

BaO-B₂O₃-ZnO 결정화 유리계에서 Al₂O₃ Filler의 첨가에 따른 소결거동 및 물성변화

김병숙 · 김영남* · 임은섭 · 이준형 · 김정주[†]

경북대학교 무기재료공학과

*LG마이크론(주)

(2004년 10월 15일 접수; 2004년 12월 22일 승인)

Effect of Al₂O₃ Filler Addition on Sintering Behavior and Physical Characteristics of BaO-B₂O₃-ZnO Glass Ceramic System

Byung-Sook Kim, Young-Nam Kim,* Eun-Sub Lim, Joon-Hyung Lee, and Jeong-Joo Kim[†]

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

*LG Micron Ltd., Gumi 730-400, Korea

(Received October 15, 2004; Accepted December 22, 2004)

초 록

본 연구는 BaO-B₂O₃-ZnO계에서 저온소성이 가능한 조성을 탐색하고, 여기에 Al₂O₃를 filler로 첨가하여 복합체를 제조할 경우의 소결거동과 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 이때 첨가하는 알루미나 분체는 입자크기가 서로 다른 두 종류를 이용함으로써 알루미나 입자 크기의 효과도 동시에 조사하였다. 알루미나 첨가량이 증가하는 경우 복합체의 치밀화정도, 유전상수, 열팽창계수, 그리고 경도 값이 감소하였다. 또한 첨가되는 알루미나 입자의 크기가 미세할 경우 그 감소율은 증가되었다. 한편 파괴인성값은 알루미나 첨가량이 많을수록, 알루미나 입자 크기가 작을수록 오히려 증가하였는데 이는 기공과 filler의 crack전파 억제 효과에 의한 것으로 해석하였다.

ABSTRACT

Suitable compositions which are sinterable at low temperature in the BaO-B₂O₃-ZnO glass system were investigated as a function of the ratio between BaO and ZnO. The effect of Al₂O₃ filler on densification and physical characteristics of the glass was also examined. When the amount of Al₂O₃ filler increased, the densification rate and the values of dielectric constant, thermal expansion coefficient and hardness in the glass-filler composites decreased gradually. The decreasing rate of the physical properties accelerated when fine Al₂O₃ filler was used. However, the fracture toughness of the composite rather increased due to the existence of filler particles and pores which effectively suppressed crack propagation with addition of fine Al₂O₃ filler.

Key words : BaO-B₂O₃-ZnO glass, Low temperature sintering, Composite

1. 서 론

최근 급속히 정보화 사회로 접어들면서 시각정보 전달 매체는 CRT(Cathode Ray Tube) 이외에도 LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel)등으로 다양화 되고 있다. 또한 이러한 디스플레이의 경우 다양한 전자기기에 융합적으로 적용되기 때문에 수요가 급증하고 이에 따라 생산 및 연구가 경쟁적으로 이루어지고 있다. 그런데 이들 디스플레이의 영상정보 구동 원리는 비록 다르다 할지라도 세라믹 기본소재의 입장에서 보면 유리기

판, 투명유전체, 그리고 봉착용 유리등의 저온소성용 유리가 공통적으로 사용되고 있다. 이중에서 PbO-B₂O₃-ZnO, PbO-B₂O₃-SiO₂, 그리고 PbO-V₂O₅ 등과 같이 PbO함량이 큰 저온소성용 유리조성이 주로 사용되어 왔다.^{1,2)} PbO계 유리의 경우 높은 유리 안정성과 낮은 연화점, 우수한 열적, 전기적 특성 등의 장점에도 불구하고, 최근 대두되고 있는 인체에 대한 유해성과 환경오염 문제를 고려할 때 그 사용이 크게 제한될 것으로 예상된다.

이에 따라 저온소성용 유리조성이 무연계로의 변화가 중요 이슈가 되고 있다. 현재 PDP용 저온소성용 유리조성은 PbO-B₂O₃-SiO₂계 그리고 PbO-B₂O₃-ZnO계가 사용되고 있으며 무연계 유리조성의 탐구 연구는 크게 두 가지로 대별된다. 즉 물리적 특성이 유사한 Bi₂O₃를 치환하는 경우와 PbO 대신 유리망목수식체로서의 능력이 큰 것으

[†]Corresponding author : Jeong-Joo Kim

E-mail : jjkim@knu.ac.kr

Tel : +82-53-950-5635 Fax : +82-53-950-5645

로 알려진 BaO를 사용하는 경우로 고려할 수 있다.^{3,4)} 그 외에도 SiO₂-ZnO-B₂O₃계처럼 PbO를 ZnO로 치환하거나 P₂O₅-BaO-ZnO처럼 유리망목수식제도 변화를 준 경우 등 매우 다양한 조성에서 폭넓게 조성 탐색이 이루어지고 있는 실정이다.⁵⁾ 그런데 실제 저온소성용 유리는 용융처에 따라 요구되는 특성이 변화되기 때문에, 폭넓은 조성 영역에 있어서 동시에 다양한 공정조건하에서, 물성과의 상관관계에 대한 체계적인 연구가 필수적이다.

특히 PDP 격벽용 재료는 저온소성용 glass frit과 알루미늄(Al₂O₃), 티타니아(TiO₂) 등의 filler 복합체로 이루어져 있어, filler의 종류와 그 량에 따라 물리적 특성 및 소결거동도 중요하다. 일반적으로 이러한 복합체의 소결은 점성유동기구를 기초로 설명하며, 이때 중요한 점은 유리조성뿐만 아니라 filler의 양이나 입도, 및 그 분포에도 의존하게 된다.⁶⁻⁹⁾ 특히 이들 복합체의 물성이 소결특성과 밀접한 연관성을 갖는 것을 고려할 때 이에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 먼저 무연계인 BaO-B₂O₃-ZnO계를 이용하여 저온소성용 유리 조성을 탐색하고자 한다. 이 경우 B₂O₃는 고정하고 BaO와 ZnO의 비를 변화시키기에 따라 BaO 및 ZnO의 유리수식제로서의 역할에 대해 고찰하였다. 다음으로 제조된 glass frit에 알루미늄을 filler로 첨가하는 경우의 복합체 소결거동을 관찰함과 동시에 이들 복합체의 전기적, 열적, 기계적 특성 변화와의 상관관계를 조사하고자 한다. 이때에는 filler의 입자크기 및 첨가량을 공정변수로 하였다.

2. 실험 방법

본 실험과정은 유리조성탐색과 유리-filler 복합체 제조 과정으로 크게 분리할 수 있다. 먼저 유리 제조를 위하여 출발원료로 시약 급의 BaCO₃(99.6%), H₃BO₃(99.9%), 그리고 ZnO(99.9%)를 사용하였는데 본 실험에서 사용한 BaO-B₂O₃-ZnO계의 조성과 유리제조 후 상태를 Table 1에 나타내었다. 유리의 조성은 전조성에서 망목형성체인 B₂O₃량을 40 mol%로 고정하고 유리수식제인 BaO와 ZnO의 비율만 변화하였다.

유리 제조는 먼저 각각의 원료를 Table 1의 조성비에

Table 1. Compositions of BaO-B₂O₃-ZnO Glass and the State of the Glasses after Quenching

	BaO	B ₂ O ₃	ZnO	State
B20Z40	20	40	40	Glassy
B25Z35	25	40	35	Glassy
B30Z30	30	40	30	Glassy
B35Z25	35	40	25	Crystallized

맞도록 칭량한 다음 에틸알코올을 이용하여 습식 볼 밀링으로 24시간 혼합시켰다. 이를 80°C에서 24시간 건조한 다음 백금도가니에서 1200°C에서 1시간동안 용융한 다음 스테인리스 강판에서 급랭시켰다. 제조한 유리는 알루미늄 유발에 1차 조분쇄한 다음, 다시 지르코니아 볼 밀링에서 에틸알코올을 이용하여 48시간 미분쇄를 행한 다음 80°C에서 건조하였다. 제조된 분체들은 지름 10 mm인 원통형 몰드로 가성형한 다음, 이를 다시 100 MPa의 정수압으로 3분 동안 가압하여 성형체를 제조하였다. 특히 쉽게 소결이 이루어지는 B30Z30 유리 frit의 경우 filler 첨가에 따른 물성변화를 조사하기 위하여 입도가 다른 Al₂O₃(4.5 μm, 1.5 μm)를 filler로 5~20 vol% 첨가하여 같은 방법으로 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체는 모두 520°C에서 580°C 범위에서 1시간동안 소결하였다.

소결체의 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였고, 주사전자현미경(SEM : JEOL, JSM-5400, Japan)으로 파단면을 관찰하였다. 그리고 유리화 여부와 소결도 중에 발생하는 상변화를 조사하기 위하여 X-ray 회절분석(Material Analysis and Characterization, M03XHF, Japan)을 행하였다. 동시에 Dilatometer(DIL 402 C, Netzsch, Germany)를 이용하여 열팽창계수를 측정하고 Impedance Analyzer(HP4194A, U.S.A.)를 이용하여 상온에서 유전상수를 측정하였다. 그리고 소결시편을 거울면 연마를 한 후 Vickers indenter(MXT-CX7E, Japan)를 이용하여 압흔크기와 crack 길이로 경도와 파괴인성을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 저온소성용 유리조성 탐색

Fig. 1에는 1200°C에서 용융 후 급랭하여 제조된 각 조성의 유리 분체 XRD결과를 나타내었다. B20Z40, B25Z35와 B30Z30 조성의 경우 모두 28° 근처에서 넓은 회절피크를 나타내 전형적인 봉산계 유리가 형성된 것을 알 수 있다. 그러나 BaO 성분이 상대적으로 과량인 B35Z25의 경우에는 γ-BaB₂O₄와 ZnO의 결정이 생성되어 유리 형성이 어려운 것을 알 수 있다. 이는 유리망목형성체인 B₂O₃가 40 mol%일때 유리수식제인 BaO와 ZnO의 비에 따른 유리안정성은 BaO가 과량인 경우 상대적으로 낮음을 의미한다.

일반적으로 유리망목형성체에 수식제를 첨가하는 경우 망목의 붕괴가 유발되어 유리의 점도가 저하되고, 과량의 수식제 혼입은 결정화가 유발되어 유리안정성이 저하된다. 그런데 본 실험에서와 같이 유리수식제인 BaO와 ZnO 전체량이 일정하게 유지되고 그 비만 변화시킨 경우에는 각 성분의 수식제로서의 능력을 고려해야 한다. 이러한 유리수식제로서의 능력은 여러 가지로 평가할 수 있지만 결합력을 결정하는 Ba와 Zn의 이온장 세기 차이로도 설

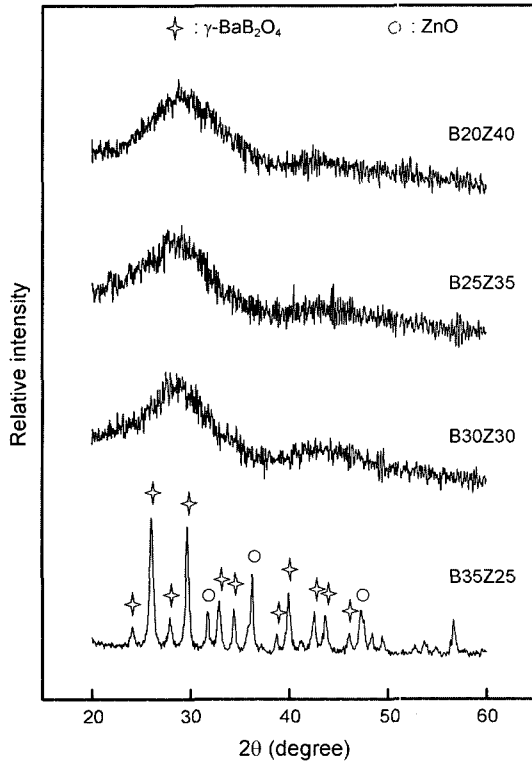


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of glass frits after quenching.

명 할 수 있다. 일반적으로 이온장의 세기가 작을수록 망 목수식제로서의 능력이 증가하는데 Ba의 경우는 배위수 가 8일 때 이온장 세기가 0.24로써, Zn이 4배위수 일 때

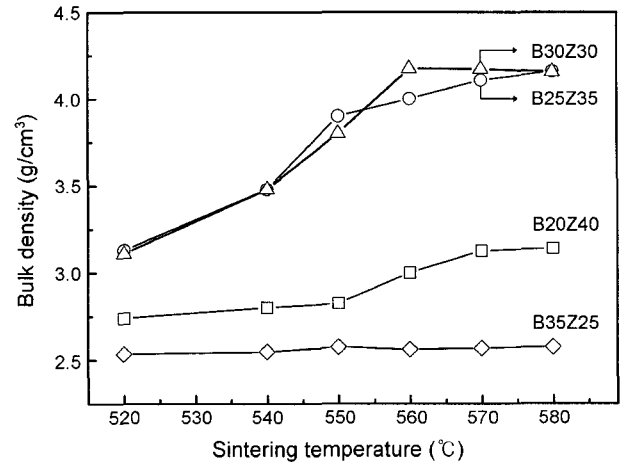


Fig. 2. Bulk density of glasses as a function of sintering temperature.

가지는 0.59와 6배위수 일 때 가지는 0.52 값보다 작은 값 을 가져 BaO를 유리수식제로 사용될 경우 보다 강하게 망목붕괴가 유발되고 이에 따라 결정화 촉진이 유발된 것 으로 추정된다.¹⁰⁾

Fig. 2에는 제조된 각조성의 유리분체를 520~580°C 범 위에서 1시간동안 소결한 후의 밀도를 나타내었다. BaO 가 증가할수록, 즉 ZnO량이 감소할수록 치밀화는 촉진되 었는데 이 또한 BaO가 상대적으로 유리수식제로서의 능 력이 크고 이에 따라 낮은 점도를 갖기 때문으로 해석 할 수 있다. 그러나 BaO가 과량인 B35Z25의 경우는 심한 유 리망목구조 붕괴로 인하여 결정화가 유발되어 소결온도

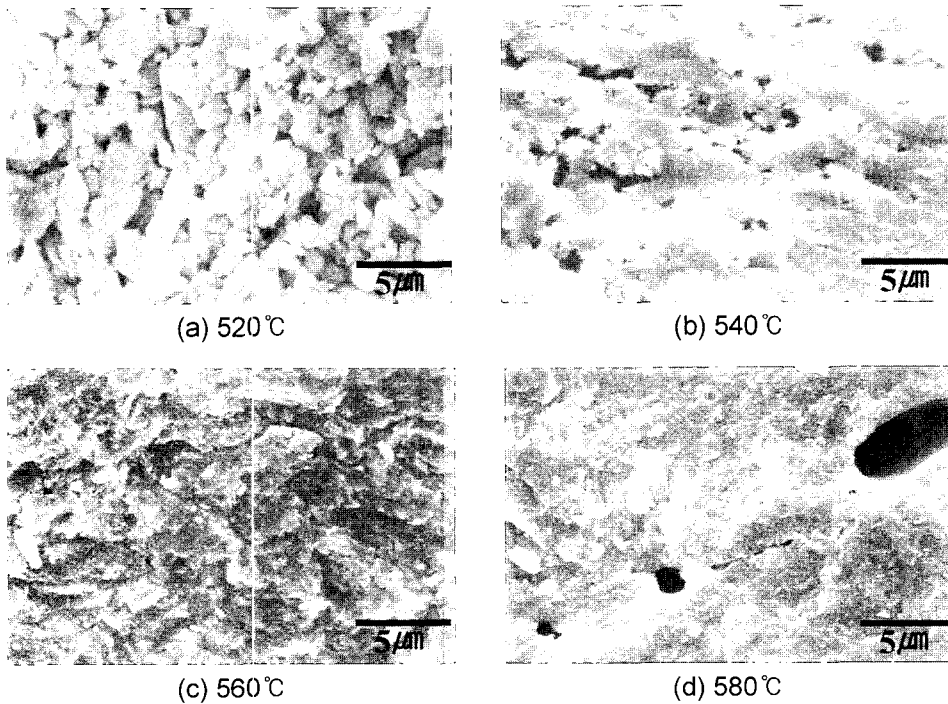


Fig. 3. SEM photographs of B30Z30 after sintering at various temperatures.

를 증가시켜도 치밀화가 일어나지 않았다. 한편 B30Z30의 경우는 560°C에서 최고의 밀도를 나타내었으나 그 이상의 온도에서는 온도가 증가되면서 밀도가 오히려 감소하는 과소결 현상이 유발됨을 알 수 있다.

Fig. 3에는 치밀화가 가장 우수하였던 B30Z30 조성의 소결시편 미세구조 사진을 나타내었다. Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 520°C에서는 소결이 거의 진행되지 않았으며, (b)에 나타난 540°C 소결시편의 경우 입자 상호간의 점성유동에 의해 일부 소결이 진행되었지만 여전히 기공 모양이 불규칙하였으며 이들 기공은 개기공으로 고려되었다. 한편 (d)에는 최대 치밀화 온도 이상인 580°C에서 소결된 시편의 파단면을 나타내었는데 (c)에서 관찰되지 않은 5 μm 이상의 거대 기공이 다수 생성되는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 기공 생성거동은 일반적으로 과소결 현상으로 잘 알려져 있는데 이는 소결과정에서 재료 내부의 기체발생이나, 혹은 포획된 기공의 합체에 의한 것으로 여겨진다. 즉 유리분체는 소결 시 입자사이의 neck 성장을 거쳐 고립기공이 형성되는데, 이때 점성유동 등을 통해 이웃하는 기공과 만나서 기공합체가 유발될 수 있다. 실제 합체 후의 기공의 부피는 곡률 반경의 증가에 따른 내부 압력의 감소로 합체전의 기공 부피보다 더욱 커지게 되어 거대 기공을 형성하게 된다. 이 경우는 기공의 개수감소와 기공팽창이 동시에 유발된다. 한편 과소결 시 기공의 개수도 동시에 증가하는 경우도 있는데 이는 고온소결 시 재료 내부의 휘발성 기체발생으로 설명할 수 있다.¹¹⁾ 하지만 본 시편의 미세구조 사진에서는 온도상승에 따른 기공의 개수의 증가는 관찰되지 않은바, 과소결 현상은 기공합체에 의한 거대기공형성으로 추정된다.

3.2. Glass-Filler Composite의 소결거동 및 특성 변화

Fig. 4에는 B30Z30 유리에 알루미나 첨가량을 변화시

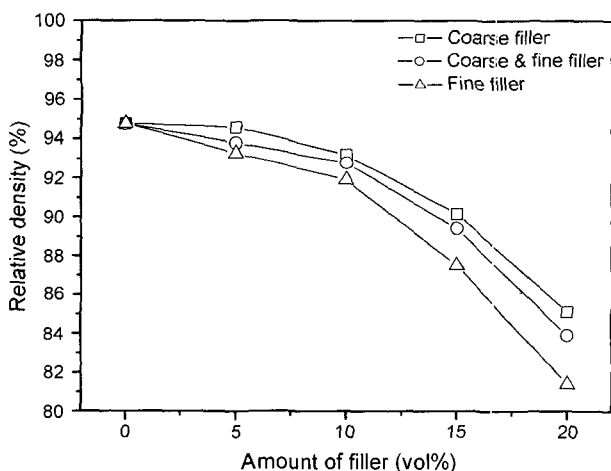


Fig. 4. Relative density of B30Z30 glass sintered at 560°C as functions of the kind and the amount of filler.

켜 혼합한 경우, 560°C에서 소결한 시편의 상대밀도를 나타내었다. 이때 사용된 알루미나 filler는 4.5 μm의 조대한 입자, 1.5 μm의 미세한 입자, 그리고 이 두 가지를 1:1로 혼합시켜 사용한 세 가지경우로 변화하여 filler 입자크기 효과도 동시에 조사하였다. Filler를 첨가하지 않은 B30Z30은 560°C에서 약 94.8 ± 0.5%의 상대밀도를 가졌으며, 조대한 알루미나 분체를 20 vol% 첨가한 경우 85.1 ± 0.7%, 조대한 입자와 미세한 입자를 혼합했을 때에는 83.9 ± 0.5%, 미세한 분체의 경우에는 81.4 ± 1.0%의 상대밀도를 각각 나타내었다. 이는 filler 첨가량이 증가할수록 치밀화가 억제되며 특히 첨가되는 filler의 입자크기가 미세할수록 치밀화가 더욱 억제되는 것을 나타내고 있다.

Fig. 5에는 동일한 시편의 파단면 사진을 나타내었는데 Fig. 5(a)에 나타난 바와 같이 조대한 알루미나를 첨가한

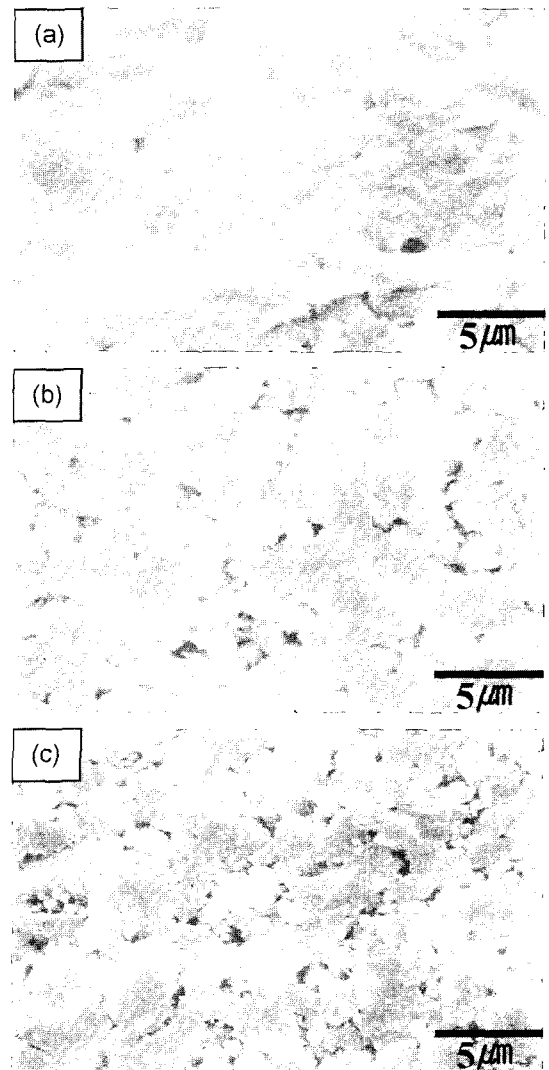


Fig. 5. SEM photographs of B30Z30 glass sintered at 560°C with 20 vol% of (a) coarse, (b) coarse + fine, and (c) fine Al₂O₃ filler.

경우에는 고립기공의 형성을 관찰할 정도로 소결이 진행되었지만, (b)와 (c)에 나타난 조대한 입자와 미세한 입자를 혼합하여 첨가한 경우와 미세한 알루미늄 입자를 첨가한 경우에는 기공모양이 불규칙하고 연결된 기공이 많이 관찰되어 매우 낮은 치밀화를 보여주고 있다. 즉 glass-filler 복합체의 소결거동은 filler의 입자크기가 작아질수록 소결밀도가 저하되었으며 filler의 양이 증가함에 따라 전체적으로 소결밀도가 감소하는 경향을 나타내었다.

한편 Rahaman은 유리 성형체의 치밀화 속도 $\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)$ 는 식 (1)에 나타난 바와 같이 유리의 점도(η)와 유리분체의 반경(G)에 반비례 관계에 있음을 제안하였다.^{12,13)}

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{A}{\eta G} \quad (1)$$

여기서 A 는 비례상수이다. 치밀화 속도는 유리분체의 반경이 작을수록, 그리고 유리의 점도가 낮을수록 빨라지게 된다. 그런데 본 실험에서는 동일한 크기의 유리분체를 사용하였기 때문에 입자크기(G)는 모든 시편에서 동일할 것으로 고려할 수 있다. 동시에 고상 입자가 포함된 용액의 점도는 식(2)와 같이 표현된다.⁹⁾

$$\eta = \eta_0(1 + k_1\phi^1 + k_2\phi^2 + \dots) \quad (2)$$

여기서 η_0 는 용매의 점도, ϕ 는 용액에 포함된 고상입자의 분율, 그리고 k_i 는 비례상수로 나타내며 이를 고려하면 고상분율이 증가할수록, 즉 알루미늄의 첨가량이 증가할수록 유리의 점도는 상대적으로 증가하여 치밀화는 저하하게 된다. 한편 첨가된 알루미늄 함량이 같을지라도 입자의 크기가 미세해지면 알루미늄간의 응집정도가 상대적으로 커지며 이에 따라 filler 응집체 내부에 공극이 존재하여 고상입자의 유효체적(effective volume)은 증가하게 되기에 이 또한 점도 증가를 유발한다. 결국 점도의 증가는 치밀화 속도 저하를 유발한다.

Fig. 6에는 각 시편을 560°C에서 1시간 소결한 경우의 X-선 회절 분석을 나타내었다. B30Z30유리 frit을 용융 후 냉각하였을 때는 유리가 형성되었지만 소결도중 ZnO, ZnB₂O₄, β-BaB₂O₄, 그리고 BaB₈O₁₃의 다양한 결정상이 형성되었음을 알 수 있다. 그러나 여기에 알루미늄 filler를 첨가하여 소결한 경우 알루미늄상 이외에 추가적인 상발달현상이 없는 것으로 판단되어 복합체의 유리상과 알루미늄상간의 상호 반응은 없는 것으로 판단되었다.

Fig. 7에는 소결한 glass-filler 복합체를 1 MHz에서 유전상수를 측정하여 나타내었다. 알루미늄 첨가량이 증가할수록 유전상수 값은 저하하였다. 더욱이 첨가된 알루미늄 입자가 미세할수록 더욱 낮은 유전상수 값을 나타내었다. 560°C에서 소결한 B30Z30유리만의 유전상수는 10.16이었고 알루미늄의 유전상수가 12.3인 것을 고려할 때 이러한

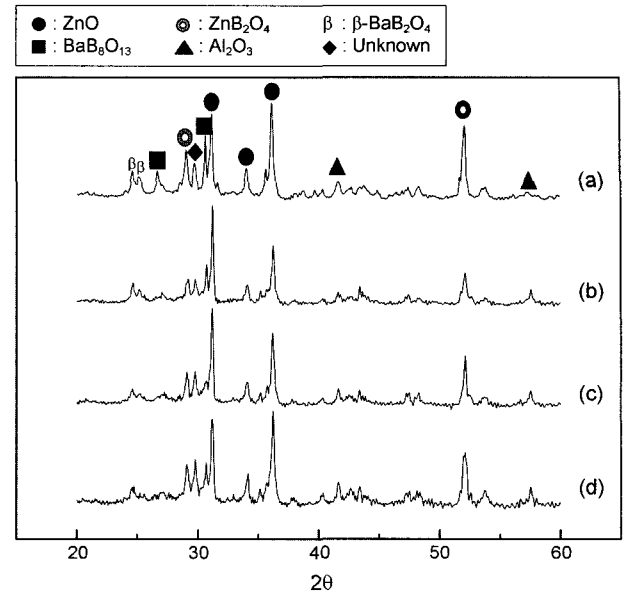


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of B30Z30 glass sintered at 560°C (a) without fillers and with 20 vol% of (b) coarse, (c) coarse + fine, and (d) fine Al₂O₃ filler.

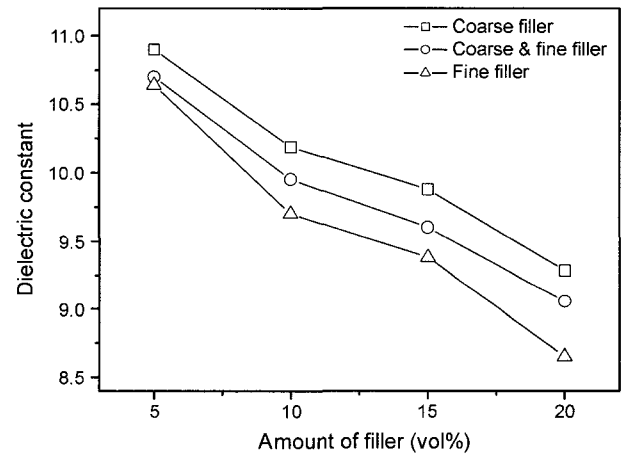


Fig. 7. Dielectric constant of B30Z30 glass sintered at 560°C as functions of the kind and the amount of filler.

유전상수의 변화를 설명할 수 있다. 즉 이들 값을 사용하여 복합소결체가 유리와 동일한 기공도를 가진다고 가정하여 Maxwell의 혼합법칙을 이용하여 계산하면, 알루미늄을 5 vol% 첨가 시에는 10.26 그리고 20 vol% 첨가 시에는 10.56의 유전상수 값을 가져 알루미늄 첨가량이 증가할수록 유전율이 증가하게 됨을 예측할 수 있다.¹⁴⁾ 하지만 실제 측정값은 계산에 의한 값과 다른 값을 나타내었는데 이는 glass-filler 복합체를 560°C에서 일괄적으로 소결함으로써 시편내부의 기공도가 달라졌기 때문인 것으로 생각된다. 실제 유전율은 기공도가 증가하면서 감소하게 되는데 여기에서도 알루미늄 첨가량이 증가할수록, 첨가되는 알루미늄의 입도가 미세할수록 기공도가 증가하게 된다.

Fig. 8에는 소결시편의 열팽창계수를 나타내었다. 조대한 입자의 경우 10 vol%를 첨가한 경우 열팽창계수는

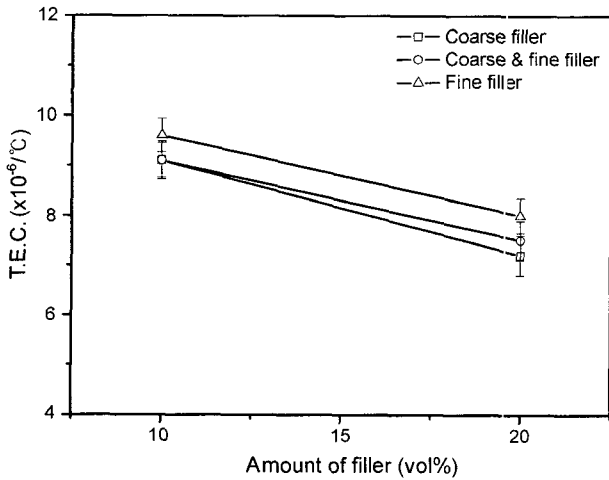


Fig. 8. Thermal expansion coefficient of B30Z30 glass sintered at 560°C as functions of the kind and the amount of filler.

$9.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 20 vol%를 첨가한 경우 $7.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 값을 나타내었다. 한편 560°C에서 소결한 B30Z30의 열팽창계수가 $9.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 점과 알루미늄의 열팽창계수가 $6.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 점을 고려할 때 입자크기와 무관하게 알루미늄을 첨가할수록 열팽창계수가 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 첨가된 알루미늄 입자가 미세할수록 열팽창계수는 미세하게 증가하였는데 이는 오차범위 안에 속하는 것으로서 무시할 수 있을 정도이다.

Fig. 9(a)는 filler 양과 크기에 따른 소결체의 경도를 나타내었다. 알루미늄의 첨가량이 증가할수록 경도 값은 저하되었는데 첨가된 알루미늄의 입자가 미세할수록 더욱 낮은 경도 값을 나타내었다. 이는 첨가되는 알루미늄의 양이 증가할수록 그리고 미세할수록 치밀화 속도 저하로 인하여 낮은 치밀화정도에 의한 것으로 추정된다. Fig. 9(b)는 소결체의 파괴인성값을 filler의 양과 크기에 따라 나타내었다. 그래프를 통하여 알루미늄 filler 첨가량이 증가할수록, 첨가된 알루미늄의 크기가 미세할수록 파괴인성 값이 커지는 경향을 볼 수 있다.

일반적으로 crack의 성장은 재료에 존재하고 있는 결함

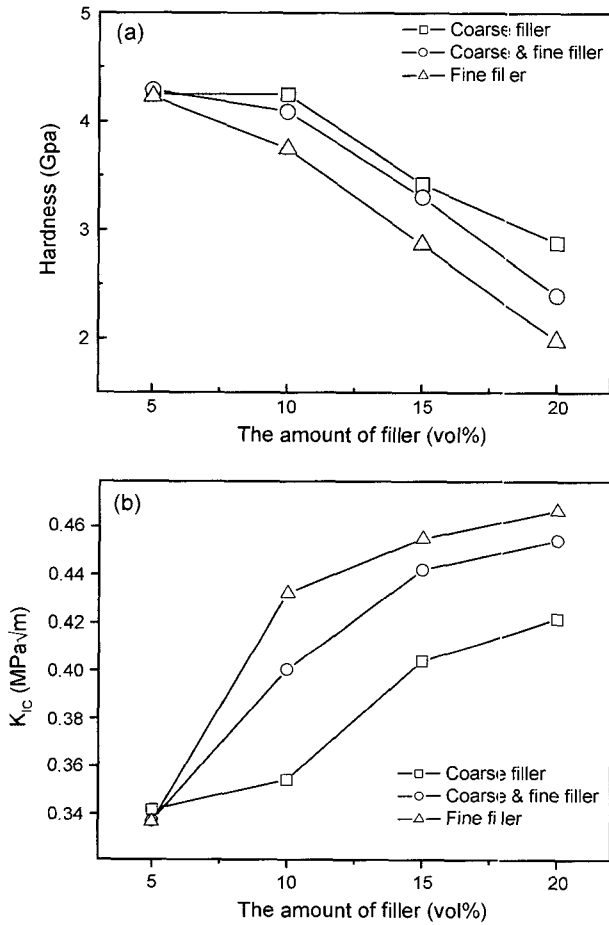


Fig. 9. (a) hardness and (b) fracture toughness of B30Z30 glass sintered at 560°C as functions of the kind and the amount of filler.

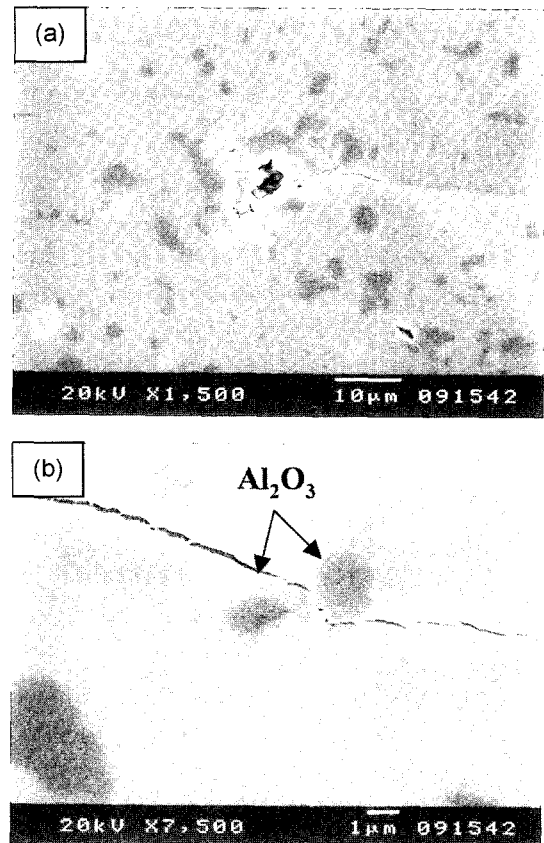


Fig. 10. SEM photographs of crack propagation (a) initiated from pore and (b) changing its propagation direction at alumina particles in the B30Z30 glass specimen containing 5 vol% fine filler.

의 크기와 그것의 분포에 의존하게 된다. 즉 결함의 분포가 indentation 파괴거동에 중요한 인자로 작용하게 된다. 본 실험의 경우 filler로 첨가된 알루미늄 역시 일종의 결함으로 볼 수 있다. 유리-filler 복합체에서 알루미늄의 양이 많아질수록 기공률이 증가하였으며 알루미늄 입자수가 증가할 것이다. 이 경우 crack 성장의 억제는 crack 전파를 방해하는 요소 수가 증가할수록 효과적으로 일어날 것으로 생각된다. 동일한 알루미늄 양을 첨가하는 경우 입자가 미세할수록 crack이 성장하다가 알루미늄을 만날 확률이 증가할 것이다. 아울러 미세한 알루미늄이 첨가된 경우 유리의 상대점도의 증가로 인한 소결속도의 감소로 기공률이 증가하게 된다. 따라서 알루미늄의 입자크기가 미세할 경우에도 crack성장은 알루미늄과 기공에 의하여 효과적으로 억제됨을 알 수 있다.¹⁵⁾

Fig. 10에는 이러한 filler와 기공의 crack 전파거동에서의 작용을 알아보기 위하여 미세한 입자를 5 vol% 첨가한 소결체의 사진을 나타내었다. Fig. 10(a)에서는 crack이 진행해 나갈 때 기공을 만날 경우 진행이 멈춤을 관찰할 수 있었다. 동시에 Fig. 10(b)에서는 crack이 알루미늄을 만난 경우 진행방향이 변화되었음을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

본 실험에서는 BaO-B₂O₃-ZnO계를 이용하여 저온소성용 유리 조성을 탐색하였다. 그리고 유리에 세라믹 filler로서 Al₂O₃를 혼합하여 glass frit과 filler 복합체의 소결거동을 관찰함과 동시에 복합체의 전기적, 열적, 기계적 특성 변화를 관찰하였다. 이들의 결과는 다음과 같다.

1. 같은 2가의 modifier를 첨가하여도 modifier와 former의 비가 6:4인 경우에는 Zn이 많은 경우에 더욱 유리형성 범위가 넓음을 알 수 있었다.
2. 복합체의 유전상수는 Al₂O₃ 함량이 증가할수록, 기공률이 증가할수록 감소하였다.
3. 복합체의 열팽창계수는 filler의 양이 증가할수록 감소하였다.
4. 복합체의 경도는 밀도가 증가할수록 더 높은 값을 얻었다. 그리고 filler의 양이 증가하거나 filler의 입자가 작아질수록 crack의 성장에 장애를 주는 기공율의 증가와 filler의 영향으로 파괴인성값은 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지역협력연구센터(R12-2002-055-02003-0)지원으로 수행되었음.

REFERENCES

1. G.-H. Hwang, H.-J. Jeon, and Y.-S. Kim, "Physical Properties of Barrier Ribs of Plasma Display Panel : I, Formation of Pores During Sintering of Lead Borosilicate Glass Frits," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [12] 2956-60 (2002).
2. M.-S. Chang, B.-J. Pae, Y.-K. Lee, B.-G. Ryu, and M.-H. Park, "Fabrication and Characterization of Dielectric Materials of Front and Back Panel for PDP," *J. of Information Display*, **2** [3] 39-43 (2001).
3. Y. H. Jin, Y. W. Jeon, B. C. Lee, and B. K. Ryu, "Properties and Structures of Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO Glasses for Application in Plasma Display Panels Rib," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [2] 184-89 (2002).
4. C. S. Lee, J. R. Yoo, K. W. Jung, and S. C. Choi, "Fabrication of Pb Free Solder Glass for Electronic Packaging Application," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [7] 628-33 (2001).
5. Y.-K. Lee, C.-S. Kang, J.-K. Yoo, B.-G. Ryu, and D.-H. Ahn, "A Study on Properties of Glass-Ceramics for Thick Dielectric Layer in PDP Device," *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **36** [10] 1692-701 (1998).
6. K. G. Ewsuk and L. W. Harrison, "Filler Particle Size and Size Distribution Effects on Ceramic-Filled-Glass Composite Sintering," pp. 639-48 in *Ceramic Transaction*, Vol. 12, Edited by G. L. Messing, S.-I. Hirano, and H. Hausner, *American Ceramic Society*, Westerville, OH, 1990.
7. K. G. Ewsuk, L. W. Harrison, and F. J. Walczak, "Sintering Glass-Filled Ceramic Composites : Effect of Glass Properties," pp. 969-77 in *Ceramic Transaction*, Vol. 1(B), Edited by G. L. Messing, E. R. Fuller, Jr., and H. Hausner, *American Ceramic Society*, Westerville, OH, 1988.
8. R. F. Fedor, "Relationships between Viscosity and Concentration for Newtonian Suspension," *J. Colloid and Interface Sci.*, **46** [3] 545-47 (1974).
9. R. J. Stokes and D. F. Evans, "Fundamentals of Interfacial Engineering," pp. 91-96, WILEY-VCH, Inc., New York, 1997.
10. H. Scholze; Translated by Michael J. Lakin., *Glass : Nature, Structure, and Properties*, pp. 106-111, Springer-Verlag, New York, 1991.
11. D. H. Park, B. C. Kim, J. J. Kim, and L. S. Park, "Effect of Glass Particle Size on Sintering Behaviors of the Glass-Alumina Composites for Low Firing Temperature," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [6] 545-51 (2000).
12. K. G. Ewsuk, "Ceramic-Filled-Glass Composites Sintering," pp. 279-95 in *Ceramic Transaction*, Vol. 15 Edited by K. M. Nair, R. Pohanka, and R. C. Buchaman, *American Ceramic Society*, Westerville, OH, 1990.
13. M. N. Rahaman, "Ceramic Processing and Sintering," pp. 383-389, Marcel Dekker Inc., New York, 1995.
14. L. K. H. Van Beek, "Dielectric Behavior of Heterogeneous System," pp. 69-114, Prog. in Dielectrics, vol. 7 Ed. by J. B. Birks, Heywood Books, London, 1967.
15. D. J. Green; translated by D. J. Kim, J. H. Lee, and D.K. Kim, "An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics," pp. 261-277, Scitech Media Inc., Korea, 2001.