(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C04B 35/46

(45) 공고일자 2003년01월24일
(11) 등록번호 10-0353863
(24) 등록일자 2002년09월10일

(21) 출원번호 10-1998-0037412
(22) 출원일자 1998년09월10일

(65) 공개번호 특2000-0019365
(43) 공개일자 2000년04월06일

(73) 특허권자 주식회사 케이티
경기 성남시 분당구 정자동 206
한국전자통신연구원
대전 유성구 가정동 161번지

(72) 발명자 김덕준
대전광역시 서구 둔산동 꿈나무아파트 201동 1302호
한진우
대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 105동 1005호
한기평
대전광역시 중구 오류동 삼성아파트 21동 908호
김약연
대전광역시 중구 유천2동 하나아파트 1609호
이상석
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 109동104호
최태구
대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 107동 1003호

(74) 대리인 특허법인 신성

심사관 : 반용병

(54) 마이크로파유전체세라믹조성물

요약

본 발명은 25 43wt%의 TiO_2, 39 57wt%의 ZrO_2 및 7 28wt%의 SnO_2로 구성되는 92 99.8wt%의 주조성물과, 및 $BaCO_3$, $BaTiO_3$, $BaZrO_3$, $SrCO_3$, $SrTiO_3$ 및 $SrZrO_3$의 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 0.2 8wt%의 첨가제로 이루어진 세라믹 조성물을 준비하는 단계; 및 상기 세라믹 조성물을 1250 1400℃에서 소결하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로파용 유전체 세라믹스 제조 방법을 제공하는 바, 본 발명은 유전상수와 품질계수가 높은 마이크로파 유전체 세라믹스를 얻을 수 있고, 공진주파수의 온도계수를 조절하는 것이 용이하다.

대표도

도 1

색인어

마이크로파, 유전체, TiO2, ZrO2, SnO2, BaCO3, BaTiO3, BaZrO3, SrCO3, SrTiO3, SrZrO3

명세서

도면의 간단한 설명

도1은 본 발명에 의한 마이크로파 유전체 세라믹 조성물에 대하여 소결온도에 따른 유전상수 특성을 측정한 그래프,

도2는 본 발명에 의한 마이크로파 유전체 세라믹 조성물에 대하여 소결온도에 따른 공진주파수와 품질계수의 곱(Qx f o)의 특성을 나타내는 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유전상수(dielectric constant : ε_r)와 품질계수(quality factor : Q)가 높으며 공진주파수(resonant frequency : f_o)의 온도계수를 조절하는 것이 용이하여, 대역통과필터(bandpass filter) 또는 마이크로파 영역에서 사용되는 안테나 또는 마이크로파용 소자(circuit) 등으로 사용가능한 마이크로파 유전체 세라믹tm를 제조하는 방법에 관한 것이다.

최근, 자동차전화, 휴대전화, 코드리스전화, 위성방송수신기 등의 통신수단이 범용화됨에 따라 대역통과필터 또는 마이크로파 영역에서 사용되는 안테나 또는 마이크로파용 소자로 유전체 세라믹스가 널리 사용되고 있다.

유전체 세라믹스는 기본적으로 유전상수와 품질계수가 크면서 공진주파수의 온도계수(temperature coefficient of resonant frequency : τ_f)가 -5ppm/℃ +5ppm/℃ 범위에 들 뿐 만 아니라, 경제적인 측면에서 제조비용이 저렴한 것이 바람직하다. 이러한, 유전체 세라믹 조성물 중에서 유전상수가 38 정도인 것으로(Zr,Sn)TiO_4가 널리 알려져 있으나, 고상합성반응(solid-state reaction)에 의해 상대밀도(relative density)가 90% 이상인 치밀한 (Zr,Sn)TiO_4세라믹스를 제조하기 위해서는 1600℃ 이상의 높은 소결온도(sintering temperature)가 요구되고 있다[참고문헌; Shinich Hirano, Takashi Hayashi, and Akiyoshi Hattori, " Chemical Processing and Microwave Characteristics of (Zr,Sn)TiO_4 Microwave Dielectrics," J. Am. Ceram. Soc., 74 [6] 1320-1324 (1991)].

따라서, 이러한 (Zr,Sn)TiO_4세라믹스의 마이크로파 유전특성을 저하시키지 않으면서 소결온도를 1600℃ 이하로 낮추는 역할을 하는 첨가제(additives)에 관한 내용들이 보고된 바 있다.

미국특허 No. 4,102,696에서는 22 43wt% TiO_2, 38 58wt% ZrO_2, 9 26wt% SnO_2로 구성되는 주조성에 La_2O_3, CoO, ZnO 중의 한가지 이상을 주조성을 기준으로 0.2 17wt% 첨가한 마이크로파 유전체 세라믹 조성물은, 통상 1600℃에서 소결되는 주조성에 La_2O_3, CoO, ZnO 중의 한가지 이상을 첨가하므로써 소결온도를 1320℃로 낮출 수 있다고 개시하고 있다.

그리고, 미국특허 No. 4,665,041에서는 22 43wt% TiO_2, 38 58wt% ZrO_2, 9 26wt% SnO_2로 구성되는 주조성에 7wt% 이하의 ZnO와, 10wt% 이하의 NiO, Nb_2O_5, Ta_2O_5, WO_3, Sb_2O_5중 한가지를 주조성을 기준으로 7wt% 이하로 첨가한 조성의 혼합 분말을 1350 1450℃의 온도로 소결하여 얻은 유전체 세라믹스를 개시하고 있다.

또한, 미국특허 No. 5,132,258에서는 몰비로 0.30 〈x 〈0.60, 0.25 〈y 〈0.60, 0.025 〈z 〈0.20, x+y+z=1이며 xTiO$_2$ - yZrO$_2$ - zSnO$_2$로 표현되는 주조성에 MnO, Al$_2$O$_3$, CuO, Li$_2$O 중의 한가지를 주조성을 기준으로 5wt% 이하로 첨가하거나 Ga$_2$O$_3$을 3wt% 이하로 첨가함과 동시에 Nb$_2$O$_5$또는 Ta$_2$O$_5$를 10wt% 이하로 첨가하거나, 추가로 ZnO를 5wt% 이하로 첨가하여 1350 1450℃에서 소결한 세라믹스를 개시하고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 1250 1400℃의 온도로 소결가능하고 유전상수와 품질계수가 높으며 공진주파수의 온도계수를 조절하는 것이 용이한 마이크로파 유전체 세라믹스를 얻을 수 있는, 새로운 조성의 마이크로파 유전체 세라믹스 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 마이크로파용 유전체 세라믹스 제조방법은 25 43wt%의 TiO$_2$, 39 57wt%의 ZrO$_2$ 및 7 28wt%의 SnO$_2$로 구성되는 92 99.8wt%의 주조성물과, BaCO$_3$, BaTiO$_3$, BaZrO$_3$, SrCO$_3$, SrTiO$_3$ 및 SrZrO$_3$의 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 0.2 8wt%의 첨가제로 이루어진 세라믹 조성물을 준비하는 단계; 및 상기 조성물을 1250 1400℃의 온도에서 소결하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

이에 의해 33 44이고, 품질계수와 공진주파수의 공(Q x f$_o$)이 27,000GHz 이상이며, 공진주파수의 온도계수가 -10ppm/℃ +40ppm/℃인 유전체 세라믹스를 얻을 수 있다.

위에서 언급한 바와 같이 주조성에서 각 성분의 비(ratio)와 첨가제의 양을 제한하는 이유는 다음과 같다. TiO$_2$함량이 25wt%보다 작을 경우에는 유전상수가 너무 작게 되며, TiO$_2$함량이 43wt%를 초과할 경우에는 공진주파수의 온도계수가 양(+)으로 너무 커지게 된다. 그리고, ZrO$_2$함량과 SnO$_2$함량이 각각 57wt%와 28wt%를 초과하거나 ZrO$_2$함량이 39wt%보다 작을 경우에는 공진주파수의 온도계수가 양으로 증가하며, SnO$_2$함량이 7wt%보다 작을 경우에는 품질계수가 너무 작게 된다. 또한, BaCO$_3$첨가량이 8wt%를 초과할 경우에는 품질계수가 감소함과 동시에 공진주파수의 온도계수가 음(-)으로 증가하며, SrCO$_3$첨가량이 8wt%를 초과할 경우에는 공진주파수의 온도계수가 양으로 증가한다. 그리고 BaCO$_3$과 SrCO$_3$등의 첨가제 첨가량이 0.2wt%보다 작을 경우에는 소결이 어렵게 된다.

이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세히 설명하기 위하여, 본 발명의 가장 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 설명하기로 한다.

먼저, 아래 표1은 고순도(high purity)의 ZrO$_2$, SnO$_2$, TiO$_2$, BaCO$_3$ 및 SrCO$_3$ 분말의 조성을 달리하면서 제작된 25개의 유전체 세라믹스 시료를 준비한 다음, 각 시료에 대해 유전상수(ε_r), 품질계수, 공진주파수의 공(Q×f$_o$) 및 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 측정 및 계산한 결과를 나타낸다.

시료 번호	TiO_2	ZrO_2	SnO_2	$BaCO_3$	$SrCO_3$	ε_r	$Q \times f_0$	τ_f
*1	48	44	8	0.5	0.5	46.3	48300	+93
2	43	49	8	0.5	0.5	41.7	37400	+24
*3	42	36	22	0.5	0.5	37.8	40200	+51
4	39	54	7	0.5	0.5	38.4	33500	+21
5	38	47	15	0.5	0.5	37.7	47800	0
6	38	47	15	1.0	0.0	37.1	46600	-1
7	38	47	15	0.0	1.0	38.3	45900	+1
*8	38	47	15	1.0	9.0	43.6	31000	+42
9	38	41	21	0.5	0.5	36.2	53600	-8
10	38	41	21	0.5	2.0	38.4	51300	+1
*11	38	41	21	9.0	1.0	33.4	22500	-23
12	37	35	28	0.5	0.5	41.3	47800	+32
*13	37	28	35	0.5	0.5	45.7	23700	+185
*14	34	59	7	0.5	0.5	37.8	35100	+36
15	34	52	14	0.5	0.5	35.6	41200	+1
16	33	46	21	0.5	0.5	36.2	43100	-7
17	33	40	27	0.5	0.5	35.6	41000	+4
*18	33	33	34	0.5	0.5	32.1	26300	+78
19	29	57	14	0.5	0.5	34.7	37100	+22
20	29	50	21	0.5	0.5	34.2	45200	-4
21	29	44	27	0.5	0.5	34.1	42800	-7
*22	28	38	34	0.5	0.5	31.3	24600	+41
23	25	55	20	0.5	0.5	33.5	27300	+2
24	25	49	26	0.5	0.5	33.4	44500	-8
*25	21	53	26	0.5	0.5	32.8	36700	-11

먼저, 유전체 세라믹스 시료를 제작하는 방법은 다음과 같다. 고순도(high purity)의 ZrO_2, SnO_2, TiO_2, $BaCO_3$, $SrCO_3$ 분말을 상기 표1의 조성비와 같이 평량(weighing)하여 지르코니아볼(ZrO_2 ball) 및 탈이온수(deionized water)와 함께 플라스틱 용기에 함께 넣은 후 16시간 동안 볼밀링(ball milling)을 행한다. 이러한 볼밀링 과정을 거쳐 얻은 혼합물을 탈수 및 건조시킨 후 1150℃에서 2시간 동안 하소를 행한다. 이어서, 하소 과정을 거친 혼합물에 폴리비닐알코올(PVA)을 첨가한 후 이전과 동일한 방식으로 볼밀링을 행한다. 볼밀링이 완료된 후 탈수 및 건조 과정을 거쳐 얻은 케이크(cakes)를 유발(mortar)을 이용하여 분쇄하고 150메쉬(mesh)의 체(screen)에 통과시켜 소결용 분말시료를 준비한다. 계속해서, 이 분말시료를 금형에 넣은 후 유압프레스로 1000 2500kg/㎠의 압력을 가하여 직경 12mm, 높이 8mm의 원통형 성형체를 제조한다. 이 성형체로부터 치밀한 유전체 세라믹스를 제조하기 위하여 공기분위기에서 1250 1400℃의 온도로 4시간 동안 소결을 행하고, 치밀화된 유전체 세라믹스의 표면을 경면처리(polishing)한다.

이어서, 이렇게 제작된 각 유전체 세라믹스 시료에 대해, "Hakki-Coleman" 법에 의해 유전상수를 측정하고, 개방형 공진기법(open cavity method)에 의해 무부하(unloaded) 품질계수를 측정한다. 그리고, 공진주파수의 온도계수는 25℃에 대한 공진주파수를 기준으로 25℃에서 85℃까지의 온도범위에 대하여 공진주파수를 측정하여 아래 식1에 의해 계산한다.

[수학식 1]

$$\tau_t = \frac{f_{85} - f_{25}}{f_{25} \times \Delta T} \times 10^6 \quad (ppm/℃)$$

상기 식1에서 f_{85} 와f_{25} 는 각각 85℃와 25℃에서의 공진주파수이며, ΔT는 측정온도의 차이로서 이 경우 60℃이다. 상기 표1에서 *로 표시된 시료는 본 발명의 범위를 벗어난 유전체 조성으로서, 유전상수가 33보다 작고 공진주파수와 품질계수의 곱이 27,000GHz 이하이며 공진주파수의 온도계수가 -10ppm/℃보다 작거나 +40ppm/℃보다 크다.

도1은 본 발명에 의한 조성물 중 시료 5와 9에 대하여 소결온도에 따른 유전 상수 특성을 측정한 그래프이고, 도2는 본 발명에 의한 조성물 중 시료 5와 9에 대하여 소결온도에 따른 공진주파수와 품질계수의 곱($Q \times f_o$)의 특성을 나타내는 그래프이다.

이상의 실시예에서 살펴본 바와 같이, 결국, 25 43wt% TiO_2, 39 57wt% ZrO_2, 7 28wt% SnO_2로 구성되는 주조성에 $BaCO_3$과 $SrCO_3$중의 한가지 이상을 주조성을 기준으로 0.2 8.0wt% 첨가된 유전체 세라믹 조성물은, 1250 1400℃의 온도에서 소결을 거치게 되면 유전상수가 33 44이고, 품질계수와 공진주파수의 곱($Q \times f_o$)이 27,000GHz 이상이며, 공진주파수의 온도계수가 -10 +40ppm/℃인 유전체 세라믹스로 얻어진다. 또한, $BaCO_3$은 $BaTiO_3$ 또는 $BaZrO_3$으로 대체가능하며, $SrCO_3$은 $SrTiO_3$ 또는 $SrZrO_3$으로 대체 가능하다.

본 발명의 기술 사상은 상기 바람직한 실시예에 따라 구체적으로 기술되었으나, 상기한 실시예는 그 설명을 위한 것이며 그 제한을 위한 것이 아님을 주의하여야 한다. 또한, 본 발명의 기술 분야의 통상의 전문가라면 본 발명의 기술 사상의 범위내에서 다양한 실시예가 가능함을 이해할 수 있을 것이다.

발명의 효과

본 발명에 의한 조성물 및 소결에 의해 제작된 유전체 세라믹스는 유전상수와 품질계수가 높으며 주조성의 비와 첨가제의 종류 및 첨가량을 조절하는 것에 의해 공진주파수의 온도계수를 조절하는 것이 용이하므로 대역통과필터 또는 마이크로파 영역에서 사용되는 안테나 또는 마이크로파용 소자로 용이하게 사용 가능하다. 또한 종래보다 소결온도를 낮출 수 있어 상업적으로 큰 이점을 갖는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

마이크로파용 유전체 세라믹스 제조 방법에 있어서,

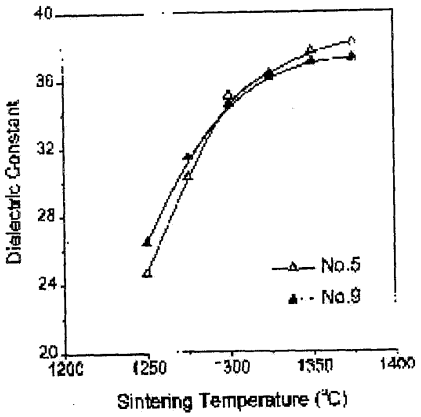
25 43wt%의 TiO_2, 39 57wt%의 ZrO_2 및 7 28wt%의 SnO_2로 구성되는 92 99.8wt%의 주조성물과, $BaCO_3$, $BaTiO_3$, $BaZrO_3$, $SrCO_3$, $SrTiO_3$ 및 $SrZrO_3$의 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 0.2 8wt%의 첨가제로 이루어진 세라믹 조성물을 준비하는 단계; 및

상기 세라믹 조성물을 1250 1400℃에서 소결하는 단계

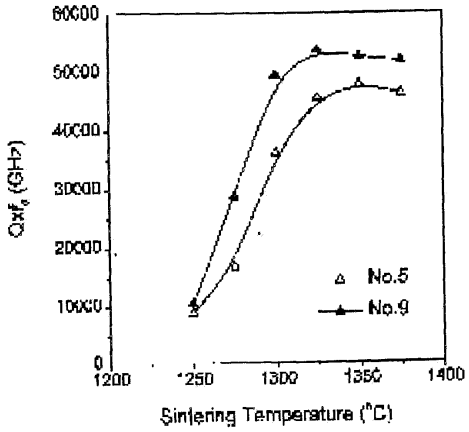
를 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로파용 유전체 세라믹스 제조 방법.

도면

도면 1


Dielectric Constant
40
36
32
28
24
20
1200
1250
1300
1350
1400
Sintering Temperature (°C)
No.5
No.9

도면 2


Qxf$_o$ (GHz)
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
1200
1250
1300
1350
1400
Sintering Temperature (°C)
No.5
No.9