

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C04B 35/46 (2006.01) H01B 3/12 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년09월25일 10-0627112 2006년09월15일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2004-0103876 2004년12월09일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2005-0056890 2005년06월16일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00412387 2003년12월10일 일본(JP)

(73) 특허권자 티디케이가부시기가이샤
일본 도쿄도 추오구 니혼바시 1쵸메 13번 1고

(72) 발명자 가나다이사오
일본국 도오쿄도 주오꾸 니혼바시 1-13-1 티디케이 가부시기 가이샤나
이

사카모또노리마세
일본국 도오쿄도 주오꾸 니혼바시 1-13-1 티디케이 가부시기 가이샤나
이

오자와미오
일본국 도오쿄도 주오꾸 니혼바시 1-13-1 티디케이 가부시기 가이샤나
이

체쎡레이
일본국 도오쿄도 주오꾸 니혼바시 1-13-1 티디케이 가부시기 가이샤나
이

(74) 대리인 김영호

심사관 : 김장강

(54) 유전체 세라믹스 분말, 유전체 세라믹스 분말의 제조 방법 및 복합 유전체 재료

요약

본 발명은 분쇄법에 따르는 분말을 이용하였을 경우에도 수지와 혼합물의 유동성을 확보할 수 있는 유전체 세라믹스 분말을 제공한다.

비표면적이 9m²/cm³ 이하, 격자왜곡이 0.2 이하인 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹스 분말은 비표면적 및 격자왜곡을 상기와 같이 규제함으로써 유전체 세라믹스 분말이 분쇄법에 따르는 부정형 입자로부터 구성되는 경우에도 수지와 혼합물의 유동성을 확보함과 아울러 복합 유전체 재료로서 우수한 유전특성을 얻을 수 있다.

대표도

도 3

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시 형태에 있어서 격자왜곡을 구할 때의 X선회절 패턴이다.

도 2는 본 발명의 실시 형태에 있어서 격자왜곡을 구할 때 이용하는 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1로 제작한 유전체 세라믹스 분말의 조성 등을 나타내는 도표이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 의해 제작한 유전체 세라믹스 분말의 분체 특성(비표면적, 격자왜곡 등) 및 실시예 1에 의해 제작한 복합 유전체 재료의 유전율(ϵ) 및 Q값을 나타내는 도표이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유전체 세라믹스 분말에 관한 것으로서, 구체적으로는 수지와 함께 복합 기판을 형성하여 우수한 특성을 나타낼 수 있는 유전체 세라믹스 분말에 관한 것이다.

최근 들어, 통신기기의 소형화, 경량화, 고속화가 강력히 요구되고 있다. 그 중에서 디지털 휴대전화 등의 휴대 이동 통신 및 위성통신에 사용되는 전파의 주파수대역은 메가(Mega)로부터 기가(Giga) Hz대(이하, 「GHz대」라 한다)의 고주파 대역이 사용되고 있다. 통신기기의 급속한 발전에 따라 케이스 및 기판, 전자소자의 소형 고밀도 실장화가 이루어져 왔지만, 고주파 대역에 대응한 통신 기기의 소형화, 경량화를 보다 더 추진하기 위해서는 통신기기에 사용되는 기판 등의 재료는 GHz대에 대하여 고주파 전송 특성이 뛰어난(유전손실이 작은) 것을 필요로 한다. 여기서, 유전손실은 주파수와 기판의 유전율(ϵ)과 유전탄젠트(이하 'tan δ '라 한다)의 곱에 비례한다. 따라서, 유전손실을 작게 하기 위해서는 기판의 tan δ 를 작게 해야 한다. 또, 기판 안에서는 전자파의 파장이 $1/(\epsilon)^{0.5}$ 로 단축되기 때문에 유전율(ϵ)이 클수록 기판의 소형화가 가능하다. 이때문에 고주파 대역을 사용하는 소형의 통신기기, 전자기기, 정보기기에 이용되는 회로기판은 유전율(ϵ)이 높고 Q값(여기서, Q는 tan δ 의 역수이며, $Q=1/\tan\delta$)이 커야한다.

이러한 회로기판의 재료로는 무기재료로서 유전체 재료, 유기 재료로서 불소 수지 등이 이용되고 있다. 그런데, 유전체 재료로 이루어지는 기판은 유전율(ϵ) 및 Q값의 특성은 우수하지만 치수 정밀도, 가공성에 난점이 있고 무르기 때문에 일그러짐이나 분열 등이 생기기 쉬운 문제점이 있었다. 한편, 수지 등의 유기 재료로 이루어지는 기판은 성형성 및 가공성이 뛰어나고 Q값도 큰 잇점은 있지만 유전율(ϵ)이 작은 문제점이 있었다. 이 때문에, 최근 양자의 잇점을 가지는 기판을 얻기 위하여 유기 재료와 무기 재료의 복합체로서 수지 재료에 유전체 재료를 혼합하여 만든 복합 기판이 제안되어 왔다(예컨대, 일본국 특허 제 2617639 호 공보 참조).

이러한 복합 기판의 등장에 따라 수지 재료에 대한 분산성, 충전성이 뛰어난 유전체 재료가 요구되고 있다. 수지 재료에 대한 분산성, 충전성을 확보하기 위한 하나의 요소로는 분말의 입경이 있다. 예를 들면, 침전법과 같이 액상으로부터 제조된 분말은 너무 미세하므로 수지 재료에 대한 분산성, 충전성을 확보할 수 없다. 또, 수지 재료에 대한 분산성, 충전성을 확보하기 위한 다른 요소로는 입자의 형태가 있다. 본 명세서에 있어서, 분말은 입자의 집합체를 의미하는 바 입자의 집합체로서 분말이라고 부르는 것이 적당하다고 판단되는 경우에는 「분말」이라 하고 분말을 구성하는 단위로서의 「입자」로 부르는 것이 적당하다고 판단되는 경우에는 「입자」라 하기로 한다. 그러나, 그 기본 단위는 공통이기 때문에 그 실태에 차이가 없는 경우도 있다. 따라서, 「분말」 및 「입자」의 어느 표현이라도 이용될 수 있는 경우도 있다.

이상과 같은 관점으로부터 본원 출원인은 일본국 특개 제 2003-151352 호 공보에 개시한 바와 같이, 수지 재료 중에 분산되는 유전체 세라믹스 분말을 입자의 구상도(球狀度)가 0.82~1이고 분말의 10% 지름과 90% 지름의 비가 30 이하인 구상(球狀)의 유전체 세라믹스 분말로 하는 것을 제안하였다. 입자의 구상도를 0.82~1과 완전한 구에 의해 가까운 상태로

함으로써 유전체 재료의 수지 재료에 대한 분산성, 충전성이 현저하게 향상되어 고주파 특성이 뛰어난 복합 유전체 재료를 얻을 수 있다. 또, 상기 일본국 특허에서는 유전체 세라믹스 분말 입도의 분포가 좁고 구상도가 높은 유전체 세라믹스 분말을 이용함으로써 기관 패턴의 가장자리에도 수지 재료와 유전체 세라믹스 분말의 혼합물, 즉 복합 유전체 재료를 충전할 수가 있는 것을 개시하고 있다.

상기 일본국 특개 제 2003-151352 호 공보에 개시된 유전체 세라믹스 분말은 과립 분말을 연소염(燃焼炎) 프레임내에 공급하여 제작된다. 공급된 과립 분말은 연소염 프레임내에서 소정 시간만 체류하는 동안 용해되어 구상 입자를 구성한다. 유전체 세라믹스 분말의 제작 방법으로는 상기 방법 외에 분쇄법이 있다. 이 분쇄법은 개략 원료를 고온에서 구운 후 기류 분쇄기 등의 분쇄기에 의해 미분쇄(微粉碎)하여 분쇄분말을 얻는 방법이다. 분쇄법에 따른 분말은 입자의 형태가 부정형(不定形)이므로 수지 재료와 혼합되었을 때 혼합물의 유동성을 해칠 염려가 있다. 복합 유전체 기관은 유전체 세라믹스 분말과 수지의 혼합물로 이루어지는 시트를 가열하면서 프레스 성형된다. 이 프레스 성형시 혼합물(수지)에 충분한 유동성이 없으면 전기 회로 패턴의 틈새에 혼합물(수지)이 흘러들지 않게 되어 정확한 전기 회로 패턴의 형성이 불가능할 수도 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 이러한 기술적 과제에 의거 안출된 것으로서, 본발명의 목적은 분쇄법에 따르는 분말을 이용하였을 경우에도 수지와의 혼합물의 유동성을 확보할 수 있는 유전체 세라믹스 분말을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 수지와의 혼합물의 유동성을 확보할 수 있는 유전체 세라믹스 분말을 얻기 위한 유전체 세라믹스 분말의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 유전체 세라믹스 분말과 수지를 이용한 복합 유전체 재료를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 출원인은 유전체 세라믹스 분말과 수지의 혼합물의 유동성에 대하여 검토하였다. 여기서, 복합 유전체 기관에 이용하는 수지로는 통상 열경화성 수지를 이용되고 있다. 유전체 세라믹스 분말과 열경화성 수지로 이루어지는 혼합물은 실온으로부터 온도를 올리면 열경화성 수지의 부분은 점도가 저하된다. 그 점도는 일정 온도까지 단조롭게 저하되지만 수지의 경화 온도에 이르면 증대로 변하게 된다. 유동성은 열경화의 과정에 있어서의 최저 점도(최저 용해 점도)로 평가했다. 그 결과, 분말의 비표면적이 최저 용해 점도에 영향을 준다는 사실을 알게 되었다.

한편, 혼합물의 유동성을 확보할 수 있다 하더라도 유전특성(유전율 ϵ 및 Q값)이 열화되면 의미가 없어진다. 동일 조성의 유전체 세라믹스 분말이어도 그 격자왜곡(格子歪曲)의 값에 의해 유전특성, 특히 Q값이 열화됨을 알게 되었다.

본 발명은 상술한 발견에 근거한 것으로서, 비표면적이 $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ 이하, 격자왜곡이 0.2 이하인 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹스 분말이다. 비표면적 및 격자왜곡을 상기와 같이 규제함으로써 유전체 세라믹스 분말이 분쇄법에 따르는 부정형 입자로부터 구성되는 경우에도 수지와의 혼합물의 유동성을 확보함과 아울러 복합 유전체 재료로서 우수한 유전특성을 얻을 수 있다.

본 발명의 유전체 세라믹스 분말은 그 최대 입경을 $10\mu\text{m}$ 이하로 하는 것이 바람직하다. 유전체 복합 기관의 두께가 얇은 경우에는 입경이 큰 입자가 존재하면 표면 조도가 영성해질 우려가 있기 때문이다.

본 발명에 적용되는 유전체 세라믹스 분말로는 복합 페로브스카이트 세라믹스가 바람직하다. 그 중에서도 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 계 세라믹스 또는 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 계 세라믹스를 이용하는 것이 바람직하다. 이는 다른 조성에 비해 높은 유전율(ϵ)을 얻을 수 있기 때문이다.

또한, 본 발명은 원료 조성물을 소정 온도로 소정 시간 보관 유지하여 소성물을 얻는 소성공정과 소성물을 분쇄하는 분쇄공정을 구비하여 소성공정 및 분쇄공정을 2회 이상반복하는 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹스 분말의 제조방법을 제공한다. 소성공정 및 분쇄공정을 2회 이상 반복함으로써 소성공정 및 분쇄공정을 1회 밖에 실시하지 않는 경우에 비해 비표면적 및 격자왜곡이 상기 범위를 벗어난 것을 본 발명의 범위내로 제어할 수 있다. 아울러, 소성에 제공되는 원료 조성물로는 일반적으로 원료 분말을 가소(假燒; 가구이)한 가소 조성물이 이용된다. 다만, 소성이 가소를 겸한 경우에는 소성에 제공되는 원료 조성물은 원료 분말로 된다.

본 발명의 유전체 세라믹스 분말의 제조 방법에 있어서, 분쇄는 기류 분쇄기를 이용하여 실시하는 것이 바람직하다.

또, 본 발명의 유전체 세라믹스 분말의 제조 방법에서는 분쇄공정으로 얻어진 분쇄 분말을 800~1100℃의 온도 범위에서 열처리하는 것이 바람직하다. 이는 유전특성을 향상시키기 위함이다. 이 분쇄공정은 소성공정 및 분쇄공정을 2회 이상 반복했을 때의 마지막 분쇄공정 후에 실시하는 것이 바람직하다.

또, 본 발명은 본 발명에 따른 유전체 분말을 이용한 복합 유전체 재료를 제공한다. 이 복합 유전체 재료는 비표면적이 $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ 이하, 격자왜곡이 0.2 이하인 유전체 세라믹스 분말과 유전체 세라믹스 분말이 분산되는 수지를 포함하는 것을 특징으로 한다.

이 유전체 세라믹스 분말은 분쇄법에 따르는 부정형 입자로 구성할 수 있으며 이러한 부정형 입자이더라도 본 발명의 복합 유전체 재료는 유동성을 확보할 수가 있다.

유전체 세라믹스 분말은 최대 입경이 $10\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 이는 입경이 너무 크면 두께가 얇은 기관의 제작이 곤란해지기 때문이다.

유전체 세라믹스 분말은 전술한 것처럼 복합 페로브스카이트계 세라믹스가 바람직하다. 그 중에서도 (Sr, Ca) TiO_3 계 세라믹스 또는 (Ba, Sr, Ca) TiO_3 계 세라믹스를 이용하는 것이 바람직하다.

복합 유전체 재료에 이용하는 수지로는 에컨대 비닐 벤질이 이용될 수 있다.

이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 설명하기로 한다..

본 발명의 유전체 세라믹스 분말은 비표면적(SSA)이 $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ 이하이다. 전술한 바와 같이, 유전체 세라믹스 분말의 비표면적은 수지와 혼합물의 최저 용해 점도에 영향을 미친다. 이는 용해 점도가 낮아 유동성이 높을수록 기관 성형에 유리하기 때문이다. 본 발명자 등의 검토에 의하면, 최저 용해 점도가 500 Pa·s 이하인 것이 기관 제작에 있어 바람직하다. 그런데, 후술하는 실시예에 나타난 바와 같이, 비표면적이 $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ 을 넘으면 최저 용해 점도가 500 Pa·s를 넘게 되므로 본 발명의 유전체 세라믹스 분말은 그 비표면적을 $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ 이하로 한다. 본 발명에 따른 유전체 세라믹스 분말의 바람직한 비표면적은 $8.5\text{m}^2/\text{cm}^3$ 이하, 보다 바람직한 비표면적은 $8\text{m}^2/\text{cm}^3$ 이하이다.

아울러, 본 발명에 있어서의 비표면적은 밀도가 다른 입자끼리의 비교를 위해 아래와 같은 수학적식(1)에 따라 단위 체적 근처의 값으로 환산하고 있다.

$$\text{SSA}(\text{m}^2/\text{cm}^3) = \text{SSA}(\text{m}^2/\text{g}) \times \rho(\text{g}/\text{cm}^3) \dots (1)$$

(여기서, $\text{SSA}(\text{m}^2/\text{g})$: BET법에 의해 측정된 입자의 비표면적

ρ : 비중 빈을 이용해 측정된 입자의 밀도)

본 발명의 유전체 세라믹스 분말의 격자왜곡은 0.2 이하이다. 격자왜곡은 복합재료로서의 Q값에 영향을 주어 격자왜곡이 0.2를 넘으면 Q값이 300 미만으로 낮아진다. 본 발명에 따른 유전체 세라믹스 분말의 바람직한 격자왜곡은 0.18 이하, 보다 바람직한 격자왜곡은 0.16 이하이다.

본 발명에 있어서의 격자왜곡은 Hall의 방법, 즉 아래와 같은 수학적식(2)에 의해 구해진다.

$$\beta \cos\theta / \lambda = 2n(\sin\theta / \lambda) + K/D \dots (2)$$

{여기서, β : 적분폭, θ : 회절선의 브래그각, n : 격자왜곡, D : 결정자 사이즈, K : Scherrer 정수, λ : X선파장($\text{CuK}\alpha_1$, 1.54056\AA)}

수학식(2)에 있어서, n 는 도 1에 나타난 바와 같이 분말 X선회절 패턴으로부터 피크 위치(2θ)와 피크의 적분폭(β)을 구한 다음 도 2의 그래프와 같이 플롯하여 얻은 직선의 기울기를 2로 나누어서 구한다.

그리고 측정 조건은 아래와 같다.

장치 : RINT2500(주식회사 리가크의 제품)

전류-전압 : 50kV-300mA, 2θ : 20~85°, 스캔 속도 : 1°/min

샘플링 간격 : 0.002°, 발산 슬릿 : 1/2°, 산란 슬릿 : 1/2°, 수광 슬릿 : 개방

또, 본 발명의 유전체 세라믹스 분말은 최대 입경을 10 μ m 이하로 하는 것이 바람직하다. 수지와 함께 형성하는 복합 기판의 두께가 40 μ m 정도인 경우에 그 두께에 비해 입경이 너무 크기 때문에 10 μ m 이하로 한다. 바람직한 최대 입경은 8 μ m 이하, 보다 바람직한 최대 입경은 6 μ m 이하이다.

본 발명의 유전체 세라믹스 분말을 구성하는 세라믹스로는 알루미늄계 세라믹스, Ba-Nd-Ti계 세라믹스, Ba-Sm-Ti계 세라믹스, 티탄산바륨-주석계 세라믹스, 납-칼슘계 세라믹스, 이산화 티탄계 세라믹스, 티탄산바륨계 세라믹스, 티탄산아연계 세라믹스, 티탄산스트론튬(strontium)계 세라믹스, 티탄산칼슘계 세라믹스, 티탄산비스머스계 세라믹스, 티탄산마그네슘계 세라믹스 등을 들 수 있다. 그밖에 CaWO₄계 세라믹스, (Sr, Ca) TiO₃계 세라믹스, (Ba, Sr, Ca) TiO₃계 세라믹스, Ba(Mg, Nb) O₃계 세라믹스, Ba(Mg, Ta) O₃계 세라믹스, Ba(Co, Mg, Nb) O₃계 세라믹스, Ba(Co, Mg, Ta) O₃계 세라믹스도 들 수 있다. 그 중에서 (Sr, Ca) TiO₃계 세라믹스 또는 (Ba, Sr, Ca) TiO₃계 세라믹스를 이용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 유전체 세라믹스 분말은 원료 분말을 고온에서 구운 후에 분쇄하여 제작할 수 있다. 예를 들면, 최종 조성이 되도록 칭량된 원료 분말을 혼합한 후에 가소를 실시하고 가소 조성물에 대해서 첨가물을 첨가하고 분쇄한 다음 더욱 분쇄 분말을 고온에서 구워서 얻어진 소성물을 분쇄함으로써 얻을 수 있다. 아울러, 전술한 바와 같이 소성이 가소를 겸하는 경우에는 원료 분말을 상기 소성에 제공하게 된다. 이 때, 비표면적 및 격자왜곡을 본 발명의 범위내로 하기 위해서는 이 제조 공정 중에서 조건을 제어할 필요가 있다. 이하, 이 점에 대해 설명한다.

먼저, 소성온도가 높은 경우에는 비표면적 및 격자왜곡이 함께 커지는 경향에 있다. 후술하는 실시예에 나타난 바와 같이, 소성온도를 1300℃로 했을 경우에는 비표면적이 9m²/cm³를 넘는 한편 격자왜곡이 0.2를 넘기 때문에 소성온도는 1300℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직한 소성온도는 1250℃ 이하이다.

또, 첨가물을 포함한 조성에 따라서는 소성온도를 1300℃ 이하로 했을 경우에도 비표면적을 9m²/cm³ 이하, 격자왜곡을 0.2 이하로 할 수 없는 경우가 있다. 그 경우에는 소성, 분쇄의 공정을 반복하는 것이 유효하다. 처음의 소성, 분쇄 후에는 비표면적이 9m²/cm³를 넘는 한편 격자왜곡이 0.2를 넘고 있는 경우에도 소성, 분쇄를 반복함으로써 비표면적을 9m²/cm³ 이하, 격자왜곡을 0.2 이하로 할 수 있다. 후술하는 실시예에 나타난 바와 같이, 소성, 분쇄를 반복하는 횟수는 2회로 충분하지만 3회 이상의 반복도 좋음은 물론이다.

그리고 반복되는 소성, 분쇄의 조건은 일치하거나 다르더라도 괜찮다. 예를 들면, 1회째의 소성을 1100℃로 4시간 보관 유지하였을 경우 분쇄 후의 2번째의 소성을 1100℃로 4시간 하여도 좋고, 1150℃으로 3시간 하여도 좋다. 또, 분쇄에 있어서도 마찬가지로 1회째와 2번째의 분쇄 수법을 바꿀 수 있고 또 분쇄 시간을 바꿀 수도 있다.

분쇄에는 여러 가지의 분쇄기를 이용할 수가 있지만 비표면적을 9m²/cm³ 이하로 함과 아울러 최대 입경을 10 μ m 이하로 하기 위해서는 분쇄기를 선정하는 것이 바람직하다. 분쇄된 분말의 입경은 균일하지 않고 상대적으로 미세한 분말을 얻을 수 있다. 이 미세한 분말이 한층 더 분쇄되면 비표면적이 커지게 된다. 따라서, 이와 같이 미세한 분말이 반복하여 분쇄되어 버리는 분쇄기, 예를 들면 볼 밀(Ball Mill)의 사용을 본 발명에서는 피해야 한다. 본 발명에서는 기류 분쇄기를 이용하는 것이 바람직하다. 기류 분쇄기는 일반적으로 분급(分級) 기능을 갖추고 있어 미세한 분말의 과잉 분쇄를 억제할 수 있기

때문에 비표면적이 $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ 이하, 나아가서 최대 입경이 $10\mu\text{m}$ 이하인 유전체 세라믹스 분말을 얻는 것이 용이하다. 이에 비하여, 볼 밀을 사용할 경우에는 비표면적을 $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ 이하로 하면 최대 입경은 $10\mu\text{m}$ 를 넘게 되고 역으로 최대 입경을 $10\mu\text{m}$ 이하로 하면 비표면적은 $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ 를 넘게 된다.

분쇄가 종료된 후, 분쇄 분말을 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 열처리하는 것이 유전특성 향상을 위해 바람직하다. 가열 온도가 800°C 미만에서는 왜곡되어 저감의 효과가 작아지고 유전특성 향상이 불충분하게 되며, 또 1200°C 을 넘으면 입자끼리의 소결이 진행되어 유동성이 저하하게 된다.

상술한 내용은 본 발명에 따른 제조방법의 특징적인 사항이지만, 제조방법에 구속되는 다른 사항은 상법에 따르면 좋다.

다음으로, 본 발명의 복합 유전체 재료에 대해 설명한다.

본 발명의 복합 유전체 재료에 있어서, 유전체 세라믹스 분말과 수지와 합계를 100 vol%로 하였을 때 유전체 세라믹스 분말의 함유량은 30~70 vol%로 한다. 유전체 세라믹스 분말의 양이 30 vol% 미만이면(수지의 양이 70 vol%를 넘으면) 기관으로서의 치수 안정성이 떨어짐과 동시에 유전율(ϵ)이 저하하게 된다. 즉, 유전체 세라믹스 분말을 함유하는 효과가 그다지 발휘되지 않는다. 한편, 유전체 세라믹스 분말의 양이 70 vol%를 넘으면(수지의 양이 30 vol% 미만이면) 프레스 성형시 유동성이 매우 나빠져 치밀한 성형물을 얻을 수 없게 된다. 그 결과, 강도의 저하, 물 등의 침입이 용이하게 되어 전기 특성의 열화로 연결된다. 또, 유전체 세라믹스 분말을 첨가하지 않는 경우에 비해 Q값이 크게 저하할 수도 있다. 따라서, 유전체 세라믹스 분말의 함유량은 30~70 vol%로 한다. 바람직한 유전체 세라믹스 분말의 함유량은 30~50 vol%, 보다 바람직한 유전체 세라믹스 분말의 함유량은 35~45 vol%이다.

또, 본 발명의 복합 유전체 재료에 이용하는 수지로는 폴리오레핀(polyolefin)계 수지, 불포화 폴리에스테르수지, 비닐 에스테르 수지, 폴리이미드 수지, 비스마레이미드트리아진(시아네이트에스텔) 수지, 폴리페닐렌 에테르(옥사이드) 수지, 후마레이트 수지, 폴리 부타디엔 수지, 비닐 벤질 수지 중 적어도 어느 1종 이상의 열강화성 수지를 이용할 수가 있다. 또한, 방향족 폴리에스텔 수지, 폴리페닐렌 설파이드 수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리에틸렌 설파이드 수지, 폴리에틸 에테르 케톤 수지, 폴리 테트라 플루오르 에틸렌 수지, 폴리아릴레이트 수지, 그라프트 수지 중 적어도 1종 이상의 열가소성 수지를 이용할 수도 있다. 그밖에, 상기 열강화성 수지 중 적어도 1종 이상과 상기 열가소성 수지의 적어도 1종을 복합시킨 수지를 이용할 수도 있다.

본 발명에 있어서의 수지에는 보강재를 첨가할 수가 있다. 보강재는 기계적 강도나 치수 안정성을 향상시키는데 있어 유효하고, 회로용 기관의 제작시에는 통상 소정량의 보강재가 수지에 첨가된다. 보강재로는 섬유상 또는 판상 혹은 입상 등의 비섬유상의 보강재를 들 수가 있다. 섬유상의 보강재로는 유리 섬유, 알루미늄 섬유, 봉산 알루미늄 섬유, 세라믹 섬유, 탄화규소 섬유, 아스베스토(asbestos) 섬유, 석고 섬유, 황동 섬유, 스텐레스 섬유, 스틸 섬유, 금속 섬유, 호우산마그네슘 위스카 또는 그 섬유, 티탄산카리움위스카 또는 그 섬유, 산화 아연 위스카, 보론위스카 섬유 등의 무기 섬유 및 탄소섬유, 방향족 폴리아미드 섬유, 아라미드 섬유(aramid fiber), 폴리이미드 섬유 등을 들 수 있다. 섬유상의 보강재를 이용하는 경우에는 일본국 특개 2001-187831 호 공보 등에 기재된 이른바 함침(含浸) 방법을 채용할 수가 있다. 요컨대, 유전체 세라믹스 분말과 수지가 슬러리(slurry)상으로 조정된 도공조(塗工曹)에 시트상으로 성형한 섬유상의 보강재를 침지하면 좋다.

또, 비섬유상의 보강재로는 와라스테나이트, 견운모, 카올린, 마이카, 진흙, 벤토나이트, 아스베스토(asbestos), 탈크, 알루미늄 실리케이트, 파이로피라이트, 몬모리로나이트 등의 규산염, 2 황화 몰리브덴, 알루미늄, 염화 규소, 산화 지르코늄, 산화철, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 드로마이트 등의 탄산염, 황산칼슘, 황산바륨 등의 유산염, 폴리 인산 칼슘, 흑연(graphite), 글래스 비드, 유리 마이크로 별론, 유리 조각, 질화 붕소, 탄화규소 및 실리카 등의 침상, 판상 혹은 입상의 보강재 등을 들 수 있는 바 이것들은 중공(中空)이어도 괜찮다. 비섬유상의 보강재를 이용하는 경우에는 수지에 첨가하면 좋다.

이러한 보강재는 1종만 이용하여도 되고 2 종류 이상 병용 하는 것도 가능하며, 필요에 따라서는 시란계 및 티탄계 커패시터 재료 예비 처리하여 사용할 수 있다. 특히 바람직한 보강재는 유리 섬유이다. 유리 섬유의 종류는 일반적으로 수지의 강화용으로 이용되는 것이라면 특별히 제한될 필요는 없으며, 예를 들면 긴 섬유 타입이나 짧은 섬유 타입의 톱드스트란드, 톱드스트란드 매트, 연속되는 긴 섬유 매트, 직물, 편물 등의 포백(佈帛)상 유리, 밀드 섬유 등에서 선택하여 이용할 수가 있다.

복합 유전체 재료중의 보강재의 함유량은 10~30 wt%의 범위인 것이 바람직하다. 보다 바람직하기로는 15~25 wt%이다.

본 발명의 복합 유전체 재료는 필름으로 혹은 벌크(Bulk)상이나 소정 형상의 성형체로 그리고 필름상의 라미네이션 등 여러 가지의 형태로 이용할 수가 있다. 따라서 고주파용의 전자기기나 전자 부품에 이용할 수가 있다. 또, CPU용 온보드(On-board) 기판에도 이용할 수가 있다.

본 발명의 복합 유전체 재료 및 이들을 이용한 기판은 GHz 대역에 대해서도 매우 적합하게 사용할 수가 있어 주파수대역이 2 GHz의 경우 12이상의 유전율(ϵ) 및 300 이상의 Q값을 가질 수 있다.

<실시예 1>

이하 본 발명의 실시예에 대하여 설명한다.

SrCO₃ 분말, CaCO₃ 분말, BaCO₃ 분말, TiO₂ 분말을 소성한 후에 도 3에 나타내는 주 조성이 되도록 칭량하여 습식 볼 밀에서 16시간만 혼합, 분쇄하였다. 이어서, 혼합된 원료 분말을 1200℃으로 2시간 보관 유지하는 가소를 실시하였다. 그 다음, 얻어진 가소 조성물에 도 3에 나타내는 첨가물을 첨가한 후에 습식 볼 밀에서 16시간만 분쇄를 실시하였다. 얻어진 분쇄 분말을 도 3에 나타내는 각 온도로 소성을 행한 후에 눈금 1 mm의 메쉬를 통과할 때까지 유발(乳鉢)을 이용해 조분쇄한 다음 도 3에 나타낸 바와 같이기류 분쇄기 또는 건식 볼 밀로 미분쇄를 실시하였다. 여기서, 도 3의 「소성+분쇄 회수」의 란에서 1의 예는 소성, 조분쇄(粗粉碎), 미분쇄를 1회만 행한 예이다. 또, 해당란에서의 2의 예는 소성, 조분쇄, 미분쇄를 실시한 후에 재차 소성, 조분쇄, 미분쇄를 실시한 즉 소성, 조분쇄, 미분쇄를 2회 반복한 예이다. 그리고 해당란에서의 3의 예는 소성, 조분쇄, 미분쇄를 3회 반복한 예이다. 아울러, 주 조성 이외의 첨가물을 첨가하지 않는 도 3의 No. 5는 가소를 실시하지 않고 습식 볼 밀에 의한 혼합 후에 소성을 실시하였다. 또, 도 3의 No. 17~20에 대해서는 분쇄 종료후에 열처리(최종 열처리)를 실시하였다. 이 열처리는 소성과 분쇄를 여러 차례 반복한 경우 그 반복이 종료되고 나서 행하였다.

다음으로, 이상과 같이 하여 얻어진 유전체 세라믹스 분말에 대해 도 4에 나타내는 분체 특성을 측정하였다. 또, 얻어진 유전체 세라믹스 분말을 비닐 벤질 수지에 대해서 체적비로 40% 첨가한 후에 최저 용융점도를 측정하였다. 그리고 유전체 세라믹스 분말과 비닐 벤질 수지 등으로 이루어진 복합 유전체 재료에 대해 유전율(ϵ) 및 Q값을 구했다. 측정 주파수는 2GHz이다. 이상의 결과를 도 4에 정리하여 나타내었다.

도 3 및 도 4의 No. 1~5를 참조하면, 동일한 조성을 가지고 있어도 소성온도가 높아지면 비표면적이 9m²/cm³를 넘는 한편 격자왜곡도 0.2를 넘어 본 발명의 범위 외의 분말이 될 수도 있다.

도 3 및 도 4의 No. 6 및 7과 다른 예를 비교하면, 볼 밀을 이용하여 분쇄를 실시하면 최대 입경이 크에도 불구하고 비표면적이 9m²/cm³를 넘는 큰 값을 나타낸다. 이에 비해, 기류 분쇄기를 이용하면 비표면적을 9m²/cm³ 이하로 제어하는 것이 용이함을 알 수 있다.

다음으로, No. 8~10, No. 11~13 및 No. 14~16을 참조하면, 소성+분쇄의 회수가 1회인 때에 비표면적이 9m²/cm³를 넘는 한편 격자왜곡이 0.2를 넘고 있음에도 불구하고 소성+분쇄를 반복함으로써 비표면적을 9m²/cm³ 이하, 격자왜곡을 0.2 이하로 할 수가 있다.

다음으로, 도 4보다 비표면적이 9m²/cm³를 넘으면 최저 용융 점도가 500Pa·s를 넘게 되어 유전체 세라믹스 분말과 수지의 혼합물의 유동성에 지장을 초래한다. 또, 격자왜곡이 0.2를 넘으면 유전특성, 특히 Q값이 300 미만으로 저하하게 된다.

분쇄 후에 실시하는 열처리(도 3에서는 최종 열처리라고 기재함)를 실시하면, 격자왜곡이 저감되는 결과 유전특성이 향상한다. 그 효과는 800℃이상에서의 열처리로 현저하게 된다. 따라서, 열처리를 실시하는 경우에는 800℃이상의 온도를 채용해야 한다.

본 발명에 따른 유전체 세라믹스 분말을 사용한 복합 유전체 재료는 12 이상의 유전율(ϵ), 300 이상의 Q값으로서 뛰어난 유전특성을 갖는다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 유전체 세라믹스 분말에 의하면, 수지와 혼합물의 유동성을 확보함으로써 기판의 성형성이 뛰어나고 복합 유전체 기판으로서 우수한 특성을 얻을 수 있는 유전체 세라믹스 분말을 얻을 수 있다.

본 발명에 따른 유전체 세라믹스 분말의 제조 방법에 의하면, 소성공정 및 분쇄공정을 1회 밖에 실시하지 않는 경우에 비표면적 및 격자왜곡이 상기의 범위를 벗어난 것을 본 발명의 범위내로 제어할 수가 있다.

이상 설명한 내용을 통해 당업자라면 본 발명의 기술사상을 일탈하지 아니하는 범위에서 다양한 변경 및 수정이 가능함을 알 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허 청구의 범위에 의하여 정하여져야만 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

비표면적이 $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ 이하, 격자왜곡이 0.2 이하인 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹스 분말.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 유전체 세라믹스 분말은 분쇄법에 따르는 부정형 입자로 구성되는 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹스 분말.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 유전체 세라믹스 분말의 최대 입경이 $10\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹스 분말.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 비표면적이 $8.5\text{m}^2/\text{cm}^3$ 이하인 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹스 분말.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 격자왜곡이 0.18 이하인 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹스 분말.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 유전체 세라믹스 분말이 복합 페로브스카이트계 세라믹스인 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹스 분말.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

상기 복합 페로브스카이트계 세라믹스가 (Sr, Ca) TiO₃계 세라믹스 또는 (Ba, Sr, Ca) TiO₃계 세라믹스인 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹스 분말.

청구항 8.

원료 조성물을 소정 온도로 소정 시간 보관 유지하여 소성물을 얻는 소성공정과,

상기 소성물을 분쇄하는 분쇄공정을 구비하며,

상기 소성공정 및 상기 분쇄공정을 2회 이상 반복하는 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹스 분말의 제조방법.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

상기 원료 조성물은 원료 분말을 가소하여 얻은 가소 조성물인 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹스 분말의 제조방법.

청구항 10.

제 8 항에 있어서,

상기 소성물의 분쇄는 기류 분쇄기에 의해 실시하는 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹스 분말의 제조방법.

청구항 11.

제 8 항에 있어서,

상기 소성공정에서는 상기 원료 조성물을 1250℃ 이하의 온도로 고온에서 굽는 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹스 분말의 제조방법.

청구항 12.

제 8 항에 있어서,

상기 분쇄 공정에 의해 얻어진 분쇄 분말을 800~1200℃의 온도 범위에서 열처리 하는 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹스 분말의 제조방법.

청구항 13.

제 8 항에 있어서,

상기 유전체 세라믹스 분말은 비표면적이 $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ 이하, 격자왜곡이 0.2 이하인 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹스 분말의 제조방법.

청구항 14.

비표면적이 $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ 이하, 격자왜곡이 0.2 이하인 유전체 세라믹스 분말과,

상기 유전체 세라믹스 분말이 분산되는 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 유전체 재료.

청구항 15.

제 14 항에 있어서,

상기 유전체 세라믹스 분말은 분쇄법에 따르는 부정형 입자에 의해 구성되는 것을 특징으로 하는 복합 유전체 재료.

청구항 16.

제 14 항에 있어서,

상기 유전체 세라믹스 분말의 최대 입경이 $10\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 복합 유전체 재료.

청구항 17.

제 14 항에 있어서,

상기 유전체 세라믹스 분말이 복합 페로브스카이트계 세라믹스인 것을 특징으로 하는 복합 유전체 재료.

청구항 18.

제 17 항에 있어서,

상기 복합 페로브스카이트계 세라믹스가 (Sr, Ca) TiO_3 계 세라믹스 또는 (Ba, Sr, Ca) TiO_3 계 세라믹스인 것을 특징으로 하는 복합 유전체 재료.

청구항 19.

제 14 항에 있어서,

상기 복합 유전체 재료는 2 GHz에서의 유전율이 12 이상이고 Q값이 300 이상인 것을 특징으로 하는 복합 유전체 재료.

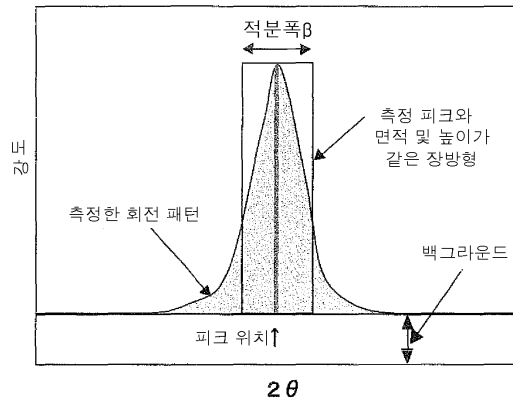
청구항 20.

제 14 항에 있어서,

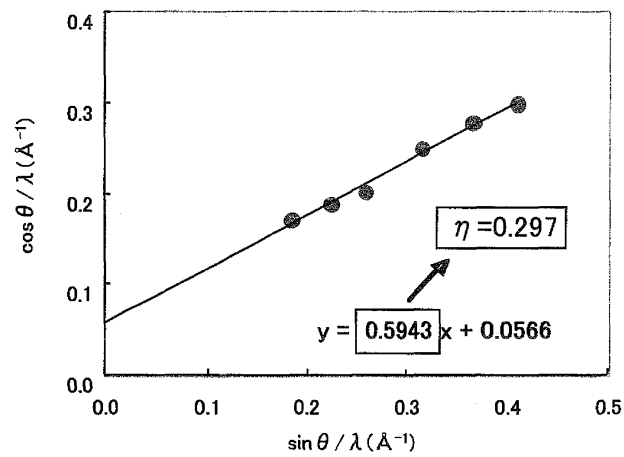
상기 수지는 비닐 벤질인 것을 특징으로 하는 복합 유전체 재료.

도면

도면1



도면2



도면3

No.	조성				첨가물	소성조건 (°C)	분쇄조건		최종 열처리 (°C)	비고
	SrO (mol%)	CaO (mol%)	BaO (mol%)	TiO ₂ (mol%)			분쇄기	소성+분쇄 회수		
1*	17.5	32.5	-	50	Y ₂ O ₃ , MgO, (Ba,Ca)SiO ₃ 각 2mol%	1300°C × 4h	기류 분쇄기	1	없음	
2					1250°C × 4h	1		없음		
3					1200°C × 4h	1		없음		
4					1150°C × 4h	1		없음		
5	7.5	38.5	5	50	없음	1280°C × 4h	기류분쇄기	1	없음	
6*	32	18	-	50	CaSiO ₃ : 1.6mol% Y ₂ O ₃ : 0.04mol% MnO: 0.4mol% V ₂ O ₅ : 0.1mol%	1100°C × 4h	기류 분쇄기	1	없음	
7*						1200°C × 4h		2	없음	
8*						1100°C × 4h		1	없음	
9								2	없음	
10								3	없음	
11*						1150°C × 4h		1	없음	
12								2	없음	
13								3	없음	
14						1200°C × 4h		1	없음	
15								2	없음	
16	3	없음								
17	1150°C × 4h	기류 분쇄기	3	780°C × 2h						
18				800°C × 2h						
19				1000°C × 2h						
20				1100°C × 2h						

*는 비교례를 나타냄

도면4

No.	분체 특성				최저 응용점도 (Pa·s)	복합 유전체 유전 특성 (2GHz)	
	D50 (μm)	최대입경 (μm)	비표면적 (m ² /cm ³)	격자 왜곡		ε	Q
1*	1.62	6.5	10.50	0.240	580	11.8	295
2	1.59	6.5	8.92	0.175	480	12.1	331
3	1.57	5.5	7.44	0.151	390	12.0	346
4	1.48	5.5	6.48	0.149	310	12.3	351
5	1.32	6.5	8.85	0.188	470	13.1	303
6*	1.12	9.3	12.25	0.315	1000	13.1	292
7*	1.54	9.0	18.50	0.350	1440	12.6	275
8*	1.25	5.5	9.37	0.197	600	13.6	308
9	1.59	5.5	7.90	0.136	370	13.6	317
10	1.71	5.5	7.40	0.129	290	13.9	315
11*	1.24	5.5	12.85	0.270	1020	13.5	299
12	1.74	5.5	8.24	0.142	410	13.8	308
13	1.92	5.5	7.03	0.122	380	14.0	308
14	1.39	5.5	12.16	0.323	980	13.4	293
15	1.83	6.5	8.96	0.194	450	13.5	301
16	1.85	5.5	7.84	0.180	280	13.8	308
17	1.94	5.5	7.38	0.125	320	13.8	310
18	1.98	5.5	7.10	0.120	350	14.1	319
19	1.99	5.5	7.11	0.100	450	14.2	325
20	2.23	6.5	6.96	0.096	480	14.5	335

*는 비교례를 나타냄