



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0120846  
(43) 공개일자 2009년11월25일

(51) Int. Cl.

*C01B 39/36* (2006.01) *C01B 39/02* (2006.01)  
*B32B 18/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0046867

(22) 출원일자 2008년05월21일

심사청구일자 2008년05월21일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교

(72) 발명자

윤경병

서울시 종로구 평창동 345-123

김현성

서울특별시 영등포구 문래동3가 102동 1101호

팜카오탄름

서울시 마포구 신수동 1 서강대학교

(74) 대리인

양부현

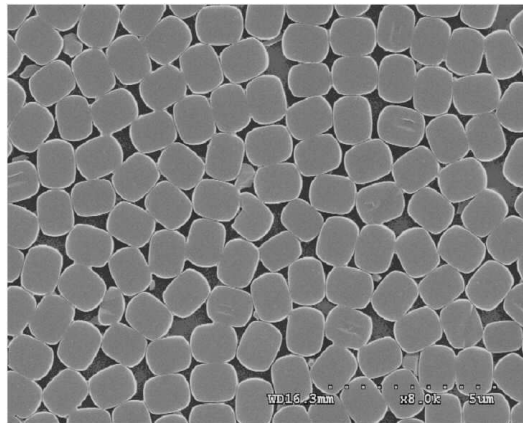
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 다양한 두께를 갖는 모든 b-축이 기질에 대해서 수직으로배향된 MF I 형 제올라이트 박막 및 그의 제조 방법

### (57) 요약

본 발명은 다양한 두께를 갖는 기질 위에 균일하게 b-축으로 배향된 MF I 형 제올라이트 박막 및 그 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 기질 위에 다양한 두께를 갖는 제올라이트 또는 유사 분자체 종자결정을 생성시키는 단계 및 상기 기질을 구조형성제를 포함하는 MF I 형 제올라이트 합성 젤에 넣어 MF I 형 제올라이트 또는 유사 분자체 결정을 성장시키는 단계를 포함하는 제올라이트 제조방법 및 그 방법으로 제조된 제올라이트 박막을 제공하는 것이다. 본 발명의 균일하게 b-축 방향으로 배향되고, 다양한 두께를 갖는 MF I 형 제올라이트는 종전 제올라이트가 갖는 한계를 극복하여 그 응용성을 극대화할 수 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20064011

부처명

연구사업명 창의적 연구진흥 사업

연구과제명 분자끈을 이용한 미세입자의 접합 및 조직화 연구

주관기관 한국과학재단

연구기간 2006년 06월 01일 ~ 2007년 05월 31일

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

다음의 단계를 포함하는 기질위에 b-축이 모두 기질 면에 대해 수직으로 배향된 MFI 형 제올라이트 박막의 제조 방법:

- (a) 기질 위에 제올라이트 또는 유사 분자체 종자결정을 생성 또는 부착시키는 단계 및
- (b) 상기 기질을 구조형성제(structure-directing agent)를 포함하는 MFI 형 제올라이트 합성 젤에 넣어 제올라이트 또는 유사 분자체 결정을 성장시키는 단계.

### 청구항 2

다음의 단계를 포함하는 기질 위에 b-축이 모두 수직으로 배향된 MFI 형 제올라이트 박막의 두께를 조절하는 방법:

- (a) 기질 위에 다양한 두께를 갖는 제올라이트 또는 유사 분자체 종자결정을 생성시키는 단계; 및
- (b) 상기 기질을 구조제(structure-directing agent)를 포함하는 MFI 형 제올라이트 합성 젤에 넣어 제올라이트 또는 유사 분자체 결정을 성장시키는 단계.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 단계 (a)는 종자결정이 부착되지 않은 기질을 MFI 형 제올라이트 합성 젤에 넣어 실시하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 단계 (a)는 제올라이트 또는 유사 분자체 종자결정을 b-축 방향으로 부착하여 실시하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 제올라이트 또는 유사 분자체는 ZSM-5, 실리카라이트, TS-1, AZ-1, Bor-C, 보라라이트 C, 엔시라이트, FZ-1, LZ-105, 모노클리닉 H-ZSM-5, 뮤티나이트, NU-4, NU-5, TSZ, TSZ-III, TZ-01, USC-4, USI-108, ZBH 및 ZKQ-1B로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 기질은 (i) 금속 및 비금속 원소들이 단독 또는 2 종 이상 포함되어 있는 산화물로서 표면에 히드록시기를 가지는 물질, (ii) 티올기(-SH) 또는 아민기(-NH<sub>2</sub>)와 결합하는 단일 금속 및 금속의 합금, (iii) 표면에 작용기를 가지는 중합체, (iv) 반도체 화합물, (v) 제올라이트 또는 그의 유사 분자체, 또는 (vi) 표면에 히드록실기를 가지고 있거나 히드록실기를 갖도록 처리가 가능한 천연고분자, 합성 고분자 또는 전도성 고분자인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 단계 (a)는 상기 기질에 대하여 제올라이트 또는 유사 분자체의 종자결정에 물리적으로 압력을 부가하여 상기 기질과 제올라이트 또는 유사 분자체의 종자결정 사이에 화학적 결합을 형성시키는 방법에 의해 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 물리적으로 압력을 부가하는 것은 문지르기(rubbing) 또는 분자체 결정의 기질에 대한 누르기(pressing against substrate)에 의해 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 단계 (a)는 10 kHz-100 MHz 초음파를 이용하여 상기 기질 위에 제올라이트

트 또는 유사 분자체 중자결정을 부착시켜 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제 7 항에 있어서, 상기 기질, 또는 제올라이트 또는 유사 분자체 중자결정은 연결화합물이 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 연결 화합물은 다음의 화학식 1 내지 11의 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 화합물인 것을 특징으로 하는 방법:

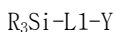
##### 화학식 1



##### 화학식 2



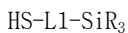
##### 화학식 3



##### 화학식 4



##### 화학식 5



##### 화학식 6



##### 화학식 7



##### 화학식 8



##### 화학식 9



##### 화학식 10



##### 화학식 11



상기 화학식에서, Z는  $R_3Si$  또는 이소시아네이트기( $-NCO$ )이고; 여기서 R은 할로젠기,  $C_1-C_4$ 인 알콕시 또는  $C_1-C_4$ 인 알킬기를 나타내고 3개의 R 중 적어도 하나는 할로젠기 또는 알콕시기이며; L1은 치환 또는 비치환된  $C_1-C_{17}$  알킬, 아릴알킬 또는 아릴기이며, 하나 이상의 산소, 질소 또는 황 원자를 포함할 수 있으며; X는 할로젠기, 이소시아네이트( $-NCO$ )기, 토실기 또는 아자이드기이며; R' 은 R과 동일한 의미를 나타내며, 4개의 R' 중 적어도 2개는 할로젠기 또는 알콕시기이며; M은 규소, 티탄 또는 지르코늄이며; Y는 히드록시기, 티올기, 아민기, 암모늄기, 술폰기 및 이의 염, 카르복시산 및 이의 염, 산무수물, 에폭시기, 알데하이드기, 에스테르기, 아크릴기, 이소시아네이트기( $-NCO$ ), 당(sugar) 잔기, 이중결합, 삼중결합, 디엔(diene), 디인(diyne), 알킬 포스핀, 알킬 아민 또는 리간드 교환을 할 수 있는 배위화합물이며, Y는 연결화합물의 말단뿐만 아니라 중간에 위치할 수도

있고; L2(+)는 1개 이상의 산소, 질소 또는 황 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>17</sub>인 탄화수소 화합물로서, 그의 말단, 직쇄 또는 측쇄에 양전하(+)가 적어도 1개 이상인 작용기를 나타내고; L3(-)는 1개 이상의 산소, 질소 또는 황 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>17</sub>인 탄화수소 화합물로서, 그의 말단, 직쇄 또는 측쇄에 음전하(-)가 적어도 1개 이상인 작용기를 나타낸다.

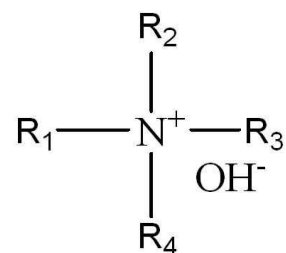
#### 청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 구조형성제는 아민, 이민 또는 4차 암모늄 염(quaternary ammonium salt)인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 구조는 다음 화학식 12로 표시되는 4차 암모늄 하이드록사이드인 것을 특징으로 하는 방법:

#### 화학식 12



상기 화학식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소원자, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>의 알킬, 아르알킬 또는 아릴기를 나타내고, 상기 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>의 알킬, 아르알킬 또는 아릴기는 헤테로원자로서 산소, 질소, 황, 인 또는 금속 원자를 포함할 수 있으며, 상기 화학식은 테트라프로필 암모늄 하이드록사이드 (TPAOH) 및 트라이머 테트라프로필 암모늄 하이드록사이드 (트라이머 TPAOH)를 포함하지 않는다.

#### 청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 구조형성제를 포함하는 MFI 형 제올라이트 합성 겔은 [TEOS]<sub>x</sub>[TEAOH]<sub>y</sub>[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>]<sub>z</sub>[H<sub>2</sub>O]<sub>w</sub>의 조성으로 이뤄졌으며, 상기 X:Y:Z:W의 함량비는 (0.1-30):(0.1-50):(0.01-50):(1-500)인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

상기 제 1 항 또는 제 2 항의 방법에 의해 제조되고 b-축 (직선형 채널)이 모두 기질에 대해 수직으로 배향된 스트레이트 채널(straight channel)을 포함하는 것을 특징으로 하는 MFI 형 제올라이트 박막.

### 명세서

#### 발명의 상세한 설명

#### 기술분야

<1> 본 발명은 MFI형 제올라이트 박막의 제조 방법, 모든 b-축이 기질에 대해서 수직으로 배향된 MFI 형 제올라이트 박막의 두께를 조절하는 방법 및 다양한 두께의 모든 b-축이 기질에 대해서 수직으로 배향된 MFI 형 박막에 관한 것이다.

#### 배경기술

<2> 제올라이트는 결정성 알루미늄실리케이트(crystalline aluminosilicate)를 총칭한다. 알루미늄실리케이트의 골격에 있어서 알루미늄이 있는 자리는 음전하를 띄고 있기 때문에 전하 상쇄를 위한 양이온들이 세공(pore)속에 존재하며 세공내의 나머지 공간은 보통 물 분자들로 채워져 있다. 제올라이트가 갖는 3차원적인 세공의 구

조, 모양 및 크기는 제올라이트의 종류에 따라 다르나 세공의 지름은 보통 분자 크기에 해당한다. 따라서 제올라이트는 종류에 따라 세공 속으로 받아들이는 분자의 크기 선택성(size selectivity) 또는 형상 선택성(shape selectivity)을 갖기 때문에 분자체(molecular sieve)라고도 불린다.

<3> 한편, 제올라이트의 골격 구조를 이루는 원소들인 실리콘(Si)과 알루미늄(Al) 대신에 여러 가지 다른 원소로 실리콘이나 알루미늄의 일부 또는 전체를 대체시킨 제올라이트 유사분자체(zeotype molecular sieves)들이 알려져 있다. 예를 들어, 알루미늄을 완전히 제거시킨 다공성 실리카(silicalite)와 실리콘을 인(P)으로 대체시킨 알포( $\text{AlPO}_4$ )계 분자체, 그리고 이러한 제올라이트 및 유사분자체의 골격에 Ti, Mn, Co, Fe 및 Zn 등 다양한 금속 원소를 일부 치환시켜 얻은 유사분자체들이 알려져 있다. 이들은 제올라이트에서 파생되어 나온 물질들로서 원래의 광물학적 분류에 의하면 제올라이트에 속하지 않지만, 당 업계에서는 이들을 모두 제올라이트라 부른다. 따라서 본 명세서에서 제올라이트라 함은 상술한 유사분자체를 포함하는 넓은 의미의 제올라이트를 의미한다.

<4> MFI 구조를 갖는 제올라이트는 제올라이트 중에서 가장 활발하게 사용되는 제올라이트 중의 하나이며 그 종류는 다음과 같다:

<5> 1) ZSM-5: 실리콘과 알루미늄이 일정비율로 형성된 MFI 구조의 제올라이트.

<6> 2) 실리카라이트-1: 실리카로만 이루어진구조의 제올라이트.

<7> 3) TS-1: 알루미늄 자리 일부에 티타늄(Ti)이 있는 MFI 구조의 제올라이트.

<8> MFI 구조는 도 1과 같다. 이 제올라이트의 경우 타원형( $0.51 \times 0.55 \text{ nm}$ ) 세공이 지그재그 형태로 연결된 채널이 a-축 방향으로 흐르고 원형에 가까운( $0.54 \times 0.56 \text{ nm}$ ) 세공이 직선을 이루며 b-축 방향으로 뻗어있어서 직선형 채널을 형성한다. c-축 방향으로로는 채널이 열려 있지 않다.

<9> 분말 상태의 MFI 제올라이트는 원유의 크래킹 촉매, 흡착제, 탈수제, 이온 교환제 및 기체 정화제 등으로 실생활과 산업계에서 매우 광범위하게 사용되고 있지만, 다공성 알루미늄 등 다공성 기질 위에 형성된 박막 구조의 MFI 제올라이트 박막은 분자들을 크기에 따라서 분리할 수 있는 분자분리 막으로서 널리 이용되고 있다 (1). 뿐만 아니라 MFI 제올라이트 박막은 2차 및 3차 비선형광학 박막, 3차원적 메모리 소재 (2), 태양에너지 집결장치 (3-5), 전극 보조물질 (6), 반도체 양자점 및 양자선 담체 (7-11), 분자 회로 (12), 감광장치 (13), 발광체 (14), 저유전체 박막 (low dielectric thin film 또는 low k thin film) (15), 및 녹방지 코팅제 (16) 등 광범위하게 응용되고 있다.

<10> 상술한 바와 같이, MFI 형 제올라이트의 경우 결정 방향에 따라 세공의 모양, 크기 및 채널 구조가 다르다. 따라서 MFI 형 제올라이트 박막의 경우 기질에 수직으로 놓인 결정의 방향에 따라 기질 쪽으로의 세공의 모양, 크기 및 채널 구조가 변하게 된다. 따라서 MFI 형 제올라이트 박막의 경우 기질에 수직으로 놓인 면의 결정방향에 따라 박막의 특성이 매우 예민하게 변한다. 이러한 이유에서 당 업계에서는 그동안 MFI 구조의 제올라이트 박막을 특정한 방향 즉, a 축 또는 b 축으로 일정하게 성장시키는 방법을 개발해 왔다. 그러나 현재까지 MFI 구조의 제올라이트 박막을 모든 b 축이 기질에 수직으로 배향시킨 다양한 두께의 박막을 생성시킨 예는 존재하지 않는다.

<11> 유리판과 같은 기질 위에 MFI 구조의 제올라이트 박막을 생성하는 방법은 크게 1차성장법(primary growth method)과 2차성장법(secondary growth method)으로 나눈다. 1차 성장법의 경우 전처리 없이 기질을 MFI 제올라이트 합성용 겔 속에 넣은 후 MFI 제올라이트 막이 자발적으로 기질 위에 성장하도록 유도한다. 이때 사용되는 합성용 겔은 보통 테트라프로필암모늄 하이드록사이드 (tetrapropylammonium hydroxide, TPAOH로 칭함)를 첨가한 겔이 사용된다. 이 경우 반응 초기에는 넣어준 유리판 위에 MFI 결정들이 b축이 유리판에 수직인 배향으로 성장한다. 그러나 유리판 위에 생성된 대부분의 결정들 중심부에 a축으로 배향한 결정들이 기생적으로 성장하기 시작한다. 뿐만 아니라 시간이 경과함에 따라 다양한 방향으로 결정 들이 자라서 결국 생성된 박막은 다양한 배향으로 놓이게 된다. 따라서 무작위의 배향을 갖는 생성된 MFI 제올라이트 박막은 나름대로 용도가 있기는 하나 응용성이 좋지 않다. 특히 분자분리 막으로 응용할 시 가장 중요한 인자 중의 하나인 분자의 투과도(permeability)가 현격히 감소한다. 1차성장법의 경우 TPAOH 이외의 다른 유기염기를 사용할 경우 MFI 제올라이트 박막이 기질에 성장하지 않는다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 2차성장법을 사용한다.

<12> 2차성장법의 경우 MFI 제올라이트 결정들을 미리 부착시킨 기질을 MFI 합성겔에 담근 후 반응을 진행시켜 MFI 박막을 형성한다. 여기서 이미 부착된 MFI 결정들은 종자결정의 역할을 한다. 이때 기 부착된 MFI 제올라이트 결정의 배향이 추후에 생성되는 MFI 제올라이트 박막의 배향에 매우 중요한 역할을 한다. 이를테면 기질에

MF1 제올라이트 종자결정의 a-축이 기질에 수직으로 배향되면 생성되는 MF1 제올라이트 박막의 배향이 a-축이 기질에 수직인 방향으로 배향되는 경향이 있고 종자결정의 b-축이 기질에 수직으로 배향되면 추후에 생성되는 MF1 제올라이트 박막의 배향이 b-축이 기질에 수직인 방향으로 배향되는 경향이 있다. 한편 본 발명자는 MF1 결정들을 유리판 등 각종 기질에 부착시키는 방법에 대한 선도적인 연구를 수행하여 국내외에 특허 출원 또는 등록하였다 (대한민국 특허 제 2000-0019667; 대한민국 특허 제 2000-0064534; 대한민국 특허 제 2003-0054157, 대한민국 특허 제 10-2005-0054643; PCT/KR2001/01854; PCT/KR2004/001467; 및 PCT/KR2005/001960).

<13> 그러나 최종적으로 생성되는 제올라이트 박막의 배향은 종자결정의 배향보다는 박막을 형성하기 위해 넣어준 MF1 합성 젤에 첨가되는 유기염기에 따라 민감하게 변한다. 이를테면 2차성장법에 사용되어온 MF1 합성 젤 속에는 보통 TPAOH가 첨가되어 왔다. 이 경우 비록 부착된 MF1 제올라이트 종자결정의 배향이 모두 a-축 또는 b-축이 기질에 수직이 되도록 부착되어 있어도 최종적으로 생성되는 MF1 제올라이트 박막의 배향은 무작위하게 변한다. 그러나 종자결정의 배향이 모두 a-축으로 배향된 경우 트라이머-TPAOH (1-비스-N,N-(트리프로필암모니움헥사메틸렌) 디-N,N-트리프로필암모니움 트리하이드록사이드)를 사용하게 되면 주로 a-축 방향으로 성장하게 되나 그다지 완벽한 a-축 성장은 아니다. 이처럼 종자 결정의 배향과 더불어 박막 형성을 위해 사용되는 MF1 제올라이트 합성용 젤에 첨가되는 유기 염기의 조성에 따라 최종적으로 생성되는 박막의 배향이 민감하게 변한다.

<14> 또한 기존의 TPAOH 또는 트라이머-TPAOH를 첨가한 합성젤을 사용할 경우 최종적으로 생성된 박막의 두께를 자유롭게 조절하기가 용이하지 않다. 이를테면 100 나노미터 두께의 종자결정을 부착시킨 뒤 트라이머 TPAOH를 사용하여 24시간 동안 2차 성장반응을 시킬 경우 최종적으로 생성된 두께는 원래의 두께에 비해 10배로 증가하며 TPAOH를 사용할 경우 20배로 증가한다. 따라서 100 nm, 150 nm 등 원하는 두께의 얇은 박막을 형성하기가 쉽지가 않다. 한편 제올라이트 박막을 분자 분리막으로 사용할 경우 제올라이트 막의 두께가 두꺼워 지면 분자 투과도(permeability)가 현격히 감소하여 경제성이 떨어진다. 따라서 완벽한 배향을 하면서도 두께가 200 nm 이하의 얇은 제올라이트 박막을 생성할 수 있는 기술이 요구된다.

<15> 본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 논문 및 특허 문헌이 참조되고 그 인용이 표시되어 있다. 인용된 논문 및 특허 문헌의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준 및 본 발명의 내용이 보다 명확하게 설명된다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

<16> 위와 같은 문제점들을 해결하기 위해 본 발명자들은 b-축으로 배향시킨 종자결정들로부터 완벽하게 b-축으로 배향된 박막을 형성하며 나아가 두께 조절도 용이한 새로운 박막 형성법을 개발하고자 노력하였다. 그 결과 기질 위에 다양한 두께를 갖는 제올라이트 또는 유사 분자체 종자결정을 생성 시킨 후 이러한 기질을 본 발명자들이 발명한 구조형성제(structure-directing agent)를 포함하는 MF1 형 제올라이트 합성 젤에 넣어 제올라이트 또는 유사 분자체 결정을 성장시킨 경우 다양한 두께를 갖음과 동시에 완벽하게 b-축으로만 배향된, 즉 직선형 채널이 모두 기판에 수직으로 배열 된 MF1 형 제올라이트 박막이 형성됨을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

<17> 따라서 본 발명의 목적은 기질 위에 b-축이 모두 수직으로 배향된, 즉 직선형 채널(straight channel)이 모두 기질 면에 수직으로 배향된 MF1 형 제올라이트 박막의 제조방법을 제공하는데 있다.

<18> 본 발명의 다른 목적은 기질 위에 b-축이 모두 수직으로 배향된 MF1 제올라이트 박막의 두께를 조절하는 방법을 제공하는데 있다.

<19> 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 실시예 및 청구범위에 의해 보다 명확하게 된다.

### 과제 해결수단

<20> 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 기질 위에 b-축으로 배향된 MF1 형 제올라이트 박막의 제조방법을 제공한다: (a) 기질 위에 제올라이트 또는 유사 분자체 종자결정을 부착시키는 단계; 및 (b) 상기 기질을 구조형성제(structure-directing agent)를 포함하는 MF1 형 제올라이트 합성 젤에 넣어 2차 성장법을 이용하여 제올라이트 또는 유사 분자체 박막을 성장시키는 단계.

<21> 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 기질 위에 b-축으로 배향된 MF1 형 제올라이트

트 박막의 두께를 조절하는 방법을 제공한다: (a) 기질 위에 다양한 두께를 갖는 제올라이트 또는 유사 분자체 종자결정을 부착시키는 단계; 및 (b) 상기 기질을 구조형성제(structure-directing agent)를 포함하는 MFI 형 제올라이트 합성 젤에 넣어 제올라이트 또는 유사 분자체 결정을 성장시키는 단계.

- <22> 본 발명자들은 b-축으로 배향시킨 MFI 형 종자결정들로부터 완벽하게 b-축으로 배향된 박막을 형성하며 나아가 두께 조절도 용이한 새로운 박막 형성법을 개발하고자 노력하였다. 그 결과 기질 위에 다양한 두께를 갖는 MFI 형 제올라이트 종자결정을 생성시킨 후 이러한 기질을 본 발명자들이 발명한 구조형성제(structure-directing agent)를 포함하는 제올라이트 합성용 젤에 넣어 MFI 형 제올라이트 박막을 성장시킬 b-축으로만 배향된 MFI 형 제올라이트 박막이 형성됨을 발견하였으며 또한 박막 형성 속도가 완만하게 진행되기 때문에 박막의 두께를 조절하기가 용이하다는 점을 발견하였다.
- <23> 본 명세서에서, 용어 “b-축으로 배향된 제올라이트” 또는 “b-축으로 정렬된 제올라이트”는 결정의 b축 방향이 기질 면에 수직으로 배향되어 제조된 제올라이트 결정을 의미한다. 본 명세서에서, 결정을 언급하면서 사용되는 용어 “주형”은 제올라이트 또는 유사분자체의 결정을 형성시키기 위한 유기분자 또는 이온을 의미한다. 주형은 제올라이트 또는 유사분자체의 합성 후 소성시켜 완전히 제거되며 주형이 차지하였던 공간은 제올라이트 내 세공이 된다.
- <24> 본 명세서에서 사용되는 용어 “분자체”는 크기가 다른 분자들이 혼합되어 있을 때 이들을 분리시킬 수 있는 다공성 물질을 의미한다. 용어 “유사분자체”는 제올라이트의 골격 구조를 이루는 원소들인 실리콘(Si)과 알루미늄(Al)대신에 여러 가지 다른 원소로 실리콘이나 알루미늄의 일부 또는 전체를 대체시킨 제올라이트를 의미한다.
- <25> 본 명세서에서 용어 “제올라이트”는 (i) 알칼리 또는 알칼리토금속의 규산 알루미늄 수화물인 광물의 총칭뿐만 아니라, (ii) 제올라이트의 규소 (Si)와 알루미늄 (Al)의 그 일부 또는 전체를 여러 다른 원소로 대체시킨 제올라이트 유사 분자체(zeotype molecular sieve)도 포함하며, 큰 의미에서는 표면에 히드록실기를 가지는 모든 다공성 산화물 또는 황화물을 포함한다.
- <26> 본 발명은 MFI 형 제올라이트 박막의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 의해 제조되는 MFI 형 제올라이트의 골격 성분은 특별하게 제한되지 않는다. 본 발명의 바람직한 구현 예에 따르면, 본 발명에 의해 제조되는 MFI 형 제올라이트 또는 유사 분자체는 ZSM-5, 실리카라이트, TS-1, AZ-1, Bor-C, 보라라이트 C, 엔시라이트, FZ-1, LZ-105, 모노클리닉 H-ZSM-5, 뮤티나이트, NU-4, NU-5, TSZ, TSZ-III, TZ-01, USC-4, USI-108, ZBH 및 ZKQ-1B이다.
- <27> 본 발명의 제조방법에 따르면, 상기 분자체의 결정이 기질에 화학 및 물리적으로 결합된다. 본 발명의 방법이 적용될 수 있는 “기질”은 다공성 또는 비다공성의 지지체이다. 본 명세서에서, 용어 “기질”은 필름 또는 박막을 지지하는 지지체를 의미한다.
- <28> 본 발명에 적합한 기질의 바람직한 예는 다음과 같다:
- <29> 1) 규소 (Si), 알루미늄(Al), 타이타늄(Ti), 플루오린(F), 주석(Sn) 및 인듐(In) 등 각종 금속 및 비금속 원소들이 단독 또는 2 종 이상 포함되어 있는 산화물. 예컨대, 석영, 운모, 유리, ITO 유리(인듐주석산화물이 증착된 유리), 주석 산화물(SnO<sub>2</sub>), F-첨가 주석산화물 (F-doped tin oxide) 등의 각종 전도성 유리, 실리카, 다공성 실리카, 알루미늄, 다공성 알루미늄, 이산화티탄, 다공성 이산화티탄, 및 실리콘 웨이퍼 등이 있다.
- <30> 2) 비다공성 또는 다공성 형태로 가공된 규소 (Si), 알루미늄(Al), 타이타늄(Ti), 철(Fe), 주석(Sn), 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 스테인레스 스틸 등 단일원소 및 여러 원소로 된 비금속, 금속, 금속의 합금
- <31> 3) 금, 은, 동, 백금과 같이 티올기(-SH)나 아민기(-NH<sub>2</sub>)와 결합하는 금속.
- <32> 4) 표면에 다양한 작용기를 가진 중합체. 예컨대, 폴리비닐 클로라이드(PVC) 및 메리필드 펩타이드 수지(Merrifield peptide resin) 등이 있다.
- <33> 5) 셀레늄화아연(ZnSe), 비소화갈륨(GaAs) 및 인화인듐(InP) 등의 반도체.
- <34> 6) 천연 또는 합성 제올라이트 및 유사 다공성 분자체.
- <35> 7) 셀룰로오스, 녹말(아밀로오스 및 아밀로펙틴) 및 리그닌 등 천연 고분자, 합성 고분자, 또는 전도성 고분자.
- <36> 보다 바람직한 기질은 다양한 형태의 다공성 또는 비다공성 금속, 합금, 금속 및 비금속 원소들이 단독 또는 2

중 이상 포함되어 있는 산화물이며, 보다 더 바람직하게는 석영, 운모, 유리, ITO 유리, 주석산화물, F-doped 주석 산화물 등의 각종 전도성 유리, 실리카이며 가장 바람직하게는 유리이다.

<37> 본 발명의 제조방법에 따르면, 우선 기질 위에 제올라이트 또는 유사 분자체 종자결정을 부착시킨다(단계 (a)).

본 발명의 바람직한 구현 예에 따르면, 이 단계는 i) 종자결정이 부착되지 않은 기질을 MFI 형 제올라이트 합성 겔에 적당한 시간 넣어 일차형성 방법으로 단층의 결정들이 기질 위에 형성되게 하거나, 또는 ii) 제올라이트 또는 유사 분자체 종자결정을 b-축 방향으로 부착하여 실시한다. 보다 바람직하게는, 단계 (a)는 제올라이트 또는 유사 분자체 종자결정을 b-축 방향으로 부착하여 실시한다.

<38> 상기 단계 (a)를, 제올라이트 또는 유사 분자체 종자결정을 b-축 방향으로 부착하여 실시하는 경우, 바람직하게는 단계 (a)는 기질에 대하여 제올라이트 또는 유사 분자체의 종자결정에 물리적인 압력을 부가하여 상기 기질과 제올라이트 또는 유사 분자체의 종자결정 사이에 화학적 결합을 형성시키는 방법에 의해 실시된다. 본 발명의 방법을 설명하면서 사용되는 표현 “기질에 대하여 분자체 결정에 물리적으로 압력을 부가한다”는 것은, 영문 표현 “physical press of molecular sieve crystals against substrate”에 대응되는 것이다.

<39> 이와 같은 물리적인 압력 부가는, 바람직하게는, 문지르기(rubbing) 또는 분자체 결정의 기질에 대한 누르기(pressing against substrate)에 의해 실시되며, 보다 바람직하게는 문지르기 방식으로 압력을 부가한다. 문지르기 과정 동안에 발생하는 분자체 종자결정의 기질 표면에 대한 압착, 그리고 분자체 종자결정들의 강제 표면 이동(forced surface migration)은, 높은 밀집도로 분자체 종자결정들이 기질 상에 결합하는 것을 유도하는 가장 중요한 두 가지 요인이다.

<40> 기질-분자체 복합체를 제조하기 위하여, 분자체 종자결정을 압력을 가하는 방법은 당업계에 공지된 다양한 방법으로 할 수 있다. 예를 들어, 손(bare hands)만을 이용하여 분자체 종자결정에 압력을 가할 수 있고, 탄성체 판 등 문지르기 도구를 가지고 손으로 할 수도 있으며, 또는 문지르기 기계 장치를 이용하여 분자체 종자결정에 압력을 가할 수 있다.

<41> 상기 단계 (a)에서 제올라이트 또는 유사 분자체 종자결정을 b-축 방향으로 부착하여 실시하는 경우, 택일적으로(alternatively) 단계 (a)는 10 kHz-100 MHz 초음파를 이용하여 상기 기질 위에 제올라이트 또는 유사 분자체 종자결정을 부착시켜 실시된다. 본 명세서에서 용어 “초음파 처리 (sonication)”는 당업계에 공지된 통상적인 주파수 범위의 초음파로 처리하는 과정을 의미하며, 바람직하게는 10 kHz-100 MHz, 보다 바람직하게는 15 kHz-10 MHz, 보다 더 바람직하게는 20 kHz-10 MHz, 가장 바람직하게는 25 kHz- 1000 kHz의 초음파를 이용하여 처리하는 과정을 의미한다. 초음파의 범위가 상기 범위를 벗어나면 분자체 입자의 결합이 양호하지 않게 된다. 또한, 전력은 적당한 범위 내에서 주파수에 맞추어 변화시켜 사용할 수 있다. 초음파 처리 시간은 다양하지만, 바람직하게는, 30초-10분, 보다 바람직하게는 1분-5분, 가장 바람직하게는 1-3 분이다. 초음파 처리 시 온도는 일반적인 화학반응 온도의 범위로 실시할 수 있으며, 바람직하게는 20-50℃, 보다 바람직하게는 20-40℃, 가장 바람직하게는 실온이다.

<42> 본 발명의 바람직한 구현 예에 따르면, 기질과 제올라이트 종자결정 사이의 결합은 수소결합을 통하여 할 수 있다. 이 경우, 기질과 제올라이트 종자결정은 직접적으로 수소결합 할 수 있거나 또는 수소결합 매개자(예컨대, 폴리에틸렌이민)의 중재를 통하여 수소결합 할 수 있다.

<43> 본 발명의 다른 바람직한 구현 예에 따르면, 본 발명의 기질, 또는 제올라이트 또는 유사 분자체 종자결정은 연결화합물(linker 또는 linking compound)이 결합되어 있다. 본 명세서에서 용어 “연결화합물”은 기질과 분자체 결정 사이의 결합을 가능하게 하는 말단에 작용기를 가지는 모든 화합물을 의미한다. 연결화합물은 하기 화학식 1 내지 11로 나타내는 화합물이다:

<44> **화학식 1**

<45> Z-L1-X

<46> **화학식 2**

<47> MR' <sub>4</sub>

<48> **화학식 3**

<49> R<sub>3</sub>Si-L1-Y

- <50> **화학식 4**
- <51> HS-L1-X
- <52> **화학식 5**
- <53> HS-L1-SiR<sub>3</sub>
- <54> **화학식 6**
- <55> HS-L1-Y
- <56> **화학식 7**
- <57> Z-L2(+)
- <58> **화학식 8**
- <59> L3(-)-Y
- <60> **화학식 9**
- <61> Z-L3(-)
- <62> **화학식 10**
- <63> L2(+)-Y
- <64> **화학식 11**
- <65> Z-Y
- <66> 상기 화학식에서, Z는 R<sub>3</sub>Si 또는 이소시아네이트기(-NCO)이고; 여기서 R은 할로젠기, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>인 알콕시 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>인 알킬기를 나타내고 3개의 R 중 적어도 하나는 할로젠기 또는 알콕시기이며; L1은 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>17</sub> 알킬, 아르알킬 또는 아릴기이며, 하나 이상의 산소, 질소 또는 황 원자를 포함할 수 있으며; X는 할로젠기, 이소시아네이트(-NCO)기, 토실기 또는 아자이드기이며; R' 은 R과 동일한 의미를 나타내며, 4개의 R' 중 적어도 2개는 할로젠기 또는 알콕시기이며; M은 규소, 티탄 또는 지르코늄이며; Y는 히드록시기, 티올기, 아민기, 암모늄기, 술폰기 및 이의 염, 카르복시산 및 이의 염, 산무수물, 에폭시기, 알데하이드기, 에스테르기, 아크릴기, 이소시아네이트기(-NCO), 당(sugar) 잔기, 이중결합, 삼중결합, 디엔(diene), 디인(diyne), 알킬 포스핀, 알킬 아민 또는 리간드 교환을 할 수 있는 배위화합물이며, Y는 연결화합물의 말단뿐만 아니라 중간에 위치할 수도 있고; L2(+)는 1개 이상의 산소, 질소 또는 황 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>17</sub>인 탄화수소 화합물로서, 그의 말단, 직쇄 또는 측쇄에 양전하(+)가 적어도 1개 이상인 작용기를 나타내고; L3(-)는 1개 이상의 산소, 질소 또는 황 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>17</sub>인 탄화수소 화합물로서, 그의 말단, 직쇄 또는 측쇄에 음전하(-)가 적어도 1 개 이상인 작용기를 나타낸다.
- <67> 연결화합물에 의해 기질과 분자체 결정 사이의 결합이 매개되는 경우, 전형적으로 이온 결합이 관여된다. 예를 들어, (연결화합물-분자체 결정) 중간체를 (기질-연결화합물) 중간체에 문지르기를 하면 상기 두 중간체의 연결화합물 사이에 안정된 이온 결합이 형성된다.
- <68> 본 발명의 방법에 따라 제조되는 기질-분자체 복합체는 기질과 분자체 입자(즉, 결정)의 종류, 연결화합물의 종류, 중간 연결화합물의 종류 등에 따라 다양하게 제조될 수 있을 것이나, 대표적인 연결 유형은 다음과 같다:
- <69> 1) 첫 번째, 기질-분자체 복합체이다.
- <70> 이는, 분자체 종자결정을 압력을 가하여 기질에 결합시켜 제조된다. 이 경우, 연결화합물은 이용되지 않으며, 분자체 종자결정은 기질과 수소 결합으로 결합된다.
- <71> 2) 두 번째, 기질-수소결합 매개자-분자체 복합체이다.
- <72> 기질 및/또는 분자체 결정의 표면을 적합한 수소결합 매개자로 코팅(스핀 코팅 또는 담금 코팅)하고, 분자체 종자결정을 기질 표면에 대하여 압력을 가하여, 기질-수소결합 매개자-분자체 복합체를 제조할 수 있다. 이 복

합체는 상기 (i)의 복합체와 비교하여 더 강한 세기로 안정되게 수소결합을 형성할 수 있다.

<73>

3) 세 번째, 기질-연결화합물-분자체 복합체이다.

<74>

기질 및/또는 분자체 결정의 표면에 적합한 연결화합물을 결합시킨 다음, 분자체 종자결정을 기질 표면에 대하여 압력을 가하여, 기질-연결화합물-분자체 복합체를 제조한다.

<75>

4) 네 번째, 기질-연결화합물-연결화합물-분자체 복합체이다.

<76>

기질과 연결화합물(중간체 1)을 결합시키고 분자체 결정과 연결화합물(중간체 2)을 결합시킨 후에 문지르기 등을 이용하여 중간체 1과 중간체 2를 결합시켜 기질-연결화합물-연결화합물-분자체 복합체를 제조한다. 이 경우, 중간체 1의 연결화합물과 중간체 2의 연결화합물은 서로 결합할 수 있는 작용기를 가지고 있어야 한다. 예컨대, 이온결합(암모늄기와 카르복실기 또는 그의 염) 등이 있다.

<77>

5) 다섯 번째, 기질-연결화합물-중간 연결화합물-연결화합물-분자체 복합체이다.

<78>

기질과 연결화합물(중간체 1)을 결합시키고 분자체 입자와 연결화합물(중간체 2)을 결합시킨 다음, 중간체 1 및 중간체 2의 혼합물에 중간 연결화합물을 첨가하고 문지르기로 중간체 1, 중간 연결화합물 및 중간체 2를 연결시켜 제조된다. 중간 연결화합물을 중간체 1 또는 중간체 2와 먼저 결합시키고 그 후에 중간체 2 또는 중간체 1과 결합시킬 수도 있다.

<79>

본 발명의 특징 중의 하나는 다양한 두께를 갖는 MFI 형 제올라이트 박막을 성장시킬 수 있다는데 있다. 이러한 박막을 형성시키기 위해서는 기질 위에 제올라이트 또는 유사 분자체 종자결정을 부착시킬 때 b-축 방향으로 다양한 두께를 갖는 종자결정을 사용한다. 기존의 방법에 의할 때 200 nm 이하의 얇은 박막의 형성되지 않으나, 본 발명의 제조 방법을 통하면 두께가 얇은 박막을 제조할 수 있어 분자 분리막의 투과도, 즉 효율을 크게 증가시킬 수 있다.

<80>

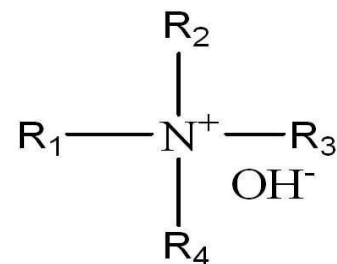
본 발명에 따르면, 상술한 단계 (a)에 이어, 단계 (b)에서는 상기 기질을 구조형성제(structure-directing agent)를 포함하는 MFI 형 제올라이트 합성 겔에 넣어 제올라이트 또는 유사 분자체 결정을 성장시키는 과정을 실시한다.

<81>

본 발명의 바람직한 구현 예에 따르면, 본 발명의 구조형성제는 아민, 이민 또는 4차 암모늄 염(quaternary ammonium salt)이고, 보다 바람직하게는 하기 화학식 12로 표시되는 4차 암모늄 하이드록사이드이다:

<82>

화학식 12



<83>

<84>

상기 화학식에서,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 는 각각 독립적으로 수소원자,  $C_1$ - $C_{30}$ 의 알킬, 아르알킬 또는 아릴기를 나타내고, 상기  $C_1$ - $C_{30}$ 의 알킬, 아르알킬 또는 아릴기는 헤테로원자로서 산소, 질소, 황, 인 또는 금속 원자를 포함할 수 있으며, 상기 화학식은 TPAOH 및 트라이머-TPAOH를 포함하지 않는다.

<85>

화학식 12에서, 용어 “ $C_1$ - $C_{30}$ 의 알킬”은 탄소수 1-30의 직쇄 또는 분쇄 포화 탄화수소기를 의미하며, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 트리데실, 펜타데실 및 헵타데실 등을 포함한다. 바람직하게는, 알킬기는  $C_1$ - $C_4$  직쇄 또는 가지쇄 알킬기이다.

<86>

용어 “아르알킬”은 하나 또는 그 이상의 알킬기에 의한 구조에 결합된 아릴기를 의미하며, 바람직하게는 벤질기이다.

<87>

용어 “아릴기”는 전체적으로 또는 부분적으로 불포화된 치환 또는 비치환된 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄소 고리를 의미하며, 바람직하게는 모노아릴 또는 비아릴이다. 모노아릴은 탄소수 5-6을 갖는 것이 바람직하며, 비아릴은 탄소수 9-10을 갖는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는 상기 아릴은 치환 또는 비치환된 페

닐이다.

- <88> 본 발명에서 사용하는 MFI 형 제올라이트 합성 젤은 상기 구조형성제 이외에도 다음과 같은 원료 물질을 포함한다:
- <89> 1) 알루미늄(Al) 원료로 알루미늄 이소프로폭사이드와 같은 알루미늄에 유기물이 결합된 유기무기 혼성물질, 황산 알루미늄(aluminium sulfate)과 같은 Al이 포함된 염 형태의 물질, Al으로만 이루어진 분말 형태 또는 덩어리 형태를 가진 금속물질 및 알루미늄과 같은 알루미늄 산화물의 모든 물질.
- <90> 2) 실리콘 원료로 TEOS(테트라에틸 오쏘실리케이트)와 같은 실리콘에 유기물이 결합된 유기무기 혼성물질, 소듐 실리카라이트와 같은 Si 원소가 포함된 염 형태의 물질, Si으로만 이루어진 분말 형태 혹은 덩어리 형태를 가진 물질, 유리 분말, 및 석영과 같은 실리콘 산화물의 모든 물질.
- <91> 3) F 원료로 HF,  $\text{NH}_4\text{F}$ , NaF, KF 등과 같은  $\text{F}^-$ 를 포함한 모든 형태의 물질.
- <92> 4) 알루미늄과 실리콘이외에 골격에 다른 종류의 원소를 삽입하기 위해 사용되는 물질.
- <93> 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 상기 구조형성제를 포함하는 MFI 형 제올라이트 합성 젤은  $[\text{TEOS}]_x[\text{TEAOH}]_y[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]_z[\text{H}_2\text{O}]_w$ 의 조성으로 이루어진다. 상기 조성에서 X:Y:Z:W의 함량비는 (0.1-30):(0.1-50):(0.01-50):(1-500)이며, 바람직하게는 (0.5-15):(0.5-25):(0.05-25):(25-400), 보다 바람직하게는 (1.5-10):(1.0-15):(0.1-15):(40-200), 가장 바람직하게는 (3-6):(1.5-5):(0.2-5):(60-100)이다. 상기 비율을 벗어나는 경우 b-축이 완벽하게 기질에 대해 수직인 제올라이트 결정체를 형성할 수 없게 된다. 본 방법에서의 MFI 형 제올라이트 합성 젤에는 상기 조성물 이외에도 추가적으로 타이타늄 등의 전이금속, 갈륨 등의 13 족, 및 게르마늄 등의 14족 원소 등이 첨가될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 추가적인 원료물질의 비율은 0.1-30의 비율의 범위로 한정된다.
- <94> 본 방법에서, 박막생성을 위한 반응온도는 사용되는 젤의 조성 또는 만들고자 하는 물질에 따라 50-250℃까지 다양하게 변화할 수 있다. 바람직하게는 그 반응온도는 80-200℃이고, 보다 바람직하게는 120-180℃이다. 또한 반응 온도는 항상 고정된 것이 아니라 여러 단계로 온도를 변화시키면서 반응할 수 있다.
- <95> 본 방법에서, 박막 생성을 위한 반응 시간은 0.5시간에서 20일까지 다양하게 변화할 수 있다. 반응 시간은 바람직하게는 2시간-15일, 보다 바람직하게는 6시간-2일, 가장 바람직하게는 10시간-1일이다.
- <96> 상기 방법으로 제조한 제올라이트 b-축으로 배향된 MFI 형 제올라이트 박막은 기존에 형성된 물질에 비하여 완벽하게 b-축으로 배향되는 특징이 있다. 따라서 본 발명의 바람직한 구현 예에 따르면, 본 발명의 상기 기질 위에 형성된 b-축으로 배향된 MFI 형 제올라이트 박막은 모든 b-축이 즉 모든 직선구조 채널(straight channel)이 기질에 수직인 방향으로 배향되는 것을 특징으로 한다. MFI 형 제올라이트의 구조는 도1에 표시된 것과 같다. 제올라이트 또는 유사 분자체 박막 결정 내에서의 채널은 직선형 채널(straight channel)과 사인파형(sinusoidal) 채널로 구성되어 있다. 따라서 표현 “채널이 단일방향으로 정렬된”은 곧은 채널과 사인파 형태의 채널 각각이 단일 배향성을 갖는 것을 의미한다. 곧은 채널과 사인파 형태의 채널의 배향성은 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 보다 상세하게는, 기질에 대하여 b-축으로 형성된 결정의 배향성은, 초결정의 스트레이트 채널이 기질면에 대하여 수직이고, 사인파 형태의 채널은 기질면에 대하여 수직 또는 수평인 것을 의미한다.
- <97> 본 방법에 따라 제조된 MFI 구조를 갖는 제올라이트 및 유사 분자체 박막의 거시적 형태는 다음과 같다:
- <98> 1) 기질 위에 단층 구조로 직접 성장시킨 분자체의 단일 박막;
- <99> 2) 기질 위에 한 가지 혹은 여러 가지 종류의 분자체를 다층 구조로 구성한 단일 박막;
- <100> 3) 기질 위에 한 종류 혹은 여러 종류의 분자체를 화학결합을 이용하여 부착시킨 단층 또는 다층 필름; 및
- <101> 4) 상기 1)항, 2)항, 3)항에 명시된 구성체를 일부 혹은 전부 조합한 복합체.
- <102> 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조되고 모든 b-축이 즉, 모든 직선형 채널(straight channel)이 기질에 대해서 수직으로 배향된 것을 특징으로 하는 MFI 형 제올라이트 박막을 제공한다.
- <103> 또한 이러한 MFI 형 제올라이트 박막은 다양한 두께로 두께를 조절할 수 있어 200 nm 이하의 얇은 두께를 지닐 수 있게 해주며 이러한 물질은 분자 투과도가 높다. 본 발명에 따라 제조된 제올라이트 박막은 분자 분리막,

반도체 산업에서의 저유전체 물질, 비선형광학 물질, 물 분해 장치용 박막, 태양전지용 박막, 광학용 부품, 항공기용 내부 또는 외부 부품, 화장품 용기, 생활용기, 거울 및 기타 제올라이트의 나노세공의 특성을 이용하는 박막 등에 다양하게 응용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

## 효 과

<104> 본 발명의 특징 및 이점을 요약하면 다음과 같다:

<105> (a) 본 발명에 따라 얻어진 모든 b-축이 기질에 수직으로 배향된 MFI 형 제올라이트 박막은 직선형 채널(straight channel)이 모두 기질에 수직하게 정렬됨에 따라 기존의 TPAOH 또는 트라이머-TPAOH를 구조형성제로 사용하는 방법을 사용할 때 생성된 MFI 박막의 b-축이 모두 완벽하게 기질에 대해서 수직으로 배향되지 않는 한계점을 극복할 수 있다.

<106> (b) 본 발명에 따라 얻어진 모든 b-축이 기질에 수직으로 배향된 MFI 형 제올라이트 박막은 다양한 두께를 지닐 수 있게 됨에 따라 200 nm 이하의 얇은 두께를 가진 제올라이트 박막을 형성 할 수 있다.

<107> (c) 모든 b-축이 기질에 수직으로 배향된 MFI 형 제올라이트 박막은 투명한 기질을 사용하였을 경우 투명도가 매우 높다. 따라서 나노채널 속에 다양한 기능성 분자, 고분자, 금속 나노입자, 반도체 양자점, 양자선 등을 일정한 배향으로 내포시킨 박막은 다양한 광학용, 전자용 및 전자광학용 첨단 소재로 사용될 수 있다. 특히 다공성 알루미늄, 다공성 실리카, 메조세공 물질 위에 성장시킨 b-축이 기질에 수직으로 배향된 MFI 형 제올라이트 박막은 분자들을 분리하는 분리막으로서의 기능이 매우 우수하다.

<108> (d) MFI 박막을 분자 분리막으로 사용할 경우 두께가 얇을수록 분리막의 효율, 즉, 투과도가 크게 증가한다. 기존의 방법으로는 200 nm 이하의 얇은 박막이 형성되지 않으나 본 발명에 따라 제조된 제올라이트 박막은 얇은 두께를 지닐 수 있어 분자 분리막의 효율을 크게 증가시킬 수 있다.

## 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<109> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

## 실시예

### <110> 실험재료 및 방법

#### <111> 유리판 위에 완벽하게 b-축으로 배향된 실리카라이트 박막을 성장시키기 위한 준비

<112> 유리판(75 mm × 25 mm × 1 mm, Marienfeld)을 피라나 용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 혼합비 7:3) 속에 30분간 넣은 후 꺼내어 증류수로 세척하고 고순도 질소 기류 하에서 건조시켰다. 이렇게 건조된 유리판을 스핀코팅 장치에 올려 놓고 알코올에 적당한 농도로 희석된 폴리에틸렌아민(PEI, Mw = 25000, Aldrich)으로 스핀코팅 해 PEI가 코팅된 유리인 PEI/G를 만들었다. 이리하여 얻은 PEI/G를 순수한 톨루엔으로 세척한 뒤 고순도 질소를 불어 건조시켰다.

#### <113> 문지르기 또는 초음파를 이용한 실리카라이트 단층막의 제조

<114> 평평한 판 위에 거름종이 혹은 A4 용지를 놓고 그 위에 양면테이프를 이용하여 PEI/G를 고정한 후 b-축으로 넓고 편평한 면이 발달한 실리카라이트 분말을 소량 뿌렸다. 손가락 또는 부드럽고 표면이 매끈한 실리콘 탄성체를 이용하여 분말을 문질러서 실리카라이트 종자결정들의 b-축 방향이 모두 기질에 대해서 수직이 되도록 배향시켜 PEI/G 표면에 부착시켰다(참조: 대한민국 특허출원 제2007-0001317호). 문지르는 방법 외에도 초음파를 이용하여 실리카라이트 종자결정들을 완벽하게 b-축 방향기질에 수직이 되도록 배향시켜 유리 표면에 부착시켰다(참조: 대한민국 특허등록 제668041호). 이 경우 톨루엔 속에서 유리판과 3-chloropropyltrimethoxy silane을 반응시켜 유리 표면에 미리 3-chloropropyl을 부착(코팅)시켰다. 이때 표면에 부착된 3-chloropropyl 그룹은 연결화합물로 작용하여 실리카라이트를 유리 표면에 부착시키는 역할을 한다. 초음파를 이용하여 실리카라이트를 유리 판 위에 부착시킬 경우에 사용되는 실리카라이트 종자결정은 중앙부에 a-축으로 기생한 결정이 성장하지 않은 순수한 실리카라이트 결정을 사용하였다.

#### <115> 완벽하게 b-축으로 배향된 실리카라이트 박막을 성장시키기 위한 젤의 준비

- <117> 실리카라이트 박막을 성장시키기 위한 합성 젤의 한 조성은  $[\text{TEOS}]_x [\text{TEAOH}]_y [(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]_z [\text{H}_2\text{O}]_w$  ( $x:y:z:w = 4:1.92:0.36:78.4$ )이다. 상세하게는, 200 mL 용량의 플라스틱 비이커에 테트라에틸 암모니움 하이드록사이드 (TEAOH, 35 w% 수용액, Aldrich) 30.29 g과 물 33.24 g을 넣은 후 잘 교반하였다. 상기 TEAOH 용액 중 40 g을 100 mL 용량의 플라스틱 비이커로 옮기고, 테트라에틸 오쏘실리케이트 (TEOS, 98%, Aldrich) 31.80 g을 첨가한 후 상온에서 4시간 동안 저어주어 TEOS를 가수분해 시켰다. 나머지 TEAOH 용액을 별도의 100 mL 용량의 플라스틱 비이커로 옮기고 98% 암모니움 헥사플루오로 실리케이트  $[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]$  2.45 g을 넣었다.  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 가 완전히 녹은 후 이 용액을 TEOS를 완전히 가수분해시킨 용액에 천천히 첨가를 해준 뒤 6시간 동안 상온에 정지된 상태로 두었다.
- <118> **실리카라이트 박막의 성장**
- <119> 실리카라이트 종자결정들의 b-축이 모두 기질에 수직이 되게 부착된 PEI/G 판을 섭씨 450 도로 가열하여 실리카라이트와 유리 판 간의 PEI 연결층을 소성함과 동시에 실리카라이트와 유리판이 직접 결합하도록 하였다. 테플론 지지체를 이용하여 소성후 실리카라이트가 강하게 부착된 유리판을 수직으로 세운 뒤 180 mL 용량의 테플론 용기 안에 넣고 이미 만들어 놓은 실리카라이트 합성용 젤을 부은 후 용기 뚜껑을 닫고 스테인레스 스틸 재질의 고압반응기(autoclave)에 담아 165°C 오븐에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 필름이 생성된 기질을 2차 증류수에 담고 10초 동안 초음파 세척기에서 세척한 뒤 2차 증류수를 흘려주면서 여러 차례 닦아주어 표면에 물리적으로 붙어 있는 불순물을 제거하였다. 550°C 에서 6시간 동안 소성하여 세공 내에 있는 유기 주형(template)을 완전히 제거하였다.
- <120> **완벽하게 b-축으로 배향된 실리카라이트 박막의 두께를 조절하는 방법**
- <121> PEI/G 판 위에 b-축으로 넓고 편평한 면이 발달한 실리카라이트 종자결정들을 부착시킬 때 b-축 방향으로 다양한 두께를 갖는 종자결정을 사용하였다. 이때 사용되는 종자 결정들의 b축 방향 두께는 20-5000 nm 이었다.
- <122> **주사전자 현미경 (scanning electron microscope, SEM) 분석**
- <123> 상기 방법을 이용하여 투명한 유리판 위에 모든 b-축이 유리판에 수직으로 배향된 다양한 두께의 실리카라이트 박막을 형성하였다. 생성된 박막 위에 약 15 nm 두께로 백금/팔라듐 코팅을 하고 주사형 전자 현미경 (Hitachi S-4300 FE-SEM)을 이용하여 SEM 이미지를 얻었다.
- <124> **X-선 분말 회절 (XRD) 분석**
- <125> 상기 실시예에 따라 제조된 실리카라이트 박막의 결정 성장 방향을 규명하기 위해,  $\text{CuK}\alpha$  X-선을 사용하는 X-선 회절기(Rigaku 회절기 D/MAX-1C, Rigaku)를 이용하여 X-선 분말 회절 패턴을 얻었다.
- <126> **실험결과**
- <127> 도 2은 유리판 위에 b 축이 유리판과 수직이 되게 배향된 실리카라이트 종자결정들을 문지르기 방법을 이용하여 부착시킨 유리판의 전면부 SEM 이미지이다.
- <128> 도 3는 도 1의 종자결정들이 부착된 유리판을 본 발명에 의하여 개발된 반응 젤에 넣어 12시간 반응시켜 생성시킨 실리카라이트 박막의 이미지(top view)이다. 도 3에서 생성된 실리카라이트 박막의 X-선 회절패턴을 분석한 결과 모든 결정들의 b축이 모두 완벽하게 기질에 대해 수직으로 성장한 것을 알 수 있었다(도 4). 도 5는 도 4의 x-선 회절패턴에서  $2\theta$  각의  $17.5^\circ$  에서  $18^\circ$  사이를 크게 확대 것이다. 이 패턴에서  $17.8^\circ$  에서만 피크가 나타났으며, 이러한 사실은 실리카라이트 결정들의 b축이 모두 기질에 수직으로 배향되었음을 나타내 주는 결정적인 증거이다.
- <129> 한편, 도 2의 종자결정들이 부착된 유리판을 종래기술에 따라 트라이머 TPAOH가 첨가된 젤을 이용하여 성장시킨 실리카라이트 박막을 전자현미경을 통해 관찰한 결과(도 6) a축으로도 결정이 성장되었음을 알 수 있었다. 도 7은 도 6에서 성장시킨 실리카라이트 박막의 x-선 회절패턴으로서  $2\theta$  각을  $17.5^\circ$  에서  $18^\circ$  사이만 나타낸 것이다. 도 7에서  $7.65^\circ$  피크는 a축으로  $17.79^\circ$  피크는 b축으로 성장한 실리카라이트를 의미하며 성장한 실리카라이트를 의미한다. 그 결과 종래의 트라이머 TPAOH가 첨가된 젤을 사용하면 완벽하게 b-축이 기질에 수직으로 배향된 실리카라이트 종자결정들로부터 a축이 수직으로 배향한 결정들이 성장한다는 사실을 알 수 있었다.
- <130> 도 8은 도 2의 종자결정들이 부착된 유리판을 TPAOH가 첨가된 젤을 사용하여 성장시킨 실리카라이트 박막의 전자현미경 이미지이다 (top view, 평면 이미지). 그 결과 실리카라이트 결정들이 다양한 축으로 성장되었음을

알 수 있었다. 도 8에서 성장한 실리카라이트 박막의 X-선 회절패턴을 분석한 결과 도 9와 같이 실리카라이트 결정들의 다양한 축이 기질에 수직으로 성장하였음을 알 수 있었다.

<131> 도 10은 다양한 두께의 실리카라이트 종자 결정을 b 축이 유리판과 수직이 되도록 배향시킨 후 본 발명에 의하여 개발된 반응 젤에 넣어 12시간 반응 시켜 생성시킨 실리카라이트 박막의 반응 전 및 후의 측면 전자현미경 이미지이다. 도 10의 하단은 각 실리카라이트 박막의 17.5° 에서 18° 사이의 x-선 회절패턴을 나타내며, b 축을 나타내는 하나의 피크만 관찰된다. 도 10에서 확인할 수 있듯이, 본 발명의 반응 젤로 실리카라이트 박막을 제조하는 경우에는 b 축이 모두 기질에 수직으로 배향된 다양한 두께의 실리카라이트 박막을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

<132> 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

### <133> 참고문헌

- <134> 1. G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater. 28, 359 (1989).
- <135> 2. G. A. Ozin, A. Stein, G. D. Stucky, J. P. Godber, J. Inclusion Phenom. 6, 379 (1990).
- <136> 3. M. Borja, P. K. Dutta, Nature 362, 43 (1993).
- <137> 4. M. Sykora, J. R. Kincaid, Nature 387, 162 (1997).
- <138> 5. Y. Kim et al., J. Phys. Chem. 101, 2491 (1997).
- <139> 6. D. R. Rolison, C. A. Bessel, Acc. Chem. Res. 33, 737 (2000).
- <140> 7. Y. Wang et al., J. Phys. Chem. 91, 257 (1987)
- <141> 8. N. Herron et al., J. Am. Chem. Soc. 111, 530 (1989).
- <142> 9. K. Moller et al., Inorg. Chem. 28, 2914 (1989)
- <143> 10. G. D. Stucky et al., Science 247, 669 (1990)
- <144> 11. X. Liu et al., Langmuir 5, 58 (1989)
- <145> 12. T. Bein, P. Enzel, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 1737 (1989).
- <146> 13. G. Grubert, M. Stockenhuber, O. P. Tkachenko, M. Wark, Chem. Mater. 14, 2458 (2002).
- <147> 14. G. Calzaferri et al., J. Mater. Chem. 12, 1 (2002).
- <148> 15. S. Li, Z. Li, D. Medina, C. Lew, Y. S. Yan, Chem. Mater. 17, 1851, (2005).

### 도면의 간단한 설명

<149> 도 1은 MFI 형 제올라이트의 구조 이미지 이다.

<150> 도 2은 유리판 위에 b 축이 유리판과 수직이 되게 배향된 실리카라이트 종자결정들을 문지르기 방법(대한민국 특허 제0789661호)을 이용하여 부착시킨 유리판의 전자현미경 사진이다 (위에서 본 이미지).

<151> 도 3는 도 2의 종자결정들이 부착된 유리판을 본 발명에 의하여 개발된 반응 젤에 넣어 12시간 반응 시켜 생성시킨 실리카라이트 박막의 전자현미경 이미지(top view)이다.

<152> 도 4은 도 3의 실리카라이트 박막의 X-선 회절패턴이다.

<153> 도 5는 도4에 나타난 x-선 회절패턴에서 2θ 각의 17.5° 에서 18° 사이를 크게 확대한 것이다.

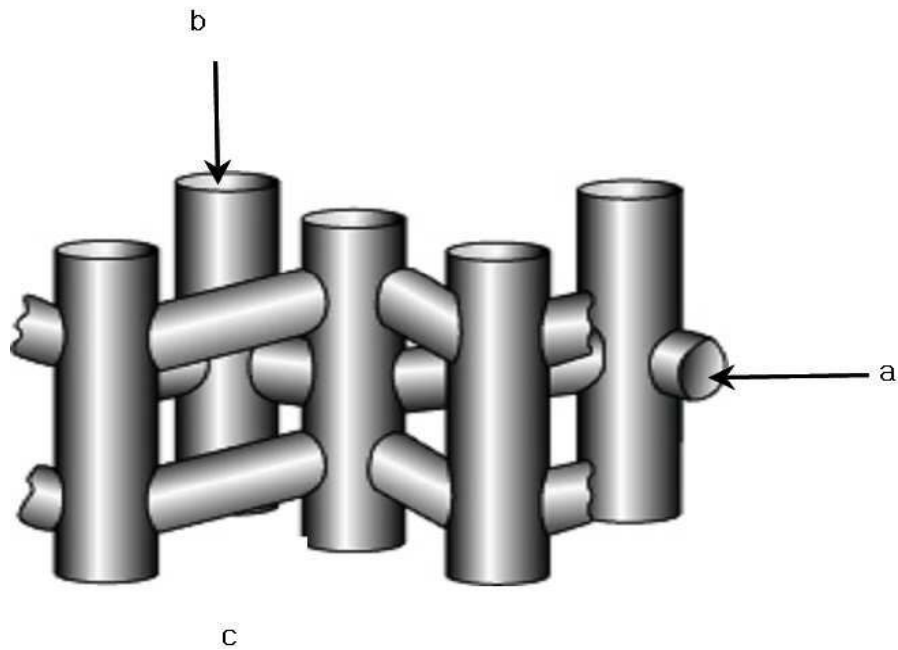
<154> 도 6는 도 2의 종자결정들이 부착된 유리판을 트라이머 TPAOH가 첨가된 젤을 이용하여 성장시킨 실리카라이트 박막의 전자현미경 사진이다 (top view).

<155> 도 7는 도 6에 나타난 실리카라이트 박막의 x-선 회절패턴 중 2θ 각을 17.5° 에서 18° 사이만 나타난 것이다.

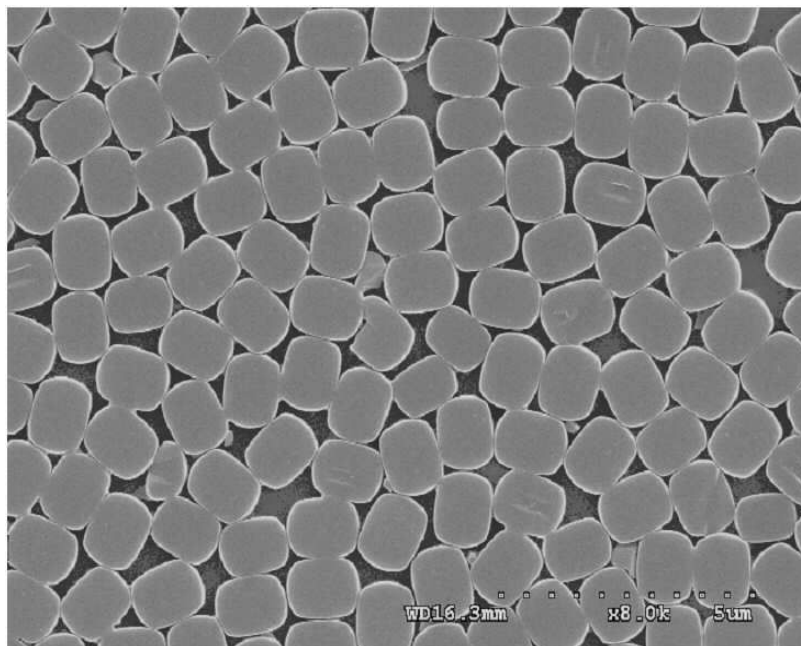
- <156> 도 8은 도 2의 종자결정들이 부착된 유리판을 TPAOH가 첨가된 젤을 사용하여 성장시킨 실리카라이트 박막의 전자현미경 이미지이다 (top view).
- <157> 도 9은 도 8의 실리카라이트 박막의 X-선 회절패턴이다.
- <158> 도 10은 두께가 서로 다른 실리카라이트 종자 결정을 b 축이 유리판과 수직이 되도록 배향시킨 후 본 발명에 의하여 개발된 반응 젤에 넣어 12시간 반응 시켜 생성시킨 실리카라이트 박막의 반응 전(위) 및 후(중간) 측면 전자현미경 사진이다. 아래는 각각의 시료에 대한 ( $17.5^{\circ} < 2\theta < 18^{\circ}$ ) 사이의 X-선 회절패턴 이다.

## 도면

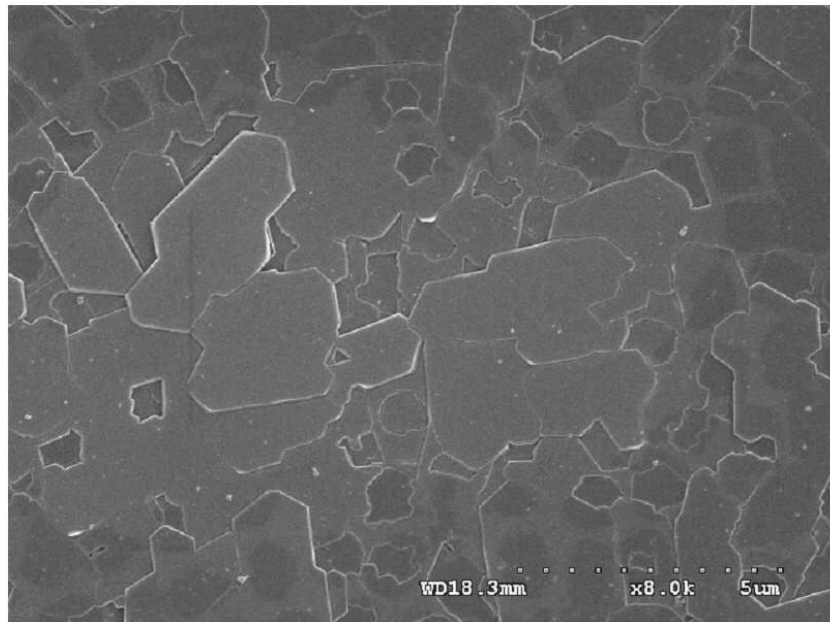
도면1



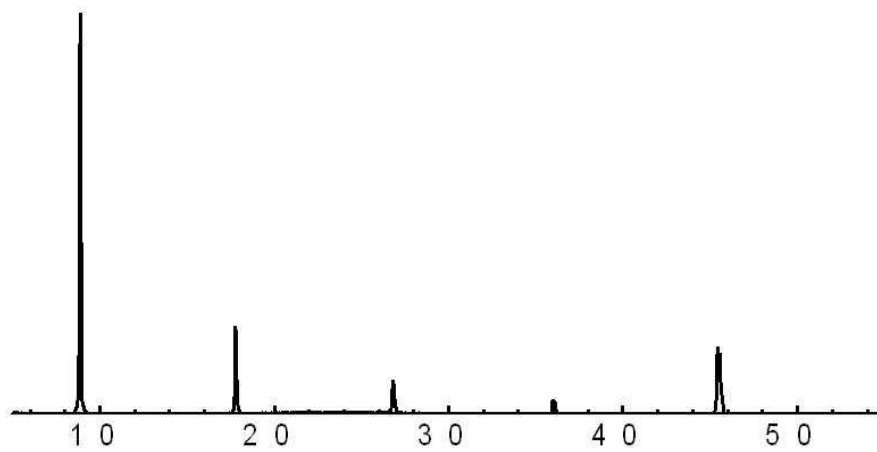
도면2



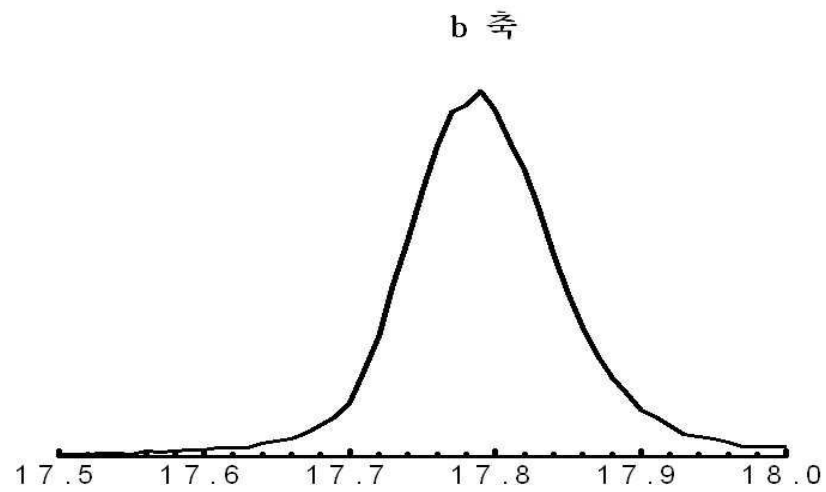
도면3



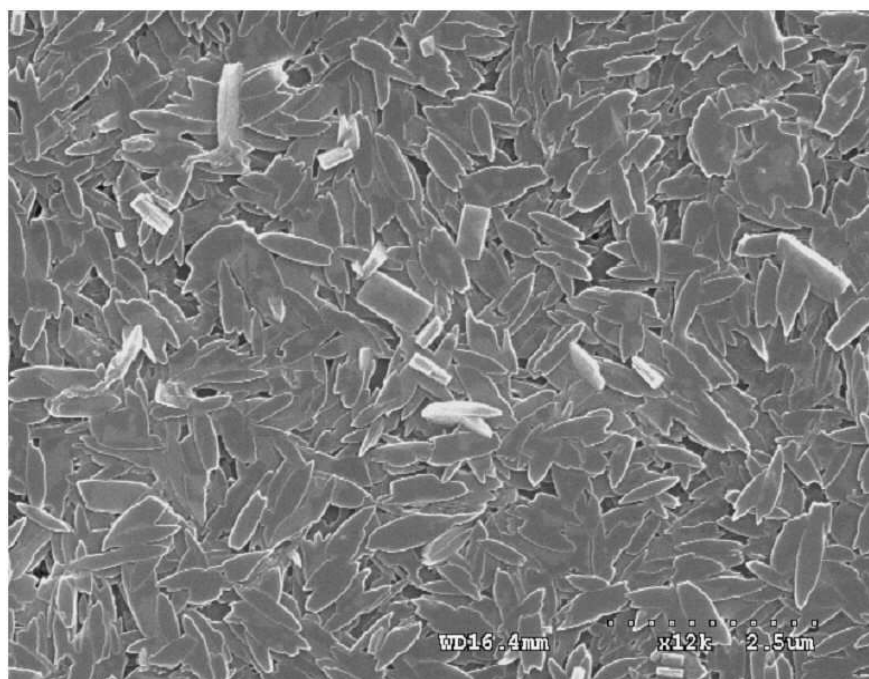
도면4



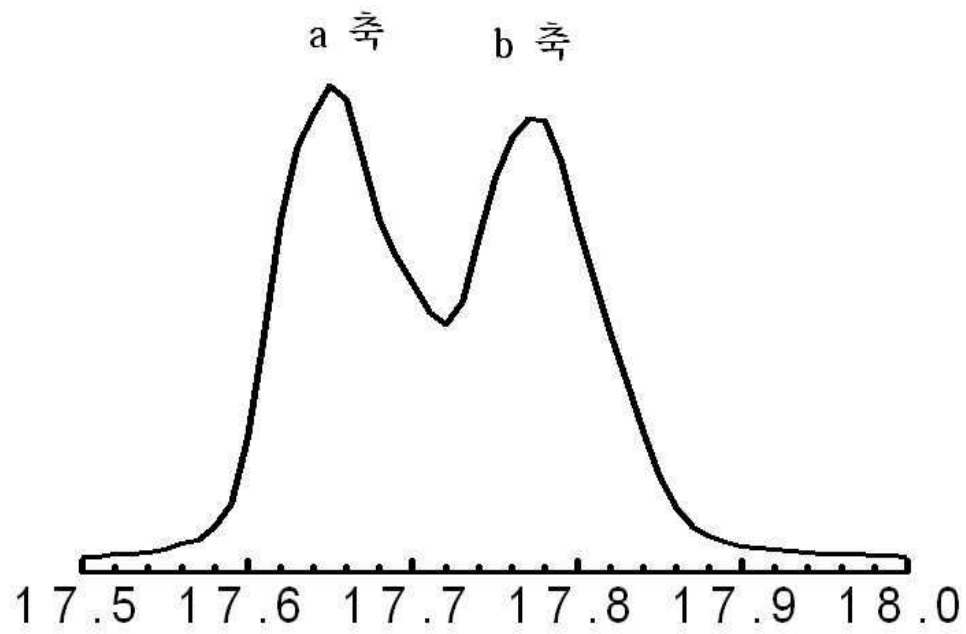
도면5



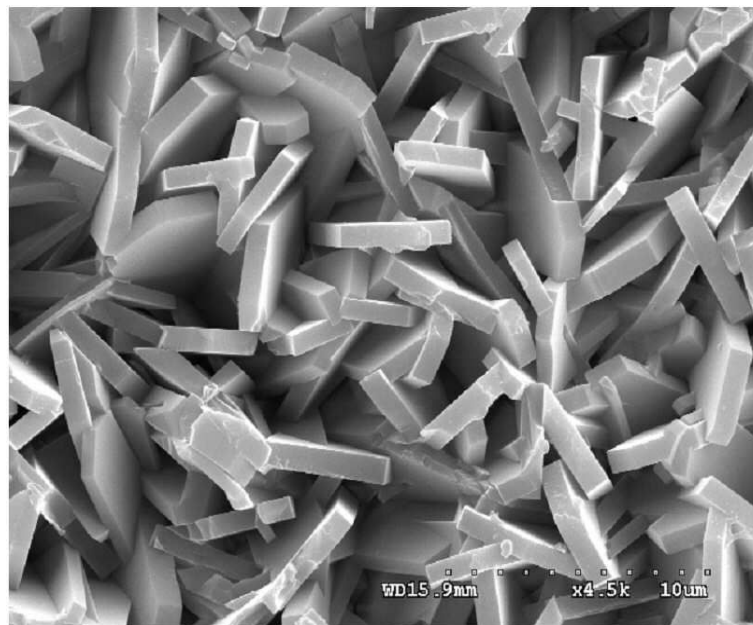
도면6



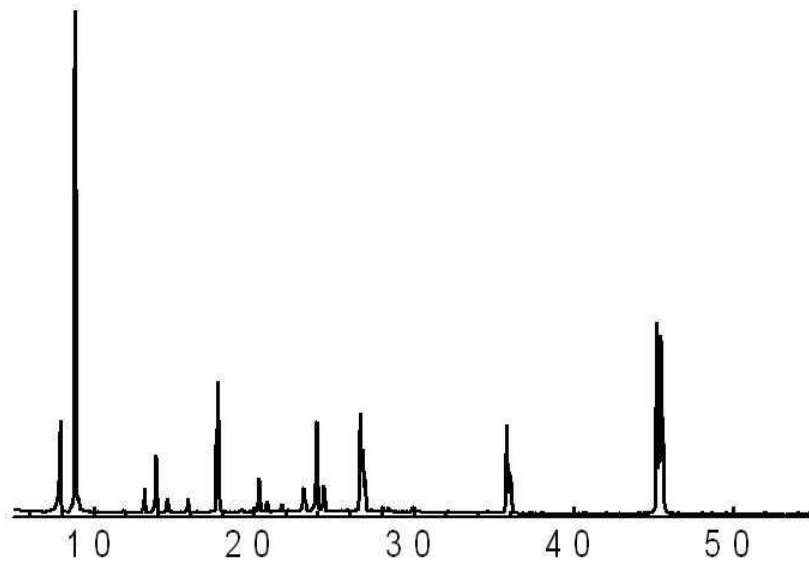
도면7



도면8



도면9



도면10

