

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4401237号
(P4401237)

(45) 発行日 平成22年1月20日(2010.1.20)

(24) 登録日 平成21年11月6日(2009.11.6)

(51) Int.Cl.		F I			
CO1G 23/00	(2006.01)	CO1G	23/00		C
CO4B 35/46	(2006.01)	CO4B	35/46		D
HO1B 3/12	(2006.01)	HO1B	3/12	303	
HO1G 4/12	(2006.01)	HO1G	4/12	358	
		HO1G	4/12	415	

請求項の数 11 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-141624 (P2004-141624)	(73) 特許権者	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成16年5月11日(2004.5.11)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(62) 分割の表示	特願2003-510394 (P2003-510394) の分割	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
原出願日	平成14年7月4日(2002.7.4)	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(65) 公開番号	特開2004-300027 (P2004-300027A)	(74) 代理人	100082898 弁理士 西山 雅也
(43) 公開日	平成16年10月28日(2004.10.28)	(72) 発明者	白川 彰彦 千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内
審査請求日	平成17年6月27日(2005.6.27)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-203299 (P2001-203299)		
(32) 優先日	平成13年7月4日(2001.7.4)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタン酸バリウムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩基性化合物の存在するアルカリ性溶液中で、酸化チタンゾルとバリウム化合物を反応させるチタン酸バリウムの製造方法において、反応液中の炭酸基のCO₂換算の濃度500質量ppm以下で反応させる工程と、反応後、塩基性化合物を気体として除去する工程と、焼成する工程とを含み、前記チタン酸バリウムが、Sn, Zr, Ca, Sr, Pb, La, Ce, Mg, Bi, Ni, Al, Si, Zn, B, Nb, W, Mn, Fe, Cu,及びDyからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素をBaTiO₃に対して5mol%未満(0mol%を含む)含むチタン酸バリウムであり、かつ、BET比表面積x(単位:m²/g)と、リートベルト法で算出した結晶格子のc軸長(単位:nm)とa軸長(単位:nm)の比yが、下記一般式

$$y = c \text{ 軸長} / a \text{ 軸長}$$

$$y \geq 1.011 - 8.8 \times 10^{-6} \times x^3 \quad (\text{ただし、} 0.1 < x < 9.7)$$

$$y \geq 1.003 \quad (\text{ただし、} x > 9.7)$$

を満たすチタン酸バリウムであることを特徴とするチタン酸バリウムの製造方法。

【請求項2】

チタン酸バリウムが粉体である請求項1記載のチタン酸バリウムの製造方法。

【請求項3】

酸化チタンゾルがチタン化合物を酸性下で加水分解して得たものである請求項1又は2記載のチタン酸バリウムの製造方法。

【請求項 4】

酸化チタンゾルがブルーカイト型結晶を含有するものである請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項 に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

【請求項 5】

塩基性化合物が、焼成温度以下で、かつ、大気圧下または減圧下で、蒸発、昇華、及び/または熱分解により気体となる物質である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項 に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

【請求項 6】

塩基性化合物が有機塩基である請求項 5 に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

【請求項 7】

アルカリ性溶液が pH 11 以上である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項 に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

【請求項 8】

塩基性化合物を気体として除去する工程が、室温～焼成温度の温度範囲で、大気圧下または減圧下で行われる請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項 に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

【請求項 9】

塩基性化合物を気体として除去する工程が焼成工程に含まれる請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項 に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

【請求項 10】

焼成工程が 300～1200 で行われる請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項 に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

【請求項 11】

酸化チタンゾルとバリウム化合物との反応系に、Sn, Zr, Ca, Sr, Pb, La, Ce, Mg, Bi, Ni, Al, Si, Zn, B, Nb, W, Mn, Fe, Cu, 及び Dy からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素との化合物が存在する請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項 に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、誘電材料、積層セラミックコンデンサ、圧電材料等に用いられるチタン酸バリウムの製造方法に関し、詳しくは、微細でありかつ正方晶化率の高いチタン酸バリウムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

チタン酸バリウムは誘電材料、積層セラミックコンデンサ、圧電材料等の機能材料として広く用いられている。電子部品の小型化、軽量化が進んでいることから、より粒径が小さく、かつ、誘電率が高い等の電気的特性の優れたチタン酸バリウムを得る方法の開発が望まれている。

【0003】

正方晶化率が高いチタン酸バリウムは、誘電率が高いことが知られているが、十分に粒径を小さくすることができず、また、粒径の小さいチタン酸バリウムは、正方晶化率を高くできず、十分に誘電率を高くできなかった。

【0004】

チタン酸バリウム等のチタン含有複合酸化物粒子を製造する方法としては、酸化物や炭酸塩を原料とし、それらの粉末をボールミル等で混合した後、約 800 以上の高温で反応させて製造する固相法や、まず蓚酸複合塩を調製し、これを熱分解してチタン含有複合酸化物粒子を得る蓚酸塩法、金属アルコキシドを原料とし、それらを加水分解して前駆体を得るアルコキシド法、原料を水溶媒中で高温高圧として反応させて前駆体を得る水熱合成法等がある。また、チタン化合物の加水分解生成物と水溶性バリウム塩とを強アルカリ

10

20

30

40

50

水溶液中で反応させる方法（特許文献1）、酸化チタンゾルとバリウム化合物をアルカリ水溶液中で反応させる方法（特許文献2）等がある。

【0005】

しかしながら、固相法は製造コストが低いものの、生成したチタン含有複合酸化物粒子は粒径が大きく、誘電材料、圧電材料等の機能材料には適さない。粉碎を行うことで微粒子化すると粉碎の影響により歪みが生じ、正方晶化率の高い、すなわち誘電率の高いチタン酸バリウムとはならない。

【0006】

稼酸塩法は固相法よりも小さな粒子が得られるものの、稼酸に由来する炭酸基が残る。そのため電気的特性に優れたチタン酸バリウムが得られない。

10

【0007】

アルコキシド法と水熱合成法では、微細な粒径のチタン酸バリウムが得られるが内部に取り込まれた水に起因する水酸基の残留が多い。そのため電気的特性に優れたチタン酸バリウムが得られない。またアルコキシド法は炭酸基が残留する。

【0008】

水熱合成法は高温高压条件下で行うため、専用設備が必要となり、コストが高くなるという問題がある。

【0009】

特許文献1および特許文献2の方法は、アルカリとして水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムを用いているため、反応後それらのアルカリを除去する工程が必要である。その工程でバリウムの溶解と水酸基の取り込みが起こるため正方晶化率の高いチタン酸バリウムが得られない。

20

【特許文献1】特許1841875号公報

【特許文献2】国際公開WO00/35811号公報

【特許文献3】特開平11-043327号公報

【特許文献4】国際公開WO99/58451号公報

【特許文献5】特開平11-43327号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、電子機器の小型化を可能とする小型のコンデンサに必要な薄膜の誘電体磁器を形成可能な、粒径が小さく、不要な不純物が少なく、電気的特性の優れたチタン酸バリウムの製造方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、前述の課題を鋭意検討した結果、塩基性化合物の存在するアルカリ性溶液中で、酸化チタンゾルとバリウム化合物を反応させ、反応後、塩基性化合物を気体として除去し、焼成することにより、従来の製造方法では得ることができなかったBET比表面積が大きく、正方晶化率の高いチタン酸バリウムを得られることを見だし、発明を完成した。

40

【0012】

すなわち、本発明は、

(1) 塩基性化合物の存在するアルカリ性溶液中で、酸化チタンゾルとバリウム化合物を反応させるチタン酸バリウムの製造方法において、反応液中の炭酸基のCO₂換算の濃度約500質量ppm以下で反応させる工程と、反応後、塩基性化合物を気体として除去する工程と、焼成する工程とを含み、前記チタン酸バリウムが、Sn, Zr, Ca, Sr, Pb, La, Ce, Mg, Bi, Ni, Al, Si, Zn, B, Nb, W, Mn, Fe, Cu、及びDyからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素をBaTiO₃に対して約5mol%未満(0mol%を含む)含むチタン酸バリウムであり、かつ、BET比表面積×(単位：m²/g)と、リートベルト法で算出した結晶格子のc軸長(単位：nm)

50

と a 軸長 (単位: nm) の比 y が、下記一般式

$$y = c \text{ 軸長} / a \text{ 軸長}$$

$$y = 1.011 - 8.8 \times 10^{-6} \times x^3 \quad (\text{ただし、約 } 0.1 < x < 9.7)$$

$$y = 1.003 \quad (\text{ただし、} x > 9.7)$$

を満たすチタン酸バリウムであることを特徴とするチタン酸バリウムの製造方法。

(2) チタン酸バリウムが粉末状である前項 1 記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(3) 酸化チタンゾルがチタン化合物を酸性下で加水分解して得たものである前項 1 又は 2 記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(4) 酸化チタンゾルがブルーカイト型結晶を含有するものである前項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(5) 塩基性化合物が、焼成温度以下で、かつ、大気圧下または減圧下で、蒸発、昇華、及び/または熱分解により気体となる物質である前項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(6) 塩基性化合物が有機塩基である前項 5 に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(7) アルカリ性溶液が pH 約 11 以上である前項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(8) 塩基性化合物を気体として除去する工程が、室温 ~ 焼成温度の温度範囲で、大気圧下または減圧下で行われる前項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(9) 塩基性化合物を気体として除去する工程が、焼成工程に含まれる前項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(10) 焼成工程が、約 300 ~ 約 1200 で行われる前項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(11) 酸化チタンゾルとバリウム化合物との反応系に、Sn, Zr, Ca, Sr, Pb, La, Ce, Mg, Bi, Ni, Al, Si, Zn, B, Nb, W, Mn, Fe, Cu, 及び Dy からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素との化合物を含む前項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明を詳しく説明する。

【0014】

本発明の製法で製造されるチタン酸バリウムは、BET 比表面積 x (単位: m^2/g) とリートベルト法で算出した結晶格子の c 軸長 (単位: nm) と a 軸長 (単位: nm) の比 y が下記一般式を満たす特徴を有する。

$$y = c \text{ 軸長} / a \text{ 軸長}$$

$$y = 1.011 - 8.8 \times 10^{-6} \times x^3 \quad (\text{ただし、約 } 0.1 < x < 9.7)$$

$$y = 1.003 \quad (\text{ただし、} x > 9.7)$$

ここで本発明のチタン酸バリウムとは、一般式 A B O_3 で表されるペロブスカイト型化合物であり、A を Ba が、B を Ti が共に占めた B a T i O_3 をいう。ただし Sn, Zr, Ca, Sr, Pb, La, Ce, Mg, Bi, Ni, Al, Si, Zn, B, Nb, W, Mn, Fe, Cu, 及び Dy からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を B a T i O_3 に対して約 5 mol % 未満含んでも良い。

【0015】

c 軸長 (c と略す) 及び a 軸長 (a と略す) の比 c / a、すなわち前式 y が大きいほど正方晶化率が大きくなるため誘電率が大きくなる。

【0016】

このようなチタン酸バリウムは、粒径が小さく、かつ、誘電率が高く電気的特性の優れたものであり、これから得られる誘電体磁器等の誘電材料を用いることにより積層セラミックコンデンサ等の小型の電子部品が得られ、さらにこれらを電子機器に用いることにより、電子機器の小型化、軽量化が可能となる。

【0017】

一般に電子機器の小型化のためには、BET比表面積が約 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと粒径が大きすぎ有効ではなく、約 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ よりBET比表面積が大きく約 $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい範囲では c/a 比を y 、BET比表面積を x (単位： m^2/g)としたときに、 $y = 1.011 - 8.8 \times 10^{-6} \times x^3$ を満たすと有効となる。また、BET比表面積が約 $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きくても c/a 比が約 1.003 より大きいときは加熱処理することにより目的とする $y = 1.011 - 8.8 \times 10^{-6} \times x^3$ の関係を満たす粉末が得られるため有効である。

【0018】

次に本発明の製造方法について説明する。

10

【0019】

本発明で用いられる酸化チタンゾルは、特に制限はないが、ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタンを含有するものが望ましい。ブルーカイト型結晶を含有するものであればブルーカイト型の酸化チタン単独、またはルチル型やアナターゼ型の酸化チタンを含んでもよい。ルチル型やアナターゼ型の酸化チタンを含む場合、酸化チタン中のブルーカイト型酸化チタンの割合は特に制限はないが、通常、約 $1 \sim 100$ 質量%であり、好ましくは約 $10 \sim 100$ 質量%、より好ましくは約 $50 \sim 100$ 質量%である。これは、溶媒中において酸化チタン粒子が分散性に優れたものとするためには、不定形よりも結晶性であることが単粒化しやすいことから好ましく、特にブルーカイト型酸化チタンが分散性に優れているためである。この理由は明らかではないが、ブルーカイト型がルチル型、アナターゼ型よりもゼータ電位が高いことと関係していると考えられる。

20

【0020】

ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子の製造方法は、アナターゼ型酸化チタン粒子を熱処理してブルーカイト型結晶を含む酸化チタン粒子を得る製造方法や、四塩化チタン、三塩化チタン、チタンアルコキシド、硫酸チタン等のチタン化合物の溶液を中和したり、加水分解したりすることによって、酸化チタン粒子が分散した酸化チタンゾルとして得る液相での製造方法等がある。

【0021】

ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子を原料として、チタン含有複合酸化物粒子を製造する方法としては、その粒子の粒径が小さく分散性に優れていることから、チタン塩を酸性溶液中で加水分解して酸化チタンゾルとして得る方法が好ましい。すなわち、約 $75 \sim 100$ の熱水に四塩化チタンを加え、約 75 以上であって溶液の沸点以下の温度で、塩素イオン濃度をコントロールしながら四塩化チタンを加水分解して、酸化チタンゾルとしてブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子を得る方法(特許文献3)や、約 $75 \sim 100$ の熱水に四塩化チタンを加え、硝酸イオン、磷酸イオンのいずれか一方または双方の存在下に、約 75 以上であって溶液の沸点以下の温度で、塩素イオン、硝酸イオンおよび磷酸イオンの合計の濃度をコントロールしながら四塩化チタンを加水分解して、酸化チタンゾルとしてブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子を得る方法(特許文献4)が好ましい。

30

【0022】

こうして得られたブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子の大きさは、1次粒径が通常約 $5 \sim 50 \text{ nm}$ である。これは、約 50 nm を越えると、これを原料として製造したチタン含有複合酸化物粒子の粒径が大きくなり、誘電材料、圧電材料等の機能材料には適さないものとなる。約 5 nm 未満では、酸化チタン粒子を製造する工程での取り扱いが困難である。

40

【0023】

本発明の製造方法において、チタン塩を酸性溶液中で加水分解して得られた酸化チタンゾルを用いる場合は、得られたゾル中の酸化チタン粒子の結晶型には制限はなく、ブルーカイト型に限定されるものではない。

【0024】

50

四塩化チタンや硫酸チタン等のチタン塩を酸性溶液中で加水分解すると、中性やアルカリ性の溶液で行うよりも反応速度が抑制されるので粒径が単粒化し、分散性に優れた酸化チタンゾルが得られる。また、塩素イオン、硫酸イオン等の陰イオンが、生成した酸化チタン粒子の内部に取り込まれにくいので、チタン含有複合酸化物粒子を製造した際にその粒子への陰イオンの混入を低減することができる。

【0025】

一方、中性やアルカリ性の溶液中で加水分解すると、反応速度が大きくなり、初期に多くの核発生が起こる。そのため、粒径は小さいが分散性が悪い酸化チタンゾルとなり、粒子が鬚状に凝集してしまう。このような酸化チタンゾルを原料として、チタン含有複合酸化物粒子を製造した場合、得られた粒子は粒径が小さくても、分散性が悪いものとなる。また、陰イオンが酸化チタン粒子の内部に混入しやすくなり、その後の工程でこれらの陰イオンを除去することが難しくなる。

10

【0026】

チタン塩を酸性溶液中で加水分解し酸化チタンゾルを得る方法は、溶液が酸性に保持される方法であれば特に制限はないが、四塩化チタンを原料とし、還流冷却器を取り付けた反応器内で加水分解し、その際発生する塩素の逸出を抑制し、溶液を酸性に保持する方法（特許文献5）が好ましい。

【0027】

また、原料のチタン塩の酸性溶液中の濃度は約0.01～約5mol/Lであることが好ましい。これは、濃度が約5mol/Lを越えると、加水分解の反応速度が大きくなり、粒径が大きく分散性の悪い酸化チタンゾルが得られるためであり、約0.01mol/L未満では、得られる酸化チタン濃度が少なくなり生産性が悪くなるためである。

20

【0028】

本発明の製造方法で用いられるバリウム化合物は、水溶性であることが好ましく、通常、水酸化物、硝酸塩、酢酸塩、塩化物等である。また、これらは1種類単独で用いてもよく、2種以上の化合物を任意の比率で混合して用いてもよい。具体的には、例えば、水酸化バリウム、塩化バリウム、硝酸バリウム、酢酸バリウム等が用いられる。

【0029】

本発明のチタン酸バリウムは、ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子とバリウム化合物を反応させる方法、またはチタン塩を酸性溶液中で加水分解して得られた酸化チタンゾルとバリウム化合物を反応させる方法で製造することができる。

30

【0030】

反応の条件として塩基性化合物の存在するアルカリ性溶液中で反応させることが望ましい。溶液のpHは、好ましくは約11以上であり、より好ましくは約13以上であり、特に好ましくは約14以上である。pHを約14以上とすることで、より粒径の小さなチタン含有複合酸化物粒子を製造することができる。反応溶液は、例えば、有機塩基化合物を添加してpH約11以上のアルカリ性を保つのが望ましい。

【0031】

添加する塩基性化合物としては特に制限はないが、焼成温度以下で、かつ、大気圧下または減圧下で、蒸発、昇華、及び/または熱分解により気体となる物質が好ましく、例えば、TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）、コリン等を好ましく用いることができる。水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物を添加すると、得られたチタン含有複合酸化物粒子中にアルカリ金属が残存してしまい、成形し、焼結し、誘電材料、圧電材料等の機能材料とした際にその特性が劣る可能性があるため、水酸化テトラメチルアンモニウム等の前記塩基性化合物を添加することが好ましい。

40

【0032】

さらに、反応溶液中の炭酸基（炭酸種として CO_2 、 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、及び CO_3^{2-} を含む）の濃度を制御することにより、c/aの大きいチタン酸バリウムを安定に製造することが出来る。

50

【0033】

反応溶液中の炭酸基の濃度（ CO_2 換算値。以下、特に断りの無い限り同様である。）は、好ましくは約500質量ppm以下でありより好ましくは約1～約200質量ppmであり、特に好ましくは約1～約100質量ppmである。炭酸基の濃度がこの範囲外ではc/aの大きいチタン酸バリウムが得られないことがある。

【0034】

また、反応溶液においては、酸化チタン粒子または酸化チタンゾルの濃度が、約0.1～約5mol/Lであり、バリウムを含む金属塩の濃度が金属酸化物に換算して、約0.1～約5mol/Lになるように調製されることが好ましい。さらに、Sn, Zr, Ca, Sr, Pb, La, Ce, Mg, Bi, Ni, Al, Si, Zn, B, Nb, W, Mn, Fe, Cu, 及びDyからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素との化合物を、反応後のチタン酸バリウム中にこれらの元素が、BaTiO₃に対して約5mol%未満含まれるように添加しても良い。これらの元素は、例えばコンデンサを製造する場合、その温度特性などの特性が希望する特性となるように、種類や添加量を調整すればよい。

10

【0035】

このように調製されたアルカリ溶液を、攪拌しながら常圧において、通常、約40～溶液の沸点温度、好ましくは約80～溶液の沸点温度に加熱保持し、反応させる。反応時間は通常、約1時間以上であり、好ましくは約4時間以上である。

【0036】

一般的にはここで、反応終了後のスラリーを電気透析、イオン交換、水洗、酸洗浄、浸透膜、などを用いる方法で不純物イオンを除去することが行なわれるが、不純物イオンと同時にチタン酸バリウムに含まれるバリウムもイオン化し一部溶解するため、所望の組成比への制御性が悪く、また結晶に欠陥が生じるためc/a比が小さくなる。塩基性化合物等の不純物の除去工程としては、このような方法を用いず、後述する方法を用いることが望ましい。

20

【0037】

反応終了後のスラリーを、焼成する事により本発明の粒子を得ることができる。焼成は、チタン含有複合酸化物粒子の結晶性を向上させるとともに、不純物として残存している塩素イオン、硫酸イオン、磷酸イオン等の陰イオンや、水酸化テトラメチルアンモニウム等の塩基性化合物等を、蒸発、昇華、及び/または熱分解により気体として除去することができ、通常、約300～約1200で行われる。焼成雰囲気は特に制限はなく、通常、大気中で行われる。

30

【0038】

焼成前に、取り扱い等の必要に応じて、固液分離を行っても良い。固液分離としては、例えば、沈降、濃縮、濾過、及び/または乾燥等の工程が含まれる。沈降、濃縮、濾過工程では、沈降速度を変える、あるいは濾過速度を変えるために、凝集剤や分散剤を用いても良い。乾燥工程は、液成分を蒸発または昇華する工程であり、例えば、減圧乾燥、熱風乾燥、凍結乾燥等の方法が用いられる。

【0039】

さらに、室温～焼成温度の温度範囲で、大気圧下または減圧下であらかじめ塩基性化合物等を気体として除去してから焼成を行っても良い。

40

【0040】

このようにして製造されるチタン酸バリウムは、BET比表面積 x （単位： m^2/g ）とリートベルト法で算出した結晶格子のc軸長（単位： nm ）とa軸長（単位： nm ）の比 y が下記一般式を満たす電気的特性に優れたものである。

【0041】

$$y = c \text{ 軸長} / a \text{ 軸長}$$

$$y > 1.011 - 8.8 \times 10^{-6} \times x^3 \quad (\text{ただし、約 } 0.1 < x < 9.7)$$

$$y > 1.003 \quad (\text{ただし、} x > 9.7)$$

【実施例】

50

【0042】

以下、本発明を実施例および比較例をあげて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0043】

実施例1：

四塩化チタン（住友シチックス製：純度99.9%）濃度が0.25mol/Lの水溶液を還流冷却器付きの反応器に投入し、塩素イオンの逸出を抑制し、酸性に保ちながら沸点付近まで加熱した。その温度で60分間保持して四塩化チタンを加水分解し、酸化チタンゾルを得た。得られた酸化チタンゾルの一部を110℃で乾燥し理学電機（株）製X線回折装置（RAD-B ローターフレックス）で結晶型を調べた結果ブルーカイト型酸化チタンであることがわかった。

10

【0044】

水酸化バリウム八水和物（バライト工業製）126gと水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）20質量%水溶液（セイケム昭和製）に炭酸ガスを吹き込み炭酸基濃度60質量ppm（CO₂換算値。以下、特に断りのない限り同様である。）とした水溶液456gを加えpHを1.4とし、還流冷却器付きの反応器で95℃に加熱した。前記ゾルを沈降濃縮して得た酸化チタン濃度15質量%のゾル213gを反応器に7g/分の速度で滴下した。

【0045】

液温を110℃まで上昇し攪拌を続けながら4時間保持して反応を行い得られたスラリーを50℃まで放冷した後、濾過を行った。濾過残渣を300℃で5時間乾燥し微粒子粉体を得た。反応に用いた酸化チタン量と水酸化バリウム量から算出される理論収量に対する実収量の割合は99.8%であった。この粉体を結晶化するため大気雰囲気下において880℃で2時間保持した。このときの昇温速度は毎分20℃とした。

20

【0046】

この粉体のX線回折を理学電機（株）製X線回折装置（RAD-B ローターフレックス）で調べた結果、得られた粉体はペロブスカイト型のBaTiO₃であることがわかった。X線回折強度からリートベルト解析によりc/a比を求めたところ1.0104であった。BET法で求めた比表面積Sは7.1m²/gであり、この比表面積の時に前記式より算出されたc/a比1.0079より大きいことがわかった。試料に含まれる炭酸基の量を赤外分光分析法により定量した。炭酸基が全て炭酸バリウムであるとすると約1質量%に相当する量であった。同時に格子内に水酸基が存在すると3500cm⁻¹付近に急峻な吸収ピークが現れる事が知られているが本試料では現れなかった。

30

【0047】

実施例2：

実施例1と同様にしてペロブスカイト型のBaTiO₃を得た。ただし、600℃で2時間保持することで結晶化した。実施例1と同様にして調べたところ比表面積は25m²/g、c/a比は1.0032であった。

【0048】

実施例3：

実施例1と同様にしてペロブスカイト型のBaTiO₃を得た。ただし、950℃で2時間保持することで結晶化した。実施例1と同様にして調べたところ比表面積は4.1m²/g、c/aの比は1.0106であった。前記式より算出されたc/a比1.0104より大きいことがわかった。

40

【0049】

実施例4：

実施例1と同様にしてペロブスカイト型のBaTiO₃を得た。ただし、1200℃で2時間保持することで結晶化した。実施例1と同様にして調べたところ比表面積は0.5m²/g、c/a比は1.0110であった。前記式より算出されたc/a比1.0110と同等であることがわかった。

50

【 0 0 5 0 】

実施例 5 :

TMAH添加量を減らしpHを11とした以外は実施例1と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。理論収量に対する実収量の割合は98%であった。880 で2時間保持することにより結晶化させた試料に関して実施例1と同様に調べたところ比表面積は7.3 m²/g、c/a比は1.0102であった。前記式より算出されたc/a比1.0076より大きいことがわかった。

【 0 0 5 1 】

実施例 6 :

TMAH水溶液の代わりに炭酸基濃度75質量ppmのコリン水溶液を用いた以外は実施例1と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。理論収量に対する実収量の割合は99.9%であった。880 で2時間保持することにより結晶化させた試料に関して実施例1と同様に調べたところ比表面積は7 m²/g、c/a比は1.0103であった。前記式より算出されたc/a比1.0080より大きいことがわかった。

10

【 0 0 5 2 】

実施例 7 :

実施例1で合成したブルーカイト型酸化チタンゾルの代わりに市販のアナターゼ型酸化チタンゾル(石原産業製STS-02)を用いた以外は実施例1と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。理論収量に対する実収量の割合は99.8%であった。880 で2時間保持することにより結晶化させた試料に関して実施例1と同様に調べたところ比表面積は7.7 m²/g、c/a比は1.0071であった。前記式より算出されたc/a比1.0070より大きいことがわかった。

20

【 0 0 5 3 】

実施例 8 :

炭酸基含有量60質量ppmのTMAHの代わりに炭酸基含有量110質量ppmのTMAHを用いた以外は実施例1と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。理論収量に対する実収量の割合は99.8%であった。880 で2時間保持することにより結晶化させた試料に関して実施例1と同様に調べたところ比表面積は7.3 m²/g、c/a比は1.0099であった。前記式より算出されたc/a比1.0076より大きいことがわかった。

30

【 0 0 5 4 】

実施例 9 :

炭酸基含有量60質量ppmのTMAHの代わりに炭酸基含有量215質量ppmのTMAHを用いた以外は実施例1と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。理論収量に対する実収量の割合は99.7%であった。880 で2時間保持することにより結晶化させた試料に関して実施例1と同様に調べたところ比表面積は7.5 m²/g、c/a比は1.0092であった。前記式より算出されたc/a比1.0073より大きいことがわかった。

【 0 0 5 5 】

実施例 10 :

炭酸基含有量60質量ppmのTMAHの代わりに炭酸基含有量490質量ppmのTMAHを用いた以外は実施例1と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。理論収量に対する実収量の割合は99.4%であった。880 で2時間保持することにより結晶化させた試料に関して実施例1と同様に調べたところ比表面積は8.1 m²/g、c/a比は1.0065であった。前記式より算出されたc/a比1.0063より大きいことがわかった。

40

【 0 0 5 6 】

実施例 11 :

実施例1で合成したブルーカイト型酸化チタンゾルの代わりに市販のアナターゼ型酸化チタンゾル(石原産業製ST-02)を用いた以外は実施例1と同様の操作でチタン酸バ

50

リウムを合成した。理論収量に対する実収量の割合は99.8%であった。880 で2時間保持することにより結晶化させた試料に関して実施例1と同様に調べたところ比表面積は $7.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 c/a 比は1.0071であった。前記式より算出された c/a 比1.0070より大きいことがわかった。

【0057】

比較例1：

稀酸水溶液を攪拌しながら80 に加熱しそこに BaCl_2 と TiCl_4 の混合水溶液を滴下し稀酸チタニルバリウムを得た。得られた試料から塩素を除去するため水洗を行なった後、これを950 で熱分解することにより BaTiO_3 を得た。実施例1と同様に調べたところ比表面積は $4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 c/a 比は1.0088であった。前記式より算出された c/a 比1.0104より小さいことがわかった。この試料に含まれる炭酸基の量を赤外分光分析装置で定量したところ炭酸バリウムに換算すると8質量%存在することがわかった。不純物として働く炭酸基が大量に生成するため正方晶化率が高くない。すなわち誘電材料としての誘電特性に劣ることが推測される。

10

【0058】

比較例2：

実施例1で合成したブルーカイト型酸化チタンゾル667gと水酸化バリウム八水和物592g (Ba/Ti モル比1.5)とイオン交換水を1Lとを3Lのオートクレーブに入れた後、150 で1時間保持することで飽和蒸気圧下で水熱処理を行った。得られた試料中に含まれる過剰なバリウムを水洗後、800 で2時間保持することにより結晶化させた。実施例1と同様に調べたところ比表面積は $6.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 c/a 比は1.0033であった。前記式より算出された c/a 比1.0081より小さいことがわかった。この試料を赤外分光分析装置で評価したところ 3500 cm^{-1} 付近に格子内水酸基の急峻な吸収がみられた。水熱合成法では格子内に水酸基を持ち込むために正方晶化率が低くなると推測される。

20

【0059】

比較例3：

実施例1と同様にしてペロブスカイト型の BaTiO_3 微粒子粉体を得た。この粉体を300 で2時間保持することで結晶化した。実施例1と同様にして調べたところ比表面積は $45 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 c/a 比は1.0000であった。

30

【0060】

比較例4：

TMAHを添加しないこと以外は実施例1と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。このときのpHは10.2であった。理論収量に対する実収量の割合は86%であった。pHが低くなると収率が下がり実用的でないことがわかった。

【0061】

比較例5：

TMAHの代わりにKOHを用いた以外は実施例1と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。理論収量に対する実収量の割合は99.9%であった。濾過した試料を水洗しK濃度を100ppmとした。この試料を800 で2時間保持することにより結晶化させた試料に関して実施例1と同様に調べたところ比表面積は $9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 c/a 比は1.0030であった。前記式より算出された c/a 比1.0046より小さいことがわかった。この試料を赤外分光分析装置で評価したところ 3500 cm^{-1} 付近に格子内水酸基の急峻な吸収がみられた。また Ba/Ti モル比が洗浄前より0.007小さくなったことからKと同時にBaが溶出することが示唆された。

40

【0062】

比較例6：

炭酸基濃度60質量ppmのTMAHの代わりに炭酸基濃度1000質量ppmのTMAHを用いた以外は実施例1と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。理論収量に対する実収量の割合は99.4%であった。880 で2時間保持することにより結晶化さ

50

せた試料に関して実施例 1 と同様に調べたところ比表面積は $8.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 c/a 比は 1.0058 であった。前記式より算出された c/a 比 1.0060 より小さいことがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明のチタン酸バリウム_xの製造方法により提供される BET 比表面積 x (単位: m^2 / g) と、リートベルト法で算出した結晶格子の c 軸長 (単位: nm) と a 軸長 (単位: nm) の比 y とすると、

$$y = c \text{ 軸長} / a \text{ 軸長}$$

$$y = 1.011 - 8.8 \times 10^{-6} \times x^3 \quad (\text{ただし、約 } 0.1 < x < 9.7)$$

$$y = 1.003 \quad (\text{ただし、} x > 9.7)$$

を満たすチタン酸バリウム_xは、粒径が小さく、かつ、誘電率が高く電気的特性の優れたものであり、これから得られる誘電体磁器等の誘電材料を用いることにより積層セラミックコンデンサ等の小型の電子部品が得られ、さらにこれらを電子機器に用いることにより、電子機器の小型化、軽量化が可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 横内 仁

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開2002-167281(JP,A)

特開2001-031471(JP,A)

特開平06-012917(JP,A)

特開平11-273986(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 1/00-57/00