

## 화학증착 및 증발-산화법에 의한 알루미나 복합분리막의 제조 및 투과특성

안상욱 · 최두진 · 현상훈 · 정형진\* · 유광수\*

연세대학교 세라믹공학과

\*한국과학기술연구원 광전세라믹스연구소

(1993년 6월 1일 접수)

### Preparation and Permeation Characteristics of Alumina Composite Membranes by CVD and Evaporation-Oxidation Process

Sang-Wook Ahn, Doo-Jin Choi, Sang-Hoon Hyun,  
Hyung-Jin Jung\* and Kwang-Soo Yoo\*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

\*Opto-Elec. Ceram. Lab., Korea Institute of Science and Technology

(Received June 1, 1993)

#### 요 약

CVD법 및 evaporation-oxidation법에 의하여 알루미나 복합분리막을 제조하였다. CVD법의 경우 aluminum-tri-isopropoxide를 이용하여 350°C, 2 torr에서 heterogenous reaction에 의한 증착이 이루어졌으며, evaporation-oxidation법의 경우 aluminum을 evaporation시킨 후 약 800°C 정도에서 dry oxidation시킴으로써 알루미나 복합분리막을 제조하였다. 각각의 제조법으로 제조한 시편들에 대하여 water flux 및 N<sub>2</sub> 기체 투과율은 증착시간이 길어짐에 따라 감소하였다. 기체투과모델을 적용하여 분리막만의 투과율 및 분리막 전체에 대한 균열 유무를 알아보았다.

#### ABSTRACT

Alumina composite membranes were prepared by chemical vapor deposition and evaporation-oxidation process. For CVD process, deposition was carried out using aluminum-tri-isopropoxide at 350°C, 2 torr by heterogenous reaction, and for evaporation-oxidation process, alumina composite membranes were prepared by evaporation of aluminum and dry oxidation at 800°C. As deposition time increases, water flux and N<sub>2</sub> gas permeability of the composite membranes prepared by both processes were reduced. Applying gas permeation model, permeability and cracking possibility of top layer were evaluated.

#### 1. 서 론

막분리기술은 종래의 다른 분리기술에 비하여 에너지 소모가 적고 분리공정이 단순한 반면 높은 분리효율을 얻을 수 있는 장점이 있기 때문에 많은 분야에서 응용할 수 있는 잠재성을 지니고 있다<sup>1)</sup>.

막분리공정에서 주로 쓰이고 있는 유기질막은 투과속도가 낮고, 열적, 화학적, 기계적으로 안정성이 떨어지기 때문에 그 응용분야가 상당히 제한 되는데 비해 이런

유기질막의 단점들을 보완할 수 있을 것으로 기대되는 것이 세라믹 분리막이다. 세라믹 분리막은 유기질막에 비해 열적으로 안정하여 고온에서 사용이 가능하고, 다양한 화학물질에 대하여 안정하며, 기계적 강도도 높기 때문에 유기질막이 사용될 수 없는 다양한 환경하에서도 사용이 가능하다<sup>2,3)</sup>.

지금까지 세라믹 분리막은 주로 졸겔법에 의해 제조되고 있는데, 졸겔법은 졸의 제조공정이 까다롭고, 코팅 후 분리막에 균열이 발생하기 쉬우며, 재현성의 문제가

있기 때문에 그 제조에 어려움이 있다. 그러므로 세라믹 분리막의 실용화를 위해서는 기존의 제조법을 이용하여 분리막을 제작하였을때 발생하는 이러한 문제점들을 보완하고 산입화가 가능한 새로운 제조공정을 도입하는 것이 절실히 요구되어지고 있다.

본 연구는 이러한 목적하에 반도체공업에서 주로 쓰이고 있는 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition)과 evaporation-oxidation법을 이용하여 세라믹 복합분리막을 제조하였으며 각각의 공정으로 제조한 시편들에 대한 특성분석을 통해 세라믹 분리막으로서의 제조 가능성 여부를 확인하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 다공성 알루미늄 담체의 제조

복합분리막에서 담체는 분리막에 기계적 강도를 부여할 뿐만 아니라 코팅층의 형성에 직접적으로 영향을 미치기 때문에 우수한 담체의 제조는 복합분리막의 제조공정에 있어서 가장 중요한 요소중의 하나가 된다.

본 실험에 사용된 다공성  $Al_2O_3$  담체는 지름 19 mm, 높이 1.5 mm의 disc 형태로 slip-casting법에 의하여 제조되었으며 사용된 출발물질은 상용  $Al_2O_3$  powder(AES-11, sumitomo, Japan)와 물 그리고 해교제로 Davan-C를 첨가하였다. 석고몰드를 이용하여 slip-casting한 후 24 시간 건조하였으며 1200°C에서 2시간 열처리하여 최종의 다공성  $\alpha-Al_2O_3$  담체를 제조하였다. 제조한 담체는 아세톤으로 20분간 초음파 세척하여 불순물 등을 제거하였다.

### 2.2. CVD법에 의한 복합분리막 제조

본 실험에서 사용된 CVD 장치는 Fig. 1과 같다. 실험에 이용된 증착시료는 aluminum-tri-isopropoxide( $Al(OC_3H_7)_3$ )를 사용하였으며, 운반 및 희석용 기체는  $N_2$ 를 사용하였다. 증착은 350°C, 2 torr의 압력하에서 행해졌으며 운반기체의 유량속도는 20 sccm, 희석기체의 유량속도는 60 sccm이었다. 기체의 유량속도는 mass flow controller (Tylon model RO28)로 조절하였고 시료는 항온조에서 135°C에서 용융시킨 후 105°C로 유지하여 사용하였다. 반응기체의 응축을 막기 위해 입력관에 heating tape를 사용하였다. 시편은 규산유리 boat에 수직으로 장착하였으며, 증착된 시료의 두께는 1"×1"로 절삭한 Si-wafer를 시편 바로 뒤에 포개어 장착하여 Si-wafer 위에 형성된 막막층의 두께를 ellipsometer로 측정하여 어렵하였다.

### 2.3. Evaporation-Oxidation법에 의한 복합분리막의 제조

Evaporation-Oxidation법은 담체에 aluminum을 evaporation시킨 후 적당한 온도에서 산화시킴으로써 알루미늄 분리막층을 제조하는 방법이다. aluminum의 evaporation은 Evaporation system(RMC EIKO Co. Model VX 10A)을 사용하였으며 film source는 wire 형태의 알루미늄을 사용하였다. 산화는 dry oxidation<sup>5)</sup>법을 이용하여 800°C 부근에서 40분 정도 행하였다.

### 2.4. 측정 및 분석

CVD법에 의한 분리막 제조에 있어서 기공의 크기

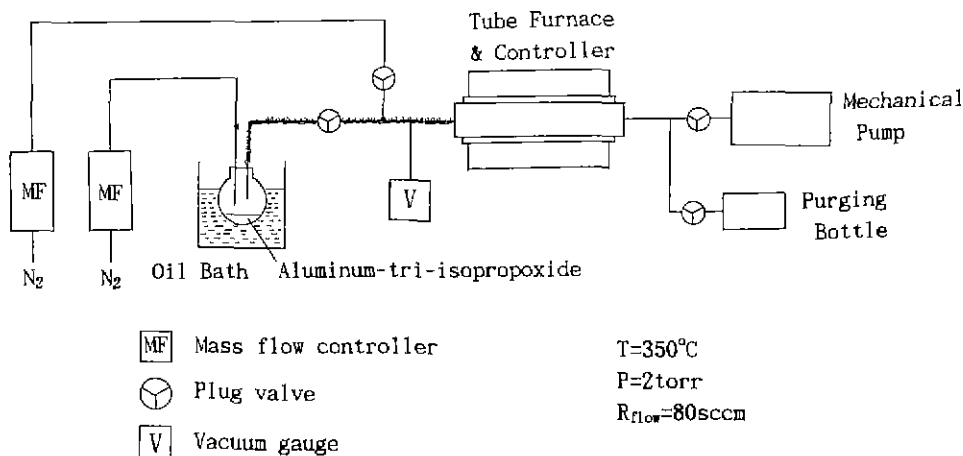


Fig. 1. Schematic diagram for MOCVD  $Al_2O_3$  system.

조절은 증착시간을 조절함으로써 가능하므로 균일한 증착속도를 갖는 것이 중요하다. 증착속도는 동일한 증착 조건하에서 Si-water 위에  $Al_2O_3$  박막<sup>9)</sup>을 증착시킨 후 시간에 따른 두께변화를 ellipsometer로 측정하여 computer 계산을 통해 구하였다.

CVD 및 evaporation-oxidation 시편들에 대해 water flux 및  $N_2$  가스 투과율은 실험실에서 제작한 측정장치에 의하여 측정되었다. 기체투과모델<sup>7)</sup>을 적용하여 분리막 층만의 투과율을 계산한 후 입력에 대한 의존성을 조사하여 crack의 유무를 확인하였다. 또한 SEM 사진을 통해 형성된 코팅층의 표면 및 파단면의 형태를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. CVD법에 의한 복합 분리막의 제조

CVD 증착반응에는 증착조건에 따라 heterogeneous reaction과 homogeneous reaction<sup>8)</sup>의 2가지가 있는데 담체와의 접착력이 강한 코팅층을 얻기 위해서는 heterogeneous reaction에 의한 증착이 일어나도록 해야 한다.

본 실험에서는 furnace내의 온도가 350°C 부근인 영역에서 heterogeneous reaction이 일어났는데 heterogeneous reaction 영역 앞쪽에서는 분해되지 않은 aluminum-tri-isopropoxide로 보이는 흰 분말들이 증착되었고 heterogeneous reaction 뒷쪽에는 증착속도가 감소함과 동시에 homogeneous reaction에 의한 분말들이 형성되었다. 이것은 heterogeneous reaction 영역 앞쪽의 경우 furnace내의 온도가 heterogeneous 영역(약 350°C)과 입력관의 온도(105°C)의 중간 정도로 Aboaf<sup>9)</sup>에 의해 보고된 바와 같이 270°C 부근에서의 aluminum-tri-isopropoxide의 pyrolytic decomposition에 결과된 것으로 생각되며, heterogeneous reaction 뒷부분의 분말증착은 hot zone에서 heterogeneous reaction 후의 미반응된 잔여기체가 냉각시 과포화되어 homogeneous reaction이 유도된 결과로 생각된다.

본 실험에서는 운반  $N_2$  가스를 20 sccm으로 흘려줌과 동시에 60 sccm의 희석  $N_2$  가스를 흘려주었는데 그 이유는 시료 기체의 gas phase reaction<sup>10)</sup>을 최소화하여 분말의 형성을 최소화하기 위해서이다. CVD에 의한 복합분리막 제조에 있어서 분리막의 기공 크기는 증착시간에 의해서 조절 가능한데 그러기 위해서는 균일한 증착속도를 얻는 것이 중요하다. 증착속도의 측정을 위해선 1"×1"로 절단한 Si-wafer를 같은 조건하에서 증

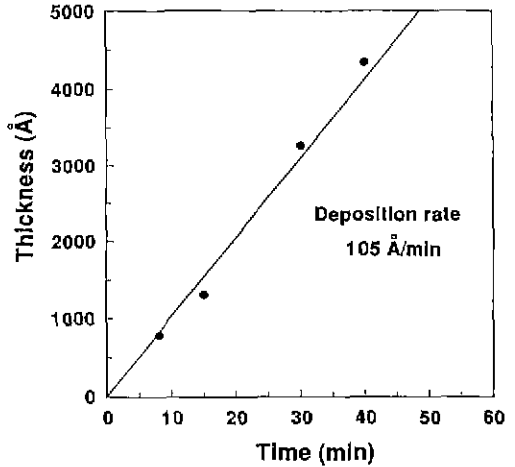


Fig. 2. Variation of thickness with time of  $Al_2O_3$  film on Si.

착시킨 후 증착시간에 따른 두께의 변화를 ellipsometer로 측정하여 구하였는데 결과는 Fig. 2와 같다. 계산 결과 105 Å/min의 증착속도를 얻었는데 Aboaf<sup>9)</sup>의 실험에서의 100 Å/min과 비슷한 결과를 보였다. 증착속도에 영향을 미치는 중요한 인자가 oil bath의 온도인데 본 실험에서는 aluminum-tri-isopropoxide의 melting point인 118°C<sup>11)</sup>보다 낮은 온도인 105°C에서 과냉각 상태로 증착시켰는데 oil bath의 온도를 증가시킬수록 시료의 vapor pressure의 증가로 증착속도는 증가하였다. 그러나 증착속도가 증가할수록 증착두께의 조절이 어려워지므로 약 105 Å/min 정도의 증착속도를 보여주는 oil bath의 온도, 105°C에서 증착을 수행하였다.

증착 시편에 대한 표면과 단면의 SEM 관찰 결과는 Fig. 3과 같은데 표면사진으로부터 균열이 없는 코팅층이 형성된 것을 알 수 있으며 단면 SEM 사진으로부터 두께가 약 2 μm 정도인 코팅층이 담체에 침투된 형태로 형성된 것을 알 수 있다.

#### 3.2. Evaporation-Oxidation법에 의한 복합분리막의 제조

Evaporation-Oxidation법은 전술한 바와 같이 aluminum을 evaporation시킨 후 적당한 온도에서 산화시킴으로써 알루미늄 코팅층을 제조하는 방법이다. Fig. 4는 evaporation시킨 후 oxidation 전후의 표면 SEM 사진인데 oxidation시킨 후의 시편이 산화에 의한 부피 팽창에 의해 치밀한 구조를 갖는 것으로 보여진다. Fig. 5는 oxidation 전후의 시편의 단면 사진을 나타내는 그림인데

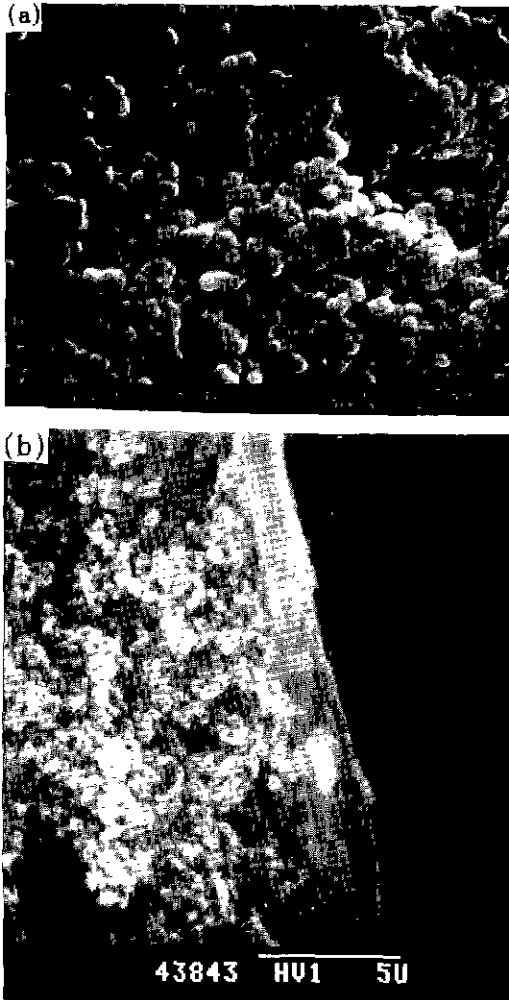


Fig. 3. SEM photographs of membranes prepared by CVD: (a) surface of 30 min coated membrane, (b) fracture surface of 40 min coated membrane.

oxidation 전의 시편의 경우 aluminum 증착층이 담체와의 뚜렷한 계면을 보이지 않은 채로 넓게 퍼져 있으며 증착된 양은 표면 부근이 가장 많고 내부로 들어감에 따라 감소함을 알 수 있다. oxidation 이후의 단면 사진을 보면 비교적 계면이 뚜렷하며 산화에 의해 코팅층의 부피팽창이 이루어짐을 관찰할 수 있다.

CVD법과 evaporation-oxidation법을 비교해 보면, CVD법의 경우 증착속도가 균일할 경우, 증착시간을 조절함으로써 증착되는 양을 조절할 수 있는데 반해 evaporation-oxidation법의 경우 aluminum의 melting point 이상에서 급격한 evaporation<sup>12)</sup>에 의해서 aluminum층이

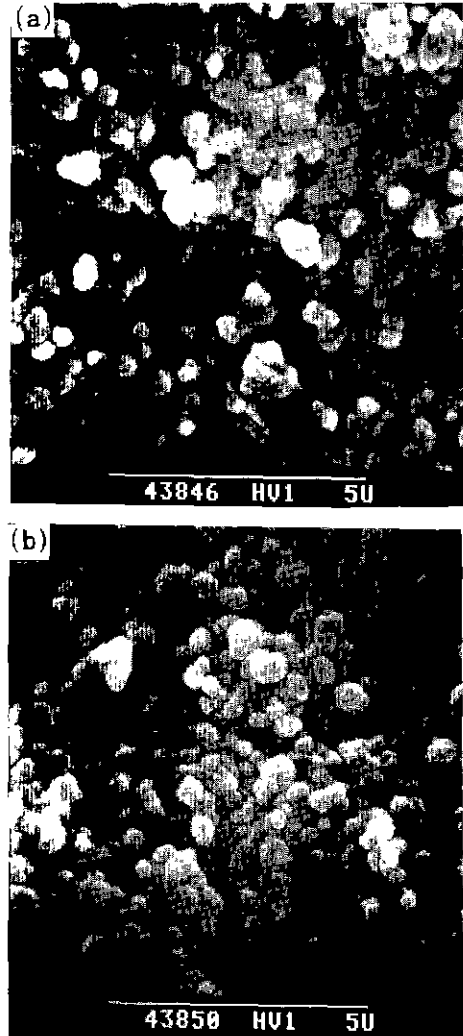


Fig. 4. SEM photographs of membranes prepared by evaporation-oxidation process: surfaces of membranes (a) before oxidation and (b) after oxidation.

형성되므로 비교적 증착량을 조절하기가 어렵다. 또한 oxidation에 의한 부피팽창에 의해 분리막층 내에 응력이 발생할 수도 있으므로 이 점에 대해서는 좀 더 연구를 해 보아야 할 것이다.

### 3.3. Water flux 및 기체 투과율 측정

CVD법과 evaporation-oxidation법에 의해서 제조한 시편들에 대해서 각각 water flux를 측정된 결과가 Fig. 6에 나타나 있다. 본 그림에서 사용된 기호 CVD 8 및

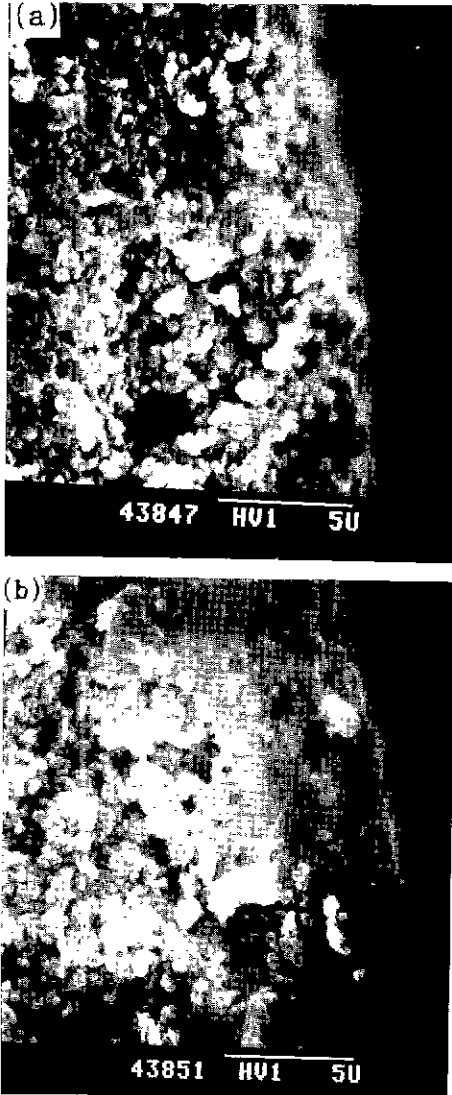


Fig. 5. SEM photographs of membranes prepared by evaporation-oxidation process: fracture surface of membranes (a) before oxidation and (b) after oxidation.

CVD 15는 CVD법으로 각각 8분, 15분 증착시킨 시편을 나타내며 E20 & O와 E40 & O는 aluminum을 각각 20초, 40초 evaporation시킨 후 oxidation시킨 시편을 나타낸다.

CVD법에 의해 제조한 시편의 경우 시료의 증착시간이 길어질수록 flux는 감소하였는데, 이것은 증착이 진행됨에 따라 pore size가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

Evaporation-Oxidation법의 경우에서도 마찬가지로 aluminum의 evaporation 시간이 증가함에 따라 flux는

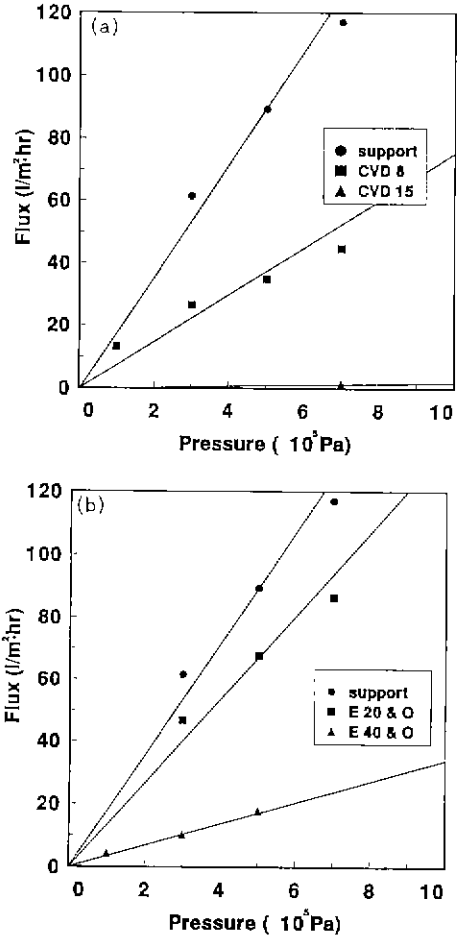


Fig. 6. Water flux of alumina composite membranes coated by (a) CVD and (b) evaporation-oxidation process.

감소하는 것을 알 수 있다.

복합분리막에 대한 N<sub>2</sub> 기체 투과율 측정 결과는 Fig. 7에 나타나 있는데 water flux 측정결과와 마찬가지로 증착시간이 길어짐에 따라 투과율은 감소하였다.

같은 조건으로 제작한 튜브형 담체에 졸겔법으로 제조한 알루미늄 복합분리막<sup>13)</sup>의 기체투과율 측정결과와 비교해 보면 졸겔법으로 제조한 복합분리막의 경우 약  $9 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{sec}$ 의 투과율을 보인 반면 CVD법에 의해 15분간 증착시켜 제조한 복합분리막의 투과율은 약  $1 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{sec}$ 로 비교적 낮은 값을 보여주고 있다. 이것은 졸겔의 경우 줄입자가 담체의 기공 내부로 들어가 한 개의 담체 기공 내부에 줄입자들에 의한 여러 개의 미세기공이 형성되는 반면 CVD 및 evaporation-

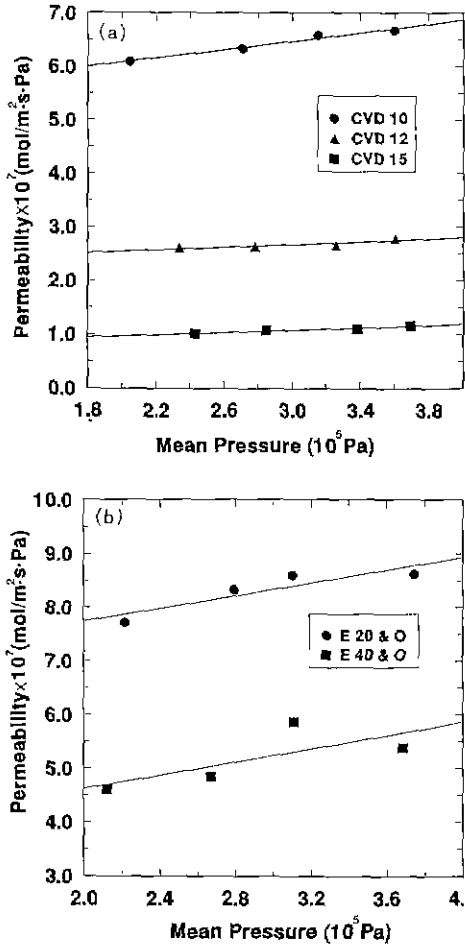


Fig. 7. N<sub>2</sub> gas permeability of alumina composite membranes prepared by (a) CVD and (b) evaporation-oxidation process.

oxidation법의 경우 분리막의 기공은 담체의 기공을 코팅을 통해 줄임으로써 형성되기 때문에 한 개의 담체 기공에 대해 한 개의 미세한 분리막층 기공이 형성된다. 따라서 같은 기공 크기를 갖는 분리막들을 비교할 경우 flux 및 투과율은 졸겔법에 의해 제조한 분리막에 비해 작을 수 밖에 없다. 또한 졸겔법으로 제조한 복합분리막과는 달리 분리막층만의 투과율이 복합분리막 전체의 투과율과 거의 같은 것은 담체의 기공을 줄여 나가는 과정에서 기공율의 급격한 감소가 발생하고, 따라서 분리막층의 투과율이 전체 복합분리막의 투과율을 결정할 정도로 급격히 감소하기 때문이다. 그러나 본 방법은 졸겔의 경우와 달리 분리막 제조의 재현성이 좋고, 치밀한 코팅조직으로 구성되기 때문에 분리막의 기계적,

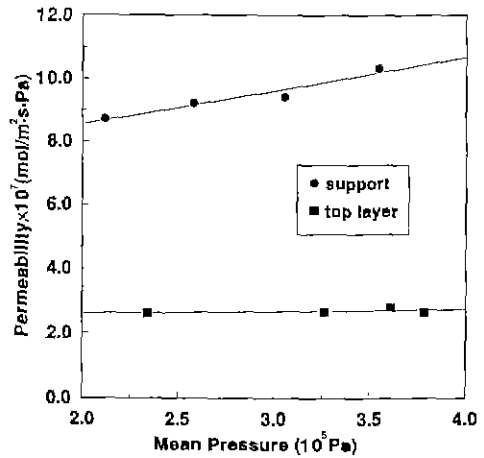


Fig. 8. Comparison of N<sub>2</sub> gas permeability between support and top layer processed for 12 min through CVD.

화학적 내구성이 우수할 것으로 생각된다.

### 3.4. 복합분리막의 투과율

복합분리막의 제조시 가장 문제가 되는 것은 코팅층의 균열발생인데 균열의 유무는 SEM을 통해 관찰 가능하지만 이것은 극부적인 확인만 가능할 뿐 분리막 전체에 대한 균열 유무는 확인할 수 없다. 이에 대하여 본 실험에서는 기체투과모델을 적용하여 분리막 전체에 대한 균열 유무와 미세구조 특성을 분석하였다.

복합분리막내에서 기공벽에 흡착이 일어나지 않는 불활성 기체의 흐름은 기공 크기에 따라 점성유동(viscous flow)과 누슨유동(Knudsen flow)이 동시에 일어나게 되므로 투과율  $q$ 는  $q = \alpha + \beta P$ 로 나타낼 수 있다. 여기서  $\alpha$ 는 누슨유동에 의한 투과율계수이고  $\beta$ 는 점성유동에 의한 투과율계수이다. 만약 분리막층만의 투과율이 압력에 무관하다면 분리막층은 균열이 없고 누슨 유동만 일어나는 미세한 기공들로 이루어졌다는 것을 알 수 있다. CVD법으로 제조한 복합분리막에 대하여 담체와 분리막층의 투과율이 Fig. 8에 나타나 있다.

담체의 경우 기공의 크기가 비교적 크기 때문에 기공내부에 점성유동이 존재하고 따라서 압력이 증가함에 따라 투과율이 증가하지만 분리막층의 경우 투과율은 압력에 거의 무관하게 일정한 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이것은 분리막층이 누슨흐름이 일어날 정도의 미세한 기공들로 이루어졌으며 균열이 없다는 것을 의미한다.

비록 미소하지만 약간의 기울기 증가가 보여지는데

이것은 분리막층 내에도 약간의 점성흐름이 존재한다는 것을 뜻한다. 이것은 졸겔법과는 달리 CVD법은 담체의 기공을 줄여 분리막층을 만드는 것이므로 담체 자체의 기공 크기가 일정하지 않을 경우 최종적으로 제조한 분리막층의 기공 크기도 일정한 분포를 가질 수 밖에 없기 때문이다. 따라서 균일한 기공 크기를 갖는 복합 분리막을 제조하기 위해서는 담체 기공 크기를 균일하게 만드는 것이 무엇보다 중요하다.

#### 4. 결 론

기존의 세라믹 복합분리막 제조법과는 다른 CVD 및 evaporation-oxidation법에 의해 알루미늄 복합분리막을 제조하였다. 각각의 제조법으로 만든 시편들에 대하여 water flux 및  $N_2$  기체투과율은 증착시간이 길어짐에 따라 감소함을 알 수 있었다. 복합분리막 전체에 대한 균열 유무는 분리막층을 통한  $N_2$  기체투과율의 압력에 대한 의존성으로 평가할 수 있었으며 CVD로 12분 증착시킨 시편의 경우 분리막층의 투과율은 압력에 거의 무관하게 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 1992년도 한국과학재단 특정기초연구비(과제번호: 92-23-00-11)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

#### REFERENCES

1. Y.M. Choi, Characteristics of Alumina Supported  $TiO_2$  Composite Ultrafiltration membranes prepared by the Sol-Gel Method, M.E. Thesis, Yonsei University, Korea (1991).
2. K.K. Chan, A.M. Brownstein, "Ceramic Membranes-Growth Prospects and Opportunities," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**(4), 703-707 (1991).
3. B.Z. Egan, "Using Inorganic Membranes to separate Gases: R&D Status Review," International Report ORNL/TM-11345, Oak Ridge National Laboratory (1989).
4. 이형직, 윤상욱, 최두진, 박막프로세스의 기초, 41-46, 반도출판사 (1991).
5. 이종덕, 실리콘 집적회로 공정기술, 4-12, 대영사 (1992).
6. D.J. Choi, H.J. Jung, "Properties of the Chemically Vapor Deposited Alumina Thin Film and Powder on Heat Treatment," *J. Korean Ceram. Soc.*, **26**(2), 235-241 (1989).
7. S.H. Hyun, S.P. Yoon, B.S. Kang, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation: III. Examination of Membrane Characteristics by the Gas permeation Model," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(11), 905-911 (1992).
8. G.J. Lim, A Study on Preparations and Properties of  $SiO_2$ ,  $SiO_2/Al_2O_3$  films, M.E. Thesis, Yonsei University, Korea (1990).
9. J.A. Aboaf, "Deposition and Properties of Aluminum Oxide Obtained by Pyrolytic Decomposition of an Aluminum Alkoxide," *J. Electrochem. Soc.*, **114**(9), 948-952 (1967).
10. R.S. Ehle, B.J. Baliga, W. Katz, "Low Temperature Aluminum Oxide Deposition Using Trimethylaluminum." *J. Elec. Mat.*, **12**(3), 587-601 (1983).
11. W. Fieggen, H. Gerding, "Structure and Physical Properties of Aluminum Alkoxide." *RECUEIL*, **87**, 377-384 (1968).
12. L. Holland, Vacuum Deposition of Thin Films, 169-171, Chapman & Hall Ltd. (1961).
13. S.H. Hyun, B.S. Kang, D.J. Choi, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation: IV. Permeation Characteristics of  $\gamma$ -Alumina Membranes," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(12), 970-980 (1992).