

전자요업재료

朴 順 子

서울대학교 공과대학 요업공학과

Electronic Ceramic Materials

Soon Za Park

Department of Ceramic Engineering, College of Engineering
Seoul National University, Seoul 130-02, Korea

1. 緒 論

最近 情報化社會라든가 情報化時代라는 말이 많이 사용되고 있으나 이를 뒷바침하고, 또促進하는 原動力이 되고 있는 것은 두말할 것도 없이 Electronics이며, 이 electronics의 promoter는 材料의 科學 및 技術인 것이다. 材料研究의 重要性은 아직 一般적으로 認識되어 있지 않으나 이 方面의 基礎研究는 國家의 將來를 左右할 程度의 重要性을 지니고 있다고 생각된다.

材料中 金屬材料와 複合材料는 構造材料로서 높이 評價되고, 有機, 高分子材料는 構造材料, 機能材料로서의 評價가 半半이며, 이에 對하여 無機材料로서의 評價가 壓倒的이라 할 수 있으며 後述하는 바와 같이 電子部門과 光學部門에서의 期待가 크다.

近以産業中 石油를 主原料를 하는 産業에서는 energy cost의 增大에 따라 energy節約問題가 큰 課題로 되어 있는 趨勢이다. 이에 따라 유리시멘트, 耐火物, 陶磁器 등 energy와 資源의 多消費型인 ceramics分野에서도 이 趨勢에 步調를 같이 하여 附加價値가 크고, 知識集約的

製品에 對한 要望이 커지고 있다.

元來 ceramics란 말은 粘土와 같은 天然物을 原料로 하여 成形, 加熱處理에 依해 製造된 即, 狹義로는 陶磁器를, 廣義로는 이 外에 耐火物, 시멘트, 유리, enamel, 炭素製品 등을 말하며, 이 工業은 現代의 많은 工業部門中 가장 오래된 部類에 屬한다. 그러나 約 40年前부터 同一한 加熱處理를 거쳐 만들어지기는 하나 그 主體가 普通의 silicate가 아닌 새로운 非金屬無機材料가 나오기 始作하였다. 이들 材料가 附加價値가 크고 知識集의型인 new ceramics, 또는 fine ceramics라고 불리우는 새로운 材料이며, 이들은 天然原料를 化學處理에 依해 抽出, 精製한 純酸化物, 또는 이를 다시 原料로 하여 合成한 複合酸化物이나, 硬質金屬性化合物(炭化物, 窒化物, 硼化物 등)과 같이 天然에는 전혀 產出되지 않는 鑛物들이다.

이들을 機能面으로 보면 高硬度, 超耐熱性, 電氣的인 高絕緣性, 高性能壓電性, 誘電性, 半導性, 磁性 등이며, 光學的으로는 透光性, 光電性 등이고, 生物 및 化學的으로는 人工骨, 人工齒, 不動態化酵素反應担體, 觸媒担體 등이 있으며 또 耐放射線의으로는 原子力, 核融合關聯材

料 등이 있다. 이들 중에서 특이한 電氣의 特性을 가지고 있어서 electronics 分野에서 사용되는 ceramics를 electroceramics라고 하며, 絶緣材料, 誘電材料, 强誘電材料, 磁性材料, 其他材料 등이 있으며 以下 이에 對한 世界的 發展趨勢와 國內의 現況을 살펴 보기로 한다.

2. 絶緣材料^{*)}

一般的으로 陶磁器는 電氣의 絶緣體이며, 電氣用磁器의 하나로 碍子가 사용되고 있는 것은 오래된 일이다. 碍子라 함은 電氣가 必要 없는 方向으로 흐르거나 逃亡하는 것을 防止하기 爲해 使用하는 여러 種類의 物質을 말하며 碍子의 碍라는 글자는 礙의 俗字로 物件이 들어가는 것을 妨害한다는 意味로, 石扁으로 되어 있음은 돌로 妨害한다는 뜻이다. 따라서 東洋에서는 碍子라 함은 磁器와 炆器가 大部分이며 유리質의 것은 적다. 碍子는 特히 高電壓의 電流를 送電하는데 使用함으로 要求되는 性能이 매우 까다롭다. 機械의 強度는 颱風時에도 電線의 張力에 견디게끔 充分하여야 하며 또 耐熱性은 碍子가 處하는 條件 即 加熱과 冷却에도 破壞되지 않아야 한다.

以上과 같은 條件을 滿足시킬 수 있는 素地는 磁器와 炆器이다. 材料의 表面만이 電氣絶緣物로 作用한다고 보아도 되므로 磁器보다도 製造가 容易한 炆器로 碍子를 大量 生産한다. 炆器는 均質하게 特히 stress가 없이 製造되므로 大型碍子素地에 適合하다.

(以上的 碍子는 天然原料로 製造되고 또 電氣用磁器이므로 electronic ceramics로 取扱하지 않는 사람도 있다.)

1930年代까지는 以上の 陶器가 中心的인 ceramic insulator였으며 低周波에서는 現在도 使用되고 있으나 通信에서 micro波의 通信이 開發됨에 따라, 即 使用되는 周波數가 커짐에 따라 絶緣抵抗이 더 크고 電氣의 損失도 훨씬 적은 것이 要求되어 所謂 高周波絶緣體라고 하는 一群의 酸化物燒結體가 나오게 되었다. 가장 많이 使用되고 있는 것이 steatite($MgO \cdot SiO_2$),

forsterite ($2MgO \cdot SiO_2$), cordierite ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), zircon ($ZrO_2 \cdot SiO_2$), alumina (Al_2O_3), beryllia(BeO) 磁器이다.

高周波絶緣材料로서는 損失係數가 적은 steatite가 먼저 發達하였는데, 燒成溫度範圍가 相當히 좁아서 製造工程上 品質管理가 困難하다.

高品位의 steatite素地에 MgO 를 더 加하면 forsterite素地가 얻어지는데 이는 steatite에 비해 誘電體損失이 더 적을 뿐 아니라 熱膨脹係數가 커서 溫度의 急變에는 弱하다. 그러나 이 熱膨脹係數가 Fe-Ni合金과 거의 같은 값임으로 metalceramics sealing에 有用하며 眞空管用 ceramics로 好評을 받고 있으며, 또 steatite에 비해 燒成溫度範圍가 넓으므로 製造上 有利하다

酸化物材料의 電氣抵抗은 溫度上昇과 더불어 減小하는데 比抵抗이 1cm 當 1MΩ로 低下하는 溫度를 Te-value라고 하며 이로서 絶緣體의 高溫抵抗性을 알 수 있는데, 高周波絶緣物의 Te-value는 표 1. 과 같다.

표 1. Te-value of high-frequency insulators.

Oxide ceramics	Te-value
Cordierite	500°C
Steatite	850
Zircon	870
Forsterite	900
99.5% Alumina	1100
99.5% Beryllia	1250

표 1에서 Te-value가 가장 큰 BeO 磁器는 또 熱傳導率도 커서 거의 金屬의 그것과 匹敵할만 하며 Alumina의 값의 約 10倍이다. 따라서 隣接한 電子素子에서 發生하는 熱을 消散시키는데 使用된다.

最近에는 glass管球나 金屬管球를 使用할 수 있는 最高溫度나 transistor의 安全溫度限界보다 훨씬 높은 溫度에서 使用하는 "全 ceramic型" 眞空管이 나왔는데, 이는 forsterite의 外被를 使用하고 있다. 이런 種類의 管球는 적고 堅固하며, 이를 高溫용으로 開發한 抵抗體나 condenser와 같이 使用한 電子回路는 500°C 以上에서도 잘 動作한다.

3. 誘電材料

electronics에서 電流의 흐름을 完全히 阻止시키든지 一定量의 電流만을 흐르게 하든지, 또는 여러가지 目的으로 energy를 蓄積시킬 必要가 때로 있다. 이와 같은 目的으로 3種類의 ceramics가 使用되고 있는데 電子의 흐름을 막는 材料가 絶緣體이며, 이에 關係서는 既述한 바와 같고, 制限된 量만을 通過시키는 것이 抵抗體이고 電氣 energy를 傳하기보다 오히려 蓄積하는 것을 誘電體라고 한다.

誘電體의 効率을 나타내는 性質로 誘電率과 誘電強度를 들 수 있는데, 誘電率로서는 energy를 貯藏하는 能力을 가늠할 수 있으며, 誘電強度는 이 材料의 電流의 흐름을 막는 能力을 表示하는 것이다.

電氣回路에서는 2個의 導電性材料(이 경우 電極) 사이에 誘電體를 끼워 sandwich型의 構造로 設計하며 이를 condenser라고 한다. 初期의 condenser는 두장의 金屬板 사이에 空氣를 끼

표 2. Representative properties of commonly used dielectric materials.

Material	Dielectric constant	Dielectric strength, Volts per mil
Mica	2.5~7.3	125~5500
Rubber	2.0~3.5	400~1200
Phenolic resin	7.5	2000
Glass		
Fused silica	3.5~4.1	400, at 50°C
Borosilicate	4.0~5.7	
Soda lime	7.2	
Soda lead	8.4~9.5	
Ceramics		
Alumina	4.5~9.5	40~400
Beryllia	6.0~6.5	250~300
Rutile	15~110	50~300
Forsterite	6.2	Over 200
Cordierite	5.8	Over 200
Steatite	6.0~6.5	Over 200
Electrical pore	4.4~7.0	100~400
Zircon	8.8	Over 200
Titanates	15~12,000	100~300

운 것이었으며 그 後 종이, 雲母, 유리 등이 使用되었다.

1930年代 後半부터 Rutile(TiO_2)를 主成分으로 하는 ceramic condenser가 나왔는데 이의 誘電率은 80~100으로 그때까지 알려진 어떤 材料의 誘電率보다도 큰 것이었다. 그 後 1943年 BaTiO_3 가 새로운 condenser 材料로 登場하였는데, 이의 誘電率은 1200~1500으로 實로 驚異的인 發展이었으며 이로써 condenser의 小型化가 可能하게 되었다. 現在는 12,000 以上の 誘電率을 가지는 modified BaTiO_3 가 condenser用 ceramics로 使用되고 있다. 一般的으로 使用되는 誘電體의 性質은 表 2와 같다.

4. 强誘電材料

物質에 電壓을 作用시키면 大部分의 固體는 電荷의 再排列을 일으킨다. 이 結果로 모든 正電荷는 電界方向으로 조금 이동하고 負電荷는 反對方向으로 移動하게 된다. 即 正電荷와 負電荷가 서로 反對方向으로 조금씩 移動하여 雙極子라고 불리우는 正負電荷의 pair가 생기어 兩端에 表面電荷가 나타난다.

物質의 誘電率이란 이런 移動의 程度를 나타내며, 普通物質에서는 電壓이 除去되면 電荷는 元位置로 되돌아간다. 그런데 强誘電體는 外部의 電界없이도 電荷의 分離가 保存되고 特殊한 한무리의 物質이며 또 外部電場으로 雙極子の 方向을 逆轉시킬 수도 있다.

그러면 어떤 形態의 結晶이 强誘電體가 될까? 모든 結晶은 32個의 對稱性結晶群의 어느 하나에 屬하게 되는데 이 32個의 結晶群中 對稱心이 없는 20群에서는 壓電性(piezoelectricity)을 나타낸다. 即 이들 結晶群의 結晶에 外力을 加하면 電氣分極이 생긴다. 壓電性을 나타내는 20群中 10個의 結晶群에서는 結晶이 元來 分極하고 있다. 換言하면 이들 結晶은 한 方向, 即 한 結晶軸에 따른 結晶의 兩端에서 性質이 다른 方向을 적어도 하나는 가지고 있다. 이들 10個의 結晶群을 焦電性(pyroelectricity)라고 한다. 焦電性을 갖는 物質의 溫度를 變化시키면 分極의

크기가 변한다. 이 焦電性物質中 外部電場에 依해 分極을 逆轉시킬 수 있는 것을 强誘電性 (ferroelectricity) 物質이라고 하며, 勿論 이 때 分極을 逆轉시키는데 要하는 energy는 結晶을 破壞하는 energy보다 적어야 한다.

强誘電體의 單結晶은 single domain 이진 poly domain 이진 一定한 方向으로 分極化시킬 수 있으나 그 方向으로서 取할 수 있는 것은 몇 個의 結晶學의 方位로 限定된다. 이 可能한 方向의 數는 材料의 結晶對稱性, 即 構造로 보아 分極化가 일어날 수 있는 結晶軸數에 依存한다.

强誘電體의 分極化는 一軸에 限한 것, 二軸에 限한 것, 또는 BaTiO₃와 같이 三軸에 對하여 可

能한 것이 있다. 또 各軸에 關하여 2 個의 方向을 選擇할 수 있음으로 BaTiO₃에서는 6 個의 方向中 어느것도 取할 수 있다. 그러나 單結晶은 값도 高價이고 또 모든 化合物의 單結晶이 容易하게 얻을 수 있는 것도 아니며, 使用할 수 있을 程度의 크기로 얻는 것도 힘든 일이다. 이것을 解決해 준 것이 ferroelectric ceramics 이다. 酸化物强誘電體의 이와 같은 多結晶體는 거이 어떤 形態, 어떤 크기로도 얻을 수 있으며 分極化시킬 때는 單位製品의 選定된 場所에 電極을 附着시켜 電場을 걸어 分極化시킬 수 있다. ceramics 關聯分野에서의 强誘電體는 表 3 과 같다.

표 3. Typical ferroelectric ceramics.

Materials	Curie temp.	Materials	Curie temp.
BaTiO ₃	120	PbTiO ₃	490
Pb(Fe ^{1/2} Nb ^{1/2})O ₃	24	Pb(Co ^{1/2} W ^{1/2})O ₃	-170
Pb(Sc ^{1/2} Nb ^{1/2})O ₃	90	Pb(Mg ^{1/2} Nb ^{1/2})O ₃	-8
NaNbO ₄	-200	KNbO ₃	-435
NaTaO ₃	480	LiNbO ₃	1210
LiTaO ₃	665	KIO ₃	212
WO ₃	-40	YMnO ₃	640
ErMnO ₃	560	YbMnO ₃	720
PbNb ₂ O ₇	560	PbTa ₂ O ₆	265
Cd ₂ Nb ₂ O ₇	-88	SrBi ₂ Ta ₂ O ₃	310
Bi ₂ Ti ₃ O ₂	675	Sm ₂ (MoO ₄) ₃	190
Gd ₂ (MoO ₄) ₃	159	NaVO ₃	380

强誘電體 ceramics의 性質은 그 化學的 組成, 即 여러가지 格子點을 占有하는 ion의 크기와 原子價에 따라 다르며, 또 ceramics의 質이나 microstructure에 依해서도 많은 影響을 받는다.

以上과 같은 强誘電性 ceramics는 電氣의 信號를 音과 같은 力學的 運動으로, 또 逆으로 音, 運動, 壓力 등을 電氣의 信號로 變換시킬 수 있는 能力을 가진다.

따라서 强誘電性 ceramics의 用途는 超音波 洗淨, 海中兵器(海中通信, 潛水艦探知器), 電氣의 測深器, 魚類探知機 등 여러 가지가 있으나 가장 널리 알려진 것이 蓄音機의 pick up 일 것이다.

5. 非金屬磁石

磁鐵鑛이 金屬鐵을 잡아다니며 또 重力에 거슬러서 이를 保持하는 能力이 있음은 옛부터 알려진 事實이다. 오늘날 여러가지 人工의 磁鐵鑛과 이와 關聯된 ferrites라고 알려진 鑛物이 合成되었으며 이들 性能은 天然磁石을 凌駕하며, 또 넓은 應用範圍를 갖고 있다.

ferrites는 酸素를 包含하는 化合物 또는 이들 化合物의 混合物이며 金屬形態의 元素는 하나도 包含되지 않고 있으나 金屬磁性體와 같은 많은 役割을 하고 있으며, 이 有用성은 높은 電氣抵抗과 강한 磁氣의 活性인 두 性質의 結合에서

얻어지고, 이런 性質의 組合은 金屬磁石에서는 찾아 볼 수 없는 것이다.

ferrites의 基礎가 되고 있는 天然礦物인 磁鐵鑛은 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 第一鐵 ion(Fe^{++})과 第二鐵 ion(Fe^{+++})을 1:2의 비로 含有하고 있다. ferrites도 酸化鐵을 包含하고는 있으나 이들 材料에는 다른 金屬 ion도 含有되어 있으며 이로써 磁氣的 性質이 control이 된다. 이 目的에 使用되는 元素에는 Mg, Cu, Mn, Co, Ni, Cd, Zn 등이 있으며 이들 ion은 Fe^{++} ion과 크기가 거의 같으며 多量 置換되어도 純粹한 磁鐵鑛 特有의 結晶構造를 그대로 維持한다. 卽 spinel構造로 配列하고 있다.

酸化物磁性體는 一般의으로 적은 結晶을 燒結하여 固化시킨 狀態로 使用되며 硬固하고 brittle하다는 點에서 典型的인 ceramic 材料이지만 結晶質外에 多量의 유리質을 包含하고 있는 普通의 製品과는 달리 거의 完全한 結晶質로 되어 있다. ceramic의 用途를 그 磁氣的 應答 卽 磁化率에 依한 分類에 따라 살펴보면

a) soft ferrites

容易하게 消磁되는 것으로 TV, radio, 電子點火裝置, 高周波螢光燈, 通信用 filter, 高周波熔接, 海底通信 등에 使用된다. 例를 들어 soft ferrites는 電子回路의 transformer의 core에 널리 使用되는데, 이 ferrites는 강한 磁氣的 應答을 나타냄과 同時에 電流에 對하여 높은 內部抵抗을 가짐으로서, 이런 裝置에 金屬 core를 使用할 때 보다 훨씬 좋은 結果를 가져올 수 있다. 卽 金屬鐵을 core로 使用한 transformer를 酷使하는 경우, 發生하는 熱의 大部分은 鐵 core中에 생기는 eddy current가 原因이 되고 있으나 ferrites製의 core를 使用하면 eddy current가 생기지 않는다. 따라서 TV set에 있는 것과 같이 적고도 性能이 좋은 transformer의 製造가 可能하게 된 것이다. soft ferrites의 組成은 $\text{MnO}-\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{NiO}-\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{NiO}-\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 등이다.

b) Rectangular or Square-Loop ferrites.

이는 銳敏한 角을 가진 magnetic hysteresis loop를 나타내는 ferrites로서 이런 ferrites는 Fig. 1과 같이 磁化에 關하여 2個의 安定狀態가 있으며 한 方向으로 磁化된 狀態에서 逆方向으로 磁化된 狀態로 銳敏하게 switching된다. Square-loop ferrites는 $\text{MgO}-\text{MnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成으로 만들어지며 電子計算機의 磁氣記憶裝置, 生産機械의 switch나 自動制御, 其他에서의 記憶素子로 使用된다.

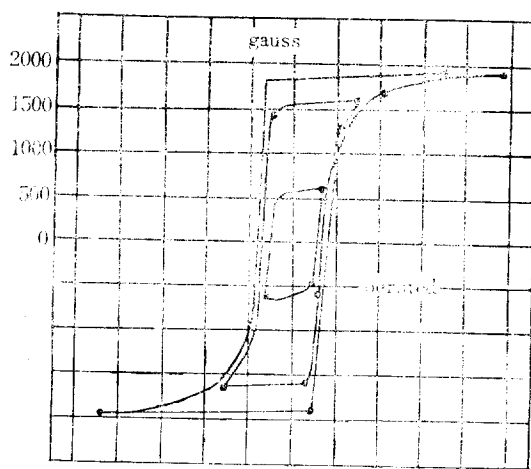


Fig. 1. Hysteresis Curves of a Square-Loop Ferrite

이런 ferrites로 만들어진 計算機素子는 적은 ring 形態(torroids)이며, memory core라고 불리운다. 어떤 torroids의 무게는 6/10,000 g이며, 1個의 電子計算機에 600萬個의 core가 含有되는 수가 있다.

이와 같은 torroids의 크기는 電子計算機產業이 記憶裝置의 單位空間當 되도록 많은 情報을 保存하려고 하기 때문에 해가 갈수록 적어지고 있다.

c) Microwave ferrites

micro 波通信의 使用이 增加함에 따라 switch나 制御裝置에 쓰는 ferrites의 需要가 急増하였다. 卽 micro 波의 周波數에서 電氣的損失이 적은 特殊한 材料인 microwave ferrites가 開發되

었는데 이는 $\text{MgO}-\text{MnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NiO}-\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 등의組成이다.

d) Permanent magnet ferrites

이部類에屬하는 ferrites는 spinel構造가 아니며 六方晶系의 magnetoplumbite라고 알려진 ferrites이다. Ba-ferrites ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$), Pb-ferrites ($\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) 등이 있으며 硬固하고 강한 磁力이 必要한 곳에 使用된다.

e) Rare earth garnet ceramics

ferrites와 密接한 關係에 있는 物質로 Yttrium-Iron-Garnet(YIG, $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$)라는 化合物이 있다. YIG는 rare earth garnet 中 가장 널리 알려진 것으로 單結晶 또는 多結晶燒結體의 形態로 micro波裝置에 널리 使用된다.

6. 其他材料

以上の category에屬하지 않으면서 電子部品으로 緊要하게 쓰이며 또 發展한 可能性이 있는 electroceramics가 많으나 그 中 몇가지만을 생각해 보기로 한다.

a) microelectronics

電子回路의 小型化, 超小型化는 transistor의 發見以後 可能해진 것으로 microelectronics에서는 여러가지 基板위에 個個의 적은 素子(抵抗 condenser, transistor, diode)들을 놓고 接續시켜 集積回路(Integrated circuit)를 만든다. 이와 같은 超小型 回路는 cost가 적고 容積, 重量도 적으며 信賴性 및 性能이 優秀하다. 이 Integrated circuit에는 thin film IC(薄膜回路)와 thick film IC(厚膜回路)가 있는데 thin film은 眞空蒸着과 sputtering 法에 依하며, thick film은 paste狀의 原料를 基板上에 screen printing으로 塗附, 乾燥, 燒成하여 만든다. thin film IC나 thick film IC가 모두 glass나 前述한 oxide ceramics로 된 基板(substrate)을 使用하며, 厚膜法은 陶磁器에 使用되어오든 彩飾方法을 利用하고 있는 것이다. 即 各己 機能을 가진

材料(condenser, 抵抗體, 誘電體)를 薄片이나 小粒子로 하여 유리의 微粉末(frit)에 混合하고 이를 다시 液體의 一時的結合劑와 섞어 濃厚한 paste를 만든後, screen printing 한다. 이 塗附過程에서 film의 두께가 決定된다.

基本的回路에 必要한 層이 積層되어 만들어진 後에는 transistor나, screen 法으로 붙이기 困難한 素子は spot welding을 한다. 마지막으로 回路의 機能檢査後에 回路全體를 低溫유리, 또는 epoxy resin 등으로 被覆하는 수가 많다.

b) 金屬의 接着 및 封着

ceramics를 electronics에 使用할 때는 거의 모든 경우 金屬電極을 붙여야 한다. ceramics에 電極을 붙이는 일이나 ceramics와 金屬과의 封着(seals)은 別로 重要하게 생각하지 않기 쉬우나 實은 回路가 力學的, 電氣的으로 좋은 性質을 가지려면 이 部分도 相當히 重要的 것이다.

電極을 붙일때에는 一般的으로 ceramics 위에 conductive paste로 被膜을 만든後 電極을 붙이는 方法이 行해지고 있으며, seals의 경우는 接合되는 두 材料가 서로 適合하도록 擇해져야 한다.

一般的으로 seals에는 ceramics-metal seals, glass-metal seals, glass-ceramics seals의 세 種類가 있으며 seals의 材料가 서로 硬固하게 結合되기 爲해서는 두 材料中 한 材料가 다른 材料를 wet시켜야 한다. 即 封着이 되는 溫度에서 兩者間에 어느 程度의 化學反應이 일어나 두 材料間에 反應層이 생기며, 이 層이 두 材料의 中間的性質을 保有하여야 한다. 萬一 封着되는 두 材料의 膨脹特性이 安全限界以上の 差를 가지게 될 때에는 graded seals를 하여야 하는데 이는 個個의 seals이 安全限界內의 差만을 가지며, 또 全部 같은 變化方向을 가지게 하여 特性이 急激하게 變化하지 않고 段階的으로 變하게 하는 一連의 seals를 設計하는 것이다.

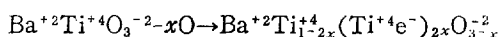
c) 超傳導材料

超傳導材料는 臨界溫度以下, 臨界磁場以下, 臨界電流密度以下에서 電氣抵抗이 消滅되는 物質

이며, 現在에는 學門의 興味뿐 아니라 工業的, 研究的으로도 重要하게 되었다.

이와 같은 超電導性은 “超傳導子”와 正常的인 “抵抗을 가진 電子”가 分離되어 생기는 電子의 相互作用에 依한 것이라고 생각되고 있는데 分離된 超傳導子는 散亂이나 抵抗을 받지 않고 自由롭게 電流를 운반한다. 現在 알려진 모든 超傳導材料는 臨界溫度가 20°K 以下の 金屬이 大部分이며 多結晶質燒結體에서도 超傳導가 觀察되어 窯業學者의 觀心을 끌고 있다. 이에 半導體인 GeTe 와 SrTiO_3 가 있다.

SrTiO_3 는 BaTiO_3 의 curie 溫度로 低下시키는 shifter로 널리 알려진 物質인데 眞空 或은 水素氣流中에서 $700\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 로 加熱하면 아래 式과 같이 SrTiO_3 는 半導體가 되며



이 半導體化한 SrTiO_3 를 0.25°K 로 冷却시키면 超傳導性을 나타낸다. 超傳導性材料의 今後의 用途는 電氣抵抗이 없는 것을 有利하게 使用하여야 하는 것인데 이 狀態를 얻기 爲해서는 極低溫으로 冷却시켜야 할 것이다.

d) 光傳導材料과 Electroluminescence 材料

光傳導材料란 可視光 또는 赤外光으로 照射하였을때 電氣抵抗이 變化하는 物質이며 Electroluminescence 材料는 電場에 놓았을때 發光하는 物質이다.

黃化銻(PbS), 黃化카드미움(CdS), 세련화카드미움(CdSe) 등의 固溶體가 光傳導材料로 使用되고 있다.

Electroluminescence 材料를 使用하면 發光 panel全體를, 即 큰 面積에서 均一하게 빛을 發하게 할 수도 있으며, 이에 是 ZnS 가 가장 많이 使用되고 있다. 勿論 光의 色을 變化시키든지 또 그 以外の 物性을 變하게 하고자 할 때에는 ZnS 의 部分的 置換이 必要하며, Cu , Ag , Au 등의 特定金屬을 活性化劑로 加하는 것이 必要하다.

e) 熱電材料

熱電材料의 應用으로 무엇보다도 먼저 熱電型

發電機를 들수 있는데 이의 基本原理는 100年 以前부터 잘 알려진 Seebeck 效果인 것이다. 即 2個의 다른 導體로 된 電氣回路에서 한 接點을 다른 接點과 溫度가 다른 熱源에 놓았을 때 回路에 電流가 흐르며, 이 電流는 高溫接點에서는 熱이 吸收되고 低溫接點에서는 熱이 放出됨으로서 생기는 것이다. 이 Seebeck 效果는 金屬導體에서만 일어나는 것이 아니라 半導體에서도 適用되며, 이 發電機의 效率은 크지는 않으나 宇宙調査用 rocket나 遠隔地의 氣象觀測基地의 小型原子爐等 熱源을 利用할 수 있는 곳에서는 有用하다.

及對의 效果도 利用할 수 있는데 異種의 導體로 된 回路에 電池를 連結하면 電流가 흐르게 되며 이때 한 接點에서는 熱이 吸收되어 冷却되고 다른 接點에서는 熱이 放出된다. 即 接點에 電流가 흐를때 溫度差가 생기는 peltier 效果인 것이다. 이 種類의 應用이 “電子冷却”이라고 하는 電動 mortar나 compressor가 없는, 無音의 冷藏庫나 air-conditioner인 것이다.

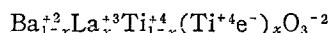
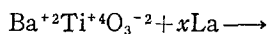
이 分野에서 有望한 材料는 周期律表의 III—V族, II—VI族, V—VI族 元素의 組合으로 만들어진 化合物이다. 即 發電用으로 가장 좋은 것은 PbTe , Si-Ge 合金이며, 冷却用에는 Bi_2Te_3 , $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ 등이 있다.

f) 半導體材料

半導體라고 하면 흔히 Ge , Si 의 單體半導體만을 생각하게 되나 이 以外에도 化合物半導體가 있으며 이에 是 金屬間化合物, 酸化物半導體, 有機半導體, 磁器半導體, 半導體유리等 많은 化合物이 있다.

既述한 熱電材料인 CdTe , Bi_2Te_3 등은 金屬間化合物에 屬하며, 光電池나 thermistor에는 酸化物半導體인 ZnO 나 NiO 가 利用되고 있다. 여기에서는 特히 最近에 開發된 磁器半導體와 半導體유리에 對하여 생각해 보기로 한다.

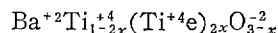
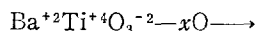
磁器半導體로서는 BaTiO_3 半導體가 있는데 이 是 微量의 La-ion 或은 Sb-ion 을 添加하여 燒結한 磁器이며 이때의 半導體化機構는 아래의 式과 같다.



即 添加한 La 이 Ba 의格子點에 들어가 原子가 하나 남으며, 이때 一部の Ti 가 電子를 捕獲하여 結局 結晶全體의 電氣의 中性은 維持되나 이 電子는 印加電界에 依해 移動하여 導電性의 原因이 된다.

以上과 같이 原子價制御에 依해 만들어진 Ba-TiO₃ 半導體의 固有抵抗은 溫度에 依해 異常한 特性을 나타내는데, 即 BaTiO₃의 強誘電相에서 常誘電相으로의 相轉移에 該當되는 curie 溫度附近에서 抵抗値가 急増하여 常溫附近의 抵抗値의 1000~100,000 倍가 된다. 이와 같은 異常抵抗增加現象(正抵抗溫度係數, positive temperature coefficient, PTC)은 다른 半導體에서는 볼수 없는 特異한 現象이다.

BaTiO₃ 半導體는 原子價制御에 依하지 않고, 普通的 絕緣性 BaTiO₃ 磁器를 眞空 或은 還元性 雰圈氣中에서 加熱하여 얻을 수 있다.



그러나 이 方法으로 얻어진 半導體에서는 原子價制御의 경우와 같은 PTC 特性은 볼수 없다.

PTC의 電壓—電流特性을 살펴보면 初期에는 큰 電流가 흐르나 自己加熱에 依하여 一定溫度가 되면 高抵抗化하여 電流가 적어진다. 이 後에는 이 溫度附近에서 自動制御가 된다. PTC의 自己加熱에 依한 自動溫度制御는 各種 保溫器에 使用되고 있다.

最近까지 半導體의 研究는 結晶에 限한 것이었는데 이온傳導性인 普通유리에 對해 電荷의 carrier 가 電子인 電子電導性유리가 開發되었다.

電子電導性유리에는 두가지 種類가 있는데, 그 하나는 유리自體가 半導性인 半導體유리와 또 하나는 유리表面에 傳導性인 金屬薄膜 或은 金屬酸化物薄膜을 입힌 유리이다.

金屬薄膜을 입힌 유리로서는 PbO 를 包含한 유리를 水素中에서 加熱하여 表面에 金屬鉛의 薄膜을 만든것인데 이 膜層을 接地하여 X線과 같이 유리를 使用한 高電壓用裝置에 靜電氣가 보

이는 것을 防止하는 目的에 利用된다.

酸化物薄膜을 입힌 것으로는 유리表面에 SnO₂의 透明한 層을 만드는 것으로 이 膜에 電壓을 걸면 電流가 흘러 熱이 發産된다. 이는 航空機 등의 窓유리에 氷結物을 除去하는데 利用된다.

1961年以後 表面이 아니고 유리自體에 電子傳導性을 附與할 수 있게 되었다. 유리의 組成을 調整함으로써 이온傳導보다 電子傳導를 더 크게 할 수 있으며 이 半導體유리는 一般的으로 500 Ω-cm 以上の 抵抗値를 가지며 抵抗의 溫度係數가 負이다. 또 溫度變化에 따른 抵抗値의 變化가 相當히 큰것도 있으므로 NTC thermistor 로 適合하다.

初期의 半導性유리는 V₂O₅와 P₂O₅를 包含하는 것이었으나 半導性酸性物을 多量添加함으로써 유리의 半導性特性을 改良할 수 있게 되었다. 그後 Na₂O—B₂O₃—TiO₂ 系유리에서도 半導性이 發見되었다.

以上の 電子窯業 材料의 特性 및 그 應用面을 생각할때 그 發展相은 無窮無盡하리라고 期待된다. 勿論 이와 같은 材料가 나타내는 實驗的 事實이 理論적으로 完全히 解明된 것도 있으나 아직 不分明하여 反復되는 實驗的 現象을 먼저 利用하고 있는 材料라도 있는 것임으로 材料에서 다음의 可能性을 追求하는 것은 物理的, 或은 工學的으로 그 前望이 洋洋하다고 할 수 있다.

7. 우리나라 電子窯業의 現況

近年의 우리나라 電子製品輸出現況은 表 4와 같으며, 部品이 總金額에서 차지하는 比率은 每年 줄어 들고 있는 趨勢이지만 金額上으로는 每年 增加하고 있다. 電子窯業材料는 爲先 이 部品製造의 一翼을 담당하고 있다고 볼수 있는데, 電子工業自體도 그렇지만 이 部品製造도 大部分이 組立工業으로서 그 部品の 重要한 몫을 차지하고 있는 電子窯業材料도 全量 輸入에 依存하고 있는 實情이다.

前述한 바와 같이 大部分의 electronic ceramics는 天然窯業原料를 使用하지 않고 天然鑛物을 化學處理하여 얻은 高純度の 化工藥品을 原

표 4. Exports of electronics

year	electronic apparatus			elec- tronic parts	total
	domes- tic	indus- trial	sub- total		
1968	3,592	89	3,681	15,843	19,524
	18	1	19	81	100
1969	7,120	96	7,216	34,696	41,912
	17	0.2	17	83	100
1970	8,973	351	9,324	45,640	54,964
	16	1	17	83	100
1971	11,022	5,560	16,582	72,021	88,603
	13	6	19	81	100
1972	27,914	11,046	38,960	103,173	142,133
	19	8	27	73	100
1973	104,524	17,965	122,489	246,803	369,292
	28	5	33	67	100
1974	167,062	29,020	196,082	322,403	518,485
	32	6	38	62	100
1975	198,254	35,813	234,067	347,799	581,866
	34	6	40	60	100
1976	396,302	57,381	453,683	538,495	992,178
	40	5.7	45.7	54.3	100
1977	456,444	62,310	518,754	544,989	1,063,743
	42.9	5.9	48.8	51.2	100

자료 사용하여야 함으로 基礎工業인 無機製造化學工業이 아직 本軌道에 오르지 못한 우리나라로서는 原料로부터 始作하여 電子窯業體를 만들고 다시 部品를 製造한다는 것은 前途가 遼遠하다. 이런 實情이지만 微弱한 國內電子窯業製品의 實態를 살펴보면

a) 磚 子

磚子是 天然窯業原料를 使用함으로 電子窯業製品으로 分類하지 않을 수도 있으나 絕緣體의 범주에 넣고 살펴보면 低壓磚子和 普通家庭用 電氣製品에 쓰이는 絕緣體만이 國內生産되고 있으며, 商工部の 統計에 依하면 年需磚子需要量은 7,700,000\$이며 이中 1/7 만이 國內生産되고 있으며, 結局 6,600,000\$은 特高壓磚子和 超高壓磚子로 主로 日本에서 輸入하고 있는 實情이다. 商工部の 이 統計는 韓電에서 必要로 하는 量이며, 一般企業體, 遞信部の 需要까지 합치며 年間 1000萬\$은 上廻한다고 할 수 있다. 또 이 값

은 電鐵이나 地下鐵用磚子是 包含되지 않은 것으로 實際로는 그 需要量이 莫大하다고 볼 수 있다.

以上과 같은 需要量에 비추어 볼 때 磚子工場의 施設投資가 아무리 莫大하여도 適切한 政府의 支援下에 現代의 施設을 갖춘 磚子工場의 設立은 必要하다고 생각된다.

b) 磁器 condenser

全過程은 아니더라도 國內에서 現在 一部の 窯業的 工程을 거쳐 만들어지는 唯一한 electronic ceramics가 磁器 condenser와 ferrites이다.

Fig. 2에 BaTiO₃ ceramics製造의 flow sheet를 나타내고 있는데 現在 國內에서 稼動되고 있는 製造工程도 圖示하였다. 即 이들 工場에서는 電氣의 特性이 이미 定해진 煨燒된 BaTiO₃ 粉末을 輸入한 後, 여기에 適切한 binder를 넣어, 成形, 乾燥, 燒成하여 BaTiO₃ 燒結體를 만든 後, 다시 이에 電極을 붙이는 組立工程을 거쳐 磁器

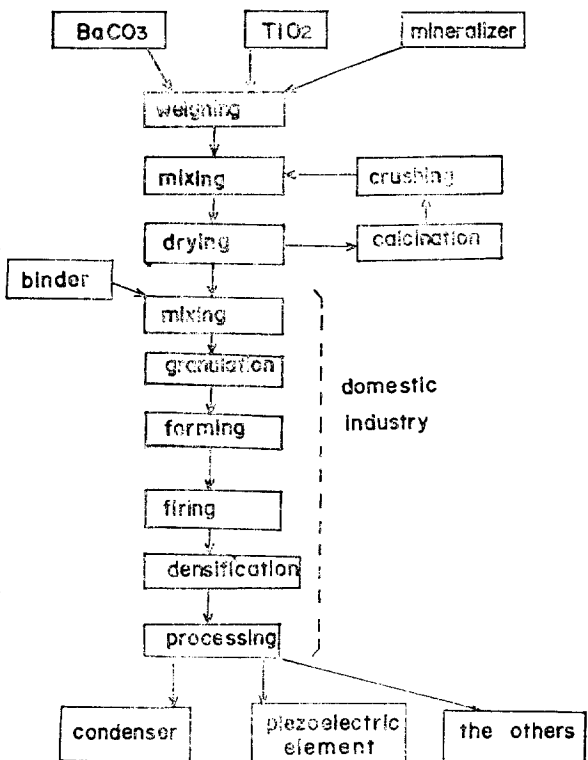


Fig. 2. Flow Sheet for the Manufacture of BaTiO₃ Ceramics.

condenser 를 製造하고 있다.

表 5 에 表示한 1974 年以來의 磁器 condenser 의 輸出量을 볼 때 해마다 增加하고 있는 形便이며, 또 이와 같은 磁器 condenser 를 만든지 近 數拾年이 되었음으로 이제는 外國의 技術에 依存할 것이 아니라 獨自의인 多樣한 品種開發이 必要할 때가 왔다고 생각된다.

BaTiO₃ ceramics 의 原料에 쓰이는 BaCO₃ 와

표 5. Exports of Porcelain Condenser

year	unit : 1000개 Quantities	unit : 100 \$ Amounts
1974	90,604	598
1975	71,821	440
1977	177,291	1,978
1978(plan)	694,923	3,688

TiO₂ 는 다른 化學工業 및 窯業分野에서도 많이 使用됨으로 原料를 國產化하는 일도 한번 生覺해 볼 問題이다.

Ba 의 原鑛으로는 京畿道, 忠北, 全南, 慶北 및 慶南에 重晶石(Baite, BaSO₄)이 產出되고, Ti 의 原鑛으로는 京畿道, 忠南, 全北, 全南, 慶南等地에서 Ilmenite(FeTiO₃)가 產出되고 있으며, 이로부터의 BaCO₃ 와 TiO₂ 의 製造工程圖는 Fig. 3, 4 와 같다.

c) ferrites

磁器 condenser 와 마찬가지로 煨燒된 粉末을 輸入하여 成形, 燒成하여 製品을 만들고 있는 것에 ferrite core 가 있다. 이것도亦是 이제는 外國依存技術을 脫皮하여야 할 때가 왔다고 생각된다.

d) 固定抵抗器

1970 年以來의 固定抵抗器의 輸出實績은 表 6 과 같은데 이에 使用하고 있는 ceramic core 가 不幸하게도 全量 輸入하고 있는 實情이다. 2~3 年前에 mullite 가 主成分인 ceramic core 製造工場이 建立되어 이곳에서 炭素의 蒸着過程도 兼하여 固定抵抗器를 만들려고 했으나 經營의 難

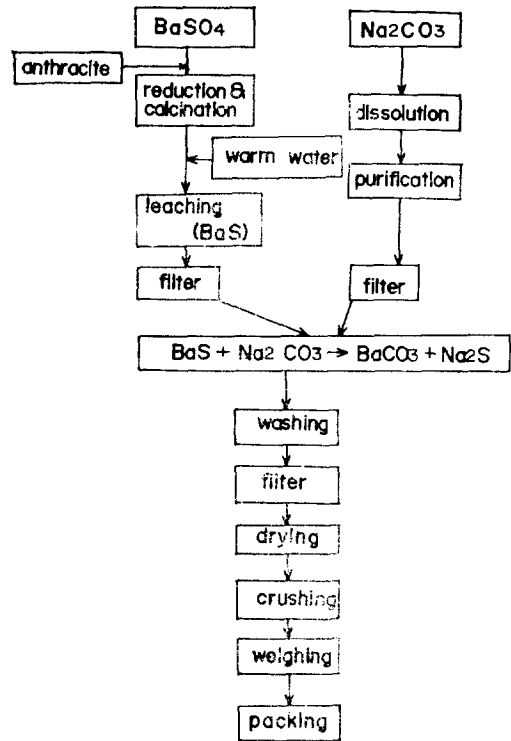


Fig. 3. Flow Sheet for the Manufacture of BaCO₃ from Barite

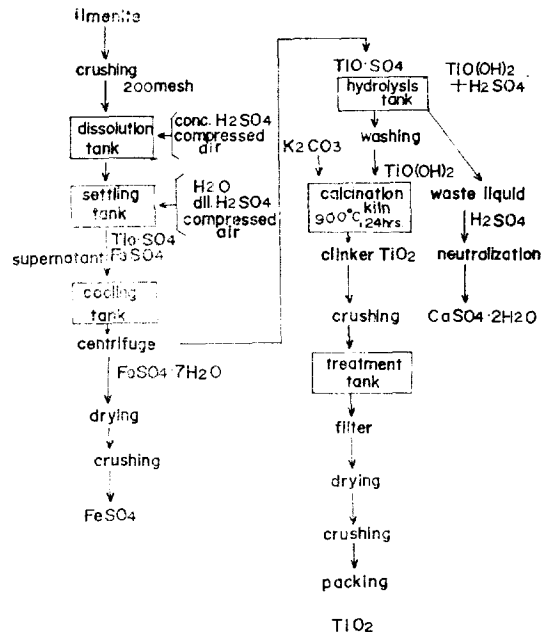


Fig. 4. Flow Sheet of Fabrication Process from Ilmenite to TiO₂ Powder

못으로 賣渡된 일이 있다. 이 結果는 不幸하게 되었으나 하여튼 mullite 가 아니라도 steatite 나 forsterite 등의 oxide ceramics 도 國內原料까지

표 6. Exports of fixed resistor

year	Quantities unit : 1000	Amount unit : \$ 1000
1970		219
1971	71,000	291
1972	118,992	539
1973	1,129,758	6,248
1974	1,489,984	8,310
1975	1,293,685	6,523
1977	1,480,596	7,583
1978(plan)	2,437,667	13,029

고 能히 製造할 수 있는 것이므로 試圖해보아야 하리라고 생각된다.

e) 其 他

上述한 것 以外로 國內電子部品製造에 많이 쓰이고 있는 것으로는 Hybrid IC의 substrate, memory core, conductive paste, resistive paste, 등 國産化시킬 수 있는 品目이 많다고 생각 된다. 一時的으로 모두 國産化시키기는 困難하나 計劃을 세워 年次的으로 電子工業材料의 國産化를 試圖해야 할 것이다.

References

1. 韓國電子工業振興會, 韓國電子工業協同組合,

“電子工業統計”, 1978.

2. 韓國科學技術團體總聯合會, 在美韓國科學技術者協會, “國內外韓國科學技術者綜合學術大會論文集,” (金屬, 材料分野), 1976.
3. 柳田博明, “電子材料 セラミックス,” 技報堂, 東京都, 1975, 58.
4. 岡崎清, “セラミック 誘電體工學,” 學獻社, 東京都, 1969, 40/45.
5. E.C. Henry, “Electronic ceramics,” Doubleday & Company, Inc., New York, 1969, 68.
6. P.K. Gallagher, F. Schrey and V. Dimarcello, “Preparation of semiconducting titanates by chemical methods,” *J.A. Cer. S.* **46**(8), (1963) 359.
7. L. Navias, “Advances in ceramics related electronic tube developments,” *J. A. Cer. S.* **37**(6), (1954) 329.
8. S. Sano, E. Ishii, M. Sugiura and M. Hirai, “Forsterite Porcelain as a high-frequency insulator(XIV),” *Nagoya Kogyo Shikenhokoku*, **13**(4), (1965) 154.
9. A.F. Bogenschütz, “Keramik-Siebdruck-Schaltungen,” *Sprechsaal*, **102**, (1970) 743.
10. J. W. Bergstrom, G. Sutherland and H. Taeler, “Ferrirroll Process” *Cer. Age*, Jul. 54, 1967.
11. P.B. Horton, “Ceramic electrical insulator having a semiconducting glaze coating,” U.S. Patent, 3,441,516, Apr. 29, 1969.

