

各種合成方法による誘電体材料の特徴

Characteristics of Dielectric Materials by Various Process

長田 功

Isao OSADA

はじめに

誘電体材料として古くから知られているチタン酸バリウムを中心として、複合ペロブスカイト誘電体材料に関しては、従来固相反応法による合成法が主体であった。最近の積層セラミックコンデンサの小型大容量化に伴い、一層の薄層化と高価なパラジウム内部電極より安価なニッケル内部電極への移行により、誘電体材料の微粉末化・高品質化と組成の均一化が要求されている。これらの要求に答えるべく材料メーカーを主体として、さまざまな製法が開発企業化されてきた。

近年では、これらの新規誘電体を使用して電子部品メーカーの努力により、1チップ100 μF の積層セラミックコンデンサが作製可能になっている。

また、チタン酸バリウムは単体として用いられることは少なく、多数の添加剤を加える事が多いので、これらの添加方法に関しても、最近では化学的方法により共沈させるか、または、基材の表面にコーティングする方法も実用化されている。

1. 誘電体材料の各種合成方法の紹介

現在、特殊な合成方法を除き量産化されている方法を列挙すると下記ようになる。

- ① 固相反応法
- ② 礬酸塩法
- ③ クエン酸法
- ④ 水熱合成法
- ⑤ ゴル・ゲル法
- ⑥ アルコキシド法

いずれの方法にしても、原料系より同伴する不純物の影響を避けるために、使用原料の選択が重要である。次にこれらの合成方法に関して説明する。

1.1 固相反応法

固相反応法は一般に原料として炭酸バリウムと酸化チタンの固相反応により作製する。反応式は $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$ である。原料である炭酸バリウムと酸化チタン中の不純物が全量、製品であるチタン酸バリウムに混入するために使用原料の選択が非常に重要であると共に、両原料の分散混合を充分に行う必要がある。

それでは、この両原料の製法による特徴と現在日本で入手可能な材料の紹介をする。

1.1.1 固相反応法に使用される炭酸バリウムの製法と特徴

(1) 硫化バリウムからの作製方法と得られた製品の特徴

現在、ほとんどのバリウム化合物は鉱石であるバライト (BaSO_4 : 硫酸バリウム) から作られる。すなわち、 $\text{BaSO}_4 + 2\text{C} \rightarrow \text{BaS} + 2\text{CO}_2$ の反応式に示す様に、バライト鉱石にオイルコークスを混合しロータリキルンにて還元培焼し、水溶性の硫化バリウムを浸出し、得られた硫化バリウム溶液に炭酸ガスを吹き込み、炭酸バリウムを作製する。

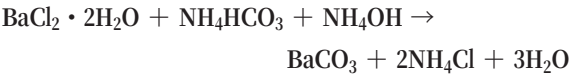


この方法で作製した炭酸バリウムの特徴：一番工程が短い方法であるため安価である事。欠点として製法上不純物として硫化物が混在するため、内部電極であるニッ

ケルを腐食する可能性がある事と、粒度分布が良好ではない事。

(2) 塩化バリウムからの作製方法と得られた製品の特徴

上記方法により得られた硫化バリウムに塩酸を加えて塩化バリウムを作製し、この溶液に重炭酸アンモニウムを反応させて、炭酸バリウムを作製する。



この方法にて得られた炭酸バリウムの特徴：不純物として硫化物を含まないために内部電極の腐食が無い事と、粒度分布が比較的良好である事。欠点是不純物として原料の塩化バリウムから来る塩素があるため、酸化チタンと混合分散する時に凝集性が強く、分散剤の選択が必要である事。現時点で固相法のチタン酸バリウムに用いる炭酸バリウムはこの方法の製品が一番多量に使用されている。

(3) 水酸化バリウムからの作製方法と得られた製品の特徴
製法は水酸化バリウム溶液に炭酸ガスを吹き込み作製する。



この方法で得られた製品の特徴：微粒子で比較的分散性の良好な炭酸バリウムが作製可能である事。原料である水酸化バリウムは塩化バリウムと水酸化ナトリウムより作製するため、工程が一番長く高価である事が欠点である。

以上、固相反応法に使用される原料である炭酸バリウムの製法と得られた製品の特徴を記述したが、いずれの製品にもバリウムの同族であるストロンチウムが不純物として混入しており、酸化チタンとの反応によりチタン酸ストロンチウムが生成しチタン酸バリウムに固溶して、キュリー点を低温側に移動させるので、不純物であるストロンチウム含有量に十分注意する必要がある。現在、入手可能なチタン酸バリウム向けの炭酸バリウムの一覧表を表1に示す。

表1 各種炭酸バリウムの分析値例.

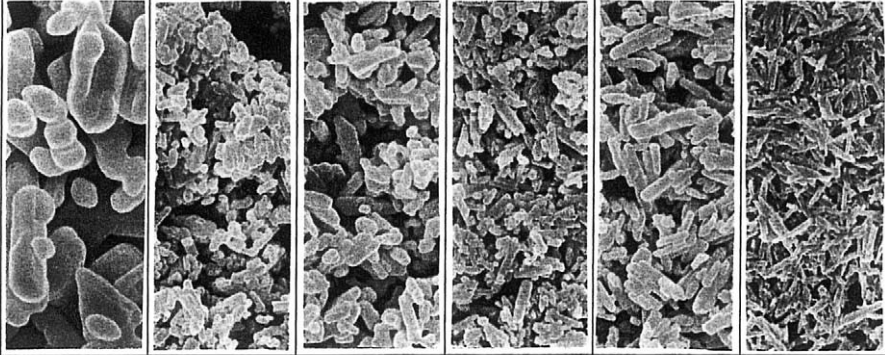
品質特性	硫化バリウムから	塩化バリウムから		水酸化バリウムから		
Cl(ppm)	25以下	880	110	25以下	90	25以下
Na(ppm)	10	2	7	10	200	5
Sr(ppm)	227	109	47	50	200	13
Ca(ppm)	13	6	4	1	72	6
Mg(ppm)	1以下	1以下	1以下	1以下	4	1以下
Fe(ppm)	1.4	0.1	6.2	0.9	1.1	3.6
比表面積(m ² /g)	2.19	8.73	5.76	12.48	8.70	29.07
SEM写真						

表2 酸化チタンの製造法と特性比較.

	SSA m ² /g	D50 μm	D90 μm	Fe ₂ O ₃ ppm	Al ₂ O ₃ ppm	SiO ₂ ppm	Nb ₂ O ₅ ppm	Na ₂ O ppm	SO ₃ ppm	Cl ppm
硫酸法-1	6.7	0.43	—	—	—	100	4300	—	300	—
硫酸法-2	—	0.4	—	20	500	100	200	40	100	—
塩素法-1	7.32	0.509	0.719	7.1	7.6	244	—	—	—	0.9
塩素法-2	7.01	0.624	1.145	0	0	75	—	—	—	107

1.1.2 固相反応法に使用される酸化チタンの製法と特徴

酸化チタンの製法には、硫酸法と塩素法がある。各製造方法とそれから得られる製品の特徴を記述する。

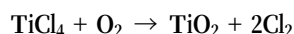
(1) 硫酸法による酸化チタンの製法と得られた製品の特徴

チタンの鉱石である FeTiO₃ に硫酸を加えて TiOSO₃ を作製し、これにアンモニアを加えて、含水のメタチタン酸「TiO(OH)₂」を作製し、これを焼いて酸化チタンを作製する。

この製品の特徴：固相法のチタン酸バリウムに用いられる酸化チタンでは一番安価である。欠点としては、不純物としてニオブ、硫酸根等を多量に含む事である。

(2) 塩素法による酸化チタンの製法と得られた製品の特徴

原料である四塩化チタンの塩素を酸素で置換して酸化チタンを作製する。



この方法により得られた製品の特徴：塩化物は沸点が低い蒸留が可能であるので、蒸留を行い純度の高い四塩化チタンを使用でき、極めて高純度の酸化チタンが得られる。また、乾式によるガス交換法であるため分散性も良く微粉末の製品が得られる。しかし高価である。

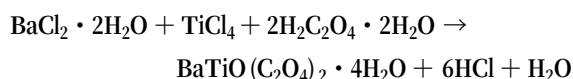
現在、高品位の固相法チタン酸バリウムの原料としては塩素法の酸化チタンが主体である。作製にあたっては、いずれの製法の酸化チタンを使用するにしても、通常の製品は顔料用が多く、アルミナ・シリカなどで表面処理が施されているので、無処理の酸化チタンを使用する必要がある。現在、日本で入手可能な酸化チタンを表2に示す。

1.1.3 固相法の製造工程

一般的な製造工程を図1に示す。この製法のキーポイントは、いかに酸化チタンと炭酸バリウムを均一に混合し、均一に焼成するかである。この意味で適切な原料の選択が重要である。特に使用する両原料の粉体特性（粒度・粒度分布・比表面積）と原料中に含まれる不純物に充分注意する必要がある。

1.2 蓚酸塩法による材料の合成方法

蓚酸塩法によるチタン酸バリウムの作製方法は、液相法の中では一番古くから開発企業化された製法である。原料として、塩化バリウム、四塩化チタン、蓚酸を使用する。液相法であるために、最終製品であるチタン酸バリウムの特性に一番影響するのは反応条件である。



前記反応式により得られた、蓚酸バリウムチタニル BaTiO(C₂O₄)₂・4H₂O を熱分解し化学量論的なチタン酸バリウムを合成することが可能である。

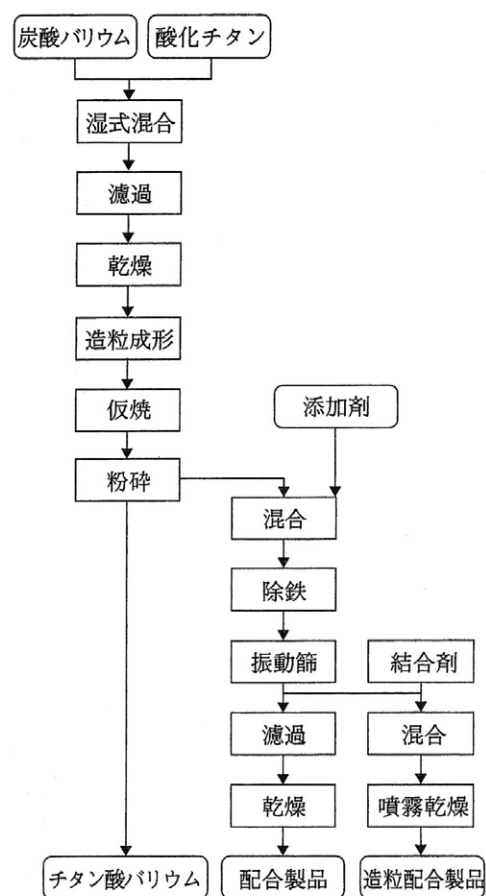
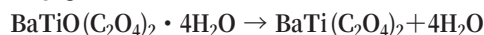


図1 固相法チタン酸バリウム（配合剤を含む）製造工程.

この熱分解過程には諸説があり、いまだに確定していないが、これまでの研究を総合すると下記の様であると考えられる。

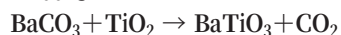
25 – 225°C:



225 – 465°C:



465 – 700°C:



この製造法に関しては、高純度チタン酸バリウムを作製する方法として、工業的に一つの標準となっている。製造工程を図2に示す。また合成にあたり注意すべき点を下記に示す。

- イ) 原料である四塩化チタン水溶液を加水分解しない様に注意する事。加水分解した原料を使用すると、中間品である蓚酸バリウムチタニルができずに最終製品のA/B比がずれる。
- ロ) 脱蓚酸の温度が最終製品の粒度に影響するので厳密な管理が必要である。
- ハ) 副生する塩酸を完全分離しないと、最終製品の電気特性を劣化させる。
- ニ) 1モルの製品を作製すると、6モルの塩酸が発生するので、排水処理に充分注意する。

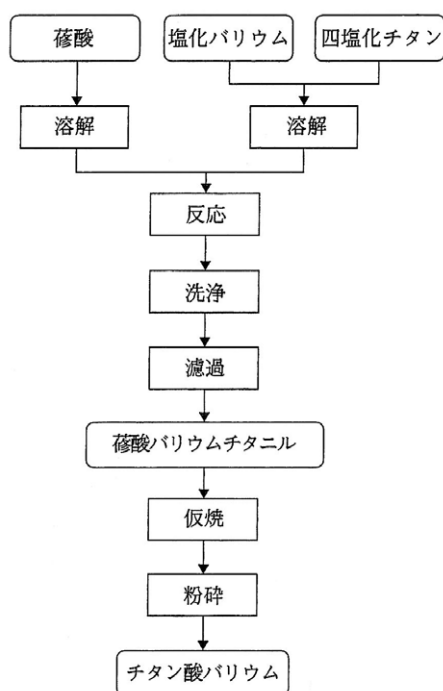
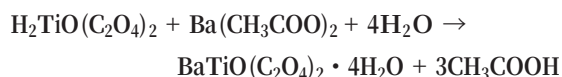


図2 蓚酸塩法チタン酸バリウム製造工程.

蓚酸塩法では、固相法に比較して原料である四塩化チタン、塩化バリウム、蓚酸、共に高純度品の入手が簡単である。また液相法であるため、原料の粉体特性は最終製品の特性には関係しない。しかし、最終製品であるチタン酸バリウムのBa/Ti比を反応条件にてコントロールする必要がある。また生成した蓚酸バリウムチタニルから付着する副生塩酸を水にて洗い流す時に蓚酸バリウムチタニルよりBaが溶出し、最終製品であるチタン酸バリウムのBa/Ti比が1以下、すなわちチタンリッチになるので、充分注意が必要である。

蓚酸バリウムチタニルの粒度は、反応温度と反応時間により決定するが、凝集体で得られるため、仮焼後に、この凝集体の骨格が残るため、最終製品であるチタン酸バリウムの粗大凝集粒子を生成しやすいことが問題である。従って適当な仮焼条件の選定と粗大粒子の解砕が必要になる。

従来からある蓚酸塩法の各種改良方法が提案されている。その一部を紹介すると、四塩化チタン水溶液を加水分解を受けやすく、組成制御が難しい事に注目して、蓚酸とチタニウムブトキシド $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ のイソプロパノール溶液を用意し、この混合溶液に酢酸バリウム水溶液を反応させて、蓚酸バリウムチタニルを得る事が提案されている。この方法では蓚酸イソプロパノール溶液とチタニウムブトキシドイソプロパノール溶液によって生じる $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ が酢酸バリウムと反応して蓚酸バリウムチタニル $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が生成すると考えられる。反応式を下記に示す。



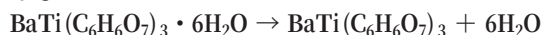
現在、入手可能な蓚酸塩法より得られた各種チタン酸バリウムのデータを表3に示す。

1.3 クエン酸塩法によるチタン酸バリウムの合成方法

この方法は蓚酸塩法による製法と同様に古くから研究されている、しかしコスト的に蓚酸塩法に比較して高価なゆえ企業化されたとの記憶は無い。製法を簡単に説明する。

クエン酸バリウム水溶液とクエン酸チタン水溶液を反応させ、作製された $\text{BaTi}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を熱分解してチタン酸バリウムを得る。分解過程を次に示す。

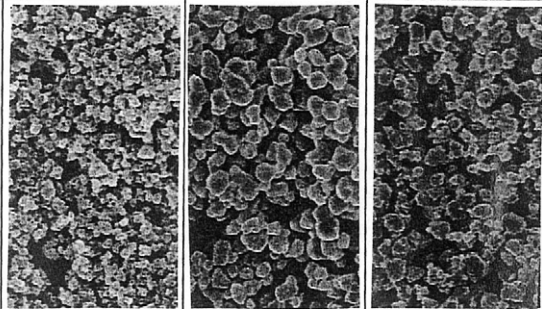
20 – 210°C:



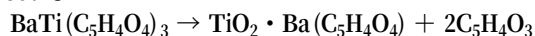
210 – 250°C:



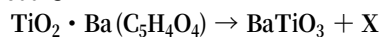
表3 修酸塩法のチタン酸バリウム.

グレード			A	B	C
モル比		蛍光X線	1.001	0.996	1.003
Fe ₂ O ₃	ppm	ICP - AES	4	5	6
Na ₂ O	ppm	ICP - AES	3	2	2
SrO	ppm	ICP - AES	73	79	56
MgO	ppm	ICP - AES	0	0	0
比表面積	m ² /g	BET法	6.69	2.68	3.65
lg. Loss	%	1200℃, 2hr	0.91	0.29	0.46
D (50)	μ m	マイクロトラック×100	0.47	0.72	0.61
D (90)	μ m	マクロトラック×100	2.38	1.09	0.99
酢酸可溶 BaO	%	ICP-AES	3.31	0.94	1.91
SEM 写真					

250 – 360℃:



360 – 600℃:



この作製方法に関しては、工業的な意味より分解過程の研究など学術的な対象となっている。この方法の特筆すべき点は、クエン酸バリウム水溶液とクエン酸チタニウム水溶液の反応において水溶液の pH.2 以上にすると作製されるチタン酸バリウムの Ba/Ti 比が 2 の製品になり、pH を最適な条件にすると A/B 比が 1 になる点である。

1.4 水熱法によるチタン酸バリウムの合成法

従来より、水酸化バリウムとメタチタン酸 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ の含水塩とを常圧下で加熱してもチタン酸バリウムが作製できることが知られているが、これを 100℃, 1 気圧以上の高温高压下で処理すると、常圧下の時より結晶性の良いチタン酸バリウムが生成する。これが水熱法による製造法である。反応式は $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{TiO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ で示される。工業的には、水酸化バリウムの代わりに、塩化バリウムより出発し、アルカリを加えて水酸化バリウムとし、工業的反応条件については、文献・特許などでは 200℃, 5 時間が例示されている。水熱合成法によるチタン酸バリウム作製に関する問題点および注意事項を下記に示す。

イ) 原料である水酸化バリウムには、その製法上、不純物として Na が含まれるので、使用前に Na 分を出来るだけ除去する必要がある。そうしないと最終製

品の電気特性に悪影響を与える。

- ロ) 作製されたチタン酸バリウムは微粉末であるため、ある程度の仮焼を行い、粒度の増大を図る必要がある。仮焼及びセラミック化時に、もともと粒子中に一部存在していた (OH) 基が抜けてポアが生成する (図3)。この点が水熱合成法の欠点である。
- ハ) 合成反応後の水洗過程で、Ba が失われて製品であるチタン酸バリウムの Ba/Ti 比がずれる可能性がある。ので、いかに 1 に保つか各種工夫が必要である。
- ニ) ペロブスカイト構造の B サイトの Ti を一部 Zr にて置換した製品も作製可能である。

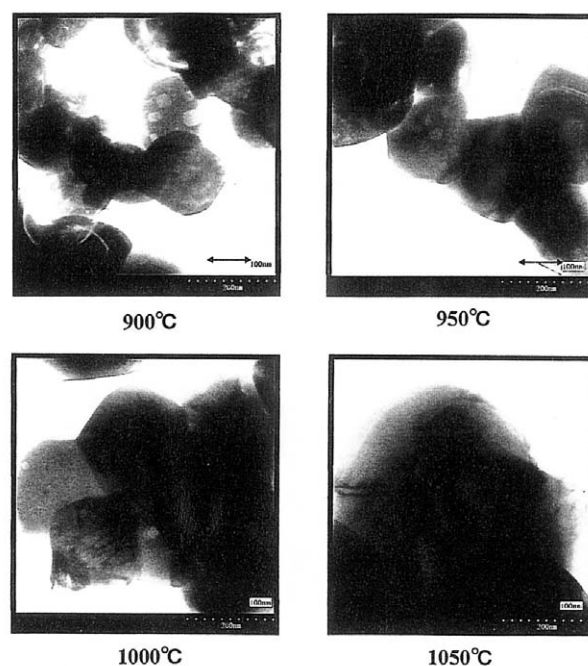
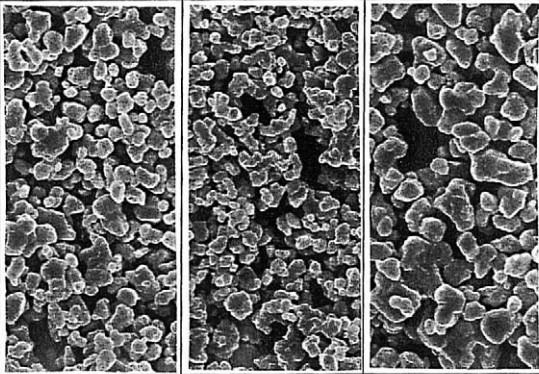


図3 水熱合成法によるチタン酸バリウム中のポア.

表4 ゼル・ゲル法の複合ペロブスカイト構造品例.

		A	B	C
モル比 (A/B)		1.005	1.006	0.999
mol %	BaO	46.14	42.96	45.83
	CaO	3.99	7.20	4.15
	TiO ₂	42.40	40.97	40.06
	ZrO ₂	7.47	8.87	9.96
D(50) [μm]		0.70	0.70	0.81
比表面積 [m ² /g]		2.50	3.10	2.18
ig. Loss [%]		0.22	0.21	0.25
SEM写真				

1.5 ゼル・ゲル法による合成方法と製品の特徴

この方法での代表的な製法は、バリウムの水酸化物のゲルとチタンのゾルとを混合し、乾燥（スプレードライヤー）し、仮焼・粉碎し製品にすることである。この方法における一番重要な点は、工程途中での組成分析をいかに精度よく行えるかである。

無機あるいは有機の塩のゾルまたはゲル混合する方法であるため、様々な複合材料が作製でき、特に積層セラミックコンデンサの中で、F特性用の各種添加剤を最初から完全固溶させて使用する材料の作製には最適である。また最近では、ペロブスカイト構造のABO₃の内、Bサイトのチタンは微粉末の酸化チタンを用いて、Aサイトのみ各種金属塩のゾルを使用するなど、従来の固相法とゾル・ゲル法の間期的な方法も採用される様になってきた。

この事は、従来と異なり、現時点では各種元素の超微粉末が工業的規模にて入手可能になったためである。この方法にて材料を作製する時の注意事項は、ゾルないしゲルの混合時の分散と乾燥作業であり、特に迂闊に乾燥するとパンケーキのようになってしまい、後工程で問題を起こすため、多くの場合は有機溶剤を含むスラリーをスプレードライヤーで乾燥させ、後工程の仮焼工程へ移行する方法がベターである。

当方法で作製した製品の複合ペロブスカイト構造品の事例を表4に示す。

1.6 アルコキシド法による合成法と得られた製品の特徴

アルコキシド法による作製方法は、DuPont社等により、20年前ごろに研究されていたが、原料系が高価なため、実用には供されなかった。しかし昨今の誘電体メモリーの実用化等と、積層チップコンデンサの小型・高容量化による高付加価値化により、高価な材料も使用出来る状況が出てきた。既に試作的にこの方法により得られた製品により電子部品の作製が試みられている。

DuPont社の製造方法を紹介すると、図4に示す工程図の様にチタンのアルコキシドとして、イソプロポキシドではなくブトキシドを用いて、両者をジェット混合機で急速に混合した後、この混合物を還流下で加熱し生成した沈殿を結晶化し製品を得る。この際チタン酸バリウムのBa/Ti比を1にするため、原料である水酸化バリウムをチタンに対して約10モル%過剰に加える必要がある。

この方法以外に、バリウムとチタン共にアルコキシドを用いるフル・アルコキシド法による作製法もよく知られた方法である。特に、最近の高容量メモリーとして開発が急速に進んでいる誘電体メモリーの製法には、フル・アルコキシド法により、各種誘電体組成のアルコキシド溶液を作り、基板の上に塗布し加水分解させ誘電体膜を作製する時によく用いられる。粒子として得る時は適当な加水分解条件を設定すると、微粒子で球状の非常に粒度分布の良い製品が得られる。（表5）

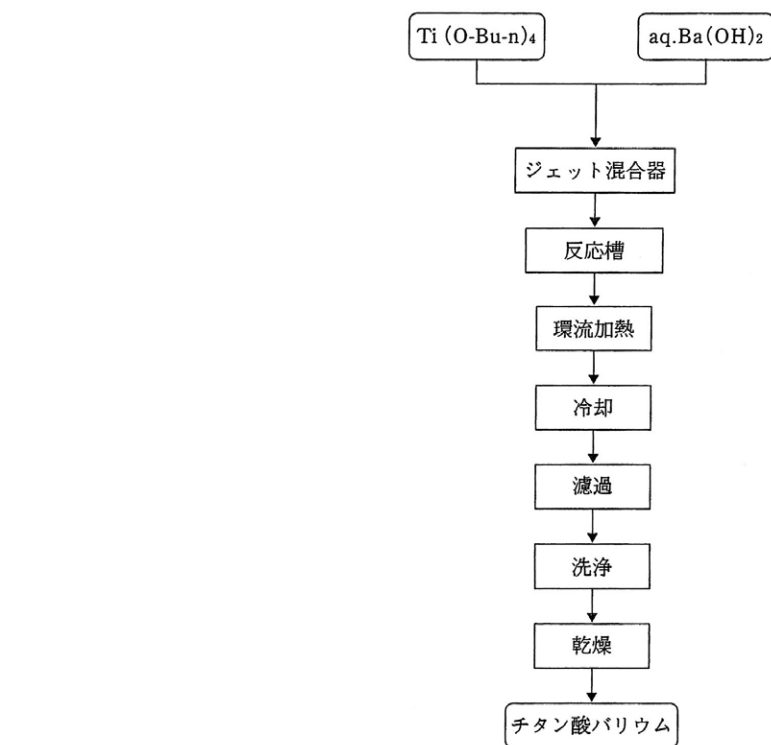


図4 アルコキシド法チタン酸バリウム製造工程.

表5 アルコキシド法のチタン酸バリウム.

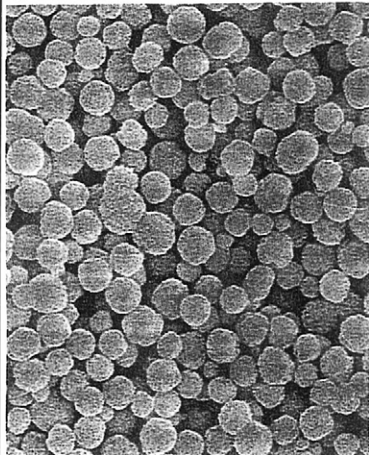
モル比		蛍光X線	1.001
Fe ₂ O ₃	ppm	ICP - AES	3
Na ₂ O	ppm	ICP - AES	0
SrO	ppm	ICP - AES	15
MgO	ppm	ICP - AES	1
比表面積	m ² /g	BET法	6.8
Ig.Loss	%	1200℃、2hr	0.82
D(50)	μ m	マイクロトラック×100	0.53
D(90)	μ m	マイクロトラック×100	0.69
SEM写真			
			
			

表6 各種合成法の比較表.

		固相法	ゾル・ゲル法	水熱法	シュウ酸塩法	アルコキシド法
1	組成のバラエティ	◎	◎	△→×	×	○
2	結晶性	△	○	◎	○	◎
3	粒径自由度	○	○	×	○	◎
4	組成比の自由度	◎	◎	×	×	○
5	原理コスト	◎ (1)	○ (2)	×	△ (2.5)	×
6	純度	3N	3N	3N	3N	3N
7	均一性	×	○	○	○	◎
8	BET	≤ 3 m ²	≤ 4 m ²	≤ 100m ²	≤ 8 m ²	≤ 100m ²
9	組成比自由度	◎	◎	×	×	◎
10	組成比安定性	○	△	△	◎	△
	薄層対応 (1 μm 以下)	×	○	○	△	◎
	高誘電率対応	×	○	○	○	◎

2. 各種合成法による誘電体材料の比較

セラミックコンデンサの原料であるチタン酸バリウムを主体として、各種合成方法と得られた製品について述べてきたが、各方法により作製された製品の特徴の比較表を表6に示す。(注：クエン酸法は、蔦酸法と出来た製品の特徴がほぼ同一であるので省く)チタン酸バリウムの単体での合成は、ほぼ上記の記載の通りであるが、最近、完全な配合剤入りの材料に関して、上記以外、又は上記の方法の組み合わせ方法も採用されている。

おわりに

最近のIT関連産業の躍進に伴い、電気回路に不可欠なコンデンサの需要が急拡大している。コンデンサの中でも特に積層セラミックコンデンサはその周波数特性の良さおよび表面実装のしやすさにより、前年度比で40%を超える勢いで急成長した。セラミックコンデンサの分野は世界で、日本が技術的にも、生産数量的にも一番である。昨今とはかく各分野で欧米に押されがちである中、日本が誇れる数少ない技術であるといえる。原料メーカーおよび電子部品メーカーが協力しあい、更なる発展を期待したい。



著 者

氏名 長田 功

Isao OSADA

所属 電材事業本部