研 究

塩素法で合成した高純度超微粉酸化チタンの粒度分布

堺 英樹

東邦チタニウム(株)電材事業部電材営業開発部, 〒253-8510 茅ヶ崎市茅ヶ崎 3-3-5.

Preparation of High Dispersion TiO₂ Powders by Chloride Process to Synthesize Ultra Fine Dielectric Powders

Hideki Sakai

Electronic Materials Sales & Development Dept., Electronic Materials Div., TOHO TITANIUM Co., Ltd.,
3-3-5 Chigasaki, Chigasaki 253-8510.

Received August 9, 2005

SYNOPSIS

TiO₂ powders prepared by Chloride process under conventional conditions were found to consist of anatase-type particles and rutile-type particles. Conventional TiO₂ powders are mixtures of these two different size-range groups of particles, common TiO₂ powders has a substantial particle distribution. Two types of ultra fine TiO₂ powders at a same level of particle size, namely anatase rich type (ratio of anatase to rutile > 90%) and rutile rich type (ratio of rutile to anatase > 90%), were synthesized by using fine tuned process control. Both powders were synthesized to have SSA of about 30 m²/g and an average particle sizes to be about 40 nm. The particle size distributions of both powders were found to be much less than conventional TiO₂ powders of this size. These TiO₂ powders were suitable for the solid state reaction of narrow particle distribution BaTiO₃ ultra-fine powders for high quality MLCC.

KEY WORDS

chloride process, ultra fine TiO₂ powder, anatase, rutile, particle size distribution

1 結 言

近年、積層セラミックコンデンサー (MLCC) のダウンサイジングの進展は目覚しく、0402サイズ、X7Rタイプで、誘電体1層の厚みは1 μm、1 μFのNi内電MLCCを実現。すでに市場されている¹⁾。2006年には、0.5 μmの誘電体層のMLCCが開発されるとの予測もある²⁾、こうした背景の中、誘電体層の主原料であるBaTiO₃(BT)は、粒径が細かく、粒度分布がシャープなものが望まれている。特にX7R特性を実現するためには、誘電体1層に厚み方向4~5個のBTが必要であると言われており、0.2 μm以下で粒度分布に優れ、テトラゴナリティーの高いBTが求められ、各社開発にしのぎを削っている^{2,3)}。

一方、BTの合成には、さまざまな方法が提案されている²⁻¹²⁾が、市場で量産化されているものは、固相法⁵⁻¹⁰⁾、硫酸塩法¹¹⁾、水熱法¹²⁾がある。特に固相法は、出発原料粒径を小さくすることで小粒径BTの合成が容易で、コストがかからないことから、近年見直されつつある。周知のごとく固相法は、TiO₂とBaCO₃を混合、焼成してBTを合成する方法で、以下の反応プロセス⁵⁻⁹⁾が提唱されている。

焼温過程でまずBaCO₃が分解をはじめ、BaがTiO₂に拡散し、中間相(Ba₂TiO₄)を経て最終的にBTが形成される。BTの固相法プロセスでは、TiO₂は分解しないので、最終的に得られたBTの形状や粒度分布には、原料TiO₂の形状や粒度分布が大きく影響していると考えられる。

TiO₂の合成は、工業的にはFeTiO₃を出発原料とした湿式プロセスである硫酸法とTiCl₄の気相反応である塩素法¹³⁾が用いられている。TiCl₄は、常温で液体のため、蒸留により比較的容易に純度を高めることが可能である。純度の高いTiCl₄(3N)を用いれば、高純度なTiO₂(3N)が得られることから、不純物に特性が左右されやすい電子材料用BTの原料には、塩素法のTiO₂が多く用いられている。

本研究の目的は、今後開発される高積層(高容量)タイプのMLCCに用いられる固相法BT(0.2 μm以下)の合成に適した、

粒度分布に優れた超微粉 TiO_2 ($30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上) を、塩素法で得る事にある。 TiO_2 粒子の結晶系と粒度分布の関係を調べる事により、粒度分布のシャープな超微粉 TiO_2 が得られたので、報告する。

2 実験方法

Fig.1 に、実験で用いた反応系の概略図を示す。3N に精製された TiCl_4 と純水を気化器で気化した後、予熱するため N_2 ガスで予熱炉に送り、また、高純度 O_2 ガスも別途予熱炉に送り、バーナーで燃やす。反応式は以下ようになる。

冷却ガスで冷却された後、 TiO_2 粒子は、コレクターで回収される。

TiO_2 粒子の比表面積は、BET (Brunauer Emmett Teller) 法により求めた。 TiO_2 粒子のルチルとアナターゼの比率 (ルチル化率) を XRD パターンより、以下の式¹⁴⁾で求めた。

$$\text{ルチル化率} = 1 / (1 + K(I_a/I_r)) \times 100 \quad (5)$$

where:

I_r = net intensity of rutile diffraction (110) maximum.

I_a = net intensity of anatase diffraction (101) maximum.

K = slope of calibration curve when intensity ratio I_r/I_a is plotted against weight ratio W_r/W_a .

where:

I_r/I_a is plotted against weight ratio W_r/W_a .

W_r = weight of rutile.

W_a = weight of anatase.

TiO_2 粒子の微細構造は、FE-SEM (S-4700: HITACHI) と FE-TEM (HF-2000: HITACHI) により観察された。特に、TEM の電子ビームをおよそ 10 nm 程度に絞り、各粒子ごとに照射し、電子線回折パターンを解析する事により、 TiO_2 粒子 1 つぶ 1 つぶごとの結晶系を調べた。また、1 次粒子の個数基準の粒度分布は、10 万倍の SEM 写真を 3 視野とり、810 粒子の粒径を測定して求めた。

3 実験結果および考察

Fig.2 に通常の東邦チタニウムにおける反応条件で作成された TiO_2 のルチル化率と比表面積の関係を図示する。塩素法における通常の反応条件では、比表面積が大きくなるとルチル化率は下がっていく傾向にある。Fig.3 に比表面積 $23 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ルチル化率 70% の TiO_2 の SEM 写真を示す。また、TEM 観察の結果を、Fig.4 に示した、Fig.4 (a) に示された粒子の一部を拡大し、わかりやすくスケッチしたものが Fig.4 (b) である。大

Fig.2 SSA vs. Ratio of Rutile and Anatase.

Fig.1 Schematic diagram of the entire experimental.

Fig.3 SEM image ($\times 50,000$) of TiO_2 samples ($23 \text{ m}^2/\text{g}$, ratio of rutile to anatase = 70%).

Fig.5 Particle size vs. Ratio of Rutile and Anatase.

きな粒子のA点の電子線回折パターンがFig.4(c), 小さな粒子のB点の電子線回折パターンがFig.4(d)に示されている。これらの回折パターンを解析した結果、A点はルチルの(101)単結晶パターン、B点はアナターゼの(111)単結晶パターンである事が判明した。同様の観察を、比表面積 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$, $12.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の粒子で行い、粒径とルチル化率で整理した図を、Fig.5に示す。これらの観察からわかった事は、塩素法で得られた粉は、すべてアナターゼかルチルの単結晶で、ルチルとアナターゼの混合粉であるということである。1粒子がアモルファスであったり、多結晶になっているもの、ルチルとアナターゼが1粒子内に混在しているもの等は、一切観察されなかった。

(4) 式に示した塩素法の反応式は、以下のように酸化反応(6)と加水分解反応(7)に分けられる。

酸化反応ではルチルができやすく、加水分解ではアナターゼが得られやすい。気相中でこれらの反応は、混在しているため、炎の中で TiO_2 が成長する際、加水分解でできたアナターゼ粒子の周りに酸化反応でできたルチルが付着し、アナター

Fig.4 TEM Image & Electron Diffraction Patterns of TiO_2 particles ($\text{SSA} = 12.5 \text{ m}^2/\text{g}$, Ratio of rutile to anatase = 90%). (a) TEM bright-field image of specimen, (b) Schematic figure of particles obtained electron patterns, (c) diffraction pattern obtained from "A" ((101) TiO_2 rutile) and (d) diffraction pattern obtained from "B" ((111) TiO_2 anatase).

Fig.6 SEM images ($\times 50,000$) of TiO_2 Samples which synthesized by using fine tuned process control, two types of ultra fine TiO_2 powders at a same level of particle size, namely anatase rich type (ratio of rutile to anatase $< 10\%$) and rutile rich type (ratio of rutile to anatase $> 90\%$). (a) 30-A ($31 \text{ m}^2/\text{g}$, rutile = 5%), (b) 30-R ($32 \text{ m}^2/\text{g}$, rutile = 90%), (c) 40-A ($42 \text{ m}^2/\text{g}$, rutile = 2%), (d) 40-R ($41 \text{ m}^2/\text{g}$, rutile = 92%).

ぜ、ルチルの混在粒子が生成したり、その逆が起こる事により、単一反応ではできない粒子が発生し、粒度分布を悪くしているのではないかと考えていた。しかし、そのような粒子は見つからず、アナターゼとルチルの混合粉であることがわかった。更に、ルチルとアナターゼ粒子の間には、その大きさに明確な閾値が存在しており、すべてのサンプルは、大きなルチルと小さなアナターゼの混合粉であることが、明らかになった。Fig.5に、TEM写真から求めた粒径と、ルチル化率の関係を整理した結果を示す。白丸がルチル、黒のひし形がアナターゼを意味する。 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ のサンプルの場合 200 nm に、 $12.5 \text{ m}^2/\text{g}$ のサンプルの場合、 50 nm に閾値があることがわかる。同様の観察を、比表面積 $2 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ルチル化率 $20 \sim 100\%$ の範囲で、10種類の比表面積とルチル化率の異なるサンプルを作成し、確認した。以上の結果より、ルチルとアナターゼの2つの粒度分布を持つ混合粉であることが、粒子全体の粒度分布を損なっていると考え、ルチル化率を 100 か 0% に近づける、すなわち、ルチルとアナターゼを作り分けることが、粒度分布改善につながると考えた。

そこで、 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ のルチル化率の制御された TiO_2 の作成を試みた。結果のSEM写真を、Fig.6に示す。 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ いずれの場合も、ルチル、アナターゼを作り分けることによ

り、粒のそろった粒子になる事がわかる。Fig.6(a)の場合の、SEM写真よりもとめられた個数基準による粒度分布を、Fig.7に示す。変動係数 32% の、粒度分布のシャープなサンプルが得られた。また、最大粒径も 113 nm で、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下のBTを合成するのに適していると思われる。

4 ま と め

塩素法により得られた TiO_2 粒子の微細構造を、TEMと電子線回折パターンより調べた結果、ルチル、アナターゼの混合粉であることが確認された。ルチル、アナターゼには、粒径に明瞭な閾値があり、2つの異なる粒度分布を持つ混合粉であることが粒度分布をブロードにしていた事がわかった。 30 、 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ で、各々アナターゼ、ルチルの単一結晶系のサンプルを作る事により、変動係数が 32% の粒度分布がシャープで、最大粒子が 113 nm の粗粉の無い TiO_2 粒子を得る事ができた。これらのサンプルは、今後開発される高積層(高容量)タイプのMLCCに用いられる固相法BT($0.2 \mu\text{m}$ 以下)の合成に適した、超微粉 TiO_2 ($30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上)であると考えられる。

文 献

- 1) Y.Mizuno, K.Morita, T.Hagiwara, H.Kishi, K.Ohnuma and

Fig.7 Number base distribution (Sample No. 30-A) by SEM photographs ($\times 100,000$, 3 photographs, 810 particles).

- H.Ohsato: "Relationship between Microstructural Evolution and Electrical Properties in Ba(Ti,Zr)O₃-Based Materials for Ni-MLCC", Jpn. J. Appl. Phys., 43(2004)6640-6640.
- 2) K.Tokita and S.Sato: "Synthesis and Characterization of Nano-sized Barium Titanate Powder by Hydrothermal Process", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 52(2005)267-270.
 - 3) Y.Sakabe, N.Wada, T.Hiramatsu and T.Tonogaki: "Dielectric Properties of Fine-Grained BaTiO₃ Ceramics Doped with CaO", Jpn. J. Apply. Phys., 41(2002)6922-6925.
 - 4) M.Ikeda, S-K.Lee, K.Shinozaki and N.Mizutani: "Preparation of Monodispersed BaTiO₃ Powders by Hydrolysis of Ba/Ti Bimetallic Alkoxide", J. Ceram. Soc. Jpn., 100(1992)680-684.
 - 5) L.K.Templeton and J.A.Pask: "Formation of BaTiO₃ from BaCO₃ and TiO₂ in Air and CO₂", J. Am. Ceram. Soc., 42(1959) 212-216.
 - 6) A.Beauger, J.C.Mutin and J.C.Niepce: "Synthesis reaction of metatitanate BaTiO₃", J. Mater. Sci., 18(1983)3041-3046.
 - 7) A.Beauger, J.C.Mutin and J.C.Niepce: "Synthesis reaction of metatitanate BaTiO₃", J. Mater. Sci., 18(1983)3543-3550.
 - 8) J.C.Niepce and G.Thomas: "About the mechanism of the solidway synthesis of barium metatitanate", Industrial consequences, Solid State Ionics, 43(1990)69-76.
 - 9) Y.Fujikawa, F.Yamane and T.Nomura: "An Effect of Anion Addition on the Reaction Rate in the Solid State Reaction of BaTiO₃ and an Analysis of the Reaction Process", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 50(2003)751-756.
 - 10) C.Ando, N.Kohzu, H.Chazono and H.Kishi: "Effect of CO₂ Partial Pressure on Morphology and Growth of Particle of BaTiO₃ in Solid State Reaction Process", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 47(2000)916-920.
 - 11) M.Stokenhuber, H.Mayer and J.A.Lercher: "Preparation of Barium Titanates from Oxalates", J. Am. Ceram. Soc., 76(1993)1185-1190.
 - 12) D.Hennings and S.Schreinmacher: "Characterization of Hydrothermal Barium Titanate", J. Euro. Ceram. Soc., 9(1992)41-46.
 - 13) Y.Suyama, K.Ito and A.Kato: "Mechanism of rutile formation in vapor phase oxidation of TiCl₄ by oxygen", J. Inorg. Nucl. Chem., 37(1975)1883-1888.
 - 14) 1990 annual book of ASTM standards: "SECTION 6, Paints, Related Coatings, and Aromatics", 06.02, (1990)434-436.