고활성 ITO (Indium-Tin Oxide) 나노 분말을 침전법으로 합성시의 공정 변수 및 존재하는 이온의 영향

이인규* · 노봉현

한국항공대학교 항공재료공학과

Effect of Process Variables and existing Ions on Highly Active Nano-sized ITO Powders Prepared by Precipitation Method

In-Gyu Lee* and Bong-Hyun Noh

Department of Materials Engineering, Korea Aerospace University,
Goyang-City, Gyeonggi-Do, 412-791 Korea

(Received September 18, 2008; Accepted October 14, 2008)

Abstract The objectives of this study were the development of a synthesis technique for highly active nano-sized ITO powder and the understanding of the reaction mechanisms of the ITO precursors. The precipitation and agglomeration phenomena in ITO and In_2O_3 precursors are very sensitive to reaction temperature, pH, and coexisting ion species. Excessive Cl^- ion and Sn^{+4} ions had a negative effect on synthesizing highly active powders. However, with a relevant stabilizing treatment the shape and size of ITO and In_2O_3 precursors could be controlled and high density sintered products of ITO were obtained. By applying the reprecipitation process (or stabilization technique), highly active ITO and In_2O_3 powders were synthesized. Sintering these powders at 1500°C for 5 hours produced 97% dense ITO bodies.

Keywords : ITO, Nanocrystalline, Precipitation, Aging process, Sintering

1. 서 론

ITO로 약칭되는 Indium Tin Oxide는 band gap이 큰(3eV) n형 반도체로서 높은 가시광 투과도(~90%)와 저저항율($\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)을 나타내는 물질로서 LCD, PDP, OLED용 패널의 투명전극으로 사용되고 있다. ITO의 이런 물리적 특성을 이용하는 투명전도막을 형성하는 다양한 방법이 있으나 주로 전자빔 증착이나 DC, RF 증착방법이 쓰여 지고 있다 [1-5]. 증착을 하는 데는 분말상태나 펠렛 등이 쓰이기도 하나 주로 원형, 직사각형의 타겟을 쓰고 있다.

현재 상업적으로 생산되어 사용되는 ITO 타겟은 90 wt%의 In_2O_3 와 10 wt%의 SnO_2 의 조성이 가장 널리 쓰이며 99.99% 이상의 순도와 95% 이상의

소결밀도를 가지는 제품이 사용되었으나 근래에 양산되는 TFT-LCD제조에는 99% 이상의 이론밀도를 가지는 고품질의 타겟이 요구되고 있다[6]. 저밀도의 ITO 타겟 사용시는 (1) 느린 증착속도 (2) 짧은 타겟 수명 (3) 타겟 표면 흑화현상 (4) 기판상 입자 부착 증가 등의 현상 때문에 제품의 품질과 수율에 나쁜 영향을 준다.

ITO를 고밀도로 소결하는 방법으로 대기압소결, 고산소압소결, Hot Pressing(가압소결), HIPing(열간정수압 소결) 등이 시도되었으나 이중 Hot Pressing과 HIPing은 (1) 높은 초기투자와 대형 장비제작의 어려움 (2) 비싼 몰드 가격 및 유지비 (3) 낮은 생산성 때문에 저가로 고밀도의 타겟을 생산하는 데에는 어려움이 있기 때문에 상업적 생산에는 배제되었고 현

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-300-0167; E-mail : leeig@kau.ac.kr]

재는 침전법으로 고소결성 분말을 제조하는 방법이 개발되어서 대기압 소결로에서 소성되고 있다[7, 8].

이러한 소결성이 고도로 활성화된 분말(고활성 분말로 칭함)은 일반적인 수용액 상에서의 침전법에서는 이루어지지 않고 침전된 수산화물의 안정화 처리를 행하여만 가능하므로 본 연구에서는 안정화 조건과 기구 규명에 초점을 맞추어 시행하였다. ITO나 In_2O_3 분말 제조시에 안정화 처리란 침전된 수산화물 전구체가 포함된 용액을 상온보다 높은 온도에서 장시간 시효처리하여 입방정체와 같은 안정한 구조의 전구체로 고정시키는 특허받은 공정을 뜻하는 것이다[7, 8]. 따라서 본 연구는 입자의 크기가 미세하면서도 응집성이 적어 소결성이 우수한 ITO 분말을 제조하기 위하여, 침전공정에서 존재하는 이온의 종류와 농도와 안정화 처리가 최종 소결 밀도에 주는 영향을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말 제조 공정

ITO 원료 분말을 제조하는 방법은 인디움염과 주석염을 혼합하여 고온에서 분해하여 산화물을 얻는

방법과 각각의 염의 수용액을 이용하여 침전법으로 수산화물을 얻고 하소시키어 산화물을 제조하는 방법이 있다. 본 연구에서는 소결 특성이 우수한 ITO 미세 분말을 제조하기 위하여 침전법을 활용하였다.

본 연구에서는 소결성이 고도로 활성화된 고순도 ITO 분말의 제조와 분말 합성 기구의 규명에 목적을 두었으므로 출발원료로 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (고순도화학, $x=4.1$, 순도 99.99%)와 $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (고순도화학, $x=5.0$, 순도 99.9%)를 출발물질로 사용하였다. ITO는 무게비로 90%의 In_2O_3 와 10%의 SnO_2 조성을 가지도록 합성되었고 비교 분석을 위하여 SnO_2 가 함유되지 않은 In_2O_3 분말도 ITO와 같은 방법으로 제조하였다. ITO와 In_2O_3 분말 합성시의 숙성 온도 및 시간, pH, 양이온 및 음이온의 영향을 조사 분석하기 위하여 표 1과 같은 다양한 조건으로 분말을 제조하여 비교 분석하였다.

각 원료염의 수용액과 NH_4OH 용액은 5 N의 농도로 제조된 후 희석하는 방법으로 준비되었으며 수용액의 온도는 15°C로 일정하게 유지시킨 후 혼합되었다. ITO의 합성은 각기 1 N 농도로 희석된 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 과 SnCl_4 을 혼합하고 이 수용액에 피펫을 이용하여 동일한 양의 1 N 농도의 NH_4OH 을 급격히 첨가하여

Table 1. Synthesis process of ITO and In_2O_3 nano-sized powders with and without acid addition

Specimen	Composition	Stabilization Treatment Method
ITO25	ITO	Aged for 7 days at room temperature
ITO60	ITO	Aged for 2 days at 60°C
ITO80	ITO	Aged for 1 day at 80°C
ITO25C	ITO	Chloric acid were added to make pH 7, then aged for 7 days at room temperature
ITO80C	ITO	Chloric acid were added to make pH 7, then aged for 1 day at 80°C
ITO25N	ITO	Nitric acid were added to make pH 7, then aged for 7 days at room temperature
ITO80N	ITO	Nitric acid were added to make pH 7, then aged for 1 day at 80°C
ITO25A	ITO	Acetic acid were added to make pH 7, then aged for 7 days at room temperature
ITO80A	ITO	Acetic acid were added to make pH 7, then aged for 1 day at 80°C
IO25	In_2O_3	Aged for 7 days at room temperature
IO60	In_2O_3	Aged for 2 days at 60°C
IO80	In_2O_3	Aged for 1 day at 80°C
IO25C	In_2O_3	Chloric acid were added to make pH 7, then aged for 7 days at room temperature
IO80C	In_2O_3	Chloric acid were added to make pH 7, then aged for 1 day at 80°C
IO25N	In_2O_3	Nitric acid were added to make pH 7, then aged for 7 days at room temperature
IO80N	In_2O_3	Nitric acid were added to make pH 7, then aged for 1 day at 80°C
IO25A	In_2O_3	Acetic acid were added to make pH 7, then aged for 7 days at room temperature
IO80A	In_2O_3	Acetic acid were added to make pH 7, then aged for 1 day at 80°C

Fig. 1. Sintering profile of ITO nano powder.

침전물을 생성시키었다. 반응이 끝난 침전물은 여과하여 100°C에서 24 시간이상 건조하고 건조된 수산화물은 agate 유발을 사용하여 분쇄되었다. ITO 분말은 400°C 이상에서 하소가 가능하므로 본 실험에서 제조된 모든 종류의 분말은 600°C에서 2 시간 가열하여 하소하였다. 하소온도까지의 승온속도는 5°C/min.으로 하였고 하소 후에는 하소로 안에서 냉각되었다. 하소된 분말은 초산을 첨가하여 pH가 조절된 경우 이외에는 더 이상의 분쇄작업을 하지 않았고 소결실험에 사용되었다. 하소된 분말은 Carver press기를 사용하여 직경 1/2" 크기의 펠렛으로 제조된 후 CIP를 사용하여 2 ton/cm²의 정수압으로 성형되었다. 이렇게 성형된 펠렛은 그림 1의 소결 조건으로 1500°C에서 5 시간 소결된 후 밀도가 측정되었다.

2.2. 물성측정

각 ITO 소결 시편의 밀도는 ASTM C20-80a에 근거하여 측정하였다.

$$\text{Apparent Density} = \frac{W_d}{W_d - W_{\text{sus}}}$$

여기서 W_d 는 건조 시편 무게이고, W_{sus} 는 물속에서의 시편 무게이다. 합성조건에 따른 분말의 상분석을 위하여 Seifert사의 C 3000 X-ray 분석기로 XRD 분석을 행하였다. 건조된 수산화물과 600°C에서 하소된 산화물 분말을 20~65°의 2θ범위에서 CuK_α 선을 이용하여 측정하였다.

건조된 수산화물은 함유하고 있는 물질과 분해온도를 분석하기 위하여 Shimadzu사의 DSC-50 DSC와 TGA-50 TGA를 이용하여 열분석을 행하였다. 승온 속도는 10°C/min으로 하여 상온에서 600°C까지 측정 후 결과를 분석하였다. 반응조건에 따른

입자형상의 변화를 관찰하기 위하여 TEM(투과전자 현미경)을 이용하였다. 하소된 분말은 카본그리드 위에 부착되어 200 kV의 가속전압을 사용하는 Jeol사의 JEM-200CX TEM으로 형상을 관찰하여 합성조건에 따른 입자형상의 차이를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험의 주된 목적은 고효율성 ITO분말의 합성조건을 확립하기 위한 것이므로 소결밀도에 기준하여 실험결과를 해석하였다. 안정화 온도와 첨가된 음이온을 달리한 ITO와 In_2O_3 분말을 가지고 1500°C에서 5시간 소결된 시편의 밀도를 그림 2에 나타내었다.

그림 2의 결과를 살펴보면 대체적으로 ITO 보다 In_2O_3 분말의 밀도가 높았다. 이는 ITO에 존재하는 Sn^{+4} 양이온이나 Cl^- 음이온이 침전수산화물의 생성 시나 하소된 분말의 소결성에 영향을 줄 수 간접적으로 알 수 있었다. 95% 이상의 소결밀도는 60°C 이상의 온도에서 안정화 처리가 된 ITO 분말과 In_2O_3 분말 또는 질산을 첨가하여 상온에서 안정시킨 In_2O_3 분말에서만 얻어졌다. 따라서 다양한 처리조건과 조성 및 첨가물의 영향이 면밀히 분석되어야만 고효율성 ITO 분말을 제조하기 위한 공정을 확립할 수 있을 것이다. 합성된 입자는 수십 nm로 미세하였지만 소결된 ITO의 시편의 표면을 연마 후에 1500°C에서 thermal etching하여 관찰하여 보니 결정립크기는 5

Fig. 2. Sintered density of ITO and In_2O_3 powders as a function of aging temperature after precipitation of ITO and In_2O_3 precursors.

Fig. 3. DSC results for ITO and In_2O_3 precursors (a) ITO precursor and (b) In_2O_3 precursor; $(\text{In}(\text{OH})_3)$.

μm 정도로 소결시에 입자간에 결합이 활발히 일어났음을 알 수 있었다. 소결 중에 일어나는 중량감소를 살펴보면 대체적으로 소결밀도가 낮은 시편에서 많은 중량감소를 보였고 ITO 시편의 평균 중량감소율은 7.2%로 3.5%의 중량감소율을 보인 In_2O_3 보다 많았다. 소결밀도가 낮은 시편은 소결온도에서 외부에 접하는 입자표면적이 증대하므로 중량감소가 커졌을 것이고 In_2O_3 보다는 ITO 시편의 중량감소율이 큰 이유는 ITO에 10 wt% 함유된 SnO_2 의 휘발이 소결온도에서 급격한 것에 기인할 것이다. 소결된 시편은 밀도와 조성에 따라 시편의 색이 변화하였는데 ITO의 경우는 밀도가 높을수록 색이 짙어지며 95% 이상의 밀도를 보이는 시편은 검은색을 띠었다. In_2O_3 의 경우에는 밀도가 높은 시편도 노란색에 가까운 녹색이었다. 이러한 색깔의 차이는 ITO는 n형 반도체로서 Sn의 첨가로 전도전자의 밀도가 증가하여 전도대의 전자가 황색과 녹색 대역의 가시광선 영역의 빛을 흡수하는 현상에 의한 것으로 사료된다. 밀도가 낮은 시편의 경우에 녹색으로 보이는 것은 표면에서 녹색 대역의 빛이 흡수되지 않고 일부는 산란되기 때문일 것이다. 이러한 색의 차이가 하소된 분말에서도 관찰되는데 ITO60이나 ITO80과 같이 안정화처리가 잘된 분말은 밤색이고 다른 분말보다 어두운 색을 띠는데 이러한 현상은 안정화처리에 의하여 Sn^{4+} 이온이 In_2O_3 에 고루 잘 분배되어있음을 나타낸 것으로 사료된다.

안정화 처리시의 온도, pH, 존재하는 이온의 종류가 최종 소결 밀도에 주는 영향을 살펴보면 고도로 활성화되어 최종 소결밀도가 94% 이상인 분말은 6가지가 얻어졌는데 이중 5개는 60°C 이상의 온도에서 안정화처리가 된 것이고 ITO25N 시편은 상온과

다름없는 25°C에서 안정화처리를 행한 재료에서도 고밀도 소결이 가능함을 확인할 수 있었다.

ITO의 전구체(precursor)는 안정화 처리온도가 높아짐에 따라 가열시 수산화물의 분해온도가 상승하였음을 알 수 있었고 In_2O_3 의 경우에는 60°C에서 안정화처리를 한 것이 분해온도가 제일 높았다. 이 열분석 결과 중 여분의 음이온이 첨가되지 않은 ITO와 In_2O_3 의 전구체에 대한 것을 그림 3에 다시 자세히 그렸다. 그림 3에서 보면 우수한 소결밀도를 나타낸 ITO60과 ITO80의 전구체는 분해온도가 ITO25 시편보다 높음을 알 수 있다. In_2O_3 의 전구체의 경우에도 같은 결과를 나타내었는데 그림 3(b)에서 보듯이 우수한 소결결과를 나타낸 IO60 시편의 경우가 분해온도가 가장 높았다(IO25, IO80의 분해온도는 200°C~225°C이고 IO60의 분해온도는 275°C임). 따라서 소결밀도를 높이려면 분해온도가 높고 응집이 되지 않는 안정한 전구체를 제조하는 것이 중요함을 알 수 있다. 이상에서 살펴본 결과를 보면 ITO의 소결체의 밀도는 하소공정이나 소결공정시의 변수보다는 침전공정에서 pH와 존재하는 이온의 제어를 하고 적합한 안정화 처리를 통하여 고활성 전구체를 제조하는 공정에 좌우됨을 알 수 있다.

그림 4에서 그림 7의 나타낸 하소된 분말들의 TEM 미세조직 사진에서 살펴보면 60°C 이상의 고온에서 안정화 처리가 된 분말은 입자크기가 균일해지고 응집되지 않았고 반면에 25°C에서 안정화 처리를 한 분말은 서로 응집되어 있는 것이 관찰되었다. 이러한 입자 응집현상은 Cl^- 이온이 과량으로 첨가된 분말에 심하였는데 그림 5(a)와 그림 7(a)에서 나타내었듯이 In_2O_3 의 경우에 더욱 심하게 발생하여 질산, 초산을 첨가한 시편보다 염산이 첨가된 시편의 소결

Fig. 4. Transmission electron micrographs for coprecipitated ITO powders stabilized at various temperatures. (a) ITO25, (b) ITO60 and (c) ITO80

Fig. 5. Transmission electron micrographs for ITO powders; acid addition was done before stabilization treatment at 80°C. (a) ITO80C, (b) ITO80N and (c) ITO80A

밀도가 현저히 낮았다. 소결밀도가 좋은 시편들은 입자입자 크기가 균일하고 입자끼리 서로 붙은 부분이 적고 비정상적으로 조대한 입자의 성장이 일어나지 않았음을 알 수 있다. 하소분말의 TEM 사진을 보면 ITO와 In_2O_3 의 입자형태가 다를 수 있었는데 ITO의 경우에는 침상인 반면 In_2O_3 는 각이진 판상임을 관찰할 수 있었다. 이러한 형태의 차이는 Sn^{4+} 이온의 영향으로 여겨진다. D. Y. Hong의 실험에서도 ITO 공침법에서 수용액의 pH나 존재하는 이온에 의하여 침전입자의 형상이 제어되는 현상이 보고되었다[9]. 그리고 Nagashima 등은 NH_4OH 대신에 우레아를 사용하여 침전시킨 ITO에서 SO_4^{2-} 이온의 침

가량에 따라서 입자의 형상과 소결성이 변하는 현상을 발견하였다[10]. 본 연구에서 합성한 ITO와 In_2O_3 침전물과 분말에 대한 결과를 살펴보면 Cl^- 이온은 입자형상보다는 입자의 응집성에 더 영향을 주어 Cl^- 이온이 과량으로 존재하는 시편의 소결밀도는 모두 낮았고 안정화 처리를 하여도 그 영향이 줄어들지 아니 하였다.

안정화처리시의 pH의 영향을 살펴보면 염산, 질산, 초산을 첨가하여 침전반응 후의 pH를 9에서 7로 낮추었을 경우 다양한 결과를 나타내었다. ITO의 경우는 대부분 소결밀도가 낮았고 특히 초산을 첨가한 경우에는 거의 소결이 이루어지지 않았다. In_2O_3 분

Fig. 6. Transmission electron micrographs for precipitated In_2O_3 powders stabilized at various temperatures. (a) IO25, (b) IO60 and (c) IO80

Fig. 7. Transmission Electron micrographs for In_2O_3 powder; acid addition was done before stabilization treatment at 80°C . (a) ITO80C, (b) ITO80N and (c) ITO80A

말의 경우에는 염산을 첨가하여 pH를 조절한 분말은 특성이 좋지 않았지만 질산이나 초산을 첨가한 경우에는 94% 이상의 고밀도를 얻을 수 있었다. 따라서 소결밀도에 영향을 주는 것은 pH가 아니라 첨가된 산의 종류, 다시 말해서 음이온의 종류에 따라서 소결성이 영향을 받는 것을 알 수 있었다. ITO처럼 Sn^{+4} 양이온이 존재할 때에는 과량으로 존재하는 음이온이 모두 소결성을 저하하였고 In_2O_3 분말의 경우에는 Cl^- 이온이 고활성분말의 형성에 장애가 됨을 실험결과를 통하여 밝혀졌다.

침전반응 후 건조된 ITO수산화물의 경우 입방정상이 생성됨은 그림 8(a)의 XRD 분석 결과에서 알 수 있었다. 하지만 초산이 첨가된 ITO80A 시편의

경우에는 상당량의 비정질상이 존재함이 XRD 결과에서 나타났으며 이 분말을 하소하여 소결하였을 경우에 44%의 소결밀도를 보였다. 실제로 이 합성조건으로 제조된 수산화물은 건조후에 이미 응집되어 agate로 분쇄하기가 무척 어려웠고 하소시에도 격렬한 반응이 있어서 용기 밖으로 일부가 흩어지었다. 하소된 분말을 최대 직경이 5 mm 정도로 크게 굳은 상태이었다. 이 시편을 하소한 분말은 능면체상을 포함함을 알 수 있었다. 그림 8(b)를 보면 건조한 In_2O_3 전구체의 경우에는 비정질상이 생성되지 아니하였다. 이 결과를 통하여 Sn^{+4} 이온이 비정질상 생성에 관여함을 추정할 수 있다. 그림 9에 보인 하소한 In_2O_3 분말의 XRD 결과를 보면 하소 후에 능면

Fig. 8. XRD patterns of dried ITO and In_2O_3 precursors stabilized at various conditions.

Fig. 9. XRD patterns of calcined ITO and In_2O_3 powders stabilized at various conditions.

체상이 존재하는 분말은 모두 다 소결밀도가 좋지 않았다(ITO80N, ITO80A, IO80). 이 중 특히 관심을 끄는 것은 IO80인데 그림 9의 하소된 분말의 XRD 결과를 살펴보면 이 재료는 입방정상이 거의 사라지고 대부분이 능면체상으로 변화하였고 87.1%의 소결밀도를 보였다. 이 재료보다 낮은 온도에서 안정화된 IO60은 하소 후에 능면체상을 포함하지 않았고 소결 밀도도 97.3%로 매우 우수하였다. 동일하게 80°C에서 안정화 시킨 ITO80은 하소된 분말이 입방정상이었고 96.8%의 소결 밀도를 보였다. 이는 ITO에 존재하는 Sn^{+4} 이온이 하소 공정시에 능면체상으로 변환되는 현상을 억제하는 것을 알 수 있다. XRD 결

과를 종합하면 건조된 분말에 비정질상이 생성되거나 하소분말에 능면체상이 존재하면 이 상들이 최종 소결 밀도를 저하시킨다는 것을 유추할 수 있다.

4. 결 론

안정화처리를 적용하여서 ITO 분말과 In_2O_3 분말을 가지고 대기압에서 소결하여 이론밀도의 97% 이상 되는 고풠성분말을 제조할 수 있었다. 안정화처리는 공침법으로 ITO 분말을 합성하는 물론이고 침전법으로 In_2O_3 고풠성분말을 합성하는데도 유력한 방법이었으나 안정화를 위한 조건에는 차이가 있었다.

안정화 처리가 잘 된 고소결성 분말은 수산화물에 서 산화물로 천이되는 온도가 높았고 입자의 형상도 침상이나 판상이며 입자끼리의 응집현상이 일어나지 않았다. 반면에 활성화되지 않은 분말은 평균 입자크기는 작았으나 입자끼리의 응집이 심하게 일어나서 소결성을 저하하였다.

Sn^{+4} 이온을 In^{+3} 이온과 공침시키는 ITO의 경우 과량의 Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^- 와 같은 음이온의 존재는 소결밀도에 나쁜 영향을 주었으나 In_2O_3 의 경우에는 Cl^- 만 나쁜 영향을 주었으며 NO_3^- 이온의 경우에는 안정화처리온도를 상온까지 낮추었다.

침전된 전구체(precursor)의 상과 이를 통한 하소 공정 후에 생성되는 상을 조절하는 것은 고활성분말의 제조를 위하여는 중요한 사항이었다. 침전공정 후에 건조된 ITO나 In_2O_3 전구체 수산화물에 비정질상이 존재하거나 하소공정 후에 입방정상 이외에 능면체상의 산화물이 합성되었을 경우에는 소결밀도가 저하됨을 관찰하였다.

감사의 글

본 연구는 전자부품종합기술연구원의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] G. Haacke: Ann. Rev. Mater. Sci., **7** (1977) 77.
- [2] K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya: Thin Solid Films, **102** (1983) 1.
- [3] T. S. Chi: Transparent Conductor Symp. Proc., The Surface Finishing Society of Japan, (1991) 2 (*Japanese*).
- [4] M. Fujinaka and A. A. Berezin: Thin Solid Films, **101** (1983) 7.
- [5] H. Izumi, F. Adurodija, T. Kaneyoshi, T. Ishihara, H. Yoshika and M. Motoyama: J. Appl. Phys., **91** (2002) 1213.
- [6] H. H. Yoon: The Monthly Magazine for Ceramics **179** (2003) 80.
- [7] I. G. Lee, C. K. Yoon and S. M. Heo: Korean Patent No. 0177881 (1995).
- [8] I. G. Lee, C. K. Yoon, S. M. Heo, S. H. Chang and J. J. Kim: United States Patent No. 5866493 (1999).
- [9] D. Y. Hong: Master's Thesis, Seoul National University, (1996) 24.
- [10] S. Nagashima, T. Toshida and A. Kato: Mater. Lett., **19** (1994) 171.