

## High Pressure Curing of Phenol Resin for High Quality Coating of Glassy Carbon

Seok Gi Hong, Kwang Youn Cho<sup>†</sup>, Oh Hyeon Kwon\*, Yong Soo Cho\*, and Seung Jo Jang\*\*

Future Convergence Ceramic Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea

\*Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*\*Modern Carbon Co., Ltd, Pyeongtaek 451-766, Korea

(Received January 4, 2011; Revised January 17, 2011; Accepted January 21, 2011)

### 고품질 유리질 카본 코팅을 위한 페놀 수지의 고압 경화

홍석기 · 조광연<sup>†</sup> · 권오현\* · 조용수\* · 장승조\*\*

한국세라믹기술원 미래융합세라믹본부

\*연세대학교 신소재공학과

\*\* (주)모던카본

(2011년 1월 4일 접수 ; 2011년 1월 17일 수정 ; 2011년 1월 21일 승인)

#### ABSTRACT

Successful coating of high quality glassy carbon is introduced by applying high pressure during the curing process of dip-coated phenol resin on graphite. The dependence of the applied pressure on the quality of the glassy carbon layer has not been reported so far. Pressure was changed from 0 to 400 psi during curing at 200°C. After carbonized at 1100°C in inert atmosphere for the 400 psi-cured sample, as a promising result, a thick (~ 3 mm) and smooth glassy carbon layer could be obtained without any breakage, and the yield of carbonization was remarkably increased. It is believed that the cross-linking of resins results in decreasing volatile contents and, thus, increasing the yield of the glassy carbon. The origin of the improvement is discussed on the basis of several analytical results including FE-SEM, FT-IT and Raman spectrum.

**Key words :** Glassy carbon, High pressure, Phenol resin, Graphite, Carbonization

#### 1. 서 론

흑연은  $sp^2$  결합으로 구성된 대표적인 소재로 a, b면의 공유결합과 c축의 층간 반데르발스 결합으로 이루어진 결정구조를 가진다. 이와 같은 결정구조로 인해 a, b면으로 전기전도도와 열전도도가 매우 우수하나 c축으로는 결합강도가 약하여 a, b면이 쉽게 미끄러져 자기윤활성을 띠게 된다.<sup>1)</sup> 이러한 흑연의 독특한 전기적, 열적, 물리적 특성은 다른 재료로는 대처하지 못하는 고온, 부식성의 극한 환경에서도 사용을 가능하게 한다. 특히, 흑연은 탄소(C) 단일원소로 육각관상을 이루고 있어서 화학적 안정성이 매우 높다.<sup>2)</sup>

최근 전기전자, 에너지산업 등의 발전으로 제조용 치공구로서 흑연의 사용이 폭발적으로 증가하고 있다. 박막형 태양전지의 경우 Cu/In/Ga/Se의 유리 기판 위 증착이나 도핑 시 사용하는 용탕 용기를 위해서 1000°C 이상 고온

에서 견디며 화학적 안정성이 뛰어난 흑연도가니가 유일하게 사용되고 있다. 신재생 청정에너지의 요구가 점점 폭증하면서 이러한 흑연도가니의 수요 또한 증가할 것으로 판단된다. 하지만 흑연재는 c축의 약한 반데르발스 결합으로 미끄러짐 현상이 발생하여 표면에서 흑연입자가 떨어져 나가 비산먼지를 발생시키는 문제가 나타난다. 발생된 비산먼지는 태양전지 제조 시 오염의 원인이 되어 태양전지 제조 수율을 떨어뜨리는 원인이 되고 있다.<sup>3)</sup> 또한 흑연재는 흑연화 과정에서 20% 가량의 기공을 가지고 있어 증착 공정 시 용융된 Cu/In/Ga/Se을 흑연재가 흡수하는 문제가 발생한다.<sup>4)</sup>

흑연재의 이러한 문제를 개선하기 위해 CVD방식으로 흑연재의 표면을 SiC로 코팅하는 방법과 프로판, 메탄가스 등 탄소원 가스의 열분해(Pyrolysis)시 발생하는 탄소로 흑연재 표면에 유리질 카본(glassy carbon)을 코팅하는 방법이 이 사용되고 있다. 흑연재 표면의 SiC 코팅층은 효과적으로 흑연의 비산 억제와 기공 제거를 달성할 수 있으나 열팽창계수 차이로 인해 반복 사용 시 코팅층이 손상되어 내구성에 문제가 있고 값비싼 CVD방식에 의한

<sup>†</sup>Corresponding author : Kwang Youn Cho

E-mail : kycho@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-7711 Fax : +82-2-3282-7769

코팅으로 경제적이기 못하다.<sup>5)</sup> 그리고 프로판, 메탄가스 등 탄소원 가스의 열분해에 의한 코팅은 SiC 코팅층에 비해 같은 탄소원으로 구성되어 열팽창계수 차이에 의한 코팅층 파손은 적으나 많은 양의 흑연재를 실시간으로 코팅하지 못하는 단점이 있어 경제적이기 못하다.

반면 유리질 탄소는 벤젠고리형상으로 결합된 탄소원자들이 3차원적으로 연결된 결합구조를 가지고 있어서 결정성이 발달하지 않아 a, b면의 미끄러짐에 의한 떨어짐이 발생하지 않고 기공이 존재하지 않는다.<sup>6)</sup> 그리고 1200°C 불활성분위기에서 열분해현상이 발생하지 않아서 태양전지 증착 용 도가니로 매우 적합하다고 할 수 있다.<sup>7)</sup> 페놀수지는 유리질 카본의 출발원료로 사용되며 불활성분위기하에서 1200°C 부근까지 열처리하면 경화반응과 중축합반응 그리고 열분해반응 후에 유리질 카본으로 전환된다.<sup>8)</sup> 페놀수지는 상대적으로 탄화수율이 상대적으로 높고, 액상으로 존재하는 Resol 형태가 존재하여 dipping 공정이 가능하여 작업성이 좋고 경제적이어서 탄소코팅에 응용하는 데에 유리한 점을 가지고 있다.

하지만 페놀수지는 경화반응, 열분해반응 등을 거쳐 유리질 카본으로 전환되는 과정에서 저비점, 저분자량 화합물의 휘발에 의한 부풀림이나 뒤틀림, 코팅층 소실현상이 일어나 코팅이 용이치 않아 성공한 예가 거의 없었다. 페놀수지는 경화과정 중에 분자들 간에 일어나는 가교반응이 동반되는데 외부에서 높은 압력이 동반이 되면 가교반응에 참여하지 못했던 저분자량들도 가교반응에 참여하게 됨에 따라 열처리과정에서 발생하는 휘발분량이 줄어들게 되어 양호한 유리질 카본 코팅층을 얻을 수 있다.

따라서 본 연구에서는 흑연재의 비산먼지 발생억제 및 표면의 기공제거를 위해 액상으로 존재하는 Resol 형태의 페놀수지를 사용하여 흑연재 표면을 무정형의 유리질 탄소로 코팅하려 한다. Dipping에 의해 흑연 모재를 액상수지로 코팅한 후 경화과정 시 고압을 가하면서 200°C까지 가열하여 경화반응이 완료되도록 하였다. 고압경화반응에 의한 가교반응 촉진으로 탄화수율의 변화와 기능기(functional group)변화를 관찰하고, 1200°C에서 열처리 후 유리질 카본층의 상대적 결정성 변화를 관찰하여 고압경화반응이 페놀수지가 유리질 카본으로 전환 시 미치는 영향을 분석하고 평가하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 출발원료 및 Glassy Carbon 코팅

Glassy Carbon 코팅을 위해 출발원료로 열경화성 수지인 Resol 형태의 페놀수지(점도 130cP, KC-5302C, 강남화성, 한국)를 사용하였다. 사용한 페놀수지의 특성을 Table 1에 나타내었다.

액상인 Resol 형태의 페놀수지를 메탄올에 일정한 비율

**Table 1.** Properties of Phenol Resin(Resol type)

	Curing time (s)	Nonvolatile (%)	Viscosity (RT, cps)	pH
Phenol Resin	76.0	55.7	130.0	8.2

로 희석하기 위해 무게 비로 담아 10 wt% 단위로 정량하여 비커에 담고 축합 반응을 촉진하기 위해서 헥사메틸렌테트라민을 첨가하였다. 혼합된 페놀수지 용액은 균일한 혼합을 위해 6시간 이상 충분히 저어주었다. 혼합이 완료된 페놀수지 용액에 20 mm×20 mm×5 mm 크기의 흑연시편을 담그고 6시간 동안 유지하였다. 페놀수지 용액에 담겨진 흑연시편을 천천히 꺼내어 흑연시편 일부 표면에 페놀수지 용액이 과도하게 남지 않도록 하여 균일한 페놀수지 코팅을 유도하였다. 액상 페놀수지가 코팅된 흑연시편은 상온에서 12시간 유지하였으며 50°C의 건조기에 넣고 추가로 12시간 유지하여 메탄올을 완전히 증발시켰다. 그 후 페놀수지 코팅 흑연시편을 고압경화기에 넣고 Ar가스를 주입하여 최대 34 bar의 가스압 분위기 아래에서 온도 200°C 이하에서 유지하면서 경화반응이 일어나도록 하였다. 이때 승온 속도는 상온에서 200°C까지 1°C/min로 가열하였고 200°C에서 1시간동안 유지하여 경화반응이 완료되도록 하였다. 경화반응이 완료된 시험편은 탄화로 안에서 1 atm의 Ar가스를 30 ml/min의 속도로 흘려주어 불활성분위기를 조성하면서 1200°C까지 열처리하여 코팅된 페놀수지가 탄화되도록 하였다.

### 2.2. 물성 분석

페놀수지의 열분해 거동에 따른 공정조건을 확립하기 위해 1000°C까지 TGA 기기 (스위스 Mettler Toledo사의 TGA/SDTA851e Thermal Analysis System) 로 열중량분석을 실시하였다. 페놀수지의 경화반응 시 가해지는 압력에 의한 탄화수율의 변화를 관찰하기 위해 압력을 달리하여 경화된 페놀수지에 대해서 열중량분석을 실시하였다. 분석에 사용된 시료의 양은 약 7 mg이었고, 아르곤 분위기에서 25°C부터 1000°C까지 10°C/min의 속도로 승온하였다.

경화반응 시 가해지는 압력에 따른 기능기의 변화를 관찰하기 위해 Fourier-transform IR spectroscopy(Midac, M2000)를 이용하여 IR스펙트럼을 얻었다. 페놀수지의 유리질 카본전이 시 고압경화에 의한 결정성의 상대적인 비교관찰을 위해 X선 회절분석기(XRD, Rigaku사 D/MAX-2500)를 이용하였다. 유리질 카본 코팅층 표면의 결정성 비교는 프랑스 Jobin-Yvon사 LabRam HR (High Resolution)를 사용하여 D-peak (diamond peak) 1350 cm<sup>-1</sup>과 흑연피크인 G-peak (graphite peak) 1590 cm<sup>-1</sup>을 관찰함으로써 수행되었다. 그리고 페놀수지의 농도와 고압경화반응의 공정 변수에 따른 유리질 카본의 흑연재 표면 코팅의 형태 즉,

코팅 두께, 코팅 면의 상태를 관찰하기 위해 탄화 후 시험편의 표면을 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, JEOL사 JSM-6700F)을 사용하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

출발원료인 페놀수지는 포름알데히드가 벤젠고리의 파라 위치에서 결합한 상태로 존재하고 있다. 열에 의해 축합 반응이 진행되어 경화가 일어난다. 이때 축합 반응을 촉진시키기 위해 첨가한 헥사메틸렌테트라민은 115°C 부근으로 가열하면 포름알데히드와 암모니아로 분해된다. 이 과정에서 페놀수지의 축합 반응이 촉진되면서 경화가 일어나기 시작한다. Fig. 1은 페놀수지를 상온에서 1000°C 까지 가열하면서 분석한 열중량 그래프이다. 메탄올에 희석하지 않는 페놀수지와 메탄올에 희석한 페놀수지의 경우 상이한 열중량 변화를 보여주고 있다. 희석하지 않은 페놀수지의 경우 200°C 부근에서는 일반적으로 페놀수지가 열에 의해 축합되기 시작하고 헥사메틸렌테트라민에 의해 촉진되면서 암모니아와 축합 시 부산물인 H<sub>2</sub>O이 발생하기 시작하고 200°C 이후부터 분해되기 시작하면서 저분자량의 알칸족인 메탄, 에탄, 프로판 등이 생성되는 등 탈수소화반응(dehydrogenation)이 일어나면서 상당량의 무게가 감소하여 1000°C에 이르러서는 탄소 단일원소가 다환방향족 화합물로 구성된 탄화물로 전이된다.<sup>9,10)</sup>

메탄올에 희석하지 않는 페놀수지의 탄화수율은 약 49 wt%에 이르고 있다. 반면 메탄올에 희석된 페놀수지는 상온에서 86°C 부근까지 큰 폭의 중량감소가 나타났는데 이는 온도가 상승하면서 메탄올(끓는점 67°C)이 본격적으로 휘발되면서 무게감소가 나타난 것으로 판단된다. 페놀수지는 온도가 상승하면서 희석액인 알코올과 수분의 휘발이 동반되면서 경화반응이 진행되고 온도가 더욱 상승하면 열분해에 의해 저분자량의 알칸족 및 수소

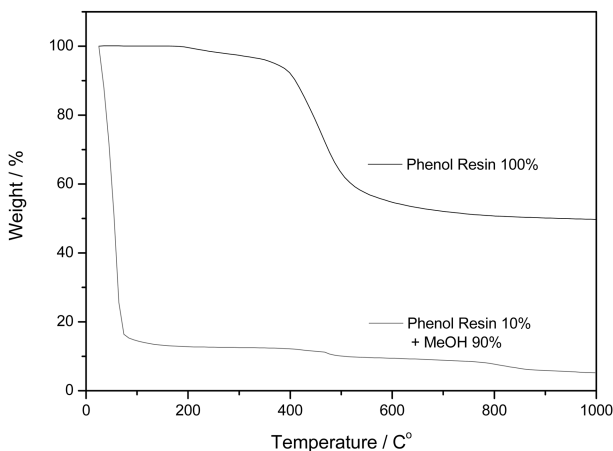


Fig. 1. Weight changes of phenol resin as a function of temperature.

화합물의 휘발이 일어나고 최종적으로 탄소 단일원소로 구성된 다환방향족의 무정형의 유리질 카본만이 남게 된다.<sup>11)</sup>

Fig. 2는 페놀수지 경화과정에서 압력의 증가에 따른 탄화수율의 변화른 나타낸 결과이다. 이 때 페놀수지는 경화과정에서 가해지는 압력이 증가할수록 탄화수율의 향상이 뚜렷하게 나타나고 있다. 이는 경화과정에서 가해지는 압력은 수분의 급격한 휘발을 억제하여 건전한 페놀수지 코팅을 얻게 해주고 저분자량의 가교반응을 촉진해 주어 결과적으로 탄소수율의 향상에 기여하는 것으로 보고된 결과와 일치한다.<sup>12)</sup>

페놀수지는 복잡한 방향족화합물로 구성되어 있고 열경화반응과 열분해에 의해 휘발분량이 60% 이상이 된다.<sup>13)</sup> Fig. 3은 경화과정에서 압력변화에 따른 페놀수지가 코팅된 흑연시험편의 표면사진이다. 따라서 경화과정과 1000°C 이상으로 열처리가 진행되면 휘발분 발생에 의해 부풀림

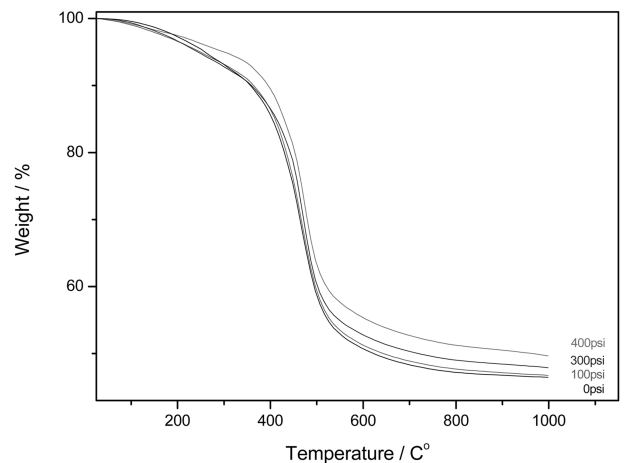


Fig. 2. Weight changes of phenol resin as a function of pressure during thermal curing.

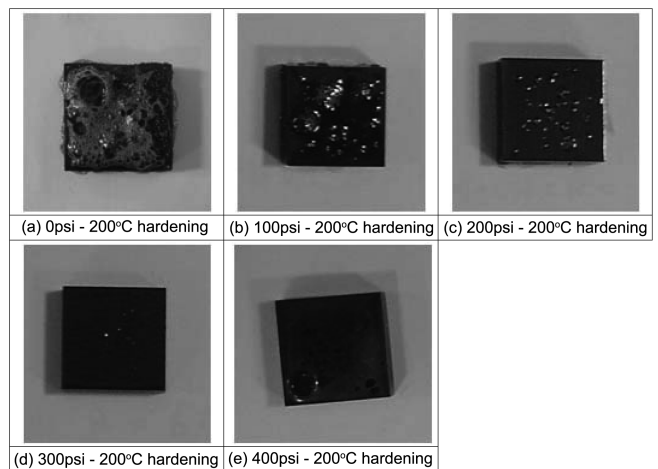


Fig. 3. Surface changes of coating layer as a function of pressure during thermal curing.

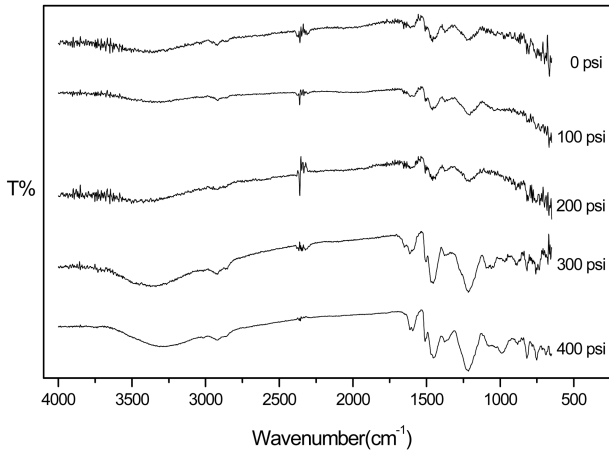


Fig. 4. FT-IR spectrum for coating layer as a function of pressure during thermal curing.

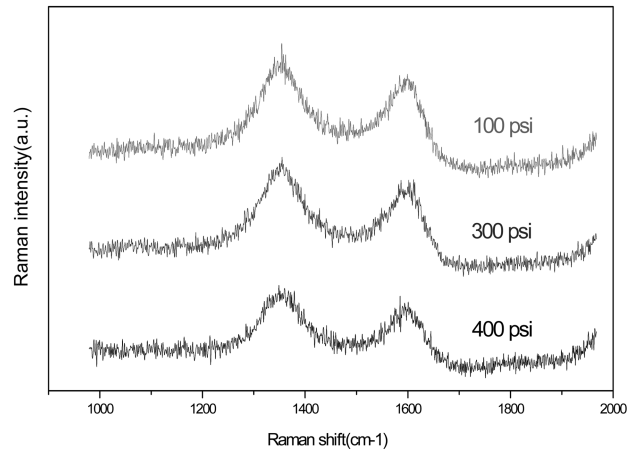


Fig. 6. Raman spectrum of glassy carbon as a function of pressure during thermal curing.

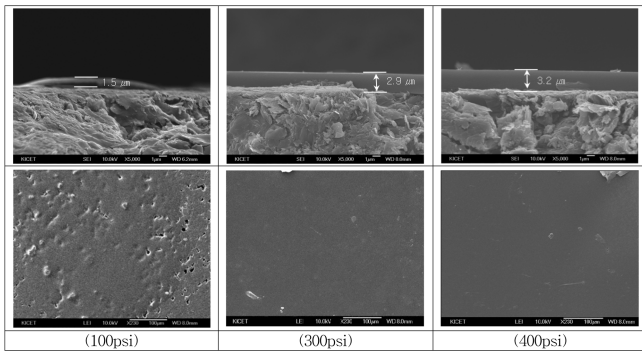


Fig. 5. FE-SEM image for coating layer as a function of pressure during thermal curing.

이나 뒤뜰림 등의 변형이 발생하게 된다. 압력이 가해지지 않는 흑연시험편의 경우 표면에 코팅된 페놀수지에서 많은 양의 휘발분 발생으로 인한 거품이 관찰되었다. 하지만 가해지는 압력이 높아질수록 표면에 코팅된 페놀수지에서 거품의 발생이 현저하게 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 경화과정에서 발생하는 페놀수지 희석액인 메탄올과 수분 휘발이 상대적으로 억제되거나 휘발이 낮은 속도로 발생했기 때문으로 판단된다.

페놀수지가 열에 의한 분해거동에서 휘발분 발생의 상대적인 억제 및 저분자량의 가교축진으로 건전한 상태의 페놀수지 코팅층을 얻었는데 이 과정에서 고압경화가 탄화공정에 미치는 영향을 알기 위해, 메탄올이 30%인 동일한 농도로 수지 코팅한 흑연재에 압력을 증가하면서 경화시킨 후 FT-IR을 통해 표면 성분을 분석하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 압력이 증가하면서 1220 cm<sup>-1</sup> 부근의 C-C 결합이 증가하고 동시에 3200~3300 cm<sup>-1</sup> 부근의 -OH 결합이 증가하는 현상을 보이고 있다. 그리고 가해지는 압력 300 psi 이상에서 1220 cm<sup>-1</sup> 부근의 C-C 결합과 3200~3300 cm<sup>-1</sup> 부근의 -OH 결합의 뚜렷한 증가를 보이고

있다. 이는 대부분 수소화합물로 구성된 페놀수지의 기능기들이 가교반응 시 압력이 증가하면서 저분자량의 휘발이 상대적으로 적게 발생하게 되면서 탄화 후에도 C-C 결합으로 남게 되면서 탄화율이 증가하는 것으로 판단된다. 이 과정에서 부산물로 발생하는 수분 또한 휘발되지 않고 남게 되는 산소결합들이 경화 후에 -OH 결합으로 남게 되어 -OH 결합이 증가하는 것으로 판단된다. 페놀수지를 불활성분위기 1000°C에서 열처리하면 가교 반응, 탈수소 반응을 거치면서 탄화되어 흑연재 표면에 유리질 카본으로 전이되어 코팅된다. 이 과정에서 가해지는 압력에 의해 기능기들의 변화가 동반되면서 탄화 후 흑연재 표면에 유리질 카본 코팅의 조직이 달라진다.

Fig. 5는 흑연재에 코팅된 유리질 카본의 압력에 따른 두께 및 표면 상태를 관찰한 사진이다. 경화 시 가해지는 압력이 증가하면 3.2 μm의 코팅두께가 형성되었다. 그리고 경화공정 시 상대적으로 낮은 압력인 200 psi에서는 1.5 μm의 코팅두께를 갖는 유리질 카본 코팅층이 형성되었으나 표면의 코팅된 상태는 균일하지 못하고 열처리 시 과도한 휘발에 의해 부분별로 코팅되지 못한 부분이 보이고 있다. 그러나 압력이 300, 400 psi로 증가되면 흑연재 표면에 균일하게 유리질 카본코팅을 확인할 수 있었다. 이는 가해지는 압력에 비례하여 저분자량의 가교축진과 휘발분의 감소 등으로 인해 탄화수율이 증가하면서 페놀수지의 유리질 카본 전이 시 코팅층 두께가 증가하고 휘발분의 상대적 감소로 균일한 코팅면을 얻을 수 있었던 것으로 판단된다.

Fig. 6은 수지를 200°C에서 압력을 달리하여 경화시킨 후 1100°C 불활성 분위기에서 열처리한 유리질 카본의 Raman분석한 결과이다. 가해진 압력과 상관없이 시험편 모두 1580 cm<sup>-1</sup> 부근에서 G(graphite peak)피크와 1340 cm<sup>-1</sup> 부근에서 D(diamond peak)피크가 보였으며 G피크 보다는

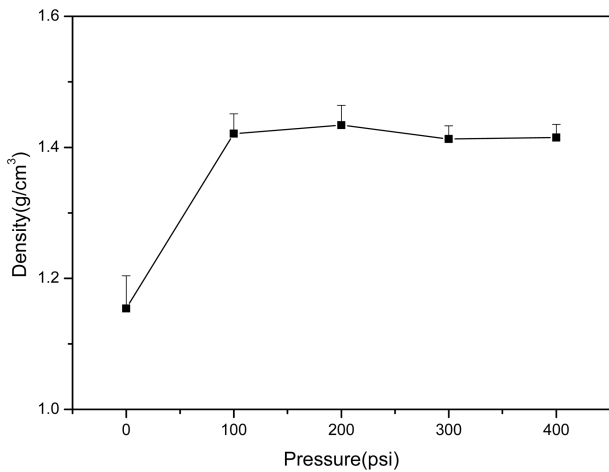


Fig. 7. Change of density as a function of pressure during thermal curing.

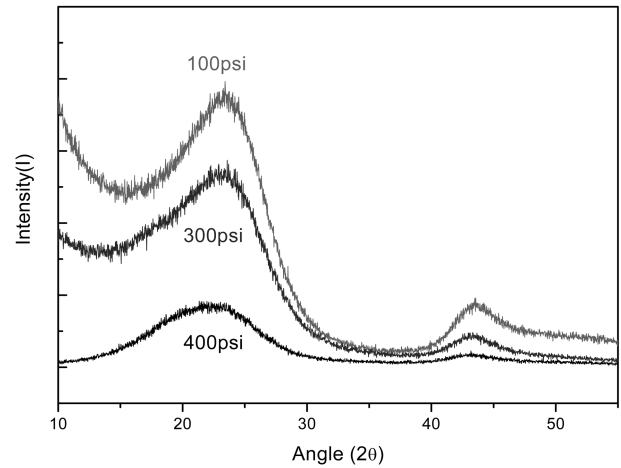


Fig. 8. XRD patterns of glassy carbon as a function of pressure during thermal curing.

D피크의 세기가 상대적으로 높게 나타났다. 그리고 압력을 달리하여 제조한 시험편의 D/G값의 차이는 나타나지 않았다. 이는 1100°C 불활성 분위기 열처리를 통해 열분해되면서 탄화되는 동안 탄소원자 간의 결합상태는 압력에 의존하지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 7은 경화 시 가해지는 압력에 따른 밀도의 변화를 나타낸 그래프이다. 경화 시 가해지는 압력이 증가할수록 밀도값이 증가하다가 압력 200 psi에서 최고 밀도값을 나타내고 그 이상 압력이 증가하여도 밀도값은 증가하지 않고 유지되는 경향을 보여주었다. 페놀수지가 열에 의해 경화되는 동안 희석제인 메탄올, 저비점 화합물 등 초화합물의 휘발이 동반된다. 그리고 경화제에 의한 가교반응이 진행되면서 H<sub>2</sub>O가 발생한다. 따라서 경화반응이 진행되는 동안 압력을 가해주면 가교반응이 촉진이 되면서 저비점 화합물이 휘발되지 않고 가교되어 남고 이때 발생하는 H<sub>2</sub>O도 휘발되기 보다는 -OH 형태로 결합된 상태로 남게 되기 때문에 탄화 후에도 탄화수율을 높여 밀도값의 증가로 나타나게 된다.<sup>14)</sup>

Fig. 8은 압력을 달리하여 경화시킨 시험편의 탄화 후 XRD패턴을 보여주고 있다. 전반적으로 23.5° 부근과 43° 부근에서 주요피크를 보이고 있으며 피크는 영역이 넓고 부드럽게 나타나고 있어서 전형적인 유리질 카본의 특성을 나타내고 있다. 경화 시에 가해지는 압력이 증가할수록 피크는 낮고 넓게 나타나고 있다. 그리고 10° 부근의 저각에서는 경화 시에 가해지는 압력이 높아질수록 피크가 거의 사라지는 경향을 발견하였다. 이는 경화반응 시 가해지는 압력이 증가하면 방향족화합물의 등방성 결합이 촉진되면서 흑연 결정층이 발달하지 않아 탄화 시 상대적으로 두꺼운 흑연 결정층을 형성하지 못하기 때문으로 판단한다. 유리질 탄소의 대표적인 모델인 Jenkins-Kawamura의 리본구조 모델<sup>15)</sup>과 Shiraishi의 바구니 모델<sup>16)</sup>에서와 같

이 저압의 경화과정을 거친 유리질 카본은 저각에서 피크가 높게 나타나는 것으로 보아서 흑연 결정층이 연속된 리본 형태로 연결된 구조를 형성하고 있어서 흑연 결정층간의 거리가 큰 격자거리로 반영된 것으로 판단한다. 그리고 경화 시 가해지는 압력이 증가하면 흑연 결정층간의 거리가 좁아져 흑연결정층이 인접하면서 격자거리가 작게 반영된 XRD 그래프를 나타내는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

페놀수지는 1000°C 불활성분위기에서 열처리 시 열중량 변화는 200°C 부근의 완만한 반응과 400°C 부근에서의 급격한 무게감소로 나타난다. 이 과정에서 탈수소화반응(dehydrogenation)이 일어나고 결국 탄소 단일원소의 다환방향족화합물로 전이된다. 페놀수지는 열경화 과정에서 압력이 가해지면 수분의 급격한 휘발을 억제하여 부풀림이나 갈라짐 등의 변형이 없는 코팅층을 형성하게 해주고 동시에 저분자량의 가교반응을 촉진해주어 결과적으로 탄소수율의 향상에 기여하게 된다. 경화반응 시 압력을 달리하여 제조한 페놀수지 경화체의 FT-IR 분석결과 압력이 증가하면서 C-C 결합이 증가하고 동시에 -OH 결합이 증가하는 현상을 발견하였다. 가해지는 압력에 비례하여 저분자량의 가교촉진과 휘발분의 감소 등으로 인해 탄화수율이 증가하면서 페놀수지의 유리질 카본으로의 전이 시 코팅층 두께가 증가하고 휘발분의 상대적인 감소로 인해 균일한 코팅면을 얻을 수 있었다. 수지를 180°C에서 압력을 달리하여 경화시킨 후 1100°C 불활성분위기에서 열처리한 유리질 카본의 Raman스펙트럼을 분석한 결과, 압력을 달리하여 제조한 시험편 모두 G피크 보다는 D피크의 세기가 상대적으로 높게 나타났다. 또한 경화 시 가해지는 압력이 증가할수록 경화반응이 진행되는

동안 가교반응이 축진이 되면서 저비점 화합물이 휘발되지 않고 가교되어 남게 되어 탄화 후에도 높은 밀도값을 유지하는 것으로 관찰되었다. 압력을 달리하여 경화시킨 시험편의 탄화 후 XRD을 분석에서 전반적으로 23.5°부근과 43° 부근에서 주요피크를 보이고 있으며 피크는 영역이 넓고 부드럽게 나타나고 있어서 전형적인 유리질카본 특성을 나타내었다.

## REFERENCES

1. D. G. Kim, H. S. Ha, I. S. Park, Y. S. Im, and B. I. Yun, "A Study on the Effects of High Temperature Heat Treatment on the Physical and Mechanical Properties of Carbon Fiber and Carbon Composites," *Kor. J. Mater. Res.*, **4** [3] 287-94 (1994).
2. T. S. Hwang, J. W. Park, H. Y. Song, and E. H. Hwang, "Mechanical Properties of Thermoplastic Composite Reinforced Porous Carbon," *Carbon Science(Korea)*, **1** [2] 87-90 (2000).
3. H. S. Kang, K. S. Kim, B. I. Yoon, and Y. S. Bae, "Autoclave Processing of Thick Carbon-phenolic Composites," *J. Kor. Soc. Composite Materials*, **8** [2] 1-8 (1995).
4. G. Y. Jo, G. J. Kim, and Y. J. Jeong, "The Resin Impregnation with Silane Coupling on Graphite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [10] 1021-26 (2003).
5. I. K. Bae, B. K. Jang, W. S. Cho, and S. W. Choi, "Effects of Coating Conditions on the Thickness and Morphology of Alumina-or Carbon-Coated Layers on SiC Whiskers," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [5] 513-22 (1999).
6. Y. S. Lim, H. S. Kim, Y. J. Chung, M. S. Kim, and J. H. Kim, "Fabrication of Glassy Carbon from Furan Resin," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [7] 643-47 (2001).
7. K. M. Shong, C. S. Choi, Y. S. Roh, and H. R. Kwak, "Carbonization Characteristics of Phenolic Resin Deteriorated by Tracking," *J. Kor. Institute of Electrical Engineers*, **53C** [1] 1-7 (2004).
8. S. Y. Kim, S. K. Woo, and I. S. Han, "Novel Phenol Resin Carbonizing Method for Carbon Interlayer Coating between Reinforcing Fiber and Matrix in Fiber Reinforced Ceramic Composite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **46** [3] 301-5 (2009).
9. Michael D. Sacks, "Effect of Composition and Heat Treatment Conditions on the Tensile Strength and Creep Resistance of SiC-based Fibers," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19** 2305-15 (1999).
10. S. Wu, L. Cheng, L. Zhang, Y. Xu, J. Zhang, and H. Mei, "Wet Oxidation Behaviors of Hi-Nicalon Fibers," *App. Surface Sci.*, **253** 1447-50 (2006).
11. T. Horikawa, K. Ogawa, K. Mizuno, J. Hayashi, and K. Muroyama, "Preparation and Characterization of the Carbonized Material of Phenol-formaldehyde Resin with Addition of Various Organic Substances," *Carbon*, **41** 465-72 (2003).
12. O. Fukunaga, T. Miyake, and N. Ohashi, "Formation of Diamond and Graphite at High Pressure Using Glassy Carbon Source," *Diamond and Related Materials*, **14** [2] 160-6 (2005).
13. Satish M. Manocha, Kalpesh Patel, and L. M. Manocha, "Development of Carbon Foam from Phenolic Resin Via Template Route," *Indian Journal of Engineering and Materials Science*, **17** 338-42 (2010).
14. J. T. Xia, Z. L. Hu, Z. H. Chen, and G. Y. Ding, "Preparation of Carbon Brushes with Thermosetting Resin Binder," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **17** [6] 1379-84 (2007).
15. G. M. Jenkins, K. Kawamura, and L. L. Ban, "Formation and Structure of Polymeric Carbons," pp. 501-17 in Series A, Mathematical and Physical Sciences, Proceedings of the Royal Society of London, 1972.
16. M. Shiraishi, "Introduction to Carbon Materials, Revised Edition," p. 33 in Carbon Society of Japan, Tokyo, 1984.