

## 후막페이스트용 Glass Frit의 내산성에 미치는 제조방법 및 첨가제의 영향

장규철 · 노태형 · 구본급\* · 임대영\*\* · 김호기\*\*\*

한국과학기술원 전자세라믹재료연구센터 \*대전산업대학교 재료공학과  
\*\*배재대학교 신소재공학부 \*\*\*한국과학기술원 재료공학과

## The Effects of Additives and Fabrication Methods on Durability in Acid of Glass Frit for Thick Film Paste

Kyu-Cheol Chang, Tae-Hyung Noh, Bon-Keup Koo\*, Dae-Young Lim\*\* and Ho-Gi Kim\*\*\*

ECMRC, Korea Advanced Institute of Science and Technology

\*Dept. of Mater. Eng., Taejon National University of Technology

\*\*Div. of Advanced Mater. Eng., Paichai University

\*\*\*Dept. of Mater. Sci. Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology

**초 록** : 후막 페이스트용 glass frit의 내산성에 영향을 미치는 프리트 제조방법 및 첨가제의 영향을 연구하였다. 프리트 제조 방법에 따른 내산성을 관찰하기 위하여 PbO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기본 조성을 습식 및 건식 등의 혼합 방법 및 용융 횟수를 변수로 연구하였고, 첨가제에 의한 내산성 연구를 위하여 첨가제로 ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 등을 0-10wt% 첨가하여 첨가제에 따른 내산성 변화를 관찰하였다.

**Abstract** : The effects of additives and fabrication methods of glass frits for thick film paste on durability in acid of glass frits for thick film paste were studied. To investigate the effect of fabrication method, glass frit based on PbO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was prepared by various mixing method and number of melting. The effects of addition of ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub> in glass on the durability in acid solution were investigated.

### 1. 서 론

HIC(Hybrid Integrated Circuit) 즉 혼성직접회로와 칩 저항기 등의 전자부품 제조에 있어 그리고 MLCC 등 다양한 전자부품의 전극 형성에 있어 페이스트를 이용한 후막기법이 널리 이용되고 있다.<sup>1-5)</sup> 이러한 후막 페이스트는 기능상과 glass 프리트 및 유기 vehicle로 구성된 유동성 물질로써 구성상의 종류에 따라 후막도체, 저항체, 유전체 및 보호막 등으로 나눌 수 있다. 후막 페이스트에 사용되는 기능상으로 도체 에서는 Ag, Ag/Pd, Pt, Au, 및 Cu 등과 같은 금속분말, 저항체 에서는 RuO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 등의 도전성 분말, 유전체 에서는 BaTiO<sub>3</sub> 등이 있다. 어느 경우에도 유리는 후막 페이스트의 주 구성성분으로 이는 후막을 기판에 접착시키는

역할, 기능성 분말의 액상소결을 도와주는 역할, 그리고 특히 저항체 에서는 도전 채널의 망목구조가 형성될 수 있도록 insulating matrix로서의 역할을 한다.<sup>6-9)</sup>

이와 같이 glass 프리트는 후막페이스트에 필수적인 물질로써 프리트의 선택 기준에는 많은 요인이 있지만 그 중에서도 가장 중요한 것은 조성의 선택이다.<sup>10-12)</sup> 즉 사용 온도 범위가 되는 400~1000°C의 온도범위에서 유리상이 충분한 유동성을 갖도록 조성이 결정되어야 한다. 한편 이와 더불어 glass 프리트로 요구되는 성질로는 전이온도, 연화점, 열팽창계수, 기관 또는 소체와의 결합성이 중요한 선정요인이다. 또한 칩 저항체 등에서는 soldering이 잘되게 하기 위하여 Ni 도금을 행하는데, 여기에서 도금액이 강 산성액이므로 도금시 glass 프리트가 도금액에 녹아 나오는 문제점이 발생하여 이

로 인해 큰 불량률의 원인이 되고 있어 frit 및 페이스트 제조업체에서는 내산성이 우수한 glass 프리트를 제조하는데 많은 노력을 경주하고 있다.

따라서, 본 연구에서는 강한 산성액에서도 견딜 수 있는 후막 paste의 glass 프리트를 제조하기 위하여 PbO, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기본조성의 원료 혼합 및 용융방법에 따른 내산성 특성과 기본 조성에 ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 등의 첨가제를 첨가하여 glass 프리트를 제조한 후 프리트의 내산성 특성을 프리트를 산성액에 침적하여 침적시간에 따른 무게변화율로 조사하여 가장 적절한 첨가제의 종류 및 양을 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 시편제작

본 실험에서는 먼저 PbO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 3성분계를 기본조성으로 하고 여기에 ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>등을 첨가하여 실험을 진행 시켰다. 여기서 혼합방법에 따른 영향을 관찰하기 위해서는 50wt%PbO-35wt%SiO<sub>2</sub>-15wt%-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (이하 50PbO-35SiO<sub>2</sub>-15B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 표기함) 조성을 택하였고, 내산성 실험에 사용된 시편의 조성은 첨가제 없는 조성으로 내산성 실험을 한 결과 가장 내산성이 우수한 50PbO-25SiO<sub>2</sub>-25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성을 택하여 이 조성에 여러 가지 첨가제를 혼합하여 실험하였다.

우선 PbO, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 첨가제를 0.001g까지 평량하고 이를 유발로 30분간 예비 혼합한 후, 건식볼밀, 습식볼밀, attrition milling 등으로 24시간 혼합하였고, 습식과 attrition milling 방법으로 혼합한 것은 hot plate에서 2~3시간 건조 한 다음 dry oven에서 24시간 동안 건조하였다. 그리고 건조된 분말들을 분쇄하여 20Φ mold에서 성형을 하였고, 이 성형체를 알루미늄 도가니에 넣은 후 수직전기로서 1100°C 1시간 동안 용융시켰다. 용융시 균일한 조성을 얻기 위하여 성형체를 3번에 나누어서 5분 간격으로 첨가하여 용융시킨 후 증류수에 급냉을 시켰다. 한편 더 균일한 조성을 얻기 위하여 1번 용융한 glass를 다시 분쇄하여 1100°C에서 1시간 동안 재용융 시킨 다음 증류수에 급냉을 시켰다. 이렇게 얻은 glass 피상을 1차적으로 유발에서 분쇄하여 120 mesh 체를 통과시켰고, 그 다음 지르코니아 볼 Φ10, Φ5, Φ3을 무게비로 1:1:1로 혼합한 후 분당 회전속도를 450으로 3시간 동안 attrition milling을 행하고 hot plate에서 건조시킨 다음 dry oven에서 24시간 동안 완전 건조를 행하여 glass 프리트를 제조하였다. 건조된 분말들을 분쇄하여 분말을 얻은 다음 5Φ

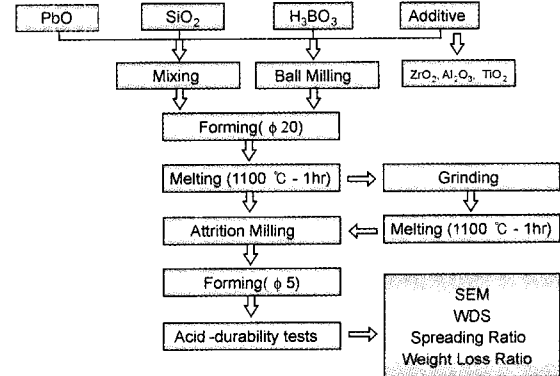


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

mold로 성형한 다음 전기로서 700~950°C 온도에서 용융시켜 퍼짐율 및 내산성 시편을 제조하였다. 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다.

### 2-2. 측정 및 분석

#### 2-2-1. 퍼짐율(Spreading Ratio)

액체에 의한 고체 표면의 퍼짐을 비교하는 척도로써 접촉각(contact angle)이 있다. 그러나 기판에 코팅이 되는 유리의 점도는 104 poise 이상이 바람직하고 이와 같은 유동상태인 유리와 기판과의 접촉각은 매우 작아 이것으로 유리-기판의 퍼짐성을 측정하는 것은 매우 어렵다. 따라서 본 연구에서는 유리에 의한 기판의 퍼짐을 비교하기 위해 유리가 기판을 덮는 면적을 측정하여 기판상의 퍼짐성을 구하였다. 시편에 유리가 덮여진 면적(S)을 캘리퍼스 10회 이상 측정하여 평균을 내었고 소성전의 유리 압분체와 기판과의 접촉면적(S<sub>0</sub>)으로부터 다음 식을 이용하여 퍼짐율을 구하였다.<sup>13)</sup>

$$\text{Spreading Ratio}(\%) = [(S/S_0) - 1] \times 100 \quad (1)$$

#### 2-2-2. 무게 감소율 (Weight Loss Ratio)

위의 퍼짐율 측정에 사용된 시편은 산성액에서 무게 변화가 없는 것을 확인한 알루미늄 기판과 시편의 무게를 측정하고, 이들을 HCl과 증류수로 만든 pH 1, 2, 3의 산 용액에 온도는 약 30°C±3로 유지한 상태에서 0.5, 1, 3, 6, 12, 24 hr 동안 각각 침적하였다가 꺼내어 증류수로 세척한 후 24 hr 동안 dry oven에서 건조시킨 다음 무게를 측정하여, 알루미늄 기판의 무게를 빼고 처음 무게(W<sub>0</sub>)와 내산성 실험 후 무게(W) 차이로 (2) 식을 이용하여 무게 감소율을 얻었다.

$$\text{Weight Loss Ratio}(\%) = \frac{(W_0 - W)}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. Glass Frit의 내산성

PbO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 3성분계 glass 프리트에서 산에 가장 약해 내산성에 가장 큰 영향을 미치는 성분을 알아 보기 위하여 glass 프리트의 powder를 제조한 다음 알루미늄 기판에 wetting 시킨 시편을 pH 1인 acid solution(HCl+증류수)에 12시간 침적하였다가 꺼내어 SEM으로 미세구조를 관찰하였다.(Fig. 2) 그림에서 하얗게 hole이 생긴 부분이 acid solution에 침식을 당한 부분으로 사료된다. hole과 그 주변의 성분 차이를 관찰하기 위하여 hole 주위를 WDS로 조성 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Hole 주위의 부분에서는 Pb의 양이 상대적으로 많은 것으로 보아 처음 설계했던 조성이 그대로 존재하고 있음을 알 수 있었으나, hole 안에서는 hole 주위에 비해 Pb의 양이 상대적으로 훨씬 적은 것이 발견됨을 알 수가 있었다. 따라서 PbO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 3성분계 중에서 내산성과 밀접한 관련이 있는 것은 PbO임을 알 수 있고, 그 원인은 PbO가 glass에서 불균일하게 퍼져 Pb이온과 산소이온이 glass 망목구조 안에서 불균일하게 퍼져 있어 상대적으로 PbO가 뭉쳐있는 부분이 산에 노출되어 Fig. 2와 같이 hole이 생긴다는 것을 예상할 수가 있었다. 한편 WDS 결과 Al은 초기 조성에서는 없었으나 알루미늄 기판에서 반응동안 확산되어 프리트에 포함된 것으로 사료되며 그 양은 1wt% 정도로 보인다.

#### 3-2. 혼합방법에 따른 내산성

Pb가 균일하게 조성에 퍼져있어 산성액에 많은 노출로 내산성이 떨어지는 것을 막기 위하여 실험공정에서 균일성을 높이기 위하여 혼합 방법을 여러 가지로 다르게 하여 균일성을 높였다. 50PbO-35SiO<sub>2</sub>-15B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성을 기본 조성으로 하여 유발에서 약 30분간 손으로 혼합하여 20Φ mold에서 성형을 한 다음 1100°C에서 1시간 용융시킨 것을 A21으로 하였고, A22는 A21과 같이 유발에서 혼합을 하여 1100°C에서 1시간동안 두 번 용융 시킨 프리트이다. 또 다른 혼합방법으로 플라스틱 통에 증류수 125 ml와 지르코니아 볼 Φ10, Φ5를 1:1로 혼합한 후 200 rpm으로 24시간 동안 습식 ball milling을 하고 hot plate에서 건조시킨 다음 dry oven에서 약 24시간 동안 완전 건조하였다. A23은 이렇게 얻은 분말을 20Φ mold에서 성형을 한 다음 1100°C에서 1시간 동안 1번 용융한 것이고 A24는 2번 용융한 것으로 하였다. A25와 A26은 건식 혼합의 효과를 보기 위해서 A23, A24와 같은 방법으로 혼합하되 증류수만 넣

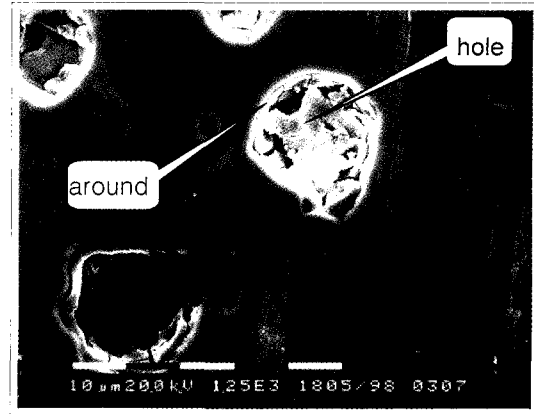


Fig. 2. Etched surface of 50-35-15 glass in acidic solution(pH 1) for 12 hr.

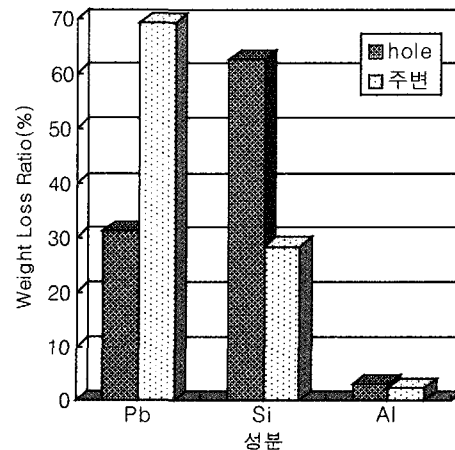


Fig. 3. WDS analysis of etched area in PbO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass immersed in the acidic solution (pH 1) for 12 hr.

지 않고 실험을 하였다. 그 후 1번 용융한 것을 A25, 2번 용융한 것을 A26이라 하였다. Attrition milling을 이용하여 증류수 200 ml와 지르코니아 볼 Φ10, Φ5, Φ3을 무게비로 1:1:1로 혼합한 후 450 rpm으로 3시간 동안 혼합하였다. 그 후 1번 용융한 것을 A27, 2번 용융한 것을 A28로 하였다. 각 시편의 혼합방법 및 용융 횟수를 Table 1에 요약하였다.

Fig. 4는 50PbO-35SiO<sub>2</sub>-15B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 설계된 조성의 혼합 방법과 반응온도에 따른 퍼짐 특성을 나타낸 그림이다. 혼합 방법에 따른 퍼짐 특성은 혼합 과정에서 분말의 입도와 원료의 혼합도에 따라 약간씩 틀리게 나타났으나 수동 유발혼합과 attrition milling 방법으로 혼합한 것은 750°C까지는 수축했다가 그 이상의 온도에서 팽창을 하였고, 습식과 건식 불밀의 방법으로 혼합

Table 1. Summary of the Glass Manufacturing Methods

Sample Number	혼합방법	용융횟수	혼합조건	용융조건
A21	수동 유발혼합	1회	0.5 hr	1100°C, 1시간
A22	수동 유발혼합	2회	-	//
A23	습식볼밀	1회	200 rpm, 24 hr	//
A24	습식볼밀	2회	-	//
A25	건식볼밀	1회	200 rpm, 24 hr	//
A26	건식볼밀	2회	-	//
A27	Attraction Milling	1회	450 rpm. 3 hr	//
A28	Attraction Milling	2회	-	//

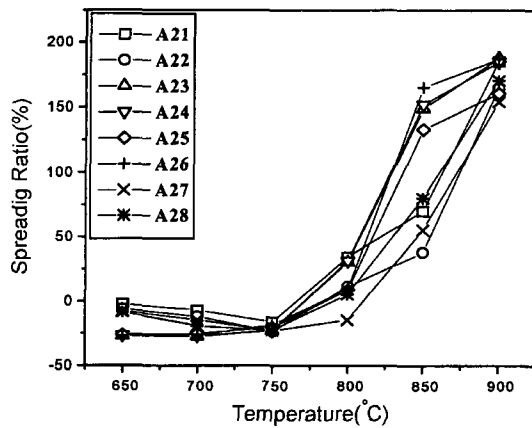


Fig. 4. Effect of mixing method on the spreading ratio. The specimens were hold at each temperature for 10 mins.

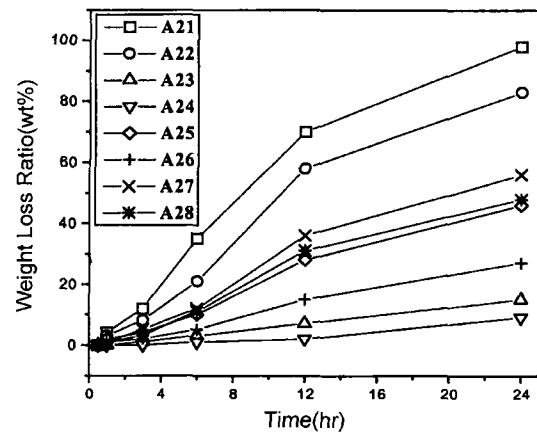


Fig. 5. Effect of mixing method on the weight loss ratio. The specimens were immersed in acidic solution.(pH 1).

한 것은 750°C까지는 서서히 증가하다가 그 이상의 온도에서 급격히 증가하는 것을 관찰하였고, 850°C에서는 앞에 방법들 보다 더 높은 퍼짐율을 나타내었다. 900°C에서 퍼짐율이 제일 높은 것이 187.64% 이었다. 그림에서 퍼짐율이 음(-)이 되는 것은 조성에 따라 다르지만 초기에 프리트 분말이 소결되면서 멍치고 아직 퍼짐이 일어나지 않아 처음보다 반경이 줄어서 나타나는 현상이다.

Fig. 5는 위 조성에 대한 내산성 실험을 한 후 무게 감소율을 측정된 결과이다. 유발 혼합 방법으로 한 A21이 가장 내산성에 약했고, 건식·습식 ball milling과 attrition milling 순서로 내산성의 결과가 좋았다. 내산성은 원료의 균일한 혼합도에 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 50PbO-35SiO<sub>2</sub>-15B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 설계된 조성의 혼합 방법에 따른 pH 1인 산성용액에서 내산성 실험을 6시간 동안 행한 후 SEM으로 표면미세구조를 관찰한

결과이다. 유발 mixing과 attrition milling 방법으로 실험한 것은 산성용액에 많이 영향을 받은 것을 볼 수가 있었고, 습식과 건식 ball milling 방법은 산성 용액에 영향을 덜 받은 것을 관찰할 수가 있다.

### 3.3. 무기 산화물 첨가에 대한 내산성 영향

Glass 프리트의 조성중 50PbO-25SiO<sub>2</sub>-25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성을 선택하여 무기 산화물 첨가에 대한 영향을 알아보기 위하여 ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 양을 변화시키면서 내산성 실험을 실시 하였다.

#### 3.3.1. ZrO<sub>2</sub>의 영향

50PbO-25SiO<sub>2</sub>-25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 3성분계 glass frit에 첨가물로 ZrO<sub>2</sub>를 0/10 wt% 첨가하여 퍼짐율과 내산성에 대한 영향을 알아보았다. Zr<sup>4+</sup>의 이온 반경은 0.87Å, 배위수는 8, 이온간격은 2.28Å, 이온장세기는 0.77이다. 한 이온으로부터 미치는 힘의 작용을 Dietzel은 “이온장세기”라 하였고, 이 이온장세기 값은 한 양이온으로

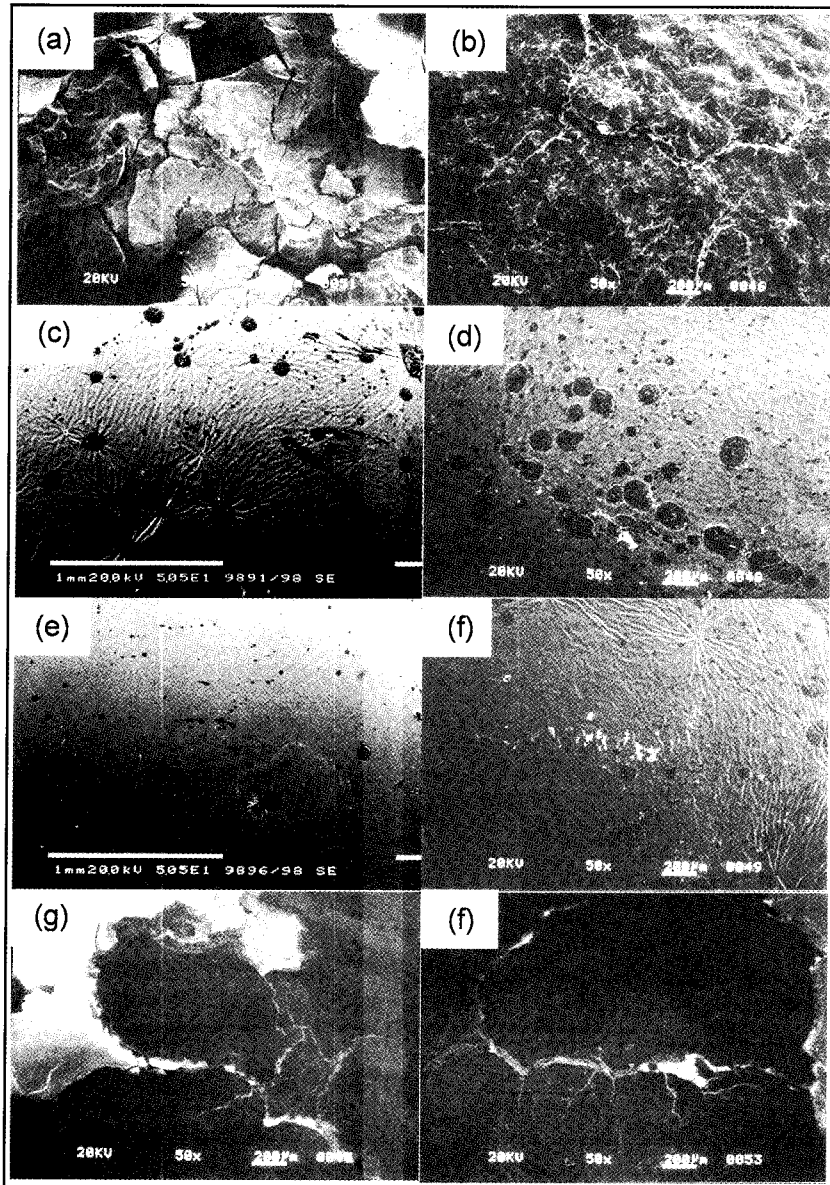


Fig. 6. SEM micrographs after etching for samples with different mixing method. (pH 1, 6 hr). (a) A21, (b) A22, (c) A23, (d) A24, (e) A25, (f) A26, (g) A27, (h) A28.

부터 떨어져 있는 산소이온에 작용하는 힘을 의미한다.<sup>14)</sup> 이 이온장세기로 유리를 형성하는 이온들을 Zachariasen이 망목 형성제, 망목 수식제, 중간제 등 세 그룹으로 분류한 것과 같이 뚜렷히 구분할 수 있다. 망목 수식제의 이온장세기는 약 0.1 내지 0.4인 반면, 망목구조 형성제의 이온장세기는 약 1.4 내지 2.0이고, 중간제의 이온장세기는 망목구조 형성제와 수식제의 중간인 0.5 내지 1.0이다.  $ZrO_2$ 는 이온장 세기가 0.77로서

중간제 역할을 하며 유리구조에서 첨가된 환경에 따라 망목 수식제 역할과 망목 형성제 역할을 할 수가 있다.  $ZrO_2$ 가 퍼짐율(spreading ratio)에 작용하는 영향을 Fig. 7에 나타내었다.  $ZrO_2$ 가 첨가될수록 퍼짐율은 많은 변화는 없지만 전체적으로 조금씩 감소한다는 것을 알 수가 있다. Fig. 8에는 각 조성물을 wetting이 시작되는 온도에서 열처리시킨 다음 pH 1인 산성액(염산+증류수)에서 온도를 약 30°C로 고정시켜 놓고 침적 시간을 변

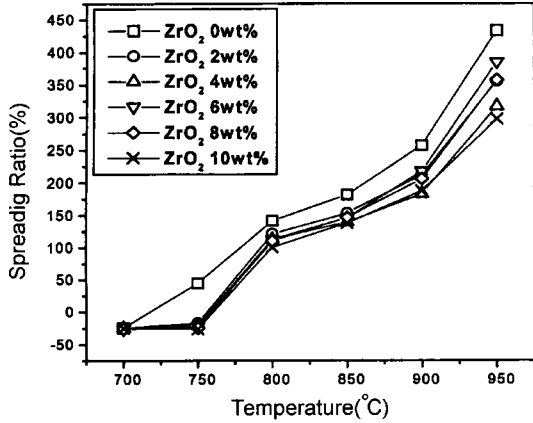


Fig. 7. Effect of addition of ZrO<sub>2</sub> on spreading ratio with reaction temperature for 10 mins.

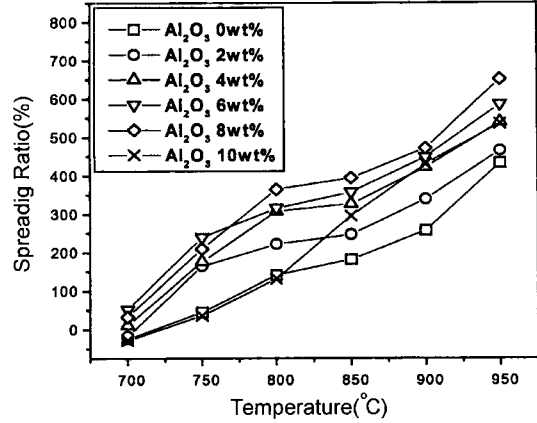


Fig. 9. Effect of addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on spreading ratio with various reaction temperature for 10 mins.

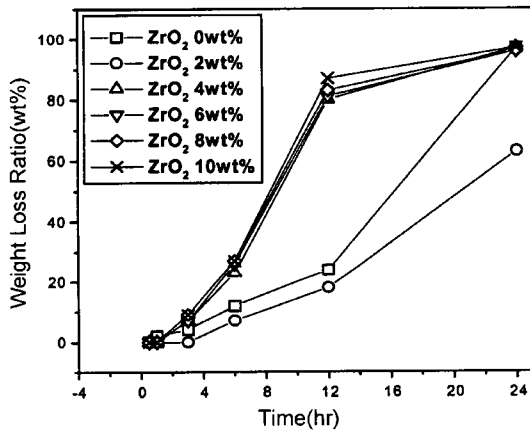


Fig. 8. Effect of addition of ZrO<sub>2</sub> on weight loss ratio.

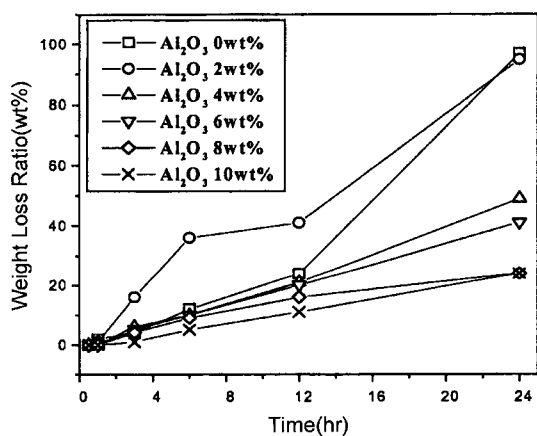


Fig. 10. Effect of addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on weight loss ratio.

화시키면서 실험을 한 결과이다. ZrO<sub>2</sub>를 2 wt% 첨가하였을 때 내산성이 가장 우수했으며 그 이상 첨가하였을 때에는 점차 다시 감소하는 경향을 나타내었고 4 wt% 이상에서는 ZrO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 조성보다도 내산성이 좋지 못한 결과가 나타났다. 그 원인은 ZrO<sub>2</sub>가 미량 첨가되었을 때는 망목 형성제로 작용하다가 그 이상 첨가되었을 때는 망목 수식제로 남기 때문인 것으로 생각된다.

3-3-2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 영향

50PbO-25SiO<sub>2</sub>-25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 3성분계 glass frit에 첨가물로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0-10 wt% 첨가하여 퍼짐율과 내산성에 대한 영향을 알아보았다. Al<sup>3+</sup>의 이온 반경은 0.57Å, 배위수는 6 또는 4이고, 이온간격은 배위수가 6일 때 1.89Å이며, 배위수가 4일 때는 1.77Å, 이온장세기는 배위수가 6일 때 0.84 그리고 배위수가 4일 때 0.96이

므로 Al 역시 중간제 역할을 한다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 퍼짐율에 미치는 영향을 Fig. 9에 나타내었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 많아질수록 퍼짐율이 증가하여 8 wt% 첨가하였을 때 900°C에서 651%로 최대를 나타내고, 그 이상에서는 다시 감소한다. 퍼짐개시 온도도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 많아질수록 낮아지는 것을 볼 수가 있다. Fig. 10에는 각 조성에 대한 시간을 변화시켰을 때 내산성의 결과이다. 내산성은 퍼짐율과는 반대로 2 wt% 첨가하였을 때가 12시간까지 첨가하지 않은 조성보다 더 작게 나타났고, 일반적으로 첨가량의 증가에 따라 내산성은 향상되었는데 그 경향은 24시간 침적시 현저하게 나타남을 알 수 있었고, ZrO<sub>2</sub> 첨가보다 내산성은 크게 향상됨을 알 수 있다. 이는 이온장의 세기가 Zr<sup>4+</sup>보다 크고, 이온반경이 작으므로 ZrO<sub>2</sub> 보다는 glass 망목을 잘 형성할 것이고 따라서

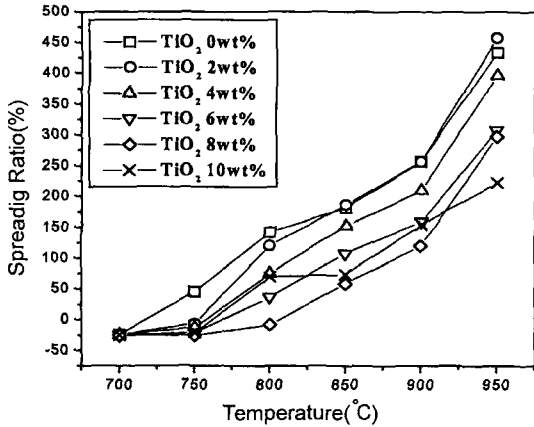


Fig. 11. Effect of addition of TiO<sub>2</sub> spreading ratio with various reaction temperature for 10 mins.

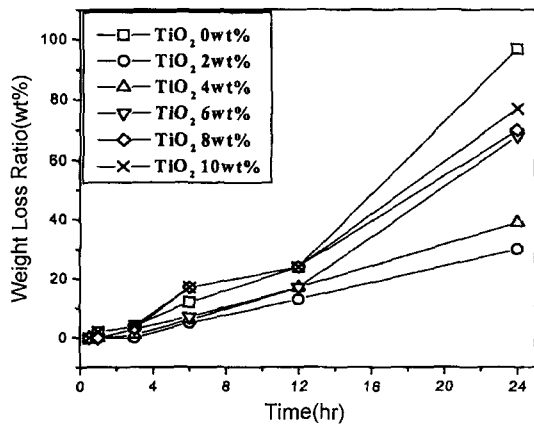


Fig. 12. Effect of addition of TiO<sub>2</sub> on the weight loss ratio.

ZrO<sub>2</sub>가 첨가된 유리보다는 산에 강한 것으로 사료된다.

### 3-3-3. TiO<sub>2</sub>의 영향

50PbO-25SiO<sub>2</sub>-25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 3성분계 glass 프리트에 첨가물로 TiO<sub>2</sub>를 0-10 wt% 첨가하여 퍼짐율과 내산성에 대한 영향을 알아보았다. Ti의 원자가는 4가이고, 이온 반경은 0.64Å, 배위수는 6, 이온간격은 1.96Å, 이온장 세기는 1.04이므로 Ti 역시 중간제 역할을 한다. TiO<sub>2</sub>가 퍼짐율에 미치는 영향을 Fig. 11에 나타내었다. TiO<sub>2</sub>의 양이 많아질수록 퍼짐율이 전체적으로 감소하는 것을 볼 수가 있다. TiO<sub>2</sub>의 양이 2 wt% 첨가한 시편의 경우 900°C에서 457%의 퍼짐성이 나타났다. 전반적으로 퍼짐개시 온도가 높게 나타났고, 첨가량이 8 wt%에서 최소로 나타났다. Fig. 12는 TiO<sub>2</sub>를 첨가하여 만든 glass 프리트의 시간 변화에 따른 내산성의 결과이다. 내산성은 TiO<sub>2</sub>의 양이 2 wt%일 때 가장 좋았다. Ti<sup>4+</sup>

의 전기장의 세기는 Al<sup>3+</sup> 보다 크지만 Ti<sup>4+</sup>의 이온반경이 Al<sup>3+</sup> 보다 크므로 유리 망목을 형성하기 좋은 첨가량이 Al보다 적을 것이고, 따라서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다는 적은 첨가량에서 가장 좋은 내산성이 보였을 것으로 사료된다.

일반적으로 첨가제가 내산성을 향상 시켰으나, 첨가제의 종류에 따라 그 경향이 달리 나타남을 알 수 있었다. 실험에 사용된 산화물 중 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 내산성 향상에 가장 크게 기여함을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

본 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Glass 프리트의 내산성에 있어서 제일 깊이 관여하는 것은 PbO였으며, PbO 첨가량이 많을수록 내산성 특성이 저하하는 것을 알 수 있었다.
2. Glass의 내산성은 조성을 균일하게 혼합할 수록 향상 되었으며 건식 불밀혼합 후, 2회 용융한 Glass 프리트가 가장 우수한 내산성을 보였다.
3. 50PbO-25SiO<sub>2</sub>-25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 8 wt% 이상 첨가한 경우 내산성이 크게 향상됨을 알 수 있었는데, 이는 이온장의 세기와 이온반경에 따라 결정됨을 알 수 있었다.

## 참고문헌

1. R. W. Vest, "Materials Science and Thick Film Technology" J. Am Ceram. Bull., Vol. 65, No. 4, 631 (1988).
2. L. M. Levinson, "Electronic Ceramics," Marcel Deker INC., 312-315 (1986).
3. J. Hormabaly, "Thick Film Resistor Composition," US Pat. No. 4, 539, 223 (1986).
4. P. J. Holmes, "Handbook of Thick Film Technology," Electro-chemical Pub. (1976).
5. J. J. Liacri, "Hybrid Microcircuit Technology" 106-170 (1986).
6. T. T. Hitch J. Electron. Mater., 3, 553-577 (1978).
7. P. F. Becher and J. S. Murday, J. Mater. Sci., 12, 1088-1094 (1977).
8. P. F. Becher and W. L. Newell, J. Mater. Sci., 12, 90-96 (1977).
9. R. J. Debert and B. C. Rowan, "In-House Ink Manufacture," Proc. ISHM Symp., 73 (1982).
10. G. Ree and M. V. Coleman, Hybrid Circuit, 19, 23 (1989).
11. N. Nair, A. Bhalla, and R. Roy, "Inorganic Lead Compounds in Electro-ceramics and Glasses." Am.

- Ceram. Soc. Bull., 75[1] 77-82 (1996).
12. P. W. Bless, R. L. Wahlers, and S. J. Stein, "Applications of Glasses in Thick Film Technology." ; pp. 397-417 in Ceramic Transactions. Vol. 20, Glasses for Electronics Applications. American Ceramic Society, Westerville, OH. 1991.
  13. K. Harano, K. Yajima and T. Yamaguchi, "Spreading of Hybrid IC Glass Frit on Alumina Substrate and Reaction Therewith," *Yogyo-Kyokai-Shi*, 92(9), 40(1984).
  14. W. Vogel, *Chemistry of Glass*, The American Ceramic Soc., 38(1985).