

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6212821号  
(P6212821)

(45) 発行日 平成29年10月18日(2017.10.18)

(24) 登録日 平成29年9月29日(2017.9.29)

(51) Int.Cl. F I  
**CO4B 35/468 (2006.01)** CO4B 35/468  
**HO1G 4/12 (2006.01)** HO1G 4/12 427

請求項の数 4 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2013-200787 (P2013-200787)</p> <p>(22) 出願日 平成25年9月27日(2013.9.27)</p> <p>(65) 公開番号 特開2015-67462 (P2015-67462A)</p> <p>(43) 公開日 平成27年4月13日(2015.4.13)</p> <p>審査請求日 平成28年8月4日(2016.8.4)</p> <p>特許法第30条第2項適用 平成25年3月29日に開催された第60回応用物理学会春季学術講演会において発表、平成25年8月31日第74回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集において公開、平成25年9月19日に開催された第74回応用物理学会秋季学術講演会において発表</p>	<p>(73) 特許権者 504155293                  国立大学法人島根大学                  島根県松江市西川津町1060</p> <p>(74) 代理人 100116861                  弁理士 田邊 義博</p> <p>(72) 発明者 秋重 幸邦                  島根県松江市西川津町1060 国立大学                  法人島根大学内</p> <p>(72) 発明者 塚田 真也                  島根県松江市西川津町1060 国立大学                  法人島根大学内</p> <p>(72) 発明者 別木 政彦                  島根県松江市西川津町1060 国立大学                  法人島根大学内</p>
--	---

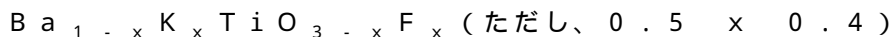
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 六方晶チタン酸バリウム系誘電体材料製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

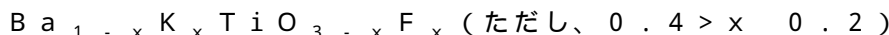
BaアルコキシドとTiアルコキシドとKFとが混合されたゾル溶液から、ゾルゲル法によって前駆体ゲルを作製し、600以上で焼成することにより、



の組成を有する六方晶型のチタン酸バリウム系誘電体材料を得ることを特徴とする誘電体材料製造方法。

【請求項2】

BaアルコキシドとTiアルコキシドとKFとが混合されたゾル溶液から、ゾルゲル法によって前駆体ゲルを作製し、600以上で焼成することにより、



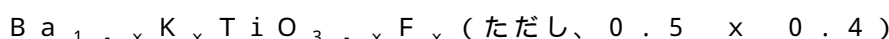
の組成を有する、六方晶型と立方晶型との混晶のチタン酸バリウム系誘電体材料を得ることを特徴とする誘電体材料製造方法。

【請求項3】

請求項1または2に記載の誘電体材料製造方法により得られた結晶粉末をスパークプラズマ焼成し、誘電体セラミックスを得ることを特徴とする誘電体セラミックス製造方法。

【請求項4】

一般式が



として表される組成を有する六方晶の誘電体材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、低焼成温度で得られる六方晶型チタン酸バリウム系結晶の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電気機器および電子機器の小型化かつ高性能化が急速に進み、このような機器に使用される電子部品についても、信頼性を十分に確保しつつ、比誘電率や温度特性といった諸特性を向上させることが求められている。これは、電子部品の一例であるセラミックコンデンサについても例外ではない。

10

## 【0003】

このようなコンデンサの誘電体材料、特に比誘電率の高い誘電体材料としては、立方晶のチタン酸バリウムを主体とした素材が使用されている。一方、近年、容量の向上のため、誘電体層の薄層化が検討されている。誘電体層の薄層化を図るためには、誘電体粒子の粒径が小さいほど好ましい。しかし、立方晶系チタン酸バリウムを微粒化すると、比誘電率が低下するという問題点があった。

## 【0004】

20

また、比誘電率の高い材料として、六方晶チタン酸バリウムが検討されている。六方晶チタン酸バリウムは、本来的には立方晶より誘電率が低いものの、酸素欠損を導入することで、比誘電率が著しく向上することが示唆されている（特許文献1）。

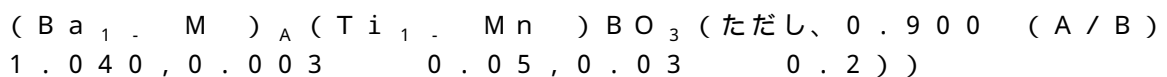
## 【0005】

また、チタン酸バリウムの結晶構造において、六方晶構造は準安定相であり、通常1460以上においてのみ存在することができる。このため、室温において六方晶を得るには1460以上の高温から急冷する必要がある。しかしながら、急冷により粒径が1 $\mu$ m以上となり、電子部品に適用する場合に薄層化に対応できず、十分な信頼性を確保できないという問題点があった。

## 【0006】

30

このような実情に鑑みて、六方晶チタン酸バリウムを主相とし、極めて高い比誘電率を示すとともに、絶縁抵抗にも優れ、十分な信頼性を確保可能な技術も開発されている（特許文献2）。すなわち、TiをMnで置き換え、Baを希土類元素Mで置換した、次式で表される物質である。



このチタン酸バリウム系素材の焼成温度は、実に1150 $^{\circ}$ Cまで低減でき、粒成長を抑えた微粒子の製造が可能である。

同様な技術として特許文献6も挙げられる。

## 【0007】

40

しかしながら、製造上の観点からは消費電力の低減や電極の卑金属化などの観点からは、焼成温度の一層の低下が望まれる。

## 【0008】

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0009】

【特許文献1】特開2005-213083号公報

【特許文献2】特開2011-116629号公報

【特許文献3】特開2007-326768号公報

【特許文献4】特開2010-215450号公報

50

【特許文献5】特開2011-184289号公報

【特許文献6】特開2011-116628号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

すなわち、解決しようとする問題点は、焼成温度の一層の低減化を実現する、六方晶チタン酸バリウム系誘電体材料の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

請求項1に記載の発明は、BaアルコキシドとTiアルコキシドとKFとが混合されたゾル溶液から、ゾルゲル法によって前駆体ゲルを作製し、600以上で焼成することにより、 $Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x$ （ただし、 $0.5 > x > 0.4$ ）の組成を有する六方晶型のチタン酸バリウム系誘電体材料を得ることを特徴とする誘電体材料製造方法である。

10

【0012】

なお、焼成温度の上限は特に限定していないが、600以上であれば六方晶が得られるため、製造エネルギーの観点からは1000以下であることが好ましく、更に好ましくは800以下である。なお、 $x = 0.4$ 、焼成温度600の場合は、9割近くが六方晶となり残余は立方晶であるが、これは実質的に六方晶といえるため、本願においては、若干の立方晶（目安として2割未満）が含まれる場合も六方晶型ないし六方晶系というものとする（ $x = 0.4$ の場合は焼成温度が650であれば総て六方晶となる）。

20

【0013】

請求項2に記載の発明は、BaアルコキシドとTiアルコキシドとKFとが混合されたゾル溶液から、ゾルゲル法によって前駆体ゲルを作製し、600以上で焼成することにより、 $Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x$ （ただし、 $0.4 > x > 0.2$ ）の組成を有する、六方晶型と立方晶型との混晶のチタン酸バリウム系誘電体材料を得ることを特徴とする誘電体材料製造方法である。

【0014】

混晶であることにより、立方晶本来の高い比誘電率を備えつつ、酸素欠損導入による六方晶由来の高い比誘電率の獲得および相対的に低温で焼成可能であることに基づいた粒径成長の抑制に由来する高い比誘電率の維持を期待できる新たな特性を備えた素材を得ることができる。

30

【0015】

請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載の誘電体材料製造方法により得られた結晶粉末をスパークプラズマ焼成し、誘電体セラミックスを得ることを特徴とする誘電体セラミックス製造方法である。

【0016】

なお、通常焼結であってもスパークプラズマであっても、結晶中のKやFを揮発させ、酸素欠損を積極的に導入したセラミックスを作製する場合などは、高温アニール（例えば900以上、場合により1000以上）としてもよい。同様のことは、ゾルゲル法の焼成にもいえる。

40

【0017】

請求項4に記載の発明は、一般式が $Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x$ （ただし、 $0.5 > x > 0.4$ ）として表される組成を有する六方晶の誘電体材料である。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、焼成温度を低くして六方晶チタン酸バリウム系誘電体材料、または、立方晶型との混晶のチタン酸バリウム系誘電体材料を得ることができる。得られた誘電体

50

材料を原料に用い、高比誘電率化や微粒化を図ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】 $x = 0.10$ と $0.20$ の場合の各焼成温度によるXRDプロットである。

【図2】 $x = 0.30$ と $0.40$ の場合の各焼成温度によるXRDプロットである。

【図3】 $x = 0.50$ と $1.00$ の場合の各焼成温度によるXRDプロットである。

【図4】KF置換率と焼成温度と積分強度比との関係を示した図である。

【図5】焼成温度と積分強度比との関係、および、置換率 $x$ と積分強度比との関係を示した図である。

【図6】KF置換率と焼成温度 $T$ と結晶型との関係を示した図である。

10

【図7】 $x = 0.4$ 、焼成温度 $650$  で得られた六方晶の試料をSPSにて $1000$  で固め、酸素中 $1000$  でアニールした誘電体セラミックスの比誘電率の温度依存を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明のチタン酸バリウムをゾルゲル法で作成する方法を詳細に説明する。

<使用試薬>

用いた試薬は以下の通りである。

- ・メタノール(脱水)：関東化学社 純度99%/GC
- ・2-メトキシエタノール：キシダ化学社 純度99%以上/特級
- ・2-エトキシバリウム：高純度化学研究所 純度99.0%/特級
- ・チタン(IV)イソプロポキシド：キシダ化学社 99.0%以上/1級
- ・フッ化カリウム：キシダ化学社 99%/特級

20

【0021】

<原料試薬量の決定>

原料試薬量の算出法は以下の通りとした。

【表1】

$\frac{\text{KF}[\text{mol}]}{\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2[\text{mol}]+\text{KF}[\text{mol}]}=x \quad (x:\text{KF 置換率})$	30
$(\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2+\text{KF}):\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4=1:1(\text{mol 比})$	
$\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}=2:3(\text{vol 比})$	
$\frac{\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2[\text{mol}]+\text{KF}[\text{mol}]}{\text{CH}_3\text{OH}[\text{L}]+\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}[\text{L}]}=1.0[\text{mol L}^{-1}]$	

【0022】

実験では、 $x = 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 1.00$ として  
秤量した。試薬量を次に示す。

40

【表 2】

KF 置換率 x	試薬量	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Ba(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	KF
0.10	目標量[g]	19.548	35.616	12.500	17.560	0.395
	計測量[g]	19.504	35.653	12.50	17.63	0.40
0.20	目標量[g]	21.717	39.514	12.500	19.498	0.799
	計測量[g]	21.719	39.514	12.50	19.50	0.80
0.30	目標量[g]	24.882	45.254	12.500	22.331	1.370
	計測量[g]	24.885	45.254	12.50	22.33	1.37
0.40	目標量[g]	29.045	52.800	12.500	26.063	2.132
	計測量[g]	29.383	52.928	12.50	26.07	2.14
0.50	目標量[g]	34.822	63.360	12.500	31.264	3.196
	計測量[g]	34.994	63.402	12.50	31.26	3.20
1.0	目標量[g]	31.657	57.600	—	28.422	5.810
	計測量[g]	31.660	57.604		28.42	5.81

10

## 【 0 0 2 3 】

## &lt; 実験手順 &gt;

1 .

まずメタノール(脱水)と2-メトキシエタノールを秤量し、トールピーカー内で混合した。次にグローボックス内でフッ化カリウム、2-エトキシバリウム、チタン(VI)イソプロポキシドを秤量し混合した。混合後、マグネットスターラで前駆体溶液を1時間攪拌した。なお、チタン(IV)イソプロポキシドは空気中の水分と容易に反応するため、窒素ガスを満たしたグローボックス内で秤量した。また、フッ化カリウムは潮解性物質であるため、200 で48時間乾燥した。

20

## 【 0 0 2 4 】

2 .

攪拌終了後の前駆体溶液をスターラに入れ、0 で1時間冷却した。その後、ガラス棒で溶液を攪拌しながら蒸留水を噴霧し溶液全体をゲル化させた。この加水分解後、50 で24時間エージングし、離液収縮させた。

## 【 0 0 2 5 】

3 .

前駆体ゲルをほぐし、乾燥器で90 24時間乾燥した。乾燥させた前駆体ゲルを乳鉢で砕いた。その後、ジルコニア容器に前駆体ゲルを半量ずつ入れ、遊星ボールミル(Gokin Planetaring Planet M2-3F)で粉碎した。遊星ボールミルには、ジルコニアボール(φ = 5 mm 10個、φ = 2 mm 20個)を入れ、回転速度300 rpmにて8分間粉碎処理した。

30

## 【 0 0 2 6 】

4 .

粉碎した粉末をアルミナるつぼ(45 mm × 55 mm)に入れ、電気炉で設定温度を、400、500、600、650、700、800、900、1000、1050 としてそれぞれ12時間焼成した。温度は、室温から設定温度まで3.75時間かけて上昇させ、その後設定温度を12時間維持し、最後に設定温度から3.75時間かけて室温に戻した。

40

## 【 0 0 2 7 】

## &lt; 実験結果 &gt;

×および焼成温度を変えた場合のX線回折測定結果を図1~3に示す。なお、各図において、立方晶は2θ = 56.3°にピーク、六方晶は2θ = 55.7°に近接した2つのピークが表れるので、その部分拡大図も合わせて表示している。

## 【 0 0 2 8 】

X線回折測定の結果x = 0.10では焼成温度800 で六方晶型が出現し始める。x

50

= 0.20では600 ~ 650 , x = 0.30, 0.40においては、600、x = 0.50では500 で六方晶型が出現する。また、六方晶型出現温度から焼成温度を上昇させていくと、いずれの置換率の場合でも六方晶型の強度が大きくなり、立方晶型の強度が小さくなっていることが確認できた。

#### 【0029】

図4には、KF置換率と焼成温度と積分強度比との関係を示した図である。すなわち、立方晶型の積分強度を $I_c$ 、六方晶型の積分強度を $I_h$ とすると、積分強度比 $I_r$ は $I_r = I_h / (I_c + I_h)$ とあらわされる。なお、立方晶型のピークは $39^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $56^\circ$ 、 $66^\circ$ 付近を使用し、六方晶型のピークは $38^\circ$ 、 $44^\circ$ 、 $55^\circ$ 、 $65^\circ$ 付近を使用し、4箇所の平均をとることとした。 $I_r = 0$ は、立方晶型が100%であることを示し、 $I_r = 1$ のときは六方晶型が100%であることを示す。また、焼成温度と積分強度比との関係、および、置換率xと積分強度比との関係を図5に示した。また、KF置換率と焼成温度Tと結晶型との関係を図6に示した。

10

#### 【0030】

積分強度比から、x 0.4であって、焼成温度が600 以上とすると六方晶型のチタン酸バリウムが得られ、 $0.4 > x \geq 0.2$ であって、焼成温度が600 以上とすると六方晶型と立方晶型との混晶のチタン酸バリウムが得られることが確認できた。また、混晶の存在比は、xと焼成温度を調整することにより可変であることも確認できた。

#### 【0031】

<セラミックスの作製および誘電特性の評価>

20

x = 0.4、焼成温度650 で得られた六方晶の試料をSPS (Spark Plasma Sintering: 放電プラズマ焼結法) にて1000 で固め、酸素中1000 でアニールした誘電体セラミックスを作製した。焼結度を算出したところほぼ100%であった。この試料の比誘電率の温度依存を図7に示す。比誘電率  $\epsilon'$  の値は65程度であり、誘電損失  $\tan \delta$  は0.01未満であった。これは、文献6の図7の六方晶 $BaTiO_3$ のセラミックスの値と同程度であり、温度依存の様子も低温から室温にかけて右肩下がりである点も同様である。すなわち、本発明ではKF部分置換型の六方晶 $BaTiO_3$ ではあるものの、六方晶 $BaTiO_3$ セラミックスと同じ誘電性を持つセラミックスが形成されていることがわかった。換言すれば、本発明で得られる六方晶型のチタン酸バリウムまたはこれと立方晶型のチタン酸バリウムとの混晶は、誘電体材料であることが確認できた。

30

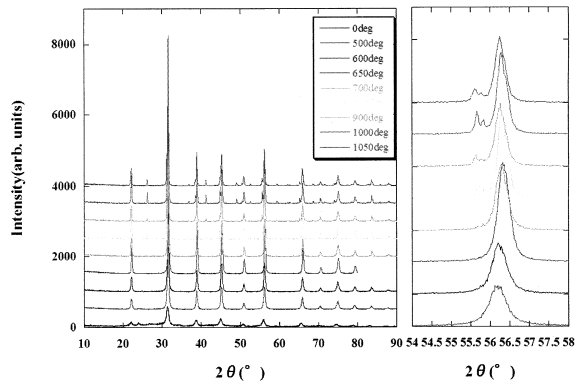
#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0032】

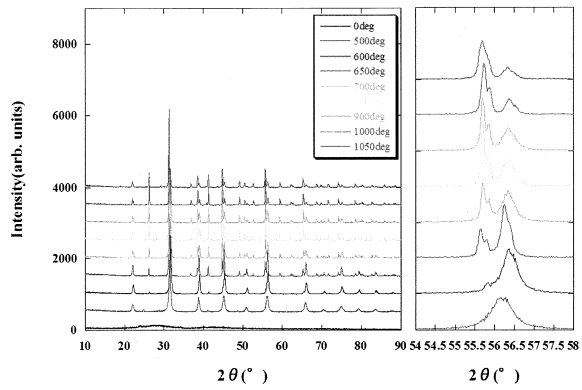
本発明によれば、従来は1460 といった高温焼成でなければ六方晶が得られないところ、800 以上も焼成温度を下げて六方晶型もしくは立方晶との混晶を得られる。結晶中のKやFは、高温曝露によって酸素欠損させることができ、比誘電率の向上等、六方晶型であることを利用した応用に資することができる。

【図 1】

(a) x = 0.10 の場合の各焼成温度による XRD プロット

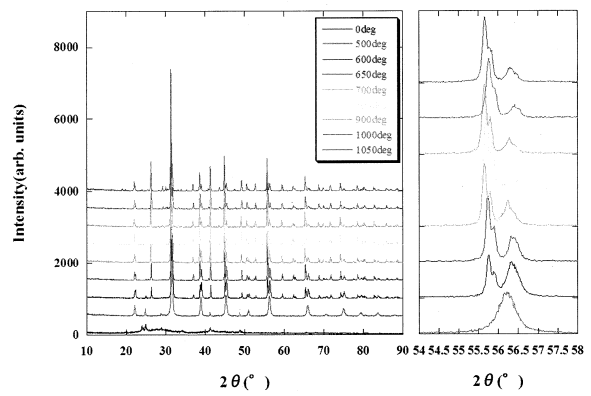


(b) x = 0.20 の場合の各焼成温度による XRD プロット

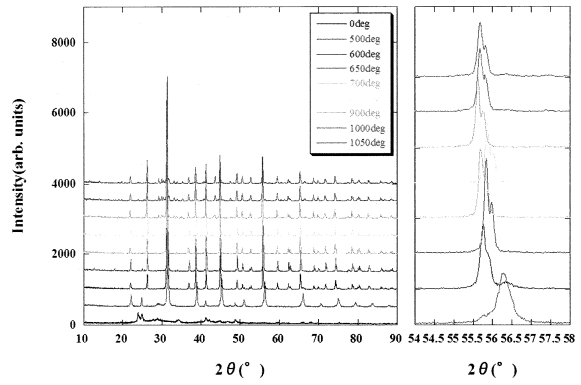


【図 2】

(a) x = 0.30 の場合の各焼成温度による XRD プロット

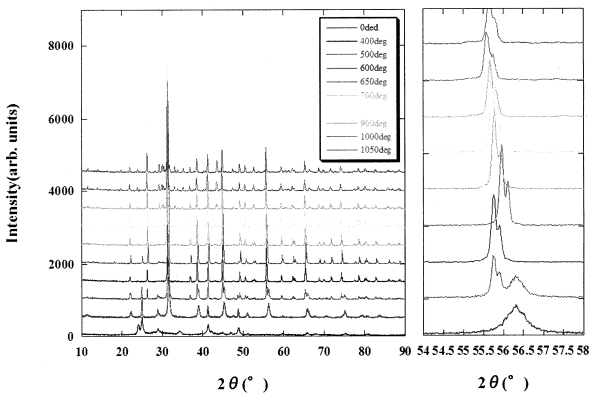


(b) x = 0.40 の場合の各焼成温度による XRD プロット

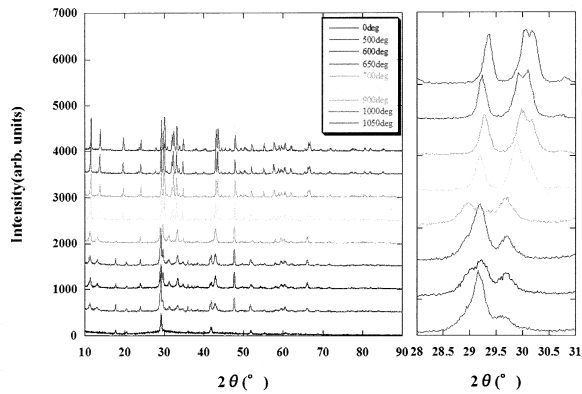


【図 3】

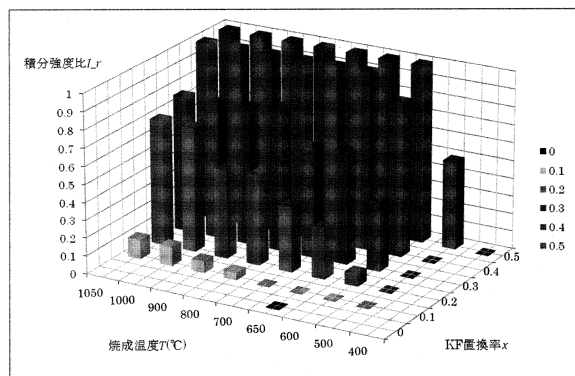
(a) x = 0.50 の場合の各焼成温度による XRD プロット



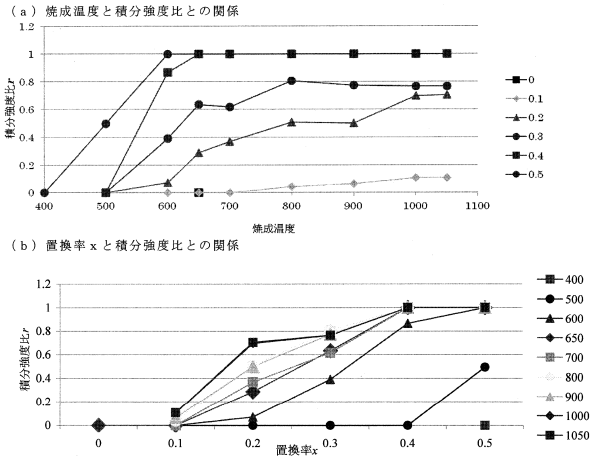
(b) x = 1.00 の場合の各焼成温度による XRD プロット



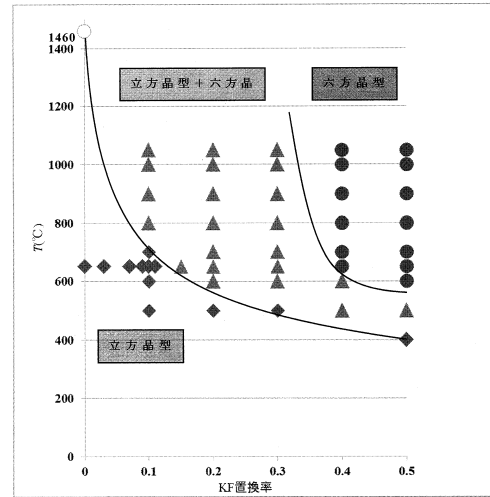
【図 4】



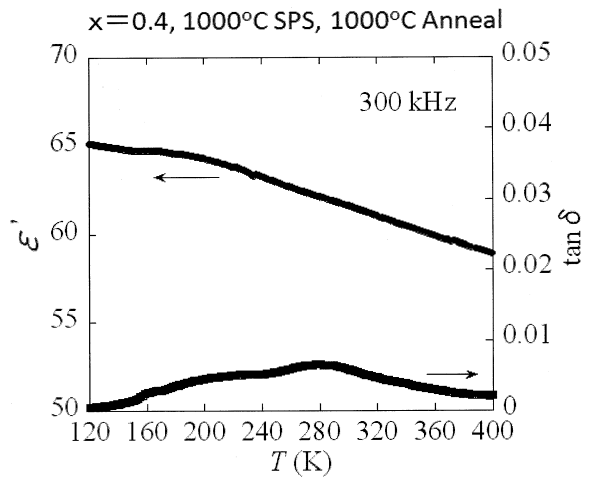
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】





---

フロントページの続き

審査官 小野 久子

(56)参考文献 特開2010-215450(JP,A)  
特開2007-326768(JP,A)  
特開2011-116629(JP,A)  
米国特許第03028248(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/468  
H01G 4/12  
C01G 23/00  
JSTPlus(JDreamIII)  
JST7580(JDreamIII)  
JSTChina(JDreamIII)