

## 페슬러지를 이용한 SiC 합성에 관한 열역학적 고찰

최미령\* · 김영철\*

### Thermodynamic Consideration for SiC synthesis by Using Sludged Silicon Powder

Mi-Ryoung Choi\*, and Yeong-Cheol Kim\*

#### ABSTRACT

Sludged silicon powders that are generated during silicon ingot slicing process have potential usage as silicon source in fabricating silicon carbide powders by adding carbon. A thermodynamic calculation is performed to consider a plausible formation condition for the silicon carbide powders. A thin silicon oxide layer around silicon powder is sufficient to supply equilibrium oxygen partial pressure at the formation temperature(1400°C) of the silicon carbide in the Si-C-O ternary system. Formation of silicon carbide by using the sludged silicon powders is more efficient than by using silicon oxide powders.

**Key Words** : SiC, Sludged silicon, Thermodynamics

#### 1. 서 론

내열성, 내식성, 내산화성, 내마모성 등 열적, 화학적, 기계적인 면에서 안정성을 보이는 실리콘 카바이드(SiC)는 메카니컬 셀, 베어링, 고온 절삭공구, 내화물 등 고온 구조용 재료와 연마용 재료에 광범위하게 사용되고 있는 소재이다[1-2]. 또한 최근에는 wide-bandgap의 특성을 이용한 고전압 고전력 트랜지스터와 반도체 분야의 부재료 사용이 활발하게 이루어지고 있다[3].

기존의 SiC 제조법[1,4-5]은 SiO<sub>2</sub>와 카본(C)분말을 혼합하여 합성하는데,  $SiC + 2SiO_2 \rightarrow 3SiO + CO$ 의 반응식에 의해 생성된 SiC가 SiO 기체로 손실되어 효율이 떨어진다[1]. 이러한 기존의 제조방법과는 달리 실리콘 웨이퍼 제조시 나오는 페슬러지 Si 분말에 C 분말을 혼합하여 SiC를 합성하는 방법이 시도되었다[6]. 페슬러지 Si 분말의 표면에는 얇은 SiO<sub>2</sub> 막이 덮여있다고 가정하고, 나머지는 Si로 이루어져 있으므로 기존의 SiC 제조방법에서와 같은 Si-C-O의 3 성분계이지만, SiO<sub>2</sub>일 때보다는 Si량이 많아 SiC 생성량의 효율성

이 더 높을 것으로 예상된다.

본 연구에서는 두 방법의 차이점인 산소의 양이 계에 어떠한 영향을 미칠 것인가를 알아보기 위해 기존의 열역학적인 자료[7]를 바탕으로 응축상들의 안정영역을 고찰해 보았다. 또한 본 연구에서 사용되는 Si 분말은 페슬러지로서 재활용 측면에서 앞으로 더 활발한 연구가 기대되는 부분이다.

#### 2. 열역학적 고찰

Si-C-O 3성분을 1300-1500°C 온도영역에서 반응시키면, 가능한 생성물은 Si, C, O<sub>2</sub>, SiC, SiO, SiO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>이다. 이 중 응축상은 C, Si, SiC, SiO<sub>2</sub>이며 CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SiO는 기체로 존재한다. 깁스의 상률[7],  $F = C - P + 2$ 에서 자유도 F는 독립 변수, C는 원소(element)의 수, P는 상(phase)의 수를 의미한다. 독립 변수는 온도와 SiO 기체 분압, CO 기체 분압 3가지로 지정한다. 참고로 기체상(phase)은 1개 이상의 기체로 이루어진다. 3 성분계에서 F = 0은 무변수 상태로 4개의 응축상과 1개의 기체상, 즉 5개의 상이 동시에 평형을 이룬다. F=1은 기체상을 포함한 4개의 상이 평형을 이루고, 1개의 독립변수에 의해 평형 관계가 성립된다.

\*한국기술교육대학교

F=2는 기체상을 포함한 3개의 상이 평형을 이루고, 온도를 독립 변수로 지정하면 나머지 하나는 기체상의 기체 분압 중 하나로 정해질 수 있다. 자유도가 2인 평형 반응식은 2개의 응축상과 1개의 기체상으로 이루어진 식으로, 4개의 응축상 중에서 2개의 응축상을 선택하는 경우의 수는  $4 \times 3 / 2 \times 1$ 로 6이다. 유도된 6개의 평형 반응식에 나타나는 2개의 기체 분압은 깁스의 상률에 의해 직선식을 이루고, 2개의 기체 분압을 x, y 축 좌표평면에 나타내어 상 안정도를 만들 수 있다. 4개의 기체 중 SiO와 CO가 전체 기체상의 대부분을 차지하므로 SiO와 CO를 독립변수로 선택하며 더 자세한 내용은 후반부에 언급되어 있다. 2개의 응축상을 포함하는 반응계에서 SiO와 CO가 평형을 이루면 CO에서의 산소 활동도와 SiO에서의 산소 활동도가 같아진다. 즉 일정한 CO와 SiO의 분압 조건에서는 응축상에 포함되어 있는 C와 Si의 활동도도 고정되어 응축상들의 안정성이 유지된다. 우선 응축상들의 안정영역을 알아보기 위한 첫번째 과정으로 앞에서 언급한 6개의 반응식에 대한 직선식을 아래와 같이 평형 깁스 자유에너지 값 [1.7-9]을 이용하여 구한다. 6개의 반응식 중에 C, CO, SiO, SiO<sub>2</sub>간의 평형에 관한 반응은 (i), (ii), (iii) 반응식을 이용하여 구할 수 있다.



$$\Delta G^\circ = -216978 - 158.53T \text{ J}$$



$$\Delta G^\circ = -223400 - 175.3T \text{ J}$$



$$\Delta G^\circ = -907100 + 175T \text{ J}$$



$$\Delta G^\circ = 686911 - 341.92T \text{ J}$$

(1)식은 SiO와 CO 기체상을 포함하고 있기 때문에  $-\Delta G^\circ = RT \ln K$  기체 평형 반응식을 쓸 수 있다.

(1)식의  $\Delta G^\circ(1673\text{K})$ 값과 기체 평형반응식의  $\Delta G^\circ(1673\text{K})$ 값을 통해

$$\Delta G^\circ(1673\text{K}) = 114877.2 \text{ J}$$

$$114877.2 = -8.3144 \times 1673 \times 2.303 \log(P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{SiO}})$$

$$= -32034.71(\log P_{\text{CO}} + \log P_{\text{SiO}})$$

$$-3.59 = \log P_{\text{CO}} + \log P_{\text{SiO}}$$

$$\log P_{\text{SiO}} = -\log P_{\text{CO}} - 3.59$$

Fig. 1에 (1) 반응식에서 유도된 SiO와 CO의 평형 관계를 나타내었다.

위와 동일한 계산 방법으로 Si, SiO<sub>2</sub>, SiC, C간의 평

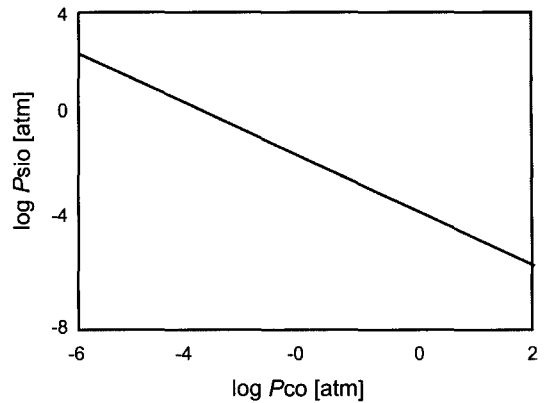


Fig. 1. 1673K에서의 CO와 SiO를 포함한 SiO<sub>2</sub>와 C간의 평형반응식을 나타낸 직선

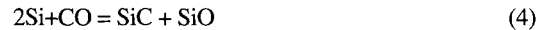
형반응식을 구하면 아래의 식과 같다.



$$\log P_{\text{SiO}} = -2.06$$



$$\log P_{\text{SiO}} = -1/3 \log P_{\text{CO}} - 3.20$$



$$\log P_{\text{SiO}} = \log P_{\text{CO}} + 1.34$$



$$\log P_{\text{SiO}} = \log P_{\text{CO}} - 2.42$$

깁스 자유에너지의 계산을 통해 4개의 응축상 중에서 2개의 응축상을 선택하는 경우의 수는 6개로 원래 반응식 6개가 유도되어야 하지만, Si + C = SiC의 반응식은 깁스 자유에너지 값이 음의 값(-63300 J)[7-8]이므로 Si 또는 C가 완전히 소모될 때까지 SiC 생성 반응이 자발적으로 계속 진행된다. 반응이 계속 일어나므로 Si와 C가 독립적으로 존재할 수 없다. 따라서 깁스 자유에너지에 의해 얻어진 반응식은 5개이고, 5개의 반응식을 SiO와 CO분압의 관계식으로 나타내어  $\log P_{\text{SiO}}$ 와  $\log P_{\text{CO}}$ 를 x, y축으로 한 그래프에 나타내면 Fig. 2와 같다. 5개의 평형반응식에는 CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 관계식이 나타나 있지 않다. CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 기체도 평형반응에 참여함에도 불구하고 나타내지 않은 이유를 알아보기 위해 SiO와 CO의 분압 관계식을 이용하여 CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 기체가 반응계에 어떤 영향을 주는지 깁스 자유에너지에 의해 계산해 보았다. 온도 1673K에서 SiO와 CO의 분압을 계산하기 위해 (1)과 (5) 반응식에 나와 있는 SiO와 CO 분압 관계식을 이용한다.

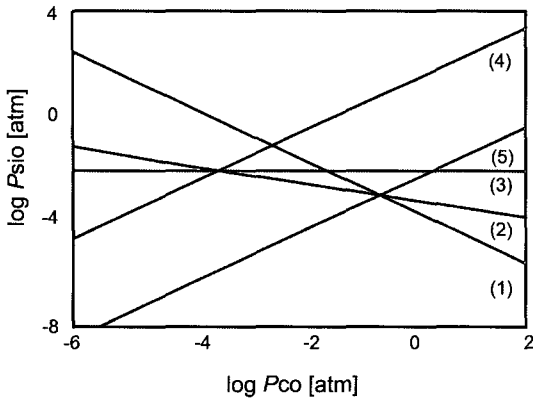


Fig. 2. 1673K에서의 Si-C-O계의 상 안정도 구성

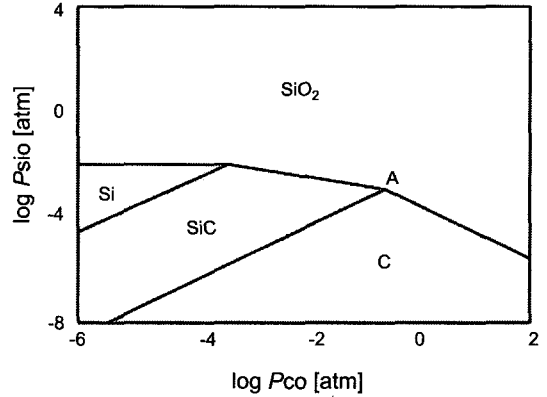


Fig. 4. 1673K에서의 Si-C-O 계의 상 안정도

$$\begin{aligned} \log P_{SiO} &= -\log P_{CO} - 3.59 \\ \log P_{SiO} &= \log P_{CO} - 2.42 \\ \log P_{SiO} &= -3.00 (P_{SiO} = 9.9 \times 10^{-4} \text{ atm}) \\ \log P_{CO} &= -0.58 (P_{CO} = 0.26 \text{ atm}) \end{aligned}$$

CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub> 두 기체상의 변화량은 SiO와 CO의 분압 관계식을 구하는 방법과 동일한 방법으로 CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub> 기체가 포함된 (ii)식과 C + CO<sub>2</sub> = 2CO(ΔG° = -170700 - 174.5T J)식에서 구한다.

$$\begin{aligned} \log P_{CO_2} &= -4.95 (P_{CO_2} = 1.1 \times 10^{-5} \text{ atm}) \\ \log P_{O_2} &= -17.29 (P_{O_2} = 5.1 \times 10^{-18} \text{ atm}) \end{aligned}$$

위 반응식으로부터 온도에 따른 기체 분압의 변화를 나타낸 Fig. 3을 보면 온도가 증가함에 따라 분압이 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 SiO나 CO의 분압에 비해 CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 분압이 무시할 수 있을 만큼 작기 때문에 기체상으로는 SiO와 CO의 분압만을 고려하였

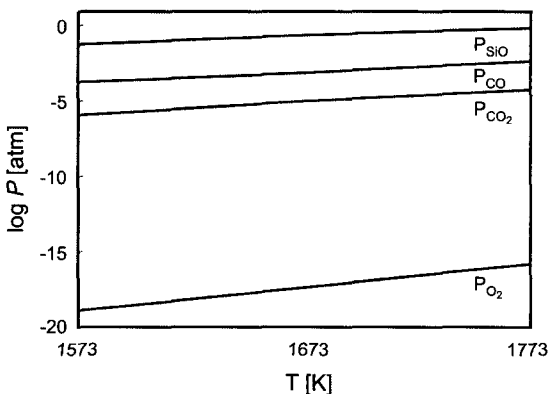


Fig. 3. 온도에 따른 기체 분압의 변화

다. 상 안정도에서 생성물들의 안정영역을 구하기 위해서는 Fig. 2에서 각 직선이 의미하는 바를 알아야 한다. 예를 들어 (1) 직선은 SiO와 CO 기체상을 포함한 SiO<sub>2</sub>와 C가 각각 안정하다. 그러나 (1)식에서는 두 기체상이 모두 우변 항에 위치함으로 어떤 쪽으로 평형 반응이 일어나는지를 확실히 판단할 수 없다. (2)와 (3)식에서도 마찬가지로 어느 영역에서 각각의 응축상들이 안정한지의 여부를 확실히 구분할 수 없다. (4)식에서 직선의 상단부는 Si가 SiC보다 안정한 영역이며, (5)식에서 직선의 상단부는 SiC가 안정하다는 것을 알 수 있다. 5개의 반응식에서 SiO와 CO 분압의 관계식을 종합하여 안정한 영역을 표시하면 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 5개의 직선이 만나는 점들 중 (1), (2), (5)식이 만나는 점을 A라 하면, A점에서는 C, SiC, SiO<sub>2</sub> 3개의 응축상과 1개의 기체상이 공존하는 점이다. A점의 자유도는 1이기 때문에 만약 온도를 독립변수로 선택을 하면 깁스의 상률에 의해 주어진 기체 분압은 종속 변수가 되어 점으로 고정되게 된다. 열역학적인 계산을 통해 얻어진 상 안정도에서 C, SiC, SiO<sub>2</sub> 3개의 상이 상호평형을 이루는 A점의 열역학적 상태는 다음과 같이 결정할 수 있다.

$$\begin{aligned} \log P_{SiO} &= -3.00 (P_{SiO} = 9.9 \times 10^{-4} \text{ atm}) \\ \log P_{CO} &= -0.58 (P_{CO} = 0.26 \text{ atm}) \end{aligned}$$

또한 온도를 1300°C(1573K)와 1500°C(1773K)에서도 같은 방법으로 상 안정도를 나타내보면, 온도가 올라갈수록 C, SiC, SiO<sub>2</sub>의 3성분이 공존하는 A점이 SiO와 CO의 분압이 증가하는 쪽으로 이동하고, 따라서 주어진 SiO와 CO 분압 영역에서 SiC의 영역도 넓어진다. 상 안정도를 토대로 SiC의 생성량을 알아보기 위해 1L의 반응기에 폐슬러지에서 얻어진 Si 10g과 물

수로 10% 과량 첨가된 4.62g의 C을 넣고 진공상태의 1673K(1400°C)에서 반응시켜 생성된 SiC와 소모된 C의 양을 계산하였다. 10g안에 들어있는 Si와 SiO<sub>2</sub>의 각각의 몰수를 구하기 위해 반지름이 97 nm인 Si분체는 두께가 3 nm인 SiO<sub>2</sub>로 덮여 있다고 가정하고 밀도와 체적을 이용하여 계산하면, Si는  $9.35 \times 10^{-15}$ g, SiO<sub>2</sub>는  $3.11 \times 10^{-15}$ g이 된다.

$$\text{전체몰수는 } \frac{10}{9.35 \times 10^{-15} + 3.11 \times 10^{-16}} = 1.04 \times 10^{-15}$$

물이고, 10g 중 Si는 9.68g이고 SiO<sub>2</sub>는 0.32g이다. 이때, Si 0.34 몰, SiO<sub>2</sub> 0.01몰이므로 O는 0.02몰이고, Si는 0.35몰이 된다. 따라서 반응 전에 존재하는 성분들은 각각 Si 0.35몰, C 0.38몰, O 0.02 몰이다. 1673K에서 반응이 평형을 이룰 때, CO와 SiO의 몰수는 다음과 같이 구해진다.

$$n_{CO} = \frac{P_{CO}V}{RT} = \frac{0.26 \times 1}{0.082057 \times 1673} = 1.90 \times 10^{-3}$$

$$n_{SiO} = \frac{P_{SiO}V}{RT} = \frac{9.9 \times 10^{-4} \times 1}{0.082057 \times 1673} = 7.20 \times 10^{-6}$$

또한 기체상 중에는 C  $1.90 \times 10^{-3}$ 몰, Si  $7.20 \times 10^{-6}$ 몰, O  $1.90 \times 10^{-3}$ 몰이 포함되어 결과적으로는 평형상태의 반응 전 상태에서 반응 후 발생된 기체상을 빼주면 Si는 0.35 몰, C는 0.38 몰, O는 0.02 몰이 된다. 이때 고체 중 산소는 모두 SiO<sub>2</sub>에서 발생된 것으로  $0.0107/2 = 0.0054$ 몰의 고체 Si가 발생되면 나머진  $0.35 - 0.001 = 0.34$ 몰의 Si는 SiC로 변환되어  $0.34 \times 40.09 = 13.81$ g의 SiC가 생성되게 된다. 소비되는 C의 몰수는 생성되는 SiC의 몰수와 생성된 CO의 몰수의 합이므로  $0.34 \times 12 = 4.13$ g 이 된다. 따라서 SiO<sub>2</sub>를 이용한 SiC를 합성하는 기존의 열역학 자료와 비교해 본 결과, SiO<sub>2</sub>가 얇은 막으로 덮여있는 Si 분말로 SiC를 합성하여도 Si 분말에서 공급하는 산소의 양(O: 0.02몰)이 계에 필요한 산소량(O:  $1.90 \times 10^{-3}$ 몰)보다 훨씬 커 반응점은 C, SiC, SiO<sub>2</sub> 3성분이 동시에 존재하는 A점에서 SiC와 C의 경계선으로 이동하지 않는다는 것을 알 수 있었다. 왜냐하면 여분의 산소는 SiO<sub>2</sub>로 존재해야 하기 때문이다. 이 반응점에서는 SiO<sub>2</sub>와 C가 존재하고 있으므로 순수한 SiC의 합성을 위해서는 미량의 SiO<sub>2</sub>와 C를 제거하는 공정과정이 필요하다.

### 3. 결 론

기존의 SiC 제조법은 SiO<sub>2</sub>와 C 분말을 혼합하는데, 이 제조법은 SiO 기체로 Si가 손실되기 때문에 SiC 생성량의 효율이 떨어진다. 본 연구에서는 실리콘 웨이퍼업체의 폐슬러지 Si 분말과 C 분말을 혼합하여 SiC를 제조하기 위한 기초조사로 깃스 자유에너지 계산을 통해 온도에 따른 C, SiC, SiO<sub>2</sub>의 안정영역을 구하였다. 깃스의 상률에 의해 F=1, 즉 3개의 상이 동시에 존재하는 A점의 열역학적인 상태를 통해 Si 분말에 얇은 SiO<sub>2</sub>막이 존재하는 경우를 가정하여도, 계에 필요한 산소가 충분히 공급되므로 반응점은 C, SiC, SiO<sub>2</sub>의 3성분이 동시에 존재하는 A점에서 고정되고, SiC와 C의 경계선으로 이동하지 않는다는 것을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. Vladimir D. Krstic, "Production of Fine, High-Purity Beta Silicon Carbide Powders", J. Am. Ceram. Soc., 75(1), pp. 170-74 (1992).
2. G.Petzow, S.Prochazka, "SiC Ceramics", Uchida Rokakuho Pub., Tokyo, pp. 9-29 (1998).
3. Mark A. Prelas, Peter Gielisse, Galina Popovici, Boris V. Spistyn and Tina Stacy, "Wide Band Gap Electronic Materials", Kluwer Academic Pub., Dordrecht, The Netherlands, pp. 427, pp. 453 (1995).
4. H.Y.Joo, H.J.Kim, "Formation and Characterization of Silicon Carbide Whiskers by Acheson Method", J. Kor. Ceram. Soc., 27(1), pp. 136-46 (1990).
5. Y.D.Shin, I.C.Cho, "Encyclopedia of Ceramics Micro-structure by SEM", Chung-Media, Seoul, pp. 181-85 (2001).
6. M.-R.Choi, Y.-C.Kim, and Y.-C. Chang, "Silicon Carbide from Sludged Silicon Powder", submitted to Practical Metallography (2003).
7. David R. Gaskell, "Introduction to the Thermodynamics of Materials", 3rd Ed., Taylor & Francis, pp. 369-80, pp. 479-83 (1995).
8. Malcolm W. Chase Jr., "NIST-JANAF Thermochemical Tables", 4th Ed., NIST Gaithersburg, Maryland (1998).
9. O.Knacke, O.Kubaschewski, K.Hesselmann, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", 2nd Ed., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1991).