

물, 진공의 지배자

인상렬

Water – Commander of Vacuum

Sang Ryul In

It is a common sense that water is an old offender crashing our dream of achieving a good vacuum in an early time. Various techniques for accelerating the removal of water have been developed and utilized. However, we generally are not skilled in treating the water pumping in a physically proper manner. We are rather used to handle the situation of the water pumping just like considering a conventional air pumping. Under such an erroneous approach, we cannot help making an overestimation on the pumping capability of our vacuum system, and it leads to a big mismatch between the real operation timing and the planned process schedule. In this article, some main points concerning with the subject that a vacuum pumping is really a water pumping will be discussed.

1. 우리는 물 속에서 산다

우리가 살고 있는 지구는 표면의 70% 이상이 물로 덮여있다. 지구상 모든 물의 양을 합하면 약 1.4×10^{18} 톤

에 이른다. 그 중 담수는 약 10^{16} 톤이고 인간이 이용할 수 있는 지표수는 9×10^{13} 톤 정도 된다. 육지에 있는 물은 바닷물이 증발해서 대기 중에 머물다가 비나 눈으로 내린 것이 지표를 흘러내리거나 저장된 것이다. 물의 증발은 지구 전체의 물분포를 평형상태로 유지하기 위한 순환과정에서 중요한 고리중 하나다. 지구 전체에서 증발하는 물의 양은 하루에도 약 9×10^{11} 톤에 이르고 대기 중에는 늘 1.3×10^{13} 톤이나 되는 물이 수증기 형태로 존재한다. [1,2]

해수면 근처에서 대기는 일정 비율의 질소(78%)와 산소(21%) 및 아르곤(0.9%) 등으로 구성되어 있는데 영구적인 구성원은 아니고 수시로 바뀌지만 수증기도 1% 정도 들어있다. 지구 표면을 덮고 있는 대기의 양이 약 5×10^{15} 톤이므로 대기 중에 상존하는 수증기 양이 평균적으로는 0.4% 정도 된다는 것을 생각하면 수공할 수 있는 값이다. 물은 상온에서 약 23.4 mbar의 증기압을 나타낸다. 따라서 1% 조성비란 대략 상대습도 45%에 해당하는 것으로 우리가 늘 경험하는 평균적인 환경이다. 지구가 온갖 형태의 물이 풍부한 별로서 심지어 대기 중에도 다량의 수증기가 함유되어 있는 것은 인간을 비롯한 생물체의 생존에 물이 필수적이라는 사실과 잘 맞아 떨어진다.

첨단 연구개발이나 현대 산업기술에서 진공은 선택사항이 아니라 필수 요소가 되었다. 많은 연구장비와 생산 설비에서 진공을 만드는 이유는 필요로 하는 공정분위기를 해치는 불순물들을 제거하는 데 있다. 그렇다면 가



<저자 약력>

인상렬 박사는 서울대학교 원자핵공학과에서 핵융합공학 전공으로 공학박사 학위를 취득하고 일본 이화학연구소의 SP-ring 8 방사광 가속기 진공시스템 설계 및 연구개발과 국가핵융합연구소의 KSTAR 토카막 건설 프로젝트에 참여하였으며 현재 한국원자력연구원 핵융합공학기술개발센터에 재직 중이다. <진공공학>의 저자이며 진공 기본이론 및 시험평가에 관한 다수의 논문이 있다.(sirin@kaeri.re.kr)

장 피하고 싶은 불순물은 무엇일까? 공정에 따라 다르겠지만 심중팔구는 공통적으로 물을 꼽는다. 어떤 의미에서 물은 진공문제 중 하나가 아니라 문제 전부이고 또 이를 해결하는 것이 진공기술의 핵심이라고도 말할 수 있다. 그것은 단순히 지구상 어디나 출몰하는 물(또는 수분)의 편재성에만 원인이 있는 것이 아니라 물 분자의 독특한 화학적 특성과 표면 친화력에 있다고 할 수 있다.

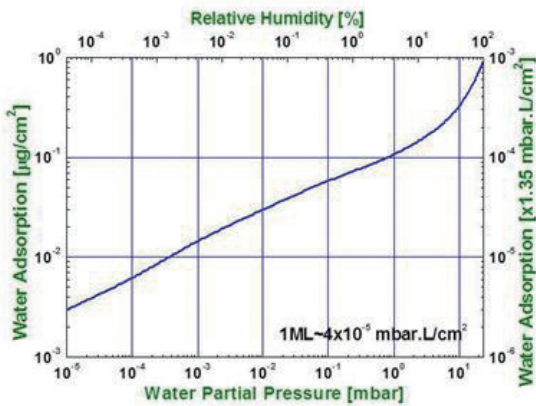
물은 자연에서도 대단한 정화작용을 하지만 산업 현장이나 실험실에서 진공용기의 세정은 수세에서 시작되어 수세로 끝나는 경우가 많다. 물론 세정 후 잘 건조시켜서 사용하겠지만 많은 수분이 남아있게 마련이고, 또 대기 중에 노출되어 있던 모든 표면은 흡착하는 물 분자들로 다시 덮인다. 한 예로서 그림 1은 대기에 몇 시간 노출된 철 표면에 달라붙은 물의 양을 습도(또는 물 분압)의 함수로 그린 것이다. [3] 일반적으로 대기에 노출되었던 대부분의 표면에서 수십 단원자층(ML) 이상의 물 흡착을 충분히 예상할 수 있다. 이런 직접적인 흡착 외에도 물은 고무를 매우 잘 투과하므로 뜻밖의 오염원이 될 수 있으며 재료표면의 산화물도 잔류기체 중 수소와의 반응을 통해 꾸준히 수분을 공급할 수 있다.

진공 배기를 시작하면 처음에는 용기 내부 공간에 들어있던 공기입자들이 비교적 빠른 시간에 배출되면서 압력이 지수적으로 떨어지는 공간배기 모드로 진행되지만 압력이 어느 정도 내려가면 흡착되어 있던 물 분자들이 차례대로 천천히 방출되면서 장시간 용기의 압력을 주도한다. 그림 2는 대기개방 후 진공 배기가 진행되면서 용기 압력과 질소, 산소, 수소 및 물 분압들이 어떻게

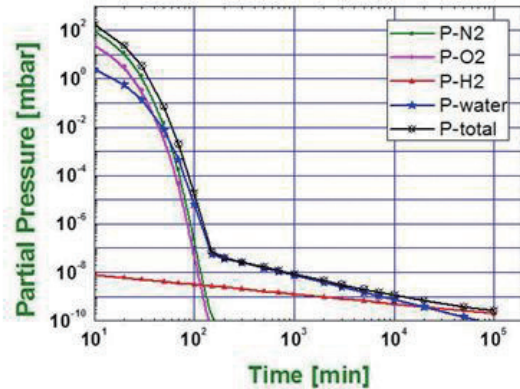
변하는지 대략적으로 비교한 것이다. 공간 기체의 주성분인 질소와 산소는 공간 배기가 끝나는 시점에서 거의 사라지고 10^{-2} mbar 대 이후로는 10^{-10} mbar 대 근처에 이를 때까지 표면에서 방출되는 물이 주 잔류기체가 되며, 압력이 더 내려가야 재료 내부에서 나오는 수소가 물을 대신하게 된다. 물이 진공을 지배한다는 말이 결코 과장이 아니다. 진공의 지배자인 물을 여하히 다스리는가 하는 것이 진공을 정복하는 지름길임을 알 수 있다.

2. 물을 몰아내기가 말처럼 쉽지 않다

물을 배기한다는 것은 동결건조와 같이 그 자체가 목적인 경우도 있고 다른 공정을 시작하기 위해 정해진 기저압력까지 낮추려는 것일 수도 있다. 어느 경우이거나 물을 잘 배기하는 것은 품질 면에서나 경제적으로나 매우 중요하다. 처리하는 양을 차치하고 물 배기의 성패는 결국 원하는 진공도까지 얼마나 빨리 도달하는가에 달려있다. 우리는 배기의 원리를 잘 알고 있으며 합리적인 경험법칙을 가지고 있다고 스스로 생각한다. 충분한 진공펌프를 용기에 달고 내부에서 발생하는 입자들을 제거해 나가면 누설이 있을 때를 제외하고 적절한 시간 내에 원하는 진공도에 다다르게 만들 수 있다고 믿는다. 그러나 필자는 처음 예상처럼 잘 배기되는 진공 시스템을 지금껏 본 적이 없다. 오히려 이상과 현실의 괴리감을 있게 마련이고, 대부분은 약간 불만스러워도 참을 수 있는 수준에서 타협하고 그것을 기준으로 삼는다. 질소나 알곤을 배기할 때 비교적 예상을 잘 따르는 것과 달



[Fig. 1] Amount of water adsorbed on the steel exposed to the atmosphere.



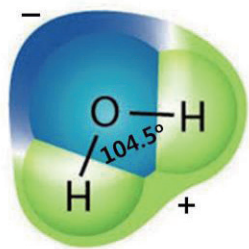
[Fig. 2] Changes in the chamber pressure and partial pressures of N₂, O₂, H₂, and H₂O.

리 우리를 늘 피곤하고 불안하게 만드는 물 배기에는 어떤 현상이 내재되어 있는지 살펴보자.

가. 물은 쉽게 붙고 쉽게 떨어진다

물 분자는 그림 3과 같이 한 개의 산소 원자와 두 개의 수소 원자가 결합한 것으로 이들은 헬륨과 함께 우주에서 가장 풍부한 원소들이고, 아주 단순한 결합체이므로 “태초에 물이 있었다”는 말이 틀린 말이 아닐 것이다. 물 분자의 외형은 V 자형으로 중앙에 산소 원자가 있고 두 팔 끝에 수소 원자가 존재한다. 수소 원자의 위치를 정사면체의 두 꼭지점에 해당하는 것으로 보고, 산소 원자의 고립 전자쌍들은 나머지 꼭지점을 차지하는 것으로 가정 할 수도 있다. 아무튼 V 각이 180도가 아니라 104.5도인 것은 산소의 유별난 음전성 (electronegativity)과 함께 물 분자에 큰 극성을 부여하여 물을 아주 특별한 물질로 만드는 중요한 요소다. [4,5]

물분자는 금속 표면에서 해리되지 않은 상태에서도 산소가 화학결합에 준하는 결합력을 나타낼 수 있으며 약하지만 수소결합도 가능하다. 금속에 따라서는 (티타늄, 바나듐, 지르코늄, 철, 코발트, 니켈 등등) 물분자가 표면에서 완전히 해리되어 산소 원자와 수소 원자들이 각각 화학결합을 할 수도 있고 때로는 부분 해리가 일어나 OH 결합이 만들어지기도 한다. 표면에 흡착된 물 분자들은 서로 수소결합을 할 수 있으므로 마치 물이나 얼음과 같은 형태가 뒤섞인 복잡한 복층 구조가 만들어질 수도 있다. 물 분자의 흡착 구조는 금속의 종류에 따라 다르고, 같은 금속이라도 표면 상태에 따라 다르며, 같은 조건에서도 똑 같은 패턴이 된다고 보장할 수 없다. [6,7]



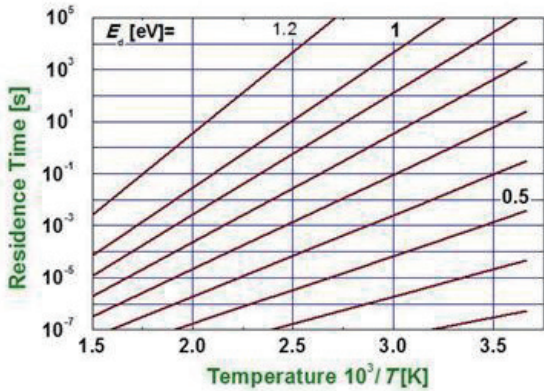
[Fig. 3] Model of the water molecule. One O atom and two H atoms make covalent bonds. The water molecule has a high polarity, because the arm angle of two O-H bonds is 104.5°, and two lone pairs of the O atom locate oppositely.

물은 일반적인 기체와는 성격이 아주 다르다. 질소나 알곤이나 다른 기체 분자들의 흡착 에너지가 ~0.3 eV 이고 기름 분자가 1 eV 이상인 것에 반해 물의 경우는 주로 0.3~0.9 eV의 범위에 있으므로 상온에서도 비교적 흡착을 잘하고 또 적당히 방출도 일어나는 특별한 특성 때문에 용기 압력을 주도하면서도 신속한 배기를 방해한다. 물이 진공에 미치는 영향, 특별히 물의 배기 문제를 제대로 다루려면 물 분자의 흡착률 및 방출률에 관해 알아야 한다. 물의 흡착률은 물분자의 부착계수가 지배하고 방출률은 체류시간에 의해 결정된다. 부착계수는 표면에 부딪힌 입자가 반사되지 않고 열평형을 이룰 정도의 시간 동안 달라붙을 확률로 어떤 표면이나에 따라 0에서 1 사이의 범위에서 어떤 값도 가질 수 있다. 체류시간은 일단 부착된 입자가 다시 떨어져 나올 때까지 표면에 머무르는 시간으로 흡착에너지와 온도의 함수다. 그림 4는 물 분자의 체류시간을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 실제 부착계수와 체류시간 값은 표면상태에 따라 천차만별이므로 얼마라고 확정하기 어렵지만 적절히 범위를 정해 물 배기에 미치는 영향을 알아볼 수 있다. [8,9]

나. 물은 끈질기게 흡착과 방출을 반복한다

한 번 용기 내벽에서 떨어져 나온 물 분자가 그 대로 배기된다면 우리는 이처럼 물의 배기 문제를 크게 고민할 필요가 없을 것이다. 어떤 기체가 다른 곳으로 쉽게 흘러가지 않게 하려고 도관 벽에 게터물질을 도포한다고 하면 이를 흡착성 도관이라고 부르는데 물 분자가 지나가는 도관은 맨살이라도 사실상 흡착성 도관이라고 봐야 한다. 흡착성 도관은 그림 5의 예와 같이 실제 컨덕턴스를 기하학적인 값보다 감소시키고 펌프의 유효배기속도에도 악영향을 미친다. 더군다나 크라이오 펌프와 같이 물 배기속도가 아주 높은 펌프일수록 이런 도관의 영향을 더 크게 받는다.

여기에 더해서 물 분자는 재방출과 재흡착을 끊임없이 반복한다. 이런 특별한 상황의 심각성을 체감하기 위해 다음과 같은 예를 생각해 보자. 직경이 D, 길이가 L(=γD)인 용기에 흡기구 직경이 d(=βD)인 펌프가 달려 있고 배기확률이 α라면 입자가 배기되기 위해서는 1/α만큼 흡기구에 부딪혀야 하므로 용기내면과 흡기구면의 면적



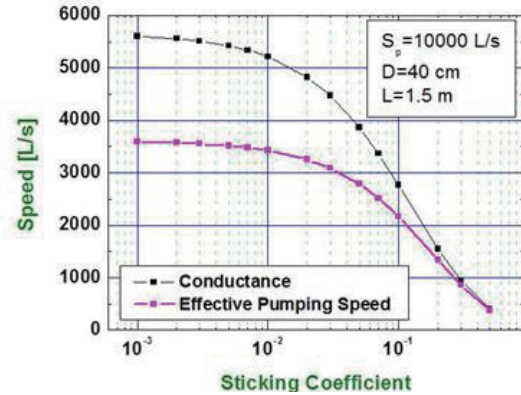
[Fig. 4] The residence time of particles as a function of the adsorption energy.

비를 고려할 때 입자가 한 번 배기되는 동안 용기 내면에 충돌하는 회수는 대략 $[(2/\beta 2-1)+4\gamma/\beta 2]/\alpha$ 가 된다. 용기 내면에서 부착계수가 d 라면 입자가 펌프로 배기되기 전에 반드시 $[(2/\beta 2-1)+4\gamma/\beta 2](\delta/\alpha)$ 번은 흡착을 반복한다는 뜻이 된다.

용기의 직경을 1 m라 하고, α , β , γ , δ 를 각각 0.2, 0.2, 2 및 0.1이라고 하면 입자는 1245번 충돌에 125번 흡착된 후에야 드디어 용기를 빠져나갈 수 있다. 만일 체류시간이 100초라면 이 입자가 용기 벽에서 머무는 시간은 총 3.5시간이나 된다. 입자의 평균속도를 500 m/s라고 하면, 벽 사이에서 비행하는 평균거리를 원통의 직경 D 로 근사할 수 있으므로 공간에 머무는 시간은 총 2.5초로 벽에 흡착되어 있는 시간의 5000분의 1에 불과하다. 이런 상황이라면 입자의 원활한 배기가 어렵다는 것을 쉽게 공감할 것이다. 물론 이 입자는 물 분자를 가리킨다. 만일 부착계수(δ)나 체류시간(τ)이 0에 가까웠다면 물 분자는 대부분 공간에서만 머무르므로 그만큼 배기가 수월했을 것이다.

다. 진공 배기는 결국 물 배기다

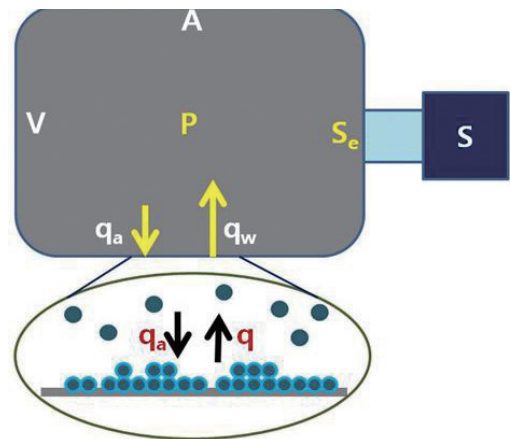
끝으로 진공 배기는 결국 물 배기라는 관점에서 배기 곡선을 구해보자. 그림 6과 같은 단순한 진공 시스템 모델에서 물이 100%라고 가정하고 입자 평형식을 만들면 다음과 같다.



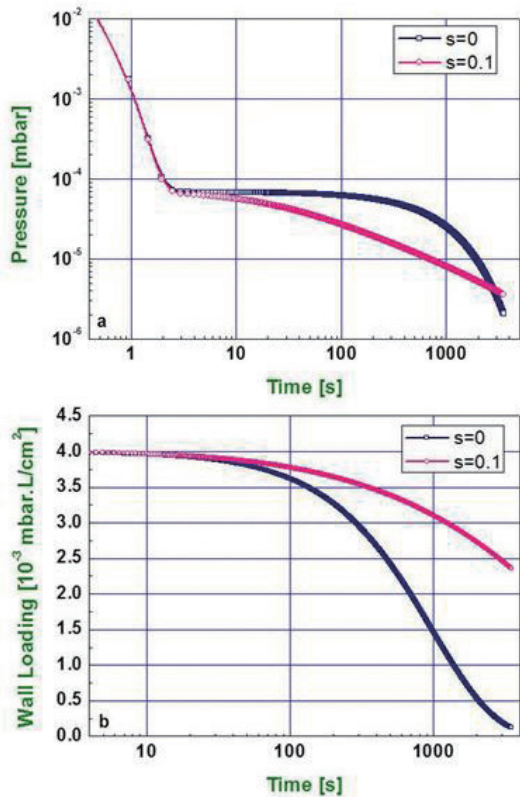
[Fig. 5] The conductance and the effective pumping speed changed depending on the sticking coefficient of a circular pipe.

$$\begin{aligned} V \frac{dP}{dt} &= A(q_w - q_a) - S_e P \\ &= A \frac{dn_w}{dt} - S_e P \\ &= A \frac{n_w A}{\tau} - S_e CA + S_e \end{aligned}$$

P 는 용기 압력, n_w 는 단위면적당 물 분자 흡착량이고, A 와 V 는 용기의 내면적과 체적, q_w 와 q_a 는 단위 면적당 물 분자 방출률 및 흡착률이며, s 와 τ 는 물 분자의 부착계수와 체류시간이고, C 는 단위 면적당 오리피스 컨덕턴스($=V_{av}/4$, 상온에서 $14.7 \text{ L/s} \cdot \text{cm}^2$), S_e 는 유효배기 속도다. 부착계수는 물의 표면 흡착량에 따라 직선적으로 변하는 것으로 놓는 것이 보통이다.



[Fig. 6] Model of a vacuum system dominated by water molecules.



[Fig. 7] Variations of a) chamber pressure, and b) wall loading of water molecules for two sticking coefficient values of 0 and 0.1.

예를 들어 용기의 체적이 1000 L 및 내면적이 6 m²이며, 유효배기속도가 3500 L/s, 부착계수는 각각 0 또는 0.1, 체류시간은 1000초로 가정할 때 초기 압력을 0.06

mbar(고진공 밸브를 여는 시점), 초기 물 분자 흡착량을 4×10^{-3} mbar · L/cm²(~100 ML)로 놓고 식을 풀면 그림 7과 같은 배기곡선을 얻는다.

그림에서 알 수 있듯이 공간배기 중에는 부착계수가 달라도 별로 표가 나지 않지만 표면 방출 모드에서는 확연한 차이를 나타낸다. 부착계수가 0일 때는 표면에 붙어 있는 유한한 물 분자 개수가 펌프의 배기작용에 의존해서 일정 시간 내에 줄어들어가므로 갈수록 배기가 촉진되는 반면, 부착계수가 0이 아니면 처음에는 표면 흡착작용 때문에 용기 압력이 더 내려가지만 표면에 남아 있는 물 분자는 재흡착 때문에 더디게 감소하고 펌프로 배기되는 양이 적어져서 배기 시간은 더 길어진다. 부착계수가 커지면 압력변화는 훨씬 더 느려질 것이라는 것을 쉽게 예상할 수 있다.

3. 마무리

진공 배기를 순서대로 공기, 물, 그리고 수소 배기라고 구분한다면 물이 주도하는 압력 영역이 가장 넓고 산업적으로도 훨씬 중요하다. 진공 배기를 물 배기라는 한정된 관점에서 생각해 보고 공기 배기와는 양상이 아주 다르지만 여전히 물리적으로 예측 가능하다는 것을 알았다. 이를 실제 시스템에 적용해서 배기 계산을 해 보면 파라미터 설정에 따라 실험적으로 얻은 것을 어느 정도 재현할 수 있을 것이다. 또 이런 비교를 통해서 거꾸로 물의 부착계수나 체류시간을 추정하는 것도 가능하다고 생각한다.

References

- [1] G. de Marsily (translated by Y. J. Cho), Water(L'Eau), Younglim-cardinal, p.18 (1997).
- [2] Ministry of land, infra. and trans., Water and Future, K-water, p.10 (2013).
- [3] Y. Ishikawa, Vauum (Japanese) 40, 145 (1997).
- [4] K. S. Davis and J. A. Day (translated by H. S. So), Water, New Books on Modern Science 66, Chonpa-gwahak-sa, p.91 (1986).
- [5] P. Ball (translated by Y. J. Kang), H2O, Salim, p.151 (2012).
- [6] P. A. Thiel and T. E. Madey, Surf. Sci. Reports 7, 211 (1987).
- [7] J. Carrasco, A. Hodgson and A. Michaelides, Nature Materials 11, 667 (2012).
- [8] D. J. Harra, J. Vac. Sci. Technol, 13, 471 (1976).
- [9] T. Yamashina, Y. Hirohata, Vacuum Engineering (Japanese), Kyoritz-schuppan, p.77 (1991).