

## CVD에 의한 알루미나 멤브레인의 표면개질에 관한 연구

이동호 · 최두진 · 현상훈 · 고광백\*

연세대학교 세라믹공학과

\*연세대학교 도시공학과

(1995년 7월 28일 접수)

### The Study on Surface Modification of Alumina Membrane by CVD

Dong-Ho Lee, Doo-Jin Choi, Sang-Hun Hyun and Kwang-Baik Ko\*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

\*Dept. of Urban Eng., Yonsei Univ.

(Received July 28, 1995)

#### 요 약

슬립캐스팅으로 제조된 담체위에 알루미나 졸로 코팅한 후, 그 위에 다시 CVD에 의해 표면개질하여 기공크기를 감소시키므로써 분리막을 통한 기체투과 기구가 Knudsen diffusion에서 micropore diffusion으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이에 따라 He/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 permselectivity가 Knudsen diffusion이 발생하였을 때에 나타나는 값보다 훨씬 큰 값인 5.67, 5.02, 1.44를 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

The change of permeation mechanism from Knudsen diffusion to micropore diffusion was observed after CVD modification of an alumina-sol coated alumina support which was prepared by slip casting process. Permselectivities of He/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> were 5.67, 5.02, and 1.44, respectively. These values were higher than those under Knudsen diffusion controlled region.

**Key words:** CVD, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Surface modification, Permselectivity, Membrane

#### 1. 서 론

분리막에 의한 분리기술은 분리효율이 높고, 공정이 단순하여 많은 분야에 응용될 수 있다. 최근의 세라믹 공정기술의 발전으로 기체분리용 분리막 개발을 위한 많은 연구가 진행중이다<sup>1-3)</sup>. 세라믹분리막의 제조방법 및 막분리효율을 높이기 위한 연구로는 분리막 표면의 화학적 성질을 변화시켜 특정기체분자의 표면확산(surface diffusion)을 향상시키려는 연구<sup>4)</sup>와 복합분리막에서 담체의 기공의 크기를 감소시키므로써 누슨유동(Knudsen diffusion)에 의한 투과보다는 activated diffusion 또는 분자체기름(molecular sieving) 효과에 의한 투과로 분리효율을 증진시키는 연구<sup>5-17)</sup> 등이 행해지고 있다.

현재 세라믹 분리막의 제조 방법으로 가장 많은 연구가 진행되는 졸-겔 코팅법은 제조공정이 간단하고, 균일한 기공 크기 및 분포를 갖는 코팅층을 제조할 수 있다는

장점이 있지만, 졸의 특성, 담체의 기공크기 및 분포와 표면조도 등에 따라 코팅특성이 민감하게 변하여 재현성 있는 막의 제조가 어려우며 sub-nanometer의 기공을 갖는 분리막을 제조하기 힘들다<sup>4,5)</sup>.

본 연구에서는  $\alpha$ -alumina 담체에 결정화 과정과 열처리시 hydroxide species(OH)의 증발등의 이유로 3 nm 이하의 기공을 얻기 힘들지만 비교적 균일한 기공크기를 갖는 분리막을 얻을 수 있는 졸-겔법으로 1차 코팅하고, 그 위에 다시 CVD 법에 의해 표면개질을 함으로써 분리막의 특성을 향상시키고자 했다. 특히, CVD 코팅이 분리막 표면에 균일하게 증착되는 특성때문에 micropore diffusion이 발생할 정도의 작은 기공을 얻을 수 있었으며, 온도를 증가시켜 가면서 He의 투과율을 측정함으로써 제조된 분리막의 sub-nanometer의 기공을 통한 투과 기구를 규명하고자 하였다. 또한, 기체 투과기구의 변화로 인한 분리계수(permselectivity)의 변화를 관찰하

었다. micropore diffusion에 의한 기체 투과는 열에 의해 활성화되는 과정이기 때문에 온도가 증가함에 따라 기체 투과율이 증가하는 특성이 있고, 각 기체마다 고유의 활성화 에너지(activation energy)를 갖기 때문에 활성화 에너지의 차이가 클수록 온도에 따른 permselectivity는 크게 변화하게 된다.

## 2. 실험방법

### 2.1. CVD 법에 의한 알루미늄이나 박막 증착

본 실험에서 사용된 CVD 장치는 Fig. 1과 같이 3-zone, hot wall 형의 수평반응관(horizontal reactor)이다. 실험에 이용된 시료는 aluminum-tri-isopropoxide( $\text{Al}[\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7]_3$ ; Merck Co., >98%)이며, 운반가스(carrier gas)와 희석용 가스(dilute gas)는 고순도 질소( $\text{N}_2$ )를 사용하였다. base pressure는 0.7 torr이고 working pressure는 2.3 torr였으며, carrier gas와 dilute gas의 유량은 Mass Flow Controller(MFC, Tylan model FC-280)로 조절하여 각각 20 Standard Cubic Centimeter per Minute(SCCM), 60 SCCM으로 유지하였다. 시료는 항온조에서 130°C로 유지하고 반응관으로 입력되는 모든 line은 시료의 응축을 막기 위해 110°C로 유지시켰다. 시편은 30° 경사진 고순도 흑연 susceptor 위에 장착하여 증착하였다.

### 2.2. 코팅용 졸의 제조와 코팅

알루미늄 졸에 의한 코팅은 표면개질시 좁은 기공크기 분포를 갖는 분리막이 요구되기 때문에 매우 중요하다. 본 연구에서는 물농도를 낮추어 여러번 코팅함으로써 이를 해결하고자 했다. 이때 기공크기 분포는 분획분자

량을 조사하여 측정하였다.

졸의 출발물질은 Aluminum-tri-sec-butoxide( $\text{Al}[\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{CHCH}_3]_3$ ; ATSB; Johnson Matthey, >95%)를 이용하였으며 분산제로는 질산을 사용하였다. 출발물질인 ATSB를 질산 수용액에서 가수분해시켜 10분 동안 급격히 교반한 후, 반응용기에 응축기를 부착하여 끓는점(대략 90°C)까지 가열하고 2시간 동안 유지하여 안정한 boehmite sol을 제조하였다.

담체 표면에 boehmite 졸의 코팅은 졸액 침지법(dip coating)에 의해 이루어졌으며, 코팅전에 담체를 아세톤으로 10분간 초음파 세척하고 700°C 이상에서 재열처리한 후 코팅하였다. 침지코팅에는 0.17M과 0.01M 알루미늄 sol이 사용되었으며, 1차 코팅은 0.17M로 10 sec 동안 하고, 그 이후의 코팅은 0.01M로 5 sec 동안 실행하였다.

코팅한 시편은 데시케이터 속에서 1일 상온 건조한 후 300°C까지는 0.5°C/min의 승온속도로 300°C에서 500°C까지는 1°C/min로 가열한 다음 3시간 동안 유지하여 알루미늄 분리막을 제조하였다. 각 코팅 조건에서 제작된 분리막의 분획분자량을 조사하여 80% 이상의 값을 나타내는 코팅 조건으로 코팅하여 표면개질을 하였다.

### 2.3. 측정 및 특성 분석

CVD에 의해 증착된 막의 두께는 (100) type Si wafer 위에 증착하여 ellipsometer(L117, Gaertner)로 측정하였다.

기체 투과율의 측정은 본 실험실에서 제작한 기체 투과 장치를 이용하여 측정하였으며 micropore diffusion 현상 관찰을 위해 180°C까지 올릴 수 있는 가열장치를 투과

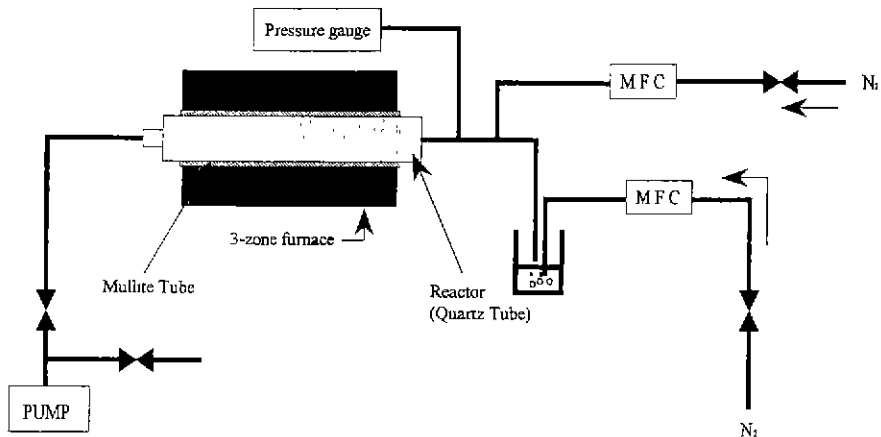


Fig. 1. Schematic diagram of CVD system.

장치에 부착하여 실험하였다. 기공크기 분포(pore size distribution)는 분자량이 10000인 polyethylen glycol (PEG)의 solute retention을 조사하여 측정하였으며, 특히 다층 분리막의 제조시에는 solute retention 값이 80% 이상을 나타내는 것이 요구되었다. 미세구조 분석은 SEM을 통해 조사되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. CVD에 의한 증착

CVD에 의해 표면개질되는 막의 상(phase)과 두께의 균일성은 최종 분리막의 성질에 크게 영향을 준다. 실제 담체에 증착하여 막의 두께와 상을 분석하기는 매우 힘들다. 본 연구에서는 (100) type Si wafer 위에 증착하여 두께는 ellipsometer로 측정하였으며, 상분석은 XRD로 하였다.

Fig. 2는 inlet nozzle에서 10 cm 떨어진 위치에서 온도를 변화시켜가면서 증착한 후 두께를 측정한 것으로 400°C 부근에서 최대 성장 속도(약 400 Å/min)을 나타내었으며, 400°C 부근에서 성장 mechanism이 변화하는 것을 알 수 있었다. 또한, 같은 시편에서 두께는 ±5% 이내의 균일한 박막의 성장을 나타내었다. 상분석에서도 증착온도를 300°C에서 500°C까지 변화시켜 가면서 증착하였으나 모두 비정질(amorphous)를 나타내었으며 300°C에서 증착한 film을 400°C에서 2 hr 열처리한 경우에도 비정질을 나타내었다(Fig. 3). 이 결과는 뒤에 제시될

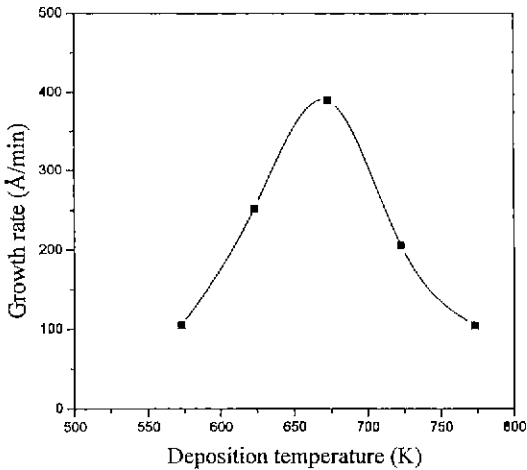


Fig. 2. Deposition rate as a function of deposition temperature. (Deposition region located at a distance of 10 cm downstream from inlet tube nozzle.)

micropore diffusion 현상과 관련하여 매우 중요하다.

#### 3.2. Multi-coating에 의한 기공크기의 변화

CVD 코팅을 이용한 표면개질은 균일한 기공 크기를 갖는 기판을 얻는 것이 매우 중요하다. 왜냐하면 CVD에 의한 코팅은 모든 기공에 균일하게 증착되는 non-selective 코팅이기 때문에, 적은 양의 증착으로 미세 기공에는 pore plugging이 일어나고, pin-hole과 같은 거대 기공은 원하는 미세 기공을 얻을 수 없어, permselectivity는 작은 값을 나타낸다. Fig. 4는 담체에 CVD 코팅 시간에 대한 분자량이 10000인 PEG(Polyethylen Glycol)의 solute retention 값으로 코팅 시간 증가에 따라 permeability의 값은 1/10 정도로 크게 감소하는데 반해 solute retention 값은 약 17%에서 59%로 그 증가량이 크게 두드러지지 않는다. 이것은 앞서 밝힌 non-selective 코팅 특성 때문이며, 1 nm 이하의 미세기공을 갖는 분리막을 얻기 위해서는 기공크기 분포가 좁은 영역을 갖는 것이 필요하다.

따라서, 본 실험에서는 0.17M의 sol로 1차 코팅을 하고 0.01M로 그 이후의 코팅을 하여 pin-hole 및 defect의 형성을 억제하고자 했으며, 코팅 횟수에 따른 분획 분자량(molecular weight cut off)을 이용하여 이를 검증하고자 했다.

Fig. 5는 sol coating의 횟수에 대한 분자량이 10000인 PEG(Polyethylen Glycol)의 solute retention 값으로 표면개질에 의해 효과적인 기공 감소를 보기 위해서는 적어도 80% 이상의 값을 가져야 한다. Fig. 5에서 처럼

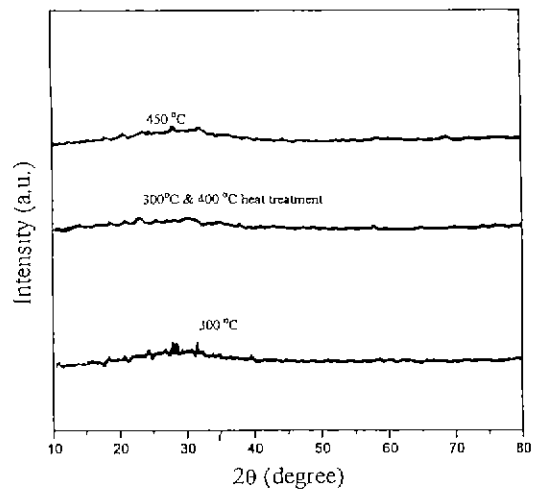


Fig. 3. XRD patterns of deposits obtained at various temperatures.

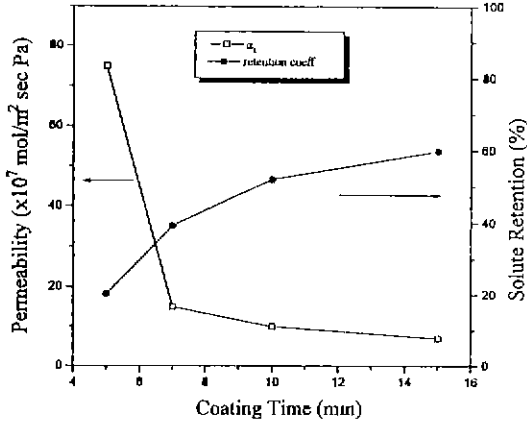


Fig. 4. N<sub>2</sub> permeability and solute retention as a function of coating time.

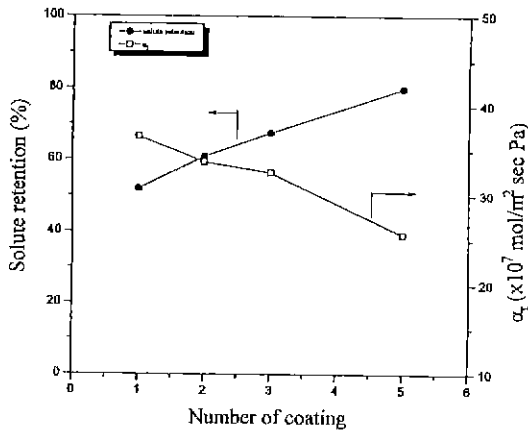


Fig. 5. Solute retention for PEG (molecular weight: 1000) and  $\alpha_1$  as a function of number of coating.

코팅 횟수가 5번 이상이 되어야 원하는 값을 보이고 있다. 그러나 코팅 횟수가 증가함에 따라 기체 투과율의 감소는 크게 나타나고 있지 않다. 이것은 sol의 농도를 낮추어 코팅함으로써 두께의 증가는 미약하고, pin-hole이나 crack과 같은 defect에 선택적으로 코팅됨을 알 수 있다. 그렇기 때문에 물 농도를 낮추어 5번 이상의 코팅을 함으로써 pin-hole의 발생을 억제하고 담체 위에 균일하고 미세한 기공이 형성된 분리막에 CVD를 통한 표면개질로 효과적인 기공감소를 기할 수 있었다.

### 3.3. Micropore Diffusion에 의한 기체 투과

Micropore diffusion에 의한 투과가 발생하는 경우에는 온도가 증가함에 따라 기체의 투과율이 증가할 뿐만

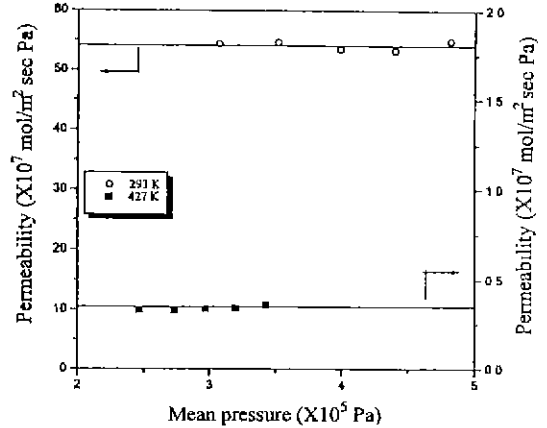


Fig. 6. Helium permeability of membrane before CVD modification. (Data are corrected for the sup-porl.)

아니라, He의 투과 activation energy가 작기 때문에 온도가 증가함에 따라 permselectivity가 증가하는 것을 알 수 있다<sup>4a</sup>. Fig. 6은 담체에 0.15M로 1차 침지코팅을 하고 0.01M로 4차례의 침지코팅을 더한 후, 앞의 조건으로 건조 및 열처리를 하고, CVD 표면 개질 전의 He의 기체 투과율이다. 온도를 증가시켰을 때 기체 투과율이 감소하는 것으로 보아 표면개질 전의 기체 투과 기구는 Knudsen diffusion임을 알 수 있다. 그러나 Fig. 7은 그 위에 다시 CVD 법으로 300°C에서 3 min 코팅하여(두께 : 약 600 Å) 표면개질한 다층 복합분리막의 온도에 따른 He 투과율로 온도가 294K에서 424K로 증가함에 따라 투과율이  $3.5 \times 10^{-9}$  mol/m<sup>2</sup>·sec·Pa에서  $1.25 \times 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>·sec·Pa로 증가하는 것으로 관찰된다. 그러나, composite membrane에 대한 기체 투과율은 표면개질전에 비해 1/10 가량 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

이와 같이 기체 투과 기구가 Knudsen diffusion에서 micropore diffusion으로 전이가 가능하게 된 것은 multi-coating을 통해 solute retention이 80% 이상인 균일한 분리막 위에 CVD 코팅에 의한 표면개질을 함으로써 1 nm 이하의 기공이 생성될 수 있었기 때문이다.

일반적으로 졸-겔 법에 의한 알루미늄이나 복합분리막을 제조할 때는 열처리 과정 중 알루미늄의 결정화 과정에서 hydroxide species(OH기)의 거동으로 인해 pore의 확대가 일어나며, 알루미늄의 결정이 판상이기 때문에 기공이 slit 형태로 발생되어 1 nm 이하의 기공 형성이 힘들기 때문에 micropore diffusion에 의한 기체 투과가 불가능한 것으로 알려져 있다. 그러나, 본 실험에서는 300°C에서 CVD 법에 의해 코팅함으로써 결정화 과정을

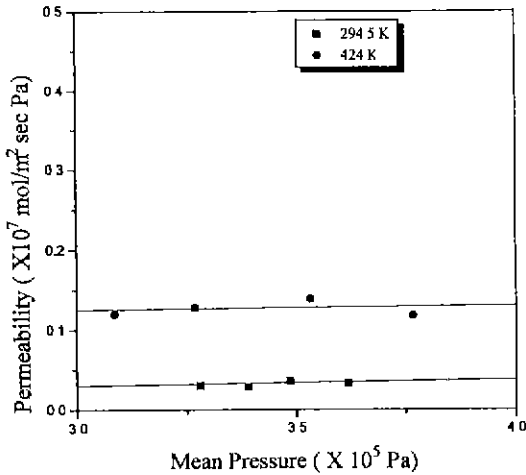


Fig. 7. Helium permeability of modified membrane as a function of temperature. (Data are corrected for the support.)

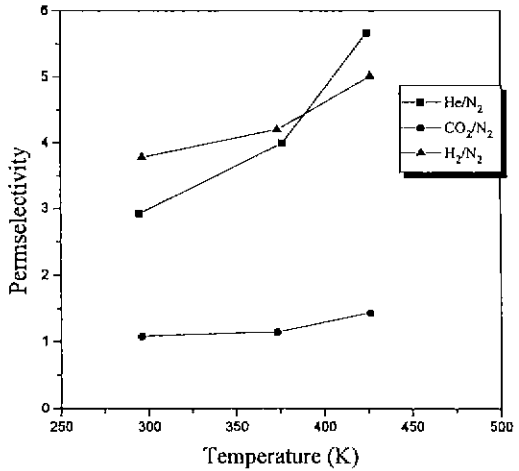


Fig. 9. Permselectivity of various gases as a function of temperature.

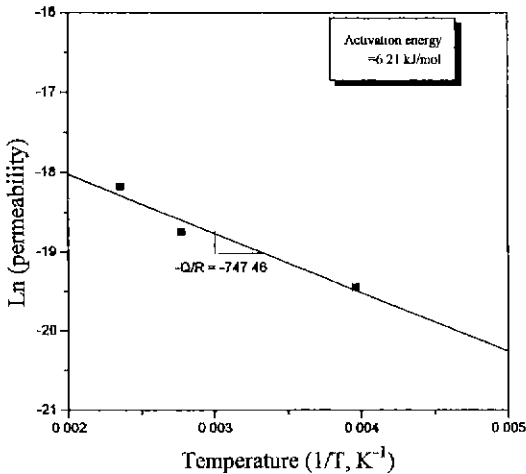


Fig. 8. Arrhenius plot of permeability for He.

거치지 않는 비정질인 막을 얻을 수 있기 때문에  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정과 같은 silt 형태의 기공이 발생하지 않아 micropore diffusion에 의한 기체 투과 현상이 일어날 수 있다고 생각된다.

Fig. 8의 Arrhenius Plot을 보면 He의 활성화 에너지는 6.21 kJ/mol 임을 알 수 있다. 이 값으로 본 연구에서 제조된 CVD에 의해 표면개질된 다층 복합분리막의 기체 투과 mechanism은 기공이 존재하는 다공성 분리막을 통한 micropore diffusion이 주된 기구라 볼 수 있다.

Fig. 9는 He,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ 와  $\text{N}_2$ 와의 permselectivity를 온

도별로 측정하며 나타낸 것으로 상온에서 측정된 값에 비해 373K, 423K로 측정온도가 증가함에 따라 permselectivity 또한 증가함을 알 수 있다(permselectivity의 측정은  $\Delta P$ 가 5 bar에서 측정하였다).  $\text{He}/\text{N}_2$ 의 경우 Knudsen diffusion에 의한 permselectivity가 2.65인 것에 반해 423K에서 측정된 값이 5.67로 크게 증가되는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 He의 활성화 에너지는 작기 때문에 micropore diffusion에 의한 기체 투과를 함으로써 온도가 증가함에 따라 기체 투과율이 증가하고,  $\text{N}_2$ 의 활성화 에너지는 크기 때문에 Knudsen diffusion에 의한 기체 투과가 발생하여 온도가 증가함에 따라 기체 투과율이 감소하게 되어 permselectivity는 온도에 비해 하여 증가하게 된다. 또한, 기공이 국부적으로 막힌 부분에서도 CVD에 의한 막의 두께가 약 300 Å 이하로 얇기 때문에 고온이 아니더라도 He 기체분자가 분리막에 용해 및 확산(solution and diffusion)에 의한 기체 투과가 발생하여  $\text{He}/\text{N}_2$ 의 permselectivity 증가에 영향을 주었다고 생각된다. 기공의 국부적 막힘과 용해 및 확산의 영향은 기체 투과율이  $1.3 \times 10^{-6} (\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 로 R.J.R. Uhlhorn 등이 발표한  $1.0 \times 10^{-6} (\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 보다 훨씬 작은 값을 나타내는 것으로 예측할 수 있다<sup>20</sup>. 또한, 423 K에서  $\text{He}/\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2$ 의 분리계수가 각각 5.67, 5.02로  $\text{H}_2/\text{N}_2$ 의 분리계수의 증가량이  $\text{He}/\text{N}_2$ 의 증가량보다 작은 것을 알 수 있다. 이것은 Knudsen diffusion은 기체의 분자량(molecular weight)에 반비례하여 투과가 발생하는 데 반해, micropore diffusion은 기체 분자의 반경에 반비례하여 발생한다. 각 기체 분자가 기체투과시 관련된

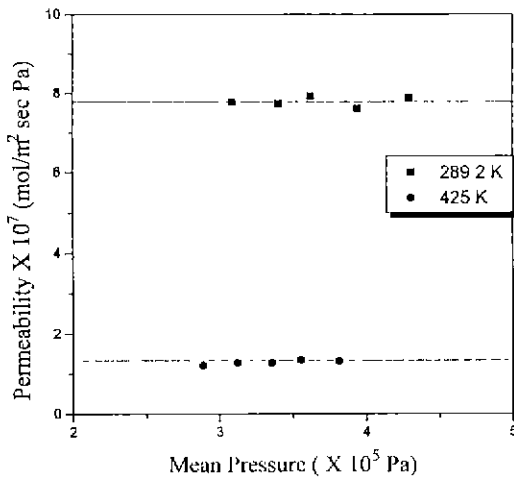


Fig. 10. Helium permeability of CVD modified membrane after heat treatment at 400°C. (Data was corrected for the support.)

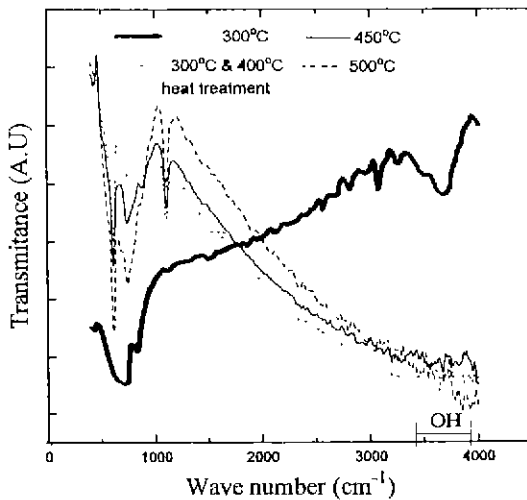


Fig. 11. FT-IR spectroscopic results for the LPMOCVD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films which were produced in different temperature. Thickness of film was about 2000 Å.

kinetic diameter를 비교해 보면 He이 2.6 Å으로 2.88 Å인  $\text{H}_2$ 보다 작기 때문에 permselectivity의 증가량이 더 크고,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 의 permselectivity가 1.44로 누순 유동에서 보다 증가된 것은  $\text{CO}_2$ 의 kinetic diameter가 3.3 Å으로 3.64 Å인  $\text{N}_2$ 보다 작기 때문에 surface diffusion의 증가 보다는 micropore diffusion의 효과가 더 우세하게 발생했다고 생각된다.



Fig. 12. SEM photos of composite membrane modified by CVD. (a) surface, (b) fracture surface

그러나, 400°C에서 2시간 열처리를 하면 Fig. 10에서처럼 micropore diffusion이 발생하지 않는 것으로 관찰된다. 이것은 초기 물질인 Aluminum-tri-isopropoxide를 이용하여 300°C에서 증착하였을 경우 증착물은 비정질 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )이 아닌 비정질 수화알루미늄( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )이기 때문에 400°C에서 2시간 열처리를 통해 OH기가 증발되어, 막의 기공이 확대되기 때문에 Knudsen diffusion으로 기체 투과 기구가 전이되었다고 생각된다. Fig. 11의 FTIR의 결과를 보면 300°C에서 증착된 막의 경우 3500~3800  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 O-H 결합에 해당하는 흡수 peak가 나타나지만 400°C에서 2hr 열처리한 막의 경우 이런 흡수 peak는 찾을 수 없었다. 이런 결과는 그간 발표된 문헌 상의 결과와 일치하는 것이다<sup>21,22</sup>.

그렇지만 Fig. 3의 XRD pattern을 보면 400°C에서 열처리한 경우에도 비정질을 나타내고 있는 것으로 보아

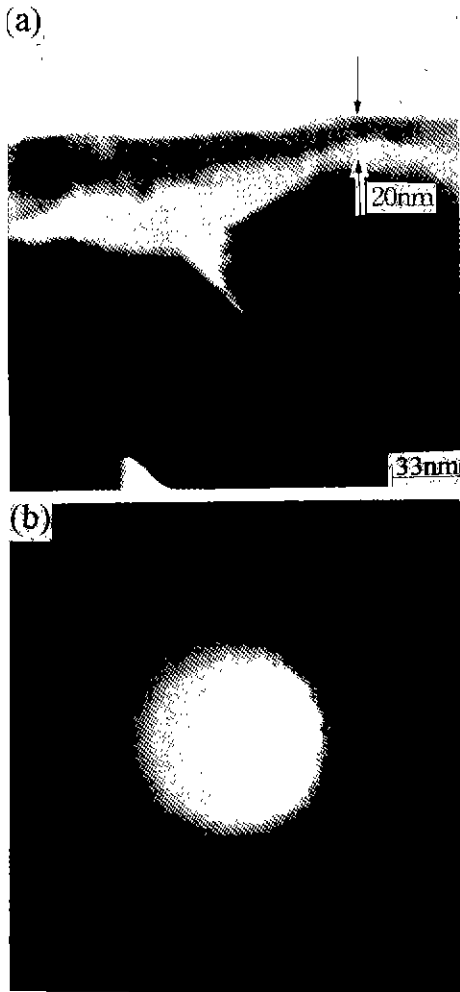


Fig. 13. Transmission electron micrographs of composite membrane modified by CVD.  
(a) bright field image of cross section, (b) diffraction pattern of film

기공 크기 확대는 결정화에 의한 효과 없고, OH기의 증발에만 기인하는 것으로 생각된다. 따라서 본 실험에서 제조된 표면개질 다층 복합분리막이 열적으로 안정한 영역은 OH기의 증발이 시작되는 400°C 미만의 영역이라고 볼 수 있다.

Fig. 12는 CVD로 표면개질한 다층 복합분리막의 표면과 단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 표면에서는 기공을 직접 확인할 수 없었고, 거의 모든 기공이 막힌 것처럼 보인다. 실제로 기체 투과율의 결과와 He의 활성화에너지 측정 결과로 기공이 존재하는 다공성으로 생각되나, 기공의 크기가 너무 작기 때문에 이 정도의

배율은 관명하기 힘들다. 그러나, 표면에는 균열이나 pin-hole이 존재하지 않음을 확인할 수 있었다. Fig. 13은 CVD로 표면개질한 다층 복합분리막의 TEM 결과로 막의 두께는 약 200 Å 정도로 나타났으며, 막 자체에서 기공을 찾을 수 없을 정도로 매우 치밀한 것으로 관찰되었다. 그러나 기체 투과율이나 He의 활성화에너지를 보면 확실히 기공은 존재하는 것으로 생각된다. 또한 diffraction pattern 상에서도 보이듯이 막은 XRD 결과와 동일한 비정질을 이었다.

#### 4. 결 론

CVD 법에 의해 알루미늄 복합분리막을 표면개질하여 투과특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. CVD 코팅은 모든 기공에 균일하게 증착되는 non-selectivity 코팅이기 때문에 표면 개질시 균일한 기판이 요구되며, 이를 위해 sol의 몰농도를 낮추어 여러번 코팅하여 PEG(molecular weight=10000)의 solute retention 값이 80% 이상을 갖는 균일한 분리막을 얻을 수 있었다.

2. CVD에 의한 표면개질에 의해 He의 기체 투과율 온도도가 294K에서 424K로 증가함에 따라 투과율이  $3.5 \times 10^{-9}$  mol/m<sup>2</sup>·sec·Pa에서  $1.25 \times 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>·sec·Pa로 증가하는 micropore diffusion으로 전이하였으며, 이런 투과기구의 전이 및 온도가 증가에 따라 permselectivity도 2.9에서 5.67로 증가하는 결과를 보여주었다 이것은 He의 activation energy가 N<sub>2</sub>에 비해 작기 때문에 발생하는 것으로 생각된다. 또한 He의 activation energy는 6.21 kJ/mol이었으며, 이것으로 본 실험에서 제조된 분리막은 다공성 분리막임을 알 수 있었다.

3. H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 선택투과도가 423K에서 5.02로 He/N<sub>2</sub>(5.67)에 비해 작게 나타나는 것은, micropore diffusion에 의한 기체투과는 기체분자의 크기에 반비례하고, H<sub>2</sub>의 kinetic diameter가 2.88 Å으로 He의 kinetic diameter(2.6 Å)보다 크기 때문에 온도 증가에 따른 H<sub>2</sub> 기체투과율의 증가량이 He에 비해 작기 때문이다. 또한 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 투과선택도도 온도가 증가함에 따라 0.8에서 1.44까지 증가하는 것은 CO<sub>2</sub>의 kinetic diameter가 3.3 Å으로 N<sub>2</sub>(3.6 Å)보다 작기 때문이며, 이때 surface diffusion의 향상보다는 CO<sub>2</sub>의 micropore diffusion에 의한 영향이 큰 것으로 생각된다.

4. 300°C에서 표면개질한 분리막의 경우 증착막이 Al(OH)<sub>x</sub> 임이 FT-IR 결과를 통해 밝혀졌으며, 이에 따라

400°C에서 2시간 열처리함에 따라 micropore diffusion 현상은 더 이상 발생하지 않았으며, 이것은 OH기의 증발에 기인하는 것으로 생각된다.

CVD에 의한 표면재질로 분리효율은 증가하였지만, 전체 투과율이 크게 감소하였다. 실제로 응용되기 위해서는 분리효율의 증진과 함께 flux를 증진시킬 수 있는 연구도 병행되어야 할 것으로 본다.

### 감사의 글

본 연구는 1995년도 한국과학재단 특정기초연구비(과제번호 : 92-23-00-11)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

### REFERENCES

- S.H. Hyun. "세라믹 멤브레인의 현황과 제법," *Membrane*, **3**(1), 1-11 (1993).
- R. Govind, D. Atnoor and R. Zhao, "Future projects and applications for metal based membranes," *Inorganic membranes*, ICIM<sub>2</sub>-91, 319 (1991).
- K.K. Chan and A.M. Brownstein, "Ceramic membranes-growth prospects and opportunities," *Cer. Bull.*, **70**(4), 703 (1991).
- 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  $\gamma$ -alumina membranes without defect," *J. Mat. Sci.*, **27**, 527-537 (1992).
- 현상훈, 윤성필, 강범석, "기체 분리용 세라믹 복합분리막의 개발: III. 기체투과 모델에 의한 막의 특성 규명," *J. Korean Cer. Soc.*, **29**(11), 905-911 (1992).
- 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).
- T. Okubo and H. Inoue, "Improvement of surface transport property by surface modification," *AICHE J.*, **34**(6), 1031 (1988).
- Milton Ohring, "The materials science of thin films," Academic Press, Inc., 79-101 (1992).
- Maassel and Glang, "Handbook of thin film technology," McGraw-Hill, Inc., 1-7~1-49, (1970).
- S. Kitao and M. Asaeda, "Gas separation performance of thin porous silica membrane prepared by sol-gel and CVD methods," *Inorganic membranes*, ICIM<sub>2</sub>-91, 267 (1991).
- Michael Tsapatsis and George R. Galvalas, "A kinetic model of membrane formation by CVD of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *AICHE J.*, **38**(6), 847-857 (1992).
- Michael Tsapatsis, Soojin Kim, Suk-Woo Nam, and George R. Galvalas, "Synthesis of hydrogen permselective  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{B}_2\text{O}_3$  membranes from the chloride precursors," *Ind. Eng. Chem. Rev.*, **30**, 2152-2159 (1991).
- Y.S. Lin and A.J. Burggraaf, "Modeling and analysis of CVD processes in porous media for ceramic composite preparation," *Che. Eng. Sci.*, **46**(12), 3067 (1991).
- V.O. Altomose, "Helium diffusion through glass," *J. Appl. Phys.*, **32**(7), 1309-1316 (1961).
- G.R. Galvalas, C.E. Megiris and S.W. Nam, "Deposition of  $\text{H}_2$ -permselective  $\text{SiO}_2$  films," *Che. Eng. Sci.*, **44**(9), 1829-1835 (1989).
- T. Okubo and H. Inoue, "Single gas permeabilities through porous glass modified with tetra ethoxy silane," *AICHE J.*, **35**(5), 845-848 (1989).
- R.J.R. Uhlhorn, M.H.B.J. Huis I.N. Tveld, K. Keizer and A.J. Burggraaf, "High permselectivities of microporous silica-modified  $\gamma$ -alumina membranes," *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 1135-1138 (1989).
- J.E. Koresch and A. Soffer, "Study of molecular sieve carbons. Part I: Pore structure, gradual pore opening and mechanisms of molecular sieving," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **76**(2), 2457 (1980).
- J.E. Koresch and A. Soffer, "Study of molecular sieve carbons. Part II: Estimation of cross sectional diameters of non-spherical molecules," *Chem. Soc. Faraday Trans.*, **76**(2), 2472 (1980).
- R.J.R. Uhlhorn, K. Keizer, and A.J. Burggraaf, "Gas transport and separation with ceramic membranes. Part II. synthesis and separation properties of microporous membranes," *J. Mem. Sci.*, **66**, 271-287 (1992).
- 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).
- J. Fourier, W. DeSisto, R. Brusasco, M. Sosnowski, R. Kershaw, J. Baglio, K. Dwight and A. Wold, "Preparation and characterization of thin films of alumina by MOCVD," *Mat. Rev Bull.*, **23**, 31-36 (1988).