

탄화규소 세라믹 고분자 공중합체의 구조특성에 관한 연구

황 택 성[†] · 홍 성 권* · 이 우 균*

충남대학교 화학공학과, *충남대학교 고분자공학과
(1996년 12월 14일 접수)

The Study on the Structure of Silicon Carbide Ceramic Copolymer

Taek-Sung Hwang[†], Sung-Kwon Hong*, and Woo-Gyun Lee*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

(Received December 14, 1996)

요약: 폴리실란 랜덤공중합체인 poly(dimethyl-co-diphenyl) silane은 톨루엔에서 금속나트륨을 촉매로 축합중합에 의하여 합성되었다. 이 공중합체는 β -SiC를 제조하기 위한 세라믹 고분자 전구체이다. 열처리와 가교과정을 거친 폴리실란을 질소환경 하에서 800 °C 이상에서 열분해하여 탄화규소를 제조하였다. 열분해 온도의 변화에 따른 탄화규소의 구조변화와 물성은 FT-IR, 열중량 분석, 그리고 X-선 회절을 통하여 조사하였다. 탄화규소로 변화되는 과정에서 열분해 온도의 증가와 함께 유기구조에서 무기구조로 전환되었다. 또한 X-선 회절실험에서 탄화규소의 구조는 열분해 온도가 800 °C와 1000 °C일 때는 거의 무정형을 나타내었고, 열분해 온도가 1200 °C와 1400 °C일 때는 결정화되어 탄화규소 결정과 관계되는 피크들이 나타났다. 결정화된 탄화규소의 X-선 회절패턴에서 $2\theta=35^\circ, 60^\circ, 72^\circ$ 부근에서 결정피크가 관찰되었으며, 이것으로 탄화규소의 결정구조가 입방정체임을 확인하였다. 또한 온도증가와 함께 피크 너비가 점점 좁아지는 것을 보여주고 있는데, 이것은 열분해 온도를 증가시키에 따라 탄화규소 결정들이 성장하고 있음을 나타낸다

ABSTRACT: Polysilane random copolymer, poly(dimethyl-co-diphenyl)silane, was synthesized by condensation polymerization with sodium metal in toluene. This copolymer is preceramic polymer of the β -SiC. After thermal treatment and crosslinking, this was pyrolyzed above 800 °C in a nitrogen atmosphere to make black β -SiC. Different pyrolysis temperatures were applied, and the structural changes and properties of the β -SiC were observed with FT-IR, thermal analysis, and X-ray diffraction. It was observed that organic structure of the β -SiC was completely converted to inorganic structure with pyrolysis. The β -SiC pyrolyzed at 800 °C and 1000 °C was amorphous, but the β -SiC pyrolyzed at 1200 °C and 1400 °C showed crystalline peaks observed with their $2\theta=35^\circ, 60^\circ, \text{ and } 72^\circ$. The crystal system of β -SiC was found to be cubic, and it was also observed that the β -SiC crystals grow with the increase of pyrolysis temperature.

Keywords: polysilane, β -SiC, ceramic polymer, pyrolysis, X-ray diffraction.

서 론

고분자는 일반적인 구조재료의 용도가 아닌 세라믹 전구체 고분자와, 의료공학용 고분자, 전도성 고분자, 생분해성 고분자 및 광전자용 고분자 등, 다기능

성을 지닌 특수한 기능성 고분자로서의 수요가 폭발적으로 증가하고 있는 실정이다.¹ 그러나 중합체들의 대부분은 유기고분자로서 일상생활에 널리 사용되어 지고 있으나 이들은 산소, 오존, 자외선이나 γ -선에 장시간 노출될 경우 분해되어 그들의 고유한 장점을

잃어버리고 연소시 유독한 물질을 방출한다.

따라서 최근 관심이 집중되고 있는 분야가 규소, 붕소, 인, 황과 같은 원소로 구성되어 있는 무기고분자이다.² 이들 중 세라믹스는 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 붕화물 등의 주원료이며, 소결체 외에 단결정, 섬유, 박막, 복합체 등의 여러 형태로 사용되고, 기능 또한 다양해져 고분자와 금속재료에서는 기대하기 어려운 우수한 기능을 가지고 있다.

그러나 세라믹스는 반응성이 낮고 융점이 높기 때문에 고온, 고압 하에서 값비싼 소결 공정을 거쳐야 하고, 또한 정밀 성형성이 낮아 복잡한 형태를 가진 세라믹스의 제조가 어려우며 화학조성의 미세한 변화를 통한 물성제어는 어려운 것으로 알려져 있어 세라믹스 제조공정을 단순화하고 미세구조와 화학조성을 정밀 제어할 수 있는 새로운 세라믹스 합성법이 큰 관심을 얻게 되었다.

지금까지 연구결과를 살펴보면 polysilane은 1920년 영국의 Kipping이³ 처음 합성하였으며 1975년 일본의 Yajima가 permethyl polymer나 cyclic oligomer를 고온처리하면 β -SiC로 전환될 수 있다는 사실을 처음 발견하였으며, 이들은 DDS (dimethyl-dichlorosilane)를 중합한 후 열분해하여 얻은 polycarbosilane (PCS)으로부터 Nicalon (β -SiC 섬유)을 얻었다.⁴⁻⁸ 또한 West 등은⁹⁻¹¹ methylphenyldichlorosilane (MPDS)과 DDS를 Wurtz 짝지움 반응에 의하여 용해성 공중합체 세라믹 전구체를 합성하였고 이후 많은 연구자들이 이 분야에 대한 연구를 계속하고 있다. 그러나 세라믹 전구체의 열분해 특성 등 일부의 연구는 이루어져 있으나 결정구조, 미세구조의 변화 등에 관한 체계적인 연구가 이루어지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 유기실란계 dimethylsilane-diphenylsilane 공중합체를 합성하여 열분해 방법을 통하여 β -SiC를 제조하고 전구체의 구조와 열분해한 후의 세라믹 고분자와의 물성 사이의 관계를 규명하였다. 또한 이들의 합성 조건, 용해성, 열적 성질 등을 관찰하며, X-선 회절을 이용한 세라믹 고분자 전구체의 구조와 열분해한 후의 세라믹 고분자의 구조를 분석하고, 그들의 내부구조 변화에 따른 결정성 및 구조를 비교하였다.

실 험

시 약. 단량체로는 dichlorodimethylsilane (DDS)과 dichlorodiphenylsilane (DPS)이 사용되었다. DDS (99%)는 Janssen Chemical사 제품을 사용하였고, DPS (97%)는 Aldrich Chemical사의 제품을 사용하였다. 분산매로는 톨루엔을 사용하였으며, 후처리에 필요한 용매로는 *n*-hexane과 메탄올을 사용하였다. 톨루엔, *n*-hexane, 메탄올은 덕산약품공업 제품을 적절한 방법으로 정제하여 사용하였다. 탈염소화 작용을 하는 나트륨은 99% 순도의 drying metal 형태로 Aldrich Chemical사의 제품을 사용하였다.

폴리실란의 합성. Yajima 등이¹² 제시한 방법에 따라 탄화규소 전구체로서 DDS와 DPS의 공중합체인 poly(dimethyl-*co*-diphenyl)silane (COPS)을 합성하였다. 폴리실란을 합성하기 위하여 질소분위기 하에서 반응온도 100~110 °C로 유지하고 정제한 톨루엔 500 mL에 금속나트륨 2 mol (약 46 g)을 넣고 강하게 교반하여 용융 분산시킨 후에 각각 0.5 mol의 DDS와 DPS를 2개의 적하깔때기를 통해 동시에 약 2시간에 걸쳐 주입하고 100 °C 이상에서 15시간 정도 반응시킨 후 냉각시킨다. 메탄올로 미반응 나트륨을 제거하고 얻은 질은 보라색 침전물을 톨루엔으로부터 분리한 후, *n*-hexane과 메탄올, 증류수로 여러 번 세척하고 감압여과하여 염을 제거한 후 60 °C의 진공 오븐에서 하루 건조하여 백색 분말 형태의 COPS를 합성했다. 수득율은 약 50%였다.

폴리실란의 탄화규소 (β -SiC) 전환. Fig. 1은 COPS를 탄화규소로 전환하는 과정을 도식화하여 나타내고 있다. 합성된 COPS로부터 탄화규소를 제조하기 위해서 COPS를 polycarbosilastylene (PCSS)으로 전환하는 중간 열처리 과정을 도입하여 진행시켰다.

분말 상태의 COPS를 질소환경 하의 전기로 (electric furnace)에서 승온속도 3 °C/min으로 350 °C까지 1차 가열한 후 6시간 지속시키고, 2차 가열은 도인 450 °C까지 2 °C/min의 승온속도로 가열하여 30분 동안 유지한 후, 상온으로 냉각시켜 점성이 높은 생성물을 얻었다. 이 생성물에 톨루엔을 가하여 용액으로 만든 후 glass filter로 감압여과하여 불용성분을 분리하고 80 °C에서 24시간 동안 진공 건조

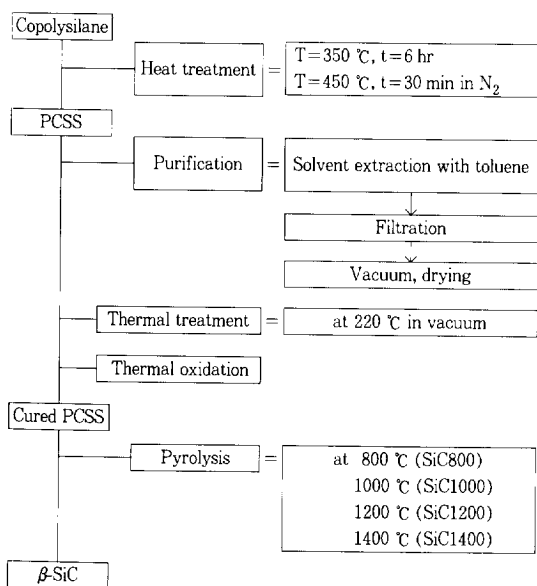


Figure 1. The processing scheme for preparation of β -SiC from COPS.

하여 톨루엔을 제거하였다. 저분자량의 PCSS를 제거하기 위해 진공 오븐에서 220 °C로 3시간 동안 처리한 후 연한 갈색을 띠는 고품질의 PCSS를 제조하였다. COPS에서 PCSS로 전환되었을 때의 수득율은 약 56%였다.

열분해 (pyrolysis) 하는 동안 PCSS가 탄화규소로 전환되지 못하고 휘발되는 것을 방지하기 위해 가교 반응이 필수적이며 열산화법을 이용한 가교 반응을 적용하였다. 이 열산화법은 시간당 10 °C의 승온속도로 170 °C까지 가열한 후 1시간 유지하는 조건이었다.

가열로를 이용하여, 질소로 내부를 지속적으로 치환시키면서 4 °C/min의 승온속도로 최고온도를 각각 800 °C (SiC800), 1000 °C (SiC1000), 1200 °C (SiC1200), 1400 °C (SiC1400)로 나누어 가열한 후 1시간 유지하는 방법으로 가교된 PCSS를 탄화규소로 전환시켰다.

분석. 적외선 분광분석은 MIDAC사의 FT-IR spectrophotometer를 사용하여 파장 범위 4000 cm^{-1} ~ 400 cm^{-1} 범위에서 scan 수를 32로 하고 4 cm^{-1} 의 분해능으로 스펙트럼 측정하였다. 또한 모든 시료는 시료 1 mg과 KBr 200 mg 비로 혼합하여 KBr

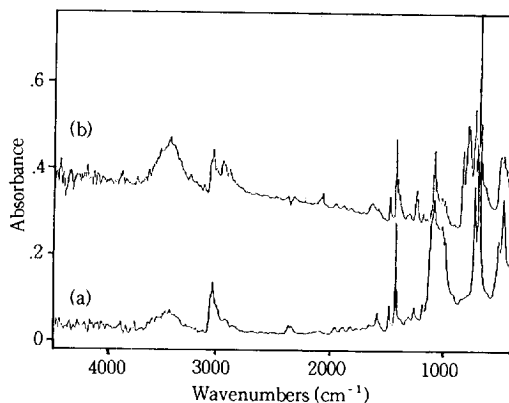


Figure 2. FT-IR spectra of (a) COPS and (b) PCSS.

pellet으로 제조하였다.

열중량 분석 (TGA)은 DuPont 2100 열중량 분석기를 이용하였다. 분석조건은 질소기류 하에서 가열 속도 4 °C/min으로 20 °C에서 1000 °C까지로 하여 측정하였다.

X-선 회절분석은 Rigaku Denki X-ray diffractometer (Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation)를 사용하여 2θ 는 10° ~ 90° 범위, 주사속도는 4°/min으로 회절 분석을 하였다.

결과 및 고찰

세라믹 전구체의 구조 확인. 합성한 고분자와 탄화규소 전구체, 그리고 열분해 온도가 다른 탄화규소들의 구조 확인을 위하여 적외선 분광분석을 하였다.

Fig. 2는 합성한 poly(dimethyl-*co*-diphenyl) silane (COPS)과 COPS를 중간 열처리하여 얻은 polycarbosilastyrene (PCSS)의 FT-IR 흡수 스펙트럼을 비교하여 보여준다. Fig. 2(a)는 COPS의 스펙트럼으로서 3045, 2956, 1482, 1428, 1304, 1262, 733, 698 cm^{-1} 에서 흡수 피크를 볼 수 있다. 3045 cm^{-1} 부근의 피크는 페닐기에 의한 =C-H 신축 진동을 나타내며 2956 cm^{-1} 부근의 피크는 Si-CH₃ 결합에 있는 C-H 신축진동을 나타낸다. 또한 1950 ~ 1660 cm^{-1} 범위에서 일치한 페닐기의 전형적인 combination 및 overtone 피크가 나타나고 1482, 1428 cm^{-1} 에서 페닐기의 C-C 신축진동에 의한 피크와 733과 698 cm^{-1} 에 일치한 페닐의 전형적인 C-H

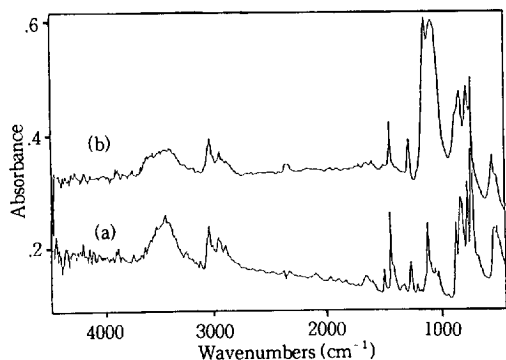


Figure 3. FT-IR spectra of PCSS before and after thermal oxidation. (a) before thermal oxidation and (b) after thermal oxidation.

deformation 피크가 나타나는 것으로 보아 COPS가 합성되었음을 확인할 수 있었다.^{13,14}

또한 Fig. 2(b)는 COPS를 열처리하여 얻은 PCSS의 FT-IR 흡수 스펙트럼으로 열처리 전의 시료인 COPS에서 나타나는 3045, 2956, 1482, 1428, 1092, 1026, 733 및 698 cm^{-1} 위치에 피크가 나타나며, 시료가 열분해함에 따라 COPS에서는 나타나지 않던 Si-CH₃의 메틸기 중의 수소이동에 의해 생성된 약 2092 cm^{-1} 부근에 Si-H 신축진동 피크가¹⁵ 새롭게 나타났으며, COPS에서는 나타나지 않던 838과 791 cm^{-1} (Si-CH₂-Si의 Si-C 신축진동)가 매우 크게 나타나는 것으로 보아 COPS를 중간 열처리함으로써 PCSS의 구조로 전환되었음을 확인할 수 있었다.

한편, 탄화규소 전구체인 PCSS를 탄화규소로 전환시키기 위해 열분해를 하는 과정에서 PCSS가 고온에서 산화되는 것을 방지하기 위해 열산화 방법으로 PCSS를 가교시킨 후 열산화 반응 전후의 구조변화를 확인하기 위해 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였는데 그 결과가 Fig. 3에 나타나 있다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 열산화에 의해 가교가 진행됨에 따라서 가교 전에 약하게 나타나던 2092 cm^{-1} 부근의 Si-H 신축진동 피크가 사라졌으며, 1050~1100 cm^{-1} 에서 Si-O-Si나 Si-O-C의 Si-O 결합에 의한 신축진동 피크의 흡수강도가 크게 증가하는 것으로 보아 가교가 이루어졌음을 확인할 수 있었다.¹⁵

가교된 PCSS를 자기 다른 온도에서 열분해하여 최종물질인 β -SiC로 전환하는데 있어 온도를 각각

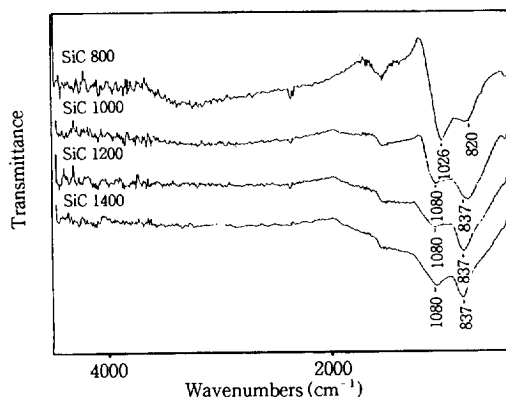


Figure 4. FT-IR spectra of the SiCs.

800 $^{\circ}\text{C}$ (SiC800), 1000 $^{\circ}\text{C}$ (SiC1000), 1200 $^{\circ}\text{C}$ (SiC1200) 및 1400 $^{\circ}\text{C}$ (SiC1400)에서 열분해한 후 열처리 온도변화에 따른 구조변화를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼을 측정하였는데, 그결과가 Fig. 4에 나타나 있다.

Fig. 4의 SiC800 스펙트럼에서 보는 바와 같이 열분해가 진행됨에 따라 열분해 전에 나타나던 Si-H 및 Si-CH₃의 피크가 거의 사라지고 1026 및 820 cm^{-1} 에서 각각 Si-O와 Si-C에 의한 피크만 나타난다. 그러나 이들 피크는 열처리 온도가 증가함에 따라 Fig. 3의 SiC1000, SiC1200, SiC1400 FT-IR 스펙트럼에서 보는 바와 같이 SiC800의 1026 cm^{-1} 의 피크는 1080 cm^{-1} 으로 그리고 820 cm^{-1} 의 피크는 837 cm^{-1} 으로 각각 이동 (shift)되어 나타났는데 이렇게 피크가 이동되는 이유는 열처리 온도가 증가함에 따라 열분해에 의해 수소가 탈리되고 Si-C만 남게 되며 Si-C 결합이 더욱 tight해져 SiC 결정이 생성되어 β -SiC로 전환되기 때문으로 생각되었다.¹⁶

열분해 특성. 가교하지 않은 PCSS와 가교시킨 PCSS의 TGA 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 탄화규소로 전환되는 열분해 과정시에 가교하지 않은 PCSS가 가교시킨 PCSS보다 높은 온도에서 중량 감소가 시작되는 것을 볼 수 있다. 이것은 가교하지 않은 PCSS의 경우에 있어서, 사슬간의 상호작용으로 인해 열안정성을 갖게 되기 때문인 것으로 사료된다. 가교시킨 PCSS의 경우에는, 부분적인 가교로 인하여 사슬간의 상호작용으로 인한 열안정성을 기대할 수 없게 된다. 따라서 PCSS를 가교시켰을 경우에,

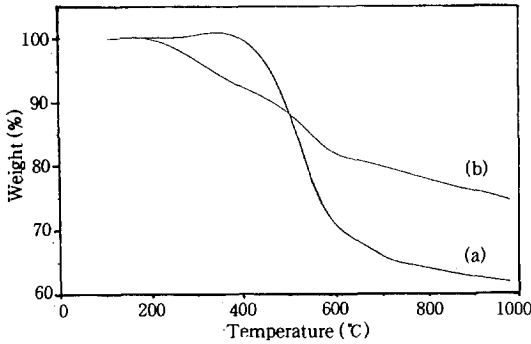


Figure 5. TGA curves of PCSS before and after thermal oxidation. (a) before thermal oxidation and (b) after thermal oxidation.

가교되지 않고 남아있는 사슬들간의 상호작용이 미미하기 때문에, 이것들이 열분해됨으로 인해서 가교하지 않은 PCSS보다 낮은 온도에서 중량감소가 일어나기 시작한다. 그러나 가교시켰을 경우에는 부분적인 가교로 인한 열안정성에 의해서 완만한 중량감소를 보여준다. 반대로 가교하지 않은 경우에는 전체적인 열안정성을 갖지 못하므로, 사슬간의 상호작용이 열안정성에 영향을 미치지 못하는 온도에 이르러서는 급격한 중량감소를 갖게 된다. 결국 최종 잔류량이 있어서, 가교시킨 PCSS (74.67 wt% residue)가 가교하지 않은 PCSS (62.05 wt% residue)보다 높은 잔류량을 갖게 된다. 따라서 탄화규소 전구체인 PCSS를 가교시켜줌으로 인해서 높은 수율을 얻을 수 있다.

Fig. 5(b)의 가교시킨 PCSS의 TGA 그림을 보면, 중량 감소 구간이 약 4개 정도로 나뉘어진다. 약 400 °C까지 8 wt%의 중량감소가 있고, 약 400 °C에서 약 600 °C까지는 약 10 wt%의 중량감소를 보여주며, 약 600 °C에서 약 800 °C까지는 약 5 wt%의 비교적 완만한 중량감소를 보이다가, 그 이후의 온도에서는 거의 중량감소를 보이지 않는다.

Table 1은 Hasegawa와 Okamura가¹⁷ 탄화규소 전구체의 열분해 과정을 각 단계별로 설명한 것이다. 이것에 따라서 열분해 과정의 각 구간에 대해서 고찰해 보면 다음과 같다.

첫 번째와 두 번째 구간에서는 가교되어 있지 않은 저분자량 물질들이 휘발되면서 급격한 중량감소를 보여준다. 그리고 Si-H 결합들의 열분해가 일어나서

Table 1. Conversion Process of Polycarbosilanes into the Inorganic by Pyrolysis

step	temp. (°C)	phenomena
1st	~400	Weight loss occurs due to evaporation of the low molecular weight components. The number average molecular weight increases without structural change.
2nd	~600	The molecular weight increases in PCSS. The mechanism is dehydrogenation and dehydrocarbonation condensation, radical polymerization due to pyrolysis of the polysilane skeleton of molecule in PCSS.
3rd	~800	By decomposition of the side chains of PCSS, such as dehydrogenation and demethanation, dephenylation, PCSS is converted into the inorganic structure with a network and three-dimensional structure. The skeleton of inorganic structure are Si-C and C-C bonds.
4th	~1000	Transition toward the fifth stage. Products are amorphous structure.
5th	~1200	PCSS is converted completely from the organic into the inorganic by dehydrogenation. β -SiC is crystallized with dehydrogenation.
6th	>1200	Crystal growth of crystalline β -SiC formed in the fifth stage occurs.

수소 기체가 휘발되면서, 이에 따른 사슬들간의 Si-C 결합의 가교가 증가한다. 다음 구간에서는 주로 측쇄에 붙어 있는 수소, 메틸기, 페닐기 등의 열분해가 일어나게 된다. 이로 인하여 Si-C-Si 결합의 형성에 의한 망상구조와 3차원 구조를 가진 무기구조로의 전환이 일어난다. 이 구간에서 주쇄는 거의 열적 분해가 일어나지 않으므로 중량감소는 이전보다 줄어든다. 마지막 구간에서는 무기구조로 전환된 무정형의 물질이 되며, 중량감소는 거의 보이지 않게 된다. 이후 열분해 온도가 증가함에 따라 탈수소에 의하여 유기구조의 고분자에서 무기구조의 세라믹으로 완전 전환이 일어난다. 또한 이전 구간에서 이루어진 사슬간의 가교를 바탕으로 결정이 생성되며, 생성된 결정은 열분해 온도의 증가와 함께 성장하기 시작한다.

결정구조의 확인. 가교시킨 PCSS를 열분해 온도

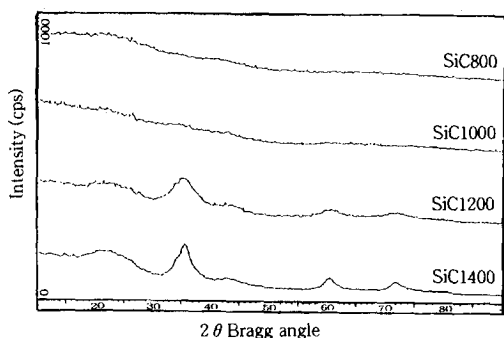


Figure 6. X-ray diffraction patterns of silicon carbide powders.

를 달리하여 얻은 각각의 탄화규소 X-선 회절 패턴을 Fig. 6에 나타내었다. 열분해 온도가 800 °C와 1000 °C 일 때는 거의 무정형임을 나타낸다. 이후 열분해 온도를 증가시킨 1200 °C부터는 탄화규소 결정과 관계되는 넓은 피크들이 나타나기 시작하여, 1400 °C로 열분해 온도를 증가시키에 따라 피크들이 선명해지는 것을 관찰할 수 있다. 또한, 피크너비가 좁아지는 것을 볼 수 있다.

Bragg 식 ($\lambda=2d \sin \theta$)을 이용하여 관찰된 각 결정 피크들의 θ 값으로 면간거리 (d -spacing)를 구하였고, 이것에 따라서 (hkl) 결정면을 정하였다. 그 결과 결정구조는 입방정체로 나타났으며, (111) 결정면의 면간거리를 이용하여 구한 탄화규소 결정의 한 면의 거리, 즉 (100) 결정면의 면간거리 a 는 4.38 Å 이었다. (100) 결정면의 면간거리에 따라서 각 결정면들의 면간거리를 계산하여, 관찰된 피크들로부터 구한 면간거리와 비교하였다. 이것을 Table 2에 나타내었다. 지수 (hkl)의 격자면군의 면간거리 d 값은 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

계산된 면간거리와 관찰된 면간거리는 $\pm 0.01\%$ 이내의 오차 범위에서 비교적 정확하게 일치됨을 보여준다. 따라서 탄화규소가 입방정체의 결정구조임을 확인하였다. 또한, X-선 회절패턴의 피크들 중에서 중심이 되는 (111) 결정면의 피크의 중간에 해당하는 부분의 피크너비를 이용하여 계산한 탄화규소의 결정

Table 2. Comparison of Observed and Calculated d -spacings

2θ	index (hkl)	d (obs.) Å	d (cal.) Å (± 0.01)
35.5	111	2.52	2.52
60	220	1.54	1.55
72	311	1.31	1.32

Table 3. Sizes of the SiC Microcrystals From (111)

pyrolysis temperature (°C)	1200	1400
crystal size (nm)	3.8	6.0

크기를 Table 3에 나타내었다. 결정의 크기는 다음의 Scherrer 식을¹⁸ 이용하여 계산하였다.

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$$

L : crystal size

K : geometry-dependent constant (≈ 0.9)

B : half-width of the diffraction peak (in rad)

1400 °C에서 제조된 탄화규소의 결정 크기가 1200 °C에서 제조된 것보다 더 크게 나타났다. 이 결과를 바탕으로 1200 °C 이전에 생성된 결정들이 열분해 온도의 증가와 함께 성장하고 있음을 알 수 있다.

결 론

1. 적외선 분광분석 결과, 열분해 온도가 서로 다른 탄화규소의 FT-IR 흡수 스펙트럼에서, 열분해 온도가 증가함에 따라 Si-C 신축진동 피크가 증가하고 Si-CH₂-Si 결합의 CH₂ wagging을 나타내는 피크가 감소하는 현상을 보여준다. 이것으로 온도증가와 함께 유기구조에서 무기구조로 완전 전환됨을 알 수 있었다.

2. 세라믹 고분자 전구체인 가교시킨 PCSS와 가교하지 않은 PCSS의 열중량 분석 결과, 가교하지 않은 PCSS가 가교시킨 것보다 중량감소가 더 늦게 일어나는데, 이것은 사슬간의 상호작용에 의한 열안정성때문인 것으로 사료되며, 열분해 온도에 의해서 사슬간의 상호작용이 깨어질 때 급격한 중량감소를 보이는 것으로 생각된다. 가교시킨 PCSS의 경우에 비록 중량감소는 일찍 시작되지만, 부분적인 가교에

의한 열안정성으로 인해 비교적 완만한 중량감소를 보였다. 또한 가교를 시키지 않았을 경우보다 가교를 시켰을 경우에 중량감소가 더 적은 것을 보여준다. 따라서 탄화규소 전구체를 가교시켰을 경우에 더 높은 수율을 기대할 수 있다. 가교시킨 PCSS의 경우에 열분해 온도의 증가와 함께 연소 물질이 달라짐에 따라 중량감소 구간이 약 4개 정도로 나뉘어짐을 알 수 있었다.

3. X-선 회절 실험에서 탄화규소의 열분해 온도가 800 °C와 1000 °C일 때는 거의 무정형을 나타내었고, 열분해 온도가 증가하면서 탄화규소 결정과 관계되는 피크들이 나타났다. 1400 °C에서 열분해시켜 얻은 탄화규소의 X-선 회절패턴에서 $2\theta=35^\circ$, 60° , 72° 부근에서 결정피크가 관찰되었으며, 이것으로 탄화규소의 결정구조가 입방체임을 확인하였다. 또한 온도증가와 함께 피크너비가 점점 좁아지는 것을 보여주고 있는데, 이것은 열분해 온도를 증가시킴에 따라 탄화규소 결정들이 성장하고 있음을 나타낸다.

감사의 글: 이 논문은 한국과학재단 핵심전문과제 (과제번호: KOSEF 931-0800-001-2) 지원에 의해 이루어졌습니다. 본 논문의 기초를 마련한 호남석유(주)의 김세훈 군에게 심심한 감사의 말씀을 전합니다.

참 고 문 헌

1. J. E. Mark, H. R. Allock, and R. West, "Inorganic Polymers", chap. 1, Academic, New York, 1990.
2. H. R. Allock and F. W. Lampe, "Contemporary Polymer Chemistry", 2nd ed., Prentice Hall, New Jersey, 1992.
3. F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, **125**, 2291 (1924).
4. S. Yajima, J. Hayashi, and M. Omori, *Chem. Lett.*, 931 (1975).
5. S. Yajima, M. Omori, J. Hayashi, K. Okamura, T. Matsuzawa, and C. Liaw, *Chem. Lett.*, 551 (1976).
6. S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, and T. Matsuzawa, *Nature*, **273**, 525 (1978).
7. S. Yajima, K. Okamura, T. Matsuzawa, Y. Hasegawa, and T. Shishido, *Nature*, **279**, 706 (1979).
8. S. Yajima, K. Okamura, J. Tanaka, and T. Hayase, *J. Mater. Sci.*, **16**, 3033 (1981).
9. R. West, L. L. Hench, and D. R. Ulrich, "Ultrastructure Processing and Ceramic, Glasses and Composites", p. 235, John Wiley & Sons, New York, 1984.
10. R. West and E. Carberry, *Science*, **189**, 179 (1975).
11. R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, H. Yu, and R. Sinclair, *Ceramic Bull.*, **62**(8), 899 (1983).
12. S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, and M. Iimura, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2569 (1978).
13. H. Ichikawa, F. Machino, S. Mitsuno, T. Ishikawa, K. Okamura, and Y. Hasegawa, *J. Mater. Sci.*, **21**, 4352 (1986).
14. S. Yajima, K. Okamura, and J. Hayashi, *Chem. Lett.*, 1209 (1975).
15. Y. Hasegawa, M. Iimura, and S. Yajima, *J. Mater. Sci.*, **15**, 720 (1980).
16. M. Decottingnies, J. Phalippou, and J. Zarzycki, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2605 (1978).
17. Y. Hasegawa and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **18**, 3633 (1983).
18. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd ed., p. 102, Addison Wesley, 1978.