

B₂O₃ 첨가에 따른 Zinc Phosphate Glasses의 화학적 안정화

이병철 · 이성욱 · 황차원 · 이종성* · 류봉기[†]

부산대학교 무기재료공학과

*LG마이크론 기술연구소

(2001년 3월 29일 접수; 2001년 5월 16일 승인)

The Study on Chemical Durable Zinc-phosphate Glasses with B₂O₃ Addition

Byung Chul Lee, Sung Wook Lee, Cha Won Hwang, Jong Sung Lee* and Bong Ki Ryu[†]

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Technical Research Lab., LG Micron Ltd., Kyungbuk 730-030, Korea

(Received March 29, 2001; Accepted May 16, 2001)

초 록

Zinc-phosphate glasses에 B₂O₃를 도입하여 borate, phosphate, boro-phosphate networks가 혼재되어 있는 highly cross-linked structures를 형성시켜 Phosphate glasses의 화학적 안정화를 검토하였다. Raman 측정 결과 B₂O₃와 P₂O₅는 잘 혼합된 polynary networks를 이루고 있으며, 이렇게 하여 증진된 구조적 cross-linking에 의하여 xB₂O₃ · (1-x)Zn₂P₂O₇ glasses의 T_g, T_d는 증가하였고 동시에 CTE는 감소하는 결과를 가져왔다.

ABSTRACT

In order to improve the chemical durability of zinc-phosphate glasses, highly cross-linked structures of borate, phosphate, and boro-phosphate networks due to the formation of B(PO)₄ tetrahedron were determined. From Raman spectra, it was shown that B₂O₃ and P₂O₅ in glass are formed with the well-mixed polynary networks. Such enhanced structural cross-linkage increased T_g, T_d and reduced thermal expansion coefficients in xB₂O₃ · (1-x)Zn₂P₂O₇ glasses.

Key words : B₂O₃-ZnO-P₂O₅, Chemical durability, Polynary networks

연화점이 약 500°C 정도로 낮은 유리가 유리, 금속, 세라믹스 등의 이종재료간의 접합과 PDP를 비롯한 평면디스플레이 구성 소자로서 폭 넓게 사용되고 있다. 이러한 용도의 유리로서 PbO-base 조성계가 많이 연구, 사용되어져 왔는데, 최근에 납의 유독성과 높은 비중으로 인한 환경오염, 인체에 대한 유해성 및 소자무게 증대 등의 원인으로 인하여 PbO-based 유리를 대체하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2)} Phosphate glasses는 높은 열팽창계수, 낮은 T_g (glass transition temperature) 및 T_d(dilatometric softening temperature)을 가지므로 다량의 PbO를 포함하는 유리조성계를 대체할 수 있는 잠재적 가능성을 가지고 있지만, 높은 열팽창계수와 낮은 화학적 내구성으로 인하여 그 사용이 제한되고 있다.³⁾ 이러한 열팽창계수와 화학적 안정성을 조절하기 위해 phosphate glasses에 혼합알칼리 산화물, 전이금속, 3가이온 등을 첨가하여 연구한 예등이 다수^{4,5)}있지만, 여전히 열팽창계수가 높아 PDP 등의 부품소자로서의 응용은

어려운 실정이다. 이러한 연구배경 및 재료개발의 요구에 따라, 본 연구에서는 polynary networks⁶⁾의 원리를 이론적 근거로 zinc-phosphate이 성분계에 B₂O₃를 도입하여 2차원 이상의 phosphate networks를 borate, phosphate, boro-phosphate networks 등 B(PO)₄사면체의 highly cross-linked structures로 개질하여, 열팽창계수를 떨어뜨리고 화학적으로 안정한 P₂O₅ based glass를 얻어, 궁극적으로는 PDP 등의 구성 소자재료로서의 대체가능성 검토를 위한 기초자료를 확보하고자 하였다.

xB₂O₃ · (1-x)Zn₂P₂O₇(0.0≤x≤0.30)의 조성을 선택하였고, 원료로서는 특급시약의 B₂O₃, ZnO, NH₄H₂PO₄를 사용하였다. 알루미늄이나 도가니를 사용하여 air 분위기에서 500°C, 1h 동안 하소하고, 1,200°C, 1h 동안 충분히 용융하여 steel plate 위에 quenching하였고, T_g 부근의 온도에서 30분 동안 서냉하여 무색의 투명한 유리를 얻었다. B₂O₃ 함량이 25 mol%까지는 투명한 유리를 얻을 수 있었으나, 그 이상에서는 유백화 되었다. 서냉된 유리 시편을 양면이 평행하도록 3 mm의 크기로 준비하여 10°C/min의 승온 속도로

[†]Corresponding author : bkryu@hyowon.pusan.ac.kr

TMA(Shimadzu TA-50WS)를 사용하여 glass transition temperature(T_g), dilatometric softening point(T_d) 및 coefficient of thermal expansion(CTE)를 측정하였다. 제조된 유리의 화학적 안정성은 서냉된 유리 시편을 다이아몬드 절단기를 이용하여 대략 $10 \times 10 \times 2$ mm로 절단 후, 420 mesh SiC paper로 시작하여 600 mesh SiC paper를 이용하여 마무리 하였다. 이렇게 연마된 유리시편을 100 ml의 deionized water에서 95°C , 12 h 동안 유지한 뒤의 dissolution rate로서 판단하였다. dissolution rate(DR)은 단위표면적당 시간에 대한 무게감소로서 정의되고, 아래의 식을 이용하였다.^{5,7)}

$$DR = (W_i - W_f) / S \cdot t$$

여기서, W_i 는 초기 무게, W_f 는 최종 무게(g), S 는 표면적(cm^2), t 는 시간(min)이다.

Fig. 1은 B_2O_3 함량 증가에 따른 glass transition temperature(T_g), dilatometric softening point(T_d), coefficient of thermal expansion(CTE)의 변화를 나타내었다. T_g 와 T_d 는 B_2O_3 함량이 증가할수록 높아지고, 이에 동반하여 CTE는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 B_2O_3 가 첨가됨에 따라 점차로 $\text{B}(\text{PO})_4$ 사면체가 형성되고, 이에 따른 구조적 cross-linkage의 강화가 원인이 되어 T_g , T_d 는 증가하고, CTE는 감소하는 것으로 생각된다. Fig. 2는 B_2O_3 증가에 따른 화학적 안정성의 변화를 나타낸 것인데, PbO-based glasses에 상응할 정도의 유용한 값을 갖는 것을 알 수 있다.⁷⁾

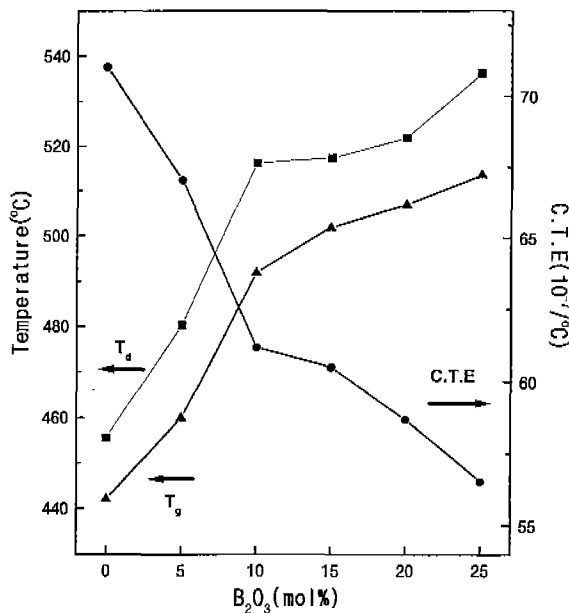


Fig. 1. The changes of thermal properties with increasing B_2O_3 .

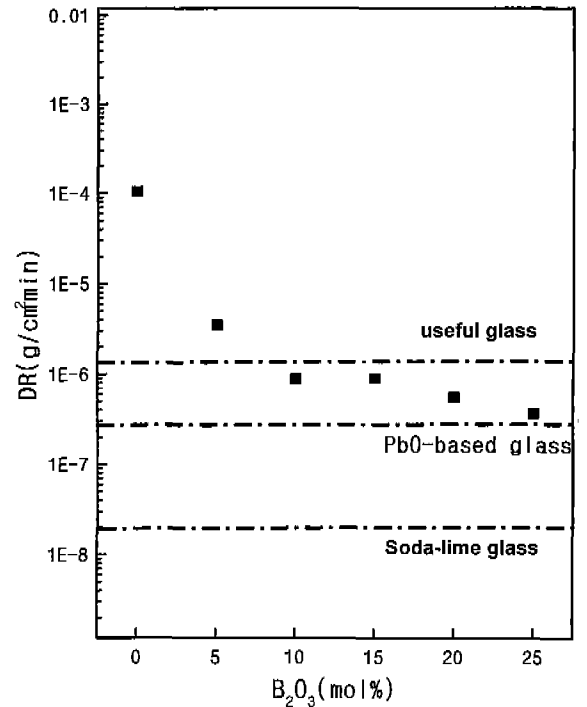


Fig. 2. The changes of chemical durability with increasing B_2O_3 .

Phosphate glasses의 기본적인 구조 단위는 Si^{4+} 의 구조와 같은 P^{5+} 에 의한 PO_4 사면체 그룹이지만, Si^{4+} 와는 달리 P^{5+} 는 하나의 이중결합을 가지고 있으므로 less cross-linked structures를 갖는 원인이 되고, 낮은 화학적 안정성은 주로 이러한 약한 ionic cross-link가 물에 의해 공격 받는 것에 기인한다.⁸⁾ 그런데, zinc-phosphate glasses에 B_2O_3 를 첨가하게 되면 $\text{B}(\text{PO})_4$ 사면체를 형성하게 되고, Fig. 3과 같이 최상의 phosphate 구조가 highly cross-linked structures를 갖게 되어 화학적 안정성이 향상된 것이라 생각된다.⁹⁾

Fig. 4는 Raman 측정 결과를 나타낸 그림으로 $700\sim 800$ cm^{-1} 에서의 P-O-P stretching band와 $1100\sim 1200$ cm^{-1} 에서의

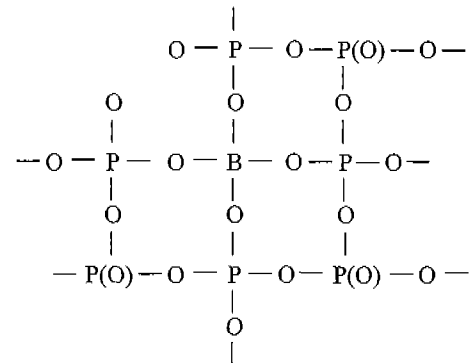


Fig. 3. The formation of highly cross-linked structures by adding B_2O_3 into phosphate glasses.

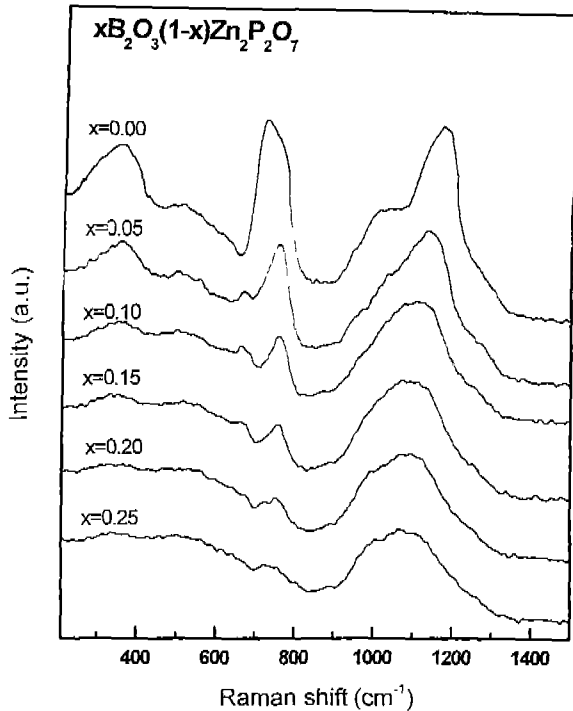


Fig. 4. The variation of Raman spectra with increasing B₂O₃.

PO₂ stretching band를 나타내고 있다.¹⁰⁾ Raman 측정 결과에서 보면, 초기 5 mol%의 B₂O₃ 첨가시 720 cm⁻¹에서의 P-O-P stretching band가 750 cm⁻¹의 장파수쪽으로 변위하고, 이후의 B₂O₃의 양이 증가하더라도 band 위치의 변화가 없는 것을 알 수 있다. 즉, zinc-phosphate glasses에 B₂O₃가 첨가되면, P-O-B 결합 형태로 4배위를 하는 boron 원자들의 기여로 인하여 유리망목의 구조적인 수축이 유발되어 나타나는 현상때문이라고 추정된다.¹¹⁾ 그런데, Fig. 2에서 B₂O₃가 10 mol% 부근에서 화학적 안정성의 급격한 변화를 볼 수 있었다. 이러한 물성의 급격한 변화는 여러 문헌에서 보고된 phosphate glasses의 이상적 거동과 아주 유사하다.¹²⁻¹⁵⁾ 하지만, Raman 측정 결과 구조적인 이상성이라고 생각되지는 않고, borate의 배위수 변화에 따른 것이라 추정된다.

C. Nelson의 연구에서는 SiO₂와 P₂O₅가 잘 혼합된 유리 구조를 이루지는 못한다고 보고하였다.¹⁶⁾ 하지만, 본 연구에서 B₂O₃와 P₂O₅는 잘 혼합된 polynary networks를 이루고 있으며, 이렇게 하여 증가된 구조적 cross-linkage에 의하여 xB₂O₃ · (1-x)Zn₂P₂O₇ glasses는 T_g, T_d의 증가와 동시에 CTE가 감소하는 결과를 가져왔다. 또한 phosphate glasses의 단점인 낮은 화학적 안정성을 높일 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 생산기술연구소의 일부지원에 의해 수행되었기에 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. R. Morena, "Phosphate Glasses as Alternatives to Pb-based Sealing Frits," *J. Non-cryst. Solids*, **263-264**, 382-387 (2000).
2. Y-W. Park and S-J. Yon, "Crystallization Mechanism in ZnO-P₂O₅ System Glass," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(9), 683-688 (1991).
3. Y. B. Peng and D. E. Day, "High Thermal Expansion Phosphate Glasses. Part 1," *Glass Technol.*, **32**(5), 166-173 (1991).
4. H. S. Liu, P. Y. Shih and T. S. Chin, "Low Melting PbO-ZnO-P₂O₅ Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **37**(6), 227-235 (1996).
5. D. E. Day, Z. Wu, C. S. Ray and P. Hrma, "Chemically Durable Iron Phosphate Glass Wasteforms," *J. Non-Cryst. Solids*, **241**, 1-12 (1998).
6. R. K. Brow and D. R. Tallant, "Structural Design of Sealing Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, **222**, 396-406 (1997).
7. D. M. Mattox and J. H. Robinson, "Chemical Durability of Lead-oxide-based Thick-film Binder Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(5), 1189-1192 (1997).
8. G. Gongyi and C. Yul, "Formation and Properties of Lead-barium-aluminum Phosphate Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(2), 501-503 (1995).
9. N. H. Ray, "Inorganic Polymers," Academic Press, London, 77-90 (1978).
10. M. Scagliotto, M. Villa and G. Chiodelli, "Short Range Order in the Network of the Borophosphate Glasses: Raman Results," *J. Non-Cryst. Solids*, **93**, 350-360 (1987).
11. J. M. Koo, B. S. Bae and H. K. Na, "Raman Spectroscopy of Copper Phosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **212**, 173-179 (1997).
12. K. Meyer, "Characterization of the Structure of Binary Zinc Ultraphosphate Glasses by Infrared and Raman Spectroscopy," *J. Non-Cryst. Solids*, **209**, 227-239 (1997).
13. U. Hoppe, "A Structural Model for Phosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **195**, 138-147 (1996).
14. T. Okura, K. Yamashita and T. Kanazawa, "A Structural Explanation for the Phosphate Glass Anomaly," *Phys. Chem. Glasses*, **29**(1), 13-17 (1988).
15. J. Vogel, P. Wange and P. Hartmann, "Effect of Composition Changes on the Structure and Properties of Phosphate Glasses in the Pyrophosphate Region," *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, **70**(1), 23-27 (1997).
16. C. Nelson and D. R. Tallant, "Raman Studies of Sodium Phosphates with Low Silica Contents," *Phys. Chem. Glasses*, **26**(4), 119-122 (1985).