

Dissolution Phenomenon in BaO-B₂O₃-ZnO Glass System by Acid Etching

Jaemyung Kim, Kyung Jun Hong,* Nam Suk Kim, and Hyung-Sun Kim[†]

School of Materials Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*R&D Center, Phoenix PDE, Gumi 730-030, Korea

(Received October 18, 2005; Accepted December 28, 2005)

산 에칭에 의한 BaO-B₂O₃-ZnO계 유리조성물의 용출 현상

김재명 · 홍경준* · 김남석 · 김형순[†]

인하대학교 신소재공학부

*(주) 휘닉스 PDE 기술연구소

(2005년 10월 18일 접수; 2005년 12월 28일 승인)

ABSTRACT

For producing the fine ribs structure of plasma display panel, the metal ions of barrier materials during the etching process should be understood on the etching mechanism with etching conditions. Etching was done on bulk glasses of the BaO-B₂O₃-ZnO system with HNO₃ solution at 40°C. The surface structure of glasses and ion dissolution were analyzed by ICP (Inductive Coupled Plasma measurement). The structure and surface of the etched bulk glass were investigated by using scanning electron microscopy and nanoindenter. As a result, Ba (3 - 35 ppm/min) and Zn (2 - 27 ppm/min) ions as major components were leached in the solution and the leached layers were found to be phosphor-rich surface layers. A decrease of the bridge oxygen and relative increase of non bridge oxygen in the etched glass were found by X-ray photoelectron spectroscopy.

Key words : Etching glass, Dissolution, Glass, Metal ion, Leaching

1. 서 론

멀티미디어의 급속한 발전으로 인해 LCD (Liquid Crystal Display), FED (Field Emission Display), PDP (Plasma Display Panel), ELD (Electro Luminescence Display) 등의 각종 디스플레이 산업은 현재 가장 유망한 산업의 하나로 각광받고 있으며, 매년 그 수요가 급증함에 따라 생산 및 연구가 경쟁적으로 치열하게 이루어지고 있다. 자체 발광을 하는 PDP는 박형, 경량, 광시야각, 대형화가 용이한 장점을 가지고 있으며, 현재 100 인치급 이상의 제품 개발에 성공하여, 다른 디스플레이 장치에 비해 큰 화면을 제공한다.

PDP 패널의 구성부품의 소재는 대부분이 세라믹소재로 프릿을 기본으로 제조되어 있으며, 이 프릿조성으로 현재는 산화납을 주로 하는 저온소성용 유리재료가 고 굴절율과 저 융점의 특성으로 인해 널리 사용되고 있다.^{1,2)} 그러나 RoHS (Restricting the use of Hazardous Substance) 나 WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment)의 규정에 의해 환경유해물질로 인해 사용에 대한 규제를 받

고 있다. 최근 PDP 산업체에서는 저가격화, 친환경조성, 고효율화 등이 중요한 관심사로 프릿조성 설계 및 부품 공정에 대한 많은 연구가 발표되고 있다.³⁾

디스플레이 장치 특성상 고화질과 높은 효율을 추구하는데, PDP에서 화질을 결정하는 격벽은 고정세화 특성이 요구되어, 격벽 공정에 대한 관심이 커지고 있다. 격벽 공정 중 에칭법을 이용한 격벽 형성방법은 기존에 sand-blast 법에 비해 격벽의 균일도와 정밀한 회로형성이 가능한 것으로 알려져 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그러나 격벽 형성 공정에서 에칭에 따른 유리 내 금속이온의 용출 거동에 대한 연구는 보고되고 있지 않은 실정이다. 현재 사용 중인 산화납이 함유된 유리조성을 대체할 Pb-free 유리조성의 연구가 활발하게 이루어지고 몇몇의 성과가 보고되고 있다.^{4,7)}

본 연구에서는 Pb-free계 유리조성인 BaO-B₂O₃-ZnO계 유리 조성물에 대하여 산의 환경에서 유리로부터 용출되는 금속이온의 정성 및 정량분석을 수행하고 산의 환경에서 유리의 구조변화를 관찰함으로써 격벽제조 공정의 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 실험 방법

BaO-B₂O₃-ZnO계 유리 조성물을 제조하기 위하여 BaCO₃

[†]Corresponding author : Hyung-Sun Kim
E-mail : kimhs@inha.ac.kr
Tel : +82-32-860-7545 Fax : +82-32-862-5546

(Aldrich, 99%, U.S.A.)-32 mol%, B_2O_3 (Aldrich, 99%, U.S.A.)-33.09 mol%, ZnO (Aldrich, 99.6%, U.S.A.)-31.36 mol%의 기본 조성계에 소량의 Al_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O 를 첨가한 후 균질한 시료의 혼합을 위하여 지르코니아 볼과 에탄올을 사용하여 12시간 동안 습식 볼 밀링을 행하고 혼합 분말을 $150^\circ C$ 에서 12시간 동안 건조하였다. 건조된 분말은 $1000 - 1300^\circ C$ 에서 1-3시간 동안 알루미늄이나 도가니를 이용하여 전기로에서 용융하였다,^{4,5)} 용융 후 몰드에 부어 노 냉각하여 벌크 유리를 제조하였다.

제조된 유리에 대한 용출 특성관찰을 위해 SiC 연마지로 표면을 연마 한 후 diamond paste $1 \mu m$ 를 이용하여 시료 표면을 미세 연마하여 균질한 표면 조도를 갖는 시험편을 제조하였다. 연마한 소성체는 용출특성을 관찰하기 위하여 용출시험기에서 중탕의 방법으로 용출 시험을 수행 하였으며, teflon 비커를 이용하여 증류수를 약 $50^\circ C$ 로 예열한 후 0.1-1.0 wt%의 질산(HNO_3 , Dae Jung, Korea) 수용액을 사용하여 용출 시험 하였다.^{8,9)} 용출 시험 후 질산수용액을 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP, Perkin Elmer DRC, U.S.A.)를 사용하여 용액 내 용출된 금속이온의 정량분석을 시도하였다. 용출 후 시험편에 대해서는 에칭 전, 후의 표면을 전계방사형 주사현미경과 EDS 분석기(FE-SEM, JEOL JSM-6700F, U.S.A.)를 이용하여 유리 내의 이온 거동을 관찰하였다. 그리고 용출 전, 후의 유리 표면특성을 관찰하기 위하여 nano indenter(SPM-Tip : Berkovich, Hysitron Inc. TriboIndenter, U.S.A.)와 X-선 분광학 장치(XPS, ESCALAB 220i-XL, UK)를 사용하여, 표면에 생성된 층과 유리 구조를 관찰하였다.^{10,11)}

3. 결과 및 고찰

시험편을 괴상으로 제조한 후 0.1-1.0 wt% 질산수용액에서 용출 시간과 농도를 달리하여 모유리의 무게감량을 측정 한 결과는 용출시간이 증감함에 따라 선형적인 결과를 보여 주었으며, 농도가 증가함에 따라 무게감량도 비례하여 증가하는 경향을 보여주었다(Fig. 1). Fig. 1의 결과에서 변화의 기울기는 질산수용액의 농도가 0.5% 이상일

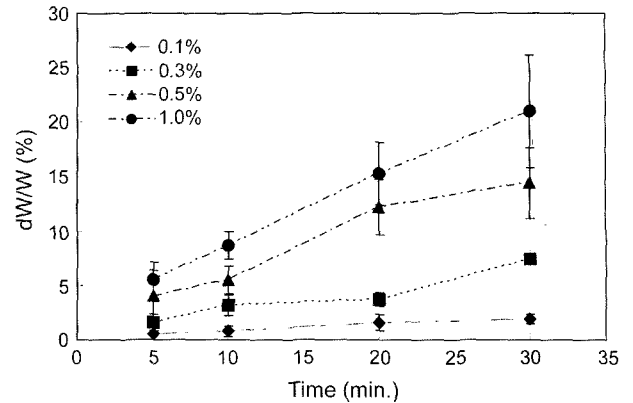


Fig. 1. Weight loss by etching condition of the nitric acid solution.

때 급격한 무게 감소를 보였으며, 0.3% 이하의 농도에서는 약 7% 이내의 무게 감량을 보였다. 이러한 무게의 변화는 모유리 내에 함유된 금속이온이 에칭이 진행함에 따라 질산수용액내로 용출되어, 모유리의 무게감량을 유도한 것으로 나타났다. 그리고 에칭액 농도가 0.5% 이상이고, 용출시간이 20분 이상일 경우 무게 변화량의 오차범위가 커지는 경향을 보인다. 용출시험 후 유리 내 금속이온이 모유리로부터 이탈되어 유리 표면에 어떤 이온이 고갈된 이온 rich층을 만들게 된다. 이 층을 sel층이라 언급하고 있지만 이 연구에서는 침출 층이라 명명하겠다.⁸⁾ 과 에칭으로 인해 표면에서 박리된 침출층이 질산수용액 내로 용해되어 무게변화에 영향을 주어 오차범위로 작용하였다(Fig. 1).

에칭 후 유리 표면에 생성된 침출 층은 열적, 기계적 특성이 매우 불안하여 대기상태에서 표면에 생긴 이 층은 균열이 일어 난다(Fig. 2). 이러한 층을 확인하기 위하여 기계적 특성을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 에칭 후 파단면을 연마 후 nano indenter를 사용하여 기계적 특성을 측정 한 결과로 유리영역은 탄성계수와 경도는 각각 $E_r : 98 \text{ GPa}$, $H_v : 7.52 \text{ GPa}$ 로 측정되었으며, 이 침출 층은 $E_r : 7.22 \text{ GPa}$, $H_v : 0.5 \text{ GPa}$ 의 특성을 보여주었다. 측정된 침출 층의 탄성계수 및 경도의 값은 모유리와 시험편을 유지

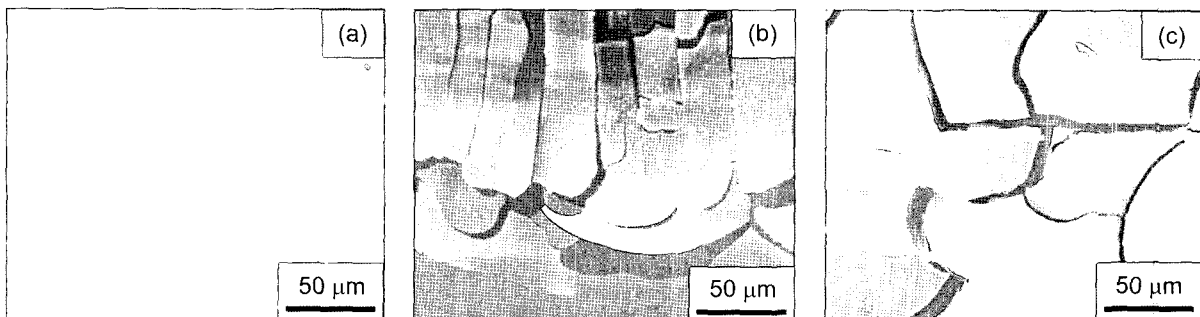


Fig. 2. SEM photos of leached glass surface after holding in (a) 0.1%, (b) 0.3%, and (c) 1.0% HNO_3 solution for 30 min.

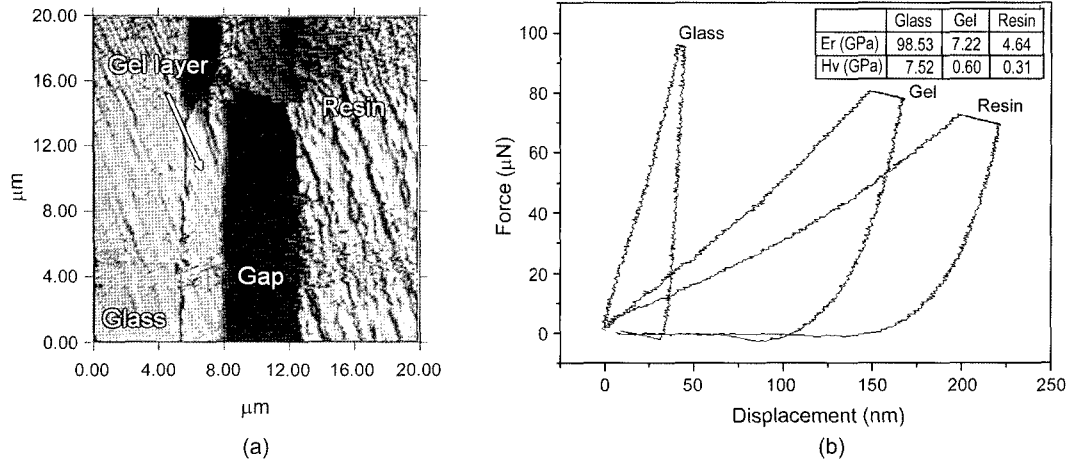


Fig. 3. Rich layer (a) and stress and strain of glass(frit) and (b) (the etching condition at 0.3% HNO₃ for 30 min).

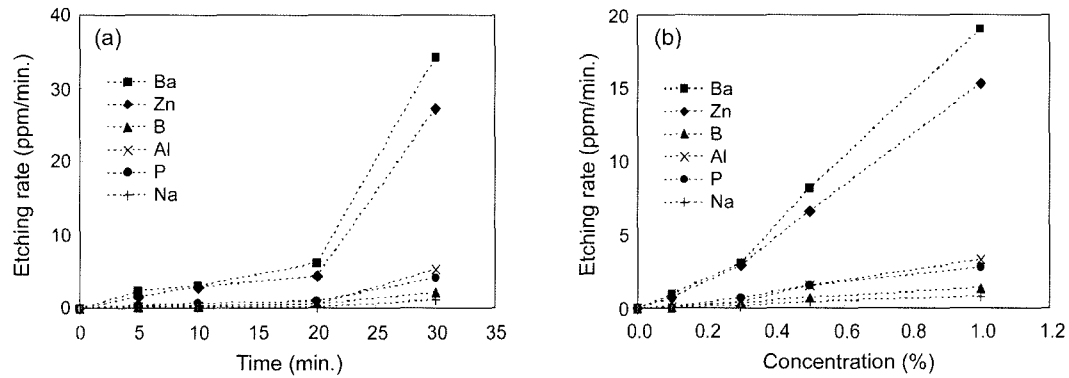


Fig. 4. Metal ion concentration in the nitric acid solution at the etching condition; (a) fixed etching time (0.3% HNO₃) and (b) fixed etching concentration (10 min).

하고 있는 레진의 물성 값의 사이에 있으나 고분자인 레진 물성 값에 더 근접하고 있다. 이것은 하중-변위의 관계로부터 입증하고 있다. 따라서 에칭 유리 표면의 기계적특성을 측정함으로써 표면 층에 생긴 균열 층은 특수이온이 침출된 층으로 확인되었다.⁸⁾ Fig. 3(a)에서 측정된 침출 층 (sel 층)은 약 2.4 μm이며 Fig. 2에서 나타난 균열의 두께는 약 1 - 5 μm로 측정되었다.

Fig. 4는 용출실험 후 질산 수용액을 ICP 분석한 결과로 Ba와 Zn 이온이 유리로부터 가장 많이 용출되었다. Ba, Zn 이온을 제외한 다른 금속이온들은 용출시간이 20분 미만에서는 1 ppm/min 이하의 용출속도를 보여 Ba, Zn 이온에 비해 상대적으로 용출에는 크게 관여하지 않았다. 그리고 Ba, Zn 금속이온은 용출시간이 20분 이상이고, 농도가 0.5% 이상일 때 최대 용출속도는 40 ppm/min로 측정되었다. 그러나 0.5%의 농도와 20분 이상의 에칭조건에서 Ba, Zn 금속이온이 양이 다양으로 증가하는 현상이 나타난다.

이 결과는 에칭 후 유리 표면에 생성된 침출 층이 모

유리로부터 박리되어 질산수용액 내로 용해되어 질산수용액 내의 금속이온의 함량을 크게 증가시킨 것으로 보인다. 이는 Fig. 4로 부터 P 이온이 주성분인 침출 층이 과도한 에칭으로 유리 표면으로부터 박리되어 질산수용액에 용해된 것으로 판단된다. 에칭 농도가 0.3% 이하이고, 용출시간이 10분 이하일 경우 약 10 ppm/min의 용출속도였다. 이 결과로 주로 용출에 관여하는 주 이온은 Ba, Zn 이온임을 알 수 있다. 시편을 용출 후 EDS를 이용하여 유리의 파단면을 분석한 결과는 Fig. 5와 같이 유리쪽은 Ba, Zn 이온이 다량으로 검출되었으며, 침출 층에는 에칭효과로 인해 Ba, Zn 이온이 감소하고 상대적으로 가교산소와 결합하는 P 이온이 주로 나타났다.⁸⁾

Raman과 ICP 결과를 바탕으로 XPS 분석을 통해 유리 구조 내 가교와 비가교산소의 결합관계를 에칭 전 유리 와 에칭 후 유리 표면을 분석하였다(Fig. 6). 유리 내에 존재하는 가교산소(Bridging Oxygen, BO)와 비가교산소(Non Bridging Oxygen, NBO)는 에칭 후 결합에너지(binding energy)와 FWHM(Full Width Half Maximum)이 증가하는

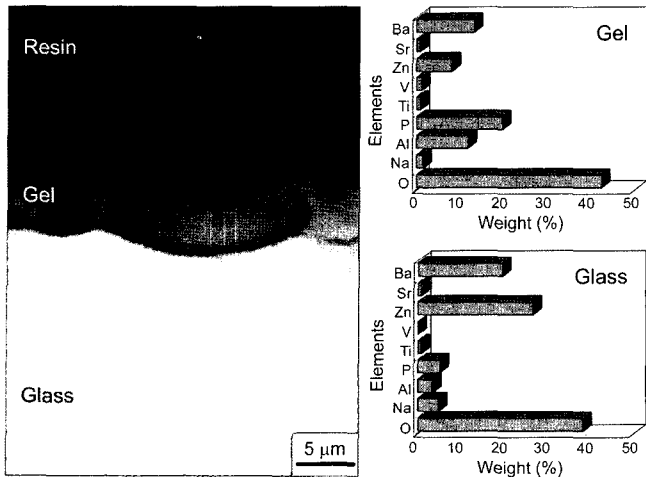


Fig. 5. SEM photo and EDS results of the cross section of etched glass (in 0.3% HNO₃ for 30 min).

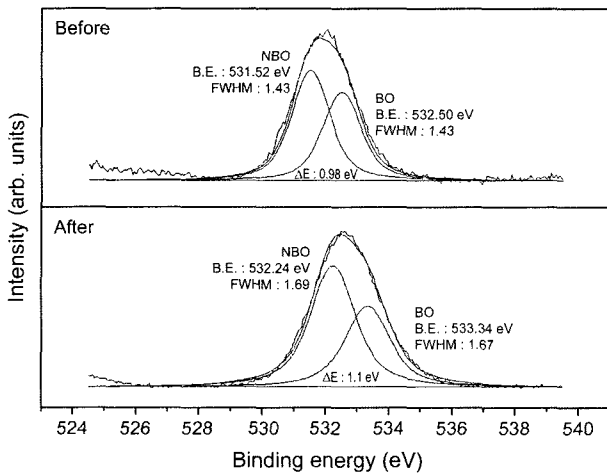


Fig. 6. Decomposition of the O_{1s} signal of untreated glass and etched glass (Source : MgKα, Charging : 6 eV, E = BE of O_b-BE of O_{nb}).

경향을 보인다. O_{1s} 밴드의 BO와 NBO의 결합에너지 차이는 E로 표현된다, 유리 표면이 에칭의 영향을 받아 가교산소 주변의 전자밀도가 미세하게 변하게 된다.^{12,13)} 따라서 E는 에칭 전(0.98 eV)보다 에칭 후(1.1 eV)에 약간 증가를 하는 것으로 나타난다(Fig. 6).

용출 후 산소이온은 다른 금속이온과 다양한 결합 구조를 갖는다. 그리고 이온들의 결합환경의 척도로 FWHM을 제시하는데, 본 연구에서 XPS를 이용하여 결합에너지와 반가폭의 변화를 관찰한 결과로 에칭 후 유리 내 존재하는 금속이온의 결합에너지는 증가하는 경향으로 산소이온과 여러 금속이온이 다양하게 결합하는 환경을 보여준다. 그러나 에칭 후 상대적으로 반가폭이 감소한 P이온은 Fig. 5의 EDS 결과처럼 에칭 후 유리 표면에 생긴 층은 P 이온을 중심으로 한 단순한 결합구조를 보이는 P-

Table 1. Ba_{3d}, Zn_{2p}, P_{2p} Peak Parameters of BaO-B₂O₃-ZnO Glasses

Elements	Binding energy (eV)		FWHM (eV)	
	Before etching	After etching	Before etching	After etching
P2p	132.90	134.85	2.77	2.12
Ba3d	780.44	781.30	1.91	2.03
Zn2p	1022.12	1023.04	1.86	2.13

rich층이 생성되었음을 알 수 있었다(Table 1). 에칭 후 BaO-B₂O₃-ZnO계 유리조성물은 FWHM의 값이 증가하여 에칭 후 유리 표면에서 P 이온을 제외한 다른 금속이온은 유리 구조적으로 다양한 결합형태로 존재함을 알 수 있었다.¹⁴⁾ 그리고 유리 내에 BO와 NBO의 비율은 에칭 전 1:0.83에서 에칭 후 1:0.67로 감소하며, 에칭 후 NBO의 양이 증가하였다. 그리고 Ba, Zn 이온은 각각 1:1.75, 1:1.87의 비율로 나타났다. 그러나, 에칭 후 P 이온의 결합 비율은 1:3.20로 유리 표면에 P 이온이 다량으로 존재하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

HNO₃ 용액으로 BaO-B₂O₃-ZnO계 유리를 에칭 후, 그 표면에는 모유리 내에 다량으로 존재하는 Ba, Zn 이온은 유리 표면에서 고갈되고, Ba, Zn와 결합한 가교산소는 결합에너지가 약해졌다. 그리고 산소이온의 결합환경은 에칭 후 금속이온과 결합하는 산소이온이 단순한 결합구조에서 다양한 형태의 결합구조로 변화하며, 유리 표면층을 일었다. 이는 결합환경의 척도인 산소이온의 E와 금속이온의 반가폭이 에칭효과로 인해 변화가 생기게 되었다. 그리고 생성된 층은 P-rich 영역으로 가교산소보다 비가교산소의 양이 증가하는 것으로 나타나 질산용액에 의해 가교하던 금속이온이 그 결합을 끊고 용액내로 용출되면서 비가교산소의 수를 증가시키는 것으로 나타났다. 이렇게 유리 표면에 생성된 P-rich 층은 취약한 열적특성으로 인해 상온에서 균열 층으로 나타나게 된다.

Acknowledgment

본 연구는 산업자원부 우수제조기술연구센터 기술개발사업(ATC)(과제번호 : 10014130)지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사합니다.

REFERENCES

1. B.-H. Jung and H.-S. Kim, "Influence of Nd₂O₃ on the Thermal and Dielectric Properties of Pb-Based Lead Boro-

- silicate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **336** [2] 96-101 (2004).
2. Y. W. Jeon, J. M. Cha, D. W. Kim, B. C. Lee, and B. K. Ryu, "Crystallization Kinetics by Thermal Analysis (DTA) on Starting Glass Compositions for PDP (Plasma Display Panel) Rib(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [8] 721-27 (2002).
 3. K. J. Hong, J. H. Park, J. S. Huh, and H. S. Kim, "Behavior of Ag⁺ and Sn²⁺ after Reaction between the Transparent Dielectric PbO-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ and Ag Electrodes," *Kor. J. Mater. Res.*, **12** [5] 347-52 (2002).
 4. D.-N. Kim, J.-Y. Lee, J.-S. Huh, and H.-S. Kim, "Thermal and Electrical Properties of BaO-B₂O₃-ZnO Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **306** 70-5 (2002).
 5. Y. H. Jin, Y. W. Jeon, B. C. Lee, and B. K. Ryu, "Properties and Structures of Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO Glasses for Application in Plasma Display Panels Rib(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [2] 184-89 (2002).
 6. B. H. Jung, D. N. Kim, and H. S. Kim, "Properties and Structure of (50-x)BaO-xZnO-50P₂O₅ Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **351** 3356-60 (2005).
 7. J. S. Jeon, M. R. Cha, and H. S. Kim, "Optical Properties of Bi₂O₃-ZnO-SiO₂ Glass System of Transparent Dielectric," *Kor. J. Mater. Res.*, **14** [9] 670-75 (2004).
 8. C. Bonnet, A. Bouquillon, S. Turrell, V. Deram, B. Mille, J. Salomon, J. H. Thomassin, and C. Fiaud, "Alteration of Lead Silicate Glasses Due to Leaching in Heated Acid Solutions," *J. Non-Crystall. Solids*, **323** 214-20 (2003).
 9. A. Ledieu, F. Devreux, P. Barboux, L. Sicard, and O. Spalla, "Leaching of Borosilicate Glasses. I. Experiments," *J. Non-Crystal. Solids*, **343** 3-12 (2004).
 10. P. W. Wang and L. Zhang, "Structural Role of Lead in Lead Silicate Glasses Derived from XPS Spectra," *J. Non-Crystal. Solids*, **194** 129-34 (1996).
 11. C. Guadagnino, M. Verita, F. Geotti-Bianchini, J. Shallenberger, and C. G. Pantano, "Surface Analysis of 24% Lead Crystal Glass Articles : Correlation with Lead Release," *Glass Technol.*, **43** [2] 63-9 (2002).
 12. C. Schultz-Munzenberg, W. Meisel, and P. Gutlich, "Changes of Lead Silicate Glasses Induced by Leaching," *J. Non-Crystall. Solids*, **238** 83-90 (1998).
 13. J. Heo, C. G. Kim, and Y. S. Kim, "Structural Investigation of Infrared Transmitting PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ Glasses by X-Ray Photoelectron Spectroscopy(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30** [11] 911-18 (1993).
 14. H. S. Liu, T. S. Chin, and S. W. Yung, "FTIR and XPS Studies of Low-Melting PbO-ZnO-P₂O₅ Glasses," *Mater. Chem. Phys.*, **50** 1-10 (1997).