

## ZrVFe 다공체 표면오염층의 UVO<sub>3</sub> 크리닝 공정

김광배<sup>1</sup>, 김호준<sup>1</sup>, 진새라<sup>2</sup>, 임예솔<sup>2</sup>, 이현준<sup>2</sup>, 김성훈<sup>2</sup>, 노윤영<sup>2\*</sup>, 송오성<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>서울시립대학교 신소재공학과, <sup>2</sup>원익홀딩스

### Cleaning of surface contamination layer of porous ZrVFe with UVO<sub>3</sub> process

Kwangbae Kim<sup>1</sup>, Hojun Kim<sup>1</sup>, Saera Jin<sup>2</sup>, Yesol Lim<sup>2</sup>,  
Hyunjun Lee<sup>2</sup>, Seonghoon Kim<sup>2</sup>, Yunyoung Noh<sup>2\*</sup>, Ohsung Song<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul

<sup>2</sup>WONIK HOLDINGS CO., LTD.

**요약** 고순도 H<sub>2</sub> 정제용 ZrVFe 합금을 대기 중에 상온으로 보관시 발생하는 표면부의 오염을 제거하기 위한 전처리 공정으로, UVO<sub>3</sub> 크리닝 공정을 제안하였다. 보관 60일까지 시간에 따른 표면부 오염에 의한 물성 변화를 optical microscopy, micro-Raman, XRD 방법으로 확인하고, UVO<sub>3</sub> 크리닝 공정 전후 물성을 비교하였다. 상온 보관 시간에 따라 준비된 시료와 이들을 UVO<sub>3</sub> 공정으로 처리한 뒤 표면부에 VO<sub>x</sub>, FeVO<sub>x</sub>와 같은 Oxide계 오염물의 형성과 카본계 물질의 흡착 오염 정도에 따른 물성 변화는 광학현미경 이미지와 XRD로 확인할 수는 없었지만, micro-Raman 분석으로 오염물의 존재와 제거 여부에 대해 명확히 확인할 수 있었다. 이는 ZrVFe 합금 게터가 상온 대기 중에서 보관시간에 따라 나노급 두께의 VO<sub>x</sub>, FeVO<sub>x</sub>와 같은 금속 산화물을 형성하며, 이렇게 생성된 Oxide계 오염물은 UVO<sub>3</sub>를 통해 비교적 간단히 제거할 수 있음을 의미하였다. 따라서 UVO<sub>3</sub> 크리닝 공정으로 ZrVFe 합금의 표면부 오염층을 효과적으로 제거할 수 있으며, 오염물이 제거된 ZrVFe 합금은 향상된 고순도 H<sub>2</sub> 가스 정제 기능을 가질 수 있었다.

**Abstract** The UVO<sub>3</sub> cleaning process was suggested as a pretreatment process to remove surface contamination that occurs when the high-purity H<sub>2</sub> refining ZrVFe alloys are stored at room temperature. The change in physical properties due to surface contamination for a storage time of up to 60 days was confirmed by optical microscopy, micro-Raman, and XRD methods. Also, the physical properties before and after the UVO<sub>3</sub> cleaning process were compared. The samples were prepared according to the storage time at room temperature, and the UVO<sub>3</sub> cleaning was performed on them. For the studied samples, both the optical microscopy images and XRD could not confirm the formation of oxide-based contaminants such as VO<sub>x</sub>, and FeVO<sub>x</sub> on the surface and the change in physical properties according to the degree of adsorption contamination of carbon-based materials. However, it was possible to confirm the presence and removal of contaminants by micro-Raman analysis. This confirmation means that the ZrVFe-alloys form nano-thick metal oxides such as VO<sub>x</sub>, and FeVO<sub>x</sub> according to the storage time at room temperature, and the oxide-based contaminants can be removed easily through UVO<sub>3</sub> cleaning. Therefore, the UVO<sub>3</sub> cleaning process can effectively remove the contamination layer on the surface of the ZrVFe-alloy, and the ZrVFe-alloys from which the contamination has been removed have an improved high-purity H<sub>2</sub> gas purifying function.

**Keywords** : Gas Purification, Micro-Raman, Surface Contamination, UVO<sub>3</sub> Cleaning, ZrVFe Alloy

\*Corresponding Author : Yunyoung Noh(Wonik Holdings)

email: yynoh@wonik.com

Received August 20, 2021

Accepted January 7, 2022

Revised October 6, 2021

Published January 31, 2022

## 1. 서론

Zr계 합금은 최근 반도체 산업 분야와 일반 산업용 초고순도 가스 정제 분야에서 크게 수요가 증가하고 있다. 반도체 산업 및 일반 산업에서는 공정 시 사용하는 초고순도 수소 가스를 제작하기 위해서 불순물을 제거하기 위해 사용된다[1]. 이중 반도체 공정 분야에서는 5N급 불활성 수소가스의 수요가 크기 때문에 목적하는 정제 가스의 순도 요구에 따라 게터 성능이 최적화된 다양한 Zr계 합금을 사용한다.

게터란 화학적으로 활성화된 금속 물질의 고유한 특성에 의해 특정 기체가 게터 금속과 화학 흡착하여 진공 환경 또는 고순도 기체를 만들 수 있는 물질이며, 물리화학적 특성에 따라 증발형 게터(evaporable getter)와 비증발형 게터(non-evaporable getter)로 분류 된다. 증발형 게터는 고온의 활성화 단계에서 게터의 금속 물질 자체가 증발 및 확산되어 기체와 흡착하는 게터로 증발이 쉬운 마그네슘, 바륨 등이 포함된 합금을 사용하며, 음극선관(cathode ray tube) 또는 램프 내부의 진공 조성 물질로 이용된다. 증발형 게터를 사용하는 경우 게터 물질 자체가 증발되어 결국 소자를 오염시킬 수 있으므로 최근 사용이 줄고 있는 추세이다[2].

비증발형 게터는 벌크형태의 활성이 큰 Zr을 포함한 반응성 금속합금체를 사용하여 제작하며, 300~400°C 정도의 적절한 구동 온도에서 표면부의 오염층을 활성화 공정을 거쳐 제거하고 목적 가스 내의 불순물을 선택적으로 제거할 수 있어서 반도체 산업 위주의 초고순도 가스 정제 분야에 주로 활용되고 있다[3]. 예를 들어, 일반 산업용 초고순도인 5N급 수소가스 정제용 비증발형 게터의 제조는 주로 Zr, Fe, V, Ti, Mn, Al, Zn 등의 금속을 조합하여 특정 조성의 주피를 형성하고, 주피를 수소화-탈수소법으로 분말화하여 펠렛(pellet) 형태로 성형하여 활용한다[4]. 이때 게터 효율을 증가시키기 위해 열린 기공으로 제작한다.

수소 가스 정제용 게터의 구성요소로는 주로 Zr을 채용하고, 합금원소로 Fe, V, Ti, Mn, Al, Zn 등이 활용되고 있다. 이중 게터 역할을 가장 많이 하는 원소는 Zr이며, 최근에는 ZrFeX 합금 게터효율에 관한 연구가 활발한 것으로 알려져 있다[5].

특히 본 연구에서는 ZrVFe, Zr 70%, V 24.6%, Fe 5.4%) 게터를 이용하여 고순도 가스정제에 활용하였다. 이러한 게터는 실제 산업에서 제조 메이커로부터 불활성가스 분위기로 포장된 상태로 구매되어 전량 소진되

지 않고 반도체 수소 가스 공급 시스템에 장착되기 까지 1 ~ 6개월간 보관되고 있다. 그러나, 이러한 잔여 게터는 초기 제품 대비 보관 시 상온에서도 대기 중의 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> 등의 불순물을 표면부에 흡착하며 게터로서의 성능이 떨어지는 문제가 있다.

이를 해결하기 위해서 게터의 활성화 온도보다 높은 약 450°C에서 10분 이상 처리하여 표면에 흡착된 불순물을 게터 내부로 확산시켜 제거하는 공정을 수행하고 있다. 그러나, 장기간 보관되어 표면에 상대적으로 많은 불순물 흡착이 진행된 경우에는 이러한 활성화 공정을 반복하여 3회 이상 진행하거나 처리온도와 시간을 더 늘려야 되는 문제가 있으므로, 이를 방지하기 위한 노력이 필요하다[7].

만약 표면부의 오염이 실제 수소 정제과정에서 문제가 된다면 장입 직전에 건식 크리닝을 통하여 이러한 오염물의 분해가 가능할 수 있다. Table 1과 같이 여러 가능한 오염물의 경우를 보면 대부분 수소 정제에서 불순물로 작용하는 카본계 결합물은 100 kcal/mol 이하의 에너지를 가지고 있고, O-H, O-O가 각각 109.3, 117.5 kcal/mol이며, 만약 184 nm 파장(154.7 kcal/mol)와 254 nm 파장(110 kcal/mol)의 에너지를 가진 UV 광원을 조사한다면 충분히 처리가 가능하다[8,9].

Table 1. The binding energy of chemical bonds of surface contaminants.

chemical bond	binding energy (kcal/mol)	chemical bond	binding energy (kcal/mol)
C-C	84.3	O-H	109.3
C-O	76.4	C=C	140.5
Si-O	105.4	C-F	115.2
Si-C	69.8	C-Cl	76.9
C-H	97.6	C=O	190.0
C-N	63.6	O=O	117.5
O-O	32.9	H-F	134.9
H-Cl	101.9	N-H	91.9

본 연구에서는 실제로 대기 중 상온 보관시에 표면이 오염되는 정도를 시간에 따라 정량적으로 확인하고, 이를 비교적 간단한 기능의 UVO<sub>3</sub> 크리너로 건식 크리닝이 가능한지 확인해 보았다.

## 2. 실험방법

Fig. 1의 광학현미경 이미지와 같이 직경 6 mm, 두

께 4 mm, 무게 0.550g의 원통형 ZVF 시편을 준비하였다. (a)는 포장에서 꺼낸 겉모습의 이미지이며, (b)는 60 일 이후의 이미지이다. 이때 표면의 색상 및 상태의 변화는 육안으로 차이가 없는 것을 확인하였다.

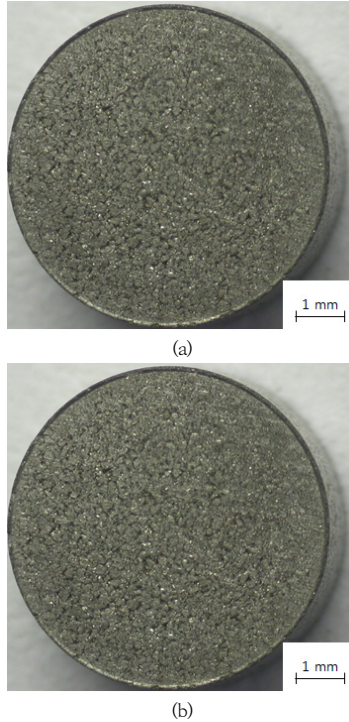


Fig. 1. Optical microscopy images of ZVF getters with (a) 0 day, and (b) 60 days.

포장을 제거한 후 10개의 ZVF 시편을 페트리 디쉬에 담아 60일까지 보관하였다. 이때 먼지 등이 표면에 직접 흡착되지 않도록 뚜껑을 닫아서 상온보관 처리하고, 일주일 마다 2개의 시편을 꺼내어 광학사진, XRD, 라만 측정을 실시하였다.

ZVF 시편의 UVO<sub>3</sub> 크리닝 공정 전후 표면 변화 이미지를 분석하기 위해 GIA 현미경(ZIESS, AX-10)을 이용하여 분석하였다. 표면 이미지 분석 시 배율은 50배로 설정하였다.

ZVF 시편을 상온 보관할 때 표면이 오염되는 정도를 평가하기 위해 라만(UniRaman, UniThink)장비를 이용하여 분석하였다. 표면부 라만 분석은 532 nm의 광원을 이용하여 분석하였다. 데이터의 분석은 Accumulation Mode로 10초간 노출시키는 과정을 총 30번 반복하여 분석하였다. 이때 신뢰성을 위해 한 시료에 미리 마킹한

총 9개의 지점을 분석하였다.

ZVF 시편의 물성을 확인하기 위해 X-선 회절분석(X-Ray Diffraction, Smartlab, Rigaku Co.)을 이용하였다. X-선 source는 9 kW x-ray generator를 이용한 CuK $\alpha$ 이고, tube current는 200 mA, voltage은 45 kV이었다. 이때 스캔 범위는 20~90°범위로, 스캔 스텝은 0.02°로 측정하였다.

상온 보관시 생성되는 표면 오염물을 제거하기 위해 UVO Cleaner장비(AC-3, 아텍 엘티에스)를 사용하여 UVO<sub>3</sub> 크리닝 공정을 시행하였다. Fig. 2에는 UVO<sub>3</sub> 장비 사진을 나타내었으며, 장비 내부에 수은 램프가 있어 184+254 nm의 UV를 조사한다. UV 조사에 따라 시료 표면에 O<sub>3</sub> 오존이 형성되어 스프인코팅 공정에서 하부 기판의 표면 개질에 이용되는 장비로, UVO<sub>3</sub>처리를 통해 표면을 친수성으로 바꾸는 용도로 주로 사용된다. 본 연구에서는 30분간 ZVF 시편 표면에 UVO 크리닝 처리를 시행하였다.



Fig. 2. UVO<sub>3</sub> equipment image.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 3은 0 day 시편과 60 day 이후 시편 그리고 UVO<sub>3</sub> 크리닝 공정 처리한 시편의 표면을 광학현미경으로 분석한 이미지이다. (a)는 포장에서 나온 시료의 광학 이미지이며, 표면에 요철 모양을 확인할 수 있었다. (b)는 60 day 지난 시편의 이미지이며, (a) 유사한 표면 이미지를 확인할 수 있었으며, (c)는 60 day 시편을 UVO<sub>3</sub>

크리닝 후 표면 이미지를 나타내었다. 0 day 시편과 60 day 이후 시편, UVO<sub>3</sub> 크리닝 후 표면은 큰 차이 없이 모두 유사한 것을 확인할 수 있었다. 이때 시편을 수은 분석법으로 확인한 결과 약 11%의 열린 기공의 존재가 확인되었다.

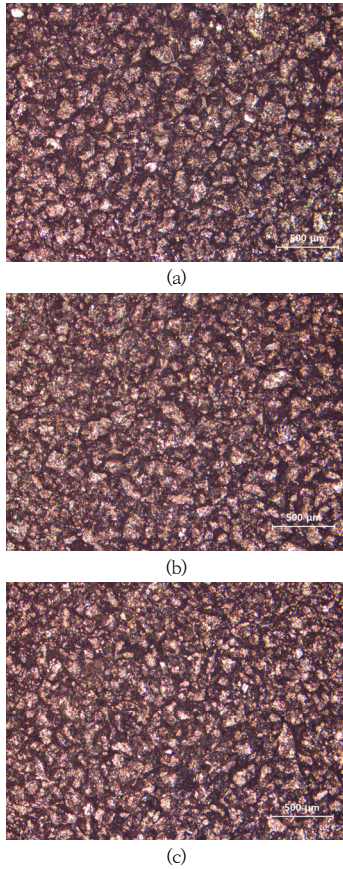


Fig. 3. Optical microscopy of (a) 0 day, (b) 60 day, and (c) UVO<sub>3</sub> treatment ZrVFe samples.

Fig. 4에는 상온 보관에 따른 ZrVFe 시편 개봉 직후부터 60일까지의 라만 결과를 나타내었다. 라만 분석 결과 ZrVFe 개봉 직후에는 아무런 피크를 나타내지 않았으나, 개봉 후 14일 시점 때부터 시간이 지남에 따라 V-O-Fe(780 nm)와 V=O(980 nm) 피크의 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 실험에서 밝혀진 바와 같이 기존의 ZrVFe 게터가 대기 중에 장시간 방치되면 상온에서도 반응할 수 있기 때문에, 사용 전 활성화 온도인 450°C-10min. 처리가 필요하다. 그러나 대기 중에 노출되는 시간이 길어질수록 이러한 활성화 처리는 반복될

필요가 있고 이에 따른 공정시간의 증가가 불가피하다.

또한 만약 반도체용 탄화수소 불순물이 반도체 공정 중 플라즈마 에칭, 증착 장비에 흡입되면 의도하지 않은 카본계 그래핀 또는 카본계 나노 카본을 형성시켜 도체 또는 부도체 결함을 유발시켜 궁극적으로 반도체 소자의 효율을 저하시키는 심각한 문제를 일으킬 수 있다.

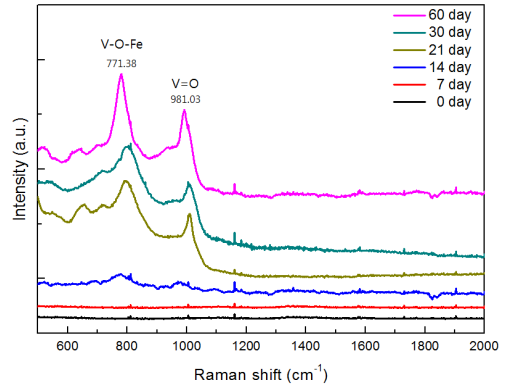


Fig. 4. Raman spectroscopy result ZrVFe alloys.

Fig. 5에는 ZrVFe 게터의 상온 보관 전 후와 UVO<sub>3</sub> 처리에 따른 물성 변화를 나타내었다. 포장 개봉 직후 시편의 XRD 결과에서는 Zr<sub>2</sub>Fe와 ZrFe<sub>2</sub>의 피크가 확인되었으며, 이때 V와 관련된 피크는 확인할 수 없었다. 이는 S. Avdiaj 등[6]이 Zr-V-Fe 합금의 XRD 결과에서 V 관련 피크가 나오지 않고, Zr 관련 피크가 나온 것을 보고한 바와 일치하였다. 이후 60일 경과된 시편에서는 개봉 직후 시편과 동일한 피크를 확인하였으며, 앞서 확인한

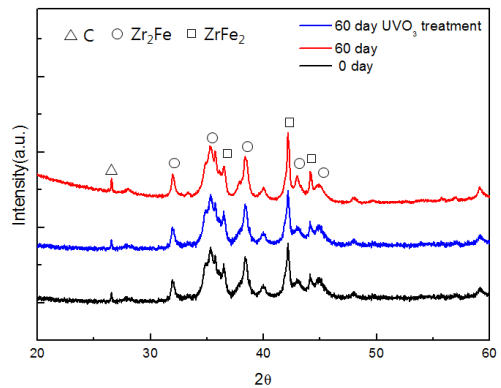


Fig. 5. XRD result of ZrVFe alloy of 0 day, 60 days, and 60 day UVO<sub>3</sub> treated.

라만 결과에서 확인된 V-O-Fe와 V=O 피크는 확인되지 않았다. 또한 UVO<sub>3</sub> 처리 이후에도 동일한 피크가 확인되었다. 이는 V-O-Fe와 V=O가 비정질로 구성되어 있거나 너무 얇게 구성되어 나타난 결과로 판단하였다.

Fig. 6에는 0 day 시편과 60 day 이후 시편 그리고 UVO<sub>3</sub> 클리닝 시편의 표면에 대한 라만 분석 결과를 나타내었다. 검은 색으로 나타낸 그래프는 0 day 시편의 라만 결과이며, 어떤 피크도 확인되지 않았다. 붉은색으로 나타낸 그래프는 60 day 시편의 라만 결과이며, 769, 978 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 파란색으로 나타낸 그래프는 60 day 시편을 UVO<sub>3</sub> 30분 처리한 시편의 라만 결과이며, 769, 978 피크가 없어진 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라 UVO<sub>3</sub> 처리 30분 처리가 표면 클리닝 효과가 있는 것을 확인하였다.

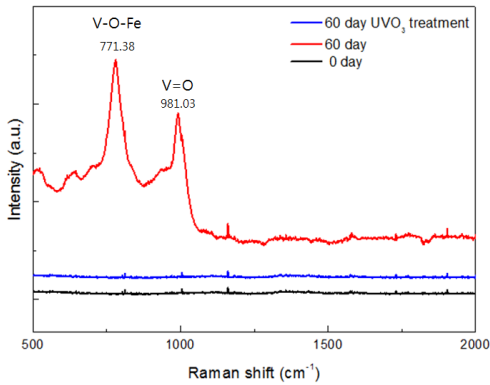


Fig. 6. Raman spectra of ZVF alloys of 0 day, 60 days, and 60 day UVO<sub>3</sub> treated.

#### 4. 결론

ZVF 시편을 대기 중 상온에서 60일까지 보관하게 되면 표면부가 오염되는 현상을 확인하였다. 표면 오염 부분을 마이크로 라만으로 확인한 결과 14일 경과 이후 VO<sub>x</sub>, FeVO<sub>x</sub> 등 산화 진행과 먼지 흡착에 의한 카본계 오염물의 생성이 확인되었고, 이후 시간의 경과에 따라 증가하였다. 이들은 추후 정제 공정에서 게터 효율을 저하할 수 있었다. 이러한 보관에 따른 표면 오염물은 제안된 UVO<sub>3</sub> 30분 처리로 효과적으로 제거하여 보관 전의 표면 상태로 돌릴 수 있었다.

#### References

- [1] T. Lee, Y. Cheon, "How to Eliminate CO, CO<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub> & inert gas-possibility of Fuel cell application", Trans. of the Korean hydrogen and new energy society, vol 15, pp.220-227 2004.
- [2] T. Lee, S. Hong, Y. Cheon, "The study of Zirconium alloys for gas purification efficiency", The Korean Institute of Gas, 5, pp.75-78 2003.
- [3] G. Valdre, D. Zaccchini, R. Berti, A. Costa, A. Alessandrini, P. Zucchetti, U. Valdre, "Nitrogen sorption tests, SEM-windowless EDS and XRD analysis of mechanically alloyed nanocrystalline getter materials", Nano structured Materials, Vol. 11, pp 821-829 1999.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00372-4](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00372-4)
- [4] D. J. Lee, K. B. Kim, S. R. In, J. Y. Lim, W. B. Kim, "Study on the measurement of activation temperature of Non-Evaporable Getter" Journal of the Korean Vacuum Society, vol.14, pp. 1-6 2005.
- [5] J. Park, S. Woo, C. Suh, M. Park, G. Shim, W. Kim, "The effects of oxygen concentration on the hydrogen absorption properties of the Zr<sub>157</sub>V<sub>36</sub>Fe<sub>7</sub> Getter alloy" J. Kor. Inst. Met. & Mater., vol. 44, pp. 344-349 2006
- [6] S. Avdiaj, B. Barbara Setina-Batic, J. Setina, B. Erjavec, "OXYGEN DIFFUSION IN THE NON-EVAPORABLE GETTER St 707 DURING HEAT TREATMENT", Materiali in tehnologije Materials and technology vol.45, pp. 33-37 2011.
- [7] H. Albrecht, U. Kuhnes, W. Asel, "Application of SAES and HWT gas purifiers for the removal of impurities from helium-hydrogen gas mixtures" Journal of the Less Common Metals, vol. 172-174, pp. 1157-1167(1991)  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-5088\(06\)80023-8](https://doi.org/10.1016/S0022-5088(06)80023-8)
- [8] H. Bromme, E. Peschke, G. Israel, "Photo-degradation of melatonin: influence of argon, hydrogenperoxide, and ethanol" J. Pineal Res., Vol. 44, pp.366-372 2008.  
DOI:<https://doi.org/10.1111/j.1600-079X.2007.00536.x>
- [9] R. Silva, W. K. Gichuhi, C. Huang, M. B. Doyle, V. V. Kislov, A. M. Mebel, and A. G. Suits, "H elimination and metastable lifetimes in the UV photoexcitation of diacetylene", PNAS, vol.105, pp.12713-13718(2008)  
DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.0801180105>

김 광 배(Kwangbae Kim)

[정회원]



- 2017년 2월 : 서울시립대학교 일반대학원 신소재공학과 (공학석사)
- 2017년 3월 ~ 현재 : 서울시립대학교 일반대학원 신소재공학과 박사과정

<관심분야>

반도체재료, 태양전지

임 예 슬(Yesol Lim)

[정회원]



- 2016년 2월 : 인하대학교 일반대학원 신소재공학과 (공학석사)
- 2018년 1월 ~ 현재 : 원익홀딩스 기술연구소 연구원

<관심분야>

반도체재료, 신소재개발, 소재분석

김 호 준(Hoju Kim)

[준회원]



- 2016년 3월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 학사과정

<관심분야>

반도체재료, 다공성 물질, 태양전지

이 현 준(Hyunjun Lee)

[정회원]



- 2016년 4월 : 원익IPS 연구개발팀 연구원
- 2016년 5월 ~ 현재 : 원익홀딩스 기술연구소 팀장

<관심분야>

반도체재료, 신소재개발, 소재분석

진 새 라(Saera Jin)

[정회원]



- 2018년 2월 : 중앙대학교 일반대학원 화학과 (이학석사)
- 2019년 1월 ~ 현재 : 원익홀딩스 기술연구소 연구원

<관심분야>

반도체재료, 신소재개발, 소재분석

김 성 훈(Seonghoon Kim)

[정회원]



- 1995년 2월 : 명지대학교 일반대학원 물리학과 (이학석사)
- 2005년 11월 : ATTO 연구소 연구원
- 2016년 4월 : 원익 IPS 연구개발팀 팀장
- 2016년 5월 ~ 현재 : 원익홀딩스 기술연구소 소장

<관심분야>

반도체재료, 신소재개발, 소재분석

노 윤 영(Yunyoung Noh)

[정회원]



- 2015년 8월 : 서울시립대학교 일  
반대학원 신소재공학과 (공학박사)
- 2015년 12월 : 서울시립대학교  
신소재공학과 박사후연구원
- 2016년 11월 : 서울시립대학교  
신소재공학과 연구교수
- 2017년 1월 ~ 현재 : 원익홀딩스  
기술연구소 연구원

<관심분야>

반도체재료, 신소재개발, 소재분석

---

송 오 성(Ohsung Song)

[종신회원]



- 1988년 2월 : 서울대학교 일반대  
학원 금속공학과 (공학석사)
- 1994년 5월 : MIT 재료공학 (공학  
박사)
- 1996년 3월 : NTT 기초연구원
- 1997년 8월 : 삼성전자 CPU기술팀
- 1997년 9월 ~ 현재 : 서울시립대  
학교 신소재공학과 교수

<관심분야>

반도체재료, 태양전지, 자성재료