

## 고순도 나이오븀과 탄탈륨 희유금속의 물리적 특성평가

김일호<sup>†</sup> · 박종범 · 유신욱 · 조경원 · 최국선\* · 서창열\* · 김병규\* · 김준수\*  
충주대학교 신소재공학과 / 친환경 에너지 변환 · 저장소재 및 부품개발 연구센터  
\*한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

## Physical Property Evaluation for High Purity Niobium and Tantalum Rare Metals

Il-Ho Kim<sup>†</sup>, Jong-Bum Park, Sin-Wook You, Kyung-Won Cho, Good-Sun Choi\*,  
Chang-Youl Suh\*, Byoung-Gyu Kim\* and Joon-Soo Kim\*

Dept. Materials Science and Engineering / ReSEM, Chungju National University

\*Minerals and Materials Processing Div., Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

(2004년 7월 7일 받음, 2005년 3월 24일 최종수정본 받음)

**Abstract** Thermal, electrical and mechanical properties of high purity niobium and tantalum refractory rare metals were investigated to evaluate the physical purity. Higher purity niobium and tantalum metals showed lower hardness due to smaller solution hardening effect. Temperature dependence of electrical resistivity showed a typical metallic behavior. Remarkable decrease in electrical resistivity was observed for a high purity specimen at low temperature. However, thermal conductivity increased for a high purity specimen, and abrupt increase in thermal conductivity was observed at very low temperature, indicating typical temperature dependence of thermal conductivity for high purity metals. It can be known that reduction of electron-phonon scattering leads to increase in thermal conductivity of high purity niobium and tantalum metals at low temperature.

**Key words** high purity, rare metal, niobium, tantalum

### 1. 서 론

최근 전자·정보통신·반도체·우주항공 등 첨단산업용 부품·소재를 위한 고품위 원료소재 개발에 따른 고순도 소재특성 평가기술이 요구되고 있다. 또한 물리·화학적 정련(정제)에 의한 고순도 소재개발과 기초 소재특성 평가기술의 표준화 및 자료화가 절실히 요망된다. 현재 고순도 금속의 물성 평가기술(방법)은 각 기관별로 독자적으로 연구가 진행되고 있으며, 정제된 금속의 순도분석은 불순물을 직접 분석하는 기기분석법(화학적 순도)과 열·전기적 특성 등의 물성값으로부터 순도를 추정하는 간접측정법(물리적 순도)으로 크게 분류할 수 있다. Table 1에 현재 활용중 또는 활용 검토중인 순도 평가기술을 나타내었다.<sup>1)</sup>

신기능성 소재의 관점에서 매우 중요한 희유금속인 고용점 금속(refractory metal)은  $IV_A(Ti, Zr, Hf)$ ,  $V_A(V, Nb, Ta)$ ,  $VI_A(Cr, Mo, W)$ 의 9개 원소로 분류되며, 이중 과학기술 및 산업적으로 중요한 Nb 및 Ta에 관한 고순

도화 기술개발이 중요하다. 고용점 금속 지지내에 가스 불순물 원소(C, H, O, N)가 침입형으로 고용하여 연성-취성 전이가 나타나는 등 기계적 특성에 매우 유해한 영향을 미치고, 특히 반도체 스퍼터링 타겟 재료 사용될 경우 특정 불순물이 더욱 엄격하게 관리되고 있다.<sup>2,3)</sup>

본 연구에서는 반도체 공정 배선소재(전극재료)용 스퍼터 타겟으로 사용하기 위한 고순도 고용점 희유금속의 물리적 특성 평가기술을 확보하고, 소재의 기초특성에 미치는 잔류가스·불순물(순도)의 영향에 관한 연구가 필요하다고 판단하여, 고순도 희유금속의 물성평가 기초연구로서 Nb 및 Ta에 대한 극저온 열적·전기적 특성평가와 상온에서의 기계적 특성평가를 병행하여 물리적 순도평가에 대한 기초자료를 축적하고자 하였다.

### 2. 실험 방법

Nb과 Ta에 대한 물리적 순도 평가기술을 확보하기 위하여, 우선 이미 화학적 순도가 검증된 시료에 대하여 물리적 특성을 측정·평가함으로써 표준시편 자료를 얻고

<sup>†</sup>E-Mail : ihkim@chungju.ac.kr

자 하였다. Table 2는 본 연구에 사용한 표준시편의 종류를 나타낸 것이고, Table 3과 4는 각각 Nb과 Ta 표준시편에 대한 불순물 분석자료를 나타낸 것이다. Fig. 1은 시편의 형상과 크기를 나타낸 사진이며, Fig. 1(b)에 열적 및 전기적 특성평가를 위해 절단한 측정시편을 나타내었다. 순도에 따른 기계적 특성평가의 한 방법으로 불순물 농도(고용도)에 민감한 경도시험을 하였고, 이때 200 g의 하중으로 Micro Vickers 경도를 측정하였다. 매 시편마다 10곳의 경도를 측정한 후 최소값과 최대값을 제외한 8개의 측정값을 평균하였다. 한편 비금속 불순물

변화를 조사하기 위해 경도 측정이 끝난 시편을 다이아몬드 절단기로 1×1×10 mm<sup>3</sup>의 크기로 절단한 다음, 표면에 붙어 있는 불순물을 제거하기 위해 최종적으로 3 μm 다이아몬드 페이스트로 연마였고, LECO TC-436 장비를 이용하여 비금속 불순물을 분석하였다. 이때 동일 조건에서 10회 측정후 최소값과 최대값을 제외한 8개의 측정값을 평균하였다.

Fig. 2는 극저온에서 열전도도 및 전기전도도를 측정할 수 있는 장비의 개략도와 주요 부분의 사진을 나타낸 것이다. 정확한 측정을 위해서 시편을 헬륨 냉동기의

**Table 1.** Purity evaluation techniques.

기술	특징 및 평가
화학적	ICP-AES - ppm order 분석, 용액상태로 분석
	ICP-MS - ppb order 분석, 용액상태로 분석, 25개 원소분석
	GDMS - ppt order 분석, 고체상태로 분석, 79개 원소분석
	SSMS - 이온화된 불순물 원소를 직접 계측분석
물리적	SRPM - 극저온에서 비접촉으로 미소 잔류저항측정 - 솔레노이드 코일중에 시료의 유무에 따른 교류임피던스 차이를 측정하여 순도 평가
	RRR - DC 4-point probe법을 이용하여 4.2K 및 실온에서의 전기 저항의 비율을 측정하여 순도 평가 - 극저온에서의 열전도도의 온도 의존성 조사
	Thermal - 순도에 따른 온도 의존성 차이 분석 - 격자 열전도도와 전자 열전도도 기여(산란기구) 분리 평가
	Mechanical - 순도에 따른 금속의 연화특성 연구 - 경도, 취연성 천이온도(DBTT), 인장강도 및 연신을 변화
	Microstructural - 불순물에 의한 조직 및 제2상 분석 - 잔류가스의 존재(혼입) 및 종류 · 양에 따른 미세조직 변화

ICP-AES : inductively coupled plasma atomic emission spectrometer  
 ICP-MS : inductively coupled plasma mass spectrometer  
 GDMS : glow discharge mass spectrometer  
 SSMS : spark source mass spectrometer  
 SRPM : simultaneous resistivity and permeability measurement  
 RRR : residual resistivity ratio

**Table 2.** Specimen designations

Designation	2N-Nb	3N-Nb	3N5-Nb	3N-Ta	4N-Ta
Remarks	99%Niobium	99.9% Niobium	99.95% Niobium	99.9%Tantalum	99.99%Tantalum
Fabrication Institute	KIGAM	Goodfellow	Sincemat	Goodfellow	Sincemat

**Table 3.** Metallic impurities in the high purity standard Nb.

3N-Nb (Goodfellow)											
불순물 (ppm)											
B	Cu	Fe	Hf	Mo	Ni	Si	Ta	Ti	W	Zr	Total
< 10	< 5	30	-	10	< 5	100	500	< 10	< 100	< 10	< 780

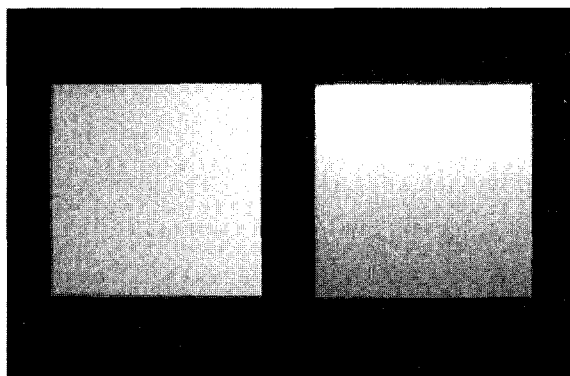
3N5-Nb (Sincemat)											
불순물 (ppm)											
B	Cu	Fe	Hf	Mo	Ni	Si	Ta	Ti	W	Zr	Tota
-	-	< 20	< 20	10	< 20	30	350	< 20	10	< 20	< 490

**Table 4.** Metallic impurities in the high purity standard Ta

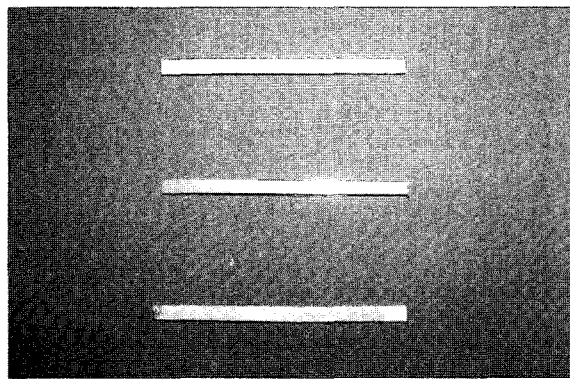
3N-Ta (Goodfellow)																		
불순물 (ppm)																		
Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	Si	Sn	Ti	V	W	Zr	Total
5	2	1	5	2	30	5	2	100	10	<500	3	10	2	20	5	100	10	<812

4N-Ta (Sincemat)																		
불순물 (ppm)																		
Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	Si	Sn	Ti	V	W	Zr	Total
-	-	-	-	-	<5	-	-	<10	-	<30	<5	<10	-	<1	-	10	-	<71



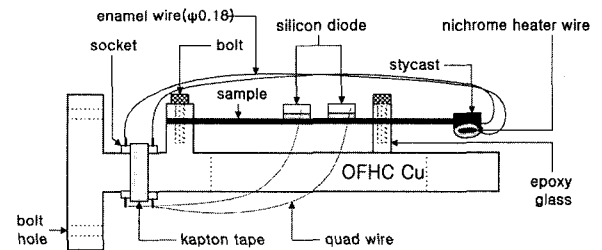
(a)



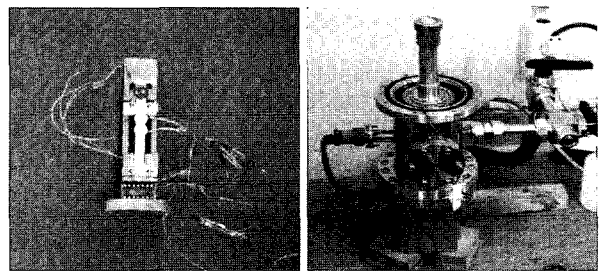
(b)

**Fig. 1.** Shape and dimension of high purity standard Nb and Ta specimens: (a) Nb and Ta plates( $50 \times 50 \times 1 \text{ mm}^3$ ), (b) samples for thermal and electrical measurements( $50 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ )

전도방식에 의해서만 냉각을 시키고, 복사과 대류에 의한 영향을 제거하기 위하여 진공 중에서 측정을 하였다. 무산소동(OFHC Cu) 재질의 시편홀더에 시편을 부착시키고, 시편의 한쪽 끝에 stycast라는 고분자 물질로  $1.2 \Omega$ 의 저항을 가지는 히터를 함침시켜 온도차를 유발시켰다. 정상 상태의 열전달 조건이 만족된 상태에서, 시편에 부착된 히터에 의해 유발된 온도차와 히터에 공급된 열량을 측정하여 열전도도를 직접 구하였다. 온도센서는  $0.01 \text{ K}$ 의 정확도를 가지는 극저온용 실리콘 다이오



(a)



(b)

(c)

**Fig. 2.** Apparatus for thermal and electrical conductivity measurement: (a) schematic diagram of sample holder, (b) sample jig, (c) cryogenic system.

드 2개를  $10 \text{ mm}$  간격으로 부착시켰다. 시편홀더를 냉동기에 부착시킨 후 진공중에서 냉동기를 가동하여, 시편에 부착된 온도센서의 온도가 모두  $10 \text{ K}$ 가 되도록 냉각한 후, 온도 제어기를 사용하여 히터에 전원을 공급하여 시편의 온도를 자동 제어하였다.

전기전도도는 Fig. 2의 열전도도 측정장비와 마찬가지로 시편홀더에 부착한 후 일반적인 4단자법을 사용하여 측정하였다. 시편에 silver paste를 사용하여 전극 단자를 부착하였고, 온도센서는 voltage tap 사이에 1개만 부착하여 시편의 온도를 측정하였다. 전기전도도 측정에는 히터를 사용하지 않았으며, 일단 시편의 온도를  $10 \text{ K}$ 까지 냉각한 후 냉동기를 끄고 온도가 자연 상승하면서 측정을 진행하였다. 이로부터 측정된 열전도도와 전기전도도로부터 Wiedemann-Franz 법칙<sup>4)</sup>을 이용하여, 열전도도에 미치는 전자 산란인자와 격자 산란인자를 분리하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 3 및 4와 같이 불순물 분석결과에서 흥미로운 현상은, Nb 및 Ta에 대한 주된 금속 불순물이 각각 Ta와 Nb이었으며, 이로부터 두 희유금속이 상호 분리하기 어렵다는 것을 간접적으로 알 수 있었다. 비금속 불순물 중 소재특성에 가장 치명적인 산소에 대한 분석을 실시하였고, 기타 비금속 불순물의 분석결과를 Table 5에 나타내었다. 비금속 불순물중 산소의 함량이 제일 많았으며, 순도가 낮을수록 그 양이 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 순도에 따른 기계적 특성을 평가하기 위하여, 경도를 측정된 결과이다. Nb과 Ta 모두 순도가 높을수록 경도가 감소하였고, 이는 불순물 함량의 감소에 따른 고용강화의 효과가 감소하기 때문이다. 특히 2N-Nb 시편의 경우 경도가 매우 크게 나타났으며, 이는 산소 불순물 함량이 다른 시편에 비해 월등히 높기 때문으로 판단된다.

Fig. 4는 10~300 K까지 온도에 따른 전기 비저항의 변화를 측정된 것으로, Nb 및 Ta 모두 온도가 하강함에 따라 전기 비저항이 감소하는 전형적인 금속의 거동을 보였다. 특히 Nb의 경우 순도가 증가함에 따라 저온에서

의 전기 비저항의 감소량이 증가하였고, 이는 Matthiessen 법칙<sup>5)</sup>에 의해 불순물에 의한 전기 비저항의 기여가 감소하였기 때문이다. 3N5-Nb의 경우 잔류 비저항 비율 (RRR : residual resistivity ratio)이 약 100이었고 고순도가 될수록 RRR값이 증가할 것이라 예측된다. Ta의 경우도 Nb의 경우와 마찬가지로 온도가 하강함에 따라 전기 비저항이 감소하였고, 4N-Ta의 경우 3N-Ta의 전기 비저항 온도 의존성에 비하여 극저온에서 전기 비저항이 현저히 감소하였다. 측정된 값의 신뢰성 및 타 연구자료와 비교를 위해 P. D. Desal 등<sup>6)</sup>이 4N5급 순도 이상의 Ta에 대하여 측정된 자료를 Fig. 4(b)에 함께 표시하였다. 고순도일수록 상온에서의 전기 비저항은 거의 비슷하지만, 극저온일수록 그 차이가 점점 벌어지는 현상을 알 수 있었으며, 이는 Nb 시편의 경우와 유사하였다.

Fig. 5는 온도변화에 따른 Nb의 열전도도를 측정된 것으로, Fig. 5(a)의 경우 순도가 증가할수록 열전도도가 상승함을 알 수 있었다. 또한 3N5-Nb의 경우 온도가 하

Table 5. Nonmetallic impurities in the high purity standard Nb and Ta.

Sample	ppm			
	O	N	C	S
2N-Nb	5544	54	63	37
3N-Nb	204	33	59	8
3N5-Nb	193	42	51	17
3N-Ta	102	25	31	14
4N-Ta	79	14	37	13

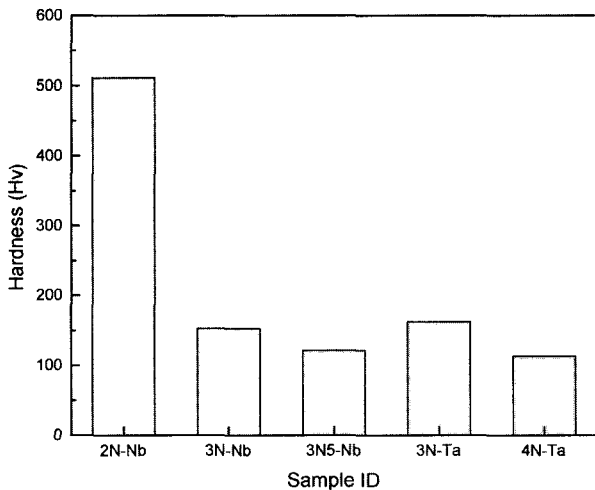
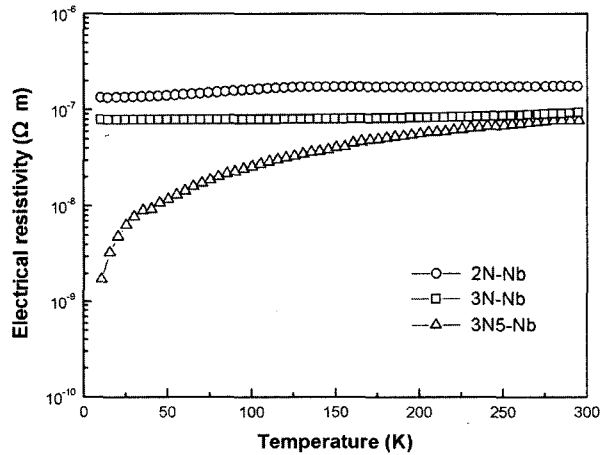
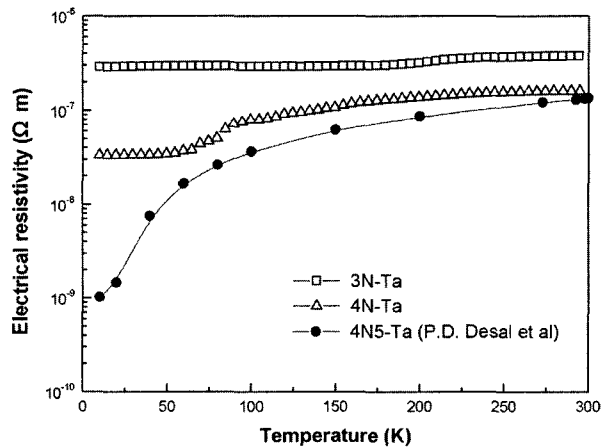


Fig. 3. Micro Vickers hardness of high purity standard Nb and Ta specimens.



(a)



(b)

Fig. 4. Electrical resistivity of high purity standard (a) Nb and (b) Ta specimens.

강함에 따라 극저온 부근에서 열전도도가 급격히 상승하는 전형적인 고순도 금속의 열전도도 온도 의존성을 보였다. 재료의 열전도도( $\lambda$ )는 식 (1)과 같이 전자나 정공의 이동에 의해 전달되는 전자 열전도도( $\lambda_e$ )와 격자의 진동에 의해 전달되는 격자 열전도도( $\lambda_L$ )의 합으로 나타낼 수 있다.

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_L \quad (1)$$

한편, 전자 열전도도는 식 (2)와 같이 Wiedemann-Franz 법칙<sup>4)</sup>에 의해 전기 비저항과 직접적인 관계가 있기 때문에 열전도도를 식 (3) 및 (4)와 같이 전자 열전도도와 격자 열전도도를 분리할 수 있다.

$$L = \frac{1}{3} \left( \frac{\pi k_B}{e} \right)^2 = \frac{\rho \lambda_e}{T} \quad (2)$$

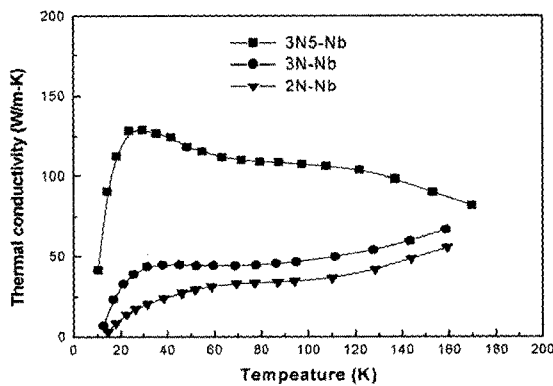
$$\lambda_e = \frac{LT}{\rho} \quad (3)$$

$$\lambda_L = \lambda - \frac{LT}{\rho} \quad (4)$$

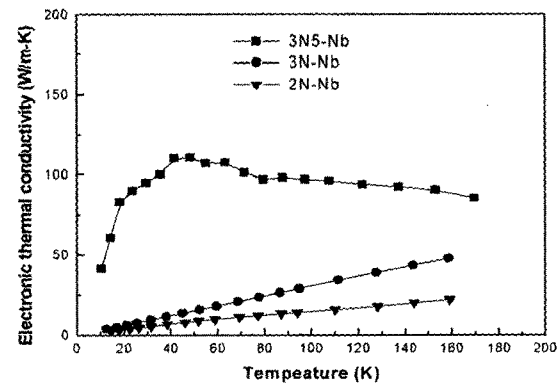
여기서  $L(=2.45 \times 10^{-8} \text{ W}/\Omega\text{K}^2)$ 은 Lorenz number,  $k_B(=1.380 \times 10^{-23} \text{ J/K})$ 는 Boltzmann 상수,  $e(=1.602 \times 10^{-19} \text{ C})$ 는 전하량,  $\rho$ 는 전기 비저항,  $T$ 는 절대온도를 의미한다.

Fig. 5(b)와 (c)는 각각 Nb의 전자 열전도도와 격자 열전도도를 나타낸 것으로, 고순도일수록 전자 열전도도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러나 격자 열전도도의 경우 순도에 따른 변화는 크게 나타나지 않았다. 한편 전체 열전도도에 대한 기여도를 살펴보면, 고순도일수록 전자 열전도도의 기여가 증가하고, 그 증가폭은 저온으로 갈수록 현저히 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 전자 열전도도는 주로 불순물에 의한 전자나 정공의 산란과 관련이 있고, 격자 열전도도는 온도에 의한 포논(phonon)의 산란과 관련이 있기 때문이다. 한편 전자 또는 정공은 불순물과의 산란 이외에 격자와도 산란을 유발하므로, 순도변화와 온도변화에 따른 격자 열전도도의 비교분석이 필요하다.

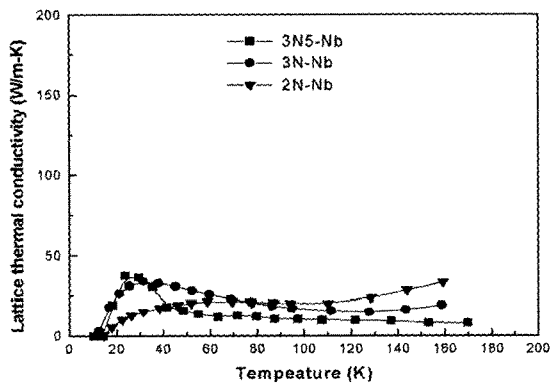
격자 열전도도는 식 (5)와 같이 두 가지 산란과정<sup>7)</sup>의 복합효과로 나타낼 수 있다. 여기서 우변의 제1항은 electron-phonon scattering을 제2항은 Umklapp scattering을 의미한다.



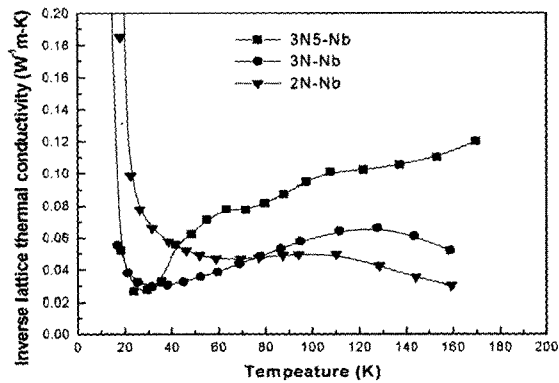
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5. Thermal conductivity of high purity standard Nb: (a) total thermal conductivity, (b) electronic thermal conductivity, (c) lattice thermal conductivity, (d) inverse lattice thermal conductivity.

$$\frac{1}{\lambda_L(T)} = \frac{A}{T^2} + BT + C \quad (5)$$

식 (5)에 의해 Nb의 격자 열전도도를 분석하면 Fig. 5(d) 및 Table 6과 같이 나타낼 수 있다. Table 6의 산란 인자중 A의 값이 고순도일수록 작게 나타났으며, 따라서저온에서 순도가 높을수록 전자-포논(격자) 산란이 감소하여 열전도도의 증가에 크게 기여함을 알 수 있다.

Ta의 경우도 Nb의 경우와 동일한 방법으로 열전도도를 측정·분석하여 Fig. 6에 나타내었다. Ta의 열전도도는 주로 격자 열전도도가 지배적이며, Nb와 달리 불순물의 기여가 작은 것으로 나타났다. 4N-Ta의 경우 3N-Ta보다 극저온에서 열전도도의 증가가 뚜렷하였고, 이는 Table 6에서 알 수 있듯이 전자-포논 산란이 감소하였기 때문인 것으로 분석되었다.

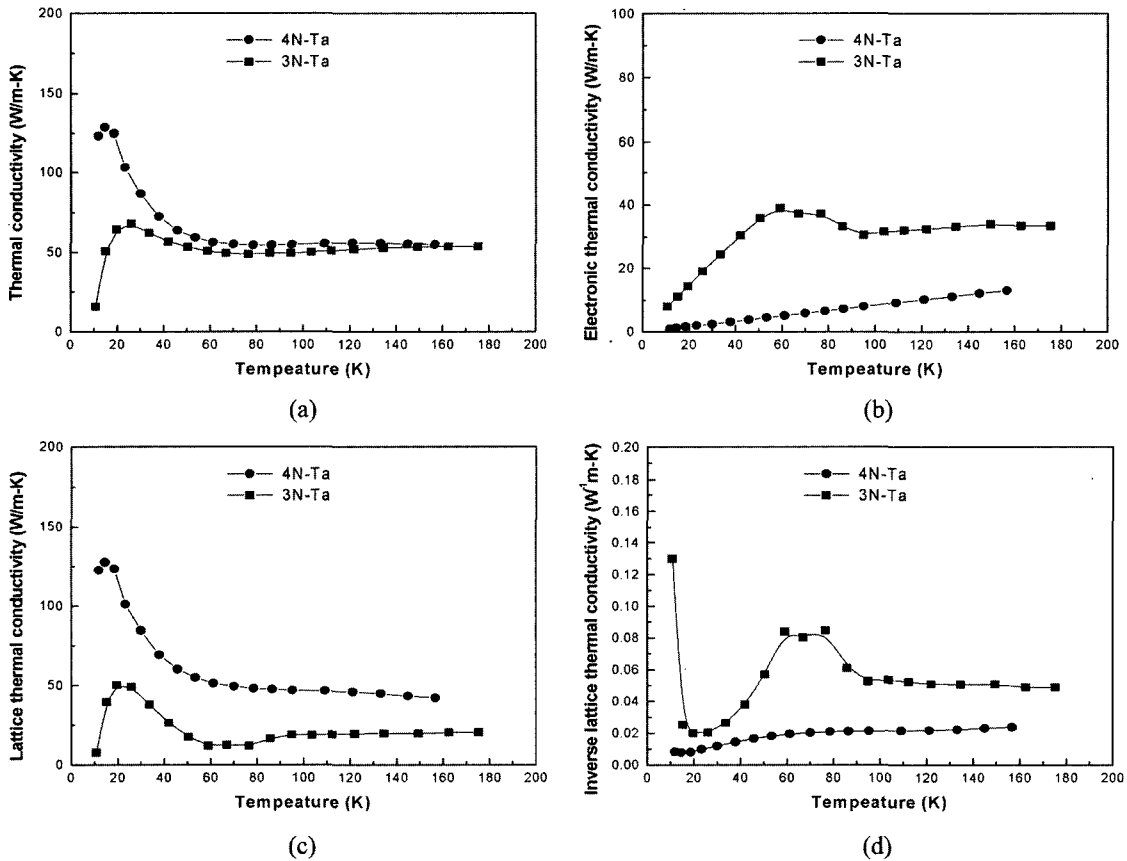
#### 4. 결 론

고순도 정련금속의 소재특성 평가기술을 확보하고, 물리적 순도평가 체제 구축의 일환으로 고순도 고용점 희유금속 중 Nb 및 Ta에 대한 열적·전기적·기계적 특성

**Table 6.** Scattering parameters giving the temperature dependence of lattice thermal conductivity.

Sample	ppm	A (m/WK)	B (m/W)	C (mK/W)
2N-Nb		$1.7 \times 10^2$	$7.2 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{-2}$
3N-Nb		$2.9 \times 10^1$	$4.8 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-2}$
3N5-Nb		$2.3 \times 10^1$	$1.1 \times 10^{-3}$	$4.9 \times 10^{-3}$
3N-Ta		$1.2 \times 10^1$	$1.2 \times 10^1$	$1.0 \times 10^{-3}$
4N-Ta		$2.3 \times 10^0$	$3.5 \times 10^0$	$2.5 \times 10^{-3}$

평가를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. Nb 및 Ta 모두 순도가 높을수록 경도가 감소하였고, 이는 불순물 함량의 감소에 따른 고용강화의 효과가 감소하기 때문이다. 온도가 하강함에 따라 전기 비저항이 감소하는 전형적인 금속의 거동을 보였고, 특히 Nb의 경우 순도가 증가함에 따라 저온에서의 전기 비저항의 감소량이 증가하였고, 이는 불순물 고용효과에 의한 전기 비저항의 기여가 감소하였기 때문이다. 순도가 증가할수록 열전도도가 상승함을 알 수 있었다. 또한 3N5-Nb, 3N-Ta 및 4N-Ta의 경우 온도가 하강함에 따라 극저온 부근에서 열전도도가 급격히 상승하는 전형적인 고순도 금속의 열전



**Fig. 6.** Thermal conductivity of high purity standard Ta: (a) total thermal conductivity, (b) electronic thermal conductivity, (c) lattice thermal conductivity, (d) inverse lattice thermal conductivity.

높을수록 전자-포논 산란이 감소하여 열전도도의 증가에 크게 기여함을 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 특정연구개발사업(과제번호 M1-0319-01-0003-04-L18-01-003-11)의 지원에 의해 수행되었습니다.

### 참 고 문 헌

1. H. Eiji and U. Yoshidake, *Kinzoku*, **72**(8), 764 (2002).
2. F. Satoshi, N. Isamu and N. Chouju, *Electronic Materials*, **31**(1) 45 (1992).
3. E. Hashimoto and Y. Ueda, *Purification process and characterization of ultra high purity metal*, p.249, Springer-Verlag, Tokyo (2001).
4. M. Lovell, A. Avery and M. Vernon, *Physical properties of materials*, ch.7, Van Nostrand Reinhold Co. Ltd., New York (1976).
5. C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, ch.6, John Wiley & Sons, New York (1986).
6. P. D. Desal, T. K. Chu, H. M. James and C. Y. Ho, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**(4), 1069 (1984).
7. K. Mimura, Y. Ishikawa, M. Isshiki and M. kato, *Mater. Trans. JIM* **38**(8), 714 (1997).