



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0136537
(43) 공개일자 2016년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 3/12 (2006.01) C03C 3/155 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 3/127 (2013.01)
C03C 3/155 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0069957
(22) 출원일자 2015년05월19일
심사청구일자 2015년05월19일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
조원승
서울특별시 양천구 목동서로 340, 904동 1202호(신정동, 목동9단지아파트)
이치훈
인천광역시 연수구 새말로45번길 14-5 3층 (연수동)
요다신이치
일본 도쿄 시나가와구 나카노부5-8-15
(74) 대리인
김국진

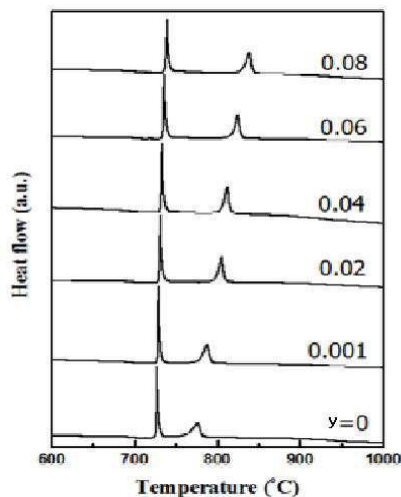
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 지르코늄 도핑 유리의 제조방법

(57) 요약

본 발명에 따른 지르코늄 도핑 유리는 화학식 $Ba(Ti_xZr_y)_2O_5$ ($x=1-y$, $0<y\leq 0.5$)로 이루어지며, 본 발명에 따른 지르코늄 도핑 유리용 조성물은 상기 화학식에 따른 화학양론적 중량비로 탄산바륨 ($BaCO_3$), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 포함한다. 본 발명에 따른 지르코늄 도핑 유리는 높은 투명성을 포함한 우수한 광학특성을 지니며, 넓은 온도범위에서 우수한 유전특성을 나타내는 장점이 있다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A1A2008361

부처명 한국연구재단

연구관리전문기관 교육부

연구사업명 기본연구(교육부)

연구과제명 고굴절율을 갖는 BaTi205 및 TiO2계 준안정 세라믹 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.04.30

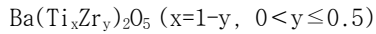
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1에 따른 지르코늄 도핑 유리.

[화학식 1]



청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 y는 $0.04 \leq y \leq 0.5$ 인 것을 특징으로 하는 지르코늄 도핑 유리.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 유리의 결정화 시작온도와 유리 전이온도의 차이는 39 내지 100℃인 것을 특징으로 하는 지르코늄 도핑 유리.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 유리의 상전이 피크온도와 상전이 시작온도의 차이는 58 내지 150℃인 것을 특징으로 하는 지르코늄 도핑 유리.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 유리는 투명한 것을 특징으로 하는 지르코늄 도핑 유리.

청구항 6

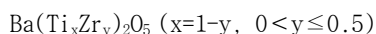
청구항 1에 있어서,

상기 유리의 1,010 내지 1,100K의 온도범위에서 100Hz로 측정된 유전율은 5.6×10^6 내지 9×10^6 (F/m)인 것을 특징으로 하는 지르코늄 도핑 유리.

청구항 7

탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 하기 화학식 1에 따른 화학양론적 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 도핑 유리용 조성물.

[화학식 1]



청구항 8

하기 화학식 1에 따른 화학양론적 중량비로 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 혼합하여 혼합물을 제공하는 단계;

[화학식 1]

$Ba(Ti_xZr_y)_2O_5$ ($x=1-y$, $0<y\leq 0.5$)

상기 혼합물을 공중부양시킨 상태에서 상기 혼합물을 용융시켜 용융물을 제공하는 단계; 및
상기 용융물을 냉각시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 도핑 유리의 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 y 는 $0.04\leq y\leq 0.5$ 인 것을 특징으로 하는 지르코늄 도핑 유리의 제조방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 탄산바륨 ($BaCO_3$), 이산화티탄 (TiO_2), 또는 산화지르코늄 (ZrO_2)은 분말상태인 것을 특징으로 하는 지르코늄 도핑 유리의 제조방법.

청구항 11

청구항 8에 있어서,

상기 방법은 상기 혼합물을 하소하여 소결체를 제공하는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 도핑 유리의 제조방법.

청구항 12

청구항 8에 있어서,

상기 방법은 상기 혼합물을 가압성형하여 성형체를 제공하는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 도핑 유리의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 지르코늄 도핑 유리, 지르코늄 도핑 유리용 조성물 및 이를 이용한 지르코늄 도핑 유리의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 지르코늄 도핑 유리는 화학식 $Ba(Ti_xZr_y)_2O_5$ ($x=1-y$, $0<y\leq 0.5$)로 이루어지며, 본 발명에 따른 지르코늄 도핑 유리용 조성물은 상기 화학식에 따른 화학양론적 중량비로 탄산바륨 ($BaCO_3$), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 포함한다. 본 발명에 따른 지르코늄 도핑 유리는 높은 투명성을 포함한 우수한 광학특성을 지니며, 넓은 온도범위에서 우수한 유전특성을 나타내는 것이다.

배경 기술

[0002] $BaTi_2O_5$ 또는 $BaTiO_3$ 와 같은 바륨-타이트게 유리는 3단계 결정화과정을 거치며, 온도에 따라 상전이를 거치게 된다.

[0003] 그러나, 이와 같은 $BaTi_2O_5$ 또는 $BaTiO_3$ 와 같은 유리는 투명성이 저하되어 광학렌즈로서의 사용에 한계가 있으며, 특히 고 유전율을 나타내는 온도범위가 좁아 커패시터 등의 전자소자로 사용시 높은 커패시턴스를 나타내지 못하는 한계가 있었다.

[0004] 따라서, 고 굴절율을 갖는 $BaTi_2O_5$ 유리의 특성을 활용하여, 투명성이 뛰어나며 넓은 온도 범위에서 매우 높은 유전율을 나타내는 유리를 제조할 수 있는 유리 및 이를 제조할 수 있는 조성물 및 이를 이용하여 투명성이 높고 유전특성이 우수한 유리를 제조할 수 있는 제조 방법에 대한 개발이 절실히 요구되는 실정이다.

[0005] 한편, 하기 특허문헌 1에서는 가스부양장치를 이용하여 공중부양 상태에서 물질을 용융 및 냉각시키는 기술을

개시하고 있다.

[특허문헌]

특허문헌 1: 대한민국 특허등록 제10-1418555호

발명의 내용

해결하려는 과제

이에 본 발명에서는 상기 문제점을 해결하고자 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 특정 화학식에 따라 화학양론적으로 혼합하여 준비된 혼합물을 용융 및 냉각시키는 과정을 통하여 높은 투명성, 우수한 아베수 및 유전율을 지니며, 높은 유전율을 나타내는 온도범위가 매우 높은 바륨-타이트제 지르코늄 도핑 유리를 제조할 수 있음을 발견하였고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.

따라서, 본 발명의 하나의 관점은 높은 투명성, 우수한 아베수 및 유전율을 지니며, 높은 유전율을 나타내는 온도범위가 매우 높은 바륨-타이트제 지르코늄 도핑 유리를 제공하는 데 있다.

본 발명의 다른 관점은 높은 투명성, 우수한 아베수 및 유전율을 지니며, 높은 유전율을 나타내는 온도범위가 매우 높은 바륨-타이트제 지르코늄 도핑 유리용 조성물을 제공하는 데 있다.

본 발명의 또 다른 관점은 상기 조성물을 이용한 지르코늄 도핑 유리의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

상기 하나의 관점을 달성하기 위한 본 발명의 일 구현 예에 따른 지르코늄 도핑 유리는 하기 화학식 1을 갖는 것일 수 있다.

[화학식 1]

$\text{Ba}(\text{Ti}_x\text{Zr}_y)_2\text{O}_5$ ($x=1-y$, $0 < y \leq 0.5$)

본 발명의 다른 구현 예에 따른 지르코늄 도핑 유리에 있어서, 상기 y 는 $0.04 \leq y \leq 0.5$ 일 수 있다.

본 발명의 또 다른 구현 예에 따른 지르코늄 도핑 유리의 결정화 시작온도와 유리 전이온도의 차이는 39 내지 100℃일 수 있다.

본 발명의 또 다른 구현 예에 따른 지르코늄 도핑 유리의 상전이 피크온도와 상전이 시작온도의 차이는 58 내지 150℃일 수 있다.

본 발명의 또 다른 구현 예에 따른 지르코늄 도핑 유리는 투명한 것일 수 있다.

본 발명의 또 다른 구현 예에 따른 지르코늄 도핑 유리의 1,010 내지 1,100K의 온도범위에서 100Hz로 측정된 유전율은 5.6×10^6 내지 9×10^6 (F/m)일 수 있다.

본 발명의 다른 관점을 달성하기 위한 본 발명의 일 구현 예에 따른 지르코늄 도핑 유리용 조성물은 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 하기 화학식 1에 따른 화학양론적 중량비로 포함하는 것일 수 있다.

[화학식 1]

$\text{Ba}(\text{Ti}_x\text{Zr}_y)_2\text{O}_5$ ($x=1-y$, $0 < y \leq 0.5$)

본 발명의 또 다른 관점을 달성하기 위한 지르코늄 도핑 유리의 제조방법은 하기 화학식 1에 따른 화학양론적 중량비로 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 혼합하여 혼합물을 제공하는 단계;

[화학식 1]

$\text{Ba}(\text{Ti}_x\text{Zr}_y)_2\text{O}_5$ ($x=1-y$, $0 < y \leq 0.5$)

상기 혼합물을 공중부양시킨 상태에서 상기 혼합물을 용융시켜 용융물을 제공하는 단계; 및 상기 용융물을 냉각

시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명의 다른 구현 예에 따른 지르코늄 도핑 유리의 제조방법에 있어서, 상기 y 는 $0.04 \leq y \leq 0.5$ 일 수 있다.

[0028] 본 발명의 또 다른 구현 예에 따른 지르코늄 도핑 유리의 제조방법에 있어서, 상기 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 또는 산화지르코늄 (ZrO_2)은 분말상태일 수 있다.

[0029] 본 발명의 또 다른 구현 예에 따른 지르코늄 도핑 유리의 제조방법에 있어서, 상기 방법은 상기 혼합물을 하소하여 소결체를 제공하는 단계를 더욱 포함할 수 있다.

[0030] 본 발명의 또 다른 구현 예에 따른 지르코늄 도핑 유리의 제조방법에 있어서, 상기 방법은 상기 혼합물을 가압 성형하여 성형체를 제공하는 단계를 더욱 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따른 지르코늄 도핑 유리는 우수한 광학특성 및 유전특성을 갖는 장점이 있다.

[0032] 또한, 본 발명은 레이저 장비가 결합된 간단한 공중부양장치를 이용함으로써 지르코늄 도핑 유리의 제조단가를 획기적으로 절감할 수 있는 장점을 갖는다.

[0033] 또한, 본 발명은 그 제조공정이 매우 단순하며 제조공정상에서 유해한 화학물질을 배출하지 않는바, 매우 경제적이고 친환경적인 장점 또한 갖는다.

[0034] 또한, 본 발명은 제조공정의 다양한 조건을 변경함으로써 수요자의 요구에 맞는 다양한 유리를 제조할 수 있는 장점 또한 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 일 구현 예에 따른 지르코늄 도핑 유리의 제조방법에 사용되는 가스부양장치의 구성을 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 다양한 구현 예에 따라 제조된 지르코늄 도핑 유리의 광학특성 (투명도)을 나타내는 사진이다.

도 3은 시차주사열량측정법 (Differential scanning calorimetry, DSC)을 이용하여 본 발명의 다양한 구현 예에 따라 제조된 지르코늄 도핑 유리의 유리 전이온도 (T_g), 결정화 시작온도 (T_{x1}), 결정화피크 온도 (T_{p1}), 상전이 시작온도 (T_{x2}), 및 상전이 피크온도 (T_{p2})를 측정한 그래프이다.

도 4는 지르코늄이 도핑 되지 않은 BaTi_2O_5 유리의 온도에 따른 유전율 (permittivity) 변화를 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 다양한 구현 예에 따라 제조된 지르코늄 도핑 유리의 온도에 따른 유전율 (permittivity) 변화를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하기 전에, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정되어서는 아니되며, 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시 예의 구성은 본 발명의 바람직한 하나의 예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0037] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록, 본 발명의 바람직한 실시 예들을 상세히 설명한다. 아울러, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0038] 본 발명은 우수한 광학특성 (투명성 및 아베수)과 유전특성을 갖는 바륨-타이트계 유리 및 그 조성물에 관한 것이다.

- [0039] 본 발명은 또한 레이저 장비가 결합된 간단한 공중부양장치를 이용하여 우수한 광학특성 및 유전특성을 갖는 바륨-타이트계 유리를 매우 경제적이고 친환경적으로 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.
- [0040] BaTi_2O_5 또는 BaTiO_3 와 같이, 바륨 (Ba), 티타늄 (Ti) 및 산소 (O)로 이루어진 바륨-타이트계 유리는 우수한 굴절률 및 아베수를 지니는 특성이 있으나, 투명성이 낮아 이를 다양한 광학렌즈로 사용하지 못하는 한계가 있었다.
- [0041] 특히, 상기 BaTi_2O_5 또는 BaTiO_3 와 같이, 바륨 (Ba), 티타늄 (Ti) 및 산소 (O)로 이루어진 바륨-타이트계 유리를 커패시터 (capacitor)와 같은 전자소자로 사용하는 경우, 높은 유전율 (permittivity)을 나타내는 온도의 범위가 매우 좁아 이들을 고 용량의 커패시터가 요구되는 커패시터 소재로 사용하기에는 한계가 있었다.
- [0042] 이에 본 발명자는 상기 바륨 (Ba), 티타늄 (Ti) 및 산소 (O)로 이루어진 바륨-타이트계 유리에 특정 함량으로 지르코늄 (zirconium, Zr)을 도펀트 (dopant)로 첨가함으로써, 매우 우수한 광학특성 (투명성) 및 유전특성을 갖는 바륨-타이트계 유리, 그 조성물 및 이를 이용하여 상기 유리를 제조하는 방법을 개발하였다.
- [0043] 본 발명에 따른 지르코늄 도핑 유리는 하기 화학식 1로 이루어진다.
- [0044] [화학식 1]
- [0045] $\text{Ba}(\text{Ti}_x\text{Zr}_y)_2\text{O}_5$ ($x=1-y$, $0 < y \leq 0.5$)
- [0046] 한편, 본 발명에 따른 지르코늄 도핑 유리용 조성물은 하기 화학식 1에 따른 화학양론적 중량비로 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 포함한다.
- [0047] [화학식 1]
- [0048] $\text{Ba}(\text{Ti}_x\text{Zr}_y)_2\text{O}_5$ ($x=1-y$, $0 < y \leq 0.5$)
- [0049] 상기 화학식 1에서 상기 y는 $0.04 \leq y \leq 0.5$ 일 수 있으며, 이 범위의 y값에 따라 제조된 조성물을 이용하여 유리를 제조하는 경우 유리의 투명성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 조성물에 포함되는 상기 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 또는 산화지르코늄 (ZrO_2)은 분말상태일 수 있다.
- [0051] 본 발명에 따른 유리는 결정화 시작온도와 유리 전이온도의 차이가 약 39 내지 100°C 이고, 상전이 피크온도와 상전이 시작온도의 차이는 약 58 내지 150°C 이므로 안정성이 매우 우수하다.
- [0052] 또한, 본 발명에 따른 유리의 1,010 내지 1,100K의 온도범위에서 100Hz로 측정된 유전율은 약 5.6×10^6 내지 9×10^6 (F/m)이므로 매우 넓은 온도범위에서 매우 우수한 유전율을 갖는다.
- [0053] 이하, 본 발명에 따른 지르코늄 도핑 유리의 제조방법을 설명한다.
- [0054] 본 발명에 따른 지르코늄 도핑 유리의 제조방법은 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 하기 화학식 1에 따른 화학양론적 중량비로 혼합하여 혼합물을 제공하는 단계;
- [0055] [화학식 1]
- [0056] $\text{Ba}(\text{Ti}_x\text{Zr}_y)_2\text{O}_5$ ($x=1-y$, $0 < y \leq 0.5$)
- [0057] 상기 혼합물을 공중부양시킨 상태에서 상기 혼합물을 용융시켜 용융물을 제공하는 단계; 및 상기 용융물을 냉각시키는 단계;를 포함한다.
- [0058] 본 발명에 따라 제조되는 지르코늄 유리는 상기 y값에 따라 다양한 비율로 Ti 및 Zr을 함유하는 상기 화학식 1의 유리이다.
- [0059] 본 발명에 따른 지르코늄 도핑 유리의 제조방법은 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 화학양론적으로 혼합하여 혼합물을 제공하는 단계에서 이들의 혼합비는 상기 화학식 1을 기준으로 결정된다.

- [0060] 즉, 상기 화학식 1에서 y 값은 각각 $0 < y \leq 0.5$ 의 범위 내에서 가변이며, 상기 화학식 1의 x 값은 가변인 상기 y 값에 따라 결정된다. 상기 x 및 y 는 상기 조건에 부합하는 모든 실수를 의미한다. 상기 화학식 1에서 x 값이 1인 경우 (즉, y 값이 0인 경우)는 지르코늄이 전혀 포함되지 않은 BaTi_2O_5 유리가 된다.
- [0061] 상기 혼합조건에서 화학양론적 (stoichiometrical) 중량비로 혼합한다는 것은 가변인 y 값에 따라 결정되는 상기 화학식 1의 조건에 맞도록 상기 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 중량비에 따라 혼합하는 것을 의미한다.
- [0062] 이들의 혼합비는 예를 들어, $0 < y \leq 0.5$ 의 범위 내의 특정 y 값에 따라 결정된 상기 화학식 1의 조건에 맞도록 상기 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)의 중량비일 수 있으며, 이들의 중량비는 상기 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)의 분자량에 따라 결정될 수 있다.
- [0063] 상기 y 는 바람직하게는 $0.04 \leq y \leq 0.5$ 의 범위 내의 값일 수 있으며, 이와 같은 범위에서 제조된 유리는 매우 높은 투명도 및 유전율을 동시에 지니게 된다.
- [0064] 상기 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)은 다양한 형태로 혼합될 수 있으며, 예를 들어 이들을 각각 분말상태로 만든 후, 분말화된 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 분말상태로 혼합하는 것이 가능하다.
- [0065] 그러나, 본 발명이 범주가 상기 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 분말상태로 혼합하는 것에 한정되는 것은 아니며, 이들 중 어느 하나 이상은 분말이 아닌 상태로 혼합되는 것도 가능하다.
- [0066] 한편, 상기 혼합물을 제공하는 단계는 상기 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)이 균일하게 혼합될 수 있는 것이라면 어떠한 방법을 사용하더라도 무방하다.
- [0067] 이와 같이 준비된 상기 혼합물을 곧바로 용융 및 냉각시킴으로써 본 발명에서 의도하는 지르코늄 도핑 유리를 제조하는 것이 가능하다.
- [0068] 그러나, 상기 혼합물을 더욱 취급이 용이하도록 상기 혼합물을 제공하는 단계 이후에 상기 혼합물을 하소 (calcination)하여 덩어리 상태의 고체인 소결체를 제조하는 단계를 추가할 수도 있다. 이와 같이 소결체를 제조하는 단계는 약 $1,100^\circ\text{C}$ 의 온도에서 약 2시간 정도 상압 소결하는 과정을 통하여 이루어질 수 있다. 그러나, 본 발명의 범주가 이와 같이 하소를 통하여 소결체를 제조하는 단계에 한정되는 것은 아니며, 이러한 하소 과정은 생략될 수 있다.
- [0069] 상기 하소 과정에서 탄산바륨 (BaCO_3)의 탄소성분은 모두 소실되어 최종적으로 제조된 유리에는 탄소가 전혀 남지 않는다. 또한 이러한 하소 과정이 생략되더라도 후술하는 고온의 용융과정에서 상기 탄소성분은 모두 소실되므로 최종적으로 제조된 유리에는 탄소가 전혀 포함되지 않는다.
- [0070] 또한, 상기 혼합물을 더욱 취급이 용이하도록 하기 위하여 상기 하소 과정 이전에 혼합물을 가압성형하는 단계가 추가될 수도 있다. 이와 같은 가압성형은 일정한 모양의 지그에 상기 분말 등의 상태의 혼합물을 넣은 후 가압프레스로 이를 가압하여 성형함으로써 성형체를 제조하는 과정이다. 상기 성형체를 제조하는 과정은 예를 들어, 일축성형 공정일 수 있다.
- [0071] 또한, 상기 혼합물의 취급을 더욱 용이하게 하기 위하여, 상기 소결체를 파쇄하는 과정이 추가될 수도 있다. 이와 같은 파쇄 과정은 다양한 방법으로 상기 덩어리 상태의 소결체를 파쇄하는 과정을 통하여 이루어진다. 예를 들어, 상기 소결체를 파쇄하는 과정은 상기 소결체를 약 30mg 내지 1g의 조각으로 파쇄하는 것일 수 있다.
- [0072] 그 후, 이와 같이 다양한 방법을 통하여 준비된 혼합물을 용융시킨다.
- [0073] 이러한 용융과정은 다양한 방법에 의하여 구현되는 것이 가능하다. 상기 용융과정은 예를 들어, 고온을 가하여 용융하는 것일 수 있다. 이와 같이 고온을 가하여 용융시키는 방법의 일 예시로 다양한 레이저 (laser)를 이용하는 방법을 들 수 있다. 레이저를 이용하여 상기 혼합물을 용융시키는 방법은 상기 혼합물의 용융 온도를 일정하게 제어가능하다는 장점을 갖는다. 상기 레이저는 다양한 종류의 레이저가 사용될 수 있으며, 예를 들어 연속 이산화탄소 레이저를 사용하는 것이 가능하다. 상기 용융은 예를 들어 $1,400$ 내지 $1,500^\circ\text{C}$ 의 고온을 가하여 이루어지는 것일 수 있다.

- [0074] 그러나, 본 발명의 범주가 상기 레이저를 이용하는 용융과정에 한정되는 것은 아니며, 상기 혼합물을 용융시킬 수 있는 모든 공지의 용융기술이 본 발명이 범주에 포함되는 것으로 이해될 것이다.
- [0075] 이하, 상기 용융 방법의 일 예시로 밀폐된 챔버 내에 상기 파쇄된 소결체 조각을 넣고 이와 같이 밀폐된 챔버 내에 위치한 소결체 조각에 레이저를 조사하여 상기 소결체 조각을 용융시키는 과정을 설명하기로 한다.
- [0076] 도 1은 본 발명의 일 구현 예에 따른 지르코늄 도핑 유리의 제조방법에 사용되는 가스부양장치의 구성을 나타내는 개략도이다. 도 1을 참고하면, 상기 가스부양장치는 챔버 (chamber), 레이저원, 기체 공급부, 코니컬 노즐 (conical nozzle), 온도확인 장치 (one-color pyrometer), 및 부양확인 카메라 (CCD & HSV Camera)를 포함할 수 있다.
- [0077] 상기 챔버는 밀폐된 것일 수 있으며, 밀폐된 챔버에는 외부의 레이저가 챔버 내부로 들어갈 수 있도록 일 면에 레이저 투과창이 설치될 수 있다. 상기 레이저 투과창은 투과될 레이저의 투과율을 높일 수 있도록 반사방지 (anti-reflective) 코팅된 (AR coated) ZnSe (zinc selenide)를 이용할 수 있다.
- [0078] 또한, 챔버의 내부 또는 외부에는 상기 레이저의 조사를 용이하게 조절할 수 있는 레이저 반사 거울 (mirror)이 구비될 수 있으며, 상기 거울에는 금 (Au)이 코팅될 수 있다.
- [0079] 한편, 상기 챔버의 일 면에는 외부에 설치된 상기 온도확인 장치 (one-color pyrometer)가 챔버 내부의 소결체 조각의 온도 등을 쉽게 확인 가능하도록 온도 확인 창이 구비될 수 있으며, 이와 같은 온도확인 창은 용융 실리카 (fused silica)로 구성될 수 있다.
- [0080] 또한, 상기 챔버의 다른 일 면에는 상기 부양 확인 카메라 (CCD & HSV Camera)를 통하여 챔버 내부를 용이하게 확인할 수 있도록 부양확인 창이 구비될 수 있으며, 이와 같은 부양확인 창은 용융 실리카로 구성될 수 있다.
- [0081] 상기 레이저원은 다양한 종류의 레이저를 사용할 수 있으며, 도 1의 장치에서는 이산화탄소 레이저를 사용하는 것이 예시로 도시되어 있다. 상기 이산화탄소 레이저는 연속 조사되는 것일 수 있다.
- [0082] 상기 기체 공급부는 외부의 기체 공급원 (기체 탱크 등)으로부터 공급된 기체가 상기 챔버 내에 장착된 코니컬 노즐의 중력방향 하부로 공급되도록 한다. 이와 같이 공급된 기체의 압력에 의하여 상기 소결체 조각 등이 공중부양 (levitation)된다. 도 1에 예시로 나타낸 것과 같이, 상기 기체는 예를 들어 상기 소결체의 환원을 방지하기 위하여 산소 기체 (O_2)를 사용하는 것이 가능하다. 그러나, 공중부양을 위하여 이용되는 기체의 종류에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다. 상기 기체 공급부는 기체 공급원과 코니컬 노즐 사이에 기체 흐름 제어부 (mass flow controller)를 더욱 구비하는 것도 가능하다.
- [0083] 상기 코니컬 노즐 (conical nozzle)은 상기 챔버 내부의 하단에 설치되며, 상기 소결체 조각이 상기 코니컬 노즐의 상단에 위치된다. 상기 코니컬 노즐의 소결체 조각이 위치되는 부위는 원추형 (conical)으로 이루어지며, 이에 따라 원추의 모서리 부분으로 하방에서 상방으로 공급된 기체에 의하여 상기 소결체 조각이 용이하게 공중부양된다.
- [0084] 특히, 이와 같은 노즐의 형상에 의하여 피부양물인 소결체가 노즐의 벽면에 접촉하지 않은 상태에서 안정적으로 부양상태를 유지할 수 있으며, 이와 같은 부양상태는 상기 기체 흐름 제어부를 통하여 제어하는 것이 가능하다. 또한, 이와 같이 코니컬 노즐을 사용하는 경우는 용융 대상물인 상기 소결체를 담을 별도의 용기가 요구되지 않는 장점을 갖는다.
- [0085] 상기 온도확인 장치 (one-color pyrometer)는 챔버 내부의 온도 및 용융대상물의 온도를 감지하기 위하여 사용되며, 이들 온도가 적정범위를 벗어난 경우 상기 레이저원에 이러한 정보를 전달하여 레이저 조사를 조절함으로써 챔버 내부의 온도 제어가 가능해진다.
- [0086] 상기 부양확인 카메라 (CCD & HSV Camera)는 챔버 내부의 상태를 실험자가 관찰하거나 이를 사진 데이터로 저장하기 위하여 사용된다. 이러한 카메라로는 고온의 실험과정을 관찰 및 기록할 수 있는 공지의 모든 카메라를 사용하는 것이 가능하다.
- [0087] 본 발명에 따라 탄산바륨 ($BaCO_3$), 이산화티탄 (TiO_2), 또는 산화지르코늄 (ZrO_2)을 혼합한 혼합물을 용융시킨 용융물은 액상이나, 매우 안정적으로 구상형태가 된다. 즉, 상기 액상의 용융물이 무질서하게 흩어지지 않으며, 일정한 구형으로 유지된다.
- [0088] 상기 가스부양장비로는 예를 들어, 대한민국 특허등록 제10-1418555호의 가스부양장치용 챔버를 사용하는 것이

가능하다.

- [0089] 상기 용융과정 이후에 상기 용융과정을 통하여 얻어진 용융물을 냉각시키는 과정을 수행한다. 이와 같은 냉각을 통하여 본 발명에 따라 제조된 지르코늄 도핑 유리가 완성된다.
- [0090] 상기 냉각과정은 다양한 방법으로 수행되는 것이 가능하다. 예를 들어, 상기 가스부양장비를 이용하여 용융시킨 경우라면, 상기 챔버 내의 코니컬 노즐 상에서 상기 용융물을 지속적으로 공중부양시킨 상태에서 상기 레이저원의 전원을 차단함으로써 수행될 수 있다. 이와 같은 레이저원의 차단은 상기 용융물이 형성된 이후 약 20초간 상기 레이저를 유지한 후 레이저원을 차단함으로써 수행될 수 있다. 상기 냉각은 실온으로 자연냉각될 때까지 기다림으로써 수행될 수 있다.
- [0091] 상기 가스부양장비를 이용하는 경우 상기 냉각과정은 상기 용융물이 지속적으로 공중부양된 상태에서 이루어질 수 있으며, 이러한 과정을 통하여 상기 용융물이 냉각되는 과정에서 용기 또는 노즐의 표면에 의하여 손상되는 것이 방지된다.
- [0092] 상기 용융 및 냉각 과정이 용융대상물의 용기에 접촉된 상태에서 이루어지는 경우는 유리가 결정화되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0093] 이와 같이 냉각된 유리는 광학렌즈 및 커패시터 등의 전자소자와 같이 다양한 분야에 응용되는 것이 가능하다.
- [0094] 이하 실시 예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보지만, 하기 예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.
- [0095] 실시 예 1
- [0096] 하기 화학식 1에서 $y=0.001$ 이 되도록 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 혼합하여 혼합물 10g을 제조하였다.
- [0097] [화학식 1]
- [0098] $\text{Ba}(\text{Ti}_x\text{Zr}_y)_2\text{O}_5$ ($x=1-y$, $0 < y \leq 0.5$)
- [0099] 성형지그를 이용한 가압 일축성형을 통하여 상기 혼합물을 단단한 성형체로 제조하였으며, 이와 같이 제조된 성형체를 약 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 약 2시간 동안 하소하여 소결체를 제조하였다. 이와 같이 제조된 소결체를 파쇄하였으며, 이와 같이 파쇄된 조각 (1g)을 취하여 대한민국 특허등록 제10-1418555호의 가스부양장치용 챔버에 구비된 코니컬 노즐 상에 올려두었다. 코니컬 노즐 하단으로 챔버 외부에서 산소 기체를 공급하여 상기 조각을 공중부양시켰다. 이와 같이 공중부양된 상기 조각에 상기 가스부양장치에 구비된 이산화탄소 레이저를 조사하여 상기 조각을 용융시켰다. 챔버에 구비된 카메라 및 온도확인 장치를 통하여 조각의 용융을 확인한 후 약 20초간 레이저 조사를 유지하고 그 후, 공중부양을 유지한 채로 상기 레이저 전원을 차단하여 상기 조각을 냉각시켜 지르코늄 도핑 유리를 제조하였다.
- [0100] 실시 예 2
- [0101] 상기 화학식 1에서 $y=0.02$ 가 되도록 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 혼합하여 혼합물 10g을 제조하였으며, 이와 같이 제조된 혼합물을 이용하여 상기 실시 예 1과 동일한 과정을 통하여 지르코늄 도핑 유리를 제조하였다.
- [0102] 실시 예 3
- [0103] 상기 화학식 1에서 $y=0.04$ 가 되도록 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 혼합하여 혼합물 10g을 제조하였으며, 이와 같이 제조된 혼합물을 이용하여 상기 실시 예 1과 동일한 과정을 통하여 지르코늄 도핑 유리를 제조하였다.
- [0104] 실시 예 4
- [0105] 상기 화학식 1에서 $y=0.06$ 이 되도록 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 혼합하여 혼합물 10g을 제조하였으며, 이와 같이 제조된 혼합물을 이용하여 상기 실시 예 1과 동일한 과정을 통하여 지르코늄 도핑 유리를 제조하였다.
- [0106] 실시 예 5

[0107] 상기 화학식 1에서 $y=0.08$ 이 되도록 탄산바륨 (BaCO_3), 이산화티탄 (TiO_2), 및 산화지르코늄 (ZrO_2)을 혼합하여 혼합물 10g을 제조하였으며, 이와 같이 제조된 혼합물을 이용하여 상기 실시 예 1과 동일한 과정을 통하여 지르코늄 도핑 유리를 제조하였다.

[0108] 비교 예 1

[0109] 상기 화학식 1에서 $y=0$ 이 되도록 탄산바륨 (BaCO_3) 및 이산화티탄 (TiO_2)을 혼합하여 혼합물 10g을 제조하였으며, 이와 같이 제조된 혼합물을 이용하여 상기 실시 예 1과 동일한 과정을 통하여 BaTi_2O_5 유리를 제조하였다.

[0110] [투명도 측정]

[0111] 상기 실시 예 1 내지 5 및 비교 예 1을 통하여 제조된 유리를 이용하여 투명도를 측정하였으며, 그 결과를 도 2의 사진으로 나타내었다.

[0112] 도 2를 살펴보면, y 값이 0인 비교 예 1을 통하여 제조된 유리 (맨 왼쪽)는 투명도가 매우 낮음을 확인할 수 있으며, y 의 값이 0.001, 0.02, 0.04, 0.06 및 0.08 등으로 증가할수록 제조된 유리의 투명도가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, y 값이 0.04 이상인 경우는 완전한 투명 (transparent)에 가까운 것을 확인할 수 있다. 따라서, 도 2의 결과를 통하여 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 지르코늄 도핑 유리가 다양한 광학 렌즈로 사용될 수 있음을 알 수 있다.

[0113] [시차주사열량측정 (Differential scanning calorimetry, DSC) 데이터 분석]

[0114] 상기 실시 예 1 내지 5 및 비교 예 1을 통하여 제조된 유리의 DSC 데이터를 분석하였으며, 그 결과를 도 3 및 하기 표 1에 나타내었다.

[0115] 도 3에서 뚜렷하게 관찰되는 피크는 각각 T_{p1} (좌측)과 T_{p2} (우측)이다. 도 3에서, T_{p1} 과 T_{p2} 를 제외한 다른 측정값들은 육안으로 확인하기 어려우며 컴퓨터를 이용한 정확한 그래프 분석을 통하여 측정하는 것이 가능하다.

[0116] (T_g : 유리 전이온도, T_{x1} : 결정화 시작온도, T_{p1} : 결정화피크 온도, T_{x2} : 상전이 시작온도, T_{p2} : 상전이 피크온도, $\Delta T = T_{x1} - T_g$, $\Delta T_p = T_{p2} - T_{p1}$)

표 1

구분	y 값	T_g	T_{x1}	T_{p1}	T_{x2}	T_{p2}	ΔT	ΔT_p
비교 예 1	0	689	727	727	765	776	38	49
실시 예 1	0.001	690	729	729	779	787	39	58
실시 예 2	0.02	690	731	731	799	805	41	74
실시 예 3	0.04	691	732	734	806	812	41	78
실시 예 4	0.06	692	736	736	818	825	44	89
실시 예 5	0.08	695	738	739	832	839	43	100

[0118] 상기 표 1 및 도 3을 살펴보면, ZrO_2 의 도핑 양이 증가함에 따라 첫 번째 결정화 피크와 두 번째 피크의 간격의 차이 (ΔT_p)가 점차 커지는 것을 볼 수 있다. 여기서 첫 번째 결정화 피크는 유리상에서 α 상으로 결정화되면서 나타난 피크이며, 두 번째 피크는 유리상이나 새로 형성된 결정화 상으로부터 β 상으로 전이에 의한 것이다. $y=0$ 에서 $\Delta T_p (=T_{p2}-T_{p1})$ 는 48.9 (약 49)℃이고 온도에 따라 점차 증가하면서 $y=0.08$ 에서 99.2 (약 100)℃로 그 차이가 50℃이상 크게 나타났다. 또한, $\Delta T (=T_{x1}-T_g)$ 가 증가하는 것으로 보아 ZrO_2 의 비율이 증가함에 따라 유리안정성이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, ZrO_2 의 도핑양이 증가함에 따라 T_{x1} , T_{p1} , T_{x2} , T_{p2} 가 증가하는 것 또한 확인할 수 있다.

[0119] [밀도 (ρ), 굴절률 (nd), 및 아베수 (v_d) 측정]

[0120] 상기 실시 예 1 내지 5 및 비교 예 1을 통하여 제조된 유리의 밀도 (ρ), 굴절률 (nd), 및 아베수 (v_d)를 각각

측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	y값	밀도 (ρ)	굴절률 (nd)	아베수 (v_d)
비교 예 1	0	4.51	2.03	80
실시 예 1	0.001	4.52	2.07	20
실시 예 2	0.02	4.57	2.08	26
실시 예 3	0.04	4.58	2.07	27
실시 예 4	0.06	4.63	2.03	33
실시 예 5	0.08	4.66	2.02	57

Ti의 원자량은 47.867이고 Zr의 원자량은 91.224이다. 따라서, Zr의 첨가량이 증가하면서 $Ba(Ti_xZr_y)_2O_5$ 의 밀도는 점차 증가하게 된다. 일반적으로 밀도가 증가하면 굴절률이 증가하는 경향을 보이나, $Ba(Ti_xZr_y)_2O_5$ 의 경우 굴절률과 밀도의 비례관계는 관찰되지 않았다.

그러나, 아베수의 경우 $y=0$ 을 제외하고 Zr이 증가함에 따라 같이 증가하는 경향을 나타내었다. 높은 아베수는 색분산도가 낮다는 것을 의미하며, 광학렌즈로서의 활용성이 높다는 것을 의미한다.

또한, 도 2를 통하여 확인된 바와 같이 본 발명에 따라 제조된 지르코늄 도핑 유리의 경우 $y=0.04$ 에서 0.08까지 거의 완전 투명화되었으므로 이 구간 특히, $y=0.08$ 의 경우 광학렌즈로서 활용성이 매우 높다는 것을 알 수 있다.

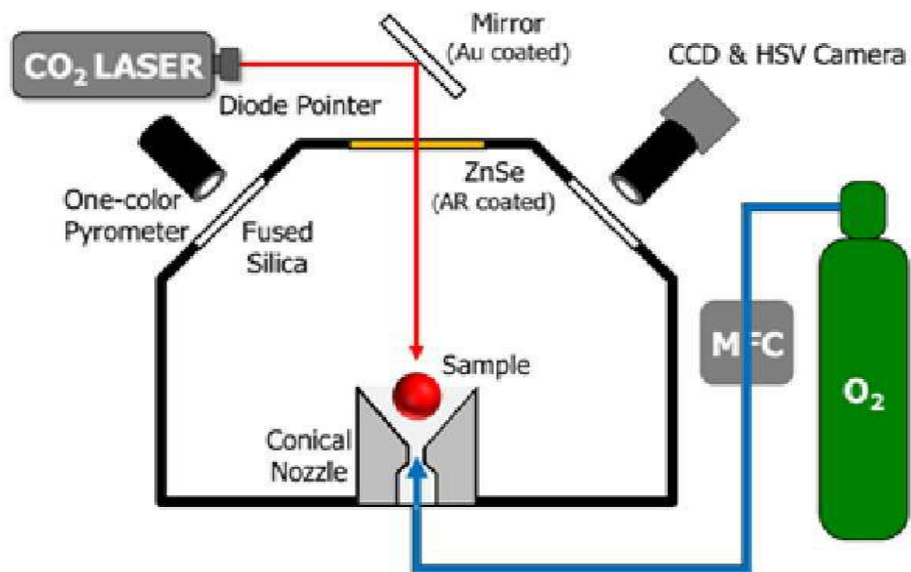
[온도에 따른 유전율의 변화 측정]

상기 실시 예 1 내지 5 및 비교 예 1을 통하여 제조된 유리의 온도 (K)에 따른 유전율의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 4 및 5에 나타내었다.

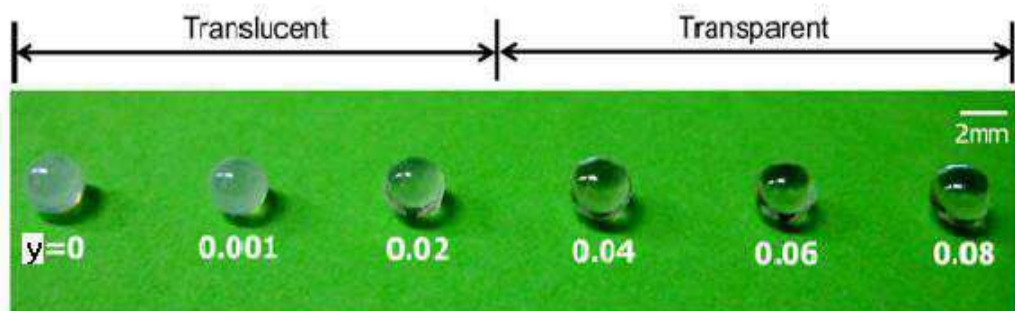
도 4 및 5를 참고하면, 온도가 증가함에 따라 유리상이 단거리 질서가 장거리 질서로 변하면서 유전율이 점차 증가하고 α 상이 생성된 순간 유전율은 피크점이 나타남을 확인할 수 있다. 이후 온도가 증가하면서 α 상의 퀴리 (Curie) 온도에서 유전율이 가장 높게 나타났다. 일반적으로 Ti의 배위는 6배위이지만, 유리상과 α - $BaTi_2O_5$ 의 경우 Ti의 배위가 5배위로 무질서상태에서 장거리 질서로 변하면서 유전율이 100Hz에서 최대 10^7 까지 관찰된다. 퀴리 온도 이후에는 유전율은 감소하게 되는데 이는 β 상으로 전이하기 전 α 상의 결정구조가 불안정해짐에 따라 감소하는 것으로 여겨진다. 상전이 시작온도에서 유전율은 최저로 떨어지고 다시 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 최초 피크 온도와 퀴리점 이후 유전율 최저 온도는 각각 결정화 피크 온도와 상전이 시작온도를 따랐다. 결국, ZrO_2 의 양이 증가함에 따라 유전율이 비정상적으로 매우 높게 유지되는 구간이 점차 길어짐을 확인할 수 있으며, 이는 본 발명에 따라 제조된 지르코늄 도핑유리의 우수한 유전특성을 뒷받침하는 것으로 해석된다. 즉, 이와 같이 유전율이 비정상적으로 매우 높게 유지되는 온도 구간이 길어질수록 커패시터 등과 같은 전자소자의 활용성이 증가하는 것이다. 특히 y 가 0.08일 때 퀴리점에서의 유전율은 9×10^6 으로 피크 온도에서의 유전율인 5.6×10^6 보다 상당히 높게 나타났음을 확인할 수 있다.

도면

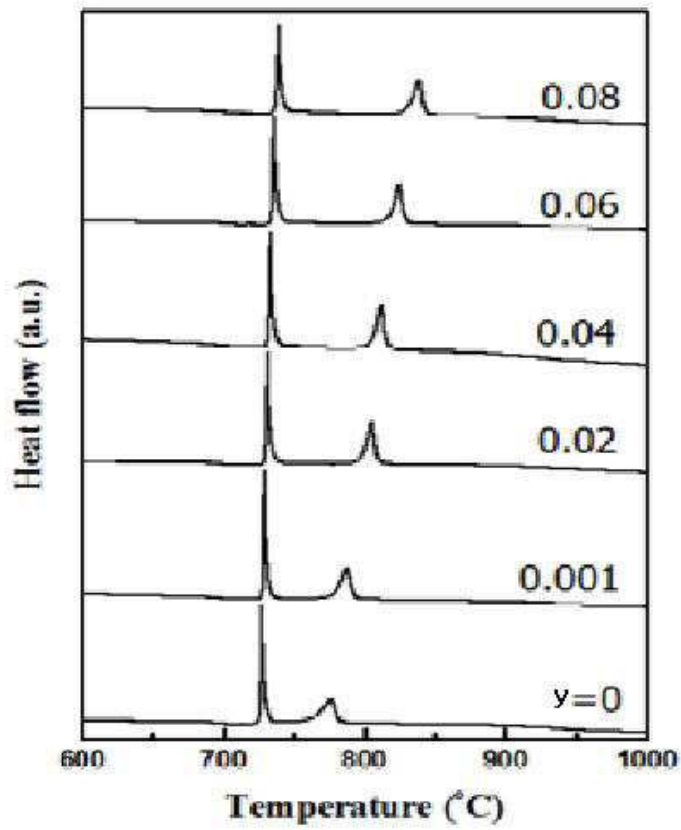
도면1



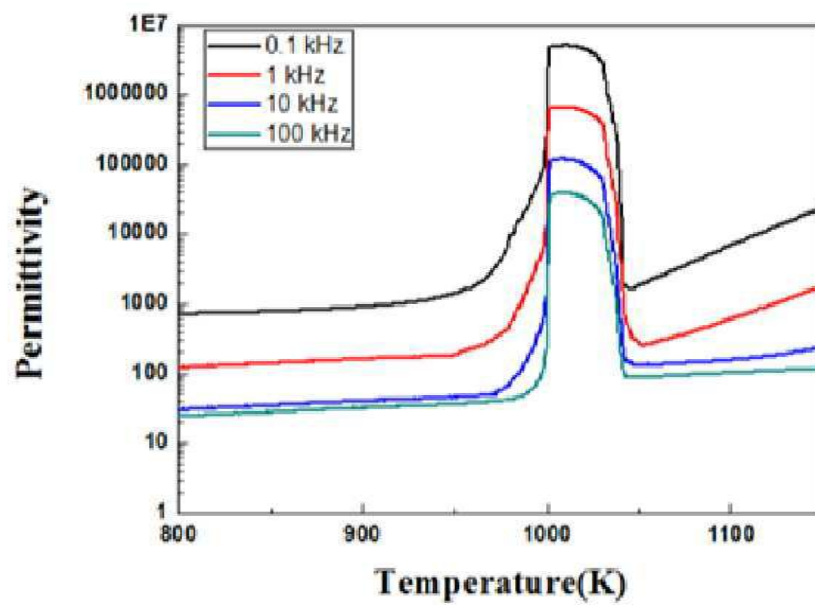
도면2



도면3



도면4



도면5

