

표면 거칠기 및 다공도가 게터의 수소 흡착속도에 미치는 영향

인상렬†

한국원자력연구소 핵융합연구실
(논문접수일 : 2005년 6월 3일)

Influence of surface roughness and porosity on the hydrogen sorption speed of getter

S. R. In†

Nuclear Fusion Research Lab. Korea Atomic Energy Research Institute
(Received June 3, 2005)

요 약

몬테카를로 계산을 통해 표면 거칠기와 세공 표면밀도가 게터의 걸보기 부착계수에 미치는 영향을 정량화했다. 또 부착계수와 게터 내부에서 확산속도에 따라 게터 흡착속도가 어떤 형태로 변화하는지 해석한 결과를 소개한다.

주제어 : 게터, 부착계수, 거칠기, 다공도, 흡착속도

Abstract

The influence of the surface roughness and the porosity on the apparent sticking coefficient of the getter was determined quantitatively by Monte Carlo simulation. The sorption characteristics of the getter was investigated by solving numerically the particle balance equation depending on the sticking probability and diffusivity.

Key Words : getter, sticking coefficient, roughness, porosity, sorption speed

1. 서 론

화학흡착(chemisorption)을 통해 기체를 흡수하는 물질을 게터라고 한다. 게터의 배기작용은 기체 분자의 흡착과 분자 해리, 확산 및 용해와 같이 유기적으로 연결된 여러 단계를 거쳐서 일어난다. 게터 표면에 부딪힌 기체 분자들 중 일부는 먼저 물리흡착한 후 그 중 또 일부가 화학흡착 단계로 넘어간다. 물리흡착할 확률을 보통 응축계수라 부르

고 화학흡착까지 진행할 확률을 통틀어서 부착계수라고 한다. 아예 물리흡착도 안 하거나 화학흡착까지 가지 못하고 표면에서 떨어져 나오는 것은 반사라 하고 일단 화학흡착 되었다가 온도가 높아지거나 입자 빔 따위의 충격에 따라 공간으로 다시 빠져나오는 것은 방출(desorption)이다. [1] 화학흡착은 분자의 해리를 수반하고 흡착 원자들은 온도에 따라 게터 내부로 확산할 수도 있다. 상온에서 확산속도가 매우 느리면 흡착이 진행되면서 표면 흡

착자리 수가 점차 줄어들고 흡착속도가 확산속도와 평형을 이루면서 거의 0으로 감소하지만 확산속도가 빠르면 흡착속도는 표면에 부착하는 분자의 양에 좌우된다. 화학흡착을 하지 않는 활성탄이나 제올라이트가 극저온에서 기체를 오래동안 활발하게 흡수하는 것은 물리흡착을 하지만 게터에 비해 훨씬 넓은 표면적을 가지고 있기 때문에 나타나는 현상이다.

게터의 흡착속도는 일차적으로 기체 분자와 게터 표면 간 상호작용의 함수라고 할 수 있다. 더군다나 초기 흡착속도는 완전히 표면작용의 산물로서 신선하고 치밀한 표면에 대한 실 부착계수 (real sticking coefficient), 비어있는 흡착자리(sorption site)의 비, 표면 거칠기 (roughness), 표면 다공도 (surface porosity) 따위의 영향을 받는다. 실 부착계수는 물질의 조성, 결정립 조직 및 방향 따위에 따라 변할 수 있는데 그 값을 해석적으로 구하기는 어렵다. 게터의 성능을 실험적으로 평가하려고 할 때 기체를 도입하여 압력을 일정 수준으로 유지하면서 흡착속도를 시간 또는 흡착량의 함수로 측정하고 동시에 배기용량도 구하게 마련인데 흡착속도는 표면에 부딪히는 입자속(particle flux)과 부착계수의 곱이므로 측정된 흡착속도로부터 바로 부착계수를 구할 수 있다. 이때 실험을 통해 얻은 부착계수는 겉보기 부착계수로 기하학적인 거시적 표면에 대해 정의되는 값이다. 게터들의 성능을 비교할 때 이 겉보기 부착계수를 자주 사용하지만 다양한 파라미터가 복합적으로 관련되어 있는 만큼 보편적인 비교 파라미터로서 한계가 있다. 한편 게터 소재를 개발하는 측면에서 보면 한 게터에 대해 측정된 흡착속도나 배기용량을 특정 물질, 특정 조건에서 얻은 일회성 수치로서만 이용하기보다 이 결과에 미치는 각 요소들의 영향을 분석하고 미지의 파라미터를 구해 다른 게터에 대한 성능예측을 가능케 하는 것이 바람직하다.

실 부착계수가 s_0 일 때 세공에 따른 부착계수 증가비를 f_v , 표면 거칠기에 따른 부착계수 증가비를 f_r , 게터 표면의 세공 면적비 즉 표면 다공도를 α 라고 하면 겉보기 부착계수 s 는 s_0 와 다음과 같은 관계에 있다.

$$s = s_0 f_r (1 - \alpha) + s_0 f_v \alpha \quad (1)$$

특정 게터의 세공 형상 및 표면 다공도와 표면 거칠기를 안다면 f_r 과 f_v 를 s_0 의 함수로 구할 수 있고 식 (1)을 이용해 $s-s_0$ 관계를 그래프로 만들어 놓으면 측정된 s 값으로부터 역으로 s_0 를 얻을 수도 있다. s_0 를 알면 게터 소재의 조성이나 제조공정에 대한 장단점 비교가 가능할 뿐만 아니라 성상이 다른 게터의 표면과 내부 조직상태를 조사한 후 겉보기 부착계수를 구하고 따라서 흡착속도를 예측할 수 있다.

흡착이 표면작용의 영향을 가장 크게 받지만 그것은 긴 시간의 일부에서만 주도적인 현상일 뿐 결국은 확산속도의 영향을 피할 수 없다. 더군다나 실용적 배기용량은 확산속도에 따라 크게 변한다. 물론 상온에서는 수소를 제외하고 나머지는 확산속도가 매우 낮지만 온도를 높이면 모두 충분한 확산속도를 나타낸다. 만일 게터 물질에서 부착계수와 확산계수를 알면 배기작용이 멈출 때까지 긴 시간 동안 흡착속도의 변화추세를 계산할 수 있고 배기용량도 구할 수 있다. 반대로 측정된 흡착속도 값으로부터 초기치에서는 부착계수를 구하고 시간에 따른 변화를 통해 확산계수를 추정할 수도 있다. 본 논문에서는 먼저 몬테카를로 계산을 통해 표면 거칠기와 다공도가 게터의 부착계수에 미치는 영향을 정량화했다. 또 게터 내부에서 확산속도의 크기에 따라 흡착속도의 시간변화가 어떤 형태가 되는지 흡착과 확산을 포함하는 평형방정식을 풀어 시뮬레이션을 수행한 결과를 소개한다. 시뮬레이션에 사용한 파라미터들을 비증발성 게터 기준으로 정해 보았다는 것 외에 계산방식은 보편적이므로 증발성 게터나 활성탄에 적용하는 것도 무리가 없다.

2. 표면거칠기 및 다공도와 부착계수

증발형 게터는 소량의 게터물질을 증발시켜 넓은 면적에 증착막을 형성하여 다량의 기체를 흡착할 수 있지만 비증발성 게터는 질량 대비 대면적 형성이 힘들기 때문에 다공도를 높여서 흡착성을 향상시키는 것이 보통이다. 비증발성 게터는 말할 것도 없고 증착에 의해 형성된 막도 매끈한 것처럼 생각하기 쉽지만 실제로는 결정성장의 방향성 때문에 두꺼운 막이 될 수록 분자의 시각에서는 매우 거친 면이 되는 것으로 알려져 있다. [2]

비증발성 게터를 만드는 과정은 먼저 원하는 조성비로 금속들을 함께 녹여 주괴를 만들고 이를 분말로 만들어 압착하여 소결과정을 거치거나 그대로 사용한다. 분말화는 게터의 내부 표면적을 넓히기 위해 필수적이다. 입자 하나하나를 기계적 가공에 따른 표면 거칠기를 나타내고 입자 사이사이에는 기공이 형성된다. 그림 1은 두 가지 경우를 개념적으로 형상화한 것이다. 소결은 게터를 구조적으로 견고하게 하는 대신 입자들끼리 표면이 엉겨 붙어 다공도와 내부 표면적이 줄어들 가능성이 높다. 소결 게터의 경우 표면 다공도는 보통 0.12 정도로 보고되어 있다. [3] 만일 압착만으로 제조된 게터를 그림 1b처럼 같은 크기의 구형 입자들이 조밀하게 붙어있는 형태로 가정하면 표면 다공도는 0.15가 된다.

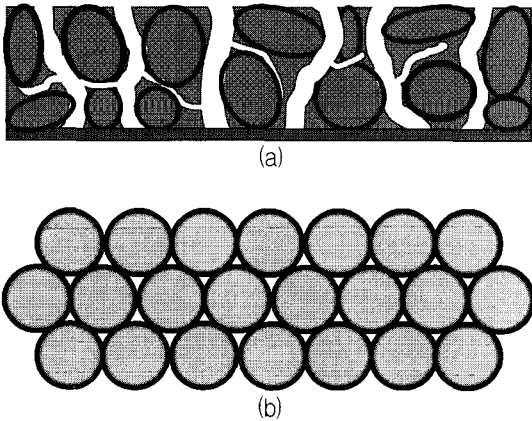


Fig. 1 Model of a) sintered getter and b) pressed getter.

게터 내부는 많은 기공들이 형성되어 겉에서 보는 기하학적 표면적에 비해 훨씬 넓은 내부 표면적을 가진다. 이때 비표면적을 게터 질량당 총 표면적으로 정의할 수 있는데 상용 소결게터의 경우 보통 1000~3000 cm²/g 정도다. [4] 입자가 미세할수록 내부 표면적이 커지는데 1 cm³의 체적 속에 직경 100 μm의 입자가 가득 차 있다면 표면적이 약 400 cm², 20 μm 알갱이일 경우는 2000 cm²에 달한다. 비원형 입자라면 다공도와 내부 표면적이 더 커질 수 있다. 참고로 세공이 분자 직경 단위로 형성되는 제올라이트나 활성탄은 1000 m²/g의 엄청난 값을 나타낸다.

표면에 요철이 있으면 일단 표면에 부착하지 못하고 반사된 입자들 중 일부는 다시 표면에 부딪혀서 흡착될 가능성을 가진다. 그 만큼 겉보기 부착계수는 실 부착계수에 비해 커지기 마련이다. 만일 표면거칠기 계수(실표면적÷기하학적 표면적)를 R 이라 하고 실 부착계수를 s_0 라고 하면 겉보기 부착계수 s 는 다음과 같은 함수 꼴로 나타낼 수 있다. [2]

$$s = \frac{s_0 R}{g(s_0)(R-1)+1} \quad (2)$$

식에서 g 는 s_0 에 관한 함수다. R 이 아주 크지 않을 때는 ($R \sim 1$), s 가 R 에 직선적으로 비례하여 증가하지만 R 이 아주 커지면 $s \rightarrow s_0/g$ 이므로 s_0 에 따라 어떤 값으로 접근한다. 표면 거칠기의 구성 형태에 따라 조금씩 달라지지만 예를 들어 요철의 기본 요소를 원뿔 형태로 가정하고 몬테카를로 계산을 하면 그림 2a와 같은 결과를 얻는다. s_0 가 0.001일 때를 보면 거칠기 계수가 약 30이 될 때까지는 직선적으로 증가하고 100이 넘어서면 거의 포화되지만 결국 부착계수가 0.097까지 커져 거의 100 배나 증가한다. 참고로 그래프에서 g 를 구해보면 다음처럼 근사할 수 있다.

$$g = 10^{-0.01136 + 0.77232X + 0.03761X^2}, \quad X = \log(s_0) \quad (3)$$

세공의 형태가 다양각색이고 소결 유무에 따라 서로 달라지지만 원형의 세공이 쪽 이어져 있는 모델을 가정하여 몬테카를로 계산을 해 보면 그림 2b와 같은 결과를 얻는다. s_0 가 0.001일 때 세공의 형상비 $L(\text{길이})/r(\text{반경})$ 이 100 이상이면 s 가 0.07로 일정해지므로 세공이 더 깊어져도 부착계수가 증가하지는 않는다. 일반적으로 시판되는 소결 게터의 세공 평균직경은 수 μm 정도로 알려져 있다. [5,6] 게터의 두께가 100~200 μm을 넘는다면 형상비가 100 이상 되는 것으로 가정하는 데 무리가 없다. 따라서 식 (4)와 같이 형상비가 충분히 커서 포화될 때 부착계수 값만을 사용하여 함수꼴로 만들면 편리하다.

$$s = 10^{-0.01384 + 0.16168X - 0.15396X^2 - 0.03809X^3 - 0.00364X^4}, \quad X = \log(s_0) \quad (4)$$

위에서 구한 표면 및 세공에 대한 부착계수는 초 기값으로 흡착자리의 감소는 고려하지 않고 구한

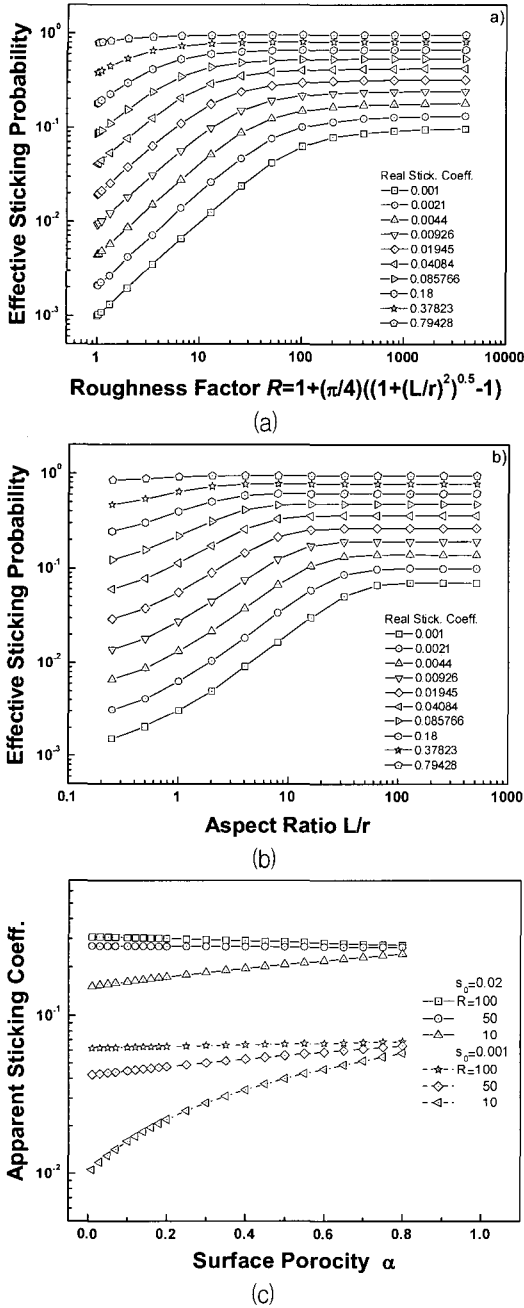


Fig. 2 Effective sticking probability as a function of a) surface roughness and b) pore aspect ratio. c) Apparent sticking coefficient as a function of surface porosity.

것이다. 물론 다음 항에서 기술하는 것처럼 흡착 자리 평균 점유율을 고려하여 보정해 줄 수 있다. 그러나 실제로는 입구에 가까운 쪽은 흡착자리가 금방 소진되고 점점 안 쪽으로 흡착자리가 밀려나므로 실질적인 부착계수 감쇄는 평균적인 관점보다 더 빠를 것이 확실하지만 이 곳에서는 그렇게까지 상세하게 다루지는 않는다.

실측을 통해 표면 거칠기 계수와 다공도를 구한 다면 그림 1 또는 식 (2) 및 그림 2 또는 식 (4)를 이용해서 부착계수 증가비를 구하고 식 (1)에 대입해 걸보기 부착계수를 추산하는 것이 가능하다. 예를 들어 실 부착계수가 0.001 및 0.01이고 표면 거칠기 계수 R 이 10, 50, 100이며 세공이 충분히 깊을 때 표면 다공도 α 에 따라 걸보기 부착계수 s 를 계산해 보면 그림 2c와 같다. 다공도의 영향은 실 부착계수가 작을 때 크다. 한편 s 는 항상 α 의 단조 증가 함수가 아니라 s_0 와 R 이 크면 오히려 감소할 수도 있다. 그림 2c를 통해 α 와 R 을 알 때 측정된 s 로부터 물질 고유의 s_0 를 구하는 것이 가능하다.

3. 수소 흡착특성 계산

수소의 흡착특성은 결국 표면의 요철과 세공 밀도를 고려한 걸보기 부착계수, 비 표면적, 확산속도 및 용해도에 따라 결정된다.

수소의 흡착, 방출, 용해, 확산에 관련되는 식들은 다음과 같다. [7]

$$\Gamma_i [\text{molecules/s} \cdot \text{cm}^2] = k_i P,$$

$$k_i = s \times 3.64 \sqrt{\frac{T}{M}} [L/s \cdot \text{cm}^2] \times \quad (5)$$

$$\frac{7.24 \times 10^{21}}{T} [\text{molecules/mbar} \cdot L]$$

$$\Gamma_o [\text{molecules/s} \cdot \text{cm}^2] = k_o C_s^2 \quad (6)$$

$$J [\text{atoms/s} \cdot \text{cm}^2] = -D \frac{dC}{dx} \quad (7)$$

Γ_i 및 Γ_o 는 흡착과 방출 분자속이고, k 들은 반응 상수로 k_i [molecules/s · cm² · mbar]는 오리피스 컨덕턴스 $v_{av}/4$ 에 부착계수 s 및 입자수-압력 변환상

수를 곱한 것으로 단위면적 당 흡착속도에 해당한다. $T_g[\text{K}]$ 는 기체 온도, $C_s[\text{atoms}/\text{cm}^3]$ 는 표면근처 흡착원자 농도, J 는 확산속도, $D[\text{cm}^2/\text{s}]$ 는 확산계수로 $D_0 e^{-E_0/R_g T}$ ($E_0[\text{J}/\text{mol}]$ 는 활성화 에너지, R_g 은 기체상수로 $8.3145 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, $T[\text{K}]$ 는 게터 온도) 꼴로 표현된다. 앞서 언급한 대로 s 는 실 부착계수 s_0 의 함수이고 s_0 는 기체 분자의 흡착이 진행되고 게터 표면의 흡착자리 수가 줄어들면서 점차 감소하므로 보정이 필요한데 분자 해리를 동반하는 흡착의 경우 $s_0(1-\theta)^2$ 과 같은 식이 많이 사용된다. 이때 s_0 는 초기 실 부착계수로 다시 정의할 수 있고 θ 는 흡착 자리의 점유율이다. 식 (2)와 (4)에서 알 수 있듯이 부착계수 증가비 f_r 과 f_s 는 상수가 아니라 s_0 자체의 함수다. 따라서 흡착이 진행되면서 이 값들도 같이 변한다.

흡착과 방출이 평형을 이루는 경우에는, 즉 $\Gamma_i = \Gamma_o$, 식 (3)과 (4)에서

$$P_{eq} = KC^2 \quad (8)$$

이 된다. P_{eq} 는 농도 C 에 해당하는 평형압력이다. 평형상태이므로 꼭 표면근처의 농도일 필요가 없기 때문에 C 에서 s 를 생략했다. $K(=k_d/k_i, \text{mbar}/(\text{atoms}/\text{cm}^3)^2)$ 는 용해도(solubility)로 어떤 외부압력에서 최대 농도를 결정한다. K 는 특정물질에 대해 $e^{A-B/T}$ (A, B 는 상수) 꼴로 나타낼 수 있다. 따라서 k_o 는 $k_o = k_i K$ 로 값을 구할 수 있으며 $\Gamma_o = k_i P_{eq}$ 로도 쓸 수 있다. K 는 평형상태를 나타내는 상수로 물질과 온도의 함수이지 표면상태와도 별 관계가 없지만 k_o 는 k_i 와 같은 정도로 표면상태에 민감하다. 그것은 용해되지 않고 방출되는 입자의 양은 결국 흡착되는 것에 비례하기 때문이다. 평형이 아닐 때 만일 온도가 충분히 낮고 P 가 높으면 $\Gamma_i > \Gamma_o$ 로 흡착이 진행되고, 그 반대이면 $\Gamma_i < \Gamma_o$ 로 방출이 진행된다.

평형 또는 정상상태가 아닐 때 게터 표면과 내부에서는 다음과 같은 시간의존성 평형식이 성립한다.

$$x \neq 0, \quad D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (9)$$

$$x = 0, \quad 2(\Gamma_i - \Gamma_o) - J = \frac{\partial c_s}{\partial t} \quad (10)$$

$$x = L, \quad J = 0 \quad (11)$$

이때 $c_s[\text{atoms}/\text{cm}^2]$ 는 표면 원자 밀도다. $x=0$ 은 기체가 흡착하는 면이고 $x=L$ 은 반대편일 수도 있고 게터 중심 면일 수도 있다. 정상상태에서는 표면에서 $2(\Gamma_i - \Gamma_o) = J$ 가 성립한다.

Γ_i 가 최대 흡착속도에 해당하는 파라미터라면 J 는 유효 흡착속도에 해당한다. 최대흡착속도를 S , 유효 흡착속도를 S_{eff} 라고 하면 식 (10)처럼 표현된다.

$$S_{eff} = S \left(1 - \frac{\Gamma_o}{\Gamma_i}\right) = S \left(1 - \frac{P_{eq}}{P}\right) \quad (12)$$

게터가 흡착작용을 나타내는 조건에서는 항상 $P_{eq} \ll P$ 가 성립하기 마련이고 $S_{eff} \approx S$ 라고 해도 상관없다.

수소가 게터 입자 표면과 세공 각각에 해당하는 부착계수 및 흡착속도를 가지고 달라붙지만 결국 표면 거칠기와 비표면적을 고려한 결과 내부 실 표면적만큼 나뉘어 흡착한 후에는 마치 일차원적 평면에서 퍼져 들어가는 것처럼 시뮬레이션 했다. 게터 형태에 따라서는 원통 좌표계나 구 좌표계에서 만든 식을 푸는 것이 합리적일 수도 있다. 수소 흡착에 관련된 파라미터가 매우 많지만 가장 큰 영향을 미치는 초기 실 부착계수 (0.001, 0.01), 다공도 (0.15, 0.1), 확산계수 ($D_1 = e^{-4.9100/T}$, $D_2 = e^{-4.02-6250/T}$) 값을 바꾸면서 흡착속도의 변화를 계산해 보았다. 두께는 100 μm 으로 고정했으며 거칠기 계수는 10으로, 단위질량당 비표면적은 1,000 cm^2/g 으로, 게터물질의 밀도는 5 g/cm^3 으로 놓았다. D_1 은 st101 게터 (이탈리아 SAES사), D_2 는 티타늄에서 수소 확산계수다. [8]

먼저 그림 3a는 흡착속도를 시간의 함수로 나타낸 것으로 상온에서 확산속도가 매우 느릴 때 게터의 총 흡착속도와 함께 표면과 세공의 수소 흡착특성을 분리하여 나타내고 있다. 표면에서 흡착속도는 수백 초 만에 거의 0으로 떨어지지만 세공을 통한 흡착은 5,000 초 이후까지도 지속된다. 그림 3b는 같은 계산에 대해 흡착량의 함수로 흡착속도를 그린 것이다. 흡착속도는 0.8 $\text{L}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$ 에서 시작하여 완만하게 감소하다가 0.001 $\text{mbar} \cdot \text{L}/\text{cm}^2$ 의 흡착량에서 급격히 줄어든다. 배기용량은 0.02 $\text{mbar} \cdot \text{L}/\text{g}$

정도로 모든 표면이 포화될 때의 값이다. 그림 3a 및 3b에서 표면과 세공에서 나타나는 초기흡착속도

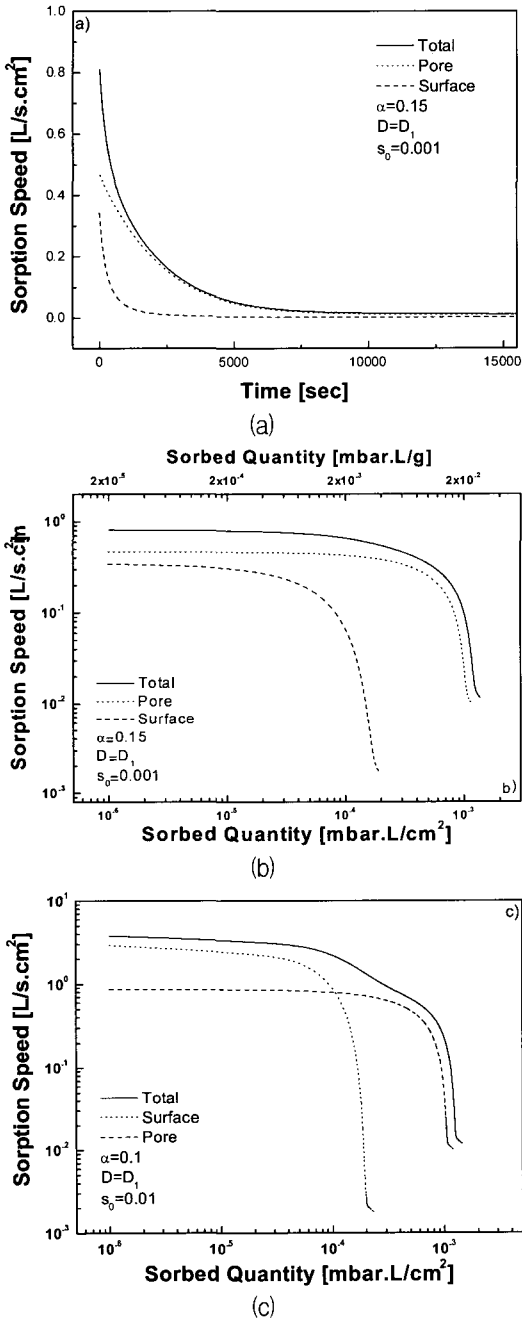


Fig. 3 Sorption speed variation with a) time and b) sorbed quantity when $\alpha=0.15$, $D=D_1$, $s_0=0.001$. c) Sorption speed variation when $\alpha=0.1$, $D=D_1$, $s_0=0.01$.

의 차이는 겉보기 부착계수의 차이이며 시간에 따른 변화와 배기용량은 표면적의 차이가 그대로 반영된 결과라고 할 수 있다. 그림 3c는 다공도가 50% 줄어들고 부착계수는 10 배 커졌을 때 흡착속도의 변화다. 모두 세공에 대한 표면의 기여도를 상대적으로 증가시키지만 시간이 지나면 결국 실 표면적이 넓은 세공 부분이 흡착을 주도한다. 그림 3b와 3c에서 흡착속도의 급격한 감소 후 다시 완만해 지는 것은 이제야 확산의 효과가 나타나는 것이지만 이미 너무 낮아서 큰 의미는 없다. 이하 다른 계산에서도 마찬가지로 초기 흡착량은 물론 0이지만 그래프 작성 편의상 10^{-6} mbar · L/cm²으로 통일했다.

그림 4는 다공도와 부착계수 및 확산계수 각각 두 가지씩 총 여덟 가지 경우에 대해 게터 흡착속도 변화를 계산한 것이다. 흡착속도는 부착계수가 클 때와 다공도가 높을 때 크며, 확산계수가 크면 실용적 배기용량이 커진다. 부착계수가 10배 높아지면 흡착속도는 5배 정도 증가하며 그림 2c에서 이미 알 수 있는 바와 같이 다공도는 부착계수가 클 때보다 작을 때 더 영향이 크다. $s_0=0.001$ 일 때는 다공도가 50% 증가할 때 초기 흡착속도가 20% 증가했으나 0.01일 때는 5% 증가에 불과하다.

그림 4에서 확산계수는 흡착속도 변화곡선의 형태를 결정하는 가장 중요한 요인임을 알 수 있다. 배기용량은 확산계수가 아주 작을 때는 실 표면적에만 의존하므로 다른 조건이 어떻게 변해도 같은 값을 나타낸다. 그림에는 끝까지 그리지 않았지만

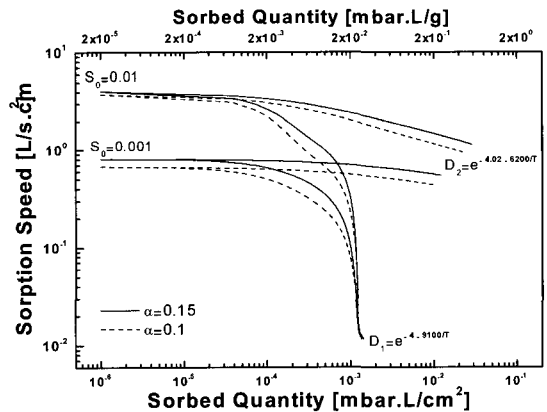


Fig. 4 Sorption speed variations for 8 cases: $\alpha=0.1$ and 0.001, $D=D_1$ and D_2 , $s_0=0.01$ and 0.001.

확산계수가 충분히 클 때는 배기용량이 게터의 총 질량에 의존하므로 역시 다 같은 값으로 귀결된다.

그림 5에서처럼 확산속도가 매우 낮을 때는 비표면적이 1,000에서 2,000 cm²/g으로 두 배 늘어나면 배기용량도 따라서 두 배 늘어난다. 확산속도가 클 때는 단위면적당 흡착량이 적어서 부착계수 감소가 완만하고 흡착속도가 높기 유지되기는 하지만 실효면적의 증가에 상관없이 배기용량은 늘어나지 않는다.

그림 6은 게터 작동 압력이 흡착속도에 미치는 영향을 비교한 것이다. 압력이 높아질수록 표면이 흡착원자들로 빨리 포화되고 따라서 표면흡착이 확산속도의 지배를 받는 시점도 빨라진다. 이때 게터 표면은 거의 포화되어 있고 게터 내부로 확산하는 양은 일정하므로 압력이 높을수록 흡착속도는 낮아진다. 또 그 영향도 압력이 높아질수록 더욱 커짐을 알 수 있다. 압력을 10배 씩 높이면서 계산했을 때 처음 10배에 비해 나중 10배가 더 큰 흡착속도 감소를 유발한다. 다른 말로 하면 압력이 어느 정도 높아져야 흡착속도에 실질적인 영향이 나타난다는 것을 뜻한다. 한편 모든 경우에 배기용량은 결국 일치하려는 경향을 보인다.

4. 결과에 대한 고찰

계산결과를 보면 흡착속도는 결국 실 부착계수에 가장 크게 의존한다. 물론 흡착속도가 실 부착

계수에 직접 비례하지는 않지만 흡착속도가 식 (2)나 (4)에서 계산되는 겉보기 부착계수에 바로 비례하고 이 것은 실 부착계수의 단조증가 함수이기 때문이다. 다공도의 증가도 흡착속도를 증가시키기는 하지만 그 영향이 상대적으로 작다. 그러나 변화요인을 찾기 힘들고 인위적으로 조절하기 어려운 실 부착계수보다는 다공도를 증가시키는 것이 현실적으로 쉽다.

비표면적의 증가는 흡착속도를 증가시키기보다 확산이 매우 더딜 때 총 표면적에 비례하는 실용적 배기용량을 증가시킨다. 세공의 깊이가 어느 이상 되면 겉보기 부착계수는 포화되기 때문이다. 마찬가지로 게터 알갱이의 결합, 전단, 입계를 통한 흡착의 증가도 흡착속도보다는 배기용량에 더 영향을 미치리라고 짐작할 수 있다. 유의할 점은 확산속도가 적절할 때 최종 배기용량은 비 표면적과 상관없이 게터의 질량에 따라 결정된다.

이를 좀 더 자세히 알아보기 위해 표면 다공도가 일정할 때 ($\alpha = n\pi r^2 = \text{상수} \rightarrow n \sim r^{-2}$, n 은 세공 표면 밀도, r 은 세공 평균 반경), 세공 내부 총 표면적을 A 라고 하면 $A \sim nrL$ 이므로, 세공의 비 흡착속도 $S_v/A \cdot s_0$ 를 세공의 형상비 L/r 의 함수로 그려보면 그림 7과 같다. 일반적으로 형상비가 커질수록 (세공 깊이가 깊어지거나 구멍 크기가 작아질수록) 부착계수 증가에 미치는 효과가 떨어진다. 부착계수가 클 때보다는 작을 때 그 효과가 크다. 따라서 같은 표면 다공도일 때 세공의 직경이 작으면서 밀도가

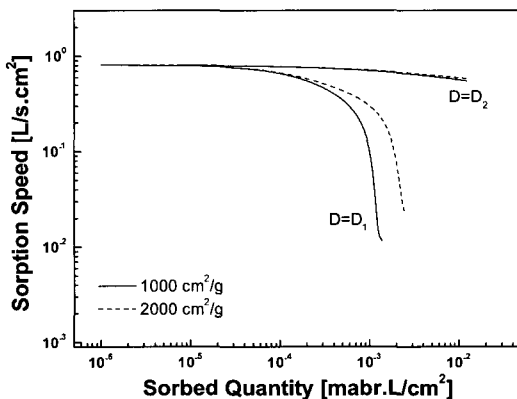


Fig. 5 Sorption speed variation depending on the specific area of getter.

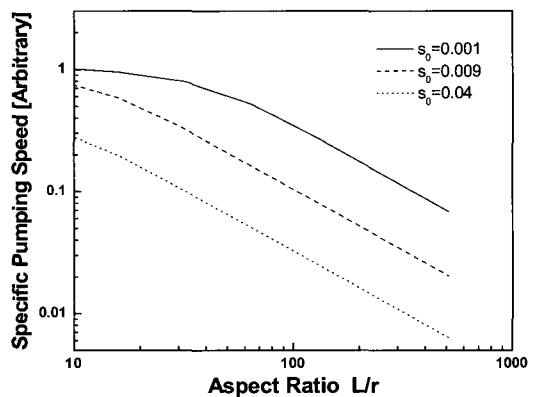


Fig. 6 Specific pumping speed normalized to the real sticking coefficient v.s the pore aspect ratio for three values of s_0 .

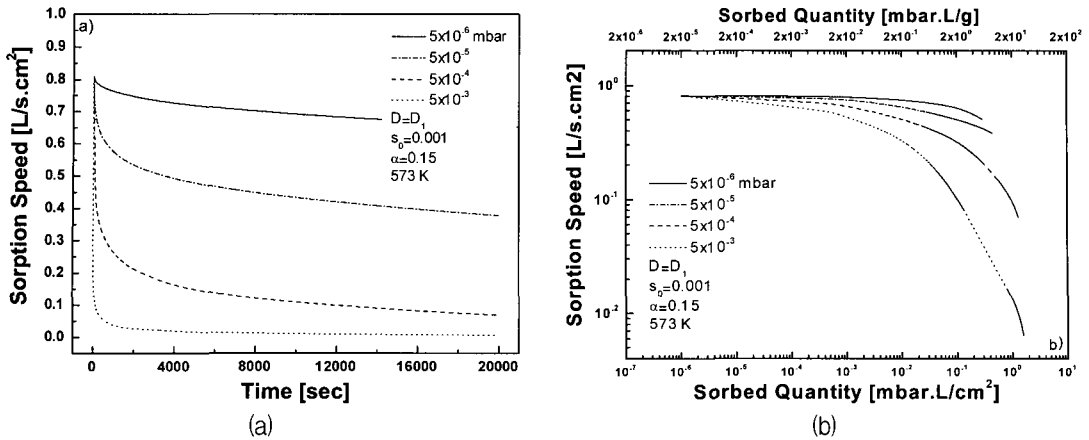


Fig. 7 Sorption speed variation with a) time and b) sorbed quantity for different working pressures when $\alpha=0.15$, $D=D_1$, $T=573$ K, $s_0=0.001$.

높은 것보다는 직경이 크면서 개수가 적은 것이 흡착속도를 키우는 데는 유리하다.

그 방법은 잘 알기 힘들지만 상온에서 확산계수를 키우는 것이야말로 그 어떤 것보다 게터 성능향상의 가장 중요한 관건이라고 할 수 있다. 확산이 원활할 때는 수소 취화 전까지라면 10~100 mbar.L/g, 완전히 수소화물이 된다면 이보다 최대 10 배까지 흡착이 가능하지만 확산계수가 아주 낮으면 비표면적이 1,000 cm²/g일 때 흡착량이 0.02 mbar.L/g이면 모든 표면이 포화되어 더 이상 흡착이 불가능해 진다. 확산속도를 증가시키기 위해서 온도를 높일 수도 있지만 그에 따라서는 그런 방법을 적용하기 힘든 상황도 있다. 한편 많은 게터들이 상온에서 보이는 지속적인 수소흡착 특성은 상당한 확산속도를 가졌음을 나타내고 있지만 실제 알려져 있는 확산계수로 그 만큼의 확산속도를 얻을 수 없는 것이 보통이다. 높은 온도에서 측정된 확산계수가 상온에서는 잘 맞지 않는 것으로 보인다. 신뢰성 있는 확산계수 자료구축이 필요하다.

한편 이 계산에서는 세공에 들어선 입자들을 운동역학적으로 자세히 다루는 것이 아니라 기공 내에 충분히 빠르게 퍼지면서 적어도 표면이 포화될 때까지 쉽게 흡착한다고 가정하고 있다. 입자들이 과연 세공을 지나 말단까지 얼마나 빨리 갈 수 있을지 하는 것을 τ 로 나타낼 때 식 (10)과 같은 비교적 간단한 모델로 추정이 가능하다.

$$\tau = N_c(t_v + \tau_{ad}) \tag{13}$$

이때 N_c 는 어떤 거리 L 만큼 진행하기 위해 입자가 세공 벽과 충돌하는 회수, t_v 는 평균자유거리를 가는 데 걸리는 시간, τ_{ad} 는 충돌 때 마다 벽에 머무는 시간이다. [1] t_v 는 세공의 단면이 원인 경우 직경+평균속도 (즉 d/v_{av}), N_c 는 역시 단면이 일정한 크기의 원인 경우 해석적인 결과는 $0.5L^2/d^2$ 이지만 몬테카를로 계산을 하면 0.5대신 0.58이 맞다. [9] 계산에서 세공의 형상비를 100 내외로 가정하고 있으므로 충돌회수는 최대 1,000 정도가 된다. 상온에서 t_v 는 10⁻⁹ 초 대이므로 무시할 수 있다. 유의할 점은 τ_{ad} 인데 흡착 분자들의 활성화 에너지가 100 kJ/mol이라고 할 때 [10] 체류시간은 5,000 초이고 부착계수가 0.001이라면 평균적으로 5초가 되므로 지연시간은 역시 5,000 초가 된다. 부착계수가 0.001이고 세공을 통과하는 데 1,000번의 충돌이 필요하다면 결국 세공을 통과하려는 입자는 어디선가 반드시 한 번은 흡착이 되고 그 체류시간이 곧 지연시간이라는 해석도 가능하다. 부착계수가 0.01이 되면 10번 흡착될 가능성이 있으므로 총 체류시간 또는 지연시간은 50,000 초에 이른다.

지연시간이 5,000 초인 경우 확산계수로 환산해 보면 $D \approx 6L^2/\tau$ 이므로 L 이 100 μ m일 때 1.2×10^{-7} cm²/s로 계산되고 (사실 이 값은 L 에 무관하다) 상온에서 게터의 확산계수가 큰 경우를 10⁻¹¹ 대로 가

정한 것과 비교하면 상대적으로 매우 높아서 세공을 통한 확산이 충분히 빠르다고 가정하는 것이 합리적으로 보이지만 추후 더 상세한 검토가 필요하다.

가 없다고 본다.

5. 결 론

본 논문에서는 먼저 몬테카를로 계산을 통해 표면 거칠기와 세공 표면밀도가 부착계수에 미치는 영향을 정량화했다. 또 게터 내부에서 확산속도와 부착속도의 크기에 따라 흡착속도의 시간변화가 어떤 형태가 되는지 시뮬레이션을 수행했다. 표면 거칠기와 다공도는 모두 부착계수와 흡착속도의 증가를 가져오지만 세공이 표면 요철보다는 깊기 때문에 더 큰 영향을 미친다.

흡착속도의 변화형태를 좌우하는 것은 확산속도다. 확산속도가 낮으면 흡착속도의 감쇄가 빠르고 배기용량은 실 표면적에 비례한다. 확산속도가 높아지면 흡착속도는 완만히 줄어들고 배기용량은 게터의 질량에 비례한다.

이 곳에서는 관련 파라미터들이 잘 알려져 있는 수소에 대한 흡착특성을 계산하는 형식을 취하고 있지만 접근방법이 일반론적이므로 다른 기체에도 적용이 가능하다. 또 비증발성 게터의 물성을 참조했지만 다른 성상의 게터에 적용하는 것에도 문제

참 고 문 헌

- [1] P. A. Redhead, J. P. Hobson, and E. V. Kornelson, The physical basis of ultrahigh vacuum, AIP, ch 2 (1993).
- [2] G. I. Grogrov, Vacuum **34**, 513 (1984).
- [3] C. Benvenuti and F. Francia, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 2528 (1988).
- [4] T. A. Giorgi, B. Ferrario, and B. Storey, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 417 (1985).
- [5] E. Giorgi, B. Ferrario, and C. Boffito, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 218 (1989).
- [6] B. Ferrario, A. Figini, and M. Borghi, Vacuum **35**, 13 (1984).
- [7] R. L. Knize and J. L. Cecchi, J. Appl. Phys. **54**, 3183 (1983).
- [8] J. L. Cecchi and R. L. Knize, J. Vac. Sci. Technol. A **2**, 1214 (1984).
- [9] 배석희 외, 진공공학, 한국경제신문사, 623 (2000).
- [10] K. Icjimaru et al., J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 2541 (1988).