導電ペーストの脱バインダー過程における金属粒子の触媒作用

Catalytic Activity of Metal Particles in the Binder Burn-out of Conductor Paste

杉村 健一, 伊藤 弘展

Ken-ichi Sugimura, Hironobu Ito

Received 7 April 2008 ; Accepted 16 May 2008

In order to investigate the behavior of binder burn-out for developing thin-film electrodes for the electronic devices, various metal pastes were employed and the effects on the binder burn-out were studied. It was found that the precious metal paste showed catalytic activity during the binder burn-out and that the catalytic activity depended on the manufacturing process. In case of the dispersion process with the destruction of the oxidation film, it was found that the catalyst activity was enhanced by the dispersion since the oxidation film was destroyed by the dispersion to form new catalyst active metal surfaces. On the other hand, in case of the dispersion process without the destruction of the oxidation film, the catalyst activity remained the same by the dispersion.

Keywords : Binder burn-out, Metal, Catalytic activity, Oxidation film

1. 緒 言

電子機器の小型・高機能化の要求から、それに使用される電子部品についても同様に小型・高性能化が求められている。電子部品の小型・高性能化を達成するためには様々な技術革新が行われているが、内部電極として使用する各種金属ペーストの薄層・多積層化技術もその一つである^{1, 2)}。電子部品は、一般にセラミックシート上に電極ペーストを印刷、積層し、電極とセラミックを同時焼成することで製造される。その積層数が多層になればなる程、焼成時のクラック等³⁾の欠陥の問題が深刻となる。その主な原因は次の二つが挙げられる。①セラミック層と電極層の収縮挙動の差、②脱バインダー挙動の差である。前者の収縮挙動差については、電極ペースト中にセラミック等を添加し収縮を抑制する種々対策法が取組まれている^{4~6)}。著者らは、セラミック層よりも収縮が早い電極ペーストの収縮の制御には、ペースト中の粉体粒子の充填性を上げ乾燥塗膜密度をいかに高くするかが重要な項目

の一つであることを報告した。そして、そのためには金属ペースト中に添加するより微小なセラミックの粒径について、金属粒子間の3重結合点(スリースポット)にセラミック粒子が優先的に充填される場合が望ましく、金属粒子径の0.225倍が最適充填における最大粒径であると報告した⁷⁾。一方で、後者の脱バインダー挙動については、今までに詳細の検討がなされていない。

本研究は、各種金属粒子を用いた電極ペーストの脱バインダー挙動について検討し、ペースト中の樹脂の燃焼時における金属粒子種による触媒作用の差を報告する。さらに、触媒作用が金属表面の酸化皮膜の存在の有無に影響があることに着眼し、ペースト製造における微粒子の分散工程と金属表面の酸化皮膜の変化と触媒作用について報告する。

2. 実験方法

2.1 金属ペーストの作製方法

金属粉は Fig. 1 に示すように、自社製の湿式合成粉の Pt と Pd、市販の Ag (三井金属鉱業(株)製 EHD)、Ni (東邦チタニウム(株)製 NF-40)、Cu (三井金属鉱業(株)製 1050Y) 粉を選択し、エチルセルロース (以下 EC と省略。Dow Chemical Company 製 EC10 と 45) 樹脂をターピネオール (日本香料薬品

ノリタケ機材株式会社 技術部
(〒470-0293 愛知県西加茂郡三好町大字三好字東山320-3)
TEL 0561-34-4906
Engineering Department, Noritake Kizai Co., Limited
(320-3 Higashiyama, Miyoshi, Miyoshi-cho, Nishikamo,
Aichi 470-0293, Japan)

Fig. 1 SEM image and size distribution of various metal particles

(株) 製ターピネオールC) に溶解させたビヒクルと金属3本ロールミル((株) 井上製作所製 S-9X20) を使用しペーストを作製した。

また、ペースト作製における分散方法は、3本ロールミルの他、材料への機械的損傷が少ない分散方法の一つで超高压の流体を対向衝突させることで分散させる分散機(スギノマシン(株) 製 HJP-25005) を使用し、分散方法の差による脱バインダー挙動の変化を検討した。

各々の評価に基づきペーストの作製方法は異なるため、以下、各項に作製方法の詳細を述べる。

2. 2 金属ペーストの脱バインダー挙動の評価方法

各種金属粉をビヒクルと混合し、3本ロールミルで4パス行いペーストを作製した(金属含有率 50wt %, EC 3wt %, ターピネオール 47wt %)。

作製したペーストの脱バインダー挙動を、TG-DTA((株) リガク製 TAS-300) を使用し、Al パンにて大気中で室温から 400℃ まで 10℃/min で昇温し測定した。

TG-DTA の解析方法としては、以下に着眼した。

EC 樹脂の燃焼の終点温度は、TG 曲線で燃焼が完了し、重量が一定を示すようになった温度を終点とした。但し、酸化する金属のペーストについては、TG

曲線が EC 樹脂の燃焼による減量から金属の酸化による増量に転じるボトム温度を終点温度とした。EC 樹脂の燃焼の変曲点温度は、TG の微分曲線のピーク温度から求めた。EC 樹脂の燃焼速度は、TG 減量曲線の接線の傾きより、単位温度あたりの重量減量変化率で算出した。さらに、DTA ピークの面積から DTA ピーク発熱量を算出した。

また、金属粉単体の酸化挙動についても同様に TG-DTA を使用し、Al パンにて大気中で室温から 600℃ まで 10℃/min で昇温し測定した。

2. 3 分散パス回数の評価方法

2. 2 と同様にペーストを作製した。その際、3本ロールのパス回数を 1~4 回まで変化させたペーストを作製し、それらの脱バインダー挙動を TG-DTA にて測定した。

Ni 粒子の分散後の箔化の確認には走査型電子顕微鏡 SEM(日本電子(株) 製 JSM-5600LV) を用い、粒子の表面観察には透過型電子顕微鏡 TEM((株) 日立製作所製 H-9000) を用いた。

各種金属粉の結晶相の同定には X 線回折装置 XRD((株) リガク製 RAD-RVB) を使用し、金属粉中の酸素の定量には不活性ガス融解-赤外線吸収法(LECO ジャパン(株) 製 TC-436AR) にて測定した。

Table 1 Decomposition behavior of various metal pastes

Type of metals	TG decomposition temperature (°C)	TG inflection point temperature (°C)	Decomposition speed (%/°C)	Number of DTA peaks
... ※	350	255	0.079	2
Pt	237	174	0.14, 0.066	2
Pd	192	184	0.38	1
Ag	265	242	0.12	1
Ni	340	228	0.028	2
Cu	270	235	0.041	1

※ Vehicle only (Metal less)

Fig. 3 TG-DTA chart of Cu powder

Fig. 2 TG-DTA charts of various pastes

2. 4 分散方法の評価方法

分散の進行に伴う脱バインダー挙動の変化が顕著であったNiについては、3本ロールミルに対し、金属粒子に機械的損傷を与えない分散方法として、対向衝突分散機を選択し、同一組成で分散したペーストの脱バインダー挙動を同様にTG-DTAにて測定した。また、粒子の表面観察をTMAにて行った。

3. 結果と考察

3. 1 金属ペーストの脱バインダー挙動

Table 1には、各種金属ペーストの脱バインダー挙動について、**Fig. 2**に例として示したTG-DTA測定から算出した結果を、ペースト作製の際に使用したビヒクル単体の測定結果も対照として入れて示す。

ビヒクル単体に対し、金属ペーストの場合、いずれの場合も燃焼温度の低温化が確認された。金属種により、その挙動は著しく異なった。Pt, Pd, Agといった貴金属ペーストは著しい燃焼温度の低下が確認され、特にPt, Pdで顕著であった。一般に、これら貴金属については様々な触媒作用を持つことが知られているが、EC樹脂の燃焼に関しても触媒作用があり燃焼温度を低下させると考えられる。

さらに、Ni, Cuペーストでも燃焼温度の低下が見られ、卑金属でも触媒作用により、EC樹脂の燃焼温度を若干低温化させると考えられる。但し、**Fig. 3**に示したCu粉のTG-DTA測定から分かるように、Cuは約140°Cといった著しく低温から酸化するため、**Fig. 2**のCuペーストの測定では、EC樹脂の燃焼による減量と並行してCu粉の酸化による増量が起こることから、TG曲線が減少と増加を繰り返すため、大気中の測定ではEC樹脂の燃焼の終点温度は明確に確

Fig. 4 Relationship between times of dispersion and calorific value of DTA peak

認できなかった。

燃焼速度については、EC樹脂の燃焼温度の低温化が見られた貴金属ペーストは著しく早く、触媒作用によりEC樹脂の燃焼がより低温から急激に起こることが分かった。ここでPtペーストの場合、Fig. 2に示すように2本のDTAピークが検出され、TG曲線でも2段階に減量するため、各々の傾きを算出した。

3. 2 脱バインダー挙動における分散パス回数の影響

3本ロールの分散パス回数を変更させた各種金属ペーストを作製し、分散回数差によるEC樹脂の燃焼挙動の変化の有無を次に検討した。

Fig. 4には、各種ペーストのパス回数とDTAピークの発熱量の関係を示す。強い触媒作用が確認されたPtとPdはDTAの発熱ピーク面積が著しく大きくなり、電極と誘電体層が積層された電子部品の焼成を考えた場合、脱バインダー時に電極中の樹脂の燃焼が急激に大きな熱の発生を伴い起きることは、クラックが非常に発生しやすいと予想される。その対策としては、燃焼温度以下の低温で長時間かけて脱バインダーを行う等、工夫が必要である。

Fig. 5には、各種ペーストのパス回数とDTAピーク温度の関係を示す。Pd、Ni、CuはEC樹脂の燃焼

Fig. 5 Relationship between times of dispersion and DTA first peak temperature

Fig. 6 TG-DTA charts of Ni pastes of dispersion before and after

に伴うDTAの発熱ピーク温度がパス回数の増加に伴い低温化した。中でもFig. 6に示すように、Niペーストでは分散前ではDTAピークが1本であったものが、1パス以降すべてで低温側に新たなピークが発現し2本のピークとなった。2本のDTAピークの内、より高温の第二ピーク温度の変化はほとんど見られないが、第一ピーク温度は分散パス回数の増加に従い低温化し、その温度とほぼ一致するTG曲線の変曲点温度も同様に低下した (Fig. 7)。

また、Pdペーストは検出されるDTAピークは1本で、そのDTAピーク温度と同時にTG変曲点温度も低温化した。但し、Cuペーストについては、前述したとおり、EC樹脂の燃焼とCu粉の酸化が同時に起こるためTG曲線が減少と増加を繰り返すため、TG変曲点温度についてはパス回数に伴う大きな変化

Fig. 7 Relationship between times of dispersion and TG inflection point temperature

Fig. 8 TEM images of Ni particle of dispersion before (a) and after (b)

は見られなかった。

Pd, Ni, Cu について、パス回数による EC 樹脂の燃焼挙動の変化の原因を検討するために、金属表面に存在する酸化皮膜に着眼し次に述べる検討を行った。

Fig. 8 (a) (b) には、分散前後で最も変化が確認された Ni について、分散前後の Ni 粒子の表面状態を確認した TEM 写真を示す。分散前の Ni 粒子は 7nm 程度の均一な NiO の酸化皮膜で表面が覆われている。しかしながら、4 パス分散後の Ni 粒子の表面にはその酸化皮膜が 2nm 程度と薄くなっていることが分かった。ここで、3 本ロールでの分散は、材料をロール間に強制的に通過させて行うため、材料への機械的損傷が大きいことが分かっている。今回の 4 パス分散したペーストは、分散前の金属粉には確認されない Fig. 9 の SEM 写真に示したような粒子が潰れた箔状粒子も発生しており、3 本ロールによる分散方法は金属粒子への機械的損傷が大きいことが示唆される。よって、分散後に酸化皮膜が薄くなる原因としては、3 本ロールでの分散過程で酸化皮膜が除去されたと考える。分散過程で一部露出した活性な金属表面は、触媒活性がより強いと考えられ、分散パスの増加に従い金属表面の露出も増し、EC 樹脂の燃焼が低温化したのではないかと考える。

Fig. 9 SEM image of Ni paste after dispersion

Table 2 Amount of oxygen for various metal powders

Oxygen (wt%)	
Pt	0.06
Pd	0.14
Ag	0.02
Ni	0.48
Cu	0.55

そこで、今回使用した各種金属について酸化皮膜の有無を XRD で調査した。しかしながら、すべてにおいて金属酸化物の結晶相は検出されず、その存在は有ったとしてもごく微量であることが分かった。

Table 2 には、さらに金属中に含まれる酸素量を不活性ガス融解-赤外線吸収法で測定した結果を示す。分散強度によって EC 樹脂の燃焼挙動に変化が確認された Pd, Ni, Cu については、酸素量が Pt, Ag と比較し多く、表面により多くの酸化皮膜が存在していることが予想される。そして、分散時にその酸化皮膜が除去されることで、EC 樹脂の燃焼が変化、促進されると考えられる。

3. 3 脱バインダー挙動における分散方法の影響

酸化皮膜の除去の有無による EC 樹脂の燃焼への影響をさらに検討するために、材料への機械的損傷が少ない分散機の一つとして対向衝突分散機で分散したペーストを作製し、EC の燃焼挙動を検討した。

Fig. 10 には、3 本ロールミル品と比較した対向衝突分散品の TG-DTA 測定結果を示す。対向衝突分散ペーストは、3 本ロールミル分散ペーストと比較し、より低温の DTA 第一ピークも確認されず、TG 変曲点温度も分散前のペーストと変化が無かった。また、Fig. 11 に示した TEM による粒子表面の観察においても、3 本ロール分散で確認されたような表面の酸化皮

Fig. 10 TG-DTA chart of Ni pastes made by different process

Fig. 11 TEM image of Ni particle made by impact dispersion

膜の厚みの変化は無かった。

以上の検討より、ペースト分散時における EC 樹脂の燃焼挙動の変化については、金属粉の表面状態の変化にあると考えられ、特に表面に酸化皮膜が存在しているような金属粉を使用する場合、分散によりその皮膜が破壊される場合に変化が生じると考えられる。

4. 結 言

各種金属ペースト中の EC 樹脂の燃焼について、金属種差、分散強度と分散方法について検討し、以下のことが明らかとなった。

- 1) 貴金属ペーストは、その触媒作用によりペースト中の樹脂の燃焼温度が約 100~150℃ 低下する。特に Pt, Pd で顕著であり、燃焼速度が著しく早くなり、燃焼時に発生する熱量も大きくなる。電極とセラミック層が積層された電子部品の焼成を考えた場合、脱バインダー時のクラックが非常に発生しやすいと予想される。その対策としては、燃焼温度以下の低温で長時間脱バインダーを行う等、工夫が必要である。
- 2) 触媒不活性な酸化皮膜に覆われている金属で、3 本ロールミルの分散ように分散過程でその酸化皮膜が除去される場合については、分散の進行とともに触媒作用が徐々に強くなり、樹脂の燃焼温度が低温化する。
- 3) 触媒不活性な酸化皮膜に覆われている金属でも、対向衝突分散のように酸化皮膜が除去されない分散を行った場合、分散前後で EC 樹脂の燃焼温度に変化がない。

References

- 1) Lee, J.-Y., J.-H. Lee, S.-H. Hong, Y. K. Lee and J.-Y. Choi: "Coating of BaTiO₃ Nano-Layer on Spherical Ni Powders for MLCC", *Adv. Mater.*, **15**, 1655-1658 (2003)
- 2) Yamamatsu, J., N. Kawano, T. Arashi, A. Sato, Y. Nakano and T. Nomura: "Reliability of multilayer ceramic capacitors with nickel electrodes", *J. Power Sources*, **60**, 199-203 (1996)
- 3) Shin, Y. I., K.-M. Kang, Y.-G. Jung, J.-G. Yeo, S.-G. Lee and U. Paik: "Investigation of useful or deleterious residual thermal stress component to the capacitance of a multilayer ceramic capacitor", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 1427-1434 (2003)
- 4) Ueyama, R., M. Ueyama, K. Koumoto and K. Kuribayashi: "The Effect of BaTiO₃ Addition Amounts on the Properties of Ni Paste for Internal Electrodes of MLC", *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 351-354 (2001)
- 5) Ueyama, R., M. Ueyama, K. Koumoto, T. Yamamoto and K. Kuribayashi: "The Effect of BaTiO₃ Addition Amounts on the Firing and Electric Properties of Ni Paste", *J. Japan Soc. Powder and Powder Metall.*, **48**, 392-396 (2001)
- 6) Ueyama, R., K. Koumoto, K. Yubuta and T. Fujii: "The Effect of Particle Size of BaTiO₃ Nano-Particles on the Firing Property of Ni Paste for Internal Electrodes of MLCC", *J. Ceram. Soc. Japan*, **111**, 282-284 (2003)
- 7) Sugimura, K., K. Nakayama and N. Iida: "The Effect of Addition Amounts and Particle Sizes of BaTiO₃ on Nickel Electrode Paste", *J. Ceram. Soc. Japan*, **115**, 182-185 (2007)