

## Fabrication of porous nickel membrane for high precision gas filter

Hanbok Song, Jae-Kyo Yang, Ki-Hun Seong\*, Dong-Moon Seo\*, Du-Hong Kang\* and Yong-Ho Choa<sup>†</sup>

Department of Fine Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

\*ASFLOW Co. LTD, 713-5, Moonhak-Ri, Jungnam-Myun, Hwasung 445-961, Korea

(Received August 20, 2007)

(Accepted September 1, 2007)

**Abstract** Porous nickel membrane for high precision gas filter was prepared by *in-situ* reduced/sintered process of NiO with an addition of polymer (PMMA; polymethyl methacrylate). It showed that the porosity of Ni membrane was approximately 52 %. It is similar to metal membrane which prepared using metal fiber as raw materials. The average pore diameter and porosity of Ni membrane increased as content of added polymer and decreased as elevating reduced/sintered temperature from 800°C to 1000°C. Increase of porosity at 800°C was associated with surface diffusion mechanism that leads to initial sintering, while decrease of porosity at 1000°C was associated with lattice diffusion and grain boundary diffusion.

**Key words** Gas filter, Nickel, Metal membrane, Porosity, Mercury porosimetry

## 극정정 가스필터용 다공성 니켈 멤브레인의 제조

송한복, 양재교, 성기훈\*, 서동문\*, 강두홍\*, 좌용호<sup>†</sup>

한양대학교 화학공학과, 안산, 426-791

\*(주) 아스플로, 화성, 445-961

(2007년 8월 20일 접수)

(2007년 9월 1일 심사완료)

**초 록** 극정정 가스필터용 다공성 멤브레인을 제조하기 위해 금속산화물 분말의 *in-situ* 환원/소결 공정을 이용하였다. 또한 기공도의 향상을 위해 solid pore forming agent로써 구형의 폴리머 입자를 첨가하여 금속 섬유를 사용한 멤브레인과 비슷한 52%의 기공도를 가지는 니켈 멤브레인을 제조하였다. 제조된 니켈 멤브레인은 폴리머의 첨가에 따라 평균기공크기와 기공도가 증가하였다. 한편 환원/소결 온도가 800°C에서 1000°C로 상승함에 따라 평균기공크기와 기공도는 감소하였다. 이는 환원/소결 온도가 상승함에 따라 격자확산 및 입계확산이 진행되어 멤브레인의 수축률 증가를 일으켰기 때문이다.

### 1. 서 론

일반적으로 반도체 웨이퍼 제조를 위해 사용되는 공정 가스는 HCl, BCl<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub> 등 대부분 독성이 강하여 반응 챔버와 가스배관을 부식시키는 가스이다. 또한 공정가스에 의해 부식된 불순물 입자들이 반응챔버 오염 및 웨이퍼 손상을 초래하여 반응챔버의 노화발생 및 웨이퍼의 수율이 저하된다. 그러므로 반도체 제조설비로 연결되는 가스관의 일정 지점에 불순물 입자제어용 가스필터를 도입하는 것은 매우 중요하다. 또한 정밀입자제어용 고내식성 가스필터는 제조공정에 사용되는 초고순도 가스 및

화학약품의 극정정성을 유지하여 제조공정의 안정성을 높여준다. 극정정/고내식성 가스필터는 현재 반도체 생산 공정뿐만 아니라 디스플레이, 정밀화학, 바이오, 원자력, 항공우주 등의 분야에서 모두 필요로 하는 핵심부품으로서, 산업 고도화에 따라 관련 부품과 소재의 필요성이 커지는 현재 상황에서 매우 중요한 요소기술로 고정밀 부품산업의 핵심기술이다[1, 2].

가스필터는 가스를 투과하고 불순물 입자를 거르는 다공성 멤브레인(membrane)과 이를 지지하고 가스관과 연결을 이루는 하우징(housing)으로 이루어져있다. 가스필터에서 가장 핵심이 되는 부분은 기체가 직접적으로 통과하는 멤브레인이며 최근 주목을 받고 있는 소재는 제조가 용이하며 높은 유체 투과도와 일정한 기공의 분포를 가지고, 기공 표면이 매끄러워 더 높은 세척 용이성을 나타내는 금속 멤브레인이다. 또한 금속 멤브레인은

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-31-407-9067

Fax: +82-31-418-6490

E-mail: choal5@hanyang.ac.kr

세라믹이나 폴리머 멤브레인에 비해 높은 인장특성으로 파손의 위험이 없는 가스필터를 제조할 수 있다는 장점이 있다. 특히 니켈의 경우는 내식성과 소결특성이 좋아 멤브레인 제조에 적합하다[3]. 하지만 보통 금속 멤브레인의 경우 폴리머 멤브레인에 비해 기공 크기가 크고 균일하지 않으므로, 금속을 와이어 형태로 제조한 후 성형, 소결하는 방법이나 폴리머 용액 상에 분산 시켜 슬러리로 제조한 후 소결하는 방법들을 사용해 왔다[4, 5]. 이러한 방법들을 사용한 필터의 경우 높은 기공도를 가지고 있어 높은 통기성을 보이거나, 제조 공정이 복잡하여 제조 단가가 높으며, 기공의 크기와 분포 제어의 어려움으로 인해 불순물입자 제어가 효율적이지 못하다는 단점을 가지고 있다[6, 7].

한편, 금속분말을 이용한 필터 멤브레인의 경우 금속 섬유에 비해 단가가 저렴하고 다양한 형상으로 성형이 가능하며 좋은 기계적 강도를 보임에도 불구하고 30% 정도의 낮은 기공도가 문제점으로 지적되고 있다[5]. 일반적으로 낮은 기공도를 향상시키기 위해 pore forming agent를 첨가하나[4] 금속분말과 agent와의 밀도차이에 의해 상호간의 혼합과 분산이 용이하지 않다.

본 연구에서는 solid pore forming agent로 구형의 폴리머(Polymethyl methacrylate; PMMA) 분말을 사용하여 기공의 크기와 분포를 제어하는 것 외에 금속(Ni) 분말이 아닌 금속산화물(NiO) 분말을 출발물질로 사용함으로써 상대적으로 작은 밀도 차이에 의해 agent와의 혼합과 분산이 잘 이루어지도록 하였다. 한편, NiO/PMMA 혼합분말의 *in-situ*한 환원/소결 공정의 도입으로 멤브레인의 제조공정이 매우 간단하며, 폴리머의 열분해에 의한 기공의 발생 외에도 NiO에서 Ni로의 환원과정에 의해서도 기공이 발생되어 멤브레인의 기공도를 향상시킬 것으로 기대된다. 최종적으로 제조된 니켈 멤브레인의 미세구조와 기공의 형상, 분포의 관찰을 통해 폴리머의 첨가와 *in-situ*한 환원/소결 공정이 멤브레인의 기공도에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

## 2. 실험 방법

출발 원료 물질은 상용 니켈산화물 분말(NiO, 99.9%, 7  $\mu\text{m}$ , 1차 입자~500 nm, Kojundo Chemical Lab Co. Ltd, Japan)을 사용하였으며, solid pore forming agent로써 첨가된 고분자는 polymethyl methacrylate(PMMA, 5  $\mu\text{m}$ , 금호석유화학) 분말을 사용하였다. 마이크로 크기의 pore forming agent와 금속산화물 분말을 사용한 것은 최종 생성된 니켈 멤브레인이 수  $\mu\text{m}$  크기의 기공을 갖고 이로 인해 낮은 차압을 나타내게 하기 위함이다. Pore forming agent의 함량에 따른 니켈 멤브레인의 기

공도 및 미세구조의 변화를 관찰하기 위해 각각 30%, 50%, 60%, 70%의 부피비로 PMMA를 첨가하여 혼합 분말을 제조하였다. 혼합된 분말은 auto press(Carver, USA)를 이용하여 200 MPa의 일축압력을 가하여 직경 10 mm 크기의 디스크 타입으로 성형하였다. PMMA의 열분해 거동을 관찰하기 위해 Thermo Gravimeter (TG, TGA-50H)를 이용하였다. 이때 승온온도는 10°C/min이었으며, 20 sccm의 고순도 질소가스를 흘려주었다. 성형된 디스크들은 1000 sccm의 고순도 수소가스를 흘려주며 각각 800°C와 1000°C에서 탈지, 환원 및 소결 반응을 *in-situ*하게 1시간 동안 진행하였다. 최종적으로 환원/소결된 니켈 멤브레인은 X-ray Diffraction (XRD, CuK $\alpha$ , Rigaku, Japan)를 이용하여 결정구조와 조성을 확인하였고, Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM, 200 kV, Hitachi, Japan)를 이용하여 미세구조와 기공의 형상을 관찰하였으며, Mercury Porosimetry (Autopore IV, Micromeritics, USA)를 이용하여 기공의 평균크기, 분포 및 기공도를 분석하였다. 이때 접촉각(contact angle)과 표면장력(surface tension)은 각각 130°와 485 mN/m이었다. Mercury porosimetry를 이용하여 측정된 기공도와 니켈 멤브레인의 겉보기 밀도와 이론 밀도의 차이를 이용하여 계산된 겉보기 기공도(apparent porosity)와의 비교를 통해 시편에 잔존하는 폐기공의 양을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 원료분말인 NiO와 PMMA의 FE-SEM 이미지이다. NiO는 약 500 nm 크기의 입자들이 응집하여 구형의 2차 입자(평균입경 7  $\mu\text{m}$ )를 형성하고 있으며, 요철 표면을 보이고 있다. PMMA 분말은 평균 5  $\mu\text{m}$  내외의 구형임을 확인할 수 있었다.

Solid pore forming agent인 PMMA의 열분해 거동을 살펴보기 위해 실시한 열중량 분석 결과는 Fig. 2와 같다. 그래프에서 보여지는 바와 같이 PMMA의 질량 감소는 급격히 발생하였으며, 280°C에서 시작되어 400°C에서 완전히 분해되었다. 이러한 PMMA의 열분해 거동과 잘 알려진 니켈산화물의 환원 거동 및 neck growth를 통한 pore의 형성 및 일정 강도 유지를 위한 소결온도의 적정성을 고려하여 본 연구에서는 800°C 이상에서 *in-situ*한 환원/소결 반응을 실행하였다.

Fig. 3은 원료물질인 PMMA/NiO 혼합체와 *in-situ*한 환원/소결 반응 후의 니켈 멤브레인의 X선 회절 측정 결과이다. Fig. 3a)의 회절 피크들은 모두 NiO로써 폴리머인 PMMA의 회절 피크는 관찰되지 않았다. b)와 c)는 800°C 이상의 온도에서 NiO가 Ni로 완벽히 환원되었음

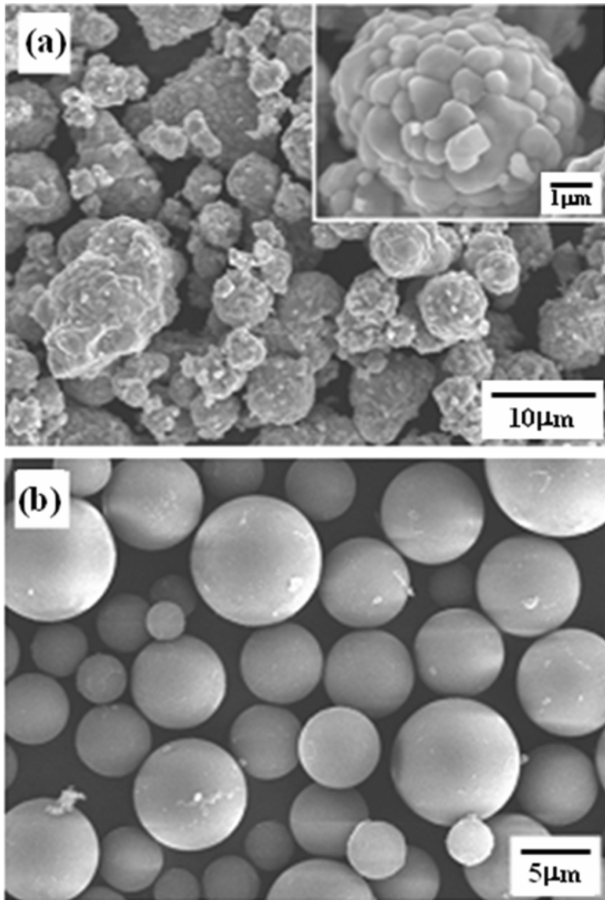


Fig. 1. FE-SEM images of a) NiO powder and b) PMMA powder.

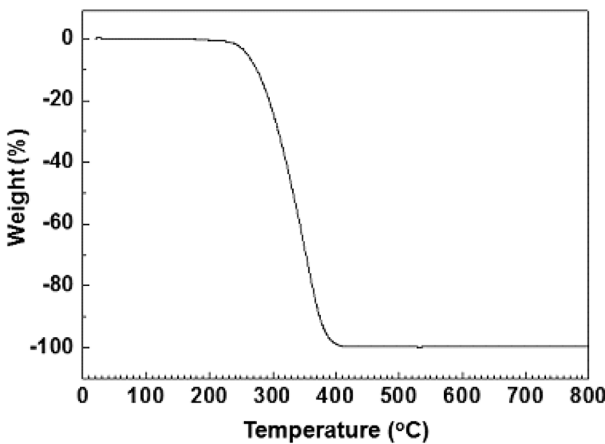


Fig. 2. The thermal decomposition behavior of NiO/PMMA powder analyzed by the thermo gravimeter in N<sub>2</sub> atmosphere.

을 나타내며, *in-situ* 환원/소결 반응 중 PMMA와 Ni (혹은 NiO) 사이의 어떠한 반응물의 형성 없이 폴리머의 탈지 반응과 환원 반응이 끝까지 진행되었음을 알 수 있었다.

Fig. 4와 5는 각각 1000°C와 800°C에서 *in-situ*하게

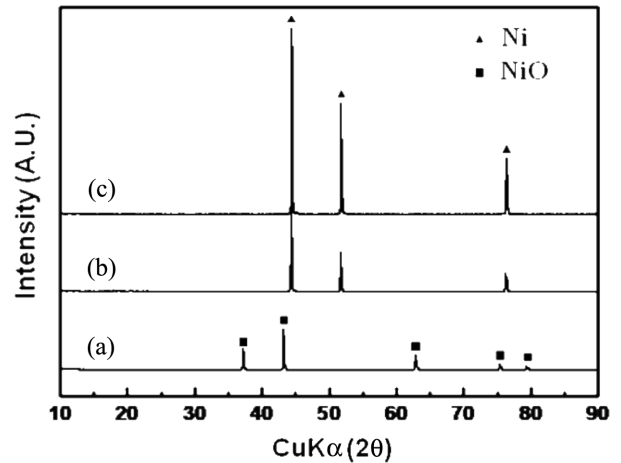


Fig. 3. XRD profiles of the samples; (a) NiO/PMMA mixture, (b) after *in-situ* reduced/sintered at 800°C and (c) at 1000°C.

환원/소결된 멤브레인의 표면과 파단면의 FE-SEM 사진이다. 제조된 모든 멤브레인들은 폴리머의 양에 관계없이 니켈 입자들 사이에 necking이 잘 형성되었으며, 매우 porous한 구조를 보이고 있다. 800°C에서 제조된 멤브레인이 입자 사이의 표면에서의 neck의 형성만이 관찰된 데 반해 1000°C에서 제조된 멤브레인은 입자 사이의 neck growth가 확연히 드러나며 치밀화(densification) 역시 상당히 진행되었음이 관찰되었다. 관찰된 대부분의 기공은 개기공(open pore)으로 보이나, 파단된 결정립 내부에 존재하는 폐기공(close pore)이 일부 관찰되었다. 본 실험에 사용된 NiO 분말은 앞서 언급했듯이 500 nm 크기의 1차 입자가 응집한 7 µm 크기의 2차 입자이다. 그리하여 소결 반응시 2차 입자 사이의 necking 뿐만 아니라 1차 입자들 사이에서도 necking과 확산이 진행된다. 이때 응집된 1차 입자의 사이의 빈 공간과 환원 분위기의 소결 반응 진행 중 발생한 빈 공간 중 일부가 폐기공을 형성한 것으로 보여진다. 이는 뒤에서 언급할 mercury porosimetry를 이용하여 측정된 기공도와 비교를 통해 확인하였다. 또한 관찰된 표면과 단면의 미세구조를 통해 대부분 한쪽 표면에서 반대쪽 표면까지 열려 있는 penetrated pore를 형성하고 있음을 확인하였다. 이러한 미세구조는 필터용 멤브레인에게 매우 중요한 특성인 통기도와 기체의 유압에 긍정적인 영향을 부여한다.

Fig. 6은 mercury porosimetry에 의해 측정된 기공크기 분포(pore size distribution)로써 주로 2~4 µm 크기의 기공으로 니켈 멤브레인이 구성되어 있음을 알 수 있었다. 또한 PMMA의 양이 증가할수록 좀 더 큰 기공이 증가하였으며, 이러한 현상은 Table 1의 평균기공크기(average pore diameter)에서도 확인되었다. 니켈 멤브레인의 평균기공크기는 PMMA의 양이 증가할수록 증가한 반면, 800°C에서 1000°C로 환원/소결 온도가 증가할수

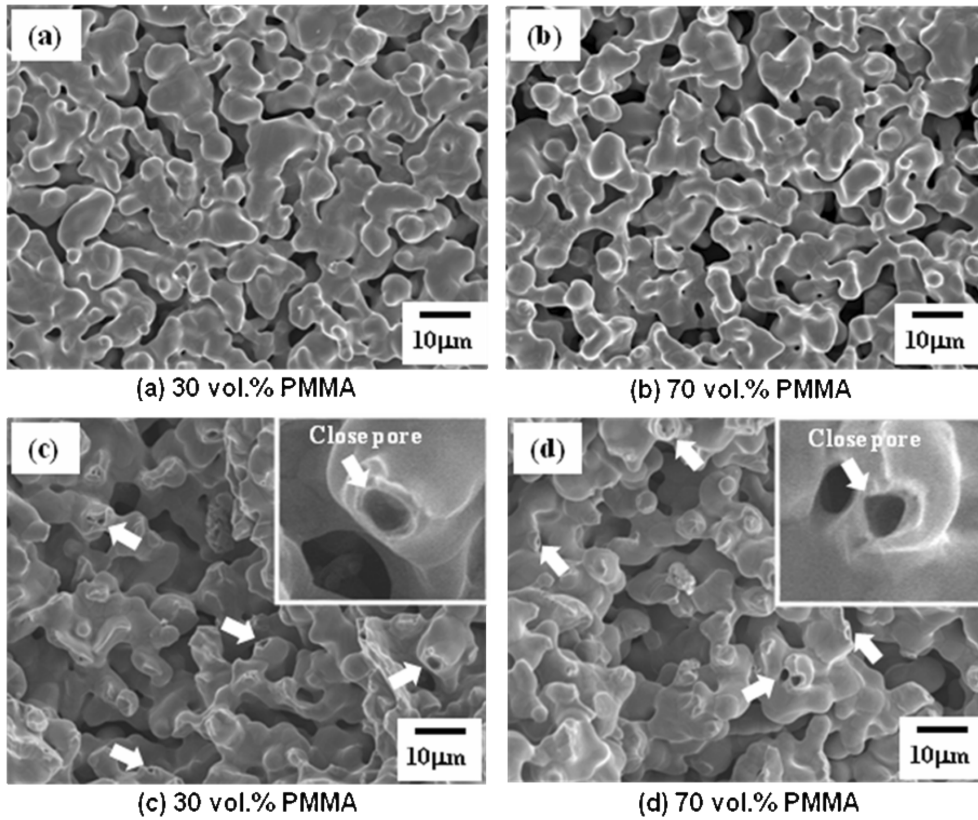


Fig. 4. FE-SEM images of Ni membranes prepared at 1000°C; (a), (b) surface and (c), (d) cross section.

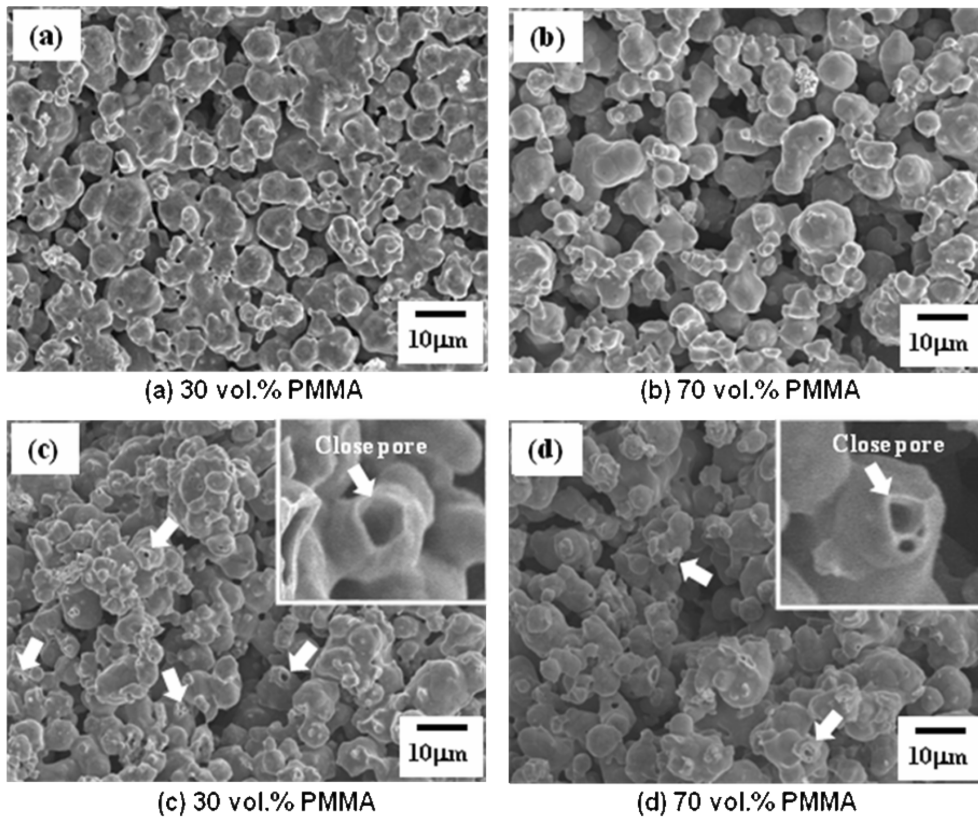


Fig. 5. FE-SEM images of Ni membranes prepared at 800°C; (a), (b) surface and (c), (d) cross section.

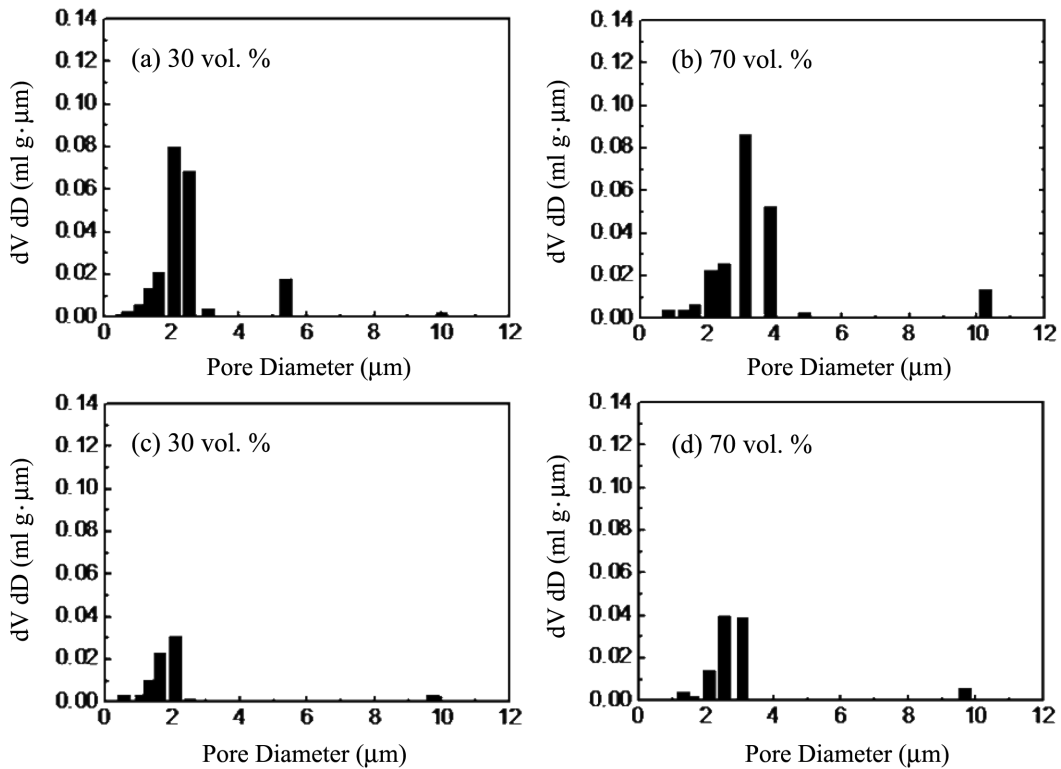


Fig. 6. Pore diameter distributions of prepared at different temperature; (a), (b) 800°C and (c), (d) 1000°C.

Table 1  
The shrinkage rate and average pore diameter of Ni membrane after reduced/sintered at different temperature

Temp (°C)	PMMA : NiO	Shrinkage rate (%)	Average pore diameter (µm)
800	30 : 70	47.8	1.92
	50 : 50	57.6	2.34
	60 : 40	62.3	2.56
	70 : 30	66.7	4.14
1000	30 : 70	62.6	1.69
	50 : 50	70.3	2.12
	60 : 40	72.5	2.30
	70 : 30	78.4	2.55

록 평균기공크기는 감소하였다.

Fig. 7은 겉보기 밀도와 이론 밀도와의 차이를 이용하여 계산한 멤브레인의 겉보기 기공도(Pa)와 mercury porosimetry를 이용하여 측정한 기공도(Pm)를 비교한 것이다. 측정법에 따라 같은 멤브레인임에도 불구하고 5%~9%까지 기공도의 차이가 나타났다. 이는 겉보기 기공도가 개기공과 폐기공을 모두 측정하는 반면 mercury porosimetry는 개기공만을 측정하기 때문에 발생한 차이로써 5%~9%의 기공도 차이는 폐기공의 양이라고 생각할 수 있다. 이러한 결과는 앞서 관찰된 FE-SEM 결과와 잘 일치하고 있다. Mercury porosimetry 측정

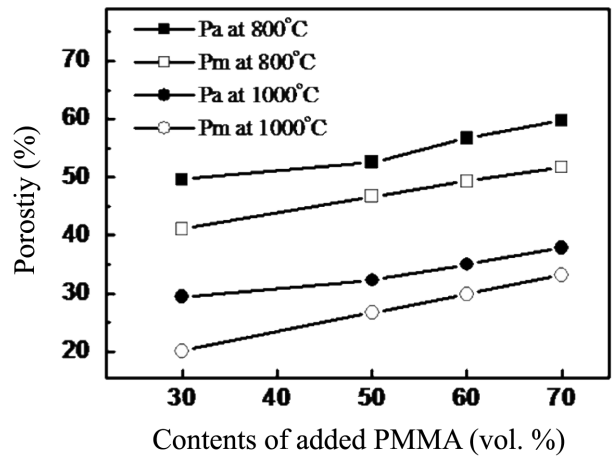


Fig. 7. Dependence of porosity for amount of PMMA and reduced/sintered temperature; Pa (apparent porosity) and Pm (measured porosity by mercury porosimetry).

결과, 800°C에서 환원/소결된 멤브레인은 30 vol%의 PMMA가 첨가되었을 경우 41%의 기공도를 가지며 70 vol%의 경우 52%의 기공도를 나타내었다. 1000°C에서 환원/소결된 멤브레인은 30 vol%의 PMMA가 첨가되었을 경우 20%의 기공도를 가지며 70 vol%의 경우 33%의 기공도를 나타내었다. 이와 같이 solid pore forming agent인 PMMA의 양이 증가함에 따라 기공도가 증가하는 것은 Fig. 8로 설명할 수 있다. 초기 혼합된 NiO/

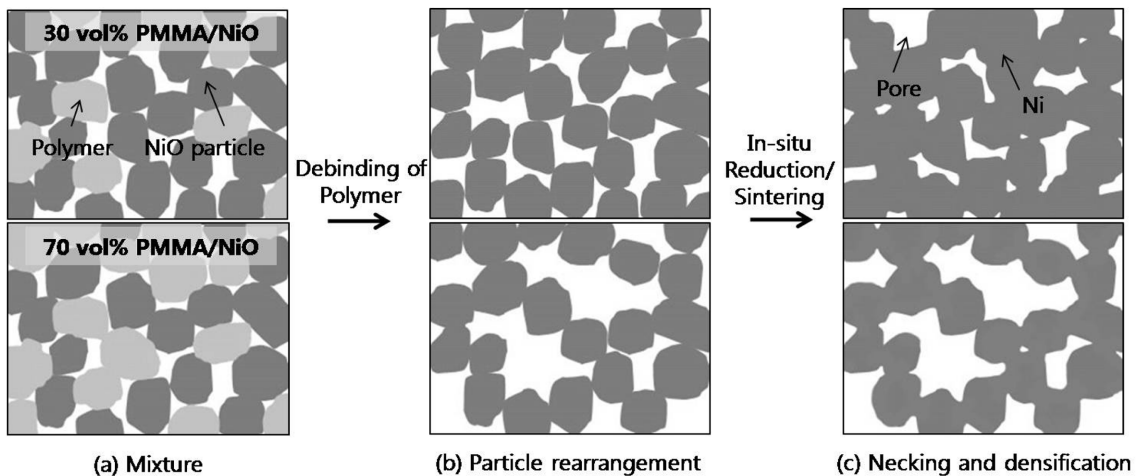


Fig. 8. Effect of added PMMA contents on particle rearrangement, porosity and densification.

PMMA 분말은 Fig. 8(a) 단계이며, 이후 400°C에서의 열분해에 의해 PMMA는 완전히 분해되며 입자재배열 단계를 거치게 된다(Fig. 8(b)). 이때 30 vol%에 비해 70 vol%의 PMMA를 첨가한 멤브레인은 입자재배열이 덜 이루어지게 되고 *in-situ*한 환원/소결 반응시 70 vol%의 PMMA가 첨가되었던 멤브레인의 입자 사이(NiO-NiO 혹은 Ni-Ni)의 접촉면적이 상대적으로 낮아 확산진행이 되지 않기 때문에 치밀화가 덜 이루어진 것으로 사료된다(Fig. 8(c)). 그 결과, 30 vol%에서 70 vol%로 PMMA의 양이 증가함에 따라 11%~13%의 기공도가 증가함을 확인 할 수 있었다. 앞서 언급한 PMMA 양에 따른 평균기공크기의 증가도 입자 재배열의 관점에서 이해될 수 있었다.

한편, 동일한 PMMA를 첨가하였음에도 불구하고 환원/소결 온도의 차이에 의해서 최대 21%의 기공도 차이가 발생하였다. 이는 800°C와 1000°C에서 준비된 멤브레인들 사이의 미세구조 차이를 통해 설명할 수 있다. 800°C에서 소결된 멤브레인의 입계는 소결의 초기단계인 표면 확산(surface diffusion)이 지배적인데 반해 1000°C에서 소결된 멤브레인은 입자간 중심의 길이가 줄어드는 격자 확산(lattice diffusion) 및 입계 확산(grain boundary diffusion)이 더하여 진 것으로 보여진다. 이러한 현상은 Table 1의 멤브레인 수축률(shrinkage rate) 값을 통해 설명될 수 있다. 800°C에서 제조된 멤브레인이 성형체의 크기에 비해 47.8~66.7%의 수축률을 보인데 반해 1000°C에서 제조된 멤브레인은 62.6~78.4%의 수축률을 나타내었다. 멤브레인의 미세구조, 기공도와 수축률을 종합적으로 고려했을 때 환원/소결 온도의 증가에 따라 격자 확산 및 입계 확산까지 일어나게 되어 멤브레인 전체의 기공도를 저하 시키는 것으로 보인다. 그 결과, 같은 부피비의 PMMA가 첨가 되었음에도 두 멤브레인 사이의 기공도는 확연히 구분된다. 이와 같은 결

과는 solid pore forming agent인 PMMA의 양 뿐만 아니라 소결 조건이 다공성 필터 멤브레인의 기공도에 증대한 영향을 미친다는 사실을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 solid pore forming agent인 PMMA의 양과 *in-situ*한 환원/소결 공정을 통해 금속 섬유를 이용하여 제조한 멤브레인과 비슷한 기공도(52%)를 가지는 다공성 니켈 멤브레인을 성공적으로 제조하였다.

제조된 니켈 멤브레인은 PMMA의 양에 따라 평균 기공크기와 기공도가 증가하였으며, 이는 PMMA의 증가에 따라 입자 재배열이 억제되었기 때문이다. 또한 환원/소결 온도에 따라 최대 21%의 기공도 차이가 발생하였다. 이러한 현상은 소결 단계에 따른 미세구조의 차이로써 800°C에서 환원/소결된 멤브레인의 경우 표면 확산이 지배적인 반면 1000°C에서 환원/소결된 멤브레인은 격자 확산 및 입계 확산까지 진행되었기 때문이다.

최종적으로 본 연구에서 제조된 다공성 니켈 멤브레인은 연구 초기 단계이긴 하나 가스 필터에 적합한 penetrated pore의 미세구조와 높은 기공도를 나타내었으며, 금속 산화물 분말을 이용한 고강도 고내식성 가스필터용 다공성 금속 멤브레인의 가능성을 확인시켜 주었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 차세대 신기술 개발사업의 일환인 고기능성 나노분말소재 핵심기술 사업의 지원에 의하여 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] R.S. Barhate and S. Ramakrishna, "Nanofibrous filtering media: Filtration problems and solutions from tiny materials", *Journal of Membrane Science* 296 (2007) 1.
- [ 2 ] S. Marre, J. Palmeri, A. Larbot and M. Bertrand, "Modeling of submicrometer aerosol penetration through sintered granular membrane filters", *Journal of Colloid and Interface Science* 274 (2004) 167.
- [ 3 ] "ASM specialty handbook: Nickel, cobalt, and their alloys", 1<sup>st</sup> ed., ASM International (2000).
- [ 4 ] K. Ishizki, S. Komarneni and M. Nanko, "Porous Materials: Process technology and applications", 1<sup>st</sup> ed., Kluwer Academic Publishers (1998).
- [ 5 ] Y.-D. Han and I.-H. Song, "Development of metal fiber filter for filtration", *Bulletin of the Korean Institute of Metal and Materials* 10 (1997) 737.
- [ 6 ] T.D. Brock, "Membrane filtration: A user's guide and reference manual", 1<sup>st</sup> ed., Springer-Verlag (1983).
- [ 7 ] S.-K. Ryi, J.-S. Park, S.-J. Park, D.-G. Lee and S.-H. Kim, "Fabrication of nickel filter made by uniaxial pressing process for gas purification: Fabrication pressure effect", *Journal of Membrane Science* 299 (2007) 174.