

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-512969

(P2020-512969A)

(43) 公表日 令和2年4月30日(2020.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 35/01 (2006.01)	C O 4 B 35/01	4 G O 4 8
C O 1 G 41/00 (2006.01)	C O 1 G 41/00	A
C O 4 B 35/495 (2006.01)	C O 4 B 35/495	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2020-503679 (P2020-503679)
 (86) (22) 出願日 平成30年2月26日 (2018. 2. 26)
 (85) 翻訳文提出日 令和1年11月12日 (2019. 11. 12)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2018/002315
 (87) 国際公開番号 W02018/182180
 (87) 国際公開日 平成30年10月4日 (2018. 10. 4)
 (31) 優先権主張番号 10-2017-0041421
 (32) 優先日 平成29年3月31日 (2017. 3. 31)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2018-0020807
 (32) 優先日 平成30年2月21日 (2018. 2. 21)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 韓国 (KR)

(71) 出願人 520057852
 オー, チャン ヨン
 大韓民国 25537 カンウォンド,
 カンヌン-シ, トソノ-ロ, 56, ナンバ
 ー103-503
 (74) 代理人 100114904
 弁理士 小磯 貴子
 (74) 代理人 100134636
 弁理士 金高 寿裕
 (72) 発明者 エン・サンオク
 大韓民国 25482 カンウォンド,
 カンヌン-シ, サンヤンクン-ギル, 37
 , ナンバー102-501

最終頁に続く

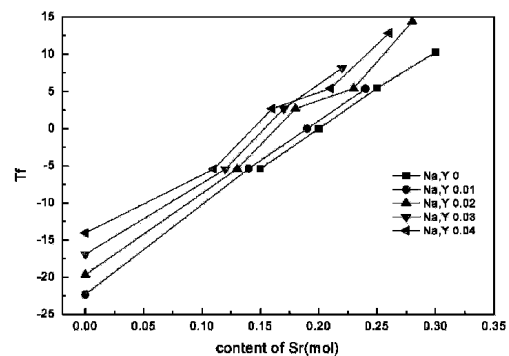
(54) 【発明の名称】 BMW系高周波誘電体セラミックス素材及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は無線通信システムで使用される共振器、フィルタ、発振器用誘電体セラミックス素材に関し、高周波帯域で適切な比誘電率を有しつつ品質係数が高い Ba (Mg_{0.5}W_{0.5})O₃系高周波誘電体セラミックス素材及びその製造方法を提供する。このため、本発明は高周波誘電特性に優れた素材として Ba (Mg_{0.5}W_{0.5})O₃を選定した。この際、バリウム (Ba) の位置にアルカリ金属またはアルカリ土類金属元素を一部置換し、これを補償するためにマグネシウム (Mg) の位置に + 3 価金属元素を定量的に添加する。これにより、高い品質係数を有し温度特性が安定した高周波誘電体セラミックス素材組成物を製造した。必要に応じて、タングステン (W) の位置には + 5 価金属元素を定量的にさらに添加することができる。

以上のような本発明によれば、高周波誘電体セラミックス素材がより適切な比誘電率を有し、温度特性に優れ、高い品質係数が具現される効果を期待することができる。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

($B a_{1-a-b} M a_a M b_b$) ($M g_{0.5-c} M c_c W_{0.5}$) O_3 の組成中、 $M a$ 及び $M b$ はアルカリ金属及びアルカリ土類金属であり、 $M c$ は + 3 価金属であり、 a 及び c が各々 0.01 ないし 0.1 であり、 b は 0.09 ないし 0.25 であることを特徴とする BMW 系高周波誘電体セラミックス素材。

【請求項2】

前記組成で W の一部は + 5 価の金属元素である $M e$ によってさらに置換されて、($B a_{1-a-b} M a_a M b_b$) ($M g_{0.5-c} M c_c W_{0.5-e} M e_e$) O_3 の組成をなし、 e は 0.01 ないし 0.05 であることを特徴とする請求項1に記載の BMW 系高周波誘電体セラミックス素材。

10

【請求項3】

前記 $M a$ は $M a_2 O$ で表される + 1 価のアルカリ類金属元素であって、 $N a$ 、 K 及び $L i$ の中から選択されるいずれか1つであることを特徴とする請求項1に記載の BMW 系高周波誘電体セラミックス素材。

【請求項4】

前記 $M b$ は $M b O$ で表される + 2 価のアルカリ土類金属元素であって、 $S r$ 及び $C a$ の中から選択されるいずれか1つであることを特徴とする請求項1に記載の BMW 系高周波誘電体セラミックス素材。

【請求項5】

前記 $M c$ は $M c_2 O_3$ で表される + 3 価のランタン族金属元素であって、 $S c$ 、 Y 、 $S m$ 、 $G d$ 、 $Y b$ 、 $D y$ の中から選択されるいずれか1つまたはホウ素族金属元素であって $I n$ であることを特徴とする請求項1に記載の BMW 系高周波誘電体セラミックス素材。

20

【請求項6】

前記 $M e$ は $M e_2 O_5$ で表される + 5 価のバナジウム族金属元素であって、 $N b$ 及び $T a$ の中から選択されるいずれか1つであることを特徴とする請求項2に記載の BMW 系高周波誘電体セラミックス素材。

【請求項7】

前記 $M a$ 及び $M b$ は高い品質係数を目的としてすべて添加されることを特徴とする請求項1に記載の BMW 系高周波誘電体セラミックス素材。

30

【請求項8】

前記 $M b$ 及び $M e$ は共振周波数の温度特性を目的として単独またはすべて添加されることを特徴とする請求項2に記載の BMW 系高周波誘電体セラミックス素材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無線通信システムで使用される共振器、フィルタ、発振器用誘電体セラミックス素材に関し、高周波帯域で適切な比誘電率を有しつつ品質係数が高い $B a (M g_{0.5} W_{0.5}) O_3$ 系高周波誘電体セラミックス素材及びその製造方法を提供する。このため、本発明は高周波誘電特性に優れた素材として $B a (M g_{0.5} W_{0.5}) O_3$ を選定した。この際、バリウム ($B a$) の位置にアルカリ金属またはアルカリ土類金属元素を一部置換し、これを補償するためにマグネシウム ($M g$) の位置に + 3 価金属元素を定量的に添加する。これにより、高い品質係数を有し温度特性が安定した高周波誘電体セラミックス素材組成物を製造した。必要に応じて、タングステン (W) の位置には + 5 価金属元素を定量的にさらに添加することができる。

40

【背景技術】

【0002】

最近、無線通信産業の急激な発達に伴い、携帯電話、無線 LAN (Local Area Network)、GPS (Global Position Satellite)、軍用レーダ (radar) システム、高度道路交通システム (ITS, Intell

50

igent Transport System)などにマイクロ波誘電体セラミックスを積極的に適用しており、前記システムで使用される共振器、フィルタ、発振器用誘電体セラミックスは適切な比誘電率 (ϵ_r)、高い品質係数 ($Q \times f$)、0に近い温度係数 (α_f)が要求される。

【0003】

また、無線通信の発達により情報量が急増し、通信周波数帯域が飽和することによって使用周波数帯域がさらに高くなっており、これに応える高品位な高周波送受信部品が切実に要求されている実情である。従って、高い周波数帯域でも比誘電率 (ϵ_r)が低く、品質係数 ($Q \times f$)はさらに高い材料に対する必要性が増大している。

【0004】

一方、マイクロ波領域で使用される誘電体共振器として種々のセラミックス素材が開発されている。例えば、複合ペロブスカイト (perovskite) である $Ba(Mg_{0.33}Ta_{0.67})O_3$ (BMT; $\epsilon_r = 24$, $Q \times f = 250$, 000 GHz) と $Ba(Zn_{0.33}Ta_{0.67})O_3$ (BZT; $\epsilon_r = 29$, $Q \times f = 150$, 000 GHz) が既に商用化された。

【0005】

最近は、本発明の基本組成である $Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ (BMW; $\epsilon_r = 21$, $Q \times f = 170$, 000 GHz) も多く研究されており、一部商用化されている。

【0006】

$Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ (BMW) は複合ペロブスカイト (perovskite) 結晶構造を有し、 $\epsilon_r = 16.7$, $Q \times f = 42$, 000 GHz, $\alpha_f = -25$ ppm/ の物性を保有するが、 $Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ の高い品質係数 ($Q \times f$) は B-site の 1:1 規則化に起因し、一般的に組成の変形を通じて高周波誘電特性を改善している。

【0007】

このような BMW と関連する先行技術を考察すると、以下のとおりである。

【0008】

米国特許 US 6, 835, 685 B2 号 (2004.12.28.) と日本特許特開 2002-087881 号 (2002.03.27.) 及び中国特許 CN 1264779 C 号 (2006.07.19.) はバリウム (Ba) の位置にストロンチウム (Sr) を 1 ~ 15 mol% 置換し、希土類酸化物 (RE_2O_3) を 1 ~ 10 mol% 添加して組み合わせることで誘電特性を向上させることを特徴とする。

【0009】

また、米国特許 US 5, 432, 135 号 (1995.07.11.) では基本元素であるバリウム (Ba) とマグネシウム (Mg)、そしてタンゲステン (W) の構成比を制御し、添加剤として酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化チタン (TiO_2)、酸化マンガ (MnO₂) などを使用して誘電特性を向上させた高周波誘電体セラミックス素材を開示している。

【0010】

また、日本特許特開 2000-044338 号 (2000.02.15.) は $Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ 高周波誘電体セラミックス素材でバリウム (Ba) の位置にストロンチウム (Sr) を一部置換し、マグネシウム (Mg) の位置に亜鉛 (Zn)、ニッケル (Ni) 及びコバルト (Co) を一定量置換して誘電特性を変化させることを特徴とし、米国特許 US 5, 268, 341 号 (1993.12.07.) はタンゲステン (W) の位置にタンタル (Ta) 元素を置換することで共振周波数の温度係数 (α_f) を改善することを特徴としている。

【0011】

併せて、中国特許 CN 102765938 B 号 (2014.04.02.) では $Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ 高周波誘電体セラミックス素材でマグネシウム (Mg) の位置に酸化イットリウム (Y_2O_3) または一部希土類酸化物 (RE_2O_3)、そして酸化ジ

10

20

30

40

50

ルコニウム (ZrO_2) を置換し、ここに酸化マンガン (MnO_2) を 1 mol % 添加して組み合わせることで誘電特性を向上させた高周波誘電体セラミックス素材を開示している。

【0012】

一方、韓国特許出願第 10 - 2017 - 0041421 号 (2017.03.31) によれば、 $Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ 高周波誘電体セラミックス素材でバリウム (Ba) の位置にナトリウム (Na) などのアルカリ類金属元素を一部置換し、これを補償するためにマグネシウム (Mg) の位置にイットリウム (Y) などの +3 価金属元素を定量的に添加することで、高い品質係数を有する優れた高周波誘電体セラミックス素材組成物を開示している。

10

【0013】

しかし、このような先行技術で開示している $Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ 系高周波誘電体セラミックス素材の誘電特性は各々の位置に置換させる元素や添加物に応じて変化することを示しているが、特に共振周波数の温度係数は他の元素の固溶による結晶構造 (crystal structure) の微細な変化に大きく影響され、このような問題を明確に解決できないという問題点がある。

【0014】

そのため、誘電体の共振周波数の温度係数を改善させるためには結晶構造と関連する置換元素の大きさや原子価を考慮して適切な添加剤を選定し、適正量を添加してこそ高い品質係数を有し、温度特性が安定した優れた高周波誘電体セラミックス素材を開発することができるところ、本発明に至った。

20

【0015】

また、今後 5 世代通信の本格的な導入に伴い数十 GHz 周波数帯域で高品位な高周波送受信が必要であり、従って、比誘電率 (ϵ_r) は低く、品質係数 ($Q \times f$) はさらに高く、共振周波数の温度特性が安定した高周波誘電体セラミックス素材が要求されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明は、前述の問題点を解決するために案出されたものであって、本発明はより適切な比誘電率を有し、例えば雑音を無くして効率的な送受信のために 100,000 GHz 以上好ましくは 150,000 GHz 以上の高い品質係数が具現されるようにし、送受信周波数の温度安定性のために $\pm 10 \text{ ppm}$ / 以内に改善された共振周波数の温度係数を保有することができる高周波誘電体セラミックス素材を提供することを目的とする。

30

【0017】

本発明では高周波誘電特性に優れた $Ba(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ に他の元素の固溶による格子欠陥 (lattice defects) や第 2 相 (2nd phases) の形成を防ぐためにバリウム (Ba) の位置にナトリウム (Na) などのアルカリ金属元素を一部置換し、これを補償するためにマグネシウム (Mg) の位置にイットリウム (Y) などの +3 価金属元素を適正量添加することで高い品質係数を有するように組み合わせ、バリウム (Ba) の位置にストロンチウム (Sr) などのアルカリ土類金属元素 (2a 族元素) を添加することで共振周波数の温度特性に優れた高周波誘電体セラミックス素材組成物を開発することができた。

40

【0018】

そして、タングステン (W) の位置にはタンタル (Ta) などの +5 価金属元素を定量的に単独または追加して添加することで、このような優れた特性をさらに向上することができた。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明は前述の目的を達成するために、 $(Ba_{1-a-b}Ma_aMb_b)(Mg_{0.5-c}Mc_cW_{0.5})O_3$ の組成中、Ma 及び Mb はアルカリ金属及びアルカリ土類金属

50

であり、M c は + 3 価金属であり、a 及び c が各々 0 . 0 1 ないし 0 . 1 であり、b は 0 . 0 9 ないし 0 . 2 5 であることを特徴とする B M W 系高周波誘電体セラミックス素材を提供する。

【0020】

前記組成で W の一部は + 5 価の金属元素である M e によってさらに置換されて、 $(B a_{1-a-b} M a_a M b_b) (M g_{0.5-c} M c_c W_{0.5-e} M e_e) O_3$ の組成をなし、e は 0 . 0 1 ないし 0 . 0 5 であることが好ましい。

【0021】

前記 M a は $M a_2 O$ で表される + 1 価のアルカリ金属元素であって、N a、K 及び L i の中から選択されるいずれか 1 つであることが好ましい。

10

【0022】

前記 M b は M b O で表される + 2 価のアルカリ土類金属元素であって、S r 及び C a の中から選択されるいずれか 1 つであることが好ましい。

【0023】

前記 M c は $M c_2 O_3$ で表される + 3 価のランタン族金属元素であって、S c、Y、S m、G d、Y b、D y の中から選択されるいずれか 1 つまたはホウ素族金属元素であって I n であることが好ましい。

【0024】

前記 M e は $M e_2 O_5$ で表される + 5 価のバナジウム族金属元素であって、N b 及び T a の中から選択されるいずれか 1 つであることが好ましい。

20

【0025】

前記 M a 及び M b は高い品質係数を目的としてすべて添加されることが好ましい。

【0026】

前記 M b 及び M e は共振周波数の温度特性を目的として単独またはすべて添加されることが好ましい。

【発明の効果】

【0027】

以上のような本発明によれば、高周波誘電体セラミックス素材がより適切な比誘電率を有し、高い品質係数が具現される効果を期待することができる。

【0028】

また、本発明に係る高周波誘電体セラミックス素材は安定した範囲の温度係数（例えば $\pm 10 \text{ ppm} /$ 以内）を有するので、良好な誘電特性の発現効果を期待することができる。

30

【0029】

そして、本発明に係る高周波誘電体セラミックス素材を使用して数十 G H z 周波数帯域で高品位な高周波送受信が可能な効果を期待することができる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】図1は本発明の実施例による $(B a_{1-a-b} M a_a M b_b) (M g_{0.5-c} Y_c W_{0.5-e} M e_e) O_3$ 系高周波誘電体セラミックス素材の M b 含量による共振周波数の温度係数の変化を示すグラフである。

40

【図2】図2は本発明の実施例による $(B a_{1-a-b} M a_a M b_b) (M g_{0.5-c} Y_c W_{0.5-e} M e_e) O_3$ 系高周波誘電体セラミックス素材の M b 含量による品質係数の変化を示すグラフである。

【図3】図3は本発明の実施例による $(B a_{1-a-b} M a_a S r_b) (M g_{0.5-c} Y_c W_{0.5-e} M e_e) O_3$ 系高周波誘電体セラミックス素材の M e 含量による共振周波数の温度係数の変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0031】

以下、本発明の好ましい実施例を添付の図面を参考にして詳細に説明することにする。

50

また、本発明を説明するにあたり、関連する公知構成または機能に対する具体的な説明が本発明の要旨を曖昧する可能性があるとは判断される場合には、その詳細な説明は省略する。

【0032】

本発明を説明するにあたり、定義される用語は本発明での機能を考慮して定義付けられたもので、これは当分野に従事する技術者の意図または慣例などによって変わり得るので、その定義は本明細書全般に亘る内容を土台に下されるべきである。

【0033】

本発明に関して詳細に説明するにあたり、優れたセラミックス誘電体は次のような特性が必要であることを周知しなければならない。即ち、優れたセラミックス誘電体共振器は適切な比誘電率と高い品質係数及び $\pm 10 \text{ ppm}$ / 以内の共振周波数の温度係数特性が必要である。即ち、温度係数の場合、値が0に収束するほどよい。

10

【0034】

本発明のセラミックス素材は次のような製造方法によって製造した。

【0035】

出発物質として、日本堺化学工業 (SAKAI Chem. Ind. Co., Ltd) の BaCO_3 (純度 99.5%)、サムジョン純薬工業 (株) の Na_2CO_3 (純度 : 99.5%)、日本高純度化学研究所 (Kojundo Chem. Lab. Co., Ltd) の MgO (純度 : 99%)、 Y_2O_3 (純度 : 99.9%)、 SrCO_3 (純度 99.9%)、 CaCO_3 (純度 99.5%)、 Ta_2O_5 (純度 : 99.9%)、 Nb_2O_5 (純度 : 99.9%) 及び WO_3 (純度 : 99.9%) を使用した。

20

【0036】

これを後述する [表 1] 及び [表 2] のような多様な実施例に従うように出発原料を秤量した後、ジルコニアボール及びエチルアルコールをポリエチレン容器に入れて 24 時間混合した。

【0037】

混合された原料を乾燥した後、混合粉末を直径 25 mm の金属材質モールドに入れて 1 軸加圧成形し、その後 900 ~ 1100 で 10 時間か焼した。か焼された成形体を前記混合方法で再びボールミリング (ball milling) した後、オーブン (oven) に入れて 110 ~ 120 で 24 ~ 48 時間乾燥した。

30

【0038】

その後、乾燥した粉末を直径 15 mm の金属材質モールドに入れて 50 MPa の圧力で 1 軸加圧成形し、その後焼結を遂行した。この際、焼結温度及び時間は 1600 ~ 1700 及び 1 時間であり、昇温速度及び 1200 までの冷却速度は 5 / min とした。

【0039】

このような方法によって製造された焼結体の線収縮率を測定し、焼結体を粉砕して得た粉末に対して X 線回折分析 (D / MAX - 2500 V / PC , Rigaku , Japan) をした。また、高周波誘電特性のうち品質係数 ($Q \times f$) 及び温度係数 (α_f) は cavity 法により、比誘電率は Hakki - Coleman 法により各々 Network Analyser を使用して測定した。併せて、温度係数はモデル名 R3767CG (Advantest , Japan) を使用し、品質係数及び比誘電率はモデル名 E5071C (Keysight , U.S.A.) を使用した。

40

【0040】

本発明でバリウム (Ba) の位置にストロンチウム (Sr) などのアルカリ土類金属元素 (2 a 族) を、そしてタングステン (W) の位置にはタンタル (Ta) など + 5 価金属元素を定量的に単独またはすべて添加することで共振周波数の温度特性の変化を調べた。 [表 1] ではバリウム (Ba) の位置にストロンチウム (Sr) などのアルカリ土類金属元素 (2 a 族) を添加したものを実験的に整理し、 [表 2] ではタングステン (W) の位置にはタンタル (Ta) を定量的に添加したものを実験的に整理した。

【0041】

50

【表1】で示したように、韓国特許出願第10-2017-0041421号(2017.03.31.)に開示された結果を比較例として本発明の実施例と比較評価した。比較評価対象物性は焼結性及び誘電特性とした。比較例では特に-10ppm/よりもさらに低い温度係数が観察され、これは好ましくない結果である。仮に-10ppm/の範囲内で温度係数が記録されたとしても、比較例では品質係数が非常に低い値を示す場合が多かった。

【0042】

【表1】

番号	組成(mol%)							収縮率 (%)	ϵ_r	Q×f(GHz)	τ_f (ppm/°C)	
	BaO	SrO	Na ₂ O	MgO	Y ₂ O ₃	WO ₃						
比較例1	100	0	Na	0	50	Y	0	50	17.53%	17.60	57300	-25.00
比較例2	97	1	Na	2	48	Y	2	50	24.20%	18.65	271290	-16.42
比較例3	96	2	Na	2	48	Y	2	50	24.66%	18.65	254909	-13.78
比較例4	95	3	Na	2	48	Y	2	50	24.40%	18.68	241074	-13.76
比較例5	94	4	Na	2	48	Y	2	50	23.40%	18.69	251841	-13.74
比較例6	93	5	Na	2	48	Y	2	50	24.46%	18.89	239341	-13.69
比較例7	92	6	Na	2	48	Y	2	50	24.40%	19.07	210021	-13.21
比較例8	91	7	Na	2	48	Y	2	50	24.60%	18.98	196833	-11.93
比較例9	90	8	Na	2	48	Y	2	50	23.73%	18.98	192519	-11.24
比較例10	85	15	Na	0	50	Y	0	50	23.87%	19.38	77147	-5.42
比較例11	80	20	Na	0	50	Y	0	50	24.47%	19.58	72315	0.00
比較例12	75	25	Na	0	50	Y	0	50	24.13%	19.66	49124	5.36
比較例13	70	30	Na	0	50	Y	0	50	25.27%	20.25	85866	10.3
実施例1	85	14	Na	1	49	Y	1	50	23.73%	18.89	240413	-5.37
実施例2	85	13	Na	2	48	Y	2	50	24.93%	19.43	203677	-5.41
実施例3	85	12	Na	3	47	Y	3	50	24.33%	19.73	188072	-5.43
実施例4	85	11	Na	4	46	Y	4	50	22.80%	19.36	168124	-5.43
実施例5	80	19	Na	1	49	Y	1	50	24.47%	19.39	193794	0.00
実施例6	80	18	Na	2	48	Y	2	50	25.93%	19.71	161269	2.70
実施例7	80	17	Na	3	47	Y	3	50	24.33%	19.5	162180	2.71
実施例8	80	16	Na	4	46	Y	4	50	23.93%	19.32	150436	2.71
実施例9	75	24	Na	1	49	Y	1	50	25.20%	18.76	189083	5.37
実施例10	75	23	Na	2	48	Y	2	50	25.53%	19.31	162618	5.43
実施例11	75	22	Na	3	47	Y	3	50	24.60%	19.42	156668	8.17
実施例12	75	21	Na	4	46	Y	4	50	23.07%	18.97	148661	5.43

【0043】

上の表1からわかるように、収縮率の面では実施例と比較例がともに20%以上の十分な焼結収縮がなされて焼結特性には問題がなかった。一方、高周波誘電特性で比誘電率(ϵ_r)は約18ないし20程度と大きな差はないが、共振周波数の温度係数は図1からわ

10

20

30

40

50

かるように、ストロンチウム (Sr) 含量によって線形的に変化することがわかり、ナトリウム (Na) とイットリウム (Y) の含量によっても連係して変化することがわかる。即ち、ストロンチウム (Sr) のみで単独置換するよりも、ここにナトリウム (Na) とイットリウム (Y) をともに置換した方が共振周波数の温度係数を効率的に制御できることがわかった。一方、品質係数は図 2 からわかるように、ストロンチウム (Sr) 含量によって徐々に減少して 0.25 mol 以上で急激に低くなることがわかり、ナトリウム (Na) とイットリウム (Y) の含量によっても添加していない場合と比べて 0.01 mol で品質係数が大きく増加し、これ以上で再び徐々に減少することがわかる。従って、ナトリウム (Na) とイットリウム (Y) は少なくとも 0.01 mol は添加されなければならないが、表には示さなかったが、最大 0.1 mol まで添加されることが好ましい。これはナトリウムとイットリウムでない他のアルカリ金属 (K、Li など) と +3 価金属元素 (Al、Ga、Gd、Sm など) でも同様である。従って、品質係数 ($Q \times f$) が高く、共振周波数の温度特性が安定した高周波誘電体セラミックス素材を開発するためには、ストロンチウム (Sr) のみで単独置換するよりは、ここにナトリウム (Na) とイットリウム (Y) をともに置換した方が効率的な方案であることがわかる。ここで、0.01 mol 未満の場合、共振周波数の温度係数 (τ_f) の変化が微々であり、0.1 mol 超過時は品質係数の低下が大きいので好ましくない。従って、上の範囲でその臨界的意義がある。Sr の代わりに Ca を使用しても結果は類似する一方で、ストロンチウム (Sr) は 0.09 ないし 0.25 mol 含まれることが好ましいが、上の範囲を逸脱すると品質係数と温度係数のうちいずれか 1 つは低い値を示して好ましくない。このような特性の変化は置換成分とともに置換量によって相互連係して表われることがわかり、これは置換元素のイオン半径と置換量による結晶構造の変化と連係した現象であると考えられる。

10

20

30

40

【0044】

【表 2】

番号	組成(mol%)										収縮率 (%)	ϵ_r	$Q \times f$ (GHz)	τ_f (ppm/°C)
	BaO	SrO	Na ₂ O	MgO	Y ₂ O ₃	W ₂ O ₃	Me ₂ O ₅							
比較例1	97	0	Na 1	50	Y 2	49	Ta 1	21.26%	18.77	237188	-23.24			
比較例2	96	0	Na 2	48	Y 4	48	Ta 2	22.00%	19.01	183600	-13.85			
比較例3	95	0	Na 3	48	Y 6	47	Ta 3	22.20%	19.29	174078	-13.96			
比較例4	94	0	Na 4	48	Y 8	46	Ta 4	21.86%	19.65	160964	-10.76			
比較例5	93	0	Na 5	48	Y 10	45	Ta 5	22.53%	18.69	128553	-5.64			
実施例1	90	10	Na 0	49	Y 1	49	Ta 1	23.27%	19.75	92627	-9.35			
実施例2	90	10	Na 0	48	Y 2	48	Ta 2	23.87%	20.25	116229	-7.06			
実施例3	90	10	Na 0	47	Y 3	47	Ta 3	23.20%	20.27	125525	-4.74			
実施例4	90	10	Na 0	46	Y 4	46	Ta 4	23.93%	20.87	129157	-2.38			
実施例5	90	10	Na 0	45	Y 5	45	Ta 5	23.93%	20.82	123299	0.00			
実施例6	85	15	Na 0	48	Y 2	48	Ta 2	22.72%	20.57	124553	4.97			
実施例7	85	15	Na 0	46	Y 4	46	Ta 4	22.64%	20.76	126554	5.85			
実施例8	90	10	Na 0	48	Y 2	48	Nb 2	22.93%	19.51	124757	-8.21			
実施例9	90	10	Na 0	46	Y 4	46	Nb 4	22.93%	20.04	144337	1.19			
実施例10	90	10	Na 2	48	Y 4	48	Nb 2	23.54%	20.37	138552	-1.37			

【0045】

50

表2は表1からわかるように、バリウム(Ba)の位置をアルカリ土類金属元素のみで置換したものでなく、タングステン(W)の位置に+5価のバナジウム族金属元素をとともに置換して電荷を補償するためにイットリウム(Y)などの+3価金属元素(Sc、Sm、Gd、Yb、Dyなど)を定量的に追加して添加したものだが、比較例はアルカリ金属のみで置換したものとして提示するもので、図3からわかるように、共振周波数の温度係数を効果的に制御できることがわかった。ここで、表示はされなかったが、イットリウム(Y)の代わりに3価のランタン族金属元素であるSc、Sm、Gd、Yb、Dyなどまたはホウ素族金属元素であるInを適用しても結果は類似する。

【0046】

即ち、共振周波数の温度係数がストロンチウム(Sr)とタンタル(Ta)の増加量に符合して線形的に増加する傾向を示し、さらにストロンチウム(Sr)とタンタル(Ta)をとともに添加する場合は徐々に増加する。また、表2からわかるように、ストロンチウム(Sr)と+5価のバナジウム族金属元素(例えば、Nb、Ta)をとともに添加する場合、品質係数の減少を最小化することができる長所がある。ここで、+5価のバナジウム族金属元素は0.01ないし0.05モルの比率(1ないし5モル%)を維持することが好ましい。ここで0.01モル未満の場合、共振周波数の温度係数(α_f)の変化が非常に少なく0.05モル超過時は品質係数の低下が大きいので好ましくない。

10

【0047】

従って、共振周波数の温度係数は品質係数とともに部品設計において重要な因子であり、バリウム(Ba)の位置にアルカリ金属またはアルカリ土類金属元素を一部置換し、これを補償するためにマグネシウム(Mg)の位置に+3価金属元素を、そしてタングステン(W)の位置には+5価金属元素をすべて連係して定量的に添加することが高い品質係数を有し、温度特性が安定した高周波誘電体セラミックス素材組成物を製造するにあたり非常に効率的な方案であることがわかる。このような特性の変化は置換元素のイオン半径と置換量に密接に関連して表われる結晶構造の変化と連係した現象であると考えられる。

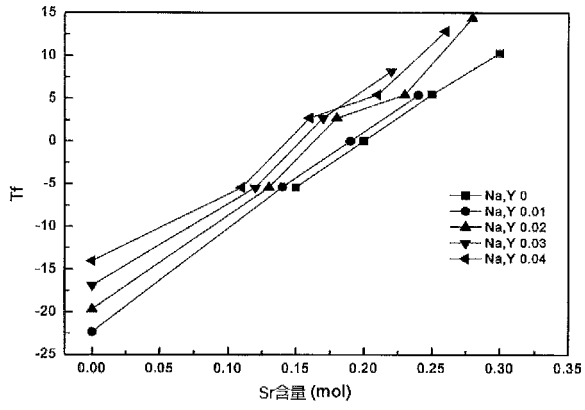
20

【0048】

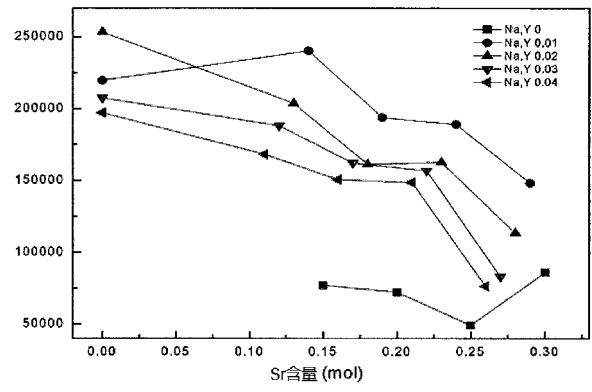
以上、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明したが、本発明は必ずしもこのような実施例に局限されるものでなく、本発明の技術思想を逸脱しない範囲内で多様に変形実施することができる。従って、本発明に開示された実施例は本発明の技術思想を限定するためのものではなく、説明するためのものであり、このような実施例によって本発明の技術思想の範囲が安定されるものではない。本発明の保護範囲は下の請求の範囲によって解釈されなければならない。それと同等な範囲内にあるすべての技術思想は本発明の権利範囲に含まれるものとして解釈されなければならない。

30

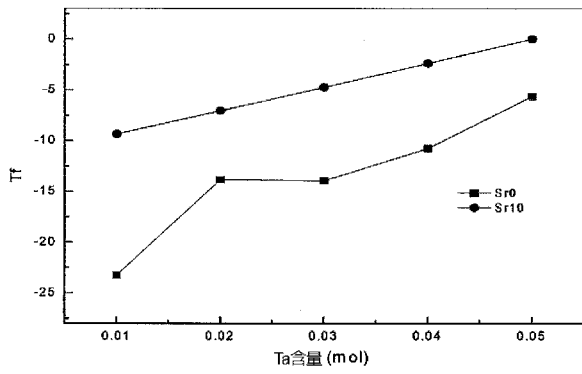
【 図 1 】




【 図 2 】



【 図 3 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2018/002315
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01B 3/12(2006.01); H01B 3/10(2006.01);</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01B 3/12; C04B 35/495; H01L 39/00; H02H 7/16; C04B 35/622; H01P 7/10; H01B 3/10 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: BMW based, high frequency dielectric ceramic material, alkaline metal, alkali earth metal, lanthanide metallic element, vanadium metallic element		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005-0122639 A1 (OKAMATSU, T. et al.) 09 June 2005 See the entire document.	1-8
A	CN 102765938 A (SHANGHAI UNIVERSITY) 07 November 2012 See the entire document.	1-8
A	EP 0881199 A1 (KYOCERA CORPORATION) 02 December 1998 See the entire document.	1-8
A	US 5834405 A (AHN, B. T. et al.) 10 November 1998 See the entire document.	1-8
A	JP 2002-087881 A (KYOCERA CORP.) 27 March 2002 See the entire document.	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center;">23 MAY 2018 (23.05.2018)</p>		Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center;">01 JUNE 2018 (01.06.2018)</p>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/002315

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2005-0122639 A1	09/06/2005	CN 1280234 C	18/10/2006
		CN 1697789 A	16/11/2005
		JP 4434142 B2	17/03/2010
		KR 10-0606548 B1	01/08/2006
		KR 10-2004-0094775 A	10/11/2004
		US 7242571 B2	10/07/2007
		WO 2004-067473 A1	12/08/2004
CN 102765938 A	07/11/2012	CN 102765938 B	02/04/2014
EP 0881199 A1	02/12/1998	EP 0881199 B1	30/01/2002
		JP 10-330165 A	15/12/1998
		US 6051515 A	18/04/2000
US 5834405 A	10/11/1998	EP 0456963 A1	21/11/1991
		EP 0456963 B1	17/01/1996
		JP 05-315658 A	26/11/1993
		JP 2648725 B2	03/09/1997
JP 2002-087881 A	27/03/2002	JP 4535589 B2	01/09/2010
		US 2003-0104922 A1	05/06/2003
		US 6835665 B2	28/12/2004

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2018/002315
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01B 3/12(2006.01)i, H01B 3/10(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01B 3/12; C04B 35/495; H01L 39/00; H02H 7/16; C04B 35/622; H01P 7/10; H01B 3/10		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: BMW계, 고주파 유전체 세라믹 소재, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란타늄 금속원소, 마나듐족 금속원소		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2005-0122639 A1 (OKAMATSU, T. 등) 2005.06.09 전체 문헌 참조.	1-8
A	CN 102765938 A (SHANGHAI UNIVERSITY) 2012.11.07 전체 문헌 참조.	1-8
A	EP 0881199 A1 (KYOCERA CORPORATION) 1998.12.02 전체 문헌 참조.	1-8
A	US 5834405 A (AHN, B. T. 등) 1998.11.10 전체 문헌 참조.	1-8
A	JP 2002-087881 A (KYOCERA CORP.) 2002.03.27 전체 문헌 참조.	1-8
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2018년 05월 23일 (23.05.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 06월 01일 (01.06.2018)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 남의호 전화번호 +82-42-481-5580

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/002315

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2005-0122639 A1	2005/06/09	CN 1280234 C CN 1697789 A JP 4434142 B2 KR 10-0606548 B1 KR 10-2004-0094775 A US 7242571 B2 WO 2004-067473 A1	2006/10/18 2005/11/16 2010/03/17 2006/08/01 2004/11/10 2007/07/10 2004/08/12
CN 102765938 A	2012/11/07	CN 102765938 B	2014/04/02
EP 0881199 A1	1998/12/02	EP 0881199 B1 JP 10-330165 A US 6051515 A	2002/01/30 1998/12/15 2000/04/18
US 5834405 A	1998/11/10	EP 0456963 A1 EP 0456963 B1 JP 05-315658 A JP 2648725 B2	1991/11/21 1996/01/17 1993/11/26 1997/09/03
JP 2002-087881 A	2002/03/27	JP 4535589 B2 US 2003-0104922 A1 US 6835685 B2	2010/09/01 2003/06/05 2004/12/28

フロントページの続き

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72) 発明者 キム・シン

大韓民国 25494 カンウォン - ド, カンヌン - シ, カジャク - ロ, 71, ナンバー 604 - 1304

(72) 発明者 ホン・チャンベ

大韓民国 25616 カンウォン - ド, カンヌン - シ, ソントク - ロ, 328 - 15, ナンバー 101 - 503

Fターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AB01 AC02 AD01 AD03 AD08 AE05