

## Synthesis of zeolite MFI films on alumina and silicon supports using seed crystals

Tae Seog Ko<sup>†</sup>

Department of Jewelry Design and Metalsmithing, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received January 15, 2008)

(Accepted January 28, 2008)

**Abstract** Continuous c-oriented zeolite MFI films ( $< 35 \mu\text{m}$ ) were prepared by hydrothermal secondary growth of silicalite-1 seed crystal in the surface of alumina porous substrate and silicon substrate. The supported films were characterized with scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Effect of substrate surface roughness were investigated and a mechanism for c-oriented film formation and characteristic dom-like defects formation which is observed after seeding growth was discussed. The roughness of substrate plays an important role.

**Key words** Zeolite MFI film, Oriented crystal growth

## 알루미나와 실리콘 지지체에 종자결정에 의한 제올라이트 MFI 필름의 합성

고태석<sup>†</sup>

동신대학교 귀금속디자인세공학과, 나주, 520-714

(2008년 1월 15일 접수)

(2008년 1월 28일 심사완료)

**요약** c-축 배향을 갖는 MFI 제올라이트 필름( $< 35 \mu\text{m}$ )을 종자결정 성장법을 이용하여 실리카라이트-1 종자결정이 도포된 알루미나와 실리콘 지지체 위에 성장시켰다. 지지체 표면에서 성장된 필름은 전자현미경과 X-선회절 분석을 이용하여 조사하였다. 지지체 표면의 거친 정도에 따른 필름의 성장에 미치는 영향에 대해서 조사하였으며 c-축 배향을 갖는 필름과 종자결정 성장법에서 나타나는 특징적인 돔 형태의 결합구조의 생성과 반응기구에 대해서 설명하였다. 지지체 표면의 거친 정도가 c-축 배향에 중요한 역할을 하였다.

### 1. 서론

제올라이트 필름은 그 열적, 화학적 안정성이 우수하여 박막을 이용한 반응기, 열펌프, 박막이 도포된 촉매 반응기 등에 응용이 가능하여 많은 연구가 계속 되어 왔다[1-3]. 또한 촉매적인 성질을 갖고 있으므로 반응과 동시에 기체 분리를 수행할 수 있는 막 반응기로 사용이 가능하다는 장점을 지니고 있어 화학공정비용의 절감에 큰 영향을 줄 수 있을 것이다.

지지체 위에 필름을 합성하는 종래의 방법은 모액성장법으로 제올라이트 합성 모액에 지지체를 넣어 지지체 표면에서 제올라이트 핵 생성과 생성된 핵으로부터 필름을 성장시키는 2단계 주요 과정을 통해서 이루어진다.

종자결정이 도포되지 않은 모액 성장법에서는 지지체에 따라 배향성이 달라지며[4], 제올라이트 핵생성을 용이하게 하는 적절한 조건을 확인해야 한다는 것과 동시에 합성 용액 내에서 바람직하지 않는 결정화 과정을 제거해야 한다. 한편 종자결정성장법은 종자결정을 지지체 위에 도포하고 도포된 종자결정으로부터 필름을 형성하는 방법으로서, 지지체에 종자결정의 도포는 기판의 표면과 종자결정의 친화도에 의존한다. 따라서 기판 표면의 개질을 필요로 하며[5], 기판의 종류에는 영향을 보이지 않고[5-7] 기판의 상태와 성장조건의 영향을 받는다. 종자결정의 도포는 지지체의 영향을 감소시키기 때문에 기판의 종류에 크게 의존하지 않고 제올라이트의 성장을 가능하게 한다.

배향성을 갖는 제올라이트 MFI 필름은 소성된 제올라이트 MFI 또는 지지체 위에 도포된 종자결정층의 이차 성장에 의해서 형성된다. 이들 이차 성장 법은 이미 제올라이트 A 필름의 성장에 적용했던 기술이다[8]. 특성

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-61-330-3184

Fax: +82-61-330-3184

E-mail: tskoh@dsu.ac.kr

을 증대시키기 위한 막의 제어에는 아직 많은 연구가 부족한 상태이다. 특히 MFI형 제올라이트의 경우에는 막을 형성하는 결정의 방향에 따라서 가스 분리 공정 반응에 참여하게 되는 세공의 크기에 영향을 줄 수 있으므로 막의 배향성 제어는 제올라이트 무기막 연구에 큰 비중을 차지하게 되었다.

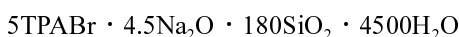
이 연구에서는 제올라이트 필름 중 가장 연구가 활발히 이루어지고 있는 배향성 MFI형 제올라이트 필름을 수열합성법으로 종자결정이 도포된 알루미늄과 실리콘 지지체에 합성하고, 합성된 필름의 배향성과 배향성 필름이 형성되는 과정에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 지지체와 반응 모액의 준비

필름성장을 위한 지지체로는 연마되지 않은  $\alpha$ -알루미나 기판과 한쪽 면이 연마된 알루미늄 기판, 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 각각의 지지체는 다이아몬드 컷터를 이용하여  $14 \times 14$  mm의 크기로 잘라내어 초음파 세척기를 이용하여 각각 알콜과 아세톤에서 30분간 세척하고  $80^\circ\text{C}$ 의 건조기내에서 24시간 건조하였다. 또한 연마된 기판은 겔형 다이아몬드 컴파운드를 이용하여 15분간 연마한 후 다른 지지체들과 같은 방법으로 세척하고 건조하여 준비하였다.

종자결정의 합성을 위한 반응 모액에서 반응물의 출발 원료로는 tetraethyl orthosilicate (TEOS, Aldrich), NaOH (Samchun Pure Chemical), 주형물질로는 tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH, 1.0 M Aqueous solution, Sigma)를 사용하였으며 조성은  $9\text{TPAOH} \cdot 0.1\text{Na}_2\text{O} \cdot 25\text{SiO}_2 \cdot 480\text{H}_2\text{O} \cdot 100\text{EtOH}$ 로 하였다. 준비된 용액은 에틸렌 샘플병을 이용하여  $98^\circ\text{C}$ 의 건조기에서 24시간 동안 교반없이 반응시킨 후, 원심분리기를 이용하여 8000 rpm으로 4회 수세하여 합성된 종자결정을 얻었으며  $60^\circ\text{C}$ 에서 완전히 건조 될 때까지 건조하였다. 막을 성장시키기 위한 반응 모액은 tetrapropylammonium bromide (TPABr, Fluka)와 ludox (HS-40 Du pont  $\text{SiO}_2$  40 wt%)를 사용하여 제조하였으며 막 합성을 위한 반응 모액 조성은 다음과 같다.



반응 모액은 3차 증류수에 NaOH를 용해시킨 용액 1에 TPABr과 Ludox를 용해시킨 용액 2를 방울방울 첨가하여 제조되었다. 제조된 모액은 1시간 교반하여 균일한 상태로 만든 후, 25 ml의 테플론 용기에 지지체가 반응용기의 바닥에서 3/5지점에 수평으로 위치시켜 20 ml씩 첨가

하였다. 이 용기는 스테인리스 고압반응기에 삽입한 후,  $155^\circ\text{C}$ 로 예열된 가열기에서 반응시켰다. 반응이 끝난 반응기는 공기중에서 급냉시켰으며, 회수된 지지체는 3차 증류수를 이용하여 초음파세척기에서 15분간 세척하여 지지체 표면의 미반응물 및 비결합 결정을 제거하였다. 세척된 지지체는  $80^\circ\text{C}$  건조기에서 24시간 동안 완전히 건조시켰다.

### 2.2. 종자결정성장법을 이용한 막의 합성 및 분석

합성한 종자결정과 에탄올을 이용하여 3 wt%의 종자 결정 용액을 만들고, 초음파세척기에서 2시간 동안 분산시켰으며, 스피ن 코터를 이용하여 약 0.2 g의 용액을 3000 rpm으로 1~3회 도포하였다. 종자결정이 도포된 지지체는  $80^\circ\text{C}$  건조기에서 12시간 동안 건조된 후, 지지체와 종자결정, 그리고 종자결정사이의 부분적인 결합과 안정화를 위해서  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로  $550^\circ\text{C}$ 까지 승온시켜 12시간 동안 열처리하였다. 준비된 지지체는 종자결정이 도포된 면이 바닥을 향하도록 위치시켜  $155^\circ\text{C}$ 에서 수열 합성하였다.

합성된 종자결정과 필름의 합성과 배향 여부를 확인하기 위하여 XRD (RigaKu. Co. Geiger model)를 이용하였다. 측정 조건은 40 kV, 20 mA이며,  $\text{CuK}\alpha$  target과 Ni filter를 이용하였다. 또한 종자결정과 막의 상태와 미세구조를 확인하기 위하여 전자현미경 (JEOL. Co. JAM-5200)을 이용하였다. 반응시 중력에 의한 지지체 표면에 결정 침전의 영향을 배제하기 위하여 지지체의 아랫면을 분석하였다.

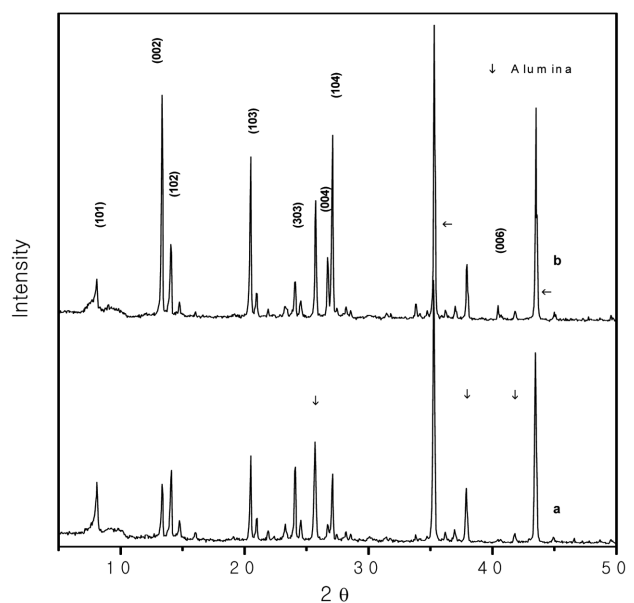


Fig. 1. XRD patterns of film on (a: non-polished, b: polished) alumina substrates for 24 hrs hydrothermal treatment.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 표면이 연마된 알루미나 지지체와 연마되지 않은 지지체에서의 필름의 성장

종자결정으로부터 성장은 핵생성 단계의 과정을 거치

지 않고 종자결정으로부터 성장이 시작되며, 핵생성과정에서 형성된 결정의 혼입이 제한된다[9]. MFI제올라이트는 장축인 c-축과 단축인 b-축을 갖고 있으며 장축과 단축의 중간정도의 a-축을 갖는 결정으로서 a-축과 c-축이 이루는 면이 가장 넓다. 필름 성장에 사용한 종자결정의 형태는 약  $0.15\ \mu\text{m}$  크기의 타원형의 약간 각진 형태로

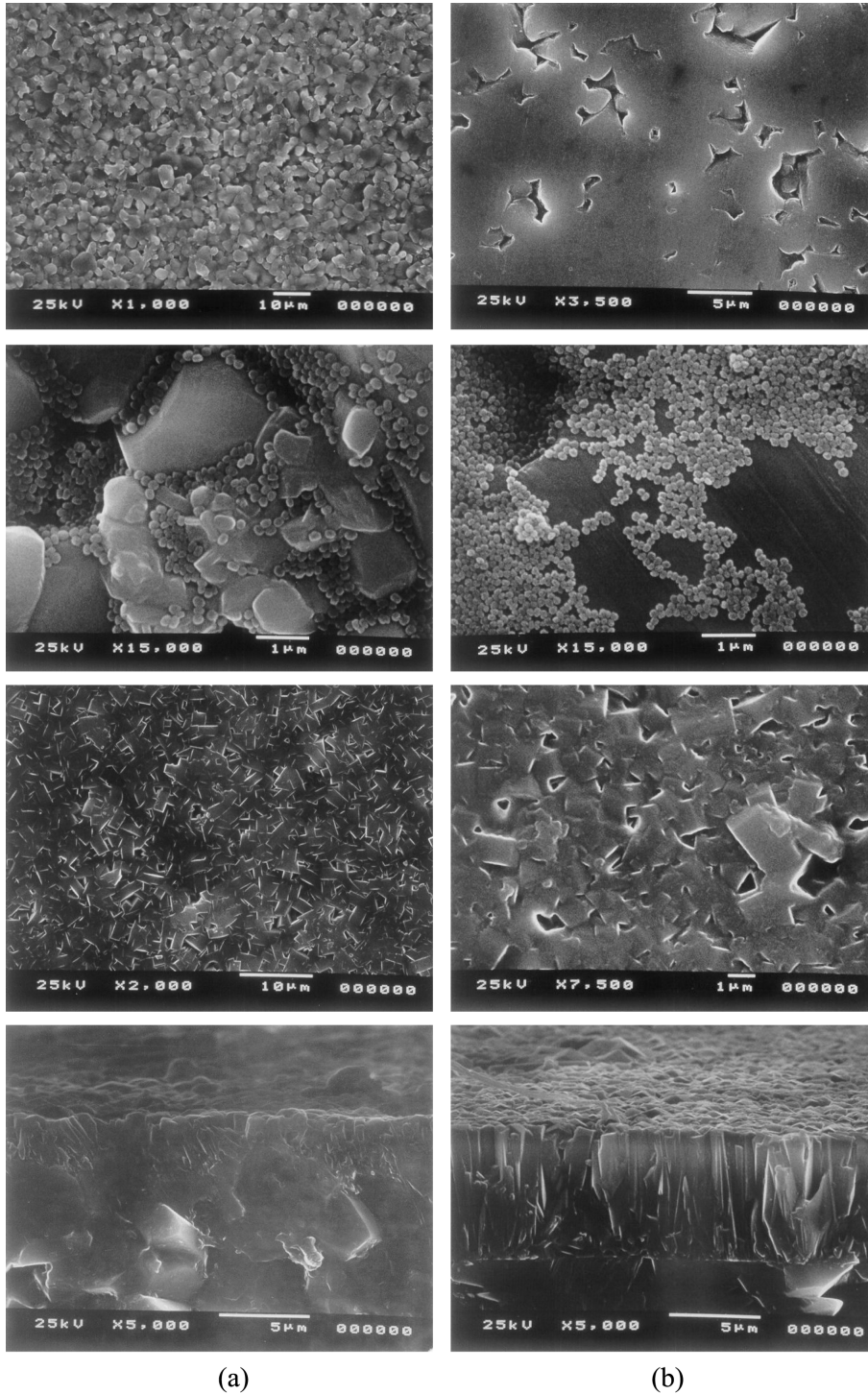


Fig. 2. SEM micrographs on (a) non-polished and (b) polished alumina substrate (substrate, After seeding, Top and Cross-sectional view of synthesis film after 24 hrs hydrothermal treatment).

서 지지체에 종자결정을 도포하였을 때 기판에 수직인 축은 b-축일 가능성이 높고 a-축 c-축 순으로, 장축인 c-축이 기판 표면에 수직으로 배열할 확률이 상대적으로 낮다.

Fig. 1의 a)는 연마되지 않은 알루미늄 기판에서 합성 시간 12시간에서 합성된 필름의 X-선회절 그림으로 b-축배향 필름 성장은 보이지 않고 (h0h)면인 (101), (303) 면의 발달이 현저하게 나타나며, 완전한 c-축 배향 박막 결정인 (002)면과 c-축으로 기울어진 a-축 배향인 (101), (102), (103), (104)면 등 (10h)면이 지지체에 수평한 방향을 갖는 필름이 합성된다.

연마된 알루미늄 기판에서 합성된 필름의 x-선회절 그림을 b)에 나타내었는데 (101)면의 감소와 c-축쪽으로 기울어진 a-축배향과 (102), (103), (104) 등 (10h)면과 완전한 c-축 배향인 (002)면과 (004)면 등 (00h)면이 지지체에 수직인 방향으로 성장한다.

연마되지 않은 알루미늄 기판의 표면은 아주 거친 요철이 많은 커다란 기공들로 이루어져 있고 큰 기공들은 수  $\mu\text{m}$ 의 크기이다. 연마되지 않은 알루미늄에서 c-축을 알루미늄 지지체에 수직으로 배열할 확률이 상대적으로 높음에도 불구하고 연마된 알루미늄에서 c-축 배향성의 필름을 얻었다.

Fig. 2 a)는 연마되지 않은 알루미늄기판에서 12시간 성장한 제올라이트 필름의 표면과 종자결정이 도포된 상태, 성장 후의 표면, 그리고 단면의 전자현미경 사진이다. 알루미늄 표면의 요철로 인하여 고르게 도포 되지 않았으나 결정성장된 필름의 표면은 X-선 회절 결과와 전자현미경 사진으로부터 제올라이트의 (101)면으로 보이는 직사각형 형태의 결정면들로 이루어져 있으며, 비스듬히 성장한 단면을 보여주고 있고, 도포된 상태가 고르지 못함에도 불구하고 단면에 결합구조는 보이지 않고 있다.

Fig. 2 b)는 연마된 알루미늄기판에서 성장한 제올라이트 필름의 표면과 단면사진으로 모서리를 갖는 c-축 방향의 결정들이 보이며, 결정 단면으로부터 초기에는 지지체에 수직인 방향으로부터 약간 기울어진 결정성장을 보이다 시간이 경과하면 수직인 방향으로 성장함을 보인다. 지지체의 기공 부근에서 성장한 제올라이트 필름은 부채꼴 형태의 성장을 보인 후에 지지체에 수직인 부분의 성장을 보인다(단면사진의 오른쪽 부분). 단면사진의 왼쪽에서는 공동으로 보이는 부분이 관찰되는데 이 공동으로 주위의 결정들이 지지체에 수평한 방향과 수직인 방향으로 기울어진 형태로 공간을 채워가는 형태를 볼 수 있다. 이것들은 지지체 표면의 고르지 못함으로 인한 종자결정의 도포된 상태가 연마된 평평한 부분의 상태와 다르며 종자결정의 도포가 부분적으로 이루어져 모액성장법과 종자결정성장법이 동시에 적용된 결과로서 표면의 상태에 따라 나타나는 성장형태로 볼 수 있다.

같은 합성시간에서 각각의 알루미늄 지지체에서 12시간 성장한 박막의 두께는 대략  $2.8 \mu\text{m}$ ,  $7 \mu\text{m}$  두께의 필름을 얻을 수가 있었으며, 성장속도는 표면이 연마된 알루미늄 지지체에서 약 2배 이상이다.

### 3.2. 실리콘 기판에서 필름의 성장

연마된 알루미늄의 표면에서보다 연마된 실리콘의 표면의 요철이 훨씬 적기 때문에 종자결정의 c-축이 지지체에 수직으로 배열할 확률은 알루미늄 지지체에서 보다 낮다고 생각되며, a-축과 c-축으로 이루어진 넓은 결정면이 지지체와 평행하게 위치할 가능성이 높아 각각의 축에 대한 성장속도가 같다면 b-축 배향성 필름이 만들어질 가능성이 높을 것으로 생각된다[6].

Fig. 3은 표면이 연마된 실리콘 지지체에서 합성된 막의 X-선 회절 분석 결과이다. 알루미늄지지체에서 성장한 필름의 X-선회절 결과와 비교하여 몇 개의 특정 피크만이 성장 하는 것으로 보아 배향성이 증가됨을 알 수 있다. 초기 6시간의 합성시간에서 가능성이 클 것으로 예상했던 b-축 배향 박막결정(0h0)은 보이지 않고 (h0h)의 면인 (101), (303)면의 성장이 나타나며, 완전한 c-축 배향 박막결정인 (002)면과 부분적으로 a-축 배향성인 (101), (102), (103), (104)면 등 (10h)면이 성장한다. 성장시간이 경과함에 따라 (10h)면은 24시간까지 성장을 계속하다 48시간에서는 감소하고 (002), (004), (006) 등 완전한 c-축 배향인 (00h)면의 성장이 현저해진다.

Fig. 4는 표면이 연마된 실리콘 지지체에서 시간에 따른 합성된 필름의 표면과 단면의 전자현미경 사진결과이

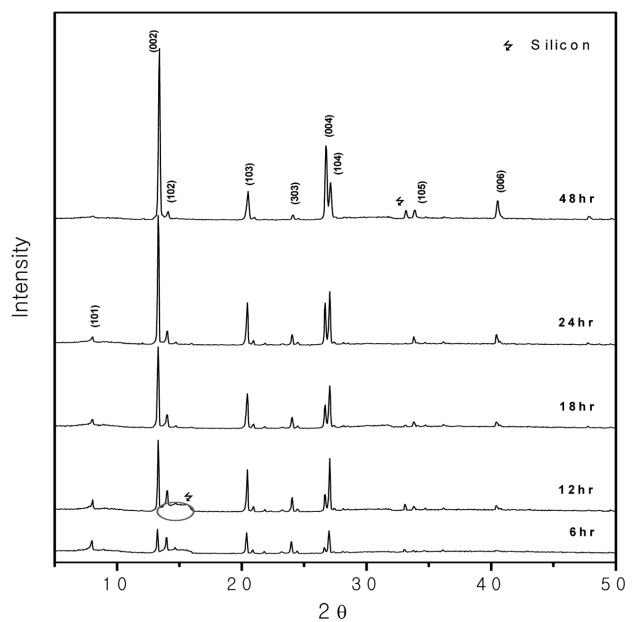


Fig. 3. XRD patterns of film on silicon substrates for different growth time.

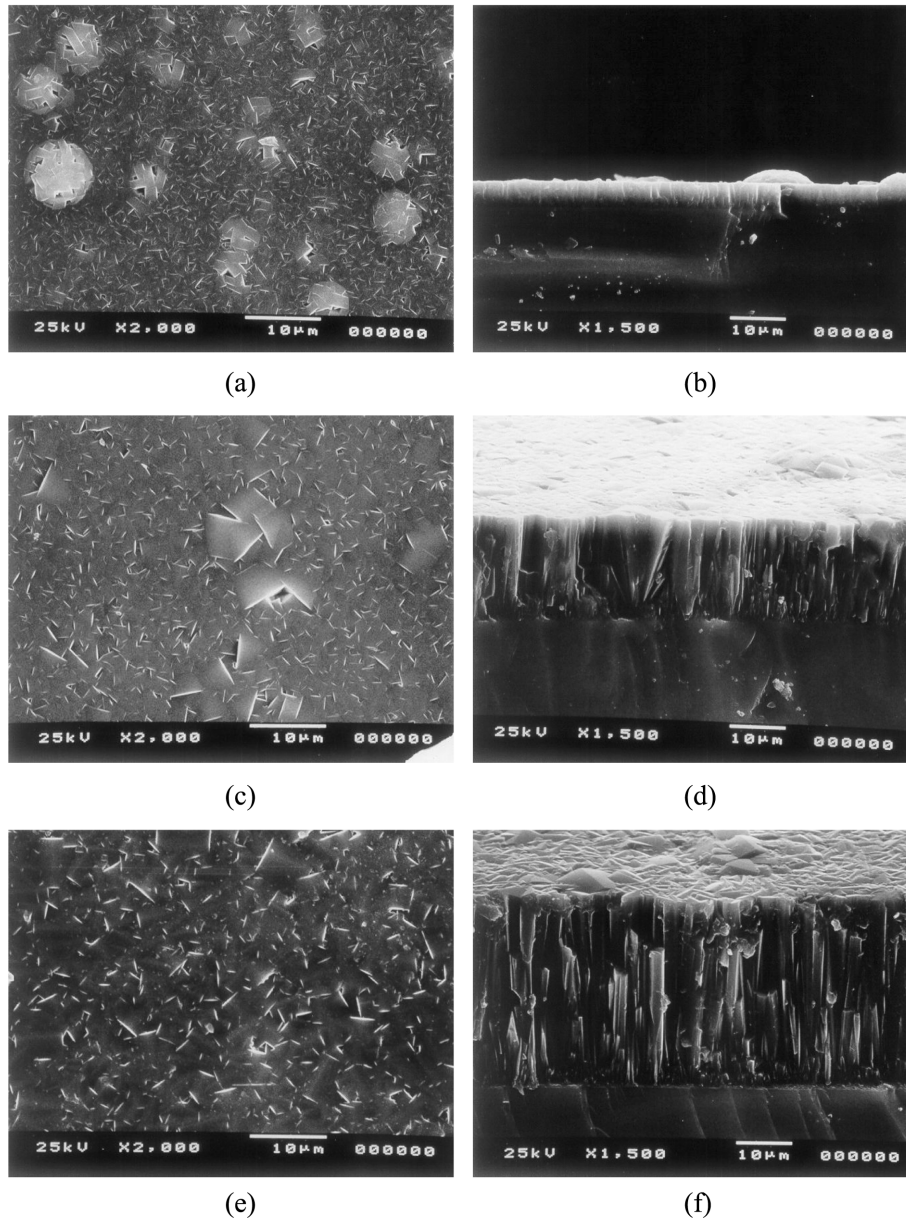


Fig. 4. SEM micrographs of synthesis film on silicon substrate for different growth time (Top view: left, Cross section view: right) (a, b: 6 hrs, c, d: 24 hrs, e, f: 48 hrs).

다. a), b)는 6시간성장에서 필름 표면과 단면의 사진으로 표면에 돔 형태의 많은 결함이 나타난다. 이들 결함구조는 초기에 나타나며, 결정이 성장함에 따라 감소하여 48시간 합성된 필름(사진 e, f)에서 완전히 사라진다. 필름의 길이 성장은 24시간에서 약  $17\ \mu\text{m}$ , 48시간에서  $33\ \mu\text{m}$ 로 성장하며 성장속도는 시간당 약  $0.7\ \mu\text{m/hr}$ 의 속도로 선형적으로 성장한다.

Fig. 5는 실리콘 지지체에서 성장한 돔 형태의 결함구조와 단면을 보이는 전자현미경 사진이다. 결함구조의 표면사진으로부터 c-축 방향으로 성장한 제올라이트 결정의 (101)면 사이의 모서리가 확인되며 b-축 방향으로 넓이 성장한 것을 확인할 수 있다. 결함구조의 단면사진

으로부터 부채꼴 모양의 결함을 확인할 수 있으며 c-축 방향으로 성장함에 따라 결정의 폭은 넓어지게 되어 돔 형태의 결함구조를 형성하게 된다. 또한 주위의 정상적인 c-축 성장과 결함구조사이의 불연속적인 면들을 확인할 수 있다.

특히 결함구조에서 부채꼴 모양의 결정이 성장함에 따라 공간이 나타나게 되고 결정의 a-축과 b-축이 이루는 넓이 성장한 면이 상당히 넓음을 볼 수 있다. 결함구조의 표면사진에서도 a-축과 b-축이 이루는 면의 폭이 6시간 대에서 약  $1.7\ \mu\text{m}$ 에서 12시간대의  $4.8\ \mu\text{m}$  정도로 b-축 방향으로 결정의 폭이 넓어져 있으며, 정상적으로 성장한 표면도 결함구조에서보다는 좁지만 6시간대의  $1.7$

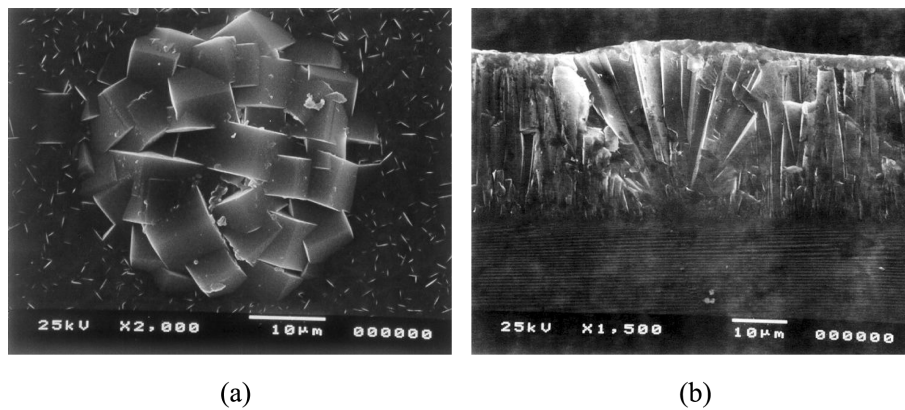


Fig. 5. SEM image (a: top view, b: cross section view) of dom-like defect in film on silicon substrate.

$\mu\text{m}$ 에서 12시간대의  $2.6 \mu\text{m}$  정도 넓어져 감을 확인할 수 있었다.

G. Xomeritakis[9] 등은 막의 표면에 형성되는 결함의 종류와 형성원인에 대하여 분석하였는데, 돔 형태의 결함구조는 지지체 표면의 종자결정이 치밀하게 도포되지 않을 때 도포되지 않은 주위의 종자 결정이 X자 형태로 성장하여 이 부분의 낮은 경쟁성장으로 인해 막 표면의 결함이 존재하게 된다고 보고하였다. 알루미늄은 표면이 고르지 못하기 때문에 치밀하게 도포되지 않은 부분이 실리콘을 지지체로 사용할 때와 비교해서 확률적으로 상당히 높음에도 불구하고 알루미늄기판에서 돔형태의 결함구조는 없었다. 이들 결함구조에 대해서는 많은 연구 결과가 보고되고 있으나 확실한 규명은 미흡한 상태다.

### 3.3. c-축배향 성장 과정

용액에서 성장한 분말결정들은 c-축으로 장축을 형성하며 대부분의 박막성장에서도 결정들은 c-축 방향으로 성장이 빠르다. 종자 결정을 이용한 성장법에서 도포된 종자결정은 a-, c-축이 지지체와 평행하게 도포되어 종자결정의 b-축이 지지체에 수직하게 도포될 가능성이 크다. 초기에 도포된 종자결정은 지지체와 평행하게 지지체의 표면을 덮는 방향인 제올라이트의 a-, c-축방향으로 성장하여 종자결정 사이의 공간을 채우면서 연속적인 필름층을 형성한다[4,6]. 실리콘 지지체에서 종자결정을 사용한 박막 합성에서 얇은 박막에서는 지지체의 수직방향으로 b-축 배향을 한다는 보고가 있다[10].

Fig. 5 b)의 결함구조에서 결함구조의 왼쪽 부분처럼 주변의 결정들은 결함구조가 비스듬하게 성장하면서 결함구조의 방해로 성장을 중지한 것으로 생각되는 모양을 보이거나, 또는 결함구조의 오른쪽 부분처럼 결함구조의 성장이 지지체에 수직인 방향으로 성장한 결정들에 의해서 방해를 받아 더 이상 성장이 중지된 모양을 하고 있다.

결함구조를 제외한 다른 부분에서는 지지체에 수직으로 주상결정이 만들어지는 것에 반하여 결함구조에서는 여러 개의 주상 결정이 부채꼴 형태로 성장하며 성장함에 따라 결정의 폭은 넓어진다. 따라서 결함구조는 제올라이트 종자결정의 c-축이 지지체에 수직으로 도포된 종자결정 집단이 성장하여 생성되는 것으로 하면 결함구조의 설명이 가능할 것으로 생각된다.

c-축 배향 결정성장이 상대적으로 다른 축 배향 보다 우월하기 때문에 c-축이 지지체에 수직으로 도포된 종자결정 집단의 성장이 지지체에 수직인 방향으로 a-나 b-축을 갖고 있는 주위의 다른 종자결정보다 지지체에 수직으로 성장하는 속도가 크다. 주위에 성장하고 있는 결정보다 높게 성장한 결정들은 수평한 방향에 공간을 확보하면서 종자결정 집단이 길이 성장과 넓이 성장을 통하여 방사상으로 성장하여 돔 형태의 결함구조를 만든다.

돔형태의 결함구조가 먼저 성장함에 따라 결함구조의 우산 아래에서 자라는 c-축배향의 결정들은 결함구조의 방해를 받거나, 또는 결함구조내의 c-축의 길이성장과 a-, b-축의 넓이 성장으로 인하여 비스듬히 성장하는 결정들은 결함구조 주위의 c-축 성장하고 있는 결정들에 의해서 성장이 중지되기도 한다. Fig. 4의 b)나 Fig. 5의 b)의 단면 사진에서처럼 결함 구조가 결정면보다 높게 성장해 있고 Fig. 5의 b)의 사진처럼 결함구조내의 주상결정이 성장함에 따라 a- 또는 b-축으로 넓이 성장해 감을 확인할 수 있다.

이와 같은 결함구조도 어느 시간까지 성장이 유지되거나 방사상 형태로 비스듬히 성장하기 때문에 결함구조 주위의 수직으로 성장하는 주상결정들보다 결함구조내의 수직 성분의 성장이 느려지게 된다. 성장이 빠른 결함구조 주위의 주상결정들의 결함 구조 쪽으로의 공간 확보와 더불어 넓이 성장을 하기 때문에 결함구조의 성장이 방해를 받아 더 이상 성장하지 못하고 시간이 경과하면 Fig. 4의 e)에서처럼 결함구조는 사라지게 된다.

결함 구조이외의 주상 결정의 성장은 결함구조 성장의

부분으로 생각할 수 있다. 부분적으로 c-축을 지지체 표면에 수직인 방향으로 도포된 결정들은 주위의 b-또는 a-축을 지지체 표면에 수직인 방향으로 도포되어 c-축방향의 성장속도가 느린 결정들의 성장에 비해서 높은 성장을 보일 것이다. 높이 성장한 주상 결정 주위에 공간이 나타나게 되고 a-축, b-축이 지지체에 수직으로 성장하고 있는 결정들 위로 넓이 성장을 하게 되어 a-축, b-축성장을 억제하여 시간이 경과하게 되면 필름 전체가 c-축 배향을 갖게 된다.

따라서 결합구조와 주상 구조의 차이는 지지체 표면에 종자결정의 c-축을 수직인 방향으로 도포된 결정들 집단에서 성장했는가 그렇지 않으면 개별 결정들에서 성장했는가로 생각할 수 있다. 집단으로 성장하였든 그렇지 않으면 개별 결정들에서 성장하였든 지지체에 수직인 방향으로 빨리 성장한 결정들이 그렇지 못한 결정들 위로 길이 성장과 넓이 성장한 결과 늦게 성장한 결정들은 더 이상 성장하지 못하고 최종적으로 성장에서 경쟁력이 우수한 축 방향으로 성장하게 된다.

이와 같은 성장 기구는 제올라이트 MFI에 국한되지 않고 지지체 표면에서 종자결정을 이용하여 필름을 성장시킬 때 축 성장 방향에 따라 성장속도 차이를 보이는 필름의 성장에서 보이는 공통적인 성장 방법으로 생각되며, 지지체 표면의 상태가 막의 배향성에 영향을 미치기 때문에 지지체 표면에 종자결정보다 훨씬 큰 세공 등을 포함하지 않는 균일하게 연마된 표면에서는 좋은 배향성을 갖는 필름을 합성할 수 있을 것으로 생각한다.

#### 4. 결 론

종자결정성장법을 이용한 연구를 통하여 지지체의 종자결정 도포 상태에 따른 배향성의 영향을 확인하였으며, 종자결정성장법을 이용한 합성에서 실리콘 지지체에서 MFI형 제올라이트의 결정의 c-축이 지지체에 수직으로 합성된 막을 얻을 수 있었다.

실리콘 지지체에서 필름 생성 초기에 결정 축에 따른 성장속도의 차로 인하여 결함이 생성되며, 성장 시간이 증가함에 따라 결합구조는 소멸되고 막의 배향성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

돔 형태의 결합구조는 특정 방향의 배향이 우월할 때 나타나는 구조로서 표면이 고르지 못한 알루미늄지지체

에서는 나타나지 않았고, 배향성을 갖는 성장에서 초기 종자결정의 상태에 의해서 결정된다.

초기에 종자결정의 도포 상태에 따라 특정방향의 필름이 형성되며 시간이 경과하여 필름이 성장함에 따라 성장경쟁이 우수한 축방향의 배향성을 갖는 필름이 얻어진다. 성장시간이 경과함에 따라 초기에 생성된 결함이나 특정 배향은 사라지고 성장경쟁이 우수한 축방향으로 배향성을 갖는 필름이 얻어지며 결정 주위에 공간이 주어지면 다음으로 성장에서 경쟁이 우수한 축 방향으로 넓이 성장을 하여 치밀한 필름이 얻어진다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] M. Tatlier and A. Erdem-Senatarlar, "Optimization of the cycle durations of adsorption heat pumps employing zeolite coatings synthesized on metal supports", *Micropor. Mesopor. Mater.* 34 (2000) 23.
- [ 2 ] Z. Shan, W.E.J. van Kooten, O.L. Oudshoorn, J.C. Jansen, H. van Bekkum, C. M.van den Bleek and H.P.A. Calis, "Optimization of the preparation of binderless ZSM-5 coatings on stainless steel monoliths by in situ hydrothermal synthesis", *Micropor. Mesopor. Mater.* 34 (2000) 81.
- [ 3 ] W.Y. Dong and Y.C. Long, "Preparation and characterization of preferentially oriented continuous MFI-type zeolite membranes from porous glass", *Micropor. Mesopor. Mater.* 76 (2004) 9.
- [ 4 ] Z. Wang, J. Hedlund, H. Zhang and X. Zou, "Oriented films of epitaxial MFI overgrowths", *Micropor. Mesopor. Mater.* 95 (2006) 86.
- [ 5 ] J.L.H. Chau, C. Tellez, K.L. Yeung and K. Ho, "The role of surface chemistry in zeolite membrane formation", *J. Membr. Sci.* 164 (2000) 257.
- [ 6 ] Z. Wang and Y. Yan, "Oriented zeolite MFI monolayer films on metal substrates by in situ crystallization", *Micropore. Mesopore. Mater.* 48 (2001) 229.
- [ 7 ] S. Mintova *et al.*, "Microporous films prepared by spin-coating stable colloidal suspensions of zeolite", *Adv. Mater.* 13 (2001) 1880.
- [ 8 ] L.C. Boudreau and M. Tsapatsis, "A High oriented thin film of zeolite A", *Chem. Mater.* 9 (1997) 1705.
- [ 9 ] G. Xomeritakis, A.Gouzinis, S. Nair and T. Okubo, "Growth, microstructure, and permeation properties of supported zeolite (MFI) films and membranes prepared by secondary growth", *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 3521.
- [ 10 ] J. Hedlund, S. Mintova and J. Sterte, "Controlling the preferred orientation in silicalite-1 films synthesized by seeding", *Micropor. Mesopor. Mater.* 28 (1999) 185.