Korean Chem. Eng. Res., 54(5), 598-605 (2016)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2016.54.5.598
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

스퍼터링을 이용한 바나듐 합금 박막화에 관한 연구

윤용호 · 정지훈†

경기대학교 화학공학과
16227 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42
(2016년 7월 3일 접수, 2016년 7월 19일 수정본 접수, 2016년 8월 2일 채택)

Characterization of the Vanadium Alloy Thin Films Coated by Sputtering

Yongho Yoon and Jihoon Jung†

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon, Gyonggi, 16227, Korea
(Received 3 July 2016; Received in revised form 19 July 2016; accepted 2 August 2016)

요 약

V-Cr-Y 합금은 높은 투과도와 선택도를 가진 수소 분리막 재료이다. V-Cr-Y 분리막의 투과속도를 증가시키기 위하여 sputtering을 이용한 V-Cr-Y 박막을 제조하고 그 특성을 연구하였다. V-Cr-Y 성분이 각각 89.8%, 10.0%, 0.2%인 타겟을 이용하여 실리콘웨이퍼 위에 박막을 증착시켰으며, EDS 분석을 통해 박막조성이 타겟조성과 일치함을 확인하였다. 스퍼터링 온도와 출력이 증가할수록 박막의 성장속도와 결정크기가 증가하였으며, 압력이 감소할수록 결정구조가 보다 미세하고 치밀해졌다. 최적 스퍼터링 조건은 교류 고주파(RF), 2 mTorr, 300 W, 상온이었으며, 이 조건으로 제조한 박막을 열처리 하여 수소분리에 적합한 박막을 얻을 수 있었다.

Abstract – V-Cr-Y alloy is a material for hydrogen separation membrane possessing high transmittance and selectivity. In order to increase the rate of hydrogen permeation flux through the membrane, V-Cr-Y thin film was prepared using a sputtering technique and was investigated focusing on its basic properties. Thin film was deposited on a silicon wafer using a target including V (89.8%), Cr (10.0%) and Y(0.2%), and results of EDS analysis confirm that the ratio of metal in thin film agrees with that in the target. Higher sputtering temperature and power resulted in more rapid growth rate of the thin film and larger size of the crystals, and denser and finer crystal structure was observed when lower pressure was applied. An optimal sputtering condition was found with RF, 2mTorr, 300W and ambient temperature, and a suitable V-Cr-Y thin film for hydrogen separation was obtained upon heat treatment of the thin film prepared in this way.

Key words: Vanadium alloy, Thin film, Sputtering, Hydrogen, Membrane

1. 서 론

지구온난화 방지를 위해 2005년 교토의정서가 발효되면서 이산화탄소 포집 및 저장(Carbon dioxide Capture and Storage, CCS) 기술이 가장 현실적인 온실가스 저감방법으로 인식되기 시작했다. 이에 선진국을 비롯한 세계 각국은 이산화탄소 포집 기술을 상용화하여 온실가스를 줄이기 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 대형 화력발전소에 적용 가능한 이산화탄소 포집기술은 연소후 포집, 순산소 연소 그리고 연소전 포집 기술로 나뉜다. 이중에서 연소전 포집 기술은 화석연료로부터 합성가스를 제조하고 이를 수성가스전환(WGS) 반응을 이용하여 수소와 이산화탄소로 전환시킨 후 수소를 분리하여 발전에 사용하는 기술이다[1,2]. 수소를 분리하는 공정은 크게 흡수제를 사용하는 공정과 분리막을 이용하는 공정으로 나뉘어 지는데, 분리막을 이용하는 공정이 설치비가 25% 감소하고 발전효율은 19% 증가한다[3].

수소 분리막으로는 주로 귀금속인 팔라듐(Pd)이 사용되고 있으나[4,5], Pd의 비싼 가격 때문에 이를 저렴한 금속 분리막으로 대체하기 위한 연구가 많이 시도되고 있다. 국내에서는 "에너지자원 융합원천기술 개발사업"을 통해 높은 투과도, 선택도, 내구성을 가지면서 Pd 가격의 0.1% 정도에 불과한 바나듐(V)을 이용한 $V_{89.8}Cr_{10}Y_{0.2}$ 합금 수소 분리막이 개발되었다[6]. 바나듐에 크롬이 첨가되면 금속의 연성(ductility)가 증가된다고 알려져 있고[7], 이트륨이 첨가되면 부식성이 줄어들고 고온에서의 기계적 강도가 증가된다고 알려져 있다[8,9].

V-Cr-Y 분리막은 잉곳을 제조하고 이를 와이어컷팅 후 냉간압연시켜 제조하였으며 두께가 0.5 mm 였다. 이 분리막의 수소 투과 속도(flux)는 3 bar 400 ºC에서 6.26 ml/min.cm^2 였으나, 스퍼터링에 의

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhjung@kgu.ac.kr
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

해 제조된 Pd 분리막은 두께가 3.5 μm로 1 bar 400 ºC에서 수소투과 속도가 30~40 ml/min.cm^{2}에 달했다[10]. 따라서 V-Cr-Y 분리막을 고가의 팔라듐 대신 사용하기 위해서는 분리막의 두께를 줄여 수소 투과 속도를 증가시켜야 한다. 바나듐계 박막을 만드는 방법으로는 스퍼터링, 무전해도금 등이 있으며 본 연구에서는 팔라듐, 몰리브덴, TIN 등의 박막을 제조하는데 많이 사용되는 스퍼터링을 선택하였다 [11,12]. 따라서 본 연구에서는 스퍼터링(sputtering)을 이용하여 5 μm 이하의 $V_{89.8}Cr_{10}Y_{0.2}$ 조성을 가진 박막을 제조하고 공정조건에 따른 박막의 특성 변화를 파악하여 분리막으로 사용하기 적합한 제조조건을 찾고자 하였다.

2. 실 험

스퍼터링 장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 RF (radio frequency, 교류고주파)와 DC(직류) 증착이 가능하고 최대 3개의 타겟을 동시에 장착할 수 있는 JEI(한국)사 장치를 사용하였으며, 증착에 사용할 타겟은 투과도와 안정성이 확인된 $V_{89.8}Cr_{10}Y_{0.2}$ 조성 합금과, 박막의 이트륨(Y) 조성을 EDS (energy dispersive spectroscopy)로 확인하기 위해서 Y의 질량분율을 EDS 측정한계 보다 높은 2.0%로 증가시킨 $V_{88}Cr_{10}Y_{2.0}$ 합금을 3 inch(D) × 3 mm(t) 크기로 ACI사(미국)에 주문 제작하여 사용했다. 증착용 기판으로는 실리콘(Si) 웨이퍼를 사용하였다. 기판은 초음파세척기를 이용하여 에탄올, 아세톤, 증류수에서 세척한 다음 오븐에서 건조 후 사용하였다. 스퍼터링 장치의 기저압력(base pressure)은 10^{-7}mTorr로 고정 시켰으며, 작업압력(work pressure)은 Ar가스의 유속을 조절하여 2 mTorr와 7 mTorr로 변화시켰다. 전원은 RF와 DC를 사용하였고, 챔버 내부의 온도는 상온에서부터 300 ºC까지, 출력은 100 W에서 400 W, 증착시간은 30분에서 300분 까지 변화시키면서 증착을 진행하였다.

증착된 박막의 기공을 제거하기위해 열처리를 진행하였다. 열처리 온도는 500 ºC와 700 ºC, 열처리 시간은 2시간 까지 변화시켰고, 박막 표면의 산화를 방지하기 위해 수소와 아르곤을 2 : 8로 혼합하여 분당 100 ml로 흘려주면서 열처리를 수행하였다. 증착된 박막의 조성은 EDS로 확인했으며, 박막의 두께와 형태는 SEM으로 관찰하였다. 박막의 열처리 조건을 파악하기 위해 산화분위기와 환원분위기에서 각각 TG (thermogravimetry)와 DTA (differential thermal analysis) 분석을 수행하였다.

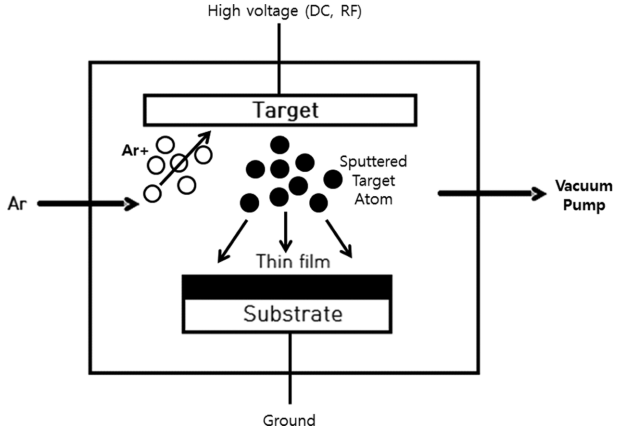


Fig. 1. Schematic diagram of sputtering apparatus.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 스퍼터링으로 생성된 박막의 조성 분석

스퍼터링에 의해 생성된 박막의 조성을 확인하기 위하여 증착된 박막의 EDS 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 타겟 조성이 $V_{89.8}Cr_{10}Y_{0.2}$인 경우 박막조성은 $V_{88.7}Cr_{11.3}Y_0$으로 나타났다. 박막의 이트륨(Y)의 분율이 0 인 것은 박막에 Y이 존재하지 않는 것이 아니라 Y 비율이 EDS의 검출한계 보다 더 낮기 때문으로 판단된다. 이를 확인하기 위하여 Y가 EDS의 검출한계보다 높은 $V_{88}Cr_{10}Y_{2.0}$ 타겟을 이용하여 증착된 박막을 EDS 분석한 결과 Y 분율이 1.8%로 확인되었다. 따라서 박막조성은 타겟조성보다 바나듐은 약 1.2% 포인트 낮아지고, 크롬은 약 1.3% 포인트 높아졌으며, 이트륨은 $V_{88}Cr_{10}Y_{2.0}$ 타겟의 증착결과로부터 약 0.2% 포인트 낮아짐을 알 수 있다. Fig. 2는 박막 깊이에 따른 조성변화를 EDS 분석으로 파악한 것이다. 박막 표면에는 바나듐과 크롬 피크만이 나타나며 박막 두께인 3 μm 아래에는 실리콘 피크만이 나타나고 바나듐과 크롬은 존재하지 않음을 확인할 수 있다.

3-2. 스퍼터링 조건에 따른 박막의 특성 변화

3-2-1. 스퍼터링 시간에 따른 박막의 특성 변화

스퍼터링 온도, 압력, 출력을 고정하고 증착 시간을 증가시키면서 바나듐 합금 박막의 특성 변화를 측정하였다. Fig. 3와 같이 스퍼터링 시간이 30분일 때 박막의 두께는 1386 nm, 60분일 때 2113 nm, 90분일 때 3330 nm, 180분일 때 5500 nm, 240분일 때 7160 nm, 300분일 때 9300 nm 였다. 스퍼터링 시간과 두께와의 상관관계를 Fig. 4과 같이 그래프로 나타내면 박막의 두께는 시간에 비례하여 일정하게 증가함을 알 수 있었다. 결정의 형태는 스퍼터링 증착시에 전형적으로 나타나는 주상형(columnar)으로 성장하였으며, 스퍼터링 시간이 증가함에 따라 결정의 길이방향 성장과 함께 표면의 결정 크기도 커졌다. 결정의 크기가 커짐에 따라 결정사이의 공극인 채널(channel)도 커졌으며, 따라서 스퍼터링 시간이 길어질수록 박막의 두께는 증가하나 기밀성이 감소되어 분리막으로 사용하기에 부적합하다고 할 수 있다.

3-2-2. 스퍼터링 온도에 따른 박막의 특성 변화

스퍼터링 압력, 출력, 시간을 고정하고 기판(substrate stage)의 온도를 변화시키면서 형성된 바나듐 합금 박막의 특성변화를 측정하였다. Fig. 5과 같이 온도가 150 ºC일 때 박막의 두께는 800 nm, 200 ºC일 때 1016 nm, 250 ºC일 때 1386 nm 였다. Fig. 6에 나타낸 바와 같이 박막의 성장속도(nm/min)는 기판의 온도가 상승함에 따라 증가함을 알 수 있다. 이론적으로 기판의 온도변화는 스퍼터된 V-Cr-Y 입자의 운동에너지에 크게 영향을 미치지 않는다. 따라서 박막의 성장속도도 크게 변하지 않아야 되지만, 실제로는 기판의 온도

Table 1. Element composition of thin films by EDS analysis

Element	Atomic% of thin films	
	Target composition $V_{89.8}Cr_{10}Y_{0.2}$	Target composition $V_{88}Cr_{10}Y_{2.0}$
V	88.7	86.5
Cr	11.3	11.7
Y	0.00	1.8
Totals	100.0	100.0

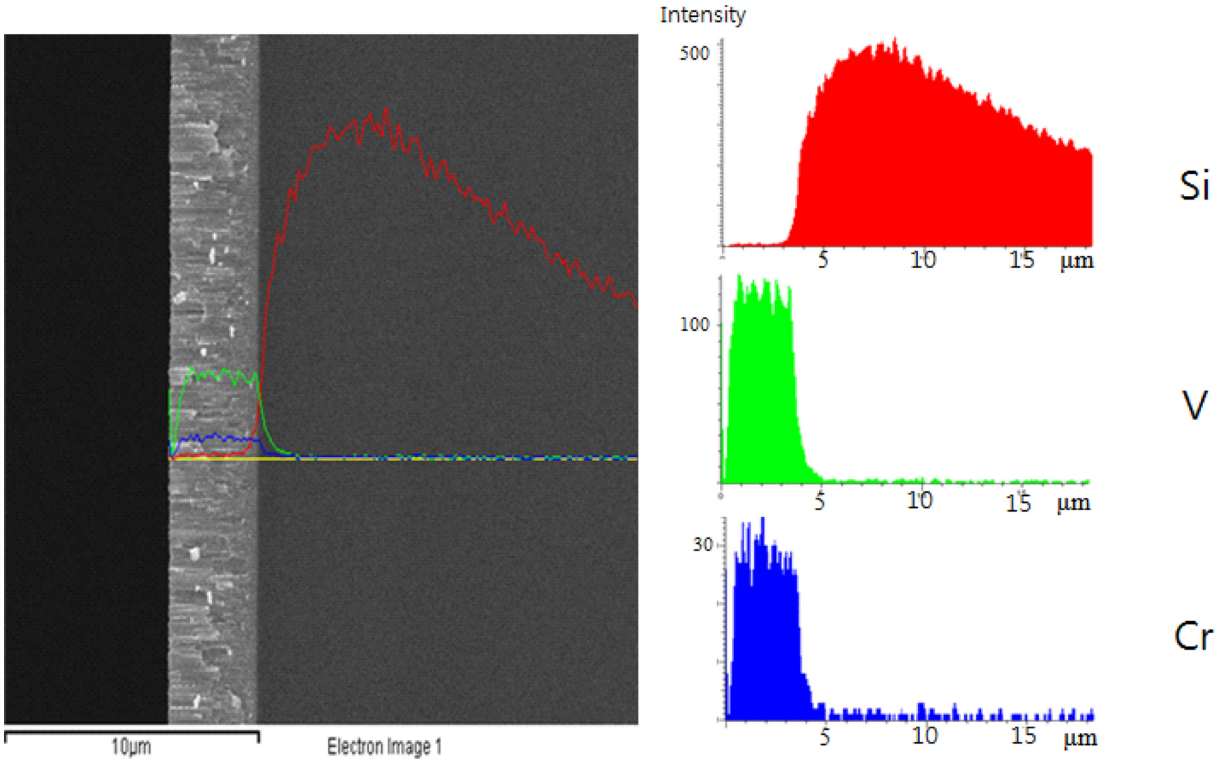


Fig. 2. Depth profile of elements by EDS analysis.

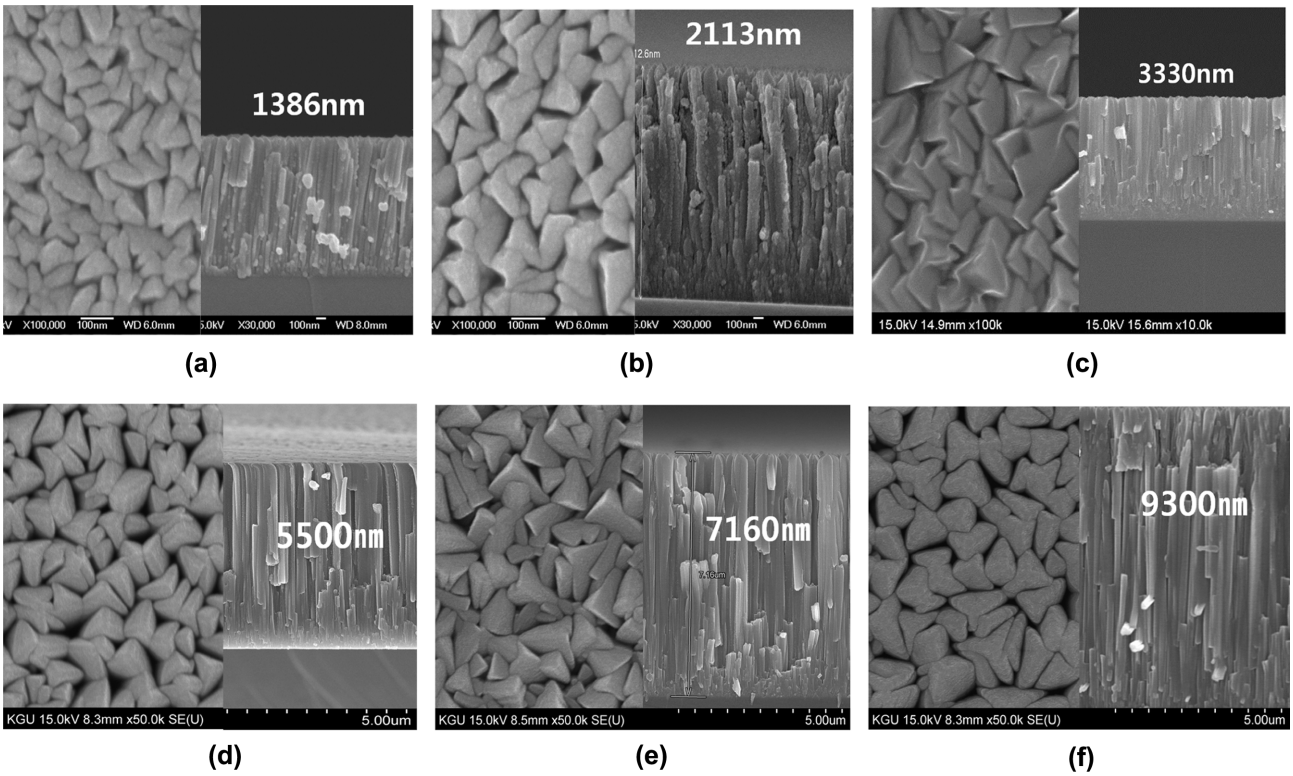


Fig. 3. SEM image of V-Cr-Y thin films according to the sputtering times, (a) 30, (b) 60, (c) 90, (d) 180, (e) 240, (f) 300 minute; sputtering conditions: RF, 7 mTorr, 300 W, 250 °C.

상승으로 인해 챔버의 온도가 함께 상승했기 때문에 박막의 성장속도가 증가했다고 해석된다.

기판의 온도가 상승하면 기판위에 증착된 입자의 운동에너지가 높아져서 입자의 표면확산이 증가하게 되고, 표면확산에 의한 핵생성이 보다 활발하게 일어남에 따라 결정 성장이 더욱 가속화 된다. 따라서 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 기판 온도가 상승함에 따라 단면에

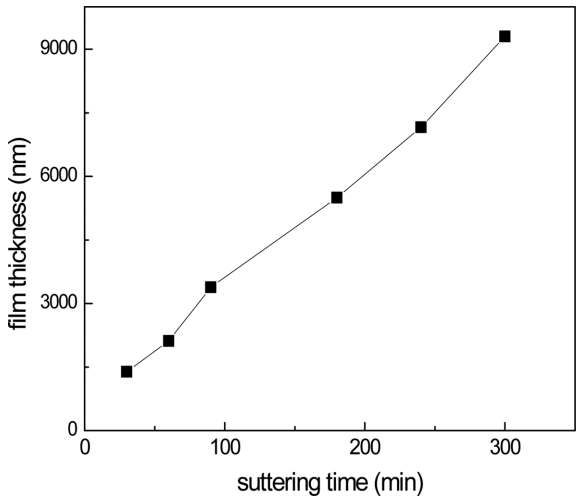


Fig. 4. Thickness change of V-Cr-Y films according to sputtering time.

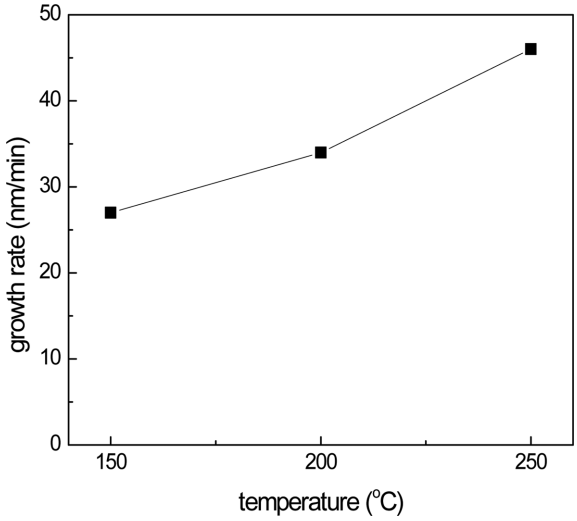


Fig. 6. Growth rate of V-Cr-Y films according to the substrate temperature.

서 주상형 결정이 더욱 뚜렷하게 관찰되며, 박막 표면의 결정 크기는 크게 변화하지 않음을 알 수 있다.

3-2-3. 스퍼터링 출력에 따른 박막의 특성 변화

스퍼터링 압력, 시간, 온도를 고정하고 스퍼터의 글로우 방전 출력(power)을 변화시키면서 형성된 바나듐 합금 박막의 특성변화를 측정하였다. Fig. 7과 같이 출력이 100 W일 때 박막의 두께는 253 nm, 200 W일 때 778 nm, 300 W일 때 1386 nm 이었다. 출력과 박막 성장속도와의 상관관계를 그래프로 나타내면 Fig. 8과 같으며 출력이 증가할수록 박막 성장속도도 비례하여 증가함을 알 수 있다.

스퍼터링에서 사용되는 비정상 글로우방전에서는 출력을 증가시키면 전압과 전류가 동시에 증가하게 된다. 전류의 증가는 타겟에서 스퍼터링 되는 입자의 개체수를 증가시키기 때문에 박막의 성장속도를 증가시키고, 전압의 증가는 입자의 운동에너지를 증가시키기 때문에 기판에 흡착된 입자의 표면확산을 증가시켜 결정의 생성을 촉진시킨다. 본 연구의 경우도 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 출력이 증가함에 따라 박막의 성장속도가 증가하였으며, Fig. 5에 나타낸 바와 같이 낮은 출력에서는 단면의 결정 형태가 분명히 관찰되지 않으나 높은 출력에서는 단면의 주상형 결정이 뚜렷하게 관찰됨을 알 수 있다. 또한 출력이 높은 경우에는 박막의 성장 속도가 기판에 흡착된 원자의 확산속도보다 더 빠르기 때문에 기판에 흡착된 원자가 고르게 확산되지 못하고 결정핵을 중심으로 서로 결합하여 낮은 출력에 비해 결정의 크기가 크게 성장되었다. 아울러 결정이 성장함에 따라 결정 사이의 공극도 함께 커지기 때문에 분리막으로 사용하기 위해서는 후열처리를 통해 공극을 제거해야 한다.

3-2-4. 직류와 교류 고주파 전원에 따른 박막의 특성 변화

스퍼터링에 사용되는 전원을 직류(DC)와 교류 고주파(RF, 13.56 MHz)로 변화시키면서 증착된 바나듐 합금 박막의 특성을 확인하였다. 타겟이 금속인 경우 박막의 두께 조절이 쉽고 박막의 균일도가 높은 DC 전원을 스퍼터링에 많이 이용하지만, 본 연구에서는 낮은 압력에서 스퍼터링이 가능하고 치밀한 박막을 얻을 수 있는 RF 전원을 DC 전원과 비교하였다.

Fig. 9에 나타낸 바와 같이 본 연구에서 사용된 바나듐 합금 타겟을 이용한 스퍼터링의 경우 박막 성장속도가 DC와 RF 전원의 종류에 관계없이 거의 비슷했다. 특히 RF 전원을 사용한 경우 표면에 드러난 결정의 크기가 작고 공극이 거의 없는 치밀한 막이 형성되었다.

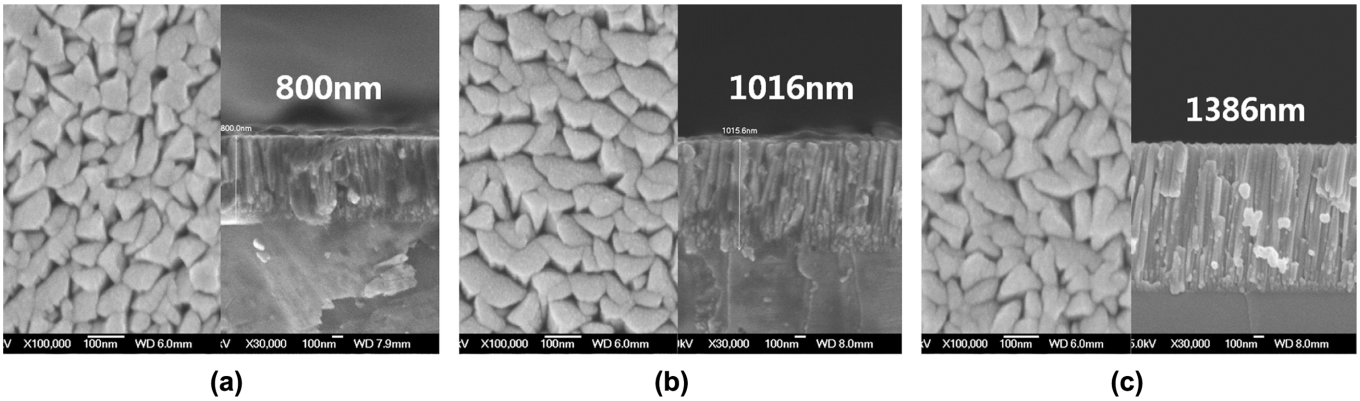


Fig. 5. SEM image of V-Cr-Y thin films according to the substrate temperature, (a) 150 °C, (b) 200 °C, (c) 250 °C; sputtering conditions: RF, 7 mTorr, 300 W, 30 min.

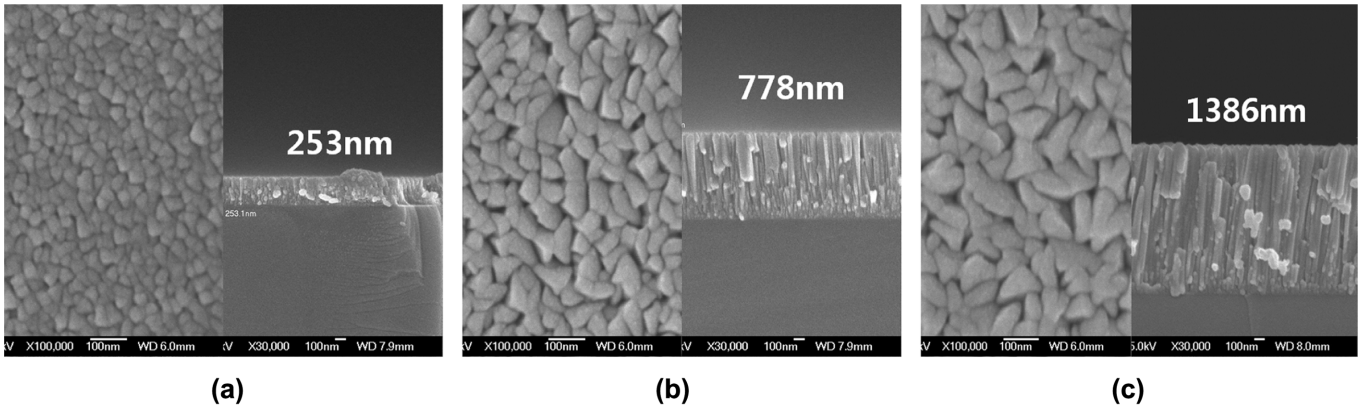


Fig. 7. SEM image of V-Cr-Y thin films according to the sputtering power, (a) 100 W, (b) 200 W, (c) 300 W; sputtering conditions: RF, 7 mTorr, 250 °C, 30 min.

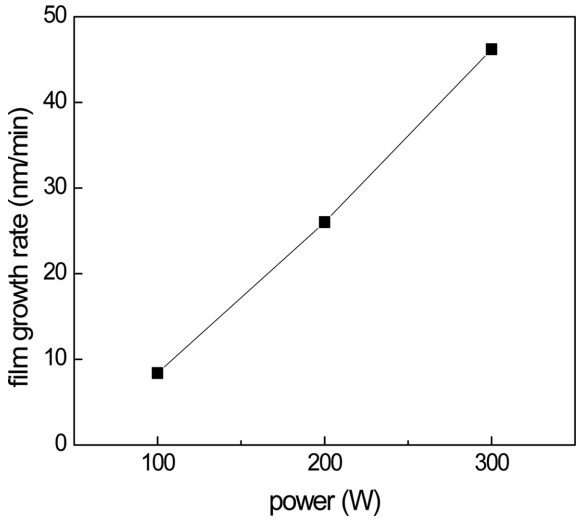


Fig. 8. Growth rate of V-Cr-Y films according to the sputtering power.

따라서 분리막으로는 DC 전원보다 RF 전원을 이용하여 스퍼터링한 박막이 더 적합함을 알 수 있다.

3-2-5. 스퍼터링 작업압력에 따른 박막의 특성 변화

고진공 상태의 챔버에 플라즈마를 형성시키기 위해 사용하는 아르곤(Ar) 가스를 질량유속 조절기를 사용하여 흘려주면 챔버 내의 작업압력을 조절할 수 있다. 일반적인 작업압력은 1 mTorr에서 10 mTorr 사이에서 주로 사용되며 본 연구에서는 7 mTorr와 2 mTorr의 압력에서 스퍼터링을 실시하여 생성된 바나듐 합금 박막의 특성을 확인하였다. Fig. 10에 나타낸 바와 같이 기판온도(300 °C)를 비롯한 다른 공정조건을 고정하고 상대적으로 낮은 2 mTorr 압력에서 성장시킨 바나듐 합금 박막은 7 mTorr 압력에서 성장시킨 박막에 비해 증착속도는 낮지만 결정의 크기는 매우 작고 치밀하며 공극이 거의 없는 것을 볼 수 있다.

작업압력이 감소함에 따라 플라즈마 방전전류가 감소하고 이로 인해 스퍼터링 되는 바나듐 합금 원자의 수와 기판에 도달하는 원자의 수가 줄어들었기 때문에 박막의 성장속도가 낮아졌다. 또한 압력이 낮아짐에 따라 스퍼터링된 바나듐 합금 원자들은 아르곤 기체와의 충돌빈도가 감소하여 평균자유행로가 증가하게 되고 이로 인해 운동에너지를 유지한 채 기판에 흡착하게 되면, 흡착원자(adatom)들은 기판표면에서 성장보다는 확산이 더욱 활발하게 일어나기 때문에 미세하고 치밀한 결정이 생성되었다.

Fig. 11은 2 mTorr의 낮은 압력하에서 기판온도를 300 °C에서 상온으로 낮추었을 때 증착시간에 따른 박막의 변화를 관찰한 것이다. Fig. 11의 (a)에 나타낸 박막 표면의 결정 크기와 형태는 동일한 압력에서 기판온도만 300 °C 였던 Fig. 10의 (b)와 큰 차이가 없으나, 단면의 결정 형태에서는 주상형 결정이 사라지고 비정질에 가까운 형

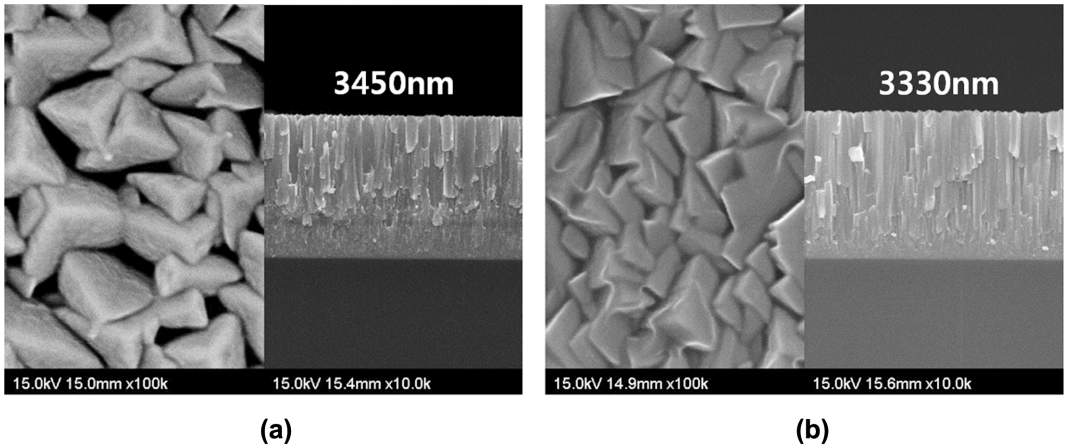


Fig. 9. SEM image of V-Cr-Y thin films according to the power type, (a) DC, (b) RF; sputtering conditions: 7 mTorr, 250 °C, 90 min, 300 W.

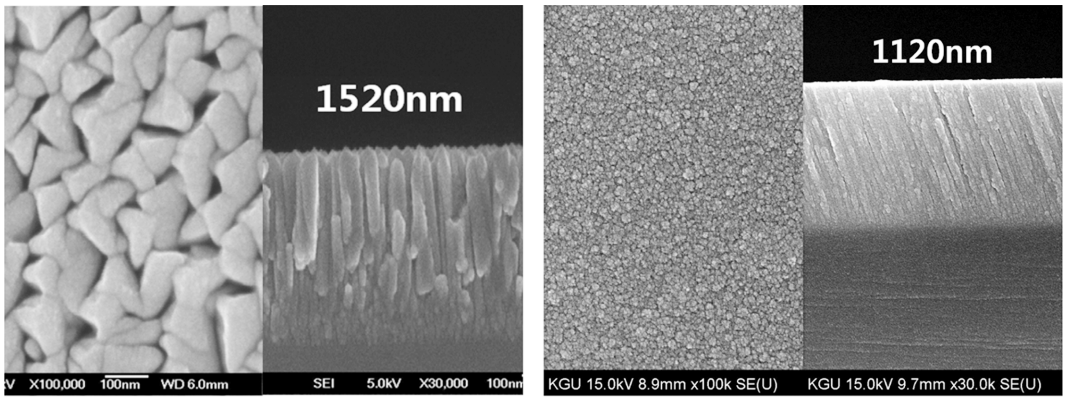


Fig. 10. SEM image of V-Cr-Y thin films according to working pressures change, (a) 7 mTorr, (b) 2 mTorr; sputtering conditions: RF, 300 °C, 30 min, 300 W.

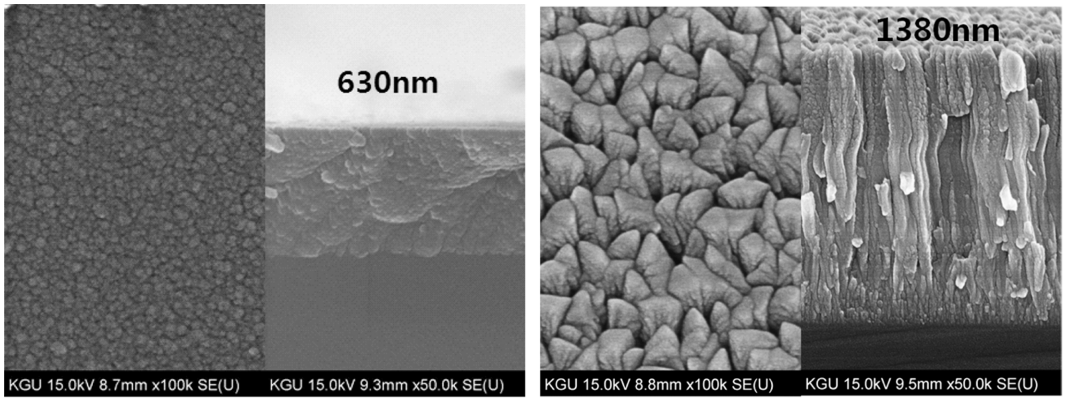


Fig. 11. SEM image of V-Cr-Y thin films according to the sputtering time under 2 mTorr, (a) 30 min, (b) 60 min; sputtering conditions: RF, room temp., 300 W.

태가 나타났다. 이는 낮은 기판 온도로 인해 스퍼터링된 바나듐 합금 원자가 기판에 흡착될 때 결정이 성장하는데 필요한 충분한 에너지를 공급하지 못했기 때문이다. 이러한 결과는 스퍼터링 온도에 따른 박막의 특성을 관찰한 Fig. 4의 결정 성장 경향과도 일치한다.

압력을 2 mTorr로 고정하고 스퍼터링 시간을 30분에서 60분으로 증착시킨 Fig. 11의 (b) 결과에서는 표면에 미세한 결정이 사라지고 비교적 크게 성장한 결정이 관찰되는데 이는 스퍼터링 시간이 증가함에 따라 결정이 크게 성장한 Fig. 3의 경향과 일치하는 결과이다. 또한 단면을 살펴보면 스퍼터링 초기인 단면의 아래쪽은 비정질 형태로 결정이 성장하다가 시간이 지나면서 단면의 위쪽은 주상형 결정이 성장되고 있음을 알 수 있다. 그러나 성장한 결정도 낮은 스퍼터링 압력과 온도로 인해 공극이 거의 없는 치밀한 조직이 형성되었으며, 따라서 분리막으로 사용하기에 적합한 박막 제조조건은 낮은 압력과 낮은 온도임을 확인 할 수 있었다.

한편 Fig. 7의 (a)와 (b)처럼 낮은 출력을 이용해 더 미세한 결정을 얻기 위하여 압력 온도와 함께 출력도 낮게 설정한 결과 막이 제대로 성장하지 못했다. 이는 플라즈마의 에너지가 너무 낮아 타겟 스퍼터링과 기판 흡착이 제대로 일어나지 못했기 때문이다. 따라서 낮은 압력과 온도 조건에서는 출력은 300 W 이상을 유지해야 함을 알 수 있었다.

3-3. 열처리 조건에 따른 박막의 특성 변화

바나듐 합금 박막을 분리막으로 사용하기 위해서는 결정사이에 존재하는 공극을 제거 해야만 한다. 이를 위하여 2 mTorr, 상온에서 60분간 성장시킨 Fig. 11의 (b)에 나타낸 박막을 이용하여 수소와 아르곤을 2:8로 혼합한 분위기에서 500 °C와 700 °C로 열처리를 하였으며 이 결과를 Fig. 12에 나타내었다.

Fig. 12의 (a)에 나타낸 500 °C에서 2시간동안 열처리 한 박막의 경우에는 박막의 두께가 거의 변하지 않았고 표면에 존재하던 공극도 대부분 제거 되었다. 단면을 살펴보면 주상형 결정 형태는 거의 그대로 유지되었고 박막의 표면만 소결(sintering) 되어 공극이 제거되었음을 알 수 있다.

Fig. 12의 (b)에 나타낸 700 °C에서 2시간동안 열처리 한 박막의 경우에는 열처리에 의해 박막의 두께가 크게 증가하였으며 주상형 결정구조가 일부 파괴되었음을 알 수 있다. 이는 열처리과정에서 박막 표면이 산화되는 것을 방지하기 위하여 흘려준 수소기체와 바나듐이 결합하여 취성(embrittlement)을 나타냄으로 인해 결정이 파괴된 것으로 판단된다[13]. 일반적으로 바나듐은 팔라듐보다 수소 투과능력이 더 좋은 물질로 알려져 있으나 수소 취성이 매우 큰 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 본 연구에서는 바나듐(V)에 크롬(Cr)과 이트륨(Y)을 섞어 수소취성이 거의 없는 박막을 제조하였으나, 이

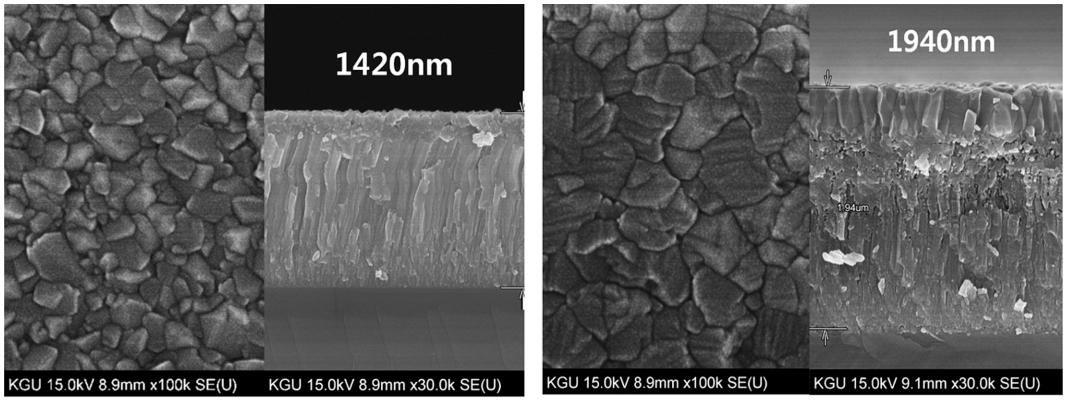


Fig. 12. SEM image of V-Cr-Y thin films according to heat treatment temperature, (a) 500 °C, (b) 700 °C; sputtering conditions: RF, room temp., 2 mTorr, 300 W, 60 min; heating conditions: Ar : H_2 = 8 : 2; gas flow rate 100 ml/min; heating for 2 hours.

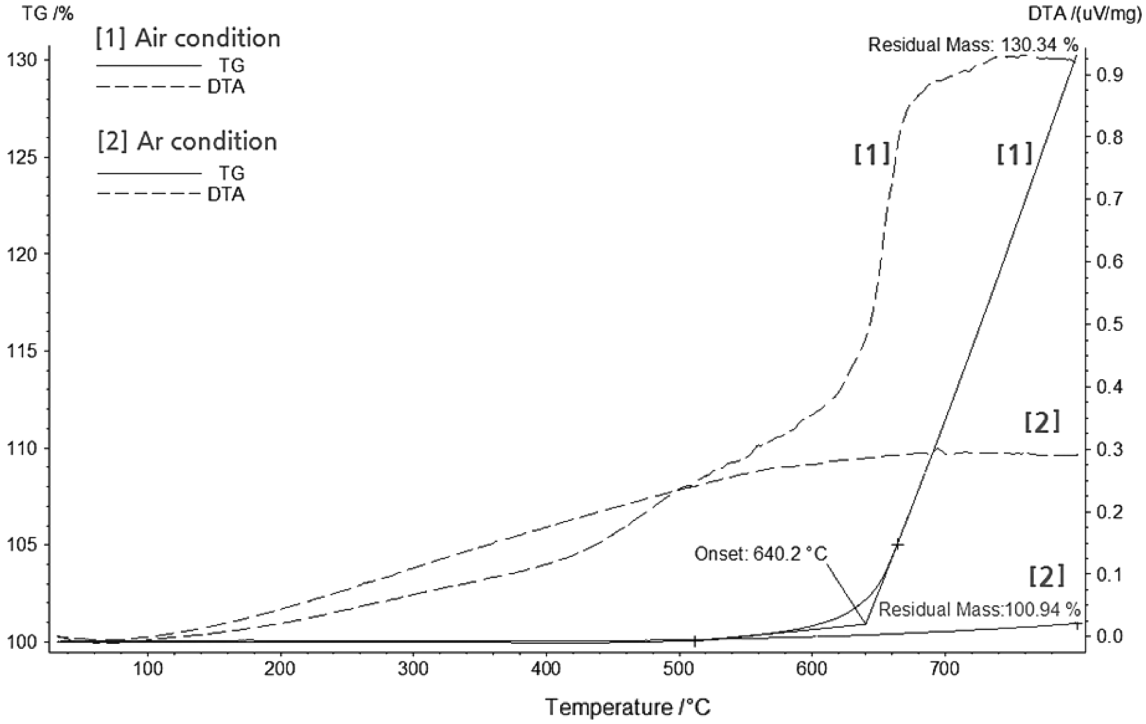


Fig. 13. TG/DTA analysis of V-Cr-Y thin films under Ar and Air atmosphere.

합금도 고온에서는 수소취성의 영향을 받는 것으로 생각 된다.

바나듐 합금 박막의 안정성을 확인하기 위하여 아르곤과 공기 분위기 하에서 상온에서 800 °C까지 TG, DTA 분석을 시행하였으며 그 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 분석결과 아르곤 분위기에서는 800 °C까지 무게증가와 발열이 거의 나타나지 않았다. 이 결과로부터 Fig. 11의 (b)와 같이 700 °C에서 부피팽창 및 결정 파괴와 같은 현상이 나타난 것은 수소 때문임을 알 수 있었다. 공기 분위기에서 분석한 경우는 약 640 °C에서 무게 증가와 발열반응이 시작되어 800 °C에 도달했을 때 약 30%의 무게증가가 일어남을 확인하였다. 이러한 무게증가와 발열반응은 바나듐 합금의 산화반응으로 인한 것으로 생각되며, 따라서 바나듐 박막은 640 °C 이하에서 시용해야 그 특성을 유지할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

다양한 조건하에서 스퍼터링 공정으로 제조한 바나듐 합금 박막은 다음과 같은 특성을 가짐을 확인하였다.

V-Cr-Y 3성분계 타겟의 조성과 생성된 박막의 조성을 비교해 보면 바나듐은 박막의 조성이 타겟 조성보다 약 1% 포인트 낮았으며, 크롬은 박막의 조성이 약 1% 포인트 높았고, 이트륨은 거의 일치하였다. 따라서 EDS 분석의 오차를 감안하면 생성된 바나듐계 합금 박막은 우리가 원하는 조성과 거의 일치하였다.

스퍼터링 시간에 비례하여 생성된 박막의 두께와 결정의 크기가 함께 증가하였으며, 스퍼터링 기판의 온도가 증가함에 따라 박막의 성장속도가 증가하였고 주상형의 결정도 더욱 뚜렷하게 나타났다.

스퍼터링 출력이 증가함에 따라 박막의 성장속도와 결정의 크기가 증가하였고 주상형 결정도 더욱 뚜렷해졌고, 결정의 크기가 증가할수록 결정사이 공극의 크기도 증가하였다. 전원은 교류 고주파(RF)을 사용한 경우가 직류(DC)를 사용한 경우에 비해 박막의 성장속도는 비슷했으나 보다 치밀하고 공극이 적은 박막이 생성되었으며, 스퍼터링 압력을 7 mTorr에서 2 mTorr로 낮춘 결과 결정의 크기가 매우 작아지고 균일해 졌으며 분리막에 적합한 기공이 거의 없는 박막이 생성되었다. 특히 2 mTorr 상온에서 30분간 스퍼터링한 경우 주상형의 결정이 거의 없는 비정질에 가까운 박막이 생성되었다.

기공이 없는 분리막을 만들기 위해 500 ºC의 수소와 아르곤 분위기에서 열처리 결과 박막의 표면이 소결되어 공극이 사라졌다. 그러나 700 ºC에서는 박막이 두꺼워 지고 결정 일부가 파괴되는 현상이 나타났는데 이는 TG/DTA 분석결과 수소에 의한 취성 때문이었다. 또한 TG/DTA 결과로부터 박막이 공기중에서 산화되지 않고 사용가능한 최고 온도는 640 ºC 임을 확인하였다.

이상의 결과로부터 RF전원을 이용하고, 압력과 온도는 가능한 낮게 유지하며, 출력은 300W 이상이고, 소결온도는 약 500 ºC일 때 기공이 없고 치밀하며 수소분리에 적합한 박막을 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

이 논문은 2013학년도 경기대학교 연구년 수혜로 연구되었음.

Reference

1. Kanniche, M., Bonnivard, R. G., Jaud, P., Marcos, J. V., Amann, J. M. and Bouallou, C., "Pre-combustion, Post-combustion and Oxycombustion in Thermal Power Plant for CO_2 Capture," *Appl Therm Eng*., **30**(1), 53-62(2010).
2. Carbo, M. C., Boon, J., Jansen, D., van Dijk, H. A. J., Dijkstra, J. W., van den Brinka, R. W. and Verkooijenb, A. H. M., "Steam Demand Reduction of Water-gas Shift Reaction in IGCC Power Plants with Pre-combustion CO_2 Capture," *Int J Greenhouse Gas Control*, **3**(6), 712-719(2009).
3. NETL, Current and Future Technologies for Gasification-Based Power Generation, DOE/NETL, 2, ES-6(2010).
4. Kim, D. W., Kim, H. G., Um, Ki. Y., Kim, S. H., Lee, I. S., Park, J. S. and Ryi, S. K., "Characteristic of Pd-Cu-Ni Alloy Hydrogen Membrane using the Cu Reflow," *Korean Chem. Eng. Res*., **44**(2), 160-165(2006).
5. Burkhanov, G. S., Gorina, N. B., Kolchugina, N. B. and Roshan, N. R., "Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures," *Platinum Metals Rev*., **55**(1), 3-12(2011).
6. Jeon, S. I. and Park, J. H., "Hydrogen Permeation Properties of Pd-coated $V_{89.8}Cr_{10}Y_{0.2}$ Alloy Membrane Using WGS Reaction Gases," *Hydrogen Energy*, **38**, 6085-6091(2013).
7. Fort, D., Farr, J. P. G. and Harris, I. R., "A Comparison of Palladium-silver and Palladium-yttrium Alloys as Hydrogen Separation Membranes," *Journal of the Less Common Metals*, **39**(2), 293-308(1975).
8. Symons, D. M., "Hydrogen Embrittlement of Ni-Cr-Fe Alloys," *Metall Mater Trans A*, **28**(3), 655-663(1997).
9. Swansiger, W. A., Swisher, J. H., Darginis, J. P. and Schoenfelder, C. W., "Hydrogen Permeation in Palladium-chromium Alloys," *J Phys Chem*., **80**(3), 308-312(1976).
10. Lee, S. W., Park, J. S., Lee, C. B., Lee, D. W., Kim, H., Ra, H. W., Kim, S. H. and Ryi, S. K., "H_2 Recovery and CO_2 Capture After Water-gas Shift Reactor Using Synthesis Gas from Coal Gasification," *Energy*, **66**(C), 635-642(2014).
11. Kong, S. M., Xiao, Y., Kim, E. H. and Chung, C. W., "Characteristics of Mo Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering," *Korean Chem. Eng. Res*., **49**(2), 195-199(2011).
12. Lee, D. Y. and Chung, C. W., "Effect of Deposition Parameters on the Properties of TiN Thin Films Deposited by rf Magnetron Sputtering," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(4), 676-680(2008).
13. Hughes, R., "Composite Palladium Membranes for Catalytic Membrane Reactors," *Membr. Technol*., **2001**(131), 9-13(2001).