

세라믹 전구체 Polytitanomethylsilane의 합성과 열분해

김 동 표[†] · 홍 승 표* · 이 익 모* · 이 재 도**

충남대학교 정밀공업화학과, *인하대학교 화학과, **한국화학연구소 무기소재부
(1995년 8월 14일 접수)

Synthesis and Pyrolysis of Preceramic Polytitanomethylsilanes

Dong-Pyo Kim[†], Seung-Pyo Hong^{*}, Ik-Mo Lee^{*}, and Jae-Do Lee^{**}

Dept. of Fine Chem. Eng. and Chemistry, Chungnam University

^{*}Dept. of Chemistry, Inha University, ^{**}Inorg. Mater. Div., Korea Res. Inst. of Chemical Technology

(Received August 14, 1995)

요약: 열분해 수율은 매우 낮으나 반응성이 강한 Si-H을 많이 포함한 polymethylsilane (PMS) 과 titanium tetrabutoxide (Ti(OBu)₄)를 반응시켜 polytitanomethylsilanes (PTMS)을 합성한 뒤 IR, NMR, GPC, TGA를 사용하여 세라믹 전구체로서의 물성을 분석하였다. 세라믹 수율이 최고 83%까지 개선된 PTMS는 불활성 분위기와 1300°C 이상에서 열분해하여 carbide와 oxide를 포함한 복합 세라믹으로 전이되었다. 세라믹 조성은 Ti(OC₄H₉)₄/PMS의 반응 몰비가 6%일 때는 SiC/TiC/SiO₂의 3성분 세라믹스가 얻어졌고 15%인 경우 TiO₂를 형성하여 4성분 세라믹스를, 그리고 반응 몰비가 33%일 때는 Ti의 상대적 함량이 큰 Ti₃O₅이 형성되어 β-SiC/TiC/SiO₂/Ti₃O₅/α-SiC 5성분 세라믹스가 얻어졌다.

ABSTRACT: Polytitanomethylsilanes (PTMS) were synthesized by the reaction of titanium tetrabutoxide (Ti(OC₄H₉)₄) and polymethylsilane (PMS) which showed low ceramic yield but contained highly reactive Si-H bonds. Then PTMS, ceramic precursors, were characterized by IR, NMR, GPC and TGA, resulting in much improved ceramic yield up to 83%. Preceramic PTMS were converted to ceramic composites of carbides and oxides when heated over 1300°C under inert atmosphere. That is, SiC/TiC/SiO₂ ceramic mixture was obtained for 6 mole % of Ti(OC₄H₉)₄/PMS, and four-components ceramics containing TiO₂ for 15 mole %, and β-SiC/TiC/SiO₂/Ti₃O₅/α-SiC was produced for 33 mole %.

Keyword: preceramic polymer, polysilane, ceramic yield, pyrolysis, composite ceramics.

서 론

세라믹스 합성을 위한 무기고분자 열분해 방식은 polyacrylonitrile (PAN) 등의 유기고분자 열분해에 의하여 탄소섬유를 얻는 원리와 유사하다. 즉, 실리콘 원소와 같은 금속이 주사슬을 구성하고 유기원자들이 주사슬과 가기에 붙어 있는 무기고분자를 열분해 하여 세라믹으로 전이시키는 새로운 세라믹 합성 방법이다.¹ 무기고분자는 용해성과 용융성을 가지므로

점도 조절이 용이하고 젖음성이 좋아서 분자수준의 혼합이 가능하고 성형성이 개선되어 섬유, 코팅, 복합재료의 기지상으로서 응용이 가능하다고 알려져 있다. 또한 열성과 내식성이 우수하고 전기 전도도가 반도체성인 세라믹스는 일반적으로 thermistor, varistor, sensor 및 발열체로서 이용된다. 또한 첨가물에 따라 전기적인 물성이 달라지는 현상을 이용하여 전자소자 재료로 사용되고 있다.²

여러 무기고분자중에서 실리콘 고분자의 합성은 상

당한 역사를 가지고 있으나 1980년대 Nippon Carbon이 polycarb silane (PCS)을 이용하여 탄화규소 섬유 (상표명 : Ilicalon)를 개발하여 시판한 이후에야 열처리에 의하여 세라믹으로 전환되는 기술이 관심을 끌게 되었다. 1990년대부터 새로운 세라믹 전구체의 합성과 공정개발을 위한 연구가 폭발적으로 증가하고 있는 추세이며 Dow Corning, Union Carbide, 그리고 유턴 등지에서 상업적 응용연구를 진행하고 있다.³

다양한 고기능성을 가지는 정밀요업 재료의 개발은 조성, 결정구조 및 크기와 같은 미세구조의 제어를 통해 달성될 수 있다는 점에서 무기고분자의 분자구조 제어기술 즉 합성기술과 이를 세라믹으로 전환시키기 위한 열분해기술에 관한 일련의 연구는 무기고분자의 엔지니어링 소재화를 위해서 필수적이다.⁴ 나아가 세라믹 전구체로 사용되는 고분자 물질은 경제적이며 다양한 조성과 분자구조로 변환이 가능하도록 적절한 반응성을 가져야 할 뿐만 아니라, 높은 성형성과 그 성형체가 안정된 치수의 고밀도 세라믹으로 전환되도록 열분해 시 높은 열분해 수율을 가져야 한다.

현재 까지 보고된 탄화규소 (SiC)의 고분자 전구체 가운데 PCS는 가장 폭넓게 연구 및 응용되고 있으며 또한 금속 alkoxide와 반응하여 합성되는 polymetallocarb silane은 탄화규소계 복합세라믹스의 전구체로 이용되고 있지만 불용해성 polydimethylsilane을 감성한 뒤 고압반응기를 이용한 가압 반응 등과 같은 값비싼 2단계 공정에 의해 합성되어야 한다.⁵ 반면에 본 연구에서는 반응성과 용해성이 좋은 polymethyl silane (PMS)을 간단히 합성하여 PCS를 대체하는 실리콘 고분자로 사용하였으며 금속 alkoxide와의 반응을 통해서 탄화규소계 복합세라믹스의 전구체로서 polytitanomethylsilane (PTMS)를 합성하여 두 반응물의 혼합비율에 따른 세라믹의 조성변화를 조사하였다.

실 험

시 약. 본 실험에서는 dichloromethylsilane ($Cl_2SiH(CH_3)$, Fluka, 순도 98%)의 실란 화합물과 sodium (Na, Aldrich), titanium tetrabutoxide ($Ti(OC_4H_9)_4$, Aldrich)를 구입 후 정제 과정없이 사

용하였다. 모든 실란 화합물과 기타 금속 화합물들은 공기 중 습기와 반응을 피하기 위해 불활성기체를 채운 1회용 glove bag 안에서 취급하였고 반응에 쓰이는 모든 초차들은 진공 하에서 버너 불꽃으로 건조하여 사용하였다. 반응에 사용한 용매 중 toluene, xylene, tetrahydrofuran(THF)는 Na/benzophenone으로, hex산은 $CaCl_2$ 으로 환류시킨 다음 질소 분위기 하에서 단순증류하여 사용하였다.⁶

PMS의 합성. 진공 하에서 불꽃건조한 500 cc의 삼구 플라스크에 15 g의 sodium과 hex산/THF 혼합액 200 cc를 넣고 강하게 기계 교반하면서 단분자 dichloromethylsilane 30 cc를 적하 시킨다. 그리고 용액을 약 30분 동안 환류시키고 나서 2시간동안 실온에서 반응하고 연이어 16시간 동안 환류 반응시킨다. 반응이 진행됨에 따라 회보라색을 띠게 되며 반응완료 후 NaCl과 비용해성 PMS는 침전된다. Canula 한쪽 끝에 부착된 여과지를 통해 100 cc 플라스크에 용해성 PMS만을 분리하여낸 다음 감압 증류하여 용매를 제거하고 무색의 PMS를 얻는다(수득율 60-70%).⁷ PMS는 공기 중 습기와 쉽게 반응하므로 취급 및 보관 시 주의하여야 한다.

PTMS의 합성. PMS와 $Ti(O(C_4H_9))_4$ 의 반응은 두 반응물을 세 가지 비율로 혼합하여 반응을 실행하였다. 먼저 정제한 xylene 25 cc를 담은 삼구 플라스크에 2g의 PMS를 녹이고 $Ti(OBu)_4$ /PMS의 몰비율이 6, 15, 30%가 되도록 $Ti(OBu)_4$ 를 적하 시켜 130°C에서 1시간동안 반응을 시킨다. 반응을 하지 않은 $Ti(OBu)_4$ 와 용매를 감압 증류하여 65°C 중탕에서 제거하면 진갈색의 액체 PTMS를 얻을 수 있다. 아르곤 분위기 하에서 170, 220, 500, 1000, 1500°C까지 단계적으로 열을 가하여 가교반응과 열분해반응을 시키면 초록색에서 노란색으로 그리고 검정색으로 색깔이 변한다.

분 석. 합성물의 구조 확인을 위해서 Bio-Rad DigiLab FTS-20/80 적외선 분광기 (IR), Am-300 Bruker 핵자기공명기 (NMR)를 이용하였다. 분자량 분포측정을 위해서는 Waters R410 겔투과 크로마토그래피 (GPC)와 용매로서 THF를 사용하였고 분자량 비교를 위한 표준물질은 폴리스티렌을 사용하였다. 고분자의 열적 물성은 Du Pont TA System 951 열무게 분석기 (TGA)와 910 시차 주사열량계

(DSC)를 사용하여 질소분위기에서 분석하였다. 고분자를 세라믹으로 전이시키기 위한 열처리는 질소나 아르곤분위기의 세라믹 튜브 안에서 실행하였고 시료는 알루미늄 보트에 담아 처리하였다. 최고 1500 °C까지 열처리한 세라믹시료는 분체상태로 분쇄하여 Rigaku D/Max X선 회절 (XRD)을 통해 구조와 조성 분석을 하였다.

결과 및 고찰

PMS의 합성 및 열분해. 단분자인 dichloromethylsilane(I)의 축합 반응을 통해 PMS(II)를 합성하고 금속 alkoxide를 이용하여 PTMS(III)를 합성하는 반응개략도는 Fig. 1과 같다. PMS는 반응 중 Si-H결합이 부분적으로 반응하여 주위의 3 실리콘과 결합한 단위를 가지는 고분자를 형성하는데 이때 두 단위 구조의 생성비는 사용한 THF와 헥산용매의 혼합 몰비에 따라 $x=0.9\sim 0.4$, $y=0.1\sim 0.6$ 범위 안에서 조절할 수 있는 것으로 알려져 있다.⁷ 본 연구에서는 헥산/THF=7인 혼합용매를 사용하였는데 Fig. 2의 ¹H-NMR 스펙트럼 (용매: C₆D₆)은 0.1~0.9 ppm (3H, Si-(H₃)과 3.8~4.2 ppm (0.6H, Si-H)에서 broad 피크들을 보여주고 있으며 적분곡선의

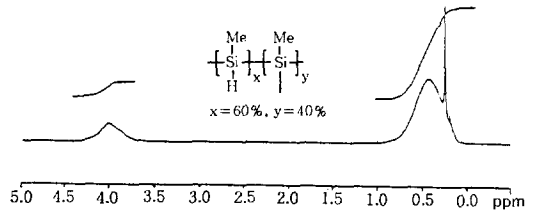


Fig. 2. ¹H-NMR of PMS.

비를 이용하여 $x=0.6$, $y=0.4$ 인 구조를 가진 PMS임을 확인하였다.

또한 Fig. 3의 적외선 스펙트럼은 2100 cm⁻¹, 2900~2950 cm⁻¹에서 Si-H, Si-CH₃의 C-H의 신축 진동 피크들을 보여주고 있고 1400 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹는 Si-CH₃의 변형 피크이다.⁸

PMS의 분자량 분포는 bimodal 형태를 나타내는데 수평균 분자량이 700미만으로 점도가 낮은 희박색 오일로서 공기 중에 노출되면 습기와 급격히 반응하여 Si-O결합을 가진 실록산 구조를 형성하나, PMS를 아르곤 분위기 하에서 1000 °C까지 열분해하였을 때 세라믹 수율은 20%이하로 매우 낮으며 수평가열로에서 1500 °C까지 열처리한 시료를 X선 회절 분석하여 Fig. 4에서 보면 실리콘 원소를 과량 포함한 탄화규소 (β-SiC) 결정상으로 전이되고 있음

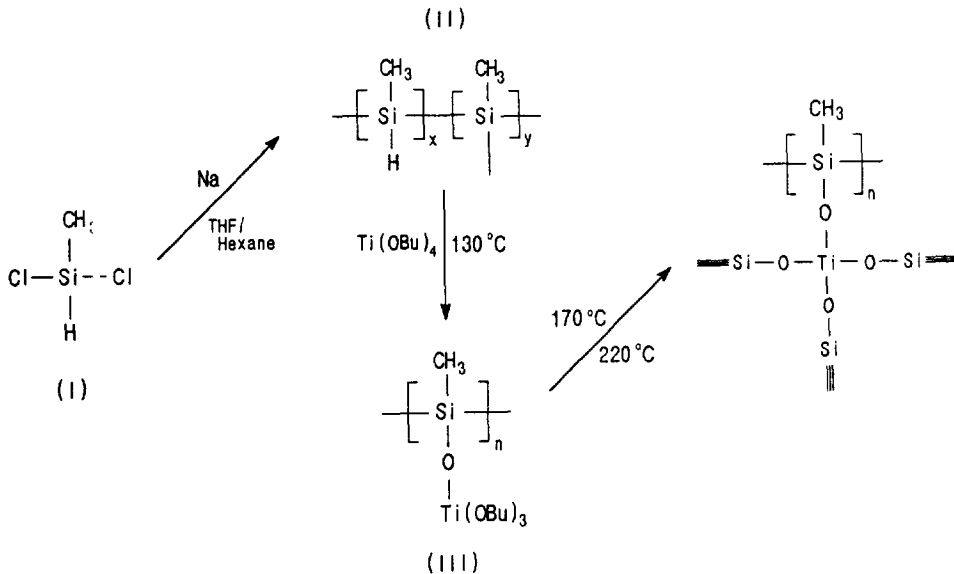


Fig. 1. Reaction scheme for the synthesis of PTMS.

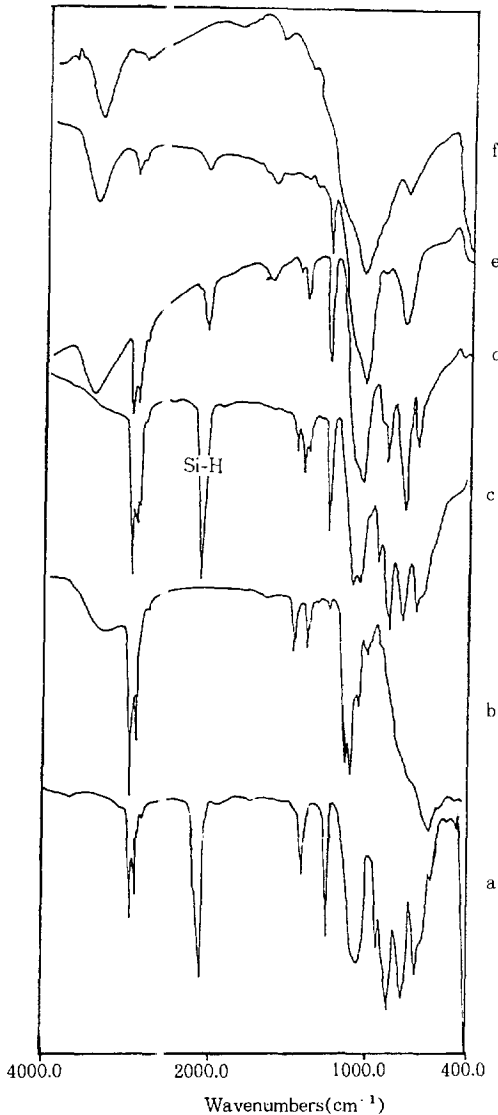


Fig. 3. IR spectr ums of (a) PMS, (b) Ti(OBu)₄, and PTMS(Ti(OBu)₄ PMS=6 mole %) heat-treated at various temperatures, (c) 130°C, (d) 220°C, (e) 500°C, and (f) 1000°C.

을 알 수 있다.⁵ 반면에 polycarbosilane은 과량의 유기성분을 포함하고 있어서 열분해 후 탄소화규소와 탄소성분의 세라믹을 형성하는 것으로 보고되었다.⁵

위와 같이 PMS 자체는 세라믹 전구체로서 효용성이 낮지만 PMS의 Si-H는 친전자성, 친핵성, 라디칼

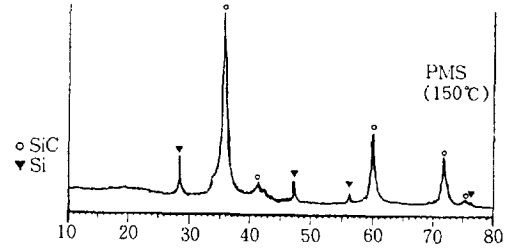


Fig. 4. XRD pattern of ceramic product from the pyrolysis of PMS at 1500°C.

시약과 강한 반응성을 가지므로 전이금속화합물들과의 화학반응을 통해서 열분해수율이 높고 세라믹의 조성을 제어할 수 있는 새로운 세라믹 전구체를 기대할 수 있다.

PTMS의 합성 및 열분해. PMS와 Ti(OBu)₄가 130°C에서 반응하여 생성된 PTMS의 반응 유무를 확인하기 위해 Fig. 5와 같이 GPC를 사용하여 분자량 분포를 분석하였다.

Ti(OBu)₄/PMS (6 mole%)의 혼합물을 반응시켰을 때 PMS의 저분자량 피이크는 사라지고 분자량 분포곡선이 높은 분자량 쪽으로 이동하였으며 PTMS의 수평균 분자량은 약 750으로 증가하였으며 반응 몰비가 15%일 때는 약 850이 되었다. 이 결과는 PTMS가 PMS와 Ti(OBu)₄의 단순 혼합물이 아니라 두 화합물의 결합에 의해 분자량이 증가한 고분자임을 의미하는 것이다. 또한 Ti(OBu)₄/PMS의 반응 몰비가 6%, 15%일 때는 합성된 PTMS가 용해성을 유지하나 반응 몰비가 33%이거나 반응온도가 170°C이상일 때는 부가적인 가교반응이 일어나 유기 용매에 불용성인 고분자가 얻어졌다.

Fig. 3에서 보는바와 같이 PTMS의 적외선 스펙트라는 1410, 2900, 2950 cm⁻¹(C-H), 600~920 그리고 1250 cm⁻¹(Si-Me), 2100 cm⁻¹(Si-H) 흡수 띠들이 관측되었고 반응물의 혼합비율이나 반응온도가 높아질수록 Si-H 피이크는 급격히 감소하며 Si-O-Ti결합에 상응하는 890~920 cm⁻¹도 생성되었다. Ti(OBu)₄/PMS의 반응비가 6 mole%일때 PMS의 반응성 Si-H작용기중 극히 일부분만 반응에 참여하므로 PTMS의 가교 반응시 Si-O-Ti(OBu)₃과 Si-H의 반응, Si-H자체 반응이 동시에 일어 날것으로 예측되며 500°C에서 아직 반응하지 않은 미량의 Si-H

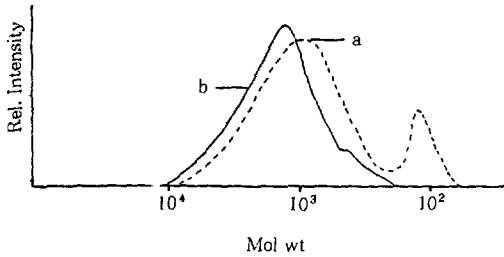


Fig. 5. GPC of (a) PMS and (b) PTMS(Ti(OBu)₄/PMS=6 mole %).

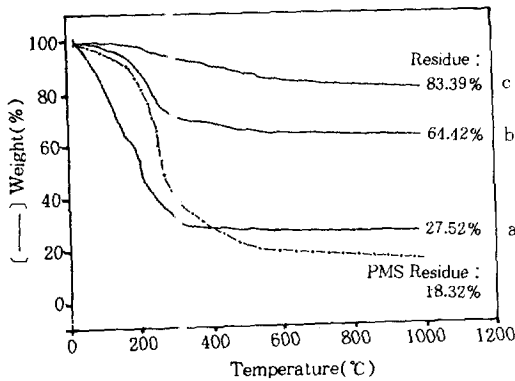


Fig. 6. TGA of PTMS(Ti(OBu)₄/PMS=6 mole %) synthesized at various conditions. (a) 130°C for 1 hr, (b) 170°C for 30 min., and (c) 220°C for 30 min.

피크가 관측되었다. 가교 반응 온도가 증가함에 따라 3400 cm⁻¹ 피크가 형성되는 것은 Fig. 1의 PTMS (III)형성시 이탈한 C₄H₉OH들이 가수분해하여 생성한 물에 의한 것으로 보인다.

Fig. 6에서는 열중량 분석을 통해서 PTMS의 열분해 수율을 분석하였다. Ti(OBu)₄/PMS (6 mole %)의 혼합물을 130°C에서 1시간 반응시켰을 때 열분해 수율은 30% 미만으로서 크게 개선되지 못하였는데 이는 Fig. 3에서 보는바와 같이 Si-H중 극히 적은 부분만이 Ti(CBu)₄의 butoxy기와 반응하기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 반응 온도를 150°C, 220°C로 올리면 열분해 수율은 각각 64%, 83%로 대폭 개선이 되는데 이는 Ti(OBu)₃의 나머지 butoxy기들이 반응하여 Si-O-Ti 가교결합을 형성함으로써 일어나는 결과로 보인다. 반응 물비가 15%, 33%이고 반응 온도가 130°C일 때 열분해 수율은 각

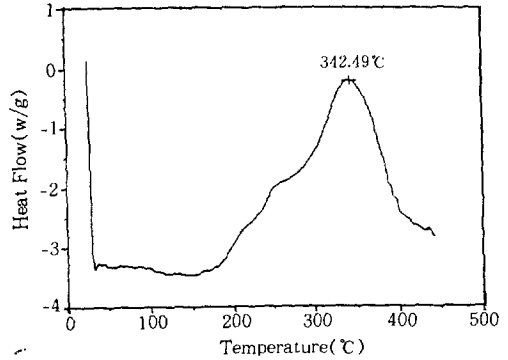


Fig. 7. DSC of PTMS(Ti(OBu)₄/PMS=6 mole %) synthesized at 130°C.

각 45%, 70%로서 상당히 개선되며 가교반응이 증가할수록 열분해 수율도 증가하였다. 이와 같이 무기 고분자를 열처리하여 가교결합을 형성하는 경화 단계는 성형체의 치수안정화를 위해서 매우 중요하며 고밀도 세라믹을 얻기 위한 필수적인 공정으로써 많은 연구가 진행되고 있다. 즉 촉매와 화학작용기의 도입에 의한 경화 방법으로는 hydrosilation반응을 이용하거나 비닐작용기를 많이 가진 화합물과의 혼합반응을 통해서도 가능하고 NO₂/BCl₃, 아세틸렌과 같은 반응성이 강한 가스를 이용하여 산소불순물이 적은 비산화물 세라믹스를 얻을 수도 있다고 알려지고 있다.¹⁰

한편 PMS와 PTMS의 무게 감소 곡선을 비교하면 PMS는 200°C까지 무게감소가 매우 적고 200~400°C 사이에서 50%이상의 무게감소를 나타낸 후 600°C까지 열분해 반응이 계속되는 반면 PTMS는 300~350°C 사이에서 알칼이나 유기성분의 분해에 의해서 선형적 무게감소를 보이지만 400°C 이상에서는 열분해 반응이 완결되어 무게 감소가 거의 없어 세라믹스로 전이된 것으로 보인다. 이는 또한 Si-O-Ti(OBu)₃과 Si-H의 가교반응은 400°C 이하에서 거의 완결되나 Si-H는 600°C까지 수소 제거에 의한 가교반응이 계속됨을 의미한다.

130°C에서 30분 동안 반응한 PTMS의 DSC분석 결과를 Fig. 7에서 보면 100~150°C 사이에 걸쳐 매우 약하고 넓은 흡열 피크를 보여주고 있는데 이는 PTMS중에서 낮은 분자량의 고분자 및 가수분해에 의해 형성된 물의 휘발 현상에 의한 것으로 볼 수 있

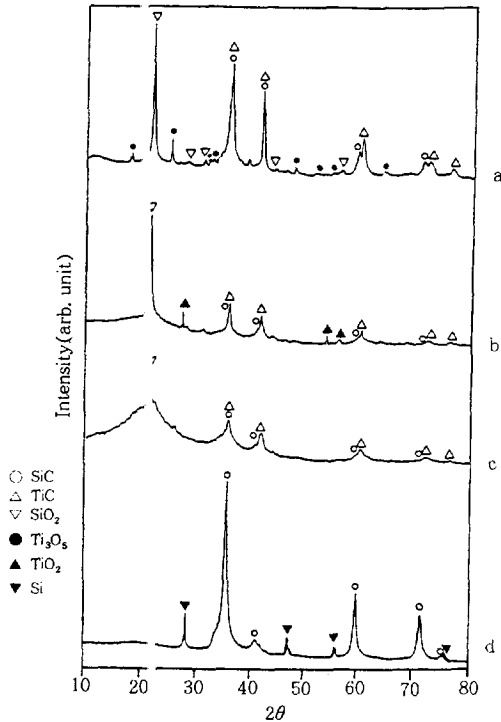


Fig. 8. XRD of various PTMS heat-treated at 1500°C. (a) Ti(OBu)₄/I MS=33 mole %, (b) 15 mole %, (c) 6 mole %, and (d) only PMS.

다. 그리고 150°C 이상부터 가교반응이 일어나기 시작하고 250°C, 340°C에서 나타내는 두개의 발열반응 피크는 가교반응과 열분해반응이 연이어 일어남을 나타내며 이는 TGA의 급격한 무게감소 현상과 일치한다. 불활성 분위기 하에서 polycarbosilane이 400°C 가까이에서 가교반응이 시작되는 것에 비해 PTMS는 대체적으로 낮은 온도에서 열분해가 일어난다는 것을 알 수 있다.¹¹

두 반응물의 조성이 다른 시료들을 불활성 기체 하에서 열처리하면 복합성분의 세라믹으로 전이되는데 1000°C에서 열처리한 시료의 X선 회절 피크들은 매우 broad하고 패턴이 잘 발달하지 못한 비정질상을 보이나 1300°C에서 각성분들의 결정화가 일어나기 시작하여 탄화규소와 TiC에 상응하는 피크들이 나타나지만 구별은 되지 않았다. Fig. 8 및 Table 1은 1500°C에서 열처리하여 얻은 세라믹을 X선 회절로서 분석한 결과를 보여주고 있다. 전반적으

Table 1. Components of Ceramic Products Obtained from Various PTMS at 1500°C

고분자	금속 화합물	금속화합물/ 고분자의 mole비, %	세라믹 성분
PMS	Ti(OBu) ₄	0	β-SiC/Si
		6	β-SiC/TiC/SiO ₂
		15	β-SiC/TiC/SiO ₂ /TiO ₂
		33	β-SiC/TiC/SiO ₂ /Ti ₃ O ₅ /α-SiC

* 세라믹 성분은 조성비가 큰순서부터 배열하였음.

Table 2. Comparison of X-ray Diffraction Peaks for β-SiC, TiC

hkl	β-SiC		TiC		
	문헌값 2θ	실험값 2θ	hkl	문헌값 2θ	실험값 2θ
111	35.6°	35.8°	111	36.4°	36.0°
200	41.4°	"	200	42.4°	41.9°
220	60.0°	60.0°	220	61.4°	60.8°
311	71.8°	71.8°	113	73.5°	72.8°

로 β-SiC, TiC 그리고 SiO₂, titania를 포함한 carbide와 oxide의 혼합물에 상응하는 패턴을 보여주고 있으며 낮은 2θ에서는 탄화규소와 TiC에 상응하는 피크들이 구별되지 않으나 2θ가 높아질수록 피크 분리가 일어나 구별하기가 쉬워진다. β-SiC와 TiC에 상응하는 피크의 문헌치와 실험치를 Table 2에서 보여주고 있다.¹² 탄화규소는 문헌치와 일치하는 반면에 TiC는 모든 피크들이 작은 회절각쪽으로 약간 이동한 것으로 보아 격자들 사이에 산소와 같은 다른 원소가 부분적으로 존재할 가능성이 있다. 그리고 고분자와 반응한 금속 화합물의 비가 증가할수록 TiC성분이 점점 많아지고 반응 몰비가 33%일 때는 α-SiC에 상응하는 약한 피크들(2θ=34°, 38°)도 나타난다. 산화물로서는 SiO₂가 모든 반응비에 있어서 형성되고 반응 몰비가 6%일 때는 SiC/TiC/SiO₂ 3성분 세라믹스가 얻어졌으나 15%인 경우 TiO₂를 형성하여 4성분 세라믹스를, 그리고 반응 몰비가 33%일 때는 Ti의 상대적 함량이 큰 Ti₃O₅를 형성하여 β-SiC/TiC/SiO₂/Ti₃O₅/α-SiC 5성분 세라믹스가 얻어졌다.

이는 PMS의 Si은 초기에는 Ti(OBu)₄와 반응하여 Si-O-Ti결합을 형성하나 열분해시의 불균등화가 일어

나 O-Ti-O와 O-Si-O결합을 포함한 화학종을 형성한 다음 고온 열분해 반응에서 전자는 titania와 TiC를 형성하고 후자는 carbothermal reduction을 통해 SiC로 전이되기도 하지만 유기물이 부족하면 SiO₂로 존재하는 것으로 보인다.¹³

또한 세라믹의 결정화도가 혼합비에 의존하는데 즉 Ti함량이 클수록 TiC뿐만 아니라 모든 세라믹 성분의 결정화도가 증가하는 특이한 현상을 보인다. 이는 polycarbosilane과 Ti(OBu)₄를 반응시켜 합성한 polytitanocarbosilane으로부터 제조한 섬유(Tyranno)의 경계에 있어서 Ti의 도입이 탄화규소의 결정화를 저지하다가 1200°C이상에서는 결정화를 가속화시킨다는 보고와 유사한 결과이다.¹³

결 론

Dichloromethyl silane의 탈염소 중합 반응에 의해 이점 분자량 분포를 가진 PMS를 합성한 후 불활성 분위기 하에서 열처리하면 Si를 과량 포함한 탄화규소가 되지만 열분해 수율이 20%로서 극히 낮았다. 그러나 PMS와 5, 15, 33 mole%의 Ti(OBu)₄가 반응하여 PTMS를 형성하면 가교의 정도에 따라 열분해 수율이 최고 81%까지 향상되었으며 1300°C이상에서 열처리하면 β-SiC, TiC와 같은 carbide뿐만 아니라 SiO₂가 균일하게 혼합된 복합 세라믹스가 형성되고 또한 Ti(OBu)₄의 혼합비율이 증가할수록 TiO₂, Ti₃O₅와 같은 titania가 형성된다. 이와 같은 결과는 세라믹스 연구체로서 무기고분자를 설계하여 세라믹스의 특수한 기능성, 소결성과 같은 물성과 조성을 제어할 수 있는 분자 공학적 기술 개발의 가능성을 보여주었다고 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. R. M. Laine and F. Babonneau, *Chem. Mater.*, **5**, 260 (1993).
2. J. G. Fagan and V. R. W. Amarakoon, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**, 70 (1993); S. Yajima, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 893 (1983).
3. S. Yajima, K. Okamura, Y. Hasegawa, and T. Yamamura, U. S. Patent 4, 336, 215 (1982); S. Yajima, K. Okamura, and J. Hayashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 1209 (1975).
4. M. Peuckert, T. Vaahs, and M. Bruck, *Adv. Mater.*, **2**, 398 (1990).
5. S. Yajima, T. Shishido, and K. Okamura, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 1060 (1977).
6. D. F. Shriver and M. A. Drezdson, "The Manipulation of Air-sensitive Compounds", 2nd, John Wiley and Sons, New York, 1986.
7. D. Seyferth, C. A. Sobon, and J. Borm, *New J. Chem.*, **14**, 545 (1990).
8. E. Bacque, J. Pillot, M. Birot, and J. Dunogues, *Macromolecules*, **21**, 30 (1988).
9. D. Seyferth and Y.-F. Yu, U. S. Patent 4, 639, 501 (1987).
10. R. West, *J. Organomet. Chem.*, **300**, 327 (1986); B. Boury, L. Carpenter, and R. J. P. Corriu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 785 (1990); J. A. Raberer, J. Lipowitz, and P. P. Lu, U. S. Patent 5, 051, 215 (1991).
11. Y. Hasegawa and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **18**, 3633 (1980).
12. S. Yajima, T. Iwai, T. Yamamura, T. Okamura, and Y. Hasegawa, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1349 (1981).
13. Y. Song, Y. Hasegawa, S. Yang, and M. Sato, *J. Mater. Sci.*, **23**, 1911 (1988).