

비증발형 게터의 활성화 온도 측정방법에 관한 연구

이동진† · 김광범 · 인상렬* · 임종연** · 김원백***

연세대학교 금속시스템공학과, *한국원자력연구소, **한국표준과학연구원, ***한국지질자원연구원
(논문접수일 : 2004년 12월 2일)

Study on the measurement of activation temperature of Non-Evaporable Getter

D. J. Lee†, K. B. Kim, S. R. In*, J. Y. Lim** and W. B. Kim***

Dept. Metallurgical System Eng., Yonsei University, KAERI*, KRISS** and KIGAM***

(Received December 2, 2004)

요 약

비증발형 게터용 금속이나 합금의 표면은 대기중에서 얇은 산화층등으로 덮여있다. 이들이 제품 내에서 게터 역할을 하기 위해서는 진공이나 불활성 분위기 내에서 가열하여 표면 산화층을 제거하는 활성화공정이 필요하며 활성화온도는 장치 제품을 결정하는 중요한 인자가 된다. 게터의 기본적인 특성은 활성화 및 각종가스에 대한 흡수능으로 대별할 수 있다. 이중 게터의 흡수능에 대해서는 ASTM등에서 규정하고 있으나 활성화온도에 대해서는 아직 표준적인 방법이 제시되어 있지 못하다. 본 연구에서는 온도에 따른 도달압력 측정에 의해 게터의 활성화온도를 결정하는 비교적 간단한 방법을 제시하였다. 본 방법으로 측정된 TiZrV 합금의 활성화온도가 100 °C~200 °C 범위에 있다.

주제어 : 비증발형게터, 활성화, TiZrV합금게터

Abstract

Getters are invariably covered with thin layers of oxides even in air. For the getter to function properly it is necessary to activate them by heating in vacuum during which the oxide layer is removed exposing clean surface. The so-called activation temperature is an important parameter along with gas sorption capacity since it determines the maximum temperature of a device in which a getter can be installed. Nevertheless, no standard method to measure activation temperature has been documented yet. In this study, a relatively simple method to measure the activation temperature based on the ultimate pressure measurement was suggested. The activation temperature of TiZrV alloy measured by the method was between 100 °C~200 °C.

Key Words : Non-Evaporable Getter, Activation, TiZrV alloy Getter

1. 서 론

게터(Getter)란 화학적으로 활성화된 금속막에 의하여 기체가 흡착되는 작용을 이용하여 진공배기를

할 수 있는 물질을 말한다. 게터는 그 특성에 따라 증발형 게터(evaporable getter)와 비증발형 게터(non-evaporable getter)로 나뉜다 [1,2]. 증발형 게터는 고온의 활성화 공정(activation process)을 통하여 게터

물질을 증발시켜서 불순기체를 제거하기 때문에 녹는점이 낮고, 쉽게 증발이 이루어지는 물질로 이루어져 있으며, 음극선관(Cathode Ray Tube)의 진공유지에 가장 많이 이용되고 있다. 비증발형 게터는 증발형 게터가 사용되기 어려운 경우, 즉 증발된 게터로 인해 소자가 오염되는 경우나 활성화 공정 온도가 너무 높은 경우에 사용된다. 비증발형 게터는 증발형 게터와 같이 게터 자체를 증발시킬 필요가 없고, 특히 활성화 공정의 용이성 때문에 램프, 보온병, 진공챔버, PDP, FED 등 응용범위가 넓어지고 있다. 특히 본 실험에서 사용된 TiZrV 비증발형 게터는 박막의 형태로 입자 가속기 등의 고진공 유지에 사용되고 있다.

게터의 활성화온도 및 시간은 장착되는 부품의 제조공정 온도를 결정하는 매우 중요한 요소이다. 상용게터의 경우 제조회사가 활성화 조건을 지정하고 있으며 사용자들은 이에 근거하여 장착 및 운용 조건에 따라서 사용하고 있다. 증발형 및 비증발형 게터의 흡수특성 측정방법에 관해서는 최근 일부 ASTM 규격에서 규정하고 있으나 [3,4], 게터의 활성화온도 측정에 대해서는 표준적인 방법이 제시되고 있지 못하다. 현재까지 활성화에 대한 연구는 in-situ 표면분석을 통해 주로 이루어져 왔으며 표면에서 산화물피크가 소멸하는 과정을 추적함으로써 활성화온도를 추정하는 방법이 사용되었다 [5-7].

본 연구에서는 밀폐된 진공챔버 중의 압력변화를 측정하는 비교적 간단한 방법에 의해 활성화온도를 결정하는 방법을 제시하고자 하였다.

2. 활성화온도 측정원리 및 실험장치

진공게터에 대한 ASTM 규격은 [4] 비증발형 게터의 특성평가에 대한 절차가 기술되어 있으나 대부분 화학적인 재료시험에 관련된 항목들이며 일산화탄소에 대한 배기속도의 측정에 관해서만 언급되어 있다. 그러나 활성화온도를 측정하는 방법이나 장치구성에 관한 항목은 없다.

비증발형 게터를 진공계에 장착하여 원하는 성능을 얻기 위해서는 게터표면을 보호하고 있는 얇은 막을 제거하는 공정이 필요하다. 비증발형 게터를 진공 중에서 수백 °C까지 가열하면 표면의 보호

막은 내부로 확산하고 깨끗한 게터표면이 형성된다. 이 공정을 게터의 활성화라고 한다. 게터의 활성화 온도는 산소 또는 질소 등 반응성 원자들의 확산속도와 밀접한 관련이 있는데 가열온도가 충분하지 못하면 활성화가 제대로 진행되지 못하여 게터로서 충분한 배기작용을 나타낼 수 없다. 따라서 이론적으로 활성화의 진행여부는 결국 배기작용에 따른 압력변화로 부터 추정할 수 있다.

일반적으로 기체유입(표면방출 또는 누설)과 기체배기가 있는 체적 V 인 진공시스템에서 압력의 변화는 다음과 같은 간단한 식으로 표현된다.

$$V \frac{dP}{dt} = q - sP \quad \text{식 (1)}$$

이때 기체의 유입과 배기가 평형을 이룬다면 $dP/dt=0$ 이고 압력은 q/s 로 구해지며 기체유입만 있고 배기작용이 없다면($s=0$) 압력은 q/V 의 기울기로 단조 증가한다. q 와 s 가 모두 0이 아닌 일정한 값이라면 잘 알려진 대로 압력은 다음과 같이 변화한다.

$$P = (P_0 - \frac{q}{s}) e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{q}{s} \quad \text{식 (2)}$$

이때 시간상수 $\tau = V/s$ 이다.

게터가 들어있는 진공시스템을 외부 진공펌프로부터 격리시키면 초기에는 압력이 q/V 의 기울기를 가지고 증가하지만 곧 증가율이 둔화되고 결국은 q/s 라는 일정한 값에 도달한다. 따라서 같은 시간이 지난 후 s 가 0인 것과 아닌 경우에는 압력에 큰 차이가 있다.

예를 들어 q 가 2×10^6 mbar · L/s이고 체적 V 가 1 L 일 때 $s=0$ 이면 1시간 후 압력이 $2 \times 10^6 \times 3600 = 7.2 \times 10^3$ mbar이지만 s 가 0.1 L/s만 되어도 압력은 2×10^5 mbar로 유지될 수 있다. 이러한 원리에 입각하여 비증발형 게터의 활성화온도를 측정할 수 있도록 외부펌프와 격리가 가능한 단일 시료실로 되어 있는 실험 장치를 구성하였다.

Fig. 1은 측정 장치의 외관이다. Glass bulb로 구성된 시료실 (45cm³)은 300L/s의 용량을 가진 터보분자펌프(turbo molecular pump)와 스크롤펌프(scroll

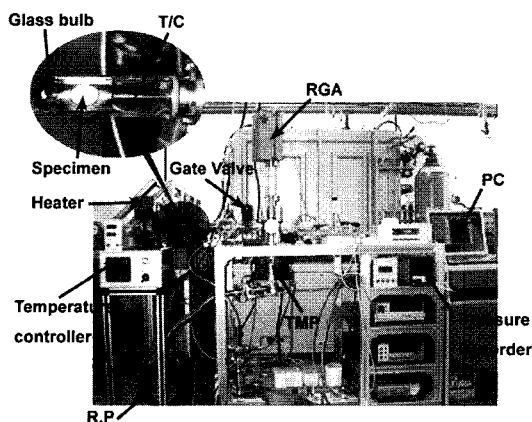


Fig. 1 Configurations of activation measurement set up

pump)를 이용하여 배기하였다. 측정을 위해 냉음극형 전리게이지(penning gauge)와 잔류기체분석기(residual gas analyzer)를 설치하고 시료의 온도 측정에는 K-형 열전대를 사용하였다. 시료실의 밀폐를 위하여 시료실과 배기라인 중간에 gate valve를 설치하였다. 고진공유지를 위해 연결부위는 CF형 플랜지로 제작하였고 시료실의 압력변화는 노트북에 진공게이지출력을 시간별로 기록하도록 하였다. 시료의 가열시 저항히터를 시료실에 부착하여 복사열로 가열되도록 하였다.

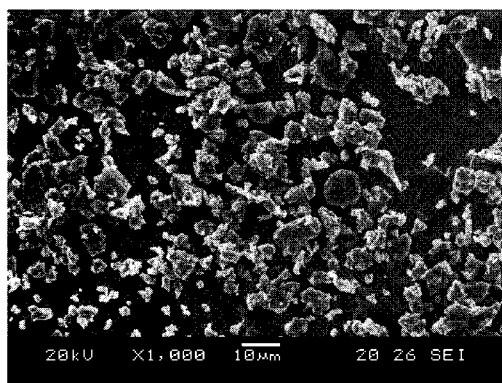
게터의 표면적은 게터홀더를 제작하여 일정하게 유지하였다. 홀더는 스테인레스를 이용하여 제조하였으며 특성평가 중에 시편의 정확한 온도를 측정하기 위하여 홀더에 열전대를 부착하였다.

3. 시료제조 및 실험방법

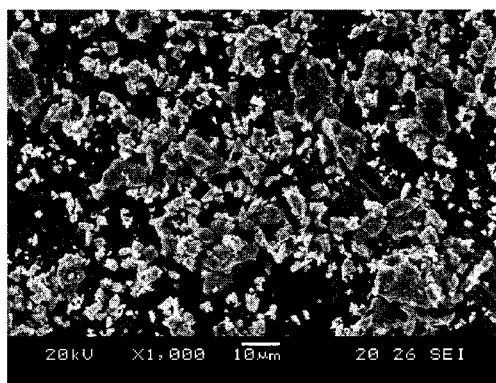
$Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5}$ 의 조성에 맞추어 칭량한 40g의 원료 금속을 진공챔버 내부에 있는 버튼도가니에 넣고 챔버를 밀폐시킨 다음 진공펌프(rotary pump)를 가동시켜 <50 mtorr로 진공배기 하였다. 이후 5N급의 고순도 Ar을 -0.2 기압까지 채운 후 아크를 점화시켜 용해를 실시하였다. 용해 시간은 통상 120초이었으며, 전류는 300A로 일정하게 하였다. 1차 용해가 끝난 후 완전히 냉각될 때까지 기다린 후 시편을 꺼내고 편석을 방지하기 위하여 시편을 위아래로 뒤집어 2차 용해를 하였으며 위의 과정을 반복하여 5차 용해를 실시하였다.

용해된 시편은 수소화-탈수소화법을 사용하여 분말로 제조하였다. 수소화물법(Hydride-DeHydride process)은 [8] 금속의 수소취성을 이용하여 미분말을 제조하는 방법이다. 아크 용해한 시료는 3×10^{-4} mbar까지 진공배기 한 후 3~4기압의 수소분위기의 진공로 속에서 700°C로 가열하여 수소화물로 변화시켰다.

생성된 수소화물을 파쇄하여 미분말화시키고 원하는 입도로 분급한 후 진공가열하여 수소를 방출시키면 합금분말이 얻어진다. Fig. 2와 Fig. 3은 각각 용해시편으로부터 제조한 수소화물 분말과 이를 탈수소하여 제조한 합금분말의 SEM 사진들과 X-선 회절곡선이다. SEM사진에서와 같이 수소화 탈수소화 과정 중 분말의 형상은 변하지 않았고, XRD 결과에서와 같이 수소화물에서 $TiZrV$ 합금으로 상이 변하는 것을 알 수 있다. $TiZrV$ 합금분말은 바나듐



(a)



(b)

Fig. 2 SEM image of (a) $TiZrV$ hydride powder and (b) $TiZrV$ powder

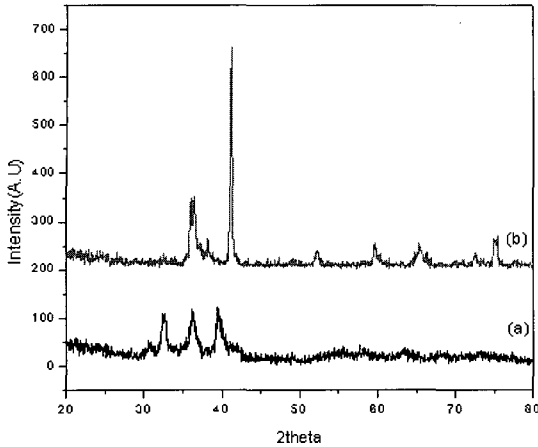


Fig. 3 XRD pattern of (a) TiZrV hydride powder and (b) TiZrV powder

과 C15 Laves 상을 가지고 있었다.

앞서와 같은 방법으로 제조한 TiZrV 합금분말은 2500kgf/cm²의 압력을 가하여 직경 25mm인 pellet으로 제조하였다. 이때 바인더는 사용하지 않았으며 pellet 제조 후 대기 노출을 최소화하기 위하여 진공 포장하여 보관하였다. Fig. 4는 제조공정의 순서도이다.

활성화 온도 측정 실험에 앞서 시료실 기저상태의 측정이 필요하였다. 초기에 시료실을 10⁻⁷ mbar대까지 배기, 밀폐한 후 챔버내의 기저압력은 10⁻² mbar이었다. 시료실을 제외한 나머지 부분을 150°C까지 baking 한 후 기저압력은 10⁻⁸ mbar대를 유지하였다.

Fig. 5는 시료실의 압력변화를 나타낸 것으로 게터를 장착한 후 진공 배기하고 시료실을 밀폐한 후

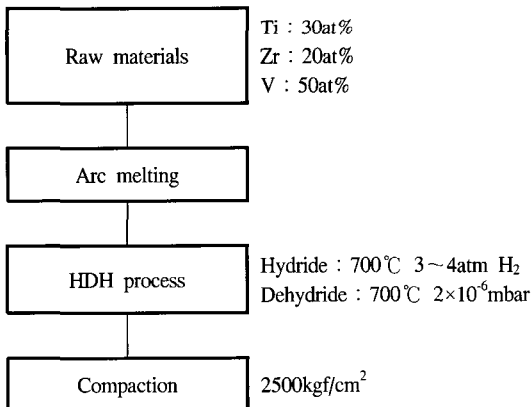


Fig. 4 Flow diagram for getter sample preparation

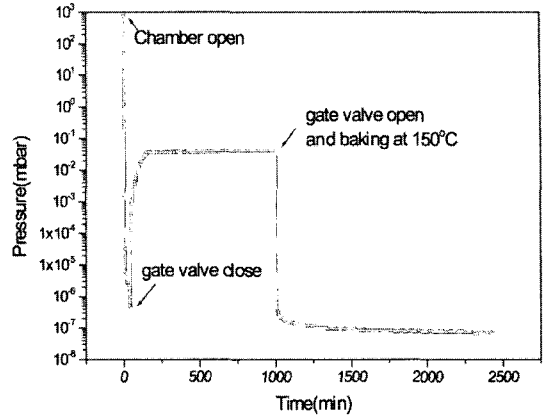


Fig. 5 Effect of chamber isolation on ultimate pressure of and 150°C baking on test chamber pressure

Table. 1 Guidelines for TiZrV getter test procedure

- ① 시료실을 배기하고 장치를 가열한 후 상온으로 냉각한다.
- ② 대기로 개방할 곳의 진공압력계를 끈다.
- ③ 시료실의 게이트 밸브를 잠근다.
- ④ 시료실의 유리관을 열고 TiZrV 게터를 홀더에 장착한다.
- ⑤ 시료실을 배기하고 진공계이치를 켜는다.
- ⑥ 10⁻⁷~10⁻⁸ mbar까지 배기한다.
- ⑦ 게이트밸브를 닫아서 시료실을 밀폐시킨 후 20시간 이상 유지한다.
- ⑧ 시료실의 게이트 밸브를 열고 배기한다.
- ⑨ 10⁻⁷~10⁻⁸ mbar까지 배기한다.
- ⑩ 일정한 온도로 시료를 가열한 후 실온까지 냉각한다.
- ⑪ 시료실을 밀폐시킨 후 유지한다.
- ⑫ ⑧~⑪의 과정을 반복하여 온도의 변화에 대해 측정한다.

※ 진공계이치를 켜면서 압력의 변화를 계속 기록한다.

상온에서의 도달압력을 측정하였다. 게터의 활성화를 위해 시료를 50°C, 100°C, 150°C, 200°C 그리고 300°C로 각각 10분간 가열한 후 냉각하였다. Table. 1은 실험 순서를 정리한 것이다.

4. 실험결과 및 고찰

Fig. 6은 게터를 장착하고 밀폐한 시료실의 압력을 기록한 결과이다. 시료실의 압력은 1000분후

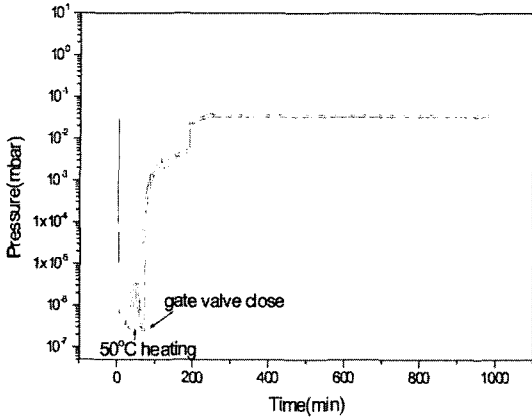


Fig. 6 Variation of chamber pressure with TiZrV alloy at room temperature

3×10^{-2} mbar로 이었으며 이는 게터를 장착하지 않은 Fig. 5의 경우와 거의 유사한 값이다. 이러한 결과는 활성화시키지 않은 게터로부터의 기체방출이나 배기작용이 거의 없다는 것을 말해주고 있다. Fig. 6에서 시간에 따른 압력이 일정한 것처럼 보이지만 실제로는 그 증가율이 매우 작아서 거의 변화가 없는 것처럼 보일 뿐이다. 압력이 3×10^{-2} mbar까지 도달하는 시간은 약 24000초이고 시료실의 부피가 0.045L이므로 표면방출에 의한 기체 유입량은 5.6×10^{-9} mbar · L/s로 추산할 수 있다.

Fig. 7(a)는 시료실을 50 °C로 가열한 이후의 시료실의 압력의 변화를 나타내고 있으며 약 3시간 후에 3×10^{-2} mbar에 도달하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 게터의 활성화가 이루어지지 않았다는 것을 의미하는 것이다. 배기가 이루어지는 동안 시료실의 압력이 높아지는 이유는 50 °C로 시료실을 가열하면서 시료실 및 시료 표면에서의 방출기체 때문이다. 마찬가지로 시료실을 밀폐하면서 급격하게 압력이 높아지는 것은 gate valve의 고무개스킷에서 나오는 방출기체 때문이다. 100 °C까지 가열한 경우에도 도달압력이 2.8×10^{-2} mbar로 게터의 활성화가 거의 일어나지 않았음을 알 수 있었다. 그러나 이 경우 도달압력은 가열온도가 50 °C일 때의 3×10^{-2} mbar에서 2.8×10^{-2} mbar로 다소 낮아지고 있는 것으로 미루어 보아 조금 더 높은 온도로 가열하면 활성화가 일어날 것이라는 것을 유추해 볼 수 있다.

Fig. 7(b)는 시료실을 150 °C로 가열한 이후의 시

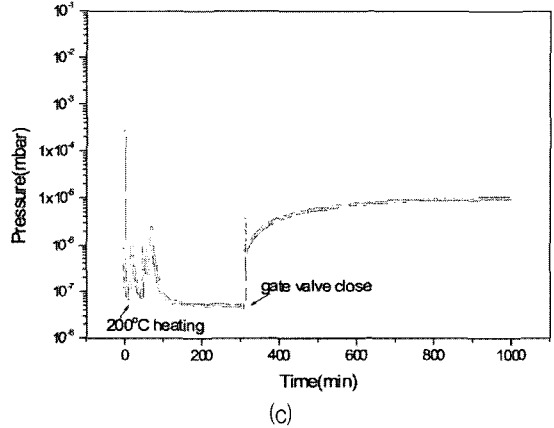
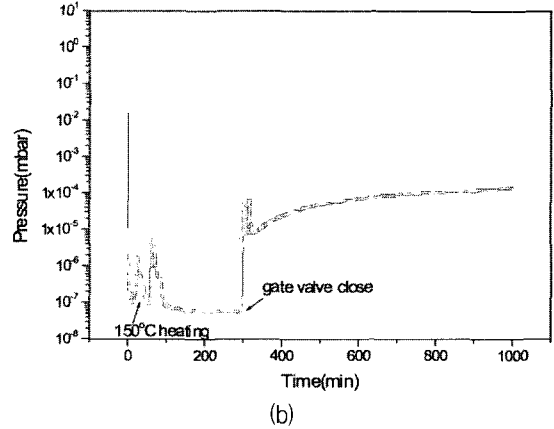
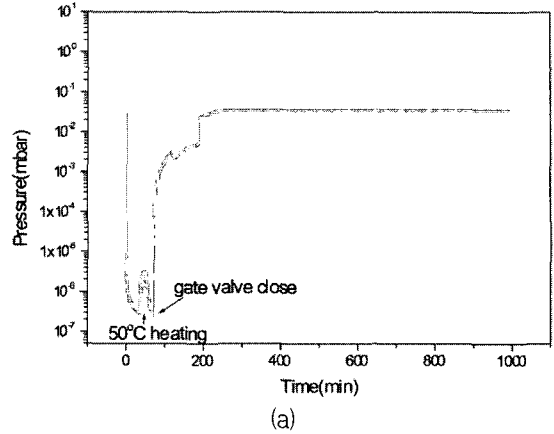


Fig. 7 (a) Variation of chamber pressure with TiZrV alloy on 50°C heating, (b) Variation of chamber pressure with TiZrV alloy on 150°C heating, (c) Variation of chamber pressure with TiZrV alloy on 200°C heating

료실의 압력의 변화를 나타내고 있다. 게터를 150 °C

로 가열했을 때의 도달압력은 1.3×10^4 mbar로 낮아진 것을 알 수 있다. 이 경우 게터의 기체흡착에 의해 압력이 낮아졌지만 게터가 충분히 활성화되지 못하여 배기작용이 금방 저하되기 때문에 시료실의 압력은 지속적으로 높아지고 있는 것을 알 수 있다. 또한 시료실을 밀폐한 직후 압력 피크가 여러 개 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 또한 게터가 충분히 활성화되지 못하여 발생된 것으로 추측된다. 이에 대한 이유는 추후에 좀 더 연구해야 할 것이다. Fig. 7(c)는 시료실을 200°C로 가열하고 실온으로 냉각한 후 시료실의 압력변화를 나타내고 있다. 이 온도에서는 도달압력이 9.5×10^6 mbar에서 유지되는 것을 알 수 있다. 시료실을 가열하였다가 실온으로 냉각한 후 gate valve를 잠근 후 순간적으로 시료실의 압력이 높아지지만 게터의 작용에 의해 다시 낮아지는 것을 볼 수 있다.

시료실을 다시 배기하고 300°C로 가열하고 실온으로 냉각한 후 시료실을 밀폐시킨 후의 도달압력은 6.1×10^6 mbar이었다. 300°C로 가열하였다가 실온으로 냉각하는데 200°C보다 시간이 오래 걸려서 기저압력이 다소 내려갔을 것을 고려하면 200°C와 유사하다고 할 수 있다.

Fig. 8은 본 연구에서 활성화온도 결정에 사용한 온도-도달압력 곡선이며 각 온도에서 가열한 후 시료실의 도달 압력을 나타낸 것이다. 활성화가 진행됨에 따라 도달압력이 활성화전 3×10^2 mbar에서 9×10^6 mbar로 급격하게 낮아진 것을 볼 수 있으며

이러한 큰 압력 차이는 실험오차 등 여러 가지 측정상의 문제점들의 영향을 최소화할 수 있다. 본 실험에서 제조한 TiZrV 비증발형 게터의 활성화는 100°C에서 시작되어 200°C를 넘으면 충분히 활성화가 이루어지는 것으로 판단된다. 본 연구에서 활성화온도 결정방법으로 제시한 온도-도달압력 곡선은 비증발형 게터 특히 저온활성 게터의 활성화온도 측정방법으로 산업체등에서도 게터개발에 활용될 수 있을 것으로 예상된다.

5. 결 론

본 연구에서는 비증발형 게터를 장착한 진공챔버 내의 압력변화곡선의 변화에 착안하여 진공게터의 활성화온도를 결정하는 비교적 간단한 방법을 제시하였다. 게터가 장착된 진공시스템은 외부 진공펌프로부터 격리시키면 초기에는 압력이 outgassing에 의해 증가하지만 곧 증가율이 둔화되고 결국 일정한 값에 도달한다. 따라서 동일시간이 경과한 후 게터의 배기속도에 따라 도달압력에 큰 차이가 생기게 된다. 이러한 차이점을 이용하여 외부펌프와 격리가 가능한 단일 시료실로 되어있는 실험 장치를 구성하여 활성화온도를 측정하였다. 본 방법으로 측정된 $Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5}$ 의 조성을 갖는 게터합금의 활성화온도가 100°C~200°C 범위에 있다.

참 고 문 헌

- [1] T. A. Giorgi, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **2** (1974)
- [2] R. L. Holtz, V. Provenzano, and M. A. Imam, *NanoStructured Materials* **7**, 259 (1996).
- [3] ASTM F111-96
- [4] ASTM F798-97
- [5] F. Satara *et al*, *Vacuum* **61**, 135 (2001).
- [6] B. Henrist *et al*, *Applied Surface Science* **172**, 95 (2001).
- [7] V. Matolin and V. Johaneck, *Vacuum* **67**, 177 (2002).
- [8] W. M. Mueller *et al*, *Metal Hydride*, Academic Press

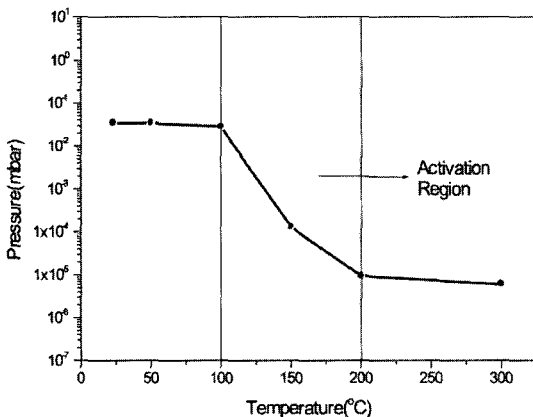


Fig. 8 Variation of ultimate chamber pressure with heating temperature for TiZrV alloy