研 究

高周波熱プラズマによる球状銅系サブミクロン粒子の作製

小林 法夫^{☆1,2}, 川上 裕二^{☆3}, 鎌田 啓嗣^{☆3}, 李 継光^{☆1}, 渡辺 隆行^{☆2}, 石垣 隆正^{☆1,2}^{☆1}(独)物質・材料研究機構 ナノセラミックスセンター, 〒305-0044 つくば市並木1-1.^{☆2}東京工業大学 総合理工学研究科 化学環境学専攻, 〒226-8502 横浜市長津田4259.^{☆3}住友金属鉱山(株) 新居浜研究所, 〒792-0002 新居浜市磯浦町17-5.

Spherical Submicron-size Copper and Copper-tungsten Powders Prepared in RF Induction Thermal Plasma

Norio Kobayashi^{☆1,2}, Yuji Kawakami^{☆3}, Keiji Kamada^{☆3}, Ji-Guang Li^{☆1},
Takayuki Watanabe^{☆2} and Takamasa Ishigaki^{☆1,2}^{☆1}Nano Ceramics Center, National Institute for Material Science, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044, Japan.^{☆2}Department of Environmental Chemistry and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Yokohama 226-8502, Japan.^{☆3}Niihama Research Laboratories, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., 17-5 Isoura-cho, Niihama 792-0002, Japan.

Received September 5, 2006

SYNOPSIS

Spherical submicron copper particles were synthesized through evaporation and subsequent condensation of copper powders in Ar-H₂ thermal plasma. Copper powders of ~40 μm in size injected into the plasma, evaporated instantly and fine particles were formed through homogeneous nucleation and subsequent heterogeneous condensation. Particle size and the distribution in the synthesized powders were changed depending on the powder feed rate. Formation of submicron size spherical powders attributed to a significantly high degree of supersaturation in a vapor phase. Particle sizes of the as-produced powders range from submicron to several tens of micrometers. A simple sedimentation treatment was successfully applied to separate the as-formed powders with alcohol solvent to give uniform spherical submicron-size particles with monomodal size distributions. Cu-W composite powders were synthesized through the Ar-H₂ plasma treatment of Cu-WO₃ composite powders. The starting temperature of shrinkage was made significantly higher than pure Cu powders by mixing with several wt% of W.

KEY WORDS

RF thermal plasma, copper powder, submicron-size powder, copper-tungsten composite powder

1 緒 言

高周波誘導熱プラズマは1万度以上の超高温領域を有し、プラズマ尾炎部で急冷される。そのため、プラズマ中に原料粉末を注入すると、高温領域で加熱され蒸発する。プラズマ尾炎部に輸送された蒸気は、急冷によって飽和蒸気圧が下がり、過飽和状態で均一核生成が起こる。核生成が起きても依然過飽和である蒸気はさらに、生成した核に不均一凝縮し、粒成長してナノサイズの粒子となる¹⁾。プラズマ中に鉄などの金属粉末を注入すると、粒径10~70 nmのナノ粒子が合成される^{2,3)}。本研究では、熱プラズマ中に銅(Cu)粉末を供給し蒸発させ、気相から微粒子を生成させるプロセスについて検討した。

銅微粉末の応用として積層セラミックコンデンサ(MLCC)用内部電極材料及導電ペースト用フィラー材料が考えられる。MLCCは内部電極層と誘電体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。現在では内部電極1層の厚みが1 μm、積層数が数百層程度のものも実用化されており、内部電極用金属粉末には平均粒径0.2 μm程度のニッケル(Ni)微粉末が用いられている。近年、MLCCは小型化、大容量化が急速に進んでおり、それにともない、内部電極用金属微粉末の小粒径化も進んでいる。しかし、小粒径の金属粉末の使用は焼結開始温度が低温化するという問題点を有している。MLCC焼成工程において、誘電体層の脱バインダが行われて、焼結の始まっていない700℃付近で内部電極層が急激に収縮すると、内部電極層と誘電体層に収縮挙動の差が生じ、層間剥離やクラックなどの構造欠陥の原因となる。そこで焼結特性の改善、すなわち、焼結開始温度の高温化が重要な課題になると考えられる。

本研究では、Niより低コスト、低環境負荷であるCuで粒径0.1 μm程度の球状微粉末を作製し、生成粒子の粒度分布、

形状を調べた。粉末供給条件を変化させることにより、プラズマから固体粒子への熱移動量、粒子の蒸発量、気相中の過飽和度といったプラズマ-固体粒子間の相互作用因子が変化するので、生成粒子の粒径や粒度分布などの制御が可能となる。また、銅と高融点金属タングステンからなる複合粉末を作製した。複合化することで収縮開始温度の向上、収縮率の抑制ができれば、MLCC 内部電極材料として応用が期待できる。

2 実験方法

プラズマ粉末処理装置はプラズマトーチ (MODEL PL-50, TEKNA Plasma System Inc.), 2 MHz 高周波電源 (日本高周波), 水冷構造反応容器とステンレス製フィルタで構成されている⁴⁾。Ar-H₂ プラズマを高周波電源に接続されたトーチ内に発生した。高純度Arを誘導コイルに垂直方向からセントラルガスとして供給し、Ar-H₂ 混合ガスをシースガスとしてセントラルガスの周囲に供給した。原料粉末として銅粉末 (電解銅粉, 平均粒径40 μ m, 三井金属鉱業) をキャリアガスと共にトーチ上部から粉体導入ノズルを通してプラズマ中に注入した。Cu微粉末作製時のプラズマ発生条件, 原料粉末供給条件をTable 1 (a) に示す。また, Cu-W 複合粉末のW源には, 金属Wに比べて低融点の酸化タングステン (WO₃, 高純度化学研究所) の還元反応を利用した。Cu-WO₃ 混合粉末のプラズマ処理により Cu-W 複合粉末を得た。プラズマ発生条件, 原料粉末供給条件をTable 1 (b) に示す。主成分となるCuにWO₃粉末をWの割合が3, 5, 10, 20 wt% となるように添加した。このCu-WO₃ 混合粉末をAr-H₂ プラズマ処理することによって複合粉末の合成を行った。

生成された粉末は酸素濃度1%のアルゴン酸素混合ガス中で2時間徐酸化処理を行った。生成粉末の多くは反応容器側面に付着したので、付着した試料を回収した。生成粉末は、原料が蒸発・凝縮してできたサブミクロンサイズの微粒子と、原料が蒸発まで至らずに熔融・凝固したミクロンサイズの粗大粒子の混合粉末であった。そこで、生成粉末をエタノール中に超音波分散し、沈殿法で微粒子と粗大粒子に分離した。微粒子部分は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて粒子の形状を調べ、粒子径の分布を測定した。1000個の粒子1次粒径を計測し、粒子を球と仮定して体積基準で累積曲線を描き、累積曲線の50%径を平均径とした。また、Cu-W 複合粉末は透過型電子顕微鏡 (TEM) で試料の形状観察を行い、エネルギー分

散型X線分光 (EDS) で組成分析を行った。熱収縮特性は熱機械分析 (TMA) で評価した。TMAでは試料をペレット状 (ϕ 5 mm $\times$ t 約 3 mm) に成型し、10 g の荷重をかけながら、N₂ に2%のH₂が混合したガス 200 ml/min 流通下還元雰囲気中で行った。

3 実験結果および考察

熱プラズマのような急冷プロセスでも、気相種の濃度が高く、高過飽和状態を実現すると、サブミクロンサイズ~ミクロンサイズの球状粒子を作製可能である⁵⁾。粉末供給速度を変化させることにより、銅蒸気濃度を変化させて、生成粉末の粒径を制御できると考え、粉末供給速度による生成粒子の粒径への影響を調べた。

Fig.1 (a)-(c) に粉末供給速度 0.33, 1.7, 3.5 g/min における生

Fig.1 SEM images of the fine copper particles synthesized in Ar-H₂ plasma with various powder feed rates at: (a) 0.33 g/min, (b) 1.7 g/min, (c) 3.5 g/min, respectively.

Table 1 Experimental conditions

	(a) Cu	(b) Cu - W
Plate power (kW)	40	40
Reactor pressure (kPa)	39	39
Central gas (l/min)	Ar 30	Ar 30
Sheath gas (l/min)	Ar 85, H ₂ 5	Ar 85, H ₂ 5
Carrier gas (l/min)	Ar 5	Ar 5
Powder feed rate (g/min)	0.33, 1.7, 3.5	1
WO ₃ additive ratio (wt%)	0	3, 5, 10, 20

成粒子のSEM像を示す。生成した粒子は球状で孤立していることがわかる。また、粉末供給速度が増加するに従い、粒径は増加した。

Fig.2 (a)-(c) に粒度分布と平均粒径を示す。粉末供給速度 0.33, 1.7, 3.5 g/min でそれぞれ 0.046, 0.139, 0.276 μm であった。平均粒径は粉末供給速度の増加にともなって、ナノサイズからサブミクロンサイズまで増加した。しかし、供給速度を上げると粒度分布が広がり、3.5 g/min では 0.5 μm 程度まで成長する粒子もあった。

Fig.3 に粉末供給速度別の生成粒子の粒径と原料の蒸発割合、蒸発量を示す。粉末供給速度を増加させると、原料粉末に加わる単位質量当たりの熱量が減少するので、蒸発割合は

Fig.2 Particle size distribution at various powder feed rate: (a) 0.33 g/min, (b) 1.7 g/min, (c) 3.5 g/min.

減少するが実際に蒸発した量は増加した。総蒸発量が増加したため、気相中の銅蒸気濃度が上昇し、冷却等により高過飽和状態となり、不均一凝縮により粉末供給速度の増加と共に粒子がより成長したと考えられる。

Cu と W は約 3500 $^{\circ}\text{C}$ 以上では互いに溶融した状態であるが、固相の混合はない⁹⁾ので、Cu と W は固溶せずに別々に存在すると考えられる。Fig.4 に WO_3 添加量別の生成粉末の XRD を示す。 WO_3 は蒸発過程でシースガス中の水素で還元され W になった。Cu, W の回折ピークに加えて、 CuO , Cu_2O , WO_3 のピークもみられる。プラズマ処理後の徐酸化処理により生成粉末の表面は酸化している。試料中の WO_3 添加量の増加に伴い、W の割合は増加している。生成粉末を溶解して ICP 発光分光分析を行ったところ、生成粉末と原料粉末の Cu, W 組成はほぼ同じであることを確認した。

Fig.3 Particle size of fine part powders, amount of evaporation, and evaporation ratio of the raw material at three different powder feed rates.

Fig.4 X-ray diffraction patterns of the synthesized powders at different mixing ratio of tungsten powders.

Fig.5にWO₃添加量別の粒度分布を示す。W添加量3, 5, 10, 20 wt%の場合の平均粒径はそれぞれ0.052, 0.058, 0.061, 0.080 μm であった。Cu-WO₃混合粉末をプラズマ中に注入すると、小粒径のWO₃の蒸発によってプラズマの熱が奪われるため、純銅の場合と比較して蒸発量が減少する。その結果、生成粒子は粒径0.05~0.08 μm 程度に小さくなる。WO₃の添加量が増えると、後で述べるように、Cu粒子の周りに付着するナノサイズのタングステン粒子が増えるため、見かけ上粒径が大きくなった。

銅(粉末供給速度0.33 g/min)をAr-H₂プラズマで処理した場合、生成粉末は粒径0.046 μm であるが、WO₃(粉末供給速度1.1 g/min)単体の場合は、粒径0.023 μm のW粒子が生成した。プラズマの冷却効果のため、Wの成長する温度領域の体積が小さくなり、滞在時間が短いため粒子はナノサイズまでの成長に留まった。Fig.6, Fig.7にW添加量3, 20 wt%の生成粉末のTEM像とEDSによる組成分布、SEM像を示した。EDSからタングステン添加量3wt%において、サブミクロンサイズのCu粒子表面にナノサイズのタングステン粒子が所々に付着していた。添加量20wt%においては、銅粒子の表面はタングステン粒子に覆われていた。プラズマ中で蒸発したCuとWは、尾炎部の冷却過程において別々に凝縮し、タングステンが銅の表面に析出した。

Fig.8にTMAによるW添加量別の熱収縮率変化を示す。比較として平均粒径0.1 μm 程度の純銅粉末の測定も行った。WはCuよりも融点が高く焼結温度も高い。Cu粒子の表面にWが存在すると焼結を阻害するので、W添加量が多いほど熱収縮率を抑制できた。純銅粉末の場合には、340℃の比較的低温から収縮が開始されるのに対し、W添加量が3, 5, 10, 20 wt%の場合は粒径が小さいにもかかわらず、それぞれ400℃、

430℃、490℃、680℃あたりから収縮した。添加量と共に収縮開始温度が高温側へ移行していることがわかる。W添加量がわずか3wt%でも純銅粉末に比べて収縮開始温度が数10℃上昇したので、Wが焼結開始温度を高くするのに効果があることが示された。

4 ま と め

本実験では、生成粒子の粒径変化が原料のプラズマ中の蒸発量に対応していることを確認し、原料Cu粉末の供給速度を増加させることで、銅の蒸気濃度が増加し、銅微粉末を粒径0.1 μm 程度まで成長させることができた(粉末供給速度: 1.7 g/min, 圧力: 39 kPa, 水素流量5 l/min)。このようなサブミクロンサイズの球状銅微粉末は、導電ペースト用フィラー材料などで使用できる。

Fig.5 Particle size distribution of the synthesized powders at different mixing ratio of tungsten powders.

Fig.6 (a), (b) Characteristic X-ray image mapping by TEM /EDS of the synthesized powders at Cu-3wt% W, (c) TEM image of and (d) SEM image of the synthesized powder.

Fig.7 (a), (b) Characteristic X-ray image mapping by TEM /EDS of the synthesized powders at Cu-20wt%W, (c) TEM image of and (d) SEM image of the synthesized powder.

Fig.8 Shrinkage of Cu-W composite powders.

CuとWを複合化することで、熱収縮開始温度を純銅よりも高温側に移行でき、収縮も抑制できることを示した。CuとWは融点が著しく異なるので、生成粉末は粒径50～80nmのCu粒子表面に、粒径10nm程度のWナノ粒子が付着した構造であり、粒界に存在するWがCu粒子の焼結を阻害するため、熱収縮特性を制御できるようになった。MLCCの製造過程においてセラミックス誘電体層と内部電極層の熱収縮開始温度、

熱収縮率の不一致がコンデンサの層間剥離やクラックをもたらすが、CuとWを複合化することにより熱収縮特性の制御が可能となり、MLCC電極材料への応用が期待できる。

文 献

- 1) M.Shigeta, T.Watanabe and H.Nishiyama: "Numerical Investigation for Nano-particle Synthesis in an RF Inductively Coupled Plasma", Thin Solid Films., 457(2004)192-200.
- 2) T.Yoshida and K.Akashi: "Preparation of Ultrafine Iron Particles using an RF Plasma", Materials Transactions, JIM., 22(1981) 371-378.
- 3) S.L.Girshick, C.-P.Chiu, R.Muno, C.Y.Wu, L.Yang, S.K.Singh and P.H.McMurry: "Thermal Plasma Synthesis of Ultrafine Iron Particles", J. Aerosol Sci., 24(1993)367-382.
- 4) Y.-L.Li and T.Ishigaki: "Spheroidization of Titanium Carbide Powders by Induction Thermal Plasma Processing", J. Am. Ceram. Soc., 84(2001)1929-1936.
- 5) Y.-L.Li and T.Ishigaki: "Synthesis of Crystalline Micron Spheres of Titanium Dioxide by Thermal Plasma Oxidation of Titanium Carbide", Chem. Mater., 13(2001)1577-1584.
- 6) T.B.Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition Vol. 2. ASM International, (1990)1504.