チタン酸バリウム粒子表面へのはんだ粒子の分散被覆と その PTCR 特性

Preparation of Barium Titanate / Solder Composite Particles by Rotating Drum Method and PTCR Property of the Composite Particles

小林 幹彦, 齋藤 恭子, 江頭 満, 新谷 紀雄

Mikihiko Kobayashi, Kyoko Saito, Mitsuru Egashira, Norio Shinya

Received 15 July 2003 ; Accepted 22 September 2003

We developed a new method to produce composite particles, in which soft metal particles are adhered onto the surface of core particles. The composite particles of barium titanate and solder are prepared as follows. Barium titanate particles of 200–700 μm and solder particles less than 20 μm are loaded into a cylindrical vessel and mixed by rotating the vessel for several hours. The solder particles are flattened out at the surface and are tightly combined with the core particles.

Effects of particle size and the rotating time on the process are investigated. The surface coverage of core particles by solder particles is decreased by reducing the core particle size. The composite particles of barium titanate and solder are packed between two electrodes in silica tube to measure the PTCR property of the cell. It is shown that the cell works as a thermistor.

Keywords : Composite particle, PTCR, Barium titanate, Solder

1. 緒 言

著者らは、粒子の機能を集積して新しい機能あるいは複合機能を実現させる粒子アセンブルの研究¹⁾を行ってきた。その一つに、電子セラミックス粒子にオーミックな接合 (ohmic contact) をする金属粒子を分散被覆して、粒子充填体として電子セラミックスの機能を発現させる試みがある²⁾。

電子セラミックスは、サーミスターや各種センサーなどとして工業的に広く用いられている。このような電子セラミックスは、小型化あるいは薄膜化しての使用が望まれる。小型化、薄膜化は機器全体の小型化や省電力のみならず、サーミスターの場合には熱応答性の向上などの多くの利点がある。しかし、セラミックスは加工性が悪く脆いという欠点がある。このため、薄膜化あるいはシート化することが難しい。例えば、

小型の PTC セラミックスを分散配置してシート化したものが市販されているが、セラミックスの厚みは 2mm 以下にはできず、外装を含めて 4mm 以上の厚さになっている。

この問題を解決する一つの方法が、上記の粒子充填体を使う方法である。電子セラミックスの粒子同士が接触すると、粒子界面に大きな接触抵抗が生じる。しかし、粒子の表面にオーミックな接合をする金属粒子が分散被覆されていると、粒子間にこの金属粒子が介在するために接触抵抗が小さくなる。このような粒子は充填するだけで、その機能を発揮する。充填するだけであるから、シート状に成形することも容易である。粒子を充填したシートは、例えば真空パックに封入する³⁾など、パッケージに工夫するとフレキシブルにすることができる。

上記のような考えに基づき、われわれは電子セラミックス表面に金属粒子を分散被覆する方法として、強制帯電法を開発してきた⁴⁾。電子セラミックスの一つに、半導体化チタン酸バリウム (以下では単にチタン酸バリウムとする) がある。これは、キュリー点付近で温度の上昇とともに電気抵抗が急増する PTCR

(独) 物質・材料研究機構 材料研究所 機能融合材料グループ
(〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1) TEL 029-859-2425
National Institute for Materials Science, Materials Engineering Laboratory, Intelligent/Smart Materials Group
(1-2-1, Sengen, Tsukuba 305-0047)

(Positive Temperature Coefficient of Resistivity) と呼ばれる材料である。強制帯電法によりチタン酸バリウム粒子に、インジウムを分散被覆した複合粒子を作製し、この複合粒子充填体がPTCR特性を示すことを報告し⁵⁾ さらに、フレキシブルな自己調温ヒーターの試作を行った⁶⁾。

しかし、強制帯電法では子粒子と親粒子は静電気力で付着しており、親粒子と子粒子間の密着性は必ずしも良いとはいえなかった。そこで、高価なインジウムに代わりはんだ合金を用い、子粒子が親粒子表面に均一に分散して付着し、かつ、親粒子と子粒子が強く固着して分散被覆した複合粒子を作製を試みた。

粒子を複合化するには、高速気流⁷⁾ やローター⁸⁾ などにより、親粒子と子粒子を高速で衝突させることが一般的である。また、ボールミルによる粉碎時に、粉碎と同時に粒子の複合化が進行するという報告⁹⁾ がある。ここでは、子粒子が柔らかいのはんだであることを考慮して、円筒容器内にPTCR特性を示すチタン酸バリウム粒子とはんだ粒子のみを入れて、ボールミル装置で処理したところ、目的とする複合粒子が得られ、その充填体がPTCR特性を示したので報告する。

2. 実験方法

2.1 複合化

実験室用ボールミル装置を用いて複合化を行った。篩い分けにより粒子径を揃えた親粒子となるチタン酸バリウム粒子と、子粒子となるはんだ粒子を、直径40mmの円筒形ガラス容器に、質量比で4:1の割合で入れて密閉する。ガラス容器をボールミル装置の回転架台に乗せて回転させ、回転時の運動により親粒子表面にはんだ粒子を付着・分散被覆する。以降、この方法を回転被覆法と呼ぶ。

回転速度を大きくすると、粒子が遠心力で円筒壁に押しつけられたままで回転する。これを臨界回転速度というが、その約95%の200rpmで回転させた。

所定時間ごとに回転を止め、ガラス容器内部から少量の試料を取り出して反射電子によるSEM観察を行った。複合化の進行状況を定量的に評価するために、試料のSEM写真をスキャナーで読み込み、画像解析ソフトを利用して、子粒子による親粒子表面の被覆割合（以下では表面被覆率と呼ぶ）を求めた。

親粒子と子粒子の付着力の強さを評価するために、複合化した粒子をアルコールに分散して、超音波振動を2分間加えたのち乾燥させて、剥離した子粒子があ

Fig. 1 Cell for measurement of PTCR property for the composite particles
1 : upper electrode, 2 : composite particle,
3 : silica tube, 4 : lower electrode

るかを調べた。

2.2 PTCR 特性の測定

粒子充填体のPTCR特性を測定する方法については、すでに詳細に報告している²⁾ ので、ここでは簡単に述べる。内径4mmの石英管内の2本のステンレス棒電極の間に、高さが3~5mmになるように粒子試料を充填してセルとする。セルを恒温槽に入れ、平衡的に非常にゆっくりと昇温・降温し、セルの抵抗の温度依存性を測定した。なお、上側のステンレス棒電極に9.8kgの重錘を乗せ、充填層が常に一定の圧力で押しつけられるようにしている。試料を充填したセルの写真をFig. 1に示した。

2.3 試料

チタン酸バリウムは、三井鉱山マテリアルより購入したPTCR粉末を、粉碎後に造粒し、1300℃で1時間の熱処理を行い、110℃/hで冷却したものを篩い分けして用いた。原料粉末の成分は明らかにされていないが、熱処理条件はメーカー指定のものである。また、子粒子は、20μm篩下のはんだ粒子を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 回転被覆法によるセラミックス粒子表面への金属粒子の被覆

親粒子に710~850μmのチタン酸バリウムを用いて複合化処理した後の、親粒子の外観の変化をFig. 2に示した。Fig. 2(a)~(e)はそれぞれ複合化処理時間が10分から6時間までの、所定時間にサンプリングした親粒子のSEM写真で、(f)は3時間処理した試料(d)の拡大写真である。

Fig. 2 Composite particles of barium titanate of 710–800 μm and solder at various composition time

反射電子像であるので、はんだ粒子は黒っぽいタン酸バリウム粒子の表面で白く見える。時間の経過とともに、親粒子の表面でははんだ粒子の占める割合、すなわち表面被覆率が増えていくことが分かる。

Fig. 2 (f) の拡大写真で示されるように、元々粒状であったはんだ粒子は、親粒子の表面で薄く伸ばされている。Fig. 2 (a) – (e) の写真中には、明らかに粒状で表面に付着しているはんだ粒子もある。これは、サンプリングの際にピンセットでガラス瓶の中から親粒子を採取したために、たまたま静電気力で付着していたはんだ粒子がそのまま残っているものと考えられる。親粒子の周囲に散らばっている微粒子は、そのような固着していないはんだ粒子が、電子ビームの照射で帯電したために、クーロン反発により表面から落下したものである。

一方、表面で伸ばされたはんだ粒子は、親粒子に固着していると考えられる。よく篩って、静電気力により付着している子粒子を取り除いた複合粒子を、アルコール中に分散し、超音波洗浄機で約2分間加振した。その後、乾燥してSEM観察をしたが、表面の状態に変化は認められず、残ったアルコール中にも剥離したはんだ粒子はなかった。

これらの結果から、容器内に親粒子と子粒子を装入して回転混合するだけで、子粒子が親粒子に固着した複合粒子が得られることが分かった。この方法は、子粒子が柔らかい金属であるという制限はあるが、容器内部には目的粒子以外のボールや高速運動する羽根などがなく、他の機械的複合法と比較して、不純物が混入ににくいという利点がある。

3. 2 表面被覆率と複合化処理時間の関係

複合化処理をした電子セラミックス粒子を充填して用いる場合に、複合化の割合を制御することは重要である。例えば、表面被覆率が大きく子粒子が親粒子の表面で連続的につながったネットワークを形成していると、電気伝導は子粒子のネットワークを通じて行われるので、親粒子のPTCR特性は発現しない。逆に、表面被覆率が小さいと、粒子の充填時に子粒子が介在せずに親粒子同士が直接接触し、大きな接触抵抗を生じる。粒子充填体中にあるすべての親粒子同士の接触界面に子粒子が存在しており、なおかつ子粒子のネットワークが生じないのが、最適な表面被覆率である。

最適な表面被覆率がどの程度かは、実験あるいはモデル計算などで明らかにしなければならない。ここでは表面被覆率の制御のための第一歩として、まず、複合化処理時間との関係を定量的に調べた。

Fig. 2 より、複合化処理時間が長くなると、子粒子の付着量が増えることが分かった。付着量の増加割合を定量化するために、Fig. 2 に示したSEM写真から表面被覆率を求めた。

結果を Fig. 3 に黒丸で示す。表面被覆率は当然のことながら時間とともに増加する傾向を示す。30分経過後の表面被覆率と10分経過後の表面被覆率はほとんど変わらず、むしろ30分経過後の方が下がっているが、これはサンプリングした粒子間のばらつきによるものと思われる。1時間～6時間の処理時間ではほぼ直線的に増加しているが、この直線は原点を通らない。

Fig. 3 Variation of surface coverage with processing time of composition for barium titanate particles of 710-800 μm

図から、被覆速度は複合化初期には大きく、その後低下しほぼ一定速度となることが分かる。ただし、30分の試料と10分の試料で表面被覆率が逆転していることから分かるように、Fig. 3のデータのばらつきはかなり大きいと思われる。Fig. 2に見られるように、チタン酸バリウムの形状が不揃いで表面に凹凸があることなどがばらつく要因の一つになると思われる。従って、複合化処理時間との関係については、今後さらにデータを積み重ねる必要がある。

3.3 複合化に及ぼす粒子径の影響

回転被覆法では、親粒子同士の衝突あるいは親粒子と壁面との衝突により子粒子が延伸されている。従って、親粒子の質量、すなわち、粒子径は複合化過程における重要な因子の一つである。そこで、チタン酸バリウム粒子を150-212 μm および300-425 μm 、425-500 μm に篩い分けした試料を用いて、それぞ

Fig. 4 Composite particles of barium titanate and solder after 6hours' processing of composition for various particles sizes of barium titanate

Fig. 5 Composite particles of barium titanate of 150-212 μm and solder after 24hours' processing of composition

れ複合化処理を行い、複合化に及ぼす粒子径の影響を調べた。

それぞれ6時間の処理を行った後の試料のSEM写真をFig. 4に示す。同じ複合化処理時間では、親粒子の粒子径が小さくなるほど子粒子のはんだ粒子が付着する量が少なくなる。

しかし、Fig. 4およびFig. 2 (e) より分かるように、粒子径が小さい場合でも処理時間を十分に長くすると、子粒子の付着量は増える。Fig. 5は150-212 μm のチタン酸バリウムを24時間処理した場合で、710-850 μm の場合の1-3時間処理に (Fig. 2 (c) ~ (d)) 相当する程度にまで付着量が増えていることが分かる。しかも、表面を拡大して観察すると、やはり付着したはんだ粒子は薄く延ばされていた。

同じ6時間複合化処理した上記の粒子径の異なるチタン酸バリウム粒子について、それぞれの表面被覆率を求めた。Fig. 6の黒丸に示すように、わずか4点であるが、表面被覆率は粒子径が小さくなるとほぼ直線的に減少している。単純に回帰直線を引くと、今回の実験に用いた試料を使った場合には、回転被覆法で複

Fig. 6 Effect of core particle size on the surface coverage after 6hours' processing of composition

合化できる最小粒子径は約 $110\mu\text{m}$ となる。なお、粒子径は単純に篩いの目の算術平均とした。

3.4 はんだ粒子の付着のメカニズム

3.1で述べたように、はんだ粒子はアルコール中で超音波加振してもはずれない程度に強く付着している。はんだ粒子がチタン酸バリウム親粒子に、このように強固に付着するメカニズムとして、次の二つが考えられる。

第1は、新生面の付着力によるものである。爆発圧接で難接合材が接合されることから分かるように、新生面は一般に活性が高い。爆発圧接と同様に、軟金属のはんだが親粒子との衝突による衝撃力で大きな変形をして、新生面を出し、これが親粒子と接合したという考えである。

第2は、親粒子の表面状態である。Fig. 2 (f) や Fig. 5 の写真から分かるように、チタン酸バリウム粒子の表面は、造粒時の粒界がはっきりと残っており、かなり大きな間隙が見られる。はんだが変形した時に、この間隙にはんだが入り込み、いわばアンカーのような効果で親粒子に付着しているという考えである。実際、複合粒子の断面を研磨により調べたところ、表面の凹凸にはんだが密着して入り込んでいるのが観察された。

上記のいずれが正しいかは、現在のところ不明である。ただ、はんだ粒子が親粒子と密着してかつ強固に付着していることから、そのまま外部電極として使える可能性もある¹⁰⁾。

3.5 複合粒子充填体の PTCR 特性

回転被覆法の目的は、電子セラミックス粒子にオーミックな接合をする金属を分散被覆して、焼結をせずに特性を発現させることである。ここでは電子セラミックスとして PTCR 特性を示すチタン酸バリウムを用いて、その表面にはんだを分散被覆した。そこで、次に、作製した複合粒子が実際に、焼結せずに PTCR 特性を示すかを検証した。

なお、PTCR 特性は結晶粒界のショットキーバリアにより発現するといわれている。ここで用いたチタン酸バリウム粒子は、Fig. 2 (f) から分かるように、 $10\mu\text{m}$ 以下の多数の結晶粒からなり、試料粒子はいずれもそれぞれ単独で PTCR 特性を持つ¹⁰⁾。すなわち、はんだ粒子は内部電極としての役割を果たすことが期待されている。

3時間複合化処理を行った $710 - 850\mu\text{m}$ のチタン酸バリウムを Fig. 1 のようにセルに充填して、温度を変えながら電極間の抵抗を測定した。結果を Fig. 7

Fig. 7 PTCR property of packed bed of the composite particles

に示す。室温から 150°C まで温度を上げていくと、抵抗値は4桁以上増加した。なお、途中で 60°C および 90°C の付近で抵抗値が不連続に変化するが、これは PTCR 特性とは無関係で、抵抗測定のマルチメーターのレンジが切り替わり、測定時の電流量が変化したためである。電流量により抵抗が変化したということは、はんだ-チタン酸バリウム間に若干の非オーミック性があることを意味している。

PTCR サーミスターとしては、実用上5桁以上の変化が必要であり、この複合粒子充填体の特性は満足できるものではない。従って、電子セラミックスを粒子充填体として使う場合に、材料の組成や熱処理条件、あるいは被覆割合等をさらに検討し、最適化する必要がある。

3.6 PTCR 特性に及ぼす複合化処理時間の影響

大きさが $710 - 850\mu\text{m}$ で複合化処理時間が10分、1時間、3時間、6時間の試料について、それぞれ PTCR 特性を測定した。いずれの試料も Fig. 7 と同様の結果が得られ、PTCR 特性を示した。しかし、室温での抵抗、すなわち試料を充填したときの抵抗は、複合化処理時間が長くなるほど低下することが分かった。Fig. 8に、室温での抵抗と複合化処理時間の関係を示した。

図から分かるように、複合化処理時間が1時間までは抵抗が急激に減少し、1時間以降は漸減する。 150°C における抵抗は、複合化処理時間6時間の試料を除き、約 $2\text{G}\Omega$ でほとんど変わらないので、初期抵抗が大きいと温度上昇による抵抗のジャンプ幅が小さいことになる。複合化処理時間が6時間の試料は 100°C で $10\text{M}\Omega$ となり、それ以上昇温しても抵抗値は変わらない。

1時間までで室温における抵抗が急減するのは、充填体の中の粒子間の接触点のうち、はんだ粒子を介さ

Fig. 8 Relationship between resistivity of the packed bed at the room temperature and the processing time of composition

ずに直接接触している点の割合が減少するためと考えられる。なお、複合化しないチタン酸バリウム粒子を充填すると、接触点はすべてはんだ粒子が介在しておらず、室温での抵抗が高いために、測定不能であった。一方、6時間の試料で150℃での抵抗が減少するのは、表面被覆率が高いために、実質上の電極間距離が短くなったためと考えられる。以上の結果から、710 - 850 μm の試料では、複合化時間が3時間の時に最もよいPTCR特性を示すことが分かった。

表面被覆率は、3時間の複合化処理試料で44%、6時間の処理試料では78%であり、最適な表面被覆率はこの中間にあると思われる。

4. 結 論

電子セラミックス粒子にオーミックな接合をする金属粒子を分散被覆すると、その被覆粒子充填体は、金属粒子が内部電極の役割を果たして、電子セラミックス焼結体と同じ特性を示す。そこで、金属粒子を分散被覆する複合化プロセスを開発し、親粒子であるチタン酸バリウム粒子表面に、子粒子のはんだ粒子を分散して固着した複合粒子を作製した。親粒子と子粒子を質量比にして、4対1の割合で円筒形ガラス容器に入れ、容器をボールミル装置で回転する。その結果、目的とする複合粒子が得られた。

はんだ粒子は、親粒子の表面に分散して付着しており、さらに、粒状であったのが、薄く延伸されて付着していることが分かった。子粒子はアルコール中で超音波加振しても親粒子から離れることはなく、非常に強く固着していた。

表面被覆率の時間的変化、および複合化に及ぼす粒子径の影響を調べた。表面被覆率は複合化処理時間とともに増加し、同じ複合化処理時間で比較すると、表面被覆率は粒子径が小さくなるとほぼ直線的に減少した。

10分～6時間の複合化処理をした710 - 800 μm のチタン酸バリウム粒子充填体は、いずれもPTCR特性を示したが、3時間処理をした表面被覆率が44%の試料が最もよい特性を示すことが分かった。

References

- 1) Shinya, N., M. Egashira and H. Fudouzi: "Powder Particle Assembly Using Electron Beam for Creation of Multi-functional Materials", Proc. of 2nd Int. Conf. on Intelligent Materials, pp. 1741-1745, Williamsburg (1994)
- 2) Dan, T., M. Egashira, J. Kyono, H. Fudouzi and N. Shinya: "Preparation and PTCR Properties of Semiconductor BaTiO₃-Indium Complex Particles by Forced Electrification Processing", *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **33**, 848-854 (1996)
- 3) Egashira, M., T. Dan, J. Kyono, H. Fudouzi, M. Kobayashi and N. Shinya: "Ceramics Sheet Heater and its Fabrication Method", Japanese Patent, Reg. No. 3472812 (2003)
- 4) Dan, T., M. Egashira, J. Kyono, H. Fudouzi and N. Shinya: "Preparation of Composite Particles having unique Temperature-resistance Property by the Electrification Treatment", Japanese Patent, Reg. No. 2694895 (1997)
- 5) Dan, T., M. Egashira, J. Kyono, H. Fudouzi and N. Shinya: "Application of Forced Electrification for Preparation of Complex Particles", *J. Intelligent Mater. Systems and Structures*, **8**, 658-662 (1997)
- 6) Dan, T., M. Egashira, M. Kobayashi and N. Shinya: "Fabrication of PTC Sheet with Semiconducting BaTiO₃ Particles", *Mater. Trans.*, **43**, 956-960 (2002)
- 7) Shinohara, K., K. Takayashiki, M. Otani and T. Uchiyama: "Particle Coating Mechanism of Fine Particles by a High-Speed Gas Impact: Wall Effects", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **22**, 356-364 (1996)
- 8) Satoh, M., T. Yoshida, K. Miyanami and Y. Okudaira: "Evaluation of the Performance of a High-speed Elliptical-rotor-type Powder Mixer", *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **31**, 789-794 (1994)
- 9) "Kagaku Kogaku Benran 6th edition", edited by Soc. Chemical Eng., Japan, p. 852, Maruzen (1999)
- 10) Egashira, M., M. Kobayashi, K. Saito and N. Shinya: "Electro-ceramic device", Japanese Patent, Appl. No. 2002-320564 (2002)