

알루미늄합금 진공용기의 기체방출 특성

박종도* · 하태균* · 문상운* · 배인호** · 정석민*

포항가속기 연구소, *포항공과대학교 물리학과, **영남대학교 물리학과
(논문접수일 : 2001년 3월 3일)

Outgassing characteristics of an aluminum-alloy vacuum chamber

C. D. Park,* T. G. Ha,* S. W. Moon,* I. H. Bae,** and S. M. Chung*

Pohang Accelerator Laboratory, POSTECH

**Department of Physics, Pohang University of Science and Technology*

***Department of Physics, Yeungnam University*

(Received March 3, 2001)

요 약

기계가공으로 제작되고 알칼리 화학세정을 거친 알루미늄합금(A5083) 진공용기에 대한 기체방출 특성을 조사하였다. 상온배기를 시작한 후 가열탈기체 처리를 하기 전 까지 배기곡선은 $\sim t^{-1.15}$ 모양을 따랐다. 이 알루미늄 진공용기에 대한 배기곡선을 비교적 간단한 모델들을 사용하여 용기의 내표면에 흡착되어 있는 물의 1차 방출로 분석하였다. $\sim 10^{-5} - 10^{-8}$ Torr 압력구간에서 물분자는 $\sim 17 - 22$ kcal/mol 사이의 탈리에너지 값을 가지는 몇 개의 흡착소에서 방출됨을 알 수 있었다. 한편 100°C, 24 시간 가열 탈기체 처리후 알루미늄용기에 대한 기체방출률은 상온에서 $\sim 1 \times 10^{-13}$ Torr $\ell / s \text{ cm}^2$ 로 측정되었다.

Abstract

We measured the pumpdown curves of an A5083 vacuum chamber and analyzed the outgassing in terms of desorption energies of water. The outgassing curves follow a $\sim t^{-1.15}$ behavior before bakeout, which can be described by the first-order desorption of water molecules in the oxide layer. Analysis of the curves reveals that there exist several adsorption sites on the surface for water in the pressure range of $\sim 10^{-5} - 10^{-8}$ Torr. Measurements utilizing the throughput method show that the room temperature outgassing rate is $\sim 1 \times 10^{-13}$ Torr $\ell / s \text{ cm}^2$ after 24 - h bakeout at 100°C.

1. 서 론

알루미늄합금은 스테인레스 강과 함께 내부식성이 좋고 기체방출률(outgassing rate)도 작아서 진공 재료로 널리 쓰이고 있다. 이들 재료는 초기 산화막이 재빨리 만들어지며, 이 산화막이 표면의 화학반응을 방해하여 산화가 더 이상 잘 진행되지 않는다. 알루미늄합금은 용접과 상용 스테인레스 강과의 접합이 상대적으로 어려운 단점이 있으나, 가볍고, 열

전도도가 크고, 가공성이 뛰어나며, 낮은 온도에서 탈기체 처리(bakeout)를 쉽게 할 수 있다. 또한 알루미늄합금은 완전한 비자성체이기 때문에 관련산업에서 그 활용이 증가하고 있으며, 잔류방사능이 작아 특히 가속기 분야에서 사용되어오고 있다 [1]. 가속기의 진공용기(chamber)들은 일반적으로 길고 일정한 모양이 반복되기 때문에 주로 압출(extrusion)방법으로 제작된다. 따라서 Al-Mg-Si 알루미늄합금인 A6060계열을 주로 사용하고 있다. 물론 압출시에

표면에 만들어지는 오염된 수산화막을 제거하기 위하여 특별한 방법으로 제작하는 것이 보통이다. 알루미늄합금 A6061과 A6063이 흔히 진공용기 제작에 쓰이고 있으며, 이들 재료로 10^{-10} Torr 대의 진공도는 보통 150℃에서 24시간 가열탈기체처리를 통해 비교적 쉽게 얻을 수 있다.

한편 Al-Mg-Si(A6000계열) 합금보다 상대적으로 큰 기계적 강도(약 2배) 때문에 Al-Mg 합금(A5000계열)도 진공용기 재료로 사용되고 있다. 1990년 미국 버클리 가속기연구소에서 A5083이 처음으로 사용된 후로 1991년 포항가속기연구소 저장링 진공용기의 재료로도 채택되었다. 이 재료의 높은 강도와 좋은 기계가공성 때문에 복잡한 모양의 용기를 정확하게 가공할 수 있고, 공차 관리도 쉬우며, 특히 가속기의 삼입장치 진공용기와 같이 1 mm 정도의 매우 얇으면서도 대형인 진공용기를 비교적 쉽게 제작할 수 있다. 이 때문에 그 관심이 증가하고 있으며, 최근에 와서도 설계 중인 인도의 INDUS-II 가속기와 중국 상해의 SSRF가속기도 이 재료를 선택하였다.

이러한 좋은 제작방법과 증가하는 사용에도 불구하고 이 재료에 대한 진공자료는 흔하지 않다. 잘 알려진 대부분의 자료들은 A6060 계열에 대한 것이며, A5083에 대하여는 다만 실험실용 작은 크기의 진공용기나 가속기와 같은 대형 용기에서 $(1-5) \times 10^{-10}$ Torr 정도의 진공도가 150℃, 48 h 가열 탈기체처리 후에 얻을 수 있음을 알고 있는 정도이고, 몇몇 상온에서의 기체방출률에 대한 자료만 있을 뿐이다 [2,3]. 그러나 이들 자료는 평균진공도와 배기속도의 함으로 계산한 것으로 그다지 정확한 값을 주고 있지는 못하다. 더욱이 기체방출 특성, 탈리에너지(desorption energy), 표면처리, 표면의 화학적 상태 등의 자료는 전무한 실정이다. 따라서 이들 진공변수들에 대한 자료를 얻는 것은 앞으로 계속될 알루미늄 진공시스템의 발전에 유용할 것으로 생각된다.

이 중에서 기체방출특성은 진공재료의 가장 기초적인 자료로서, 이것의 측정은 그 재료로 만든 진공시스템을 잘 정의하는 첫 번째 과정이므로 여러 조건에 따른 기체방출 곡선 또는 배기곡선(압력-시간 곡선)을 얻는 것이 필수적이다. 비록 배기곡선

자체가 표면상태에 대한 직접적인 정보를 주지는 못하지만 진공-표면의 상태, 즉 흡착되어 있는 기체의 기체방출특성을 연구하는 데 어느 정도 유용하다. 뿐만 아니라 서로 다른 물질들 사이 또는 진공시스템 사이의 배기특성을 비교하는데도 유용하며 공기누출을 찾는다면, 특정상황에서 원하는 진공을 얻기 위한 공정을 세우는데 이용될 수 있다. 따라서 본 논문에서는 A5083에 대한 상온에서의 기체방출률과 그 특성을 배기곡선과 유량법(throughput method)을 사용하여 알아보고자 한다. 특히 알루미늄 진공시스템에서 주된 잔류기체인 물에 대한 기체방출 특성을 살펴보고, 수소에 대한 기체방출률과 탈리에너지를 측정하여 A5083에 대한 기초 진공자료들을 보고하고자 한다. 이 재료에 대한 상온 기체방출 측정과 (초)고진공상태에서 주로 존재하는 기체들에 대한 탈리에너지, 작은 기체방출률을 갖기 위한 표면처리와 표면의 화학적 상태에 대한 측정과 보고는 앞으로 계속될 것이다.

2. 실험

실험에 사용한 진공시스템을 그림 1에 간단히 나타내었다. 진공용기는 A5083-H321으로 기계가공하여 제작하였고 길이 4.8 m, 부피 ~38 ℓ 이다. 용기의 단면은 그림 1(b)와 같으며 가장 얇은 곳의 두께는 1 mm 이고 길이방향 단위 컨덕턴스(conductance)는 ~58 ℓ/m/s 이다. 표면가공 후 용기 내부의 표면 거칠기는 $Ra \sim 1 \mu m$ 이고, 내부 표면적은 $3 \times 10^4 \text{ cm}^2$ 정도이다. 기계가공을 마친 알루미늄 용기는 포항가

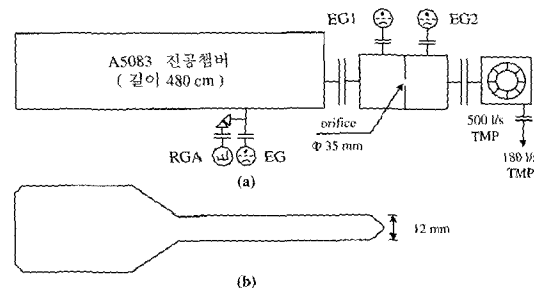


그림 1 간단하게 나타낸 기체방출 측정을 위한 실험 장치. (a) 시료용기와 배기장치. EG; Extractor 진공계, RGA; 잔류기체분석기 (b) 시료용기의 단면. 내표면만 나타내었다.

속기 표준 알칼리세척과정을 거친 후에 용접과 조립을 하였다. 배기는 건식펌프의 조합을 사용하였는데 180 l/s의 건식 터보펌프가 지원하는 500 l/s의 자기부상식 터보펌프를 사용하여 배기하였다. 3개의 진공계(Extractor gauge)와 밸브가 부착되어 있는 잔류기체 분석기(residual gas analyser) 한 개를 사용하였다.

기체방출 특성곡선은 진공용기를 대기압에서부터 배기하여 ~30 - 50 시간 동안 상온에서 측정하였으며, 방출되는 기체를 전압(total pressure)과 부분압으로 측정하였다. 배기곡선을 측정한 후에는 100°C에서 24 시간을 가열 탈기체처리하고 이어서 24 시간 상온배기한 후에 대기압에 개방(venting)하여 그 상태로 2시간 동안 두었다가 다시 배기곡선을 측정하는 방법을 반복하여 같은 실험 조건을 가지도록 하였다. 용기를 대기압에 개방할 때는 습도가 높은 공기(상대습도>95%) 또는 고압질소, 그리고 액체질소로부터 기화된 질소를 사용하여 배기곡선을 서로 비교하였다. 건조질소를 사용하는 경우에는 액체질소로부터 증발하는 기체를 액체 질소로 냉각되고 있는 냉각통과 여러 크기의 필터(0.5, 1, 3, 10 μm)에 통과시켜 불순물이나 수분을 제거한 후에 용기로 보냈다. 한편 기체방출의 정량적인 정보를 얻기 위하여서는 오리피스(orifice) 양단의 압력차로 기체방출률을 얻는 유량법을 사용하였다[그림 1(a)]. 이때 오리피스는 5 또는 35 mm의 직경을 사용하였고 배기곡선을 측정할 때에는 오리피스를 제거하였다.

3. 결과 및 토의

그림 2에 실온에서 측정한 A5083 진공용기에 대한 배기곡선들을 나타내었다. 그림 2(a)는 상대습도가 95%이상인 공기로, (b)는 고압질소로, (c)는 액체로부터 기화된 질소로, (d)는 건조질소로 대기압에 개방하였을 때의 압력-배기시간 그래프이며, 대기압 노출시간은 각각 2시간이었다. 그림에서 보듯이 수분함량이 적어질수록 같은 배기시간에서 진공도가 좋아지는 경향을 보이고 있으나 상대습도가 어느 정도 높을 경우에는 질소나 공기를 사용한 경우 그 차이가 크지 않았다[그림 2(a), (b)]. 보통 실험실에서 하듯이 실내 공기로 용기를 대기압에 노출시

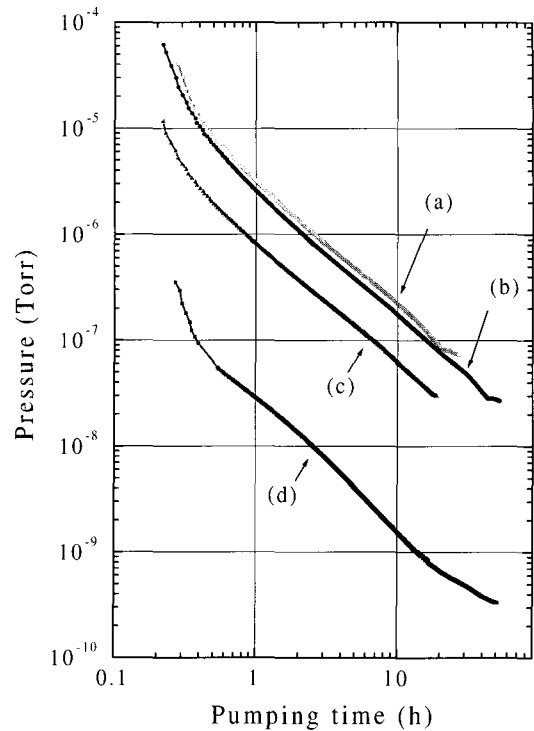


그림 2 실온에서 측정한 A5083 진공용기의 배기곡선. (a)는 상대습도가 95%이상인 공기로, (b)는 고압질소로, (c)는 액체질소로부터 기화된 질소로, (d)는 건조질소로 대기압에 개방하였을 때의 압력-배기시간 그래프이며, 대기압 개방 시간은 각각 2시간이었다. (a)-(c)의 20<t<50 h에서 압력변화는 실온변화 때문이고 (d)만 실내온도를 조절하였다.

켰을 때, 배기 시작 10시간 후에 $\sim 2 - 3 \times 10^{-7}$ Torr를 얻을 수 있었으며, 반면에 기화된 질소를 사용하였을 때[그림 2(c)]에는 습도가 높을 때보다 같은 배기 시간대에서 3배 이상 압력이 낮아 졌으며, 더욱이 건조질소를 사용한 경우에는 가열 탈기체처리를 하지 않고도 10시간 배기 후 2×10^{-9} Torr, 20시간 안에 10^{-10} Torr 대로 초고진공을 회복할 수 있음을 알 수 있다.

실온에서 측정한 기체방출률(q_{th})은 표 1에 나타내었는데 몇 가지 다른 재료와도 비교하기 위하여 함께 나타내었다. A5083의 경우 습도가 높은 공기에 2시간 노출시키고 배기하면, 배기 시작 10시간 후 $q_{th} \sim 3 \times 10^{-10}$ Torr/s cm^2 이었고 100°C, 24시간 가열 탈기체 처리한 후에는 $q_{th} \sim 1 \times 10^{-13}$ Torr l/s cm^2

표 1 기체방출률 측정 결과. 오리피스는 직경 35 mm의 것을 사용하였으며, A6060계열의 것도 비교하기 위하여 함께 나타내었다.

재 료	기체방출률 (Torr ℓ/s cm ²)	
	가열탈기체 처리 전	가열탈기체 처리 후
A5083-H321	$3.5 \times 10^{-9} t^{-1.23}$ (0.4<t<~50 h)	7.2×10^{-14} (100℃, 24 h)
A6063-T5	$2.75 \times 10^{-9} t^{-1.1}$ (0.3<t<~40 h)	1.4×10^{-13} (100℃, 24 h)
A6061-EL [7]	$3.33 \times 10^{-9} t^{-1.15}$ (0.3<t<~60 h)	$<1 \times 10^{-13}$ (100℃, 48 h)

로 측정되었다. 이 값들은 실제 기체방출률보다 작은 값으로 여겨지며, 또한 오리피스 크기에 따라 그 값이 약간 다르게 측정되었다. 이것은 물 또는 수소의 흡착계수(s) [4], 배기 변수들(용기의 모양, 펌프쪽에서의 기체방출, 역류 등)의 효과로 보여진다. 특히 재흡착의 효과가 크게 나타날 수 있는데 측정치(q_{th})는 실제 방출률보다 $(a/A)/(a/A+s)$ 만큼 작게 측정될 수 있다(a, A는 각각 오리피스, 용기의 면적). 예를 들면 오리피스의 크기가 직경 35 mm 인 경우에 $s=0.001$ 을 가정한다면 ~4배 정도 낮게 측정될 수 있다는 것이다. 어쨌든 이 값들은 별다른 처리를 하지 않은 스테인레스 강 진공용기에서 측정된 값들보다 약간 작고, 압출가공한 A6063 용기와 비슷하나 [5], 표 1에서 보듯이 그 기울기가 서로 다를 수 있다.

기체방출특성을 보여주는 배기곡선들의 모양은 수분함량이 매우 적은 건조질소로 대기압 노출한 경우를 제외하고 모두 같은 모양을 보여주고 있다. 그림 2의 (a)-(c)에서 보듯이 초기배기 시에 기울기가 변하는 점이 0.4 h 부근에 있고 그 이후에는 직선을 나타내고 있다. 측정된 배기 곡선은 선형방정식

$$P(t) = P_0 t^{-\alpha} \quad (1)$$

에 잘 맞추어진다. 여기서 α 는 로그-로그 그래프에서 배기곡선의 기울기이고 t 는 배기시간(h)이다. 표 2에는 최소자승법으로 구한 배기곡선의 기울기를 그림 2의 (a)와 (c)의 경우에 대하여 나타내었다. (기체방출률 곡선과 배기곡선의 기울기가 역시 오리피스의 크기, 즉 배기속도에 따라 약간 다르지만 아래에서 다루어질 배기곡선 분석에는 그림 2(c)의 것을 사용한다.)

알루미늄 A5083 용기에 대하여서는 ~0.4 h 이후

표 2 최소자승법으로 구한 식.

대기압 개방	배기곡선 $P(t)=P_0 t^{-\alpha}$
습도가 높은 공기 [그림 2(a)]	$3 \times 10^6 t^{-1.14}$ (0.4<t<50 h)
액체로부터 기화된 질소 [그림 2(c)]	$2.8 \times 10^7 t^{-2.34}$ (t<0.4 h) $8.4 \times 10^7 t^{-1.15}$ (0.4<t<50 h)

~50 h 까지 잘 알려진 대로 $\alpha \sim 1$ 에 가까운 모양을 보여주고 있다. 그림 2(c)의 배기곡선 기울기는 $P > 3 \times 10^6$ Torr에서 $\alpha = 2.34$ 이고, $P < 3 \times 10^6$ Torr에서는 $\alpha = 1.15$ 로 측정되었다. 그림 2의 (a)-(c)에서 보듯이 ~0.5-50 h에서는 로그-로그 그래프가 한 개의 기울기만을 가지는 직선이며, 그 값들은 1.14-1.15 사이로 서로 비슷하다. 이것과 잔류기체 분석으로 보아 기체방출은 표면에서 물의 1차 방출에 의한 것으로 볼 수 있다 [6]. 본 논문에서 나타내지는 않았지만, 그림 2 (a)-(c)에 대하여 잔류기체를 측정해 본 결과 초기배기 때부터 50시간 대 까지도 여전히 물의 방출이 기체방출을 주도하였다. 질소나 그 외 기체들은 상대적으로 작은 탈리에너지를 가지고 있기 때문에 표면에서부터 급방 떨어져 나오고 오직 물만이 큰 에너지를 가지고 표면에 붙어 있어서 천천히 방출되기 때문이다.

이와 비슷한 경향의 배기특성이 절삭유 대신 알코올로 기계가공(EL가공)한 A6061-T6 진공용기에 대하여 보고되었다 [7]. A6061-EL 용기는 배기시작 후 0.3 h부터 ~60 h까지 $q_{th} \sim 3.33 \times 10^{-9} t^{-1.15}$ Torr ℓ/s cm²의 로그-로그 그래프에서 선형적으로 변하였고, 압력변화를 Mizuno-Horikoshi 등온흡착선(adsorption isotherm)을 사용하여 표면에서의 물의 방출로 설명했다. 또한 일반적인 방법으로 압출가공하고 알칼리 화학세정을 거친 A6063-T5에 대한 실험결과도 A5083과

같은 경향을 보였다(표 1). 다만 이 진공용기는 포항가속기 저장링에서 3년간 사용한 것으로 그 후에 대기에서 2년 보관한 것을 실험에 사용하였다. 이 용기는 배기시작 후 ~0.3 h부터 ~30 h까지 $q_m \sim 2.75 \times 10^9 \text{ t}^{-1} \cdot \text{Torr} \ell / \text{s cm}^2$ 의 선형적으로 변화였고 A5083과 비교하면 기체방출량은 비슷하나 그 기울기가 감소하는 것으로 측정되었다.

Ar/O₂ 분위기에서 특수 압출가공한 A6063-EX 진공용기의 경우에는 높은 상대습도의 기체로 대기압에 노출하였을 경우에만 A5083과 비슷하게 나타났다 [8]. 이 논문에 따르면 상대습도가 75% 이상일 때는 로그-로그 그래프에서 배기곡선이 직선으로 변하며 그 기울기가 -1 정도이었다. 그러나, 상대습도가 75% 이하 일 때는 같은 배기 시간대에서 압력이 감소하지만 로그-로그 그래프에서 배기곡선이 더 이상 직선으로 변하지 않았으며(처음에는 압력 변화가 크지 않다가 시간이 지난 후 압력이 점점 크게 변함), 이것을 다공질(porous)의 표면 산화막으로부터 물의 확산이 기체방출을 주도하는 것으로 설명하였다.

마찬가지로, A5083에 대한 결과는 Suemitsu 등이 에탄올로 가공한 A6063 진공용기에 대하여 발표한 [9] 기체방출 특성과는 사뭇 다르다. A6063-EL 진공용기의 경우에는 배기 시작 후 8시간 부근에서 하나의 분명한 변곡점이 나타나고, 이 변곡점 이전 시간대에는 배기곡선의 기울기가 -1.1이며, 이들은 Mizuno-Horikoshi 등은 흡착선을 사용하여 표면으로부터의 물의 방출로 설명했으며, 이후 시간대에는 그 기울기가 -0.56으로 재료내부 또는 표면 산화막 내부로부터 물의 확산이 기체방출을 주도하는 것으로 설명하였다.

한편 건조질소를 사용하여 진공용기를 대기압에 노출하였을 경우[그림 2(d)]에는 배기곡선의 모양이 다른 것들과는 다르게 기체방출 특성이 선형적으로 나타나지 않았다. 이 배기곡선에 대한 잔류기체 분석을 그림 3에 나타내었다. 0 - 0.5 시간대의 초기 배기 때에는 상대적으로 흡착에너지가 큰 물분자의 표면흡착량이 작은 대신에 작은 탈리엔에너지를 가지는 질소 기체들이 표면에 흡착되어 있다가 떨어져 나와 재빨리 배기되고, 그 다음 시간대에는(-0.5 < t < 3 h) 물과 질소가 잔류기체의 주된 성분을 구성하고 있

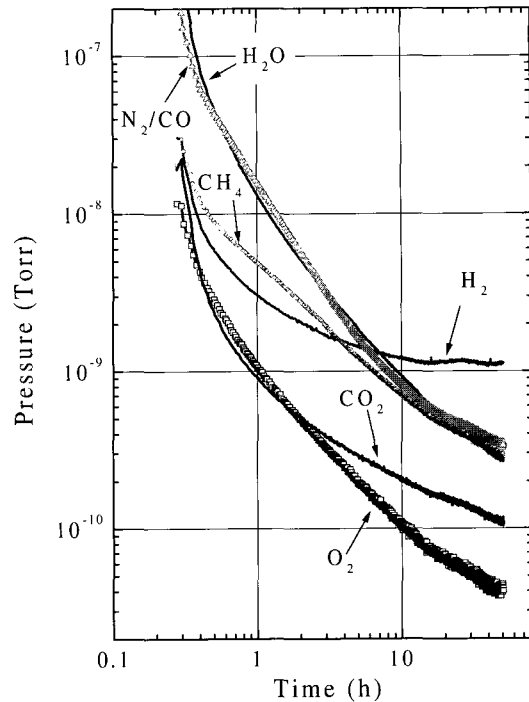


그림 3 건조질소로 대기압에 개방한 경우[그림 2(d)]에 대한 잔류기체 분석.

으나, 그림 2의 (a) - (c) 보다는 단지 표면흡착량이 적어서 같은 시간대에서 더 낮은 부분압을 가짐을 알 수 있다. 그림 3의 ~5 h 이후에서는 분류패턴(cracking pattern)을 조사해본 결과 질소보다는 일산화탄소의 부분압이 더 크게 나타났음을 알 수 있었고, 물과 수소의 부분압이 거의 같아지기 시작하며 결국에는 수소가 기체방출을 주도하게 되었다.

역시, A5083에 대한 본 논문의 결과와는 달리 Chen [10] 등이 압출하여 Ar/O₂ 분위기에서 가공한 A6063-EX 진공용기를 건조질소의 대기압에 노출시켰을 때에 측정된 배기곡선과는 다르게 나타났다. 이들의 결과에서는 배기 8시간 이후에는 배기곡선의 기울기가 -0.53이었으며, 잔류기체 측정 결과 물 분자가 더 이상 측정되지 않았고, 배기 초기에는(<3 h) 질소기체의 확산이, 8시간 이후에는 질소와 일산화탄소가 기체방출을 주도하는 것으로 분석하였다. 이들은 이 용기에 대한 주된 흡착석들이 확산현상에 관계되어 있으며, 다른 하나의 흡착석은 표면방출이 탈착을 주도하고 있다고 분석하였다.

이상에서 보듯이 서로 다른 종류의 알루미늄 합

금에 따라서, 또는 같은 종류라도 제작방법에 따라 기체 방출특성이 다르게 나타남을 알 수 있다. 이는 서로 다른 표면산화층의 상태(두께, 화학성분, 다공질 여부) 때문일 것이지만 이에 대한 비교연구는 더 필요할 것이다. 결론적으로 본 논문에서 사용한 A5083-H321의 경우에는 A6060계열과는 달리, 적어도 대기에 개방 후 상온에서 배기하는 동안에는 물 분자의 확산이 주도하는 기체방출 현상은 나타나지 않았다. 따라서 배기곡선을 확산을 제외한 물 분자의 표면방출 측면에서 좀더 자세히 분석하였다.

용기표면으로부터 방출되는 물 분자의 탈착현상, 즉 배기곡선의 분석을 위하여 간단하지만 기체방출 현상을 비교적 잘 설명하는 Hobson 모델을 사용하였다 [11]. 이 모델에서 진공용기 내에서의 기체밀도는

$$n(t) = n(0) \exp\left(-\frac{S}{V + rA \frac{1}{4} v_a s \tau} t\right) \quad (\text{molecules/cm}^3) \quad (2)$$

와 같이 주어지는데, 여기서 $n(0)$ 는 초기 기체의 밀도, S 는 펌프의 배기속도, V 는 용기의 부피, A 는 용기의 표면적, r 은 거칠기 계수(roughness factor), v_a 는 평균속도, τ 는 기체분자가 표면에 머무르는 평균 체류시간이다. 이 실험에 사용한 알루미늄 합금에 대한 r 과 s 의 값은 추정하는 것도 쉽지 않고, 흡착 계수 s 에 대한 값도 문헌에서 좀처럼 찾아보기 어렵다. 하지만 Suemitsu [12] 등이 기계가공한 A6063 표면에서 측정된 값들의 평균치 $r \sim 8$ 과 같다고 가정하였고, 금속재료에 대하여 잘 쓰이는 값인 $s = 7.5 \times 10^{-2}$ 를 사용하였다 [4].

간단히 하기 위하여 배기곡선의 분석에서는 가장 대표적인 경우인, 그림 2(c)와 같은 실험조건에서 측정된 배기곡선 하나에 대해서만 수행하였고, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 이 그림은 몇 가지 반연속적(quasi-continuous)인 탈리에너지 E_d 에 대하여 압력 - 배기시간 그래프를 그린 것으로, 이들의 합도 함께 표시하였다. 이 그림에서 각각의 그래프들은 (2)식에 가장 적당한 τ 와 $n(0)$ 를 조합하여 얻었는데 2×10^5 Torr의 높은 압력에서부터 낮은 압력 쪽으로 맞추어 나갔을 때 가장 잘 맞출 수가 있었다. 그림에서 보듯이 각각의 에너지에 대한 배기곡

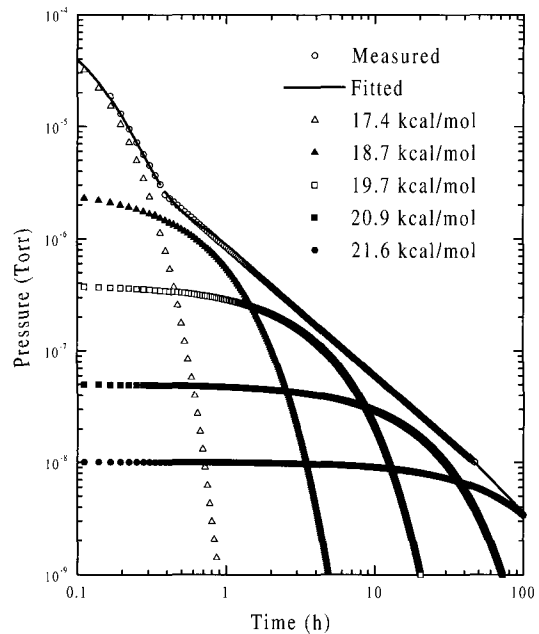


그림 4 액체질소로부터 기화된 질소로 A5083 진공용기를 대기압에 2시간동안 개방한 후에 측정된 배기곡선을 몇 가지 탈리에너지의 부분압으로 맞춘 그래프.

선의 합으로부터 측정된 배기곡선을 잘 설명할 수 있음을 볼 수 있고, 물분자들은 일련의 반연속적인 에너지를 가지고 탈리됨을 알 수 있다. 즉 $\sim 10^5$ Torr에서 10^8 Torr까지 배기할 때 배기곡선은 5개의 서로 다른 탈리에너지를 가지는 물 분자의 부분압의 변화로 설명할 수 있는데, 표면에는 17.4, 18.7, 19.7, 20.9, 21.6 kcal/mol의 탈리에너지를 가지는 물 분자들의 흡착석이 존재함을 알 수 있다. 이들은 거칠기 계수를 고려한 물의 단위자층을 8×10^{15} molecules/cm²로 가정하면 각각 $\sim 0.32, 0.052, 0.04, 0.028, 0.028$ 의 초기 표면덮임율을 갖는 것으로 계산되었다. 물론 우리가 사용한 Hobson모델은 표면덮임율에 무관하게 흡착계수가 일정하다고 가정하므로 현실적이지 못하며 흡착계수를 어떻게 설정하느냐에 따라서 그 결과가 크게 달라지기 때문에 정확한 흡착석의 개수와 표면덮임율은 알 수 없으며 흡착석의 개수와 표면덮임율의 조합은 여러 가지 모양으로 분석할 수 있을 것이다. 어쨌든 고진공 영역에서는 $\sim 17 - 22$ kcal/mol 사이의 탈리에너지를 가지는 물 분자들에 대한 흡착석의 반연속적인 분포가 $t^{1.15}$ 모양

의 배기곡선을 만들고 있는 것은 분명하다.

배기곡선 분석에서 보다시피, $E_d > 19$ kcal/mol을 가지는 물분자는 상온에서 쉽게 배기되지 않음을 볼 수 있다. 특히 20 kcal/mol 이상의 탈리에너지를 가지는 물분자가 오랫동안 큰 부분압들을 나타내고 있으므로, 이들 에너지가 결국에는 상온배기에서 고진공이나 초고진공을 얻는데 장애가 되는 것으로 볼 수 있다. 만일 우리가 가열 탈기체처리 없이 (초) 고진공으로의 빠른 회복을 원한다면, 앞부분에서 언급한 것과 마찬가지로, 이들 물분자를 최대한 줄인 건조질소를 사용하여 대기압 개방을 하면 될 것이다. 더 나아가서는 표면개질을 통하여 이들 20 - 22 kcal/mol의 에너지를 가지는 흡착석들을 줄여주면 효과적인 것이다. 이미 스테인레스 강에 대하여서는 진공산화방법으로 그 표면에 얇고 치밀한 크롬산화막을 만들어 줌으로서 흡착석을 줄일 수 있음이 알려져 있고 [13], 이 금속을 포함한 진공재료들에 대한 표면개질은 여전히 연구의 대상이 되고 있다.

배기곡선 분석에서 얻은 변수들을 알루미늄 진공용기에 대한 기체방출 특성을 잘 설명해주는 것으로 알려져 있는 Mizuno - Horikoshi 모델 [10,14]을 사용하여 이중 확인하였다. 이 모델은 흡착물이 표면 흡착석의 빈자리의 수에 비례하고, 탈리율도 채워진 자리에 비례한다고 가정하며, 흡착에너지는 표면덮임율(θ)에 지수적 변화에 따른다고 가정하는 Freundlich 등온흡착선의 일종이다. 표면덮임율을 실험으로 얻은 배기곡선의 식 (1)을 사용하면 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\theta(P) = \left(K \frac{SP_0}{A} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \frac{1}{\alpha-1} [Kq(t)]^{1-\frac{1}{\alpha}} \quad (\text{molecules/cm}^2) \quad (3)$$

여기서 $q(t) A = P(t) S(\text{Torr } \ell/\text{s})$ 는 기체방출량이고, K 는 압력 - 분자 개수의 변환상수(3.27×10^{19} molecules/Torr ℓ @ 295 K)이다. 분자의 평균체류시간(τ)은

$$\tau = \frac{\theta(P)}{P(t) K \frac{1}{4} v_a} \quad (4)$$

이고 탈리에너지는 다음과 같다.

$$E_d = RT \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) \quad (5)$$

여기서 R 은 기체상수, $\tau_0 = 10^{-13}$ s 로서 표면분자의 진동주기와 같다. 표 3에는 그림 2(c) 또는 그림 4에 대하여 최소자승법으로 구한 배기곡선과 Mizuno-Horikoshi 등온흡착 모델로 얻은 몇 가지 표면 탈착 변수들을 함께 나타내었다. 이 값들은 위에서 설명한 Hobson 모델에서 얻은 값들과 정성적으로 일치하였다.

마지막으로 물분자에 대한 기체방출 측정에 대하여 가열 탈기체처리 후 수소의 탈리에너지를 온도변화에 따른 압력변화를 측정함으로써 얻어내었다. 먼저 용기를 150°C에서 48 시간동안 베이코아웃 한 후에 24시간 동안 식히고 다시 온도를 100°C까지 올려서 내릴 때 압력-온도 그래프를 구했다. 측정된 압력을 1/T에 대하여 그리면 그 기울기가 바로 활성화 에너지가 되며 다음 식에서와 같이 구해진다.

$$E_d = -R \frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \quad (6)$$

그림 5에 결과를 나타내었는데 압력 - 1/T 그래프에서 직선, 즉 Arrhenius 모양을 나타냈고 이로부터

표 3 Mizuno-Horikoshi 모델로 구한 그림 2(c) 또는 그림 4(○)에 대한 표면탈착 변수들. (액체로부터 기화된 기체질소에 2시간 노출한 후 측정. $\tau_0 = 10^{-13}$ s)

배기곡선 $P(t) = P_0 t^{-\alpha}$	표면덮임율, θ (molecules/cm ²)	평균체류시간, τ	탈리에너지, E_d (kcal/mol)	
(1) $2.8 \times 10^{-7} t^{-2.34}$	3.7×10^{15}	0.75 s	17.6	(at t= 0.2 h)
(2) $8.4 \times 10^{-7} t^{-1.15}$	1.1×10^{15}	28.8 s	19.7	(at t=0.83 h)
	9.4×10^{14}	96.1 s	20.4	(at t=2.78 h)
	6.7×10^{14}	16 min	21.8	(at t=27.8 h)

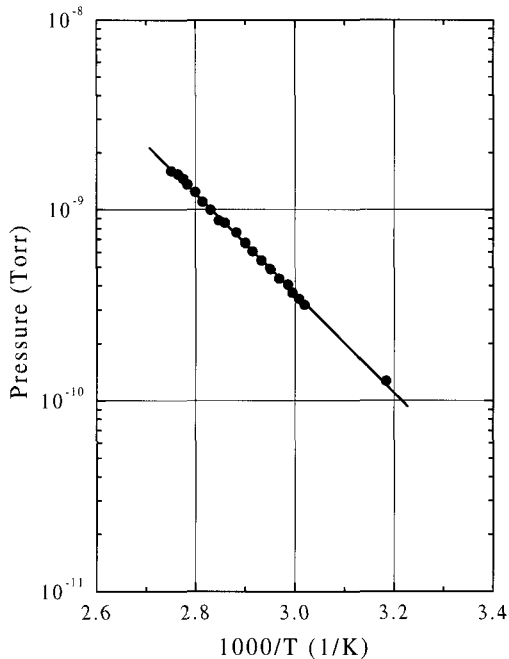


그림 5 수소기체방출 측정의 Arrhenius 그래프. 실선은 실험치를 최소자승법으로 맞춘 것이다.

$E_d=11.9 \pm 0.1$ kcal/mol을 얻었다. 이 값은 별다른 처리를 하지 않은 스테인레스 강 보다는 상대적으로 작고, 120°C에서 글로우 방전처리를 한 A6061 진공표면 [15]에서의 수소의 탈리에너지(10.5 ± 1.0 kcal/mol) 보다 상대적으로 큰 값으로 측정되었다. 거친 표면이 수소의 표면화산에 대한 에너지 장벽으로 작용할 수 있고, 거친 표면일수록 수소의 탈리에너지가 큰 경향을 보인다는 것을 고려하면 [16], 본 논문에서 사용한 A5083 용기는 글로우 방전처리한 A6061 보다 그 표면이 거칠다는 것을 암시해주고 있다.

4. 결 론

기계가공으로 제작되고 알칼리 화학세정을 거친 알루미늄합금(A5083) 진공용기에 대한 기체방출 특성을 배기곡선 측정과 물분자에 대한 탈리에너지로 분석하였다. 알루미늄 용기를 습도가 높은 공기 또는 질소, 그리고 액체로부터 기화된 질소를 사용하여 대기압에 개방하였을 때 상온에서 기체방출은 ~0.5 - 50시간대에서 $t^{-1.15}$ 모양을 따르고 있었다. 이 알루미늄 용기에 대한 배기곡선을 비교적 간단한

모델들로 분석하였는데, 표면방출과 표면산화층 내의 확산으로 설명할 수 있는 A6063에 대한 배기특성과는 달리, 용기표면으로부터의 물의 1차 방출로 분석할 수 있었다. 표면에서 물분자는 그 탈리에너지가 각각 17.4, 18.7, 19.7, 20.9, 21.6 kcal/mol인 표면흡착에서 방출됨을 알 수 있었다. 또한 A5083 진공용기에 대한 기체방출률은 100°C, 24 시간 가열 탈기체처리 후 실온에서 $\sim 1 \times 10^{-13}$ Torr ℓ/s cm²로 측정되었다. 그러나 보다 정확한 배기곡선의 분석에는 물과 수소에 대한 흡착계수의 측정이 필요할 것이며, 이들 변수들을 고려한 실제 기체방출률의 측정이 필요할 것이다. 마지막으로 가열 탈기체처리 후 수소에 대한 탈리에너지는, 온도에 따른 압력 변화의 측정으로부터 $E_d=11.9$ kcal/mol을 얻었다.

참 고 문 헌

- [1] H. Ishimaru, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 2439 (1989).
- [2] K. Kennedy, *American Institute of Physics Conference Preceeding*, No 171 (AIP, New York, USA, 1988), p. 52.
- [3] 박종도, 한영진, 김형중, 윤화식, 최우친, 한국진공학회지 J. Kor. Vac. Soc. 1, 336 (1992).
- [4] P. A. Readhead, J. Vac. Sci. and Technol. A 13, 467 (1995).
- [5] J. R. Chen, K. Narushima, and H. Ishimaru, J. Vac. Sci. Technol. A 3, 2188 (1985).
- [6] J. F. O'Hanlon, *A user's guide to vacuum technology*, (John Wiley & Sons, New York, 1989), p. 58.
- [7] M. Suemitsu, T. Kaneko, and, N. Miyamoto, J. Vac. Sci. and Technol. A 5, 37 (1987).
- [8] J. R. Chen, C. H. Lee, J. C. Chen, H. L. Hsieh, and Y. C. Liu, J. Vac. Sci. Technol. A 5, 3422 (1987).
- [9] M. Suemitsu, Y. Tsukidate, and, N. Miyamoto, *Vacuum* 47, 733 (1996).
- [10] J. R. Chen, J. R. Huang, G. Y. Hsiung, T. Y. Wu, and Y. C. Liu J. Vac. Sci. Technol. A 12, 1750 (1994).
- [11] J. P. Hobson, *Proceedings of the 2nd International*

- Vacuum Congress* (Pergamon, New York, 1961), p. 26.
- [12] M. Suemitsu, H. Shimoyama, N. Miyamoto, T. Tokai, Y. Moriya, and H. Yokoyama, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 570 (1992).
- [13] B. Cho, E. Choi, S. Chung, K. Kim, T. Kang, C. Park, and B. Kim, *Surf. Sci.* **439**, L799-L802 (1999).
- [14] H. Mizuno and G. Horikoshi, KEK Report No. 84-11 (1984).
- [15] H. J. Halama and J. C. Herrera, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 463 (1976).
- [16] I. Chun, B. Cho, and S. M. Chung, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 2636 (1996).