

인산염유리의 선팅창계수와 유리전이온도의 관계

전재삼 · 차명룡 · 정병해 · 김형순[†]

순천대학교 재료·금속공학과

(2003년 8월 29일 접수; 2003년 11월 4일 승인)

Relationship Between Coefficient of Thermal Expansion and Glass Transition Temperature in Phosphate Glasses

J. S. Jun, M. R. Cha, B. H. Jung and H. S. Kim[†]

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

(Received August 29, 2003; Accepted November 4, 2003)

초 록

인산염유리는 전자부품분야에서 저온소성유리로 그 활용범위가 넓은 편이나 높은 열팽창계수로 알칼리 산화물 등을 첨가하여 그 특성을 조정하고 있다. 본 연구에서는 P_2O_5 -SnO-ZnO-SiO₂/B₂O₃ 유리계에 대하여 열적특성으로 선팅창계수와 유리전이온도, 용융온도 등을 측정하여 그들 값의 상관관계를 고찰하였다. 이러한 결과는 다른 인산염 유리와 비교하였을 때 선팅창계수와 유리전이온도의 곱이 일정한 값으로 나타나서 이들 중의 하나의 값으로부터 간접적으로 다른 변수를 측정할 수 있는 한 방법이 될 수 있다.

ABSTRACT

Phosphate glasses known for low melting temperature glasses in electrical parts has been recently used in wide area with modification of thermal properties using alkali oxides. It is our purpose to find a correlation between thermal expansion coefficient, glass transition temperature and melting temperature through investigating thermal properties in P_2O_5 -SnO-ZnO-SiO₂/B₂O₃. As a result, the product of thermal expansion coefficient and the glass transition temperature in the glasses is found to be a constant value would be a unique value for knowing one of thermal properties.

Key words : Phosphate glasses, Thermal expansion coefficient, Glass transition temperature

1. 서 론

현재까지 많은 유리의 전자부품의 응용에 있어서, 다량의 납이 함유된 유리조성이 오랫동안 사용되어 오고 있다. 그러나 환경오염 문제를 야기하는 납의 사용이 현재에 그리고 앞으로 시급한 해결문제로 대두되고 있는 실정이다. 납을 포함한 유리조성은 고 굴절율 특성과 저 융점 특성으로 인해 전자부품에 널리 사용되어 왔으나, 이미 유럽과 미국에서는 1990년대 초부터 납 함유조성의 대체로 무연조성을 개발하는 연구가 진행되어 왔으나 국내에서는 최근에 이러한 연구가 시작되고 있는 실정이다.^{1,2)}

무연유리조성 개발과 관련하여 디스플레이 산업에서, PDP (plasma display panel) 제조시에 격벽 제조공정중 sandblast 법을 사용할 때 40 inch 패널 1장을 만드는 경우 수백 그램의 버려지는 납유리와 blast 재료 된 혼합 폐

기물이 배출된다. 또한 그 수요가 늘어감에 따라 이 납유리의 사용에 의한 다량의 폐기물이 야기하게 될 환경문제는 심각하게 고려되어야 할 것이다. 이것의 대체물질로 예상되는 무연유리 조성들로서는 붕산염 유리계의 B₂O₃-SiO₂-ZnO₃)와 인산염 유리계의 P₂O₅-ZnO-SnO와 P₂O₅-ZnO-RO-SiO₂ 등이 제시되고 있다.⁴⁻⁸⁾ 붕산염 유리의 경우에는 선팅창계수는 적당하게 낮으므로 응용성을 찾아볼 수 있지만 아직도 높은 유리전이온도 특성으로 인하여 600°C 이하의 소성온도가 요구되는 응용분야에는 적합하지 않다.³⁾ 인산염 유리의 경우, 레이저와 같은 광학용 유리와 생체유리 그리고 전자산업 분야에서는 다른 유리에 비해 낮은 융점특성으로 인해 봉착용 재료나 유전체 재료로서 그 응용성을 넓혀가고 있다.⁹⁾ 지금까지 인산염 유리의 특성에 대한 연구가 주로 유리구조, 내수성관련 화학특성 연구와 기계적 특성에 국한되어 현재까지 저 융점 인산염 연구가 미비한 점을 감안하면 시급한 친환경성 저융점 유리조성 개발연구가 요구된다.⁵⁻⁸⁾

본 연구에서는 P₂O₅에 SnO-ZnO를 첨가한 유리 계에 대하여 밀도와 열적특성으로 선팅창계수, 유리전이온도, 용

[†]Corresponding author : Hyung Sun Kim

E-mail : hskim@sunchon.ac.kr

Tel : +82-61-750-3555 Fax : +82-61-750-3550

점, 연화점온도 등을 측정하여 그들 값의 변화에 영향을 주는 주 요인을 연구하였다. 저온소성에 사용될 수 있는 무연유리계는 위와 같은 유리전이온도, 선팽창계수 등은 상호관계성을 나타내고 있어 정량적인 관계를 도출하게 되면 실험의 횟수를 감소하며 가장 합리적인 대체물질의 조성을 제조할 수 있다.

2. 실험방법

저온 소성을 위해서 인삼염계 유리를 기초로 하여 SnO가 첨가된, 상대적으로 양호한 내수성을 가진 P₂O₅-SnO-ZnO를 기본 유리계로 선정하였다.⁴⁾ NH₄H₂PO₄ (Junsei, Special reagent, Japan), SnO (Aldrich, 99%, USA), ZnO (Aldrich, 99%, USA), SiO₂ (Aldrich, 99.6%, USA), H₃BO₃ (Aldrich, 99.99%, USA)의 시약을 잘 혼합하여 알루미늄나도가니를 사용하여 1200°C에서 1h 동안 용해후 동판 위에 부어서 급랭하여 유리를 얻었다(조성은 Table 1 참조). 열팽창계수 측정을 위하여 T_g+10°C에서 열응력을 제거후 벌크 재료를 제조하였다. 시차열분석기(DTA, Differential Thermal Analysis, DTA-TA 1600, USA)를 이용하여 10°C/min의 승온속도로 상온에서부터 온도를 상승시켜 T_g (유리전이온도), T₀(발열반응시작온도), T_c(발열반응최고온도), T_l(융점온도)를 측정하여 열적특성을 비교하였다. 유리 섬유를 ASTM{C338-93 (1998)}에 따라 제조한 후 5°C/min의 승온 속도로 상온에서부터 상승 시켜서 littleton 연화점(T_l)을 측정하였다. TMA (Thermal Mechanic Analysis, Rho-metric, UK)를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 상온에서부터 온도를 상승시켜서 선팽창계수(CTE, Coefficient Thermal Expansion, α), 연화점(T_d)을 측정하였다.

3. 결 과

Table 1에 유리의 열적특성을 나타냈다. P₂O₅-SnO-ZnO 3원계는 310~360°C의 T_g를 나타내는 반면에 SiO₂ 또는 B₂O₃를 첨가한 조성계 P₂O₅-SnO-ZnO-SiO₂/B₂O₃의 T_g는

384~440°C의 높은 구간으로 이동하면서 선팽창계수는 약간 감소하였다. 조성변화에 따른 T_g의 변화는 T_d, T_s에서도 같았다. 즉 이것은 유리구조 측면에서 P₂O₅-SnO-ZnO 계에 유리망목형성제로서 SiO₂, B₂O₃가 첨가됨으로서 구조적으로 결합이 강한 유리가 됨을 시사한다.

Fig. 1에서 P₂O₅-SnO-ZnO 3원계와 P₂O₅-SnO-ZnO-SiO₂/B₂O₃ 4원계의 T_g와 CTE가 상호관계를 보이고 있다. 이러한 두변수의 관계는 재료에서 나타나는 일반적인 경향으로 T_g와 CTE가 반비례하는 경향을 나타내는 것과 같다. P₂O₅-SnO-ZnO 인산염 유리에 RO, R₂O₃, 또는 R₂O를 첨가하는 조성계에서 R₂O의 경우가 크게 유리의 선팽창계수를 변화할 것으로 예측된다. 본 연구에서는 망목형성제인 SiO₂, B₂O₃를 첨가하였을 때 CTE는 감소, T_g가 증가하는 방향으로 이동하였다.

Fig. 2에 유리의 CTE-T_l의 관계를 나타냈으나, Fig. 1에서와 같은 반비례의 경향성을 찾아 보기 어려웠다. P₂O₅-SnO-ZnO와 P₂O₅-SnO-ZnO-SiO₂/B₂O₃계에 대하여 CTE와 T_g (T_l) 간의 관계가 Figs. 1과 2에서 나타난 것처럼 Table 1에서 T_d와 T_s도 CTE와 대략적으로 반비례하는 경향을 나타내고 있다. 이들 경향을 T_g-CTE 관계와 비교하였을

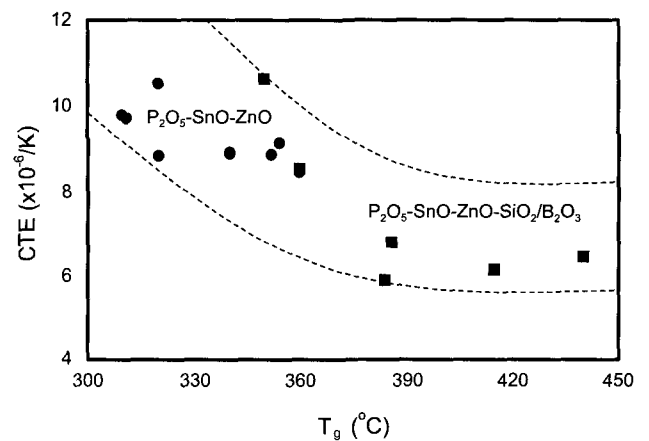


Fig. 1. Glass transition temperature (T_g) versus CTE of P₂O₅-SnO-ZnO-SiO₂/B₂O₃.

Table 1. Chemical Composition (mol%) and Thermal Properties of the P₂O₅-SnO-ZnO Glass System

| Glasses | P ₂ O ₅ | SnO | ZnO | B ₂ O ₃ | SiO ₂ | T _g (°C) | T _d (°C) | T _s (°C) | T _l (°C) | T _g /T _d | T _g /T _l | α (×10 ⁻⁶ /K) |
|---------|-------------------------------|-----|-----|-------------------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| SP1 | 35 | 25 | 40 | | | 360 | 380 | 450 | - | 0.95 | - | 8.41 |
| SP2 | 35 | 35 | 30 | | | 320 | 360 | 391 | - | 0.89 | - | 8.79 |
| SP3 | 35 | 45 | 20 | | | 320 | 331 | 430 | 899 | 0.96 | 0.356 | 10.5 |
| SP4 | 40 | 35 | 25 | | | 310 | 334 | 378 | - | 0.93 | - | 9.68 |
| SP5 | 30 | 35 | 35 | | | 340 | 369 | 409 | 752 | 0.92 | 0.452 | 8.89 |
| SP6 | 35 | 20 | 40 | 5 | | 415 | - | 488 | 855 | - | 0.485 | 6.1 |
| SP7 | 35 | 15 | 40 | 10 | | 440 | 437 | 515 | 848 | 1.00 | 0.52 | 6.41 |
| SP8 | 35 | 20 | 40 | | 5 | 384 | 395 | 464 | 870 | 0.97 | 0.44 | 5.87 |
| SP9 | 35 | 15 | 40 | | 10 | 386 | 408 | 483 | 888 | 0.95 | 0.435 | 6.78 |

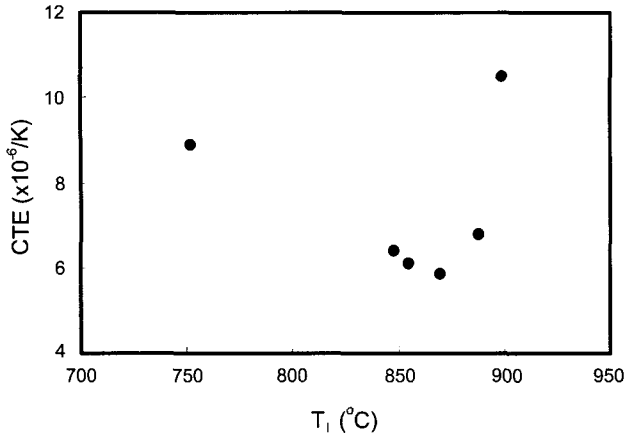


Fig. 2. Melting temperature (T_1) versus CTE of P_2O_5 -SnO-ZnO-SiO₂/B₂O₃.

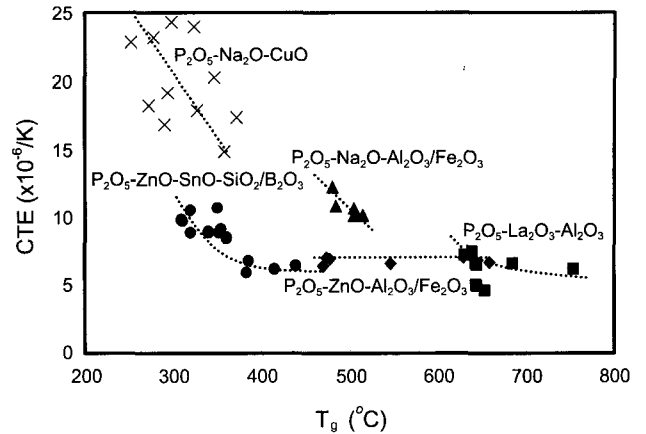


Fig. 3. Glass transition temperature (T_g) versus CTE of phosphate glasses.

때 그 경향은 T_g 의 경우보다는 약간 벗어나고 있다.

Table 1에서 나타난 것처럼 P_2O_5 -SnO-ZnO-SiO₂/B₂O₃계의 여러조성에서 $T_g/T_d=0.95$, $T_g/T_1=0.45$ 관계는 실험적인 결과로 고유의 열열학적 특성을 갖고 있다.

4. 고 찰

인산염유리는 낮은 용점, 높은 팽창계수, 낮은 유리전이온도의 특성으로 알려져 있다. 따라서 최근 많은 관심을 갖고 연구되고 있는 인산염계 조성에 대하여 각 유리의 열적특성을 Table 2에 비교하였다. 또한 각 유리의 T_g -CTE 관계를 본 연구 유리의 자료와 비교하여 Fig. 3에 나타냈다. P_2O_5 에 Na_2O 의 첨가는 현저한 CTE를 증가시켰으며 R_2O_3 (Al_2O_3 , Fe_2O_3 등)는 주로 T_g 의 증가에 기여하였다. Table 2에서 계산된 두 인산염계의 T_g/T_1 는 약 0.47이다. 그러나 일반적으로 알려진 유리계의 $T_g/T_1=2/3$ ($=0.67$)¹⁰⁾의 결과와 비교하였을때 매우 낮은 값으로 저온 유리계의 한 특성으로 보인다.

Fig. 3에서 나타난 CTE- T_g 관계는 여러 유리 조성에서 각 조성계에 따라 일정한 상수 값을 갖는 것으로 예측할 수 있다. 이러한 접근은, 화학원소에 대해서 열팽창율(α)

과 용융온도(T_m)와의 사이에는 상관관계가 있으며 그 관계는 (1)과 같이 표현된다.¹¹⁾

$$\alpha \times T_m = K \tag{1}$$

이때 비례상수인 K 는 물질, 구성원자간의 구조종류에 따라 다르다. 이 관계는 용점을 화학결합에너지의 직접적인 척도, 그리고 열팽창율을 화학결합에너지의 역수의 척도로 고려하고 있기 때문에 같은 물질종류에서는 일정한 K 값을 갖는다고 본다. 본 연구의 유리계는 이 관계식으로부터 $K=0.004\sim 5$ 값을 갖는다. 결정체인 세라믹스에서 동일이온이 최밀충진구조를 갖는 경우에는 $K=0.016$ 이나 양, 음이온이 연결되어 3차원적 구조를 갖는 경우에는 $K=0.027$ 이다.¹²⁾ 따라서 비정질의 구조를 갖는 재료는 더 낮은 값을 나타냈다고 볼 수 있다.

한편 Coenen은 식 (1)에서 T_m 대신에 T_g 을 이용하여 식 (2)을 제안하면서 K' 는 재료의 프와송계수 (μ)과의 함수 관계임을 실험적으로 나타냈다.¹³⁾

$$\alpha \times T_g = K' \times 2\mu/3(1 - 2\mu) \tag{2}$$

여기에서 K' 는 비례상수이다. 이 연구에 의하면 단일산 화물의 GeO_2 , B_2O_3 , SiO_2 에 대한 K' 는 각각 26.3, 20.6,

Table 2. Chemical Composition and Thermal Properties of the P_2O_5 Glasses

| Samples | T_g (°C) | T_d (°C) | T_1 (°C) | T_g/T_d | T_g/T_1 | T_d/T_1 | α ($\times 10^{-6}/K$) | CTE* T_g ($\times 10^{-3}/K$) | CTE* T_1 ($\times 10^{-3}/K$) | Ref. |
|---|------------|------------|-------------|-----------|-----------|-----------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------|
| P_2O_5 -ZnO- Al_2O_3 / Fe_2O_3 | 470~659 | - | - | - | - | - | 6.4~7 | 3.5 | - | [6] |
| P_2O_5 - Na_2O - Al_2O_3 / Fe_2O_3 | 530~558 | - | - | - | - | - | 10.1~12.2 | 5.3 | - | [6] |
| P_2O_5 - La_2O_3 - Al_2O_3 | 618~685 | - | - | - | - | - | 4.9~7.4 | 4 | - | [7] |
| P_2O_5 - Na_2O -CuO | 252~420 | 281~432 | (548~913)* | 0.92 | (0.46) | - | 10~24 | 6.5 | 9~13 | [8] |
| P_2O_5 - Fe_2O_3 - Na_2O | - | 450~510 | (1050~1200) | - | - | 0.425 | 7.4~11.7 | - | 3.7~5.2 | [11] |
| P_2O_5 -SnO-ZnO-SiO ₂ /B ₂ O ₃ | 310~440 | 334~437 | 752~899 | 0.95 | 0.47 | 0.458 | 5.87~10.5 | 3 | 2.32~3.48 | Ours |

*(): Values Calculated Using the Relation of T_g/T_d .

4.37×10^{-3} 로 측정되었으며 유리형성의 단일 황화물(As_2S_3 , Ge_2S_3) 등의 K 는 약 20×10^{-3} 으로 계산되었다.¹³⁾ 본 유리 조성의 $\mu=0.27$ 을 식 (2)에 적용하여 구한 K 는 $6.9-8.1 \times 10^{-3}$ 이었다. 인산염 유리계에서도 조성에 따라 μ 값의 약간의 변화가 있다. $56P_2O_5-10B_2O_3-4Al_2O_3-15Li_2O-15Na_2O$ 의 $\mu=0.24$ 로 보고 되고 있다.¹⁴⁾ 식 (2)는 T_g 에서 재료의 탄성변형의 영향을 고려한 점이다.

본 연구에서는 이러한 물리적인 변수를 배제하고 열적인 특성만을 고려하여 식 (3)과 같은 관계를 제안한다.

$$\alpha \times T_g = K \quad (3)$$

식 (3)에 의한 K 값들이 산출되는 결과는 인산염 유리계에서 구성성분에 따라 일정한 것으로 판단된다. 식 (3)의 관계로부터 본 연구조성인 $P_2O_5-SnO-ZnO-SiO_2/B_2O_3$ 는 $K=3.0 \pm 0.2 (\times 10^{-3})$ 가 된다. 또한 다른 인산염계 유리인 $P_2O_5-ZnO-Al_2O_3/Fe_2O_3$ ⁵⁾는 $K=3.0-5.8 (\times 10^{-3})$ 로 측정되었다. 같은 인산염인 $P_2O_5-Na_2O-CaO$ ⁸⁾에서는 $6 (\times 10^{-3})$ 의 높은 값이 나타났다. 이러한 현상은 유리전이온도(T_g), 즉 탄성결합이 깨어져 자유공간이 생성되는 온도가 유리구조에서 결합강도의 증가와 함께 증가되기 때문으로 본다.

한편 Coenen연구에 의한 산화물의 K 가 일정한 값으로 보고된 사실은 일찍이 제안된 식 (1) 보다는 식 (2)에 의한 결과가 여러 경우에 적용되는 것으로 볼 수 있으나, 실제로 식 (3)에 의한 K 의 정보가 인산염 유리계를 설계하는데 유용한 방법이라 할 수 있다.

위 식 (3)에서 K 와 T_g 의 관계를 도시하면 Fig. 4가 된다. $P_2O_5-SnO-ZnO-SiO_2/B_2O_3$ 계와 다른 인산염계 유리의 6,7,8) $T_g \times CTE$ 와 T_g 의 관계를 나타낸 것이다. T_g 와 CTE의 곱은 T_g 의 변화에 따라 약간의 차이를 보이지만 각각 어느 정도의 일정한 값(3, 3.5, 4, 5.5, 6.5×10^{-3})을 가진다는 것을 알 수가 있다. 이러한 상관관계로부터 저온소성

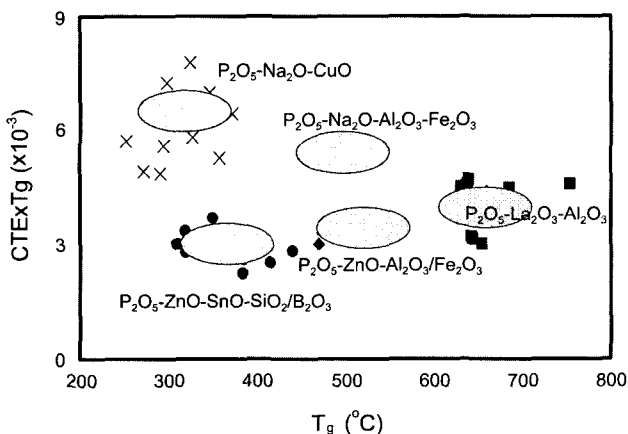


Fig. 4. Product of thermal expansion coefficient (CTE) and glass transition temperature (T_g) versus glass transition temperature on $P_2O_5-SnO-ZnO$ system and phosphate glass system.

유리 또는 기능성유리의 열팽창을 설계하는 상황에서 유리전이온도로부터 열팽창율을 예측할 수 있다.

5. 결 론

P_2O_5 에 기본적으로 $SnO-ZnO$ 를 첨가한 유리계에 대하여 열적특성인 선팽창계수와 유리전이온도, 용융온도, 연화온도등의 상관관계를 조사하였다. 그 결과로 유리전이온도와 선팽창계수의 관계가 보다 상관성이 높은 반비례 관계를 나타내었으며 그들 곱이 일정한 경향을 나타내었다. 그 값의 변화는 해당 유리계에서 비교적 일정한 값을 나타내고 있어 $P_2O_5-SnO-ZnO-(SiO_2, B_2O_3)$ 경우 $\alpha \times T_g = 3 \times 10^{-3}$ 정도로 T_g 또는 α 중 한 변수만 알고 있다면 실험의 횟수를 줄여서 다른 변수를 추측할 수 있는 결과였다.

감사의 글

이 논문은 2002년 순천대학교 학술연구비 공모과제로 연구되었음.

REFERENCES

1. M. Busio and O. Steigelmann, "New Frit Glasses for Displays," *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, **73** [10] 319-25 (2000).
2. H. S. Kim and B. H. Jeong, "Application of Lead-free Glass to Barrier Rib Materials in Plasma Display Panel," *Mater. Sci. Forum*, **439** 18-22 (2003).
3. M. M. Son, H. C. Park, and H. S. Lee "Crystallization of Passivation Glass for Electronic Devices," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30** [2] 107-14 (1993).
4. R. Morena, "Phosphate Glasses as Alternatives to Pb-based Sealing Frits," *J. Non-cryst. Solids*, **263 & 264** 382-87 (2000).
5. P. Y. Shih and T. S. Chin, "Preparation of Lead-free Phosphate Glasses with Low T_g and Excellent Chemical Durability," *J. Mat. Sci. Lett.*, **20** 1811-13 (2001).
6. M. Karabulut, E. Melnik, R. Stefan, G. K. Marasinghe, C. S. Ray, C. R. Kurkjian, and D. E. Day "Mechanical and Structural Properties of Phosphate Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, **288** [1-3] 8-17 (2001).
7. M. Karabulut, E. Metwalli, and R. K. Brow, "Structure and Properties of Lanthanum-aluminum-phosphate Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, **283** [1-3] 211-19 (2001).
8. P. Y. Shih, S. W. Yung, and T. S. Chin, "Thermal and Corrosion Behavior of $P_2O_5-Na_2O-CuO$ Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, **224** [2] 143-52 (1998).
9. B. C. Lee, Y. J. Kwon, and B. K. Ryu, "Abnormality of $P_2O_5-Na_2O-MgO$ Glasses by Raman and Infrared Spectroscopy," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 265-71 (2002).
10. H. Scholze, "Glass, Nature, Structure and Properties," p. 73, Springer-Verlag, New York, (1991).
11. X. Yu, D. E. Day, G. J. Long, and R. K. Brow, "Properties

- and Structure of Sodium-iron Phosphate Glasses,” *J. Non-cryst. Solids*, **215** [1] 21-31 (1997).
12. L. G. Van Uitert, H. M. O'Bryan, M. E. Lines, H. J. Guggenheim, and G. Zydzig, “Thermal Expansion-an Empirical Correlation,” *Mat. Res. Bull.*, **12** [3] 261-68 (1977).
13. M. Coenen, “Sprung im Ausdehnungskoeffizienten und Lerrstellenkonzentration bei T_g von glasigen Systemen”, *Glastechn. Ber.*, **50** [4] 74-8 (1997).
14. T. Y. Wei, Y. Hu, and L. G. Hwa, “Structure and Elastic Properties of Low-temperature Sealing Phosphate Glasses,” *J. Non-cryst. Solids*, **288** [1-3] 140-47 (2001).