

전기 화학적 방법을 이용한 소결도의 측정

차재민 · 김웅식* · 이병철 · 류봉기†

부산대학교 무기재료공학과

*부산대학교 산업대학원 무기재료공학전공

(2003년 4월 18일 접수; 2003년 5월 14일 승인)

Measurement of Glass Sintering Degree by Electro-chemical Method

Jae Min Cha, Woong Sik Kim,* Byung Chul Lee, and Bong Ki Ryu†

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

*Inorganic Materials Engineering, Graduate School of Industry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received April 18, 2003; Accepted May 14, 2003)

초 록

PDP (Plasma Display Panel) rib은 고정세의 패턴 설계 및 복잡, 다양한 공정으로 제조되고 있다. Rib은 PDP 제조 공정 및 역할상 매우 중요한 부분의 하나이며 rib의 소결 정도는 cross-talk와 같은 현상을 방지하는 데에 중요한 역할을 한다. 저렴하고 높은 양산성을 가진 rib은 주로 스크린 프린팅법에 의해 제작되지만, 인쇄, 소성 등 일련의 제조 공정을 거친 후 얻어진 수백 μm 미세구격의 격벽 소결체의 소결도를 정확히 평가하기는 쉽지 않다. 본 연구에서는 rib의 소결도를 직접적 판단할 수 있는 방법에 대한 연구의 일환으로서 주로 소결 말기에 나타나는 기공의 응집, 성장을 potentiostat로 기공에서의 결연 파괴, 전계 집중의 원리를 이용함으로서 소결도를 측정했다. 이 측정값은 각 온도에서 열처리한 시편에 대한 밀도값과 유사한 경향성이 나타남을 확인할 수 있었다. 개기공, 폐기공의 분포에 따라 예상될 수 있는 측정오차는 온도에 따른 미세구조의 변화를 수차례의 전자 현미경 관찰을 통해 확인, 검증하여 미세구격 rib 소결도의 판단을 전기화학적 방법으로 예측 가능하다는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

PDP rib is one of the important parts of manufacturing process and the sintering degree of rib plays an important role to prevent some problems such as cross talk. Nowadays, the screen-printing method, which is a low price and high production, is used to make a rib. However, it is hard to judge and value the sintering ratio of sintered body itself. In this study, we measured the sintering degree by the dielectric breakdown of pores with the potentiostat. We conformed that this has similar tendency to density of sintered samples and an error being expected by open and closed pores was inspected by change of the microstructure to scanning electron microscope. This result showed that the sintering degree of PDP rib could be analyzed into the electro-chemical method.

Key words : PDP rib, Pore, Sintering degree, Electro-chemical method

1. 서 론

급속히 발전하고 있는 정보화 시대에서 다량의 정보를 전달하기 위하여 많은 전자 디스플레이가 요구되어지고 있으며 이를 가운데 PDP (Plasma Display Panel)는 가장 각광 받는 FPD (Flat Panel Display) 중 하나로서 평가 받고 있다. PDP의 내부 구조는 전극을 갖는 2장의 유리 기판이 수많은 작은 rib으로 일정한 간격을 유지하며 포개어져 있고, 그 사이 공간 내에 고압 방전가스(Ne, Xe)가 채워져 밀봉되어 있다. 이때 발생하는 방전이 음극을 따

라서 퍼지는 경향이 있기 때문에 rib으로 그것을 막고 있다.

Rib은 패널의 비용, 화소 간의 혼색 방지, 표시 소자의 분해능의 규정 등의 성능을 결정하는 중요한 요인이 된다. 이러한 rib의 형성은 스크린 프린팅법, 샌드 블라스트 법, 테일 캐스팅법 등이 있으나 실제 공정에는 스크린 프린팅법과 샌드 블라스트법이 널리 사용되고 있다. 이중 가장 널리 작용되고 있는 방법은 스크린 프린팅법을 이용하는 것인데, 이는 스크린 프린팅법이 비교적 용이한 적용성, 저 코스트 및 높은 양산성 등의 공정 특성상의 장점들을 가지고 있기 때문이다.¹⁾ 그러나 스크린 프린팅법과 같은 제조법은 고온 열처리를 거친 후 얻어진 미세구격의 후막 자체로 그 소결 정도를 판단함이 어려운 것이 현실이다.

일반적으로는 이러한 소결 정보는 동일 조성의 pellet

[†]Corresponding author : Bong Ki Ryu

E-mail : bkryu@pusan.ac.kr

Tel : +82-51-510-2384 Fax : +82-51-510-0528

형태의 출발시편을 실제 제작공정과 유사한 제작조건 하에서 처리한 후 얻어진 소성체의 밀도측정, 연화특성 관찰 등을 통해 최적의 소성 조건 및 시료특성 등의 정보를 얻고 있으나, 이러한 결과는 실제 공정상에서 쓰이는 후막의 형태로 동일한 조건하에서 동일한 열이력을 받은 소성체가 아닌 근사 소성체에 대한 검토결과에 지나지 않는다고 말할 수가 있으므로, 실제의 생산 공정상에 적용 용이하고, 적절한 신규의 평가방법이 요구된다.

따라서, 본 연구에서는 후막 성형체의 소결시 발생하는 내부기공에 대한 형상, 분포 등의 정량적, 정성적 규명이 용이한 전기화학적 방법을 적용하고 동시에 범용의 방법들을 병용 검토함으로써 궁극적으로는 적용이 용이한 신규의 소결 특성 평가방법을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 조성

본 실험에 사용한 유리의 조성은 $62.2\text{PbO}-18.9\text{SiO}_2-0.52\text{Al}_2\text{O}_3-9.8\text{B}_2\text{O}_3-1.15\text{K}_2\text{CO}_3-1.15\text{BaCO}_3-6.3\text{ZnO}-3\text{TiO}_2$ (wt%)였다. 배치 조합은 조성에 맞도록 1급 시약을 각각 청량한 후 혼합시킨 원료 분말을 Pt 도가니에 넣고 1200°C 에서 1시간동안 열처리하여 용융 시킨 후, steel plate 위에 웨칭을 하여 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 알루미나 유발을 이용하여 1차 분쇄한 후 체질하여 325 mesh로 분급 후 약 5~40 μm 크기의 분말을 얻은 후, 2차 분쇄 과정인 ball mill을 통하여 24시간동안 ball mill을 실시 하였다. 웨칭된 유리와 이 분말시료를 사용하여 TMA (Thermomechanical Analyzer, Simadazu), DTA (Different Thermal Analyzer, Simadazu)를 이용하여 유리의 특성을 분석하였으며, 결정을 확인하기 위하여 XRD(Rigaku, D/Max-2400) 분석을 실시하였다.

2.2. 분석 및 물성 측정

본 연구에서는 우선 소결도 평가를 위한 연구방법의 신규성과 타당성을 확인하기 위해 즉, 기존의 pellet 형상에 의한 소결도 확인 방법의 타당성 및 각각의 결과에 대한 비교의 수월성 등을 우선 고려하여 pellet 형상의 시편 및 후막 형상의 시편을 각각 제작하였다. 앞의 과정을 통하여 제조한 유리 분말을 직경 10 mm인 금속 몰드에 넣고, 200 kg/cm^2 의 압력을 가하여 pellet 형태의 성형체를 제조하였다. 시편들은 대기중에서 $470\sim540^\circ\text{C}$ 의 온도로 각각 1시간동안 소결하였다. 소결 시 가열 및 냉각 속도는 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 일정하게 하였으며, 각각의 pellet에 대한 밀도는 중류수를 매체로 하는 아르카메데스 원리를 이용하여 구하였다. 그리고 HITACHI사의 SEM(S-4200)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.²⁾

유전율을 측정하기 위하여 각 온도별로 소결한 pellet을 두께 1 mm로 양면을 평형하게 연마한 뒤 silver paste를 printing하여 전극을 부착한 후 impedance analyzer(HP 4192A)를 사용하여 1 MHz에서의 capacitance를 측정한 뒤 아래의 식(1)에 의하여 유전율을 계산하였다.

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

식(1)에서 ϵ_0 는 진공에서의 유전상수($8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$), C 는 capacitance, A 와 t 는 각각 전극의 면적과 시편의 두께이다.³⁾

2.3. 전기 화학적 방법의 이론 및 측정

스크린 프린터(Minong, MSP-150AMS)를 이용하여 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 의 전극이 입혀져 있는 유리 기판위에 준비된 시료와 유기용매를 혼합하여 만든 paste를 프린팅하여 $470\sim540^\circ\text{C}$ 에서 각각 열처리하였다. 각각의 준비된 시편을 5 wt% NaCl이 들어 있는 potentiostat용 플라스크에 집어넣고 전류값을 측정하였다. 5 V의 인가전압으로 200초간 측정하여 시료에 흐르는 전류값이 안정화되는 100~200초 사이의 값들을 평균하였다.

전기화학기기는 Fig. 1과 같이 OP-amp의 특성을 이용한 summing amplifier의 원리를 이용한 회로로 구성된다.^{4,5)} 일반적인 2전극 셀의 경우에 전극계는 작업전극(W)과 기준전극(R)으로 구성되고 셀 전류는 이 두 전극사이를 통하여 흐른다. 외부전원에 의해 작업전극과 기준전극 사이에 전압(E_{app})을 가해주면 전류 I 가 흐르는데, 이 때의 작업전극의 전위를 E 라 하면, E 는 일반적으로 다음 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

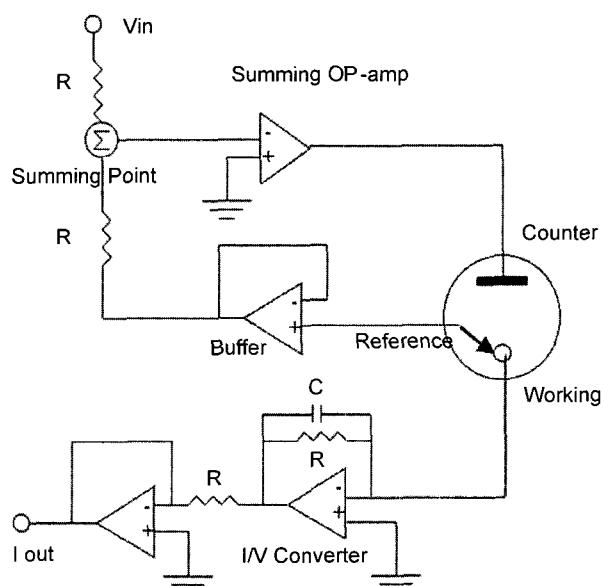


Fig. 1. Potentiostat circuit for control of potential in a three-electrode cell.

$$E = E_{appl} - IR_{soln} \quad (2)$$

여기에서, R_{soln} 은 용액 저항이다. 이렇게 해서 전위를 산화에 따라 전류를 측정하는 전압 전류법에서는 용액 중의 저항전위강하 때문에 작업전극의 전위는 가한 전위와 IR_{soln} 만큼 차이가 나게 된다. 또, 기준 전극을 통하여 큰 전류가 흐르면 기준전극의 전위를 결정하는 전극/용액 계면에서 전기화학 활성종인 산화제와 환원제의 농도가 변화하여 기준전극의 전위는 평형값(영 전류 전위값)으로부터 벗어난다. 이 두 효과는 작업전극에 가한 실제의 전위보다 감소된 값을 갖게 한다.

그러나, 2전극 셀을 사용하여 측정하는 경우에는 용액 저항을 가능한 한 작게 하고, 전류를 적게 흐르게 하여 저항전위강하를 가능한 한 작게 하고 있다. 또, 기준전극의 면적을 크게 하여 분극을 가능한 한 작게 한다. 용액 저항이 큰 경우나 흐르는 전류가 큰 경우에는 IR_{soln} 항도 크게 되기 때문에 주의하지 않으면 안된다.

IR_{soln} 의 값이 큰 경우에는 이것에 의한 오차를 가능한 한 최소로 하기 위해서는 3전극 셀을 이용한다. Fig. 2에 도시 되어 있는 전극계는 2전극 셀의 작업전극(Working electrode) 및 기준전극(Reference electrode)에 상대전극(Counter electrode)이 첨가된다. 작업전극의 전위는 기준전극을 기준으로 하여 전위조절기로 조절한다. 이 경우 사실상 전류는 기준전극을 통하여 흐르지 않으며, 기준전극의 전위는 일정하게 유지된다. 전류는 작업전극과 상대전극 사이에 흐른다. 일반적으로 기준전극과 luggin 모세관이라 불리는 가는 관은 염다리(salt bridge)로 연결되어 있다. 이 관의 끝을 작업전극 표면에 균접시키면 측정전위에서 저항전위강하의 기여는 2전극 셀에 비하여 상당히 작게 된다. 또, 일반적으로 상대전극은 유리필터 등으로 작업전극 칸과 분리하여 다른 칸에 둔다. 이것은 상대전극에서 생성된 전해 생성물이 작업전극에 도달하여 작

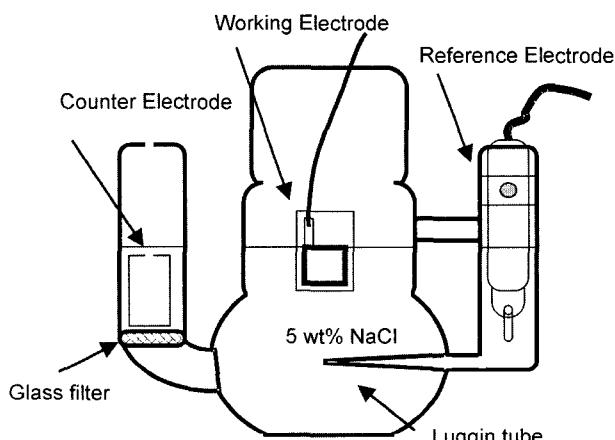


Fig. 2. The schematic diagram of three-electrode potentiostat cell.

업전극에서의 반응을 방해하지 않도록 하기 위해서이다.⁶⁾ 이때 상대전극(C)의 역할은 작업전극(W)에 필요한 전압을 공급해 주는 역할을 하며 전극 반응에는 관여하지 않는다. 기준전극(R)의 역할은 일정전위를 유지하며 작업전극의 산화/환원반응에 따른 이온균형을 유지해주는 역할을 한다. 작업전극은 전압의 변화에 따른 전류의 공급에 의해 각 물질이 갖는 전위에서 산화/환원반응이 일어난다. 여기에서 상대전극으로 격막에 전기화학 반응에 의해 생성된 물질이 침적되는 것을 막기 위하여 백금전극을 사용하였다. 격막은 그 종류에 따라 용질 또는 이온을 어느 정도 통과시키기도 하는데, 용매는 통과시키지만 용질은 통과시키지 않는 성질을 지닌 격막을 반투막(半透膜)이라고 한다. 또 전해질의 온도를 일정하게 하기 위해 water bath 내에서 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 유리의 특성 온도를 알기 위하여 TMA를 측정한 결과 Fig. 3에서처럼 전이점과 연화점이 각각 453°C, 494°C로 나타났다. 일반적으로 소결 온도는 개기공(open pore)이 소멸되는 즉, 별크 밀도(Bulk density)가 겉보기 밀도(Apparent density)와 같아지는 온도로 정의되기 때문에 예비 실험 후, 470°C에서 540°C 사이를 이 조성의 소결 온도로 결정하였다.⁷⁾ 또한 열처리에 따른 결정이나 제 2상 등의 생성여부를 알기 위하여 DTA와 XRD를 측정하였다. Fig. 4의 DTA 그래프로부터 이 재료의 소결 온도 영역에서는 특정의 발열, 흡열 피크가 관찰되지 않았고, 열간 상변화는 없었다고 판단하였으며, 또한 Fig. 5의 XRD 그래프에서도 특이한 결정상이 나타나지 않았다. 따라서 이 실험에 관련된 조성의 유리에서는 결정상 및 제 2상의 영

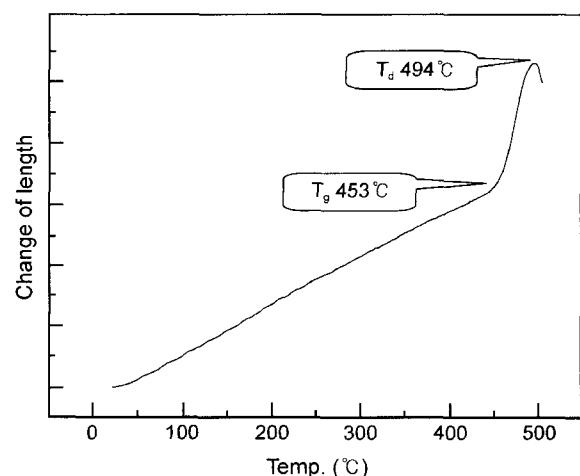


Fig. 3. TMA curve of 62.2PbO-18.9SiO₂-0.52Al₂O₃-9.8B₂O₃-1.15K₂CO₃-1.15BaCO₃-6.3ZnO-3TiO₂(in wt%) glass sample.

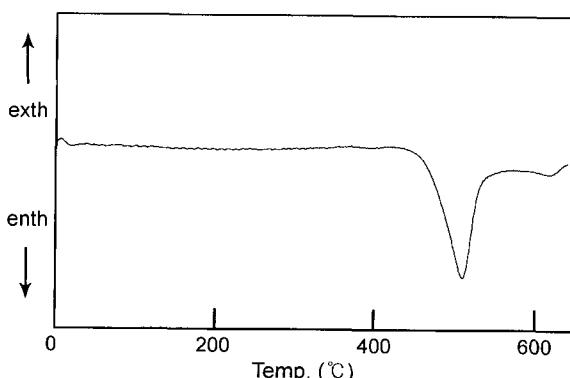


Fig. 4. DTA curve of glass sample (heating rate : 5°C/min.).

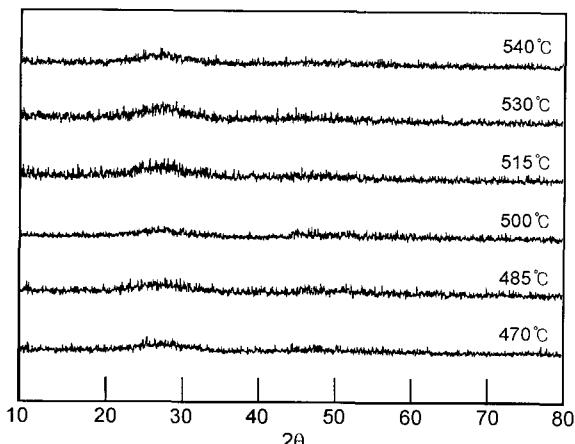


Fig. 5. XRD patterns of glass samples with the variable temperature.

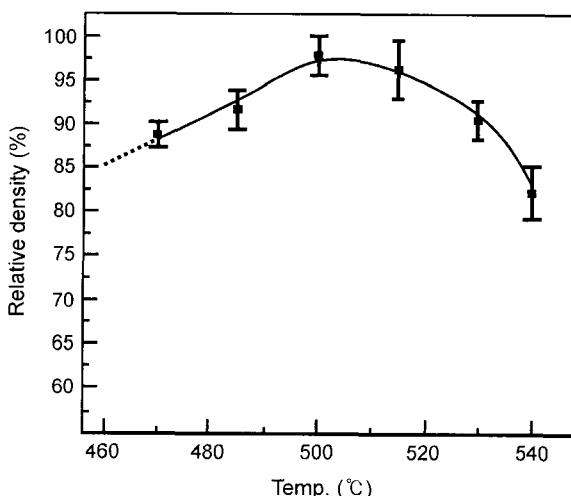
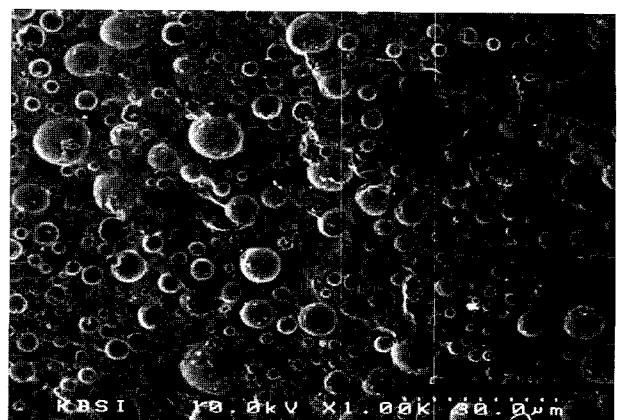


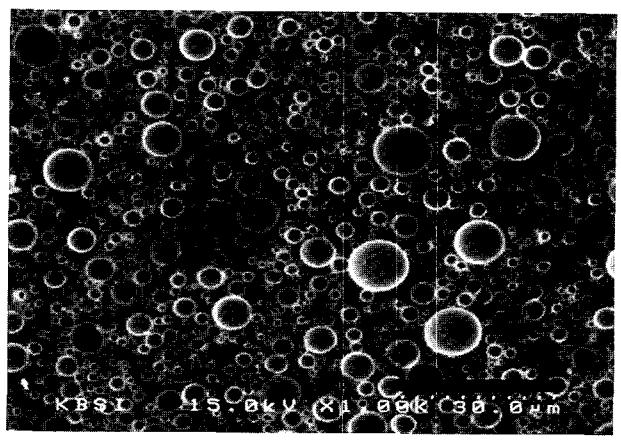
Fig. 6. Plot of the calculated relative density on each temperature.

항은 배제가능하고, 전기화학적 방법의 원리적 적용이 용이한 미구조상의 기공의 형상 및 분포 등에 대해서만 고려가 가능하였다.

Fig. 6은 각 온도에 따른 상태 밀도의 값을 나타낸 것이다. 소결이 진행됨에 따라 소결체의 밀도가 증가하고,



(a) 515°C



(b) 530°C

Fig. 7. SEM photographs of pores of sintered pellet samples at 530°C ($\times 1000$).

기공률이 감소하는 것이 일반적이지만 500°C 이후의 밀도 값은 소결 밀도의 증가에 한계가 있게 되어 소결을 계속하면 오히려 밀도가 떨어지게 되었다. 즉, 소결 밀도를 최대로 하는 최적조건이 있어서 장시간 소결한다든지 또는 필요 이상으로 높은 온도에서 소결하는 경우 소결이 진행되면서 밀도가 떨어지고 기공률이 증가하는 과소결이 일어났다고 추정하였다.⁸⁾ 일반적으로 과소결 현상은 다량의 PbO를 함유한 조성에서 기공의 발생은 PbO의 상전이에 의한 산소 가스의 발생에 의한 것으로도 알려져 있다.⁹⁾ 또한, 과소결은 기공의 Ostwald ripening과 합체의 두 가지 기구에 의해 성장하지만, Fig. 7의 SEM에서 알 수 있듯이 성장한 기공의 크기가 다르고, 기공의 크기가 작더라도 합체가 일어날 때만 비로소 소멸이 가능한 것으로 보이기 때문에 주로 후자에 의한 기공 성장이 일어나는 것으로 추측 할 수 있다.^{10,11)} 그리고, 일반적으로 합체 후의 기공의 부피는 곡률 반경의 증가에 따른 내부 압력의 감소로 합체전의 기공의 부피보다 더욱 커지게 된다.¹²⁾

온도에 따른 수축률의 변화는 Fig. 8에서 나타내었는데,

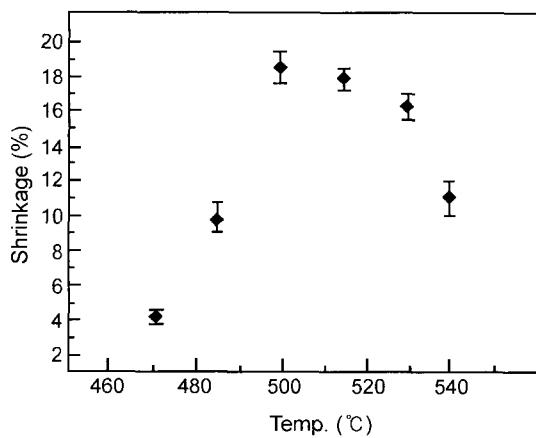


Fig. 8. Plat of the calculated shrinkage on each temperature.

특이한 경향으로서 수축률이 점점 증가하다가 500°C에서부터는 다시 감소하는 모습을 보여준다. 이것은 상대 밀도 값과 같은 경향성을 보이는데, 이러한 결과로부터도 기공의 성장과 합체가 수축률 감소의 주요기구로 작용하였다고 추정되어 진다.

일반적으로 소결 후기과정에서 기공의 형상 등 소성 미구조의 형상 형성에는 성형시의 입자응집, 입자와 틀 벽간의 마찰, 입자간 마찰 등의 많은 불균질 요소가 가미될 수 있다.¹³⁾ 만약 이러한 불균질 요소가 없다면 진성 응력만의 영향을 받을 수 있을 것이다. 하지만 실제로 있어서

는 성형방법과 출발 원료계의 선정 등에 따른 불균질 요소 때문에 가압 성형한 시편을 소결하는 동안 평형을 이루고 있는 고립 기공이 구형이 아닌 무정형상으로 얻어질 수도 있으며, 이런 현상은 액상 소결 동안 중기 단계에서 불균질 요소에 의한 응력이 불균질한 액상분포를 유도하며 나타난다고 할 수 있다.¹⁴⁾ 즉, 소결 동안 어느 한 부분이 주변보다 수축속도가 빨라 내부압력의 차이를 유발함으로써 미 구조의 변화를 가져오는 요인이 되기 때문이다.

본 실험에서와 같이, 절연체인 유리 소성체에 전류를 흘려보내도 일반적으로는 전류가 흐르지 않지만 소결체 내부에 있는 기공에 대한 전계 집중에 의해 일정 전압 이상에서는 전류가 흐를 수 있다. 일반적으로 이러한 전류의 양은 기공의 크기에 의해 크게 영향을 받아 달라지는 데, 그 크기가 작아 미시적으로 비교하기 힘든 온도 영역에서는 기공의 모양에 의한 비교 또한 가능하다.¹⁵⁾ 일반적으로, 기공의 모양에 따라 달라지는 전계 집중 현상은 기공의 유전상수를 1로 가정하면, 구형인 경우 기공에 걸리는 전계(E_p)는 $E_p = \frac{3\epsilon_r E_a}{1+2\epsilon_r} \approx \frac{3}{2} E_a$ 정도로 인가 전계(E_a)의 1.5배 가량으로 된다. 그러나 일반무정형상의 기공인 경우 $E_p = \epsilon_r E_a$ 이므로 유전상수만큼 전계 집중이 일어난다.¹⁵⁻¹⁷⁾

Fig. 9의 SEM 측정결과, 485°C 이후는 그 기공의 크기 차이를 확연히 비교할 수가 있었다. 하지만 470°C, 485°C

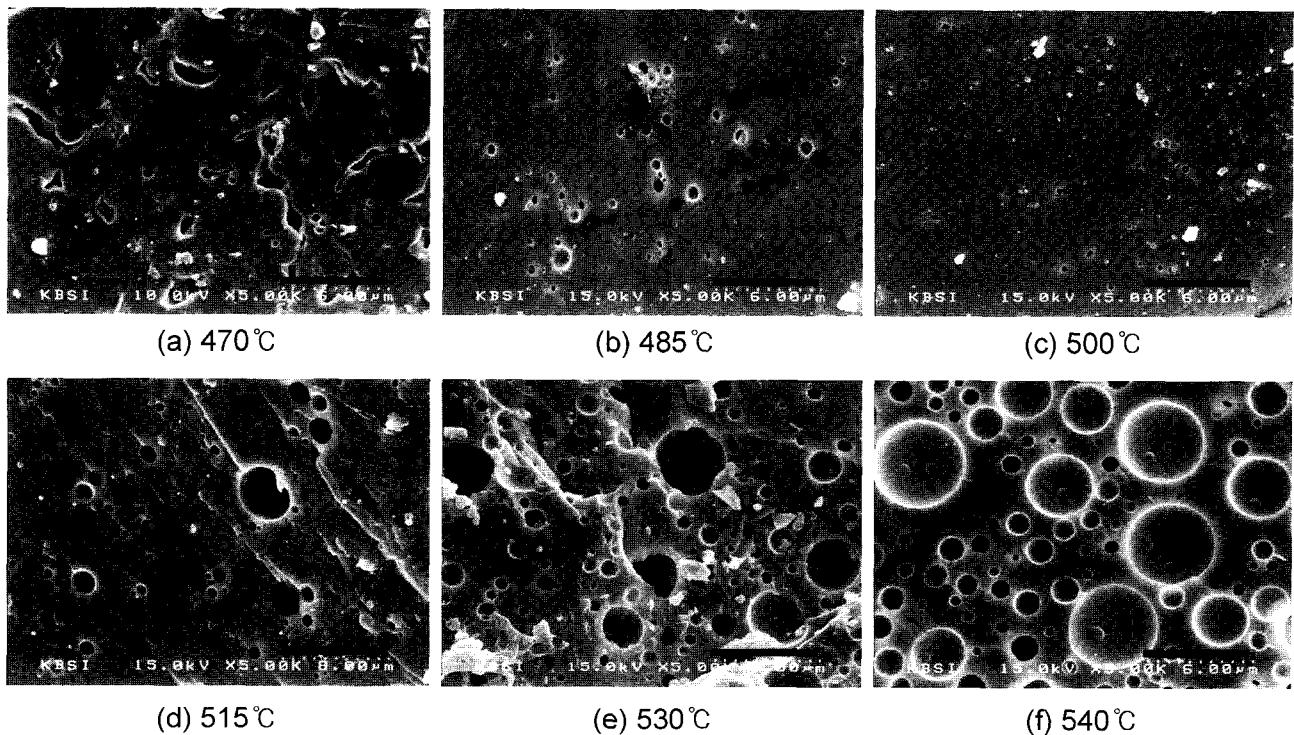


Fig. 9. SEM photographs of pores of sintered screen-printed samples at (a) 470°C, (b) 485°C, (c) 500°C, (d) 515°C, (e) 530°C, and (f) 540°C ($\times 5000$).

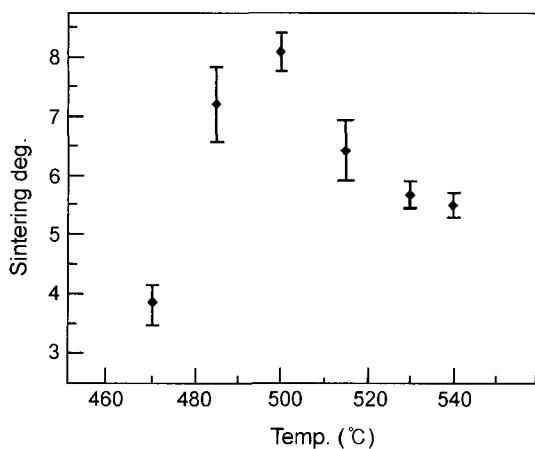


Fig. 10. Plat of the calculated sintering degree on each temperature. (sintering degree = $-\log(\text{raw data} \times (-1))$).

에서는 크기의 구별이 용이하지 않아, 기공의 모양에 따른 비교를 시도하였다. 유전율을 측정한 결과, 구형이 아닌 475°C에서의 유전율 값이 1.5 이상으로 구형의 기공을 가지기 때문에 인가 전계의 1.5배의 전계 집중을 받는 485°C일 때의 값과 비교할 때 유전율 뿐만 아니라 위 식에서의 경우처럼 더 많은 전계가 인가 된다는 것으로 추정할 수 있었다.

Fig. 10은 potentiostat를 이용하여 각 온도별 시편에 대한 측정값을 나타낸 것이다. 이 값들은 전극에 의하여 측정되어지는 전류의 값들을 가지고 있으나 이러한 전계 집중에 의해 측정된 전류의 값들을 raw data로 하여 다음의 식(3)에 대입하여 나온 값을 이용하여 소결의 정도를 비교 분석하였다. 즉, 이러한 전계의 집중에 의해 측정한 전류값의 raw data만으로는 실제적으로 소결의 정도를 직접 판단할 수 없었기 때문이다.

$$\text{Sintering degree} = -\log(\text{raw data} \times (-1)) \quad (3)$$

상기 식에서 potentiostat에서 측정되어지는 전류는 음의 값을 가지기 때문에 raw data에 -1을 곱하였으며, 측정값의 원활한 비교를 위하여 log를 사용하였다. 그리고 소결도와 누설전류의 개념은 반대(누설 전류가 많을수록 소결도가 좋지 않다)이기 때문에 (-)를 곱하였다. 이러한 분석 결과를 도시한 Fig. 10의 값은 전술한 Fig. 6의 밀도 그래프와 비교해 볼 때, 역시 가장 밀한 500°C에서 소결도가 가장 좋은 값으로 나왔으며, 그 외의 온도영역에서도 밀도와 같은 변화 경향성의 결과가 각각 얻어졌다. 소성 밀도의 측정 결과는 기공의 특성을 포함한 소성체 내부의 구조특성에 대한 총괄적이며, 정량적 특성치이기 때문에 단지 기공내의 전계 집중만을 고려하여 측정한 Fig. 10의 결과 및 경향성과 완전히 일치하는 것으로 단정하기는 어렵다. 하지만 pellet 형상 등의 근사 소성체를 이용한 지

금까지의 방법과는 달리 적용 용이 하고 신규의 전기 화학적 방법과 함께 내부 구조에 대한 가시화 자료 등을 병용함으로써 엄격하게 제어된 열처리 조건 확립 및 미세 규격의 후막 형상 rib의 소결도에 대한 측정 및 판단 기준이 얻어 졌다고 생각한다.

4. 결 론

엄격히 제어된 열처리 조건 하에서 미세규격의 후막 형상의 격벽의 소결도를 측정하기 위한 방법의 하나로 62.2 PbO-18.9SiO₂-0.52Al₂O₃-9.8B₂O₃-1.15K₂CO₃-1.15BaCO₃-6.3ZnO-3TiO₂(wt%) 조성의 유리를 출발원료로 스크린 프린팅된 시편을 제작한 후, 전기 화학적 방법을 이용하여 측정해 본 결과 및 결론은 다음과 같다.

1. 미세내부구조의 변화에 대한 다수의 SEM 결과의 계통적 분석을 통해, 상기 조성에서 발생한 기공은 각각의 크기가 다르며, 크기가 작아지더라도 열처리 중 스스로 소멸하지 못하였기 때문에 주로 기공간의 합체기구에 의해 형성된 것으로 판단하였다.
2. 소결 시 구형이 아닌 기공의 경우, 기공에 걸리는 인가 전계에 의해 그 값을 비교한 결과, 470°C에 비해 485°C에서 더 적은 전계 집중이 일어난다는 것을 알 수 있었으며, 이는 전계 집중이 큰 470°C에 비하여 485°C에서 열 처리된 시편이 좀 더 나은 소결도를 가진다고 판단하였다.
3. Potentiostat에 의해 각 온도에서 측정한 값들과 그 변화경향성이 소성 밀도와 SEM에 의해 판단 되어진 소성 정도와 유사한 변화의 경향성을 보임으로써 전기화학적 방법에 의한 소결체의 소결 정도의 판단이 가능하다고 말할 수 있으며, 이 방법을 적용함으로써 PDP rib의 소결도를 rib의 형상으로 직접 측정할 수 있어 비교적 정확한 rib 소결 조건의 설정 및 그에 따른 양호한 소성체를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

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

REFERENCES

1. Y. B. Kim, D. J. Choi, S. J. Yoon, H. J. Jung, and T. S. Kim, "Preparation of PZT Piezoelectric Thick Film by Screen Printing Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [8] 724-31 (2001).
2. N. P. Bansal and R. H. Doremus, *Handbook of Glass Properties*; New York, 49-50 (1986).

3. Y. H. Jin, Y. W. Jeon, B. C. Lee, and B. K. Ryu, "Properties and Structures of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ Glasses for Application in Plasma Display Panels Rib," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [2] 184-89 (2002).
4. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*; pp. 563-67, John Wiley & Sons, New York, 1980.
5. P. H. Rieger, *Electrochemistry*; pp. 194-98, Prentice-Hall, New Jersey, 1987.
6. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, and J. L. Roberts Jr., *Electrochemistry for Chemists*, pp. 170-206, John Wiley & Sons, New York, 1995.
7. K. Kata and I. Yasui, "The Role of Glasses on Alumina-Glass Composites," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **97** [3] 314-21 (1989).
8. D. H. Park, B. C. Kim, J. J. Kim, and L. S. Park, "Effects of Volume Fraction & Particle Size of Alumina on Sintering Behaviors of the Glass-alumina Composites for Low Firing Temperature," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [7] 638-44 (2000).
9. G. H. Hwang, H. J. Jeon, and Y. S. Kim, "Physical Properties of Barrier Ribs of Plasma Display Panels: I, Formation of Pores during Sintering of Lead Borosilicate Glass Frits," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [12] 2956-60 (2002).
10. C. Greskovich, "Preparation of High-density Si_3N_4 by a Gas-pressure Sintering Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [12] 725-30 (1981).
11. C. S. Morgan and K. H. McCorkle, "Pore Growth in Sintered Thoria," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** [3] 104-07 (1976).
12. D. H. Park, B. C. Kim, J. J. Kim, and L. S. Park, "Effects of Glass Particle Size on Sintering Behaviors of the Glass-Alumina Composites for Low Firing Temperature," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [6] 545-51 (2000).
13. Y. D. Son and B. S. Jun, "Particle Agglomerate Effect on Intermediate/Final Microstructure," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29** [11] 843-50 (1992).
14. O. H. Kwon and G. L. Messing, "A Theoretical Analysis of Solution-precipitation Controlled Densification during Liquid Phase Sintering," *Acta Metall.*, **39** [9] 2059-68 (1991).
15. D. D. Chang, T. S. Sudarshan, and J. E. Thompson, "Analysis of Electric Stress Distribution in Cavities Embedded within Dielectric Structures," *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-21** [2] 213-19 (1986).
16. T. S. Sudarshan, J. D. Cress, and K. D. Srivastava, "Pre-breakdown Processes Associated with Surface Flashover of Solid Insulator in Vacuum," *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-12** [3] 200-08 (1977).
17. R. Gerson and T. C. Marshall, "Dielectric Breakdown of Porous Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **30** [11] 1650-53 (1959).