

가수분해에 의한 탄화규소/티타늄 혼성 세라믹 전구체 합성과 열분해 특성에 관한 연구

황택성[†] · 이준태 · 우희권*

충남대학교 공과대학 화학공학과, *전남대학교 자연과학대학 화학과
(1999년 11월 6일 접수)

A Study on the Synthesis and Pyrolytic Properties of SiC/Ti Hybrid Ceramic Precursor by Hydrolysis

Teak-Sung Hwang[†], John-Tae Lee, and Hee-Gweon Woo*

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

*Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

[†]e-mail: tshwang@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received November 6, 1999)

요약: 고온에서 열적 안정성이 우수한 hybrid 세라믹 전구체를 합성하기 위하여 polycarbosilane (PCS)의 화학적 개질에 의해 Si-O-Ti-C 구조를 갖는 세라믹 전구체를 합성하였다. 합성한 공중합체의 FT-IR 스펙트럼 결과 2893, 1092, 609 cm⁻¹ 부근에서 피크변화를 나타냈으며, ¹H-NMR 스펙트럼의 δ =3.8, 2.0, 0.6 ppm 부근에서 특성피크가 나타나는 것을 확인함으로써 전구체 합성을 확인하였다. 초기 열분해 온도와 열분해 전환율 변화를 알아보기 위한 열중량 분석 (TGA) 결과 열분해 초기 온도가 300 °C로 낮아졌으며 열분해 전환율도 74 wt%로 순수한 PCS에 비해 10 wt%가 증가함을 보였다. 또한 1500 °C까지 열분해시킨 후 X-선 회절분석 결과 2θ =35.7, 42.2, 61.0°에서 결정성 피크로 β -SiC의 전환을 확인하였다.

ABSTRACT: In order to increase the thermal stability at high temperatures, new hybrid ceramic precursors were synthesized by chemical modification of polycarbosilane (PCS). The structure of hybrid ceramic precursors were investigated by using FT-IR and ¹H-NMR spectrometers. The syntheses of hybrid ceramic precursors were confirmed by monitoring the change of the adsorption peaks appearing at 2893, 1092, 609 cm⁻¹ on the FT-IR spectra, and also by the presence of peaks at 3.8, 2.0, 0.6 ppm on the ¹H-NMR spectra. The conversion of hybrid ceramic precursor was around 74 and 10 wt% higher than that of the pure PCS. After the heat-treatment at 1500 °C, the crystalline peaks for β -SiC were observed at 2θ =35.7, 42.2, 61.0° on the X-ray powder diffractogram. It showed the conversion of hybrid ceramic precursor to crystalline β -SiC.

Keywords: polycarbosilane, allylchlorodimethylsilane, titanium (IV) butoxide, hydrolysis, hydrosilylation.

서 론

실리콘 공업이 정착된 1950년대 이후부터 선진 각국을 중심으로 규소계 화합물을 이용한 각종 신소재 재료 개발에 관한 연구가 많은 분야에서 활발히 진행되어 최근에는 자동차공업, 항공우주산업, 군수산업, 전자산업 및 원자력산업 등에 이용될 수 있는 다양한 신소재 제품들의 제품화·상용화 단계에까지 이르게 되었다. 특히 이러한 규소계 신소재 가운데에서 높은 경도 및 내열성, 내식성과 내산화성을 함께 지니는 탄화규소(SiC) 화합물의 경우 재료의 경량화 및 고강도화, 우수한 전·자기 특성, 저팽창성 및 내충격성 등이 요구되는 오늘날의 첨단 산업분야에도 매우 잘 부합되는 소재라 할 수 있다.¹ 그러나 세라믹 고분자는 반응성이 낮고 용점이 높기 때문에 고온, 고압하에서 값비싼 소결 공정을 거쳐야 하고, 미세한 화학조성의 변화를 통한 물성제어가 어려워 제조공정을 단순화하고 미세구조와 화학조성을 정밀 제어할 수 있는 새로운 세라믹 합성방법의 개발이 중요한 관건이다.

고전적인 SiC의 제조방법은 기상접촉방법에 의한 기상반응법, 상 접촉반응시 증기의 용축에 의한 증발용축법, SiO₂를 원료로 탄소와의 환원에 의한 탄소환원법, 규소-탄소 직접반응법 및 SiC 제조 가능 단량체로부터 합성한 polysilane 고분자 전구체의 열분해법²⁻⁴ 등이 있다. 그런데 고분자 전구체의 열분해법에 의한 SiC 제조방법을 제외한 나머지 방법은 대부분 무기화학적 공정에 의존하며 세라믹의 원료인 β -SiC 분말 제조에 목적이 있다.

최초의 polysilane계 세라믹 고분자는 1920년대에 영국의 Kipping이⁵ 처음으로 합성하였으나 이를 응용하기 위한 적당한 용매가 없어 연구가 활발히 진행되지 못하였고 1970년대 중반 Yajima^{6,7} 등에 의해서 dimethylchlorosilane 단량체를 금속나트륨을 사용하여 polydimethylsilane (PDMS)를 합성하고 이들을 열분해 전이과정을 거쳐 polycarbosilane (PCS)을 합성하였다.² 그러나 이러한 합성방법에 의해 제조된 세라믹 전구체들은 열분해에 의한 세라믹 전환시 중량감소율이 커서 고밀도의 세라믹 제조가 어렵고, 비교적 낮은 파괴인성 때문에 고온에서 고강도를 유지하기가 어렵다. 뿐만 아니라 polysilane의

합성은 알칼리족 금속(Na, K 등)을 환원물질로 하여 Wurtz 짝지음 반응에 의해 합성하였는데 이 반응은 반응수득률이 낮으며, 반응시약의 반응성이 커서 취급이 어렵고 또한 반응조건이 격렬하여 환원성 치환기를 갖는 polysilane의 중합이 어렵다. 또한 최근의 보고에 의하면 PCS에 Ti(OR)₄를 도입하여 고온 안정성이 우수한 Tyrano섬유를 개발시판하였으며, 이때 도입된 금속이 SiC의 결정화를 지연시킴으로써 고온에서도 기계적 물성의 열화가 방지된다고 연구·보고된 바 있다.

따라서 본 연구에서는 PCS를 이용한 공중합체를 합성하는데 있어서 전보에서⁸⁻¹⁰ 발표한 바와 같이 단량체와의 반응성이 크고 반응조건이 온화하여 촉매기능이 뛰어난 백금촉매를 사용하여 Wurtz 짝지음 반응의 단점을 개선하고 hydrosilylation 반응을 통해 열분해시 세라믹 전환율을 증가시킬 수 있는 개질된 PCS를 합성하였다. 뿐만 아니라 이로부터 고온에서의 열적 안정성이 우수한 hybrid 세라믹 전구체를 합성하기 위하여 금속함유 알콕시드의 화학적 결합유도에 의해 Si-O-Ti-C 구조를 갖는 세라믹 전구체를 합성하였다. 또한 FT-IR 및 ¹H-NMR을 이용하여 합성물질의 합성 및 구조를 확인하였으며 열무게 분석법(TGA)과 X-선 회절법(XRD)을 통해 세라믹 전구체의 열분해 특성을 조사하였다.

실 험

시 약. 본 실험에서 공중합체를 합성하기 위하여 사용한 단량체는 polycarbosilane (PCS; $[-CH_2(CH_3Si-)_nH]$, $\bar{M}_n=910$)과 allylchlorodimethylsilane (ACDMS; $H_2C=CHCH_2Si(CH_3)_2Cl$)으로서 순도 98%인 일본탄소(주)와 Aldrich Chemical사의 제품을 사용하였다. 촉매로는 Aldrich Chemical사의 순도 99%인 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 특급시약을 사용하였으며 알콕시드계 금속은 Aldrich Chemical사의 Titanium (IV) butoxide, $Ti[(O(CH_2)_3CH_3)_4]$,로 순도 98% 이상의 것을 질소기류하에서 보관후 사용하였다. 또한 반응에 사용한 용매인 tetrahydrofuran (THF)과 xylene은 덕산약품(주)제품을 Na/benzophenone로 질소 분위기에서 단순증류하여 사용하였으며 가수분해에 사용된 ammonium hydroxide

Table 1. Synthetic Conditions of PCS-co-ACDMS Copolymer

PCS (mmole)	ACDMS (mmole)	catalyst (wt%)	temperature (°C)	time (hrs)
5	0.5	3.0	60	12
5	2.5	3.0	60	12
5	5.0	3.0	60	12
5	5.0	1.0	60	12
5	5.0	0.3	60	12

(NH₄OH)는 동양화학(주)의 제품으로 특급시약을 정제 없이 사용하였다.

실험방법.

공중합체의 합성: 탈수소중합에 의한 PCS-co-ACDMS를 합성하기 위하여 교반기, 냉각기, 질소 주입구 및 단량체 주입구가 부착된 1 L의 중합반응기를 사용하였다. 우선 플라스크에 THF를 일정량 넣은 후 PCS와 촉매인 H₂PtCl₆·6H₂O를 THF에 현탁시켜 넣고 단량체 주입구로부터 ACDMS를 질소 기류하에서 dropping funnel을 이용하여 반응온도를 60 °C로 유지하며 고분자의 반복단위를 1 mol로 기준하여 Table 1과 같은 반응 조건하에서 서서히 적가하였다. 얻어진 생성물은 미반응 단량체를 제거하고 일정온도의 진공오븐에서 감압건조하였다.

PCS-co-ACDMS 공중합체의 가수분해: 합성된 공중합체를 이용해 hybrid 세라믹 전구체를 합성하기 위하여 공중합체를 반응기 안에 넣은 후 소량의 THF를 가하여 용해시킨 후 증류수와 암모니아수를 동일 부피로 혼합하여 반응기에 가하였다. 반응온도를 60 °C로 유지하며 격렬히 교반하며 6시간 동안 반응시킨 후 용매를 제거하기 위하여 진공오븐에서 감압 건조하였다.

Hybrid 세라믹 전구체의 합성: 반응기 안에 정제된 xylene을 일정량 넣은 후 가수분해된 공중합체를 넣고 titanium(IV) butoxide를 질소기류하에서 고분자의 반복단위를 1 mol로 기준하여 Table 2와 같이 물비를 변화시키면서 반응시켰다. 미반응 titanium(IV) butoxide와 용매를 감압건조하여 제거하여 진갈색의 hybrid 세라믹 전구체를 합성하였다.

분석. 합성한 공중합체와 hybrid 세라믹 전구체의 구조확인을 위하여 Mattson사의 FT-IR spectrometer를 사용하여 파장범위 4000~400 cm⁻¹에서 주사회

Table 2. Synthetic Conditions of Hybrid Ceramic Precursor

copolymer (mmole)	Ti(Obu) ₄ (mmole)	temperature (°C)	time (hrs)
1	0	130	1
1	0.5	130	1
1	1	130	1
1	2	130	1

수(sacn number)를 32로 하고 resolution은 4 cm⁻¹로 하여 분석하였다. 모든 시료는 시료/KBr을 1/200 mg비로 혼합하여 KBr 펠렛을 제조한 후 분석하였다. 또한 공중합체의 구조확인을 위하여 300 MHz, Bruker DRX 300 model, ¹H-NMR spectrometer를 이용하여 분석하였으며 이때 용매는 CDCl₃를 사용하였고 TMS를 기준물질로 하여 분석하였다.

Hybrid 세라믹 전구체의 열중량 분석(TGA)은 DuPont 2100 열중량분석기를 이용하였다. 분석조건은 질소기류하에서 승온속도 5 °C/min으로 20 °C에서 1000 °C까지로 하여 측정하였으며 열분해후 결정상태를 확인하기 위하여 Rigaku D/Max IIIb, Japan, X-ray diffractometer를 이용하여 분석하였으며, 이때 Target는 Cu를 사용하였고 필터는 Ni를 사용하였다. 주사속도는 4°/min의 속도로 회전하였고 5°와 80° 사이를 측정하였다.

결과 및 고찰

PCS-co-ACDMS 공중합체의 합성. 촉매량을 변화시켜 합성한 PCS-co-ACDMS 공중합체의 합성 및 구조를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였는데 그 결과를 Figure 1, 2에 나타내었다.

Figure 1은 공중합체의 구조확인을 위하여 LiAlH₄를 이용해 공중합체를 환원시킨 후 환원전후의 구조변화를 확인한 FT-IR 스펙트럼 분석결과이다. Figure 1에서 보는 바와 같이 2947~2893 cm⁻¹에서 메틸기의 C-H에 의한 신축진동 피크가 나타났고, 1400~1248 cm⁻¹에서 CH₂의 신축진동에 의한 피크가 뚜렷하게 나타나 있다. 또한 2098 cm⁻¹에서는 수소화첨가반응과 가교가 일어날 수 있는 Si-H의 신축진동에 의한 피크와 1016~823 cm⁻¹에서 Si-C 신축

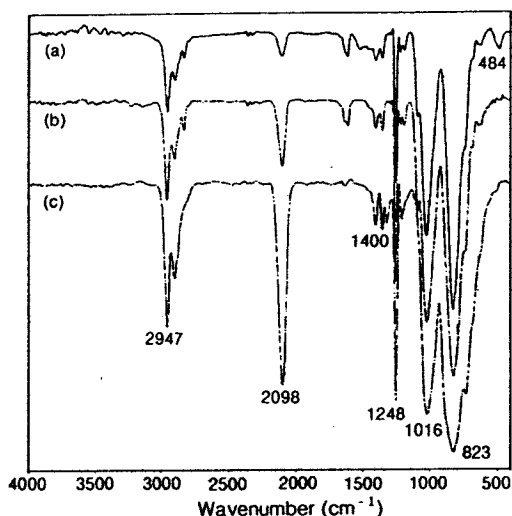


Figure 1. FT-IR spectra of PCS and PCS-co-ACDMS copolymer: (a) copolymer before reduction, (b) copolymer after reduction, and (c) PCS.

진동과 Si-CH₃의 비틀림진동에 의한 피크가 나타나 있다. 또한 Figure 1(a)와 Figure 1(b)를 비교해 보면 반응이 진행됨에 따라 PCS의 특성피크인 2098 cm⁻¹의 Si-H 신축진동 피크의 intensity가 현저히 감소함을 알 수 있으며 환원전 공중합체 (Figure 1(a))에서는 484 cm⁻¹부근에서 Si-Cl에 의한 피크가 새롭게 나타나는 것으로 보아 공중합체의 합성을 확인할 수 있었다.^{11,12} 또한 공중합체가 LiAlH₄에 의해 환원반응이 진행되었을 경우 484 cm⁻¹부근의 Si-Cl에 의한 피크는 사라지고 2098 cm⁻¹의 Si-H의 신축진동 피크의 intensity가 증가하는 것으로 보아 공중합체의 합성을 재확인할 수 있었다.

Figure 2는 촉매량의 변화에 따라 환원 처리된 공중합체의 구조확인을 위한 FT-IR 스펙트럼이다. Figure 2에서 보는 바와 같이 촉매량을 변화시켜 합성한 공중합체의 Si-H에 의한 신축진동 피크가 2098 cm⁻¹에서 나타나며 촉매량의 증가에 따라 피크 강도가 증가하는 것으로 보아 구조확인을 할 수 있었으며 촉매량의 변화가 공중합체의 합성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

¹H-NMR 스펙트럼. Figure 3은 백금촉매와 LiAlH₄를 사용한 수소화첨가반응에 의한 촉매반응과 환원반응후 PCS-co-ACDMS 공중합체의 구조변화를 알아보기 위한 ¹H-NMR 스펙트럼 분석결과이다.

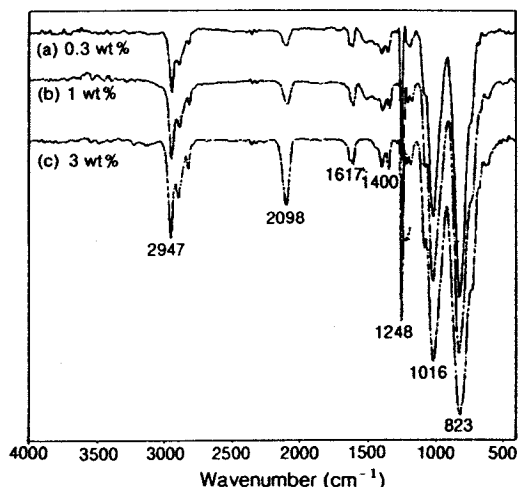


Figure 2. FT-IR spectra of PCS-co-ACDMS copolymer with various catalyst contents.

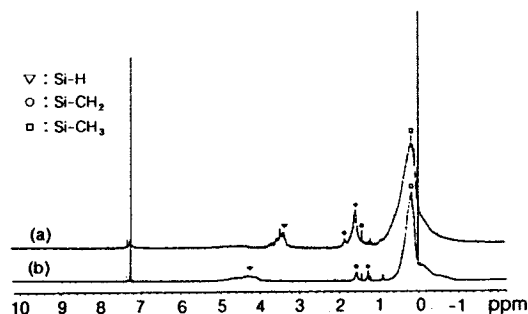


Figure 3. ¹H-NMR spectra of PCS and PCS-co-ACDMS copolymer: (a) copolymer and (b) PCS.

Figure 3(b)에서 보는 바와 같이 PCS의 경우 $\delta = 4.5 \sim 4.0$ ppm 범위에서 Si-H의 양성자에 의한 작고 broad한 피크가 나타나고, $\delta = 1.6 \sim 1.2$ ppm과 $\delta = 0.6 \sim 0$ ppm을 중심으로 C-H, Si-CH₂ 및 Si-CH₃의 영향에 의한 양성자 피크가 관찰되었다. 한편 Figure 3(a)에서는 반응이 진행됨에 따라 PCS의 특성피크인 Si-H의 양성자 피크가 $\delta = 3.8 \sim 3.3$ ppm으로 shift되어 broad한 피크로 나타났으며 강도도 현저히 증가함을 알 수 있었다. 또한 수소화첨가반응에 의해 $\delta = 2.0 \sim 1.2$ ppm 부근에서 PCS에서 약하게 나타났던 Si-CH₂ 피크와 $\delta = 0.6 \sim 0$ ppm 부근의 Si-CH₃ 피크도 현저히 증가하는 것으로 보아 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 한편 Figure 3에서

수소화첨가반응에 의한 공중합체의 양적변화를 알아보기 위해 SiH를 기준으로 CH 피크의 적분값을 계산해 본 결과 CH/SiH의 값이 8.86에서 13.72로 변화하는 것으로 보아 공중합체가 합성되었음을 재확인할 수 있었다.

Hybrid 세라믹 전구체의 합성 및 구조확인: 합성한 PCS-co-ACDMS 공중합체의 열분해시 내열성 및 결정성을 증가시키기 위해 알콕시드(alkoxide)계 금속과 반응시켜 hybrid 세라믹을 합성하였다. 이때 알콕사이드계 금속 화합물은 졸-겔 반응에 의해 첨가되는데 졸-겔 반응을 위해서는 합성한 공중합체의 Si-Cl을 가수분해 반응을 통해 Si-OH로 전환시켜야 한다.¹³⁻¹⁵ 따라서 일정량의 공중합체를 ammonium hydroxide (NH₄OH)를 이용해 가수분해한 결과를 확인하기 위한 FT-IR 스펙트럼 결과를 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4에서 알 수 있듯이 PCS-co-ACDMS 공중합체의 가수분해 반응이 진행됨에 따라 3460~3103 cm⁻¹ 부근의 O-H에 의한 신축진동 피크가 가수분해가 진행됨에 따라 현저히 증가하고 broad 해졌다. 뿐만 아니라 484 cm⁻¹ 부근에서는 Si-Cl의 신축진동 피크가 가수분해 반응이 진행됨에 따라 사라지는 것으로 보아 PCS-co-ACDMS 공중합체의 가수분해 반응이 되었음을 알 수 있었다.

한편 Figure 5는 공중합체를 가수분해한 후 hybrid 세라믹 전구체를 제조하기 위하여 알콕시드계 titanium(IV) butoxide의 물비를 변화시켜가며 졸-겔 반응을 통해 가수분해한 PCS-co-ACDMS 공중합체와 반응시켜 제조한 hybrid 세라믹 전구체의 구조확인을 위한 FT-IR 스펙트럼 분석결과이다.

Figure 5에서 보는 바와 같이 PCS-co-ACDMS 공중합체를 이용해 제조한 hybrid 세라믹 전구체의 CH 신축진동 피크가 2938~2893 cm⁻¹에서 나타나고 물비가 증가함에 따라 피크 intensity가 증가하는 경향을 나타내었으며 1453~1389 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 Si-CH₂에서 CH₂의 신축진동 피크와 Ti-O-CH₂의 CH₂ 굽힘진동 피크가 나타나고 피크의 intensity가 증가하였다. 또한 1092~1016 cm⁻¹ 부근에서도 Si-O-Ti-C의 신축진동 피크와 Si-CH₃의 신축진동 피크가 나타나고 609 cm⁻¹ 부근에서 Ti-O의 신축진동에 의한 특성피크가 새롭게 나타나는 것으로 보

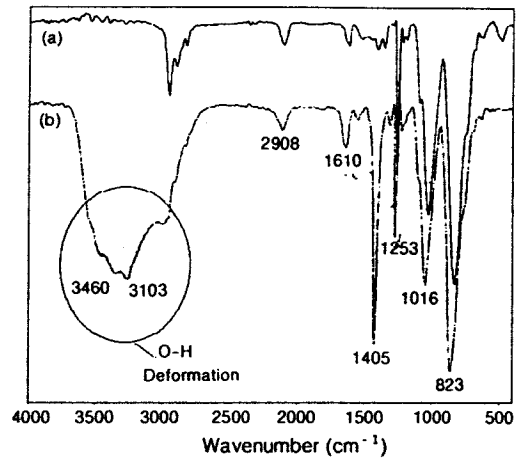


Figure 4. FT-IR spectra of copolymer after hydrolysis: (a) copolymer and (b) copolymer after hydrolysis.

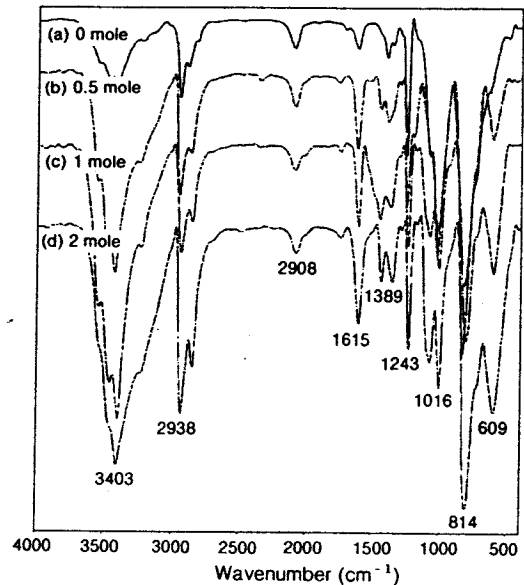


Figure 5. FT-IR spectra of copolymer and hybrid ceramic precursors with various of titanium(IV) butoxide contents.

아 hybrid 세라믹 전구체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Hybrid 세라믹 전구체의 열분해 특성: 합성한 hybrid 세라믹 전구체의 열적특성을 알아보기 위하여 TGA분석을 하였는데 그 결과를 Figure 6에 나타내

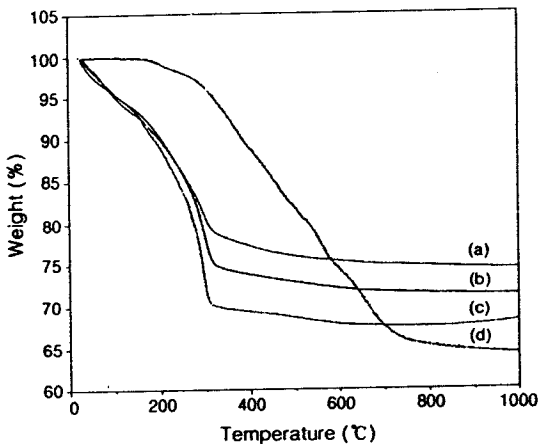


Figure 6. TGA curves of PCS and hybrid ceramic precursors as various molar ratio of titanium(IV) butoxide: (a)-(c) ceramic precursor and (d) PCS.

었다. Figure 6(d)에서 보는 바와 같이 순수한 PCS의 경우 260 °C이하에서 5 wt%의 중량감소율을 보였는데 이는 저분자량의 물질들이 휘발되고 Si-H 결합들의 열분해가 일어나서 수소기체가 휘발되기 때문이다. 또한 260~850 °C까지는 31 wt%의 중량감소율을 보였는데 이는 주로 측쇄에 붙어 있는 수소, 메틸기 등의 열분해가 일어나 Si-C-Si 결합의 형성에 의한 망상구조와 3차원 구조를 가진 무기구조로 전환되는 것으로 보인다. 하지만 PCS는 850 °C 이상에서는 완전히 열분해가 일어나 무기구조로 전환된 무정형의 물질이 되며 중량감소는 거의 보이지 않았다. 이후 열분해 온도가 증가함에 따라 유기구조의 고분자에서 무기구조의 세라믹으로 완전 전환이 일어나 세라믹 수율은 64 wt%을 얻었다.

한편 Figure 6((a)-(c))는 제조한 hybrid 세라믹 전구체의 열분해 수율을 알아보기 위한 TGA분석 결과로서 hybrid 세라믹 전구체의 초기 열분해 온도는 PCS에 비해 낮았으며 300 °C이하에서 급격한 중량감소율을 보였는데 이는 제조된 hybrid 세라믹 전구체가 과량의 메틸기를 함유하고 있고, 미반응 공중합체의 Si-OH가 열분해되면서 수소, H₂O, 메틸기가 휘발되기 때문이다. 그러나 hybrid 세라믹 전구체는 300 °C이하에서 완전히 열분해가 일어나 이후 무기구조로 전환된 무정형의 물질이 되며 중량감소는 거의 보이지 않았다. 또한 titanium(IV) butoxide의 몰비에 따른 열중량 감소율을 살펴보면 titanium(IV)

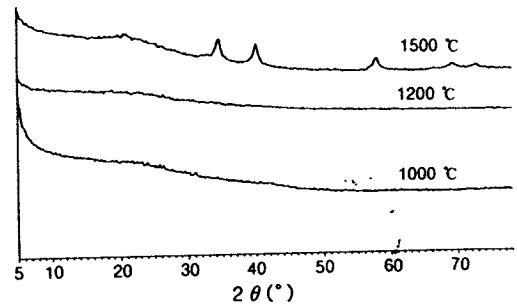


Figure 7. X-ray powder diffraction pattern of SiC after pyrolysis of hybrid ceramic precursor.

butoxide의 몰비가 증가할수록 중량감소율이 낮게 나타났다. 이는 titanium(IV) butoxide의 Ti-O가 PCS-co-ACDMS 공중합체의 Si-O와 결합되고 열분해 온도가 증가하면서 주쇄의 대부분이 무기구조로 전환되기 때문이다. 특히 PCS/Ti(OBu)₄의 몰비가 1:3인 경우 중량감소율을 살펴보면 26 wt%로 순수 PCS에 비해 10 wt%가 증가했음을 알 수 있다. 따라서 열분해에 의한 전구체의 세라믹 전환시 중량감소율이 큰 PCS의 단점을 보완하기 위해 제조한 hybrid 세라믹 전구체는 PCS에 비해 낮은 온도의 열분해 과정만으로 적절한 세라믹 물질을 제조할 수 있었다.

Figure 7은 800~1500 °C까지 단계적으로 열분해한 hybrid 세라믹 전구체로부터 SiC 세라믹으로의 전환 유무와 결정성 확인을 위한 X-선 회절분석 결과이다.

Figure 7에서 나타난 바와 같이 제조한 hybrid 세라믹 전구체의 경우 열분해 온도가 1200 °C까지 증가하는 동안 무정형이나 부분결정에 의한 피크는 나타나지 않고 열분해 온도가 1500 °C로 증가하면서 뚜렷한 결정성 피크가 $2\theta = 37.5^\circ, 42.2^\circ, 61.0^\circ$ 에서 나타났다. 이러한 결과는 제조한 hybrid 세라믹 전구체가 고온에서 안정하며 1400 °C 이상에서는 완전한 결정구조를 가지고 있음을 의미한다. 이처럼 hybrid 세라믹 전구체가 고온에서 안정한 결정구조를 갖을 수 있는 것은 SiC 세라믹 구조에 alkoxide계 금속인 titanium(IV) butoxide를 첨가하여 Si-O-Ti-C 구조를 형성함으로써 첨가된 Ti-O가 Si-C 결합구조에 영향을 미쳐 고온에서 안정한 결합구조를 형성하고 결합구조의 전환시 결정성을 증가시키기 때문으로 사료된다.

결 론

열분해시 고수율과 안정된 결정구조를 형성하는 세라믹을 얻기 위하여 백금촉매를 사용하여 PCS-co-ACDMS 공중합체를 합성하고 이들의 물성증가를 위해 알콕시드계 금속을 첨가하여 제조한 hybrid 세라믹 전구체의 구조와 열분해 특성을 확인한 결과로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

합성한 hybrid 세라믹 전구체의 합성 및 구조 확인은 FT-IR 스펙트럼을 통해 확인하였으며 TGA 분석결과 PCS에 비해 초기 열분해 온도가 낮고 열분해 수율이 74 wt%로 10 wt%가 증가한 것을 알 수 있었다. 한편 열분해후 hybrid 세라믹 전구체의 X-ray 회절분석 결과 전구체가 β -SiC로 완전 전환을 위해서는 열분해 온도를 1500 °C 이상으로 유지해야 하며 합성한 hybrid 세라믹 전구체는 PCS에 비해 낮은 온도의 열분해 과정만으로 적절한 세라믹 물질을 제조할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. T. R. Cooke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2959 (1991).
2. Y. Okave, J. Hejo, and A. Kato, *J. Less. Commun.*, **68**, 29 (1979).
3. Y. Hasegawa and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **18**, 3633 (1983).
4. S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, and M. Imura, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2569 (1978).
5. F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, **119**, 830 (1921).
6. S. Yajima, J. Hayashi, and M. Omori, *Chem. Lett.*, 931 (1975).
7. S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, and M. Omori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 324 (1976).
8. T. S. Hwang, J. H. Lim, and H. G. Woo, *Polymer (Korea)*, **22**(2), 194 (1998).
9. T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **22**(5), 708 (1998).
10. T. S. Hwang, J. T. Lee, and H. G. Woo, *Polymer (Korea)*, **23**(2), 197 (1999).
11. E. Bacque, J. Pillot, M. Birot, and J. Dunogues, *Macromolecules*, **21**, 30 (1988).
12. D. P. Kim, S. P. Hong, I. M. Lee, and J. D. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**(1), 10 (1996).
13. G. Philipp and H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 283 (1984).
14. H. Schmidt, H. Schloze, and G. Tunker, *J. Non-Cryst. Solids*, **80**, 557 (1986).
15. D. Ravaine, A. Seminel, Y. Charbouillot, and M. Vincences, *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 210 (1986).