

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7204673号
(P7204673)

(45)発行日 令和5年1月16日(2023.1.16)

(24)登録日 令和5年1月5日(2023.1.5)

(51)国際特許分類	F I
C 0 1 G 23/00 (2006.01)	C 0 1 G 23/00 C
C 0 1 G 33/00 (2006.01)	C 0 1 G 33/00 A
C 0 8 L 101/00 (2006.01)	C 0 8 L 101/00
C 0 8 K 9/06 (2006.01)	C 0 8 K 9/06

請求項の数 5 (全19頁)

(21)出願番号	特願2019-560879(P2019-560879)	(73)特許権者	000230593 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目11番1号
(86)(22)出願日	平成30年11月15日(2018.11.15)	(74)代理人	100110423 弁理士 曾我 道治
(86)国際出願番号	PCT/JP2018/042309	(74)代理人	100111648 弁理士 梶並 順
(87)国際公開番号	WO2019/123916	(74)代理人	100122437 弁理士 大宅 一宏
(87)国際公開日	令和1年6月27日(2019.6.27)	(72)発明者	高 崎 淳史 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日 本化学工業株式会社内
審査請求日	令和3年5月11日(2021.5.11)	(72)発明者	田邊 信司 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日 本化学工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2017-243790(P2017-243790)		
(32)優先日	平成29年12月20日(2017.12.20)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改質ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

0.2 m² / g ~ 20 m² / g の B E T 比表面積及び 0.1 μm ~ 10 μm の平均粒子径を有するペロブスカイト型複合酸化物と、下記一般式(1)で表されるシランカップリング剤とを混合した後、その混合物を気流式粉碎機に供給することによりペロブスカイト型複合酸化物が粉碎される過程で露出するペロブスカイト型複合酸化物粒子の新たな表面を前記シランカップリング剤で直ぐに被覆することを特徴とする改質ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。



(一般式(1)中、Xは水素原子、エポキシ基、アミノ基、ビニル基、(メタ)アクリル基、イソシアネート基又はメルカプト基であり、Yは炭素原子数5以上の直鎖状アルキレン基であり、Zは水素原子、炭素原子数1~3のアルキル基、アセチル基又は炭素原子数2~4のアルコキシアルキル基であり、aは1又は2である。)

10

【請求項2】

前記混合の際の前記ペロブスカイト型複合酸化物と前記シランカップリング剤との質量比を 99.5 : 0.5 ~ 95 : 5 とすることを特徴とする請求項1に記載の改質ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【請求項3】

前記気流式粉碎機がジェットミルであることを特徴とする請求項1又は2に記載の改質ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

20

【請求項 4】

前記気流式粉碎機による粉碎及び表面処理を 0.03 MPa 以上のグライディング圧で行うことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の改質ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【請求項 5】

前記ペロブスカイト型複合酸化物が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、ニオブ酸カリウム、ニオブ酸ナトリウム、ニオブ酸カリウムナトリウム、ニオブ酸カリウムナトリウムリチウム、チタン酸ビスマスカリウム、チタン酸ビスマスナトリウム、鉄酸ビスマス、タンタル酸カリウム、又はこれら複合固溶体であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の改質ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合誘電体や複合圧電体の無機充填材として有用な改質ペロブスカイト型複合酸化物及びその製造方法、並びに改質ペロブスカイト型複合酸化物を含む複合誘電体材料に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、エレクトロニクス産業における高度な電子制御化の中にあって、高性能が必要とされる受動デバイスとしては、セラミック粉末を成形した後、これを焼成して得られるセラミック焼結体が多用されてきた。電子回路の取り回しや部品の実装は、複雑化しながらも低コスト化、省スペース化、高速化、高信頼性化など多くの要求を受け、今なお進化を続けている。このような背景のもと、セラミック焼結体は寸法や形状、実装など成形法に起因して多くの制約を受けている。また、焼結体は高硬度で脆性であるため、自由な加工が困難であり、任意の形状や複雑な形状を得るには困難を極めていた。

20

このため、樹脂中に強誘電体、焦電体、圧電体といった広義に誘電体と総称される無機充填材を分散させた複合誘電体材料が、加工性に優れ、高誘電特性、低損失特性、焦電特性、圧電特性など多彩な機能を備えうる新たな素材として注目されている。

ここで用いられる無機充填材としては、例えば、ペロブスカイト型複合酸化物が知られている（例えば、特許文献 1 を参照）。しかし、ペロブスカイト型複合酸化物は、比表面積が経時変化し、誘電特性を低下させるという問題があり、また、水と接触すると構造中の Ba、Ca、Sr、Mg 等の A サイト金属が溶出し、これに伴って樹脂と無機充填材との界面が剥離したり、イオンマイグレーションにより絶縁劣化が起こるという問題があった。

30

一方、特許文献 2 ~ 4 に記載されるように、樹脂中における分散性を向上させる目的で、チタン酸バリウム等の無機充填材をカップリング剤で表面処理することが知られている。

特許文献 5 及び 6 では、樹脂との混合性を改善するために、チタン酸バリウム等の金属酸化物に対して、シランカップリング剤により表面処理することが記載されている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0003】

【文献】国際公開第 2005/093763 号

特開 2003 - 49092 号公報

特開 2005 - 15652 号公報

特開平 7 - 240117 号公報

特開 2007 - 308345 号公報

特開 2017 - 19938 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 4 】

しかしながら、本発明者らが検討したところ、ペロブスカイト型複合酸化物粒子の表面をカップリング剤で単に処理しても、比表面積の経時変化やBa等のAサイト金属の溶出を十分に低減することができず、樹脂との混合性についても改善の余地があることが分かった。樹脂への均質な充填性や樹脂との親和性は、有機溶媒への良分散性が不可欠であり、ペロブスカイト型複合酸化物を未処理のまま又は従来のカップリング剤で表面処理しても、有機溶媒中では十分な分散を得ることが困難であった。

【 0 0 0 5 】

従って、本発明の目的は、上記課題を解決するために、樹脂中への充填性及び分散性に優れたペロブスカイト型複合酸化物及びその製造方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明者らは、上記実情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、特定のシランカップリング剤により被覆されたペロブスカイト型複合酸化物は、有機溶媒への分散性が優れたものとなり、樹脂中への充填性及び分散性に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表されるシランカップリング剤によりペロブスカイト型複合酸化物粒子の表面が被覆されていることを特徴とする改質ペロブスカイト型複合酸化物である。



(一般式(1)中、Xは水素原子、エポキシ基、アミノ基、ビニル基、(メタ)アクリル基、イソシアネート基又はメルカプト基であり、Yは炭素原子数5以上の直鎖状アルキレン基であり、Zは水素原子、炭素原子数1~3のアルキル基、アセチル基又は炭素原子数2~4のアルコキシアルキル基であり、aは1又は2である。)

20

また、本発明は、ペロブスカイト型複合酸化物と上記一般式(1)で表されるシランカップリング剤とを混合した後、その混合物を気流式粉碎機に供給することによりペロブスカイト型複合酸化物を粉碎しながらペロブスカイト型複合酸化物粒子の表面を上記シランカップリング剤で被覆することを特徴とする改質ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法である。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明によれば、樹脂中への充填性及び分散性に優れた改質ペロブスカイト型複合酸化物及びその製造方法を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 8 】

【図1】実施例1で得られた改質チタン酸バリウム粒子の有機溶媒中での粒度分布測定結果である。

【図2】比較例1で得られたチタン酸バリウム粒子の有機溶媒中での粒度分布測定結果である。

【図3】比較例1で得られたチタン酸バリウム粒子の水中での粒度分布測定結果である。

【発明を実施するための形態】

40

【 0 0 0 9 】

< 改質ペロブスカイト型複合酸化物 >

本発明の改質ペロブスカイト型複合酸化物は、ペロブスカイト型複合酸化物粒子の表面を、下記一般式(1)で表されるシランカップリング剤により被覆したものである。



(一般式(1)中、Xは水素原子、エポキシ基、アミノ基、ビニル基、(メタ)アクリル基、イソシアネート基又はメルカプト基であり、Yは炭素原子数5以上の直鎖状アルキレン基であり、Zは水素原子、炭素原子数1~3のアルキル基、アセチル基又は炭素原子数2~4のアルコキシアルキル基であり、aは1又は2である。)

【 0 0 1 0 】

50

改質対象となるペロブスカイト型複合酸化物は、特に制限されるものではなく、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、ニオブ酸カリウム、ニオブ酸ナトリウム、ニオブ酸カリウムナトリウム、ニオブ酸カリウムナトリウムリチウム、チタン酸ビスマスカリウム、チタン酸ビスマスナトリウム、鉄酸ビスマス、タンタル酸カリウム、また、これら複合固溶体として、タンタル酸ニオブ酸カリウム、タンタル酸ニオブ酸カリウムナトリウムリチウム等が挙げられる。これらのペロブスカイト型複合酸化物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0011】

このようなペロブスカイト型複合酸化物の製造履歴は、特に制限されるものではなく、例えば、共沈法、加水分解法、水熱合成法等の湿式法、ゾル-ゲル法、固相法等の公知の方法で得られるものが使用される。これらペロブスカイト型複合酸化物の物性としては、特に制限されるものではないが、BET比表面積が好ましくは $0.2\text{ m}^2/\text{g} \sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $0.3\text{ m}^2/\text{g} \sim 15\text{ m}^2/\text{g}$ のものが、粉碎工程での取り扱いの観点から好ましい。また、ペロブスカイト型複合酸化物の平均粒子径が好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.15\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ のものが、粉碎工程での取り扱いの観点から好ましい。この平均粒子径は、レーザー回折散乱法により水を分散媒として用いて測定したメディアン径(D50)である。

10

【0012】

また、改質対象となるペロブスカイト型複合酸化物の粒子形状は、特に制限されるものではなく、球状、粒状、板状、鱗片状、ウイスキー状、棒状、フィラメント状等のいずれであってもよい。

20

【0013】

一般式(1)においてXは、水素原子、エポキシ基、アミノ基、ビニル基、(メタ)アクリル基、イソシアネート基又はメルカプト基である。これらの中でも一般的な有機溶媒への分散性付与という観点から、水素原子であることが好ましい。

【0014】

一般式(1)においてYで表される炭素原子数5以上の直鎖状アルキレン基としては、n-ペンチレン基、n-ヘキシレン基、n-ヘプチレン基、n-オクチレン基、n-ノニレン基、n-デシレン基、n-ウンデシレン基、n-ドデシレン基、n-トリデシレン基、n-テトラデシレン基、n-ペンタデシレン基、n-ヘキサデシレン基、n-ヘプタデシレン基、n-オクタデシレン基、n-ノナデシレン基等が挙げられる。入手の容易さの観点から、直鎖状アルキレン基の炭素原子数は5以上20以下であることが好ましい。

30

一般式(1)においてZで表される炭素原子数1~3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。また、一般式(1)においてZで表される炭素原子数2~4のアルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基等が挙げられる。

【0015】

一般式(1)で表されるシランカップリング剤の具体例としては、ヘキシルトリメトキシシラン(X=水素、Y=n-ヘキシレン基、Z=メチル基、a=1)、ヘプチルトリメトキシシラン(X=水素、Y=n-ヘプチレン基、Z=メチル基、a=1)、オクチルトリエトキシシラン(X=水素、Y=n-オクチレン基、Z=エチル基、a=1)、ノニルトリメトキシシラン(X=水素、Y=n-ノニレン基、Z=メチル基、a=1)、デシルトリメトキシシラン(X=水素、Y=n-デシレン基、Z=メチル基、a=1)、ウンデシルトリメトキシシラン(X=水素、Y=n-ウンデシレン基、Z=メチル基、a=1)、ドデシルトリメトキシシラン(X=水素、Y=n-ドデシレン基、Z=メチル基、a=1)、トリデシルトリメトキシシラン(X=水素、Y=n-トリデシレン基、Z=メチル基、a=1)、テトラデシルトリメトキシシラン(X=水素、Y=n-テトラデシレン基、Z=メチル基、a=1)、ペンタデシルトリメトキシシラン(X=水素、Y=n-ペンタデシレン基、Z=メチル基、a=1)等が挙げられる。これらの中でも、一般的な有機溶媒への分散性付与という観点から、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキ

40

50

シシラン及びデシルトリメトキシシシランが好ましい。

【0016】

レーザー回折散乱法により有機溶媒を分散媒として用いて測定した本発明の改質ペロブスカイト型複合酸化物（一般式（1）で表されるシランカップリング剤により被覆したペロブスカイト型複合酸化物）の平均粒子径（ D_{50} ）を D_{os} とし、レーザー回折散乱法により水を分散媒として用いて測定した未改質ペロブスカイト型複合酸化物（改質する前のペロブスカイト型複合酸化物）の平均粒子径（ D_{50} ）を D_w としたときに、 D_{os}/D_w で表される凝集度が1.4以下であることが好ましく、1.2以下であることがより好ましい。凝集度が1.4以下であれば、水に対し濡れ性が比較的良いペロブスカイト型複合酸化物と同様に有機溶媒中でも分散した状態で取り扱えることを意味する。ここで用

10

【0017】

また、本発明の改質ペロブスカイト型複合酸化物は、吸湿水分量が0.3質量%以下であることが好ましく、0.25質量%以下であることがより好ましい。吸湿水分量が0.3質量%以下であれば、基材であるペロブスカイト型複合酸化物の表面が水分により水酸化物又は炭酸化合物に変化する程度が低く、粒子形状の変化や電気特性の低下を防ぐことができる。なお、本明細書において、改質ペロブスカイト型複合酸化物の吸湿水分量は、以下の方法で求められる。

まず、製造直後の改質ペロブスカイト型複合酸化物試料を精秤（A）し、この試料を棚段乾燥機で105、2時間の条件で加熱して得られた乾燥物を精秤（B）する。これとは別に製造直後の改質ペロブスカイト型複合酸化物試料を精秤（a）し、この試料を40、湿度90%の環境下で180分間静置して吸湿させて得られた吸湿試料を精秤（c）する。この吸湿試料を棚段乾燥機で105、2時間の条件で加熱して得られた乾燥物を精秤（b）する。次式により付着水分量を求めて、試料に吸湿した水分量（質量%）とする。

20

$$\text{吸湿水分量（質量\%）} = \left(\left(\frac{c - b}{a} \right) \times 100 \right) - \left(\left(\frac{A - B}{A} \right) \times 100 \right)$$

【0018】

本発明の改質ペロブスカイト型複合酸化物は、改質対象となるペロブスカイト型複合酸化物と、上記一般式（1）で表されるシランカップリング剤とを混合した後、その混合物を気流式粉碎機に供給することによりペロブスカイト型複合酸化物を粉碎しながらペロブスカイト型複合酸化物粒子の表面をシランカップリング剤で被覆することによって製造することができる。ペロブスカイト型複合酸化物と上記一般式（1）で表されるシランカップリング剤との混合物を、気流式粉碎機に供給することにより、粉碎される過程で露出するペロブスカイト型複合酸化物の新たな表面を上記一般式（1）で表されるシランカップリング剤で直ぐに被覆することができるため、周囲環境に曝露されて水分と接触する機会を低減することができ、Aサイト金属の溶出や比表面積の経時変化を抑えることができる。

30

【0019】

ペロブスカイト型複合酸化物とシランカップリング剤との混合方法は、特に制限されるものではないが、シランカップリング剤をペロブスカイト型複合酸化物に噴霧する方法、固体のシランカップリング剤をペロブスカイト型複合酸化物と乾式混合する方法、有機溶媒中に分散したペロブスカイト型複合酸化物に対し液体のシランカップリング剤を添加し、濾過乾燥して混合物を得る方法等が挙げられる。シランカップリング剤は、原液のまま用いてもよいし、適当な溶媒（アルコール類、ケトン類、エーテル類等）に溶かしたものを

40

用いてもよい。ペロブスカイト型複合酸化物とシランカップリング剤と混合する際、ペロブスカイト型複合酸化物とシランカップリング剤との質量比を99.5：0.5～95：5とすることが好ましく、99：1～96：4とすることがより好ましい。ペロブスカイト型複合酸化物とシランカップリング剤との質量比が99.5：0.5～95：5であれば、ペロブスカイト型複合酸化物粒子の表面に少なくとも1層のシランカップリング剤

50

膜を形成することができる。しかし、シランカップリング剤を多量に添加しても得られる効果が増幅することは無いので経済的に不利となる。

【0020】

気流式粉碎機としては、ジェットミル、ストリームミル、流動床粉碎機等が挙げられる。これらの中でも、粉碎室に羽根やメディアを持ち込まない構造によりコンタミネーションが少ないという観点から、ジェットミルが好ましい。

【0021】

気流式粉碎機による粉碎条件としては、特に制限されるものではないが、好ましくは0.03MPa以上、より好ましくは0.05MPa～0.7MPaのグラインディング圧である。また粉体投入速度は、気流式粉碎機のサイズにもよるが、4～40kg/hrが好ましい。この粉碎条件で行うことにより、上記一般式(1)で表されるシランカップリング剤を、新たに露出したペロブスカイト型複合酸化物の表面に十分かつ効率的に被覆することができる。

10

【0022】

このようにして得られる本発明の改質ペロブスカイト型複合酸化物は、樹脂中への充填性及び分散性に優れるため、高誘電特性、低損失特性、焦電特性、圧電特性などに優れた後述する複合誘電体材料を製造することが可能となる。なお、本発明の改質ペロブスカイト型複合酸化物は、強誘電体、焦電体及び圧電体となり得るものであるが、広義には常誘電体も含めて誘電体と総称されるものである。

【0023】

<複合誘電体材料>

本発明の複合誘電体材料は、高分子材料と無機充填材としての上記改質ペロブスカイト型複合酸化物とを含有するものである。本発明の複合誘電体材料は、後述する高分子材料に上記改質ペロブスカイト型複合酸化物を好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%～90質量%含有させることで好ましくは15以上、より好ましくは20以上の比誘電率を有する材料であることが望ましい。

20

【0024】

本発明において用いることができる高分子材料としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂又は光感光性樹脂が挙げられる。

熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、シアネート樹脂類、ビスマレイミド類、ビスマレイミド類とジアミンとの付加重合物、多官能性シアン酸エステル樹脂、二重結合付加ポリフェニレンオキサイド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリビニルベンジルエーテル樹脂、ポリブタジエン樹脂、フマレート樹脂等の公知のものが挙げられる。これらの熱硬化性樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これら熱硬化性樹脂の中でも、耐熱性、加工性、価格等のバランスからエポキシ樹脂及びポリビニルベンジルエーテル樹脂が好ましい。

30

【0025】

本発明で用いるエポキシ樹脂とは、1分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般であり、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をはじめとするフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール類及び/又は、 α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド類とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したもの、ビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールF、ビスフェノールS、アルキル置換又は非置換のビフェノール等のジグリシジルエーテル、フェノール類とジシクロペンタジエンやテルペン類との付加物または重付加物をエポキシ化したもの、フタル酸、ダイマー酸等の多塩基酸とエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン、

40

50

イソシアヌル酸等のポリアミンとエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0026】

エポキシ樹脂硬化剤としては、当業者において公知のものはすべて用いることができるが、特に、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のC₂~C₂₀の直鎖脂肪族ジアミン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、パラキシレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジシクロヘキサン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルメタン、1,5-ジアミノナフタレン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、ジシアノジアミド等のアミン類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、tert-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ポリパラオキシスチレン等のポリオキシスチレン、フェノールアラルキル樹脂、ナフトール系アラルキル樹脂等の、ベンゼン環やナフタリン環その他の芳香族性の環に結合する水素原子が水酸基で置換されたフェノール化合物と、カルボニル化合物との共縮合によって得られるフェノール樹脂や、酸無水物等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

エポキシ樹脂硬化剤の配合量は、エポキシ樹脂に対して、当量比で好ましくは0.1~1.0、より好ましくは0.7~1.3の範囲である。

【0027】

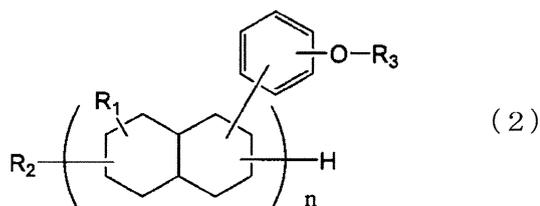
また、本発明においてエポキシ樹脂の硬化反応を促進させる目的で公知の硬化促進剤を用いることができる。硬化促進剤としては、例えば、1,8-ジアザ-ビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン等の三級アミン化合物、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等の有機ホスフィン化合物、ホスホニウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0028】

本発明で用いるポリビニルベンジルエーテル樹脂とは、ポリビニルベンジルエーテル化合物から得られるものである。ポリビニルベンジルエーテル化合物は、下記一般式(2)で示される化合物が好ましい。

【0029】

【化1】



【0030】

一般式(2)の式中、R₁はメチル基又はエチル基を示す。R₂は水素原子又は炭素数1~10の炭化水素基を示す。R₂で表される炭化水素基は、置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基等である。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。アラルキル基としては、例えば、ベン

ジル基等が挙げられる。アリアル基としては、例えば、フェニル基等が挙げられる。R₃は水素原子又はビニルベンジル基を示す。なお、R₃の水素原子は一般式(2)の化合物を合成する場合の出発化合物に由来し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比が60:40~0:100であると硬化反応を十分に進行させることができ、また、本発明の複合誘電体材料において、十分な誘電特性が得られる点で好ましい。nは2~4の整数を示す。

【0031】

ポリビニルベンジルエーテル化合物は、そのみを樹脂材料として重合して用いてもよく、他のモノマーと共重合させて用いてもよい。共重合可能なモノマーとしてはスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルベンジルエーテル、アリルフェノール、アリルオキシベンゼン、ジアリルフタレート、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルピロリドン、これらの変性物等が挙げられる。これらのモノマーの配合割合は、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して2質量%~50質量%である。

10

【0032】

ポリビニルベンジルエーテル化合物の重合及び硬化は、公知の方法で行うことができる。硬化は、硬化剤の存在下又は不存在下の何れでも可能である。硬化剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルパーベンゾエート等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。使用量は、ポリビニルベンジルエーテル化合物100質量部に対して0質量部~10質量部である。硬化温度は、硬化剤の使用の有無及び硬化剤の種類によっても異なるが、十分に硬化させるためには、好ましくは20~250、より好ましくは50~250である。

20

また、硬化の調整のために、ヒドロキノン、ベンゾキノン、銅塩等を配合してもよい。

【0033】

熱可塑性樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、ノボラック樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ナイロン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂等の公知のものが挙げられる。

【0034】

感光性樹脂としては、例えば、光重合性樹脂、光架橋性樹脂等の公知のものが挙げられる。

【0035】

本発明で用いる光重合性樹脂としては、例えば、エチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体(感光性オリゴマー)と光重合性化合物(感光性モノマー)と光重合開始剤を含むもの、エポキシ樹脂と光カチオン重合開始剤とを含むもの等が挙げられる。感光性オリゴマーとしては、エポキシ樹脂にアクリル酸を付加したもの、それをさらに酸無水物と反応させたものやグリシジル基を有する(メタ)アクリルモノマーを含む共重合体に(メタ)アクリル酸を反応させたもの、さらにそれに酸無水物を反応したもの、水酸基を有する(メタ)アクリルモノマーを含む共重合体に(メタ)アクリル酸グリシジルを反応させたもの、さらにそれに酸無水物を反応したもの、無水マレイン酸を含む共重合体に水酸基を有する(メタ)アクリルモノマーあるいはグリシジル基を有する(メタ)アクリルモノマーを反応させたもの等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

30

40

【0036】

光重合性化合物(感光性モノマー)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルフォリン、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート等が挙げら

50

れる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

【0037】

光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインとそのアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、アントラキノン類、キサントン類、チオキサントン類等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用してもよい。なお、これらの光重合開始剤は、安息香酸系、第三アミン系等の公知慣用の光重合促進剤と併用することができる。光カチオン重合開始剤としては、例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ブレンステッド酸の鉄芳香族化合物塩(チバ・ガイギー社、CG24-061)等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

10

【0038】

光カチオン重合開始剤によってエポキシ樹脂が開環重合するが、光重合性は通常のグリシジルエステル系エポキシ樹脂よりも脂環エポキシ樹脂の方が反応速度が速いのでより好ましい。脂環エポキシ樹脂とグリシジルエステル系エポキシ樹脂とを併用することもできる。脂環エポキシ樹脂としては、例えば、ビニルシクロヘキサジエポキサイド、アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート、ダイセル化学工業(株)製、EHPE-3150等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

20

【0039】

光架橋性樹脂としては、例えば、水溶性ポリマー重クロム酸塩系、ポリケイ皮酸ビニル(コダックKPR)、環化ゴムアジド系(コダックKTR)等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

【0040】

これらの感光性樹脂の誘電率は一般に2.5~4.0と低い。従って、バインダーの誘電率を上げるために、感光性樹脂の感光特性を損なわない範囲で、より高誘電性のポリマー(例えば、住友化学のSDP-E(: 15<))、信越化学のシアノレジン(: 18<))や高誘電性液体(例えば、住友化学のSDP-S(: 40<))を添加することもできる。

30

【0041】

本発明において、上記した高分子材料は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

本発明の複合誘電体材料において、改質ペロブスカイト型複合酸化物の配合量は、樹脂との複合時に占める割合として、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%~90質量%である。この理由は60質量%未満では十分な比誘電率が得られない傾向があり、一方、90質量%を越えると粘度が増加し分散性が悪くなる傾向があるとともに、複合物の固形時に十分な強度が得られない等の懸念があるためである。上記配合により好ましくは15以上、より好ましくは20以上の比誘電率を有する材料であることが望ましい。

40

【0042】

また、本発明の複合誘電体材料は、本発明の効果を損なわない範囲の添加量で他の充填剤を含有することができる。他の充填剤としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボン微粉、黒鉛微粉、炭化ケイ素等が挙げられる。

【0043】

また、本発明の複合誘電体材料には、本発明の効果を損なわない範囲で、硬化剤、ガラス粉末、高分子添加剤、反応性希釈剤、重合禁止剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、無機系充填剤、防カビ剤、調湿剤、染料溶解剤、緩衝剤、キレート剤、難燃剤等を添加してもよい。これらの添加剤は

50

、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0044】

本発明の複合誘電体材料は、複合誘電体ペーストを調製し、有機溶剤の除去、硬化反応又は重合反応を行うことにより製造することができる。

【0045】

複合誘電体ペーストは、樹脂成分、改質ペロブスカイト型複合酸化物、必要により添加される添加剤及び有機溶剤を含有するものである。

【0046】

複合誘電体ペーストに含有される樹脂成分は、熱硬化性樹脂の重合性化合物、熱可塑性樹脂の重合体及び感光性樹脂の重合性化合物である。なお、これらの樹脂成分は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

10

【0047】

ここで、重合性化合物とは、重合性基を有する化合物を示し、例えば、完全硬化前の前駆体重合体、重合性オリゴマー及び単量体を含む。また、重合体とは、実質的に重合反応が完了した化合物を示す。

【0048】

必要により添加される有機溶剤としては、用いる樹脂成分により異なり、樹脂成分を溶解できるものであれば特に制限されるものではないが、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、エーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1~6個の炭素原子を有する直鎖又は分岐のアルキル基を有するモノアルコールのエチルグリコールエーテル、プロピレングリコールエーテル、ブチルグリコールエーテル、ケトン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、エステル、エチルアセテート、ブチルアセテート、エチレングリコールアセテート、メトキシプロピルアセテート、メトキシプロパノール、その他八口ゲン化炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等が挙げられる。これらの有機溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。これらの中でも、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン及びジキシレンが好ましい。

20

【0049】

本発明において、複合誘電体ペーストは、所望の粘度に調製して使用される。複合誘電体ペーストの粘度は、通常、 $1,000\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 1,000,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (25) であり、複合誘電体ペーストの塗布性を考慮すると、好ましくは $10,000\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 600,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (25) である。

30

【0050】

本発明の複合誘電体材料は、フィルム状、バルク状又は所定形状の成形体として加工して用いることができ、特に薄膜形状の高誘電体フィルムとして用いることができる。

【0051】

本発明の複合誘電材料を用いて複合誘電体フィルムを製造するには、例えば、従来公知の複合誘電体ペーストの使用方法に従って製造すればよく、下記にその一例を示す。

複合誘電体ペーストを基材上に塗布した後、乾燥することによりフィルム状に成形することができる。基材としては、例えば、表面に剥離処理がなされたプラスチックフィルムを用いることができる。剥離処理が施されたプラスチックフィルム上に塗布してフィルム状に成形した場合、一般には成形後、フィルムから基材を剥離して用いることが好ましい。基材として用いることができるプラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、アラミド、カプトン、ポリメチルペンテン等のフィルムを挙げることができる。また、基材として用いるプラスチックフィルムの厚みとしては、 $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ である。また、基材表面上に施す離型処理としては、シリコーン、ワックス、フッ素樹脂等を表面に塗布する離型処理が好ましく用いられる。

40

【0052】

50

また、基材として金属箔を用い、金属箔の上に誘電体フィルムを形成してもよい。このような場合、基材として用いた金属箔をコンデンサーの電極として用いることができる。

【0053】

基材上に前記複合誘電体ペーストを塗布する方法としては、特に限定されるものではなく、一般的な塗布方法を用いることができる。例えば、ローラー法、スプレー法、シルクスクリーン法等により塗布することができる。

【0054】

このような誘電体フィルムは、プリント基板等の基板に組み込んだ後、加熱して熱硬化することができる。また、感光性樹脂を用いた場合には、選択的に露光することによりパターンニングすることができる。

【0055】

また、例えば、カレンダー法等により、本発明の複合誘電体材料を押出成形して、フィルム状に成形してもよい。

押出成形した誘電体フィルムは、上記の基材上に押し出されるように成形されてもよい。また、基材として、金属箔を用いる場合、金属箔としては、銅、アルミニウム、真鍮、ニッケル、鉄等を材料とする箔の他、これらの合金の箔、複合箔等を用いることができる。金属箔には、必要時に応じて表面粗面化の処理や、接着剤の塗布等の処理を施しておいてもよい。

【0056】

また、金属箔の間に誘電体フィルムを形成してもよい。この場合、金属箔上に複合誘電体ペーストを塗布した後、この上に金属箔を載せ、金属箔の間に複合誘電体ペーストを挟んだ状態で乾燥させることにより、金属箔の間に挟まれた状態の誘電体フィルムを形成してもよい。また、金属箔の間に挟まれるように押出成形することにより、金属箔の間に設けられた誘電体フィルムを形成してもよい。

【0057】

また、本発明の複合誘電体材料は、前述した有機溶媒を用いてワニスとした後、これにクロス又は不織布を含浸し、乾燥を行うことによりプリプレグとして用いてもよい。用いることができるクロスや不織布の種類は、特に制限されるものではなく、公知のものを使用することができる。クロスとしては、ガラスクロス、アラミドクロス、カーボンクロス、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。また、不織布としては、アラミド不織布、ガラスペーパー等が挙げられる。プリプレグは、回路基板等の電子部品に積層した後、硬化することにより、電子部品に絶縁層を導入することができる。

【0058】

本発明の複合誘電体材料は、高い比誘電率を有することから電子部品、特にプリント回路基板、半導体パッケージ、コンデンサー、高周波用アンテナ、無機EL等の電子部品の誘電体層として好適に用いることができる。

【0059】

本発明の複合誘電体材料を用いて多層プリント配線板を製造するには、当該技術分野で公知の方法を用いて製造することができる（例えば、特開2003-192768号公報、特開2005-29700号公報、特開2002-226816号公報、特開2003-327827号公報等参照。）。なお、以下に示す一例は、複合誘電体材料の高分子材料として熱硬化性樹脂を用いた場合の例示である。

【0060】

本発明の複合誘電体材料を前述した誘電体フィルムとし、誘電体フィルムの樹脂面で回路基板に加圧、加熱するか、或いは真空ラミネーターを使用してラミネートする。ラミネート後、フィルムから基材を剥離して露出された樹脂層上に、更に金属箔をラミネートし、樹脂を加熱硬化させる。

【0061】

また、本発明の複合誘電体材料をプリプレグとしたものの回路基板へのラミネートは、真空プレスにより行うことができる。具体的にはプリプレグの片面を回路基板に接触させ

10

20

30

40

50

、他面に金属箔をのせてプレスを行うことが望ましい。

【0062】

また、本発明の複合誘電体材料をワニスとして用い、回路基板に、スクリーン印刷、カーテンコート、ロールコート、スプレーコート等を用いて塗布・乾燥することにより多層プリント配線板の中間絶縁層を形成することができる。

【0063】

本発明において、絶縁層を最外層に持つプリント配線板の場合は、スルーホール及びバイアホール部をドリルまたはレーザーで穴開けを行い、絶縁層表面を粗化剤処理し微細な凹凸を形成する。絶縁層の粗化方法としては、絶縁樹脂層が形成された基板を酸化剤等の溶液中に浸漬する方法や、酸化剤等の溶液をスプレーする方法等の仕様に依じて、実施することができる。粗化処理剤の具体例としては、重クロム酸塩、過マンガン酸塩、オゾン、過酸化水素/硫酸、硝酸等の酸化剤、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、メトキシプロパノール等の有機溶剤、また苛性ソーダ、苛性カリ等のアルカリ性水溶液、硫酸、塩酸等の酸性水溶液、又は各種プラズマ処理等を用いることができる。また、これらの処理は併用して用いてもよい。上記のように、絶縁層が粗化されたプリント配線板上は、次いで蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の乾式めっき、もしくは無電解・電解めっき等の湿式めっきにより導体層を形成する。このとき、導体層とは逆パターンめっきレジストを形成し、無電解めっきのみで導体層を形成してもよい。このように導体層が形成された後、アニール処理することにより、熱硬化性樹脂の硬化が進行し導体層のピール強度をさらに向上させることもできる。このようにして、最外層に導体層を形成することができる。

10

20

【0064】

また、中間絶縁層を形成した金属箔は、真空プレスで積層することにより、多層化できる。中間絶縁層を形成した金属箔は、内層回路が形成されたプリント配線板上に、真空プレスで積層することにより、最外層が導体層のプリント配線板にすることができる。また、本発明の複合誘電体材料を用いたプリプレグは、金属箔と共に、内層回路が形成されたプリント配線板上に、真空プレスで積層することにより、最外層が導体層のプリント配線板にすることができる。コンホーマル工法等で所定のスルーホール及びバイアホール部をドリルまたはレーザーで穴開けを行い、スルーホール及びバイアホール内をデスマア処理し、微細な凹凸を形成する。次に、無電解・電解めっき等の湿式めっきにより、層間の導通を取る。

30

【0065】

さらに、必要に応じてこれらの工程を数回繰り返し、更に、最外層の回路形成が終了した後、ソルダーレジストを、スクリーン印刷法によるパターン印刷・熱硬化、又はカーテンコート・ロールコート・スプレーコートによる全面印刷・熱硬化後レーザーでパターンを形成することにより、所望の多層プリント配線板を得る。

【実施例】

【0066】

以下に実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

40

【0067】

<チタン酸バリウムの調製>

塩化バリウム2水塩 1300g 及びシュウ酸2水塩 1300g に純水 7200g を加えて、温度 55 で 0.5 時間攪拌して得られた懸濁液を A 液とした。また、TiO₂換算で 15.3 質量%の四塩化チタン水溶液 2560g に純水 5600g を加えて希釈したものを B 液とした。

次いで、攪拌しながら反応温度 55 で 30 分間かけて B 液を A 液に添加し、添加後は攪拌を続けながら 0.5 時間の熟成を行った。熟成終了後、ろ過してシュウ酸バリウムチタニルを回収した。

次いで、回収したシュウ酸バリウムチタニルを純水でリパルプし、80 で 24 時間静

50

置乾燥してシュウ酸バリウムチタニルの粉末を得た。

得られたシュウ酸バリウムチタニルの粉末をアルミナ坩堝に500g仕込み、900で10時間仮焼した後、ジェットミルにより粉碎し、さらに900で9時間仮焼することによりチタン酸バリウム(BET比表面積: $9\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径: $0.5\ \mu\text{m}$)を得た。

【0068】

〔実施例1～3〕

上記で得られたチタン酸バリウム200gに対し、表1に示す種類及び量のシランカップリング剤を噴霧してチタン酸バリウムとシランカップリング剤との混合物を得、この混合物をジェットミル((株)セイシン企業社製STJ200)に供給し、グライディング

10

【0069】

〔比較例1〕

上記で得られたチタン酸バリウムにシランカップリング剤を噴霧せずにジェットミルに供給し、グライディング圧 0.06 MPa の条件にて処理して粉碎されたチタン酸バリウムを製造した。

【0070】

〔比較例2～4〕

表1に示す種類及び量の表面処理剤に変更したこと以外は実施例1～3と同様にして改質チタン酸バリウムを製造した。

20

【0071】

【表1】

表1

	表面処理剤の種類	噴霧量(g)
実施例1	デシルトリメトキシシラン(信越シリコーン社製 KBM-3103)	3.0
実施例2	オクチルトリエトキシシラン(信越シリコーン社製 KBE-3083)	3.0
実施例3	ヘキシルトリメトキシシラン(信越シリコーン社製 KBM-3063)	3.0
比較例1	無し	—
比較例2	イソプロピルトリイソステアロイルチタネート (味の素ファインテクノ社製 TTS)	3.0
比較例3	メチルトリメトキシシラン(信越シリコーン社製 KBM-13)	3.0
比較例4	プロピルトリメトキシシラン(信越シリコーン社製 KBM-3033)	3.0

30

【0072】

< 評価 >

(凝集度)

比較例1のシランカップリング剤による表面処理を行わなかったチタン酸バリウムについて、分散媒に水を用いてレーザー回折散乱法により平均粒子径(D_{50})を求めた。このときの平均粒子径を D_w とした。次いで、実施例1～3及び比較例2～4の改質チタン酸バリウム、並びに比較例1のチタン酸バリウムについて、メチルエチルケトン

40

を分散媒として用いてレーザー回折散乱法により平均粒子径(D_{50})を求めた。このときの平均粒子径を D_{os} とした。
得られた測定値から D_{os}/D_w を算出し、有機溶媒中の粒子の凝集度とした。その結果を表2に示す。また、実施例1で得られた改質チタン酸バリウム粒子の有機溶媒中での粒度分布測定を図1に示し、比較例1で得られたチタン酸バリウム粒子の有機溶媒中での粒度分布測定結果を図2に示し、比較例1で得られたチタン酸バリウム粒子の水中での粒度分布測定結果を図3に示す。なお、平均粒子径の測定には、レーザー回折式粒度分布測定装置(マイクロトラック・ベル社製、MT3300EX)を使用した。

【0073】

50

(溶出試験)

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 それぞれで得られた試料 2 g とイオン交換水 50 g とを精秤して 1 時間攪拌後、上澄み液を 0.2 μm 孔径のシリンジフィルターで濾過した濾液 20 g に、濃塩酸 1 mL を加え、50 mL となるように定容した試料溶液を、ICP - AES (アジレント社製 Agilent 5100) で定量して、水中への Ba 溶出の評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0074】

(吸湿試験)

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 それぞれで得られた試料の吸湿水分量を求めた。その結果を表 2 に示す。

【0075】

【表 2】

表 2

	水中 平均粒子径 Dw(μm)	有機溶媒中 平均粒子径 Dos(μm)	凝集度 (Dos/Dw)	Ba 溶出量 (ppm)	吸湿水分量 (質量%)
実施例 1	—	0.160	1.05	184	0.25
実施例 2	—	0.162	1.07	140	0.23
実施例 3	—	0.165	1.09	71	0.20
比較例 1	0.152	2.30	15.13	725	0.93
比較例 2	—	1.36	8.95	117	0.54
比較例 3	—	0.165	1.08	569	0.33
比較例 4	—	0.159	1.05	635	0.31

【0076】

表 2 の結果から、比較例 1 のチタン酸バリウム及び比較例 2 のチタンカップリング剤による改質チタン酸バリウムでは、有機溶媒中での凝集度が高かった。また、比較例 3 及び比較例 4 の改質チタン酸バリウムでは、Ba の溶出量及び吸湿水分量が多かった。これに対して、実施例 1 ~ 3 で得られた改質チタン酸バリウムでは、凝集度が低く、Ba の溶出が抑えられており、また、吸湿水分量が少なく、安定化した粒子となっていることが判る。

【0077】

<チタン酸ストロンチウムの調製>

塩化ストロンチウム 2 水塩 1300 g 及びシュウ酸 2 水塩 1300 g に純水 7200 g を加えて、温度 55 で 0.5 時間攪拌して得られた懸濁液を A 液とした。また、TiO₂ 換算で 15.3 質量% の四塩化チタン水溶液 2560 g に純水 5600 g を加えて希釈したものを B 液とした。

次いで、攪拌しながら反応温度 55 で 30 分間かけて B 液を A 液に添加し、添加後は攪拌を続けながら 0.5 時間の熟成を行った。熟成終了後、ろ過してシュウ酸ストロンチウムチタニルを回収した。

次いで、回収したシュウ酸ストロンチウムチタニルを純水でリパルプし、80 で 24 時間静置乾燥してシュウ酸ストロンチウムチタニルの粉末を得た。

得られたシュウ酸ストロンチウムチタニルの粉末をアルミナ坩堝に 500 g 仕込み、900 で 10 時間仮焼した後、ジェットミルにより粉碎し、さらに 900 で 9 時間仮焼することによりチタン酸ストロンチウム (BET 比表面積: 11 m²/g、平均粒子径: 0.4 μm) を得た。

【0078】

〔実施例 4 ~ 6〕

上記で得られたチタン酸ストロンチウム 200 g に対し、表 3 に示す種類及び量のシランカップリング剤を噴霧してチタン酸ストロンチウムとシランカップリング剤との混合物

10

20

30

40

50

を得、この混合物をジェットミル（（株）セイシン企業社製 S T J 2 0 0 ）に供給し、グ
ラインディング圧 0 . 0 6 M P a の条件にて処理して改質チタン酸ストロンチウムを製
造した。

【 0 0 7 9 】

〔 比較例 5 〕

上記で得られたチタン酸ストロンチウムにシランカップリング剤を噴霧せずにジェット
ミルに供給し、グラインディング圧 0 . 0 6 M P a の条件にて処理して粉碎されたチタ
ン酸ストロンチウムを製造した。

【 0 0 8 0 】

〔 比較例 6 ~ 8 〕

表 3 に示す種類及び量の表面処理剤に変更したこと以外は実施例 4 ~ 6 と同様にして改
質チタン酸ストロンチウムを製造した。

【 0 0 8 1 】

【 表 3 】

表3

	表面処理剤の種類	噴霧量(g)
実施例4	デシルトリメトキシシラン(信越シリコーン社製 KBM-3103)	3.0
実施例5	オクチルトリエトキシシラン(信越シリコーン社製 KBE-3083)	3.0
実施例6	ヘキシルトリメトキシシラン(信越シリコーン社製 KBM-3063)	3.0
比較例5	無し	—
比較例6	3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越シリコーン社製 KBM-5103)	3.0
比較例7	メチルトリメトキシシラン(信越シリコーン社製 KBM-13)	3.0
比較例8	プロピルトリメトキシシラン(信越シリコーン社製 KBM-3033)	3.0

【 0 0 8 2 】

< 評価 >

(凝集度)

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 と同様の方法で、実施例 4 ~ 6 及び比較例 5 ~ 8 それぞ
れで得られた試料の凝集度を求めた。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 3 】

(溶出試験)

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 と同様の方法で、実施例 4 ~ 6 及び比較例 5 ~ 8 それぞ
れで得られた試料の水中への S r 溶出の評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 4 】

(吸湿試験)

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 と同様の方法で、実施例 4 ~ 6 及び比較例 5 ~ 8 それぞ
れで得られた試料の吸湿水分量を求めた。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 5 】

10

20

30

40

50

【表 4】

表4

	水中 平均粒子径 Dw(μm)	有機溶媒中 平均粒子径 Dos(μm)	凝集度 (Dos/Dw)	Sr 溶出量 (ppm)	吸湿水分量 (質量%)
実施例4	—	0.45	0.98	78	0.17
実施例5	—	0.46	1.00	81	0.23
実施例6	—	0.47	1.02	93	0.22
比較例5	0.46	3.84	8.35	307	0.56
比較例6	—	0.87	1.89	259	0.50
比較例7	—	0.65	1.41	240	0.54
比較例8	—	0.69	1.50	286	0.49

10

【0086】

表4の結果から、比較例5のチタン酸ストロンチウム及び比較例6～8の改質チタン酸ストロンチウムでは、有機溶媒中での凝集度が高く、Srの溶出量及び吸湿水分量が多かった。これに対して、実施例4～6で得られた改質チタン酸ストロンチウムでは、凝集度が低く、Srの溶出が抑えられており、また、吸湿水分量が少なく、安定化した粒子となっていることが判る。

20

【0087】

<ニオブ酸カリウムナトリウムの調製>

五酸化ニオブ4688g、炭酸ナトリウム958g及び炭酸カリウム1183gを、ヘンシェルミキサーにより乾式混合して原料混合物を得た。

この原料混合物を、650℃で7時間仮焼した後、ジェットミルにより粉碎し、さらに900℃で10時間仮焼することによりニオブ酸カリウムナトリウム(BET比表面積：3m²/g、平均粒子径：0.9μm)を得た。

【0088】

〔実施例7〕

上記で得られたニオブ酸カリウムナトリウム200gに対し、表5に示す種類及び量のシランカップリング剤を噴霧してニオブ酸カリウムナトリウムとシランカップリング剤との混合物を得、この混合物をジェットミル((株)セイシン企業社製STJ200)に供給し、グライディング圧0.06MPaの条件にて処理して改質ニオブ酸カリウムナトリウムを製造した。

30

【0089】

〔比較例9〕

上記で得られたニオブ酸カリウムナトリウムにシランカップリング剤を噴霧せずにジェットミルに供給し、グライディング圧0.06MPaの条件にて処理して粉碎されたニオブ酸カリウムナトリウムを製造した。

【0090】

【表 5】

表5

	表面処理剤の種類	噴霧量(g)
実施例7	デシルトリメトキシシラン(信越シリコーン社製 KBM-3103)	2.0
比較例9	無し	—

40

【0091】

<評価>

(凝集度)

50

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 と同様の方法で、実施例 7 及び比較例 9 それぞれで得られた試料の凝集度を求めた。その結果を表 6 に示す。

【 0 0 9 2 】

(溶出試験)

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 と同様の方法で、実施例 7 及び比較例 9 それぞれで得られた試料の水中への S r 溶出の評価を行った。その結果を表 6 に示す。

【 0 0 9 3 】

(吸湿試験)

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 と同様の方法で、実施例 7 及び比較例 9 それぞれで得られた試料の吸湿水分量を求めた。その結果を表 6 に示す。

【 0 0 9 4 】

【表 6】

表6

	水中 平均粒子径 Dw(μm)	有機溶媒中 平均粒子径 Dos(μm)	凝集度 (Dos/Dw)	Na 溶出量 (ppm)	K 溶出量 (ppm)	吸湿水分量 (質量%)
実施例7	—	0.93	1.09	54	125	0.08
比較例9	0.85	4.37	5.14	99	512	0.32

【 0 0 9 5 】

表 6 の結果から、比較例 9 のニオブ酸カリウムナトリウムでは、有機溶媒中での凝集度が高く、Na 及び K の溶出量及び吸湿水分量が多かった。これに対して、実施例 7 で得られた改質ニオブ酸カリウムナトリウムでは、凝集度が低く、Na 及び K の溶出が抑えられており、また、吸湿水分量が少なく、安定化した粒子となっていることが判る。

【 0 0 9 6 】

なお、本国際出願は、2017年12月20日に出願した日本国特許出願第2017-243790号に基づく優先権を主張するものであり、この日本国特許出願の全内容を本国際出願に援用する。

10

20

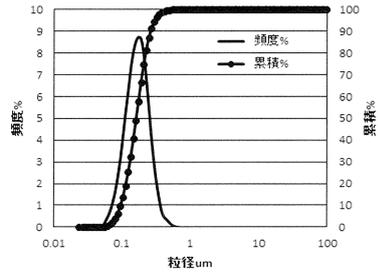
30

40

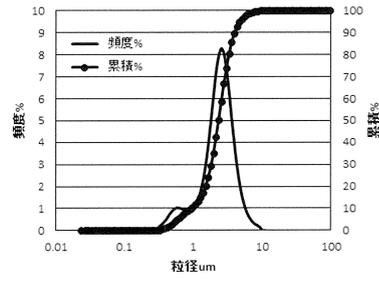
50

【図面】

【図 1】

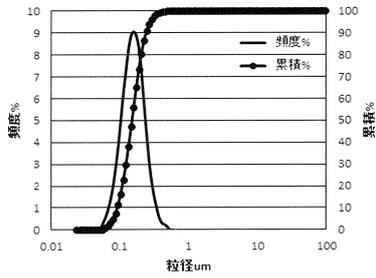


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 手島 理

- (56)参考文献 特開2014-034650(JP,A)
特開2004-218030(JP,A)
特開2015-137208(JP,A)
特開2008-297142(JP,A)
特開平08-161935(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C01G 23/00
C01G 33/00
C08L 101/00
C08K 9/06