



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107531575 B

(45) 授权公告日 2020.10.27

(21) 申请号 201680019796.2

(22) 申请日 2016.04.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107531575 A

(43) 申请公布日 2018.01.02

(30) 优先权数据
2015-078201 2015.04.07 JP
2016-038713 2016.03.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.09.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/060991 2016.04.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/163330 JA 2016.10.13

(73) 专利权人 日本化学工业株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 田边信司

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int.Cl.
C04B 35/00 (2006.01)
C01G 23/00 (2006.01)
C04B 35/468 (2006.01)
C04B 35/47 (2006.01)
C04B 35/49 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
H01G 4/12 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102745745 A, 2012.10.24
CN 101050118 A, 2007.10.10
JP 2013-175640 A, 2013.09.05
US 2014/0299023 A1, 2014.10.09
JP 2013-202900 A, 2013.10.07
US 2007/0281128 A1, 2007.12.06

审查员 肖川

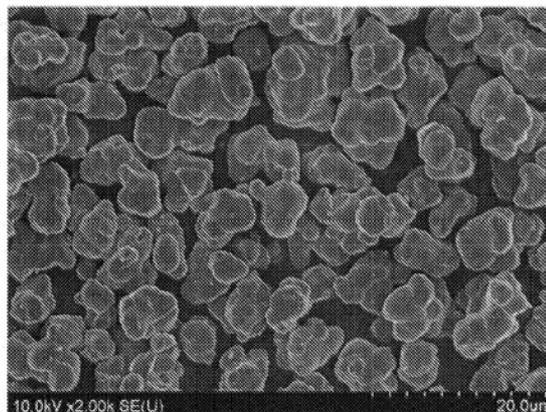
权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

电介质陶瓷材料及其制造方法和复合电介质材料

(57) 摘要

本发明提供一种电介质陶瓷材料,其特征在于:由钙钛矿(ABO_3)型复合氧化物颗粒构成,在将利用激光衍射散射法的体积频度粒度分布测定中的累积值为10%的粒径设为D10、将上述累积值为50%的粒径设为D50、将上述累积值为90%的粒径设为D90时, $(D90 - D10) / D50$ 的值为1.2以下,平均粒径D50为3~15 μm ,由平均粒径D50算出的理论比表面积(m^2/g)与利用BET法测定的BET比表面积(m^2/g)的关系为 $0.5 \leq (BET \text{比表面积} - \text{理论比表面积}) / \text{理论比表面积} \leq 9.0$ 。



1. 一种电介质陶瓷材料,其特征在于:

由钙钛矿 (ABO_3) 型复合氧化物颗粒构成,

在将利用激光衍射散射法的体积频度粒度分布测定中的累积值为10%的粒径设为D10、将所述累积值为50%的粒径设为D50、将所述累积值为90%的粒径设为D90时, $(D90 - D10) / D50$ 的值为1.2以下,

平均粒径D50为3~15 μm ,

由平均粒径D50算出的理论比表面积 m^2/g 与利用BET法测定的BET比表面积 m^2/g 的关系为 $0.5 \leq (\text{BET比表面积} - \text{理论比表面积}) / \text{理论比表面积} \leq 9.0$ 。

2. 如权利要求1所述的电介质陶瓷材料,其特征在于:

所述钙钛矿型复合氧化物颗粒的BET比表面积为 $0.1 \sim 1.1 \text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 如权利要求1或2中任一项所述的电介质陶瓷材料,其特征在于:所述钙钛矿型复合氧化物颗粒是 ABO_3 型的A位元素为选自Ba、Ca、Mg和Sr中的至少1种、并且B位元素为选自Ti和Zr中的至少1种的钙钛矿型复合氧化物颗粒。

4. 如权利要求1或2中任一项所述的电介质陶瓷材料,其特征在于:所述钙钛矿型复合氧化物颗粒是利用草酸盐法获得的。

5. 如权利要求1或2中任一项所述的电介质陶瓷材料,其特征在于:所述钙钛矿型复合氧化物颗粒的氯含量为50质量ppm以下。

6. 如权利要求1或2中任一项所述的电介质陶瓷材料,其特征在于:所述钙钛矿型复合氧化物颗粒的形状为无定形。

7. 如权利要求1或2中任一项所述的电介质陶瓷材料,其特征在于:其用作复合电介质的无机填充材料。

8. 一种混合电介质陶瓷材料,其特征在于:

其是通过将权利要求1~6中任一项所述的电介质陶瓷材料和由利用激光衍射散射法的体积频度粒度分布测定中的平均粒径D50小于3 μm 的钙钛矿 (ABO_3) 型复合氧化物微粒构成的电介质陶瓷材料混合而得到的。

9. 如权利要求8所述的混合电介质陶瓷材料,其特征在于:

其用作复合电介质的无机填充材料。

10. 一种电介质陶瓷材料的制造方法,其特征在于,包括:

第一工序,其向将草酸和作为A元素化合物的选自Ba化合物、Ca化合物、Mg化合物和Sr化合物中的至少1种化合物混合而得到的A液中添加含有选自Ti的氯化物和Zr的氯化物中的至少1种氯化物的B液,进行反应,获得含有选自Ba、Ca、Mg和Sr中的至少1种元素以及选自Ti和Zr中的至少1种元素的草酸盐;

第二工序,其以烧制温度1050~1400 $^{\circ}\text{C}$ 对该草酸盐进行烧制,获得烧制体;和

第三工序,其将该烧制体粉碎,获得由钙钛矿 (ABO_3) 型复合氧化物颗粒构成的电介质陶瓷材料,该电介质陶瓷材料在将利用激光衍射散射法的体积频度粒度分布测定中的累积值为10%的粒径设为D10、将所述累积值为50%的粒径设为D50、将所述累积值为90%的粒径设为D90时, $(D90 - D10) / D50$ 的值为1.2以下,平均粒径D50为3~15 μm ,由平均粒径D50算出的理论比表面积 m^2/g 与利用BET法测定的BET比表面积 m^2/g 的关系为 $0.5 \leq (\text{BET比表面积} - \text{理论比表面积}) / \text{理论比表面积} \leq 9.0$ 。

11. 如权利要求10所述的电介质陶瓷材料的制造方法,其特征在于:所述A液通过使所述草酸与所述作为A元素化合物的选自Ba化合物、Ca化合物、Mg化合物和Sr化合物中的至少1种化合物在水溶剂中接触而获得。

12. 如权利要求10或11中任一项所述的电介质陶瓷材料的制造方法,其特征在于:所述A元素化合物为氯化物、氢氧化物或碳酸盐。

13. 如权利要求10或11中任一项所述的电介质陶瓷材料的制造方法,其特征在于:所述第一工序的反应温度为60°C以下。

14. 如权利要求10或11中任一项所述的电介质陶瓷材料的制造方法,其特征在于:将所述B液的添加时间设为5~240分钟,将所述A液中的Ba元素、Ca元素、Mg元素和Sr元素的原子换算的总摩尔数相对于所述B液中的Ti元素和Zr元素的原子换算的总摩尔数的比设为0.95~1.30。

15. 一种复合电介质材料,其特征在于:其包含权利要求1~6中任一项所述的电介质陶瓷材料和高分子材料。

16. 一种复合电介质材料,其特征在于:其包含权利要求8所述的混合电介质陶瓷材料和高分子材料。

电介质陶瓷材料及其制造方法和复合电介质材料

技术领域

[0001] 本发明涉及作为复合电介质的无机填充材料有用的电介质陶瓷材料及其制造方法和使用其的复合电介质材料。

背景技术

[0002] 为了电子设备的小型化、薄型化和高密度化,更多地使用了多层印刷电路板。该多层印刷电路板通过将由高介电常数材料构成的层设置于内层或表层而提高组装密度,从而能够应对电子设备的更进一步的小型化、薄型化和高密度化。

[0003] 目前,作为高介电常数材料,使用了将陶瓷粉末成型后对其进行烧制而得到的陶瓷烧结体,因此,其尺寸和形状受到成型方法的制约。另外,烧结体是高硬度且脆性的,因此,难以自由加工,获得任意的形状和复杂的形状非常难。

[0004] 因此,在树脂中分散有高介电常数的无机填充材料的复合电介质因加工性优异而被关注。例如,在专利文献1中,使用了粒径比较大的多孔钙钛矿型复合氧化物颗粒作为无机填充材料。

[0005] 在专利文献1中,操作性不会发生问题,但存在能够填充于树脂中的量最多为30体积%左右、所获得的复合电介质的介电常数低这样的问题。

[0006] 因此,为了加工性优异且将无机填充材料高填充在树脂中,在专利文献2中提案了一种无机填料,该无机填料的表面积相对于相同体积的正球为1.05倍以上1.3倍以下,并且该无机填料的颗粒形状为六面体的立方体。另外,在专利文献3中提案了一种球状的电介质粉末,其颗粒的球形度为0.82~1,并且粉末的10%粒径与90%粒径的比为30以下。另外,在专利文献4中提案了一种电介质陶瓷粉末,其是利用粉碎法获得的无定形颗粒,比表面积为 $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ 以下,晶格位错为0.2以下。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平5-94717号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2006-134869号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2003-151352号公报

[0012] 专利文献4:日本特开2005-174711号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 利用上述专利文献2~4,高介电常数的无机填充材料向树脂中的分散和填充被改良,但要求填充性和分散性更优异的高介电常数的无机填充材料。

[0015] 因此,本发明的目的在于:提供一种成为高介电常数、向树脂中的填充性和分散性优异的无机填充材料的电介质陶瓷材料。

[0016] 用于解决课题的方法

[0017] 本发明的发明人鉴于上述情况而反复精心研究,结果发现,具有特定的形状和粒度分布的钙钛矿型复合氧化物颗粒向树脂的分散性和填充性优异,直至完成了本发明。

[0018] 即,本发明(1)提供一种电介质陶瓷材料,其特征在于,由钙钛矿(ABO_3)型复合氧化物颗粒构成,

[0019] 在将利用激光衍射散射法的体积频度粒度分布测定中的累积值为10%的粒径设为D10、将上述累积值为50%的粒径设为D50、将上述累积值为90%的粒径设为D90时, $(D90-D10)/D50$ 的值为1.2以下,

[0020] 平均粒径D50为3~15 μm ,

[0021] 由平均粒径D50算出的理论比表面积(m^2/g)与利用BET法测定的BET比表面积(m^2/g)的关系为 $0.5 \leq ((\text{BET比表面积}-\text{理论比表面积})/\text{理论比表面积}) \leq 9.0$ 。

[0022] 另外,本发明(2)提供一种混合电介质陶瓷材料,其是通过将(1)的电介质陶瓷材料和由利用激光衍射散射法的体积频度粒度分布测定中的平均粒径D50小于3 μm 的钙钛矿(ABO_3)型复合氧化物颗粒构成的电介质陶瓷材料混合而得到的。

[0023] 另外,本发明(3)提供一种电介质陶瓷材料的制造方法,其特征在于,包括:第一工序,其向将草酸和选自Ba化合物、Ca化合物、Mg化合物和Sr化合物中的至少1种化合物(A元素化合物)混合而得到的液体(A液)中添加含有选自Ti的氯化物和Zr的氯化物中的至少1种氯化物的液体(B液),进行反应,获得含有选自Ba、Ca、Mg和Sr中的至少1种元素以及选自Ti和Zr中的至少1种元素的草酸盐;

[0024] 第二工序,其以烧制温度1050~1400 $^{\circ}\text{C}$ 对该草酸盐进行烧制,获得烧制体;和

[0025] 第三工序,其将该烧制体粉碎,获得由钙钛矿(ABO_3)型复合氧化物颗粒构成的电介质陶瓷材料,该电介质陶瓷材料在将利用激光衍射散射法的体积频度粒度分布测定中的累积值为10%的粒径设为D10、将上述累积值为50%的粒径设为D50、将上述累积值为90%的粒径设为D90时, $(D90-D10)/D50$ 的值为1.2以下,平均粒径D50为3~15 μm ,由平均粒径D50算出的理论比表面积(m^2/g)与利用BET法测定的BET比表面积(m^2/g)的关系为 $0.5 \leq ((\text{BET比表面积}-\text{理论比表面积})/\text{理论比表面积}) \leq 9.0$ 。

[0026] 另外,本发明(4)提供一种复合电介质材料,其特征在于,包含(1)的电介质陶瓷材料和高分子材料。

[0027] 另外,本发明(5)提供一种复合电介质材料,其特征在于,包含(2)的混合电介质陶瓷材料和高分子材料。

[0028] 发明效果

[0029] 利用本发明,能够提供一种成为高介电常数、向树脂中的填充性和分散性优异的无机填充材料的电介质陶瓷材料。

附图说明

[0030] 图1是实施例2所获得的钛酸钡颗粒的SEM照片。

[0031] 图2是实施例2所获得的钛酸钡颗粒的粒度分布。

[0032] 图3是实施例4所获得的钛酸锶颗粒的SEM照片。

[0033] 图4是实施例4所获得的钛酸锶颗粒的粒度分布。

具体实施方式

[0034] 本发明的电介质陶瓷材料的特征在于：

[0035] 由钙钛矿 (ABO_3) 型复合氧化物颗粒构成，

[0036] 在将利用激光衍射散射法测得的体积频度粒度分布的累积值为10%的粒径设为D10、将上述累积值为50%的粒径设为D50、将上述累积值为90%的粒径设为D90时， $((D90 - D10) / D50)$ 的值为1.2以下，

[0037] 平均粒径D50为3~15 μm ，

[0038] 由平均粒径D50算出的理论比表面积 (m^2/g) 与利用BET法测定的BET比表面积 (m^2/g) 的关系为 $0.5 \leq ((\text{BET比表面积} - \text{理论比表面积}) / \text{理论比表面积}) \leq 9.0$ 。

[0039] 本发明的电介质陶瓷材料由钙钛矿型的复合氧化物颗粒构成，即是钙钛矿型的复合氧化物 (ABO_3 型复合氧化物) 的颗粒。构成钙钛矿型的复合氧化物的A元素 (A位元素) 可以是1种，也可以是2种以上，另外，构成钙钛矿型的复合氧化物的B元素 (B位元素) 可以是1种，也可以是2种以上。作为本发明的电介质陶瓷材料所涉及的钙钛矿型复合氧化物，可以列举 $BaTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $Ba_xCa_{1-x}TiO_3$ (式中， x 为 $0 < x < 1$)、 $Ba_xSr_{1-x}ZrO_3$ (式中， x 为 $0 < x < 1$)、 $BaTi_xZr_{1-x}O_3$ (式中， x 为 $0 < x < 1$)、 $Ba_xCa_{1-x}Ti_yZr_{1-y}O_3$ (式中， x 为 $0 < x < 1$ ， y 为 $0 < y < 1$)、 $Ba_{1-x-y}Ca_xMg_yTi_zZr_{1-z}O_3$ (式中， x 为 $0 < x < 1$ ， y 为 $0 < y < 1$ ， z 为 $0 < z < 1$ ， $0 < x+y < 1$) 等。作为本发明的电介质陶瓷材料的钙钛矿型复合氧化物颗粒只要是 ABO_3 型的复合氧化物，就没有特别限制，优选A位元素为选自Ba、Ca、Mg和Sr中的至少1种并且B位元素为选自Ti和Zr中的至少1种的 ABO_3 型复合氧化物颗粒。

[0040] 本发明的电介质陶瓷材料在利用激光衍射散射法的体积频度粒度分布测定中，在将体积累积值为10%的粒径设为D10、将体积累积值为50%的粒径设为D50 (平均粒径)、将体积累积值为90%的粒径设为D90时， $((D90 - D10) / D50)$ 的值为1.2以下，优选为1.0以下，特别优选为0.30~0.95。通过使 $((D90 - D10) / D50)$ 的值处于上述范围内，各个颗粒具有类似的大小，向树脂的分散稳定性和填充稳定性变高，因此，所获得的复合电介质的介电特性优异。另一方面， $((D90 - D10) / D50)$ 的值超出上述范围时，向树脂的分散稳定性变差，填充性变低，因此，对所获得的复合电介质的介电特性产生不良影响。

[0041] 本发明的陶瓷材料的平均粒径D50为3~15 μm ，优选为4~12 μm 。通过使平均粒径处于上述范围内，能够与例如具有100 μm 以下左右的厚度的元件相对应，向树脂的分散性和填充性变高，所获得的复合电介质的介电特性优异。平均粒径小于上述范围时，制造上的操作变得困难，另外，超出上述范围时，对能够对应的元件尺寸产生大的制约。

[0042] 本发明的电介质陶瓷材料的由平均粒径D50算出的理论比表面积 (m^2/g) 与利用BET法测定的BET比表面积 (m^2/g) 的关系为 $0.5 \leq ((\text{BET比表面积} - \text{理论比表面积}) / \text{理论比表面积}) \leq 9.0$ ，优选为 $0.6 \leq ((\text{BET比表面积} - \text{理论比表面积}) / \text{理论比表面积}) \leq 8.0$ 。其中，在本发明中，理论比表面积S是由以下的式算出的值。

[0043] $S = 6 / (\rho D)$

[0044] $S (\text{m}^2/\text{g})$: 理论比表面积

[0045] $\rho (\text{g}/\text{cm}^3)$: 真比重

[0046] $D (\mu\text{m})$: 平均粒径D50

[0047] 本发明的电介质陶瓷材料的形状为表面凹凸不平的形状。表面凹凸不平的形状的

颗粒由于树脂的消耗量多,因此在使用相同量的树脂的情况下,表面凹凸不平的形状的颗粒与表面凹凸少而光滑的颗粒相比,能够使未附着于颗粒的表面的树脂的量变少。因此,能够使树脂中的颗粒间距离接近,并能够提高填充性。因此,相对于作为树脂复合体所体现的比介电常数等的电特性,能够更强地反映电介质陶瓷材料的特性。也就是说,通过本发明的电介质陶瓷材料的形状为表面凹凸不平的形状,向树脂的分散性和填充性变高,因此能够更有效地有助于作为树脂复合体的电特性提高和改良。并且,表面凹凸不平的程度越大,形状越偏离正球,因此,((BET比表面积-理论比表面积)/理论比表面积)的值越大,颗粒表面的凹凸不平程度越大。因此,本发明的电介质陶瓷材料的((BET比表面积-理论比表面积)/理论比表面积)的值表示颗粒表面的凹凸不平程度, $0.5 \leq ((\text{BET比表面积}-\text{理论比表面积})/\text{理论比表面积}) \leq 9.0$ 、优选为 $0.6 \leq ((\text{BET比表面积}-\text{理论比表面积})/\text{理论比表面积}) \leq 8.0$,是指颗粒表面的凹凸不平的程度被规定在特定的范围内。

[0048] 本发明的电介质陶瓷材料的BET比表面积优选为 $0.1 \sim 1.1 \text{m}^2/\text{g}$,特别优选为 $0.12 \sim 0.98 \text{m}^2/\text{g}$ 。通过使BET比表面积处于上述范围内,向树脂的分散性和填充性变高。

[0049] 本发明的电介质陶瓷材料的氯含量为50质量ppm以下,优选为40质量ppm以下,下限优选接近于0质量ppm。通过使氯含量处于上述范围内,所获得的复合电介质的绝缘特性和寿命特性优异。其中,氯含量是利用离子色谱法对在纯水中煮沸电介质陶瓷材料而溶出来的氯离子进行测定并定量而得到的值。

[0050] 本发明的电介质陶瓷材料的制造方法的特征在于,包括:

[0051] 第一工序,其向将草酸和选自Ba化合物、Ca化合物、Mg化合物和Sr化合物中的至少1种化合物(A元素化合物)混合而得到的液体(A液)中添加含有选自Ti的氯化物和Zr的氯化物中的至少1种氯化物的液体(B液),进行反应,获得具有选自Ba、Ca、Mg和Sr中的至少1种元素以及选自Ti和Zr中的至少1种元素的草酸盐;

[0052] 第二工序,其以烧制温度 $1050 \sim 1400^\circ\text{C}$ 对该草酸盐进行烧制,获得烧制体;和

[0053] 第三工序,其将该烧制体粉碎,获得由钙钛矿(ABO_3)型复合氧化物颗粒构成的电介质陶瓷材料,该电介质陶瓷材料在将利用激光衍射散射法的体积频度粒度分布测定中的累积值为10%的粒径设为D10、将上述累积值为50%的粒径设为D50、将上述累积值为90%的粒径设为D90时,((D90-D10)/D50)的值为1.2以下,平均粒径D50为 $3 \sim 15 \mu\text{m}$,由平均粒径D50算出的理论比表面积(m^2/g)与利用BET法测定的BET比表面积(m^2/g)的关系为 $0.5 \leq ((\text{BET比表面积}-\text{理论比表面积})/\text{理论比表面积}) \leq 9.0$ 。

[0054] 本发明的电介质陶瓷材料的制造方法所涉及的第一工序是向将草酸和选自Ba化合物、Ca化合物、Mg化合物和Sr化合物中的至少1种化合物(A元素化合物)混合而得到的液体(A液)中添加含有氯化物的液体(B液),进行反应,获得A元素和B元素的复合草酸盐的工序。

[0055] 第一工序所涉及的A液是将草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)以及选自Ba化合物、Ca化合物、Mg化合物和Sr化合物中的至少1种或2种以上的化合物(A元素化合物)混合而得到的浆料状液体。其中,在本发明中,将Ba原子、Ca原子、Mg原子和Sr原子总称为A原子,还将Ti原子和Zr原子总称为B原子。另外,将Ba元素、Ca元素、Mg元素和Sr元素总称为A元素,还将Ti元素和Zr元素总称为B元素。

[0056] A液中的草酸的浓度以草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)换算计优选为 $0.5 \sim 6.5$ 摩尔/L,更优选为0.7

~6.0摩尔/L,特别优选为1.0~4.5摩尔/L。另外,A液中的A元素的原子换算的合计浓度(Ba元素、Ca元素、Mg元素和Sr元素的原子换算的合计浓度)优选为0.4~4.0摩尔/L,特别优选为0.7~3.5摩尔/L。另外,A液中的草酸相对于A元素的原子换算的总摩尔数的比(草酸换算的摩尔数/A元素的原子换算的总摩尔数)优选为1.5~2.5,特别优选为1.8~2.2。

[0057] 作为制备A液的方法,没有特别限制,可以列举通过使草酸与A元素化合物在水溶剂中接触而制备的方法;先制备各自的水溶液、接着将所制备的水溶液混合的方法等。这些中,从与后述的B液的反应性高的方面而言,优选通过使草酸与A元素化合物在水溶剂中接触而制备的方法。

[0058] 所谓A元素化合物,是具有A元素的化合物,作为A元素化合物,可以列举氯化物、氢氧化物、硫化物、硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐等。这些中,从经济性优异、不容易残留不纯成分且反应性高的方面而言,A元素化合物优选氯化物、氢氧化物或碳酸盐。

[0059] 第一工序所涉及的B液是含有选自Ti的氯化物和Zr的氯化物中的至少1种或2种氯化物的液体。

[0060] B液中的B元素的原子换算的合计浓度(Ti元素和Zr元素的原子换算的合计浓度)优选为0.1~2.0摩尔/L,特别优选为0.3~1.7摩尔/L。

[0061] 作为制备B液的方法,没有特别限制,可以列举向水溶剂中添加B元素的氯化物并使其溶解的方法。

[0062] 而且,在第一工序中,向A液中添加B液,进行反应,获得具有选自Ba、Ca、Mg和Sr中的至少1种元素(A元素)以及选自Ti和Zr中的至少1种元素(B元素)的草酸盐(A元素和B元素的复合草酸盐)。

[0063] 关于A液中的A元素的原子换算的总摩尔数相对于B液中的B元素的原子换算的总摩尔数的比(A液中的A元素的原子换算的总摩尔数/B液中的B元素的原子换算的总摩尔数),根据所制造的钙钛矿型复合氧化物的组成适当选择,优选为0.95~1.30,进一步优选为0.98~1.25,特别优选为1.02~1.20。通过使A液中的A元素的原子换算的总摩尔数相对于B液中的B元素的原子换算的总摩尔数的比处于上述范围内,能够再现良好地合成具有化学计量附近的组成的复合草酸盐。

[0064] 在向A液中添加B液并使其反应时,以使添加时间优选为5~240分钟、特别优选为10~210分钟且上述的A液中的A元素的原子换算的总摩尔数相对于B液中的B元素的原子换算的总摩尔数的比(A液中的A元素的原子换算的总摩尔数/B液中的B元素的原子换算的总摩尔数)为0.95~1.30、进一步优选为0.98~1.25、特别优选为1.02~1.20的方式,向A液中添加B液。通过使添加时间处于该范围内,容易控制复合草酸盐的核产生,并能够获得微细且具有尖锐的粒度分布的颗粒。

[0065] 在向A液中添加B液而进行反应时,一边对A液进行搅拌,一边将B液添加到A液中,进行反应。使A液与B液反应时的反应温度优选为60℃以下,特别优选为25~58℃。通过使反应温度处于上述范围内,能够抑制所生成的复合草酸盐成分向溶剂溶出,并能够以高的反应收率抑制微细的复合草酸盐的摩尔比的变化,因此,容易获得A原子/B原子的摩尔比更接近于1的物质。

[0066] 另外,在向A液中添加B液并使其反应时,在搅拌下向A液中添加B液。根据反应容器的大小、搅拌叶片的直径、反应液的量等适当选择此时的搅拌速度。

[0067] 向A液中添加完B液后,根据需要,可以在保持反应温度的情况下,进行继续反应溶液的搅拌的熟化。熟化时间优选为0.1小时以上,特别优选为0.1~2小时。

[0068] 进行反应和根据需要的熟化后,利用过滤、离心分离等对反应溶液中生成的草酸盐(A元素和B元素的复合草酸盐)进行固液分离,水洗,接着,根据需要,进行干燥和粉碎,获得草酸盐(A元素和B元素的复合草酸盐)。

[0069] 进行第一工序而得到的草酸盐是A元素和B元素的复合草酸盐。关于进行第一工序而得到的复合草酸盐中的A元素的原子换算的总摩尔数相对于B元素的原子换算的总摩尔数的比(A元素的原子换算的总摩尔数/B元素的原子换算的总摩尔数),根据所制造的钙钛矿型复合氧化物的组成适当选择,优选为0.995~1.005,进一步优选为0.998~1.002,特别优选为0.999~1.001。

[0070] 本发明的电介质陶瓷材料的制造方法所涉及的第二工序是对进行第一工序而得到的草酸盐(A元素和B元素的复合草酸盐)进行烧制而获得烧制体的工序。

[0071] 第二工序中的烧制时的烧制温度为1050~1400℃,优选为1060~1380℃。通过使烧制温度处于上述范围内,能够使进行第三工序而得到的电介质陶瓷材料的((BET比表面积-理论比表面积)/理论比表面积)的值成为 $0.5 \leq ((\text{BET比表面积} - \text{理论比表面积}) / \text{理论比表面积}) \leq 9.0$ 、优选成为 $0.6 \leq ((\text{BET比表面积} - \text{理论比表面积}) / \text{理论比表面积}) \leq 8.0$,并且,能够使氯含量成为50质量ppm以下、优选成为40质量ppm以下。另一方面,烧制温度小于上述范围时,氯含量会变高,另外,((BET比表面积-理论比表面积)/理论比表面积)的值会超过上限值,虽然成为凹凸不平的形状,但结晶性不会提高且对介电特性产生影响。另外,烧制温度超出上述范围时,((BET比表面积-理论比表面积)/理论比表面积)的值会低于下限值,不会形成凹凸不平的形状,粒径的偏差也会变大,因此,向树脂的分散变得困难,或者反应过度进行而无法获得颗粒本身。其中,氯含量是利用离子色谱法对在纯水中煮沸电介质陶瓷材料而溶出来的氯离子进行测定所得到的值。

[0072] 第二工序中的烧制时的烧制时间优选为2~30小时,特别优选为5~20小时。另外,第二工序中的烧制时的烧制气氛为氧气气氛、大气气氛等氧化性气氛。

[0073] 本发明的电介质陶瓷材料的制造方法所涉及的第三工序是将进行第二工序所获得的烧制体粉碎而获得具有规定的物性的钙钛矿(ABO_3)型复合氧化物颗粒、即本发明的电介质陶瓷材料的工序。

[0074] 在第三工序中,作为将烧制体粉碎的方法,没有特别限制,只要是能够获得具有规定的物性的钙钛矿(ABO_3)型复合氧化物颗粒的粉碎方法即可。作为用于粉碎的粉碎装置,例如可以列举研钵、锤碎机、喷射磨、粉碎机、叶轮磨等。粉碎条件只要是能够将钙钛矿(ABO_3)型复合氧化物颗粒粉碎成规定的颗粒形状和粒径分布的条件,就可以适当选择。另外,根据需要,也可以对所粉碎的钙钛矿(ABO_3)型复合氧化物颗粒进行筛分或分级等。

[0075] 进行第三工序而获得的钙钛矿(ABO_3)型复合氧化物颗粒(电介质陶瓷材料)在将利用激光衍射散射法的体积频度粒度分布测定中的累积值为10%的粒径设为D10、将上述累积值为50%的粒径设为D50、将上述累积值为90%的粒径设为D90时,((D90-D10)/D50)的值为1.2以下,优选为1.0以下,特别优选为0.30~0.95。另外,进行第三工序而获得的钙钛矿(ABO_3)型复合氧化物颗粒(电介质陶瓷材料)的平均粒径D50为3~15 μm ,优选为4~12 μm 。另外,进行第三工序而获得的钙钛矿(ABO_3)型复合氧化物颗粒(电介质陶瓷材料)的由平

均粒径D50算出的理论比表面积 (m^2/g) 与利用BET法测定的BET比表面积 (m^2/g) 的关系为 $0.5 \leq ((\text{BET比表面积} - \text{理论比表面积}) / \text{理论比表面积}) \leq 9.0$, 优选为 $0.6 \leq ((\text{BET比表面积} - \text{理论比表面积}) / \text{理论比表面积}) \leq 8.0$ 。另外, 进行第三工序而获得的钙钛矿 (ABO_3) 型复合氧化物颗粒 (电介质陶瓷材料) 的BET比表面积优选为 $0.1 \sim 1.1 \text{m}^2/\text{g}$, 特别优选为 $0.12 \sim 0.98 \text{m}^2/\text{g}$ 。另外, 进行第三工序而获得的钙钛矿 (ABO_3) 型复合氧化物颗粒 (电介质陶瓷材料) 的氯含量为50质量ppm以下, 优选为40质量ppm以下。

[0076] 对在本发明的电介质陶瓷材料的制造方法中生成本发明的电介质陶瓷材料的过程进行说明。在第二工序中, 通过对进行第一工序而获得的A元素和B元素的复合草酸盐进行烧制, 在其升温过程中, 首先, 从A元素和B元素的复合草酸盐的颗粒放出因草酸的热分解而生成的碳酸气体, 可以获得具有多个孔的钙钛矿型复合氧化物。接着, 对该具有多个孔的钙钛矿型复合氧化物进一步在 1050°C 以上、优选 1060°C 以上的高温下继续进行烧制, 由此形成多个一次颗粒的烧结体多个凝聚的状态的二次颗粒。接着, 通过将这样的二次颗粒粉碎, 可以获得多个一次颗粒烧结并且草酸消失而成的孔形成在表面的钙钛矿型复合氧化物颗粒。在本发明的电介质陶瓷材料的制造方法中, 由于经过这样的生成过程, 因此, 可以获得表面凹凸不平的形状的颗粒, 即可以获得具有 $0.5 \leq ((\text{BET比表面积} - \text{理论比表面积}) / \text{理论比表面积}) \leq 9.0$ 、优选 $0.6 \leq ((\text{BET比表面积} - \text{理论比表面积}) / \text{理论比表面积}) \leq 8.0$ 、且 $(\text{D}_{90} - \text{D}_{10}) / \text{D}_{50}$ 的值为1.2以下、优选1.0以下、特别优选 $0.30 \sim 0.95$ 、且平均粒径D50为 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ 、优选 $4 \sim 12 \mu\text{m}$ 这样的颗粒形状和粒径分布的钙钛矿型复合氧化物颗粒。

[0077] 本发明的电介质陶瓷材料可以单独用作向树脂填充的无机填充材料, 或者, 也可以与由利用激光衍射散射法的体积频度粒度分布测定中的平均粒径D50小于 $3 \mu\text{m}$ 的钙钛矿 (ABO_3) 型复合氧化物微粒构成的微粒电介质陶瓷材料混合而用作混合电介质陶瓷材料。也就是说, 本发明的混合电介质陶瓷材料是将本发明的电介质陶瓷材料和由利用激光衍射散射法的体积频度粒度分布测定中的平均粒径D50小于 $3 \mu\text{m}$ 的钙钛矿 (ABO_3) 型复合氧化物微粒构成的微粒电介质陶瓷材料混合而得到的混合电介质陶瓷材料。在本发明的混合电介质陶瓷材料中, 本发明的电介质陶瓷材料的混合量: 微粒电介质陶瓷材料的混合量的比以质量比计优选为 $3:7 \sim 8:2$, 特别优选为 $4:6 \sim 7:3$ 。

[0078] 使本发明的电介质陶瓷材料或本发明的混合电介质陶瓷材料分散在树脂中, 能够获得复合电介质。也就是说, 本发明的电介质陶瓷材料或本发明的混合电介质陶瓷材料是分散在树脂中使用的复合电介质的无机填充材料用的陶瓷材料。

[0079] 本发明的第一方式的复合电介质材料的特征在于: 包含本发明的电介质陶瓷材料和高分子材料。另外, 本发明的第二方式的复合电介质材料的特征在于: 包含本发明的混合电介质陶瓷材料和高分子材料。

[0080] 作为用于本发明的第一方式的复合电介质材料和本发明的第二方式的复合电介质材料的树脂, 只要是用作复合电介质用的树脂的物质, 就没有特别限制, 可以列举热固性树脂、热塑性树脂或感光性树脂等。作为热固性树脂, 例如可以列举环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、三聚氰胺树脂、氰酸酯树脂类、双马来酰亚胺类、双马来酰亚胺类与二胺的加聚物、多官能性氰酸酯树脂、双键加成聚苯醚树脂、不饱和聚酯树脂、聚乙烯基苄基醚树脂、聚丁二烯树脂、富马酸酯树脂等。这些热固性树脂可以是单独1种, 也可以是2种以上的组合。作为热塑性树脂, 例如可以列举(甲基)丙烯酸树脂、羟基苯乙烯树脂、酚醛清漆树

脂、聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、尼龙树脂、聚醚酰亚胺树脂、硅树脂等。这些热塑性树脂可以是单独1种,也可以是2种以上的组合。作为感光性树脂,例如可以列举包含具有烯属不饱和基团的丙烯酸系共聚物(感光性低聚物)、光聚合性化合物(感光性单体)和光聚合引发剂的物质、包含环氧树脂和阳离子光聚合引发剂的物质等。作为感光性低聚物,可以列举使丙烯酸与环氧树脂加成而形成的物质、使其进一步与酸酐反应而形成的物质、和使(甲基)丙烯酸与包含具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸单体的共聚物反应而形成的物质、进一步使酸酐与其反应而形成的物质、使(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与包含具有羟基的(甲基)丙烯酸单体的共聚物反应而形成的物质、进一步使酸酐与其反应而形成的物质、使具有羟基的(甲基)丙烯酸单体或者具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸单体与包含马来酸酐的共聚物反应而形成的物质等。这些可以是单独1种,也可以是2种以上的组合。

[0081] 本发明的电介质陶瓷材料具有上述的颗粒形状和粒径分布,另外,本发明的混合电介质陶瓷材料包含具有上述的颗粒形状和粒径分布的本发明的电介质陶瓷材料,因此,向树脂的填充性和分散性变高。也就是说,本发明的第一方式的复合电介质材料和本发明的第二方式的复合电介质材料通过使用本发明的电介质陶瓷材料或本发明的混合电介质陶瓷材料作为复合电介质的无机填充材料,能够获得电介质陶瓷材料的填充率和分散性高的复合电介质。

[0082] 本发明的电介质陶瓷材料或本发明的混合电介质陶瓷材料通过作为复合电介质的无机填充材料使用,可以获得静电电容增加、电磁波吸收和电场弛豫、介质损耗和温度特性的改良等的效果,因此,例如可以用于基板材料、内置电容器元件、膜电容器、电磁波吸收体、半导体电路封装材料、传输线缆等的绝缘包覆材料等。也就是说,本发明的第一方式的复合电介质材料和本发明的第二方式的复合电介质材料可以获得静电电容增加、电磁波吸收和电场弛豫、介质损耗和温度特性的改良等的效果,因此,例如可以用于基板材料、内置电容器元件、膜电容器、电磁波吸收体、半导体电路封装材料、传输线缆等的绝缘包覆材料等。

[0083] 以下,使用实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不限于此。

[0084] 实施例

[0085] (1) 平均粒径

[0086] 求出利用激光衍射散射法测定的、由体积频度粒度分布测定求得的累计90% (D90)、50% (D50)、10% (D10)的粒径。

[0087] (2) 比表面积

[0088] 利用BET法求出BET比表面积。另外,理论比表面积利用下述式算出。

[0089] $S = 6 / (\rho D)$

[0090] S (m²/g): 理论比表面积

[0091] ρ (g/cm³): 真比重

[0092] D (μm): 平均粒径D50

[0093] (3) c/a轴比

[0094] 利用X射线衍射法测定,利用光谱分析算出晶格常数c和a。

[0095] (4) 氯含量

[0096] 将试样在纯水中煮沸,利用离子色谱法测定上清液。

[0097] (实施例1)

[0098] <草酸氧钛钡的制造>

[0099] 向二水合氯化钡130g和二水合草酸130g中加入纯水720g,在温度55℃下搅拌0.5小时,将获得的悬浮液作为A液。

[0100] 另外,向以TiO₂换算为15.3质量%的四氯化钛水溶液256g中加入纯水560g,将稀释而成的溶液作为B液。

[0101] 接着,一边搅拌一边在反应温度55℃用30分钟将B液添加至A液中,添加后,一边继续搅拌一边进行0.5小时的熟化。熟化结束后,过滤,回收草酸氧钛钡。

[0102] 接着,将所回收的草酸氧钛钡在纯水中再制浆,在80℃静置干燥24小时,获得草酸氧钛钡的粉末。

[0103] <钛酸钡的制造>

[0104] 将所获得的草酸氧钛钡的粉末20g装入氧化铝坩埚中,用5小时进行升温,在1075℃进行烧制20小时,获得钛酸钡。将所获得的钛酸钡在研钵中粉碎,获得钛酸钡颗粒。将所获得的钛酸钡颗粒的诸物性示于表1。

[0105] (实施例2)

[0106] <草酸氧钛钡的制造>

[0107] 按照与实施例1相同的方法获得草酸氧钛钡的粉末。

[0108] <钛酸钡的制造>

[0109] 除了将烧制温度设为1200℃以外,按照与实施例1相同的方法进行而获得钛酸钡颗粒。将所获得的钛酸钡颗粒的诸物性示于表1。另外,将所获得的钛酸钡颗粒的SEM照片示于图1,将粒度分布示于图2。

[0110] (实施例3)

[0111] <草酸氧钛钡的制造>

[0112] 按照与实施例1相同的方法获得草酸氧钛钡的粉末。

[0113] <钛酸钡的制造>

[0114] 除了将烧制温度设为1250℃以外,按照与实施例1相同的方法进行而获得钛酸钡颗粒。将所获得的钛酸钡颗粒的诸物性示于表1。

[0115] (实施例4)

[0116] <草酸氧钛锶的制造>

[0117] 向八水合氢氧化锶325g和二水合草酸300g中加入纯水550g,在温度55℃搅拌0.5小时,将所获得的悬浮液作为A液。

[0118] 另外,向以TiO₂换算计为15.3质量%的四氯化钛水溶液590g中加入纯水430g,将稀释而成的溶液作为B液。

[0119] 接着,一边搅拌一边在反应温度55℃用180分钟将B液添加至A液中,添加后,一边继续搅拌一边进行0.5小时的熟化。熟化结束后,过滤,回收草酸氧钛锶。

[0120] 接着,将所回收的草酸氧钛锶在纯水中再制浆,在80℃静置干燥24小时,获得草酸氧钛锶的粉末。

[0121] <钛酸锶的制造>

[0122] 将所获得的草酸氧钛锶的粉末20g装入氧化铝坩埚中,用5小时进行升温,在1375

℃进行烧制15小时,获得钛酸锶。将所获得的钛酸锶在研钵中粉碎,获得钛酸锶颗粒。将所获得的钛酸锶颗粒的诸物性示于表1。另外,将所获得的钛酸锶颗粒的SEM照片示于图3,将粒度分布示于图4。

[0123] (比较例1)

[0124] <草酸氧钛钡的制造>

[0125] 按照与实施例1相同的方法获得草酸氧钛钡的粉末。

[0126] <钛酸钡的制造>

[0127] 除了将烧制温度设为1450℃以外,按照与实施例1相同的方法进行。然而,所生成的钛酸钡强烈烧结,发生了向烧制容器的固着,因此,无法获得钛酸钡颗粒。

[0128] (比较例2)

[0129] <草酸氧钛钡的制造>

[0130] 按照与实施例1相同的方法获得草酸氧钛钡的粉末。

[0131] <钛酸钡的制造>

[0132] 除了将烧制温度设为1000℃以外,按照与实施例1相同的方法进行而获得钛酸钡颗粒。将所获得的钛酸钡颗粒的诸物性示于表1。

[0133] [表1]

| | 复合氧化物颗粒 | D90 (μm) | D50 (μm) | D10 (μm) | a值 ¹⁾ | BET 比表面积 (m^2/g) | 理论 比表面积 (m^2/g) | b值 ²⁾ | c/a轴比 | Cl 含量 (质量ppm) | |
|--------|---------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------|--|---|------------------|-------|---------------------|-----|
| [0134] | 实施例 1 | BaTiO ₃ | 10.99 | 7.73 | 5.34 | 0.73 | 0.76 | 0.13 | 4.8 | 1.0101 | 48 |
| | 实施例 2 | BaTiO ₃ | 11.14 | 8.04 | 5.97 | 0.64 | 0.27 | 0.12 | 1.2 | 1.0105 | 3 |
| | 实施例 3 | BaTiO ₃ | 14.67 | 9.33 | 6.19 | 0.91 | 0.19 | 0.11 | 0.8 | 1.0107 | 2 |
| | 实施例 4 | SrTiO ₃ | 16.61 | 10.74 | 6.67 | 0.93 | 0.72 | 0.11 | 5.5 | 1.0000 | 1 |
| | 比较例 2 | BaTiO ₃ | 11.11 | 7.45 | 1.32 | 1.32 | 1.40 | 0.13 | 9.4 | 1.0098 | 283 |

[0135] 1) a值: $(D90 - D10) / D50$

[0136] 2) b值: $(\text{BET比表面积} - \text{理论比表面积}) / \text{理论比表面积}$

[0137] (实施例5~7和比较例3)

[0138] 将实施例1~3和比较例2所获得的钛酸钡颗粒和作为填充辅助材料的钛酸钡微粒(日本化学工业社制造,BESPA(パルセラム)BT-4M,平均粒径 $0.7\mu\text{m}$,BET比表面积 $2.0\text{m}^2/\text{g}$)以表2所示的质量比例利用市售的混合机混合,获得实施例5~7和比较例3的混合电介质陶瓷材料。

[0139] 接着,以表2所示的配合比例将实施例5~7和比较例3的混合电介质陶瓷材料与环氧树脂混炼,制备环氧树脂组合物。表2中,将混炼可以没有问题进行而获得均匀的环氧树脂组合物的情形评价为○,将混炼可以进行但因环氧树脂组合物的增粘而生泡、流动性显著恶化的情形评价为△,将混炼困难的情形评价为×。

[0140] 其中,此处所使用的环氧树脂由99质量%的热固性环氧树脂(三菱化学株式会社制造,商品名:JER(注册商标)828EL,分子量约370,比重1.17,25℃时的公称粘度120~150P)和1重量%的咪唑系固化促进剂(四国化成工业株式会社制造,商品名:2E4MZ)形成。

[0141] (实施例8)

[0142] 将实施例4所获得的钛酸锶颗粒和作为填充辅助材料的钛酸锶微粒(日本化学工业社制造,BESPA STG,平均粒径 $0.8\mu\text{m}$,BET比表面积 $2.1\text{m}^2/\text{g}$)以表2所示的质量比例利用市

售的混合机混合,获得实施例8的混合电介质陶瓷材料。

[0143] 接着,以表2所示的配合比例将实施例8的混合电介质陶瓷材料和与上述实施例5~7相同的环氧树脂混炼,制备环氧树脂组合物。表2中,将混炼可以没有问题进行而获得均匀的环氧树脂组合物的情形评价为○,将混炼可以进行但因环氧树脂组合物的增粘而生泡、流动性显著恶化的情形评价为△,将混炼困难的情形评价为×。

[0144] [表2]

| | 混合电介质陶瓷材料中的 复合氧化物颗粒的混合比例 (质量%) | | 混合电介质陶瓷材料在 环氧树脂组合物中的填充率 (体积%) | | | | | | |
|--------------|--------------------------------------|-----|----------------------------------|-----|----|----|----|---|---|
| | | | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | | |
| [0145] 实施例 5 | 实施例 1 | 60% | 辅助材料 | 40% | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |
| 实施例 6 | 实施例 2 | 60% | 辅助材料 | 40% | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 实施例 7 | 实施例 3 | 60% | 辅助材料 | 40% | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 实施例 8 | 实施例 4 | 60% | 辅助材料 | 40% | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |
| 比较例 3 | 比较例 2 | 60% | 辅助材料 | 40% | △ | × | × | × | × |

[0146] 根据表2的结果,使用实施例5~8的电介质陶瓷材料的环氧树脂组合物都能够填充40体积%以上。与之相对,在比较例3中,电介质陶瓷材料的填充率为40体积%,流动性恶化,填充困难。

[0147] 接着,对于在上述混炼的评价中得到○的电介质陶瓷材料填充率为40~60体积%的环氧树脂组合物,评价介电特性。

[0148] 首先,使环氧树脂组合物在140℃固化5小时,制作复合电介质试样。接着,在所获得的复合电介质试样的两面利用蒸镀法形成厚度30nm的铂膜作为电极后,利用阻抗分析仪(Solartron社制造1255B)、接口(Solartron社制造1296)进行频率1kHz、施加电压1V的介电常数和介质损耗的测定。将结果示于表3。

[0149] [表3]

[0150]

| | 混合电介质陶瓷材料在环氧树脂组合物中的填充率 (体积%) | 介电常数 | 介质损耗 |
|------|---------------------------------|------|--------|
| 实施例5 | 40体积% | 43.8 | 0.0087 |
| 实施例6 | | 22.9 | 0.0049 |
| 实施例7 | | 23.6 | 0.0049 |
| 实施例8 | | 29.1 | 0.0035 |
| 实施例5 | 45体积% | 48.5 | 0.0083 |
| 实施例6 | | 30.6 | 0.0052 |
| 实施例7 | | 32.1 | 0.0051 |
| 实施例8 | | 33.8 | 0.0037 |
| 实施例5 | 50体积% | 53.7 | 0.0077 |
| 实施例6 | | 36.7 | 0.0058 |
| 实施例7 | | 37.9 | 0.0057 |
| 实施例8 | | 40.1 | 0.0038 |
| 实施例5 | 55体积% | 56.5 | 0.0070 |
| 实施例6 | | 47.9 | 0.0063 |
| 实施例7 | | 48.4 | 0.0063 |
| 实施例8 | | 47.2 | 0.0040 |
| 实施例6 | 60体积% | 60.5 | 0.0069 |
| 实施例7 | | 61.9 | 0.0068 |

[0151]

由表3的结果可以判定,即使填充率变高,也可以获得实用上没有问题的介电特性。

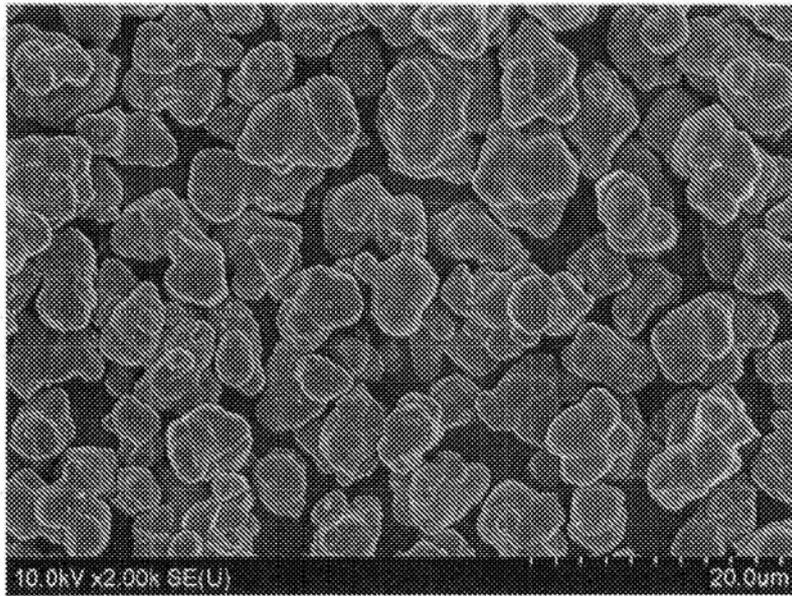


图1

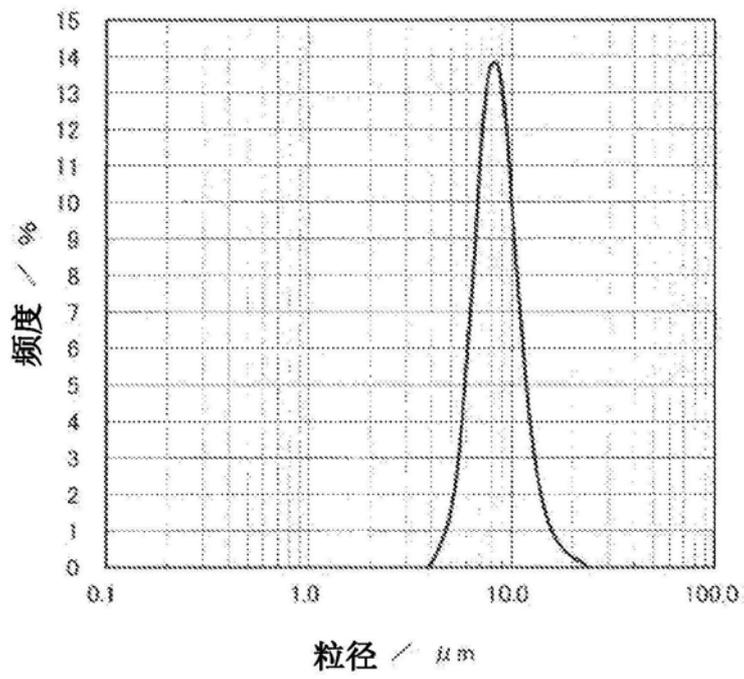


图2

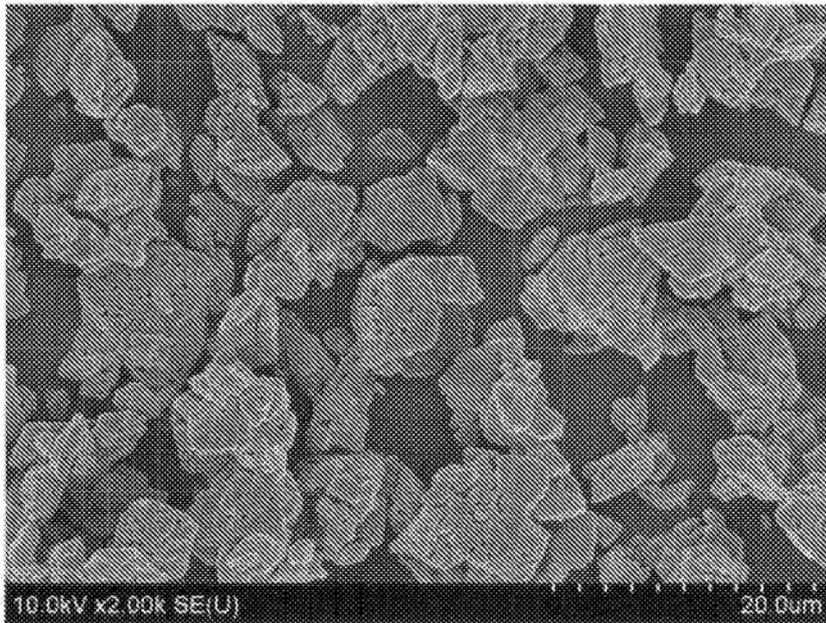


图3

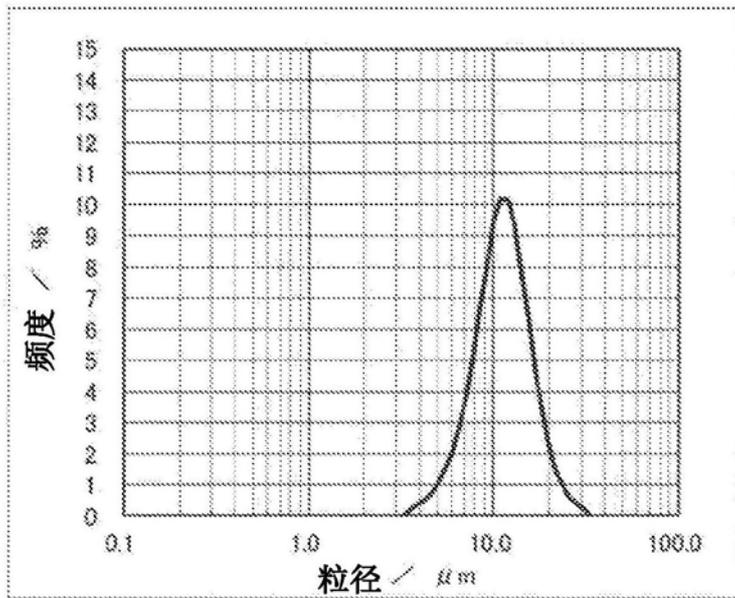


图4