

Structure and Thermal Properties of $\text{SnO}_2\text{-(1-x)P}_2\text{O}_5\text{-xB}_2\text{O}_3$ Glasses

Yong-Tae An^{*,**}, Byung-Hyun Choi^{*}, Mi-Jung Ji^{*}, Woo-Suk Chang^{*}, Hyun Bae^{***}, and Hae-Jin Hwang^{**†}

^{*}Korea Institute of Ceramics Engineering & Technology, Optical-Electro Materials Laboratory, Seoul 153-801, Korea

^{**}School of Material Science (Science) and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

^{***}ShinCeramic CO. Ltd., Ansan 425-836, Korea

(Received October 12, 2009; Revised December 22, 2009, January 14, 2010; Accepted January 15, 2010)

$\text{SnO}_2\text{-(1-x)P}_2\text{O}_5\text{-xB}_2\text{O}_3$ 유리의 열적, 구조적 특성

안용태^{*,**} · 최병현^{*} · 지미정^{*} · 장우석^{*} · 배 현^{***} · 황해진^{**†}

^{*}한국세라믹기술원 광·전자세라믹본부 전자소재팀

^{**}인하대학교 세라믹공학과

^{***}신세라믹주식회사

(2009년 10월 12일 접수 ; 2009년 12월 22일, 2010년 1월 14일 수정 ; 2010년 1월 15일 승인)

ABSTRACT

$\text{SnO}_2\text{-(1-x)P}_2\text{O}_5\text{-xB}_2\text{O}_3$ glass system were prepared by melt-quenching technique in the compositional series containing 50, 55 and 60 mol% of SnO_2 . Local structure of the glasses was investigated by Raman and FT-IR measurements. A large glass-forming region was found at the phosphate side of the ternary system with homogeneous glasses containing up to 5~25 mol% of B_2O_3 . According as content of B_2O_3 increases, thermal expansion coefficient of glass decreased but transition temperature and softening temperature increased. Because these phenomenon changed local structure of glass. According as content of B_2O_3 increases, quantity of bridging oxygen increased. Also, according as content of SnO_2 increases, confirmed that quantity of non-bridging oxygen increases.

Key words : Lead-free, Glass, Phosphates, Boron oxide, Reduction

1. 서 론

유리 프리트(glass frit)는 PDP(plasma display panel)의 구성소재, LCD 평면광원용 진공 봉착재, VFD의 실링재 등 디스플레이용으로 널리 사용되고 있다. 디스플레이용으로 현재 사용되고 있는 유리프리트는 PbO 나 Bi_2O_3 를 다량 함유한 유리프리트가 널리 사용되고 있다.¹⁻⁴⁾ 그러나 전자는 유해물질이고, 후자는 중금속이어서 이들을 함유한 성분을 제외한 연구가 진행되고 있다.

PbO , Bi_2O_3 계 조성을 대체하기 위한 연구의 대부분은 SnO - P_2O_5 , $\text{SnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$, $\text{SnO-B}_2\text{O}_3$, SnO-BPO_4 계에 대한 조성연구들이 진행되고 있다. SnO 계 유리구조 연구로 Hayashi 등은 $\text{SnO-B}_2\text{O}_3$ 및 $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$ 계의 낮은 전이온도특성과 SnO 의 양에 따른 유리의 구조를 조사하였고⁵⁻⁷⁾ Koudelka와 Mosner는 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 계에 관한 유리형성영역과 구조적특성에 관해 연구하였다.

그런데 $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$ 계는 유리화 후에도 습기에 민감하게 반응하는 특성을 갖고 있고, SnO 는 가격이 고가이면서 불 안정하여 공기 중에서 용융했을 때 산화가 일어나 용융 온도가 높아지는 문제가 있다. 이 문제를 해결하고자 N_2 분위기에서 저온으로 용융해야 하는 복잡한 공정을 가지고 있다.

이에 본 연구에서는 $\text{SnO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 계 유리를 제조하기 위하여 SnO 대신 화학적으로 안정한 산화물인 SnO_2 를 사용하였고, 유리 형성 시 망목 산화물로 작용하는 SnO_2 를 수식산화물인 SnO 로 환원시켜 저온에서 용융 가능한 유리를 제조하고자 하였다. 이를 위한 환원제로서는 유리 용융 상태에서 Sn^{4+} 를 Sn^{2+} 로 환원할 수 있는 sucrose를 사용하였다. 또한 $\text{SnO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 계 유리에서 망목산화물인 P_2O_5 를 B_2O_3 로 치환하였을 때 유리구조 및 물성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실 험

본 연구에서 제조한 유리의 조성을 Table 1에 나타내었

[†]Corresponding author : Hae-Jin Hwang

E-mail : hjhwang@inha.ac.kr

Tel : +82-32-860-7521 Fax : +82-32-862-4482

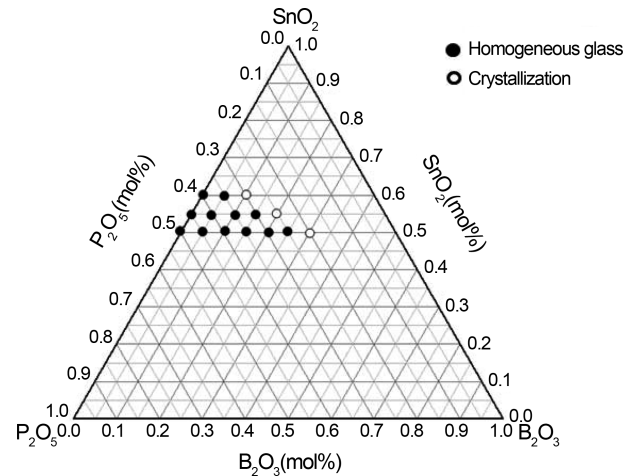
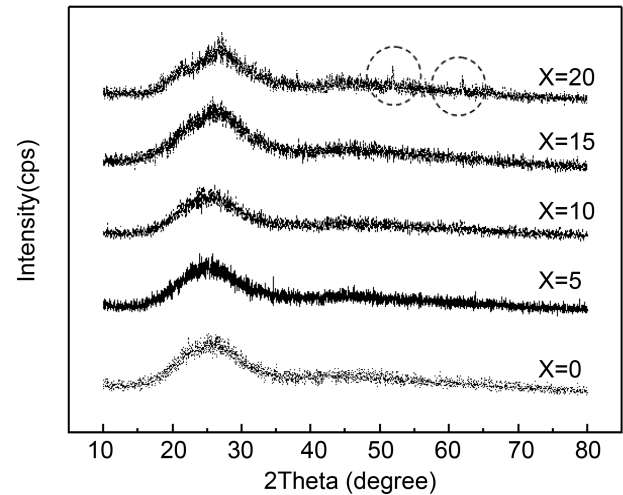
Table 1. Compositions of Glasses

Sample No.	Composition(mole)			P ₂ O ₅ / (P ₂ O ₅ +B ₂ O ₃)
	SnO ₂	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	
A-1	0.50	0.50	-	1.00
A-2	0.50	0.45	0.05	0.90
A-3	0.50	0.40	0.10	0.80
A-4	0.50	0.35	0.15	0.70
A-5	0.50	0.30	0.20	0.60
A-6	0.50	0.25	0.25	0.50
A-7	0.50	0.20	0.30	0.40
B-1	0.55	0.45	-	1.00
B-2	0.55	0.40	0.05	0.89
B-3	0.55	0.35	0.10	0.78
B-4	0.55	0.30	0.15	0.67
B-5	0.55	0.25	0.20	0.56
C-1	0.60	0.40	-	1.00
C-2	0.60	0.35	0.05	0.88
C-3	0.60	0.30	0.10	0.75

다. SnO₂의 mol분율이 0.5, 0.55, 0.6인 유리를 각각 A, B, C로 칭하였고, B₂O₃를 첨가하지 않은 SnO₂-P₂O₅계 유리를 A-1, B-1, C-1로 하고 B₂O₃의 치환량이 증가함에 따라 A-2, B-2, C-2 등으로 표시하였다. B₂O₃의 최대 치환량은 A, B, C 유리에 대하여 각각 0.3, 0.2, 0.1로 하였다. 출발원료로는 SnO₂ (Junsei, 98%, Japan), H₃PO₃ (YAKURI, 98%, Japan), H₃BO₃ (KANTO, 99%, Japan)를 사용하였고 환원제로서 sucrose를 첨가하였다. 용융은 출발원료를 백금도가니에 넣은 후 1100°C에서 실시하였고 15분 유지한 뒤 급랭하여 유리를 제조하였다.

유리전이점(T_g), 연화점(T_s) 및 열팽창계수(α)[50~400°C]는 TMA (Linseis DMA L77)를 이용하여 측정하였고, 승온속도는 분당 10°C로 하였다. 경도는 vickers hardness test(HM-125, Akashi, Japan)를 이용하여 루프경도를 측정하였다. 이때 시료는 KS L 1603(2001)에 의거하여 Load 1 kgf, Loading speed 60 μm, Loading time 15 sec로 10회 측정하여 평균값으로 하였으며 제조된 유리의 비정질 유무는 XRD(X-ray diffractometer, Rigako, D.Max 2200) pattern을 통하여 확인하였다.

구조분석은 UV-visible spectrometer(Simatzu, 2401, Japan)를 이용하여 400~4000 cm⁻¹ 대역의 값을, 주사 횟수는 20회, 분해능 2 cm⁻¹의 조건으로 측정하였다. 이때 시료는 유리분말과 KBr을 1:200으로 하여 건조기에서 120°C 건조된 것을 사용하였다. 또한, Raman spectra 분석은 Raman spectrophotometer(Jasco, NRS-3100, Japan)를 사용하여 514.4 nm에서 측정하였다. 레이저 강도는 400 mW였고 벌크시편을 사용하였다.

**Fig. 1.** Glass formation region of the SnO₂-P₂O₅-B₂O₃ glass system.**Fig. 2.** XRD patterns of the 55SnO₂-(45-x)P₂O₅-xB₂O₃ glass system.

3. 결과 및 고찰

SnO₂-P₂O₅계에서 SnO₂의 양을 50, 55 및 60로 고정하고 후 망목산화물인 P₂O₅ 대신 B₂O₃를 치환 첨가하였을 때 유리형성영역을 Fig. 1에 나타내었다. SnO₂의 몰분율이 0.5인 A계 유리의 경우, 대부분의 조성에서 유리 형성이 가능하다는 것을 알 수 있었고 B₂O₃의 치환량이 0.3 mol%인 유리에서 결정화가 일어났다. 한편 SnO₂의 몰분율이 0.55인 B계 유리의 경우 B₂O₃의 치환량이 20%에서, SnO₂의 몰분율이 0.6인 C계 유리의 경우 10%에서 결정화가 일어났다. 그러므로 SnO₂-P₂O₅-B₂O₃계 유리에서 SnO₂의 몰분율이 증가함에 따라 P₂O₅ 대신 치환 가능한 B₂O₃의 양은 감소한다는 것을 알 수 있었다. Fig. 2에는 55SnO₂-(45-x)P₂O₅-xB₂O₃ 유리의 XRD 패턴을 나타내었다. B₂O₃

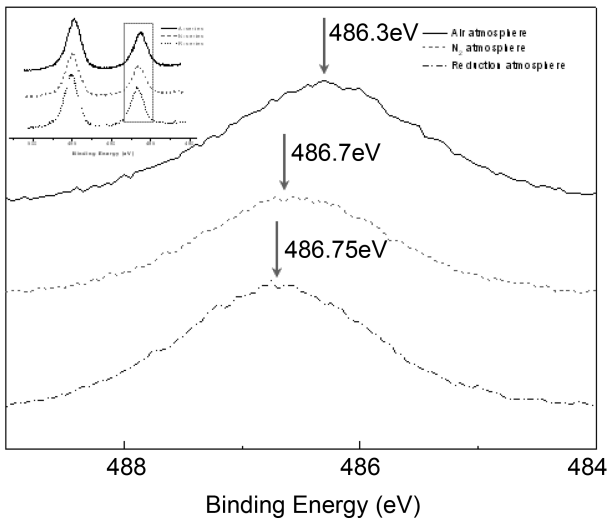


Fig. 3. XPS spectra of the SnO₂-P₂O₅-B₂O₃ glass system.

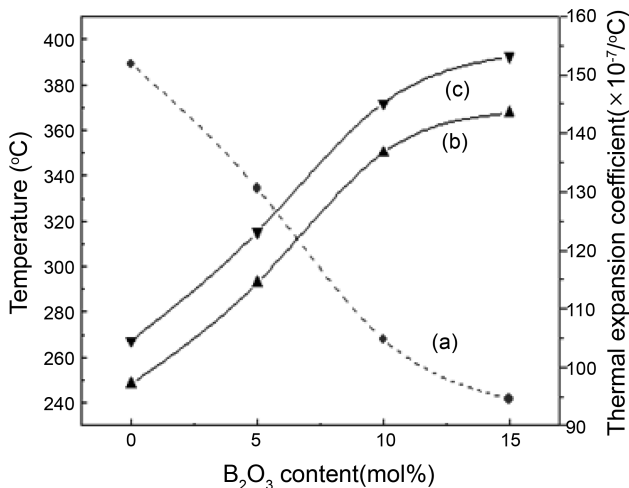


Fig. 4. Variation of the thermal expansion coefficient (a), glass transition (b) and glass softening temperature (c) vs. the B₂O₃ content in 55SnO₂-(45-x)P₂O₅-xB₂O₃ glasses.

를 20 mol% 치환한 유리에 결정화가 발생하였다.

Fig. 3은 대기분위기, 질소분위기, sucrose를 환원제로 사용한 환원분위기에서 SnO₂-P₂O₅-B₂O₃ 유리를 용융하였을 때 나타난 XPS 분석결과이다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 SnO₂를 사용하여 대기분위기에서 용융을 실시한 경우 Sn의 결합에너지는 486.3 eV로서 충분한 산소 분위기에서 제조된 유리의 경우 Sn 이온은 Sn⁴⁺ 상태, 즉 SnO₂로서 존재하면서 망목산화물로 작용한다는 사실을 알 수 있다. 한편 질소 및 환원분위기에서 제조한 유리에서 Sn의 결합에너지는 486.7 및 486.75 eV로 증가하였고 이와 같은 결과는 유리 용융시 산소분압이 감소하여 Sn⁴⁺ 이온의 상당수가 Sn²⁺로 환원되어 SnO 산화물을 형성한다는 사실을 의미하는 것이라고 할 수 있다.

Fig. 4와 Fig. 5에서는 SnO₂의 mol%가 50, 55 mol%인 경

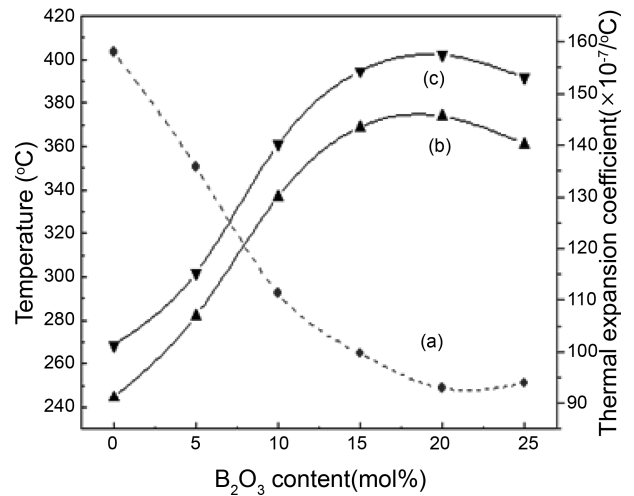


Fig. 5. Variation of the thermal expansion coefficient (a), glass transition (b) and glass softening temperature (c) vs. the B₂O₃ content in 50SnO₂-(50-x)P₂O₅-xB₂O₃ glasses.

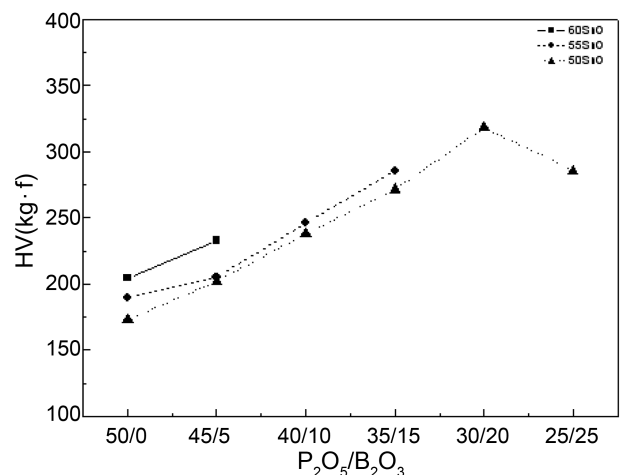


Fig. 6. Vickers hardness of the SnO₂-(50-x)P₂O₅-xB₂O₃ glasses.

우, B₂O₃ 치환량에 따른 유리전이온도(T_g), 유리연화온도(T_s) 및 열팽창계수(×10⁻⁷/°C)의 변화를 나타내었다. Fig. 4와 Fig. 5에 나타난 바와 같이 B₂O₃ 치환량이 증가할수록 열팽창계수는 감소하였으며, 반면 유리전이온도와 유리연화온도는 증가하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 B₂O₃를 치환량이 증가함에 따라 유리전이온도와 유리연화온도는 급격하게 증가하였고 B₂O₃를 20 mol% 치환한 경우 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 B₂O₃ 치환량의 증가에 따라 BO₃ 구조가 BO₄ 구조로 변하면서 약한 인산염 구조에서 붕산염 유리 구조가 형성되었다가 B₂O₃의 치환량이 어느 일정량을 넘어서게 되면 다시 BO₃ 구조로 전환되는 붕산 이상현상¹⁾이 일어나는 영역으로 추정되며, 그로 인해 유리의 구조는 약해지며 용점의 상승이 중지되고 감소되는 경향을 보이게 되는 것이라 판단 할 수 있다.

Fig. 6는 50SnO₂-(50-x)P₂O₅-xB₂O₃ 유리에서 B₂O₃ 치환

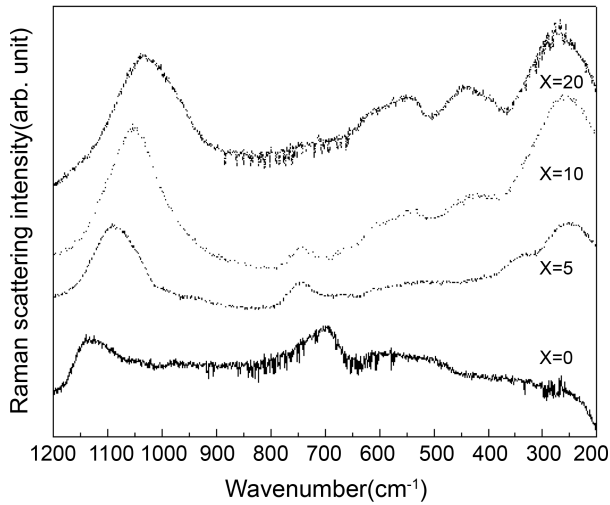


Fig. 7. Raman spectra of the $55\text{SnO}_2-(45-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{B}_2\text{O}_3$ glass.

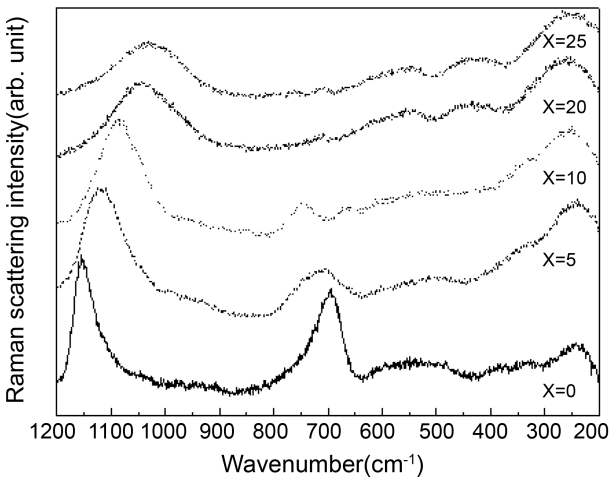


Fig. 8. Raman spectra of the $50\text{SnO}_2-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{B}_2\text{O}_3$ glass.

량에 따른 경도 값을 나타낸 것이다. B_2O_3 의 치환량이 증가시킬수록 경도 값은 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 치환량이 0.25 mole 이상이면 경도 값은 다시 감소하였다. 이와 같은 결과는 앞의 열분석결과에서 언급한 바와 같이 BO_4 와 BO_3 구조형성에 의해 나타나는 붕산이상 현상에 대한 결과로 생각된다.

Fig. 7과 Fig. 8에서는 $55\text{SnO}_2-(40-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{B}_2\text{O}_3$ 유리와 $50\text{SnO}_2-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{B}_2\text{O}_3$ 유리의 Raman spectra를 나타내었다. $650\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 밴드는 P-O-P(가교산소) 결합에 의한 대칭구조에 의한 것이라고 생각된다.^{8,9)} 1150 , 1050 및 970 cm^{-1} 에서 나타난 밴드는 P-O-P(가교산소) 대칭모드에 의해 나타나는 것이며 이것은 각각 meta-phosphate (PO_3^- , Q_2), pyro-phosphate($\text{PO}_{3.5}^{2-}$, Q_1) 및 ortho-phosphate (PO_4^{3-} , Q_0)를 나타낸다. 여기에서 Q_n 는 phosphate 사방정계에서의 가교 산소의 개수를 나타낸다. SnO_2 의 mol%가 50 및 55인 유리의 경우 B_2O_3 를 첨가량이 증가할수록 P-

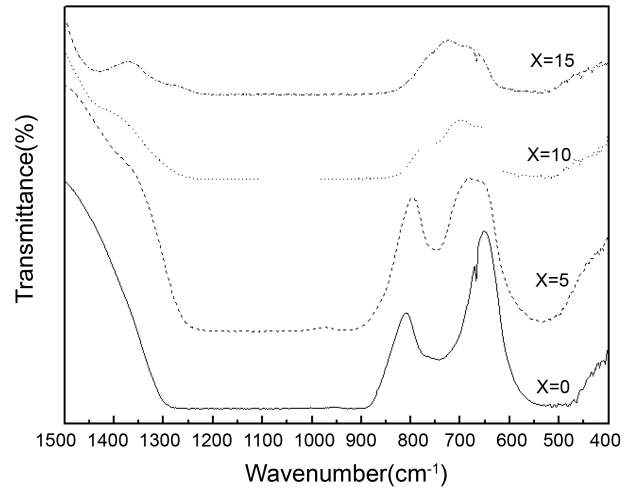


Fig. 9. Infrared spectra of the glasses of the compositional series $55\text{SnO}_2-(45-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{B}_2\text{O}_3$ glass.

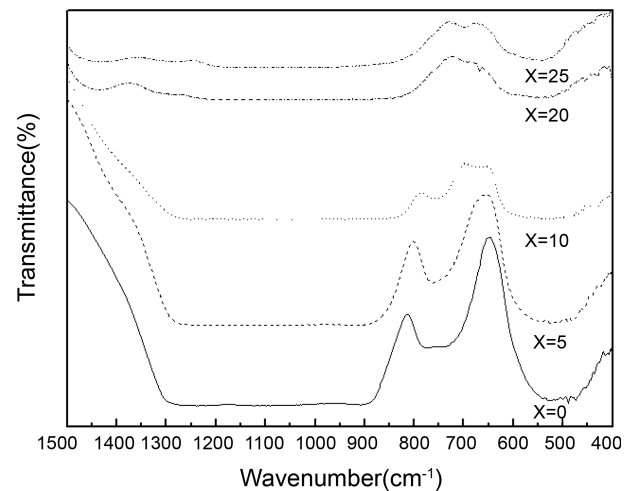


Fig. 10. Infrared spectra of the glasses of the compositional series $50\text{SnO}_2-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{B}_2\text{O}_3$ glass.

O-P(가교산소) 대칭모드에 기인하는 $650\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 파장의 band는 점점 약해지고 고파장대로 이동하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 B_2O_3 치환량이 증가할수록 $900\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 영역에서의 Raman spectra가 저파장대로 이동하는데 이는 Q_2 에서 Q_1 으로 가교 산소의 수가 감소하여 나타나는 구조적인 변화 때문이라고 생각되어진다.

Fig. 9와 Fig. 10에서는 $55\text{SnO}_2-(40-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{B}_2\text{O}_3$ 및 $50\text{SnO}_2-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{B}_2\text{O}_3$ 유리의 IR spectra를 나타내었다. B_2O_3 를 치환하지 않은 SnO_2 - P_2O_5 계 유리의 경우 대칭 P-O-P_{vs} 신축진동 값이 $720\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 나타났으며 비대칭 (B-O) 신축진동이 $1300\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 나타났고 BO_4 단위구조인 대칭 (O-B-O)_{vs} 신축진동이 680 cm^{-1} 의 파장에서 나타났다. 500 cm^{-1} 에서 나타난 넓은 밴드는 기본 단위 구조의 진동 때문이다. B_2O_3 첨가량이

증가하고 P₂O₅의 양이 감소함에 따라 높은 파장대에서 나타나는 신축진동의 경우 약해지면서 넓어지는 것을 볼 수 있었다. Fig. 10에 나타낸 바와 같이 B₂O₃를 20~25 mol% 첨가하였을 때 680 cm⁻¹의 파장에서 BO₄ 단위구조의 기본인 대칭 (O-B-O)vs 신축진동이 나타났으며 1300~1400 cm⁻¹에서 나타나는 IR spectra는 비대칭 (B-O) 신축진동에 의해 나타나는 것이다. 이는 P₂O₅를 B₂O₃로 치환 첨가 했을 때 유리의 안정성이 증가함을 나타내는 것이다.

4. 결 론

SnO₂-(1-x)P₂O₅-xB₂O₃계 유리에서 SnO₂를 환원하기 위한 방법으로 sucrose를 첨가하여 유리를 제조하였고 유리의 특성에 미치는 B₂O₃ 치환량의 영향을 고찰하였다. Sucrose를 이용한 환원분위기에서의 용융을 통하여 SnO₂의 Sn⁴⁺가 Sn²⁺로 환원되어 유리 수식 산화물인 SnO를 형성한다는 사실을 알았다.

유리 조성에서 SnO₂의 양이 50 mol%에서 60 mol%로 증가할 경우 유리를 형성할 수 있는 최대 B₂O₃의 치환량은 감소하는 것으로 나타났다. 50 mol% SnO₂의 경우 30%의 B₂O₃를 치환할 수 있었으나 60 mol% SnO₂의 경우 10% B₂O₃를 치환한 유리에서 결정화가 일어남을 확인하였다. B₂O₃의 치환량이 증가함에 따라 인산구조의 가교 산소가 Q₂에서 Q₁으로 감소하고 B₂O₃가 BO₃구조에서 BO₄구조로 전이되어 붕산구조가 강화됨에 따라 전이온도와 연화온도의 값은 증가하였고, 열팽창계수는 감소하였으며, 경도 값은 향상되었다. 한편 SnO₂의 양이 50 mol%일 때 B₂O₃ 치환량이 25 mol% 이상에서는 붕산이상현상이 발생하여 BO₄ 구조가 BO₃ 구조로 전이되어 전이온도, 연화온도의 값은 감소하고, 열팽창계수는 증가하였으며, 경도

값은 감소하였다.

REFERENCE

1. B.-H. Choi, M.-J. Ji, Y.-T. An, Y.-S. Ko, and Y.-H. Lee, "Effects of Substituting B₂O₃ for P₂O₅ on the Structure and Properties of P₂O₅-SnO₂ Glass System(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [8] 459-63 (2008).
2. B.-H. Choi, "Technical Development Trend for PDP Device Material," *Information display*, **8** [1] 10-1 (2007).
3. R. Morena, "Phosphate Glasses as Alternatives to Pb-based Sealing Frit," *J. of Non-cry. Solids*, **263-64** 382-87 (2000).
4. Y.-T. An, B.-H. Choi, M.-J. Ji, J.-M. Lee, H.-S. Kim, and K.-W. Jung, "Dielectric Characteristics on Filler Content and Sintering Temperature in Pb-Free White Dielectric Layer," *J. KIEEME.*, **21** [8] 755-59 (2008).
5. A. Hayashi, T. Konishi, K. Tadanaga, T. Minami, and M. Tatsumisago, "Preparation and Characterization of SnO-P₂O₅ Glasses as Anode Materials for Lithium Secondary Batteries," *J. Non-Cryst. Solids*, **345&346** 478-83 (2004).
6. A. Hayashi, M. Nakai, M. Tatsumisago, T. Minami, Y. Himei, Y. Miura, and M. Katada, "Structural Investigation of SnO-B₂O₃ Glasses by Solid-state NMR and X-ray Photoelectron Spectroscopy," *J. Non-Cryst. Solids*, **306** 227-37 (2002).
7. J. S. Jeon, M. R. Cha, N. S. Kim, and H. S. Kim, "Effect of Frit Content in Ag Paste and Thickness of Transparent Dielectric on Yellowing Phenomenon," *Mat. Sci. Forum*, **506** 510-11 (2006).
8. M. Tatsumisago, Y. Kowada, and T. Minami, "Structure of Rapidly Quenched Lithium Phosphate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **29** 63-6 (1998).
9. R. K. Brow, D. R. Tallant, S. T. Myers, and C. C. Phifer, "The Short-range Structure of Zinc Polyphosphate Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **191** 45-55 (1995).