

MLCC用微粒子材料の製造法 ～粉碎分級および高周波熱プラズマ～

Manufacturing Process of Fine Particles for MLCC
～ Grinding & Classification System and RF Plasma ～

江間 秋彦 日清エンジニアリング(株) 上福岡事業所 テクニカルセンター 担当主任
〒356-0045 埼玉県ふじみ野市鶴ヶ岡 5-3-77, Tel 049-264-3148, Fax 049-269-6850
E-mail : emaa@mail.ni-net.co.jp, H.P. : http://www.nisshineng.com

1 はじめに

近年の電子機器業界における各種部材の高品質化、高機能化のニーズはますます高まっており、その原材料となる粉体に対する要求仕様も年々厳しくなっている。より均一に、より小さく、コンタミネーションレスの粉体を効率よく製造できる技術が望まれている。当社では、このような高度なニーズに応える粉体技術を微粒子制御技術と位置づけ商品開発を進めている。本稿では、その代表的な例として当社が開発した粉碎分級および高周波熱プラズマを用いた微粒子製造技術を取り上げ、MLCC用材料製造の観点から紹介する。

2 粉碎分級によるMLCC用材料の製造

粉碎分級法による微粒子の製造は、MLCC用材料を含めて様々な分野で用いられている。本製法の特徴はブレイクダウン法であり、比較的安価で大量の処理に向いている。近年では装置の性能向上に伴い、サブミクロンオーダーの微粒子製造にも用いられることがある。特にサブミクロンオーダーの微粒子製造では、原料や製品粉体の付着性や凝集性が強くなり、原料供給機におけるブリッジや圧密による排出不良、装置内部や排出経路への付着が生じやすくなり、連続運転が難しくなる場合が多い。しかしながら、先端技術を組み合わせ、粉碎分級シ

ステム全体の条件設定を最適化することで、工業運転が可能になっている。

なお、電子部品をはじめとするあらゆる製品のダウンサイジング化に伴い、それらに使用される原料粉末に対する微粉化要求が強くなっており、粉碎分級法のみで要求に応えられるナノ領域の粉体製品を得ることは原理的に困難なことが多くなっている。その際には、後述する高周波熱プラズマ法などのビルドアップ法により製品微粒子を得る方法を用いることとなる。

2.1 製造装置および粉碎分級システム

(1) 粉碎機

機械式粉碎機では、特殊な刃形状を有するローターを高速回転させ、固定刃であるライナーとの狭い隙間に高速渦流を発生させる。この隙間に原料粉体を通過させると、粒子は高速渦流によって粉碎される。ローターの形状によって「ブレードミル」と「スーパーローター」の2機種がある。ブレードミルは繊維質状粉体や弾性粉体の粉碎に適しており、スーパーローターは粒度分布のシャープな微粉体を得る場合に用いられる¹⁾。

気流式粉碎機では、高圧空気の高速気流のみを利用して粒子同士や壁面との衝突によって粉碎する。本粉碎機は、回転体などの駆動部品をもたず、主に粒子同士や壁面への衝突を原理とするので粒子へのコンタミネーションが少なく抑えられる。また、圧縮空気の高速気流の断熱膨張のた

め発熱が少ない。ジェットミルの多くは、平均粒子径を小さくできるが、同時に粗大粒子も存在するためブロードな粒度分布となってしまう。これを避けるため、日清エンジニアリング(株)で開発された気流式粉碎機「スーパージェットミル」では、装置内が粉碎ゾーンと分級ゾーンの2つの領域に分かれており、微粉のみが排出されるよう工夫されている²⁾。図1にスーパージェットミルの概略図を示す。装置本体の構造がシンプルなため洗浄性に優れ、多品種製造用途などに適している。

さらに、後述のリングノズル式分散器を利用しても十分な分散性能が得られない場合には、気流式粉碎機を分散器として用いることもある。接粉部の材質はステンレス SUS304 が標準であるが、 Al_2O_3 、 $SiAlON$ 、 SiC 、 ZrO_2 等の耐摩耗性の高いセラミックス材料でも製作可能である。

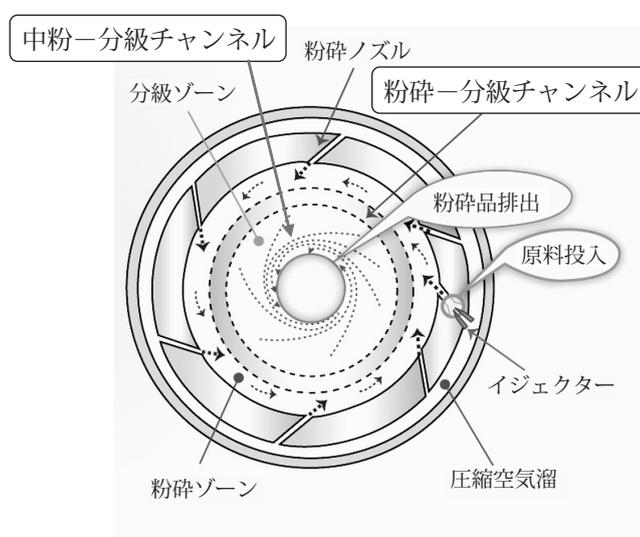
(2) 分級機

空気分級機「ターボクラシファイア」は、遠心力場にある粒子に反対方向の空気抗力を与えることによって粒子を大小に分ける遠心風力分級機である。図2にターボクラシファイアの断面図を示す。粉体投入口から供給された粉体は分散羽根によって分散され、分級ゾーンへ

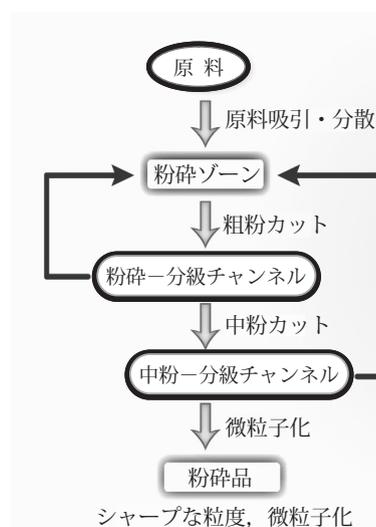
移動する。ここで粒子は高速回転する分級ローターによる遠心力とブロワーによる気流の抗力を受け、遠心力が大きく働く大粒子は粗粉側に移動し、空気抗力が大きく働く小粒子は微粉側に移動し分級される。遠心力はローター回転数を、空気の抗力は吸引風量を変えることによって容易に調整することができる。摩耗性粉体や付着性粉体にも対応できるように材質の異なったローターを各種用意している。

(3) 分散器

分級処理を行う上で原料の分散状態は分級効率に大きく影響する。数ミクロン以下の微粒子になると凝集性が非常に強くなるため強制的な分散操作が必要となってくる。凝集の原因である粒子間力としては、液架橋力、ファンデルワールス力、静電気力などが知られており、各種の対策が考えられる。しかしながら、一般的には物理的な分散力を用いた粉碎や解砕といった強制的な分散手法を用いることが多い。図3に高速空気流を利用したリングノズル式分散器の断面構造を示す。ノズル間を通過する高速気流に粉体を投入し、粒子間衝突、せん断あるいは壁面衝突によって凝集粒子を分散させる。実際に、分散器を用いることで分級精度の指針である部分分



(a) 構造



(b) メカニズム

図1 スーパージェットミルの構造と粉碎メカニズム

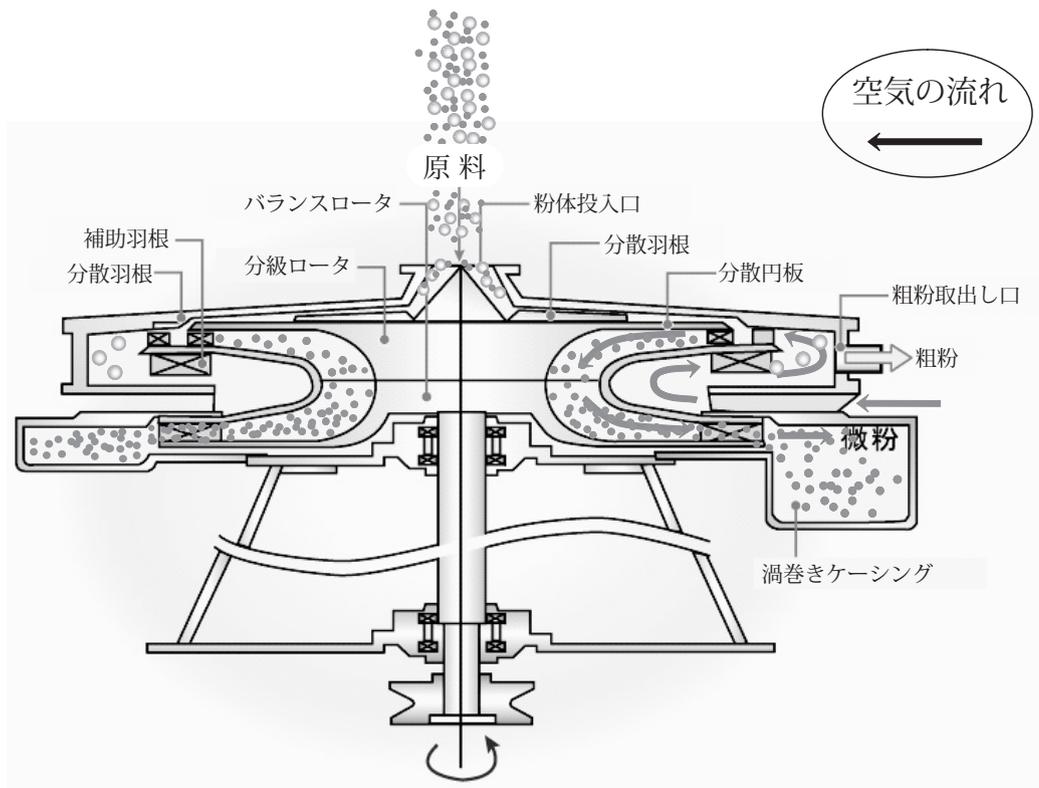


図2 ターボクラシファイアの構造と分級メカニズム

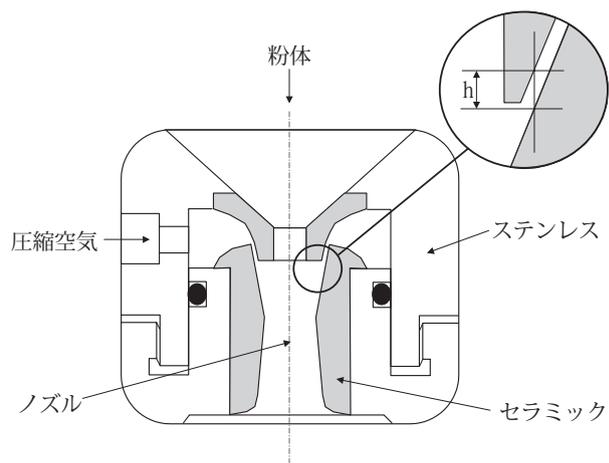


図3 分散器の構造

級効率の κ の値が大きくなり、高精度な分級ができたとの報告がある³⁾。さらに、分散器は微粉体の散布用途に用いることもできる。

(4) 粉碎分級システム

① 開回路粉碎分級システム

粉碎機・分級機を通過させて分級後の粗粉と分級後の微粉を回収するシステムで、主に以下の場合に用いられる。

- 1) 粉碎機を複数回通過させても1パス以上の粉碎効果が期待できない場合。
- 2) 分級処理における強力な分散器として粉碎機を利用する場合。

前者は金属粉体などに多く、後者は付着凝集性の大きなサブミクロン粒子の分級処理などに利用される。

② 閉回路粉碎分級システム

粉碎機・分級機を通過させて分級後の粗粉を再度、粉碎機へ供給するシステムで、分級後の微粉のみがシステムから回収される。主に以下の場合に用いられる。

- 1) 粉碎機を複数回通過させることにより、希望の粒径にできるもの。

2) 1次粒子径が十分細かい凝集体原料(2次凝集粒子)の解砕。

前者はトナーなどの樹脂粉体などに多く、後者はサブミクロン粒子の2次凝集粉体の完全解砕などに用いられる。

(5) 不活性ガス下での粉碎分級

粉碎機や分級機は、通常は大気中で使用されるが、以下のような粉体を処理する場合は、不活性ガス下での粉碎分級処理が必要である。

- 1) 吸湿性の粉体であり、空気中の処理では吸湿して機内への付着・凝集が激しい。
- 2) 微粉のため活性が高く、容易に酸化して品質上の問題となる。
- 3) 爆発性の粉体であり空気中での処理ができない。

冬場の低湿度における運転は問題ないが、夏期の多湿下の処理では凝集や付着が生じ、製品収率の低下や酸化が問題となる粉体を分級する場合、不活性ガス循環式分級処理は有効である。循環による系内の温度上昇を避けるため冷却装置を設置され、システム全体がシール性を配慮した構造になっている。また、循環式であるためN₂等の不活性ガスの使用量も低減できる。

2.2 粉碎分級法による実施例

(1) MLCC用Ni粒子の分散・分級処理

ペースト塗布により幾重もの薄膜層を形成させる積層セラミックスコンデンサでは、原料粉体をいかに微細化するかが多層化(高機能化)のポイントとなる。Ni微

粒子の製法は、湿式の化学反応を用いたものや乾式のCVD法があり、製法によって粉碎分級の目的が変わってくるが、大きく以下の2つに分けられる。

- 1) 1次粒子では目標粒径を得ているが、回収後に凝集体となってしまったため、解砕しながらの分級処理で凝集粒子を除去したい。
- 2) 実際に存在する粗大粒子を分級で除去したい。

前者には閉回路粉碎分級が適しており、機内付着を除けばほぼ100%の製品が回収できる。後者は分級処理あるいは閉回路粉碎分級で粗粉を除去したものを製品として回収する。図4にコンデンサの電極層に用いられているニッケル粉の粉碎(解砕)・分級例を示す。ニッケルは比重が大きく、遠心力を大きくすることができるため、サブミクロン分級が可能となる。レーザー回折式の粒度分布測定器の測定で平均径0.33 μm, 最大径1.38 μmの分級粉を製造することができている⁴⁾。

(2) MLCC用BaTiO₃粒子の分散処理

積層セラミックスコンデンサの薄膜層の用途で多く使用されるBaTiO₃粉末は、レーザー回折式の粒度分布測定結果では目標粒径が得られているものの(平均粒径0.43 μm, 最大粒子径1.64 μm)、実際には数百ppmの微量の凝集体が存在していることがある。このような微量の凝集体を除去するのに気流式粉碎機で解砕処理を行った例があり、その結果を表1に示す。凝集体の有無の判定は、水中に粉体を超音波で分散させた後に篩を通過させて、その篩上の重量割合を測定する方法(水篩評価法)を用いた。2回の解砕で+20 μmが10ppm以

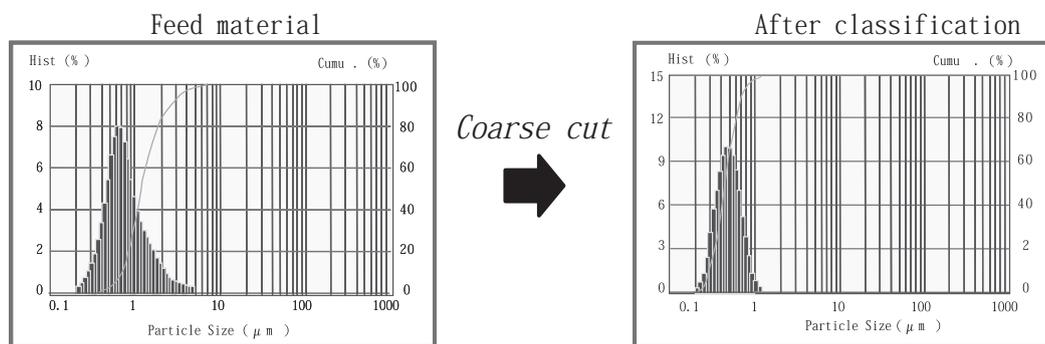


図4 Ni粒子の粉碎分級操作による粗粉成分除去

表1 気流式粉碎機によるBaTiO₃粉末凝集体の粉碎効果

粉碎(解砕)回数	粉碎圧力 (MPa)	供給量 (kg/h)	粉碎粒度 (レーザー回折式)	水篩 篩上割合 (+20 μm, ppm)
0 (粉碎前)	—	—	—1.64 μm、100%	127
1	0.7	4.0	—1.38 μm、100%	26
2	↑	↑	—1.16 μm、100%	7
3	↑	↑	—1.16 μm、100%	2
4	↑	↑	—1.16 μm、100%	0

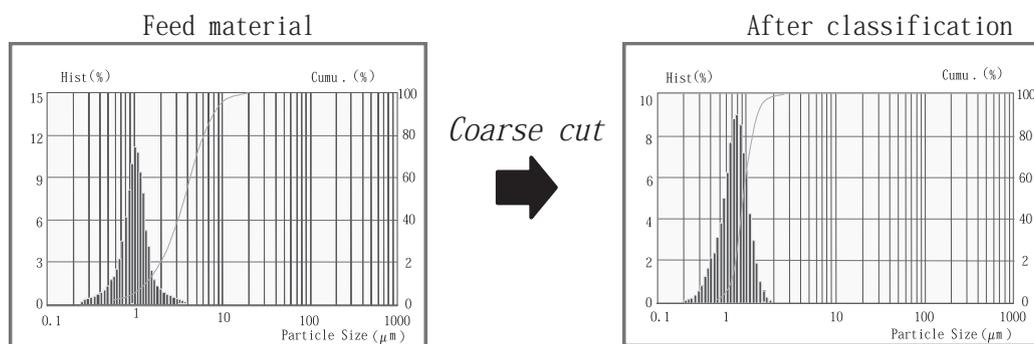


図5 Cu粒子の粉碎分級操作による粗粉成分除去

下となり、4回で0となった。

(3) MLCC用Cu粒子の分散・分級処理

外部電極用途で多用されている銅粉も微粒子化による品質向上が望まれている。また、内部電極用途としても近年、環境問題や安全性の面から銅粉を使用する方向に向かっている。銅粉はシングルミクロンからサブミクロンの粒径になると、分級処理時に湿度の影響を大きく受け、特に湿度の高い夏場には酸化により品質劣化の問題が発生する。それを回避するために不活性ガス循環式の分級システムを採用して処理を行っている。図5に分級結果を示す。レーザー回折法の粒度測定器で測定した平均径1.0 μm、最大径4 μmの原料から平均径0.7 μm、最大径1.8 μmの粒子を85%程度の高い回収率で得ている。電子材料用途の銀粒子についても同様の好結果が得られている。

(4) その他の電子材料用微粒子の製造例

① 球形プラスチック粉体

光学・電子部品用途の球形プラスチック粉末の分級では、粗大粒子を効率的に分級除去することにより、光

学フィルムシートの高性能化を図っている。また、より高性能な用途として粗粉・微粉を除去して非常にシャープな粒径を作ることも行われている。高精度な粒度分布の粉体を作るためには、0.1 μm刻みの分級点の設定・維持が重要となってくる。

② はんだ粉

プリント基板用のはんだ粉は、粒子表面が傷つきやすく、酸化、自重による滞留など、分級操作には配慮すべき課題が多く存在する。当社の分級システムでは、粒子に傷をつけないために装置内部の材質を最適化し、酸化防止には不活性雰囲気システムを採用することによって、粒子径がそろっており、傷や酸化のない粒子を得ることができる。

3 高周波熱プラズマ法によるMLCC用材料の製造

放電現象を利用するプラズマプロセスは、先端技術を代表する電子デバイスプロセスの中核技術であるばかりでなく、超微粒子の合成、機能性薄膜の作製、表面処理、材料加工、燃焼、廃棄物処理など、幅広い分野

に応用されている。これらプラズマプロセッシングの中でも、熱プラズマを利用するプロセスは、プラズマ全体が高温で熱容量が大きいという特徴を有しているため、被加熱物をすばやく加熱でき、超微粒子の合成、高融点材料の溶融および球状化、廃棄物の処理などを工業的規模で行えるという利点がある。

熱プラズマの発生法は、直流アーク放電、高周波誘導結合型、両者を併せたハイブリッド型などのタイプに分類されるが、当社では高周波誘導結合型を用いている。高周波誘導結合型熱プラズマは無電極状態で発生しているため、電極間のアーク放電を利用する直流プラズマで懸念されるタンガステンや銅など電極材料のコンタミネーションの混入を回避でき、材料合成の分野で問題なく利用できる。熱分解法や沈殿法などの化学的方法と比べても、製造されるナノ粒子の純度を高くすることができる⁴⁾。

3.1 高周波熱プラズマ法による微粒子製造

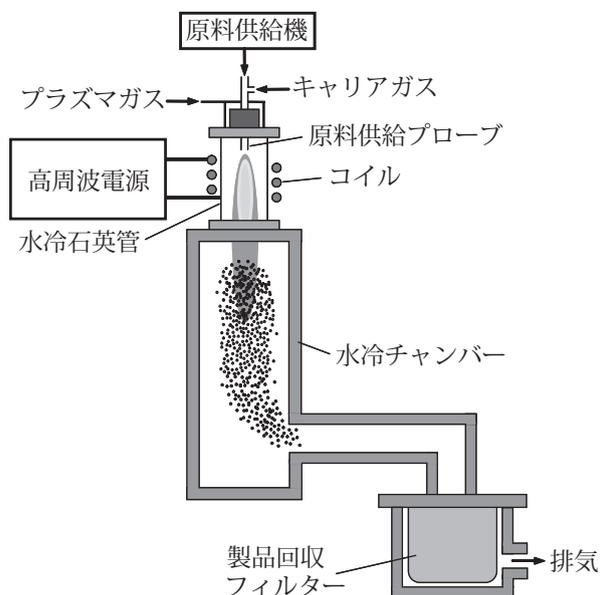


図6 高周波熱プラズマ装置

微粒子製造用高周波熱プラズマ装置の概要を図6に示す。本装置は高周波電源、プラズマトーチ、チャンバーおよび製品回収フィルターから構成されている。原料粉体は、キャリアガスにより気流搬送され、原料供給プローブを通してプラズマトーチ内に供給される。そして、高温のプラズマ炎中に投入されると瞬時に蒸発し、その後急冷されてナノ粒子として生成する。高周波熱プラズマによる炎であるため、不純物の発生がなく、生成するナノ粒子は純度が高く、乾式製造であるため分散性の良い粉末となる。また、原料粉体を蒸発させるのではなく、溶融にとどめることによって、粒子を球形化することも可能である。さらに、適切な条件を設定することで複合粒子を生成することもできる⁵⁾。

3.2 高周波熱プラズマ法による実施例

(1) ナノ粒子製造

代表的なナノ粒子の製造例を表2に示す。各種酸化物のナノ粒子化、金属ナノ粒子、複数元素が混在した複合化ナノ粒子など幅広くユーザーのニーズに合わせた粒子製造を受託製造している。また、図7に当社にて製造実績のある元素を示す。

表2 主なナノ粒子の製造例

材料	平均粒子径 (BET法)	粒子形状 (SEM)	結晶系 (X線回折)
Y ₂ O ₃	15 nm	球状	単斜晶
CeO ₂	5 nm	角状	立方晶
MgO	10 nm	球状	立方晶
ZrO ₂	8 nm	球状	正方晶
Ag	40 nm	球状	立方晶
Cu	30 nm	球状	立方晶

りであり、要求仕様も年々厳しくなっている。我々は長年積み重ねてきた技術を基盤にして更なる技術開発を行い、今後も新しい電子材料創製に貢献できるよう努力していく所存である。

参考文献

- 1) 秋山聡 低エネルギー粉砕ができる「ブレードミル」 化学装置 5月号 (2002) pp.123-125
- 2) 小澤和三 気流式粉砕機の高機能化に向けて 化学装置 5月号 (2004) pp.67-70
- 3) 山田幸良 村田博 篠田栄司 井伊谷剛一 リングノズルジェット乾式粉体分散器の性能 化学工学論文集 vol.20 No.3 (1994) pp.352-359
- 4) 飯田英男 濱田美明 微粒子制御技術 粉体と工業, vol38, No.2 (2006), pp.67-71
- 5) 藤井隆司 熱プラズマによる複合微粒子の合成 *Journal of Plasma and Fusion Research* Vol.76 No.8 (2000) pp.738-741
- 6) 湯蓋一博 中村圭太郎 酒井義文 藤井隆司 今井一貴 *Materials Integration* Vol.19 No.12 (2006) pp.10-13

