

Effects of Substituting B_2O_3 for P_2O_5 on the Structure and Properties of SnO - P_2O_5 Glass Systems

Dong-Hwan Kim, Cha-Won Hwang, Nam-Jin Kim, Sang-Hyeok Im,
Dong-Gun Gwoo, Tae-Hee Kim, Jae-Min Cha*, and Bong-Ki Ryu[†]

Division of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University, Fukuoka 816-8580, Japan

(Received November 11, 2010; Revised November 26, December 7, 2010; Accepted December 20, 2010)

SnO - P_2O_5 계 유리에서 P_2O_5 를 B_2O_3 로 치환시 구조와 물성에 미치는 영향

김동환 · 황차원 · 김남진 · 임상혁 · 구동건 · 김태희 · 차재민* · 류봉기[†]

부산대학교 재료공학과

*큐슈대학교 재료공학과

(2010년 11월 11일 접수 ; 2010년 11월 26일, 12월 7일 수정 ; 2010년 12월 20일 승인)

ABSTRACT

The investigation is directed to lead free (Pb-free) frits that can be used for organic light emitting diode, plasma display screen devices and other sealing materials. P_2O_5 - SnO system glasses have been prepared for Pb-free low temperature glass frit. Structure and properties of the glasses with the composition SnO - xB_2O_3 -(60-x) P_2O_5 (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 mol%) were characterized by infrared spectra (IR), X-ray diffraction(XRD), Density, Molar volume, Thermo mechanical analysis(TMA) and weight loss after immersion test. Glass transition temperature(T_g), dilatometric softening temperature(T_d) and chemical durability increased, and coefficient of thermal expansion(α) decrease with the substitution of B_2O_3 for P_2O_5 in the range of 0~25 mol%.

Key words : Glass, Pb-free, P_2O_5 - SnO , Sealing materials

1. 서 론

Glass frit은 차세대 디스플레이로 각광받고 있는 OLED (organic light emitting diode)의 seal재, PDP(plasma display panel)의 구성소재, LCD(liquid crystal display) 및 VFD (vacuum fluorescent display)의 seal재 등 이중 물질간의 접합에 널리 쓰이고 있으며, 전기·전자 부품용 paste에도 사용되고 있다.¹⁾

이러한 용도로 사용되는 Glass frit의 특징으로는 소성과정에서 타 소재의 손상을 막기 위해서 낮은 유리연화온도(T_d)가 요구되며, 일반적으로 PbO 조성계가 주류를 이루고 있다. 하지만 최근에는 납의 유독성 및 높은 비중으로 인한 환경 오염과 인체에 대한 유해성^{2,3)} 등으로 인하여, PbO 조성계를 대체하기 위한 다른 조성계에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며, 대표적인 조성계에는 Bi_2O_3 , P_2O_5 ,^{4,6)} BaO - B_2O_3 ⁷⁾ 등이 있다. 그 중에서 P_2O_5 조성계 유리의 특징으로는 유리

화 범위가 넓고 다량의 망목수식 이온의 도입이 가능하며, SiO_2 유리로는 얻기 어려운 채상구조 영역까지도 유리화가 가능하다. 이러한 채상구조의 특징으로 P_2O_5 유리의 경우 융점과 유리연화온도(T_d)를 낮추기 용이하다. 특히 SnO는 P_2O_5 조성계 유리에 첨가시 망목구조산화물 또는 수식산화물로 작용하여 유리화 범위를 넓히거나 저융점 유리의 형성을 용이하게 한다.⁸⁾ 따라서 이러한 SnO - P_2O_5 조성계 유리는 PbO 조성계 유리를 대체할 수 있는 가능성을 가지고 있지만, 낮은 화학적 안정성으로 인하여 그 사용이 제한되고 있다.⁹⁾

본 연구에서는 SnO - P_2O_5 조성계의 내화학적 안정성을 증진시키기 위하여, P_2O_5 를 B_2O_3 와 치환하였으며, 그 치환효과를 검토하였다. 유리의 물성변화는 열특성, 내화학적, 밀도를 검토하였으며, 구조적 변화는 물체적, FT-IR spectroscopy를 이용하여 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 유리 제조

본 연구에서는 $xSnO$ -(100-x) P_2O_5 이성분계 유리에서

[†]Corresponding author : Bong-Ki Ryu

E-mail : bkryu@pusan.ac.kr

Tel : +82-51-510-3200 Fax : +82-51-571-8838

Table 1. Compositions of Glasses

Composition (mol%)	Batch		
	SnO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅
SP-1	20		80
SP-2	30		70
SP-3	40		60
SP-4	50		50
SP-5	60		40
SP-6	70		30
SBP-1	40	5	55
SBP-2	40	10	50
SBP-3	40	15	45
SBP-4	40	20	40
SBP-5	40	25	35
SBP-6	40	30	30
SBP-7	40	35	25
SBP-8	40	40	20

SnO를 40 mol%로 고정시키고 B₂O₃의 함량을 0~40 mol%까지 P₂O₅와 치환시켜 보았다. 출발원료로는 Junsei Chemical Co., LTD의 Extra Pure 등급 NH₄H₂PO₄, SnO, B₂O₃를 사용하였으며, 유리 용융시 Sn²⁺에서 Sn⁴⁺로의 산화를 피하기 위해서 Sucrose를 1 wt% 첨가하였다.¹⁰⁾

준비된 원료를 조성비에 따라 원료를 조합한 후 알루미늄아 유발에서 10분간 혼합하여 Batch를 만들었으며, 그 조성은 Table 1에 나타내었다. B₂O₃를 첨가하지 않은 SnO-P₂O₅ 이성분계 유리를 SP series라 하고 B₂O₃를 첨가한 SnO-B₂O₃-P₂O₅ 유리를 첨가량에 따라 SBP series라고 표시하였다. 잘 혼합된 Batch를 알루미늄아 도가니에 넣어 전기로의 200°C에서 2 h 동안 하소를 실시하고, 1100~1200°C에서 1 h 동안 용융 후 스테인리스판 위의 공기중에서 급랭을 실시하였다. 제작된 유리는 유리전이점(T_g)+ 20°C 온도에서 서냉을 실시하였다. 유리시편의 열물성, 밀도 그리고 화학적 내구성 실험용 샘플들은 유리를 직사각형 토막으로 cutting 후, 표면을 SiC paper(#220-1000)로 미세 연마하였다. 성분분석, XRD, FT-IR 실험에는 건식분쇄 후 325 mesh를 통과한 분말을 사용하였다.

2.2. 측정

2.2.1. 조성 & 유리화 범위 확인

제조된 유리샘플들은 먼저 성분분석을 실시하여 조성의 변화 유무를 확인하였다. 성분분석은 X-Ray Fluorescence spectroscopy(XRF, PHILIPS PW2400)를 이용하여 측정하였다. 성분분석이 완료된 유리 시편은 투명도와 결정화 유무에 따라 투명(Transparent), 결정+유리(crystal+glass), 결정(crystalline)으로 분류하였으며, XRD(Rigaku Corporation /Cu/30 Kv/15 mA) Pattern을 통하여 재확인하였다.

2.2.2. 열물성

두께 3 mm 이하로 평행하게 연마된 유리 샘플의 전이점(T_g: glass transition temperature) 연화점(T_d: dilatometric softening temperature) 그리고 열팽창 계수(CTE: The Coefficient of Thermal Expansion)를 Simadzu(Japan)사의 TA-60H TMA(Thermal Mechanical Analyzer)를 이용하여 승온속도 10°C/min, 하중 50 g의 조건으로 측정하였다.

2.2.3. 밀도 & 몰체적

제조된 유리샘플의 밀도의 경우 Archimedes method 원리를 근거로 AND GH-200 장비를 이용하여 측정하였다. 또한 측정된 밀도를 근거로 몰체적(Molar Volume, V_m)을 식 (1)으로 구하였다.¹¹⁾

$$V_M = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{1}{\sum x_i n_i} \quad (1)$$

여기서 ρ = 밀도

$M = \sum x_i n_i$ 글라스의 평균몰중량

x_i = 성분 i의 몰중량

M_i = 성분 i의 몰중량

$n_i = R_m O_n$ 산화물에서의 산소수

2.2.4. 내화학성

유리 샘플의 내화학성 평가는 직육면체로 연마된 각각의 유리 샘플을 50°C의 증류수에 12시간 동안 용해시킨 후 (2)의 식을 이용하여 DR(Dissolution rate)을 구하였다.¹¹⁾

$$DR = \frac{\Delta w}{S \cdot t} \quad (2)$$

여기서 Δw = Weight loss (g)

S = Sample area (cm²) before the dissolution test

t = Dissolution time (min)

2.2.5. FT-IR spectroscopy

구조변화를 검토하기 위해 분광법으로 FT-IR spectroscopy를 측정하였다. 측정 시료는 KBr법으로 glass powder와 Kbr powder를 1:200으로 혼합한 후 건조기에서 100°C 건조하여 사용하였다. 측정기기는 Spectrum GX를 이용하였고, 측정조건은 400~1500 cm⁻¹ 영역에 대하여 주사횟수 20회, 분해능 2 cm⁻¹이다.

3. 결과 및 고찰

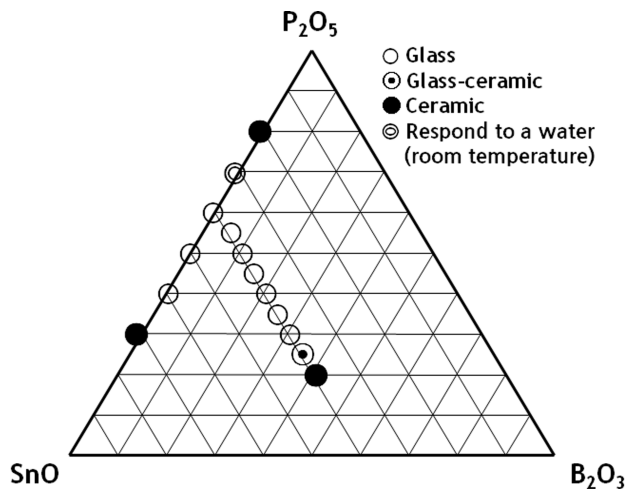
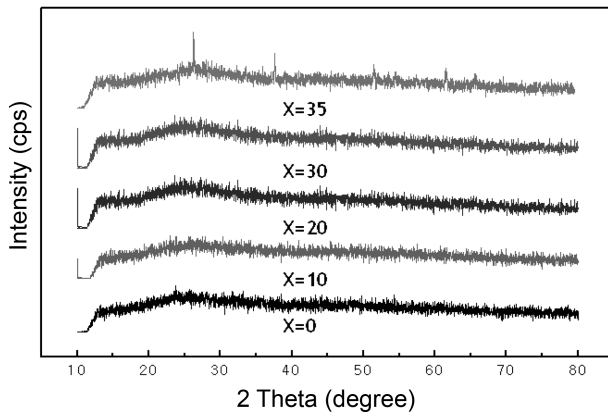
3.1. 결과

3.1.1. 조성 & 유리화 범위 확인

제조된 유리샘플들은 알루미늄아 도가니 침식에 따른 유리조성 변화 유무를 확인하기 위해서 성분분석을 실시하

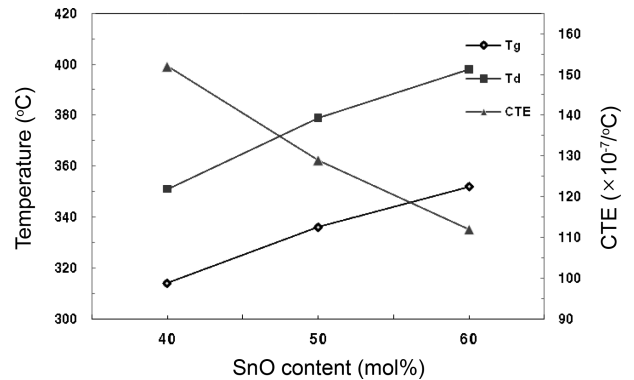
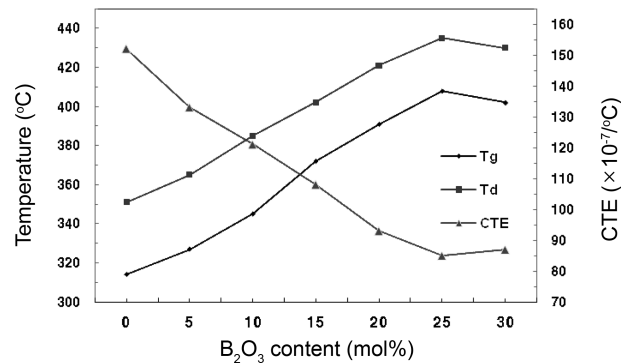
Table 2. Componential Analysis of Glasses

Composition (mol%)	Analyzed		
	SnO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅
SP-3	40.2		59.8
SP-4	50.1		49.9
SP-5	60.3		39.7
SBP-2	40	10.1	49.9
SBP-4	39.8	19.9	40.3
SBP-6	39.9	29.9	30.2

**Fig. 1.** Glass formation region of the SnO-B₂O₃-P₂O₅ glass systems.**Fig. 2.** XRD patterns of the 40SnO-xB₂O₃-(60-x)P₂O₅ glass systems.

였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. SnO-P₂O₅, SnO-B₂O₃-P₂O₅ 조성계 유리 모두 Al₂O₃ 성분은 검출되지 않았다. 따라서 용융 과정에서 알루미나 도가니 사용에 따른 침식은 발생하지 않았으며, 설계된 조성과 동일한 유리 시편이 제작된 것을 확인하였다.

Fig. 1은 SnO-B₂O₃-P₂O₅ 조성계 유리의 형성범위를 나

**Fig. 3.** T_g, T_d and CTE of the xSnO-(100-x)P₂O₅ glass systems.**Fig. 4.** T_g, T_d and CTE of the 40SnO-xB₂O₃-(60-x)P₂O₅ glass systems.

타내었다. 먼저 xSnO-(100-x)P₂O₅ 이성분계 유리에서는 SnO의 양이 30~60 mol%의 영역에서는 투명한 유리가 형성되었다. 또한 SnO의 양이 30 mol%에서는 유리는 형성되었으나 상온에서의 내습성이 매우 낮음을 확인 할 수 있었다. 조성선정은 SnO-P₂O₅ 이성분계 유리 중에서 연화점이 가장 낮은 SP-3(40SnO-60P₂O₅)조성을 출발 조성으로 하여 P₂O₅를 B₂O₃로 치환하였다.

Fig. 2는 SnO의 양을 40 mol%로 고정한 SP-3 조성에서 P₂O₅를 B₂O₃로 치환한 유리의 XRD Pattern을 나타내었다. B₂O₃를 0~30 mol%까지 치환시킨 모든 조성에서 유리상의 Pattern을 얻었으며, 35 mol%에서 결정피크가 나타남을 알 수 있었다.

3.1.2. 열물성

Fig. 3은 xSnO-(100-x)P₂O₅ 이성분계 유리에서 SnO가 40, 50, 60 mol%인 경우 유리전이온도, 유리연화온도 그리고 열팽창 계수를 나타내었다. SnO의 함량이 증가함에 따라 유리전이온도와 연화온도는 단순히 증가하였으며, 반면 열팽창계수는 단순히 감소하였다. 이성분계 유리의 열물성 측정결과에 따라 유리전이점이 가장 낮은

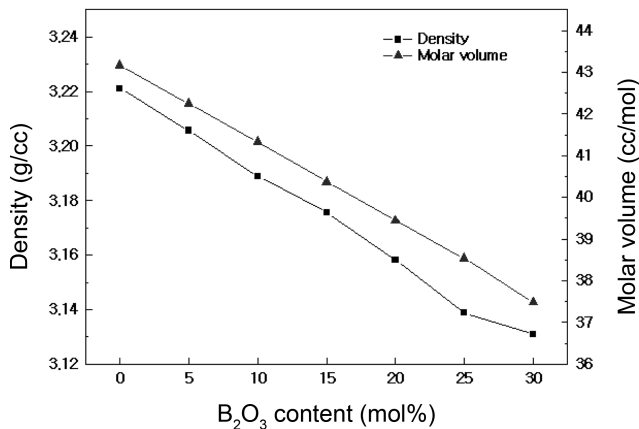


Fig. 5. Density and Molar volume of 40SnO-xB₂O₃-(60-x)P₂O₅ glass systems.

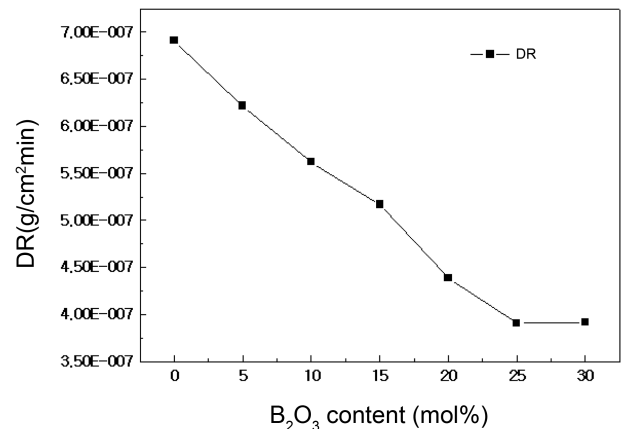


Fig. 6. Dissolution rate of 40SnO-xB₂O₃-(60-x)P₂O₅ glass systems.

x=40 mol%에서 내화학성 증진을 목적으로 P₂O₅를 B₂O₃로 치환하였다.

40SnO-xB₂O₃-(60-x)P₂O₅ (x=0~30 mol%) 조성계 유리에서 열특성 결과는 Fig. 4에서 나타냈다. B₂O₃ 치환량이 증가함에 따라 유리전이온도와 연화온도는 증가하였고 25 mol%에서 극대값을 나타내었으며 상대적으로 열팽창계수는 같은 함량에서 극소값을 나타내었다.

3.1.3. 밀도 & 몰체적

40SnO-xB₂O₃-(60-x)P₂O₅ (x=0~30 mol%) 조성계에 대한 밀도와 몰부피를 Fig. 5에 나타내었다. 밀도는 P₂O₅를 B₂O₃로 치환함에 따라 단순하게 감소함을 알 수 있으며, 이것은 P₂O₅(141.94 g/mol)와 B₂O₃(69.62 g/mol)의 분자량 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 이와 같은 밀도 값은 분자량의 영향을 크게 받아, 유리구조의 변화를 예측하는데 적절한 특성치가 되지 못하므로, 밀도값을 근거로 몰부피를 계산하였다. 그 결과 P₂O₅와 치환되는 B₂O₃함량이 증가함에 따라 몰부피는 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 같은 현상은 SnO-P₂O₅ 유리내 구조에서 망목형성 역할을 하는 B₂O₃의 비율이 증가함에 따라 가교산소수가 증가하게 되며, 그 결과 세상구조를 가지고 있던 모유리가 이보다 더 고차원인 망목구조로 변화하여 Close structure를 형성한 것으로 유추된다.

3.1.4. 내화학성

일반적으로 유리의 DR(Dissolution rate)는 유리구조가 약할수록 빠르며,¹²⁾ B₂O₃ 첨가는 화학적 내구성을 증진시키는 것으로 보고되고 있다.^{9,13)} Fig. 6은 40SnO-xB₂O₃-(60-x)P₂O₅ (x=0~30 mol%) 조성계의 단위표적당 중량감소를 나타냈다. 화학적 내구성은 열적특성과 마찬가지로 B₂O₃함량과 밀접한 관계를 가지고 있는데, 이것은 확실히 B₂O₃함량이 25 mol%까지 유리의 구조강화가 일어난 것으로 판단된다.

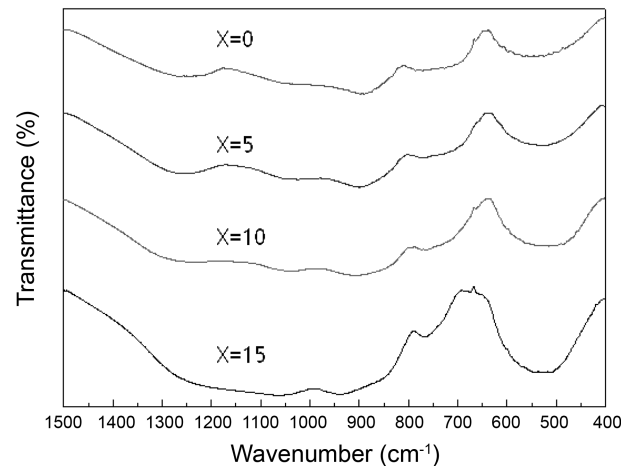


Fig. 7. Infrared spectra of 40SnO-xB₂O₃-(60-x)P₂O₅(x=0-15 mol%) glass systems.

3.1.5. FT-IR spectroscopy

Figs. 7, 8은 40SnO-xB₂O₃-(60-x)P₂O₅ 조성계 유리에서 P₂O₅를 B₂O₃로 치환시켰을 때의 B₂O₃ 함량 변화에 따른 FT-IR spectra이다. 40SnO-60P₂O₅ 조성의 경우에 나타나는 1200~1300 cm⁻¹은 Phosphate chain에서 비가교 산소 원자의 비대칭 진동 $\nu_{as}(\text{PO}_2)$ 에 기인하고, 890 cm⁻¹의 경우는 P-O-P결합에서 가교산소 원자의 비대칭 신축진동 $\nu_{as}(\text{P-O-P})$ 에 기인한다. 그리고 720~800 cm⁻¹ 부근은 가교산소 원자의 대칭 신축진동 $\nu_s(\text{P-O-P})$ 에 기인한다. B₂O₃의 치환량이 증가할수록 파장의 변화를 관찰할 수 있는데 그 중 특히 $\nu_{as}(\text{PO}_2)$ 을 나타내는 1200~1300 cm⁻¹ (비가교 산소 원자의 비대칭 신축진동) 영역과 $\nu_{as}(\text{P-O-P})$ 을 나타내는 890 cm⁻¹ (가교산소 원자의 비대칭 신축진동) 영역이 넓게 퍼지거나 소멸하는 것을 알 수 있다. 또한 x=0~15까지는 $\nu_s(\text{P-O-P})$ 을 나타내는 720~800 cm⁻¹ (가교산소 원자의 대칭 신축진동) 파장영역이 점점 높은 파장영역으로 shift 되는 것을 확인할 수 있다. 즉 B₂O₃ 함량이 증가

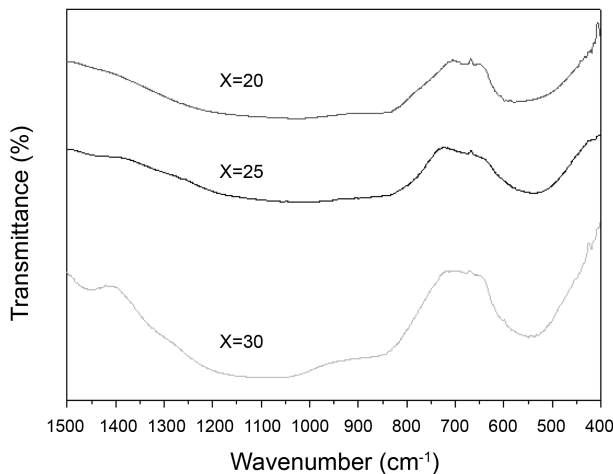


Fig. 8. Infrared spectra of 40SnO-xB₂O₃-(60-x)P₂O₅ (x=20-30 mol%) glass systems.

할수록 전체적으로 비대칭 구조가 감소하는 경향을 보인다. 이러한 구조를 가지게 되는 원인은 P₂O₅ 유리가 B₂O₃의 첨가로 인해 가교산소를 형성하면서 대칭구조로 변화하기 때문이라 유추된다. 하지만 Fig. 8의 x=20 mol%부터는 가교산소 원자의 대칭 신축진동 $\nu_s(\text{P-O-P})$ 을 나타내는 720~800 cm⁻¹ 파장영역이 소멸되고 BO₄ 단위구조의 기본인 대칭신축진동 $\nu_s(\text{O-B-O})$ 을 나타내는 680 cm⁻¹ 파장이 나타난다. 이는 phosphate 유리 구조내 borate 유리구조가 생성되어, P-O-P 구조에서 P-O-B구조로 점차 변화하는 것으로 추측된다. x=30mol%에서는 BO₃ 단위구조의 기본인 비대칭신축진동 (B-O)_{as}를 나타내는 1450 cm⁻¹ 파장대가 관찰 되고 있다. 이 시점에서 4배위의 BO₄에서 3배위의 BO₃로의 배위역전이 발생하였으며, 그 결과 다시 비가교산소가 생성되는 것을 유추할 수 있다. 즉 SnO-P₂O₅ 이성분계 유리에서 P₂O₅를 B₂O₃로 치환시 구조적 강화가 발생하지만 일정량 이상에서는 배위역전현상이 나타나서 구조적 재변화 발생한 것으로 유추된다.

3.2. 고찰

40SnO-xB₂O₃-(60-x)P₂O₅ 조성계 유리의 구조분석 결과 x=0인 40SnO-60P₂O₅ 이성분계 유리의 경우에는 대칭구조와 비대칭 구조가 모두 나타난다. 하지만, B₂O₃ 치환 첨가량이 증가함(x=0~25)에 따라 점점 비대칭 구조를 나타내는 영역이 감소하고 대칭구조를 나타내는 영역이 증가한다. 또한 전체적으로 phosphate 유리의 구조를 나타내는 peak의 intensity는 감소하거나 넓게 퍼지는 동시에 borate 유리구조를 나타내는 peak는 관찰할 수 있다. 이는 B₂O₃ 치환 첨가량이 증가함에 따라 phosphate 유리구조에서 borate 유리구조가 형성되었다는 것을 추측 할 수 있다. 이러한 borate 유리구조의 형성은 x=20 mol%에서 BO₄ 단위구조의 기본인 대칭신축진동 $\nu_s(\text{O-B-O})$ 을 나타내는 peak를 통

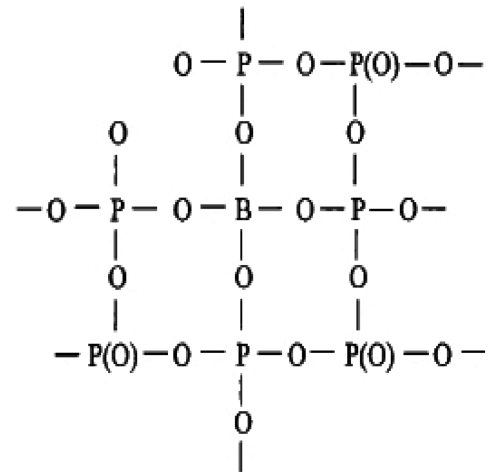


Fig. 9. Predictive model for 40SnO-xB₂O₃-(60-x)P₂O₅ glass structure.

해서 확인 가능하다. 즉 B₂O₃ 치환 첨가로 인해서 가교산소가 증가하는 동시에 대칭구조를 이루며, 4배위의 boron에 의해서 borate network가 생성되어, phosphate network와, borate network가 혼재되는 boro-phosphate networks를 형성한 것으로 판단된다. 그 모습은 Fig. 9로 추정된다. 하지만, x=30 mol%에서는 BO₃ 단위구조의 기본인 비대칭신축진동 (B-O)_{as}를 나타내는 peak가 나타난다. 이는 4배위의 BO₄에서 3배위의 BO₃로 전환되는 붕소이상현상이 일어난 영역으로 추정된다.

이러한 유리의 구조변화는 유리의 물성변화와 연관성을 나타낸다. 40SnO-xB₂O₃-(60-x)P₂O₅ 조성계 유리에서 x=0에서 25 mol%까지는 약한 phosphate network가 감소하고 borate network가 생성되었다. 그 결과 가교산소수가 증가하여, 더욱더 강한 결합을 하는 Highly cross-linked structure를 형성하여, 유리의 열물성 및 내화학성이 증가된 것으로 판단된다. 그러나 x=30 mol%에서는 B₂O₃ 구조가 4배위에서 3배위로 변화하는 붕소이상현상에 의해 비가교산소가 재형성 되어, 유리구조가 약화됨으로써 열물성 및 내화학성이 감소한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 SnO-P₂O₅계 유리의 취약한 특성인 내화학성 증진을 목적으로 실험을 진행하였다. 실험은 먼저 SnO-P₂O₅ 이성분계 유리화 형성범위와 열특성을 파악하고 가장 낮은 유리전이점을 가지는 40SnO-60P₂O₅ 조성에서 P₂O₅를 B₂O₃ 치환시 치환량에 따른 유리의 물성과 구조적인 변화를 검토하였고 그 결과는 다음과 같다.

(1) xSnO-(100-x)P₂O₅ 2성분계 유리에서 SnO의 함량이 30~60 mol%에서 유리가 형성되었으나 30 mol%에서는 상온에서 수분과 반응하여 외관의 변형이 발생하였다. 그리

고 SnO의 함량이 증가함에 따라 유리전이점(T_g)과 연화점(T_d)은 단순하게 상승하고 열팽창계수(CTE)는 단순하게 감소하였다.

(2) $40\text{SnO}-x\text{B}_2\text{O}_3-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ 조성계에서 B_2O_3 의 함량을 0~40 mol%까지 치환한 결과 30 mol%까지 유리가 형성되었다. 치환량을 25 mol%까지 치환할 경우 phosphate networks에서 비대칭 결합이 감소되고, BO_4 사면체가 형성되어 borate, boro-phosphate networks가 형성되었다. 그 결과 유리 구조적 cross-linkage의 강화가 발생하여 유리전이점(T_g)과 연화점(T_d)은 상승하고 열팽창계수(CTE), 몰체적, DR은 감소하였다.

(3) B_2O_3 치환량이 30 mol%에서는 BO_4 구조가 다시 BO_3 구조로 전환되는 배위역전 현상이 일어나기 때문에 비가교산소가 재형성되어 유리구조가 다시 약화되었다. 그 결과 유리전이점(T_g)과 연화점(T_d)은 감소하고 열팽창계수(CTE), DR은 증가하였다.

(4) $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 이성분계에서 B_2O_3 치환시 저함량에서는 유리의 구조를 강화시켜 열물성과 내화학적성을 증진시키지만 일정량 이상에서는 다시 구조가 재변화가 일어나서 열물성과 내화학적성이 감소하는 것을 알 수 있다.

Acknowledgment

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

REFERENCE

1. Y. T. An, B. H. Choi, M. J. Ji, W. S. Chang, H. Bae, and H. J. Hwang, "Structure and Thermal Properties of $\text{SnO}_2-(1-X)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{B}_2\text{O}_3$ Glasses(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **47** [2] 117-21 (2010).
2. C. J. Hudecek, *Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, pp. 1069, ASM International, 1991.
3. R. Morena, "Phosphate Glasses as Alternatives to Pb-based Sealing Frits," *J. Noncryst. Solids*, **263-64** 382-87 (2000).
4. M. Busio and O. Steigelmann, "New Frit Glasses for Display," *GLASTECH. Ber. Glass Sci. Tehch.*, **73** [10] 319-25 (2000).
5. B. H. Choi, "Technical Development Trend for PDP Device Material," *Information Display*, **8** [1] 10-1 (2007).
6. R. K. Brow, and D. R. Tallant, "Structural Design of Sealing Glasses," *J. Noncryst. Solids*, **222** 396-406 (1997).
7. E. S. Lim, B. S. Kim, J. H. Lee, and J. J. Kim, "Characterization of the Low Temperature Firing $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass : The Effect of BaO Content," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** 825-29 (2007).
8. C. Gejke and E. Zanghellini, "Microscopic Structure of Tin-borate Phosphate Glasses," *J. Power Sources*, **119-21** 576-80 (2003).
9. M. Kenji and F. Shigeru, "Preparation and Properties of $\text{SnO}-\text{SnCl}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ Glass," *J. Noncryst. Solids*, **282** 118-24 (2001).
10. J. Hong, D. Zhao, J. Gao, M. He, H. Li, and G. He, "Lead-free Low-melting Point Sealing Glass in $\text{SnO}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ System," *J. Noncryst. Solids*, 1400-3 (2010).
11. N. J. Kim, S. H. Im, D. H. Kim, D. K. Yoon, and B. K. Ryu, "Structure and Properties of Borophosphate Glasses," *Electronic Mater. Lett.*, **6** [3] 103-6 (2010).
12. V. S. Molchanov and N. E. Prikhid'ko, "Corrosion of Silicate Glasses by Alkaline Solutions," *Russian Chem. Bull.*, **8** [6] 942-47 (1996).
13. B. C. Lee, S. W. Lee, C. W. Hwang, J. S. Lee, and B. K. Ryu, "The Study on Chemical Durable Zinc-phosphate Glasses with B_2O_3 Addition(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [6] 593-95 (2001).