九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Ni微粒子の表面修飾P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

照屋, 正祐

https://hdl.handle.net/2324/7157334

出版情報：Kyushu University, 2023, 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)

KYUSHU UNIVERSITY

（様式２）

氏　　名　：　照屋　正祐

論 文 名　：　Ni 微粒子の表面修飾 P 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（以下、MLCC）は、スマートフォン，PC を始め，我々の身の回りの様々な電化製品に使用されている電子部品であり，近年では，IoT，通信技術の 5G 化，あるいは自動車の EV 化や自動運転技術などにより，需要が急速に拡大している．電子産業において，MLCC は，電気回路の電圧安定性やノイズ除去を目的に適用される必要不可欠な受動部品であり，インダクタ(L)や抵抗(R)と組み合わせて様々な回路で半導体周辺に用いられる重要な部品である．MLCC の市場要求として，小型化，高容量化，高信頼性化、低価格化が常に要求されているが、電気製品の小型化と高機能化を実現するためには更なる小型化，高容量化が，車載向け製品には高信頼性化が求められている．

これまで，MLCC の内部電極材料は，誘電体層が作り出す機能を引き出すための脇役であったため，誘電体材料に比べると電極材料に関する研究は盛んではなかった．しかし，近年の MLCC の小型・高容量化，高信頼性化の需要に伴い，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てきた．

通常、Ni 微粒子は，樹脂，添加剤などの有機成分を含んだ Ni 電極層を形成しているが，同じく有機成分を含んだ誘電体セラミックス層が交互に幾重にも積み重ねられた状態で，誘電体セラミックスと同時に還元雰囲気下で焼成される．一般的に収縮率の小さい酸化物である誘電体セラミックス微粒子からなる誘電体層と収縮率の大きい金属である Ni 微粒子からなる電極層を同時に焼成するため，誘電体層と電極層の焼結収縮挙動に大きな差が生じた場合，層間で歪が生じ，チップ内に応力が発生することにより，デラミネーションやクラックの要因となる．さらに，セラミックスが焼結するような高温では，Ni が焼結により面内方向に収縮しようとすると，Ni と誘電体層が平面的に大きな面積で接触しているため接触抵抗により Ni 電極層は途切れやすくなり，電極面積低下に伴う容量ロス，デラミネーション，信頼性の低下など，様々な不具合が起こりやすくなる．また，焼成の前処理として，有機物の除去を目的としたバインダー分解処理が微量の酸素や水を含む窒素ガス雰囲気下で行われる．この時，誘電体層に含まれる有機成分が分解除去される前の低温から Ni 電極層に含まれる有機成分の分解ガスの発生が起きる場合，ガスの通り道が少ない状態で大量の分解ガスが発生するため，チップ内部に分解ガスが溜まりやすくなり，デラミネーションやクラックの要因となる．このため，Ni 電極層を形成する導体ペーストに使用される Ni 微粒子は，有機成分の分解を触媒的に促進するような表面活性が低く，連続性の高い焼成膜を形成することが要求される．

そこで本研究では，リン（P）で表面修飾した Ni 微粒子およびその塗料に着目し，Ni 粉末の基

礎物性（結晶性，表面修飾状態，耐酸化性，耐還元性，加熱ガス脱離，焼結性）の評価を行うとともに，塗料化した際のバインダー分解性や焼結性に与える影響について，研究することを目的とした．

第 1 章では，研究の背景，MLCC の構造および内部電極に関する経緯と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，P で表面修飾した Ni 微粒子の焼結挙動を調査することにより，P 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，焼結温度が高いほど焼結が進行すること，Ni に P を添加することで表面エネルギーが低下し，焼結の進行が妨げられること，Ni に P を少量添加することで，一部で液相焼結が起き，粒成長が促進されること，Ni に P を過剰に添加することで析出した Ni_3P が粒界の移動を妨げるために粒成長が抑制されることを明らかにした．

第 3 章では，P で表面修飾した Ni 微粒子を用いて、Ni 粉末の基礎物性（結晶性，表面修飾状態，耐酸化性，耐還元性，加熱ガス脱離）およびバインダーとして用いられるエチルセルロース(EC)の分解性に与える影響の調査を行い，表面修飾元素を添加していない Ni 微粒子及び硫黄(S)で表面修飾した Ni 微粒子と比較した．その結果，P で表面修飾した Ni 微粒子では，P は粒子表面に P-O として存在しており，P-O で Ni 表面を被覆することで Ni の触媒作用を抑制し，CO_2 脱離の活性化エネルギーを高め，S で表面修飾した Ni 微粒子同様，EC の分解を高温安定化することを明らかにした．

第 4 章では，P の添加量の異なる Ni 微粒子を用いて，Ni 粉末の基礎物性（結晶性，表面修飾状態，耐酸化性，耐還元性，加熱ガス脱離），バインダーとして用いられる EC の分解性に与える影響，および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，P の添加量が Ni 微粒子のバインダー分解性および焼結性に与える影響について系統的に調査した．その結果，バインダー分解性において，P の添加量が少ないと Ni の触媒作用を抑制しきれず EC の自己分解温度よりも低温から急激な分解が起こり，また，P の添加量が多すぎると粒子表面に存在する P_2O_5 と雰囲気中の H_2O から生じたリン酸によって EC が難燃化され，EC の自己分解温度よりも高温でも分解が起こることを明らかにした．また，焼結性において，P の添加量が少ないと Ni の触媒作用により EC の自己分解温度よりも低温から急激な分解が起こり，EC の自己分解の際の粒子の再配列が一部阻害されるため塗膜に亀裂が生じ，その亀裂が緻密化されないまま焼結が進むため，焼結膜の被覆率が低下し，また，P の添加量が多すぎるとリン酸による EC の難燃化によって EC の自己分解温度よりも高温で分解が起こり，発生したガスにより塗膜に空孔が生じ，その空孔が緻密化されないまま焼結が進むため，焼結膜の被覆率が低下することを明らかにした．MLCC の製造プロセスにおいて，バインダーの分解が低温から急激に起こるとデラミネーションやクラックの要因となり，また，焼成膜の被覆率が低くなると容量ロス，デラミネーション，信頼性の低下などの要因となるため，バインダーの分解が均一に起こり、焼成膜の被覆率を高く維持できる P:0.075wt%添加が望ましいことを明らかにした．

第 5 章では，本研究で得られた結論を総括した．