単分散導電性微粒子の調製†

木俣光正††*・柏谷 仁**・長谷川政裕

山形大学工学部 物質工学科, 992-8510 米沢市城南 4-3-16

チタニアコーティング複合粒子を窒化処理することにより単分散導電性微粒子を調製した。複合微粒子は、テトラエトキシシランの加水分解により合成した球形単分散シリカ微粒子をシードとし、これにチタンイソプロポキシドの加水分解によりチタニアをコーティングしたものである。窒化処理実験は、一定流量のアンモニアガス中、処理温度を種々変化させて電気管状炉で行った。粉末 X 線回折の結果、窒化チタンは処理温度 973K 以上で生成されることがわかった。また走査型電子顕微鏡により、窒化後の複合粒子はシード粒子の球形単分散の形状を維持していることを確認した。窒化処理後の粒子の電気伝導率は、実用上十分な値を示すことがわかった。

緒 言

金属粒子あるいは樹脂粒子を金属でメッキした導電性微粒子を、接着剤中に分散させた導電性接着剤は、電子部品等の接着にハンダの代わりとして広く使用されている (Alonso *et al.*, 1991; Mori *et al.*, 1993)。しかし、一般にここで用いられる銀やニッケルなどの金属粒子では、精密に制御された、粒子径の揃った微粒子を得ることは難しく、また樹脂粒子にメッキを施して得られる導電性微粒子は、メッキ行程中に凝集を生じやすく、凝集体の状態ではメッキされることが多い。その結果、接着過程で樹脂粒子の凝集部分が解砕されると、導通不良を生じることがある。さらに、樹脂粒子では粒子の硬度および強度が不足しているため、用途によっては使用できない等の問題があり、その性能が十分に発揮できないのが現状である。接着剤中に分散させる導電性微粒子は、粒径が精密に制御され、かつ粒径が揃っているいわゆる単分散性を有し、電気欠損が無く、ある程度の強度を有するものが要求されている。もし、このような理想的な導電性微粒子が調製できれば、導電性粒子の粒子径をコントロールすることで電極間距離を設定でき IC コンポーネントのより小型化への展開も期待できるものと思われる。

著者らはこれまでに、球形単分散シリカ微粒子を種粒子として、チタニアをコーティングすることにより、種粒子の単分散性を維持した複合微粒子を調製することが可能であることを報告している (Hasegawa *et al.*, 1995)。一方、Kamiya ら (1987) は、チタンアルコキシドを加水分解させて得たチタニアファイバーをアンモニアガス雰囲気下で熱処理することにより、導電性の窒化チタンファイバーの合成を行っている。そこで、我々はチタニアをコーティングした単分散微粒子をアンモニア雰囲気下で熱処理することにより、表面のチタニア層を窒化チタン層に変化させ、単分散導電性微粒子を調製することを考えた。窒化チタンは高温下で耐酸化性があるなど化学的に安定であり、耐摩耗性にも優れていることから、金属メッキと比べて導電性粒子としての利点が多いと思われる。

チタンアルコキシドの加水分解により球状単分散チタニア微粒子の調製も行われている (Barringer and Bowen, 1982; Ikemoto *et al.*, 1985) が、チタンアルコキシドの反応速度が大きいため、単分散微粒子を得る条件が極めて限定され、また粒子径の制御が非常に難しい。そこで、単分散微粒子が容易に得られるシリコンアルコキシドの加水分解で得た微粒子を種粒子とし、その上にチタンアルコキシドの加水分解によりチタニアをコーティングさせるシード粒子成長法が有効になるのである (Bogush *et al.*, 1988; Nakanishi and Takamiya, 1988; Kimata *et al.*, 1996)。このシード粒子成長法で得られる複合微粒子は、サブミクロンからミクロンオーダーまでの幅広い粒子径の制御が可能であるばかりでなく、さらに種々の酸化物による多層構造の複合微粒子も自由に調製可能になれば、単分散という特徴を有する材料としての用途拡大はもちろん新素材としての可能性も広がるものと考えられる。

1. 実 験

1.1 試 料

テトラエトキシシラン (信越化学工業製, TEOS), チタンテトライソプロポキシド (和光純薬工業製, TTIP), イソプロピルアルコール (関東化学製, IPA), 25% アンモニア水 (和光純薬工業製), tert-アミルアルコール (東京化成工業製, TAA), ヒドロキシプロピルセルロース (和光純薬工業製, HPC) およびエタノール (関東化学製) は市販試薬をそのまま使用した。チタニアコーティング実験では、エタノールを Lund-Bjerrum の方法 (1931) により精製し、水分を 0.01% 以下まで除去した。水にはイオン交換水をフィルターにより汙過した超純水を使用した。

1.2 単分散シリカ微粒子の調製

反応器には、乾燥窒素雰囲気下 25°C の恒温水槽中に水銀シール式の攪拌機を備えた 0.5 dm³ の 4 つ口フラスコを使用した。実験は次のような手順で行った。まず、水とアンモニア水を加えたエタノール溶液に TEOS を含んだエタノール溶液を加えて反応を開始させた。反応開始後 90, 180, 270, 360 分経過後、反応器にはじめに加えたものと同量の TEOS を加え、攪拌を続けた。反応中の攪拌速度は 500 rpm 一定とした。480 分経過後、多量のメタノールを添加して反応を停止させ、生成物を遠心分離器を用いて分離後、デカンテーションによって溶媒を除去した。その後、323 K で 24 時間以上真空乾燥し、粒子径が約 0.9 μm の単分散シリカ微粒子を得た。なお、反応開始時の条件は TEOS 濃度 0.3 mol/dm³,

† 1998 年 1 月 14 日受理

化学工学会第 62 年会 (東京, 1977 年 3 月) にて発表

†† kimata@chem.kanagawa-it.ac.jp

* 神奈川工科大学 応用化学科

** 日曹エンジニアリング (株)

Fig. 1 Preparation procedure of electroconductive particles by reduction and nitridation process

Fig. 2 Experimental apparatus of nitriding

水濃度 7.3 mol/dm^3 , アンモニア濃度 1.5 mol/dm^3 , エタノール添加量 0.18 dm^3 である。

1.3 チタニアコーティング処理

単分散シリカ微粒子をシード粒子として、単分散性を維持したままその粒子上にチタニアをコーティングさせる方法は、基本的には前報 (Hasegawa *et al.*, 1995) と同様の手順で行った。なお、チタニアのコーティング膜厚を厚くする場合は反応開始後、水の濃度が 17 wt% の水とエタノールの混合液を滴下制御装置 (スガイ化学工業製 U-701) を用いて 0.32 g/min の速度で 60 分間連続添加し、チタニアの転化率を増加させることで調製した。反応は多量の IPA を添加して反応を停止させ、生成物を遠心分離器を用いて分離後、デカンテーションにより溶媒を除去し、 323 K で 24 時間以上真空乾燥した。なお、反応開始時の条件は TTIP 濃度 0.1 mol/dm^3 , 水濃度 0.3 mol/dm^3 , HPC 濃度 1.4 g/dm^3 , エタノール/TAA 混合溶媒量 0.18 dm^3 である。

1.4 窒化処理

Fig. 1 に窒化処理によって導電性粒子が生成される窒化過程を模式的に示す。窒化は、アンモニアガス雰囲気下で行い、まず複合微粒子のチタニア層がアンモニアの分解によって生じた水素により還元される過程、次に、還元された低次酸化チタン層をアンモニアにより窒化させる過程の大きく分けて 2 段階の過程により反応が進行する。以下に、この反応式を示す (Kamiya *et al.*, 1987)。

Fig. 2 に、窒化反応を行った実験装置を示した。温度コントローラ付きのチューブ炉 (光洋リンドバーク製 KTF 045) に長さ $1,000 \text{ mm}$, 内径 47 mm の石英ガラスチューブを設置し、試料は石英ボートに入れ熱処理を行った。また、アンモニアガスを試料に効率よく接触させるために、石英ガラスチューブ内に石英ガラス製のガス導入管を付けた。なお、アンモニア等の反応ガスは硫酸水溶液で洗浄後、大気中へ排気した。Fig. 3 に窒化処理温度の加熱パターンを示した。まず石英チューブ内の酸素を除去するため、窒素ガスで 30 分置換した後、昇温開始と同時にアンモニアガスを反応器内に流した。アンモニアガス流量 $0.2 \text{ dm}^3/\text{min}$, 昇温速度 5

Fig. 3 Heat treatment pattern in nitriding

Fig. 4 Measurement of electroconductivity

K/min 一定とし、所定温度まで達した後、180 分間その温度を維持した。降温速度は昇温と同様に 5 K/min 一定とし、 573 K で窒素ガスに置換した。

1.5 複合微粒子のキャラクタリゼーション

所定温度で窒化処理して得られた複合微粒子を、走査型電子顕微鏡 (SEM, JEOL 製 JSM-T 330) により形態観察し、粒子径を調べた。粒子径は、SEM 写真から直接ノギスで 100 個以上測定し、個数頻度分布からメディアン径を求め平均粒子径とした。また、粉末 X 線回折 (理学電機製 RINT 1100) により、複合微粒子の結晶構造を調査したが、TEOS の加水分解により合成したシリカ微粒子は $1,273 \text{ K}$ で熱処理しても結晶化しないため、X 線回折で得られる情報はすべてチタニアの結晶化および生成された窒化チタンに関するものである。酸化チタンから窒化チタンへの転化率は、光電子分光分析 (XPS, アルバックファイ製 5600 ci) を用い、チタン、ケイ素、酸素および窒素原子の深さ方向の濃度分布を測定することにより求めた。なお、電気伝導率は Fig. 4 に示す装置により、窒化処理粒子 0.04 g を直径 $2.6 \times 10^{-3} \text{ m}$ の円柱状の亚克力製セルに入れ、両端を真鍮製の棒により 980 kPa の加圧下デジタルマルチメーター (アドバンテスト製 TR 6846) により体積抵抗を測定して求めた。

2. 結果および考察

2.1 窒化処理による粒子形状への影響

Fig. 5(c) に $1,273 \text{ K}$ で 180 分間窒化処理して得られた粒子の SEM 写真およびその頻度分布を示した。なお、(a) および (b) はシード粒子として用いたシリカ粒子および (a) のシード粒子にチタニアをコーティングした粒子である。図中の頻度分布の縦軸は個数基準であり、横軸の粒子径間隔は $0.1 \mu\text{m}$ である。(a), (b) の粒子はいずれも粒子径分布が狭く、標準偏差を平均粒子径で除した値をパーセントで示した単分散の指標となる変動係数 (CV) は 3% 以下である。前報 (Kimata *et al.*, 1996) と同様に CV が 10% 以下を単分散とした。(b) のチタニア層の厚さは約 $0.1 \mu\text{m}$ である。(c) の窒化処理後の粒子は表面にやや凹凸がみられ、若

Fig. 5 Size distributions and SEM photographs of composite particles

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of monodispersed composite particles obtained by nitriding at various temperatures (Coating thickness of titania: $0.06 \mu\text{m}$, Hold time of heating: 180 min)

干分布の幅も広がる傾向を示すが、それでも CV の値は 4.6% と十分に単分散性は維持されているものと思われる。また、窒化処理によって粒子径は 10% 程度収縮することがわかった。なお、(c) の写真からは、窒化処理した際の窒化チタン層の割れや剥がれは観察されなかった。

2.2 処理温度による窒化への影響

Fig. 6 に、チタニアコーティング複合微粒子 (粒子径 $0.96 \mu\text{m}$, チタニア層の膜厚 $0.06 \mu\text{m}$) を種々の温度で窒化処理したときの X 線回折パターンを示す。また、Fig. 7 は、チタニア層の膜厚を $0.10 \mu\text{m}$ と厚くした複合微粒子を窒化したときの X 線回折パ

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of monodispersed composite particles obtained by nitriding at various temperatures (Coating thickness of titania: $0.10 \mu\text{m}$, Hold time of heating: 180 min)

Fig. 8 Concentrations of Ti, Si, O and N atoms determined by XPS as a function of sputter time (Particle size: $0.99 \mu\text{m}$, Coating thickness: $0.10 \mu\text{m}$, Etching rate: 23.3 nm/min on SiO_2)

ーンである。図中の A および R はそれぞれ酸化チタンの結晶構造であるアナターゼ型およびルチル型を、また N は窒化チタンの回折ピークを示す。これらの図から、処理温度 773 K ではアナターゼ型の回折ピークが観察されるのみで、窒化はほとんど進行していないことがわかる。しかし、処理温度が 973 K になると窒化チタンの回折ピークが観察されるようになり、特にチタニア層の膜厚が厚い Fig. 7 の方が窒化チタンの回折強度が幾分大きくなっているのがわかる。また、いずれの複合粒子においても処理温度が 1,173 K 以上では酸化チタンの結晶ピークは観察されず、窒

Fig. 9 Conversion of TiN as a function of nitriding temperature

化チタンのピークのみが検出されるようになる。チタニアファイバーの窒化処理を行った Kamiya ら (1987) は、1,173 K から窒化が生じると報告しているが、本研究のような微粒子ではそれよりも 200 K も低い 973 K から窒化反応が進行することがわかった。なお、いずれの複合粒子においても 973 K において、アナターゼのピークが 773 K に比べて、よりシャープにその強度も大きくなっており、また Fig. 7 では 1,073 K でルチルの回折ピークも観察される。したがって、アンモニア雰囲気下であっても窒化ばかりでなく酸化チタンの相転移も進行するものと思われる。

Fig. 8(a)～(c) に、種々の温度で窒化処理した粒子の表面から深さ方向に元素分析を XPS で行った結果を示す。図の縦軸はチタン、ケイ素、酸素、窒素の 4 元素を 100% として示した原子濃度である。横軸は試料をアルゴンエッチングした時間を示しており、0.5 分毎に元素分析を行ったものである。すなわち、横軸は微粒子の表面からの距離に相当する。なお、エッチング速度はシリカに換算して 23.3 nm/min である。いずれの図にも、チタンとケイ素の濃度が交差する点が存在していることがわかるが、これは窒化または低次酸化チタン層からシードであるシリカ層への境界点であろうと思われる。また、この交点は窒化処理温度が高いほどはやい時間に現れており、処理温度を高くすることで、チタニア層が収縮しているのではないかと考えられる。このチタニア層の領域を注目すると、処理温度を高くすることで窒素原子の濃度が増加しており、表面近傍だけでなく比較的粒子内部にまで窒化反応が進行していることを示唆している。Fig. 9 に、XPS により得られた情報をもとに、チタニア層内の窒化物をすべて窒化チタンとして計算して得た窒化チタンへの転化率を示す。Fig. 9 より、同一時間の処理では処理温度が高くなるにつれ、転化率も高くなっていることがわかる。なお、反応温度を一定として処理時間を変化させた実験も行ったが、処理温度が 973 K と低い場合には、時間の増加と共に転化率が高くなることが確認された。しかし、反応温度が 1273 K と高くなると、処理時間 30 分で既に転化率は 70% を越えるものの、さらに時間を長くしても転化率はほとんど変化しないことがわかった。

2.3 電気伝導度

Fig. 10 に、種々の温度で窒化処理した複合微粒子の電気伝導率を測定した結果を示す。横軸は窒化処理の温度であり、縦軸が電気伝導率である。粒子は、X 線回折で使用したものと同じであり、丸プロット (○) がチタニア層の膜厚 0.10 μm 、三角のプロット (▽) が膜厚 0.06 μm である。図より、973 K 以上で窒化さ

Fig. 10 Electroconductivity of composite particles after nitriding as a function of nitriding temperature

れた場合の複合微粒子の電気伝導率が急激に増加し、1,173 K および 1,273 K では $1.4 \times 10^3 \text{ S/m}$ までに達することがわかる。急激に電気伝導率が増加する温度 973 K は、Figs. 6, 7 に示されるように窒化チタンが生成しはじめる温度に一致する。図からはまた、チタニア層の膜厚が厚い方が電気伝導率は若干高い値を示す傾向が認められた。なお、窒化チタンはバルクの状態では電気伝導率 $4.6 \times 10^6 \text{ S/m}$ であり、本研究での測定では 3 桁も低い値を示したが、これは複合微粒子を充填し、圧縮させてその抵抗を測定するという方法であるため、粒子間の接触抵抗が原因でバルクの窒化チタンの値よりも低い値となったと考えられる。しかし、ITO の電極の電気伝導率が $10^0 \sim 10^2 \text{ S/m}$ 程度であることを考慮すれば、これら複合微粒子の電気伝導率でも十分な導電性を示していると思われる。

結 言

単分散シリカ微粒子をシード粒子として、チタニアをコーティングさせた複合微粒子を窒化処理することにより、単分散導電性微粒子を調製し以下の知見を得た。

- ① チタニアコーティング微粒子をアンモニア雰囲気下 973 K 以上で熱処理することにより、窒化反応が進行し、窒化チタンが生成する。
- ② 調製された窒化チタン微粒子は、表面の窒化チタン層の割れや剥がれは観察されずほぼ単分散性を維持する。
- ③ 本法により粒子表面に窒化チタン層を形成させることで、実用上十分な電気伝導率を有する球状導電性単分散微粒子の調製が可能である。

[謝 辞] 本研究の一部は平成 8 年度財団法人ソコワ粉体工学振興財団の助成金によるものである。ここに記して感謝の意を表する。

Literature cited

- Alonso, M., M. Satoh, K. Miyamoto, K. Higashi and T. Ito; "Regular Electroconductive Networks Made from Metal-Coated Plastic Powders," *Powder Technology*, **67**, 11-13 (1991)
- Barringer, E. A. and H. K. Bowen; "Formation, Packing, and Sintering of Monodisperse TiO_2 Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C 199-C 201 (1982)
- Bogush, G. H., M. A. Tracy and C. F. Zukoski; "Preparation of Monodisperse Silica Particles: Control of Size and Mass Fraction," *J. Non-Crystal. Solids*, **104**, 95-106 (1988)

- Hasegawa, M., M. Kimata, S. Ishibashi and Y. Kanda ; "Preparation of Monodisperse Composite Particles by Hydrolysis of Metal Alkoxide with Seed Particles," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**, 879-885 (1995)
- Ikemoto, T., K. Uematsu, N. Mizutani and M. Kato ; "Synthesis of Monodispersed Titania Fine Particles by Hydrolysis of $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 261-266 (1985)
- Kamiya, K., T. Yoko and M. Bessho ; "Nitridation of TiO_2 Fibres Prepared by the Sol-Gel Method," *J. Mater. Sci.*, **22**, 937-941 (1987)
- Kimata, M., M. Koizumi and M. Hasegawa ; "Preparation of Micron-Size Monodisperse Silica Particle by Seed Growth Method," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **22**, 1366-1372 (1996)
- Lund, H. and J. Bjerrum ; "Eine Einfache Methode zur Darstellung Wasser-freier Alkohole," *Ber.*, **64**, 210-213 (1931)
- Mori, K., Y. Okai, H. Yamada and Y. Kashiwaba ; "Effects of the Loadings and Type of Copper Powder on the Electrical Resistivity of Copper Powder-Polymer Paint Films," *J. Mater. Sci.*, **28**, 367-372 (1993)
- Nakanishi, K. and Y. Takamiya ; "Growth of Seeded Silica from $\text{Si}(\text{OEt})_4$ in Ethanol," *J. Ceram. Soc. Japan*, **96**, 719-724 (1988)

Preparation of Monodispersed Electroconductive Particles

MITSUMASA KIMATA*, HITOSHI KASHIWAYA** and MASAHIRO HASEGAWA

Department of Materials Science and Engineering, Yamagata University, Yonezawa 992

Key words: monodispersed particle, electroconductivity, nitriding, titanium nitride, silica, titania.

Monodispersed electroconductive particles were prepared by nitriding composite particles. The composite particles were monodispersed silica particles coated uniformly with a titania layer. The composite was obtained by hydrolysis of titanium isopropoxide in the presence of silica seed particles synthesized by hydrolysis of tetraethyl orthosilicate. The nitriding experiments of composite particles were conducted in a tube furnace at various temperatures and constant flow rate of ammonia gas. X-ray diffraction patterns of the composite particles after nitriding revealed that titanium nitride was produced at temperature higher than 973 K. From scanning electron micrographs, it was found that composite particles after nitriding are maintained as monodispersed forms of seed particles. The electroconductivity of the composite particles after nitriding is high enough for practical usage.

*Kanagawa Institute of Technology

**Nisso Engineering CO. LTD.