

最近 Ceramics 材料의 動向

1. 序 言

本稿는 최근에 이르러 무한한 가능성을 지닌 꿈의 材料라고 일컬어지면서 技術 革新의 主體가 되고 있는 Ceramics의 發展 育成을 위해 研究 開發에 여념이 없는 海外 各國의 動向을 통해서 New Ceramics의 現況과 未來를 살펴본 것이다.

各國에서 Ceramics 분야에 많은 企業이 참여하여, 참가 意圖가 다채로운 만큼 調査 활동도 多樣化되는 결과를 초래하기는 했지만 오히려 이런 움직임이 Ceramics의 本質에 밀착하는 계기가 되었다.

원래 Ceramics라는 것은 金屬, Plastic(또는 高分子)와 더불어 材料의 一翼을 담당하는 것이다. 金屬이나 Plastic에 있어서는 이미 상당히 知識이 많은 사람에게 常識化될 정도로 보급되어 定着의 길을 다져 왔다.

이에 반해 Ceramics 분야에서는 충분한 지

식도 集積되어 있지 않고 또한 常識化될 만큼 보급도 되어 있지 않다. 그러므로 總稱의인 Ceramic 材料 專門委員會가 구성된 것은 이러한 사정이 있기 때문인 것으로 생각된다.

구체적인 調査의 측면으로서는 Ceramics의 제조 기술, 性能·物性, Needs·應用例, 중요한 물질의 성격, 연구 수법, 해외의 實態 등을 고려하였다. Ceramics는 한 측면만을 통해서 이해하기 어렵기 때문이다. 다음은 調査 결과를 중심으로 해서 物質 또는 제조 기술의 측면으로부터 접근, 소개한다.

2. Ceramics의 概念

Ceramics와 金屬, Plastic 등과 비교해 보면 長點으로는, 금속같이 녹슬지 않고 Plastic처럼 불타지 않으면서 견고하며, 금속 및 Plastic에서는 용이한 所定の 形狀·치수 精度로 成形·가공하는 일이 Ceramics에서는 대단히 곤란하다는 문제가 있다. 즉, Ceramics는 잠재적으로는 우수한 特質을 갖고 있지만 이것을 材料의 形으로 가공하는 일이 곤란하다.

Ceramics에서는 所望의 形狀을 만든다고 하는 것이 물질 본래의 우수한 特性을 발휘케 한다는 것과 모순된 要件으로 되는 게 대부분이다. Ceramics 중에서도 제일 歷史가 길고 產業的으로도 성숙되어 있는 것은 陶磁器, 유리, Cement지만 물질로서는 珪酸鹽 鈹物에 한정되어 있고 性能으로도 구조·容器(中溫까지) 또는 遮斷이라는 수동적인 것에 지나지 않는다.

形을 제작하기 쉽게 하려고 첨가하는 성분 때문에, 녹슬지 않고 불에 타지 않으며(耐熱성이 있는), 견고하다는 Ceramics의 특징이 발휘되지 못하고 있다. New Ceramics는 珪酸鹽 이외의 물질이 지닌 구조·容器 이외의 性能을 갖게 하려는 시도로부터 출발된 것이다. 그 선구자적인 것으로 Alumina 切削工具가 있다.

New Ceramics도 처음에는 形을 제작하기 쉽도록 하기 위하여 가한 成分 때문에 물질이 본래 갖고 있는 우수한 性能이 손상되어 왔으나, 기술이 진보되어 Fine Ceramics라고 불리어지는 단계가 되면 성능의 향상은 高純度 물질을 사용하는 일이 가능하게 되고, 한편 所望

의 形狀을 얻기 위한 手法로서는 極微粒子 粉末 原料를 사용해서 燒結하기 쉽게 하든가 C VD 기타의 새로운 製 造 Process를 채용하는

것으로, 우수한 기능과 所望의 形상이라고 하 는 一見 모순된 요구를 해결할 수 있게 되었다. 이 결과 많은 물질이 Ceramics로 차차 등장하

表1 Ceramics의 다양한 機能과 物質의 種類

	機 能	材 料 와 狀 態 의 例	應 用 素 子 의 例
A 電 磁 氣 的 機 能	A 1 高絶緣性	Al ₂ O ₃ (高純度緻密燒結體, 薄板狀單結晶) BeO (高純度緻密燒結體) C (高純度單結晶)	集積回路基板 放熱性絶緣基板 放熱性絶緣基板
	A 2 誘電性	BaTiO ₃ (高純度緻密燒結體, 單結晶) Bi ₂ O ₃ · 3 SnO ₂ (高純度緻密燒結體)	高容量 Capacitor 高容量 Capacitor
	A 3 壓電性	Pb(Zr _x , Ti _{1-x})O ₃ (分極處理緻密燒結體) ZnO (配向性薄膜) SiO ₂ (水晶單結晶)	發振子, 着火素子, 電波 Filter, 壓電 Trans 表面彈性波遲延素子 發振子
	A 4 焦電性	Pb(Zr _x , Ti _{1-x})O ₃ (分極處理緻密燒結體)	赤外線檢出素子
	A 5 強誘電性	PLZT (緻密透光性燒結體)	畫像記憶素子, 電氣光學, 偏光素子
	A 6 軟磁性	Zn _{1-x} Mn _x Fe ₂ O ₄ (緻密燒結體, 粒界制御) γ-Fe ₂ O ₃ (針狀微粉)	記憶演算素子, 磁心磁氣 Tape
	A 7 硬磁性	SrO · 6 Fe ₂ O ₃ (緻密燒結體, 配向性) SrO · 6 Fe ₂ O ₃ (고무中分散體)	磁 石 可燃性磁石
	A 8 半導體	La _{1-x} Ca _x CrO ₃ (燒結體) SnO ₂ (多孔質燒結體, Pt賦活) 遷移金屬酸化物 (緻密燒結體) ZnO-Bi ₂ O ₃ (組織制御燒結體) 半導體性 BaTiO ₃ (組織制御燒結體)	抵抗發熱體 Gas Sensor Thermistor Varistor PTC Thermist 自己制御系抵抗發熱體
	A 9 Ion導電性	β-Al ₂ O ₃ (緻密燒結體) 安定化 질 코 니 아 (緻密燒結體) LaF ₃ (單結晶)	Na/S 電池 酸素 Gas Sensor F Ion Sensor
	A 10 電子放射性	LaB ₆ (緻密質燒結體, 單結晶)	電子銃用陰極
B 機 械 的 機 能	B 1 研磨, 研削, 切削	Al ₂ O ₃ , B ₄ C, 다이아몬드 (粉體) Al ₂ O ₃ , B ₄ C, 다이아몬드 (樹脂 Bond) Al ₂ O ₃ , B ₄ C, 다이아몬드 (金屬 Bond) TiN, TiC, B ₄ C, Al ₂ O ₃ , WC (緻密燒結體)	研磨材 砥 石 切削工具 切削工具
	B 2 強度機能	Si ₃ N ₄ , SiC (緻密燒結體)	터빈翼
C 光 學 的 機 能	C 1 螢光性	Y ₂ O ₃ S; Eu (粉體)	螢光體
	C 2 透光性	Al ₂ O ₃ (緻密燒結體) SnO ₂ (塗布膜)	耐熱耐食透光性 半導體性可視透光性
	C 3 偏光性	PLZT (前出A 5 參照)	
	C 4 光反射性	TiN (金屬光沢表面)	耐熱性金屬特性
	C 5 赤外線反射性	SnO ₂ (塗布膜)	可視透光赤外反射特性
	C 6 導光性	SiO ₂ (高純度纖維), ZrF ₄ -BaF ₂ 系유리 (纖維)	Optical Fiber
D 熱 的 機 能	D 1 耐熱性	ThO ₂ (緻密燒結體)	耐熱構造材
	D 2 斷熱性	K ₂ O · nTiO ₂ (纖維) CaO · nSiO ₂ (多孔質體)	耐熱斷熱體 輕量斷熱體
	D 3 傳熱性	BeO (A 1 參照), C (A 1 參照)	
E 生 機 化 學 的 機 能	E 1 生物骨材代替	Al ₂ O ₃ , Ca ₂ (F, Cl)P ₃ O ₁₂ (高強度燒結體)	人工骨, 人工齒
	E 2 担體性	SiO ₂ (孔徑制御多孔質體) Al ₂ O ₃ , TiO ₂ (多孔質體)	固定化酸素担體 触媒担體
	E 3 触媒性	K ₂ O · nTiO ₂ (多孔質燒結體)	水成 Gas 反應触媒

註: 柳田博明, 化學工業, 1980年 1月號에서 一部修正해서 抜粹引用

게 되었다. 그 중에는 우수한 電磁氣的 기능 및 耐熱 강도 특성 등을 나타낸 것도 많았다.

Ceramics의 특징 중 하나로서 물질의 多樣性이 있게 되었다. 물질이 다양해지면 당연히 그것들이 보이는 性能도 다양해진다. 물질과 기능의 多樣性을 表1에 나타냈다.

Ceramics가 근대적인 學問의 대상으로 된 것은 아주 최근이다. 이로 인해 體系化는 충분하지 않지만, 역으로 研究者측에서 보면 學問을 창조해 가는 즐거움이 있다고 한다. 體系化가 아직 충분치 않지만 그런 중에서도 가능한 한 체계적으로 연구 개발 수법을 탐색하려고 하는 입장이 材料 設計이며 일부에서는 상당히 有效한 일이 증명되기 시작하였다.

3. Ceramics의 대표적 物質

物質의 다양성이 Fine Ceramics 특징의 하나로 알려졌으나, 그 중에서도 대표적 혹은 중요하다고 생각되는 물질에는 다음과 같은 것이 있으므로 발췌 소개한다.

(1) Al_2O_3

IC 基板 혹은 Package, Natrium Lamp用 透明管, 切削工具, 耐熱爐, 人工齒根 등의 材料로서 다채로운 용도가 있다. New Ceramics 혹은 Fine Ceramics는 Alumina로부터 시작되었다고 말해도 過言이 아니다. Alumina가 지니고 있는 우수한 내열성, 耐蝕性, 硬質性, 絶緣性, 透光性, 無毒性 등의 특성이 충분히 쓰여지게 된 배경에는 高純度로 燒結하기 쉬운 微粒子 원료를 만드는 일이 가능하게 되었기 때문이다.

이 외에도 용도·목적에 맞추어서 선택할 수 있는 각종 製造法이 개발되어 있다. 그것은 改良바이커法, 明盤法, Ammonium Aluminium 炭酸鹽法(AACH 法), 火花放電法, Ethylene코르히드링法, 有棧金屬法 등이다. 이러한 製法의 대부분이 日本에서 개발된 사실도 현재 日本 내에서의 Ceramics 발전에 기초가 되고 있다.

(2) AlN

窒化 Aluminium (AlN)은 울츠鉍型의 晶質 구조를 지닌 化合物로, 내열성, 耐蝕性, 硬質性,

高熱傳導性의 특징을 지니고 있다. 즉, AlN은 溶融金屬으로 되어서는 2,000°C의 高溫 영역까지 非酸化性 분위기에서는 安定性이 높은 것, 그리고 열 충격 抵抗性도 비교적 높은 것으로 耐熱性이 유용한 工業 材料의 하나로 기대되고 있는 새로운 Ceramics라고 일컬어진다.

熱傳導率은 Al_2O_3 보다 훨씬 크고, 高抵抗인데 IC基板 또는 放熱板 材料로서 유망하다. 그러나 결점으로서의 燒結性이 나쁘다는 것이다. 燒結 Process는 상세하게 연구되어 있으나 아직 高純度인 AlN의 우수한 각종 特性이 충분히 갖추어져 있다고는 말하기 곤란하다. 그러나 역으로 말한다면 어렵게 되지만 進歩의 여지가 크고 남겨져 있는 즐거움도 있다고 할 수 있는 素材이다.

(3) SiC

SiC도 AlN과 같이 내열성, 耐蝕性, 硬質性, 高熱傳導性이 우수한 물질이다. 그리고 半導性이 있다. 이런 이유로 切削工具, 耐火物, 抵抗發熱體 등에 사용되어 왔으나, 현재 더욱 주목되고 있는 用途는 耐熱強度材料로서, 높은 熱傳導率을 갖는 IC 基板 혹은 放熱材料로서의 역할이 있다.

어떤 경우거나 論理密度 가까이 까지 치밀하게 燒結시키는 일이 필요하며, 바로 所望의 形狀·치수 精度로 만들지 않으면 안된다.

燒結法으로서는 常壓燒結, Hot Press, 反應燒結法이 있다. 常壓燒結法은 超微粉 원료에 微量의 燒結助劑를 첨가하여 실시한다. 形狀의 任意性이 있으므로 유리하지만 現狀에서는 超微粉의 코스트가 높다.

Hot Press는 常壓法보다 燒結助劑의 量을 적게 할 수 있고 強度도 크지만, 形狀 임의성에 어려움이 있고 加工 코스트의 높음이 상당할지도 모른다.

反應燒結法은 Si와 C와의 混合物 형성체를 반응시키면서 燒結시키는 것으로 形狀 임의성과 純度의 관점에서 유리하지만 未反應의 Si가 남게 되는 것과 치밀化 정도가 낮은 점에 어려움이 있다. 그러므로 용도에 맞추어 제조법을 선택할 필요가 있다.

耐熱強度 材料로서 동수준인 Si_3N_4 와 비교해 보면 熱傳導率과 팽창률이 크고 역시 용도에 따

라 선택해야 할 점이 있으며 한마디로 優劣을 가리기는 어렵다.

다음으로 최근 개발된 高熱傳導·電氣絶緣性 SiC Ceramics에 대하여 기술해 본다. 이 재료는 圖1에 표시한 것처럼 일반의 재료에서 想定되는 전기적, 熱的 特性的 相関에 대해서 유 니크한 特性的 것이다.

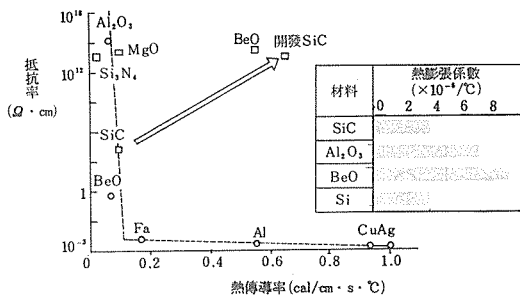


圖1 각종 材料의 熱傳導率과 抵抗率의 相関

전기 절연성을 갖고 熱傳導率이 크며 열팽창 계수가 Si에 가까운 材料는 半導體 응용 제품의 고성능화, 小型輕量化, 高信賴性化를 도모하기 위하여 그 개발이 강하게 요망되고 있다. 이 재료의 열전도율은 BeO Ceramic과 金屬 Al보다도 크다. 열팽창계수(室溫~400°C)는 Al₂O₃, BeO Ceramics의 약 1/2로, 반도체 재료인 Silicon 單結晶과 거의 비슷하다. 저항율은 약 4 × 10¹³ Ω·cm(100V/mm 印加)로 저항율의 온도 특성, 저항율의 電壓 특성은 일반의 Ceramics와 마찬가지로 온도가 높은 만큼 저항율은 작게 된다.

原料 SiC 粉末은 研磨材로서 市販되고 있는 α-SiC가 쓰이고 있으며 평균 粒徑은 2 μm 이다. 여기에 BeO 粉末을 첨가, 혼합, 成形 한 후 眞空 中에서 Hot press해서 燒結體가 얻어진다. BeO를 첨가한 SiC 燒結體의 미세 구조를 分析電顯으로, 또 평균적 구조를 X線 回析에 의해서 연구하고 있다.

그 결과에 따르면, 아직 SiC 母體의 구조는 6H 구조가 주성분이다. 다음에 첨가한 베릴리아 燒結體 中에서의 존재 상태이지만, 소결체 中에서는 Si를 포함하지 않는 粒子의 존재가인

정되어 있고 回析 패턴에서의 이 입자는 BeO 인 것이 확인되었다.

한편 BeO의 존재량을 X線 回析과 化學 분석에 의해 구하여, 이 비교로부터 BeO 이외의 상태로 존재하는 가능성도 보이고 있으나, 대개는 BeO의 상태 그대로인 第2相(粒界相으로서는 아님)으로 존재하고 있는 것이 명확해지고 있다.

高熱傳導이면서 한편으로는 전기절연성이 높은 성질이 나타나는 棧構에 대해서는 아직 충분히 해명되지 않았으나 이제까지의 검토 결과를 마무리지면 다음과 같다.

試料에 전압을 印加한 상태에서의 SEM 관찰에 의해, 粒内보다도 粒界가 高抵抗인 것을 찾아가고, 다시 나아가 Al의 微少 패턴 電極을 써서 粒内, 粒界의 전류-전압 특성을 측정할 결과, 粒界에 약 5V의 전기적 장애가 존재한다는 것과 結晶粒内는 低抵抗이라는 것을 분명히 밝혔다.

이 粒界 장애는, Capacitance의 電壓 의존성에 대한 測定을 통하여, 粒界 근처의 粒内에 생긴 Carrier의 空乏層을 통하여 된다고 짐작되고 있다.

한편, 高熱傳導 棧構는, 不純物 농도와와의 관계에 의해 다음과 같이 생각되고 있다.

- ① 첨가한 BeO는 SiC 粒内로 거의 들어가지 않고 粒内의 불순물 농도를 낮게 保持해 준다
- ② BeO 첨가에 의해 결함이 거의 없는 고밀도 燒結體가 얻어진다. 그래서 열의 担體인 畵는의 散亂이 작아지도록 하는 것으로 고려되고 있다.

(4) 페로브스카이트型 物質

페로브스카이트 構造는 圖2에 표시한 것처럼, A 사이트의 陽Ion은 陰Ion을 12配位, B 사이트의 陽Ion은 陰Ion을 6配位하는 것과 같이 2種의 陽Ion 사이트가 있다. 陰Ion이 酸素일 때, A 사이트와 B 사이트의 原子價 和가 6이면 좋고, A와 B에 들어가는 Ion의 종류, 組合은 무수하고, 物性的 억제도 가능하다. Ceramics 中에는 더 깊이 연구되고 있는 분야도 있으며, 材料 設計 手법도 어느 정도 확립하였다.

(壓電材料)

페로브스카이트 구조를 갖는 대표적인 壓電

材料에는 $PbTiO_3-PbZrO_3$ 系, $Pb(MgNb)O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$ 三成分系 등의 固溶體가 있다. 10MHz까지의 周波數에는 $Pb(Ti, Zr)O_3$ 系 固溶體가, 10MHz 이상의 高周波用에는 誘電率이 낮은 $PbTiO_3$ 系 Ceramics가 적합하다.

$PbTiO_3$ 의 특징은 다음과 같이 정리된다.

- ① 誘電率이 낮다.
- ② 큐리溫度가 약 500°C로 높다.
- ③ 두께 방향의 結合係數 K_t 와 너비 방향의 結合係數 K_p 의 值가 크게 다르다. $K_t \gg K_p$
- ④ 燒結하는 것이 어렵다.
- ⑤ 分極 조건이 아주 힘들다.
- ⑥ 高溫, 高周波用 材料로서 유망하다.

이 材料가 지닌 유용한 특성을 이용하려면 우선 燒結시키는 일이 필요하게 된다. 따라서 첨가물을 더해서 結晶의 異方性을 작게 해서 燒結性을 개선하는 일이 행해졌다. 이것이 $La_2O_3-MnO_2$ 變性 $PbTiO_3$ 이다.

즉 MnO_2 와 適量의 $La_{2/3}TiO_3$ 를 첨가하는 것에 따라서 燒結性이 개선되어 粒子徑 약 $1.5 \mu m$ 의 고밀도 Ceramics를 얻을 수 있다.

또 $PbTiO_3$ 의 Pb^{2+} 사이트를 希土類元素Ln에 Ti^{4+} 사이트를 Mn^{4+} 또는 Mn^{3+} , In^{3+} Ion에 置換한 系도 얻을 수 있다. ($PbNd$) ($TiMnIn$) O_3 系에서 두께 縱振動共振周波數의 溫度係數 0에 가까운 組成과 SAW 溫度 특성이 있는 0溫度係數의 電壓 Ceramics가 발견되고 있다.

(焦電材料)

赤外線 Sensor에의 應用이 활발하여 焦電體 材料가 주목되고 있다. 많은 材料가 있긴 하지만 單結晶에는 $LiTaO_3$, Ceramics에서는 變性 $Pb(ZrFi)O_3$ 가 實用化되고 있다. 페로브스카이트型的 焦電材料의 특징은 다음과 같다.

① $BaTiO_3$ 系의 Ceramics

$BaTiO_3$ 單獨 組成에는 큐리點이 120°C로 낮다. 큐리點을 높이기 위해서는 Pb로 變成한 系에서는 폴링하기가 어렵게 된다. ϵr 이 큰 것이나, 0°C, -90°C 근처의 결정 變態에서 焦電流의 이상이 생겨 사용하기 어렵다.

② $PbTiO_3$ 系 Ceramics

$La_{2/3}TiO_3$ 로 變成한 $PbTiO_3$ 에 微量의 MnO_2 를 첨가시킨 系로는 200°C, 60KV/cm로 分極할 수 있어 實用적으로 되어 왔다. 性能指數는 다

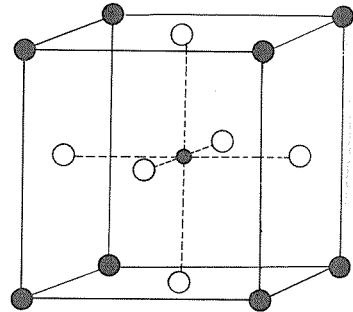
른 實用 材料에 비해 약간 뒤떨어진다.

③ PLZT系 Ceramics

焦電係數는 크지만, 誘電率이 커서 實用적이지 못하다.

④ PZT 系 Ceramics

組成에 의해 큐리點이 250~400°C인 것이 나타나서 焦電係數도 크다. 量產性에서 우수하다. (超傳導材料)



● : (A사이트 Ion) 頂點 위치

● : (B사이트 Ion) 體心 위치

○ O Ion, 面心 위치

圖2 페로브스카이트型 結晶 構造

表2 酸化物 超傳導體의 一覽表

物質名	T_c^*	構造	發見年
$SrTiO_3-x$	0.55K	페로브스카이트	1964
TiO	2.3	NaCl	1964
NbO	1.25	"	1964
M_xWO_3	6.7	브론즈	1964
$Ag_xO_4^{2-}X^- (X^- = NO_3^-, F^-, BF_4^-)$	1.04	크리스테트	1966
$Li_{1-x}Ti_{2-x}O_4$	13.7	스페넬	1973
$BaPb_{1-x}Bi_xO_3$	13	페로브스카이트	1975

註: *는 그 物質系에서 지금까지의 最高

酸化物에도 金屬傳導性을 나타내는 물질은 상당한 수가 존재하지만, 超傳導性이 발견된 系를 표시하면 表2와 같다. 페로브스카이트型이 유력한 구조의 후보로 알려져 있다. 그와 관련해서 브론즈 구조는 페로브스카이트型 구조에서 A 사이트가 欠損 또는 부족된 것이긴 하지만 넓게 생각한다면 페로브스카이트型으로서 양호하다.

SrTiO_{3-x}은 환원에 의한 酸素Ion 空孔의 도입에 따라서 얻어진 縮退 半導體의 일종으로, 반도체에서 超伝導性의 이론적 予言에 기초를 두고 발견된 것이다.

이것은 Tc는 0.55K 로 낮지만 최근 酸化物系에서도 상당히 Tc가 높은 것을 얻을 수 있게 되었다. 그것은, 스피넬 구조인 Li_{1+x}Ti_{2-x}O₄ 와 페로브스카이트 固溶系의 BaPb_{1-x}Bi_xO₃이다.

이들 중 Li_{1+x}Ti_{2-x}O₄는 單一相의 試料를 얻는 일은 곤란하며 또한 合成된 試料는 室温에서 서서히 변질된다. 또 後者의 BaPb_{1-x}Bi_xO₃도 高温(1050°C)에서 분해되어 버린다.

이 兩者에 공통되어 있는 것은 組成x를 변화시켰을 때에 금속으로부터 반도체적인 성질도 이전되기 직전에 Tc가 최고로 되는 일이다.

(PTC(正特性 Thermistor))

比誘電率이 큰 것으로 유명한 Titan酸 Barium (BaTiO₃)은 원래 絶緣體이다. 이것에 原子価制御法을 이용해서 구성 陽Ion과 Ion 半径이 유사한 原子価를 달리 하는 元素群, 이를 테면 Ba 위치에 Y, La, Nd 등의 希土類 원소를, F₁ 위치에 Nb, Ta 등을 소량 첨가해 固溶시키면 n형의 반도체가 된다.

原子価制御形 BaTiO₃ 반도체 Ceramics의 최대 특징은, 그 比抵抗이 재료의 正方晶 一立方晶 轉移占(큐리占, 單純한 BaTiO₃의 경우는 약 120°C) 부근에서 온도 상승과 함께 3~4桁 급격히 상승하는 특이한 현상을 보인다. 이것이 소위 말하는 PTC 현상이다.

이 현상은, Ceramics에서 특유한 것이며 單結晶에서는 볼 수 없다. PTC효과를 增進시키는 것으로는 Mn, Fe의 첨가가 있다. 이 모양을 圖3에 나타냈다. PTC의 기구는 粒界 부근에 생기는 Double Schottky Barrier의 높이가 BaTiO₃의 相轉移도 함께 되어서 변화하는 것으로 설명되고 있다.

(Condenser)

현재의 Ceramic Condenser 반수 이상은 Titan酸 Barium磁器, BaTiO₃를 誘電體로 사용하고 있지만, 이것은 제 2차 大戰 중(1942年頃) 日, 美, 소련에서 제각기 독자적으로 同時期에 발견된 것으로서 日本에서는 제품 개발이 1948년부터 1949년에 걸쳐 구체화되었다. εs는, 개

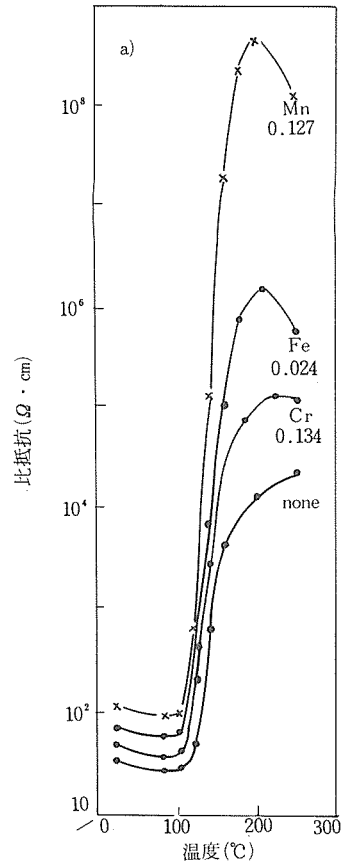


圖3 Titan酸 Barium 半導體 Ceramics의 PTC 効果의 微量 첨가물에 의한 增進

발 당초에도 數千으로 酸化Titan系와 비교해서 수십 배의 것을 얻을 수 있었다. 容量 온도 특성은 직선적이지 않다. 이것은 By pass나 카플링用に 적합한 것이다.

(5) ZnO

酸化亞鉛은 Zn_{1-δ}O로 표시된 금속 過剩型의 不定比 酸化物이다. 이 때문에 n형 반도체가 된다. 여기서는 Gas Sensor로서의 것과 Varistor에 착안하여 조사를 행하였다.

Gas Sensor로서는 SnO₂와 같이 表面 제어 기구에 의한 것이다. Gr₂O₃, Ga₂O₃ 등을 더하기도 하고, Pt, Pd 등의 触媒를 表面에 분산시키기도 하여 Gas Sensor 感도와 Gas 種에 대한 선택성의 향상을 도모하였다.

Varistor로는 圖4에 보인 바와 같이 현저한 電壓-電流 非線形 특성을 나타내고 있다. 그 특성은 粒界物性에 의한다. 表3에서와 같이 특성을 향상시키기 위해 각종 添加物이 검토되

었다.

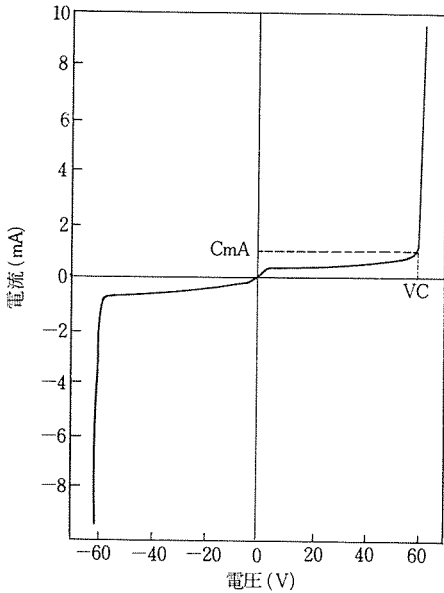


圖4 ZnO Varistor (對稱型)의 電壓-電流特性的 例
 Vc : Varistor 電壓
 C : Vc를 규정하는 一定 電流

表3 ZnO Varistor의 첨가물과 그 役割

첨 가 물	그 役 割
Bi ₂ O ₃ , Pr ₆ O ₁₁ , 등	Varistor 特性을 發現시키는 기본적인 첨가물, 粒界 Barrier의 形成에 기여하고 있다.
CoO, MnO, Al ₂ O ₃ , 등	非直線性 指數 α를 크게 한다.
Sb ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , 유리 Flit 등	安定性, 신뢰성을 개선, 향상시킨다

(6) ZrO₂

耐火物로서 우수할 뿐만 아니라 酸素Ion 伝導性을 지니고 있으며, 자동차의 배기 가스 淨化時的 공기/연료비의 제어용 Sensor 등 악조건에서 酸素의 Sensor로 사용된다. 한편 최근의 화제는 부분 安定化 질코니아이다.

즉, 正方晶/單斜晶의 變態 變態가 파괴 Energy를 흡수하는 기기를 이용해서 高靱性을 發現시키는 것이다. 그래서 얻어진 材料의 韌性 強度의 例를 圖5에 표시하였다.

(7) 弗化物

이론적으로 可視光線 영역에서의 光 흡수율보다 赤外域 쪽이 작으며, 光通信을 赤外線을 이용해서 실시하는 것이 고려되고 있으나, 그것

을 저지해 온 것은 적당한 재료가 아니기 때문이다. 오래 전부터 弗化 Beryllium系 材料가 赤外線 투과성이 양호한 것은 알려져 왔으나 潮解性이라고 하는 어려움이 있다. 그러나 근래,

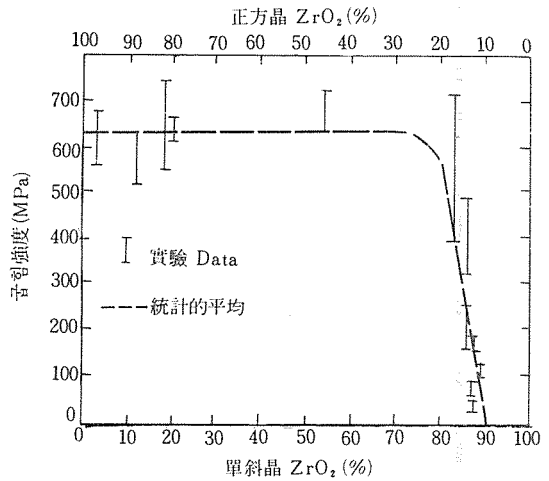


圖5 ZrO₂ Ceramics 중의 正方晶 함유율과 韌性 強度와의 관계

ZrF₄-BaF₂-ThF₄系의 유리가 毒性도 潮解性도 없음이 알려져서, 현재 加工하기 쉬운 유리화 조건의 탐색, 光 투과율의 향상 등의 연구가 행하여지고 있다.

4. Ceramics의 製造法

Ceramics에 많은 물질이 중간에 넣어지는 것도, 在來의 燒結法만이 아니고 계속 새로운 process가 채용되기 때문에 또한 燒結法 자체에도 각 단계마다 진보가 있었기 때문이다.

이 중에도 有棧金屬化合物을 유효하게 이용하는 일이 특별히 가치가 있는 것이다. 이하, 그 概要를 소개한다.

有棧金屬化合物을 이용하는 예로서는 金屬알코키시드를 쓰는 Sol-Gel法, Carbon酸鹽 등을 쓰는 共沈法, 水溶性 化合物을 쓰는 凍結乾燥法이나 噴霧分解法 및 CVD, 有棧金屬高分子法 등이 있다. 金屬알코키시드는 常溫 근처에서 비교적 용이하게 加水分解하여 Sol化 하고 또 Gel化도 용이하게 한다.

특히 유리 合成의 경우 수백 度의 低溫에서도 合成 가능하며 또 熔融法에서 液相不混合

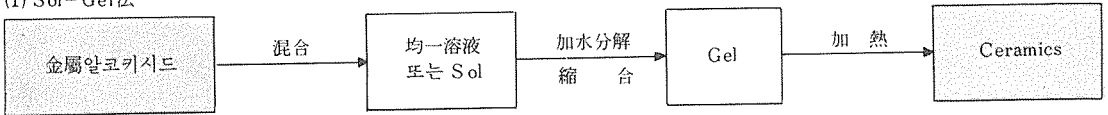
등 때문에 유리화할 수 없는 組成의 것도 合成이 가능하다. 共沈法·凍結乾燥法·噴霧熱分解法은 原料 合成이 均일하게 혼합되도록 용액을 精과하기 때문에 組成의 均일한 微粒子 原料粉을 얻을 수 있다. 여기에는 보통 有棧金屬鹽類가 주로 이용되고 있다. 또 有棧金屬高分子를 출발 원료로 이용한 경우는 成形成이 용이하기 때문에 섬유나 膜狀으로 加工한 후 無棧化되기도 하여, 燒結時의 Binder로 유용하다.

이하, 有棧金屬化合物 원료를 이용한 각종 Process의 圖式을 圖6에 표시하였다.

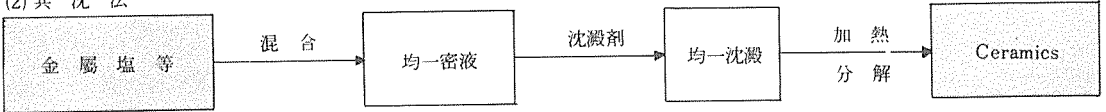
5. 結 言

海外 研究陣에 의하여 정리된 것을 정리하여

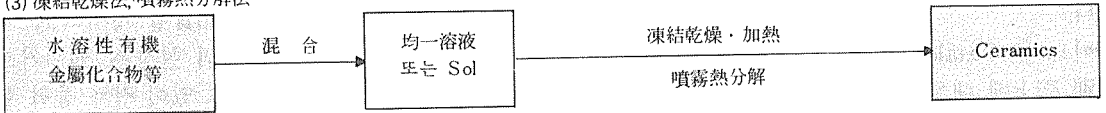
(1) Sol-Gel法



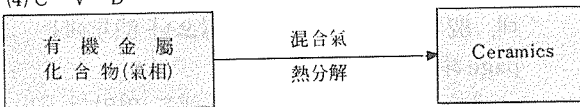
(2) 共沈法



(3) 凍結乾燥法, 噴霧熱分解法



(4) C V D



(5) 有機金屬高分子法

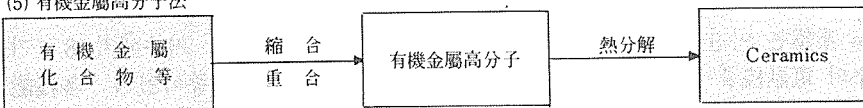


圖6 有機金屬 化合物을 이용한 Ceramics의 각종 製造法

매듭을 짓는다.

A. 81年度

(1) Ceramics의 利点으로는 가볍고, 견고하며, 타지 않고, 녹슬지 않는다고 하는 점이 있다. 여기에 電磁氣의 기타의 능동적 기능이 덧붙여진 것이 각광을 받고 또 장래에도 기대되는 材料로 취급되고 있다.

(2) 우수한 棧能을 나타내는 물질이 수많이 발견되고 또한 우수한 물질을 만드는 제조법이 개발되었다. 물질의 數, 기능의 종류 확대는 눈에 두드러지고 있다.

(3) Ceramics의 제조법이 多樣化되고 精密化되었다. 그러나 이제 신뢰성의 확보를 위해서는 가일층 진보가 요망된다.

(4) 다채로운 Ceramics의 棧能 중에서 특히

光學 특성, 半導體 특성에는 눈여겨 보아야 할 것이 있다. Ceramics의 특성을 만드는 學問의 진보, 技術의 개발이 이를 가능케 하였다.

(5) 耐熱性 및 硬質性을 특징으로 하는 Ceramics에도 脆弱性이라는 難點이 있다. 이 해결법 처리법에도 착착 진보가 이루어지고 있으나, 今後의 전개에 크게 기대하지 않을 수 없는 것이다.

(6) 日本에서의 Ceramics 연구실정은 歐美에 비해 충분하다고 말할 수 없다.

B. 82年度

현재까지의 단계에 대한 專門家들의 感想은 다음과 같다.

(1) Ceramics의 概念에 포함된 것은 膨大, 多樣多岐, 流動적이며 아무래도 단기간의 조사로

는 커버하기가 어려운 실정이다.

(2) 그 다양성은, Ceramics를 처음으로 다루려고 하는 사람들에게 있어서나 이미 상당히 깊게 관여하고 있는 사람들에게게도 모두 놀랄 만한 것이다.

(3) 그러나 그것이야말로, 아직 學問적으로도 發芽期에 있다는 사실면에 있어서도 金후의 전개에 크나큰 꿈을 품을 수 있게 하였다.

(4) 전체 像을 파악하는 일, 또는 통상 취급하고 있는 일 이외의 부분을 깨닫게 된 것에서 金후의 전개, 연구를 위한 좋은 힌트를 얻을 수 있었다.

(5) 다시 깊은 조사를 필요로 하는 분야가 많이 있다. 그러므로 Ceramics에 대한 깊은 研究와 調査가 행해져야 한다.

.....(p. 77에서 계속).....

dio, 多棧能型의 Space가 증가된 것에 대하여 一體型이 점유하는 비율은 12%로 감소되었다. Basic型, 장식형의 모델 수는 거의 변화되지 않았다.

어느 큰 Catalog Show Room 業者는 각 타입別 売上에 대하여 다음과 같이 말하고 있다. Cordless는 대단히 好調이며 폭발적인 것이 될 것으로 예상한 대로 실제화하였고, 고급 多棧能型도 아주 좋은 반응을 얻고 있다. 또한 一體型도 좋은 상태지만 25만대 정도밖에 구입해 놓지 않았다. 소비자는 예상 이상으로 신중하다. Basic型은 점차 동향이 둔화되고 있지만 84年 1月の ATT 해체에 의해 소비자의 관심이 높아지면 2~3개월경부터 매상이 증가될 것이라는 게 그의 견해였다.

Catalog Show Room 業體는 이전보다도 많은 메이커로부터 다수의 電話棧를 구입해 두었으나 특정 모델에 대해서는 공급면의 문제가 남기 때문에 品貴 가능성이 있다는 업자의 소

리도 있다. 얼마의 상품은 83年 12月까지 입수할 수 없을 것이라고 주장하는 루리아社의 G. 헤이에크氏인데, 部品の 부족으로 인해 一體型, 電子型, Cordless型 등이 品貴될 것이라고 말을 맺고 있다. 하지만 최근의 현상은 메이커로부터의 出荷回數가 증가되고 있어 점차 品貴 현상은 해소되어 갈 것이라고 한다.

Catalog 電話棧의 Space를 늘린 業者의 典型이라고 불리어지는 것은 Best Products社인데, 82년에는 겨우 2 page였으나 83년에는 5 page라고 한다.

예를 들자면, 82년에는 1대도 없었던 Clock Radio付 전화기가 金년에는 6棧種이 되었으며, 그 중 2棧種은 Cordless型이다.

다른 타입에서는 Basic型을 8棧種에서 15기종으로, Cordless型을 4기종에서 8기종으로 늘리고, 82년에 2기종이었던 多棧能型을 5기종으로 늘렸다. 장식형(5기종)과 一體型(4기종)은 작년과 변함이 없다.