

화학기상증착법을 이용한 알루미늄 복합 분리막의 제조

안상욱 · 최두진 · 현상훈
연세대학교 세라믹공학과
(1994년 5월 28일 접수)

Preparation of Alumina Composite Membranes by Chemical Vapor Deposition

Sang-Wook Ahn, Doo-Jin Choi and Sang-Hoon Hyun
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received May 28, 1994)

요 약

화학기상증착법을 이용하여 알루미늄 복합 분리막을 제조하였다. 증착은 aluminum-tri-isopropoxide를 이용하여 수행하였다. 분리막 제조에 이용한 담체는 평균 기공크기가 0.1 μm 인 disk 형태의 다공성 알루미늄 담체로서, 슬립 캐스팅법에 의해 제조하였다. 다공성 담체에 대한 증착 형태를 모사하기 위하여, poly-Si pattern 위에 증착시킨 후 step coverage 형태를 SEM으로 관찰한 결과 이상적인 uniform step coverage와는 차이가 있었다. 복합 분리막의 N_2 투과율은 증착 시간이 길어짐에 따라 감소하였으며, 압력에 대한 의존성도 감소하였다. 증착 시간의 증가에 따른 분리막층만의 N_2 투과율은 초기에 급격한 감소 경향을 보이고, 증착 시간이 길어짐에 따라 그 감소율은 줄어들었다. 열처리 온도가 증가할수록 N_2 투과율은 증가하였으며, 1000°C에서 분리막층에 균열이 발생하였다.

ABSTRACT

Alumina composite membranes were prepared by chemical vapor deposition (CVD) using aluminum-tri-isopropoxide as a precursor. Porous alumina supports were used in deposition, which were in disk shape with mean pore diameter of 0.1 μm and prepared by slip-casting process. Film deposition morphology on porous support was simulated through depositing alumina film on polycrystalline silicon pattern, and its step coverage observed by SEM showed one deviated from uniform step coverage. N_2 permeability through composite membranes and the pressure dependence decreased as the deposition time increased. Initially, the N_2 permeability of the top layer was tend to decrease rapidly, and then the degree of decrease in N_2 permeability was tend to diminish with deposition time. The N_2 permeability increased with heat treatment temperature and the crack was generated in top layer at 1000°C.

1. 서 론

세라믹 분리막은 고온에서 사용이 가능하고, 다양한 화학 물질에 대해 안정하며, 높은 기계적 강도를 가지므로 유기질막이 사용되어질 수 없는 다양한 작업조건에서도 효율적인 사용이 가능하다는 장점이 있다¹⁾. 그러나 세라믹 분리막은 제조 가격이 비싸고, 기공 크기 및 분포 등 미세구조 제어가 어려우며, 세라믹 자체의 취성으로 인해 균열이 발생하기 쉽다는 단점 때문에 아직 실용화에는 성공하지 못하고 있다. 하지만 세라믹 분리

막은 상기한 장점 때문에 최근 활발히 연구되고 있다.

세라믹 분리막의 제조법에는 압출법(Extrusion) 및 캐스팅법(Casting), 양극산화법(Anodic Oxidation) 및 열분해법(Pyrolysis), 상분리 용출법(Phase Separation and Leaching), 졸겔 코팅법(Sol-Gel Coating) 등^{2,3,4)}이 있는데, 주로 졸겔 코팅법에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

졸겔 코팅법은 제조 공정이 간단하고, 비교적 작고 균일한 기공 크기 및 분포를 갖는 코팅층을 제조할 수 있다는 장점이 있지만, 졸의 특성, 담체의 기공 크기 및

분포와 표면 조도등에 따라 코팅 특성이 민감하게 변하여 재현성 있는 막의 제조가 어려우며, 기공 크기를 결정하는 풀입자의 크기를 줄이는 데에는 한계가 있기 때문에 Subnanometer 이하의 기공을 갖는 분리막 및 높은 분리계수를 갖는 Dense membrane의 제조에는 어려운 것이 사실이다⁵⁾.

이에 대해 최근 새롭게 연구되고 있는 것이 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition)에 의한 분리막의 제조이다^{6,7,8)}. 화학기상증착법은 증착 두께를 비교적 정확하게 조절할 수 있고, 균일한 두께의 막을 형성시킬 수 있다는 장점이 있기 때문에 재현성있는 막의 제조가 가능하다.

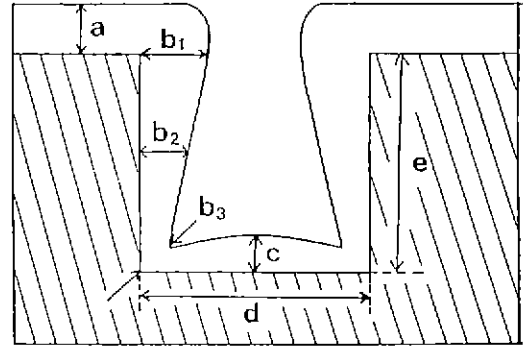
본 연구는 화학기상증착법을 이용한 알루미늄 복합 분리막의 제조에 관한 연구로서, step coverage 관찰을 통해 다공성 담체에 증착시 증착 형태를 모사하고, 증착 시간에 따른 기체 투과율 변화, 열처리에 따른 N₂ 투과율 변화 및 상변화 등을 조사하여 화학기상증착법으로 제조한 복합 분리막의 기본적인 특성들을 규명하고자 하였다

2. 실험방법

2.1. CVD 법에 의한 증착

본 실험에서는 증착을 위해 LPCVD 장치를 사용했으며, 그 개략도는 참고문헌⁹⁾에서 나타난 바와 같다. 실험에 이용된 증착 시료는 aluminum-tri-isopropoxide(Al(OC₃H₇)₃)(Merk Co., >98%)를 사용하였으며, 운반 및 희석용 기체는 N₂를 사용하였다. 증착은 350°C, 2.4 torr의 압력하에서 행해졌으며, 운반 기체의 유량 속도는 20 sccm, 희석 기체의 유량 속도는 60 sccm이었다. 기체의 유량 속도는 mass flow controller(Tylan model FC-280)로 조절하였고, 시료는 항온조에서 135°C에서 용융시킨 후 105°C로 유지하여 사용하였다. 반응 기체의 응축을 막기 위해 입력관에 heating band를 사용하였다. 증착에 이용한 담체는 지름 19 mm, 높이 1.4 mm의 disk 형태의 다공성 알루미늄 담체로, 슬립 캐스팅법에 의하여 제조하였으며, 평균 기공 크기는 0.1 μm이다. 화학기상증착법에 의한 박막 증착은 일반적으로 기관의 표면 상태에 매우 민감하게 의존하므로, 증착을 슬립 캐스팅한 후 표면을 i) 사포로 연마한 것과 ii) 사포로 연마하지 않은 것, 2가지로 나누어 수행하여 각각의 특성을 비교, 조사하였다.

2.2. Step coverage 측정



b₁: thickness of film at edge of step
 b₂: thickness of film at half depth of step
 b₃: minimum thickness of film at step

$$\text{Step Coverage} = \frac{b_1}{a} \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

$$= \frac{b_2}{a} \times 100 \quad (\%) \quad (2)$$

$$= \frac{b_3}{a} \times 100 \quad (\%) \quad (3)$$

$$\text{Aspect ratio} = \frac{e}{d}$$

$$\text{Filling ratio} = \frac{c}{d}$$

Fig. 1. Definition of step coverage, aspect ratio and filling ratio.

다공성 담체위에 CVD로 증착을 수행할 경우, 증착형태는 Si 기관위에 증착시킬 때와 다른 형태를 띌 수 있다. 특히, 분리막 제조시 기공 측면에서의 증착 형태를 규명해야 하는데, 이런 목적하에 본 실험에서는 space가 0.5 μm의 poly-Si Pattern 위에 증착을 시켜 단면을 SEM으로 관찰함으로써 다공성 담체에 대한 증착 형태를 모사하려 하였다. Step coverage 및 aspect ratio, filling ratio 등은 Fig. 1과 같이 정의된다. Step coverage에 대한 정의는 문헌마다 차이가 있으며, 식 (1)¹⁰⁾, (2)¹¹⁾, (3)¹²⁾의 각기 다른 공식으로 정의되고 있다.

2.3. 측정 및 분석

분리막의 기체 투과율은 본 실험실에서 제작한 기체 투과율 장치를 이용하여 측정하였다. SEM을 통해 분리막층의 형태를 관찰하였으며, TEM 분석을 통해 열처리에 따른 상변화를 조사하였다. 분리막의 열적 안정성을 조사하기 위해, 열처리 온도 및 시간에 따른 투과율 변화를 측정하였다.

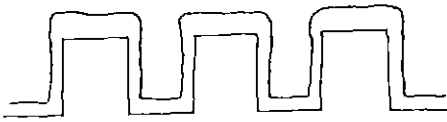
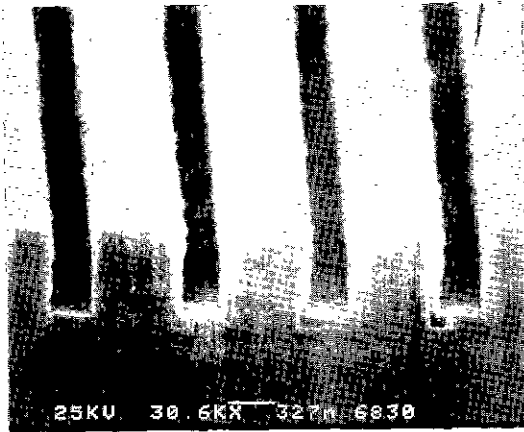


Fig. 2. SEM photograph of step coverage of alumina film deposited on poly-Si pattern.

3. 결과 및 고찰

3.1. Step coverage 관찰

Fig. 2는 space가 0.5 μm 인 poly-Si 위에 담체 증착시와 같은 조건하에서 증착시킨 후, 단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. SEM 사진을 통한 step coverage, filling ratio, aspect ratio의 계산 결과는 다음과 같다.

$$\text{Step coverage} = \frac{b_1}{a} \times 100 = 70.2\%$$

$$= \frac{b_2}{a} \times 100 = 62\%$$

$$= \frac{b_3}{a} \times 100 = 60.7\%$$

$$\text{Filling ratio} = \frac{c}{a} = 0.64$$

$$\text{Aspect ratio} = \frac{e}{d} = 1.26$$

SEM 사진 및 step coverage 계산 결과, uniform step coverage와는 차이가 있고, 측면에서의 두께가 step 하단부로 내려감에 따라 약간씩 감소하는 것을 알 수 있는데, 이것은 일반적으로 uniform step coverage를 이루기 위해서는 기판표면에 흡착된 입자들의 표면 이등이 충분히 커야 하는데, 본 실험에서는 박막의 증착 온도가

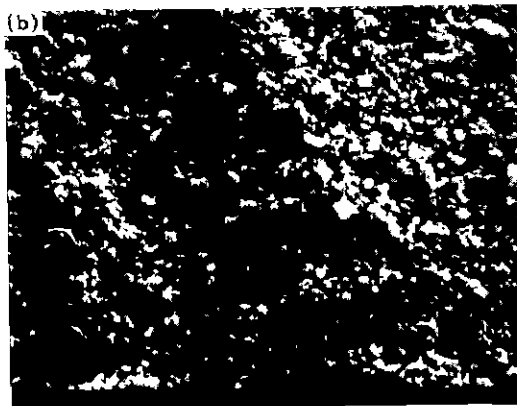
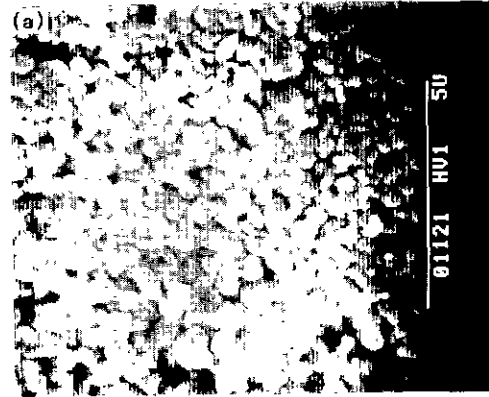


Fig. 3. SEM photographs of surfaces of alumina support; (a) as slip casted and (b) polished surface.

350 $^{\circ}\text{C}$ 로 저온에서 증착이 이루어졌기 때문에 충분한 표면 이등이 발생하지 못한 것으로 생각된다.

3.2. 담체의 코팅

Fig. 3은 담체의 표면 형태를 관찰한 SEM 사진인데, (a)는 슬립 캐스팅한 표면이고, (b)는 표면을 사포로 연마한 것인데, 담체 (a)의 표면이 보다 매끄럽고 균일한 것을 알 수 있다.

본 실험에서는 일정한 증착 속도를 유지시킨 상태에서 증착 시간을 변화시키면서 증착을 수행하였는데, Si-wafer에 증착시켰을 때, 약 100 $\text{\AA}/\text{min}$ 의 증착 속도를 갖는 조건하에서 증착을 수행하였다. Fig. 4는 표면을 연마하지 않은 담체 (a)를 이용하여 20분간 증착시켜 제조한 분리막의 표면 및 파단면의 SEM 관찰 결과이다. 표면 사진을 통해 균열이 없는 균일한 코팅층이 형성된 것을 알 수 있고, 단면 사진을 통해 코팅층이 담체 표면에만 형성된 것을 알 수 있다.

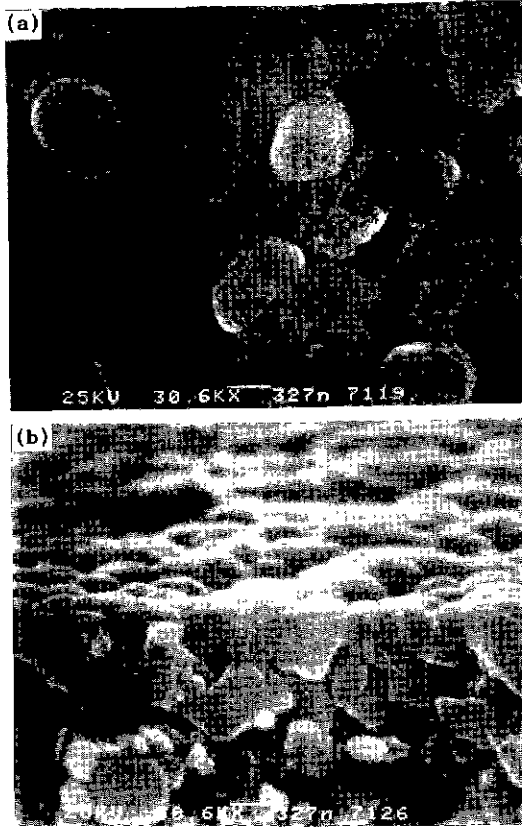


Fig. 4. SEM photographs of alumina composite membranes prepared by CVD process; (a) surface, (b) fracture surface.

앞 부분에서 언급한 step coverage 관찰의 경우, 비교적 두꺼운 박막층이 step의 안쪽까지 형성되었지만, 담체의 경우, 증착이 표면 입자들에만 한정되었는데, 그 이유는 step의 space는 0.5 μm 인 반면, 담체의 기공 크기는 0.1 μm 로 작기 때문에 내부로의 입자 침투가 상당히 제한받을 것이고, step coverage 관찰에서 알 수 있듯이 입자의 표면 이동이 uniform coverage를 이룰 정도로 충분히 크지 못하기 때문에 기공 내부로의 충분한 표면 이동을 기대할 수 없기 때문이다.

3.3. 기체 투과율 측정

위에서 언급한 두가지 종류의 담체를 이용하여 증착 시간을 변화시키면서 코팅을 한 후 기체 투과율을 측정할 결과가 Fig. 5에 나타나 있다.

증착 시간이 길어짐에 따라 복합 분리막의 투과율은 감소하며, 기율기도 전반적으로 줄어드는 것을 알 수 있다. 이것은 증착 시간이 길어짐에 따라 코팅층의 두

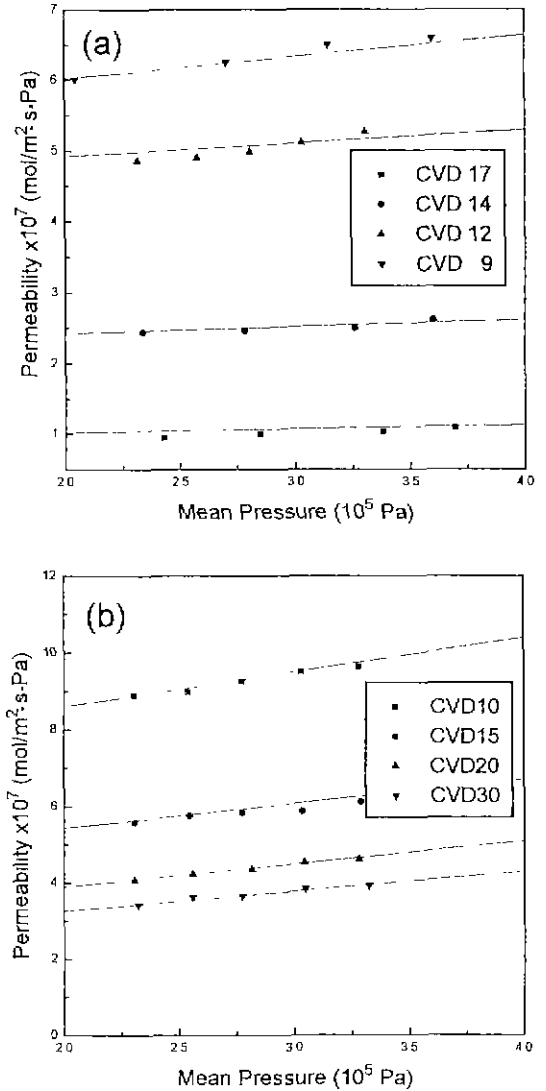


Fig. 5. N_2 permeabilities of composite membranes prepared by CVD process; (a) as slip casted, (b) polished surface.

께가 증가하기 때문에 분리막층의 기공 크기가 감소하며, 일부 작은 기공들이 막히기 때문인 것으로 생각한다. Fig. 6은 두가지 담체를 사용하여 제조한 복합 분리막들의 평균 압력 3×10^5 Pa에서의 투과율을 증착 시간의 변화에 따라 나타낸 그림인데, 담체 (b)를 사용하여 제조한 복합 분리막의 투과율이 담체 (a)를 사용하여 제조한 복합 분리막의 투과율보다 크다. 그 이유는 담체 (b)는 표면이 담체 (a)보다 거칠기 때문에 실제 증착되는 면적이 담체 (a)보다 넓어지게 되고 따라서 단위 표면적당 증착 두

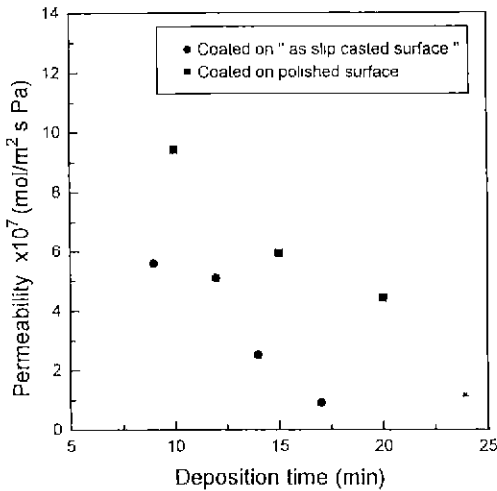


Fig. 6. Permeability difference of composite membranes depending on surface roughness of support. In here, a measured pressure was 3×10^5 Pa.

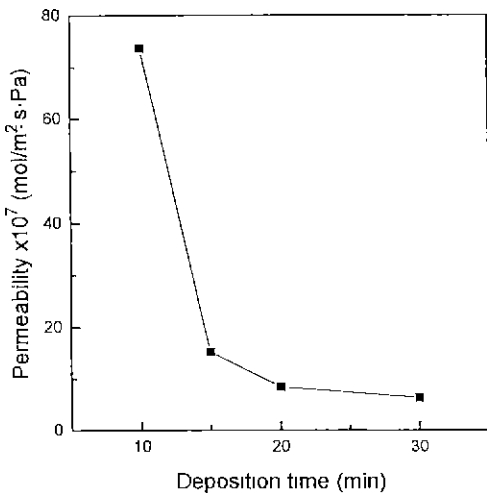


Fig. 7. Variation of N_2 permeability of top layers with deposition time.

께는 더 얇게 된다. 그러므로 분리막 층의 기공은 담체 (b)의 경우가 더 크게 되고, 또한 표면적이 큰 담체 (b)가 표면 기공수가 많기 때문에 기체 투과율은 커지는 것이다.

Fig. 7은 증착 시간에 대한 분리막층만의 N_2 투과율을 나타낸 그림이다. 그림에서 투과율은 초기에 급격하게 감소하고 증착 시간이 길어짐에 따라 감소율이 줄어드는 것을 알 수 있다. CVD법으로 제조한 분리막에 대해 투과율의 감소는 크게 기공 크기 감소(pore size reduc-

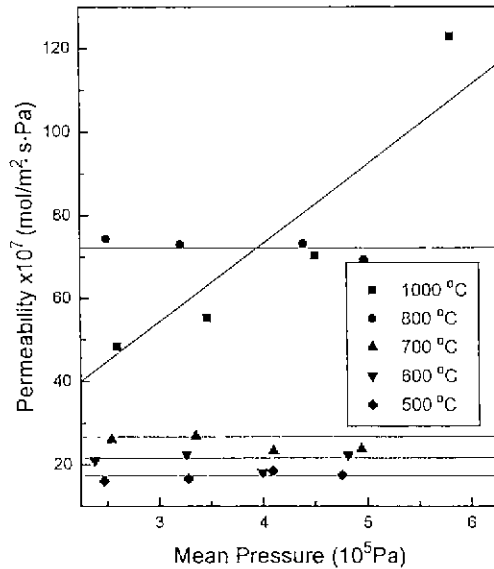


Fig. 8. Variation of permeability of top layer with heating temperature.

tion)와 기공 막힘(pore filling)의 두가지에 의해 발생하는데, 초기에는 기공 크기의 감소에 의한 투과율 감소가 이루어지고, 증착 시간이 길어짐에 따라 작은 기공부터 막히기 시작하면서 기공 막힘에 의한 투과율 감소가 일어난다. 그림에서 10분 증착시킨 시편의 경우, 분리막의 투과율이 약 74×10^{-7} mol/m²·s·Pa로 매우 높은 값을 가지는 것은 아직 기공 막힘이 발생하지 않은 것으로 생각되며, 15분 이상 증착시킨 시편의 경우, 낮은 투과율 값을 갖는 것은 기공 크기 감소 뿐만 아니라 기공 막힘에 의한 투과율 감소가 발생하는 것으로 생각된다.

앞에서 기술한 step coverage 측정값이 70.2% 정도인 것으로 미루어 볼 때, 적어도 20분 정도 증착시켰을 경우는 충분히 기공 막힘 현상을 예상할 수 있다.

3.4. 분리막의 열적 안정성

세라믹 분리막이 유기질막에 대해 갖는 장점 중의 하나가 고온에서도 사용 가능하다는 점이다. 본 실험에서는 고온 열처리시, 분리막의 투과율 변화를 측정하였는데, Fig. 8은 열처리 온도에 따른 투과율 변화에 관한 것으로 17분 동안 증착시켜 제조한 시편을 사용하였으며, 각 온도에서 2시간 동안 열처리한 시편에 대한 측정 결과이다.

열처리 온도가 증가함에 따라서 분리막의 투과율은 증가했는데, 이것은 열처리에 따른 박막층의 수축으로 인해 기공 크기가 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

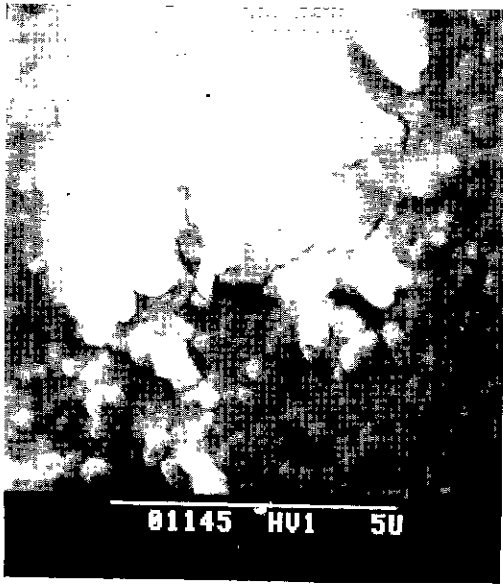


Fig. 9. SEM photograph of surface of alumina composite membrane with heat treatment at 1000°C for 2 hr.

박막층이 수축하는 이유는 문헌상¹⁰⁾에서 밝혀진 것과 같이 aluminum-tri-isopropoxide를 이용하여 제조한 알루미늄 박막은 열처리에 따라 박막층내의 OH⁻기의 탈수, 상변화 등을 포함한 치밀화 과정을 통해 박막층이 수축하는 것으로 밝혀져 있다.

1000°C에서 열처리한 경우, 투과율이 압력에 대한 의존성을 보이는데, 이것은 분리막층내에 균열이 발생한 것으로 생각된다. 균열 발생 여부를 확인 하기 위하여 시편의 표면을 SEM으로 관찰하였는데, Fig. 9에서 나타난 바와 같이 분리막층내에 균열이 발생된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 10은 열처리 시간에 따른 분리막의 투과율 변화를 나타내는 그림이다. 열처리 온도는 500°C로 고정시키고 열처리 시간을 증가시키면서 N₂의 투과율을 측정하였는데, 그림에서 투과율은 열처리 초기에 급격히 증가한 후, 시간이 증가함에 따라 증가율이 떨어지는 경향을 보였다. 이것은 일반적으로 열처리에 따른 물질 이동은 시간의 제곱근에 비례하기 때문에, 열처리 초기에 코팅층의 두께 감소에 의한 기공 크기 증가가 크게 일어나 투과율이 급격히 증가하는 것으로 생각된다.

TEM을 이용하여 분리막층의 열처리에 따른 상변화를 조사하였다. 일반적으로 상분석은 XRD로 하지만, 세라믹 박막의 경우는 일반 XRD로 분석하는데에는 상당한 어려움이 따른다. 왜냐하면 박막층은 층 자체가 얇아서

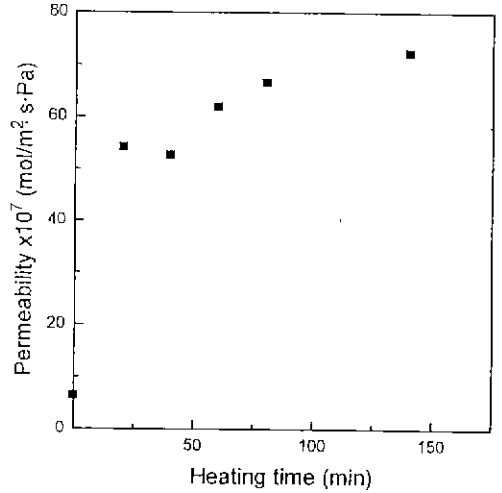
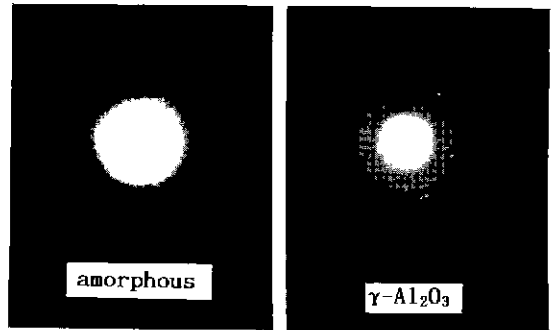


Fig. 10. Variation of N₂ permeability of top layer with heating time at 500°C.



Temp.(°C)	time	phase
350	—	amorphous
600	2 hr	γ-Al ₂ O ₃
800	〃	〃
1000	〃	〃

Fig. 11. TEM analysis of heat-treated top layer.

X선이 투과하는 거리가 짧기 때문에 감지될만한 충분한 양의 X선을 회절시키지 못하기 때문이다. 따라서, 박막을 증착시킨 시편을 XRD로 측정하면 기판의 회절 피크만 나타나는 경우가 일반적이다.

본 실험에서는 박막을 두껍게 증착시킬 경우, 박막 자체의 응력으로 인해 박리되는 현상을 이용하여, 이 박리된 박막을 수집, 열처리하여 TEM으로 분석하였다. 상분석을 위한 시편의 열처리는 600°C, 800°C, 1000°C에서 2시간씩 수행하였다.

분석 결과 Fig. 11에 나타난 바와 같이 열처리를 하지 않은 경우는 비정질인 것을 알 수 있고, 600°C에서 1000°C까지 열처리한 경우는 다결정질의 α - Al_2O_3 인 것을 알 수 있다.

4. 결 론

화학기상증착법에 의하여 다공성 담체 위에 박막을 형성시킬 경우, 증착 형태를 모사하기 위하여, 분리막의 증착시와 같은 조건하에서 poly-Si pattern 위에 증착하여 관찰한 결과, 이상적인 uniform coverage와는 차이가 있었다.

다공성 알루미늄 담체 위에 증착 시간을 달리하면서 증착 시킨후, 투과율을 측정하였는데, 증착 시간이 길어짐에 따라 복합 분리막의 기체 투과율은 감소하였으며, 압력에 대한 의존성도 감소하였다. 슬립 캐스팅 후, 표면을 사포로 연마한 것과 연마하지 않은 것, 두가지의 담체를 이용하여 증착한 후, 기체 투과율을 측정한 결과, 표면을 연마하여 표면이 거칠어진 담체를 이용하였을 경우가 투과율이 더 크게 측정되었다.

고온 열처리시, 열처리 온도가 증가할수록 N_2 의 투과율은 증가하였고, 1000°C에서 열처리한 시편의 경우, 분리막층에 균열이 발생하였다. 500°C에서 열처리 시간을 증가시킴에 따라 N_2 투과율은 초기에 급격한 증가를 보인 후, 완만한 증가 경향을 보였다. TEM을 이용하여 열처리에 따른 상변화를 분석하였는데, 600~1000°C 범위에서 γ - Al_2O_3 상이 형성된 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 한국과학재단 특정기초연구비(과제번호: 92-23-00-11)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

REFERENCES

1. K.K. Chan and A.M. Brownstein, "Ceramic Membranes-Growth Prospects and Opportunities," *Ceramic Bulletin*, **70**(4), 703-707 (1991).

2. S.H. Hyun, "세라믹 멤브레인의 현황과 제법," *Membrane Journal*, **3**(1), 1-11 (1993).

3. B.Z. Egan, "Using Inorganic Membranes to Separate Gases. R & D Status Review," Internal Report ORNL/TM-11345, Oak Ridge National Laboratory (1989).

4. K. Keizer and R.J.R. Uhlhorn, "Gas Separation Mechanisms In Microporous Modified α - Al_2O_3 Membranes," *J. Memb. Sci.*, **39**, 285-300 (1988).

5. G.R. Gavalas, C.E. Megiris and S.W. Nam, "Deposition of H_2 -permselective SiO_2 Film," *Chem Engi Sci.*, **44**(9), 1829-1835 (1989).

6. M. Tesapatsis and G.R. Gavalas, "A Kinetic Model of Membrane Formation by CVD of SiO_2 and Al_2O_3 ," *AIChE J.*, **38**(6), 847-856 (1992).

7. Y.S. Lin and A.J. Burggraaf, "CVD of Solid Oxides in Porous Substrates for Ceramic Membrane Modification," *AIChE J.*, **38**(3), 445-454 (1992).

8. Y.S. Lin and A.J. Burggraaf, "Modelling and Analysis of CVD Processes in Porous Media for Ceramic Composite Preparation," *Chem. Engi. Sci.*, **46**(12), 3067-3080 (1991).

9. S.W. Ahn, D.J. Choi and S.H. Hyun, "Preparation and Permeation Characteristics of Alumina Composite Membranes by CVD and Evaporation-Oxidation Process," *J. Korean Ceramic Society*, **30**(8), 678-684 (1993).

10. E.S. Kim and D.Y. Yang, "A Study on the Chemical Vapor Deposition of BPSG and its Thin Film Properties," *J. Korean Ceramic Society*, **28**(7), 517-524 (1991).

11. J.E.J. Schmitz, Chemical Vapor Deposition of Tungsten and Tungsten Silicides, 19-22. Noyes Publications (1992).

12. S. Wolf and R.N. Tanber, Silicon Processing for the VLSI Era Vol. 1. 368-371, Lattice Press (1986).

13. D.J. Choi and 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).