



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월04일
 (11) 등록번호 10-1904579
 (24) 등록일자 2018년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/00 (2006.01) *C01F 11/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7006674
 (22) 출원일자(국제) 2012년09월12일
 심사청구일자 2017년04월06일
 (85) 번역문제출일자 2014년03월12일
 (65) 공개번호 10-2014-0063691
 (43) 공개일자 2014년05월27일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/073341
 (87) 국제공개번호 WO 2013/039108
 국제공개일자 2013년03월21일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-202451 2011년09월15일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP03088720 A*
 WO2002066377 A1
 WO2003016219 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
니폰 가가쿠 코교 가부시키가이샤
 일본, 도쿄 1368515, 코토-쿠, 카메이도 9-초메, 11-1
 (72) 발명자
이노우에 히데키
 일본 1368515 도쿄도 코토쿠 카메이도 9초메 11반 1교
가토 다츠야
 일본 1368515 도쿄도 코토쿠 카메이도 9초메 11반 1교
 (74) 대리인
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **옥살산바륨티타닐의 제조 방법 및 티탄산바륨의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명의 목적은 옥살산염법으로, 입경이 작음에도 불구하고 결정성이 우수한 티탄산바륨을 얻을 수 있는 옥살산바륨티타닐의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또한, 미립으로 결정성이 우수한 티탄산바륨을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 데에 있다. 본 발명은 적어도 옥살산 및 염화바륨을 함유하는 용액(A액)에, 사염화티탄을 포함하는 수용액(B액)을 첨가하여 반응을 행하는 것을 특징으로 하는 옥살산바륨티타닐의 제조 방법이고, 또한 상기 A액은 옥살산 및 염화바륨을 수용매 중에서 접촉시켜 얻어지는 것이 바람직하다.

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 옥살산 및 염화바륨을 함유하는 용액(A액)에, 사염화티탄을 포함하는 수용액(B액)을 첨가하여 반응을 행하는 옥살산바륨티타닐의 제조 방법이며,

상기 B액의 첨가 속도가 반응액의 양 0.5L당 5L/시간 이상이고,

상기 B액 중의 티탄 원자에 대한 상기 A액 중의 바륨 원자의 몰비가 1.1 내지 1.5인 것을 특징으로 하는 옥살산바륨티타닐의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 교반 날개의 주속이 0.5 내지 2.0m/초로 되는 교반 속도로 교반하면서, 상기 B액의 상기 A액으로의 첨가를 행하는 것을 특징으로 하는 옥살산바륨티타닐의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, A액은 옥살산 및 염화바륨을 수용매 중에서 접촉시켜 얻어지는 것인 것을 특징으로 하는 옥살산바륨티타닐의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, A액 중의 염소 이온 농도에 대한 B액 중의 염소 이온 농도의 비(B/A)가 중량비로 0.50 내지 5인 것을 특징으로 하는 옥살산바륨티타닐의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 온도가 40℃ 이하인 것을 특징으로 하는 옥살산바륨티타닐의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 생성되는 옥살산바륨티타닐은 평균 입경이 4 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 옥살산바륨티타닐의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 옥살산바륨티타닐을 소성하는 것을 특징으로 하는 티탄산바륨의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 소성 온도가 600 내지 1200℃인 것을 특징으로 하는 티탄산바륨의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 특히 압전체, 광전자학재, 유전체, 반도체, 센서 등의 기능성세라믹의 원료로서 유용한 옥살산바륨티타닐의 제조 방법, 및 그것을 이용하는 티탄산바륨의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 티탄산바륨은 고상법, 수열 합성법, 알콕시드법, 옥살산염법 등에 의해 제조되고 있다.

[0003] 고상법으로서는, 구성 원료 분말 등을 혼합하고, 상기 혼합물을 고온에서 가열하는 건식 방법에 의해 제조하기 때문에, 얻어진 분말은 불규칙한 형상을 나타내는 응집 형태를 이루고, 또한 원하는 특성을 달성하기 위해서 고

은 소성이 필요하다. 또한, 수열 합성법은, 분체의 특성이 양호하다는 장점에도 불구하고 합성 공정이 복잡하고, 오토클레이브를 이용하기 때문에 생산성이 떨어지고, 제조 분말의 가격이 높고 공업적으로 유리하지 않다. 또한, 알콕시드법도 동일하게, 출발 물질의 취급이 어렵고, 가격이 높고 공업적으로 유리하지 않다.

[0004] 옥살산염법으로 얻어지는 티탄산바륨은, 수열 합성법이나 알콕시드법에 비교하여, 조성이 균일한 것을 염가로 제조할 수 있고, 또한 고상법으로 제조한 티탄산바륨에 비교하여, 조성이 균일하다는 특징을 갖는다. 종래의 옥살산염법으로서는, $TiCl_4$ 와 $BaCl_2$ 와의 수용액을, $H_2C_2O_4$ 수용액에 교반하여 적하하여, 옥살산바륨티타닐을 얻고, 상기 옥살산바륨티타닐을 소성하는 방법이 일반적이다(예를 들면, 비특허문헌 1 및 특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2005-500239호 공보

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) W.S.Clabaugh et al., J.Res.Nat.Bur.Stand., 56(5), 289-291(1956)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 옥살산염법에 의해 얻어지는 티탄산바륨은, 유전체 세라믹의 재료로서, 우수한 성능을 발휘하지만, 최근의 요구 성능의 고조로부터, 추가적인 성능 향상이 요구되고 있다. 티탄산바륨의 유전체 세라믹으로서의 특성은, 일반적으로는 결정성이 높은 것이 유전 특성도 좋은 것으로 알려져 있다(예를 들면, 일본 특허 공개 제2006-117446호 공보 참조).

[0008] 본 발명자들은, 종래의 방법으로 얻어지는 옥살산바륨티타닐에 대해서 검토한 바, 이들 옥살산바륨티타닐은, 벌크의 Ba/Ti 몰비는 0.998 내지 1.002의 대략 1인데, 입경마다의 Ba/Ti 몰비에는 변동이 있고, 작은 것일수록(다시 말해서, 「비표면적이 큰 것일수록」) Ba/Ti 몰비가 작고, 한편, 입경이 큰 것일수록(다시 말해서, 「비표면적이 작은 것일수록」) Ba/Ti 몰비가 커지고 있는 것을 발견하였다. 이 때문에, 옥살산염법에서는 입경이 작고, Ba/Ti 몰비가 0.998 내지 1.002의 대략 1로, 결정성이 높은 티탄산바륨이 얻어지기 어렵다는 것을 발견하였다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 옥살산염법으로, 입경이 작음에도 불구하고 결정성이 우수한 티탄산바륨을 얻을 수 있는 옥살산바륨티타닐의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또한, 미립으로 결정성이 우수한 티탄산바륨을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 상기 실정에 감안하여 예의 연구를 거듭한 결과, 적어도 옥살산 및 염화바륨을 함유하는 용액(A액)에, 사염화티탄을 포함하는 수용액(B액)을 첨가하여 반응을 행함으로써, 평균 입경이 $4\mu m$ 이하의 미립이라도 Ba/Ti 몰비가 0.998 내지 1.002의 대략 1의 옥살산바륨티타닐이 얻어지는 것, 또한 상기 옥살산바륨티타닐을 이용함으로써, 입경이 작음에도 불구하고 결정성이 높은 티탄산바륨이 얻어지기 때문에, 우수한 성능을 갖는 유전체 세라믹 재료를 제공할 수 있는 것 등을 발견하여, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명이 제공하려고 하는 제1 발명은, 적어도 옥살산 및 염화바륨을 함유하는 용액(A액)에, 사염화티탄을 포함하는 수용액(B액)을 첨가하여 반응을 행하는 옥살산바륨티타닐의 제조 방법이며,

상기 B액의 첨가 속도가 반응액의 양 0.5L당 5L/시간 이상이고,

상기 B액 중의 티탄 원자에 대한 상기 A액 중의 바륨 원자의 몰비가 1.1 내지 1.5인 것을 특징으로 하는 옥살산바륨티타닐의 제조 방법이다.

[0012] 또한, 본 발명이 제공하려고 하는 제2 발명은, 상기 제1 발명에 의해 얻어진 옥살산바륨티타닐을 소성하는 것을 특징으로 하는 티탄산바륨의 제조 방법이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 본 발명을 그의 바람직한 실시 형태에 기초하여 설명한다.
- [0014] 본 발명의 제조 방법은, 적어도 옥살산 및 염화바륨을 함유하는 용액(A액)에, 사염화티탄을 포함하는 수용액(B액)을 첨가하여 반응을 행하는 것을 특징으로 하는 것이다. 본 발명의 제조 방법에 따라서 제조되는 옥살산바륨티타닐은, 적합하게는 Ti에 대한 Ba의 몰비(이하, 「Ba/Ti 몰비」라고 함)가 0.998 내지 1.002, 바람직하게는 대략 1이고, 레이저 회절·산란법에 의해 구해지는 평균 입경이 4 μ m 이하, 바람직하게는 0.1 내지 4 μ m로 미세한 옥살산바륨티타닐이다.
- [0015] 본 발명에서 이용하는 A액은, 적어도 옥살산 및 염화바륨을 포함하는 용액이다. 본 발명에 따른 A액은 물, 옥살산 및 염화바륨 이외의 성분으로서 옥살산바륨, 추가로는 염산 등의 염소 이온원을 함유할 수 있다. A액의 옥살산 및 염화바륨, 또는 옥살산, 염화바륨 및 옥살산바륨, 추가로는 염소 이온원의 A액에의 배합 비율은, A액 중의 옥살산과 바륨의 농도 및 옥살산과 바륨의 몰비, 추가로는 염소 이온 농도가 후술하는 범위 내이면, 각 원료의 배합 비율은 특별히 제한되지 않는다.
- [0016] A액 중의 조성은 옥살산(H₂C₂O₄) 환산으로 0.7 내지 2.5몰/L, 바람직하게는 1.0 내지 2.2몰/L이고, Ba 환산으로 0.4 내지 1.3몰/L, 바람직하게는 0.9 내지 1.1몰/L이고, 또한 Ba에 대한 옥살산의 몰비(옥살산/Ba)가 1.5 내지 2.5, 바람직하게는 1.8 내지 2.2인 것이, 높은 수율로 Ba/Ti 몰비가 대략 1의 옥살산바륨티타닐이 얻어진다는 관점에서 바람직하다. 또한, A액 중의 염소 이온 농도는, Cl 환산으로 0.7 내지 2.5몰/L, 바람직하게는 1.0 내지 2.2몰/L이면 높은 수율로 Ba/Ti 몰비가 대략 1로 미립의 옥살산바륨티타닐을 얻을 수 있다는 관점에서 바람직하다.
- [0017] 본 발명에 따른 A액은 옥살산과 염화바륨을 수용매 중에서 접촉시켜 얻어지는 것을 그대로 사용할 수 있다. 통상, 옥살산과 염화바륨을 수용매 중에서 접촉시키면, 일부 옥살산과 염화바륨이 반응하여 미세한 옥살산바륨이 석출되게 된다. 이때의 A액의 조성은 물, 옥살산, 염화바륨, 추가로는 그것 이외의 성분으로서 옥살산바륨 및 염산이 함유된 것이 되지만, 본 제조 방법에 있어서, 이와 같이 제조된 A액은 사염화티탄과의 반응성이 높고, 높은 수율로 목적으로 하는 옥살산바륨티타닐을 얻을 수 있다는 관점에서 특히 바람직하게 이용된다. 또한, 옥살산과 염화바륨의 배합 비율은 A액 중의 옥살산과 바륨의 농도 및 옥살산과 바륨의 몰비, 추가로는 염소 이온 농도가 상기 범위 내가 되는 범위일 수 있다.
- [0018] A액의 제조에 관한 상기 옥살산과 염화바륨의 접촉은, 교반하에 행함으로써, 석출한 미세한 옥살산바륨이 균일하게 분산된 현탁액을 얻을 수 있다. 상기 접촉 온도는 특별히 제한은 없고, 많은 경우, 100℃ 이하, 바람직하게는 실온 부근(15 내지 30℃)으로 충분하다. 또한, A액의 제조에 있어서의 옥살산과 염화바륨의 접촉 시간은, 특별히 제한은 없지만 많은 경우, 0.25시간 이상, 바람직하게는 0.5 내지 2시간으로 만족스러운 물성의 A액이 얻어진다.
- [0019] 옥살산과 염화바륨의 접촉 방법으로는, 예를 들면 1) 옥살산 수용액에, 염화바륨을 수용액 또는 분체로서 첨가하는 방법, 2) 염화바륨 수용액에, 옥살산을 수용액 또는 분체로서 첨가하는 방법, 3) 물을 투입한 용기에 옥살산 및 염화바륨을 첨가하는 방법, 4) 옥살산 및 염화바륨을 투입한 용기에 물을 첨가하는 방법 등을 들 수 있지만, 장치, 조작성 등을 고려하여 적절하게 유리한 방법을 선택하여 행할 수 있다.
- [0020] 본 발명에서 이용하는 B액은, 사염화티탄을 포함하는 수용액이다. B액 중의 사염화티탄의 농도는 Ti로서 0.1 내지 1.2몰/L, 특히 0.3 내지 1.0몰/L이면, 높은 수율로 Ba/Ti 몰비가 대략 1의 옥살산바륨티타닐을 얻을 수 있다는 관점에서 바람직하다. 또한, B액 중의 염소 이온 농도는, Cl 환산으로 0.7 내지 2.5몰/L, 바람직하게는 1.0 내지 2.2몰/L이면 높은 수율로, 미립으로, 또한 Ba/Ti 몰비가 대략 1의 옥살산바륨티타닐을 얻는다는 관점에서 바람직하다.
- [0021] 본 제조 방법에 있어서, A액과 B액의 조성이 상기 범위인 것에 더하여, A액 중의 염소 이온 농도에 대한 B액 중의 염소 이온 농도의 비(B/A)가 중량비로 0.5 내지 5.0, 바람직하게는 0.75 내지 3.0이 되도록 A액 및 B액을 조정하여 반응을 행함으로써, 한층 더 미세하고, 또한 Ba/Ti 몰비가 0.998 내지 1.002, 바람직하게는 대략 1의 옥살산바륨티타닐을 얻기 쉽게 된다.

- [0022] 또한, A액 및 B액에는, 염소 이온 농도의 조정을 위해, 염소 이온원을 첨가할 수 있다. 염소 이온원으로는, 예를 들면 염산, 염화나트륨, 염화칼륨, 염화리튬, 염소 이온을 포함하는 유기 화합물 등을 들 수 있다.
- [0023] 반응 조작용, B액을 A액에 첨가하여 반응을 행한다. B액의 A액에의 첨가는, 첨가 후의 반응액에 있어서의 티탄 원자에 대한 바륨 원자의 몰비가 1.0 내지 1.5, 특히 1.1 내지 1.3이 되도록 행하면, Ba/Ti 몰비가 대략 1의 옥살산바륨티타닐이 고수율로 얻어지기 때문에 바람직하다.
- [0024] B액의 첨가 속도는 빠르면 빠를수록, 단위 시간당의 핵 발생이 많아지고, 보다 미세한 것이 얻어지는 경향이 있다. 첨가 속도는 반응 용기의 크기, 반응액의 양 등에 의해, 적절하게 선택되지만, 예를 들면 0.5L 스케일의 실험실 레벨에서는, B액의 첨가 속도는 5L/시간 이상, 바람직하게는 8 내지 11L/시간으로 하는 것이 바람직하다.
- [0025] B액의 A액에의 첨가 온도는 40℃ 이하, 바람직하게는 25 내지 40℃이다. 옥살산염법에 있어서, 많은 경우, 이 첨가 온도는 50℃ 이상의 온도에서 행해지지만, 본 제조 방법에서는 첨가 온도를 40℃까지 내림으로써, 생성되는 옥살산바륨티타닐로부터 Ba의 용출을 억제하여, 미세한 옥살산바륨티타닐의 몰비의 변화를 억제할 수 있기 때문에, Ba/Ti 몰비가 보다 1에 가까운 것이 얻어지기 쉽게 된다. 또한, B액의 온도는 특별히 한정되지 않지만, A액의 온도와 동일한 범위 내에 있으면, 반응 조작용이 용이해지기 때문에 바람직하다.
- [0026] B액의 A액에의 첨가는 교반하에 행하는 것이 바람직하다. 본 제조 방법에 있어서, 교반을 강하게 함으로써 급격한 반응을 행하게 하여, 이에 따라 핵 성장을 억제하고, 보다 미분인 것이 얻어지는 경향이 있다. 교반 속도는, 반응 용기의 크기, 교반 날개의 직경, 반응액의 양 등에 의해, 적절하게 선택되지만, 예를 들면 0.5L 스케일의 실험실 레벨을 기준으로 하면, 교반 날개의 주속 0.5 내지 2.0m/초 이상이 바람직하고, 교반 날개의 주속 1.6 내지 1.8m/초가 특히 바람직하다.
- [0027] B액의 첨가 종료 후, 높은 수율로 옥살산바륨티타닐을 얻기 위하여 숙성을 행하는 것이 바람직하다. 숙성 온도는 특별히 제한되지 않지만, 반응 온도와 동일하면 조작용을 하기 쉬워 바람직하다. 또한 숙성 시간에 특별히 제한은 없지만 많은 경우, 0.5시간 이상, 바람직하게는 0.5 내지 2시간이다. 숙성 종료 후에는, 통상법에 의해 고액 분리하고, 이어서 물로 세정한다. 세정 방법은 특별히 제한되는 것은 아니다. 리펄프(repulp) 등으로 세정을 행하면 세정 효율이 좋기 때문에 바람직하다. 이어서, 건조, 필요에 따라 분쇄 또는 해쇄하여 옥살산바륨티타닐을 얻는다.
- [0028] 이렇게 하여 얻어지는 옥살산바륨티타닐의 바람직한 물성으로서, 레이저 회절·산란법에 의해 구해지는 평균 입경이 4 μ m 이하, 바람직하게는 0.1 내지 4 μ m이다. 또한, 상기 옥살산바륨티타닐의 조성은, Ba/Ti 몰비가 0.998 내지 1.002, 바람직하게는 대략 1이다.
- [0029] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 옥살산바륨티타닐은, 유전체 세라믹 재료의 티탄산바륨계 세라믹의 제조 원료로서 바람직하게 이용할 수 있다. 본 발명의 티탄산바륨의 제조 방법은 이하와 같다.
- [0030] 본 발명의 티탄산바륨의 제조 방법은, 상술한 방법으로 얻어진 옥살산바륨티타닐을 소성하는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0031] 최종 제품에 포함되는 옥살산 유래의 유기물은, 재료의 유전체 특성을 손상함과 동시에, 세라믹화를 위한 열 공정에서의 거동의 불안정 요인이 되기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 본 발명에서는 소성에 의해 옥살산바륨티타닐을 열 분해하여 목적으로 하는 티탄산바륨을 얻음과 동시에, 옥살산 유래의 유기물을 충분히 제거할 필요가 있다. 소성 조건은, 소성 온도가 바람직하게는 600 내지 1200℃, 더욱 바람직하게는 700 내지 1100℃이다. 소성 온도가 600℃ 미만이면, 단일상의 티탄산바륨이 얻어지기 어렵다. 한편, 소성 온도가 1200℃를 초과하면, 입경의 변동이 커진다. 소성시간은 바람직하게는 2 내지 30시간, 더욱 바람직하게는 5 내지 20시간이다. 또한, 소성 분위기는 특별히 제한되지 않고, 불활성 가스 분위기하, 진공 분위기하, 산화성 가스 분위기하, 대기 중의 어느 것일 수도 있고, 또는 수증기를 도입하면서 상기 분위기 중에서 소성을 행할 수도 있다.
- [0032] 소성은 원한다면 몇 번도 행할 수도 있다. 또는, 분체 특성을 균일하게 하는 목적으로, 한번 소성한 것을 분쇄하고, 이어서 재소성을 행할 수도 있다.
- [0033] 소성 후, 적절하게 냉각하고, 필요에 따라 분쇄하여 티탄산바륨의 분말을 얻는다. 필요에 따라서 행해지는 분쇄는, 소성하여 얻어지는 티탄산바륨이 취약하고 블록상인 것인 경우 등에 적절하게 행하는데, 티탄산바륨의 입자 자체는 하기 특정한 평균 입경, BET 비표면적을 갖는 것이다. 즉, 상기에서 얻어지는 티탄산바륨의 분말은, 주사형 전자 현미경 사진(SEM)으로부터 구해지는 평균 입경이 바람직하게는 0.5 μ m 이하, 더욱 바람직하게는

0.05 내지 0.5 μ m이다. BET 비표면적은, 바람직하게는 2 내지 20m²/g, 더욱 바람직하게는 2.0 내지 10m²/g이다. 또한, 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 티탄산바륨의 조성은, Ba와 Ti의 몰비(Ba/Ti)가 0.998 내지 1.002, 특히 대략 1인 것이 바람직하다. 또한, 결정성의 지표가 되는 c축/a축 비가 1.007 이상, 바람직하게는 1.0085 이상의 결정성이 높은 것이 보다 바람직하다.

[0034] 또한, 본 발명의 티탄산바륨의 제조 방법을 행하여 얻어지는 티탄산바륨에는, 필요에 따라 유전 특성이나 온도 특성을 조정하는 목적으로, 부성분 원소 함유 화합물을 본 발명의 티탄산바륨의 제조 방법을 행하여 얻어지는 티탄산바륨에 첨가하여, 부성분 원소를 함유시킬 수 있다. 사용할 수 있는 부성분 원소 함유 화합물로서는, 예를 들면 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu의 희토류 원소, Ba, Li, Bi, Zn, Mn, Al, Si, Ca, Sr, Co, Ni, Cr, Fe, Mg, Ti, V, Nb, Mo, W 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 화합물을 들 수 있다.

[0035] 부성분 원소 함유 화합물은, 무기물 또는 유기물의 어느 것일 수도 있다. 예를 들면, 상기 원소를 포함하는 산화물, 수산화물, 염화물, 질산염, 옥살산염, 카르복실산염 및 알콕시드 등을 들 수 있다. 부성분 원소 함유 화합물이 Si 원소를 함유하는 화합물인 경우에는, 산화물 등에 더하여, 실리카졸이나 규산나트륨 등도 사용할 수 있다. 부성분 원소 함유 화합물은 1종 또는 2종 이상 적절하게 조합시켜 사용할 수 있다. 그의 첨가량이나 첨가 화합물의 조합은, 통상법에 따라서 행할 수 있다.

[0036] 티탄산바륨에 부성분 원소를 함유시키기 위해서는, 예를 들면 티탄산바륨과 부성분 원소 함유 화합물을 균일 혼합 후, 소성을 행할 수 있다. 또는, 옥살산바륨티타닐과 부성분 원소 함유 화합물을 균일 혼합 후, 소성을 행할 수도 있다.

[0037] 본 발명의 티탄산바륨의 제조 방법을 행하여 얻어진 티탄산바륨을 이용하여, 예를 들면 적층 세라믹 컨덴서를 제조하는 경우에는, 우선 티탄산바륨의 분말을, 부성분 원소를 포함시켜 종래 공지된 첨가제, 유기계 결합제, 가소제, 분산제 등의 배합제와 함께 적당한 용매 중에 혼합 분산시켜 슬러리화하여, 시트 성형을 행한다. 이에 따라, 적층 세라믹 컨덴서의 제조에 이용되는 세라믹 시트를 얻는다. 상기 세라믹 시트로부터 적층 세라믹 컨덴서를 제작하기 위해서는, 우선, 상기 세라믹 시트의 일면에 내부 전극 형성용 도전 페이스트를 인쇄한다. 건조 후, 복수매의 상기 세라믹 시트를 적층하여, 두께 방향으로 압착함으로써 적층체로 한다. 다음으로, 이 적층체를 가열 처리하여 탈결합제 처리를 행하고, 소성하여 소성체를 얻는다. 또한, 상기 소성체에 Ni 페이스트, Ag 페이스트, 니켈 합금 페이스트, 구리 페이스트, 구리 합금 페이스트 등을 도포하고 소부하여, 적층 세라믹 컨덴서가 얻어진다.

[0038] 또한, 본 발명의 티탄산바륨의 제조 방법을 행하여 얻어진 티탄산바륨의 분말을, 예를 들면 에폭시 수지, 폴리 에스테르 수지, 폴리이미드 수지 등의 수지에 배합하여, 수지 시트, 수지 필름, 접착제 등으로 하면, 인쇄 배선 판이나 다층 인쇄 배선판 등의 재료로서 사용할 수 있는 것 이외에, 내부 전극과 유전체층과의 수축 차를 억제하기 위한 공재, 전극 세라믹 회로 기관, 유리 세라믹 회로 기관, 회로 주변 재료 및 무기 E용의 유전체 재료로서도 사용할 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명의 티탄산바륨의 제조 방법을 행하여 얻어진 티탄산바륨은, 배기 가스 제거, 화학 합성 등의 반응 시에 사용되는 촉매나, 대전 방지, 클리닝 효과를 부여하는 인쇄 토너의 표면 개질재로서 바람직하게 이용된다.

[0040] <실시예>

[0041] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0042] [실시예 1 내지 14]

[0043] (A액의 제조)

[0044] 순수(純水)에, 염화바륨2수염과, 옥살산2수염을 30℃에서 표 1에 나타내는 비율이 되도록 첨가하고, 교반 속도 1.3m/초로 0.5시간 교반하여 얻어진 현탁액을 A액으로 하였다.

[0045] (B액의 제조)

[0046] 시판되고 있는 15중량%의 사염화티탄 수용액을 순수로 희석함으로써 표 1에 나타내는 조성의 것을 B액으로 하였다.

[0047] B액을 A액에 표 2에 나타내는 조건으로 첨가하여, 1시간 숙성을 행하였다. 숙성 종료 후, 여과하여 옥살산바륨 티타닐을 회수하였다.

- [0048] 이어서, 회수한 옥살산바륨티타닐을 순수로 리필프하여 정성껏 세정하였다. 그 후 105℃에서 2시간 건조하여 옥살산바륨티타닐의 분말을 얻었다. 얻어진 옥살산바륨티타닐의 여러 물성을 표 3에 나타내었다. Ba와 Ti의 몰비는 형광 X선으로 측정하였다. 평균 입경은, 레이저 회절·산란법 입도 분포 측정 장치에서 측정하였다. 그의 결과를 표 3에 병기하였다.
- [0049] [비교예 1]
- [0050] (A액의 제조)
- [0051] 순수에 옥살산2수염을 30℃에서 표 1에 나타내는 비율로 첨가하고, 교반 속도 1.3 m/초로 0.5시간 교반하여 얻어진 현탁액을 A액으로 하였다.
- [0052] (B액의 제조)
- [0053] 순수에 염화바륨2수염과 시판되고 있는 15중량%의 사업화티탄 수용액을 첨가함으로써 얻어진 표 1에 나타내는 조성의 것을 B액으로 하였다.
- [0054] B액을 A액에 표 2에 나타내는 조건으로 첨가하여, 1시간 숙성을 행하였다. 숙성 종료 후, 여과하여 옥살산바륨티타닐을 회수하였다.
- [0055] 이어서, 회수한 옥살산바륨티타닐을 순수로 리필프하여 정성껏 세정하였다. 그 후 105℃에서 2시간 건조하여 옥살산바륨티타닐의 분말을 얻었다. 얻어진 옥살산바륨티타닐의 여러 물성을 표 3에 나타내었다. Ba와 Ti의 몰비는 형광 X선으로 측정하였다. 평균 입경은, 레이저 회절·산란법 입도 분포 측정 장치로 측정하였다. 그의 결과를 표 3에 병기하였다.
- [0056] [비교예 2]
- [0057] (A액의 제조)
- [0058] 순수에 옥살산2수염과 시판되고 있는 15중량%의 사업화티탄 수용액을 30℃에서 표 1에 나타내는 비율로 첨가하고, 교반 속도 1.3m/초로 0.5시간 교반하여 얻어진 액을 A액으로 하였다.
- [0059] (B액의 제조)
- [0060] 순수에 염화바륨2수염을 용해시켜 얻어진 표 1에 나타내는 조성의 것을 B액으로 하였다.
- [0061] B액을 A액에 표 2에 나타내는 조건으로 첨가하여, 1시간 숙성을 행하였다. 숙성 종료 후, 여과하여 옥살산바륨티타닐을 회수하였다.
- [0062] 이어서, 회수한 옥살산바륨티타닐을 순수로 리필프하여 정성껏 세정하였다. 그 후 105℃에서 2시간 건조하여 옥살산바륨티타닐의 분말을 얻었다. 얻어진 옥살산바륨티타닐의 여러 물성을 표 3에 나타내었다. Ba와 Ti의 몰비는 형광 X선으로 측정하였다.
- [0063] 평균 입경은, 레이저 회절·산란법 입도 분포 측정 장치로 측정하였다. 그의 결과를 표 3에 병기하였다.
- [0064] [비교예 3]
- [0065] (A액의 제조)
- [0066] 순수에 염화바륨2수염을 30℃에서 표 1에 나타내는 비율로 첨가하고, 교반 속도 1.3m/초로 0.5시간 교반하여 얻어진 액을 A액으로 하였다.
- [0067] (B액의 제조)
- [0068] 순수에 옥살산2수염과 시판되고 있는 15중량%의 사업화티탄 수용액을 첨가함으로써 얻어진 표 1에 나타내는 조성의 것을 B액으로 하였다.
- [0069] B액을 A액에 표 2에 나타내는 조건으로 첨가하여, 1시간 숙성을 행하였다. 숙성 종료 후, 여과하여 옥살산바륨티타닐을 회수하였다.
- [0070] 이어서, 회수한 옥살산바륨티타닐을 순수로 리필프하여 정성껏 세정하였다. 그 후 105℃에서 2시간 건조하여 옥살산바륨티타닐의 분말을 얻었다. 얻어진 옥살산바륨티타닐의 여러 물성을 표 3에 나타내었다. Ba와 Ti의 몰비는 형광 X선으로 측정하였다. 평균 입경은, 레이저 회절·산란법 입도 분포 측정 장치로 측정하였다. 그

의 결과를 표 3에 병기하였다.

표 1

	A액					B액				
	Ba 농도 (mol/L)	Ti 농도 (mol/L)	옥살산 농도 (mol/L)	염소 농도 (mol/L)	양 (L)	Ba 농도 (mol/L)	Ti 농도 (mol/L)	옥살산 농도 (mol/L)	염소 농도 (mol/L)	A액에의 첨가량 (L)
실시예 1	1.10	-	2.20	2.20	0.12	-	0.40	-	1.62	0.26
실시예 2	1.10	-	2.20	2.20	0.08	-	0.20	-	0.79	0.33
실시예 3	1.10	-	2.20	2.20	0.10	-	0.30	-	1.20	0.29
실시예 4	0.58	-	1.17	1.17	0.23	-	0.70	-	2.79	0.15
실시예 5	0.47	-	0.94	0.94	0.29	-	1.13	-	4.54	0.09
실시예 6	1.10	-	2.20	2.20	0.12	-	0.40	-	1.62	0.26
실시예 7	1.10	-	2.20	2.20	0.12	-	0.40	-	1.62	0.26
실시예 8	1.10	-	2.20	2.20	0.12	-	0.40	-	1.62	0.26
실시예 9	1.10	-	2.20	2.20	0.12	-	0.40	-	1.62	0.26
실시예 10	1.10	-	2.20	2.20	0.12	-	0.40	-	1.62	0.26
실시예 11	1.10	-	2.20	2.20	0.12	-	0.40	-	1.62	0.26
실시예 12	1.10	-	2.20	2.20	0.12	-	0.40	-	1.62	0.26
실시예 13	1.10	-	2.20	2.20	0.12	-	0.40	-	1.62	0.26
실시예 14	1.10	-	2.20	2.20	0.12	-	0.40	-	1.62	0.26
비교예 1	-	-	2.29	0.00	0.12	0.52	0.40	-	2.62	0.26
비교예 2	-	0.39	1.01	1.56	0.27	1.19	-	-	2.38	0.11
비교예 3	1.19	-	-	2.38	0.11	-	0.39	1.01	1.56	0.27

주) 표 중의 옥살산 농도는, 옥살산2수염으로서의 농도를 나타낸다.

[0071]

[0072]

표 2

	첨가 속도 (L/h)	반응 온도 (°C)	교반 속도 (m/s)	반응액 중 (A액+B액)		
				옥살산/Ba의 몰비	Ba/Ti의 몰비	염소 농도비 (B액/A액)
실시에 1	10.4	30	1.6	2.00	1.30	1.00
실시에 2	13.6	30	1.6	2.00	1.30	0.50
실시에 3	11.8	30	1.6	2.00	1.30	0.75
실시에 4	6.0	30	1.6	2.00	1.30	2.69
실시에 5	3.7	30	1.6	2.00	1.30	5.00
실시에 6	10.9	35	1.6	2.00	1.30	1.00
실시에 7	10.9	40	1.6	2.00	1.30	1.00
실시에 8	8.5	30	1.6	2.00	1.30	1.00
실시에 9	5.8	30	1.6	2.00	1.30	1.00
실시에 10	10.4	30	1.8	2.00	1.30	1.00
실시에 11	10.5	30	1.3	2.00	1.30	1.00
실시에 12	10.3	30	1.0	2.00	1.30	1.00
실시에 13	10.3	30	0.8	2.00	1.30	1.00
실시에 14	10.4	30	0.5	2.00	1.30	1.00
비교에 1	10.6	30	1.6	2.00	1.30	-
비교에 2	4.6	30	1.6	2.00	1.30	1.40
비교에 3	14.9	30	1.6	2.00	1.30	0.72

주) 표 중의 옥살산은 2수염을 나타낸다.

[0073]

[0074]

표 3

	BTO의 모든 물성	
	평균 입경 (μm)	Ba/Ti의 몰비
실시예 1	2.1	1.001
실시예 2	4.0	1.000
실시예 3	3.1	1.000
실시예 4	2.2	1.000
실시예 5	2.7	1.001
실시예 6	3.0	1.000
실시예 7	3.8	1.000
실시예 8	3.5	1.001
실시예 9	3.9	1.002
실시예 10	2.8	1.000
실시예 11	2.6	1.000
실시예 12	2.5	1.000
실시예 13	2.9	1.002
실시예 14	2.6	1.000
비교예 1	6.1	1.000
비교예 2	5.1	0.997
비교예 3	4.3	1.001

[0075]

[0076] 주) BTO는 옥살산바륨티타닐을 나타낸다.

[0077] 표 3으로부터 실시예에서 얻어진 옥살산바륨티타닐은, 레이저 회절·산란법에 의해 구해지는 평균 입경이 $4\mu\text{m}$ 이하이고, 또한 상기 옥살산바륨티타닐의 조성은 Ba/Ti 몰비가 1.000 내지 1.002의 대략 1이었다.

[0078] 표 3으로부터 비교예에서 얻어진 옥살산바륨티타닐은, 레이저 회절·산란법에 의해 구해지는 평균 입경이 $4\mu\text{m}$ 보다 크고, 또한 상기 옥살산바륨티타닐의 조성은 Ba/Ti 몰비가 0.997 내지 1.001이었다.

[0079] [실시예 15, 16 및 비교예 4 내지 6]

[0080] <티탄산바륨의 제조>

[0081] 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 얻어진 옥살산바륨티타닐 시료의 8g을, 대기 중, 875 또는 900°C에서 24시간으로 소성하였다. 냉각 후, 해쇄하여 각각 티탄산바륨의 분말을 얻었다. 얻어진 티탄산바륨의 여러 물성을 표 4에 나타내었다. Ba와 Ti의 몰비는 상기와 동일한 방법으로 구하였다. 평균 입경은 SEM 사진으로부터, 비표면적은 BET법으로 구하였다. 또한, 얻어진 티탄산바륨에 대해서, 결정성의 지표인 c축과 a축의 길이의 비(c축/a축 비)를 XRD에 의해서 측정하였다.

표 4

	BTO의 종류	BT의 모든 물성				
		소성 온도 (°C)	Ba/Ti의 몰비	평균 입경 (μm)	BET 비표면적 (m^2/g)	c축/a축 비
실시예 15	실시예 1	900	1.001	0.32	2.27	1.0093
실시예 16	실시예 1	875	1.001	0.20	2.93	1.0085
비교예 4	비교예 1	900	1.000	0.30	1.89	1.0083
비교예 5	비교예 2	900	0.997	0.29	1.94	1.0076
비교예 6	비교예 3	900	1.001	0.24	2.61	1.0078

[0082]

[0083] 주) BTO는 옥살산바륨티타닐을 나타낸다. BT는 티탄산바륨을 나타낸다.

[0084] 표 4로부터, 소성 온도를 동일 온도(900°C)로 한 경우, 본 발명에서 얻어지는 옥살산바륨티타닐(실시예 15)을 이용한 것은, 비교예의 것과 비교하여, c축/a축 비가 높은 티탄산바륨이 얻어지는 것을 알 수 있었다. 또한,

소성 온도를 875℃까지 낮게 한 경우(실시예 16)에서도 얻어지는 티탄산바륨은 c축/a축 비가 1.0085 이상으로 높은 것을 알 수 있었다.

[0085] <산업상의 이용 가능성>

[0086] 본 발명에 따르면, 평균 입경이 4 μ m 이하로 작더라도, Ba/Ti 몰비가 0.998 내지 1.002의 대략 1의 옥살산바륨티타닐을 제공할 수 있다. 그리고, 이러한 옥살산바륨티타닐을 이용함으로써, 옥살산염법으로, 입경이 작음에도 불구하고 결정성이 높고, 우수한 성능을 갖는 유전체 세라믹 재료를 제공할 수 있다.