

## SiC의 Precursor Polycarbosilan의 합성

한 철 · 한인섭 · 이형복 · 정윤중  
명지대학교 공과대학 무기재료공학과  
(1987년 10월 6일 접수)

### Synthesis of Polycarbosilane for SiC Precursor

Chul Han, In-Seop Han, Hyung-Bock Lee and Yun-Joong Chung  
Dept. of Inorganic Materials Engineering., Myoung Ji University  
(Received October 6, 1987)

#### 요 약

Dimethyldichlorosilane 은 Na 금속과 반응시켜 polydimethylsilane 을 얻고, 280°C 에서 480°C 의 온도로 열분해하여 polycarbosilane 을 합성하였다. 열분해 과정에서 얻은 점성용액에 대하여 FT-IR, FT-NMR, GPC 분석 결과 polycarbosilane 의 가장 좋은 합성온도는 420°C 이었다.

#### ABSTRACT

Polycarbosilane was synthesized from the pyrolysis of polydimethylsilane, which is dechlorinated from dimethyldichlorosilane. The pyrolysis temperature was varied at 280-480°C for 2 hours.

FT-IR, FT-NMR and GPC measurement were studied on the residue inside the reaction crucible and viscous solution inside the cooling zone respectively.

From the viscous solution in the cooling zone at 420°C, the synthesis of polycarbosilane was well detected.

#### 1. 서 론

연속상 SiC 섬유용 precursor 인 polycarbosilane 은 monosilane 또는 disilane 의 열분해에 의해 합성된 중간 생성물로 망적능이 좋고, 고 강도일 뿐만 아니라 무기 물질로 바뀔때 무게감소가 적으며, 표면에서 비 결합 탄소가 거의 나타나지 않아 순수한 SiC 의 제조가 가능하다. 이밖에도 다공성 요업제품의 내부 충전제 및 고체물질의 코팅제로도 사용된다.<sup>1,2)</sup>

또한 고순도 소결체를 얻기 위해 최근에 관심이 높

은 organosilicon polymer 의 열분해에 의한 SiC 합성은 유기-금속에서 발전된 것으로 금속을 합금화할 때 보다 매우 우수한 열적, 기계적특성을 가지며, 미세한 입자가 균일하게 분산된 합금을 만들 수 있다.<sup>3) Yajima<sup>4,5)</sup> 는 polydimethylsilane 을 출발물질로 두단계의 열처리에 의해 polycarbosilane 의 중간체를 생성한 후 SiC 를 제조하였으며, 이외에도 부분적으로 많은 연구자에 의해 organo-silicon compound 의 열처리에 의한 합성법이 보고되고 있으나 어느 방법이든 열처리 과정에서 autoclave 또는 열처리 보조제를 사용하고 있다.</sup>

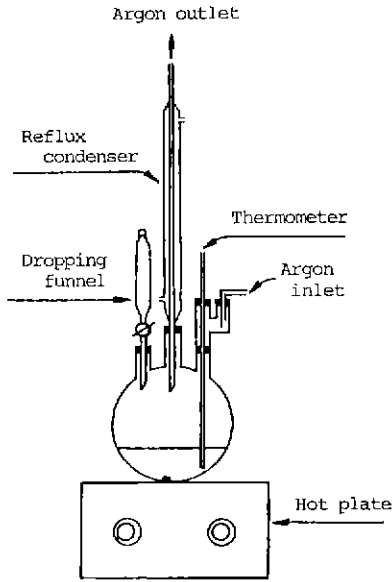


Fig. 1. Reaction apparatus of polydimethylsilane.

본 연구에서는 dimethyldichlorosilane 을 Na 금속으로 반응시켜 얻은 polydimethylsilane 을 polycarbosilane 으로 열분해 할때의 최적 열처리 조건을 규명하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. Polydimethylsilane 의 합성

Dimethyldichlorosilane 을 출발물질로 Fig. 1 과 같은 장치에 의해 순도 99%의 Na 금속과 반응시켰다. 먼저 250 ml 의 3 구 플라스크에 Ar 가스(순도 99.9%) 분위기를 유지하면서 Na 금속 조각 0.5 mol 과 0.5 mol 의 Xylene 을 넣고, 플라스크내에 장입된 magnetic

surrier 로 교반하면서, Na 금속이 충분히 용해되도록 Na 의 용융점 이상의 온도인 130 °C 까지 충분히 가열시켰으며, dimethyldichlorosilane 과 완전한 반응을 위하여, Na 금속 무게의 5%를 과잉으로 첨가하였다. Na 금속이 충분히 녹은 것을 확인한 후 dropping funnel 에 준비한 dimethyldichlorosilane 0.25 mol 을 약 3시간에 걸쳐 서서히 적하시켰다. 주입이 끝난 후 플라스크 내의 분위기를 Ar 가스로 계속 조절하였으며, 생성물의 증발을 방지하기 위해 냉각수를 환류시키면서 보라색의 침전물이 더 이상 생성되지 않을 때까지 충분히 15시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 보라색의 침전물을 여과하면서 미반응의 Na 금속을 메틸알콜로 제거하였고, 다시 증류수로 세척하여 백색의 분말을 얻었다. 이와같이 얻은 백색분말을 다시 증류수와 아세트론으로 반복 수세한 후 110 °C에서 10시간 이상 충분히 건조하였다. 이렇게 합성된 불용성 polydimethylsilane 을 I. R., XRD, DT/ TG 로 확인한 후 열분해 시료로 사용하였다.

### 2-2. Polycarbosilane 의 합성

Polydimethylsilane 에 Fig. 2 와 같이 Ar 가스를 충분히 흘려 분위기를 조절한 후 15 °C ~ 20 °C/hr 의 승온 속도로 서서히 가열하면서 열분해시켜 polycarbosilane 을 합성하였다.

열분해 온도는 200, 280, 320, 380, 420 및 480 °C 로 변화시켰으며, 각 온도에서 2시간씩 유지시켰다. 이때 Ar 기류와 함께 생성물이 증발되어 냉각대 내에서 냉각되지 않고 소실되는 양을 줄이기 위해 유입되는 Ar 가스의 양을 최소로 조정하였다. 열처리가 끝난 시료는 용기에 남아 있는 분말상 내지 점성 잔여물과 냉각대 용기내의 점성 액체로 분리 수거하여 I. R., NMR, 및 GPC 로 분석하여 비교 확인하였다

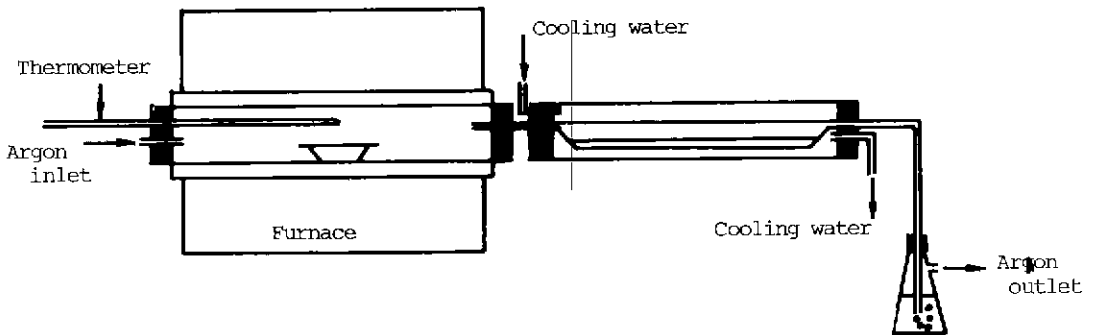


Fig. 2. Synthesis apparatus of polycarbosilane.

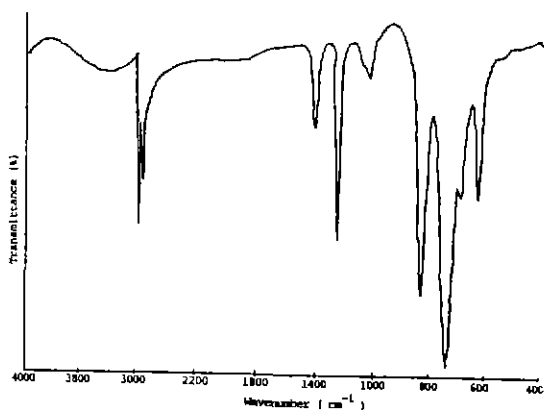


Fig. 3. I.R. spectrum of polydimethylsilane.

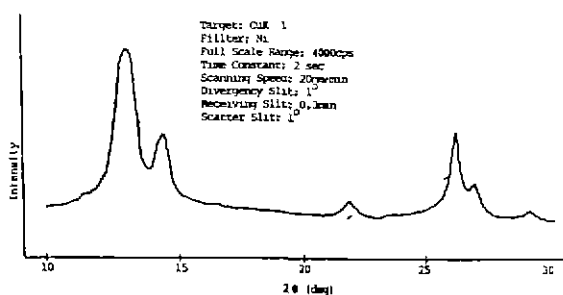


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of polydimethylsilane.

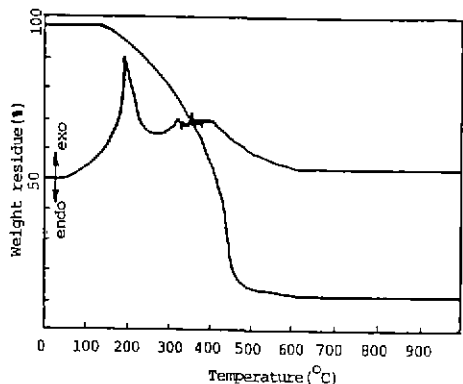


Fig. 5. DT/TG curves of polydimethylsilane.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. Polydimethylsilane의 형성

합성한 백색분말의 I.R. spectrum은 Fig. 3과 같으며 이로부터 polydimethylsilane의 합성을 확인할 수 있다. Fig. 3에서 볼 수 있는 마와같이 629 cm<sup>-1</sup>와 690 cm<sup>-1</sup>의 Si-C 신축진동, 1245 cm<sup>-1</sup>의 Si-CH<sub>3</sub>

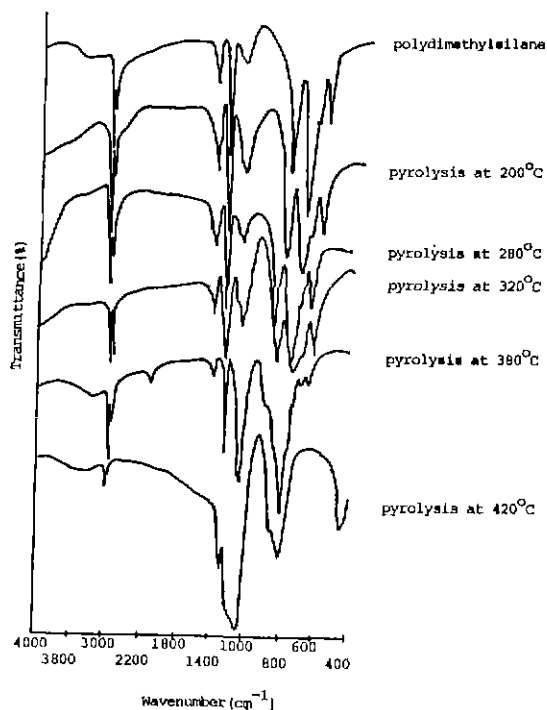


Fig. 6. I.R. spectra of polydimethylsilane and pyrolyzed polydimethylsilane at various reaction temperature (residual powders inside the reactor crucible).

굽힘 진동 및 741 cm<sup>-1</sup>와 832 cm<sup>-1</sup>의 회전진동을 확인할 수 있으며, 1000 cm<sup>-1</sup> 부근의 Si-O 신축진동 및 2890, 2950 cm<sup>-1</sup>의 C-H 신축진동으로부터 polydimethylsilane의 합성을 확인할 수 있다.

또한 XRD분석은 Fig. 4와 같으며 2θ값이 13°, 14.5°, 21.8°, 26.2° 및 27.0°에서 polydimethylsilane의 합성을 확인할 수 있다. 열분석 곡선은 Fig. 5와 같으며, 이로부터 polydimethylsilane의 합성 여부 및 polycarbosilane으로의 전이에 관한 기구를 규명할 수 있다. 그림에서 보는 바와같이 무게감량은 150°C부터 시작하여 450°C에서 12%만이 남아 있는 것을 알 수 있다. 또한 180°C 부근의 발열반응은 polydimethylsilane의 열분해로 인한 Si-Si 결합의 일부가 손상됨을 추측할 수 있다.<sup>4)</sup> 또한 이 때의 peak size가 큰 까닭은 탈열시킨 시료를 충분히 반복 세척하였으나, 남아있는 알콜분의 증발로 인한 것과 DT/TG시료 도가니 주위의 분위기를 질소로 충분히 환원시켰음에도 불구하고 남아있는 산소로 인한 산화도 배제할 수 없다.<sup>5)</sup> 320°C에서 420°C의 온도에서 연속적으로 나타난 발열·흡열반응은 polydimethylsilane이 열분해 할 때 분

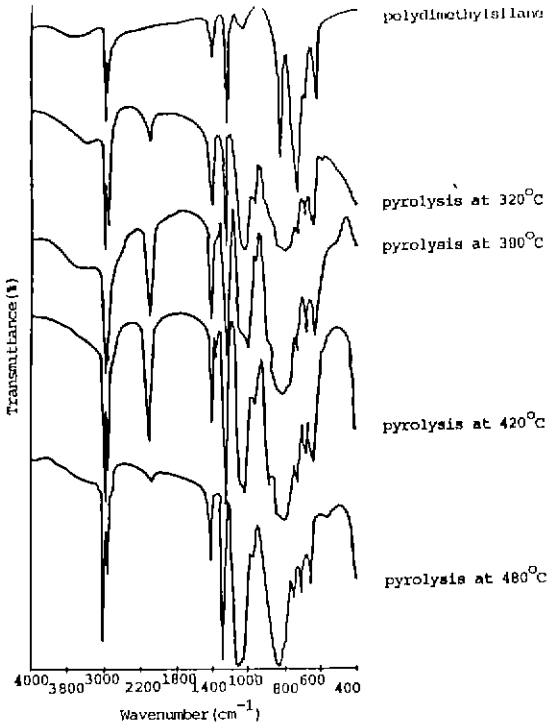


Fig. 7. I. R. spectra of polydimethylsilane and pyrolyzed polydimethylsilane at various reaction temperature (viscous liquid inside the cooling zone).

자량이 적은 물질이 응축-고분자화되는 과정으로, 이 반응온도에서 polycarbosilane 으로의 전환을 생각할 수 있다.

### 3 - 2. Polycarbosilane 의 형성

Polydimethylsilane 을 열처리하고 난 후 반응용기에 남아있는 잔여물에 대하여 I. R. 분석결과, Fig. 6 에서 볼 수 있는 바와 같이 반응온도 200 °C에서는 용기내에 남아 있는 분말이 다량 존재하였으나 온도가 올라 갈수록 잔여물의 양은 적어져 480 °C에서는 거의 검출할 수 없었다. 또한 반응온도 200 ~ 320 °C에서는 polycarbosilane 의 특성 흡수띠가 거의 나타나지 않는다. 2900 과 2950  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H 신축진동으로 인한 흡수띠가 줄어들다가 420 °C에서는 거의 단순해져 구조적인 결합이 많이 일어나고 있음을 짐작할 수 있다. Fig. 7은 냉각대 내의 용기에 액상으로 존재하는 점성 시료에 대한 I. R. 분석 결과로서 반응온도 200 °C에서는 액상시료를 거의 검출할 수 없었으나, 320°C 이상으로 증가할수록 점성 시료의 양이 많아졌고 이때

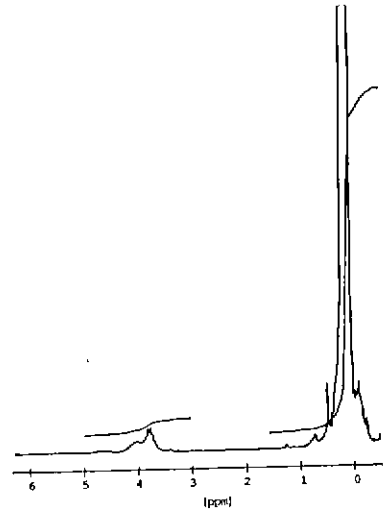


Fig. 8. NMR spectrum of viscous liquid at 420 °C (solvent  $\text{CDCl}_3$  at 100 MHz).

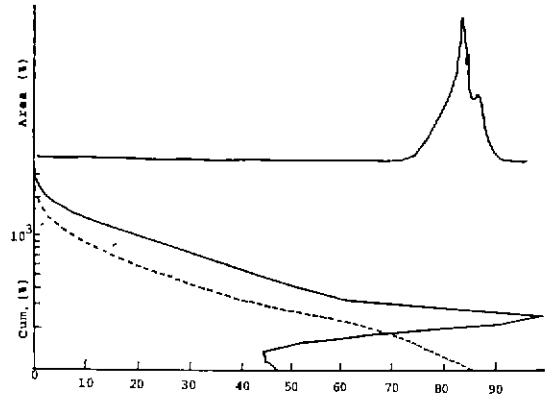


Fig. 9. Number of average molecular weight ( $\bar{M}_n$ ) at 420 °C, 2 hrs.

는 2100  $\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수띠가 점차 커지고 있다. 이러한 현상은 420 °C에서 가장 크게 나타났으나, 480°C에서는 2100  $\text{cm}^{-1}$  부근의 Si-H 신축진동으로 인한 흡수띠가 다시 줄어들고 있어 polycarbosilane 이 이보다 높은 온도에서는 형성되지 않는다고 볼 수 있다. 더우기 420°C에서 1355  $\text{cm}^{-1}$  부근의 Si- $\text{CH}_2$ -Si 흡수띠는 polycarbosilane 의 합성을 더욱 명확히 하고 있다.

420 °C에서 열처리한 점성 용액에 대한 NMR 분석 결과는 Fig. 8과 같으며 이로부터 Si-H와 C-H 흡수강도의 비를 계산하므로써 carbosilane 의 구조를 확인할 수 있다. Si- $\text{CH}_2$ 의 흡수는 chemical shift  $\delta$ 가 0.2 ppm 일 때 나타나고 있으며, Si-H는 3.8 ppm

부근 그리고  $-0.1$  ppm 부근의  $C-H_2$ 의 흡수 peak로 미루어 polycarbosilane의 특성을 잘 알 수 있다.  $C-H/Si-H$ 의 비는 10.83으로 Yajima가 autoclave에서 합성한 polycarbosilane의 9.6~11.96의 값과 잘 일치한다.

Fig. 9는  $420^\circ C$ , 2시간의 시료에 대한 Gel Permeation Chromatography (GPC) 결과로 이때의 분자량 ( $\bar{M}_n$ )은 약 280 정도로 크게 분포됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

Polydimethylsilane을 열처리 했을 때 반응 온도가 낮은  $280^\circ C$  이하에서는 반응 용기 내의 분말상 잔여물이 다량 존재하였으며 냉각대 내의 액화된 점성용액은 거의 검출되지 않아 polycarbosilane의 특성을 찾아보기 어렵다. 또한  $480^\circ C$ 에서는 polycarbosilan의 특성이 오히려 감소되고 있어 이 온도 이상에서는 polycarbosilane의 형성이 어려웠다. 그러나 반응온도  $320^\circ C$  정도에서 냉각대 내에 나타난 무색의 점성용액은 polycarbosilane의 특성을 보이며, 특히  $420^\circ C$ 의 열처리 조건에서는 많은 량의 polycarbosilane이 완전히 합성됨을 알 수 있다.

#### REFERENCES

1. S. Yajima, "Special Heat-Resisting Materials from Organometallic Polymer", *Ceramic Bulletin*, **62**(8), 893-898 (1983).
2. J. P. Wesson and T. C. Williams, "Organosilane Polymers. I. Poly (dimethylsilylene)," *J. Polymer Science*, **17**, 2833-2843 (1979).
3. S. Yajima, T. Shishido and H. Kayano, "An Organo-metallic Polymer Used in Powder Metallurgy: The Effect of Polycarbosilane in Iron-chromium Alloy", *J. Mat. Sci.* **12**, 1834-1840 (1977).
4. S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi and M. Imura, "Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre with High Tensile Strength and High Young's Modulus", *J. Mat. Sci.* **13**, 2569-2576 (1978).
5. Y. Hasegawa, M. Imura, S. Yajima, "Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre Part 2 Conversion of Polycarbosilane Fibre into Silicon Carbide Fibres", *J. Mat. Sci.*, **15**, 720-728 (1980).
6. C. L. Schilling, J. P. Wesson and T. C. Williams, "Polycarbosilane Precursors for Silicon Carbide", *Ceramic Bulletin*, **62**(8), 912-915 (1983).
7. R. West and E. Carberry, "Permethly Polysilanes: Silicon Analog of Hydrocarbons", *Science*, **189**, 179-1819 (1975).
8. S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi and M. Omori, "Synthesis of Continuous SiC Fibers and with High Tensile Strength", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8), 324-327 (1976).