

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6278380号
(P6278380)

(45) 発行日 平成30年2月14日(2018.2.14)

(24) 登録日 平成30年1月26日(2018.1.26)

(51) Int.Cl. F I
CO1F 11/18 (2006.01) CO1F 11/18 J
CO4B 35/628 (2006.01) CO4B 35/628

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-128408 (P2013-128408)	(73) 特許権者	390008442 丸尾カルシウム株式会社 兵庫県明石市魚住町西岡1455番地
(22) 出願日	平成25年6月19日(2013.6.19)	(74) 代理人	100182084 弁理士 中道 佳博
(65) 公開番号	特開2015-3835 (P2015-3835A)	(74) 代理人	100076820 弁理士 伊丹 健次
(43) 公開日	平成27年1月8日(2015.1.8)	(72) 発明者	笠原 英充 兵庫県明石市魚住町西岡1455番地 丸尾カルシウム株式会社内
審査請求日	平成28年4月27日(2016.4.27)	(72) 発明者	瀧山 成生 兵庫県明石市魚住町西岡1455番地 丸尾カルシウム株式会社内
		審査官	森坂 英昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理炭酸カルシウム、その製造方法及び該炭酸カルシウムを配合してなるセラミック組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機系表面処理剤で表面処理された炭酸カルシウムが、下記の式(a)~(e)を満足することを特徴とする表面処理炭酸カルシウム。

- (a) $10 \text{ Sw} \quad 100 \quad (\text{m}^2 / \text{g})$
- (b) $0.1 \text{ As} \quad 5.0 \quad (\text{mg} / \text{m}^2)$
- (c) $0.03 \text{ Dxs} \quad 3.0 \quad (\mu\text{m})$
- (d) $\text{Dys} \quad 30 \quad (\text{重量}\%)$
- (e) $\text{Is} \quad 0.1 \quad (\mu\text{mol} / \text{m}^2)$

但し、

Sw : 窒素吸着法によるBET比表面積 (m^2 / g)

As : 次式により算出される単位比表面積当たりの有機系表面処理剤量

$200 \sim 500$ の表面処理された炭酸カルシウム 1g 当たりの熱減量 Tg (mg / g) / Sw (g / m^2)

Dxs : レーザー回折式(マルバーン社製:MS-2000)により分散媒として水を用いて測定された粒度分布において、大きな粒子側から起算した重量累計50%平均粒子径 (μm)。

Dys : 上記粒度分布において、 $3 \mu\text{m}$ を越える粒子径の重量累計(重量%)

Is : 次式により算出される単位比表面積当たりのアルカリ金属含有量

{炭酸カルシウム 1g 当たりの金属含有量 ($\mu\text{mol} / \text{g}$)} / Sw (m^2 / g)

【請求項 2】

更に、下記の式 (f) ~ (g) を満足することを特徴とする請求項 1 記載の表面処理炭酸カルシウム。

$$(f) \quad I m \quad 0 . 2 \quad (\mu m o l / m ^ 2)$$

$$(g) \quad I r \quad 0 . 2 \quad (\mu m o l / m ^ 2)$$

但し、

$I m$: 次式により算出される単位比表面積当たりのマグネシウム金属含有量

$$\{ \text{炭酸カルシウム 1 g 当たりの金属含有量 (} \mu m o l / g \text{) } \} / S w (m ^ 2 / g)$$

$I r$: 次式により算出される単位比表面積当たりのストロンチウム金属含有量

$$\{ \text{炭酸カルシウム 1 g 当たりの金属含有量 (} \mu m o l / g \text{) } \} / S w (m ^ 2 / g)$$

10

【請求項 3】

有機系表面処理剤が、(I) アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸から選ばれる少なくとも 1 種の、不飽和モノカルボン酸 1 0 0 重量部、(II) イタコン酸、マレイン酸、フマル酸から選ばれる少なくとも 1 種の、不飽和ジカルボン酸 0 ~ 2 0 0 重量部、及び (III)、モノエチレン性不飽和カルボン酸又はその塩と共重合性を有する単量体の少なくとも 1 種 1 0 ~ 2 0 0 重量部の共重合物のアンモニウム塩又はアミン塩からなる水溶性ポリカルボン酸塩であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の表面処理炭酸カルシウム。

【請求項 4】

水酸化カルシウム水スラリーに炭酸ガスを導通して調整した炭酸カルシウム水スラリーに 0 . 1 ~ 1 0 重量%の錯体形成物質を添加した後、さらに有機系表面処理剤で表面処理することを特徴とする請求項 1 記載の表面処理炭酸カルシウムの製造方法。

20

【請求項 5】

有機系表面処理剤が、(I) アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸から選ばれる少なくとも 1 種の、不飽和モノカルボン酸 1 0 0 重量部、(II) イタコン酸、マレイン酸、フマル酸から選ばれる少なくとも 1 種の、不飽和ジカルボン酸 0 ~ 2 0 0 重量部、及び (III)、モノエチレン性不飽和カルボン酸又はその塩と共重合性を有する単量体の少なくとも 1 種 1 0 ~ 2 0 0 重量部の共重合物のアンモニウム塩又はアミン塩からなる水溶性ポリカルボン酸塩であることを特徴とする請求項 4 記載の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の表面処理炭酸カルシウムとセラミック材料との混合物が焼成されていることを特徴とするセラミック組成物。

30

【請求項 7】

セラミック材料が、 $BaTiO_3$ 系、 $SrTiO_3$ 系、 $CaTiO_3$ 系、 $PbTiO_3$ 系、 $PbZrO_3$ 系、 $CaZrO_3$ 系、 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 系で代表される誘電体セラミックであることを特徴とする請求項 6 記載のセラミック組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機系表面処理剤で表面処理してなる炭酸カルシウム、その製造方法及び該炭酸カルシウムを配合してなるセラミック組成物に関し、さらに詳しくは、例えば、誘電体セラミックに代表される積層セラミックコンデンサ (M L C C) の主剤として使われるチタン酸バリウムに、電気特性や温度特性の調整剤として本発明の炭酸カルシウムを配合した場合、粒子が均一で優れた分散性を示すことから、チタン酸バリウム粒子と均一に混合することができるため、より熱安定性が高く誘電損失の少ない微細なチタン酸バリウムコンデンサを得ることができる。

40

【背景技術】

【0002】

従来より、電子部品用途に M L C C で代表されるチタン酸バリウムが、誘電体材料として広く使われているが、安定した電気特性や温度特性を付与する目的で、チタン酸バリウ

50

ムに不純物が少ない炭酸塩等の添加物を固溶させた部位をシェルとし、固溶していない部位をコアとしたいわゆるコア - シェル構造のセラミックコンデンサーが市販されている（特許文献1参照）。

【0003】

近年、携帯電話やモバイルパソコン、液晶テレビに代表される電子機器は、高速化、高性能化が進んでいるが、MLCC等も小型化、大容量化する必要がある。

従って、MLCC等の材料に使われるチタン酸バリウムも、より分散性を保持しながら微細化する必要がある。よって、微細なチタン酸バリウムに加えらる炭酸カルシウムも、チタン酸バリウム個々の粒子に均一に固溶される必要がある。そのためには不純物の含有量が少ないのはもちろんのこと、より分散性を保持した微細な炭酸カルシウムが求めら

10

れている。上記課題に対し、本出願人は、水酸化カルシウム水懸濁液に、金属イオンを配位して錯体を形成する物質を添加して、炭酸化反応により微細な炭酸カルシウムを生成させ、熟成させながら一次粒子を極力成長させることなく良好な分散状態が得られる微細な炭酸カルシウムの製造方法を開示している（特許文献2参照）。

しかしながら、前記公報の製造方法は、錯体形成物質を添加してから炭酸反応を行っているため、得られる炭酸カルシウムは連鎖状になる問題がある。高粘性を付与する用途の場合には有効な製法であるが、本発明の目的用途の場合は好ましくない。また、熟成後の炭酸カルシウム水懸濁液系での平均粒子径が示されているものの、乾粉後の平均粒子径については何ら示されていない。また目的用途が塩ビゾル等のプラスチック用途が主であり、プラスチックと相溶性が高い脂肪酸石鹸が表面処理されているため、好ましくない不純物金属が含有され、また水系での固相反応が主であるMLCC等の場合には、疎水処理ではなく親水処理が好ましい。

20

従って、より不純物金属類を低減した水分散性の良好な粉末の表面処理炭酸カルシウムが必要である。

【0004】

また、炭酸カルシウム微細粒子を、水洗等により金属含有量を限定して貯蔵安定性を改善した表面処理炭酸カルシウムが開示されている（特許文献3参照）。

しかしながら、前記公報と同様、目的用途が塩ビ等のプラスチックへの高粘性付与であるため、前記した理由で、MLCC等の用途には不適である。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平05 - 21267号公報

【特許文献2】特開平10 - 72215号公報

【特許文献3】WO2003/42103号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、かかる実情に鑑み、上記従来技術の課題を解消し、特に、上記セラミックに好適な水分散能を有する表面処理炭酸カルシウム、その製造方法及び該炭酸カルシウムを配合してなるセラミック組成物を提供することを目的とするものである。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決せんと鋭意検討を重ねた結果、炭酸カルシウムに特定の錯体形成物質を含有させることにより粒子成長を抑制し、特定の有機系表面処理剤で表面処理した表面処理炭酸カルシウムは、上記セラミックに好適な水分散能を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明の第一は、有機系表面処理剤で表面処理された炭酸カルシウムが、下記の

50

式 (a) ~ (e) を満足することを特徴とする表面処理炭酸カルシウムを内容とする。

- (a) $10 \leq S w \leq 100$ (m^2 / g)
 (b) $0.1 \leq A s \leq 5.0$ (mg / m^2)
 (c) $0.03 \leq D x s \leq 3.0$ (μm)
 (d) $D y s \leq 30$ (重量%)
 (e) $I s \leq 0.1$ ($\mu mol / m^2$)

但し、

$S w$: 窒素吸着法による B E T 比表面積 (m^2 / g)

$A s$: 次式により算出される単位比表面積当たりの熱減量

$200 \sim 500$ の表面処理された炭酸カルシウム 1 g 当たりの熱減量 $T g$ (mg / g) / $S w$ (g / m^2)

$D x s$: レーザー回折式 (マルバーン社製: M S - 2000) により分散媒として水を用いて測定された粒度分布において、大きな粒子側から起算した重量累計 50% 平均粒子径 (μm)。

$D y s$: 上記粒度分布において、 $3 \mu m$ を越える粒子径の重量累計 (重量%)

$I s$: 次式により算出される単位比表面積当たりのアルカリ金属含有量

炭酸カルシウム 1 g 当たりの金属含有量 ($\mu mol / g$) / $S w$ (m^2 / g)

【0009】

本発明の第二は、水酸化カルシウム水スラリーに炭酸ガスを導通させる炭酸化反応終了後に、 $0.1 \sim 10$ 重量%の錯体形成物質を添加した後、さらに有機系表面処理剤で表面処理することを特徴とする上記表面処理炭酸カルシウムの製造方法を内容とする。

【0010】

本発明の第三は、上記表面処理炭酸カルシウムとセラミック材料との混合物が焼成されていることを特徴とするセラミック組成物を内容とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明の表面処理炭酸カルシウムは、粒子が均一で優れた分散性を有するとともに、上記セラミックに好適な水分散能を有し、X7R特性やX8R特性を満足するセラミック組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

(a) 式は、本発明の表面処理炭酸カルシウムの窒素吸着法による B E T 比表面積 ($S w$) であり、 $10 \sim 100 m^2 / g$ が必要である。B E T 比表面積 ($S w$) が $10 m^2 / g$ 未満の場合は、粉体物性に問題はないが、チタン酸バリウム等のセラミック粒子と均一に分散するには粒子が大き過ぎるため緻密性の面で不向きである。一方、B E T 比表面積 ($S w$) が $100 m^2 / g$ を越えると、一次粒子が小さ過ぎるために経時安定性が悪く分散性の面で問題が生じる。従って、好ましくは $15 \sim 75 m^2 / g$ 、より好ましくは $20 \sim 60 m^2 / g$ である。

B E T 比表面積 ($S w$) の測定装置と主な測定条件を下記に示す。

<測定装置>

M o u n t e c h 社製 M a c s o r b

<測定条件>

前処理温度と時間 = $200 - 10$ 分

【0013】

(b) 式は、本発明の表面処理炭酸カルシウムの単位比表面積当たりの有機系表面処理剤量 ($A s$) で、 $200 \sim 500$ の表面処理された炭酸カルシウム 1 g 当たりの熱減量 $T g$ (mg / g) / $S w$ (g / m^2) により求められる。単位比表面積当たりの有機系表面処理剤量 ($A s$) は $0.1 \sim 5.0 mg / m^2$ が必要である。従来の炭酸カルシウムの中には、(a) 式を満足する 1 次粒子が細かいパウダーはいくつか市販されているが、

10

20

30

40

50

1次粒子が細かい炭酸カルシウムは、粒子の自重より粒子間結合の方が強いために、1次粒子が凝集形成して2次粒子を形成させたり、また、さらに2次粒子同士が凝集して3次粒子を形成するため、凝集パウダーを水系で再分散させるには問題がある。従って、有機系表面処理剤で炭酸カルシウムを覆い、水への再分散性を良くする必要がある。単位比表面積当たりの有機系表面処理剤量(A s)が 0.1 mg/m^2 未満では、水系での再分散性を十分に得ることができず、例えばセラミック誘電体用のチタン酸バリウム等セラミック粒子の表面を、表面処理炭酸カルシウムで混合処理しようとしても均一に処理することはできない。

一方、単位比表面積当たりの有機系表面処理剤量(A s)が 5.0 mg/m^2 を超えると、例えば本発明の目的用途である誘電体セラミックへ配合した場合、結晶の緻密性を損なわせるという問題がある。従って、好ましくは $0.3 \sim 4.0 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $0.5 \sim 2.0 \text{ mg/m}^2$ である。

単位比表面積当たりの有機系表面処理剤量(A s)の測定装置と主な測定条件を下記に示す。

<測定装置>

リガク社製TG-8110型

<測定条件>

熱天秤(リガク社製TG-8110型)にて、直径10mmで0.5mlの白金製容器に表面処理した炭酸カルシウム粒子1gを入れ、15 /分の昇温速度で昇温して200から500までの熱減量を測定し、表面処理した炭酸カルシウム粒子1g当りの熱減量(T g)(mg/g)を求め、BET比表面積(S w)(g/m^2)で除して求める。

【0014】

(c)式、(d)式は、例えば誘電体セラミック中における本発明の表面処理炭酸カルシウムの分散状態を示すもで、(c)式はレーザー回折式(マルバーン社製:MS-2000)における粒度分布において、大きな粒子側から起算した重量累計50%平均粒子径(D x s)(μm)、(d)式は上記粒度分布において、 $3 \mu\text{m}$ を越える粒子径の重量累計(D y s)(重量%)である。

【0015】

前記(c)式の50%平均粒子径(D x s)は $0.03 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である必要がある。50%平均粒子径(D x s)が 0.03 未満の場合、1次もしくは2次粒子の経時安定性が悪くなる。一方、 $3.0 \mu\text{m}$ を越えると、前記した如く3次粒子凝集体の再分散性不良が多くなり、チタン酸バリウム等セラミック粒子への均一混合の面で問題となる。従って、好ましくは $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。

前記(d)式の粒度分布において、 $3 \mu\text{m}$ を越える粒子径の重量累計(D y s)は30重量%以下である必要がある。該重量累計(D y s)が30重量%を越えると、誘電体セラミック中での十分な分散性、均一性が得られず、所望の誘電特性が得られにくい。従って、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。

【0016】

粒度分布測定条件:下記の配合材(I)と(II)を140mlマヨネーズ瓶に秤量し、超音波分散機にて予備分散させたものを試料としてレーザー回折式粒度分布計(マルバーン社製:MS-2000)により測定を行う。

(I)本発明の表面処理炭酸カルシウム 1g

(II)水 60g

特に、前処理として前記した配合で調整後、予備分散として用いる超音波分散は、一定条件で行う方が好ましく、本発明の合成例で用いる超音波分散機は、チップ式超音波US-300T(日本精機製作所社製)を用い、電流値 $300 \mu\text{A}$ の下、180秒間の一定条件で予備分散させる。

なお、超音波の予備分散時間は、水分散性での指標であり、通常180秒であるが、好ましくは120秒、より好ましくは60秒で所望の分散性が得られる。

【0017】

10

20

30

40

50

(e)式は、本発明の表面処理炭酸カルシウム中に含有される、単位比表面積当たりのアルカリ金属含有量(I s)で、 $0.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以下であることが必要である。アルカリ金属は、焼成しても残留物として存在するため、MLCCの電気特性に悪影響を及ぼす。また下限値は特に限定されないが、例えば $0.001 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 未満にするには、炭酸カルシウムの生成量を極めて少なくするか、生成した炭酸カルシウムを過度に水洗する必要がある。この結果、生産量が極端に少なくなったり、多量の水を必要とするため、生産性が低くコスト高となる。従って、好ましくは $0.005 \sim 0.3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $0.01 \sim 0.1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。

単位比表面積当たりのアルカリ金属含有量(I s)の測定装置と主な測定条件を下記に示す。

<測定装置>

島津製作所社製原子吸光分光光度計AA-677F型

<測定条件>

検量線法によりアルカリ金属含有量を求める。

【0018】

本発明有表面処理炭酸カルシウムは、更に下記の式(g)、(f)を満足することが好ましい。

$$(f) \quad I_m \leq 0.2 \quad (\mu\text{mol}/\text{m}^2)$$

$$(g) \quad I_r \leq 0.2 \quad (\mu\text{mol}/\text{m}^2)$$

但し、

I_m : 次式により算出される単位比表面積当たりのマグネシウム金属含有量

炭酸カルシウム1g当たりの金属含有量($\mu\text{mol}/\text{g}$) / S_w (m^2/g)

I_r : 次式により算出される単位比表面積当たりのストロンチウム金属含有量

炭酸カルシウム1g当たりの金属含有量($\mu\text{mol}/\text{g}$) / S_w (m^2/g)

前記(f)式、(g)式は、それぞれ本発明の表面処理炭酸カルシウム中に含有される、単位比表面積当たりのマグネシウム金属の含有量(I_m)、ストロンチウム金属の含有量(I_r)を示している。

【0019】

マグネシウムやストロンチウムは、カルシウムと同族なアルカリ土類金属であるため、他の金属と比べ含有量が比較的多くなり易く、本発明の目的用途である誘電体セラミックへ配合した場合、格子欠陥による誘電率の低下や品質係数(Q値)の低下を招く場合があるため、 $0.2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましい。また(I_m)や(I_r)の下限値は特に限定されないが、例えば $0.0001 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 未満にするには、前記したように、生産性やコストの面で問題が生じ易い。従って、(I_m)のより好ましい範囲は $0.0001 \sim 0.1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $0.0001 \sim 0.05 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。(I_r)のより好ましい範囲は、 $0.0001 \sim 0.01 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $0.0001 \sim 0.001 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。

単位比表面積当たりのマグネシウム金属含有量(I_m)及び単位比表面積当たりのストロンチウム金属含有量(I_r)の測定装置と主な測定条件を下記に示す。

<測定装置>

島津製作所社製原子吸光分光光度計AA-6700F型

<測定条件>

検量線法により、Mg金属、Sr金属の含有量を求める。

【0020】

本発明の表面処理炭酸カルシウムの表面処理を行う前の炭酸カルシウムの調整方法は水酸化カルシウム水スラリーに炭酸ガスを導通する炭酸ガス法が好ましく、炭酸化反応で粒子径を調整した後、錯体形成物質を所定量添加し、微細な炭酸カルシウム粒子を保持調整する方法が例示できる。但し、原料となる石灰石は、一般的な緻密質石灰石を利用しても構わないが、前記した(e)式を満たすために、カルシウムと同族元素であるマグネシウムやストロンチウム等の不純物金属元素が除去された水酸化カルシウム懸濁液が好ま

10

20

30

40

50

しく、例えば特開平10-130020に記載の如く、不純物金属元素が比較的少ない溶液反応を利用した炭酸カルシウムを原料として用いるのが好ましい。

【0021】

また、錯体形成物質を添加する場合、焼成後の灰分が残存しないものが好ましい。具体的には、クエン酸、シュウ酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸とそのアンモニウム塩及びアミン塩；グルコン酸、酒石酸等のポリヒドロキシカルボン酸とそのアンモニウム塩及びアミン塩；イミノジ酢酸、エチレンジアミン4酢酸、ニトリロトリ酢酸等のアミノポリカルボンとアンモニウム塩及びアミン塩；アセルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸アリル等のケトン類等が挙げられ、これらは単独であるいは2種類以上組み合わせて使用される。中でもヒドロキシカルボン酸類は、カルシウムとの結合性が高く、特にクエン酸で代表されるヒドロキシカルボン酸系が、カルシウムの錯体形成効果が高く好適に使用することができる。

10

【0022】

錯体形成物質の添加量は、(a)式に示した表面処理炭酸カルシウムのBET比表面積(Sw)や、(b)式に示した単位比表面積当たりの有機系表面処理剤量(As)により左右されるため、一概には測定できないが、通常0.1~10重量%である。錯体形成物質の添加量が、0.1重量%未満の場合は、カルシウムとのキレート効果が低く、10重量%を超えると錯体形成物質の劣化で炭酸カルシウムの分散安定性を低下させる場合がある。従って、好ましくは0.3~5重量%、より好ましくは0.5~3重量%である。

錯体形成物質は、炭酸化反応を終了した直後の炭酸カルシウム水スラリーに添加され、5~60分程度攪拌する。

20

【0023】

上記の如き方法で炭酸カルシウム水スラリーを調整した後、炭酸カルシウムは有機系表面処理剤で表面処理(表面被覆)される。

本発明で用いられる有機系表面処理剤は、セラミック誘電体の混合系が主に水系である場合が多いため、数平均分子量(ゲル浸透圧クロマトグラフ測定)が500~50000程度の親水性界面活性剤であることが好ましい。数平均分子量が500未満の場合は炭酸カルシウムへの表面処理率が低下する傾向があり、また50000を越える場合、疎水化により炭酸カルシウムの均一な処理が悪化する場合がある。従って、より好ましくは2000~30000の範囲である。

30

【0024】

具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ モノエチレン性不飽和カルボン酸系が例示できる。不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等から選ばれる $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOR}$ 不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等から選ばれる $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})\text{COOR}$ 不飽和ジカルボン酸を例示することができる。

また本発明の有機表面処理剤の重合体は、(I) $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ モノエチレン性不飽和カルボン酸又はその塩の1種又は2種以上の単独重合体、及び(II) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOR}$ モノエチレン性不飽和カルボン酸又は共重合体、及び(III) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})\text{COOR}$ モノエチレン性不飽和カルボン酸又はその塩と共重合性を有する単量体を1種以上共重合した有機系表面処理剤が例示できる。

40

【0025】

また、(III)の共重合性を有する具体的な単量体としては、下記の(A)~(E)のものが例示できる。

(A)アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステル系。

(B)メトキシエチルアクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルアクリレート、エトキシエチルメタクリレート等のアルコキシ基を有するアクリレート及びメタクリレート系。

50

(C) シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等のシクロヘキシル基を有するアクリレート及びメタクリレート系。

(D) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の、モノエチレン性不飽和ヒドロキシエステル系。

(E) ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート等のポリアルキレングリコールモノアクリレート及びモノメタクリレート系。

10

中でも(E)群の重合性単量体は、炭酸カルシウムの分散性において、好適に用いることができる。

【0026】

、モノエチレン系不飽和モノカルボン酸から選ばれる少なくとも1種に、該、モノエチレン系不飽和ジカルボン酸との共重合性を有するその他の単量体との共重合体において、該、モノエチレン系不飽和ジカルボン酸の占める割合は、モノエチレン不飽和モノカルボン酸100重量部当たり、0~200重量部であることが好ましい。

、モノエチレン系不飽和モノカルボン酸から選ばれる少なくとも1種に、前記(A)~(E)の共重合性を有する単量体の占める割合は、モノエチレン不飽和モノカルボン酸100重量部当たり、10~200重量部であることが好ましい。当該単量体の効果を十分に発揮させるためには、5~150重量部が好ましく、10~100重量部がより好ましい。

20

【0027】

表面処理剤の表面処理量は、炭酸カルシウムのBET比表面積によって左右されるため、(b)式に示した単位比表面積当たりの有機系表面処理剤量(A_s)の範囲内の吸着量であれば特に限定されないが、通常0.1~10重量%である。表面処理剤量が0.1重量%未満の場合、本発明の微細で高分散性である炭酸カルシウムの表面を十分に覆うことができず、乾燥・粉末化の際、未処理面同士で2次凝集を形成し易いため、該表面処理炭酸カルシウムとしての効果が十分発揮できにくくなる。また、10重量%を越えると、焼成の際に表面処理剤過多によるセラミック誘電体に空孔ができ、製品の安定性や信頼性に影響を与える原因となる場合がある。従って、より好ましくは0.5~7重量%、さらに好ましくは1~5重量%である。

30

【0028】

表面処理後、さらに分散効果を高めるために、湿式であればサンドグラインダーミルや湿式ジェット粉砕機、ホモジナイザー等を、乾式であれば振動ボールミルや乾式ジェット粉砕機を通過させ、所望の粒度になるよう調整する方法は好ましい態様である。

【0029】

次に、本発明のセラミック組成物について説明する。

先ず本発明の表面処理炭酸カルシウムが使われるセラミック組成物は、誘電体もしくは圧電体構造であれば特に限定されるものでなく、BaTiO₃系、SrTiO₃系、CaTiO₃系、PbTiO₃系、PbZrO₃系、CaZrO₃系、CaCu₃Ti₄O₁₂系などのセラミック組成物が例示できる。中でも特に、ニッケル(Ni)を内部電極に用いたチタン酸バリウム(BaTiO₃)系積層セラミックコンデンサで知られる強誘電体用途に効果が極めて高く、本発明の目的用途から、X7R特性やX8R特性を満足したセラミック組成物として例示することができる。

40

また、各種センサーやフィルター用途に使われる焦電体も強誘電体セラミックとして問題なく、本発明の表面処理炭酸カルシウムを使用することができる。

【0030】

BaTiO₃系セラミックの構造は、BaTiO₃系に炭酸カルシウム(CaCO₃)を含む各種添加剤を固溶させるのが一般的である。俗にいう、コア層にBaTiO₃系、シェル層にCaCO₃を含む添加剤を配合したコア-シェル構造を有する構造体であってもよい。

50

具体的に各種添加剤としては、 CaCO_3 以外に、 BaCO_3 、 SrCO_3 、 SiO_2 等のガラス系焼結材の他、 Y_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 等の希土類酸化物で代表される絶縁抵抗材、 MgO で代表される拡散制御材、 MnCO_3 や Cr_2O_3 で代表される電気抵抗材等が例示できる。

BaTiO_3 系セラミック組成物は、固相法、水熱合成法、礬酸法、ゾルゲル法等で調整することができる。さらにキュリー点等を制御する目的等でBaサイトにCaやSr、Pb、Bi、Zn等の酸化物を添加し固溶させても問題ない。

本発明の表面処理炭酸カルシウムを含む、各種主剤や添加剤を混合分散した水懸濁液を乾燥後、任意の大きさに調整し、任意の焼成条件で還元焼成等を行い、本発明のセラミック組成物を得ることができる。

【実施例】

10

【0031】

実施例 1

特開平10-130020号公報に記載の実施例3に従い、濃度1.6 mol/Lの炭酸アンモニウム水溶液と、濃度0.8 mol/Lの液体塩化カルシウム水溶液を各100 L用意し共に液温10に温調した。次に、炭酸アンモニウム水溶液側に塩化カルシウム水溶液100 Lを動力0.5 kWの攪拌条件で、滴下混合を開始し、600秒後に炭酸化反応を終了した。

該炭酸カルシウム水スラリーを遠心脱水機を用いて濃縮し、濃縮液に水を加えて再度希釈し攪拌した希釈液を遠心脱水機を用いて濃縮し、遠心脱水機の濾液の電気伝導度が200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下に降下するまで水洗濃縮し、平均系2.6 μm の炭酸カルシウム(カルサイト結晶)を得た。

20

該炭酸カルシウムをロータリーキルンで焼成し生石灰を得、純水で消化して水酸化カルシウム水スラリーを調整した。

次に、濃度7重量%に調整した水酸化カルシウム水スラリーを20 L用意し、温度15に冷却後、水酸化カルシウム1 kg当たり600 L/h rの二酸化炭素ガスを導入し、pH 7.0まで炭酸化反応を行った。炭酸化反応を終了した直後の炭酸カルシウム水スラリーに、錯体形成物質としてクエン酸を炭酸カルシウムに対し0.5重量%添加し10分間攪拌した。その後、フィルタープレスを用いて含水率約60%に脱水し、攪拌下で表1に示す表面処理剤を炭酸カルシウムに対して2重量%添加し表面処理した後、常法に従い、粉砕、乾燥を行うことにより本発明の表面処理炭酸カルシウムを得た。

30

【0032】

実施例 2

濃度5重量%に調整した水酸化カルシウム水スラリーを20 L用意し、温度10に冷却後、水酸化カルシウム1 kg当たり600 L/h rの二酸化炭素ガスを導入し、pH 7.0まで炭酸化反応を行った。炭酸化反応を終了した直後の炭酸カルシウム水スラリーに、錯体形成物質としてクエン酸を炭酸カルシウムに対し1.0重量%添加に変更した以外は、実施例1と同様の方法で炭酸カルシウムを調整した。

その後、表1に示す表面処理剤を炭酸カルシウムに対して4重量%添加した以外は実施例1と同様の方法により本発明の表面処理炭酸カルシウムを得た。

【0033】

40

実施例 3

濃度3重量%に調整した水酸化カルシウム水スラリーを20 L用意し、温度8に冷却後、水酸化カルシウム1 kg当たり600 L/h rの二酸化炭素ガスを導入し、pH 7.0まで炭酸化反応を行った。炭酸化反応を終了した直後の炭酸カルシウム水スラリーに、錯体形成物質としてクエン酸を炭酸カルシウムに対し2.0重量%添加に変更した以外は、実施例1と同様の方法で炭酸カルシウムを調整した。

その後、表1に示す表面処理剤を炭酸カルシウムに対して5.5重量%添加した以外は実施例1と同様の方法により本発明の表面処理炭酸カルシウムを得た。

【0034】

実施例 4

50

濃度 10 重量% に調整した水酸化カルシウム水スラリーを 20 L 用意し、錯体形成物質としてクエン酸を炭酸カルシウムに対し 0.1 重量% 添加に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で炭酸カルシウムを調整した。

【 0 0 3 5 】

実施例 5

濃度 0.8 mol/L の工業用塩化カルシウム水溶液と、濃度 1.6 mol/L の液体苛性ソーダ水溶液を各 100 L 用意した。塩化カルシウム水溶液側の液温を 95 に温調し、動力 0.5 kW の攪拌条件で苛性ソーダ水溶液を滴下混合開始し、約 200 分に消化反応を終了した。

得られた水酸化カルシウム水スラリーを、遠心脱水機を用いて濃縮し、該濃縮液に純水を加えて希釈し攪拌した後、再度希釈液を遠心脱水機で濃縮し、遠心脱水機の濾液の電気伝導度が 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下に降下するまで水洗濃縮し、水酸化カルシウム水スラリーを得た。それ以降は、実施例 1 と同様の方法で本発明の表面処理炭酸カルシウムを得た。

次に濃度 5 重量% に調整した水酸化カルシウム水スラリーを 20 L 用意し、温度 13 に冷却後、水酸化カルシウム 1 kg 当たり 600 L/h の二酸化炭素ガスを導入し pH 7.0 まで炭酸化を行った。調整した炭酸カルシウム水スラリーに、錯体形成物質としてクエン酸を炭酸カルシウムに対し 0.5 重量% 添加し十分攪拌した。

その後、表 1 に示す表面処理剤を炭酸カルシウムに対して 2 重量% 添加した以外は、実施例 1 と同様の方法により本発明の表面処理炭酸カルシウムを得た。

【 0 0 3 6 】

実施例 6

得られた水酸化カルシウム水懸濁液を、遠心脱水機を用いて濃縮し、濃縮液に純水を加えて希釈し攪拌した後、再度希釈液を遠心脱水機で濃縮し、遠心脱水機の濾液の電気伝導度が 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下に降下するまで水洗濃縮し、水酸化カルシウム水懸濁液を得た。以外は、実施例 5 と同様の方法で本発明の表面処理炭酸カルシウムを得た。

【 0 0 3 7 】

実施例 7

錯体形成物質としてクエン酸の添加量を炭酸カルシウムに対して 6 重量% に変更した以外は、実施例 5 と同様の方法で表面処理炭酸カルシウムを得た。

【 0 0 3 8 】

実施例 8

都市ガスを熱源に灰色緻密質石灰石をキルンで焼成し、得られた生石灰を水道水で溶解して水酸化カルシウム水スラリーを得た。それ以降は、実施例 1 と同様の方法で本発明の表面処理炭酸カルシウムを得た。

【 0 0 3 9 】

実施例 9

表面処理剤の重合性単量体として、アクリル酸マレイン酸の共重合体に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で本発明の表面処理炭酸カルシウムを得た。

【 0 0 4 0 】

実施例 10

表面処理剤の重合性単量体として、ポリエチレングリコールモノメタクリレートを実アクリル酸メチルに変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で本発明の表面処理炭酸カルシウムを得た。

【 0 0 4 1 】

実施例 11

表面処理剤の重合性単量体として、ポリエチレングリコールモノメタクリレートを実メキシエチルアクリレートに変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で本発明の表面処理炭酸カルシウムを得た。

【 0 0 4 2 】

実施例 12

10

20

30

40

50

表面処理剤の重合性単量体として、ポリエチレングリコールモノメタクリレートをシクロヘキシルアクリレートに変更し、さらにアンモニウム塩をアミン塩に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で本発明の表面処理炭酸カルシウムを得た。

【 0 0 4 3 】

実施例 1 3

表面処理剤の重合性単量体として、ポリエチレングリコールモノメタクリレートに 2 - ヒドロキシエチルアクリレートに変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で本発明の表面処理炭酸カルシウムを得た。

【 0 0 4 4 】

比較例 1

錯体形成物質としてクエン酸を添加しない以外は、実施例 1 と同様の方法で炭酸化反応を行った。次いで、該炭酸カルシウム水スラリーを、温度 5 0 ~ 5 5 で 4 8 時間攪拌熟成を行った。その後、表 1 に示す表面処理剤を炭酸カルシウムに対して 1 . 2 重量 % 添加した以外は実施例 1 と同様の方法により本発明の表面処理炭酸カルシウムを得た。

【 0 0 4 5 】

比較例 2

濃度 7 重量 % に調整した水酸化カルシウム水スラリーを 2 0 L 用意し、温度 1 5 に冷却後、錯体形成物質としてクエン酸を水酸化カルシウムに対し 3 . 0 重量 % 添加し、水酸化カルシウム 1 k g 当たり 6 0 0 L / h r の二酸化炭素ガスを導入し、p H 7 . 0 まで炭酸化反応を行った。次いで該炭酸カルシウム水スラリーを、温度 5 0 ~ 5 5 で 5 0 時間攪拌熟成を行った。その後、表 1 に示す表面処理剤を炭酸カルシウムに対して 6 . 5 重量 % 添加した以外は実施例 1 と同様の方法により本発明の表面処理炭酸カルシウムを得た。

【 0 0 4 6 】

比較例 3

錯体形成物質としてクエン酸の添加量を炭酸カルシウムに対して 1 1 重量 % に変更した以外は、実施例 5 と同様の方法で表面処理炭酸カルシウムを得た。

【 0 0 4 7 】

比較例 4

試薬（和光純薬社製：3 N）の炭酸カルシウムを用いて焼成した以外は実施例 1 と同様にして調整して得た水酸化カルシウム水スラリーを、濃度 7 . 5 % 重量 %、温度 1 6 に調整後、攪拌しながら水酸化カルシウム 1 k g 当たり 3 0 0 L / h r となるよう二酸化炭素ガスを導入し p H 7 . 0 まで炭酸化反応を行った。炭酸化後の B E T 比表面積は 2 9 . 6 m² / g であった。さらに 3 時間攪拌熟成した後、表 2 に示す表面処理剤を 3 . 4 重量 % 添加した後、常法に従い、粉碎、乾燥を行うことにより表面処理炭酸カルシウムを得た。

【 0 0 4 8 】

比較例 5

特開平 1 0 - 1 3 0 0 2 0 号公報に記載の比較例 6 に従い、濃度 0 . 5 mol/L の工業用炭酸ナトリウム水溶液と 2 5 重量 % アンモニア水を 4 . 5 L 加えた混合水溶液と、濃度 0 . 5 mol/L の液体塩化カルシウム水溶液を各 1 0 0 L 用意し共に液温 1 7 に温調した。次に、炭酸ナトリウム水溶液側に塩化カルシウム水溶液 1 0 0 L を動力 0 . 5 k w の攪拌条件で滴下混合を開始し、2 5 0 秒後に炭酸化反応を終了した。

該炭酸カルシウム水スラリーを遠心脱水機を用いて濃縮し、濃縮液に水を加えて希釈し攪拌した後、再度希釈液を遠心脱水機を用いて濃縮し、遠心脱水機の濾液の電気伝導度が 2 0 0 μ S / cm 以下に降下するまで水洗濃縮し、平均径 1 1 . 3 μ m の炭酸カルシウム（カルサイト結晶）を得た。

該炭酸カルシウムをロータリーキルンで焼成し生石灰を得、純水で消化して水酸化カルシウム水スラリーを調整した。その後、実施例 1 と同様の操作を行い、表面処理炭酸カルシウムを得た。

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

50

【表 1】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
(a) Sw (m ² /g)	32	53	78	16	31	29	27	31	30	32	32	32	32
(b) As (mg/m ³)	0.85	0.95	0.95	1.20	0.90	0.90	3.82	0.95	1.05	0.90	0.91	0.91	0.90
(c) D ₉₀ (μm)	0.31	0.83	1.24	0.26	0.23	0.23	1.44	0.25	0.87	0.43	0.35	0.28	0.25
	0.29	0.36	0.73	0.26	0.23	0.23	2.23	0.23	0.54	0.31	0.28	0.26	0.23
	0.29	0.35	0.52	0.26	0.23	0.23	1.02	0.23	0.34	0.24	0.24	0.24	0.23
	0.25	0.35	0.52	0.26	0.23	0.23	0.49	0.23	0.27	0.23	0.23	0.23	0.23
(d) Dys (%)	2	9	22	0	0	0	27	0	21	18	8	3	0
	2	7	16	0	0	0	21	0	16	14	6	2	0
	0	6	9	0	0	0	13	0	13	7	3	0	0
	0	2	8	0	0	0	8	0	8	0	0	0	0
(e) Is (μmol/m ²)	0.020	0.012	0.008	0.041	0.028	0.029	0.027	0.035	0.029	0.035	0.035	0.032	0.036
(f) Im (μmol/m ²)	0.009	0.006	0.004	0.018	0.045	0.014	0.012	0.664	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032
(g) Ir (μmol/m ²)	0.009	0.005	0.004	0.018	<0.001	<0.001	<0.001	0.128	0.096	0.088	0.085	0.087	0.090
(I)モノカルボン酸	アクリル酸 100重量部	アクリル酸 100重量部	アクリル酸 100重量部	アクリル酸 100重量部	アクリル酸 100重量部	アクリル酸 100重量部							
(II)ジカルボン酸	0重量部	イタコン酸 50重量部	イタコン酸 50重量部	イタコン酸 50重量部	0重量部	0重量部	0重量部	0重量部	マレイン酸 50重量部	0重量部	0重量部	0重量部	0重量部
(III)アルキレングリコール	ホリエチレングリコール モノメタクリレート 50重量部	ホリアデレングリコール モノメタクリレート 30重量部	ホリエチレングリコール モノメタクリレート 30重量部	ホリエチレングリコール モノメタクリレート 30重量部	ホリエチレングリコール モノメタクリレート 50重量部	ホリエチレングリコール モノメタクリレート 50重量部	ホリエチレングリコール モノメタクリレート 50重量部	ホリエチレングリコール モノメタクリレート 50重量部	0重量部	アクリル酸メチル 50重量部	外キエチルアクリレート 50重量部	シクロヘキシルアクリレート 50重量部	2-ヒドロキシethyl アクリレート 50重量部
塩の種類	NH3	NH3	NH3	NH3	アミン	NH3							

10

20

30

40

【表 2】

項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	
(a) Sw (m ² /g)	9.3	114	26	31.2	32	
(b) As (mg/m ²)	1.08	0.92	5.3	0.81	0.85	
(c) Dxs (μm)	60秒	0.31	6.40	4.60	5.41	0.31
	120秒	0.31	4.53	3.82	4.87	0.30
	180秒	0.30	3.21	3.54	4.24	0.29
	360秒	0.28	2.52	2.86	2.77	0.25
(d) Dys (%)	60秒	0	45	51	75	2
	120秒	0	36	42	71	0
	180秒	0	11	33	66	0
	360秒	0	11	19	40	0
(e) Is (μmol/m ²)	0.140	0.0165	0.050	0.005	0.245	
(f) Im (μmol/m ²)	0.044	0.008	0.016	0.013	0.015	
(g) Ir (μmol/m ²)	0.004	0.046	0.001	0.040	0.098	
(I)モノカルボン酸	アクリル酸 100重量部	アクリル酸 100重量部	アクリル酸 100重量部	アクリル酸 100重量部	アクリル酸 100重量部	
(II)ジカルボン酸	0重量部	0重量部	0重量部	マレイン酸 50重量部	0重量部	
(III)アルキレングリコール	ポリエチレングリコール モノメタクリレート 50重量部	ポリエチレングリコール モノメタクリレート 50重量部	ポリエチレングリコール モノメタクリレート 50重量部	0重量部	ポリエチレングリコール モノメタクリレート 50重量部	
塩の種類	NH3	NH3	NH3	NH3	NH3	

【0051】

実施例14～26、比較例6～10

CaTiO₃-NdAlO₃系誘電体の作製

下記に示した配合系で混合し、ポットミルにてジルコニアボールと共に1時間粉碎した。

次に、400 で乾燥させた後、1320 で10時間仮焼させた。

さらに、仮焼したものを再び純水と混合し、再度ポットミルにてジルコニアボールと共に5時間粉碎した。次に、純水を100 で乾燥後、直径10mm×厚み2mmの錠剤を作製し、1420 で2時間で本焼し、NdAlO₃を含有したCaTiO₃系マイクロ波誘電体を作製した。

表3に、実施例14～26及び比較例6～10で得られたマイクロ波誘電体について、誘電率()と品質係数(Q値)を示した。

誘電率と品質係数の測定装置と主な測定条件を下記に示す。

<測定装置>

ウィルトロン社製ネットワークアナライザ-360B。

<測定条件>

空洞共振器を使用し、中心周波数(f0)、中心周波数から10db低下した高周波数側の周波数(fH)、低周波数側の周波数(fL)、中心周波数での挿入損失(dB)から誘電率()、誘電損失(tan)、Qf値はQxf0で求めた。但し、品質係数(Q)は、1/tan である。

表3から明らかのように、実施例14～26のマイクロ波誘電体は比較例6～10のマイクロ波誘電体に比べ、誘電率()と品質係数(Q)共に高いことが認められた。

<CaTiO₃-NdAlO₃の配合>

(混合～仮焼)

実施例 1～13、比較例 1～5 の炭酸カルシウム : 41.26 g
酸化チタン (東邦チタニウム社製 : 3N) : 23.94 g
Nd₂O₃ (和光純薬社製 : 3N) : 14.82 g
Al₂O₃ (和光純薬社製 : 3N) : 4.51 g
純水 : 250 ml

(混合～本焼)

CaTiO₃/(NdAl)O₃ : 84.55 g
純水 : 250 ml

【0052】

【表 3】

実施例	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
使用した炭酸カルシウムの実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
誘電率(ϵ)	64.5	66.3	66.8	62.3	63.6	65.4	61.8	61.5	62.3	63.8	64.0	64.2	64.3
品質係数(Q値)	6500	6800	6800	6500	5500	7200	6200	5300	6400	6500	6500	6500	6500
比較例	6	7	8	9	10								
使用した炭酸カルシウムの比較例番号	1	2	3	4	5								
誘電率(ϵ)	49.0	53.8	56.5	58.6	62.8								
品質係数(Q値)	6500	7200	6000	6800	760								

【 0 0 5 3 】

実施例 27 ~ 39、比較例 11 ~ 15

BaTiO₃系コア-シェル誘電体の作製

下記に示した配合系で、(1) 表面処理炭酸カルシウム、(2) MgO、(3) MnCO₃、(4) Y₂O₃、(5) BaCO₃、(6) SiO₂の順に個々を純水に分散混合し、最後に(7) BaTiO₃を投入した。

(混合系)

(1) 実施例 1 ~ 13、比較例 1 ~ 5 の表面処理炭酸カルシウム : 116.737 g

10

20

30

40

50

(2) MgO (和光純薬社製 : 純度 3 N)	:	0 . 4 0 3 g
(3) MnCO ₃ (和光純薬社製 : 純度 3 N)	:	0 . 0 5 8 g
(4) Y ₂ O ₃ (日本イットリウム社製 : 純度 3 N)	:	1 . 6 9 5 g
(5) BaCO ₃ (和光純薬社製 : 純度 3 N)	:	1 . 7 8 1 g
(6) SiO ₂ (和光純薬社製 : 純度 3 N)	:	0 . 9 0 2 g
(7) BaTiO ₃ (富士チタン社製 : 礬酸法)	:	0 . 9 0 2 g

ジルコニアボールと共に 1 時間混合分散後、バインダーを加えて直径10mm × 厚み2mm の錠剤を成形した。

焼成 1 段目は、水素3%濃度の還元雰囲気で1300 で2 時間焼成し、その後400 まで降下させ、酸化性雰囲気中で2 時間エージングさせた。

焼成 2 段目は、酸化性雰囲気のまま1100 で5 時間焼成して焼結体 (錠剤) を得た。

表 4 に、(a) 5 0 の誘電率 (') 及び (b) 1 2 5 の誘電率 (") と、(b) / (a) により求められる誘電率の損失率を示す。

誘電率と品質係数の測定装置と主な測定条件を下記に示す。

< 測定装置 >

回路設計ブッロク社製 LCR メータ - ZM2353。

< 測定条件 >

測定周波数 10KHz 、測定温度 (室温 ~ 150) まで可変し、1 間隔に LCR メータで誘電率 () 、誘電損失 (tan) を測定した。

表 4 から明らかのように、実施例 2 7 ~ 3 9 のコア - シェル誘電体は比較例 1 1 ~ 1 5 のコア - シェル誘電体に比べ、誘電率が高く損失率も低いことが認められた。

【 0 0 5 4 】

【表 4】

実施例	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
使用した炭酸カルシウムの実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
(a)50°C誘電率(ϵ')	1800	1900	1400	1800	1700	1800	1500	1600	1700	1800	1800	1800	1800
(b)125°C誘電率(ϵ'')	1650	1750	1300	1750	1500	1750	1300	1400	1550	1650	1650	1650	1700
(b)/(a)	0.92	0.92	0.93	0.97	0.88	0.97	0.87	0.88	0.91	0.92	0.92	0.92	0.94
比較例	11	12	13	14	15								
使用した炭酸カルシウムの比較例番号	1	2	3	4	5								
(a)50°C誘電率(ϵ')	800	1200	1100	1200	1600								
(b)125°C誘電率(ϵ'')	750	980	850	1100	1200								
(b)/(a)	0.94	0.82	0.77	0.92	0.75								

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0055】

叙上のとおり、本発明の表面処理炭酸カルシウムは、粒子が均一で優れた分散性を有するとともに、X7R特性やX8R特性を満足するセラミックに好適な水分散能を有し、X7R特性やX8R特性を満足するセラミック組成物を提供することができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2003/042103(WO, A1)
特開2011-051835(JP, A)
特開昭63-156012(JP, A)
特開平11-268912(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F 11/00 - 11/48
C04B 35/628