

## 새로운 게터소재로서의 금속 나노 분말

김원백\* · 박제신 · 서창열 · 장한권 · 이재천 · 박미영<sup>a</sup>  
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부, <sup>a</sup>(주)세종소재

### Metal Nano Powders as a New Getter Material

Wonbaek Kim\*, Je-shin Park, Chang-youl Suh, Hankwon Chang,  
Jae-Chun Lee and Miyoung Park<sup>a</sup>

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-310

<sup>a</sup>Se-jong Materials Ltd, Incheon 405-822

(Received February 10, 2007; Accepted February 20, 2007)

**Abstract** Getter property of nano-sized metallic powders was evaluated as a possible candidate for the future getter material. For the purpose, Ti powders of about 50 nm were prepared by electrical wire explosion. Commercial Ti powders of about 22 micrometer were tested as well for comparison. The room-temperature hydrogen-sorption speed of nano-sized Ti powders was 1.34 L/sec·cm<sup>2</sup> which was more than 4 times higher than that of micron-sized ones. The value is comparable to or even higher than those of commercial products. Its sorption speed increases with activation temperature up to 500°C above which it deteriorates due to low-temperature sintering effect of nano-sized particles.

**Keywords :** Electrical wire explosion, Titanium, Nano powder, Getter, Sorption

### 1. 서 론

게터는 활성화된 표면에 흡착된 기체가 내부로 확산되는 반응을 이용하여 진공배기를 하는 진공용 소재이다. 게터는 그 작동방법에 따라 증발형 게터(evaporable getter)와 비증발형 게터(non-evaporable getter)로 나눈다.<sup>1)</sup> 증발형 게터는 고온활성화 공정을 통해 게터자체를 증발시켜서 사용하기 때문에 융점이 낮고 증발이 쉬운 Ba 등의 물질로 구성되며 음극선관(Cathode Ray Tube)용 게터가 대표적인 예이다. 이에 반해 비증발형 게터는 증발형 게터가 사용되기 어려운 경우 즉 증발된 게터물질로 인한 소자의 오염이 문제가 되거나 활성화온도가 높은 경우에 사용된다. 비증발형 게터는 게터자체를 증발시킬 필요가 없으며 활성화공정의 용이성 등의 이유로 램프류, 보온용기, 진공챔버, 디스플레이제품 등에 그 응용범위가 확장되고 있다. 현재 상용 비증발형 게터

는 Zr 및 Ti 을 주성분으로 하는 2원계와 3원계 합금이 주류를 이루고 있다.<sup>2,4)</sup>

금속 나노 분말은 입자의 크기가 작아질수록 체적 특성이 감소하는 반면 표면특성의 중요성이 증가하기 때문에 가스 흡수, 흡착, 촉매반응 등의 분야에서 혁신적 특성의 향상이 예상되고 있다. 대부분의 나노 금속은 대기 중에서 활성이 매우 크며 열역학적으로 안정한 산화물을 형성한다. 이러한 반응성은 나노 금속입자의 비표면적 증가에 기인하는 것으로 향후 가스센서, 가스저장 및 진공게터 등 표면특성이 중요한 분야에서 활용될 수 있을 것이라고 예상되어 왔다.<sup>5)</sup>

그러나 아직까지 진공게터소재로서 금속 나노 분말의 응용가능성을 실험적으로 확인한 연구는 없다. 본 연구에서는 이러한 가능성을 타진하기 위해 나노 입도를 갖는 티타늄 분말을 제조하고 가장 기본적인 게터 특성인 수소흡수속도를 측정하였다. 티타늄 나노 분말의 제조는 실험적으로 비교적 간단한 전기선

\*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-3623; E-mail : wbkim@kigam.re.kr]

폭발법을 사용하였으며 객관적인 비교를 위해 마이크로 크기의 입도를 갖는 상용 티타늄 분말도 함께 평가하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 원료 분말

티타늄 나노 분말은 전기폭발법으로 제조하였으며 장치는 (주)나노기술의 NTi-10P 모델을 사용하였다. 그림 1은 사용한 전기폭발장치의 기본 배선도이다. 분말제조에 사용한 전압은 6 kV 이었으며 Ti 선재의 직경은 0.3 mm 이었다. 산화방지 등을 위해 3 기압의 알곤 분위기 하에서 폭발실험을 하였다. 분말제조가 끝난 후에는 챔버 안에서 일정시간 동안 안정화처리를 한 후 수거하여 분석하였다. 상용 티타늄 분말(이후 일반 티타늄 분말로 통일해 칭함)은 (주)세종소재의 325 mesh 제품을 사용하였다

분말의 미세구조 및 상분석에는 Scanning Electron

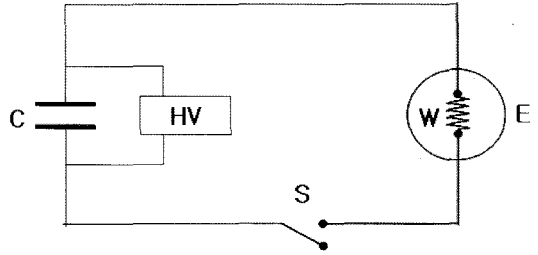


Fig. 1. Basic wiring of electrical wire explosion.

Microscope(SEM), Transmission Electron Microscope (TEM) 및 Cu-K $\alpha$ 를 사용한 X-ray Diffraction(XRD) 등을 사용하였다. 일반 티타늄 분말의 입도는 레이저 법으로 측정하였으며 나노분말의 경우는 TEM 사진으로 부터 300개 이상의 입자들을 측정하여 계산하였다. 산소와 질소 분석에는 LECO 가스분석기를 사용하였고 비표면적은 BET로 측정하였다. 기본적인 분석이 끝난 분말은 2000 psi로 압축 성형한 후 게터 특성을 측정하였다.

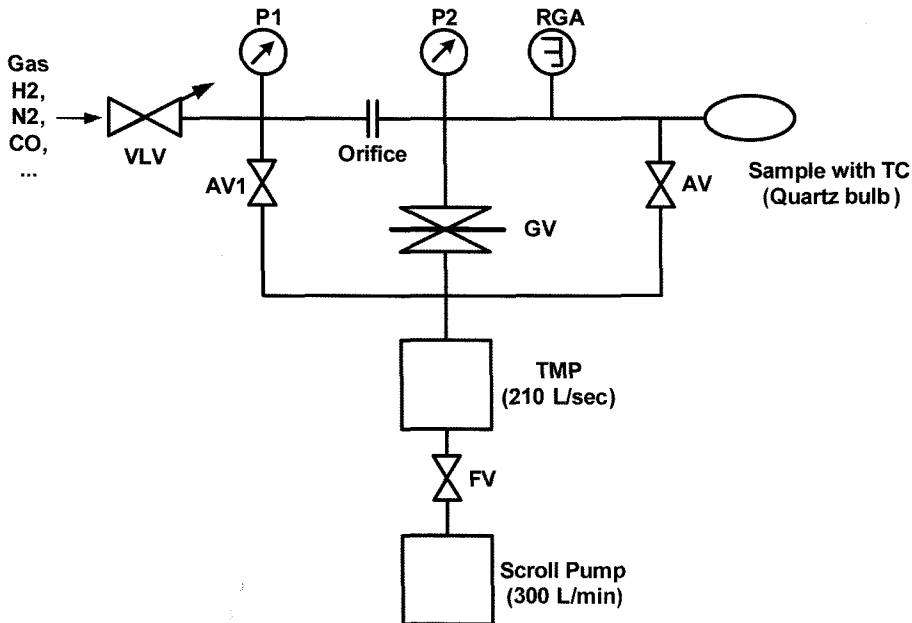


Fig. 2. Schematic of non-evaporable getter (NEG) sorption speed measurement set up.

Table 1. Basic characteristics of micron-sized and nano-sized Ti powders.

Specimen	Average particle size	oxygen (wt.%)	Nitrogen (wt.%)	BET	Apparent Density (g/cm <sup>3</sup> )
Micron-sized	22 $\mu$ m	0.71	0.028	0.4296	3.435
Nano-sized	100 $\mu$ m	4.50	0.710	8.1960	3.170

표 1은 제조한 티타늄 나노 분말 및 일반 분말의 입도, 산소, 질소분석, BET 및 성형밀도를 표시한 것이다. 티타늄 나노 분말은 미세화에 따른 비표면적 증가에 따라 산소량이 4.5 wt.%로 높았다. 나노분말의 비표면적(BET)은 일반 분말에 비해 약 20배 정도 큰  $8.2 \text{ m}^2/\text{g}$  이었다. 한편 가압 성형한 게터특성 측정용 펠렛형 시편(10 mm dia)의 성형밀도는 나노 분말의 경우가 일반 분말의 경우보다 다소 낮았다.

## 2.2. 게터특성

비중발형 게터의 가스 흡수속도(배기속도) 측정방법은 ASTM-F798<sup>6)</sup>에 상세히 기술되어 있다. 본 연구실에서는 상규격에 의거하여 최근 비중발형 진공게터의 특성평가 장치를 제작하였으며 그림 2는 장치의 개요도이다. 게터의 흡수측정법은 오리피스법을 이용하였으며 알고 있는 컨덕턴스값과 시료실(P2)과 기체도입부(P1)의 입력차를 이용하여 수소에 대한 배기속도와 흡수량을 계산한다. 이때 게터가 장착되는 시료실은 오리피스를 통해 기체도입실과 연결되며 기체도입실도 역시 별도 배기가 가능하도록 제작되었다. 보다 자세한 측정방법은 저자들의 논문<sup>7)</sup>에 상술되어 있다.

게터의 가스흡수속도는

$$S = Q/P2 \text{ and } Q = C(P1-P2) \quad (1)$$

가 되며 여기서 S [L/sec]는 시료의 흡수속도, Q

[mbar L]는 흡수량, C [L/sec]는 오리피스의 컨덕턴스 그리고 P1, P2 [mbar]는 각각 기체도입부와 시료실의 압력을 표시한다.

금속 또는 합금으로 구성된 게터의 표면은 예외 없이 얇은 산화막 등으로 덮여 있으며 게터가 정상적인 흡착특성을 나타내기 위해서는 이들 산화막을 제거하는 공정이 필요하다.<sup>8-10)</sup> 비중발형 게터는 진공 중에서 수백°C 이상까지 가열하면 표면의 산화층이 분해되고 내부로 확산함으로써 깨끗한 금속 표면이 재노출되며 이 공정이 활성화공정이다. 게터의 활성화에 필요한 최소온도와 시간은 게터의 응용분야 적용에 있어 매우 중요한 인자이며 재질이나 그 조성에 따라 결정된다. 따라서 특정 게터의 정상적인 흡수속도를 측정하기 위해서는 우선 충분히 활성화되어야 한다.

통상 게터의 초기 흡수속도는 측정이 시작된 후 3분 후의 흡수속도로 표시된다. 본 연구에서 게터의 활성화처리는 원하는 온도까지 일정속도로 승온한 후 해당온도에서 30분간 유지하는 방법을 채택하였다. 활성화를 위한 열처리는 시편이 장착된 석영관을 유도코일 내에 장입한후 프로그램된 유도가열로를 사용하여 수행하였으며 활성화온도는 50°C 간격으로 설정하였다. 측정기간 동안 수소도입을 위한 AV1 밸브를 제외한 모든 밸브는 닫힌 상태로 유지하였다. 두 진공챔버의 평형압력은  $1 \times 10^{-9}$  mbar 이었으며 수소도입부의 압력은  $1.5 \times 10^{-5}$  mbar 이었다.

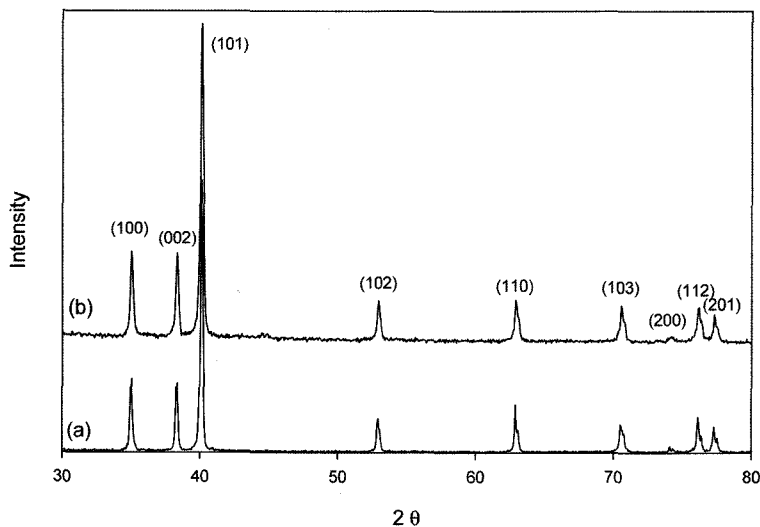


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of nano-sized and micron-sized Ti powders. (a) micron-sized (b) nano-sized.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 미세구조

그림 3은 일반 티타늄 분말과 나노 티타늄 분말의 X선 회절곡선이다. 나노 분말의 경우 일반 티타늄 분말에 비해 다소 피크들의 폭이 넓다. 이는 전기폭 발 공정 중 생성된 분말의 급냉 및 미세입도의 영향이라고 판단된다. 나노 분말의 경우 45° 부근에 미세한 피크들을 일부 확인할 수 있으며 이들은 산화물 피크들로 추정된다. 이것은 표 1에서 본벼와 같이 나노 분말의 높은 산소축정치(4.5 wt.%)와도 일치하고 있다.

일반 티타늄 분말은 수소화-탈수소화법(HDH)에 의해서 제조된 것이다. 그림 4는 이들 분말의 SEM 사진으로 불규칙한 각형의 형태를 하고 있음을 보여주고 있다. 레이저법으로 측정된 일반 분말의 평균입경은 약 22  $\mu\text{m}$  이었다. 그림 5는 티타늄 나노 분말의 TEM 사진이며 거의 완벽한 구형을 하고 있다. 그림 6은 TEM 사진으로부터 측정된 나노 입자의 입도분포 곡선으로 log-normal 분포를 따르고 있다. 이들의 기하학적 평균입경은 47 nm 기하학적 표준편차는 1.60 이었다.

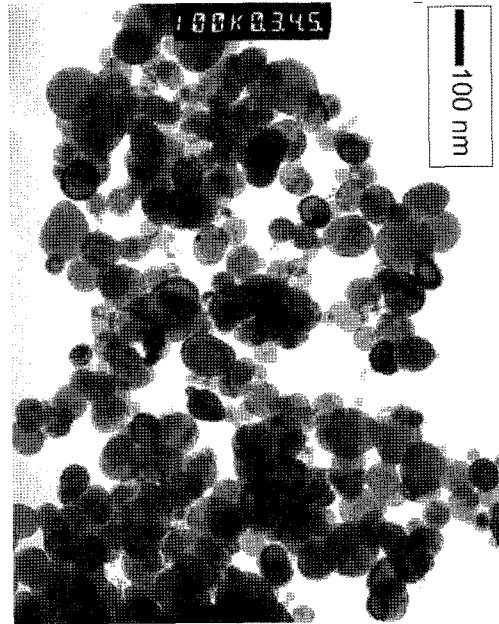


Fig. 5. Transmission electron micrograph of nano-sized Ti powders prepared by electrical wire explosion.

#### 3.2. 수소흡수특성

표 2는 활성화온도를 50°C 간격으로 증가시키면서

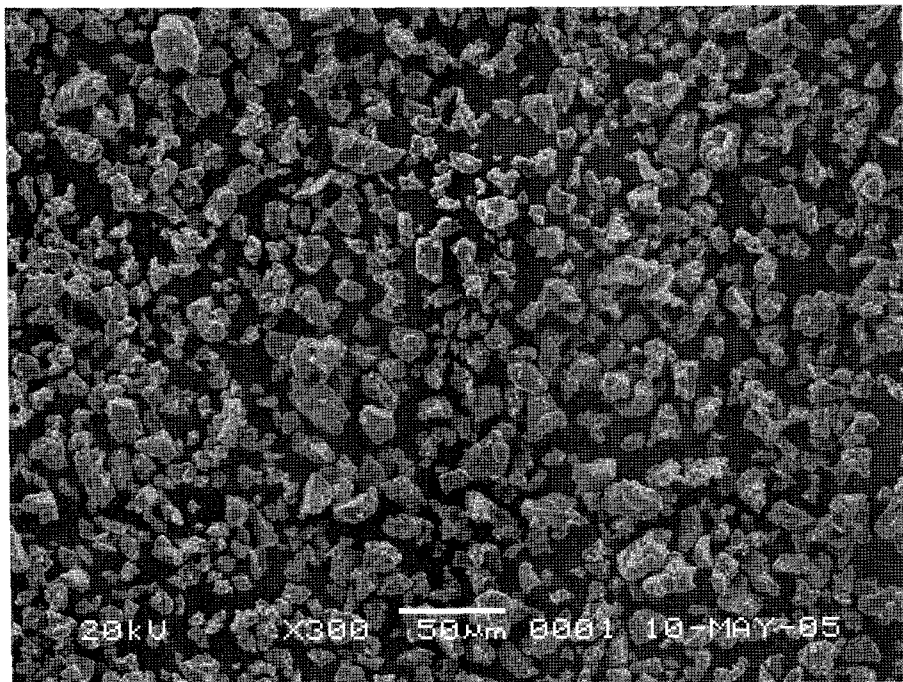


Fig. 4. Scanning electron micrograph of micron-sized Ti powders.

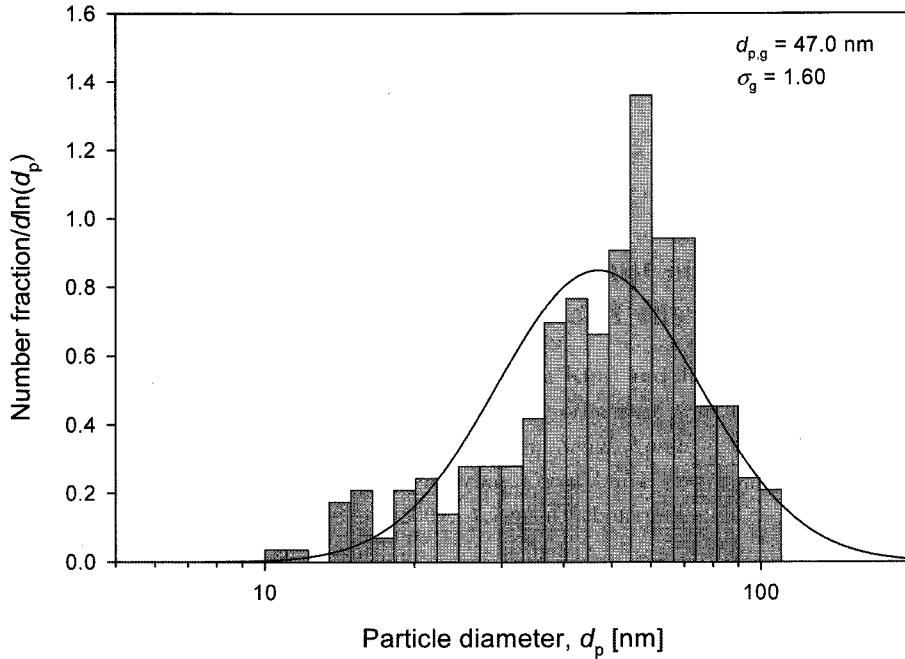


Fig. 6. Geometric particle size distribution of Ti powders prepared by electrical wire explosion.

Table 2. H<sub>2</sub> sorption speed of nano-sized and micron-sized Ti measured at room temperature.

Activation Temperature (°C)	H <sub>2</sub> sorption Speed (L/sec·cm <sup>2</sup> )	
	Nano-sized Ti	Micron-sized Ti
200	0.05565	0.11115
250	0.17937	0.24658
300	0.18599	0.31065
350	0.35373	0.18229
400	0.71724	0.16229
450	1.33546	0.18113
500	0.88228	0.18604

200-500°C 구간에서 측정된 나노분말과 일반분말의 배기속도를 요약한 것이다. 흡수속도(L/sec·cm<sup>2</sup>)는 식(1)과 같은 방법으로 측정하였으며 최종적으로 시편의 겉보기 면적으로 나누어준 값이다. 그림 7은 각 온도에서 활성화처리한 후 상온까지 냉각하고 측정된 초기배기속도의 변화를 표시한 것이다. 일반적으로 활성화온도가 증가함에 따라 흡수속도는 증가하며 이것은 온도에 따른 활성면적이 증가하기 때문이다. 따라서 이론적으로는 활성화공정이 완료된 후 미세구조상의 특별한 변화가 일어나지 않는 한 더 이

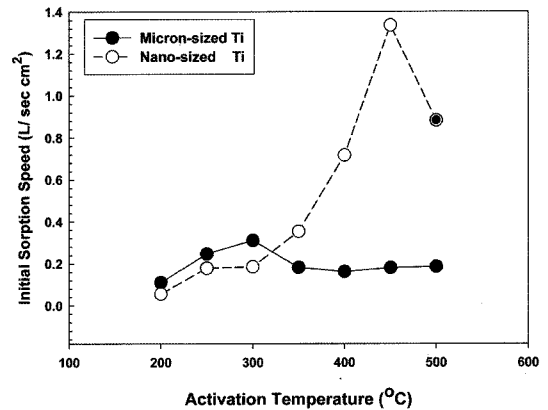


Fig. 7. The effect of activation temperature on the initial sorption speed of nano-sized and micron-sized Ti powders.

상의 흡수속도 증가는 일어나지 않게 된다.

그림에서 볼 수 있는 것처럼 일반 티타늄분말의 흡수속도는 200-300°C 구간에서 온도증가에 따라 0.1에서 0.3 L/sec·cm<sup>2</sup>로 증가하였고 이 구간에서 활성화가 진행되었다는 것을 말해준다. 그러나 300-350°C 구간에서는 예상과 달리 다소 감소한 후 거의 일정한 값을 보이고 있다. 따라서 활성화가 완

료된 후 흡수속도가 다시 감소하는 현상에 대한 이유는 분명하지 않다. 흡수속도에 영향을 미칠 수 있는 주요 인자로는 분말간의 소결 등에 의한 비표면적의 감소 등이 대표적인 원인이 될 수 있을 것으로 판단되나 이 온도(300°C)는 일반 티타늄 분말의 소결이 일어나기에는 낮은 온도라고 생각된다.

나노 분말의 경우 200-300°C의 저온구간에서는 상용분말보다 오히려 낮은 값을 보이고 있다. 이것은 나노분말의 활성화가 상용분말의 경우보다 더디게 진행되는 것을 말해주고 있다. 이 온도구간에서 만약 표면활성화의 정도가 같다면 비표면적이 훨씬 큰 나노분말의 경우가 흡수속도가 클 것이기 때문이다. 한편 300-450°C 구간에서는 나노분말의 흡수속도가 0.18 에서 1.33 L/sec · cm<sup>2</sup> 으로 급증하고 있다. 따라서 나노 분말의 활성화는 이 온도구간에서 급격하게 이루어지고 있다는 것을 알 수 있다. 나노분말의 경우 450°C에서의 활성화처리후 배기속도는 1.33 L/sec · cm<sup>2</sup>로 일반 분말의 약 4 배 이상의 높은 값을 보이고 있다. 이 값은 상용 진공게터의 0.8-1.2 L/sec · cm<sup>2</sup> 보다 높은 값으로 나노 분말의 게터적용 가능성을 입증하고 있다.

이때 특이한 점은 500°C(●)에서 활성화처리한 후 급격하게 나노 분말의 흡수속도가 감소하고 있다는 것이다. 측정이 끝난 후 겉보기 치수로 계산한 이 시료의 밀도는 3.986 g/cm<sup>3</sup>로 시험전의 3.006 g/cm<sup>3</sup> 보다 현저하게 크게 나타났다. 따라서 급격한 흡수속도 감소는 소결현상에 의한 비표면적의 감소 때문이라는 것이 밝혀졌다. 나노분말의 경우 소결온도가 일반 분말의 경우보다 낮은 온도에서 일어난다고 알려져 있다.<sup>11)</sup> 따라서 경우에 따라서는 나노 분말이 우수한 흡수특성에도 불구하고 활성화 열처리중 저온소결에 의해 성능을 충분히 발휘하지 못하게 될 가능성도 있다고 하겠다.

### 3.3. 금속 나노분말의 게터적용

진공장비의 잔류가스의 대부분은 수소가 차지하고 있다. 따라서 게터의 개발에 있어 가장 근본적인 특성은 수소의 흡수속도이다. 본 실험의 결과에 의하면 티타늄 나노 분말의 수소흡수 특성은 매우 우수하였으며 향후 게터 소재로서 손색이 없는 것으로 판단된다.

그러나 앞서 살펴본바와 같이 450-500°C의 비교적

낮은 온도구간에서도 소결이 일어나게 되면 열적안정성이 문제가 될 수 있다. 이러한 소결현상은 나노 분말 성형시 미세한 고융점 금속분말 또는 세라믹분말을 함께 혼합하는 등의 방법으로 다소 완화시킬 수 있을 것으로 생각된다. 나노 분말의 본격적인 게터 응용을 위해서는 아래와 같은 몇 가지 점들에 대한 추가적인 연구가 필요할 것이며 또한 본 연구팀의 향후 과제이기도 하다.

- ① Zr 등 기타 활성금속 나노분말의 기본 게터 특성 측정
- ② 나노분말의 열적안정성 확보 (저온소결 방지)
- ③ 나노분말의 합금화에 의한 특성향상
- ④ 나노분말의 취급시의 안정화처리

## 4. 결 론

티타늄 나노 분말의 진공게터 분야 응용가능성을 확인하였다. 티타늄 나노분말은 전기폭발법으로 제조하였다. 이들의 상온 수소흡수속도는 1.34 L/sec · cm<sup>2</sup> 로 일반 티타늄 분말의 4배 이상이었으며 상용제품의 특성치를 상회하였다. 이들의 흡수속도는 400°C에서 현저한 소결이 일어남에 따라 급격하게 감소하였다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 기술료사업으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. T. A. Giorgi, B. Ferrario, and B. Storey: J. Vac. Sci. Technol. **A3** (1985) 417.
2. J. L. Cecchi and R. J. Knize: J. Vac. Sci. Technol. **A1** (1983) 1276.
3. C. Boucher, M. Lehoux, G. Veilleux, and B. Terreault: J. Vac. Sci. Technol. **A4** (1986) 1766.
4. K. Ichmura, N. Inoue, K. Watanabe and T. Takeuchi: J. Vac. Sci. Technol. **A2** (1984) 1341.
5. R. L. Holtz, V. Provenzano, and M. A. Imam: Nanostruct. Mater. **7** (1996) 259.
6. ASTM F798-97, American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards (1966).
7. Lee et al.: Korean J. of Materials Research, **15** (2005) 1.

8. M. Prina, J. G. Kulleck, R. C. Bowman Jr.: J. Alloys Comp., **330-332** (2002) 886.
9. J. Zemek, P. Jiricek: Vacuum **71** (2003) 329.
10. V. Matolin, M. Johaneck: Vacuum **67** (2002) 177.
11. J. R. Groza and R. J. Dowding: Nanostruct. Mater. **7** (1996) 749.