

SiC와 Si₃N₄ 세라믹 합성을 위한 유기규소 선구물질

우 희 권 · 양 수 연

신소재는 기존의 재료와는 다른 뛰어난 특성과 새로운 기능을 갖고 있는 물질을 일컬으며, 인류의 문명은 이런 신소재의 탄생과 함께 발전을 거듭하여 왔다고 해도 과언이 아니다. 현재 세계 선진국들간에 치열한 신소재 개발 경쟁을 벌이고 있으며, 이것은 곧 그 나라 생존과 직결되어 있다. 신소재는 크게 고분자, 금속, 세라믹으로 나눌 수 있다. 이 중에서 금속은 최근 새로운 합금에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있고 연성, 전성, 전도성 등이 뛰어나며 고온에도 잘 견디지만 일반적으로 무겁고, 부식되기 쉬우며, 원광에서 선광, 제련까지 많은 노력과 에너지가 필요하다. 고분자는 크게 유기 고분자와 무기 고분자로 나눌 수가 있고, 요사이 기능성을 갖는 고분자에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 일반적으로 고분자는 가볍고, 잘 부식되지 않으며, 낮은 온도에서도 성형 가능하고, 우수한 전기 절연체로 작용한다. 세라믹은 열, 산화에 잘 견디고 성형이 쉬우나 무겁고 깨지기 쉽다. 세라믹은 크게 산화성 세라믹과 비산화성 세라믹으로 분류된다. 규소(silicon, Si)는 지각의 주요 구성 성분으로서 산소 다음으로 많이 존재한다. 이 규소는 자연 상태에서 여러 금속과 산소와 함께 결합하여 다양한 규산염(silicate, $xM^1_2O \cdot ySiO_2$)을 형성하기도 하고, 또한 여러 전기적 양성 원소들과 직접 결합하여 이성분 화합물인 규소화물(silicide)을 만들기도 한다. 사실 규소와 산소가 없었고 또는 있었다라든 Si-O가 단일 결합으로 있지 않고, C=O와 같이 이중 결합으로 있었다라면 지구는 결코 존재할 수 없었을 것이다. 이러한 규소를 내포하는 세라믹으로서는 규산염, 규소와 비금속간의 이성분 화합물, 전형 원소와 금속과의 규소화물, 그리고 규소 원소 자체를 들 수가 있다.

본고에서는 규소와 비금속간의 이성분 화합물 세라믹 중에서 특히 비산화성 세라믹인 탄화규소(SiC)와 질화규

소(Si₃N₄) 세라믹들의 제조 및 이들 세라믹과 금속간의 세멧(cermet) 제조에 국한하여 기술하기로 하겠다. 그 이유는 탄화규소와 질화규소 세라믹들은 고온에서 열적으로, 그리고 화학적으로 안정하고, 굳고 세므로 그 용도가 다양하기 때문이다. 그리하여 이들 세라믹들은 우주, 항공, 전기, 전자, 기계, 스포츠 제품의 제조에 널리 쓰이고 있다. 전통적으로 SiC는 규사와 코크스를 소금, 톱밥과 함께 전기로에서 고온 반응을 일으켜 제조하며, Si₃N₄는 규소원소를 직접 질화시키거나 SiCl₄와 NH₃를 기상 또는 액상에서 반응시켜 얻는다. 이 방법으로 직접 제조된 SiC와 Si₃N₄는 연마제 등 대부분의 용도로서는 사용



우희권

- 1979 연세대학교 화학과(B.S)
- 1981 한국과학기술원 화학과(M.S)
- 1983~ 하버드대학교 화학과(M.A)
- 1986
- 1986~ 캘리포니아대학교 화학과 (Ph.D)
- 1990
- 1991 M.I.T 화학과(Post Doc)
- 1992 McGill대학교 화학과 (Post Doc)
- ~1993
- 1993~ 전남대학교 화학과 조교수
- 현재



양수연

- 1992 전남대학교 화학과(B.S)
- 1994 전남대학교 화학과(M.S)
- 1995~ 전남대학교 화학과 대학원 박사과정
- 현재

Organosilicon-based SiC and Si₃N₄ Ceramic Precursors

전남대학교 자연과학대학 화학과(Hee-Gweon Woo and Soo-Yeon Yang, Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea)

하기에 불편함이 없으나, 특별한 용도를 위해 이들 세라믹을 필름이나 섬유 형태로 제조하기 위해서는 가공하기 편리한 용해성 또는 용융성을 갖는 중간 물질을 거쳐서 고온 처리하여 제조하여야 한다. 그러므로 SiC와 Si₃N₄ 세라믹의 제조를 위한 선구물질로서 최근에 많이 쓰이고 있는 유기규소 고분자들의 제조 및 열분해에 대해서 먼저 기술하기로 하겠다.

우선 유기규소 고분자가 적절한 선구물질이 되기 위해서는 그들의 제조를 위한 원료 단위체가 값싸고 쉽게 구할 수가 있어야 하며, 분자내 Si와 C의 조성 비율이 1:1에 가까워야 하고 중합반응의 수율이 높아야 한다. 또한 유기규소 고분자는 가공하기 편리하도록 용해성 또는 용융성이 커야 하며, 경제적인 이유로 고온에서 세라믹으로 변할 때 세라믹 잔여 수율이 높아야 한다. 만일 유기규소 고분자 안에 Si와 C의 조성 비율이 1:1이 아니고 Si가 더 많을 때는 Si의 용융점이 1410 °C이기 때문에 고온에서 세라믹 가공에 불리하다. 한편 C가 더 많을 때는 공기 중에서 열분해할 때 CO_x기체들로 방출되므로 세라믹 몸체에 균열이 가고 원래의 가공 형태가 유지되지 않을 수 있다. 물론 유기규소 고분자 내 Si와 C의 조성 비율이 1:1이라 할지라도 많은 경우 열분해 때 Si와 C 중 어느 한 부분이 더 많이 제거되어, 어느 한 쪽이 과량으로 세라믹 내 잔류하게 될 수 있다. SiC와 Si₃N₄ 세라믹은 일반적으로 1000 °C 이상의 온도에서 제조되며 결정성 SiC와 Si₃N₄ 세라믹을 얻기 위해서는 1200~1500 °C 사이의 온도에서 열분해를 수행해야 한다. 1975년에 일본의 Yajima는 다음의 공정에 의해서 직경 18 μm SiC 세라믹 섬유를 세계 최초로 제조하였다(그림 1).

용융점이 97.8 °C인 나트륨 금속을 xylene 용매에서 110 °C 정도로 가열하여 제조된 용융 나트륨을 사용하여 디메틸 디클로르실란을 Wurtz 짝지움 반응시켜 디메틸 규소 고분자(polydimethylsilane)를 합성한다. 생성된 디메틸 규소 고분자는 유기 용매에 녹는 환상 저중합체와 녹지 않는 높은 결정성의 선상 고중합체의 혼합물이다. 이 혼합물 상태의 polysilane은 아르곤 기체 분위기에서 470 °C 정도로 가열하면, 소위 Kumada 자리옮김 반응에 의해 탄화규소 고분자(polycarbosilane)가 된다. 이 Kumada 자리옮김 반응은 규소 라디칼과 탄소 라디칼들이 매개되어 일어나는 반응으로 알려져 있다(그림 2).

분자량 8000 정도의 이 탄화규소 고분자는 용융성과 용해성이 있고 섬유로 방추 가능하다. 다음으로 세라믹 잔여 수율을 증가시키기 위해서는, 탄화규소 고분자이 구조상으로 반응성이 큰 Si-H 결합을 고분자 주쇄에 가지고 있으므로 공기 중에서 350 °C 정도로 가열하면 산소의 작용으로 규소간에 다리 결합을 하여 분자량이 급격히 증가되며, 마지막으로 질소 분위기에서 1200 °C 이상의 온도에서 열분해시키면 CH₄와 H₂ 기체를 방출하면서

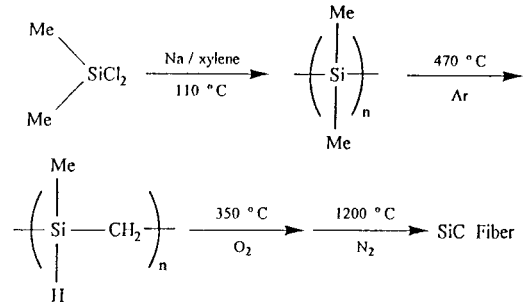


그림 1. SiC 세라믹 섬유의 제조를 위한 Yajima 공정.

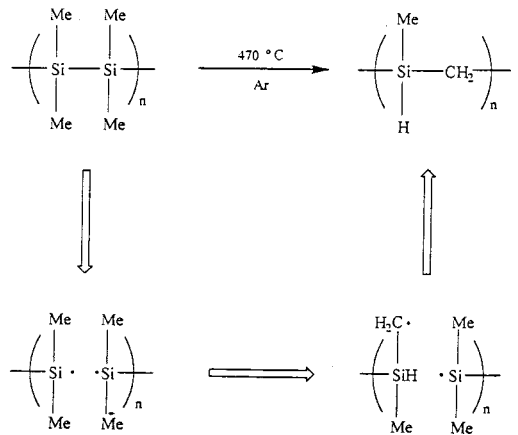


그림 2. 열처리에 의해 일어나는 Kumada 자리 옮김 반응에 의한 규소 고분자의 탄화규소 고분자로의 전환.

SiC 세라믹이 된다. 여기에서 생성된 SiC는 일반적으로 약간 과량의 탄소가 함께 섞여 있다. 그리고 중간 물질인 탄화규소 고분자의 구조도 사실은 더 복잡하다고 알려져 있으며 또한 polysilane이 탄화규소 고분자로 변환될 때의 수율이 낮다. 이런 단점들을 보완하기 위해서 1992년에 Interrante는 다음과 같은 방법으로 순수한 SiC를 얻었다(그림 3).

전이금속 착물 촉매를 사용하여 환상 단위체를 개환 중합하고 곧이어 LiAlH₄로 환원시켜서 탄화규소 고분자를 만든 후 1200 °C에서 열분해하여 높은 세라믹 수율과 높은 순도의 β-SiC를 합성하는 것이다. 그러나 이 방법은 여러 반응 단계를 거치므로 전체 수율이 작고 값비싼 단위체를 사용하므로 부적절하다. 그리하여 앞에서도 언급했듯이 유기규소 고분자 선구물질은 단위체의 값이 싸고 쉽게 구할 수가 있고 분자내 Si와 C의 조성 비율이 1:1이며 중합 수율이 높고 반응성이 매우 큰 Si-H 결합을 가져야 하므로 이런 조건에 부합되며 공기 중에서 발화성이 큰 polymethylsilane을 Seyferth는 합성하였다(그림 4).

여기서 Si-H 결합은 세라믹 잔여 수율 또는 세라믹의

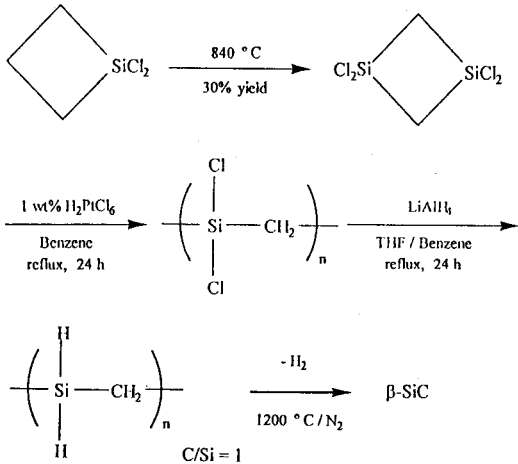


그림 3. 고순도 SiC 세라믹을 얻기 위한 interrante 공정.

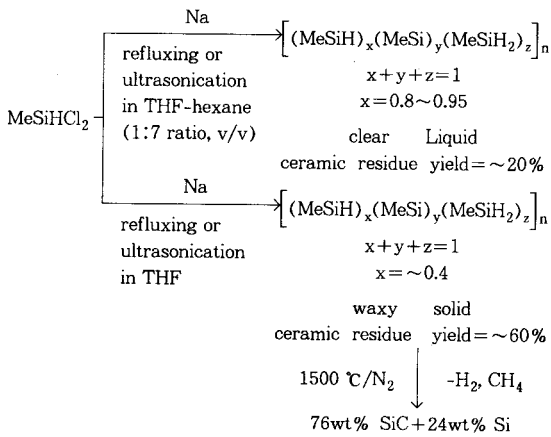


그림 4. Wurtz 짝지음 반응에 의한 polymethylsilane 저중합체의 합성.

순도를 높이기 위해서 탈수소 반응 또는 수소규소화 반응 등의 가교반응을 위해 필요하다. THF : hexane(1 : 7)의 혼합 용매에서 반응하여 얻어진 액체 상태의 polymethylsilane의 분자량은 약 700으로서 약간의 가교반응이 일어난 것이며 세라믹 잔여 수율이 1000 °C에서 약 20% 정도이다. 이에 비해서 THF 용매에서 반응하여 얻어진 고체 상태의 polymethylsilane은 가교반응이 더 진행된 것으로서 분자량이 더 크고, 세라믹 잔여 수율이 1000 °C에서 약 60% 정도이다. 이들 세라믹들을 원소 분석해 보면, 76 wt%의 SiC와 24 wt%의 Si으로 구성되어 있다. 이것은 열분해 과정에서 약 1/4의 탄소 성분이 이 규소 고분자 주쇄에서 떨어져서 날아간 것으로 생각할 수 있다. 그리하여 이 1/4의 탄소 성분을 이 선구물질 고분자에 붙여 두기 위해서는 유기금속 촉매를 이용한 가교반응 처리를 생각해 볼 수 있다(그림 5).

이 처리 과정을 거쳐 얻어진 polymethylsilane을 써서

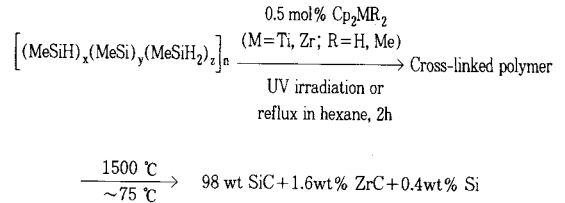


그림 5. 전이금속 4족 촉매에 의한 polymethylsilane의 탈수소 짝지음 가교 처리후 열분해 반응 공정.

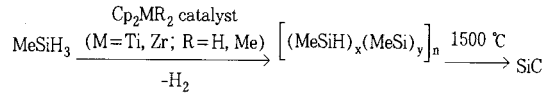


그림 6. 전이금속 4족 촉매에 의한 MeSiH3의 탈수소 중합 반응과 열분해 반응 공정.

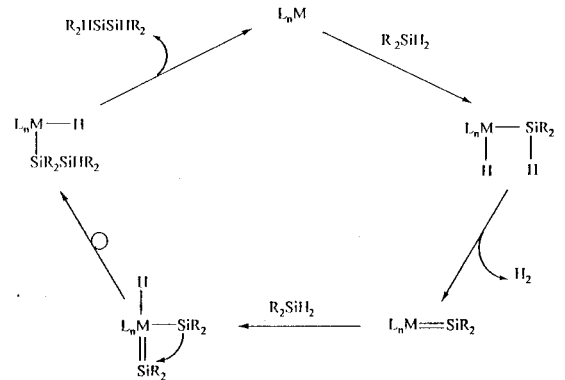


그림 7. 후기 전이금속 촉매에 의한 규화수소의 탈수소 중합 반응 메카니즘.

세라믹 잔여 수율이 1500 °C에서 75%이고 98% 순도의 SiC를 얻을 수 있다. 이와 같은 가교된 polymethylsilane은 다음과 같이 기체 상태의 methylsilane의 탈수소 중합에 의해서도 가능하다(그림 6).

그러나 이 방법은 MeSiH3가 기체여서 다루기가 힘들고, 생성된 유기규소 고분자가 잘 녹지 않는 단점이 있다.

위에서 언급한 탈수소 중합(가교) 반응의 메카니즘을 잠시 살펴보기로 하자. 전이금속 촉매로는 전기 전이금속 착물 촉매와 후기 전이금속 착물 촉매가 있는데, 전기 전이금속 착물 촉매로서는 4족에 Cp2MR2(Cp=C5H5, C5H4Me, C5H3Me2, C5Me5; M=Ti, Zr, Hf; R=H, Me), 6족에 M(CO)6가 대표적이고, 후기 전이금속 착물로는 (Ph3P)3RhCl과 Pt(PPh3)3가 대표적이다. 후기 전이금속 촉매에 의한 중합 반응 메카니즘은 그림 7과 같다.

후기 전이금속을 촉매로 한 경우, 금속 착물의 산화 환원이 일어나고 재분배 반응이 흔히 일어나며 소중합체가 얻어지는 단점이 있다. 이것은 이들 후기 전이금속들이 d 전자가 풍부하여 M-Si 결합이 강하고, M=Si 결합이

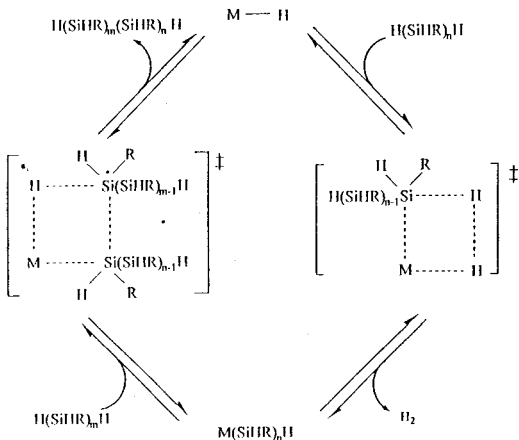


그림 8. 4족 메탈로센 촉매에 의한 규화수소의 탈수소 중합 반응 메카니즘.

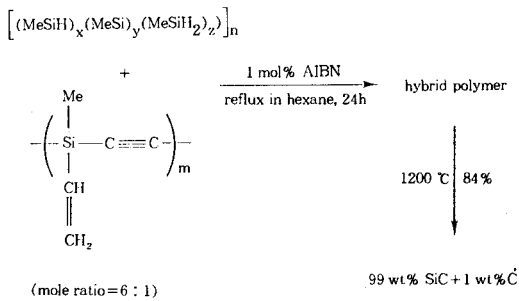


그림 9. 수소화 규소 첨가 반응에 의한 고분자 혼성체 제조 및 열분해 반응 공정.

잘 생성되기 때문이다. 전기 전이금속 착물 중 4족 메탈로센 촉매에 의한 실란의 탈수소 중합 반응의 메카니즘은 그림 8과 같다.

후기 전이금속 착물의 경우와는 달리 금속 착물의 산화·환원 반응이 잘 일어나지 않으며, 치환기 재분배 반응도 일어나지 않아 고중합체가 얻어진다.

반응성이 큰 Si-H기가 있는 polymethylsilane과 비닐기가 있는 polysilylacetylene과 적절한 비율(1:6)로 혼합한 후 AIBN 라디칼 개시제를 촉매로 하여 수소화 규소 첨가반응을 시켜 열분해하면 순수한 SiC를 얻을 수 있다(그림 9).

Polymethylsilane은 그 자체가 열분해시 76 wt%의 SiC와 24 wt%의 Si를 주고 polysilylacetylene은 50 wt%의 SiC와 50 wt%의 C를 주므로 적절한 비율로 섞어 결합시킨 혼성체(hybrid)를 만들어 순수한 SiC 제조를 위한 선구 물질로 사용 가능한 예라 하겠다. 한편 polymethylsilane은 폐 공기 중에서 발화성이 크고 반응성이 크므로 그보다 반응성이 작은 주쇄가 탄소로 이루어진 poly(vinylsilane)도 선구물질로 가능하겠다. Polyvinylsilane, $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{SiH}_3)]_n$ 은 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{SiX}_3)]_n$ (X=Cl, OR)

을 LiAlH_4 로 환원시켜 만들며, 이 실란 자체를 1500°C 에서 열분해하면 39% 세라믹 잔여 수율로 94 wt% SiC와 6 wt% C가 얻어진다. 이 경우 4족 전이금속 촉매를 써서 탈수소 가교 반응 처리를 하면 80%로 세라믹 잔여 수율은 증가하지만, 순도는 89% SiC로 오히려 떨어진다.

Polymethylsilane과 poly(vinylsilane)은 자체 열분해시 각기 25 wt% Si와 6 wt%의 C가 SiC와 함께 얻어지므로 이들 고분자들과 전이금속 분말 또는 전이금속 산화물 분말과 적절한 비율로 섞거나, 유기금속 착물들과 섞어서 혼성체를 만든 후 열분해하면 무기물과 금속의 혼합 세라믹인 cermet(세멧)을 제조할 수 있다. 예를 들면, poly(vinylsilane)과 티타늄(Ti) 금속 분말과 섞은 후 1500°C 아르곤 분위기에서 열분해하면 TiC와 SiC가 3:2 비율로 섞인 세멧이 형성되며, 1000°C 암모니아 분위기에서 열분해하면 TiN과 SiC가 4:1로 섞인 세멧이 형성된다. 이들은 다양한 공구의 제조나 고온 고상 촉매로 쓰일 수가 있다. 이외에도 다양한 전이금속 분말들과 여러 유기규소 고분자들을 다양한 비율로 혼합한 후 열분해하면 주위 기체의 종류에 따라서 여러 다른 다양한 세멧을 제조할 수가 있다. 한편 polysilane을 탄화규소 고분자로 변형시켜서 열분해하면 총 세라믹 잔여 수율이 떨어지고, 중간 물질인 탄화규소 고분자의 구조도 정확히 알 수가 없으므로, polysilane보다는 구조를 정확히 알고 있는 탄화규소 고분자를 합성한 후 열분해하여 세라믹 잔여 수율도 올리고 순수한 SiC를 제조하려는 시도가 있다. 예를 들면, $\text{MeSiH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$ 을 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiMe}_2$ 촉매로 상온에서 중합시키면, 입체 장애가 적은 일차 실란기인 말단의 SiH_3 기가 먼저 수소를 방출하면서 용매에 녹는 분자량 1000 정도의 저 중합체를 형성하며, 시간이 갈수록 그리고 온도를 올릴수록 이차 실란기인 MeSiH_2 기가 중합이 또한 진행되어 가교 반응이 일어나게 된다. 이 최종 중합물을 1200°C 에서 열분해하면 73%의 세라믹 잔여 수율로 거의 99% 순도의 SiC가 생성된다.

다음으로 Si_3N_4 의 제조에 관해서 간단히 기술하겠다. Si_3N_4 는 polymethylsilane을 암모니아 분위기에서 열분해해서 제조할 수도 있고, polymethylsilazane 선구물질을 제조한 후 열분해해서 제조할 수도 있다(그림 10).

Polymethylsilazane은 MeSiHCl_2 와 NH_3 을 ether 용매에서 반응시켜 합성하는데 생성된 polymethylsilazane의 세라믹 잔여 수율을 높이기 위해서 KH 또는 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}_2$ 등으로 가교시킨다. 이런 처리를 한 후 열분해하면 Si_3N_4 가 생성되며 또는 금속 분말과 섞어서 열분해하면 Si_3N_4 와 전이금속 질화물이 혼합된 세멧이 생성된다.

결론적으로 말하면 유기규소 고분자는 원료 물질이 값

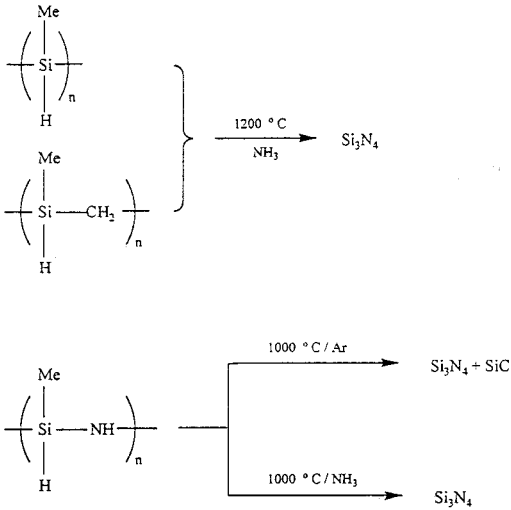


그림 10. 질화규소 세라믹 및 복합물의 제조 공정.

싸고 중합 수율이 높아서 경제적이고, 분자내 Si와 C 또는 N의 비율을 자유자재로 조정할 수가 있고, 용융성 또는 용해성이 있으므로 성형가공이 가능하며, 세라믹 잔여 수율을 증대시키기 위해서 여러 화학반응에 의해 가교도 시킬 수가 있다. 열분해 조건에 따라서 SiC와 Si₃N₄ 등 선택의 조절이 쉬우며, 금속과 섞어서 열분해 함으로서 세멧도 제조할 수가 있다. 이런 종류의 연구는 신소재의 총아인 금속, 고분자, 세라믹 연구들이 함께 어우러진 종합 작품이라 할 수 있겠다. 여러 유형의 유기규소 고분자들을 다양하게 합성해서 그 열분해 과정을 좀더 면밀히

연구한다면 산업적 응용 가능성은 매우 크리라 기대된다. 끝으로 교육부의 기초과학 연구비(BSRI-96-3426) 지원에 대해 감사드린다.

참 고 문 헌

1. "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry", 8th ed., Silicon Supplement volume B2, Springer-Verlag, Berlin, FRG, 1984.
2. D. R. Messier and W. T. Croft, in "Preparation and Properties of Solid-State Materials", R. W. Wilcox, Ed., volume 7, chapter 2, Marcel Dekker, New York, 1982.
3. S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, and M. T. Ilmura, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2659 (1978).
4. E. Lukevics, Z. V. Belyakova, M. G. Pomenratseva, and M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem. Rev. Libr.*, **5** (1977).
5. H.-J. Wu and L. V. Interrante, *Macromolecules*, **66**, 1840 (1992).
6. R. J. P. Corriu, M. Enders, S. Huille, and J. J. E. Moreau, *Chem. Mater.*, **6**, 15 (1994).
7. D. Seyferth, G. E. Koppetsch, T. G. Wood, H. J. Tracy, J. L. Robison, P. Czubarow, M. Tasi, and H.-G. Woo, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **34** (1), 2231 (1993).
8. D. Seyferth, M. Tasi, and H.-G. Woo, *Chem. Mater.*, **7**, 236 (1995).
9. J. He, M. Scarlete and J. F. Harrod, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3009 (1995).
10. M. Narisawa, S. Kitano, K. Okamura, and M. Itoh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3405 (1995).
11. H.-G. Woo, S.-Y. Kim, M.-K. Han, E. J. Cho, and I. N. Jung, *Organometallics*, **14**, 2415 (1995).