貴金属の需要と供給、及び機能性材料の現状と将来*

川 口 清 一**

Present and future of precious metals as functional materials.
(Appendix; Demand and supply of precious metals)

Seiichi KAWAGUCHI

1. は じ め に

貴金属は、今日では単に宝飾材料や歯科材料だけではなく、電気・電子産業、重化学産業、自動車産業などに、又最近では宇宙産業や医薬関係など巾広い分野に使用されており、技術革新の一翼をになう重要な材料である。この様に多岐にわたる産業分野に高価な貴金属が使われる理由は貴金属自体が耐食性、耐酸化性、加工性の他に電気伝導性、触媒性等の数多くのすぐれた特徴を有していることと無関係ではない。しかし、この貴金属と言っても、純金属として利用されているのは稀な例であり、一般的には合金したり、他の金属や材料と複合化する事によって、新しい機能を付加する技術が開発されたからである。今後ともより一層研究開発が進むにつれて、新たな用途が広がるものと期待している。本稿では、貴金属を使った機能性材料の現状と将来の開発課題を(1)電気用貴金属材料 (2)電子工業用貴金属材料 (3)貴金属触媒 (4)ガラス工業用貴金属材料 (5)貴金属の需要と供給の順に簡単ではあるが、それぞれの概要を述べさせていただくこととします。また、ここで言う貴金属とは、白金族金属（白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウム）と金、銀の8種類の金属と定義します。

2. 電気用貴金属材料

貴金属は、電気関係において数多くの重要な部品材料として使用されている。一般的には、電気接点、スパーク・プラグ、ヒューズ、抵抗体、熱電対、センサー、及び電池などに貴金属が使用されているが、いずれも装置の機能、信頼性を大きく左右する重要な部品である。これらの用途に貴金属が使われる理由は、貴金属が良好な導電性を有し、又、耐食性、耐熱性、耐アーク性等の特長をもっているからである。

* 昭和63年 6 月15日本会第80回例会において発表
** 田中貴金属工業株式会社 取締役技術部長
昭和63年 5 月16日受理

表-1 電気用貴金属材料の用途

用 途	貴金属の特性を利用する範囲	材 料 系
電気接点	耐食性、耐酸化（耐硫化）性 高電気伝導率 耐アーク性（消弧性能）	金、金合金 銀、銀合金 銀-酸化物 白金、白金族合金
スパーク・プラグ	同 上	白金、白金族合金 白金-酸化物
ヒューズ	耐食性、耐アーク性、溶融気化時、酸素との反応熱が少ない。	白金、白金族合金、銀
抵抗体 （測定用）	耐酸化性、低雑音性 抵抗温度係数大	白金族
発熱体	耐食性、耐熱性	白金族
熱電対	耐食性、耐熱性	白金族
光センサー	量子効果における波長特性	
ガスセンサー	触媒作用	白金族
電池	酸化銀電池は、エネルギー密度が大きくとれる。	酸化銀

表-1に電気用貴金属材料の主な用途と、利用する貴金属特性、及び主な材料を示す。

2-1 電気接点

電気接点には、大別すると開閉接点、静止接点、すり接点等があるが本稿では特に、軽薄短小の時代のニーズにマッチした省金属、小型化、高負荷化、高信頼性に対応している、開閉接点用銀酸化物系接点と焼結系合金について詳しく述べることにする。

(1) 接点の基本特性

接点には、多数の現象が組み合わさっており、これらを機能別に分類すると、図-1のようになる。接点には、二つの基本機能が要求されている。すなわち、(1)安定した接触抵抗を保つこと、(2)確実な機械的開閉を保つことである。この基本的要求から、五つの二次機能に分類される。“低い集中抵抗を得る”“境界（皮膜）抵抗の発生をおさえる”“消耗・転移を防ぐ”“溶着を防ぐ”そして“粘着を防ぐ”ことである。以下これらの基本特性について述べる。

図-1 接点の機能

<接触抵抗>一組の接点を接触させ、そこに一定の電流を流すと、接触界面およびその近傍に電圧降下が現われる。これは接触部分に抵抗が存在するため、この抵抗を接触抵抗という。

表-2 電気接点に使用される貴金属合金の物理的性質(1)

名 称	組 成 (%)	融点 (°C)	硬さ (HV)	電気伝導率 IACS (%)	密 度 (g/cm³)	用 途
Au 系 合金	Au-Ag 8	1058	30	28.7	18.0	通信機用継電器 スイッチ コネクタ 整流子
	Au-Ag 10	1055	30	25.4	17.9	
	Au-Ag 20	1045	33	18.1	16.6	
	Au-Ag 25	1040	35	16.6	16.0	
	Au-Ag 40	1005	40	15.6	14.5	
	Au-Ag 90	970	29	48	11.0	
PGS	Au-Ag-25-Pt 6	1100	60	11	16.1	通信機用継電器
	Au-Pd 10					コネクタ
	Au-Pd 40	1460	100	5.2	15.6	通信機用継電器
	Au-Ni 5	1020	140	12.9	18.3	通信機器 スイッチ
	Au-Ni 8	960	230	6.5	16.0	
SP-1*	Au 10-Pt 10-Pd 35-Ag 30-Cu-Zn	1098	270	5.5	11.9	マイクロモーター用ブラシ
SP-2*	Au 70-Pt 5-Ag 10-Cu-Ni	955	240	13.0	15.9	スリップリング
625**	Au-Ag 7.5-Cu 30	861	280	12.3	13.7	ポテンシオメーター用補助子
625R**	Au-Ag 29-Cu 8.5	1014	260	13.8	14.4	
Pt 系 合金	Pt-Ir 10	1780	120	7.0	21.6	マイクロモーター用カバー 接点 自動車用フラッシャー スイッチ
	Pt-Ir 20	1815	200	5.7	21.7	
	Pt-Ir 30	1885	285	5.3	21.8	
	Pt-Pd 10	1550	90	6.2	19.9	スリップリング スイッチ
	Pt-Pd 20	1560	110	5.7	18.6	
	Pt-Rh 5	1840	140	5.0	20.8	スイッチ
	Pt-Rh 10			9.3	20.1	
	Pt-Au 5	1740			21.4	各種リレー、スイッチ
	Pt-Au 10	1710	143	7.1	21.2	
	Pt-Ni 5				20.1	各種リレー、スイッチ 計測機器
	Pt-Ni 10	1650	210	6.4	18.8	
	Pt-W 4				21.4	交換機
	Pt-Ru 5	1813	130	5.4	20.7	
	Pt-Ru 10	1833	190	4.0	19.9	
Pd 系 合金	Pd-Cu 15	1380	100	4.6	11.2	ポテンシオメーター
	Pd-Cu 40	1223	120	4.9	10.4	モーター用ブラシ
	Pd-Ru 10	1580	180	4.0	12.0	フラッシャー用リレー
	Pd-Ag 20-Cu 30	1150	190	6.3	10.0	モーター用ブラシ
	Pd-Ag 30-Cu 30	1066	200	5.0	10.6	

* 田中金口工業(株)の商品名。

** ジョンソン・マッセイ社の商品名。

一般に接点は大気中で取り扱われることが多く、この場合、接触面は酸化皮膜、硫化皮膜や他の汚染皮膜で覆われているため、この皮膜を介して接触することになる。この皮膜が、かなり厚い場合に絶縁性もしくは高い抵抗値を示す。しかし薄い場合は、トンネル効果によってトンネル抵抗のある電気伝導性を示す。このような接触面の皮膜によって生ずる抵抗を、境界(皮膜)抵抗という。一方、接触力が十分大きい場合に皮膜は機械的に破壊され、接触面は金属同士が接触する。しかし、真実接触面積は、接点全面積に対し非常に小さいので、それに流れる電流は、せばめられ抵抗が生じる。この抵抗を集中抵抗という。

接触抵抗 (R) は、境界抵抗 (Rf) と集中抵抗 (Rc) の和である。

<溶着、粘着>接点がくっついて開離困難または開離不能となる現象は、その原因によって次のように分類される。

- (1) 通電時、接触抵抗により発生するジュール熱をもって接触部分の金属が溶融ないし半溶融状態となる。その際の金属の凝集力に対し、接点の開離力が足りないと、接点を開離することが不能となるか、あるいは、必要以上に開離力を大きくしてはならない。
- (2) 開閉接点が放電による熱によって、接触部分の金属が溶融して溶着する場合。
- (3) 転移現象が非常に著しく、接点の表面に凹部と凸部とが発生し、これが互いに機械的にかみあって、開離不能となる場合これは、ロッキングと呼ばれている。
- (4) 接触部に電流を流すと、接触抵抗により、ジュール熱が発生する。この熱により接点材料が軟化温度近くまでになると、分子間結合力または相互拡散力が接点を結合しようとする。この結合力が開離力を上まわった時、または、接点に電流を流さない時でも、閉成状態で熱または外部から強制振動させた時、清浄な金属面が接触し、金属の表面エネルギーの作用によって、開離できなくなる場合があり、これらを粘着と呼んでいる。

電子通信学会では、(1)、(2)を溶着、(3)をロッキング、

(4)を粘着と定義している。(1)の通電のジュール熱によって発生する溶着は、静的な溶着であって、接点間電圧が、溶融電圧以上になると溶着が発生する。これは抵抗溶接と同じ機構である。

<消耗、転移>接点には、開閉時の衝突や摩擦による機械的消耗と、ジュール熱やアークでの溶融、飛散および蒸発による電氣的消耗とがある。一組の接点の片側が消耗し、その溶融した金属が、相手側の接点に付着することを転移という。一般には、電氣的消耗の方が、機械的消耗よりも影響度大きい。

接点材料として考えなければならない物理的性質として、硬さ、融点、沸点、電気伝導率、熱伝導率などがある。硬さに関して、接触抵抗を考えた場合、同一接触力の時、接触面積を大きくしうる関係で、軟らかい方が有利となるが、機械的摩耗に対しては、硬い方が有利となる。融点、沸点は、ともに高い方がよい。

融点が高いと溶融電圧が高くなり、耐溶着性に有利となり、沸点が高いと蒸発による耐消耗性に有利となる。電気伝導率に関しては高い方がよい。これは集中抵抗が

表-3 電気接点に使用される貴金属合金の物理的性質(2)

名 称	組 成 (%)	融点 (°C)	硬さ (HV)	電気伝導率 IACS(%)	密 度 (g/cm ³)	用 途
Ag 系 合金	Ag-Pd 70	1430	90	4.3	11.5	通信機用継電器 コネクター マイクロモーター用ブラシ スイッチ
	Ag-Pd 60	1395	80	4.3	11.4	
	Ag-Pd 50	1350	75	5.7	11.2	
	Ag-Pd 40	1290	65	8.2	11.1	
	Ag-Pd 30	1225	60	11.5	10.9	
	Ag-Cu 7.5	799	56	90	10.4	マイクロモーター用コミュニ ーター ロータリースイッチ 摺動スイッチ
	Ag-Cu 10	778	62	86	10.3	
	Ag-Cu 90	778	60	80	9.1	
	Ag-Cu 6-Cd 2	880	65	43	10.4	マイクロモーター用コミュニ ーター スイッチ
	Ag-Cu 24.5-Ni 0.5	810	135	68		
	Ag-Ni 10	960	65	91	10.3	継電器 電磁開閉器 サーモスタット
	Ag-Ni 15	960	73	88	10.3	
	Ag-Ni 20	960	80	83	10.2	
	Ag-In 18	746	50			各種摺動子 整流子
	Ag-Cd 1	959	35	92	10.5	
	Ag-グラファイト 2	960	30	86	9.7	信号用スイッチ NFB
	Ag-グラファイト 5	960	30	60	8.7	
	Ag-CdO 10	960	65	82	10.2	各種スイッチ 中負荷用継電器 小型しゃ断器
	Ag-CdO 12	960	70	80	10.2	
	Ag-CdO 13.5	960	70	78	10.1	
	Ag-CdO 17	960	75	70	9.9	
	Ag-W 65	960	120	52	14.9	しゃ断器 起動器
	Ag-WC 60	960				
	Ag-Mo 4	960	180	96	10.4	
	Ag-NiO-MgO	960	130	92	10.5	スイッチ、ロータリースイッチ
卑金属	Cu	1084	35	100	8.96	
	Ni	1455		28	8.85	
	W	3387	300	31	19.1	
	Mo	2630	150	30	10.2	
	C	3700		0.12	2.2	

高くなることと、接触部に発生する熱量が少なくなるためである。接点として以上の物理的諸性質を満足する金属としては、貴金属、および銅、タングステン、ニッケル、モリブデンなどがあるが、単一金属で、接点として要求されるすべての条件を兼ねそなえた理想的な材料はないに等しいといってもよく、これらの要求にできるだけ近づけるべき方法として、合金化が行われている。表-2、表-3に開閉接点用貴金属合金の物理的性質および代表的使用例を記す。

(2) 銀系接点材料

銀は金属のなかで最も低い電気抵抗と、最も高い熱伝導性を有するので、小電流から大電流領域まで幅広く利用されている。

しかし、銀の化学的性質は必ずしも満足とはいえない。使用条件や雰囲気によっては、表面に絶縁性の皮膜が形成され易く、接点特性（接触抵抗）に重大な影響をおよぼすことがある。

特に銀は硫化銀を作りやすく、大気中に存在する僅かな硫化性ガスによっても容易におかされる。この皮膜が10Å程度で極めて薄い場合は、トンネル効果によって導通するが、厚くなった場合は皮膜抵抗が増大し、絶縁による事故が発生する。材質的には、パラジウムや金を合金する方法や、金または金合金を被覆する方法が有効であり、その効果を図-2に示す。

また銀合金系接点の場合、耐溶着性に若干の問題がある為、この点をカバーする材料として、銀-酸化物系複合材料がある。

この複合材料は銀マトリックス中に、各種の酸化物を分散させたもので、耐溶着性、耐消耗性が要求される所に広く利用されており、今後一層研究が必要な材料である。その製造工程の概略を図-3に示す。

(A) 内部酸化法

銀-Me合金を酸素加圧中にて加熱し、Meを選択的に内部酸化する方法でMeとしてはカドミウム、スズ、イ

図-2 硫化雰囲気中における、金、パラジウムの効果

図-3 Ag-金属酸化物系接点の製造工程

図-4 Ag-Ni および Ag-酸化物系接点の溶着特性
試験条件：AC 100V，投入 40A，定常 10A，抵抗負荷，開閉頻度 20回/min，接点径：可動接点 4φ，固定接点 5φ，接触力 40 g

図-5 各種製造方法による断面組織の違い

ンジウム、マンガン、亜鉛等があり、

(a) 後酸化法と

(b) 前酸化法（予備酸化法）に大別される。

(B) 粉末冶金法

銀粉と金属酸化物粉を混合焼結する方法である。銀酸化物系複合接点材料の特性を図-4に、その組織例を図-5に示す。

(3) 白金族系接点材料

価格が高く、電気抵抗が高い点を除くと、耐溶着性、耐消耗性、接触抵抗、化学的安定性では、最も優れている。このため低い電圧、電流、接触力および開離力における接点材料として使用される。しかし一方では、白金族元素のもつ強い触媒作用によりブラウン・パウダーの生成で接触不良を起こしたり、活性化によってブラック

パウダーと呼ばれるカーボンを生成し、そのためアークが発生しやすくなり、消耗を加速するなどの現象もある。

(4) 金系接点材料

金を接点として使うのは、金が化学的に安定で、かつ白金族のような触媒作用がなく、絶縁性の生成物をつくらないからである。しかし、金の表面にガスが付着したり塵埃などが付着することによって、接触抵抗が高くなったりすることもある。欠点としては軟化温度が低く、軟らかいので粘着を起こしやすく、アークの発生する条件には不向きである。コネクタなどの静止接点や、低電圧、低電流のリレーに使用される。

3. 電子工業用貴金属材料

電子工業界が、半導体化及び集積回路 (IC) 化するに従って貴金属の用途は又、一段と広がっている。その IC 技術において貴金属材料の用途は、2 種類に大別することができる。

(1) IC の特性に直接影響を及ぼすことはないが、他の金属では実現し難い、2 次的な性質、特性、信頼性などで優れたものが得られる場合、

(例) 半導体 IC の素子間の配線、ボンディング、シール等

(2) 貴金属材料が IC の特性に直接関与している場合、

(例) ハイブリッド IC のペースト、薄膜

3-1 ボンディング用金線

金は金属中で最も化学的に安定であり、大気中で酸化しないこと、溶解したとき安定した球状を形成しやすいこと、ガス吸収の少ないこと、展延性にすぐれ、極細線 (20~50 μm) に加工できること、また、銀、銅に次ぐ高い電気伝導率を有する等、他の金属にない優れた化学的、物理的、機械的性質を有すること等から、熱圧着ボール・ボンディングワイヤーとして最適である。圧着点に生ずる金ボールの硬さは、HV 40 前後で、塑性変形させて接合するのに最適な硬さを有し、シリコンチップ上のアルミニウム蒸着電極と信頼性の高い接合ができる。一方金は高価ではあるが、デバイス一個当りに換算すると、信頼性、安定性、生産効率の向上や歩留り向上等でかえって有利である。

(1) 金線のボール・ボンディング法

トランジスタ、IC、LSI など半導体デバイスのアルミニウム蒸着電極と外部引出用リードとを接続するための方法は、品種の変更が比較的容易に応じられるワイヤーボンディング方式の中でも、使用する金属細線の種類から大別すると、金ワイヤー方式とアルミニウムワイヤー方式の2種類に分けられる。

図-6 には金線のボールボンディング法を、図-7 にはそのボールボンディング部を示す。金線はキャピラリー

図-6 金線のボールボンディング法 (熱圧着法)

図-7 金線のボールボンディング部

(capillary) と呼ばれるボンディングツールを通してその先端に供給され、水素炎または電気放電によって金線の先端部を熔融させて線径の約 2 倍の大きさの金ボールを形成させる。次にキャピラリーを降下し、アルミニウム蒸着電極 (0.1 mm 角、厚さ 1 μm) 上に、所定の加圧力と時間をかけ熱圧着させる。基板は 300°C 前後に加熱しておき、金ボールを塑性変形させてアルミニウム電極の表面酸化皮膜を破り接合させる。

最近、低温接合と安定化の目的から、キャピラリーに超音波振動を印加し、基板温度を 150°C まで下げて熱圧着する超音波併用型熱圧着ボンディング法が主流となっている。このように、金ボールを作り、変形させた形がクギの頭の形に似ているところからネイルヘッドボンディング (nail head bonding) とも呼ばれている。アルミニウム蒸着膜と金線とのいわゆる金-アルミニウム熱圧着は、異種金属同士が接触した界面で固体拡散を生じ、合金層ができて接合する。このメカニズムの解明について、アルミニウム薄膜と金線を用いた研究が報告されている。報告によると、金ボールに圧力を加えて押しつけ塑性変形させると、すべり帯 (スリップライン) が形成される。このスリップラインによってアルミニウム薄膜には約 2 μm 間隔で微視的なキズがつけられ、表面の酸化皮膜が破られる。

このアルミニウム新生面と金とが直接接触したところだけに拡散によって金-アルミニウムの合金層が形成され接合する。

(2) 金線の純度及び、仕様

ボンディングワイヤーの安定した物理特性を得る為に、ファイブナイン以上に精製し、金線にとって好ましくない、スズ、アルミニウム、ホウ素、鉄、銅、マグネシウム等の元素を取り除く必要がある。99.999%の高純度金に各種の元素を添加し、金の純度を 99.99%にした金線

図-8 添加元素と金ボールの形状

を水素炎で加熱したときのボール形状と添加元素の関係を図-8に示す。

- 1) (a)のようにボール状にならない添加元素は、アルミニウムと亜鉛である。
- 2) (b)は(a)に似ており、このようなボール形状になる添加元素は、インジウムとスズである。
- 3) (c)のようにゆがんだ形になる元素は、白金とパラジウムである。
- 4) (d)のようにボール表面に引け巣であるへこみを生ずるのは、鉛やタリウムを添加した場合である。
- 5) (e)はボール表面に酸化皮膜が形成されやすく、銅、鉄、コバルト、マグネシウムおよびガリウムを添加した場合である。

(3) 金線の種類

ボンディングワイヤーとして使用される金線として、

- 1) 寸法精度が高く均一であること、
- 2) 表面が平滑で金属光沢を有すること、
- 3) 表面にキズ、ゴミ、汚れが無いこと、
- 4) 引張り強さ、伸びが所定のものであること、
- 5) カールが無いこと、
- 6) 金ボールは一定で真球であること、

などが要求されるが、これらの機能すべてが満足されなければならない。これらの機能を維持させるためには、原料から最終出荷工程にいたるまで厳しい管理が必要である。

特に、金線の機械的性質、高温強度およびボンディング性に影響を与える金中の不純物や添加元素の選択と量を精度良くコントロールすることが大切である。技術革新による高速ボンダーの出現に伴って、金線切れ、ワイヤーたるみ、テイル残りなどが発生する傾向にあったため、高速ボンダー用の金線が開発され、現在実用化にいたっている。

デバイスの種類、ボンディング条件などの違いによって、使用する金線の種類を選ぶことが大切である。

(24)

(4) 金線のボール・ボンディングにおける問題点

金線を使用した熱圧着ボンディングにおける主な問題点は、図-9に示すように、テイル残り不良、ルーピング不良とネック破断不良である。テイル残り不良は、図のように、スティッチボンディング (stitch bonding) したとき、キャピラリーの先端で押し切られるべき金線がブタのしっぽ状に残っている現象で、ボンダーの調整不十分、キャピラリーの摩耗、金線の伸びが大きすぎる場合に発生する。ルーピング不良は、ワイヤーの降伏強度を越えるキャピラリーの軌跡が原因である場合が多い。金線は、キャピラリーの軌跡によって曲げられるため、ストレスがかかる。

また、キャピラリーを高く上げすぎて金線との摩擦、および金線に過大なストレスがかかるケースなどに発生する傾向にある。一方、金線においては金ボールの近傍は再結晶組織となっているから硬すぎる金線を使用するとネック部で折れ曲り、ルーピング不良になる傾向にある。

最後に、ネック破断不良の問題がある。樹脂封止後に信頼性サイクル試験を行なうと、金線がクリープ破断する現象がみられる。この原因は、金線の結晶粒粗大化、封止樹脂やリードフレームによる汚染、キャピラリーづまりや摩耗、および金線の他からの汚染物質による粒界破断などである。H. K. James によると、金線が結晶粒粗大化を生じる原因は、

- 1) リードフレームの金めっき中に含まれるタリウムが拡散して粒界に折出し破断する。
 - 2) 水素炎は溶融範囲が広く、時間も長いことから、結晶粒を粗大化させる。
 - 3) 金属キャピラリーは熱伝導が大きいので結晶粒を粗大化させやすい。
- などであり、結晶粒粗大化を抑制するような添加元素を含む金線を使用すべきである。

金線は、半導体デバイスの最終工程に近い組立工程で使用されるために、歩留りの良し悪しが製品のコストに大きな影響を与えることと、統計的にみて金線にかかわる故障率の割合が大きいということなどから、金線の品質に対する要望がますます厳しくなっている。

図-9 ボンディング不良

3-2 貴金属ペースト

電子工業用貴金属ペースト (paste) は、近年その用途を急速に拡大してきており、素材としては、オスミウム

表-4 貴金属ペーストの種類

貴金属ペーストの種類	使用される貴金属の種類	今 後 の 動 向		
		材 料	省 貴 金 属 化	周 辺 技 術
厚膜ハイブリッド IC 用および抵抗器用	導電材料 Au, Au-Pd, Au-Pt, Ag-Pd, Ag-Pt, Ag-Pd-Pt, Ag 抵抗材料 RuO ₂ , Pb ₂ Ru ₂ O ₇ , Bi ₂ Ru ₂ O ₇ (添加物として Ir, Rh, Ag, Pd)	Ag 70・Pd 30 → Ag 80・Pd 20 <div style="border-left: 1px solid black; padding-left: 5px; margin-left: 10px;"> Ag 85・Pd 15 Ag 90・Pd 10 Ag → Ag 99・Pt 1 </div>	Ag, Ag-Pd, Au → Cu 薄膜化 Au 7~8μm → 2~3μm → (1μm 以下) 狭面種化 Ag-Pd 耐溶剤性 向上 RuO ₂ → LaB ₆ , MoO ₃	高速自動印刷(粘度, チクソ性, 乾燥速度) 赤外線焼成(高速焼成) 紫外線乾燥 Ag 含有量の高いものへの移行に際してのマイグレーション対策 超微細パターン形成のためのエッチング技術 超微細パターン形成のための金液, 白金液などの釉薬の応用 レーザー・トリマー 低温焼成型セラミックス(厚膜多層, 積層セラミックコンデンサー)
積層セラミックコンデンサー用	内部電極 Pt, Pd, Ag-Pd, Ag-Pt, Au-Pt 外部電極 Ag	Pd → Ag-Pd	Pd → Ni 低温焼結型セラミックスの採用	
高温焼成用銀ペースト	Ag	Au → Ag-Pd → Ag-Pt Ag・樹脂 → Ag・ガラス		
低温硬化型銀ペースト	Ag		Ag → Cu, Ni, Zn	
導電接着剤	Ag, Au, Ag-Pd, Ag-Pt		Ag → Cu, Ni, Zn	
センサー	Pt, Au, Au-Ru, Au-Pd Pt-Rh, RuO ₂ Pd-Pt-Au, Au-Pd, SnO ₂ ・VO _x ・PdO			

を除くすべての貴金属粉末を単一または複合的に使用し、バインダーと呼ばれるガラスフリット、金属酸化物あるいは樹脂などの結合剤と混合し、ビークルと呼ばれる有機系樹脂と溶剤からなる粘性を付与する媒体に混練分散したものである。

その用途としては大別して、(1)非導電性基板材料に塗布、焼成硬化される事により、導電・抵抗回路として使われるものと、(2)電子部品の組立、パッケージング時に用いられる導電接着として使われるものがある。

その使用される用途及び、使用される貴金属の種類及び今後の動向を表-4に示す。本稿では、ペーストに係わる技術は割愛するが、当社で製造したり、開発中の形状写真を、図-10に示す。これらの原材料は一般的には厚さ 2~3μ 前後の薄くて緻密な焼成膜を形成する為に、<球状の><均一な>大きさの<粉>を大量に作る技術が必要である。

Ag 微粉末

Cu 微粉末

Pt 微粉末

図-10 ペースト用 Ag, Cu, Pt 微粉末

4. 貴 金 属 触 媒

4-1 触媒としての白金族の利用

実用的な化学プロセスのほとんどすべては、適切な触媒を得て成立している。その中で貴金属の触媒作用は、古くから知られており、アンモニア合成、硝酸製造、石油精製、石油化学、脱臭、燃料電池といった工業的利用から、自動車ガスの浄化、家庭用ストーブのCO除去、ガス洩れ警報器、小型温水器など家庭用品まで貴金属触媒は広く利用されている。反応別にみた貴金属触媒を表-5に、貴金属触媒の応用例を表-6に示す。このように貴金属触媒は各種反応に対する優れた適応性を利用して、長いあいだ化学工業、特に石油化学工業などにおいて大きな役割をはたしている。

以上のように、幅広く使われている貴金属触媒に代表される、金属触媒のはたらきとは何であるか、筑波大学内島俊男教授によると、『触媒のはたらきとは、反応物の一方または両方が、ある活性化された吸着状態、その状態は反応分子によって千差万別であるが、とにかくそのような状態をとって表面上で結合の組み換えを行なうとき、そのための場を提供してそれを助けることである。』とし、図-11のようなモデルで触媒のはたらきを説明している。

表-5 反応別にみた有効な貴金属触媒 (C. J. K. Acres)

反 応	Pt	Pd	Ru	Rh	Ir	Os
水 素 化 反 応	○	○	○	○	○	
酸 化 反 応	○	○	○	○	○	
脱 水 素 反 応	○	○				
水素化分解反応	○	○	○			
アンモニア合成			○			
メタノール合成		○				
炭化水素合成			○			
酢 酸 合 成				○		
ヒドロホルミル化反応			○	○	○	
カルボニル化反応				○		
シス-ヒドロキシ化反応						○

(a) エチレンの水素化

(b) エタンの水素化分解

図-11 金属M表面上における触媒反応のすすみ方のモデル

貴金属触媒は前述の表-6に示されているように、いろいろな分野で応用されているが、今回はそれらの応用分野のうち、無機化学工業における貴金属触媒の応用、自動車排ガス浄化用触媒、燃料電池用Pt触媒について少し詳しく解説する。

4-2 無機化学工業における貴金属触媒

無機薬品用貴金属触媒としては、硝酸製造、青酸製造や石油化学工業の一部に用いられる白金、またホルマリン製造の際に用いられる銀がある。

これらは一般に反応表面積を大きくするため、網の形に織って用いられる。最初に、硝酸の製造に白金を、触媒として網形に織って用いたのは、ドイツのkaiserで、彼は直径0.006mmの白金のワイヤーで、1050 mesh/cm²の網を織って触媒とした。現在でも、このようなタイプの網が硝酸製造プラントで用いられている。図-12に一般的な硝酸プラントの概念図を、図-13にアンモニア酸化器の概念図を示す。この酸化器の中で硝酸が出来る反応は、

である。

硝酸は、アンモニアと空気を高温状態(900°C前後)にした触媒網の中を高速で通過させ、アンモニアを酸化させることにより、製造される。このため触媒網は常時、高温、高圧の条件下で使用され、その期間も1~6ヶ月の長期にわたる。このようなことから、触媒網には、機

図-12 硝酸製造プロセス

図-13 白金-ロジウム10%触媒網と使用例

機械的強度も要求されることになり、現在では白金にロジウムを5～15%合金した白金－ロジウム合金が用いられており、なかでもロジウム10%の白金－ロジウム合金が主流となっている。白金は硝酸製造のために触媒として重要な役割を果たす一方、高温・高圧という条件のために、触媒網から蒸発して失われてゆくという経済的に無視出来ない現象がある。これは、酸素の存在下では、高温において白金が酸化物となって蒸発するという現象によるものである。これによる白金の損失は、硝酸製造プラントの条件によっては、年間30kgにも上る。この白金を回収するためパラジウムが蒸発白金を捕集する性質を利用して、パラジウム合金で触媒網と同様な網を織り、これを触媒網の下流側に触媒網に近接して設置し、蒸発白金を捕集している。

4-3 自動車排ガス浄化用触媒

ごく身近な貴金属触媒に、自動車排ガス浄化用触媒がある。この自動車用触媒は、従来の化学工業で使われていた触媒とは違って、いろいろと過酷な条件が課せられているため、その要求を全面的に満足するような触媒の開発は、非常に困難であり、現在もなお、より優れた特性を追求して開発が続いている。例えば、

- 1) 振動、熱衝撃に耐えられること
- 2) 低いガス温度でも活性が優れていること
- 3) 高温に長時間さらされても活性の劣化しないこと
- 4) 排ガス中の微量触媒毒成分に対する耐久性
- 5) 軽量、搭載性の良いこと、パワーロスの少ないこと、熱容量が小さいこと、融点が高いこと。
- 6) 三つの主要有害成分(CO, HC, NO_x)が効率よく除去できること。

以上の諸条件を考慮して、コストが安いことから初期には、かなりの割合を占めていたペレット型が、規制が厳しくなるに従って、ハニカム型に切りかえられていった。図-14にペレット型の触媒のモデル図を示す。この自動車用触媒はγ-アルミナを担体とし、触媒としてパラジウム単独、白金－パラジウム、白金－ロジウム、パラジウム－ロジウム、白金－パラジウム－ロジウムなど白金族を組合せて使用されており、およその触媒体積は、エンジン排気量1に対して1～0.7程度である。

この触媒を用いて、CO, HC, NO_xを除去する基本反応は、

であらわれ、CO, HCの酸化反応とNO_xの還元反応である。

従って、排気中の酸素分が過剰な場合、NO_xよりも酸

図-14 自動車排ガス浄化触媒の断面のモデル図

素が先に触媒表面に吸着し、NO_xの還元反応が起こりにくくなる。又逆に酸素分が少ない場合は、CO, HCの酸化反応が十分行なわれないことになる。そこで、NO_x規制が緩やかだった初期の頃は、白金－パラジウム系酸化触媒でCO, HCを処理し、EGR（排ガス循環システム）によって燃焼室内の温度を下げ、NO_xの発生を抑制する方法がとられていた。NO_x規制が厳しくなると、EGRのみでは対応できなくなり、触媒を2段直列にしたシステムが使われるようになった。排気中の酸素が少なくなるように、空燃比をコントロールして1段目の触媒でNO_xを還元除去し、次に二次空気を加えて排気を酸化状態として、2段目の触媒で残ったCO, HCを除去する。しかしながら、1段目では排気組成が還元雰囲気にあるので、

の反応が起き、CO, HCの浄化率は上がるが、

の反応でアンモニアが発生し、このアンモニアが2段目の触媒により酸化されNO_xに戻る。1段目の還元用触媒としてアンモニアを発生することなく、選択的にNO_xをN₂に還元するのに有効な白金－ロジウム2元系が開発された。この触媒は、CO, HC, NO_xの3成分を同時に除去できるので、三元触媒と呼ばれている。

最終的には、1個の触媒でCO, HC, NO_xを同時に除去出来ることが最も望ましく、各触媒メーカーで研究が続いている。三元触媒の特性は図-15のようであり、空燃比を理論当量値(λ=1)に近い範囲でコントロールできれば、CO, HC, NO_xとも高い浄化率で処理することが出来ることがわかった。この空燃比の制御は酸素センサーとEFI(電子燃料噴射装置)の併用で、非常に精度よくできるようになり、1個の三元触媒による排ガス処理を可能とした。また三元触媒の特性向上の為、ルテニウムの添加も研究されたが、高温で揮発性のRuO₃, RuO₄を生成するため、耐久性が悪く、現在は使われておらず、

図-15 白金系三元触媒の浄化特性 (B. J. Cooper)

現在の三元触媒は、白金/ロジウム=10/1~5/1の混合割合の白金-ロジウムの2元系が主流である。

自動車用触媒の今後の改善点としては、

(1) 資源的にみて、白金/ロジウムの比率を鉱石中の比率20~21/1までへらし、ロジウムをへらして性能の維持もしくは向上をはかる。

(2) 担体として使用しているγ-アルミナとロジウムが、高温酸化雰囲気ですでに酸化ロジウムと反応して、不可逆性の中間生成物を生じ、ロジウムの触媒特性をそこねるため、酸化ロジウムとアルミナの相互作用を防ぎ、耐久性を向上する。

(3) 排ガスに含まれる諸々の触媒毒成分のうち、オクタン価を上げる目的で、添加されている鉛化合物が触媒表面に付着し、触媒活性を著しく劣化する。特に、パラジウム、ロジウムは白金に比べ、鉛被毒による劣化が著しい。日本、アメリカでは、ガソリンの無鉛化がはかられ、鉛による劣化はさけることができたがヨーロッパでは、ガソリン無鉛化を各国一斉に実施することは不可能であり、それだけに耐鉛特性をもった触媒が必要と考えられている。

以上、自動車排ガス浄化用触媒の開発と将来の改善点を述べてきたが、次に現在21世紀に向け、開発が進められている燃料電池に使われている白金触媒について述べる。

4-4 燃料電池用触媒

燃料電池は、燃料のもつ化学エネルギーを電気化学的に、電気エネルギーに変換する発電装置である。従来の火力発電や原子力発電が、いずれも化学エネルギーで熱機関を動かし、その力で発電機を回すのに比べ燃料電池は、直接発電というさわだった特徴をもっている。その反応は、

で外部回路を流れる電子の形で、電気エネルギーを取り

図-16 水素酸素燃料電池の基本的構成と動作原理

出す。この燃料電池はアポロ宇宙船に使われ、一躍有名になったが現在発電所、自動車などの移動電源、可搬電源として開発が進められており、その目的は省エネルギーと脱公害である。発電所用燃料電池には、開発年代順に第一世代、第二世代、第三世代と分類され、第一世代はリン酸型燃料電池、第二世代は熔融炭酸塩型、第三世代は固体電解質型燃料電池である。このうち、白金が触媒として利用されているのは、第一世代、即ちリン酸型燃料電池である。

従ってここでは、リン酸型燃料電池における白金触媒について述べる。図-16の原理から明らかなように、電極では反応に関するイオンを含む電解液、電子を通す電子導電体と水素、あるいは酸素の反応気体と反応する場が与えられなければならない。

そこで、これら液体、固体、気体の三相界面電極（ガス電極）がつくられる。このガス電極は例えば、カーボンペーパーを基材とし、白金触媒のクラスターを担持したカーボンブラックを、フッ素ポリマーで結着してつくられる。白金触媒のクラスターは塩化白金酸の分解や、コロイド状白金を焼付けてつくられる。フッ素ポリマーは撈水剤、結着剤としての役割をしており、このようにしてつくられた電極に反応ガスは、撈水性の間隙の間をぬって供給され、電解質に浸漬された触媒クラスターに到達し、そこで反応し、電子の授受を行ない、電流を生ずるものである。この電極を模式的に示すと図-17のようになり、無数の細孔がありこの中に、三相界面がつくられている。従ってより効率を上げるには、触媒クラスターの分散をよくし、反応の場を、沢山作ると共に、反

図-17 三相界面電極の構造と反応の模式図

応により生成した H_2O を、すみやかに触媒クラスターの表面より移動させることが大切である。この触媒層の厚みは $150\sim 200\mu m$ 程度であるが、触媒組成や付与量は、燃料極と空気極では異なっている。

燃料極では、改質水素ガスに含まれている CO による被毒を低減するのに、白金-ルテニウム合金が有効であると、いわれているが、リン酸型燃料電池が運転される温度 (463 K 以上) では白金単独触媒でも、 CO 被毒はわずかにすぎず、 $2\sim 3\%$ の CO の混在はほとんど影響ないといえる。一方、空気極の触媒は燃料電池セルの性能や、その劣化を支配しているといっても過言でないほど重要である。酸性溶液中での酸化還元反応には、活性な触媒を使用する必要がある、白金あるいは、白金とクロムとバナジウム、チタン、タングステンなどとの二元系、三元系が研究されているが白金粒子を細かく分散させれば十分であるとの説もあり現在は白金単独で使われている。

そして、触媒の活性度を高めるため、 $1\sim 5\text{ nm}$ 粒子の白金を担体に様に分散させる試みも種々なされているが、酸素の還元反応には、あまり小さな白金粒子では触媒能力も十分でなく、また小さな粒子の白金は化学的に不安定で、凝集する傾向も強く、 $3\sim 5\text{ nm}$ 程度の粒子の大きさに担持され、使用されている。

このような燃料電池に使われる白金の量は、ムーントライト計画の目標値 6.5 g/kw を達成しており、現在建設中の 1 MW プラントではこれを下まわる白金使用量になっているが、 100 万 kw の発電プラントでの白金の使用量を前述の 6.5 g/kw で計算すると、 6.5 t となり、さらに使用済の電極から 95% の白金が回収できるので、現在の白金の年間生産量 80 t と比較して、資源的には問題ないと考えられる。

以上、白金触媒の利用について、無機化学工業と現在注目を集めている分野について説明したが、もちろん貴金属触媒はこれだけでなく、最初に示した表-6のよう

表 6 貴金属触媒の応用例

関連工業部門	応 用 反 応	使 用 触 媒
石油精製	接触改質 水素化分解	Pt/アルミナ・ハロゲン、Pt-Ir/アルミナ、Pt-Re/アルミナ Pt/シリカアルミナ
肥料・無機工業薬品	アンモニア酸化(硝酸工業)	Pt-Rh 網
石油化学	二重・三重結合の水素化 ナフサ分解残渣油の水素化 芳香族の水素化 ケトン類、アルデヒド類の水素化 ニトロ化合物の水素化 ニトリルの水素化 脂肪酸および油脂の水素化 エチレンの精製(アセチレンの選択水素化) 酸化エチレンおよびエチレングリコールの製造 アセトアルデヒドの製造 酢酸ビニルの製造(アセトオキシレーション) キシレンの異性化 アミンのアルキル化 ケトンの脱水素反応 カプロラクタムの製造 ヒドロキシルアミンの製造 プロピレンのヒドロホルミル化 過酸化水素の製造 脱ハロゲン化水素反応 芳香族アミンの水素化	Pt/炭素、PtO ₂ 、Pd/アルミナ、Pd/炭酸カルシウム、Pd/炭素、Pd/シリカアルミナ Pd/アルミナ Pt/炭素、Pt/アルミナ、PtO ₂ 、Rh/アルミナ、Pd/炭素、Ru/炭素、RuO ₂ Pt/炭素、Pd/炭素、Ru/炭素 Pd/炭素、RuO ₂ 、Pt/炭素、Rh/炭素 Pt/炭素 Pd/炭素、Ru/炭素 Pd/アルミナ Ag/アルミナ PdCl ₂ -CuCl ₂ Pd/シリカ Pt/シリカアルミナ、Pt/アルミナ Pt/炭素 Pd/炭素 Pt-Rh 網 Pd-Pt/炭素 Rh 錯体 Pd/アルミナ Pd/炭素 RuO ₂ 、Rh/炭素
天然ガス・合成ガス	青酸の製造 ホルムアルデヒドの製造 メタン化	Pt-Rh 網 Ag Ru/アルミナ
医薬・油脂・食品工業	化粧品用油脂および高級アルコール類の水素化 ストレプトマイシンの製造 立体化学的水素化 ハロゲン化物、複素環化合物の水素化 そのほか石油化学に類似した反応に各種貴金属触媒を使用している	PtO ₂ Pd/炭素 Pd/炭素、Ru/炭素
公害防止	工場排ガス浄化 自動車排ガス浄化	Pt/コーゼライト、Pt/アルミナほか Pt、Pd、Rh/コーゼライト
工業用ガス精製	水素、不活性ガスからの酸素除去 炭酸ガスからの水素除去	Pt/炭素、Pt/アルミナ、Pd/アルミナ Pt/アルミナ

表-7 白金装置を用いるガラス製品例

光学関連分野	レンズ, プリズム, フィルター
電気・電子関連分野	電子管, 管球 IC マスク, 被覆用ガラス はんだガラス
通信・情報分野	光ファイバー, マイクロレンズ
機械材料分野	ガラス繊維 結晶化ガラス
生物・バイオ分野	医療用ガラス, バイオガラス

に化学工業, 医薬食品工業, 公害防止など広い範囲で使われている。

図-18 大気中 1400°C, 1.5 mm 厚さの板のクリープ破断強さ

5. ガラス工業用貴金属材料

高温のガラス用溶融体を取扱う工業では, 貴金属のうち, 白金と白金-ロジウム合金が最も重要である。これは, 1600°C 程度までの酸化物の溶融体に対し, 白金は唯一の耐食性をもつ, 加工性の良好な金属材料であるからである。表-7 に白金系装置を用いて作られているガラス製品をまとめた。又, 最近では, ガラスの高品質化及

1,400°C で 500時間熱処理後の Pt (左側) と ZGS・Pt (右側) の断面組織 (×20)

1,400°C で 500時間熱処理後の Pt-Rh 10% (左側) と ZGS・Pt-Rh 10% (右側) の断面組織 (×50)

図-19 結晶粒の大きさ

表-8 西側世界の白金, 及び金の需給

(単位: トン/年)

白金 (Pt)		1982	1983	1984	1985	1986
供給	南アフリカ	61	64	71	73	73
	カナダ	4	2	5	5	5
	その他	1	1	1	1	1
	ソ連売却	12	9	8	7	9
	[合計]	77	77	85	86	88
需要	西欧	10	10	13	12	15
	日本	33	30	35	39	31
	北米	22	22	28	31	37
	西側世界その他	7	6	5	5	5
	[合計]	73	68	83	89	90
金 (Au)		1982	1983	1984	1985	1986
供給	西欧	12	14	15	17	17
	北米	112	136	152	170	216
	ラテンアメリカ	104	141	148	172	171
	極東	42	45	49	56	69
	(日本)	(6)	(6)	(7)	(9)	(14)
	アフリカ	710	727	734	725	693
	オーストラリア	46	51	60	93	115
	[合計]	1,028	1,115	1,160	1,233	1,281
需要	西欧	418	358	402	448	432
	北米	184	218	226	231	284
	ラテンアメリカ	42	25	26	39	53
	中東	184	176	237	225	224
	極東	193	187	299	277	466
	(日本)	(95)	(103)	(129)	(131)	(343)
	アフリカ	97	126	99	42	23
	オーストラリア	7	6	4	5	7
	[合計]	1,252	1,218	1,464	1,467	1,666

表-9 金，及び白金族金属の主な用途(1984)

「貴金属の科学」(田中貴金属工業㈱による)

び，精密化の要求に対応する為に，従来の白金材料とは違った新たな白金合金が開発されている。その一例として，ZGS 合金 (Zirconia Grain Stabilized の略) があるが，これは白金または，白金合金中に酸化ジルコニウムの微粒子を，均一に分散した分散強化材料である。高温における耐クリープ性に優れる為，白金装置や部品の寿命を数倍に伸ばすことが出来る材料である。白金，白金ロジウム合金及び，ZGS 白金の高温クリープ破断強さの比較を図-18に，又，1400°C 500時間熱処理後の結晶粒の比較を図-19に示した。複合材の繊維強化材として利用されるガラス長繊維糸糸用ブッシングなど，高温で利用される精密装置用として非常に有効な材料である。

6. 貴金属の需要と供給，及び，その主な用途比率

代表的な貴金属である金，及び白金の西側世界の需要

と供給について，表-8 に統計数字 (1986年度確定値まで) を整理してまとめた。又，表-9 に金，及び白金族金属の主な用途について，その比率をグラフに整理したので，参考にして頂きたい。白金が宝飾品に使われるのは，日本特有の現象である。又，本年度1988年10月から，EC 諸国 (欧州共同体) も 2,000 cc 以上の排気量の車から排ガス規制されることから，年間2 トン増の需要が見込まれる。

表-10 に，西側世界の中の日本の需要の比率を整理してみたが，貴金属においても，日本が消費大国であることを示している。最近では，台湾等の NICS も投資用の退職目的で，金の需要が急速に伸びていることは，注目に値する。

7. おわりに

限られた紙面に，貴金属の用途を詳細に記述すること

表-10 貴金属における日本の需要比率

(日本/西側世界%) 単位: t/年・% (1984年)

	Au	Ag	Pt	Pd	Ru	Rh	Ir	Os
日本 (%)	268 (25%)	2,446 (22%)	33 (42%)	40 (42%)	2	2	0.3	
西側諸国計	1,050	11,280	78	96	6	7	0.7	

は不可能に近い程広い。しかし、この高価な貴金属が、今後も各工業分野に巾広く使われて行くことは、間違いないと思う。貴金属は、新素材の“キーマテリアル”の存在であるが、反面、徐々に貴金属以外の金属に移行して行ったり、その使用量をなるべく少なくして行く努力

がされているのも事実である。

人類にとって貴重であり、且つ、限りある資源である使用済貴金属を、再資源化することは、我々の大きな役割の一つと考える。この貴金属の再資源化は、未だ研究の余地も多い。