

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-521850

(P2004-521850A)

(43) 公表日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C01G 23/00F I  
C O I G 23/00テーマコード(参考)  
4G047

審査請求有 予備審査請求有 (全29頁)

(21) 出願番号	特願2002-565899 (P2002-565899)	(71) 出願人	500473427
(86) (22) 出願日	平成14年2月5日 (2002.2.5)		サムスン ファイン ケミカルズ カンパニー リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成15年8月22日 (2003.8.22)		大韓民国 ケオンサンナムードウ 680-090 ウルサン ナムーク イェオチエオンードン 190
(86) 国際出願番号	PCT/KR2002/000165	(71) 出願人	503304418
(87) 国際公開番号	W02002/066377		サムスン エレクトロメカニクス カンパニー リミテッド
(87) 国際公開日	平成14年8月29日 (2002.8.29)		大韓民国 442-743 キュンギードスウォン パルダルーク マエタン-3 ドン 314
(31) 優先権主張番号	2001/9066	(74) 代理人	100059959
(32) 優先日	平成13年2月22日 (2001.2.22)		弁理士 中村 稔
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高品質チタン酸バリウム系パウダーの製造方法

## (57) 【要約】

本発明は、シュウ酸塩法による高品質チタン酸バリウム系パウダー製造方法に関するものであって、さらに詳しくは、塩化バリウム( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ )と四塩化チタン( $TiCl_4$ )の混合水溶液をシュウ酸( $H_2C_2O_4$ )水溶液にノズルにより高速噴射してバリウムチタニルシュウ酸塩 $[BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O]$ を沈殿させることにより、既存のシュウ酸塩法に比べ、収率が向上し、且つ反応時間が格段に短縮されると共に、パウダーの化学量論的組成( $Ba/Ti$ のモル比)を最適化させることができるため、誘電特性に優れたチタン酸バリウム系パウダーを簡単且つ生産性高く製造することができ、これにより、積層セラミックコンデンサ(MLCC)、正特性サーミスタ(PCT)及び抵抗器などの製造に幅広く活用できるチタン酸バリウム系パウダーを製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

塩化バリウム ( $BaCl_2$ )及び四塩化チタン ( $TiCl_4$ )の混合水溶液を高速噴射ノズルによりシュウ酸 ( $H_2C_2O_4$ )水溶液に滴加して沈殿させた後、熟成させて、洗滌及び濾過してバリウムチタニルシュウ酸塩 (BTO)結晶を得る段階；

前記得られたバリウムチタニルシュウ酸塩 (BTO)結晶を 1 次粉碎し乾燥した後、熱分解させてチタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ )パウダーを形成する段階；及び

前記形成されたチタン酸バリウムパウダーを 2 次粉碎させる段階を含むことを特徴とするチタン酸バリウム系パウダーの製造方法。

## 【請求項 2】

前記ノズルの噴射速度が、 $0.01 \sim 70 l/min$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のチタン酸バリウム系パウダーの製造方法。

## 【請求項 3】

前記ノズルのタイプが、一流体ノズル (single-fluid nozzle)であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のチタン酸バリウム系パウダーの製造方法。

## 【請求項 4】

前記一流体ノズルが、フル - コン (Full-Con)、ホロー - コン (Hollow-Con)及びフラット (Flat)の中から選択されることを特徴とする請求項 3 に記載のチタン酸バリウム系パウダーの製造方法。

## 【請求項 5】

前記塩化バリウム水溶液及び塩化チタン水溶液の濃度が、 $0.2 \sim 2.0 mol/l$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のチタン酸バリウム系パウダーの製造方法。

## 【請求項 6】

前記塩化バリウム ( $BaCl_2$ ) / 四塩化チタン ( $TiCl_4$ )のモル比が  $1 \sim 1.5$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のチタン酸バリウム系パウダーの製造方法。

## 【請求項 7】

前記シュウ酸 ( $H_2C_2O_4$ )水溶液の濃度が、 $0.2 \sim 2.0 mol/l$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のチタン酸バリウム系パウダーの製造方法。

## 【請求項 8】

前記熟成が、 $1 \sim 100$ 時間行われることを特徴とする請求項 1 に記載のチタン酸バリウム系パウダーの製造方法。

## 【請求項 9】

前記バリウムチタニルシュウ酸塩 (BTO)結晶を 1 次粉碎する際、添加剤を用いて、Ba、Ti、またはBa及びTiを他の元素で置換することを特徴とする請求項 1 に記載のチタン酸バリウム系パウダーの製造方法。

## 【請求項 10】

前記Baの置換元素が、Mg、Ca、Sr及びPbの中から選択される 1 種以上であることを特徴とする請求項 9 に記載のチタン酸バリウム系パウダーの製造方法。

## 【請求項 11】

前記Tiの置換元素が、Zr、Hf及びSnの中から選択される 1 種以上であることを特徴とする請求項 9 に記載のチタン酸バリウム系パウダーの製造方法。

## 【請求項 12】

前記添加剤が、置換元素の塩化物及び硝酸塩から選択されることを特徴とする請求項 9 乃至 11 のいずれか一つの項に記載のチタン酸バリウム系パウダーの製造方法。

## 【請求項 13】

前記熱分解の加熱速度が  $0.5 \sim 10 /min$ であり、維持温度が  $700 \sim 1200$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のチタン酸バリウム系パウダーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、シュウ酸塩法による高品質チタン酸バリウム系パウダー製造方法に関するものである。さらに詳しくは、塩化バリウム( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ )と四塩化チタン( $TiCl_4$ )の混合水溶液をシュウ酸( $H_2C_2O_4$ )水溶液にノズルにより高速噴射してバリウムチタニルシュウ酸塩 $[BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O]$ を沈殿させる方法である。本発明は、既存のシュウ酸塩法に比べ、収率が向上し、且つ反応時間が格段に短縮されると共に、パウダーの化学量論的組成( $Ba/Ti$ のモル比)を最適化させることができるため、誘電特性に優れたチタン酸バリウム系パウダーを簡単且つ生産性高く製造することができ、これにより、積層セラミックコンデンサ(MLCC)、正特性サーミスタ(PCR)及び抵抗器などの製造に幅広く活用できるチタン酸バリウム系パウダーを製造することができる。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

チタン酸バリウムパウダーは、従来は、二酸化チタン( $TiO_2$ )と炭酸バリウム( $BaCO_3$ )を固相反応により高温でシントリングして製造されている。最近、MLCC(Multi Layer Ceramic Capacitor)の小形大容量化(固有電率組成、誘電体薄層化及び高積層化)、低温焼成化、高周波及び高性能化などにより、高純度/組成均一性、微粒/粒度均一性、非凝集性/高分散性などが要求されており、このような特性を満たすパウダー製造方法として液相合成法の需要が増加している。前記液相合成法としては、例えば、水熱合成法、共沈法(シュウ酸塩法)、アルコキッド法などが開発されて、その使用が急増している。

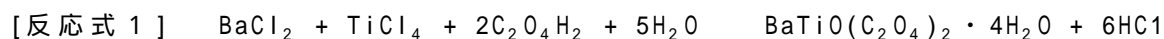
## 【0003】

液相合成法の中でシュウ酸塩法は、BaとTiイオンを含有する混合溶液をシュウ酸に添加し、バリウムチタニルシュウ酸塩化合物を沈殿させた後、これを乾燥、熱分解してチタン酸バリウムパウダーを製造する方法である[W. S. Clabaugh et al., J. Res. Nat. Bur. Stand., 56(5), 289-291(1956)]。

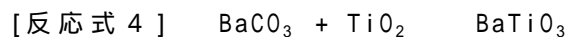
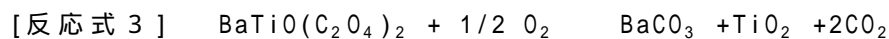
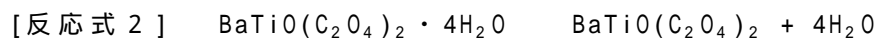
20

## 【0004】

前記シュウ酸塩法の製造工程では、塩化バリウムと四塩化チタン水溶液のBa/Tiモル比が1/1となるように混合して、この混合溶液をシュウ酸に滴加するとバリウムチタニルシュウ酸塩が次の反応式1のような反応により沈殿するが、これをよく洗滌してから濾過し、800~900で熱分解して、次の反応式2~4の過程を経てチタン酸バリウムパウダーを得る。



30



## 【0005】

しかしながら、このようなシュウ酸塩法は、パウダーの化学量論的組成(Ba/Tiモル比)及び粒度制御が難しく、熱分解の際、粒子間に強い凝集体を形成して、粉碎の後、粒子が破碎状になり、未粉碎された粒子が残存して、混合/成形時に分散性が良くなく、且つ焼結時に焼結性が良くないだけでなく、非正常結晶粒が生じやすい問題点がある。特に、塩化バリウムと四塩化チタン混合溶液をシュウ酸水溶液に滴加する際、多量を速い速度で滴加すると、シュウ酸溶液を高速で混合しても、表1に示すように滴加時点のシュウ酸の最適濃度の低下により非化学量論組成を有するバリウムチタニルシュウ酸塩が生成する。このようなモル比の不均衡は、チタン酸バリウムパウダー製造のための高温力焼の際、粒成長の不均一により現れる。また、このような問題を克服するために長時間滴加すると、生産性が劣り量産が難しくなる。

40

## 【0006】

## 【表1】

## 滴加速度によるモル比の変化(4Lスケール)

滴加速度(ml/min)	2	8	20	40
Ba/Ti比率(XRF測定値)	1.000	0.998	0.921	0.782

## 【0007】

また、前記方法は、原料であるTiイオンを基準に80%程度として収率が低く経済性が劣る。得られたバリウムチタニルシュウ酸塩を力焼して得られるチタン酸バリウムパウダーが図1に示したように数十～数百 $\mu\text{m}$ 程度の粒径を有し、非常に凝集された形態を示すため、積層セラミックコンデンサ用として使用するには不適である。このように粒子間の強い凝集により粒子を大きく成長させることができず、結晶性も悪いため、MLCC用としては不適である。

10

## 【0008】

これにより、最近では、MLCCの薄層化、高積層化の趨勢に合わせて水熱合成法により製造したパウダーに代替されている実情である。しかし、水熱合成法は、高品質という長所にもかかわらず、合成工程が複雑で、オートクレーブを使用するため生産性が良くないと共に、パウダーの値段が高いため、MLCCの価額競争力を高めるためには、合成工程が単純で価格も低廉なパウダー合成法の開発が必要な実情である。

## 【0009】

従って、前記クラボア(Clabaugh)シュウ酸塩法の短所である低収率及び長時間の滴加による生産性低下を解決するための研究が知られており[日本特許公開平2-289426号]、これはシュウ酸溶液の温度を55～75に維持して、塩化バリウムと四塩化チタンの混合水溶液をシャワー方法により加えてチタン酸バリウムをTiイオン基準に88.3%として得、この際、バリウムチタニルシュウ酸塩の化学量論組成であるBa/Tiモル比は0.999であった。ここで、シャワー方法は、パイプの先端に約200個の孔をあけて、この孔を通じて混合溶液を加えることにより、収率がある程度向上し、反応時間がある程度短縮されたが、商業化するには不十分であった。

20

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

本発明者らは、Ba/Tiの化学量論的組成を維持し、高収率且つ短時間にバリウムチタニルシュウ酸塩を生産できる方法を開発するために鋭意研究した結果、塩化バリウム及び四塩化チタン水溶液をノズルにより高速噴射する方法でシュウ酸水溶液に滴加することにより、優れた組成均一性を維持しつつ高収率でバリウムチタニルシュウ酸塩を得ることができること、このようなバリウムチタニルシュウ酸塩結晶を粉碎した後、熱分解処理して再び再粉碎することにより粒度均一性及び高分散性を有するチタン酸バリウム系パウダーを得ることができることを発見し、本発明を完成した。

30

## 【0011】

従って、本発明の目的は、最適の物性を有するだけでなく、生産性、工程自由度側面からも優れたチタン酸バリウム系パウダーを提供することにある。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

本発明は、塩化バリウム( $\text{BaCl}_2$ )と四塩化チタン( $\text{TiCl}_4$ )の混合水溶液を高速噴射ノズルによりシュウ酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )水溶液に滴加してバリウムチタニルシュウ酸塩[ $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]を沈殿させた後、熟成させて、洗滌及び濾過する段階；前記得られたバリウムチタニルシュウ酸塩(BTO)結晶を1次粉碎し乾燥した後、熱分解させてチタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )パウダーを形成する段階；及び前記形成されたチタン酸バリウムパウダーを2次粉碎させる段階を含むチタン酸バリウム系パウダーの製造方法を提供するものである。

## 【発明の効果】

50

## 【0013】

本発明の高品質チタン酸バリウム系パウダーの製造方法は、シュウ酸塩法により塩化バリウム及び四塩化チタン水溶液をシュウ酸水溶液に滴下することにおいて、ノズルを使用して高速で噴射させることにより、高純度且つ組成均一性に優れた、微粒の粒度均一性を有する非凝集性チタン酸バリウム系パウダーを製造することができると共に、既存の方法に比べ生産性が著しく向上した合成方法であって、積層セラミックコンデンサ、正特性サーミスタ(PTC)及び抵抗器などの原料として幅広く活用できる効果を奏する。

## 【0014】

本発明をさらに詳細に説明する。

既存のシュウ酸塩法で塩化バリウムと四塩化チタンの混合水溶液の滴加時の問題点は、滴加時点のシュウ酸溶液の最適濃度の低下によりバリウム対チタンの非化学量論組成を有するバリウムチタニルシュウ酸塩が生成するということである。しかし、本発明のノズル高速噴射時には、最適の化学量論組成を有するバリウムチタニルシュウ酸塩を高収率で製造することができ、これにより高温力焼時、粒成長の均一な高品質のチタン酸バリウムパウダーを得ることができる。

10

## 【0015】

本発明において、ノズルの噴射速度は、 $0.01 \sim 70 \text{ l/min}$ が好ましく、ノズルのタイプは、一流体ノズル(single-fluid nozzle)及び二流体ノズル(double-fluid nozzle)いずれも使用できるが、さらに望ましくは一流体ノズルであり、この一流体ノズルは、フル-コン(Full-Con)、ホロー-コン(Hollow-Con)及びフラット(Flat)の中から選択して使用する。

20

## 【0016】

また、前記バリウムチタニルシュウ酸塩(BTO)結晶を1次粉碎する際、添加剤を加えて、Ba、Ti、またはBa及びTiを他の元素で置換することができるが、前記Baの置換元素は、Mg、Ca、Sr及びPbの中から選択される1種以上であり、前記Tiの置換元素は、Zr、Hf及びSnの中から選択される1種以上である。そして、添加剤の形態は、置換元素の酸化物、炭酸塩、塩化物及び硝酸塩などが望ましい。

## 【0017】

本発明のチタン酸バリウム系パウダーの製造方法を工程別に分けて、さらに具体的に説明すると次のようである。

30

## 【0018】

まず、塩化バリウム水溶液と四塩化チタン水溶液をシュウ酸水溶液にノズルを用いて高速で噴射してバリウムチタニルシュウ酸塩を沈殿させた後、熟成させて、水で洗滌して濾過する工程を経る。

## 【0019】

前記塩化バリウム水溶液は、通常塩化バリウム2水和物( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )を水に溶かして使用するが、望ましい濃度範囲は $0.2 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ である。前記四塩化チタン水溶液は、通常四塩化チタン溶液を希釈して使用するが、望ましい濃度範囲は $0.2 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ である。そして、前記塩化バリウム水溶液と四塩化チタン水溶液は、塩化バリウム/四塩化チタンのモル比が $1:1 \sim 1.5$ となるようによく混合することが望ましい。さらに望ましくは、塩化バリウム/四塩化チタンのモル比が $1:1 \sim 1.1$ となるように調節して反応させることが経済的に有利である。前記シュウ酸水溶液は $0.2 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ の濃度を有するものを使用することが望ましく、同時にその温度が $20 \sim 100$ であるものを使用することが望ましい。反応時、シュウ酸の反応温度として $50 \sim 90$ に維持することがさらに望ましい。

40

## 【0020】

前記のように混合された塩化バリウム水溶液と四塩化チタン水溶液は前記シュウ酸水溶液に噴射されるが、滴加時間が $1 \sim 3$ 時間になるようにノズルの速度を調節して噴射することが望ましい。使用された噴射ノズルは、流体の流れにより一流体及び二流体ノズルが使用可能であり、さらに望ましくは一流体ノズルを使用する。この際、一流体ノズルを使用

50

して高速で噴射する時には、噴射量によるモル比及び収率の変化がない。しかし、加圧空気を利用した二流体ノズルにより噴射する時は、加圧空気により噴射するBa/Ti混合液が飛び散るだけでなく、煙霧現象が起こって反応器壁に凝結してしまい、収率が多少落ちる。また、二流体ノズルを使用する時、煙霧により反応器隅々に混合液の凝結が生じて、反応後、洗滌を完璧に行わなければならない煩雑さとこれを解決するための追加的な投資が必要となる。従って、一流体ノズルを使用した方が便利で、より高い効果が期待できるが、とはいえ、二流体ノズルの使用が不適であるということではない。一流体ノズルとしては、ノズルのタイプにより一般的にフル・コン(Full-Con)、ホロー・コン(Hollow-Con)及びフラット(Flat)タイプなどを使用することができ、生産量及び反応器の大きさ、流体の噴射角などによりノズルの大きさ、滴加速度、ノズルのタイプなどを決定して使用することが望ましい。

10

#### 【0021】

前記熟成は1~100時間行うが、さらに望ましくは、0.5~2時間程度行うことが、生産の際、単位工程生産性の側面から有利であり、以後、洗滌液のpHが中性になるまで水で洗滌する。前記のような方法によりバリウムチタニルシュウ酸塩結晶を得る。

#### 【0022】

前記の方法を使用すると、多量の塩化バリウム及び四塩化チタン混合水溶液を高速で噴射しても、生成するバリウムチタニルシュウ酸塩のBa/Tiのモル比が $0.999 \pm 0.001$ であって、化学量論組成が非常に優れた状態に維持され、且つ、生産の時、単位工程に必要な運転時間を最少化することができ、経済性を高めることができると共に、既存方法に比べて高収率でバリウムチタニルシュウ酸塩を生産することにより、一層経済性が高まる利点がある。

20

#### 【0023】

次に、前記工程で得られたバリウムチタニルシュウ酸塩(BTO)結晶を粉砕機により粉砕した後、乾燥し、熱分解してチタン酸バリウム( $BaTiO_3$ )パウダーを形成する。

#### 【0024】

この際、粉砕機としては、ボールミル(ball mill)、プラネタリーミル(planetary mill)、ビーズミル(beads mill)などのような湿式粉砕機だけでなく、噴霧器(atomizer)、ジェットミル(jet mill)のような乾式粉砕機も利用することができ、粉砕時間は10~300分とすることが望ましい。前記粉砕以後、バリウムチタニルシュウ酸塩の平均粒径は $0.1 \sim 5 \mu m$ に制限することが望ましく、前記乾燥は通常の条件下でオープン、流動層乾燥機、スプレードライ(Spray-Dry)などで乾燥する。

30

#### 【0025】

本発明では、前記粉砕工程でBaまたは/及びTiの置換元素を含む添加剤を混合することができる。例えば、前記Baの置換元素は、Mg、Ca、Sr、Pbの中から選択される1種以上を使用することができ、前記Tiの置換元素は、Zr、Hf、Snの中から選択される1種以上を使用することができる。即ち、本発明では、前記元素を硝酸塩、塩化物の形態として、前記バリウムチタニルシュウ酸塩の粉砕段階に投入することにより、次の工程を経てBZT(Barium Zirconate Titanate)、BCZT(Barium Calcium Zirconate Titanate)、BCSZT(Barium Calcium Strontium Zirconate Titanate)などのような複合ペロブスカイトチタン酸バリウム系パウダーを製造することができる。

40

#### 【0026】

また、前記熱分解時の加熱速度は $0.5 \sim 10 / min$ であり、維持温度は $700 \sim 1200$ とすることが望ましい。

#### 【0027】

最後に、前記から得られたチタン酸バリウムパウダーを粉砕機により再粉砕する工程を経る。この際、粉砕機としては、1次粉砕時と同様にプラネタリーミル(planetary mill)、ボールミル(ball mill)、ビーズミル(beads mill)などのような湿式粉砕機だけでなく、噴霧器(atomizer)、ジェットミル(jet mill)のような乾式粉砕機も利用することができる。但し、湿式粉砕をした場合、オープン、流動層乾燥機、スプレードライ(Spray-Dry)

50

などでの乾燥を要する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0029】

また、本発明の範囲は、チタン酸バリウムパウダーに限定されず、添加剤の種類と量により可能な全てのチタン酸バリウム系パウダーにも及ぶことは当然のことである。

【0030】

実施例1：一流体ノズルを用いたチタン酸バリウムの製造

1 mol/l濃度のTiCl<sub>4</sub>水溶液1200lと1 mol/l濃度のBaCl<sub>2</sub>水溶液1320lとを4 M<sup>3</sup>ガラス-ライン(Glass-lined)反応槽でよく混ぜて混合溶液を作った後、これを6 M<sup>3</sup>反応器に予め作っておいた1 mol/l濃度のシュウ酸水溶液2520lにフル-コン(Full-Con)タイプの一流体ノズルを用いて21l/minの速度で噴射して滴加した。この際、シュウ酸溶液を機械攪拌機で攪拌しながら噴射して、攪拌機の攪拌速度は150rpmに維持して、シュウ酸溶液の温度は90℃に維持した。そして、ノズル噴射の際、混合溶液供給ポンプとしてダイヤフラムポンプを使用した。このように2時間滴加して、1時間反応温度を維持した後、攪拌を維持したまま空冷させて1時間熟成した。その後、前記から製造されたバリウムチタニルシュウ酸塩スラリを遠心分離機により濾過し、洗滌液のpHが6以上になるように純粋で洗滌してバリウムチタニルシュウ酸塩結晶を得た。この際、収率は98%(Tiイオン基準)であり、Ba/Tiモル比は0.999であった。

10

20

【0031】

前記製造された結晶を0.7~1.5μm以下となるようにプラネタリーミル(planetary mill)で湿式粉碎してバリウムチタニルシュウ酸塩スラリを得た後、120℃で12時間オープン乾燥し、1200℃の電気炉で熱分解して、乾式粉碎機を用いて粉碎してチタン酸バリウムパウダーを得た。

【0032】

実施例2：二流体ノズルを用いたチタン酸バリウムの製造

二流体ノズルを使用したことを除いては、前記実施例1と同様の方法によりバリウムチタニルシュウ酸塩結晶を製造した。この際、収率は96%(Tiイオン基準)であり、反応器壁から採取したBTOのBa/Tiモル比は0.987、全体モル比は0.997であった。

30

【0033】

その後、前記実施例1と同様の方法により粉碎及び熱分解し、再粉碎してチタン酸バリウムパウダーを完成した。

【0034】

比較例：一滴ずつ滴加する方式(dropwise addition)を用いたチタン酸バリウムの製造

1 mol/l濃度のTiCl<sub>4</sub>水溶液1.2lと1 mol/l濃度のBaCl<sub>2</sub>水溶液1.3lとを4l反応器でよく混ぜて混合溶液を作った後、これを6l反応器に予め作っておいた1 mol/l濃度のシュウ酸水溶液2.5lに2時間滴下して添加(dropwise addition)した。この際、シュウ酸溶液の温度は90℃にして、滴加速度は21ml/minに調節した。滴加後、1時間反応温度を維持し、1時間攪拌を維持したまま空冷してバリウムチタニルシュウ酸塩沈殿を得た。前記実施例と同様の方法により沈殿を濾過、洗滌してバリウムチタニルシュウ酸塩結晶を得た。この際、収率は80%(Tiイオン基準)であり、Ba/Tiモル比は0.921であった。

40

【0035】

その後、前記実施例と同様の方法により粉碎及び熱分解し、再粉碎してチタン酸バリウムパウダーを完成した。

【0036】

50

図 1 は、既存の方法である前記比較例により製造されたバリウムチタニルシュウ酸塩 (B T O) の S E M 写真であり、図 2 は、本発明の実施例 1 による、一流体ノズル噴射の後、洗滌、濾過したバリウムチタニルシュウ酸塩 (B T O) の S E M 写真であり、図 3 は、実施例 1 による、熱分解の後、乾式粉碎により得られたチタン酸バリウムパウダーの S E M 写真である。

【 0 0 3 7 】

図 1 と図 2 を比べてみると、本発明のノズル噴射方法により合成したバリウムチタニルシュウ酸塩結晶 (図 2) は、凝集されずに比較的均一な粒度分布を示すことが分かる。また、図 3 のチタン酸バリウムパウダーは、均一な大きさの球状の粒子を有しており、非常に優れた粉体であることが分かる。

10

【 0 0 3 8 】

前記実施例 1 ~ 2 は、比較例の約 1 0 0 0 倍スケールアップ (Scale-up) されたパイロットテスト (Pilot Test) 結果であるにもかかわらず、一滴ずつ滴下する方法を使用した比較例に比べて高収率、高品質のバリウムチタニルシュウ酸塩パウダーを得ることができた。また、二流体ノズルを使用した実施例 2 に比べて、一流体ノズルを使用した実施例 1 の方が収率及びモル比の側面から優れたバリウムチタニルシュウ酸塩パウダーが得られた。そして、一流体ノズルが取り付けられた専用反応器を用いて量産する際、二流体ノズルの使用に比べ、洗滌周期が長くて、追加的な洗滌設備が必要ないため、経済的に有利である。しかし、二流体ノズルを使用しても、既存の滴加方法による比較例に比べて、著しく優れた収率及び化学量論的組成を得ることができる。つまり、本発明の実施例 1 ~ 2 は、比較例に比べて滴加速度が約 1 0 0 0 倍以上であるが、ノズルを使用するため、化学量論的組成が非常に優れた B a / T i モル比及び高収率を得ることができた。従って、量産時、反応時間を短縮することができ、生産性の側面からも非常に優秀な合成方法である。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 9 】

【 図 1 】 既存の方法により製造したバリウムチタニルシュウ酸塩 (B T O) の S E M 写真である。

【 図 2 】 本発明に係る、一流体ノズルにより高速噴射した後、洗滌及び濾過したバリウムチタニルシュウ酸塩 (B T O) の S E M 写真である。

【 図 3 】 本発明に係る、熱分解の後、乾式粉碎により得られたチタン酸バリウムパウダーの S E M 写真である。

30



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
29 August 2002 (29.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/066377 A1

- (51) International Patent Classification: C01G 23/00, C01F 11/00 // C04B 35/468
- (21) International Application Number: PCT/KR02/00165
- (22) International Filing Date: 5 February 2002 (05.02.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 2001/9066 22 February 2001 (22.02.2001) KR
- (71) Applicants (for all designated States except US): SAM-SUNG FINE CHEMICALS CO., LTD. [KR/KR]; 190 Yascheon-dong, Nam-ku, Ulsan 680-090 (KR); SAM-SUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD. [KR/KR]; 314 Maetan-3dong, Paldal-ku, Suwon, Kyunggi-do 442-743 (KR).
- (72) Inventors: and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): JUNG, Jae, Chul [KR/KR]; 104-701 Sejong Apt., Jeonmin-dong, Yusong-ku, Daejeon 305-728 (KR). YANG, Woo, Young [KR/KR]; 112-803 Hanmaeul Apt., Songang-dong, Yusong-ku, Daejeon 305-503 (KR). KIM, Keon, Il [KR/KR]; 105-1102 Sejong Apt., Jeonmin-dong, Yusong-ku, Daejeon 305-728 (KR). PARK, Yun, Jung [KR/KR]; 106-1505 Changgoo Apt., Jeonmin-dong, Yusong-ku, Daejeon 305-390 (KR). LEE, Jun, Hee [KR/KR]; 513-1410 Chungsol Apt., Songang-dong, Yusong-ku, Daejeon 305-503 (KR). HUR, Kang, Heon [KR/KR]; 105-1401 Byuksan Apt., Mangpo-dong, Paldal-ku, Suwon, Kyunggi-do 442-707 (KR). LEE, Jai, Joon [KR/KR]; 823-2004 Woosung Apt., Youngtong-dong, Paldal-ku, Suwon, Kyunggi-do 442-470 (KR).
- (74) Agent: HUH, Sang, Hoon; 16th Floor, Woori Investment Bank Bldg., 826-20 Yeoksam-dong, Kangnam-ku, Seoul 135-180 (KR).
- (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KH, KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KI, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- Published:  
with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/066377 A1

(54) Title: METHOD FOR PREPARING HIGH QUALITY BARIUM-TITANATE BASED POWDER

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing high quality barium titanate powder by precipitating barium titanate oxalate with spraying a mixture of an aqueous barium chloride and titanium tetrachloride (TiCl<sub>4</sub>) to an aqueous solution of oxalic acid via a nozzle in high speed, which exhibits improved yield with shortened reaction time and optimized stoichiometric mole ratio of barium to titanium, thus suitable materials for multilayer ceramic capacitors, PTC thermistors, resistors, and the like.

WO 02/066377

PCT/KR02/00165

**METHOD FOR PREPARING HIGH QUALITY BARIUM-TITANATE  
BASED POWDER****BACKGROUND OF THE INVENTION**5 **Field of Invention**

The present invention relates to a method for preparing barium titanate powder of high quality. More particularly, the present invention provides a method for preparing barium titanate powder by precipitating barium titanyl oxalate ( $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) with spraying a mixture of an aqueous barium chloride ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and titanium tetrachloride ( $\text{TiCl}_4$ ) to an aqueous solution of oxalic acid, via a nozzle in high speed. The method of the present invention exhibits improved yield with shortened reaction time and optimized stoichiometric mole ratio of barium to titanium compared to conventional oxalate method, thus the obtained barium titanate powder may be widely  
10 utilized to produce multi-layer ceramic chip capacitors(MLCC), positive temperature coefficient thermistors, resistors, and the like..

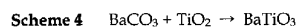
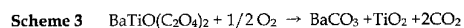
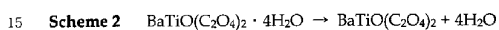
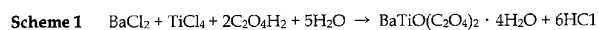
It is well-known that barium titanate powder can be manufactured via solid state reaction of barium carbonate ( $\text{BaCO}_3$ ) and titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) at high temperature. As the trend in MLCC(multi-layer ceramic chip capacitor)  
20 continues towards further and further miniaturization with large capacity, calcination at a low temperature, high frequency, and volumetric efficiency, the demand for not only finer and more uniform barium titanate powders has increased tremendously, but the need for purity and stoichiometric mole ratio of barium to titanium has also escalated as well. Thus, various liquid state  
25 reaction methods such as hydrothermal method, co-precipitation (oxalate)

WO 02/066377

PCT/KR02/00165

method, and alkoxide method have been developed to produce barium titanate powders satisfying these characteristics.

Among these, the oxalate method is well discussed by W. S. Clabaugh et al. in *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol. 56(5), 289-291(1956) to produce barium titanate by precipitating barium titanyl oxalate with addition of a mixture solution containing Ba and Ti ions to an oxalic acid. In this manufacturing process, barium titanyl oxalate is precipitated by the addition of a mixture of an aqueous solution of titanium tetrachloride and barium chloride, which is mixed in 1 : 1 mole ratio of Ba to Ti, to an aqueous solution of oxalic acid while stirring vigorously as shown in Scheme 1. The barium titanyl oxalate is filtered, washed, dried and pyrolyzed at 800-900°C to convert it to barium titanate as shown in Schemes 2-4.



However, this method has several drawbacks: (i) it is difficult to control particle size and stoichiometric mole ratio of Ba to Ti; (ii) hard aggregates between particles are formed during the pyrolysis, thus requiring strong pulverization to remove these hard aggregates; (iii) because extremely fine particles are enormously produced during the strong pulverizing, it is hard to disperse the powder for forming and abnormal grain growth occur during sintering process. Above all, if the mixture solution of barium chloride and

WO 02/066377

PCT/KR02/00165

titanium tetrachloride is added rapidly to the oxalic acid even with vigorous stirring, it tends to yield barium titanyl oxalate having non-stoichiometric mole ratio of Ba/Ti, as shown in Table 1. This result is due to partial decrease in optimum concentration of oxalic acid at a dropping point. Thus, it produces

5 barium titanate powders having undesirable morphology. On the other hand, when the mixture solution is added for a long period of time to overcome such problems, productivity becomes low. Additionally, the manufacturing yield is low (ca 80% based on Ti ions) in this conventional oxalate method. The barium titanate powders produced in this manner, having particle size of from several

10 tens to several hundreds  $\mu\text{m}$  and agglomerating strongly as shown in Fig. 1, are not adequate for the applications to multilayer ceramic capacitors.

**Table 1 : Changes in mole ratio with an addition rate (4 L scale)**

Addition rate (mL/min)	2	8	20	40
Mole ratio (Ba/Ti)*	1.000	0.998	0.921	0.482
* Mole ratio is measured by XRF				

15 Recently, hydrothermal method has been given attention to because of the trend of thinner and higher layered dielectric layer in MLCC. However, This method has disadvantages, like high manufacturing cost and complex process, due to use of autoclave, in spite of its high product quality. Therefore, there are increasing demands for developing simpler methods for preparing

20 barium titanate powders in low price to be competitive in the market.

WO 02/066377

PCT/KR02/00165

To overcome such deficiencies in poor processability and low product yield associated with the Clabaugh's oxalate process, Japan Patent No. 2-289426 has disclosed that powders are prepared by showering a mixture of barium chloride and titanium tetrachloride to an oxalic acid solution which is kept at a temperature of 55-75°C in 88.3% based on Ti ions, where the stoichiometric mole ratio of Ba to Ti of barium titanyl oxalate is 0.999. By showering method for addition, it is meant that the end portion of pipe has 200 holes and a mixture solution is passed through those holes to improve production yield and reaction time. Even the production yield and reaction time were improved somewhat, it was still unsatisfactory to be commercialized.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides a method for preparing barium titanate powder having stoichiometric composition and less aggregated morphology. This is accomplished by spraying a mixture of barium chloride and titanyl tetrachloride to an aqueous solution of oxalic acid via a nozzle in high speed to precipitate barium titanyl oxalate having stoichiometric mole ratio of barium to titanium within short time in high yield. The barium titanyl oxalate is then pulverized, pyrolyzed, and re-pulverized to produce desired barium titanate powders.

Accordingly, an object of the present invention is to provide barium titanate powder which exhibits excellent physical properties and processability.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE INVENTION

The above object of the present invention will become apparent from the

WO 02/066377

PCT/KR02/00165

following description of the invention, when taken in conjunction with the accompanying drawings, in which:

FIG. 1 represents SEM photomicrograph of barium titanate powder produced by the Clabaugh's conventional oxalate method;

5        FIG. 2 represents SEM photomicrograph of barium titanyl oxalate produced by spraying via a single-fluid nozzle in a high speed, and filtering and washing;

FIG. 3 represents SEM photomicrograph of barium titanate powder produced by the method of present invention.

10

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention is described in more detail as set forth hereunder. The present invention provides a method for preparing barium titanate powder comprising the steps of:

15        precipitating barium titanyl oxalate ( $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) by spraying of a mixture of an aqueous barium chloride ( $\text{BaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) and titanium tetrachloride ( $\text{TiCl}_4$ ) to an aqueous solution of oxalic acid, via a nozzle in high speed and aging, filtering and washing the same;

20        pulverizing the obtained barium titanyl oxalate, drying, pyrolyzing to produce barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) powder; and

re-pulverizing the pre-pulverized barium titanate powder.

In the conventional oxalate method as discussed above when a mixture solution is rapidly added to an oxalic acid, it yields barium titanyl oxalate having non-stoichiometric mole ratio of Ba to Ti, due to partial decrease in  
25        optimum concentration of oxalic acid at a dropping point. However, the

WO 02/066377

PCT/KR02/00165

spraying method via a nozzle in high speed helps to obtain barium titanyl oxalate having optimized stoichiometric mole ratio of Ba to Ti in high yield. Further, the method of the present invention produces barium titanate powder of high quality with homogeneous particle size during pyrolyzing at a high  
5 temperature.

In the present invention, fluid through nozzle is sprayed at a flow rate of 0.01 to 70 l/min. Both single-fluid nozzle and double-fluid nozzle may be used but the use of single-fluid nozzle is more preferable. Examples of the single-fluid nozzle include full-con, hollow-con and flat.

10 In the first pulverization of the barium titanyl oxalate, additives may be added to replace Ba, Ti or both Ba and Ti with other elements, wherein the other element to replace Ba is at least one element chosen from Mg, Ca, Sr, and Pb and to replace Ti is at least one element chosen from Zr, Hf, and Sn. It is preferable to use an oxide, carbonate, chloride or nitrate of such a replacement  
15 element as an additive to replace Ba, Ti or both Ba and Ti.

The present invention will become apparent from the following description of the invention, when the process for preparing barium titanate powder is described step by step.

The first step is precipitation of barium titanyl oxalate with spraying a  
20 mixture of an aqueous barium chloride and titanium tetrachloride to an aqueous solution of oxalic acid via a nozzle in high speed, aging, washing with water, and filtration process. The aqueous barium chloride is prepared by dissolving barium chloride dihydrate ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) in water, and preferable barium chloride concentration is in the range of from 0.2 to 2.0 mol/l. The  
25 aqueous titanium tetrachloride solution is prepared by diluting titanium

WO 02/066377

PCT/KR02/00165

tetrachloride solution, and preferable titanium tetrachloride concentration is in the range of from 0.2 to 2.0 mol/l. The mole ratio of the barium compound / titanium compound is controlled being in the range of from 1 to 1.5, more preferably 1 to 1.1 when the aqueous solutions of barium chloride and titanium  
5 tetrachloride are added each other. A concentration of the aqueous oxalic acid solution is preferably in the range of from 0.2 to 2.0 mol/l and a temperature is maintained in the range of 20 to 100 °C, more preferably 50 to 90 °C.

The prepared mixture of the aqueous barium chloride and titanium tetrachloride is added by spraying into an aqueous oxalic acid solution during 1  
10 to 3 hour period through a nozzle. The nozzle used in the present invention may be a single-fluid nozzle or double-fluid nozzle depending on fluidity, preferably single-fluid nozzle since the use of the single-fluid nozzle does not affect mole ratio of Ba/Ti and yield along with an injected amount. However, when the double-fluid nozzle using a compressed air is used, the mixture of  
15 barium chloride and titanium tetrachloride may be smogged or scattered due to the compressed air, thus resulting in lowering somewhat yield. Further, the use of double-fluid nozzle may occur aggregation in a reactor due to smogged mixture solution, thus requiring extra washing process and cost to remove such problems. Therefore, the single-fluid nozzle is preferably used compared to  
20 the double-fluid nozzle but this does not mean that the use of double-fluid nozzle is inadequate. General single-fluid nozzle such as full-con, hollow-con and flat type nozzle may be used and its size, spraying rate, or type of nozzle is applied depending on manufacturing volume, size of reactor, angle for spraying fluid, and the like.

25 The aging is performed for 1 to 100 hours, more preferably 0.5 to 2 hours



WO 02/066377

PCT/KR02/00165

and then the crude barium titanyl oxalate is washed with water till pH of the washer turns to neutral to produce barium titanyl oxalate.

Even though an excess mixture of aqueous barium chloride and titanium tetrachloride is sprayed in a high speed, the barium titanyl oxalate produced according to the present invention has the mole ratio of barium/titanium to be  $0.999 \pm 0.001$ , ideally, where the ratio is stoichiometric. The method for preparing barium titanyl oxalate of the present invention is further economical due to shortened manufacturing time and high production yield.

The second step is pulverization, drying and pyrolysis of the obtained barium titanyl oxalate to produce barium titanate powder. The titanyl oxalate can be easily pulverized by methods such as dry pulverization using an atomizer, or jet mill or wet pulverization using a ball mill, planetary mill, or beads mill. This pulverization process produces barium titanyl oxalate having 0.1 to 5  $\mu\text{m}$  of particle size. The pulverized barium titanyl oxalate is then dried by using oven, spray-dryer, or fluidized bed dryer.

According to the present invention, additives containing replacement element for Ba, Ti or both Ba and Ti may be added during the pulverization process. The replacement element for Ba is at least one chosen from Mg, Ca, Sr, and Pb and that of Ti is at least one chosen from Zr, Hf, and Sn. For example, an oxide, carbonate, chloride or nitrate of such a replacement element is added to the barium titanyl oxalate to produce perovskite barium titanate powder such as barium zirconate titanate, barium calcium zirconate titanate, barium calcium strontium zirconate titanate, and the like.

A rate for heating during the pyrolysis is preferably in the range of 0.5

WO 02/066377

PCT/KR02/00165

to 10 °C/min and a temperature is maintained at 700 to 1200 °C.

The last step is re-pulverization of the obtained barium titanate powder. The barium titanate powder can be easily pulverized by the same methods used in the first pulverization such as dry pulverization using an atomizer, or jet mill  
5 or wet pulverization using a ball mill, planetary mill, or beads mill. Drying is performed using oven, dryer, or spray dryer only when the wet pulverization is carried.

The following examples are intended to further illustrate the present invention without limiting its scope.

10 Further, the scope of the present invention is not limited to barium titanate powder but includes potential barium titanate-based powders depending on kinds and contents of additives added.

**Example 1 : Preparation of barium titanate using a single-fluid nozzle**

15 To 4 M<sup>3</sup> of a glass-lined reactor were added and mixed 1200 l of an aqueous 1 mol/l TiCl<sub>4</sub> and 1320 l of an aqueous 1 mol/l BaCl<sub>2</sub>. The mixture was sprayed to 2520 l of an aqueous 1 mol/l oxalic acid through a single-fluid nozzle at a rate of 21 l/min. The oxalic acid solution was stirred with a rate of 150 rpm and a temperature was maintained at 90 °C. A diaphr  
20 agm pump was used as a supplying pump for spraying the mixture solution. After adding the mixture to an oxalic acid for 2 hours, the mixture solution was stirred at a reaction temperature for 1 hour and at a room temperature for 1 hour to produce barium titanyl oxalate slurry. The barium titanyl oxalate slurry was filtered using a centrifuge and washed with water till pH of the  
25 washer turned to above pH 6. Yield was 98% based on Ti ion and a mole ratio

WO 02/066377

PCT/KR02/00165

of Ba to Ti was 0.999.

The barium titanyl oxalate was wet-pulverized to be 0.7 to 1.5  $\mu\text{m}$  of particle size with a planetary mill to produce barium titanyl oxalate slurry, which was further dried in an oven at 120 °C for 12 hours, pyrolyzed at 1200 °C in an electric furnace, and dry-pulverized to produce barium titanate powder.

**Example 2 : Preparation of barium titanate using a double-fluid nozzle**

Barium titanyl oxalate was prepared by the same procedure as in Example 1, except using a double-fluid nozzle. Yield was 96% based on Ti ion and a mole ratio of Ba to Ti of barium titanyl oxalate in the wall of the reactor was 0.987 and a total mole ratio was 0.997.

Barium titanate powder was prepared by the same procedure as in Example 1.

**Comparative Example : Preparation of barium titanate employing dropwise addition**

To 4 l of a glass-lined reactor were added and mixed 1.2 l of an aqueous 1 mol/l  $\text{TiCl}_4$  and 1.3 l of an aqueous 1 mol/l  $\text{BaCl}_2$ . The mixture was added dropwise to 2.5 l of an aqueous 1 mol/l oxalic acid at a rate of 21 ml/min. The mixture solution was added for 2 hours while maintaining a temperature of the oxalic acid at 90 °C. After adding the mixture to an oxalic acid, the mixture solution was stirred at a reaction temperature for 1 hour and at a room temperature for 1 hour to produce barium titanyl oxalate slurry. The barium titanyl oxalate slurry was filtered using a centrifuge and washed with water till pH of the washer turned to above pH 6. Yield was 80% based on Ti ion and a

WO 02/066377

PCT/KR02/00165

mole ratio of Ba to Ti was 0.921.

Barium titanate powder was then prepared by the same procedure as in Example 1.

5        FIG. 1 represents SEM photomicrograph of barium titanyl oxalate produced according to the above method in Comparative Example. FIG. 2 represents SEM photomicrograph of barium titanyl oxalate produced by spraying via a single-fluid nozzle in high speed, washing and filtering as in Example 1. FIG. 3 represents SEM photomicrograph of barium titanate  
10 powder produced by pyrolysis and a dry pulverization as in Example 1.

The particles of barium titanyl oxalate obtained by using nozzle spray according to the present invention exhibit no aggregation and relatively uniformed size as shown in FIG. 2 compared to the barium titanyl oxalate particles shown in FIG. 1. Further, it is noted that barium titanate powders  
15 produced according to the present invention exhibit uniformity in particle size and shape.

Scales in Examples 1 and 2, which are for pilot tests, are 1000 times more compared to that in Comparative Example. However, the yield and quality of the barium titanate powder produced in Examples 1 and 2 provides higher and  
20 better than that of the barium titanate powder produced in Comparative Example. Further, the barium titanyl oxalate obtained using a single-fluid nozzle for spray in Example 1 exhibits better yield and mole ratio of Ba to Ti than that using a double-fluid nozzle in Example 2. However, the use of double-fluid nozzle is much better than conventional dropwise addition in  
25 product yield and stoichiometry.

WO 02/066377

PCT/KR02/00165

As described above, in the preparing process of barium titanate powder of high quality employing oxalate-derived method, which is addition of a mixture of aqueous barium chloride and titanium tetrachloride to an aqueous oxalic acid, the use of nozzle in a high speed produces barium titanate powder  
5 having uniform particle size and no aggregation in high yield and high purity. It is, therefore, suitable for as materials for multilayer ceramic capacitors, PTC thermistors, resistors, and the like.

10

12

WO 02/066377

PCT/KR02/00165

**CLAIMS****What is claimed is :**

1. A method for preparing barium titanate powder comprising the steps of:  
precipitating a mixture of aqueous barium chloride and titanium  
5 tetrachloride to an aqueous oxalic acid by spraying via a nozzle in high speed,  
aging, washing and filtering to obtain barium titanyl oxalate;  
pulverizing, drying and pyrolyzing the obtained barium titanyl oxalate  
to produce barium titanate powder; and  
re-pulverizing the obtained barium titanate powder.  
10
2. A method for preparing barium titanate powder of claim 1, wherein said  
spraying speed of the nozzle is in the range of from 0.01 to 70 l/min.
3. A method for preparing barium titanate powder of claim 1 or claim 2,  
15 wherein said nozzle used is a single-fluid type nozzle.
4. A method for preparing barium titanate powder of claim 3, wherein said  
single-fluid nozzle is chosen from full-con, hollow-con and flat.
- 20 5. A method for preparing barium titanate powder of claim 1, wherein a  
concentration of said aqueous barium chloride and titanium tetrachloride is 0.2  
to 2.0 mol/l.
- 25 6. A method for preparing barium titanate powder of claim 1, wherein a mole  
ratio of barium chloride to titanium tetrachloride is 1 to 1.5.

WO 02/066377

PCT/KR02/00165

7. A method for preparing barium titanate powder of claim 1, wherein a concentration of said aqueous oxalic acid is 0.2 to 2.0 mol/l.
8. A method for preparing barium titanate powder of claim 1, wherein said aging is performed for 1 to 100 hours.
9. A method for preparing barium titanate powder of claim 1, wherein an additive is used to replace Ba, Ti, or both Ba and Ti with other element during the pulverization of said barium titanyl oxalate.
10. A method for preparing barium titanate powder of claim 9, wherein said replacement element for Ba is at least one chosen from Mg, Ca, Sr, and Pb.
11. A method for preparing barium titanate powder of claim 9, wherein said replacement element for Ti is at least one chosen from Zr, Hf, and Sn.
12. A method for preparing barium titanate powder of any one of claims 9, 10, and 11, wherein said additive is chosen from chloride and nitrate of the replacement element.
13. A method for preparing barium titanate powder of claim 1, wherein a heating rate during the pyrolysis is in the range of from 0.5 to 10 °C/min and a temperature is maintained at from 700 to 1200 °C.

WO 02/066377

PCT/KR02/00165

FIG. 1

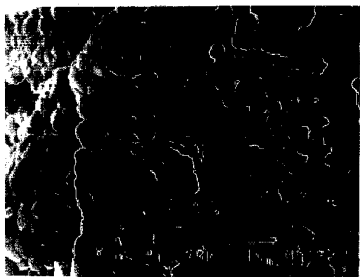
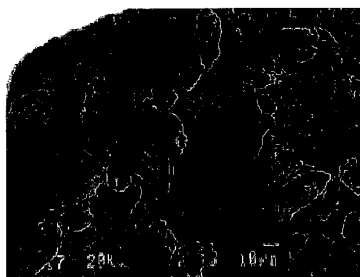


FIG. 2

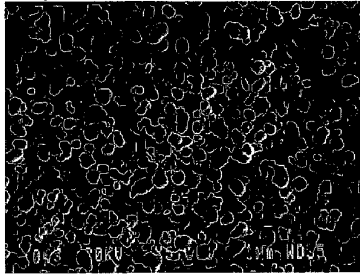




WO 02/066377

PCT/KR02/00165

**FIG. 3**



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR 02/00165
CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC <sup>7</sup> : C01G 23/00, C01F 11/00 // C04B 35/468		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC <sup>7</sup> : C01G, C01F, C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
AT Patent document		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
WPI Database, CAPLUS Database, PAJ Database, INTERNET		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5219811 A (T. ENOMOTO et al.) 15 June 1993 (15.06.93) <i>the whole document.</i>	1-13
A	KR 2001008807 A (SAMSUNG ELECTRO MECHANICS CO LTD) 5 February 2001 (05.02.01) (abstract) World Patents Index [online]. London, U.K.: Derwent Publications, Ltd. [retrieved on 2002-03-08]. Accession No. 2001-569467, Derwent Week 200164, Erhalten über: EPO WPI Datenbank, <i>WPI abstract.</i>	1-13
A	JP 03 088719 A (TDK CORP) 15 April 1991 (15.04.91) (abstract) World Patents Index [online]. London, U.K.: Derwent Publications, Ltd. [retrieved on 2002-03-08]. Accession No. 1991- 153059, Derwent Week 199121, Erhalten über: EPO WPI Datenbank, <i>WPI abstract.</i>	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
..A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
..E* earlier application or patent but published on or after the international filing date		
..I* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
..O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
..P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
..T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
..X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
..Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
..Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
9 April 2002 (09.04.2002)		29 April 2002 (29.04.2002)
Name and mailing address of the ISA/AT Austrian Patent Office Kohlmarkt 8-10; A-1014 Vienna Facsimile No. 1/53424/535		Authorized officer WENIGER Telephone No. 1/53424/341
Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR 02/00165

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61 146710 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 4 July 1986 (04.07.86) (abstract) World Patents Index [online]. London, U.K.: Derwent Publications, Ltd. [retrieved on 2002-03-08]. Accession No. 1986-215262, Derwent Week 198633, Erhalten über: EPO WPI Datenbank, <i>WPI abstract.</i>	1-13
A	JP 03 103323 A (TDK CORP) 30 April 1991 (30.04.91) (abstract) World Patents Index [online]. London, U.K.: Derwent Publications, Ltd. [retrieved on 2002-03-08]. Accession No. 1991-169052, Derwent Week 199123, Erhalten über: EPO WPI Datenbank, <i>WPI abstract.</i>	1-13
A	WO 98/30498 A1 (FERRO CORPORATION) 16 July 1998 (16.07.98) <i>the whole document.</i>	1-13
A	DD 267 480 A1 (FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA) 3 May 1989 (03.05.89) <i>the whole document.</i>	1-13
A	US 5009876 A (D. F. K. HENNINGS et al.) 23 April 1991 (23.04.91) <i>the whole document.</i>	1-13
A	EP 0641740 A1 (CHON INTERNATIONAL CO. LTD.) 8 March 1995 (08.03.95) <i>the whole document.</i>	1-13
	---	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

 International application No.  
 PCT/KR 02/00165-0

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD A 267480		none	
EP A1 641740	08-03-1995	AT E 163904	15-03-1998
EP B1 641740	11-03-1998	CN A 1101634	19-04-1995
		CN B 1048473	19-01-2000
		DE C0 69408921	16-04-1998
		DE T2 69408921	08-10-1998
		IT A0 931903	03-09-1993
		IT A1 931903	03-03-1995
		IT A 1270828	13-05-1997
		JP A2 7232923	05-09-1995
		US A 5900223	04-05-1999
JP A 88719A2		none	
JP A2 3103323	30-04-1991	none	
JP A2 61146710	04-07-1986	JP B4 6302845	10-06-1988
KR A 20010088		none	
07			
US A 5009876	23-04-1991	none	
US A 5219011	15-06-1993	JP A2 2289426	29-11-1990
		JP B2 2558357	27-11-1996
		DE C0 69009628	14-07-1994
		DE T2 69009628	13-10-1994
		EP A1 415428	06-03-1991
		EP B1 415428	08-06-1994
		JP A2 3088770	15-04-1991
		JP B4 5059068	30-08-1993
		JP A2 4031358	03-03-1992
		JP B2 2569205	08-01-1997
		JP A2 4065356	02-03-1992
		JP B2 2569208	08-01-1997
WO A1 9830498	16-07-1998	AU A1 58113/98	03-08-1998
		US A 5783165	21-07-1998

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, P T, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100067013

弁理士 大塚 文昭

(74) 代理人 100082005

弁理士 熊倉 禎男

(74) 代理人 100065189

弁理士 穴戸 嘉一

(74) 代理人 100074228

弁理士 今城 俊夫

(74) 代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74) 代理人 100082821

弁理士 村社 厚夫

(74) 代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74) 代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72) 発明者 ジュン ジェ チュル

大韓民国 305-728 デジョン ユスン-ク ジェオンミン-ドン 104-701 セジ  
ョン アpartment

(72) 発明者 ヤン ウー ヤン

大韓民国 305-503 デジョン ユスン-ク ソンガン-ドン 112-803 ハンミュ  
ル アpartment

(72) 発明者 キム ケオン イル

大韓民国 305-728 デジョン ユスン-ク ジェオンミン-ドン 105-1102 セ  
ジョン アpartment

(72) 発明者 パク ユン ジュン

大韓民国 305-390 デジョン ユスン-ク ジェオンミン-ドン 106-1505 チ  
ュンゲー アpartment

(72) 発明者 リー ジュン ヒー

大韓民国 305-503 デジョン ユスン-ク ソンガン-ドン 513-1410 チュン  
ソル アpartment

(72) 発明者 フー カン ヘオン

大韓民国 442-707 キュンギ-ド スウォン パルダル-ク マンポ-ドン 105-1  
401 ビュクサン アpartment

(72) 発明者 リー ジャイ ジュン

大韓民国 442-470 キュンギ-ド スウォン パルダル-ク ヤントン-ドン 825-  
2004 ウースン アpartment

Fターム(参考) 4G047 CA07 CB04 CC02 CD03