

CVD 法で製造した 積層セラミックスコンデンサー用 Ni 超微粉*

Ni Fine Powder for Multi-layer Ceramic Capacitors Manufactured by Chemical Vapor Deposition Method



佐藤 信之
Nobuyuki Sato
川鉄鉱業(株)
技術研究所
課長



片山 英司
Hideshi Katayama
川鉄鉱業(株)
技術研究所
課長



小笠原 修悦
Shuetsu Ogasawara
川鉄鉱業(株)
千葉製造所
機能素材製造部技術室
課長

要旨

化学気相反応法(CVD法)により、積層セラミックスコンデンサー(MLCC)の内部電極用材料であるNi超微粉の量産化技術の世界で初めて開発した。CVD法によるNi超微粉の製造は粒径の精密な制御が可能であり、熱力学的に有利な反応である。CVD法Ni超微粉の特徴は、以下の通りである。(1)形状が球形。(2)粒度分布がシャープ。(3)高純度。(4)結晶性が高い。(5)表面が安定な酸化膜で覆われている。(6)充填性が良好である。今後、MLCCのさらなる小型化・大容量化にともなう内部電極層の薄層化に対応するため、Ni超微粉の品質改善を進めていく必要がある。

Synopsis:

Kawatsutsu Mining Co., Ltd. has succeeded in the development of the manufacturing method of a Ni fine powder for the internal electrode of multi-layer ceramic capacitors (MLCC) by a chemical vapor deposition (CVD) method for the first time in the world. The production of the Ni fine powder by the CVD method is thermodynamically advantageous, and precise particle size control can be easily attained. The characteristics of the Ni fine powder by the CVD method are as follows. (1) Particle shape is spherical. (2) Particle size distribution is sharp. (3) Particle is highly pure. (4) Particle crystallinity is high. (5) Particle surface is covered with a stable oxidized film. (6) Powder compaction is excellent. For the future, thinner internal electrode layers corresponding to the tendency of smaller size and large capacity in MLCC will be required. Thus the quality of a Ni fine powder should be improved.

1 緒 言

近年のITの発達にともない、パソコン、携帯電話などの情報通信機器市場は飛躍的に成長し、電子部品の需要が増加している。これらの電子部品は集積回路のような能動部品とコンデンサーのような受動部品の2つに分類される。受動部品に分類されるコンデンサーは、電子回路の平滑化、安定化、ノイズ除去、カップリングなどさまざまな用途があり、情報通信機器をはじめとするあらゆる電子機器に欠くことのできない基本的な部品の1つとなっている。コンデンサーは、携帯電話1台当たり200~300個、ノートパソコン1台当たり約1000個使用されている。このうち9割以上が積層セラミックコンデンサー(multi-layer ceramic capacitor)と呼ばれる表面実装型のコンデンサーで占められている。これは、MLCCがモバイルタイプの小型電子機器に適しているだけでなく、信頼性に優れ、極性がなく、しかも幅広い静電容量を選択できるなどの優れた特徴があるためである¹⁾。

本稿では、MLCCの内部電極用に川鉄鉱業(株)が開発したNi超微粉に関し、その製造方法および特徴について記述する。

2 MLCCの構造

MLCCの構造の概略をFig. 1に示す。MLCCは誘電体層と内部電極層とが交互に積層され、端子電極で並列に接続された構造を有している。MLCCは小型化、大容量化が進んでおり、誘電体層の

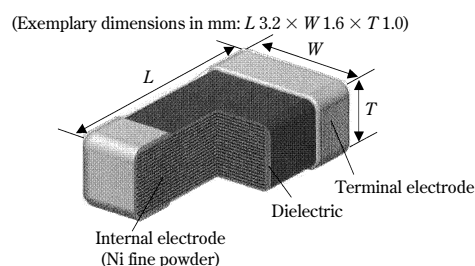


Fig. 1 Schematic diagram of multi-layer ceramic capacitor (Cross-section)

* 平成14年2月26日原稿受付

Table 1 Manufacturing process for Ni fine powder

Process		Principle
Gas-phase	Physical process	Evaporation and condensation
	Chemical process	Chemical reaction
Liquid-phase	Chemical process	Reduction of precipitation
		Reduction and deposition

厚みが $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 、内部電極層の厚みが $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、積層数が数百層程度のものも商品化されている。通常誘電体には、チタン酸バリウム系や酸化チタン系のサブミクロン粒子が、また内部電極には Pd や Ni のサブミクロン粒子が使用されている。端子電極には Ag または Cu の上に Ni と Sn が電気めっきされたものが使用されている。短絡による故障率を低減するため、MLCC の誘電体および内部電極には粒径および粒度分布の制御された材料が使用されている。また MLCC 作製工程で、誘電体と内部電極とが同時に酸化および還元雰囲気中で焼成されるため、焼成条件に適した材料選定が必要不可欠である。MLCC が開発された当初は内部電極には高価な Pd が主に使用されていた。しかしながら、特性面や価格面の問題から、特に高容量製品を中心に Ni への代替が進んでいる。

3 Ni 超微粉の工業的製造方法

MLCC 内部電極用 Ni 超微粉の工業的製造方法は、Table 1 に示すように気相法と液相法の 2 つに分類される。気相法はさらに物理的方法（physical vapor deposition 法）と化学的方法（chemical vapor deposition 法）とに分けられる。PVD 法は固体の蒸発・凝縮の物理的变化のみで超微粉を製造する方法である。一方 CVD 法は化学反応を利用した製造方法である。また、液相法は、化学的方法のみであり、液相沈殿物を還元する方法と、反応溶液中に還元剤を添加し還元生成物を析出させる方法がある。当初の Ni 超微粉の工業的製造方法は液相法が主であったが、1995 年川鉄鉱業（株）が世界で初めて気相法の 1 つである CVD 法による Ni 超微粉の量産技術の開発に成功した。

4 CVD 法による超微粉の製造

4.1 粒子の生成

CVD 法により気相から固体の粒子が生成するためには、(1) 式で表される²⁾化学反応の過飽和度 SS ((2) 式) の値を大きくし、均一核発生を容易にする必要がある。



$$SS = K_p \cdot P_A^a \cdot P_B^b / P_D^d \dots\dots\dots (2)$$

(2) 式で K_p は反応の平衡定数、 P_A 、 P_B 、 P_D はそれぞれ化学種 A、B、D の分圧である。SS の値を大きくするために K_p の値が大きくなることが必要である。また P_A 、 P_B の値を大きくし、 P_D の値を小さくすることも効果がある。気相からの粒子の析出条件は、セラミックス粒子の場合で $\log K_p \geq 2 \sim 3^3)$ 、金属粒子の場合で $\log K_p \geq 0^4)$ とされている。金属粒子の平衡定数がセラミックスと比較して $2 \sim 3$ 桁低くても粒子が生成する原因については、反応速度が関係していると推

測される。粒子の生成がどのような機構で進行するかについては、奥山ら⁵⁾が詳細に議論している。

4.2 粒子の成長

粒子生成後の粒子の成長については、セラミックスの高温合成の場合の解析結果⁶⁾がある。この理論は金属塩化物の気相水素還元反応における生成粒子の成長についてもよくあてはまる。金属塩化物が水素と反応してすべて金属蒸気となり、その後ブラウン運動による粒子の衝突合で粒子が成長していく。この場合の t 時間後の粒子の平均粒径 d は (3) 式で表される。

$$d = 1.88 (6kT/\rho)^{1/5} (C_0 t)^{2/5} \dots\dots\dots (3)$$

ここで k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 ρ は粒子の密度、 C_0 は固体全濃度（初期原料濃度に比例）、 t は反応時間である。(3) 式より平均粒径 d は、絶対温度 T の $1/5$ 乗、初期原料濃度 C_0 および反応時間 t の $2/5$ 乗の関数となる。したがって CVD 法では反応温度、原料分圧および反応時間を調整することで、平均粒径の精密なコントロールが可能となる。

5 CVD 法の Ni 超微粉への応用

5.1 熱力学的検討

CVD 法による Ni 超微粉の製法としては、(1) ニッケルカルボニルの熱分解反応、(2) ニッケルアルコキシドの還元反応、(3) NiCl_2 の還元反応などが考えられる。ここでは、川鉄鉱業（株）が工業化に成功した NiCl_2 の気相水素還元反応方法について検討する。この化学反応式は (4) 式で表される。



(4) 式の反応の平衡定数 K_p および NiCl_2 の飽和蒸気圧 P と温度との関係を Fig. 2 に示す。反応温度を 1000°C とした場合、Fig. 2 から明らかなように K_p は $\log K_p = 3.3$ で前述の粒子析出条件を満たしている。また、 NiCl_2 の P は $\log P = 3.1$ と大きな値であり、SS の値を大きくすることが可能となる。このように、CVD 法による NiCl_2 の水素還元反応は K_p および P の値が大きいため、高収率で Ni が生成することが予測される。

参考までに Fig. 2 の K_p の値を用い、Ni の生成収率（ NiCl_2 の反応率）を計算した結果を Fig. 3 に示す。本計算では、反応速度が十分に大きく、反応は平衡状態に達していると仮定した。反応温度 1000°C の場合は、 NiCl_2 に対する水素使用量が 1.2 倍 mol 以上で、

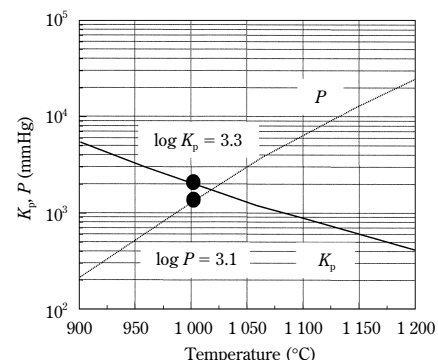


Fig. 2 Equilibrium constant of reaction (K_p) and vapor pressure (P) of NiCl_2

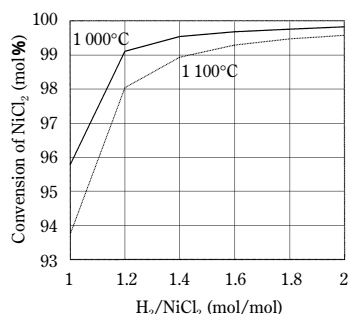
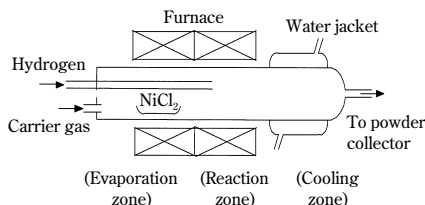
Fig. 3 Effect of H_2 ratio on conversion of $NiCl_2$ 

Fig. 4 Experimental apparatus

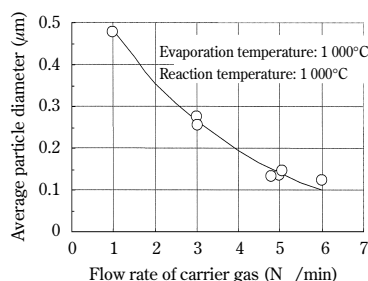


Fig. 5 Effect of the carrier gas flow rate on average particle diameter

反応温度が 1100°C の場合は水素使用量が 1.4 倍 mol 以上で Ni の反応率が 99% 以上と見積られる。

5.2 Ni 超微粉製造実験

5.2.1 実験装置

Ni 超微粉の製造装置の概略を Fig. 4 に示す。本装置は (1) 原料気化部、(2) 反応部および (3) 冷却部の 3 つから構成されている。反応管は横型の石英製であり、水素ガスおよびキャリアガス導入用のノズルおよび Ni 超微粉回収のための捕集器が設置されている。また反応管外部には、原料蒸発部と反応部の温度が独立に制御可能のように 2 つの電気炉が設置されている。

5.2.2 実験方法

反応管内のポートに所定量の $NiCl_2$ を仕込んだ後、気化部および反応部の温度を所定温度に昇温した。昇温後、反応管内に所定量のキャリアガスおよび水素ガスを導入した。気化部で蒸発した $NiCl_2$ はキャリアガスとともに反応部へ導入され、ここで水素ガスと反応し、Ni 超微粉が生成した。生成した Ni 超微粉は冷却部を通過した後、粉末捕集器により回収された。

5.2.3 実験結果

蒸発部および反応部の温度を 1000°C とした場合のキャリアガス流量と Ni 超微粉の平均粒径との関係を Fig. 5 に示す。ここで平均粒径は BET 法で求めた値を使用した。図より、キャリアガス流量をコントロールすることで、平均粒径を $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲で

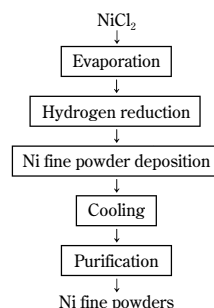


Fig. 6 Process flow for Ni fine powder production by CVD method

高い精度で制御可能であることが分かる。

CVD 法で生成した Ni 超微粉を MLCC の内部電極に使用するためには、さらに生成粉中に残留する微量の未反応塩化物を Fig. 6 に示す精製工程で純水により洗浄除去する必要がある。

6 CVD 法 Ni 超微粉の特徴

6.1 形状

平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ の Ni 超微粉の SEM 写真を Photo 1 に示す。右側の写真は左側の写真を拡大したものである。形状は球形で、粒子表面が平滑であることが分かる。これらの特徴により、BET 法で求めた平均粒径と画像解析法で求めた平均粒径とはほぼ同じ値を示す。

6.2 粒度分布

4 種類の平均粒径の異なる Ni 超微粉の粒度分布を対数正規確率紙にプロットしたものを Fig. 7 に示す。粒度分布は直線で表され、対数正規分布に従う。これより幾何標準偏差 (σ , 累積 84.13% の

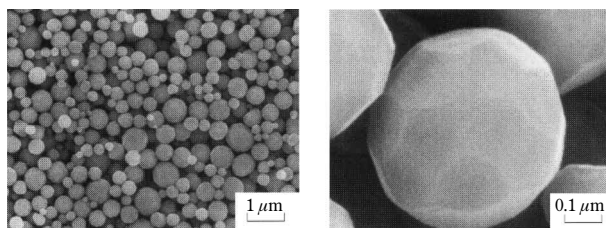
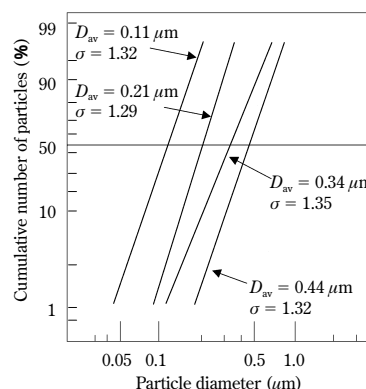
Photo 1 SEM photographs of Ni fine powder (Average particle diameter: $0.4 \mu\text{m}$)

Fig. 7 Relation between cumulative number of particles and particle diameter

Table 2 Chemical composition of Ni fine powder

(mass%)									
Ni	Fe	Co	Mn	Cr	Na	K	Cl	O	C
> 99.9*	0.002 ~ 0.005	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.2 ~ 0.4	0.04 ~ 0.06

*Oxygen is not taken into account.

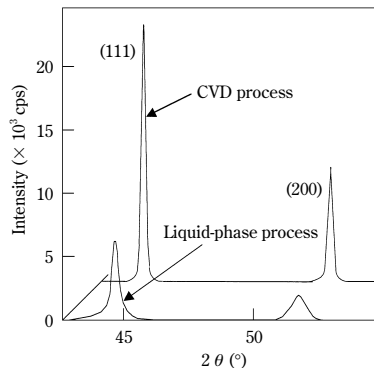


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of Ni fine powder

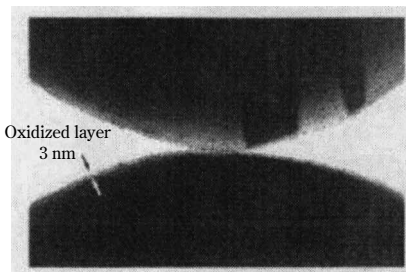


Photo 2 TEM photograph of cross-sectional microstructure of Ni fine powder

粒径を累積 50% の粒径で除した値) を求めると約 1.3 ~ 1.4 であり、粒度分布がシャープである。

6.3 化学組成

Ni 超微粉の化学組成の分析結果を Table 2 に示す。O を除いた場合の Ni 純度は 99.9% 以上と極めて高純度である。原料由来の Cl 分は精製処理により 20 ppm まで低減可能である。その他含有される不純物は、遷移金属の Fe が 20 ~ 50 ppm, Co, Mn および Cr が 10 ppm 程度である。またアルカリ金属の Na, K も 10 ppm 程度である。

6.4 結晶性

CVD 法と液相法で製造された Ni 超微粉の粉末 X 線回折パターンを Fig. 8 にまとめて示す。(111) 面および (200) 面の両方の回折ピークとも CVD 法の方がシャープであり、結晶性が高いことが分かる。(111) 面の回折ピークの半値幅から計算した Ni 超微粉の結晶粒径は CVD 法の場合で約 0.1 μm, 液相法の場合で約 0.02 μm である。

6.5 表面酸化膜

Ni 超微粉の断面の TEM 写真を Photo 2 に示す。粒子表面には厚み約 3 nm の Ni の酸化膜が観察される。粒子の酸素含有率は大気中に放置しておいてもほとんど変化しないことから、Ni 超微粉の結晶性が高いため、Ni の酸化膜は安定な皮膜として存在していると考えられる。

Table 3 Physical properties of Ni fine powder

Product name	Average particle diameter (μm)	Specific surface area (m ² /g)	Tap density (g/cm ³)
NFP 401	0.4	1.7	3.9
NFP 301	0.3	2.2	3.5
NFP 201	0.2	3.4	3.0

Table 4 Oxidation characteristics in air

(Heating rate: 20°C/min)

Product name	Weight increase temperature (°C)	
	1% increase	50% increase
NFP 401	380	510
NFP 301	350	460
NFP 201	300	430

Note: Weight increase % is normalized by the total weight increase.

Table 5 Shrinkage characteristics in reduction atmosphere

(Heating rate: 20°C/min)

Product name	Shrinkage temperature (°C)	
	1% shrinkage	50% shrinkage
NFP 401	590	700
NFP 301	560	680
NFP 201	510	620

Note: Shrinkage % is normalized by the total shrinkage.

6.6 粉体特性

3 種類の川鉄鉱業(株)の製品(製品名「NFP 401」,「NFP 301」および「NFP201」)の平均粒径、比表面積およびタップ密度の値を Table 3 にまとめて示す。粒子が球形で粒度分布がシャープであることより、タップ密度の値が大きく、高い充填性を有していることが分かる。

6.7 熱特性

3 種類の当社製品を大気中で加熱した場合の酸化重量増加の測定結果を Table 4 に示す。本測定は空気流通下、昇温速度 20°C/min の条件で行った。粒子径が小さいほど酸化開始温度が低温側へ移っていることが分かる。また還元雰囲気中で加熱した場合の収縮量の測定結果を Table 5 に示す。本測定は H₂ と N₂ の混合ガス流通下、昇温速度 20°C/min の条件で行った。粒子径が小さいほど収縮開始温度は低温側へ移る傾向がある。以上の熱特性より、使用する Ni 超微粉の粒径の違いにより、MLCC 作製時の温度、雰囲気などの条件を最適化する必要がある。

7 結 言

川鉄鉱業(株)は、世界で初めて CVD 法による、MLCC 内部電極用 Ni 超微粉の工業化に成功した。CVD 法および CVD 法で製造された Ni 超微粉の特徴は以下の通りである。

- (1) CVD 法では反応温度，原料分圧および反応時間を調整することで，平均粒子径の精密なコントロールが可能である。
- (2) CVD 法で製造された Ni 超微粉は，(a) 形状が球形である。(b) 粒度分布がシャープである。(c) 高純度である。(d) 結晶性が高い。(e) 表面が安定な酸化膜で覆われている。(f) 充填性が良好である。
- (3) CVD 法による Ni 超微粉の生成反応は，反応の平衡定数および NiCl_2 の飽和蒸気圧が大きいため熱力学的に有利な反応である。
- 現在，川鉄鉱業(株)の Ni 超微粉の生産能力は月産数十トンであり，世界のトップシェアを維持している。今後さらにお客様の要求にこたえるべく増産体制を整え，さらに品質の改善を進めていく。

参 考 文 献

- 1) 山本真範：トランジスタ技術，(2001)4, 230
- 2) 加藤昭夫：粉体工学会誌，(1981)18, 36
- 3) 三田村孝：セラミックス，(1982)17, 388
- 4) 大塚研一：粉体工学会誌，(1990)28, 32
- 5) 奥山喜久夫，吉沢昭宣：エアロゾル研究，(1988)3, 6
- 6) J. R. Brock and G. M. Hidy: *J. Appl. Phys.*, (1965)36, 1857