

平成28年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「積層セラミックスコンデンサーの高容量化を実現する内部電極用材料の
製造技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成29年3月

担当局 関東経済産業局

補助事業者 タマティーエルオー株式会社

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2	研究体制	5
1-3	成果概要	7
1-4	当該研究開発の連絡窓口	8

第2章 電極層ニッケル用添加材（共材）の開発

2-1	組成の精密制御技術の開発	9
2-2	工業的レベル生産のための原料系の開発	10

第3章 電極材ニッケル粒子との均一混合技術の開発 （Ni 粒子表面への共材での表面修飾）

3-1	ニッケル粒子の分散技術の確立	12
3-2	連続式超臨界水熱処理	14

第4章 装置化技術開発

4-1	Ni/BCTZ 複合粉末製造能力向上	15
4-2	中量サンプル試作及び複合粉末の評価	16

第5章 全体総括

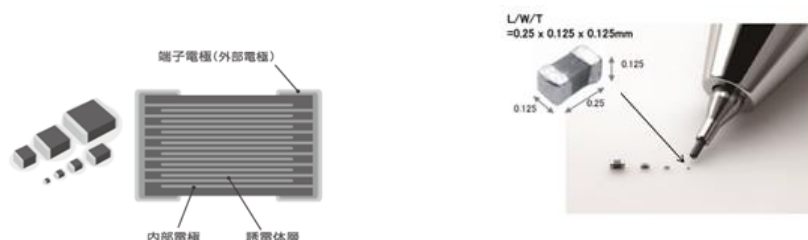
5-1	研究開発成果及び課題	19
5-2	事業展開	20

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

積層セラミックコンデンサ(以下 MLCC)は、チタン酸バリウム等の誘電体と金属ニッケル電極を多数積み重ねた、チップタイプのセラミックコンデンサである。セラミックが持つ優れた高周波特性などのメリットを活かしながら小型で大容量を実現できるため、電子回路の広い範囲で使われるようになってきている。特に大容量の MLCC はバイパス、デカップリング、平滑、バックアップなどに用途が拡がり、電解コンデンサやタンタルコンデンサからの置き換えも進んでいる。



積層セラミックスコンデンサの構造と外観

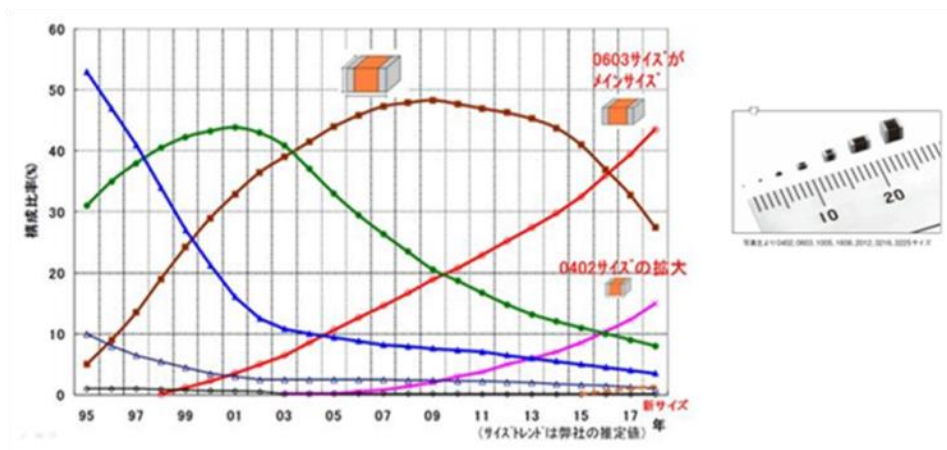
以上の特性から、MLCC は、現代ではエレクトロニクス機器に欠かせない重要な部品の一つであり、パソコン、携帯電話に組み込まれている MLCC は、数百個であると言われている。今後、民生向け汎用品だけでなく、車のハイブリッド化やEV化が加速されるなか、車載用の積層セラミックスコンデンサの伸びも期待できる。



電子機器	積層セラミックコンデンサの搭載数
ノートパソコン	730
携帯電話機	230
デジタルビデオ・カメラ	400
デジタルテレビ	1000
カーナビゲーション装置	1000

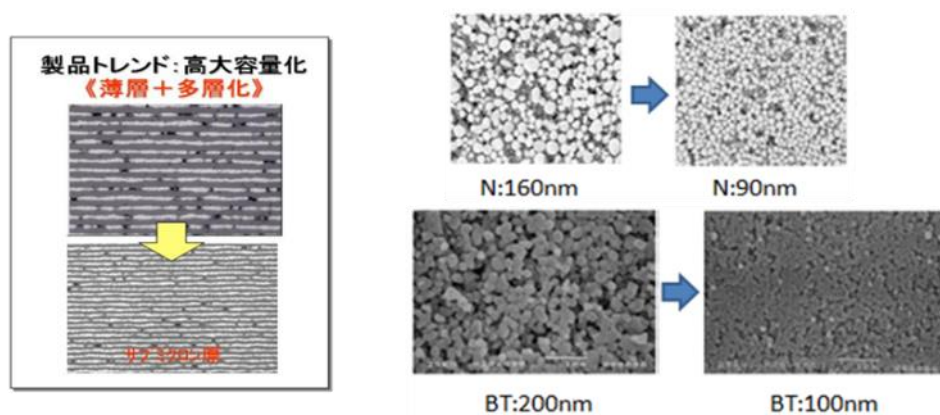
デジタル機器における MLCC の使用数

電子機器の小型・高機能化進んできている近年、電子部品としての MLCC も更なる小型化・高容量化が要求されており、積層セラミックスコンデンサのメインサイズが型式 0603 (0.6mm×0.3mm)へ、さらに型式 0402 (0.4mm×0.2mm)のシフトが予想され、同サイズでの高容量化がさらに必要となってくる。



MLCC のサイズ別構成比の推移

積層セラミックスコンデンサ (MLCC) の内部構造は、チタン酸バリウム (BaTiO_3 : BT) からなる誘電体層とニッケル (Ni) からなる電極層が多段に積み重なる構造をしており、高容量化を実現するためには誘電体に比誘電率が高いチタン酸バリウム固溶体を用いるとともに、電極層および誘電体層の薄層化・多層化が必要であり、構成材料のナノ粒子化が必要とされ、超薄層誘電体形成のためには $0.1\mu\text{m}$ の BaTiO_3 、Ni 微細粉が必要である。

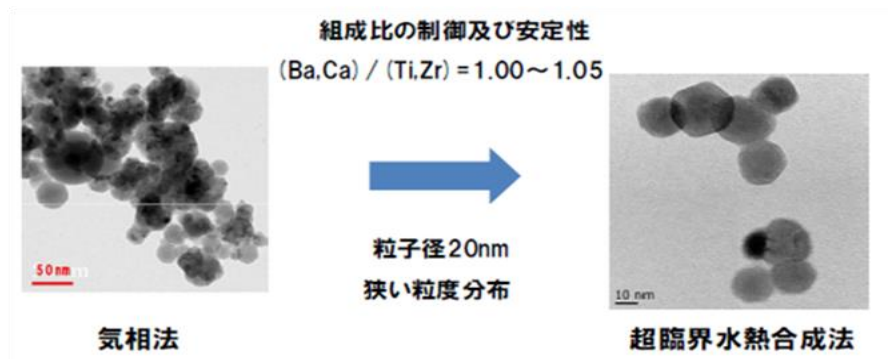


MLCC に使用する内部電極には、内部電極層 (金属) と誘電体層 (セラミックス) との接合強度を高める目的で、 BaTiO_3 などのナノ粒子が共材と称して添加されている。また、MLCC の焼成では、セラミックスと電極の同時焼成時を必要としているため、焼成収縮曲線をマッチングさせる等の目的でも共材ナノ粒子を添加している。誘電体層に比誘電率の高い材料である BCTZ を使用する場合、電極層の共材の組成も、共材成分の誘電体層への拡散をみこし、BCTZ 組成のナノ粒子が必要である。

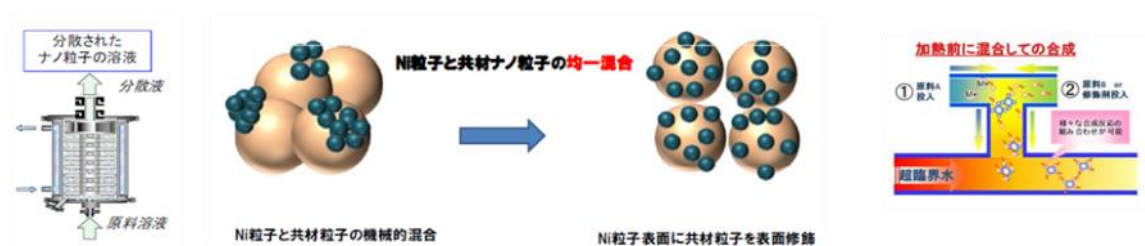
1-1-2 研究開発の目的及び目標

電子機器のさらなる小型・高機能化進んできている近年、電子部品としての MLCC も更なる小型化・高容量化が要求されている。高容量化を実現するためには、電極層および誘電体層の薄層化・多層化が必要であり、原材料もサブミクロンからナノサイズへと微細化が進んでいる。各コンデンサメーカーでは、高容量化の手段として、電極層の薄層化に取り組んでいる。原材料のサブミクロンからナノサイズへと微細化が進んでおり、電極層厚み $0.5\mu\text{m}$ 以下を実現するためには、電極材料として、 100nm 以下のニッケル粒子と 20nm 以下の共材の使用が必須である。しかし、非常に微細なニッケルナノ粒子と共材ナノ粒子が高度に分散されていなければ、共材粒子の偏析等により電極のとぎれやニッケルの焼結時の以上粒成長をまねく。本開発では、市販されている 100nm 以下の Ni 粒子に in-situ で 20nm の共材 BCTZ 粒子を修飾し、均一な複合粒子を提供する。MLCC 内部電極の高信頼化技術の課題解決する手段として、本開発が有効である。

・電極層ニッケル用添加材（共材）の開発



・電極材ニッケル粒子との均一混合技術の開発（Ni 粒子表面への共材での表面修飾）

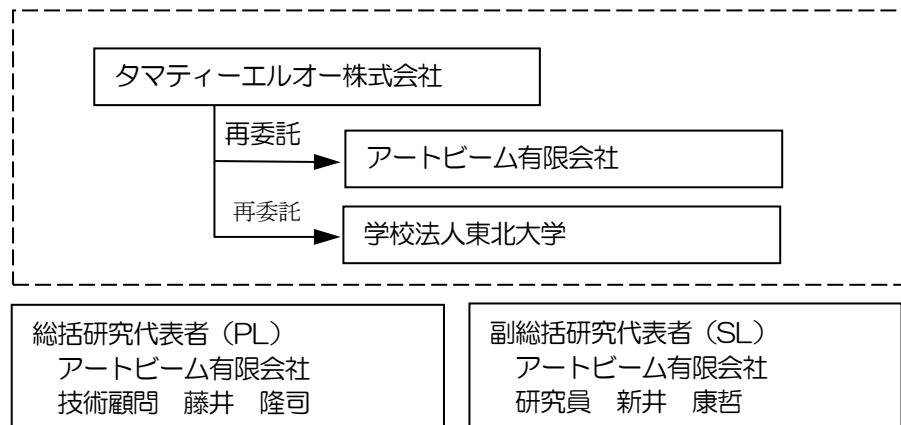


技術的目標値

No.	項目	技術的目標値	備考
1	電極層ニッケル用添加材（共材）の開発		
1-1	組成の精密制御技術の開発	・ (Ba,Ca)/(Ti,Zr)=1.00～1.02 ・ 反応条件 pH=12 以下	粒子径 <20nm
1-2	工業的レベル生産のための原料系の最適化	BCTZ ナノ粒子生成量 50g/hr 以上	
1-3	鉄(Fe)等の不純物の混入防止	200ppm 以下	
2	電極材ニッケル粒子との均一混合技術の開発（Ni 粒子表面への共材での表面修飾）		
2-1	ニッケル粒子の分散技術の確立	水溶液中で単分散 D ₅₀ =100nm	
2-2	バッチ式でのニッケル粒子表面修飾条件の確立	BCTZ を 15 重量%以上 Ni に表面修飾	
2-3	連続式でのニッケル粒子表面修飾条件の確立	修飾 Ni 粒子の生成量 12g/h 以上（共材：2g/hr Ni:10g/hr）	
3	装置化技術開発		
3-1	中型装置化への課題抽出	超臨界水熱装置内へ、Ni 粒子を 200g/hr 供給	
3-2	中型装置の開発	表面修飾 Ni 粒子の生成量>200g/hr	
3-3	中量サンプル試作	1,000℃での収縮率 5%以下	

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者指名、協力者）

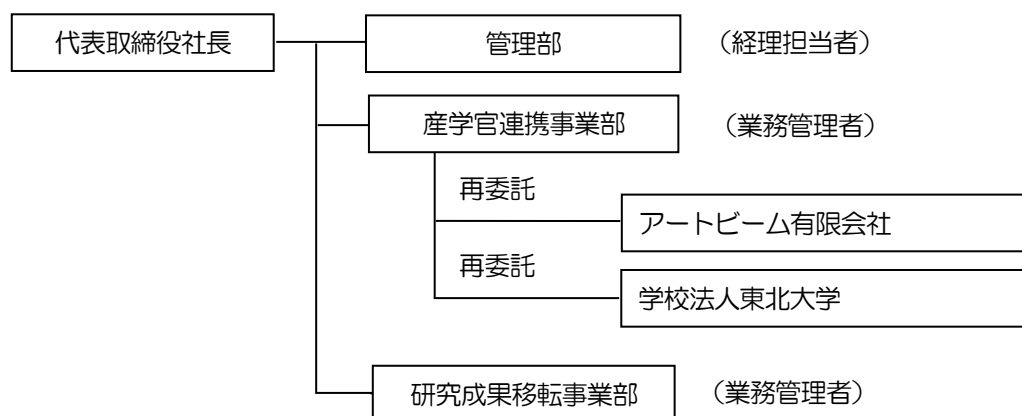
1-2-1 研究組織（全体）



1-2-2 管理体制

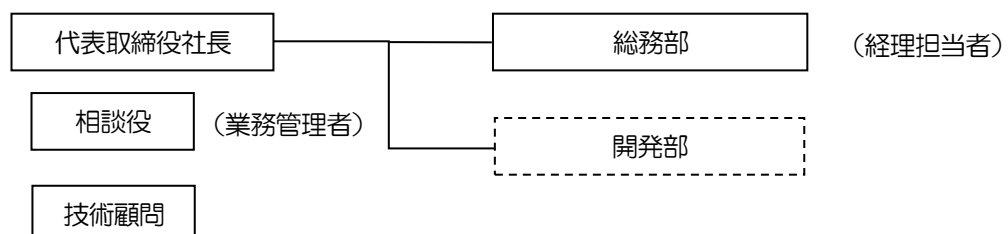
①事業管理機関

〔タマティーエルオー株式会社〕

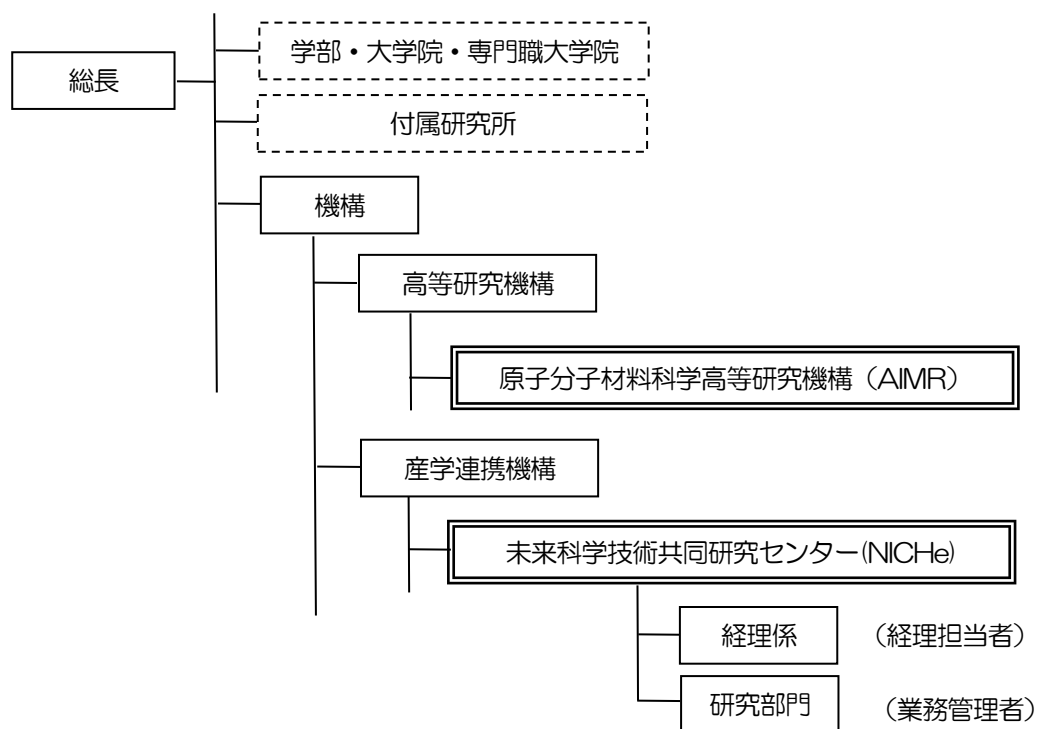


② 再委託先

〔アートビーム有限会社〕



[学校法人東北大学]



1-2-3 研究者氏名、協力者

(研究者氏名)

アートビーム有限会社

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
藤井 隆司	技術顧問	1、2、3
新井 康哲	研究員	1、2、3
荏畑 さつき	研究員	1、2、3
新井 傑也	研究員	1、2、3
菅原 ミエ子	研究員	1、2、3

東北大学

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
阿尻 雅文	教授	1
我妻 雄一郎	研究員	1
矢野 吉則	顧問	1

(協力者)

氏名	所属・役職	備考
斉藤 彰	TDK 株式会社 主任研究員	アドバイザー
宮原 稔	京都大学 教授	アドバイザー
坂本 渉	名古屋大学 准教授	アドバイザー
神谷 秀博	東京農工大学 教授	アドバイザー
伯田 幸也	産業技術総合研究所 研究グループ長	アドバイザー

1-3 成果概要

導入した連続式超臨界水熱合成装置を用いて、組成比を制御した BCTZ ナノ粒子の工業的レベル(50g/hr)での製造可能にした。さらにオゾン水処理で水溶液中での分散性を向上させたニッケル粒子と BCTZ 原料を混合し、連続式超臨界処理で Ni/BCTZ 複合粒子を 240g/hr 製造の確認ができた。BCTZ の表面修飾の効果を確認するため、Ni/BCTZ 複合粒子を単軸プレスでペレットを作成し、機械式熱分析装置で熱収縮率を測定した結果は 1,000℃で 14%であり表面修飾の効果が確認できた。

1-3-1 電極層ニッケル用添加材（共材）の開発

- ・超臨界水熱法により製造した粒子の優位性の確認（RF プラズマ法との比較）

気相法である高周波熱プラズマ法（RF プラズマ法）で BCTZ 粒子を作成し、比較評価を行い、超臨界水熱法で作成した BCTZ ナノ粒子が粒子径及び組成の均一性に優れていることを確認した。

- ・BCTZ 粒子の炭酸バリウム(BaCO_3)除去

共材としての純度を確保するため酢酸水溶液を用い除去の検討を行い、 BaCO_3 が除去できた。

- ・新規共材 BaZrO_3 の検討

新規の内部電極用共材として期待される、 BaZrO_3 ナノ粒子のバッチ式超臨界水熱合成装置を用い、原材料の検討により結晶性の良好な BaZrO_3 ナノ粒子を合成することができた。

- ・鉄(Fe)等の不純物混入防止

BCTZ 合成条件は、原料の超臨界状態での溶解度等から、高アルカリ水溶液でなければならない。高アルカリの反応条件では SUS316 の反応管では Fe のコンタミネーションが不可避である。反応管及び冷却管の材質を SUS316 から、耐アルカリ性の材料であるニッケル系の合金 Inconel600 に変更することで、Fe 量が 200ppm 以下の BCTZ の合成ができた。

1-3-2 電極材ニッケルとの混合技術の開発（Ni 粒子表面への共材での表面修飾）

- ・バッチ式超臨界水熱法での Ni/BCTZ 複合粒子の作製

ヘキサメタリン酸ソーダ ($(\text{NaPO}_4)_6$) を用いて水溶媒と混合後、BCTZ 原料水溶液を加え 400℃、10min で超臨界処理を行った。Ni 粒子表面への BCTZ 析出は TEM 写真で確認できたが、さらに高倍率での観察ではヘキサメタリン酸ソーダ由来のリン酸系酸化物と思われる粒子の析出が見られた。このため分散剤を使用しないで、Ni 粒子の水に対する分散性・濡れ性を向上させる必要がある。

- ・オゾン水処理ニッケル粒子のバッチ式超臨界水熱処理でのニッケル粒子の評価

水溶媒への分散性を阻害する、Ni 粒子表面のメチルアミンの除去とさらに水との濡れ性を向上させるためにオゾン水処理（オゾン溶存量 50ppm）を行った結果、水に対する濡れ性の向上が確認できた。さらに、オゾン水処理ニッケル粒子をバッチ式超臨界水熱処理したことでニッケル粒子表面に NiO が生成し耐酸化性が向上した。

1-3-3 装置化技術開発

- Ni/BCTZ 複合粉末の製造能力向上

従来の方法では Ni/BCTZ 複合粒子の製造能力は本装置では 120g/hr であった。さらなる製造能力を増やすため、Ni 粒子と BCTZ 原料溶液を混合した溶液を加熱水へ送液することにより 240g/hr の BCTZ 複合ナノ粒子を製造することができた。

- 連続式超臨界水熱装置での Ni/BCTZ 複合粒子評価用サンプル作製

Ni 粒子と BCTZ 原料溶液の配合比を調製することで、BCTZ10wt%及び 20wt%の複合粉末を連続式超臨界水熱装置を用いて作製した。BCTZ の含有量は X 線回折法で検量線を作成し定量した。BCTZ10wt%の Ni/BCTZ 複合粉末の TEM 観察により、Ni 粒子表面に 10~20nm の BCTZ ナノ粒子の析出を確認ができ、本方法の妥当性が確認できた。

- Ni/BCTZ 複合粉末の加熱時の収縮率の測定

熱機械分析(TMA)での収縮率は室温~1,000℃、H₂/N₂ 雰囲気で行い、寸法変化から収縮率を算定した。Ni 粒子単体では 200℃から収縮が開始し、400℃付近で急激に増加し 500℃で 18%の収縮率となった。それに比較して、Ni/BCTZ 複合粒子の収縮率は 300℃付近から徐々に増加している。1,000℃では 14%の収縮率であり、Ni 表面への BCTZ 析出と BCTZ ナノ粒子の均一分散の効果があったと考えることができる。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

タマティーエルオー株式会社 山県通昭

電話；042-631-1325 FAX；042-649-2269

E-mail；yamagata@tama-tlo.com

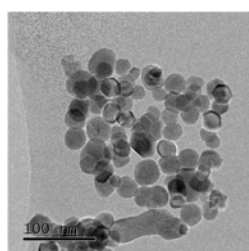
第2章 電極層ニッケル用添加材（共材）の開発

本開発で、共材としてNi 粒子に表面修飾する酸化物は、チタン酸バリウム (BaTiO_3) へ Ca と Zr が同時に添加された複合酸化物 ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$) で BCTZ と称される 4 元系酸化物である。BCTZ ナノ粒子を MLCC 用の共材として使用する場合、組成 A/B 値の安定性は非常に重要である。

2-1 組成の精密制御技術の開発

①超臨界水熱法により製造した粒子の優位性の確認（RF プラズマ法との比較）

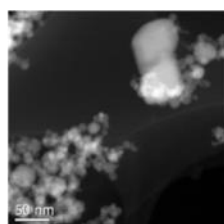
共材として BCTZ ナノ粒子を使用する場合には組成の再現性、粒子径の均一性が重要である。気相法である高周波熱プラズマ法 (RF プラズマ法) で BCTZ 粒子を作成し、比較評価を行った。



超臨界水熱法

sample	原料pH	反応時間[s]	原料濃度 [比]	流量[ml/min]		BC/TZ
				原料	精製水	
B03	13	1	1	10	36	1.000
B07	13	1	1	10	36	1.010
B11	13	1	1	10	36	1.011

・組成比が変動がない
20nm 位の均一な粒度分布



高周波熱プラズマ法

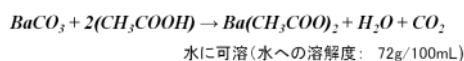
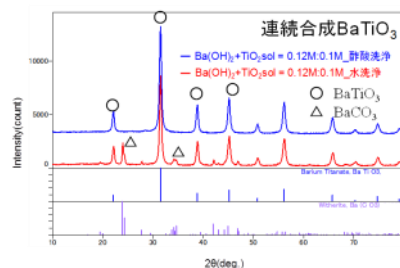
	組成比(atm.%)				(Ba+Ca)/(Ti+Zr)
	BaO	CaO	TiO ₂	ZrO ₂	
狙い組成比	96.6%	4.0%	94.0%	6.0%	1.006
加工後の組成比	104.4%	4.8%	94.0%	2.7%	1.128

・プラズマ加工の前後で組成比が変動
・10~20nm 径の粒子中に50~100nm大の粗粒が混入

超臨界水熱法で作成した、BCTZ粒子は粒子径が均一であり、組成の再現性が高い。

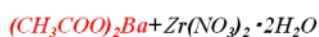
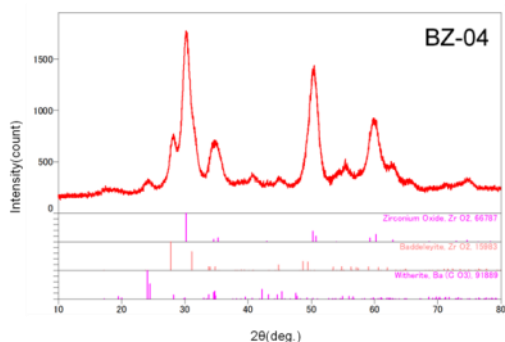
②BCTZ 粒子中の炭酸バリウム(BaCO_3) 除去

BCTZ ナノ粒子製造過程で原因は不明であるが、少量の BaCO_3 の混入が確認された。共材としての純度を確保するため酢酸水溶液を用い除去の検討を行い、 BaCO_3 が除去できた。

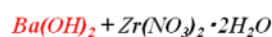
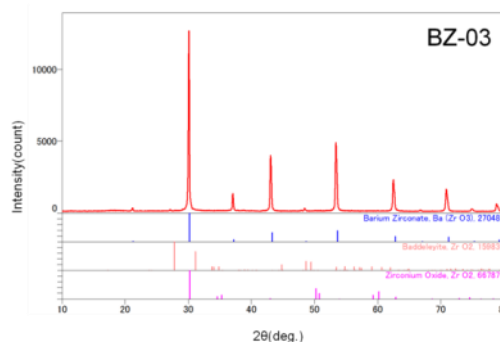


③新規共材 BaZrO₃ ナノ粒子作製

BaZrO₃はBaTiO₃に比較して酸素欠陥ができにくいいためMLCCの誘電体層として使用した場合MLCCの長寿命化が期待できる。川下ユーザーでは新規の誘電材料として検討を開始しており、内部電極用共材にもBaZrO₃ナノ粒子が必要となる。バッチ式超臨界水熱合成装置を用いて原材料の検討により結晶性の良好なBaZrO₃ナノ粒子を合成することができた。



生成物: t,m-ZrO₂, BaCO₃

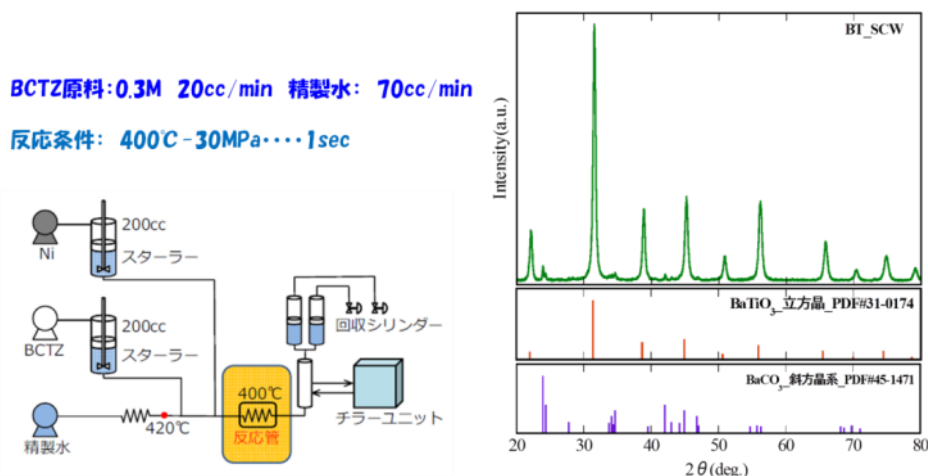


生成物: BaZrO₃

2-2 工業的レベル生産のための原料系の開発

①中型連続式超臨界水熱合成装置でのBCTZ最大合成能力の確認

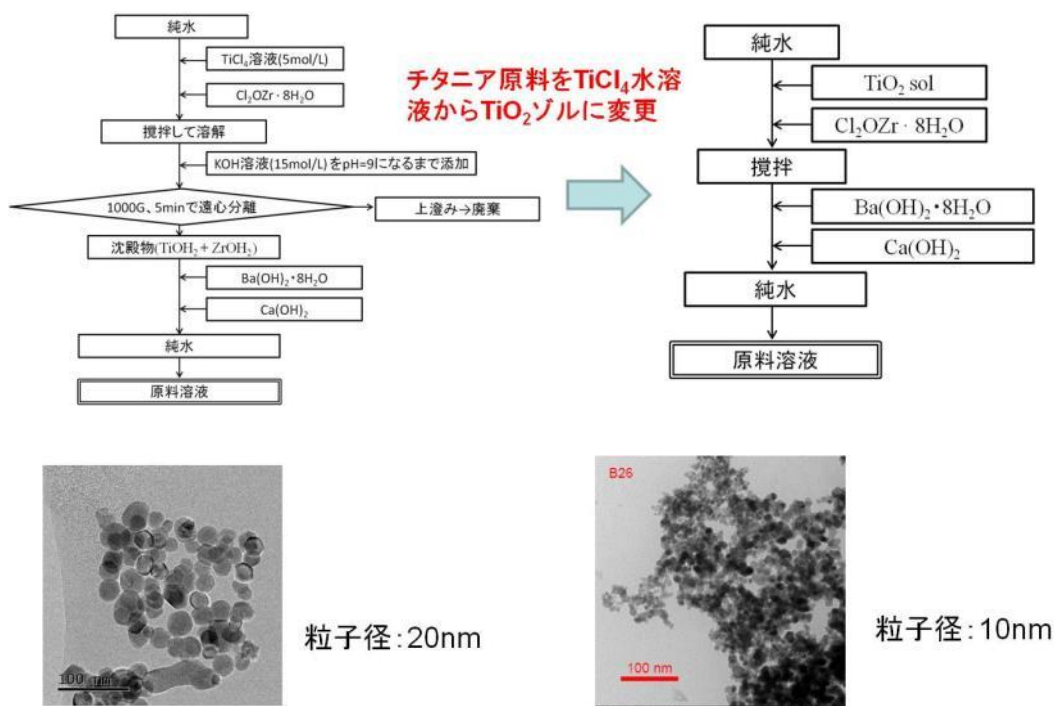
連続式超臨界水熱合成装置で合成粒子の生産量を増加させるには、原料溶液の供給量を増やし、かつ原料溶液の濃度を増加させる事が考えられる。これまで、原料水溶液の濃度を過去のナノ粒子酸化物合成実験と同様の希薄な濃度(原料濃度=0.1Mとする)で検討を続けてきた。ここでは、送液ポンプの送液可能な原料水溶液の粘度や、原料物質の超臨界状態での溶解度を加味して原料濃度を原料濃度=0.3Mを選択し、アートビーム(有)にて中型連続式超臨界水熱装置を用いて、BCTZナノ粒子の粒度及び組成比(A/B)を指標とし粒子合成実験を行った。その結果、D_{BET}=20nm、A/B=1.01の粒子を80g/時間の生成能力で合成ができた。



上記の条件でBCTZナノ粒子80g/hrで製造が可能

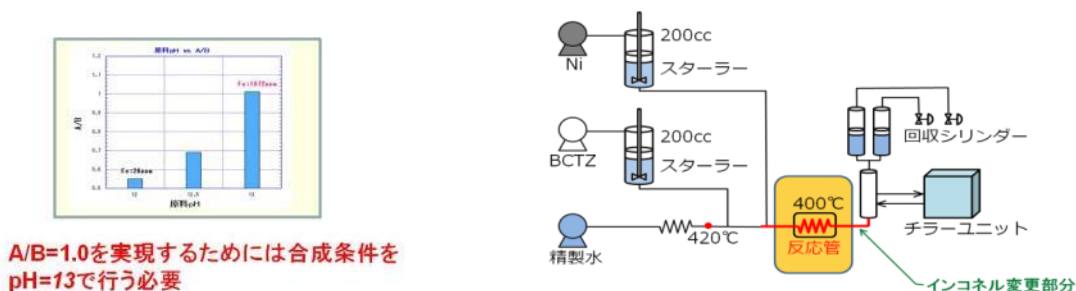
②BCTZ 用原料作成工程の簡略化

超臨界水熱反応でのBCTZ ナノ粒子合成ではバリウム水酸化物とチタン水酸化物との反応である。これまではチタン水酸化物の作成は四塩化チタン(TiCl_4)の加水分解により合成を行っていたが、チタニアゾルを使用することで原料作成工程の簡略化を図ることができた。さらに、副次的効果として生成したBCTZ ナノ粒子の粒径が20nm から10nm と小粒径のものが得られた。



③鉄(Fe)の混入防止

BCTZ を MLCC のニッケル内部電極の共材として使用する場合、誘電体層への影響を考慮して、鉄 (Fe) の含有量を 200ppm 以下にすることが必須である。今回の超臨界水熱法での BCTZ 合成条件は、原料の超臨界状態での溶解度から、高アルカリ水溶液でなければならない。pH=13 以上の反応条件では、材質が sus316 の反応管では Fe のコンタミネーションが不可避であったが、反応管及び冷却管の材質を sus316 から、耐アルカリ性の材料であるニッケル系の合金 Inconel600 に変更することで、Fe 量が 200ppm 以下の BCTZ の合成ができた。

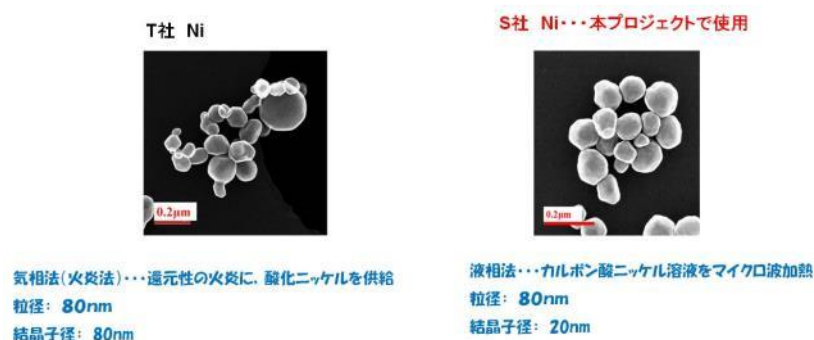


第3章 電極材ニッケル粒子との均一混合技術の開発（Ni 粒子表面への共材での表面修飾）

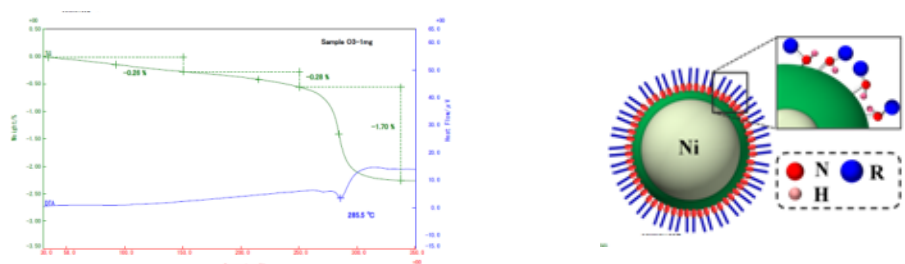
3-1 ニッケル粒子の分散技術の確立

①ニッケル粒子の評価

100nm 以下のニッケル粒子は作成法の異なる 2 社から供給可能であった。両社のニッケル粒子の D_{BET} （比表面積径）は 80nm と同一であるが、T 社製は粒子径のばらつきが大きく、粗大粒子が存在し、電極層の薄層化に悪影響を及ぼすおそれがあり、本開発では S 社製のニッケル粉末を使用する。

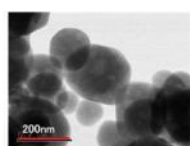


S 社のニッケル粒子は製造工程及び有機溶媒中での分散性向上のため、脂肪族アミンのひとつであるメチルアミン(CH_3NH_2)で表面が修飾されている。熱分析装置（TG-DTA）でのメチルアミンの定量結果はニッケルに対して約 2 重量%であった。

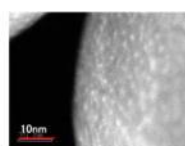


②バッチ式超臨界水熱法での Ni/BCTZ 複合粒子の作製

ニッケル粉末に水系溶媒への分散剤として一般的なヘキサメタリン酸ソーダ ($(\text{NaPO}_4)_6$) を用いて水溶媒と混合後、BCTZ 原料水溶液を加え 400°C、10min で超臨界処理を行った。Ni 粒子表面への BCTZ 析出は TEM 写真で確認できたが、さらに高倍率での観察ではヘキサメタリン酸ソーダ由来のリン酸系酸化物と思われる粒子の析出が見られた。このため分散剤を使用しないで、Ni 粒子の水に対する分散性・濡れ性を向上させる必要がある。



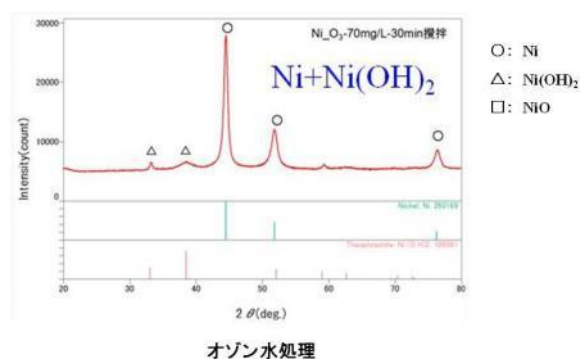
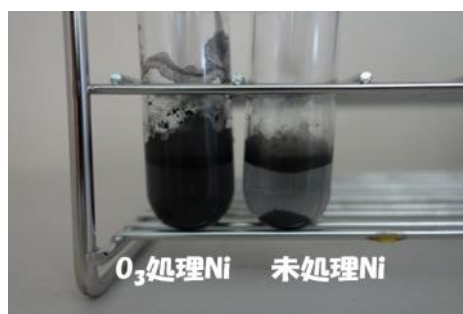
Ni 粒子表面にBCTZ粒子が付着



ヘキサメタリン酸ソーダ: $(\text{NaPO}_4)_6$ の分解による PO_4 粒子

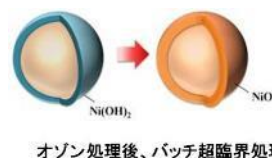
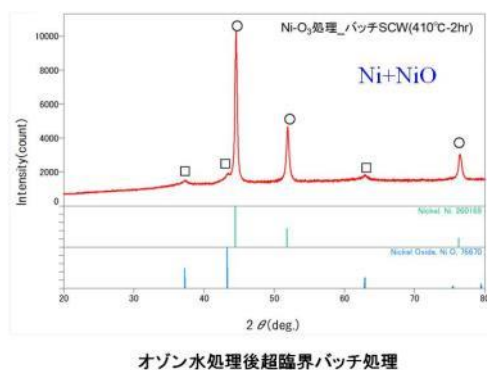
③ニッケル粒子のオゾン水処理による水溶媒への分散性向上

水溶媒への分散性を阻害する、Ni 粒子表面のメチルアミンの除去とさらに水との濡れ性を向上させるためにオゾン水（オゾン溶存量 50ppm）を行った結果、水に対する濡れ性の向上が確認できた。オゾン水処理後の Ni 粒子の X 線回折では Ni のピークの他に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のピークが確認され、表面の OH 基により水に対する濡れ性が向上したと考えられる。Ni 粒子の水溶媒での単分散が理想であるが、BCTZ 原料は超臨界状態では完全に溶解しており、水に対して濡れ性の良好な緩い凝集体であれば Ni/BCTZ 複合粒子が生成可能である。

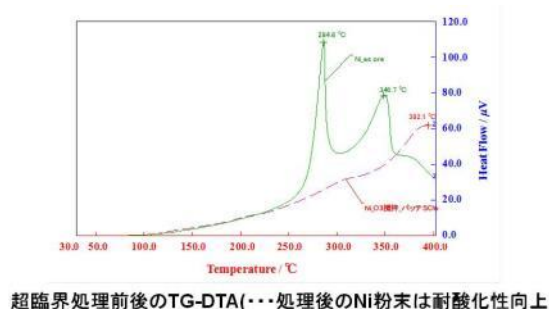


④オゾン水処理ニッケル粒子のバッチ式超臨界水熱処理でのニッケル粒子の評価-1

オゾン水処理ニッケル粒子をバッチ式超臨界水熱処理した粉末の X 線回折評価では Ni ピークの他に NiO のピークが観察された、これはオゾン水処理後の Ni 表面の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が超臨界水熱反応により NiO に変化したと考えられる。

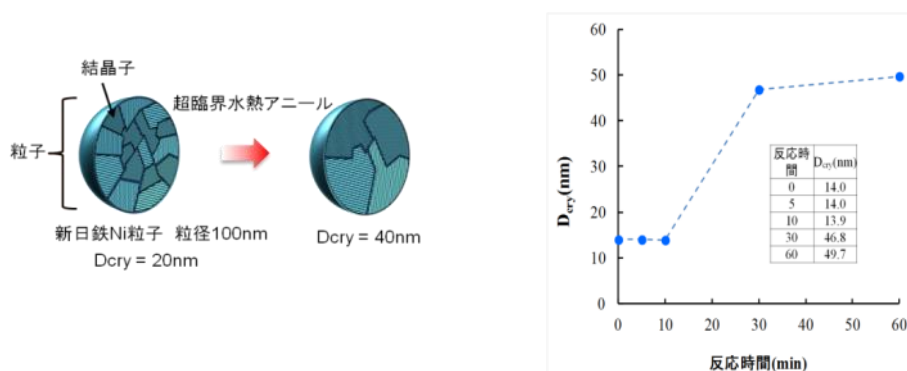


右図の TG-DTA 測定結果から、未処理の Ni 粒子では 280°C 付近のアミンの分解、さらに 350°C 付近での酸化による発熱が観察されたが、オゾン水処理及び超臨界処理した Ni 粉末では発熱ピークが観察されず、未処理 Ni 粒子より耐酸化性が向上している。



⑤オゾン水処理ニッケル粒子のバッチ式超臨界水熱処理でのニッケル粒子の評価-2

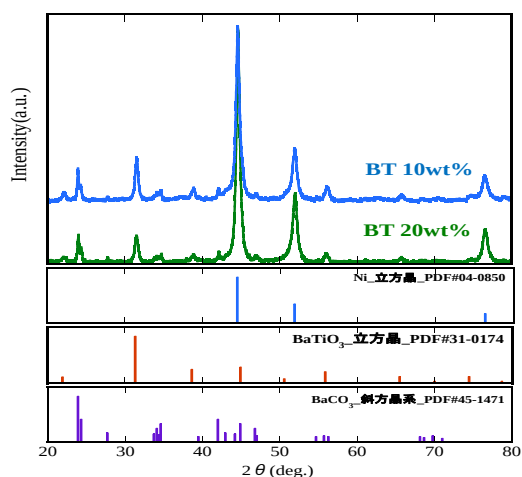
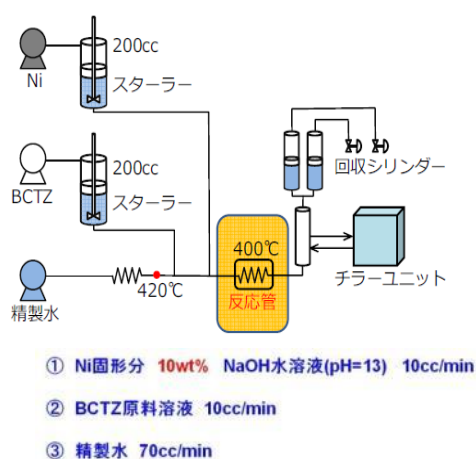
本開発で使用するニッケル粒子は液相法で合成されており、気相法で合成されるものより、粒子の粒度分布が狭い事が利点になっている。しかし、液相法では気相法に比較して熱履歴が低いことから、気相法で合成されたニッケル粒子は粒子径＝結晶子径であるが、本開発で使用するニッケル粒子結晶子径は粒子径の約 1/4 (20nm) である。MLCCの電極に液相法で作製したニッケル粒子を使用した場合、気相法ニッケル粒子に比べて結晶子径が小さいためより低温で収縮-焼結する可能性がある。今回、超臨界水熱処理で結晶子径のみの増加の可能性について検討した。その結果、30分の超臨界水熱処理で結晶子径が20nm から40nm へ増加した。



3-2 連続式超臨界水熱処理

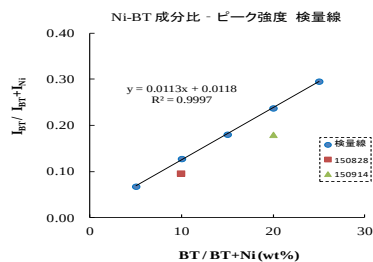
① Ni/BCTZ 複合粒子の作製

新規導入した連続式超臨界水熱合成装置 MOMI 超 mini II を用い、ニッケル原料供給ユニットからニッケルの NaOH 水溶液、BCTZ 供給ユニットから BCTZ 原料 (Ni:BCTZ=100:10 100:20 重量比) を同時に添加し Ni/BCTZ の複合粉末を合成した。合成した粉末を X 線回折での測定により、ニッケルと BCTZ のピークのみが観測され超臨界装置内でのニッケル、BCTZ 粒子の同時合成が実現できた。Ni/BCTZ 複合粉末の製造能力は 120g/hr であった。



②Ni/BCTZ 複合粒子のX線回折によるBCTZの定量

通常は超臨界水熱装置で合成された Ni/BCTZ 複合粉末の、組成比を定量するには蛍光 X 線装置(XRF)で各成分の定量を行う。当社は XRF 装置を保有しておらず、組成比の定量には外部への受託分析に頼らざるを得ない。分析のスピードアップを図るため新規導入した X 線回折装置で組成比の定量の可能性を検討した結果、X 線装置でのニッケル及び BCTZ 粒子の強度比から組成比を算出できた。



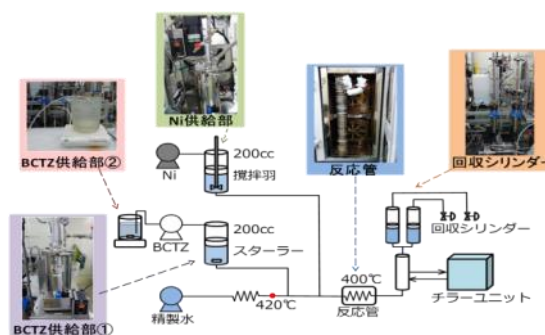
第4章 装置化技術開発

4-1 Ni/BCTZ 複合粉末製造能力向上

①連続式超臨界装置 MOMI 超 mini II の改造

装置の連続運転を行い、下記の不具合箇所の改造を行った。

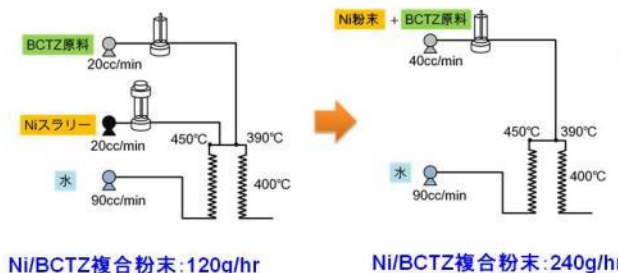
- ・連続運転時のシーケンスの変更・・・異常発生時の停止手順
- ・反応管の材質変更・・・Fe コンタミ防止のため SUS304 から Inconel600 40m
- ・Ni 粒子沈殿防止・・・供給容器の攪拌力強化



②ニッケル粒子の供給方法検討・・・Ni/BCTZ 複合粉末の製造能力向上

Ni/BCTZ 複合粉末の製造で、検討前のフローチャートでは Ni 粉末と BCTZ 原料溶液を別の系統で送液し加熱水と混合していた。Ni/BCTZ 複合粉末の製造能力を増加させるためには、高濃度の Ni スラリーを使用するのが有利であるが、Ni 固形分重量濃度が 10%以上では Ni 粒子の比重 (8.9g/cm³) が高く高粘度になるため装置に安定的に供給できない。そのため従来の方法では Ni/BCTZ 複合粒子の製造能力は本装置では 120g/hr であった。さらなる製造能力を増やすため、Ni 粒子と BCTZ 原料溶液を混合した溶液を加熱水へ送液することにより 240g/hr の BCTZ 複合ナノ粒子を製造することができた。

Niスラリー（Ni固形分10wt%）の供給方法変更



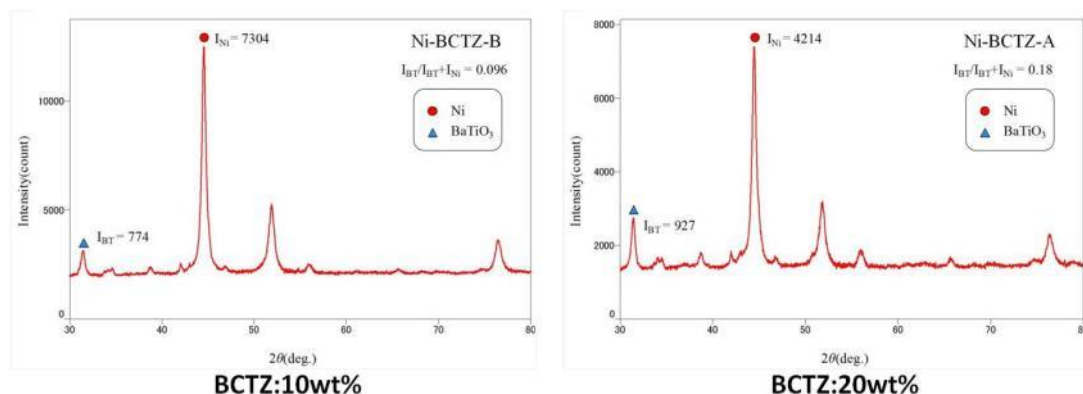
Ni/BCTZ複合粉末作成フローチャート



4-2 中量サンプル試作及び複合粉末の評価

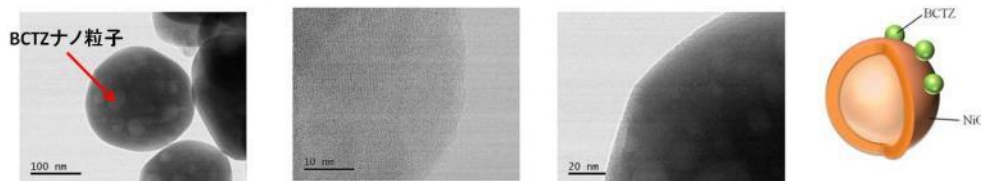
①連続式超臨界水熱装置でのNi/BCTZ 複合粒子評価用サンプル作製

Ni 粒子と BCTZ 原料溶液の配合比を調整することで、BCTZ10wt%及び 20wt%の複合粉末を連続式超臨界水熱装置を用いて作製した。BCTZ の含有量は X 線回折法で検量線を作成し定量した。



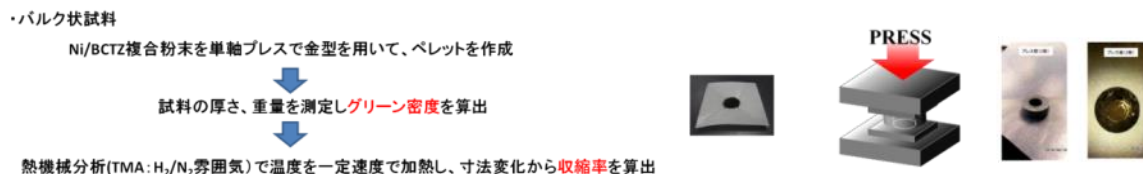
BCTZ10wt%のNi/BCTZ 複合粉末のTEM 観察により、Ni 粒子表面に 10~20nm のBCTZ ナノ粒子の析出を確認ができ、本方法の妥当性が確認できた。

Ni/BCTZ(10wt%)複合粒子TEM画像

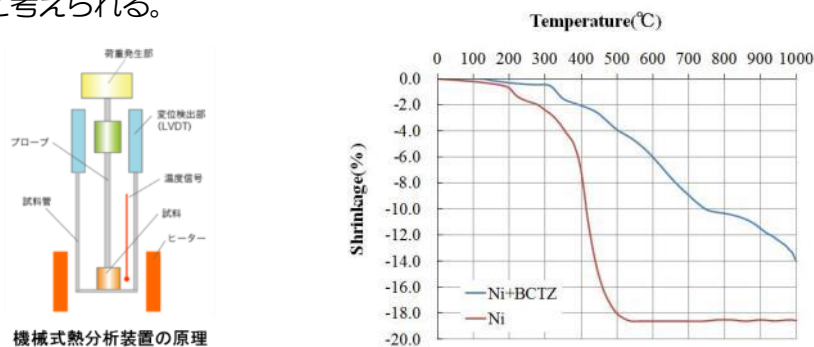


②Ni/BCTZ 複合粉末の加熱時の収縮率の測定

①で作製した Ni/BCTZ 複合粉末 (BCTZ10wt%) を用いて下記の方法で単軸プレスを用いペレットを作製し熱機械分析(TMA)で加熱時の収縮率の変化を測定した。

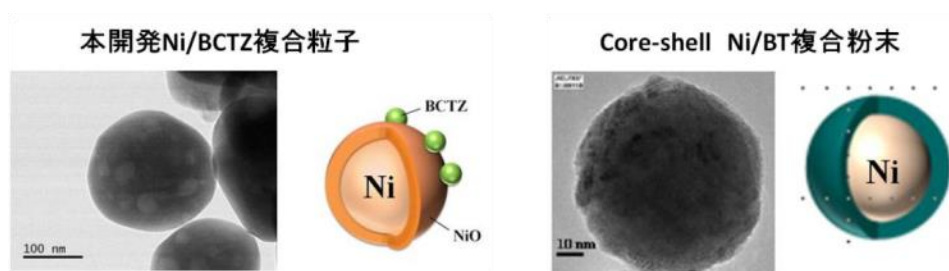


TMA での収縮率は室温～1,000℃、H₂/N₂雰囲気で行い、寸法変化から収縮率を算定した。Ni 粒子単体では 200℃から収縮が開始し、400℃付近で急激に増加し500℃で 18%の収縮率となった。それに比較して、Ni/BCTZ 複合粒子の収縮率は 300℃付近から徐々に増加している。1,000℃では 14%の収縮率であり、Ni 表面への BCTZ 析出と BCTZ ナノ粒子の均一分散の効果があったと考えられる。



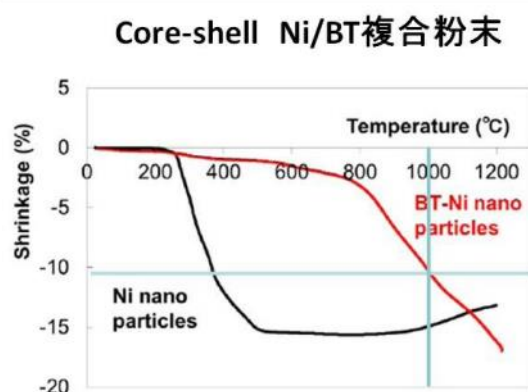
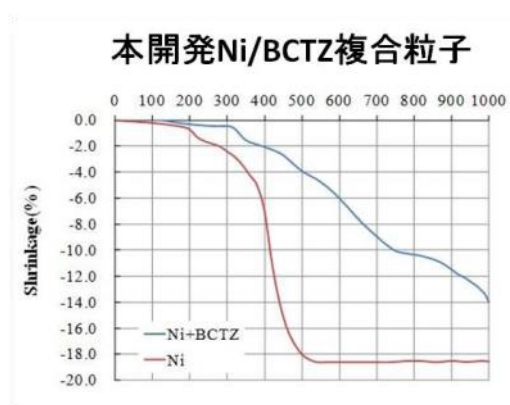
③他の手法による Ni/BT 複合粉末との収縮率の比較

本開発で作成した Ni/BCTZ 複合粉末と、気相法で作成された Ni 粒子の周囲をチタン酸バリウム(BaTiO₃)で完全に被覆されたコア・シェル(core-shell)型複合粉末との収縮率の比較を行った (データは論文参照)。両複合粉末とも Ni の粒子径は 80nm である。



試料名	形態	Ni 粒径 (nm)	BT (%)	グリーン密度 (%)	shrinkage at 1000℃ (%)
Ni/BCTZ複合粉末	表面修飾	80	10	50	14
core-shell	被覆	80	20	80	11

コア・シェル(core-shell)型複合粉末の 1,000℃での収縮率は 11%と Ni/BCTZ 複合粉末の同温度で収縮率(14%)と小さい値であるが、これはコア・シェル(core-shell)型複合粉末では修飾された酸化物の量が 20%と Ni/BCTZ 複合粉末の 10%と多いこと、さらに TMA 測定用のサンプルの相対密度の大きな違いに起因すると考えられる。つまり、本開発の Ni/BCTZ 複合粉末も TMA 測定サンプルの相対密度を向上させる(サンプル作製時の技術向上 etc)ことで、究極の表面修飾であるコア・シェル型複合粉末と同等の収縮率を達成することができる。さらに、気相法で作製したコア・シェル型複合粉末では被覆する BCTZ の精密な組成の制御が不可能であり、MLCC の内部電極として使用した場合誘電体層への成分の移行が起こり性能の低下をまねく可能性がある。



第5章 全体総括

本研究開発では、連続式超臨界水熱合成装置を用いて、MLCC の内部電極用共材である、BCTZ ナノ粒子を組成比の精密制御を行いながら、工業的レベルでの製造技術を開発する。さらに、100nm 以下のニッケル粒子に連続式超臨界水熱合成装置内で in-situ で 20nm の共材 BCTZ 粒子で表面修飾し、均一な Ni/BCTZ 複合粒子の開発を目的とした。

5-1 研究開発成果及び課題

5-1-1 電極層ニッケル用添加材（共材）の開発

- ・超臨界水熱法による BCTZ ナノ粒子の優位性の確認（気相法の RF プラズマ法との比較）

超臨界水熱法で作製した、BCTZ ナノ粒子は粒子径が均一であり、組成(A/B)の再現性が高い。

- ・BCTZ ナノ粒子中の炭酸バリウム(BaCO_3)除去

BCTZ ナノ粒子製造工程で少量の炭酸バリウム(BaCO_3)の生成する場合があります、共材としての純度を確保するため酢酸水溶液での洗浄を行うことにより除去できた。

- ・新規共材ナノ粒子の作製

新規共材として期待できる BaZrO_3 ナノ粒子をバッチ式超臨界水熱法で作製した。

- ・中型連続式超臨界水熱合成装置での BCTZ ナノ粒子の最大合成能力の確認

アートビーム(有)にて中型連続式超臨界水熱装置を用いて、BCTZ ナノ粒子の粒度及び組成比 (A/B) を指標とし粒子合成実験を行った。その結果、 $D_{\text{BET}}=20\text{nm}$ 、 $A/B=1.01$ の粒子を 80g/時間の生成能力で合成ができた。

- ・BCTZ 用原料作製工程の簡略化

チタニアゾルを使用することで原料作成工程の簡略化を図ることができた。さらに、副次的効果として生成した BCTZ ナノ粒子の粒径が 20nm から 10nm と小粒径のものが得られた。

- ・鉄(Fe)の混入防止

反応管及び冷却管の材質を sus316 から、耐アルカリ性の材料であるニッケル系の合金 Inconel600 に変更することで、Fe 量が 200ppm 以下の BCTZ の合成ができた。

(課題)

- ・BCTZ ナノ粒子作製時に BaCO_3 の混入がない運転条件を検討する。
- ・新規共材として $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 及び $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ の作製を検討する
- ・長時間運転での Fe コンタミの確認。

5-1-2 電極材ニッケル粒子との均一混合技術の開発 (Ni 粒子表面への共材での表面修飾)

- ・ニッケル粒子のオゾン水処理による水溶媒への分散性向上

本開発で使用するニッケル粒子は粒子径の均一な S 社製を選定した。水系分散剤のヘキサメタリン酸ソーダ ($(\text{NaPO}_4)_6$) を用いて水溶媒と混合後、BCTZ 原料水溶液を加え、超臨界処理を

行った。Ni 粒子表面への BCTZ 析出は TEM 写真で確認できたが、さらに高倍率での観察ではヘキサメタリン酸ソーダ由来のリン酸系酸化物と思われる粒子の析出が見られた。このため分散剤を使用しないで、Ni 粒子の水に対する分散性・濡れ性を向上させる必要が生じた。このため、水溶媒への分散性を阻害する、Ni 粒子表面のメチルアミンの除去とさらに水との濡れ性を向上させるためにオゾン水（オゾン溶存量 50ppm）を行った結果、水に対する濡れ性の向上が確認できた。

- ・オゾン水処理ニッケル粒子のバッチ式超臨界水熱処理でのニッケル粒子の評価

オゾン水処理ニッケル粒子をバッチ式超臨界水熱処理した粉末の X 線回折評価では Ni ピークの他に NiO のピークが観察された、これはオゾン水処理後の Ni 表面の Ni(OH)₂ が超臨界水熱反応により NiO に変化したと考えられる。

- ・Ni/BCTZ 複合粒子の作製

新規導入した連続式超臨界水熱合成装置 MOMI 超 mini II を用い、ニッケル原料供給ユニットからニッケルの NaOH 水溶液、BCTZ 供給ユニットから BCTZ 原料（Ni:BCTZ=100:10 100:20 重量比）を同時に添加し Ni/BCTZ の複合粉末を合成した。X 線回折での測定により、ニッケルと BCTZ のピークのみが観測され超臨界装置内でのニッケル、BCTZ 粒子の同時合成が実現できた。Ni/BCTZ 複合粉末の製造能力は 120g/hr であった。

5-1-3 装置化技術開発

- ・連続式超臨界装置 MOMI 超 mini II の改造

- ・ニッケル粒子の供給方法検討・・・Ni/BCTZ 複合粉末の製造能力向上

製造能力を増やすため、Ni 粒子と BCTZ 原料溶液を混合した溶液を加熱水へ送液することにより 240g/hr の BCTZ 複合ナノ粒子を製造することができた。

- ・連続式超臨界水熱装置での Ni/BCTZ 複合粒子評価用サンプル作製

Ni 粒子と BCTZ 原料溶液の配合比を調整することで、BCTZ10wt%及び 20wt%の複合粉末を連続式超臨界水熱装置を用いて作製した。さらに、BCTZ10wt%の Ni/BCTZ 複合粉末の TEM 観察により、Ni 粒子表面に 10~20nm の BCTZ ナノ粒子の析出を確認した。

- ・Ni/BCTZ 複合粉末の加熱時の収縮率の測定

Ni/BCTZ 複合粉末（BCTZ10wt%）を単軸プレスを用いペレットを作製し、熱機械分析(TMA)で加熱時の収縮率の変化を測定した。1,000℃では 14%の収縮率であり、Ni 表面への BCTZ 析出と BCTZ ナノ粒子の均一分散の効果があったと考えられる。

（課題）

- ・TMA 測定サンプルの作成方法検討

5-2 事業展開

電子機器のさらなる小型・高機能化進んできている近年、電子部品としての MLCC も更なる小型化・高容量化が要求されている。高容量化を実現するためには、電極層および誘電体層の薄層

化・多層化が必要であり、原材料もサブミクロンからナノサイズへと微細化が進んでいる。MLCC メーカー各社では、高容量化の手段として、電極層の薄層化に取り組んでいる。電極層厚み 0.5 μm 以下を実現するためには、電極材料として、80nm 以下のニッケル粒子と 20nm 以下の共材の使用が必須であり、本開発の Ni/BCTZ 複合粒子等は MLCC の高容量化・信頼性向上に有効である。

アドバイザーの TDK 株式会社は、世界の積層セラミックスコンデンサ市場でのシェアが 10% 程度であり、本開発品を使用した製品については 5 年目で 9 億円の売上を見込んでいる。現在、積層セラミックスコンデンサ市場は約 7,000 億円であり、超小型品は 20% 程度である。今後、超小型品 (O603 及び O402) は 30% 以上の割合を占めるとされており、成長が期待できる。

(1) 積層セラミックスコンデンサ (MLCC) 内部電極用 Ni/BCTZ 複合粒子

原材料のサブミクロンからナノサイズへと微細化が進んでおり、MLCC 内部電極の高信頼性化技術では、微細構造制御のための材料プロセス (組成・分散・焼成技術) の高度化が必要である。特に、分散技術では、ニッケルナノ粒子と共材ナノ粒子が高度に分散されていなければ、共材粒子の偏析等により電極のとぎれやニッケルの焼結時の以上粒成長をまねく。本開発での Ni/BCTZ 複合粒子は将来のさらなる薄層化に対応した技術であり実用化には時間が必要である。1 年目は内部電極用材料として TDK (株) にサンプル出荷し、実用化に向けて研究開発を進めていく。

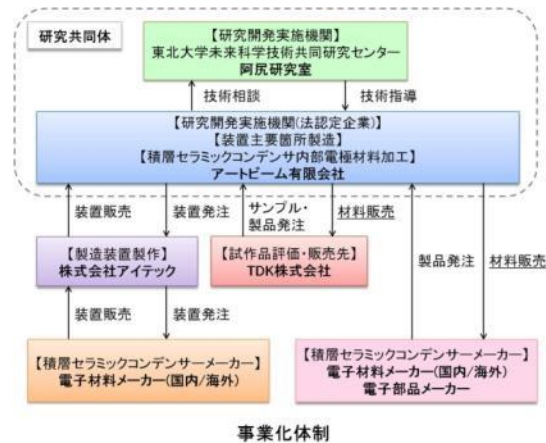
(2) 積層セラミックスコンデンサ (MLCC) 内部電極共材 BCTZ ナノ粒子及び BT ナノ粒子直近の課題として、100-150nm の MLCC 内部電極ニッケルに対応する共材として 20nm の BCTZ 及び BT ナノ粒子が川下ユーザーである TDK (株) での実用化が求められている。サンプル供給を行い、TDK (株) での分散技術を確認し実用化を推進する。また、汎用性のある BT ナノ粒子については他の MLCC メーカー各社にも情報提供を行い共材として拡販を行う。

(3) 積層セラミックスコンデンサ (MLCC) 内部電極用新規共材 BaZrO₃ ナノ粒子

BaZrO₃ は BaTiO₃ に比較して酸素欠陥がでにくいいため MLCC の誘電体層として使用した場合 MLCC の長寿命化が期待できる。川下ユーザーでは新規の誘電材料として検討を開始しており、内部電極用共材にも BaZrO₃ ナノ粒子が必要となる。サンプル供給を行い、TDK (株) での分散技術を確認し共材として実用化を推進する。

(4) BaTiO₃ ナノ粒子 (10nm) の新規用途開発

チタニア原料を変更することで、粒子径 10nm の BCTZ ナノ粒子及び BT ナノ粒子合成の可能性が確認できた。ドイツの Schott 社から新規の誘電体材料として評価を行いたいとの打診があり、今後 Schott 社へサンプル提供を行い評価を進めるとともに製造技術についても研究を進めていく。



販売戦略としては、世界 MLCC 市場の約 10% 超えのシェアを持つ TDK 社への販売を中心におこなうとともに、汎用性のある材料については他の MLCC メーカー各社に情報提供を行い実用化を推進していく。情報提供の場として国内展示会への出展等により市場動向、技術動向を見極めながら、量産化計画を策定、販売を拡大展開する計画である。海外の展示会にも積極的に出展していく予定である。