

## Catalyst Incorporation Techniques (2)

한국에너지기술연구원

이승재

넓은 촉매 표면적이 필요하지 않은 경우에, 기존의 방식과는 달리 스퍼터링과 같은 방법을 사용할 수 있다. 타겟 영역만을 코팅하기 위해서 shadow mask법이나 lift-off법이 사용된다. 전자에서는 코팅할 패턴을 가지는 금속판을 기판 위에 올려놓는 방법이며, 후자의 경우에는 기판위에 photoresist를 이용하여 패턴을 형성하는 기존의 photolithography의 방법이다. Mask가 기판 위에 놓이게 되면, 기판 위로 스퍼터링을 통하여 촉매 물질을 코팅하게 된다. Lift-off법에서는 스퍼터링 후 잉여의 촉매 물질이 묻어있는 photoresist를 제거한다. 한가지 주의할 점은 이러한 방법으로 코팅된 박막은 높은 온도에 노출 시 망가질 수 있다는 점이다. 촉매 반응이 빨라 가스가 촉매의 표면에서 주로 반응이 일어나는 경우 촉매의 다공성은 크게 중요하지 않다. 따라서 이러한 촉매를 스크린할 경우 스퍼터링을 이용한 촉매 코팅법이 사용되고 있다. 특히 여러 성분의 촉매물질에 대하여 스크린할 경우 한번에 여러가지의 촉매물질을 타겟으로 사용하여 촉매 성분 비율의 구배를 준다 (simultaneous-gradient-sputtering-process, 그림 1참고). 이때 촉매 성분 비율은 aperture orifice의 형태에 따라 달라지며, 코팅된 촉매의 두께는 shuttle의 회전속도에 따라 달라지게 된다. 예를 들어, 세가지의 촉매물질에 대해 스퍼터링한 경우 그림 2와 같은 촉매 성분의 구배를 얻을 수 있다.

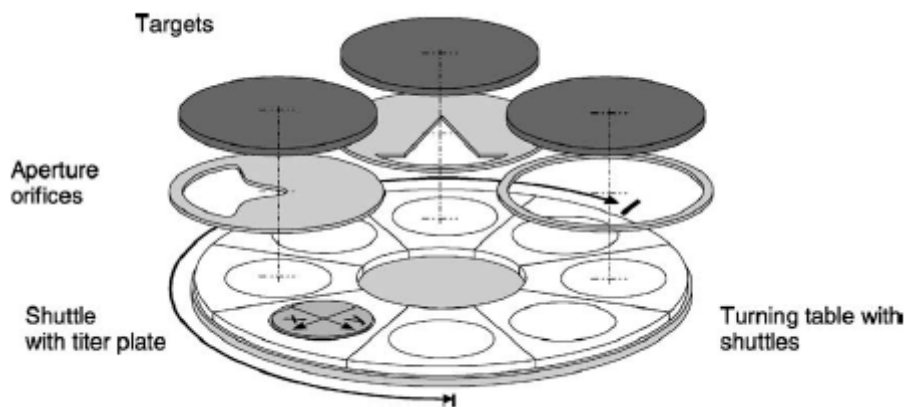


그림 1. 세가지의 타겟을 가진 경우의 simultaneous-gradient-sputtering-process 개념도

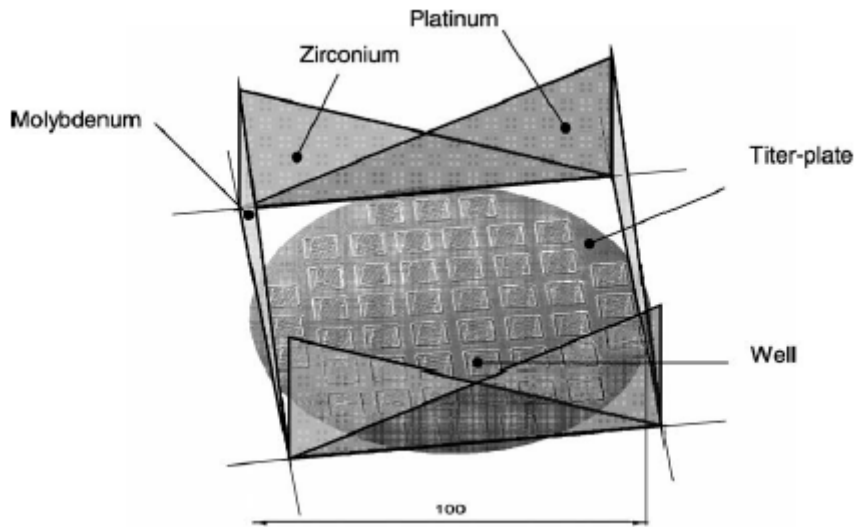


그림 2. 세가지의 촉매물질을 동시에 스퍼터링하였을 때 예상되는 촉매 성분 분포

기판이 전도성 물질이라면, 적절한 촉매 전구체 물질이 들어있는 용액을 이용하여 전기도금법으로 촉매물질을 코팅할 수 있다. 또한, 그림 3에서 나타나듯이 전도성을 가지지 않는 고분자 기판에 니켈을 무전해 도금법으로 코팅한 후, 전기도금법과 같은 방법으로 촉매를 담지할 수 있도록 하는 방법이 제안되고 있다.

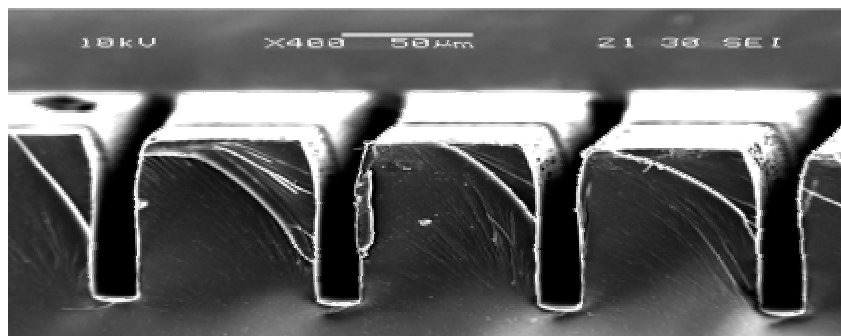


그림 3. 무전해 도금법으로 니켈이 코팅된 마이크로 구조를 갖는 고분자 기판.

또 다른 방법으로 최근 사용되고 있는 micro-contact printing법이 있다. 이 경우에는 원판의 모양이 PDMS 스탬프에 복제된 후, 여기에 금속 촉매를 묻힌다. 이때, 정렬된 구조를 일으키는 self-assembly 공정을 이용하여 적절한 리간드로 마이크로 반응기 표면을 처리하고, 스탬프를 접촉 시킨다. 그런 다음, 촉매물질이 전달될 수 있도록 처리하면, 마이크로 이하 크기의 촉매입자를 얻을 수 있다.

최근에는 그림 4에서와 같이 octadecyltrichlorosilane (OTS)를 사용하여 SiO<sub>2</sub> 판위에 패턴을 형성한 후 KCl을 침전시키는 방법이 소개되었다 (그림 5참고). 여기에 사용된 KCl 대신에 촉매 전구체 용액을 사용하면 이와 같은 방법으로 기관위에 패턴을 가지는 촉매를 얻을 수 있을 것으로 보인다.

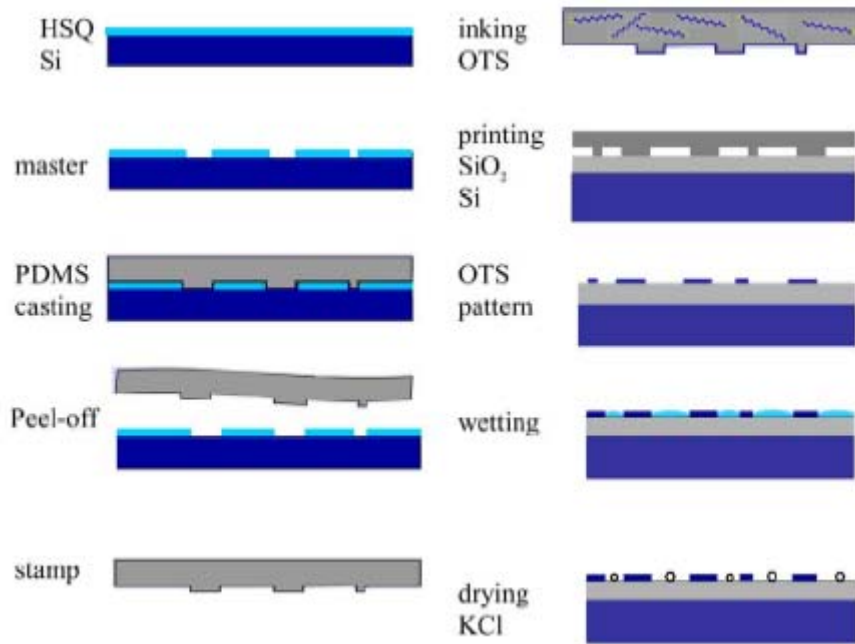


그림 4. Electron-beam writing of a master in hydrogen silsesquioxane (HSQ) on silicon, casting of a polydimethylsiloxane (PDMS) silicone elastomer stamp, inking of the stamp with octadecyltrichlorosilane (OTS), printing of the OTS on a hydroxylated SiO<sub>2</sub> surface and precipitation of KCl crystals by evaporation of ethanol droplets with dissolved KCl.

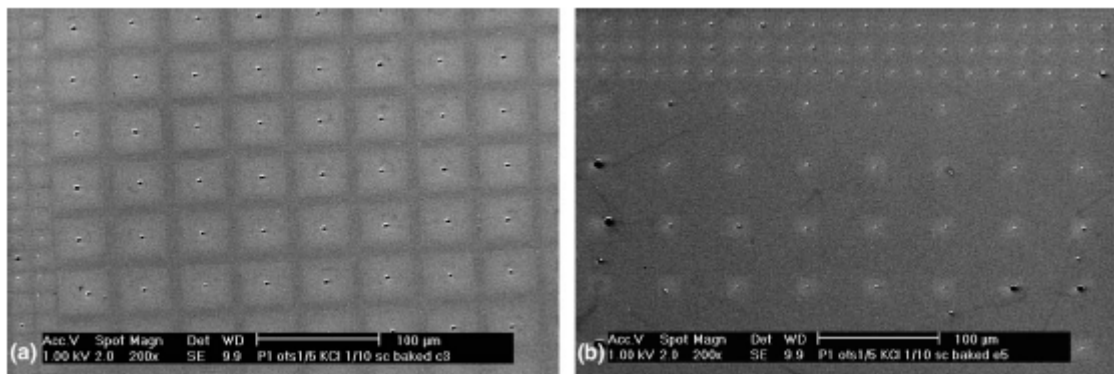


그림 5. KCl crystals precipitated from ethanol solution droplets, which were confined on the hydrophilic part of the surface. The hydrophobic (darker) part is OTS covered.

이밖에 *in situ* 코팅법을 이용하여 마이크로 반응기 벽에 촉매를 코팅하려는 시도가 진행되고 있다. 먼저 그림 6과 같이 기판위에 photoresist를 올리고 패터닝을 한 다음, 이것을 촉매 전구체 용액과 함께 용기에 담아 촉매가 코팅되도록  $\gamma$ -선을 쬐여주는 것이다 (그림 7 참고). 이와 같은 방법으로 코팅된 촉매는 그림 8에서 나타난 바와 같이 기판에 성공적으로 코팅되었으며, 촉매 입자와 반응기 벽사이의 접착력이 강해 반복적인 물과 아세톤의 세척과정에도 코팅된 촉매 입자가 그대로 유지되는 것으로 보고되었다.

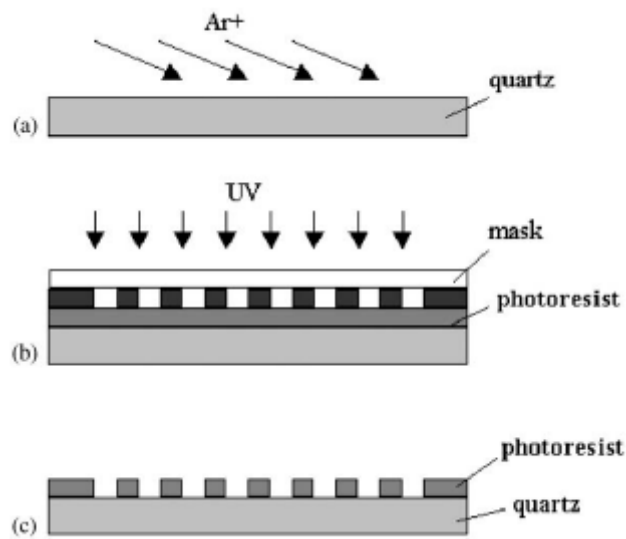


그림 6.  $\gamma$ -선을 이용한 촉매 코팅을 위한 기판 준비과정.

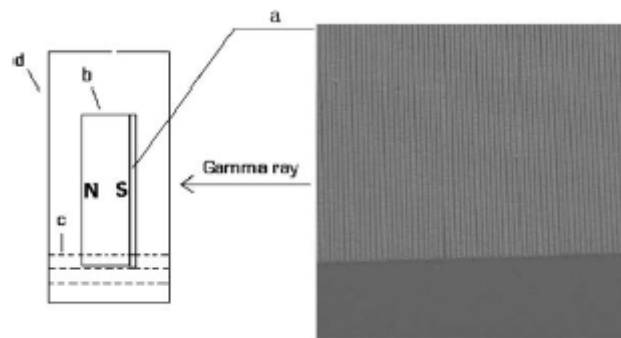


그림 7.  $\gamma$ -선을 이용하여 기판에 촉매를 코팅하기 위한 개념도

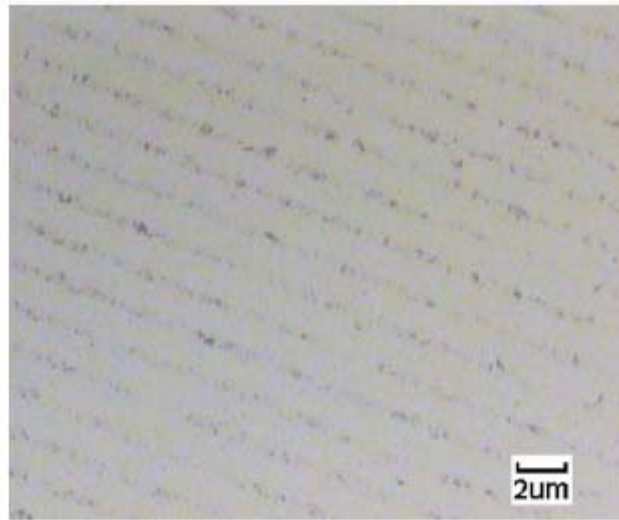


그림 8.  $\gamma$ -선을 이용하여 촉매가 코팅된 마이크로 반응기의 광학현미경 사진.

### 참고문헌

1. Muller A, Drese K, Gnaser H, Hampe M, Hessel V, Lowe H, Schmitt S, Zapf R, **CATALYSIS TODAY** 81 (2003) 377–391
2. Yan YH, Chan-Park MB, Gao JX, Yue CY, **LANGMUIR** 20 (4) (2004) 1031-1035.
3. van Delft FCMJM, van den Heuvel FC, Kuiper AET, Thune PC, Niemantsverdriet JW, **MICROELECTRONIC ENGINEERING** 73-74 (2004) 202-208.
4. Changa Z, Liub G, Zhang Z, **RADIATION PHYSICS AND CHEMISTRY** 69 (2004) 445–449.