

## Ni 微粒子の表面性状がバインダー分解と焼結現象に与える影響に関する研究

米今, 利夫

<https://hdl.handle.net/2324/2236197>

---

出版情報 : 九州大学, 2018, 博士 (工学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

氏 名 : 米今 利夫

論 文 名 : Ni 微粒子の表面性状がバインダー分解と焼結現象に  
与える影響に関する研究

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

積層セラミックコンデンサー (MLCC) は、誘電体セラミックスと内部電極材料を積層し、これらを同時に焼成されるセラミックスと金属の複合材料の好例である。MLCC は、電気回路の電圧安定化やノイズ除去を目的に適用される電子部品であり、電気製品には必要不可欠な部品である。近年の電気製品の普及は、携帯電話やスマートフォンに代表されるように、小型化と高機能化を同時に実現してきた故であり、それを実現できるようになった一つの要因として、MLCC の小型・高容量化の達成が挙げられる。今後は 5G に代表されるように更なる情報量の増大に伴い、スマートフォンを始めとする通信デバイスの高機能化が必要となり、MLCC には更なる小型・高容量化が求められる。

MLCC は、その製造プロセスにおいて、焼成時の収縮率が異なる金属微粒子と誘電体セラミックス微粒子の印刷膜を数百層も積層した成形体を同時に焼成するため、電極材料、誘電体セラミックス材料の材料面と焼成条件などプロセス面での調整を高精度でおこなうことにより、ピンポイントで製造される部品である。今後の更なる MLCC の小型・高容量化の要求に伴い、各材料およびプロセスにおいて更なる高精度な制御が必要となる。

MLCC の内部電極に用いられる金属の微粒子は、MLCC の製造プロセス上、誘電体の印刷膜に印刷するための塗料として提供されるが、その金属微粒子は比表面積が大きく、化学的活性が高いため、ハンドリングが非常に困難である。実際の金属微粒子表面には微量の表面修飾元素が添加され、化学的活性を抑える処理が施される。近年の MLCC の小型・高容量化に伴い、内部電極材料が、MLCC の製造工程や製品特性に与える影響は大きくなっており、内部電極材料である Ni 微粒子の表面性状の制御が重要な役割を担うようになった。

Ni 粉末の微粒子化およびそれを用いたペーストにおける具体的な課題として、表面活性が高くなることによりバインダー分解性が悪化し、デラミネーションやクラックが発生すること、焼結時の収縮ミスマッチによるクラックの発生や過焼結による電極膜の膨れなどが挙げられる。従来の研究において、Ni 粒子の製法、Ni 粒子の形状や特性、Ni の酸化被膜の塗料化プロセスにおける変化、Ni ペーストに添加するチタン酸バリウム量や分散性の影響に関する報告がなされているが、Ni 微粒子の表面性状に着目してバインダー分解性と焼結挙動に与える影響を調査した事例は少ない。

本論文では、Ni 微粒子およびその塗料に着目し、Ni 微粒子の表面性状が Ni の焼結性やバインダー分解性に与える影響について研究することを目的としており、5 章から構成されている。

第 1 章では、研究の背景として MLCC の構造および技術動向について述べ、内部電極材料に関するこれまでの経緯と課題をまとめた。MLCC の小型・高容量化に伴い、バインダー分解性および焼結挙動を、Ni 微粒子の表面性状から制御する重要性について説明し、従来の研究について述べ、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、粒径の異なる Ni 微粒子を用いて、焼結挙動を調査するとともに、タングステン(W)および硫黄(S)の表面修飾を施した際の Ni 微粒子の焼結挙動を調査することにより、それぞれの因子が Ni 微粒子の焼結挙動にどのような影響を与えるかを系統的に調査した。その結果、Ni 微粒子の粒径が小さいほど、焼結過程において緻密化が速く進行し、粒成長し易くなることが分かった。表面修飾について、W の添加は Ni に比べて拡散速度が遅いため、Ni 粒子の緻密化進行を遅くすることがわかった。また、固溶限内の S の添加は Ni の結晶内に侵入型固溶体としてはいちすることから Ni の結晶構造に歪を生じ、Ni の自己拡散を促進され、粒成長を促進することがわかった。一方で、固溶限を超える S の添加は、粒界への偏析による粒成長の抑制や偏析物と焼成雰囲気とガスの発生反応により、焼結体における緻密度が低下することが明らかになった。

第3章では、同一粒径の Ni 微粒子を用いて、S および酸素(O)に着目したエチルセルローズ(EC)の分解性に与える影響を調査し、その機構について考察した。Ni 微粒子の表面に十分な S を添加した場合、S-O 共有結合が形成され、O が放出されにくくなり、Ni 表面は EC の分解には関与せず、EC の自己分解が進むことが明らかになった。一方で、S 量の低い Ni 微粒子では Ni 表面の NiO、Ni(OH)<sub>2</sub> が分解し、O や H<sub>2</sub>O を供与することで EC の分解を加速させることが明らかになった。MLCC のプロセスにおいて、EC の分解が加速するとクラックの要因となるため、Ni 表面には O の放出を抑制するために S-O 共有結合を形成するための十分な S 量(0.2 at%程度)の添加が望ましいことがわかった。

第4章では、同一粒径の Ni 微粒子を塗料化し、アルミナ基板上に形成した薄膜における Ni 微粒子の焼結挙動を調査し、Ni 表面の O、S が、Ni 微粒子の焼結性に与える影響について、調査をおこなった。焼結過程の 800℃程度までは、NiO の還元温度に応じて焼結が進行し、800℃以上の焼結においては、同じ S 量でも O が多い場合、SO<sub>2</sub> の脱離温度が低下する挙動に応じて焼結を促進することが分かった。

第5章では、本研究の総括をおこなった。