

發明專利說明書 200530126

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：9313016P

※申請日期：93-10-5

※IPC 分類：C01B33/141

一、發明名稱：(中文/英文)

水溶劑稀土類金屬化合物溶膠及其製造方法、以及使用其之陶瓷粉末之製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商村田製作所股份有限公司

MURATA MANUFACTURING CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

伴野 國三郎

TOMONO, KUNISABURO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國京都府長岡京市天神二丁目26番10號

26-10, TENJIN 2-CHOME, NAGAOKAKYO-SHI, KYOTO-FU, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1.長谷川 貴志

HASEGAWA, TAKASHI

2.中村 泰也

NAKAMURA, YASUNARI

3.岡田 一成

OKADA, KAZUNARI

國籍：(中文/英文)

1.2.3.均日本 JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2003年10月09日；特願2003-351173

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種水溶劑稀土類金屬化合物溶膠及其製造方法，以及使用其之陶瓷粉末之製造方法。

【先前技術】

先前，作為構成電容器之高介電係數系介電體磁器組合物，BaTiO₃系磁器得以廣泛實用化。故通常以調整介電係數之溫度特性或提高燒結性為目的而添加各種副成分。積層電容器為增大其靜電容量而逐年薄層化，近年來每一層之厚度為數 μm 以下之製品亦得以商品化。於如此進行薄層化之積層電容器中材料之均一性於先前亦進一步要求。因此副成分之微粒化成為必要。

為均一混合微粒化之副成分與BaTiO₃等主成分，必須防止副成分微粒子凝集，因此較好是與BaTiO₃等主成分混合前，副成分作成溶膠(膠體溶液)而存在。

因此，專利文獻1中提出有製造含有作為副成分之一之稀土類金屬的有機溶膠之方法。

專利文獻1：日本專利特表平11-501609號公報

發明所欲解決之課題

但，因專利文獻1中揭示之先前的稀土類金屬化合物溶膠為有機溶膠，故存在於其製造或使用中需要防爆裝置，難以降低製造成本之問題。

本發明係鑒於上述問題開發而成者，其目的在於提供一種稀土類金屬化合物之微粒子無凝集且操作容易又無需防

爆裝置之水溶劑稀土類金屬化合物溶膠及其製造方法。
又，本發明之目的係同時提供一種可製造於陶瓷粉末中均一地分散有稀土類金屬元素之陶瓷粉末之陶瓷粉末之製造方法。

【發明內容】

本發明之請求項1之一種水溶劑稀土類金屬化合物溶膠，其係稀土類金屬化合物分散於水中者，其特徵在於：上述稀土類金屬化合物含有具有3個以上的羧基之羧酸或羧酸鹽及選自Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu之至少一種稀土類金屬，且上述羧酸或上述羧酸鹽之羧基與上述稀土類金屬之莫耳比(羧基/稀土類金屬)為1.2~3之範圍內。

又，本發明之請求項2之水溶劑稀土類金屬化合物溶膠，其中於請求項1之發明中，上述羧酸或上述羧酸鹽為檸檬酸或檸檬酸鹽。

又，本發明之請求項3之水溶劑稀土類金屬化合物溶膠之製造方法，其特徵在於：含有準備選自Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu之至少一種稀土類金屬之酸性水溶液或鹼性水溶液，或分散有上述稀土類金屬之氫氧化物之水性分散液之步驟，以及於上述任一種溶液中，以上述羧基與上述稀土類金屬之莫耳比(羧基/稀土類金屬)為1.2~3之範圍之方式添加具有3個以上羧基之羧酸或羧酸鹽的步驟。

又，本發明之請求項4之水溶劑稀土類金屬化合物溶膠之

製造方法，其中於請求項3之發明中，上述羧酸或上述羧酸鹽為檸檬酸或檸檬酸鹽。

又，本發明之請求項5之陶瓷粉末之製造方法，其特徵在於：使用如請求項1或請求項2之水溶劑稀土類金屬化合物溶膠作為副成分原料。

發明效果

根據本發明之請求項1至請求項4之發明，可提供一種稀土類金屬化合物之微粒子無凝集且操作容易又無需防爆裝置之水溶劑稀土類金屬化合物溶膠及其製造方法。

又，根據本發明之請求項5之發明，同時提供一種可製造於陶瓷粉末中均一地分散有稀土類金屬元素之陶瓷粉末之陶瓷粉末之製造方法。

【實施方式】

繼而，關於本發明之水溶劑稀土類金屬化合物溶膠之製造方法加以說明。

首先，準備作為原料之稀土類金屬化合物作成液體。該液體可為酸性水溶液，亦可為鹼性水溶液。又亦可為使氫氧化物分散於水中之水性分散液。充分攪拌該水溶液或水性分散液，並以羧基與稀土類金屬之莫耳比(羧基/稀土類金屬)為1.2~3之範圍之方式添加具有3個以上羧基之羧酸或羧酸鹽。為促進反應亦可加熱。此時可形成結合有稀土類金屬離子與羧酸之多聚體。若該多聚體之大小適當則成為水溶劑稀土類金屬化合物溶膠(以下，簡稱為「溶膠」)，過大則生成沉澱，液體白濁。白濁之情形則進行添加氨水等之

操作調整液體的pH值。藉由提高液體之pH值而適度地切斷多聚體之鍵結，形成為未產生沉澱之程度的大小。即液體成為溶膠。為不生成沉澱而形成溶膠，平均粒徑必須為大致150 nm以下。此時液體之黏性會增大(溶膠化)，該情形時使用純水稀釋。

添加之羧酸或羧酸鹽，僅具有1個或2個羧基之情形時，含有稀土類金屬離子與羧酸之錯合物之穩定性不充分，故該多聚體之溶膠亦不穩定，會產生氫氧化物沉澱。

使用具有3個以上羧基之羧酸或羧酸鹽之情形時錯合物穩定性良好，即溶膠亦穩定，不生成氫氧化物之沉澱。羧酸或羧酸鹽中因檸檬酸或檸檬酸鹽對水之溶解度較高，可製造收率較好之溶膠，故較好。

具有3個以上羧基之羧酸或羧酸鹽之羧基與稀土類金屬之莫耳比(羧基/稀土類金屬)不足1.2則生成稀土類金屬之氫氧化物沉澱，若該莫耳比超過3則可能會溶液化而不生成溶膠。

為以獲得之溶膠作為副成分原料製造例如作為積層電容器之材料之陶瓷粉末，需要混合BaTiO₃等主成分與作為副成分原料之溶膠。為混合，例如使用有預備於內部具有螺旋槳之容器中混合有BaTiO₃等主成分與純水之漿料，以螺旋槳攪拌該漿料並於其中滴下溶膠之方法。又，本發明之陶瓷粉末之製造方法，亦可用於製造作為積層電容器以外之電子零件之材料而使用之陶瓷粉末之情形。

使用偏差比、強度比之兩者作為表示獲得之陶瓷粉末中

稀土類金屬是否均一分佈之指標。關於該等之指標之計算方法進行說明。

首先，以波長分散型X光線微量分析儀關於稀土類金屬分析陶瓷粉末之壓粉體表面。測定區域一邊為 $81.92\ \mu\text{m}$ 之正方形，該區域分割為 $65536(256\times 256)$ ，測定各點之特性X光線強度。

即使測定區域內分析元素完全均一地分佈，各測定點之X光線強度亦不等，理論上該標準偏差為平均X光線強度之平方根。自測定結果求得之實際的標準偏差(測定標準偏差)不可能小於理論標準偏差，分析元素之偏離程度越大則其越大。此處若將偏差比定義為理論標準偏差/測定標準偏差則該值越接近1(越大)，分析元素之分佈越均一。

因為若測定區域內分析元素完全均一地分佈則強度分佈為正態分佈，故其平均值應與中央值一致。但，若存在偏離則強度高於平均值之測定點會變多，且中央值會大於平均值。此處若將強度比定義為中央值/平均值，則該值越接近1則分析元素之分佈越均一。

繼而，基於更具體的實施例說明該發明。又，該發明之範圍內之實施可能的形態當然並非係限定於如下之實施例者。

實施例1

於常溫下充分攪拌硝酸鈦水溶液，並添加對於鈦1莫耳為0.75莫耳之檸檬酸三銨(以羧基計為2.25莫耳)。液體白濁。於液體中加入對於鈦1莫耳為3莫耳之氨水並充分攪拌，液

體變為透明，獲得淡紅色溶膠(試料號1)。

比較例1

於常溫下充分攪拌硝酸鈦水溶液，並添加對於鈦1莫耳為1.10莫耳之酒石酸鈉(以羰基計為2.20莫耳)、1.10莫耳之草酸(以羰基計為2.20莫耳)、又1.10莫耳之琥珀酸(以羰基計為2.20莫耳)。液體白濁。於溶液中加入對於鈦1莫耳為3莫耳之氨水並充分攪拌，生成氫氧化鈦沉澱(試料號21~23)。

比較例2

於常溫下充分攪拌硝酸鈦水溶液，並添加對於鈦1莫耳為2.20莫耳之醋酸銨(以羰基計為2.20莫耳)、或2.20莫耳之乳酸(以羰基計為2.20莫耳)。液體白濁。於液體中加入對於鈦1莫耳為3莫耳之氨水並充分攪拌，生成一部分溶膠，但不穩定，隨著時間之經過而生成氫氧化鈦沉澱(試料號24~25)。

實施例2

使用硝酸鈦水溶液實行與實施例1同樣之操作獲得無色透明溶膠(試料號2)。

實施例3

常溫下充分攪拌硝酸鎳水溶液，並添加對於鎳1莫耳為0.75莫耳之檸檬酸。液體白濁。於液體中加入對於鎳1莫耳為3莫耳之氨水並充分攪拌，液體變為透明，獲得淡黃色溶膠(試料號3)。

實施例4

於常溫下充分攪拌硝酸鎳水溶液，並添加對於鎳1莫耳為

0.55莫耳之乙二胺四醋酸(以羰基計2.20莫耳)。液體白濁。於液體中加入對於鎢1莫耳為3莫耳之氨水並充分攪拌，液體變為透明，獲得淡黃色溶膠(試料號4)。

實施例5

將藉由於硝酸鎢水溶液中添加氨水，過濾·水洗生成的沉澱而獲得之氫氧化鎢粉末分散於純水中形成水性分散液。於常溫下充分攪拌該液體，並添加對於鎢1莫耳為0.75莫耳之檸檬酸三銨。因殘留一部分未反應之氫氧化鎢，故藉由以No.5C之定量濾紙過濾，獲得淡黃色溶膠(試料號5)。

實施例6

於氯化鎢水溶液中加入氨水生成氫氧化鎢後，於常溫下充分攪拌，並添加對於鎢1莫耳為0.75莫耳之檸檬酸三銨。藉由加熱至60℃並持續攪拌而促進反應。因殘留一部分未反應之氫氧化鎢，故藉由以No.5C之定量濾紙過濾，獲得淡黃色溶膠(試料號6)。

實施例7

將添加之檸檬酸三銨的量對於鈦1莫耳設為0.40莫耳(以羰基計為1.20莫耳)、0.45莫耳(以羰基計為1.35莫耳)、0.50莫耳(以羰基計為1.50莫耳)、0.80莫耳(以羰基計為2.40莫耳)、或1.00莫耳(以羰基計為3.00莫耳)，與實施例1進行同樣的操作，獲得淡紅色透明溶膠(試料號7~11)。試料號7、8中之溶膠完全無流動性(凝膠化)，必須以純水稀釋，故較好是對於稀土類金屬1莫耳之羰基量為1.5莫耳以上。

比較例3

添加之檸檬酸三銨的量對於鈦1莫耳為0.20莫耳(以羰基計為0.60莫耳)、或1.10莫耳(以羰基計為3.30莫耳)，與實施例1進行同樣的操作(試料號26、27)，試料26中生成氫氧化鈦沉澱，試料27中不生成溶膠而完全溶液化。

表1匯總表示以上之結果。使用大塚電子製造之DT-1200，以超音波衰減法測定平均粒徑。又關於試料號10、26、27之液體與BaTiO₃混合製造之陶瓷粉末以波長分散型X光線微量分析儀測定稀土類金屬元素之分佈，於表2中表示自測定結果算出之偏差比、強度比、均一區域。

[表1]

試料號	稀土類金屬類	羧酸種類	羰基/稀土類金屬種類(莫耳比)	平均粒徑(nm)	收率(%)	生成物之狀態
1	Ho	檸檬酸三銨	2.25	10.8	85	淡紅色透明溶膠
2	Y	檸檬酸三銨	2.25	15.9	85	無色透明溶膠
3	Dy	檸檬酸	2.25	無資料	無資料	淡黃色透明溶膠
4	Dy	乙二胺四醋酸	2.20	無資料	54	淡黃色透明溶膠
5	Dy	檸檬酸三銨	2.25	無資料	68	淡黃色透明溶膠
6	Dy	檸檬酸三銨	2.25	無資料	無資料	淡黃色透明溶膠
7	Ho	檸檬酸三銨	1.20	55.8	無資料	高黏性淡紅色透明溶膠
8	Ho	檸檬酸三銨	1.35	44.3	無資料	高黏性淡紅色透明溶膠
9	Ho	檸檬酸三銨	1.50	42.6	無資料	淡紅色透明溶膠
10	Ho	檸檬酸三銨	2.40	17.9	無資料	淡紅色透明溶膠
11	Ho	檸檬酸三銨	3.00	48.0	無資料	淡紅色透

						明溶膠
21*	Ho	酒石酸鈉	2.20	> 300	-	生成沉澱
22*	Ho	草酸	2.20	> 300	-	生成沉澱
23*	Ho	琥珀酸鈉	2.20	> 300	-	生成沉澱
24*	Ho	醋酸銨	2.20	> 300	-	生成沉澱 (一部分溶膠)
25*	Ho	乳酸	2.20	> 300	-	生成沉澱 (一部分溶膠)
26*	Ho	檸檬酸三銨	0.60	237.2	-	生成沉澱
27*	Ho	檸檬酸三銨	3.30	無法測定	-	溶液

[表 2]

試料號	液體狀態	稀土類金屬種類	偏差比	強度比
10	溶膠	Ho	1.00	0.88
26*	含沉澱之漿料	Ho	0.87	0.82
27*	溶液	Ho	0.91	0.77

表 1 及表 2 中，試料號中附有 * 者係偏離本發明之範圍之試料。

如自表 1 所知，使用之羧酸或羧酸鹽僅有 1 個或 2 個羧基之情形時，會生成氫氧化物沉澱，故並非較好(參照試料號 21~25)。

即使使用之羧酸或羧酸鹽具有 3 個以上羧基之情形時，但若羧基與稀土類金屬之莫耳比(羧基/稀土類金屬)低於 1.2，則仍然會生成氫氧化物沉澱，故並非較好(參照試料號 26)。相反若莫耳比(羧基/稀土類金屬)高於 3，則會溶液化，故並非較好(參照試料號 27)。

若比較自相同酸性溶液起始之情形的收率，則可知作為羧酸鹽使用有檸檬酸鹽之情形時(試料號 1、2)，高於使用有與其不同之羧酸之情形(試料號 4)，故而尤其好的是使用之羧酸或羧酸鹽為檸檬酸或檸檬酸鹽。

又如自表2可知，作為副成分原料使用溶膠製造陶瓷粉末之情形時，與使用含沉澱之漿料或溶液之情形相比可獲得稀土類金屬均一分佈之陶瓷粉末。

五、中文發明摘要：

先前之稀土類金屬化合物溶膠由於為有機溶膠，故其製造或使用中需要防爆裝置，難以降低製造成本。

本發明之請求項1之一種水溶劑稀土類金屬化合物溶膠，其係於水中分散有具有3個以上的羰基之羧酸與選自Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu之至少一種稀土類金屬之莫耳比(羰基/稀土類金屬)滿足1.2~3之關係的稀土類金屬化合物。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種水溶劑稀土類金屬化合物溶膠，其特徵在於：其係於水中分散有稀土類金屬化合物者，上述稀土類金屬化合物含有具有3個以上羰基之羧酸或羧酸鹽與選自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu之至少一種稀土類金屬，且上述羧酸或上述羧酸鹽之羰基與上述稀土類金屬之莫耳比(羰基/稀土類金屬)為1.2~3之範圍內。
2. 如請求項1之水溶劑稀土類金屬化合物溶膠，其中上述羧酸或上述羧酸鹽為檸檬酸或檸檬酸鹽。
3. 一種水溶劑稀土類金屬化合物溶膠之製造方法，其特徵在於包含：準備含有選自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu之至少一種稀土類金屬之酸性水溶液或鹼性水溶液，或分散有上述稀土類金屬之氫氧化物之水性分散液之步驟；以及於上述任一種液體中，以上述羰基與上述稀土類金屬之莫耳比(羰基/稀土類金屬)為1.2~3之範圍之方式添加具有3個以上羰基之羧酸或羧酸鹽的步驟。
4. 如請求項3之水溶劑稀土類金屬化合物溶膠之製造方法，其中上述羧酸或上述羧酸鹽為檸檬酸或檸檬酸鹽。
5. 一種陶瓷粉末之製造方法，其特徵在於：使用如請求項1或2之水溶劑稀土類金屬化合物溶膠作為副成分原料。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)