

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410008641.8

[51] Int. Cl.

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/46 (2006.01)

C04B 35/468 (2006.01)

H01B 3/12 (2006.01)

H01G 4/12 (2006.01)

H01G 4/30 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100344579C

[22] 申请日 2004.3.12

[21] 申请号 200410008641.8

[30] 优先权

[32] 2003.3.24 [33] JP [31] 080407/2003

[73] 专利权人 太阳诱电株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 川村知荣 棚田淳 茶园广一

[56] 参考文献

CN1323760A 2001.11.28

CN1390806A 2003.1.15

CN1275117A 2000.11.29

审查员 赵建华

[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

代理人 杨宏军

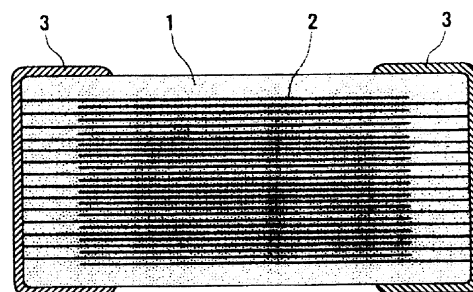
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

具有钙钛矿结构的陶瓷粉末及其制法、电子
部件及电容器

[57] 摘要

本发明提供一种可以获得结晶性高而且介电特性优良的陶瓷粉末的新型制造方法。该方法是将作为原料的碳酸钡 (BaCO_3) 粉末与氧化钛 (TiO_2) 粉末按 Ba/Ti 摩尔比等为 1.0 进行称量及混合, 然后将其在 1000°C 的温度下煅烧, 利用固相法进行合成来获得钛酸钡 (BaTiO_3) 粉末。然后, 将合成后的钛酸钡粉末投入装有 pH7 或 7 以上的水或氢氧化钡水溶液的密闭容器中, 在温度维持在 80°C 或 80°C 以上的状态下, 进行 60 分钟热处理, 从而获得钛酸钡粉末。



1、一种具有钙钛矿结构的陶瓷粉末的制造方法，其特征在于，按照非湿式处理法合成陶瓷粉末，将合成后的陶瓷粉末在液体中进行热处理，非湿式处理是选自固相法、草酸盐法、柠檬酸法和气相法中的任一种合成法，热处理温度为 80°C 或 80°C 以上，在热处理中使用的液体的 $\text{pH} > 7$ 。

2、如权利要求 1 中所述的具有钙钛矿结构的陶瓷粉末的制造方法，其特征在于，在热处理中使用的液体按规定浓度含有以 ABO_3 表示的陶瓷粉末的 A 位点金属离子。

3、一种具有钙钛矿结构的陶瓷粉末，是按权利要求 1 或 2 中所述的制造方法获得的晶格为正方晶系的陶瓷粉末，其特征在于，所述陶瓷粉末的粒径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 或 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下，晶格的 c/a 轴比为 1.006 或 1.006 以上，在 1 个颗粒内空位所占的面积为 5% 或 5% 以下。

4、一种具有钙钛矿结构的陶瓷粉末，是按权利要求 1 或 2 中所述的制造方法获得的晶格为立方晶系的陶瓷粉末，其特征在于，所述陶瓷粉末的粒径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 或 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下，晶格的 XRD 峰(111)半值宽度为 0.270° 或 0.270° 以下，在 1 个颗粒内空位所占的面积为 5% 或 5% 以下。

5、如权利要求 3 所述的具有钙钛矿结构的陶瓷粉末，其特征在于，以标准偏差/平均粒径表示的粒度分布小于 30%。

6、一种陶瓷电子部件，其特征在于，所述陶瓷电子部件具有以权利要求 3 或 4 中所述的陶瓷粉末为原料制成的电介质部。

7、一种陶瓷电子部件的制造方法，其特征在于，所述陶瓷电子部件制造方法具有以权利要求 3 或 4 中所述的陶瓷粉末为原料制成电介质部的步骤。

8、一种叠层陶瓷电容器，其特征在于，所述叠层陶瓷电容器具有如下部分：以权利要求 3 或 4 中所述的陶瓷粉末为原料制成的电介质部；在与电介质部不同的表面上以端部边缘交替露出的方式埋设的多个内

部电极；以与内部电极的露出端连接的方式在电介质部的表面上形成的一对外部电极。

9、一种叠层陶瓷电容器的制造方法，其特征在于，该方法具有如下步骤：

使用以权利要求3或4中所述的陶瓷粉末为主成分制得的浆料来制成坯料薄片的步骤；

在坯料薄片上形成规定排列的未烧结内部电极层的步骤；

通过将已形成未烧结内部电极层的坯料薄片叠层并压接来获得未烧结叠层物的步骤；

通过将未烧结叠层物切割成芯片大小后进行烧结，获得在相对的端面上交替地露出烧结后的内部电极的单元芯片的步骤；

以与内部电极的露出端连接的方式在单元芯片的表面上形成一对外部电极的步骤。

具有钙钛矿结构的陶瓷粉末及其制法、电子部件及电容器

技术领域

本发明涉及具有钙钛矿结构的陶瓷粉末的制造方法、具有钙钛矿结构的陶瓷粉末、陶瓷电子部件及其制造方法、叠层陶瓷电容器及其制造方法。

背景技术

具有钙钛矿结构的陶瓷粉末例如钛酸钡 (BaTiO_3) 粉末, 作为用于叠层陶瓷电容器等陶瓷电子部件的介电材料被广泛应用。近年来, 人们要求陶瓷电子部件实现小型化, 例如, 为了使叠层陶瓷电容器实现小型化, 必然要求电介质层的薄层化, 即坯料薄片的薄层化, 为了实现该薄层化, 很重要的一点是在使作为浆料构成材料的陶瓷粉末微细化的同时提高晶格的结晶性。

作为用于获得具有钙钛矿结构的陶瓷粉末的合成法, 已知有水热法、水解法、固相法、草酸盐法、柠檬酸法、气相等。近年来, 虽然使用各种合成法也能获得粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 或 $0.2\mu\text{m}$ 以下的陶瓷粉末, 但是一般而言, 在这些合成法中, 主要使用可以获得更微细的陶瓷粉末的水热法或水解法, 即所谓的湿法。

已知专利文献 1——特开 2002-234771 号公报

已知专利文献 2——特开 2001-316114 号公报

然而, 对于上述的湿法而言, 由于在合成过程中在晶格内引入了 OH 基, 因此存在结晶性降低, 难以获得充分的介电特性之类的缺点。为了克服这类缺点, 现有方法是将合成后的陶瓷粉末在大气中再次进行热处理以除去残留的 OH 基, 但是, 由于进行该再次热处理而引起晶粒成长, 虽然提高了晶格的结晶性和介电特性, 但另一方面

在颗粒内存在 OH 基的部分形成空位，从而使与介电常数无关的体积比例增加，结果出现了介电常数相对下降的不良情况。

发明内容

本发明是鉴于上述情况而完成的，其目的是提供一种能够获得晶格的结晶性高而且介电特性优良的陶瓷粉末的制造方法、按照该制造方法获得的陶瓷粉末、使用该陶瓷粉末制成的陶瓷电子部件及其制造方法、使用上述陶瓷粉末制成的叠层陶瓷电容器及其制造方法。

为了达到上述目的，本发明中所述具有钙钛矿结构的陶瓷粉末的制造方法的特征在于，利用非湿式处理来合成陶瓷粉末，将合成后的陶瓷粉末置于液体中进行热处理。

另外，本发明中所述具有钙钛矿结构的陶瓷粉末是晶格为正方晶系的陶瓷粉末，其特征不在于，其粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 或 $0.2\mu\text{m}$ 以下，晶格的 c/a 轴比为 1.006 或 1.006 以上，在 1 个颗粒内空位所占的面积为 5% 或 5% 以下。

进而，本发明中所述具有钙钛矿结构的陶瓷粉末是晶格为立方晶系的陶瓷粉末，其特征不在于，其粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 或 $0.2\mu\text{m}$ 以下，其晶格的 XRD 峰 (111) 半值宽度为 0.270° 或 0.270° 以下，在 1 个颗粒内空位所占的面积为 5% 或 5% 以下。

再者，本发明中所述陶瓷电子部件的特征在于，该电子部件具有将以上述陶瓷粉末为主成分的成型体烧结而获得的电介质部。

另外，本发明中所述陶瓷电子部件的制造方法的特征在于，该方法具有将以上述陶瓷粉末为主成分的成型体烧结而获得电介质部的步骤。

进而，本发明中所述叠层陶瓷电容器的特征在于，该电容器具有如下部分：以上述陶瓷粉末为主成分的电介质部；在与电介质部不同的表面上以端部边缘交替露出的方式埋设的多个内部电极；以与内部电极的露出端连接的方式在电介质部的表面上形成的一对外部电极。

再者,本发明中所述叠层陶瓷电容器的制造方法的特征在于,该方法具有如下步骤:使用以上述陶瓷粉末为主成分的浆料制成坯料薄片的步骤;在坯料薄片上形成规定排列的未烧结内部电极层的步骤;通过将已形成未烧结内部电极层的坯料薄片叠层并压接来获得未烧结叠层物的步骤;通过将未烧结叠层物切割成芯片大小,将其烧结而获得在相对的端面上交替地露出烧结后的内部电极的单元芯片的步骤;以与内部电极的露出端连接的方式在单元芯片的表面上形成一对外部电极的步骤。

附图说明

图1是叠层陶瓷电容器的剖面图。

附图标记说明:1、电介质部;2、内部电极;3、外部电极

具体实施方式

本发明中所述的具有钙钛矿结构的陶瓷粉末的制造方法具有如下步骤:

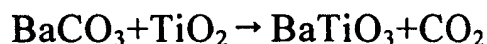
- (1) 利用非湿式处理来合成陶瓷粉末的第1步骤;
- (2) 在液体中对合成后的陶瓷粉末进行热处理的第2步骤。

具有钙钛矿结构的陶瓷粉末除了常用作介电材料的钛酸钡(BaTiO_3)粉末之外,还包括 BaTiO_3 中Ba位点(site)的一部分或全部被Sr、Ca、Pb、Y、稀土类元素等取代的物质的粉末,或 BaTiO_3 中Ti位点的一部分或全部被Sn、Zr、Nb、W、Sb等取代的物质的粉末。即,具有钙钛矿结构的陶瓷粉末是以 ABO_3 表示的氧化物,包括其中A位点由Ba、Sr、Ca、Pb、Y、稀土元素等构成,而B位点由Ti、Sn、Zr、Nb、W、Sb等构成的材料。

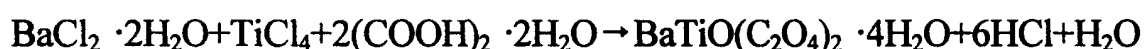
上述第1步骤中的非湿式处理不是如称为湿法的水热法或水解法那样在水等溶剂体系的反应环境中合成陶瓷粉末的处理,而是在非溶剂体系的反应环境中合成陶瓷粉末的处理。具体而言是指湿法中所不包括的固相法、草酸盐法、柠檬酸法和气相法中的任一种合

成方法。

以钛酸钡为例进行说明，上述固相法是将碳酸钡（ BaCO_3 ）粉末与氧化钛（ TiO_2 ）粉末混合后通过将其在 800°C 或 800°C 以上的温度下进行煅烧来获得钛酸钡粉末的方法，可以用下述反应式来表示：

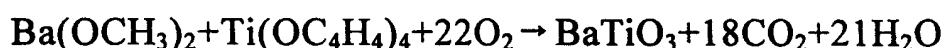


另外，以钛酸钡为例进行说明，上述草酸盐法是使含有钡（Ba）和钛（Ti）的水溶液与草酸（ $(\text{COOH})_2$ ）反应以生成含有钡和钛等的复盐，然后通过将该复盐加热分解来获得钛酸钡粉末的方法，含有钡和钛等的复盐的生成可以用下述反应式来表示：



进而，以钛酸钡为例进行说明，上述柠檬酸法是使柠檬酸钡水溶液与柠檬酸钛水溶液反应以生成含有钡和钛等的复盐，然后通过将该复盐加热分解来获得钛酸钡粉末的方法。

再者，以钛酸钡为例进行说明，上述气相法是将钡（Ba）和钛（Ti）各自的醇盐溶液与氧气或空气一同雾化并吹入到高温的燃烧室中以将其加热分解来获得钛酸钡粉末的方法，可以用下述反应式来表示：



上述第 2 步骤中的热处理是指为了提高合成后的陶瓷粉末晶格的结晶性而进行的处理，具体而言，在晶格为正方晶系时，是指为了提高晶格的正方晶性而进行的处理；在晶格为立方晶系时，是指为了提高晶格的立方晶性而进行的处理。该热处理可以通过将合成后的陶瓷粉末投入到水（ H_2O ）或规定的水溶液等液体中，以液体为介质向陶瓷粉末赋予热能来实现。

热处理温度优选为 80°C 或 80°C 以上，如果不足 80°C ，则无法过多地期望达到提高晶格结晶性的效果。对热处理的时间无特别限制，只要为 60 分钟或 60 分钟以上，就可以进行充分的热处理。另外，热处理时的压力只要为 0.1Mpa 或 0.1Mpa 以上，就可以期待获得充分的效果。

利用该热处理能够提高晶格的结晶性的原因虽然尚未确定，但是根据下述的实验和检测可以确认在晶格为正方晶系的陶瓷粉末例如钛酸钡粉末时，热处理前后陶瓷粉末中晶格的 c/a 轴比增加。在晶格为正方晶系时，晶格的 c/a 轴比小于 1.003，接近于立方晶，无法获得强介电性，但是，利用上述热处理，就可以使原来不足 1.003 的 c/a 轴比提高至 1.006 或 1.006 以上，晶格的正方晶性提高，显示出充分的强介电性。

另一方面，在晶格为立方晶系的陶瓷粉末例如钛酸锶粉末的情况下，可以确认在热处理前后在陶瓷粉末中晶格的 XRD 峰 (111) 半值宽度有所减少。半值宽度变得狭窄意味着结晶性变得良好（变形减小）或者结晶尺寸增大。另外，在结晶性良好的情况下，可以确认介电损失有减小的倾向。如果晶格的 XRD 峰 (111) 半值宽度大于 0.275° ，则介电损失增加，作为产品使用时会出现问题。但通过进行上述热处理，数值高于 0.275° 的 XRD 峰 (111) 半值宽度降至 0.270° 或 0.270° 以下，其介电损失降低，成为电特性优良的产品。

另外，热处理用液体的 pH 值可以为 7，但是如果使用 pH 值大于 7 的碱性液体，则可以使得平均粒径小的微细粉末例如粒径不足 $0.01\mu\text{m}$ 的粉末在热处理过程中溶解，从而使粒度分布（标准偏差/平均粒径）变窄，具体而言，可以获得粒度分布不足 30% 的陶瓷粉末。而如果使用 pH 值为 8 或 8 以上的液体，则可使粒度分布进一步变窄，从而可以获得粒径齐整的陶瓷粉末。

进而，热处理用的液体也可以是水，但是，优选使用按规定浓度含有以上述 ABO_3 表示的陶瓷粉末的 A 位点金属离子的水溶液，更优选的是使用其中所含 A 位点金属的摩尔数为处理粉末中所含 A 位点金属的摩尔数的 0.1 倍或 0.1 倍以上的水溶液。由此，可以抑制热处理过程中陶瓷粉末的 A 位点金属离子溶出到液体中，从而可以防止陶瓷粉末的组成发生变化。

下面对本发明用于钛酸钡 (BaTiO_3) 粉末制造的具体例进行说明。需要说明的是由于钛酸钡的晶格为正方晶系，因此，下文有关

结晶性的变化通过晶格的 c/a 轴比的变化来评价。

具体实施方式

实施例 1

首先,按照 Ba/Ti 的摩尔比为 1.0 来称取作为原料的碳酸钡 ($BaCO_3$)粉末和氧化钛 (TiO_2)粉末并将其混合,然后在 $900^{\circ}C$ 的温度下将其煅烧,利用固相法进行合成,获得钛酸钡粉末。顺便说明,合成后的钛酸钡粉末的粒径为 $0.2\mu m$ 或 $0.2\mu m$ 以下,粒度分布(标准偏差/平均粒径)为 40%,晶格的 c/a 轴比为 1.003。

然后,将合成后的钛酸钡粉末加入到装有氢氧化钡水溶液的密闭容器中,所述氢氧化钡水溶中所含钡 (Ba) 的摩尔数为处理粉末中所含钡的摩尔数的 0.2 倍,并且 pH 值调节为 12。接着在使温度分别维持在 $60^{\circ}C$ 、 $70^{\circ}C$ 、 $80^{\circ}C$ 、 $90^{\circ}C$ 、 $100^{\circ}C$ 的状态下进行 60 分钟热处理,获得钛酸钡粉末。

对由此获得的钛酸钡粉末的粒度分布和晶格的 c/a 轴比的数值进行判定,结果一并示于表 1 中。

顺便说明,上述的粒度分布利用下述方法求出,即测定获得的粉末的粒径,然后将标准偏差除以平均值,算出其比值。粒径的测定方法如下:用扫描式电子显微镜 (SEM) 观察所获粉末,按放大 5 万倍来拍摄图面尺寸为 $7.3cm \times 9.5cm$ 的照片,根据照片上的颗粒总数来测定 Feret 径。当被测定的颗粒数小于 300 时,可以拍摄数张其他视野的 SEM 照片,以便使被测定的颗粒数达到 300 或 300 以上。需要说明的是 Feret 径是指按照将夹持颗粒的两条平行切线之间的距离来定义的特定方向的切线直径(粉体工学会编《颗粒计测技术》日刊工业新闻社, P7 (1994))。

另外,上述晶格的 c/a 轴比按照如下方法求出:对所获得的粉末进行粉末 X 射线衍射测定,然后对由此得到的曲线进行 Rietveld 分析,由此进行拟合,算出晶格常数 (F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324(2000)198)。

表 1

试样 编号	处理液 的温度 ($^{\circ}\text{C}$)	处理液 的 pH 值	处理液的 Ba 摩尔比	处理时 间 (分)	粒度分布 (标准 偏差/平均粒径)	结晶性 (c/a 轴 比)	评价
1-1	60	12	0.2	60	36%	1.004	×
1-2	70	12	0.2	60	35%	1.004	×
1-3	80	12	0.2	60	21%	1.006	○
1-4	90	12	0.2	60	21%	1.007	○
1-5	100	12	0.2	60	20%	1.008	○

如表 1 所示,对于处理温度为 80°C 或 80°C 以上的试样编号 1-3、1-4、1-5 而言,其晶格的 c/a 轴比上升至 1.006 或 1.006 以上,因此可以确认处理粉末的结晶性得到提高。与此相反,对于处理温度为 70°C 或 70°C 以下的试样编号 1-1、1-2 而言,可以确认虽然其晶格的 c/a 轴比略有提高,但是未获得如试样编号 1-3~1-5 所示的效果。

实施例 2

首先,与实施例 1 同样,利用固相法进行合成,获得钛酸钡粉末。

然后,将合成后的钛酸钡粉末加入到装有氢氧化钡水溶液的密闭容器内,所述氢氧化钡水溶液的 pH 值分别调节为 6、7、8、9、10、11、12、13、且其所含钡 (Ba) 的摩尔数为处理粉末中所含钡的摩尔数的 0.2 倍。在液体温度维持于 100°C 的状态下进行 60 分钟热处理,获得钛酸钡粉末。上述的 pH 调制液是通过向水中添加不影响钛酸钡粉末物性的乙酸、氨水或氢金属氧化物而制得的。

判定由此获得的钛酸钡粉末的粒度分布和晶格的 c/a 轴比的数值,的结果一并示于表 2 中。需要说明的是粒度分布和晶格的 c/a 轴比的计算方法与实施例 1 相同。

表 2

试样 编号	处理液 的温度 (℃)	处理液 的 pH 值	处理液的 Ba 摩尔比	处理时 间 (分)	粒度分布 (标准 偏差/平均粒径)	结晶性 (c/a 轴 比)	评价
2-1	100	6	0.2	60	40%	1.003	×
2-2	100	7	0.2	60	33%	1.008	○
2-3	100	8	0.2	60	29%	1.008	○
2-4	100	9	0.2	60	27%	1.008	○
2-5	100	10	0.2	60	22%	1.008	○
2-6	100	11	0.2	60	21%	1.009	○
2-7	100	12	0.2	60	20%	1.009	○
2-8	100	13	0.2	60	20%	1.009	○

如表 2 所示,对于液体的 pH 为 8 或 8 以上的试样编号 2-3、2-4、2-5、2-6、2-7、2-8 而言,其粒度分布变窄至低于 30%,因此可以确认处理粉末的粒度分布提高。另外还可以确认虽然液体的 pH 值为 7 的试样编号 2-2 与试样编号 2-3~2-8 相比程度稍差,但是在粒度分布方面也能够获得同样的效果。与此相反,可以确认液体的 pH 为 6 (酸性) 的试样编号 2-1 在粒度分布方面无变化,未获得试样编号 2-3~2-8 那样的效果。

实施例 3

首先,与实施例 1 同样,利用固相法进行合成,获得钛酸钡粉末。

然后,将合成后的钛酸钡粉末加入到装有氢氧化钡水溶液的密闭容器内,所述氢氧化钡水溶液所含钡 (Ba) 的摩尔数为处理粉末中所含钡的摩尔数的 0 倍、0.1 倍、0.2 倍、0.3 倍、0.4 倍且 pH 值调节至 12。在液体温度维持于 100℃ 的状态下进行 60 分钟热处理,获得钛酸钡粉末。调制成上述 Ba 摩尔数的溶液是通过向水中添加氢氧化钡 ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) 或氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 而制成的。

判定由此获得的钛酸钡粉末的粒度分布和晶格的 c/a 轴比的数

值,结果一并示于表3中。需要说明的是粒度分布和晶格的c/a轴比的计算方法与实施例1相同。

表3

试样 编号	处理液 的温度 (℃)	处理 液的 pH值	处理液 的Ba摩 尔比	处理时 间(分)	粒度分布(标 准偏差/平均 粒径)	结晶性 (c/a 轴比)	处理前后的 Ba/Ti比变化 (摩尔比)	评 价
3-1	100	12	0	60	21%	1.006	0.010	○
3-2	100	12	0.1	60	21%	1.008	0.005	○
3-3	100	12	0.2	60	20%	1.009	0.000	○
3-4	100	12	0.3	60	20%	1.009	-0.001	○
3-5	100	12	0.4	60	20%	1.009	-0.003	○

如表3所示,对于液体中所含钡(Ba)的摩尔数为0.1倍或0.1倍以上的试样编号3-2、3-3、3-4、3-5而言,热处理前后的Ba/Ti比(摩尔比)变化为0.005或0.005以下,因此可以确认抑制了处理粉末A位点金属钡的溶出。

根据以上的实验和检测,可以判断上述第2步骤中的热处理温度优选为80℃或80℃以上,另外,处理液pH值优选为7或7以上的碱性。另外,可以判断当处理液中所含Ba的摩尔数为0.1倍或0.1倍以上时,能够期待良好的结果。

下面说明将本发明用于钛酸锶(SrTiO_3)粉末制造的具体例。需要说明的是由于钛酸锶的晶格为立方晶系,因此,其结晶性的变化通过其晶格的XRD峰(111)半值宽度的变化来评价。

实施例4

首先,使以原料氯化锶(SrCl_2)和氯化钛(TiCl_4)为溶质的水溶液与草酸($(\text{COOH})_2$)反应以生成 $\text{SrTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,然后将其在800℃下煅烧,利用草酸盐法进行合成,获得钛酸锶粉末。顺便说明,合成后的钛酸锶粉末的粒径为0.2μm或0.2μm以下,其粒度分布(标准偏差/平均粒径)为46%,晶格的(111)面的峰半值宽度为0.280°。

然后,将合成后的钛酸锶粉末加入到装有氢氧化锶水溶液的密闭容器中,所述氢氧化锶水溶液中含有的锶摩尔数为处理粉末中所含锶摩尔数的0.2倍,并且pH值调节至12。接着在使温度分别维持在60°C、70°C、80°C、90°C、100°C的状态下进行60分钟热处理,获得钛酸锶粉末。

判定由此获得的钛酸锶粉末的粒度分布和晶格的XRD峰(111)半值宽度的数值,结果一并示于表4中。

顺便说明,上述粒度分布按照与实施例1同样的方法进行检测。另外,上述晶格的XRD峰(111)半值宽度即(111)面的XRD峰半值宽度按照下述方法求出:对所获得的粉末进行粉末X射线衍射测定,对由此测得的曲线进行Rietveld分析,由此进行拟合而算出(F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 (2000) 198)。

表 4

试样 编号	处理液 的温度 (°C)	处理液 的 pH 值	处理液的 Sr 摩尔比	处理时 间 (分)	粒度分布 (标准 偏差/平均粒径)	结晶性 ((111) 半值宽 度)	评价
4-1	60	12	0.2	60	35 %	0.280°	×
4-2	70	12	0.2	60	34 %	0.275°	×
4-3	80	12	0.2	60	23 %	0.239°	○
4-4	90	12	0.2	60	21 %	0.230°	○
4-5	100	12	0.2	60	21 %	0.228°	○

如表4所示,对于处理温度为80°C或80°C以上的试样编号4-3、4-4、4-5而言,其晶格的(111)面峰的半值宽度降低至0.240°或0.240°以下,因此可以确认处理粉末的结晶性得到提高。与此相反,对于处理温度为70°C或70°C以下的试样编号4-1、4-2而言,其晶格(111)面峰的半值宽度高于0.270°,因此可以确认无法获得试样编号4-3~4-5那样的效果。

实施例 5

首先，与实施例 4 同样，利用草酸盐法进行合成，获得钛酸锶粉末。

然后，将合成后的钛酸锶粉末加入到装有氢氧化锶水溶液的密闭容器内，所述氢氧化锶水溶液的 pH 值分别调节为 6、7、8、9、10、11、12、且其所含锶的摩尔数为处理粉末中所含锶（Sr）的摩尔数的 0.2 倍。在液体温度维持于 100℃ 的状态下进行 60 分钟热处理，获得钛酸锶粉末。上述的 pH 调制液是通过向水中添加不影响钛酸锶粉末物性的氢氧化锶或乙酸而制成的。

判定由此获得的钛酸锶粉末的粒度分布和晶格的 XRD 峰（111）半值宽度的数值，结果一并示于表 5 中。需要说明的是粒度分布和晶格的 XRD 峰（111）半值宽度的计算方法与实施例 4 相同。

表 5

试样 编号	处理液 的温度 (℃)	处理液 的 pH 值	处理液的 Sr 摩尔比	处理时 间 (分)	粒度分布(标准 偏差/平均粒 径)	结晶性 ((111) 半值宽度)	评价
5-1	100	6	0.2	60	44 %	0.280°	×
5-2	100	7	0.2	60	29 %	0.246°	○
5-3	100	8	0.2	60	27 %	0.242°	○
5-4	100	9	0.2	60	26 %	0.236°	○
5-5	100	10	0.2	60	25 %	0.233°	○
5-6	100	11	0.2	60	23 %	0.230°	○
5-7	100	12	0.2	60	21 %	0.228	○

如表 5 所示，对于液体的 pH 值为 7 或 7 以上的试样编号 5-2、5-3、5-4、5-5、5-6、5-7 而言，其粒度分布变窄至低于 30%，因此可以确认处理粉末的粒度分布提高。与此相反，对于液体的 pH 值为 6（酸性）的试样编号 5-1 而言，其粒度分布无较大变化，因此可以确认无法获得试样编号 5-2~5-7 那样的效果。

实施例 6

首先,与实施例 4 同样,利用草酸盐法进行合成,获得钛酸锶粉末。

然后,将合成后的钛酸锶粉末加入到装有氢氧化锶水溶液的密闭容器内,所述氢氧化锶水溶液中所含锶的摩尔数分别为处理粉末中所含锶(Sr)的摩尔数的 0 倍、0.1 倍、0.2 倍、0.3 倍、0.4 倍且将 pH 值调节至 12,在液体温度维持于 100℃的状态下进行 60 分钟的热处理,获得钛酸锶粉末。调制成上述(Sr)摩尔数的溶液是通过向水中添加氢氧化锶($\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)或醋酸锶($\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)而制成的。

判定由此获得的钛酸锶粉末的粒度分布和晶格的 XRD 峰(III) 半值宽度的数值,结果一并示于表 6 中。需要说明的是粒度分布和晶格的 XRD 峰(III)半值宽度的计算方法与实施例 4 相同。

表 6

试样 编号	处理液 的温度 (℃)	处理 液的 pH 值	处理液 的 Sr 摩 尔比	处理时 间(分)	粒度分布 (标准偏差 /平均粒径)	结晶性 ((111)) 半值宽 度)	处理前后的 Sr/Ti 比变化 (摩尔比)	评 价
6-1	100	12	0	60	23 %	0.238°	0.010	○
6-2	100	12	0.1	60	22 %	0.231°	0.006	○
6-3	100	12	0.2	60	21 %	0.228°	0.000	○
6-4	100	12	0.3	60	22 %	0.227°	- 0.001	○
6-5	100	12	0.4	60	21 %	0.228°	- 0.002	○

如表 6 所示,对于溶液中所含锶(Sr)的摩尔数为 0.1 倍或 0.1 倍以上的试样编号 6-2、6-3、6-4、6-5 而言,热处理前后 Sr/Ti 比(摩尔比)的变化为 0.006 或 0.006 以下,因此可以确认抑制了处理粉末 A 位点金属锶的溶出。

根据以上的实验和验证,可以判断上述第 2 步骤中的热处理温度优选为 80℃或 80℃以上,另外,处理液的 pH 值优选为 7 或 7 以上的碱性。

另外，可以判断当处理液中所含 Sr 的摩尔数为 0.1 倍或 0.1 倍以上时，能够期待获得良好的结果。

对经过上述第 1、第 2 步骤而制得的陶瓷粉末进行干燥和粉碎步骤，获得最终的材料粉末，该陶瓷粉末可作为叠层陶瓷电容器等陶瓷电子部件的电介质部构成材料使用。

图 1 示出了具有以上述陶瓷粉末为原料制成的电介质部的叠层陶瓷电容器，该叠层陶瓷电容器具有如下部分：以上述陶瓷粉末为原料制成的电介质部 1；在电介质部 1 纵向的两个端面上以交替地露出端部边缘的方式埋设的多个内部电极 2；在电介质部 1 纵向的两个端部表面上以与内部电极 2 的露出端连接的方式形成的一对外部电极 3。

在制造该叠层陶瓷电容器时，首先，在上述陶瓷粉末中加入聚乙烯丁缩醛树脂等粘合剂、乙醇等有机溶剂和根据需要添加的增塑剂或分散剂，将其混合以制成浆料。然后，使用金属型涂料机或刮刀等将上述浆料按规定厚度涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯等树脂薄膜上以制成坯料薄片，并将其干燥。然后利用丝网印刷或凹版印刷等方法，以 $m \times n$ 排列（ m 、 n 为整数）和规定的厚度在坯料薄片上印刷含有 Ni 等贱金属粉末的电极糊料，形成未烧结内部电极层，然后使其干燥。接着将印刷了电极层的坯料薄片按包括 $m \times n$ 排列的未烧结内部电极层的尺寸切割并剥离，将剥离后的薄片与不具有电极层的薄片一同按所需的片数叠合并将其压接，从而获得未烧结叠层物。然后，将该未烧结叠层物切割成芯片大小，将其烧结，获得立方体形的单元芯片。顺便说明，在单元芯片纵向的两个端部上交替地露出烧结后的内部电极层。然后，在单元芯片纵向的两个端部上与上述同样地涂布电极糊料并将其烧结，从而形成一对外部电极。需要说明的是也可以在将单元芯片烧结之前，在单元芯片纵向的两个端部上涂布电极糊料，然后同时进行单元芯片和外部电极用糊料的烧结。

利用上述制造方法获得的陶瓷粉末是晶格的结晶性高而且介电特性优良的粉末，可以确保以该陶瓷粉末为原料制成的电介质部(单元芯片)具有高电容率，因此可以显著地提高按上述方法获得的叠层陶瓷电

容器的品质。另外,即使在为了适应近年来小型大容量化的要求而制成厚度为 $1\mu\text{m}$ 的坯料薄片的情况下,只要陶瓷粉末的粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 或 $0.2\mu\text{m}$ 以下,就能在薄片厚度方向存在更多的粒界,因此可以使寿命延长。

陶瓷粉末的粒径并非越小越好,因为已知如果粒径小于 $0.05\mu\text{m}$,则难以获得所期望的介电特性,因此,在进行坯料薄片的薄层化时,实用的粒径范围是 $0.05\sim 0.2\mu\text{m}$ 。

按照上述制造方法获得的陶瓷粉末的最大粒径依赖于在第1步骤中按非湿式处理法合成得到的陶瓷粉末的粒径,如下述表7中试样编号7-6 ~ 7-15所示,在按固相法合成钛酸钡时,通过选择原料的比表面积 (m^2/g),能合成出粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 或 $0.2\mu\text{m}$ 以下、或 $0.1\mu\text{m}$ 或 $0.1\mu\text{m}$ 以下的陶瓷粉末,因此,按照上述制造方法,可以容易地获得粒径在 $0.05\sim 0.2\mu\text{m}$ 范围内的陶瓷粉末。

表 7

试样编号	原料的比表面积 (m^2/g)		合成后的 BaTiO_3 粒径 (μm)
	BaCO_3	TiO_2	
7-1	5	7	>0.2
7-2	10	7	>0.2
7-3	10	20	>0.2
7-4	14	7	>0.2
7-5	14	20	>0.2
7-6	14	30	≤ 0.2
7-7	14	40	≤ 0.2
7-8	20	20	≤ 0.2
7-9	20	30	≤ 0.2
7-10	20	40	<0.1
7-11	20	50	<0.1
7-12	30	20	≤ 0.2
7-13	30	30	<0.2
7-14	30	40	≤ 0.1
7-15	30	50	<0.1

另外,对于具有电介质部的叠层陶瓷电容器等陶瓷电子部件而言,必须尽可能地排除成为电介质部介电常数降低原因的颗粒内空位。在上述制造方法中,由于在第1步骤中陶瓷粉末的合成采用非湿式处理,因此,在合成过程中,基本上不会在颗粒内产生空位,但是由于第2步骤

的热处理条件可能导致颗粒内产生空位，故在所述情况下要加以注意。

例如，在每单位体积钛酸钡的填充率为 100% 时，介电常数的降低基本为零，但是如果颗粒内存在空位，填充率降低，则导致介电常数大幅度降低。根据计算，填充率为 99.5% 时，介电常数降低 4%；填充率为 99.0% 时，介电常数降低 7%；填充率为 98.5% 时，介电常数降低 11%。

介电常数的降低值（含误差在内）优选为 5% 或 5% 以下，因此，为了实现这一目标，在 1 个颗粒内空位所占的面积希望为 5% 或 5% 以下。顺便说明，此处所说的面积比率如下求出：用透射式电子显微镜(TEM)观察陶瓷粉末，求出空位相对于以二维图像表示的颗粒面积的比例。

如上文的详细说明所述，根据本发明所述具有钙钛矿结构的陶瓷粉末的制造方法，可以制得晶格的结晶性高且介电特性优良的陶瓷粉末，在晶格为正方晶系陶瓷粉末的情况下，可以获得粒径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 或 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下、晶格的 c/a 轴比为 1.006 或 1.006 以上、1 个颗粒内空位所占的面积为 5% 或 5% 以下的陶瓷粉末。另外，在晶格为立方晶系的陶瓷粉末的情况下，可以获得粒径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 或 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下、晶格的 XRD 峰(111)半值宽度为 0.270° 或 0.270° 以下、1 个颗粒内空位所占的面积为 5% 或 5% 以下的陶瓷粉末。

另外，由于上述陶瓷粉末晶格的结晶性高且介电特性优良，因此，在将其作为陶瓷电子部件的电介质部例如叠层陶瓷电容器的电介质部的构成材料使用时，可以获得高容量、高品质的叠层陶瓷电容器，并且也能在很大程度上有利于叠层陶瓷电容器的小型大容量化。

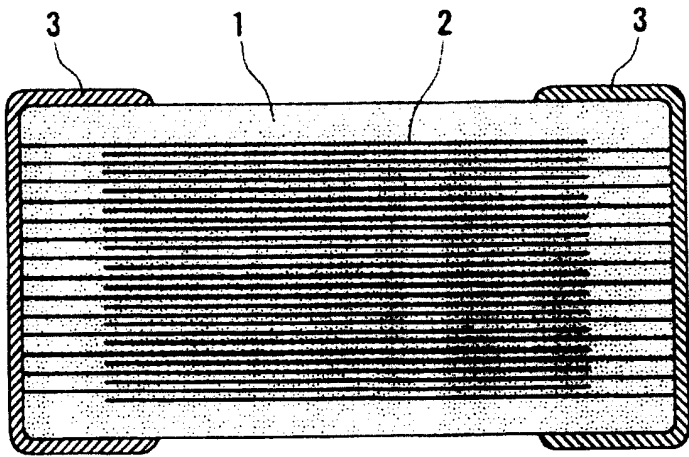


图 1