

<기술해설>

기체의 성질

정 광 화

한국표준과학연구원, 진공표면분석연구실
(1993년 5월 22일 접수)

1. 머리말

진공이란 임의 공간내가 비어 있음을 의미한다. 공간내에 아무것도 전혀 없는 절대진공이란 불가능하며 실제적으로는 공간내의 기체의 압력이 대기압보다 낮을 때를 진공이라 한다. 산업현장이나 연구실에서 원하는 정도의 진공을 발생시키기 위해서는 용도에 맞는 진공용기를 제작하여 용기를 잘 밀폐시켜 외부기체의 유입을 차단하고 내부기체를 적당한 진공펌프들로 배기시켜야 한다.

진공은 몇 가지 유용한 특성을 가진다. 첫째 압력차에 의한 역학적 힘을 발생시킨다. 이 특성은 사이폰, 진공청소기, 기타 수송장치에 사용된다. 둘째로 원료의 수분을 냉동 상태에서 직접 기체상태로 승화시켜 냉동건조가 가능하다. 이와 같은 증류 및 승화작용은 재료의 형상을 유지하고 열에 불안정한 물질의 분해 또는 파괴를 방지하므로 의약품의 생산, 식품가공, 생체보존, 미분말 건조 등에 사용한다. 셋째로 에너지 전달을 효과적으로 차단한다. 이 특성은 보온병 또는 액체질소 및 헬륨의 듀아에 사용되며 진공기술의 발전이 저온물리를 발전시켰다고 해도 과언이 아니다. 넷째로 불순물이 없는 환경을 제공하고 증기압을 낮추고 또한 용융점을 낮춘다. 이 특성을 이용하여 기포없고 순수한 금속을 진공주조(vacuum melting) 해내고 깨끗한 용기에 원하는 화학조성만 주입시켜 CVD 등 기타 화학반응을 일으킨다. 다섯째 초고진공에서는 분자가 다른 분자와 부딪치지 않고 직진하여 갈 수 있는 거리 즉 평균자유행로(mean free path)가 길다. 이 특성은 TV, 가속기, 핵융합 연구에 쓰인다. 여섯째로 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ mbar 정도의 초고진공에서는 기체분자가 깨끗한 표면을 한결 덮어버리는데 오랜 시간이 걸리게 되므로 표면연구할 충분한 시간을 준

다.

이상에 열거한 특성들은 용기내의 기체로 인해 나타나며 각 진공범위에서의 측정 및 응용은 기체의 운동특성을 이용하는 것이므로 진공장비의 설계 및 운용에 있어 기체운동에 대한 깊은 이해는 절대로 필요하다.

2. 진공도(압력)의 단위 및 진공의 구분

진공도는 압력으로 표시한다. 우리의 대기는 대기압으로 우리들을 누르고 있는데 이는 대략 10 m 높이의 물기둥이 가하는 압력과 같다. 1기압은 0°C 때 토리첼리의 수은주 높이가 760 mm가 되게하는 압력이다. 토리첼리 수은주 높이가 1 mm가 되는 압력은 1 torr라고 하며 극히 최근까지 진공업계 및 학계에서는 이 단위를 사용하였다. 압력의 국제공인단위(SI unit)는 Pa(파스칼)로서 다음과 같이 정의된다.

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 ; 1 \text{ N}(\text{뉴우튼}) = 1 \text{ kg m/s}^2$$

: 힘의 국제공인단위 (1)

흔히 사용되는 다른 압력단위들과의 관계는 다음과 같다.

$$1 \text{ atm}(\text{기압}) = 760 \text{ torr} = 1.01325 \text{ bar}(\text{바아}) \\ = 101325 \text{ Pa} = 14.7 \text{ psi} \\ 1 \text{ mbar}(\text{밀리바}) = 100 \text{ Pa} = 0.745 \text{ torr}$$

국제적으로 발표되는 학술지 등에는 반드시 Pa의 단위를 써야 한다. 그러나 역사적으로 torr라는 단위를 오래 사용해 왔던 관계로 torr와 비슷한 크기이면서 단순히 100만 곱하면 Pa로 환산할 수 있는 편리함으로 해서 mbar의 단위도 많이 사용되고 있다.

진공시스템은 그 응용 및 발생의 편의상 그 정도를

다음과 같이 구분하나 그 구분은 엄격한 것은 아니다.

저진공(low vacuum)	대기압~ 10^{-1} Pa
고진공(high vacuum)	10^{-1} ~ 10^{-4} Pa
초고진공(ultra high vacuum)	10^{-4} ~ 10^{-7} Pa
극고진공(extremely high vacuum)	10^{-7} Pa 이하

3. 대기의 조성

대부분의 진공작업에서 사용되는 용기는 대기중에 노출되어 있기 때문에 대기를 구성하는 기체는 매우 중요하다. 표 1에 대기의 조성을 보인다. 저진공용 펌프들은 기체를 전체적으로 퍼내는 방식이라 기체 종류에 상관없이 배기속도가 일정하고 진공 용기안의 잔류가스의 조성이 대기와 같다. 그러나 고진공용 펌프들은 기체분자들의 분자특성을 이용하여 배기하므로 기체 종류에 따라 배기속도가 다를 뿐 아니라 고진공으로 가면 용기나 부품으로부터의 탈착가스, 금속으로 투과(permeation)되는 수소가 주종을 이루므로 대기와 조성이 다르게 된다. 표 1에서 보는 바와 같이 대기 중에는 상당량의 아르곤(Ar)이 포함되어 있다. 초고진공 시스템에서 특별히 가스를 주입하지 않았는데 잔류가스를 측정하여 질소와 산소분압의 비가 약 4대 1이고 아르곤이 보이면 어디엔가 누설이 있는 것으로 결론지을 수 있다.

4. 기체(gas), 아보가드로의 법칙

진공용기 안은 미처 다 배기되지 못한 공기, 밖에서

표 1. 대기의 조성

기체	부피 %	부분압(torr)
N ₂	78.08	5.95×10^2
O ₂	20.95	1.59×10^2
H ₂ O	1.57	1.19×10^1
Ar	0.93	7.05
CO ₂	0.033	2.5×10^{-1}
Ne	1.8×10^{-3}	1.4×10^{-2}
He	5.24×10^{-4}	4×10^{-3}
CH ₄	2×10^{-4}	1.5×10^{-3}
Kr	1.1×10^{-4}	8.4×10^{-4}
He	5.0×10^{-5}	3.8×10^{-4}
N ₂ O	5×10^{-5}	3.8×10^{-4}
Xe	8.7×10^{-5}	6.6×10^{-5}
O ₃	7×10^{-6}	5.3×10^{-5}
CO		

표 2. 기체들의 분자량

Gas	Formula	M (g/mole)
Helium	He	4.003
Neon	Ne	20.18
Argon	A	39.944
Krypton	Kr	83.70
Xenon	Xe	131.30
Hydrogen	H ₂	2.016
Nitrogen	N ₂	28.02
Air	-	28.98(average)
Oxygen	O ₂	32.00
Chlorine	Cl ₂	70.91
Ammonia	NH ₃	17.03
Carbon monoxide	CO	28.01
Carbon dioxide	CO ₂	44.01
Methane	CH ₄	16.01
Acetylene	C ₂ H ₂	26.04

스며들어오는 공기, 펌프를 역류해 올라오는 기체, 용기구성재료들로부터 발생하는 갖가지 종류의 기체가 항상 존재한다.

아보가드로는 같은 압력, 같은 온도, 같은 체적을 가지는 기체의 질량이 언제나 그 기체의 분자량에만 비례함을 발견했으며 따라서 일정 압력, 온도, 부피의 기체는 종류에 상관없이 같은 갯수의 분자를 포함함을 발견했다. 아보가드로수(Avogadro number, N_A)는 탄소 12의 질량이 12 g일 때 그 안에 포함된 탄소 12 원자들의 갯수로 정의되며 6.023×10^{23} 개로 측정되었다. 1 mole(몰, SI 단위는 mol)은 임의 물질의 구성 요소(원자, 분자, 이온, 기타입자 등등)가 N_A 개 있는 물질량을 말하며 그 질량을 g(그램)으로 나타낼 때 그 수치는 분자량(molecular weight)이라고 한다. 예로서 H₂의 분자량은 2.016이므로 수소분자 1몰의 분자갯수는 N_A 개이고 질량은 2.016 g이 된다. 표 2에 흔히 접하는 기체의 분자량들을 보인다.

실험적으로 표준대기상태(0°C, 1기압)에서는 1 mol의 기체가 차지하는 부피는 22,415 cm³로 측정되었다. 예로서 물의 분자량이 약 18이므로 물 1 mol의 부피는 18 cm³이지만 이 물방울이 수증기가 되어 22,415 cm³의 부피를 채우면 그 때의 수증기압은 1기압이 된다. 지름 1 mm인 작은 물방울은 질량 5.236×10^{-4} g으로서 2.91×10^{-5} mol이고, 이 물방울이 수증기가 되어 22.4 L를 채운다면 2.91×10^{-5} 기압 즉 0.022 torr의 압력이 된다. 이 수증기가 반지름 10 cm, 높이 20 cm인 실린더를 채운다면 실린더의 부피가 6283 cm³

이므로 0.078 torr가 된다. 기체 1 mol 즉 N_A 개의 분자가 표준 상태에서 차지하는 부피가 22.415 L이므로 1 cm^3 안에는 $N_0 = (6.023 \times 10^{23}) / 22415 = 2.687 \times 10^{19}$ (개/ cm^3)개가 있다. 이 표준상태에서의 분자밀도를 Loschmidt 수라고 한다.

기체분자들의 운동은 방안에서 정구공들이 모든 방향으로 빠르게 움직이며 서로 충돌하거나 벽에 부딪쳐 반사하는 것을 상상하므로써 쉽게 이해할 수 있다. 나중에 밝혀지겠지만 분자의 평균속도는 공기의 경우 460 m/s로서 음속보다 빨리 움직이며 수소의 경우는 1700 m/s나 된다. 분자의 크기는 약 3 \AA 이고 대기압하에서 기체분자밀도가 2.687×10^{19} 개/ cm^3 이므로 기체분자들이 1 cm인 정육면체에서 일정간격으로 가지런히 굳어 있다면 분자와 분자 사이의 거리는 300 \AA 이 된다. 정구공으로 비유하면 1변이 2000 km인 정육면체 방울 크기 6 cm인 공들이 6 m 간격으로 늘어져 있는 것과 같다. 기체분자들의 움직임은 이처럼 여유있는 공간에서 2.687×10^{19} 개나 되는 정구공들이 평균 9.2×10^{10} m/s나 되게 무지하게 빠른 속도로 사방으로 움직이는 것과 같다.

5. 이상기체(Ideal gas)

기체가 임계점 이상의 온도를 가지거나 어느 정도의 진공도에 도달한 경우 가스들은 이상기체와 같이 취급하여도 대부분의 문제에 적용하는데 큰 문제가 없다. 이상기체는 기체가 다음의 성질을 가진다고 가정한다.

- (1) 기체분자들은 미소한 구로 되어 있다.
- (2) 기체분자들이 차지하는 부피는 기체가 채우는 부피에 비하여 무시할 만하다.
- (3) 분자들은 서로 아무런 힘을 작용하지 않는다.
- (4) 분자들은 아무 방향으로나 움직이며(random motion) 직선운동을 한다.
- (5) 분자들 끼리는 완전탄성충돌을 한다.

5.1. 보일(Boyle)의 법칙

일정량의 기체에 압력을 가하면 부피가 줄어들며 가했던 압력을 제거하면 부피가 다시 늘어남은 잘 알려진 사실이다. 1662년 Boyle 그리고 다시 1679년 Mariotte는 온도가 일정하면 기체의 압력과 부피의 곱은 일정함을 발견했다. 온도가 일정한 상황에서

기체의 압력과 부피가 각각 P_1, V_1 에서 P_2, V_2 로 바뀌면 다음의 관계식이 성립한다.

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \tag{3}$$

5.2. 샤르(Charles)의 법칙

밀폐된 용기 안에 기체를 채우고 가열하면 압력이 올라가 폭발하는 경우도 있음은 잘 알려져 있다. 1802년 Charles와 Gay Lussac은 부피를 일정하게 유지시키면서 온도를 올리면 압력이 온도에 비례하여 증가하고, 다시 압력을 일정하게 유지시키면서 온도를 올리면 부피가 증가함을 발견하였다. 이를 방정식으로 나타내면

$$\begin{aligned} P_{TV} &= (T/273) P_{0V} \\ V_{TP} &= (T/273) V_{0P} \\ T &= t_c + 273 \end{aligned} \tag{4}$$

여기서 T 는 절대온도로서 SI 단위는 켈빈으로서 K 로 표시한다. t_c 는 섭씨온도, P_{0V}, V_{0P} 는 각각 0°C 때의 기체의 압력과 부피이다. 아래첨자 V 와 P 는 일정 부피, 압력을 의미한다.

5.3. 이상기체 방정식

상기 보일의 법칙과 샤르의 법칙, 그리고 아보가드로 법칙을 종합하면 PV/T 가 일정함을 증명할 수 있다. 1 mol의 기체에 대해서

$$PV/T = R_0 \tag{5}$$

와 같이 우주상수인 기체상수 R_0 를 정의하면 R_0 는 $8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ 로 쉽게 계산된다. 여기서 J 는 에너지 SI 단위로서 줄(Joule)이다. 질량 W 인 기체샘플에 대해서는

$$\begin{aligned} PV &= (W/M) R_0 T \\ &= N k T \end{aligned} \tag{6}$$

(6)식의 양변을 부피 V 로 나누면

$$P = N/V k T = n k T \tag{7}$$

로 나타낼 수 있다. 여기서 M 은 기체의 분자량, N 은 전체 기체분자수, n 은 기체의 밀도, 그리고 k 는 Boltzmann 상수로서 $k = R_0/N_A = 1.3805 \times 10^{-23} \text{ (J/K)}$ 이다. (7)식에서 기체의 압력은 기체의 밀도와 온도만에

비례함을 알 수 있다.

6. 기체분자의 운동

6.1. 분자의 운동에너지와 온도

앞에서 말한대로 기체는 매우 작은 분자들이 사방으로 쉬지 않고 움직인다. 라켓에 정구공이 부딪쳐 반사될 때 공이 라켓에 힘을 가하므로 라켓에 우리가 힘을 반대로 주지 않으면 라켓은 뒤로 물러난다. 이처럼 기체 각 분자들은 용기 벽 또는 용기내의 임의 면에 힘을 가한다. 이 가하는 힘은 불연속적이지만 워낙이 많은 분자들이 부딪치므로 거의 연속적인 힘이 가해지며 압력이 발생한다. 분자의 운동에 의하여 용기벽 또는 용기내 임의 면에 작용하는 압력은 x, y, z 성분 모두 같으며 뉴우튼의 법칙으로부터 쉽게 다음과 같이 유도된다.

$$P = P_x = P_y = P_z = 1/3 n m \bar{v}^2 \tag{8}$$

여기서 m 은 기체분자 개개의 질량, v 는 기체분자의 속도이며 \bar{v}^2 는 기체분자 개개속도의 자승의 평균이다. (8)식과 (7)식으로부터 기체분자의 평균운동에너지 \bar{E} 와 온도 사이에는 다음 식이 성립한다.

$$\bar{E} = 1/2 m \bar{v}^2 = 3/2 kT \tag{9}$$

즉, 기체분자의 평균운동에너지는 기체 종류에 상관없으며 다만 온도에만 비례한다.

6.2. 분자의 속도분포(Molecular Velocity Distribution)

분자들끼리 또는 분자와 벽과의 끊임없는 충돌로 인해 분자들은 0에서부터 거의 무한대까지의 속도를 고르게 가진다. Maxwell과 Boltzmann은 이상기체에 대한 통계적인 계산으로 다음의 속도분포식을 도출해 냈다.

속도의 x 방향성분(y, z 에 대하여도 마찬가지임) v_x 에 대한 속도분포식은

$$\frac{1}{n} \frac{dn_x}{dv_x} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{-mv_x^2}{2kT} \right) \tag{10}$$

로 주어지며 속력 v 에 대한 분포함수는 다음과 같이 주어진다.

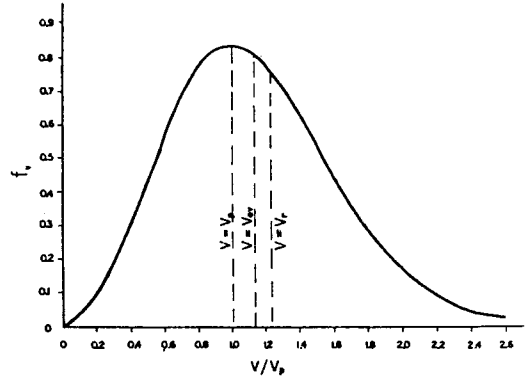


그림 1. Maxwell-Boltzmann 기체분자 속도분포 곡선.

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dv} = f_v = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT} \right) \tag{11}$$

v 에서 $v+dv$ 사이의 속력을 가지는 기체분자의 수는 $nf_v dv$ 로서 주어지고 f_v 는 기체분자가 v 에서 $v+dv$ 사이의 속력을 가질 확률이다. 그림 1에 Maxwell-Boltzmann 분자 속도 분포도를 보인다. f_v 는 $v=0, v=\infty$ 에서 각각 0이며 식 (10)으로부터 가장 많은 분자수가 가지는 속도 최빈속도 v_p , 평균속도 v_{av} , 평균속도제곱 v^2 , 속도의 평균제곱근 v_r 들을 다음과 같이 얻는다.

$$v_p = (2kT/m)^{1/2} \tag{12}$$

$$v_{av} = \int_0^\infty v f_v dv = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \tag{13}$$

$$\bar{v}^2 = \int_0^\infty v^2 f_v dv = 3kT/m \tag{14}$$

$$v_r = (\bar{v}^2)^{1/2} = (3kT/m)^{1/2} = 1.225 v_p \tag{15}$$

로서 식 (14)는 식 (9)와 같다. 식 (13)에서 300 K(27°C) 공기(분자량 $M=29$)의 평균속도를 구하면 460 m/s로서 음속보다 빨리 움직임을 알 수 있으며 수소분자의 경우는 1700 m/s이다.

7. 진공특성 및 응용을 규정하는 중요 변수들

7.1. 단위시간, 단위면적에 충돌하는 분자수, 입사율(incidence rate)

단위시간에 단위면적에 충돌하는 분자수 즉 입사율 ϕ 는 식 (10)을 이용하여 다음과 같이 구해진다.

$$\phi = \frac{1}{4} n v_{av} = 3.513 \times 10^{22} P / MT \text{ 개}/(\text{cm}^2\text{s}) \quad (16)$$

여기서 P 는 torr 단위로 사용되었다. 20°C 공기에 대해서는

$$\phi = 3.9 \times 10^{20} P \text{ 개}/(\text{cm}^2\text{s}) \quad (17)$$

가 된다. 분자들이 입사하는 면에 면적 A 만한 구멍이 뚫려 있다면 이 구멍을 통해 단위시간에 빠져나가는 분자의 수 $q = \phi A$ 로 주어지고 빠져나가는 가스의 부피 즉 배기속도 S 는 q 를 분자밀도 n 으로 나누면 된다.

$$S = q/n = 1/4 v_{av} A \quad (18)$$

20°C 공기에 대해서는

$$S = 11.6 A \text{ L/s} \quad (19)$$

가 된다. 진공펌프란 용기안에 기체를 끌어내지는 못하며 다만 펌프 입구를 치는 분자들이 있을 때 용기내로 들여보내지 않고 밖으로 내보내는 역할을 할 뿐이다. 이상적인 펌프란 입사하는 모든 분자를 배

출하는 펌프이며 따라서 이상적 펌프의 배기속도는 식 (18)로 주어진다. 따라서 초고진공 펌프들의 배기속도를 키우기 위해서는 펌프입구가 커야만 하며 이것이 아직까지 터보분자펌프의 배기속도가 유확산펌프를 따라 올 수 없으며 산업계에서 대형 유확산펌프들을 사용하는 이유이다. 표 3에 이상적 펌프의 기체별 온도별 배기속도를 보인다.

7.2. 평균자유행로(Mean free Path)

분자간의 충돌에 있어서 i 번째 충돌과 $i+1$ 번째 충돌사이에서 분자가 비행가능한 평균거리를 평균자유행로(mean free path)라고 하며 분자의 직경을 d 라고 하고 분자의 운동을 고려하면 평균자유행로 λ 는 다음과 같이 쉽게 구해진다.

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n d^2} \quad (20)$$

20°C 공기에 대해서는

$$\lambda(\text{cm}) = 5 \times 10^{-3} / P(\text{torr}) \quad (21)$$

로 간단히 주어진다. 따라서 대기압에서는 기체가 6 nm 밖에 못가서 다른 분자들과 부딪치지만 10^{-6} torr의 진공중에서는 평균 50 m의 거리를 다른 분자들과 충돌하지 않고 직진할 수 있다. 이 성질은 전자총에서 방사되는 전자가 산란되지 않고 원하는 위치에 쏘일 수 있게 하고 입사자들이 원하는 위치에 증착되게 하며 가속기내의 전자빔이 장시간 돌 수 있게 하므로 대단히 중요한 성질이다.

표 3. 단위면적당 배기속도

Species	100 K	200 K	300 K
H	25.6	36.2	44.3
He	18.1	25.6	31.4
H ₂ O	8.55	12.1	14.8
N	6.86	9.70	11.9
CO	6.86	9.70	11.9
O	6.40	9.06	11.1
Ar	5.73	8.10	9.93
Air	6.74	9.54	11.7

단위는 liter sec⁻¹.cm⁻².

표 4. 진공의 특성

압력 (torr)	구분	평균자유행로 (N ₂)	분자밀도 (개/cm ³)(20°C)	단위면적에 충돌하는 분자수(개/cm ² .S)	단분자층 흡착(10 ¹⁵ 개)에 필요한 시간
대기압	저진공	0.6 × 10 ⁻⁶ cm	2.5 × 10 ¹⁹	2.9 × 10 ²³	3.4 × 10 ⁻⁹ sec
1	중진공	5 × 10 ⁻³	3.3 × 10 ¹⁶	3.9 × 10 ²⁰	2.6 × 10 ⁻⁶ sec
10 ⁻³	고진공 (HV)	5 cm	3.3 × 10 ¹³	3.9 × 10 ¹⁷	2.6 × 10 ⁻³ sec
10 ⁻⁶	초고진공 (UHV)	50 m	3.3 × 10 ¹⁰	3.9 × 10 ¹⁴	2.6 sec
10 ⁻⁷					
10 ⁻⁹		5 × 10 ⁴ m	3.3 × 10 ⁷	3.9 × 10 ¹¹	43.3 min
10 ⁻¹²	극고진공 (XHV)	5 × 10 ⁷ m	3.3 × 10 ⁴	3.9 × 10 ⁸	30 days

7.3. 단분자층 흡착에 필요한 시간

1 cm^2 고체표면은 약 10^{15} 개의 분자가 존재한다. 식 (16)으로 주어지는 분자가 표면에 입사하여 모두 표면에 붙어 분자층 한 층을 덮는데 걸리는 시간 τ 는

$$\tau = \frac{10^{15}}{(3.9 \times 10^{20} P)} = \frac{2.6 \times 10^{-6}}{P} \text{ (s)} \quad (22)$$

로 주어진다. 여기서 압력단위는 torr이다. 따라서 10^{-6} torr의 압력에서는 아무리 깨끗했던 표면도 약 3초만에 기체로 덮여버리므로 표면연구를 할 수 없다. 10^{-10} torr가 되면 표면을 덮는데 433분이 걸리므로 표면연구를 수행할 수가 있다.

표 4에 진공의 중요한 특성들을 압력별로 보였다.

8. 맺음말

본 기술해설은 진공기술에 대한 두번째의 해설이다.

진공의 발생, 측정, 응용은 모두 진공용기 내부의 기체의 특성에 의하여 이루어진다. 따라서 기체를 잘 이해함이 진공기술 지식을 습득하는데 가장 중요하다고 판단되어 다른 기존의 진공서적들보다 상세하게 기체의 특성에 대해 설명하였다. 여기에서는 과학적인 기초로 너무 깊이 들어가 실질적 이해를 어렵게 함을 피하기 위해 가급적 식들의 유도과정은 생략하고 기체가 어떻게 움직이며 주위와 어떻게 작용하는 가를 마음속으로 그리는데 도움이 되고자 하였다. 이 해설문은 주로 North-Holland Physics Publishing에서 발간된 Roth의 "Vacuum Technology"를 주로 참조하였다.