

실리카 주형을 이용한 매크로/메조다공성 탄화규소 세라믹의 제조와 비교특성

홍난영 · Hao Wang** · 박경훈* · 김동표*[†]

충남대학교 신소재연구소

*충남대학교 공과대학 정밀공업화학과

**Key Lab of Ceramic Fiber and Composites, National University of Defense Technology, China
(2004년 5월 18일 접수; 2004년 6월 8일 승인)

Fabrication and Characterization of Macro/Mesoporous SiC Ceramics from SiO₂ Templates

Lan-Young Hong, Hao Wang**, Kyoung-Hoon Park,* and Dong-Pyo Kim*[†]

Advanced Materials Research Center, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Department of Fine Chemical Engineering & Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

**Key Lab of Ceramic Fiber and Composites, National University of Defense Technology, Chansha, 410073, P. R. China
(Received May 18, 2004; Accepted June 8, 2004)

초 록

입자크기가 20~700 nm인 구형 실리카입자의 자연침강 혹은 원심분리법으로 제조한 주형체에 탄화규소 전구체 polymethylsilane (PMS) 혹은 polycarbosilane (PCS) 고분자 용액을 함침한다음, 가교 및 1000~1400°C 열분해하고 마지막으로 불산 (HF)으로 실리카를 식각하여 84~658 nm 기공이 3차원으로 정렬된 매크로다공성(macroporous) 탄화규소 세라믹과 불규칙적인 15~65 nm 기공을 가진 메조다공성(mesoporous) 탄화규소 세라믹을 제조하였다. 전자는 112 nm 실리카 입자 주형체를 사용하여 1400°C로 처리했을 때, 표면적 584.64 m²g⁻¹을 나타낸 반면, 후자는 20-30 nm 실리카 주형체를 사용하여 1000°C로 처리하였을 때, 최대의 표면적 619.4 m²g⁻¹을 나타내었다. 이와 같이 사용된 실리카 입자, 고분자 전구체, 그리고 열처리 조건에 따른 기공특성을 SEM, TEM 및 BET으로 분석 설명하였다.

ABSTRACT

Macroporous SiC with pore size 84~658 nm and mesoporous SiC with pore size 15~65 nm were respectively prepared by infiltrating low viscosity preceramic polymer solutions into the various sacrificial templates obtained by natural sedimentation or centrifuge of 20~700 nm silica sol, which were subsequently etched off with HF after pyrolysis at 1000~1400°C in an argon atmosphere. Three-dimensionally long range ordered macroporous SiC ceramics derived from polymethylsilane (PMS) showed surface area 584.64 m²g⁻¹ when prepared with 112 nm silica sol and at 1400°C, whereas mesoporous SiC from polycarbosilane (PCS) exhibited the highest surface area 619.4 m²g⁻¹ with random pore array when prepared with 20-30 nm silica sol and at 1000°C. Finally, the pore characteristics of porous SiC on the types of silica sol, polymers and pyrolytic conditions were interpreted with the analytical results of SEM, TEM, and BET instruments.

Key words : Macro/Mesoporous, SiC ceramic, Precursor, SiO₂ template

1. 서 론

최근, 3차원적으로 정렬된 매크로다공성(3DOM) 실리카,¹⁾ 탄소,²⁾ 산화물세라믹³⁾과 고분자⁴⁾ 재료의 제조에 관한 연구가 다수 보고되고 있다. 이런 종류의 물질들은 광학적 결정(optical crystal)⁵⁾의 응용 이외에도 개질된 촉매 담체,⁶⁾ 크로마토그래피,⁷⁾ 센서,⁸⁾ 전지재료,³⁾ 폐수 정화⁹⁾와

광전재료 부품¹⁰⁾에 이용될 수 있다. 메조다공성(mesoporous) 또는 매크로다공성(macroporous) 탄소와 산화물들이 다양한 실리카나 고분자 구형입자 또는 자기조립(self-assembling) 계면활성제 주형체를 이용하여 쉽게 제조될 수 있다고 보고 되었다.¹¹⁾ 더구나, 높은 표면적을 가진 재료를 제조하기 위한 간단하고 손쉬운 합성 방법도 보고되고 있다.¹²⁾ 특히, 잘 배열된 3차원 다공성 구조는 정교한 soft lithographic 기술을 활용하여 Si 기판위에서 마이크로 채널구조로 제조된다고 보고되었다.¹⁰⁾ 그러나 앞서 제조된 다공성 산화물 세라믹물질은 낮은 내열성과 내부식성을 가지고 있어서 고온이나 화학적으로 거친 조건하에서 사용하기 어려

[†]Corresponding author : Dong-Pyo Kim

E-mail : dpkim@cnu.ac.kr

Tel : +82-42-821-6695 Fax : +82-42-823-6665

운 단점이 있다.¹⁰⁾ 따라서 높은 고온안정성과 내부식성, 그리고 기계적 안정성이 향상된 3DOM 물질의 개발이 필요하다. 이런 관점에서 탄화규소(SiC)나 Silicon-Carbon-Boron-Nitride(SiCBN)와 같은 비산화물세라믹은 높은 열적, 기계적, 화학적 안정한 특성으로 인해 고온 분리막, 필터 또는 촉매 담체로서 응용하기에 더욱 적합한 재료로 판단된다. 그럼에도 불구하고, 지금까지 적합한 다공성 비산화물 세라믹에 관한 보고는 그다지 많지 않다.¹³⁾

이에 본 연구에서는 액체상태의 전구체로서 polymethylsilan, 혹은 polycarbosilane와 콜로이드 실리카 주형체를 이용하여 높은 표면적을 가진 탄화규소 세라믹의 제조하고자 하였다. 합성된 다공성 탄화규소세라믹의 기공 특성은 실리카 주형체의 다양한 크기에 의해 조절되었으며, 특히 메조다공성 탄화규소 세라믹은 상업적으로 구입 가능한 콜로이드 실리카와 화학양론적 탄화규소 고분자 전구체를 이용하여 제조함으로써 대량생산 할 수 있는 유용한 방법을 제안하였다. 이러한 다공성 탄화규소 재료의 제조법은 타 성형법과 융합하면 각종 고온 하에서 작동 가능한 유체 또는 센서 부품개발에 응용 가능하다는 점에서 유망한 기초연구라고 판단된다.

2. 실험방법

메크로다공성 세라믹을 만들기 위하여 구형 실리카를 주형체로 사용하였다. 단분산 구형 실리카는 기존에 보고된 제법에 의해 줄-겔 반응으로 합성하였다.¹⁴⁾ Tetraethyl orthosilicate(TEOS, 98%, Aldrich)를 무수 알코올(99.9%, Aldrich), 증류수, 그리고 수산화 암모늄(25.0–28.0%, Oriental Chem. Ind.)과 혼합하여 반응하였다. 실리카의 일반적인 침전반응으로서, 혼합물 A는 무수 알코올, 증류수와 수산화 암모늄이고, 혼합물 B는 무수 알코올에 TEOS(11 volume ratio)을 각각 준비하였다. 혼합물 A를 500 mL의 둥근 바닥 플라스크에 넣고 혼합물 B를 상온에서 첨가시킨 후 25°C에서 6시간동안 약 80 rpm으로 저어준다. 약 700 nm 크기의 실리카 입자는 0.25 mol/L의 TEOS와 9 mol/L의 증류수, 그리고 1.5 mol/L의 수산화 암모늄의 혼합물로 얻어졌다. TEOS 농도의 감소, 25–60°C 사이의 온도 증가, 또는 수산화 암모늄의 농도가 증가함에 따라 실리카 입자의 크기가 100–700 nm 사이에서 조절된다. 합성된 콜로이드 실리카는 에탄올로 3–5차례 정도 씻어주고, 70°C의 오븐에서 7–8시간동안 건조시킨다. 최밀충진 격자구조의 실리카 주형을 만들기 위하여 실리카를 순수 알코올에 다시 균일하게 분산시키면, 현탁액은 자연 침강법에 의해 실리카 층과 에탄올 두 층으로 천천히 분리되고, 위층 용액을 제거한 후 아래의 실리카 층은 상온에서 건조시킨 후 120°C에서 하루 동안 건조하여 표면의 수분을 제거한다.²⁾

메조다공성 세라믹을 만들기 위해서 사용한 실리카 주형체는 상업적으로 판매하는 저렴한 실리카 수용액 Snowtex (Nissan, www.snowtex.com)를 사용하였다. 다음의 3가지 형태의 실리카 졸이 본 연구에 사용되었다; Snowtex-ZL (70~100 nm), Snowtex-20L(40~50 nm), 그리고 Snowtex-50 (20~30 nm). 주형체를 만들기 위하여 실리카 수용액 졸은 원심분리기를 이용하여 침전을 시킨 후, 100°C 진공오븐에서 하루 동안 건조시킨다. 주형체 표면에 흡착되어 있는 수분으로 인한 고분자 전구체의 분해를 막기 위해 수분을 완전히 건조하는것은 매우 중요하다.

탄화규소 세라믹 전구체로 사용하는 고분자로서 두 종류를 사용하였다. Polymethylsilane (PMS; $-(Si(H)(CH_3))_n-$)은 이전에 보고한 바와 같이 합성하여 15–30% THF (99.9%) 용액으로 묽혀서 사용하였다.¹⁵⁾ 또 다른 화학양론적 탄화규소 전구체로는 allylhydrido polycarbosilane (AHPCS, SP matrix, www.starfiresystems.com)을 사용하였다. 전구체 용액을 실리카 주형체에 함침시키고, 용매는 제거한 후 진공상태에서 160°C에서 6시간 가교하였다. 함침된 고분자-실리카 복합체는 석영관 고온 가열로에서 아르곤 기류상태하에서 2°C/min 속도로 1000, 1400°C까지 가열 열처리함으로써 탄화규소-실리카로 전환하였다. 제조된 세라믹 복합체는 실리카 주형체를 제거하기 위하여 45% HF 수용액으로 식각하고, pH가 중성이 될 때까지 증류수로 반복 세척하여 건조시켜 다공성 탄화규소 세라믹을 얻었다. 다공성 세라믹의 형태와 크기는 전자주사현미경(SEM, LEO1455VP)과 투과전자현미경(TEM, EM912 Omega)으로 확인하였다. 다공성 세라믹의 열적 성질은 열중량분석기(TGA, TA Instrument 2950)로 측정하였고, 표면적은 BET(ASAP 2400, Micromeritics)장치로 질소흡착에 의해 분석하였다. 세라믹 결정구조는 X-선 분말회절기(XRD, D/MAX-2200 Ultima/PC)로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3차원적으로 잘 배열된 실리카 구형입자 주형으로부터 제조된 메크로다공성 탄화규소 세라믹은 기공이 아주 잘 정렬되어있고, 내부가 연결된 벌집기공 구조를 가지는 전자현미경 사진들을 Fig. 1에서 보여주고 있다. Table 1에서 정리한 바와 같이, 다공성 세라믹의 기공의 크기는 사용한 실리카 주형체 입자의 크기에 의해 조절되었는데, 주형체내 112–700 nm 직경의 구형 실리카입자를 사용하였을 때는 84–658 nm의 기공 크기를 갖는 세라믹을 얻었다. 일반적으로 500 nm 이하의 입자 크기의 주형체를 사용하였을 때는 열처리 후에 약 25–30% 정도의 매우 큰 수축을 나타내는 반면에, 500 nm 이하에서는 다공성 세라믹의 수축이 10% 이하로 감소되었다. 또한 기공사이를 상호 연결시켜주는 기공은 약 70 ± 10 nm의 분포를 가

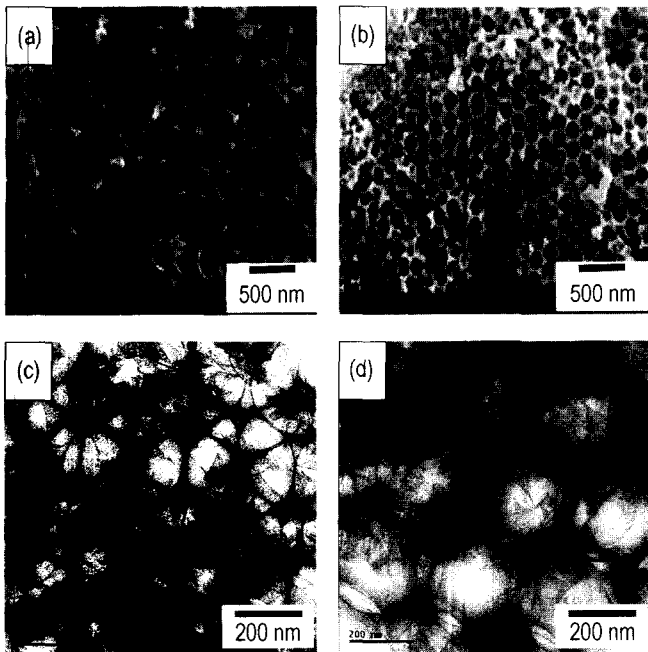


Fig. 1. SEM images of macroporous SiC prepared from various silica sol templates, pyrolyzed at 1400°C and HF etching; (a) from 300 nm silica sol, (b) from 243 nm silica sol. TEM images of the macroporous SiC; (c) from 300 nm silica sol, (111) plane, and (d) from 243 nm silica sol, (110) plane.

지는데, 이는 주형체내에서 상호정렬되어 있는 실리카 입자들의 상호간 접촉점으로부터 형성되었다고 볼 수 있다. 또한 기공의 형태는 사용된 여러 종류의 전구체, 가교 조건과 열처리조건에 의해서도 조금씩 차이가 있다. 느린 열처리 속도는 고분자가 세라믹으로 전이하는 과정에서 발생하는 기체 부생성물의 방출을 용이하게 함으로서 안정한 다공성 탄화규소 골격구조의 형성에 도움이 된다. 특히 열분해에 의한 무게감소가 가장 활발하게 일어나는 600°C 이하에서 완만한 가열속도는 함침된 고분자가 안정한 세라믹 구조물로 전환시키는데 필수적이다. 각기 다른 크기의 메크로다공성 탄화규소세라믹의 투과전자현미경 이미지는 Fig. 1에서 보여주고 있다. TEM 이미지에서 어두운 영역은 세라믹 구조이고, 밝은 영역은 기공 공간이며, 제조한 다공성 탄화규소세라믹이 규칙적인 3차원 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있다. 기공을 형성하는 골격의 벽두께는 15–60 nm이므로서, 구형 주형체의 입자 크기와 전구체 용액의 농도 혹은 점도에 의해 따라 달라진다. 아울러 Fig. 1에서 보여지는 [111], [110] 회절면의 이미지로 기공배열이 육방조밀쌓임구조(hcp)임을 알 수 있다.

기공크기가 100 nm 이하의 메조다공성 탄화규소를 제조하기 위하여 상업용 실리카 졸을 원심분리하여 주형체를 제조하였다. Fig. 2에서는 비규칙적 기공배열 구조를

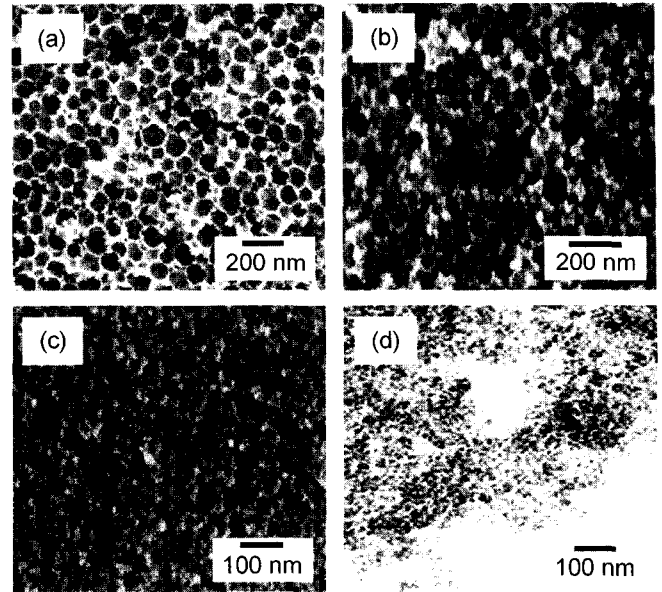


Fig. 2. SEM images of mesoporous SiC obtained from various silica sol templates, pyrolyzed at 1000°C and HF etching; (a) from 70~100 nm silica sol, (b) from 40~50 nm silica sol and (c) from 20~30 nm silica sol. and (d) TEM images of the mesoporous SiC from 20~30 nm silica sol.

가진 다공성 SiC 세라믹 구조의 전자현미경 이미지를 보여주고 있다. 실리카 입자 크기가 작을수록 입자간 응집 현상이 심화됨으로서 최밀충진구조를 형성하기가 어렵기 때문에 더욱 불균일한 벽 두께를 가진 비규칙적 다공성 탄화규소 구조가 생성된다. 한편 수십 nm 입자 크기의 실리카 콜로이드 용액은 매우 안정적이어서 자연침강에 의한 주형체를 제조하는데 장시간이 소요되지만, 구조의 규칙성에 있어서 원심분리법으로 제조한 시료와 별차이를 보이지 않았다. Fig. 2에서 20–30 nm의 실리카졸을 이용하여 제조한 메조다공성 탄화규소의 투과전자현미경 이미지가 보여주는 바와 같이 기공이 규칙적 배열성은 없으며, 전반적으로 균일하고 조밀한 “wormhole-like” 또는 “sponge-like” 같은 형태를 나타내었다. 이러한 비규칙적인 메조다공성 실리카와 타이타니아에서도 유사하게 관찰된다고 보고되었다.¹⁶⁾

질소 흡착법에 의해 분석한 메크로다공성 탄화규소 세라믹의 기공 특성은 Table 1에 요약하여 나타내었다. 실리카 졸의 크기가 감소함에 따라 얻어진 세라믹의 기공 크기가 감소하였으며, 이와 반대로 BET 표면적과 기공 부피(pore volume)가 증가함을 알 수 있었다. 작은 크기의 실리카 입자를 사용할 수록, 실리카와 함침된 고분자 전구체 사이에 접촉면이 증가함으로서 기공 부피와 표면적이 증가한다고 판단된다. 메크로다공성 탄화규소를 제조하기 위한 졸입자중 가장 작은 112 nm 실리카 입자의 주형체를

Table 1. Pore Characteristics of Macroporous SiC Fabricated Using Various Sizes of Silica Sol by Annealing at 1400°C

SiO ₂ sphere (nm)	Macropore size (nm) (Shrinkage to SiO ₂ sphere, %)	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	BET average pore diameter (nm)	Wall thickness (nm)
112	84(25.0)	584.64	0.68	4.85	15 ± 6
243	175(28.0)	412.14	0.47	4.06	30 ± 15
300	220(26.7)	387.05	0.35	4.90	30 ± 15
700	658(6)	299.42	0.25	3.36	60 ± 35

사용했을 때, 가장 높은 표면적 584.64 m²g⁻¹ (0.68 cm³g⁻¹의 기공 부피)를 얻었다. 이러한 결과는 1000 m²g⁻¹ 이상 표면적을 나타내는 메조다공성 탄소에 비하면 낮은 결과이지만, 보고된 다공성 비산화물 세라믹 중에서 기대이상으로 높은 값을 나타낸 결과이다.¹⁷⁾ 폴리실록산(polysiloxan)으로 제조한 SiOC 폼(foam)은 600°C로 열처리 했을 때 BET 표면적이 약 400 m²g⁻¹이었지만, 1000°C까지 열처리 했을 때는 100 m²g⁻¹ 이하로 감소했다.¹⁸⁾ 졸-겔 반응으로 제조한 산화물 세라믹이 이런 결과와 비슷하거나 더 높은 표면적을 가지는 것으로 보고되어 있지만, 건조과정이나 500°C 이상으로 열처리과정 동안 약한 기공 구조가 붕괴되거나 소결(sintering)되어 내열성이 매우 낮다는 단점이 있다.¹⁹⁾

PMS를 함침한 500 nm 실리카 복합체를 1100°C와 1400°C 각각 다른 온도에서 열처리함으로써 기공의 발달 특성을 분석하였으며, 이러한 결과를 Table 2에 비교검토하였다. 즉 기공특성은 사용한 주형체의 입자크기와 전구체의 종류와 열처리온도에 따라 다른 경향을 보였다. 즉 메크로다공성 탄화규소는 열처리 온도가 증가함에 따라 표면적이 증가하였다. 이것은 일반적으로 높은 열처리 온도에서 입자의 성장과 결정의 소결이 촉진되어 기공 크기가 감소하고, 세라믹의 표면적이 감소한다는 현상과 반대되는 결과이다. 이는 실리카 입자와 함침된 탄화규소 전구체 계면에서, 주형체로부터 탄화규소로 확산된 산소나 실리카에 의해 생성된 실리카가 불산(HF)에 의해 식

각되어 2-5 nm 크기의 미세기공이 더욱 효율적으로 형성된 것으로 추측 설명된다. 앞서 보고된 본 연구진의 결과에서도 실리카로 개질된 실리콘 웨이퍼에 스피ن-코팅한 BN 필름을 1100°C에서 열처리했을 때 실리카 층의 산소가 BN 층으로 확산됨을 알 수 있었다.²⁰⁾ 높은 표면적의 결과는 결국 고온 열처리가 탄화규소 골격에 미세기공을 형성하는데 있어서 효율적인 확산을 유도함을 알 수 있다. 세라믹 전구체를 단독으로 1400°C에서 열처리할 때 높은 결정성을 보이는 것과는²¹⁾ 달리, 다공질 세라믹에서는 확산에 의한 산소가 결정입자의 성장을 방해하기 때문에 결정화가 지연되어 보다 비정질상(amorphous phase)에 가깝게 나타나는 것으로 사려된다. 따라서 위 시료는 메크로기공과 메조기공이 함께 양존하는 다공성 탄화규소 세라믹임을 알 수 있다.

다른 한편으로 전구체로 화학양론적 탄화규소(PCS)와 20-30 nm 실리카 졸 주형체를 사용하여 제조한 메조다공성 탄화규소의 기공특성은 약간의 차이를 보인다. 즉 1000°C 열처리에 의해 제조한 세라믹의 표면적은 619.4 m²g⁻¹, 기공 부피는 0.81 cm³g⁻¹로서, 본 연구에서 가장 높은 비표면적을 나타내었다. 이때 열처리하는 동안 상온에서 제조한 실리카 입자의 수축(shrinkage)이 발생하여 기공은 입자 크기에 비해 23-36%가 감소된 크기를 나타낸다. 입자가 작을 수록 수축률은 증가하지만 표면적과 기공 부피는 증가하였다. 이는 작은 입자의 높은 표면활성도는 입자와 전구체간 계면에서 더욱 왕성한 확산이 발생하여

Table 2. Comparative Pore Characteristics of PMS and PCS Derived-SiC Porous Ceramic

Precursor	Silica size (nm)	Temperature (°C)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{BJH} (cm ³ g ⁻¹)	Bimodal pore size (nm)		S _H (%)
					Macro/Mesopore	micropore	
PMS	500	1100	137.6	0.25	489	2-5	2.2
	500	1400	362.3	0.26	475	2-5	5.0
PCS	70-100	1000	393.2	0.54	65	2-6	23
	40-50		418.5	0.57	32	2-6	28
	20-30		619.4	0.81	16	2-5	36
	70-100	1400	218.1	0.21	60	2-5	29
	40-50		240.2	0.39	30	2-5	33
	20-30		226.7	0.29	15	2-5	40

Temperature is pyrolytic temperature; S_{BET} is BET surface area; V_{BJH} is cumulative adsorption pore volume calculated by BJH method; S_H is shrinkage ratio in comparison to sizes between average silica sol and mesopore of the derived SiC.

미세 기공을 생성하는데 더 효율적으로 작용하기 때문으로 보인다. 그런데 시료의 열처리 온도를 1400°C로 증가시키면, 표면적이 증가하는 메크로다공성 세라믹의 기공 특성과 달리 메조다공성 세라믹은 표면적이 도리어 감소하였다. 또한 이는 기공크기분포의 비교를 통해 마이크로 기공 부분이 현저히 감소되는 현상과 일치하는 결과이다. 이는 화학양론적 탄화규소에 확산된 산소는 1400°C 열처리에서 불산에 대한 내식성이 우수한 SiOC(Silicon Oxycarbide)상을 형성함으로써, 불산(HF)의 침투를 방해하여 마이크로기공의 형성이 저해하기 때문이라고 설명될 수 있다.²²⁾ 반면에 전구체 PMS로부터 제조한 메크로다공성 탄화규소는 골격구조에 과량의 Si를 포함하고 있어서, 내부 확산에 의한 산소와의 반응에 의해 불산(HF) 식각이 용이한 실리카를 생성하는 차이가 있다. 1400°C로 열처리한 메조다공성 탄화규소의 X-선 분말회절은 β -SiC의 [111], [220], 그리고 [311]의 회절면에 상응하는 패턴을 보였다.²¹⁾ 하지만 전구체 단독으로 동일 온도에서 열처리한 시료의에 비하면 결정성이 비교적 낮았는데 이 또한 확산에 의한 산화물 혹은 SiOC상의 형성에 기인한다고 판단된다.

4. 결 론

탄화규소의 액상전구체 무기고분자를 콜로이드 실리카 고체 주형체에 액상 주입하여 각종 기공특성을 가진 다공성 탄화규소 세라믹 네트워크를 제조하였다. 100~700 nm 크기의 합성 실리카 졸을 이용하여 제조한 메크로다공성 탄화규소는 1400°C로 열처리할 때 최고 표면적 584.6 m²g⁻¹을 나타낸 반면에, 20~100 nm의 상업용 실리카 졸을 이용하여 제조한 메조다공성 탄화규소는 1000°C에서 최고 표면적 619.4 m²g⁻¹을 나타내었다. 그리고 위 두시료는 열처리 온도에 대한 표면적의 변화가 상호 반대되는 경향을 나타내었다. 이는 PMS로 부터 제조된 다공성 재료는 열처리 온도가 높을수록 주형 실리카 졸로부터 확산된 산소가 탄화규소 골격구조에 존재하는 과잉 실리콘과 반응하여 미세기공을 발달시킬 수 있는 반면에, PCS로 부터 제조된 화학양론적 탄화규소 다공재료는 고온에서 내식성이 우수한 SiOC를 생성하여 미세기공의 발달이 용이하지 않기 때문으로 설명된다. 제조한 다공성 탄화규소 세라믹은 사용한 주형체의 실리카 입자 크기에 따라 기공 크기, 표면적, 그리고 기공 부피가 조절가능할 뿐 아니라 상업용 원료를 사용하여 저렴한 생산 비용과 간단한 과정으로 대량생산이 가능함을 증명하였다. 결론적으로 다공성 탄화규소의 고유의 특성인 고온 안정성, 내부식성, 높은 기계적 강도, 그리고 특히 높은 표면적으로 인해 다공성 탄소 및 산화물 세라믹, 그리고 다공성 고분자 재료가 사용될 수 없는 고온이나 화학적으로 힘든 환경에서도 활용 가능성이 높다고 본다.

감사의 글

본 연구는 학술진흥재단 (KRF-2001-005-E00033) 지원으로 수행되었고, 특히 한국기초과학지원연구원(KBSI)의 SEM과 TEM을 이용하여 연구를 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, and A. M. Lenhoff, "Porous Silica via Colloidal Crystallization," *Nature*, **389** 447-48 (1997).
- J. S. Yu, S. B. Yoon, and G. S. Chai, "Reproducible Production of Nanoporous Carbon Membranes," *Carbon*, **39** 1421-25 (2001).
- H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, W. H. Smyrl, and A. Stein, "General Synthesis of Periodic Macroporous Solids by Templated Salt Precipitation and Chemical Conversion," *Chem. Mater.*, **12** 1134-41 (2000).
- P. N. Bartlett, P. R. Birkin, M. A. Ghanem, and C. S. Toh, "Electrochemical Syntheses of Highly Ordered Macroporous Conducting Polymers Grown Around Self-Assembled Colloidal Templates," *J. Mater. Chem.*, **11** [3] 849-53 (2001).
- J. D. Joannopoulos, "Self-Assembly Lights Up," *Nature*, **414** 257-58 (2001).
- R. A. Caruso, J. H. Schattka, and A. Greiner, "Titanium Dioxide Tubes from Sol-Gel Coating of Electrospun Polymer Fibers," *Adv. Mater.*, **13** 1577-79 (2001).
- R. A. Caruso and M. Antonietti, "Silica Films with Bimodal Pore Structure Prepared by Using Membranes as Templates and Amphiphiles as Porogens," *Adv. Funct. Mater.*, **12** 307-12 (2002).
- K. M. Kulinowski, P. Jiang, H. Vaswani, and V. L. Colvin, "Porous Metals from Colloidal Templates," *Adv. Mater.*, **12** 833-38 (2000).
- H. C. Foley, "Carbogenic Molecular Sieves: Synthesis Properties and Applications," *J. Microporous Mater.*, **4** 407-33 (1995).
- P. D. Yang, A. H. Rizvi, B. Messer, B. F. Chmelka, G. M. Whitesides, and G. Stucky, "Patterning Porous Oxides within Microchannel Networks," *Adv. Mater.*, **13** 427-31 (2001).
- J. Lee, K. Sohn, and T. Hyeon, "Low-Cost and Facile Synthesis of Mesocellular Carbon Foams," *Chem. Comm.*, **22** 2674-75 (2002).
- S. Han, K. T. Lee, S. M. Oh, and T. Hyeon, "The Effect of Silica Template Structure on the Pore Structure of Mesoporous Carbons," *Carbon*, **41** 1049-56 (2003).
- W. Schnick and J. Lucke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, **31**, 213-215; H. Huppertz and W. Schnick, "Ba₂Nd₇Si₁₁N₂₃ - a Nitridosilicate with a Zeolite-Analogous Si-N Structure," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36** 2651-52 (1997).
- K. O. Asare and F. J. Arriagada, "Preparation of Silica

- Nanoparticles in a Non-Ionic Reverse Micellar System," *Colloids Surf.*, **50** 321-39 (1990).
15. D. P. Kim, "Polymethylsilane Post-Treated with a Polyborazine Promotor as a Precursor to SiC with High Ceramic Yield," *J. Mater. Sci. Lett.*, **19** 303-04 (2000).
 16. B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, and A. Stein, "Mesoporous Sieves with Unified Hybrid Inorganic/Organic Frameworks," *Chem. Mater.*, **11** 3302-08 (1999).
 17. R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, and M. Jaroniec, "Ordered Mesoporous Carbons," *Adv. Mater.*, **13** 677-81 (2001).
 18. H. Schmidt, D. Koch, and G. Grathwohl, "Micro-/Macroporous Ceramics from Preceramic Precursors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 2252-56 (2001).
 19. R. Ryoo, C. H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, and M. Jaroniec. "Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica : Array of Uniform Mesopores or Mesopore-Micropore Network?," *J. Phys. Chem. B*, **104** 11465-71 (2000).
 20. J. G. Kho, K. T. Moon, G. Nouet, P. Ruterana, and D. P. Kim, "Boron-Rich Boron Nitride (BN) Films Prepared by a Single Spin-Coating Process of a Polymeric Precursor," *Thin Solid Films*, **389** 78-83 (2001).
 21. F. Cao, D. P. Kim, and X. D. Li, "Preparation of Hybrid Polymer as a Near-Stoichiometric SiC Precursor by Blending of Polycarbosilane and Polymethylsilane," *J. Mater. Chem.*, **12** [4] 1213-17 (2002).
 22. I. K. Sung, S. B. Yoon, J. S. Yu, and D. P. Kim, "Fabrication of Macroporous SiC from Templated Preceramic Polymers," *Chem. Commun.*, **14** 1480-81 (2002).