[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 12, No. 5 (2002)

투명 유전체 ($PbO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 계)와 Ag 전극과의 반응에 의한 Ag^+과 Sn^{2+}의 거동

홍경준 · 박준현* · 허증수 · 김형순*†
경북대학교 공과대학 금속공학과
*순천대학교 공과대학 재료 · 금속공학과

Behavior of Ag^+ and Sn^{2+} After Reaction Between the Transparent Dielectric $PbO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ and Ag Electrodes

Kyung Jun Hong, Jun Hyun Park*, Jeung Soo Huh and, Hyung Sun Kim*†
Dept. of Metall. Eng., Kyungpook National University, Korea
**Dept. of Mat. Sci. and Metall. Eng., Sunchon National University, Korea*

(2002년 3월 23일 받음, 2002년 4월 20일 최종수정본 받음)

Abstract A transparent dielectric of the $PbO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ system which was a low melting glass has been used for PDP (Plasma Display Panel), but it has a problem which is a reaction to be occurred between a transparent dielectric layer and electrodes (Ag, ITO) after firing. This research was conducted for ion migration of Ag^+ and Sn^{2+} during firing three different frits of low melting glass. The result showed that yellowing phenomena occurred through a chemical reaction between Ag^+ and Sn^{2+} at 550~580℃ for 20~60 min. In addition, it was confirmed that the migration of Sn^{2+} from ITO electrode made a strong effect on the yellowing phenomena.

Key words : $PbO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ system, plasma display panel, transparent dielectric layer, Ag and ITO electrode, yellow phenomenon

1. 서 론

저온 소성용 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 계 유리는 조성물의 용융점을 낮추고, 산화물과의 젖음성을 향상시키는 효과를 위하여 다량의 PbO를 함유하고 있으며, 낮은 소성 온도, 소성 후 높은 투과율(80 %이상), 기판유리와 비슷한 선팽창계수 등으로 인하여 PDP (Plasma Display Panel) 용 투명유전체 조성으로 일반적으로 널리 사용되어 지고 있다.[1,2] $PbO-B_2O_3-SiO_2$계 투명유전체 층의 기능은 플라즈마 방전시에 이온충격으로부터 전극을 보호하고 방전유지 및 발광효율의 향상, 확산 방지막 등의 역할을 한다. 따라서, 이 유전체 층은 방전시의 절연성을 확보하기 위해 형성되며, MgO 절연막이 형성하기 위한 평활도를 유지하여야 하고, 유기용매나 결합제의 휘발하기 위한 경로를 제공하기 위하여 낮은 유리전이점(Tg)을 가지는 상층의 유전체 조성은 점도가 낮은 유전체 페이스트를 사용하여야 한다. 그러나, 하층의 경우, 소성과정 중에 전극과의 반응성을 억제하기 위하여 높은 Tg를 가지는 유전체 조성으로 점도가 높은 유전체 페이스트를 사용하고 있다.

투명유전체의 소성과정 중, 하층의 유전체와 전극과의 반응에 의한 황변현상의 문제가 발생하며, 이를 제어하기 위해서 PbO 양의 조절 또는 PbO를 함유하지 않는 조성을 사용하는 연구가 진행되고 있다.[2,3] 이러한 현상은 기판유리 제조시에 플로트법에 의한 용융주석(molten tin)으로부터 Sn^{2+}이 유리에 확산되고, 투명유전체의 소성과정 중에 Sn^{2+}이 유전체 층으로 확산함에 따라 Ag^+과 반응을 한다. 이 반응에 의해 Ag^+은 Ag^0 콜로이드 입자로 환원되고, 투명유전체 층이 황갈색을 변색된다고 보고하고 있다.[3] 이러한 문제는 PDP용 전극 재료로 사용되는 Ag 뿐만 아니라, Cr/Cu(Al)/Cr의 전극에서도 발생하고 있다.[3] 이 현상을 억제하기 위한 방법의 하나로, 유리기판의 알칼리족 이온과 전극 Ag^+간의 이온 교환에 따른 문제점을 억제하기 위하여 유리 기판에 SiO_2 박막 코팅을 행하고 있으나[1,4], 황변현상에 대한 근본적인 발생 원인에 대한 연구가 필요한 실정이다.

따라서, 본 연구의 목적은 PDP 제조공정중 상판의 투명유전체의 소성과정 중에 전극과의 반응으로 인하여 발생하는 변색에 대한 원인을 투명유전체, 전극 및 유리기판간의 반응에 대하여 정량적으로 분석하여, 이 황변현상을 일으키는 주 원인의 출처를 찾고자 한다.

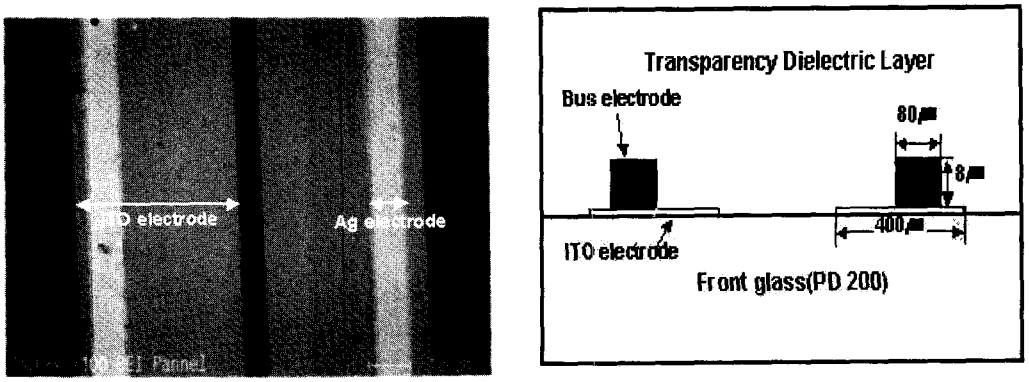
2. 실 험 방 법

Table 1에 본 연구에 사용한 유리분말의 화학적 조성을 나타내었다. TDN 조성은 PDP상판부의 투명유전체 하층

† E-mail: hskim@sunchon.ac.kr

Table 1. Chemical composition of $PbO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ system (in wt%), the coefficient of thermal expansion(α) and dielectric constant(ε) of investigated glasses.

Samples	PbO	B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	CuO	ZrO_2	MgO	α ($\times 10^{-6}$/℃)	ε (at 1MHz)
TDN	69	14	7	8.8	0.16	0.4	0.01	0.01	7	15
TDA	70	14	10	6	-	-	-	-	7.73	16
TDP	70	20	10	-	-	-	-	-	8.3	25



(a) (b)

Fig. 1. (a) Backscatter electron image of panel in the front plate of PDP and (b) a schematic diagram of the transparent dielectric layer with electrodes.

에 사용되고 있는 조성이며, TDA와 TDP 의 유리조성은 이론적[5] 조성 설계를 통하여 기판으로 사용되어지는 소다라임 또는 PD200 유리기판에 적용 가능한 것으로, 기본적 투명유전체의 요구조건을 고려하여 제조된 조성이다. 유리 분말의 출발물질은 PbO (Aldrich, 99 %), B_2O_3 (Aldrich, 99 %), SiO_2 (Aldrich, 99 %), Al_2O_3 (Aldrich, 99 %)을 사용하였으며, 습식법을 이용하여 혼합하였다. 볼 밀링후, 1000℃ 에서 3 h 동안 용융하였으며, 용융된 각 조성물을 급냉시켜 비정질 유리를 제조하였다. 급냉 후 유리 조성물은 마노유발을 이용하여 1차 분쇄를, 마찰분쇄기 (고려소재개발, KMD-1B)를 이용하여 2차 분쇄를 실시하였으며, 분쇄시 마모량이 적은 ZrO_2 재의 볼 및 용기를 사용하였다. 제조된 유리 분말의 Tg (유리전이점)는 DTA (differential thermal analyzer, DTA-TA 1600, USA)를 이용하여, 10℃/min 승온 속도로 600℃까지 측정하였다. 그리고, XRD (X-ray diffractometer, Philips, NL)를 이용하여 제조된 프릿이 비정질 상태의 유리임을 확인하였으며, 분말의 입도 크기는 입도분석기 (Shimadzu, SALD-2001, Japan)를 이용하여 평균입자 크기가 6 ㎛인 미세한 분말임을 확인하였다. 각 조성에 대한 열팽창계수 측정은 흑연몰드를 이용하여 용융물을 괴상으로 제조한 후 열분석기 (TMA, Rhometric U.K.)를 이용하여 5 ℃/min 승온 속도로 50~350℃ 범위에서 측정하였다. 유전상수 측정은 용융된 유리의 표면에 전극을 형성한 후 임피던스 측정기 (Hewlett-Packard Co. 4192A, USA)를 이용하여 상온에서 1 MHz 진동조건으로 측정을 하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

제조된 미세한 유리 분말은 Tg±10℃ 에서 열처리를 행하여 유리 분말에 존재하는 잔류응력을 제거하였으며, 결합제 ethyl cellulose과 유기용매 α-terpineol (Aldrich, 90 %), BCA (Aldrich, 99 %) 이용하여 페이스트로 제조하였다. 제조된 유전체 페이스트는 스크린 인쇄법을 이용하여 유전체 층을 형성하였으며, 기판으로 사용한 유리는 PD200 (Asahi Glass, Japan) 이며, SiO_2가 30 nm의 두께로 코팅되어 있으며, 투명전극 (ITO)은 130 nm의 두께와 400 ㎛ 넓이를 가지고 형성되어 있다. Fig.1 은 BEI (backscatter electron image)에 의한 사용한 기판과 유전체 형성 후 모식도를 나타내었다. 유전체 층을 형성한 시편은 120℃에서 60 min 건조 후 소성을 행하였다. 소성온도는 550~580℃에서 20~60 min간 유지하였으며, 가열 및 냉각조건은 5 ℃/min 이며, 수분과 유기 용매의 휘발을 위하여 120℃에서 10 min, 350℃에서 20 min 간의 유지 단계를 각각 두었다. 소성 후에 13~15 ㎛의 균일한 유전체 층을 이루었으며, UV-visible 분광계 (UV-VIS-NIR Spectrophotometer, Australia)를 이용하여 광투과율을 측정하였다. 그리고, 소성 후에 유전체 층과 전극의 반응성을 조사하기 위하여, electron probe micro analyze (EPMA, Shimadzu EPMA-1600, Japan)을 이용하였다. 측정 조건은 15 kV, 20 nA로 하였고, beam 크기는 1 ㎛으로 하였다. 여기에서, 유리기판의 양쪽면 중, 프로팅법에 의하여 판유리 제조 공정 중, 용융 주석과 맞닿은 면을 Sn 접촉 유리면으로, 반대 표면인 공기 층과 맞닿은 면을 공기접촉면으로 명명하였다.

3. 결 과

각 조성의 유리분말에 대한 DTA 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 하층용 투명유전체 조성으로 사용되어지는 TDN 조성의 경우, 280~330℃ 에서 결합제가 휘발되며, Tg는 466℃를 나타내고 있다. 한편, TDA, TDP의 경우 TDN의 경우 보다 낮은 Tg인 431~435℃ 이었다. TDA와 TDP 조성의 차이는 용융시 Pb의 석출, B^{3+}에서 B^{4+}의 전하량의 변화 등의 화학적 문제점을 가지는 PbO계 유리를 화학적으로 안정화시키며 선팽창계수를 조절하고자 Al_2O_3를 사용한 점이다.[5,6]

스크린 인쇄법에 의해 유전체 층을 형성하고, 580℃에서 20 min 동안 소성한 후 시편의 색을 관찰하였을 때, 세 시편중, TDA와 TDP 시편은 전극을 중심으로 심하게 변색이 되어 있음을 확인 할 수 있었으며, Fig. 2에 나타나 있듯이, Tg가 낮은 조성에서 (TDA, TDP) 변색이 더욱 심하게 일어남을 알 수 있었다. 반면에 TDN 시편의 경우는 반응이 없었다. 이 유전체의 변색의 정도를 광 투과율로 비교하였으며, Fig. 3(a)에는 본 실험에 사용한 유리 기판에 대한 투과율을 나타낸 것으로, 380~390 nm에서의 흡수는 기판으로 사용한 유리에 의한 흡수 파장대이며[9], ITO의 투명전극이 형성된 유리 기판의 경우는 ITO가 가지는 밴드갭 (3.55~3.75 eV)의 영향에 의하여 파장의 흡수로 낮은 투과율을 보여주고 있다. Fig. 3(b)에 유전체 층을 형성한 후 580℃ 에서 20, 30 min 동안 소성한 시편에 대한 투과율의 결과를 나타내었다. TDN의 경우, 높은 Tg를 가짐으로 치밀화를 위한 충분한 소성 온도 및 시간에 도달하지 못한 원인으로 낮은 투과율을 나타내고 있다. TDN 조성의 시편과 비교하여, 변색된 TDA와 TDP의 광투과율은 470 nm 영역에서 흡수 파장대가 나타났다. 이는 선행연구 결과와 비교하여 볼 때[9,10], Ag 전극으로부터 이온화된 Ag^+이 Ag^0으로 환원되어 유전체 층에 미세한 Ag^0 콜로이드 입자로 분포하고, 이 Ag^0 에 의한 흡수 파장대가 470 nm 영역에서 생성되며, Ag^0 가 착색되어 황갈색을 나타내고 있다 (이것을 황변현상(yellow phenomenon) 이라 함). 이 황변현상의 발생 영역은 투명전극 영역에 분포되어 있었다. 일반적으로 투과율은 소성온도 및 시간에 영향을 받고 있으며, Fig. 3(b)의 결과인 580℃에서 투과율은 Tg에 크게 의존한다는 것을 알 수 있었다. 따라서, 황변현상은 투과율을 저하시키는 것으로 본다.

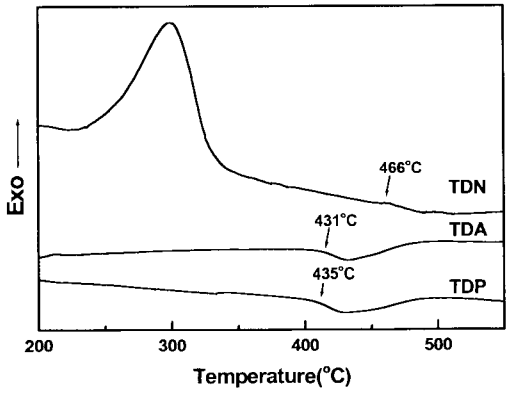
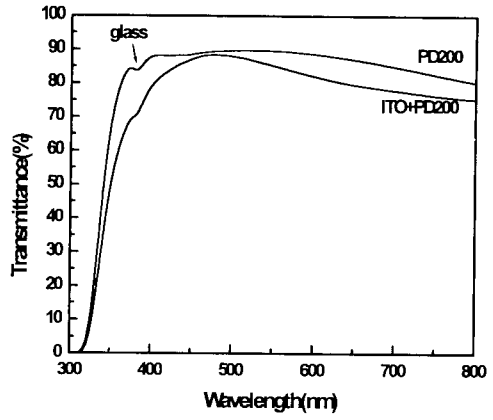
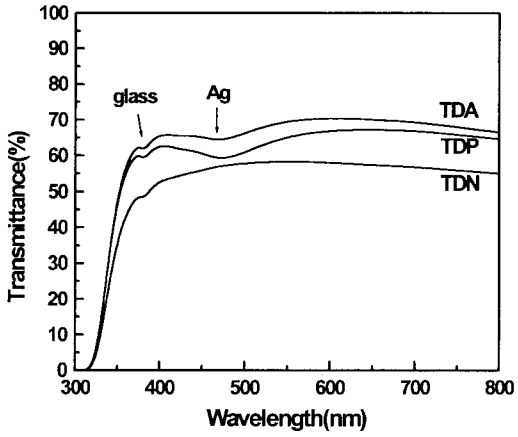


Fig. 2. Glass transition temperature of glass composition.



(a)



(b)

Fig. 3. Transmittance of (a) the substrate glass and TDN, TDA and TDP at 580℃ (b) for 30 min : absorption in TDA and TDP appeared at 470 nm due to the formation of Ag colloids.

유전체를 소성하는 동안, 유전체 내부에서 Sn^{2+}의 거동을 알아보기 위하여 투명(ITO) 전극만이 형성되어 있는 유리 위에 TDP 조성의 유전체 페이스트를 인쇄한 후 550~580℃에서 20~60 min 간 소성하였으며, EPMA를 이용하여 유전체 층에서 Sn^{2+}의 거동을 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 투명전극을 기준으로 3 ㎛ 떨어진 유전체 층에서 점분석을 행하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이, Sn^{2+}의 거동은 미량변화이지만, 소성온도가 증가함으로서 Sn^{2+}의 확산도 10배정도 증가하고 있으며, Sn^{2+}의 거동은 소성유지 시간보다는 소성온도에 더욱 의존한다는 것을 알 수 있었다.

SiO_2의 코팅 막, 투명전극 그리고 Ag 전극이 형성된 패널에 TDA 조성의 유전체 층을 580℃에서 20~30 min 소성 후, 위 방법과 동일하게 Sn^{2+}과 Ag^+의 거동을 관찰하였으며, 결과를 Fig. 6과 7에 나타내었다. 패널의 관찰영

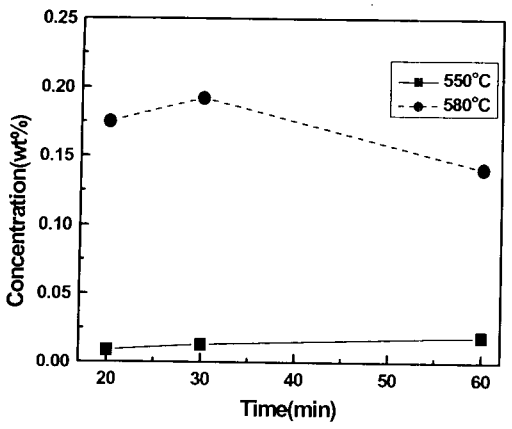


Fig. 4 Effect of firing time on the diffusion of Sn^{2+} at 550~580℃:The migration of Sn^{2+} depends on the firing temperature (TDP system).

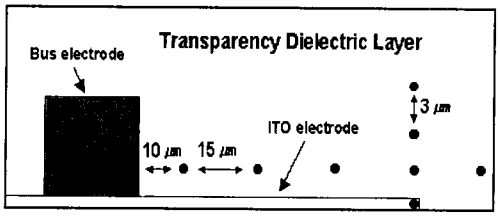
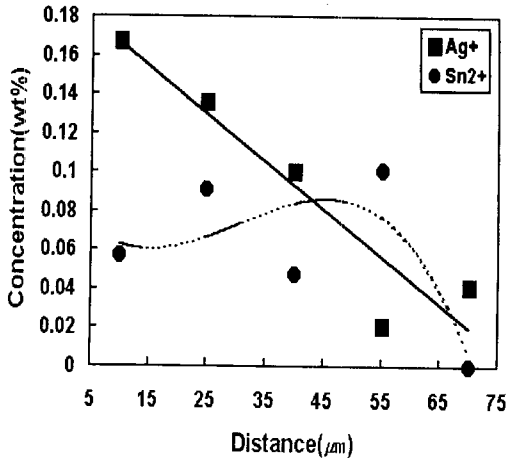
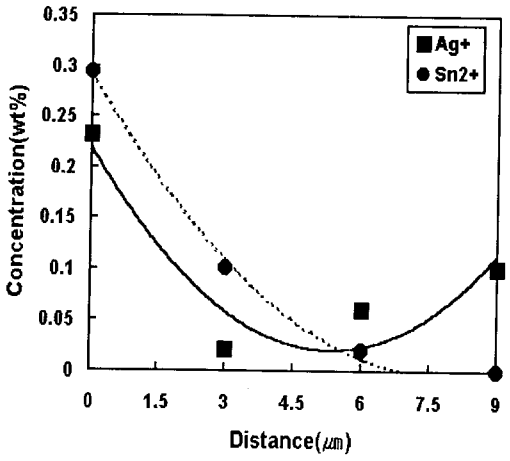


Fig. 5. A schematic diagram of area determined in a transparent dielectric layer.

역은 Fig. 5에 나타낸 것과 같이 Ag 전극을 중심으로 투명전극의 길이가 짧은 방향을 관찰하였으며, beam의 중첩을 피하기 위하여 유전체 층과 투명 전극의 계면을 기점으로 점 분석 간격을 3 ㎛로 두었고, 유전체 층과 Ag 전극의 계면을 기점으로 10 ㎛ 떨어진 기점을 기준으로 15 ㎛의 간격을 두었다. Fig. 6(a)는 580℃에서 20 min간 소성한 후 Ag^{+}과 Sn^{2+}의 거동에 대한 결과를 나타내고 있다. Ag^{+}의 경우, Ag 전극을 기준으로 투명전극 쪽으로 갈수록 거리에 비례하게 감소하는 경향을 나타내고 있으며, Sn^{2+}은 투명전극에서 유전체 층으로 미량 확산된 것을 알 수 있었다. 그러나, Ag 전극으로 70 ㎛ 떨어진 지점에서 각 이온의 거동을 살펴 보면, Ag^{+}은 0.05 wt% 가 확산, 그러나, Sn^{2+}의 확산은 관찰되지 않았다. Fig. 6(a)에 나타난 바와 같이, 투명전극 끝 부분의 Sn^{2+}의 거동은 다른 부분의 확산에 비해 매우 빠름을 알 수 있었다. Fig. 7(a)는 소성유지 시간에 따른 Sn^{2+}의 거동에 대한 결과로, 소성시간이 증가할수록 Sn^{2+}의 확산 양이 증가함을 보여 주고 있다. 특히, 투명전극의 끝 부분에서의 30min 소성후의 Sn^{2+}의 확산은 소성시간이 20 min일 때의 확산 양에 비교하여 2배 증가하고 있으며, 소성 유지 시간이 증가할수록 투명전극의 부식된 부분인 끝 부분의 유전체에서 Sn^{2+}의 거동이 더욱 활발해짐을 알 수 있었다. Fig. 7(b)는 투명전극의 끝 부분을 중심으로 반지름이 3 ㎛인 반원에 대한 관찰 결과를 나타 낸 것으로, ITO 전극의 유전체 내부로 높은 Sn의 확산은 Fig. 8의 미세조직에 의한 영향으로 본다. 투명 전극의 끝 부분(55 ㎛)에서 집중적으로 황변현상이 발생하였다. 이것은



(a)



(b)

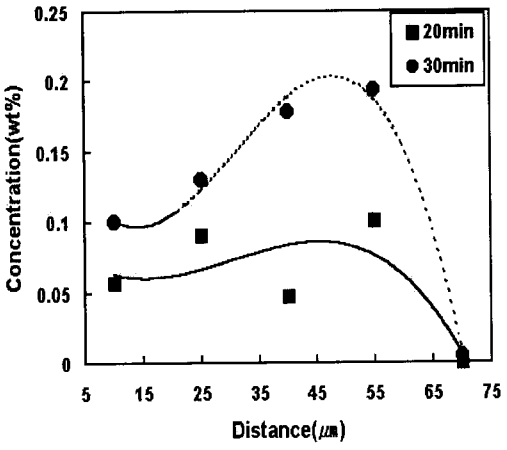
Fig. 6. Migration of Ag^{+} and Sn^{2+} at (a) 3 ㎛ from interface (b) 55 ㎛ from Ag electrode at 580℃ for 20 min.

Fig. 6(a)에서 Sn^{2+}의 확산 양을 볼 때 Ag 전극으로부터 멀어질수록 증가함을 보여 주고 있으며, 55 ㎛ 지점에서 최대값을 가지는 것으로 알 수 있다. Fig. 6(b)는 투명전극 끝 부분(55 ㎛)에서 유전체 층으로 Ag^{+}와 Sn^{2+}의 거동을 나타내고 있다. Ag^{+}의 경우 유전체 층에서 미량으로 존재하지만, 유전체 층 전체에 분포되어 있음을 알 수 있었다. 그러나, Sn^{2+}의 경우 유전체 층으로 6㎛까지만 확산되는 것으로 미루어 보아 소성 온도 및 시간에 의존하는 것으로 생각된다.

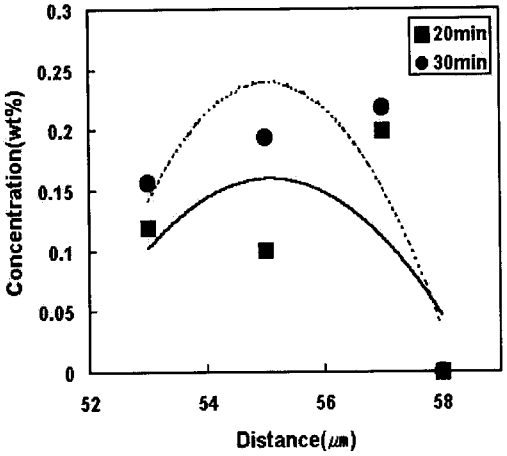
4. 고 찰

기존 연구결과를 고려하였을 때[2,8~15] 황변현상의 발생 원인은 두 가지 측면에서 볼 수 있다. 하나는 기판유리와 Ag 전극, 그리고 다른 하나는 ITO 전극과 Ag 전극간의 반응에 의한 결과로 생각할 수 있다.

첫 번째는, Ag 착색유리에 많이 적용되고 있는 것으로, 기판으로 사용되는 유리내부의 Na^{+}과 전극으로부터 Ag^{+}와의 이온 교환에 의한 결과로 볼 수 있다, 3[8~12], Na^{+}과 Ag^{+}의 이온 교환은, 박막으로 형성된 Ag 층을 열처리를



(a)



(b)

Fig. 7. Effect of firing time on the diffusion of Sn^{2+} (a) 3 ㎛ from interface (b) edge(55 ㎛) of ITO electrode.

Fig. 8. SEM image of the edge of ITO electrode after patterning.

하는 과정에 Ag^+이 Na^+과 치환되고 O^{2-}과 결합(network)을 형성하고 있지 않고 남아있는 O^{2-} 자리에 Si^{4+}과 결합하게 된다. 이에 따른 결과로, Ag-rich 상인 $Ag_{10}Si_4O_{13}$가 생성되거나 미세 결정으로 석출하게 된다.[11] 그러나, 이 현상은 단지 Ag^+ 과 Na^+간의 이온 교환에 의한 결과로 보여지며, 본 연구에서 나타나고 있는 일종의 화학반응인 황변현상이라 볼 수 없다. 유리 기판에 30 nm의 SiO_2 코팅은 Na^+과 Ag^+간의 이온 교환을 억제하기 위하여 본 연구에 사용된 기판은 Na^+ 의 농도가 것으로, 내용과 본 연구에서 발견된 황변현상과는 관련이 없다.

Table 2. The variation of Sn^{2+} concentration in the substrate glass.

(unit:wt%)

Glasses	Soda-lime glass	PD200 glass
Air side (upper surface)	0.02	0
Tin side (bottom surface)	0.98	0.18

두 번째의 원인으로, 기판유리 제조공정 중 유리 내부로 확산되어진 Sn^{2+}과 Ag^+과의 화학반응에 의한 원인으로[15], 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.[16]

$$2Ag^+ + Sn^{2+} = 2Ag^0 + Sn^{4+} \quad (1)$$

플로트법에 의한 3mm 두께의 판유리 제조에 사용되는 용융 주석(molten tin)의해 Sn^{2+}이 유리 내부로 확산되며[17], 확산된 Sn^{2+}은 저온(500℃)의 열처리에 의해 Sn^{4+}로 쉽게 산화될 뿐만 아니라[14~17], 전극으로 사용되는 Ag, Au, Cu와 반응하여 황변현상을 발생시키는 것으로 보고되고 있다.[16] Sn^{2+}의 침투 깊이는 용융주석에 접촉되는 부분을 기준으로 소다라임의 경우 20 ㎛까지 침투된다.[17] Table 2에서 나타낸 바와 같이 볼 수 있듯이, 소다라임 유리 기판에서 tin side 면의 Sn^{2+}의 농도는 약 1 wt% 정도가 확산되어 있으며, 반면에 투명 전극과 Ag 전극이 형성되는 air side 면에서는 0.02 wt% 농도가 확산되어 있다. 따라서, Sn^{2+} 이 소성과정 중에 유리기판으로부터 유전체 층으로의 확산됨과 동시에 전극내의 Ag^+과의 화학반응을 일으킬 수 있다고 생각된다. 그러나, 본 연구에 사용한 PD200 유리 기판의 경우, air side 면에 투명전극이나, Ag 전극을 형성한 후 유전체를 소성하게 되면, 기판으로부터 Sn^{2+} 확산에 의한 영향을 배제할 수 있으며, 앞에서 언급한 내용과 같이 FPD(Flat Panel Display)에 사용되는 기판 유리에는 SiO_2 코팅처리를 함으로서 이러한 반응을 억제하는 것으로 알려져 있다. 이러한 두 가지 이유와 Fig. 3을 비교하였을 때, 5~10 wt% SnO_2 이 도핑된 ITO의 투명전극으로부터 Sn^{2+}과 Ag 전극으로부터 Ag^+와의 반응에 의하여 황변현상이 발생하는 것으로 생각되어진다. 투명전극 사이의 중간 지점에서 기판으로 사용되는 유리로부터 Na^+과 Sn^{+2} 이 접촉되지 않았다. 이것은 TDA와 TDP 조성의 결과와 비교하여 볼 때, 황변현상이 투명전극 영역에 집중되어 나타나며, 이 영역에서 Ag^+과 Sn^{2+}간에 화학반응을 일으키는 것으로 생각되어진다.

PDP의 투명전극은 In_2O_3 의 저항 감소 목적으로 Sn을 미량 첨가하게 되고, 형성 방법은 일반적으로 sputter를 이용한 박막 공정 후 photo etching법으로 패턴을 형성하게 된다.[3] 이렇게 투명전극의 제조시 요구사항 중 한가지는, photo etching법에 사용하는 화학약품에 견딜 수 있는 내

화학성을 가지고 있어야 한다. 패턴을 형성하고 난 후 투명 전극의 끝 부분의 SEM 이미지를 Fig. 8에서 볼 수 있듯이, 투명전극의 끝 부분은 화학약품에 의하여 부식면이 매끄럽지 못하며 미세한기공이 존재하고 있어 유전체 층과 접촉 표면적이 매우 크다. 따라서 유전체과 소성과정에서 다른 부분에 비해 Sn^{+2}의 용출이 더욱 빨리 진행되리라 생각되어지며 유전체 내부로 이동된 Sn^{+2}은 Ag 전극으로부터 확산된 Ag^{+}과 화학반응을 일으키게 되며, 이러한 황변현상은 투명전극의 끝 부분에서 활발히 진행되리라 생각되어진다. 따라서, 소성유지 시간이 증가할수록 Sn^{2+}의 거동이 활발해지는 것을 Fig. 7(b)에서 볼 수 있다. 그러나, 투명전극의 표면 3 ㎛ 위치와 유전체 층과 기판유리와 경계면인 58 ㎛ 지점에서는 Sn^{2+}의 확산이 없음을 확인하였다. 이러한 결과로 미루어 볼 때, Sn^{2+}의 거동은 유전체 층과 모유리의 경계면을 따라 수평거동을 하지 않고 유전체 층으로 수직거동을 하는 것으로 생각되어진다. 만약 이와 같이 국부적으로 Sn 이동이 일어나지 않는다면 패턴된 투명전극 영역에서만 황변현상이 집중적으로 발생하지 않고, 유전체 층에 전체적으로 분포하는 Ag^{+}(Fig. 7(a))과의 화학반응이 일어날 것으로 생각된다. 결론적으로 황변현상의 발생은 먼저 ITO의 에칭된 모서리부분에서 유전체에 의하여 Sn을 용출시키고, 한편 Ag 전극으로부터 확산된 Ag 이온이 상호 산화환원반응을 통하여 Ag의 콜로이드를 형성하여 가시광선 하에서 노란색을 띄게 된다. 그러나 얼마 시간 경과 후에는 이들 이온이 유전체에서 여러 지역으로 확산되어 황색현상은 특정지역이 아닌 Ag 전극의 전체주위에서 나타난다.

5. 결 론

저온 소성용 $PbO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$계의 프릿을 제조하여 소성 과정 중에 발생하는 Ag^{+}과 Sn^{2+}의 거동 및 반응성에 대하여 관찰하였다. 황변현상은 Tg가 낮은 조성에서 관찰되었으며, Ag전극으로부터 확산된 Ag^{+}과 투명(ITO) 전극으로 용출된 Sn^{2+}간에 반응이 일어났다. Sn^{2+}의 거동은, 패턴이 되지 않은 투명(ITO) 전극에서는 소성 온도 및 시간에 비례하여 증가함을 보였으며, 소성 시간보다는 소성 온도에 크게 의존하고 있었다. 그러나, 패턴된 투명 전극에서는 소성 온도 및 시간에 대한 거동이 관찰됨과 동시에 전극 패턴 형성 과정 중에 감광제와 접촉되는 부분에서 Sn^{2+}의 거동이 더욱 활발히 진행되고 있음을 알 수 있었다. 그리고, Sn^{2+}의 거동은 경계면을 따라 확산되지 않고 유전체 층 방향으로 확산되고 있음을 관찰하였다. 따라서, 황변현상은 ITO 전극으로부터 확산된 Sn 이온이 유전체 층에 확산되어 있던 Ag^{+}과 쉽게 반응을 일으키게 되고, 투명전극 영역에 집중되어 있었으며, 소성 시간이 짧은 경우에는 Ag 전극과 가까운 영역보다는 투명 전극의 경계 영역에서 집중적으로 발생하는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (R01-2000-00237) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B.K. Kim, J. Kor. Institute of Elect. and Elect. Mat. Eng. 13, No. 8, 44 (2000).
2. J.Y. Lee, K.J. Hong, D.N. Kim, H.S. Kim, J.S. Huh, Korean J. Mater. Research **11**, No. 305 (2001).
3. A. Masaki and Y. Katuyoshi, JP Patent, P2001-195989 (2001).
4. J.H. Park, "Understanding of Plasma Display, 2nd," (2001) 171. Jeil Pub. Pusan, Korea
5. H. Scholze, Glass, Nature Struture, and Properties, 3rd., Springer-Verlag, New York, 185 (1991).
6. T.N. Kim , J.Y. Lee, H.S. Kim and J.S. Huh, Korean Information Display Society, **1**, 95 (2000).
7. P.W. Wang, L.P. Zhang, L. Lu, D.V. LdMone, D.L. Kinse, Applied Surface Science **84**, 75 (1995).
8. A.E. Owen, Phys. and Chem. of Glasses, **2**, 87 (1961).
9. K.H. Lee, S.Y. Choi, J. Kor. Ceram. Soc. **33**, 242 (1996).
10. G. De Marchi, F. Gonella, P. Mazzoldi, G. Battaglin, E.J. Knystautas, C. Meneghini, J. Non-Cryst. Solids **196**, 79 (1996).
11. M. Yamane, S. Shinata, A. Yasumori, T. Yano, H. Takada, J. Non-Cryst. Solids **203**, 268 (1996).
12. T. Yano, K. Azegami, S. Shibata, M. Yamane, J. Non-Cryst. Solids **222**, 94 (1997).
13. P.W. Wang, Applied Surface science **120**, 291 (1997).
14. D.P. Peters, C. Strohhofer, M.L. Brongersma, J. van der Elsken, and A. Polman, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **168**, 237 (2000).
15. S. Takeda, R. Akiyama, and H. Hosono, J. Non-Cryst. Solids **281**, 1 (2001).
16. S. Takeda, K. Yamamoto, and K. Matsumoto, J. Non-Cryst. Solids **265**, 133 (2000).
17. K.F.E. Williams, C.E. Johnson, J. Greengrass, B.P. Tilley, D. Gelder, and J.A. Johnson, J. Non-Cryst. Solids **211**, 164 (1997).
18. K.F.E. Williams, C.E. Johnson, O. Nikolov, M.F. Thomas, J. A. Johnson, and J. Greengrass, J. Non-Cryst. Solids **242**, 183 (1998).