

초(극)고진공에서 진공재료의 기체방출

박 종 윤

성균관대학교 물리학과

Outgassing Rate of Ultra(Extreme) High Vacuum Materials

Chong-Yun Park

Department of Physics, Sung Kyun Kwan University

1. 서 론

진공재료의 기체 방출에 관한 문제는 오랜 역사를 지닌 과제로서 최근에와서 고진공 기술의 필요성이 부각됨에 따라 새삼 관심을 모으는 과제이다.

1960년 대에는 진공관 및 진동차단기의 제조에 관련된 중요과제였으나, 그후 스텐레스강이 진공재료로 이용되면서 진공재료의 기체방출의 문제는 상당히 해결 되고있다. 그러나, 1980년 대에 들어오면서 초고진공 기술의 개발과 더불어 진공재료의 기체방출 특성 및 그 평가법에 대한 연구가 다시 중요시되고 있다.

그 첫째 이유는 고정도의 표면분석 및 MBE 등에 의한 신기능소자의 개발에는 10^{-6} Pa 이하의 극고진공이 요구되기 때문에, 초(극)고진공을 만드는 것이 중요한 연구과제로 부각되면서 부터이다.

이와같은 극고진공을 달성하기 위해서는 새로운 재료, 펌프, 측정방법등의 연구 개발이 절실히되고 있다.

둘째는 진공용기내에서 플라즈마 또는 고에너지입자등이 존재하는 hot vacuum을 다루어야하는 장비에서 발생하는 문제들로부터 그 중요성이 새삼 재인식하게 되었기 때문일 것이다.

진공재료의 기체방출과 관련된 주된 현상은 (1) 표면에 흡착되어 있는 기체의 탈착, (2) 고체내의 용해(흡장)되어 있는 기체의 표면으로의 확산 탈착,

(3) 재료의 분해 기체화, (4) 표면에서의 화학 반응 등 재료 및 기체의 조합에 따라 각양각색이다.

본 글에서는 진공재료의 기체 방출현상과, 재료에 따른 기체방출현상이 초(극)고진공에 미치는 영향에 관해 몇가지 예를 중심으로 살펴보기로 한다.

2. 진공하에서 고체표면과 기체분자

체적이 $V(\ell)$ 인 진공용기를 배기속도 $S(\ell/S)$ 의 진공펌프로 배기하면 시간에 따른 압력 변화 $P(t)$ 는

$$\begin{aligned} V(dp/dt) &= -SP \\ P(t) &= P_0 \exp(-t/\tau_0) \end{aligned} \quad (1)$$

가 된다. 단 $\tau_0 = V/S$ 이다.

따라서 상기식에 의하면 보통의 진공용기는 수분 이내에 10^{-6} Pa 정도의 압력에 도달해야 한다. 실제에 있어서는 10^{-4} Pa 정도의 진공을 얻는데 수시간이상 배기를 해야한다. 이는 진공용기내의 압력이 낮아지면서 용기 표면으로부터 기체가 방출하기 때문이다. 용기 표면으로부터의 기체방출을 고려하면 식(1)은 다음과 같이 고쳐 쓸 수 있다.

$$V(dp/dt) = Q - SP \quad (2)$$

여기서 Q 는 표면으로부터 방출되는 기체량이다. 특히 초(극)고진공하에서는 $dP/dT \approx 0$ 이므로

$$Q = SP$$

$$P = Q/S \tag{3}$$

로 된다. 즉 이는 초(극)고진공하에서의 도달진공도는 용기표면으로부터 방출되는 기체량에 의해서 결정됨을 의미한다. 그러므로 용기표면으로부터의 기체방출 배카니즘을 이해함은 초(극)고진공 기술의 핵심과제이다.

단위 표면적당 기체방출율을 q 라하면 그림 1.에서와 같이 배기시간 t 와 q 는 일반적으로 다음과 같은 관계가 있음을 알 수 있다.

$$q \sim 1/t \tag{4}$$

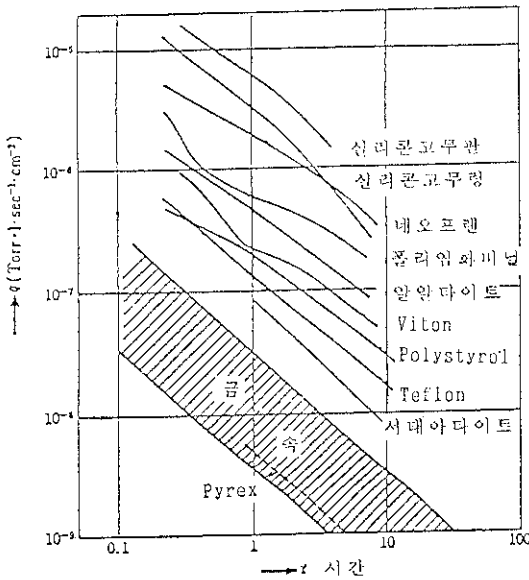


Fig 1. 각종재료의 기체방출 거동(유기용제 처리만 한 경우).

현재까지 알려진 것으로는 금속 진공용기의 기체방출을 지배하는 원인은 크게 두가지이다. 첫째 표면 흡착 기체분자의 탈착, 둘째는 고체내부에 용해(흡착)되어 있는 기체의 표면으로의 확산탈착에 기인하는 것이다.^{1,2,3)}

2-1. 표면 흡착

기체분자가 고체 표면을 향해 충돌해오면 대부분의 분자는 탄성충돌에 의해 되튀어 나가지 않고 고

체표면에 머무르게 된다. 즉 기체분자와 고체표면 사이에는 인력이 작용하고 있어 그림 2.의 a의 경우와 같이 흡착하게 된다. 그러나 흡착된 기체분자는 영원히 머무르는 것이 아니고 다른 어떤 에너지를 획득할 기회가 있으면 다시 표면으로부터 떨어져 나간다. 이때 기체분자가 표면에 머무르는 시간을 τ 라하면

$$\tau = \tau_0 \exp[E/(RT)] \tag{5}$$

의 관계가 있다⁷⁾ 여기서 E 는 탈착 활성화 에너지, R 은 이상기체상수, T 는 온도, $\tau_0(=10^{-13}S)$ 는 $E=0$ 일때의 값이다.

상기 식에서 암시하는 바와같이 흡착된 기체의 활성화 에너지가 크면 표면에 머무르는 시간이 길어지며, 서서히 탈착 배기된 것이다⁶⁾

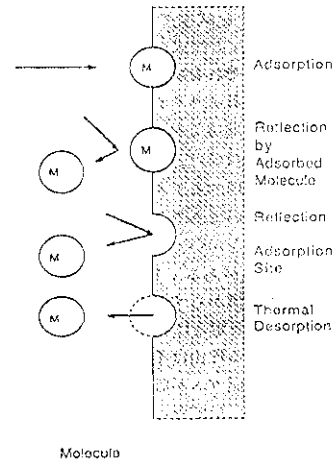


Fig 2. 표면에 있어서의 흡착 탈착 모델.

2-1-1. 단일 흡착에너지를 가진 표면

고체 표면에 균일하게 기체분자가 흡착되는 장소(흡착 site)가 있고, 그밀도(표면밀도) σ_0 는 고체표면에서의 분자밀도와 같다고 하자($\sigma_0 = 10^{19}cm^{-2}$), 흡착 site에 있는 기체가 탈착하는 활성화에너지가 모든 site에 대해 같고, 표면에서의 흡착은 단원자층 이상은 일어나지 않는다고 가정하면 진공용기의 배기과정에 따른 진공방정식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$dr/dt = (1/\tau)r = (1-r)\Gamma/\sigma_0$$

$$d\Gamma/dt + (1/\Delta t)\Gamma = (1/\Delta t)r - (\Gamma\sigma_0/\tau)(1-s) \tag{6}$$

$$s = A/A_0 (1/S) \tag{7}$$

$$\Gamma = (1/4)nv_a : (n \text{은 공간분자 밀도}) \quad (8)$$

$\Delta t [= da/V = 4V/(Av)]$: 기체분자의 평균비행시간,
 $\sigma_a r$: 표면흡착 분자밀도

$\sigma_o(1-r)$: 기체가 흡착되지 않은 Site의 표면밀도,
 S : 펌프의 배기속도,
 A : 펌프입구의 단면적,
 A_o : 진공용기의 표면적.

식(6)의 해석학적인 해를 구하기 어려우나 수치계산으로 기체방출율과 압력의 시간 변화를 구할 수 있다.

그림 3. 은 $E=25\text{Kcal/mole}$ (활성화 에너지)인 경우에 대한 계산한 기체 방출율과 배기곡선을 나타낸 것이다. 그림에 의하면 배기초기에는 흡착분자와는 관계없이 $\tau_1 \sim V/S$ 의 시정수로 압력이 낮아지며 압력이 $P=10^{-9}$ Torr에 이르면 $\tau_2 \sim \tau/s$ 의 시정수로 압력이 내려간다. 즉 두번째 단계에서는 기체방출율과 더불어 압력이 변하고 있음을 알 수 있다. 이는 초(극)고진공에서는 용기표면에 흡착된 분자의 탈착 방출 매카니즘에 의해 지배되고 있음을 정상적으로 보여주고 있다.

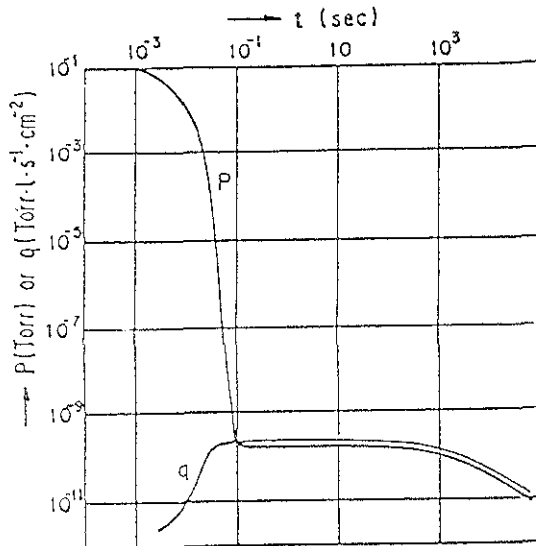


Fig 3. 흡착site의 탈착 활성화 에너지가 25Kcal/mole인 경우의 배기곡선

2-1-2 흡착에너지가 단일 에너지가 아닌경우

용기 표면에 흡착되어 있는 분자의 활성화 에너지 E가 어떤 에너지폭 ΔE 를 가지는 Site가 분포하고 있는 보다 일반적인 경우로 식(6)을 확장하여 보자.

흡착 Site의 분포함수를 $P(E)$ 라 하면 지금 고려하고 있는 흡착 Site의 표면 밀도는

$$I_1 = \int \sigma(E) \cdot r(E) \cdot dE \quad (9)$$

이 된다.

표면으로부터 탈착되어 떨어져 나오는 분자 flux I_2 는

$$I_2 = \int P(E) \cdot r(E) \cdot \tau \cdot dE \quad (10)$$

이다. 흡착 Site의 표면밀도 N는

$$N = \int P(E) \cdot dE \quad (11)$$

이다. 따라서

$$\frac{dI_1}{dt} + (1/\tau + \Gamma/N)I_1 = (1/N)\Gamma \frac{dI_2}{dt} + (1/\Delta t) \left\{ 1 - (1-s) \frac{I_1}{N} \right\} \Gamma = (1/\Delta t) (1-s)I_2 \quad (12)$$

관계가 있다.

여기서 $P(E)$ 는 흡착 기체분자가 10~50Kcal/mol 범위내의 활성화 에너지를 가지고 균일하게 분포하고 있다면 식(12)로부터 G.Horikoshi 등¹¹⁾의 수치계산에 따르면 그림 4. 와 같은 결과를 얻을 수 있다. 그림 4. 에 의하면 배기초기에 압력P는 $P \approx \exp(-t/\tau_1)$ 로 감소하다가 $\sim 10^{-9}$ Torr 근처에서 부터 $P \sim 1/t$ 로 감소하고 있다. 이는 그림 1. 의 양상을 잘 설명해준다.

2-2 고체내부로 부터의 확산

고체 표면에 흡착된 분자의 탈착만으로는 초(극)고진공 영역에서의 기체 방출 현상을 어느 정도 이해 할 수 있다. 그러나 극고진공 영역에서는 흡착 현상만으로는 이해되지않는 현상이 보고 되고 있다. 이와같은 압력하에서는 고체내부로부터 표면으로 확산탈착되어 방출되는 매카니즘도 중요한 역할을 하고 있음도 알려져 있다. 이 절에서는 확산 탈착되는 기체분자가 진공에 미치는 영향에 대해 살펴보기

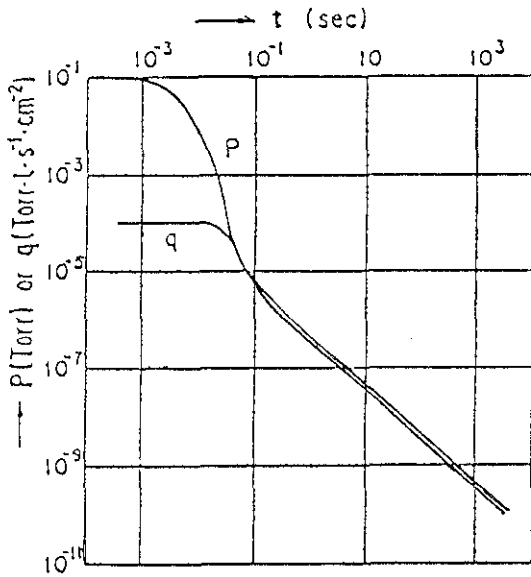


Fig 4. 흡착site의 탈착 활성화 에너지가 10~50Kcal/mole인 분자가 균일하게 분포하고 있을때의 배기곡선.

로 하자.

간단화를 위해 표면층에서의 재과정(표면확산, 반응결합)을 무시하면 확산과정 Fick의 확산 방정식으로 부터 쉽게 구할 수 있다. 즉 진공재료내의 불순물농도를 C, 표면에서의 깊이를 x, 시간을 t라 하면 확산 방정식은

$$D[\partial^2 C(x,t) / \partial x^2] = \partial C(x,t) / \partial t \quad (13)$$

이 된다. 여기서 D는 확산계수이며 표 1에는 몇몇 기체의 금속에 대한 확산계수를 실었다.

상기식에서 $D \ll d^2$ 가 배기시간보다 충분히 클 경우에 $C(x, 0) = C_0$, $C(0, t) = 0$ 이다. 단 d는 진공재료의 두께이다.

이와같은 초기 조건하에서 상기 식을 풀면

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^x \exp\left(-\frac{X^2}{4Dt}\right) dx \quad (14)$$

그러면 기체방출률 g 도

$$g = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \frac{C_0}{t} = at^{-1/2} \quad (15)$$

또한 D가 크고 d가 얇고 $t > d^2/D$ 이면

$$g \doteq D \frac{C_1}{d} \quad (16)$$

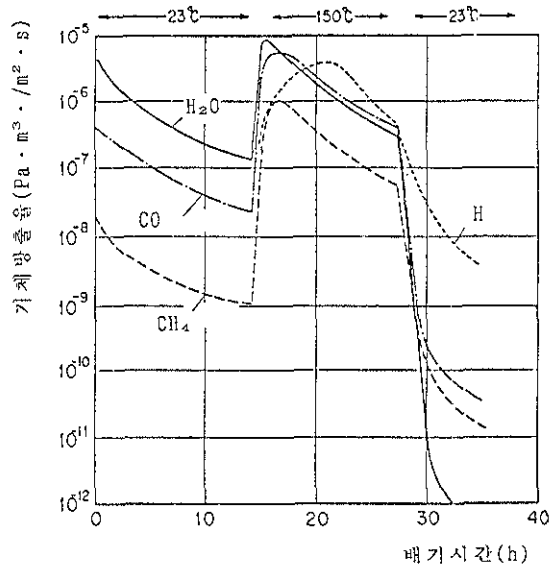


Fig 5. 탈지세척한 304 스테인레스강의 기체방출률의 예.

이 된다. C'은 진공 재료의 대기쪽의 표면에서 불순물 기체 원자 밀도이다. Al의 경우 $g = 2.7 \times 10^{-6} C_0 t^{-1/2}$ ($\text{mole} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)

이므로 $C_0 = 0.1$ ppm (수소), $t = 20$ 시간 이면 기체방출률 $g_{20} = 1.7 \times 10^{-11} (\text{Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^2)$ 이다. 이 값은 실측치 보다 열배정도 크다. 이는 Al 용기의 표면에 수소의 확산 탈착을 방해하는 장벽이 있음을 암시하고 있다.

3. Stainless 강철의 기체방출 특성

SUS304(L) 등과 같은 오스텐나이트계의 스테인레스강은 표면이 치밀하고 얇은 산화크롬막으로 쌓여 있다고 알려져 있다. 따라서 안정되고 기체방출이 적으며, 가공성 및 용접성이 뛰어나므로 진공재료로서 널리 이용되고 있다. 그림 5. 는 탈지세척한 304 스테인의 기체방출 특성의 전형적인 예이다⁵⁾

Bake out하기 전의 방출기체는 대부분이 H₂O이며, 그 방출률은 $g = 4 \times 10^{-7} \text{Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ 정도이다. 15시간 후에는 $g = 10^{-7} \text{Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ 가 되며 1/30 이하로 감소한다. 그 후에 계속해서 150°C에서 10시간 bake out한 후 상온으로 식히면 H₂O의 방출은 급격히 줄어들고 수소 기체의 방출량이 지배적이 된다. 그 때의 수소 방출률은 $g = 5 \times 10^{-9} \text{Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ 정도이다.

상온(20℃)에서 스텐레스강의 산화표면에 흡착된 H₂O는 활성화 에너지(0.85eV)가 비교적 크므로 오랜 시간에 걸쳐 탈착되어 방출된다.

그림 6)에는 최초로 진공용기(0.1m³, 1m², s=0.1m³/sec, 20℃)의 벽에 기체 분자가 한분자층만 있을때 배기를 시작함과 동시에 용기내의 압력이 변하는 양상을 활성화에너지 E 에 따라 표시하였다.

E<0.65 eV인 기체는 배기 시작과 동시에 급방 배기된다. E>1.2eV인 경우는 용기내의 압력에 영향을 주지 않을 정도로 단단하게 결합된 경우이므로 무시

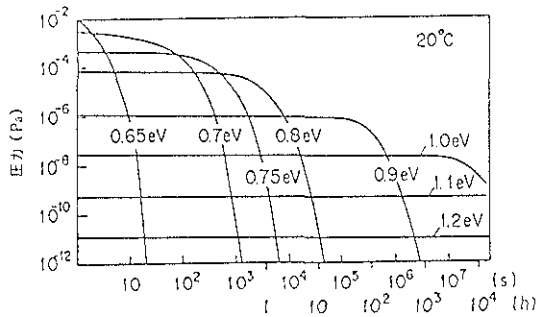


Fig 6. 체적 0.1m³, 표면적 1m², 온도 20℃의 진공용기의 내벽에 기체분자가 흡착되어 있을때 배기 곡선의 탈착활성화 에너지에 따른 변화(실효 배기속도는 0.1m³/s).

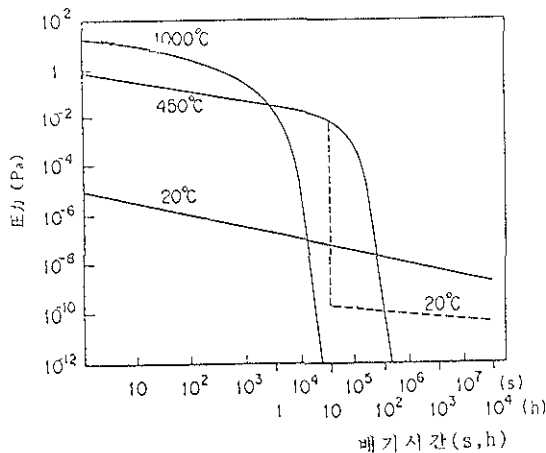


Fig 7. 스텐레스강내에 용해(흡장)되어 있는 수소의 확산 탈착에 의한 진공용기내의 배기곡선. 사선은 450℃에서 bake out 한 후에 실온으로 했을때의 배기곡선.

할 수 있다. 만약, E=0.9 eV인 기체분자가 표면에 한 분자층만 흡착되어 있다면 수십시간 배기하여도 10⁻⁶Pa(∼10⁻⁶Torr)을 유지할 것이다.

그러나 온도가 150℃이면 E=0.9 eV 인 기체는 10 초이내에 배기되어 버린다. E=1.1 eV 인 기체분자도 1시간정도에 충분히 낮은 값으로 떨어진다. 그러나 실제로 있어서 스텐레스강의 경우 150℃에서 수시간 bake out하여 충분히 낮은 압력에 도달하지 않은 스텐레스강에 용해되어 있는 수소가 계속하여 밖으로 확산되어 탈착되기 때문이다. R.Calder 등¹³⁾의 보고에 따르면 20℃에서의 스텐레스강의 수소의 확산계수 D=2×10⁻¹⁷m²/s, 450℃에서는 1×10⁻¹⁰m²/s이다.

체적 0.1m³, 면적 1m², 두께 5×10⁻³m 인 용기를 배기속도 s=0.1m³/s의 펌프로 배기한 경우에 식(15)을 이용해 계산하면 그림 7. 과 같은 결과가 나온다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 수소만을 고려해도 10⁻¹⁰Pa의 압력을 얻으려면 450℃에서 10시간 정도 bake out 한 후, 온도를 상온으로 하면 가능하다.

Y.Ishikawa 등⁸⁾에 의하면 스텐레스강을 대기중에서 가열(250℃)하여 용기표면에 산화피막을 형성하여 주면 250℃에서 6시간 bake out하여도 수소 기체 방출은 g=4×10⁻¹¹Pa m³/m²s 로 저하시킬 수 있음을 보고 하였다⁹⁾

4. Aluminium 합금

알루미늄 합금은 최근에 와서 용접기술의 발달과 더불어 대형가속기의 가속관 등에 진공용 재료로서 이용되기 시작하였다.

표 1에서 알 수 있는것과 같이 알루미늄 내에서 수소기체의 확산계수는 스텐레스강에서의 것에 비하여 몇 계단 차이가 있다.

표 1. 금속내의 기체의 확산계수D, D=D₀exp(-Q/RT).

물질 - 기체	D ₀ (cm ² /S)	Q (kcal/mol)	D _{27°C} (cm ² /S)
Fe(α, δ)-C	0.2	24.6	3.2×10 ⁻¹⁹
Fe(α, δ)-H	2.2×10 ⁻³	2.9	1.8×10 ⁻⁵
Fe(γ)-O	5.75	40.4	3.3×10 ⁻²⁹
Fe(α, δ)-N	7.8×10 ⁻³	18.9	1.6×10 ⁻¹⁸
Al-H	0.11	9.78	9×10 ⁻⁹
Al-He	3.	36.5	1.1×10 ⁻²⁸
Cu-O	7.5×10 ⁻²	46.	3.8×10 ⁻³⁵
Cu-H	1.1×10 ⁻²	9.2	2.4×10 ⁻⁹

그림 8. 은 T.Ohi등¹⁰⁾이 특수분위기 하에서 기계 가공한 Al 합금의 시간에 따른 기체 방출율을 측정 한 것이다. Al합금은 스텐레스강과는 달리 150℃에서 24시간 bake out한 후, 24시간 배기만 하여도 기체방출율이 $g=1.5 \times 10^{-9} \text{Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 로 떨어진다.

특히 T.Ohi등은 Al 합금을 표면가공하는 방법에 따라 기체방출율이 크게 좌우되는 것을 보고하였다. T. Ohi에 따르면 전해연마한 Al 합금의 기체 방출율은 특수분위기 하에서 기계절삭한 것의 약 열배인 $g=1 \times 10^{-9} \text{Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 됨을 보고 하였다.

그와 동시에 표면의 거칠기에는 크게 영향을 받지 않음을 보고 하였다. 이는 가공방법에 따라 표면의 산화막의 두께, 치밀성이 달라짐을 의미한다. 압력이 비교적 낮은 영역에서의 산화막이 얇게 형성 될수록 기체 방출율이 낮아진다.

5. 탄소에 의한 진공재료의 표면처리

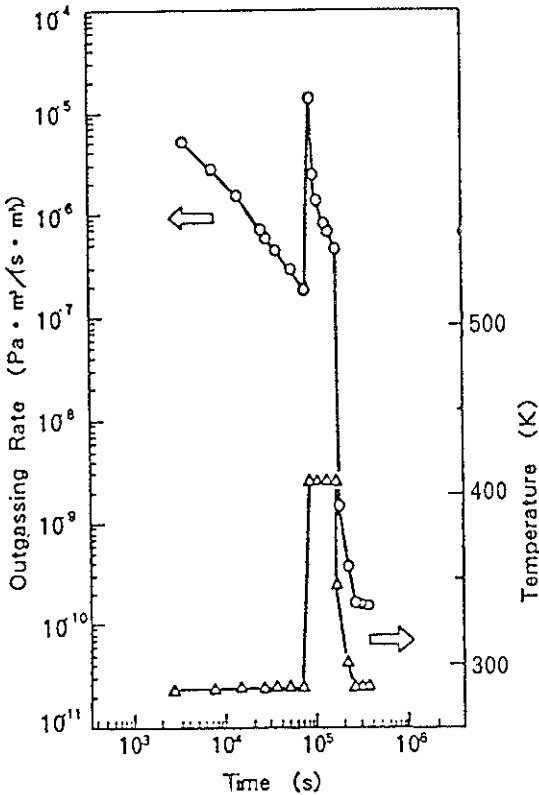


Fig 8(a). 기계가공한 알루미늄합금 용기의 기체방출율.

S.Kato등¹¹⁾ 은 ERC(Electron Cycrotron Resonance) 플라즈마법에 의해 스텐레스강(SUS316L)에 탄소피막을 형성하여 기체(H_2 , N_2 , H_2O) 방출율을 SUS 316L의 것과 비교하였다. 그림 9. 은 S.Kato의 분석 결과로서 300℃에서 48시간 bake out 한 결과이다.

그림에서 보면 모든 기체에 대해 방출율이 감소하고 있음을 보여주고 있다. 이는 탄소피막을 스텐레스강에 입혀 표면성질을 개량하므로써 기체방출율을 개선할 수 있음을 보여준다.

6. 결 언

초(극)고진공 영역에서는 기체방출율이 진공도를 결정하는 주역이다. 따라서 기체방출율을 감소시키려는 진공재료 표면의 조직, 성분을 제어 할 수 있어야 한다. 스텐레스강과 Al 합금과의 비교에서 알 수 있는바와 같이 수소의 확산계수가 적고 산화피막, 또

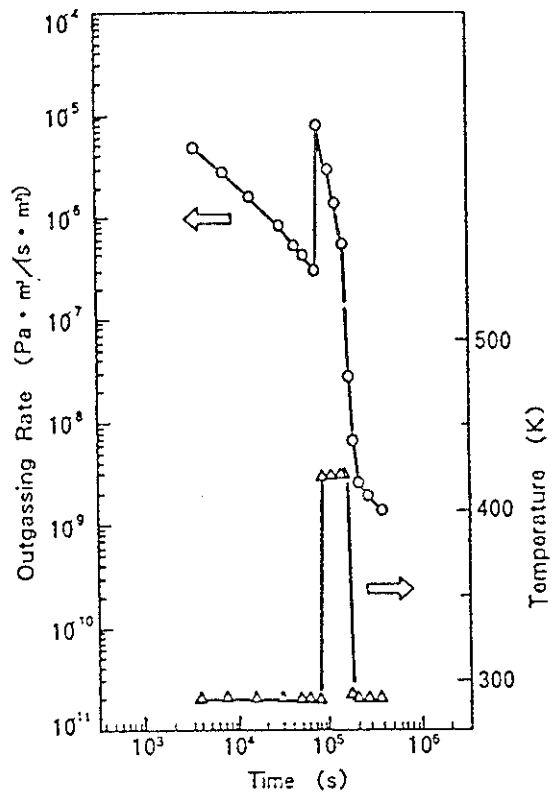


Fig 8(b). 전해연마한 알루미늄합금 용기의 기체방출율.

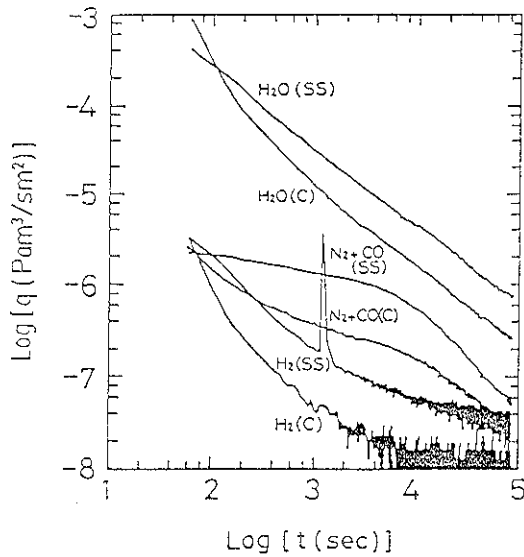


Fig 9. 316L 스테인레스강(SS) 및 탄소박막 (C)을 22 °C에서 대기압하에서 24시간 노출 시킨후 H₂, H₂O와 N₂+CO기체의 방출율.

는 탄소피막이 치밀하고 얇게 형성 할 수 있는 기술이 개발되어야만이 비로소 극고진공을 달성할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. T. Kraus ; 1963 Trans. 19th Natl. Vac. Symp.A. V.S. (Macmillan, 1964) p.77.
2. J. Frenkel ; Z.Phys. 26(1924) 117.
3. K. Horikoshi ; Physics Vol. 63(1986) 532.
4. G. Horikoshi ; J. Vacuum Society of Jap. 33(1990) 455.
5. Y. Murakami ; J. Vacuum Society of Jap. 33(1990) 461.
6. K. Kanazawa ; J. Vacuum Society of Jap. 33(1990) 467.
7. H. J. Kreuter and Z. W. Gortel ; Physisorption Kinetics, (Springer, Berlin, 1986).
8. Y. Ishikawa et al. ; J. Vacuum Society of Jap. 33(1990) 507.
9. K. Odaka et al. ; J. Vac. Sci. Technol. A5(1987) 2902.
10. T. Ohi et al. ; J. Vacuum Society of Jap. 33(1990) 514.
11. S. Kato et al. ; J. Vacuum Society of Jap. 33(1990) 530.
12. R. A. Causey et al. ; J. Vac. Sci. Technol. A4(1986) 1189.
13. R. Calder and G. Lewin ; Brit. J. Appl. Phys. 18(1967) 543.