

ZnO-B₂O₃-SiO₂-PbO계 유리와 ZrB₂분말의 소결체의 특성

송현진 · 이병철 · 류봉기

부산대학교 무기재료공학과

Characteristics of Sintered Composites for ZnO-B₂O₃-SiO₂-PbO Glass and ZrB₂ Powders

Hyun-Jin Song, Byung-Chul Lee and Bong-Ki Ryu

Dept. of Inorganic Materials Engineering Pusan National University, Pusan 609-735

(2001년 3월 28일 받음, 2001년 6월 8일 최종수정본 받음)

초 록 60ZnO-20B₂O₃-10SiO₂-10PbO의 조성을 가진 결정성 봉착용 유리분말과 ZrB₂ 분말을 출발물질로 사용하여 N₂ 분위기 하에서 소결한 복합소결체를 저항체 후막으로써 사용가능성을 검토하였다. 도전성입자 ZrB₂는 소결중 매우 민감한 산화특성을 나타내었으며, 이것은 로내 또는 시편내에 잔류된 미량의 산소 및 유리성분 중 B₂O₃와의 반응에 의한 배위수 변화과정에서 유리되는 산소가 원인으로 될 수 있다는 것을 시편의 밀도 및 부피변화 등을 통해 확인되었다. 각 혼합물의 소결온도와 혼합비 변화에 따라 내부조직의 변화와 함께 10~10⁵Ω/cm² 정도의 제어 가능한 저항값을 얻을 수 있었다. 이러한 결과들로부터 유리기지 중에서 ZrB₂ 입자들의 치밀화 경향을 갖는 복합소성시편들에 대한 거시적인 관점에서 도전성경로형성 및 도전기구를 설명하였다.

Abstract Devitrifiable solder glass/ZrB₂ sintered composites were prepared by using glass with the composition of 60ZnO-20B₂O₃-10SiO₂-10PbO(in wt%) and ZrB₂ powder as starting materials under the N₂ atmosphere.

ZrB₂ which the good conduction materials showed sensitive oxidation characteristics, because some parts of the ZrB₂ in specimens changed into the insulated phase of ZrO₂. These phenomena would be estimated that it caused a few amount of residual oxygen in the furnace and/or specimens and the coordination number change of B₂O₃ in the glass.

The sintering temperature and the mixed ratios of each phase were control of large ranged the resistivity ranged from 10 to 10⁵ Ω/cm² orders, and to make a conductible microstructure. From these results, it would be explained that the conduction path of ZrB₂ particles built up within sintered glass matrix.

Key words: devitrifiable solder glass, ZrB₂, thick film resistors, conduction path, conductible microstructure.

1. 서 론

미소회로기법중 하나인 스크린 인쇄법에 의한 후막기법은 박막기법에 비하여 생산성, 저항 및 유전특성값이 우수하여 그 실용화 보급이 두드러지고 있다.¹⁾ 특히, IC회로 및 PDP(DC)용 음극 셀 전류용 가변 저항체는 이러한 후막기법에 의해 제조되는 대표적인 부품소자이다. 일반적으로 후막 저항체의 새로운 재료들은 Cu, Ag와 같은 도체재료들과 함께 약 1000℃에서 소결되어지므로 열처리시 분위기의 조절은 매우 중요하다고 할 수 있다. 현재까지는 저항체 재료로서 RuO₂/유리와 Pd/Ag/유리 혼합물 계가 주로 연구^{2,3)}되어 왔으며, 특히 이들 재료는 환원성분위기에서 소성할 때 불안정한 저항치를 나타내는 등 생산공정 및 특성상의 중대한 문제점을 갖고 있다.⁴⁾ 이러한 문제점을 해결하고자 새로운 후막체 구성 도전물질의 검토 연구가 계속되어 왔으며, 최근 그 연구의 일환으로 봉착물 금속재료 중 특히 TiB₂, LaB₆ 등에 대한 집중적인 검토가 되어왔다.

본 연구에서는 봉착물 금속재료 중에서도 지금까지 검토 예가 없고, 특히 낮은 전기저항, 열처리시 안정성, 유리에 대한 비교적 우수한 용해성 및 젖음성이 있는 것으로 보고 되고 있는 ZrB₂를 후보재료로 검토하고자 한다.

한편, 가변저항재료를 구성하는 유리들은 소결을 촉진시키는 역할과 세라믹보다 저온소결이 가능하고, 기관과의 접착성, 저유전율, 저열팽창성 및 우수한 전기절연성, 내습성, 내열성들이 요구된다.⁴⁾ 낮은 열팽창 계수를 가져 기관과의 열충격에 대한 저항성이 우수한 대표적인 저온소성용 유리로써 ZnO-B₂O₃-SiO₂-PbO의 조성을 가진 결정성 봉착용 유리분말을 선정하였다.

본 연구에서는 완성된 후막체를 만들기 위해 수행되는 페이스트화, 인쇄성, 모듈화 공정 등의 복잡한 영향을 제외한 재료특성만을 검토하기 위해 펠릿형의 복합소성시편에 대해 검토하였다. 각 조성의 복합소성시편은 N₂분위기에서 소결하였으며, 소결온도에 따른 유리 결정화 거동 및 ZrB₂의 산화특성, 저항특성, 그리고 소결체의 밀도변화와 저항치와의 상관성 및 소결체의 미세구조변화에 따라 거시적인 관점에서 전도경로의 관찰 및 그 전도기구에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 유리 및 혼합물의 제조

일반적으로 ZnO-SiO₂-B₂O₃ 3성분계 유리조성의 경우, 유리형성시 SiO₂ 및 ZnO간의 반응에 의한 결정화 때문에 PbO를 SiO₂함량 중 10wt%를 치환함으로써 유리형성영역

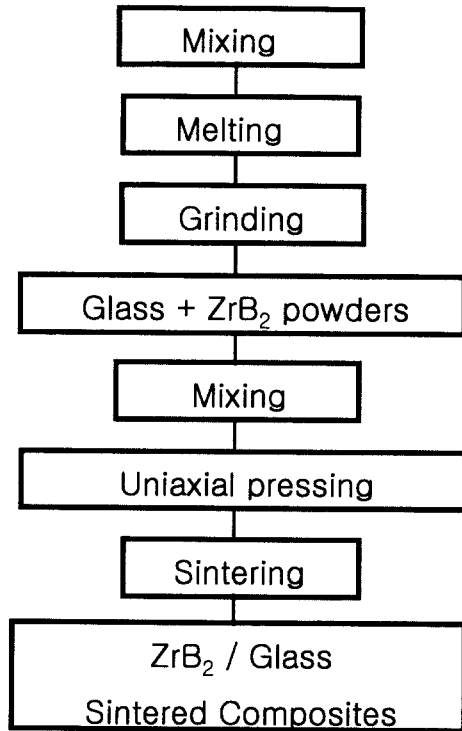


Fig. 1. The experimental procedure in this study.

및 결정화 특성을 조절하였다.⁵⁾ 또한 유리조성으로서 다량의 ZnO 함유조성을 선택한 이유는 유리기지 자체에서도 약간의 도전성을 부여하기 위해서인데, 이는 일반적으로 SrTiO₃, Cu₂O 등과 같이 ZnO를 환원성분위기에서 소결하면 격자간 이온화된 Zn이 생성되어 비저항이 감소하기 때문이다.⁶⁾

그림 1은 실험의 순서도를 나타내었다. 유리분말의 제조를 위해 시약급의 원료를 사용하여, 평량, 혼합한 후, 1200℃에서 1.5시간동안 전기로에서 용융하였다. 유리조성비는 60ZnO-20B₂O₃-10SiO₂-10PbO (wt%) 이고, 조합된 유리에서 ZnO 및 SiO₂의 다량 함유에 따른 유리의 결정화를 억제하기 위해 용융물은 쌍롤러형의 초급냉장치를 사용하여 급냉하였고, 얻어진 유리조각들은 30분간 유발에서 수동으로 조분쇄한 후, 마찰 분쇄기에서 10시간이상 처리하여 400mesh의 체에 전통시켜, 평균입경이 5μm이하의 미분을 얻었다. 분쇄하여 얻어진 유리분말과 봉화물 ZrB₂(Cerac. 99.5% pure, under 3~5μm; high electrical conductivity)를 xZrB₂(100-x)Glass (여기서, x = 10, 20, 35, 50, 65, 80, 90, 100)의 조성비로 평량한 후 다시 24시간 동안 부탄올을 사용하여 습식혼합하였다.

표 1은 각 복합체의 조성비를 나타내었다. 상기의 조성비로 혼합한 것을 450kg/cm²의 일축가압하여 시편(t=2mm, ϕ=20mm)을 성형하였다. 성형된 시편은 650~1050℃까지 50℃씩 간격으로 온도범위를 선정하여 열처리를 하였다. 시편의 소결에 사용하였던 분위기조절이 용이한 튜브형 전기로 및 각 시편의 배치에 대한 상세도는 그림 2에 나타내었다. 혼합물중 ZrB₂의 산화 방지를 위해 시편들을 그라파이트 박스 내에 넣었으며, 산화제 역할을 하는 티탄스폰

Table. 1 Mixed ratio of the glass and ZrB₂ powders.

Sample No.	Glass : ZrB ₂
1	0 : 100
2	10 : 90
3	20 : 80
4	35 : 65
5	50 : 50
6	65 : 35
7	80 : 20
8	90 : 10

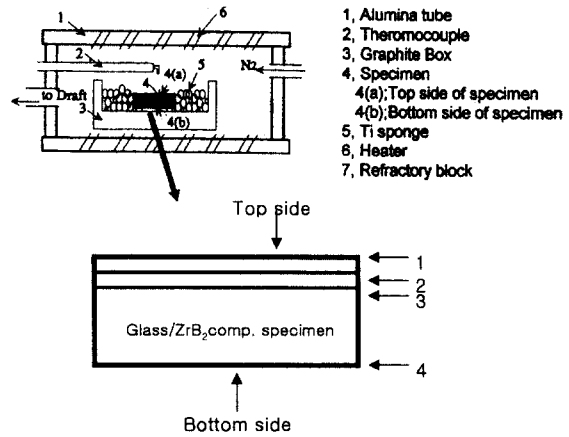


Fig. 2. A Schematic diagram of the sintering furnace and arrangement of the specimens in furnace.

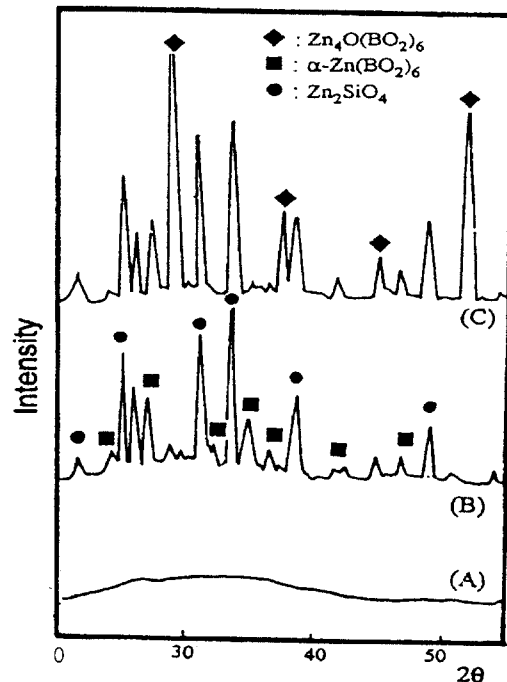


Fig. 3. XRD patterns of glass powder with the different heat treatment: (a) is no heat-treated glassy powder, (b) and (c) were heat-treated at 650℃ and 850℃, respectively.

지를 사용하여 시편 주위에 정렬하였고, N₂ 가스를 200cc/min로 지속적으로 흘려주는 등 N₂분위기 하에서 소결이 진

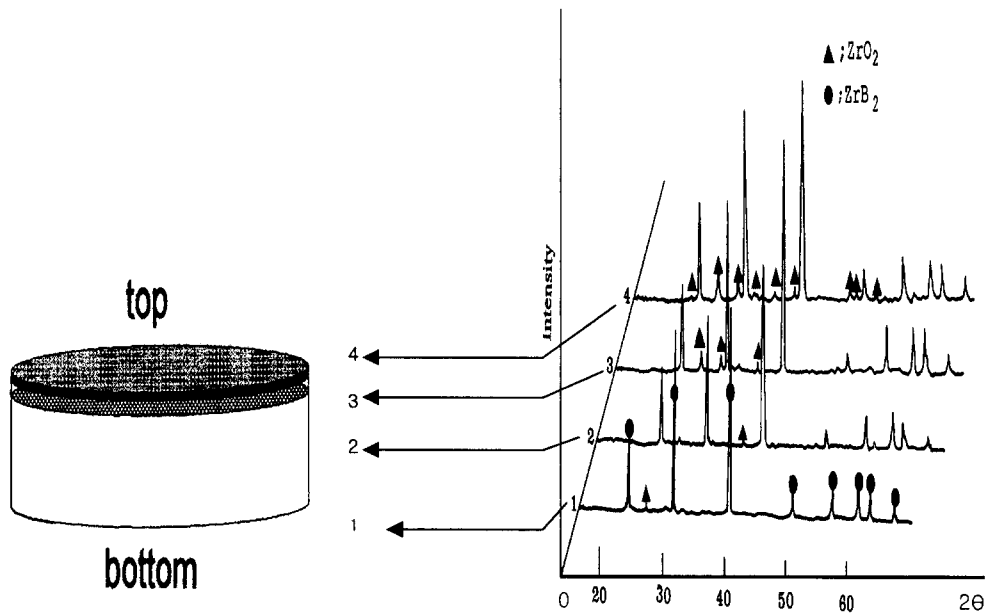


Fig. 4. XRD patterns of crystalline phase at each polished surface of sintered bodies with the 65G35Z at 850°C for 2h : 4→top surface, 3·2→inner part of specimen, respectively, 1→bottom surface.

행될 수 있도록 분위기 제어하였다.

2.2 혼합물의 특성 및 물성고찰

소결체의 소결정도 및 내부구조의 변화 등을 관찰하기 위해, 소결후 각 시편들에 대해 아르키메데스 법으로 밀도를 측정하였으며, 치수를 측정하여 부피변화를 측정하였다. 소결후 얻어진 소결체 표면의 국부적 산화에 의한 것으로 판단되는 광택부분이 관찰되었기에 이를 규명하기 위해 그림 2의 하단 그림에서처럼 소결체의 윗면(로내부에 노출된 표면), 내부(5%·30%씩 연마 후의 표면), 아래(기판에 접한 표면)의 각 면을 연마하여 노출한 상태에서 시편홀더에 정착 후 XRD(Rigaku D/Max-2400, Cu $k\alpha$ -Target)를 이용하여 측정하였다. 한편, 소결체의 저항값 측정하기 위해 이와 같이 측정하기 전에 미리 표면의 광택면을 연마 제거한 각 시편에 대해 Ag 페이스트를 입혀 직류 2단자법(HP사 모델명 : HP-4192A)을 이용하여 저항값을 측정하였다. 소결체의 내부미세구조의 형성 등을 관찰하기 위해서 각 시편의 자연파단면을 제작하여 시편 표면에 도전막을 코팅한 후 그 내부미세구조를 SEM(일본, HITACHI사 HITACHI S-4200)으로 관찰하였고, 동시에 EDX(일본, HITACHI Co. S-4200)로 각 조성의 시편에 대해 각 파단면상의 여러 곳을 관찰한 후 평균적으로 형성되는 곳에 대해 성분분석의 평균치로부터 도전경로의 형성 및 도전기구를 예측하고 설명하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD에 의한 유리분말 및 소결체의 상동정

본 실험에 사용한 유리분말의 유리전이온도(T_g)와 유리연화온도(T_c)는 DTA(Shimadzu, TA-50)를 사용하여, 대기압하에서 측정된 결과 각각 596°C와 660°C로 얻어졌다. 유리분말의 결정화를 위해 최소 650°C 이상의 열처리를

도가 적절하며, 또한 열처리에 따른 유리분말의 상변화는 XRD를 이용하여 측정하였다. 그림 3에서는 유리분말 및 소결온도에 따른 유리의 결정화거동을 XRD 결과로 나타내었다. (A)는 초급냉처리 후 열처리를 가하지 않은 상태의 유리분말, (B)와 (C)는 각각 650°C와 850°C에서 30분간 열처리한 유리분말들이다. 그림 3에서 나타난 것처럼 (A)에서는 전형적인 유리상이 나타났으며, 소결온도가 증가함에 따라 (B)와 (C)에서는 α - $Zn(BO_2)_2$ 와 Zinc borate($Zn_4(BO_2)_6$)의 결정상이 석출되었으며, 이렇게 석출된 결정상은 PDP의 제조열처리공정 즉, 수차례의 상하판 열처리, 합착 및 후열처리시에도 적절한 형상을 유지하여 열처리에 따른 형태변화의 우려를 최소화할 수 있는 것으로 판단되었다.

그림 4에서는 65G35Z의 소결체를 850°C에서 2시간동안 열처리 후 소결체의 표면에서 산화한 것이 관찰되어 소결체의 내부에서도 산화유무를 확인하기 위하여 유리분말과 ZrB_2 혼합물의 소결체를 깊이방향으로 연마한 후 얻어진 노출면에 대한 XRD 결과이다. 그림 4에서 나타낸 것처럼 소결체의 내부로 내려갈수록 ZrO_2 보다는 ZrB_2 가 상대적으로 많이 나타났으며, 이는 소결체의 표면에서 ZrB_2 가 로내에 잔류하고 있던 산소와 반응하여 ZrO_2 가 형성되었다는 것을 관찰되었다. 하지만 내부면에서도 ZrO_2 가 관찰되는데, 이에 대해서는 소성된 시편의 개기공 부분에 잔존하거나 확산되어 존재하는 산소와의 반응 또는 유리성분 중 B_2O_3 가 소결중 배위수가 변화하면서 발생하는 유리산소가 소결체의 내부에서 발생하여 산화에 기인하는 것으로 관찰되었다. 본 연구에서는 주로 후자의 배위수의 변화에 의한 산화가 주 요인이 될 것으로 판단하였으며, 이에 대해서는 후술할 각 조성의 소결체에 대한 밀도의 측정결과로부터 그 이유를 설명할 수 있다.

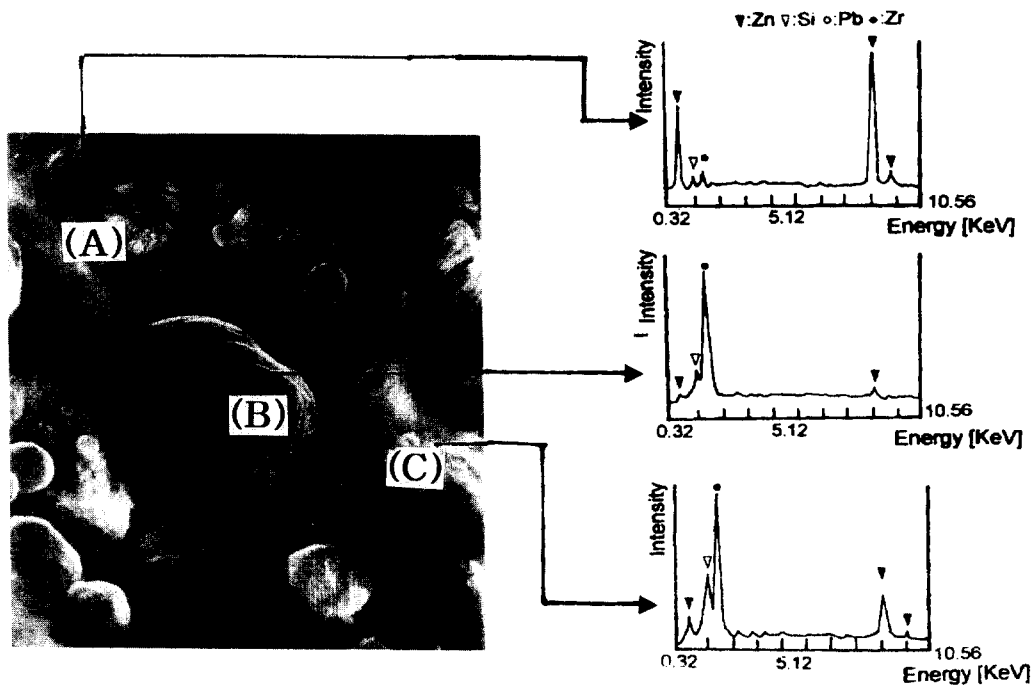


Fig. 5. EDX patterns of (A), (B) and (C) position in the fractured surface of 35Z65G sintered body at 850°C for 2h.

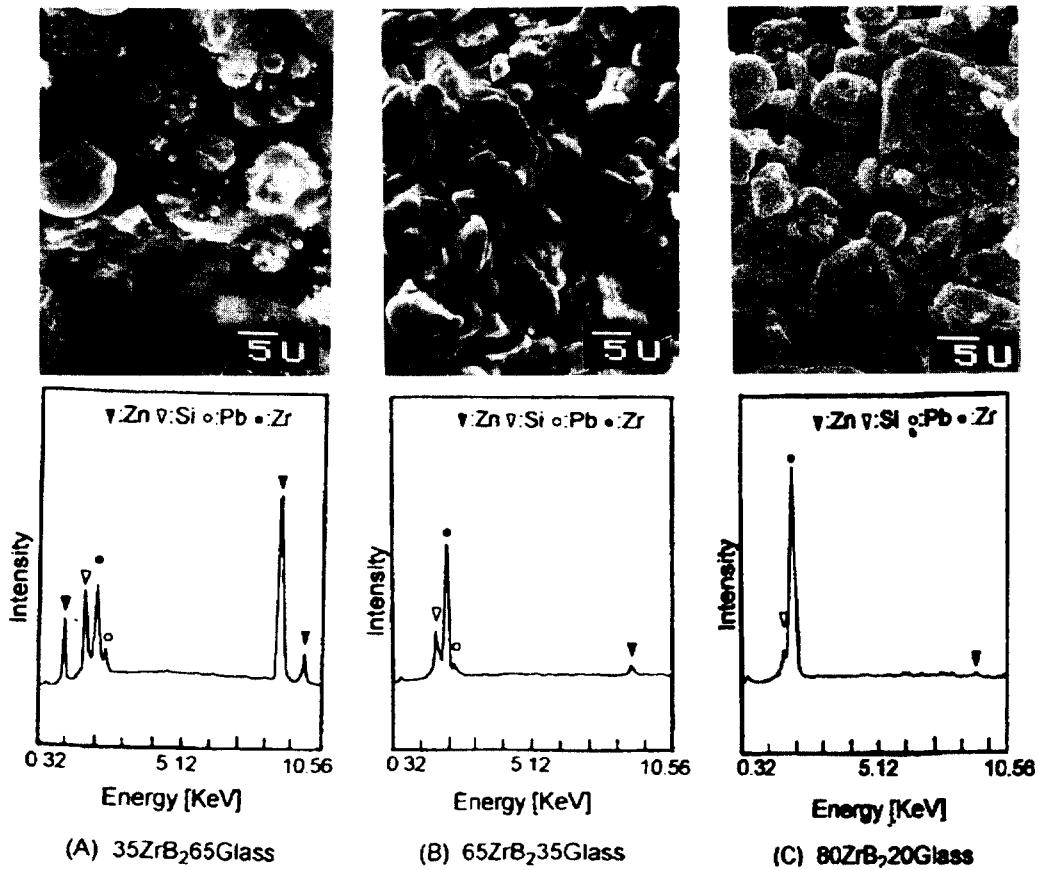


Fig. 6. EDX and SEM of the fractured surface of sintered bodies with the different mixed ratio of each composites at 850°C for 2h.

결론적으로는 비교적 엄격한 환원성 분위기 하에서 열처리하였지만, ZrB₂분말은 미량의 산소에 대해서도 매우

민감하게 반응하며, 이로 인해 시편의 내외부를 막론하고 불균질하게 ZrO₂반응물이 관찰되는 것을 XRD 결과로부터

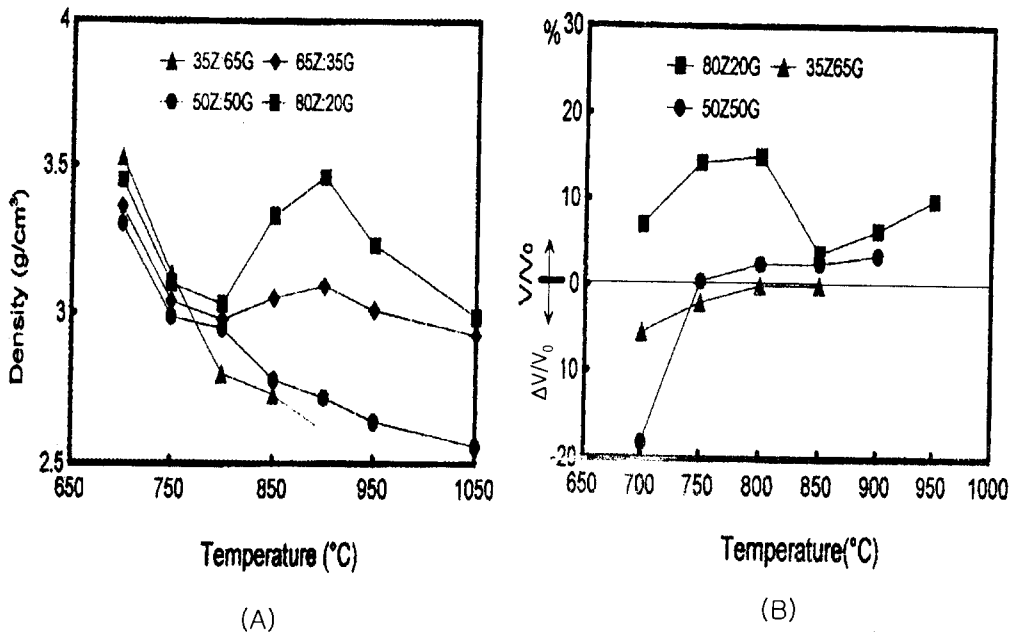


Fig. 7. Density and volume changes with sintering temperature in Glass/ZrB₂ composites.

확인할 수 있었다.

3.2 SEM 및 EDX에 의한 내부구조관측

소결체 내부구조의 형상 및 도전기구를 관찰하기 위해 소결체의 자연파단면에 대해 SEM과 EDX를 병행하여 측정하였는데, 특히 EDX의 경우는 소결체의 관측면상 여러곳을 점분석 하였다. 그림 5는 35Z65G의 소결체를 850°C에서 2시간동안 열처리 후 파단면에 대한 측정결과이며, (A), (B), (C)는 복합체중 유리성분이 많이 분포된 부분, ZrB₂입자들끼리 연결형성 부분 및 ZrB₂입자가 많이 분포된 부분을 나타내고 있다.

(A)부분은 ZrB₂입자 주위에 유리층이 절연막을 형성하거나, 상대적으로 유리기지내에 ZrB₂ 입자 분산이 넓게 형성되어 있음을 추측할 수 있었다. (B)와 (C)부분의 경우는 Zr피크의 강도가 크게 나타났는데, (B)는 ZrB₂입자간의 응집 및 ZrO₂와의 산화반응물이 존재하는 입자상이며, (C)의 경우는 ZrB₂입자들에서 점성유동이 일어난 유리들 사이에서 분산되어 약간의 전도성을 띠는 연결부구조가 형성하고 있는 것을 그림 5의 SEM사진에서 관찰되었으며, 이 부분은 소결 치밀화에 따라 저항체의 전도성 경로 역할을 할 것으로 추측되었다. 이러한 사실은 이미 Haratome 등에⁷⁾ 의해 제안된 복합체의 소결에 의한 전도성 경로형성 등 거시적인 관점에서 도전기구설명이 규명되었다.

한편, 이러한 결과를 근거로 ZrB₂의 양을 증가시킨 혼합소결체의 도전기구형성 등을 관찰하기 위해 각 혼합소결체에 대한 미세구조의 변화를 EDX와 SEM을 병용하여 측정하였으며, 그결과는 그림 6에 나타내었다. 이때는 점분석을 행하여 전체에 형성된 내부구조와 도전성경향의 상관관계를 관찰하였다.

그림 6에서 각각 혼합비가 다른 소결체를 850°C에서 2시간동안 열처리 후 (A)는 유리함량이 상대적으로 훨씬 많아 ZrB₂입자를 둘러싸고 있는 구조로서, 점분석의 결과

유리성분들에 기인하는 피크가 많이 나타났다. 그리고 (B)에서는 Zr피크의 강도가 크게 나타났는데 이는 ZrB₂의 함량이 상대적으로 많아진 것에 기인하고, 일부 응집현상이 일어나 ZrB₂입자들 주변에 유리막이 형성되는 등 ZrB₂입자의 용해반응구조가 관찰되었다.

Park and Yoon에 의하면⁸⁾, 다양한 이면각(θ)과 유리기지의 함량에 따라 기공의 발생, 조대한 입계부분의 성장, 미세한 ZrB₂입자의 유리내에 용해 등의 반응이 일어나서 그림 6에서와 같은 불균질한 내부혼합구조가 형성되며, 소결이 완성되면 도전입자와 절연성 기지부분이 구분되어 형성된다고 설명된다. 일반적으로 θ 값이 차츰 증가함에 따라 입자의 형태는 다각형으로 변화된다고 하지만, 본 실험의 시료계에서는 입계형상에 있어서 특이한 변화는 관찰되지 않았고, 다만, (B)와 같이 조대하고, 불규칙적인 도전입자의 성장만이 관찰되었다.

한편, (C)에서는 (B)보다 Zr피크의 강도가 크게 나타나는 것은 ZrB₂첨가량의 증가에 기인하며, 유리성분의 절대량 부족으로 고립된 ZrB₂ 입자들이 분산된 채로 있는 것으로 관찰되었다. 따라서 (B), (C)에서처럼 ZrB₂의 함량이 많은 소결체에서는 ZrB₂입자들끼리의 연결에 의한 전도성 경로의 형성이 용이한 것으로 관찰되어, 전도성 경로형성 확률의 증가로 전도성 증가는 기대할 수 있지만, 특히 (C)의 경우에서처럼 유리성분이 부족하여 소성 결합력의 약화로 인한 소성체의 강도저하는 피할 수가 없었다.

3.3 열간 밀도의 특이변화와 유리조성변화의 상관

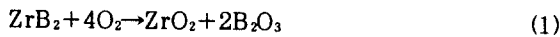
유리성분과 ZrB₂혼합물의 경우, 소결온도와 혼합비율의 차이에 따라 특이한 밀도변화의 경향을 나타내었다. 그림 7의 (A)와 (B)는 각 혼합물들의 혼합비율과 소결온도에 따른 밀도변화와 체적변화를 나타내었다.

그림 7에서처럼 각 소결체를 구성하고 있는 유리 및 ZrB₂의 조성비 차이에 따라 밀도와 체적변화의 경향은 현저하게

차이가 났다. 즉, 35Z65G와 50Z50G와 같이 비교적 유리의 함량이 높은 소결체의 밀도는 전온도 구간에 걸쳐 계속 감소하였으며, 65Z35G와 80Z20G의 혼합물은 소결온도의 증가에 따라 밀도가 800°C 부근에서 증가하였다가 900°C 이후에는 감소하는 특이성을 보였다.

전자의 경우는 소결온도가 증가함에 따라 유리들이 점성 유동을 일으켜 시편이 팽창하여 체적이 증가함에 따라 밀도가 감소하였다. 또한, 850°C 이상에서는 펠렛형태는 허물어져 치수측정이 불가능하였으며, 소결체 내부에서 ZrB₂의 산화에 따른 ZrO₂가 형성됨으로써 소결체 내의 결정상들에 의해 체적증가가 밀도감소의 주요 원인이 되는 것으로 관찰되었다.

후자의 경우는 온도 증가에 따라 급격한 변화양상을 보이고 있는데, 먼저 저온에서는 전자의 경우와 마찬가지로 체적증가에 의해 밀도가 감소하지만, 800~900°C 영역에서의 밀도증가가 관찰되었다. 이는 ZrB₂입자 사이에서 작용하는 모세관력에 의한 기공의 감소 및 입자의 재배열 등의 원인을 들 수가 있으며, 특히 이 영역에서의 밀도증가는 주로 ZrB₂의 산화에 따른 유리 형성성분인 B₂O₃의 생성 및 소결체의 기여가 큰 것을 알 수 있었다. 이때 B₂O₃가 [BO₃] → [BO₂]로의 배위수 변화⁹⁾에 따른 체적감소 또는 유리된 산소가 식(1)과 같이 ZrB₂와 산화반응에 의한 체적증가의 상반된 현상이 동시에 작용하지만 전자의 배위수 변화에 의한 기여가 더 크게 작용하여 밀도의 증가경향이 나타나는 것으로 관찰되었다.



한편, 900°C 이후의 고온역에서의 급격한 밀도감소는 유리의 점성유동에 의해 ZrB₂입자들이 모여 재배열이 일어나 집합체를 형성하거나 ZrB₂와 산화반응에 따른 체적증가가 밀도의 감소에 기인하는 것을 알 수 있었다. 소결체가 산화되어 결정화가 일어나면 체적은 팽창하게 된다. 35Z65G와 50Z50G에서는 변화 오차가 작아서 그래프에서 직선적으로 나타난 것이다.

체적변화에 따른 밀도의 감소를 설명할 수 있는 근거는 그림 7의 (B)는 각 소결체에 대한 소결온도와 체적변화율의 변화 거동으로부터 설명할 수 있다.

따라서, 소결온도와 혼합비에 따른 밀도 및 체적변화는 소결온도가 증가함에 따라 유리성분 중 B₂O₃의 배위수 변화에 의해 ZrB₂가 ZrO₂로 산화되는 것이 관찰되면서, 또한 체적이 증가되는 것을 알 수 있었다.

3.4 소성온도 및 혼합비조절에 따른 저항값의 상관

표 2에서는 850°C에서 2시간동안 열처리한 각 조성의 소결체를 사용하여 측정된 저항값들을 나타내었다. 유리분말과 ZrB₂의 혼합비에 따라 저항값들은 10~10⁵Ω/cm² 정도의 폭넓은 값을 나타내었는데, 일반적으로 사용되고 있는 Pd/Ag-유리계 저항체의 경우 40~10⁴Ω/cm² 정도이며, RuO₂-유리계의 경우 10~10⁶Ω/cm² 정도^{10,11)} 등의 실용 저항치 범위와 근접하는 값을 얻을 수 있었으며, 이는 ZrB₂

Table. 2 The resistivity of the composites sintered at 850°C for 2h with the different mixed ratio of each component

sample	resistivity(Ω · cm)
100Z	1.29 × 10
10G90Z	1.05 × 10 ²
20G80Z	2.74 × 10 ²
35G65Z	1.70 × 10 ³
50G50Z	1.29 × 10 ⁵
65G35Z	unmeasured
80G20Z	unmeasured
90G10Z	unmeasured

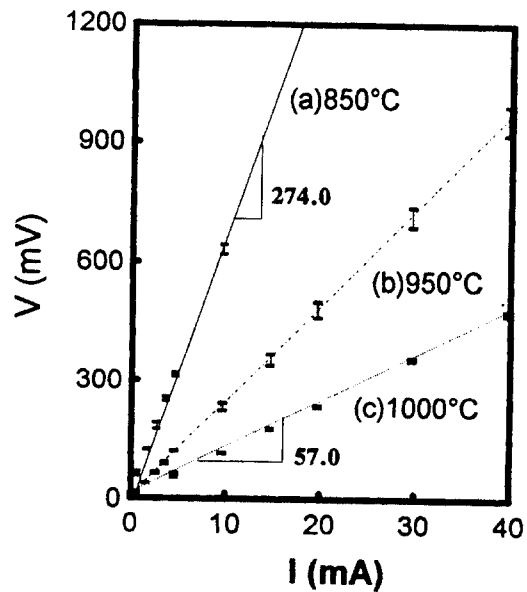


Fig. 8. The relation between the sintering temperature and resistivity of sintered bodies with the 80Z20G.

가 뛰어난 도전성을 갖는 도체재료로서 그 가능성을 의미한다고 할 수 있다. 그리고, 유리함량이 50wt% 이상에서는 측정이 불가능하였으며, 절연체와 유사한 특성을 갖는 것으로 나타났다. 이것은 전술한 그림 6의 SEM 사진에서도 알 수 있듯이 유리함량이 많으면 도전입자들간에 유리의 점성 유동에 의한 간극침투가 일어나서, 도전입자의 분산을 방해하는 것에 기인하기 때문으로 판단되었다.

한편, 그림 8에서는 80Z20G으로 혼합한 소결체를 850°C, 950°C, 1000°C에서 각각 2시간동안 열처리한 각소결체의 저항측정결과이고, 기울기값은 저항치 R=V/I(여기서, R: 저항값, V: 전압, I: 전류)이며, 소결온도가 증가함에 따라 저항값은 감소함이 관찰되었다. Haratome 등이⁷⁾ 실험에 의해 설명된 것처럼 유리의 함량이 상대적으로 낮은 상태에서는 소결이 진행되면 이미 형성된 ZrB₂의 큰입자들 주위에 작은 ZrB₂입자들이 석출, 용해과정을 반복하면서 ZrB₂입자들이 재배열하여 하나의 집합체를 형성하며, 입자들간의 접촉확률이 증가되는 치밀구조가 될 것이다. 이와

같이 ZrB₂ 함량증가 및 소결온도가 증가함에 따라 ZrB₂ 입자들은 소결체 내부에서 사슬처럼 도전성 경로가 형성되어 전기저항성이 낮아지는 등의 거시적인 도전기구의 설명이 가능하였다. 본 실험의 결과로부터 복합시편의 특성상 흡평, 터널링효과 등의 미세한 도전기구의 설명은 용이하지 않았다.⁹⁾

4. 결 론

환원성분위기에서 기판재료와 더불어 동시소성 할 수 있는 PDP 및 IC 회로용 후막 저항체로써 높은 전도성을 가진 ZrB₂와 60ZnO-20B₂O₃-10SiO₂-10PbO 조성의 결정성 봉착용유리분말을 출발물질로 하여 유리분말의 조성과 결정화특성, 복합체의 소결특성 및 그 물성치를 중심으로 실험하여 그 적용가능성을 다음과 같이 확인하였다.

첫째, 초급냉에 의해 실루를 동반하지 않는 투명한 유리분말이 얻어졌으며, 이 유리분말은 복합소결과정에서 결정화가 일어났다.

둘째, ZrB₂는 로내 또는 시편내의 개기공 등 잔류한 산소와 반응하거나, 유리성분 중 B₂O₃의 배위수 변화에 동반되는 유리산소 등에 대해서도 산화하는 민감한 산화특성을 나타내었다.

셋째, 혼합비에 따른 저항값은 유리 함량이 50wt% 이하의 변화에서 10~10⁵Ω/cm²의 폭넓은 저항치를 얻을 수 있었으며, 높은 소결온도에서는 ZrB₂ 입자들의 치밀화와 관련한 것을 알 수 있었다.

본 실험에서 취급한 ZrB₂-유리의 복합소성체의 도전기구 및 저항치는 혼합비와 소결온도에 직접 의존하는 거시적 도전기구로 설명할 수 있었다.

이들 결과로부터 특히 성막시 분위기제어에 주의한다면, 특성치 등의 면에서는 PDP 등의 FPD용 및 IC 회로용 후막 저항체의 후보재료로서의 적용 가능할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. Bon-Keup Koo and Ho-Gi Kim, *J. Kor. Cer. Soc.*, **27**(3), 337 (1990).
2. T. Yamaguchi and Y. Nakamura, *J. Am. Cer. Soc.*, **78**(5), 1372 (1995).
3. T. Cheng and R. Raj, *J. Am. Cer. Soc.*, **72**(9), 1649 (1989).
4. 강원호 HIC 및 IC Package용 유리, 요업재료의 과학과 기술, **8**(4), (1993).
5. M. Tomozawa and R.H. Doremus, *Treatise on Materials Science Technology*, **17**, 222 (1979).
6. 윤기현, 윤상욱, 이형진 공역, 전자재료 세라믹스, 반도체출판사, 88 (1996).
7. O. Ito and T. Asai, *ELECTRONICS AND OPTICS Thin Solid Films*, **198**, 17 (1991).
8. Young-Sir Chung and Ho-Gi Kim, *IEEE Transactions component, Hybrides, and Manufacturing Technology*, **11**(2), 195 (1998).
9. H. Scholze, 이정훈 譯, 유리공학, 120 (1996).
10. Y. Taketa and M. Haradome, *applied physics*, **39**(6), 520 (1970).
11. R.R. Heikes and W.D. Johnston, *J. Chem. Phys.* **26**, 582 (1957).