



수소분리용 Pd-Cu 합금 분리막의 Cu Reflow 영향

문진욱, 김동원*

경기대학교 재료공학과

The Effect of Cu Reflow on the Pd-Cu Alloy Membrane Formation for Hydrogen Separation

Jin-Uk Mun, Dong-Won Kim*

Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University, 94-6, Yui-dong, Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi-do 443-760, Korea

(Received November 6 2006 ; accepted December 8 2006)

Abstract

Pd-Cu alloy membrane for hydrogen separation was fabricated by sputtering and Cu reflow process. At first, the Pd and Cu was continuously deposited by sputtering method on oxidized Si support, the Cu reflow process was followed. Microstructure of the surface and permeability of the membrane was investigated depending on various reflow temperature, time, Pd/Cu composition and supports. With respect to our result, Pd-Cu thin film (90 wt.% Pd/10 wt.% Cu) deposited by sputtering process with thickness of 2 μm was heat-treated for Cu reflow. The voids of the membrane surface were completely filled and the dense crystal surface was formed by Cu reflow behavior at 700°C for 1 hour. Cu reflow process, which is adopted for our work, could be applied to fabrication of dense Pd-alloy membrane for hydrogen separation regardless of supports. Ceramic or metal support could be easily used for the membrane fabricated by reflow process. The Cu reflow process must result in void-free surface and dense crystalline of Pd-alloy membrane, which is responsible for improved selectivity of the membrane.

Keywords : Cu reflow, Oxidized Si support, Pd-Cu alloy hydrogen membrane, Sputtering deposition, Hydrogen separation

1. 서 론

최근 석유정제 및 석유화학 산업에서의 수소에 관한 수요 증가와 더불어 반도체 공정과 연료전지 분야의 발전은 혼합가스로부터 수소를 분리, 정제하는 방법에 대한 기대감을 가지게 되었다. 수소 제조 연구 동향을 살펴보면 물에서 태양광을 이용한 수소가스의 분리, 물의 전기분해, 지하 대륙간 층에 존재하는 메탄가스로부터 수소가스의 분리 등 많은 분야에서 수소가스를 분리하기 위한 연구가 진행되고 있다¹⁾.

팔라듐 및 팔라듐 계열의 수소분리막은 높은 수

소 투과성을 보인다고 알려져 있으며 일반적으로 기공을 통한 수소 투과가 아닌 용해/확산기구를 통해 수소를 투과하기 때문에 수소 이외의 다른 기체는 투과시키지 않는다²⁾. 순수 팔라듐은 300°C 부근의 온도에서 α 상으로부터 β 상으로의 상변화가 일어나며 이때 수소를 흡착하게 되면 격자 크기가 증가하게 되며, 이로 인해 격자의 뒤틀림을 야기하여 내구성을 현저하게 저하시키게 된다. 이를 방지하기 위해 수소분리막으로 응용되는 경우, 순수한 팔라듐 막 보다는 팔라듐을 주재료로 한 합금이 사용된다³⁻⁵⁾. 은(Ag), 구리(Cu), 루비듐(Ru), 이트륨(Y) 같은 금속과 함께 합금을 형성하여 순수 팔라듐보다 수소분리막으로서의 특성을 향상시킬 수 있다. 팔라듐-구리 수소분리막은 다른 팔라듐 합금 수소

*Corresponding author. E-mail : dwkim@kyonggi.ac.kr

분리막보다 제조 단가가 낮을 뿐만 아니라, 열적 특성 향상, 투과도 증가, 황에 대한 강한 내성 등의 중요한 특성을 가지고 있다^{6,7)}.

팔라듐-구리 수소분리막 지지체로는 주로 금속과 세라믹을 사용한다. 니켈과 같은 금속을 지지체로 사용하는 경우 세라믹 지지체를 사용하는 경우보다 열팽창계수가 팔라듐에 가깝기 때문에 열적 공정 동안에 지지체와 팔라듐 합금층간의 계면 응력을 덜 받게 되는 장점이 있다⁸⁾. 다공성 금속 지지체의 경우 지지체로부터 금속 합금 분리막으로의 내부 금속화 가능성이 있다. 즉, 열처리 전에는 지지체와 코팅층이 서로 순수한 상태로 영향을 주지 않으나, 열처리 후에는 지지체와 코팅층의 상호확산에 의한 합금화가 발생함으로써⁹⁾, 순수 팔라듐-구리 합금 분리막의 특성을 관찰하기가 힘들다.

세라믹 지지체의 장점은 얇고, 균일한 수소분리막 층의 형성에 도움을 주는 작은 기공 크기와 균일한 기공 크기 분포이다. 산화 처리된 실리콘은 나노 크기의 기공이 존재하여 표면이 비교적 매끈하고 구조적으로 안정하기 때문에 얇은 팔라듐 수소분리막 지지체로써 사용하기에 적합하다^{10,11)}.

앞에서 밝힌 바와 같이 순수 팔라듐 수소분리막은 특정 온도에서 상변화가 발생하여 내구성의 저하를 가져오게 된다. 또한, 구리를 먼저 증착 후 그 위에 팔라듐을 올렸을 경우, 표면에 미세기공이 존재하고 구리-팔라듐 분리막층과 지지체층이 부분적으로 분리되는 현상이 나타난다¹²⁾. 이에 표면 기공을 매립하고 부분적 분리 현상을 방지하기 위해 기가급 반도체 공정에서 금속배선의 패터닝을 매우기 위해 사용되는 구리 리플로우 공정을 이용하여 수소분리막을 제조하였다¹³⁾. 팔라듐을 증착 후 구리를 상부에 증착하여 구리 리플로우 공정으로 수소분리막을 제조하였을 경우 팔라듐 입자사이의 기공들을 구리입자들이 매립하여 표면에 기공들이 존재하지 않는 치밀한 팔라듐-구리 합금 분리막을 제조할 수가 있었다.

이에 본 연구에서는 세라믹 지지체인 실리콘 산화막 위에 스퍼터 방식을 사용하여 팔라듐과 구리를 연속적으로 증착한 후 구리 리플로우 공정을 통하여 팔라듐-구리 합금 수소분리막을 제조하여 구리 리플로우 변수들이 수소분리막의 표면 미세구조 및 수소분리도에 미치는 영향을 관찰하고자 한다.

2. 실험방법

팔라듐-구리 수소분리막은 세라믹 지지체인 실리콘 산화막 위에 99.95%의 순도를 가지는 팔라듐을

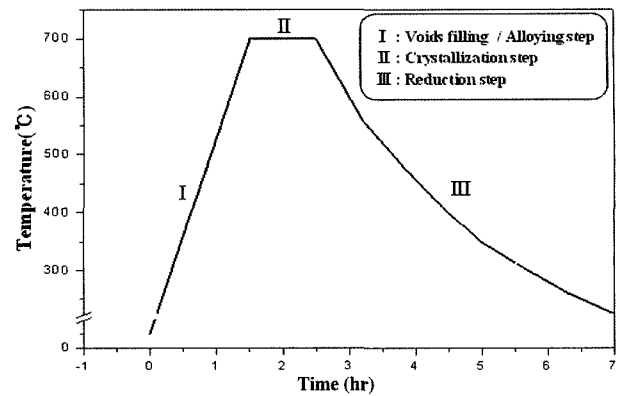


Fig. 1. The diagram of Cu reflow process.

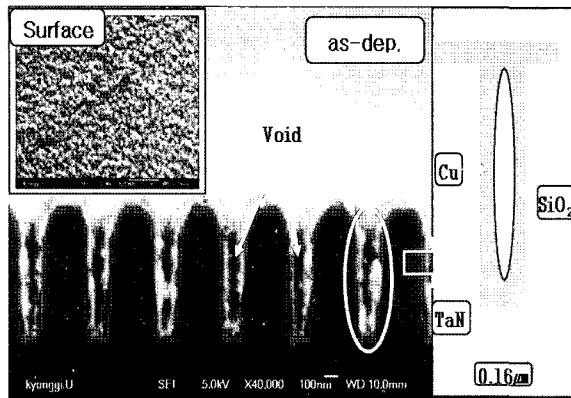
400°C의 온도에서 직류 스퍼터 방식을 이용하여 42 W의 직류전압, 아르곤가스 30 sccm, 공정압력 5.0×10^{-2} torr의 진공 조건으로 증착하였으며, 연속적으로 구리를 20 W의 직류전압, 아르곤가스 30 sccm, 공정압력 5.0×10^{-2} torr의 진공 조건으로 증착하였다.

팔라듐과 구리가 연속적으로 스퍼터 증착된 시편을 진공가열로를 이용하여 수소분위기의 10^{-1} torr 진공 조건하에서 그림 1과 같이 총 3단계로 구리 리플로우 공정을 실시하였다. 이와 같은 리플로우 공정은 구리의 리플로우 거동에 의해 분리막 표면의 기공들이 매립되고 팔라듐과 구리가 합금화를 이루는 I 단계, 팔라듐과 구리로 형성된 합금의 완전 결정화를 위해 700°C에서 1시간 동안 유지하는 II 단계, 그리고 마지막으로 결정화된 분리막을 환원분위기에서 냉각시키는 단계인 III 단계로 이루어졌다.

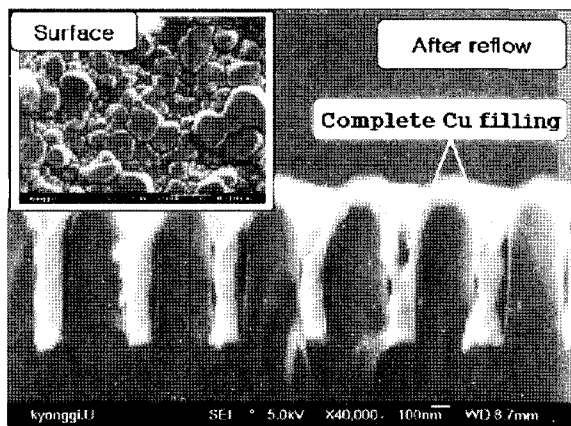
본 실험에서는 팔라듐과 구리를 연속적으로 스퍼터한 후 구리 리플로우를 통하여 리플로우 온도, 시간 및 팔라듐과 구리의 조성비 변화에 따른 각각의 팔라듐-구리 합금 수소분리막을 제조한 후 주사전자현미경(FE-SEM; Jeol, JSM-6500F)을 이용하여 분리막의 표면 미세구조 및 형상을 관찰하였고, 에너지 분산 분광기(EDS; Oxford, EDS 7557), X선 회절 분석기(XRD; PANalytical, X'Pert PRO MPD)를 이용하여 팔라듐-구리 합금 수소분리막의 성분 및 결정성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구는 세라믹 지지체인 실리콘 산화막 층위에 팔라듐을 스퍼터 증착하였으며 그 상부에 구리를 연속적으로 증착한 후, 10^{-1} torr 압력의 수소 환원 분위기에서 구리 리플로우의 진공열처리를 통하여 팔라듐-구리 합금 수소분리막을 제조하였다.



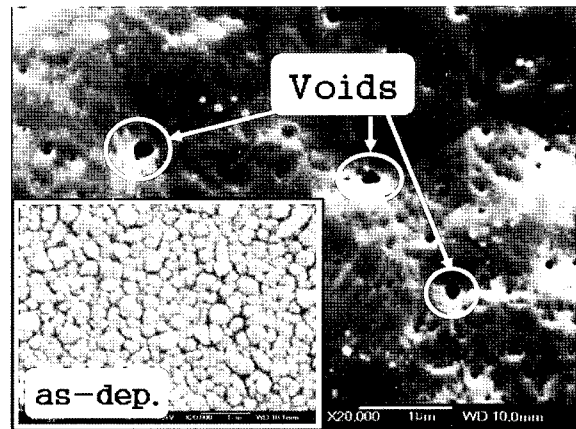
(a)



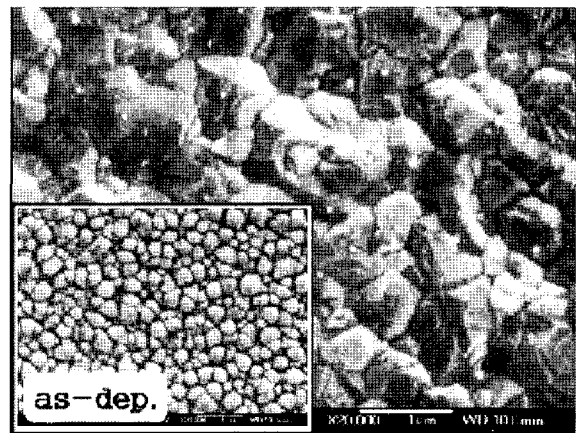
(b)

Fig. 2. Complete filling characteristics of reflowed MOCVD-Cu films for 1 Giga DRAM pattern¹⁴. (a) as deposited, (b) after reflow.

구리 리플로우 공정은 그림 2에서 알 수 있듯이 반도체산업에서 금속선 형성공정 시 구리의 유동성과 열적 확산이 우수한 특성을 이용하여 기가급 디바이스 패턴 내부에 구리를 기공없이 매립시키는 기술이다. 그림 2(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 먼저 유기금속 화학증착법으로 구리를 증착하면 패턴을 따라 구리가 증착이 되지만 패턴 내부를 완벽하게 채우지는 못하고 패턴 사이에 기공들이 형성되게 된다. 구리 리플로우 공정에 의해 구리 입자들의 상호 작용으로 패턴을 완전히 매립할 수가 있음을 그림 2(b)를 통해 알 수 있다. 이와 같은 구리 리플로우에 의한 패턴 매립 현상은 구리 막표면에서 구리입자의 비이상 입자 성장에 의한 응집이 일어나며, 패턴내부에서는 표면에너지와 위치에너지의 차에 의한 우선적인 구리 입자 확산에 의한 유동성이 발생하여 패턴내부가 구리 입자에 의해 완전히 채워지게 된다^{13,14}. 따라서 구리 리플로우 기술은 화학증착법이나 물리증착법에 의해 제조된 분리막 증착층에 존재하는 마이크로 이하의 미세기공들을 매립할 수 있는 바람직한 기술로 여겨진다.



(a)



(b)

Fig. 3. SEM photographs of (a) annealed at 700°C SiO₂/Cu/Pd coatings, (b) reflowed at 700°C SiO₂/Pd/Cu coatings.

종래의 도금 및 진공건식 증착 방식을 사용하여 팔라듐 합금층을 코팅하였을 때에는 분리막 표면의 미세기공들을 완전히 제거할 수가 없기 때문에 낮은 수소분리도 특성을 나타내어 상용화하는데 가장 큰 문제점으로 대두되고 있다¹⁵. 이와 같은 문제점을 개선하기 위해서 반도체산업에서 사용되는 구리 리플로우 기술을 사용하여 분리막 표면층에 존재하는 미세기공들을 완전히 매립시킬 수가 있을 것으로 여겨진다.

그림 3과 같이 구리 리플로우 기술을 사용하지 않고 종래의 증착 방식대로 구리를 우선 스퍼터 증착한 후 그 위에 팔라듐을 증착하여 700°C의 온도에서 합금화 열처리를 하여 분리막을 제조할 때에는 분리막 표면에 기공들이 발생하게 된다. 이와 같은 합금화 과정은 종래 팔라듐 합금 분리막을 제조할 때 사용되는 방식으로 낮은 수소 분리도의 원인이 되고 있다. 따라서 분리막 표면 기공에 의한 낮은 수소분리도 특성을 개선하기 위해 그림 3(b)와 같이 팔라듐을 먼저 실리콘 산화막 위에 스퍼터

증착하고 유동성이 좋은 구리를 팔라듐 층 상부에 증착시켜 700°C의 온도에서 리플로우 공정을 통하여 표면에 기공이 존재하지 않는 완전 결정화 된 팔라듐-구리 합금 분리막을 제조할 수가 있었다. 종래 기술로 수소분리막 표면의 기공들을 제거할 수 있는 유일한 방법은 팔라듐 합금 분리막을 수십 마이크로 두께로 두껍게 코팅하는 것이나 이 경우에는 수소투과성이 훨씬 감소하고, 팔라듐 귀금속 원료의 과다사용으로 인해 제조단가가 증가하며, 지지체와의 접착력이 약해져서 내구성이 현저히 감소하는 문제점들을 수반하게 된다. 따라서 이 같은 문제점을 보완하기 위하여 기존의 코팅방식으로 팔라듐 층을 형성한 후에 구리 리플로우 기술을 도입하여 분리막 표면의 기공들을 제거하고 내구성도 향상시켜 팔라듐 합금 분리막의 수소 분리도 특성을 향상시킬 수가 있을 것으로 여겨진다.

이에 따라 수소분리막의 표면에 존재하는 미세기공들이 수소 분리도에 미치는 영향을 관찰하기 위

하여 위의 공정을 사용하여 제조된 팔라듐-구리 합금 수소분리막을 분리도 측정 시스템을 이용하여 수소와 질소의 1:1 혼합가스를 사용해서 2.2 psi의 압력을 가하여 상온부터 수소분리막 상용온도인 500°C까지 승온 시키면서 수소 분리도(H₂/N₂)를 측정된 결과를 그림 4에 나타내었다⁹⁾. 그림 4(a)는 표면에 미세기공들이 존재하는 기존 분리막의 표면사진과 이 분리막을 사용하여 투과도 및 분리도를 측정된 결과를 나타내었다. 또한 구리 리플로우 공정을 사용하여 표면에 기공이 존재하지 않는 분리막의 표면사진과 함께 이 분리막을 사용하여 투과도 및 분리도 측정 결과를 그림 4(b)에 표시하였다. 표면에 미세기공들이 존재하는 그림 4(a)의 분리막을 사용하여 투과도 및 분리도를 측정된 결과, 온도가 증가함에 따라 수소의 투과도는 증가하나 미세기공을 통한 다른 가스의 유입으로 수소 뿐만 아니라 질소의 투과도 또한 증가함을 알 수 있다. 이러한 영향으로 인해 분리도 값이 4~6 정도로 매우 낮게 나타난다. 반면에 그림 4(b)의 표면에 기공이 존재하지 않는 치밀한 분리막을 이용하여 투과도 및 분리도를 측정된 경우 표면에 미세기공이 존재하지 않음으로 수소를 제외한 다른 가스들의 유입을 방지하며, 온도가 증가함에 따라 팔라듐 합금 층이 용해/확산기구에 의해 수소만을 선택적으로 분리시켜 분리도 값이 무한대의 매우 우수한 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 구리 리플로우를 통해 증착 표면에 존재하던 기공들을 완전히 메움으로써 다른 가스의 통과를 방지하여 분리도 값을 무한대로 향상시킬 수 있었다⁹⁾. 따라서 구리 리플로우 공정은 표면의 기공들을 매립하여 치밀한 조직의 팔라듐 합금 분리막을 제조할 수 있기 때문에 수소 정제 분야에서는 필수 불가결한 기술로 여겨진다¹⁶⁾.

그러므로 본 연구에서는 최적의 구리 리플로우 공정을 알아보기 위해 구리 리플로우 공정에 영향을 주는 변수들의 특성을 관찰하였다. 구리 리플로우 공정에 영향을 주는 인자로는 리플로우 분위기, 리플로우 온도, 박막 두께, 리플로우 시간 및 모재 종류 등이 있다.

우선적으로 구리 리플로우 분위기로서는 수소, 산소 및 질소 조건하에서 진행되어 구리 리플로우 거동에 영향을 미치나 수소는 환원분위기에서 리플로우가 진행되어 산화를 억제시킬 수 있으며, 또한 구리 입자의 응집 현상이 적게 발생하기 때문에 팔라듐 합금 분리막을 수소분위기에서 열처리하였다. 이때의 분위기는 수소가스를 사용하여 10⁻¹ torr의 압력에서 구리 리플로우를 실시하였다.

이와 같은 수소 환원분위기에서 구리 리플로우

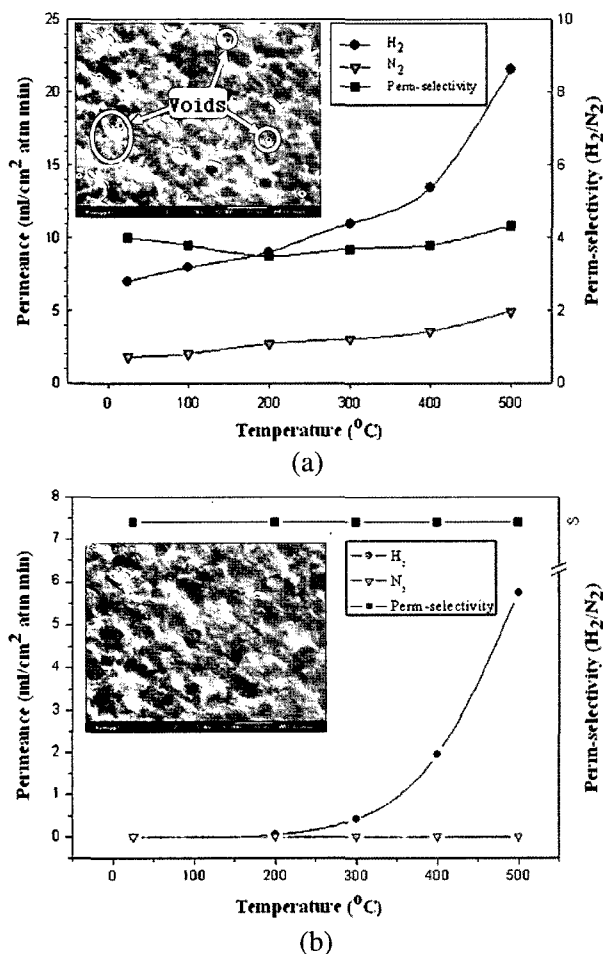


Fig. 4. Hydrogen permeability and selectivity of Pd-Cu-Ni alloy membrane with voids (a) and without voids (b) ($\Delta p=2.2\text{psi}$, Inlet:50% H₂ + 50% N₂, Porous Ni support⁹⁾).

온도 변화에 따라 팔라듐-구리 합금 수소분리막을 제조한 후 표면 미세구조를 그림 5에 나타내었다. 연속적으로 스퍼터 증착된 팔라듐과 구리는 그림 5(a)의 표면 미세구조에서 관찰되듯이 표면에 원주형 구조의 구형 입자형태로 균일하게 증착되며 원주형입자들 사이에 미세기공들이 존재하는 전형적인 스퍼터 증착층의 미세구조를 나타내고 있다. 그림 5(b)는 600°C에서 1시간 동안 리플로우를 실시한 후의 표면 미세구조 사진으로 아직 구리 리플로우가 원활히 일어나지 않아 표면의 원주형 구조 사이사이에 많은 미세기공들이 존재하고 있으며, 650°C에서 1시간 동안 리플로우를 실시한 그림 5(c)의 표면 미세구조 사진에서는 서서히 표면에 있는 구리 입자들이 기공 사이로 들어가면서 리플로우 거동을 나타내어 미세기공들이 점점 매립되기 시작한다. 그림 5(d)는 680°C에서 리플로우 실시한 후의 표면 미세구조 사진으로 650°C에서 구리 리플로우에 의해 기공이 서서히 매립되기 시작하여 680°C에서는 구리입자들이 높은 온도에 의해 미세기공들 사이로 확산하여 매립되는 구리 리플로우의 특성 때문에

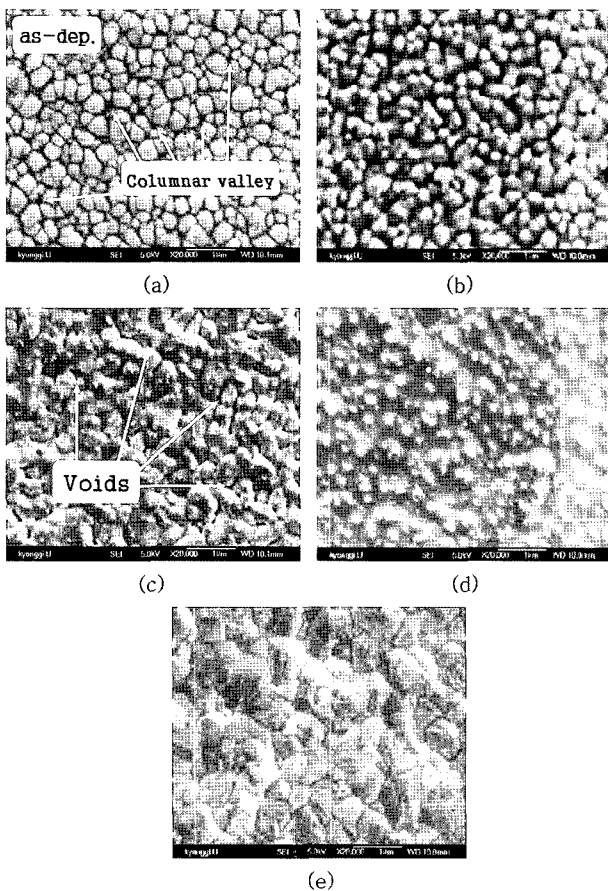


Fig. 5. SEM photographs of the Pd-Cu alloy membrane in various Cu reflow temperature. (a) as-deposited, (b) 600°C, (c) 650°C, (d) 680°C, (e) 700°C.

팔라듐 사이의 미세기공으로 들어간 구리와 팔라듐과의 상호반응으로 인하여 미세기공들을 완전히 매립할 수 있었다. 또한 700°C에서 리플로우를 실시하여 분리막을 제조하였을 때에는 그림 5(e)와 같이 표면에 미세기공이 존재하지 않고 조밀한 미세구조의 팔라듐-구리 합금 수소분리막을 제조할 수 있었다. 이와 같이 650°C에서 구리 리플로우의 거동을 통해 기공들이 메워지기 시작하여 680°C에서 표면의 미세기공들을 완전히 매립할 수 있고, 700°C에서 표면 미세구조가 조밀한 분리막을 제조할 수 있기 때문에 종래의 수소분리막에서 문제시되는 낮은 수소분리도 특성을 완전히 개선시킬 수 있다.

팔라듐-구리 합금 수소분리막의 표면을 리플로우 시간 변화에 따라 관찰한 결과를 그림 6에 나타내었다. 이는 그림 5에서 가장 이상적인 미세구조를 나타내는 700°C 온도에서 리플로우 시간 변화에 따른 분리막의 표면 변화를 관찰하기 위해 환원분위 기하에서 30분, 60분, 180분의 조건으로 실험을 수행하였다. 그림 6(a)는 스퍼터로 제조된 팔라듐-구리 분리막을 30분 동안 리플로우를 실시하여 제조한 분리막의 표면으로 아직 결정립을 형성하지 못하고 팔라듐-구리 합금 입자들이 둥글게 뭉쳐있으며, 표면 입자들 사이에 미세기공들이 존재하는 것도 확인할 수 있다. 그림 6(b)는 리플로우 공정을 1시간 동안 진행한 후의 분리막으로 표면에 미세기공이 존재하지 않는 조밀한 미세구조의 결정화 된

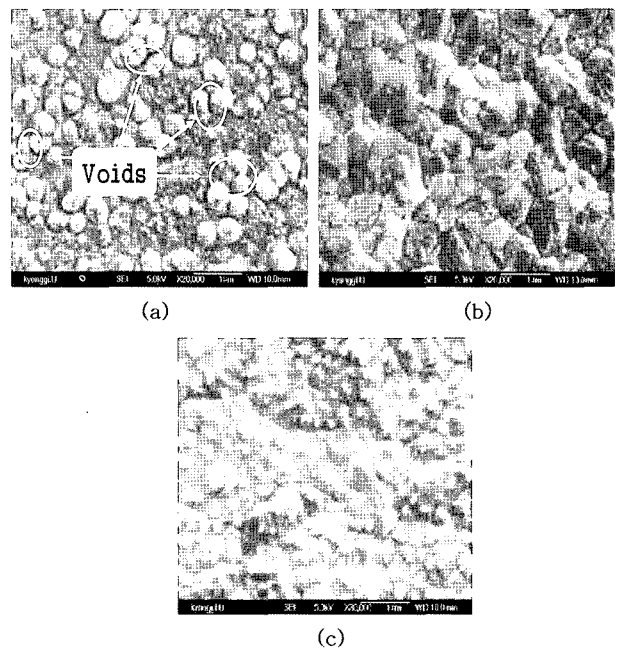


Fig. 6. SEM photographs of the Pd-Cu membrane in various Cu reflow time. (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 180 min.

분리막을 형성하였다. 3시간 동안 리플로우를 실시한 그림 6(c)의 경우, 1시간 동안 리플로우를 실시했을 때 보다, 표면의 결정립들이 조대화 된 것을 확인하였다. 이는 열처리에 의해 결정화가 이루어졌던 분리막이 높은 온도에서 오랜 시간 동안 열에너지를 받으면서 재결정화가 이루어진 것으로 여겨진다. 이와 같이 1시간 동안의 리플로우 공정을 통하여 팔라듐-구리 합금 수소분리막을 제조하였을 때 분리막 표면의 미세기공들을 완전히 매립할 수 있었으며 조밀한 결정립의 수소분리막을 제조할 수 있었다.

팔라듐과 구리 조성비에 따른 분리막의 표면 변

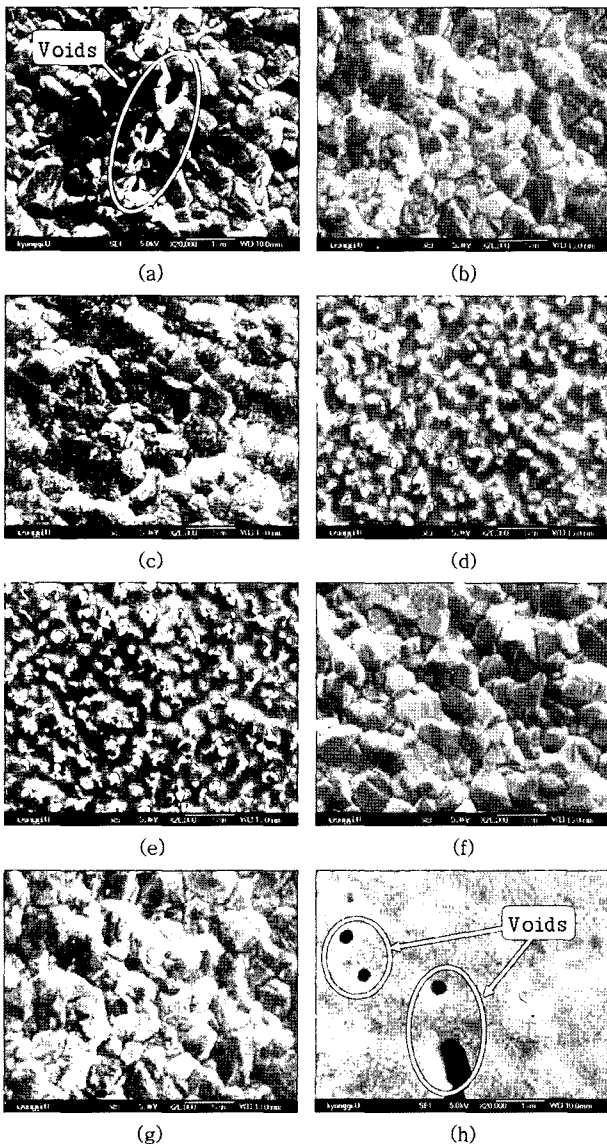


Fig. 7. SEM photographs of the Pd-Cu membrane in various Pd/Cu weight composition ratio of (a) Pd₉₅Cu₅, (b) Pd₉₀Cu₁₀, (c) Pd₈₆Cu₁₄, (d) Pd₈₀Cu₂₀ at fixed palladium thickness (2 μm); of (e) Pd₈₀Cu₂₀, (f) Pd₈₆Cu₁₄, (g) Pd₉₀Cu₁₀, (h) Pd₉₅Cu₅ at fixed copper thickness (0.2 μm).

화를 그림 7에 나타내었다. 상기 실험에서의 구리 리플로우 온도와 시간에 따른 결과에 의해 팔라듐과 구리를 증착 후 리플로우를 700°C, 1시간의 공정으로 실시하였다. 그림 7의 (a), (b), (c), (d)는 팔라듐의 두께를 2 μm로 일정하게 하고 구리의 두께를 각각 0.1 μm, 0.2 μm, 0.3 μm, 0.4 μm로 하여 제조한 분리막이며, 그림 7의 (e), (f), (g), (h)는 구리의 두께를 0.2 μm로 일정하게 하고 팔라듐의 두께를 1 μm, 2 μm, 3 μm, 4 μm으로 하여 분리막을 제조한 것이다. 팔라듐-구리 합금 분리막을 형성한 후에 에너지 분산 분광기를 이용하여 무게성분비를 분석한 결과로서 그림 7의 (a)와 (h)는 Pd₉₅Cu₅, 그림 7의 (b)와 (g)는 Pd₉₀Cu₁₀, 그림 7의 (c)와 (f)는 Pd₈₆Cu₁₄, 그리고 그림 7의 (d)와 (e)는 Pd₈₀Cu₂₀의 조성들을 각각 나타내었다. 구리의 함량이 적은 그림 7(a)와 (h)의 경우 팔라듐 입자 사이에 존재하는 미세 기공들 사이로 들어가는 구리의 양이 적기 때문에 구리 리플로우 시 표면에 미세기공들이 존재하게 되며, 이에 반해 구리의 함량이 많은 그림 7의 (d)와 (e)의 경우 미세기공들을 메우고 남은 구리 입자들이 리플로우 시 표면 위로 올라와 입자들끼리 서로 응집되어 분리막 표면에 남게 된다. 이때 미세기공은 존재하지 않으나 표면에 결정립이 확실히 나타나지 않는 구조를 보인다. 그러나 구리의 성분 비율이 각각 10%, 15%인 그림 7의 (b)와 (f), (c)와 (g)의 경우 분리막 표면에 미세기공이 존재하지 않고 조밀한 팔라듐-구리 합금의 결정화 된 미세구조를 나타내고 있다. 귀금속인 팔라듐을 사용하여 수소분리막을 제조 시에는 팔라듐 양을 최소로 사용하는 것이 제조 단가 면에서 유리하다. 따라서 구리함량이 많은 것이 제조 단가 면에서 유리하나, 20% 이상인 경우에는 응집물들이 표면에 존재하여 결정화가 완전하지 않으며, 5%인 경우에는 팔라듐 양을 많이 사용하면서도 미세기공들이 여전히 존재하기 때문에 구리가 10~15% 정도로 포함된 분리막이 표면 미세기공 없이 조밀한 팔라듐-구리 합금의 결정화 된 미세구조를 나타내는 이상적인 조성임을 알 수 있다.

그림 8은 지지체인 실리콘 산화막, 알루미늄 및 다공성 니켈 지지체등의 여러 지지체 위에 팔라듐과 구리를 연속적으로 스퍼터 한 후 구리 리플로우 공정을 통하여 팔라듐-구리 합금 수소분리막을 제조한 미세구조 사진들이다. 그림 8(a)는 실리콘 산화막 위에 팔라듐과 구리를 스퍼터 한 후 700°C, 1시간 동안 구리 리플로우를 실시하여 제조한 수소분리막이다. 그림 8(b)는 세라믹인 알루미늄 지지체 위에 역시 팔라듐과 구리를 순차적으로 스퍼터 한

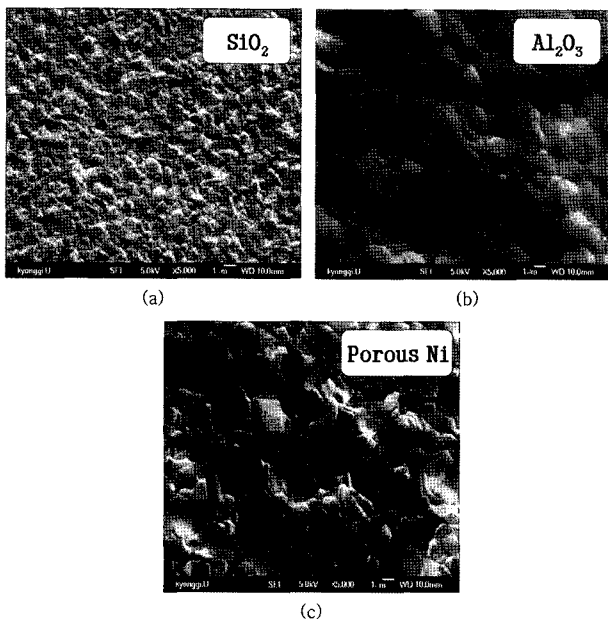


Fig. 8. SEM photographs of the Pd-Cu alloy membrane on different support materials. (a) SiO₂, (b) Al₂O₃ ceramic, (c) Porous Ni support.

후 리플로우를 한 것으로 이때 알루미늄이나 실리콘 산화막 지지체에 비해 더 높은 온도인 900°C, 1시간의 공정으로 제조하였다. 금속 지지체인 다공성 니켈 지지체위에 팔라듐, 구리 증착하여 분리막을 제조한 그림 8(c)는 650°C, 2시간의 구리 리플로우 공정으로 제조한 것이다. 이와 같이 서로 다른 지지체에 구리 리플로우 기술을 이용하여 분리막을 제조한 그림 8의 (a), (b), (c)의 미세구조에서 알 수 있듯이, 지지체에 상관없이 모두 팔라듐-구리 합금 수소분리막 표면에 미세기공이 존재하지 않는 조밀한 팔라듐-구리 합금 미세구조를 나타내었다. 이때 지지체에 따른 구리 리플로우 공정 온도 차이는 지지체와 팔라듐 금속과의 화학적 친화력 정도의 차이 때문에 발생하며 팔라듐과 동족원소인 니켈금속일 때가 코팅 층인 팔라듐 금속과의 물리화학적 특성이 유사하여 낮은 온도에서도 조밀한 합금 결정을 형성시킬 수 있었다. 위와 같은 연구결과에서 알 수 있듯이 본 연구의 구리 리플로우 기술은 세라믹 혹은 금속 지지체의 종류에 구애받지 않으며 또한 다공성 혹은 비 다공성 지지체, 벌크형태 및 박막 형태에 관계없이 모든 지지체에 적용이 가능하며, 표면에 미세기공 없이 조밀한 미세구조의 결정화된 팔라듐 합금 분리막을 제조하여 수소분리막의 분리기능 특성을 개선시킬 수 있는 일관성 있는 단순 공정으로 양산화에 적합한 것으로 여겨진다.

지금까지 살펴본 구리 리플로우 변수의 영향을 토대로 하여 최적의 구리 리플로우 공정으로 제조

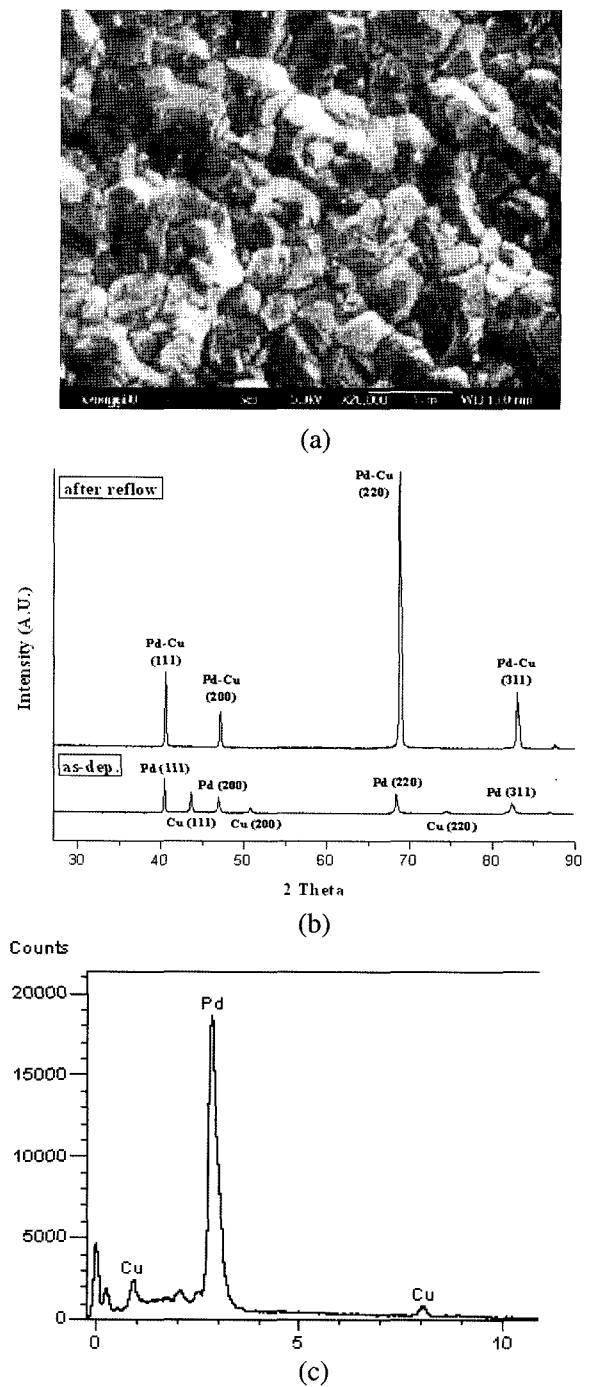


Fig. 9. (a) Surface microstructure, (b) Crystal structure, (c) EDS composition of void free and dense Pd-Cu alloy membrane formed by sputtering and Cu reflow.

된 팔라듐-구리 합금 수소분리막 특성을 그림 9에 나타내었다. 그림 9(a)는 90 wt.% 팔라듐과 10 wt.% 구리 조성으로 스퍼터 한 시편을 700°C에서 1시간 동안의 구리 리플로우 공정을 실시하여 제조한 팔라듐-구리 합금 분리막으로 표면에 미세기공이 존재하지 않고 조밀한 미세구조로 이상적인 수소분리막의 미세 구조적 특성을 만족하며^{9,12)}, 그림 9(b)는

팔라듐-구리 분리막을 X선 회절 분석기를 사용하여 분석한 것으로 리플로우 공정 전에는 팔라듐과 구리의 피크가 각각 나타나고 있으나, 700°C에서 1시간의 리플로우 공정 후에는 팔라듐과 구리가 합금을 이루어 하나의 피크로 팔라듐-구리 합금 수소 분리막을 나타내고 있다. 또한 그림 9(c)는 에너지 분산 분광기로 분리막 표면을 분석한 결과로 분리막 제조 시 불순물의 영향이 없는 스퍼터 방법과 진공 분위기의 구리 리플로우 공정을 사용하여 제조하였기 때문에 팔라듐-구리 합금 수소분리막 표면에 다른 불순물이 없고 순수 팔라듐과 구리만이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 수소 분리막에 불순물이 존재하지 않으면 사용 온도에서 불순물의 확산이 발생하지 않기 때문에 수소분리막의 내구성을 현저히 개선시킬 수 있다^{9,12}. 따라서 팔라듐/구리 스퍼터 및 구리 리플로우의 건식 진공 방식을 사용하여 미세기공 및 불순물들이 없는 조밀한 미세구조의 결정화된 팔라듐-구리 합금 수소 분리막을 제조하였으며, 수소분리막의 미세 구조적 및 화학적 특성으로 인하여 팔라듐 합금 수소분리막의 수소 분리도 및 내구성들이 우수할 것으로 기대된다.

4. 결 론

세라믹 지지체인 실리콘 산화막 위에 스퍼터로 팔라듐과 구리를 연속적으로 증착한 후 구리 리플로우 공정을 통하여 팔라듐-구리 합금 수소분리막을 제조하였다. 이때 구리 리플로우 공정 변수인 리플로우 온도, 리플로우 시간, 조성비 및 지지체 종류에 따른 분리막의 표면 및 수소분리도 특성을 관찰하였다.

2 μm 두께의 90 wt.% 팔라듐과 10 wt.% 구리 조성으로 스퍼터 증착된 시편을 수소 환원 분위기에서 700°C에서 구리 리플로우 열처리를 하였을 때 표면이 조밀하고 기공이 없는 우수한 미세구조를 보였다. 이와 같은 구리 리플로우 열처리 시 650°C에서 구리입자의 리플로우 거동으로 표면에 존재하는 기공들을 메우기 시작하여, 680°C에서 구리 리플로우 공정을 통하여 기공들을 완전히 매립하였고, 700°C에서 연속적인 1시간 리플로우 처리에 의해 결정립이 조밀한 미세구조 표면을 나타내는 팔라듐-구리 합금 수소분리막을 제조하였다.

또한 구리 리플로우 기술은 다공성 및 비 다공성

혹은 금속 및 세라믹 지지체에 상관없이 미세 기공들을 매립할 수 있는 팔라듐 합금 수소분리막의 제조에 필요한 단순 공정으로서, 건식 스퍼터 방법으로 팔라듐-구리 코팅막을 제조할 경우에는 불순물 및 기공이 전혀 없는 치밀한 결정구조를 가져 무한대의 분리 특성을 갖는 수소분리막을 제조할 수 있다.

후 기

본 연구는 경기대학교 일반대학원 연구원 장학 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. S. Cheng, K. L. Yeung, *J. Membr. Sci.*, 158 (1999) 127.
2. J. H. Han, S. P. Yoon, S. W. Nam, T. H. Lim, S. A. Hong, J. S. Kim, *Trans. of the Korean Hydrogen Energy Society*, 14 (2003) 18.
3. S. N. Paglieri, J. D. Way, *Separation and Purification Methods*, 31 (2002) 7.
4. R. Fernando, J. B. Micheal, J. D. Way, *Desalination*, 147 (2002) 412.
5. F. A. Lewis, Academic Press, London(1967).
6. Y. Sakamoto, *Ber. BunSen-Ges.*, 95 (1991) 680.
7. J. Shu, A. Adnot, B. P. A. Grandjean, S. Kaliaguine, *Thin Solid Films*, 286(1-2) (1996) 72.
8. J. Shu, B. P. A. Grandjean, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A*, 119 (1994) 305.
9. D. W. Kim, H. G. Kim, K. Y. Um, S. H. Kim, I. S. Lee, J. S. Park, S. K. Ryi, *Korean Chem. Eng. Res.*, 44(2) (2006) 162.
10. D. S. Sholl, Y. H. Ma, *MRS*, (2006) 3.
11. S. H. Ye, S. Tanaka, M. Esashi, S. Hamakawa, T. Hanaoka, F. Mizukami, *J. Micromech. Microeng.*, 15 (2005) 2012.
12. S. K. Ryi, J. S. Park, S. H. Kim, S. H. Cho, D. W. Kim, K. Y. Um, *Sep. Purif. Tech.*, 50 (2006) 89.
13. D. W. Kim, H. M. Kim, *Korea Patent* (1999) KR 0058667.
14. D. W. Kim, S. H. Kim, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 38 (2005) 35.
15. K. Ames, O. A. Gokhan, L. F. John, J. D. Way, *J. Membr. Sci.*, 254 (2005) 58.
16. J. S. Park, W. L. Yoon, H. T. Lee, H. Jung, D. W. Kim, S. H. Cho, S. G. Lee, J. W. Park, *Korea Patent Pending* 2004-0073902.