

건식 및 습식 염소가스 환경에서 노출된 반도체 공정용 316L 스테인리스강의 부식 특성 평가

정우철 · 한덕현 · 공만식[†]

고등기술연구원 신소재공정센터

(2025년 1월 23일 접수, 2025년 2월 19일 수정, 2025년 2월 19일 채택)

Evaluation of Corrosion Characteristics of 316L Stainless Steel for Semiconductor Processes Exposed to Dry and Wet Chlorine Gas Environments

Woo-Chul Jung, Deokhyun Han, and Man-Sik Kong[†]

Advanced Material & Processing Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin-si, 17180, Korea

(Received January 23, 2025; Revised February 19, 2025; Accepted February 19, 2025)

This study investigated corrosion behavior of 316L stainless steel exposed to chlorine gas (Cl_2 gas) in dry and wet environments at room temperature. Experiments were conducted over 14 days using both electropolished and non-electropolished specimens to evaluate effects of surface treatment and environmental conditions on corrosion. The extent of corrosion was evaluated by measuring weight change and corrosion rate (mm/year). Surface morphology, cross-section morphology, and corrosion layer were analyzed using SEM/EDS mapping. The non-electropolished specimens formed a corrosion layer more than $7\ \mu\text{m}$ thick, composed of Fe, Cr, Cl, and O. Electropolished specimens maintained a pristine surface with no formation of a corrosion layer. Weight measurements indicated that non-electropolished specimens experienced a weight change of $5.44\ \text{mg}/\text{cm}^2$ in wet conditions, which was over four times higher than that observed in dry conditions. In contrast, electropolished specimens demonstrated exceptional corrosion resistance due to a stable Cr oxide layer, showing a minimal weight change of less than $0.01\ \text{mg}/\text{cm}^2$ regardless of moisture presence.

Keywords: 316L Stainless steel, Corrosion, Chlorine gas, Electropolishing, Semiconductor industry

1. 서론

316L 스테인리스 강은 크롬(Cr), 니켈(Ni), 망간(Mn)을 포함하여 우수한 내식성을 제공하며, 다양한 극한 환경에서도 높은 성능을 유지하여 반도체 제조 공정에서 특수 가스를 전달하는 배관과 진공 챔버 등 주요 부품의 재료로 널리 사용된다 [1-3]. 그러나, 염소가스(Cl_2) 및 관련 화합물에 지속적으로 노출되면 복잡한 부식 메커니즘이 나타나며, 이는 부동태 피막의 손상 및 국부적인 공식(pitting) 형성을 통해 재료 성능을 저하시킬 수 있다 [4-5].

반도체 제조 공정에서는 HCl, HBr, Cl_2 와 같은 고순도의 특수 가스가 주로 사용되며, 이는 식각, 도핑, 증기 증착 공정에서 필수적이다. 그러나 이러한 가스들은

금속 표면과 반응하여 염화물을 형성할 수 있으며, 이는 제조되는 웨이퍼 표면의 오염과 부식을 유발하여 제품에 치명적인 결함을 초래할 수 있다. 또한 반도체 제조 공정에서 다이아프램 밸브 조정이나 장비 교체와 같은 작업 중에는 진공 챔버나 배관으로 미량의 수분이 유입될 가능성이 크다 [6-7]. 이러한 수분의 영향으로 내부의 습도가 높은 환경에서 염소가스 사용은 강산성 환경을 조성할 수 있으며, 부식 손상을 유도하여 급격하게 부식을 촉진시킨다 [8-10].

316L 스테인리스강은 기본적으로 니켈과 크롬으로 인해 표면에 $1\sim 10\ \text{nm}$ 의 자연적인 산화피막이 형성된다. 이 산화피막은 외부 부식 환경과의 전자 이동을 차단하여 모재를 부식으로부터 보호하는 특성을 가진다. 그러나 모재의 불균일한 조성, 표면의 상태 혹은 금속간 화합물이 존재할 경우 산화피막의 형성이 균일하지 않게 되어 국부적으로 보호 성능이 저하될 수 있다 [11-12].

[†]Corresponding author: mskong@iae.re.kr

정우철: 선임연구원, 한덕현: 선임연구원, 공만식: 수석연구원

이러한 문제를 해결하기 위해 스테인리스강의 전해연마와 같은 표면처리 공정이 산업에 널리 적용되고 있다. 전해연마(Electropolishing, EP)는 금속 표면의 거칠기를 줄이고, 더 균일하고 안정적인 산화 피막을 형성하여 내식성을 크게 향상시키는 기술로 알려져 있다 [13-14]. 그러나 전해연마된 스테인리스강조차도 극한 환경, 특히 염소가스 환경에서 내구성의 한계가 있을 수 있으며, 수분 유무에 따라 전해연마된 스테인리스강과 가공된 일반 스테인리스강의 부식 거동 차이를 이해하는 것은 반도체 제조 공정에서 가스 이송 시스템 설계 및 유지보수에 중요한 정보를 제공 할 수 있다.

본 연구에서는 316L 스테인리스강을 상온 조건의 건

식 및 습식 환경에서 14일간 염소가스 환경에 노출시키며, 비전해연마 및 전해연마 처리된 316L 스테인리스강의 부식 현상을 확인하였다. 실험 후 회수된 시험편의 표면 및 단면을 분석하여 부식 생성물을 확인하였으며, 각 시험편의 염소가스 노출 전과 후의 무게 비교를 통해 연간 부식률을 측정하여 환경 조건과 표면 처리 유무에 따른 부식 속도를 평가하였다.

2. 연구방법

본 연구에서는 $20 \times 15 \times 0.3$ mm의 316L 스테인리스 시험편을 사용하였으며, Table 1에 실험에 사용된 스

Table 1. Chemical composition of 316L stainless steel specimen (wt%)

Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	Co	C	P	Fe
18.64	11.41	2.14	0.70	0.50	0.23	0.20	0.02	0.02	Bal.

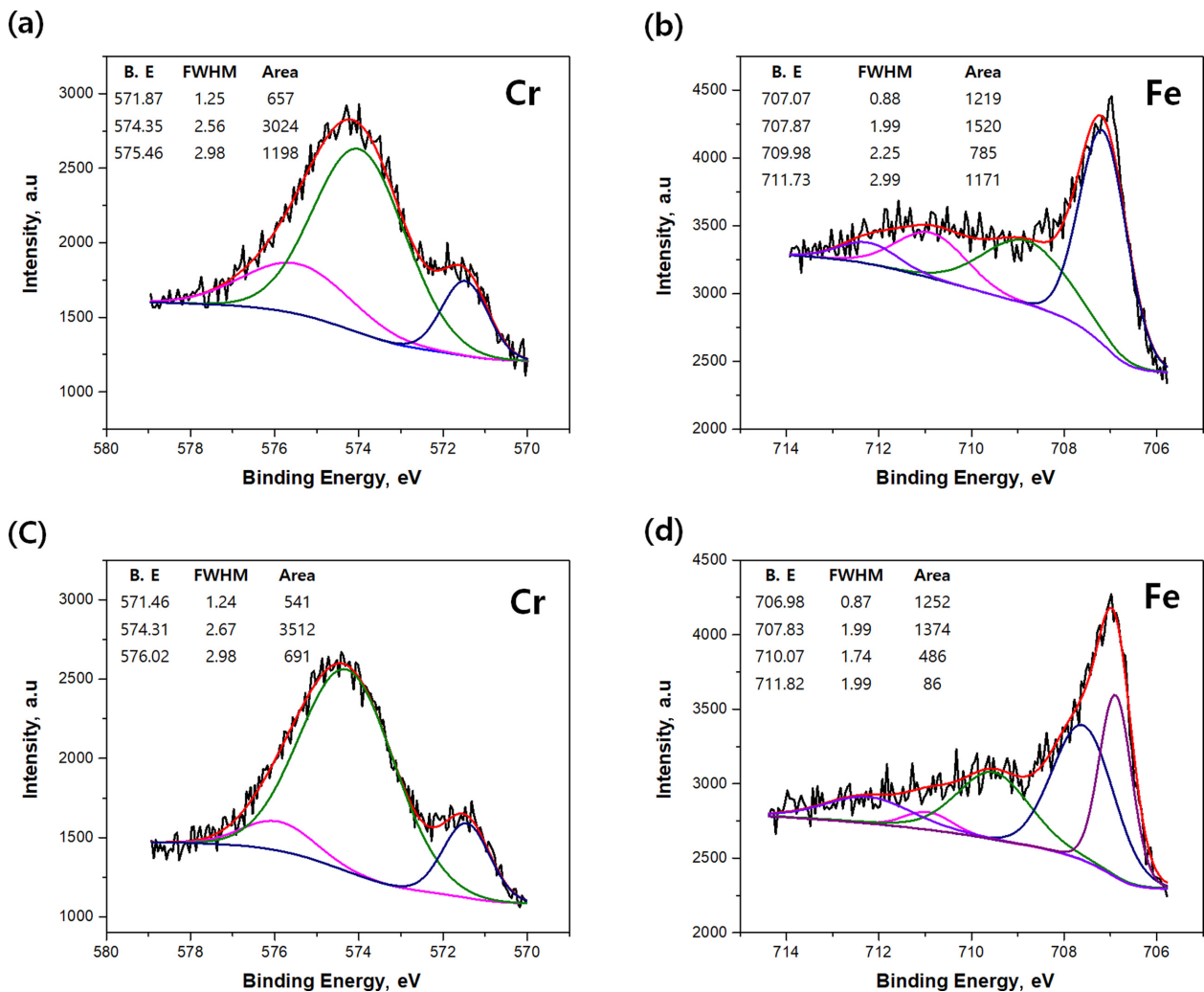


Fig. 1. XPS core level spectra of Cr and Fe of 316L STS surface, (a, b) non EP specimen, (c, d) EP specimen

Table 2. The ratio of Cr/Fe before and after the electropolishing of the 316L stainless steel specimen

	Cr _{ox} /Fe _{ox}	Cr ⁰ /Fe ⁰
Non EP 316L STS	1.50	1.29
EP 316L STS	2.29	1.62

테인리스 시험편의 화학적 조성을 나타내었다.

시험편은 전해연마 처리가 되지 않은 시험편과 전해연마 처리된 시험편을 각각 준비하였으며, X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 통해 Cr/Fe의 비율을 확인하여 Fig. 1과 Table 2에 나타내었다.

염소가스 부식 시험 장비는 Fig. 2에 나타냈으며, 두 개의 독립된 챔버 내에서 실험을 수행하였다. 각 챔버에 시험편을 장입한 후 건식 환경과 습식 환경을 조성하기 위해 한쪽 챔버는 건식 환경을 목표로 실험 전 챔버내 수분 제거를 위해 진공 펌프와 99.999%의 고순도 질소를 사용하여 퍼징 과정을 수행하였으며, 추가로 가스라인에 수분 트랩을 설치하여 투입되는 가스의 수분을 제어하였다. 수분분석기로 수분함량을 측정하였으며, 대략 20 ppb 이하로 챔버 환경을 구성하였다. 나머지 습식 챔버의 경우 별도의 퍼징 과정 없이 실험을 수행하였으며, 습도센서를 활용하여 내부 습도를 확인한 결과 초기 상대습도 26%이며, 이때의 챔버 내부 온도는 25 °C로 확인 후 실험을 진행하였다.

실험에 사용된 염소가스는 99.9%의 고순도 염소가스를 사용하였으며, 시험편은 14일간 노출 후 회수하였다. 회수된 시험편은 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)분석을 통해 표면 및 단면의 부식 현상을 확인하며 X-선 분광계(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)를 통해 성분분석을 실시하였다. 또한 염소가스 노출전과 노출후의 무게변화를 비교하기

위해 정밀 저울을 사용하여 각 시험편의 무게를 측정하여 시험편의 연간 부식률(mm/year)를 계산하였다.

3. 연구결과 및 고찰

습식 및 건식 환경에서 염소가스 노출 후 판형 316L 스테인리스 시험편의 무게변화를 측정하였으며, equation (1)은 시험편의 단위 면적당 무게 변화(mg/cm²)를 나타낸다. 여기에서 w 는 단위 면적당 무게 변화, m_0 과 m_1 은 각각 부식 전후의 시험편의 무게, S 는 표면적(6.21 cm²)이다.

$$w = \frac{m_1 - m_0}{S} \quad (1)$$

equation (2)는 부식에 노출된 시험편의 연간 부식률(mm/year)를 나타냈으며, k 는 상수(8.76×10^4), w 는 부식 전후 무게 변화, p 는 밀도(7.98 g/cm^3), t 는 부식 시간(336 hr)이다.

$$CR = \frac{k \times w}{p \times t} \quad (2)$$

이렇게 계산된 시험편의 무게 변화 및 연간 부식률을 Table 3에 나타냈으며, 비전해연마 시험편의 경우 습식 환경에서 무게 변화가 5.44 mg/cm²으로 건식 환경에서의 1.32 mg/cm²과 비교하여 약 4배 이상 높은 무게 감소가 확인되었다. 이는 챔버 내부의 수분이 염소이온과의 결합을 통해 부식 생성물을 더욱 가속 시킨 것으로 반대로 전해연마 된 시험편의 경우 건식 및 습식 환경에서 0.1 mg/cm² 이하의 아주 미세한 무게 변화를 보이며, 동일 조건에서 전해연마 된 316L 스테인리스 시험편의 부식 저항성이 매우 높은 것을 확인할 수 있다.

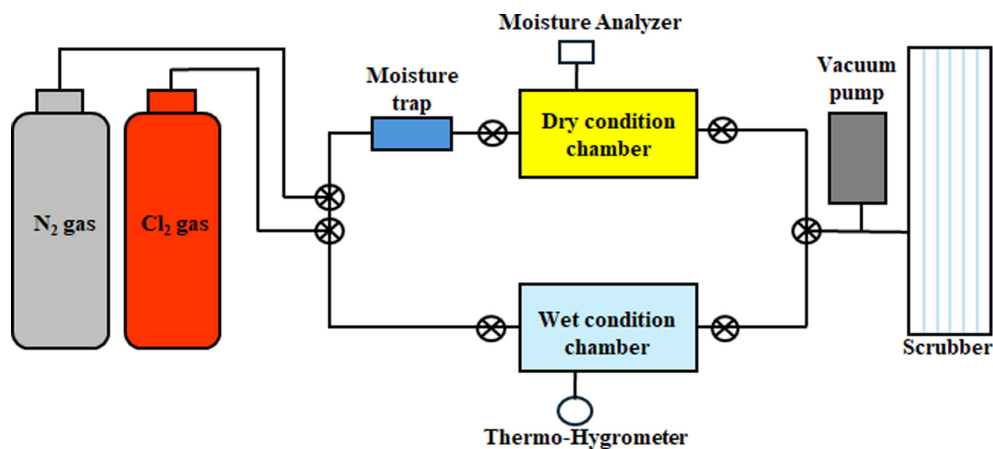


Fig. 2. Schematic diagram of Cl₂ gas corrosion equipment

Table 3. Weight change and corrosion rate of 316L stainless steel corroded by Cl_2 gas under dry and wet Conditions

		Weight change (g)	w (mg/cm ²)	CR (mm/year)
Dry condition	316L STS	0.0082	1.32	0.0297
	EP 316L STS	0.0004	0.06	0.0014
Wet condition	316L STS	0.0338	5.44	0.1226
	EP 316L STS	0.0005	0.09	0.0018

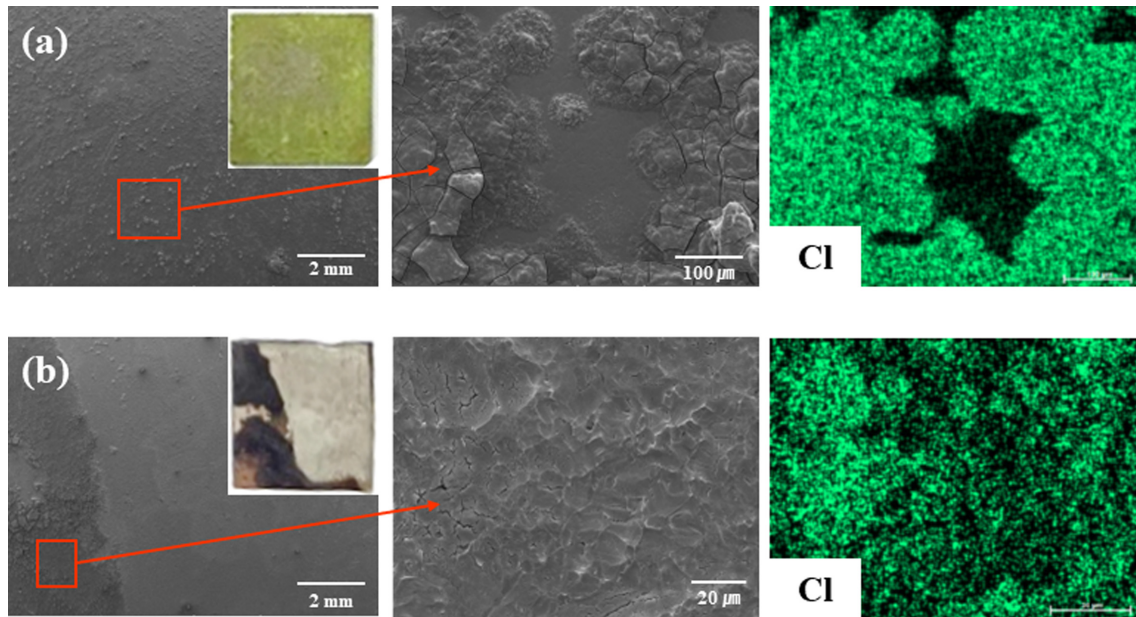
**Fig. 3. SEM/EDS mapping analysis results of the surface of non-electropolished 316L stainless steel specimens exposed to Cl_2 gas in dry and wet environments, a) dry condition, b) wet condition**

Fig. 3은 건식 및 습식 환경에서 염소가스에 노출된 비전해연마 316L 스테인리스 시험편의 표면을 SEM/EDS로 관찰한 것이다. EDS mapping 분석결과 건식 및 습식환경에 노출된 시험편 모두 Cl 원소가 검출되었으며, Fig. 3a의 건식 환경에서 노출된 시험편의 경우 표면에 갈라진 패턴을 가진 전체적으로 초록색의 부식 생성물 층이 형성된 것을 확인하였다. Fig. 3b의 습식환경에 노출된 시험편은 한쪽에 검은색과 주황색이 혼합된 부식 생성물 층이 형성되었다. 다른 한쪽의 경우 회색의 색상을 보이며 성분분석 결과 Fe, Cr, Ni의 모재성분으로 확인하였다.

습식 환경에서는 챔버내의 습기와 염소가 반응하여 산성 환경이 조성되어 금속 표면의 부식을 더욱 촉진시켜, 표면에 형성된 부식생성물이 박리되어 시험편으로부터 탈락된 것으로 판단된다.

Fig. 4는 건식 및 습식환경에서 염소가스에 노출된 전해연마 316L 스테인리스 시험편의 표면을 분석한 결과이다. Fig. 4a와 b의 전해연마 된 시험편의 경우 건식 및

습식 환경에서 대체적으로 표면의 양호한 상태를 유지하고 있는 것을 확인하였다. 건식 환경에서 염소가스에 노출된 시험편의 경우 표면에 Cl 입자가 확인되었으나 전해연마를 통해 표면에 형성된 Cr oxide 피막이 염소이온의 침투를 차단하여 부식으로 인한 표면 손상이 없는 것으로 확인된다. 습식 환경에 노출된 시험편 표면에 국부적으로 황색 얼룩이 확인되며 이는 내부 수분과 염소가 반응하여 생성된 산성 물질에 의한 오염으로 판단된다.

Fig. 5는 건식 및 습식 환경에서 염소가스에 노출된 시험편의 단면을 형상 및 성분분포를 관찰하여 나타내었다. Fig. 5a, b와 같이 건식 및 습식 환경에서 염소가스에 노출된 비전해연마 시험편 표면에 두께가 7 ~ 13 μm 의 Fe, Cr, Cl, O 부식 생성물 층이 확인하게 나타난다. 내부에 수분함량을 제어한 Fig. 5a의 건식 환경에서 염소가스에 노출된 시험편의 경우 equation (3), (4)와 같이 금속 염화물이 우선적으로 생성되며, 이후 금속 염화물이 챔버내 잔존 산소와 반응하여 산화물로 변환된 것으로 판단된다.

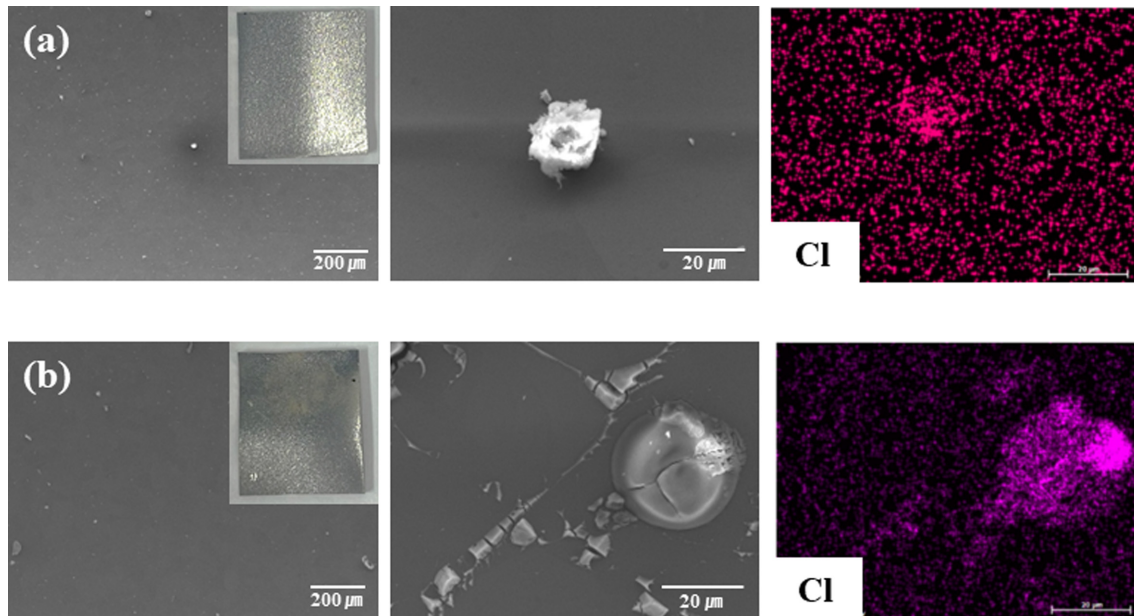


Fig. 4. SEM/EDS mapping analysis results of the surface of electropolished 316L stainless steel specimens exposed to Cl_2 gas in dry and wet environments, a) dry condition, b) wet condition

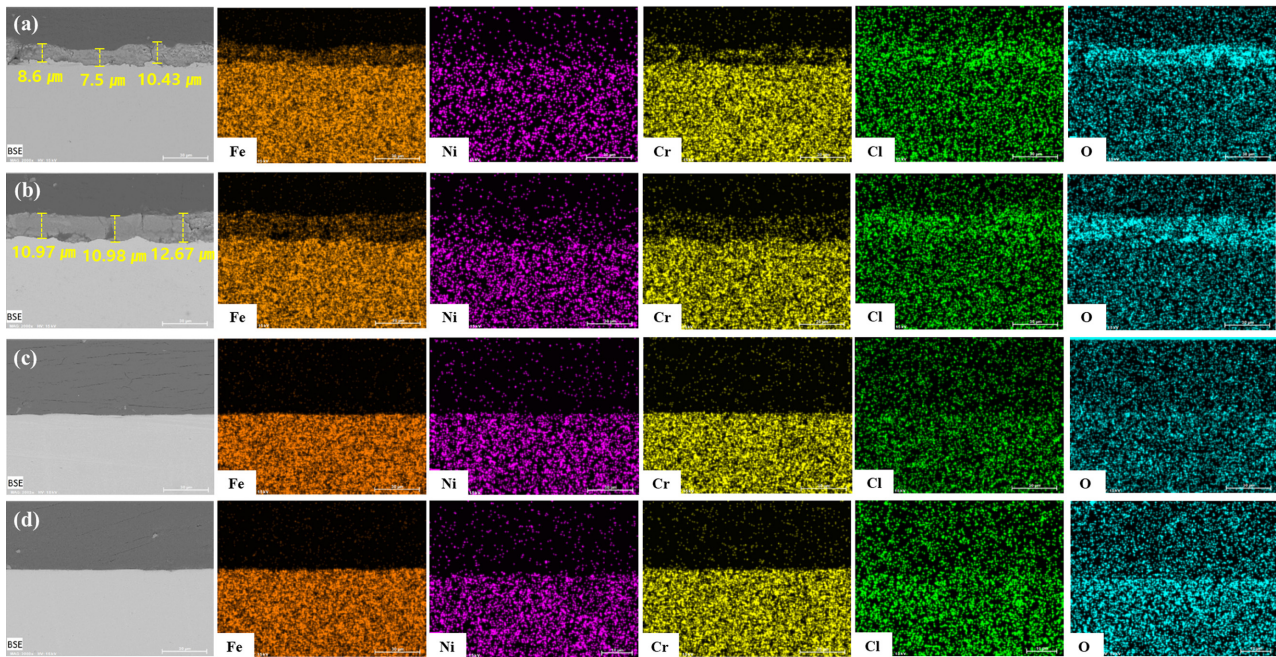


Fig. 5. SEM/EDS mapping analysis results of the cross-section of 316L stainless steel specimens exposed to Cl_2 gas in dry and wet environments, a) dry condition-non E.P, b) wet condition-non E.P, c) dry condition-E.P, d) wet condition-E.P

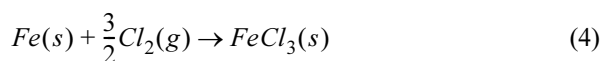
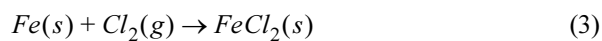
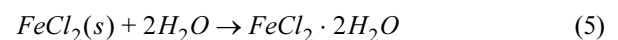


Fig. 5b의 습식 환경에서 염소가스에 노출된 시험편의 경우 챔버내 상대적으로 높은 습도로 인해 equation (5),

(6)과 같이 반응되며, 25 °C에서의 깃스 자유 에너지 형성에 따라 $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 우선적으로 형성되고 Fe, Cl, O 구조를 포함하는 염소 기반의 화합물들이 추가로 형성되었을 것이라 판단된다[15].



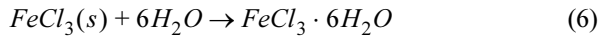


Fig. 5c, d의 경우 건식 및 습식 환경에서 염소가스에 노출된 전해연마 된 시험편으로 Cl가 검출되지 않으며, Fig. 4의 표면 분석과 같이 부식생성물이 없는 양호한 표면 상태를 확인하였다. 이는 전해연마 처리가 되지 않은 시험편에 비해 수분과 염소의 반응으로 생성된 산성 환경에서도 Cr oxide 피막의 안정성을 유지하며, 시험편 표면에 염화물 및 기타 부식 생성물이 형성되지 않았다.

4. 결론

본 연구에서는 건식 및 습식 환경에서 14일간 염소가스에 노출된 비전해연마 316L 스테인리스 강과 전해연마 처리된 316L 스테인리스강의 부식 현상을 확인하였다. 비전해연마 316L 스테인리스 강 경우 건식 및 습식 환경에서 염소가스에 노출되었을 시 대략 7~13 μm 의 부식 생성물 층이 형성된 반면, 동일 조건에서 전해연마 처리된 시험편의 경우 부식생성물 층이 없는 양호한 표면 및 단면을 유지하였다. 염소가스 노출 전후의 무게 변화 및 연간부식률을 계산하였으며, 습식환경에서 비전해연마 시험편의 부식이 더욱 빠르게 증가하는 경향을 보였다. 반면, 전해연마 된 시험편의 경우 수분 유무와 관계없이 미세한 무게변화를 확인하였다. 이러한 부식 현상을 보았을 때 반도체 제조 공정에서의 특수 가스 이송용 316L 스테인리스 배관의 전해연마와 같은 표면처리가 공정 수명에 매우 중요한 영향을 미치며, 표면처리를 수행하지 못할 경우 가스 이송용 배관 내의 수분 유무가 부식속도의 큰 인자로서 반도체 제조 공정에서 배관 내부의 수분 제어가 중요한 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 기술혁신사업 (No. 20017396) 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. S. H. Kim, S. H. Lee, J. H. Cho, S. B. Kim, J. S. Choi and C. H. Park, Electropolishing Characteristics of Stainless Steel for Industrial Application, *Journal of Korean Institute of Surface Engineering*, **49**, 363 (2016). Doi: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.4.363>
2. W. Han, and F. Fang, Eco-friendly NaCl-based Electrolyte for Electropolishing 316L Stainless Steel, *Journal of Manufacturing Processes*, **58**, 1257 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.09.036>
3. Y. J. Park, J. S. Yu, S. G. Sim and C. Y. Jeong, Correlation of Surface Oxide Film Growth with Corrosion Resistance of Stainless Steel, *Corrosion Science and Thechnology*, **20**, 152 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.3.152>
4. M. Z. Yang, J. L. Luo, Q. Yang, L. J. Qiao, Z. Q. Qin and P. R. Norton, Effects of Hydrogen on Semiconductivity of Passive Films and Corrosion Behavior of 310 Stainless Steel, *Journal of Electrochemical Society*, **146**, 2107 (1999). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.1391899>
5. Z. H. Jin, H. H. Ge, W. W. Lin, Y. W. Zong, S. J. Liu and J. M. Shi, Corrosion Behaviour of 316L Stainless Steel and Anti-Corrosion Materials in a High Acidified Chloride Solution, *Applied Surface Science*, **322**, 47 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.205>
6. T. Ohmi, M. Yoshida, Y. Matudaira, Y. Shirai, O. Nakamura, M. Gozyuki and Y. Hashimoto, Development of a Stainless Steel Tube Resistant to Corrosive Cl_2 Gas for use in Semiconductor Manufacturing, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **16**, 2789 (1998). Doi: <https://doi.org/10.1116/1.590273>
7. Z. Yang, C. Ma, Y. Zhang, Z. Du, P. Zhou, Y. Zhao, T. Zhang and F. Wang, Corrosion-life prediction model for 316L stainless steel under electronic special gases containing trace moisture employed in semiconductor manufacturing industry, *Corrosion Science*, **241**, 112510 (2024). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112510>
8. H. Asteman, M. Spiegel, Investigation of the HCl (g) attack on pre-oxidized pure Fe, Cr, Ni and commercial 304 steel at 400 °C, *Corrosion Science*, **49**, 3627 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.028>
9. M. Alkan, M. Oktay, M. Muhtar Kocakerim and M. Çopur, Solubility of chlorine in aqueous hydrochloric acid solutions, *Journal of Hazardous Materials*, **119**, 13 (2005). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.11.001>
10. F. Lequien and G. Moine, Corrosion of a 316L stainless steel in a gaseous environment polluted with HCl: Mechanism, *Materials and Corrosion*, **72**, 483 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1002/maco.202011883>
11. J. S. Oh, E. Y. Kang and D. Y. Jeong, Formation Behavior of Passive State Film on Stainless Steel for Metallic Ion Concentration in Electropolishing Solution, *Korean Journal of Materials Research*, **32**, 230 (2022). Doi: <https://doi.org/10.3740/MRSK.2022.32.4.230>
12. H. K. Hwang, D. H. Shin, H. S. Heo and S. J. Kim, Effect of electropolishing process time on electrochemical char-

- acteristics in seawater for austenitic stainless steel, *Journal of Surface Science and Engineering*, **55**, 236 (2022). Doi: <https://doi.org/10.5695/JSSE.2022.55.4.236>
13. H. K. Hwang and S. J. Kim, Investigation of the Electrochemical Characteristics of Electropolished Super Austenite Stainless Steel with Seawater Temperature, *Corrosion Science and Technology*, **22**, 164 (2023). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2023.22.3.164>
 14. J. H. Oh, W. H. Kim, H. W. Cho, B. K. Park, S. H. Yoon and B. Y. Yoo, Study on Corrosion Resistance Enhancement in STS 304 through Electrochemical Polishing, *Journal of Surface Science and Engineering*, **57**, 221 (2024). Doi: <https://doi.org/10.5695/JSSE.2024.57.3.221>
 15. T. Dudziak, K. Jura and J. Rutkowska, Chlorine Corrosion Degradation of Low Alloyed Ferritic Steels in Temperature Range 450–550 °C, *Oxidation of Metals*, **85**, 647 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11085-016-9617-0>