

<연구논문>

스테인레스 강의 진공특성에 대한 화학세척의 효과

유선일 · 이성수 · 정진욱 · 정석민

포항공대 물리학과
(1991년 10월 31일 접수)

Effect of Chemical Cleaning on Vacuum Properties of a Stainless Steel Surface

Seon-Il Yu, Sung-Sue Lee, Jin-Wook Chung and Suk-Min Chung

Department of Physics, Pohang Institute of Science and Technology, Pohang, Kyungbuk 790-600, Korea

(Received October 31, 1991)

요 약—스테인레스 강에 대하여 가장 기본적인 전 처리 방법인 세 가지의 화학적 세척 방법 즉, 탈지, 전해연마 그리고 화학적 에칭으로 처리된 304 스테인레스 강의 표면 상태와 진공특성에 대하여 연구하였다. 오제 분석과 가스 방출률 측정을 통하여 각 방법의 세척 효과를 비교하고 평가하였다. 상온에서 배기를 시작하여 48시간이 경과한 후의 가스 방출률로 탈지시료에 대해서는 1.1×10^{-10} torr l/s cm², 전해연마 시료에 대해서는 2.2×10^{-11} torr l/s cm², 그리고 화학적 에칭 시료에 대해서는 3.9×10^{-11} torr l/s cm²의 값(질소 등가 값)을 각각 얻었다. 또한 표면 상태를 다른 측면에서 비교하기 위하여 각 시료에 대한 배기 곡선을 간단한 모델을 통하여 분석하였다.

Abstract—Three chemical precleaning methods—degreasing, electropolishing and acidic etching—suitable for stainless steel vacuum chamber have been studied and compared. The techniques used in evaluating and comparing the three treatments include Auger analysis and the measurement of the outgassing rate. The obtained outgassing rates(N₂ equivalent.) are 1.1×10^{-10} torr l/s cm², 2.2×10^{-11} torr l/s cm² and 3.9×10^{-11} torr l/s cm² for degreasing electropolishing, and etching method, respectively, after 48 hours from the initial pumpdown at room temperature. A simple model is introduced to analyze the pumpdown curve. Some surface parameters, such as surface coverage, mean residence time, and desorption energy, are calculated from corresponding equations derived from this model.

1. 서 론

초 고진공은 일반적으로 1 nanoTorr 이하의 압력으로 정의한다. 이러한 압력 범위에서는 기체 분자의 평균 자유 행로(mean free path)가 수십 Km 이상이다. 표면 분석 장비나 가속기, 저장링 등의 진공시스템에는 초 고진공이 필수적이다. 초 고진공 장비를 설계하는데 있어서의 기본적인 설계 법칙은 가스 방출량(outgassing)을 최소화하고 배기속도를 극대화하

는 것이다.

배기속도의 극대화는 단순히 진공펌프의 크기만을 증가시킨다고 항상 달성되는 것은 아니다. 초 고진공에서, 얻어낼 수 있는 배기 속도는 그 시스템에서 방출된 기체 분자들의 이동 즉, 분자 흐름에 의하여 본질적으로 제한을 받는다. 이것은, 앞에서도 언급한 것처럼 평균 자유 행로가 수십 내지 수백 Km 이상이고 따라서 기체 분자는 대개 진공실의 내부 표면과 상당히 많이 충돌한 후에야 비로소 펌프에 도달하게

되기 때문이다. 또한, 펌프의 크기가 커지면 이에 따르는 비용 증가와 공간 확보 등의 현실적인 어려움에 부딪히게 된다. 따라서, 원하는 초 고진공 조건을 얻는데 있어서 자연히 펌프의 크기보다는 진공용기의 가스 방출에 의한 가스 부하(load)를 줄이는 것이 가장 중요한 목표가 되며, 아울러 낮은 가스 방출률은 초 고진공 재료를 선택하는데 있어서도 주된 판단의 기준으로 작용한다.

초 고진공 용기와 그 내부 부품을 제작하는데 있어 일반적으로 가장 널리 사용되는 재료가 오스테나이트 스테인레스 강(austenitic stainless steel)이다. 이 스테인레스 강은 뛰어난 기계적, 자기적 특성 뿐만 아니라 우수한 진공 특성을 가지고 있으며, 특히 보다 실제적인 측면에서 제작의 용이성은 이 재료의 커다란 장점이다.

실제 진공계에서 낮은 압력을 방해하는 것은 진공 용기로 둘러싸인 체적 가스들이 아니고 용기 자체에서 방출되는 표면 가스(surface gas)들이다. 체적 가스(volume gas)는 배기를 시작한 후 수 초 이내로 제거되기 때문에 진공계에 영향을 주지 않는다. 진공 용기의 표면으로부터 가스가 방출되는 현상을 통칭적으로 가스 방출이라 하고 주요 방출원(sources of outgassing)은 다음과 같다[1-3]. 우선 제작 과정에서 사용되어 그대로 진공용기에 남아 있는 기름, 윤활유와 같은 정도가 심한 오염물질을 들 수 있다. 비교적 정도는 약하지만 세척 용액의 찌꺼기나 흔적, 그리고 윤활유가 타서 들어간 잔재 등도 간과되어서는 안될 오염물질이다.

이러한 크고 작은 오염물질 이외에 미시적인 가스 방출원에도 여러가지가 있다. 공기중에 있는 미세한 먼지, 수증기와 그 외 다른 종류의 가스 분자들은 진공용기를 열어서 진공을 깨었을 때 내벽에 흡착하여 머물고 있다가 탈리하여 진공 중에 서서히 방출된다(desorption). 이것의 방출률은 가스와 용기 내벽의 분자간의 결합 에너지, 용기의 온도 그리고 가스의 표면 덮기 정도(surface coverage)에 관계한다. 한편, 어떤 가스들은 용기제작 도중 자체에 녹아들어 진공 중에 방출되는데 용기의 재질, 온도, 가스의 용해도(solubility)에 따라 방출률이 다르다(diffusion). 또 다른 가스 방출 현상으로 투과(permeation)가 있다. 크기가 작은 가스들은 진공용기 외부로부터 진공용기

내, 외부간의 부분압 차이에 의해 진공 속으로 스며들어온다. 확산과 투과의 경우는 주로 수소에 의해 일어난다.

진공계의 전체적인 가스 방출률은 또한 용기표면의 화학적 상태, 전 처리(pretreatment), 내력(history) 등에 따라 크게 달라진다. 그러므로, 진공계를 구성하기 전의 주의깊은 표면처리가 중요하며, 그 목적은 오염이나 가스 방출원을 제거하고 진공에 노출되는 표면적을 가능한 한 줄여주며 표면상태를 조절, 개선하여 가스 부하를 최소화하는데에 있으며 이에 몇 가지 방법이 있다[4]. 화학약품에 의한 세척(chemical cleaning)[5-8] 고진공에서 800°C 이상으로 가열(vacuum firing)[4], 반응성이 좋은 가스로 채운 후 200°C 정도로 가열(reactive gas cleaning)[9, 10], 플라즈마 아크 방전에 의한 세척(glow discharge cleaning)[11] 등이 그것이다.

이 논문에서는 그 중 가장 보편적이고 비교적 간단한 전처리 방식인 화학적 세척에 대하여 탈지(degreasing), 전해연마(electropolishing), 에칭(chemical etching)을 304 스테인레스 강에 적용하여 그 효과를 오제 분석과 가스 방출률을 측정하여 비교 검토하였다.

2. 세척방법

진공용기에 대한 세척 방법은 다음과 같다.

2.1. 탈지(degreasing)

- 1) Trichloroethylene으로 탈지한다.
- 2) 물로 씻는다.
- 3) 아세톤으로 찌꺼기 및 물기를 제거한다.
- 4) 알코올로 린스한다.
- 5) 말린다.

2.2. 전해연마(electropolishing)

- 1) Trichloroethylene으로 탈지한다.
- 2) 물로 씻는다.
- 3) 아세톤으로 찌꺼기 및 물기를 제거한다.
- 4) 다음과 같은 조건으로 전해연마한다.

용액 : H_3PO_4	85%
H_2SO_4	14.5%

Glycerine 0.5%

5) 물로 철저히 씻는다.

6) 알칼리 용액에 담가 표면을 중화시킨다.

용액 : H₂O 1 L

Na₂CO₃ 21.6g

Na₂HPO₄ · 12H₂O 13.6g

7) 2.1.의 2)~5) 과정을 되풀이한다.

2.3. 화학적 에칭(chemical etching)

1) Trichloroethylene으로 탈지한다.

2) 물로 씻는다.

3) 아세톤으로 찌꺼기 및 물기를 제거한다.

4) 다음의 용액에 담가 에칭한다.

용액 : HF 3%

HNO₃ 30%

H₂O 67%

5) 용액을 버리고 물로 철저히 씻는다.

6) 2.2.의 6)과 같이 알칼리 용액으로 중화시킨다.

7) 2.1.의 2)-5) 과정을 되풀이한다.

위의 모든 과정은 실내온도에서 실시하였다. 탈지는 증기(vapour)나 초음파 세척이 보통이나 진공용기(내경 15.7 cm, 길이 150 cm)를 세척할 만한 시설이 구비되어 있지 않아서 용기안에 용제를 넣고 흔들었다.

화학 세척에 사용되는 용액은 모두 독성이 극히 강한 것들이므로 취급에 절대 주의를 요한다. 마스크, 눈보호대, 장갑 등을 철저히 갖추어 증기(fume)를 마시거나 용액이 직접 피부에 닿지 않도록 주의하여야 한다.

오제(AES) 분석에 사용되는 시료에 대한 세척은 위와는 약간 다르다. 작은 시료는 다루기 쉽기 때문에 탈지와 에칭은 초음파 세척을 하였다. 세척 후 아세톤이나 알코올을 사용하지 않고 증류수로 씻은 다음 오븐에 넣어 150°C에서 2시간 동안 말렸다.

3. 결과 및 토의

3.1. 오제(AES) 분석

304 스테인레스 강 시료(10×10×3 mm³)를 세척 후 오제분석하여 표면 성분의 변화를 살펴보았다.

분석기는 산업과학기술연구소의 Pekin-Elmer phi 610을 사용하였다. 표면분석에는 3 keV 300 nA의 전자빔이, 스퍼터링에는 3.5 keV 3.2 μA/cm²의 아르곤빔이 각각 사용되었다. 스퍼터링률은 Ta₂O₅에 대해 15 Å/min이다.

Bakeout이 잘된 일반적인 초 고진공 시스템에서의 기체의 조성은 대부분이 수소(90% 이상)와 탄소에 기초한 분자들 즉 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소 등이다. 이러한 분자들은 표면에 존재하는 탄소와 물 혹은 수소와의 결합에 의해 생성되는 것이기 때문에 표면 분석에서 관심을 가지고 중점적으로 관찰해야 하는 원소중의 하나가 탄소이다. 또한 스테인리스 강의 표면은 산화층의 보호막 상태로 존재하는데 이 층이 다공성이어서 실제 표면의 넓이를 크게하고, 대기중의 기체분자를 가두어서 진공중에 서서히 방출함으로써 원하는 진공에 도달하는 것을 어렵게 할 뿐만 아니라 특히 흡착 물 분자와의 화학반응도 복잡하여 그 활성화 에너지가 일정치 않고 가변적인 만큼 산화층의 상태에도 각별히 주의할 필요가 있다.

3.1.1. 표면 분석

화학적 처리를 한 후의 오제 스펙트럼은 그림 1에 있다. 처너 시료(asreceived sample)는 탄소(C)가 우세하다. 감도계수를 고려하면 표면 성분의 약 70%에 해당하여 산소(O)나 철(Fe)의 피크는 작다. 낮은 에너지의 Fe M_{2,3}VV 피크는 명확하지 않은데 이는 오염된 층이 두꺼움을 나타낸다. 10분 초음파 탈지한 시료의 오제 스펙트럼(b)은 탄소가 크게 줄어들고(38%) 산소(30%)와 철(14.4%)이 증가하였다. 그림 4(c)는 전해연마한 후의 표면에 해당한다. 탄소는 (b)에 비해 더욱 작아졌고(23%) 철은 산화된 상태인 것을 낮은 에너지의 피크 위치(44, 52 eV)로부터 알 수 있다[12, 13]. 탈지 시료에서 보여졌던 S, Cl, N 등의 불순물은 모두 사라져 충분한 세척 효과를 보여준다. 화학적 에칭의 오제 스펙트럼(d)을 전해연마한 경우와 비교하면 구성 원소와 피크의 크기가 거의 흡사하다. 표면에 대한 스펙트럼만을 고려하면 전해연마와 화학 에칭의 효과는 같다. 그림 1의 스펙트럼을 토대로 감도계수만을 고려하여 오제 전자의 탈출깊이 등을 무시한 정량분석이 표 1에 있다[14].

3.1.2. 심층 분석(depth profile)

가. 탈지 시료

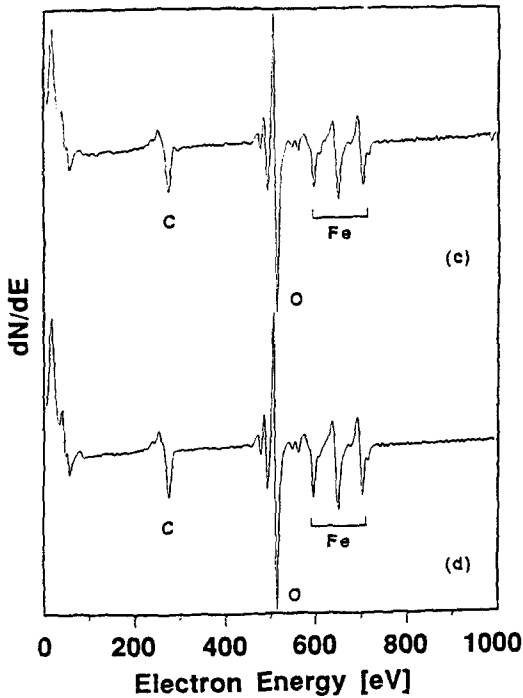
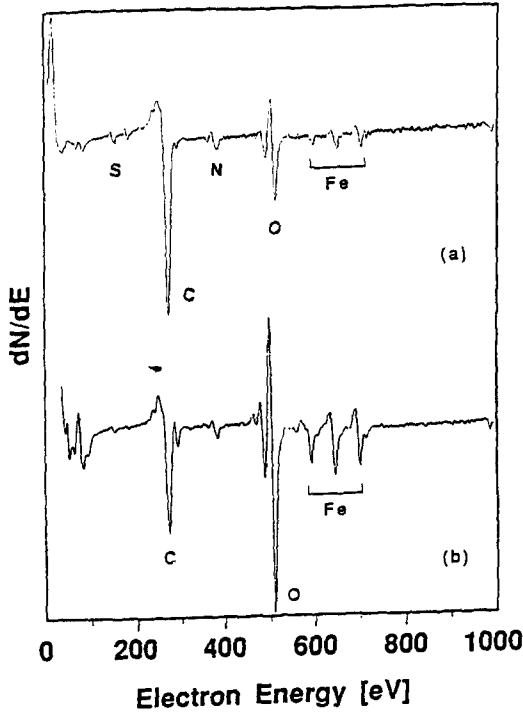


그림 1. 화학적 처리 후의 오제 스펙트럼 (a) 치너 시료 (b) 탈지 시료 (c) 전해연마 시료 (d) 예칭 시료

표 1. 화학적 처리 후의 정량분석

(a) 치너 시료 (b) 탈지 시료 (c) 전해 연마 시료 (d) 예칭 시료

시료	C	O	Fe	Cr	Ni
(a)	70.8	12.2	6.6	3.0	2.6
(b)	37.9	29.9	14.4	9.8	1.1
(c)	23.1	40.4	23.4	10.2	2.9
(d)	24.8	39.5	25.9	7.8	1.9

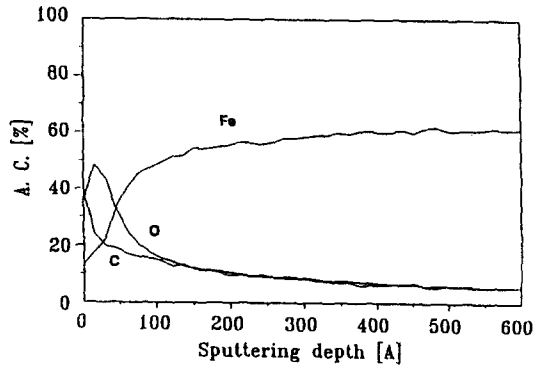


그림 2. 탈지 시료에 대한 침층 분석

그림 2를 보면 탄소와 산소가 500 Å 이상 나타나고 있다. 표면에서는 탄소와 산소가 우세하지만 80 Å에서는 표면 조성의 반으로 떨어지고 대신 철이 우세하게 된다.

나. 전해연마 시료

스퍼터링 깊이에 따른 원소들의 조성 비율이 그림 3에 있다. 산소의 조성은 깊이와 함께 증가하여 약 22 Å에서 최대가 된다. 이 지점 부근에서 [O]/[Fe]=2.5이다. 계속적인 스퍼터링에 따라 산소가 급격히 감소하여 60 Å 이상에서는 배경(background) 수준으로 떨어진다. 탄소는 7 Å 안에서 거의 제거되어 최외각 표면에서만 존재한다. 철은 탄소가 제거되는 7 Å까지 증가하다가 그 후 30 Å까지 조금씩 감소한다. 이 영역에서 낮은 에너지 스펙트럼을 살펴보면 Fe M_{2,3}VV 피크 위치는 44, 52 eV로 산화된 상태이다[12, 13]. 약 30 Å을 넘어서면 철 조성은 급격히 증가하며 산화 상태와 금속 상태를 관찰할 수 있고 50 Å을 넘어서는 오직 금속 상태만 존재한다. 산소가 증가하는 구역에서는 철이 산화된 상태로 존재하지만 산소가 감소하기 시작하면서 철의 금속 상태가 관측된다. 특이한 것은 철이 금속 상태임에도 크롬은 산화된 상태로 관

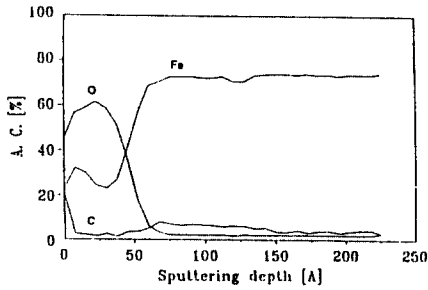


그림 3. 전해연마 시료에 대한 심층 분석

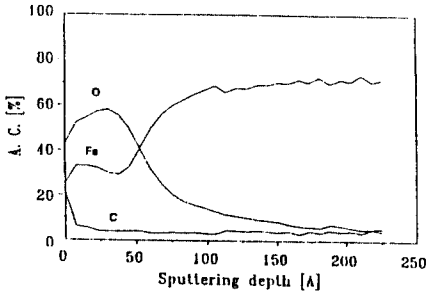


그림 4. 에칭 시료에 대한 심층 분석

측된다는 것이다. 산화 크롬(32 eV)은 산소가 없어질 때까지(~60 Å) 존재하고 그 후는 금속 상태(35~36 eV)이다. 따라서 크롬이 철보다 더 깊게 산화된 상태로 존재함을 알 수 있다.

탈지 시료의 경우 산소와 탄소가 400~500 Å까지 깊게 존재하는데 반해 전해연마 시료는 약 60 Å에서부터 내부 조성을 나타낸다. 이는 오염된 층이 완전히 제거되고 세척 후 건조(155°C 2시간)나 대기 노출에 의해 새로운 산화층이 생성되었음을 나타낸다. 이 시료의 경우 세척의 마지막 단계인 건조 후 8시간 뒤에 측정 장치에 넣었다.

다. 화학적 에칭 시료

그림 4에 보여진 화학적 에칭한 시료의 심층분석은 탈지 시료와 전해 연마 시료의 중간적인 양상을 보여준다. 산소는 표면에서 증가하여 약 30 Å에서 최대가 되고 이후로 완만히 감소하여 200 Å 이상 존재한다. 철은 7 Å부터 45 Å까지 일정수준을 유지한다. 45 Å 이후에는 산소가 줄어들고 동시에 금속상태의 철이 등장하여 산화된 상태와 공존하고 약 67 Å부터는 완전한 철의 금속 상태를 보여준다. 각 원소들의 변화로 보아 탈지 시료와 비교하여 300 Å 정도 더 오

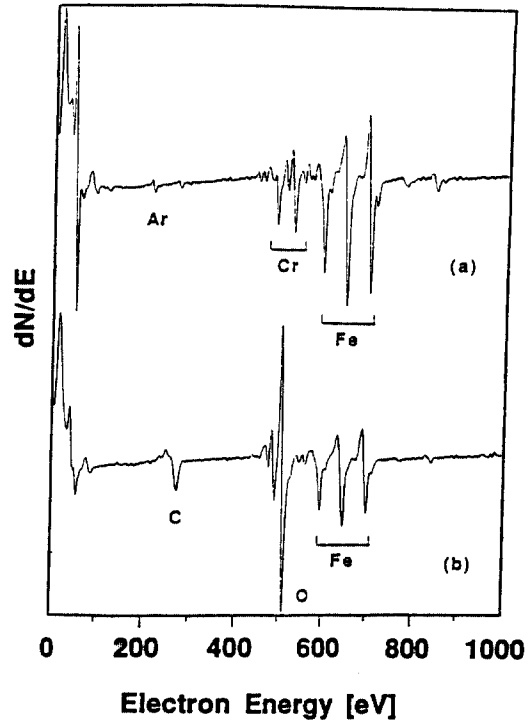


그림 5. 대기 노출 전후의 오제 스펙트럼 (a) 노출 전 (b) 15시간 노출 후

염된 층이 제거되었다. 탄소는 탈지 시료의 경우 500 Å까지 깊게 존재하지만 전해연마나 에칭의 경우 7 Å의 최외각 표면에만 존재하여 세척에 의해 표면 탄소가 제거되고 건조나 대기노출에 의해 흡착되는 것으로 여겨진다.

라. 대기 노출 효과

화학적 에칭 시료를 15분 스퍼터링 후에 15시간 대기에 노출한 시료의 스펙트럼은 그림 5에 있다. 그림에서 (a)는 스퍼터링 직후이고 (b)는 대기노출 후다. 스퍼터링 직후에는 산소(4.4%)와 탄소(2.6%)가 거의 제거되고 낮은 에너지 스펙트럼은 철의 금속 상태(47 eV)를 나타낸다. 하지만 15시간 대기에 노출시킨 후에는 전혀 다른 모습으로 스퍼터링하기 전과 거의 흡사하다. 단지 탄소가 25%에서 17%로 조금 작아졌을 따름이다. 즉 짧은 시간의 대기 노출에 의해서도 산소와 탄소가 흡착되어 스퍼터링하기 전과 거의 흡사한 표면 조성이 된다[8].

다음 이 시료의 심층 분석은 그림 6에 있다. 철 조성의 변화로 보아 약 50 Å의 산화층이 새로이 생

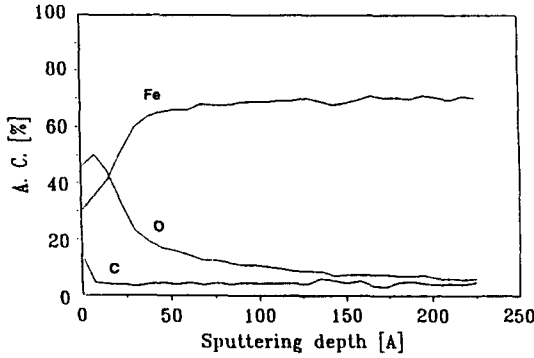


그림 6. 대기 노출 후의 심층 분석

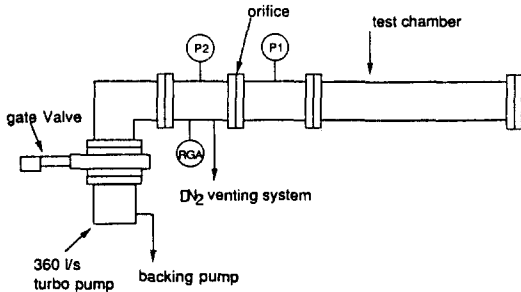


그림 7. 가스방출률 측정장치

성되었다. 이것은 진공용기를 전처리하여 탄소와 산소층을 제거하여도 진공계를 구성하기 위하여 대기에 노출되면 50 Å 정도의 산소층이 생성된다는 것을 나타낸다. 철은 최외각 표면 층에서는 44, 52 eV의 산화된 상태를 나타내지만 22 Å 후에는 금속 상태이다. 이 때 크롬은 산화 상태이고 산소의 조성은 약 30% 정도이다. 크롬은 50 Å 이상에서 금속 상태를 가지게 된다. 따라서 스테인레스 표면에 산소가 붙게 되면 철보다 크롬이 더 강하게 끌어당겨 먼저 산화 상태로 변하게 될 수 있다. 이는 철과 크롬이 각각 산소를 끌어당기는 친화력의 차이로 해석된다.

3.2. 가스방출률의 측정

오제 분석은 세척에 따른 표면성분 변화를 보여주지만 실제 진공계에서의 가스방출률에 어떠한 영향을 미칠지는 알 수 없다. 따라서 측정용 진공용기를 사용하여 세척 후의 가스방출률을 측정하는 것이 필요하다. 측정방법으로는 흔히 사용되고 있는 throughput method를 사용하였다[15].

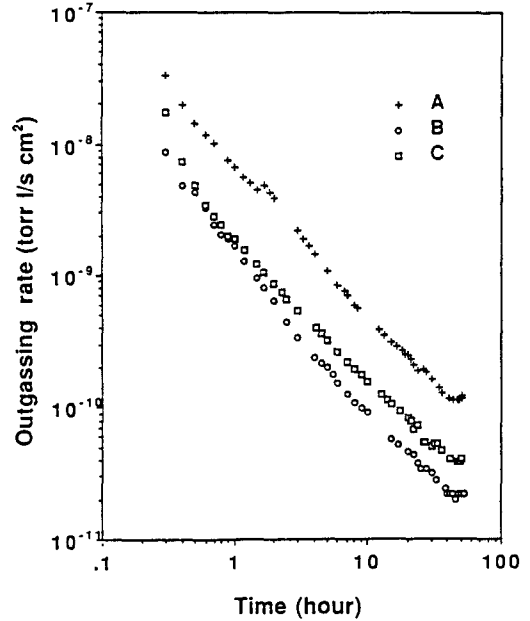


그림 8. 각 세척 방법에 대한 가스방출률의 변화(baking 전). A. 탈지 B. 전해 연마 C. 에칭

3.2.1. 측정 시스템

가스방출률을 측정하기 위한 장치는 그림 7과 같다. 주 펌프는 Leybold사의 360 l/s 터보 분자 펌프(turbo molecular pump)를 사용하고, 보조 펌프는 rotary vane pump를 사용하다가(실험 A) 50 l/s 터보 분자 펌프(Balzers)로 바꾸었다(실험 B, C). 측정용 진공용기에서의 배기속도는 orifice의 전도도(conductance)가 좌우하기 때문에 보조 펌프를 바꾼 것은 영향을 미치지 않는다. 잔류 가스 분석기(residual gas analyzer)는 Balzers사의 QMG 420-1로서 IBM 퍼스널 컴퓨터와 연결되어 있다. 이온 게이지 헤드(ion gauge head)는 Varian, 컨트롤러(controller)는 Granville-Phillips 제품을 사용하였고 게이지 1에 대하여 SRG(spinning rotor gauge)로 보정하였다.

DN₂ venting system[17]은 진공용기를 대기압화할 때 극히 건조한 질소 가스를 주입시킴으로써 오염을 방지하고자 하는 것으로 액체 질소를 기화시킨 다음 LN₂ cold trap과 필터를 통과시킴으로써 수분과 먼지가 제거된 깨끗하고 건조한 질소를 제공한다.

측정용 시험 진공용기는 내경 157 mm, 두께 3.4 mm, 길이 1.5 m의 열간, seamless pipe이다. Orifice는 직경 5 mm의 것을 사용하였고, 이것은 300 K, 질소에

표 2. 각 시간에서의 가스방출률(N₂eq.)

	10시간	48시간
탈지	5.1×10^{-10}	1.1×10^{-10}
에칭	1.6×10^{-10}	3.9×10^{-11}
전해연마	9.2×10^{-11}	2.2×10^{-11}

대해 2.34 l/s의 컨덕턴스를 갖는다. 측정용 시험 진공용기는 2개로 하나의 용기는 탈지(실험 A) 후 200, 300, 400°C 진공중 가열(baking)하고 200°C 공기중 가열한 다음 약 20일간 공기에 노출한 후 전해연마를 하였다(실험 B). 다른 진공용기는 에칭하여 가스방출률을 측정하였다(실험 C).

3.2.2. 가스 방출률

그림 8은 탈지(A), 전해연마(B), 에칭(C)한 진공용기에 배기에 따른 가스 방출률의 변화를 보여준다(baking 전). 이 그림에서의 가스방출률은 질소 등가값(N₂ equivalent)으로 나타내었다. 각각의 세척방법에 따라 약간씩 다른 모양을 보이지만 모두 기울기가 -1보다 약간 큰 직선을 나타낸다. 직선 아래의 면적은 진공중에 탈착되는 가스의 양을 나타내기 때문에 세척에 의해 산화막에 흡착되어 있는 오염이 제거되는 정도에 따라 직선이 이동하게 된다. 원하는 압력에 도달하기 위한 실내온도에서의 시간은 세척에 따라 달라진다. 그림에서 10⁻¹⁰ torr l/s cm²의 가스방출률을 얻기 위해서는 탈지 용기는 50시간, 전해연마 용기는 8시간, 에칭 용기는 15시간이 소요된다. Baking없이 실내온도에서 원하는 압력을 빠른 시간내에 얻을 수 있다면 비용이나 시간이 크게 절약된다. 각 시간에서의 가스방출률은 표 2에 나타내었다. 전해연마 용기의 방출률은 탈지보다 5배, 에칭보다는 1.7배 정도 낮다. Barton과 Govier[6]는 배기 후 48시간에서 탈지와 전해연마에 대해 각각 $1.7 \sim 2.1 \times 10^{-11}$, 2.5×10^{-11} torr l/s cm²의 가스 방출률을 얻었고 우리의 실험결과 각각 1.1×10^{-10} , 2.2×10^{-11} torr l/s cm²이었다. 탈지는 약 6배 높고 전해연마는 10% 낮다. 두 결과가 차이는 것은 측정방법이 다르기 때문으로 여겨진다. Barton과 Govier는 압력 상승에 의한 방법으로 측정하였기 때문에 정확도가 떨어진다.

RGA로부터 구한 가스조성을 그림 9에 나타내었다. A와 B, C는 명백한 차이를 보여준다. A는 배기 후 50시간까지 조성비율이 일정하다. 물(H₂O)은 약 63%,

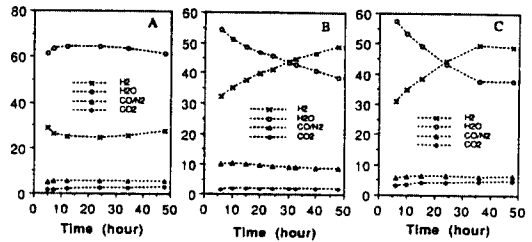


그림 9. 시간에 따른 가스조성의 변화

수소는 약 27%의 비율이다. B나 C의 경우 배기시간이 증가함에 따라 물의 비율은 줄고 수소는 증가한다. 약 25시간 부근에서 수소가 물보다 조성이 많아지게 된다. 이것은 수소의 가스방출현상으로 설명할 수 있다. 초 고진공계에서는 수소가 90% 이상을 차지하게 되는데 이는 진공용기 내부에 녹아있던 수소가 확산하여 탈리되는 것이다. 이를 막기위한 몇 가지 방법이 있는데 비교적 쉽게 할 수 있는 것으로 산화막을 형성시킨다. 스테인레스 강 표면에서 크롬 산화막은 수소의 확산과 부식 작용을 막는데 효과적이다. 따라서 그림 9에서 A와 B, C의 차이는 에칭이나 전해연마로써 진공용기 내벽의 크롬 산화막이 제거되어 수소의 확산이 많아지기 때문이다.

낮은 가스방출률을 얻기 위하여는 진공용기가 다음의 성질을 가져야 한다. i) 낮은 활성화 에너지 ii) 낮은 표면거칠기 iii) 낮은 붙임 계수(sticking coefficient) iv) 낮은 용해도(solubility) v) 낮은 확산 계수 등이다. iii)~v)는 용기의 재질이나 제작과정에 관계되는 것들이고 i)과 ii)는 세척에 관계한다.

Strausser[18]는 세척의 목적이 표면거칠기를 줄이는 것이라 하였는데 Young[19]은 전해연마한 용기와 유리볼(glass ball)로 때려 세척한 용기의 가스방출률이 같음을 보였다. 최근에 일본에서 Kato 등은 표면을 electrochemical buffing하여 baking없이 6 × 10⁻¹² torr의 압력을 얻었다[20]. 그들은 표면거칠기의 감소와 Cr의 증가에 따른 활성화 에너지의 감소로 이를 해석하였다.

결국 세척의 효과는 두 가지로 해석된다. 첫째, 표면 산화막에 있는 오염의 제거다. 즉, 표면에 흡착되어 있는 가스를 제거하여 방출량을 줄인다. 예로 표면 탄소는 산소와 결합하여 CO나 CO₂의 형태로 방출하기 때문에 표면 탄소의 제거가 세척의 기준이 된다. 둘째로 표면거칠기를 줄여 가스가 흡착할 수 있는

표 3. 각 시간에서의 가스별 가스방출률
A. 탈지 B. 전해연마 C. 에칭

시간	실험	가스방출률(torr l/s cm ²)				
		H ₂	H ₂ O	CO/N ₂	CO ₂	CH ₄
10 h	A	5.0e-10	4.1e-10	2.8e-11	8.2e-12	1.3e-11
	B	1.3e-10	6.5e-11	1.1e-11	1.5e-12	2.4e-12
	C	2.3e-10	1.2e-10	1.1e-11	5.1e-12	4.7e-12
48 h	A	1.2e-10	9.2e-11	6.8e-12	2.7e-12	3.0e-12
	B	5.1e-11	1.3e-11	2.4e-12	4.4e-13	6.2e-13
	C	8.8e-11	2.3e-11	3.0e-12	1.8e-12	1.2e-12
Baking 후	A	2.7e-12	1.7e-14	3.8e-15	2.4e-15	1.5e-15
	B	3.7e-13	6.8e-15	1.5e-15	2.6e-16	5.7e-16
	C	5.0e-12	3.8e-14	8.3e-15	-	3.3e-15

면적을 작게 한다. 이 두 가지 모두 낮은 방출률을 얻기 위하여 필요하지만 전자가 더욱 중요하다. 알 절의 오제 분석에서 전해연마 시료는 가장 얇은 산화막(~60 Å)과 가장 적은 표면 탄소(23.1%)를 나타내고 가스방출률도 가장 낮았다. 배기 시작 후 48 시간에서 탈지, 에칭, 전해연마 용기의 가스방출률은 각각 1.1×10^{-10} , 3.9×10^{-11} , 2.2×10^{-11} torr l/s cm²(N₂ eq.)이다. Mathewson 등은 알루미늄에 대해 세척 후 여러 측정을 하였다[21]. SEM(scanning electron microscope) 결과 가장 표면거칠기가 큰, NaOH로 강하게 에칭된 시료가 AES나 가스방출률에 있어서 가장 좋은 결과를 보인 것과는 차이가 있다.

배기 후 10시간, 48시간, baking 후의 각 가스별 가스방출률을 표 3에 나타내었다. 이것은 RGA에서 구한 가스 조성, 가스별 컨덕턴스, RGA와 이온 게이지의 감도계수(sensitivity), SRG와의 보정 등을 모두 고려하여 구한 값이다. 이온게이지와 RGA의 각 가스에 대한 감도계수는 실험하지 못하여 매뉴얼을 참조하였다. 그림 10은 baking off 후 가스방출률을 나타낸다. Baking 전과는 달리 이 구간에서는 H₂의 양이 90% 이상이기 때문에 H₂ equivalent로 나타내었다. 수평축에 표시된 시간은 baking off 후의 시간이다. 에칭 용기의 경우 17시간 경에 가스방출률이 높은 것은 순간적인 leak가 생겼기 때문이다. 이 때 압력은 4×10^{-5} torr까지 상승하였다. Leak 이전의 곡선을 확장시키면 A와 거의 같다. 이것은 Strausser [18]의 결과와 일치한다. 가스들은 표면의 흡착 자리

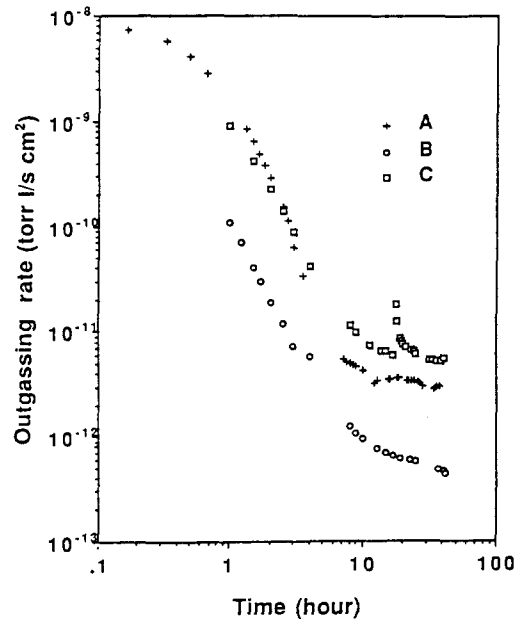


그림 10. 각 세척 방법에 대한 가스방출률의 변화(baking 후) A.탈지 B. 전해연마 C. 에칭

(adsorbed sites)에 연속적인 결합에너지로 흡착되어 있어 특정온도의 baking은 어떤 값 이하의 결합에너지를 가진 가스들을 탈리시키기 때문에 baking 후의 가스방출률은 표면의 성질보다 baking 온도나 시간에 관계한다. Baking 후에 탈지와 에칭의 가스방출률이 같아진 것은 위의 사실 때문이다.

3.2.3. 표면 상태

각 세척 방법에 따른 표면 상태를 비교하기 위하여

표 4. 배기 시작 후 10시간에서의 여러 물리량들
A. 탈지 B. 전해연마 C. 에칭

실 험	가스방출률, q(t) (torr l/s cm ²)	Surface coverage (molecules/cm ²)	평균흡착시간, τ (sec)	활성화에너지, Ed (kcal/mole)
A	7.26 × 10 ⁻⁵ t ^{-1.13}	4.5 × 10 ¹⁵	5.84	18.9
B	2.94 × 10 ⁻⁵ t ^{-1.21}	4.9 × 10 ¹⁴	3.77	18.6
C	9.96 × 10 ⁻⁶ t ^{-1.05}	3.6 × 10 ¹⁵	15.3	19.5

그림 8의 직선의 식으로부터 여러가지 물리량, 즉 surface coverage, 평균흡착시간, 활성화에너지를 다음의 공식을 사용하여 구했다[22].

$$f(P) = \left(\frac{SK}{A}\right)^{1/B} \frac{1}{B-1} q^{1-1/B},$$

$$\tau = \frac{f(P)}{PS_A} = \frac{Sf(P)}{AS_Aq},$$

$$E_d = RT \ln(\tau/\tau_0)$$

여기서, f는 흡착 등온선(adsorption isotherm), P는 압력(=Aq/S), q는 가스 방출률, S는 펌핑 속도, A는 표면적, K와 B는 상수이다. 표 4에 배기 후 10시간에서의 값을 나타내었다. 표에서 평균흡착시간과 활성화에너지는 진공용기 안의 모든 가스에 대한 평균 값이다. 평균흡착시간과 활성화 에너지는 전해연마가 가장 작고 탈지, 에칭 순이다. 에칭한 경우가 큰 이유는 직선의 방정식에서 기울기의 절대치가 작기 때문이다. 여기서 평균흡착시간과 활성화 에너지는 기울기와 깊은 관계가 있다. 1~20시간 동안 log-log 그래프에서 직선의 기울기는 탈지, 에칭, 전해연마에 대해 각각 -1.13, -1.05, -1.21이다. 기울기의 절대치가 클수록 빠른 시간 내에 낮은 압력을 얻을 수 있기 때문에 좋은 진공 상태를 나타낸다. 한편 에칭의 surface coverage는 탈지보다 작다. 이는 탈지와 비교하여 차이에 해당하는 가스의 양이 세척에 의해 제거되어 흡착된 가스의 양이 작음을 나타낸다. 전해연마는 탈지나 에칭보다 모든 면에서 좋은 결과를 보인다. 이는 표면 산화막의 오염을 완전히 제거하고 낮은 에너지로 가스들이 흡착되어 빠른 시간에 탈리되기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

실내온도에서의 배기와 150°C의 baking으로 낮은

압력을 얻기 위해서는 전처리가 매우 중요하다. 여러 방법 중 화학적 세척(탈지, 전해연마, 에칭)에 대하여 실험하였다. 오제 분석을 통하여 표면상태의 변화를 관찰하였고 가스방출률을 측정하여 실제 진공기에 적용하였다. 배기곡선을 간단한 모델로 설명하였으며 이를 토대로 여러 물리량을 계산하였다.

실내온도에서 1 × 10⁻¹⁰ torr l/s cm² (N² eq.)의 가스방출률에 도달되는 시간은 탈지, 에칭, 전해연마에 대하여 각각 50시간, 15시간, 8시간으로 뚜렷한 차이를 보였다. 같은 시간에서의 가스방출률이 차이는 나는 것은 표면 산화막의 오염이 제거되는 정도가 세척에 따라 다르기 때문이다. 오제 분석으로 이를 명확히 하였다. 표면 탄소의 비율은 탈지, 에칭, 전해연마에 대하여 각각 37.9%, 24.8%, 23.1%이고 산화막의 두께는 각각 500 Å, 200 Å, 60 Å 정도이다.

결론적으로 세척의 효과는 오염된 다공성의 산화막을 제거하고 그 질을 향상시킴으로써 가스방출률을 낮추는 것이다. 실험에서 전해연마가 가장 좋은 결과를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 1988년도 문교부 대학 부설 연구소 학술연구 조성비에 의하여 연구되었다. 연구에 유익한 도움말을 주신 이기봉, 민병일, 강명호 교수, 이영백 박사께, 그리고 박종도, 최만호씨에게 감사드린다.

참고문헌

1. R. J. Elsey, *Vacuum*, **25**, 299 (1975).
2. J. F. O'Hanlon, *A user's guide to vacuum technology*, John Wiley & Sons Inc. (1989).
3. A. Roth, *Vacuum technology*, North-holland Publishing Company (1976).
4. H. C. Hseuh and X. Cui, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**

- (3), 2418 (1989).
5. B. S. Halliday, *Vacuum*, **37**, 587 (1987).
6. R. S. Barton and R. P. Govier, *Vacuum*, **20**, 1 (1970).
7. A. G. Mathewson *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(1), 2849 (1989).
8. S. Kato *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**(3), 2860 (1990).
9. M. Grunze *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**(3), 1266 (1988).
10. A. G. Mathewson, LEP Vacuum Technical Note, Feb. 27 (1989).
11. H. F. Dylla, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**(3), 1276 (1988).
12. M. Seo, J. B. Lumsden and R. W. Staehle, *Surf. Sci.*, **50**, 541 (1975).
13. M. Suleman and E. B. Pattinson, *Surf. Sci.*, **35**, 75 (1973).
14. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc.
15. R. J. Elsey, *Vacuum*, **25**, 347 (1975).
16. S. I. Yu, Master Thesis, POSTECH (1991).
17. S. S. Lee, S. I. Yu, S. Chung, to be published.
18. Y. Strausser, Varian Report VR-51.
19. J. R. Young, *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**, 398 (1969).
20. S. Kato *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**(3), 2860 (1990).
21. A. G. mathewson *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(1), 77 (1989).
22. H. Mizuno and G. Horikoshi, KEK report No. 84-11.