

## 실리콘 웨이퍼 에칭공정으로부터 發生된 廢酸을 利用한 스테인리스 스틸의 酸洗舉動 研究<sup>†</sup>

金珉奭<sup>·†</sup>·安鍾寬·金洪仁\*·金柱燁\*\*·安在禹\*\*\*

韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部, \*韓國科學技術聯合大學院大學校 資源循環工學專攻  
\*\*大一開發株式會社 附設技術研究所, \*\*\*大振大學校 新素材工學科

## Pickling of oxidized 304 Stainless Steel using Waste Acids from Etching Process of Silicon Wafer<sup>†</sup>

Min-seuk Kim, <sup>†</sup>Jong-gwan Ahn, Hong-in Kim\*, Ju-yup Kim\*\* and Jae-Woo Ahn\*\*\*

*Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources*

*\*University of Science and Technology*

*\*\*Daeil Company Development R&D Center*

*\*\*\*Department of Advanced Material Engineering, Daejin University*

### 요 약

실리콘 웨이퍼 에칭공정에서 발생하는 폐산을 스테인리스 스틸 산세공정에서 재활용하고자 이를 이용한 산세 거동을 조사하였다. 폐산 원액은 19.6 g/L<sup>-1</sup>의 실리콘을 함유한 불산, 질산 및 초산의 혼산이었으며, 침전법에 의한 실리콘 제거 전후 폐산들을 이용하여 304 스테인리스 스틸 표면 산화막의 제거 시 측정된 open circuit potential(OCP) 변화 거동은 매우 상이하였다. 폐산 원액을 사용한 경우에는 OCP가 높고 연속적인 변화를 보이는데 비하여 실리콘 제거 공정에서 얻어진 용액의 경우에는 불연속적인 OCP 변화와 전위요동현상이 나타났다. 이러한 거동의 차이는 표면 부동태막의 형성 및 제거와 공식이 발생하는 정도의 차이에 기인하는 것으로 생각되며, 실리콘 제거 공정에서 산도가 낮아진 폐산에서 산화막 제거속도가 높고 공식발생이 현저하였다. 산세 후 시료의 표면 광택도에 가장 큰 영향을 주는 것은 산세 온도였으며, 산세온도가 높아질수록 표면 광택도는 감소하였다. 동일 산세 조건에서는 폐산 원액을 사용한 경우가 실리콘을 제거공정으로부터 얻어진 용액을 사용한 경우보다 광택도가 높았다.

**주제어** : 폐산, 재활용, 스테인리스 스틸, 산세, 광택도

### Abstract

Pickling of oxidized 304 stainless steel has been investigated using rotating disk electrode in waste acid solutions generated from the etching process of silicon wafer in order to recycle them. The waste acid solution contained acetic, nitric, hydrofluoric acids, and silicon of 19.6 g/L<sup>-1</sup>. Electrochemical behavior during the pickling was distinctively different between the original and silicon-removed acid solutions. Open circuit potential was continuously changed in the original solution, while it was discontinuously changed and fluctuated in the silicon-removed solution. Fast and abrupt removal of surface oxide layer with severe pitting was observed in the silicon-removed solution. It was found that solution temperature had the most influential effect on glossiness. Surface glossiness after pickling was decreased with solution temperature. At the same condition, the glossiness was higher in the original solution than in the silicon-removed solution.

**Key words** : waste acid solution, recycling, stainless steel, pickling, glossiness

<sup>†</sup> 2007년 9월 18일 접수, 2008년 1월 31일 수리

<sup>\*</sup> E-mail: dran@kigam.re.kr

## 1. 서 론

국내의 반도체 및 LCD 산업이 급성장함에 따라 에칭 및 세정 공정에서 발생하는 폐액의 양은 급속도로 증가하는 추세에 있다. 이러한 산업에서는 불산, 질산 및 질산, 불산, 초산의 혼합액 등이 사용되며, 이에 따라 발생하는 폐산도 이들을 다량 함유하고 있다. 특히 본 연구에서 재활용하고자 하는 대상인 불산을 함유한 폐혼산은 국내에서 연간 약 12,000 톤 정도가 반도체 공정에서 발생하고 있다<sup>1)</sup>.

한편 질산과 불산을 함유한 혼산은 스테인리스강의 산세공정에서도 다량 소모되며, 국내에서 연간 약 4000 톤 정도의 폐산이 발생한다<sup>1)</sup>. 스테인리스강은 내식성이 우수하여 일반 탄소강 및 알루미늄과 비교하여 코팅, 도장과 같은 방청 처리가 필요 없고 강도, 내열성 등도 뛰어나다. 스테인리스강의 높은 내식성은 12% 이상 함유된 크롬에 의해 자연적으로 강 표면에 형성된 치밀한 보호피막에 기인한다. 스테인리스강의 제조 시 단조, 열간 압연, 열처리 등과 같은 열적 가공이 가해져 강 표면에 산화물 층이 생성되는데, 이를 제거하는 산세는 스케일 제거뿐만 아니라 부동태화의 목적도 가지고 있어 내식성을 부여하는 측면도 있다. 스테인리스강의 산세 시 사용되는 불산은 침식성이 강하여 스케일 제거에는 우수한 성능을 발휘하지만 공식의 위험이 있고 강 표면의 평활성을 저해하는 경향이 크기 때문에 질산을 사용한다. 불산에 질산을 혼합하여 혼산을 사용하는 경우에는 질산이 강력한 산화력으로 일정한 산화 피막을 형성

시켜 줌으로서 불산에 의한 공식을 막고 미려한 표면을 부여하는 역할을 한다<sup>2)</sup>.

실리콘 폐에칭액은 농도는 다소 높지만 스테인리스강의 산세처리에 사용되는 혼산의 질산과 불산 성분을 모두 포함하고 있다. 따라서 본 연구에서는 반도체 실리콘 에칭공정에서 발생한 불산, 질산, 초산의 폐혼산을 스테인리스 제조공정 산세액으로 재활용하기 위한 적용 가능성 여부를 살펴보고자 하였다. 특히 본 연구에서는 폐산 원액을 최소한의 처리만으로 산세액으로 활용가능한지 알아보려고 하였으며, 이를 위해 폐산 원액과 실리콘 제거공정만을 거친 경우의 산세거동 비교를 통하여 산세 특성에 미치는 질산 및 불산 농도, 산세온도, 산세시간 등의 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법

Fig. 1은 실험의 순서를 나타낸 것이다. 본 연구에서 사용된 산세 실험액은 A사로부터 나온 실리콘 웨이퍼 폐에칭 원액(용액 SA)과 이로부터 일부성분을 제거한 처리용액(용액 SB) 두 가지로 각각의 성분 조성을 Table 1에 나타내었다. 불산의 농도는 폐산 내 플루오르의 농도를 측정하여 불산의 농도로 표기한 것이며, 실제 해리 상태의 불산 농도와는 차이가 있을 수 있다. 폐에칭액 내의 실리콘을 제거하고 동시에 용액 내 산 농도를 낮추기 위하여  $2 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{KNO}_3$  용액을 1:1 부피비로 첨가하여  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  침전을 발생시켰다. 침전물을 여과 제거한 후 여액은 용액 내 성분의 농도를 조사하고

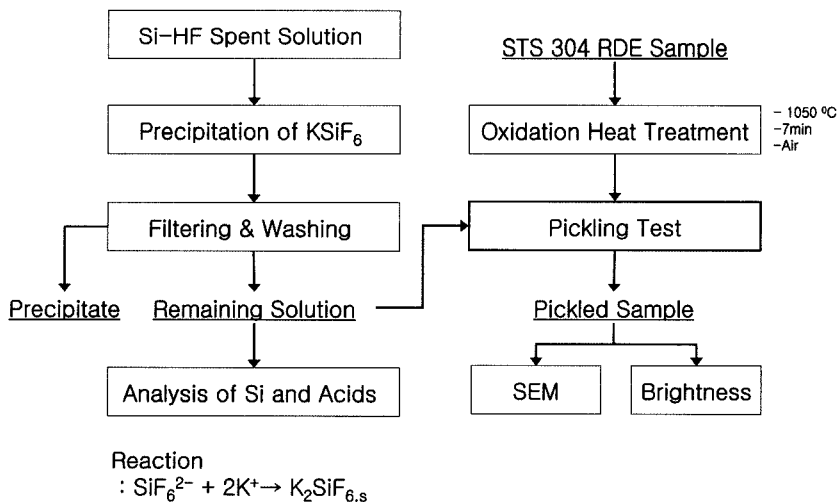
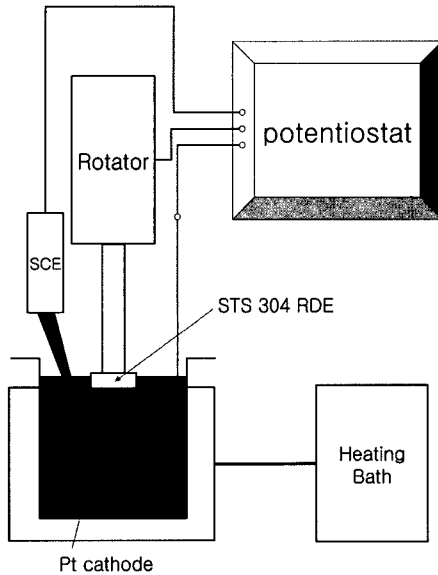


Fig. 1. Experimental flow.

**Table 1.** Chemical compositions of spent acid (type SA) and Si-removed acid(type SB).

	Content (g/L)			
	HNO <sub>3</sub>	F	HCOOH	Si
Type SA	443.6	117.8	278.2	19.6
Type SB	187.8	8.7	119.4	0.78

**Fig. 2.** Experimental apparatus.

폐산 원액과의 산세 비교 실험용으로 사용하였다. 폐에칭액을 사용하여 스테인리스 스틸의 산세 시 일어나는 표면 산화막의 제거에 따른 전기화학적 거동 변화를 조사하고자 디스크 형상의 회전전극(RDE, Rotating Disk Electrode)을 제작, 사용하였다. 304 스테인리스 스틸로 제작된 회전전극은 노출면적 1 cm<sup>2</sup>의 전극부분이 PTFE holder에 삽입된 형태이다. 표면 연마, 세척, 열처리를 통하여 표면에 산화스케일이 형성된 산세 테스트용 시편을 준비하였다. 표면연마 시에는 사포를 사용하여 #200, 400, 800, 1200번까지 연마한 후 1 μm 알루미나 분말로 미세연마를 실시하였다. 연마가 끝난 시편은 알코올과 증류수 초음파 세척을 거쳐 1050°C에서 7분간 열처리하여 표면 산화막을 생성시켰다.

Fig. 2는 본 연구에서 사용된 산세실험용 장치를 나타낸 것이다. 전기화학실험을 위한 potentiostat (PAR 273A)와 시료표면에 대하여 용액의 흐름이 존재하는 산세과정을 모사하기 위한 RDE 시스템 (PAR 616) 그리고 제어용 컴퓨터 및 전기화학 실험용 셀로 구성되어

**Table 2.** Composition of 304 stainless steel sample.

Element	Fe	Cr	Ni	Mo
Content (%)	base	18.2	15.3	0.3

**Table 3.** 3 factors 2 level factorial design.

Factor	Level		Numerical transformation	
	1	2	1	2
A. HNO <sub>3</sub> con. (mol/L)	2.9	7.0	-1	1
B. Temp. (°C)	25	50	-1	1
C. Time (ks)	5	10	-1	1

있다. 전기화학 실험에는 스테인리스 스틸 RDE 시료를 작업전극(working electrode), 나선형 백금선을 대전극(counter electrode), 그리고 포화칼로멜 전극(SCE)을 참고전극(reference electrode)으로 하는 3-electrode system을 사용하였으며, 실험용 셀은 불산에 안정한 PTFE 재질을 사용하여 제작하였다. 용액의 온도는 20~80°C의 범위에서 자동온도조절기가 달린 물중탕 장치를 이용하여 일정하게 유지하였다. RDE의 회전속도는 300 rpm으로 고정하였으며, Open-Circuit Potential (OCP) 상태에서 산세 시 발생하는 전극전위를 측정하여 산세거동을 조사하였다. 또한 질산 용액에서의 304 스테인리스 스틸의 분극 거동을 조사하여 폐산에서의 산세거동 해석에 활용하였다. 특히 3인자 2수준의 실험계획법(DOE)을 적용하여 용액 온도, 산세시간 및 폐산 내 실리콘과 산 성분 제거유무에 따른 표면 광택도 변화를 조사하여 인자들의 광택도에 대한 영향력을 정량적으로 파악하고자 하였으며, 실험계획은 Table 3과 같다. 산세 실험이 끝난 시료는 증류수로 세척한 후 건조하여 주사전자현미경(SEM, JEOL, JSM6380L)을 사용하여 표면형상을 관찰하였고 표면광택도 측정기(Micro-Tri-Gloss, BYK-Gardener GmbH)를 사용하여 표면 광택도를 측정하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

일반적으로 스테인리스 스틸은 일반탄소강과 저합금강들에 비해 표면에 수십 Å두께의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 부동태 피막을 형성함으로써 부식성 환경에 대한 저항성이 매우 강한 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>. 본 연구에서 사용된 304는 Cr 함량이 18% 이상인 고내식성을 나타내는 종류이다. Table 2는 본 실험에서 사용한 시료의 금속성분 함량을

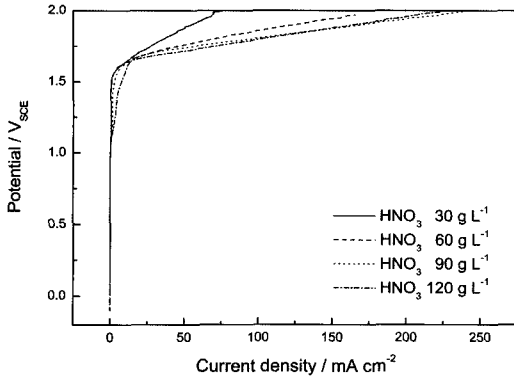


Fig. 3. Anodic polarization curve of 304 stainless steel in acid solutions with various  $\text{HNO}_3$  concentrations at  $20^\circ\text{C}$ .

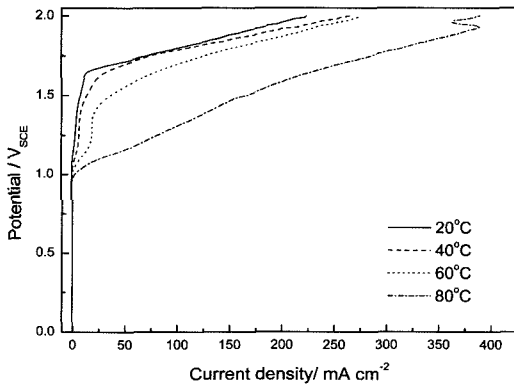


Fig. 4. Anodic polarization curve of 304 stainless steel in  $120 \text{ g L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  solution at various temperatures.

분석한 결과로 Cr이 18.2% 함유된 304임을 나타내고 있다. Fig. 3과 4는 질산의 농도와 온도에 따른 304 스테인리스 스틸의 분극거동을 나타낸 것이다. 질산의 농도가  $30 \text{ g L}^{-1}$ 로부터  $120 \text{ g L}^{-1}$ 로 높아짐에 따라 OCP는  $0.136 \text{ V}$ 에서  $-0.04 \text{ V}$  낮아졌다. 양극분극이 시작되어도 낮은 전위에서는 산화전류가 관찰되지 않았으며, 이는 질산에 의한 표면 부동태화에 의한 것으로 생각된다. 전극의 전위가  $1 \text{ V}$ 로 높아짐에 따라 산소발생에 의한 것으로 생각되는 산화전류가 관찰되었고  $1.6 \text{ V}$ 부터 스테인리스 전극의 부식에 따른 것으로 생각되는 산화전류의 급격한 증가가 관찰되었다. 이는 질산의 농도가  $30 \text{ g L}^{-1}$ 에서  $60 \text{ g L}^{-1}$ 로 증가함에 따라 급격히 증가하였으나  $60 \text{ g L}^{-1}$  이상에서는 산의 농도가 증가하여도 부식에 의한 산화 전류의 크기 증가에는 현저한 영향을 주지 않았다. 본 실험에서 관찰된 산화 전류는



Fig. 5. SEM image of heat treated sample at  $1050^\circ\text{C}$ .

모두 과부동태영역에서의 나타났다. 이는 부동태 산화 피막이 존재하지 않는 경우와는 달리 이미 생성된 산화 피막이 파괴되는 영역에서 발생하는 부식거동임을 의미한다. Fig. 4는  $120 \text{ g L}^{-1}$  질산 용액에서 온도에 따른 분극거동을 나타낸 것이다. 온도가 높아짐에 따라 부식 전위의 저하와 두드러진 산화 전류의 증가가 관찰되었다. 온도가  $20^\circ\text{C}$ 에서  $60^\circ\text{C}$ 로 증가함에 따라 산화전류가 관찰되는 부식이 발생하는 전위는  $1.65 \text{ V}$ 에서  $1.42 \text{ V}$ 로 낮아졌다. 또한, 산소발생에 의한 산화전류를 제외하고 비교할 때  $1.75 \text{ V}$ 에서의 산화전류 크기는 약  $70 \text{ mA cm}^{-2}$ 에서  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ 로 증가하였다. 이는 질산의 농도보다는 용액 온도증가가 부동태 파괴를 용이하게 하고 부식 속도를 효과적으로 높임을 의미한다.

Fig. 5는 고온 열처리에 의해 표면 산화막이 생성된 스테인리스 스틸 회전전극의 SEM 관찰 사진이다. 열처리 후에는 표면에 흑갈색의 산화스케일이 형성되었으며, 전체적으로 균일하지 않은 다공성의 표면 산화막이 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 용액 SA를 사용하여 상온에서 산세를 실시하며 OCP를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 산세 거동은 크게 세 영역으로 나눌 수 있으며, 산세초기 전극전위의 급격한 상승 후 둔화되는 영역 I을 지나 완만한 전위감소가 발생하는 영역 II, 그리고 전위 감소 기울기가 한 번 더 감소하여 매우 완만하게 감소하는 영역 III이 나타난다. 산세 시 측정된 전위가 증가했다가 감소하는 것은 표면에 형성된 산화물이 제거와 더불어 표면 부동태 막의 용해 후 기지 금속 성분의 용해가 뒤따르는 것으로 생각된다. 특히 전위의 연속적인 변화 거동은 표면의 상태가 비교적 순차적으로 변해 감을 의미한다. Fig. 7은 Fig. 6에 표시된 산세 경과시간에 따른

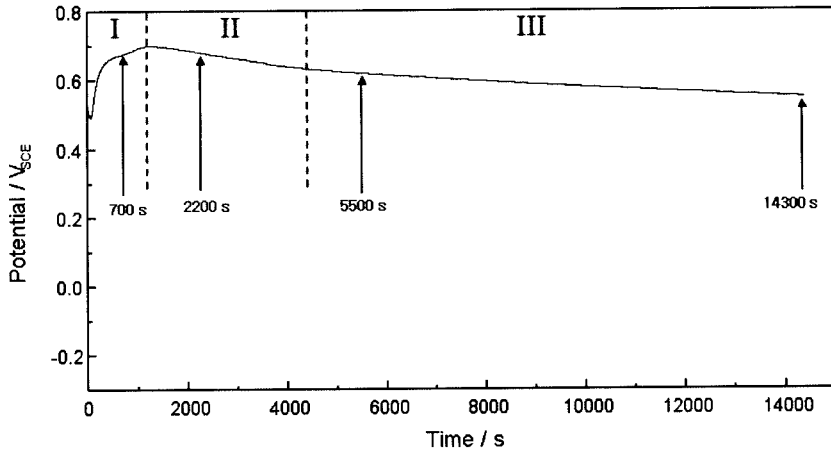


Fig. 6. Potential vs. time in spent etching solution at 25°C and 300 rpm.

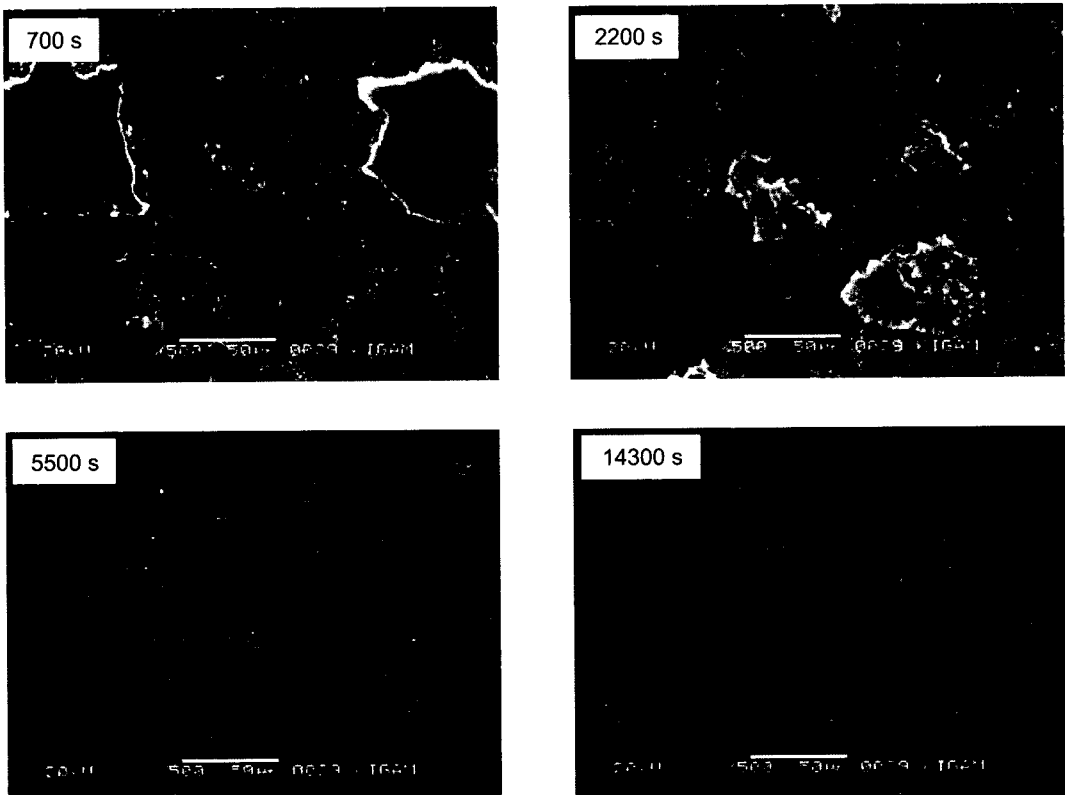


Fig. 7. SEM images of sample surface etched in spent etching solution at 25°C and 300 rpm.

시료의 표면의 SEM 관찰 사진이다. 산세 시 영역 I에서 전극의 전위가 급격히 증가한 후 완만해진 700초 지점에서 얻어진 시료의 표면은 산화스케일로 보이는 것들과 용해의 정도가 부분별로 차이 나는 기지금속면

들이 관찰되었다. 전극전위가 정점을 지난 후 감소하는 영역 II의 2200초 지점에서는 표면 산화층이 대부분 제거된 것으로 보이며 영역 III의 5500초 지점에서는 금속기지가 비균일하게 용해되었다. 전위의 감소가 매우

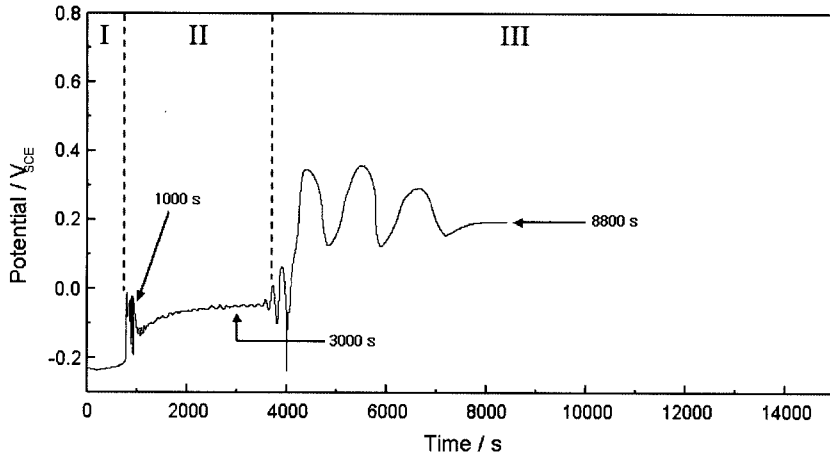


Fig. 8. Potential vs. time in Si-removed spent etching solution at 25°C and 300 rpm.

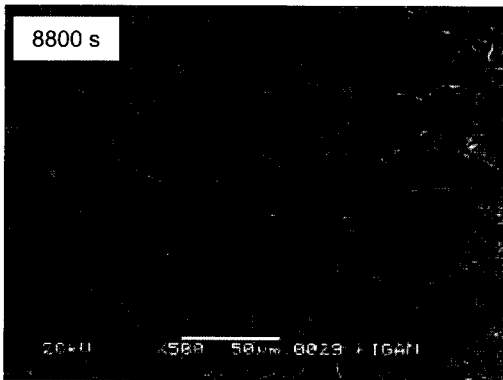
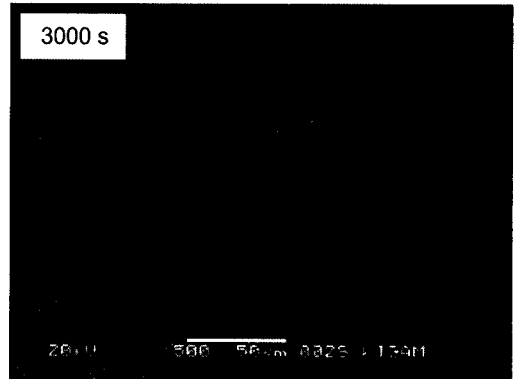
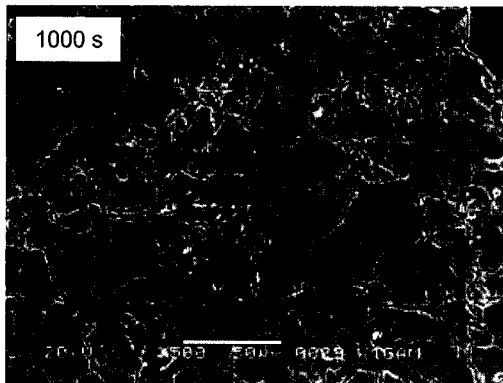


Fig. 9. SEM images of sample surface etched in Si-removed spent etching solution at 25°C and 300 rpm.

완만하게 진행된 후인 14300초 지점에서는 금속기지가 전체적으로 균일하게 용해된 것으로 보이지만 입계를 따라 과용해가 보이고 전체적으로 약간의 공식(pitting)

이 발생하였다.

Fig. 8은 용액 SB를 사용하여 상온에서 산세를 실시한 결과를 나타낸 것이다. 폐에칭 원액을 사용한 Fig.

6에서와는 매우 다른 거동을 나타내었는데, 산세 초기인 영역 I에서 전극전위의 변화가 거의 없이 유지되는 구간이 나타나고 1000초 부근에서 갑작스런 전위 요동이 발생한 뒤 좀 더 높은 전위에서 유지되는 구간인 영역 II가 3500초 정도까지 지속되었다. 이후 전위의 오르내림이 극심해지는 변동구간을 지나 8300초 이후부터 다시 일정한 전극전위를 나타내는 영역 III가 나타났다. 페이칭 원액을 사용한 경우와 비교했을 때 가장 큰 차이점은 전위의 초기의 불연속적인 변화와 후기의 진폭이 큰 전위변동이 나타난 것이다. 전위가 불연속적으로 변하는 것은 전극의 표면 물성이 급작스럽게 변했음을 의미한다. 이는 용해 시 표면 산화물 또는 부동태층의 생성/파괴가 매우 동적으로 진행되는 것에 기인하는 것으로 예상되나, 명확한 해석을 위해서는 좀더 구체적인 실험적 근거가 필요한 것으로 생각된다. Fig. 9는 Fig. 8에 표시된 각 시간들에서 얻어진 산세 시료의 표면 SEM 관찰 사진이다. 첫 번째 전극전위 변동이 발생한 직후인 1000초 경과 시 SEM 관찰 사진은 Fig. 8에서 5500초 경과 시 얻어진 결과와 유사하며, 이는 페이칭액 원액의 경우에 비하여 표면 산화층이 제거가 좀더 동시적이고 급작스러운 방식을 통해 빨리 일어남을 의미한다. 이후 전극 전위가 초기에 비해 높게 유지되는 영역 II에서는 Fig. 8의 마지막 단계인 14300초 경과 시의 표면 형상과 유사하였다. 이후 매우 큰 전위 변동 구간을 거쳐 얻어진 영역 III의 8800초 경과 시의 표면에는 공식이 현저하게 발생하였다. 영역 III에서의 진폭이 큰 전위변동은 이러한 공식 형성과 관련이 있는 것으로 생각된다. 페이칭액 원액에 비하여 실리콘과 산성분의 일부가 제거된 용액을 사용하였을 때는 산세반응이 매우 빠르고 급작스러운 변화와 함께 진행되었으며, 최종적으로 공식 형성이 매우 활발하였다.

이상의 결과로부터 용액 SA에 비하여 용액 SB는 산세 속도는 매우 빠르나 공식이나 입계의 과도한 침식의 발생이 높아짐을 알 수 있었다. 용액 SA와 SB 모두 표면 용해가 진행되는 OCP가 질산 용액에서 표면 용해가 일어나는 부식 전위보다 낮은 값을 나타내었으며, 이는 폐산에서 표면 용해 반응을 유발하는 성분이 질산보다는 불산임을 의미한다. Fig. 7에서 초기의 급격한 OCP의 증가는 질산에 의해 형성된 부동태막에 의한 것으로 생각되며, 0.7 V를 경계로 점차 낮아지는데 이는 폐산에 함유된 불산에 의한 표면 용해에 기인하는 것으로 보인다. Fig. 3의 분극 거동 결과로부터 알 수 있듯이 질산의 농도 변화는 시료의 부식전위에 큰 영향을 주지

못하였고 불산에 의한 침식이 Fig. 3의 경우보다 낮은 전위에서 발생하는 Fig. 8의 결과가 이를 뒷받침한다. 일반적으로 스테인리스 스틸의 산세공정에서 질산과 불산으로 이루어진 혼산을 사용할 경우 각 산의 역할이 다르다. 불산은 침식성이 커서 스케일뿐만 아니라 소지 금속을 용해하여 표면을 거칠게 하고 질산은 스틸 표면의 부동태화를 촉진하여 과도한 침식을 방지하는 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>. 불소는 용액에 Si 이온이 존재할 경우  $\text{SiF}_6^{2-}$ 의 형태로 착화합물을 만들어 존재하는 것으로 알려져 있으며<sup>4)</sup>, 실험에 사용된 두 용액의 실리콘 함유량으로부터 착화합물을 형성하지 않은 유리 불산의 농도는 SA와 SB 각각 착화물을 형성하는 데 필요한  $79.55 \text{ g L}^{-1}$ ,  $3.2 \text{ g L}^{-1}$ 를 제외한  $38.3 \text{ g L}^{-1}$ ,  $5.5 \text{ g L}^{-1}$ 로 예상할 수 있다. 이로부터 계산된 두 용액 SA와 SB의 질산과 유리 불산의 몰 비는 각각 3.7:1과 10.8:1 이었다. 질산과 불산을 사용한 산세공정에서 질산의 비율이 높아지면 질산의 표면 부동태층 형성 작용으로 산세속도는 떨어지나 표면 광택도는 증가하는 것으로 알려져 있다. 불산의 비율이 높아질 때는 이와 반대로 산세속도는 빨라지나 표면 광택도가 낮아진다. 이러한 일반적인 산세 거동에 근거한다면 질산의 비율이 낮은 SA용액에서 산세속도가 빠르고 공식이 심할 것으로 예상되나, 실제 실험결과는 SB 용액에서 산세속도가 빠르고 공식이 심한 것으로 나타났다. 이러한 거동은 폐산을 사용할 경우에는 산세 시 질산과 불산의 비율보다는 표면 부동태층의 형성에 영향을 주는 질산 농도의 과도한 차이에서 기인한 것으로 생각된다. 이는 질산 농도가 높은 SA 용액을 사용한 Fig. 6의 안정적이고 높은 OCP와 Fig. 8의 질산 농도가 낮은 SB 용액의 낮은 안정되지 못한 OCP의 두 경우의 비교로부터 보다

Table 4. Factorial design and experimental results

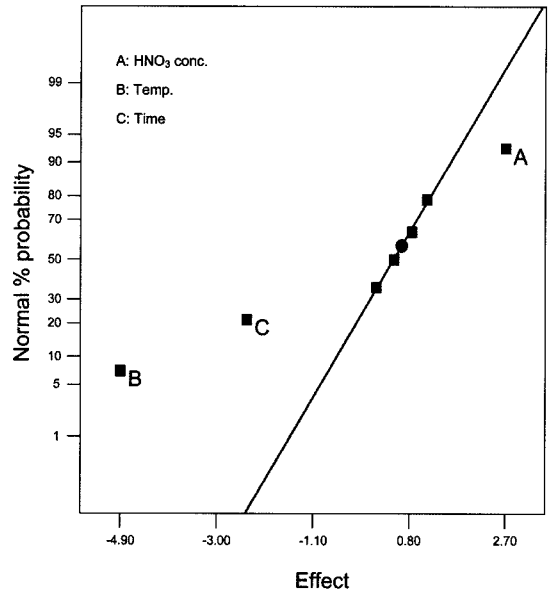
Std	Run	HNO <sub>3</sub> conc. (mol/L)	Temp. (°C)	Time (ks)	Glossiness
3	1	2.9	50	5	8.4
2	2	7.0	25	5	15.3
7	3	2.9	50	10	4.8
5	4	2.9	25	10	11.2
6	5	7.0	25	10	13.1
8	6	7.0	50	10	10.0
1	7	2.9	25	5	14.1
4	8	7.0	50	5	10.9

**Table 5.** Influence power of factors.

Term	Stdized effects	% contribution
HNO <sub>3</sub> conc. (A)	2.70	18.51
Temperature (B)	-4.90	60.97
Time (C)	-2.40	14.63
AB	1.15	3.36
AC	0.85	1.83
BC	0.15	0.057
ABC	0.50	0.63
Lenth's ME	5.65	-
Lenth's SME	13.51	-

명확해진다. 질산의 농도가 부피비로 20%를 넘으면 스테인리스 스틸 표면의 치밀한 부동태 형성에 따라 Cr:Fe의 비가 점차 커지는 것으로 보고된 바 있다<sup>5)</sup>. 부피비 20%는 약 4.4 mol L<sup>-1</sup>에 해당하며, SA와 SB 용액의 질산 농도는 각각 7.0 mol L<sup>-1</sup>, 2.9 mol L<sup>-1</sup> 정도이다.

이를 바탕으로 질산의 농도, 용액 온도, 산세 시간을 실험인자로 하여 광택도에 미치는 이들의 영향력을 조사하였다. Table 4는 3인자 2수준의 실험계획법<sup>6)</sup>을 적용하여 실시한 산세실험의 결과이다. Fig. 10은 인자들의 효과에 대한 정규확률(Normal probability) 분석 결과이며, Table 5는 이를 DOE 실험인자들의 광택도에 대한 정량적 영향력으로 표시한 것이다. Fig. 10에서 인자조각이 효과가 없는 경우 산세에 의해 얻어진 광택도가 확률적으로 일어날 수 있는 정규분포를 따른다고 가정하였을 때, 이로부터 벗어나는 정도가 클수록 인자조각이 광택도에 미치는 영향력이 큰 것을 의미한다. 정규확률 직선 왼쪽은 인자의 수준이 높아질 때 광택도가 낮아지는 영향력을 의미하고 오른쪽은 그 반대이다. Fig. 10의 관계를 정략적으로 나타낸 Table 5에서 요인 효과(Stdized Effects)의 절대값이 정규분포에서 존재할 수 있는 오차 한도인 Lenth's ME(Margin for Error)보다 클 경우에는 광택도에 영향을 주는 중요인자로 분류되고, Lenth's SME(Simultaneous Margin for Error)보다 클 경우에는 확실한 효과가 있는 것을 의미한다<sup>7)</sup>. Table 5에서 Lenth's ME 값은 5.65로 실험값의 절대치가 제일 큰 온도의 요인효과가 4.9로 이보다 낮아 정량적으로 확실한 효과가 있는 중요인자로 분류되기에는 좀 낮은 수치이다. 이는 Fig. 10에서 요인효과가 큰 인



**Fig. 10.** Normal probability plot of the results.

자들을 고려하여 실험결과를 분석할 경우 신뢰도가 다소 낮아질 수 있음을 의미한다.

Table 5의 결과로부터 정량적으로 확인된 바와 같이 온도(B)가 높아질수록 광택도는 감소하는 경향을 정규분포 확률 그림으로부터 알 수 있다. 정규분포 직선으로부터 벗어난 순서는 질산의 농도(A), 산세시간(C), 산세온도(B) 순으로 커지며, C와 B는 인자 수준의 증가가 광택도의 감소를 의미한다. 본 연구에서 질산농도를 용액의 종류를 나타내는 대표 지표로 정한 것은 본 실험 조건에서 산세 시 산화층 제거에 유리 불산의 농도나 질산과 불산의 농도비보다 질산의 농도 차이가 더 큰 영향을 미치는 것으로 분석되었기 때문이다. 이들 인자들의 상호영향에 의한 교호작용은 거의 효과가 없는 것으로 나타났다. 광택도에 가장 영향력이 큰 인자는 온도이었으며, 온도가 높아짐에 따라 광택도는 감소하였다. 이는 Fig. 4에서 질산용액에서 온도가 높아짐에 따라 부식 전위가 감소하고 부식 전류가 급격히 증가하는 결과로부터 예측이 가능하다. 질산의 농도가 높은 SA 용액의 경우라도 온도 상승에 따른 부동태막의 안정성이 낮아지고 부식전류가 급격히 증가와 더불어 불산에 의한 공식이 심화되어 표면 광택도는 저하될 것으로 생각된다.

본 실험결과에 대한 분산분석(ANOVA) 결과 실험인자들의 유효성을 나타낸 p-value는 낮을수록 신뢰도가



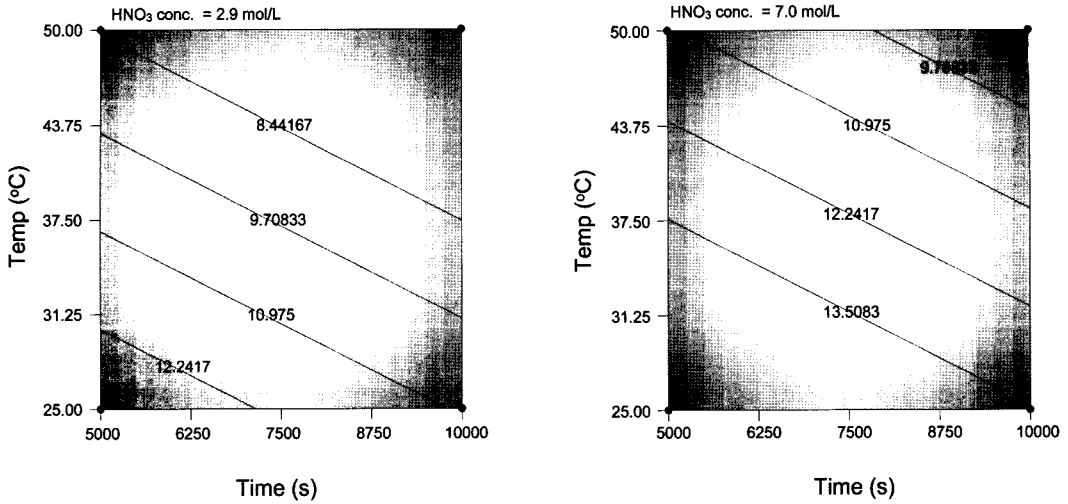


Fig. 11. Change of iso-glossiness line pattern with HNO<sub>3</sub> concentration.

높아지며, 질산의 농도(A), 온도(B), 시간(C)에 대하여 각각 0.0239, 0.003, 0.0344를 나타내었다. 다소 높은 p-value를 나타낸 것은 정규분포분석에서 나타난 바와 같이 고려된 인자들 중 Lenth's ME 보다 커서 확실하게 유효하다고 판명된 인자가 없기 때문이다. 식 (1)은 실험 결과로부터 회귀식을 이용하여 얻어진 모델 식으로 분산분석 결과는 p-value가 0.0064로 모델이 유효하다고 판단했을 때 잘못된 확률이 0.64% 이었다. 또한 결정 계수(R-squared) 값이 0.9411인 것은 상기 모델에 사용된 질산의 농도, 온도, 시간의 세 실험인자가 실험결과 전체의 94.1%를 설명함을 의미한다.

$$\text{광택도} = 18.67 + 0.66 \times \text{질산농도(mol/L)} - 0.20 \times \text{용액온도(°C)} - 0.48 \times \text{산세시간(ks)} \quad (1)$$

Fig. 11은 위에서 식 (1)의 회귀식을 이용하여 얻은 등광택도(iso-glossiness) 선을 나타낸 것이다. 이로부터 본 연구에서 사용한 폐에칭액 내의 실리콘과 불소를 제거하지 않아도 광택도에 큰 영향을 주지 않음을 확인하였으며, 폐에칭 원액을 사용하였을 때 온도가 높고 시간이 긴 넓은 실험영역에서도 높은 광택도를 얻을 수 있었다. 특히 온도가 낮고 산세시간이 짧을수록 광택도가 높아지는 것은 질산에 의한 안정된 표면 부동태층의 형성이 과도한 산세에 의한 입계의 우선적 침식과 공식 발생을 억제하기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결 론

반도체 공정에서 발생한 폐에칭액의 재활용을 위하여 스테인리스 스틸의 산세공정 적용 가능성을 평가하기 위한 기초 연구를 실시하였다. 폐에칭 원액은 일반적으로 스테인리스 스틸 산세공정에서 사용하는 산세액에 비하여 질산과 불소의 함유 농도가 높고 실리콘, 초산 등의 성분이 포함된 특징을 가지고 있다. 폐에칭 원액을 그대로 사용한 경우와 용액 내 실리콘과 산 성분을 제거 및 저하 시킨 경우는 전혀 다른 전기화학적 산세 거동을 나타내었다. 산세 후 표면 광택도는 폐에칭 원액을 사용한 경우에 보다 넓은 산세실험 영역에서 높게 나타났으며, 광택도에 가장 큰 영향을 주는 것은 산세 온도였다. 본 연구에서는 광택도 측면에서 반도체 공정 폐에칭액을 스테인리스 스틸 산세 공정에서 사용할 수 있음을 확인하였다. 그러나 실제 산세 공정의 작업속도가 빠르게 진행된다는 점에서 산세 속도가 느린 폐에칭 원액을 그대로 적용하기에는 다소 무리가 있으며, 산세 속도와 광택도를 모두 만족시킬 수 있는 적절한 용액처리가 필요한 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 환경부 차세대 핵심환경기술개발사업의 지원(2006~2008년)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

**참고문헌**

1. 이항숙 외, 2007:반도체 웨이퍼 제조공정 중 발생폐산으로부터  $Na_2SiF_6$  및 초산화수에 관한 연구, 2007년 환경공 동학술대회 초록집, pp. 77, 부산 BEXCO, 대한환경공 학회, 2007년 5월 2-4일.
2. 박성국 외, 1995: 스테인레스강의 청정 산세기술, 대한환 경공학회 추계학술연구 발표회 논문초록집, pp. 372-375, 대한환경공학회, 영남대학교, 1995년 11월 3-4일.
3. 홍중휘, 1992: 금속재료, pp. 268-272, 보성문화사, 2nd edition, 서울.
4. Young Hun Seo etc., 1992: Mechanism of Si etching reaction in aqueous solutions, J. Vac. Sci. Technol. B 11(1), pp. 70-77.

5. C. O'Laoire et al., 2006: Analysis of the acid passivation of stainless Steel, Analytical Letters, 39, pp. 2255-2271.
6. 박성현, 1998: 현대실험계획법, 민영사, 서울, pp. 12, 247-304.
7. Russell Lenth, 1989: Quick and Easy Analysis of Unreplicated Factorials, Technometrics, November 1989, pp. 469.

---

**金 珉 爽**

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부  
선임연구원
- 당 학회지 제13권 5호 참조

---

**安 鍾 寬**

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부  
선임연구원
- 당 학회지 제9권 2호 참조

---

**金 洪 仁**

- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학  
박사과정
- 당 학회지 제14권 4호 참조

---

**金 柱 燁**

- 현재 대일개발(주) 기획이사
- 당 학회지 제16권 3호 참조

---

**安 在 禹**

- 현재 대전대학교 신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 6호 참조