

미세화학시스템의 제작과 응용

노점입, 조현용, 전민구, 우성일
한국과학기술원 생명화학공학과 & 초미세화학공정시스템 연구센터(CUPS)

Fabrication of Microchemical Systems and Their Applications

Jermim Noh, Hyun Yong Cho, Min Ku Jeon, Seong Ihl Woo
Department of Chemical and Biomolecular Engineering
& Center for Ultramicrochemical Process Systems,
Korea Advanced Institute of Science and Technology

서론

미세반응기 (microreactor)라는 용어는 반응공학적인 측면에서 보았을 때 촉매성능평가를 위한 작은 반응기를 의미하지만, 다양한 화학분야로 확대하면 집적전자회로 구성을 위해 개발되어진 MEMS 기술로 제작된 미세화학시스템을 의미한다. 미세화학시스템은 장비의 효율적인 소형화를 통해 고비용의 장비를 필요로 하지 않는다는 장점 뿐만 아니라 기존의 반응기보다 훨씬 작은 수준의 미세반응기는 높은 표면대부피비 (surface-to-volume ratio)를 가져 열 및 물질전달 속도가 매우 우수하여 더 혹독한 조건 하에서도 수율을 향상시킬 수 있다. 또한, 저장이나 선적에 한계를 지니고 있는 유독물질 (Point-of-care)인 cyanides 등의 반응성 높은 물질의 소량 생산도 가능하므로, 기존의 반응기 시스템 내에서 비용이나 위험도 측면에 제약을 받아왔던 새로운 화학소재의 개발을 기대할 수 있게 되었고, 이러한 미세반응기를 하나의 단위로 한 복제 (replication)를 통해 상업화로의 scale-up 비용 및 시간을 크게 절감할 수 있다는 장점이 있다.

최근 연료전지분야에서 주목받고 있는 환경친화적 연료인 수소는 그 저장의 어려움 때문에 가솔린, 에탄올, 메탄 및 메탄올 등의 연료들로부터 얻고자 하는 연구가 활발히 진행 중이다[1-2]. 이 때, 수소생성반응에는 steam reforming, autothermal reforming, partial oxidation 및 water gas shift reaction 등이 있다. Fuel processing system은 fuel evaporator, reformer, selective oxidation reactor 및 catalytic burner 등으로 이루어져 있으며, microscale에 적용하기 위해서는 이들의 크기가 중요한 문제이기도 하다. 특히, 메탄올의 steam reforming을 위한 미세반응기시스템에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으나, 100W Li-ion battery를 대체할 만한 시스템을 구축하기 위해서는 power density를 향상시켜야 한다[3].

미세반응기내 불균일 촉매반응은 sputtering에 의한 박막형태의 촉매상에서 이루어질 경우 증착할 수 있는 촉매의 양과 성분에 한계가 있고, 촉매가 박막화됨에 따른 표면적의 감소 및 활성점 감소는 기존 입자형태의 촉매성능과는 판이한 결과를 초래할 수 있다[4]. 따라서, powder형태로 촉매를 충전시키는 packed-type microreactor가 소형화에 따른 반응기체의 압력강하와 열 및 물질전달속도의 최적화가 이루어진다면 기존의 반응기보다 훨씬 우수한 반응시스템을 구축할 수 있다. 이러한 충전층 반응기가 사용된 예로서 cyclohexene 수소화반응, phosgene 합성반응, CO 산화반응 및 CH₄ 부분산화반응 등이 있다[5-7]. 미세반응기 하에서 cyclohexene의 수소화반응을 미세반응기 내에서 수행하여 물질전달계수를 측정된 결과 $(K_{La})_{micro}$ 가 약 $5-15s^{-1}$ 이었으며, 이는 기존 거대반응기의 $(K_{La})_{standard}$ 의 약 $0.01-0.08s^{-1}$ 에 비해 약 100배 이상 큰 수치임을 발표한 바 있다. 또한, 고온에서조차 반응속도상수 값이 한 직선 상에 오는 것으로 보아 물질전달제약이 상당히 완화되어진 것을 확인할 수 있다. 위의 결과는 실질적인 반응속도론 연구수단으로서 충전층 미세반응기의 잠재성을 보여준 것으로 보여졌다. 한편, 미세반응기의 액상반응기로

의 응용예로는 산.염기 반응이 있는데, 반응물들의 교반이 가장 큰 문제점으로 남아 있다 [8]. 이를 해결하기 위해서는 다양한 구조물의 설계 및 최적화와 채널 내에서 미세유체흐름에 대한 기본 연구들에 대한 연구가 선행되어야 한다.

따라서, 본 연구에서는 MEMS공정에 의한 충전층 미세반응기 및 액상 미세반응기의 제작과 이들 미세반응기를 스팀에 의한 메탄올개질반응과 대표적 올레핀중합반응인 폴리에틸렌합성에 적용하여 미세유체흐름의 특성을 이해하고자 한다.

실험

1. 미세반응기설계

1-1. 메탄올개질반응기

미세반응기는 유체의 출구와 입구가 있는 상층부와 fuel evaporator 및 8개의 미세채널이 가공된 reactor chamber로 이루어져 있다. 미세반응기의 전체적인 크기는 길이 37mm, 너비 23mm이다. fuel evaporator는 300 μ m 너비를 갖는 곡선모양의 채널이 bifurcation되어 있다. Reaction chamber는 너비 500 μ m, 깊이 400 μ m 및 길이 20mm인 미세채널과 유체의 입구와 출구에 catalyst restrainer로서 너비 30 μ m인 채널들로 구성된다. 이 외에 모든 미세채널은 너비는 300-500 μ m이다.

1-2. 폴리에틸렌 중합반응기

미세반응기의 전체적인 크기는 너비 25mm와 길이 75mm이다. 미세채널은 Y자 모양이며, 채널의 너비는 100-800 μ m이다.

2. 미세반응기제작

2-1. 메탄올개질반응기

먼저, 반응물과 생성물을 위한 hole들은 glass wafer (Pyrex 7740)에 0.05 μ m Cr을 sputtering하여 masking한 후 wet etching하였다. 이 때, 90°C에서 20% TMAH (Tetra Methyl Ammonium Hydroxide)용액내 etching rate는 1 μ m/min이다. 미세채널은 500 μ m 두께를 가지는 <110> Si wafer를 RF plasma를 이용한 reactive ion etching에 의해 가공한다. Etching rate은 2.7 μ m/min이고, 채널의 깊이는 300-400 μ m로 조절되었다. 뒷면에는 catalyst를 충전하기 위해 8개의 미세채널에 각각 연결된 hole들은 mask layer로 0.5 μ m SiO₂을 형성시킨 후 wet etching으로 가공했다. 또한, Pt heater는 adhesion layer로서 20nm 두께의 Ti을 증착시킨 후 0.4 μ m 두께의 Pt을 sputtering으로 증착하였다. 가공된 glass wafer와 Si wafer는 380°C에서 anodic bonding에 의해 결합되었다.

2-2. 폴리에틸렌 중합반응기

① Glass chip

Pyrex 7740 glass wafer에 위와 같은 방법으로 Cr을 masking한 후 wet etching하여 제작하였다. 반응물과 생성물을 위한 hole들은 상층의 glass wafer에 드릴을 이용하여 만들어 졌으며, 가공된 두 개의 glass wafer들은 표면처리 후 500-600°C에서 thermal bonding으로 결합되었다.

② PDMS chip

Negative photoresist (SU-8 100, MicroChem)를 Si wafer에 spin coating한 후 350nm UV에 노출시켜 patterning하여 master를 완성한다. PDMS (polydimethylsiloxane) prepolymer와 curing agent (Sylgard 184, Dow Corning)를 중량비 10:1로 혼합한 후 진공하에서 기포를 제거한다. Plastic petri dish내에서 master위에 혼합물을 부은 후, 다시 진공하에서 기포를 제거한 후 70°C의 oven에서 2시간동안 경화시킨다. PDMS molding을 master로부터 분리한 후 oxygen plasma에 의한 표면처리를 거쳐 glass wafer와 결합시킨다.

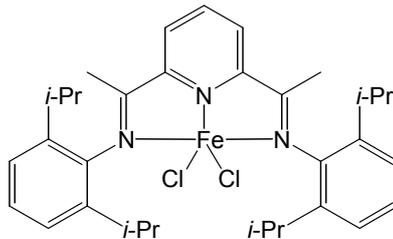
3. 촉매반응

3-1. 메탄올개질반응

먼저, 8개의 미세채널에 60-80 μm 크기의 Cu 촉매를 각각 3mg씩 기체출구에 진공을 걸어 충전시킨다. 반응물인 메탄올과 물은 1:1의 몰비로 syringe pump에 의해 일정한 속도로 주입한다. 이 때 WHSV (Weight Hourly Space Velocity)는 1이고, 반응온도와 출구압력은 각각 150-250 $^{\circ}\text{C}$ 와 1atm이다. 반응 후 H_2 , CO_2 및 CO 등의 생성물들은 Gas Chromatography의 TCD (Thermal Conductivity Detector)로 분석하여 충전층 미세반응기의 성능을 평가하였다.

3-2. 에틸렌중합반응

고활성 올레핀 중합용 촉매인 (2, 6-*i*-PrPh) $_2$ Pyridylbis(imine)Me $_2$ FeCl $_2$ 를 1 mol/L 농도로 톨루엔에 녹인 후 10mL를 취하여 Fe/Al 비율이 1000이 되도록 MAO (methylaluminumoxane)로 활성화시키고 상온에서 톨루엔에 포화시킨 에틸렌 또는 기상인 에틸렌을 단량체로 하여 고분자 중합반응을 시도하였고, 이 때 미세유체흐름의 특성은 그림 1에서 보는 바와 같이 CCD Camera가 장착된 optical microscope (Nikon ECLIPSE TE2000-U)를 이용하여 관찰하였다. 반응의 종결은 메탄올/염산 혼합용액을 사용하였다.



(2,6-*i*-PrPh) $_2$ Pyridylbis(imine)Me $_2$ FeCl $_2$

결과 및 고찰

Prototype microreactor가 wet etching과 dry etching을 거쳐 제작되었다. 특히, Si wafer상에서 높은 종횡비 (high aspect ratio > 10)를 가지는 약 30 μm 두께의 catalyst filter 구현이 reactive-ion etching에 의해 가능하였다. 한편, PDMS chip의 경우 그림 2에서 보는 바와 같이 digital camera (DXm1200, Nikon)로 측정된 결과 200 μm 깊이의 미세채널을 얻을 수 있었다. 제작된 충전층 미세반응기의 성능은 메탄올 개질반응으로 test되었다. 특히, fuel evaporator와 reformer를 결합시킨 형태를 갖는 미세반응기의 효율성을 확인할 수 있었다. 최적화된 미세반응기에 생성된 수소를 분리할 수 있는 Pd membrane층을 결합시키면 보다 진보적인 microrefomer를 개발할 수 있을 것으로 기대된다. 한편, PDMS chip상에서 에틸렌 중합반응을 시킨 후 유체흐름을 관찰한 결과 반응 초기에는 유체의 흐름이 정상적으로 이루어졌으나, 일정시간이 흐른 후 미세채널내에 solvent로 인해 부분적으로 PDMS이 녹는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 oxygen plasma에 의한 PDMS의 표면처리시 표면에 부분적으로 남아있는 methyl기 때문인 것으로 추정된다. 이러한 문제는 glass chip으로 대체할 경우 해결될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 초미세화학공정시스템연구센터의 연구지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. V. Cominos, S. Hardt, V. Hessel, G. Kolb, H. Lowe, M. Wichert, R. Zapf, *Abstracts from 6th International Conference on Microreaction Technology*, 113(2002).
2. Dong Ju Moon, K. Streekumar, Sang Deuk Lee, Byung Gwon Lee, Hoon Sik Kim, *Appl. Catal. A: G* **215**, 1(2001)
3. K. Kusakabe, S. Morooka, and H. Maeda, *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, 271(2001)
4. I.M. Hsing, R. Srinivasan, M.P. Harold, K.F. Jensen, M.A. Schmidt, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 3(2000).
5. Matthew W. Losey, Martin A. Schmidt, and Klavs F. Jensen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 2555(2001).
6. Sameer K. Ajmera, Mattew W. Losey, Klavs F. Jensen, and Martin A. Schmidt, *AIChE Journal*, **47**, 1639(2001).
7. Sameer K. Ajmera, Cyril Delattre, Martin A. Schmidt, Klavs F. Jensen, *Sensors and Actuators B*, **4155**, 1(2002).
8. Klavs Jensen, *Nature*, **393**, 735(1998).

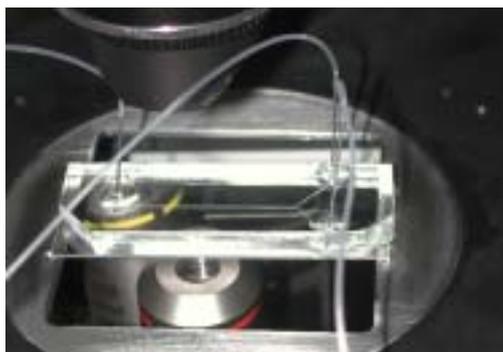


Figure 1. An experimental setup for the observation of microflow characteristics in the PDMS chip.

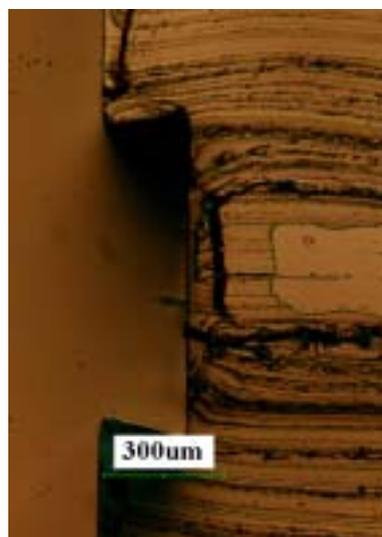


Figure 2. Cross-sectional image of the microchannel in the PDMS chip.