



반도체 제조 설비용 전해 연마된 STS316L 용접강관의 표면 성질 - 전해 조건과 표면 성상의 관계를 중심으로 -

김기호^{a*}, 조보연^b

^a충북대학교 신소재공학과, ^b발렉스코리아(주)

Surface Properties of Electrolytic-Polished 316L Stainless Steel Welding Tube for Semi-Conductor Fab. -As the Relation of Electrolysis Conditions with Surface Characteristics-

Kiho Kim^{a*}, Boyeon Cho^b

^aDepartment of New Materials Eng., Chungbuk National University, Cheungju, 361-763 Korea

^bValexkorea Co. Ltd., Ansong 451-830, Korea

(Received October 11, 2007 ; accepted February 23, 2008)

Abstract

316L stainless steel welding tube was electrolytically polished and the inner surface characteristics of the tube were tested. Electro-polishing variables such as current, voltage, concentration of electrolyte and electro-polishing time were changed to seek for optimum condition. These makes a optimum conditions for the electro-polishing as 4000 A, 9 V, 1.7 specific gravity of electrolyte, and 30 minute of electro-polishing time. It makes the surface roughness as $Ra < 0.25 \mu m$. XPS test resulted as the ratio of CrO/FeO equals or more to 3/1. AES test resulted as the thickness of CrO film of 38Å. DTA test resulted as the tube did not react with N₂, H₂, and O₂ gas below 1073K. As summarize above results, the electro-polished 316L stainless steel welding tube satisfied the conditions to apply as a pipeline for semi-conductor production facility and clean room.

Keywords: 316L stainless steel welding tube, Electro-polishing, XPS, AES, Surface roughness, Pipeline, Semi-conductor production, Clean room

1. 서 론

세계적으로 IT 산업의 활성화로 인하여 반도체 및 LCD 제조공장의 증설로 인하여 관련된 설비 및 장비 성장률은 크게 증가하고 있으며 이에 따라서 생산 라인에 사용되는 각종 Seamless Electro Polishing Tube & Pipe의 수요도 크게 성장할 것으로 전망된다. 이러한 용도의 Tube & Pipe는 고정정, 고순도의 것이 요구되고 있으며, 이를 위하여 종래에는 Seamless Electro-Polishing Tube(이하 'EP 강관'이라 함)만을 사용하였으나 그 제조 단가가 비

싸므로 점진적으로 용접강관으로 대체하여 사용하고 있으며, 국내의 경우에도 대체 사용이 이루어지고 있는 실정이다.

용접강관이 반도체, LCD 산업에 적용되기 위해서는 기본적으로 Seamless EP 강관과 동일한 수준의 품질을 갖추어야 하며, 이를 위해서는 용접부와 전해 연마된 내부표면의 품질이 관건이라 할 수 있겠다. 즉, 전해 연마 후 Surface Roughness의 품질 수준은 모든 내면(Bead부 포함)에 대해서 $Ra < 0.25 \mu m$ 이하가 보증되어야 하며, 또한 EP 후 내부 식성에 대한 평가기준으로 Cr Oxide layer의 구성비가 CrO:FeO=3:1 이상되어야 한다. 그밖에도 Tube & Pipe 내부의 Moisture가 1.2 ppm 이하,

*Corresponding author. E-mail : kimkh@cbu.ac.kr

0.1 μm 이상되는 Particle의 수가 ft³당 5개 이하, Oil Content는 0.01 mg/ft² 이하이어야 한다.

전해 연마에 관한 연구는 예전부터 해왔으며 초기에는 주로 인쇄판의 제조 등 전해 부식¹⁻⁴⁾으로 시작되었다. Inoue⁴⁾, Hilsop⁵⁾는 동판의 전해 부식에 관하여, Kawao⁶⁾는 알루미늄 판의 전해 부식에 관하여, Sanz⁷⁾는 전해 연마 시 금속의 용해 속도에 대하여 발표하였다. Gaben 등⁸⁾은 316L강의 부동태 피막의 전자구조의 전기화학적 천이에 대하여 연구하였으며, Remasubramanian 등⁹⁾은 부동태 피막의 cyclic voltammetry 거동과 AES 분석에 의한 연구 내용을 발표하였다.

본 연구는 전해 연마된 316L 용접강관의 전해 연마 조건과 내부 표면의 성상에 관한 내용으로, 주로 반도체 제조 설비에 적용가능성을 탐색하는데 중점을 두어 실험한 내용을 발표하는 것이다.

2. 실험

본 실험에 사용된 316L강은 포항종합제철(주)의 코일을 이용하여 국내 S제강회사에서 만든 Φ200 mm×6 m의 강관을 이용하였다. 316L강의 일반적 조성은 표 1과 같다. 한편 시편의 표면 조도(Ra)는 모재부 및 용접 비드 부분에서 각각 0.37~0.39 μm 범위에 있었다.

전해 조건과 산화 피막 형성의 관계에 대한 내용은 황산과 인산의 체적비 6:4의 혼합산인 전해액에서 시편을 양극으로 하여 직류 전류를 흘려주면 양극의 표면은 용해되면서 발생하는 다량의 산소와 결합하여 산화피막이 생기는 것이다. 이때 전류는 불룩한 부분을 통하여 흐르려는 성질이 있어 불룩한 부분이 우선적으로 용해되며, 용해 생성물은 오목한 부분에 모이게 되어 용액의 pH는 높아져 전류는 잘 흐르지 않게 되고 전체적으로 표면은 전해 연마작용에 의해 평탄하게 되는 것이다. 적용된 전해 조건은 전압 7~9 V에서 3000~4000 A의 전류로

15~30분의 전해시간을 적용하였다. 전해액은 비중 1.5~1.75의 황산과 인산의 체적비 6:4인 혼합산을 사용하였다.

전해 조건 변화에 따른 표면 상태 변화를 측정하는 내용으로, XPS/AES 분석은 영국 ESCALAB 210모델을 이용한 Cr: Fe의 비 및 CrO: FeO의 비율 및 크롬 산화물량의 깊이 분석 분석하였으며, 전해 연마에 의한 비금속 개재물의 노출 상태는 일본 Hitachi사의 S-2500C 모델로 SEM으로 촬영하여 평가하였다. 본 연구의 시편은 관형(tube type)이므로 각 분석은 원주 방향으로 60도 간격으로 6회 측정하여 상하 좌우의 변화를 알아보았다. 표면 조도는 미국 R.T.H 사의 Form Talysurf Series2 모델로 Stylus Type Roughness Tester로 측정하였다. 반도체 공정에서 사용하는 가스와의 반응성 여부를 조사하기 위하여 시차 열분석을 미국 TA instrument사의 TA4100모델과 독일 Netzsch사의 407모델로 질소, 산소 및 수소 분위기 중에서 800°C까지 온도를 상승시키면서 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전해 연마

전해 연마 상태는 전류, 전압, 전해 시간, 전해액의 종류 및 농도, 온도 등 전해 조건에 따라서 변하게 된다. 본 연구에서는 전류와 전압, 전해시간, 전해액의 비중에 따라서 전해 연마된 관 내부 표면의 조도가 어떻게 변화하는지 알아보았으며, 이와 같은 전해 연마의 조건 확립을 위한 예비실험 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2에서 알 수 있는 바와 같이 전압이 높고 전류가 증가할수록 전해 연마 시간이 길어질수록 전해액 비중이 클 때 전해 연마가 잘되어 표면 조도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 전류 4000 A, 전압 9 V, 해액 비중 1.7 전해 연마 시간 30분의 조건으로 전해 연마를 하였다.

Table 1. Composition of 316L stainless steel

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
wt.%	0.019	0.57	0.69	0.025	0.003	12.24	17.69	2.20	balance

Table 2. Conditions of electro-polishing and resulted surface roughness

Current (A)	3000	3000	3500	3500	4000	4000
Voltage (V)	7	9	7	9	7	9
Time (min.)	15	30	15	30	15	30
Specific gravity of electrolyte	1.5	1.7	1.5	1.7	1.5	1.7
Surface roughness (Ra: μm)	0.24	0.23	0.15	0.14	0.15	0.07

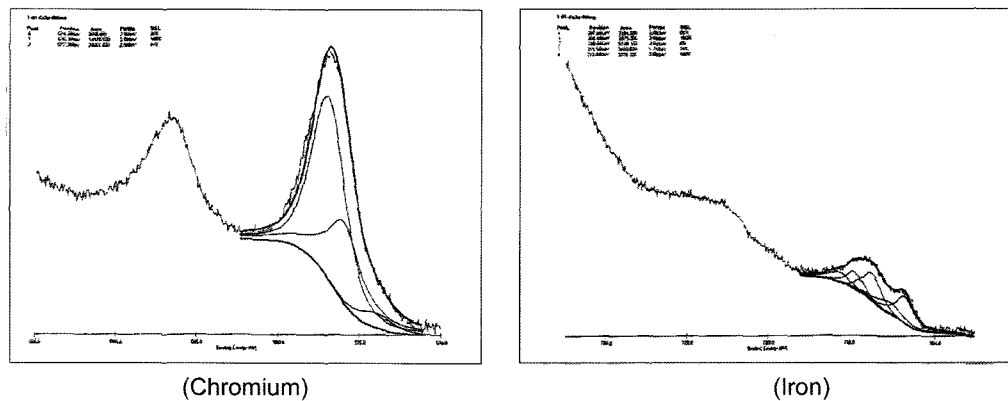


Fig. 1. Example of XPS result of electro-polished 316L stainless steel welding tube.

Table 3. Composition of the inner surface of electro-polished 316L welding tube calculated by the XPS results

Test point	Cr	Fe	Cr/Fe	CrO	FeO	CrO/FeO
60	28624.15	9433.35	3.03	28312.61	5161.99	5.48
120	68371.26	23580.79	2.90	43613.41	13693.05	3.19
180	45902.36	23985.66	1.91	45215.66	134735.75	3.29
240	60060.57	23332.46	2.57	58732.32	10092.60	5.82
300	45007.25	24761.29	1.82	44189.32	13616.70	3.25
360	77787.61	25013.48	3.11	51654.56	12160.12	4.25

3.2 XPS 분석

XPS 분석은 상하 좌우의 차이 여부를 조사하기 위하여 원주 방향으로 60도 간격을 두고 6회 측정하였다. XPS 측정 결과의 예를 그림 1에 나타내었으며 이로부터 계산된 크롬, 철, 크롬산화물, 철 산화물의 면적 및 비율을 표 3에 나타내었다.

표 3의 결과에서 알 수 있듯이 Cr:Fe의 비율은 1.5:1 이상으로 Cr이 많은 것으로 나타났으며, CrO:FeO의 비율도 3:1 이상으로 CrO가 많은 것으로 나타났다. 이것은 초기 316L강의 조성에서 고찰해 볼 때 전해 연마 과정에서 철은 양극 산화되어 전해액 중에 용해해 들어가지만 크롬은 잔류하거나 산화 피막으로 남아있어 부동태 피막을 형성하기 때문인 것으로 판단된다. 이와 같은 결과로서 CrO:FeO의 비율이 3:1 이상이 되어야 한다는 반도체 제조 설비용 관으로서의 규격을 만족할 수 있었다.

3.3 AES(Auger Electron Spectroscopy) 분석

AES분석은 316L강의 각 원소에 대하여 관 내부 표면으로부터 깊이 방향으로 분석을 하여줌으로서 산화 피막의 두께를 알 수 있는 측정방법으로, 산화피막이 어느 정도 이상의 두께를 가져야 내구성이 보장될 수 있다. 본 연구 결과 얻어진 316L강관 내부 표면의 AES 분석 결과를 그림 2에 나타내었다.

그림 2로부터 알 수 있듯이 크롬 산화물의 두

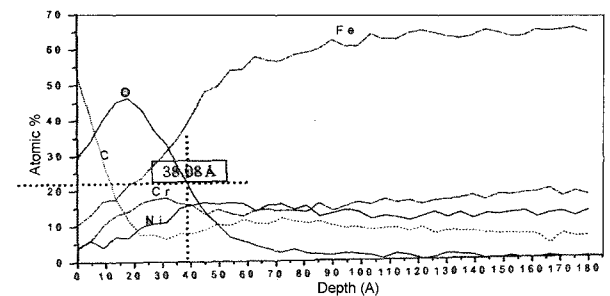


Fig. 2. Auger electron spectroscopy of electro-polished 316L welding tube.

께는 약 38Å로 이는 반도체 설비에 사용 조건인 >25Å을 만족하는 것을 알 수 있다.

3.4 SEM 및 표면 조도 분석

SEM 촬영은 전해 연마된 316L 강관의 표면 상태 관찰 및 비금속 개재물의 크기 및 수량을 알아보기 위한 것이다. X3500의 배율로 촬영된 전해 연마된 관 내부 표면 사진을 그림 3에 나타내었다.

그림 3에서 알 수 있듯이 표면의 개재물로 보이는 점은 없었으며, 이것은 반도체 공장설비에서의 사용조건인 $1\text{ea}/\text{ft}^2 (\geq 0.1\ \mu\text{m})$ 를 만족하고 있다.

한편, 전해 연마된 316L 용접 강관을 반도체 공정 설비에 적용하기 위해서는 내부 표면의 조도가 $Ra < 0.25\ \mu\text{m}$ 이하가 되어야 한다. 본 연구에서 사용된 강관 내부의 표면 조도는 모재부 및 용접 비

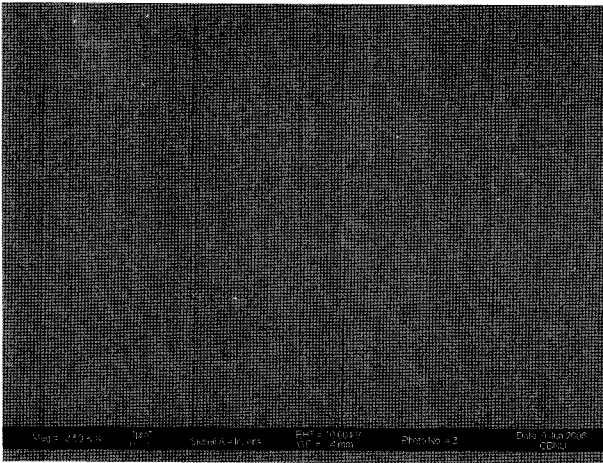


Fig. 3. Photograph of the inner surface of electro-polished 316L welding tube.

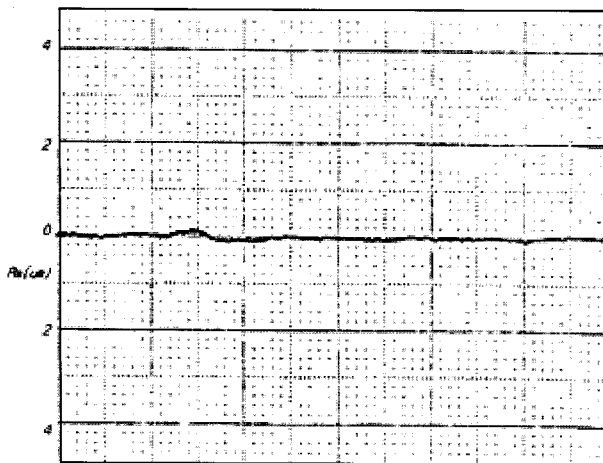


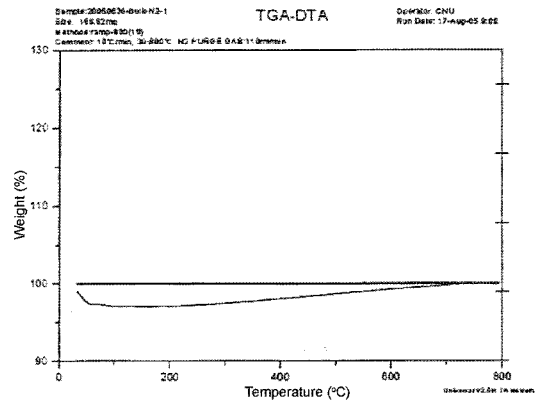
Fig. 4. Example of Surface roughness test of the inner surface of electro-polished 316L welding tube.

드 부분에서 각각 0.37~0.39 μm 범위에 있었다. 그러나 위의 전해 연마 후 측정된 표면 조도는 각각 0.12 μm 와 0.1 μm 의 값을 나타내었으며, 이는 반도체 제조공장 설비기준인 $Ra < 0.25 \mu\text{m}$ 에 적합한 범위 내에 있었다. 그림 4는 Stylus Type Roughness Tester로 측정된 표면 조도 결과의 한 가지 예를 나타낸다.

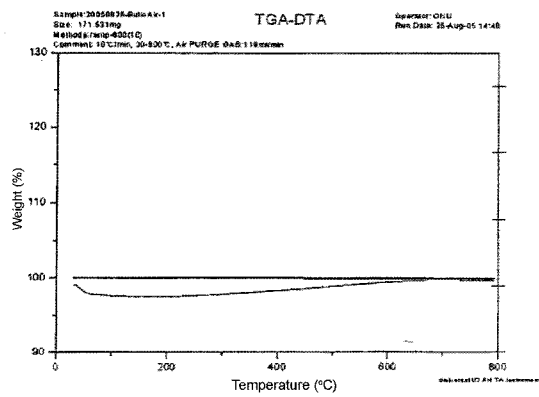
3.5 사용 가스와의 반응성

전해 연마된 용접강관 내부가 반도체 제조 공정에서 사용되는 가스와의 반응여부를 알아보기 위하여 질소, 산소 및 수소 가스 분위기 중에서 온도 800°C까지 상승시키면서 시차 열분석을 2회 반복하여, 질소 분위기(a), 산소 분위기(b) 및 수소 분위기(c) 중에서 실험한 결과를 그림 5에 나타내었다.

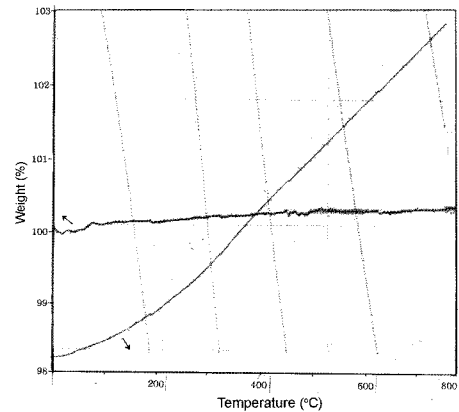
각각의 그림에서 알 수 있는 바와 같이 800°C까지 발열 혹은 흡열의 열적인 반응이 없었으며, 중



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. DTA result in nitrogen (a), oxygen (b), and hydrogen (c) atmosphere for electro-polished 316L welding tube.

량 변화도 거의 감지할 수 없는 것을 알 수 있었고, 수소 분위기는 별도의 수소 분위기에서 실험할 수 있는 장치를 사용하였으므로 조금 다른 모양을 나타내지만 중량의 변화가 거의 없는 것으로 보아 반응성이 없는 것으로 판단할 수 있었다.

4. 결 론

316L스테인리스 용접강관을 전해 연마할 때 전해조

건 변화에 따른 내부 표면의 성상을 조사하여 다음의 결과를 얻었다. 전류 4000 A, 전압 9 V, 전해액 비중 1.7 전해 연마 시간 30분의 조건으로 전해 연마한 범위 내에서 전압, 전류 값이 클수록, 전해액의 농도가 높을수록, 전해 시간이 길어질수록 관 내부 표면의 조도는 낮아졌다. 최적 전해연마 조건으로 4000 A, 9 V, 전해액 비중 1.7, 전해 연마 시간 30분을 적용했을 때 관 내부 표면 조도는 $Ra < 0.07 \mu m$ 이하의 값을 얻을 수 있었다. 위의 전해 연마 조건으로 전해 연마한 관 내부 표면을 XPS 시험한 결과 $CrO/FeO = 3:1$ 이상이었고, AES 시험결과 CrO 산화피막의 두께는 약 38 \AA 이었다. 용접강관을 질소, 수소 및 산소 분위기에서 온도 $800^\circ C$ 까지 가열하여 시차열분석을 하였으나 아무런 반응도 일어나지 않았다.

이상의 얻어진 결과로서 전해 연마된 316L스테인리스 용접강관을 반도체 제조공장설비나 클린룸의 파이프라인에 충분히 적용할 수 있음을 알았다.

후 기

이 연구는 2006년 중소기업청의 ‘중소기업 기술 혁신 개발사업’ 지원과 ‘2006학년도 충북대학교 학술연구지원사업’에 의하여 연구되었음을 밝힙니다.

참고문헌

1. 長野昌隆, 電氣化學, 55 (1933) 115.
2. 長野昌隆, 電氣化學, 3 (1935) 6.
3. 笠松 勇, 印刷情報, 3 (1959) 20.
4. 井上英一, 印刷雜誌, 8 (1955) 40.
5. W. J. C. Hilsop, Process Eng. Month, (1934) 5.
6. 川悟正一, 印刷雜誌, 7 (1962) 22.
7. M. Sanz, Metal Progress, 141 (1954) 141.
8. F. Gaben, B. Vuillemin, R. Oltra, J. Electrochem. Soc., 151 (2004) B595.
9. N. Remasubramanian, N. Precocanin, R. D. Davidson, J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 793.