論 説

AgPd 合金粉末の熱膨張挙動

加藤 理*, 清水孝純*

Studies on Expansion Behavior of Ag-Pd Alloyed Powder

Osamu Kato and Takayoshi Shimizu

Synopsis

Ag/Pd powders with various Ag/Pd ratios of three types of alloyed, coprecipitated and mixed powder were investigated on expansion-shrinkage behavior, the oxidation-reduction process and lattice parameters. The alloyed powders were found to have smallest dimensional expansion-shrinkage change among the three types of powder due to the least formation of PdO and no alloying process.

1. 緒 言

電子機器の軽薄短小化に伴い、パッケージングおよび配線、電極用の電子材料には、本来必要とされる導電性機能の外に、さらに幾つかの機能が求められ始めている。

例えば、接合材料としての AgPd 合金粉末^{1),2)}は、既に実用化され³⁾、信頼性において高い評価を得ている。接合材料である AgPd 合金粉末には、電気伝導性が高いという基本機能の他に、マイグレーションが起りにくいこと^{4),5)}、100 μ m という狭ピッチで実装可能なことなどが求められる。

配線および電極材料としての粉末は、セラミックスの相手材料として使用されるため、製造プロセス中で高温にさらされる。このため、使用される粉末は、セラミックス材料の種類によって選択

される。例えば、誘電率の低いガラスセラミックス回路基板の焼成温度は850~900℃であり、使用できる材料は1000℃前後に融点を持つ金属となる。加えて、電気伝導性が高いことが加味されるため、候補としては、Ag, Cu, AgPd に限定される^{6),7)}。

また、積層セラミックスコンデンサの内部電極には、従来から同時焼成材料として Pd 粉末が使用されてきており、現在でもその主流である。この Pd 粉末の場合、粉末の熱膨張収縮挙動が重視される。大気中で Pd を加熱すると、Pd は酸化し PdO となり、体積は1.6倍に膨張する。このとき、セラミックスと金属部分の熱膨張ミスマッチを引き起こし、デラミネーションの発生、セラミックス製品からの電極飛び出しなどの問題が生じる。このような課題を解決するため、Ag/Pd 系粉末の熱膨張・収縮、酸化還元に関する研究^{8),9)}が行われている。

本研究では、セラミックス部品および基板構成

1995年2月27日受付

*大同特殊鋼(株)技術開発研究所

材料として有望な AgPd 系粉末の熱膨張収縮挙動について調査し、その中で AgPd 合金粉末の熱膨張量が最も小さいことを明かにした。さらに、それぞれの粉末について、酸化性、結晶格子定数を測定し、Ag と Pd の合金化が Pd の酸化と、酸化に伴う膨張を抑制していることを見出した。

2. 実験

2.1 供試材

対象試料である Ag/Pd 粉末は、合金および共沈、混合粉末の3種である。合金および共沈粉末は大同特殊鋼㈱製のもの^{1),2)}を、混合粉末は市販の Ag および Pd 粉末を所定の重量比で混合したものを使用した。粉末中の Pd 含有率は、30, 20, 10, 5mass % の4水準である。また、粉末粒径は、1 および 0.3 μ m である。

2.2 測定方法

昇温過程における粉末の重量変化を、理学電機㈱製熱天秤(熱天秤 TG)で、示差熱分析を理学電機㈱製示差熱分析装置(マイクロ DTA 標準型, CN8028A2)で測定した。粉末試料は約60mg で、アルミナるつぼを使用した。

熱膨張収縮は、真空理工㈱製縦型熱膨張計(DL7000)で測定した。粉末試料約1gを ϕ 6mmの円筒形の金型に入れ、圧力98MPaでプレスし、粉末成型体を作製した。押しつけ力は、0.147

N である。すべての測定は、雰囲気は大気で、昇温速度は0.17K/sで行った。

X線回折は2つの方法を検討した。ひとつは in-situ (高温 X線回折) 測定、他は一度熱処理し急冷した粉末の常温での測定である。熱処理条件は、粉末を所定の温度に保持されている電気炉中に入れて、大気中で36ks保持したものである。

3. 結果および考察

3.1 酸化性

70Ag/30Pd 粉末について Fig. 1 に DTA による測定結果を示す。470~600K で急峻な発熱ピークが検出され、この急峻な発熱ピークと比較するとブロードな発熱ピークが583~653K で観察される。さらに、900K 付近では吸熱ピークがみられる。ここで、470~600K 付近の急峻な発熱ピークは、界面活性剤などの燃焼によるものである。混合粉末については、Ag 粉末および Pd 粉末による考えられる2つの燃焼ピークが観察される。また、583~653K のブロードな発熱ピークは粉末中に含有する Pd の酸化によるもの、900K 付近の吸熱ピークは酸化した Pd の環元によるものと考えられる。

Fig. 1 と同一試料について行った TG 測定結果を Fig. 2 に示す。TG 曲線は、500~590K 付近まで一旦重量減少を示し、553~593K の間で急激な重量増加が始まる。そして、723~793K 位の温度から再び減少に転じ、953~1003K で、加熱前の重

Fig. 1. DTA curves for alloyed powder (A), coprecipitated powder (C) and mixed powder (M). Heating rate: 0.17K/s under air, Composition: 70Ag/30Pd, Particle size: 1 μ m.

Fig. 2. TG curves for alloyed powder, coprecipitated powder and mixed powder.

量に戻る。

以上結果を合わせて考察すると、Fig. 1における緩やかなピークが検出される温度付近では、Fig. 2における重量増減の変化速度が極大を示すことがわかる。ここで、70Ag/30Pd粉末について、重量増加の最大値（以下、最大酸化量と呼ぶこととする）を比較すると、混合粉末が4.5%、共沈粉末が3.3%、合金粉末が2.2%である。合金粉末の最大酸化量が最も小さいことがわかる。

この最大酸化量とPd含有率の関係をFig. 3に示す。すべての粉末について、Pd含有率が高くなると、最大酸化量が増加していることがわかる。ここで、粉末の種類について比較すると、最大酸化量は、合金<共沈<混合の順に大きくなっている。

また、合金粉末の場合は、粒径が小さいと酸化抑制効果がある。

ここで、70Ag/30Pdの場合を例に最大酸化量について考察する。粉末中のPdが全て酸化しPdOになると仮定すると、理論的な酸化量は4.5%である。このため、混合粉末の場合、粉末中のPdはピーク温度ではすべて酸化して、PdOとして存在する。一方、合金および共沈粉末は理論値より少ない。合金化することによって、粉末中のPd酸化が抑制されるためと考えられる。

この原因は、酸化エンタルピーの差異によるものと推察される。Pd単体からの酸化エンタルピー

変化が、合金の酸化エンタルピー変化よりも小さいため、少ない熱量で酸化が始まると考えられる。

Sandfordら⁹⁾は、0.028K/sと本研究より遅い昇温速度で、酸化実験を行っている。この報告では、合金粉末と共沈粉末の酸化量は同じで、含有するPdがすべて酸化するという結果を得ている。本研究に比べ昇温速度が極めて遅く、その分共沈粉末の合金化が進んで差がでない、また、合金中のPd酸化速度が昇温速度よりも相対的に高くなるので、完全に酸化が進行したものと考えられる。

3.2 熱膨張収縮

3.2.1 熱膨張収縮

Fig. 4は、合金、共沈、混合粉末の熱膨張曲線である。70Ag/30Pdの場合を一例として、説明する。

共沈粉末の場合(Fig. 4(b))、約473K以上で膨張が始まり、553~653Kでは急激に膨張する。653~873Kでは緩やかな変化を示し、823K付近で極大値を持つ。そして、873K以上で急激な収縮が観察される。本研究では、昇温したときに現れる最初の極大を、最大膨張率と呼ぶこととする。この場合、最大膨張率は、7.6%となる。混合粉末の場合も、ほぼ同じ最大膨張率7.6%を示している(Fig. 4(c))。

合金粉末の最大膨張率は著しく小さく、1.8%である(Fig. 4(a))。

以上の結果より、AgPd系粉末の最大膨張率は、合金粉末が最も小さく、共沈、混合の順になっている。合金粉末の最大膨張率が他の粉末と比べて小さくなっていることがわかった。

最大膨張率を示す温度、収縮温度を比較すると、混合粉末が最も低く、共沈粉末、合金粉末の順に高くなる。

873K以上で観察される急激な収縮は、粉末焼結の影響もを受けていると考えられる。この考えに立脚すれば、粉末の種類によって異なる焼結温度は融点によると考察できる。すなわち、混合粉末はAgの融点(1233K)によって、合金粉末は70Ag/30Pdの融点(参考：固相線は1438K付近)によって支配される。また、共沈粉末は昇温途中の合金化の度合いによって見掛け上の融点が決まるため、合金と混合粉末の間の挙動を示すと考えられる。

Fig. 3. Effect of Pd contents in Ag/Pd powders on maximum weight gain in oxidation.

Fig. 4. Thermal expansion curves for Ag/Pd powders. (a) Alloyed powder, (b) Co-precipitated powder, (c) Mixed powder, Heating rate: 0.17K/s under air, Load: 0.147N.

3.2.2 Pd含有率の影響

Fig. 5は、最大膨張率と粉末中のPd含有率の関係を表している。すべての粉末で、Pd含有率が高くなると、最大膨張率も大きくなる。

混合粉末そして、粒径が $1\mu\text{m}$ でPd含有率が高い共沈粉末は、Pd $\rightarrow$ PdO変化から算出した理論膨張量よりも大きい値を持ち(Fig. 5), Pd $\rightarrow$ PdO以外の膨張因子があることを示唆している。

また、合金粉末の場合、最大膨張率に対する粒径の影響は、ほとんど無い。

さらに、粉末の最大酸化量と最大膨張率の関係を整理した(Fig. 6)ところ、最大酸化量が大きく

Fig. 5. Relationships between maximum thermal expansion and Pd contents in Ag/Pd powders.

Fig. 6. Relationships between maximum thermal expansion and maximum weight gain in oxidation.

なると、その最大膨張率も大きくなる。従って、粉末中に含有するPdの酸化量が、膨張量を決めると考えられる。

Fig. 6の傾きに注目すると、合金粉末の傾きは、共沈粉末の傾きの約1/3である。これは、同じ程度の酸化では、合金粉末は膨張を抑制する効果があることを示している。

3.3 X線回折

3.3.1 合金粉末

Fig. 7は、熱処理した粉末のX線回折パターンを示している。

573Kでは極めて弱いピークのPdOが、773Kでは強いピークのPdOが検出され、973K以上では元の合金に戻っている。

いずれの粉末についても、事前に行ったTG測定で、冷却過程では酸化還元反応がほとんど起こっていないことを確認している。これは、焼成途中に試料をサンプリングした場合、サンプリングした温度における化学組成を保持することを示している。

Fig. 8(a)は合金粉末の熱処理温度と格子定数の関係を示している。Fig. 8(b)は(a)の拡大および高温X線回折、従来の研究例の結果を示している。いずれの場合も、格子定数は、573K付近から増加し始め、773K付近で極大を示し、973K付近で元の水準に戻る。

格子定数から、Pd含有率(mol%)を算出し^{9),10)}、焼成温度で整理したものをFig. 9に示す。70Ag/30Pd粉末をPd mol%に変換すると、算術

Fig. 7. X-ray diffraction patterns for 70Ag/30Pd alloy powder heated in the range 303K to 1173K under air.

●: Alloy, ■: PdO, Particle size: 1μm, Co Kα.

計算上は30.3mol%になるはずである。しかしながら、本研究では約35mol%という値を得ている。この原因については、本研究中で明確にできなかったが、格子定数からPd含有率を算出するとき生ずる計算上の誤差の蓄積によるものと考えている。

合金粉末の場合、573Kまでは初期濃度を維持し、573~773Kで粉末中のPd含有率が20mol%まで低下し、その後、元の水準まで復帰している。

PdO形成に当たって、AgPd合金からAgの分離は観察されなかった。すなわち、AgPd+PdOと

Fig. 8. Effect of heat treatment temperature on lattice parameters in alloyed powder. (a) all phases, (b) details of fcc phases,

●: Alloy, ■: PdO, Composition: 70Ag/30Pd, Particle size: 1μm, H: calculated by XRD patterns heated to various temperatures, HT: calculated by in-situ XRD patterns.

Fig. 9. Effect of heat treatment temperature on calculated Pd content from lattice parameter in alloyed powder. Composition: 70Ag/30Pd, Particle size: 1 μ m.

いう形で存在し、AgPd+Ag+PdOという形では存在しない。酸化によりPdO+Agという形態を持つと報告している研究⁸⁾があるが、本実験の場合とは異なる結果となった。

また、ここで得られた結果は、3.1および3.2の結果と整合している。

AgPd合金中のPd含有率が小さくなると、密度は小さくなる。よって、AgPd合金粉末の膨張は、PdO形成と、それに伴う、合金中のPd含有率低下により引き起こされる。

計算上求められる最大膨張率は、①70Ag/30Pd合金（密度が約 $10.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ）からPdO（ $8.24 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ）に変化することによる膨張が約1.4%、この他に、②合金中のPd含有率低下によって約0.8~0.9%の膨張があり、合わせて、約2.2~2.3%の最大膨張率になる。実際の最大膨張率1.8%であったので、この計算の妥当性は高いと考えられる。

3.3.2 共沈粉末

共沈粉末の場合（Fig. 10），573KではPdOが検出され、AgとPdの回折ピーク間に合金のピークも出現している。773Kでは、AgとPdの回折ピークは完全に消滅し、Ag側にシフトした合金とPdOのピークが観察される。さらに高温の973K以上では、合金のピークしか検出されない。

格子定数の温度変化を Fig. 11 に示す。Ag は

Fig. 10. X-ray diffraction patterns for 70Ag/30Pd coprecipitated powder heated in the range 303K to 1173K under air.

●: Alloy, ■: PdO, ○: Ag, □: Pd, Particle size: 1 μ m, Cu K α .

573K付近で、Pdは673K付近で消滅する。Pdの一部はAgPd合金を作り、残りはPdOとなる。ここで生成したAgPd合金は673K付近で、格子定数の最大値を持つ（Fig. 11 (b)）。Fig. 4 (b)において、約823Kで最大熱膨張率を示したため、格子定数の最大値を示す温度は、最大熱膨張率を示す温度よりも150K程度低くなる。

高温X線回折で極大の格子定数を示す温度については、本研究では773K、従来の研究例⁹⁾では673Kである。合金粉末の場合は、X線回折および試料調整条件によらず、ほぼ同じ挙動を示した。しかしながら、共沈粉末の場合は異なるようである。合金粉末は均質化しているため、測定および試料調整条件の影響を受けにくいのに対し、共沈粉末は、元素の偏在により、測定および試料調整条件の影響を受けやすいためと考えられる。

Fig. 12 は、Ag および Pd、そして昇温途中から形成されるAgPd合金について、格子定数からPd含有率を算出したものである。Pd含有率は、673K付近で極小値を持ち、合金粉末の場合（Fig. 9）と比較すると100K低い。さらに、Pd含有率は1073K以上で安定化しているため、合金化は1073Kで完了すると考えられる。

AgとPdを70/30の割合で混合した場合の密度は $10.92 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ である。それに対して、合金は約 $10.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ で、混合状態に比較して密度が小さい。よって、AgとPdが合金化することによっても膨張が生じる。

3.1の結果を合わせて考察すると、共沈粉末の膨

Fig. 11. Effect of heat treatment temperature on lattice parameter (a) all phases, (b) details of fcc phases.

●: Alloy, ■: PdO, ○: Ag, □: Pd, Composition: 70Ag/30Pd, Particle size: 1 μ m. H: calculated by XRD patterns heated to various temperatures, HT: calculated by in-situ XRD patterns.

張は、第1に、773Kに最大酸化量を持つPdの酸化による膨張、第2に、573~1173Kで起こる合金化による膨張が、重畳したものと考えられる。

3.3.3 混合粉末

混合粉末の場合 (Fig. 13), 573Kでは弱いピークのPdOが検出され、AgPd合金のピークも観察される。しかしながら、共沈粉末の場合と異なり、AgおよびPdの回折角はシフトしていない。773K以上では、共沈粉末とはほぼ同じ挙動を示している。最大膨張率を示す623K付近では、AgPd+PdO+Ag単体+Pd単体の形で存在するため、膨張に対する合金化の寄与も大きいと考えられる。

Fig. 12. Effect of heat treatment temperature on calculated Pd content from lattice parameter in coprecipitated powder.

●: Alloy, ○: Ag, □: Pd, Composition: 70Ag/30Pd, Particle size: 1 μ m.

Fig. 13. X-ray diffraction patterns for 70Ag/30Pd mixed powder heated in the range 303K to 1173K under air.

●: Alloy, ■: PdO, ○: Ag, □: Pd, Particle size: 1 μ m, Co K α .

4. 結 言

AgPd系(合金、共沈、混合)粉末について、酸化特性、膨張収縮特性、格子定数の調査を行い、次の結論を得た。

(1) 最大酸化量については、合金粉末が最も小さく、共沈、混合粉末の順になった。混合粉末の最大酸化量は理論値通りであるため、合金および共沈粉末は酸化抑制に対し効果的である。

また、粉末の状態が同じ場合、最大酸化量は粉末中のPd含有率にほぼ比例している。

(2) 熱膨張については、合金粉末が最も小さく、次いで、共沈、混合の順であった。膨張の原因は、①密度が相対的に小さいPdO形成、②合金中のPd含有率低下に伴う格子定数の増大、③合金化に伴う低密度化による。合金粉末の場合は①②、共沈および混合粉末の場合は①②③による。

また、粉末中のPd含有率の影響は、Pd含有率が高くなるほど、最大膨張率は大きくなる。

(3) すべての粉末とも吸収する酸素量が多くなると、最大膨張率が増加する傾向にある。

また、同じ最大酸化量で比較した場合、合金の最大膨張率は小さい。

(文 献)

- 1) 清水孝純，加藤 理：化学工学会第57年会研究発表講演要旨集，1 (1992)，245
- 2) 清水孝純，加藤 理，高木 忍：電気製鋼，

62 (1991)，81

- 3) 戸村善広，別所芳宏，小野正浩，塚本勝秀，石田 徹，面屋和則，大林孝志：電子材料 (1994) No. 9，22
- 4) 清水孝純，加藤 理：日本電子材料技術協会第28秋季講演大会講演要旨集，(1992)，54
- 5) 加藤 理，清水孝純：日本電子材料技術協会会報，25 (1993)，36
- 6) 中塚康雄：住友金属，45 (1993)，96
- 7) 稻垣 潔，福田順三：住友金属，45 (1993)，122
- 8) Sandford S. Cole, Jr.: J. Amer. Ceram. Soc., 68 (1985), 4
- 9) Sea Fue Wang, and Wayne Huebner: J. Amer. Ceram. Soc., 74 (1991), 1349
- 10) L. Aymard and M. Figlarz: Solid State Ionics, 63-65 (1993), 143