

지르코늄 겐터의 가스정제 효율에 관한 연구

이택홍, 홍승훈*, 천영기**

호서대학교 화학공학과, 에이엔비(주)*, 호서대학교 안전공학과**

The study of Zirconium alloys for gas purification efficiency

Taeck-Hong Lee , Seung-Hoon Hong*, Young-Ki Cheon**

Department of Chemical Engineering, Hoseo University, AnB co., Ltd*,

Department of Safety Engineering, Hoseo University**

1. 서론

오늘날 첨단기술산업의 발달과 더불어 각종 가스의 수요는 지속적으로 증가하고 있다. 특히 초고순도 가스는 반도체 제조, 광섬유제조, Laser, 의료기기, LCD(Liquid Crystal Display), LED(Light Emitting Diode)등 첨단산업의 급격한 발전과 더불어 그 수요가 지속적으로 증가하고 있으며, 초고순도 가스의 제조를 위한 정제 기술 개발 및 가스정제기 관련 제품의 발전은 국가의 첨단산업 경쟁력 강화에 중요한 분야로 대두되고 있다. 현재 우리가 사용하고 있는 산업용 고순도 가스를 기준으로 볼 때 이러한 가스는 제조 공정상 불순물이 완전히 제거되지 않을 뿐만 아니라 가스를 운반시 또는 운반용기에 의해 오염이 된다. 각종 첨단 산업에서 제품의 생산에 직·간접적으로 사용되고 있는 가스는 가스중에 포함되 있는 불순물이 완제품 불량률의 주원인이 될 수 있으므로 가스의 순도 관리는 제품의 수율에 직접적으로 영향을 미치게 된다.

그러므로 이 불순물을 제거하여 주는 정제(Purification)가 필요하며, 가스중에 포함된 불순물을 제거 하여 가스의 순도를 향상 시켜주는 역할을 하는 장치를 가스정제기라고 한다. 고순도 및 초고순도 가스의 생산 및 공급을 위하여 여러 가지 형태의 가스 정제기가 사용되고 있으며, 현재 사용되고 있는 가스 정제방식은 증류(distillation)방식 정제장치, 겐터(getter)형 정제장치, 촉매(catalyst)Type 정제장치, 저온흡착식 정제장치, 막(membrane) 분리식 정제장치 등이 있다.

본 연구에서는 위의 정제 방법들 중 가스 정제 능력이 탁월하고 대용량뿐만 아니라 장비에 직접 사용되는 P.O.U(Point Of Use)방식도 가능한 겐터(Getter)형

가스 정제기의 핵심인 갯터의 조성물과 온도변화에 따른 가스의 정제효율에 대해서 연구하였다.

2. 이론

갯터는 구성하는 금속 물질 자체의 고유한 특성 즉, 특정기체와의 큰 친화력과 큰 반응성에 의해 반응가스 분자를 선택적으로 화학흡착하여 정제되어야 할 가스로부터 또는 배출되어져야 할 환경으로부터 제거하는 물질을 말한다. 갯터에 흡착된 가스는 갯터의 구성물질과 강한 화학결합을 하므로 진공, 고온, 고압등 어떠한 환경에서도 탈착되지않는다. 갯터는 확산 갯터(Evaporable Getters)와 비확산 갯터(Non-Evaporable Getters)로 나뉘게 되는데 이는 갯터의 물리화학적 성질에 기초 한다. 확산(Evaporable Getters) 갯터는 진공도를 높이기 위해 진공 공간내에 갯터를 구성하는 성분이 확산되어 기체를 흡수하는 갯터를 말하며, 칼슘(Ca:calcium), 스트론튬(Sr:strontium)과 특히 바륨(Ba:barium)이 포함된 합금이 사용된다.

비증발형 갯터는 확산 갯터보다 훨씬 광범위하게 사용되고 있다. 비 증발형 갯터는 증발형 갯터의 한계를 극복하기 위해 개발되었으며, 특히 활성화 공정의 용이성 등으로 그 응용 범위가 넓어지고 있다. 일반적으로 제 1 전이금속주기의 금속과 알루미늄으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 갖춘 티타늄(Ti) 또는 지르코늄(Zr) 합금으로 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 니오븀(Nb), 티타늄(Ti) 및 텅스텐(W)등을 일정 비율로 혼합하여 사용한다. 지르코늄-기초 합금은 Zr-Al, Zr-Fe, Zr-Ni, Zr-Co와 같은 2원 합금 및 Zr-V-Fe 및 Zr-Mn-Fe와 같은 3원 합금조성물로 이루어진다. 현재까지의 비증발형 갯터는 크게 벌크(Bulk)형과 기지 금속의 표면에 코팅된 후박형(thick film) 갯터로 나뉘게 된다. 벌크형은 일반적으로 일정한도로 상승된 분위기 내에서 갯터 표면에 흡착된 기체가 갯터 내부로 확산 되 들어감으로써, 주변에 존재하는 기체를 제거하게 된다. 비증발형 갯터의 대표적인 금속으로는 티타늄(Ti)를 사용했으나, 근래에 들어서는 지르코늄(Zr)를 많이 사용하고 있다. 지르코늄(Zr)은 수소와의 안정한 결합을 형성하기 때문에 수소를 흡수해야 하는 것이 필수적인 분위기에서는 지르코늄(Zr)을 기본으로 한 금속간 화합물 형태의 갯터를 쓰고 있다.

2. 1. 갯터의 활성화.

단원소 및 합금갯터들은 모두 다 물질에 따른 특정 온도에서 활동성이 큰 기체들에 대한 갯터의 특성을 나타내며, 갯터의 표면을 계속적인 흡수 및 흡착이 이루어지도록 하기 위해서는 반드시 활성화공정을 거쳐야만 한다. 활성화 공정이란 갯터 표면에 존재하고 있는 불순물층들(주로 산화막)을 갯터를 가열하는 방법으

로 내부로 확산시켜주는 공정을 말한다. 이러한 활성화 공정이 충분히 이루어지지 않았을 경우에는 겿터의 효율이 저하되는 결과를 초래한다. 즉, 비증발형 겿터는 활성화여부에 따라 겿터의 효율 및 특성이 좌우된다고 할 수 있다.

2. 2. 겿터의 활성화기체들에 대한 거동.

겿터의 활성화기체들에 대한 거동은 기본적으로 흡착 및 흡수로 나뉘며, 이 거동은 물리-화학적 특성으로 나타난다. 즉, 특정 기체에 대한 친화력, 확산도 그리고, 기체와 반응할 겿터의 실제 표면상태등이 포함된다. 먼저 흡착은 겿터 표면과 기체와의 인력으로 인해 기체분자가 표면에 달라붙게 되며, 이 때의 흡착은 Van der Waals force에 의한 기체와 겿터 고체간의 약한 결합을 이루게 된다.

화학적 흡착(chemisorption)에 대한 반응은 물리적 흡착(physisorption)보다 훨씬 강한 결합을 하고 있다. 이때의 화학적 흡착은 기체 상태로부터 직접 발생하지 않고 기체분자들의 표면에서의 물리적 흡착이 먼저 일어난 후에 활성화 에너지를 최소화시키는 방향으로 화학적 흡착이 일어난다. 이것을 활성화된 화학적 흡착이라 한다. 일반적으로 가열된 표면에서 흡착 반응이 쉽게 일어나며, 고체의 가열에 의한 즉, 활성화 된 고체의 경우가 그렇지 않은 고체에 비해 훨씬 더 많은 기체를 흡착 할 수 있게 된다.

모든 화학흡착의 경우는 발열반응이며, 기체 분자가 겿터 표면에서 원자 상태로 분리된 후에 원자 상태로서 화학흡착 된다. 화학적으로 흡착된 원자가 다시 방출되기 위해서는 흡착되기에 필요한 에너지보다 더 많은 에너지가 필요하다.

3. 실험

지르코늄 겿터의 조성물 변화와 온도 변화에 따른 가스정제 효율을 측정하기 위하여 두종류의 분석기기(Gas Chromatography)를 사용하였다. 1번 분석기기(GC)는 HP-5890 Series II Gas Chromatography를 사용하였다. 검출기는 불꽃이온화 검출기(FID)를 장착한 것이며, Column은 Porapak Q 6×1/8"을 사용하였다. 사용된 혼합가스는 H₂ Balace에 CO, CH₄, CO₂ gas가 200ppm씩 포함된 시료 gas를 사용하였다.

2번 분석기기(GC)는 Hp-6890 plus Gas Chromatography를 사용하였다. 검출기는 PDHID(Pulsed Discharge Helium Ionization Detector), Column은 GS-Molecular sieve 0.53mm×30M을 사용하였다. 표준가스(HK-034634)는 헬륨 Balace(99.9999%)에 CO 173.4ppm, CO₂ 163.6 ppm CH₄ 172.6 ppm, CH₄ 174.8 ppm, N₂ 173.6 ppm의 조성을 가졌다.

실험에 사용된 겿터는 Zr-Fe-V Getter, Zr-Al-Co-V Getter, Zr-Al Getter/powder, Zr-Co Getter/powder 4종 이다.

4. 결과

지르코늄 getter의 조성물 변화와 온도 변화에 따른 가스정제 효율을 측정하기 위한 getter의 사용에 따른 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Zr-Fe-V Getter는 일산화탄소와 이산화탄소를 선택적으로 흡착함을 알 수 있었다. 반면에 메탄의 양은 시료 가스의 200ppm 보다 더 많은 양이 검출되었다. 메탄의 양이 온도의 증가에 따라 계속 증가하는 이유는 CO 및 CO₂가 Zr, Fe, V 금속표면에서 각각의 원자상태로 분해되면서 금속과의 화학흡착력이 가장 큰 산소는 getter에 화학흡착되고 금속의 표면에 남아있는 탄소가 Balance gas인 수소와 반응하여 메탄을 생성하는 것으로 관찰되었다. Zr-Fe-V Getter는 메탄의 생성반응으로 수소 정제기에는 부적합 할 것으로 판단된다.
2. Zr-Al-Co-V Getter는 450℃에서 가장 우수한 정제능력을 보였으나, N₂의 흡착은 300℃와 450℃에서 별다른 차이점이 나타나지 않았다. CO, O₂는 200℃에서 완전히 흡착하는 것으로 보여지나, O₂는 300℃에서 1.69ppm이 검출 됐다. 메탄은 300℃에서 1.25ppm 이 검출되어 450℃에서는 나타나지 않았다. Zr-Al-Co-V Getter의 적용은 200℃에서의 CO, O₂성분에 대한 선택적 흡착능력을 초고순도 가스 정제시 적용 가능 할 수 있을 것이다.
3. Zr-Al Getter는 300℃에서 N₂ 6.12ppm 이외에 모든 가스들이 정제되었다.
4. Zr-Co Getter가 300℃에서 N₂ 5.01ppm 외에 모든 시료가스를 흡착하여 실험한 getter 중에서 가장 우수한 가스정제 능력을 나타내고 있다. 다른 성분의 getter와 마찬가지로 powder상태에서 N₂, O₂의 정제능력이 감소하는 것을 볼 수 있었다. Zr-Co Getter를 N₂ 정제기에 사용한다면, 초고순도의 가스를 얻을 수 있다.

참고문헌

1. SAES Getters Technical Paper, SAES Getters
2. 全學濟, *Catalysis an Introsuctino*, 한림원, 16-21., 114, 115, 250,251.(1988)
3. 이택홍, *가스정제기*, 대한민국 공개특허, 특1999-023102 (1999)
4. 과학기술처, *촉매 및 관련 기술에 대한 연구* (1983)