

焼解現象を用いた積層セラミックスコンデンサのリサイクル技術の検討

研究代表者 物質・材料研究機構 電子・光機能材料研究センター

副センター長 瀬川 浩代

1. 緒言

セラミックス材料は、その優れた耐熱性、化学的安定性、電気的特性から、電子部品、機械部品、磁石など、現代社会を支える様々な製品に不可欠な材料である。特に、第5世代移動通信システム（5G）やその先の6G、IoT機器、電気自動車（EV）といった次世代技術分野では、その需要が爆発的に増加している。

中でも積層セラミックスコンデンサ（MLCC）は、電子回路における「電気を蓄える・放出する」「ノイズを除去する」「特定の周波数の信号のみを通す」といった基本的な役割を担う、極めて重要な受動部品である。MLCCは、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）に代表される誘電体セラミックスの薄いシートと、ニッケル（Ni）などの卑金属からなる内部電極の薄い層を、数百層にもわたり交互に積み重ね、一体焼結して作製される（図1）。この積層構造により、1mm以下の極小サイズでありながら、非常に大きな静電容量（電気を蓄える能力）を実現している。その小型・大容量・高信頼性・低コストという特性から、スマートフォン1台に1000個以上、自動車1台に至っては1万個以上も搭載されており、現代の電子機器の小型化・高性能化に不可欠な存在となっている。その市場規模は拡大を続けており、2028年には130億米ドルに達すると予測されている。

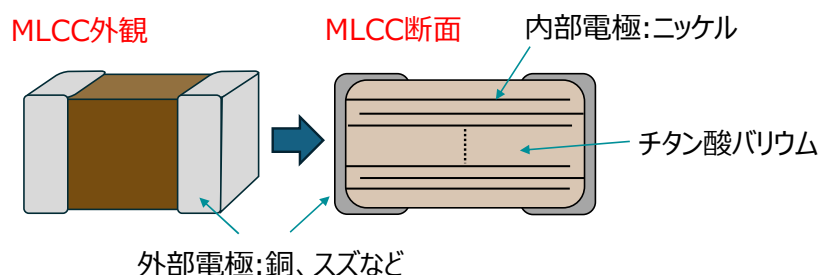


図1 MLCCの模式図

しかし、MLCCの製造に用いられるセラミックスは高温での焼成プロセスにより作製され、非常に高い安定性を持つため、リサイクルを著しく困難にする要因となっている。有機材料や多くの金属と異なり、熔融、溶解といった一般的なリサイクル手法の適用が難しい。その結果、MLCCに含まれるチタンやバリウム、さらには電極に使われるニッケルといった有用な金属資源は、使用後に回収されることなく、ほぼ全量が埋立処分されているのが現状である。これは資源の枯渇リスクを高めるだけでなく、環境負荷の観点からも大

きな課題である。

従来、セラミックスの再資源化には、主に機械的粉碎が用いられてきた。しかし、MLCCのように微細で硬質な材料をエネルギー効率良くナノメートルサイズの粉末にまで微粉化することは技術的に困難であり、また粉碎装置の摩耗による不純物混入も避けられない。一方、酸やアルカリを用いた化学的処理は、プロセスが複雑でコストが高く、大量の二次廃棄物を生むため、実用的ではない。

このような背景のもと、我々は「焼結」とは逆の現象である「焼解（Chemothermal Pulverization）」を見出した。これは、アンモニアに少量の空気を混合した雰囲気中でセラミックスを加熱すると、材料が自発的にナノサイズの微粒子に崩壊する現象である[1, 2]。この現象は、アンモニアから生成した窒素イオン (N^3) がセラミックス結晶格子内に拡散し、内部で窒素ガス (N_2) を形成することで、結晶に応力が生じ破壊に至るとこれまでの実験データなどから推察されている。

本研究では、この独自の「焼解現象」を応用し、廃棄 MLCC から有価資源を回収・再生するための革新的なリサイクル技術確立することを目的とする。具体的には、以下の 3 つの技術要素の確立を目指す。①**分離・微粉化**: 焼解処理により、MLCC を構成する誘電体セラミックス層を微粉化し、同時に内部の金属電極層を分離・反応させる。②**粉体再生**: 微粉化したセラミックスを高品質な原料粉末として回収する。③**再利用**: 回収した再生粉末を用いて再びセラミックス焼結体を作製し、その特性を評価することで、コンデンサ材料としての再利用可能性を実証する。

本技術の確立は、都市鉱山からの資源回収を可能にし、電子デバイス分野における持続可能な資源循環型社会の構築に大きく貢献するものである。

2. 研究方法

本研究は、「焼解実験による微粉化」「再生粉末を用いたセラミックスの再生」「各種評価」の 3 つのステップで実施した。

2.1. 試料

MLCC として TDK 社製の市販品（サイズ $4.5\text{mm} \times 3.2\text{mm} \times 2.3\text{mm}$ ）を使用した。一部はそのまま、他はアルミナ乳鉢で予備粉碎し、篩を用いて粒径を $<63\text{ }\mu\text{m}$ 、 $63-125\text{ }\mu\text{m}$ 、 $>125\text{ }\mu\text{m}$ に分級して実験に用いた。比較対象として、富士チタン工業株式会社製のチタン酸バリウム粉末 (BaTiO_3 , HPBT-1) を使用した。

2.2. 焼解実験

管状炉を用いて焼解実験を行った。試料をアルミナ製ボートにのせ、石英ガラス製の反応管内に設置した。炉内には、マスフローコントローラーを介してアンモニア (NH_3) ガスを 500 sccm 、空気 ($\text{N}_2:\text{O}_2=8:2$) を 20 sccm の流量で導入した。

5°C/min の昇温速度で 1000°C まで昇温し、所定時間（16, 40, 64 時間）保持した。その後、5°C/min で室温まで冷却し、窒素（N₂）雰囲気 に置換した後に試料を取り出した。

2.3. 再生セラミックスの作製

焼解処理（1000°C, 16 時間）により得られた再生粉末を用いて、焼結体の作製を試みた。再生粉末にバインダーとして 3wt% のポリビニルアルコール（PVA）水溶液を添加・混合し、80°C で 24 時間乾燥させた。その後、直径 12mm の金型を用いて一軸プレス成形を行い、ペレット状の圧粉体を得た。この圧粉体を大気中、3°C/min の速度で 1250°C まで昇温し、2 時間保持することで焼結した。

2.4. 評価

走査型電子顕微鏡（SEM, キーエンス社製 VE-7800、日立ハイテック社製 S-4800）を用いて、粉末の粒子形状や焼結体の断面組織を観察した。また、エネルギー分散型 X 線分析（EDX）により元素分布を分析した。

X 線回折装置（XRD）を用いて、処理前後の粉末および焼結体の結晶相を同定した。

粉末の真密度はガス置換式比重計（マイクロメリティックス社製 Accupyc）を用いて測定した。焼結体の嵩密度は体積と重さから評価した。

誘電特性の評価には、焼結体ペレットの両面に金（Au）電極をスパッタリングにより形成した。インピーダンスアナライザー（キーサイト・テクノロジー社製 E4990A）を用いて、周波数を変えながら静電容量を測定し、比誘電率および誘電損失を算出した。

3. 研究結果と考察

3.1. 基準粉末（BaTiO₃）の焼解挙動

本手法の基本原理を確認するため、市販の BaTiO₃ 粉末に焼解処理（1000°C, 16 時間）を施した。図 2 に処理前後の粉末の SEM 像を示す。処理前の粉末は、角の取れた 1μm 以

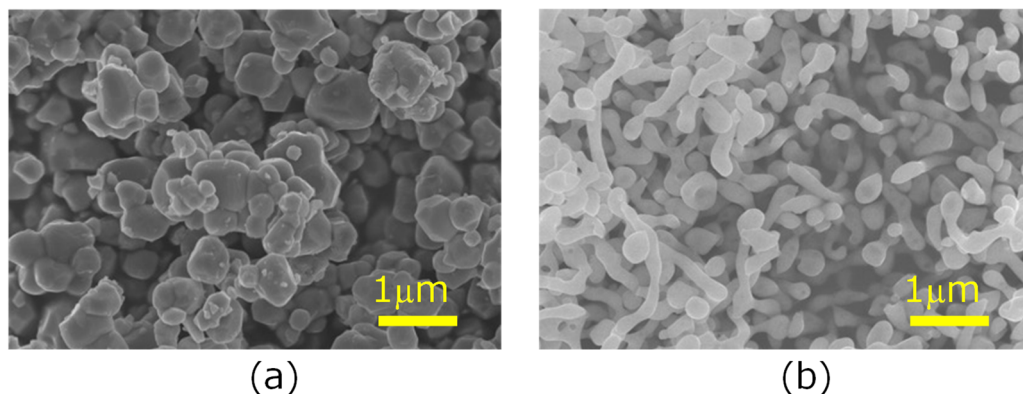


図 2 BaTiO₃ 粉末の焼解処理前(a)と後(b)の SEM 像

下の粒子であった (図 2(a))。一方、焼解処理後の粉末は、粒子がより細かくなるとともに、細長く変形した独特の「アメーバー状」形態に変化していた (図 2(b))。また、ガス置換式比重計による密度測定の結果、粉末の真密度は処理前の 5.9 g/cm^3 から処理後には 5.5 g/cm^3 へと減少した。また、比表面積は処理前が $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であったが、処理後には $4.6 \text{ m}^2/\text{g}$ と変化した。これらの変化は、焼解反応により粒子が微粉化し、さらに、粒子内部に微細な気孔が多数形成されたことを示唆しており、本現象の基本的な挙動を確認できた。

3.2. MLCC の焼解挙動

3.2.1. バルク体 (未粉碎) MLCC の焼解

次に、市販の MLCC を粉碎せずにそのままの状態での焼解処理を行った。16 時間の処理では、外部電極の変質は確認されており、ごく表面にはアメーバー状の粒子が観察されたものの MLCC 全体ではほとんど変化がなかった。処理時間を長くすると、図 3 に示すように、MLCC が膨らむ様子が確認された。しかしながら、64 時間の焼解処理をしても、表面のみでしかアメーバー状の粒子は観察されず、その内部のニッケル電極近傍では、緻密なセラミックス組織が維持されていた。セラミックスの緻密性もあり、ガスの拡散が十分に内部まで行き渡らず、内部の反応を進行させるには膨大な時間が必要となることが明らかになった。

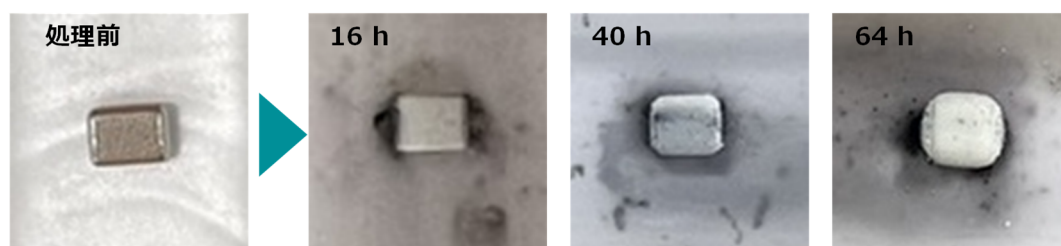


図 3 焼解時間による MLCC の外観の変化

3.2.2. 予備粉碎した MLCC の焼解

バルク体では反応速度の問題でなかなか焼解が進まないため、MLCC をあらかじめ予備粉碎し、焼解処理を行った。図 4(a)に、異なる粒径に分級した粉碎 MLCC の処理前後の外観写真を示す。処理前は黒っぽい色調であったが $125 \mu\text{m}$ 以上の粒径の場合には、16 時間の焼解処理後は一部黒っぽい粒子も残っているものの、いずれの粒径でも体積が膨張し、白っぽく変化していることがわかる。

図 4(b)に、 $<63 \mu\text{m}$ に分級した粉末の焼解処理後の SEM 像を示す。予備粉碎により反応面積が増加したことで、バルク体の場合とは異なり、粒子全体がサブミクロンのアメーバー状微粒子へと粉碎されていることが確認できた。この結果から、焼解による微粉化には、事前の予備粉碎が極めて有効であることが実証された。これらの比表面積は $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、密度は 5.7 g/cm^3 と市販の BaTiO_3 を焼解した場合 (3.1 節参照) に比べて変化は小さかつ

たものの、同様に変化し、粒子の微粉化および粒子中へのガスの含有が示唆された。

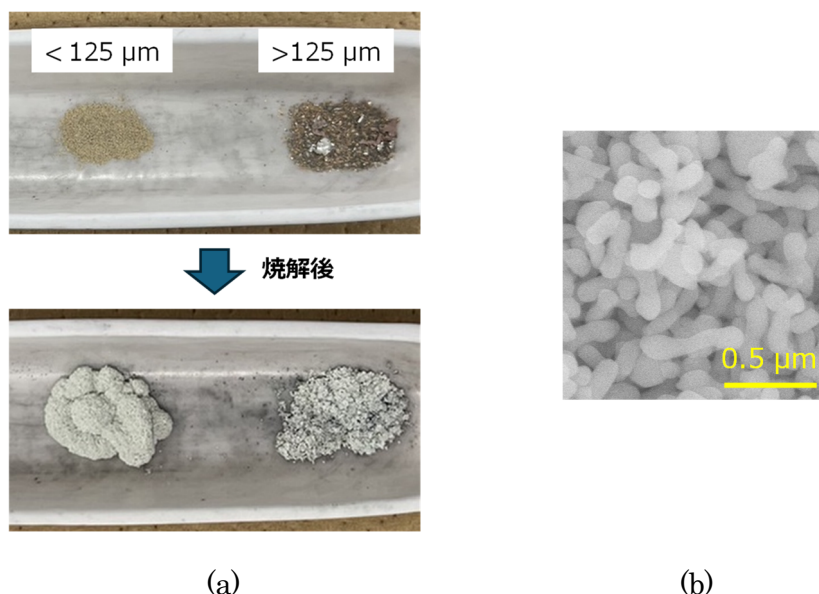


図 4 (a)予備粉碎した MLCC の焼解処理前（上段）と後（下段）の外観写真
(b)焼解処理 16 時間後の粉末の SEM 像

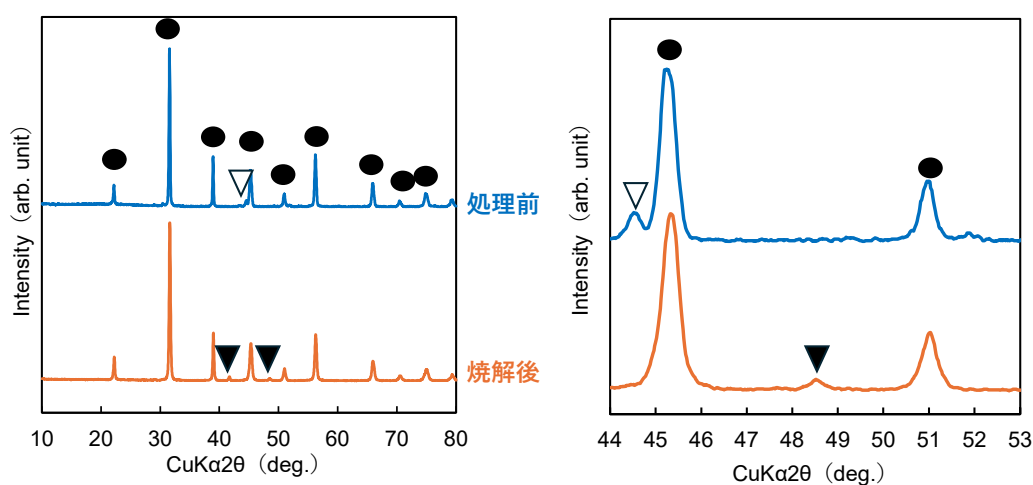


図 5 MLCC 粉末の焼解処理前後の XRD パターン(青線：焼解前、
オレンジ線：16 時間焼解後、●：BaTiO₃、▽：Ni、▼：Ni₂Ti₄O)

さらに、この再生粉末の結晶構造を XRD で分析した（図 5）。焼解前には、主相である BaTiO₃ と内部電極に由来する金属ニッケル (Ni) のピークが確認された。一方、焼解後には、金属 Ni のピークは完全に消失し、代わりにチタン酸ニッケル (Ni₂Ti₄O) のピークが出現した。このことから、焼解プロセスにおいて、誘電体セラミックスの微粉化と同時に、電極のニッケルがチタン酸バリウムと反応を起こしていることが明らかになった。

3.4. 再生セラミックスの特性評価

焼解により得られた再生粉末を用いて、再度セラミックス焼結体を作製し、そのリサイクル可能性を評価した。

図 6 に、再生焼結体の外観および焼結体の SEM 像を示す。このとき用いた粉末原料は、市販の BaTiO_3 を 16 時間焼解したもの、MLCC を 16 時間焼解して得られたものを用いた。また、比較として、焼解前の市販の BaTiO_3 も用いた。

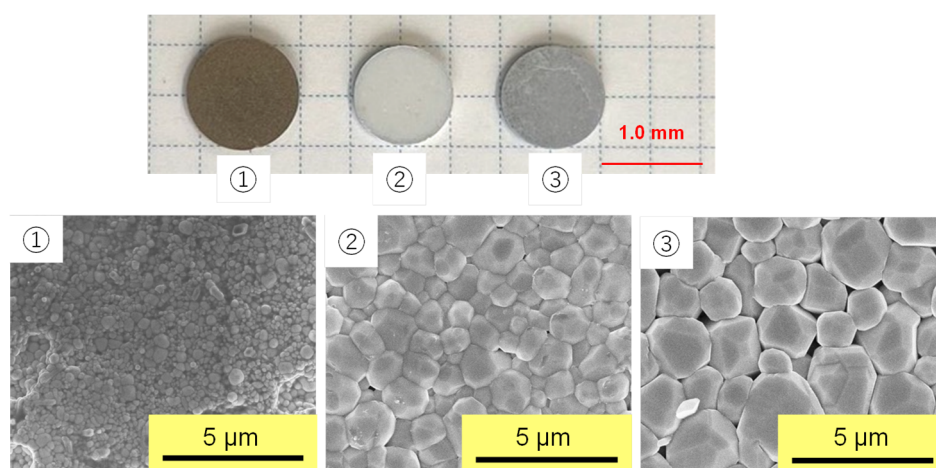


図 6 再生粉末を用いて作製した焼結体の外観（上）と FE-SEM 像（下）
（焼結体作製のために用いた粉末は①MLCC を焼解したもの、
②市販の BaTiO_3 を焼解したもの、③市販の BaTiO_3 ）

外観の写真からは用いた原料によって少しずつ色が異なっていることがわかる。特に、MLCC を焼解した粉末を用いた焼結体は少し黄色がかった色となっている。上述したように原料となる粉末には $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ が含有されている。焼結後には、 $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ は NiO に変化していることも確認されている。焼結体中に含まれる Ni が焼結体の着色に対して影響を与えているものと考えられる。これらの焼結体の相対密度は、①MLCC を焼解したもの、②市販の BaTiO_3 を焼解したもの、③市販の BaTiO_3 に対して、①71%、②85%、③88%であった。

SEM 像を比較すると、②や③の焼結体では、 $1\mu\text{m}$ 程度の中継の粒子が焼結している様子が確認されており、③では図 2 に示した原料粒子よりはわずかに粒成長して焼結体を形成している様子が確認される。②では、図 2 に示すように原料の粒子はアメーバー状をしているにも関わらず、焼結後には丸い粒子に変形していることがわかる。また、そのサイズはアメーバー状の粒子のサイズよりわずかに大きくなっているように見える。②、③での粒径の違いは、原料粒子の粒径の違いを反映していると考えられる。一方、①においても②と同様に各粒子の形状は丸くなっているものの、その粒子サイズはかなり小さい。ま

た、相対密度が②、③と比べて 10%以上低いことから考えても十分に焼結反応が進んでいないように見える。緻密化が不十分であった原因としては、再生粉末中に分散した $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 粒子が BaTiO_3 粒子の成長や緻密化を阻害した可能性が考えられる。焼結体の XRD より、再焼結体においては $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ のピークは確認されず、 NiO の形成が確認された。これらの結晶系の変化が粒子の緻密化を阻害したと考えられる。

次に、この再生焼結体の電気特性を評価した。図 7 に、周波数を変化させて測定した比誘電率および誘電損失を示す。②、③の市販の BaTiO_3 を原料とする場合には、焼結の有無に関わらず、ほぼ同程度の誘電特性を示すことが確認された。一方、MLCC を焼結した粉末を用いたサンプル①においては、市販の BaTiO_3 を用いたサンプル③に比べて比誘電率は低下したものの、1000 を超える値を示した。サンプル①の相対密度は 71%であり、多孔質であることを考慮すると、これは非常に良好な結果である。これは、再生粉末がコンデンサ材料として必要な基本的な誘電特性を維持していることを明確に示している。

以上の結果は、焼結法によって得られた再生粉末が、コンデンサ材料として再利用できる十分なポテンシャルを持つことを実証するものである。

4. 結論

本研究では、「焼結現象」を利用した積層セラミックスコンデンサ (MLCC) のリサイクル技術の基礎検討を行い、以下の結論を得た。

- 1) 緻密な MLCC を効率的に微粉化するには、あらかじめ

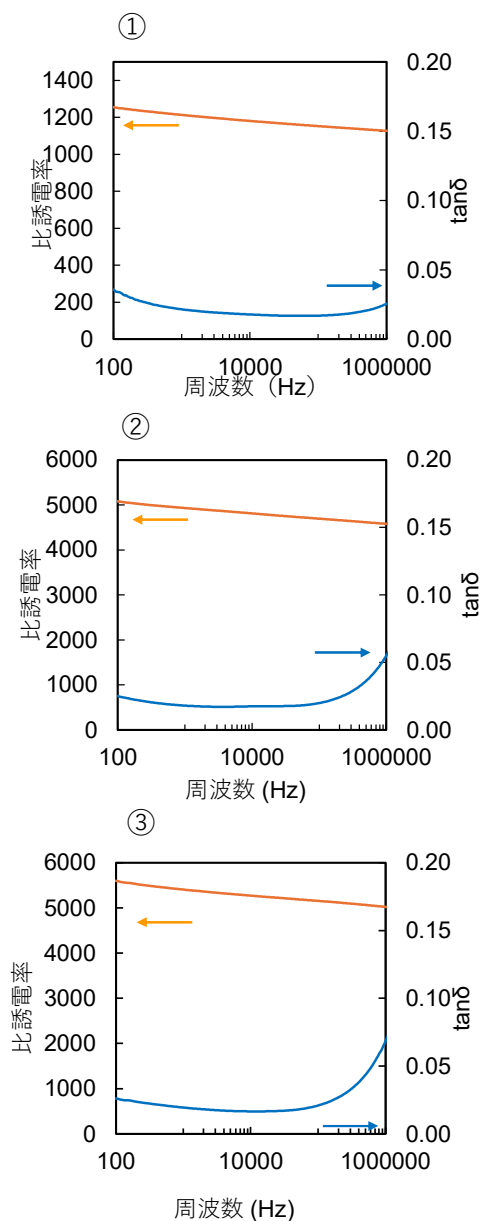


図 7 各焼結体の比誘電率および誘電損失の周波数依存性

100 μm 程度に予備粉砕することが極めて有効であることを見出した。

- 2) 予備粉砕した MLCC をアンモニア・空気混合雰囲気下、1000°C で熱処理することにより、主成分のチタン酸バリウムを 1 μm 程度のアメーバー状微粒子に粉砕できることを実証した。
- 3) 焼解プロセスにおいて、内部電極の金属ニッケルは $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ へと変化していることが確認され、再焼結すると酸化ニッケル (NiO) に変化することが明らかになった。
- 4) 焼解によって得られた再生粉末から作製したセラミックス焼結体は、相対密度 71% と緻密化に課題を残すものの、比誘電率 1000 を超える高い特性を示し、コンデンサ材料として再利用できる可能性を十分に実証した。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の 2023 年度 [技術研究助成] によりサポートされました。ここに記して、深く謝意を表します。

参考文献

- [1] Noviyanto A., Nishimura T., Kitano M., Ohashi N., Pulverization of oxide powders utilizing thermal treatment in ammonia-based atmosphere, Journal of the European Ceramic Society, 36 (2016) 4083–4088.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.031>
- [2] Ohashi N., Matsui Y., Segawa H., Tanida N., Nagaso S., Nishida M., Okamura I., Osawa Y., Noviyanto A., Soulie B., Watanabe K., Nishimura T., Ohsawa T., Ogiso Y., Omiya S., Chemothermal pulverization: Crushing titanate crystals to obtain nanosized powders via high-temperature treatment, Journal of the American Ceramic Society, 105 (2022) 1913–1927.
<https://doi.org/10.1111/jace.18200>