

알루미늄의 진공증발과 열산화에 의한 알루미나 복합분리막의 제조 및 특성분석

이동호 · 최두진 · 현상훈
연세대학교 세라믹공학과
(1994년 12월 12일 접수)

Synthesis and Characterization of Alumina Composite Membrane by Al Evaporation and Thermal Oxidation

Dong-Ho Lee, Doo-Jin Choi and Sang-Hoon Hyun

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

(Received December 12, 1994)

요 약

Silp casting으로 만든 disk 형태의 담체 위에 Al을 진공증발과 열산화시켜 세라믹 복합분리막을 제조하였다. 700°C와 800°C의 산소 분위기에서 산화를 실시하였고, 산화온도에 무관하게 knudsen 유동을 보일 때의 산화시간을 그 온도에서의 최적조건으로 고려하였다. 최적 산화시간 이상으로 산화를 지속하면 top layer의 치밀화 현상에 의해 기체 투과율은 다시 증가하였다. 또한, 다층 복합분리막은 담체 위에 sol-gel 법으로 복합분리막을 만든 후, 그 위에 다시 Al을 진공증발과 열산화시켜 제조하였다. 다층 복합분리막의 기체 투과율을 측정해 보면 약간의 증착에 의해서도 기체 투과율이 급격히 감소하였고, 또한 800°C까지는 열적으로도 안정한 것으로 밝혀졌다.

ABSTRACT

The ceramic composite membrane was synthesized by thermal oxidation after evaporation of Al on the support prepared by slip casting process. Oxidation was performed at 700°C and 800°C under dry oxygen atmosphere. It was considered as optimum oxidation condition that the membrane showed a knudsen behavior. A further oxidation resulted in an increase of gas permeability because top layer became densified. Then, a multi-layered composite membrane was synthesized through a sol-gel method, evaporation and thermal oxidation of Al coating processes. While the membrane was thermally stable up to 800°C, gas permeability was rapidly decreased even at a slight amount of deposition of Al.

Key words: Evaporation, Thermal oxidation, Knudsen diffusion, Gas permeability

1. 서 론

세라믹 분리막은 열적 안정성과 우수한 기계적 강도 때문에 응용분야가 광범위하나, 막의 재현성을 기대하기 어렵기 때문에 아직은 제한된 분야에서만 사용되고 있다¹⁾. 세라믹 분리막에 대한 연구는 40년대 핵 연료의 제조를 위한 기체 분리막의 제조로부터 시작되었으며, 80년대에 들어오면서부터 상업적 이용을 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 이러한 연구가 진행됨에 따라 세라믹 분리막을 위한 여러 형태의 공정이 개발되어 왔으며, 최근까지는 Sol-gel 법^{2,3)}이나 CVD 법을⁴⁾ 이용한

복합분리막의 연구가 주종을 이루고 있다. Sol-gel 법은 제조 방법이 간단하고 대량 생산의 장점이 있으나 열처리 공정이 까다롭고, 막에 pin-hole이나 균열이 생기기 쉽기 때문에 재연성 면에서 문제제되고 있다. CVD 법은 장비가 고가이며, 담체의 성질에 따라 분리막의 성질이 변화되는 결점이 있어 아직 상업적으로는 이용되지 못하고 연구 중심으로 되어 있다.

본 연구에서는 slip casting으로 제조된 alumina 담체 위에 aluminum을 thermal evaporation 한 후⁵⁻⁸⁾ 열산화시켜¹⁰⁾ 최종의 복합분리막을 제조하였다. 열산화 동안 Al 막은 Al₂O₃로 치환되면서 체적팽창을 하여 기공 크

기가 효과적으로 감소되어 한외여과막(ultra-filtration membrane)의 제조가 용이할 것으로 생각된다. 특히, thermal evaporation에 의한 증착형태를 관찰하기 위해 Si-wafer pattern에 Al을 증착하여 step coverage^{6,9)}를 관찰함으로써 실제 담체의 증착형태를 유추하였다.

그리고, film 증착에 의한 membrane의 제조는 담체 표면의 조도(roughness)에 따라 분리막의 특성이 좌우되기 때문에 담체의 표면이 균일하고 미세할수록 최종 분리막의 기공 크기가 균일하며, 재현성 있는 분리막을 얻을 수 있다. 따라서 본 연구에서는, 담체에 먼저 sol-gel 법에 의한 코팅으로 균일하고 미세한 기공을 갖는 분리막을 제조한 후, 그 위에 다시 Al의 증착과 열산화에 의해 최종의 다층 복합분리막을 제조하여 투과특성을 조사하였다.

세라믹 분리막은 유기막에 비해 열적으로 안정하고, 고온에서 별도의 냉각 장치없이 사용 가능하기 때문에 열적 안정성의 조사는 세라믹 분리막 연구에서 꼭 필요하다. 본 연구에서도 열처리 후의 기체투과율 변화를 통해 분리막의 열적안정성을 조사하였다^{10,11)}.

2. 실험방법

2.1. thermal evaporation-oxidation에 의한 복합분리막의 제조

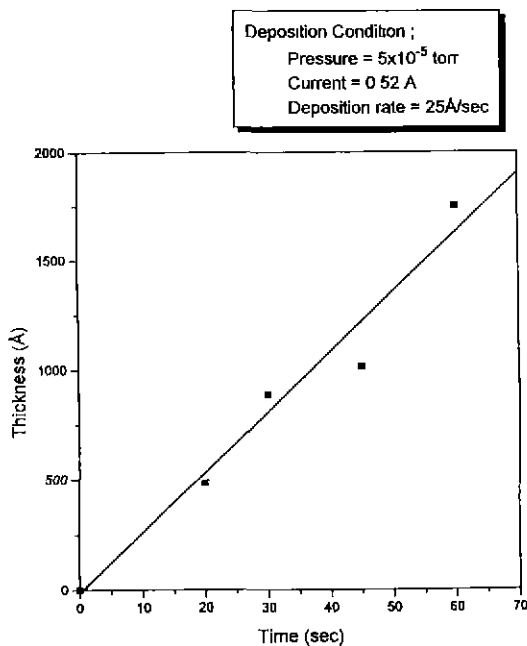


Fig. 1. Deposition rate of a thermally evaporated Al.

본 연구에서는 재현성 있는 복합분리막의 제조를 위해 Al 막의 증착조건은 고정시키고, 산화온도의 변화를 통해 분리막의 투과특성과 상변화를 조사하였다. 실험에서 사용된 다공성 Al_2O_3 담체는 $\phi=20$ mm, $t=1$ mm인 disk 형태로 slip casting 법에 의해 제조되었으며, 사용된 출발물질은 상용 $\alpha-Al_2O_3$ 분말(Sumitomo, AES11)과 물 그리고 해교제로 Davan-C를 첨가하였다. 이 담체 위에 Al을 thermal evaporator(KVT-415)로 압력을 5×10^{-5} torr, 전류를 0.52 A로 고정하고 증착하여 Fig. 1과 같이 25 Å/sec의 증착속도를 얻을 수 있었고, 이때 Al film의 두께는 α -step으로 측정하였다.

산화는 Fig. 2(a)의 산화로에서 산소 유량을 Rotameter (Matheson, FM-1050)로 50 sccm 씩 흘려, 로(furnace) 내를 산소(dry O_2) 분위기로 맞춘 후 700°C 와 800°C 에서 실행하였다. Al 막의 산화여부는 XRD를 통한 상분석에 의해 조사되었다.

기체 투과율은 본 연구실에서 자체 제작한 투과장치 (Fig. 2(b))를 이용하여 측정하였고, 미세구조는 SEM으로 관찰하였다.

담체 위에 코팅된 top layer는 약 600~1000 Å으로 얇기 때문에 보통의 XRD로 분석하면 담체의 peak 만

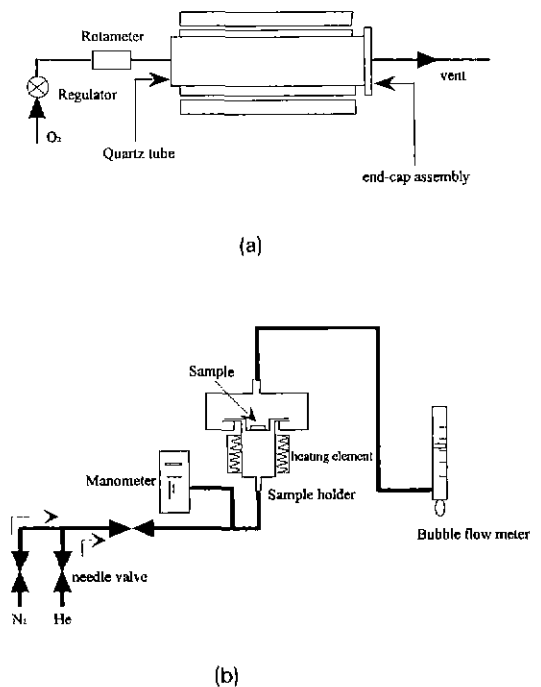


Fig. 2. The schematic diagrams of (a) oxidation system and (b) gas permeability measurement system.

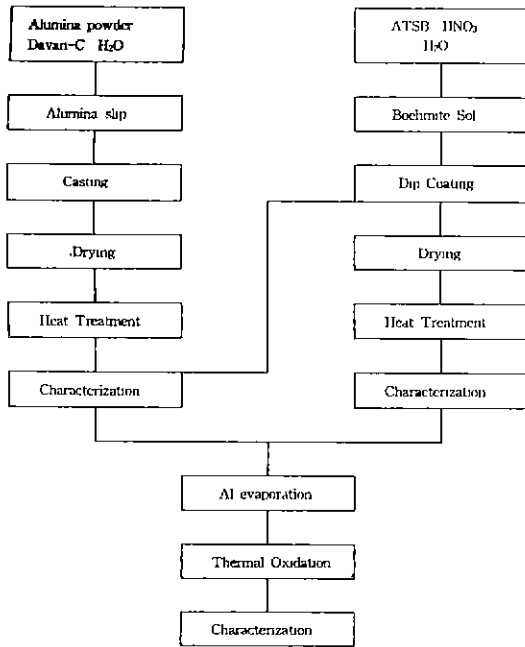


Fig. 3. Overall experimental flow chart.

나타나 상분석이 어려우나, X 선의 조사 각도를 감소시키면 X 선의 침투깊이(penetration depth)는 감소하고, X 선의 이동거리는 증가하여, thin film의 상분석이 가능하기 때문에 low angle XRD를 통해 상분석을 하였다¹³⁾.

2.2. 다층 복합분리막의 제조

Sol은 출발물질인 ATSB(aluminum tri-sec butoxide)를 질산 수용액에서 가수분해시켜 10분 동안 급격히 교반한 후 반응용기에 응축기를 부착하여 끓는 점(대략 90°C)까지 가열하고 2시간 동안 유지하여 안정한 boehmite sol을 제조하였다.

코팅용 sol은 0.17 M의 알루미나 졸로써 dip coating의 방법으로 담체에 코팅을 하였고, 코팅 후 24시간 건조하였으며, 열처리는 300°C 까지는 0.5°C/min의 승온 속도로 300°C에서 500°C까지는 1°C/min의 승온 속도로 가열한 다음 3시간 동안 유지하여, sol-gel 법에 의한 복합분리막을 제조한 후, 그 위에 다시 Al의 증착과 열산화에 의해 다층 복합분리막을 제조하여 투과특성을 분석하였다.

2.3. step coverage의 관찰

thermal evaporation은 고진공에서 증착이 일어나므로

평균자유행로(mean free path)가 길어 시편까지는 직선 운동을 한다고 가정할 수 있으며, 별 다른 외부의 에너지가 없고 표면이동도 적기 때문에 표면이 불규칙한 담체에 막을 증착할 때, 균일한 증착이 힘들다. 실제 담체에서 이를 확인하기 힘들고, 증착형태의 model을 세우기도 어렵기 때문에 space가 0.5 μm인 Si-wafer pattern 위에 Al을 증착하여 실제 담체 위에 증착되는 형태를 모사하였다. Al의 증착은 기판을 고정한 것과 회전시켜 증착한 것의 두 경우로 나누어 실행했으며 두 경우의 기체투과율을 비교하였다.

2.4. 열적 안정성의 조사

본 실험에서 제조된 다층 복합분리막을 400, 500, 600, 700, 800, 1000°C에서 각각 2 시간씩 열처리한 후, 기체 투과 모델에 의해 top layer 만의 N₂ 투과율을 측정으로써 분리막의 열적 안정성을 조사하였다.

끝으로, 전체적인 실험 공정은 Fig. 3과 같았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화조건에 따른 투과율과 상 변화

Fig. 4는 Al을 1000 Å(증착시간 : 40 sec) 증착한 후, 700°C (Fig. 4(a))와 800°C (Fig. 4(b))에서 산화 시간을 변화시켜 가면서 기체 투과율을 측정한 결과로 산화 시간에 따라 N₂의 투과율이 변화하는 것은 증착된 Al film의 산화 정도에 따라 기공의 크기가 변화하기 때문이라고 생각된다. Al film의 증착 정도에 따라 산화시간에 대한 투과율의 변화량은 다르겠지만, 초기에 산화 시간이 증가함에 따라 투과율이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 Al이 Al₂O₃로 산화되면서 체적이 팽창하여 담체 기공을 감소시켰다고 예측할 수 있다.

700°C에서 220분, 800°C에서 105분 산화시켰을 때, N₂의 기체 투과율이 knudsen 유통에 가까운 거동을 보이는 것으로 보아 이 경우가 최적 조건의 산화 상태로 생각되며, 이 조건에서 분리막의 top layer에는 기체의 평균 자유행로보다 작고, 균열이 없는 박막층이 형성되었음을 알 수 있다.

그러나 산화시간을 더 길게 하면, Fig. 4(a)에서 700°C, 240분의 경우처럼 다시 기체 투과율은 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 산화 반응은 종결되고, top layer의 결정립(grain) 들이 치밀화 과정(densification)을 거치면서 기공율은 감소하고, 기공 크기는 증가하기 때문에, 기체의 투과 기구는 knudsen 유통에서 점성유통으로 변화하였다고 생각할 수 있다.

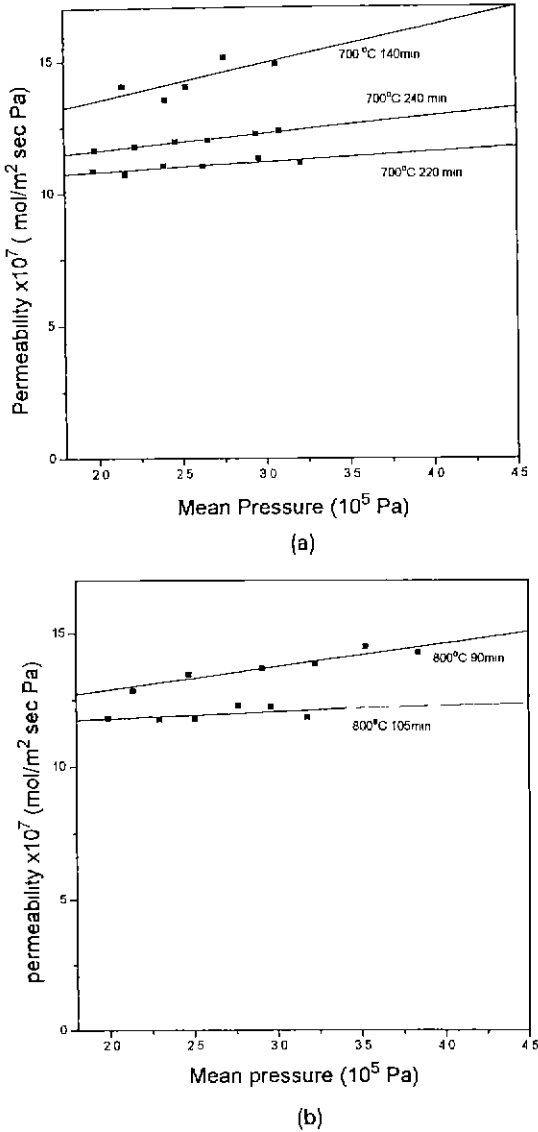


Fig. 4. Variation of N_2 permeabilities according to the different oxidation process. (a) at 700°C, (b) at 800°C

Fig. 5는 Al을 약 1000 Å 정도로 evaporation 하고 Fig. 4에서 이미 제시된 700°C, 220분과 800°C, 105분의 조건으로 제작된 복합분리막의 XRD pattern으로 두 경우 모두 Al의 peak는 보이지 않으며, γ - Al_2O_3 와 α - Al_2O_3 가 혼재된 양상을 보인다. 여기서 보이는 α - Al_2O_3 의 peak는 상분석에 사용된 시편의 top layer가 약 1000 Å 정도로 매우 얇기 때문에 low angle XRD로 분석했지만 단체의 peak가 나타난 것으로 생각된다. 기체 투과율과 상분석

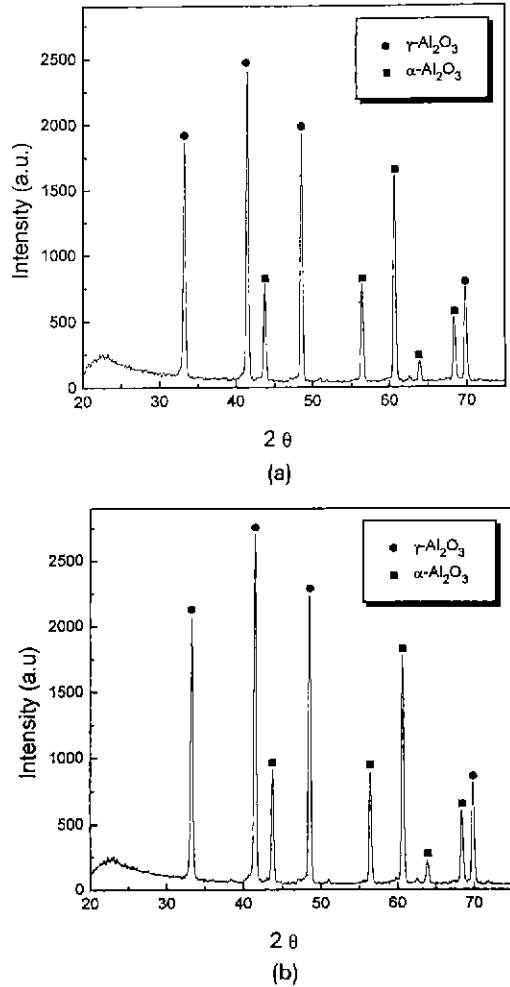


Fig. 5. XRD pattern after oxidation at (a) 700°C, 220 min, (b) 800°C, 105 min. (initial Al Thickness: 1000 Å)

을 비교해 볼 때 본 실험에서 knudsen 유동을 나타내는 최적 조건은 완전 산화가 이루어진 경우임을 알 수 있다.

3.2. 초기 Al 증착량에 따른 투과율의 변화

진공 증착된 Al의 양에 따라 산화 후 최종 복합분리막의 기공 크기와 두께가 결정되므로, 최종의 복합분리막의 기체 투과율은 초기 증착된 Al의 양에 따라 좌우된다고 할 수 있다. Fig. 6은 Al의 증착 두께에 따른 top layer의 투과율을 나타낸 것으로, 기체 투과율이 기공 크기에는 비례하고 두께에 반비례하기 때문에, 초기 Al의 증착량이 증가할수록 기체 투과율은 감소된 것으로 생각된다.

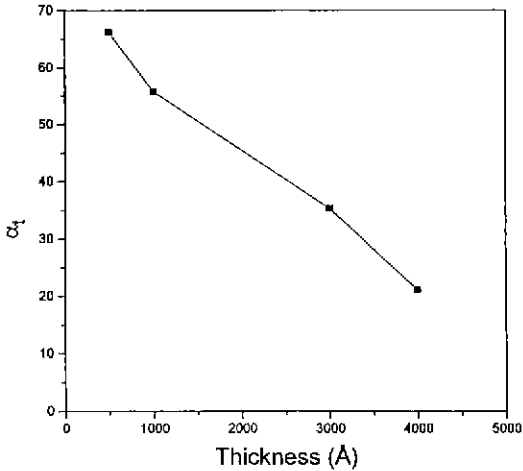


Fig. 6. Variation in permeabilities of top layer (α_1) with thickness of Al.

Al이 산화하면 이론적으로 약 37%의 부피 팽창을 하고, 이에 따라 두께의 증가와 기공의 감소를 Fig. 7과 같이 모사할 수 있으며, Fig. 6에서 Al의 증착량이 증가할수록 기체 투과율은 감소하는 것은 Fig. 7에서 예시된 것처럼 top layer의 두께 뿐만 아니라, 기공에 증착된 Al이 산화 후의 부피팽창에 의한 기공 감소에서 비롯되는 것으로 고찰된다.

3.3. Step Coverage 분석

thermal evaporation의 경우 고진공에서 증착이 이루어지기 때문에 기체의 평균자유행로가 길어져 source에서 기관까지 직선운동을 하고, 표면이동(surface migration)이 거의 없기 때문에 Fig. 8의 (a)와 같이 특정 위치에 증착되지 않는 shadowing 효과가 발생하게 된다.

실제 담체의 표면은 불규칙하고 조도(roughness)가 크기 때문에 Al의 증착형태를 알아보기 힘들고, 증착부위를 전자현미경으로 찾기도 힘들다. 그렇기 때문에 본 실험에서는 0.5 μm의 step pattern을 갖는 Si wafer 위에 증착함으로써 증착형태를 모사하고자 하였다. Fig. 8의 (b)는 step pattern을 갖는 Si wafer에 증착한 후 SEM으로 관찰한 결과로, 예상했던 것과 같이 shadowing 효과가 발생함을 알 수 있다. Fig. 8의 (c)는 실제 담체에 Al을 증착한 후, 열산화하여 SEM으로 표면을 관찰한 것으로 부분적으로 증착되지 않아 기공이 그대로 노출됨을 알 수 있었다. 이와 같이 shadowing 효과가 발생했을 때의 기체 투과율을 조사하면, Fig. 9에서처럼 Al의 두께가 2000 Å(증착시간: 1 min 20 sec)과 3000 Å(증착

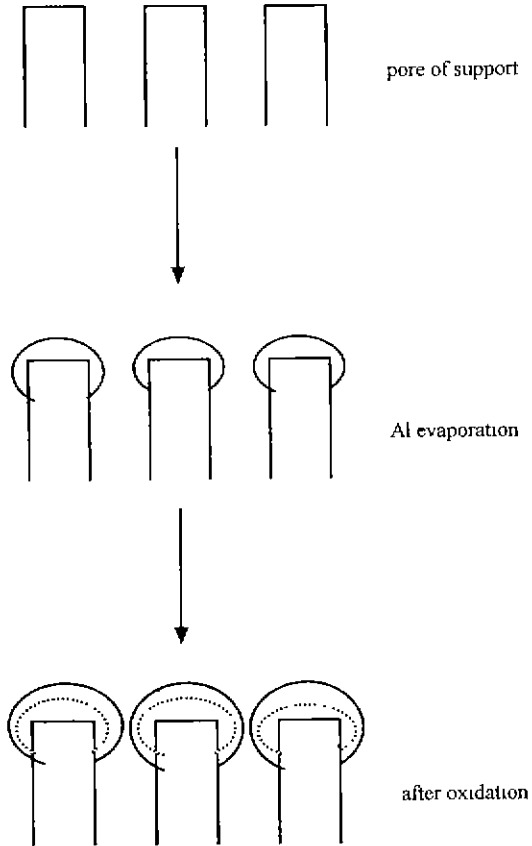


Fig. 7. Schematic diagram of pore size reduction process during evaporation and oxidation of Al.

시간: 2 min)으로 증가함에도 불구하고 점성유동의 정도를 나타내는 β 값(직선상의 기울기)이 담체와 복합분리막에 있어서 별 다른 차이가 없는 것으로 보아 Al 막의 증착과 산화에도 불구하고 기체 투과는 아직도 점성유동에 의해 발생하는 것으로 알 수 있다. 이것은 담체의 일부분에만 편향적으로 증착이 일어남으로써 그 부분은 dense한 막(film)이 형성되어 기체투과가 일어나지 않고, 증착되지 않는 부분(shadowed region)은 담체의 기공이 그대로 존재하기 때문에 Al의 증착과 열산화에 의한 기공감소효과를 발생하지 않고, 기공수의 감소로 인해 전체 투과율은 감소하나 투과기구는 담체와 동일한 점성유동을 보이며, Al의 증착량의 증가에 따른 기체 투과기구의 변화는 기대할 수 없기 때문이다.

이런 shadowing 효과를 최소화하기 위해 시편을 회전시키면서 증착하였다. Fig. 10의 (a)는 Si wafer step pattern 위에 회전하여 증착하였을 경우의 모식도이다.

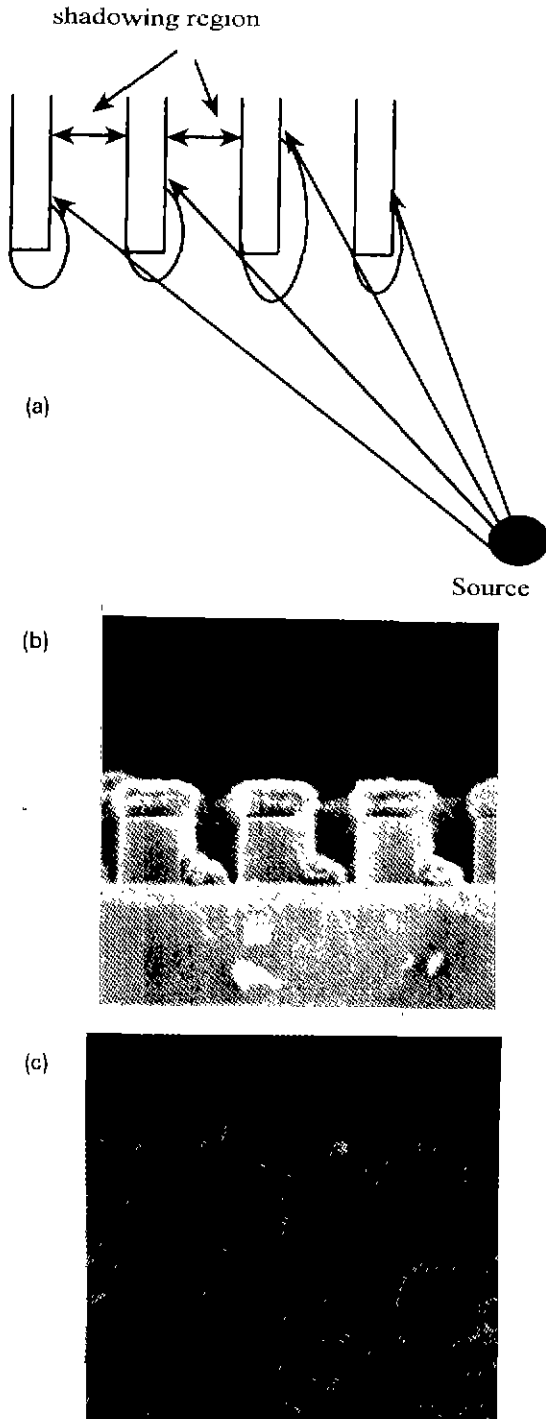


Fig. 8. (a) Schematic diagram of shadowing effect. (b) SEM photograph of step coverage on Si wafer pattern. (c) SEM photograph of shadowing effect on membrane support.

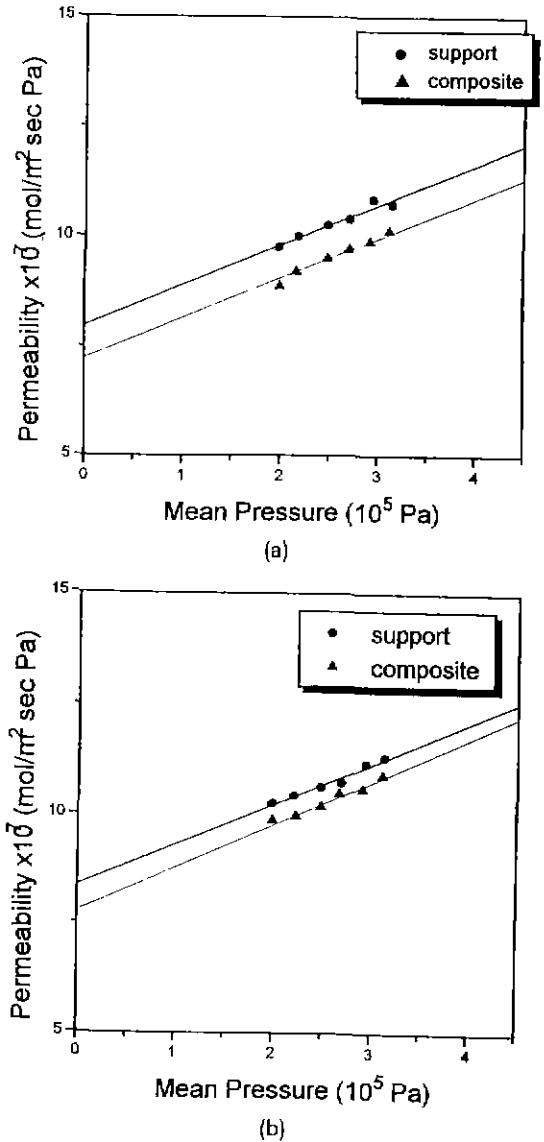


Fig. 9. Nitrogen Permeabilities of compositel membranes affecting shadowing effect. (a) 3000 Å, (b) 2000 Å

그림에서와 같이 회전하였을 경우, shadowing 되는 부분이 최소화 됨을 쉽게 예측할 수 있었다. (b)는 step pattern에 증착하여 SEM으로 관찰한 결과로 처음 예측한 결과대로 많은 부분들이 Al에 의해 채워짐을 알 수 있다. (c)는 실제 담체를 회전하면서 증착한 후 산화하여 SEM으로 파단면을 관찰한 결과로 거의 모든 부분이 증착되어 잔류 기공이 거의 없음을 알 수 있다. 증착 형태가 이와 같을 때의 기체투과율을 보면 Fig. 11에서 보는

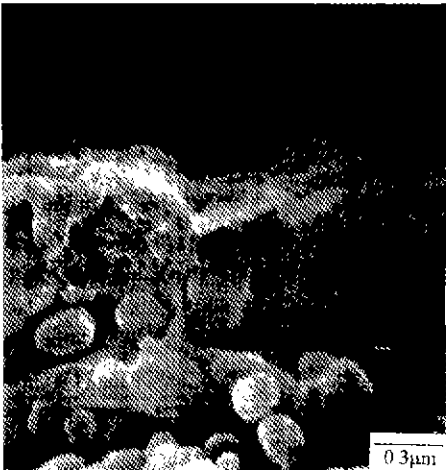
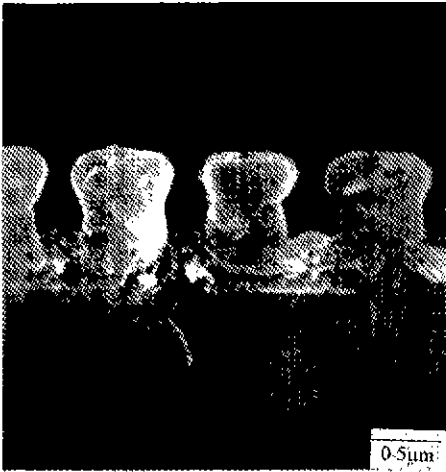
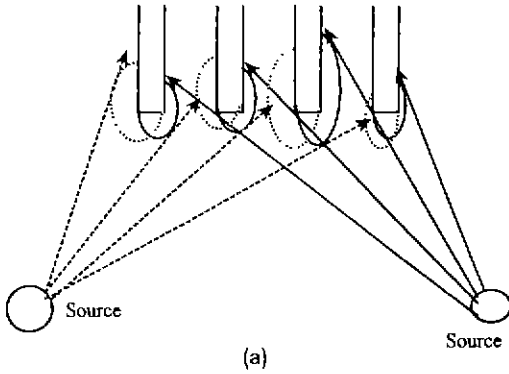


Fig. 10. (a) Schematic diagram of rotation effect. (b) SEM photograph of step coverage on Si wafer pattern. (c) SEM photograph of rotation effect on membrane support.

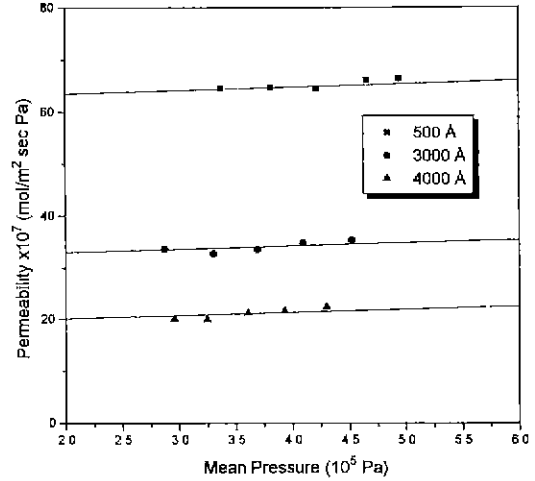


Fig. 11. N₂ permeabilities of top layer with amount of initial thickness of deposited Al.

바와 같이 top layer에서 knudsen 유동이 나타나는 것으로 보아 담체 중에 증착되지 않고 남아있는 기공이 존재하지 않고 균일한 증착이 이루어졌음을 알 수 있다.

3.4. 다층 복합분리막의 제조

slip casting으로 제조된 담체는 표면이 거칠며, 기공 크기의 분포(pore size distribution)도 넓게 존재하고, 평균 기공의 크기도 또한 크기 때문에 막막 증착에 의한 복합분리막 제조에는 부적합한 면이 있다. 그러나 담체 위에 sol-gel 법에 의한 코팅을 하면 표면에 작고 균일한 기공을 갖는 복합분리막이 형성되어 적은 양의 증착만으로도 기공크기를 줄일 수 있으며, 표면이 매끄러기 때문에 균일한 증착을 할 수 있는 장점이 있다. Fig. 12는 0.17 M sol을 이용하여 1차 침지코팅은 15 sec, 2차 침지코팅은 10 sec을 하여 건조 열처리 후, Al을 5 sec 동안 증착하고 700°C에서 20분간 산화하여 제조한 다층 복합분리막의 기체 투과율로써 적은 양의 증착에도 상당한 투과율의 감소를 관찰할 수 있으며, 투과율이 압력에 무관하게 나타나는 것으로 보아 균열이 없고 미세한 기공을 갖는 top layer의 형성을 예측할 수 있다. 담체 위에 바로 증착과 열산화에 의해 N₂의 투과율이 1.0(× 10⁻⁷ mol/m²·sec·Pa) 정도의 값을 나타내려면 Al을 적어도 5분 이상의 증착과 장시간의 산화시간이 요구될 것이다. 그러나 위와 같은 방법으로 분리막을 제조하면 적은 양(100~500 Å)의 증착과 짧은 산화시간에 미세한 기공을 갖는 복합분리막을 얻을 수 있다.

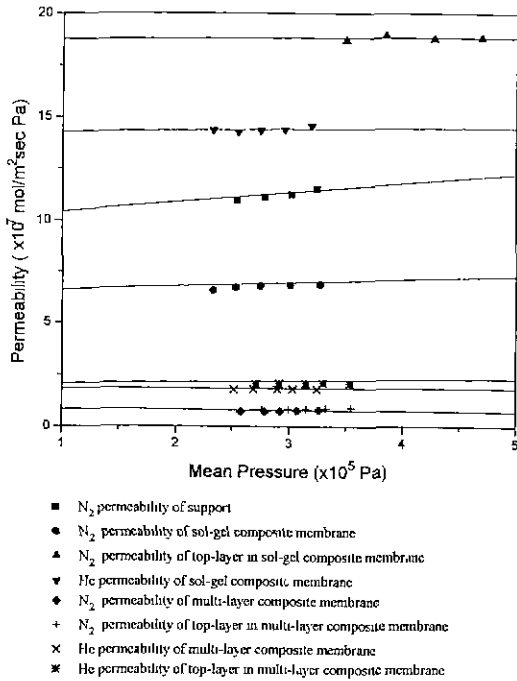


Fig. 12. Gas permeabilities of multi-layer composite membrane.

Fig. 13은 위와 같이 제조된 다층 복합분리막의 표면과 단면의 SEM 사진으로 sol-gel 층 위에 증착된 박막의 존재는 사진으로는 판별할 수 없을 정도로 얇기 때문에 투과율의 변화로 박막 형성을, 기체투과모델을 이용하여 균열의 유·무를 간접적으로 확인할 수 밖에 없었다.

3.5. 분리막의 열적 안정성

세라믹 분리막은 유기 분리막에 비해 열적 안정성이 크고, 고온에서 사용시 다른 별도의 장비없이 사용할 수 있어, 세라믹 분리막의 연구에 있어서 매우 중요하다.

본 연구에서는 제조된 세라믹 분리막을 400, 500, 600, 700, 800, 1000°C 에서 각각 2시간씩 열처리한 후 기체 투과모델에 의해 top layer 만의 투과율을 계산하여 측정함으로써 분리막의 열적안정성을 조사하였다.

Fig. 14는 2차 sol-gel 코팅을 하고 Al을 5 sec간 증착한 후, 700°C 에서 20분간 열산화한 다층 복합분리막을 열처리하여 기체 투과율 측정된 결과로, 이미 많이 보고된 sol-gel 법에 의한 복합분리막에 비해 열적으로 더 안정함을 알 수 있다. Sol-gel 법 만으로 제조된 복합분리막은 500°C 까지는 안정하고 600°C 에서는 미세균열(microcrack)이 발생하며, 700°C 이상의 온도에서는 top layer의

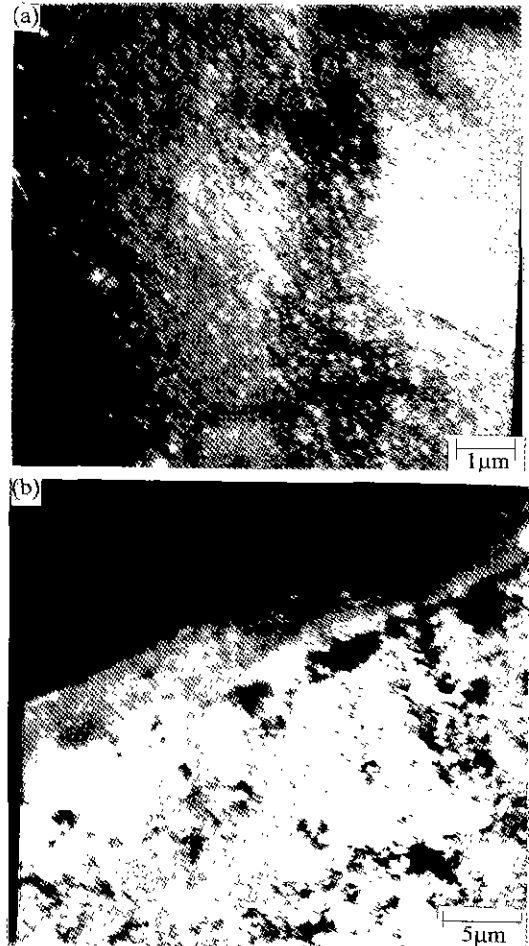


Fig. 13. SEM photograph of multi-layer composite membrane. (a) surface, (b) cross-section

파괴가 일어나는 것으로 보고되고 있다¹⁴⁾. 그러나, 본 연구에서 제조된 다층 복합분리막의 경우 400°C 와 500 °C 에서 열처리했을 때에는 거의 변화가 없었으며, 800 °C 까지는 안정한 것으로 밝혀졌다. 그리고 1000°C 에서 압력에 대해 기체투과율이 직선적으로 비례하면서 변화하고, 기율기인 β₁ 값이 0.926(×10⁻¹² mol/m²·sec·Pa²)인 것으로 보아 균열이 발생하는 것으로 생각된다.

Sol-gel 법에 의해 제조된 분리막에 비해 열적으로 더 안정한 것은 다음과 같은 이유로 생각된다. Sol-gel 층 위에 Al을 증착하여 산화가 진행될 때, 산화시 팽창에 의해 유발된 표면의 압축응력 때문에 분리막 표면이 강화되고, 또한 Sol-gel 층내에 존재할 수 있는 미세균열의 끝에 박막이 증착됨으로써 강화되는 효과(blunting effect at crack tip)로 열적으로 더 안정한 것으로 생각

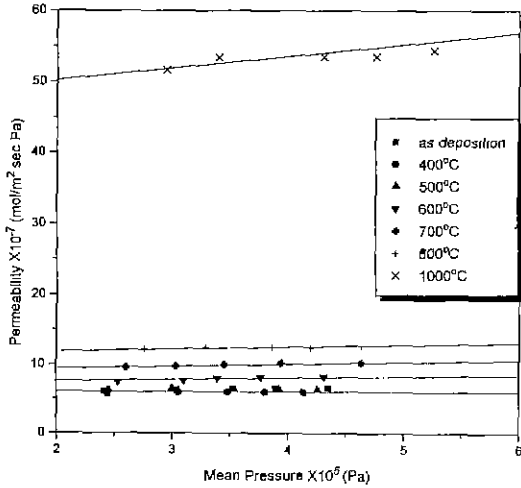


Fig. 14. N₂ permeabilities of multi-layer composite membrane after a various heat treatments from room temperature to 1000°C.

된다.

4. 결 론

Al의 진공증발과 열산화에 의해 알루미늄 복합분리막을 제조하여 기체 투과율, step coverage, 열적 안정성을 조사함으로써 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. 초기 알루미늄의 양을 조절함으로써 복합분리막의 기체투과율을 조절할 수 있었다. 복합분리막의 최적 조건은 그 산화온도에서 완전산화가 되는 지점이며, 이는 기체투과율을 측정하고, 상분석을 통해 알 수 있었다. 복합분리막의 기체투과율은 산화온도에는 영향이 없었으며, 완전산화가 되는 지점에서 초기 알루미늄의 증착량에 의존하여 변화하였다. 또한, 최적조건에서 투과율은 knudsen 유동을 보여주었다.

2. 700°C 와 800°C 에서 산화를 실행하였을 때 모두 γ -Al₂O₃가 생성됨을 인지하였고, XRD pattern 상에서 알루미늄 peak는 찾을 수 없었다.

3. thermal evaporation의 특성상 shadowing 효과가 발생하였으며, 이는 0.5 μm의 space를 갖은 Si wafer에 증착함으로써 유추할 수 있었고, 시편을 회전하면서 증착하여 이를 해결할 수 있었다. 또한, shadowing이 발생된 시편은 점성유동을, 회전에 의해 균일 증착된 시편은 knudsen 유동의 서로 다른 투과 기구를 보여 주었다.

4. 다층 복합분리막은 적은 양의 Al 증착에도 불구하고 기체투과율은 급격히 감소하였으며, 이는 sol-gel 코팅에 의해 분리막 표면에 미세하고 균일한 기공들이 형성되어 있기 때문이며, 표면에 Al 박막을 코팅함으로써 열적으로 sol-gel 코팅만의 복합분리막보다 안정한 다층 복합분리막을 얻을 수 있었다. 다층 복합분리막은 800°C 까지 안정한 것으로 나타났다. 다층복합분리막의 열적안정성의 향상은 산화막 형성과정에서 그리고 열팽창 계수의 차이로 유발된 표면의 압축응력 때문에 강화되고 sol-gel 층내에 존재할 수 있는 미세균열의 끝(microcrack tip)에 박막이 증착됨에 따라 열적으로 더 안정할 수 있는 것으로 생각된다

감사의 글

본 연구는 1994년도 한국과학재단 특장기초연구비(과제번호 : 92-23-00-11)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. S.H. Hyun, "세라믹 멤브레인의 현황과 제법," *Membrane*, 3(1), 1-11 (1993)
2. R.J.R. Uhlhorn, M.H.J. Huis, I.N. Tveld, K. Keizer, and A.J. Burggraaf, "Synthesis of Ceramic Membranes.: Part I. Synthesis of non-supported and supported γ -alumina membranes without defect.," *J. Mat. Sci.*, 27, 527-537 (1992).
3. 현성훈, 윤성필, 장범석, "기체 분리용 세라믹 복합분리막의 개발: III. 기체투과 모델에 의한 막의 특성 규명," *J. Korean Cer. Soc* 29(11), 905-911, (1992).
4. Y.S. Lin and A.J. Burggraaf, "CVD of Solid Oxides in Porous Substrates for Ceramic Membranes Modification," *AIChE. J* 38(3), 445-454, (1992).
5. Ranesh R. Bhave, "Inorganic Membranes".
6. Miton Ohriag, "The Materials Science of Thin Films," 79-101 (1992).
7. Massel and Glang, "Handbook of Thin Film Technology," 1-7~1-49, (1970).
8. H.T.G. Hentzell, C.R.M. Grovenor, and D.A. Smith, "Grain Sturcture Variation with Temperature for Evaporated Metal Films.," *J. Vac. Sci. Technol.* A2(2), 218-219 (1984).
9. S.M. Sze, "VLSI Technology," 253-258, (1988).
10. A.T. Fromhold JR. "Theory of Metal Oxidation : Volume. 1-Fundamentals.," (1976).
11. Y.S. Lin and A.J. Burggraaf, "Preparation and Charac-

- terization of High-Temperature Thermally Stable Alumina Composite Membrane," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1), 219-224, (1991).
12. Y.S. Lin, K.J. de Vries and A.J. Burggraaf, "Thermal Stability and its Improvement of the Alumina Membrane Top-Layers Prepared by Sol-gel methods," *J. Mat. Sci.* **26**, 715-720, (1991).
 13. B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction, 2nd Edition," Addison-Wesley Publishing Company, INC., 292-295, (1978).
 14. B.S. Kang, "졸-겔법으로 합성한 γ -알루미나 복합분리막의 특성," M.E. Thesis, Yonsei University, Korea, (1993).