金 属 粉 末

Metal Powders

林 尚男* 竹森 慎二*

1. はじめに

コンピュータ、通信、宇宙分野における電子産業の発展は目覚ましく、電子機器の小型化、軽量化、高密度化、高信頼性などが急速に進展している。

材料の時代の到来といわれ、セラミックス、プラスチック、金属材料等に対し、今ほど高機能化が強く要請されている時代はあるまい。従来、粉末冶金分野が主流であった金属粉末に対しても、高純度化、超微粒子化、表面改質による反応性制御、形状制御、粒度分布制御等の機能化が要求されるようになってきた。電子産業分野における金属粉末の用途は多種多様にわたるが、代表的なものとして厚膜導体材料、導電性フィラー、化学センサー等がある。ここでは、導体材料に限定して、それら粉末の製造法と特徴および基本的な特性について触れてみたい。Fig.1¹⁾に微粒子の利用概況を示す。

2. 導体用金属粉末

電子回路形成技術として金属粉末、ガラス粉末、金属酸化物、樹脂、有機溶剤を均一に分散させ、厚膜ペーストを作製し、スクリーン印刷、焼成する方法があり、広く厚膜ハイブリッド IC (以下 HIC と記す) に使用されている。

この厚膜ペースト組成の50~90%を占めるのが金属粉末であり、金属粉末の特性いかんが電子回路の性能を左右すると言っても過言ではない。1960年代前半の頃、初期の厚膜導体材料は、信頼性や接着強度への要求から、Pt-Au、Pd-Auなどが用いられていた。しかし、使用が広まるとともに、コストの面からPd-Agが開発され、エ

ージング強度、耐マイグレーション等の改良が続けられて、AgリッチのAg-Pdが現在広く用いられている²⁾。

導体粉末を分類すると、化学的に安定で空気雰囲気中で焼成できるAu、Ag、Pt、Pd、Ag-Pd等の貴金属粉末と、安価で価格の安定したCu、Ni、Zn等の卑金属粉末がある。最近の傾向として、価格の不安定な貴金属から卑金属への代替が急速に進められており、Cu、Niの適用は積層セラミックコンデンサ (以下MLCと記す)、HIC、多層基板までと話題に事欠かない。Tab.1³⁾に導体金属の種類と用途を示す。

導体材料に要求されることは

- 1) 導体抵抗が小さいこと
- 2) 微細配線が形成できること
- 3) 安価であること
- 4) マイグレーションを起こしにくいこと
- 5) 半田ぬれ性がよいこと
- 6) 半田くわれが少ないこと
- 7) 絶縁層との整合性がよいこと
- 8) 接着強度、膜強度が高いこと

などがある。さらに、金属粉末に要求されることは、

- 1) 粒度分布が均一であること
- 2) 分散性に優れていること
- 3) 貯蔵安定性に優れていること
- 4) 形状が安定していること
- 5) 純度が高いこと
- 6) 収縮率が適度に制御できること

などがあり、これらがよく制御されていないと厚膜ペースト、電子回路の性能が十分に発揮されない。

2.1 金属微粉末の製造法と特徴

導体材料として用いられる金属粉末の大きさは平均粒径0.1~5.0ミクロンの範囲で、形状は球状もしくは粒状

*Takao Hayashi, Shinji Takemori / 三井金属鉱業 新金属事業部
Vol.2, No.4

Fig.1 The Using Outlook of the Fine Powder

のものが主体である。

金属微粉末の一般的製造法とその特徴をTab.2⁴⁾に示すが、この中で次の3種類が導体材料用金属粉末の製造法として代表的である。

(1) 金属カーボニルの熱分解法

Ni製錬技術の一つとして古くから行なわれている方法であって、3～5ミクロンのNi粉はほぼ全量がこの方法で製造されている。市販されている金属としてFe, Niがあるが、これらは低沸点の金属カーボニル $M(CO)_x$ を沸点以上の温度で分解することによって得られる。

(2) 固体塩のガス還元法

粒子の大きさや形状は、出発物質となる金属塩のそれによってほぼ決められるので、金属塩を製造する技術が必要である(塩の加水分解およびシュウ酸塩や炭酸塩として沈殿させる条件を選択することにより通常行なわれる)。固体塩を水素還元する際に留意すべきことは、加熱還元時の粒子同士の融着による粒子の粗大化である。この融着をさせずに還元する工夫が必要である。

(3) 沈殿法

金属塩溶液から還元剤を用いて直接金属微粉末を沈殿析出させる方法であり、還元剤の種類、塩溶液の性状により、得られる金属の種類、形状、粒径などが異なる。

ホルマリン、ヒドラジン、次亜リン酸ソーダ、水素化ホウ素塩などの還元剤を、金属イオンを含む水溶液に適切な条件のもとで添加することにより、金属微粉末が得られる。

Tab.1 Application of conductive paste

Application	Classification	Conductive material
Hybrid IC	General Circuit	Ag·Pd, Ag·Pt, Cu
	High Reliability Circuit	Au·Pd, Au·Pt, Au, Ag·Pd
Multilayered Circuit		Au, M·Mn, Cu, W
Discrete	Resistor	Ag·Pd, Ag·Pt, Ag
	Disk Capacitor	Ag, Zn, Ni
	Multilayered Capacitor	Pd, Pt, Ag·Pd
Display Device	Phosphorescent Display	Ag
	Plasma Display	Ag, Ni
	Liquid Crystal Display	Ag
Others	Substrate of Cerdip IC	Au, Ag·Pd, Ag·Pt
	Rear-window of Cars	Ag
	Solar Battery	Ag, Al

析出反応時の制御因子として、

- 金属塩溶液の濃度、還元剤溶液の添加量と濃度
- 金属塩の形態
- 反応温度 [pH]
- かくはん速度

Tab.2 Process to produce fine Powder

	製造法の種類	製造方法	粒径[μm]	特 色
物理的 方法	粉 砕 法	粗粒を機械的な力で碎き微粒化する ボールミル, 空気衝撃などの各種の方法がある	>0.5	粒度分布が広い 形状は不定かりん片状 エネルギー効率小
	揮 発 法	大気圧不活性ガス中で金属蒸気を凝縮させる	>1 (~ 0.1)	球状粒子を得やすい 高い蒸気圧ほど生産性がよい
	ア ト マ イ ズ 法	溶融金属を気体などの流体で飛散させる	>5	球状粒子を得やすい 生産性が高い
	ガ ス 中 蒸 発 法	真空または低圧気中で金属を蒸発—凝縮させる	0.01 ~ 0.1	高純度の各種超微粒子が得られる 生産性が低い
	プラズマ蒸発法	アークプラズマ中に金属粉を導入し, 気化・凝縮させる プラズマフレームで金属を溶融し蒸発させる	0.01 ~ 0.1	各種金属の製造が可能 セラミックス超微粒子の製造も可能 出発原料に粉が必要
	電 気 分 散 法	液体または空気中で金属間にアークを発生させる (蒸発—凝縮)	>0.1	各種金属超微粒子の製造が可能 生産性が低い 粒径制御が困難
	水素アーク プラズマ法	アークプラズマなどにより活性化した水素を溶融金属と反応させ溶融金属を強制蒸発—凝縮させる	0.01 ~ 0.1	高純度の各種金属超微粒子の製造が可能 粒径制御に工夫が必要
化学的 方法	電 析 法	金属塩溶液を電気分解し陰極上に金属粉を析出させる	>5	樹枝状等の異形状が多い 生産性が高い
	熱 分 解 法	金属のカルボニル塩をCO気中で熱分解する	>1	生産性が高い 製造可能な物質が極めて限定される (Ni, Fe)
	気 相 反 応 法	金属塩化物などの蒸気をH ₂ , COなどにより還元する	0.01	連続操業に工夫必要 副生HCl利用が必要 製造可能な物質が限定される 生産性が高い(?)
	ガ ス 還 元 法	固体塩を融点以下の温度で, H ₂ , COなどにより還元する	0.01~50	生産性が高い 粒径は固体塩の粒径に依存する 塩によっては, 副産物の利用が必要
	沈 殿 法	金属イオンを還元し, 金属として沈殿させる	0.01~10	生産性が高い 不純物除去に制約
	ア マ ル ガ ム 法	電解により, 水銀電極(陰極)にアマルガムを析出させる	>0.01	生産性が低い 製造可能な物質が限定される

e) 溶液の粘度

f) 分散剤, 表面処理剤

g) 不純物粒子の存在の有無

などがあげられ, これらを適度に制御することにより, 粒子の形状 (樹枝状, 球状, 粒状), 粒度分布, 分散状態 (単分散, 凝集), 粒子の大きさおよび有機溶剤とのなじみやすさ等が決定される。次に貴金属の代替として注目されているCu微粉末, およびMLC等で広く使用されているAg-Pd微粉末を中心に述べる。

2.2 Cu 粉 末

(1) 現 状

導電ペーストの使用量の増大とともにコスト, 性能の面より貴金属から卑金属への要求が強くなり, Cuペーストは

注目を集めて久しいが, 実際は小型ビデオカメラなど一部で使われ始めたところという状態である。窒素中での焼成が必要, 窒素中900°Cの焼成条件での同時焼成できる抵抗ペーストがない等の問題を解決して, 近い将来, 早ければこの年末ごろからAg-Pdに置き換わり, 大量に使われ始めるだろうと期待されている。

(2) 製法と粒径範囲

粉末冶金の分野で主に用いられているCu粉には, アトマイズ粉 (>5 ミクロン), 電解粉 (>5 ミクロン) があり, これら製法は粒径の大きいものを得意とする。アトマイズ法はCuの溶湯を滴下させ, それに圧縮ガスを吹きつけて微粉を得るものであり, 電解法は硫酸銅溶液を電気分解して極板に微粉を析出させる方法である。

その他には, すでに述べた沈殿法 (0.01~5 ミクロン)

があり、これは粒径の小さい粉が得意である。以上の3製法の概略をFig.2に示す。Cuペーストには0.1～5ミクロンのCu粉が用いられるので、製造には上記製法の応用をはじめ、粉末の分級など種々の方法が試みられている。

(3) 粉末に要求される特性と測定法

厚膜の原料としてのCu粉は、ペースト化、印刷、焼成の各工程で品質が安定してバラつかず、焼きあがった厚膜が導電率、接着強度等の要求特性を満足しなければならない。従来から粉末の研究開発、工程管理に使われてきた種々の測定法があらわす特性と、それがどのような要求と関連しているかをTab.3に示す。これまでの測定法から得られる情報は、いろいろの要求特性と関係があるが、より直接に要求特性を表わす熱分析やレオロジーの測定がCu粉の開発に重要であろう。それらと粒度等の工程管理に用いる粉末特性との相関をよく把握し、要求される品質の粉末を安定して製造することが望まれる。

ホーロー基板に用いたり、実績のあるRuO₂系抵抗材料と同時に使う目的で、600℃焼成の低温焼成粉に対する期待も強い。粉末のみでなく、焼成法などひっくるめたシステムの開発により可能になると思われる。

走査型電子顕微鏡（SEM）の発達により、サブミクロン粉末の一次粒子の形が直接、手軽に見えるようになった。Greenwoodによる粒形の分類例をTab.4⁵⁾に示す。SEMを上手に用いれば、精密な工程管理と研究開発が可能になろう。

(4) 表面処理、混合、不純物

粉末の耐酸化性、分散性等の改善のため、有機脂肪酸やカップリング剤による表面処理が行なわれている。粉末の焼結に害を与えない処理剤を選定しなければならない。表面処理したCu粉と処理しないものを大気中に放置した場合の酸素濃度の経時変化をFig.3に示す。粒径の小さい0.2ミクロン粉でも、処理の効果は見られるが、酸化は抑えきれていない。これは、密閉保管することで酸化量を数分の1に減らすことが可能である。1.3ミクロンの大粒径品では、処理をしておけば大気中に放置してもほとんど酸化が進まない結果が得られた。

充てん密度を上げる目的でCu粉同士をブレンドしたり接着強度向上や焼成時の溶剤バーンアウトのため、CuにCu₂Oをミックスすることが行なわれている。Cu₂Oはアルミナ基板とアルミン酸銅化合物をつくり、厚膜と基板を強固に接着すると考えられている。当社の代表的Cu粉MFP-1130のSEM写真から求めた粒度分布をFig.4に示す。こ

Atomization Electrolysis Precipitation
Fig.2 Typical Techniques for Fine Powder Production

Tab.3 Relation Among Powder Characteristics and User Needs

Porcelain Enamel Substrate	Low Temp. Firing	Strength	Solder Resistance	Solder Wettability	Conductivity	Long Preservation	Fine Line	Stability
Characteristics	Method	Sinterability	High Metal Content	Oxidation Resistance	Printability	Purity		
Mean Diameter	Permeability, SEM	○	○		○			
Surface Area	BET	○	○					
Size Distribution	Sedimentation	○	○					
Particle Shape	SEM	○	○					
Packing	Apparent, Tap Density	○	◎					
	Oil Absorption		○		◎			
Dispersion	Grind Gauge		○		○			
Purity	Chemical Analysis	○						◎
Oxide Level	Hydrogen Loss	○		○				○
	Viscosity				◎			
Sinterability	Thermal Analysis	◎		◎				

Tab.4 Classification of Particle Shapes

Particle Shape	Powder for Example
1. Uniform Spherical Particles	Carbonyl Atomized Precipitated Electrolytic
2. Spheroid, Nearsphere Droplets	
3. Irregular Spongy Grains	
4. Dendritic or Mossy Grains	
5. Angular Particles	} Milled or Ground
6. Round or Oval Plates	
7. Flakes or Leaves	

れら数品種のブレンドにより、所要の粒度分布にすることができ。

純度は、導電率に影響する他、不純物のNaやClはマイグレーション等厚膜の経時安定性に影響する。LSIの例であるが、封止樹脂に1～5 ppmの低Na⁺, Cl⁻品を用いて耐湿性が改善された報告がある⁶⁾。現在当社Cu粉については厚膜材料ということで、Na, Clともに<20ppmの規格を設けている。

2.3 Ag-Pd粉末

高価なPdの一部をAgにおきかえるため、またAgのもつマイグレーションおよび半田くわれ性の改善のために、Ag-Pd粉末はMLC用内部、外部電極、一般回路用として幅広く使用されている。特に、MLCにおいては、大容量化、低コスト化技術および信頼性技術が急速に進行しており、低温焼成用誘電体の開発などに伴い、Pd主流からAg-Pdへ、またさらに不活性雰囲気焼成用誘電体の開発により、Cu, Ni等の卑金属へと代替されていくものとする。

Ag-Pd粉末には次の3種類がある。

a) 混合粉 (Mixed or Blended Powder)

Ag粉末とPd粉末を乾式あるいは湿式により長時間混合したもの。

b) 共沈粉 (Coprecipitated Powder)

AgとPdの混合塩溶液あるいは混合水酸化物に還元剤を添加して得られるもの。

c) 合金粉 (Alloy Powder)

AgとPdの混合水酸化物あるいは混合酸化物を水素気流中で加熱還元して得られるものなど⁷⁾。

Fig.5にそれぞれの粉末のX線回折像を示した。混合粉はAg粒子とPd粒子が別々に存在しており、合金粉は粒子一つずつがAgとPdの完全固溶体となっている。共沈粉は両者の中間的なものである。

市販のペーストのほとんどが混合粉あるいは共沈粉を使用したものであるが、これはこの粒径範囲の合金微粉末の製造が困難であったため、および混合粉、共沈粉においても焼成の過程で、

Fig.3 Effect of Organic Coating to Oxidation in Air

Fig.4 Size Distribution of Cu Particles

Fig.5 Diffractometer Scan of Ag/Pd Powder (Pd 30wt %)

といったPdの酸化、分解反応を伴い、AgとPdの相互拡散により合金が形成されるためである。

しかしながら、MLCの場合、単板コンデンサと異なり、グリーンな状態から電極と誘電体が同時焼成されること、および絶縁層、電極層が薄いため、焼成過程には十分な配慮がなされている。当然、電極ペースト中の最大成分であるAg-Pd粉の状態および粒度には、十分な注意が必要である。混合粉あるいは共沈粉を使用した場合には、単離のPd粒子の触媒作用による急激な有機物の分解、セラミックスが強度を増加する以前の100～500℃におけるPdの酸化、Agとの合金形成に伴う電極層の異常な膨張・収縮、局所的な組成の不均質さによるAgの蒸発等の原因によるデラミネーションの発生、静電容量の低下等を招きやすい。

Fig.6 TMA of Ag/Pd

Fig.6, Fig.7 に3種類のAg-Pd粉末のTMA (熱膨張・収縮), TGAの測定結果を示した。当社の合金粉は、他の粉末に比較し、初期の膨張収縮がほとんどないこと、酸化増量も少ないことが分かる。

また Fig.8 にPd組成を変えた場合のTGAを示した。Agが存在することにより、Pdの酸化およびPdOの分解はPd単独の場合に比較し、低温で生じることが分かる。外部電極などとして使用する場合、内部電極とのマッチングも必要であるが、PdO残存による半田ぬれ性の悪化を防ぐためには、組成に応じた焼成温度をとる必要がある⁸⁾。

Fig.9 にAg-Pdの状態図⁹⁾および固有抵抗値を参考までに示した。

Fig.7 TGA of Ag/Pd Powder (Pd 15wt%)

Fig.8 TGA of Ag/Pd (Mixed Powder)

3. おわりに

導体材料用金属粉末について、その製造方法と代表的な粉末の特徴について一端を述べた。今後、エレクトロニクスは、ますます多方面に急速に展開していくであろうし、導体材料としての金属粉末も、超微粒子化あるいは他材料との複合による機能化が促進されていくものと考ええる。製造技術の開発も重要であるが、粉体のもつ物理化学的な特性をいかに制御し、導体としての特性に結びつけるかが今後の課題であろう。

参考文献

- 1) 武田：超微粒子の応用
- 2) 近川：ハイブリッドICの開発動向と応用上の問題 (セミナー資料), p.5, 日本工業技術センター, (1982)
- 3) 日本マイクロエレクトロニクス協会編：厚膜IC化技術, p.18, 工業調査会
- 4) 佐々木：化学技術誌MOL, Vol. 22, No.11, p.26, (1984)
- 5) 松山他：総説粉末冶金学, p.29, 日刊工業新聞社
- 6) 清水：HYBRIDS, Vol.1, No.1, p.11, (1985)

Fig.9 Resistivity and Phase Diagram of Ag/Pd Alloy

- 7) 特開昭58-11701, 特開昭59-132503, 特開昭53-56125, 当社特許申請中
- 8) E.C.Liang: HYBRID CIRCUIT TECHNOLOGY, September, p.45, (1984)
- 9) Max Hansen: CONSTITUTION OF BINARY ALLOYS