(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3963962号
(P3963962)
(45)発行日　平成19年8月22日(2007.8.22)　(24)登録日　平成19年6月1日(2007.6.1)

(51)Int.Cl.		F I		
C01G 23/00	(2006.01)	C01G	23/00	C
C01G 19/00	(2006.01)	C01G	19/00	A
C01G 25/02	(2006.01)	C01G	25/02	
C01G 27/00	(2006.01)	C01G	27/00	
C01G 33/00	(2006.01)	C01G	33/00	A

請求項の数 6　(全 21 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平6-232427
(22)出願日　平成6年9月2日(1994.9.2)
(65)公開番号　特開平7-232923
(43)公開日　平成7年9月5日(1995.9.5)
審査請求日　平成10年11月16日(1998.11.16)
審判番号　不服2002-16872(P2002-16872/J1)
審判請求日　平成14年9月3日(2002.9.3)
(31)優先権主張番号　MI93A001903
(32)優先日　平成5年9月3日(1993.9.3)
(33)優先権主張国　イタリア(IT)

(73)特許権者　594160371
全インタナショナル株式会社
韓国ソウル特別市鍾路区唐珠洞１２８－２７
(74)代理人　100067817
弁理士　倉内　基弘
(74)代理人　100085774
弁理士　風間　弘志
(72)発明者　エゴン・マティジェビック
アメリカ合衆国ニューヨーク州ポストダム、マーケット・ストリート９４
(72)発明者　イーシーン・ヘル
アメリカ合衆国ニューヨーク州ポストダム、レロイ・ストリート１１８

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ペロブスカイト化合物の結晶性セラミック粉体の合成方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
予め７０～１００℃に加熱されたｐＨ１４の撹拌された水性塩基溶液を含有させた反応器に、
（Ｉ）少なくとも１種の金属Ａの無機若しくは有機塩又は有機金属化合物と少なくとも１種の金属Ｂの無機若しくは有機塩又は有機金属化合物とを一般式$A_x(BO_3)_y$
（ここで、陽イオンＡはLi^+、Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}及びLa^{3+}より成る群から選択される少なくとも１種の金属であり、
陰イオンBO_3中のＢはTi^{4+}、Zr^{4+}、Sn^{4+}、Hf^{4+}、Nb^{5+}及びTa^{5+}より成る群から選択される少なくとも１種の金属であり、
ｘは陰イオンBO_3の原子価に等しく、
ｙは陽イオンＡの原子価に等しい）
に相当する化学量論的量より高いＡ／Ｂ比で含有する水溶液
及び
（II）少なくとも前記一般式に対応する化学量論的量より多い量の無機又は有機塩基を含有する塩基水溶液
を別々に且つ同時に注入することから成り、
この際、溶液（Ｉ）の流量を一定に保ち、塩基溶液（II）を、溶液（Ｉ）の流量に応じて、反応混合物のｐＨが１４で一定に保たれるような流量で注入し、これらの溶液（Ｉ）及び（II）の流量が５～４０cm^3／分の範囲であり、

そして７０℃～１００℃において３０分以下の反応時間で実施することによって、０．１５～０．４μｍの平均寸法を有する球状一次粒子から本質的に成る前記一般式の結晶性ペロブスカイト粉体を製造する方法。

【請求項２】

溶液（Ｉ）中の金属イオンの合計濃度が０．１～２．０モル／ｄｍ^3、好ましくは０．５～１．２モル／ｄｍ^{3}の範囲であり、Ａ／Ｂのモル比が０．８～１．２の範囲であり、溶液（II）中の塩基濃度が０．４～６モル／ｄｍ^{3}の範囲である、請求項１記載の方法。

【請求項３】

塩がハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩、過塩素酸塩、蓚酸塩及びアルコキシドから選択され、塩基がアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物及び水酸化アンモニウムから選択される、請求項１記載の方法。

【請求項４】

塩が塩化物であり且つ塩基がＮａＯＨ又はＫＯＨである、請求項３記載の方法。

【請求項５】

ＡがLi^+、Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}及びBa^{2+}から選択され且つその０～５０％がCa^{2+}、Mg^{2+}、Sr^{2+}及びLa^{3+}の群の少なくとも１種のドーパントＤで随意に置換されていて、ＢがTi^{4+}及びNb^{5+}から選択され且つZr^{4+}、Sn^{4+}、Hf^{4+}、Nb^{5+}及びTa^{5+}の群の少なくとも１種のドーパントＤ’で随意に置換されていて、ここで、ＤはＡとは異なるものであり、Ｄ’はＢとは異なるものである、請求項１記載の方法。

【請求項６】

溶液（Ｉ）及び溶液（II）に加えて、

・溶液（Ｉ）中に含有される同じ元素Ｂの塩及びドーパントＤの塩

又は

・溶液（Ｉ）中に含有される同じ元素Ａの塩及びドーパントＤ’の塩

を含有する溶液（III)を用い、ここで、ＤはCa^{2+}、Mg^{2+}、Sr^{2+}及びLa^{3+}から選択され、Ｄ’はZr^{4+}、Sn^{4+}、Hf^{4+}、Nb^{5+}及びTa^{5+}から選択され、ＤはＡとは異なるものであり、Ｄ’はＢとは異なるものであり、

そして、３種の溶液を同時に反応器に注入し、又はそれらの２種の組合せを所定の時に逐次反応器に注入する、請求項１記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

この発明は、狭い粒度分布及び均一で本質的に球状の形態を持つミクロン以下乃至ナノメートル寸法の分散性一次粒子から成る結晶性ペロブスカイト$A_x(BO_4)_y$ セラミック粉体の製造方法に関する。この粉体は他の二次的成分、例えば電気的性質を変えるドーパントをＡ及び（又は）Ｂ部分に含有していてもよい。陽イオンＡはリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム及びランタンより成る群から選択され、BO_3 中のＢは酸化状態４のチタン、酸化状態４のジルコニウム、酸化状態５のニオブ、酸化状態５のタンタル、酸化状態４の錫及び酸化状態４のハフニウムより成る群から選択される。この粉体はまた、その焼結性及び他の性質を高めるために、他の添加剤、例えばバインダー、を含有していてもよい。この粉体は、誘電、圧電、電気光学、熱センサー及び他のセラミック産業を含む多くの用途において非常に有用である。

【０００２】

【従来の技術】

$BaTiO_3$ に代表されるペロブスカイトは１３５℃以上で処理された時に立方構造を持つ。その格子構造は、隅に酸素イオンが、中心に小さい四価チタンイオンが、そして面心に配置された大きい二価バリウムイオンが規則的に配列されて成る。ペロブスカイト構造は低温において歪められて、正方晶、斜方晶又は菱面体晶シンメトリーを示す。結晶構造が歪んだ相から立方相に移る転移温度はキュリー温度と呼ばれる。中心陽イオン、即ち$BaTiO_3$ 中のＴｉイオンの位置の移動（ずれ、shift）によって強誘電（ferroelectric

）挙動が起こり、これは格子内部の正及び負電荷の中心の変位（displacement）をもたらし、自然発生的な分極を発生させる。ペロブスカイトの電気的性質はこの強誘電挙動に有意に影響を受け、これが有用な誘電、圧電及び電気光学的性質に寄与する。

【０００３】

近年、電子装置は以前のものよりはるかに寸法が小さくなり且つ高性能になってきている。ペロブスカイト化合物から製造される強誘電セラミックにおいてもまた、この傾向がある。金型成形法及び焼結法のような誘電セラミックの製造方法を改善するために、集中的な研究が行なわれている。しかしながら、進歩した優れた製品を得るためには、セラミック誘電体の製造方法に加えて、ペロブスカイト化合物の出発粉体の性質を改善することが必要であると思われる。特に、良好な焼結性、緻密パッキング、焼結体における微粒化された微細構造、及び高誘電率のためには、高い結晶度を有する均一のミクロン以下の粒子から成る純粋なペロブスカイト粉体が望ましい。

【０００４】

ペロブスカイト化合物は通常、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ及びＢａより成る群から選択される少なくとも１種の元素（Ａ群元素）の炭酸塩又は酸化物をＴｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｈｆ及びＳｎより成る群から選択される少なくとも１種の元素（Ｂ群元素）の酸化物と混合し、この混合物を１０００℃以上の温度において焼成し、湿式微粉砕し、ろ過し、次いで生成物を乾燥させることによって製造される。この方法によれば、焼成によって生じた粉体は凝集してケークになり、このケークは、トロンメルを用いた湿式微粉砕によってさえ、１μｍより小さい微粒子に微粉砕するのが困難である。さらに、この粒子は形状が不規則である。従って、従来の粉体は通常、実用上の用途に適する充分な誘電性を有する誘電セラミックを製造するためには、１３５０℃又はそれ以上の温度において焼結しなければならなかった。この方法の別の欠点は、高い融解温度を必要とし、従って内部電極物質として高価な貴金属、例えばパラジウムを必要とすることである。さらに、焼結体の粒度は通常５～１０μｍの範囲であり、これは、高い誘電率及び体積効率のための０．５～２μｍの最適粒度とは非常にかけ離れている。何よりも悪いことには、この固相反応プロセスにおいてバッチごとに変化してしまうために、製品の品質を予測することが不可能になることである。

【０００５】

前記した固相反応は均一な小さい粒子をもたらすことができないので、ペロブスカイト化合物の製造における最近の努力は液相技術に集中してきている。かくして、米国特許第５０３２３７５号によれば、初めに酸化バリウム、水酸化バリウム又はバリウムアルコラート及び酸性有機化合物の存在下でチタンアルコラートを加水分解することによって非晶質粉体を沈殿させ、次いでこの粉体を気体流下で加熱して結晶化を達成することによって、多分散され且つ角のある形態を有するミクロン以下の寸法のチタン酸バリウム結晶粉体が得られる。

【０００６】

米国特許第５００９８７６号によれば、蓚酸及びオキシ塩化チタンの水溶液に撹拌下で２０～６０℃において塩化バリウム水溶液を添加してチタニル蓚酸バリウムを沈殿させ、次いでこれを９６０～１２００℃において焼成することによって、チタン酸バリウムが製造される。

【０００７】

米国特許第４８３２９３９号によれば、ＰｂＯ及び（又は）Ｃａ（ＯＨ）$_2$ の水性スラリーを過剰量のＴｉ（ＯＨ）$_4$ と共に２００℃まで加熱し、Ｂａ（ＯＨ）$_2$ の溶液を添加した後に、このスラリーを２２５℃まで加熱してペロブスカイト化合物を沈殿させることによって、狭い粒度分布を有するミクロン以下の寸法のチタン酸バリウム系粉体が製造される。

【０００８】

また、米国特許第４６４３９８４号には、次の３工程操作を用いて一般式ＡＢＯ$_3$ のペロブスカイト化合物が得られたと報告されている。第１の工程はＡ及びＢの水酸化物の混合物を水性媒体中で水熱反応に付すことを伴う。次に、未反応のＡ元素物質を沈殿させてＡ

対Ｂの化学量論を調節するために、反応混合物に二酸化炭素のような不溶化（沈殿）剤を添加する。この工程は、水熱処理の条件下において鉛、ストロンチウム、カルシウム、バリウム及びマグネシウムを含むＡ元素が可溶性の性質であるために、必要である。第２の工程の後に形成する混合物は、水熱反応の際に形成するＢに富んだ結晶性酸化物相と、第２の工程の際に形成するＡに富んだ非結晶性の非酸化物の相とを含有する。別法として、水熱反応の生成物スラリーを初めにろ過し且つ洗浄し、次いでこれを補充分のＡ元素を含有する水性媒体に添加する。不溶化剤を添加することによって生成物の化学量論をさらに調節することができる。最後の工程は、生成物をろ過し且つ洗浄して所望のＡ対Ｂ原子比にすることである。この方法は、上に列挙したＡ元素並びにチタン、ジルコニウム、ハフニウム及び錫を含むＢ元素を含有する化合物の製造において具体的に説明されている。

【０００９】

ペロブスカイト化合物を製造するための類似の方法に関するいくつかの研究が報告されている。多くのＡ及びＢ成分の塩（例えば炭酸塩）又は場合によっては水酸化物が水性混合物中で一緒にされる。この混合物を、アルカリ金属水酸化物又は水酸化アンモニウムを添加することによって、塩基性のｐＨに調節する。次いでこの混合物を水熱条件下で反応させて結晶性ペロブスカイト化合物を製造する。生成物スラリーを冷却し、ろ過し、水で洗浄して、塩及びｐＨ調節用薬品からの残留不純物を除去する。これらの操作を用いる方法の例が、富士チタン工業株式会社によって特開昭６１－０３１３４５号に、ヨネザワらによって米国特許第３９６３６３０号に、そしてバッテル・メモリアル・インスティテュート（Battelle Memorial Institute ）によって国際公開ＷＯ９０／０６２９１号に報告されている。

【００１０】

上記の先行技術の方法は、いくつかの反応工程を伴い、結晶性粉体を得るためには高温高圧における焼成又は反応を必要とし、そして化学量論を調節するために生成物粉体に対する複雑な後処理を必要とするという点で、多くの欠点を有する。

【００１１】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、次の本質的な特徴を有する方法を提供することにある。

・焼結前に焼成工程を用いることなく反応工程の際に均一な結晶質で本質的に球状の粒子を製造することができる；

・高い生産速度を有すると同時に、操作費用及びユニット又は工程が低減された単純な１工程反応法である；

・プロセスが低温低圧において作用し、且つ、反応が容易に制御される；

・高収率及び最終生成物への出発物質の高転化率を与える；

・非常に高い反応速度（速度論）；

・汚染の問題を取り除くための有機溶媒を伴わない水性系；

・洗浄操作が効率的で、必要とする水が最少量である；

・プロセスにおいて得られた粉体に対して化学量論を調節するための後処理を行なわない；

・完全な再現性；

・先行技術の粉体と比較して優れた誘電、焼結及び微細構造特性を有する粉体が得られる；

・テープ流延工程の際の粉体の優れた分散性；

・焼結製品の粒度の高められた均一性；

・体積効率を高めるための小さい粒度；

・誘電率対温度曲線をＭＬＣコンデンサー用途については広く、熱センサー用とについては極めて鋭く調節する。

【００１２】

予期しなかったことに、そして驚くべきことに、以下に記載する本発明の方法によって、上記の目的が達成されることが見出された。

特に、本発明の粉体は高い誘電率を示し、これは生成物の体積効率を高めるということ、本発明の粉体は低い焼結温度を有し、これは電極物質の経費を低減するということ、本発明の粉体は小さい粒度を有し、これは生成物の体積効率を高めるということ、が見出された。

【００１３】

【課題を解決するための手段】

発明の概要

本発明者はここに、低温において操作され、且つ、ナノメートル乃至マイクロメートル寸法で均一で且つほぼ球状の形態にある微細に分散された結晶性ペロブスカイト粉体を焼成の必要なく非常に短時間で且つ高収率で直接製造することができる、簡単で、単一工程で、再現性の高い方法を見出した。焼結すると、この粉体は１～２μｍ程度の微細な均一粒子で殆ど理論的な密度の固体をもたらす。本発明の主題は、所定の平均粒度及び組成を有し、改善された電気的性質を有する、一般式$A_x(BO_3)_y$

（ここで、Ａは主にリチウム、ナトリウム、カリウム、ストロンチウム及びバリウムの群のものであり、

Ｂは主に酸化状態４のチタン及び酸化状態５のニオブの群のものであり、

Ａ及び（又は）Ｂ部位は優れた電気的性質をもたらすドーパントを有していてもよい）

を有する結晶性ペロブスカイト化合物の製造方法にある。Ａ群の元素の一部置換用に用いられるドーパントＤは、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、ランタン等を包含することができ、Ｂ群の元素の一部置換用に用いられるドーパントＤ’は、酸化状態４のジルコニウム、酸化状態５のチタン、酸化状態４のハフニウム等を包含することができる。こうして製造される粉体は制御された粒度分布を有し、低減された焼結温度を有する。

【００１４】

本方法においては、前記の材料の性質を達成するために２つの技術が用いられる。両方とも同じ化学物質が用いられるが、一方の技術はいわゆる制御された二重ジェット沈殿（ＣＤＪＰ）に基づき、もう一方の技術は「ゲル－ゾル」沈殿と称され、後者はセラミックにおける一般的な「ゾル－ゲル」技術と混同すべきではない。

ゾル－ゲル法は大量の粉体を製造せず、ゲルをもたらす。結晶相はかかるゲルを高温において熱処理した後にのみ発現し、これは大規模な収縮のせいで亀裂をもたらすことがある。また、ガラス様材料の塊が形成することもある。

【００１５】

原則として、本発明の方法は、

（ａ）リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム及びランタンより成る群から選択される１種以上の元素

並びに

（ｂ）チタン、ジルコニウム、ニオブ、錫、ハフニウム及びタンタルより成る群から選択される１種以上の元素

を含有する混合無機金属塩又は有機金属化合物の水溶液を、少なくとも０．４モル／ｄｍ^{3}のＯＨ$^-$イオンを含有する無機又は有機塩基の撹拌され加熱された水溶液中に導入することを伴い、これによって即座に固体状生成物の沈殿がもたらされる。反応条件によっては、ＯＨ$^-$濃度の一定濃度を維持するのに必要ならば、プロセスの間に反応混合物に追加の塩基溶液を添加してもよい。反応温度は１００℃を越える必要はなく、この方法は極めて迅速であり且つ定量的である。数分で結晶性ペロブスカイト化合物が製造され、次いでこれを水で洗浄することによって精製し、乾燥させて、最終生成物が得られる。従って、主要成分としてバリウム及びチタンを選択した場合には、ペロブスカイトは一般式$BaTiO_3$を有し、Ｂａ及び（又は）Ｔｉ部位についてのドーパントは０～５０モル％の範囲の値を有していてもよい。

【００１６】

発明の具体的な説明

本発明の主題は、均一でほぼ球状の形態及び狭い粒度分布を有するナノメートル乃至マイ

クロメートル寸法の均一な一次粒子から本質的に成る一般式$A_x(BO_3)_y$
（ここで、陽イオンAはLi^+、Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}及びLa^{3+}より成る群から選択される少なくとも１種の金属であり、
陰イオンBO_3中のBはTi^{4+}、Zr^{4+}、Sn^{4+}、Hf^{4+}、Nb^{5+}及びTa^{5+}より成る群から選択される少なくとも１種の金属であり、
ｘは陰イオンBO_3の原子価に等しく、
ｙは陽イオンＡの原子価に等しい）
の結晶性ペロブスカイト粉体の製造方法であって、
前記の少なくとも１種の金属Ａの無機若しくは有機塩又は有機金属化合物と前記の少なくとも１種の金属Ｂの無機若しくは有機塩又は有機金属化合物とを前記一般式に対応する化学量論的値付近のＡ／Ｂ比で含有する水溶液（Ｉ）と、少なくとも前記一般式に対応する化学量論的量より多い量の無機又は有機塩基を含有する７０～１００℃の温度に予備加熱された塩基水溶液（II）とを、撹拌しながら接触させることから成り、
反応混合物をほぼ一定のOH^-濃度、好ましくはほぼｐＨ１４に保ちながら７０～１００℃の温度において実施する、前記方法にある。

【００１７】
塩は、ハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩、過塩素酸塩、蓚酸塩から選択することができ、塩化物であるのが好ましく、有機金属化合物は例えばアルコキシドである。塩基は、強塩基、例えばアルカリ金属及びアルカリ土類金属水酸化物並びに水酸化アンモニウムから選択することができ、ＮａＯＨ又はＫＯＨであるのが好ましい。

【００１８】
溶液（Ｉ）中の金属イオンの合計濃度は広い範囲内で変えることができるが、０．１～２．０モル／dm^3であるのが有利であり、０．５～１．２モル／dm^3であるのが好ましい。溶液（II）中の塩基濃度は、反応混合物のｐＨがほぼ一定レベルに、好ましくはほぼ１４に保たれるということを条件として、広い範囲内で変えることができるが、一般的には０．４～６モル／dm^3である。
一般的に、溶液中のＡ群の金属イオン対Ｂ群の金属イオンのモル比は約０．８～１．２の範囲である。

【００１９】
必要ならば、反応の間に濃塩基溶液を添加することによって反応混合物のｐＨを約１４に保つことができる。

【００２０】
本発明の方法は、「制御された二重ジェット沈殿」（以下、ＣＤＪＰと称する）及び「ゲルーゾル」法の２つの異なる技術によって実施することができる。

【００２１】
ＣＤＪＰ法によれば、予め７０～１００℃に加熱された撹拌された水性塩基溶液、好ましくはｐＨ約１４の水性塩基溶液を含有させたＣＤＪＰ反応器に、計量ポンプを用いて、水溶液（Ｉ）及び水溶液（II）を別々に且つ同時に注入する。溶液（Ｉ）の流量は一定に保たれ、他方、塩基溶液（II）の流量は溶液（Ｉ）の流量に依存するが、この塩基溶液（II）は、７０～１００℃において実施される全操作の間反応混合物のｐＨが約１４で一定に保たれるような流量で注入される。このｐＨは、感温ガラス電極を用いてｐＨ測定器によって監視される。反応温度は、温度制御循環器によって一定に保つ。全操作の間、反応混合物を撹拌された状態に、好ましくはプロペラによって約４００～７００ｒｐｍの速度で撹拌された状態に保つ。

【００２２】
ＣＤＪＰ法においては、反応成分溶液（Ｉ）及び（II）の流量は、原料溶液中の反応成分の濃度及び反応の際に反応混合物が保たれるべきｐＨに応じて５～４０cm^3／分の広い範囲内で変えることができる。

【００２３】
前記したような制御された二重ジェット沈殿技術によるペロブスカイトの製造、例えばＳ

ｒをドープされた$BaTiO_3$の製造の場合においては、例えば下記の例１７に記載したように、２種の原料溶液、即ち（１）（II）のＮａＯＨ溶液並びに（２）（Ｉ）の全ての必要な金属塩、例えば$BaCl_2$、$SrCl_2$及び$TiCl_4$を含有する溶液を同時に反応器に導入して粒子を形成させる。

【００２４】

二重ジェット沈殿法の変法として、制御された三重ジェット沈殿（ＣＴＪＰ）技術がある。

ＣＴＪＰ法によれば、ＣＤＪＰ法における２種の原料溶液の代わりに３種の原料溶液を反応器に別々に注入する。即ち、溶液（Ｉ）及び溶液（II）に加えて

・溶液（Ｉ）中に含有される同じ元素Ｂの塩並びにCa^{2+}、Mg^{2+}、Sr^{2+}及びLa^{3+}から選択されるドーパントＤの塩

又は

・溶液（Ｉ）中に含有される同じ元素Ａの塩並びにZr^{4+}、Sn^{4+}、Hf^{4+}、Nb^{5+}及びTa^{5+}から選択されるドーパントＤ’の塩

を含有する溶液（III)が用いられ、ここで、ＤはＡとは異なるものであり、Ｄ’はＢとは異なるものである。

【００２５】

３種の溶液（Ｉ）、（II）及び（III)は、反応器に一定流量で同時に注入する（方法ａ）こともでき、それらの２種の組合せを所定の時に逐次注入することもでき、即ち初めに溶液（Ｉ）及び溶液（II）を同時に注入し、次いで溶液（II）及び溶液（III)を同時に注入する（方法ｂ）こともでき、また、初めに溶液（II）及び溶液（III)を同時に注入し、次いで溶液（Ｉ）及び溶液（II）を同時に注入する（方法ｃ）こともできる。

【００２６】

例えばＳｒをドープされた$BaTiO_3$の製造の場合には、（ＣＤＪＰ法におけるような）２種の原料溶液の代わりに３種の原料溶液が反応器に導入される。これらの溶液は、例えば、（１）ＮａＯＨ溶液、（２）$BaCl_3$及び$TiCl_4$を含有する溶液、並びに（３）$SrCl_2$及び$TiCl_4$を含有する溶液である。これら３種の溶液は、以下のように導入することができる。

方法（ａ）：３種全てを一定流量で同時に噴射（ジェット）することによって導入する；

方法（ｂ）：それらの２種の組合せを所定の時に逐次添加する、即ち、初めに溶液（１）（ＮａＯＨ）及び溶液（２）を所望の期間で一定流量で同時に導入し、熟成、例えば５分間熟成し、溶液（１）（ＮａＯＨ）及び溶液（３）をある程度の時間で同時に導入し、最後に熟成、例えば５分間熟成する；

方法（ｃ）：初めに溶液（１）及び溶液（３）を導入し、次いで溶液（１）及び（２）を導入することを除いて方法（ｂ）におけるのと同じ手順に従う。

ＣＴＪＰ技術を用いた特定実施例を後に与える。

【００２７】

一般的に、ＳｒをドープされたＢａＴｉO_3の場合に、ＣＤＪＰ技術によって製造された粉体から、誘電率対温度の鋭い曲線が得られた（例えば図９を参照されたい）。

図９におけるような極めて鋭い曲線は、他の現存する方法によって製造された粉体から得ることは難しい。

ドーパントの種類及び濃度によって誘電特性を変えることができる。例えば、ドーパントとしてＣａを用いることによって広い曲線が得られる。

【００２８】

「ゲル－ゾル法」によれば、７０～１００℃において実施される反応の間反応混合物を一定の塩基性ｐＨ、好ましくは約１４のｐＨに保つような濃度の塩基を含有する水溶液を反応器に含有させ、これを予め７０～１００℃に加熱し且つ撹拌し、これに水溶液（Ｉ）を導入する。

【００２９】

また、「ゲル－ゾル法」は、次のような連続態様で実施することもできる。即ち、溶液（

Ｉ）及び溶液（II）（好ましくは前もって７０～１００℃に加熱されたもの）を、７０～１００℃の反応温度に保った固定ミキサー付き筒状反応器中に一定流量で１０～３０分の反応時間で供給する。この際、溶液（II）の塩基濃度及び流量は、反応混合物を一定ｐＨ、好ましくはｐＨ約１４に保つような濃度及び流量とする。次いで、生成物の懸濁液を筒状反応器の端部から連続的に採集し、これを次いでろ過又は遠心分離、洗浄及び乾燥操作に付すことができる。

【００３０】

本発明の別の局面は、ドープされたペロブスカイトの製造にある。ドープされた固体を得るためには、原料溶液（Ｉ）に所望量、通常は少量の少なくとも１種のドープ用金属元素をもまた含有させる。例えば、チタン酸バリウムの場合には、Ｂａの一部を少なくとも１種のドープ用元素Ｄ（ここで、ＤはＣａ、Ｍｇ、Ｓｒ及びＬａから選択される）に置き換え且つ（又は）Ｔｉの一部を少なくとも１種のドープ用元素Ｄ’（ここで、Ｄ’はＺｒ、Ｓｎ、Ｎｂ、Ｔａ及びＨｆから選択される）に置き換える。ドープ用元素含有率は０～５０モル％の範囲とすることができ、５～２５モル％の範囲であるのが好ましい。

【００３１】

本発明の別の利点は、原料溶液の濃度、プロセスの際の反応混合物のｐＨ、注入溶液の流量、反応温度及び反応時間を調節することによって、得られる粒子の正確な組成及び平均粒度をかなりの範囲内で変えることができるということである。これらの操作パラメーターに加えて、ゼラチン、デキストラン、デキストリン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール及びポリビニルピロリドンのような天然又は合成ポリマー又は界面活性剤を反応混合物に対して０．０１～２重量％の範囲の量で添加することによっても、平均粒度を調節することができる。

【００３２】

反応が完了したら、結晶性ペロブスカイト化合物の沈殿した粒子をデカンテーション及び遠心分離又はろ過によって母液から分離し、水で洗浄することによって精製し、最後に乾燥、好ましくは９０～１１０℃において乾燥させる。必要ならば、噴霧又は凍結乾燥を用いることもできる。

【００３３】

本発明の方法は迅速であり、必要とする温度が低く、且つ、収率が高く、実質的に定量的な収率である。５分未満でペロブスカイト化合物の結晶性粒子を製造することができ、そのための温度は１００℃を越える必要はなく、さらに、加圧型反応器を用いる必要もない。しかしながら本発明の方法は、所望ならば、加圧型反応器を用いて２５０℃までの高温において実施することもできる。

【００３４】

本発明の方法によって得られる固体状結晶性粒子は、標準的なボールミル粉砕して焼成した粉体の焼結温度より１００～３００℃低い温度において焼結して高密度にすることができ、それによって、均一の微細構造、均質の化学組成及び組成に応じて２５０００ほど高い誘電率を示すセラミックを製造することができる。

【００３５】

焼結ペレットの団結性を改善するためには、生のものに既知のバインダーを添加するのが有用である。このバインダーは、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール及びポリエチレングリコールから選択することができ、その量は生のペレットの重量の０．５～４．０重量％であるのが好ましい。

【００３６】

１２００℃において焼結した場合には理論密度の９８％（６．０１ｇ／ｃｍ^3）の密度のチタン酸バリウムペレットが得られ、１２５０℃において焼結した場合には理論密度の９９～１００％が達成された。対照的に、市販のチタン酸バリウム粉体は、１２００℃において焼結した場合に理論密度のほぼ８５％までしか達成できなかった。

【００３７】

本発明の方法によって得られる粉体を、以下の方法を用いることによって化学組成、結晶

度、形態及び粒度分布に関して特徴付けした。

【００３８】

化学分析

化学組成を原子吸光分光側光、誘導結合（ｃｏｕｐｌｅｄ）プラズマ（ＩＣＰ）技術、比色、及び重力或は滴定分析によって求めた。チタン酸バリウム粉体について、およそ１ｇの乾燥固体を熱濃硫酸２５ｃｍ^{3}に溶解し、次いで冷水で希釈し、１２時間静置させた。生成した白色沈殿を非灰ろ紙を使用してろ過して母液から分離し、これをるつぼに入れ、次いで８００℃で１時間焼いた。白色粉体を$BaSO_4$として秤量した。次いでチタン含量を滴定技術によって求めた。ろ液に濃塩酸３０ｃｍ^{3}を加え、加熱して７５℃にし、高純度アルミニウム３ｇを溶解するまで混和した。冷却して５０℃より低くした後に、飽和NH_4SCN溶液５ｃｍ^{3}を指示薬として加え、次いで全系を０．１モル／ｄｍ^3$FeNH_4(SO_4)_2$溶液で滴定した。

【００３９】

結晶度

結晶構造をＸ線粉体回折（ＸＲＤ）分析によって求めた。ＣｕＫα１Ｘ線源をこの目的に用いた。

形態

粉体の形態を透過電子鏡検法（ＴＥＭ）及び走査電子鏡検法（ＳＥＭ）によって明瞭にした。

粒度分布

粒度分布を粒度分析計を使用して電子顕微鏡写真から求めた。

【００４０】

焼結条件

粉体をさらに焼結し、焼結したペレットに関し誘電率を下記の条件及び方法を用いて求めた。

生のペレットを作るために、粉体約１ｇを円筒形ダイに入れ、Ｃａｒｖｅｒ実験室油圧プレスを使用して２５ＭＰａ下で一軸プレスした。ペレットをラテックスバルーンに入れ、次いでそれから空気を排気し、内容物をＦｌｕｉｔｒｏｎ冷均衡（イソスタチック）プレスユニットのオイルチャンバーにおいて３４０ＭＰａで均衡に圧縮した。最後に、生のペレットを取り出し、秤量し、その寸法をノギスを使用して測定した。生成した生の密度を測定した重量及び寸法に従って計算し、理論密度と比べた。

生のペレットを、次に高温炉において空気下で加熱／冷却速度８℃／分を用いて異なる温度で６０分間焼結した。焼結した密度をアルキメデス原理に基づいてＡＳＴＭ（Ｃ３７３－５５Ｔ）基準手順に従って測定した。

【００４１】

誘電率

誘電率を求めるために、焼結したペレットの両側面に金フィルムを被覆し、２つの平行な銅電極の間に入れ、次いでキャパシタンスを周波数１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ及び１００ｋＨｚで、温度－５５°～１４５℃の範囲で評価した。こうして得られたキャパシタンスから誘電率を計算した。

下記に報告する通りのＹ５Ｖコンデンサーは１０．０００～１５．０００の間の最大誘電率を特徴とする。

【００４２】

温度－３０°～８５℃における誘電率の２５℃における誘電率からの偏差は－８２～＋２２％の間に入るべきである。

Ｚ５Ｕ－コンデンサー（下記参照）についての規格値は下記の通りである：最大誘電率は４．０００～１２．０００であり；温度１０°～８５℃における誘電率の２５℃における誘電率からの偏差は－５６～＋２２％の間に入るべきである。

下記の例を例示のために挙げる。

【００４３】

【実施例】
例１：ＣＤＪＰ法によるチタン酸バリウム
$BaCl_2$ と$TiCl_4$ との混合物を含有する水溶液と６モル／dm^3 ＮａＯＨ溶液とを、８８℃に予熱した１モル／dm^3 ＮａＯＨの撹拌溶液１００cm^3 を収容する３３０cm^3 ＣＤＪＰ反応装置の中に、それぞれ１２及び８cm^3 ／分の一定流量で同時に導入した。温度は８３°～８５℃に低下し、次いで温度を８５℃に一定に保った。$BaCl_2$ ＋$TiCl_4$ 溶液の全濃度は１モル／dm^3 にし、［$BaCl_2$ ］／［$TiCl_4$ ］モル比を１．０７に保った。$BaCl_2$ ＋$TiCl_4$ 溶液及びＮａＯＨ溶液の導入は８分続き、次いで８５℃で撹拌しながら３分間熟成した。
【００４４】
$BaTiO_3$ のコロイド状結晶粒子の沈殿が瞬間的に起こった。生成した固体は急速に沈降し、上層溶液をデカンテーションした。こうして濃厚にした懸濁液を次いで５００ｒｐｍで遠心作用を加え、生成した上層溶液を再びデカンテーションし、固形分を超音波浴中で沸騰脱イオン水で２回かつ冷温脱イオン水で１回撹拌しながら洗浄した。精製した粉体を遠心分離によって分離しかつ１００℃で乾燥した。
こうして得られた粉体は、化学分析により、固体中［Ｂａ］／［Ｔｉ］モル比１．００を有する純チタン酸バリウム（$BaTiO_3$ ）であることが証明された。図１の走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）は、粒子が平均粒度０．２μｍを有する実質的に球形であることを示す。Ｘ線粉体回折（ＸＲＤ）図（図８）は、粉体が十分に結晶性の純相$BaTiO_3$ であることを示した。プロセスを完了した際に上層溶液を化学分析したところ、チタンイオンが存在しないことを示した。これより、全初期量は$BaTiO_3$ に転化された。
【００４５】
上記した手順に従って粉体をプレスしてペレットにし、異なる温度で１時間焼結し、焼結した密度を商用チタン酸バリウム粉体｛韓国ソウル在のチョン・インタナショナル社（Chon International Co., Ltd.）により供給された）の密度と比べた：
【００４６】
【表１】

サンプル	焼結した密度（理論%）			
	１１００℃	１１５０℃	１２００℃	１２５０℃
商用	６８．５	７３．９	８５．７	９８．９
例１に従って調製した	－	７９．８	９７．４	９９．８

【００４７】
図２は、本例で製造した粉体を含有し、１２００℃で１時間焼結したペレットの微細構造の走査電子顕微鏡写真を示す。粒子は小さくかつ均一であり、平均粒度１．４μｍを有する。同じペレットの誘電率を温度の関数として測定し、結果を図３に示す。サンプルはキュリー温度１２０℃を有し、その温度において誘電率は９，２００でピークに達する。サンプルは、２０℃において誘電率５，０００を有し、これは純$BaTiO_3$ について報告

されているどの値よりも優れている。

【００４８】

例２：ＣＤＪＰ法によるチタン酸バリウム

ＮａＯＨ溶液の流量の影響を調べるために、一連のＣＤＪＰ実験を３３０ｃｍ^3 ＣＤＪＰ反応装置で行なった。$BaCl_2$ と $TiCl_4$ との混合物を含有する水溶液と６モル／ｄｍ^3 ＮａＯＨ溶液とを、８８℃に予熱した１モル／ｄｍ^3 ＮａＯＨの撹拌溶液１００ｃｍ^3 を収容するＣＤＪＰ反応装置の中に、一定流量で同時に導入した。$BaCl_2$ ＋$TiCl_4$ 溶液の全濃度は１モル／ｄｍ^3 にし、［$BaCl_2$］／［$TiCl_4$］モル比を１．０７に保った。$BaCl_2$ ＋$TiCl_4$ 溶液の流量を１２ｃｍ^3 ／分に保ち、ＮａＯＨ溶液の流量を５ｃｍ^3 ／分から１４ｃｍ^3 ／分に変えた。反応温度を８５℃に保った。$BaCl_2$ ＋$TiCl_4$ 溶液及びＮａＯＨ溶液の導入は８分続き、次いで８５℃で撹拌しながら３分間熟成した。

【００４９】

例１の通りにして処理して得られた分散液は、十分に結晶性でありかつ形状が球形の粒子からなる粉体となった。流量を１４ｃｍ^3 ／分から５ｃｍ^3 ／分に減少することにより、粒度は０．１５μｍから０．２８μｍに増大した。

【００５０】

例３：ＣＤＪＰ法によるチタン酸バリウム

本例は反応容積が増大する作用を例示する。$BaCl_2$ と $TiCl_4$ との混合物を含有する水溶液と６モル／ｄｍ^3 ＮａＯＨ溶液とを、８８℃に予熱した１モル／ｄｍ^3 ＮａＯＨの撹拌溶液２００ｃｍ^3 を収容する９００ｃｍ^3 ＣＤＪＰ反応装置の中に、それぞれ２４及び１６ｃｍ^3 ／分の一定流量で同時に導入した。温度は８３°～８５℃に低下し、次いで温度を８５℃に一定に保った。$BaCl_2$ ＋$TiCl_4$ 溶液の全濃度は１モル／ｄｍ^3 にし、［$BaCl_2$］／［$TiCl_4$］モル比を１．０７に保った。$BaCl_2$ ＋$TiCl_4$ 溶液及びＮａＯＨ溶液の導入は８分続き、次いで８５℃で撹拌しながら３分間熟成した。

【００５１】

生成した分散液を例１と同じに処理した。こうして得られたチタン酸バリウム粒子は例１と同じ特性を有していた。このプロセスは例１に比べて固体の重量を２倍生じた。

【００５２】

例４：ＣＤＪＰ法によるチタン酸バリウム

例３に記載する通りの実験を、同じ手順を用いて反復したが、ＮａＯＨ原料溶液及び $BaCl_2$ ＋$TiCl_4$ 原料溶液の流量をそれぞれ２４及び３６ｃｍ^3 ／分にした。こうして得られた懸濁液を例１と同じに処理した。生成した固体は例３で得られたのと同じ特性を有し、生成された固体の重量は例１で得られたものより３倍多かった。

【００５３】

例５：ＣＤＪＰ法によるチタン酸バリウム

本例は、実験条件を変更することによって粒度の異なる $BaTiO_3$ 粒子を得ることができることを示す。$BaCl_2$ と $TiCl_4$ との混合物を含有する水溶液と６モル／ｄｍ^3 ＮａＯＨ溶液とを、８８℃に予熱した１モル／ｄｍ^3 ＮａＯＨの撹拌溶液２００ｃｍ^3 を収容する９００ｃｍ^3 ＣＤＪＰ反応装置の中に、それぞれ１２及び８ｃｍ^3 ／分の一定流量で同時に導入した。温度は８３°～８５℃に低下し、次いで温度を８５℃に一定に保った。$BaCl_2$ ＋$TiCl_4$ 溶液の全濃度は１モル／ｄｍ^3 にし、［$BaCl_2$］／［$TiCl_4$］モル比を１．０７に保った。$BaCl_2$ ＋$TiCl_4$ 溶液及びＮａＯＨ溶液の導入は３０分続き、次いで８５℃で撹拌しながら３分間熟成した。生成した懸濁液の最終容積は８００ｃｍ^3 であった。

【００５４】

こうして得られた粒子は十分に結晶性でありかつ平均粒度０．４μｍを有していた。

【００５５】

例６：ＣＤＪＰ法によるチタン酸バリウム

別の実験を、例５と同じ条件を使用して行なったが、１モル／ｄｍ^3 ＮａＯＨ溶液の出発容積を１００ｃｍ^3 に減らした。生成した固体の平均粒度は０．３μｍであり、その他の特性は例５で得られたのと同じであった。

【００５６】

例７：ＣＤＪＰ法によるチタン酸バリウム

本例は、ＮａＯＨをＫＯＨに代える場合の結果を示す。$BaCl_2$ と$TiCl_4$ との混合物を含有する水溶液を、８８℃に予熱した１モル／ｄｍ^3 ＫＯＨの撹拌溶液１００ｃｍ^3 を収容する３３０ｃｍ^3 ＣＤＪＰ反応装置の中に、１０ｃｍ^3 ／分の一定流量で導入した。$BaCl_2$ ＋$TiCl_4$ 溶液の全濃度は１モル／ｄｍ^3 にし、［$BaCl_2$ ］／［$TiCl_4$ ］モル比を１．０７に保った。$BaCl_2$ ＋$TiCl_4$ 溶液の導入は７分続き、次いで８５℃で撹拌しながら３分間熟成した。反応混合物のｐＨを監視しかつ濃ＫＯＨ溶液（６モル／ｄｍ^3 ）を計量ポンプによって加えることによって自動的に調整してｐＨを１４の値に一定に保った。

【００５７】

沈殿した固体を例１において前記した通りにして精製及び乾燥した。こうして得られた粉体は例１に従って得られた粉体と同じ特性を示す。

【００５８】

例８：ＣＤＪＰ法によるチタン酸バリウム

例７を反復したが、ｐＨを連続して調整する（これは添加６モル／ｄｍ^3 ＫＯＨ溶液の流量変化を伴うものであった）代わりに、ＫＯＨ溶液を８ｃｍ^3 ／分の一定流量でかつ$BaCl_2$ ＋$TiCl_4$ 原料溶液を１２ｃｍ^3 ／分で反応混合物中に導入した。こうして得られた固体は例７に従って生成された粉体と同じ特性を示した。

【００５９】

例９：ＣＤＪＰ法によるチタン酸バリウム

実験を例７に記載する手順に従って行なったが、$BaCl_2$ ＋$TiCl_4$ 原料溶液の流量を６ｃｍ^3 ／分から１６．７ｃｍ^3 ／分に変えた。生成した粒子を例１と同じに処理した。

結果は、平均粒度が金属塩溶液の添加速度にほとんど依存しないことを示した。固形分の特性は例７の粉体の特性と同じであった。

【００６０】

例１０：ＣＤＪＰ法によるチタン酸バリウム

例７に記載する条件を用いて粒子形成にｐＨが及ぼす影響を調べるために、実験を行なった。反応混合物のｐＨを１３．５～１４．０の範囲の異なる値に調節した。

結果は、粉体の分散性がむしろｐＨに感応性であることを示した。ＸＲＤ図は、粒子が単にｐＨ＜１３．６（０．４２モル／ｄｍ^3 OH^- に均等である）において一部結晶性であるが、１３．６より高いｐＨ値で、明瞭に純$BaTiO_3$ の結晶特性を有していた。

【００６１】

例１１：ＣＤＪＰ法によるチタン酸バリウム

実験条件は例７と同じであったが、０．１重量％のβ－シクロデキストリンをＣＤＪＰ反応装置中の１モル／ｄｍ^3 ＫＯＨ溶液１００ｃｍ^3 に加えた。生成した懸濁液を例１と同じに処理した。

こうして得られた固体は、図４に示す通りに十分に結晶性であり、微細に分散された均一な球形粒子からなり、粒度がさらに小さく、平均直径７０ｎｍを有するものであった。

【００６２】

例１２：「ゲル－ゾル」法によるチタン酸バリウム

「ゲル－ゾル」実験を、１００ｃｍ^3 メスフラスコを反応装置として使用することによって行なった。この反応装置に、３．５モル／ｄｍ^3 ＮａＯＨ水溶液５５ｃｍ^3 を導入し、加熱して８５℃にした。次いで、［$BaCl_2$ ］／［$TiCl_4$ ］モル比１．０７を有する$BaCl_2$ ＋$TiCl_4$ 原料溶液３２ｃｍ^3 を撹拌しながら加えた。全系を８５℃に保つ水浴中にさらに１３分間入れた。次いで、得られた分散液を例１の通りにして処理した

。
得られた固形分は例１に記載する粉体の特性と同じ特性を有していたが、粒子はず図５に示す通りに一層小さく、平均直径０．１μｍを有していた。
【００６３】
例１３：「ゲルーゾル」法によるチタン酸バリウム
本例では、ＮａＯＨの濃度が$BaTiO_3$の性質に及ぼす影響を「ゲルーゾル」法によって調べることを例示する。初めに、２．０モル／ｄｍ^{3}から３．５モル／ｄｍ^{3}に変える濃度のＮａＯＨ溶液５５ｃｍ^{3}を９０℃の水浴中に保つ１００ｃｍ^{3}メスフラスコ入れた。次いで、［$BaCl_2$］／［$TiCl_4$］モル比１．１２を有する１モル／ｄｍ^{3}の$BaCl_2$＋$TiCl_4$溶液３２ｃｍ^{3}を反応装置中に５００ｒｐｍで撹拌しながら加えた。反応混合物を９０℃に撹拌しながらさらに１３分間保った。
【００６４】
生成した懸濁液を例１と同じに処理した。こうして生成された粒子は均一でありかつ十分に結晶性であった。ＮａＯＨ濃度を３．５モル／ｄｍ^{3}から２．０モル／ｄｍ^{3}に低下することにより、平均粒度は０．０８μｍから０．２μｍに増大した。
【００６５】
例１４：ＣＤＪＰ法によるチタン酸ストロンチウム
$SrCl_2$と$TiCl_4$との混合物を含有する水溶液と６モル／ｄｍ^{3}ＮａＯＨ溶液とを、８８℃に予熱した１モル／ｄｍ^{3}ＮａＯＨの撹拌溶液１００ｃｍ^{3}を収容する３３０ｃｍ^{3}ＣＤＪＰ反応装置の中に、それぞれ１２及び８ｃｍ^3／分の一定流量で同時に導入した。温度は８３°～８５℃に低下し、次いで温度を８５℃に一定に保った。$SrCl_2$＋$TiCl_4$溶液の全濃度は１モル／ｄｍ^{3}にし、［$SrCl_2$］／［$TiCl_4$］モル比を１．０７に保った。$SrCl_2$＋$TiCl_4$溶液及びＮａＯＨ溶液の導入は８分続き、次いで８５℃で撹拌しながら３分間熟成した。
【００６６】
生成した懸濁液を例１と同じに処理した。こうして得られた$SrTiO_3$粒子は良好な結晶度のむしろ均一な球である。
【００６７】
例１５：ＣＤＪＰ法によるジルコニウムドープチタン酸バリウム
ＺｒドープＢａＴｉO_3を調製するために、$BaCl_2$０．５１７モル／ｄｍ^3、$TiCl_4$０．３８６モル／ｄｍ^3、及び$ZrCl_4$０．０９７モル／ｄｍ^3（［$BaCl_2$］／（［$TiCl_4$］＋［$ZrCl_4$］）モル比１．０７及び［$BaCl_2$］／［$ZrCl_4$］＝４に相当する）を含有する反応成分溶液を使用した。
６モル／ｄｍ^{3}ＮａＯＨ溶液を使用して反応混合物のｐＨを１４に保った。$BaCl_2$＋$TiCl_4$＋$ZrCl_4$原料溶液及びＮａＯＨ原料溶液の流量をそれぞれ１２及び８ｃｍ^3／分にした。その他の実験手順は例１に記載するのと同じであった。
【００６８】
こうして調製されたＺｒドープＢａＴｉO_3粒子は、図６に示す通りに球形であり、粒度が均一であり、かつ十分に結晶性であり、平均直径０．２μｍを有することが明らかであった。ＸＲＤ図はＺｒを加入することによる結晶格子の変化を示す。化学分析からの結果は、Ｚｒの加入が定量的であり、［Ｔｉ］／［Ｚｒ］モル比４を有することを示した。これは固体中のＺｒドーピング含量２０％に相当するものであった。
【００６９】
例１６：ＣＤＪＰ法によるジルコニウムドープチタン酸バリウム
本例は、異なるドーパント含量を有するＺｒドープＢａＴｉO_3の調製を例示する。
実験は例１５と同じ実験条件を使用して行なったが、$BaCl_2$＋$TiCl_4$＋$ZrCl_4$原料溶液中の反応成分濃度を下記に従って変えた：
【００７０】
【表２】

固体中のＺｒドーパント含量（％）	反応成分の濃度（モル／dm^3）		
	$BaCl_2$	$TiCl_4$	$ZrCl_4$
１０	０．５１７	０．０４８	０．４３５
１７	０．５１７	０．０７２	０．４１１
２４	０．５１７	０．１１６	０．３６７
３０	０．５１７	０．１４５	０．３２８

【００７１】
こうして得られた粉体は、例１５で得られたものと同様の十分に結晶性の、均一な球形粒子からなるものであった。
【００７２】
例１６Ａ
例１６を、濃度を変えることによって反復して２０％ＺｒドープＢａＴｉO_3を調製した。
１２７５℃で焼結した２０％ＺｒドープＢａＴｉO_3粉体の誘電データは、キュリー温度が５０℃にシフトされ（図３と比較して）かつ曲線がＹ５Ｖ－コンデンサー用途についての要件を満足する程に広いことを示した。
【００７３】
例１７：ＣＤＪＰ法によるストロンチウムドープチタン酸バリウム
本例はＳｒドープチタン酸バリウム粒子の調製を例示する。
このために、実験条件は例１５と同じにするが、原料溶液中の反応成分は下記の濃度を有するものであった：
【００７４】
【表３】

固体中のＳｒドーパント含量（%）	反応成分の濃度（モル／dm³）		
	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$TiCl_4$
１０	０．４６５	０．０５２	０．４８３
２０	０．４１４	０．１０３	０．４８３
３０	０．３６２	０．１５５	０．４８３

【００７５】
こうして調製されたＳｒドープ粒子は、例１５のものと同様に、実質的に球形でありかつ十分に結晶性であった。
図９において、３０重量%のＳｒでドープし、１３００℃で焼結した場合の粉体の誘電率対温度の曲線を報告する。キュリー温度は、図３に比べて３７℃にシフトされる。曲線は極めて鋭く、この粉体は熱センサー用途用に使用することができる。
【００７６】
例１８：ＣＤＪＰ法によるカルシウムドープチタン酸バリウム
本例はＣａドープチタン酸バリウム粒子の調製を例示する。このために、実験条件は例１５と同じにしたが、原料溶液中の反応成分は下記の濃度を有するものであった：
【００７７】
【表４】

固体中のＣａドーパント含量（%）	反応成分の濃度（モル／dm³）		
	$BaCl_2$	$CaCl_2$	$TiCl_4$
１０	０．４６５	０．０５２	０．４８３
２０	０．４１４	０．１０３	０．４８３
３０	０．３６２	０．１５５	０．４８３

【００７８】
こうして調製されたＣａドープ粒子は、例１５のものと同様に、実質的に球形でありかつ十分に結晶性であった。
【００７９】
例１９：ＣＤＪＰ法によるカルシウム及びジルコニウムドープチタン酸バリウム
実験条件は例１５と同じにしたが、反応成分溶液は$BaCl_2$ ０．５０７モル／dm^3 、

$CaCl_2$ 0．010モル／dm^3，$TiCl_4$ 0．386モル／dm^3、及び$ZrCl_4$ 0．097モル／dm^3を含有し、これは（［$BaCl_2$］＋［$CaCl_2$］）／（［$TiCl_4$］＋［$ZrCl_4$］）モル比1．07、［$BaCl_2$］／［$CaCl_2$］モル比49及び［$TiCl_4$］／［$ZrCl_4$］モル比4に相当した。
こうして得られた混成Ca及びZrドープ$BaTiO_3$粒子は、実質的に球形でありかつ十分に結晶性であった。

【0080】

例19A

例19を、$CaCl_2$の濃度を0．0052モル／dm^3に変えることによって反復して1%Ca及び20%Zrでドープされた$BaTiO_3$を得た。
誘電データは、1300℃で焼結した場合にZ5U－コンデンサーの特性を満足する程に広いことを示した。

【0081】

例20：「ゲル－ゾル」法によるニオブ酸リチウム

本例は「ゲル－ゾル」技術によってニオブ酸リチウム$LiNbO_3$粒子を調製することを立証する。
初めに、1．5モル／dm^3 LiOH溶液50cm^3を100cm^3メスフラスコに入れ、予熱して95℃にした。次いで、$NbCl_5$ 0．48モル／dm^3、LiCl 0．52モル／dm^3、及びH_2O_2 0．12モル／dm^3を含有する混成LiCl＋$NbCl_5$原料溶液30cm^3を撹拌しながら反応装置に加えた。反応温度を保つために、反応装置を95℃に保つ水浴中に入れた。反応時間は30分であった。

【0082】

こうして調製された粒子を沸騰水で1回及び冷却された水で1回洗浄し、100℃で乾燥した。この粉体のSEM図（図7）は、粒子が良く分散され、粒度及び形状が均一であり、ナノメートルの大きさであり、平均粒度60nmを有することを示す。XRD図は、粒子が結晶性ニオブ酸リチウム$LiNbO_3$であることを証明する。

【0083】

例21：「ゲル－ゾル」法によるニオブ酸ナトリウム及びニオブ酸カリウム

例20を反復したが、LiClの代わりにNaCl（或はKCl）を反応成分として使用し、LiOHの代わりにNaOH（或はKOH）を塩基溶液において使用し、その他の実験条件はすべて同じにした。こうして得られた粉体を例20の通りにして処理した。両方の場合において、均一な粒度及び形状のナノメートルの大きさの結晶性$NaNbO_3$粒子及び$KNbO_3$粒子が得られた。

【0084】

例22：CDJP法によるニオブ酸カリウム

KCl 0．20モル／dm^3、$NbCl_5$ 0．185モル／dm^3及びH_2O_2 0．04モル／dm^3を含有する水溶液並びに別の6モル／dm^3 KOH溶液を、90℃に予熱した1モル／dm^3 KOHを収容する300cm^3反応装置の中に、撹拌しながら一定流量で同時に導入した。KCl＋$NbCl_5$＋H_2O_2原料溶液及びKOH原料溶液の流量はそれぞれ12及び8cm^3／分にした。反応時間は8分であり、次いで90℃で5分熟成した。
生成した分散液を例20と同じに処理した。こうして得られた粒子は均一であり、球形であり、粒度がナノメートルの大きさであり、平均直径17nmを有する。XRD図は、粒子が結晶性ニオブ酸カリウム$KNbO_3$であることを示す。

【0085】

例23：CTJP技術によるSrドープチタン酸バリウム

（記載の方法（a））
溶液は下記である：（1）6モル／dm^3 NaOH溶液、（2）$BaCl_2$及び$TiCl_4$を含有する溶液、及び（3）$TiCl_4$及び$SrCl_2$を含有する溶液。［$BaCl_2$］＋［$TiCl_4$］及び［$SrCl_2$］＋［$TiCl_4$］の全濃度は、両方共1．0モル

／ｄｍ^{3}であり、［ＢａＣｌ$_2$］／［ＴｉＣｌ$_4$］及び［ＳｒＣｌ$_2$］／［ＴｉＣｌ$_4$］モル比は、両方共１．０７である。反応温度は８５℃である。これらの３つの溶液は下記の通りにして導入した：（ａ）３つすべてをジェットによって一定の流量で８分間同時に導入した後に、５分間熟成する。

【００８６】

装置は例１５のものである。

上記のＣＴＪＰ技術（ａ）に従えば、溶液１、２及び３を反応装置の中に、それぞれ８、９．６及び２．４ｃｍ^3／分の一定流量で同時に８分間導入した後に、５分間熟成する。この系は２０％Ｓｒドープチタン酸バリウムに相当する。ＣＤＪＰ技術を使用して得られたものと同様の良好な単相結晶度の均一な球形粒子が生成された。

【００８７】

例２４：ＣＴＪＰ技術によるＳｒドープチタン酸バリウム

（記載の方法（ｂ））

溶液（１）、（２）、（３）は例２３と同じであり、反応装置は同じであるが、溶液の反応装置への導入は下記である（方法（ｂ））：２つの組合せを順次に所定の時間で加える、すなわち、第一溶液（１）（ＮａＯＨ）及び（２）を同時に一定流量で所望の期間加え、５分間熟成した後に、溶液（１）（ＮａＯＨ）及び（３）を同時にある時間導入し、最後に５分間熟成する。

【００８８】

ＣＴＪＰ技術（ｂ）に従えば、溶液（１）及び（２）を反応装置の中に、それぞれ８及び１２ｃｍ^3／分の一定流量で同時に５分間導入し、かつ５分間熟成する。次いで、溶液（１）及び（３）を、それぞれ８及び１２ｃｍ^3／分の一定流量で同時に１、２、３或は４分間導入した後に５分間熟成する。生成した分散液は良好な結晶度であるが、二モード分布の球を含有し、これはＸＲＤ図に従えば、ＢａＴｉＯ$_3$及びＳｒＴｉＯ$_3$の混合物である。

【００８９】

例２５：ＣＴＪＰ技術によるＳｒドープチタン酸バリウム

（記載の方法（ｃ））

溶液（１）、（２）、（３）は例２３と同じでありかつ反応用の装置は同じである。方法（ｃ）は例２４の（ｂ）と同じ手順であるが、初めに溶液（１）及び（３）を導入した後に、溶液（１）及び（２）を導入する。ＣＴＪＰ技術を使用した具体例を下記の通りに挙げる：

【００９０】

ＣＴＪＰ技術（ｃ）に従えば、溶液（１）及び（３）を反応装置の中に、それぞれ８及び１２ｃｍ^3／分の一定流量で同時に１、２、３或は４分間導入した後に５分間熟成する。次いで、溶液（１）及び（２）を、それぞれ８及び１２ｃｍ^3／分の一定流量で同時に５分間導入した後に５分間熟成する。こうして得られた粉体は二モード分布の結晶性ＢａＴｉＯ$_3$及びＳｒＴｉＯ$_3$の混合物を含有する。

こうして得られ、１２５０℃で焼結した粉体の誘電データは、キュリー温度が例１の図３に比べて２０℃にシフトされることを示した。曲線はＹ５Ｖ－コンデンサー用途についての要件を満足する程に広い。

【００９１】

例２６：ＣＤＪＰ法によるＺｒドープチタン酸バリウム

本願における例１５を同じ実験手順及び条件を使用して反復したが、［ＢａＣｌ$_2$］／（［ＴｉＣｌ$_4$］＋［ＺｒＣｌ$_4$］）モル比＝１．１０３にした。反応成分溶液中のＢａＣｌ$_2$、ＴｉＣｌ$_4$及びＺｒＣｌ$_4$の対応する濃度は、それぞれ０．５２５、０．３８０及び０．０９５モル／ｄｍ^{3}であった。

生成した粉体を１２７５℃で２時間焼結した。

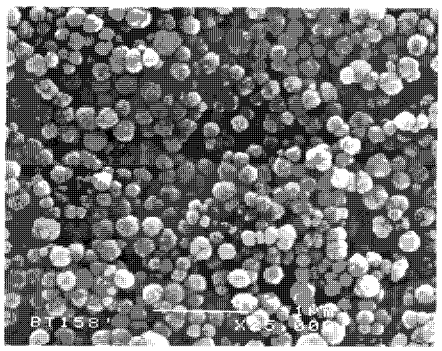
焼結した粉体の誘電率対温度の曲線はＹ５Ｖ－ＭＬＣコンデンサー用途の要件を満足する。

【００９２】
例２７：ＣＤＪＰ法によるＺｒドープチタン酸バリウム
例２６に記載する同じ粉体を１３００℃で２時間焼結した。
焼結した粉体の誘電率対温度の曲線は図９に比べて一層鋭くかつ熱センサー用途について良好である。
【００９３】
例２８：ＣＤＪＰ法によるＳｒ及びＺｒ－ドープチタン酸バリウム
本願における例１５を同じ手順及び条件を使用して反復したが、反応成分溶液は$BaCl_2$、$TiCl_4$、及び$ZrCl_4$の他に$SrCl_2$を含有し、（［$BaCl_2$］＋［$SrCl_2$］）／（［$TiCl_4$］＋［$ZrCl_4$］）モル比＝１．０７７、［$SrCl_2$］／（［$BaCl_2$］＋［$SrCl_2$］）モル比＝０．０５及び［$ZrCl_4$］／（［$TiCl_4$］＋［$ZrCl_4$］）モル比＝０．１５にした。反応体溶液中の$BaCl_2$、$SrCl_2$、$TiCl_4$及び$ZrCl_4$の対応する濃度は、それぞれ０．４９３、０．０２６、０．４０９及び０．０７２モル／dm^3であった。
生成した粉体を１３５０℃で２時間焼結した。
焼結した粉体の誘電率対温度の曲線は図９に比べて一層鋭くかつ熱センサー用途について良好である。
【００９４】
例２９：連続した「ゲルーゾル」法によるチタン酸バリウム
チタン酸バリウム粉体の連続沈殿用装置は、３．０モル／dm^3 ＮａＯＨ溶液を収容する薬品溜め１と、$BaCl_2$及び$TiCl_4$の溶液混合物を含有し、塩化物の全濃度１．０モル／dm^3及び［$BaCl_2$］／［$TiCl_4$］モル比１．１０を有する薬品溜め２と、内径１．４３ｃｍ、長さ１３．８ｍの固定ミキサー付き筒状反応装置とを含み、この筒状反応装置は渦巻状の形にし、８５℃に保った円筒形恒温水浴中に挿入した。薬品溜め１及び２中の溶液を、これらが筒状反応装置に入る前に、接触させた。沈殿プロセスに要する濃度及び温度を達成するために、塩化物溶液及びＮａＯＨ溶液（加熱した油浴を通して８５℃に予熱したもの）の流量を個々の蠕動ポンプによって所定の比に調節した。
【００９５】
ＮａＯＨ溶液の流量対$BaCl_2$－$TiCl_4$の溶液の流量の比はすべての実験で７／４に調節し、筒状反応装置を通る全流量を変更した。
実験（ａ）では、ＮａＯＨ溶液＋（［$BaCl_2$］＋［$TiCl_2$］）溶液の全流量を１２０ｃm^3／分にし、これは平均滞留時間１５分に相当するものであった。
実験（ｂ）では、反応成分溶液の全流量を２４０ｃm^3／分にし、これは平均滞留時間７．５分に相当するものであった。
実験（ｃ）では、反応成分溶液の全流量を３６０ｃm^3／分にし、これは平均滞留時間５分に相当するものであった。
【００９６】
実験（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）に従って反応装置中の異なる反応時間で得られる粉体は、例１２のバッチ技術によって生成された粉体と同じ粒度及び形態特性を有する。
【図面の簡単な説明】
【図１】例１に記載する通りにして得られた$BaTiO_3$粒子の走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）。
【図２】１２００℃で１時間焼結した、図１に示す粉体を含有するペレットの微細構造のＳＥＭ図。
【図３】図２に記載する同じペレットについての誘電率Ｋ対温度のプロット。
【図４】例１１に記載する通りにして得られた$BaTiO_3$粒子のＳＥＭ図。
【図５】例１２に記載する通りにして得られた$BaTiO_3$粒子のＳＥＭ図。
【図６】例１５に記載する通りにして得られたＺｒドープ$BaTiO_3$粒子のＳＥＭ図。
【図７】例２０に記載する通りにして「ゲルーゾル」技術によって得られた$LiNbO_3$のＳＥＭ図。

【図８】例１の粉体のＸＲＤ図。
【図９】例１７についての図３に示す通りのプロット。

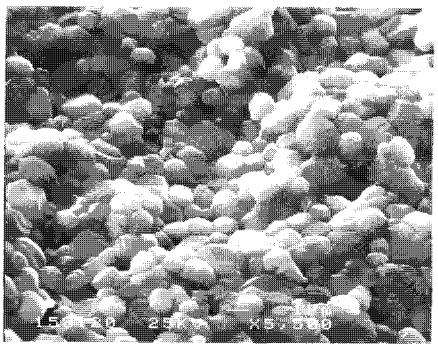
【図１】

図面代用写真

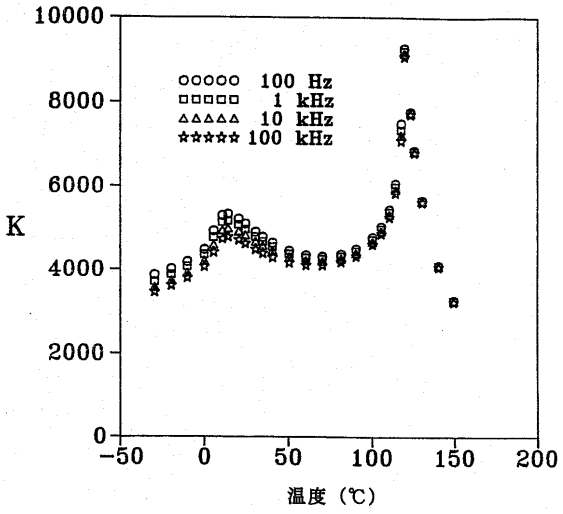


【図２】

図面代用写真

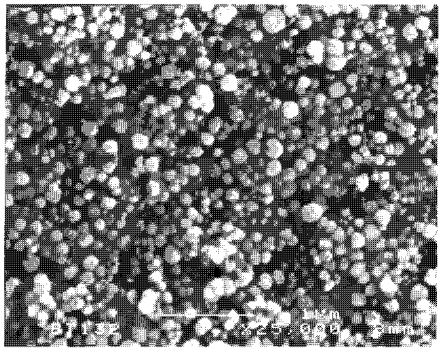


【図３】



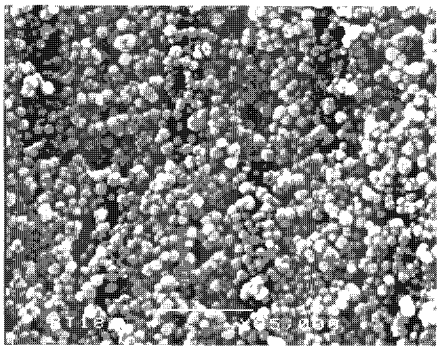
【図４】

図面代用写真



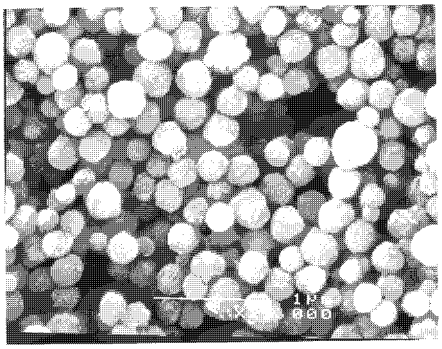
【図５】

図面代用写真



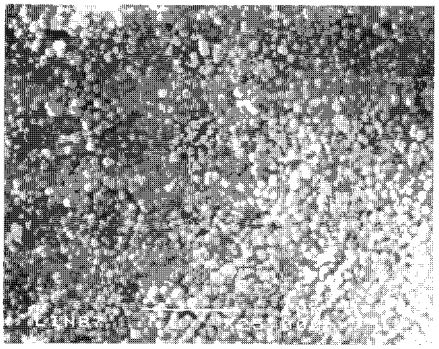
【図６】

図面代用写真

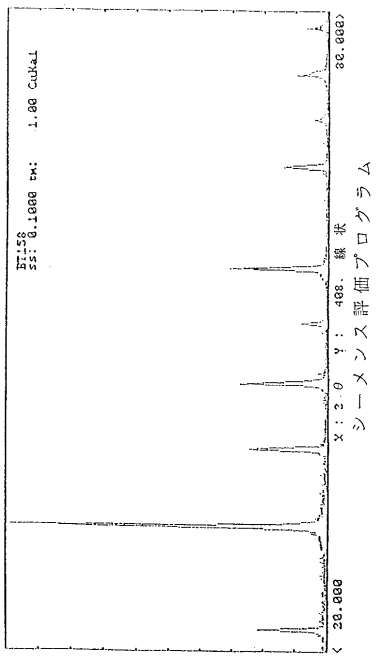


【図７】

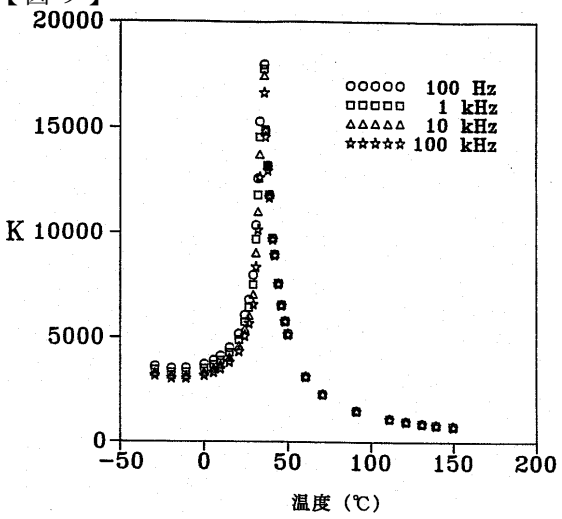
図面代用写真



【図８】



【図９】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
C01G 35/00 (2006.01) C01G 35/00 C

合議体
審判長 多喜 鉄雄
審判官 廣野 知子
審判官 斉藤 信人

(56)参考文献 特開昭60－155532（JP, A）
特開昭60－81023（JP, A）
特開平5－85727（JP, A）
特開平1－286923（JP, A）
Kyong−Hee Lee etc.,Jouranl of the Korean Ceramic Society ,Vol. 21、No. 4、p. 323−326
Chong−Keun Lee etc.,Jouranl of the Korean Ceramic Society、Vol. 21、No. 2、p. 165−173
Kyong−Hee Lee etc.,Jouranl of the Korean Ceramic Society、Vol。26、No. 3、p. 371−380