

I228493

751188

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92135842

※申請日期：92年12月17日

※IPC分類：C01G 23/00

壹、發明名稱：

(中) 鈦酸鋁及使用其之電子零件

(外) チタン酸バリウムおよびそれを用いた電子部品

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 昭和電工股份有限公司

(英) SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中) 1. 大橋光夫

(英)

地 址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 白川彰彦

(英) 白川彰彦

地 址：(中) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一——一 昭和電工股份有限公司 研究開發中心內

(英) 日本国千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社 研究開発センター内

2. 姓 名：(中) 横内仁

(英) 横内仁

地 址：(中) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一——一 昭和電工股份有限公司 研究開發中心內

(英) 日本国千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社 研究開発センター内

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

I228493

751188

- | | | | |
|------|--------------|---------------|--|
| 1.日本 | ； 2002/12/18 | ； 2002-367293 | ☒ 有主張優先權 |
| 2.日本 | ； 2003/02/24 | ； 2003-046525 | ☒ 有主張優先權 |
| 3.日本 | ； 2003/11/14 | ； 2003-384842 | ☒ 有主張優先權 |

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種作為介電材料、疊層陶瓷電容、壓電材料等之介質材料的鈦酸鋇之製造方法。更具體地，係關於內部無缺陷的鈦酸鋇之製造方法。

【先前技術】

鈦酸鋇係作為介電材料、積層陶瓷電容、壓電材料等之機能材料而被廣泛應用。由於電子零件的日趨小型化、輕量化，期望開發出粒徑更小且介電率高的優質鈦酸鋇的製造方法。

雖然已知利用固相法可獲得介電率高之無缺陷鈦酸鋇，但無法使粒徑充分變小，然而，利用濕式合成之粒徑小的鈦酸鋇，具有缺陷且無法充分提高介電率。

作為製造鈦酸鋇等的鈦酸鋇粒子的方法，例如：以氧化物及碳酸鹽為原料，該等粉末以球磨機等混合後，於約800℃以上之高溫下反應製造之固相法；以先調製草酸複合鹽，並將之熱分解以得到鈦酸鋇粒子之草酸鹽法；以金屬烷氧化物為原料，將其加水分解，得到前驅物之烷氧基法（水解法）；以及，將原料在水溶劑中置於高溫高壓下反應，得到前驅物之水熱合成法等。此外，將鈦化合物的加水分解生成物與水溶性鋇鹽於強鹼水溶液中反應之方法（例如專利文獻1）、將氧化鈦溶膠與鋇化合物於強鹼水溶液中反應之方法（例如專利文獻2）、將氧化鈦溶膠與

(2)

鋇化合物在密閉容器中反應之方法（例如專利文獻 3）等。再者有：使用晶格中的氫氧基含量在 1wt% 以下之原料，調整燒成條件，使晶格中的氫氧基含量，減少至 0.1wt% 之方法（例如專利文獻 4）。

可是，雖然固相法製造成本低，可得無缺陷的鈦酸鋇，然而生成的鈦酸鋇粒徑大，不適用於介電材料、壓電材料等之機能材料。

草酸鹽法，雖然可得比固相法粒徑小之鈦酸鋇粒子，卻會殘留源自草酸的碳酸基。又殘留有混於內部的水造成之氫氧基。雖然可利用加熱處理除去氫氧基，但同時亦可能造成粒子內部產生孔隙（例：非專利參考文獻 1）。因此，無法得到電氣特性優之鈦酸鋇。

烷氧基法和水熱合成法，雖可得到粒徑細微之鈦酸鋇粒子，但多會殘留有混於內部的水造成之氫氧基。雖然可利用加熱處理除去氫氧基，但同時會造成粒子內部產生孔隙，因此難以製造出電氣特性優之鈦酸鋇。而且烷氧化物法會殘留碳酸基。

水熱合成法係需在高溫高壓條件下進行，因此需要專用設備，相對地製造成本也就大幅提高。

專利文獻 1、2 及 3 之方法，必須進行水洗步驟。但在該水洗步驟，會造成鋇的溶解及因此產生的氫氧基的混入。雖可利用加熱處理除去氫氧基，但同時會造成粒子內部產生孔隙，因此難以得到電氣特性優的鈦酸鋇。專利文獻 3 的方法，因於密閉容器中將粉碎的介質邊攪拌邊加熱

(3)

下進行反應，必須有專用設備，有製造成本提高的問題。

針對專利文獻 4 的方法，係提出顯著減少晶格中之氫氧基含量的方法，但僅可使原本存在於晶格中的氫氧基含量減至 0.1wt% 左右，但卻無法提昇介電率。

[專利文獻 1] 日本專利第 1841875 號公報

[專利文獻 2] 國際公開專利 WO00/35811 號公報

[專利文獻 3] 日本公開專利特開平第 7-291607 號公報

[專利文獻 4] 日本公開專利特開平第 11-273986 號公報

[非專利文獻 1] 日本陶瓷協會 第 15 屆秋季座談會演講稿集，第 149 頁。

【發明內容】

發明所欲解決之課題

本發明係提供可用於使電子機器小型化的小型電容所需的薄膜介電陶瓷或薄膜介電體的形成，粒徑小、雜質少、電氣特性優的鈦酸鋇及使用其之電子零件。

解決課題之方法

本發明人等，針對上述課題專心檢討的結果，發現於鹼性化合物存在的鹼性溶液中，使氧化鈦溶膠與鋇化合物反應，反應後，鹼性化合物以氣體除去，藉由燒成，可得習知製造方法無法製得、無缺陷細微的鈦酸鋇，而完成本

(4)

發明。

亦即，本發明係由以下各項發明所構成：

(1)一種鈦酸鋇，係單結晶，其中，粒內不存在 1 nm 以上孔洞的粒子佔粒子全部的 20%以上。

(2)如(1)的鈦酸鋇，其中，粒內不存在 1 nm 以上孔洞的粒子佔粒子全部的 50%以上。

(3)如(1)的鈦酸鋇，其中，粒內不存在 1 nm 以上孔洞的粒子佔粒子全部的 80%以上。

(4)如(1)至(3)項任一項之鈦酸鋇，其中，其 BET 比表面積在 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。

(5)如(1)至(4)項任一項之鈦酸鋇，其中，在利用 700°C 熱處理後，於紅外光譜分析法中，在 3500cm^{-1} 附近並未偵測到陡峭的尖峰訊號。

(6)如(1)至(5)項任一項之鈦酸鋇，至少包含一種選自 Sn、Zr、Ca、Sr、Pb、Ho、Nd、Y、La、Ce、Mg、Bi、Ni、Al、Si、Zn、B、Nb、W、Mn、Fe、Cu 及 Dy 所成群中的元素，其相對於 BaTiO_3 ，未超過 5 mol%(包含 0 mol%)。

(7)如(1)至(6)項任一項之鈦酸鋇，係為粉狀體。

(8)如(1)至(7)項任一項之鈦酸鋇，係利用濕式合成所得。

(9)一種研漿液，係包含如(1)至(8)項任一項之鈦酸鋇。

(10)一種糊狀物，係包含如(1)至(8)項任一項之鈦酸

(5)

銀。

(11)一種介電材料，係包含如(1)至(8)項任一項之鈦酸銀。

(12)一種介電體陶瓷，係包含如(1)至(8)項任一項之鈦酸銀。

(13)一種壓電材料，係包含如(1)至(8)項任一項之鈦酸銀。

(14)一種壓電體陶瓷，係包含如(1)至(8)項任一項之鈦酸銀。

(15)一種介電體薄膜，係包含如(1)至(8)項任一項之鈦酸銀。

(16)一種電容，包含如(11)之介電材料。

(17)一種電容，包含如(13)之壓電材料。

(18)一種電容，包含如(15)之介電體薄膜。

(19)一種基板內電容，包含如(15)之介電體薄膜。

(20)一種印刷電路板，包含如(15)之介電體薄膜。

(21)一種電子機器，包含如(16)至(19)項任一項之電容。

發明效果

根據本發明所得的鈦酸銀為單結晶，且粒內不存在氫氧基或因氫氧基脫離所導致之缺陷。該材料係粒徑小且介電率高，電氣特性優之鈦酸銀。

藉由使用由此所得之介電體陶瓷粉末等的介電材料，

(6)

可得到疊層陶瓷電容、壓電材料等小型電子零件，更進一步，使用該等小型電子零件，可使電子機器更小型化，更輕量化。

而且，若使用本發明之鈦酸鋇或含本發明鈦酸鋇之研漿液，可得到介電性佳之介電體薄膜。

因該介電體薄膜的介電特性優，薄膜化也能發揮優良的特性，可應用於基板內電容等。該電容若被使用於行動電話、數位相機上的話，可非常有效地使機器小型化、輕量化、高性能化。

【實施方式】

以下，詳細地說明本發明。

本發明之鈦酸鋇是一種以一般式 ABO_3 表示之鈣鈦礦型(PEROVSKITE)化合物，其中 A 為 Ba、B 為 Ti、稱之為 $BaTiO_3$ 。

亦可至少包含一種選自 Sn、Zr、Ca、Sr、Pb、Ho、Nd、Y、La、Ce、Mg、Bi、Ni、Al、Si、Zn、B、Nb、W、Mn、Fe、Cu 及 Dy 所成群中的元素，其相對於 $BaTiO_3$ ，未超過 5 mol%

又，本發明之鈦酸鋇的特徵為粒內不存在氫氧基或因氫氧基脫離所導致之缺陷。

且本發明之鈦酸鋇更具有單晶體結構之特徵。

存在於鈦酸鋇內之氫氧基，可在紅外光譜的分析中於 3500cm^{-1} 附近出現陡昇之尖峰，除粒內之氫氧基外，若表

(7)

面上存在氫氧基，亦可同時被檢測出來。但是，已知存在於表面的氫氧基可於 700°C 以下之溫度脫離。因此，預先以 700°C 熱處理後，再進行紅外光譜分析的話，可檢測出使介電率下降之粒子內部的氫氧基。

又，伴隨氫氧基的脫離所產生的缺陷，在透過電子顯微鏡觀察（最好將粒子薄膜化）時可檢視出直徑 1nm 以上之孔隙（孔洞）。與專利文獻 4 之圖 3 中符號 22 所示之孔洞相同。於圖 1 表示以比較例所製成的鈦酸鋇粉末之 TEM(電子顯微鏡)照片(實際上雖以 150,000 倍數所拍攝而得之照片，附圖為其縮小)，粒子內部可見如泡沫般之孔隙（孔洞），即為伴隨氫氧基的脫離所造成的缺陷。

本發明之鈦酸鋇，因可使粒子內部氫氧基或因氫氧基脫離所導致之缺陷不存在，介電率變大。

又，該鈦酸鋇粒子係單結晶以致使介電率變大，但也因為是單結晶，可利用 TEM(電子顯微鏡)晶格圖解析而確認。

本發明之鈦酸鋇因係為單結晶，介電率因而變大。

如此之本發明的鈦酸鋇，係粒徑小且介電率高，電氣特性優之鈦酸鋇。使用由該粒子所得之介電體陶瓷等的介電材料，可得到疊層陶瓷電容等小型的電子零件，再者藉由利用該等於電子機器，可使電子機器小型化、輕量化。

一般而言，為了使電子機器小型化，BET 比表面積小於 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 時粒徑大不會有效，而是 BET 比表面積在 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上有效，較佳者為 BET 比表面積在 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以

(8)

上，更佳者為 BET 比表面積在 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上。

本發明之鈦酸鋇的製造方法，無特別限制，採用濕式法較佳，於該情況，以氧化鈦溶膠為原料較佳。

用於本發明之氧化鈦溶膠雖無特別限制，期望為包含具板鈦礦型結晶的氧化鈦。若為包含板鈦礦型結晶的氧化鈦者，單獨使用板鈦礦型結晶的氧化鈦或亦可包含有金紅石型和銳鈦礦型的氧化鈦。在包含金紅石型與銳鈦礦型氧化鈦的情況，氧化鈦中板鈦礦型氧化鈦的比例並無特別限制，通常為 1~100 質量%，較佳者為 10~100 質量%，更佳者為 50~100 質量%，最佳者為 70~100 質量%。這是為了使溶劑中的氧化鈦粒子的分散性更好，由於具結晶性比不定形更容易單粒化，因此較佳，特別是因為板鈦礦型氧化鈦的分散性優之緣故。該理由雖不明顯，但一般認為板鈦礦型係比金紅石型、銳鈦礦型，則塔電位 (Zeta potential) 高有關。

包含板鈦礦型結晶的氧化鈦之製造方法，係將銳鈦礦型的氧化鈦粒子熱處理，得到包含板鈦礦型結晶的氧化鈦粒子的製造方法。而且，藉由將四氯化鈦、三氯化鈦、烷氧化鈦、硫酸鈦等鈦化合物的溶液中和、加水分解，以獲得液相的氧化鈦粒子分散之氧化鈦溶膠的製造方法。

以包含板鈦礦型結晶的氧化鈦粒子為原料，作為製造鈦酸鋇粒子的製造方法，因該粒子的粒徑小、分散性佳，將鈦鹽在酸性溶液中加水分解，成為氧化鈦溶膠之取得的方法較佳。亦即，在 $75\sim 100^\circ\text{C}$ 的熱水中添加四氯化鈦，

(9)

在 75℃ 以上、溶液的沸點以下的溫度，一邊控制氯離子濃度，一邊加水分解四氯化鈦，得到成為氧化鈦溶膠之包含板鈦礦型結晶的氧化鈦粒子（日本公開專利特開平 11-043327 號公報），或在 75~100℃ 的熱水中添加四氯化鈦，在硝酸離子與磷酸離子任一或兩者皆存在下，在 75℃ 以上、溶液的沸點以下的溫度，一邊控制氯離子、硝酸離子及磷酸離子的總濃度，一邊加水分解四氯化鈦，得到成為氧化鈦溶膠之包含板鈦礦型結晶的氧化鈦粒子（國際公開專利 WO99/58451 號公報）較佳。

如此所得之包含板鈦礦型結晶的氧化鈦粒子的大小，係初級粒徑通常為 5~50nm。該粒徑超過 50nm 時，以此為原料所製造之鈦酸鋇粒子的粒徑大，不適用於介電材料、壓電材料等的機能材料。該粒徑小於 5nm 時，則在氧化鈦粒子製造過程中很難處理。

在本發明的製造方法中，若使用在酸性溶液中加水分解鈦鹽所得之氧化鈦溶膠的情況，所得溶膠中的氧化鈦粒子的結晶型並無限制，不限定為板鈦礦型結晶。

四氯化鈦、硫酸鈦等的鈦鹽在酸性溶液中加水分解時，比在中性與鹼性的溶液中進行，因反應速度受抑制，粒徑為單粒化，可得到分散性優之氧化鈦溶膠。又因氯離子、硫酸離子等陰離子，難以佔據生成之氧化鈦粒子內部，因此在鈦酸鋇粒子製造時，可降低朝該粒子的陰離子混入。

另一方面，在中性與鹼性的溶液中加水分解時，反應

速度會變大、初期會有很多的晶核產生。因此，易形成粒徑小、分散性差之氧化鈦溶膠，且粒子呈蔓草狀集結。以如此之氧化鈦溶膠為原料，製造鈦酸鋇粒子的情況，所得粒子變為粒徑小、分散性差。又，因陰離子容易混入氧化鈦粒子的內部，造成後續步驟中難以除去該等陰離子。

鈦鹽在酸性溶液中加水分解得到氧化鈦溶膠的方法，雖然溶液保持酸性的方法無特別限制，但以四氯化鈦為原料，在裝有回流冷卻器的反應器內加水分解，抑制此時產生之氯氣的外洩，保持溶液為酸性的方法較佳（日本公開專利特開平 11-43327 號公報）。

而且，酸性溶液中鈦鹽原料的濃度為 $0.01\sim 5\text{mol/L}$ 較佳。因為，濃度若超過 5mol/L ，則加水分解的速度會變大，而得到粒徑小、分散差之劣質氧化鈦溶膠，反之，若濃度小於 0.01mol/L 的話，則所得氧化鈦的濃度會變小、生產性也會變差。

用於本發明的製造方法的鋇化合物，係具水溶性較佳，通常為氫氧化物、硝酸鹽、醋酸鹽、氯化物等。可使用該等的單獨一種，或以任意比率混合 2 種以上化合物使用。具體而言，例如使用氫氧化鋇、氯化鋇、硝酸鋇、醋酸鋇等。

本發明的鈦酸鋇，可利用將包含板鈦礦型結晶的氧化鈦粒子與鋇化合物反應的方法，或將鈦鹽在酸性溶液中加水分解得到的氧化鈦溶膠與鋇化合物反應的方法製造而得。

(11)

作為反應條件，期望在鹼性化合物存在的鹼性溶液中反應。溶液的 pH 值在 11 以上較佳，更佳者在 13 以上，特別佳者在 14 以上。pH 值在 14 以上，可製造粒徑更小的鈦酸鋇粒子。反應溶液，例如添加有機鹼化合物，期望保持 pH 值在 11 以上的鹼性。pH 值若低於 11，因氧化鈦溶膠與鋇化合物的反應率下降，難以得到介電率高的鈦酸鋇。

作為添加之有機鹼化合物雖無特別限制，在鈦酸鋇的燒成溫度以下，且在大氣壓下或減壓下，蒸發、昇華，以及/或因熱分解成為氣體的物質較佳，使用如 TMAH（氫氧化四甲銨）、膽鹼等較佳。添加氫氧化鋰、氫氧化鈉，氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物時，所得之鈦酸鋇粒子中會殘留鹼金屬，在成形、燒結成為介電材料、壓電材料等的機能材料時，其特性可能不佳，故添加氫氧化四甲銨等的上述鹼性化合物較佳。

再者，藉由控制反應溶液中的碳酸基（包含 CO_2 、 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、及 CO_3^{2-} 作為碳酸來源）濃度，可以穩定地製造出介電率大的鈦酸鋇粒子。

反應溶液中碳酸基的濃度（ CO_2 換算值。以下若無特別說明時與其相同。）為 500 質量 ppm 以下較佳，更佳者為 1~200 質量 ppm，特別佳者為 1~100 質量 ppm。碳酸基的濃度若在此範圍外，無法得到介電率大的鈦酸鋇粒子。

而且，在反應溶液中，氧化鈦粒子或者氧化鈦溶膠的

(12)

濃度為 $0.1\sim5\text{ mol/L}$ ；含鋇之金屬鹽的濃度，以金屬氧化物換算，調製成 $0.1\sim5\text{ mol/L}$ 較佳。

再者，添加至少一種選自 Sn、Zr、Ca、Sr、Pb、Ho、Nd、Y、La、Ce、Mg、Bi、Ni、Al、Si、Zn、B、Nb、W、Mn、Fe、Cu 及 Dy 所構成群的元素與化合物，使反應後的鈦酸鋇中該等元素，相對於 BaTiO_3 ，未超過 5 mol%。該等元素亦可傾向存在粒子表面。該等元素，亦可例如在製造電容的情況，為使達成所期望之溫度特性等的特性，而調整其種類與添加量。

如此所調製的鹼性溶液，一邊攪拌，一邊於常壓下加熱保持在通常 40°C ~ 溶液的沸點溫度，較佳者為 80°C ~ 溶液的沸點溫度，使其反應。反應時間通常為 1 小時以上，較佳為 4 小時以上。

一般而言，反應終了後的研漿液，雖可使用電透析、離子交換、水洗、酸洗淨、浸透膜等方法除去不純物離子，不純物離子同時與包含於鈦酸鋇的鋇亦離子化而一部分溶解，對所期望組成比例的控制性差，且在結晶上產生缺陷，介電率因而變小。作為鹼性化合物等的不純物的除去步驟，不使用如此的方法，期望使用後述之方法。

反應終了後的研漿液，可藉由燒成得到本發明之粒子。於燒成時，使鈦酸鋇粒子的結晶性提高的同時，成為不純物殘存的氯離子、硫酸離子、磷酸離子等陰離子，以及氫氧化四甲銨等的鹼性化合物等，可藉由蒸發、昇華、以及/或因熱分解成為氣體而除去，通常在 $300\sim1,200^\circ\text{C}$ 下

(13)

進行。燒成的環境並無特別限制，通常在大氣中進行即可。燒成後，進行粉碎或混合後，藉由反覆進行燒成的步驟，可使結晶性更提升較適合。

燒成前，相對必要之處理等，亦可進行固液分離。作為固液分離，例如包含沉澱、濃縮、過濾以及/或乾燥等步驟。在沉澱、濃縮、過濾步驟，為改變沉澱速度或過濾速度，亦可使用凝集劑、分散劑。乾燥步驟，係將液體成分蒸發或昇華之步驟，可使用如減壓乾燥、熱風乾燥、凍結乾燥等方法。

再者，在室溫~燒成溫度的溫度範圍內，於大氣壓下或減壓下，先將鹼性化合物成為氣體除去後，進行燒成亦可。

如此製造之鈦酸鋇，係粒子內部不存在氫氧基或因氫氧基脫離所導致之缺陷，且電特性優。如上述，氫氧基會在紅外光譜的分析中於 3500cm^{-1} 附近出現陡昇之尖峰而被檢測出來，預先以 700°C 熱處理後，再進行紅外光譜分析，可檢測出使介電率降低之粒子內部的氫氧基。而且，伴隨氫氧基的脫離所產生的缺陷，藉由電子顯微鏡觀察，可檢測出直徑 1nm 以上之孔隙（孔洞）。

將習知的鈦酸鋇粒子薄膜化仔細觀察時，幾乎全部的粒子上存在著孔隙，但亦有在 100 個中約 5 個以下程度的粒子不存在孔隙的情況。但是，於本發明的實施例的鈦酸鋇，檢查數百個，完全觀察不到有伴隨氫氧基的脫離所產生的缺陷（孔隙）。亦即，本發明之鈦酸鋇粉末，不含伴

隨氫氧基的脫離所產生的缺陷（孔隙）的粒子，個數佔20%以上，較佳為50%，更佳為80%，進一步更佳為90%以上，特別佳為98%以上，實質上是全部。

而且，鈦酸鋇粒子係單結晶且介電率較高，本發明之鈦酸鋇係為單結晶，可透過電子顯微鏡觀察，從晶格圖的解析可得到確認。

包含本發明之鈦酸鋇的充填材料，藉由分散於選自熱硬化性樹脂或熱可塑性樹脂所成群中至少一種或一種以上，可得介電率高之薄膜。

包含除鈦酸鋇以外之充填材料，可使用選自氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、氧化鋇等所成群中的一種以上。

熱硬化性樹脂或熱可塑性樹脂並無特別限制，雖可使用常用之樹脂，但作為熱硬化性樹脂，以環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、雙三（吡）等較適合。而作為熱可塑性樹脂，則以聚烯烴樹脂、苯乙烯樹脂、聚醯胺等較適合。

為使包含本發明鈦酸鋇之充填材料分散於熱硬化性樹脂或熱可塑性樹脂中的至少一種以上，預先將充填材料分散於溶劑或上述樹脂組成物與溶劑的混合物而得到研漿液較佳。

將充填材料分散於溶劑或上述樹脂組成物與溶劑的混合物而得到研漿液之方法並無特別限制，但期望包含濕式解碎步驟。

作為溶劑並無特別限制，雖可使用任何通常所用的溶

劑，例如使用 2-丁酮、甲苯、醋酸乙酯、甲醇、乙醇、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮、2-甲氧基乙醇單獨或混合二種以上來。

爲了得到充填材料分散於溶劑或上述樹脂組成物與溶劑的混合物的研漿液，期望配合使用偶合劑。作爲偶合劑並無特別限制，舉例如矽烷偶合劑、鈦鹽系偶合劑、鋁鹽系偶合劑。因偶合劑的親水基與含有鈦酸鋁充填材料表面的活性氫反應而包覆於表面，對溶劑的分散性變好。偶合劑的疏水基係藉由選擇，可提高對樹脂的相溶性。例如，使用環氧樹脂作爲樹脂的情況，具有單胺基、二胺基、陽離子苯乙烯基、環氧基、氫硫基、苯胺基、脲基等之中任一官能基的矽烷偶合劑、或具有亞磷酸基、胺基、二胺基、環氧基、氫硫基等之中任一官能基的鈦鹽系偶合劑較佳。使用聚醯亞胺樹脂的情況，具有單胺基、二胺基、苯胺基等之中任一官能基的矽烷偶合劑、具有單胺基、二胺基等之中任一官能基的鈦鹽系偶合劑較佳。該等之中可以一種單獨使用，亦可混合二種以上使用。

偶合材料的調配量並無特別限制，包覆鈦酸鋁粒子的一部分或全部皆可，過多的話有未反應殘留的不良影響的情況，過少的話有偶合效果低的情況。因此，根據包含鈦酸鋁的充填材料的粒徑與比表面積、偶合劑的種類，選擇可均勻分散充填材料的調配量較佳，包含鈦酸鋁的充填材料的 0.05~20 質量%程度的調配量較佳。

爲了使偶合劑的親水基與包含鈦酸鋁的充填材料的活

性氫的反應完成，期望成為研漿液後包含加熱處理步驟。加熱溫度與時間雖無特別限制，以 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 1 至 3 小時的加熱處理較佳。而且，溶劑的沸點在 100°C 以下時，加熱溫度在溶劑的沸點以下以及加熱時間相對增長較佳。

若使用本發明之鈦酸鋇或包含本發明之鈦酸鋇的研漿液，可得具介電性優的介電體薄膜。

因該介電體薄膜的介電性優，薄膜化亦可發揮其優良的介電特性，可應用於基板內電容等。若將使用本發明的介電體薄膜之基板內電容，用於行動電話或數位相機等的電子機器，可有效地使機器小型化、輕量化、高性能化。

以下，以實施例及比較例，具體地說明本發明，但本發明不限於該等實施例。

（介電率的測定方法）

所得的鈦酸鋇的介電率，可由以下之方法測定之。

鈦酸鋇與 MgO （協和化學工業製之高純度氧化鎂 500-04R）、 Ho_2O_3 （日本鉾公司製之微粉末氧化鈦）、 BaSiO_3 （添川理化學公司製）以莫耳比 100：0.5：0.75：1.0 混合。將混合粉末 0.3g 以直徑 13mm 的模具，一軸成形後，在氮氣狀態下於 130°C 保持 2 小時燒成。如此所得之燒結體的大小精密地測量後，藉由塗布電鍍用銀電極，在大氣環境下於 800°C 、10 分鐘燒成，形成電極成為單板電容。

該電容的靜電容量以惠普公司製 LF 阻抗分析儀 4192

(17)

測定，測定頻率 1kHz、從測定溫度由 -55°C 至 125°C 變化時的靜電容量與燒結體的大小算出介電率。

實施例 1：

濃度 0.25mol/L 的四氯化鈦（住友鈦公司製：純度 99.9%）水溶液投入於裝有回流冷卻器的反應器內，抑制氯離子的逸出，邊維持酸性邊加熱至溶液沸點附近為止。於該溫度維持 60 分鐘，加水分解四氯化鈦可得氧化鈦溶膠。所得之氧化鈦溶膠的一部份在 110°C 下乾燥，並以理學電機製之 X 射線繞射裝置（RAD-B、RoterFlex）檢測其結晶型態，結果可知得到板鈦礦型 80%、銳鈦礦型 20% 之氧化鈦。

添加將二氧化碳灌入氫氧化鋇八水合物（Baryte 貝萊工業製）126g 與氫氧化四甲銨 20 質量%水溶液（Sachem 昭和公司製），使碳酸基濃度成為 60 質量 ppm 的水溶液 456g（ CO_2 換算值。以下若無特別說明，視為相同情況），於 pH 值 14、在裝有回流冷卻器的反應器內於 95°C 加熱。沉澱濃縮上述溶膠得到氧化鈦濃度 15 質量%的溶膠 213 克，於反應器以 7 克/分的速度滴下。

將液溫上升到 110°C ，持續攪拌，維持 4 小時進行反應，將反應所得研漿液冷卻至 50°C 後，進行過濾。過濾殘渣於 300°C 下、持續 5 小時乾燥可得微粒子粉末。相對從用於反應的氧化鈦的量與氫氧化鋇的量所算出的理論產量，實際產量的比例為 99.8%。

所得到之微粒子粉末在藉由 TEM 觀察為單結晶。將該粉末 5g 置於陶瓷盤，於烘箱中以 20℃ /分昇溫，在表 1 所示的溫度維持 2 小時（燒成）後，使其自然冷卻。

以理學電機製 X 射線繞射裝置（RAD-B、RoterFlex）檢測該粉末之結晶型態，結果得知該粉末為鈣鈦礦型的 BaTiO_3 。X 射線繞射強度根據 Rietvelt 分析求得 c/a 比。而且，該粉末的比表面積藉由 BET 法求得。由此所得之結果表示於表 1 以及圖 2、圖 3、圖 4、圖 5。

再者，關於在 950℃ 燒成之樣品中所含有碳酸基的量，使用百瑞（BIORAD）製紅外光譜分析裝置（FTS6000）定量。碳酸基若全部成為碳酸鋇時，相當於約 1 質量%的量。同時對應晶格內的氫氧基之 3500cm^{-1} 附近並沒出現陡峭的吸收尖峰。在 25℃ 的介電率為 3200。此時溫度特性係滿足 EIA（美國電子機械工業協會規格）規格中等級 II（CLASSII）（高介電率系）分類編碼 X7R 特性。由該鈦酸鋇所得的介電體陶瓷、介電體薄膜、以及電容、壓電材料接具優良的特性。

實施例 2：

與實施例 1 同樣地得到鈣鈦礦型的 BaTiO_3 。但在 600℃ 下維持 2 小時使其結晶化。與實施例 1 進行同樣的檢測，得到比表面積為 $25\text{m}^2/\text{g}$ ，c/a 比為 1.0032。該樣品，除了以 700℃ 熱處理外，也與實施例 1 同樣進行紅外光譜分析。結果顯示對應晶格內的氫氧基之 3500cm^{-1} 附近並

未出現陡峭尖峰。在 25℃ 的介電率為 1100。此時溫度特性係滿足 EIA 規格的 X7R 特性。由該鈦酸鋇所得的介電體陶瓷、介電體薄膜、以及電容、壓電材料皆具優良的特性。

實施例 3：

與實施例 1 同樣地得到鈣鈦礦型的 BaTiO_3 。但在 950℃ 下維持 2 小時使其結晶化。與實施例 1 進行同樣的檢測，得到比表面積為 $4.1\text{m}^2/\text{g}$ ， c/a 比為 1.0092。該樣品，與實施例 1 同樣進行紅外光譜分析。結果顯示對應晶格內的氫氧基之 3500 cm^{-1} 附近並未出現陡峭尖峰。在 25℃ 的介電率為 3600。此時溫度特性係滿足 EIA 規格的 X7R 特性。由該鈦酸鋇所得的介電體陶瓷、介電體薄膜、以及電容、壓電材料皆具優良的特性。以 25 萬倍率進行 TEM 觀察，無法觀察到因氫氧基脫離所造成之缺陷。

實施例 4：

與實施例 1 同樣地得到鈣鈦礦型的 BaTiO_3 。但在 1200℃ 下維持 2 小時使其結晶化。與實施例 1 進行同樣的檢測，得到比表面積為 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ ， c/a 比為 1.0110。該樣品，與實施例 1 同樣進行紅外光譜分析。結果顯示對應晶格內的氫氧基之 3500 cm^{-1} 附近並未出現陡峭尖峰。在 25℃ 的介電率為 4000。此時溫度特性係滿足 EIA 規格的 X7R 特性。由該鈦酸鋇所得的介電體陶瓷、介電體薄膜、

以及電容、壓電材料皆具優良的特性。以 25 萬倍率進行 TEM 觀察，無法觀察到因氫氧基脫離所造成之缺陷。

實施例 5：

減少 TMAH 添加量，除 pH 為 11 外，使用與實施例 1 同樣的操作合成鈦酸鋇。實際產量相對於理論產量的比例為 98%。以 TEM 觀察係為單結晶。藉由在 880℃ 保持 2 小時使其結晶化所得樣品，與實施例 1 進行同樣的檢測，得到比表面積為 $7.3\text{ m}^2/\text{g}$ ，c/a 比為 1.0090。該樣品，與實施例 1 同樣進行紅外光譜分析。結果顯示對應晶格內的氫氧基之 3500 cm^{-1} 附近並未出現陡峭尖峰。在 25℃ 的介電率為 2600。此時溫度特性係滿足 EIA 規格的 X7R 特性。由該鈦酸鋇所得的介電體陶瓷、介電體薄膜、以及電容、壓電材料皆具優良的特性。

實施例 6：

除使用碳酸基濃度為 75 質量 ppm 的膽鹼水溶液取代 TMAH 水溶液外，使用與實施例 1 同樣的操作合成鈦酸鋇。實際產量相對於理論產量的比例為 99.9%。以 TEM 觀察係為單結晶。藉由在 880℃ 保持 2 小時使其結晶化所得樣品，與實施例 1 進行同樣的檢測，得到比表面積為 $7\text{ m}^2/\text{g}$ ，c/a 比為 1.0091。該樣品，與實施例 1 同樣進行紅外光譜分析。結果顯示對應晶格內的氫氧基之 3500 cm^{-1} 附近並未出現陡峭尖峰。在 25℃ 的介電率為 2700。此時

(21)

溫度特性係滿足 EIA 規格的 X7R 特性。由該鈦酸鋇所得的介電體陶瓷、介電體薄膜、以及電容、壓電材料皆具優良的特性。

實施例 7：

除使用市售的銳鈦礦型氧化鈦溶膠（石原產業製 STS-02）取代實施例 1 合成的鈣鈦礦型氧化鈦溶膠外，使用與實施例 1 同樣的操作合成鈦酸鋇。實際產量相對於理論產量的比例為 99.8%。以 TEM 觀察係為單結晶。藉由在 880℃ 保持 2 小時使其結晶化所得樣品，與實施例 1 進行同樣的檢測，得到比表面積為 $7.7\text{m}^2/\text{g}$ ，c/a 比為 1.0071。該樣品，與實施例 1 同樣進行紅外光譜分析。結果顯示對應晶格內的氫氧基之 3500 cm^{-1} 附近並未出現陡峭尖峰。在 25℃ 的介電率為 2400。此時溫度特性係滿足 EIA 規格的 X7R 特性。由該鈦酸鋇所得的介電體陶瓷、介電體薄膜、以及電容、壓電材料皆具優良的特性。

實施例 8：

除使用碳酸基含量為 110 質量 ppm 的 TMAH 取代碳酸基含量為 60 質量 ppm 的 TMAH 外，使用實施例 1 同樣的操作合成鈦酸鋇。實際產量相對於理論產量的比例為 99.8%。以 TEM 觀察係為單結晶。藉由在 880℃ 保持 2 小時使其結晶化所得樣品，與實施例 1 進行同樣的檢測，得到比表面積為 $7.3\text{m}^2/\text{g}$ ，c/a 比為 1.0090。該樣品，與實施

例 1 同樣進行紅外光譜分析。結果顯示對應晶格內的氫氧基之 3500 cm^{-1} 附近並未出現陡峭尖峰。在 25°C 的介電率為 2700。此時溫度特性係滿足 EIA 規格的 X7R 特性。由該鈦酸鋇所得的介電體陶瓷、介電體薄膜、以及電容、壓電材料皆具優良的特性。

實施例 9：

除使用碳酸基含量為 215 質量 ppm 的 TMAH 取代碳酸基含量為 60 質量 ppm 的 TMAH 外，使用實施例 1 同樣的操作合成鈦酸鋇。實際產量相對於理論產量的比例為 99.7%。以 TEM 觀察係為單結晶。藉由在 880°C 保持 2 小時使其結晶化所得樣品，與實施例 1 進行同樣的檢測，得到比表面積為 $7.5\text{ m}^2/\text{g}$ ， c/a 比為 1.0087。該樣品，與實施例 1 同樣進行紅外光譜分析。結果顯示對應晶格內的氫氧基之 3500 cm^{-1} 附近並未出現陡峭尖峰。在 25°C 的介電率為 2500。此時溫度特性係滿足 EIA 規格的 X7R 特性。由該鈦酸鋇所得的介電體陶瓷、介電體薄膜、以及電容、壓電材料皆具優良的特性。

實施例 10：

除使用碳酸基含量為 490 質量 ppm 的 TMAH 取代碳酸基含量為 60 質量 ppm 的 TMAH 外，使用實施例 1 同樣的操作合成鈦酸鋇。實際產量相對於理論產量的比例為 99.4%。以 TEM 觀察係為單結晶。藉由在 880°C 保持 2 小

時使其結晶化所得樣品，與實施例 1 進行同樣的檢測，得到比表面積為 $8.1\text{m}^2/\text{g}$ ， c/a 比為 1.0061。該樣品，與實施例 1 同樣進行紅外光譜分析。結果顯示對應晶格內的氫氧基之 3500 cm^{-1} 附近並未出現陡峭尖峰。在 25°C 的介電率為 2000。此時溫度特性係滿足 EIA 規格的 X7R 特性。由該鈦酸鋇所得的介電體陶瓷、介電體薄膜、以及電容、壓電材料皆具優良的特性。

實施例 11：

除使用市售的銳鈦礦型氧化鈦溶膠（石原產業製 ST-02）取代實施例 1 合成的鈣鈦礦型氧化鈦溶膠外，使用與實施例 1 同樣的操作合成鈦酸鋇。實際產量相對於理論產量的比例為 99.8%。以 TEM 觀察係為單結晶。藉由在 880°C 保持 2 小時使其結晶化所得樣品，與實施例 1 進行同樣的檢測，得到比表面積為 $7.7\text{m}^2/\text{g}$ ， c/a 比為 1.0066。該樣品，與實施例 1 同樣進行紅外光譜分析。結果顯示對應晶格內的氫氧基之 3500 cm^{-1} 附近並未出現陡峭尖峰。在 25°C 的介電率為 2200。此時溫度特性係滿足 EIA 規格的 X7R 特性。由該鈦酸鋇所得的介電體陶瓷、介電體薄膜、以及電容、壓電材料皆具優良的特性。

實施例 12：

與實施例 1 同樣地得到鈣鈦礦型的 BaTiO_3 。但在 300°C 下維持 2 小時使其結晶化。與實施例 1 進行同樣的檢

(24)

測，得到比表面積為 $45\text{ m}^2/\text{g}$ ， c/a 比為 1.0000。該樣品，與實施例 1 同樣進行紅外光譜分析。結果顯示對應晶格內的氫氧基之 3500 cm^{-1} 附近並未出現陡峭尖峰。

比較例 1：

一邊攪拌草酸水溶液一邊於 80°C 加熱，滴入 BaCl_2 和 TiCl_4 的混合水溶液，得到草酸鈦鋇，所得的樣品以水洗除去氫後，在 950°C 加熱分解可得 BaTiO_3 。和實施例 1 進行同樣的檢測，得到比表面積為 $4\text{ m}^2/\text{g}$ ， c/a 比為 1.0080。以紅外光譜裝置，定量包含於該樣品的碳酸基的量時，換算成碳酸鋇時，得知存在 8 質量%。因作為不純物作用碳酸基大量生成，正方晶化率無法提高，同時對應晶格內的氫氧基之 3500 cm^{-1} 附近出現陡峭尖峰。在 25°C 的介電率為 2000。此時溫度特性係滿足 EIA 規格的 X7R 特性。

比較例 2：

將實施例 1 合成的鈣鈦礦型氧化鈦溶膠 667g 以及氧化鋇八水合物 592g（鋇/鈦莫耳比為 1.5）與經過離子交換的水 1 升置入 3 升之高壓壓熱器（autoclave）後，利用於 150°C 維持 1 小時，在飽和蒸氣壓下進行水熱處理。所得樣品中所含過剩的鋇經過水洗後，於 800°C 下維持 2 小時使其結晶化。和實施例 1 進行同樣的檢測，得到比表面積為 $6.9\text{ m}^2/\text{g}$ ， c/a 比為 1.0033。該樣品以紅外光譜分析

(25)

裝置評價，在 3500 cm^{-1} 附近可見對應於格子內氫氧基存在的陡峭吸收尖峰。在 25°C 的介電率為 1200。此時溫度特性，無法滿足 EIA 規格的 X7R 特性。結晶性低的原因係 MgO 、 H_2O_3 、 BaSiO_3 擴散到鈦酸鋇的內部。

比較例 3：

除不添加 TMAH 外，使用與實施例 1 同樣的操作合成鈦酸鋇。此時的 pH 值為 10.2，而實際產量相對於理論產量的比例為 86%，得知 pH 值下降時產率亦下降，無法實用。

比較例 4：

除使用 KOH（氫氧化鉀）代替 TMAH 外，使用與實施例 1 同樣的操作合成鈦酸鋇。實際產量相對於理論產量的比例為 99.9%。過濾後的樣品水洗，使鉀濃度為 100ppm。藉由在 880°C 保持 2 小時使其結晶化所得樣品，與實施例 1 進行同樣的檢測，得到比表面積為 $9\text{ m}^2/\text{g}$ ， c/a 比為 1.0030。該樣品以紅外光譜分析裝置評價，在 3500 cm^{-1} 附近可見對應於格子內氫氧基存在的陡峭吸收尖峰。在 25°C 的介電率為 900。此時溫度特性，無法滿足 EIA 規格的 X7R 特性。結晶性低的原因係 MgO 、 H_2O_3 、 BaSiO_3 擴散到鈦酸鋇的內部。而且，因為鋇/鈦莫耳比，比洗淨前小 0.007，暗示鉀與鋇同時溶出。

比較例 5：

除使用碳酸基濃度為 1000 質量 ppm 的 TMAH 取代碳酸基濃度為 60 質量 ppm 的 TMAH 外，使用與實施例 1 同樣的操作合成鈦酸鋇。實際產量相對於理論產量的比例為 99.4%。藉由在 880℃ 保持 2 小時使其結晶化所得樣品，與實施例 1 進行同樣的檢測，得到比表面積為 $8.3\text{ m}^2/\text{g}$ ，c/a 比為 1.0058。在 25℃ 的介電率為 1400。此時溫度特性，無法滿足 EIA 規格的 X7R 特性。結晶性低的原因係 MgO 、 Ho_2O_3 、 BaSiO_3 擴散到鈦酸鋇的內部。

[表 1]

燒成溫度 (℃)	BET (m^2/g)	換算粒徑 (μm)	a 軸長 (nm)	c 軸長 (nm)	c / a
300	42.0	0.024	0.40102	0.40222	1.0030
500	40.3	0.025	0.40087	0.40230	1.0036
600	32.5	0.031	0.40068	0.40197	1.0032
700	20.2	0.049	0.40037	0.40170	1.0033
800	13.6	0.074	0.39986	0.40225	1.0060
900	6.4	0.157	0.39944	0.40295	1.0088
1000	2.1	0.471	0.39943	0.40286	1.0086

【圖式簡單說明】

圖 1 表示鈦酸鋇粉末的 TEM 照片，觀察因氫氧基脫

(27)

離所造成之孔隙。

圖 2 表示 BET 比表面積的處理溫度的關聯性圖。

圖 3 表示 c/a 的處理溫度的關聯性圖。

圖 4 表示 c/a 的初級粒子的粒徑的關聯性圖。

圖 5 表示晶格軸長的處理溫度的關聯性圖。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：鈦酸鋇及使用其之電子零件

本發明係提供一種可用於使電子機器小型化的小型電容所需的薄膜介電陶瓷或薄膜介電體的形成，粒徑小、雜質少、電氣特性優的鈦酸鋇及使用其之電子零件。

粒內不存在 1 nm 以上孔洞的粒子佔粒子全部的 20% 以上之單結晶之鈦酸鋇。藉由提供使用該鈦酸鋇之研漿液、薄膜、介電材料、壓電材料，可使電子機器類小型化。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

柒、（一）、本案指定代表圖為：第 1 圖

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種鈦酸鋇，其係單結晶，其特徵為粒內不存在 1 nm 以上孔洞的粒子佔粒子全部的 20% 以上。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鈦酸鋇，其中，粒內不存在 1 nm 以上孔洞的粒子佔粒子全部的 50% 以上。

3. 如申請專利範圍第 1 項之鈦酸鋇，其中，粒內不存在 1 nm 以上孔洞的粒子佔粒子全部的 80% 以上。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之鈦酸鋇，其中，其 BET 比表面積在 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之鈦酸鋇，其中，在利用 700°C 熱處理後，於紅外光譜分析法中，在 3500cm^{-1} 附近並未偵測到陡峭的尖峰訊號。

6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項任一項之鈦酸鋇，至少包含一種選自 Sn、Zr、Ca、Sr、Pb、Ho、Nd、Y、La、Ce、Mg、Bi、Ni、Al、Si、Zn、B、Nb、W、Mn、Fe、Cu 及 Dy 所成群中的元素，其相對於 BaTiO_3 ，未超過 5 mol% (包含 0 mol%)。

7. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之鈦酸鋇，係為粉狀體。

8. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之鈦酸鋇，係利用濕式合成所得。

9. 一種研漿液，係包含如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之鈦酸鋇。

10. 一種糊狀物，係包含如申請專利範圍第 1 項至第

(2)

8 項中任一項之鈦酸鋇。

11. 一種介電材料，係包含如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之鈦酸鋇。

12. 一種介電體陶瓷，係包含如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之鈦酸鋇。

13. 一種壓電材料，係包含如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之鈦酸鋇。

14. 一種壓電體陶瓷，係包含如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之鈦酸鋇。

15. 一種介電體薄膜，係包含如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之鈦酸鋇。

16. 一種電容，包含如申請專利範圍第 11 項之介電材料。

17. 一種電容，包含如申請專利範圍第 13 項之壓電材料。

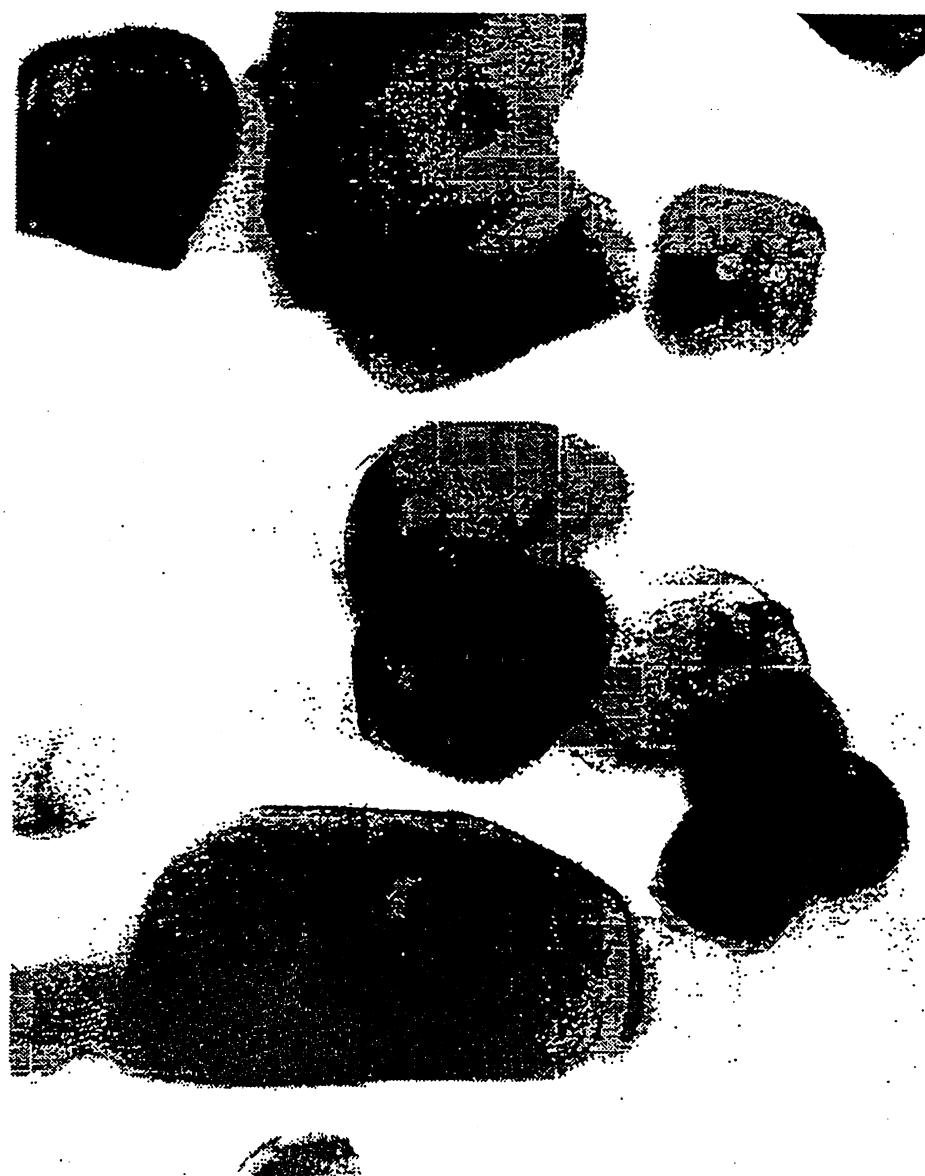
18. 一種電容，包含如申請專利範圍第 15 項之介電體薄膜。

19. 一種基板內電容，包含如申請專利範圍第 15 項之介電體薄膜。

20. 一種印刷電路板，包含如申請專利範圍第 15 項之介電體薄膜。

21. 一種電子機器，包含如申請專利範圍第 16 項至第 19 項中任一項之電容。

圖 1



200nm

圖2

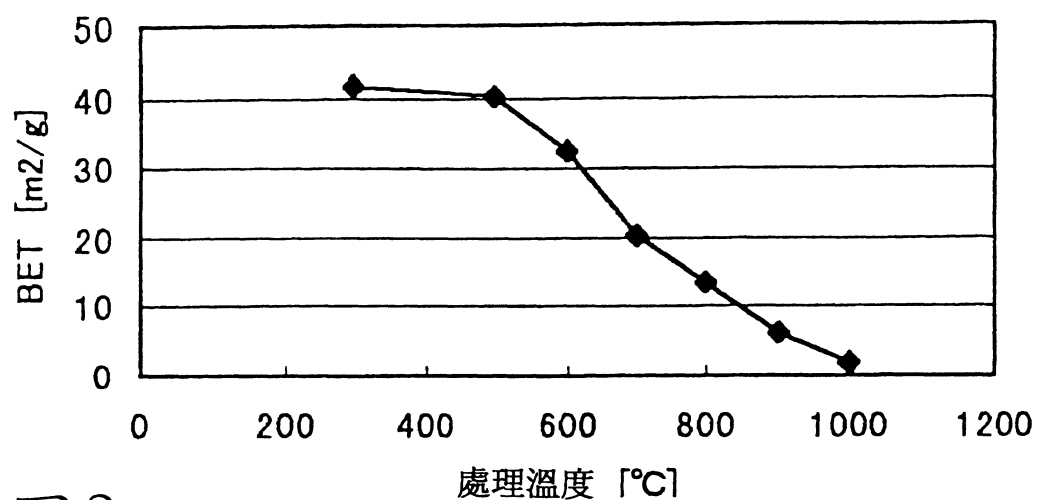


圖3

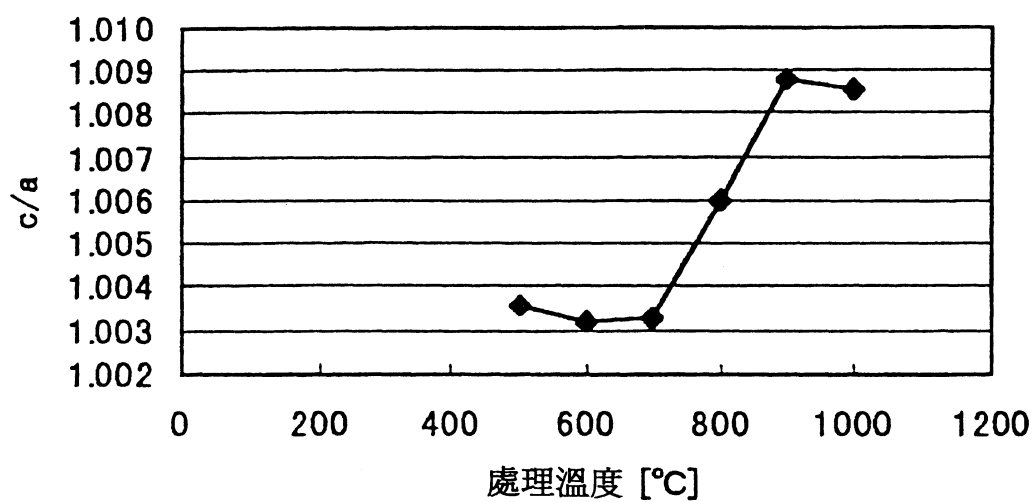


圖4

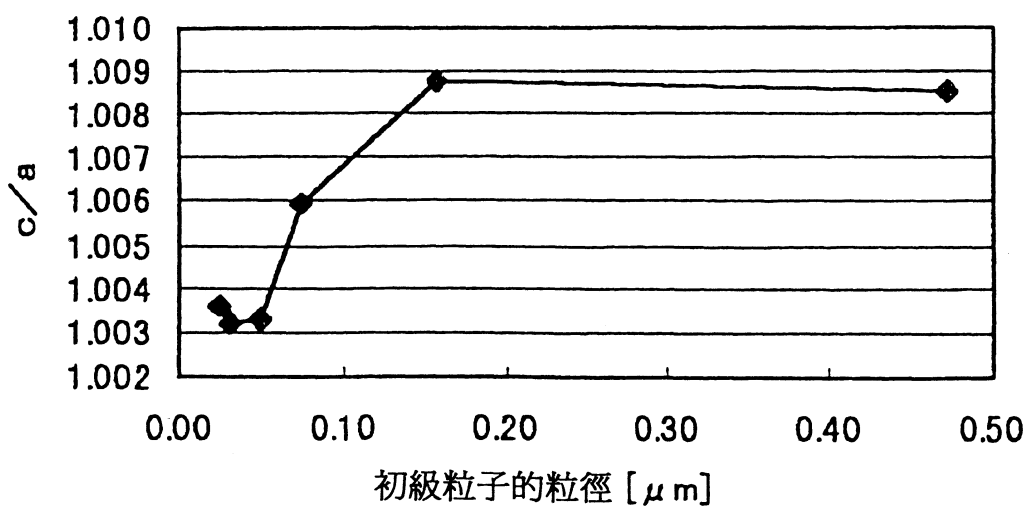


圖5

