

Gas 이송용 Utility Materials의 전해연마 특성에 관한 연구

안세원[#], 이종형^{*}, 박무수^{**}

A Study on the Characteristics of Electro-Polishing and Utility Materials for Gas Transitting

Se-Won An[#], Jong-Hyung Lee^{*}, Moo-Soo Park^{**}

ABSTRACT

Many kinds of gases, such as erosion gas, dilution gas, and toxic gas have been used in manufacturing process of LCD or semiconductor. In order to increase accumulation rate of manufacturing process, high degree of purity in these gases and minimized metallic dust are required. All wetted stainless steel surface must be 316L electro-polished with 0.254 μ m in average. Based on the AES analysis, Cr/Fe 1:1 and Cr₂O₃ thickness 25Å are measured. Molybdenum and silicon contaminants which is characteristic of stainless steel and oxygen were found on the surface.

Key Words : Carbon(흑연), Nitrogen(질소), Phosphorus(인), Silicon(규소), Stainless Steel(스테인레스강), Electropolyte(전해액)

1. 서 론

반도체, LCD제조 등과 같은 공정 중에는 희석용 가스, 부식성 가스, 독성 가스등 많은 가스가 사용되고 있다. 반도체소자의 집적도를 높게 하기 위해 특히 고순도화가 요구되고 있다^[3~4] 따라서 반도체 제조용 가스 공급계 배관재료에 대해서도 표면조도, 불순물, 부착물 등의 표면품질, 가스 방출성, 금속용

출 및 용접, 벤딩가공 등의 요구품질은 점점 엄격해지고 있다. 반도체나 LCD 공정분야에 있어 파이프는 유기수지계 재료와 금속계 재료로 크게 구분된다. 전자는 PVC, PP, PVDF, PFA, PEEK 등이 중심으로 화학적 안정성 등의 면에서 초순수 배관재료로 사용되고 있다. 후자는 스테인레스강, 지르코늄, 니켈 등의 합금이 있지만 고순도 가스 공급계 배관재료로는 SUS316L SEAMLESS강 강관이 주로 사용되고 있다.

이 강관 재료는 비교적 저가 수준의 용이, 가스와의 반응이 적고 내식성이 우수하며, 파괴강도도 높아 파손이 잘 안되고 특히 고온에서의 강도가 우수하며, 절삭, Bending 등의 2차 가공상의 우수성, 용접

교신저자 금오공과대학교 대학원
Email aswon38@kumoh.ac.kr

* 금오공과대학교 기계공학부

** 대구기능대학교 컴퓨터 응용공학과

성도 양호하고 필요한 사양에 잘 부합되는 특징을 가지고 있다 SUS316L 재료의 제품의 내부표면에 내부식성 극대화를 위해 전해연마 표면처리가 필요하다^{6~7} 지금까지 연마 기술은 장식이나 광택을 내기 위한 목적으로 실용적 표면 기술에 그쳤다 산업현장에서는 표면 거칠기 향상을 위해 마지막 가공에서 전해연마(전해가공)에 의한 표면 기술이 필요하게 되었다¹ 주요용도로는 첫째 반도체 제조장치와 진공장치 등에 고순도의 고진공이 필요한 경우, 둘째 의약품 제조장치의 화공약품 이송라인의 청정화, 내식성, 셋째 의약기기 관련 제균 효과나 병원 내의 감염방지, 넷째 식품제조기기의 원료에 대한 위생향상이나 장치 부품의 내식성 향상 등이 외에도 많은 목적으로 응용되어 지고 있다 여기에 공통적인 문제는 가공할 때 스테인레스 표면에 발생하는 가공변질층이다 먼저 변질층을 제거하고 본래의 결정구조와 성분을 갖는 조직으로 되돌린 후 다시 전해연마 공정을 통해 크롬 층을 형성시킨다 기계가공후의 BA(Bright annealing, 광휘폴림)와 EP(Electro polishing, 전해연마)후의 Cr/Fe의 함유량(%), 조도 테스트를 통해 표면 침식에 따른 배관의 산화물과 제품에 미칠 수 있는 불순물의 영향을 비교하고 전해연마와 부식방지의 연관성을 비교하였다

2. 실험 방법

2.1 재료 및 시험편

실험에 사용한 재료는 배관용 스테인레스 강관인 SUS316L Single Melting, Double Melting으로 그 화학성분과 기계적 성질은 Table 1, 2와 같다

Table 1 SUS316L Chemical Composition of Specimens

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
Single Melt	0.030	0.75	0.80	0.035	0.0007	13~15	16~18	2~3
Double Melt	0.015	0.50	0.30	0.030	0.003	14~15	16~17	2~3

Table 2 SUS316L Mechanical Properties of Specimens

Tensile test(N/mm ²)			Hardness (HRb)
Tensile strength	Yield strength	Elongation (%)	
480	170	35	90

시험편은 SUS316L로 단조 및 기계가공후 전해연마처리를 하여 별도의 재료로 만든 Diaphragm Valve body와 Mono Block V/V body를 사용하였다 또한 조도 측정에 사용한 시험편 형상은 Fig. 1과 같다.

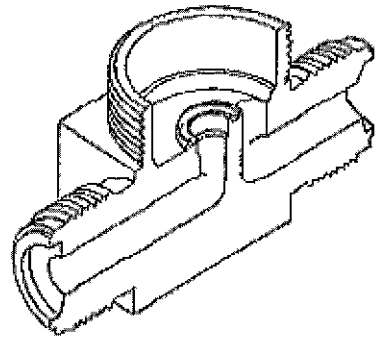


Fig. 1 Diaphragm valve body

2.2 Auger Analysis(Auger Electron Spectroscopy)

AES(Auger Analysis)는 대표적인 표면 분석 장비 중의 하나이며 우수한 표면 민감도(10~30Å)를 가지고 있어서 박막 등의 표면에서 표면원소 (C, O, Cr, Fe, Ni) 및 깊이에 따른 성분 분석 관찰에 흔히 이용되고 있다 이 장비는 primary energy에 무관한 고유의 운동에너지 값을 갖는 auger전자가 방출되는 현상을 이용한 것이다^{3~4} 원자번호가 31 (Ga, GALLIUM) 보다 작은 원자는 X-선을 방출하기 보다는 auger electron을 방출시키며 auger yield가 X-ray yield보다 크다 Auger electron으로 표면 분석시 방출되는 전자는 parant atom 레벨간의 에너지 차이인 운동에너지를 가지며 그 에너지는 그 원자의 고유 특성이다. 일반적으로 성분 분석장치인 XRF와 보충적으로 사용하였다 Auger현상은 물리적 원리에 있어

2차 전자가 관련되어지는 현상으로 원자가 auger process 확률이 작으면서 물질고유의 에너지를 갖는 것에 착안하여 물질의 국소적인 전자구조에 활용하였다

2.3 전해연마

Fig 2, Fig 3은 전해연마의 개략도 및 전압-전류의 특성을 나타내고 있다 직류전원을 이용해서 전해액 중에 전극과 제품을 침적시켜 전극측에 (-), 제품측에 (+) 전류를 흘려 제품의 표면에서 금속의 이온 (Fe, Cr, Ni 등)을 용해시켜 표면의 연마를 행하는 방법이다 이때 용해되는 금속이온에 용해되기 쉬운 순서가 있는데 스테인레스강의 경우 부식의 원인이 되는 Fe가 가장 쉽게 용해되며 Fe에 비해 산화 발생이 어려운 Ni, Cr, Mo 등이 그 다음으로 용해된다 그 결과 제품의 표면에는 Fe 성분이 감소되고, 따라서 녹 발생이 어려운 성분 비율이 높아짐에 따라 내식성이 증가하게 되는 것이다 전해연마의 전압-전류 특성은 Fig 3에서 보는 것처럼 또한 강고한 부동태화 피막(일종의 산화피막)이 형성되어 내식성이 증가하고 표면의 거친 부분(요철)의 제거로 인하여 광택도가 향상되고 기계 연마시 사용된 연마제 물질을 제거하는 효과가 있다 스테인레스강에 형성된 부동태 피막은 대기 중에서 손상이 되어도 자발적으로 즉시 재형성이 된다 부동태 피막의 기본적인 조성은 모재 금속의 합금성분에 직접적인 영향을 받는다 부동태 피막의 형성이 용이하고 우수한 내식성을 갖게 하기 위해서 Cr함량을 증가시키고, 소량의 Ni 및 Mo을 첨가시켰다

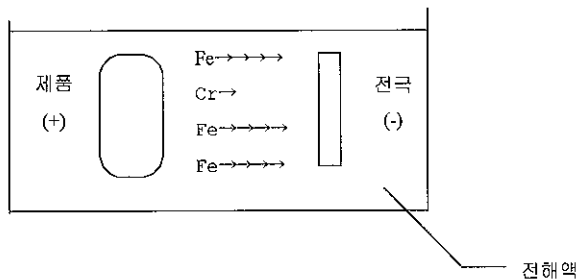


Fig. 2 Schematic Diagram of EP

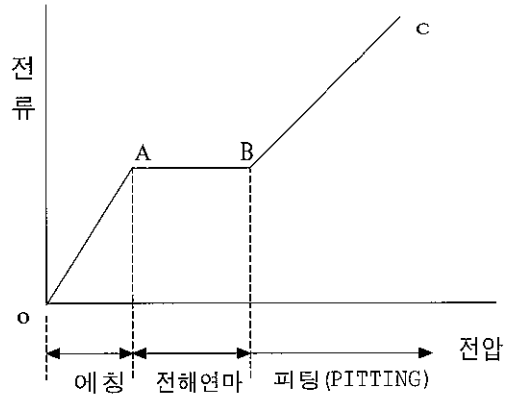


Fig. 3 Character of V-A

- O~A 선택용해에 의해 금형학적 조적이 나타나며 이를 전해 용식 및 에칭 과정
- A~B 양극생성피막이 발생하는 전해연마 과정
- B~C 가스를 수반하며 표면은 배마탕 (PITTING 산화피막) 형성이 된다

2.4 전해액의 관리

전해액으로 인산(65~90%)을 주성분으로 하고 묽은황산과 크롬산, 아세트산, 글리세린 등의 첨가제를 혼합시킨 용액을 사용하였다 이 혼합액에 크롬의 농도를 증가 시키면서 실험을 수행하였다

이 전해액은 스테인레스강 중의 Fe를 우선적으로 용출시킨다 Fe가 일정 비율을 넘어서게 되면 스테인레스강 표면에 Fe성분이 오염물로 남게 되다 전해액의 농도가 낮으면 전해에 의한 전기의 흐름이 나쁘게 되고 전압을 올려 필요한 전류가 흐르게 하여야 한다 농도가 지나치게 높으면 전해에는 문제가 없으나 전해액의 결정이 잘 생겨 가동 탱크 내에서 전극 치구에 결정이 들어붙어 불순물 및 전해연마가 이루어지지 않는다 전해액의 관리는 전해 탱크(전해액)의 온도를 상온~125℃, 전압을 5~25V, 전류를 30~500A/dm², 가동시간(연마시간) 5~10분으로 실험하였다

3. 실험 결과 및 고찰

전해액에 부동태 피막을 형성하기 위해 첨가제 Cr

의 함량이 12% 일 때의 AES에 의한 실험편의 성분과 전해 연마 후 Cr/Fe의 함량(%)은 Table 3, 4와 Fig. 4, Fig. 5와 같은 결과가 나타났다 시료에 따라 조금씩 차이는 있었지만 Cr/Fe 함량이 10Å에서 15~16%가 나왔고 최대 함량(%)은 5.8Å~8.7Å의 깊이에서 각각 6.2~6.4%가 나왔다.

Table 3 AES Calculated Surface Composition

	Diaphragm Valve Body #1 (%)	Diaphragm Valve Body #2 (%)
Carbon	21	21
Chromium	15	15
Iron	16	16
Nickel	6.2	6.2
Oxygen	41	40
Nitrogen	0.7	0.7
Chlorine	0.1	0.1
Sulfur	0.1	0.1
Phosphorus	0.3	0.3
Silicon	0.5	-
Silicon Oxide	-	0.7

Table 4 compositions after EP

	Diaphragm Valve Body #1	Diaphragm Valve Body #2
Oxide Thickness (Å)	29	23.5
Correctd Oxide Thickness (Å)	25.5	20
Cr/Fe Ratio at 10Å	1.6	1.5
Max Cr/Fe Ratio (Depth)	6.2 (8.7)	6.2 (5.8)
Carbon Layer Thickness (Å)	3.5	3.5
Contaminants	C,N,P,S ₁	C,N,P,S ₁

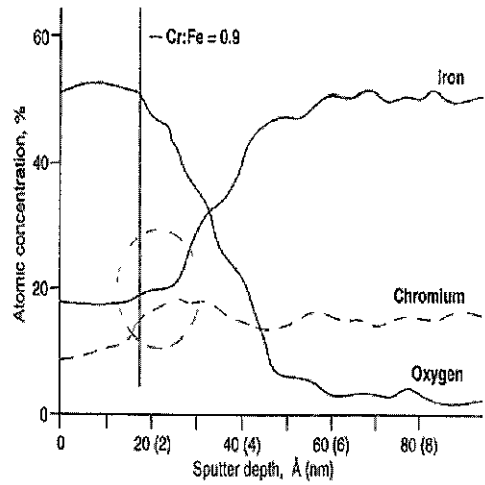


Fig. 4 Cr/Fe % before EP

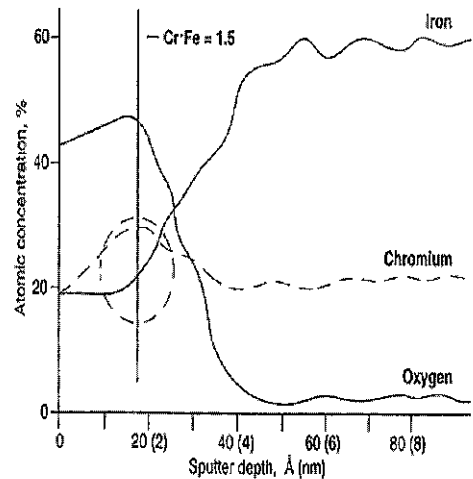
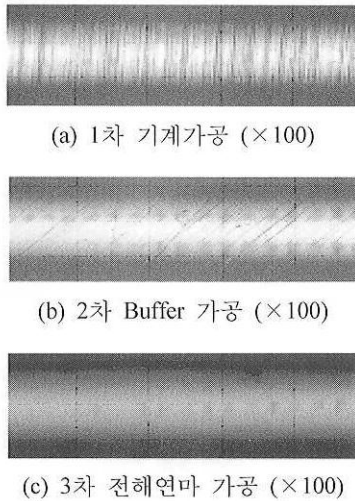


Fig. 5 Cr/Fe % after EP

전해연마는 실제 Gas가 맞닿을 수 있는 배관의 내면에 크롬층을 만들어 내부식성을 갖게 된다

Fig. 6은 기계가공, buff 가공, 전해가공에 의하여 가공된 표면사진을 나타내고 있다. 전해연마는 내부식성의 향상뿐만 아니라 미세한 요철까지 연마함으로써 표면조도의 향상을 가져왔다

Fig. 7은 BA와 EP를 비교한 조도로서 EP 공정을 통한 Rmax(Rmax=0.7µm) 값이 BA의 값(Rmax=5.7µm)보다 향상된 것을 알 수 있다



(a) 1차 기계가공 (×100)

(b) 2차 Buffer 가공 (×100)

(c) 3차 전해연마 가공 (×100)

Fig. 6 Photographs of Surface (x100)

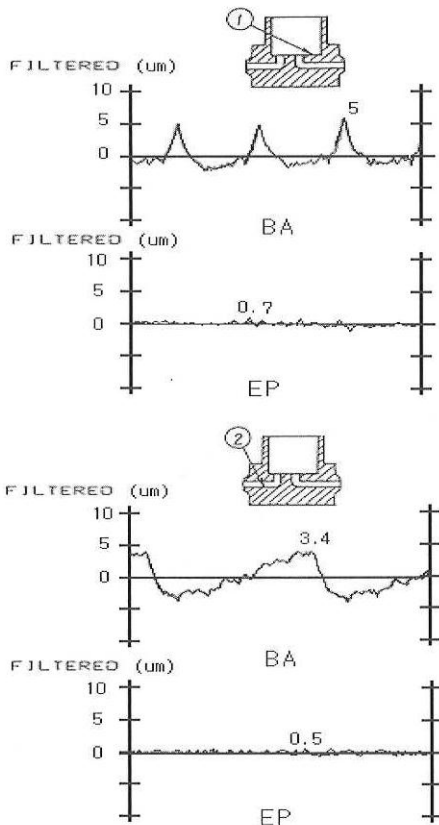


Fig. 7 Comparison of surface Roughness between BA and EP

4. 결 론

반도체, LCD 제품의 집적도 향상에 따라 회로의 최소 크기도 점차 줄어들고 있고 제품의 불순물이 주는 오염입자의 크기는 회로선폭의 기존대비 1/10 이고 제품에 직접적인 영향을 주는 크기는 1/3로 작아지고 있다. 따라서 청정도 관리는 매우 중요하게 되었다

실험에 의하여 사용된 재료의 신뢰성을 확보하는 실험을 통해 확인해본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유체를 이송하는 시스템에서 오염원을 없애기 위해서는 부식에 강한 소재를 사용하여야 한다. 따라서 크롬-니켈 성분이 다량 함유된 오스테나이트계 스테인레스강인 SUS316L이 주로 사용되고 있다. gas에 따라 불순물의 함유량이 적은 single melt과 double melt의 선정을 고려하여야 한다.
2. Fig. 4에서 보듯이 Valve를 가공하면서 형성된 표면의 요철부분이 시간의 경과에 따라 불순물이 될 가능성이 있다. 따라서 기계가공(BA)에 의한 표면거칠기는 보통 $R_{max} 3.2\mu m$ 관리하며 향상된 조도를 얻기 위하여 EP공정을 통해 $R_{max} 0.7\mu m$ 이하의 조도를 얻는다.
3. P-Gas & Chemical 공정에 사용될 때는 Gas와의 부식을 막기 위해 EP공정을 통해 Fe, Mn, P, S원자 등의 불순물을 먼저 용해시킨 다음 부식에 강한 Cr층이 표면에 형성되었다.
4. 전해액에 첨가제인 Cr이 12%가 될 때 표면깊이 10Å 안에서 Cr/Fe의 함량비(%)가 1.5% 이상을 형성하며 Cr/Fe %는 5.8Å~8.7Å의 깊이에서 최대 6.2~6.4%가 나왔다.

실험결과를 종합해 보면 전해연마는 표면의 내부식성을 극대화시키고 기계가공공정에서 연마된 표면 조도를 보다 정밀하게 연마함으로써 $R_{max} 0.7\mu m$ 이하의 평활한 표면을 만들어 준다. 또한, 부식에 강한 도금층을 형성시키고 제품의 불순물을 줄여 주는 효과가 있다. 따라서, 정밀제품 생산에 필수적인 것이 확인되었다.

참고문헌

- 1 Sato, T. Nontraditional Maching, Yokendo, Tokyo, 1994.
- 2 矢部江, 超純水の科學, 半導體基盤 技術研究會編, 리아리즈社, pp 406-420, 1990
- 3 平尾克教, 超LSI製造におけるトータルクリーン化技術, 半導體基盤技術研究會編 리아리즈社, p 161, 1988
- 4 平 浩, 初歩と實用のステンレス講座, 日本工業出版, pp. 24-25, pp 37-38
- 5 Fujiwara, K. et al, Corrosion No. 138, p 82, 1982.
- 6 植田 博, 半導體製造用高純度가스配管材料 ワルトラクリーテクノロジー 講座, 超高純度 가스供給係コンポーネント, 1990.
- 7 藤原和雄, 超高純度用配管材料としての電解研 스텐레스配管 LSI製造に, おける 프로세스, 高性能化技術, 1989.
- 8 鈴木俊昭, 半導體用 クリーンポンプ의 開發超 LSI製造に おける 토ータルクリーン화技術, pp 147-153, 1988