Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 49, No. 2, pp. 191~196, 2012.

http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2012.49.2.191

Effect of Melting Atmospheres on the Structure and Properties of P_2O_5-SnO_2 Glass Systems

Yong-Tae An*,*, Byung-Hyun Choi*,†, Mi-Jung Ji*, Yong-Jin Kwon*, Hyun Bae***, and Hae-Jin Hwang****

*Optical-Electro Materials Laboratory, Korea Institute of Ceramics Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

**School of Material Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

***ShinCeramic CO. Ltd., Ansan 425-836, Korea

(Received October 9, 2011; Revised January 2, 2012, February 16; Accepted February 20, 2012)

P_2O_5-SnO_2계 유리에서 용융분위기에 따른 구조와 물성에 미치는 영향

안용태*,* · 최병현*,† · 지미정* · 권용진* · 배 현*** · 황해진****

*한국세라믹기술원 광 · 전자세라믹본부 전자소재팀

**인하대학교 세라믹공학과

***신세라믹주식회사

(2011년 10월 9일 접수 ; 2012년 1월 2일, 2012년 2월 16일 수정 ; 2012년 2월 20일 채택)

ABSTRACT

In this study, tin phosphate glass system(SnO_2-(1-x)P_2O_5-xB_2O_3) that occur during the melting of the metal oxide inhibition of the oxidation reaction, and to reduce oxides of high melting temperature in the following three methods were melting. The first is the general way in the atmosphere, and the second by injecting N_2 gas under a neutral atmosphere, and finally in the air were melted by the addition of a reducing agent Melt in the atmosphere when the oxidation of the metal oxide is inhibited by low temperatures were melting. In addition, the deposition of crystals within glassy or inhibit devitrification phenomenon is also improved over 80% transmittance. This phenomenon, when the melting of glass, many of Sn^{4+} ions are reduced to the Sn^{2+} was forming oxides SnO, because it acts as a modifier oxide.

Keywords* : *SnO_2-P_2O_5, Low glass transition temperature, Melting atmosphere, Sucrose

1. 서 론

유리프리트(glass frit)는 PDP(plasma display panel)의 구성소재, LCD, OLED 및 DSSC 실링재, 금속-금속, 금속-세라믹-유리 간의 접합등에 널리 사용된다[1,2].

그 중에서도 디스플레이 구성요소 및 실링재는 400-600°C의 저온에서 열처리 된다. 저온에서 열처리가 가능한 유리조성은 PbO-B_2O_3, PbO-ZnO-B_2O_3, PbO-B_2O_3-SiO_2, P_2O_5계 유리 등이 사용되고 있다. 이러한 유리 조성들 중 PbO 성분을 함유한 것은 타 유리와 비교하여 낮은 융점을 갖고 열처리 전·후 물리, 화학적으로 매우 안정하여 현재 사용되고 있는 저융점 유리는 PbO 성분을 50-80% 이상 함유하고 있다[3,4].

그러나 PbO 성분은 유리 내에서 안정한 상태로 존재하지만, 산성비 등에 의해 산에 용해되어 Pb 이온으로 용출되어 환경오염의 원인이 되기 때문에 유해성분으로 규정하고 있다. 최근 유해물질 규제가 강화됨에 따라 Pb-free 유리의 사용이 불가피하게 되어, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

PbO를 대체하기 위한 소재로는 Bi_2O_3계 유리에 대한 연구가 대부분이었지만 Bi_2O_3의 강한 환원성과 귀금속산화물이어서 공정상의 문제를 가지고 있다.

이에 낮은 유리전이온도를 갖는 P_2O_5-SnO계 유리구조 연구로 Hayashi 등은 낮은 전이온도 특성과 SnO의 양에 따른 유리구조를 조사하였고, Koudelka와 Mosner은 ZnO-B_2O_3-P_2O_5계에 관한 유리형성영역과 구조적 특성에 관해 연구하였다[5-7]. 이들의 연구는 중성분위기 또는 1200°C 이상의 높은 온도에서 유리를 제조하였고, 유리 형성영역에 대해 보고하였고, 유리의 구조변화에 관해서는 언급하지 않았다.

P_2O_5-SnO계 유리는 하나의 비가교산소를 갖는 PO_4 구조로 쇄상을 이루기 때문에 융점과 유리전이온도는 비교적 낮은 값을 가지고 있다[8]. 하지만 쇄상 구조는 다층의 형상을 이루게 됨으로써 SiO_2계 유리와 비교하여 결합력

†Corresponding author : Byung-Hyun Choi
E-mail : bhchoi@kicet.re.kr
Tel : +82-2-3282-2441 Fax : +82-2-3282-2460

이 약해지고, 응력에너지도 증가하게 된다. 응력에너지가 증가함에 따라 유리 망목의 재배치에 필요한 활성화 에너지는 낮아지게 되고, 이러한 이유로 P_2O_5를 망목산화물로 갖는 유리의 경우, 융점과 유리전이온도를 저온화 하기가 쉽다. 또한, SnO는 P_2O_5-SnO계 유리에서 SnO의 양이 30% 미만일 때 Sn^{2+}로 수식산화물로 작용하고, 그 이상이면 Sn^{4+}로 존재하여 망목구조산화물로 작용하기도 하면서 인산계 유리의 형성을 돕는다고 보고되어 지고 있다[9].

그런데 Sn은 상온에서 Sn^{4+}인 SnO_2로 존재하게 된다. SnO_2는 융점이 높아서(1600°C 이상), 주석산화물계 유리의 원료로서 첨가하여 용융 할 때 $Sn_2P_2O_7$과 같은 결정을 석출하게 된다. 따라서 결정 생성 및 저온 용융을 위하여 SnO_2 대신 SnO를 사용하여 중성분위기로 유리화를 하는 연구들이 보고되고 있다[10,11].

이에 본 연구에서는 PO_4 구조로 이루어진 융점이 낮은 P_2O_5를 망목 성분으로 하고, SnO_2를 수식산화물을 갖는 조성을 선택하여 유리를 제조하였다. 또한 SnO 대신 SnO_2를 사용하여 용융온도를 낮추기 위하여 용융분위기를 산화, 중성, 환원 분위기로 제어하였고, 용융분위기에 따른 열적, 물리적, 화학적 특성의 변화를 관찰하였으며, 구조해석을 통해 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 제조되는 유리는 SnO_2-P_2O_5를 기본 조성으로 갖는다. 유리 용융 시 사용되는 원료는 SnO_2 (Junsei, 98%, Japan)와 H_3PO_3 (YAKURI, 98%, Japan), H_3BO_3 (KANTO, 99%, Japan)를 사용하였다. 위의 원료를 SnO_2-(1-x)P_2O_5-xB_2O_3로 B_2O_3양을 증가시키면서 batch를 제조하였다. 균일하게 잘 혼합한 후, 대기분위기, 중성분위기, sucrose를 첨가한 후 대기분위기에서 각각 1100~1350°C의 온도로 일정시간 유지한 뒤, bulk 유리를 제조하였다.

제조된 유리가 비정질 여부는 XRD(Rigako, D.Max 2200)로 확인하였고, 또한 유리전이점(Tg), 연화점(Ts) 및 열팽창계수(α)[50~250°C]는 TMA(Linseis DMA L77)를 이용하여 측정하였다. 구조분석은 UV-visible spectroscopy (Simatzu, 2401, Japan)을 이용하여 400~4000 cm^{-1} 대역에서, 주사 횟수는 20회, 분해능 2 cm^{-1}의 조건으로 측정하였고, 시료는 유리분말과 KBr을 1:200으로 하여 120°C에서 건조된 것을 사용하였다. 투과율은 UV-VIS (Simazu, 2401, Japan)를 이용하여 380-780 nm의 값 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 SnO_2-(1-x)P_2O_5-xB_2O_3 조성에서 x = 0~0.5 mole로 했을 때, 용융물이 유리상임을 확인하기 위해 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. SnO-P_2O_5 조성에 B_2O_3의 첨가량이 증가할수록 air 분위기에서는 SnP_2O_7 결정에서 BPO_4 결정으로 전이되었고, N_2 분위기에서는 air 분위기와 동일한 결정상이 미미하게 존재하였다. 그러나 sucrose 첨가 시 모두 비정질 상으로 나타냄을 확인하였다. 자세히 언급하면 SnO_2-P_2O_5 인 경우, air 분위기에서 용융된 용융물은 SnP_2O_7 결정이 미미하게 석출되어 나타났으며, N_2 분위기에서도 air 분위기와 동일한 결정 피크가 미미하게 나타났으나 sucrose를 첨가한 후 air 분위기로 용융한 경우에는 전형적인 유리상 pattern을 나타내었다.

SnO_2-0.7P_2O_5-0.3B_2O_3의 경우, air 분위기와 질소 분위기에서 용융된 시료는 SnP_2O_7 결정은 강하게 BPO_4는 미미하게 나타났지만, sucrose를 첨가한 경우에는 완전한 비정질 유리상을 나타내었다. 그러나 SnO_2-0.5P_2O_5-0.5B_2O_3의 경우 air 분위기에서 SnP_2O_7 결정이 없어지고, 약한 BPO_4와 SnO_2 결정이 확인되었으나, sucrose를 첨가한 경우에는 비정질 유리상만이 관찰되었다.

따라서 이러한 결과에 따라 용융분위기에 따라 Sn이 4가로 존재하는 경우와 2가로 존재하는 경우, 그리고 B_2O_3

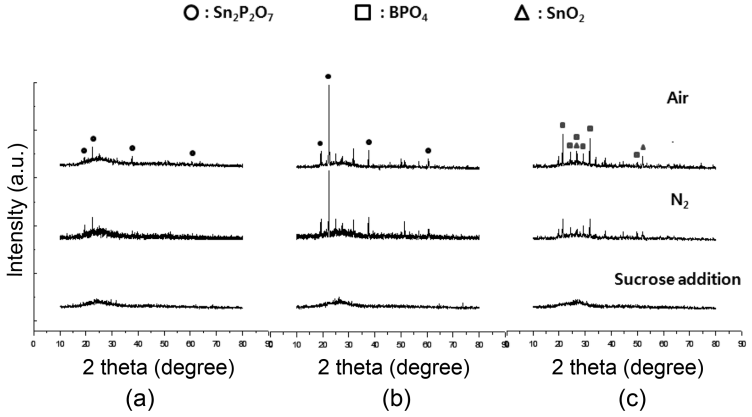

Fig. 1. XRD patterns of the SnO_2-(1-x)P_2O_5-xB_2O_3 glass systems by substituting B_2O_3 in each melting atmospheres. (a) x = 0, (b) x = 0.3, and (c) x = 0.5.

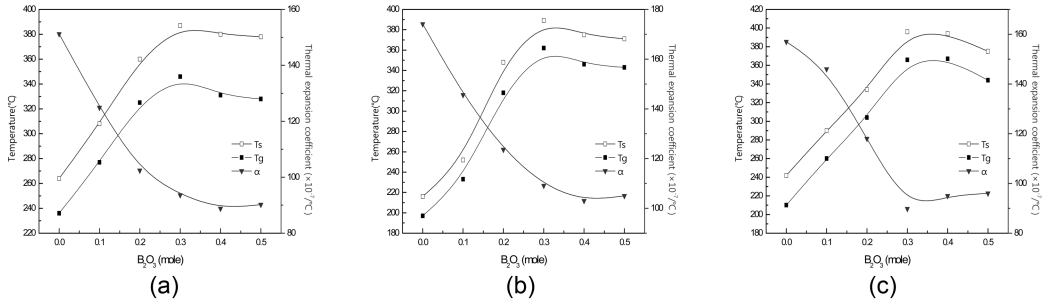

Fig. 2. Thermal properties(Tg, Ts, a) of the Air atmosphere (a), N_2 atmosphere (b), and reducing atmosphere (c) vs. B_2O_3 content in SnO_2·(1-x)P_2O_5·xB_2O_3 glasses.

의 치환량의 변화에 따라 유리구조가 변화하는 것으로 판단되어 진다.

용융 분위기에 따른 유리의 열적 특성을 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 대기분위기, 중성분위기 및 환원분위기에서 용융한 유리의 경우 P_2O_5 대신 B_2O_3 치환량이 0.3 mole까지 증가할수록 전이온도, 연화온도는 높아지고, 열팽창계수는 감소하는 경향을 나타내었으며, 치환량이 0.4 mole과 0.5 mole에서는 경향이 크게 나타나지는 않지만 반대의 현상이 나타남을 확인하였다. 이는 B_2O_3 치환량의 증가에 따라 BO_3 구조가 BO_4 구조로 변하면서 약한 인산염 구조에서 붕산염 유리 구조가 형성되어 구조가 강화됨에 따라 전이온도와 연화온도는 상승하였고 그와 함께 열팽창계수는 감소하였다. B_2O_3 치환량이 어느 일정량을 넘어서게 되면 다시 BO_3 구조로 전환되는 붕산이상 현상이 일어나는 영역으로 판단되어지며, 그로 인해 유리의 구조는 약해지고, 융점 상승이 중지되어, 감소되는 경향을 나타내는 것으로 판단된다. 환원분위기 및 중성분위기에서 용융할 경우 Sn 이온이 2가로 존재하면서 망목형성을 돕는 수식산화물로 작용하여 비가교 산소를 연결해 주는 역할을 하면서 대기분위기보다 유리전이온도와 연화온도 및 열팽창계수의 비교 값이 0.3 mole 첨가될 때 까지는 20~30°C 더 낮은 온도 값을 나타내었으나, 0.4 mole 이상에서는 더욱 높은 전이온도와 연화온도 값을 나타내었고, 열팽창계수의 경우 감소폭이 줄어들고 크게 변화가 나타나지 않았다. 이는 대기 분위기에서와 비교하여 주석산화물이 수식산화물로 작용함으로써 붕산염 유리의 구조 강화가 진행되었기 때문에 전이온도와 연화온도는 낮게 나타났고, 열팽창계수 값은 비교적 높게 나타나는 것으로 판단된다.

Fig. 3에 sucrose를 첨가한 후 환원분위기에서 제조된 유리의 투과율을 나타내었다. 용융분위기를 조절을 통해 sucrose를 첨가한 환원분위기에서 제조된 유리는 투명한 유리질로 가시광 영역인 380-780 nm 대역에서 75-85%의 높은 투과율을 나타낸 반면 대기분위기와 중성분위기에서 제조된 유리는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 결정이 석출되어 베이지 색을 나타냈으며, 각각 34%, 10% 미만의

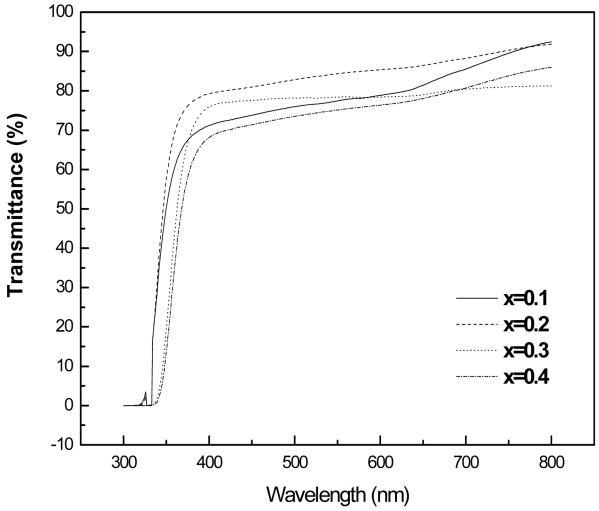

Fig. 3. Transmittance ratios with the substitution of B_2O_3(x) in the SnO_2·(1-x)P_2O_5.xB_2O_3 glasses.

투과율을 나타내었다. 이는 SnO_2 산화물이 환원되어 SnO로 존재하면서 Sn^{4+}에서 Sn^{2+}로 변화되면서 주로 석출되었던 SnP_2O_7, BPO_4 및 SnO_2와 같은 결정상의 생성이 억제되어 투명한 유리를 얻을 수 있었던 것으로 사료된다. 환원제를 첨가하지 않았을 경우 결정상이 존재하게 되어 투과가 거의 불가능하였으며, 환원제를 일정량 첨가해 줌으로써 결정의 생성을 억제하여 투과율 값이 현저히 향상되는 것으로 판단되어 진다.

용융분위기 조절을 위해 환원제의 첨가량을 달리하여 1 mole SnO_2-0.7 mole P_2O_5-0.3 mole B_2O_3 조성에 sucrose 첨가량에 따른 투과율의 변화 값을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 첨가량이 0인 경우 앞서 언급한 바와 같이 결정생성에 의해 1% 미만의 투과율을 나타내었고, sucrose 첨가량이 1, 3, 5 및 7wt%로 증가함에 따라 각각 3.9, 77.1, 78.6 및 87.6%만큼 증가하는 경향을 나타내었고, 3 wt% 이상 첨가 시 투명한 유리를 얻을 수 있었다. 이는 sucrose 첨가량이 증가함에 따라 SnP_2O_7, BPO_4 및 SnO_2 결정의 석출이 억제되고, Sn^{4+} 이온이 Sn^{2+}로 환원되어 SnO를 형성하여 수식산화물로 작용하기 때문에 투과율이

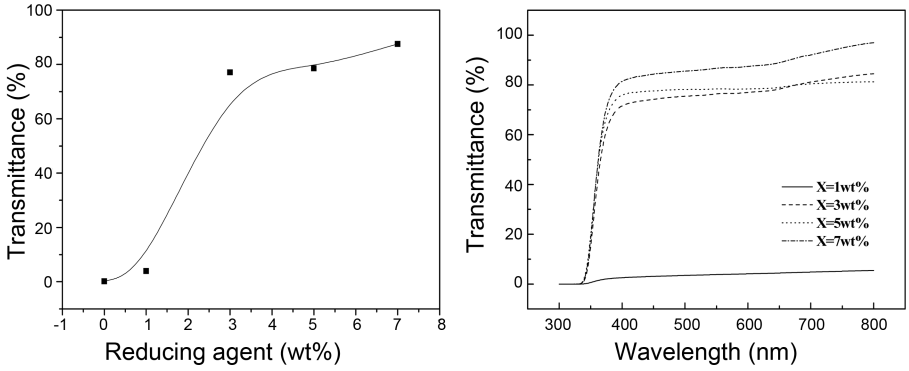

Fig. 4. Transmittance ratios with the addition of the sucrose in SnO_2 - 0.7 P_2O_5 - 0.3 B_2O_3 glasses.

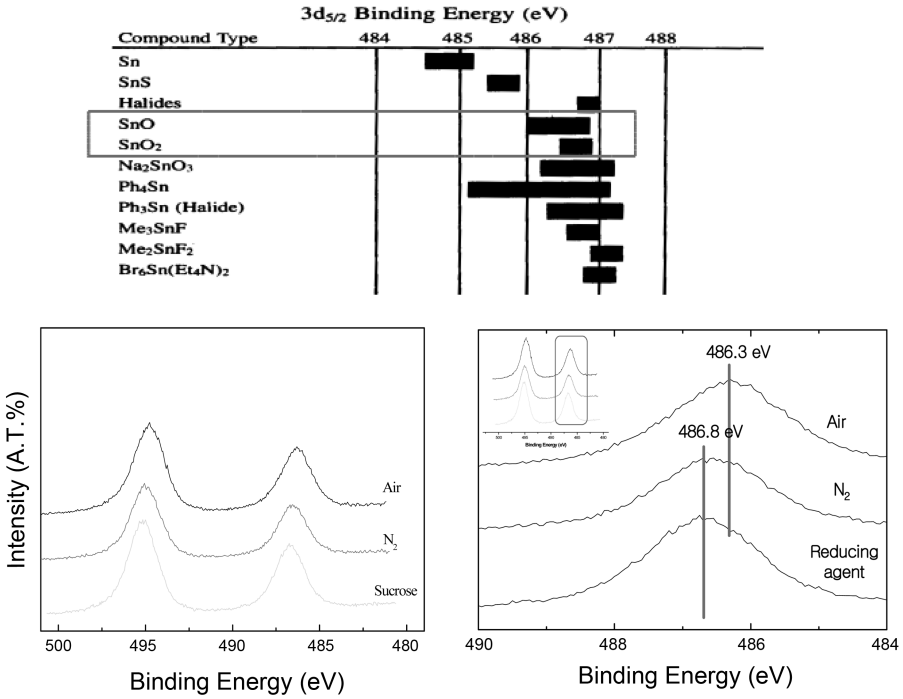

Fig. 5. XPS patterns of the SnO_2-0.7P_2O_5-0.3B_2O_3 glasses melted of various atmosphere.

향상되는 것으로 사료되어 지며, 7wt% 이상 sucrose를 첨가할 경우 SnO의 환원력이 증가하여 금속으로 석출되는 것을 확인하였다.

SnO_2를 사용하여 대기 중에서 용융한 경우 Sn 이온은 충분한 산소 분위기에서 Sn^{4+} 상태를 유지할 수 있고, 망목산화물로 작용하거나 혹은 결정상으로 석출되었다. 하지만 N_2 분위기와 sucrose를 환원제로 첨가한 환원분위기의 경우 산소의 양이 많지 않아 산소평형압이 작아지게 되면서 Sn이온이 Sn^{2+}로 존재하게 되는 비율이 증가하였다. 이러한 내용을 확인하기 위해 1mole SnO_2-0.7 mole P_2O_5-0.3 mole B_2O_3를 샘플을 선정하여 각각의 용융방법에 따라서 XPS를 측정하여 결과 값을 Fig. 5에 나타내었다. 측정 결과 대기분위기에서 용융한 유리는 486.3eV의 결합에너지 대역을 나타내므로 Sn^{4+}로 결합이 존재하면서 SnO_2를 형성하고 있는 것을 확인할 수 있으며, N_2 분위기와 환원분위기에서 용융된 유리는 486.7 eV 대역의 결합에너지가 나타나므로 Sn^{2+}로 존재하는 것을 확인하였다. 이와 같은 결과는 산소분압이 감소하여 Sn^{4+} 이온의 상당수가 Sn^{2+}로 환원되어 SnO 산화물을 형성하여 수식산화물로서의 역할을 수행하는 것이라고 할 수 있다. 이로 인하여 원료의 용융 공정에서 발생되는 SnP_2O_7, SnO_2와 같은 결정의 석출을 억제할 수 있는 것으로 판단되어진다.

Fig. 6에 SnO_2-P_2O_5 유리의 용융분위기에 다른 시료의 구조변화를 관찰하기 위해 FT-IR spectra를 나타내었다. B_2O_3를 치환하지 않은 SnO_2-P_2O_5계 유리의 경우 PO_4^{3-} group의 진동이 490-500 cm^{-1}의 영역에서 strong broad band로 나타났고, P-O-P ring frequency의 진동이 760-

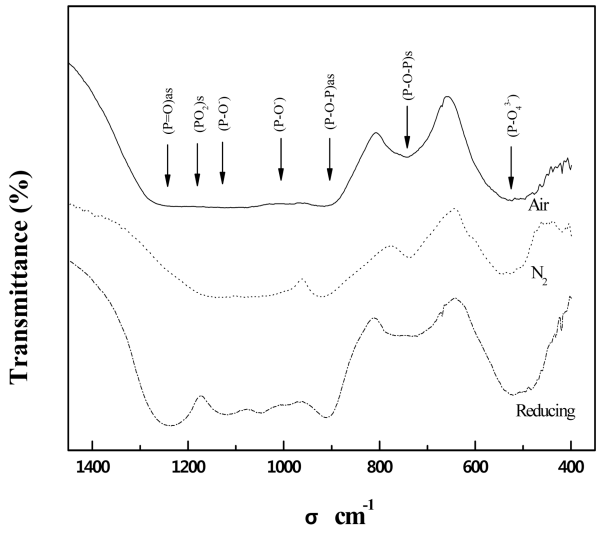

Fig. 6. FT-IR spectra of the melting atmosphere in SnO_2-$0.7P_2O_5$-$0.3B_2O_3$ glasses.

765 cm^{-1} 영역에서 weak broad absorption로 나타났으며, $P\text{-}O^-$ stretching vibrations이 910-1030 cm^{-1} 영역에서 strong doublet로 나타났고, P=O double stretching vibrations이 1245 cm^{-1} 영역에서 broad band 형태로 나타나게 된다[12-14].

이와 같은 영역을 기준으로 air 분위기에서 용융된 샘플에 대한 결과를 비교해 보면 $(P=O)_{as}$ 비대칭을 나타내는 1270 cm^{-1} 영역에서 intensity는 낮지만 넓은 범위를 갖는 absorption band를 확인할 수 있었고, 이 영역은 비가교산소의 존재를 나타낸다. 또한 900 cm^{-1} 영역에서는 $(P\text{-}O\text{-}P)_{as}$ 비대칭을 나타내는 absorption band를 확인할 수 있었다. 반면에 740-770 cm^{-1} 영역에서는 $(P\text{-}O\text{-}P)_s$ 대칭 결합을 나타내는 약한 band를 그리고 500 cm^{-1} 영역에서는 PO_4^{3-}를 나타내는 absorption band를 확인할 수 있었다. 대기 중에서 용융된 샘플의 경우는 일반적인 P_2O_5 유리의 구조와 흡사한 결과를 나타내었지만, 1000-1100 cm^{-1} 영역의 값이 나타나지 않았다. 이는 1100 cm^{-1} 영역에서 발생되는 $P_2O_7^{4-}$과 4가의 Sn이 결합되어 SnP_2O_7 결정으로 존재하면서 평탄한 영역으로 나타나는 것으로 추정된다.

반면에 분위기를 조절하고 환원제를 첨가한 경우의 샘플은 1270 cm^{-1} 영역과 900 cm^{-1}의 intensity가 증가하였으며, 700-800 cm^{-1}의 대칭을 나타내는 영역은 넓게 분포하였으며, intensity는 감소하였다. 또한 1000-1100cm^{-1} 사이의 영역에서는 $P\text{-}O^-$를 나타내는 absorption band 가 나타났으며, 이러한 구조는 2가의 Sn 금속 이온과 결합하여 Sn-O-P 의 구조를 이루었을 것으로 추정된다. 비가교 산소에 의한 비대칭 영역의 증가와 2가의 Sn 이온에 의한 사슬구조의 연장에 의하여 용융온도는 감소되었으며, 결정의 석출은 억제되었을 것으로 추정된다.

N_2 가스를 이용하여 용융로 내의 산화분위기를 제어함으로서 제조된 SnO-P_2O_5 시료의 경우, 결정의 석출을 억제하여 비교적 투명한 유리질을 얻을 수 있었으나, 급랭시에는 생성되는 결정 석출 현상은 억제할 수 없었다. 그러나 sucrose를 원료에 일정량 혼합해 줌으로서 용융 원료 내에서 환원분위기를 제공함으로서 결정의 석출을 효과적으로 억제할 수 있었다.

4. 결 론

SnO_2-(1-x)P_2O_5-xB_2O_3)의 조성으로 유리를 제조 시에 환원제를 첨가하여 용융 과정에서 원료 중의 금속산화물의 산화작용에 의하여 석출되는 SnP_2O_7, SnO_2와 같은 결정의 석출을 효과적으로 억제하여 용융온도를 1350°C 이상에서 1100°C 이하로 낮출 수 있었다.

또한 결정의 석출을 억제함으로써 투과율이 80% 이상 높게 나타났다. 용융분위기에 따른 특성 변화의 원인은 환원제에 의해 Sn^{4+} 이온의 상당수가 Sn^{2+}로 환원되어 SnO 산화물을 형성하여 수식산화물로서의 역할을 수행하였고, 또한, 제조된 유리의 경우 B_2O_3양을 0.3 mole까지 치환할 경우, 인산구조의 감소와 붕산구조의 형성으로 전이온도와 연화온도가 상승하였다. 0.3 mole 이상에서는 붕산 이상현상에 의해 전이온도가 감소하였다.

Acknowledgments

이 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업의 전자부품용 Pb-free 유리프리트 기술 개발 과제의 일환으로서 진행되었습니다.

REFERENCES

1. B. H. Jung, "Pb-free Frit Composition Development for Exploitation of Eco-friendly Materials in PDP", *The Korean Information Display Paper*, **4** [5] 7-11 (2003).
2. R. Morena, "Phosphate Glasses as Alternatives to Pb-based Sealing Frit," *J. Non-cry. Solids*, **263-264** 382-87 (2000).
3. B. H. Choi, M. J. Ji, Y. T. An, Y. S. Ko, and Y. H. Lee, "Effects of Substituting B_2O_3 for P_2O_5 on the Structure and Properties of P_2O_5-SnO_2 Glass System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [8] 459-63 (2008).
4. B. H. Choi, "Technical Development Trend for PDP Device Material," *The Korean Information Display*, **8** [1] 10-1 (2007).
5. A. Hayashi, T. Konishi, K. Tadanaga, T. Minami, and M. Tatsumisago, "Preparation and Characterization of SnO-P_2O_5 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-B_2O_3 Glasses by Solid-state NMR and X-ray Photoelectron Spectroscopy," *J. Non-Cryst. Solids*, **306** 227-37

(2002).
7. C. Gejke and E. Zanghellini, "Microscopic Structure of Tin-borate Phosphate Glasses," *J. Power Sources*, **119-121** 576-80 (2003).
8. K. Morinaga and S. Fujino, "Preparation and Properties of SnO-$SnCl_2$-P_2O_5 Glass," *J. Non-Cry. Solids*, **282** 118-24 (2001).
9. J. Y. Ding and P. Y. Shih, "The Properties and Structure of Sn-Ca-P-O-F Glasses," *Mat. Chem. and Phy.* **82** 61-7 (2003).
10. C. M. Lee and J. Jeong, "Oxidation Process from SnO to SnO_2," *J. Mat's Sci. Letters*, **16** 1551-54 (1997).
11. J. Y. Lee and Y. Xiao, "Amorphous $Sn_2P_2O_7$, $Sn_2B_2O_5$ and Sn_2BPO_6 Anodes for Lithium Ion Batteries," *Solid State Ionics*, **133** 25-35 (2000).
12. M. Tatsumisago, Y. Kowada, and T. Minami, "Structure of Rapidly Quenched Lithium Phosphate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **29** 63-66 (1998).
13. 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).
14. D. H. Kim, C. W. Hwang, N. J. Kim, S. H. Im, D. G. Gwoo, T. H. Kim, J. M. Cha, and B. K. Ryu, "Effects of Substituting B_2O_3 for P_2O_5 on the Structure and Properties of SnO-P_2O_5 Glass Systems," *J. Kor. Ceram. Soc*., **48** [1] 63-8 (2011).