

## PDP Rib용 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO계 유리의 물성과 구조

진영훈 · 전영록 · 이병철 · 류봉기<sup>†</sup>

부산대학교 무기재료공학과

(2001년 11월 20일 접수; 2002년 1월 4일 승인)

## Properties and Structures of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO Glasses for Application in Plasma Display Panels Rib

Young Hun Jin, Young Wook Jeon, Byung Chul Lee and Bong Ki Ryu<sup>†</sup>

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

(Received November 20, 2001; Accepted January 4, 2002)

### 초 록

본 연구는, PbO-base 유리계의 정보와의 비교 등을 통해 Bi-base 조성 PDP rib으로의 새로운 유리조성 설계를 위한 기초연구의 일환이다. PbO와 유사한 밀도값 및 작업 용이성을 갖고 있는 Bi를 도입한 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 조성계에 대해, 연화점, 열팽창계수, 애칭성, 유전율 등의 특성측정 및 XPS로 조성에 따른 구조변화 등을 조사하였다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 50~80 wt%까지 폭넓게 첨가된 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO계 유리들은 조성에 따라 연화점이 400~480°C, 열팽창계수가 68~72 × 10<sup>-7</sup>/°C, 유전상수는 13~25으로서 동조성의 Pb-base 조성계와 유사한 물성치를 나타내었다. 특히, Bi의 함유량이 70~65 wt%의 조성의 경우, 성분 및 물성의 미세조정 등을 통해 rib 재료의 출발조성으로서 적용가능성이 확인되었다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 감소함에 따라 O<sub>1s</sub> peak에서의 결합에너지의 증가와 반가폭(FWHM)이 감소하였는데, 이는 비가교산소의 증가에 기인하였다.

### ABSTRACT

This study, compared with data of PbO-base glass system is a part of new glass composition design with Bi-base composition for PDP Rib. As Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO glass composition including Bi, which have similar density value and work facility to PbO, properties of softening point, thermal expansion coefficient, chemical durability, dielectric constant, and structural changing by XPS were investigated. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO glass system, added 50~80 wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> widely, were presented 400~480°C softening temperature, 68~72 × 10<sup>-7</sup>/°C thermal expansion coefficient and 13~25 dielectric constant. These results were showed similar physical properties with Pb-base glass system of same composition content, application possibility as starting composition of rib material was identified through micro-control of components and physical properties. The bonding energy of O<sub>1s</sub> as the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content decreasing was increased and full width at half-maximum (FWHM) was decreased, which is caused by non-bridging oxygen increasing.

**Key words :** PDP rib, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, Thermal and dielectric properties, XPS

### 1. 서 론

전자 통신 기술의 발달로 TV, PC, VCD, DVD 등과 같은 디스플레이를 통하여 다양한 정보들을 얻고 있다. 1890년대 음극선관이 출현한 이래 1929년 TV에 적용되었고, 그 후 많은 발전을 거쳐서 TV는 일상 생활에서 가장 중요한 정보 전달 매체가 되었으나, 생활 수준의 향상으로 큰 대화면 TV를 요구하게 되었고, 이러한 시점에서 대형화, 디지털화, 고정세화, 고화질화가 용이한 FPD(Flat Panel Display)에 대한 개발, 연구가 현재 활기차게 진행 중에 있다. 이러한 FPD중, 최근 들어 가장 각광을 받고있는 PDP에는 다양한 유리재료가 사용되고 있으며, 특히 전면과 후면공정에서

사용되는 프론터 및 리어 기판은 창유리와 비슷한 조성계로서 고강도, 고열전도율이면서 열변형이 적은 PD-200과 같은 고왜점 유리가 사용되고 있고, 저융점 유리분말을 주성분으로 하는 투명 유전체층 및 배면을 구성하는 격벽(예, 폭: ~100 μm, 높이: ~500 μm 형상의 rib)은 각각 플라즈마 방전시 이온 충격으로부터 전극의 보호와 자외선 차폐역할과 미소한 방전 공간을 확보하여, 3색의 형광체의 혼합을 방지하는 기능을 한다. 이러한 중요한 기능을 하는 격벽의 제조 및 재료최적화 공정은 PDP 제조기술 중 가장 어려운 공정 기술이 되고 있으며, 특히 격벽용 유리재료는 500°C 전후의 낮은 소성 온도, 70~80 × 10<sup>-7</sup>/°C 전후의 제어된 열팽창계수, 15 이하의 낮은 유전율, 80% 이상의 광투과율이 요구된다.<sup>1)</sup> 이러한 요구를 충족하는 유리조성으로서는 넓은 조성영역에 걸쳐 안정하게 유리를 형성하고, 저기이면서 또한

<sup>†</sup>Corresponding author : bkryu@pusan.ac.kr

광에 의한 착색 방지가 용이한 조성으로 저융점인 PbO-base 조성계 유리가 있고, 이에 대해 이미 많은 연구가 행하여졌다. 하지만, 최근에는 PbO의 유독성과 환경오염에 대한 규제(예, 수질오염방지법, 환경 ISO 등)에 따라 PbO의 일부를 치환하여 광투과율 등을 개선한 TiO<sub>2</sub>계 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 글라스와 함께, PbO를 완전히 제외시킨 ZnO-base계, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-base계, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-base계 등의 Pb-free 조성계에 대한 연구가 일부 진행되고 있다.<sup>2,3)</sup>

본 연구진은 50% 이상의 PbO에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZnO 등의 출발 주성분으로 구성된 조성계에 대해 최적조성 설계 후 Pasting하여, Screen printing한 후 유리 식각법에 의해 제작된 rib 재료의 미세구조 및 각종 특성 평가 결과가 상당부분 상용 rib 재료로서의 요구조건에 적합하였던 점을 이미 실험으로 확인한 바 있다.<sup>4)</sup>

본 연구는, 이러한 조성 및 공정의 검토 결과에서 나아가서, Pb Free계 특히 Pb와 유사한 밀도값 및 작업 용이성을 갖고 있는 Bi를 도입하여, 기검토한 Pb-base계와 동일한 출발조성의 Bi-base 조성계를 선정하였으며, 동유리의 격벽용 재료로서의 상용가능성을 판단할 수 있는 연화점, 열팽창계수, 예칭성, 유전율 등의 측정 및 XPS 측정을 통한 구조분석 등을 행한 후, 기지의 PbO base 유리계의 정보와의 비교 등을 통해 PDP rib용 신규 유리 조성 설계를 위한 기초 연구의 일환으로 삼고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 유리제조

본 연구에서는 Fig. 1과 Table 1에서처럼 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO와 PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO를 성분으로 하는 유리를 1~7까지는 혼합물 실험법에 의한 변화조성과 상대적으로 Bi의 양을

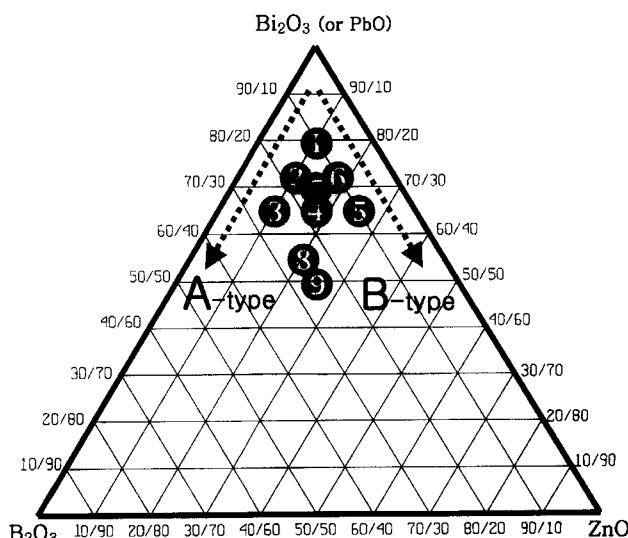


Fig. 1. Glass compositions.

Table 1. Glass Composition

No	(Wt%)		
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO
Bi 1	80	10	10
Bi 2	72.5	17.5	10
Bi 3	65	25	10
Bi 4	65	17.5	17.5
Bi 5	65	10	25
Bi 6	72.5	10	17.5
Bi 7	70	15	15
Bi 8	55	25	20
Bi 9	50	25	25

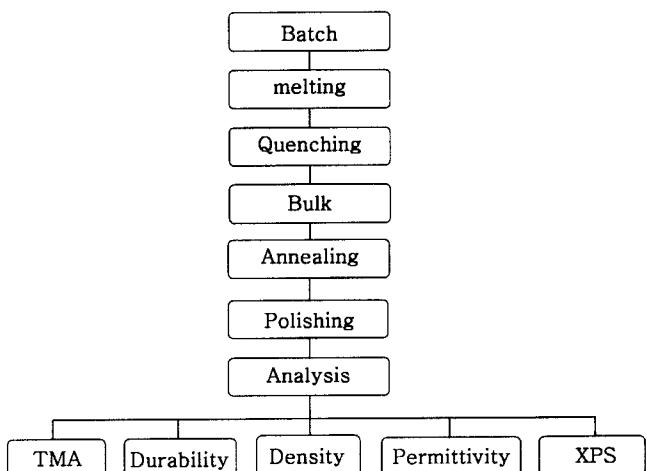


Fig. 2. The flow chart of the experimental procedure.

50%까지 감소시킨 8, 9번의 조성을 선택하여 Fig. 2와 같은 공정으로 제조하였다. Fig. 1에서 A type이란 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(or PbO)-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO계에서 ZnO량을 고정시키고 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>량을 증가시킨 일련의 시편들로 1, 2, 3번 시편을 뜻하며, B type이란 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>량을 고정시키고 ZnO량을 증가시킨 1, 6, 5번 시편을 뜻한다.

유리의 제조는 특급 시약 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, PbO를 사용하였는데 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 PbO는 저융점을 얻기 위하여, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 유리 형성 산화물로, ZnO는 유동속도 조절 및 내후성을 증가시키는 역할로 첨가하였다.<sup>3,5)</sup> 이들을 조성별 평량 후, 충분히 혼합 시킨 배치는 알루미나 도가니를 사용하여 대기의 1000°C에서 2시간 동안 충분히 용융하여 스텔 강판 위에 quenching하고 제조된 글라스는 전이점 +10°C에서 1시간동안 서냉하였다.

### 2.2. 분석 및 물성측정

유리 형성 여부에 대한 판단을 위해, 분쇄 후 400 mesh를 통과한 분말을 사용하여 XRD(Rigaku, D/Max-2400) 측정을 하였다.

서냉된 유리 시편을 양면이 평행하도록 높이를 3 mm의

크기로 준비하여  $10^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ 의 승온 속도로 TMA(Shimadzu TA-50WS)를 사용하여 전이점( $T_g$ : glass transition temperature), 연화점( $T_{sf}$ : dilatometric softening temperature) 및 열팽창계수(CTE : Coefficient of Thermal Expansion)를 측정하였다.

내산성 실험의 시편은 bulk corrosion type으로 실험하였고<sup>6)</sup> 서냉된 유리 시편을 다이아몬드 절단기를 이용하여 대략  $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}$ 로 절단 후, SiC paper(#600, #1000)로 미세연마 하여 직사각형 샘플의 표면적 계산 후, 상온에서 HCl 10% 희석 용액의 조건으로 시간에 대한 중량 감소로 측정하였다.

유전율을 측정하기 위하여 직사각형의 벌크상의 유리를 polishing(#600, #1000)하여 두께 1 mm로 양면을 평형하게 연마한 뒤 silver paste를 printing하여 전극을 부착한 후 Impedance Analyzer(HP 4192A)를 사용하여 1 kHz에서 10 MHz까지 capacitance를 측정한 뒤 1 MHz의 값을 취하여 아래의 식(1)에 의하여 유전율을 계산하였다.

$$\epsilon = C \times t / \epsilon_0 \times A \quad (1)$$

식(1)에서  $\epsilon_0$ 는 진공에서의 유전상수( $8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ), C는 capacitance, A는 시편의 면적, t는 두께이다.

유리 시편의 밀도는 Archimedes법으로, 용매는 중류수를 이용하여 측정하였고 5회 측정의 평균값을 밀도 값으로 사용하였다.<sup>7)</sup>

X-선 광전자 분광 실험은 PHI 250 ESCA를 이용하여 측정하였고, 여기 광원(excitation source)은 Al K $\alpha$ 를 이용하였다. 이때 시료의 표면 오염을 제거하기 위하여 Ar $^+$  sputtering으로 표면 층을 에칭 처리하여 오염되지 않은 부분을 노출시켜 측정하여 광전자의 강도(intensity)를 측정하였다. 유리 시편이 절연체인 관계로, 대전효과(charging effect)를 보정하기 위해 유리 표면에 불순물 상태로 존재하는 C<sub>1s</sub>(결합에너지 284.3 eV)를 기준으로 측정한 O<sub>1s</sub> peak 에너지의 보정을 시도하였다. 각각의 조성을 가진 유리에 대해 결합에너지 100~1486.6 eV 범위에서의 wide scan을 우선 측정한 후 C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub> peak가 나타나는 에너지 범위에서의 스펙트럼을 측정, 분석하였다.<sup>8)</sup>

각 에너지준위에서 광전자의 결합에너지는 다음 식(2)를 이용하여 계산할 수 있다.

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi \quad (2)$$

식(2)에서 E<sub>b</sub>, E<sub>k</sub>는 각각 특정 에너지 준위에서의 결합에너지 및 운동에너지이며, hν는 여기 광선의 에너지(본 실험의 경우 1486.6 eV), Φ는 분석기기의 일함수(work function) 및 시료의 절연성으로 인한 대전 효과이다. 본 연구에서는 실제로 측정한 C<sub>1s</sub> 준위의 Fermi준위에 대한 이론적 결합에너지(284.3 eV)의 차이를 각 시료에 대해 측정하여 이를 각 시료에서의 대전 효과로 설정하여 Φ의 값으로 사용하였다.<sup>9)</sup>

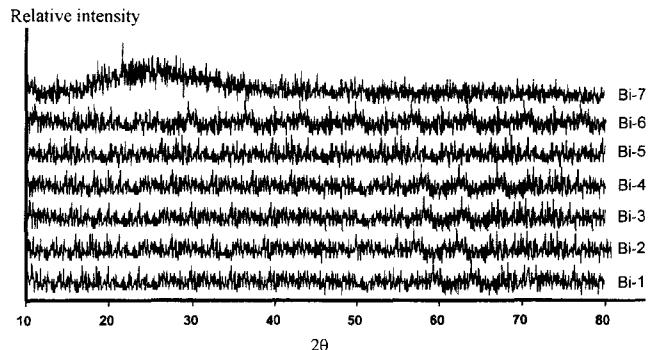


Fig. 3. XRD result of glass samples with the variable compositions.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 특성 및 물성 측정

폭넓은 조성범위에 걸쳐 제작된 총 9종의 모든 조성의 유리에 대해서 XRD 분석 결과, Fig. 3에서와 같이 모두 안정된 비정질상으로 분석되었다. 이를 통해 Bi-base조성계의 유리도 Pb-base계에서와 같이 폭넓은 유리 형성능을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다.

본 실험에서는 혼합물 실험법에 의해서 A type{(80-x)Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10ZnO(x=10~25)}과 B type{(80-x)Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xZnO-10B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(x=10~25)}으로 나누어 Fig. 1에서와 같이 성분의 조성 변화에 따른 경향성을 파악하였다.

먼저, 재료의 중요한 열적 특성으로서 열팽창은 열충격 저항(thermal shock resistance)이나 다른 재료와의 융착(sealing)시 중요한 특성이 되는데, 유리 기판과 격벽 간의 열팽창의 차이가 커지면 가열, 냉각시의 팽창과 수축으로 인하여 손상되거나 융착이 잘 되지 않을 수가 있다.<sup>10)</sup> TMA를 이용하여 이러한 열팽창을 측정하므로서 유리의 전이점( $T_g$ ), 연화점( $T_{sf}$ )을 측정하고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 각

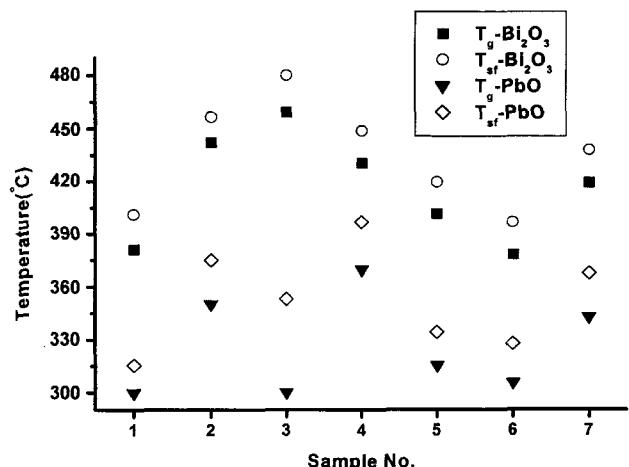


Fig. 4. The thermal properties of glass sample with the variable compositions.

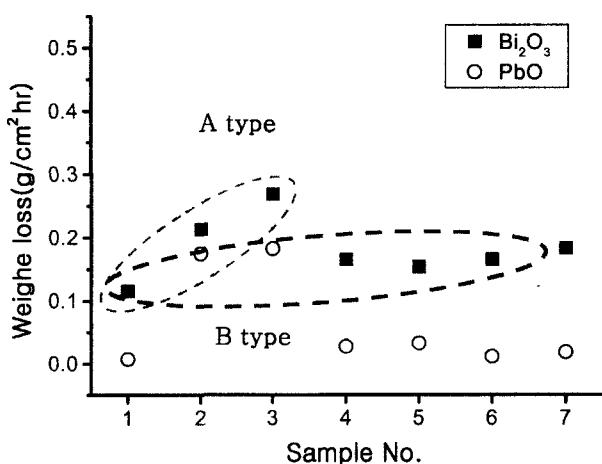


Fig. 5. Chemical durability of glass sample with the variable compositions.

조성에서의 열팽창계수는  $68\sim76\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 범위에 있는 것으로 측정되었고, 연화점은  $400\sim480\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 범위에 있는 것으로 측정되었는데, 소성 온도는 연화점을 기준으로 약  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  정도 높은 것이 적합하다는 것으로 알려져 있으므로 격벽 재료로서의 소성 온도와 열팽창계수값을 대체로 잘 만족하고 있다.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 함량이 감소함에 따라서 열팽창률은 미소하게 감소하고, 연화점은 점점 상승하는 것을 알 수 있었다. 이것은 Bi의 분극율이 높기 때문에 Bi의 함유량이 감소함에 따라 결합에너지의 증가에 따른 열팽창계수가 감소하는 것으로 판단된다.  $\text{PbO}$  조성계에서는  $300\sim450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 폭넓은 값이 측정되었고 상당히 낮은 연화점이 얻어져서 오히려 형광체 소결 등  $500\sim550\text{ }^{\circ}\text{C}$  전후의 고온 열처리의 후반부 공정 등에서 문제점으로 지적된 바 있다.

조성에 따른 산에 대한 내산성 실험을 행하여 단위 면적 당 무게 감소로서 나타내었다. 내산성에 대한 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. A type의 경우 출발 조성의 Bi가 감소함에 따라서 산에 의한 손실량이 점점 증가됨을 관찰 할 수 있는데, 이는 Bi가 감소함에 따라서  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 상대적인 증가로 인하여  $\text{B}_2\text{O}_3$ 가 산에 잘 용출 되기 때문에 손실량이 증가한 것으로 보인다. B type의 경우 Bi가 감소함에 따라 동일한 증가 경향 보이는데, 이는  $\text{ZnO}$ 의 증가에 따른 내후성의 증가 때문으로 보인다. 또한 Fig. 5에서  $\text{PbO}$  조성과 비교하면 내산성 실험에서 Bi와 비슷한 내산성 결과를 보이나 Bi 보다는  $\text{Pb}$ 가 산에 대한 저항성이 우수한 것으로 판단된다. 유리의 침식은 공기 중의 습도, 물, 산, 일칼리의 용액에 의하여 일어나지만 그 정도나 진행속도는 침식액의 종류나 pH, 온도 등에 따라 다양한 거동을 보이며, 본 연구에서의 Bi계 유리는 시간당  $0.25\text{ g/cm}^2$  이하로 내산성에 대해서 우수한 것으로 판단된다.

유리의 밀도는 재료의 대형화에 따른 중량 증가를 억제하는 관점에서 재료의 경량화를 전제로 큰 의미가 있으며,

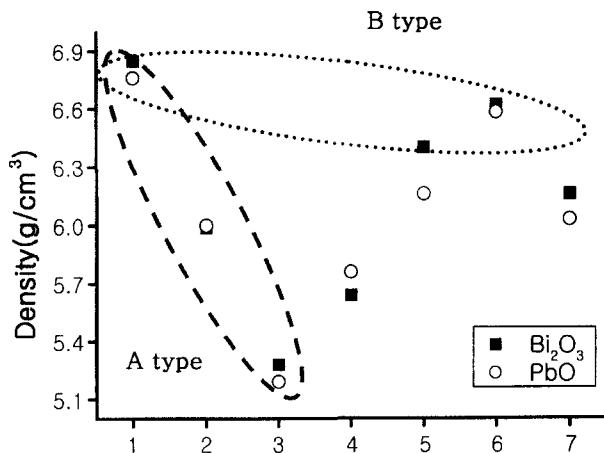


Fig. 6. Density of glass samples with the variable compositions.

이외에도 종종 유리의 다른 특성들과 구조를 예측하기 위한 방편으로 필요하다.

밀도 측정 결과  $\text{ZnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가할수록 밀도 값은 Fig. 6에서와 같이 직선적으로 감소하였다. 이는  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (8.76)대신 치환 첨가되는  $\text{ZnO}$ (5.47),  $\text{B}_2\text{O}_3$ (1.84)의 무게가  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  보다 가벼우며 그리고,  $\text{Zn}^{2+}$ 의 이온 반경( $=0.074\text{ nm}$ )과  $\text{B}^{3+}$ 의 이온반경( $=0.09\text{ nm}$ )이  $\text{Bi}^{3+}$ ( $=0.096\text{ nm}$ ) 보다 작다는 두 가지 요인이 동시에 작용하지만, 그 무게가 줄어드는 비율이 이온반경의 감소로 인해 부피가 줄어드는 비율보다 커서 A type의 경우 큰 폭으로 감소하고, B type은 적은 감소를 보이고, 전체적으로는 밀도가 감소하게 되는 것으로 보인다.<sup>11,12)</sup>

재료의 유전적 특성은 격벽의 cross talk의 방지를 위해 중요한 특성이 된다.

유전 상수는 이온의 분극성, 이동도에 따라 변하므로 결과적으로 유리의 조성변화에 따른 구조의 변화 및 소성체 시편일 경우 내부에서 형성된 기포 등의 잔류량에 따라 크게 영향을 받지만, 본 실험에서는 glass bulk상을 얻어 일정 형상으로 가공한 시편을 취하였으므로 내부 기포의 문제에 의한 후자의 경우보다 전자의 영향이 더 클 것으로 판단된다. 일반적으로 산화물 유리에서 분극율이 가장 큰 이온은 산소 이온이며, 망목수식 이온의 첨가에 따라 분극율이 큰 비가교산소 이온이 형성되므로 유전 상수가 상승하게 된다.

Fig. 7에서처럼 A type, B type 모두 Bi가 감소함에 따라서 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 망목결합체인  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ 의 증가에 의한 비가교 산소의 감소로 인하여 유전 상수가 감소한 것으로 보인다. 이것은 3.2절의 XPS 측정 결과의 해석을 통해서 추정 가능하다. Bi의 함유량이 많은 조성(80~72.5 wt%)계에서는  $\text{PbO}$  조성의 결과와 큰 차이를 나타내는데 반해 Bi의 함량이 적은 조성(72.5~65 wt%)계에서는 비슷한 값을 나타내고 있다.

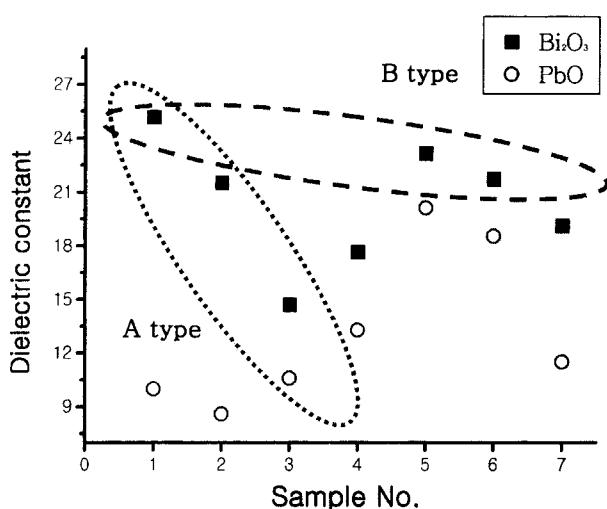


Fig. 7. Dielectric constant of glass samples with the variable compositions.

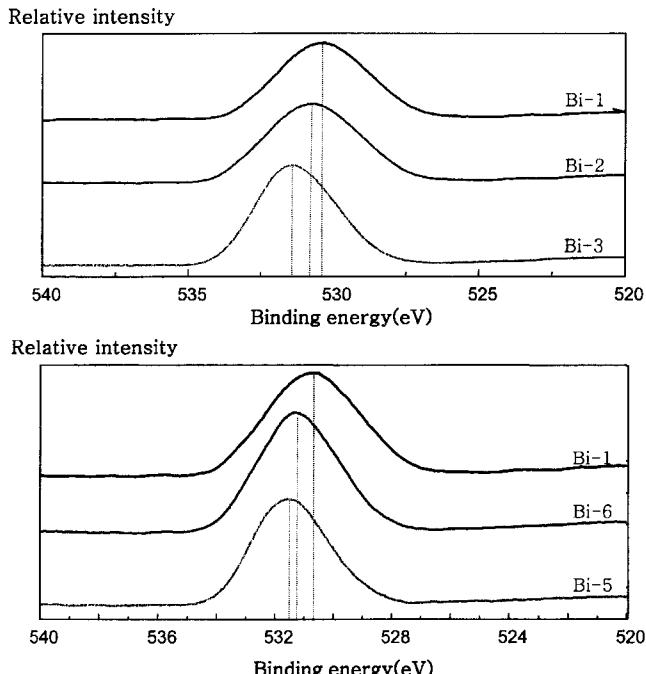


Fig. 8. O<sub>1s</sub> spectra of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO glasses by XPS.

### 3.2. XPS 측정을 통한 구조 해석

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 유리 조성들의 상대적 함량변화에 따른 구조적 특성차이, 즉 조성변화에 따른 유리내의 결합에너지의 증감 등 결합환경의 변화를 관찰하기 위해 X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy)을 이용하였으며, 본 실험에서는 Bi의 조성 변화를 기준으로 하여 O<sub>1s</sub> peak에서의 결합에너지의 변화를 나타내었다.

Fig. 8은 각 조성의 유리에 대한 XPS 결과로서, 가장 특징적인 것은 유리내에서 결합에너지의 증감의 경향이다. 특히, 조성 1 → 2 → 3 및 1 → 6 → 5에서처럼 Bi의 함

유량이 감소하는 각 조성에서의 결합에너지의 증가는 망목 형성제인 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상대적 증가로 인한 결합에너지의 증가와 함께 ZnO의 경우도 마찬가지로 4배위인 망목형성제로 작용하게 됨에 따라 같은 경향으로 결합에너지가 변화하는 것으로 추정할 수 있다. 한편, Bi의 직접적인 조성변화와 구조에의 작용의 관점에서 구조 특성 변화를 추정해 보면, Bi의 증가에 따라, 유리 구조내 새로운 비가교산소의 존재밀도가 높아지게 되고, 가교산소에 비해 상대적으로 높은 전자밀도를 갖는 비가교산소로부터<sup>13)</sup> 발생하는 광전자는 주위의 다른 전자로부터 큰 반발력을 받게 되며, 그 결과 비가교산소의 O<sub>1s</sub> 준위에서 발생하는 광전자는 높은 운동에너지를 가지게 되고, 그 결합에너지도 낮아지게 될 것이다. 따라서 Bi-base 성분계에서의 Bi 조성변화에 따른 결합에너지의 증감은 성기거나 밀한 구조로의 변화 즉, 산소결합환경의 변화에 기인한다고 할 수 있다.

이러한 산소결합환경의 변화를 나타내는 척도로서 반가폭(FWHM: Full Width at Half-Maximum)이 있다.<sup>14)</sup> Fig. 9에서처럼 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 3성분계 유리의 경우 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유량이 증가함에 따라서 O<sub>1s</sub> peak의 반가폭이 조금씩 증가하는 경향을 나타내었다.

그리고 반가폭의 증가는 다양한 산소의 결합 환경하에서 증가하는 경향을 보이는 것으로 알려져 있다. 따라서, 산소가 다양한 전기 음성도를 갖는 여러 양이온에 결합되었을 경우, 각각의 산소 주위의 전자 밀도는 미세하게나마 다양해지며, 특히 O<sub>1s</sub> 준위에서 발생하는 광전자의 결합에너지의 분포가 다양해지면서 peak의 반가폭이 증가한다. 그러므로 Bi의 첨가에 따른 비가교산소의 증가는 결합에너지의 분포를 보다 더 다양하게 하여, 반가폭의 증가에 기여할 것으로 판단된다. 즉 Bi의 첨가량이 감소함에 따라서, 결합에너지의 증대의 결과로 비가교산소의 감소를 예측 할 수 있으며, 반가폭의 감소로 이를 추정 할 수 있다. 이로써 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 3성분계에서는 Bi는 망목수식제로서 작용하고 있음을 예측할 수 있다.

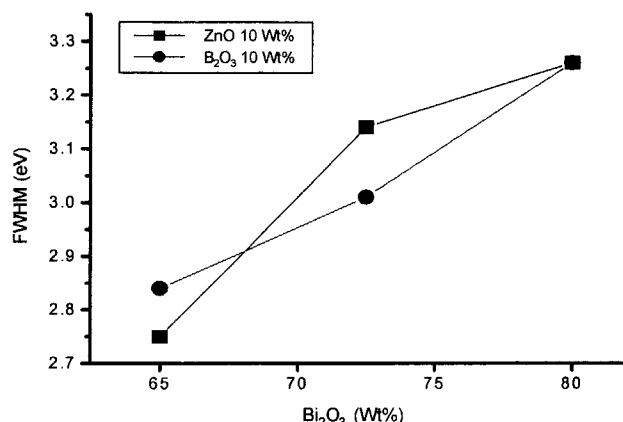


Fig. 9. Variation of FWHM values with the addition of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4. 결 론

X-선 광전자 분광법을 이용하여 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 3성분계 유리의 O<sub>1s</sub> peak를 조사한 결과 Bi가 감소함에 따라서 결합에너지의 증가와 반가폭의 감소로 Bi는 유리내에서 망막 수식제로 작용하고 있음이 추정되며, Bi가 증가함에 따라 전이점, 연화점이 낮게 측정 되었고, 밀도 값은 Bi의 무게 증량으로 인하여 증가하였고, Bi의 첨가량이 감소함에 따른 비가교 산소의 감소로 인한 유전율의 감소와 우수한 내산성을 가지고 있음이 확인하였다.

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 유리는 400~480°C의 연화점을 가지고 열팽창계수는  $68\sim76 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  범위였다. 이는 PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO계 유리와 비교할 때 연화점은 더 높고, 열팽창계수는 비슷하다.

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO계의 내산성은 모든 조성 범위에서 PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO계에 비해 낮으며, 밀도는 거의 비슷하고, 유전 상수값은 더 높았다.

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>량이 증가됨에 따라(A type) 내산성은 약해지고 밀도와 유전 상수값은 감소하였다. ZnO량이 증가됨에 따라(B type) 내산성, 밀도, 유전 상수값 변화는 A type과 같으나 그 변화율이 현저히 감소되었다.

PDP rib 재료로서 Bi의 함유량이 70~65 wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 3성분계 조성의 유리는 여러 물성면에서 적절한 격벽 재료로서의 특성을 나타내며, PbO 조성과의 비교에서도 거의 유사한 물성치를 얻었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정, 부산광역시 지원협력연구센터인 동의대학교 전자세라믹스연구센터의 지원에 의한 것입니다.

#### REFERENCES

- C. B. Wang and J. James, "Insulator Composition Green Tape and Method for Forming Plasma Apparatus Barrier-rib," U.S. Pat. No. 5674634, Oct. 12 (1995).
- R. Morena, "Phosphate Glasses as Alternatives to Pb-based Sealing Frits," *J. Non-cryst. Solids.*, **263-264**, 382-387 (2000).
- Y. W. Park and S. J. Yon, "Crystallization Mechanism in ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System Glass," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(9), 683-688 (1991).
- Development of Glass Paste for Application Plasma Display Panels rib (LG Micron project report)
- Y. W. Park and B. S. Hyun, "Effect of SiO<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System Glass-ceramics Produced by Sintering," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(6), 431-440 (1992).
- 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).
- N. P. Bansal and R. H. Doremus: *Handbook of Glass Properties*, New York 49-50 (1986).
- Y. Miura "X-ray Photoelectron Spectroscopy of Sodium Borosilicate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids.*, **290**, 1-14 (2001).
- J. S. Sanghera and J. D. Mackenzie, "A Structural Investigation of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Tl<sub>2</sub>S Glasses by XPS," *J. Non-Cryst. Solids.*, **101**, 23-30 (1998).
- R. G. Frieser, "A Review of Solder Glasses," *Electrocomponent Sci. and Tech.*, **4**(2), 163-169 (1975).
- W. H. Dumbaugh, "Heavy-metal Oxide Glasses Containing Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Phy. Chem. Glasses.*, **27**(3), 119-123 (1986).
- N. Shinkai, "Fracture of Lead-zinc-borate Glasses," Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State University (1979).
- R. Bruckner, H-U. Chun, H. Gorezki and M. Sammet, "XPS Measurements and Structural Aspects of Silicate and Phosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids.*, **42**, 49-60 (1980).
- J. Heo and C. G. Kim "Structural Investigation of Infrared Transmitting PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses by X-ray Photoelectron Spectroscopy," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(11), 911-918 (1993).