 오존이 용해된 초순수로 오염된 웨이퍼를 세정한 후 HF 처리시 약 90초이상 세정시 실리콘의 초기접촉각과 같은 값을 얻었다. 즉, 초순수내 1.5ppm이하의 오존 함유 시 웨이퍼 표면위의 유기오염물을 완전히 제거하지 못하였고 1.5ppm이상 함유시 완전히 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

다른 세정액과 오존이 함유된 초순수의 세정능력을 평가하기 위해서 유기 오염물 제거능력이 뛰어난 것으로 알려져 있는 piranha용액 ($H_2SO_4:H_2O_2=4:1$)과 상온에서 오존을 용해시킨 황산용액 ($H_2SO_4:H_2O=1:4$)을 사용하여 측정하였다. 그림 11에서 나타난 바와 같이 1.5ppm이 용해된 초순수로 처리한 웨이퍼의 경우는 유기오염물질이 제거되어 초기접촉각을 나타내었으나 다른 세정액들은 접촉각이 초기접촉각에 이르지 못하였다. 즉, 다른 세정액들은 유기오염물질인 계면활성제를 완전히 제거하지 못함을 알 수 있었다.

4. 결 론

초순수내의 오존의 용해도는 주입시켜주는 농도에 의해 직선적으로 증가하는 Henry의 거동을 하였다. 또한 초순수내의 오존의 용해도는 수온이 낮아짐에 따라 증가하였다. 오존의 반감기는 초기오존의 농도와 초순수의 온도에 크게 의존하였으며 초기오존의 농도와 수온이 낮을수록 오존의 초순수내에서의 반감기는 크게 증가하였다. 그리고 초순수내 오존의 반응차수 (reaction order)는 오존의 농도가 증가할수록 증가하였고 오존의 농도가 4.5ppm이상일 때는 약 1.5의 일정한 값을 가졌다. 초순수내의 산화환원전위값은 오존 주입시 5분 이내에 포화 값을 가짐을 알 수 있었고 주입시켜주는 오존의 농도가 증가함에 따라 약간 증가하였다. 초순수내 오존이 2ppm 이상 함유시 1분 이내에 실리콘 웨이퍼 표면은 친수성 표면을 형성하였고 2ppm이하일 때는 오존의 농도가 감소할수록 친수성 표면에 도달하는 시간이 증가함을 나타내었다. 그리고 오존이 함유된 초순수로 처리시 piranha 세정액에 의해 형성된 자연산화막보다 더 두꺼운 산화막이 형성됨을 측정하였다. 유기오염물질인 계면활성제에 대한 세정효과는 초순수내에 오존의 농도가 증가할수록 향상되었고 기존의 세정액인 piranha 용액보다 오존이 용해된 초순수가 계면활성제를 제거하는데 더 뛰어난 결과를 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. W. Kern and J.D. Puotinen, RCA Rev., 31, 187 (1970)
2. Y. Fukazawa, K. Sanpei and T. Nakajima, Proceeding of the Semiconductor International Symposium

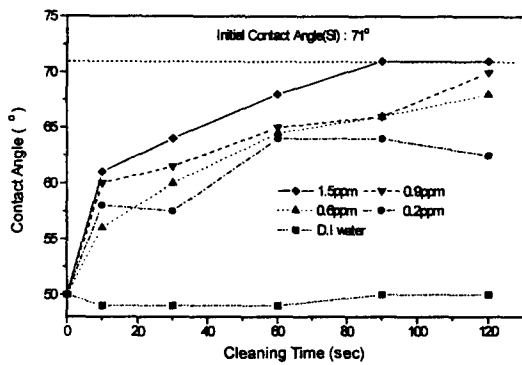


Fig. 10. The removal efficiency of a surfactant as a function of treatment time in DI water with different ozone concentrations.

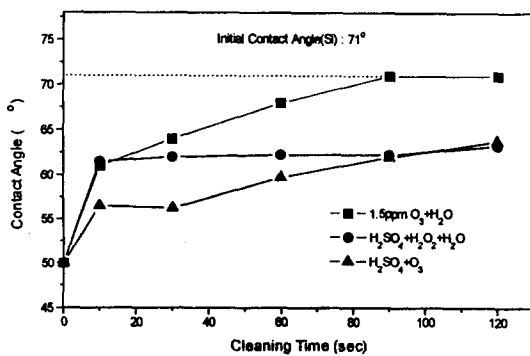


Fig. 11. The removal efficiency of a nonionic surfactant on silicon surfaces as a function of the treatment time in different cleaning solutions.

- on Ultra-Clean Processing of Silicon Surface, M. Heyns, M. Meuris and P. Mertens, Acco Leuven Publisher, 267 (1994)
3. T. Ohmi, T. Isagawa, M. Kogure and T. Imaoka, J. Electrochem. Soc., **140** (3), 804 (1993)
 4. T. Ohmi, T. Isagawa, T. Imaoka and I. Sugiyama, J. Electrochem. Soc., **139** (11), 3336 (1992)
 5. J.D. Joo, J.S. Kim, H. Morita and T. Ohmi, Extended Abstracts of the Electrochem. Soc., The 1997 Joint International Meeting, Paris, Vol. 97-2, 2174, September 1-3 (1997)
 6. S.L. Nelson, Extended Abstracts of the Electrochem. Soc., The 1997 Joint International Meeting, Paris, Vol. 97-2, 2203, September 1-3 (1997)
 7. C. Kenens, S.D. Gendt, D.M. Knotter, L. M. Lowenstein, M. Meuris, W. Vandervost and M. M. Heyns, Extended Abstracts of the Electrochem. Soc., The 1997 Joint International Meeting, Paris, Vol. 97-2, 2169, September 1-3 (1997)
 8. R.R. Matthews, United State Patent, **5464480** (1995)
 9. J.G. Park, Jpn. J. Appl. Phys., **36** (9), 5416 (1997)
 10. J. Wei and S. Verhaverbeke, Extended Abstracts of the Electrochem. Soc., The 1997 Joint International Meeting, Paris, Vol. 97-2, 2184, September 1-3 (1997)
 11. F. Tardif, T. Lardin, P. Boelen, I. Kashkoush and P. Novak, Extended Abstracts of the Electrochem. Soc., The 1997 Joint International Meeting, Paris, Vol. 97-2, 2135, September 1-3 (1997)
 12. Y. Fukazawa and K. Miyazaki, Extended Abstracts of the Electrochem. Soc., The 1997 Joint International Meeting, Paris, Vol. 97-2, 2176, September 1-3 (1997)
 13. A.R. David and R.B. Deborah, Ozone in Water Treatment, Lewis Publishers, 1991
 14. J.M. Hale and D. Parreaux, Technical Note of Obisphere Laboratories, Geneva, Switzerland, 1990
 15. J.E. Brady and J.R. Holum, Fundamentals of Chemistry, Wiley Publishers, 1988
 16. J.A. Wesselingh and R. Krishna, Mass Transfer, Ellis Horwood Publishers, West Susseex, England, 1990
 17. J.J. More, Chemical Metallurgy, Butterworth & Co Publishers, 1981
 18. P.W. Mertens, M. Baeyans, G. Moyaerts, R. Vos, S.D. Gendt, R.D. Waele, M. Knotter, M. Meuris and M.M. Heyns, Extended Abstracts of the Electrochem. Soc., The 1997 Joint International Meeting, Paris, Vol. 97-2, 2148, September 1-3 (1997)
 19. K. Kobayashi, H. Unno, H. Takizawa and S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., **35**, 5925 (1996)