HWAHAK KONGHAK Vol. 34, No. 5, October, 1996, pp. 610-618
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

유기금속 화학증착법으로 제조한 실리카-타이타니아 복합막의 기체분리 특성 연구

하흥용† · 남석우 · 홍성안

한국과학기술연구원 화공연구부

(1995년 12월 26일 접수, 1996년 5월 2일 채택)

Gas Permeation Properties of the Silica-Titania Membranes Prepared by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition Techniques

Heung Yong Ha†, Suk Woo Nam and Seong-Ahn Hong

Division of Chemical Engineering, KIST

(Received 26 December 1995; accepted 2 May 1996)

요 약

금속 알콕사이드를 원료로 한 화학증착법을 이용하여 다공성 유리관 위에 실리카, 타이타니아, 그리고 실리카-타이타니아 박막을 증착시키고, 증착된 각 박막들의 기체 분리 및 구조적 특성에 대해 연구하였다. 지지체인 다공성 유리의 표면에 금속산화물의 박막을 담지시키면 기체(수소)에 대한 선택도가 증가하였으며, 박막의 증착속도, 기체투과 특성, 그리고 박막의 구조는 박막의 종류와 제조조건에 따라 큰 차이를 나타냈다. 순수 타이타니아의 경우에는 박막 증착속도는 매우 빨랐으나, 아주 좁은 온도영역(230-300℃)에서만 수소 선택성이 있는 박막이 형성되었다. 순수 실리카의 경우에는 500 이상의 수소 선택성을 갖는 박막이 형성되었으나, 600℃의 고온에서도 박막 증착속도가 매우 느렸다. TEOS 및 TIPT를 동시에 주입하여 제조한 실리카/타이타니아 복합막은 증착속도가 실리카 박막에 비해 매우 높았으며, 600℃까지의 온도에서도 수소 선택성이 매우 크고 안정한 박막이 형성되었다. 무기막을 통한 기체 투과 메카니즘은 박막의 증착에 의해 변화되었다. 다공성 지지체에서는 온도의 증가에 따라 수소 투과도가 감소되는 Knudsen 영역의 기체투과 특성을 보였으나, 비다공성의 박막이 증착된 막은 이와 반대로 온도에 따라 투과도가 증가되는 activated diffusion 메카니즘에 의해 기체투과가 이루어졌다.

Abstract—Thin films of TiO_2, SiO_2 and TiO_2/SiO_2 were deposited on the inner surface of the porous glass support tubes by the decomposition of tetraisopropyl titanate(TIPT) and tetraethyl orthosilicate(TEOS) at an atmospheric pressure. The hydrogen selectivities of the membranes were increased by the deposition of thin films of metal oxides. Deposition rate of the films and gas(H_2 or N_2) permeation properties of the membranes were much different from one another depending on the types of thin films and deposition conditions such as temperature and TIPT/TEOS ratio in the feed stream. The pure TiO_2 films which were deposited only in the temperature range between 230 and 300℃ were found to have some hydrogen selectivities. In comparison to the pure TiO_2 films, stable SiO_2 films were formed at temperatures as high as 600℃, and they showed very high hydrogen selectivities larger than 500 though their deposition rates were much slower than those of the TiO_2 films. On the other hand, composite TiO_2/SiO_2 films could be also formed at temperatures as high as 600℃ and they showed excellent hydrogen selectivities which were comparable to those of the pure SiO_2 films. And the deposition rates of TiO_2/SiO_2 films were much faster than those of the pure SiO_2 films. Gas permeation rates through the porous support decreased with increasing temperature, suggesting an Knudsen diffusion mechanism, but the film-coated membranes showed an activated diffusion process by which gas permeation rates through the membranes increased with an increase in temperature.

Key words: Silica-titania Membrane, CVD, Gas Permeability, Hydrogen Selectivity

1. 서 론

최근 들어 무기막에 대한 관심이 커지면서 기체 및 액체 분리 등의 분야에서 이용하기 위한 다양한 형태의 막 제조와 이들을 이용한 공정개발에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 무기막에 대한 이러한 관심과 연구는 무기막이 갖고 있는 여러 가지 장점에 그 이유가 있는데, 무기막은 기존에 사용되고 있는 고분자막에 비해 다음과 같은 장점을 갖고 있는 것으로 알려져 있다[1]. 즉, 열적, 화학적 그

리고 기계적 안정성이 좋으며, 수명이 길고, 세척과 재생이 용이하며, 미생물에 의한 손상이 거의 없고 또한, 촉매 또는 전기적 특성을 보유할 수 있다. 따라서, 200℃ 이상의 고온조건에서 이루어지는 기체분리 또는 촉매반응 등의 분야에 무기막을 이용하려는 연구가 특히 활발히 이루어지고 있다[2, 3].

무기막은 기공의 크기에 따라 크게 다공성 막과 비다공성 막의 두 종류로 구분된다. 비다공성 금속막은 특정 기체에만 투과성을 가지며, 이때 기체는 용해-확산(solution-diffusion) 기구에 의해서 금속막을 투과하게 된다. 대표적인 예로, 팔라듐 또는 그 합금체가 있으며, 이들은 수소에 대해서만 선택적인 투과성을 나타내므로 그 선택도는 무한대에 이른다. 팔라듐 계통의 막은 표면적을 넓히기 위해 얇은 박지 또는 원형관 형태로 만들어지며[4], 최근 들어서는 다공성 담체 위에 졸-젤, 무전해 도금 또는 화학증착법 등을 이용해 박막을 입히는 방법들이 시도되고 있다[5-7]. 이외에도, 지르코니아 계통의 금속은 산소에 대해 선택투과성을 보이는 것으로 알려져 있다. 특히, 안정화 지르코니아(stabilized zirconia)는 산소 센서나 고체전해질 연료전지 등에 널리 활용되고 있다[8]. 금속계통의 비다공성 막은 특정 기체에 대한 선택도는 매우 크나, 이에 반해 투과도가 낮고 가격이 비싼 단점을 갖고 있다.

다공성막은 일반적으로 매우 큰 기체 투과율을 보이는 반면에, 기체 선택도가 작은 단점을 갖고 있다. 기공크기 약 20 Å-0.1 μm 범위의 다공성막에서의 기체흐름은 Knudsen 법칙에 따르기 때문에 기체의 투과도가 기체분자량의 제곱근에 반비례하게 되고 따라서, 분자량의 차이가 크지 않은 기체들간의 분리선택도는 매우 낮아지게 된다. 예를 들어, Knudsen 영역에서의 수소/질소 투과도 비는 3.74에 지나지 않는다. 따라서, 최근 들어서는 다공성 담체 위에 기공이 매우 작은($d_{pore} < 10$ Å) 박막을 담지시킴으로써 기체의 분리선택도를 증가시키려는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이때 박막을 형성시키는 방법으로는 여러 가지가 있는데, 대표적인 방법으로는 졸-젤법과 화학증착법이 있다. 이외에도 분자체 탄소막[9, 10], 제올라이트막[11, 12] 등을 제조하는 방법에 대한 연구도 이루어지고 있다. 졸-젤법은 금속 알콕사이드를 원료로 사용하는데, 일반적으로 제조장치와 방법이 간단하며, 저온에서 소결이 가능하고 입자크기가 균일해서 작은 기공크기의 분리막을 얻는데 유리하다. 졸-젤법으로는 다양한 종류의 박막을 제조할 수 있으며, 무기막에 사용되는 대표적인 물질로는 실리카, 알루미나, 타이타니아 등이 있다[13-16]. 그러나, 졸-젤법으로 제조한 박막은 최저 기공크기가 10 Å 정도에 불과하기 때문에 기체의 선택도를 향상시키는데는 한계가 있다.

한편, 화학증착법을 이용한 무기막 제조방법은 아주 최근 들어 연구가 이루어지고 있으나, 기공크기를 10 Å 이하로 줄이거나 또는 비다공성의 박막을 제조하여 기체 선택도를 크게 높이는 것이 가능하기 때문에 많은 관심을 모으고 있다. 박막물질로는 졸-젤법에서와는 달리 주로 실리카가 연구되고 있다. 실리카는 1000℃ 이하에서는 비정질의 구조를 갖고 있기 때문에 비다공성 실리카막의 경우 수소에 대한 선택성이 매우 높다. 한편, 비다공성 박막의 경우 사용된 물질이 결정성을 갖으면 기체 투과성이 전혀 없게 되므로 낮은 온도에서도 결정구조를 갖는 알루미나 등은 박막물질로 사용하기가 곤란하다. Gavalas와 Nam 등[17, 18]은 SiH_4와 $SiCl_4$ 등을 원료로 사용한 상압 화학증착법을 이용하여 다공성 유리의 표면에 실리카(SiO_2) 박막을 증착시켰다. 이렇게 하여 얻어진 실리카 담지막은 수소/질소 투과도 비가 1000 이상이 되었다. 화학증착법을 이용한 실리카 박막의 제조에는 사용하는 전구체의 종류에 따라 반응조건과 형성된 막의 특성에 차이가 나타난다. Megiris와 Glezer[19]는 triisopropylsilane을 전구체로 사용하여 상압, 700-900℃ 조건에서 SiO_2/carbon 박막을 제조하였다. 이들이 사용한 전구체는 SiH_4나 $SiCl_4$에 비해 다루기가 용이한 장점이 있으나, 박막에 상당량의 탄소가 함유되어 있을 뿐만 아니라 수소/질소 투과도 비도 30-250 정도에 지나지 않았다. 한편, Ha 등[20]은 실리콘 알콕사이드(TEOS: tetraethyl orthosilicate)를 전구체로 하여 상압, 200-700℃의 조건에서 실리카 박막을 제조하였으며, 이들이 제조한 실리카 담지막은 1000 이상의 수소/질소 투과도 비를 나타내었다. 한편, Wu 등[21]과, Yan[22] 등은 기공이 큰 알루미나 관 담체 위에 TEOS를 화학증착시켜 실리카 담지막을 제조하였다.

화학증착의 원료로 금속 알콕사이드를 많이 사용하는 이유는 금속염화물 계통의 물질에 비해 여러 가지 장점을 갖고 있기 때문이다. 즉, 금속 알콕사이드는 고순도 정제가 가능하며, 분자 내에 산소를 함유하고 있기 때문에 금속산화물을 형성시키는데 유리하고, 독성이 거의 없거나 매우 약하기 때문에 다루기에 편하고 안전한 장점을 갖고 있다[23]. 특히, 반도체 제조공정에서 실리카 박막의 제조에 많이 사용되는 TEOS의 경우에는 수분과의 반응성이 낮고, 증착속도가 빠르며, 계단증착 균일성(step coverage)과 석영 기판에 대한 접착력이 좋은 것으로 알려져 있다[24].

타이타니아는 유전상수와 굴절률이 크고 화학적 내성이 매우 좋아서 여러 가지 유전체의 제조에 사용되며, 광화학적 활성과 촉매적 활성이 있기 때문에 다공성 무기막의 원료로 사용되기도 한다. 또한, 실리카 유리에 타이타니아를 첨가하면 유리의 기체 투과성이 향상되는 것으로 알려져 있다[25]. 화학증착법으로 기체분리용 타이타니아 박막을 제조한 것은 Tsapatsis 등 [26]이 유일하다. 이들은 $TiCl_4$의 가수분해 반응을 이용해 1기압, 450-800℃의 조건에서 타이타니아 분리막을 제조하였다. 그러나, 금속알콕사이드 화학증착법을 이용하여 제조한 타이타니아 또는 실리카-타이타니아 기체 분리막에 대한 연구는 아직 보고된 바 없다.

본 연구에서는 금속알콕사이드 화학증착법을 이용하여 다공성 유리관 위에 타이타니아(TiO_2), 실리카(SiO_2) 및 실리카-타이타니아(SiO_2/TiO_2) 복합박막을 제조하고, 제조온도, 원료의 조성 등이 기체 분리막의 특성에 미치는 영향에 대해 살펴보고, 제조된 각 박막의 기체 투과 특성을 비교하였다. 전구체로 사용한 TEOS와 tetraisopropyl titanate(TIPT)의 분해반응식은 다음과 같다[27].

$$Si(OC_2H_5)_4 \rightarrow SiO_2 + 4C_2H_4 + 2H_2O \quad (1)$$

$$Ti(OC_3H_7)_4 \rightarrow TiO_2 + 4C_3H_6 + 2H_2O \quad (2)$$

2. 실 험

2-1. 재 료

실험에 사용한 전구체인 TIPT($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, 99.99%)와 TEOS [$Si(OC_2H_5)_4$, 97%]는 Aldrich Co. 제품이며, 담체로 사용한 다공성 유리관(porous Vycor glass, Corning Glass Co.)은 외경 7 mm, 벽 두께 1.1 mm, 공극률 0.28, 평균기공 크기 40 Å의 구조를 갖고 있다. 다공성 유리관은 양끝을 소결시켜 외경 6 mm의 비다공성 석영관에 연결하여 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

실험장치는 Fig. 1과 같이 크게 반응물 포화조, 관상가열로 및 반응기로 구성되어 있다. 화학증착용 반응기는 직경 13 mm의 석영관이며, 여기에 다공성 유리관(양끝에 비다공성 석영관이 연결되어 있음)을 내부에 삽입하여 그림과 같이 연결하였다. 이때, 석영관 반응기와 다공성 유리관의 연결에는 Cajon ultra-torr union을 사용하였다. TEOS 및 TIPT 반응물의 공급은 포화조를 이용하였으며, 주어진 온도로 가열된 포화조내로 질소를 통과시켰다. 각 포화조를 거쳐 나

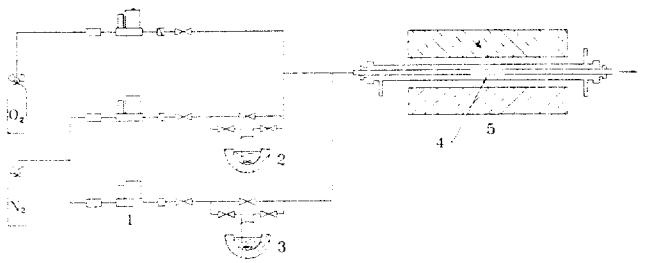


Fig. 1. Schematic diagram of the CVD reactor.

1. Mass flow controller
2. TEOS saturator
3. TIPT saturator
4. Porous Vycor glass
5. Furnace

온 기체들은 일정한 유량의 산소와 다시 혼합되어 반응기내로 주입되었다. 이때, 각 반응물의 농도는 포화조의 온도, 포화조내로 흐르는 기체의 유속 그리고 희석용 기체의 양에 의해 결정되었다. 반응기내로 유입되는 총 기체유량은 900 cc(STP)/min으로 조절하였으며, 산소의 농도는 170 torr, TIPT와 TEOS의 농도는 각각 0.1-2.8과 0.4-3.5 torr로 조절하였으며, 반응압력은 1기압, 반응온도는 200-600℃ 범위였다.

2-3. 막의 특성 분석

막을 통한 기체의 투과도는 화학증착 반응후 무기막의 내부를 2기압으로 가압한 상태에서 막의 외부로 투과되어 나오는 기체의 유량을 비누방울 유량계로 측정하여 계산하였다. 박막 증착후 기체투과도가 현저히 감소되어 비누방울 유량계로 측정이 어려운 경우에는 다공성 유리관의 외부 통로에 진공을 유지한 상태에서 진공펌프로 통하는 밸브를 잠근 뒤 막을 통해 투과되어 나오는 기체에 의한 압력증가율을 압력변환기(Pressure transducer, Baratron type 127)로 측정하여 투과속도로 환산하였다. 막을 통한 기체의 투과속도는 이상기체의 가정하에 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$Q[cm^3(STP)/(min \cdot cm^2 \cdot atm)] = \frac{l}{(A\Delta P)} \frac{dV}{dt} \quad (3)$$

여기에서 dV/dt는 막을 통한 단위시간 당의 기체 투과량이며, A는 다공성 지지체의 외부표면적, ΔP는 막 양쪽의 압력차이를 나타낸다. 본 실험에서는 수소와 질소의 투과속도를 각각 따로 측정하였으며, 수소/질소 기체선택도(selectivity)는 각 기체의 투과도 비로 정의하였다.

제조된 박막의 표면형상 및 두께는 전자주사현미경(SEM, scanning electron microscopy, Akashi DS-130)으로 측정하였으며, 시료의 결정상태를 알아보기 위해서는 TEM(transmission electron microscopy, JEM-22CX, Jeol Inst.)을 사용하였고, AES(Auger electron microscopy, Perkin-Elmer, Φ-670)를 이용하여 박막 표면의 성분을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 타이타니아 박막의 기체투과 특성

Fig. 2는 TIPT를 반응물로 하여 다공성 유리관의 내부 벽면에 TiO_2 박막을 증착시켰을 때 증착 시간에 따라 기체(수소와 질소)의 투과도가 변화하는 모양을 보여준다. 그림에서 증착온도 250℃의 경우를 보면 증착시간이 증가함에 따라 수소의 투과도는 완만히 감소하나, 질소의 투과도는 급격히 감소하였다. 박막증착전의 다공성 유리관의 수소/질소 투과도 비는 Knudsen 이론에 부합되는 3.7 정도

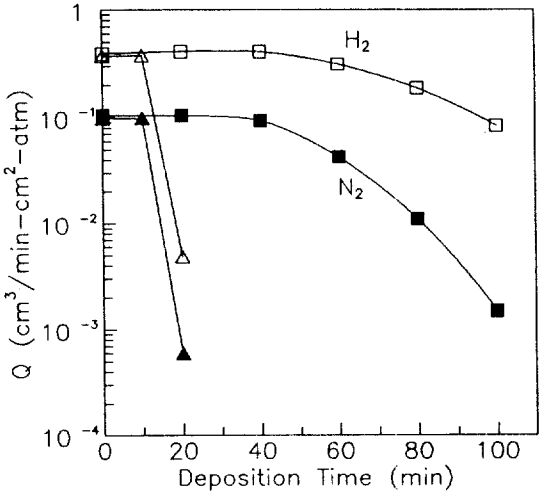


Fig. 2. Evolution of gas permeation rates(Q) during the deposition of TiO_2 at 250℃(□) and 280℃(△). Gas permeation rates were measured at each deposition temperature.

Open symbol=H_2, closed symbol=N_2.

Table 1. Gas permeation properties of the TiO_2 membranes

Deposition temp.(℃)	Cumulative deposition time(min)	Q_{H_2}† ($cm^3/min \cdot cm^2 \cdot atm$)	Selectivity (H_2/N_2)
200	800	0.625	3.9
230	660	0.312	16
250	100	8.43×10^{-2}	57
280	20	4.88×10^{-3}	8.2
300	15	3.20×10^{-3}	5.2
400	50	0.519	3.9
Porous Vycor glass tube	at 200℃	0.634	3.8
	at 400℃	0.517	3.8

†Hydrogen permeation rates were measured at each deposition temperature.

에 불과하였으나, 250℃에서 100분 동안 TiO_2 박막을 담지시킨 경우에는 수소/질소 투과도 비가 약 57로 증가되었다. 이것은 다공성 유리의 기공(직경=40 Å)이 TiO_2 박막에 의해 거의 완전히 막혀버렸음을 의미하는 것이다. 한편, 증착온도 280℃에서는 그림에서 알 수 있는 바와 같이 증착속도가 크게 증가하여 20분 증착 후에 기공이 완전히 막혔다.

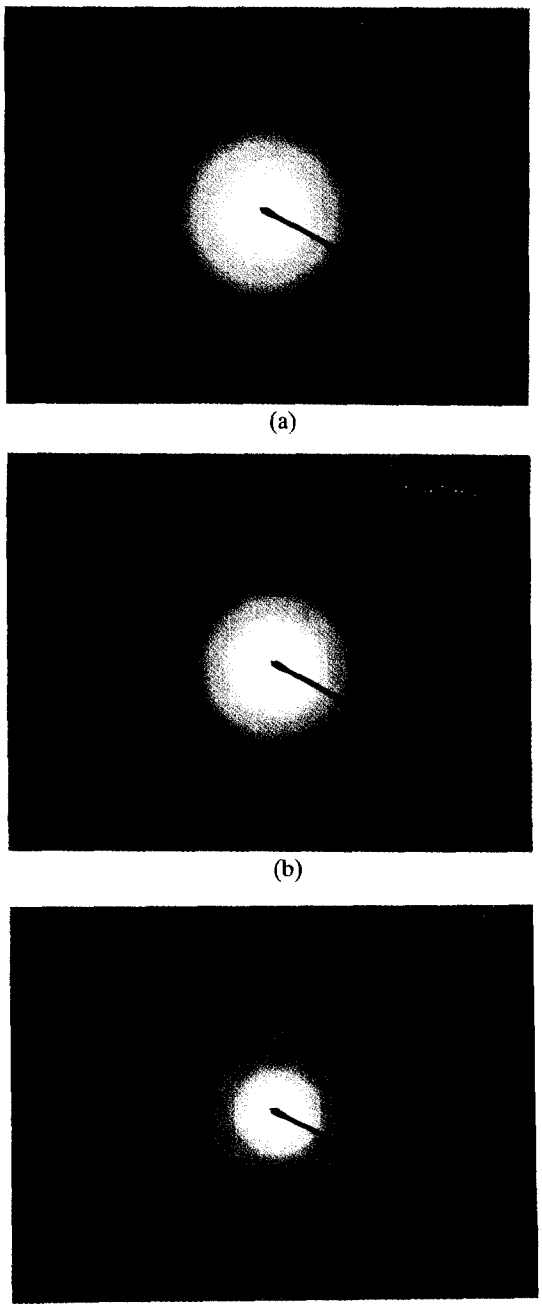
화학증착법에 의해 제조된 타이타니아 박막의 증착속도 및 기체 투과특성은 반응온도에 크게 영향을 받게 된다. Table 1은 200-400 ℃ 범위에서 증착시킨 박막의 기체 투과특성을 열거한 것으로, 수소/질소 투과도 비가 최대로 되는 증착시간에서의 기체투과 특성을 비교하였기 때문에 표에 명시된 총 증착시간은 증착온도에 따라 서로 다르다. 표에서 보면, 200℃ 이하와 400℃ 이상에서는 수소 투과도 및 선택도가 전혀 변화하지 않았다. 200℃의 경우에는 증착온도가 너무 낮아서 거대기공을 갖는 박막이 형성된 때문이며, 이에 비해 400℃의 경우에는 반응온도가 너무 높아서 결정성의 커다란 입자들로 이루어진 다공성 박막이 형성되었기 때문으로 판단된다. 증착온도와 박막의 결정성 그리고 기체 투과도 사이의 상관관계에 대해서는 이 절의 뒷부분에 자세히 설명하였다. 한편, 증착온도 230-300℃ 구간에서는 수소 선택성이 있는 박막이 형성되었으며, 증착온도가 증가함에 따라 증착속도가 급격히 증가되었다. 예를 들어, 230 ℃의 경우에는 수소 투과도가 약 1/2로 감소되는데 11시간이 소요되

었음에 비해, 280℃의 경우에는 약 20분만에 수소 투과도가 1/120로 감소되었다. 그러나, 수소의 선택도는 증착온도에 비례하지 않고 250℃에서 가장 큰 값을 나타냈다. 300℃의 경우에는 비다공성 박막이 형성되었으나(수소 투과도가 초기치의 1/180로 감소되었음) 수소 선택도는 5.2에 지나지 않았다. 타이타니아 박막에서 나타나는 이러한 현상은 실리카 박막의 경우와는 매우 다른 것으로서, 예를 들어 TEOS를 반응물로 하여 실리카 박막을 담지시킨 Ha 등[20]의 결과에 의하면, 비다공성 박막이 형성된 400-700℃ 구간에서는 온도증가에 따라 박막의 수소 선택도가 크게 증가되었으며, 700℃에서는 1000 이상의 값을 보였다. 타이타니아와 실리카 박막의 수소 선택투과도가 큰 차이를 보이는 것은 증착조건의 차이보다는 박막의 물성 차이 즉, 박막의 결정성(crystallinity)과 관계가 있는 것으로 판단된다.

일반적으로 비정질 물질은 결정질 물질에 비해 매우 높은 기체투과도를 나타내는 것으로 알려져 있다[28]. 예를 들어 비정질의 실리카 유리는 결정질 석영에 비해 백만배 이상의 높은 수소 투과도를 갖는다. 비정질 실리카의 경우 -Si-O-의 격자구조가 매우 불규칙하기 때문에 격자사이에 열린 공간(open structure)이 존재하고 이를 통해 수소나 헬륨과 같이 분자 크기가 매우 작은 기체들이 투과되어 나간다. 그러나, 질소와 같이 분자크기가 큰 기체들은 투과도가 매우 낮다. 한편, 석영과 같은 결정성 물질은 -Si-O-의 격자구조가 매우 규칙적으로 되어 있어서 격자와 격자 사이에 열린 구조가 존재하지 않는다. 따라서, 분자크기가 가장 작은 수소나 헬륨조차도 거의 투과하지 못하게 되는 것이다.

실리카의 경우에는 적어도 1000℃까지는 비정질 구조를 유지하므로 비다공성의 실리카 박막을 통한 수소 선택투과도는 700℃ 정도의 고온에서도 매우 높은 값을 보인다. 이에 비해 타이타니아는 300℃ 정도의 낮은 온도에서부터 결정성 구조가 나타나며, 따라서 앞에서 살펴본 바와 같이 비다공성 타이타니아 박막을 통한 수소의 선택투과도는 매우 낮아지게 된다. 본 실험에서 제조된 타이타니아 박막의 결정구조는 TEM 분석으로부터 확인할 수 있었다. Fig. 3은 200, 300, 400℃에서 증착시킨 타이타니아 박막의 결정성을 TEM electron diffraction pattern으로 살펴본 것으로서, 동심원이 가느다란 선으로 분명히 나타날수록 결정성이 큰 것이다. 그림에서 보면 200℃에서 증착된 박막의 경우(Fig. 3-a)에는 넓고 흐린 원들로 이루어져 있는데, 이것은 비정질 물질의 전형적인 모양이다. 이에 비해 300℃(Fig. 3-b)에서는 하얀 점들이 드문드문 나타나 있으며, 400℃(Fig. 3-c)의 경우에는 하얀 점들의 수가 크게 증가되고 보다 선명한 동심원을 이루고 있다. 즉, 300℃와 400℃에서는 결정성 박막이 형성되었으며, 후자의 경우 결정도가 크게 증가되었음을 알 수 있다. 따라서, Table 1에서 본 바와 같이 280℃ 이상에서 수소 선택도가 감소되는 이유는 형성된 박막의 결정성이 온도에 따라 증가되었기 때문인 것으로 추정할 수 있다. TEM 회절분석에서 특히, 300℃의 경우 하얀 점들의 밀도가 낮고 분산된 형태를 보이는 것은 형성된 결정성 물질이 작은 입자형태로 이루어져 있고 비정질 물질과 혼재되어 있음을 나타내는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 4는 타이타니아 박막의 SEM 사진들이다. Fig. 4-a는 다공성 유리의 표면을 30,000배의 배율로 찍은 것으로, 표면에 미세한 기공이 존재하는 것을 알 수 있다. Fig. 4-b는 280℃에서 증착시킨 박막 사진으로 치밀한 형태의 박막이 형성되었다. 그림에서 보면 박막에 균열이 나타나 있는데, 이것은 증착 도중에 형성된 것이 아니고 증착후 상온으로 온도를 하강시키는 과정에서 형성된 것이다. 즉, 지지체인 다공성 유리와 박막인 타이타니아의 열팽창계수가 각각 7.5×10^{-7}℃$^{-1}$과 80×10^{-7}℃$^{-1}$로 서로 큰 차이를 갖기 때문에 나타나는 현상이다. 한편, Fig. 4-c는 400℃에서 형성된 박막의 표면 구조로서, 약 0.1 μm 크기의 결정성 입자들로 이루어져 있는 다공성 구조를 갖



(a)

(b)

(c)

Fig. 3. TEM electron diffraction patterns of the TiO_2 films deposited at 200℃ (a), 300℃ (b) and 400℃ (c), respectively.

고 있음을 알 수 있다. Table 1에서 살펴본 바와 같이 400℃에서 형성된 박막의 기체투과 특성이 지지체와 거의 같은 것은 이와 같이 박막이 커다란 입자들로 구성된 다공성 구조를 갖고 있기 때문이다. Fig. 4-d는 타이타니아 박막의 단면구조를 나타낸 것으로, 박막이 지지체와 확연히 구분되며 그 두께는 약 0.42 μm이다.

3-2. 순수 실리카 박막의 기체투과 특성

TEOS를 원료로 하여 화학증착시킨 SiO_2 박막의 기체투과 특성에 대해서는 Ha 등[20]에 의해 이미 보고된 바 있다. 여기에서는 TiO_2 박막과의 비교를 위해 유사한 조건에서 다공성 유리관에 순수 실리카 박막을 증착시켜 그 기체투과 특성을 살펴보았다. Fig. 5는 TEOS

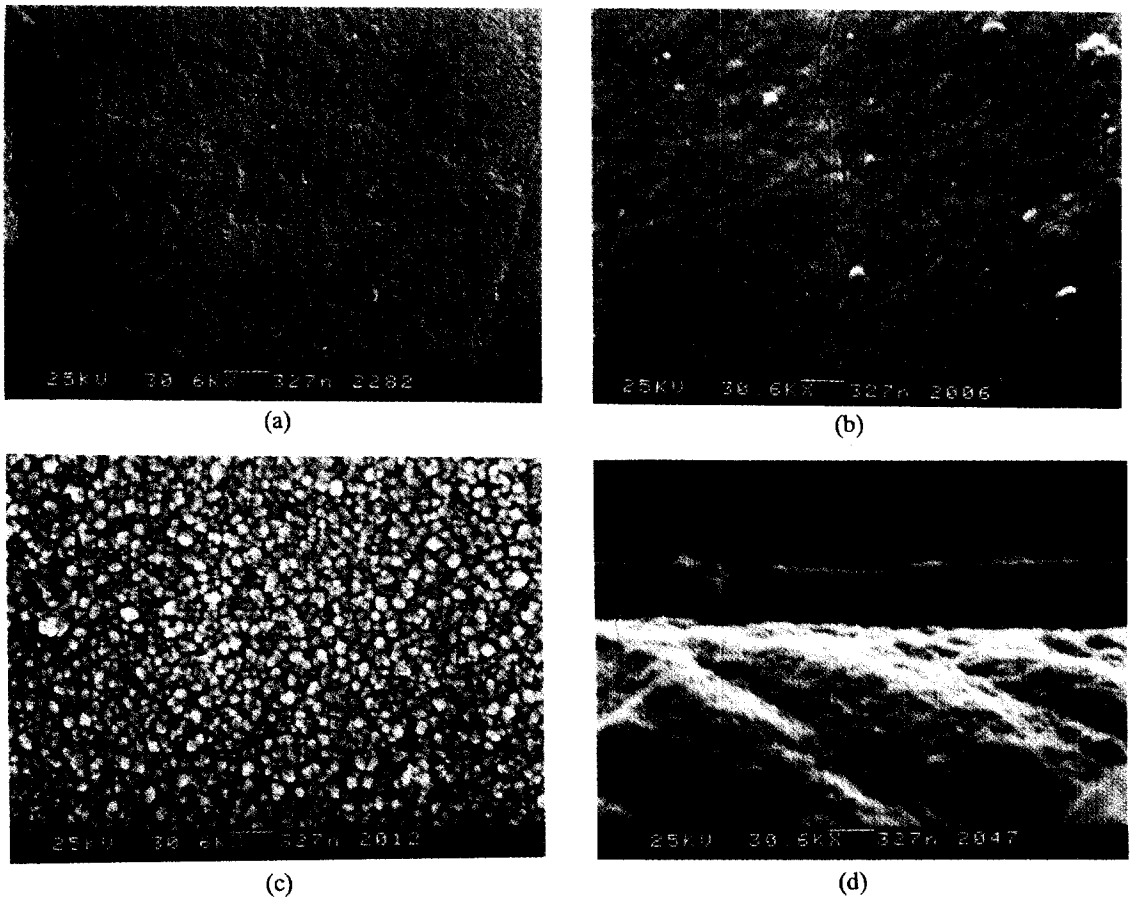


Fig. 4. SEM images of the porous glass support (a), the TiO_2 films deposited at 280℃ (b) and 400℃ (c), and the cross section of the film (d), respectively.

를 원료로 하여 상압, 600℃에서 제조한 순수 실리카 박막의 기체 투과도 변화를 나타낸 것으로서, 반응물의 농도를 변화시켜 그 영향을 살펴보았다. 여기에 명시된 이외의 실험조건들은 앞의 타이타니아 박막 제조조건과 동일하였다. 그림에서 보면 SiO_2 박막이 증착됨에 따라 수소의 투과도는 매우 완만히 감소하는 반면에, 질소의 투과도는 크게 감소하였다. 또한, 반응물인 TEOS의 농도가 증가함에 따라 증착속도가 증가됨을 알 수 있다. TEOS 농도가 3.3 torr인 경우 담체의 기공이 막히는 시간(질소 투과도가 초기치의 1% 이내로 감소되는 시간)은 약 6시간이 소요되었으며 이때, 수소의 투과도는 초기치에 비해 27% 감소되었고, 수소/질소 투과도 비는 약 280이 되었다. 순수 SiO_2 박막의 기체투과 특성은 Table 1에 나타난 순수 TiO_2 박막과는 매우 큰 차이를 보인다. 예를 들어, 250℃에서 증착된 TiO_2 박막의 경우 약 100분 후에 기공이 완전히 막히게 되었으며, 이때 수소 투과도는 초기치에 비해 78% 정도 감소되었으나, 수소/질소 투과도 비는 57에 지나지 않았다. 이상의 비교로부터 알 수 있는 바와 같이 SiO_2 박막의 증착속도는 TiO_2 박막 증착속도에 비해 매우 느리지만, 수소에 대한 선택투과도는 매우 높다는 것을 알 수 있다. 이것은 앞 절에서 언급한 바와 같이, 형성된 실리카 박막이 비정질이고 또한 격자 내에 열린 구조가 잘 발달되어 있어서 수소의 투과속도가 매우 크기 때문이다.

3-3. 실리카/타이타니아 복합박막의 기체투과 특성

3-3-1. TEOS/TIPT 농도의 영향

앞에서 살펴본 바와 같이 순수 타이타니아 박막은 기체투과 특성이 좋지 않았으며, 박막의 안정성에도 문제점을 갖고 있는 것으로 나타났다. 또한, 순수 실리카 박막의 경우에는 수소에 대한 선택투과도는 높은 반면에 증착속도가 매우 느렸다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 문제점을 보완하려는 목적에서 SiO_2/TiO_2 복합막을 제조하여 그 증착 및 기체투과 특성을 살펴보았다.

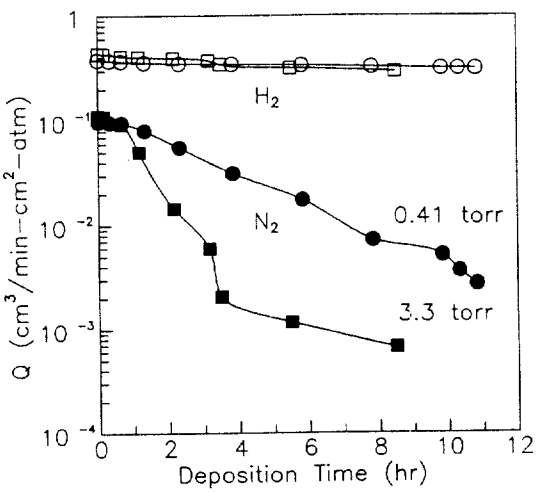


Fig. 5. Evolution of gas permeation rates(Q) during the deposition of SiO_2 at 600℃.
Open symbol=H_2, closed symbol=N_2.

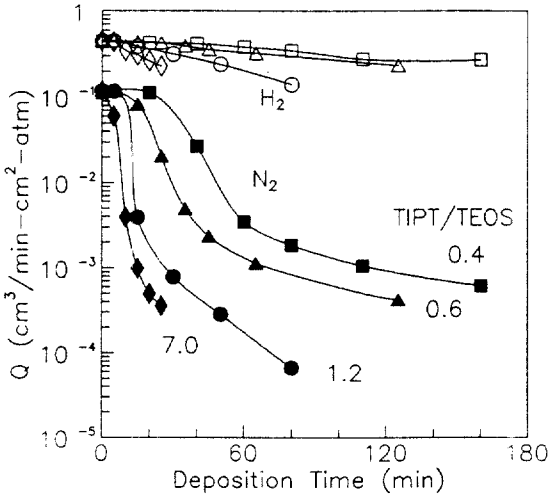


Fig. 6. Evolution of gas permeation rates(Q) during the deposition of SiO_2/TiO_2 at 600℃ with varying TIPT/TEOS ratio.
Open symbol=H_2, closed symbol=N_2.

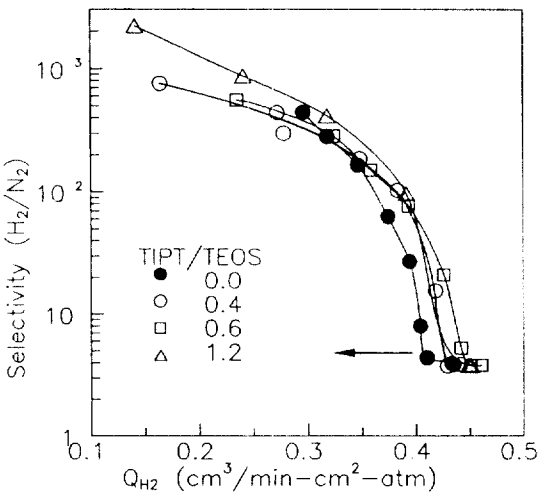


Fig. 7. H_2/N_2 permeation ratio against H_2 permeation rate for the SiO_2/TiO_2 films deposited at 600℃ with varying TIPT/TEOS ratio.

Table 2. Time to pore plugging at various TIPT/TEOS concentrations during deposition at 600℃

Concentration(torr)		Time to pore plugging
TIPT	TEOS	
0	0.41	more than 10 hr
0.16	0.41	110 min
0.24	0.41	70 min
0.48	0.41	30 min
2.89	0.41	15 min
2.89	0	unplugged

Fig. 6은 상압, 600℃의 조건에서 TEOS의 농도를 0.41 torr로 고정시키고 TIPT의 농도를 변화시키면서 기체투과도의 변화를 살펴본 것이다. 그림에서 보면 SiO_2/TiO_2 박막의 경우에도 앞의 TiO_2 및 SiO_2 박막에서와 같이, 박막이 증착됨에 따라 수소 투과도는 완만히 감소하는 반면에 질소의 투과도는 급격히 감소되었다. TIPT/TEOS=0.4의 경우 2시간만에 기공이 막혔으며, 이때 수소의 투과도는 초기치에 비해 37% 정도 감소되었으나 수소 선택도는 300으로 증가되었다. 또한, TIPT의 농도 즉, TIPT/TEOS의 비가 증가할수록 증착속도가 크게 증가되었다. Table 2는 Fig. 6으로부터 구한 TIPT/TEOS 농도비에 따른 기공 막힘 시간의 변화를 나열한 것이다. 여기에서 기공 막힘 시간은 막을 통한 질소의 투과도가 초기치의 1% 이내로 감소될 때의 증착시간으로 정의하였다. 표에서 보면 TIPT의 농도가 증가할수록 기공 막힘 시간이 크게 감소하여, TIPT=0인 순수 SiO_2의 경우에는 10시간 이상이 걸렸으나, TIPT/TEOS=7.0인 경우에는 14분만에 기공이 완전히 막혀버렸다. 그러나, TEOS가 없는 상태에서 증착시킨 순수 TiO_2의 경우에는 주어진 조건(1기압, 600℃)에서는 3-1절에서 설명한 바와 같이 비다공성의 치밀한 박막이 형성되지 않았다.

Fig. 7은 Fig. 6의 기체투과도 데이터를 재구성하여 수소투과도에 따른 수소선택도 변화를 도시한 것이다. 박막의 증착이 진행되면(화살표 방향) 수소 투과도가 서서히 감소하나 수소선택도는 크게 증가하게 된다. 그림에서 보면 복합막의 기체 선택투과 특성이 TIPT/TEOS의 농도비에 거의 무관하다는 것을 알 수 있다. 즉, 실리카에 타이타니아가 섞여 있어도 막의 선택 투과도는 저하되지 않았다. 이것은 매우 중요한 사실로서, 타이타니아를 첨가시키므로써 막의 특성저하없이 박막의 증착속도를 크게 증가시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

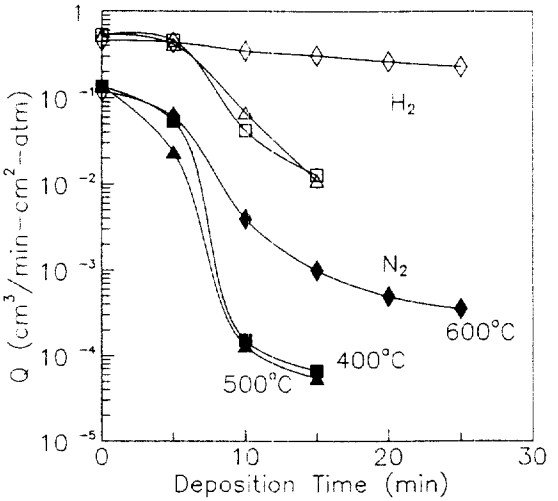


Fig. 8. Evolution of gas permeation rates(Q) during the deposition of SiO_2/TiO_2 at a TIPT/TEOS ratio of 7.0 with varying deposition temperature.
Open symbol=H_2, closed symbol=N_2.

3-3-2. 반응온도의 영향

Fig. 8은 TIPT/TEOS=7.0과 400-600℃의 범위의 조건에서 반응온도의 영향을 살펴본 것이다. 300℃에서도 증착실험을 행하였으나 반응속도가 너무 느려서(400℃의 약 1/12) 그림에는 넣지 않았다. Table 3은 각 반응온도에서의 기공 막힘 시간을 열거한 것이다. Fig. 8과 Table 3에서 보면 박막 증착속도는 300≪600<400≒500℃의 순서로 증가하는 경향을 보였다. 400℃ 이하에서는 증착온도에 따라 증착속도가 크게 증가하였으나, 500℃ 이상에서는 오히려 증착속도가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 온도효과는 순수 SiO_2 증착반응의 경우[20]에서는 관찰되지 않는 현상이다. SiO_2/TiO_2 복합막의 증착속도가 400-500℃ 사이에서 최대치를 나타내는 것처럼 보이는 것은 반응물에 포함되어 있는 TIPT의 반응성이 매우 크기 때문에

Table 3. Time to pore plugging at various deposition temperatures with a TIPT/TEOS ratio of 7.0

Temperature(℃)	Time to pore plugging(min)
300	120
400	10
500	10
600	20

나타난 현상으로, 두 가지 정도의 원인으로 해석할 수 있을 것이다. 첫째, 500℃ 이상의 고온에서 반응이 이루어지는 경우에는 다공성 지지체에 도달되기 전에(반응기 입구부분에서) 이미 TIPT가 상당량 소모되어 반응기 벽면에 증착되므로써 실제로 다공성 지지체에 도달되는 반응물의 양은 매우 적어질 수 있다. 둘째, 온도가 높아지면 기상에서 이루어지는 균일반응(homogeneous reaction) 속도가 빨라져서 타이타니아 분말이 형성되며, 이렇게 형성된 미세 분말들은 반응기 밖으로 실려 나가게 된다. 이와 같은 이유들로 인해 500℃ 이상의 고온에서는 지지체와 반응하여(heterogeneous reaction) 박막을 형성하는데 참여하는 TIPT의 양이 적어지게 되고, 결과적으로 박막 증착속도도 감소하게 되는 것으로 판단된다[29].

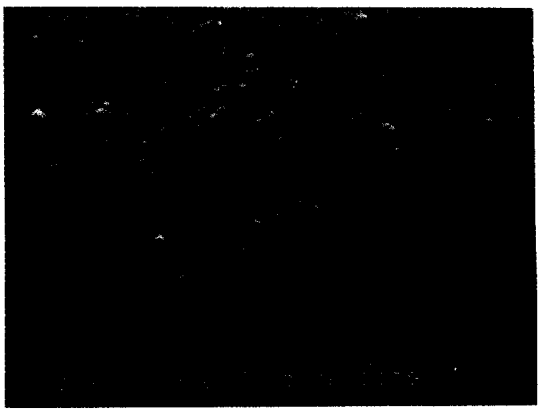
3-3-3. SiO_2/TiO_2 복합박막의 표면구조 분석

Fig. 9-a는 순수 SiO_2 박막의 표면구조를 보여주는 SEM 사진으로 매우 치밀한 박막이 형성되었음을 알 수 있다. Fig. 9-b는 TIPT/TEOS =7.0과 600℃의 조건에서 증착된 SiO_2/TiO_2 복합박막으로서, 앞의 순수 실리카 박막과 유사한 표면구조를 보여준다. 그러나, SiO_2/TiO_2 복합박막은 400℃에서 제조한 순수 TiO_2 박막(Fig. 4-c)의 표면구조와는 큰 차이를 보인다. 즉, 전자의 경우에는 실리카가 존재하므로써 타이타니아의 결정화가 방지되어 치밀하고 수소 선택성이 큰 복합박막이 형성되었다.

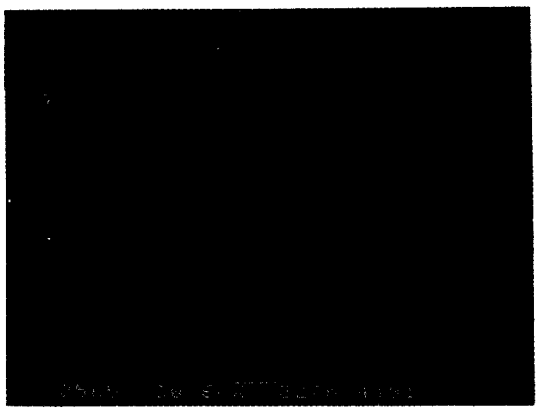
Fig. 10은 Auger electron spectroscopy를 사용하여 복합박막 표면에 존재하는 성분을 분석한 그림으로서 표면의 서로 다른 세 부분에 대해 분석을 행하였다. 그림에서 보면 silicon, aluminum, oxygen의 봉우리들을 확인할 수 있으나, 탄소 성분은 관찰되지 않았다. 즉, 금속알콕사이드에 존재하는 탄소성분들이 반응에 의해 완전히 제거되어 박막내에는 존재하지 않음을 보여주는 것이다. 알콕사이드 이외의 유기금속 화합물을 반응물로 사용하는 경우에는 박막내에 탄소가 상당량 잔존하게 되고, 이것은 박막의 안정성을 저해하는 작용을 하게 된다[19, 30].

3-4. 각 박막의 특성 비교: TiO_2, SiO_2, SiO_2/TiO_2 박막

본 연구에서 제조한 TiO_2, SiO_2, 그리고 SiO_2/TiO_2 박막들은 서로 매우 다른 특성을 갖고 있는 것으로 나타났다. 순수 타이타니아의 경우 Table 1에서 본 바와 같이 증착속도는 매우 빨랐으나, 230-300℃의 아주 좁은 온도 영역에서만 수소 선택성이 있는 박막이 증착되었으며, 그 이외의 온도에서는 수소 선택성이 있는 치밀한 막이 형성되지 않았다. 또한, 형성된 타이타니아 막의 수소 선택성은 60 이상을 넘지 못하였고, 전체적으로 박막의 안정성이 매우 낮았다. 순수 실리카 막의 경우에는 막의 수소 선택성은 높았으나, 증착속도가 매우 느렸다. 이에 비해 SiO_2/TiO_2 복합박막의 경우에는 순수 타이타니아와 순수 실리카가 갖고 있는 단점들이 어느 정도 보완된 특성을 나타냈다. 즉, 300-600℃의 넓은 온도 범위에서 안정하고 수소 선택성이 큰(500 이상) 박막이 형성되었으며, 박막의 증착속도는 순수 실리카에 비해 10배 이상 증가되었다. 실리카/타이타니아 복합막이 갖고 있는 이러한 특성들은 다음과 같은 요인에 근거하는 것으로 추정된다. 첫째로, 순수 SiO_2에 비해 SiO_2/TiO_2 박막의 증착속도가 매우 빠른 것은 반응에 참가하고 있는 TIPT가 기상에서의 TEOS 분해반응에 대해 촉매작용을 하기 때문으로 볼 수 있다. 즉, 기상에서 TEOS가 분해되어 중간체 또는 올리고머(oligomer)를 형성시키는 반응에 TIPT가 촉매로 작용하여 분해속도를 증가시키므로써, 결과적으로 박막의 증착속도를 가속화시킬 수 있다. 이러한 현상은 Aitchison 등[31]의 연구에서 관찰되었으며, Komiyama 등[32]은 반응기 벽면에 증착된 TiO_2 박막이 TIPT의 분해반응에 촉매작용을 한다고 보고한 바 있다. 둘째로, 400℃ 이상에서 증착된 순수 TiO_2 박막은 결정도가 높고 다공성이기 때문에 수소에 대한 선택성이 없으나, SiO_2가 첨가된 경우에는 600℃에서도 수소선택성이 큰 박막이 증착되었



(a)



(b)

Fig. 9. SEM images of the SiO_2 film (a) deposited at 600℃ and SiO_2/TiO_2 film (b) deposited at 600℃ and at a TIPT/TEOS of 7.0, respectively.

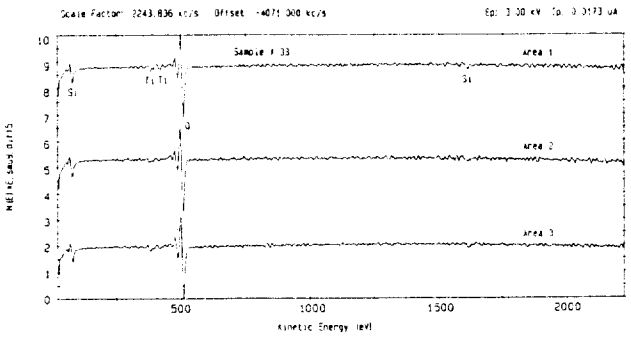


Fig. 10. AES scanning spectrum of a SiO_2/TiO_2 film deposited at 400 ℃ and at a TIPT/TEOS of 1.2.

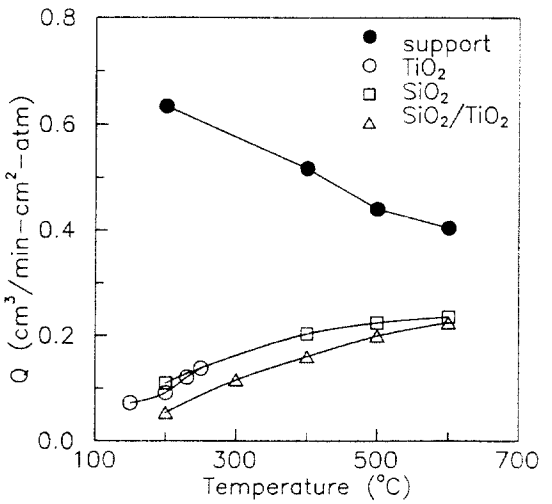


Fig. 11. Effect of temperature on the permeation rates of H_2 through the membranes prepared in this study.

Table 4. Activation energies of H_2 through the membranes prepared in this study

Thin film	Deposition temp.(℃)	H_2 flux ($cm^3/min \cdot cm^2 \cdot atm$)	Selectivity (H_2/N_2)	E_a (kJ/mol)
Porous glass	-	0.404*	3.7	-
TiO_2	250	0.138	8.1	5.2
SiO_2	600	0.235	880	6.0
SiO_2/TiO_2	600	0.224	3080	8.0

*: The H_2 flux of the porous glass support was measured at 600℃.

다. 이것은 실리카에 의해 타이타니아의 결정화가 방해를 받은 때문인 것으로 판단된다. Fitzgibbons 등[33]에 의하면 타이타니아의 경우 균일반응(homogeneous reaction)에서와는 달리 이물질이 참여하는 불균일반응(heterogeneous reaction)에서는 결정화가 방해를 받는 것으로 알려져 있다. 따라서, 실리카/타이타니아 복합막의 형성 시에도 SiO_2가 TiO_2의 결정화에 방해작용을 하므로써 수소선택성이 큰 무정형의 복합막이 형성되는 것으로 판단된다.

3-5. 무기막을 통한 기체분리 메카니즘

Fig. 11은 다공성 유리관과 박막 담지막들을 통한 기체분리 메카니즘을 보여주는 그림이다. 투과기체로는 수소를 사용하였으며, 200-600℃의 범위(TiO_2는 150-250℃)에서 투과도를 측정하였다. 각 박막의 제조온도 및 수소 투과도 그리고 수소/질소 투과도 비는 Table 4에 명시된 바와 같다. 그림에서 지지체로 사용한 다공성 유리막의 경우에는 수소 투과도가 측정온도에 반비례하여 감소하는데, 이것은 다공성 유리의 기공크기(40 Å)로부터 예측할 수 있는 바와 같이 막을 통한 기체의 투과가 Knudsen 확산 메카니즘을 따르기 때문이다. 한편, 타이타니아, 실리카, 그리고 실리카-타이타니아 복합막의 수소 투과도는 온도에 따라 증가한다. 즉, 이들 비다공성 박막을 통한 기체의 흐름은 온도에 의해 활성화되는 activated diffusion 메카니즘에 의해 지배를 받는다. 이때 기체투과도는 다음의 식으로 표시할 수 있는데, 이 식으로부터 수소 투과 활성화에너지를 구할 수 있다. 각 박막에 대한 활성화에너지는 Table 4에 표시된 바와 같다.

$$Q = Q_o \, e^{-E_a/RT} \tag{4}$$

식에서 Q는 기체 투과속도, E_a는 활성화에너지, R은 이상기체 상수, 그리고 T는 온도를 나타낸다. 측정된 활성화에너지는 막의 기공크기 즉, 박막의 치밀도 및 두께와 관계가 있다. 표에서 보면 활성화에너지가 클수록 수소 선택투과성이 크고 치밀한 박막이 형성된 것으로 판단할 수 있다. 타이타니아 박막의 경우에는 수소 투과도는 크게 감소한 반면에 선택도와 활성화 에너지가 실리카 또는 실리카-타이타니아 박막에 비해 작은데, 이것은 앞에서 설명한 바와 같이 박막의 상당부분이 결정질 구조로 이루어져 있기 때문이다.

4. 결 론

금속 알콕사이드를 원료로 한 화학증착법을 이용하여 다공성 유리관 위에 수소 선택성이 큰 실리카, 타이타니아, 그리고 실리카-타이타니아 복합박막을 증착시켰다. 순수 타이타니아의 경우에는 박막 증착속도는 매우 빨랐으나, 아주 좁은 온도영역(230-300℃)에서만 수소 선택성이 있는 박막이 형성되었으며, 수소/질소 선택도 비는 60 이하였다. 400℃ 이상에서는 수소 선택성이 없는 다공성 박막이 형성되었다. 순수 실리카 박막의 경우에는 수소 선택성이 매우 큰(500 이상) 박막이 형성되었으나, 600℃의 고온에서도 박막 증착속도가 매우 느렸다. TEOS 및 TIPT의 혼합물을 반응시켜 제조한 실리카-타이타니아 복합막은 증착속도가 순수 실리카 박막에 비해 매우 높았으며, 600℃까지의 온도에서도 수소 선택성이 매우 크고 안정한 박막이 형성되었다.

무기막을 통한 기체 투과 메카니즘은 박막의 증착에 의해 변화되었다. 다공성 지지체에서는 Knudsen 영역의 기체투과 특성을 보였으나, 비다공성의 박막이 증착된 막은 이와 반대로 온도에 따라 투과도가 증가되는 activated diffusion 메카니즘에 의해 기체투과가 이루어졌다.

참고문헌

1. Hsieh, H. P.: *AIChE Symp. Ser.*, **84**, 1(1988).
2. Armor, J. N.: *Appl. Catal.*, **49**, 1(1989).
3. Saracco, G. S. and Specchia, V.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **36**, 305 (1994).
4. Gryaznov, V. M.: *Plat. Metals Rev.*, **30**, 68(1986).
5. Lee, S.-J., Yang, S.-M. and Park, S. B.: *J. Membr. Sci.*, **96**, 223 (1994).
6. Umemiya, S., Matsuda, T. and Kikuchi, E.: *J. Membr. Sci.*, **56**, 315(1991)
7. Yan, S., Maeda, H., Kusakabe, K. and Morooka, S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 616(1994).
8. Lin, Y.-S., Wang, W. and Han, J.: *AIChE J.*, **40**, 786(1994).
9. Jones, C. W. and Koros, W. J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 164 (1995).
10. Chen, Y. D. and Yang, R. T.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 3146 (1994).
11. Geus, E. R., den Exter, M. J. and van Bekkum, H.: *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1*, **88**, 3102(1992).
12. Jia, M.-D., Chen, B., Noble, R. D. and Falconer, J. L.: *J. Membr. Sci.*, **90**, 1(1994).
13. de Lange, R. S. A., Hekkink, J. H. A., Keizer, K. and Burggraaf, A. J.: *J. Membr. Sci.*, **99**, 57(1995).
14. Chai, M., Machida, M., Eguchi, K. and Arai, H.: *J. Membr. Sci.*, **96**, 205(1994).
15. Brinker, C. J., Sehgal, R., Hietala, S. L., Deshpande, R., Smith, D. M., Loy, D. and Ashley, C. S.: *J. Membr. Sci.*, **94**, 85(1994).

16. Hyun, S. H. and Kang, B. S.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 3093 (1994).
17. Nam, S. W. and Gavalas, G. R.: *AIChE Symp. Ser.*, **85**, 68(1989).
18. Gavalas, G. R., Megiris, C. E. and Nam, S. W.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 1829(1989).
19. Megiris, C. E. and Glezer, J. H. E.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1293(1992).
20. Ha, H. Y., Nam, S. W. and Hong, S.-A.: *J. Membr. Sci.*, **85**, 279(1993).
21. Wu, J. C. S., Sabol, H., Smith, G. W., Flowers, D. L. and Liu, P. K. T.: *J. Membr. Sci.*, **96**, 275(1994).
22. Yan, S., Maeda, H., Kusakabe, K. and Morooka, S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2096(1994).
23. Haanappel, V. A. C., van Corbach, H. D., Fransen, T. and Gellings, P. J.: *Surf. Coatings Technol.*, **63**, 145(1994).
24. Vossen, J. L. and Kern, W.: "Thin Film Processes", Academic Press, New York, 1978.
25. Shelby, J. E.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 195(1972).
26. Tsapatsis, M., Kim, S. J., Nam, S. W. and Gavalas, G. R.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2152(1991).
27. Okuyama, K., Kousaka, Y., Tohge, N., Yamamoto, S., Wu, J. J., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: *AIChE J.*, **32**, 2010(1986).
28. Norton, F. J.: *J. Appl. Phys.*, **28**, 34(1957).
29. Lee, H.-Y. and Kim, H.-G.: *Thin Solid Films*, **229**, 187(1993).
30. Kim, J. S., Marzouk, H. A., Reucroft, P. J., Robertson, J. D. and Harmin, Jr., C. E.: *Thin Solid Films*, **230**, 156(1993).
31. Aitchison, K. A., Barrie, J. D. and Ciofalo, J.: "Better Ceramics through Chemistry V", Hampden-Smith, M. J., Klemperer, W. K. and Brinker, C. J.(eds.), Materials Research Society, Pittsburgh, 157(1992).
32. Komiyama, H., Kanai, T. and Inoue, H.: *Chem. Lett.*, 1283 (1984).
33. Fitzgibbons, E. T., Sladek, K. J. and Hartwig, W. H.: *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 735(1972).