

세라믹스 전구체로서 무기고분자의 합성과 열분해 특성

김 동 표

1. 서 론

플라스틱은 2차 대전 이후 원료의 대량 생산으로 인한 가격 저하와 함께 비교적 낮은 온도에서의 용융성과 용해성을 활용한 경제적이고 다양한 성형 가공법 등과 같은 요인으로 인해 짧은 시간 동안 일상생활에서 매우 광범위하게 사용되게 되었다. 현재는 각종 강도와 내성이 대폭 향상된 엔지니어링 플라스틱이 산업 분야에서 금속, 세라믹스의 경량 대체재로서 그 사용 영역을 넓혀 가고 있다. 이에 반해 세라믹스는 인류의 역사와 함께 한 일상적 소재이지만 약 40여년 전 고순도 단결정 반도체가 전자시대의 막을 올린 이후 높은 강도와 고온 및 화학적 안정성으로 우주항공 소재, 열엔진 및 절삭 공구 그리고 극한 환경 하에서도 사용 가능한 센서, IC 등 파인 세라믹스 소재로서 이용되면서 많은 발전을 이루었다.

따라서 천연 세라믹스 원료인 규산염(silicate)의 범위를 벗어나 산화물(oxide), 탄화물(carbide), 질화물(nitride), 규화물(silicide), 붕화물(boride), 황화물(sulfide) 등이 산업 소재로 등장하게 되었으며 또한 재료의 형태도 단결정, 섬유, 박막, 복합체 등의 여러 형태로 사용되면서 고기화, 복합 기능화가 시도되고 있다. 이를 위해 물질의 구조, 조성을 원자, 분자 레벨에서 정적, 동적으로 제어하여 새로운 소재와 가공 기술을 개발하려는 초미세 기술(nano technology)은 미래의 산업을 선도할 것으로 전망되고 있다.

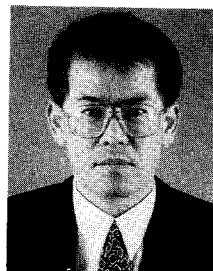
그러나 세라믹스의 일반적 제조법은 고용점, 비용해성의 분말로부터 제조되기 때문에 값비싼 공정을 거쳐야 할뿐만 아니라 인성(toughness)이 매우 낮다. 이러한 세라믹스의 단점을 극복하고 비용, 순도 그리고 미세구조와 화학 조성을 정밀 제어하기 위하여 최근 많은 연구가 진행되고 있다. 즉 분자 전구체를 이용한 화학증착법(CVD), 고분

자 전구체의 열분해법(pyrolysis)에 의한 세라믹스 합성법, 유기-무기 혼성 복합체(organic-inorganic hybrid composite) 혹은 nano-composite 등이 큰 관심을 얻고 있다.¹ 졸-겔 고분자 전구체를 이용한 산화물계 파인 세라믹스의 제조법은 실용화된 한 예이다. 이러한 관점에서 성형성이 우수하고 공정이 단순하며 다양한 액체 고분자를 세라믹 전구체로 활용함으로써 비교적 저온에서의 화학 반응을 이용하여 세라믹스 형태를 제조하는 이른바 반응-성형 공정(reaction-formed process)은 새로운 가능성을 보여주고 있다.²

본고에서는 탄화규소(silicon carbide, SiC), 질화붕소(boron nitride, BN), 질화규소(silicon nitride, Si₃N₄)와 같은 비산화물계(non-oxide) 세라믹스의 전구체로서 사용되고 있는 무기고분자(pre-ceramic polymer)의 합성 개요 및 열분해 특성을 요약하고 이를 이용하여 플라스틱에 준하는 우수한 성형성을 가진 세라믹스 복합체의 제조 공정을 중심으로 이의 응용에 대하여 기술한다.

2. 세라믹스 전구체의 연구 및 활용 동향

표 1에서 보는 바와 같이 현재 SiC, Si₃N₄, BN, AlN,



김동표

1985 서강대 화학과(학사)
 1986~ Temple University, 화학과
 1991 (Ph.D.)
 1991~ Univ. of Illinois (Urbana-Champaign) 재료공학과, Post-doc.
 1993~ 한국화학연구소 무기소재부
 1995 선임연구원
 1995~ 충남대 정밀공업화학부 조교수
 현재

Synthesis and Pyrolysis of Inorganic Polymers as Ceramic Precursors

충남대학교 공과대학 정밀공업화학부(Dong-Pyo Kim, Department of Fine Chemicals Engineering & Chemistry, Chungnam National University, 220 Kung-dong, Yousung-gu, Taejeon 305-764, Korea)

표 1. 세라믹 전구체로 이용되는 각종 무기고분자의 종류와 열분해 생성

전구체명	구조	생성물	열분해수율(%)
Polycarbosilane	$(-R_2SiCH_2)_n$	SiC	65
Polysilane	$(-R_2Si)_n$	SiC	20-40
Polysiloxane	$(-R_2SiO)_n$	Si-O-C	30-60
Polysilazane	$(-R_2SiNR)_n$	Si ₃ N ₄ , Si-N-C	20-90
Aluminum amide	$(=AlNR)_n$	AlN	20-50
Polyborazine	$(-B_3N_3H_x)_n$	BN	85
Polytitanium imide	$(=Ti(NR)_2)_n$	TiN	50-70

표 2. 무기고분자를 이용한 각종 응용에

분류	응용분야 및 기능성
Ceramics Fiber	Reinforcement, Insulation
Thin Film	각종 Resistant Coating, Sealing
Joining	Ceramic-Ceramic, Ceramic-Metal
Foam	Filter, Heat Exchanger
Bulk Bodies	Binder, Composites, High Purity Powder

TiN, B₄C, TiC 등이 무기고분자를 이용하여 제조 가능한 것으로 알려져 있는데 실리콘계 고분자를 이용한 SiC에 관한 연구가 가장 많이 진행되어 왔다. 무기고분자가 비산화물 세라믹스의 전구체로서 비로소 본격적인 관심을 받게 된 것은 1980년 중반 Nippon Carbon이 일본의 Yajima가 합성한 polycarbosilane을 이용하여 SiC 섬유(상표명: Nicalon)를 개발 시판한 것이 계기가 되었다. 이후 일본의 Ube Co.는 Si-Ti-C-O 섬유(상표명: Tyranno)를 개발하였으며, 최근에는 이를 이용해 내열성, 내부식성 특수 도료를 상업화하였다.³

또한 미국의 Dow, Union Carbide 그리고 유럽의 Rhone Poulenc 등이 정부차원의 지원 아래 다른 종류의 전구체를 이용한 SiC, Si₃N₄ 섬유를 개발하여 실용화하였다. 그리고 일본의 Tonen은 perhydridopolysilazane을 이용하여 Si₃N₄ 섬유의 제조공정을 단순화하였다. 그 이외에 Nippon Steel Co., NASA-Lewis center 등도 표면 개질 및 우주 항공 분야에 응용 연구를 진행하고 있다. 나아가서 SRI(Stanford Research Institute) International은 자체 연구 개발 결과를 바탕으로 4C Technologies사를 설립하여 각종 특수 코팅분야에서 상업화를 시도하고 있다. 또한 학계에서는 Wisconsin대학의 West, MIT의 Seyferth, RPI의 Interrante, McGill대학의 Harrod 그리고 프랑스의 Bacque와 Pillot 등은 각종 유기구조 고분자, 그리고 Pennsylvania대학의 Sneddon, New Mexico대학의 Paine은 borazine 고분자 등 주로 새로운 세라믹 전구체의 합성에 대해 연구를 하고 있다. 이와 같이 1990년대부터 다양한 세라믹 전구체가 합성되어 고순도의 분말과 섬유화는 물론 압출 및 사출 성형시 결합제로 사용되어 공정을 단순화시키거나 내열, 내산화, 내부식성 등이 요구되는 내장 및 외장용 특수 코팅으로 응용되고 있다. 또한 최근에는 유기고분자 소재가 사용될

수 없는 극한 환경에서도 사용 가능한 필터, 무기막(membrane), 촉매 담체 등으로 이용되는 다공성 재료 혹은 기타 각종 고기능성을 가진 소재 및 공정 등의 산업화를 위한 연구가 빠르게 증가하고 있다(표 2).⁴

3. 무기고분자를 이용한 세라믹스의 제조

분말을 이용한 세라믹스 제조 공정 시에는 미세한 세라믹스 분말을 결합제, 가스제, 분산제, 소포제, 계면활성제 등과 함께 적정 비율로 혼합하여 압출, 사출, casting법으로 원하는 형상을 제조하고 고온(>2000 °C), 고압 하에서 소결공정(sintering)을 거친다. 분말의 크기와 각종 유기 조제와의 복잡한 정전기적, 화학적 상호작용에 의한 유변학적 거동은 성형성, 기공분포, 성형시간 및 성형체의 가스성 등과 밀접한 관계를 가진다. 특히 최대 40vol. %까지의 유기고분자계 결합제 혹은 유기용매는 고온 소결공정 이전에 탈지(debinding)되어야 하는데 성형체의 결합발생과 2차 오염 물질의 과다 방출이 문제되고 있다.⁵

반면에 무기고분자 자체의 합성은 상당한 역사를 가지고 있으나 그것이 열처리에 의하여 다양한 세라믹스로 전환되는 기술이 개발된 것은 최근이다. 그림 1에서 보는 바와 같이 세라믹스 합성을 위한 무기고분자의 열분해 방식은 pitch 혹은 polyacrylonitrile (PAN) 등을 열분해하여 탄소섬유, 복합재 등을 얻는 원리와 유사하다. 무기고분자는 용해성과 용융성을 가지므로 점도 조절의 편리함, 우수한 젖음성(wettability)과 성형성, 분자 수준의 균일한 혼합이 가능하며 가교반응을 거쳐 비교적 저온(<1500 °C)에서 균일한 세라믹을 얻을 수 있다. 더욱이 고분자의 분자 구조 제어를 통해서 세라믹스 생성물의 조성과 물성제어도 가능하다. 또한 열가소성, 열경화성 무기고분자 등을 유기 결합제 대신 혼합하여 casting, spinning, dipping, molding 등과 같은 성형공정을 활용하여 복잡한 형태를 가진 세라믹스를 제조할 수 있고 기존의 분말 공정상 문제점을 해결할 수 있다. 이를 통해 인쇄용 페이스트를 이용한 미세패턴, 다층 박막은 물론 튜브, honeycomb, 필터와 같은 기능성 재료를 실형상(near-net-shape)으로 제조하는 것도 가능하다.⁶

현재까지 개발된 세라믹 전구체용 무기고분자에 관한 연구 결과를 토대로 하여 세라믹스 소재화를 위해 고려해야 할 물성을 고분자의 관점에서 다음과 같이 요약된다.

(1) 유변학(Rheology)과 잠재적 반응성; 고분자를 이용한 성형기술은 고분자의 점성에 따라 크게 의존한다. 일반적으로 사슬이 서로 꼬인 높은 분자량의 선형고분자와 가지가 많은 곁형 고분자가 성형공정에 적합한 비선형 점탄성 거동을 보이는데 최적 공정 변수에 대한 연구가

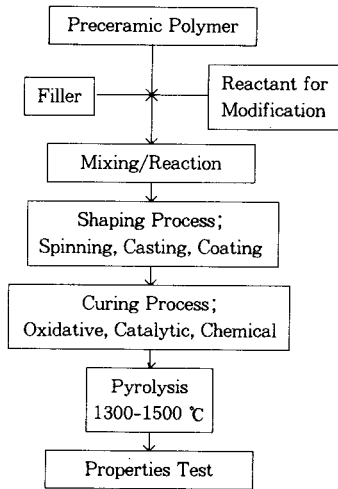


그림 1. 무기고분자를 이용한 세라믹스의 제조 공정.

필요하다.

고분자는 성형조건 하에서 화학적으로 안정하여 공정을 실행하는 동안 낮은 점도가 변하지 말아야 하며, 성형직 후에는 형태 유지를 위해 점도가 크게 증가하고, 적절한 후처리에 의해 고분자 사슬간 가교반응이 일어나 3차원 그물망 구조로 전환되어 성형체가 고형화(consolidation)됨으로서 열분해 시에도 형태를 잃지 말아야 한다. 이때 공기 중의 산소와 산화 가교시키는 방법이 가장 일반적이나 산화물의 생성을 야기하므로 가교할 수 있는 작용기를 고분자 사슬에 도입하거나, 라디칼 경화, hydrosilylation와 같은 촉매 화학적 방법과 UV, 전자선으로 가교하는 방법 등으로 최종 세라믹 형태의 치수를 안정화한다.

(2) 열분해 반응; 고분자가 세라믹으로 전이될 때 모든 고분자는 열분해되어 휘발성 기체 생성물에 의한 무게 감소와 기포의 과다 형성이 발생된다. 이는 고분자의 분자구조, 분자량, 열분해 특성 및 가교반응(curing or crosslinking), 열처리 분위기 및 승온속도 등에 따라 달라진다. 세라믹 전구체로서 유용성을 높이기 위해서는 위의 변수들을 조절하여 세라믹으로 전이되는 양을 증가시켜 열분해 수율(ceramic yield)을 높이고 생성되는 세라믹스의 조성 그 정량비를 재현성있게 최적화하여야 한다. 따라서 고분자 전구체의 특성에 맞게 열처리법을 개발하여야 한다.

밀도가 1.0-1.5 g/cm³인 고분자에서 2.5-3.5 g/cm³인 세라믹으로 전이할 때 부피의 절대적인 수축은 매우 크지만 생성 세라믹스내 기공률이 20-30%이기 때문에 수축율은 공정 및 열처리 방법에 따라 크게 달라진다. 성형체 내부에 불균일하게 형성된 기공의 분포와 특성은 성형체를 변형시키며 소결공정에 영향을 준다고 보고되었다.¹

따라서 일반적으로 각종 분말 충전제(filler) 및 섬유 강화제를 이용하여 부피 수축을 최소화하거나 형성된 내부 기공은 반복 액성 함침법(repeated liquid infiltration)에 의해서 고밀도화한다. 특히 열처리 중 무기고분자와 반응하는 활성 충전제는 부피 수축 감소효과는 물론 조성을 조절할 수 있다.

(3) 조성과 미세구조; 무기고분자는 기존의 분말공정에 비해서 더욱 화학적인 공정을 거치므로 세라믹스의 고기능화, 복합 기능화에 적합한 기초 소재이다. 즉 무기고분자의 구조와 열분해 조건을 통하여 세라믹스의 조성 뿐만 아니라 최종적으로 비결정성/결정성 세라믹스의 전이에도 영향을 미치는 등 미세구조도 조절할 수 있음은 잘 알려져 있다. 고온 열처리는 일반적으로 질소나 아르곤과 같은 비활성 분위기에서 처리하나 암모니아 분위기 하에서 열처리하여 세라믹스의 조성을 제어하기도 한다.

(4) 무기고분자의 경계성; 단분자가 저렴하고 고분자의 합성이 간단하며 수율이 높고 용해성과 용융성이 있어야 하고 공기 중에서 안정하여 취급하기가 편리하여야 한다.

4. 탄화규소(SiC)계 무기고분자 전구체

SiO₂(sand)와 pitch 혹은 무연탄의 고온반응법(Acheson법)에 의해 전통적으로 제조된 SiC는 오래 전부터 높은 경도를 요구하는 연마재 등으로 대량 사용되어 왔으며, 또한 현재는 내열성, 내구성 및 고강도의 우수한 특성을 이용한 고온 구조재료로서 사용되고 있다.

각종 유기규소 고분자 중에서 SiC가 전구체로서 활용되고 있는 것을 합성방법에 따라 분류하여 열분해 특성, 가교반응 공정 등을 기술하고, 세라믹 제조를 위한 응용 예를 요약하여 보면 다음과 같다.

4.1 탈염화 짝지움 반응(Dehalocoupling)

4.1.1 Polycarbosilane(PCS)

그림 2에서 보는 바와 같이 염화실란(I)의 탈염소 반응을 통해 비용해성 polydimethylsilane(II, PDMS, 80% yield)을 합성하여 420-470 °C의 가압반응 조건 하에서 규소원자 사이에 CH₂를 재배열함으로써 용해성, 용융성 PCS(III, 50-55% 수율)를 제조한다. 반응조건에 따라 고분자 수율 및 유용한 용해성 PCS 고분자의 비율이 다르게 나타났는데 반응온도가 높고 반응시간이 길수록 비용해성 PCS의 비율이 높아지는 것으로 보고되었다.

이 제조공정은 1976년 일본의 Yajima에 의해 개발되어 1980년대 중반 SiC 섬유 제조용 원료로서 사용되었으며 가장 널리 알려진 탄화규소계 전구체이다.⁷ ²⁹Si-NMR과 ¹H-NMR 분석 결과에 의하면 PCS는 규소원자 주위에 탄소원자 세개와 수소원자 한개가 결합한 SiC₃H 단위와 Si원자 주위에 탄소원자 네개가 결합한 SiC₄ 단

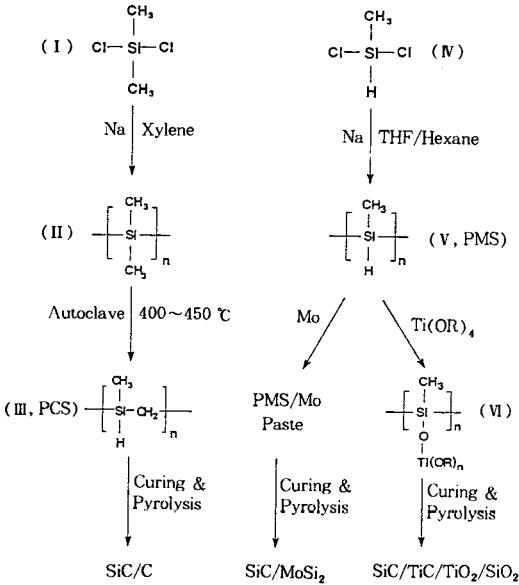


그림 2. 탄화규소 세라믹스의 조성 제어를 위한 polysilane 분자구조의 제어 경로.

위로 구성된 공중합체(copolymer)로서 Si-H 결합 중 상당한 부분이 이미 가교결합되어 있음이 판명되었다. 그리고 PCS의 열분해 수율은 60% 이하이다.

한편 루이스산 촉매인 polyborodiphenylsiloxane을 사용하면 고압 반응기를 사용하지 않고도 비교적 낮은 온도인 370 °C에서 PDMS로부터 PCS의 합성이 가능하다. 이 방법으로 합성한 PCS는 SiC_4 , SiC_3H , 아직 Si-Si 결합을 그대로 유지한 $\text{SiC}_x\text{Si}_{4-x}$ 등 세단위로 구성되어 있으며 촉매로부터 siloxane 결합이 상당 정도 도입되어 열분해 시 65-70%의 수율을 나타낸다.⁸

4.1.2 PCS의 열분해

위 두 종류의 PCS는 비교적 분자량($M_w=1000\sim 2000$ g/mole)이 낮고 100~110 °C에서 용융이 되고 250~500 °C에서 가교화가 시작되며 결합이 가장 약한 Si-H가 다른 사슬의 Si-CH₃과 가교반응을 일으켜 Si-CH₂-Si를 형성하여 서서히 분자량이 증가하며 동시에 증발하기 쉬운 열분해 고분자가 제거된다. 그리고 550~850 °C에서는 사슬간 가교결합 및 열분해가 가장 심하게 일어나 고분자로부터 세라믹화(ceramization)가 일어난다. 약 800 °C에서 수소화 SiC가 형성되면서 1000 °C까지는 무게 감소나 가스 발생이 거의 없는 단계이나 1000~1200 °C 사이에서는 탈수소화 반응과 함께 비정질상에서 β-SiC로 결정화가 이루어진다. 투과전자현미경에 의하면 약 2 nm 크기의 SiC 결정상과 비정질상이 두세 겹의 탄소와 불균일상을 이루고 있는 것으로 보고되었다.⁸ 또한 1200 °C 이상의 고온에서는 SiC내에 미량 존재하는 Si-O와 탄소가 환원반응(carbothermal reduction)

을 일으켜 CO를 방출하면서 결정성장이 일어나 1700 °C에서는 완전한 결정성 탄화규소로 전이한다.

4.1.3 Polysilastyrene(PSS)

PDMS는 용해성, 용융성이 없어 가공성이 없으나, 용해, 용융성을 가지는 유기규소계 고분자를 합성하기 위해 PCS와 같이 규소원자 골격 사이에 탄소를 넣는 방법이나 규소에 크기가 서로 다른 비대칭기를 붙여 결정성을 갖지 못하도록 하는 방법이 사용된다. 즉 규소사슬에 페닐기, 메틸기를 도입하면 규소 고분자의 결정성이 깨져서 유기용매에 녹게 된다. PhMeSiCl₂와 Me₂SiCl₂를 1 : 1로 혼합하여 합성되는 PSS는 공중합체로서 polystyrene과 유사한 구조를 가지며 넓은 bimodal 분자량분포($M_w=15-300, \times 10^3$ g/mole)를 나타낸다. 열분해 수율은 약 20%로서 낮으며 생성물로서 SiC와 탄소가 얻어진다.⁹

4.1.4 Polymethylsilane(PMS)

Union Carbide의 Schilling group과¹⁰ MIT의 Seyferth에¹¹ 의해 MeHSiCl₂(IV)로부터 합성되었으며, Si-H 결합이 부분적으로 가교된 (MeSiH)_x(MeSi)_{1-x}형 고분자(V)를 1980년 후반 거의 동시에 보고하였다(그림 2 참조). 비율 x는 혼합용매(THF : hexane)의 비율 등 반응조건에 따라 조절이 가능하고 x=0.6-0.8일 때 유기용매에 잘 녹으며 열분해 시 약 25%의 규소를 포함한 SiC를 형성하나 수율은(20% 이하) 매우 낮다. 또한 비닐기를 가진 실란계 및 탄화수소계 화합물과 hydrosilylation 반응 혹은 공중합체를 합성하거나, 전이금속 화합물과의 열 및 광화학 반응을 이용하면 열분해 수율을 50-60%까지 개선할 수 있으며 유기 작용기의 도입을 통해서 SiC 함량을 증가시킬 수 있다.

4.2 각종 가교반응 공정

그림 1에서 보여주는 바와 같이 합성된 무기고분자가 세라믹의 전구체로써 사용될 때 성형후 가까이 있는 사슬간 가교반응이 쉽게 일어나면 성형체가 고형화(안정화)되고 열분해 수율이 높아져서 밀도가 높고 부피수축이 적어지게 되므로 후처리가 간단해지게 된다. 또한 산소 불순물의 이입이나 과잉으로 생성되는 탄소를 줄이고 탄화규소의 결정화(crystallization)를 늦추어 고온 물성을 개선하기 위한 원소를 도입하는 가교 방법이 가장 바람직하다.¹⁷ 세라믹 전구체에서 사용되고 있는 가교공정에 대해 요약하여 보면 다음과 같다.

4.2.1 산화 가교

PCS는 일반적으로 공기 중 190 °C, 30분 동안 가열함으로써 Si-H와 Si-CH₃가 산화되어 Si-OH, Si-O-Si 그리고 C=O를 형성하여 열분해 수율을 80-85%까지 높이거나 1200 °C 열처리 후 10-15%의 산소 불순물을 포함하게 되어 고온물성을 약화시킨다.

4.2.2 가교제

- Crosslinkable 작용기가 있을 때

Si-H가 있으면 탈수소 작지움 반응 촉매를 이용하여 가교시키거나 비닐기를 포함하는 화합물(eg. trivinylsilane, polyolefin)과 혼합하여 hydrosilylation 반응을 일으켜 안정화시킨다. PCS를 polyisoprene이나 polybutadiene과 혼합한 뒤 H_2PtCl_6 (0.06-0.14%)과 같은 촉매를 첨가하여 열을 가하면 hydrosilylation이 일어나 열분해 수율이 개선되고 산소 불순물은 2-3%로 낮출 수 있다.

- No crosslinkable groups

규소에 알킬 혹은 아릴기만 결합된 실란 고분자는 잠재 반응성이 없으므로 불포화기를 포함한 가교제와 혼합하여 열 또는 광분해에 의해 자유라디칼을 형성시켜 가교시킨다. 열 라디칼 개시제를 이용하면 가교제의 이중결합에 라디칼을 부가하거나 실란 고분자에 붙어 있는 유기 작용기에서 수소를 빼앗아 가교반응을 시작한다. 이때 가교제로 사용하는 화합물은 tetra vinylsilane, 1,2-bis(trivinyl)ethane, 1,6-bis(trivinylsilyl)hexane, methylvinylcyclotetrasiloxane, 1,4-cyclooctadiene, 1,9-decadiene, triallyl-benzene-1,3,5-tricarboxylate 등이다. 또한 라디칼 개시제는 dicumyl peroxide, AIBN 등이 사용된다.

4.2.3 중기 가교법(Chemical Vapor Curing)

휘발성 할로젠화 유기규소 및 불포화 탄화수소 화합물이 성형체의 표면에서 가교반응하는 방법이다. 한 예로서 약 3%의 NO_2 를 포함한 BCl_3 하에서 100 °C로 가열하며 약 5분 정도 처리를 해주면 세라믹내 산소를 5% 이하로 줄일 수 있을 뿐 아니라 붕소가 SiC의 소결제 및 결정화 지연제로 작용하여 최밀화를 도와준다. 또는 유황을 첨가하여 가교한 후 암모니아 분위기 하에서 열처리하여 탈황함으로써 열분해 수율은 10-20% 향상시켰다.

4.2.4 Radiation 전자선

전자 beam이 Si-H를 분해하여 Si-Si 가교가 형성되도록 촉진한다.

4.3 Polysilane 전구체의 응용 예

4.3.1 탄화규소계 복합성분 세라믹스의 제조

열분해 수율이 20% 이하인 PMS의 Si-H는 친전자성, 친핵성, 라디칼 시약과 강한 반응성을 가지므로 전이 금속 화합물들과의 반응에 의해 열분해 수율을 개선하고 세라믹의 조성을 제어할 수 있음을 그림 2와 표 3에서 보여주고 있다. PMS와 $Ti(O(C_2H_5))_4$ 를 여러 비율로 반응시키면 Si-O-Ti 결합이 형성된 polytitanosilane (VI)을 얻을 수 있다. 열분해 수율은 65% 이상으로 개선되고 1500 °C까지 단계적으로 열을 가하여 가교반응과 열분해반응을 시키면 반응물의 혼합비에 따라 SiC/TiC/TiO₂/SiO₂ 복합 조성을 가진 세라믹스가 얻어진다. 또한 PMS와 Mo 금속 충전제의 반응을 통해서 부피 수축율을 줄이고 SiC/MoSi₂의 전기저항 발열체와 같은 기능성을 가진 복합성분 세라믹을 합성하였다.¹⁸

표 3. Polysilane과 각종 금속화합물의 반응에 의해 얻어진 복합 세라믹스의 조성 의존성

Polymer(P)	Metal(M)	M/P 혼합 반응비	Ceramic Product
Polymethylsilane	Ti(OBu) ₄	0 mole%	SiC/Si
		6 mole%	SiC/TiC/SiO ₂
		15 mole%	SiC/TiC/SiO ₂ /TiO ₂
		33 mole%	SiC/TiC/SiO ₂ /Ti ₃ O ₅
Mo Source	Mo/Si 혼합비율	Polymethylsilane(PMS) 1500 °C	Polycarbosilane(PCS) 1500 °C
	0 mole%	SiC/Si	SiC/C
Mo Mo(CO) ₆	7 mole%	SiC/MoSi ₂	SiC/Mo ₂ C/?
		SiC/MoSi ₂ /?	SiC/?
Mo Mo(CO) ₆	15m ole%	MoSi ₂ /SiC	N/A
		SiC/MoSi ₂ /?	N/A
Mo Mo(CO) ₆	33 mole%	Mo/MoSi ₂ /SiC/Mo ₃ Si ₃ /Mo ₂ C	SiC/Mo ₂ C/?
		SiC/MoSi ₂ /Mo ₃ Si ₃ /?	SiC/?

5. 질화붕소(BN)계 무기고분자 전구체

백색 탄소(white graphite)라 불리는 BN은 탄소와 등전자 구조를 가진 부도체로서 가장 가벼운 세라믹스 중 하나이다. 그리고 탄소는 425 °C 이상부터 공기 중에서 산화되는 반면 BN은 850 °C까지 안정하므로 탄소 대체 소재로서 실용 가능성이 크다. 또한 BN은 SiC, Si₃N₄에 비해 주로 고온에서의 내열충격성, 열전도도가 우수하여 제철산업 소재, 고온 도가니, IC의 heat sink, 고온 윤활제 혹은 이형제, 페인트와 화장품 원료로도 이용된다.²¹

탄소의 주요 전구체가 벤젠 중합체인 것처럼 BN의 적절한 전구체는 붕소와 질소비가 1 : 1이며 6원소 고리(six-membered ring) 구조를 가진 보라진(borazine, B₃N₃H₆)이라 할 수 있다. 벤젠과 보라진의 구조는 유사하지만 화학적 성질이 다르며 보라진의 화학은 아직 초기 단계에 머물러 있다. 그림 3은 각종 보라진 고분자의 합성 경로를 보여주고 있는데 크게 두 가지 구조로 대별된다. 첫째는 보라진 고리가 주사슬을 이루는 고분자(I, II)이며 두번째는 보라진 고리가 다른 고분자 사슬에 매달려 있는 구조(III, IV)로 분류된다.

5.1 Polyborazine

보라진 고리들이 B-B 또는 B-N 결합을 통해서 직접 연결되어 polyphenylene과 유사한 구조를 가진 고분자로서 최초의 BN 전구체 고분자이며 보라진으로부터 합성되었다. 1920년 증반 보라진을 500 °C에서 열분해하면 실험식이 BNH인 불용성 고체가 형성된다고 보고하였는데 1950, 1960년대에 들어서서야 BNH 고체는 망사(network)구조를 가지며 보라진이 열분해되어 biphenyl형(B₆N₆H₁₀)과 naphthalene형(B₅N₅H₈)의 두 종류 중간체를 형성하는 것으로 밝혀졌으며 최근 질량분광기에 의해서도 확인되었다.²² 이는 벤젠이 열분해하면 biphen-

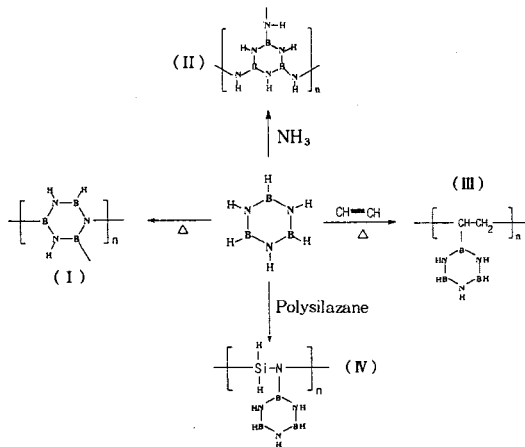


그림 3. 각종 보라진 고분자의 합성 경로.

yl type의 중간체만을 형성하는 것과 대조되는 현상으로서 보라진은 고리열림 반응기구를 통해서 두 개의 고리가 붙게 되는 것으로 추측되고 있다.

1990년 Pennsylvania대학의 Sneddon그룹은 보라진의 탈수소 반응에 의한 자체 중합을 일으켜 용해성 보라진 고분자를 형성하였다고 보고하였다.²³ 그림 3에서와 같이 보라진을 진공 하에서 70 °C로 가열하면서 주기적으로 수소기체를 제거하여 주면 점도가 증가하여 90% 수율의 백색고체 열경화성 고분자(I)가 얻어진다. 이 고분자는 대부분의 극성용매에 녹으며 분자량(M_n)은 반응 시간에 따라 변화하나 24시간 반응 시는 1000 g/mole, 40시간 반응 시에는 3000-4000 g/mole까지 증가하면서 공기 중 수분에 대하여 점점 안정하게 된다.

원소분석에 의하면 보라진 고분자의 실험식은 $B_3N_3H_3.5$ 으로 판명되었는데 이는 고분자가 완전한 선형($B_3N_3H_4$) 구조가 아니고 부분적으로 가교되어 있거나 가지사슬이나 fused-ring을 포함한 복잡한 구조를 가지는 것으로 짐작이 되나 앞으로 자세한 구조연구가 필요하다.

이와 같이 보라진 고분자는 간단한 중합법과 높은 합성 수율, 우수한 용해성 등 BN의 전구체로서 유리한 물성을 가지고 있을 뿐만 아니라 유기 치환기가 없으므로 탄소 불순물이 전혀없는 고순도 BN를 얻을 수 있다. 또한 85-93%의 높은 수율(이론 수율 95%)로 얻어지므로 수축율이 최소화되어 성형체의 형태유지가 용이하여 BN 세라믹 전구체로서 가장 널리 알려져 있다. 또한 최근에는 diphenylamine 치환기를 가진 열가소성 polyborazine이 합성되고 이를 이용하여 BN 섬유를 제조하였다.²⁴

5.2 Polyborazynyl amine

보라진 고리들이 amine을 경유하여 연결되는 고분자로서 90년대에 들어서 Paciorek, Paine 등이 본격적으로 가공성이 좋고 최소의 유기치환기를 가진 고분자의 합성

을 시도하였다.²¹ 그림 3에서 간단히 보여주는 바와 같이 B-tris(dimethylamino)borazine($[(Me_2N)BNH]_3$)의 -78 °C 용액을 과량의 NH_3 와 aminolysis시키면 가교 반응이 상당히 진행되어 유기용매에 불용성인 고분자(II)가 합성되고, 이 고분자 용액을 이용하면 섬유, 도포 등으로 가공이 용이하고 성형체는 열처리에 의해 BN으로 전이된다.

열분해 반응 시 일어나는 구조변화는 아직 충분히 알려져 있지 않지만 초기에 고리열림 반응은 필연적인 것으로 보이며 XRD 분석에 의하면 400~500 °C 사이부터 층상구조가 형성되기 시작하는 것으로 관측되었다. 현재까지의 보고된 연구결과에 의하면 세라믹 수율이 50-60%로 낮고 유기작용기에 의한 탄소 불순물을 형성하기도 하는 등 세라믹 전구체로서의 효용성이 polyphenylene형 고분자보다 낮다고 판단되고 있다.

또한 보라진 분자의 높은 반응성으로 인해서 혼성 혹은 공중합체를 합성할 수 있다. 예를 들면 비닐 폴리실란과 polyborazynyl amine의 blending이나 $(EtNH)_3B$, Et_2AlNH_2 , $(Me_2N)_4Ti$ 의 혼합반응을 통해 얻은 고분자는 복합조성의 세라믹 전구체로서 적합한 점성 고분자를 형성한다.²⁵ 또한 bridging에 참가하지 않은 붕소에 결합되는 치환기를 변환시키거나 그 치환기와의 반응을 통해 세라믹의 조성이 조절될 수 있다. 예로서 $-B(NH_2)$ 과 $(Me_2N)_4Ti$ 의 반응을 통해 얻어진 titanyl borazynyl amine 고분자는 TiN/BN의 전구체로 유용하며 V, Nb, Ta, Zr, Al의 질화물들이 BN에 고루 분산된 복합 세라믹스의 제조도 가능하다.²⁶

5.3 Polyvinylborazine

폴리에틸렌 사슬에 보라진 고리가 매달려 있어서 폴리스티렌과 유사한 구조를 가지는 polyvinylborazine(III)은 그림 3에서와 같이 아세틸렌과 보라진의 반응에 의해 얻어진 B-vinylborazine으로부터 합성되어진다.²⁷ 보라진과 아세틸렌이 Rh 촉매 하에서 반응하여 합성되는 단분자 B-vinylborazine은 라디칼 개시제 AIBN에 의해 중합되어진다. 즉 125 °C의 벤젠 용매와 1.6 mole% AIBN 하에서 20시간 반응하여 유기용매에 용해되는 백색고체 고분자($M_w=18 K$, $M_n=10.7 K$, $K=10^3$ g/mole)가 얻어진다. 이 고분자를 열처리하면 세라믹으로 전이되는데 열분해 조건에 따라 높은 탄소 함량의 복합 소재로부터 순수한 BN까지 세라믹의 조성을 조절할 수 있다. 한편으로 B-vinylborazine과 스티렌을 동일한 조건에서 공중합 반응시키면 새로운 유기-무기 혼성 고분자가 합성되었으나 물성에 관한 연구는 아직 이루어지지 않고 있다.

5.4 Polyborazine의 응용 예

5.4.1 액정 보라진 고분자

탄소 전구체인 핏치와 유사한 중간체 구조를 가진 것으로 판명된 polyborazine은 저온 처리에 의해 액정상을

형성하는 것으로 최근 알려졌다.²² 점성이 낮은 polyborazine을 0~5 °C에서 일주일 이상 처리하면 naphthalene과 같은 평평한 고분자(planar molecule)들이 점도가 크게 증가하지 않는 저온에서 상호 배열을 위한 충분한 유동성을 가질 수 있기 때문에 순수한 무기 액정상을 형성하는 것으로 생각된다. 온도에 따른 보라진 액정의 XRD 패턴은 nematic상과 등방성상의 가역적 상변화가 부분적으로 일어남을 보여준다. 액정상의 핏치로부터 제조한 탄소섬유는 등방성 핏치로부터 제조한 탄소섬유보다 월등한 강도를 나타낸다는 점에서 복합재료뿐만 아니라 각종 응용이 기대된다.

5.4.2 BN 복합재료

낮은 점도의 보라진 고분자를 사용하여 일종의 resin transfer molding(RTM) 공정을 응용하여 합성한 복합재를 400 °C의 질소 하에서 가압 가교하여 초기 밀도와 강도를 높인 후 1200~1500 °C에서 단순 열처리하여 안정한 BN 복합재료를 제조하였다.²⁸ C/BN(탄소섬유/BN 기지상) 복합재는 130 ksi의 높은 강도를 가질 뿐만 아니라 우수한 내산화성을 보이므로 425 °C부터 산화되기 시작하는 C/C 복합재료를 대체할 수 있을 것으로 보인다. 또한 세라믹 섬유는 BN 기지상과의 계면결합의 정도에 따라 기계적 물성이 매우 달라지며 대체로 낮은 유전상수(5~10)를 나타낸다. SiC 섬유(Nicalon)/BN, mullite 섬유(Altex)/BN 복합재는 약 400 MPa의 강도와 좋은 인성을 보여주었으나, Alumina 섬유(FP)/BN, mullite 섬유(Nextel)/BN 등은 섬유와 기지상이 강한 결합을 형성하여 modulus는 크나 강도와 인성은 매우 낮았다.

6. 질화규소(Si₃N₄)계 무기고분자 전구체

질화규소는 탄화규소와 마찬가지로 내산화성, 내열충격성, 그리고 높은 경도 등의 특성으로 가스 터빈 엔진이나 로켓의 노즐 등과 적당한 강도를 갖는 내열구조용 세라믹스 재료로 적합하다고 알려져 있다. 질화규소는 소결과정 중에 α-Si₃N₄형의 결정형이 침상형의 β-Si₃N₄ 결정형으로 부분적으로 변화하여 재료에 유연성을 부여하여 내마모성을 가지는 것으로 보고되었다. 현재 분말 생산법으로는 금속 규소의 직접 질화법, SiO₂의 질소와 탄소 하에서 환원반응법, SiCl₄와 NH₃의 반응을 통해 불용성 silicon diimide를 합성하여 열분해하는 방법이 상용화 혹은 연구 중이다. 그러나 후자의 방법은 NH₄Cl 고체 부산물이 다량 생성되어 분리하기가 어려운 단점이 있다. 그러나 가용성, 용융성을 갖는 질화규소의 전구체로서 Si와 N을 기본 골격으로 하고 여기에 여러 가지 치환기가 붙어 있는 polysilazane 합성을 위해 많은 연구가 진행되어 왔

다.²⁹

6.1 Ammonolysis과 Aminolysis

가장 일반적인 합성법은 유기염화실란과 암모니아 혹은 알킬아민의 반응을 통해 Si-Cl 결합을 Si-N 결합으로 전환하는 ammonolysis 또는 aminolysis이다. 고분자가 생성되려면 유기염화실란의 Si-Cl 결합이 둘 이상이어야 하는데 삼염화실란, 혹은 사염화실란을 사용할 때에는 대부분 불용성 생성물이 얻어졌다.

H₂SiCl₂와 암모니아의 반응시에는 유기치환기가 없는 perhydropolysilazane 올리고머가 생성된다. 쉽게 가교되어 합성 후 3-5일 이내에 굳고 열분해 수율은 약 70%이며 또한 열처리 조건에 따라 세라믹스 성분이 달라진다. H₂SiCl₂는 매우 불안정하여 다루기 어려우므로 피리딘과 안정한 착물을 형성하여 반응시킴으로서 분자량을 증가시키고 열적 가교시 촉매역할을 하게 한다.³⁰

순수한 Si₃N₄는 1300 °C 이상에서 결정화되어 기계적 물성이 악화되는 반면 탄소는 결정화를 지연시키므로 Si/C/N계의 조성 조절이 중요하게 되었다. 따라서 각종 염화실란과 아민의 반응이 연구되고 있다. 즉 H₂SiCl₂과 CH₃NH₂의 반응으로 평균 분자량이 600 이하인 환상형 및 선형의 -(H₂Si(NCH₃))- 올리고머가 형성된다. N-CH가 가교를 방해함으로써 열분해 수율은 38% 이하이다.³¹

이와 같이 염화실란의 ammonolysis나 aminolysis에 의한 1차 합성물은 중합도가 10 이하인 환상형 및 선형의 올리고머만이 생성된다는 점에서 polysiloxane과 매우 유사하다. 따라서 올리고머를 고분자화시키는 공정에 대해 많은 연구가 진행되었다.

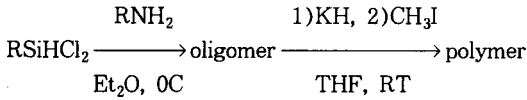
6.1.1 개환 고분자화 반응

(Ring Opening Polymerization)

올리고머를 개환반응에 의해 고분자화시키는 공정에 대해 많은 연구가 진행되었다. 우선 산·염기 촉매에 의한 고분자 반응을 보면 여러 종류의 환상형 silazane 올리고머에 소량의 KOH 또는 강염기를 넣고 300 °C까지 가열하면 일반적으로 암모니아와 탄화수소 기체가 발생하면서 불용성 고분자가 얻어진다. 이는 환상형으로부터 선형의 용해성 polysiloxane이 형성되는 것과 다르다. 또한 Ru₃(CO)₁₂과 같은 전이금속 촉매에 의해서도 개환반응이 촉진된다.

6.1.2 탈수소 축매 짝지움 반응(Catalytic Dehydrocoupling)

축매를 이용한 탈수소 축합에 의한 고분자화 반응은 1960년대부터 시작되어 왔으나 그 반응기구는 1980년대에 들어와서야 알려졌다. 즉 KH와 같은 강염기들과 탈수소 고분자 반응을 시켜 가공이 가능한 가용성 고분자를 얻었으며 반응의 마감은 CH₃I나 유기염화실란을 사용하여 조절하였다.



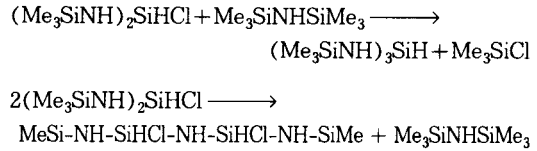
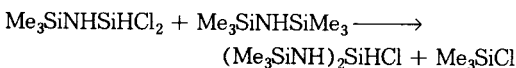
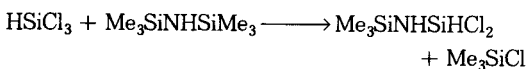
-[CH₃HSi(NH)]-올리고머의 반응결과 Si-H와 N-H에서 탈수소 반응에 의해 90% 이상의 수득율로 백색의 고체가 얻어지는데 KH와의 반응시간이 길러짐에 따라 가용성에서 불용성으로 바뀌었다. 가용성 고분자는 분자량이 800-2500 범위이며 열분해 수율은 80-85%로 비교적 높았으며 1400 °C의 열처리에 의해서도 비정형상을 유지하였다. -(CH₃HSi(NCH₃))-올리고머를 반응시 Si-H만의 탈수소 반응에 의해서 고분자화가 이루어지고 N-CH의 입체적 방해 때문에 완만한 반응속도가 확인되었다.³²

6.1.3 전이금속 촉매 반응

Ru₃(CO)₁₂과 같은 전이금속 촉매에 의한 탈수소 고분자화 반응은 염기 촉매에 의한 탈수소 짝지움 반응과 유사하며 이 반응을 이용한 고분자량의 polysilazane을 합성하였다.³³ 즉 -(CH₃HSi(NH))-올리고머를 반응시 수소가 격렬히 발생하며 고분자화되는데 반응 후에도 생성물에 남아있는 촉매가 상온에서도 촉매효과를 나타내어 시간이 지남에 따라 서서히 굳어진다. 따라서 반응 후 촉매를 제거하는 방법이 필요하다. 또한 =SiNHMe 말단기를 가진 silazane 올리고머는 탈수소 반응에 의해 분자량이 1600으로 고분자화되어 열분해 수율은 70%로 증가하였다. 또한 환상형 silazane을 NH₄Cl 촉매와 함께 160 °C에서 6-8시간 가열하면 암모니아가 형성되면서 분자량이 매우 큰(>10000) 왁스와 같은 polysilazane이 형성되었으나 이에 대한 열분해 반응은 보고되지 않았다.

6.2 Silazanolysis

위와 같이 silazane 올리고머의 합성시 생성되는 NH₄Cl은 분리하기도 힘들고 Si-N 결합을 끊어 저분자화(depolymerization) 촉매로 작용하여 말단기에 염소를 도입하는 단점이 있다. 따라서 이와 같은 단점을 극복하고 각종 상용화 실란의 합성공정에서 생성되는 부산물을 활용하는 공정하여 유기치환기가 최소화된 hydridopolysilazane을 합성하는 공정이 Dow Corning에 의해 개발되었다.³⁴ 즉 hexamethylsilazane(HMDZ)와 삼염화 실란의 반응을 통해 환상형과 선형의 혼합 올리고머와 분리가 편리한 부산물이 생성된다.



즉 Si-Cl 결합과 Si-N 결합간 불균등화 반응(disproportionation)에 의해 선형올리고머가 형성되고 이는 다시 고리화(cyclization)되어 환상형으로 전이된다. 특히 이때 부산물로 형성되는 Me₃SiCl은 분리하기 쉬운 장점이 있다. 열분해 수율은 75%이며 비정질 silicon carbonitride(Si/C/N)로 전이된다.

6.3 보라진 치환기를 가진 Polysilazane

Si₃N₄의 전구체인 polysilazane의 구조를 보라진을 이용하여 화학적으로 조작하면 그림 3에서와 같이 Si/N/C/B의 전구체로 유용한 혼성 고분자(IV)를 합성할 수 있다. Hydridopolysilazane과 보라진을 70 °C에서 반응시키면 polysilazane의 질소와 보라진의 붕소가 반응하여 실리콘 고분자 사슬에 보라진이 매달려 있는 구조가 되어 열적 안정성이 개선된 고분자가 형성된다.³⁵ 변조하기 전 polysilazane의 세라믹 수율이 57%인데 비해 변조 후에는 보라진이 가교결합을 활성화시켜서 1400 °C에서 약 70% 수율의 Si/N/C/B로 전이되었다. 또한 polysilazane의 붕소 성분은 세라믹에 남아서 Si₃N₄의 결정 성장을 억제하여 고온 물성을 향상시키는 효과를 준다고 알려졌다.

6.4 Polysilazane의 열분해 특성

Polysilazane의 열분해 수율 및 세라믹스 조성은 고분자의 구조와 열처리법 및 분위기에 따라 달라진다.²⁹ 그림 4에서는 고분자구조가 세라믹스의 조성에 미치는 영향을 보여주고 있다. 즉 2개의 Si-C와 1개의 N-H 결합을 가진 고분자(I)는 열분해 수율이 5-10%이지만 각 1개의 Si-C와 Si-H, N-C 결합을 가진 고분자(II)는 15-20%의 수율을 나타내는데 이는 N-C의 결합이 Si-C의 결합보다 약하여 쉽게 가교될 수 있기 때문이다. 따라서 Si-H와 N-H 결합을 모두 가진 공중합체(III)는 최소 50% 이상의 열분해 수율을 나타낸다. 또한 유기치환기가 없는 polysilazane은 진공 하에서 열처리할 때는 과량의 Si를 포함한 α-Si₃N₄가 얻어지나, 질소 분위기에서는 Si의 양이 감소하고, 암모니아 하에서는 α-Si₃N₄만이 얻

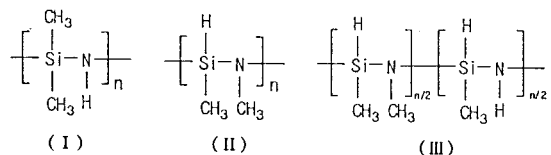


그림 4. 각종 polysilazane의 기본 분자구조.

어진다. 그리고 유기치환기가 있는 polysilazane은 아르곤 분위기 하에서는 질소가 감소하여 SiC가 주요성분이 되고, 질소 분위기 하에서는 미량의 탄소를 포함한 Si₃N₄ 혼합물이 형성되었다. 일반적으로 질소는 1000 °C 이상에서 질화제(nitriding reagent)로 작용하고 암모니아는 더욱 강력한 질화제로서 SiC 전구체인 PCS와 폴리실란의 세라믹스 조성도 질화하는데 사용된다.

6.5 Polysilazane의 응용

미국의 Ethyl Corp.은³⁶ SiC 분말과 질화규소 전구체 무기고분자를 결합제를 사용하여 SiC/Si-C-N 복합재를 제조하였다. 즉 15-30 wt%의 polysilazane과 조제를 분말과 혼합하고 진공 건조하여 파쇄하였다. 약 120 °C에서 dry pressing하여 gear, 각종 tool 등 여러 가지 세라믹스 구조재료를 성형한 다음 가교반응을 통해 고형화하였다. 탈형한 성형체는 1300 °C까지 열처리하여 밀도가 2.3 g/cm³인 SiC/Si-N-C 복합재가 생성되었는데 3-6%의 비교적 낮은 선형 수축율을 보였다. 공기 중 고온에서 2-3일 노출 시에 표면에서 형성되는 SiO₂의 결함치유(defect healing)효과로 인해서 기계적 강도가 65 ksi로부터 85 ksi까지 증가되는 속성효과가 관찰되었다. 이와 유사한 효과로서 기계 연마한 질화규소 분말 소결 복합재의 표면을 polysilazane으로 도포하여 열처리함으로써 기계적 강도를 대폭 개선한 효과도 보고되었다.³⁷

7. 결 론

지금까지 기술한 바와 같이 세라믹 전구체는 복합재료 분야뿐만 아니라 각종 기능성 섬유, 미세 분말이나 무기막, 필터, 촉매의 담체로 활용될 수 있을 뿐만 아니라 다 른 금속 혹은 용해성 금속 착물과의 반응을 통해서 형성되는 새로운 전구체 시스템은 특수 용도의 도포제, 전자 재료용 박막 소재로 사용이 주목된다.

무기고분자가 열처리에 의하여 다양한 세라믹스로 전환되는 기술은 새로운 시장을 확보할 수 있는 가능성이 크다고 볼 수 있다. 따라서 무기고분자가 세라믹 전구체로서 경제적 상업성을 확보하기 위해서는 새로운 합성법과 공정의 단순화를 통해서 값이 저렴한 전구체를 대량생산하여 기존의 세라믹 공정을 개선 대체하거나 혹은 세라믹 전구체를 사용하여 기존의 세라믹보다 다양한 기능성과 우수한 성능을 가진 고부가 가치의 세라믹을 개발하여야 한다고 본다. 그러나 일본, 미국 등 이 분야의 선진 기술국들은 SiC 및 Si₃N₄ 세라믹 전구체로 사용되는 무기고분자들을 상업 생산하고 있으나 전략물자로 분류하여 자국 내에서만 판매 및 사용을 허가하고 국외반출을 금하고 있는 실정이다. 따라서 이 분야에 대한 국내의 실용화 연구를 위해서는 우선 원료 물질의 국내 자급 기반

을 구축하는 것이 시급한 실정이다. 이를 토대로 기존의 졸-겔 및 고분자 기술의 접합을 통해서 세라믹스화되는 공정을 개발함으로써 무기고분자는 파인 세라믹스 산업의 새로운 소재가 될 수 있는 것이다. 따라서 세라믹스와 고분자의 기술이 복합적으로 융합된 새로운 기술 개발을 위해서는 화학, 고분자, 세라믹스 분야의 협동 연구체제가 요구된다.

참 고 문 헌

1. M. Peuckert, T. Vaahs, and M. Bruck, *Adv. Mater.*, **2**, 398 (1990).
2. J. S. Haggerty and Y. Chiang, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11** (7-8), 757 (1990); Y. Chiang, J. S. Haggerty, R. P. Messner, and C. Demetry, *J. Am. Ceram. Bull.*, **68**(2), 420 (1989).
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. G. Soula, "Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties", ed. R. M. Laine, p. 31, 1992.
5. B. C. Mutsuddy, *Ceram. Int.*, **13**, 41 (1987).
6. T. Zhang, J. R. G. Evans, and J. Woodthorp, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **15**, 729 (1995).
7. S. Yajima, K. Okamura, T. Shishido, and Y. Hasegawa, U. S. Patent 4,267,211 (1981).
8. R. M. Laine and F. Babonneau, *Chem. Mater.*, **5**, 260 (1993).
9. R. West, L. D. Davis, P. I. Djurovich, H. Yu, and R. Sinclair, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 825 & 899 (1983).
10. C. L. Schilling, *Brit. J. Polym.*, **18**, 355 (1986).
11. D. Seyferth, C. A. Sobon, and J. Borm, *New J. Chem.*, **14**, 545 (1990).
12. E. Bacque, J. Pillot, M. Birot, and J. Dunogues, *Macromolecules*, **21**, 30 (1988).
13. B. Boury, R. J. P. Corriu, and W. E. Douglas, *Chem. Mater.*, **3**, 487 (1991).
14. J. Y. Corey, in "Advances in Silicon Chemistry", vol. 1, p. 327, JAI Press, London, 1991.
15. R. H. Baney, J. H. Gaul, and T. K. Hilty, *Organometallics*, **2**, 859 (1983).
16. S. Ijadi-Maghsoodi, Y. Pang, and T. J. Barton, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **28**, 955 (1990).
17. 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); Y. Hasegawa, *J. Mater. Sci.*, **24**, 1177 (1989).
18. D. Kim, S. Hong, I. Lee, and J. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**, 10 (1996); D. Kim and J. Lee, *Korea. J. Mater. Res.*, **6** (5), 515 (1996).
19. S. Yajima, K. Okamura, and J. Hayashi, *Nature*, **266**, 5602 (1977).
20. H. Yoshida, N. Miyata, M. Sagawa, S. Ishikawa, K. Naito, N. Enomoto, and C. Yamagishi, *J. Ceram. Soc.*

- Jap.*, **100**, 454 (1992).
21. R. T. Paine and C. K. Narula, *Chem. Rev.*, **90**, 73 (1990).
 22. D. Kim and J. Economy, *Chem. Mater.*, **6**, 395 (1994).
 23. P. J. Fazen, J. S. Beck, and A. T. Lynch, *Chem. Mater.*, **2**, 96 (1990).
 24. T. Wideman and L. G. Sneddon, *Chem. Mater.*, **8**, 3 (1996).
 25. L. V. Interrante, W. R. Schmidt, P. S. Marchetti, and G. E. Maciel, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **249**, 31 (1992).
 26. D. Kwon, W. R. Schmidt, L. V. Interrante, P. J. Marchetti, and G. E. Maciel, "Inorganic and Organometallic Oligomers and Polymers", J. F. Harrod, et al.(eds.), Kluwer, Netherland, 1991.
 27. A. T. Lynch and L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5867 (1987); K. Su, E. E. Remsen, H. Thompson, and L. G. Sneddon, *Macromolecules*, **24**, 3760 (1991).
 28. D. Kim and J. Economy, *Chem. Mater.*, **5**, 1216 (1993); D. Kim and J. Economy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(6), 1546 (1995).
 29. M. Birot, J. Pillot, and J. Dunogues, *Chem. Rev.*, **95**, 1443 (1995).
 30. Y. Yokoyama, T. Nanba, I. Yasui, H. Kaya, T. Maeshima, and T. Isoda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 654 (1991); C. Blanchard and S. Schwab, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1729 (1994); D. Seyferth, G. H. Wiseman, and C. Prud'homme, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, C-13 (1983).
 31. D. Seyferth and G. H. Wiseman, *Polym. Prepr.*, **25**, 10 (1984).
 32. N. R. Dando, A. J. Perrotta, C. Strohmann, R. M. Stewart, and D. Seyferth, *Chem. Mater.*, **5**, 1624 (1993).
 33. A. W. Chow, R. D. Hamlin, Y. Blum, and R. M. Laine, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **26**, 103 (1988).
 34. G. E. Legrow, T. F. Lim, J. Lipowitz, and R. S. Reaach, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 363 (1987) and *J. Chem. Phys.*, **83**, 869 (1986).
 35. K. Su, E. E. Remsen, G. Zank, and L. G. Sneddon, *Chem. Mater.*, **5**, 547 (1993).
 36. J. Semen and J. P. Loop, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **12**, 1967 (1991).
 37. Y. D. Blum, R. M. Platz, and E. J. Crawford, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 170 (1990); H. N. Han, D. A. Lindquist, J. S. Haggerty, and D. Seyferth, *Chem. Mater.*, **4**, 705 (1992).