

發明專利說明書 200424129

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 93110595

※申請日期： 93.4.16 ※IPC 分類：C01G 23/00, C04B 35/468

一、發明名稱：(中文/英文)

鈦酸鋇粉末之製法

PRODUCTION METHOD FOR BARIUM TITANATE POWDER

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

東邦鈦股份有限公司(東邦チタニウム株式会社)

TOHO TITANIUM CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

野上一治

NOGAMI, KAZUHARU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

神奈川縣茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 3 番 5 號

3-5, Chigasaki 3-chome, Chigasaki-shi, Kanagawa, Japan

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1.堀川松秀/HORIKAWA, MATSUHIDE

2.堺英樹/SAKAI, HIDEKI

國籍：(中文/英文)

1.~2.日本/Japan

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2003.04.17 特願 2003-112704

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種鈦酸鋇粉末的製造方法，特別是有關於一種適用於介電體材料之鈦酸鋇粉末的製造方法，該介電體材料具有粒徑 $1 \mu\text{m}$ 以下之高結晶性鈣鈦礦 (perovskite) 結構。

【先前技術】

因為積層陶瓷電容器所使用之介電體材料，要求在高介電常數下溫度特性好、以及偏壓依賴性低、耐電壓性優良，所以以往廣泛地使用鈦酸鋇系的組成物。

一般而言，積層陶瓷電容器可以如以下進行製造。亦即，使鈦酸鋇等之介電體粉末與有機膠黏劑混合、懸浮，使用刮刀 (doctor blade) 將其形成片狀而製成綠片 (green sheet)。接著，將內部電極用之金屬粉末與有機溶劑、可塑劑、有機膠黏劑等有機化合物混合、形成金屬粉末膏，使用絲網印刷法將其印刷於上述之印刷電路基板上。接著，對此等進行乾燥、交錯地積層壓貼，在大氣中以 300°C 程度加熱處理來去除有機成分後，以 1000°C 以上的溫度進行燒結。最後，在介電體陶瓷層之兩端鍍上外部電極後得到疊層陶瓷電容器。此燒結溫度，一般而言鉛系為 1000°C 左右，鈦酸鋇系之介電體磁器組成物，因為燒結特性不同，必須在約為 1300°C 左右、或是比這更高的溫度進行。如此，積層陶瓷電容器之製造，同時進行燒結介電體層及內部金屬層。

如此，構成積層陶瓷電容器之內部電極金屬層所使用之金屬，以往係使用銀、鈮、鉑、金等之貴金屬粉末，或是使用鎳、鈷、鐵、鋁、鎢等賤金屬粉末，因為最近要求使用更便宜的電子材料，利用上述賤金屬粉末來開發積層陶瓷電容器正積極地進行著。上述積層陶瓷電容器之製造步驟中，使用貴金屬粉末作為內部電極時，燒結亦可以在氧氣環境中進行。但是，若使用如鎳之類的賤金屬粉末作為內部電極時，在高溫大氣中之氧化作用環境下會有氧化物導致絕緣性增高之虞，因此，此種情況必須在氫氣等還原性環境進行燒結。

如上述，積層陶瓷電容器之製造步驟，藉由在大氣中加熱處理來去除有機成分，而且，鎳電極時，在還原性環境下進行燒結時所產生的氧化還原，金屬粉末會因為膨脹、收縮而產生體積變化。另一方面，介電體自身亦因為燒結而產生體積變化，但是因為係同時燒結屬於不同物質之介電體和金屬粉末，在燒結過程中各自物質之體積變化(膨脹、收縮)等之燒結舉動不同。因此，金屬膏層發生變形，結果發生所謂龜裂或是剝離等分層，而有層間結構體被破壞之結構缺陷問題存在。於是要求介電材料盡可能能夠在低溫燒結。

又，因為介電體材料係氧化物，以往係使用可以與大氣中之氧保持平衡狀態之材料。但是製造如上述鎳電極積層陶瓷電容器時，係在環原性還境下進行燒結，因而，此時所使用的介電體材料在氧分壓低之狀態下被還原，必須

使用不會半導體化之具有耐還原性之物才可以。

因此，以往鑑於此必要性，已進行檢討許多非還原性介電體磁器組成物，例如，在主成分之鈦酸鋇中調配副成分之釷等稀土類原子及鎂、錳、矽等氧化物所燒成之物，被利用當作積層陶磁電容器之介電體。

關於如此的積層陶瓷電容器之習知技術，在改良介電體材料耐還原性、低溫燒結性之同時，亦滿足 X7R 特性、更在高溫負荷特性及偏壓特性等達成相當的效果。但是，近年來，隨著行動電話或是個人電腦等之顯著小型化以及要求大電容量化，亦要求積層陶瓷電容器薄層化，目前該要求厚度為 $10\ \mu\text{m}$ 以下、越來越薄層化。但是，介電體層薄化時，會有內部電極間絕緣耐壓降低之問題存在。進而，從節省能源觀點要求能夠節省電力，因此，希望能夠開發一種在室溫以上時介電損失少而且發熱較少的介電體材料。

又，積層陶瓷電容器除了薄層化之外亦快速朝向小型化及大電容量化邁進，這時，必須耐電壓特性良好、介電體材料自身的粒徑小、層密度均一，而且必須可以確保充分的電容器容量。

如此，爲了滿足近年來之要求特性，已有種種的開發技術提案，特別是關於作爲該原料之鈦酸鋇粉末的製造方法，已知有各種製造方法。鈦酸鋇粉末的製造方法，大致可以分類爲鈦化合物與鋇化合物混合燒成之固相反應法、和使水溶性鈦化合物與水溶性鋇化合物在液相反應之液相

反應法。上述固相反應法，因為係使化合物在高溫進行反應，所得到之鈦酸鋇粉末粒徑較大、粒度分布較廣，而且形狀並非一定，所以有在漿液(slurry)化時分散性差之問題存在。為了解決該問題，有揭示一種鈦酸鋇粉末之製造方法(例如，參照日本特開平 10-338524 號公報(專利文獻 1))，其特徵為，具備有選擇比表面積為 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下之 BaCO_3 粉末及比表面積為 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上之 TiO_2 粉末之選擇步驟、和混和此等 BaCO_3 粉末與 TiO_2 粉末之混合步驟、和將燒成此等混合物之燒成步驟。

又，液相反應法有揭示一種使水合氧化鈦、鋇氯化物和硝酸鹽之至少其中之一、和鋇氯化物及/或硝酸鹽 1mol ，與 $2.1\sim 5\text{mol}$ 之鹼金屬氫氧化物在 $60\sim 110^\circ\text{C}$ 下，在換算鈦為 $120\sim 10000$ 倍 mol 之水的存在下進行反應之製造方法(例如，參照日本專利特公平 5-73695 號公報(專利文獻 2))，亦有揭示一種使水合氧化鈦、氫氧化鋇及鹼金屬氫氧化物，在換算鈦為 $120\sim 10000$ 倍 mol 之水的存在下，於 $60\sim 110^\circ\text{C}$ 進行反應之製造方法(例如，參照日本專利特公平 5-73696 號公報(專利文獻 3))，亦有揭示一種使鈦化合物之加水分解生成物和水溶性鋇鹽在強鹼水溶液中反應之製造方法(例如，參照日本專利特公平 3-39014 號公報(專利文獻 4))。又，亦有揭示一種使鈦氯化物在水溶液中加水分解後，使該水溶液一時回復鹼性而去除氯離子，接著加入鋇水溶性鹽之其中之一，使在強鹼性水溶液中進行反應之製造方法(例如，參照日本專利特公平 6-649 號公報(專利文獻 5))，亦

有揭示一種使四氯化鈦等鈦化合物和鋇鹽共存之混合溶液，與預熱至 70~100℃之鹼水溶液接觸而得到大約為球狀之結晶性鈣鈦礦(perovskite) 結構物之方法(例如，參照日本專利特開平 7-232923 號公報(專利文獻 6))。又，亦有揭示一種鈦酸鋇粉之製造方法，其特徵為，邊控制鈦化合物/鋇化合物之 mol 比在 0.8~1.2，邊在攪拌之下使鈦化合物之水溶液和鋇化合物之鹼水溶液接觸(例如，參照日本專利國際公開 WO99/59919 號公報(專利文獻 7))。此外，亦有揭示一種鍛燒液相反應法所得到之鈣鈦礦型化合物粉末後，以酸溶液進行洗淨(例如，參照日本專利特許第 2999821 號公報(專利文獻 8))。

但是，上述日本專利特許文獻 1~7 所記載之各技術，關於以往成為問題之耐電壓特性、燒製完成後之粒子非凝聚特性、層密度之均勻特性及充分確保電容器之容量等之特性，雖然已得某種程度的改善，但是在形成介電體時之介電損失及溫度特性等介電特性上，仍然不是已達到可以滿足地符合近年來積層陶瓷電容器之介電體層因薄膜化之小型化以及大電容量化之物。

又，上述日本專利特許文獻 8 所述之技術，為了洗淨鍛燒後之鈣鈦礦型化合物粉末，鈦酸鋇之情況，鋇成分會過剩而溶出，不容易控制精確度在鋇原子和鈦原子比為 100 分之 1~1000 分之 1。

本發明針對上述日本專利文獻 1~8 所述鈦酸鋇粉末所附帶之課題，亦即，本發明之目的係提供一種鈦酸鋇粉末

之更簡便的製造方法，該鈦酸鋇粉末在形成介電體時具有優良的介電損失及溫度特性。

【發明內容】

本發明者等，鑽研檢討可以達成上述目的之製造方法，結果發現藉由對上述固相反應法和液相反應法所得到之鈦酸鋇粉末進行加熱處理，接著進行水洗，可以得到在形成介電體時具有優良的介電特性之鈦酸鋇粉末，終於完成了本發明。

本發明之鈦酸鋇粉末之製造方法，其特徵為，對藉由使鈦化合物和鋇化合物接觸所得到之固體成分，以 800~1100℃進行加熱處理該固體成分來形成固體反應物，其後對前述固體反應物進行水洗。依照本發明，對固相反應法或是液相反應法所得到之鈦酸鋇粉末進行加熱處理後進行水洗，可得到在形成介電體時具有優良的介電特性之鈦酸鋇粉末。

又，本發明之鈦酸鋇之製造方法，上述之水洗為 20℃~80℃、以 30℃~70℃為佳，更佳的是在 40℃~60℃之範圍進行，對提升洗淨效率是有效果的。

如此的鈦酸鋇粉末之製造方法，固體反應物之形成，可以對在鹼之存在下使鈦化合物化合物水溶液和鋇化合物接觸所得到之固體成分，以 800~1100℃進行加熱處理來形成。又，固體反應物之形成，亦可以對在鹼水溶液中添加鈦化合物水溶液和鋇化合物之鹼水溶液所得到之固體成分，以 800~1100℃進行加熱處理來形成。而且，固體反應物

之形成，亦使氧化鈦與碳酸鋇混合接觸後，以 800~1100℃ 進行加熱處理來形成。

如此的鈦酸鋇粉末之製造方法，鈦化合物及鋇化合物可以使用各自的氧化物、鹵化物、氫氧化物、硝酸鹽、硫酸鹽、醋酸鹽、高氯酸鹽、草酸鹽、碳酸鹽及醇鹽之至少 1 種，例如鈦化合物可以使用四氯化鈦，又，鋇化合物可以使用從氯化鋇及氫氧化鋇之至少 1 種。

而且，如此的鈦酸鋇粉末之製造方法，固體反應物之鋇原子和鈦原子之比為 1.001~1.010，最好是 1.003~1.006，鈦酸鋇粉末之製造上反應將較容易均勻地發生，從提升鈦酸鋇粉末的均勻性這點來說，這乃是較佳。而且，隨著積層陶瓷電容器之高積層化、薄層化，介電體材料必須小粒徑化，因此鈦酸鋇粉末之平均粒徑最好是 0.5 μm 以下。

【實施方式】

以下，具體說明本發明之實施形態。

在本發明，鈦化合物可以使用氧化物、鹵化物、氫氧化物、硝酸鹽、硫酸鹽、醋酸鹽、高氯酸鹽、草酸鹽、碳酸鹽、及醇鹽之至少 1 種。具體上之化合物，以氧化鈦、氫氧化鈦、四氯化鈦、三氯化鈦、氫氧化鈦、硫酸？等為佳，此等當中，以氧化鈦、四氯化鈦為更佳。

鋇化合物可以使用氧化物、鹵化物、氫氧化物、硝酸鹽、硫酸鹽、醋酸鹽、高氯酸鹽、草酸鹽、碳酸鹽及醇鹽之至少 1 種。具體上之化合物，以碳酸鋇、氯化鋇、氫氧化鋇、硝酸鋇、硫酸鋇、醋酸鋇等為佳，其中以碳酸鋇、

氯化鋇、氫氧化鋇等為更佳。又，亦可以使用預先使氯化鋇等之鹵化物、硝酸鹽、硫酸鹽、醋酸鹽等之鋇鹽化合物與 NaOH、KOH 等鹼金屬氫氧化物進行接觸反應所生成之氫氧化鋇。

關於上述使鈦化合物和鋇化合物接觸來形成固體成分之方法，可以採用以往之液相反應法。又，使用液相反應法進行調製時，可以使鈦化合物與鋇化合物在室溫至 200°C 之液相進行反應來得到鈦酸鋇。此時所得到之鈦酸鋇係立方晶(或是疑似立方晶)。以 800~1100°C 對如此所得到之鈦酸鋇固態物加熱處理可得到固體反應物，此時，結晶轉換成為正方晶。藉由使用如此加熱處理將結晶系轉換成為正方晶之鈦酸鋇作為介電體材料，可以得到高介電特性。又，使上述之鈦化合物與鋇化合物接觸，以 800~1100°C 加熱處理來形成固體反應物之方法，可以採用以往的固相反應法。將鈦化合物與鋇化合物採用固相反應法來調製時，藉由加熱處理使鈦化合物與鋇化合物產生反應，可以生成正方晶且結晶性高之鈦酸鋇。

接著，具體？述反應法之效果。

固相反應法，使用氧化鈦作為原料鈦化合物，又，鋇化合物以使用碳酸鋇、氫氧化鋇、或是氧化鋇為佳。此處所使用之氧化鈦，通常 BET 比表面積為 1~100m²/g，為得到更微粒之鈦酸鋇，上述比表面積以 10~100m²/g 為佳。又，調配鈦化合物與鋇化合物使所得到固體反應物中鋇原子和鈦原子之比為 1.000~1.005。此鈦化合物與鋇化合物混合接

觸得到固態物，以 800~1100℃ 對其加熱處理(燒成)、使進行反應而得到固體反應物。所得到之固體反應物依照必要可以使用球磨機等進行粉碎來調整粒度。

另一方面，液相反應法，可以使用以往之水熱法、低溫液相反應法、草酸法、醇鹽法等。上述鈦化合物及鋇化合物之中，以使用水溶性化合物為佳，使用各自至少一種之組合，使此等溶液接觸大致上可以調製固態物。其組合雖然可以隨意，但是以下之組合為佳。

- (1) 四氯化鈦及氯化鋇
- (2) 四氯化鈦及氫氧化鋇
- (3) 四氯化鈦、氯化鋇及氫氧化鋇
- (4) 四氯化鈦、三氯化鈦及氯化鋇
- (5) 四氯化鈦、三氯化鈦、氯化鋇及氫氧化鋇

上述中，為了得到更微粒的鈦酸鋇粉末，以採用液相反應法為佳，以下列舉更佳的方法。

使鈦化合物水溶液(以下稱為「水溶液(I)」)和鋇化合物水溶液(以下稱為「水溶液(II)」)接觸，大致上可以得到固態物，此時，「水溶液(I)」及「水溶液(II)」以鹼性狀態接觸為佳。具體上，可以採用以下的方法。

- (1) 使「水溶液(I)」及「水溶液(II)」在鹼水溶液中接觸。
- (2) 使「水溶液(I)」及「水溶液(II)」混合，將此混合液與鹼水溶液接觸。
- (3) 使「水溶液(I)」與鋇化合物之鹼水溶液接觸。
- (4) 將「水溶液(I)」與鋇化合物之鹼水溶液加入鹼水溶

液中進行接觸。

上述之中，考慮生產率及反應均勻性時，以使用如上述(3)及(4)那般預先將鋇化合物調製成鹼水溶液之方法為佳。此時，鹼來源可以使用 NaOH、KOH 之類的鹼金屬氫氧化物。因為氯化鋇之類的鋇鹽特別是在酸性狀態下溶解度低，以四氯化鈦之類的酸性鈦化合物和鋇鹽之混合水溶液作為出發原料液時，調製其混合水溶液是有困難的，特別是混合水溶液中之鈦化合物及鋇鹽之濃度有其界限。具體上，調製四氯化鈦和氯化鋇之混合水溶液時，金屬離子之合計濃度為 1.2 mol/l 程度，生產率有其界限。

此處，藉由使鋇化合物預先與鹼化合物接觸，例如使氯化鋇等之鹵化物、硝酸鹽、硫酸鹽、醋酸鹽等鋇鹽化合物，一時轉換為氫氧化鋇，使其與鈦化合物之水溶液(I)接觸而進行反應。例如，在鹼水溶液中同時使四氯化鈦水溶液和氯化鋇水溶液接觸之方法、在鹼水溶液中添加四氯化鈦和氯化鋇之混合水溶液來進行接觸反應之方法，所得到固態物中易有氯成分殘留。但是，預先將鋇化合物調配成鹼水溶液，藉由將鋇化合物預先轉換成氫氧化物，和鈦化合物之反應可以更為均勻地進行，可以得到氯成分較少、更高純度之鈦酸鋇固態物。

又，使鈦化合物水溶液和鋇化合物水溶液接觸時，最好是邊控制鈦化合物和鋇化合物之莫耳比為 0.8~1.2 邊進行接觸來調製固態物。藉由控制供應之鈦化合物和鋇化合物之莫耳比，因為製造上反應將較容易均勻地發生，從提升

鈦酸鋇粉末的均勻性這點來說，這乃是較佳。

以下，以鈦酸鋇粉末固態物之調製方法為具體例，來說明使用液相反應法之較佳狀態。該例鈦化合物係使用四氯化鈦水溶液，鋇化合物係使用鋇化合物之鹼水溶液。

四氯化鈦之濃度以 0.1 mol/l 以上為適當，以 0.3 mol/l 以上為佳、以 0.4~3.0 mol/l 以上為更佳。另一方面，鋇離子之濃度以 0.05 mol/l 以上為適當，以 0.1~2.0 mol/l 為佳。使此等適當濃度之四氯化鈦水溶液(I)和鋇化合物之鹼水溶液(II)接觸。鋇化合物之鹼水溶液之鹼來源係使用 NaOH、KOH 之類鹼金屬之氫氧化物，其濃度通常為 0.2~15 mol/l，使上述之鋇化合物轉換為氫氧化物所需要之充分濃度，亦即，鋇離子之濃度以上的濃度為佳。

接著，接觸時及反應時之 pH 以 1.3 以上為適當，13.5 以上為佳、13.8 以上為更佳。水溶液(II)之鹼濃度，可以在保持如此之適當範圍之氫離子濃度下進行調整。反應中為了保持 pH 在此規定值，亦可以由另外系統供應必要量之 NaOH 水溶液等鹼水溶液。又，在反應容器中預先注入調整至當量濃度之鹼水溶液，在此鹼水溶液中添加上述水溶液(I)及水溶液(II)來進行接觸。此時之鹼水溶液最好是加熱至高一點之溫度，使添加水溶液(I)及水溶液(II)後可以達到規定反應溫度為佳。如此，藉由保持反應中 pH 在一定值，可以確保均勻反應，結果，鋇原子和鈦原子之比可以適當地控制，可以調製均勻的鈦酸鋇固態物。

而且，使水溶液(I)與水溶液(II)接觸反應時，鈦化合物

和鋇化合物之莫耳比以控制在 0.8~1.2 為佳。如此，鈦化合物和鋇化合物在反應系內之絕對濃度，從反應初期至反應終了為止，可以保持一定，藉此，可以進行均勻反應。又，使水溶液 (I) 和水溶液 (II) 接觸反應時之溫度，以 80~100 °C 為佳、以 85~95 °C 為更佳。又，設定溫度以設定在此適當溫度範圍之 ± 1 °C 範圍內且一定為佳。在反應容器內使水溶液 (I) 與水溶液 (II) 接觸，例如進行數秒~20 分鐘充足時間之攪拌，可以生成粒子狀之固態物，此固態物之主要成分為鈦酸鋇。生成之固態物，在反應中亦可以泥漿狀連續地抽出，或是等反應容器一旦反應終了後再抽出亦可。將如此生成之固態物分離，以 800~1100 °C 施行加熱處理(燒成)得到固體反應物，最好是以球磨機對上述固態反應物進行粉碎來調製粒度，藉由粉碎使成為微粒，接著之水洗處理時，固體反應物在水中可以分散良好，可以進行均勻之水洗來去除鋇成分。

水洗如此得到之固體反應物，可以得到作為製品之鈦酸鋇粉末，水洗所用之水，以去除溶解二氧化碳氣體、氧氣、或是不純物成分之純水為佳。可以採用種種的方法進行水洗，例如，以使用附有攪拌器之容器、或是球磨機、振動磨機等邊進行粉碎邊洗淨為佳，以藉由數次傾瀉(decantation)、過濾來進行水洗為更佳。如此，本發明方法係進行水洗來去除存在於上述固體反應物表面之未反應鋇化合物、剩餘之鋇成分等。但是，過度水洗有可能將固體反應物內部的鋇成分過量地去除，導致最終製品之 Ba/Ti

在 1 以下，結果使形成介電體之介電特性降低。因此，本發明之方法，進行水洗至固體反應物中之鋇成分為 1~10000ppm、以 10~5000ppm 為佳、以 100~3000ppm 為特佳。又，Ba/Ti 在 1.010 附近屬於 Ba 成分較多之固體反應物時，可以洗淨去除鋇成分來使 Ba/Ti 在 1.001 附近。Ba/Ti 比較低之固體反應物時，藉由洗淨去除鋇成分時應注意 Ba/Ti 不要在 1 以下。如此所得到之鈦酸鋇粉末，可以依照必要加以乾燥。藉由如此去除粒子表面之鋇成分來形成介電體磁器組成物時，可與其他金屬成分均勻混合分散，結果介電特性得到改良。

水洗時之溫度為 20~80℃，以 30~70℃ 為佳、以 40~60℃ 之溫度範圍為更佳。藉由使水洗溫度為 40~60℃，可以更有效率地去除未反應之鋇化合物成分、過剩的鋇成分等。

又，水洗時之 pH 在 10 以下，可以增加水中之鈦酸鋇粉末之沈澱速度、提升洗淨效率。而且，水洗時之氧化鈦濃度為 40wt% 以下，以 10~30 wt% 為佳、以 10~20 wt% 為更佳。如此藉由特定之氧化鈦濃度範圍，可以保持洗淨時之 pH 在 10 以下，可以更有效率地洗淨。

本發明以二氧化碳處理如上述那般所得到之鈦酸鋇粉末，乃是較佳狀態。二氧化碳處理的方法，可以舉出的有(1)以 800~1100℃ 加熱處理使鈦化合物和鋇化合物接觸所得到之固態物所形成的固體反應物，其後對前述固體反應物進行水洗，接著在固體反應物之水懸浮液中，投入規定量之二氧化碳氣體或是二氧化碳水溶液，使二氧化碳與固體反

應物接觸之處理方法，或是(2)以 800~1100°C 加熱處理使鈦化合物與鋇化合物接觸所得固態物來形成固體反應物，接著水洗前述固體反應物，接著進行水洗，按照必要進行粉碎，接著使二氧化碳與乾燥固體反應物接觸之處理方法等。藉由如此的二氧化碳處理，可以使所得到鈦酸鋇粉末安定化，為了使用鈦酸鋇粉末作為陶瓷電容器之介電材料，而使其在水中分散或是在製膏時保持鋇原子和鈦原子比不變，結果可以得到特性優良之積層陶瓷電容器。

如此所製得之鈦酸鋇粉末，粒徑為 1.0 μm 以下，粒徑以 0.05~0.5 μm 為佳、以 0.05~0.3 μm 為更佳。又，因為如此之鈦酸鋇粉末之粒度分布狹窄與上述粒徑相輔相乘，亦具有良好的結晶性。又，鋇原子和鈦原子比可以在 0.990~1.010，以 1.003~1.005 為更佳。

如上述，本發明之方法所得到鈦酸鋇粉末，使用於介電材料時，比介電常數高且介電損失少，而且具有良好的溫度特性。因此，該鈦酸鋇粉末適合作為疊層陶瓷電容器用介電材料。

(實施例)

以下，以實施例具體地說明本發明。

(實施例 1)

在具備有攪拌裝置之 2 升 SUS 製反應容器，注入 0.92 規定之 NaOH 水溶液，保持在 90°C。接著，對反應容器以 TiCl₄ 水溶液：77cc/分、BaCl₂/NaOH 水溶液：154cc/分之流量，連續供給加熱保持於 40°C 之 TiCl₄ 水溶液 (TiCl₄ 濃度

: 0.472 mol/l)、和保持於 95°C 之 BaCl₂/NaOH 水溶液 (BaCl₂ 濃度 : 0.278 mol/l、NaOH 濃度 : 2.73 mol/l), 邊攪拌邊保持在 90°C。供給之 BaCl₂/ TiCl₄ 莫耳比為 1.180。

接著, 將含有生成鈦酸鋇之泥漿移送熟成槽, 在攪拌下 90°C 保持 60 分鐘。其後, 施加傾瀉將上部澄清液從沈澱物去除, 且進行遠心分離來回收鈦酸鋇粉末。接著, 在常溫用水洗淨所回收的鈦酸鋇粉末, 其後, 在真空環境下以 200°C 加熱進行乾燥, 得到鋇原子和鈦原子比為 1.005 之未燒成鈦酸鋇粉末。

以 1000°C 對上述未燒成鈦酸鋇粉末進行 1.5 小時加熱處理後, 使用球磨機在加熱處理後之鈦酸鋇粉末 300g 中添加純水 700 ml, 粉碎 30 分鐘後, 在常溫重複施行傾瀉後去除上部澄清液, 將回收之固態物以噴霧乾燥機進行乾燥。

(實施例 2)

和實施例 1 同樣地對未燒成鈦酸鋇以 1000°C 加熱處理 1.5 小時後, 使用球磨機粉碎後, 實施例 1 以常溫進行之傾瀉在實施例 2 則以 60°C 實施來去除上部澄清液, 將回收固態物以噴霧乾燥機進行乾燥。

(比較例 1)

除了使用珠磨機對加熱處理後之鈦酸鋇粉末進行粉碎後未施加傾瀉、直接使用噴霧乾燥機進行乾燥之外, 使用實施例 1 同樣的方法得到鈦酸鋇。

(比較例 2)

在具備有攪拌裝置之 2 升 SUS 製反應容器, 注入 0.92

當量濃度之 NaOH 水溶液，保持在 90°C。另一方面，混合保持於 40°C 之 TiCl_4 水溶液和預先去除未溶解成分之 BaCl_2 水溶液，調整 $\text{TiCl}_4 / \text{BaCl}_2$ 之混合水溶液之 $\text{BaCl}_2 / \text{TiCl}_4$ 莫耳比為 1.180。接著，使用泵對反應容器以 77cc/min 連續供給該混合水溶液。此時反應容器內的混合水溶液之溫度約為 90°C 之一定值。接著，將生產之含有鈦酸鋇之泥漿，和實施例同樣地進行熟成、洗淨、乾燥，得到未燒成鈦酸鋇粉末。

以 1000°C 對上述未燒成鈦酸鋇粉末進行 1.5 小時加熱處理後，使用球磨機在加熱處理後之鈦酸鋇粉末 300g 中添加純水 700 ml 保持在 60°C，添加 10 質量%醋酸水溶液調整 pH 為約 8.0，保持約 1 小時。其後，將回收之固態物以噴霧乾燥機進行乾燥。

如此所得到的上述實施例及比較例有關之鈦酸鋇粉末，測定此等之平均粒徑、鋇原子和鈦原子之比、及介電特性。具體上，使用 BET 法求取鈦酸鋇粉末之平均粒徑。又，使用螢光 X 線分析求取鋇原子和鈦原子之比 (Ba/Ti 比)。而且使用電子顯微鏡照片來測定求取平均粒徑。

又，關於實施例 1、2，求取以球磨機粉碎處理後重複傾瀉次數、亦即洗淨次數和此時之 Ba/Ti 原子比。

另一方面，如以下實施介電特性之評價。

相對於鈦酸鋇粉末 100 mol，稱量氧化鎂 2 mol、氧化鎳 2 mol、碳酸鋇 5 mol、碳酸鈣 4 mol、氧化矽 3 mol、碳酸錳 0.4 mol、氧化鈮 0.05 mol、及氧化鋁 0.1 mol，藉

由使用銼球之球磨機對此等粉末進行 16 小時之濕式混合粉碎得到混合粉碎品，對其進行成形，在還原環境下以 1300 °C、2 小時燒成、製成厚度 1.14mm 之成型體。其後測定關於燒成後成型體之比介電常數、介電損失 ($\tan \delta$) 及溫度特性 (TCC)。

(1) 使用 LCR 計量器 (1KHz、1V) 測定比介電常數、介電損失 ($\tan \delta$)。

(2) 關於電容量之溫度特性 (TCC)，使用 LCR 計量器以測量電壓 1V 測量 -55°C ~ 125°C 之電容量，調查是否滿足電容量變化率在 $\pm 15\%$ (基準溫度 25°C) 以內 (X7R 特性)。上述之各評價事項，亦即平均粒徑、鋇原子和鈦原子比、以及介電特性之結果如表 1、表 2、及第 1 圖及第 2 圖所示。又，表 1 之實施例 1 及實施例 2 之原子比係傾瀉次數為 3 次時之值。

表 1

	平均粒徑 (μm)	Ba/Ti 原子比
實施例 1	0.27	1.003
實施例 2	0.27	1.002
比較例 1	0.29	1.005
比較例 2	0.30	0.990

表 2

溫度 (°C)	實施例 1			比較例 1			比較例 2		
	比介電 常數	介電損 失(%)	TCC(%) (25°C 基準)	比介電 常數	介電損 失(%)	TCC(%) (25°C 基準)	比介電 常數	介電損 失(%)	TCC(%) (25°C 基準)
-55	2737	0.95	-12.6	2609	0.89	-10.2	2700	0.90	-11.5
-30	2859	0.88	-8.7	2728	0.83	-6.1	2755	0.85	-7.0
25	3132	0.66	0.0	2905	0.57	0.0	3001	0.60	0.0
45	3084	0.58	-1.5	2879	0.53	-0.9	3011	0.55	-1.2
55	3040	0.56	-2.9	2842	0.52	-2.2	2855	0.53	-2.6
56	3003	0.56	-4.1	2809	0.52	-3.3	2862	0.53	-3.8
85	2944	0.54	-6.0	2743	0.50	-5.6	2802	0.52	-5.7
105	3001	0.52	-4.2	2769	0.49	-4.7	2812	0.50	-4.5
125	3186	0.52	1.7	2844	0.49	-2.1	2920	0.50	-2.3
135	2813	0.53	-10.2	2526	0.50	-13.0	2595	0.52	-14.5

依照表 1，實施例之鈦酸鋇粉末之 Ba/Ti 原子比較為接近 1.000，可以得知已去除過量之鋇成分。進行酸洗淨之比較例 2 之鈦酸鋇粉末之 Ba/Ti 原子比為 1.000 以下，可以得知鋇成分過量流出。從表 1 及第 2 圖，可以得知因為在高溫進行水洗(傾瀉)，更有效率地去除過量的鋇成分。又，藉由表 2 及第 1 圖，可以得知實施 1 之鈦酸鋇粉末，和比較例之鈦酸鋇粉末比較時，具有優良的比介電常數。

【圖式簡單說明】

(一)圖式部分

第 1 圖為顯示實施例及比較例之介電常數和溫度之關係圖。

第 2 圖 為 顯 示 施 行 常 溫 洗 淨 和 溫 水 (60°C) 洗 淨 之 Ba/Ti
原 子 比 和 洗 淨 次 數 之 關 係 圖 。

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種更簡便製造於形成介電體時、具有優良介電損耗及溫度特性等的介電特性優異之鈦酸鋇粉末之方法。使鈦化合物和鋇化合物接觸所得到固體成分，以800~1100℃進行加熱處理形成固體反應物，其後對上述固體反應物進行水洗。

六、英文發明摘要：

The present invention provides a method for producing barium orthotitanate powder having excellent dielectric properties of the dielectric loss and temperature when forming the dielectrics. The method comprises that the solid component was obtained by contacting the titanium compound and the barium compound, and heat-treating the said solid compound to form the solid reactor, and then washing the said solid reactor by water.

十、申請專利範圍：

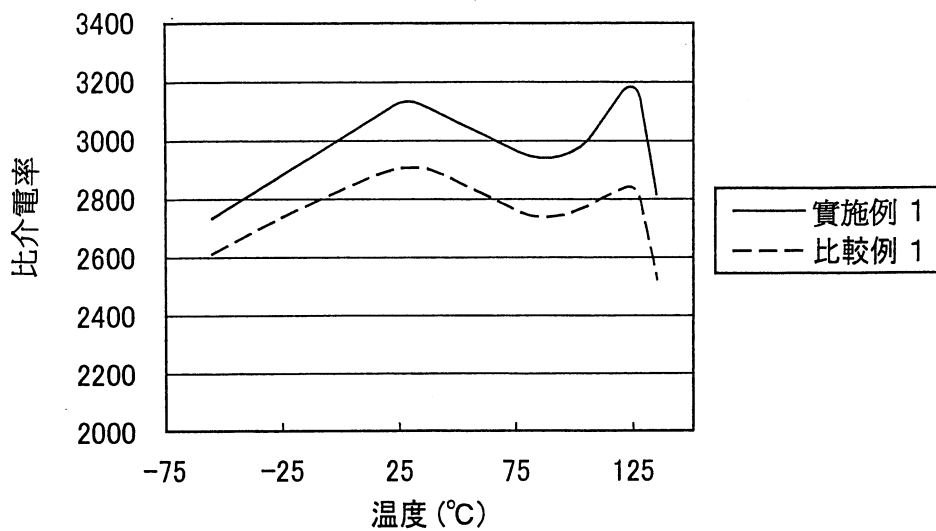
1. 一種鈦酸鋇粉末之製造方法，其特徵係使鈦化合物和鋇化合物接觸所得到固體成分，以 800~1100°C 進行加熱處理以形成固體反應物，其後對該固體反應物進行水洗。
2. 如申請專利範圍第 1 項之鈦酸鋇粉末之製造方法，其中該水洗係在 20~80°C 範圍實施。
3. 如申請專利範圍第 1 項之鈦酸鋇粉末之製造方法，其中上述固體反應物，係對在鹼存在下使鈦化合物水溶液和鋇化合物接觸所得到之固態物，以 800~1100°C 進行加熱處理該固體成分來形成。
4. 如申請專利範圍第 1 項之鈦酸鋇粉末之製造方法，其中該固體反應物係將在鹼水溶液中添加鈦化合物水溶液和鋇化合物之鹼水溶液所得到之固態物，以 800~1100°C 進行加熱處理而形成。
5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之鈦酸鋇粉末之製造方法，其中鈦化合物及鋇化合物，係各別為氧化物、鹵化物、氫氧化物、硝酸鹽、硫酸鹽、醋酸鹽、高氯酸鹽、草酸鹽、碳酸鹽、及醇鹽之至少 1 種。
6. 如申請專利範圍第 5 項之鈦酸鋇粉末之製造方法，其中鈦化合物係四氯化鈦。
7. 如申請專利範圍第 5 項或第 6 項之鈦酸鋇粉末之製造方法，其中上述鋇化合物係使用氯化鋇和氫氧化鋇中之至少 1 種。
8. 如申請專利範圍第 1 項之鈦酸鋇粉末之製造方法，其中

上述固體反應物係使氧化鈦與碳酸鋇混合接觸後，以 800~1100℃ 進行加熱處理而形成。

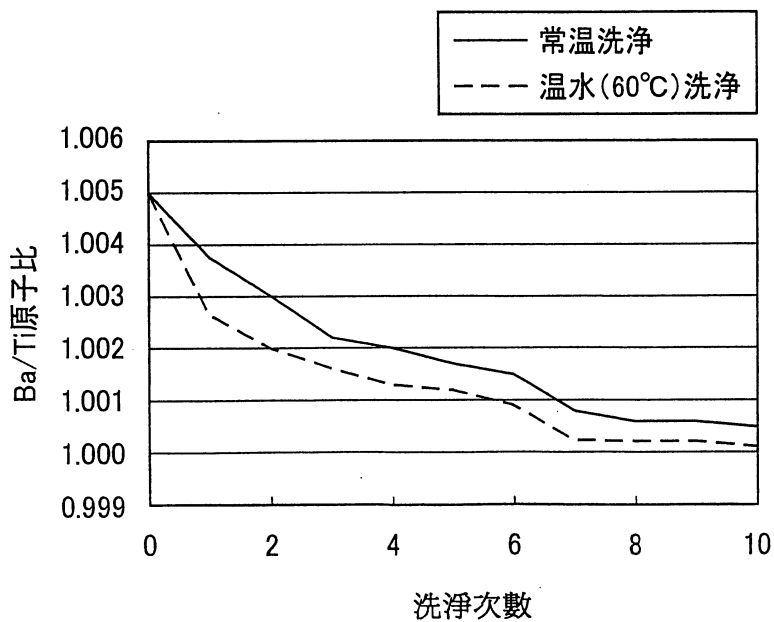
9. 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之鈦酸鋇粉末之製造方法，其中上述固體反應物的鋇原子和鈦原子之比為 1.001~1.010。
10. 如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項之鈦酸鋇粉末之製造方法，其中加熱處理後進行粉碎處理。
11. 如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項之鈦酸鋇粉末之製造方法，其中平均粒徑為 0.5 μm 以下。

十一、圖式：

第 1 圖



第 2 圖



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：