

Cu Reflow를 이용한 Pd-Cu-Ni 합금 수소분리막 특성

김동원[†] · 김흥구 · 엄기연 · 김상호* · 이인선* · 박종수** · 이신근**

경기대학교 재료공학과
443-760 경기도 수원시 영통구 이의동 산 94-6

*한국기술교육대학교
330-706 충남 천안시 병천면 가전리 307

**한국에너지기술연구원
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2005년 11월 8일 접수, 2006년 3월 6일 접수)

Characteristic of Pd-Cu-Ni Alloy Hydrogen Membrane using the Cu Reflow

Dong-Won Kim[†], Heung-Gu Kim, Ki-Youn Um, Sang-Ho Kim*, In-Seon Lee*, Jong-Su Park** and Shin-Kun Ryi**

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

*Department of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education,
307, Gajeon-ri, Byeongcheon-myeon, Cheonan, Chungnam 330-707, Korea

**Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 8 November 2005; accepted 6 March 2006)

요 약

니켈 분말을 이용하여 제조된 다공성 니켈 지지체 위에 팔라듐-구리-니켈 합금 수소 분리막을 제조하였다. 다공성 니켈 지지체는 열적안정성과 수소취성에 강한 모습을 나타내었으며, 다공성 니켈 지지체에 기존의 습식 방식인 염산에 의한 표면 전처리 방식을 건식 방식인 플라즈마 표면개질로 대체하였다. 다공성 니켈 지지체의 기공을 매립하기 위해 전해도금방식으로 2 μm 의 두께로 코팅하였으며, 그 후 니켈 도금된 지지체 위에 스퍼터 방식으로 팔라듐을 4 μm , 구리를 0.5 μm 의 두께로 코팅하였다. 이와 같이 제조된 시편을 700 °C에서 1시간 구리 리플로우를 통해 미세기공이 없는 매우 치밀한 팔라듐-구리-니켈 합금 분리막을 제조하였다. 그 결과 팔라듐-구리-니켈 합금 수소분리막은 다공성 니켈 지지체와 좋은 접착성을 가지고 있으며 수소-질소 혼합가스에서 무한대의 분리도 값을 나타내었다.

Abstract – A Pd-Cu-Ni alloyed hydrogen membrane has fabricated on porous nickel support formed by nickel powder. Porous nickel support made by sintering shows a strong resistance to hydrogen embrittlement and thermal fatigue. Plasma surface modification treatment is introduced as pre-treatment process instead of conventional HCl wet activation. Nickel was electroplated to a thickness of 2 μm in order to fill micropores at the nickel support surface. Palladium and copper were deposited at thicknesses of 4 μm and 0.5 μm , respectively, on the nickel coated support by DC sputtering process. Subsequently, copper reflow at 700 °C was performed for an hour in H₂ ambient. And, as a result Pd-Cu-Ni composite membrane has a pinhole-free and extremely dense microstructure, having a good adhesion to the porous nickel support and infinite hydrogen selectivity in H₂/N₂ mixtures.

Key words: Cu Reflow, Porous Nickel Support, Pd-Cu-Ni Alloyed Hydrogen Membrane, Plasma Surface Treatment, Electroplating, Sputtering Deposition

1. 서 론

최근 연료전지의 기술이 발전하고 많은 연구가 이루어짐에 따라 연료전지의 원료인 수소가스를 제조하기 위한 연구 또한 많이 진행되고 있다. 수소 제조의 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 있다[1]. 그러나 이와 같은 연구는 장치의 구성 및 경량화에 어려운 난점이 있다. 한 편 기체 분리용 분리막을 이용한 수소분리는 고온에서의 내화학적 및 구조적 안정성이 뛰어나므로 수소분리, 고온 또는 고압공정 등에 적합한 분리 방법으로서 주목되고 있다[2].

기체 분리를 위한 분리막은 다공성막, 비다공성막, 복합막으로 나눌 수 있다. 다공성막은 알루미늄, 다공성 유리 등과 같은 분리막으

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dwkim@kyonggi.ac.kr

로 이 경우에는 주로 Kundsén 확산기구에 의해 기체가 이동하므로 선택도는 단순히 분자량에 의해서 결정되나, 분자량이 비슷한 기체는 투과도가 극히 제한되는 단점이 있다. 비다공성막은 팔라듐막과 같이 기체분자가 금속 격자 사이를 원자상태로 통과한 후 재결합하는 방법으로 기체를 분리하는 막이다. 이 막은 선택도가 매우 높으므로 고순도의 기체를 제조하는데 사용되나 다공성막에 비해 투과도가 현저하게 떨어지는 단점이 있다. 한편, 복합막은 다공성 막을 지지체로 하고 지지체의 기공 사이를 금속성분으로 채워 매우거나, 다공성막에 얇은 비다공성막을 코팅시켜 다공성과 비다공성의 장점을 동시에 갖도록 하는 막이다. 즉 선택도가 다공성막 보다 크고 투과도는 비다공성막 보다 월등히 높은 분리막이다[3].

비다공성인 팔라듐 분리막은 혼합가스에서 수소의 높은 선택적 투과도를 가지고 있으며[4], 우수한 열적, 화학적, 기계적인 성질을 가지고 있기에 널리 사용된다. 그러나 순수한 팔라듐은 수소의 흡수에 따른 팔라듐 격자가 α 상에서 β 상으로 상변화가 일어남으로써 발생하는 격자변형으로 인한 분리막 구조의 파괴원인이 된다[5]. 이러한 이유로 팔라듐 분리막은 구리(Cu), 은(Ag), 니켈(Ni) 등과 같은 다른 금속과 함께 팔라듐 합금분리막으로 사용한다[6]. 이와 같은 합금분리막의 제조방법으로는 무전해도금[7], 전해도금[8], 화학증착법[9] 그리고 스퍼터 방법 등[10]으로 제조할 수 있다.

기존의 다공성 지지체로는 세라믹을 주로 사용하였지만 높은 생산비, 낮은 열 충격저항, 금속과의 접착력 저하 및 모듈화의 부적합성 때문에 금속지지체를 사용하는 연구가 이루어지고 있다. 이 중 최근 다공성 스테인리스 금속 지지체를 이용한 연구가 가장 활발히 이루어졌으나 다공성 스테인리스 금속지지체에 팔라듐 분리막을 코팅하기 위해서는 지지체 표면에 존재하는 거대 기공들을 매립하기 위한 복잡한 전처리를 필요로 한다[11]. 또한, 팔라듐 전해도금의 활성화를 위한 전처리 공정 중 주성분인 염산에 의해 지지체의 침식이 발생하고, 팔라듐 분리막의 상용온도인 400~500 °C에서 수소가 금속지지체 내부로 침투하여 금속 분자 간의 미세한 균열을 발생시키는 수소 취성이 발생하여 지지체로서는 적합하지 않다[12].

이에 본 연구에서는 이러한 지지체 단점들을 극복하기 위해 여러 입자크기를 가지는 니켈분말을 사용하여 미세 기공만이 존재하는 지지체를 제조하였다. 이와 같이 제조된 다공성 니켈 지지체에 표면 기공을 완전매립하기 위하여 일차 니켈전해도금을 하였고 그 후 스퍼터증착으로 불순물이 없는 팔라듐, 구리를 코팅하고 구리 리플로우를 통해 조밀한 표면구조를 가지는 수소분리용 팔라듐-구리-니켈 합금분리막을 제조하여 수소분리 특성을 향상시키고자 한다.

2. 실험

2-1. 다공성 니켈 지지체 제조

서론에서 언급한 바와 같이 기존에 연구된 세라믹 지지체는 금속 코팅층과의 접착력이 떨어지며 세라믹 특성상 모듈화에도 어려움이 있다. 그리고 금속지지체인 스테인리스 지지체는 표면기공이 크기 때문에 복잡한 전처리가 필요 하며 상용온도인 400~500 °C에서 수소취성에 의해 내구성이 현저히 저하된다. 이러한 세라믹 지지체와 스테인리스 지지체의 단점을 보완하기 위해 수소취성에 강한 니켈분말을 사용하여 다공성 니켈 지지체를 제조하였다.

다공성 니켈 지지체는 표면기공 크기를 줄이기 위해 5 μm 크기의 니켈분말 80 wt%와 0.15 μm 크기의 니켈분말 20 wt%를 혼합

후 단축프레스기를 사용하여 디스크형태로 압축성형 제조하였다. 압축성형된 다공성 니켈 지지체는 산화방지를 위한 환원분위기에서 600 °C, 3시간 동안 소결하여 열적 안정성 및 기계적 강도를 증가시켰다.

2-2. 플라스마 표면개질 및 니켈 도금

제조된 다공성 니켈 지지체 표면에 존재하는 기공을 매립하기 위해 일차 니켈 도금을 하였다. 이때 다공성 니켈 지지체와 코팅층과의 접합력 향상 및 표면불순물 제거를 위한 전처리를 기존의 습식 산처리에서 건식 플라스마 표면처리로 대체하였으며, 이와 같이 전처리를 건식 플라스마 표면처리로 대체함으로써 습식 전처리 시 발생하는 산에 의한 이차 불순물 발생 및 지지체의 침식을 방지할 수 있었다. 플라스마 표면개질처리는 수소가스를 사용하여 10 m torr 공정압력과 RF 100 W의 파워로 5분간 실시하였다.

이와 같이 플라스마 표면처리된 다공성 니켈 지지체의 표면기공을 매립하기 위해 염화니켈용액($\text{NiCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$)을 사용하여 전류 밀도 2 A/dm²에서 5분 동안 2 μm 두께로 니켈도금을 하고 진공건조기에서 시편을 완전건조 하였다.

2-3. 스퍼터를 이용한 Pd-Cu 증착

니켈도금된 다공성 니켈 지지체에 팔라듐과 구리를 코팅하기 전 니켈도금과정에서 발생하는 불순물을 제거하고, 도금층과 팔라듐-구리코팅층과의 접합성을 향상시키기 위해 다시 플라스마 표면처리를 한 후, 스퍼터를 이용하여 DC 40 W의 파워, 아르곤가스 20 sccm, 공정압력 5×10^{-2} torr, 기판온도 400 °C에서 팔라듐을 4 μm 의 두께로 코팅하고, 연속적으로 코팅된 팔라듐 위에 구리를 20 W의 파워로 0.5 μm 코팅하였다.

2-4. 리플로우를 이용한 수소분리막 제조

리플로우란 반도체산업에서 금속선 형성공정(metallization process) 시 구리의 유동성과 열적 확산이 우수한 특성을 이용하여 Giga급 디바이스 패턴 내부에 구리를 기공 없이 매립시키는 기술이다. 이러한 기술을 응용하기 위해 우선적으로 팔라듐을 코팅하고 최상층에 구리를 코팅하였으며, 리플로우 공정을 이용하여 환원분위기에서 진공도 10^{-4} torr, 700 °C로 1시간 열처리하여 표면 미세기공이 없는 팔라듐-니켈-구리 합금 수소분리막을 제조하였다.

2-5. 수소분리막의 분석 및 투과도 측정

이와 같이 제조된 팔라듐-니켈-구리 합금분리막을 주사전자현미경(SEM; JEOL JSM-6500F)으로 표면 미세구조를 관찰하였으며, X-선 회절분석기(XRD)를 통해 분리막의 합금 여부를 관찰하였다. 또한, Fig. 1의 분리도 측정시스템을 사용하여 수소와 질소의 1:1 혼합가스를 사용해서 2.2 psi의 압력을 가하여 상온부터 상용온도인 500 °C까지 승온 시키면서 수소 분리도 특성을 측정하였다. Fig. 1의 분리도 측정시스템은 멤브레인 셀, 열처리 로, 온도조절기, 압력 게이지/조절기 등으로 이루어져 있으며, 분리도 측정방법은 비누방울 유량미터를 사용하여 가스량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

서론에서 밝힌 바와 같은 복합막의 여러 가지 문제를 극복하기 위해 본 연구에서는 지지체로 수소취성에 강한 니켈을 사용함으로써

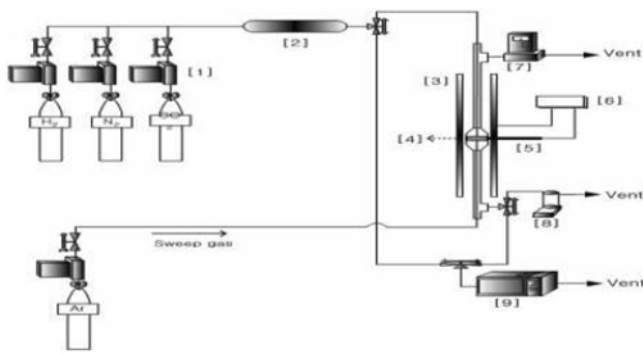


Fig. 1. Schematic diagram of test equipment for gas permeation.

- | | |
|-------------------------|---------------------------|
| 1. Mass flow controller | 6. Temperature controller |
| 2. Mixing chamber | 7. Pressure controller |
| 3. Furnace | 8. Bubble flow meter |
| 4. Membrane test unit | 9. Gas chromatography |
| 5. Thermocouple | |

써 수소취성문제를 해결 할 수 있고, 니켈 분말을 이용한 지지체 제조로 모듈화의 편리성을 향상시켰다. 자체 제조된 다공성 니켈 지지체는 디스크형태로 제조하였다. 이는 기존의 많은 연구가 이루어지고 있는 튜브형 지지체가 모듈화의 적용에는 편리하지만 전해도금과 스퍼터 또는 화학증착 방식으로 코팅하기 어렵기 때문에 다양한 방법으로 코팅이 가능한 형태인 디스크형으로 제조하였다.

이와 같은 방법으로 제조된 다공성 니켈 지지체의 표면미세구조를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이 5 μm 의 니켈입자와 0.15 μm 니켈입자를 사용하여 가압 성형한 후 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결하여 표면에 수 μm 의 기공만이 존재하는 다공성 지지체를 얻을 수 있었다. 이는 기존의 스테인리스 금속 지지체에 비해 표면의 거대 기공들을 줄일 수 있어 거대 기공을 매립하기 위한 전처리 공정을 배제시킬 수 있으므로 분리막 제조 공정의 단순화를 가져 올 수 있다.

이때 후속 공정인 스퍼터를 이용한 팔라듐 합금 코팅층 형성시 표면기공 발생의 원인이 되는 표면의 기공을 완전히 매립하고, 스

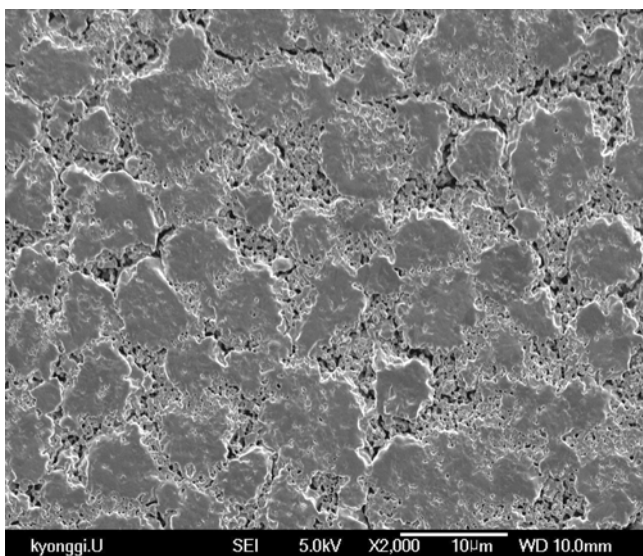


Fig. 2. SEM micrographs of porous Ni support.

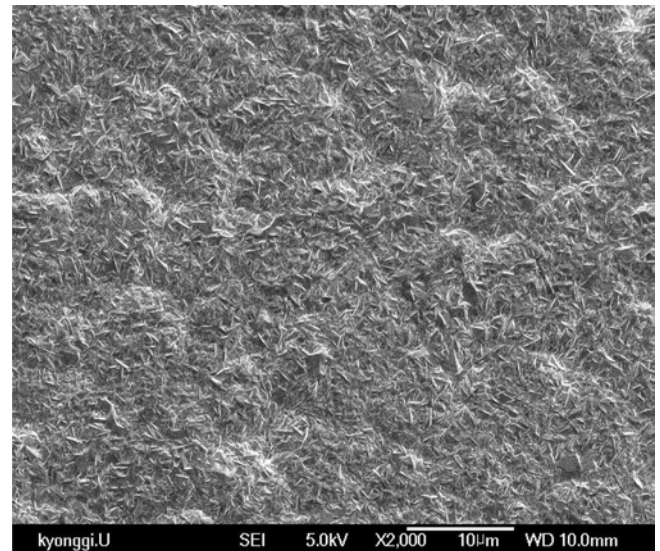


Fig. 3. SEM micrographs of Ni electro plating.

퍼터 코팅 시 균일한 코팅층 형성에 필요로 하는 평탄한 지지체 표면을 얻기 위해 일차 니켈도금을 하였다. Fig. 2에서와 같이 존재하던 수 μm 크기의 기공들이 Fig. 3과 같이 니켈 일차 도금코팅에 의해 완전히 매립되어 평탄한 표면을 유지함에 따라 스퍼터 방식으로 팔라듐과 구리를 코팅할 수 있는 적합한 표면 미세구조를 갖추게 되었다. 이와 같은 일차 니켈도금은 기존의 표면 기공을 줄이기 위해 사용됐던 기공에 금속분말을 주입하는 방법[13] 비해 간단하면서도 균일한 표면을 얻을 수 있는 방법이다. 또한, 지지체와 코팅층 간의 접착력 향상과 표면의 불순물을 제거하기 위해 실시하는 표면처리를 기존의 습식 산처리[14]에서 건식 플라즈마 표면처리[15, 16]로 대체함으로써 접착력 증진 및 산에 의한 지지체의 부식과 불순물에 의한 표면 오염을 방지할 수 있었다.

스퍼터증착은 다공성 지지체에 불순물이 없는 얇은 코팅층을 증착시키기에 매우 효과적인 방법이라고 알려져 있다[17]. 따라서 본 연구에서는 이상적인 팔라듐 합금 코팅층을 형성하기 위해 스퍼터 방식으로 팔라듐과 구리를 코팅하였다. 이때 팔라듐 합금 코팅층을 형성시 구리 코팅층을 먼저 형성한 후 팔라듐 코팅층을 형성할 경우에는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 합금화 공정 온도인 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 구리가 니켈도금 코팅층과 팔라듐 코팅층으로 확산이 이루어져 코팅층들이 서로 분리되어 분리막의 역할을 할 수 없다[18]. 또한, Fig. 5에서 보는 바와 같이 일반적인 방식으로 팔라듐 합금층을 코팅 하였을 때에는 표면의 미세 기공을 완전히 없앨 수 없어 분리도 값이 저하되는 현상을 나타낸다[19].

따라서 본 연구에서는 반도체 공정 기술의 하나인 금속선 형성공정(metallization process)의 giga급 디바이스패턴 내부에 구리를 미세 기공 없이 매립시키는 기술[20, 21]인 구리 리플로우 기술을 도입하여 팔라듐-구리 합금 분리막을 제조하였다. 일차 도금 코팅으로 표면의 기공을 완전히 매립된 지지체에 스퍼터 방식으로 팔라듐을 코팅하고 최상부에 다시 구리를 코팅하여 구리의 높은 유동성과 열적 확산을 이용하여 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 단순한 리플로우 열처리만으로 표면에 미세 기공이 없는 조밀한 팔라듐-구리-니켈 합금 분리막을 제조할 수 있었다. 이와 같이 제조된 팔라듐-구리-니켈 합금분리막의

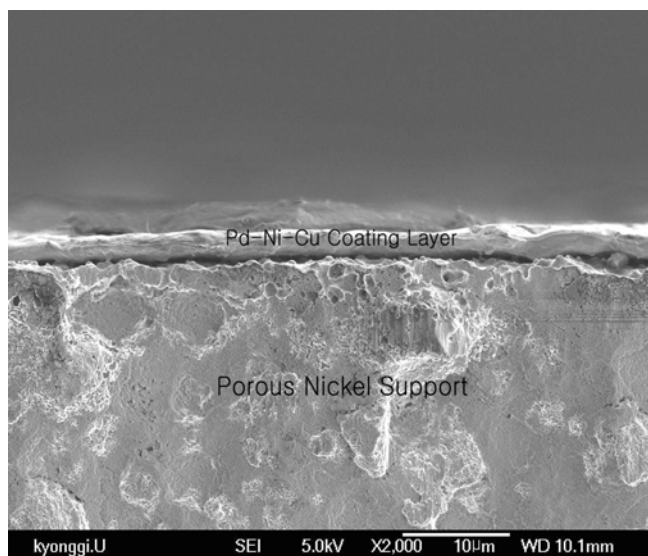


Fig. 4. SEM micrograph of annealed membrane cross section of Cu-Pd sputtering coating on nickel porous support.

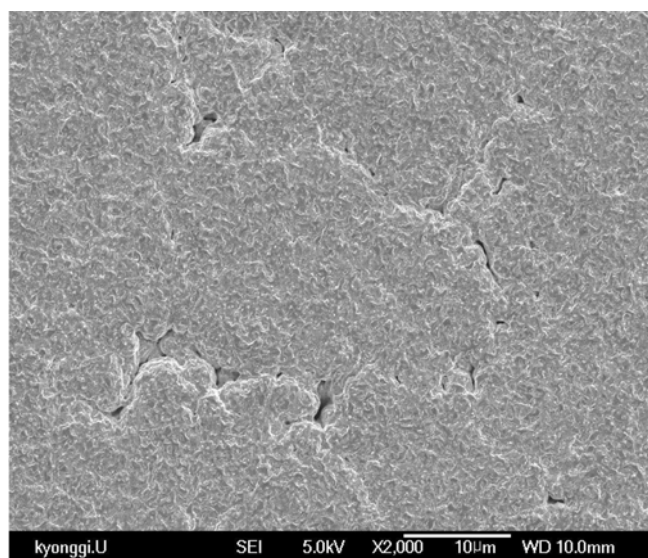


Fig. 5. SEM micrograph of annealed Pd alloy coating layer at 700 °C for 1 hr.

리플로우 전, 후의 표면 미세구조를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6(a)는 리플로우 전의 주상정 형태를 가지는 팔라듐-구리 코팅층 표면을 보여 주고 있으며 Fig. 6(b)는 구리 리플로우 후의 표면 기공이 없는 조밀한 미세구조를 보여주고 있다. 이와 같은 표면 기공이 없는 조밀한 팔라듐합금 분리막은 기존에 보고된 팔라듐 합금 분리막에 비해 분리도 특성이 매우 향상될 것으로 여겨진다.

서론에서 언급한 바와 같이 순수 팔라듐이 수소와의 접촉시 발생하는 격자 변형에 의한 분리막 내구성 저하를 방지하기 위한 팔라듐의 합금 여부를 알아보기 위하여 X-선회절분석기(XRD)를 통해 제조된 팔라듐-구리-니켈 합금 분리막을 분석하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)는 리플로우전의 XRD 분석으로서 팔라듐, 니켈, 구리 각 금속의 고유 피크가 나타나고 있다. 하지만,

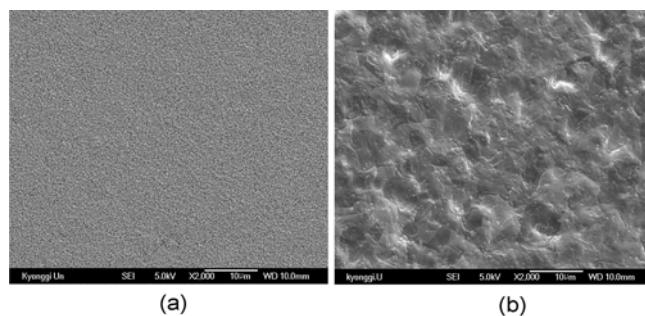


Fig. 6. (a) SEM micrograph of Pd-Cu sputtering coating on nickel porous support, (b) SEM micrograph of reflowed Pd-Cu sputtering coating layer at 700 °C for 1 hr.

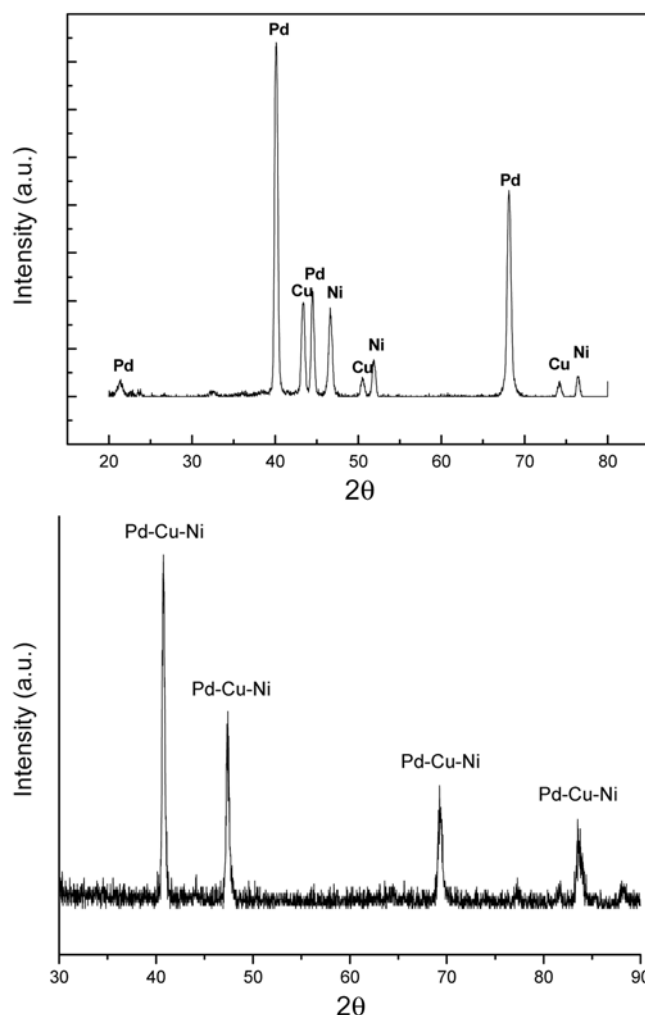


Fig. 7. (a) XRD patterns of Pd-Cu-Ni coatings before Cu reflow, (b) XRD patterns of Pd-Cu-Ni coatings after Cu reflow.

Fig. 7(b)의 리플로우 후 XRD 분석에서 살펴 볼 수 있듯이 리플로우 전에 각 금속의 고유 피크를 가지고 있던 것이 하나의 피크로 나타난다는 것을 알 수 있다. 이를 통해 일차 니켈도금과 팔라듐-구리 스퍼터 코팅층들이 리플로우를 통해 완전한 삼원계 합금화가 이루어졌음을 알 수 있었다.

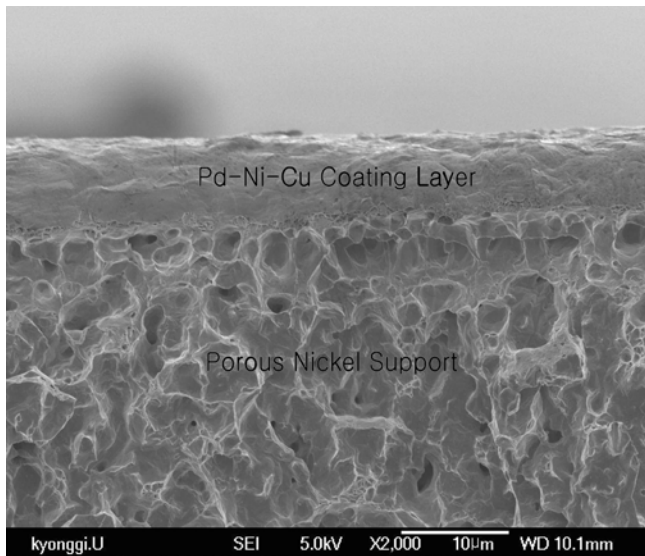


Fig. 8. SEM micrograph of membrane cross section.

Fig. 8은 분리도 측정 후 팔라듐-니켈-구리 수소 분리막 절단면의 주사전자현미경(SEM) 분석 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 코팅층과 지지체가 확실하게 구분이 되는 것을 확인할 수 있다. 이는 곧 코팅층이 지지체로 확산되지 않아 코팅층은 무다공성 분리막의 성질을 나타내고 다공성 니켈 지지체는 다공성막 성질을 나타내어 결론적으로 복합막의 특성을 나타낼 수 있을 것으로 여겨진다. 또한, 리플로우시 도금된 니켈, 팔라듐 그리고 구리가 서로 합금이 이루어져 분리막의 격자변형에 따른 내구성 저하를 방지할 수 있을 것이다. 또한, 본 연구에서 서로 간의 화학적 친화력이 우수한 팔라듐, 니켈, 구리 금속을 사용함으로써 지지체와 팔라듐 합금층과의 높은 접착력과 우수한 내구성을 나타낼 것으로 사료된다.

본 연구에서 구리를 최상층에 스퍼터 코팅으로 제조된 리플로우를 이용한 팔라듐-구리-니켈 합금 분리막을 질소와 수소의 1:1 혼합 가스를 2.2 psi의 압력에서 상온도인 500 °C까지 승온시키면서 분리도(selectivity) 및 투과도(permeance)를 Fig. 1의 분리도 측정 시스템을 사용하여 측정한 결과 6 ml/atm·cm²·min의 투과도와 무한대의 분리도(H₂/N₂) 값을 나타내었다. 이와 같은 결과의 분리도 값은 다른 연구에서 보고되어진 스퍼터 증착으로 제조된 팔라듐합금 분리막의 분리도(H₂/N₂)[9]나 도금방식으로 제조된 팔라듐합금 분리막의 분리도(H₂/N₂)[22]와 비교해 봤을 때 매우 우수한 결과로 여겨진다.

구리를 최상층에 코팅하고 리플로우를 실시하여 제조된 팔라듐-구리-니켈 합금 분리막이 무한대의 분리도 값을 나타낼 수 있었던 것은 기존의 분리막에서 나타나는 미세기공들을 유동성과 열적확산이 우수한 구리를 최상층에 코팅시켜 구리 리플로우를 통해 완전히 매립시킬 수 있었기 때문이다. 이와 같이 팔라듐, 니켈, 구리를 사용함으로써 기존의 지지체와 분리막에서 보여지던 문제점들을 개선하여 매우 우수한 분리도 성능을 가지는 팔라듐 합금 분리막을 제조할 수 있었다.

4. 결 론

기존에 사용된 세라믹 지지체와 스테인리스 스틸 지지체의 문제점을 극복하기 위해 니켈분말을 사용하여 수소가스 분리막용 다공

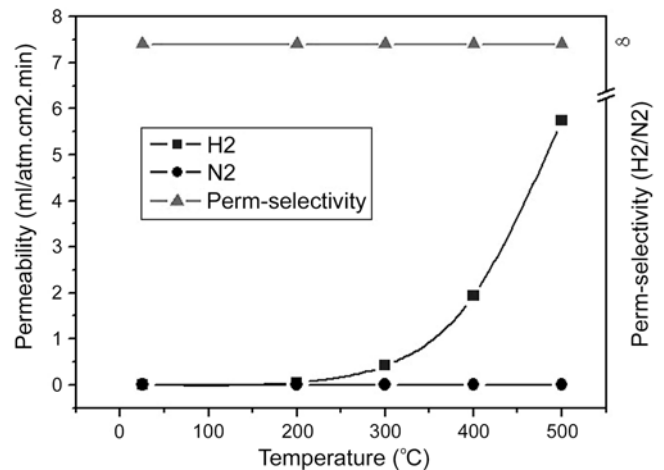


Fig. 9. Dependence of Permeability and selectivity on Temperature for Pd-Cu-Ni alloyed membrane under 2.2 psi pressure (Inlet: 50% H₂+50% N₂).

성 지지체를 제조하였다. 또한, 기존 습식 산처리 표면개질 방식을 건식 플라즈마 방식으로 대체함으로 산에 의한 금속 지지체 부식 및 불순물 발생을 방지할 뿐만 아니라 다공성 니켈 지지체와 팔라듐 합금분리막의 접착력 향상을 가져왔다. 이렇게 제조된 다공성 지지체는 수소취성에 강하고 모듈화의 편리성을 향상시켜 상용화의 가능성을 가져올 수 있다.

니켈 도금된 다공성 니켈 지지체위에 팔라듐을 스퍼터 코팅하고 최상부에 유동성과 열적확산이 우수한 구리를 스퍼터 코팅시킨 후 리플로우를 통해 기공이 없으며 화학적 친화력이 우수한 팔라듐-니켈-구리 삼원계 합금 수소 분리막을 제조하였다.

이와 같이 구리를 최상층에 코팅하고 리플로우를 통해 제조된 팔라듐-구리-니켈 삼원계 합금 분리막은 지금까지 연구되어온 타 연구에 비해 분리도의 값이 무한대로 매우 우수하였다. 이는 곧 초고순도 수소를 제조하는데 매우 유용하며 이와 같은 특성을 가진 수소 분리막은 마이크로 연료전지, 수소센서, 수소 스테이션 및 첨단 산업분야 등 초고순도의 수소정제에 큰 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저장 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Cheng, Y. S. and Yeung, K. L., "Palladium-Silver Composite Membranes by Electroless Plating Technique", *J. Membr. Sci.*, **158**, 127-141(1999).
2. Marshall, A. D., Munro, P. A. and Tragardh, G., "The Effect of Protein Fouling in Microfiltration and Ultrafiltration on Permeate Flux, Protein Retention and Selectivity", *Desalination*, **91**(1), 65-108(1993).
3. Lee, S.-J., Cho, I.-H., Kim, H.-Y., Yang, S.-M. and Park, S.-B.,

- "Preparation and Characterization of Pd/Al₂O₃ Composite Membrane Supported on Porous Alumina Tube by Sol-gel Method," *Kor. J. Inst. Chem. Eng.*, **33**, 29-38(1995).
4. McBride, R. B. and McKinley, D. L., "A New Hydrogen Recovery Route," *Chem. Eng. Prog.*, **61**, 81(1965).
 5. Lewis, F. A., "The Palladium Hydrogen System," Academic Press, London(1967).
 6. Hoang, H. T., Tong, H. D., Gielens, F. C., Jansen, H. V. and Elwenspoek, M. C., "Fabrication and Characterization of Dual Sputtered Pd-Cu Alloy Films for Hydrogen Separation Membranes," *Mat. Let.*, **58**, 525-528(2004).
 7. Ho, C. C. and Zydney, A. L., "Effect of Membrane Morphology on the Initial Rate of Protein Fouling during Microfiltration," *J. Membr. Sci.*, **155**(2), 261-275(1999).
 8. Nam, S.-E. and Lee, K.-H., "A Study on the Palladium/nickel Composite Membrane by Vacuum Electrodeposition," *J. Membr. Sci.*, **170**, 91-99(2000).
 9. Jun, C.-S. and Lee, K.-H., "Palladium and Palladium Alloy Composite Membranes Prepared by Metal-organic Chemical Vapor Deposition Method (cold-wall)," *J. Membr. Sci.*, **176**, 121-130(2000).
 10. Checchetto, R., Bazzanella, N., Patton, B. and Miotello, A., "Palladium Membranes Prepared by r.f.magnetron Sputtering for Hydrogen Purification," *J. Membr. Sci.*, **177-178**, 73-79(2004).
 11. Nam, S.-E., Lee, S.-H. and Lee, K.-H., "Preparation of a Palladium Alloy Composite Membrane Supported in a Porous Stainless Steel by Vacuum Electrodeposition," *J. Membr. Sci.*, **153**, 163-173(1999).
 12. Ryi, S. K., Park, J. S., Choi, S. H., Cho, S. H. and Kim, S. H., "Fabrication and Characterization of Metal Prous Membrane Made of Ni Powder for Hydrogen Separation," Separation and Purification Technology(to be accepted).
 13. Jemaa, N., Shu, J., Kaliaguine, S. and Grandjean, B. P. A., "Thin Palladium Film Formation on Shot Peening Modified Porous Stainless Steel Substrates," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 973(1996).
 14. Maridilovich, P. P., She, Y., Ma, Y. H. and Rei, M.-H., "Defect-free Palladium Membranes on Porous Stainless-steel Support," *AIChE J.*, **44**, 310(1998).
 15. Kim, D. W., Kim, D. G., Lee, E. J., Lee, W. J. and Lee, Y. S., "Method and Apparatus for Coating Electromagnetic Wave Shielding Films," United States Patent, US 6,406,601 B1(2002).
 16. Kim, D. W., Kim, D. G., Park, J.-K. and Km, S.-H., "Adhesion of Cu on Polycarbonate Modified by O₂/Ar Plasma Treatment," *J. Kor. Mater. Res.*, **12**, 740-746(2002).
 17. Jayaraman, V., Lin, Y. S., Pakala, M. and Lin, R.Y., "Fabrication of Ultrathin Metallic Membranes on Ceramic Supports by Sputter Deposition," *J. Membr. Sci.*, **99**, 89(1995).
 18. Kim, D. W., Um, K. Y., Kim, H. G., Lee, I. S., Kim, S. H. and Park, J. S., "A Pd-Cu-Ni Ternary Alloyed Membrane on Prous Nickel Support Prepared by Sputtering and Copper Reflow," *Jpn. J. App. Phys.*, **44**, 233-234(2005).
 19. Kulprathipanja, A., Alptekin, G. O., Falconer, J. L. and Way, J. D., "Pd and Pd-Cu Membrane: Inhibition of H₂ Permeation by H₂S," *J. Membr. Sci.*, **254**, 49-62(2005).
 20. Lee, S. Y., Kim, D. G., Rha, S. K., Park, C. O. and Park, H. H., "Reflow of Copper in an Oxygen Ambient," *J. Vac. Sci. Tech.*, **16**, 2902-2905(1998).
 21. Kim, D. W. and Kim, H. M., "Method of Patterning and Manufacturing Semiconductor Devices," Korea Patent 0058667(1999).
 22. Roa, F., Way, J. D. and Robert, L., "Preparation and Characterization of Pd-Cu Composite Membranes for Hydrogen Separation," *J. Chem. Eng.*, **93**, 11-22(2003).