

金属ナノ粒子

材料技術研究所 尾 鍋 和 憲*1・鎌 田 弘 之*1・菊 竹 亮*1
後 藤 謙 次*2・味 村 彰 治*3・齊 藤 隆*4

Ultra Fine Metallic Particles

K. Onabe, H. Kamata, R. Kikutake, K. Goto, S. Ajimura, & T. Saitoh

金属塩化物を原料とした気相還元法により、平均粒径が400nmのNi, Ag, Cuナノ粒子の合成を行った。また、次世代の超小型積層セラミックコンデンサをターゲットとした平均粒径が100nmのNiおよびNi-Wナノ粒子の開発に成功した。Ni-W粒子は、Ni中にWが均一に分布した固溶体であり、100nmのNi粒子に数wt%のWを添加することで、粒子の焼結特性を大きく改善できることが明らかとなった。

Ultra fine metallic particles of Ni, Ag and Cu with an average particle diameter of 400nm were prepared by hydrogen reduction of metallic chloride vapors. Furthermore, we have developed 100nm diameter Ni and Ni-W alloy particles, which were promising to be applied for ultra small multi-layer ceramic capacitor in the near future. Ni-W particles were solid solution, and then W elements were distributed uniformly in Ni matrix. It was found that the sintering property of Ni particles was improved dramatically by doping with several wt% of W.

1. ま え が き

金属やセラミックなどの粉末材料は、粒径をナノメートルサイズにまで微細化すると、融点、結晶構造、光学特性、磁気特性、触媒能などに新しい機能が発現することが知られている。これらはサイズ効果や表面効果と呼ばれ、この現象を利用することで従来製品の高機能化や、まったく新しい機能の付加を期待することができる。

これらナノ粒子の製造プロセスは、プラズマ法、気相法、液相法、固相法に大別でき、目的とする材料種、粒子の特性、生産規模などに応じて選択される。金属ナノ粒子の製造プロセスの一つである気相化学反応法（CVD法）は、沸点の低い金属化合物を気化し、熱分解反応や還元反応を起こさせて気相から粒子を析出させる方法であり、プラズマ、レーザー、真空などの高価な装置を必要としないこと、当社が光ファイバや超電導線材の開発で培ったCVD技術をベースとできることなどの点から最も魅力的なプロセスと言える。

金属塩化物を出発原料とした金属粒子の合成は、1962年にLampreyらにより初めて行われた¹⁾。彼らは、平均粒径10~100nmのタングステン（W）、モリブデン（Mo）粒子の作製に成功し、これら圧粉体の焼結温度が通常の粉末圧粉体に比べ数百度低下することを報告している。

その後、大塚ら²⁾や奥山ら³⁾により本法に関する粒子の生成と成長メカニズムに関する詳細な研究がなされ、現在では数社で⁴⁾ ニッケル（Ni）粒子が工業的に製造されている。

Ni粒子は、携帯電話、デジタルカメラ等の小型携帯電子機器に実装されている積層セラミックコンデンサ（Multi-Layer Ceramic Capacitor：MLCC）の内部電極材料として用いられる。現在では平均粒径200~400nmのNi粒子が主流であるが、今後は電子機器の小型・薄型化にともない、求められる粒子径はますます小径化が進むものと考えられる。そこで本報では、気相還元法を用いたMLCC用Niナノ粒子開発に関し、次世代の超小型MLCCをターゲットとした粒径100nmのNiおよびNi-Wナノ粒子を開発した結果について報告する。また、今後導電ペースト用フィラー材料として期待される銀（Ag）や銅（Cu）ナノ粒子の合成を試みた結果についても紹介する。

2. 実 験 方 法

今回用いた実験装置の概略を図1に示す。本装置は、気

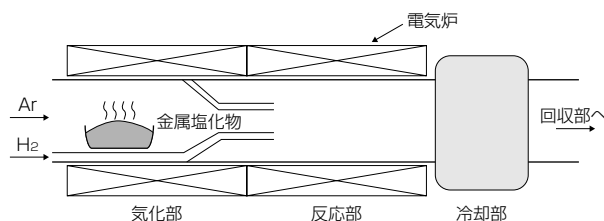


図1 実験装置の概略

Schematic diagram of experimental apparatus

*1 金属材料開発部
*2 機能部品材料開発部
*3 金属材料開発部長
*4 技師長

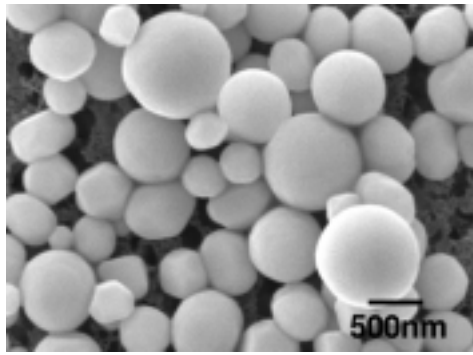


図2 Niナノ粒子のSEM写真 (平均粒径400nm)
SEM photograph of Ni fine particle
(Average particle diameter: 400nm)

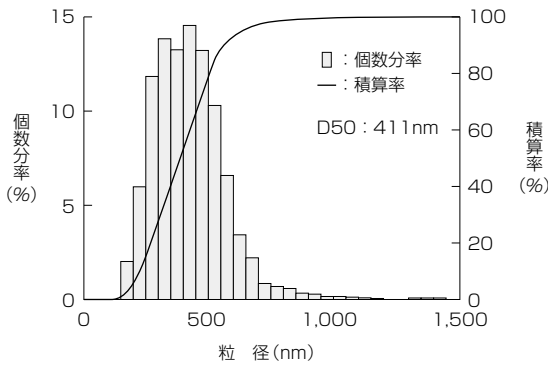
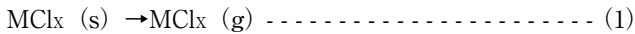


図3 Niナノ粒子の粒度分布
Size distribution of Ni fine particle

化部、反応部、冷却部および回収部により構成されている。気化部にて加熱気化された金属塩化物は、アルゴン (Ar) キャリアガスにより反応部に輸送され、H₂ガスと接触することで金属が微粒子状に気相析出する。微粒子を含む反応ガスは、冷却部を経由し回収部へ輸送され、微粒子のみをフィルタで捕集する。

金属粒子を合成する場合の化学反応式は以下で表され、塩化ニッケル (NiCl₂) を出発原料としNi粒子を合成する場合は、(1) 式の反応温度950~1,100℃、(2) 式の反応温度1,000~1,100℃の範囲で制御を行う。また、Ni粒子の粒径は反応温度のほかにNiCl₂ガスの濃度や流速に依存するため、これらの条件を制御することで粒径が80~1,000nmのNi粒子を得ることが可能であった。



M: 金属元素 (価数X)

3. 金属ナノ粒子の合成

3.1 Niナノ粒子

(1), (2) 式の化学反応を用いて、今回合成した平均粒径400nmのNi粒子のSEM写真および粒度分布測定結果を図2, 図3に示す。画像解析から求められるこの粒子の平均粒径は411nmであり、気相還元法により合成した微粒子の特徴である、球状で粒度分布の揃った粒子になっ

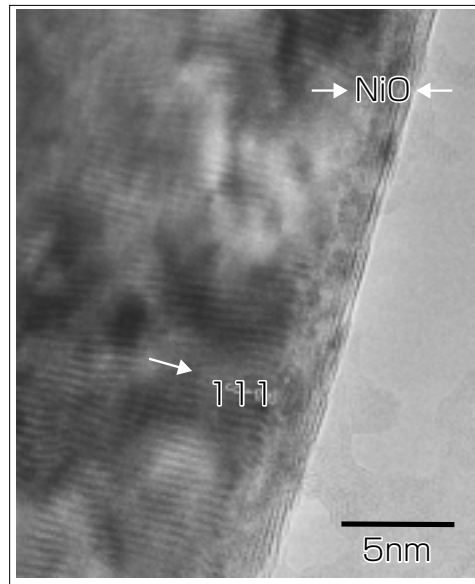
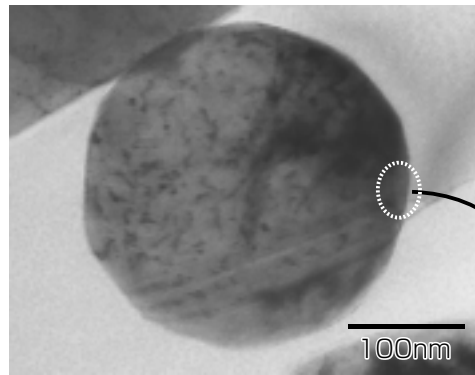


図4 Niナノ粒子の断面TEM写真
Cross sectional TEM images of Ni fine particle

ていることがわかる。また、この粒子の断面TEM観察結果を図4に示すが、それぞれの粒子が単結晶であり、高い結晶性を有するとともに、粒子表面は厚さ数nmの酸化膜が一様に覆っていることがわかる。

3.2 AgおよびCuナノ粒子

先に示した反応式 (1), (2) により他の金属粒子を合成するためには、金属塩化物が熱的に安定で高い蒸気圧を有することが、およびその塩化物ガスの水素還元が可能であることが必要条件となる。AgClおよびCuClは、熱力学的にこれらの条件を満足することから、実際にこれらの粒子の合成を試みた。図5は今回合成したAgおよびCu粒子のSEM観察結果であるが、Niの場合と同様に球状で粒度分布の揃った粒子を合成できていることがわかる。

4. 粒径100nmのNiおよびNi-Wナノ粒子開発

4.1 MLCCの構造

MLCCの外観と断面構造を図6に示す。MLCCは誘電体層と内部電極層の積層体であり、両者を重ねて印刷したものをグリーンシートとし、これを数百層重ねて一体化して、切断、焼成することで作られる。Ni粒子は内部電極材料として用いられるが、現在のMLCC主流サイズである1608タイプ (1.6mm×0.8mm) や1005タイプ

(1.0mm×0.5mm)では、シート厚2.0μm以下、積層数400層以上のもも製造されており、平均粒径200~400nmのNi粒子が主に使われているものと予測される。一方、携帯電子機器の小型・薄型化にともない実装用電子部品であるMLCCの小型化が進展し、求められるNiナノ粒子の粒径もますます小径化が進むものと考えられる。しかし、粒径が100nm以下になると粒子の焼結開始温度が大きく低温化する。その結果、MLCC焼成過程において電極層の過焼結が生じ、層間剥離やクラックを生じやすくなるため、粒径100nmのNi粒子では、孤立性確保とともに焼結特性の改善、すなわち焼結開始温度の高温化も重要な課題になるものと考えられる。

4.2 NiおよびNi-Wナノ粒子

以上の観点から、次世代MLCCをターゲットとした粒径100nmのNiおよびNi合金粒子の開発を試みた。なお、Ni合金粒子に関しては、種々の事前調査結果から添加元素としてWを選択し、NiCl₂とWCl₆を原料とした同時水素還元手法による合成を実施した。

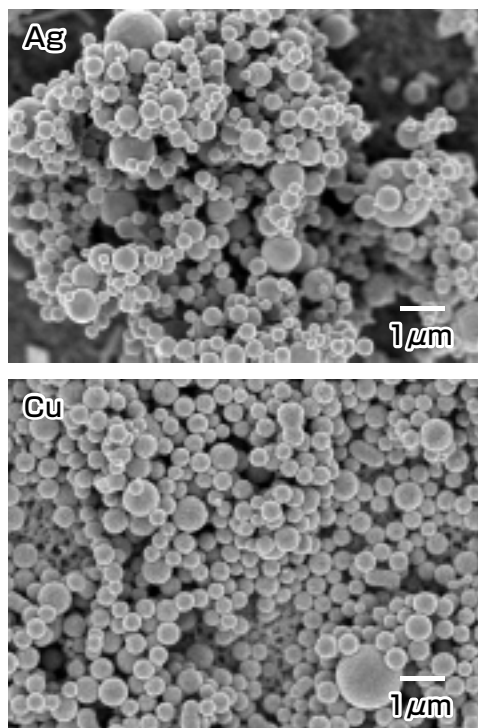


図5 AgおよびCuナノ粒子のSEM写真
SEM photographs of Ag and Cu fine particles

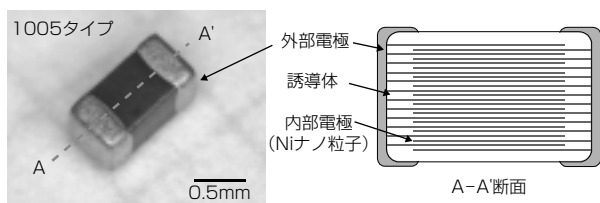


図6 MLCC外観と断面構造
External view and cross sectional view of MLCC

開発した粒子のSEM写真を図7に示す。これらの粒子の平均粒径はいずれも100nm前後であり、粒径400nmのNi粒子と同様に球状で粒度分布の揃った孤立粒子であることがわかる。

図8は、これら粒子のX線回折パターンを示しているが、W添加量の増加にともない、Ni粒子の回折ピーク位置に対し低角度側にシフトしていることがわかる。また、Ni-8.7wt%W粒子の内部微細組織を断面TEM-EDX分析した結果から(図9)、W元素が粒子面内で一様に分布していることが確認された。したがって、今回開発した合金粒子はNiとWの固溶体であると考えられる。

次に、今回開発した粒子を圧粉体成型し、熱膨張分析を行うことで焼結開始温度の評価を行った結果を示す。なお、ここでの焼結開始温度は、図10で定義する10%焼結温度で整理した。また、圧粉体形状は2.5^W×4.0^T×15^Lmm、焼成雰囲気は100%窒素気流中である。図11から、Ni粒子

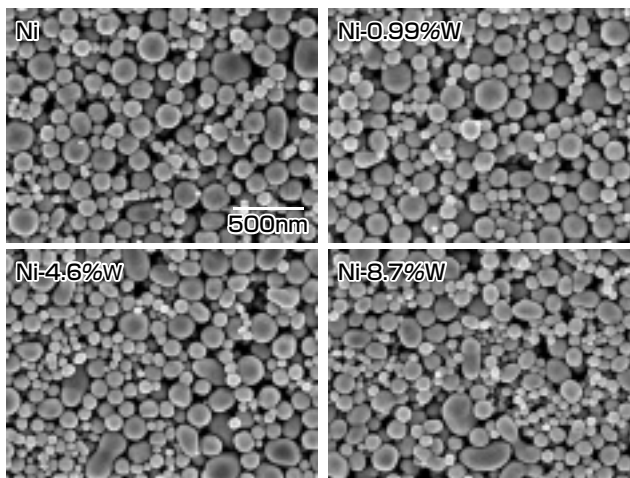


図7 NiおよびNi-Wナノ粒子のSEM写真(平均粒径100nm)
SEM photographs of Ni and Ni-W fine particles
(Average particle diameter: 100nm)

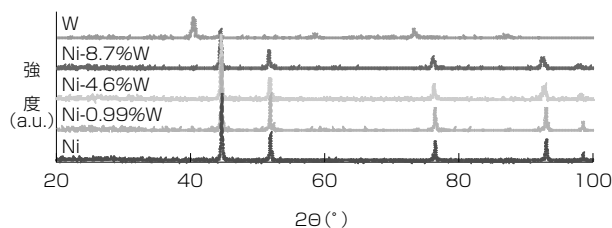


図8 Ni-Wナノ粒子のX線回折パターン
X-ray diffraction pattern of Ni-W fine particles

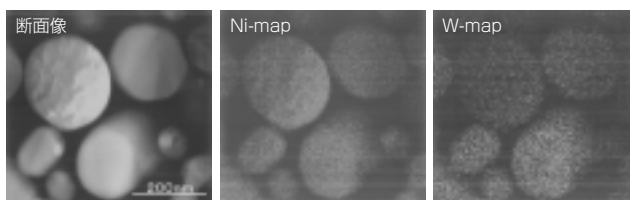


図9 Ni-8.7wt%W粒子の断面TEM-EDX分析
Cross sectional TEM-EDX analysis of Ni-8.7wt%W fine particle

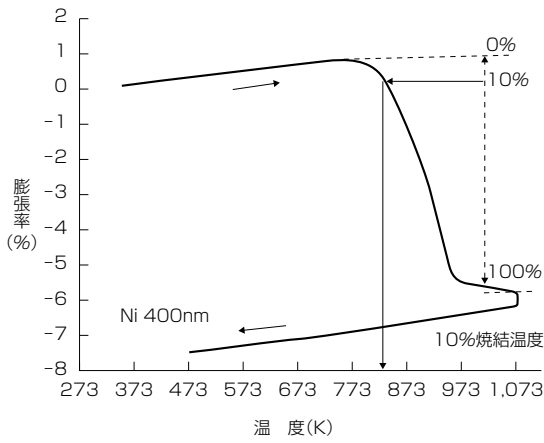


図10 10%焼結温度の定義
Definition of 10%-sintering temperature

では粒径が小さくなると焼結開始温度が大きく低温化することがわかる。一方、Ni-W粒子では4.6wt%以上のWを添加した場合に、粒径400nmのNi粒子よりも高い焼結開始温度が得られており、粒径100nmのNi粒子に数wt%のWを添加することで粒子の焼結特性を大きく改善できることが明らかとなった。

5. むすび

当社が光ファイバや超電導線材の開発で培ったCVD技術をベースに、気相還元法を用いた金属ナノ粒子の合成を行った。得られた粒子は、球状で粒度分布が狭く、高結晶である特徴を有している。今回開発した平均粒径100nmのNiおよびNi-W粒子は、これまでになく小径粒子でありながら孤立性や焼結性に優れる特徴を有しており、

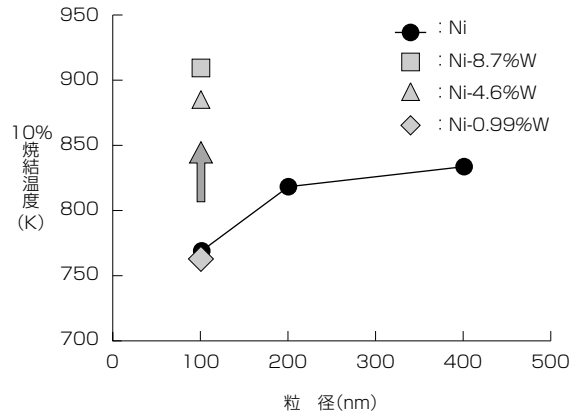


図11 NiおよびNi-W粒子の10%焼結温度
10%-sintering temperature of Ni and Ni-W fine particles

今後は、コンデンサメーカーをはじめとする客先へのアピールや量産化技術開発を継続することで、次世代の超小型MLCCへの適用が期待される。

参 考 文 献

- 1) H. Lamprey, R.L.Ripley: J. Electrochem. Soc., Vol.109, No.8, P.713, 1962
- 2) 大塚研一, 山本裕正, 吉澤昭宣: 日本化学会誌, No.6, P869, 1984
- 3) 奥山喜久夫, 吉澤昭宣: エアロゾル研究, Vol.3, No.1, P.6, 1998
- 4) 佐藤信之, 片山英司, 小笠原修悦: 川崎製鉄技報, Vol.34, No.3, P120, 2002