



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0034601
(43) 공개일자 2009년04월08일

(51) Int. Cl.

B81C 1/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0099923

(22) 출원일자 2007년10월04일

심사청구일자 2007년10월04일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

이관영

서울시 영등포구 여의도동 55-1번지 대우 트림프
월드 A동 2104호

김재정

서울 관악구 봉천11동 반석푸른숲아파트 103동
501호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이문섭, 윤여강

전체 청구항 수 : 총 8 항

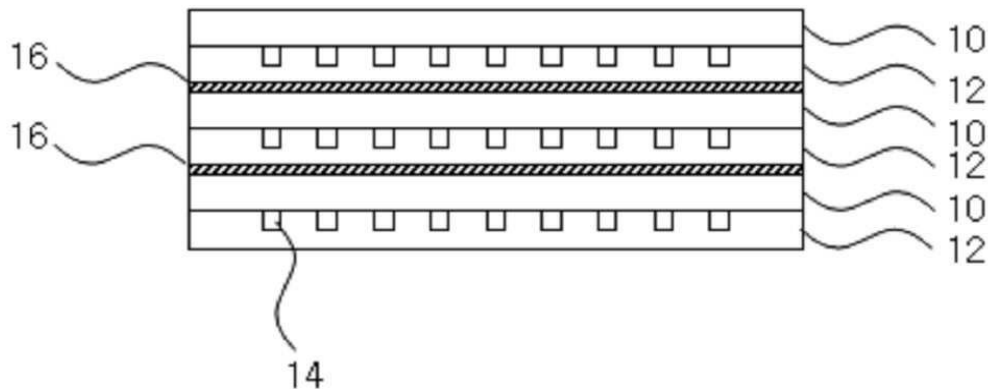
(54) 마이크로 반응기 제조방법

(57) 요약

본 발명은 복수개의 미세유로가 형성된 실리콘 기판과 상기 미세유로를 덮는 상부기관의 이중층으로 구성된 제 1 마이크로 반응기 위에 실리콘 박막을 증착하는 제 1단계, 상기 증착된 실리콘 박막 위에 실리콘 에칭물질을 도포하는 제 2단계, 및 상기 제 1 마이크로반응기 위에 복수개의 미세유로가 형성된 실리콘 기판과 상기 미세유로를 덮는 상부기관의 이중층으로 구성된 제 2 마이크로 반응기를 적층하는 제 3단계를 포함하는 적층된 마이크로 반응기 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 본 발명에서 제조된 마이크로 반응기는 상온에서 적층을 실시할 수 있으므로 반응기 내에 담지된 촉매의 활성에 영향을 주지 않으면서 그 반응 용량을 효과적으로 늘릴 수 있다. 따라서 본 발명을 점차 소형화 되어 가는 마이크로 반응기의 제조기법에 효과적으로 적용시킬 수 있다.

대표도 - 도1d



(72) 발명자

권오중

충남 천안시 다가동 407-5 5통 3반

안상현

서울 서대문구 홍제4동 금호어울림아파트 101동
1201호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10575

부처명 서울특별시

연구사업명 전략산업 혁신 클러스터 육성 지원사업

연구과제명 고밀도 지역의 주거 및 상업용 신재생에너지 기술개발

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2005년 12월 01일 ~ 2010년 11월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

복수개의 미세유로가 형성된 하부기판과 상기 미세유로를 덮는 상부기판의 이중층으로 구성된 제 1 마이크로 반응기 위에 실리콘 박막을 증착하는 제 1단계, 상기 증착된 실리콘 박막 위에 실리콘 에칭물질을 도포하는 제 2 단계, 및 상기 제 1 마이크로반응기 위에 복수개의 미세유로가 형성된 실리콘 기판과 상기 미세유로를 덮는 상부기판의 이중층으로 구성된 제 2 마이크로 반응기를 적층하는 제 3단계를 포함하는 적층된 마이크로 반응기 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 제 1단계에서 마이크로 반응기의 미세유로 내에 촉매를 담지하는 것을 특징으로 하는 마이크로 반응기 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 촉매는 채우기-건조(fill and dry coating)법, 물리적 기상 증착법, 화학적 기상 증착법, 양극 산화법, 충전법, 졸겔법, 딥코팅법 또는 위시코팅법을 사용하여 담지시키는 것을 특징으로 하는 마이크로 반응기 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 하부기판과 상부기판은 파이렉스 유리, 알루미늄, 세라믹, 스테인리스 스틸 및 고분자(polymer)로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 마이크로 반응기의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 실리콘 박막은 10-300 nm인 것을 특징으로 하는 마이크로 반응기의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 실리콘 박막 에칭물질은 수산화칼륨 (KOH), 수산화세슘 (CsOH), 수산화암모늄 (NH₄OH), 히드라진 (Hydrazine), EDP (Ethylendiamine pyrocatechol) 및 TMAH (tetramethyl ammonium hydroxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 마이크로 반응기의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 1단계에서 물리 기상 증착법 또는 화학 기상 증착법을 사용하여 실리콘 박막을 증착하는 것을 특징으로 하는 마이크로 반응기의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 3단계에서 마이크로 반응기의 적층 조건은 KOH의 농도 10 중량% 내지 50 중량%, 온도 10-40℃, 압력 0.01-0.07 MPa 및 시간 5-30분인 것을 특징으로 하는 마이크로 반응기의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 마이크로 반응기 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 제 1 마이크로 반응기 위에 실리콘 박막을 증착하고, 실리콘 에칭물질을 도포한 후, 제 2 마이크로 반응기를 적층하는 것을 포함하는 적층된 마이크로 반응기 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 마이크로 반응기 제조 분야에서는 MEMS (micro electro mechanical system) 기술, 반도체 가공 공정 기술 및

마이크로 공정 기술의 발전과 더불어 마이크로 수준의 크기를 갖는 미세유로를 기본으로 한 다양한 마이크로 반응기들이 제조되고 있다. 이러한 마이크로 반응기들은 큰 표면적 대 부피비로 인하여 촉매를 이용한 화학 반응에서 열 및 물질 전달 속도를 향상시킴으로써 그 반응 속도를 증가시킨다는 장점을 가지고 있다. 그러한 이유로 소형이면서 빠른 화학 반응을 이용하는 다양한 분야에 적용이 이루어지고 있다.

<3> 현재 마이크로 반응기를 제조하기 위한 물질들로는 실리콘(silicon), 파이렉스(Pyrex™), 알루미늄(aluminum plate), 세라믹(ceramic), 스테인리스 스틸(stainless steel) 및 고분자(polymer) 등이 사용되고 있다. 이러한 물질들로 제작된 마이크로 반응기들은 그 효율 면에서는 일반적인 반응기보다 좋으나, 그 생산량면에서는 일반적인 반응기의 수십 또는 수백분의 일 정도 밖에 되지 않는다. 그런 이유로 아직 실제적인 적용에 있어서는 그 용량의 증가가 필수적이라고 할 수 있다. 현재 용량의 증가를 통한 실용화에 가장 가까운 것은 알루미늄(aluminum plate)과 스테인리스 스틸(stainless steel)로 제작된 마이크로 반응기라고 할 수 있다. 이러한 반응기들의 경우 알루미늄과 스테인리스 스틸이라는 물질의 특성을 살려 아크 용접(ark welding)으로 적층을 실시하여 스택 모양으로 제작, 그 용량을 키우는 것이 가능하다. 그러나 알루미늄이나 스테인리스 스틸로 제작된 마이크로 반응기의 경우 반응기를 제외한 BOP(balance of plant)의 소형화에 있어서 많은 제약이 존재한다. 실리콘의 경우 용융 접합(eutectic bonding)을 통하여 적층하는 기술이 존재 하나, 용융 접합을 통하여 적층을 하기 위해서는 중간층(intermediate layer)으로 금(gold)등 비싼 귀금속이 필요할 뿐만 아니라 4000 N에 해당하는 고압과 500℃에 해당하는 고온이 필요하다. 비용을 고려하지 않으면 용융 접합을 통하여 실리콘 마이크로 반응기를 적층하는 것도 가능하나, 실제적으로 적층하는데 있어서 문제점은 용융 접합을 위한 고온이다. 고온 접합은 미세 유로에 담지되어 있는 촉매를 응집시킴으로써 그 활성을 급격히 떨어뜨리게 된다. 그러므로 적층을 실시한 후 반응 용량의 증대를 기대할 수 없다.

<4> 이에, 본 발명자들은 상기 종래기술들의 문제점들을 극복하기 위하여 예의 연구노력한 결과, 실리콘 박막과 산화칼륨을 이용하여 단위 마이크로 반응기를 직접 접합하는 경우, 마이크로 반응기의 반응 용량을 효과적으로 증가시킬 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<5> 따라서, 본 발명의 주된 목적은 상온에서 실리콘 박막을 이용하여 단위 반응기들을 적층시킨 반응용량을 효과적으로 늘릴 수 있는 마이크로 반응기 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

<6> 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 복수개의 미세유로(14)가 형성된 실리콘 기판(12)과 상기 미세유로(14)를 덮는 상부기관(10)의 이중층으로 구성된 제 1 마이크로 반응기 위에 실리콘 박막(16)을 증착하는 제 1단계, 상기 증착된 실리콘 박막(16) 위에 실리콘 에칭물질(18)을 도포하는 제 2단계, 및 상기 제 1 마이크로 반응기 위에 복수개의 미세유로(14)가 형성된 실리콘 기판(12)과 상기 미세유로(14)를 덮는 상부기관(10)의 이중층으로 구성된 제 2 마이크로 반응기를 적층하는 제 3단계를 포함하는 적층된 마이크로 반응기 제조방법을 제공한다.

<7> 본 발명의 마이크로 반응기 제조방법에서, 바람직하게는 상기 제 1단계에서 마이크로 반응기의 미세유로(14) 내에 촉매를 담지하는 것을 특징으로 한다. 마이크로 반응기들은 큰 표면적 대 부피비로 인하여 촉매를 이용한 화학 반응에서 열과 물질 전달 속도를 향상시키기 때문에 화학 반응의 속도를 증가시킬 수 있다. 따라서 본 발명의 방법으로 제조된 마이크로 반응기는 빠른 화학 반응을 이용하는 다양한 분야에 적용될 수 있다. 예컨대, 본 발명의 실시예에서와 같이, 메탄가스 수증기 개질반응의 촉매를 본 발명의 방법으로 제조된 반응기에 담지시킨다면 개질 반응속도가 향상되고 개질가스의 전환율이 매우 높게 나타남을 확인하였다.

<8> 본 발명에 있어서, 상기 촉매는 필요로하는 화학반응의 종류와 사용하는 촉매의 종류에 따라 다양한 방법으로 담지시킬 수 있으며, 특히 해당 분야에서 공지된 방법이라든가 어떠한 방법으로도 담지시키는 것이 가능하고 예컨대 일반적으로 많이 사용되고 있는 물리적 기상 증착법 [Kern, J. L., % Vossen, W. (Eds.) (1997). *Thin film processes II*. Burlington, MA:Academic Press], 화학적 기상 증착법 [Kern, J. L., % Vossen, W. (Eds.) (1997). *Thin film processes II*. Burlington, MA:Academic Press], 양극 산화법 [Honicke, D. (1983). *Applied Catalysis*, 5, 179-186], 충전법 [Ashish V. Pattekar, *Journal of Microelectromechanical System* (2004), Vol. 13, No. 1, 7-18], 졸겔법 [Satterfield, C. N. (1980). *Heterogeneous catalysis in*

practice. New York: McGraw-Hill], 딥코팅법 [Christos Agrafiotis, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 423-434] 또는 위시코팅법 [Pierre Reuse, *Chemical Engineering Journal* 101 (2004) 133-141]을 사용하여 담지시킬 수 있으나, 바람직하게는 물리적 기상 증착법 또는 화학적 기상 증착법을 들 수 있으며, 가장 바람직하게는 본 발명의 실시예에서와 같이 채우기-건조법(fill and dry coating) [Sun-Mi Hwang, *Applied Catalysis A: General* 316 (2007) 83-89]으로 하는 것이 적당하다.

<9> 본 발명의 마이크로 반응기 제조방법에서, 바람직하게는 상기 상부기관(10)은 파이렉스 유리, 알루미늄, 세라믹, 스테인리스 스틸 및 고분자 (polymer)로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 한다. 상기 열거된 물질들은 마이크로 반응기 제작에 이미 사용되고 있는 것으로, 이들 물질의 표면의 거칠기가 매끄럽기만 한다면 본 발명의 실리콘 박막을 증착하여 상온에서 단위 마이크로 반응기들을 적층시키는 방법을 적용시킬 수 있다.

<10> 본 발명의 마이크로 반응기 제조방법에서, 상기 실리콘 박막(16)은 단위 반응기들의 접합의 강도와 조건을 고려하여 적당량을 도포하여 증착시킬 수 있으며, 바람직하게는 10-300 nm, 더욱 바람직하게는 100-200 nm인 것을 특징으로 한다.

<11> 본 발명의 마이크로 반응기 제조방법에서, 상기 실리콘 에칭물질(18)은 수산화칼륨 (KOH), 수산화세슘 (CsOH), 수산화암모늄 (NH₄OH), 히드라진 (Hydrazine), EDP (Ethylendiamine pyrocatechol) 및 TMAH (tetramethyl ammonium hydroxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인 것을 사용할 수 있으나[M. Elwenspoek, (1998). *Silicon Micromachining* (pp. 5-68)], 바람직하게는 수산화칼륨을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 수산화칼륨은 본 발명에서와 같이 수용액 상태로 실리콘 박막 위에 도포하여 상온에서 단위 반응기들을 적층시키게 된다.

<12> 본 발명의 마이크로 반응기 제조방법에서, 바람직하게는 상기 1단계에서 물리 기상 증착법 또는 화학 기상 증착법을 사용하여 실리콘 박막을 증착시키는 것이 바람직하다. 물리 기상 증착법은 sputtering 방법을 주로 사용하며 그 원리는 다음과 같다. 진공 chamber내에 Ar과 같은 불활성 기체를 넣고 cathode에 (-) 전압을 가하면 cathode로부터 방출된 전자들이 Ar 기체원자와 충돌하여 Ar을 이온화시킨다. 이때 방출된 전자로 인해 에너지가 방출되며 이때 glow discharge가 발생하여 이온과 전자가 공존하는 보라색의 plasma를 보인다. Plasma 내의 Ar⁺ 이온은 큰 전위차에 의해 cathode쪽으로 가속되어 target의 표면과 충돌하면서 중성의 target 원자들이 튀어나와 기관에 박막을 형성하게 된다.

<13> 본 발명의 마이크로 반응기 제조방법에서, 상기 2단계에서 마이크로 반응기의 적층 조건은 수산화칼륨(KOH)의 농도 10 중량% 내지 50 중량%, 온도 10-40℃, 압력 0.1-0.7 MPa 및 시간 5-30분인 것을 특징으로 한다. 더욱 바람직한 적층 조건은 KOH의 농도 30 중량%, 온도 25℃, 압력 0.4 MPa 및 시간 15분이다. 이는 종래 마이크로 반응기의 적층을 위해 수백도의 고온, 수천 N의 고압을 필요로 했던 것에 비해 획기적으로 반응조건이 완화된 것이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<14> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

<15> 실시예 1. 미세유로를 갖는 단위 반응기의 제조

<16> 우선 마이크로 단위의 미세유로를 갖는 단위 반응기를 제조하였다. 단위 반응기는 실리콘[Double side polished (110) p-type wafer, Siltronic] 과 파이렉스[Pyrex wafer dia.4" x 0.5 mmT, JMC glass]로 이루어져 있으며, 실리콘 위에 유로(流路)(14)의 디자인은 노광(photolithography)[C. Y. Chang, (1996) *ULSI Technology* (pp. 270-324)]을 통하여 전사되었다. 이렇게 디자인된 유로는 수산화칼륨 습식 식각(KOH wet etching)을 통하여 실리콘 위에 형성되었다. 실리콘 위에 유로를 형성한 후 유로를 고립시키고, 고립된 미세유로 내부에 반응 목적에 해당하는 촉매를 채우기-건조법(fill and dry coating)[Sun-Mi Hwang, *Applied Catalysis A: General* 316 (2007) 83-89]방법을 통하여 담지시켰다. 본 발명에서는 메탄올 수증기 개질 반응(methanol steam reforming reaction)에 사용하는 Cu-ZnO-Al₂O₃를 담지시켰다. 도 1a는 이렇게 제조된 단위 마이크로 반응기의 개념도를 나타내고 있다.

<17> 실시예 2. 단위 반응기들의 접합을 위한 실리콘 박막의 증착

<18> 실시예 1에서 제조된 단위 반응기들은 상부기관(10)은 파이렉스로 이루어져 있으며 하부기관(12)은 실리콘으로 이루어져 있다. 수산화칼륨(KOH)을 이용한 실리콘 직접 접합을 실시하기 위하여 상부기관(10)인 파이렉스 면 위

에 실리콘 박막(16)을 형성시켰다. 실리콘 박막(16)은 물리적 기상 증착법(physical vapor deposition) 및 화학적 기상 증착법(chemical vapor deposition) 등으로 이루어 질 수 있다. 본 발명에서는 물리적 기상 증착법을 이용하였으며 증착 조건은 2 kW (500 V, 4 A)에서 4.5 분이였다. 이렇게 증착된 실리콘 박막(16)의 두께는 150 nm였다. 도 1b는 파이렉스 면(10)에 실리콘 박막(10)이 증착된 반응기들을 나타내고 있다.

<19> **실시예 3. 단위 반응기들의 적층**

<20> 실시예 2에서 파이렉스 면(10)에 실리콘 박막(16)을 증착한 후, 수산화칼륨 수용액(18)을 이용하여 실리콘 직접 접합을 실시하였다. 접합을 위하여 사용된 수산화칼륨(18)의 농도는 30 wt%였으며, 이 농도는 다양하게 변하여도 무방하다. 수산화칼륨 용액(18)은 파이렉스 면(10)에 약 500 μ l 정도 도포하였으며, 도 1c는 그 개념도를 나타내고 있다. 도포된 수산화칼륨 용액(18)은 모세관 힘(capillary force)에 의하여 경계면(interface)에 고르게 분포하게 된다. 수산화칼륨(18)을 도포하고 난 후 접합을 위하여 단위 반응기들은 약 0.4 MPa의 압력 하에서 15분 동안 또는 약 0.04 MPa의 압력 하에서 24시간 동안 유지하였다.

<21> 그 결과 성공적으로 적층이 이루어진 실리콘 마이크로 반응기 스택(stack) 제조가 이루어졌다(도 1d). 도 2a와 2b는 이렇게 제조된 마이크로 반응기 스택의 전체 사진과 단면 사진을 나타내고 있다. 질소를 이용한 누출(leakage) 실험에서 성공적으로 밀봉(sealing)이 이루어진 것을 확인할 수가 있었다. 질소 누출 실험은 두 가지 방법으로 이루어졌다. 첫 번째로 접착된 부분에 Snoop (liquid leak detector)를 도포한 상태로 반응기에 질소를 흘려 bubble이 생기는지 확인하였고, 두 번째로는 MFC (mass flow controller)로 질소 유량을 조절하여 일정량 (100 ccm)을 반응기에 주입한 뒤 반응기에서 나오는 gas의 유량을 digital bubble meter로 측정한 결과 gas leakage가 없음을 확인하였다. 도 3은 실리콘 박막이 형성된 파이렉스 면(10)과 다른 반응기의 실리콘 면(12)의 접착 후 단면의 전자주사현미경(FESEM) 사진을 나타내고 있다. 도 2에서 볼 수 있듯이 두 물질 사이의 계면이 성공적으로 붙어있는 것을 확인할 수 있었다.

<22> **실시예 4. 제조된 마이크로 반응기를 이용한 메탄올 수증기 개질 반응 실험**

<23> 실시예 3에서 적층이 이루어진 실리콘 반응기 스택(stack)을 이용하여 메탄올 수증기 개질 반응(methanol steam reforming reaction)을 진행시켜 보았다. 수증기 대 탄소의 비율(steam to carbon ratio)이 1인 메탄올 수용액을 36 ml/hr의 유량으로 공급하면서 반응기의 온도를 박막 발열기(thin film heater)를 이용하여 300℃ 까지 승온시킨 후 반응을 진행하였다. 이 때 생산물(product gas)의 유량은 99lccm이었고 수소는 72%의 조성을 보여주었다. 이 때의 메탄올 전환율(conversion)은 100%였다. 생산물의 조성은 Varian CP-4900의 모델명을 가진 micro gas chromatography로 측정되었으며, 36 ml/hr의 메탄올 용액 공급속도에서 물과 메탄올이 기화된 후 속도를 구하면 231 ml/hr이 되고 이를 메탄올 수증기 개질 반응에 도입하면 메탄올 전환율이 100%임을 알 수 있었다. 이 실험 결과로 보아 상온에서 실리콘 박막과 수산화칼륨을 이용한 직접 접합을 이용하여 반응기 적층을 실시할 경우 측매에 영향을 주지 않으며, 그 결과 효과적으로 반응 용량의 증가가 이루어짐을 확인할 수 있었다.

산업이용 가능성

<24> 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르면 실리콘으로 제작된 마이크로 반응기들은 효과적으로 그 반응 용량을 늘릴 수 있었다. 실리콘 박막과 수산화칼륨을 이용하여 상온에서 직접 접합을 실시한 결과 측매에 영향을 주지 않음으로써 마이크로 반응기이 장점을 유지할 수 있었을 뿐만 아니라, 적층을 통하여 그 반응 용량을 증가시킴으로써 실제적인 적용에 한 걸음 더 다가서게 하였다. 이는 실리콘 공정과 실리콘 공정으로 제작된 반응기의 여러 장점에도 불구하고 반응 용량적인 측면 때문에 그 사용에 제한을 받았었는데 이러한 문제를 효과적으로 해결할 수 있는 방안이라고 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<25> 도 1a는 본 발명에 따른 단위 마이크로 반응기를 나타내는 개념도이다.

<26> 도 1b는 본 발명에 따른 단위 마이크로 반응기의 상부 기관(10)에 실리콘 박막(16)을 증착하는 과정을 설명하는 개념도이다.

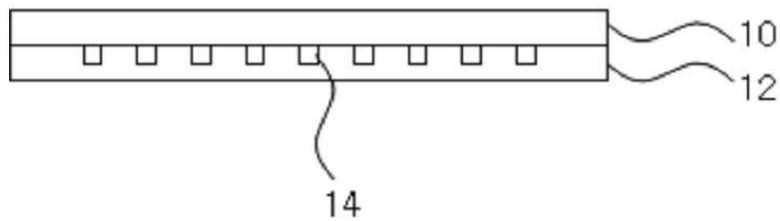
<27> 도 1c는 본 발명에 따른 단위 마이크로 반응기들을 수산화칼륨 수용액(18)을 이용하여 접합하는 과정을 설명하는 개념도이다.

<28> 도 1d는 본 발명에 따른 단위 마이크로 반응기들이 적층된 결과를 보여주는 개념도이다.

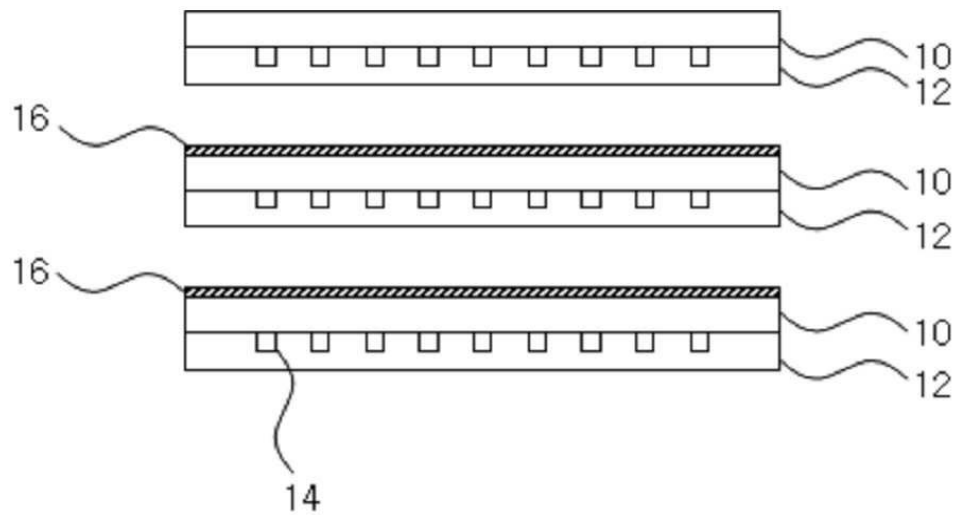
- <29> 도 2a와 2b는 본 발명의 실시예에 따라 적층된 마이크로 반응기의 전체사진과 단면 사진이다.
- <30> 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 적층된 반응기의 계면의 단면을 전자주사현미경(FESEM)으로 관찰한 단면 사진이다.
- <31> *도면의 주요 부분에 대한 부호 설명*
- <32> (10): 파이렉스(Pyrex™) 기판
- <33> (12): 실리콘 기판
- <34> (14): 미세 유로
- <35> (16): 실리콘 박막
- <36> (18): 수산화칼륨 수용액(KOH solution)

도면

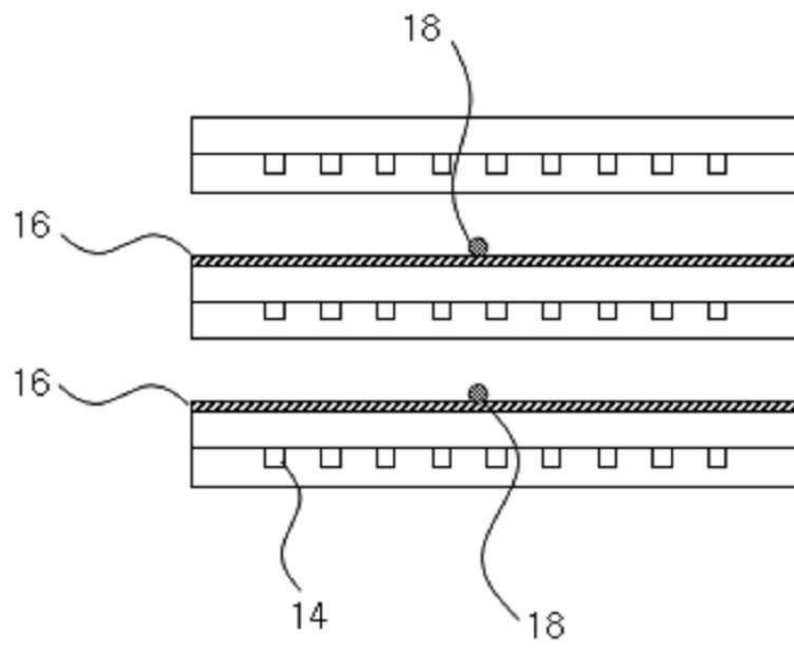
도면1a



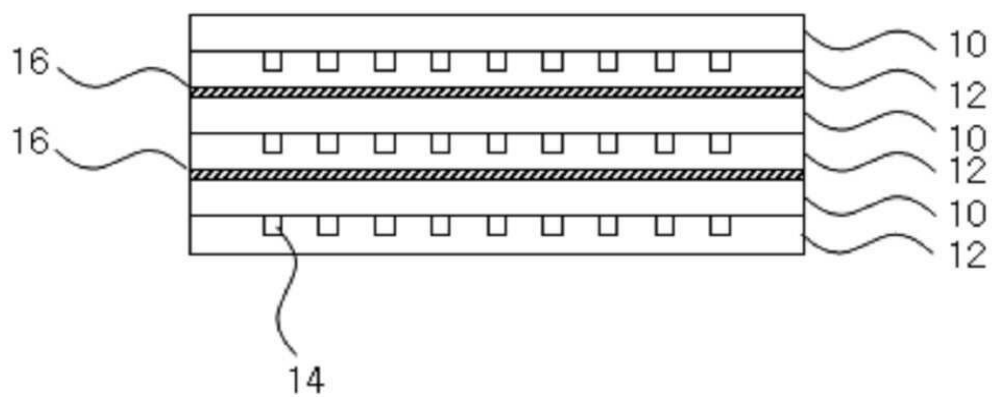
도면1b



도면1c



도면1d



도면2a



도면2b



도면3

