湿式化学還元法で合成した Pd 凝集粒子の解粒とペースト評価

上山竜祐・関 信之・上山 守・河本邦仁*・栗林 清**

大研化学工業(株)研究開発グループ, 536-0011 大阪市城東区放出西 2-7-19

*名古屋大学大学院工学研究科物質化学専攻, 464-0814 名古屋市千種区不老町

**帝京科学大学理工学部環境マテリアル学科, 409-0193 山梨県北都留郡上野原町ハツ沢 2525

Paste Properties and Pulverization of Pd Agglomerate Particles Synthesized by Wet Chemical Process

Ryosuke UHEYAMA, Nobuyuki SEKI, Tamotsu UHEYAMA,
Kunihito KOUMOTO* and Kiyoshi KURIBAYASHI**

Daiken Chemical Industry Corporation Limited, 2-7-19, Hanaten-nishi, Joto-ku, Osaka-shi 536-0011

*Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-0814

**Department of Materials, Teikyo University of Science and Technology, 2525, Yatusawa, Uenohara-machi, Yamanashi 409-0193

Pulverization process of agglomerated Pd powder synthesized by wet chemical method was investigated. Pd slurry was prepared by mixing zirconia media and agglomerated Pd powder with normal hexane. And pulverization was conducted by pouring the Pd slurry on to slant board. Agglomerated Pd particles are loaded with shear force during flow on slant board and to be pulverized. The pulverization was evaluated by measurements of green density, surface roughness, shrinkage, and electrical resistivity of screen printed Pd electrode. And also pulverized Pd powder was subjected to SEM observation. The result indicated that the pulverization was strongly influenced by slurry flow length and a gradient of slant board which related to slurry flow rate.

[Received February 4, 2000; Accepted April 17, 2000]

Key-words: Pd powder, Agglomerated powders, Pulverization, Multilayer ceramic capacitors

1. 緒 言

積層セラミックチップコンデンサー (MLC) は、小型、かつ高性能化が容易なことから需要が急激に進展し、これに伴い MLC の高容量化が強く求められるようになった。形状を変えことなく高容量化を実現するためには、誘電体層及び内部電極層の薄層化、高多層化が急務である。これを受けて内部電極 1 層当たりの膜厚は、1.5~1.0 μm まで薄層化してきている。

しかし、誘電体層や内部電極の薄層化は、よく知られているように層間短絡や断線不良をひき起こし、コンデンサー不良の主原因の一つである構造欠陥を発生しやすい。これらの層間における短絡や断線を回避するためには、誘電体及び内部電極に使用する粉体原料は凝集粒子がなく十分に分散した 1 次粒子であることが要求される。現在、内部電極に使われている金属粉は、CVD 法などの気相法や噴霧熱分解法などにより合成した粉体が多い^{1)~7)}。しかし、CVD 法や噴霧熱分解法による金属粉体は、従来の湿式化学合成法で合成した金属粉体に比べて凝集粒子の生成がかなり少ないものの薄層化に際して忌み嫌われる粗大粒子が多数生成するという欠点を持つ。また、上記の方法では装置が高価となり金属粉体の低価格化という観点からも問題であった。

そこで、本研究では CVD 法や噴霧熱分解法に比べて凝集粒子を生成しやすいという欠点は持つものの、粒径や粒度分布の制御が容易で、かつ製造コストも安価な、大量生産性に優れた従来の湿式化学合成法に着目した。すなわち、湿式化学合成法での欠点である凝集粒子を解粒するための条件を検討することにより単分散微粒子を製造するための技術を開発したのでここに報告する。

2. 実験方法

本研究では金属種としてパラジウム (Pd) 粉体を検討した。

まず、Pd 塩水溶液に還元剤を作用させる沈殿法⁸⁾を用いて粉体を析出させた。続いて、析出させた粉体を 80°C で 24 h 乾燥して本実験で用いる Pd 粉体とした。この乾燥した Pd 粉体 (100 g) を分散媒 (ノルマルヘキサン 10.5 g) で再度湿潤し、これにジルコニアメジア ($\phi 0.5 \text{ mm}$) を混合して最終スラリーとした。凝集した Pd 粉体は以下の方法で解粒した。

図 1 は、凝集した Pd 粉体を分散媒中で解粒するときの解粒機構の原理図である。具体的には、ジルコニアと混合した最終スラリーを 300 cm^3 のビーカーに入れ図 1 に示したような傾斜角度に調整した傾斜盤上にこのビーカー容器から Pd スラリーを流し、なだれ状態を作り、このなだれ状態で生じる機械的な外力を利用して凝集した Pd 粉体を解粒した。凝集粒子に働く外力の大きさは、傾斜板の傾斜角度を変化させることで制御した。このとき、外力の総量は流動長さ (傾斜板の長さ) と傾斜板に流した回数 (の積) と流動速度で表せる。なお、粒子の変形は、傾斜板の角度をジルコニア/ジルコニア間及びジルコニア/容器壁間の衝突が起こらない 45° 以下にすることで制御した。

凝集粉体の解粒程度と粒子の変形は、走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM6100 型) で観察することで、凝集粒子の解粒及び 1 次粒子の変形に及ぼす流動速度と流動長さの影響を調べた。

つづいて、バインダーと Pd 粉体をタビネオール溶液を用いて混合し塗料 (ペースト) 化した。解粒した Pd 粉体のペースト中での分散性は、ペーストを塗布乾燥してグリーンシートを作製し、表面粗さと乾燥後の密度を測定することにより評価した。

また、焼成後の電極膜の緻密度を見る目的で焼成収縮率を測定した。すなわち、焼成前後の電極膜の外形状を計測し、シートの面積方向の収縮率を算出した。算出した値は 3 点の平均値から求めた。また、そのときの焼成温度と電極膜の表面

Fig. 1

Fig. 1. Typical flow model of Zr media and Pd slurry.

Fig. 2. Effect of Pd slurry flow length on density of green sheets made from Pd slurries which are subjected to various slurry flow rates. × 20.0 cm/s in slurry flow rate, ○ 33.0 cm/s, △ 47.7 cm/s, □ 55.0 cm/s.

Fig. 2

構造の関係についても調べた。

3. 結果及び考察

3.1 凝集粒子の解粒と流動速度及び流動長さの関係

微粒子粉体は一般に、1次粒子が集合固結した凝集粒子で構成している場合が多い。

すなわち、微粉体では粉体粒子間に働くクーロン力によりかなり強固な固結体になっている。特に湿式化学還元法で合成した粉体粒子は(1)還元、(2)沈殿、(3)洗浄、(4)乾燥の工程を経て製造される。このためよく知られているセメンティング現象により凝集しやすく固結体になりやすい。

通常ではこの凝集粒子や固結体はメジamilを用いて解砕する。すなわち、凝集粒子や固結体はミルの中でメジア/メジア相互間あるいは、メジアとミル容器壁間の衝突による衝撃力を受け解砕が進む。しかし、展性や延性が大きい金属粉体では凝集粒子の解粒はセラミックスの場合のように固体の内部に存在する空隙やクラックなどの構造欠陥に基づく粉砕や破壊による解粒とは根本的に異なる。すなわち、大きな衝撃力の負荷は粉体粒子の変形を助長し、また凝集粒子は解粒よりもむしろ、突き固めによる粗大粒子化をもたらすと考えられる。このため金属の凝集粒子の解粒は、従来広く用いられているメジamilなどでは難しく得策ではない。

そこで、メジamil内でジルコニアメジアとチャージしたPd粉体がなだれ状態で移動する場合について図1を用いて考察した。

図1(a), (b), (c)はジルコニアメジアとPd粉体粒子からなるスラリーが傾斜板上をなだれ状態で流動する場合を示し、図1(d)はスラリーが水平板上に直接注がれた場合を示した。(d)の場合には固着したメジア粉体は水平板上に衝突しその場で静止状態になることを示した模式図である。

図1(a), (b), (c)に示したようななだれ状態では、凝集粒子には(1)流体を介して働く外力(スラリー同士で直接衝突する外力)と、(2)粉体に直接負荷される外力(粉体同士又はメジア同士あるいはメジアが傾斜板と直接接触しながら移動することで生じる外力)が作用する。本研究の実験条件では、Pd粉体100gを分散媒10.5gで分散させた分散媒が極端に少ない系なので混合流体にはならない。このため本研究における粉体に働く外力は後者(2)が主になると考えられる。図1(a), (b),

(c)のなだれ状態において、凝集粒子を最終目標粒子に解粒するのに要した外力の総量は、前述したように傾斜板上を流動するメジア/Pdスラリーの流動速度と傾斜板上を流れる総流動長さや密接に関係している。したがって、メジア/粉体の重量が一定の場合には、凝集粒子の解粒に費やされる外力の総量は、メジア/粉体スラリーの流動速度と流動長さで規制できると考えられる。

そこで流動速度(20.0~55.0 cm/s)及び流動長さ(500~2500 m)と凝集粒子の解粒度合いとの関係を実験で確かめた。具体的には、Pd粉体をグリーンシートに成形したときの乾燥密度と充填率を測定することで凝集粒子の解粒度合いを評価し⁹⁾、流動速度及び流動長さの関係を検討した。その結果を図2に示した。MLCの内部電極ペーストは、前述したように凝集粒子がなく1次粒子が均一な単分散粒子になっていることが必要不可欠である。この単分散の程度は、充填密度によっても評価できる⁹⁾。

充填密度 P は、乾燥密度を ρ_g 、粉末の乾燥密度を ρ_d 、粉末の重量含有率を X_d として(1)式によって与えられる。

$$P = \rho_g \cdot X_d / \rho_d \quad (1)$$

充填密度は単分散化が進むほど増加しほぼ8配位充填(60.45 vol%, 単一斜列配位)に近づく。

図2よりいずれの流動速度においても乾燥密度、充填率は流動長さが1000 m付近ではほぼ極大を示し、流動長さがそれ以上長くなると直線的に低下した。また、流動速度が55.0 cm/sのときよりも20.0 cm/sでグリーンシートは高い乾燥密度及び充填率を示した。

これは、流動長さを極端に長くしたり(例えば、2000 m以上)、流動速度を速くしすぎる(例えば、55.0 cm/s以上)とメジア/メジア相互間の衝突が激しくなりメジア/メジア間に挟まれた粉体粒子がメジア相互の衝撃力により図3(c)のSEM写真で示したように極端に変形し、この変形が立体障害になり充填率の低下を引き起こすものと考えられる。

以上の理由により、乾燥密度及び充填率を最大にするための最適な流動速度と流動長さが存在することが理解できる。つまり、凝集粒子を解粒して分散性を向上させようとした場合、粒子の変形が起こらない流動速度と流動長さを明確にすることが重要である。

Fig. 3. SEM photographs of Pd powders.
(a) Non transformation Pd powders, (b) a few transformation Pd powders and (b) transformation Pd powders.

Fig. 4. SEM photographs of Pd powders made by various pulverized treatments.
(a) Powder not pulverized, (b) powder subjected to 1500 m in slurry flow rate and (c) powder subjected to 2000 m in slurry flow rate.

3.2 解粒粒子の形状と流動長さの関係

3.1節の実験から凝集粒子を解粒するには、適切な流動長さ
と流動速度が必要なことが明らかとなった。グリーンシートの
乾燥密度及び充填率は、流動長さが大きくなるに伴い急激に増
加し極大値を示し、更に流動長さが増大すると直線的に減少す
る傾向があった。このことから機械的な外力により凝集粒子を
解粒するときには、3.1節で述べたように粒子の変形が解粒と
同時に生じることが推察される。これは、金属粒子の展延性が
高いため変形しやすいという原因によるものである。

図4は、流動長さの増大に伴い凝集粒子が解粒されていく様
子を示したPdスラリーのSEM写真である。

図4より流動長さが増加するとともに凝集粒子は1次粒子
に解粒され、凝集粒子の割合が減少していくことが観察でき
る。

しかし、流動長さがあまり長く(2000 m以上)になると解粒
されたPd粒子が次第に扁平化され著しい変形が生じる。図に
は示していないが流動長さが5000 m以上のPd粒子ではほぼ
りん片状にまで変形していることがSEM観察より明らかと
なっている。このことより、流動長さが適正な長さ(1100 m
以上)を超え、また、流動速度が適正以上(47.7 cm/s)に速

くなるとPd粒子の解粒と同時に粒子がメシア/メシアあるい
はメシア/傾斜板壁間で衝突により変形を起こすものと考えら
れる。

3.3 電極の表面粗さと流動長さとの関係

スクリーン印刷で形成される電極表面は、平滑かつピンホー
ルが皆無であることが必要である。メシア/Pdスラリーの流動
長さと前記スラリーより形成した電極の表面粗さとの関係を
図5に示す。

図5に見られるように流動長さが2000 m以下では、流動長
さの増大に伴い表面粗さは顕著に減少するが、2000 mを超え
ると表面粗さは逆に増大する傾向にあった。

これは、図2で乾燥密度及び充填率と流動長さとの関係で
も示したように、流動長さが1100 m前後に比べて2000 m以
上の長さになると、図3のSEM写真に見られるようにPd粒子
の変形が著しくなり粒子配列の不規則性を助長するため電極の
表面粗さが粗くなるものと考えられる。しかし、変形粒子の生
成割合が少ない場合(流動長さ2000 m以下)では、これらの
変形粒子は通常の粒状粒子に抱き込まれてしまうためグリーン
シートの乾燥密度及び充填率に対する影響に比べて表面粗さへ
の影響が顕著に現れなかったものと考えられる。

Fig. 5. Effect of Pd slurry flow length on surface roughness of Pd green sheet.

3.4 グリーンシートの焼成収縮率と凝集粒子の関係

本研究で作製したPd粉体を用いたペーストよりグリーンシートを作製し、600～1200℃で3h焼成した。このときの焼成収縮率を測定し、その結果を図6に示した。図6に見られるように凝集粒子を解粒していないペーストで作製したグリーンシート（乾燥密度が4.2 g/cm³、充填率は35.3%）では、800～900℃における焼成収縮率は、約30%以上と大きい。これは、粒子の凝集により粉体の充填率が低くなっているためと考えられる。一方、流動速度を33.0 cm/sで、流動長さが1000 mの条件で解粒した粉体を用いたペーストで作製したグリーンシート（乾燥密度が6.7 g/cm³、充填率は56%）では、800～900℃での焼成収縮率は約16.5%と小さく、1000℃以上の焼成により13%前後と更に小さくなった。

乾燥密度が6.7 g/cm³のグリーンシートで1000℃以上の焼成で焼成収縮率が800～900℃に比べ小さくなっているのはPdが粒成長しこれが立体障害を生じ焼結体に余分な空隙を形成したためと考えられる。この様子は図7のSEM写真からも明らかである。

一方、流動長さを4450 m及び5950 mと長くした粉体を用いた場合、グリーンシートの焼成収縮率は約20%と前述の約16.5%に比べて逆に大きくなっている。これは、流動長さが4450及び5950 mの場合、解粒と同時に生じる粒子変形のために（図3参照）充填率が低下し、その結果、逆に焼成収縮率が逆に大きくなったものと考えられる。すなわち、ペースト中のPd粉体の分散性が良いと焼成収縮率は低減し、逆に解粒操作時のPd粒子の変形はペースト中のPd粉体の分散性を悪化させ焼成収縮率を増大させるものと考えられる。

3.5 Pd電極の電気抵抗値と原料粉体中の凝集粒子との関係

流動長さを1000～5950 mまでの範囲で変化させてPd粉体を解粒した。これらをペーストにし、アルミナ基板上にスクリーン印刷したものを900～1200℃までの温度範囲で、還元雰囲気焼成したときの抵抗値を測定した。このときの結果を図8に示した。図8より明らかなようにPdスラリーの流動長さが長くなるに伴い、Pd電極の抵抗値は高くなった。すなわち、流動長さが1000 m及び1500 mでは、焼成温度が900～1200℃で電極の抵抗値はおおよそ12 μΩ・cmとあまり変化はなくほぼ飽

Fig. 6. Effect of Pd slurry flow length on shrinkage of screen printed Pd electrode sintered at various temperatures.

○ Electrode made from slurry not pulverized, × electrode made from slurry, flow length of 1000 m, ● electrode made from slurry, flow length of 1500 m, △ electrode made from slurry, flow length of 2000 m, ▲ electrode made from slurry, flow length of 4450 m, □ electrode made from slurry, flow length of 5950 m.

和値を示した。また流動長さが短い1000 m及び1500 mでは、2000 mの場合に比べて200℃程低温で電極の抵抗値がほぼ飽和した。一方、これに比べて流動長さが2000 m以上の条件で解粒したPd粉体では1200℃の焼成に対しても電極の抵抗値の低減傾向が見られた。特に、流動長さが4450 m及び5950 mの場合には電極シートの焼成温度が高温になるに伴い電極の抵抗値はほぼ直線的に減少し1200℃の焼成でもまだ減少傾向を示し飽和は見られなかった。このことから、安定した低い抵抗値の電極を得るためには、Pdスラリーの流動長さを1500 m以下の条件で調査したPd粉体を用い、1200℃以上の焼成が必要と考えられる。また、このような変化は、SEM写真に見られる凝集粒子の状態からも予測される。すなわち、図2で示したように流動長さが一定以上になると、図3のSEM写真で見られた粒子の変形が著しいためグリーンシートの充填率が急激に低下した。このためPd電極は焼結後の緻密度が著しく損なわれ、1200℃程度の焼成では十分な緻密性が得られない。このため電極の抵抗値が飽和する温度は高温側に大きくシフトするものと考えられる。

以上のことより、凝集粒子の分散や粒子の形状変化が焼結性や焼結後の電気特性に大きな影響を与えることが明らかになった。

4. 結 論

湿式化学法で合成したPd粉体を積層セラミックコンデンサーの内部電極に使用することを目的にPd粉体に存在する凝集粒子について、ジルコニアメジア/Pd粉体混合スラリーを作製し、なだれ状態でこれを流動させることにより解粒を試みた。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 電極ペーストとしたときにおけるPd粉体の充填性は、解粒するときの流動長さ及び流動速度の選定が非常に重要であることが分かった。

(2) 最適の条件において解粒したPd粉体は分散性が優れていることがSEM観察及び電極ペーストとしたときの焼成後

Fig. 7. SEM photographs of sintered Pd electrode made from slurries which are subjected to various pulverized treatments. (a) Electrode made from slurry not pulverized, (b) electrode made from slurry subjected to 1500 m in flow length and (c) electrode made from slurry subjected to 2000 m in flow length.

Fig. 8. Effect of Pd slurry flow length on resistivity of Pd electrode made from slurries which are subjected to various pulverized treatments.

- × Electrode made from slurry subjected to 1000 m in flow length.
- Electrode made from slurry subjected to 1500 m in flow length.
- △ Electrode made from slurry subjected to 2000 m in flow length.
- Electrode made from slurry subjected to 4450 m in flow length.
- ◇ Electrode made from slurry subjected to 5950 m in flow length.

の焼成膜の焼成収縮率，電気抵抗値の結果からも明らかになった。

文 献

- 1) S. Tamir and S. Berger, *Thin Solid Films*, **276**, 108-11 (1996).
- 2) K. Okuta, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **27**, 754-60 (1990).
- 3) R. A. Crane, L. C. Chao and R. P. Andres, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **368**, 127-32 (1995).
- 4) S. Che, O. Sakurai, T. Yasuda, K. Shinozaki and N. Mizutani, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 269-71 (1997) [in Japanese].
- 5) S. Che, O. Sakurai, K. Shinozaki and N. Mizutani, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 38-43 (1996) [in Japanese].
- 6) S. Che, O. Sakurai, H. Funakubo, K. Shinozaki and N. Mizutani, *J. Mater. Res.*, **12**, 392-97 (1997).
- 7) S. Che, O. Sakurai, A. Saiki, H. Funakubo, K. Shinozaki, N. Mizutani and K. Terayama, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 299-303 (1997).
- 8) L. C. Hoffman, "Advances Ceramics," Vol. 19, Ed. by J. B. Blum and W. R. Cannon, Am. Ceram. Soc. (1985) pp. 71-75.
- 9) T. Ueyama, H. Wada and N. Kaneko, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C74-77 (1988).