

## 화학증착 탄화규소 휘스커에 의한 다공성 알루미나 필터의 기공구조 개질 및 특성 평가

박원순 · 최두진<sup>†</sup> · 김해두\*

연세대학교 세라믹공학과

\*한국기계연구원 세라믹재료그룹

(2004년 5월 17일 접수, 2004년 6월 12일 승인)

## Pore Structure Modification and Characterization of Porous Alumina Filter with Chemical Vapor Infiltration (CVI) SiC Whisker

Won Soon Park, Doo Jin Choi,<sup>†</sup> and Hai-Doo Kim\*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*Ceramic Materials Group, Korea Institution of Mashinary and Materials, Changwon 641-101, Korea

(Received May 17, 2004; Accepted June 12, 2004)

### 초 록

본 연구에서는 다공성 알루미나 기판의 기공 형상 개질을 통해서 필터의 집진 효율, 성능 및 내구성 향상을 위한 공정에 대해서 다루었다. 탄화 규소 휘스커를 통한 기공 개질을 위해서 모재의 표면뿐만 아니라 기공 내부에까지 균일한 탄화규소 휘스커를 얻고자 화학 기상 침착법(Chemical Vapor Infiltration : CVI)을 사용하여 실험을 진행하였다. 실험결과 증착 온도와 증착 위치 및 입력 기체비와 같은 공정 조건의 변화에 따라 증착 경향에 확연한 차이를 나타내는 것을 알 수 있다. 다시 말해 첫째, 시편의 관찰 위치가 표면에서 내부로 들어갈수록 “반응 기체의 고갈 효과”로 인해 휘스커가 점점 세선화 되는 것을 볼 수 있으며 두 번째로 증착 온도에 따라서 debris, whisker, film 등과 같이 증착물의 형상이 변화하게 된다. 이러한 형상의 변화는 여러 가지 물성의 변화를 가져오게 되는데 그 중에서, film이 증착 되는 경우에는 기판의 강도가 약 115.7% 가량 현저하게 증가하는 반면에 비표면적과 기체 투과율은 감소하게 되지만, 휘스커의 경우에는 강도가 95%, 비표면적은 33.5% 정도가 증가하며 기체 투과율 감소를 최소화 할 수 있다. 따라서 다공성 알루미나 기판 내부 기공에 휘스커를 증착 하면 필터로 인한 압력 저하를 최소화 하면서 기공의 크기보다 작은 미세 분진들을 걸러 낼 수 있게 되므로 차세대 필터 재료로 기대된다.

### ABSTRACT

In this study, SiC whiskers were grown in porous alumina substrate in order to enhance the filtering efficiency, performance, and durability by controlling pore morphology. This experiment was performed by Chemical Vapor Infiltration (CVI) in order to obtain the whiskers on the inside of pores as well as on the surface of porous the  $Al_2O_3$  substrate. The deposition behavior was changed remarkably with the deposition position, temperature, and input gas ratio. First, the mean diameter of whisker was decreased as the position of observation moved into the inside of substrate due to the reactant gas depletion effect'. Second, the deposition temperature caused the changes of the deposition type such as debris, whiskers and films and the change in morphology affect the various properties. When SiC films were deposited, the gas permeability and the specific surface area decreased. However, the whisker showed the opposite result. The whiskers increase not only the specific surface area and minimizing pressure drop but also mechanical strength. Therefore it is expected that the porous alumina body which deposited the SiC whisker is the promising material for the filter trapping the particles.

**Key words :** Chemical Vapor Infiltration (CVI), SiC, Whisker, Pore structure

### 1. 서 론

현대의 급격한 산업화에 따른 자원 재활용, 환경오염

방지에 대한 관심과 중요성이 증가하면서 분리공정을 이용한 환경오염 방지 및 에너지 절약에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1)</sup> 그 중에서도 특히 다공성 세라믹 재료들은 열적, 화학적, 기계적으로 뛰어난 특성이 요구되는 분야의 응용에 적합하다. 환경오염과 대기오염의 제어 측면에서 일반 대중들의 시각이 변화하면서 그에 따른 기술적 요구들이 증가하고 있을 뿐만 아니라, 각 국가별로

<sup>†</sup>Corresponding author : Doo Jin Choi

E-mail : drchoidj@yonsei.ac.kr

Tel : +82-2-2123-2852 Fax : +82-2-367-5882

산업 전반에 걸친 환경규제 치를 큰 폭으로 강화해 나가고 있기 때문에 새로운 개념의 실질적인 무역장벽이 되고 있다. 따라서 이에 상응하는 환경기술을 연구 개발하는 것이 중요한 과제라 할 수 있다.<sup>2)</sup>

대기 정화용 세라믹 필터는 현재 발전소나 소각로 등의 고온에서 발생하는 분진 제거와 경유 차량용 후처리장치(DPF)에 사용이 되고 있다. 이러한 필터의 경우 일반적으로 고온의 작동환경과 화학적 부식, 높은 압력의 인가 등 가혹한 환경에 노출되기 때문에 시간에 따라서 열적, 화학적, 기계적인 손상에 의해 그 기능을 상실하기 쉽다. 따라서 이러한 요구 조건을 만족 시켜줄 수 있는 탄화규소(SiC)나 코디어라이트(cordierite) 등의 세라믹이 이러한 용도에 주로 사용되고 있다.

이러한 기술적 요구사항에 근거하여 본 연구에서는 기존의 다공성 세라믹 필터들의 기공의 형상을 개질을 통해 필터의 효율과 성능을 극대화 시킬 뿐만 아니라 내부 식성, 내마모성 및 기계적 강도를 증진시킬 수 있는 새로운 공정을 개발하였다. 이른바 화학 기상 침착법(Chemical Vapor Infiltration : CVI)을 이용하여 금속 촉매 없이 탄화규소 휘스커(whisker)를 다공성 세라믹 모재에 증착함으로써 기공의 형상을 개질하여 투과율의 저하를 최소화 하면서 비표면적과 기계적 강도를 증가시키는 공정을 말한다. 휘스커는 일반적으로 금속 혹은 비금속의 섬유 모양의 단결정으로 매우 높은 강도( $10^6$  psi 단위)를 가지며 마이크로 혹은 나노 크기 직경의 물질을 말한다. 휘스커는 이론 강도값에 가까운 높은 강도값과 높은 탄성 계수와 녹는점을 가지고 있고 대표적으로 B, B<sub>4</sub>C, C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 그리고 SiC 등의 물질들이 있다. 이중 탄화규소 휘스커는 고분자, 금속, 세라믹의 기지(matrix) 복합체의 강화제(reinforcing material)등으로 이미 중요하게 쓰이고 있다.<sup>3)</sup> 또한 CVI 공정은 다공질 세라믹 필터의 표면뿐만 아니라 내부 기공에서도 휘스커가 균일하게 생성될 수 있는 공정이라 할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 휘스커의 생성에 영향을 끼치는 증착 온도와 압력 그리고 입력기체 비의 변화 그리고 증착 위치에 따른 휘스커의 증착 거동의 변화에 대해 고찰해 보았으며, 이러한 증착 양상에 따른 기계적 강도, 비표면적, 기체 투과율의 변화에 대한 연구가 진행되었다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편의 준비

본 실험에서 사용된 시편은 Fig. 1(b)에 보인 바와 같이 알루미늄 분말의 소결을 통한 입자 사이의 내부 미세기공과 함께 Fig. 1(a)에 검게 나타난 부분처럼 인위적으로 생성된 수십  $\mu\text{m}$  급의 거대 기공이 동시에 존재하는 미세구조를 갖는다. Alcoa사의 A16SG의 알루미늄 분말과

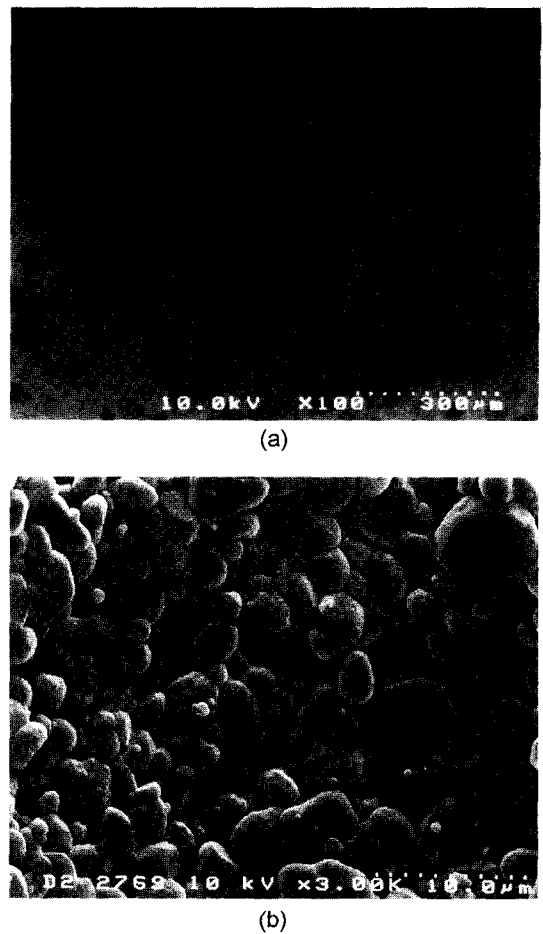


Fig. 1. (a) cross sectional images of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b) enlarged image of (a).

일본의 Junsei사의 활성탄을 사용하여 darvan-C와 monopol을 첨가하여 안정된 슬러리를 만들고 이를 slip casting하여 70°C에서 48시간 건조후 1300°C에서 2시간동안 소결함으로써 다공성 알루미늄을 제작하였다.

### 2.2. 공정 원리 및 순서

다공성 모재의 손상을 피하면서 기공 내부까지 코팅층을 형성하기 위해서 본 연구에서는 화학 기상 침착법(CVI)이 사용되었다. 이 공정에서는 반응기체의 확산과 표면 반응속도의 조절이 매우 중요하다. 일반적으로 표면 증착속도가 상대적으로 빠르기 때문에 표면 기공이 먼저 막혀 내부로의 반응가스의 유입을 차단하여 모재 내부에 탄화규소의 침착이 원활하지 않아 균일한 막 증착을 방해하게 되는 이른바 “캐닝효과(canning effect)”가 발생하게 된다. 따라서 막힌 기공을 열어주기 위해 공정 중간 단계에 표면연마 등의 방법을 사용함으로써 공정횟수의 증가와 공정시간의 증가를 가져오기도 한다. 본 실험에서는 이러한 단점을 극복하는 동시에 다공성 모재의 비표면적을 늘이는 방법으로 SiC 휘스커를 성장시켰다. 본 실험에

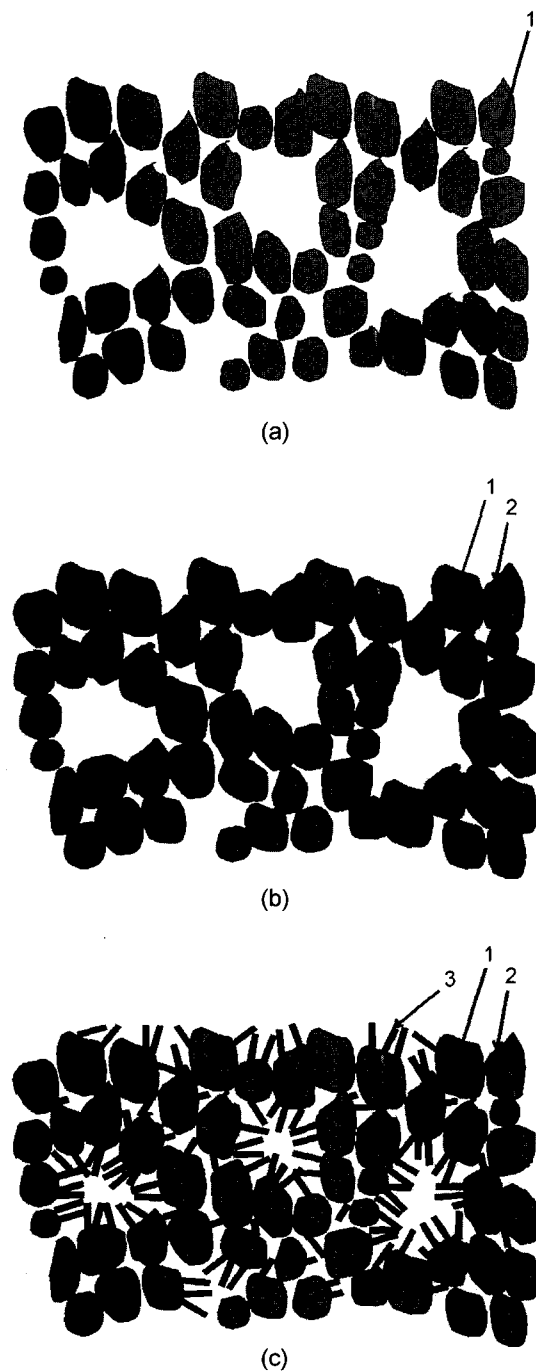


Fig. 2. Schematic diagram of pore structure modification by CVI SiC. (1. Porous substrate, 2. Carbon layer, and 3. SiC whisker).

서 사용한 CVI 공정의 경우 Fig. 2의 모식도에 나타난 것처럼 기공 입구 부분의 막힘 현상 없이 내부 기공에 휘스커를 생성시킬 수 있다. Fig. 2(a) 커다란 기공을 갖는 다공성 모재에, (b) 원료 기체에서 파생되는 Cl 가스로부터 기판 표면을 보호하고 기판과 휘스커와의 격자 불일치를 줄여 내부응력을 감소시키고 접착력을 증가시키기 위한 탄소층을 증착시킨다. 이때 원료 기체는  $C_2H_2$  가스를 사용하며 희석 기체로 고순도(99.9%) 수소를 사용하였으며 수소 정화기(hydrogen purifier)를 통과시켜 사용하였다. 희석비율은  $C_2H_2:H_2=1:1$ 로  $1000^\circ C$ 에서 증착하였다. (c) 증착된 탄소층 위에 SiC 휘스커를 성장시킨다. 이때 원료 기체로는 MTS(methyletrichlorosilane;  $CH_3SiCl_3$ , Acros Organics Co., U.S.A)를 사용하였으며 희석 기체와 수송 기체 모두를  $H_2$ 로 사용하였다. 이때, 희석기체( $Q_{dilution\ gas}$ )와 원료기체( $Q_{MTS}$ )의 비를 입력기체비( $\alpha$ )라 하며 다음과 같이 정의한다.

$$\alpha = \frac{Q_{dilution\ gas} + Q_{MTS}}{Q_{MTS}}$$

액상의 MTS 원료를 bubbler에 담고 이를 항온조를 통해  $0^\circ C$ 로 유지하면 이 온도에서의 MTS의 평형증기압은 55.8 torr이 된다. 따라서 원료 가스 입력관의 압력을 110 torr로 유지하면 다음과 같은 관계식에 의해서 bubbler로 입력된 수송 기체의 양과 원료 기체의 유량은 이론적으로 같아지게 된다.<sup>4)</sup>

$$F = \frac{P_m}{(P_s - P_m)}$$

$F$  : mass flow rate of metalorganic source

$H$  : mass flow rate of carrier gas

$P_m$  : partial pressure of the metalorganics

$P_s$  : bubbler pressure

자세한 공정 조건은 다음 Table 1에 나타내었다. 또한 이 실험에 사용한 장비에 대한 자세한 사항은 이미 본 연구실에서 발표된 다른 논문에 설명되어 있다.<sup>5)</sup>

### 2.3. 특성 분석

탄화규소의 증착물의 형상을 관찰하기 위해 다공성 세라믹 기판의 파단면과 내부구조를 SEM(Scanning Electron

Table 1. Details of Experimental Condition

| Experimental      | Input gas ratio ( $\alpha$ ) | Dilute gas     | Temperature ( $^\circ C$ ) | MTS flow rate (sccm) | Deposition pressure (torr) | Deposition time (h) |
|-------------------|------------------------------|----------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|---------------------|
| Whisker growth    | 20,30,40                     | Purified $H_2$ | 1000~1200 $^\circ C$       | 25                   | 5~10                       | 2                   |
| Carbon deposition | 1                            | Purified $H_2$ | 1000 $^\circ C$            | 25                   | 6                          | 1                   |

Microscopy; Hitachi S-4200)으로 확인하였다. 이때 관찰 위치는 표면을 P1이라 정의하고 내부로 각각 약 300 μm 떨어진 위치를 P2, P3라고 정의하였으며, SEM 관찰을 위해 샘플 표면을 Pt로 코팅하여 전처리를 하였다. 비표면적은 BET 이론을 통해서 측정하였으며 측정 장비는 Micromeritics사의 GEMINI 2375를 사용하였다. 또한 증착 전후의 기계적 강도의 변화를 Universal Testing Machine(H10K-C, Houndfield Test Equipment Ltd., U.S.A)을 이용하여 3점 꺾임강도를 측정하였으며, 이때 시편은 길이 30 mm, 너비 10 mm, 두께 2 mm로 동일한 판상 시편을 이용하여 모서리 부분의 응력 집중으로 인한 오차를 줄이기 위해 각진 부분을 연마한 후 각 조건에 마다 3회의 실험을 통해 평균값을 취하였다. 또한, 필터의 중요한 특성 중에 하나인 기체 투과율측정을 위해 질소 가스를 이용하여 인가된 압력(<0.2 bar)에 따른 비눗물 막의 이동 속도를 레이저 센서를 이용해 계측하여 기체의 진행 속도를 측정하였다. 이러한 흐름은 Darcy의 법칙으로 알려진 일련의 관계식으로 표현되며 이것으로 휘스커 성장에 따른 투과율의 변화를 정량화하여 비교할 수 있게 된다.<sup>4)</sup> 마지막으로 증착물의 성분 연구를 위해 X-선 회절 패턴 분석을 시행하였다. Ni filtered Cu Kα 선을 이용하였고, 전압 및 전류는 각각 30 kV, 30 mA를 인가하였으며, 주사각도범위(2θ)는 20~80°이며, 주사 속도는 1.5°/min로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조의 분석

알루미늄 다공체 표면에서의 반응속도(surface reaction rate)와 기상 물질이동속도(gas phase diffusion rate of reactant)를 고려하여 탄화규소 휘스커의 성장에 적절한 증착온도 및 압력 그리고 희석비의 범위에서 실험을 수행하였다. 실험을 통해 반응기체의 침투효과 및 고갈현상에 대한 연구로 기관의 표면으로부터 점점 내부로 들어가면서 탄화규소 증착 공정에서 미세구조 변화를 관찰하였다.

Fig. 3은 증착온도 1000°C, 증착 압력 5 torr에서의 입력 기체비에 따른 탄화규소의 증착 거동을 관찰한 미세구조 SEM 분석 결과이다. Fig. 3(a)는 입력기체비 20 (b)는 입력기체비 30에서 증착한 알루미늄 시편의 표면을 나타내고 있다. 1000°C에서는 탄화규소의 증착이 debris 형태로 이루어졌으며 이는 이전의 Ahn이 보고한 흑연 기관위에서의 동일한 공정 조건에서의 탄화규소 증착과는 다른 결과를 보였다.<sup>6)</sup> 이러한 결과는 기관의 표면 상태의 변화에 따라 원료기체와 수소의 반응에 의한 중간 화학종들의 분해 반응과 이때 생성된 중간 화학종들의 흡착과 탈착, 그리고 표면 반응의 일련의 증착 기구가 다공성 세라믹 기관의 사용에 따라 자유 표면 흡착(free surface adsorption)

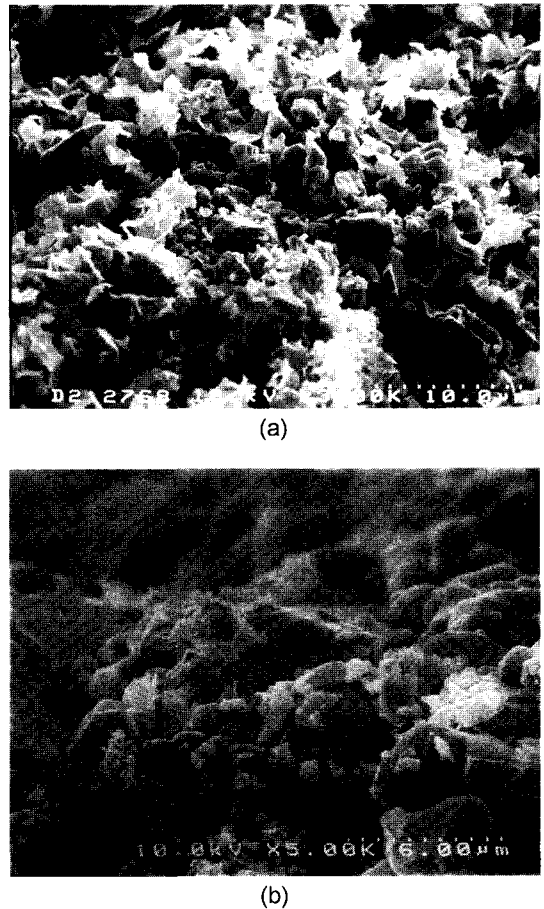
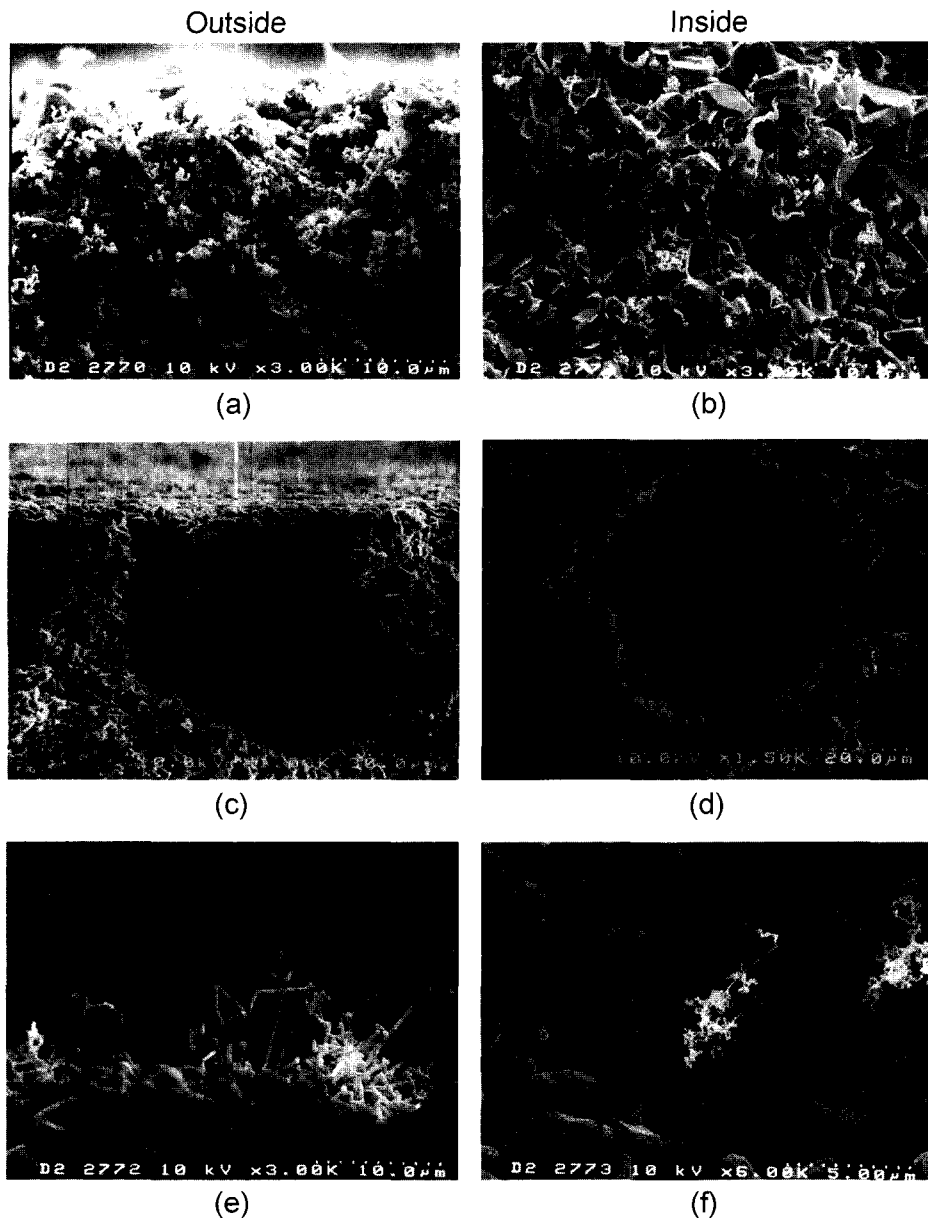


Fig. 3. SEM image of CVI SiC on porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. T<sub>dep</sub>=1000°C for 2 h : (a) α = 20 and (b) α = 30.

위치에 Si와 C의 흡착상태가 다르고 상대적으로 저온인 1000°C 공정으로 인해 표면의 활성화 정도가 충분하지 못하기 때문이라고 생각된다. MTS의 수소 환원 반응을 이용한 SiC의 결정성장에서는 일반적으로 900~1000°C의 저온영역에서는 Si가 co-deposit 되는 것으로 알려져 있으며, 작고 불완전한 나노결정이 성장하는 것으로 보고되어 있다.<sup>7)</sup> 그리고 1000°C 정도의 저온 증착의 경우 polychlorosilane, [SiCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, 혹은 polycarboclhorosilane이 nucleation이나 응축과정에서 미반응상으로 잔류하는 것으로 보고되어 있다.<sup>8-10)</sup>

Fig. 4는 1050°C에서 입력기체비의 변화에 따른 탄화규소의 증착거동을 관찰한 SEM 사진이다. 1000°C의 경우와 다르게 탄화규소의 길이방향 성장이 나타나기 시작했으나 완전한 결정의 길이방향 성장이 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 지금까지 MTS/H<sub>2</sub>를 이용한 탄화규소의 증착에서 1000°C에서 1100°C 사이에 급격한 증착속도의 증가 현상이 보고되었고,<sup>11)</sup> 이와 관련하여 여러 화학적 모델이 제시되었으나,<sup>12)</sup> 이에 대한 정확한 모델은 여전히 연구 중이다. 본 연구에서 나타난 1050°C에서의



**Fig. 4.** Cross-sectional images of CVI SiC on porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $T = 1050^\circ\text{C}$ , for 2 h : (a) and (b)  $\alpha = 20$ , (c) and (d)  $\alpha = 30$ , (e) and (f)  $\alpha = 40$ .

증착물의 실타래(thread)와 같은 형상은 탄화규소 증착 속도의 급격한 증가가 일어나는  $1000^\circ\text{C}$ 에서  $1100^\circ\text{C}$  사이의 전이 영역에서의 불완전한 결정성장이 이루어진 것으로 생각된다.

일반적으로 휘스커 성장 시 휘스커의 결정성장의 방향이 변화하는 것은 결정성장 계면에서의 전위나 kinking 현상에 의한 것으로 설명되었다. 전위와 kinking 현상은 비등온 VLS(Vapor-Liquid-Solid) 성장모델에서 제시되었고, 수평방향 온도구배가 고상-액상 계면의 morphology를 변화시킨다는 주장이 일반적으로 받아들여지고 있다.<sup>13,14)</sup> 그러나 이 이론의 본 결과에의 적용은 증착의 중간 단계

로 액상의 고체화가 이루어지는 모델로 한정되어 증착 기구의 화학적 모델이 정확히 확립되지 않은 본 실험에의 적용에는 다소 무리가 있다.  $1050^\circ\text{C}$ 의 각 입력기체별 조건에서 생성된 휘스커가 실타래(thread)와 같은 형상을 한 것은 반응기체와 희석기체의 다공체 내부와 외부에서의 흐름으로 인한 계면에서의 온도구배의 생성, radical의 표면 흡착 속도, 그리고 과포화도 등의 여러 인자들이 밀접히 연관되어 있을 것이라 생각된다. 관찰된 바  $1000 - 1050^\circ\text{C}$  영역에서의 탄화규소 CVI 공정을 통해서 다공성 알루미늄 모재에 탄화규소 휘스커의 생성을 이룰 수 없었다.

휘스커의 성장은 크게 기상-액상-고상기구에 의한 성장과 기상-고상에 의한 성장이 이루어진다. 기상-액상-고상기구에 의한 성장은 표면에 형성된 촉매(주로 금속)로 인한 액적에 원료기체들이 침투하여 과포화 상태가 형성되고 기관에 침전이 되어 길이방향의 성장이 이루어진다. 기상-고상 기구의 경우 나선 전위면으로부터 성장이 되거나 2차원적인 핵생성에 의해 성장이 일어난다.<sup>15)</sup> 본 실험에서는 금속 촉매를 사용하지 않았으며 기상-액상-고상기구에서 흔히 나타나는 금속 촉매의 잔류에 의해 나타나는 둥근 팁 부분이 관찰되지 않기 때문에 전위면으로부터의 성장 혹은 2차원적인 핵생성에 의한 성장으로 볼

수 있다.

종합해 볼 때 1050°C의 경우 완전한 길이 방향의 성장이 이루어지지 않는 반면 모재 표면에서 휘스커가 성장할 수 있는 핵생성이 시작되는 온도라 사료된다. Fig. 4(e)와 (f)에서 1050°C  $\alpha = 40$ 의 경우도 국부적인 위치에서 침상 형태의 휘스커가 성장하였으나, 전반적으로 휘스커의 성장은 관찰되지 않았고, 내부 기공에서도 Fig. 4(f)에서 나타난 것처럼 소량의 실타래(thread) 형태의 탄화규소가 생성되었다.

Fig. 5는 1100°C와 1150°C에서의 증착 거동을 비교한 SEM 결과이다. Fig. 5(a) 1100°C,  $\alpha = 30$ 의 조건에서 기관

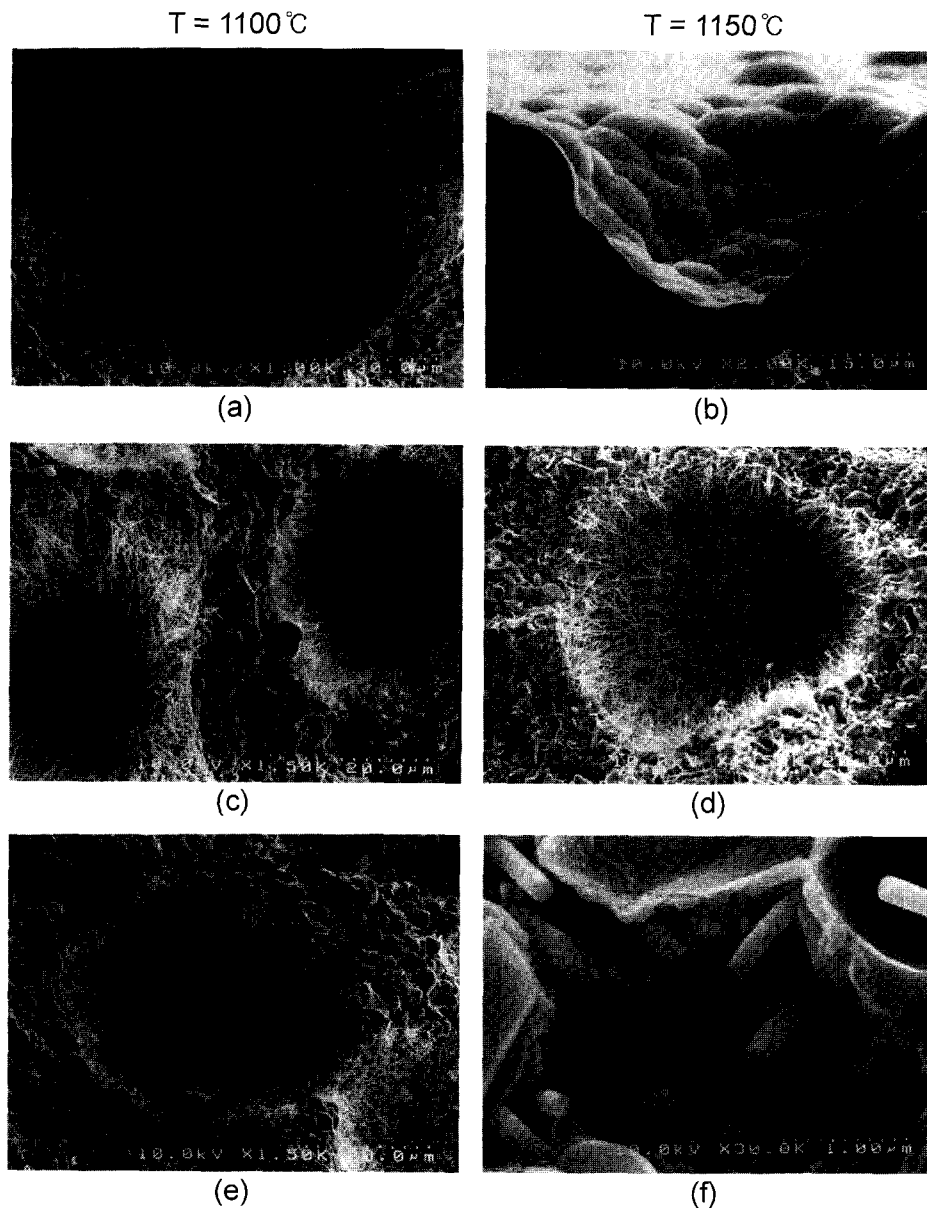


Fig. 5. SEM images of CVI SiC on porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $\alpha = 30$  P<sub>tot</sub> = 5 torr : (a) P1, (c) P2, (e) P3, (b) P1, (d) P2, and (f) enlarged image of selected area of (e).

의 표면에 증착된 탄화규소의 미세구조를 살펴보면 평균 직경  $1.5 \mu\text{m}$ 의 탄화규소 휘스커가 성장하였다. 그리고  $1150^\circ\text{C}$ 에서는 반응기체의 표면 반응 속도의 증가로 수직 성장보다 수평 성장 속도가 우세하여 표면에 탄화규소 막이 증착되었다. 다공체의 내부 증착 거동을 파악하기 위해 다공체의 위치에 따른 SEM 분석을 시행하였다. Fig. 5(c)에서와 같이 P2의 위치에서는 표면의 탄화규소 휘스커 직경보다 훨씬 감소한 평균  $250 \text{ nm}$ 의 휘스커가 내부 기공 표면에 수직방향으로 성장하였다. Fig. 5(e)에 의하면 P3의 위치에서는 P2에서의 탄화규소 휘스커에 비해 직경이 더욱 감소한 평균  $100 \text{ nm}$  이하의 휘스커가 내부 기공에 성장하였다.

다공체의 위치에 따라 탄화규소 휘스커의 직경이 감소하는 것은 반응 기체의 기판과의 흡착과 표면 반응이 다공체 외부부터 지속적으로 이루어짐에 따라 반응기체의 고갈이 이루어지고, 다공체 표면에서의  $\text{H}_2$ 와 원료기체의 희석비보다 높은 희석 분위기가 내부에 형성되었기 때문이다. 또한  $1100^\circ\text{C}$ 와  $1150^\circ\text{C}$ 의 경우를 비교하면  $1150^\circ\text{C}$ 의 경우 표면 반응속도의 증가로 반응기체가 다공체 내부로 침투하는 속도보다 다공체 표면에서의 반응속도가 빠르게 된다.

따라서 Fig. 5(d)에서 나타난 것과 같이  $1100^\circ\text{C}$ 의 경우와 비교할 때 비슷한 위치에서의 휘스커의 직경과 생성 밀도가 상대적으로 감소하는 양상을 볼 수 있다. P2의 위치에서 알루미늄 입자 사이를 확대 분석한 Fig. 5(f)를 보면 알루미늄 입자와 입자 사이의 미세 기공에서도 역시  $100 \text{ nm}$ 급 탄화규소 휘스커가 성장된 것을 관찰할 수 있다.

이러한 현상은 본 연구의 목표와 잘 부합하는 결과로서 다공체의 비표면적을 증가시킬 뿐 아니라 입자와 입자사이를 탄화규소가 다공성 모재의 입자와 입자를 잡아주는 가교(SiC bridge) 역할을 함으로써 세라믹 다공체가 갖는 낮은 파괴 강도를 효과적으로 증가시킬 수 있는 공정이며 동시에 본래의 기공 자체의 크기의 변화 없이 유효 기공의 크기를 줄여서 미세 분진을 잡아 낼 수 있는 가능성을 제공한다고 생각된다.

Fig. 6은 X선 회절 분석 결과이다.  $1100^\circ\text{C}$ 와  $1150^\circ\text{C}$  모두 증착물은  $\beta\text{-SiC}$  상으로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다.  $1100^\circ\text{C}$  휘스커가 생성된 기판은 휘스커가 막에 비해서 공간 밀도가 훨씬 작기 때문에 표면에서의 SiC 피크가 매우 약하게 검출되었고,  $1150^\circ\text{C}$ 의 막(film) 형태에서는 SiC 피크가 잘 관찰되는 것을 볼 수 있다.

### 3.2. 기계적 강도 및 투과율의 변화

탄화규소의 증착을 통해 다공성 세라믹의 강도 증가 효과 및 기체 투과율 감소에 대한 모식도는 Fig. 7과 같다. 다공성 기판의 표면의 기공 분포가 불균일하고 복잡하며,

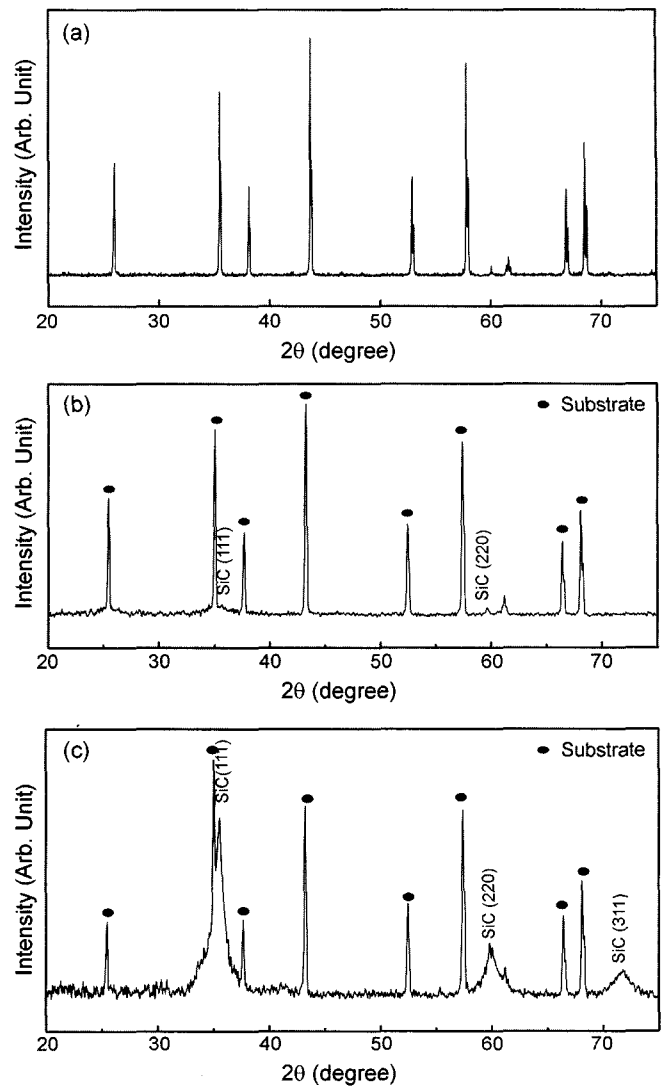


Fig. 6. XRD patterns of SiC deposited porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $P_{\text{tot}} = 5 \text{ torr}$ : (a) bare substrate, (b)  $T = 1100^\circ\text{C}$ ,  $\alpha = 30$ , and (c)  $T = 1150^\circ\text{C}$ ,  $\alpha = 30$ .

또한 내부의 기공분포 및 형상의 불균일함으로 원통형 모델과 같은 균일한 모델의 제시는 어려우나, 일반적으로 다음의 제시된 기구에 의해 다공체의 강도가 증가한다. 탄화규소 막이 생성된 경우 응력이 집중될 수 있는 표면의 개기공에 막이 생성되면 응력의 분산이 유도되어 통해 꺾임 강도가 증가하게 된다. 그러나 탄화규소 휘스커가 생성이 된 경우에는 표면에서의 응력 집중을 분산시키는 효과는 막의 경우와 비교하여 적으나 Fig. 7(b)의 모식도에 나타난 것처럼 다공체를 이루고 있는 입자사이에 휘스커 성장 시 동시에 생성되는 매우 얇은 탄화규소 막 형성을 통해 입자간 necking 효과가 나타나며 이러한 현상이 다공체의 강도 증가에 기여하게 된다. 그리고 탄화규소 막이 형성되면 표면의 개기공을 막거나 기공 크기를 감소시키므로 기체 투과율 감소를 가져오지만, 휘스커

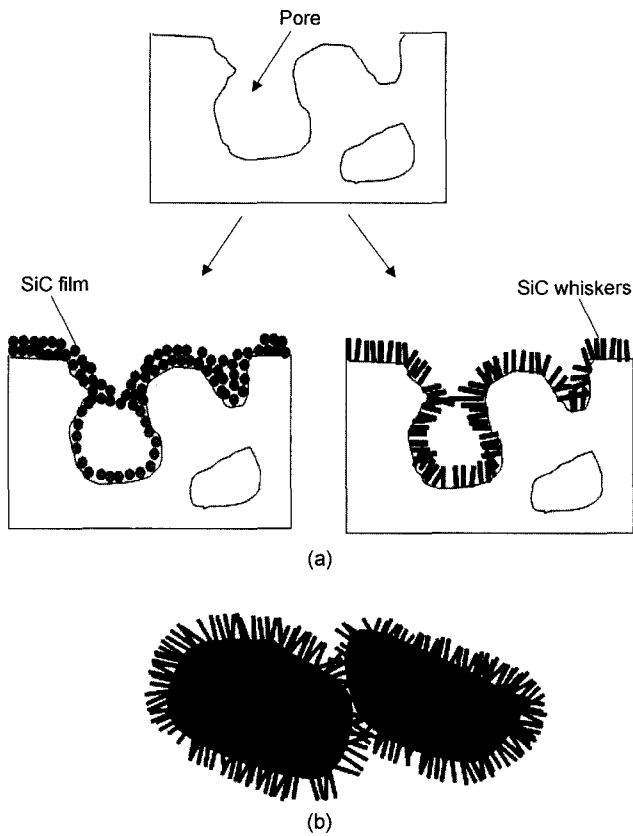


Fig. 7. The illustration of the strength increase by CVI SiC process for porous substrates : (a) SiC bridge formation by films and whiskers and (b) necking of particles by SiC whiskers.

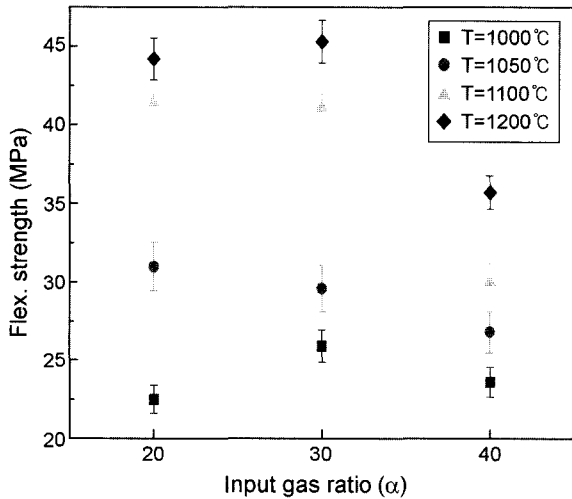


Fig. 8. 3 point bending strength of SiC deposited porous  $Al_2O_3$  with various CVI process temperature and input gas ratios.

의 생성을 통하여서는 개기공을 감소가 훨씬 적으므로 기체 투과율 감소 폭 또한 막이 형성되었을 때와 비교하여 훨씬 적게 된다.

CVI 공정 이전과 이후의 다공성 알루미늄의 3점 꺾임 강도 변화는 Fig. 8과 같다. 공정 이전의 다공성 알루미늄 기판의 강도는 21 MPa이었고, 카본층 증착 이후 강도는 평균 21.3 MPa로 카본층에 의한 꺾임강도 변화는 거의 무시할만했다. 1000°C에서 탄화규소가 증착된 시편의 경우 강도변화가 거의 없었다. Fig. 4의 미세구조에서 언급된 것과 같이 다공체의 기판을 이루는 알루미늄 입자와 입자 사이에 탄화규소의 증착이 원활히 이루어지지 않아 탄화규소에 의한 입자의 necking현상이 거의 나타나지 않았다. 따라서 다공성 기판 초기 강도 값인 21.0 MPa과 비교하여 거의 변화가 없었다. 그러나 CVI 공정온도가 증가할수록 원료기체와 희석기체인 수소와의 반응성 증가 및 반응 기체의 확산 속도 증가로 다공체 내부로의 침윤 속도와 깊이가 증가하여 다공체 내부의 알루미늄 입자 사이에 탄화규소의 증착물이 증가하여 입자간 necking과 휘스커에 의한 지지 및 가교 효과로 다공체의 강도 증가 현상이 뚜렷하게 나타났다. 1100°C  $\alpha=30$ 의 경우 증침 공정 이전의 초기 강도값과 비교하여 95% 증가한 41.0 MPa이었으며,  $\alpha=40$ 의 경우는 42.8% 증가한 30.1 MPa을 나타냈다. 표면에 막이 증착된 1150°C와 1200°C 경우 최고 45.3 MPa에서 최소 38.7 MPa로 115.7%에서 84.2% 정도로 꺾임 강도가 증가하였다. 표면에 막형태의 증착이 이루어진 경우 응력 집중이 될 수 있는 표면기공들이 강도가 높은 탄화규소 막으로 채워짐으로 균일한 응력 분포가 이루어졌기 때문으로 생각된다.

탄화규소 휘스커 및 막 생성 이후 질소 투과율 측정 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 우선 버퍼층으로 사용하는 카본층의 영향을 알아보기 위해 1000°C에서 1시간동안 카본을 증착한 시편과 비교하였다. Fig. 9(a)의 결과와 같이 카본층에 의한 투과율 감소는 거의 나타나지 않은 것으로 보아 카본 층에 의한 투과율 감소는 무시할 수 있다. 1150°C와 1200°C  $\alpha=30$ 의 경우 다공체 표면에 탄화규소 막이 증착이 되었을 경우 Fig. 5(b)와 같이 표면의 개기공을 다소 막는 현상이 발생하여 질소 투과율의 감소 현상이 크게 나타났으나, 1100°C  $\alpha=30$ 의 경우(Fig. 5(a), (c), (e))와 같이 표면과 내부에 모두 탄화규소 휘스커가 성장이 된 경우 질소 투과율 감소 정도가 상대적으로 낮았다.

Fig. 10의 BET 비표면적 분석결과를 통해 탄화규소 휘스커의 성장을 통해 비표면적이 증가함을 알 수 있다. 탄화규소 휘스커가 생성된 경우 33.5%의 비표면적이 증가하였으나 표면에 탄화규소 막이 증착된 경우는 44% 정도 감소하였다.

#### 4. 결 론

증착 온도, 입력 기체비 등의 공정 조건에 따라서 증착



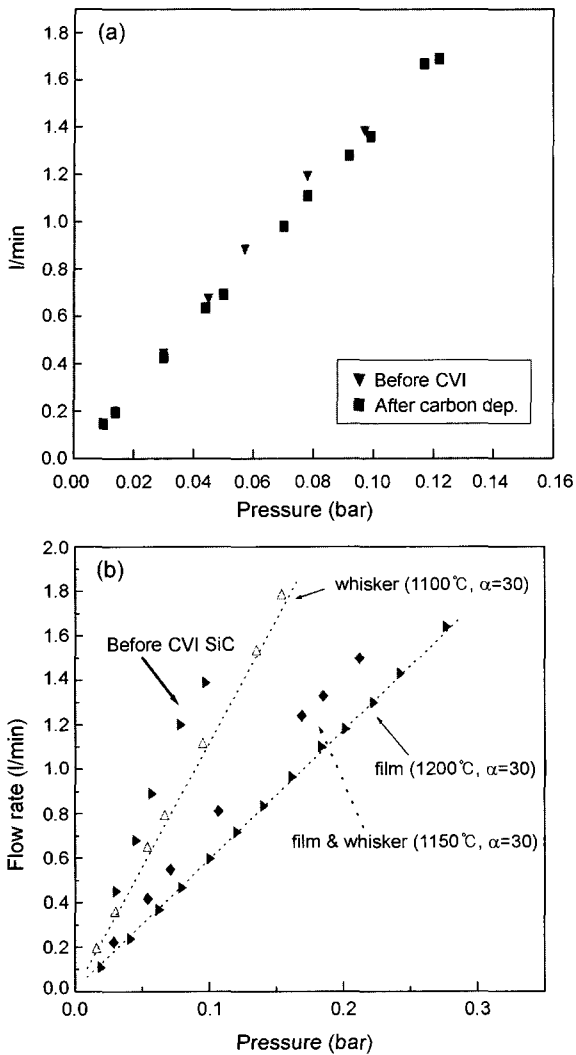


Fig. 9. Nitrogen gas flow rate through the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate, (a) the change of flow rate after  $\text{C}_2\text{H}_2$  coating and (b) the change of flow rate with deposition temperature.

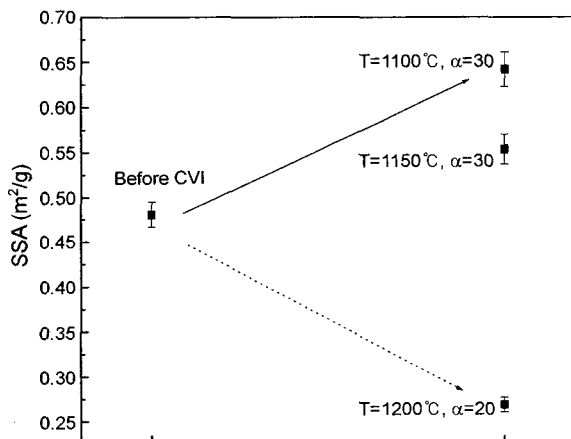


Fig. 10. The comparison of specific surface area with temperature measured by BET method.

물의 형상이 debris, whisker, film 등으로 변화하며, 이러한 변화에 기인하여 3점 꺾임강도, 기체 투과율, 비표면적 등이 변화한다. 따라서 필터 활용의 목적에 부합하기 위해서 이러한 특성들을 잘 조절하여 최적화할 필요가 있다. 즉 강도의 측면에서라면 film의 증착이 필요하지만, film의 증착은 기체 투과율과 비표면적에 있어서 부정적인 결과를 나타낸다. 본 실험에서는  $1100^\circ\text{C}$ 에서 입력 기체비가 30일 경우에 얻어 지는 휘스커 형태의 증착물은 95% 정도의 기계적 강도의 증가를 가져오는 동시에 33.5% 가량의 비표면적의 증가와 기체 투과율의 저하를 최소화할 수 있다. 따라서 휘스커를 이용해 기공 형상 제어하는 새로운 공정은 미세 분진 제거에 있어서 고효율의 집진율을 기대해 볼 수 있을 것이다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 “21세기 프론티어 사업”의 일환으로 “차세대 성형 소재 사업단”의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. H. K. Lonsdale, “The Growth of Membrane Technology,” *J. Membr. Sci.*, **10** [81] 543-64 (1985).
2. H. Chung, K. T. Hwang, and D. S. Chung, “Application of Porous Ceramics in Environment(in Kor.),” *Ceramist*, **4** [6] 34-9 (2001).
3. B. C. Betchtold, Ph. D. Thesis, University of Utha (1978).
4. R. J. Betsch, “Parametric Analysis of Control Parameters in MOCVD,” *J. Cryst. Growth*, **77** 210-18 (1986).
5. H. S. Ahn and D. J. Choi, “Fabrication of Silicon Carbide Whiskers and Whisker-Containing Composite Coatings without Using a Metallic Catalyst,” *Surf. Coat. Tech.*, **154** 276-81 (2002).
6. D. P. Stinton, D. M. Hembree, K. L. More, and B. W. Sheldon, “Matrix Characterization of Fiber-Reinforced SiC Matrix Composites Fabricated by Chemical Vapor Infiltration,” *J. Mater. Sci.*, **30** 4279-85 (1995).
7. H. S. Ahn, “A Study on the Growth of the Chemically Vapor Sdposited Silicon Carbide Coatings and Whiskers(in Kor.),” pp. 34-8 in MA Thesis, Yonsei University, Seoul (2001).
8. B. Reznik, D. Gerthsen, W. Zhang, and K. J. Huttinger, “Microstructure of SiC Deposited from Methyltrichlorosilane,” *J. Euro. Ceram. Soc.*, **23** 1499-508 (2003).
9. J. R. Koe, D. R. Powell, J. J. Buffy, S. Hayase, and R. West, “Perchloropolysilane : X-Ray Structure, Solid-State  $^{29}\text{Si}$  NMR Spectroscopy, and Reactions of  $(\text{SiCl}_2)_n$ ,” *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37** [10] 1441-42 (1998).
10. H. J. Wu and L. V. Interrante, “Preparation of Poly(Dichlorosilaethylene) and Poly(Silaethylene) via Ring-Open Polymerization,” *Macromolecules*, **25** [6] 1840-41 (1992).
11. L. V. Interrante and Q. H. Shen, “Polycarbosilanes : In Sil-

- icon-Containing Polymers," *Kluwer Academic Pubs*, 244-321 (2000).
12. W. G. Zhang and K. J. Hüttinger, "Chemical Vapor Deposition of SiC from Methyltrichlorosilane. Part I: Deposition Rate," *Adv. Mater. -CVD*, **7** [4] 167-72 (2001).
  13. W. G. Zhang, and K. J. Hüttinger, "Chemical Vapor Deposition of SiC from Methyltrichlorosilane. Part II: Composition of the Gas Phase and the Deposit," *Adv. Mater. - CVD*, **7** [4] 173-81 (2001).
  14. H.-J. Choi and J.-G. Lee, "Synthesis of Silicon Carbide Whiskers: Reaction Mechanism and Rate-Controlling Reaction(*in Kor.*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [12] 1329-36 (1998).
  15. R. S. Wagner, *Crystal growth*, Pergamon Press. Oxford, **347** (1967).