ハイブリッド厚膜の界面現象 (I)

Interfacial Phenomena in Hybrid Thick Film Systems

山口 喬*

1. 界面現象としてのハイブリッド厚膜プロセス

ハイブリッド厚膜技術の成否は界面の制御に依存している。いろいろの回路素子の内部にも、間にも界面がある。界面としてはFig.1に示すような5つの界面が考えられるが、ハイブリッド厚膜技術ではこれらのほとんどが関与している。界面の大きさについてみると、おのおのの回路素子の内部では、粒子あるいは結晶粒がいろいろの状態で行々物質と接触して界面を形成しているし、おのおのの回路素子の間ではマクロな面の接触による界面がある。このようすをFig.2にモデル的に示した。

つぎに化学物質としては、金属、セラミックス、プラスチックなどすべての結合様式をもった物質がかかわっている。ある場合にはカーボンもはいつてくる。多種多様な物質の組み合わせで構成されるいろいろな界面で起こることをすべてしっかり把握しておかないと、ハイブリッド厚膜技術の向上は望めない。回路素子やデバイスの製造、さらには、使用時における機器の動作の成否はすべて界面が関与する現象が責任を負っている。

界面で起こる現象は物理的なものと化学的なものとに大別される。濡れ、ひろがりや接着が前者に、反応が後者に属する。前者の中では接着が特に重要である。各種の材料を組み合わせでまとめ上げるためには大きな接着力が要求される。界面における物質間の相互作用としては、化合物の生成・成長と溶解・拡散などがある。高温においては純粋な物理的な相互作用はあり得ない。必ず何らかの化学変化を伴う。

界面をもつ材料で重要な要因は、それを構成する材料の熱膨張係数の値である。接着を行うときには温度変化

Fig. 1 Interfaces between Various Phases

Fig. 2 Interfacial Interactions in Thick Film Systems

*Takashi Yamaguchi

慶応義塾大学/Keio University

を受けるから、熱膨張係数の差が大きいと、接着力が弱いときには剥離が、強いときには変形が生ずる。

単一相の均一で平滑な界面については相互作用が多く調べられているが、多相構造の界面挙動についてはほとんど調べられていない。ハイブリッド技術ではいたるところに多相組織が出てくる。そのために界面挙動が大変に複雑になり、非常に多くのパラメーターが関与してくる。例えば、ガラスによるアルミナ基板の需れは、基板を構成するガラス組成だけでなく、アルミナ粒の大きさや分布などによっても変化する。さらに多相系材料の界面挙動には相の分配の状態だけでなく、相境界が関与することも見落としてはならない。

以上の議論ではバルクの界面を仮定しているが、小さいスケールの界面はもっと複雑になる。粒子が関与する系では比表面積が大きいために、界面の効果がますます重要になる。ペースト中におけるガラスフリットや、機能成分である RuO_2 , Ag , Pd などの粒子の分散は厚膜の性能を支配する。粒子の大きさ、形状およびそれらの分布は厚膜の微細構造を決める。

2. 厚膜形成過程と非平衡状態

厚膜技術において考慮すべきもうひとつの重要なことは、製造あるいは使用時に進行する速度過程である。物質移動が可能になって、いろいろの速度過程が感知できる速さで進行する温度のもとでは、系は安定な状態に移ろうとして変化を生ずる。このときに起こる変化としては、融解・凝固、燃焼、揮散、焼結、粒成長、溶解、拡散、反応、酸化・還元などが考えられる。これらはほとんどすべて不均一系の変化であるから、界面が大変重要な役目を果たす。このことは、物質の表面状態や分散状態によって、変化の速度が大幅に異なることを意味する。例えば、抵抗体ペースト中のガラスフリットの大きさやその分布によって焼成時の厚膜形成過程が影響される。

熱力学的には、多相系はすべて、別々の相の固まりとして存在する方が安定であるから、物質移動の可能な高温では、微細に分かれた二つの相が互いによく混合している状態は不安定な状態である。このように考えると、厚膜形成過程は、平衡から離れた、ある一つの望ましい状態を実現するための綱渡りのような操作であるということになる。厚膜ペーストを構成する粒子の大きさ、混合状態、印刷された厚膜の厚さ、およびこれらの周囲との接触状態などによって、加熱時の膜形成過程は大幅に

変わる。同一のペーストを同一の条件で焼きつけても、厚膜によって構造が変化してしまうことはよく知られていることである。特にこのことは、膜を重ねて行って加熱を繰り返すときに問題になる。速度過程の制御という視点からは、膜および回路の形成過程をいろいろの素過程に分けて解析することが望ましい。いずれにしても、厚膜回路の形成は速度論的には極めて不安定でアブナイ操作に依存しているということを認識しておく必要がある。

ケーススタディとして、

- (1)電極/ RuO_2 —ガラス抵抗体の界面での銀の溶解
- (2)銀—ガラス厚膜の焼結
- (3)ガラスとアルミナ基板との相互作用

について述べる。

3. 銀のガラス中への溶解におよぼす RuO_2 の影響¹⁾

厚膜回路において銀電極からの RuO_2 —ガラス抵抗体への銀の溶解現象はサイズエフェクト^{2), 3)}として知られている。これは電極近傍の抵抗体中に銀が移動してきて抵抗値が増加する現象である。ここでは、銀のガラス中への溶解がどのような要因によって影響されるかを調べた結果を述べる。

ガラスの中に銀がどれだけ溶けるかということをしつかりと決めることは意外と難しい。第一に、ガラスはその状態がユニークには決まらない非平衡相であることがあげられる。次に、ガラスの中に入っていった銀がどのような状態で存在するかによっても、いわゆる溶解度は変化するものと思われる。銀のコロイドは金のコロイドに比べるとかなり不安定で、容易に Ag イオンとなると言われている⁴⁾。コロイド粒子が大きくなるにつれてガラスは淡黄色から濃いオレンジ色に変化する。約1ミクロン以上になると金属顕微鏡で見えるようになる。ガラスと接触している銀が原子のままガラス中に入り込むとは考えられないから、界面で Ag イオンと電子に分かれて、別々あるいは会合した状態でガラスの中に入っていくのだろう。そしてガラス中の不均一な部分や欠陥にトラップされている電子と結合して再び銀に戻るものと思われる。外部電場が存在しなくてもこのような変化は起こる。

RuO_2 を含むガラス中に銀がどのようにして溶けていたり、銀がどのように振る舞ったりするかを理解するために、まず現象をしつかり把握しようとした。いろいろな形態の銀をガラスと組み合わせて加熱して得られた試料について変化を調べた。使用したガラスの組成は Glass I ; $75\text{PbO}-25\text{SiO}_2$ (wt%), Glass II ; $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系 (ASF1380^{*1}) である。 RuO_2 (Ru105^{*2}) は平均粒径約0.03ミクロンである。銀粉 (Ag119^{*2}) は平均粒径約0.5

*1 旭硝子 (株)

*2 昭栄化学工業 (株)

ミクロンの球状粒子である。必要に応じて96%アルミナ基板を用いた。

3.1 銀／ガラス拡散対による実験

界面において平衡が達成されていれば、界面におけるガラス中の銀の濃度から溶解度が求められる。これは平衡状態図を作製するときによく用いられる技術の一つである。銀板にガラスを載せ、所定時間加熱した後研磨してEPMAにより断面の銀の濃度を界面からの距離の関数として求めた。結果をFig. 3に示す。界面における銀の濃度は750℃ではたかだか2%程度である。

RuO₂を10%含むガラスでは、多少界面の濃度も高く、銀の侵入深さも大きいものの、際立った差があるとは言にくい。しかし、全体として銀の侵入はかなり速いと言える。界面の銀濃度は時間とともに増加したが、約一時間後には一定になった。このように、界面における平衡はなかなか達成されなかった。これは結晶相における界面の挙動とかなり異なる。ここでは3時間の加熱によって得られた界面の濃度を見かけの溶解度と仮に定義し整理した。結果をFig. 4に示す。この図を見る限りでは、有意なRuO₂の影響は認められない。しかし、ガラスの組成によって見かけの溶解度およびその温度依存性が異なることが分かる。試料を研磨して観察すると、RuO₂を含まないガラス中には銀の近傍で銀の粒子の存在が光学顕微鏡によりときどき観察されたが、RuO₂を含む場合には銀の粒子はまったく認められなかった。このことは、銀はイオンまたはコロイド粒子として存在していることを示唆する。RuO₂を含まないGlass Iでは750℃で黄色、850℃でオレンジ色になった。これはコロイド粒子の存在を

Fig. 3 Typical EPMA Profiles of Ag/Glass I Diffusion Couples Heated at 750°C for 30 min

Fig. 4 Temperature Dependence of Apparent Solubility of Ag in Glasses and Effect of RuO₂ Thereon, Heated for 3h

示す。

3.2 銀線のガラス中への溶解

直径0.1mmの銀線をガラス中に埋め、所定の温度・時間条件で加熱を行った後、試料を研磨して断面を観察した。

例をFig. 5に示す。RuO₂を含む場合には、明らかに銀線の溶解速度が大きい。銀線が等方的に溶解するので、銀線の面積の減少速度から銀線1 cm当たりの重量減少量を求め、等温溶解曲線を得た。これをFig. 6に示す。

RuO₂を含まない場合には、溶解量は時間に対してほぼ直線的に増加するが、RuO₂を含む場合には時間の経過に伴って溶解速度が減少する。これは銀線がだんだん細くなることによる。ちなみに、直径0.2mmの銀線を用いたときには溶解速度も大きく、溶解速度の時間による減少率も小さかった。Fig. 7に、このようにして求めた銀線の溶解量と温度との関係を示す。

RuO₂を含むガラス中への銀の溶解は指数関数的に増加する。RuO₂を含まない場合の挙動とは対照的である。一般にRuO₂のガラスへの溶解度は非常に低く、たかだか数十ppm程度と報告されている⁵⁾ことを考えると、RuO₂がガラスの中にあっても、ガラス中の銀の溶解度が増加することは考えられない。したがって、RuO₂が銀の溶解を促進する効果を溶解度で説明するわけにはいかない。RuO₂がガラスと組み合わせられたときに、何らかの形で銀の溶解を促進していることになる。これについては後に考察する。

Fig. 5 Effect of RuO₂ on the Dissolution of 0.1mm Ag Wires in Glass I. (a) No Addition, (b) RuO₂; 10 wt%

Fig. 6 Dissolution Isotherms at 750°C

Fig. 8 は銀の溶解量が RuO₂ の含有量によってどのように変化するかを示したものである。図から予想されるように、RuO₂ の効果は温度が高い方が著しい。RuO₂ が10%以上になると、効果が減少してくる。銀の溶解は RuO₂ とガラスの相互作用に依存していることは明らかである。実際に RuO₂ 粒子の大きいものを用いたり、RuO₂ とガラスの混合状態を故意に不均一にしたりすると溶解量は減少した。

3.3 銀粒子とガラスの相互作用

平均粒径が約0.5ミクロンの球状の銀粒子5 wt%をガラスとよく混合して加熱したのち、研磨して銀粒子の変化を光学顕微鏡で観察した。Fig. 9 に結果を示す。RuO₂ が存在しないときには銀粒子は10~20ミクロンの大きさにまで成長して、鎖状につながってクラスターを形成している。これに対して、RuO₂ を10wt%含むガラス中では、もとの大きさの2~3倍程度に成長した銀がわずかに

Fig. 7 Effect of RuO₂ on the Temperature Dependence of Dissolution of Ag Wire, Glass I. Solid Line; 1.5h, Dashed Line; 3h

Fig. 8 Effect of RuO₂ Content on the Dissolution of Ag Wire, Heated for 1.5h.

に認められるだけである。RuO₂ を含まないガラス中の挙動と比較すると、明らかに最初に加えた銀粒子は見えなくなっている。この見えなくなった銀は、イオンあるいはコロイドの状態で存在しているのであろう。

Fig. 9 Effect of RuO₂ on the Behavior of Ag Particles in Glass I, Heated at 850°C for 1.5h. (a) No Addition of RuO₂, Ag; 5wt%, (b) RuO₂; 10wt%, Ag; 5wt%, (c) RuO₂; 10wt%, Ag; 10wt%, RuO₂ Powder was Preheated at 1150°C for 0.5h in Oxygen.

次に、RuO₂ 粒子と銀粒子との関連を調べるために、RuO₂のみをあらかじめ1150°Cで30分酸素中で加熱して約2ミクロンの大きい粒子とし、これをガラス中に10wt%加えて同じ実験を行った。この結果をFig. 9Cに示した。銀粒子はかなり成長していること、および銀粒子は必ずRuO₂（灰色の相）の近傍に存在し、かつRuO₂の存在しない領域では銀粒子がまったく認められないことに注意してほしい。このことは、RuO₂粒子近傍に何らかの理由で銀が集まってきて、ある程度以上過剰になった銀イオンが金属粒子として析出したものと考ええると理解できる。RuO₂が存在しない領域には銀粒子がまったく認められないのはこの理由による。なお、銀のコロイドは冷却中に生成すると言われているが、冷却速度の影響は明確には認められなかった。

3.4 ガラス中の銀の溶解におよぼす RuO₂ の効果

以上の実験から、少なくとも現象論的にはRuO₂が銀の溶解を促進することが明らかになったが、そのメカニズムについてはまだよく分からない。まず第一に、バルクの銀とガラス中に分散している銀粒子とは明らかに前者の方がエネルギー的に安定であるにもかかわらず、そして電場もないのに銀がどうしてガラスの中に入っていくのか。もうひとつの分からないことは、銀がガラスとの界面でどんな形でガラスの中に入っていくのかということである。そして、これらとRuO₂とのかわりも大変に気になる。

最初の疑問に対してはガラスの不均一な構造が答えを与えてくれるだろう。銀イオンが局在化した電子に出会って銀となり、それが集まってコロイドとなり、さらに成長していく。ガラスがもし溶液のように完全に均一であればこのようなことは起こり得ない。銀イオンのこのよ

うな変化はある条件のもとでは容易である。フォトリソミックガラスは銀におけるイオンとコロイドの間の可逆的な変化を利用したものであり、この現象の見事な応用例である。

次の疑問に対しては電気化学が答えてくれそうである。銀とガラスの界面で銀が解離し、電子を放出して銀イオンとなりガラスの中へ拡散して行く。ガラスを電解質と考えれば、銀イオンの化学ポテンシャルはガラスの組成によって変化する。たぶん電子供与性とか酸性度などが関係するのだろう。RuO₂の存在下で溶解量が多いのは、RuO₂がガラスと相互作用をして、RuO₂/ガラス界面の近傍で銀イオンを安定化すると考えると説明ができよう。すなわち、RuO₂の存在によって銀イオンの化学ポテンシャルが低下すると仮定すると、RuO₂を含むガラス中では銀イオンの濃度がかなり高くなるまで銀はイオンの形で存在し得る。これに対してRuO₂が存在しないときには、比較的低い濃度で銀イオンが中和されてしまう。こう考えるとRuO₂の効果が理解できよう。以上の考察では、RuO₂の有無に関係なく、銀イオンはある一定の化学ポテンシャルに到達したときに中和されて銀になると仮定している。

RuO₂を含むガラス中では銀イオンの濃度が高いと予想される。なぜならば、RuO₂-ガラス抵抗体に中性粒子が入り込んでも抵抗は変化しない。しかし、イオンが入ってくると、抵抗は低くなると予想される。その程度はイオン濃度とイオンの易動度による。ところがサイズエフェクトというのはターミネーション付近で抵抗が高くなる現象である。これを説明するためにはRuO₂と銀イオンの相互作用を仮定する必要がある。伝導に寄与するRuO₂中の電子が銀イオンにトラップされ、キャリア

の数が減少するために抵抗が高くなるものと考え。このように考えると、当然のことながら、サイズエフェクトにはガラスの組成とか RuO_2 の分散状態などが重要な働きをすることになる。

以上の議論はかなり乱暴であるかもしれない。 RuO_2 -ガラス抵抗体の導電機構も完全に分かっていないのであるから、やむを得ない。確実な実験データを蓄積して行くことによってさらに正確な議論ができるようになるだろう。

付 記

本実験の遂行に際しては、昭栄化学工業(株)および同社の猪熊敏夫氏に負うところが大きい。厚くお礼申し上げる。

参 考 文 献

- 1) M.Kageyama and T.Yamaguchi, IEEE Trans. CHMT, CHMT 10, in print (1987)
影山麻樹子, 卒業論文(慶応義塾大学理工学部 1985年度)
- 2) T. Inokuma, Y. Taketa and M. Haradome, Active and Passive Elec. Comp., 12, 119-126 (1986)
- 3) J. A. Loughran and R. A. Sigsbee, Proc. Hybrid Microelectronics Symp., 271-280 (1969)
- 4) G. W. Arnold and J. A. Borders, Inst. Phys. Conf. Ser. No.28, Chap. 3 pp121-126 (1976)
- 5) A. Prabhu, G. C. Fuller, and R. W. Vest, J. Amer. Cer. Soc., 57, 408-409 (1974)