回転被覆法による粒子複合化過程および 複合化速度に関する検討

Mechanism and Rate of Composition by the Rotating Drum Method

小林 幹彦, 今野 武志, 江頭 満, 齋藤 恭子, 新谷 紀雄

Mikihiko Kobayashi, Takeshi Konno, Mitsuru Egashira, Kyoko Saito, Norio Shinya

Received 15 July 2003 ; Accepted 28 November 2003

We developed a rotating drum method for preparing composite particles of PTCR (positive temperature coefficient of resistivity) and solder. The mechanism and the rate of composition by the rotating drum method are studied, because the surface coverage of the PTCR particles is an important factor in order to fabricate thin and flexible PTCR sheets from the composite particles. Since semiconducting BaTiO_3 is irregular in size and shape, zirconia balls of 200, 400 and 650 μm are used. Composition rapidly proceeded during the initial first hour. After 1 hour, the solder particles adhered at a constant rate. The rate decreased linearly with a decrease of particle size, and the composition of 200 μm zirconia balls did not progress after 1 hour. Analysis of solder particles showed that the average particle size of residual solder increased with the processing time. Observation by SEM showed that the surface of solder particles was marred by collisions resembling the shot peening after 12 hours' processing of composition. It was concluded that the change of composition rate at 1 hour processing is due to the variation of size distribution and work hardening of solder particles.

Keywords : Composite particle, Rotating drum method, Zirconia, Solder, Surface coverage

1. 緒 言

電子セラミックスを、ブロック状の焼結体ではなく、紙のようなシート状で使えると応用範囲や使いやすさは格段に増すだろう。このために、電子セラミックス粒子表面にオーミックな接合 (ohmic contact) をする金属粒子を分散被覆させて、粉体粒子のまま充填体としてシート化する方法が提案されている^{1, 2)}。

著者らは、金属粒子を分散被覆するために強制帯電法により、PTCR 材料である半導体化チタン酸バリウム粒子とインジウム粒子を複合化し、PTCR のシートを作製した³⁾。さらに、実用的な分散被覆法として回転混合法を考案し、半導体化チタン酸バリウム粒子の表面にはんだ粒子を分散被覆した複合粒子を作

製し、この複合粒子が充填するだけで良好な PTCR 特性を示すことを報告した⁴⁾。

キュリー点付近で温度の上昇とともに電気抵抗が上昇するのが PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) である。複合粒子充填体の PTCR 特性は、半導体化チタン酸バリウム粒子表面におけるはんだ粒子の存在割合、すなわち、表面被覆率に大きく左右される。

表面被覆率が小さく、複合粒子充填体中に直接半導体粒子同士が接触する接触点の割合が高くなると、半導体粒子間の接触抵抗は極めて高いので、Fig. 1 (a) のように充填体の抵抗は高くなり、温度増加による抵抗のジャンプは小さくなる。一方、表面被覆率が大きくはんだ粒子のみで充填体中にネットワークを形成すると、Fig. 1 (c) のように電気抵抗ははんだの抵抗と同じになり、PTCR 特性は発現しない。ネットワークは形成しないが、半導体粒子間に必ずはんだが存在するように、表面被覆率を適当な値に制御すると、はんだが接触抵抗を小さくするために、Fig. 1 (b) のよ

(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)

Fig. 1 Effect of surface coverage on the PTCR property of the packed bed
The surface coverage is (a) too low, (b) optimum, and (c) too high

うに、良好な PTCR 特性となる。

表面被覆率の制御のために、チタン酸バリウムとはんだの複合化における複合化処理時間と表面被覆率、あるいは、表面被覆率と粒子径の関係についてはすでに報告している⁴⁾。しかし、チタン酸バリウム粒子は形状および大きさが不揃いであり、データがばらつく原因と考えられる。

そこで本研究では、ほぼ真球で粒子径の揃った粒子が入手可能なジルコニア粒子を用いて、回転被覆法による複合化に及ぼす各種因子の影響を調べた。さらに、それらの結果から複合化がどのように進行するかについて検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 回転被覆法

回転被覆法は、親粒子と子粒子のみを円筒容器に入れ、ボールミル架台で容器を回転することにより、親粒子の表面に子粒子を分散被覆する方法である。回転被覆法による複合化は、前報⁴⁾と同じ条件で行った。すなわち、親粒子となるセラミックス粒子 8g と子粒子となるはんだ粒子 2g を、直径 40mm の円筒型ガラス容器に入れて密閉する。ガラス容器を実験室用ボールミル装置の回転架台に乗せて回転速度 200 rpm で回転させた。

所定時間ごとにガラス容器内部から少量の試料を取り出し、複合化の進行状況を定量的に評価するために、2.2 で述べる方法により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。

一部の実験では所定時間ごとにガラス容器内部から全量の試料を取り出し、篩いにより親粒子と子粒子を分別して、親粒子の質量変化を調べた。また、別の実験では、一定時間経過後に上記と同様の方法で子粒子のみを容器から取り出し、取り出した子粒子の代りに新しい子粒子を装入して複合化処理を続けた。

2.2 表面被覆率および粒度分布の測定

複合化処理後の親粒子の表面被覆率は次のようにして求めた。複合粒子を反射電子により観察し SEM 写真を撮ると、子粒子は明るく親粒子は暗く写る。そこで、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コントラストの違いから親粒子の面積と親粒子に付着している子粒子の面積を求め、その比を表面被覆率とした。

この方法で求めた親粒子と子粒子の面積は、SEM 写真上でのものであり、実際の表面積とは異なるが、子粒子が一樣に分散しているとすると、表面被覆率の計算において親粒子周辺部での曲率の影響は考慮する必要はない。

また、親粒子、子粒子それぞれの SEM 写真をやはりスキャナーで読み込み、画像解析ソフトを使い、それぞれの平均粒子径とその標準偏差、および円形度を求めた。円形度 C は、粒子の投影面積を S 、周囲長を L とすると、

$$C = \frac{4\pi S}{L^2} \quad (0 < C \leq 1)$$

で表され、円に近いものほど 1 に近づく。

2.3 試料

ほぼ真球で粒径の揃っている 650 μm 、400 μm 、200 μm のイットリウム安定化ジルコニア粒子を購入して用いた。半導体化チタン酸バリウムの複合化⁴⁾では、子粒子に $\sim 20 \mu\text{m}$ に篩い分けしたはんだ粒子を用いた。今回は共晶はんだで粒子径の小さいものを用いることができたので、特に述べない限りそれを用いた。画像解析ソフトを用いて求めた平均粒子径とその標準偏差、および平均の円形度を **Table 1** に示す。

なお、前報⁴⁾で用いた半導体化チタン酸バリウムの

Table 1 Size and shape of zirconia ball and solder particle

	Diameter (μm)			Circularity C
	Nominal	Average	Standard deviation	
ZrO_2	200	219	11.9	0.999
	400	399	24.7	0.968
	650	645	27.1	0.974
Solder*		13.3	4.5	
Solder		10.6	2.54	

* mainly used in this paper

(a) After 1 hour's processing
(b) After 6 hours' processing

Fig. 2 Composite particles of zirconia of 650 μm and solder

円形状は0.9036であった。また、ジルコニア粒子の比重は5.9で、チタン酸バリウムの約6.1とほぼ等しい。

3. 結果及び考察

3. 1 ジルコニア粒子とはんだ粒子の複合化

チタン酸バリウムと同様に、回転被覆法によりジルコニア粒子にはんだが分散被覆するかを確認するために、ジルコニア粒子とはんだ粒子を用いて複合化処理を行った。650 μm の試料を1時間および6時間複合化処理した後のSEM写真を、それぞれ **Fig. 2** (a) および (b) に示す。

はんだ粒子は延伸されて、ジルコニア粒子の表面で分散して付着しているが、付着量は明らかに処理時間が長くなると増える。また、はんだ粒子1個が付着して被覆する面積は、1時間複合化処理後の (a) の方が、6時間処理後の (b) に比べて、小さいことが分かる。これは、複合化の初期に小さな粒子が先に付着しているか、あるいは、一度付着したはんだが複合化処理中にさらに延伸されているためと考えられる。

チタン酸バリウム粒子表面は結晶粒がはっきりと区別でき、結晶粒間が溝状になっている。一方、ジルコニア粒子の表面は、同じ観察倍率の写真で比較すると緻密で滑らかである。回転被覆法により作製されたチタン酸バリウム粒子とはんだの複合粒子は、超音波加振では剥離しないほど強固に固着していることが分かっている。この原因として、延伸により生成したはんだの新生面の付着力が強いこと、はんだが延伸過程において溝の中に入り込む「アンカー効果」などが考えられた。

今回のジルコニア粒子とはんだの複合粒子においても、チタン酸バリウム複合粒子と同様に、エチルアルコール中で2分間の超音波加振を行ったが、剥離粒子はなかった。すなわち、チタン酸バリウムと比較し

Fig. 3 Variation of surface coverage with processing time of composition for zirconia. Particle size of zirconia is 650 μm (black circles), 400 μm (white circles) and 200 μm (triangles).

て相対的に滑らかな表面で、「アンカー効果」が期待できないジルコニア粒子でも、やはり、超音波加振で剥離しないほどの固着力が得られたことから、新生面の効果が大きいと考えられる。

3. 2 表面被覆率

すでに述べたように、金属粒子を分散被覆した電子セラミックス粒子を充填して用いる場合には、表面被覆率は複合化の割合を表す最も重要な因子であり、複合化処理時間との関係を調べた。

200 μm, 400 μm, 650 μm の試料を使った複合化における、表面被覆率の変化を **Fig. 3** に示す。650 μm および 400 μm の試料の表面被覆率の変化は、いずれも2段階に分けられるようである。初期の1時間は急速に表面被覆率が増加し、以降は緩やかにほぼ直線的に増加した。200 μm の試料では、測定を行った1時間、3時間、6時間のいずれの試料も表面被覆率が約1.5%でほとんど変化せず、少なくとも1時間以降は粒子の付着が進行しなかった。

チタン酸バリウムの複合化でも、複合化処理時間が1時間を過ぎると、その後は直線的に増加しており、同じ結果が得られた。初期の1時間は複合化速度が非常に速いために、直線的に増加するのか、あるいは放物線的に増加するのかは不明であるが、いずれにせよ1時間経過したあたりで複合化プロセスに何らかの変化が生じるようである。

チタン酸バリウムの場合には形状が球形ではなく、はんだが集中して付着する部分は何ヶ所か観察された、一方、ジルコニア粒子の場合は、はんだが表面全体に均一に分布して付着している。これは、親粒子同

Fig. 4 Relationship between the rate of composite and particle size of zirconia

士の衝突や、親粒子が壁面に衝突する際にはんだが延伸されて付着するが、球形の場合には衝突の頻度が全表面で同様であるのに対し、球形でない場合には特定の部分が衝突する頻度が高いからである。

3. 3 複合化に及ぼす粒子径の影響

Fig. 3 より、複合化処理時間が1時間を過ぎると表面被覆率は直線的に増加することが分かった。そこで、Fig. 3 の直線部の勾配を最小自乗法により求め、複合化速度とした。

複合化速度を粒子径に対してプロットしたのが Fig. 4 である。3 点しかないが直線関係が得られ、相関係数 R の自乗は 0.993 であった。図中の回帰直線は $210\mu\text{m}$ で複合化速度 0 の横軸と交わる。すなわち、ここで行った条件での回転被覆法では、 $200\mu\text{m}$ 程度以下の親粒子は複合化できないことを意味する。

3. 4 子粒子付着量

複合化の割合を定量化する指標として、表面被覆率以外に子粒子の付着質量がある。本研究で用いている子粒子は軟金属で、親粒子の表面で薄く延伸されており、一度付着した子粒子の上に付着することもあり得る。従って、必ずしも表面被覆率と子粒子の付着量が比例するわけではない。

そこで、所定時間ごとに試料を全量取り出し、篩いで子粒子と親粒子を分別・秤量した。親粒子の質量変化が子粒子の付着質量となる。 $650\mu\text{m}$ のジルコニア粒子と平均粒径 $10.6\mu\text{m}$ のはんだを使って、質量変化を調べた。表面被覆率ほど明らかではないが、やはり 2 段に分かれており、子粒子の付着質量は処理時間が 1 時間を越えると増加の割合が減少する。

子粒子付着質量を調べた実験と同じ子粒子を用いて複合化を行い、所定時間における表面被覆率を調べた。この二つの実験から推定した表面被覆率と子粒子

Fig. 5 Relationship between the surface coverage and weight of solder adhered at the surface of $650\mu\text{m}$ zirconia particles

付着質量の関係を Fig. 5 に示す。実験ごとの誤差と表面被覆率計測の誤差を含むため、きれいな相関ではないが、全体としてはほぼ直線的に増加している。写真を調べると、複合化処理 1 時間程度から、重なって付着する子粒子が観察されるが、Fig. 5 のプロットにおいて、直線からずれるほどではない。すなわち、表面被覆率が 85 % 程度では、表面被覆率と子粒子付着量は測定誤差の範囲で比例していると考えてよいことが分かった。

3. 5 複合化に及ぼす子粒子の影響

子粒子には平均粒径 $13.3\mu\text{m}$ のはんだを主として用い、平均粒径 $10.6\mu\text{m}$ のものは量が少ないため、3. 4 で述べた実験に用いたのみである。Fig. 6 は用いた子粒子以外は実験条件が同じで、 $650\mu\text{m}$ のジルコ

Fig. 6 Effect of solder particles on the composition of $650\mu\text{m}$ zirconia

Average particle size and standard deviation of solder are $13.3\mu\text{m}$ and 4.5, respectively, for white circles, and $10.6\mu\text{m}$ and 2.54, respectively, for black circles.

ニア粒子を用いた複合化の結果を比較して示している。なお、Fig. 6の白丸のデータは、Fig. 3の黒丸のデータと同じである。

1時間を境に2段に分れる傾向は同じであるが、1時間以降の直線の勾配は2倍以上異なる。その結果、同じ6時間の複合化処理による表面被覆率は、平均粒径13.3 μm のはんだ子粒子では55%であるのに対し、10.6 μm のはんだ子粒子を用いた場合には85%であった。異なる子粒子を用いて行った実験はFig. 6の1回のみであるが、大きな差が認められた。

この差が子粒子の平均粒子径の差によるのか、はんだの微量成分の違いによる、例えば硬さ等の差によるのかは不明である。しかしこの結果は、子粒子が複合化速度に大きな影響を及ぼしており、子粒子を選択することにより効率よく複合化を行えることを示唆している。

3. 6 複合化に及ぼす子粒子の再装入の影響

3. 4で述べたように、子粒子の付着質量は処理時間が長くなると増加の割合が減少する。表面被覆率と異なり、質量変化はそのまま子粒子の付着速度に対応する。すなわち、複合化処理の時間が長くなると、単位時間あたりに親粒子に付着する子粒子量が減少することを意味している。特に、200 μm の試料の場合には、表面被覆率は1時間から6時間の間にむしろわずかなではあるが減少する結果となった。計測の誤差を考えると、表面被覆率の変化がないと考えるのが妥当である。すなわち、200 μm の試料では複合化は、最初の1時間以降は全く進行しない。

複合化処理の間、容器の回転速度は一定である。また、複合化による子粒子の付着量は650 μm のジルコニア粒子の場合、Fig. 5より表面被覆率100%においてもただか50mgであり、装入量の2gからすると2.5%以下である。粒子径が小さいと比表面積が大きくなることを考慮しても、ここで行った複合化実験中の子粒子の数はほとんど変化がないといえる。また、親粒子の質量変化も親粒子の元の質量からすれば、1%以下であり、ほとんど無視できる。このため、複合化の過程における子粒子と親粒子の「環境」は、ほとんど変化がないはずである。例えば、親粒子と子粒子がある相対速度で衝突する頻度は、複合化処理中ほぼ一定であると考えられる。従って、処理時間が1時間を過ぎると、複合化の速度が変化するのは何らかの因子が変化することを示唆している。

このためにいくつかの因子を検討した結果、子粒子

Fig. 7 Variation of surface coverage with processing time of composition for 400 μm zirconia particles
Solder particles are replaced by fresh ones after 12 hours' processing.

の変化が原因と推定した。検証のために400 μm のジルコニア粒子の試料を12時間複合化処理した後、容器内の子粒子を新しい子粒子に入れ替えてから、同じ条件で複合化処理を続行した。その結果、Fig. 7のように1時間～12時間の間、平均して表面被覆率は毎時4.1%の割合でほぼ直線的に増加していたが、子粒子を入れ替えてからの10分で24%も増加した。また、その後は再び増加率が減少している。

3. 7 複合化処理中の子粒子の変化

Fig. 8 (a) および (b) に、それぞれ原料のはんだ粒子および400 μm のジルコニア粒子と12時間複合化処理した後ののはんだ粒子の写真を示す。写真より、原料のはんだの表面は、 α 相と β 相がはっきりと分れているが、複合化処理後ののはんだ表面は、細かい凹凸が全体にあり、一部には割れが入っているのが観察された。また、全体の形も前者は丸みを帯びているが、後者は角があり多面体になっている。すなわち、複合化処理の間に表面に無数の打撃を受け、ちょうどショットピーニング処理を受けたようになっている。

さらに、原料のはんだの写真には、12時間複合化処

Fig. 8 SEM photographs of solder particles

Fig. 9 Size distribution of residual solder particles
Processing time of composition is 0 hour
(white bar), 1 hour (polka-dotted bar)
and 12 hours (black bar).

理後の写真に比べて小さな粒子が多く存在する。そこで、複合化処理をする前のはんだ、1時間複合化処理後のはんだ、および12時間複合化処理後のはんだのそれぞれ粒度分布を調べ、**Fig. 9**に棒グラフで示した。これより明らかなように、処理時間の経過と共に、微粒子の割合が減少し、逆に大きな粒子の割合が増加する。

1時間経過時点で5μmより小さな微粒子はなくなっており、さらに12時間経過時点では10μmより小さな粒子がなくなっている。20μm以上の粒子の存在割合が経過時間と共に増えているのは、単に微粒子が減少したためである。

複合化処理の開始と共に、透明なガラス容器の内部に黒い粉が付着しはじめ、時間の経過と共に付着量が増加する。これは、はんだ粒子であることが確認されている。従って、減少したはんだの微粒子がすべて複合化されたとはいえないが、**Fig. 2**で1時間の複合化処理後に付着しているはんだ1個あたりの被覆面積が、6時間複合化処理後のそれに比べて小さいことを考え合わせると、はんだ粒子の粒子径が小さいほど複合化しやすいといえるだろう。

3.8 複合化の過程

以上の結果から、次のような複合化過程が推定される。複合化の初期には、子粒子の付着と、表面の変形による子粒子の加工硬化が同時に進行している。複合化処理中の子粒子は絶えず親粒子や壁面と衝突しているが、その衝撃力の大きさは衝突の速度や角度により異なるので、ある分布を持っていると仮定できる。親粒子との衝突によりある一定の臨界値より大きな衝撃力を受けた子粒子は、一挙に延伸され新生面が生じ、

その付着力により親粒子の表面に付着する。一方、臨界値以下の力を受けた場合も、その大きさが降伏応力以上であるなら、複合化はしないが表面が変形する。表面の変形は加工硬化を生じるので、大きな変形（延伸）が起こりにくくなり、臨界値は高くなる。

延伸された場合の厚みを一定とすると、粒子径が小さいほど変形の仕事エネルギーは小さいので、臨界値は小さくなる。従って、子粒子の粒子径が小さいほど、また、加工硬化の進んでいない複合化初期ほど複合化しやすいと考えられる。

このため、複合化の最初の1時間は、微粒子が非常に早く複合化され、表面被覆率は急速に大きくなる。1時間を過ぎると微粒子の割合が小さくなり、加工硬化も進むため複合化の速度は小さくなる。

回転混合中に受ける子粒子の衝撃力の最大値は、親粒子と子粒子の質量の積に比例する。衝撃力の最大値は親粒子が200μmの場合には、臨界値よりも大きくならず、このため、200μmの試料では、1時間以降は複合化が進行しない。

小さな粒子がなくなると大きな粒子のみが残る。複合化の速度が遅くなるために相対的に粒子径分布の変化速度も小さくなる。このため、容器内の条件はあまり変わらなくなるので、複合化はほぼ直線的に進行する。子粒子が臨界値以上の衝撃力を受けた場合には複合化するが、臨界値以上の衝撃力を受ける頻度は、子粒子の質量が一定なら親粒子の質量が大きいほど大きくなる。**Fig. 4**から、その頻度は粒子径に比例することが推定される。

4. 結 論

回転被覆法によるはんだ粒子のセラミックス粒子表面への分散被覆の、速度および機構について調べるために、球形で粒子径の揃っている200μm～650μmのジルコニア粒子を用いて、複合化処理に及ぼす処理時間、粒子径の影響を調べた。

実験結果より、複合化過程は次のように進むと推定した。複合化処理の間、はんだはある分布をもった力を絶えず受けている。力がある臨界値以上であった場合には複合化が起こるが、それ以下の場合には表面の変形のみが生じて加工硬化する。臨界値ははんだの粒子径が小さいほど小さい。すなわち、微粒子ほど複合化しやすい。初期の1時間は、微粒子の急速な複合化とはんだ粒子の変形による加工硬化が同時に進行する。1時間以降は微粒子の割合が減り、粒子径分布の変化割合も小さくなる。また、加工硬化による臨界値

の変化もほとんどなくなる。このため、容器内の環境条件がほぼ一定になり、親粒子の大きさで決まる一定の速度で複合化が進行する。

〔謝辞〕 本論文の結論を得るにあたり、愛媛大学工学部応用化学科川崎健二先生に貴重なご示唆をいただきました。深く感謝いたします。

References

- 1) Kuwabara, M.: "PTCR Effect in Barium Titanate Powder Compacts Mixed with Ohmic-Contact Metals", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 708-711 (1983)
- 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) Dan, T., M. Egashira, M. Kobayashi and N. Shinya: "Fabrication of PTC Sheet with Semiconducting BaTiO₃ Particles", *Mater. Trans.*, **43**, 956-960 (2002)
- 4) Kobayashi, M., K. Saito, M. Egashira and N. Shinya: "Preparation of Composite Particles of Barium Titanate and Solder by the Rotating Drum Method and the PTCR Property of the Composite Particles", *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **41**, 4-9 (2004)