

## 무기고분자를 이용한 SiC/MoSi<sub>2</sub> 혼합상의 합성

김동표 · 이재도\*

충남대학교 공과대학 정밀공업화학과  
\*한국화학연구소 무기소재부

### Synthesis of SiC/MoSi<sub>2</sub> Composites Using Polymeric Precursors

Dong-Pyo Kim, Jae-Do Lee\*

Department of Fine Chemical Engineering and Chemistry Chungnam University

\*Inorganic Materials Division Korea Research Institute of Chemical Technology

초 록 세라믹 전구체로서 PCS와 PMS 두 종류의 실리콘 고분자를 합성하여 7, 15, 33 wt.%의 Mo분말, Mo(CO)<sub>6</sub> 금속화합물과 혼합한 뒤 1300°C 이상 가열하면 탄화물과 규화물의 다양한 세라믹 복합체로 전이되었다. 특히 PMS용액에 7, 15 wt.% Mo분말을 분산하여 초음파 처리하면 열분해 수율이 60%까지 개선되고 전도성 소재인 SiC/MoSi<sub>2</sub> 복합조성의 세라믹스가 합성되었다. 그러나 풍부한 유기 반응기를 가진 PCS와 카보닐기가 탄소공급원으로 작용하는 Mo(CO)<sub>6</sub>를 반응물로 사용하였을 때는 SiC와 Mo<sub>2</sub>C와 같은 탄화물과 미량의 MoSi<sub>2</sub> 그리고 미확인상을 포함한 세라믹 복합상들이 얻어졌다.

**Abstract** Two types of silicone polymers as ceramic precursors, PCS and PMS, were synthesized and then mixed with 7, 15, 33 wt.% of Mo powder or Mo(CO)<sub>6</sub> compound, they converted to various ceramic composites of carbides and silicides on heating to temperatures >1300°C. Especially, ultrasonic suspension of 7, 15 wt.% Mo in PMS solution improved the ceramic yield up to 60% and transformed simply into SiC/MoSi<sub>2</sub> mixtures as pyrolytic products. However, various combinations containing organic-rich PCS or Mo(CO)<sub>6</sub> resulted in the mixtures of carbides such as SiC and Mo<sub>2</sub>C, small amount of MoSi<sub>2</sub> and an unidentified phase.

### 1. 서 론

산화물계 세라믹스 소재는 sol-gel법등 다양한 방법에 의해서 무기화학적 방법으로는 얻을 수 없는 분말, 섬유, 복합체로 가공되어 전기, 전자, 구조용 재료로서 광범위하게 응용되고 있다<sup>1)</sup>. 반면에 무기고분자를 이용한 비산화물계 세라믹스는 1980년대 Nippon Carbon이 polycarbosilane을 이용하여 SiC섬유(상표명: Nicalon)를 개발 시판한 이후에야 관심을 얻게 되었으며 1990년대부터 새로운 전구체의 합성과 공정개발을 위한 연구가 폭발적으로 증가하고 있는 추세이다<sup>2)</sup>.

세라믹스 합성을 위한 무기고분자의 열분해 방식은 polyacrylonitrile(PAN)등의 유기고분자 열분해에 의하여 탄소섬유를 얻는 원리와

유사하다. 기존의 세라믹 분말 공정과 비교하여 무기고분자는 용해성과 용융성을 가지므로 점도 조절이 용이하고 젖음성(wettability)이 좋아서 분자수준의 혼합이 가능하고 성형성이 우수하며 가교반응을 거쳐 1300°C의 비교적 저온에서 균일한 세라믹을 얻을 수 있기 때문에 기존 세라믹공정의 문제점과 단점을 극복할 수 있는 새로운 세라믹 제조공정으로 알려져 있다<sup>3)</sup>. 또한 무기고분자의 화학 반응성을 이용하면 분자구조의 제어가 가능할 뿐만 아니라 고분자의 열분해 기술을 이용하여 화학 조성, 상 조성, 결정구조 및 크기와 같은 미세 구조를 조절하여, 새로운 물성을 가진 정밀요업(fine ceramics) 재료를 개발하여 엔지니어링 소재화할 수 있다.

현재 SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN, B<sub>4</sub>C, AlN, TiC, TiN등이

무기고분자를 이용하여 제조 가능한 것으로 알려져 있는데<sup>4)</sup> SiC에 관한 연구가 가장 많이 진행되고 있으며 대부분 구조용 재료의 개발에 이용되고 있으나 전통적으로 SiC는  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ 계 세라믹과 함께 발열 소재로서 사용되어 오고 있다<sup>5)</sup>.  $1000^\circ\text{C}$  이하에서만 사용가능한 금속 발열체에 비해서 내산화성과 열충격에 대한 저항성이 우수하며 SiC의 경우 공기 중에서 최고  $1650^\circ\text{C}$ 까지 승온이 가능하여 산업계에 폭넓게 사용되고 있으며,  $\text{MoSi}_2$ 는 저항이 작고 온도에 따른 변화가 완만하여 급속 가열할 수 있는 특성등이 있다. 또한 전자기기의 고기능화는 가열 저항기의 소형화와 형태의 다양성을 요구하고 있으며 가스 레인지, 드라이어 혹은 보일러의 점화기로서 현재 유용하며 센서의 최적 작동 온도유지를 위한 소형 가열기와 spot 용접기로서도 응용이 가능하다고 알려져 있다.

본 연구에서는 SiC의 전구체로서 polycarbosilane(PCS)과 polymethylsilane(PMS)을 합성하여 열적 물성을 분석한 다음 Mo금속분말이나  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  금속화합물과 여러 가지 비율로 혼합하고 고온에서 열분해 하여 SiC과  $\text{MoSi}_2$ 와 같은 발열 소재의 복합조성을 가진 세라믹 분말을 합성하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구의 실험개요는 Fig. 1에서 나타내었다.

### 2.1 시 약

본 실험에서는 dichlorodimethylsilane( $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , Fluka, 순도 99.5%), dichloromethylsilane( $\text{Cl}_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$ , Fluka, 순도 98%)의 실란 화합물과 sodium(Na, Aldrich), molybdenum hexacarbonyl( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , Strem), molybdenum powder(Strem, 325mesh)의 금속화합물을 구입 후 정제 과정없이 사용하였다. 모든 실란 화합물과 기타 금속화합물들은 공기 중 습기와 반응을 피하기 위해 불활성기체를 채운 1회용 비닐 글로브 백(glove bag)안에서 취급하였고 반응에 쓰이는 모든 초자들은 진공 하에서 버너 불꽃으로 건조하여 사용하였다<sup>6)</sup>. 반응에 사용한 용매 중 toluene, xylene, tetrahydrofuran(THF)는 Na/benzophenone으로, hexane은  $\text{CaCl}_2$ 로 환류시킨 다음 질소 분

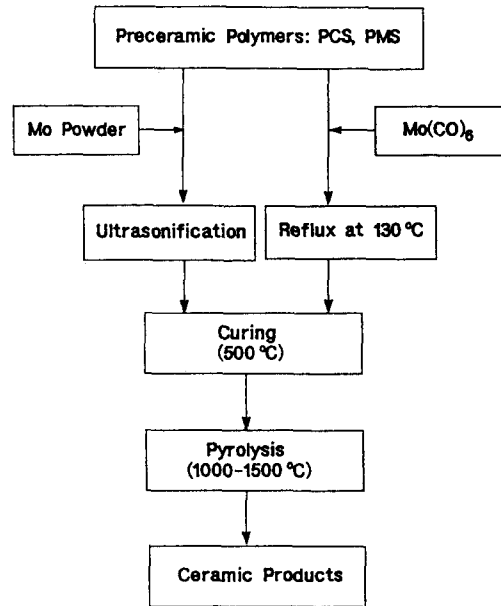


Fig. 1. Flow chart of the experimental procedure

위기 하에서 단순증류하였고 기타 methanol 등도 정제하여 사용하였다.

### 2.2 PCS의 합성

Fig. 2의 반응 개략도에서 보는바와 같이 먼저 비닐 글로브 백안에서 160g의 Na를 잘게 잘라 800cc의 정제한 xylene이나 toluene을 포함한 2 리터의 삼구 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에서 xylene의 비점( $140^\circ\text{C}$ )까지 가열하고 기계 교반하여 녹은 Na를 용매 내에 분산시킨다. 400cc의 dichlorodimethylsilane(I)을 적하 깔대기를 통해 서서히 적하시키고 10시간동안  $140^\circ\text{C}$ 에서 교반반응을 하면 보라색의 침전이 형성된다. 반응을 냉각시

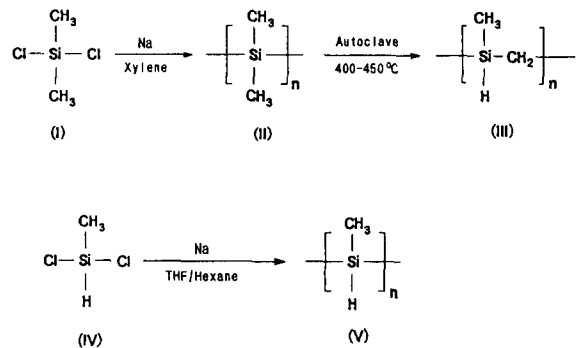


Fig. 2. Synthetic routes of preceramic polymers.

킨 후 150cc methanol을 서서히 적가하여 반응하지 않은 Na를 제거한 후 여과한다. 증류수로 NaCl을 완전히 씻어낸 후 진공 건조하여 130g의 백색 polydimethylsilane(II) 분말을 얻었다. 그러나 수율이 약 90%인 고분자 II는 불용해, 불용융성이어서 가공성이 없다.

용해성과 용융성이 있는 실리콘고분자인 PCS를 합성하기 위해서는 25-300g의 polydimethylsilane(II)을 가압반응기에 넣고 진공과 아르곤으로 채우는 2-3회의 반복과정을 통해 분말사이에 존재하는 공기와 습기를 제거한 다음 반응온도는 400-450°C까지, 승온속도는 1-3°C/min로 10-15시간동안 가열하면서 반응을 실행하였다. 반응온도가 증가함에 따라 반응기 내부압은 최고 1100psi까지 증가하는데 상온으로 냉각시켜 약 300psi로 압축된 내부 기체 반응물을 방출시키고 반응기를 해체하여 내부의 생성물을 hexane으로 녹여내어 원심분리기를 이용, 용해성 혹은 비용해성 PCS(III)로 분리하였다. hexane에 용해되는 PCS는 분자량분포가 매우 넓어서 분별침전법(fractionation)의 원리에 따라 분류하여 분석하였다<sup>7)</sup>.

### 2.3 PMS의 합성

PCS합성과 유사하게 500cc의 삼구 플라스크에 15g의 Na과 Hexane/THF혼합액 200cc를 넣고 강하게 기계 교반하면서 단분자 dichloromethylsilane(IV) 30cc를 적하시킨다. 그리고 용액을 약 30분 동안 환류시키고 나서 2시간동안 실온에서 반응하고 연이어 16시간 동안 환류 반응시킨다. 반응이 진행됨에 따라 회보라색을 띠게 되며 반응완료 후 NaCl과 비용해성 PMS(V)는 침전된다. cannula 한쪽 끝에 부착된 여과지를 통해 100cc 플라스크에 용해성 PMS만을 분리하여낸 다음 감압 증류하여 용매를 제거하고 낮은 점도의 회백색 PMS(V)를 얻는다(수득율 60-70%)<sup>8)</sup>. PMS는 공기 중 습기와 쉽게 반응하므로 취급 및 보관 시 주의하여야 한다.

### 2.4 세라믹 전구체와 금속화합물의 혼합 및 열분해

Fig. 1의 실험개요에서 보는바와 같이 세라믹 전구체는 PMS와 PCS를 사용하였고 금속화합물로서는 Mo금속분말과 Mo(CO)<sub>6</sub>을 이용하였다.

먼저 고분자 전구체와 Mo금속분말을 Mo/고분자의 무게비가 7, 15, 30%가 되도록 칭량하여 정제된 용매 toluene에 넣는다. 이때 PMS와 Mo의 혼합물을 담은 플라스크는 아르곤 하에서 초음파 세척기로 5-6시간동안 Mo금속표면을 진동시켜 표면에 흡착되어있는 불순물을 제거하여 활성화한 다음 감압 증류하여 용매를 제거한다. 그리고 초자내의 시료를 mantle에서 5°C/min로 승온하여 500°C에서 30분 동안 가열하면 가교반응이 일어나 공기 중에서도 비교적 안정하게 되며 고분자를 세라믹으로 전이시키기 위한 열처리는 질소나 아르곤분위기 하에서 수평가열로의 세라믹 튜브안에서 실행하였고 1000-1500°C까지 10°C/min로 승온하여 약 20분 동안 가열하면 세라믹으로 전이되었다.

그러나 Mo의 공급원으로서 Mo(CO)<sub>6</sub> 화합물을 사용 시에는 Mo(CO)<sub>6</sub>의 Mo가 PMS의 무게에 대해서 7, 15, 30%가 되도록 toluene에 녹인 다음 130°C에서 10시간동안 반응을 시킨다. 그리고 감압 증류하여 얻은 검은 tar 모양의 혼합물을 전자와 같은 방법으로 열처리하여 복합세라믹을 얻었다.

### 2.5 물성 및 구조 분석

합성물의 구조 확인을 위해서 Bio-Rad Digilab FTS-20/80 infrared spectroscopy(IR), AM-300 Bruker 핵자기 공명(NMR)을 이용하였다. 분자량 분포측정을 위해서는 Waters R410 겔투과 크로마토그래피(GPC)와 THF용매를 사용하였고 분자량 비교를 위한 표준물질은 polystyrene을 사용하였다. 고분자의 열적 물성은 Du Pont TA System 951 열 중량분석(TGA)과 910 시차 주사 열량법(DSC)을 사용하여 질소분위기에서 분석하였다. 열처리한 세라믹시료는 분체상태로 분쇄한 다음 Rigaku D/Max X-ray 회절(XRD)를 사용하여 구조 분석을 하였고 전자현미경(SEM)을 이용하여 표면분석을 하였다. 또한 합성된 세라믹의 상분석을 위해서는 자동화된 Search/Match Program을 이용하여 실험 XRD 데이터와 Powder Diffraction File(PDF)을 비교함으로써 세라믹상을 확인하였다<sup>9)</sup>.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 PCS와 PMS의 합성 및 열분해

용해, 용융성을 가지는 실리콘 고분자의 구조적 특징은 Fig. 2의 PCS와 같이 Si 골격사이에 탄소를 삽입하거나 PMS 같이 Si chain에 크기가 서로 다른 비대칭기를 붙여서 고분자가 결정성을 갖지 못하도록 하는 것이다. 본 연구실에서 합성한 PCS는 Nippon Carbon으로부터 생산된 polycarbosilane(이후 Nicalon 고분자라 칭함)과 IR, NMR, GPC를 사용하여 비교하였다<sup>8,10)</sup>. Fig. 3에서 보여주는 바와 같이 3종류 고분자의 IR 스펙트라에서는 1410, 2900, 2950 $\text{cm}^{-1}$ (C-H), 그리고 1250 $\text{cm}^{-1}$ (Si-Me), 2100 $\text{cm}^{-1}$ (Si-H) 흡수대들이 공통적으로 관측되었고 그 흡수 세기는 각

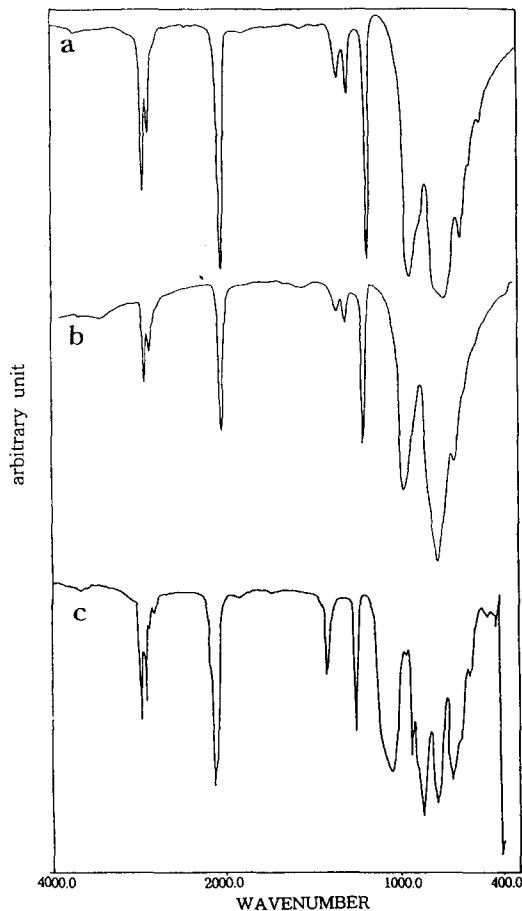


Fig. 3. IR spectrum of (a) PCS, (b) Nicalon polymer and (c) PMS.

각 약간의 차이가 있었다. 그러나 PCS와 Nicalon고분자는 1020, 1355 $\text{cm}^{-1}$ (Si-CH-Si bending)피이크에 의해서 PMS와 구별된다. 그리고  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼(용매:  $\text{C}_6\text{D}_6$ )도 0.1-0.9ppm(Si- $\text{CH}_3$ )과 3.8-4.2ppm(Si-H)에서 폭넓은 피이크들을 보여 주며 3종류의 실리콘 고분자가 화학적으로 서로 매우 유사함을 말하여 주고 있다. PCS와 PMS는 모두 부분적으로 가교된 구조를 가지고 있는 것으로 알려졌는데 이는 Si-Si사이에 끼여든  $\text{CH}_3$ 기가 수소를 잃는 재배열 반응 중에 다른 사슬의 Si과 결합을 형성하거나 반응성이 강한 PMS의 Si-H가 일부 반응하여 가교결합을 하기 때문인 것으로 보인다<sup>8,10)</sup>. 위의 결과들은 본 연구에서 합성한 PCS가 Nicalon 고분자와 화학적으로 동일한 구조를 가지고 있음을 보여주고 있으며 본 실험에서는 넓은 bimodal형태의 분자량 분포중 수평균 분자량( $M_n$ )이 1500인 부분(다중도=4.7)만을 분별침전법으로 분리하여 사용하였다. 한편 PMS의 분자량 분포는 bimodal형태를 나타내지만  $M_n$ 이 700미만으로 점도가 낮고 회백색이며 공기 중에 노출되면 습기와 급격히 반응하여 Si-O결합을 가진 siloxane구조를 형성하기 때문에 취급에 있어서 주의하여야 한다.

Fig. 4는 PCS와 PMS를 Ar분위기 하에서 1000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 열분해 하였을 때의 세라믹 수율을 보여주고 있는데 PCS고분자는 60-65%의 비교적 높은 수율을 보이는 반면에 PMS는 20%이하로 매우 낮았다. 고분자에서 무기물질로 전이되는 단계에서는 결합간 열분해반응

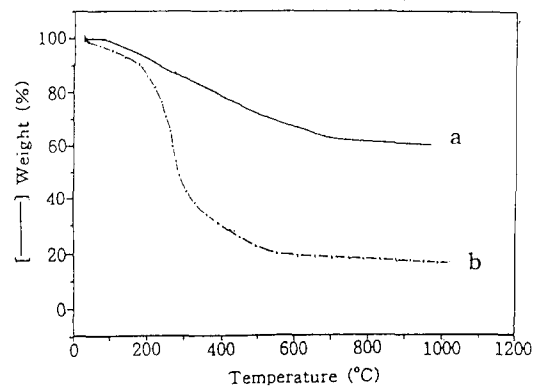


Fig. 4. Thermogravimetric analysis of (a) PCS and (b) PMS.

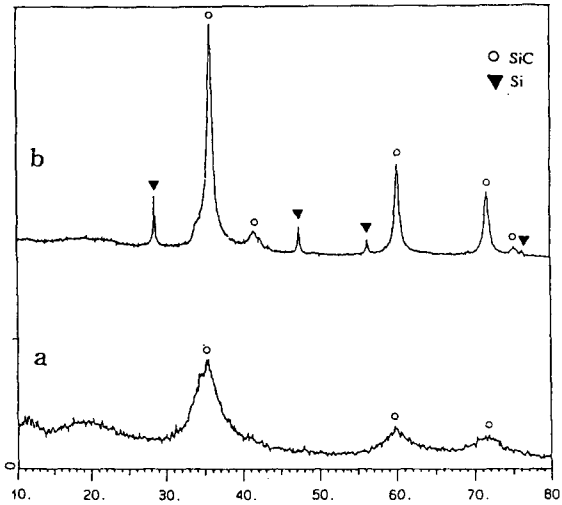


Fig. 5. XRD pattern of ceramic products obtained from (a) PCS and (b) PMS at 1500°C.

이 심하게 일어나고 이때 생성된 낮은 분자량의 중간물질들이 휘발하여 제거되기 때문에 세라믹 수율은 주로 저온에서 일어나는 사슬간 가교반응의 정도에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다<sup>11)</sup>.

Fig. 5에서는 1500°C까지 열처리한 고분자 시료들을 XRD로 분석한 결과를 보여주고 있는데 PCS는 비정질 β-SiC로 전이된 반면 PMS는 Si원소들을 과량포함한 결정성 β-SiC로 전이되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 PCS계 고분자는 열분해 수율이 높기 때문에 고밀도 탄화규소 세라믹스를 얻기 위한 전구체로서 이용되어 있지만 합성 공정이 까다롭고 과량의 유기성분이 열분해되어 SiC결정계면사이에 미량의 탄소로 존재한다고 알려져 있다<sup>12)</sup>. 반면에 열분해 수율은 낮지만 합성공정이 간단한 PMS가 유용한 세라믹스 전구체로 활용되기 위해서는 열분해시 부피 수축을 최소화하여 성형체의 치수 안정성을 높이고 고밀도화 할 수 있어야 하는데, 이를 위해서 일반적으로 충전제와 혼합하여 열처리하는 방법이 활용되고 있다.

3.2 SiC/MoSi<sub>2</sub> 복합재 합성

두 전도성 소재인 SiC와 MoSi<sub>2</sub>가 균일하게 분포된 복합조성의 세라믹을 얻기 위한 반응물의 혼합비율은 PMS와 Mo의 반응을 기준으로 다음과 같이 결정하였다. 즉 20%의 열

Table 1. Calculated weight percent of Mo and Si in the ceramic products expected from three mixtures of Mo/PMS

Mo/PMS ratio calculated ceramic composition	7%	15%	33%
Mo wt. %	60	75	86
Si wt. %	40	25	14

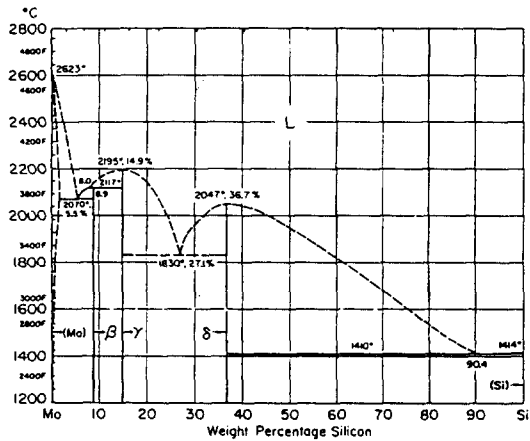


Fig. 6. Mo-Si binary phase diagram.

분해 수율을 가지는 PMS가 SiC 75%와 Si 25%의 세라믹 복합상으로 전이된다는 보고<sup>13)</sup>를 근거로 하여 25%의 Si이 Mo과 반응하여 MoSi<sub>2</sub>를 형성한다고 가정하였다. 이론적으로 계산한 Mo/PMS의 무게비율은 Table 1에 보는바와 같이 약 7%이었으며 고분자의 열분해 수율이 개선될 것을 기대하여 15, 33%까지 증가시킨 혼합물도 실험하였다. 그리고 Fig. 6의 Mo-Si 상전이표에서 Mo/PMS=7 wt.%은 MoSi<sub>2</sub>상 영역에 상응하며 15, 33 wt.%일 때는 Mo<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>상 영역에 상응하였다.

PMS와 Mo의 공급원으로서 Mo금속과 Mo(CO)<sub>6</sub>을 각각 사용하여 초음파처리 혹은 130°C에서 10시간 처리하면 전자는 점도가 약간 증가하면서 연한 노란색을 띠게 되고 후자는 흑색 tar가 되었다. PMS고분자만을 초음파를 이용하여 동일하게 처리했을 때 분자량은 약 1000으로 증가하였고 열분해 수율은 60%까지 개선되었으며 130°C에서 가열하면 가교결합이 형성되어 불용성 PMS로 변화되었다.

Fig. 7과 Fig. 8에서는 위와 같이 전처리를

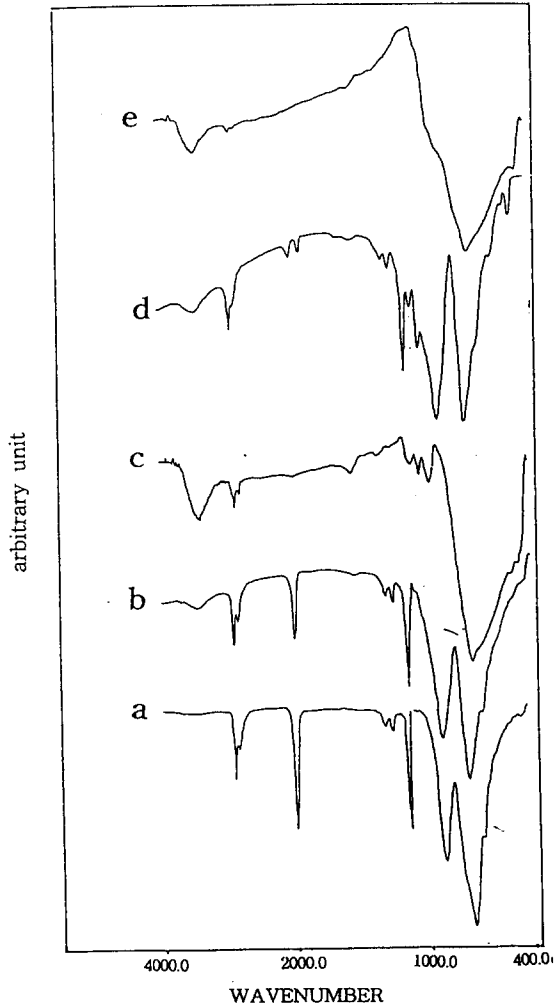


Fig. 7. IR spectrum of a PMS mixture(7 wt.%) heated at 500°C, 1000°C; (a) PMS only, (b) Mo/PMS, 500°C, (c) Mo/PMS, 1000°C, (d) Mo(CO)<sub>6</sub>/PMS, 500°C, (e) Mo(CO)<sub>6</sub>/PMS, 1000°C

한 혼합 시료를 불활성기체 하에서 열처리한 후 IR을 사용하여 분석하였다. Mo분말과 혼합한 시료를 500°C까지 가열하면 아직 반응하지 않은 Si-H결합이 남아있는 반면에 Mo(CO)<sub>6</sub>과 혼합하였을 때는 Si-H에 의한 가교반응이 완결되었다. 이는 Mo 중심금속으로부터 카보닐기가 이탈하면서 일어나는 리간드 교환반응에 의하여 가교반응이 촉진된 것으로 보인다<sup>14)</sup>. 1000°C에서는 고분자의 유기부분이 대부분 분해되어 무기물화 되는데 이는 열처리온도가 높을수록 1030cm<sup>-1</sup>(Si-CH<sub>2</sub>-Si의 CH<sub>2</sub> wagging)는 작아지고 800cm<sup>-1</sup>(Si-C

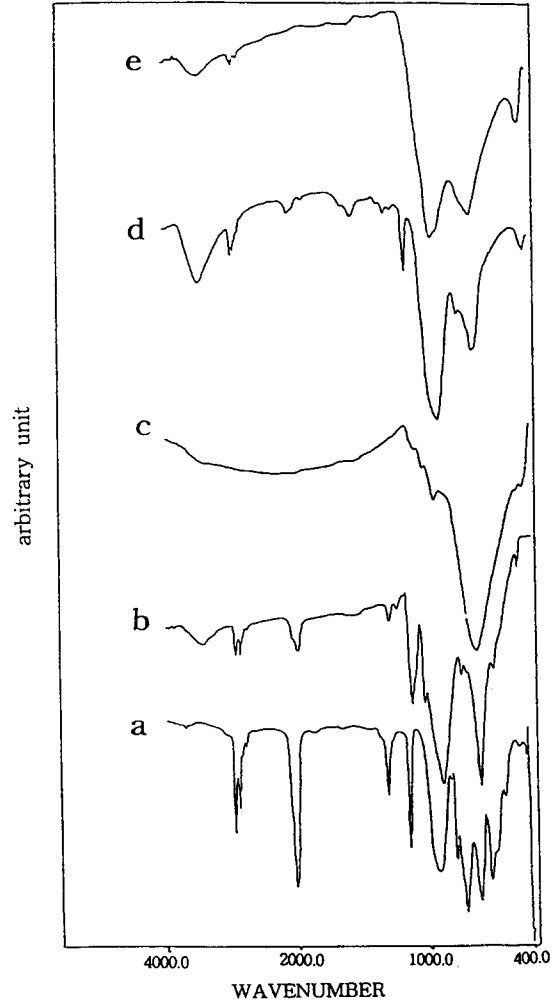


Fig. 8. IR spectrum of a PCS mixture(7 wt.%) heated at 500°C, 1000°C; (a) PCS only, (b) Mo/PCS, 500°C, (c) Mo/PCS, 1000°C, (d) Mo(CO)<sub>6</sub>/PCS, 500°C, (e) Mo(CO)<sub>6</sub>/PCS, 1000°C

stretching)는 커지는 변화를 통해 알 수 있다. PMS와 PCS는 열처리 시 거의 동일한 화학적 변화가 일어나지만 과량의 탄소를 가지는 PCS는 1000°C에서 Si-CH<sub>2</sub>-Si가 Si-C결합으로 쉽게 전이되는 반면 PMS는 Mo과 함께 열분해될 때에 1000°C에서 위 전이가 일어나고 Mo(CO)<sub>6</sub>과 열분해 시에는 더 높은 온도에서 전이가 일어나는 것으로 보인다.

Fig. 9는 Mo/PMS를 여러 비율로 혼합한 뒤 불활성기체 하에서 열처리한 시료를 XRD로 분석한 결과를 보여주고 있다. 먼저 7, 15 wt.%의 Mo 분말을 PMS와 혼합하여 1500°C

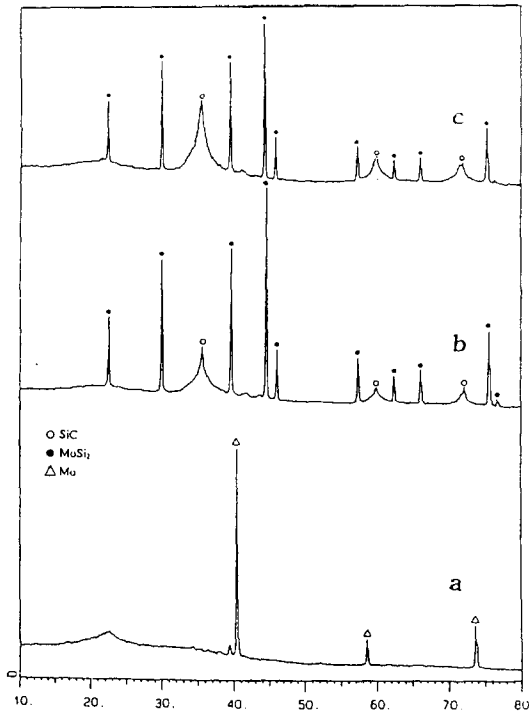


Fig. 9. XRD patterns of various Mo/PMS mixtures heated at 1000°C, 1500°C; (a) Mo/PMS=15 wt.%, 1000°C, (b) Mo/PMS=15 wt.%, 1500°C, (c) Mo/PMS=7 wt.%, 1500°C.

에서 열처리하였을 때 SiC와 MoSi<sub>2</sub>의 순수 복합상이 생성됨을 보여주고 있다. 복합상의 회절각은 각각 문헌치와 정확하게 일치하였으며 SiC의 결정화도는 MoSi<sub>2</sub>에 비해서 상대적으로 낮았으나 혼합비가 증가할수록 MoSi<sub>2</sub>상의 분율이 SiC에 비해 크게 증가하였다. PMS에 대한 Mo의 반응비율을 33%까지 증가시키면 금속으로부터 유도된 세라믹스상이 더욱 다양하게 나타나는데 1500°C 열처리 후에도 반응하지 않은 Mo이 상당히 남아있게 되고 주요성분인 MoSi<sub>2</sub>이외에 소량의 Mo<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>, Mo<sub>2</sub>C가 SiC와 함께 존재하였다. 그리고 혼합된 Mo금속 분말은 1000°C 열처리 후에도 변화를 보이지 않았으나 1300°C 이상에서 비정질 MoSi<sub>2</sub>와 SiC에 상응하는 피이크가 나타나기 시작하였다. 그러나 Mo표면에서 Si화합물의 확산에 의한 초기 반응기구에 대해서는 현재 연구가 진행중이다.

PCS 혹은 Mo(CO)<sub>6</sub>를 포함한 혼합물을 열분해 반응하였을 때 얻어진 XRD 분석결과

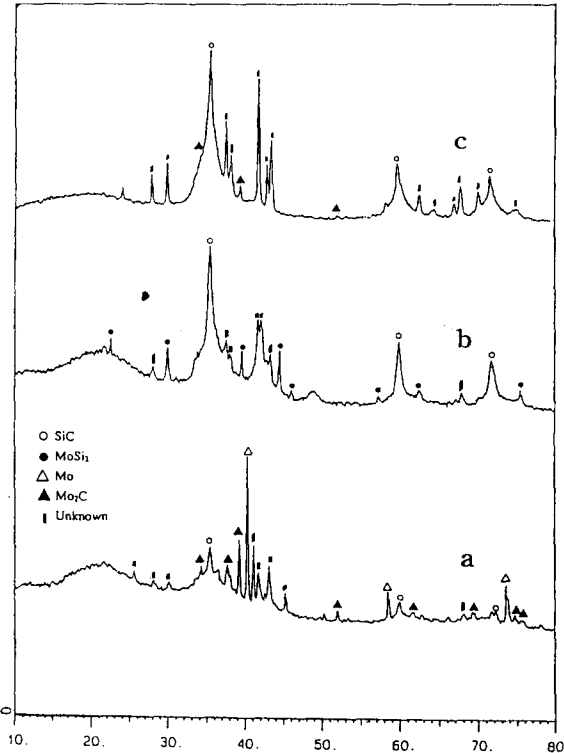


Fig. 10. XRD patterns of various mixtures containing PCS or Mo(CO)<sub>6</sub> heated at 1250°C, 1500°C; (a) Mo(CO)<sub>6</sub>/PMS=15 wt.%, 1250°C, (b) Mo(CO)<sub>6</sub>/PMS=15 wt.%, 1500°C, (c) Mo/PCS=7 wt.%, 1500°C.

Fig. 10에서 보여주고 있다. PMS와 Mo공급원으로서 Mo(CO)<sub>6</sub>를 혼합한 시료는 Mo/PMS 혼합물이 보여준 것과는 다른 열분해 화학과 세라믹 생성물을 형성하였다. 1250°C에서 열처리한 시료는 SiC와 Mo, Mo<sub>2</sub>C 그리고 미확인상을 형성하였으며 열처리 온도가 증가함에 따라 Mo과 Mo<sub>2</sub>C 피이크가 감소하고 MoSi<sub>2</sub>가 서서히 증가하였으며 1500°C에서는 SiC, MoSi<sub>2</sub> 그리고 미확인상을 포함한 세라믹 복합상이 얻어졌다. 한편 PCS와 Mo의 혼합물에서는 MoSi<sub>2</sub>가 형성되지 않았고 다만 결정성 SiC, Mo<sub>2</sub>C 그리고 Mo(CO)<sub>6</sub>/PMS 혼합물로부터 형성된 것과 동일한 미확인상이 합성되었다.

그리고 Table 2에서 보는바와 같이 세라믹 조성은 반응물의 종류 및 혼합비율 그리고 열처리 온도에 따라 달라지는데 PCS 혼합물은 Mo 공급원과 혼합비율에 관계없이 SiC와 Mo<sub>2</sub>C, 미확인상으로 전이되었고 MoSi<sub>2</sub>, Mo<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>

Table 2. Ceramic composites obtained from various combinations of reactants, the mixed ratios and pyrolytic temperatures.

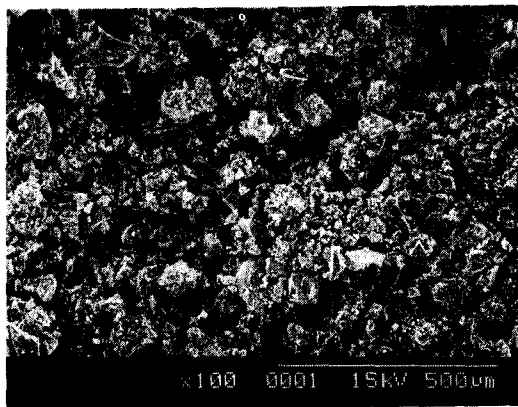
Mo/Polymer	Polymer Mosource	PMS		PCS	
		1000°C	1500°C	1000°C	1500°C
0%			SiC/Si		SiC/C
7%	Mo		SiC/MoSi <sub>2</sub>		SiC/Mo <sub>2</sub> C/U
	Mo(CO) <sub>6</sub>		SiC/MoSi <sub>2</sub> /U		SiC/U
15%	Mo	Mo	SiC/MoSi <sub>2</sub>		
	Mo(CO) <sub>6</sub>	Mo/SiC/Mo <sub>2</sub> C*	SiC/MoSi <sub>2</sub> /U		
33%	Mo	Mo	Mo/MoSi <sub>2</sub> /SiC/ Mo <sub>3</sub> Si <sub>5</sub> /Mo <sub>2</sub> C	Mo/Mo <sub>2</sub> C	SiC/Mo <sub>2</sub> C/U
	Mo(CO) <sub>6</sub>	no peaks	SiC/MoSi <sub>2</sub> /U	Mo <sub>2</sub> C/Mo	SiC/U

U : Unidentified Phase \*Treated at 1250°C for 30min.



PMS + Mo 7% 1500°C

(a)



PCS + Mo 7% 1500°C

(b)

Fig. 11. SEM photographs of ceramic composites obtained from (a) Mo/PMS=7 wt.% mixture and (b) Mo/PCS=7 wt.% mixture heated at 1500°C.

등은 형성하지 못하였다. 또한 열처리에 의해 형성되는 세라믹 성분 중 Mo<sub>2</sub>C는 비교적 저온영역인 1000-1200°C 사이에서 합성되는데 PCS에 존재하는 과량의 탄소 혹은 Mo(CO)<sub>6</sub>의 카보닐이 열분해 하여 생기는 탄소가 반응하여 Mo<sub>2</sub>C가 형성된다고 볼 수 있다. 그러나 Mo<sub>2</sub>C는 열처리 온도가 증가함에 따라 반응물의 종류에 관계없이 동일한 XRD 패턴을 가진 미확인상으로 전이하는데 MoSi<sub>2</sub>의 XRD 패턴과 유사하며 탄소가 과량존재할 때만 형성되는 것으로 보아 Mo, Si, C을 포함한 carbosilicide(Mo<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>C) 성분일 것으로 추측된다. 합성한 복합세라믹은 Fig. 11의 SEM사진에서 보는바와 같이 mortar를 이용하여 분쇄하였는데 Mo/PCS로부터 얻은 세라믹은 Mo/PMS 혼합으로부터 얻은 세라믹보다 경도가 낮아서 쉽게 분쇄되었다.

#### 4. 결 론

PCS와 PMS 무기고분자를 합성한 다음 열분해하면 PCS는 60-65%의 열분해 수율을 나타내며 SiC와 탄소의 혼합세라믹을 형성하는 반면에 PMS는 20%미만의 낮은 열분해 수율을 나타내며 Si를 포함한 SiC가 되었다. 위와 같은 세라믹 전구체인 무기고분자와 7, 15, 33 wt.%의 Mo, Mo(CO)<sub>6</sub>과 같은 금속화합물을 혼합하여 열처리하면 반응물의 종류 및 혼합비를 그리고 열처리 온도에 따라 합성되는 세라믹 조성이 달라졌다. Mo/PMS 혼합



비가 7, 15 wt.%일 때 열분해 수율은 60%까지 개선되었고 1300°C 이상에서 순수한 SiC/MoSi<sub>2</sub> 복합 세라믹스상이 합성되었는데 Mo 혼합비가 증가할수록 MoSi<sub>2</sub>의 생성비가 증가하였다. 그러나 과량의 유기반응기를 포함하는 PCS혼합물은 SiC, Mo<sub>2</sub>C와 미확인상을 공통적으로 형성하였으며 Mo(CO)<sub>6</sub>혼합물은 카보닐의 열분해에 의해 형성한 탄화물과 Mo(CO)<sub>6</sub>의 높은 휘발성 때문에 열처리 중 상당량이 손실되어 미량의 MoSi<sub>2</sub>를 포함한 복합성분의 세라믹을 합성하였다.

이와 같이 열분해 수율은 높지만 합성이 까다로운 PCS 고분자는 과량의 유기성분을 포함하기 때문에 복합 탄화물 세라믹으로 전이되는 반면에 열분해 수율은 낮지만 합성공정이 간단한 PMS 고분자는 과량의 Si를 포함하므로 활성 충전제로 첨가한 Mo과 반응하여 유용한 전도성 복합 세라믹으로 전이되었을 뿐만 아니라 열분해시 부피 수축도 감소될 것으로 보인다. 이는 고분자의 미세한 구조 차이가 세라믹의 조성과 구조에 영향을 주는 것을 증명하며 따라서 이를 설계하고 조절하면 새로운 정밀요업 재료의 개발도 가능성을 의미한다.

#### 참 고 문 헌

1. L. L. Hench and J. K. West, *Chem. Rev.*, **90**, 33 (1992); B. J. Zelinski, C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich, "Better Ceramics Through Chemistry I-IV" 1984-1990.
2. S. Yajima, K. Okamura, Y. Hasegawa, and T. Yamamura, U. S. Patent 4,336,215 (1982).
3. R. M. Laine, and F. Babonneau, *Chem. Mater.*, **5**, 260 (1993).
4. K. J. Wynne and R. W. Rice, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **14**, 297 (1984)
5. 황선일, "전자 세라믹스의 개발동향", 조사연구보고 86호(BW-86), 산업기술정보원, 1992.
6. D. F. Shriver and M. A. Drezzon, "The Manipulation of Air-sensitive Compounds", 2 ed., John Wiley and Sons, New York, 1986.
7. S. Yajima, T. Shishido and K. Okamura, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 1060 (1977).
8. Y. Mu, R. M. Laine and J. F. Harrod, *Appl. Organomet. Chem.* **8**, 95 (1994)
9. D. K. Smith, "Modern Powder Diffraction", ed. by D. L. Bish and J. E. Post, p. 183, The Mineralogical Society of America, Washington, D. C., 1989.
10. S. Yajima, K. Okamura, and J. Hayashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 1209 (1975)
11. Z.-F. Zhang, F. Babonneau, R. M. Laine, Y. Mu, J. F. Harrod and J. A. Rahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 670 (1991)
12. J. Ayache, S. Bonnamy, X. Bourrat, A. Oberlin, E. Bacque and J. P. Pillot, *J. Mater. Sci. Lett.* **7**, 885 (1988)
13. D. Seyferth and Y.-F. Yu, U. S. Patent 4,639,501 (1987).
14. D. Seyferth, C. A. Sobon, and J. Borm, *New J. Chem.*, **14**, 545 (1990).