

Ba₂TiSi₂O₈ 결정화 유리의 제조 및 특성

강원호[†], 이희관^{*}

[†]단국대학교 신소재공학과, ^{*}단국대학교 신소재공학과

초록

본 연구에서는 fresnoite (Ba₂TiSi₂O₈) 결정화 유리를 $xK_2O-(33.3-x)BaO-16.7TiO_2-50SiO_2$ ($0 \leq x \leq 20mol\%$)으로 부터 제조하였으며, 특성평가를 하였다. K₂O의 치환량이 증가함에 따라, 유리전이 온도와 결정화 온도는 감소하였으며, 유리의 안정화를 나타내는 ΔT 는 증가하였다. Ba₂TiSi₂O₈ 결정상의 형성은 XRD와 SEM분석을 통하여 관찰하였고, LCR meter를 사용하여 열처리에 의하여 제조된 결정화 유리의 유전율은 측정하였으며, 결정화 유리는 Ba₂Si₂TiO₈ 단결정 보다 낮은 유전율은 보였다.

1. 서론

오늘날, 유리기지에 열처리 공정을 통하여 얻어지는 결정화 유리는 단결정에 비하여 쉽게 제조될 수 있는 장점 때문에 많은 관심과 연구가 이루어져 오고 있다. 이러한 결정화 유리는 단결정이나 소결에 의하여 제조되는 결정에 비하여 많은 이점을 가지며, 대표적인 특징으로는 유전상수가 온도와 무관하고, 결정의 크기 및 결정상의 종류에 따라 원하는 다양한 특성을 낼 수 있다는 것과 간단하게 제조될 수 있으며, 가격이 저렴하다는 것을 들 수 있다. 이외의 결정화 유리로서 갖는 특징으로는 균일한 결정상으로부터 확보되는 우수한 열적, 기계적, 화학적 안정성 등이 있다. 따라서, fresnoite 결정화 유리는 현재 단결정이 사용될 수 없는 다양한 분야에 사용될 수 있는 대체재료로서 각광을 받고 있다.

본 연구에서는 대체재료로 각광을 받고 있는 fresnoite 결정상을 함유할 수 있는 $xK_2O-(33.3-x)BaO-16.7TiO_2-50SiO_2$ ($0 \leq x \leq 20mol\%$) 유리 및 결정화 유리를 제조하고, 특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

유리 제조는 $xK_2O-(33.3-x)BaO-16.7TiO_2-50SiO_2$ ($0 \leq x \leq 20, mol\%$) 조성을 각각(BTS, 10KBTS, 20KBTS)50g 배치 및 혼합 후 백금도가니에서 용융하였으며, 용융물은 철판에 부어 투명한 유리를 제조하였다. 유리제조 사용된 시약은 K₂CO₃, BaCO₃, TiO₂, SiO₂ 이다. 제조된 유리는 DTA(TG-DTA, TG8110, Rigaku)를 사용하여 유리의 전이온도 (Tg), 결정화온도(Tp)를 측정하였으며, 측정된 결정화 온도에서 열처리 후 제조된 결정화 유리의 결정상 분석 및 결정의 형태는 XRD(Cu K α radiation) (XRD, XD-D1, Shimadzu) 와 SEM(SEM, JSM-5200, Jeol)을 사용하여 관찰하였고, 제조된 결정의 평균 입자 크기는 Scherrer 공식을 사용하여 계산하였다. 전기적 특성으로 Impedance Analyzer (HP4192A, Hewlett Packard)를 사용하여 유리 및 결정화 유리의 유전특성을 측정하였으며, 전극으로는 은페이스트를 사용하였고, 상온 1MHz 조건에서 측정하였다. 또한, x 함량 변화에 따른 유리의 굴절률 변화는 Abbe refractometer (Sodium D-line λ 589.3nm)를 사용하여 측정하였으며, Pycnometer 를 이용하여 유리 및 결정화 유리의 비중을 측정하였다

3. 결과 및 토론

그림1은 DTA분석을 통하여 측정된 유리의 전이온도 및 결정화 온도를 보여주고 있다. K₂O의 1가 알칼리의 함량이 증가함에 따라 유리전이온도와 결정화 온도가 감소하는 것을 알 수 있다. 유리의 결정화로부터 열적 안정성은 K₂O함량변화에 따른 ΔT의 변화로 관찰하였으며, 그림2에 도시하였다. 치환된 K₂O함량이 증가함에 따라 ΔT 증가하는 것을 보여주고 있으며, 이것은 유리의 제조가 용이함을 알 수 있다.

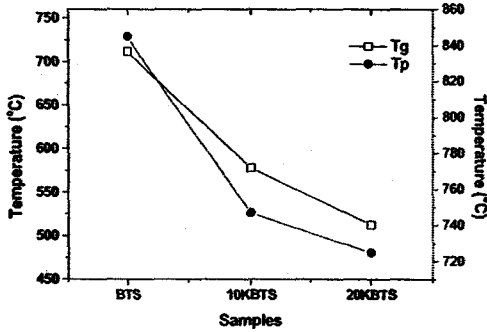


Fig. 1. Compositional dependence of Tg and Tp of the glasses

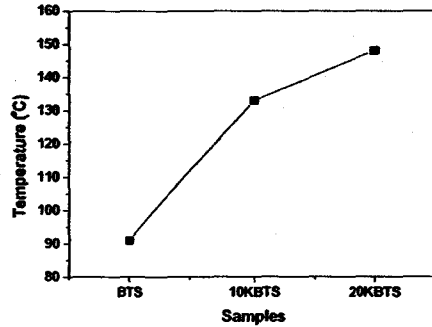


Fig.2. Compositional dependence of ΔT (=Tcr - Tg) of the glasses

Fig. 3 는 각각의 결정화 온도인 840℃, 745℃, 720℃, 680℃에서 1 시간 열처리한 샘플의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. BaO 가 K₂O 로 대체된 경우도 Ba₂TiSi₂O₈ 의 fresnoite 결정이 생성되고, 대체된 K₂O 가 이질상의 생성에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 그러나, K₂O 의 함량 증가 시 결정화 피크의 강도가 감소하며, 특히 K₂O 만이 존재하는 경우 680℃까지 특정피크가 관찰되지 않았다.

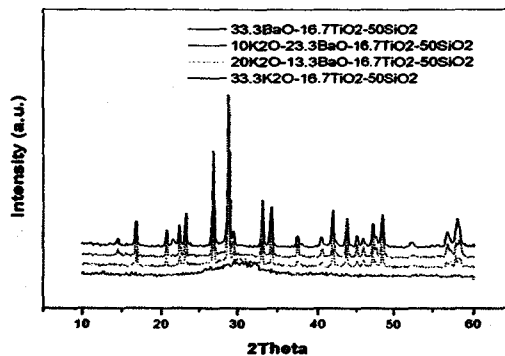


Fig. 3. XRD patterns of the xK₂O-(33.3-x)BaO-16.7TiO₂-50SiO₂ glasses

제조된 유리의 굴절률은 물 굴절률이 큰 Ba⁺이온의 함량이 감소함에 따라 1.7365 (BTS) 에서 1.6375 (20KBTS)로 감소하였다. 이온의 물 굴절률은 유리의 구조와 관계되며, 또한 재료의 광학 분극률(a)에도 비례하게 되고, Lorentz 와 Lorenz 식에 의하여 유도된 식에 의하여 평가된다. 본 실험에서 제조된 유리의 물 굴절률 (R_w)과 분극률 (a) 은 조성의 변화에 따라 9.84에서 9.34 으로, 9.75에서 9.26으로 각각 변화를 보였으며, 각각 조성에서의 특성을 정리하여 Table 1 에

나타내었다. 결과에서 보여주듯이 물 굴절률의 감소는 광학 분극률의 감소에 의하여 동반된다는 것을 알 수 있으며, 굴절률은 광학 분극 뿐만 아니라 몰 부피 (M/ρ)에 의존하고, 굴절률은 몰 부피가 감소할 때 즉, 구조가 조밀해짐에 따라 증가하는 것을 알 수 있다.

Table 1. Properties of Glasses

Glass composition (mole%)	P (g/cm ³)	n (cm ³ mol ⁻¹)	RM (cm ³ mol ⁻¹)	α (10 ⁻²⁵ cm ³)
BTS	3.857	1.7365	9.84	9.75
10KBS	3.490	1.6895	9.69	9.60
20KBTS	3.178	1.6375	9.34	9.26

그림4는 제조된 fresnoite결정의 SEM 사진으로 결정의 모양이 ellipsoidal 형태¹⁾를 하고 있으며, 모든 조성에서 관찰되었다. 또한, 결정화를 및 크기는 결정화 온도 및 시간이 증가함에 따라 증가 하였다.



Fig.4. SEM micrographs of the fresnoite crystal observed at heat treated glasses

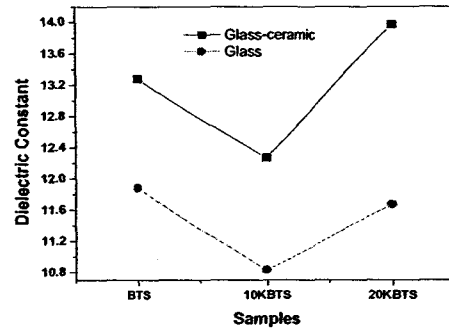


Fig. 5. Dielectric constants for glasses and glass-ceramic at 1MHz

각 조성의 결정화 온도에서 10시간 열처리 후 제조된 결정화 유리 및 모 유리의 유전특성을 평가하여 그림 5에 나타내었다. 열처리 후 유전특성이 모 유리와 비교해 증가하였으나, 단결정 Ba₂Si₂TiO₈ ($\epsilon_{11}=\epsilon_{22}=15, \epsilon_{33}=11$ at 1KHz)에 비교할 때 낮은 값을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 $xK_2O-(33.3-x)BaO-16.7TiO_2-50SiO_2$ ($0 \leq x \leq 20$ mol%)의 유리 조성으로부터 fresnoite 결정화 유리를 제조하였으며, 특성평가를 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다. K₂O함량이 증가함에 따라 열적 특성은 감소하였으며, ΔT 값의 증가로 안정한 유리의 제조가 가능하였다. 열처리 후 제조된 결정화 유리의 Ba₂TiSi₂O₈ 결정은 JCPDS를 이용하여 관찰되었으며, 유전율은 단결정에 비교하여 낮은 값을 보였다..

참고문헌

- [1] A.A.Cabral, V.M.Fokin, E.D.Zanotto, and C.R.chinaglia, J.Non-crystalline solid. 330(2003) 174.
- [2] A.Halliyal, A.S.Bhalla, R.E.Newham, and L.E.Cross, J. Mat.Sci., 16(1981) 1023.
- [3] A.halliyal, A.S.Bhalla, R.E.Newham, L.E.Cross, T.R.Gururaja, J.Mat.Soc., 17(1982) 295.
- [4] H.K.Lee, S.J.Chae and W.H.Kang, J.Microelectron. Packag. 12(2005) 161.