

## 탄화규소 휘스커의 합성 (I) : 반응기구와 율속반응

최헌진 · 이준근

한국과학기술연구원 복합기능세라믹스 연구센터  
(1998년 9월 30일 접수)

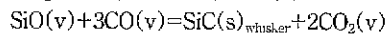
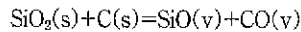
### Synthesis of Silicon Carbide Whiskers (I) : Reaction Mechanism and Rate-Controlling Reaction

Heon-Jin Choi and June-Gunn Lee

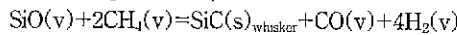
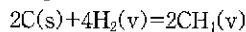
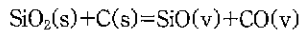
Multifunctional Ceramics Research Center, Korea Institute of Science and Technology  
(Received September 30, 1998)

#### 요 약

2단계 열탄소환원법으로 탄화규소 휘스커를 Ar과 H<sub>2</sub> 분위기에서 기상-고상, 2단계, 기상-액상-고상 성장기구를 통해 각각 합성하였다. Ar 분위기에서 탄화규소 휘스커는 다음과 같은 반응기구로 성장하였다.



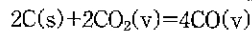
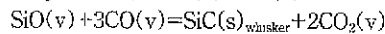
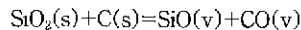
이때 전체 반응속도는 세 번째 반응에 참여하는 탄소에 의해 지배되었다. 따라서 이 반응이 휘스커 합성의 율속반응으로 판단되었다. 한편, H<sub>2</sub> 분위기에서 탄화규소 휘스커는 다음과 같은 반응기구로 성장하였다.



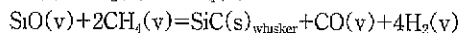
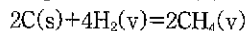
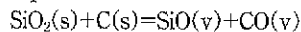
이때 전체 반응속도는 SiO(v) 기체의 발생속도에 의해 지배되었다. 따라서 첫 번째 반응이 휘스커 합성의 율속반응인 것으로 판단되었다.

#### ABSTRACT

A two-step carbothermal reduction scheme has been employed for the synthesis of SiC whiskers in an Ar or a H<sub>2</sub> atmosphere via vapor-solid, two-stage, and vapor-liquid-solid growth mechanism, respectively. It has been shown that the whisker growth proceed through the following reaction mechanism in an Ar atmosphere:



The third reaction appears to be the rate-controlling reaction since the overall reaction rates are dominated by the carbon, which is participated in this reaction. The whisker growth proceeded through the following reaction mechanism in a H<sub>2</sub> atmosphere:



The first reaction appears to be the rate-controlling reaction since the overall reaction rates are enhanced by increasing the SiO vapor generation rate.

**Key words :** Silicon Carbide Whiskers, Two-Step Carbothermal Reduction, Reaction Mechanism, Rate-Controlling Reaction

## 1. 서 론

탄화규소 휘스커(silicon carbide whisker)는 이론강도에 가까운 높은 강도를 나타내기 때문에, 고분자-, 금속-, 세라믹스 기지 복합재료의 강화재로 중요하게 쓰인다.<sup>1)</sup> 현재 탄화규소 휘스커는 대부분 SiO<sub>2</sub>의 열탄소 환원법(carbothermal reduction reaction)으로 합성된다.<sup>2,3)</sup> 따라서 열탄소 환원법에 의한 탄화규소 휘스커 합성에 대해 많은 연구가 있었고, 그 결과를 바탕으로 탄화규소 휘스커가 합성되는 과정을 어느 정도 이해할 수 있게 되었다.

그동안 보고된 연구결과에 따르면 탄화규소 휘스커가 합성되는 반응은 크게 일산화규소 [SiO(v)] 발생반응과 탄화규소 휘스커 생성반응으로 구성된다.<sup>4,7)</sup> 그러나 대부분의 연구에서 반응기체가 발생하는 곳과 휘스커가 성장하는 곳이 같기 때문에 반응기체의 발생부터 휘스커가 합성될 때까지 일어나는 여러가지 반응이 서로 연결되어 정확한 반응기구(reaction mechanism)와 율속반응(rate-controlling reaction)을 확인하기 어려웠다. 또 대부분의 연구에서 반응기체인 SiO(v)는 원료배치로부터 기상-고상 반응을 통해 발생되어 공급되었는데, 반응시간에 따라 발생하는 SiO(v) 양이 감소하면서 반응조건이 계속 달라지기 때문에 반응기구와 율속반응을 연구하기 어려웠다.

한편 탄화규소 휘스커는 기상-고상(vapor-solid), 2단계 성장(two-stage) 또는 기상-액상-고상(vapor-liquid-solid) 성장 기구(growth mechanism)를 통해 성장할 수 있다.<sup>4,6,8-9)</sup> 기상-고상 기구에서는 기상으로부터 Si와 C 성분이 휘스커 성장면에 직접 증착되면서 휘스커가 성장한다.<sup>4)</sup> 보통 원료에 금속 불순물이 존재하는 경우 관찰되는 2단계 성장기구에서는 불순물이 성장면에 작은 액적을 형성하면서 한 방향으로 빠른 성장을 도와주고, 그 다음 측면 방향으로 기상-고상 기구에 의해 성장이 느리게 일어난다.<sup>9)</sup> 그리고 기상-액상-고상 기구는 금속 촉매로부터 형성된 액적에 Si와 C 성분이 용해되고 성장면에 재석출되면서 휘스커가 성장하는 경우를 말한다.<sup>5,6)</sup> 이같은 여러 가지 탄화규소 휘스커 성장기구는 휘스커 합성의 반응기구와 율속반응에 영향을 줄 수 있기 때문에 이에 대한 조사도 필요하다.

이미 보고된 연구<sup>8)</sup>에서 본 연구자들은 2단계 열탄소 환원법으로 반응기체의 발생량을 조절하면서 탄화규소 휘스커를 합성할 수 있는 연속 합성법을 개발하였다. 2단계 열탄소 환원법에서는 반응기체가 발생하는 단계와 탄화규소 휘스커가 성장하는 단계를 분리하여 조절, 고찰할 수 있기 때문에 탄화규소 휘스커의 반응기구를 보다 상세히 이해할 수 있다. 즉, 기존의 연구방법에서

는 반응기체 발생과 탄화규소 휘스커 성장이 같은 배치(batch)에서 일어나기 때문에 각 단계에서 일어나는 여러 가지 반응이 서로 연결되어 반응기구를 확인하기 어렵지만, 2단계 열탄소 환원법을 이용한 연속 합성법에서는 반응기체 발생과 휘스커 성장이 각각 다른 위치에서 일어나기 때문에 각 단계에서 일어나는 반응들을 다른 단계에서 일어나는 반응들의 영향 없이 고찰할 수 있다. 또 이 방법은 성장기구를 선택해서 탄화규소 휘스커를 합성할 수 있다는 장점도 있다.

본 연구에서는 연속 합성법으로 탄화규소 휘스커를 Ar과 H<sub>2</sub> 분위기에서 각각 기상-고상, 2단계 성장, 그리고 기상-액상-고상 성장기구를 통해 합성하면서 각 분위기에서 탄화규소 휘스커 합성의 반응기구와 율속반응을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 탄화규소 휘스커 합성

#### 2.1.1. 연속 합성로

Fig. 1은 본 연구에서 탄화규소 휘스커를 합성한 연속 합성로의 개략적인 모습이다. 반응구역(hot zone)은 반응온도 1450°C에서 온도편차 5°C 이내로 30 cm이다. 연속 합성로는 크게 SiO(v) 발생원료를 담은 흑연보트와 탄화규소 휘스커가 성장하는 흑연기판으로 구성되었다. SiO(v) 발생원료는 SiO<sub>2</sub>(Degussa Co., USA, Aerosil 200, >99.8%, 7 nm)와 C(Lucky Co., Korea, CB N-220, ash <0.75%) 혼합체(몰비 1:1.6)를 24 시간 동안 불-밀하여 준비하거나, 또는 왕겨를 Ar 분위기에서 1000°C에서 1 시간 동안 열처리하여 준비하였다. 원료를 담은 흑연보트들은 반응이 시작될 때 상온에 가까운 한쪽 끝에 놓았다. 반응구역에 위치한 길이 30 cm의 탄화규소 휘스커 성장기판은 고순도 흑연(NP60, PF Grade, Toshiba Ceramics Co. Ltd., Tokyo, Japan)이나 BN(99.9%, Hoechst Ind. Korea Ltd., Seoul, Korea)을 60°C의 HF 용액(농도 45%)에서 4시간동안 처리하여 준비하였다. 반응관에 실리카 겔과 450°C로 가열한 구리 해면체를 통과시켜 수분과 산소를 제거한 Ar이나 H<sub>2</sub>를 흘려주면서 반응온도(1450°C)까지 온도를 올린 후, 반응온도에 도달하면 원료를 담은 흑연보트를 반응구역으로 계산된 속도로 밀어 넣어 반응시켰다. 이같이 연속 합성로에서는 탄화규소 휘스커가 성장하는 흑연기판에 SiO(v) 원료로부터 반응기체를 원하는 반응 시간동안 연속적으로 공급할 수 있으며, 흑연보트를 밀어 넣는 속도를 조절하므로써 흑연기판으로 공급되는 반응기체의 양을 조절할 수 있다. 이때 다음과 같은 반응에 의해 SiO(v) 발생원료로부터 SiO(v)와 CO(v)가 발

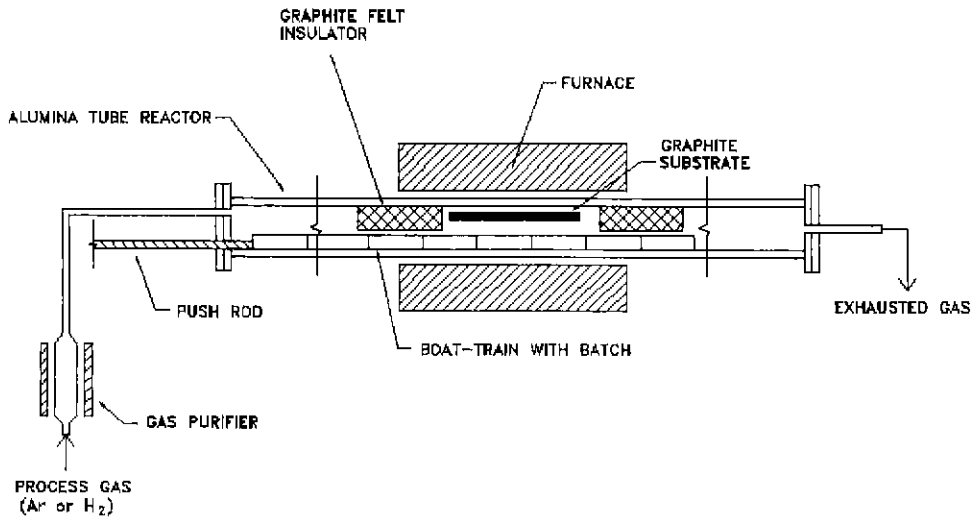


Fig. 1. The continuous synthesis reactor employed two-step carbothermal reduction scheme.

생하여 3 cm 위에 위치한 흑연기판으로 공급된다.



SiO(v) 발생속도는 원료를 반응조건과 같은 조건의 열시차 분석기(Thermo gravimetric analysis, TGA)에서 반응시켜 나타나는 무게감량과 화학분석 결과를 바탕으로 계산하여  $9 \times 10^{-5} - 7 \times 10^{-4}$  mole/min의 범위에서 5시간동안 일정하게 발생시켰다.<sup>10)</sup> 그리고 발생된 SiO(v)와 Ar 또는 H<sub>2</sub>를 합한 전체 가스 흐름량이 200 cm<sup>3</sup>/min(선속도 6 cm/min)이 되도록 하였다.

위와 같은 연속 합성로에서 다음과 같은 방법을 이용하여 각기 서로 다른 성장기구로 탄화규소 휘스커를 합성하였다. 먼저 고순도 흑연기판을 사용하여 금속 불순물이 휘스커 성장에 참여할 가능성을 배제한 상태에서 기상-고상 성장기구로 휘스커를 합성하였다. 그리고 촉매로 Fe 분말(크기 5 μm)을 고르게 입힌 흑연기판을 사용하여 기상-액상-고상 성장기구로 휘스커를 합성하였다. 마지막으로 불순물을 포함한 열처리한 왕겨를 흑연보트 안에서 반응시켜 2단계 성장기구로 탄화규소 휘스커를 합성하였다. 화학분석 결과 열처리한 왕겨에는 Fe, Mn, Ca, K 등 15종의 금속 불순물이 2.6 wt% 포함된 것으로 나타났다. 그리고 산화분석 결과 열처리한 왕겨에는 SiO<sub>2</sub>와 C이 1:9.3의 몰 비율로 포함된 것으로 나타났다.

### 2.2. 분석

반응이 끝난 다음 왕겨, 또는 기판에서 성장한 휘스커를 분리하였다. 분리한 탄화규소 휘스커 양을 반응시킨 전체 원료에 들어있는 SiO<sub>2</sub> 양으로 나누어 수율을 계산하였다. 분리한 휘스커는 SEM(Scanning electron mi-

croscopy), EDS(Energy dispersive spectroscopy), AES(Auger electronic spectroscopy) 분석으로 휘스커의 모양과 촉매 조성을 확인하였다.

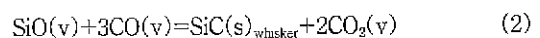
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Ar 분위기

Ar 분위기의 고순도 흑연기판에서 반응후 탄화규소 휘스커가 관찰되었다. Fig. 2(a)는 SiO(v) 발생량이 적을 때( $< 4 \times 10^{-4}$  mole/min) 성장한 탄화규소 휘스커의 대표적인 모양이다. 이보다 SiO(v) 발생량이 많을 때는 Fig. 2(b)에서 볼 수 있는 것처럼 휘스커 길이방향으로 구가 붙어 있는 모양을 하였다. 이 구는 SiO<sub>2</sub>와 SiC 결정의 혼합물이었다.<sup>10)</sup> 따라서 이 조건에서 정상적인 탄화규소 휘스커를 합성하기 어렵다고 판단되어 이후 실험에서 이 범위를 제외하였다.

Ar 분위기에서 합성한 휘스커의 수율을 계산한 결과 수율은 SiO(v) 발생량과 관계가 없으며, 발생된 SiO(v)의 약 10%만이 휘스커로 합성되었고, 나머지는 반응관의 온도가 낮은 부분에서 비정질 실리카로 응축되었다. 합성된 휘스커의 지름은 약 0.2 μm 미만이었다.

탄화규소 휘스커가 성장하기 위해선 반응물이 기체형태로 공급되어야 하며, 열탄소 환원 반응이 일어난 연속 합성로는 Si-C-O-Ar계이다. Si-C-O-Ar계에서 탄화규소 휘스커가 성장하는데 참여할 수 있는 Si과 C을 포함한 기체는 SiO(v)와 CO(v)이다. 따라서 탄화규소 휘스커는 다음과 같은 반응으로 성장한 것으로 판단된다.



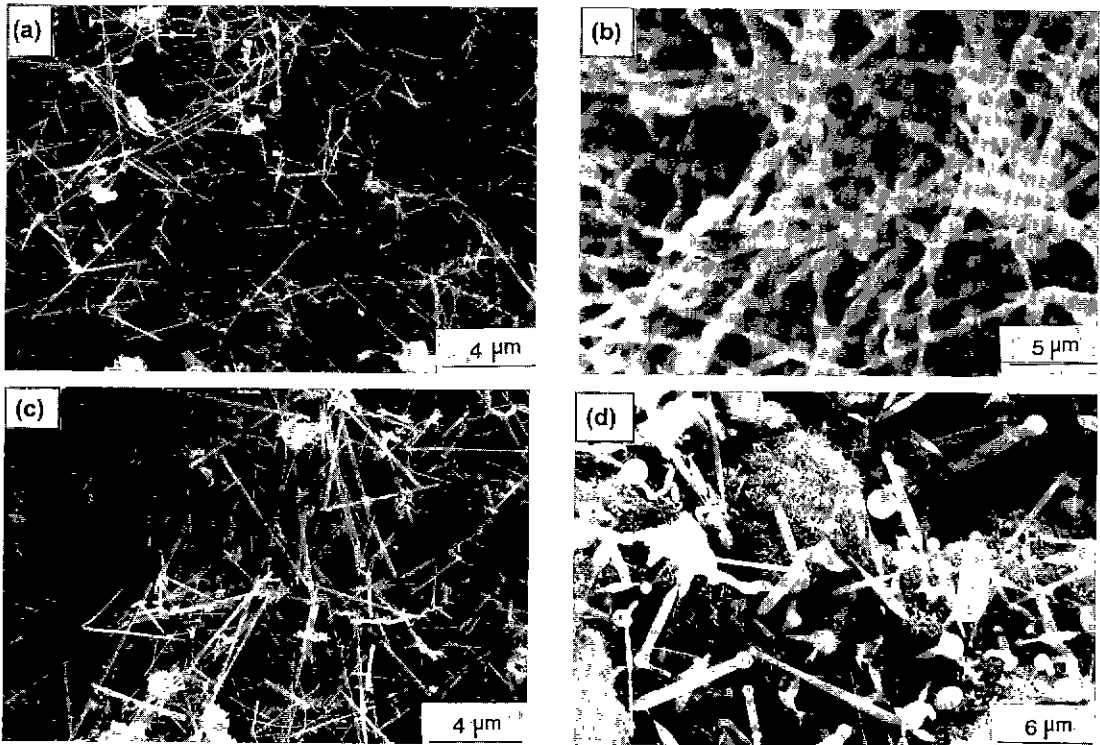
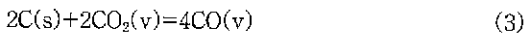
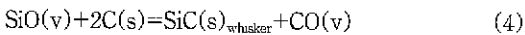


Fig. 2. Scanning electron micrographs of the SiC whiskers grown (a) on the high-purity graphite substrate with the SiO(v) generation rate of  $< 4 \times 10^{-4}$  mole/min, (b) on the high-purity graphite substrate with the SiO(v) generation rate of  $> 4 \times 10^{-4}$  mole/min, (c) inside of the rice hulls and (d) inside of the C and Fe mixture in an Ar atmosphere.

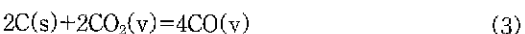
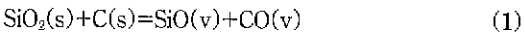
반응 (2)는  $CO_2(v)$  분압이 평형분압 보다 낮게 유지되어야 일어날 수 있으며, 반응계에 있지만 SiO(v) 발생에 직접 참여하지 않는 과잉탄소가 다음과 같은 반응으로  $CO_2(v)$  분압을 낮게 유지할 것으로 예상된다.



따라서, 반응 (2)와 반응 (3)으로 부터, 휘스커 성장 단계의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



한편 반응식 (1)로 나타낼 수 있는 SiO(v)와 CO(v)가 발생하는 단계와 휘스커가 성장하는 단계를 모두 고려하면, Ar 분위기에서 탄화규소 휘스커는 다음과 같은 반응기구를 통해 성장할 것으로 예상된다.



반응 (3)에 의해  $CO_2(v)$  분압이 낮게 유지되려면 과잉탄소의 활성도가 1에 가까워야 한다. 그리고  $CO_2(v)$ 가 생성되는 기관으로부터 과잉탄소가 있는 곳까지 거리가 짧아야 한다. 즉,  $CO_2(v)$ 의 확산거리가 짧아야 한다. 따라서 Si-C-O-Ar 계에서 탄화규소 휘스커가 쉽게 성장하기 위해선 반응성이 좋은 과잉탄소가 휘스커가 성장하는 곳에 가깝게 있어야 한다는 것을 알 수 있다. 본 연구의 Ar 분위기에서 반응 (3)에 참여할 수 있는 과잉탄소는 흑연기판과 SiO(v) 발생원료에 있는 탄소이다. 그러나 흑연은 활성도가 낮고, 반응중 SiO(v)와 흑연기판 사이의 반응에 의해 표면이 탄화규소로 되기 때문에 반응 (3)에 참여하는데 한계가 있다. 그리고 SiO(v) 발생원료에 있는 과잉탄소는 기관과 거리가 멀고,  $CO_2(v)$ 가 전체 가스흐름의 반대방향으로 확산되어야 한다는 문제 때문에 반응 (3)에 참여하기 어렵다. 이같이 반응 (3)에 참여할 수 있는 적당한 과잉탄소가 없기 때문에 Ar 분위기에서 기관의  $CO_2(v)$  분압이 높아지면서 발생된 SiO(v)의 ~10% 만이 휘스커 성장반응에 참여한 것으로 판단된다.

반응 (3)에 의해  $CO_2(v)$  분압을 낮게 유지하는 역할

을 하는 과잉탄소가 휘스커 성장반응에 미치는 영향을 보다 확실히 알아보기 위해 다음과 같은 실험을 하였다. 연속 합성로에서 BN 보트에 SiO<sub>2</sub>+Si 혼합원료를 SiO(v) 발생원료로 담아 SiO(v)를 발생시키고, 산처리한 BN 기판을 휘스커 성장기판으로 사용하였다. 그리고 CO(v)를 외부에서 흘러주면서 반응관 안에 과잉탄소가 전혀 없는 상태에서 SiO(v)와 CO(v)의 비를 조절하며 휘스커를 합성하여 보았다. 그 결과 휘스커 성장은 관찰되지 않았다. 따라서 반응 (3)에 참여하는 과잉탄소가 휘스커 성장에 결정적인 영향을 준다는 것을 확인할 수 있으며, 반응 (3)이 Si-C-O-Ar계에서 탄화규소 휘스커 성장반응의 율속단계로 판단된다.

Fig. 2(c)는 Ar 분위기에서 왕겨를 흑연보트에서 반응시켜 합성한 탄화규소 휘스커이다. 왕겨에서 탄화규소 휘스커를 합성하는 경우 2시간 이내에 왕겨의 열탄소 환원 반응이 완료되었고,<sup>10)</sup> 휘스커 수율도 약 30%에 달했다. 왕겨에서 합성된 탄화규소 휘스커의 지름은 0.6 μm 미만에서 다양한 크기였으며, 기판에서 성장한 휘스커보다 큰 것으로 나타났다. 환원 본 연구에서는 2단계 성장기구로 휘스커를 합성하기 위해 왕겨를 반응시켰는데, 이 경우 탄화규소 휘스커는 2단계 성장기구 뿐만 아니라 기상-고상 성장기구를 통해서도 성장한 것으로 나타났다.<sup>11)</sup>

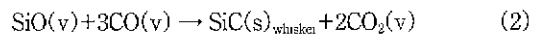
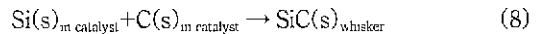
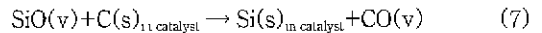
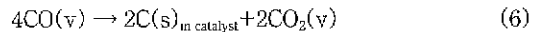
Ar 분위기의 왕겨에서 휘스커를 합성하는 경우 반응계는 앞서 본 Ar 분위기의 기판과 같은 Si-C-O-Ar 계이다. 따라서 탄화규소 휘스커 성장반응기구는 기상-고상 성장기구의 경우와 마찬가지로 반응 (1)~반응 (5)로 나타낼 수 있을 것으로 생각된다. 다만, 왕겨에는 SiO<sub>2</sub>와 C가 1:9.3의 몰 비율로 포함되어있기 때문에, 충분한 과잉탄소가 휘스커가 성장하는 곳에 가깝게 있다는 것이 기판과 다른 점이다. 이것은 휘스커 성장반응의 율속단계에 참여하는 탄소의 반응면적이 커지고, CO<sub>2</sub>(v)의 확산거리가 짧아진다는 것을 의미한다. 따라서, 율속반응 속도가 빨라지기 때문에, 왕겨에서 Ar 분위기에 들어도 불구하고 휘스커 성장반응 속도가 빨라진 것으로 판단된다.

한편, Ar 분위기에서 금속 촉매를 입힌 기판에서 성장한 탄화규소 휘스커에서는 기상-액상-고상기구로 성장한 휘스커의 전형적인 특징인 금속 액적을 휘스커 끝에서 관찰할 수 없었다. 즉, Ar 분위기의 흑연기판에서는 기상-액상-고상 기구에 의해 탄화규소 휘스커가 성장하지 못하는 것으로 나타났다.

앞선 연구에서 Ar 분위기에서 반응 (3)이 반응 율속 단계이며, 이때 과잉탄소의 역할이 중요하다는 결과를 얻었기 때문에, 이를 기상-액상-고상 성장기구에서도 확인하기 위해 다음과 같은 실험을 하였다. 먼저 탄소에 Fe(NO<sub>3</sub>)·9H<sub>2</sub>O와 NH<sub>4</sub>OH를 이용하여 4 w/o의 Fe(OH)<sub>3</sub>를 침전시킨 다음 건조시켰다. 여기에 폴리비닐알콜 1

w/o를 넣어 성형, 건조하고 -7/+10번 체로 쳐서 큰 입자로 만들어 Fe 촉매를 균일하게 분산시킨 C 파립을 준비하였다(C+Fe 혼합체). 그리고 이 파립을 SiO(v) 발생원료와 고르게 혼합한 다음 원료보트에서 반응시켰다. 그 결과 Fig. 2(d)에서 보는 것과 같이 휘스커 끝에 금속 액적이 있는 탄화규소 휘스커를 합성할 수 있었다. 즉, 흑연 기판에서는 기상-액상-고상 기구에 의해 탄화규소 휘스커를 합성할 수 없었으나, C+Fe 혼합체에서는 기상-액상-고상 기구에 의해 탄화규소 휘스커를 합성할 수 있었다.

Ar 분위기에서 기상-액상-고상 성장기구에 의해 탄화규소 휘스커가 성장하기 위해선 다음과 같은 반응에 의해 SiO(v)와 CO(v)가 촉매안으로 용해되어야 한다.



Ar 분위기에서 기상-액상-고상 성장기구로 탄화규소 휘스커를 합성할 때 나타난 특징은 기판에서 휘스커가 전혀 성장되지 않았다는 점이다. 이 결과와 기상-고상 성장기구로 휘스커를 합성한 결과를 비교하면 반응 (6)이나 (7)에 그 원인이 있는 것으로 판단된다. SiO(v)는 Fe가 있을 때 쉽게 환원되어 Fe-Si 합금을 만든다.<sup>12)</sup> 만약 Fe에 탄소가 포함되어 있다면, SiO(v)는 더 쉽게 환원될 수 있다. 따라서 반응 (7)은 합성조건에서 쉽게 일어날 수 있다. 실제 이번 연구에서 휘스커 끝에 있는 촉매나 기판에서 휘스커로 성장하지 못하고 그대로 남아 있는 촉매를 EDS로 분석한 결과, Si 25±5 at%, Fe 65±5 at%의 조성을 갖는 것으로 나타났다. 이 결과는 AES 분석에서도 같았다(Fig. 3). 한편, 반응 (6)은 잘 알려진 Boudouard 반응으로 ~700°C보다 낮은 온도에서 쉽게 일어나지만, 이보다 높은 온도에서는 일어나기 어렵다.<sup>13)</sup> 또 1450°C의 높은 온도에서 반응 (6)이 진행되기 위해선 촉매 주변의 CO<sub>2</sub>(v) 분압이 반응 (6)의 평형분압보다 낮게 유지되어야 한다. 즉, 반응 (6)이 일어나기 위해선 촉매에 용해된 탄소의 활성도 보다 높은 활성도를 갖는 과잉탄소가 반응 (3)에 의해 촉매 주변에서 CO<sub>2</sub>(v)를 분해해야 하고, 촉매와 과잉탄소의 확산거리가 짧아야 한다. 그러나 기판에서는 반응 (3)에 참여할 수 있는 과잉탄소가 충분하지 못하다. 따라서 휘스커가 기상-액상-고상 성장기구로 성장하지 못한 것으로 판단된다. 반면 C+Fe 혼합체에서는 과잉탄소가 충분하기 때문에 기상-액상-고상 성장기구로 휘스커가 성장할 수 있었다고 판단된다. 따라서 기상-액상-고상 성장기구로 성장하는 경우에도 기상-고상 성장기구와 마찬가지로

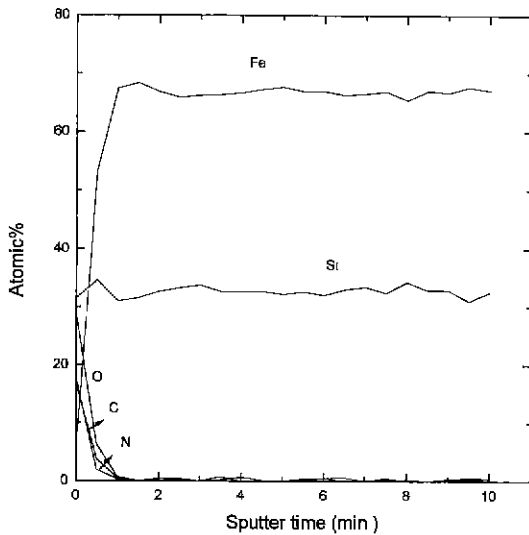


Fig. 3. Elemental depth profiles of the Fe catalyst by auger electronic spectrometer.

반응 (3)에 의해 과잉탄소가  $\text{CO}_2(\text{v})$  분압을 낮게 유지하여야 휘스커가 성장할 수 있다.

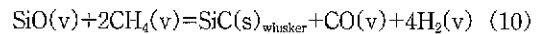
한편, 반응 (6),(7),(8)에 의해  $\text{SiO}(\text{v})$ 와  $\text{CO}(\text{v})$ 로부터 Si와 C이 촉매안으로 용해되면서 기상-액상-고상 기구로 성장하는 과정은 반응 (2)로 나타낼 수 있기 때문에 Ar 분위기에서 반응기구는 성장기구에 관계없이 동일하다는 것을 알 수 있다.

이상과 같은 결과로부터 Ar 분위기에서 열탄소 환원법에 의해 탄화규소 휘스커를 합성할 때 반응 (3)에 참여하는 활성도가 높은 탄소를 사용하는 것이 합성속도와 수율을 높이는 데 중요하다라는 것을 알 수 있다. 그러나 활성도가 높은 탄소는 발생된  $\text{SiO}(\text{v})$ 와 쉽게 반응하여 탄화규소 입자를 형성하기 때문에 수율과 합성속도를 높이는 데에는 한계가 있을 것으로 판단된다.

### 3.2. $\text{H}_2$ 분위기

$\text{H}_2$  분위기의 고순도 흑연기판에서 반응 후 탄화규소 휘스커가 관찰되었다. Fig. 4(a)는  $\text{SiO}(\text{v})$  발생량이 적을 때 ( $< 3 \times 10^{-4}$  mole/min) 성장한 탄화규소 휘스커의 대표적인 모양이며, Fig. 4(b)는  $\text{SiO}(\text{v})$  발생량이 많을 때 ( $> 3 \times 10^{-4}$  mole/min) 성장한 탄화규소 휘스커의 대표적인 모양이다.  $\text{H}_2$  분위기에서 탄화규소 휘스커의 성장반응속도는 Ar 분위기보다 빠른 것으로 나타났으며, 반응하지 못한  $\text{SiO}(\text{v})$  때문에 나타나는 비정질  $\text{SiO}_2$ 도 관찰되지 않았다. 수율은 약 30%에 달했다. 이 결과로부터  $\text{H}_2$  분위기에서 휘스커 성장반응을 빠르게 할 수 있는 새로운 반응경로가 생성되었다는 것을 예상할 수 있다.

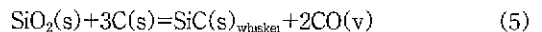
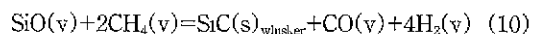
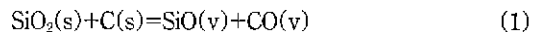
$\text{H}_2$  분위기의 연속 합성로는 Si-C-O- $\text{H}_2$ 계이며, 열역학 계산에 따르면, 이 계에서  $\text{CO}(\text{v})$  외에 휘스커 성장반응에 참여할 수 있는 기체상은  $\text{CH}_4(\text{v})$ 이다.<sup>5,8-10</sup> 따라서 외부로부터 들어오는  $\text{H}_2$ 와 반응관에 있는 과잉탄소가 반응하여 생성된  $\text{CH}_4(\text{v})$ 가 휘스커 성장반응에 다음과 같이 참여한 것으로 판단된다.



따라서 반응 (9)와 (10)으로부터  $\text{H}_2$  분위기에서 휘스커 성장단계 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



그리고 반응식 (1)로 나타낼 수 있는  $\text{SiO}(\text{v})$ 와  $\text{CO}(\text{v})$ 가 발생하는 단계와 휘스커가 성장하는 단계를 모두 고려하면,  $\text{H}_2$  분위기에서 탄화규소 휘스커는 다음과 같은 반응기구를 통해 성장하는 것으로 예상할 수 있다.



반응 (2)~(4)와 반응 (9)~(4)을 비교하면, Ar 분위기와  $\text{H}_2$  분위기에서 휘스커 성장반응은 모두 반응식 (4)으로 표현될 수 있지만, 반응 경로가 다르다는 것을 알 수 있다. 그리고  $\text{H}_2$  분위기에서  $\text{CH}_4(\text{v})$ 가 참여하는 반응경로의 반응 (10)은 반응 (2)에 비해 열역학적으로 유리하기 때문에(즉, 매우 낮은 반응 자유 에너지를 갖기 때문에<sup>8,10</sup>) 휘스커 성장반응 속도가 높아진 것으로 판단된다. 이것은,  $\text{H}_2$  분위기에서 발생된  $\text{SiO}(\text{v})$ 는 모두 기판에서 휘스커로 반응하였다는 점에서도 볼 수 있듯이, 반응 (9)와 반응 (10)이 충분히 빠르기 때문에 휘스커 성장반응의 율속단계로 작용하지 않는다는 것을 의미한다. 한편,  $\text{H}_2$  분위기의 경우  $\text{SiO}(\text{v})$  발생량에 따라 합성되는 휘스커 양이 비례하는 것으로 나타났다(Fig. 5). 따라서  $\text{H}_2$  분위기에서 휘스커 성장반응의 율속단계는  $\text{SiO}(\text{v})$  발생 단계인 반응 (1)인 것으로 판단된다.

Fig. 4(c)는  $\text{H}_2$  분위기의 왕겨안에서 성장한 탄화규소 휘스커를 보여주는 사진이다.  $\text{H}_2$  분위기에서 왕겨안은 Si-O-C- $\text{H}_2$  계이므로, 휘스커는 앞서 제시한 반응 (9)~(4)에 의해 성장한 것으로 판단된다. 한편, Ar 분위기와 비교할 때  $\text{H}_2$  분위기에서 열탄소 환원반응이 완료되는 시간, 수율, 성장한 탄화규소 휘스커의 크기 등은 큰 차이가 없었다. 이것은, 앞서 언급하였듯이, Ar 분위기에서 충분한 과잉탄소가 있기 때문에 율속반응 속도가 빨

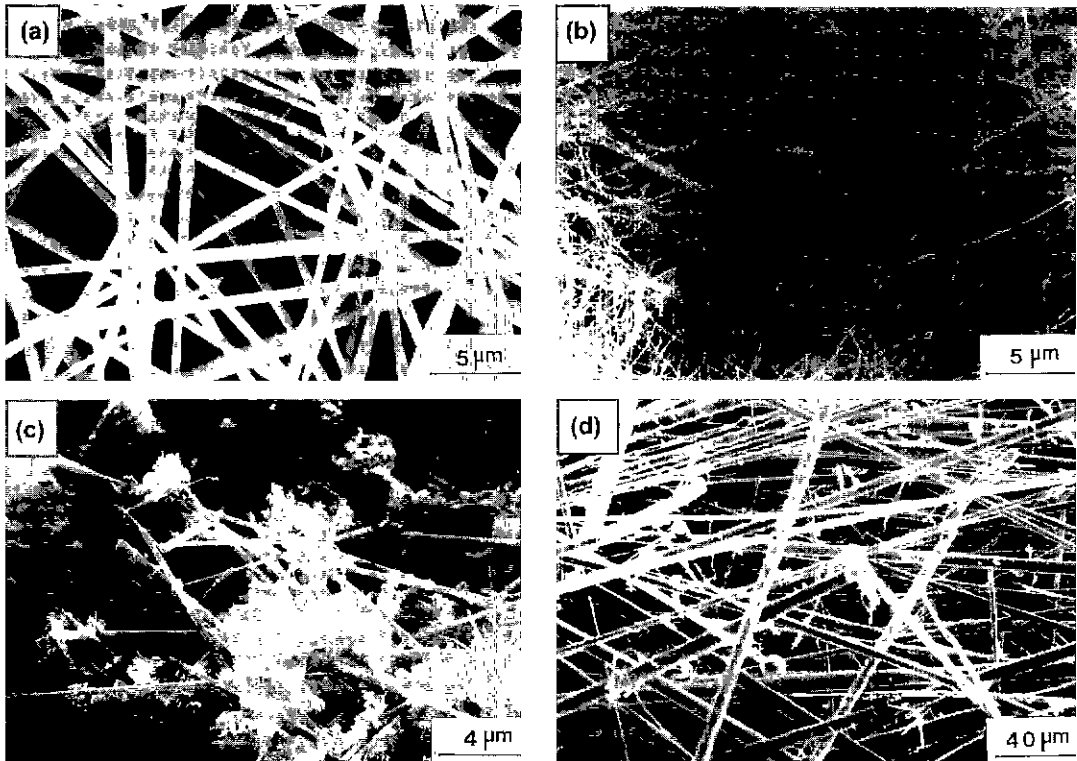


Fig. 4. Scanning electron micrographs of the SiC whiskers grown (a) on the high-purity graphite substrate with the SiO(v) generation rate of  $< 3 \times 10^{-4}$  mole/min, (b) on the high-purity graphite substrate with the SiO(v) generation rate of  $> 3 \times 10^{-4}$  mole/min, (c) inside of the rice hulls and (d) on the Fe coated graphite substrate in a H<sub>2</sub> atmosphere.

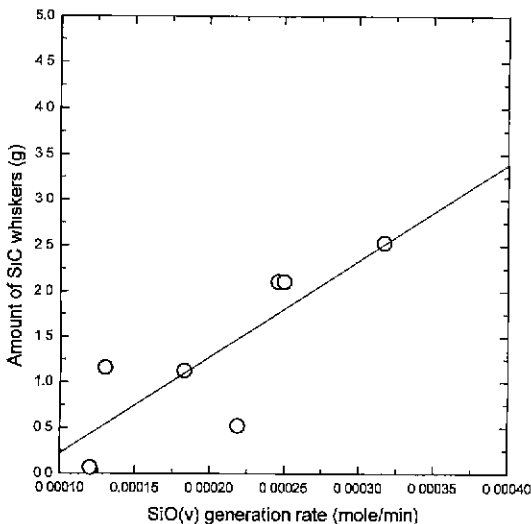
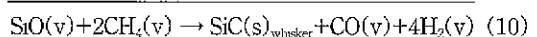
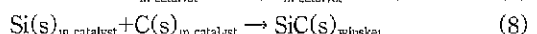
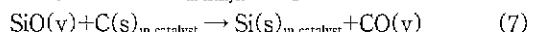
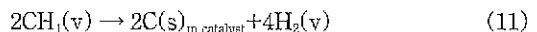


Fig. 5. Amount of SiC whiskers with SiO(v) generation rate grown by vapor-solid growth mechanism on the high-purity graphite substrate in a H<sub>2</sub> atmosphere.

라지면서 H<sub>2</sub> 분위기의 성장속도와 큰 차이를 보이지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4(d)는 H<sub>2</sub> 분위기에서 금속 촉매를 입힌 기판에서 성장한 탄화규소 휘스커를 보여주는 사진으로, 기상-액상-고상기구로 성장한 휘스커의 특징으로 볼 수 있는 금속 액적을 휘스커 끝에서 관찰할 수 있다. 이같은 결과로부터 H<sub>2</sub> 분위기의 기판에서는 Ar 분위기와 다르게 기상-액상-고상 기구에 의해 탄화규소 휘스커가 쉽게 성장한다는 것을 알 수 있었다. 휘스커의 지름은 SiO(v) 발생량에 관계없이 촉매크기에 의해 일정하게 결정되었다.

그동안 보고된 연구결과<sup>5-8)</sup>를 참고로 할 때 H<sub>2</sub> 분위기에서 다음과 같은 반응에 의해 Si와 C가 촉매안으로 용해되면서 기상-액상-고상 성장기구에 의해 탄화규소 휘스커가 쉽게 성장한 것으로 예상된다.



반응 (11)은  $\text{CH}_4(\text{v})$ 의 열분해 반응으로, Fe가 촉매역할을 하는 것으로 알려져 있다.<sup>6)</sup> 따라서  $\text{H}_2$  분위기에서 Fe 촉매에  $\text{CH}_4(\text{v})$ 가 쉽게 분해되면서 탄소가 공급되기 때문에 기판이나 C+Fe 혼합체에서 휘스커가 기상-액상-고상 성장기구로 쉽게 자란 것으로 판단된다. 그리고  $\text{H}_2$  분위기에서는 연속 합성로에서 기상-고상 성장기구로 휘스커를 합성하는 경우와 마찬가지로 반응하지 못한  $\text{SiO}(\text{v})$  때문에 나타나는 비정질  $\text{SiO}_2$ 도 관찰되지 않았고, 수율도 약 30%에 달했다. 따라서 기상-고상 성장기구와 마찬가지로 기상-액상-고상 성장기구로 성장하는 경우에도 율속단계는  $\text{SiO}(\text{v})$ 가 발생하는 반응 (1)인 것으로 판단된다.

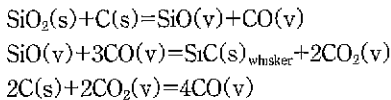
한편, 반응 (11),(7),(8)을 반응 (10)으로 나타낼 수 있다는 것을 고려하면 기상-액상-고상 기구로 성장하는 경우에도 반응기구는 기상-고상 성장기구로 성장하는 경우와 동일하다는 것을 알 수 있다.

이상과 같은 결과로부터  $\text{H}_2$  분위기에서 열탄소 환원법으로 탄화규소 휘스커를 합성할 때 반응 (1)이 율속단계로 작용하기 때문에  $\text{SiO}(\text{v})$  발생반응을 빠르게 하면 (예를 들면 작은 입자크기를 갖는  $\text{SiO}_2$ 와 C을 원료로 사용하며 반응면적을 높여  $\text{SiO}(\text{v})$  발생반응 속도를 높일 수 있다), 탄화규소 휘스커의 합성속도를 높일 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

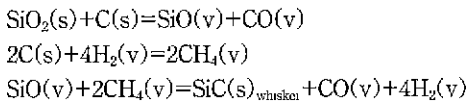
1. 2단계 열탄소환원법으로 탄화규소 휘스커를 기상-고상, 2단계 성장, 기상-액상-고상 성장기구로 각각 합성할 수 있었다.

2. Ar 분위기에서 실리카를 열탄소 환원반응시킬 때, 탄화규소 휘스커는 다음과 같은 반응기구로 성장하였다.



이때 반응기구의 율속반응은  $\text{CO}_2(\text{v})$  분해반응에 참가하는 과잉탄소가 전체 반응에 결정적인 영향을 준다는 점에서 세 번째 반응인 것으로 판단되었다.

3.  $\text{H}_2$  분위기에서 실리카를 열탄소 환원반응시킬 때, 탄화규소 휘스커는 다음과 같은 반응기구로 성장하였다.



$\text{H}_2$  분위기에서 생성되는  $\text{CH}_4(\text{v})$ 는 휘스커 성장에 유리한 반응경로를 만들어 주며, 휘스커 합성속도가  $\text{SiO}(\text{v})$  발생량에 비례하기 때문에 휘스커 성장반응의 율속반응은  $\text{SiO}(\text{v})$ 를 공급하는 첫번째 반응인 것으로 판단되었다.

4. 열탄소 환원법으로 탄화규소 휘스커를 합성할 때 열역학적으로 유리한 합성경로를 만들어 주는  $\text{H}_2$  분위기가 Ar 분위기에 비해 유리하며, 이때  $\text{SiO}(\text{v})$  발생속도로부터 탄화규소 휘스커 합성속도를 조절할 수 있다.

#### REFERENCES

- G.C. Wei and P.F. Becher, "Development of SiC-whisker-reinforced Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(2), 298-304 (1985)
- J.G. Lee and I.B. Cutler, "Formation of Silicon Carbide from Rice Hulls," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**(2), 195-198 (1975).
- J.M. Schoenung, "The Economics of Silicon Carbide Whisker Fabrication," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **12**(9, 10), 1943-1951 (1991).
- L. Wang, H. Wada and L.F. Allard, "Synthesis and Characterization of SiC Whiskers," *J. Mat. Res.*, **7**(1), 148-163 (1992).
- J.V. Milevski, F.D. Gag, J.J. Petrovic and S.R. Skaggs, "Growth of Beta-Silicon Carbide Whiskers by the VLS Process," *J. Mat. Sci.*, **20**, 1160-1166 (1985).
- G.A. Bootsma, W.F. Knippenberg and G. Versupri, "Growth of SiC Whiskers in the System  $\text{SiO}_2$ -C- $\text{H}_2$  Nucleated by Iron," *J. Cryst. Growth*, **11**, 297-309 (1971).
- H. Wada and L. Wang, "Effect of Gas Phase Composition of SiC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Formation," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**(9,10), 1463-1479 (1991).
- H.J. Choi and J.G. Lee, "Continuous Synthesis of Silicon Carbide Whiskers," *J. Mat. Sci.*, **30**, 1982-1986 (1995).
- S.R. Nutt, "Microstructure and Growth Model for Rice-Hull-Derived SiC Whiskers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(3), 149-156 (1988).
- H.J. Choi, "Synthesis Mechanism of Silicon Carbide Whiskers," Ph. D. Thesis, Yonsei University (1996).
- H.J. Choi and J.G. Lee, "Synthesis of Silicon Carbide Whiskers (II): Stacking Faults," Submitted to *J. Kor. Ceram. Soc.*, (1998).
- S.M. Boyer and A.J. Moulson, "A Mechanism for the Nitridation of Fe-Contaminated Silicon," *J. Mater. Sci.*, **13**, 1637-1646 (1978).
- T.F. Berry, R.N. Ames and R.B. Snow, "Influence of Impurities and Role of Iron Carbides in Deposition of Carbon from Carbon Monoxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**(9), 308-318 (1956).