

# 화학 증착 탄화규소 휘스커 성장 및 응용

글 \_ 김익환, 김준규, 이환섭, 최두진 || 연세대학교 신소재공학과 박막재료연구실  
drchoidj@yonsei.ac.kr

## 1. 서론

탄화규소 휘스커(whisker)는 장경비(aspect ratio)가 큰 바늘모양을 하고 있는 단결정으로, 이론강도에 가까운 높은 강도를 가지고 높은 강성(stiffness)을 보이는 등 기계적 특성이 우수하다. 따라서 고분자, 금속, 그리고 세라믹 기지(matrix) 복합체를 만들어 강도나 인성(toughness), 내마모성, 열전도도 같은 여러 가지 특성을 향상시킬 때 강화재(reinforcement)로 많이 쓰인다. 이와 함께 탄소 나노튜브의 발견으로 연구가 시작된 나노크기의 1차원 구조의 물질들은 기존의 마이크론 단위이상의 bulk 물질들에 비해서 우수한 전자적, 기계적 특성을 지녀 주목받고 있는데, 그 중 탄소나노튜브를 이용해 성장시킨 탄화규소 나노로드(nanorod)에서의 전자방출 특성이 보고되고 있어,<sup>1,2)</sup> 탄소나노튜브에 관해 연구되고 있는 주사현미경의 probe나 평판 디스플레이(Flat Panel Display)의 전계방출기(Electron field emitter)로의 응용 등도 기대할 수 있다.<sup>3,5)</sup>

## 2. 본 론

### 2.1 휘스커의 성장

휘스커의 성장기구는 금속촉매의 영향이 없이 휘스커가 성장하는 기상-고상기구 (Vapor-Solid Mechanism)와 금속촉매를 통해 휘스커의 성장이 유도되는 기상-액상-고상기구 (Vapor-Liquid-Solid Mechanism)로 나눌 수 있다. 각각의 기구에 의한 휘스커의 성장은 Fig. 1과 같은 모식도로 표현할 수 있다. 휘스커 성장에 있어 VLS mechanism의 경우 강화제로의 응용 시 기계적 특성 저하, 디스플레이에 응용 시 전계방출 특성 저하 등의 단점을 가지고 있다.

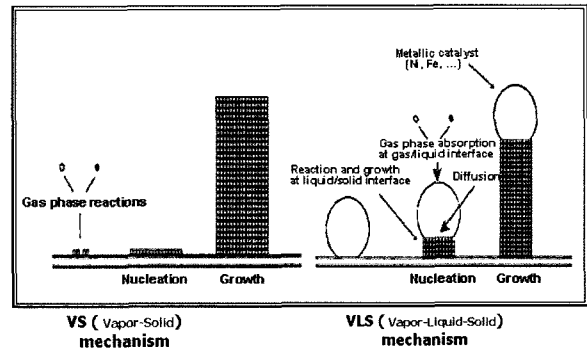


Fig. 1. Schematics of the growth mechanisms of whisker.

### 2.2 VS(Vapor-Solid) 휘스커의 응용

#### 2.2.1 매연 저감 필터(DPF)

다공성 세라믹 및 복합소재의 고온 대기정화용 매연저감 필터(DPF)의 적용에 있어, 본 실험실에서 개발한 탄화규소 휘스커의 무촉매 침윤-증착법(CVI-SiC)을 통해, 기공 내부의 미세구조를 표면개질 (Fig. 3)하여, 인체에 유해한 나노 분진의 포집효율 극대화를 목표로 하였다. CVI 공법의 특성상 다공성 모재의 표면뿐만 아니라 내부 기공에 마치 인간의 콧속의 코털처럼 균일하게 휘스커를

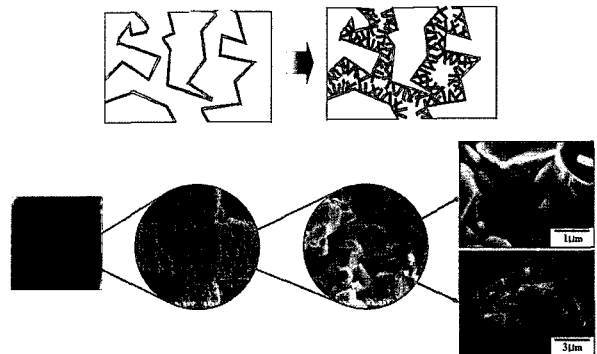
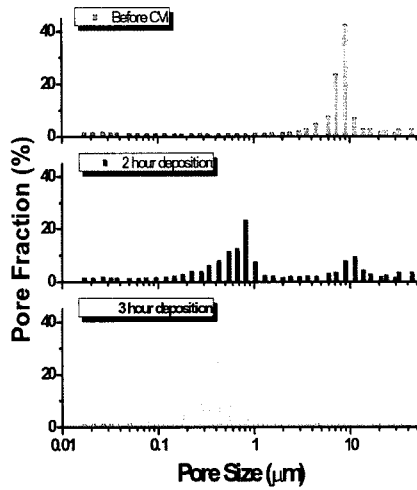
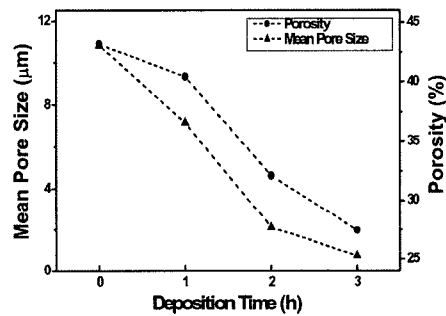


Fig. 2. CVI Process without catalyst.



(a)



(b)

Fig. 3. Effective pore size distribution measured by mercury porosimeter with different deposition time (a), mean pore size based on volume and porosity of the whiskered body ( $a=30$ ,  $T_{dep} = 1100^{\circ}\text{C}$ ) (b).

성장시킬 수 있으며, 휘스커 증착 과정에서 다공질체는 본래 가지고 있는 특성에 많은 변화를 일으키게 된다.

휘스커 증착을 통해 극 미분체 포집을 위한 핵심 과제는 바로 기공 크기를 제어하는데 있다. Fig. 3에 증착 시간이 증가함에 따른 기공 분포의 변화를 나타내었다. 실험에 사용한 시편은 현재 DPF에 사용하고 있는 제품이 기 때문에  $10\mu\text{m}$ 의 매우 균일한 기공 분포를 가지고 있다. 증착 시간을 늘려가면서 관찰한 기공 크기의 분포는 예상처럼 점점 작은 쪽으로 그 분포가 이동하는 것을 볼 수 있다. 본 실험에서는 기본적으로 증착시간을 통해서 기공 크기의 조절이 가능함을 알 수 있다.

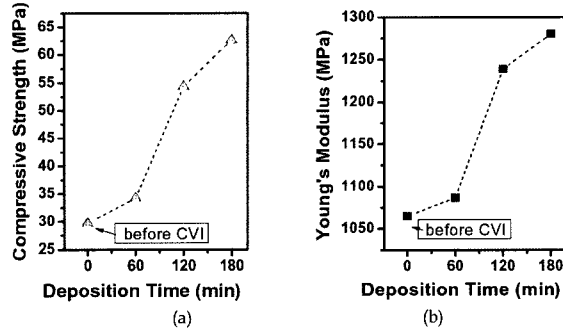


Fig. 4. The graph of (a) compressive strength and (b) elastic modulus with deposition time ( $T_{dep}=1100^{\circ}\text{C}$ ,  $a=30$ ).

다공성 세라믹 재료가 가지고 있는 태생적인 문제점 중에 하나는 다름 아닌 기계적 크랙(crack) 등에 의한 취성과파괴라고 할 수 있다. 휘스커 증착 과정에는 표면에 휘스커뿐만 아니라 매우 얇은 탄화규소 막이 증착되며 이러한 막은 입계와 입계사이를 연결하는 necking 효과로 인해 입계의 응력집중을 해소해주는 역할을 하게 되어 전체적인 강도 증가를 가져오게 된다.<sup>6)</sup> Fig. 4에 증착 시간과 증착온도에 따른 강도 변화를 나타내었다. 증착 시간에 대한 휘스커 증착 거동과 연관시켜 결과를 살펴보면, 휘스커의 밀도가 증가함과 동시에 표면에 증착되는 막의 두께도 증가할 것이며 그로 인해 증착 시간이 길어짐에 따라서 강도는 선형적인 증가 양상을 보여준다. 그 결과 증착 후 110% 정도에 가까운 강도의 증가를 나타냈다. 탄성계수 역시 시간의 증가에 따라서 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다.

### 2.2.2 복합 재료

현재 탄화규소를 기지(matrix)로 하여 복합재료(composites)를 제조하는 방법이 널리 이용되고 있으며,<sup>7)</sup> 복합재료의 보강재로서 입자(particulate), 휘스커(whisker), 섬유(fiber) 등이 이용되고 있다.

섬유 보강재의 손상을 피하기 위해 섬유 프리폼(pre-form)내에 반응 가스를 침착(infiltration)시켜 기지를 형성하는 화학 기상 침착법(Chemical Vapor Infiltration, CVI)이 널리 사용되고 있으며, 그 중 ICVI법이 상업적으로 유용하게 사용되고 있다. 그러나 ICVI법에서는 침

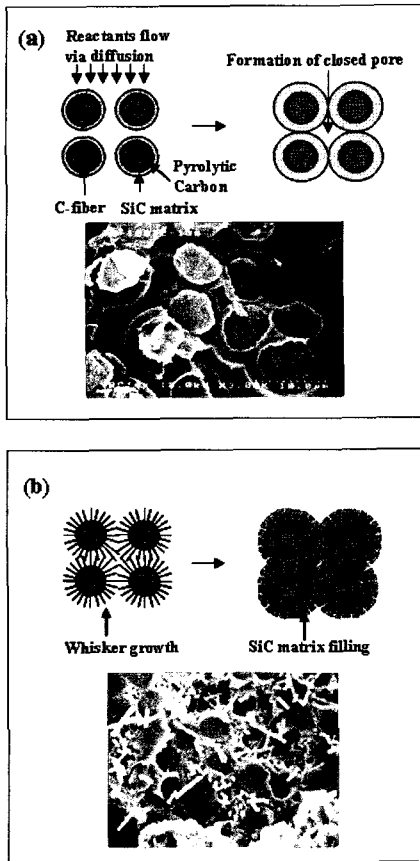


Fig. 5. The SEM images of C/SiC composites and the schematic diagrams of (a) conventional ICVI process which makes canning problem and (b) novel process of in-situ whisker growing and matrix filling.

착 공정이 진행됨에 따라 반응 기상의 침투가 원활하지 못하여 제조된 복합재료 내부에 닫힌 기공이 남는 canning 현상이 발생하는 단점이 있다.<sup>8)</sup> 그것을 Fig. 5(a)에 도시하였다. 본 연구실에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해, 연속적 휘스커 성장 및 기지 채움 공정(in-situ whisker growing and matrix filling process)을 고안하였다.<sup>9,10)</sup> 고안된 공정의 모식도는 Fig. 5(b)에 도시되었다.

첫 번째 공정은 휘스커 성장 공정이다. 성장한 휘스커는 섬유가 자체적으로 가지고 있는 큰 기공들을 작은 기공들로 만들고 기존의 섬유 기공 구조를 변경시키는 역할을 하며 또한 반응 기상이 확산 및 침투할 수 있는 경로를 계속적으로 제공할 수 있을 것으로 생각된다. 두 번째 공정은 채움 공정이다. 기지 채움 공정은 첫 번째 공

정에 의해 변경된 기공에 탄화규소 기지를 채움으로써 낮은 기공을 가진 복합체를 제조할 수 있을 것으로 생각된다(특히 1020000011771-섬유 강화 화학기상침착 탄화규소 기지 복합체의 제조 방법).

Fig. 6은 네 단계(2단계를 2회 반복)의 공정을 이용하여 제조된 C/SiC 복합체의 꺾임 강도(flexural strength)를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 알 수 있듯이, pyrolytic carbon layer의 두께가 0.1  $\mu\text{m}$ 인 경우에 휘스커 성장 공정을 이용하여 제조된 복합체가 기존의 ICVI법을 이용하여 제조된 것보다 훨씬 높은 꺾임 강도를 나타내는 것을 볼 수 있다.

### 2.2.3 전계 방출 특성

탄화규소 자체가 가지는 우수한 물성과 이에 더해 큰 장경비의 일차원 구조로 인해 가지는 특별한 물성에 기인하여 최근에는 탄화규소 휘스커 나노로드(nanorod)의 전자방출 특성을 이용한 FED(Field Emission Display)로의 응용에 대한 연구도 진행되고 있다.<sup>11)</sup> 그러나 금속 촉매를 이용하여 성장시킨 휘스커를 이용하게 될 때, 휘스커 끝에 존재하는 금속촉매가 전계 방출을 방해하는 역할을 하여 전계방출이 저하되는 등의 단점을 가지고

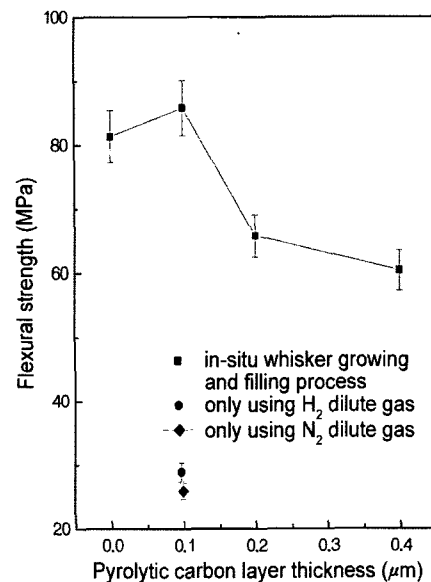


Fig. 6. The variation of flexural strength with pyrolytic carbon coating layer thickness.

있다.<sup>12-14)</sup> 본 연구실에서는 화학기상증착법을 이용하여 기판위에 탄소나노튜브 휘스커를 촉매를 사용하지 않고 성장시켜 생성된 휘스커의 전계방출 특성을 조사하였다. Fig. 7은 본 실험에서의 안정화된 결과와 기존에 보고된 가장 낮은 turn on voltage 값을 가지는 결과를 함께 비교하여 나타낸 그림이다.<sup>15,16)</sup> 그림을 통해 알 수 있듯이 본 실험의 경우 turn on voltage 값이 약 250V 인데 반해 탄소나노튜브 휘스커의 경우 기존에 보고된 가장 낮은 turn on voltage 값은 약 600V 정도이다.<sup>17)</sup> 본 실험의 결과를 turn on field 값으로 환산하면 2.5V/ $\mu\text{m}$ 로 기존의 6V/ $\mu\text{m}$ 보다 훨씬 낮은 값을 나타내었다. 또한 방출된 전류의 크

기도 본 실험의 결과가 훨씬 큰 것을 확인할 수 있다. 본 실험의 경우 성장한 휘스커의 직경이 약 80nm로 기존의 285nm보다 훨씬 가늘다. 이러한 구조적 영향에 의해 우수한 전계방출 특성이 나타난 것으로 생각되어 진다.

### 3. 결 론

탄소나노튜브 휘스커의 제조방법은 크게 금속 촉매를 이용한 VLS 방법과 촉매를 사용하지 않는 무촉매 증착법(VS법)으로 대별되며, 여기서는 두 종류의 성장법의 간단한 소개와 무촉매 성장을 통한 응용 방법을 예시하였다. 즉, 다공체 필터, 복합 재료, 전계 방출 관련 응용을 다루어 보았으며, 향후 나노 기술등과 접목되면 보다 많은 응용이 가능할 것으로 생각된다.

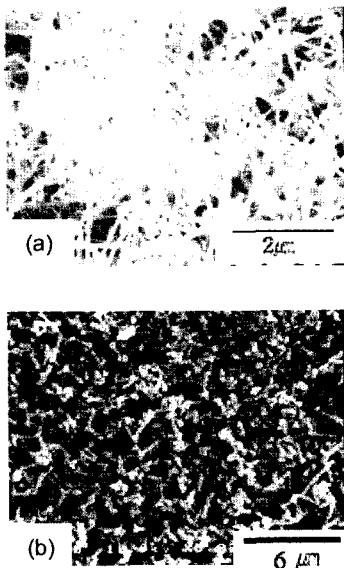
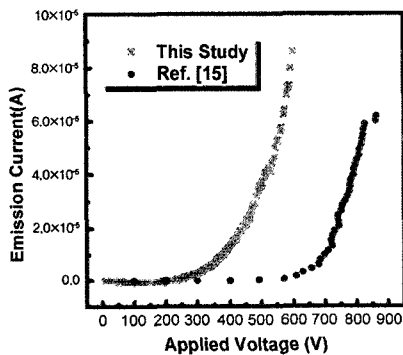


Fig. 7. Comparison of the I-V characteristics of SiC whiskers of this study vs. previous study. (a) 80nm whiskers in this study (T=1000°C, P=5 Torr, a=50) and (b) 285nm whiskers in ref. [15] (T=1050°C, P=5 Torr, a=30).

### 참고문헌

1. C. C. Tang, S. S. Fan, H. Y. Dang, J. H. Zhao, C. Zhang, P. Li, and Q. Gu, "Growth of SiC Nanorods Prepared by Carbon Nanotubes-confined Reaction," *J. Cryst. Growth*, **210** 595-99 (2000).
2. X. T. Zhou, H. L. Lai, H. Y. Peng, Frederick C. K. Au, L. S. Liao, N. Wang, I. Bello, C. S. Lee, and S. T. Lee, "Thin  $\beta$ -SiC Nanorods and Their Field Emission Properties," *Chem. Phys. Lett.*, **318** 58-62 (2000).
3. Q. H. Wang, T. D. Corrigan, J. Y. Dai, R. P. H. Chang, and A. R. Krauss, "Field Emission from Nanotube Bundle Emitters at Low Field," *Appl. Phys. Lett.*, **70** [24] 3308-10 (1997).
4. Q. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seeling, and R. P. H. Chang, "A nanotube-based Field-emission Flat Panel Display," *Appl. Phys. Lett.*, **72** [22] 2912-13 (1998).
5. J-M Bonard, J-P Salvetat, T. Stocki, W. A. de Heer, L. Forro, and A. Chotelain, "Field Emission from Single-Wall Carbon Nanotube Films," *Appl. Phys. Lett.*, **73** [7] 918-20 (1999).
6. W. S. Park, D. J. Choi, and H. D. Kim, "Modification of Inner Pores with Silicon Carbide Whiskers onto the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrate by CVI Process", *Key Engineering Materials*, **287** 212-19 (2005)
7. E. Fizer and R. Gadov, "Fiber-Reinforced Silicon Carbide," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** [2] 326-35 (1986).
8. D. P. Stinton, T. M. Besmann, and R. A. Lowden,

- “Advanced Ceramics by Chemical Vapor Deposition Techniques,” *Ceram. Bull.*, **67** [2] 350-5 (1988).
9. B. J. Oh, “Process Development for High Density Fiver Reinforced SiC Matrix Composites”, Dept. of Ceramic Eng. The Graduate School, Yonsei University, 2000.
  10. B. J. Oh, Y. J. Lee, D. J. Choi, G. W. Hong, J. Y. Park, W. J. Kim, “Fabrication of Carbon/Silicon Carbide Composites by Isothermal Chemical Vapor Infiltration, Using the In Situ Whisker-Growing and Matrix-Filling Process, *J. Am. Ceram. soc.*, **84** [1] 245 (2001)
  11. X. T. Zhou, N. Wang, Frederick C. K. Au, H. L. Lai, H. Y. Peng, I. Bello, C. S. Lee, S. T. Lee, “Growth and Emission Properties of  $\beta$ -SiC Nanorods,” *Mater. Sci. Eng. A* **286** 119-24 (2000).
  12. E. Dujardin, C. Meny, P. Panissod, J. -P. Dintzinger, N. Yao, T. W. Ebbesen, “Interstitial Metallic Residues in Purified Single Shell Carbon Nanotubes,” *Solid State Commun.*, **114** 543-6 (2000).
  13. Debjit Chattopadhyay, Izabela Galeska, Fotios Papadimitrakopoulos, “Complete Elimination of Metal Catalysts from Single Wall Carbon Nanotubes,” *Carbon*, **40** 985-8 (2002).
  14. Hyoung Seuk Youn, Hojin Ryu, Tae-Hwan Cho, Weon-Kyung Choi, “Purity Enhancement and Electrochemical Hydrogen Storage Property of Carbon Nanofibers Grown at Low Temperature,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **27** 937-40 (2002).
  15. D. C. Lim, H. S. Ahn, D. J. Choi, C. H. Wang, Hajime Tomokage, “The Field Emission Properties of Silicon Carbide Whiskers Grown by CVD”, *Surface and Coatings Tech.*, **168** 37-42 (2003)
  16. D. C. Lim, B. I. Joo, J. H. Jun, D. J. Choi, “Effect of Whisker Diameter on Field Emission Properties of Silicon Carbide Whiskers Grown by Chemical Vapor Deposition”, *Journal of Materials Science*, **40** 3025-26 (2005)
  17. X. T. Zhou, H. L. Lai, H. Y. Peng, Frederick C. K. Au, L. S. Liao, N. Wang, I. Bello, C. S. Lee and S. T. Lee, “Thin  $\beta$ -SiC Nanorods and Their Field Emission Properties”, *Chem. Phys. Lett.*, **318** 58-62 (2000)

●● 김익환



● 현재. 연세대학교 세라믹공학과 석사과정

●● 김준규



● 현재. 연세대학교 세라믹공학과 석사과정

●● 이환섭



● 현재. 연세대학교 세라믹공학과 석사과정

●● 최두진



- 1979년 연세대학교 요업공학과(학사)
- 1986년 U. of Washington 재료공학과(박사)
- 1986년-1987년 Microsensor Fabrication Lab. The Washington Technology Center in U. of Washington. Post Doc.
- 1987년-1992년 한국과학기술원(KIST) 선임연구원
- 1998 North Carolina State University 교환 교수
- 2005년-2006년 University of Oregon 교환 교수
- 1992년-현재. 연세대학교 세라믹공학과 교수