

【博士学位論文】

電子部品用ペーストの開発および事業化

(Development and Commercialization of Pastes  
for Electronic Parts)

平成 20 年 1 月

中山 和尊

## 目次

目次	
第1章 緒論	1
1-1 緒言ならびに研究の背景	1
1-2 電子部品, 電子デバイス	1
1-2-1 総論	1
1-2-2 電子部品, 電子デバイスの市場	3
1-2-3 積層セラミックコンデンサー(MLCC)	5
1-2-4 プラズマディスプレイ (PDP)	11
1-3 電子ペーストの重要性	15
1-3-1 電子ペーストについて	15
1-3-2 電子ペーストの歴史	17
1-3-3 基板	23
1-3-4 金属粉	27
1-3-5 表面処理	31
1-3-6 混練	35
1-3-7 電子ペーストの使用用途	37
1-4 印刷技術	39
1-4-1 印刷技術について	39
1-4-2 スクリーン印刷	41
(1) スクリーン印刷の概要	41
(2) スクリーン印刷におけるペースト粘性	43
(3) スクリーン印刷の課題	45
1-4-3 感光性ペースト	49
1-5 本研究の目的と構成	51
「第1章の参考文献」	55
第2章 電子材料用高耐久性白金粉末およびペーストの開発	63
2-1 緒言	63

2-2	実験	65
2-2-1	キレート被覆熱処理白金粉末の作製方法	65
2-2-2	粉末特性評価方法	65
2-2-3	ペースト特性評価方法	67
2-3	結果と考察	69
2-3-1	キレート被覆熱処理白金粉末の試作結果	69
2-3-2	粉末特性評価結果	69
2-3-3	ペースト特性評価結果	73
2-4	結言	77
	「第2章の参考文献」	79
第3章	高信頼性鉛フリー銀導体ペースト	81
3-1	緒言	81
3-2	実験	83
3-3	結果と考察	85
3-4	結言	91
	「第3章の参考文献」	93
第4章	BaTiO <sub>3</sub> の添加量及び粒径がニッケル電極ペーストに及ぼす影響	95
4-1	緒言	95
4-2	実験	95
4-3	結果及び考察	99
4-4	結言	105
	「第4章の参考文献」	107
第5章	感光性銀ペーストの応用による大画面PDP用の薄層化電極形成技術	109
5-1	緒言	109
5-2	実験	111
5-3	結果と考察	111
5-3-1	ポリマー材料の選定	111
5-3-2	感光性銀ペーストの露光、現像による諸特性の解析、最適化	115
5-3-3	焼成膜の低抵抗化	117

---

5-4 結 言 .....	119
「第5章の参考文献」 .....	122
第6章 透明誘電体層用の真空焼成炉 .....	125
6-1 緒 言 .....	125
6-2 実 験 .....	127
6-2-1 ガラス組成の組合せ .....	127
6-2-2 真空度 .....	127
6-2-3 真空ゾーン .....	129
6-3 結 言 .....	129
「第6章の参考文献」 .....	133
第7章 結 論 .....	135
謝 辞 .....	

## 第1章 緒論

### 1-1 緒言ならびに研究の背景

電子部品、電子デバイスは電子機器のハイテク化に大いに貢献しており、その主要材料の一つに電子ペーストがある。

本研究は、環境に配慮しつつ、電子部品・電子デバイスの高信頼性化・高機能化を実現できる電子ペーストの研究開発、および事業化を行うことを目的とした。

### 1-2 電子部品，電子デバイス

#### 1-2-1 総論

成長著しいエレクトロニクス産業は、電子機器，電子部品，電子デバイス，情報ソフトウェアサービスに大きく分類される。

世界のエレクトロニクス産業の市場規模は2005年で250~300兆円と、この数年約15%成長し、電子機器の市場規模は、120兆円が見込まれている。<sup>1)</sup>(Fig.1-1)

IT(情報通信技術)の発展を背景に通信機器、コンピューターが大幅に伸び<sup>2)</sup>、また、デジタル化、ネットワーク化、薄型化でAV機器も大幅に伸びている。生産現場は、世界の製造工場と呼ばれる中国を始め東南アジアが著しく成長をしている。電子部品は、電子機器の重要な構成要素で、今日の電子機器のデジタル化、高機能化、多機能、小型化にはなくてはならない。

日本は、電子部品の生産に絶対的有意性を持っている。生産金額は日本国内および、海外の日系企業を含めると世界の50%以上を超える。<sup>3)</sup>(Fig.1-2)

ハイテク技術力が必要な電子機器用の部品は、日本のシェアが大変高く、特に技術力の高いものは占有率が全世界の90%を占めているものもある。

電子デバイスは、1990年代初めに日本が米国を追い越すところまでいったが、バブル崩壊後、大幅な地盤沈下がおき2000年代に入ると韓国を始めに台湾、中国の台頭がはげしい。近年の半導体は韓国、ディスプレイは韓国、台湾、中国が大きく成長している。

今後最も高い成長が見込まれるソフトのサービス分野では、年率20%~30%の上昇が見込まれる。米国の成長は目覚ましい一方、日本の各企業の対応の遅れが顕

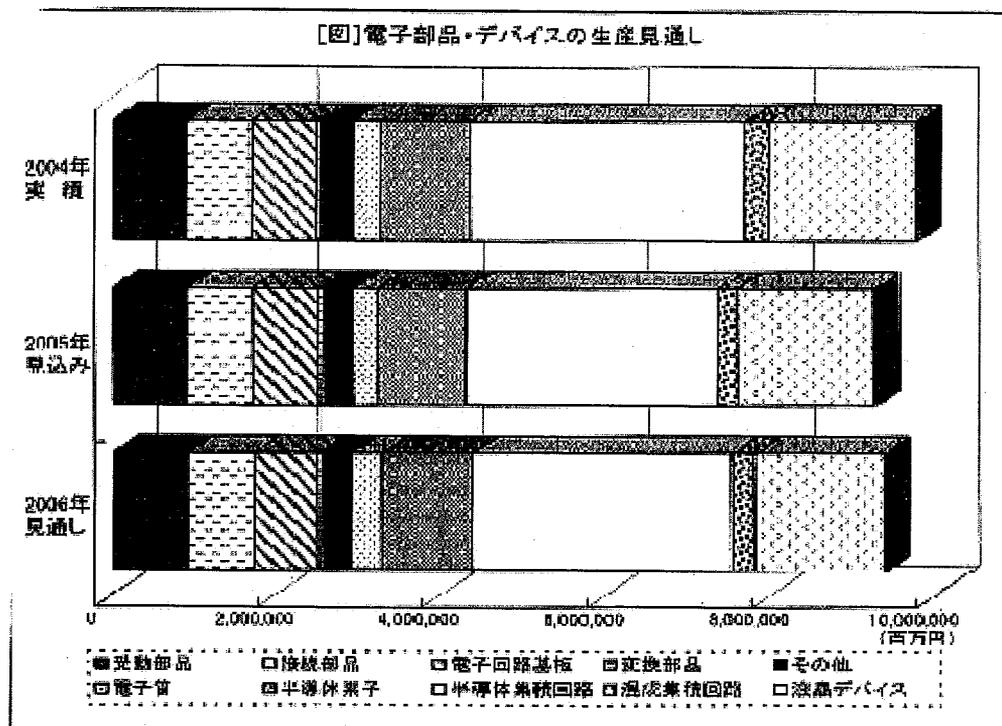
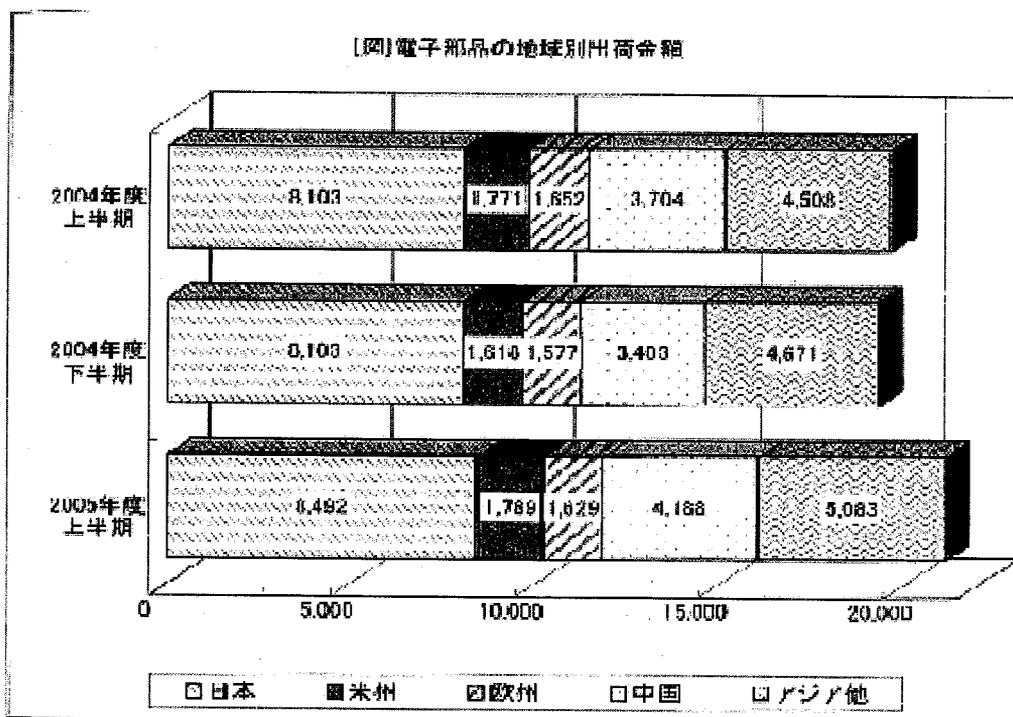


Fig.1-1 電子部品・デバイスの生産見通し 1)



(出所) JEITA

Fig.1-2 電子部品の地域別出荷金額 3)

徴である。しかし、情報ソフトサービスを支えるのは電子部品，電子デバイスのハイテク化であり、日本の技術力が大いに貢献している。

### 1-2-2 電子部品，電子デバイスの市場

電子部品は、受動部品，機能部品，機構部品に分類され、1950年以前の真空管時代からトランジスタ，ダイオード時代を経て、1970年代以降のIC，LSI時代へと移り変わると共に、部品形状もリード線付きのタイプからSMT(表面実装)タイプのチップ型へと大きく変化した。

表面実装の高密度化と共にどの部品も極小化へと進行した。現在、最も小さい部品は、積層セラミックコンデンサー，チップ抵抗の長さ0.4mm幅0.2mmの0402という大きさ<sup>4)</sup>である。受動部品は、コンデンサー，抵抗器，高周波デバイスのフィルターなどが主力商品である。コンデンサーの生産金額は、受動部品の50%以上を占める。生産数量は、コンデンサー，抵抗体共に1兆個/年以上も作られている。機能部品は、光ディスク，磁気ディスク，磁気ヘッドが主な物で、その技術進歩は目覚ましいものがある。磁気ヘッドの技術進歩が記憶媒体を大きく変化させ、大容量化を実現させた。

電子デバイスはディスプレイ，半導体素子，集積回路などが主力商品である。もちろん、回路実装の売上が最も多いが、近年ディスプレイデバイスの大型LCD(液晶ディスプレイ)、PDP(プラズマディスプレイ)の成長は著しい。ディスプレイデバイスの主力は、2005年にCRTからLCD，PDPの薄型ディスプレイへと急速に逆転が起きた。この流れは、デジタル化と、近年の若者，団塊の世代に向けた映画およびスポーツ放送のための大画面の要求、さらにLCD，PDPの急速なコストダウンが大きな要因である。従来のCRTでは、36in.が最大であったが2006年には、松下電器産業が103in.のPDPの販売を始める<sup>5)</sup>など、ますます大型化へと進行している。

電子機器で、個人所持率が1番高い携帯電話は、500~700個/台程度の電子部品が使用され、その中でも特に多く使用されているものが受動部品のコンデンサーと抵抗体で電子部品搭載数の80%を占めている。

電子機器の1番成長の大きいデジタル対応薄型TVのLCD，PDPには、電子

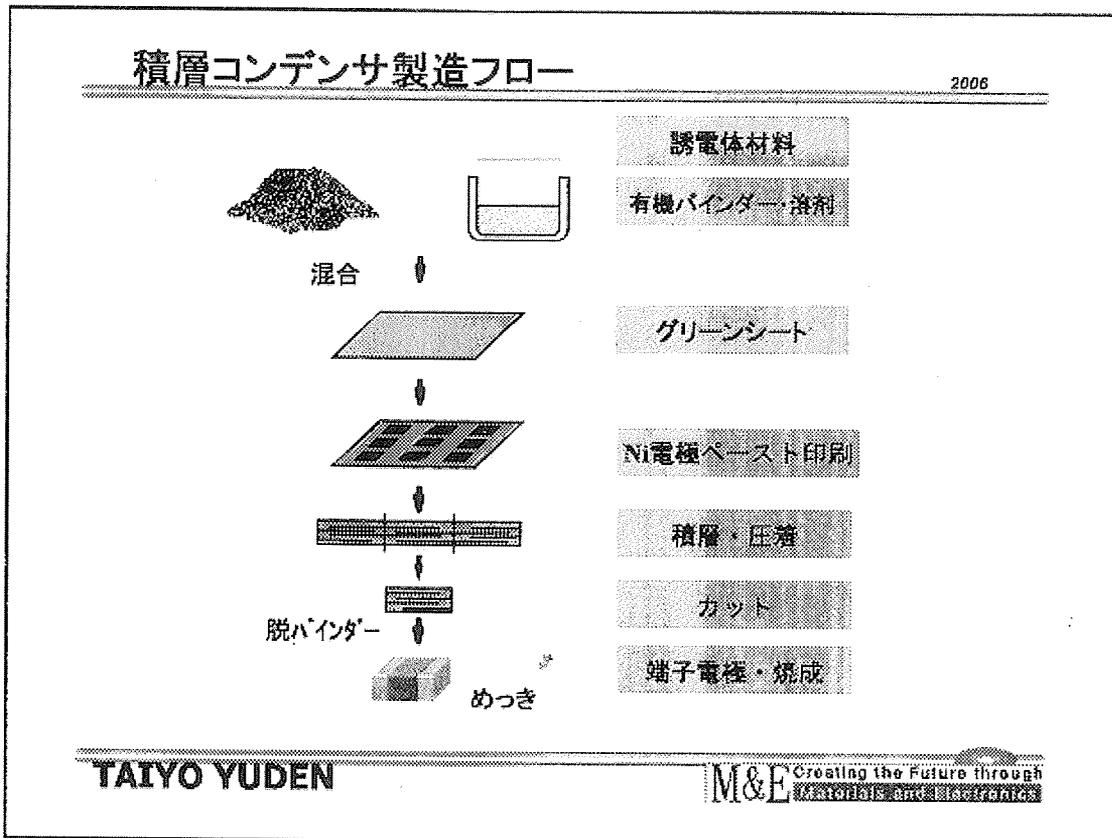


Fig.1-3 積層セラミックコンデンサー製造フロー(1)

## 積層セラミックコンデンサー (MLCC)

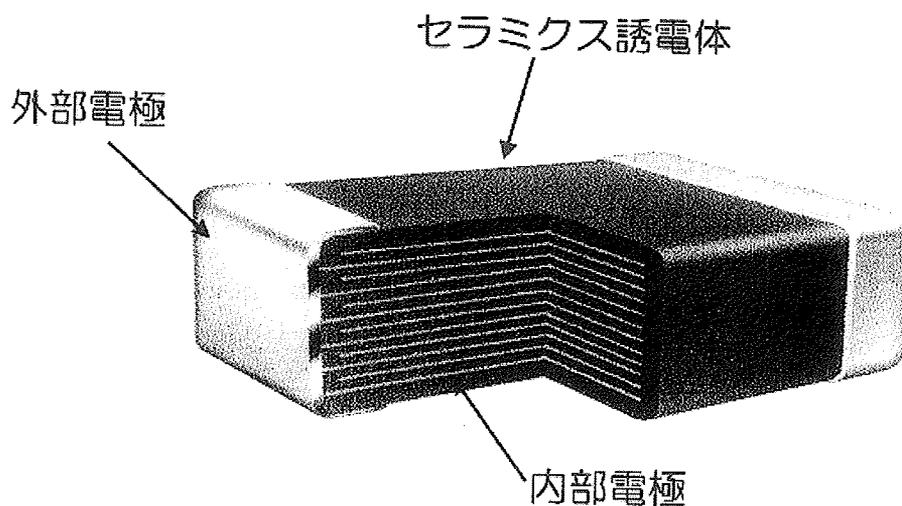


Fig.1-4 積層セラミックコンデンサー外観および断面

部品が 700~2000 個／台も使用され、そのうち受動部品のコンデンサー、抵抗体が部品の 70%を占めている。従来の CRT は電子部品の使用数が大変少なく、100~150 個／台であった。

LCD, PDP 用の部品で金額的に大きいのは、部品数の 10~20%を占める半導体と 1 個／台のディスプレイデバイスである。ここでは、電子機器に使用されている電子部品の代表的な MLCC と、電子デバイスの代表的な PDP について詳細を述べて、今後求められる姿を明確にし、本研究の具体的な目標を説明する。

### 1-2-3 積層セラミックコンデンサー(MLCC)

コンデンサーの基本原理は、1746 年オランダのライデン大学の P.ミュッセルブルック氏のライデン瓶の発明<sup>6)</sup>による。続いて、1908 年米国のゼネラル・エレクトリック社により円筒型アルミ電解コンデンサーが開発された。その後 1920 年に発見された高誘電体である  $TiO_2$  を応用して、ドイツのシーメンス社で 1933 年セラミックコンデンサーが開発された、さらに 1942 年、米国のウェナー氏により  $BaTiO_3$  が発見<sup>7)</sup>されたことにより、製品化の目途がたった。1944 年には村田製作所が初めて円筒型のコンデンサーを商品化した。1955 年頃からは円盤型のコンデンサーがテレビの普及と共に拡大していった。1970 年に米国で積層型コンデンサー(MLCC)が開発され、1970 年代に表面実装の実用化でペーストの第 2 成長期を迎えた。1978 年に村田製作所の坂部氏が非還元型セラミックスを開発し、Ni 電極積層コンデンサーが実用化され 1980 年代に商品化へと拡大してきたが、大きな伸長は出来なかった。一方、1978 年 NEC の米沢氏が鉛複合ペロプスカイト化合物をコンデンサーの誘電体に応用開発した。電極は Ag/Pd で形成されたが、電氣的信頼性で大きな伸長はなかった。1997 年のパラジウム(Pd)価格高騰<sup>8)</sup>をきっかけに、Pd 電極を卑金属もしくは Ag/Pd に代替することが検討された。しかし Ag/Pd は電氣的信頼性の問題と、誘電体に鉛系を使用するため、環境対応による Pb フリー化の流れが出てきて一気に縮小した。一方、Ni 電極品<sup>9)</sup>は、従来の Pd 品に比べて大幅なコストダウンが可能である。さらに、Pd 電極は焼成時に空気中の酸素との酸化・還元により膨張、収縮が発生して、構造欠陥をもたらす重大欠点が発生するが、それに対して Ni 電極は、窒素中で

$$C = \epsilon_0 \epsilon_s \frac{ns}{d} \quad (1)$$

- C : MLCC の静電容量
- $\epsilon_0$  : 真空の誘電率
- $\epsilon_s$  : 誘電体材料の比誘電率
- n : 積総数
- s : 誘電体面積
- d : 一層当たりの誘電体の厚み

Table1-1 平行平板型コンデンサの静電容量値 14)

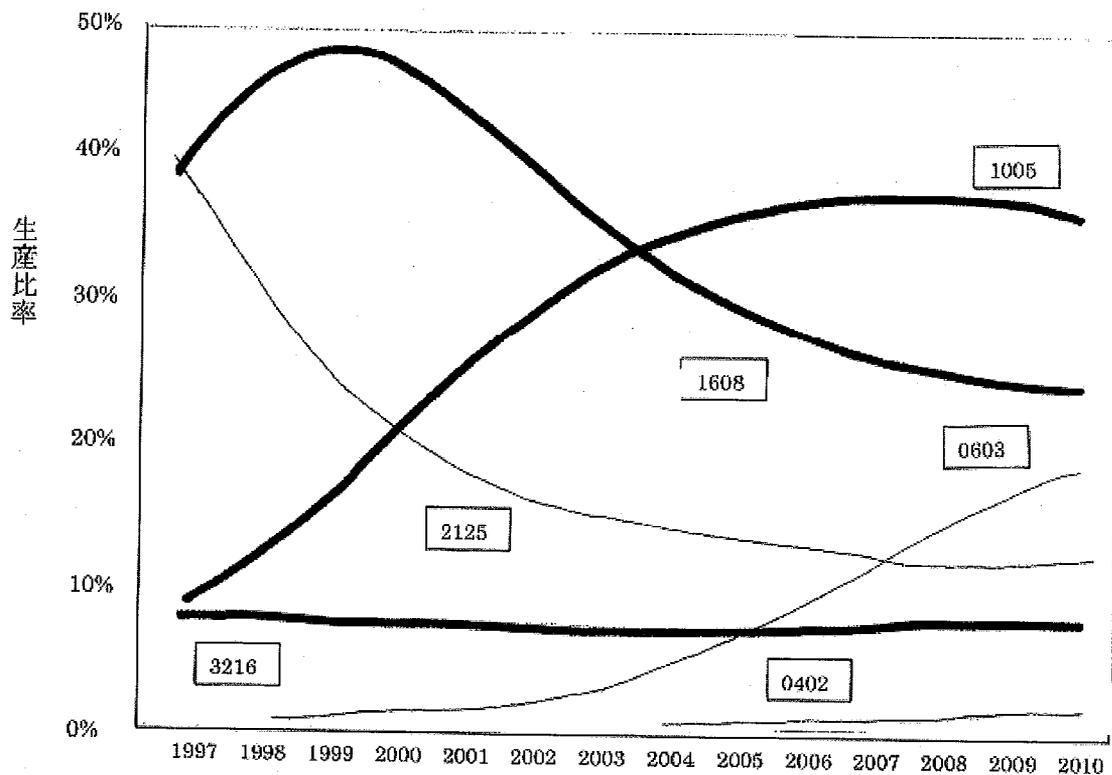


Fig.1-5 MLCC の製品の大きさの生産比率の変化 15)

焼成するため、全くこの様な問題が発生しない。そのことにより小型、大容量化が可能になりペーストの第3次成長期をもたらした。Pd電極を使用したMLCCは、大容量化が難しかったが、Ni電極の採用で多積層化が可能になり大容量も可能になった。さらに高周波特性の良さ、耐熱性の良さ、温度特性を自由に調整できる、さらにチップの搭載を容易にする、かつ無極性であるなど、他のアルミ電解、タンタル電解、フィルムコンデンサー<sup>10)</sup>と比較して特長があるので、年率20%~30%の出荷増で2006年には、9000億個/年も生産されている。内部電極別生産比率は、車載用でPdペースト、高周波でCuペーストが一部使用されているが、Niペーストが95%以上を占めている。

最初に商品化されたセラミックコンデンサーは円筒の内側と外側に電極を焼付ける円筒型、次に商品化されたセラミックコンデンサーは円盤の両面に電極を焼付ける円盤型であった<sup>6)</sup>。1970年代の表面実装化(SMT)電子部品の小型化の要求が出てきて、円筒型のリードを取り除いた方式と円盤型の積層をする方法の2方式で商品化が進められたが、現在は小型化、大容量型に向いている積層型が95%以上を占めている。

Fig.1-3に簡単なMLCCの製造フロー<sup>11)</sup>を示す。またMLCCの概念図をFig.1-4に示す。MLCCは、誘電体セラミックと電極材料を交互に積層し同時に焼成して小型化と大容量をいかに同時に達成するかがポイントである。なお、電極は交互に左右の外部電極に繋がり、誘電体の有効面積を増やしている。

MLCCは、特性により温度補償系と高誘電率系に大別にされる。温度補償系の誘電体は $TiO_2$ が主流で、高誘電率系の誘電体は鉛系複合ペロプスカイト化合物か $BaTiO_3$ 系であったが、鉛系は、RoHS指令<sup>12,13)</sup>で使用できなくなったため、現在はほとんどが $BaTiO_3$ 系である。

$BaTiO_3$ 系の誘電体は、温度依存性を小さくするディスプレッサーとキュリー点を移動させるシフターなどを微量添加して、誘電体特性を変えて使用されている。平行平板型のコンデンサの静電容量値Cは、Table1-1の(1)式の様求められる<sup>14)</sup>。同じ大きさのMLCCの大容量を達成するには、式(1)から誘電体の比誘電率を高くするか、誘電体の厚みを薄くし、積層数を増やし誘電体面積を広げるしかない。

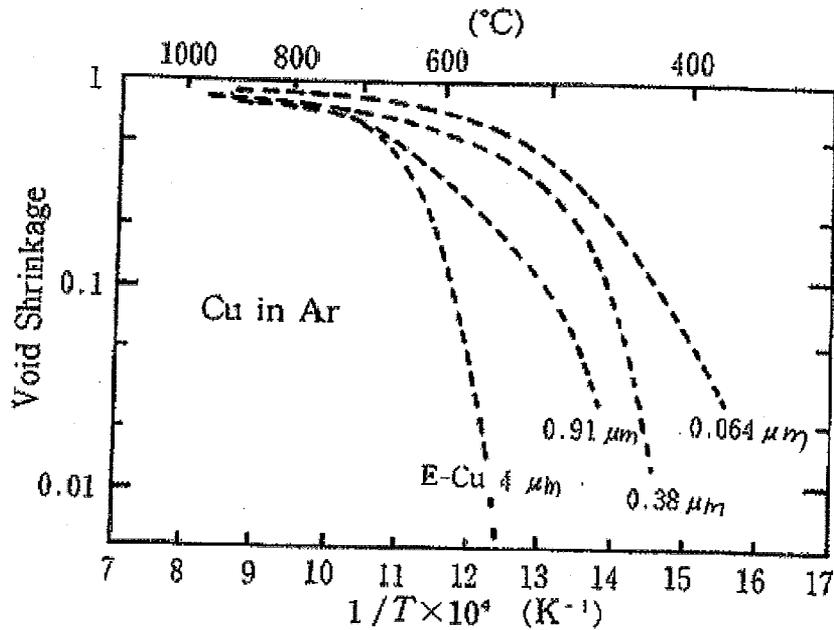
計算上の融点低下

$$\Delta T = T_B - T = 2 \delta T_B / \rho \Delta H$$

- $T_B$  : パルク状態の融点(°K)
- $T$  : 粒子の融点(°K)
- $\delta$  : 非表面エネルギー(exg/cm<sup>2</sup>)
- $\rho$  : 密度(g/cm<sup>3</sup>)
- $\Delta H$  : 融解熱(Kg/mol)

r Å	$\Delta T$ (°C)		
	Pb	Ag	Ni
	327	962	1455
500	3	6	7
100	15	28	33
50	30	59	66

Table1-2 粒径と融点低下の関係 19)



Cu 粉を成形したペレット (5 φ × 5 mm)  
の焼結収縮特性

図中の数字は用いた粉末の粒径(μm)を示す。縦軸は  
空隙減少率を表す。

Fig.1-6 Cu 粉を成形したペレットの焼結収縮特性 20)

アルミ電極コンデンサー、タンタルコンデンサーの代替品として、電子機器の小型化、軽量化に対応するためには、誘電体と電極の厚みをいかに薄くして、積層数を増やす事が大変重要である。MLCCの小型化と大容量化は、電子機器の小型・軽量化の流れで急速に進行している。サイズは、1608が全世界で主流であるが、日本ではMLCCの大きさ別生産数量は2004年に初めて1005サイズが1608サイズを上回ってきた。2006年度超小型品の0603も携帯電話などのRFモジュールを中心に搭載が増加してきた。最近超小型の0402サイズがモジュールの一部に試験的に採用され始めてきた。誘電体厚み、電極体厚みが $1\mu\text{m}$ 以下の薄層化技術と1000層以上を可能にする多積層化技術の組合せで、2012サイズで $100\mu\text{F}$ 以上も実現可能となっている。開発段階ではあるが、誘電体厚み、電極厚みが $0.8\mu\text{m}$ 、積層数1000層以上の発表もされている。Fig.1-5に年代毎のMLCCのサイズと生産比率の変化<sup>15)</sup>を示す。

主流であるNiペーストは、一般的にNi粉末と共材もしくは、 $\text{BaTiO}_3$ 粉と\*ベヒクルの簡単な組成系である。大容量MLCCは、誘電体と電極の焼成厚みがますます薄くなってきて、Ni電極の使用量の増加<sup>16)</sup>から、Ni電極コンデンサーと言われるまでになってきた。Ni電極の特性の向上は、ますます重要度が増加してきている。

大容量MLCCは、層間短絡、断線不良、構造欠陥が発生しやすい。電極ペーストへの要求特性は、均一粒子径の単分散粒子が凝集粒子のない状態になっていることが不可欠である。Niペーストに使用される近年のNi粉末の製造方法はAr中+H<sub>2</sub>中で水素還元するCVD法<sup>17,18)</sup>が主流である。CVD法で作られた粉末は①高純度②高結晶③均一で強固な表面酸化膜④粒子表面がなめらかななどの特徴がある。また、Ni電極はスクリーン印刷で薄く形成したとき①乾燥後のNi粉末密度をいかに高くできるか②表面の粗さ(Ra, Rmax)を共により小さくできるか③Ni粉末とNi粉末よりさらに小さいセラミック粉末を均一に分散することができるかが開発の最大のポイントである。Ni粉末、添加材の微粒化は、酸化開始温度や焼結温度の低下をもたらす。粒径が寄因する融点の低下幅は、Wronskiによって計算された<sup>19)</sup>。Table 1-2に粒径と融点低下の関係についての式と計算上のPb, Ag, Niの融点低下値を示す。粒径が小さくなるほど粒子の融

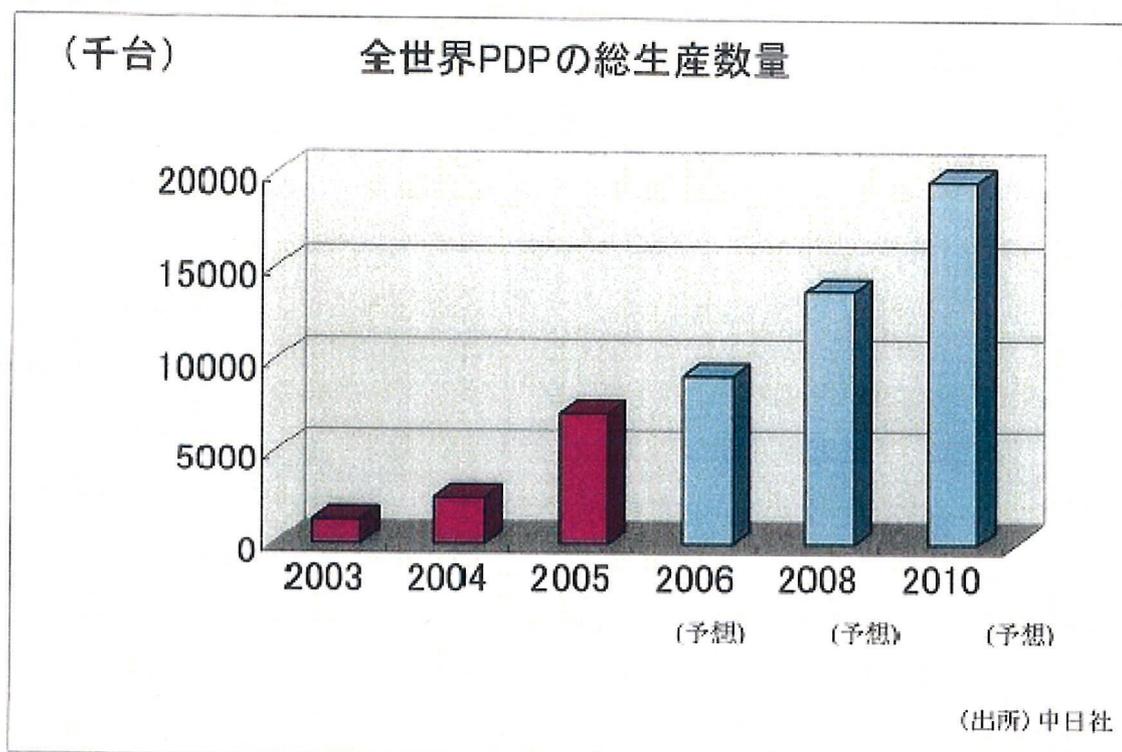


Fig.1-7 全世界 PDP の総生産数量 <sup>24)</sup>

点は下がる。計算上は粒径が 1/10 になると数 10°C の低下になる。これは、粒子の表面エネルギーが、粒径に逆比例して大きくなるからである。特に粒径が 10nm より小さくなると全体の結合エネルギーに対する表面エネルギーの割合が 10% 近くになり、物性への影響を無視出来なくなる。この表面エネルギーの寄与によって、超微粒子では通常の粉末あるいはバルク材に比べて融点や焼結温度が低くなる。実験で粒径と焼結収縮の関係を取って粒径の小粒径化が計算上のようになるかを調べた。0.064  $\mu\text{m}$ 、0.38  $\mu\text{m}$ 、0.9  $\mu\text{m}$ 、4  $\mu\text{m}$  の 4 種類の Cu 粉末を 5  $\phi$   $\times$  5 mm のペレットに固めた後 1000°C まで昇温した時のペレットの空隙減少率を焼結縮率の代替データとして取ったものが Fig.1-6 である<sup>20)</sup>。焼結開始温度は、粒径が 1/10 になると約 100°C 低下し、ほぼ計算値と同じ結果が得られた。さらに単分散微粒子の製造は、大幅な生産性の低下を招くため、価格の大幅な上昇をもたらす。この点も高積層化による小型化対応ペーストの大きな問題である。

\*ベヒクル：高分子量ポリマーのエチルセルロースやアクリル樹脂を低蒸気圧溶剤のブチルカルビールアセテート、テルピネオールなどに溶解してできた粘稠液である。

#### 1-2-4 プラズマディスプレイ (PDP)

ディスプレイデバイスは、現在 CRT, LCD, PDP, VFD, EL, LED など多数存在する。CRT は、TV 用として長年主流であったが、近年のディスプレイデバイスの大型化、薄型化の要求で<sup>21,22)</sup>、PDP, LCD へと代替が進み、2005 年日本の TV 販売台数<sup>23)</sup>が、ついに LCD が CRT を超えた。PDP は LCD の販売量の 10% 程度であるが、42 in. 以上では 80% を占め、海外では 95% を占めている。

PDP は、1985 年に DC 型のモノクローム型が初めてラップトップ PC に搭載されたが、CRT と比較し輝度と発光効率が劣ったため、TV への展開ができず下火になってしまった。AC 型 PDP はカラー用として 1990 年代前半に駆動回路と蛍光体の開発が進み、輝度の課題を解決し、商品化の目処が立った。1993 年に 21 in. のカラーパネルが商品化され、1995 年には 42 in. 級のフルカラー PDP の事業化がスタートした。2000 年に入ると TV 用として商品化が拡大し、2005 年には 700 万台販売された。2006 年にはさらに 30%~40% の伸びが期待された

# PDP構造

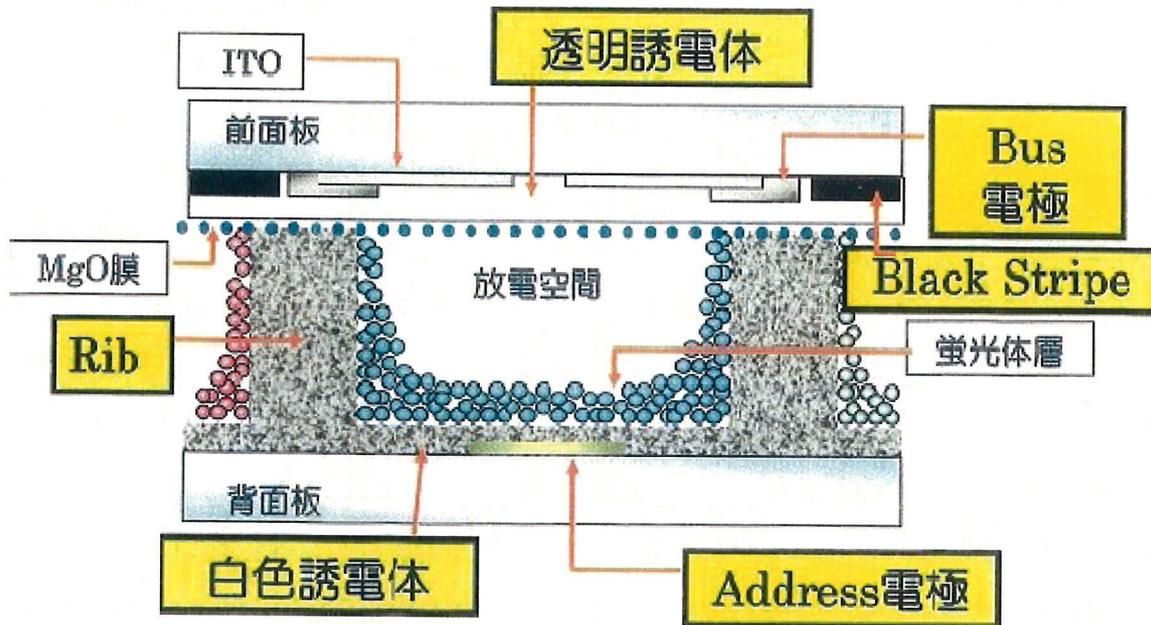


Fig.1-8 PDP 構造図 (ノリタケ機材株式会社内部資料)

## PDPの製造フロー

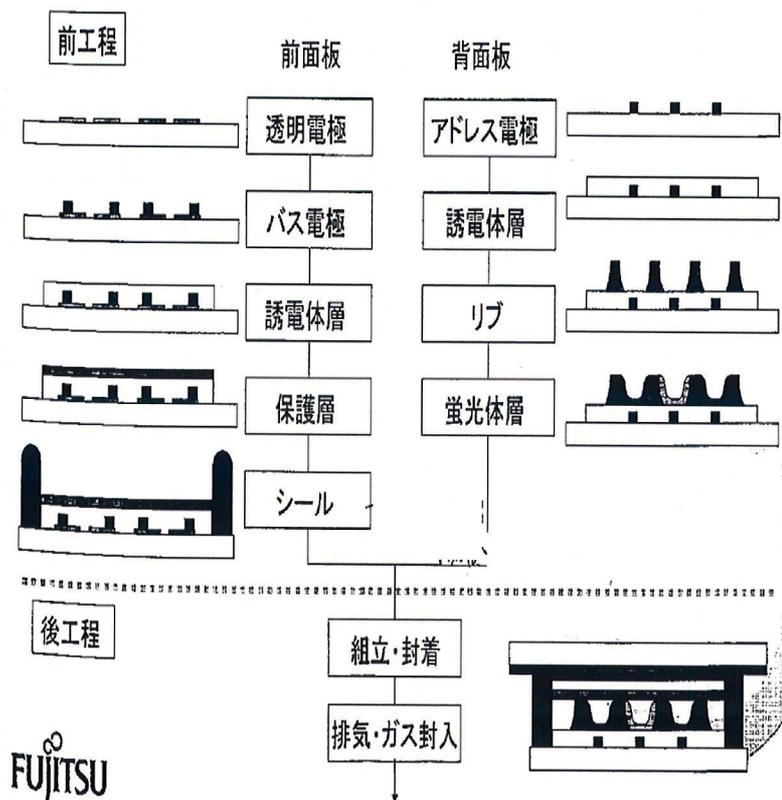


Fig.1-9 PDP の製造フロー (富士通株式会社資料)

が、LCD の大幅コストダウン化に追従できず、20%台の伸びにとどまった。しかし2010年までには、TVの総出荷数の10%にあたる2000万台となることが予想される。(Fig.1-7<sup>24)</sup>)

PDPの発光方式は、Fig.1-8に示すようにガラス基板の両電極の放電により発生した紫外線が放電セルの内面に塗布された蛍光体を励起し、可視光が放射されるものである。PDPのパネル構造は各製造会社で違いがあるが、回路形成材料はほとんど電子ペーストを使用していて、どこも同じである(Fig.1-9)。42 in. TV用PDPの電子ペーストの使用量は約700g/パネルである。2005年の全世界のPDP生産量を700万台/年と推定すると、電子ペーストの使用量は約5000t/年となり、2005年度のペーストの使用用途別でNo.1になった。

1980年のモノクロ対応DC型PDPは、MgO以外全てスクリーン印刷工法にてパターン形成を行っていた。初期のカラーTV対応AC型PDPも補助電極のITO( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ )とMgO以外、スクリーン印刷でパターン形成を行っていたが、近代の多数個取り、高精密化の要求が高まるにつれ、スクリーン印刷以外のシート法、ロールコーター法が使用されるようになった。パターン形成<sup>25,26)</sup>は、スクリーンの再現性の問題で早くから感光方式が検討されてきた。PDPの用途先は、2000年にはTVが主流になり、大型化、高精細化の要求により電極の細線パターンの形成方法はスクリーン方式から感光方式に移行した。従来リブ(隔壁)部の形成は印刷方式で行っていた。しかし、リブ用には100~200 $\mu\text{m}$ 幅で100~130 $\mu\text{m}$ の高さのライン及び格子形成が必要であり、印刷方法で膜形成パターン形成する方法は工数がかかり歩留も大変悪いため、サンドブラスト法またはケミカルエッチング法などに移行した<sup>27,28)</sup>。

従来の感光性銀ペーストに使用されている銀粉は、不定形銀粉を使用し、また、樹脂はアクリル系を使用していたため、大型化、高精細化の要望を満足させるには焼成厚みを厚くする必要があった。焼成厚みを厚くすると、横方向の焼成収縮が大きく断線やカール不良が発生して、不良対策に多くのエネルギーを割かねばならない。近年のTVはデジタルハイビジョンになり、発光部の高精細化に伴いラインの細線化や電極抵抗値の低抵抗化が必要になってきた。さらに大型化に伴い大幅なコストダウンの要求が強くなってきた為、薄く均一な印刷ができ、焼成

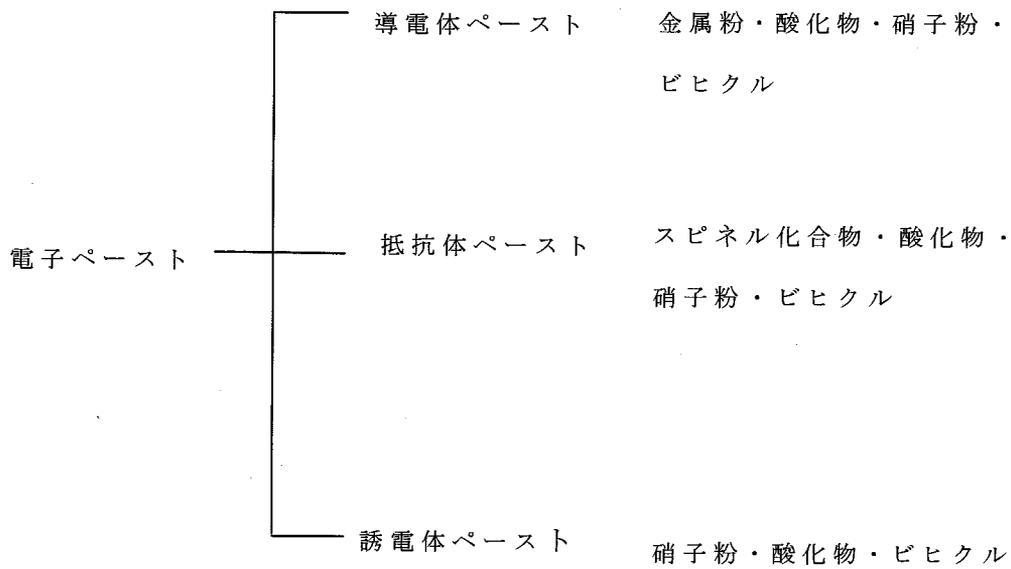


Table1-3 電子ペースト構成図

後には薄くても低抵抗で断線しづらいペーストの開発要求が出てきた。

また、2006年7月1日のRoHS指令の開始に向けて、ペースト中に使用しているガラスの無鉛化が急ピッチで進行した。今後も大型化、高精細化、低価格、環境を見据え、積極的な材料開発が必要である。

### 1-3 電子ペーストの重要性

#### 1-3-1 電子ペーストについて

電子ペーストは、スクリーン印刷性を付与するための有機物と焼成後機能を発揮する固形分から構成されている。電子ペーストは、ある程度高粘度でチキソトロピック流動でなければならない。電子ペーストの種類は、導電体と抵抗体と誘電体の3種類に大きく分類される。Table 1-3に簡単に3種類の構成表を示す。

導電体ペーストは、①導線率②印刷性③抵抗体、誘電体との適合性④耐ハンダ特性⑤焼成温度、雰囲気などを考慮して、各種適応アイテムの要求特性を満足させる金属粉末、無機バインダー、ベヒクルを選択する。使用される金属粉末には、一般的にバルクの比抵抗が、 $10\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の空气中で焼成する金、銀または、 $\text{N}_2$ で焼成する銅などが使用される。導電体に使用される金属の諸特性データをTable 1-4に示す<sup>29)</sup>。無機バインダーは焼成後、焼成膜を固定し、かつその焼成膜と基板を接着する役割を果たすもので、ガラス(焼成温度により軟化点を変える)または、酸化物あるいはガラスと酸化物の混合物が使われる。ベヒクルとは高分子量ポリマーのエチルセルロースやアクリル樹脂を低蒸気圧溶剤のブチルカルビートルアセテール、テルピネオールなどに溶解して出来た粘性体である。

抵抗体は、①抵抗特性②耐静電気③基板及び導体のマッチング④耐消費電力⑤印刷性などを考慮して開発される。抵抗体の機能粉末は、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{M}_2\text{RuO}_{7-x}$  (M:BiBa),  $\text{LaB}_6$ などから選択される。

誘電体はほとんどの場合、絶縁体として使用されるため①絶縁抵抗が高い②耐電圧③熱膨張係数が基板に近い④印刷性が良好⑤焼成温度が低いなどの要求を満足させる事が必要である。従来のペーストは、上記の様な使用用途が限定された範囲で使用されるため要求特性もそんなに大きな差異はなかった。

電子ペーストは商品化されてから50年が経過した。電子部品が表面実装化さ

## 導電体対応金属の諸特性

		パルク抵抗 $\mu\Omega\text{-cm}$	焼成雰囲気	焼成温度 $^{\circ}\text{C}$	半田付	耐半田性	マイグレーション	コスト
貴金属系	Ag	1.8	air	800	○	○	×	2
	Au	2.2	air	800	○	×	○	4
	Pd	10.8	air	1300	△		△	3
	Pt	10.6	air	1500	△		○	5
卑金属系	Al	2.8	air	700	×			1
	Cu	1.7	$\text{N}_2$	900	○	○	△	1
	Ni	7.2	$\text{N}_2/\text{H}_2$	1300	×			1
	Mo	5.2	$\text{N}_2/\text{H}_2$	1400	×			1
	W	5.3	$\text{N}_2/\text{H}_2$	1400	×			1

Table1-4 導電体に使用される金属の諸特性データ 29)

れてからの30年間の、小型化、高信頼化、多様化などの要求で急速な進化をとげてきている。そして、この10年間のディスプレイデバイスの大型高精細化や低価格化、21世紀に入ってからからの環境対応の要求などにより従来の電子ペーストとは比較にならない多種多様で大変難しい要求が出てきた。一方、表面実装用のチップ部品とディスプレイデバイスのPDPは、電子ペーストの近年の目覚ましい特性向上なしで品質の向上を語るができない状況になってきた。

Table 1-5 に従来と近年(、および今後)のペーストに対する要求、特性の変化について列記した。Table 1-5 の要求を満足させるには、従来のペーストは種々の材料を添加する考え方が一般的であったが、近年のペーストは従来組成に添加する方法ではほとんど良い結果が得られなくなってきた。近代のペースト組成は、従来と比較すると大変シンプルになってきた。現在のペーストの生産量は1番がPDP用のリブペースト、2番がMLCC用のニッケルペーストである。一番生産の多いリブペーストは、硝子粉末、セラミック粉末、エチルセルロース、分散剤、低蒸気圧溶剤で形成される。2番目に生産量の多いニッケルペーストは、リブペースト中の硝子粉末がニッケル粉末に変わるだけで、どれも5品種位の材料で形成されていて大変シンプルな組成である。その為、各社の開発するペーストは、ほぼ同じ組成であるが、印刷焼成すると全く違った結果になる。特性が変わる大きな要因は、粉末やペーストの製造方法と開発方針である。この点を見据えた開発が大変重要である。

### 1-3-2 電子ペーストの歴史

電子ペーストの歴史に関しては、公に文献として残っているものはない。日本の電子ペーストの商業化の草分けは、現在の昭栄化学工業の浅田榮一社長である。昭栄化学工業の最初の電子ペーストの販売は、太陽誘電の円筒型コンデンサー用銀電極ペーストである<sup>30,31)</sup>。それ以前に村田製作所が円筒コンデンサーを作っていたと推測された<sup>32,33)</sup>が、自社用として製造しているだけで他社へは販売をしていなかった。コンデンサーの歴史書、またペーストの技術指導的会社であるデュポン社の歴史を見ると、電子ペーストは食器装飾用の貴金属のレジネート液(有機金属ペースト)を使用した事が最初であることは間違いない。

	従来	近年
基板	アルミナ	多種焼成セラミック, 生セラミック, ガラス
膜形成	スクリーン	スクリーン, シート, ドクターブレード
印刷性	ライン 300 $\mu\text{m}$ 巾	ライン 30 $\mu\text{m}$ 巾
	面積 1in口	面積 100in口
焼成膜厚	10~15 $\mu\text{m}$	0.5~500 $\mu\text{m}$
温度	800°C	400°C~1500°C
雰囲気	air	air, N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>
昇温スピード	30°C/min	0.3°C/min ~ 800°C/min
ガラス	Pb系	無 Pb系

Table1-5 従来と近年のペーストに対する要求値

最初は、食器用の装飾貴金属などのレジネート液を筆で塗布したのち、乾燥、焼成の作業を何度も繰り返して電極を形成した。その後、酸化銀の粉末を使用したペーストが開発された。その後ヘレウス社より銀粉が供給されるようになると一気に金属粉タイプに移行していった。現在一部レジネート液を印刷可能なレジネートタイプのペーストに改良を行い、サーマルヘッド用電極<sup>34)</sup>、チップ抵抗用電極<sup>35)</sup>として使用されているが、現在はペーストと言え、粉末と有機溶剤中に樹脂を溶解して作ったベヒクルとを混練したものが主流で使用量の99%以上である。

電極ペーストの塗布工程は、1945年から1960年前半まで刷毛筆塗りであったが、次に吹き付けが一部で出てきた。さらに、村田製作所で1956年自社開発の手動スクリーン印刷機が検討され、1964年に手動スクリーン印刷機が実用化された。コンデンサーの電極はパターン形成が必要になり、60年代後半になるとスクリーン印刷へと移行した。現在でもスクリーン印刷が主流である。近年は機械的作業のスクリーン印刷からCAD&CAMと連結させてパターンニングするディスプレイ、インクジェット方法も採用<sup>36,37)</sup>されるようになってきた。

電子ペーストは、1945年に電子部品の円板コンデンサー用電極として使用されてから、1959年にベル研のマックリーン氏がTa薄膜回路<sup>38)</sup>に提案、現業化を行った。しかし、コストダウンの要求により、電子ペーストを使用した回路形成の研究が進められ、1964年IBMより厚膜素子<sup>39,40)</sup>が出されたのを契機として、スクリーン印刷対応ペーストの開発が急ピッチで進められた。その結果、Au,Ag/Pd電極、RuO<sub>2</sub>抵抗体、オーバーコート硝子ペーストの混成集積回路用システムが開発された。1970年代に入ると混成集積回路(HIC)は大幅に増加し、それとともに電子ペーストの開発に参入するメーカーも増加し、技術レベルも大幅に上昇し、使用量も急激に増加した。HICに使用されるようになり電子ペーストの第1成長期をもたらした。1970年代になると表面実装化の時代と共に白金、パラジウムが内部電極に使用された。MLCC、チップ抵抗、チップインダクタなどの多種の部品開発が進められ、1977年松下電器から発売された薄型ラジオ(ペッパー)をはじめ、ソニーのウォークマンなど次々と小型電気製品が販売された。1980年代になると電子ペーストの主要用途は、一気にハイブリットICから小型

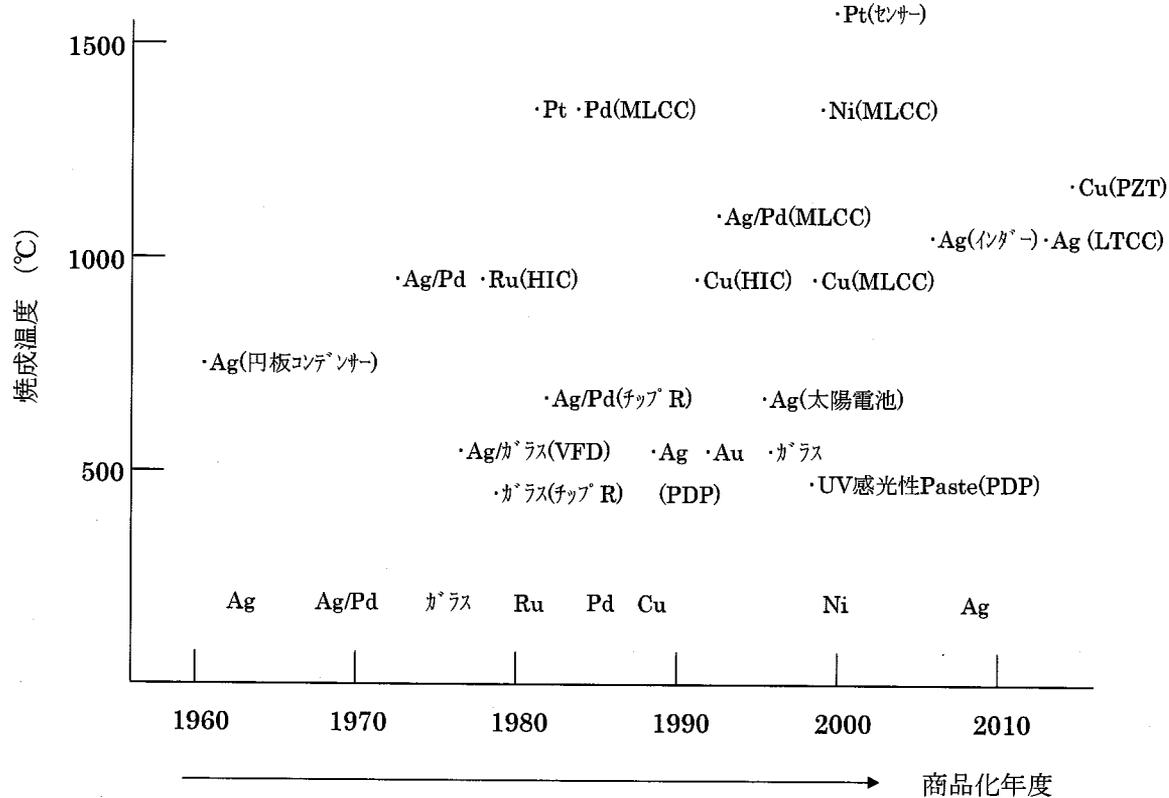


Table 1-6 焼成温度別開発電子ペースト類 商品化年度

電子部品用（MLCC，チップ抵抗，チップインダクタ）へと大きく変化した。電子ペーストが小型電子部品に大量に使用されたのが第2成長期と言える。

1974年は、近年の電子ペーストのNo.1用途先であるPDPの大きな伸長を見ると、ペーストにとって変革の年であったと言える。それまでの電子ペーストは、セラミック基板に塗布し700℃以上で焼成するシステムであったが、ノリタケは初めて硝子基板用として600℃以下で銀電極ペースト，カーボンペーストを焼成するシステムを開発<sup>41)</sup>することに成功し、硝子基板を使用した蛍光表示管を商品化した。蛍光表示管に使用されたペーストをマイナーチェンジして1980年代に商品化されたモノクロノートブック対応PDPや、今日ペーストの最大の用途先である薄型TVの一つであるカラーPDPの回路形成材として使用され続けている。1980年代に入ると電極材料は、金，銀，白金の貴金属からアルミニウム，銅，ニッケルの卑金属ペーストへと変化した。卑金属ペーストは従来の銀系導体の最大の問題点であるマイグレーションの不安を解決した事により、1990年代に、車載用HICの電極が銀系から銅に変わった。1997年のパラジウムなどの貴金属高騰による材料費の高騰、MLCCの高容量化による材料使用量の増加のダブルパンチで大幅に材料コストの増加が発生し、急速にMLCCの内部電極はパラジウムからニッケルへと変化した。銅，アルミニウム，ニッケルなどの卑金属は、材料費が安くなるだけでなく、電子部品の信頼性の向上に大きく貢献し、その結果ペーストの第3成長期をもたらした。1990年代に入ると、薄膜対応TVのPDP用ペーストの開発が進められた。PDP用ペーストに対する要求は、従来のペーストに対するものとは大きく異なる。それまでの部品は小型化を目指していたが、PDPは大型化を目指しながら高精細が要求されるため、膜形成方法はスクリーン印刷法以外にシート法，ドクターブレード法，ケミカルエッチング法など、従来の電子ペーストで使用されていなかった工法が使用されるようになった。42in. PDPパネル1枚あたりペースト使用量が700gと大変多い上、2000年に入るとPDPが急速な出荷増となり、PDP用のペーストがペーストの第4成長期をもたらした。

2006年度の全世界のペースト使用量は1万t/年になったと推測される。2000年代に入ると、太陽電池用電極，センサー用電極など環境対応部品のペー

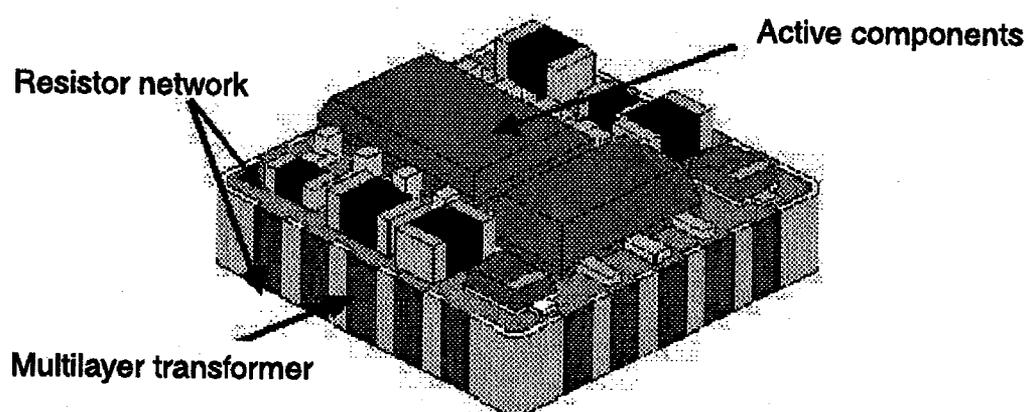


Fig.1-9 LCR の断面概念図 42)

スト使用が大きく増加しているため、2010年代には、環境対応部品のペーストが第5成長期をもたらすと考えている。また、近年 RoHS 指令の指定を受けている部品はもちろんであるが、現在、無鉛化の代替が難しいとの判断で無鉛化出来ていない電子部品についても電極などに使用されるペーストには無鉛化の研究開発・現業化が進められている。

1990年代には、SMT時代からMCM,FPCの高密度実装時代と複合モンタージュ化が始まり、2000年代に入ると部品のアレイ化、複合部品化さらにLTCC部品内臓などの動きも急ピッチで進み、1980年～2000年の電子ペーストの最大使用用途先であったL・C・Rの部品に、2010年頃までに大きな変化が起こりそうである。

PDPが、TV用として多く使用されるようになった大きな要因である画像の高精密化は、感光性ペーストの開発現業化なしには達成出来なかった。感光性ペーストは現在、電極、リブ用に大量に使用されるようになってきた。今後、光で回路を作る時代に入るとは間違いなく、感光性ペーストの開発が各社で急ピッチに進められている。

Table 1-6 に焼成温度別に、電子ペーストの商品化年度を表にした。

### 1-3-3 基板

電子ペーストを塗布する基板には、①ユニット機能を高密度多機能にできる②小型軽量化ができる③高い信頼性をもたせることができる④回路製作ができるだけ自動化できる⑤メンテナンスを含めたトータルコスト低減ができるなどの条件を満たす必要がある。

初期は、チタン酸バリウム、フォルステライト、アルミナの焼成基板が使用されてきた。しかし、近年電子ペーストの使用用途が拡大し、例えばディスプレイ用としてVFDにソーダライム、PDPに熱変形の小さい $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系などのガラス基板が使用されたり、小型対応の積層部品として $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Mn-Zn}$ フェライト、ガラス+ $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの生シート基板が使用されている。さらに太陽電池には半導体にも使用しているSi基板、ヒーター用のAlN基板、など多種多様なものが使用されるようになってきた。硝子基板は、今後ディスプレイの大型化と多数

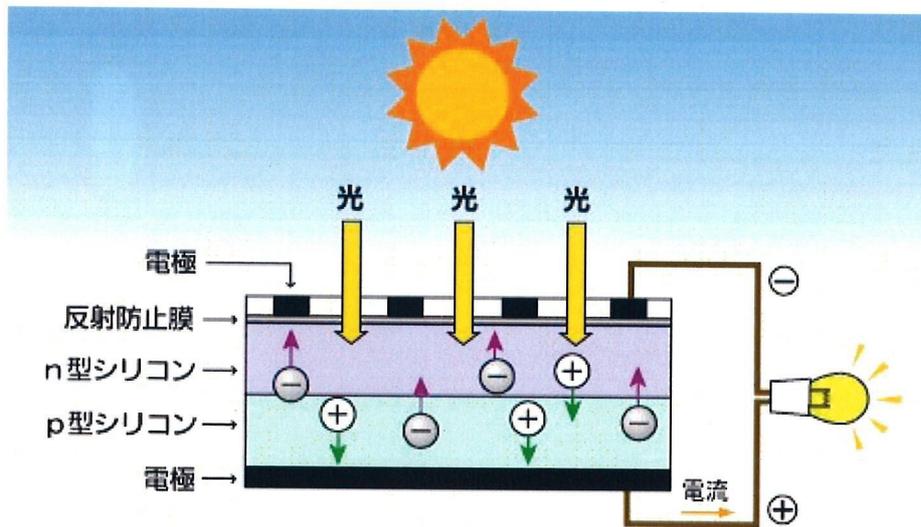


Fig.1-10 太陽電池の概念図 43)

個を同時に製作する技術の進化で益々大きくなっていく。現在の  $1600 \times 2000$  mm から今年度中には、 $2000 \times 2400$  mmになると予想されている。セラミック基板は、積層部品の小型化の要求が強くなり、現在の主流は  $1.0 \times 0.5$  mmのサイズであるが、 $0.6 \times 0.3$  mmから  $0.4 \times 0.2$  mmへと急ピッチで小型化が進行している。ディスプレイの大型化、電子部品の小型化と基板形状の両極化が進行している。MLCCは小型化、多積層化によりシートの厚みが今後  $1 \mu\text{m}$  を切る時代が来ると予想される。また、LCRの複合部品化で、一つの部品に多種類のセラミックとペーストが使用される基板も出てきた。Fig.1-9はLCR上に半導体部品を実装しチップ化した積層混成集積回路の概念図<sup>42)</sup>である。この概念図はDC-DCコンバータの例で、上下面に印刷抵抗路網が形成されて、コントロール用IC、トランジスタ、ダイオードなどの半導体部品が実装されている。ペーストには、回路用電極材としてAg, Cu, Ag/Pd、抵抗体としてRu系、誘電体としてガラスなど多種多様なものが使用されている。また、Fig.1-10に太陽電池断面概念図<sup>43)</sup>を示す。ペーストには電極材としてAg, Alが数g/枚の量で使用されている。使用される基板の多種多様化で、ペーストもこの要求に合わせた開発を行う必要が出てくる。基板の特徴と用途はTable 1-7に示す様に多種多様である。

基板	使用用途	特徴
アルミナ	HIC	安定
ソーダ, ガラス	VFD	安い
Si-Al, ガラス	PDP	大型
生 BaTiO <sub>3</sub>	MLCC	多積層
ZnO	バリスタ	制限電圧
AlN	ヒーター	熱伝導
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> t 硝子	LTCC	ICとマッチング良好
Si	太陽電池	交換率

Table 1-7 基板種類と用途



Fig.1-11 湿式化学還元法 Ag 粒子 (ノリタケ機材株式会社資料)



Fig.1-12 気相化学反応法 Ni 粒子 (JFE ミネラル株式会社資料)

## 1-3-4 金属粉

電子ペーストに使用されている金属粉は、材質が Au, Ag, Pt, Pd, Ph などの貴金属と Cu, Al, Ni などの卑金属があり、その粒径は近年だんだん小さくなる傾向にある。金属粒径は数百 nm から数十  $\mu\text{m}$ , 形状は不定形, フレーク状, 針状, 球状<sup>44)</sup>などがあるが、近年ペースト製造時の分散が良好で印刷, 乾燥後の金属密度が高く、焼成後緻密な薄い膜ができ、層間の短絡を防ぐことができるなどの理由で単分散球状粒子の使用が主流になってきた。

電子ペーストの導電体で 1 番生産量の多い MLCC 用内電の Ni ペーストには、 $0.2\sim 0.5\ \mu\text{m}$  の単分散球状 Ni 微粒子が、2 番目に生産が多い PDP 用感光性 Ag ペーストには、 $0.5\sim 1.5\ \mu\text{m}$  の単分散球状 Ag 微粒子が使用されている。

単分散球状微粒子の製造方法は今までに多数検討されてきた<sup>45,46)</sup>。製法としては湿式法と乾式法に大別される。現状湿式法では、湿式化学還元法が主流である。乾式法では、CVD 法<sup>47)</sup>や噴霧熱分解法<sup>48-50)</sup>, アトマイズ法が主流である。湿式化学還元法は、凝集粒子が生成しやすい欠点があるが、粒径や粒度分布の制御が安易で製造コストも安価、設備投資が少なく生産性に優れている理由で利用されている。一方、CVD 法は純度が高く、結晶性が高い。また、球面がスムーズで卑金属粉末の表面に均一強固な酸化膜を作ることができる等の良好な特徴があるが、折出時粒度分布幅が広がる欠点があり、セラミックシートが薄い多積層用電極に使用するには限界があった。しかし、近年の分級技術<sup>51,52)</sup>の進歩で粒径分布幅の狭い単分散球状微粒子が生産出来るようになり、近年の MLCC の歩留の向上と多積層に大いに貢献している。PDP 用の Ag 粉は、品質がそこそこで加工代が安い湿式化学還元法で生産されている。MLCC の Ni 粉は、加工代は高いが、表面性、結晶性が高く高純度の粒子が形成できるとの理由で、主に乾式の気相化学還元法 (CVD 法) や半乾式の噴霧熱分解法で生産されている。湿式化学還元法や CVD 法、噴霧熱分解法の製造方法については以下のとおりである。湿式化学還元法で作った Ag 粒子の SEM 写真を Fig.1-12 に、CVD 法で作った Ni 粒子の SEM 写真を Fig.1-13 に示す。また、製造装置の例として噴霧熱分解装置の例を Fig.1-14 に示す。

Ag の単分散球状微粒子は、硝酸 Ag などを還元反応させて生成した数 nm~

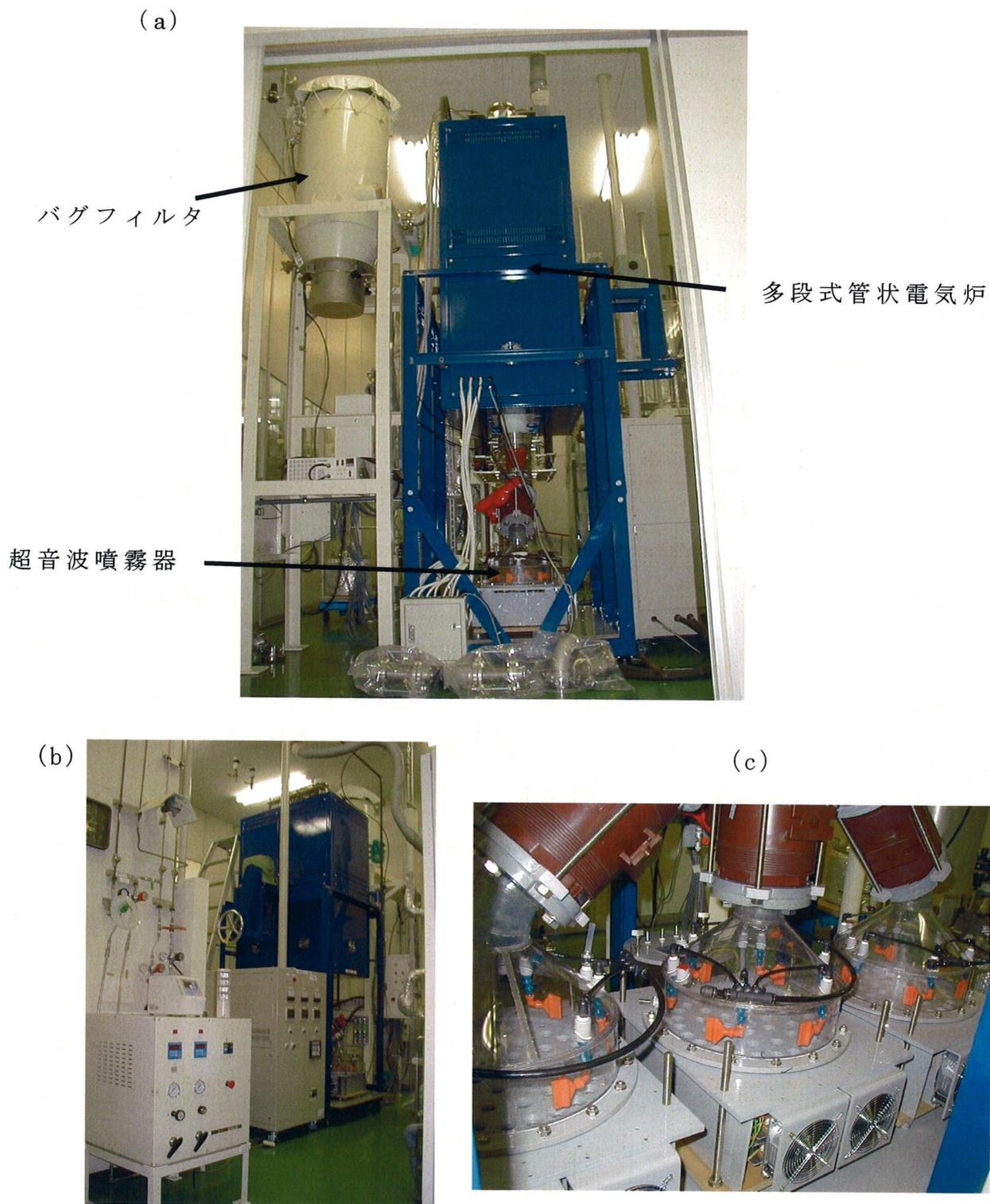


Fig.1-14 噴霧熱分解装置の例 (ノリタケ機材株式会社資料)

(a), (b) 全景、 (c) 超音波噴霧器

数十 nm の超微粒子が、相互に衝突合体して  $0.1\sim 1\mu\text{m}$  の微粒子ができる。合成反応を行うときは、反応温度、凝集緩和剤、溶媒濃度などを制御することが重要である。反応は、2段階成長で行われていると考えられ、この点を考慮した還元反応条件の確立が大切である。この方法で作られた Ag 粉は、反応時にどうしても凝集ができ、さらに乾燥工程にも強固な再凝集粒子ができてしまうのが最大の欠点である。また、近年の小粒径化の流れは、凝集力が強い 2 次粒子を大量に発生させやすいが、分散剤と乾燥方法の研究が進み、現在の PDP 用感光性 Ag のように焼成厚み  $3\mu\text{m}$  以上にて製造する場合は、分級レベルの向上もあり、ほとんど突起などの問題がないレベルまで開発が出来、現業化ができています。

CVD 法の反応、励起方法は、プラズマ、レーザー、光、熱などがある<sup>47)</sup>。電子ペースト用 Ni 金属粉の製造方法は、熱 CVD 法が最適である。CVD 法の微粒子の生成過程は、金属塩化物から熱化学反応を用いて原子または分子を生成させ、気相中で過飽和状態にすると、衝突、合体が繰り返されて粒成長が行われ所定粒径の金属粉末ができあがる。

Ni 超微粉は、塩化ニッケル( $\text{NiCl}_2$ )を加熱、気化させて水素還元することで Ni 粒子が析出する。加熱は  $\text{NiCl}_2$  の融点  $1001^\circ\text{C}$  に近い  $1000^\circ\text{C}$  で行い、雰囲気はアルゴンガスで行う。このような方法で作られた Ni 粉は粒度幅が広く生成される。しかし生成後に分級工程を経ることでシャープな粒度の粉末が生産されるようになってきた。しかし、現状の収率は 70% を下回り、コストアップの大きな要因になっている。しかし近年では、分級精度が大幅に上昇したことにより、大粒子の混入がなくなり、400~500 層の高積層コンデンサーのショート不良などが改善された。もちろんペースト化時の分散、混練の技術アップも電氣的信頼性向上に大きく貢献した。また、粒度幅の狭い粉末が生産されるようになり、ペーストに入れる共材に使用するセラミックの粒径が理論的に決定でき、良好な焼成膜が得られるようになった。MLCC が 800~1000 層とさらに多積層化が進むと Ni 粉末粒径  $0.15\mu\text{m}$  以下の要求が出てくる。 $0.15\mu\text{m}$  以下の粒径は、製造時に表面酸化が大きくなり過ぎたり、凝集力が強く大量の凝集物が発生するため量産化が困難であると予想される。特に、 $0.15\mu\text{m}$  以下になると CVD 法では、合成が容易ではない。そこで、他の製造方法の研究が必要になると考えられる。

従来のコーティング法  
(セラミックゾルコーティング  
+ 熱処理)

新規開発コーティング法  
(金属ゾルコーティング  
+ 熱処理)

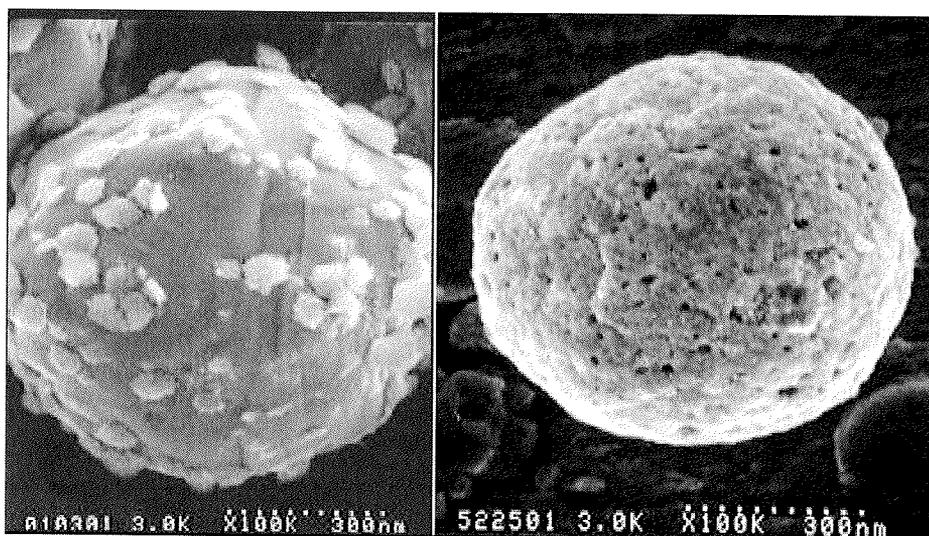


Fig.1-15 白金粒子にアルミナをコーティングした粒子の SEM 写真  
(ノリタケ機材株式会社資料)

噴霧熱分解法は高温に加熱したセラミック管内を、希望する成分の原料塩水溶液を霧状にして通過させることにより、溶媒蒸発と原料塩の熱分解、生成金属粒子の焼結により、球状で分散性の高い粒子が得られる。原料を複合組成にしておくことで合金粒子が得られるという特長があり、Ni粉やAg/Pd粉の高付加価値品の合成に応用されている。

### 1-3-5 表面処理

最近のチップ部品は、小型化，高機能化，高密度化により多積層化が一層加速してきている。多積層化は、ハイブリットICのようにアルミナ基板の上に電極，抵抗，絶縁体を積層する方法、またガラスセラミックの生シート上に導体，抵抗体，絶縁体で回路形成を行った基板を積層し、スルホールを使用して上下基板を一体化させて5~10層も積層して焼成するLTCC<sup>53,54)</sup>のような方法とMLCCのように、 $\text{BaTiO}_3$ の超薄膜グリーンシート上にNiペーストを印刷し数百層ラミネートして、同時焼成する方法がある。現在はグリーンシートとペーストを同時焼成に行う方法が、電子部品の拡大に大いに貢献している。

多積層同時焼成方法の重要技術の一つとして、セラミックシートと電極の焼成収縮カーブのミスマッチで起こる構造欠陥を発生させないことがある。セラミックの厚みが厚く電極厚みが薄い積層品では、構造欠陥の問題が比較的少ない。又MLCCのような電極厚みが薄く、セラミック厚みも薄い超多積層品は電極ペースト製作時、金属粉末とセラミック粉末を均一に分散させることと、金属粉末とセラミック粉末の粒径の大きさを大きく変えて混合比を充分検討することで焼成収縮カーブを合わせることができ、構造欠陥を防ぐことができる。一方、電子部品の一部に高周波化，低抵抗化の要求が益々強くなり電極厚みを厚くする必要が出てきたことから、低温から電極収縮が始まり高温で大きく収縮して構造欠陥が発生する問題が顕在化してきた。従来共材等で収縮カーブを合わせる方法も構造欠陥は防ぐことは出来るが電極の低抵抗化に対応出来ず、この方法では不十分である。近年構造欠陥対策として金属粉に表面コーティングする技術が開発され、低抵抗化を可能にすると共に、構造欠陥不良を大幅に減少させる事を可能にした。

## 混練機の長所・欠点

	長所	欠点
3本ロール	1. 高粘度で分散できる	1. 密閉性がなく、溶剤が蒸発
	2. ロット生産が可能である	また、ゴミが入りやすい
	3. 微粉末の分散に適している	2. 熟練が必要
ボールミル	1. 密閉性がよい	1. バッチ生産
	2. 人手がかからない	2. 変更時間がかかる
		3. 延展性の有るものに不向き
ビン付ボールミル	1. 密閉性がよい	1. 変更に時間がかかる
	2. 連続生産が可能	2. 延展性の有るものに不向き
	3. 分散効率大	3. 収率が低い
ニーダー	1. エネルギー消費が少ない	1. 収率が低い
	2. 分散力が強い	2. 設備が高い
	3. 高含有率可	

Table 1-8 各種混練機の長所と欠点

粉体の表面化改質技術<sup>55)</sup>には①コーティングによる改質②トポケミカルな改質③メカノケミカルの改質④カプセル化による改質⑤高エネルギーによる改質⑥沈殿反応による改質の6つに分類される。コーティング材には、界面活性剤、高分子樹脂、無機物、ゾル、ゲルなどがある。電子ペーストに使用される金属粉の改質技術は、コーティングによる改質と高エネルギーによる改質<sup>56)</sup>が検討されている。高エネルギーだけの改質では、十分な特性は得られていなかった。筆者らの研究では、金属粉の表面に無機物を均一コーティングする改質が一番良好な結果をもたらした。初期の研究では金属粉の表面に水酸化物や酸化物ゾルをコーティングする方法が主流であったが、金属粉の表面に均一に薄くセラミックをコーティングすることができず、十分な焼成抑制効果を達成出来なかった。そのため、セラミックと電極の焼成時の収縮カーブのミスマッチ、すなわち、焼成途中でセラミックと電極が剥離してしまう構造欠陥の発生を解消できなかった。

そこで、構造欠陥を発生させないセラミックコーティング単分散金属粉末の開発を試みた。その結果、①コーティング原料にアルコレートもしくはキレート化合物を使用する、②乾燥時金属粉にセラミックを均一コーティングする製造方法を確立する、③コーティング金属粉末の熱処理雰囲気を開発する、を達成することで開発が出来た。もし均一に表面にコーティングができないと熱処理時に金属同士の焼結が起こり、ペースト作製時に大きなシェアをかけても単一粒子に戻らない。しかし、今回開発したコーティング法でできた金属粉はペースト製作後に金属粉の凝集物が残らない。そのため、コーティングされた金属粉末をペースト化し、印刷、乾燥を行えば金属密度の高い乾燥膜ができ、焼成後には緻密な膜が形成されるので、低抵抗で構造欠陥を発生させない電極膜の形成が可能になった。白金粒子にアルミナをコーティングしたSEM写真をFig.1-15に示す。

セラミックの種類とコーティング量を変更することで自由に焼成収縮カーブを変更することができるようになり、高周波用、センサー用電極として使用用途を大きく広げることが可能になった。

- 1951:馬蹄型可変抵抗器を開発(帝国通信工業)
- 1952:円板型セラミックコンデンサ量産(村田製作所)
- 1953:円筒型チタバリ・コンデンサ発売(太陽誘電)
- 1954:Si 太陽電池(pn 接合)開発(米・Bell T 研究所)
- 1959:サーメット抵抗器を開発(米・J.R.Fister)
- 1962:BL(粒界絶縁型)コンデンサ開発(NTT 武蔵野通信研究所)
- 1962:セラミックフィルタ開発(村田製作所)
- 1964:厚膜 IC (SLT:Solid Logic Technology) 発表(米・IBM)
- 1966:発表(米 PDP・Illinois 大学)
- 1967:ZnO バリスタ開発(松下電器産業)
- 1967:印刷抵抗回路「PRC」開発(北陸電気工業)
- 1968:厚膜ハイブリット IC を発売(太陽誘電)
- 1970:積層セラミックコンデンサ開発(村田製作所)
- 1970:セラミック多層パッケージ基板を開発(京セラ)
- 1971:PDP を試作(富士通研究所)
- 1974:自動チップ部品実装基板「ハイミック」開発(松下電子部品)
- 1976:角型チップ抵抗器を開発(ローム)
- 1977:民生用積層セラミックコンデンサを開発(TDK)
- 1980:卑金属電極採用コンデンサ開発(村田製作所)
- 1982:多結晶 Si 太陽電池を開発(京セラ)
- 1984:アモルファス Si 太陽電池を開発(太陽誘電)
- 1985:Ni 電極大容量積層コンデンサ開発(太陽誘電)
- 1988:積層セラミックハイブリッド IC 「MHD」商品化(TDK)
- 1989:1005 型チップ抵抗器を発売(ローム)
- 1991:低温焼成多積層基板を開発(京セラ)
- 1994:高周波積層チップインダクタ開発(太陽誘電)
- 1994:積層誘電体フィルタ開発(双信電機)
- 1997:チップネットワーク固定抵抗器を商品化(ローム)

Table 1-9 厚膜ペーストに関係の深い部品や回路の出自 64)

## 1-3-6 混練

電子ペーストの製造工程は、粉末とベヒクルの混練の一つしかないといっても過言ではない。そのためペーストの良し悪しは、ほとんどが原料の選択と混練で決定される。近年の原料粉末は、単分散粉末の開発で2次凝集粉が大変少なく、従来品と比較するとはるかに分散しやすい。しかし近年のペーストは、感光性ペースト、MLCC用Niペーストのように従来の均一性をはるかに超えた分散が必要になってきた。従来混練機は石川式、トロンミル<sup>57)</sup>、ニーダーミキサー<sup>58)</sup>で十分であったが、近年は粉末の前処理混練を2段階3段階行う必要があり2~3種類の混練機を組み合わせたりしている。

混練工程をさらに分解するとプレミックスと本ミックスと調整分散とになる。プレミックスは、ハイスピードディスペンサー、ゲードミキサー、ニーダ等が使われている。本ミックスは、ビーズミル<sup>59-61)</sup>、3本ロールミル<sup>62)</sup>、ニーダ等が使われている。調整分散は、補助材の添加と粘度の調整を行うためにミキサー、ハイスピードディスペンサー等が使われている。電子ペーストは高粘度のため、分散には剪断力が使われる。剪断力を利用した分散機3本ロール、メディアミル、ニーダーについて述べる。Table 1-8は分散機の長所、欠点の一覧である。

## ① 3本ロールミル

3本ロールミルは、印刷インキ用として長く使用され、ペーストの本練機としても長く使用されている。周速度の異なる3本ロール間の隙間をミルベースが通過することが強力な剪断力を受け分散出来る。ロール間の隙間は狭くすることで粒径の小さいものを十分分散させて粒度分布のシャープなペーストを作ることができる。

## ② メディアミル

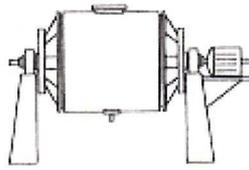
メディアミルは、ボールミルに始まりビーズミルまで様々な種類のミルが開発された。メディアミルは衝撃力と剪断力の両方を持っているもので多様な用途がある。さらにクローズシステムのため、溶剤の蒸発がないのが特徴である。ボールミルは、プレミックスが不必要であるが、バッチ式連続投入ができないことが欠点であった。しかしビーズミルが開発され連続式が可能になり用途が拡大したが、高粘度品には不向きであった。そこでピン付ビーズミル<sup>63)</sup>が開発され高粘

# 混練方式の流れ

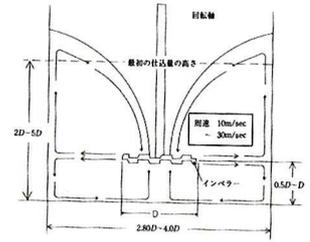
石川式らいかい機



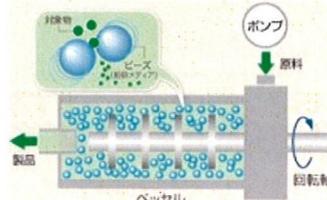
ボールミル



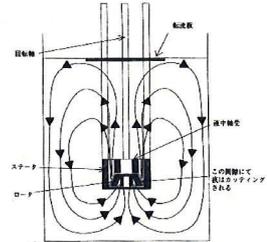
ディゾルバー



ビーズミル



ホモミキサ



3本ローラ

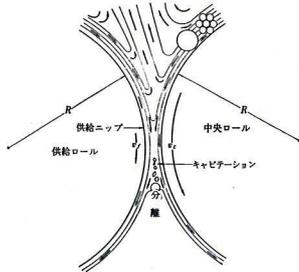


図 11-2 3本ローラの供給ニップにおけるミルベースの流れと回転

フィルミクス

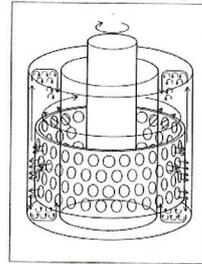


Fig.1-16 混練方式の流れ

# 混練機(三本ローラー)

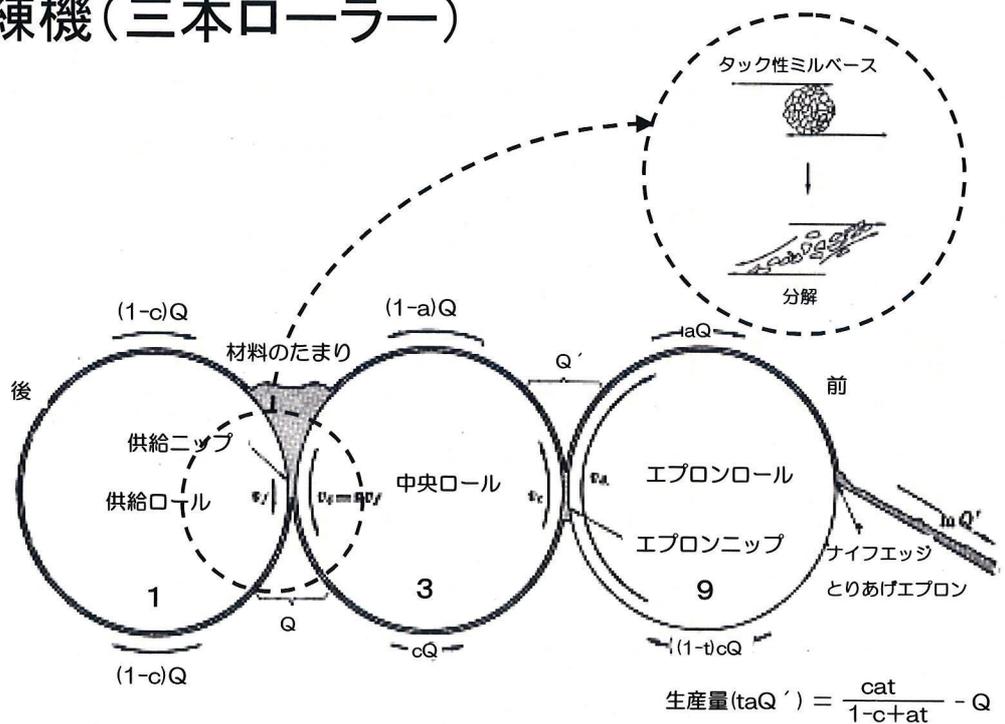


Fig.1-17 3本ロールミルのミルベースの流れと移行率

度品にも使用されるようになり大きく用途拡大された。

### ③ ニーダー

ニーダーの分散機構は、プレート間、トルフプレート間の剪断力である。高粘度にも対応可能である。また、低圧、加熱等も可能なため分散時間が大変短時間で出来る長所がある。

## 1-3-7 電子ペーストの使用用途

焼成型電子ペーストは電子部品、電子デバイスに大量に使用されている。電子ペーストの生産は、ペースト会社と部品メーカーの自社用内製の2通りある。部品メーカー独自で生産されている量は、大変多くほとんどが公表されていないのでペーストの総生産量と総生産金額を正確に把握できない。あくまで推定であるが年間生産で1万t程度、金額で2000億円程度であり、20%/年位上昇している。今後も当分15~20%の上昇が見込まれる。

Table 1-9 に電子ペーストに関係深い部品や回路の出自<sup>64)</sup>を示す。これからも解るように電子ペーストと電子部品、電子デバイスの関係は大変深い。電子ペーストが使われる主な電子部品は、受動部品では①高周波デバイスの移動体通信用フィルター②携帯電話用デュプレクサー③抵抗器のチップ固定抵抗機、可変抵抗機④コンデンサーのセラミックコンデンサー⑤コイルのインダクタ、機能部品で①サーマルプリントヘッド、インクジェッターヘッド②電池で太陽電池③センサーで温度センサー、サーミスター、ジルコニ式酸素センサーなどがある。また、電子デバイスで①PDP②VFD③FED④CRTのディスプレイに、集積回路で①混成集積回路②半導体素子で積層チップ型バリスターなどに電極、抵抗体、誘電体の形成に使用されている。

熱硬化型電子ペースト、ハンダペーストまで入れると、電子部品や電子デバイスでペーストが使用されていないものはないと言ってもいいくらい多種多様に使用されている。近年電子機器は、電子部品と電子デバイス抜きにも語れない、このことから電子ペーストは、電子機器の発展に大いに貢献してきたと言える。電子ペーストを使用した、電子部品、電子デバイスが使用されている電子機器の一つである携帯電話とLCDの概念図を Fig.1-18 に示す。

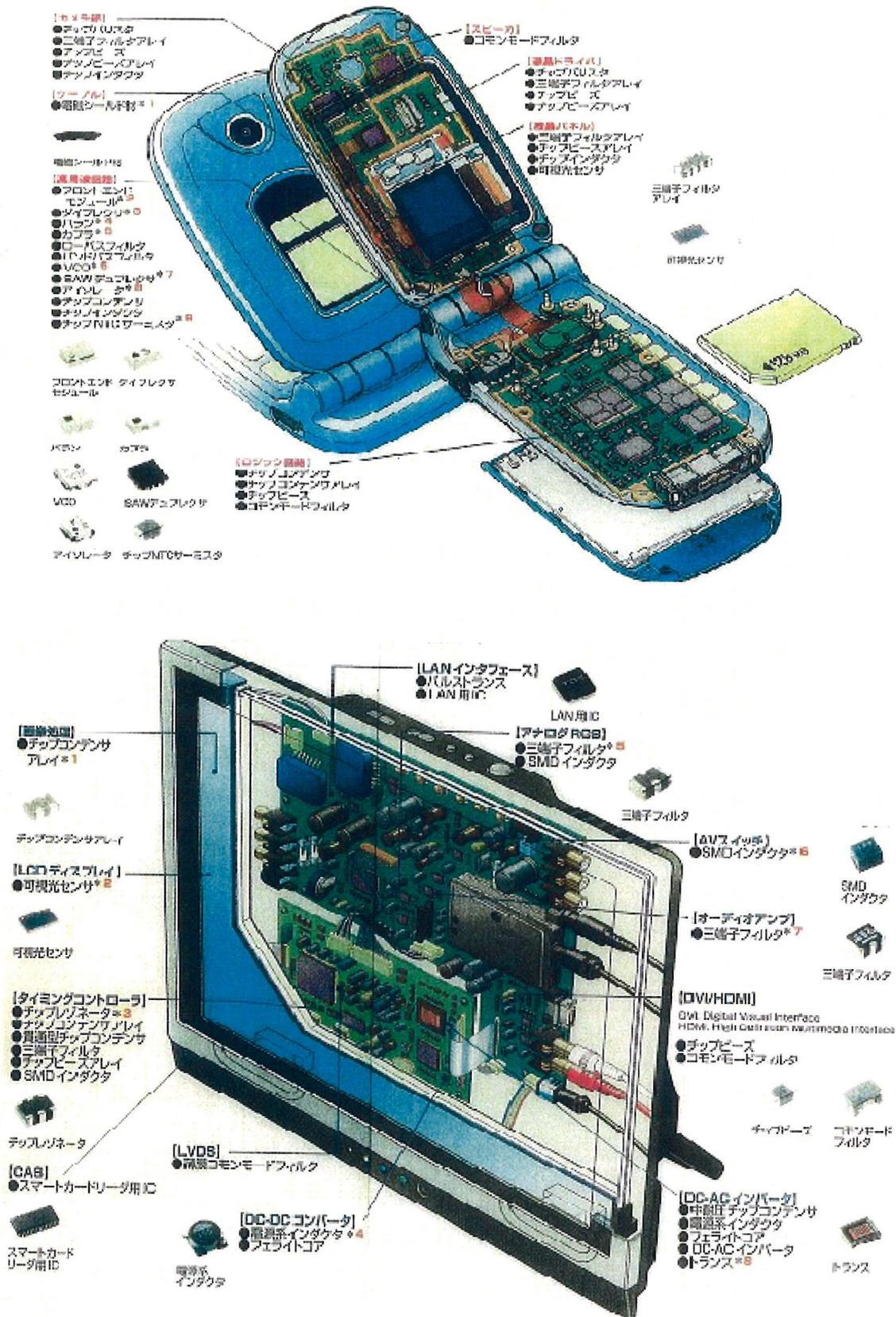


Fig.1-18 携帯電話、LCD に使用される電子部品、電子デバイス例

## 1-4 印刷技術

### 1-4-1 印刷技術について

電子ペーストの塗布作業方法は、1950年代人為的作業による刷毛、筆塗り、吹付けで始まり、1960年代に入ると機械的作業へと移行し、その第一歩が浸漬法である。1970年代に入ると現在の主流であるスクリーン印刷法が使用された。その後1980年代になると、CAD、CAMを使用したディスペンサー描画法<sup>61)</sup>が出てきたが、同一品種の大量生産に不向きということで拡大しなかった。1990年後半になるとPDPの大画面化と共にセラミックのセッターやMLCCのシートの作成に多く活用されているドクターブレード法が出てきた。ドクターブレード法は、大面積に $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ の厚み形成が出来、しかも均一な膜が形成されるため、近年多く使用されている。2000年に入るとCAD、CAMを利用したインクジェット描画法が出てきた。新しい材料システムとしてセラミック膜の常温形成技術、エアロゾルデポジション(AD法)<sup>65,66)</sup>が開発され、CAD、CAMを利用したインクジェット描画法と技術を1体化する工法が今後スクリーン印刷を凌駕する技術として脚光を浴びると予想されている。AD法で常温形成されたセラミック膜は、一般的にバルク体に比べ高い絶縁性を示す。

しかし、製膜時に構造欠陥ができるため実用的性能が出なかったが、薄膜法と同程度の熱処理を施すと微結晶の粒成長や欠陥回復が起きる。従来の電子ペーストの様に原料粒子に低温焼結させるための特別な工夫を凝らさなくてもよい。またAD法で作った膜は、常温形成した状態から焼結体並みに緻密で結晶化していることが特徴である。Fig.1-19に圧電材料について、熱処理による電気特性回復の一般的な傾向を、従来プロセスと比較したものを示す<sup>67)</sup>。従来の焼結法、低温焼結法や薄膜プロセスでは、結晶化や緻密化を実現するには、 $600^{\circ}\text{C}$ 以上の加熱が必要であるが、AD法の場合には室温形成した状態でも焼結体並みに緻密で結晶化している。AD法の室温成膜体の電気特性はバルク体に比べ非常に低いですが、膜形成後 $600^{\circ}\text{C}$ で熱処理することで圧電性、強誘電性、などの電気特性は薄膜レベルと同レベルの対バルク比55%を達成する。バルクの100%を達成させるのでさえ $900^{\circ}\text{C}$ 以下で可能であり、焼結法と比較すると低温で達成できる。

塗布方法は、この50年間で種々検討されてきたが、現在多く使用されている

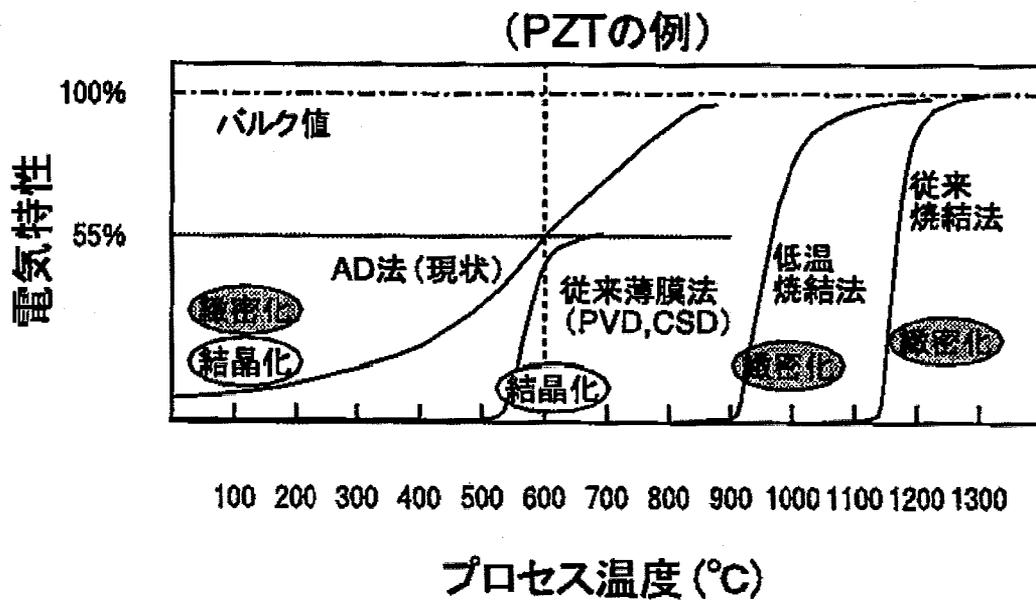


Fig.1-19 熱処理による圧電材料の電気特性回復の傾向 67)

のが、スクリーン印刷法である。その他としてドクターブレード法、浸漬法、スタンプ法、インクジェット法がある。主力であるスクリーン印刷法については、後で詳しく述べる。

浸漬法は、突起部および多面に同時に膜形成する工法として使用されている。スタンプ法は、厚みの均一性は劣るが2次曲面、3次曲面に膜形成する工法として使用されている。インクジェット描画は、枚数が少なかったり、パターン化スピードを要求されたとき、または凹に膜形成するときに使用されている。スクリーン印刷法とスタンプ法は塗布とパターン形成が同時にできるが、ドクターブレード法、一部のスクリーン印刷法は、塗布後、要らない部分を除去してパターン形成を行う2段階方式でパターン形成する工法が近代増加してきている。塗布とパターン形成を別々に行うパターン形成方法には、主に感光性法、サンドブラスト法、ケミカルエッチング法などがある。Fig.1-20に各方法の概略図<sup>68)</sup>を示す。

感光性法は、スクリーン印刷法では不可能な細線ライン巾  $30\mu\text{m}$  の形成ができ、大面積でも均一なパターン形成や再現性がよいパターンを形成出来る。2品種また同一品種の2層品を同一パターン形成するのにも向いている。サンドブラスト法は、電子ペーストの乾燥後、厚い膜をパターン形成するのに向いている。ケミカルエッチング法は、電子ペーストの焼成後、超厚膜を一部除去して窓形などを形成するのに向いている。この3工法は、PDPのパターン形成に大量に活用されている。しかし最大の欠点は、使用される材料より除去される材料の量が多くなり、材料コストがかさむことである。また現在、PDPのリブは鉛系硝子を使用しているため、廃棄処理にコストがかかる。さらに、電子ペーストを塗布後にパターン形成する一工程が増えるなどの無駄が発生する。しかし、パターン形成する工法としてはパターンの均一性、再現性に大変良好な特性を示す。

## 1-4-2 スクリーン印刷

### (1) スクリーン印刷の概要

スクリーン印刷は、転写した部分のみ開口した製版(スクリーンマスク)を用いて、ウレタン系ゴムのスキージを摺動させることにより、版上のペーストを被印刷面に転写させるいわゆる孔版印刷の一種である<sup>69-72)</sup>。

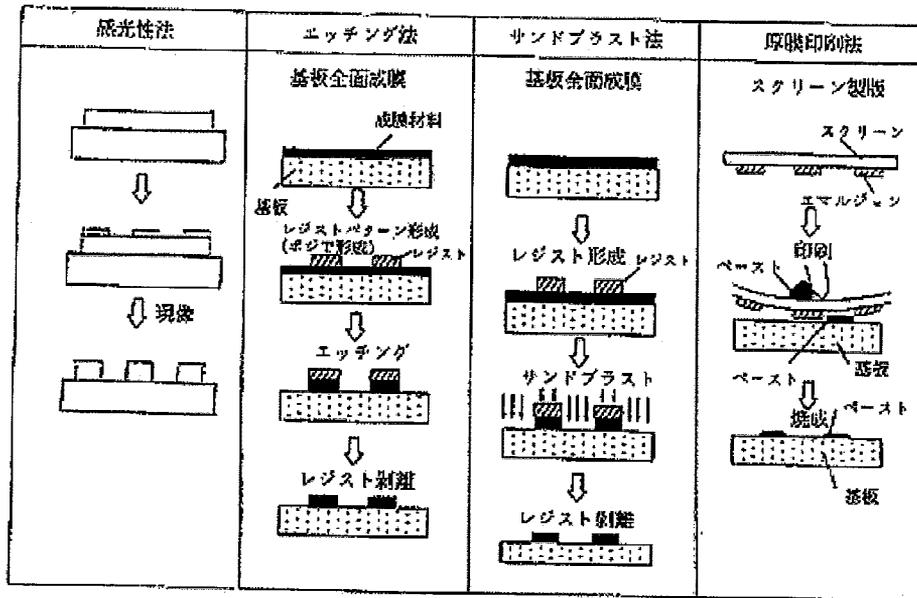


図13 各種パターン形成プロセス

Fig.1-20 各種パターン形成プロセス (68)

要素	機能	備考
製版 (スクリーン マスク)	転写したい部分(パターン)を開口部とする、スクリーンのテンションにより転写ペーストの離着を行う。	ペースト転写容量(ウェット状態)は、スクリーン仕様(メッシュ種・オープニング・総厚)に関連する。
スキージ	ペーストにずり速度を印加させ、粘度変動を起こし製版開口部から転写させる。	ペーストをローリングさせることで開口部に安定した粘度で供給することが重要。
スクレパー	スキージで安定転写させるように製版上のペーストを予め均一コートさせる。	コートもペーストをローリングさせることが望ましい。
テーブル	被印刷物を固定、製版との間にスナップオフという間隔をとって転写ペーストの離着を行う。	スキージ摺動面、製版、テーブルの平行度が平行であるように設定する。

Table 1-10 スクリーン印刷における各要素別機能

スクリーン印刷における各要素別機能を Table 1-10 に示す。スクリーン印刷は基本的には必要な部分のみ転写させるため材料使用効率が高いこと、製造設備が比較的簡便でよいこと、ペースト化における材料の制約が少ないことなどから、一般装飾用途からプリント基板に応用され、導体、誘電体、各種機能膜などを形成する電子機器用途へと幅広く使用されている。

スクリーン印刷の特長を活かしている電子デバイス製品の製造プロセス事例として、以下の用途がある。

#### ①PDP に代表される大型パネル製造プロセス

40 型や 50 型級の大型パネルを一度に 6 面以上多面取りする目的で、一辺が 3m を越える版枠で材料塗布を行っている（単体では 100 型以上のパネル製造が可能）。パターン形成には、感光性材料や、必要部分のみマスキングしてサンドブラストやケミカルエッチングで形成するフォトリソ法が採用されている<sup>73)</sup>。

#### ②MLCC などチップ部品的高速印刷プロセス

版枠寸法は 0.5m 前後、高生産性を達成すべく数 Pa・s の低粘度ペーストを用いてスキージ数百 mm/sec. という高速印刷技術構築がなされている。チップの急速な小型化に対応すべく、薄層化が推進されており、ペーストでは小粒径化と粉末含有量の低減、製版では高メッシュでカレンダー加工(メッシュスクリーンをプレスしてメッシュ総厚を薄くする)仕様とすることで転写量を低減している<sup>74)</sup>。

### (2) スクリーン印刷におけるペースト粘性

流体にはニュートン流体と非ニュートンがある。非ニュートン流体には、塑性流体と擬塑性流体とダイラタンシー流体さらに、変形としてチクソトロピック流体と乱流がある。一般的にスクリーン印刷に使用されるのはチクソトロピック流体である。チクソトロピックとは、ギリシア語で触れれば変わるという意味を持っている。したがって、混合したり振動を与えたりすることによって変化する流動現象をチクソトロピーと呼んでいる。すなわち、スクリーン印刷で用いるペーストは、一般的にはチクソトロピーを有する非ニュートン流体であると言える。

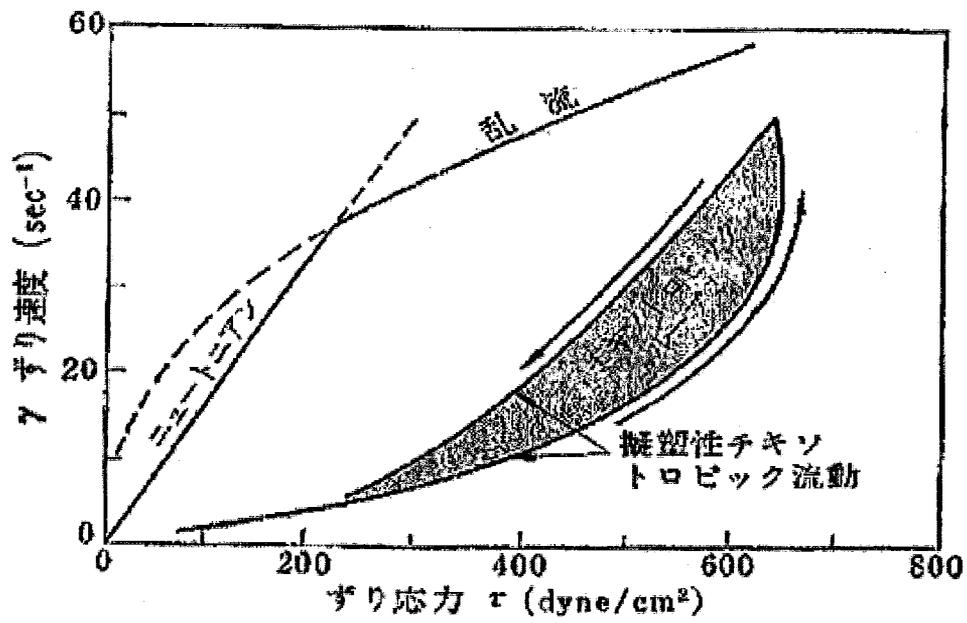


Fig.1-21 乱流とチキソトロピック流動 75)

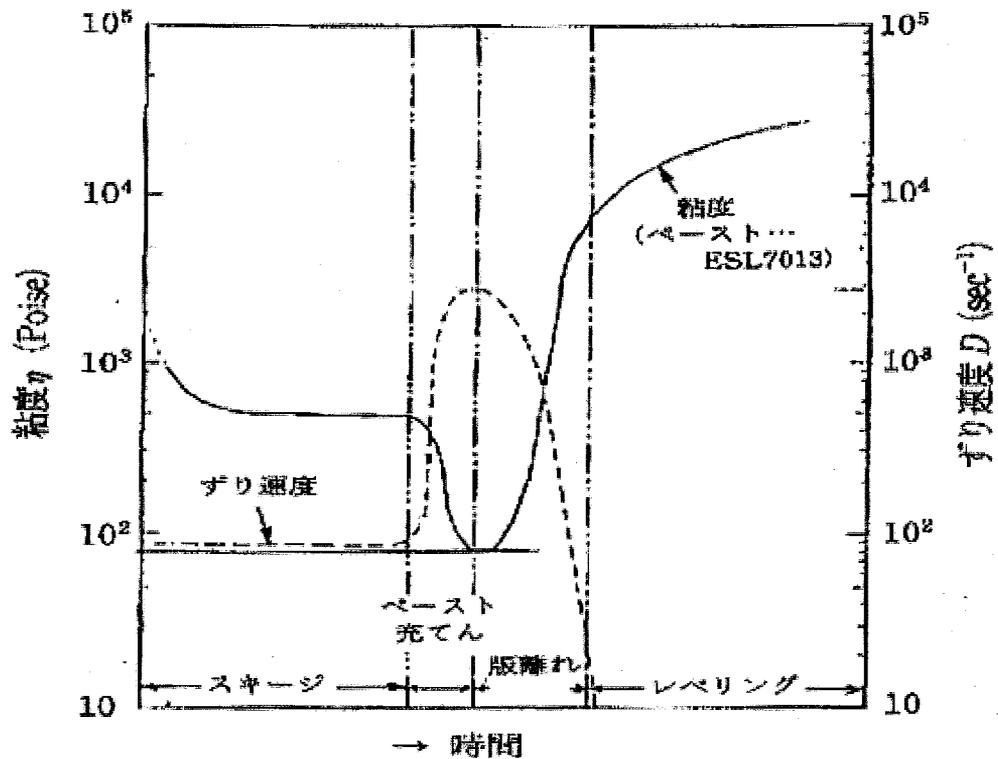


Fig.1-22 スクリーン印刷における、ずり速度とペースト粘度の関係

見かけ粘度  $\eta$  (Pa, s) は、ずり応力  $\tau$  (単位 Pa) とずり速度  $v$  (1/sec.) の関数で、 $\eta = \tau / v$  (Pa, s) で示される。ニュートニアン流体、乱流および非ニュートン流体のずり応力とずり速度の関係を Fig.1-21 に示す<sup>75)</sup>。ペーストに、あるずり速度を印加しつづけると時間の経過とともに、ずり応力または粘度が低下し、一定時間静止後に元の粘度までに回復する。Fig.1-22 はペーストをスクリーン印刷する時の印刷開始から版のメッシュを通過した後、レベリングが行われて安定するまでの粘度とずり速度を測定した値である Table 1-11 はスクリーン印刷過程とペーストのチクソトロピーについての説明である。

### (3) スクリーン印刷の課題

スクリーン印刷では、フォト法と比較して主に寸法精度とその再現性、パターン解像度その品質の2点で劣っている。以下、これらの課題内容とその制御方法を説明する。

#### ① 寸法精度とその再現性

##### (1) 工程温度による変動

製版の構成材料と対温度変動 ( $\mu\text{m}/^\circ\text{C} \cdot \text{m}$ : 膨張係数から算出) は、それぞれ Al(版枠): 23.7、SUS(メッシュ): 17.3、ポリエステル(メッシュ): 60 であり、高精度や大面積パターンでは無視できない大きさである。このために印刷プロセスで製版の  $\pm 1^\circ\text{C}$  レベルの温度制御を行う場合がある。また、製版のプロセスと印刷プロセスの温度差をなくすことで初期寸法精度を確保している。

##### (2) スクリーン伸縮による変動

ゴム質のスキージで加圧し、織物で形成された製版の伸縮を利用してペーストを転写する機構であるため、製版の寸法と印刷物の寸法にギャップが生じる。通常このギャップはスクリーンと被印刷面の距離が大きいほど、大きくなる傾向がある。このため、印刷設定条件の最適化をはかることでギャップを定量化して、寸法補正することが行われている。

##### (3) 印刷パターン内の寸法歪

ゴム同様にスキージと枠で限定された製版を用いることから、スキージ摺動方向や枠からの距離の影響を受けるために、製版と被印刷物の寸法ギャップは一定ではない。これを解決するためには、スキージ摺動域(パターン)対して製

	ずり速度 $D$ (1/sec.)	見かけ粘度 $\eta$ (Pa,s)
①	スキージの摺動により製版上ペーストにずり速度が印加される	ペーストの流動開始により粘度が低下する(この不安定域で転写することは避ける)
②	ずり速度が経時的に印加され、スキージ駆動側ペースト全体に伝達される	適正条件設定により粘度の安定域に入る(ペーストが均一にローリングすることが望ましい)
③	製版の開口部(転写パターン)を、ペーストが通過するため、ずり速度が急激に上昇する	急速に粘度が下がる(製版上の静止ペーストが開口部から落下しないのはずり速度印加の差異による)
④	ペーストが被印刷物に転写される	最も低粘度となる
⑤	スキージによるずり速度印加はなくなり、製版から離着とともにずり速度は減少する	ペーストは静止状態になり、急激に粘度が上昇し、完全静止状態の粘度に復元する
⑥	製版から完全に離着し転写されたペーストにはずり速度はかからない	ペーストの表面張力や材料移動、いわゆるレベリングによりゆるやかな粘度変動となる

Table 1-11 スクリーン印刷過程のずり速度と見かけ粘度

版寸法(枠)を大きくとることが行われている。面積比 1:9 が理想とされるが、製版や印刷機など価格に直結するため同比 1:4 前後で設計されることが多い。

#### (4)製版の耐刷性

製版の耐刷性(寿命)は、テンションの低下や初期寸法が再現できない(版伸びと呼称される)場合、エマルジョンの磨耗によるパターンエッジのきざつきで判断することが多い。前者は、製版に対するスキージによる過剰な負荷、後者はペースト中の溶剤や無機粉末に起因する。しかし、製版の戦場作業などの負荷が耐刷性低下を加速することが多い。

#### ②パターン解像度とその品質

スクリーン印刷の解像度の限界は、試作レベルで  $30\mu\text{m}$ 、量産レベルで  $80\sim 100\mu\text{m}$  とされている。メッシュ番手(1 in.あたりの織りピッチ数)が大きくなるほど、高解像度が得られる。量産としては#500 が最高で、#1000 といった番手も試作されている。高メッシュは、低オープニングであるために印刷ペーストに含有される粉末の微粉化と形状制御する必要がある。

#### ③薄層化

チップ部品を主体に、 $1\mu\text{m}$  レベルの厚膜を達成することにペースト組成と製版仕様を組み合わせた検討が必要である。スクリーンでは、総厚を低減するために細線を使用すること、プレス加工(カレンダー処理と呼称)を施すことが行われている。また、オープニングを低減するためにカレンダー処理のほか、ニッケルメッキを施すことがある。このため、総厚とオープニングを共に低減できるカレンダー処理が主流である。

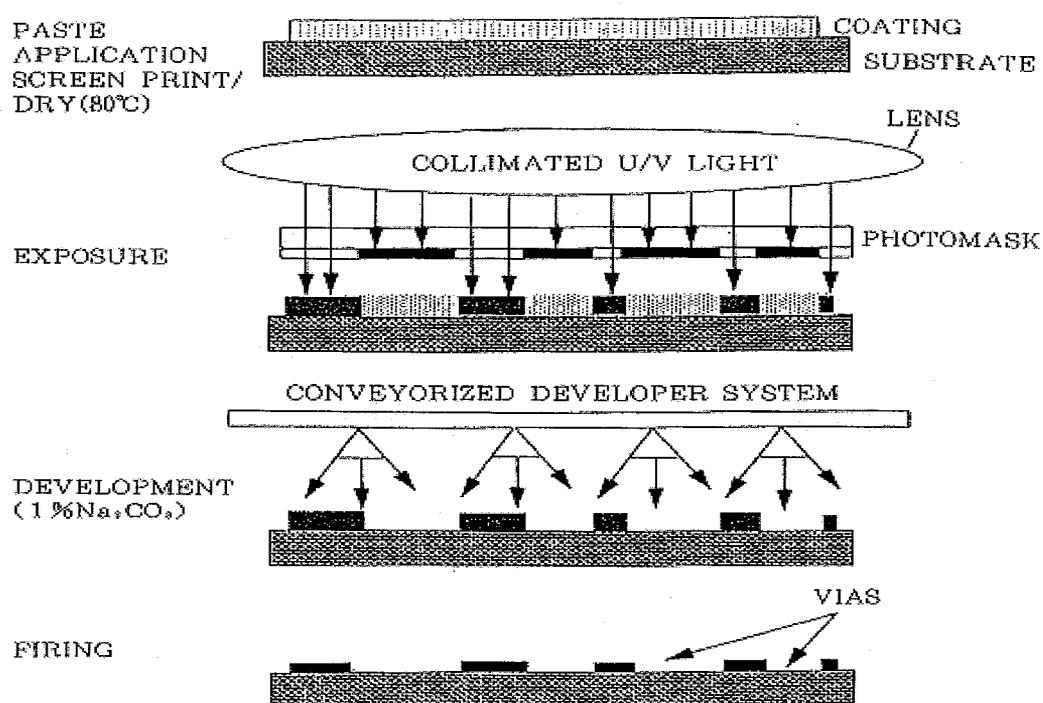


Fig.1-23 Fodel® processing sequence 78)

## 1-4-3 感光性ペースト

電子ペーストを使用したパターン形成方法は幾つかあるが、大面積に再現性良く高精細ラインを形成するには、感光性システムが現状では最適である<sup>76,77)</sup>。

PDPのパターン形成工程は、大面積の多数個取りの基板(2m×2m)に数10 $\mu$ mのずれもなくパターンを形成する必要があるため、従来のスクリーン印刷工法では限界がある。このため、再現性良く細線を形成する必要があるアドレス電極、バス電極、ブラックストライプは、各社感光性システムを導入している。

感光性ペーストに使用されている材料は、ベヒクルを形成する樹脂が従来の電子ペーストと大きく違う。ベヒクル樹脂は、一般的に感光性モノマー、バインダーポリマー、重合開始剤、可型剤、密着促進剤、重合禁止剤<sup>78)</sup>が入っていて、乾燥後UV硬化される。溶剤は、一般的にターピネオールが使用されている。重合システムは、光のエネルギーで感光性モノマー分子が重合し高分子を形成させる。この重合は3次元重合であり、一般的にラジカル連続重合と呼ばれる重合開始、重合促進、重合終了<sup>78)</sup>の3ステップがある。膜形成は厚膜と同様、スクリーン印刷で行えるので、大面積を膜形成できるわりに設備投資が少なく、クリーン度も薄膜と比較して少し劣ってもよく扱いやすい。パターン形成は、基本的に半導体と同様で従来デバイスを担当していた技術者にとって扱いやすい。Fig.1-23に示すように基板上にペーストを印刷、乾燥(100~150°C×10分)パターンニングしたフォトマスクを介して平行UV(200~300cm<sup>2</sup>-30sec)を照射し、その後希薄なNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水で現像後水洗乾燥焼成するプロセスで行う。感光性で形成された焼成膜は、スクリーン印刷と比較して①位置精度が正確②パターン再現性が良好③ライン幅が安定している④細線が可能など優れた特徴を持っている。高精細、高輝度などの要求が強くなり、感光ペーストに対しても焼成後断線カールの欠陥の発生もしづらく、低抵抗で低コストであることなどの要求特性がエスカレートしてきているため、この要求を解決する研究が必要になってきた。Fig.1-23に感光性ペーストシステムの代表的なデュポン社のFodelのプロセス<sup>78)</sup>について示す。

近年のPDPは、大画面化、多数個取り、高精細、高精度の要求もさることながら歩留の向上、生産時間の短縮、大幅なコストダウンの要求が強くなってきて

いる。薄膜で全ての工程が行われている LCD と比較して、これらの問題が浮上してきた。しかし当分の間 PDP の右肩上がりの成長は、間違いがなく、ますますペーストの技術力の向上が要求されてきている。近年感光性ペーストに代わるオフセット印刷工法などの検討も始まったり、新しい開発の流れも出てきたが、多くはペーストを使用する事は変わりなく、ますますのペーストの成長が期待されている。

## 1-5 本研究の目的と構成

電機製品は、近年益々小型化・高信頼性・高品質が望まれてきている。電機製品の特性・品質は、電子部品・ディスプレイデバイスによって決まると言っても過言でない。

電子部品・ディスプレイデバイスの主要材料に電子ペーストが有る。電子ペーストは、大変重要な材料でありながら研究論文が大変少なく、部品会社やペースト製造会社もほとんど技術を公にする事なくノウハウとして残しているのが実情である。

従来の電子ペーストでは、セラミック基板上回路を形成するための電極・誘電体・抵抗体が機能を発揮するだけで充分であったが、近年基板、焼成条件、複合化など多種多様になってきたため、従来の技術の延長線では解決出来なくなり、研究・開発が盛んに行われる様になってきた。

MLCC・LTCC・チップパルスター・チップインダクターなどの電子部品や車載用 O<sub>2</sub> センサーに使用されるペーストの製造プロセスでは、単分散な微粉末をいかに均一に分散させるかについて、製造方法、組成、分散剤など多面的な側面から研究が盛んに行われている。その結果、現在では理論的密度に近いところまでの開発が進められ、実用化レベルでの製品特性向上に多いに貢献している。

ディスプレイデバイスでは、大型化・高品位化が大変望まれている。PDP の大型化に関しては、パネルの生産方法やパネルに使用される材料についての研究が活発に行われている。また高品位化に対しては、モジュールの研究ばかりでなく材料の研究も盛んに行われている。筆者は入社以来約 30 年にわたり電子ペーストの開発・製造を担当してきた。まず初めに、現在の PDP 用材料の基礎となる、ガラス基板用 VFD の回路用ペーストのシステムを開発・現業化した。その後 25 年前からディスプレイ対応 PDP 用ペーストの開発を担当し、その後 MLCC 用パラジウムペーストの開発・現業化を行った。

以下に各章の要点について述べる。電子部品の小型化・高信頼性化、ディスプレイデバイスの大型化・高品位化の為にいかに電子ペーストの研究が必要とされているか、そしてそれらの要求に対して研究開発を行った結果について述べる。

第1章では、本学位論文で取り上げた電子部品用のペーストについて、その開発背景と合成方法および応用例について概説した。

第2章では、高温焼成可能かつ電気的高信頼性の有る白金粉末およびペーストの開発について記述した。

白金粉末は、アトマイズ法や噴霧熱分解法では均一な粒径を得られづらいので一般的に液相還元法で製造されている。

液相還元法で合成された白金粉末は、低結晶性でポーラスなため多量のガスを吸着・内包しており、500℃以上の温度でガス脱離がおきるため、セラミックと同時焼成を行うと、焼成膜に発泡や歪みなどの問題が発生する。対策として白金粉末に、600℃以上で熱処理を行うと、ガス脱離も出来、また結晶子サイズも10nmから65nmと6倍にも成長するため耐熱性も向上する。しかし、400℃以上から白金粉末同士のネッキングが発生する。そのため、熱処理した白金粉末でペースト化し、生アルミナ基板上に白金膜を形成すると、低い乾燥密度の膜しか形成出来ないため、1500℃前後で焼成するとセラミックと白金の焼成収縮のミスマッチなどで、剥離などの不良が発生する。600℃まで熱処理しても金属間のネッキングが発生しない方法として、白金粉末表面に金属キレート化合物をコーティング後に熱処理し、そして金属表面に均一に酸化物被覆膜を形成する製造方法を開発した。この酸化物被覆白金粒子で作成したペーストを生セラミックシート上に印刷乾燥し、さらに生シートを積層後・プレス後焼成後形成された白金電極の周囲には発泡もなく白金膜とセラミック膜の間に剥離も見られなかった。

また、1500℃×1hrでの加熱処理を繰り返し、抵抗値の率化率を測定したが、未被覆品は13回目に断線したが、被覆品は15回後繰り返し焼成後も20%の抵抗値の上昇にとどまり高い耐久性を併せ持つ事を確認した。

第3章では、高信頼性鉛フリーAg導体ペーストの開発について記述した。最近の携帯電話・PC等の電子機器の小型化、薄層化、軽量化、高性能化に伴い、使用される電子部品にも急速な進歩が要求され、更なる小型化、低コスト化、高周波化が進んでいる。また一方で環境面から鉛フリー化も急務となってきた。電子部品の中でも、本章では積層部品に着目し、セラミックと電極の同時焼成化の検討を行った。MLCCの内部電極などは、電極厚み1~2μmと薄膜なため、金属粉

の結晶性の向上と焼成収縮調整用セラミックの微粉末を添加する事で、構造欠陥の抑制が可能であったが、一方では高周波特性向上などの要求で、電極の低抵抗化が必要な部品も多く出てきた。電極厚みを厚くするとセラミックと電極の焼成収縮のミスマッチが顕在化してクラック・剥離などの構造欠陥が発生するため、銀粉にセラミックをコーティングする検討を行ってきた。ゾル・ゲル法でのコーティングが最適であったが、均一な酸化被覆膜を形成出来なかった。今回金属キレート化合物を均一にコーティング後、不活性ガス中で熱処理する事で、薄い酸化被膜を形成する技術を開発して、問題を解決した。

また、基板との接着成分としては半田付き性、接着強度向上のため鉛系ガラスを一般的に使用している。今回酸化被覆銀粉に金属酸化物を添加するシステムを開発する事で鉛レス化を実現した。同時に従来の銀ペーストの欠点である半田喰われ性、高温・高温高湿エージング後の半田強度、ヒートサイクル半田強度劣化に対して、Ag/Pd Ag/Pt系より良好な特性を得ることを確認した。

第4章では、 $\text{BaTiO}_3$ の添加量及び粒径がニッケル電極ペーストに及ぼす影響について検証した。積層セラミックコンデンサ(MLCC)については、近年、著しい小型・高容量化が進展している。その技術革新のポイントの一つに、薄層・多積層化が挙げられ、電極として使用される金属ペーストについてもより薄層化が望まれている。電極の薄層化を達成する為には、印刷時のペーストの付着量を少なくすることが不可欠であるが、付着量(膜厚)が少なくなる程、乾燥膜の厚み方向に充填可能な粒子数が減り、乾燥塗膜密度(ペースト中の粉体粒子の充填性)が低下してしまい薄層化の達成は困難となる。また、MLCCに用いる金属電極ペーストの収縮は、セラミック誘電体よりも $400^\circ\text{C}$ 以上も低温から開始する。この収縮挙動差は、焼成時にクラック等の欠陥を発生する原因となる為、多くの場合、金属ペースト中にセラミックを適正量添加する。本章では、金属粒子径に対し、理想のセラミック粒子径、検討した結果、金属粒子径の約0.225倍のセラミック粒子径まで許容できることが、実測データで確認できた。

$0.4\mu\text{m}$ の金属粒子と $0.1\mu\text{m}$ セラミック粒子の添加量をふって、金属密度と乾燥密度を測定した結果、金属密度は理論の6.4 wt%に近い7.5 wt%とほぼ理論値に近い事また乾燥密度は、7.5~20%までは一定である事が確認できた。

ニッケルと BaTiO<sub>3</sub> を使用したニッケルペーストで、充填の理論値と実際の試験値に大きな相関があることを確認した。

第5章では、感光性銀ペーストの応用による大画面 PDP 用の薄層化電極形成技術について記述した。薄型ディスプレイの急速な普及、高精細化・低価格化・大型化に伴い、使用される材料の高機能化・低コスト化が進んでいる。PDP における導電性回路の形成には、高度なファインライン性が要求される為、厚膜感光性銀ペーストが使用されている。感光性銀ペーストに要求される特性は、面積に欠陥なく均一に塗布でき、また、低コスト化を進めるためペーストの使用量を減らし、薄く尚且つ低抵抗であることである。感光性銀ペーストは吸光度が大きいいため、膜厚が厚くなり乾燥膜下部まで露光が進まなくなると、現像膜の断面形状が逆台形になる。また、逆台形になった現像膜を焼成すると、エッジカールと呼ばれる、パターン断面の両端が反り上がった形状になり問題となる。これらの諸問題を解決するため、(a) ポリマー成分の検討による塗布性の向上、(b) 固形分の感光特性の阻害についての定量化、および (c) それを基にした焼成後のエッジカールの低減を行うことが重要パラメーターとなる。そこで本章では、薄く緻密で抵抗値の小さい感光性銀ペーストを形成することを目的として開発を行い、その結果得られた知見について記述した。

第6章では、PDP 透明誘電体を真空にて焼成する事で、透過率向上を達成した開発について記述する。

PDP 前面体に用いられる透明誘電体層は、ホウケイ酸系ガラスペーストが使用される。焼成温度は、ガラス軟化点の近辺の温度域か、またはガラスが完全に溶解する付近の温度、すなわちガラス粘性が ( $4.5 \times 10^6 \text{pa} \cdot \text{s}$ ) 以下になる温度域が選択される。しかし、ガラスの粘性が低下する温度域での焼成は、焼成時間を長くする必要があるので、下部電極に銀を使用するとマイグレーションの問題が発生する。一方ガラス軟化点前後の温度域で焼成すると焼成後誘電体中に残在する泡が透過率の低下をもたらす。そこで、ガラス軟化点前後で焼成しても軟化点近くから真空にすることで表面性、透過率が大幅に向上する事を確認した。

第7章では、本学位論文の結言として、上記の結果をまとめて記述した。

## 「第1章の参考文献」

- 1) Annual of Electronics Devices Components 2006, Chunichisha Co.,Ltd., Japan, p.39
- 2) Schulz, M; "The End of the Road for Silicon?", *Nature*, 399 (6738), 729-730: (1999)
- 3) Annual of Electronics Devices Components 2006, Chunichisha Co.,Ltd., Japan, p.23
- 4) Base and Applications of Ceramic Capacitor, Murata Manufacturing Co., Ltd., Japan (2006), p.184
- 5) Monthly DISPLAY, Techno Times Co., Ltd.(2006), p.3
- 6) Base and Applications of Ceramic Capacitor, Murata Manufacturing Co., Ltd., Japan (2006), p.3
- 7) Base and Applications of Ceramic Capacitor, Murata Manufacturing Co., Ltd., Japan (2006), p.291
- 8) Platinum 2002, Johnson Matthey Co., Ltd.
- 9) Sakabe, Y; "Dielectric Materials for Base-Metal Multilayer Ceramic Capacitors", *American Ceram. Soc. Bull.*, 66, 1338 (1987)
- 10) Nomoto, S., H. Nakata, K. Yoshioka, et al; "Advanced Capacitors and their Application", *J. Power Sources*, 97-8, 807-811(2001)
- 11) Text Book of Ceramic Capacitor Forum in New Functionality Material Exhibition 2006, Converging Technical Institute, Japan, p.58
- 12) Puttlitz, K.J., G.T. Galyon; "Impact of the RoHS Directive on High-Performance Electronic Systems - Part I: Need for Lead Utilization in Exempt Systems", *J. Mat. Sci.-Mat. Electronics.*, 18 (1-3), 331-346 (2007)

- 13) Puttlitz, K.J., G.T. Galyon; "Impact of the RoHS Directive on High-Performance Electronic Systems - Part II: Key Reliability Issues Preventing the Implementation of Lead-free Solders", *J. Mat. Sci.-Mat. Electronics.*, **18** (1-3), 347-365 (2007)
- 14) Development of Multi-Layered Ceramic Capacitor, Material Technology and High Reliability, Technical Information Institute Co., Ltd., Japan (2001), p.213
- 15) Text Book of Ceramic Capacitor Forum in New Functionality Material Exhibition 2006, Converging Technical Institute, Japan, p.48
- 16) Kishi, K., Y. Mizuno, H. Chazono; "Base-Metal Electrode Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives", *Japanese J. Applied Phy. Part-1*, **42** (1), 1-15, (2003)
- 17) Development of Multi-Layered Ceramic Capacitor, Material Technology and High Reliability, Technical Information Institute Co., Ltd. , Japan (2001), pp.68-75
- 18) Creighton, J.R.; "Metal CVD for Microelectronic Applications- An Examination of Surface-Chemistry and Kinetics", *Critical Reviews in Solid State and Material Sci.*, **18**, 175 (1993).
- 19) Sequel; Design Engineering of Fine Particles, funtaitokougyo-sha Co., Ltd., Japan (1988), p.90
- 20) Proceedings of the Autumn Symposium of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy (1974), p.169
- 21) Shinoda, T., K. Awamoto; "Plasma Display Technologies for Large Area Screen and Cost Reduction", *IEEE Transactions on Plasma Science.*, **34** (2), 279-286 (2006)
- 22) Uchiike, H., T. Hirakawa; "Color Plasma Displays", *Proceedings of the IEEE*, **90** (4), 533-539 (2002)
- 23) Masuda, J., *Electronic Parts and Materials*, Japan, **46**,7, 18-24 (2007)

- 24) Annual of Electronics Devices Components 2006, Chunichisha Co.,Ltd., Japan, p.162
- 25) 2000 FPD Technology Outlook, Electronic Journal, Japan, pp.576-578
- 26) Uchiike, H., Dictionary of Flat Panel Display Technology, Kogyo Chosakai Publishing, Inc., Japan (2001), pp.693-695
- 27) Technology of Color Plasma Display Panel, CMC Publishing, Co. Ltd., Japan (2001), p169
- 28) Je, T., J. Lee, D. Choi, et al.; "Development of a Micro Machining Technology for Fabrication of Micro Parts", *Key Engg. Mat.* 238-2, 383-388 (2003)
- 29) "Special Issue: Hybrid IC/MCM Applied Technology: Thick Film Paste Application Technology to Expanding Hybrid IC/ Electronic Components", *Monthly New Ceramics*, 6, 24-28 (1993)
- 30) Miyamoto, A., "The enterprise is ruined without the philosophy", SUNNO Institute of Management Publication Dept., Japan (1985) pp.185-196
- 31) "The origin of parts and the circuits with a deep relation to the thick film paste", Shoei Chemical, Inc., Japan (2005)
- 32) Hybrid Integrated Circuit, Kogyo Chosakai Publishing, Inc., Japan (1968), p65.
- 33) Kilby, J.S., "The Integrated Circuit's Early History", *Proceedings of the IEEE*, 88 (1), 109-111(2000)
- 34) Basic course of Electronics Packaging Technology, Society for Hybrid Microelectronics (1994), p61
- 35) Nakayama, K., Proceedings of the 5th International Microelectronics Conference (1991) pp. 221-223
- 36) Fan, H.Y., Y.F. Lu, A. Stump, et al.; "Rapid Prototyping of Patterned Functional Nanostructures", *Nature*, 405 (6782), 56-60 (2000)

- 37) Hybrid Microelectronics Handbook, Kogyo Chosakai Publishing, Inc., Japan (1999), pp.449-450
- 38) Hybrid Microelectronics Handbook, Kogyo Chosakai Publishing, Inc, Japan (1989), p.37
- 39) Hybrid Microelectronics Handbook, Kogyo Chosakai Publishing, Inc, Japan (1989), p.40
- 40) Topfer, M.L., J. Piper; "Thick-Film Microelectronics: Fabrication, Design, and Applications", *J. Electrochem. Soc.*, **119** (5), 156C (1972)
- 41) Nakamura T., Vacuum Fluorescent Display Tubes and the Application, (1977), p.4
- 42) Transfigured Electronics Packaging materials and Multi-Layered Technology, Technical Information Center Co., Ltd. [TIC], Japan (2005), p.301
- 43) "Technological explanation : What is the Photovoltaic generation?", Website of New Energy and Industrial Technology Development Organization [NEDO], Japan
- 44) Technology of the Thick Film Integrated Circuit, Society for Japan Microelectronics, (1980), p.22
- 45) Adair, J.H., e. Suvaci; Morphological Control of Particles, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **5**(1-2), 160-167 (2000)
- 46) Messing, G. L., S. -C. Zhang and G. V. Jayanthi: "Ceramic Powder Synthesis by Spray-Pyrolysis", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2707 (1993)
- 47) Vahlas, C., B. Caussat, P. Serp, et al; .Principles and Applications of CVD Powder Technology., *Materials Science & Engineering R-Reports*, **53** (1-2), 1-72 (2006)
- 48) Lenggoro, I.W., T. Hata, F. Iskandar, M.M. Lunden and K. Okuyama: "An Experimental and Modeling Investigation of Particle Production by Spray Pyrolysis Using A Laminar Flow Aerosol Reactor", *J. Mater. Res.*, **15**, 733 (2000)

- 49) Iida, N., H. Naito, H Ito, K. Nakayama, I. W. Lenggoro, and K. Okuyama, "Spray Pyrolysis Synthesis and Evaluation of Fine Bimetallic Au-Pd Particles", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 112,7, 355-362 (2004).
- 50) Pluym, T.C., T.T. Kodas, L.M. Wang, H.D. Glicksman: "Silver-Palladium Alloy Particle-Production by Spray Pyrolysis", *J. Mater. Res.*, 10, 1661 (1995).
- 51) Powder Milling and Classifying and the Surface Modification, The Society of Powder Technology, Japan, (2001), pp.379-385
- 52) Muller, F., R.F. Polke; "From the Product and Process Requirements to the Milling Facility", *Powder Technology*, 105 (1-3), 2-13 (1999)
- 53) Technologies and Applications of Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics, CMC Publishing Co., Ltd., Japan, (2005), p.131
- 54) Anderson, D., "Trends in LTCC Processing", *International Society for Optical Engineering proceedings series*, 5231, 165-170 (1988).
- 55) Kubo, K. et al., "Powder: Theory and Application", Maruzen (1979), p.204
- 56) Yoshida, T., "New Engineering Review of Coating", Japan, (1987), pp.1034-1037
- 57) Patton T.C. et al., "Flow of Paints and Dispersion of Pigments", Kyoritsu Publishing, Inc., Japan (1992), pp.202-222
- 58) Pottery Industry Engineering Handbook, Gihodo Publishing, Inc. , Japan (1979), p.658
- 59) Sogawa S., "Basic course of Ceramics: [7] Ceramic Coating", Uchida-roukakuen Publishing, Inc., Japan (1996), p.80
- 60) Schiotz, J., F.D. Di Tolla, K.W. Jacobsen; "Softening of Nanocrystalline Metals at Very Small Grain Sizes", *Nature*, 391(6667),561-563 (1998)
- 61) Gaffet, E., M. Abdellaoui, N. Malhourouxgaffet; "Formation of Nanostructural Materials Induced by Mechanical Processings", *Materials Transactions*, 36 (2), 198-209 (1995)

- 62) Patton T.C. et al., "Flow of Paints and Dispersion of Pigments", Kyoritsu Publishing, Inc., Japan (1992), pp.234-251
- 63) "Wonderful Story of Electronic Components", TDK (2005), pp.13-14
- 64) "The origin of parts and the circuits with a deep relation to the thick film paste", Shoei Chemical, Inc., Japan (2005)
- 65) Akedo, J., M. Lebedev; Microstructure and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate (Pb(Zr-52/Ti-48)O-3) Thick Films Deposited by Aerosol Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 9B, 5397-5401 (1999)
- 66) Akedo, J.; Piezoelectric Properties and Poling Effect of Pb(Zr, Ti)O-3 Thick Films Prepared for Microactuators by Aerosol Deposition, *Applied Physics Letters*, **77**, 1710(2000)
- 67) Transfigured Electronics Packaging materials and Multi-Layered Technology, Technical Information Center Co., Ltd. [TIC], Japan (2005), p.462
- 68) Nakayama K., "Applied Technology with Thick Film Paste for Expanding Hybrid IC/ Electronic Components", *Monthly New Ceramics*, **10**, (9) 45-52 (1997)
- 69) Young, M.; "Dynamic Troubleshooting 240 'On-Press' Print Problems for High-Definition Screen Printing: Part II", *SGIA Journal Second Quarter No.3* (2002)
- 70) Owczarek, J.A.; "A study of the off-contact Screen Printing Process-Part I: Model of the printing process and some results derived from experiments", *IEEE Trans on Component, Hybrids, and Manufacturing Technology*, **13**, 2, 358-367 (1990)
- 71) Owczarek, J.A.; "A study of the off-contact Screen Printing Process-Part II: Analysis of the Model of Printing Process", *IEEE Trans on Component, Hybrids, and Manufacturing Technology*, **13**, 2, 368-375 (1990)
- 72) Ito R., "Print Cyclopedia", Japanese Society of Printing Science and Technology (1979), p.137

- 73) Sakamoto, S., Y. Iguchi, Y. Obitani et al.; "Investigation Report on Microfabrication of Display Equipment", The Japan Machinery Federation, pp.9-40 (1999)
- 74) Ishizuka, Y.; "Trend of Recent Screen Printing", *J. Printing Science and Technology, Japan*, 28, 100 (1991)
- 75) Patton T.C. et al., "Flow of Paints and Dispersion of Pigments", Kyoritsu Publishing, Inc., Japan (1992), p9
- 76) Drozdyk, L. P., J. H. Choi, M. Tsuchiya; "Photopatternable Conductor Tapes for PDP Applications", *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 30, 1, 1044-1047(1999)
- 77) Wang, Y.L., P.J. Ollivier, M.A. Skurski; "Photoformed Thick Film Materials and Their Application to Fine Feature Circuitry", HDI Conference, Denver, CO, USA, APR (2000)
- 78) Technology of Color Plasma Display Panel, CMC Publishing Co., Ltd., Japan, (2006), pp99-100



## 第2章 電子材料用高耐久性白金粉末およびペーストの開発

### 2-1 緒言

電子材料の分野では一般に白金粉末はアルミナ、ジルコニア等のセラミック基板上に厚膜導体用白金ペーストとして塗布、焼成されるなどの方法を用いて、電極、ヒーター、回路の形成に用いられる<sup>1),2),3)</sup>。白金ペーストは焼成温度が高温の場合、例えば1000℃以上になると電極焼成膜中に空隙等が多く発生し、剥離、異常収縮等の構造欠陥が生じ易くなる。その結果電極が断線しやすくなり、白金ペーストが用いられているセラミック部品の耐久性が低下してしまうといった欠点があった。この空隙、剥離等が起こる原因は白金粉末特性に起因すると考えられる。白金粉末は一般的に液相還元法<sup>4),5)</sup>で作製される。液相還元法とは塩化白金酸水溶液などの金属錯体溶液に種々の還元剤を投入することで粉末を得る方法である。液相還元法で得られた白金粉末は一般的に粒度分布の均一性に優れるが、真比重が低く低結晶性でポーラスな多結晶粉末である場合が多い。ポーラスであるため多量のガスを吸着しやすい性質をもっており、この粉末を用いて作製される白金ペーストは焼成途中でガス脱離が起こる。そのガスの影響で、焼成時に発泡、歪み等が起き、焼成膜の連続性が損なわれ上述のような問題が起こると考えられている。これに対し前処理として粉末に500℃以上の温度で熱処理を行うと吸着ガスは脱離し、また粒子内部で粒成長が起き、結晶性が高まり緻密質になるため再度ガスが吸着することは少なくなる。従って上述のような不具合は減少する。しかし、通常の熱処理方法では白金粉末のネッキングが生じ分散不良となるため、焼成膜が緻密化せず上述用途としての効果が期待できなくなる。また、熱処理以外のアトマイズ法や噴霧熱分解法<sup>6),7)</sup>では、粒子が高温場で生成するため粒子内部まで焼結が進行するので脱離ガスの問題はなくなるが、均一な粒径を得ることが困難である。そこで本研究では、白金粉末表面に金属キレート化合物を均一に被覆させ白金粉末同士のネッキングを抑制させた状態で熱処理を行った。それにより、白金粉末の分散性を維持しつつ、高結晶でガス脱離の抑制された白金粉末を得た。さらに、その粉末を用いることで高温での耐久性の高い白金ペーストを開発することに成功した。以下にその結果について報告する。

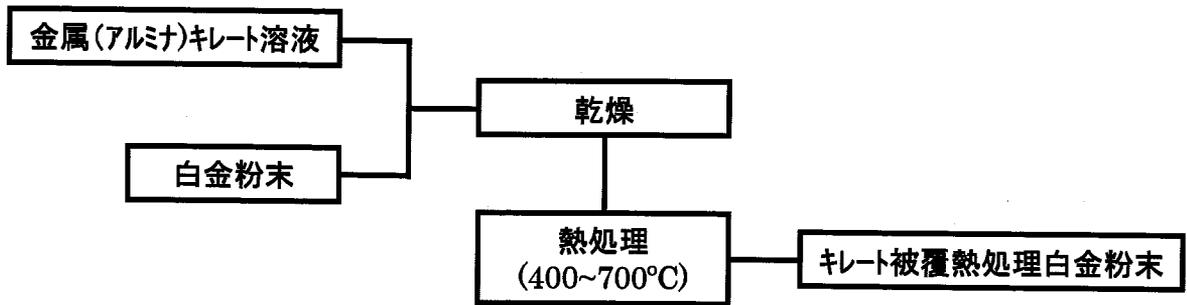


Fig.2-1 キレート被覆熱処理白金粉末の合成プロセスフロー

粉末サンプル	熱処理無し (液相還元法)	T-1	T-2	T-3	R-1	R-2	R-3	R-4
熱処理方法	—	キレートコーティング+ 熱処理			通常の熱処理			
熱処理温度	—	400°C	600°C	700°C	200°C	400°C	600°C	700°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> コーティング量	—	0.5wt% (Pt)			—			

Table 2-1 粉末サンプル

## 2-2 実験

### 2-2-1 キレート被覆熱処理白金粉末の作製方法

本研究においては熱処理の有無を含む3種類の白金粉末を比較評価する。そこで、最初にこれら3種類の白金粉末を合成した。

まず、熱処理白金粉末を製造する為の出発原料であり、かつ熱処理品との比較対象の一つとなる原料白金粉末（以下「未熱処理品」と呼ぶ）を試作した。合成の出発原料には塩化白金酸水溶液（ノリタケ機材内製品）を用い、還元剤に水加ヒドラジン溶液を用いて液相還元法にて平均粒子径  $0.8\mu\text{m}$  の白金粉末を得た。

次に、2種類目の白金粉末として、熱処理方法での比較例となる「キレート被覆をせず、単純に熱処理した白金粉末」（以下「通常熱処理品」と呼ぶ）を試作した。原料となる液相還元法白金粉末を所定量計量し、バッチ式焼成炉にて各温度（ $200^{\circ}\text{C}$ 、 $400^{\circ}\text{C}$ 、 $600^{\circ}\text{C}$ 、 $700^{\circ}\text{C}$ ）まで昇温速度  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、保持時間  $10\text{min}$  の焼成スケジュールにて熱処理を施し、#200のナイロンメッシュでふるいを行い試料粉末を得た。

3種類目として、本研究での開発品である「キレート被覆熱処理白金粉末」の試作を行った。Fig.2-1にプロセスフローを示す。金属キレート化合物のキシレン溶液と液相還元法白金粉末を攪拌混合し、湯浴上で減圧乾燥し、金属キレートを白金粒子上に被覆する。乾燥物を解砕後、大気中で熱処理を行った。本研究では金属キレートにアルミニウムキレートを使用した。その結果、熱処理後にはアルミナが白金粒子表面を被覆していると考えられる。

テストサンプル内容をTable 2-1に示す。熱処理温度は  $400^{\circ}\text{C}$ 、 $600^{\circ}\text{C}$ 、 $700^{\circ}\text{C}$  であり、熱処理方法は通常熱処理品の場合と同じである。

### 2-2-2 粉末特性評価方法

#### （分散性評価方法）

SEMを用いて白金粒子の粒径ならびに形状の観察を行った。レーザー回折式粒度分布測定装置（HORIBA LA-500）を用いて白金粉末の粒度分布測定を行った。また、タップ密度測定や比表面積測定も行い、各粉末サンプルの分散性を評価した。

ペーストサンプル	ペースト T-1	ペースト T-2	ペースト T-3
白金粉末	熱処理無し Pt粉 (液相還元粉)	通常熱処理 Pt粉 (熱処理温度 600°C)	キレート被覆熱処理 Pt粉 (熱処理温度 600°C)
樹脂	エチルセルロース	←	←
溶剤	ターピネオール	←	←

Table 2-2 テストペースト

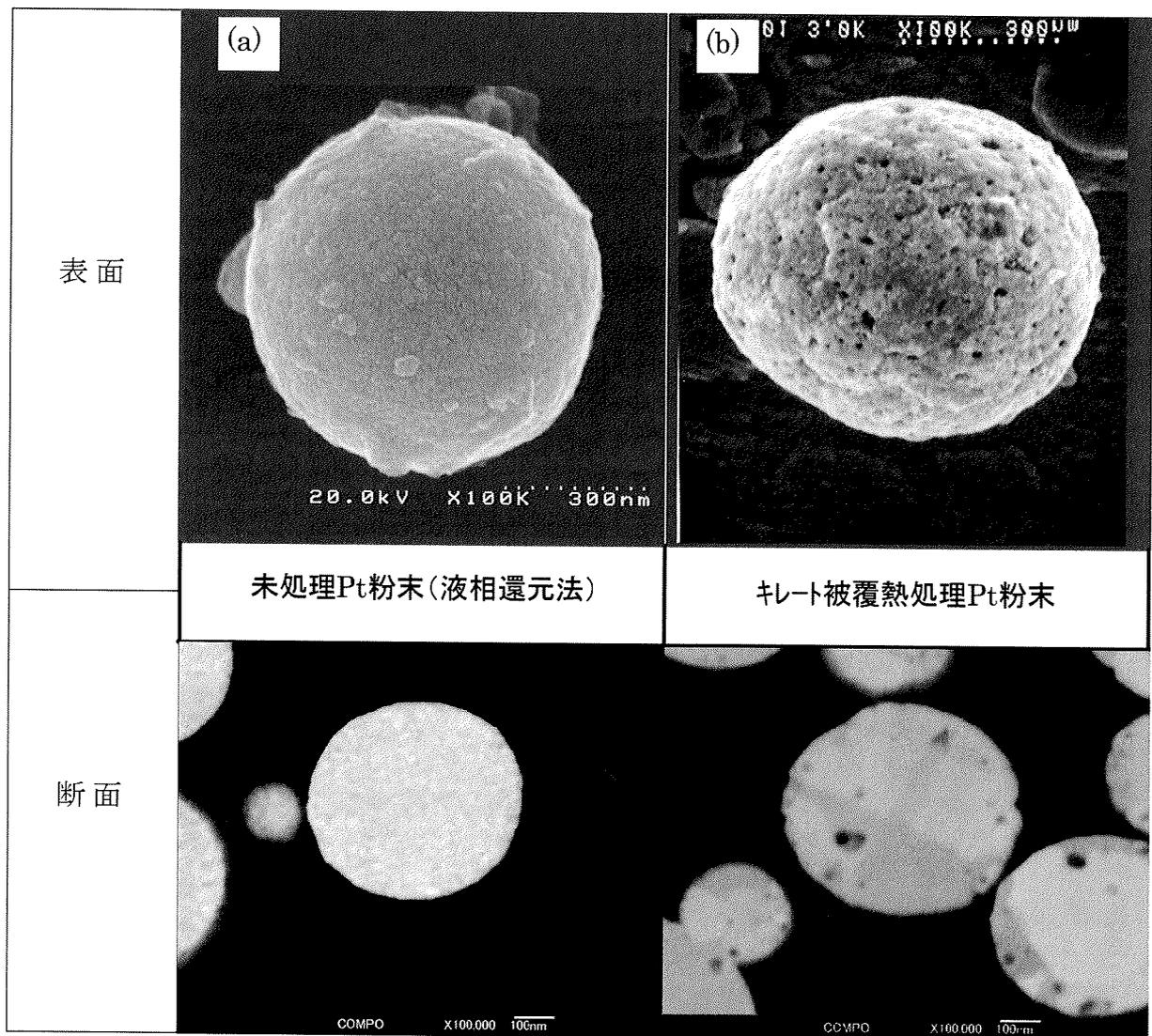


Fig.2-2 高倍率 SEM による Pt 粒子表面像

## (結晶性評価方法)

X線回折装置(XRD)を用いて白金粉末の結晶子径の測定を行った。ここで結晶子とは一つの白金粉末微粒子を構成する微細結晶のことをいう。結晶子の大きさはX線回折チャートの強度ピークの半値幅を求めScherrerの式より算出される値とした。

また、示差熱天秤(TG)(Rigaku TG-8120)にて白金粉末を30℃~1200℃まで加熱したときの減量損失分を測定し、これをガス脱離による減量分と近似的に判断し、ガス吸着性を評価した。また全自動真密度測定装置を用いて白金粉末の真比重を測定した。

## 2-2-3 ペースト特性評価方法

白金電極は電子材料分野において、製造時または使用時に特に高温に晒される部品に使用される。白金電極の高温耐久性を確認する為、液相還元法で合成した未熟処理白金粉末と、それを元に作られた通常熟処理Pt粉末、キレート被覆熟処理Pt粉末の3種類の白金粉末をそれぞれエチルセルローズ、ターピネオールと混練することで、テストペーストを作製した。

これらのテストペーストをアルミナ基板上にスクリーン印刷し、焼成することによって白金電極膜を形成した。そして耐久性評価の為に、作製した電極膜に加熱処理(1500℃×1hr)を繰り返し施した時の抵抗値変化率を測定した。この評価試験は実際の電子部品製造時における繰り返し加熱による耐久性、及びその部品の高温使用時における耐久性を模擬的に評価するためのものである。1回当たりの加熱処理条件は1500℃×1hrとした。1回の加熱処理が終了するたびに電極の両端間の抵抗値を測定し、その値を形成直後の抵抗値で割って百分率で表し、抵抗値変化率とした。焼成後の膜厚が4μmの同一条件になるように調整して評価した。また、この際の焼成膜の変化の様子を可視化する為、光学顕微鏡を用いて撮影を行った。さらに、耐久性確認の一環として、上述のテストペーストにセラミック(アルミナ微粉末)を添加(0.5、2.0、3.5、5.0wt%)したものを用意し、1500℃×1hrで焼成した際の焼成膜の見かけ上の比抵抗の変化を測定した。また、熱分析装置(島津製作所TMA-50H)にて各白金粉末の焼成収縮挙動も評価した。

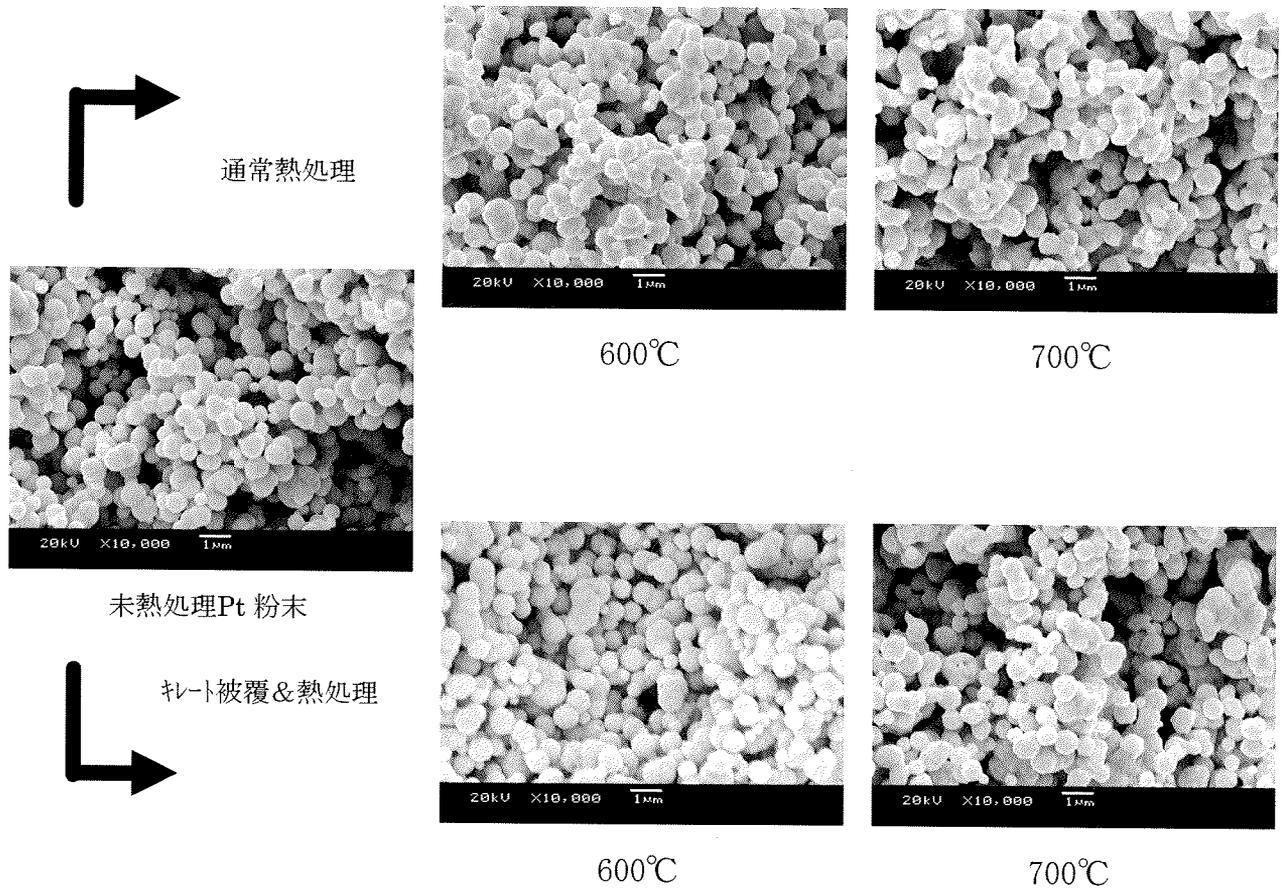


Fig. 2-3 熱処理前後の白金粉末の SEM 写真

## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 キレート被覆熱処理白金粉末の試作結果

Fig.2-2 に粉末表面と断面の拡大（100k 倍）SEM 写真を示す。この写真からキレート被覆熱処理の場合、白金粒子の回りに均一に金属酸化物微粒子が被覆されていると考えられる。粉末表面にところどころに見られる穴は熱処理時に粉末内のガスが抜けた際に形成されたものであると考えられる。

### 2-3-2 粉末特性評価結果

#### （分散性評価結果）

Fig.2-3 に各条件にて作製した白金粉末の SEM 写真を示す。キレート被覆熱処理白金粉は通常熱処理白金粉と比較すると、600℃の熱処理条件でもネッキング等で凝集した粒子が少ないことが判る。これは表面に金属キレートを覆うことにより白金粒子同士のネッキングを抑制した効果が現れていると考える。このことは、Fig. 2-4(a), (b), (c)で示す比表面積、平均粒子径、タップ密度の値からも伺える。

Fig. 2-4(a)に熱処理温度による比表面積の変化を示す。一般に粒子径が大きいほど比表面積は小さくなる。通常熱処理の場合、元粉に対して温度を上げることによって比表面積が小さくなる。これは温度が上昇するにつれ白金の粒成長が促進されネッキングが起き、粉末の粒子径が大きくなったためだと考えられる。このことは Fig. 2-4(b)に示す熱処理温度と粒子径の関係で確認できる。通常熱処理白金粉末では温度が上昇するにつれ粒子径（メジアン径）が顕著に大きくなっている。それに対し、キレート被覆熱処理の場合、温度が上昇しても比表面積はそれほど変化しない。これは粒子同士のネッキングが抑制されているためと考えられ、粒子径の変化も通常熱処理に比べ小さい。また、Fig. 2-4(c)には熱処理温度によるタップ密度の変化を示す。この結果からも通常熱処理粉では温度が上昇するにつれ粒子間のネッキングが起きるため充填性が低下するのに対し、キレート被覆熱処理ではネッキングが抑制されているため 600℃までは充填性の低下は見られない。この結果より、キレート被覆熱処理によって白金粒子表面を覆った金属酸化物微粒子の影響で粉末の耐熱性が向上したと考えることが出来る。

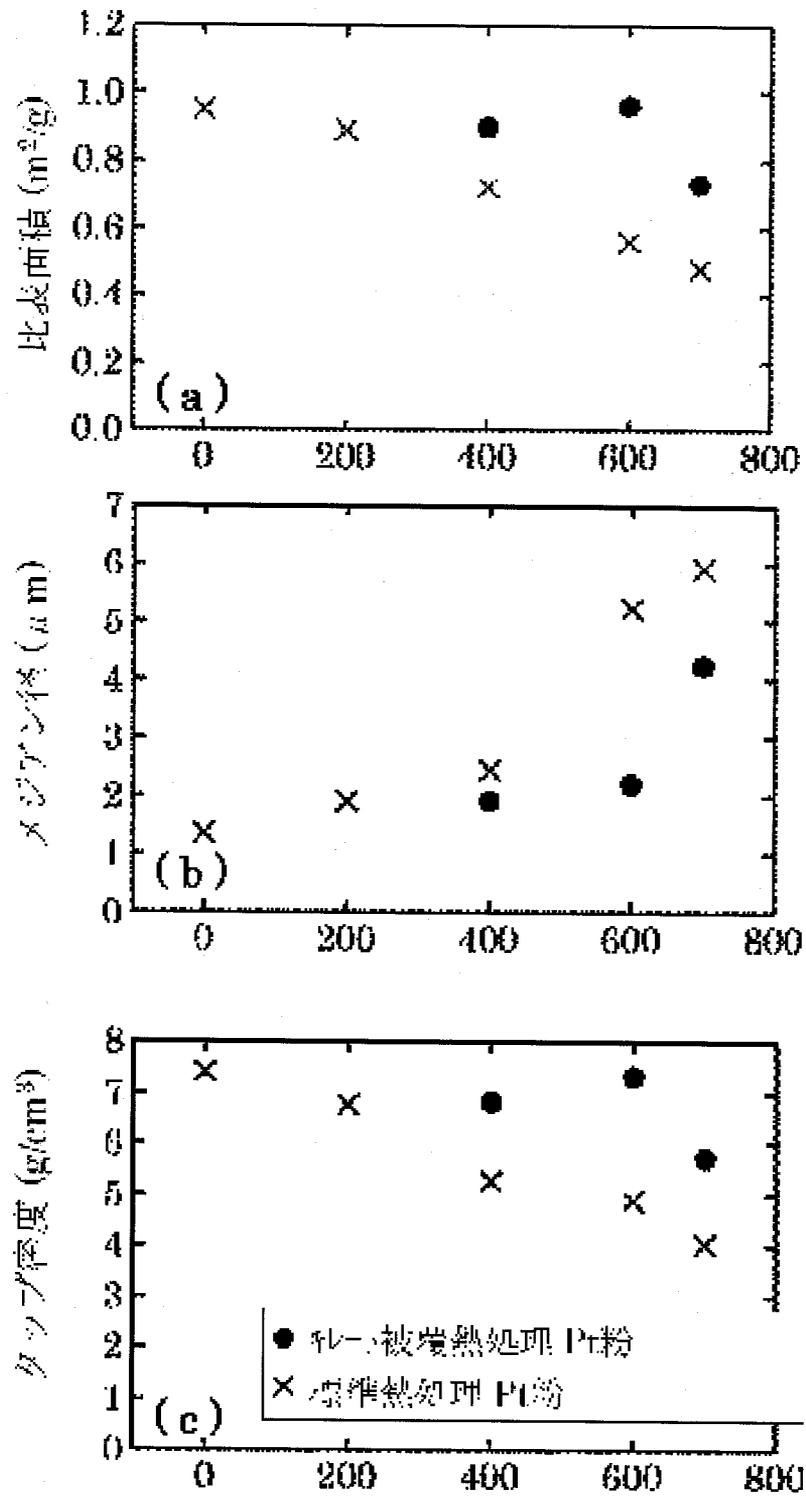


Fig. 2-4(a) 白金粉末の比表面積

Fig. 2-4(b) 白金粉末のメジアン径

Fig. 2-4(c) 白金粉末のタップ密度

しかしながら熱処理温度を 700°C まで上げると、両者とも粒子間のネッキングが多く確認され、本開発の効果は発揮されないことが判った。以上より、キレート被覆熱処理を 400°C ~ 600°C の温度領域で行うことで、白金粉末のネッキング開始温度を遅らせることができ、分散状態の良好な白金粉末が得られることを確認した。

#### (結晶性評価結果)

Fig. 2-5 に白金粉末の熱処理前と後の白金のメインピーク (40°付近) の XRD パターンを示す。熱処理によって XRD の回折ピークがシャープになっており、白金粉末の結晶化、粒成長が促進されていることが伺える。また通常熱処理粉末とキレート被覆熱処理粉末による XRD パターンの差異は見受けられなかった。

また、半値幅から結晶子サイズを測定した。Fig. 2-6 に熱処理温度と結晶子サイズの関係を示す。求めた結晶子サイズの値は熱処理前：10nm、600°C 通常熱処理後：62nm、600°C キレート熱処理後：65nm であり、600°C の温度を加えることで結晶子サイズは約 6 倍となることが判った。

この結果により温度を上げることにより結晶性が上がるのがわかる。しかしながら 600°C 以上では逆に結晶性が下がる。よって最適熱処理温度は 600°C と判断できる。また通常熱処理とキレート熱処理による結晶性の温度依存性に顕著な差異は認められず、金属キレートを被覆することが、熱処理による粒子の結晶性向上に悪影響を及ぼすことはほぼないと言える。次に TG 測定によりガス抜けによる減量を評価した。その結果を Fig. 2-7 に示す。

未熱処理の液相還元法白金粉末では、500~700°C 付近にかけて 1wt% 以上の急激な重量減が見られる。この間に、粒子内部に内包されていた成分がガスとして抜け出たことがわかる。内包ガスを完全に除去するには、800°C での熱処理が必要であるが、セラミックを均一にコーティングしても 600°C 以上では、白金粉末同士の焼結がおきる。ネッキングが発生すると、ペースト化時に分散が充分出来ず、ペースト化後印刷・焼成すると緻密な膜を形成出来ない。600°C での熱処理粉が最適と考えペースト化して評価を行った。一方、熱処理を行った白金粉末からはガス抜けによる減量はほとんど確認されず、白金粉末に吸着されるガスがほとんどないことが伺える。これは熱処理を行うことで吸着ガスは脱離し、また粒

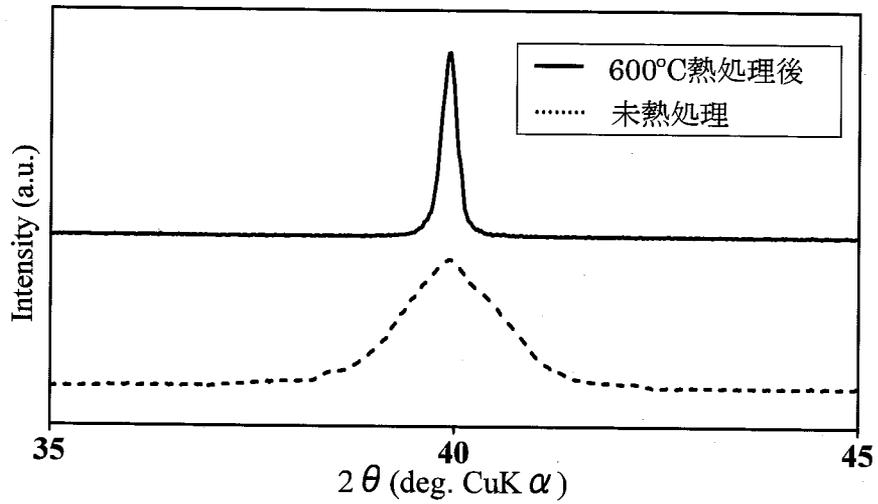


Fig. 2-5 熱処理前後の白金粉末の XRD チャート

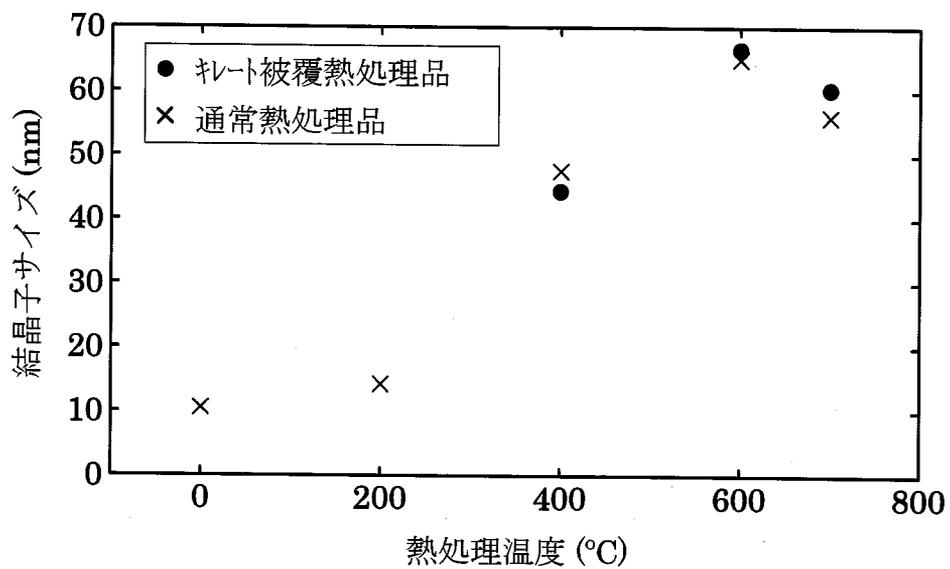


Fig. 2-6 白金粉末の熱処理温度と結晶子サイズの関係

子内部では粒成長が起き、結晶性が高まり緻密質になるため再度ガスが吸着することが無くなったものと考えられる。緻密質になったことは真比重値の変化（熱処理前： $19.5\text{g/cm}^3$ 、熱処理後  $21.4\text{g/cm}^3$ ）から確認できる。以上よりキレート被覆熱処理を行うことで、分散性を維持したまま、ガス脱離が少なく高結晶で高密度な白金粉末が得られることを確認した。

### 2-3-3 ペースト特性評価結果

未熱処理粉末、通常熱処理粉末、キレート被覆熱処理粉末の各白金粉末を用いてペーストを作製し、セラミック基板上にスクリーン印刷し焼成して白金電極膜を形成した。耐久性の評価の為、形成した抵抗発熱体層に対して  $1500^\circ\text{C}$ 、1hrでの加熱処理を繰り返し、抵抗値の変化率を測定した結果を Fig.2-8 に示す。未熱処理粉では顕著に抵抗値の変化が認められ、13 回目で断線した。また通常熱処理粉でも抵抗値の変化が認められ、15 回の加熱処理で抵抗値が 60%上昇した。一方キレート被覆熱処理粉は抵抗値の上昇はわずか 20%にとどまり断線することなく高い耐久性を示すことが確認できた。

また、Fig. 2-9-(a)~(f)に、透過光を用いて撮影した白金電極膜の光学顕微鏡写真を示す。これらの写真は白色の部分がアルミナ基板に、黒色部分が白金で形成された電極に対応している。Fig. 2-9-(a),(b)は未熱処理白金粉末を用いて形成した電極膜を  $1500^\circ\text{C}$ 、1hr で 10 回、15 回と繰り返し焼成した後の透過光写真を表している。黒色の電極内に多数存在する白色部分は加熱によって白金が蒸発してアルミナ部分が露出させられたピンホールであり、繰り返すことによりピンホール部が大きくなり導通がとれなくなっていることが判る。(Fig. 2-9-(b)ではパターンの一部が断たれ断線している。) これは未熱処理白金粉より発生される吸着ガスが成膜段階で脱離することで発泡、歪みが起きることによって焼成膜に粗密部分ができ、その疎の部分で耐熱不足となってこのようなピンホールが生じたものと思われる。通常熱処理粉末 (Fig. 2-9-(c),(d)) の場合、初期よりピンホールが多く、繰り返し加熱することによりそのピンホール部が大きくなり導通する面積が減少していることが判る。熱処理を行うとガスによる発泡は抑制できるが、粉末の分散性が悪くなるため、初期より粗密部分が多い膜となりピンホールが多く

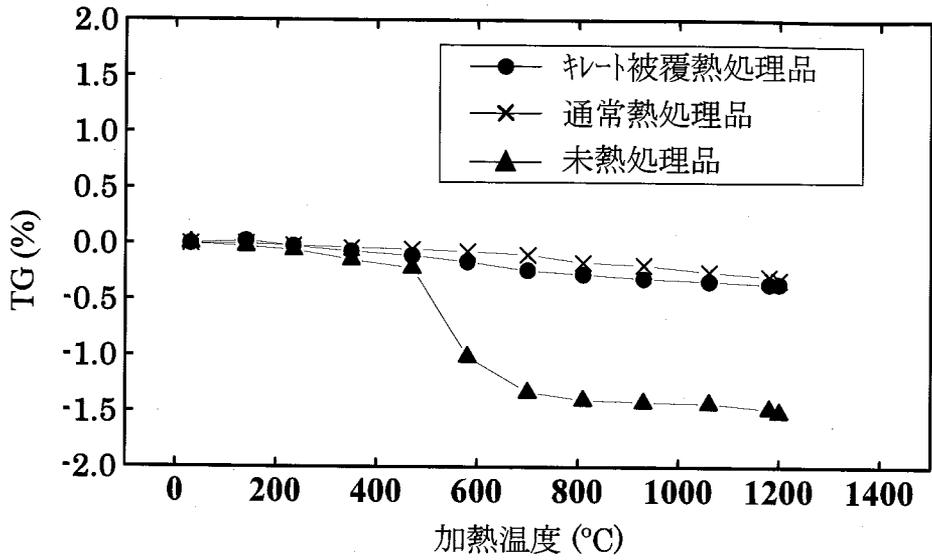


Fig.2-7 白金粉末の TG 重量変化

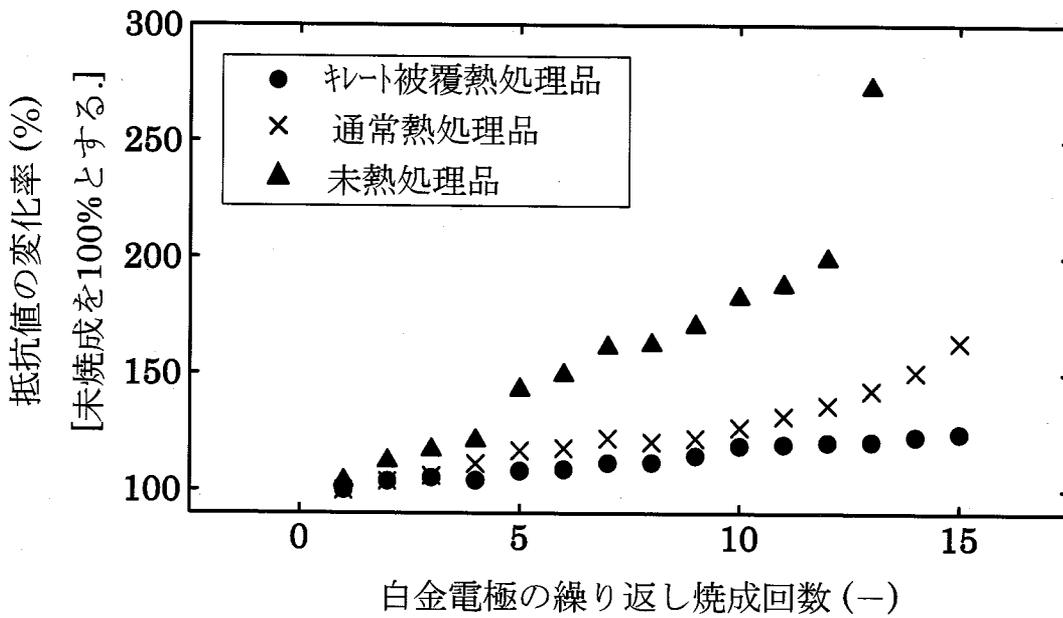


Fig. 2-8 繰り返し焼成による抵抗値の変化

存在するようになると思われる。それに対してキレート被覆熱処理白金粉末 (Fig. 2-9-(e),(f)) を用いて形成した電極では、ガス脱離や分散不良といった問題は少ないため、そのようなピンホール部は少なく、比較すると導通面積が繰り返し加熱処理しても確保されていることが判る。この変化は Fig. 2-8 の抵抗値変化の結果と良く対応している。これらの結果より、本研究で開発したキレート被覆熱処理白金粉末を用いた白金ペーストは、1500℃のような高温で加熱をしても膜質変化や導電性、抵抗性の変化が生じにくい高耐久な電極膜を形成できることが判った。

また、耐久性確認の別の方法として、白金ペーストにアルミナ微粉末を添加して作製したペーストを用いて形成した焼成膜の見かけ上の比抵抗を測定した。Fig. 2-10 にアルミナ微粉末の添加量と焼成膜の見かけ上の比抵抗の関係を示す。一般的にペースト中に耐熱性の高いセラミック (本試験ではアルミナ微粉末を添加) を添加すると、白金粒子の隙間にセラミックが充填されることで焼結が抑制され、焼成膜の連続性が低下し比抵抗は高くなることが知られている。Fig. 2-10 よりアルミナ微粉末を多く添加 (2.0wt%以上) した場合、通常熱処理白金粉末を用いて形成した焼成膜は、より顕著に比抵抗が高くなることがわかる。これは、通常熱処理粉末は白金粒子同士のネッキングが多いため、緻密な焼成膜を形成できないことを示している。一方、キレート被覆熱処理白金粉末を用いて形成した焼成膜は、分散性の良い未熱処理白金粉末を用いて形成した焼成膜と同等の比抵抗を示すことがわかる。このことから金属キレート被覆による白金粒子同士のネッキング抑制効果が確認できる。またアルミナ微粉末が少ない (2.0wt%以下) と未熱処理白金粉末を用いて形成した膜では、耐熱性不足により焼結が早く進行し、過焼結状態となる。よってピンホールが多く発生し焼成膜の連続性が低下するため比抵抗が高くなる。一方キレート被覆熱処理粉末を使用した場合、粉末が耐熱性を有するため焼成膜の連続性が高くなり、その結果、比抵抗は小さくなる。

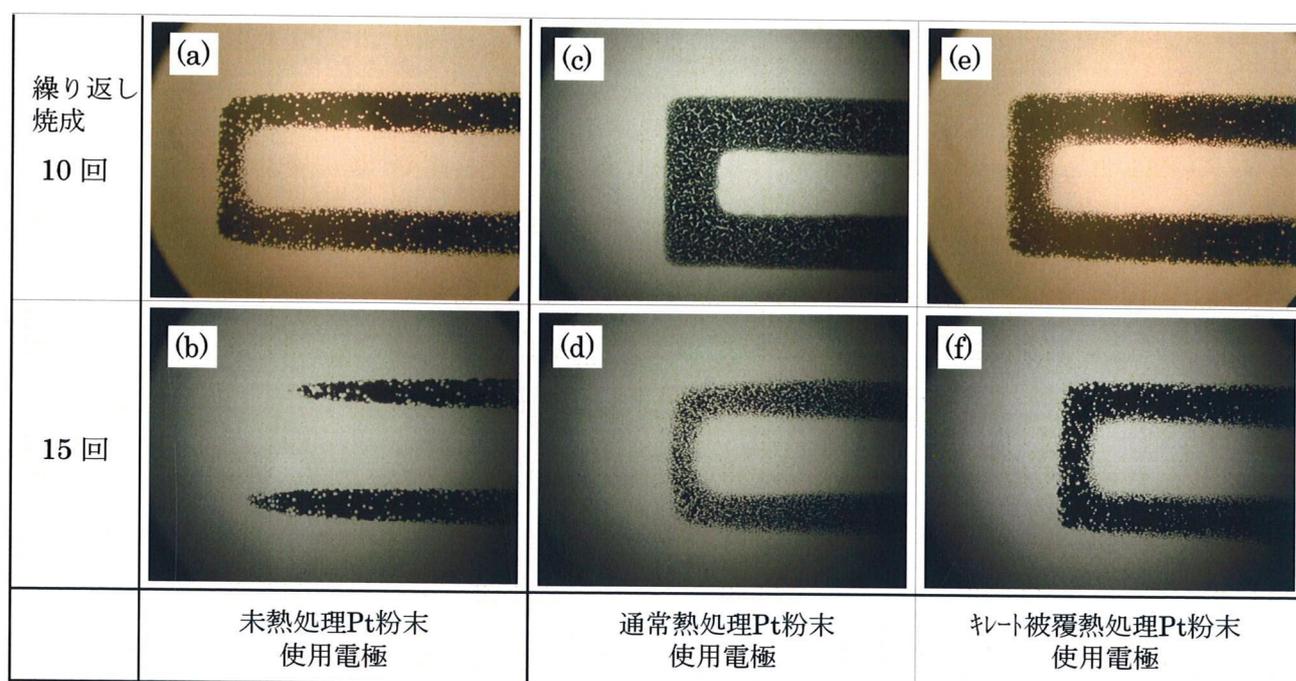


Fig. 2-9 繰り返し焼成後の白金電極の光学顕微鏡写真（透過光）

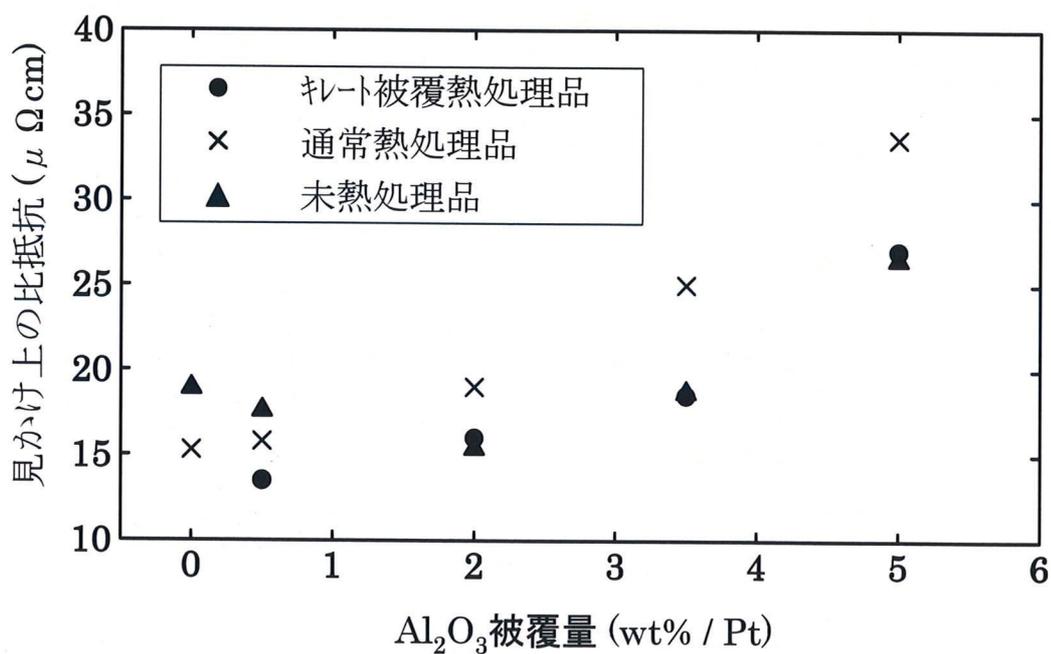


Fig. 2-10 ペーストを用いて形成した白金電極の比抵抗

さらに、Fig. 2-11には各ペーストの熱収縮曲線を示す。熱処理を行った2種の粉末では、500°C付近の脱ガスに伴う膨張がなくなっていることが分かる。またキレート被覆熱処理粉末を用いたペーストは収縮開始温度が高くなり、耐熱性が向上していることが分かる。耐熱性が向上したことで素体となるセラミック（例えばアルミナ）グリーンシートとの焼結挙動と近くなり、同時焼成しても構造欠陥が起りにくいといった大きな効果も得られた。Fig. 2-12に実際にセラミックグリーンシートと白金ペーストを同時焼成した積層焼成体の断面状態を示す。中央の白い層が白金電極膜の層で、その両側を挟んでいるのがセラミックの層である。未熱処理白金粉末を用いて形成した電極膜では、セラミックと白金電極膜の焼成収縮のミスマッチにより、密着性が低下し剥離が生じている。一方、キレート被覆熱処理の場合セラミックとの密着性が非常に良好であることがこの図からもよく分かる。

#### 2-4 結 言

白金粉末に対してのキレート被覆熱処理技術により、白金粉末同士のネッキングを抑制し、分散性を維持しつつ、高結晶でガス脱離のない白金粉末の開発に成功した。その粉末を用いたペーストは、加熱をしても膜質変化や導電性、抵抗性の変化が生じにくい高耐久性の抵抗発熱体層を形成することができ、また、素体となるセラミック（例えばアルミナ）との焼結挙動と近くなることで同時焼成しても構造欠陥が起りにくい効果も確認できた。

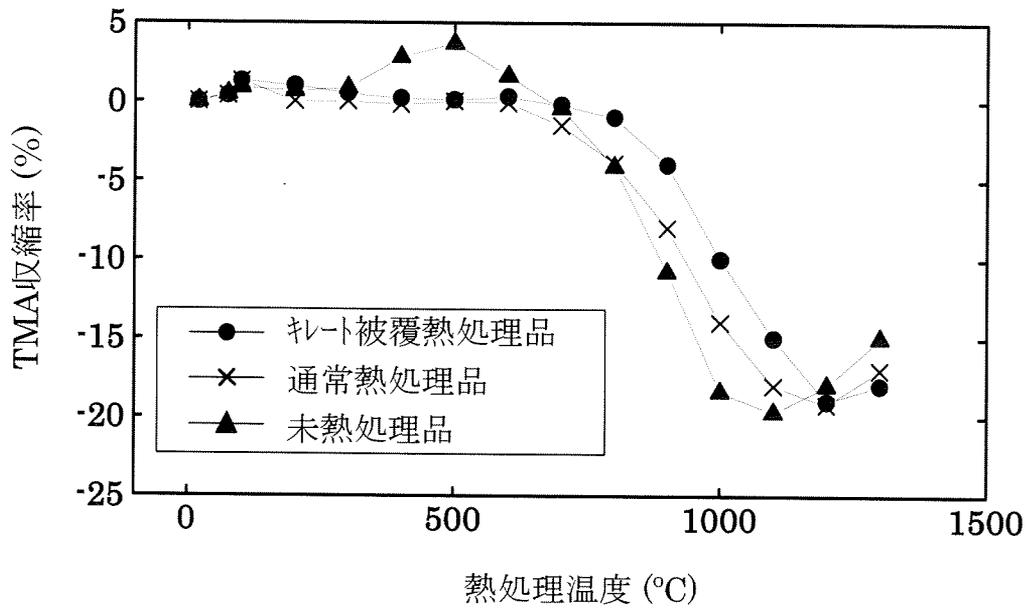


Fig. 2-11 白金ペーストの TMA 収縮率

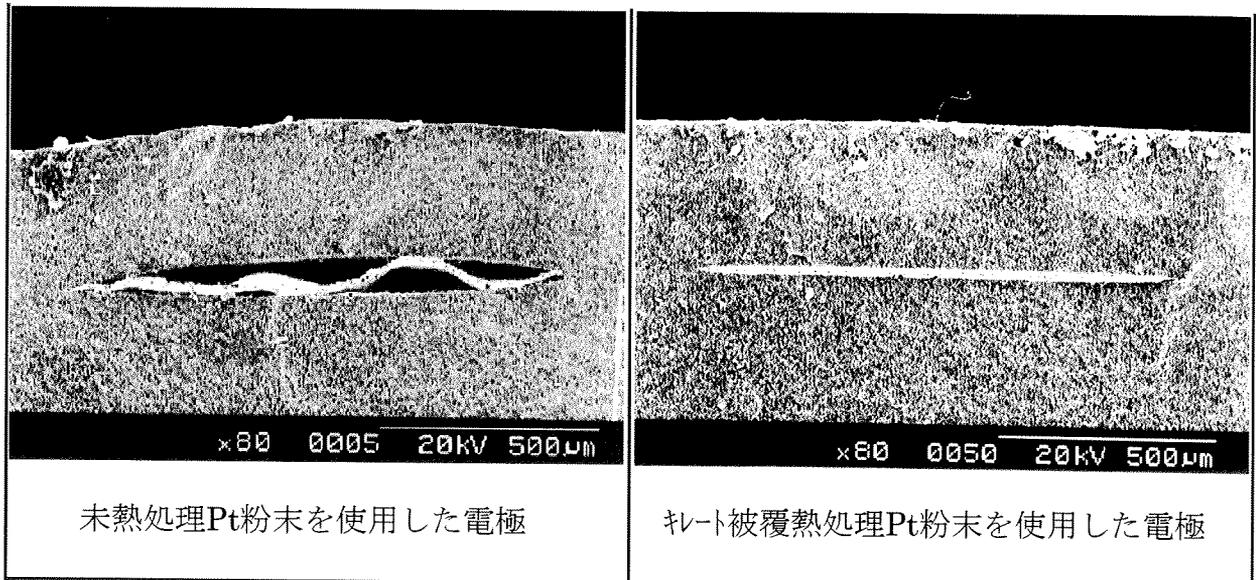


Fig. 2-12 1500°Cで焼成した白金電極の断面写真

## 「第2章の参考文献」

- 1) Izu, N., W. Shin, I. Matsubara and N. Murayama: "Comparison of sensitivity of resistive oxygen sensors using Pt electrodes prepared by screen-printing and sputtering with metal mask", *Electrochemistry*, **73**, 502-504 (2005).
- 2) Garcia, R.V., A.R. Serrano, M.A. Hernandez, F.C. Alcala and C.G. Yanez: "Pt electrode-based sensor prepared by metal organic chemical vapor deposition for oxygen activity measurements in glass melts", *Sensors and Materials*, **14**, 47-56 (2002)
- 3) Usmen, R.K., E.M. Logothetis and M. Shelef: "Measurement of Pt electrode surface area of automotive ZrO<sub>2</sub> oxygen sensors", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **B28**, 139-142 (1995).
- 4) Ueyama, R., K. Kamada, M. Harada and T. Ueyama: "Low temperature synthesis of silver-palladium alloy powders internal electrodes for multilayer ceramic devices", *Journal of Materials Science*, **36**, 371-379 (2001).
- 5) Ueyama, R., T. Ueyama and K. Koumoto: "Effect of particle size on electrode paste properties and sintering properties of Ni powder synthesized by wet chemical process", *J. Ceram. Soc., Jpn*, **108**, 769-773 (2000).
- 6) N. Iida, K. Nakayama, I.W. Lenggoro and K. Okuyama: "Preparation and Application of Au/Ag Alloy Particles by Spray Pyrolysis Method", *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, **41**, 246-251 (2004).
- 7) Lenggoro, I.W., T. Hata, F. Iskandar, M.M. Lunden and K. Okuyama: "An Experimental and Modeling Investigation of Particle Production by Spray Pyrolysis Using A Laminar Flow Aerosol Reactor", *J. Mater. Res.*, **15**, 733-743 (2000).



## 第3章 高信頼性鉛フリー銀導体ペースト

### 3-1 緒言

最近の携帯電話・パソコン等の電子機器の小型化、薄層化、軽量化、高性能化に伴い、使用される電子部品にも急速な進歩が要求され、更なる小型化、低コスト化、高周波化<sup>1)・4)</sup>が進んでいる。また一方で環境面から鉛フリー化への要求が高まり、ハンダまたはメッキ材料から始まり各種電極材料の特性向上と共に鉛フリー化<sup>5)</sup>も急務となってきた。電子部品の中でも当初、我々は積層部品に早くから着目し、セラミックと電極の同時焼成化の検討を行ってきた。そこでの重要な問題としてはセラミックと電極収縮のミスマッチによる構造欠陥であった。この欠陥を抑制するために電極とセラミックの一体焼結が必要であり、対応策として金属粉末の耐熱性向上の検討を種々行った。まず、我々は金属粉末の結晶性向上による耐熱性向上に取り組んだ<sup>6)</sup>。その結果、積層セラミックコンデンサーの内部電極などは $1\sim 2\mu\text{m}$ と薄膜なため、結晶性向上と焼成収縮調整用セラミック微粉末の添加で構造欠陥抑制可能であったが、高周波部品やヒーターなど厚膜( $5\mu\text{m}$ 以上)に関しては、その方法では構造欠陥抑制できず、更なる耐熱性向上が必要と考えた。そこで金属粉末への均一コーティング工法の検討に至った<sup>7)・8)</sup>。種々検討の結果、金属キレートを用い、不活性ガス中の熱処理によって電極としての耐熱性は向上し、積層同時焼成用としての内部電極はもちろんのこと、個別焼成としての外部電極にも適用できることが判明した。従来から各種電子部品の外部電極、端子電極に関しては無機材料の構成内容としては各種金属粉末と鉛系のガラスフリット等の接着成分であった<sup>9)</sup>。直接ハンダ付け行うタイプの電極にはハンダ喰われの問題からAg導体ではなく、Ag/Pd(例えば80/20)、Ag/Pt(例えば99/1)が多く用いられてきた<sup>9)</sup>。しかし、更なる高周波化、低コスト化に関して、このAg/Pd、Ag/Ptでは対応できなくなってきた。

そこで、コーティング工法によるAgと接着成分の鉛フリー化の検討を行うことでAg電極における低抵抗・低コストを維持しつつ、ハンダ喰われ・接着強度・マイグレーション<sup>10)</sup>等の特性に関してAg/Pd、Ag/Ptと同様、もしくはそれ以上の特性を持ったものを画期的な電極を開発することができた。その結果について

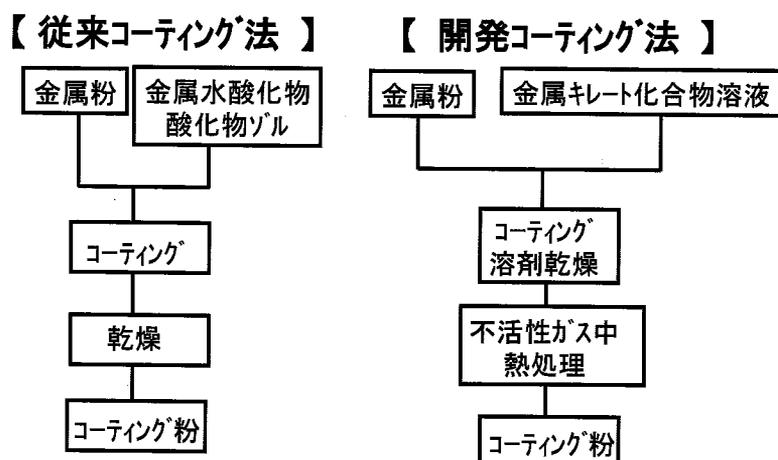


Fig.3-1 キレート被覆熱処理粉末の合成プロセス

	従来 Ag	Ag/Pd (=80/20)	Ag/Pt (=99/1)	開発品 鉛フリー Ag
金属含有率 [wt%]	80~85	80~85	80~85	*85
接着性付与用 添加剤	金属酸化物 + 鉛フリット	←	←	金属酸化物
粘度 [Pa·s]	250	←	←	←

Table 3-1 ペーストサンプルの概要

報告する。

### 3-2 実験

従来のコーティング方法は、原料として金属水酸化物、酸化物ゾルを用い、空气中で熱処理を行っていたが、銀とコーティング材の濡れが悪く銀粉の表面に均一にコーティング出来ないため、銀粉の表面に不均一に酸化物が付着しているにすぎず、そのため熱処理時にネッキングが発生したり、所望の耐熱性が得られなかったりした。本研究では原料に金属キレート化合物を使用して不活性ガス中で熱処理を行う事で、銀表面に酸化物を薄く均一にコーティングする工法を開発した。Fig.3-1に本研究で開発したコーティング粉末の製造プロセスを示す。また、Table 3-1にはテストペーストの概要を示す。

Table 3-1のそれぞれの銀テストペーストをスクリーン印刷によってパターン印刷し、評価用サンプルを作製した。評価用サンプルに用いた基板はアルミナ製で40×30×0.63mmのものを用いた。印刷版は#200メッシュ、ステンレススクリーンを用いた。パターンの印刷厚みは20~25 $\mu$ mである。印刷後の110~120℃で5~10分乾燥を行った後、ベルト炉にて焼成し焼成膜を得た。ベルト炉の温度プロファイルは、炉内滞留時間60分、トップ温度850℃、トップキープ10分のスケジュールで行った。焼成厚みは12~15 $\mu$ mとなるように印刷条件を調整した。

評価測定及び観察は以下の条件で行った。

(ハンダ濡れ、喰われテスト)

焼成後の評価用サンプルを用いて、以下の条件でハンダ浴への浸漬テストを行った。

ハンダ	: M705 (Sn-3.5%Ag-0.5%Cu) /	千住金属製
ハンダ濡れ	: 230℃ × 3sec.	
ハンダ喰われ I	: 260℃ × 10sec	
ハンダ喰われ II	: 280℃ × 10sec.	

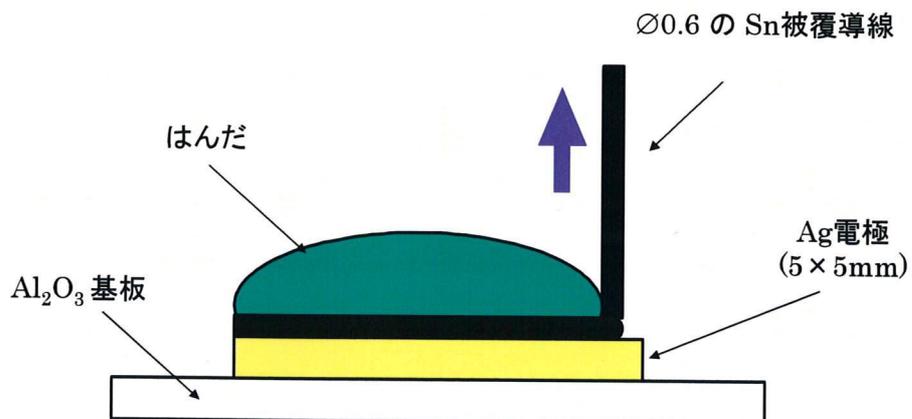


Fig.3-2 ハンダ引張り強度の測定方法

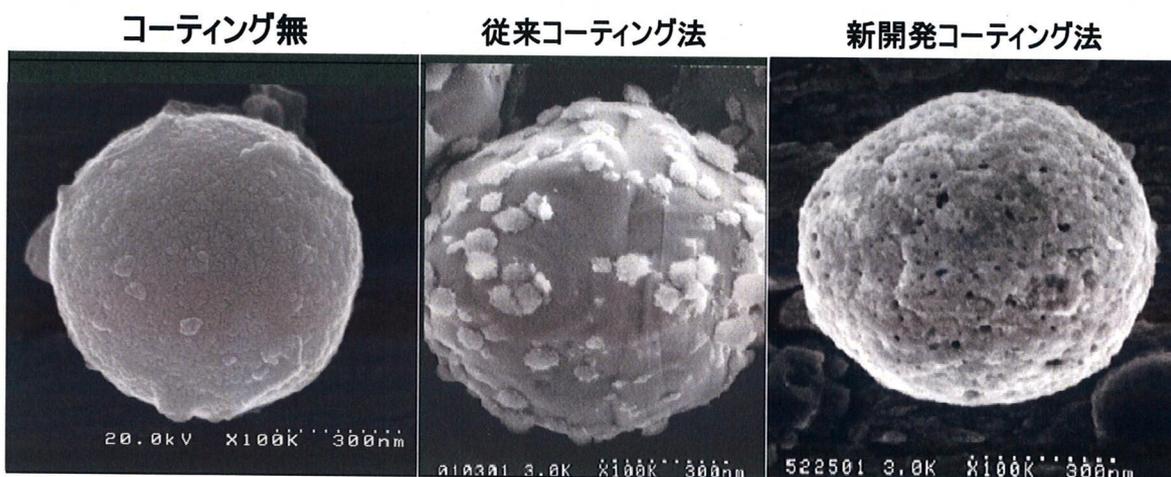


Fig.3-3 各種コーティング法の代表的な粒子 FE-SEM

**(接着強度)**

アルミナ基板上に銀ペーストを印刷・焼成して 2mm 角の Ag 焼成膜を形成した。焼成膜上に 230°C×3sec.で予備ハンダを行い、その上に  $\phi 0.6$  mm の Sn 被覆銅線をハンダこてでハンダ付けした。それから、導線を引張試験機にて引張り、剥離する際の強度を接着強度とした。模式図を Fig.3-2 に示す。

接着強度については下記の 3 種類の強度を測定した。

- (1) エージング強度 : 150°C 保持下における 1000hr までの強度劣化測定
- (2) ヒートサイクル強度 : -40~150°C における 1000cyc までの強度劣化測定
- (3) 高温高湿強度 : 85°C・85%RH 環境下での 1000hr までの強度劣化測定

**(マイグレーション測定)**

電極上にオーバーコートガラスを施し、85°C・85%RH 環境下で直流 20V を通電し、1000hr までの絶縁性を測定した。

**(印刷・焼成ライン形状)**

印刷形状は L/S:100/100  $\mu$  m、焼成状態については L/S:50/50  $\mu$  m で調査を行った。

**(SEM 観察)**

SEM 観察は 1,000 倍で各電極の表面観察を行った。

**3-3 結果と考察**

Fig. 3-3 に各コーティング方法を用いて合成した代表的な粉末の FE-SEM を示す。この図からも明らかなように、従来コーティング粉に比べ、開発コーティング粉は均一な被覆状態が得られることが確認できる。

Fig. 3-3 の各コーティング方法で合成した粉末を用いて作製した銀ペーストの焼成収縮曲線を Fig. 3-4 に示す。この結果からも明らかなように、均一コーティングしたものは収縮挙動もセラミックシートの収縮挙動に近くなり、より耐熱効果に優れることが確認できた。

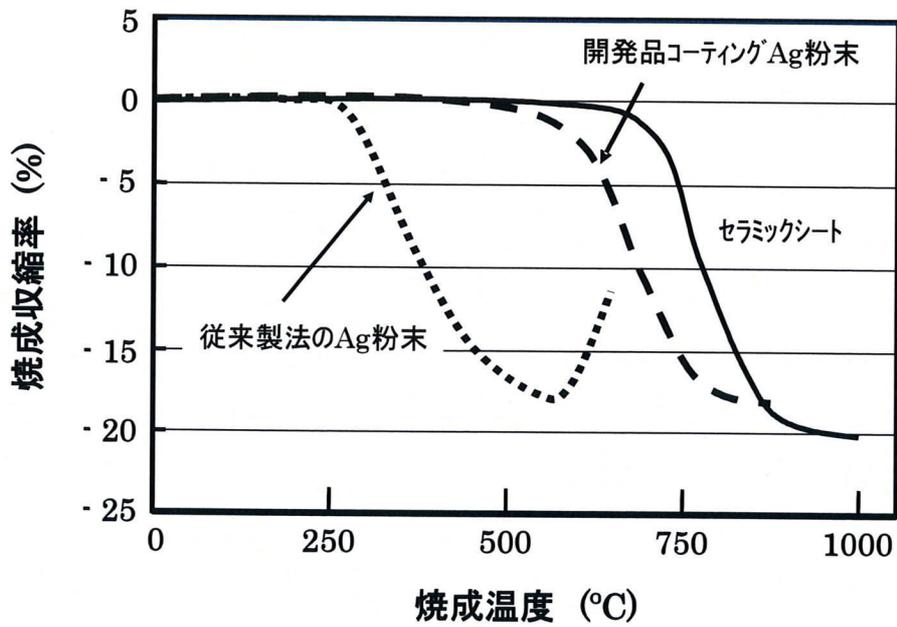


Fig.3-4 セラミックシートおよび各 Ag 電極膜の焼成収縮

	はんだ濡れ (at 230°C for 3 sec.)	はんだ喰われ (at 260°C for 10 sec.)	はんだ喰われ (at 280°C for 10 sec.)
新開発の 鉛フリー-Ag			
Ag/Pd			
Ag/Pt			

Fig.3-5 鉛フリー-Ag ペーストのはんだ濡れとはんだ喰われ

Fig. 3-5 は各種テストペーストのハンダ喰われの実例を示したもので、開発した鉛フリーAg 導体は従来の銀ペーストと比べて明らかにハンダ喰われに対して優位性が認められる、また Ag/Pd、Ag/Pt 電極と比較しても同等以上であることが確認された。

Fig. 3-6 は 150°C 放置下でのエージングによる経時的な強度劣化の結果を示す。開発鉛フリーAg 導体は Ag/Pd, に比べて最も強度劣化が少ない結果となった。また、Fig. 3-7 における -40~150°C のヒートサイクルによる強度劣化および Fig. 3-8 における 85°C-85%RH での経時的な強度劣化についても Fig. 3-6 の 150°C のエージング強度の傾向と同じく Ag/Pd, に比べ、良好な結果となった。この理由としては耐熱加工 Ag 粉と接着性を付与するための金属酸化物との組み合わせが強度劣化抑制に大きく寄与しているものと考えられる。

Fig. 3-9 は金属酸化物添加剤の違いによる強度特性を示したもので、それぞれ単独での場合と混合した場合の状況を比較行った。単独でも急激な強度劣化は無く、Ag 粉末への耐熱加工処理+添加材の効果が大きいと考えられる。さらに、混合することによってさらにレベル UP することが明らかとなった。

Fig. 3-10 は各電極の焼成収縮挙動を示したものである。新開発鉛フリーAg は焼成収縮挙動に関して Ag/Pt と良く似た挙動を示している。従来 Ag と比べ収縮が緩やかになることで接着成分が基板界面へ十分行き渡っているものと考えられ、それによって強度特性向上につながったものと考えられる。

Fig. 3-11 はマイグレーション特性の測定結果を示す。この図に示すように新開発鉛フリーAg 導体は Ag/Pd と比較してても本条件下におけるマイグレーションの問題はないと考えられる。それぞれの電極のシート抵抗値については新開発鉛フリーAg 導体と従来 Ag との差は見られなかった。

Fig. 3-12 はそれぞれの電極ペーストの印刷・焼成後のラインを示したものである。印刷ライン性もシャープであり、50 μm ラインの形状および緻密性も Ag/Pt 等 に比べ良好であることが確認できた。よって、低抵抗値であり、このことが先程の強度特性にも影響しているものと考えられる。

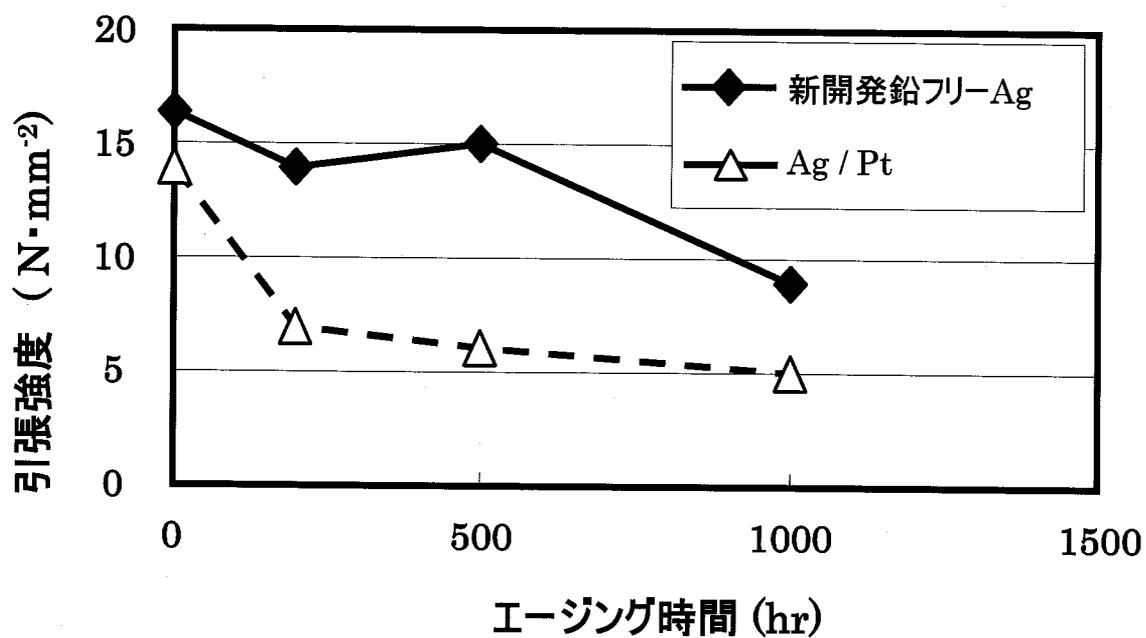


Fig.3-6 150°Cでのエージングによる強度劣化

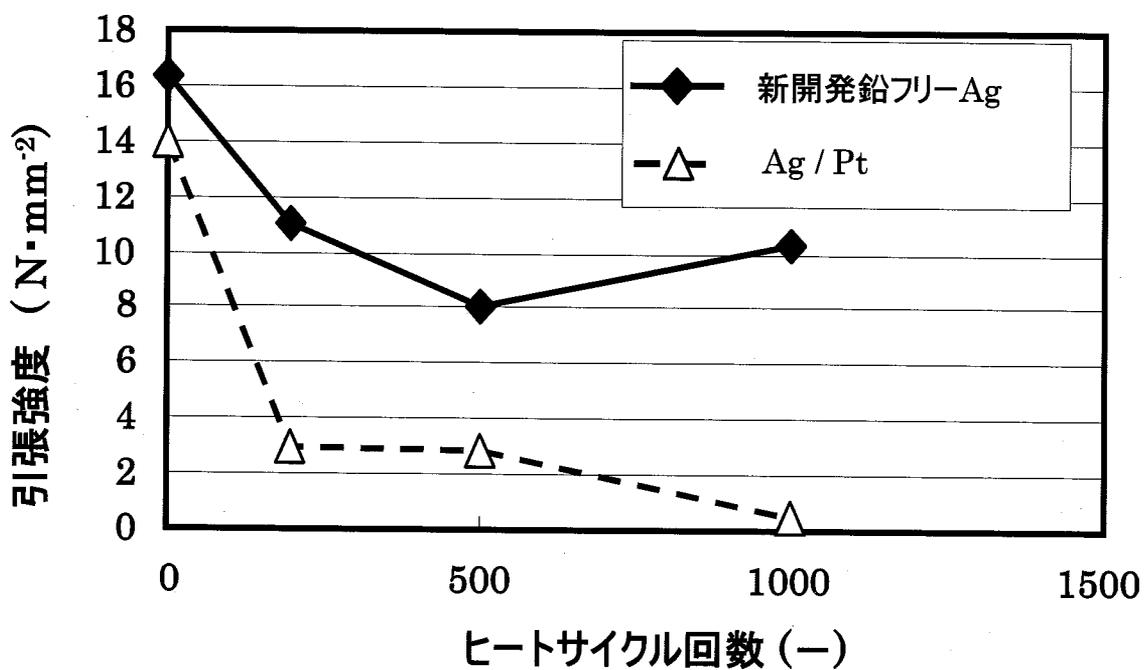


Fig.3-7 -40~150°Cの繰り返しによる強度劣化

Fig. 3-13 に各電極表面 SEM 観察写真(850℃焼成)を示す。Ag/Pd や Ag/Pt は表面に空孔がかなり存在し、従来 Ag では過焼結が進み、添加材の酸化物が表面に出ているのが確認された。それに対して新開発 Ag は緻密で空孔のほとんどない均一な電極面が形成されている。このように欠陥のない均一な膜が形成されることで、はんだ濡れ・喰われ性において Ag/Pt や Ag/Pd と比べて同等もしくはそれ以上の特性を示すものと考えられる。

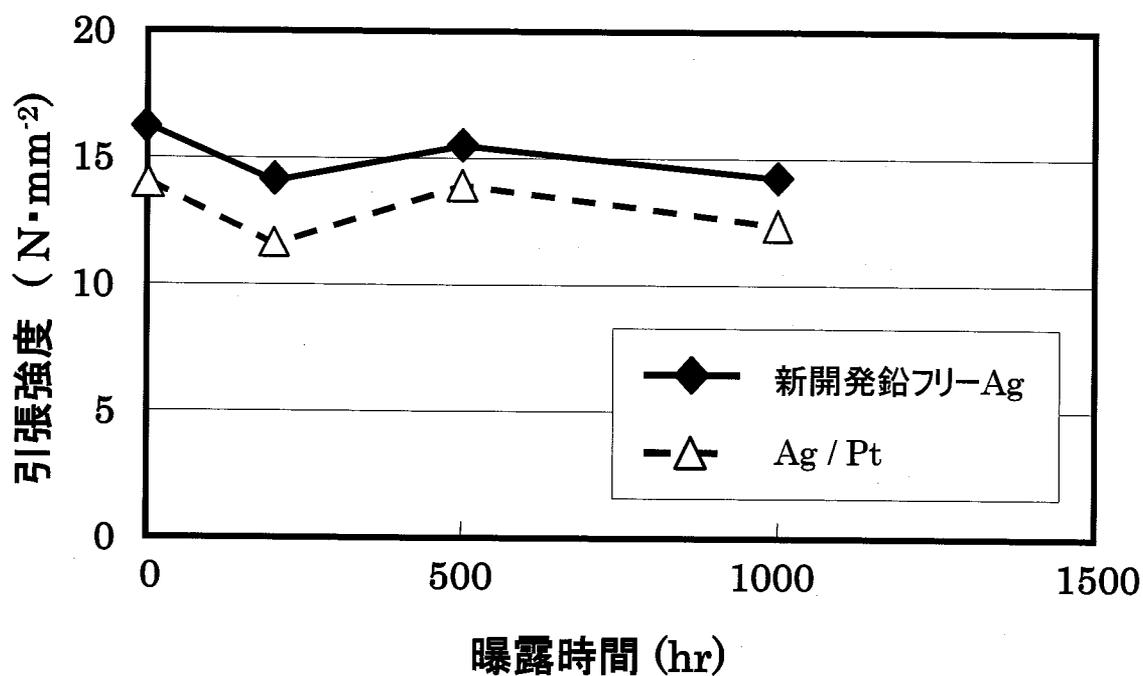


Fig.3-8 80°C-85%RH の曝露による強度劣化

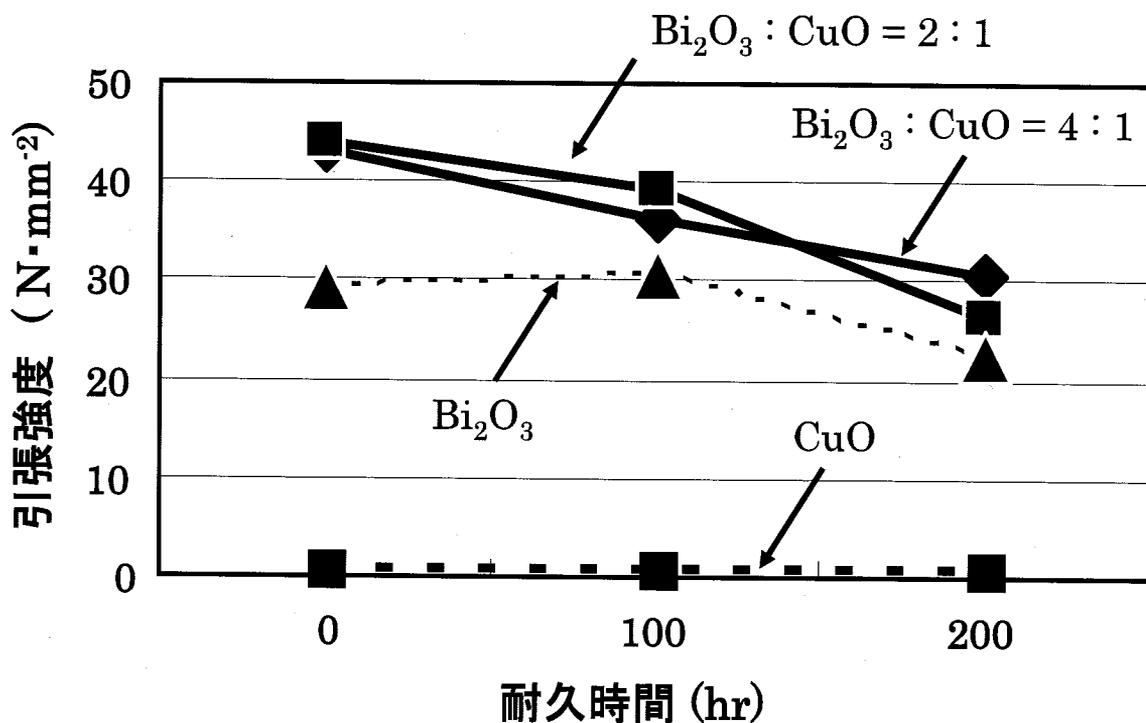


Fig.3-9 80°C-85%RH の曝露による強度劣化

### 3-4 結 言

今回開発した、金属キレート化合物をコーティングして不活性中で熱処理する工法によって、銀粉表面にセラミックを薄く均一にコーティング出来る様になった。その結果、耐熱性が大幅に向上しただけでなく、良好なハンダ付き性や基板との強固な接着強度をも得ることが可能となった。

さらに今回開発されたセラミックコート銀粉は、フリットレス化と鉛フリー化を同時に達成すると共に、鉛フリーハンダでのハンダ付き性が現状使用されている Ag/Pt, Ag/Pd ペーストと比較して非常に良好である事が分かった。セラミックコート銀粉を使用したペーストは今後の鉛フリー化に多いに貢献していくと推測される。

今回開発したセラミックコート銀粉末を使用した Ag 導体ペーストは、Ag/Pd, Ag/Pt ペーストの代替も可能となる特性を示しており、回路基板、種々の電子部品の電極、さらには LTCC 等高周波部品の端子電極・表層電極にも適用できるものと考えている。

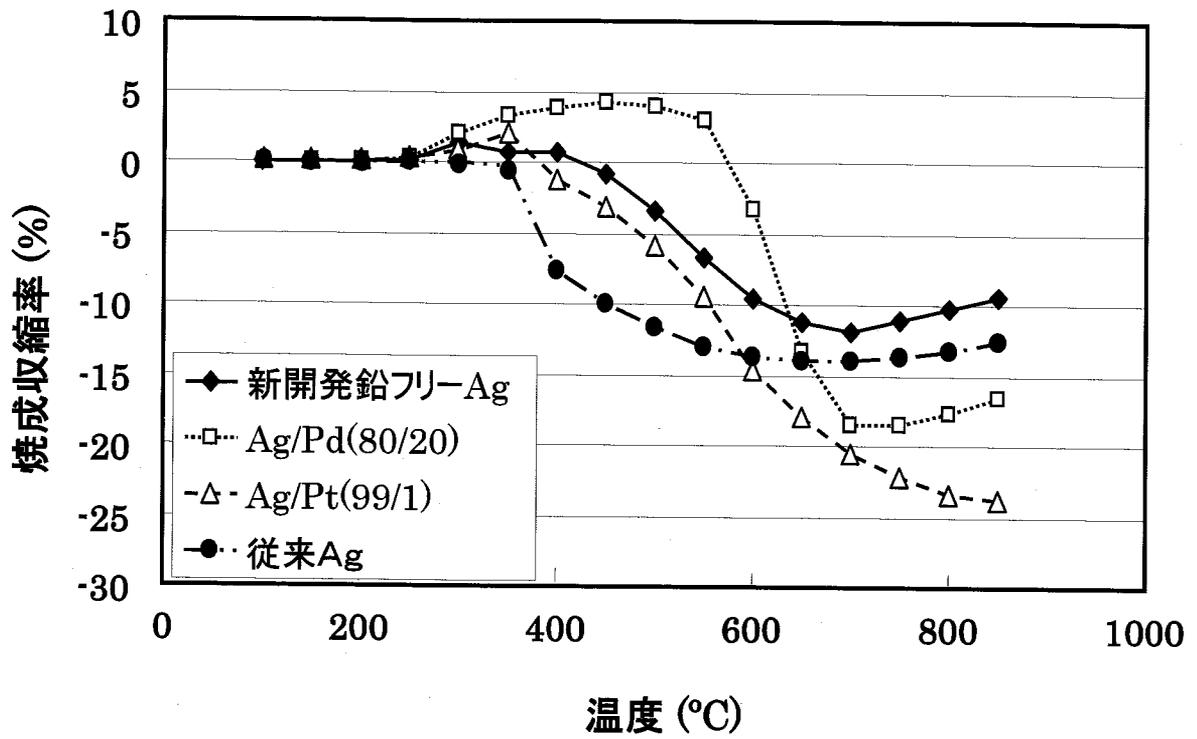


Fig.3-10 各電極の焼成収縮挙動

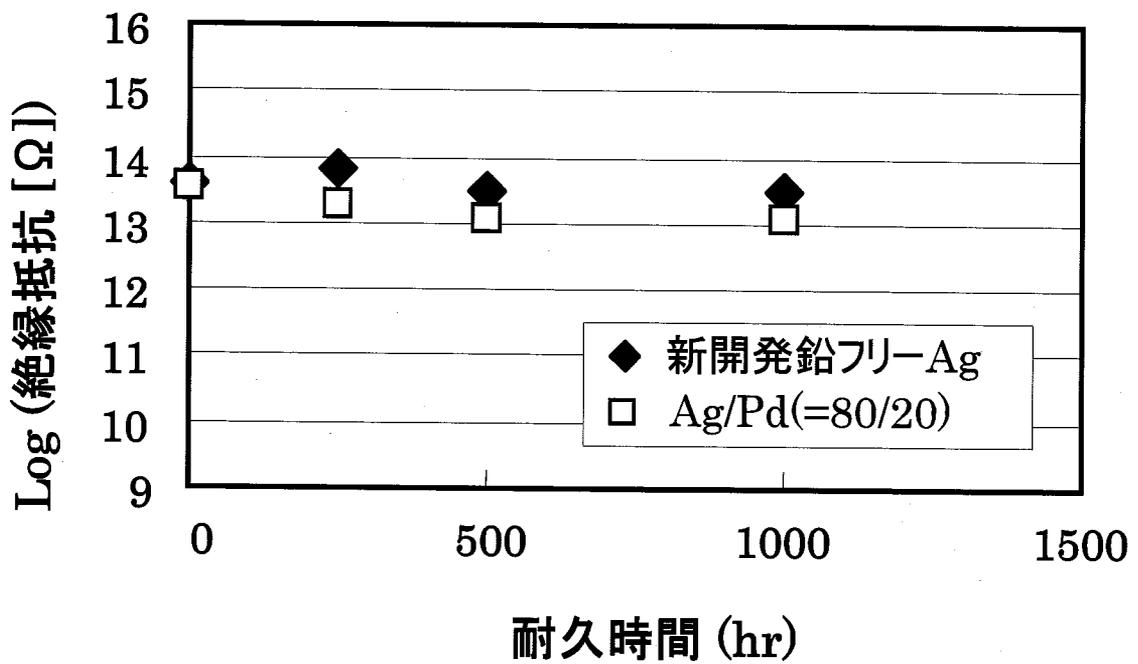


Fig.3-11 85°C・85%RH、20V印加における絶縁抵抗変化

## 「第3章の参考文献」

- 1) Matsumura, A., H. Noguchi and S. Okada, Japan Institute of Electronics Packaging, 6, 546-549(2003)
- 2) Nishigaki, S., Japan Institute of Electronics Packaging, 11, 201-207 (1988)
- 3) Mandai, H., in "Technological Development of Ceramic Electronic Components and Materials", CCM (2000), pp.107-117
- 4) Nakai, S., in "Technological Development of Ceramic Electronic Components and Materials", CCM (2000), pp.118-127
- 5) Yamaguchi, A., Y. Yamashita, A. Furusawa, K. Nishida, T. Hojo, Y. Sogo, A. Miwa, A. Hirose and K.F. Kobayashi, Materials Transactions, 45, 1282-1289 (2004)
- 6) Nagao, A., K. Nakayama and N. Abe, Proceedings of the 8th International Microelectronics Conference (1994), pp.210-214
- 7) Nakayama, K., A. Nagai, and N. Ito, Proceedings of the 1st. International Electronics Manufacturing Technology (IEMT) Symposium (1997), pp.142-145
- 8) Nakayama, K., A. Nagai and H. Tomita, Ceramics (Bull. Ceram. Soc. Japan), 9, 39(2004)
- 9) Takeda, Y., in "Basics of Electronic Packaging Technology", Society of Hybrid Microelectronics (1994), pp.53-61
- 10) Lodder, A., J. P. Ekker, Prop Complex Inorg Solids 2, International Alloy Conference (2nd) Davos, 2000, pp.49-60

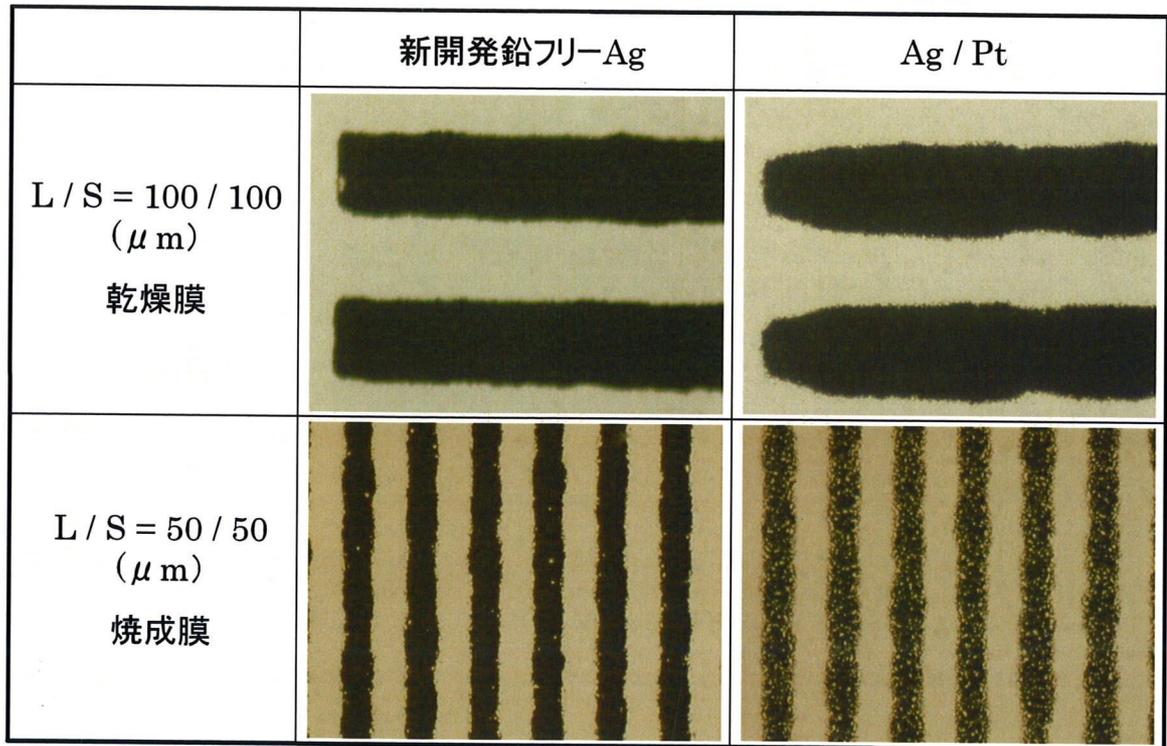


Fig.3-12 印刷・焼成後のライン性および膜緻密性

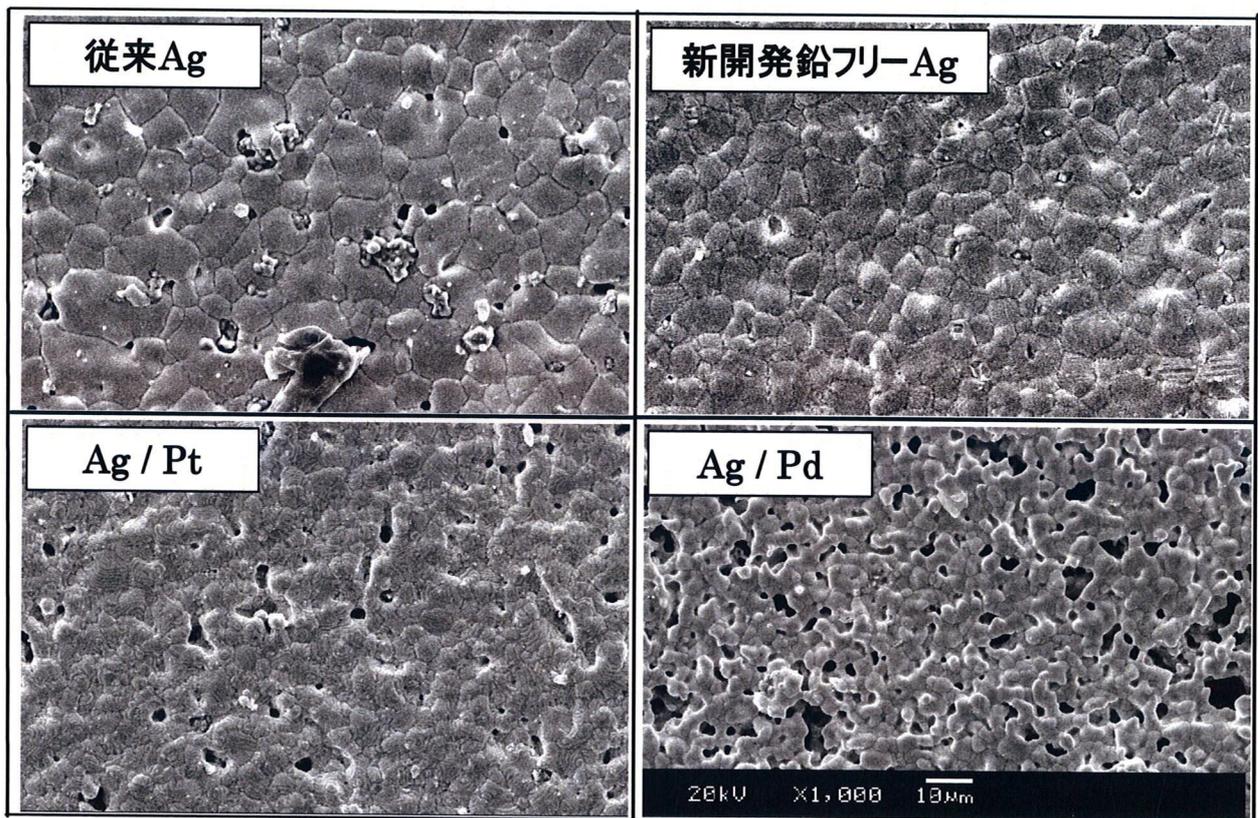


Fig.3-13 各電極表面 SEM 観察写真 (850 $^{\circ}\text{C}$  焼成)

## 第4章 BaTiO<sub>3</sub>の添加量及び粒径が ニッケル電極ペーストに及ぼす影響

### 4-1 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。その中で積層セラミックコンデンサ (MLCC) については、近年、著しい小型・高容量化が進展している。その技術革新のポイントの一つには、薄層・多積層化が挙げられ、電極として使用される金属ペーストについてもより薄層化が望まれている<sup>1),2)</sup>。著者らは電極の薄層化には、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に着眼して研究を行ってきた。ここで、電極の薄層化を達成する為には、印刷時のペーストの付着量を少なくすることが不可欠であるが、付着量(膜厚)が少なくなる程、乾燥膜の厚み方向に充填可能な粒子数が減り、乾燥塗膜密度が低下してしまい薄層化の達成は困難となる。また、MLCC に用いる金属電極ペーストの収縮は、セラミック誘電体よりも 400℃ 以上も低温から開始する。この収縮挙動の差は、焼成時にクラック<sup>3)</sup>等の欠陥を発生する原因となる為、多くの場合、金属ペースト中にセラミックを適正量添加する。添加するセラミックの粒径については上山<sup>4),5)</sup>らが、より微小なセラミック粒子(BaTiO<sub>3</sub>)が金属(Ni)粒子間の三重結合点(スリースポット)に優先的に入るのが望ましく、Ni 粒子径の 0.155 倍が最大粒子径であると報告している。

今回、金属粒子に対し、理想のセラミック粒子径、添加量について詳細に検討した内容を金属粒子としてニッケル(Ni)、セラミック粒子として BaTiO<sub>3</sub>(BT)を使用した例で報告する。

### 4-2 実験

各種粒径の市販の Ni 粉 (真比重 8.9g/cm<sup>3</sup>)、BT 粉 (真比重 6.0g/cm<sup>3</sup>) を任意に選択し、エチルセルローズ (ダウケミカル: EC10 および EC45) をターピネオール (日本香料薬品株式会社) に溶解させたビークルと混練しペーストを作製した。EC10 と EC45 の混合比率はスクリーン印刷に適切な粘度 (25℃、40sec<sup>-1</sup>)

	Ni 粒子	BaTiO <sub>3</sub> 粒子		
SEM 平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	0.4	0.05	0.1	0.2
ペースト中の粉末含有率[wt%]	50.0	5.00		
BaTiO <sub>3</sub> 含有率 / Ni [wt%]	—	10.0		
BaTiO <sub>3</sub> / Ni 体積比 [-]	1	0.15		

Table 4-1 BaTiO<sub>3</sub> 粒子の粒子径の影響を調査する際の実験条件

	Ni 粒子	BaTiO <sub>3</sub> 粒子						
SEM 平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	0.4	0.1						
ペースト中の粉末含有率 [wt%]	50.0	3.75	5.00	6.25	7.50	8.75	10.0	12.5
BaTiO <sub>3</sub> 含有率 / Ni [wt%]	—	7.50	10.0	12.5	15.0	17.5	20.0	25.0
BaTiO <sub>3</sub> / Ni 体積比 [-]	1	0.11	0.15	0.19	0.22	0.26	0.30	0.37

Table 4-2 BaTiO<sub>3</sub> 粒子の添加量の影響を調査する際の実験条件

	雰囲気	昇温速度 ( $^{\circ}\text{C}/\text{Hr}$ )	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	保持時間 (min.)
脱バインダー	Air	300	300	20
焼成	95%N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub>	200	600 ~ 1300	10

Table 4-3 Ni ペースト乾燥膜の収縮速度測定の際の実験条件

で 10Pa・s) になるように選択した。乾燥塗膜密度の評価方法としては、乾燥厚み 20~30 μm となるように PET フィルム上にアプリケーターを使用しペーストを塗布し、100℃で 30 分乾燥した。その後、直径約 20mm の円板型に切り出し、その質量、厚み、直径を測定し、それらから乾燥塗膜密度を計算した。また、乾燥塗膜密度と乾燥塗膜中の固形分質量比率(調合値)とから Ni 密度を以下の式 (1) を用いて算出し、乾燥塗膜密度との比較を行い、充填性を考察する指標に用いた。更に、調合比率、各材料の比重から計算される理論材料密度と測定した乾燥塗膜密度とから乾燥塗膜中の空間の割合(空隙率)を式 (2) を用いて算出した。

$$\text{Ni 密度} = \text{乾燥塗膜密度} \times \frac{\text{Ni 調合量}}{\text{Ni 調合量} + \text{BaTiO}_3 \text{ 調合量} + \text{樹脂調合量}} \quad (1)$$

$$\text{空隙率} = 100 - \frac{\text{乾燥塗膜密度}}{\text{理論材料密度}} \times 100 \quad (2)$$

まず、理想のセラミック粒子径を検討する為、Ni 粒子径を固定し BaTiO<sub>3</sub> 粒子径を変化させるテストを実施した。Table 4-1 に示すように、0.4 μm の市販の Ni 粉を用い、0.05、0.1、0.2 μm の BaTiO<sub>3</sub> 粒子を Ni 調合量に対し各々 10wt% 添加(以下全て BT の添加量は Ni 調合量に対する wt% を意味する)して、上記方法でペーストを作製し、乾燥塗膜密度を測定した。また、その対照として、BaTiO<sub>3</sub> を添加しないペーストについても同様に測定した。

次に、理想のセラミック添加量を検討する為、Ni 粒子径と BaTiO<sub>3</sub> 粒子径を固定し BaTiO<sub>3</sub> の添加量を変化させるテストを実施した。Table 4-2 に示すように、0.4 μm の市販の Ni 粉を用い、0.1 μm の BaTiO<sub>3</sub> を Ni 調合量に対し 7.5~25wt% と添加量を変化させてペーストを作製し、乾燥塗膜密度を測定した。測定した乾燥塗膜密度から前述の式 (1) と (2) を用い、Ni 密度、空隙率を算出した。乾燥塗膜の微視的な観察は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、Ni、BaTiO<sub>3</sub> の充填状態を確認した。

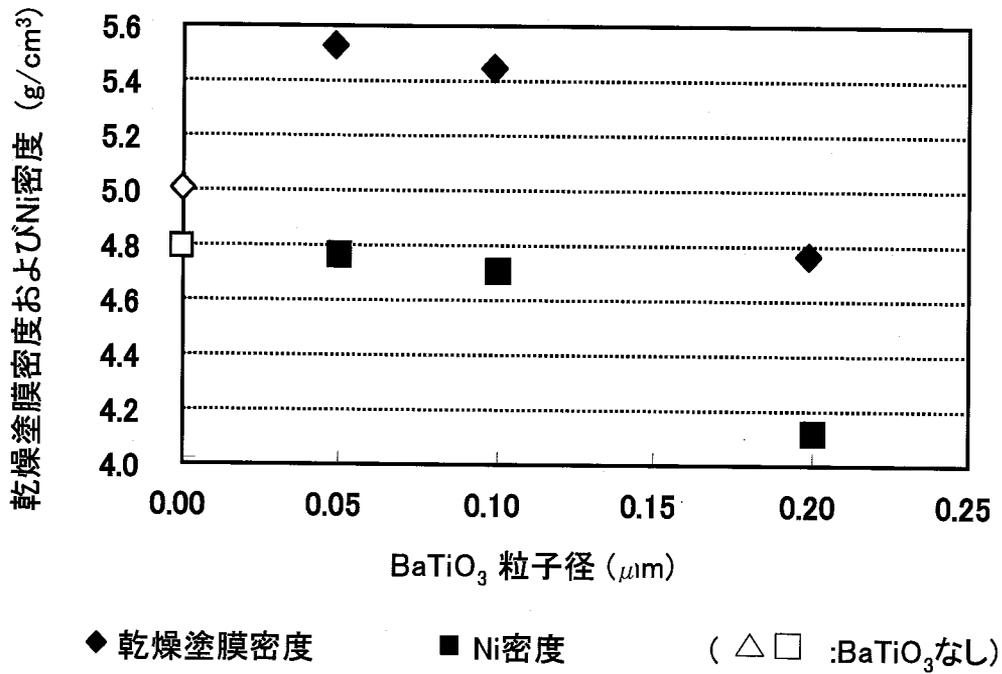


Fig. 4-1 BaTiO<sub>3</sub>の粒子径と乾燥塗膜密度の関係

また、Ni ペーストの乾燥塗膜の収縮率を測定するために上記の各塗膜円板の、焼成前後の直径変化を測定することで各温度での収縮率を算出した。焼成は Table 4-3 に示す条件で行った。

### 4-3 結果及び考察

Fig.4-1 に BaTiO<sub>3</sub> の粒径を変えた場合の乾燥塗膜密度への影響をまとめた(グラフ中の白抜きは BaTiO<sub>3</sub> 無添加)。BaTiO<sub>3</sub> 無添加の 0.4 μ m Ni のみのペーストの場合に対し、0.2 μ m の BaTiO<sub>3</sub> を添加した場合、乾燥塗膜密度は低下した。逆に 0.05、0.1 μ m の BaTiO<sub>3</sub> を添加した場合は、乾燥塗膜密度は上昇し、より微細な 0.05 μ m の方が高い値を示した。また、算出値の Ni 密度は、乾燥密度が上昇した 0.05、0.1 μ m BaTiO<sub>3</sub> を添加した場合でも若干低下していた。一方で、乾燥塗膜密度が低下した 0.2 μ m BaTiO<sub>3</sub> を添加した場合は、Ni 密度も著しく低下していた。

この挙動については次のように考察した。即ち、Ni のみの乾燥塗膜中に BaTiO<sub>3</sub> を後添加する状態を想定し、その時の Ni と BaTiO<sub>3</sub> の充填を考える。BaTiO<sub>3</sub> が 0.1 μ m 以下の場合は、乾燥塗膜中の Ni 粒子間距離を若干広げながらも (Ni 密度は若干低下)、塗膜中に存在する余剰の空隙に BaTiO<sub>3</sub> が充填し、結果として乾燥塗膜密度が高くなったと考察する。BaTiO<sub>3</sub> が 0.2 μ m の場合は、Ni 粒子間距離を著しく広げながら充填するため、Ni 密度、乾燥塗膜密度とも低下すると考える。ここで、粒径の異なる 2 粒子(1, 2 次とする)の充填を考えた場合に、上山らは、2 次元の三重結合点で考察し、適切な 2 次粒子径の最大サイズは 1 次粒子の 0.155 倍と報告している。Fig.4-1 の結果で言うと 0.4 μ m の Ni に対し乾燥塗膜密度が向上する適正な最大 BaTiO<sub>3</sub> 粒径は 0.06 μ m となり、本結果と一致しない。著者らは、2 粒子の充填について 3 次元で考え、次の考察を行った。即ち、1 次粒子が六方最密充填した状態で、4 つの球で囲まれる三角孔に 2 次粒子が内接する形で充填する場合に、最大粒径の 2 次粒子が最密充填可能である。この場合の粒子径の関係は、1 次粒子の 0.225 倍の 2 次粒子まで充填を許容でき、今回の場合、適正な最大 BaTiO<sub>3</sub> 粒径は 0.09 μ m となり、実験値とほぼ一致し、0.05、0.1 μ m の BaTiO<sub>3</sub> を添加した場合に乾燥塗膜密度が向上した。

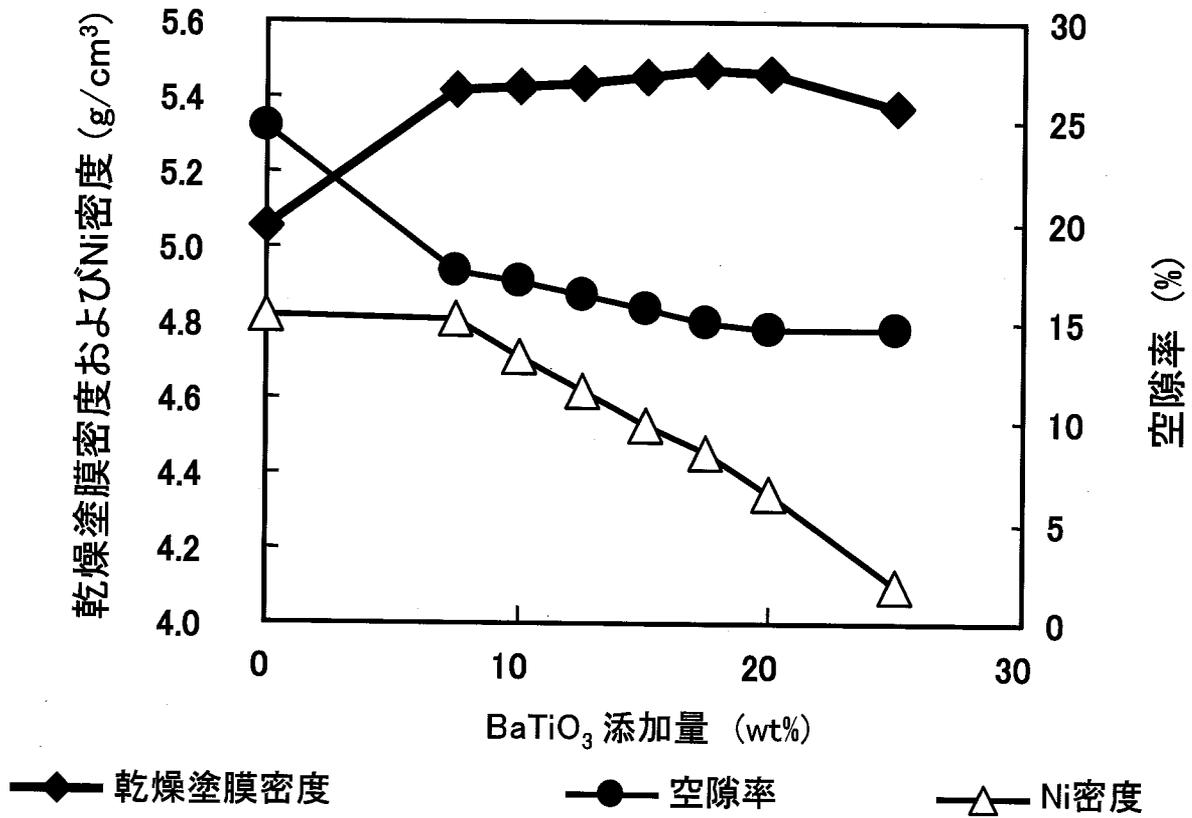


Fig. 4-2 BaTiO<sub>3</sub>の添加量と乾燥塗膜密度の関係

しかしながら、適正な粒径以下の  $0.05\ \mu\text{m}$  の BaTiO<sub>3</sub> を選択しても 1 次粒子である Ni の充填を意味する Ni 密度は低下していた。そこで、添加する BaTiO<sub>3</sub> 量を変化させた場合に、乾燥塗膜密度、Ni 密度が各々どういった挙動を示すのかを次に検討した。

Fig.4-2 に BaTiO<sub>3</sub> の添加量を変えた場合の乾燥塗膜密度への影響をまとめた。乾燥塗膜密度は BaTiO<sub>3</sub> 添加により大幅に上昇した。添加量との相関については 7.5~20wt% までは緩やかに増加し、25wt% では低下した。一方で、算出値の Ni 密度は添加量 7.5wt% までは、ほぼ同等でその後直線的に低下した。この挙動については Fig. 4-3 に示すようなモデルで考察する。

BaTiO<sub>3</sub> 無添加の Ni ペーストの場合、乾燥塗膜中には、Ni(1 次粒子)、樹脂と余剰分は空隙として存在する。そこに、前述した理想的な 2 次粒子径を持つ BaTiO<sub>3</sub> を添加する場合、ある割合までは元々存在している余剰分の空隙に優先的に充填される(本結果では 7.5wt% 以下)。その間は、Ni 粒子間距離はほぼ変わらずに充填される為に Ni 密度は一定であり、更に系全体としての乾燥塗膜密度は、空隙として存在していた部分に BaTiO<sub>3</sub> が充填される為に大きくなる。加えて空隙率については著しく低下しており、充填性の向上が示唆される。ここで、空隙率 26% で六方最密充填した 1 次粒子(Ni)の 4 つの球で囲まれる三角孔に 2 次粒子が内接する形で全て充填する場合、空隙率は 19% となり、最大 7% の 2 次粒子が充填可能となる。74% の体積比率が Ni、7% の体積比率が BaTiO<sub>3</sub> とすると最密充填時の BaTiO<sub>3</sub> 添加量は、6.4wt% となり、今回の実験結果の 7.5wt% という値は、理論値と近似していた。

次に余剰の空隙に対しある割合以上に BaTiO<sub>3</sub> を添加する場合は、もともと充填していた Ni の粒子間距離を広げながら充填される(本結果では 10wt% 以上)。その為、Ni 密度は低下することが考えられる。一方で、系全体としての乾燥塗膜密度は、存在する Ni、BaTiO<sub>3</sub> と空隙の存在比率と充填性から極大値が存在し(空隙率は緩やかに低下しながら)、Ni 粒子間距離を著しく広げてしまう程、より比重が低い BaTiO<sub>3</sub> を添加する場合(本結果では、20~25wt% 以上)、空隙率はほぼ一定のまま乾燥塗膜密度は低下する。

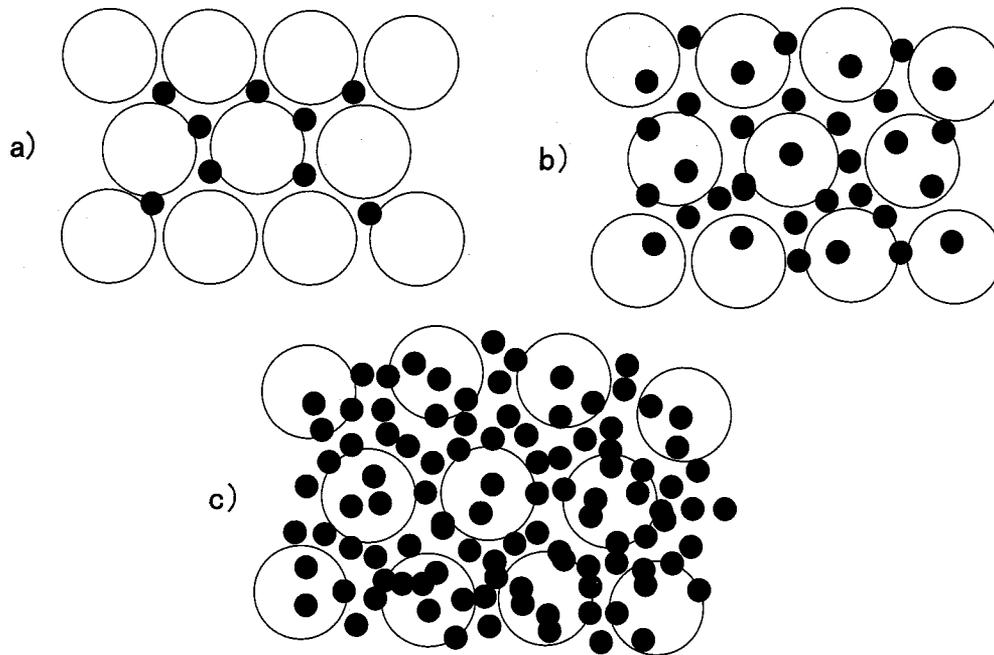


Fig. 4-3 Ni粒子とBaTiO<sub>3</sub>粒子の充填モデル

a) BaTiO<sub>3</sub> : 0~7.5wt%      b) BaTiO<sub>3</sub> : 7.5~20wt%

c) BaTiO<sub>3</sub> : 20wt%~

○ : Ni粒子      ● : BaTiO<sub>3</sub>粒子

Fig.4-4 に乾燥塗膜表面の SEM 写真を示す。BaTiO<sub>3</sub> 量 7.5wt%では未だ空隙が存在していることが確認できる。更に添加量 15wt%では、かなり空隙が減少し乾燥塗膜密度の向上が示唆される。一方で 25wt%では、空隙は確認されないが、Ni よりも比重が低い BaTiO<sub>3</sub> がかなり多く確認でき、乾燥塗膜密度、Ni 密度の著しい低下が示唆される。

薄膜 Ni 電極を形成する上では、乾燥塗膜密度よりもむしろ Ni 密度が最大となる状態でいかに Ni 粒子間の焼結を抑制するかが重要と考える。その為には、Ni 密度を低下させない添加量でいかに BaTiO<sub>3</sub>(或いはそれ以外の添加材)を Ni 粒子の周囲に均一に存在させるかが重要であると考えられる。次に Ni 電極の収縮率を測定することで熱的挙動について調査した。

一般に、積層セラミックコンデンサ用内部電極には、同時焼成される誘電体材料と電極材料との収縮率の不一致によるクラック等の問題回避の為に BaTiO<sub>3</sub> の様な誘電体材料と同じものを添加する場合が多い。Fig.4-5 に BaTiO<sub>3</sub> 添加量と乾燥塗膜の収縮率の関係を示す。BaTiO<sub>3</sub> 無添加と比較し、BaTiO<sub>3</sub> を添加することで収縮率は著しく抑制された。しかし、添加量が 7.5wt%では若干収縮抑制効果が小さく、それ以上の添加量では殆ど同等であった。よって、最適添加量としては、先述の乾燥塗膜密度、Ni 密度を高くする上では、添加量 7.5 wt%程度が望ましいと考えるが、積層セラミックコンデンサを作製する場合の焼成温度も考慮すると 7.5wt%あるいはそれ以上の添加量が必要であると考えられる。

将来的にセラミックコンデンサがより低温で焼成可能となれば、BaTiO<sub>3</sub> 添加量を削減しても電極の耐熱性を維持できるようになると考える。その場合、超高積層電極の達成に向けて Ni 粒子と BaTiO<sub>3</sub> 粒子の小粒径化が急速に進行すると考えられる。

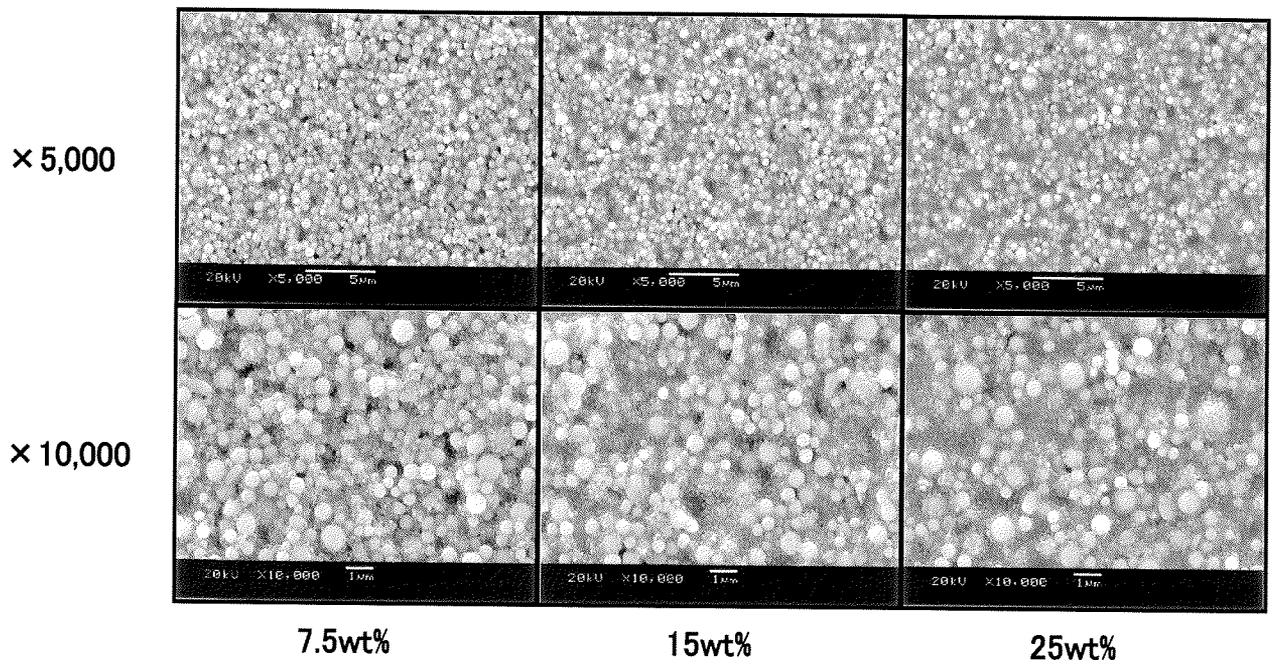


Fig. 4-4 BaTiO<sub>3</sub>添加量を変化させた場合の乾燥膜表面のSEM写真

#### 4-4 結 言

薄層化 Ni 電極を開発するにあたり、添加する BaTiO<sub>3</sub>の適正粒径、添加量について、BaTiO<sub>3</sub>の粒径、添加量が変化した場合に、Ni 電極ペースト塗膜にどのような影響を及ぼすかを調査し、以下のことが明らかとなった。

- 1) 乾燥塗膜密度を向上させる上での Ni と BaTiO<sub>3</sub>の粒径の関係は、Ni に対し 0.225 倍程度の BaTiO<sub>3</sub>まで許容できることが理論上、実測データで明らかとなった。
- 2) 0.4 μ m の Ni 粉と 0.1 μ m の BaTiO<sub>3</sub>を使用した場合の BaTiO<sub>3</sub>添加量と乾燥塗膜密度の関係は、7.5 wt%以下までが Ni 密度を低下させること無く乾燥塗膜密度を向上できる。7.5~20 wt%までは、乾燥塗膜密度は、緩やかに増加し、それ以上の添加で低下した。しかし、その間の Ni 密度は常に低下することが明らかとなった。
- 3) BaTiO<sub>3</sub>の添加量と収縮率の関係は、BaTiO<sub>3</sub>の添加により収縮は著しく抑制できるが、添加量 7.5wt%では若干抑制効果が小さく、それ以上の添加量ではほぼ同等であることが明らかとなった。

本章の最後にあたり、BaTiO<sub>3</sub>の粒径が 0.05 μ m よりさらに細くなるとペースト調製時の凝集の影響が強くなり、乾燥塗膜密度が低下することが懸念される。しかし、その点に関しては分散技術が進んできており、近い将来に「0.05 μ m 以下の BaTiO<sub>3</sub>粒子を用いるとさらに乾燥膜密度が向上する。」という結果が得られると考える。今後さらに研究を進めていく予定である。

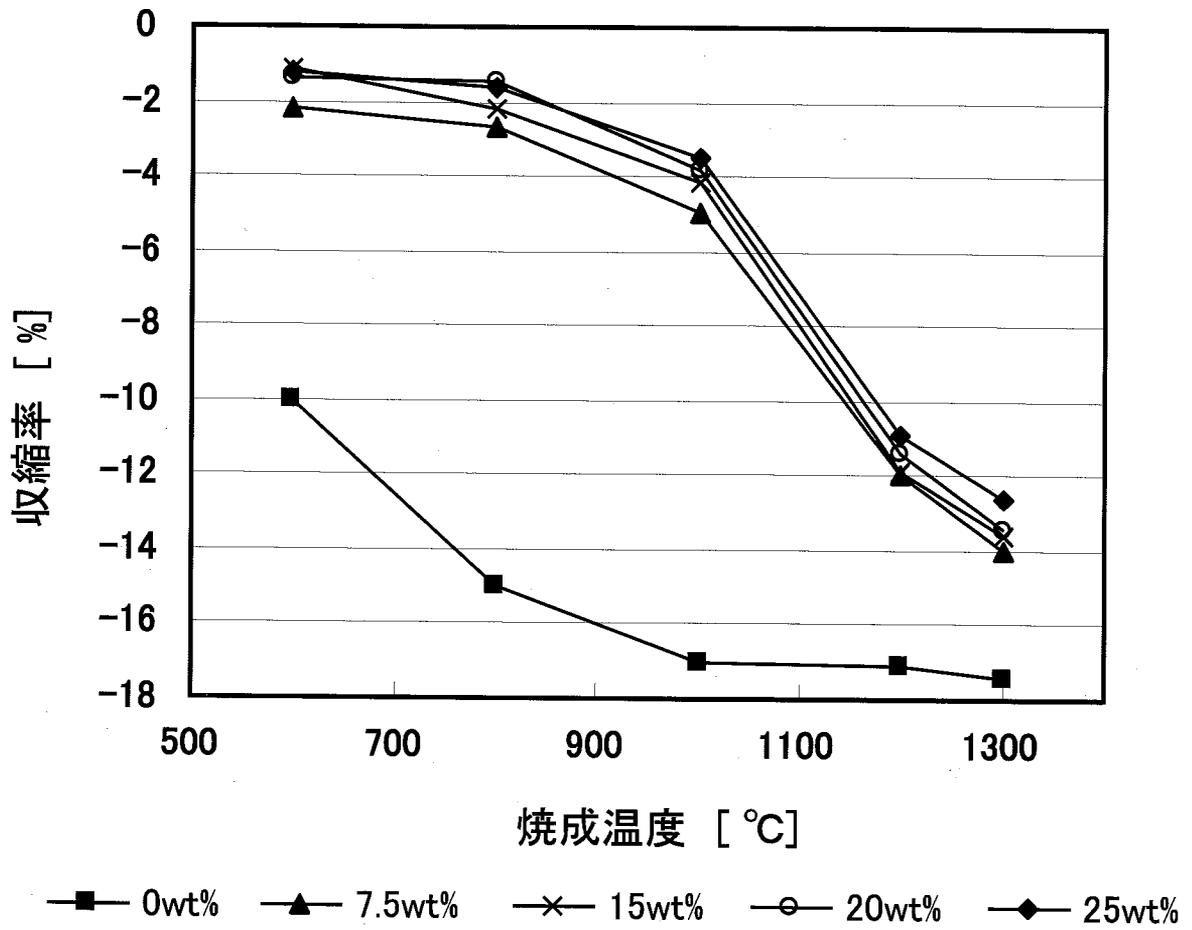


Fig. 4-5 BaTiO<sub>3</sub>の量を変化させて作製した乾燥膜  
の焼成温度と収縮率の関係

「第4章の参考文献」

- 1) Lee, J. -Y., J.-H. Lee, S.-H. Hong, Y. K. Lee, J.-Y. Choi, *Adv. Mater.*, **15**, 1655-1658, (2003).
- 2) Yamamatsu, J., N. Kawano, T. Arashi, A. Sato, Y. Nakano, and T. Nomura, *J. Power Sources*, **60**, 199-203 (1996).
- 3) Shin, Y. I., K.-M. Kang, Y.-G. Jung, J.-G. Yeo, S.-G. Lee, U. Paik, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 1427-1434 (2003).
- 4) Ueyama, R., M. Ueyama, K. Koumoto and K. Kuribayashi, *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 351-354 (2001) [in Japanese].
- 5) Ueyama, R., M. Ueyama, K. Koumoto, T. Yamamoto and K. Kuribayashi, *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metall.*, **48**, 392-396 (2001) [in Japanese].
- 6) Ueyama, R., K. Koumoto, K. Yubuta and T. Fujii, *J. Ceram. Soc. Japan*, **111**, 282-284 (2003) [in Japanese].



## 第5章 感光性銀ペーストの応用による

### 大画面 PDP 用の薄層化電極形成技術

#### 5-1 緒言

最近の薄型ディスプレイの急速な普及、高精細化・低価格化・大型化<sup>1)</sup>に伴い、使用される材料の高機能化<sup>2)</sup>・低コスト化が進んでいる。プラズマディスプレイパネル(PDP)においては、パネルを構成する材料として、絶縁体を形成するガラスペースト<sup>3,4)</sup>や、導電回路を形成する銀ペーストなど厚膜ペースト材料<sup>5,6)</sup>が多く使用されている。したがって、これらの材料の低コスト化・高精細化は PDP の普及に大きな役割を持っている。

PDP における導電性回路の形成には、高度なファインライン性が要求される為、厚膜感光性銀ペーストが使用されている<sup>7)</sup>。厚膜感光性ペーストとは、焼成後に所定の機能を与える無機固形分と露光現像により微細なパターンを形成するための感光性成分、及び膜を形成するための溶剤、樹脂成分からなるペーストである<sup>8)</sup>。これらの感光性銀ペーストに要求される特性として、大面積に欠陥なく均一に塗布でき、また、低コスト化を進めるためペーストの使用量を減らし、薄く尚且つ低抵抗であることが要求されている。感光性銀ペーストは吸光度が大きい為、膜厚が厚くなり乾燥膜下部まで露光が進まなくなると、現像膜の断面形状が逆台形になる。また、逆台形になった現像膜を焼成すると、エッジカール (Fig.5-1) と呼ばれる、パターン断面の両端が反り上がった形状になり、問題となる。

これらの諸問題を解決するため、(a) ポリマー成分の検討による塗布性の向上、(b) 固形分の感光特性の阻害についての定量化、および (c) それを基にした焼成後のエッジカールの低減を行うことが重要パラメーターとなる。これらの点を踏まえた上で、本研究では、薄く緻密で抵抗値の小さい感光性銀ペーストを形成することを目的とした。

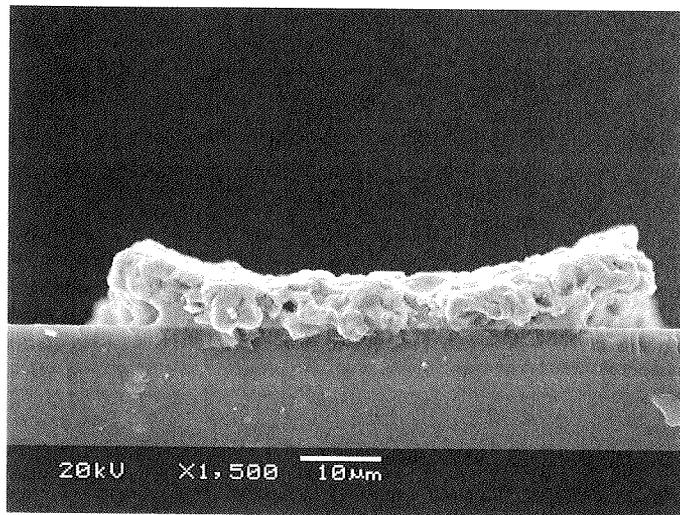


Fig. 5-1 エッジカール典型例

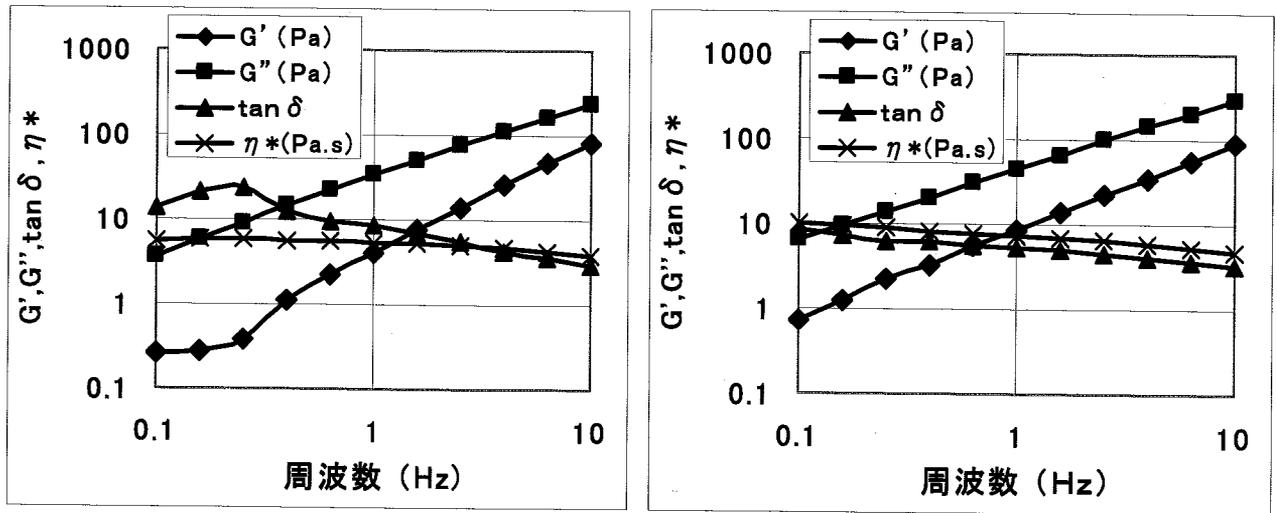
## 5-2 実験

本研究における感光性銀ペーストは、主成分として、導電材料としての銀粒子、光重合化合物（モノマー）、光重合開始剤、および塗布性改善用のポリマーの各成分から構成されている。使用する銀粒子は液相還元法<sup>9)</sup>で合成されたものである。銀ペーストは、銀粉末 60wt%、鉛系ガラスフリット（軟化点 390℃）2.6wt%と、感光性ビークル（ポリマー、モノマー、重合開始剤、溶剤の溶解物）37.4wt%を、三本ロールミルにて混練し作製した。銀ペーストをガラス基板（100×120×1.8t）に塗布して膜を形成するための装置としてはスクリーン印刷機<sup>10)</sup>を用い、印刷後のガラス基板は 100℃の大気雰囲気下にて 10min 乾燥させた。ペースト乾燥後のガラス基板から微細パターンを形成するためのレジスト装置としては露光機（オーク製作所 HMW-661-D）、現像機（滝沢産業 AD-1200）を用いた。塗布性を改善するためのポリマーとしてはアクリル樹脂系およびセルロース樹脂系が用いられた。これらのポリマーの粘弾性特性はレオメーター（Rheometric Scientific 社製レオロジー測定システム：ARES）によって測定された。基板上に塗布されたペーストについて、UV 光の吸光度の測定には上記の露光機と照度計を用い、また、抵抗値の測定にはデジタルマルチメーター（日置電機社製デジタルハイテスタ 3237）を使用した。

## 5-3 結果と考察

### 5-3-1 ポリマー材料の選定

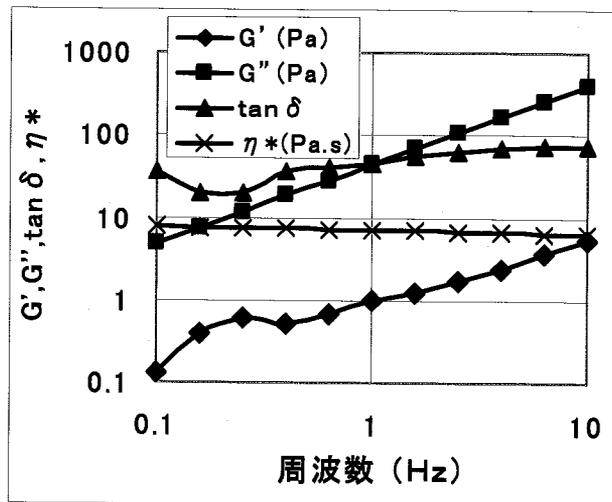
銀粒子ペーストの塗布において、塗布性を改善するために使用するポリマー樹脂の選定が重要となる。レジスト工程で要求される特性の一つとして現像性があげられる。現像性とは、レジスト時にマスクによって光が遮断された部分、すなわち UV 硬化されていない部分が現象処理でどれほど除去できるかというパラメーターである。感光性レジストなども含め、感光性ペーストには、現像性を確保するために側鎖にカルボン酸のついた、アルカリ可溶アクリルポリマーを使用する。通常のレジスト材料はスピンコート、ロールコートなど塗布方法で膜を形成するが、PDP の感光性ペーストの塗布は、一般にはスクリーン印刷で行う。しかし、アクリル樹脂のような弾性のない材料を用いたスクリーン印刷では、



(a) ポリマー材料

: エチルセルローズ(非感光性)

カルボキシルセルローズ (感光性)



(b) ポリマー材料 : アクリル(感光性)

Fig.5-2 各種ポリマー材料を用いて作製した銀ペーストの粘弾性

印刷時の糸引き、版離れ不良により、ムラを生じやすいという課題が残る。そこで、本研究では、スクリーン印刷用に一般的に使われる弾性の強いセルロース系の樹脂をベースに、カルボン酸を付加したカルボキシルセルロース樹脂をポリマーとして、感光性ペースト化を試みた。アクリル樹脂、カルボキシルセルロース樹脂を使用した銀ペーストの粘弾性特性を Fig.5-2 の(a)-(c)に示す。比較対象には、弾性の強いエチルセルロース樹脂を用いた非感光性のペーストを用いた。(a)は比較対照のエチルセルロースを用いた非感光銀ペースト、(b)はカルボキシルセルロースを用いた感光性銀ペースト、(c)は、アクリル樹脂を用いた感光性銀ペーストのレオロジー測定結果である。レオロジーの測定は、振幅を1°に固定し、周波数を0.1Hz~10Hzまでかえて測定を行なった。

一般に複素粘度は次式で表される。

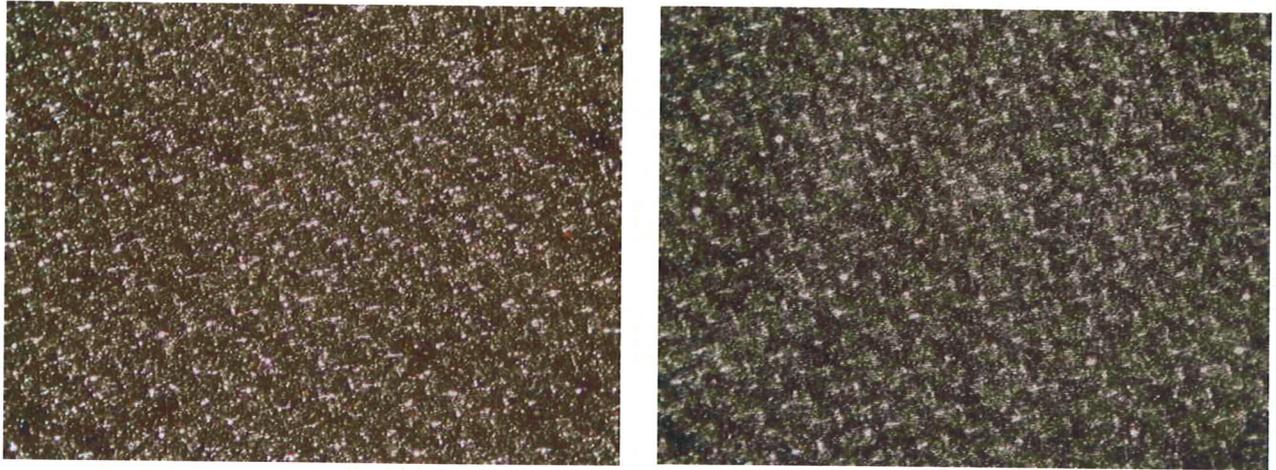
$$\eta^* = G' / \omega - i G'' / \omega \quad (1)$$

(G' : 弾性項[エネルギー保存項]、 G'' : 粘性項[エネルギー損失項])

式(1)から分かるように、スクリーン印刷においては、ペーストの弾性が印刷膜の品位に大きな影響を及ぼす。アクリル樹脂をポリマーに使用したペーストは弾性が小さく、ペーストの復元力がないことが分かる。それに対して、通常のエチルセルロース樹脂を使用したペースト、およびカルボキシルセルロースをポリマーに使用した感光性ペーストでは  $\tan \delta$  (G' / G'') が10以下となり、十分な弾性を有する事がわかる。

次に、これらのペーストを焼成膜厚で計算上 1.5  $\mu\text{m}$  (銀粉付着量約 1.5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) と非常に薄い膜厚になるような印刷条件にてガラス基板上にスクリーン印刷し、100°C × 10min 保持の条件で乾燥後、550°C、10min 保持の条件にて焼成した。Fig.5-3 には、倍率50倍での焼成膜の透過光写真を示す。

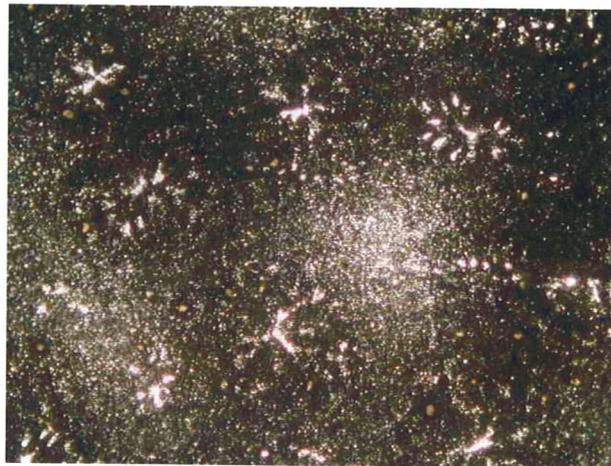
アクリル樹脂をポリマーに使用した感光性ペーストでは、焼成膜には銀の厚い部分と薄い部分が顕著に出現し、均一な膜は得られていない。他方カルボキシルセルロース樹脂をポリマーに使用した感光性ペーストでは、弾性の強い通常のエチルセルロースを使用したペーストと同様に均一な膜が得られていることがわかる。このように、従来感光性樹脂のポリマー成分としてこれまで使用されてこなかった、セルロース系のポリマーを使用することで、大面積に欠陥なく均一な



(a) ポリマー材料

: エチルセルロース(非感光性)

カルボキシルセルロース (感光性)



(b) ポリマー材料 : アクリル(感光性)

Fig.5-3 各種ポリマー材料を用いて作製した

銀ペーストの乾燥膜透過光写真

感光性膜をスクリーン印刷で形成することができるようになった。

### 5-3-2 感光性銀ペーストの露光、現像による諸特性の解析、最適化

感光性銀ペーストは、通常の感光性レジスト材と異なり、無機固形分(銀粒子)を大量に含有する。この銀粒子が、感光性成分の硬化に必要な UV 光を吸収し乾燥膜下部の露光を阻害する。この露光阻害について調査するために、実際の感光性銀ペーストの印刷乾燥膜において、銀粒子の比表面積と UV 光の吸収の関係を銀の付着量を変えて調査した。試験に使用した銀粉は BET 法を用いた比表面積から算出した比表面積粒径で、 $0.36\mu\text{m}$ ~ $2.05\mu\text{m}$  までの 5 種類の球状銀粉を使用した。Fig.5-4 にその結果を示す。横軸に銀の付着量(銀の比重は  $10.5\text{g}/\text{cm}^3$  であるので、 $1\text{mg}/\text{cm}^2$  は銀のバルク膜に換算して約  $1\mu\text{m}$  に相当する。)、縦軸に吸光度をとった。吸光度の測定は、実際に UV 重合が起こる  $350\text{nm}$ ~ $420\text{nm}$  の波長で行った。比表面積が大きく粒径の小さい銀粉の方が、膜厚方向での銀粒子の重なりが多くなるため吸光度が大きくなり、膜厚方向の UV 重合が進みにくい。同様に、銀の付着量を増やせば同じ粒径でも重なり合いが多くなり、吸光度が大きくなり、UV 重合が進みにくくなる。

次に、上記で使用した感光性ペーストを印刷・乾燥し、さらに、ライン/スペース =  $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$  にて露光および現像を行い、UV 光の吸光度と現像膜のサイドエッチングの関係について調べた。また、エッジカールの原因となる現像後のサイドエッチングについても、現像膜の吸光度とサイドエッチング量との関連性について調査した。ここで、サイドエッチング量とは、乾燥膜下部の露光不足により現像膜の断面形状が逆台形になった場合の幅方向の‘えぐれ’の深さのことである。試験条件は、露光量  $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、現像液は 0.4%炭酸ナトリウム水溶液である。現像時間はブレイクポイント(未露光部が現像により基板面まで現像が終了する時間)の 2.0 倍とした。サイドエッチング量は、現像膜をガラス基板裏面から観察し測定した。Fig.5-4 の 5 種類の粒径の銀粉を用いた場合の UV の吸光度とサイドエッチング量との関係を Fig.5-5 にまとめて示す。但し、粒径  $0.36\mu\text{m}$  の銀粉を使用した場合、いずれの条件でも現像時に剥離したため、データにはない。

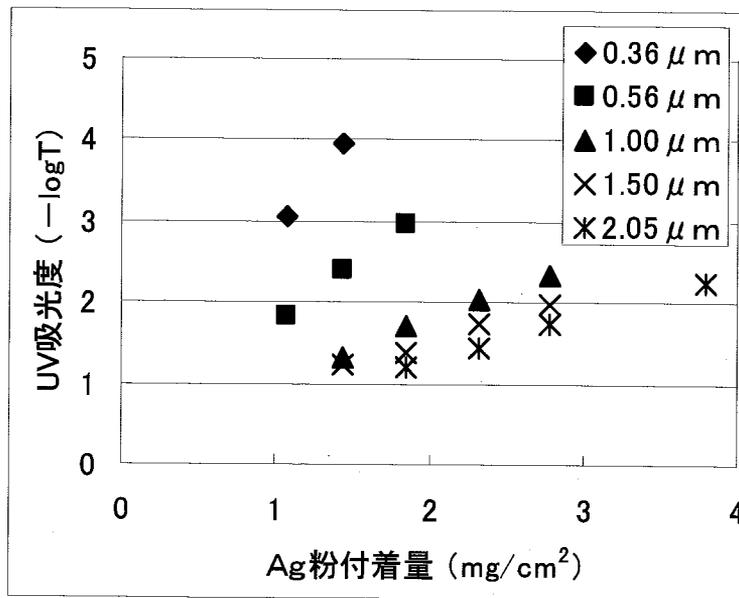


Fig.5-4 銀粉の比表面積粒径と乾燥膜の吸光度の関係

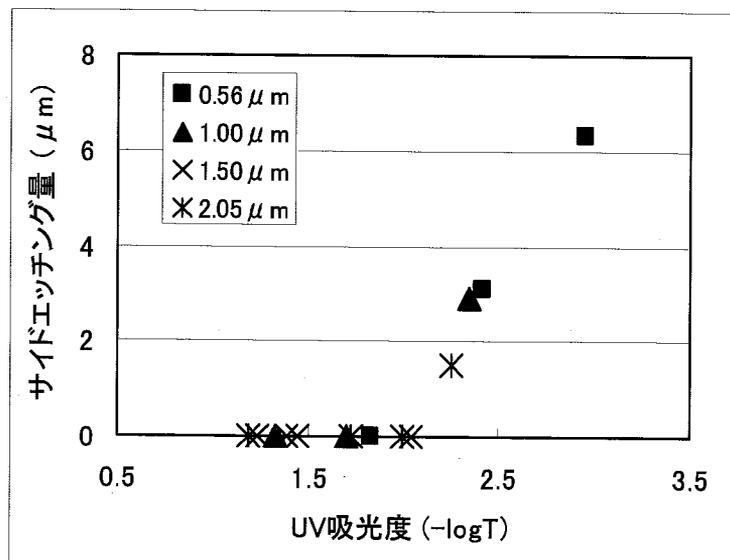


Fig. 5-5 乾燥膜のUV吸光度とサイドエッチング量の関係

Fig.5-5 より、銀の粒径に関係なく UV の吸光度 2 以下ではサイドエッチングはほとんど起きないことがわかる。よって吸光度を 2 以下とすれば、エッジカールの発生もほとんどないと言える。各粒径の銀粉について、Fig.5-4 から求めた、吸光度が 2 以下になる銀粉付着量を Fig.5-6 に示す。破線は、それぞれの銀粉における、吸光度 2 となる銀の付着量を示す。銀粉の粒径が細くなるほど、エッジカールの発生を防止するには銀粉付着量を下げる、すなわち焼成膜厚を薄くする必要があることが分かる。

### 5-3-3 焼成膜の低抵抗化

ここまでに、塗布性の改善、乾燥膜の露光、現像に関する諸特性の解析、最適化を述べたが、最後に焼成後の特性である低抵抗化に関する結果について述べる。前項のように各銀粒径・各付着量で印刷した乾燥膜を 550℃、10min 保持で焼成した。各粒径の銀粉から銀付着量 1.85mg/cm<sup>2</sup> の乾燥膜を作製し、これらを焼成して焼成膜を作製した。これらの焼成膜の SEM 写真を Fig.5-7 に示す。写真からわかるように、大粒径の銀粉を用いて作製した膜ほど焼成後には膜に穴が開き、緻密な膜が得られない。この穴の面積割合を、光の透過率から算出した遮光率として Fig.5-8 に表した。銀の粒子径と付着量を変化させると、焼成膜の遮光率が大きく変化することがわかり、これは SEM 写真の結果と一致している。

この Fig.5-8 の焼成膜遮光率の結果と、Fig.5-6 のエッジカール防止の為の最大銀粉付着量の関係から判断すると、使用する銀粉の各粒径に対して付着量を Fig.5-6 の最大値付近になるように（すなわち Fig.5-8 の垂直点線位置の付着量で）それぞれ塗布すれば、エッジカール防止と焼成膜の遮光率 98%以上を両立できることが分かる。但し、粒径 2.05 μm の大粒径銀粉を使用した場合、粒子間の空隙が大きくなるために、約 3.8mg/cm<sup>2</sup> 以上の銀粉付着量を確保しないと焼成膜の遮光率が 98%を超えなくなる。しかし、この付着量では Fig.5-6 に示すとおり吸光度が 2 を超えてしまい、エッジカールが発生する可能性が高まるので好ましくない。

また、露光・現像した現像基板を焼成して作製した幅 100 μm、長さ 100mm のラインパターンの抵抗値を Fig.5-9 に示す。ちなみに、この図にも Fig.5-6 で

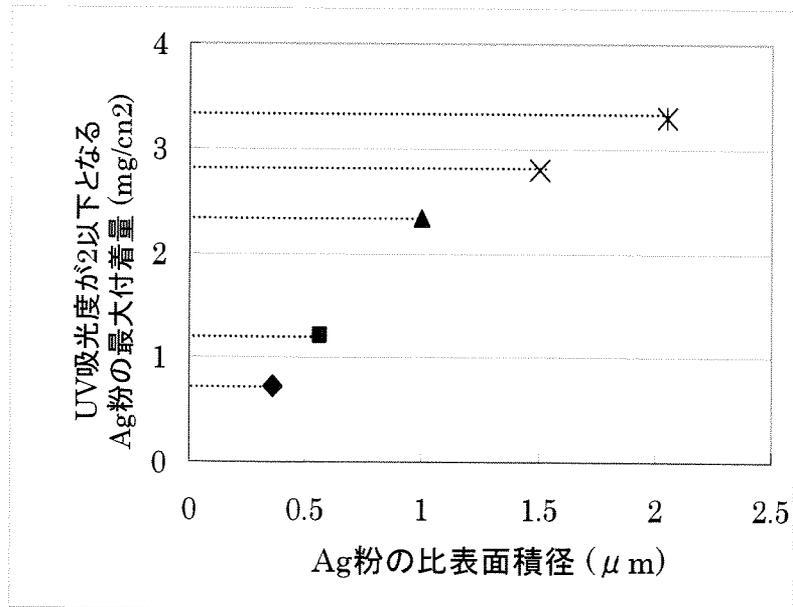


Fig. 5-6 UV 吸光度が 2 以下となる Ag 粉の最大付着量

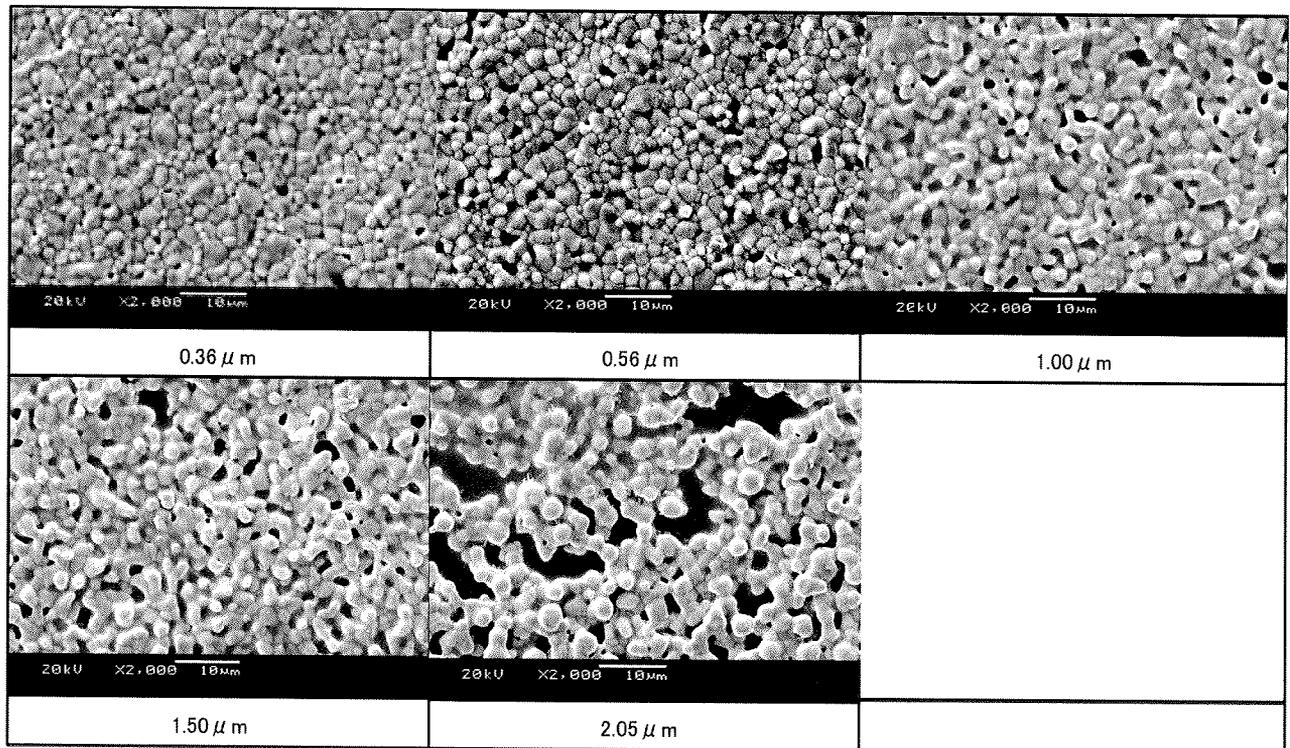


Fig. 5-7 Ag 粉付着量  $1.85 \text{ mg/cm}^2$  での焼成膜 SEM 写真

示された、エッジカールが発生しない上限の付着量を垂直点線位置として記入した。粒径  $0.36\ \mu\text{m}$  の銀粉を用いた場合は現像時に剥離してしまったため、抵抗値測定はできなかった。

Fig.5-9 からわかるように、同じ付着量で比較するならば銀粉の粒径が小さいほど焼成後の抵抗値が低い。しかし、例えば粒径  $0.56\ \mu\text{m}$  の細かい銀粉を用いると、エッジカールが発生しない（吸光度が 2 以下になる）レベルまで付着量を下げた ( $1.2\text{mg}/\text{cm}^2$ ) ときに抵抗値が大きくなってしまふことが分かる。一方、粒径  $1.0\ \mu\text{m}$  や  $1.5\ \mu\text{m}$  の銀粉を用いると、付着量をエッジカールの起きない垂直点線以下の量まで下げても低抵抗を維持できることが分かる。結果として、銀粉と樹脂系の適正化を図った結果、銀粉付着量  $1.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 、すなわち焼成膜厚  $1.5\ \mu\text{m}$  程度でも、エッジカールが発生せず緻密で低抵抗な感光性銀ペーストのパターンを得ることができた。但し、先程も述べたとおり銀粉の粒径を細かくすると緻密で低抵抗な焼成膜が得られるので、樹脂系をさらに適正化すれば、より細かい粒径、より少ない付着量でエッジカールのない低抵抗な感光性銀ペーストが得られると考えており、引き続き研究を進めている。

#### 5-4 結 言

PDP 向けの感光性銀ペーストにおいて、その薄層化および低抵抗化についての検討を行った。ペーストの塗布性と強く関連している樹脂に関しては、セルロース系の樹脂の最適化がキーであることがわかった。焼成膜の特性に関しては、これまでほとんど体系づけられていなかったが、無機固形分の露光および現像性を UV の吸光度などと体系づけることで、薄く緻密でかつ、サイドエッジのない感光性銀ペーストのパターンを得ることができるようになった。具体的には、

- ① エッジカールのない感光性銀ペーストの焼成膜を得るためには、  
 $350\sim 420\text{nm}$  の波長域での乾燥膜の吸光度を 2 以下にする必要がある。
- ② 粒径の小さい銀粉は、焼成膜だけみれば薄く緻密な焼成膜を得ることが可能であるが、UV の透過性が小さく、エッジカールが起こらない UV 吸光度では逆に抵抗値が高くなることもある。

最適な銀の粒子径は  $1.0\sim 1.5\ \mu\text{m}$  で、その粒径でも膜厚  $2\ \mu\text{m}$  で十分緻密

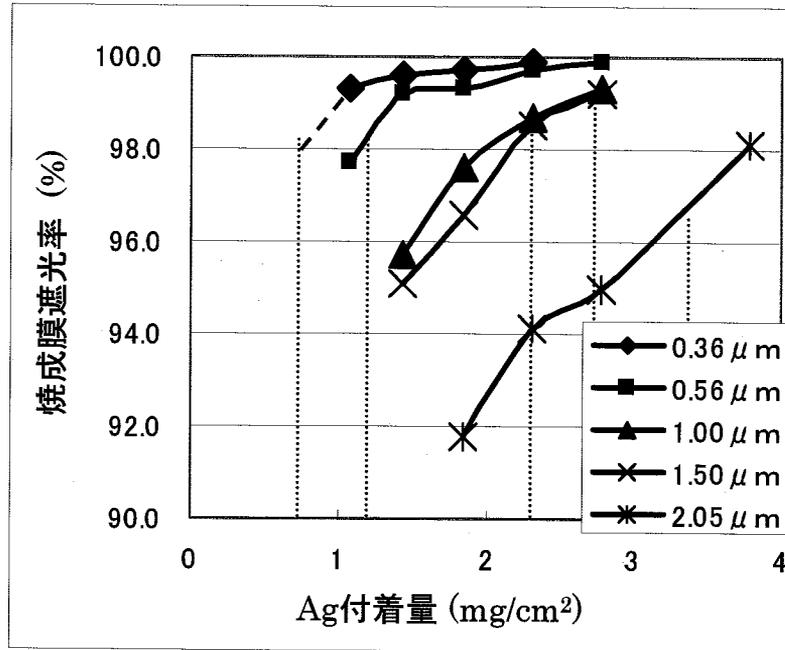


Fig. 5-8 Ag 粉付着量  $1.85\text{mg}/\text{cm}^2$  での焼成膜SEM写真

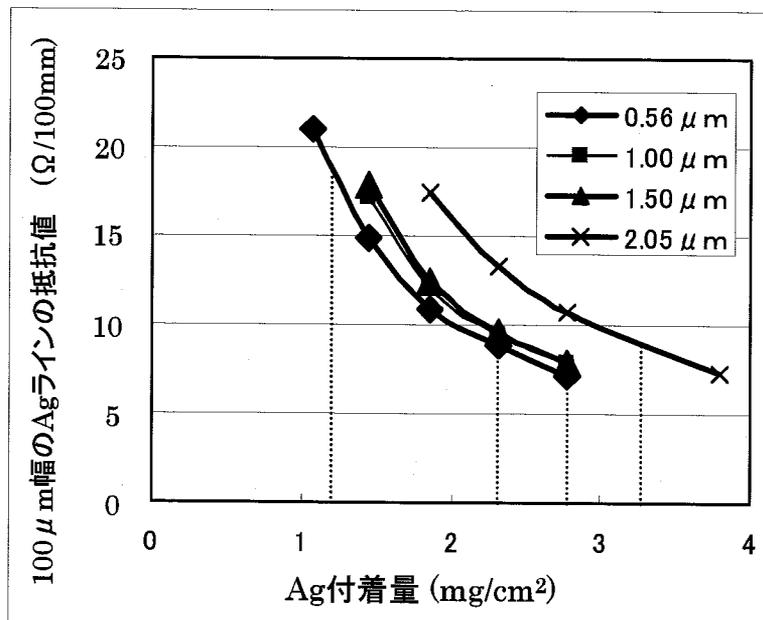


Fig. 5-9 Ag 粉付着量  $1.85\text{mg}/\text{cm}^2$  での焼成膜SEM写真  
(ライン長さ:  $100\text{mm}$ 、ライン幅:  $100\mu\text{m}$ )

で、抵抗の低いパターンが得られた。

現在、実際のPDPの量産では $2.5\mu\text{m}$ 程度、テストレベルでは $1.5\mu\text{m}$ 程度の焼成膜厚で欠陥のほとんどない感光性銀のパターンが実用化されてきている。今後も引き続き感光性ペースト組成の検討を行い、PDPの更なる高精細化・大画面化に対応していく考えである。

「第5章の参考文献」

- 1) Yuasa, A.: "Glass Substrate for PDP", *Electronic Display Technology 2005*, Kogyo Chosakai (2005), pp.112-115.
- 2) Park, L. S. and M. S. Im: "Phosphor Paste Properties in Ink-jet Patterning of Phosphors for High Resolution PDP", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **425**, 319-324 (2004).
- 3) Jeong, S. W., W. S. Kim, D. H. Lee, K. E. Min, K. H. Seo, I. K. Kang and L. S. Park: "Photosensitive Barrier Rib Paste for Plasma Display Panel and Photolithographic Process", *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2092-2099 (2002).
- 4) Iguchi, Y., T. Masaki, H. Nobumasa, K. Okuyama, Y. Kitamura and Y. Deguchi: "Technology for Forming of Barrier Ribs on a Plasma Display Panel (PDP) by Applying a Photosensitive Glass Paste", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1613-1625 (2004).
- 5) Sakamoto, S.: "Microfabrication of Display Panel", *Advanced processing technology (2000)*, pp.2-4.
- 6) Nakayama, K., S. Senda and T. Yoshimi: "Latest trends of manufacturing equipment and material for PDP. Paste for PDP", *Electronic Materials No.12 (1996)*, pp.40-44.
- 7) Park, L.S., H.S. Yoon, D.G. Kim, S.H. Kim, Y. Hur and A. Tawfik: "High Resolution Photosensitive Ag Paste and Photolithographic Process for Plasma Display Panel", *Proceedings of 12th Int. Disp. Workshops (2005)*, pp.1505-1506.
- 8) Senda S.: "Paste", *Dictionary of Flat Panel Display Technology*, Kogyo Chosakai (2001), pp.631-635.
- 9) Ueyama, R., T. Ueyama and K. Koumoto: "Effect of particle size on electrode paste properties and sintering properties of Ni powder synthesized by wet chemical process", *J. Ceram. Soc., Jpn*, **108**, 769-773

(2000).

- 10) Hiraoka Y.: "Screen Printing Machine", Dictionary of Flat Panel Display Technology, Kogyo Chosakai (2001), pp.718-730.



## 第6章 透明誘電体層用の真空焼成炉

### 6-1 緒言

PDP（プラズマディスプレイパネル）は次世代の“家庭用テレビ”として期待されている。Fig.6-1にPDPの構造を示す。PDPはフロントパネルとリアパネルが組み合わされて構成される。透明誘電体層についてはフロントパネル側に形成される。その為、高い透過性と表面平滑性が要求される。しかし、通常、“軟化点焼成タイプ”の透明誘電体層は透過率と表面平滑性を犠牲にして形成される。軟化点焼成タイプを形成する理由は以下の通りである。

- 1) ブラックストライプ（黒色誘電体層）、カラーフィルタ層などとの反応を防止するため。
- 2) MgOコーティング層のクラックを防止するため。
- 3) 高い“耐電圧”を得るため。
- 4) 透明誘電体層のプロセスエラーを防止するため。

一方、層の透過率を改良する為に多くの調査を実施した。透過率を改良する方法の1つは、より高い透過率が得られると考えられる“フロータイプ”の誘電体を軟化点焼成タイプに組み合わせることである。Fig.6-2に複合構造を示す。2つの透明誘電体層が形成され、上層はフロータイプ、下層が軟化点焼成タイプである。上層側が透過率を改善し、下層側が反応を抑制している。

しかし、このシステムは製造プロセスにおいて時間がかかり過ぎるので、実際に使用することは困難である。したがって、ほとんどのPDPメーカーは軟化点焼成タイプのみを使用してきた。

透過率と表面粗さは、ガラスの組成を変えることによって改良が可能である。しかし、ガラスの組成を変えると、誘電率と環境安定性が保証できなくなる。著者らは、ガラス組成の変更ではなく焼成工程の変更により、透過率と表面粗さを改良するのに成功した。本研究で開発したプロセスの長所は、ガラスの特性を変えずに高品質の透明誘電体層が入手できるということである。真空焼成炉中で誘電体層を焼成することによって、透過率と表面粗さの改良に成功した。

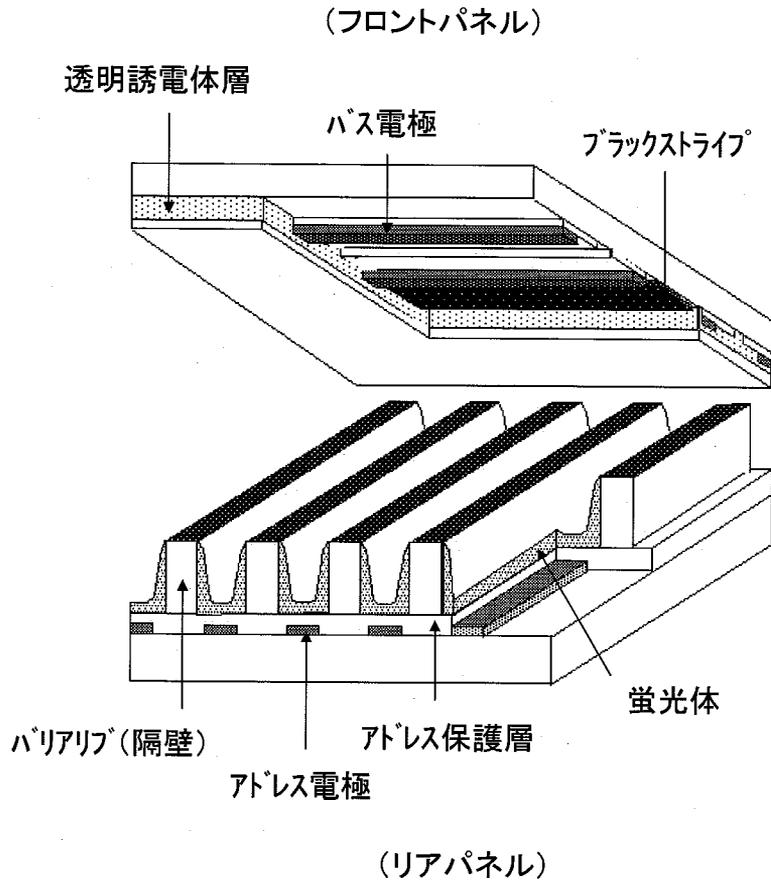


Fig. 6-1 PDP の代表的な構造

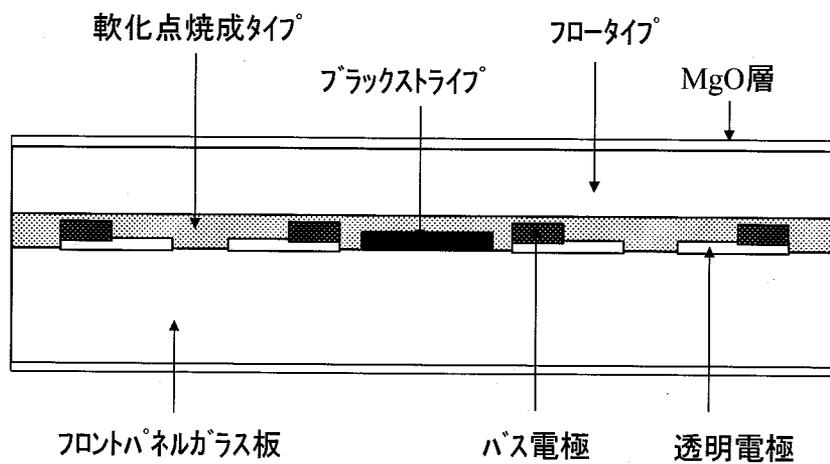


Fig. 6-2 透明誘電体層の複合構造

## 6-2 実験

数種類の PDP 用誘電体ガラス組成の組合せが真空焼成炉で調査された。Fig.6-3 に真空焼成炉の構造図を示す。

また、焼成温度スケジュールを Fig.6-4 に示す。真空焼成炉の試験条件は下記のとおりである。

- 1) ガラス組成の組合せの変更
- 2) 真空度の変更
- 3) 真空ゾーンの変更

それらの結果を以下に示す。

### 6-2-1 ガラス組成の組合せ

まず最初に、ガラス組成の組合せを変更する試験を行った。テストに用いたガラスペーストの特性を Table 6-1 に示す。

これらのガラスの組合せを用いて真空焼成を行い、大気焼成の場合と比較した。その結果を Table 6-2 に示す。

我々は、真空焼成炉の使用によって透過率や表面性が改善されること、および真空焼成炉によるそれらの特性の改善がガラス組成に依存しないことを確認した。さらに、真空焼成炉を用いた場合の“軟化点焼成タイプ”の透過率と表面粗さは“フロータイプ”の場合とほぼ同等の値が得られた。

### 6-2-2 真空度

二番目に、透過率に与える真空度の影響を調査した。ガラスには PDP メーカーが透明誘電体用に通常用いている  $\text{PbO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  (1) 組成のガラスを用いた。このガラスの特性に関しては前述の Table 6-1 に示す。Fig.6-5 に真空度の変更による影響を示す。

この結果、透過率は真空度  $10^4$  Pa 以下の時に上限値を取った。真空度  $10^4$  Pa 以上にすると透過率の制御が可能である。

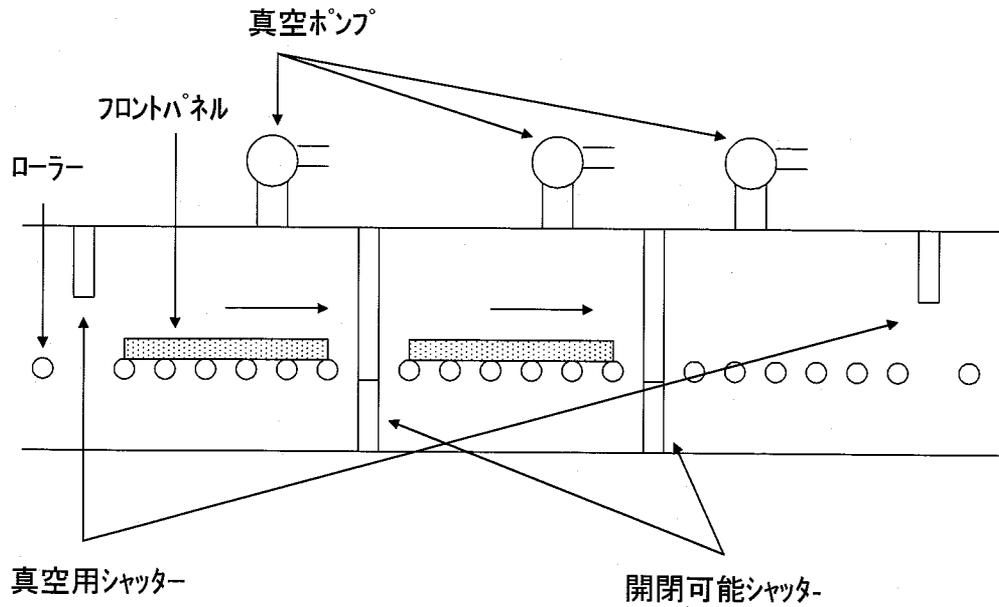


Fig. 6-3 真空焼成炉の構造図

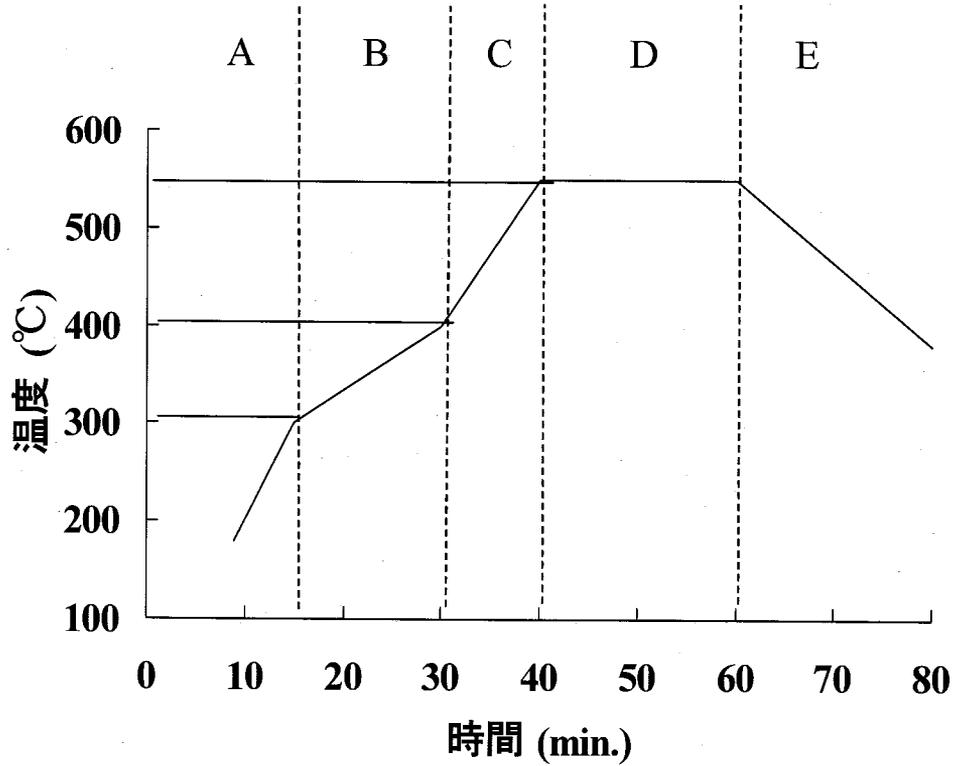


Fig. 6-4 真空焼成炉の温度スケジュール

### 6-2-3 真空ゾーン

三番目として、真空ゾーンが調査された。Fig.6-4に示すとおり、AからEの5ゾーンに焼成炉を分割した。A, Bの両ゾーンはペースト中の樹脂を燃え抜けさせるためにあり、ガラスの軟化状態に影響を与えない。したがって、真空ゾーンを切り替えることによってC, DおよびEゾーンを調査した。ガラスには $\text{PbO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系の軟化点焼成タイプのものを用いた。真空ゾーンの選択状態と結果についてはTable 6-3に示す。

Table 6-3に示すとおり、テストNo.(1),(4),(5)において透過率と表面粗さが改善された。この結果より、我々はCゾーンが真空ゾーンであるべきと結論付けた。Cゾーンはガラスが転移する領域である。もし、真空ゾーンが精密に制御できれば、No.(7)の大気焼成と比較して透過率が約50%改善され、表面粗さ(Ra)がほぼ半分になる。

### 6-3 結 言

真空焼成炉での焼成により透過率と表面粗さを改善することが出来た。透過率と表面粗さが改善できた理由としては、ガラスの軟化点での発泡を防ぐという理想的な状況を達成出来たためと考える。真空焼成炉内でのガラス軟化と大気焼成炉内でのガラス軟化の状態の比較図をFig.6-6に示す。また、Fig.6-7には真空焼成炉と大気焼成炉内でのガラスの発泡状態の写真を示す。大気焼成炉内ではガラス粒子間の隙間が熔融時に空気泡になっている。一方、真空焼成炉内の場合、ガラス粒子間の隙間はやはり空気泡になるが、これらの空気泡は真空によって除去されていることが分かる。

本研究の結果、ガラスが転移する領域であるゾーンCを真空ゾーンとすれば、透過率と表面粗さを改善できると結論付けられる。真空焼成炉の簡単なモデル図をFig.6-8に示す。

最後に、透過率と表面粗さを改善する上で注意すべき重要な項目2点についてまとめて記述する。

- 1) ガラスが転移するゾーンCを真空にすること。
- 2) 炉内の真空度を $10^4\text{Pa}$ にすること。

	Tg*	Tsp**	CTE***
PbO-SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	460	550	70
PbO-SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	440	530	71
ZnO-SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	470	550	70
	Tg* : 転移点 (°C)		
	Tsp** : 軟化点 (°C)		
	CTE*** : 熱膨張係数 (-)		

Table 6-1 テスト用ガラスペーストの特性表

ペースト種類	軟化点焼成タイプ				70-タイプ
	PbO-(1)	PbO-(1)	PbO-(2)	PbO-Free	PbO-(1)
焼成雰囲気	真空	大気	真空		大気
膜厚 (μm)	30 μm				25 μm
透過率 (%)	91	69	92	92	92
表面粗さ (μm)	0.14	0.38	0.16	0.12	0.08

Table 6-2 ガラス組合せおよび焼成雰囲気の比較表

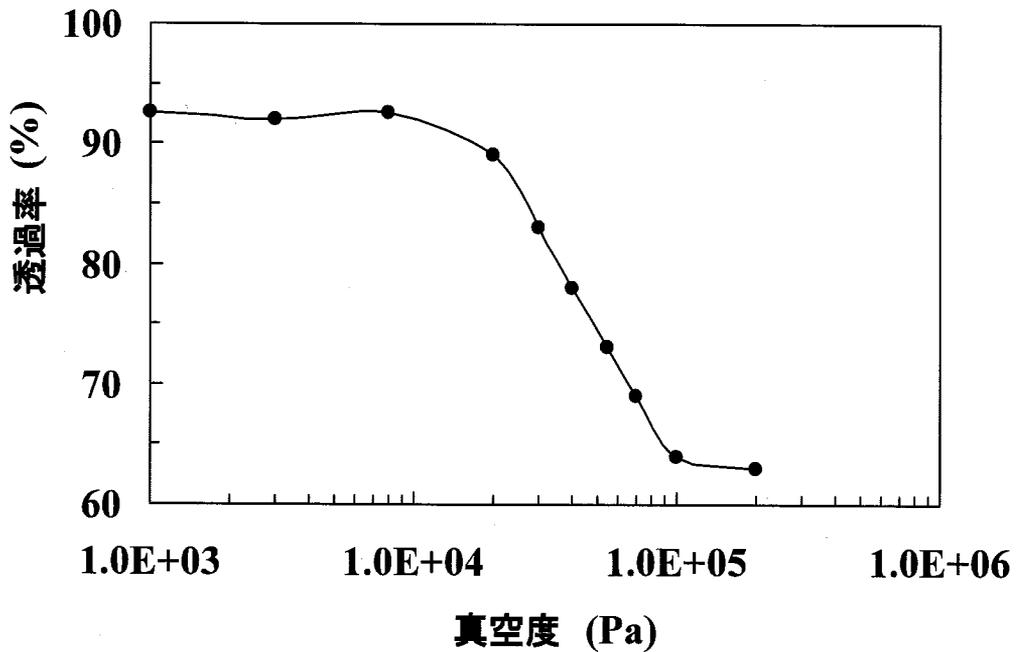


Fig. 6-5 真空焼成炉の真空度と製品透過率の関係

上記の焼成条件が維持されれば、透過率と表面粗さは改善される。高い透過率と平滑な膜表面は PDP の高輝度化と高い製造信頼性の実現に貢献すると考える。

Test No.	(1)	(2)	(3)	(4)
真空度 (Pa)	8000	←	←	←
真空ゾーン	C	D	E	C&D
透過率 (%)	92	65	64	92
表面粗さ ( $\mu\text{m}$ )	0.12	0.20	0.24	0.10

Test No.	(5)	(6)	(7)
真空度 (Pa)	8000	←	-
真空ゾーン	C,D&E	D&E	None
透過率 (%)	92	64	63
表面粗さ ( $\mu\text{m}$ )	0.10	0.22	0.24

Table 6-3 真空ゾーンの違いと特性評価結果

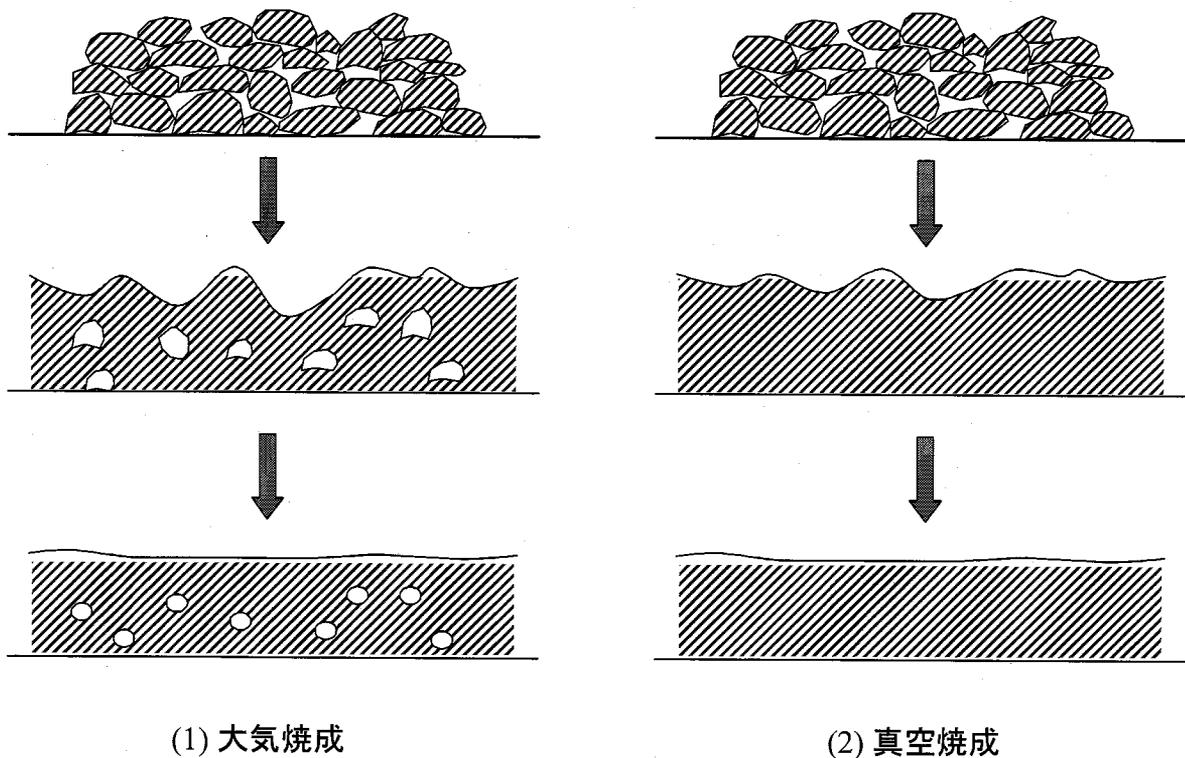
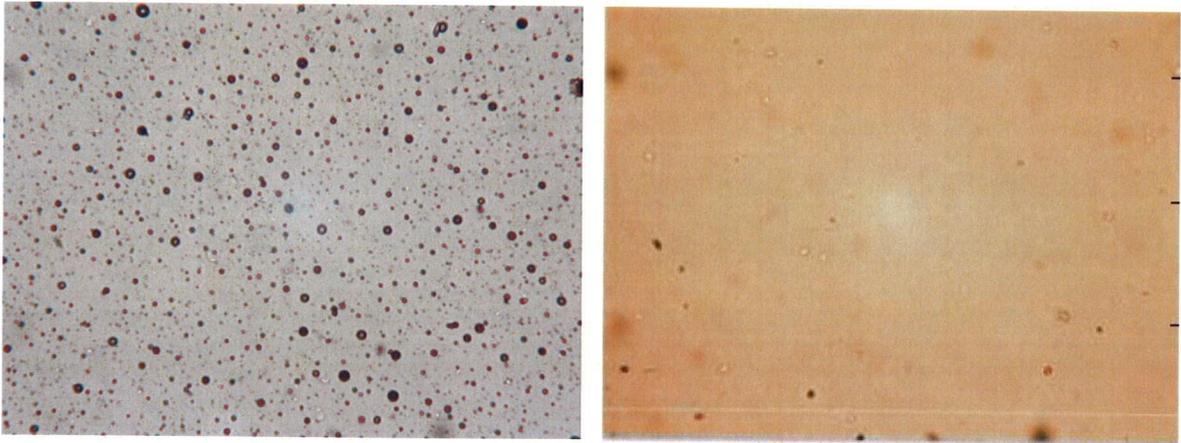


Fig. 6-6 真空焼成炉と大気焼成炉でのガラス軟化の状態の比較

「第6章の参考文献」

- 1) CMC, Technology & Materials of Color Plasma Display Panel
- 2) Press Journal, Plasma Display Production Technology
- 3) Electronic Journal, FPD Technology Outlook
- 4) S.Fujimine, Y.Aoki, T.Manabe and Y.Nakao, "New Dielectric Material for Front Panel of PDPs", SID 99 DIGEST, pp.560-563
- 5) CMC, Technology & Materials of Color Plasma Display Panel



(1) 大気焼成

(2) 真空焼成

Fig. 6-7 真空焼成炉と大気焼成炉でのガラス軟化時の発泡状態

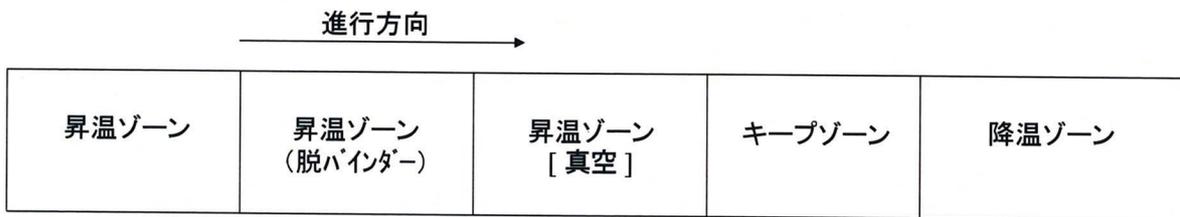


Fig. 6-8 真空焼成炉の簡単なモデル図

## 第7章 結 論

電子部品・ディスプレイデバイスの主要材料である電子ペーストは、商品化されて、半世紀が経過した。最初の20年間は、PZT・HICと用途先が限定されていた。また、当時の電子ペーストのほとんどはアメリカで開発されたものを一部変更した程度のものであった。しかしその後、現在までの30年間で、日本独自の多種多様な部品・デバイスが開発され、それらの製品に対して多種多様な材料が多種多様な方法で使用されるようになって使用量が大幅に増大し、技術的にも生産的にも世界No.1レベルになった。また、特に最近の10年間は、化学系以外に電気・物理系などの技術者が広く参入したこともあり、発想の広がりも出てきて、用途先も拡大している。

これらの変化をもたらした主な技術的改良点としては、①基板にガラス基板そして生シートが使用されるようになった事、②単分散の金属粉が開発された事、③卑金属粉末が開発された事、④厚膜の感光性システムが開発された事、の4つである。また側面として、①積層技術の向上による部品の小型化、②小型電子部品のSMTの急速な進歩、③大型基板の均一焼成技術の向上、の3つが挙げられる。

本研究で開発した4種類のペーストは、電子部品・ディスプレイデバイスの生産性・品質の向上に多いに貢献していると考えられる。均一分散技術の向上の結果として得られた薄層化対応用ニッケルペーストは、MLCCの多積層化・高容量化・低価格化に大きく寄与し、PCや携帯電話の小型・高性能化を支えている。高信頼性鉛フリー銀導体ペーストは高周波部品の生産安定性を飛躍的に向上させ、低価格化に大いに貢献している。また、感光性ペーストの開発は、スクリーン印刷法が主流であった回路形成工程への感光性システムの導入を可能にした。その結果、大型基板の高精細パターンの再現性および製品歩留は大幅に向上し、薄型大画面TVの高精細化・低価格化による一般家庭への急速な普及に大いに貢献している。また白金粒子にセラミックを均一コーティングできる技術は、車載の酸素センサーの応答性や信頼性を向上させることで地球環境向上に寄与している。

本研究の結果として開発された各種電子ペーストは、研究対象にとどまることなく商品化が達成されている。現在もさらに種々の改良が進んでおり、Fig.7-1~7.5

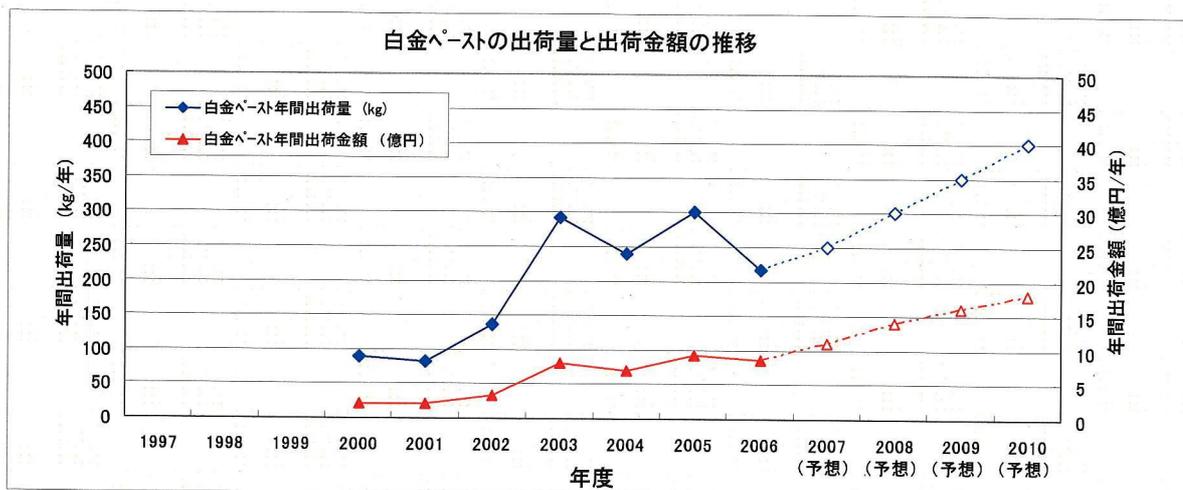


Fig. 7-1 白金ペーストの出荷量と出荷金額の推移

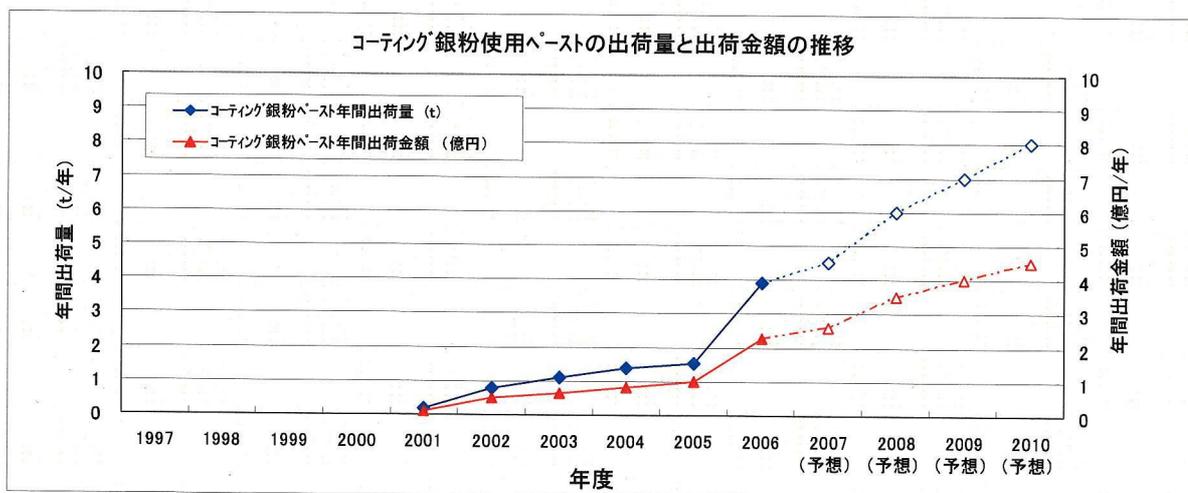


Fig. 7-2 コーティング銀粉使用ペーストの出荷量と出荷金額の推移

に示す様に、ますます出荷量が増大して社会に貢献出来ている事は大変うれしい限りである。

しかし、今後望まれるナノ粉体の合成・複合化に関しては、経験と長期的なデータの積み上げだけでは開発・商品化が困難になりつつある。コンピューターでのシミュレーションを積極的に取り入れていかななくてはとても開発出来なくなることが予想される。国内だけでなく、シミュレーション技術の先端を行くオーストラリア・インドなどの研究機関との融合も今後非常に大切になってくると考える。

また、今後の電子ペーストの開発・製造のスピードを大きく左右する技術としては、分析技術力が重要になってくる。高額な分析装置の必要性もさる事ながら、分析装置を使いこなせるペースト開発技術者の育成が大切である。

わが国の電子部品、ディスプレイデバイスが、世界の産業発展に今後とも多いに貢献し続けると私は考える。その為にも、日本のペーストメーカーは、日本の部品メーカー、ディスプレイデバイスメーカーと一体となって研究開発をしていく事はもちろんであるが、川上の原材料・材料・プロセスメーカーと一体となって行う研究開発が必要である。今後電子ペーストは、材料、生産方法、膜形成方法、焼成方法も多いに検討されて、ますます用途が拡大していくと予想される。今後の開発ポイントは、環境・光・ナノ、高信頼性である、是非第5成長期を向かえてもらいたいものである。

筆者は、1974年にノリタケカンパニーに入社後すぐペーストの開発を担当する事になった。最初のテーマは、従来蛍光表示管は単管で表示部の基板はアルミナで連管にするため表示部をガラス基板で形成する事になり、封止部のペースト開発する事であった。その後、電子部品とディスプレイデバイスのキー材料となるペースト材料の開発を30年間担当し、種々のペーストの開発・事業化を行ってきた。その結果を Fig7-6 に示す。

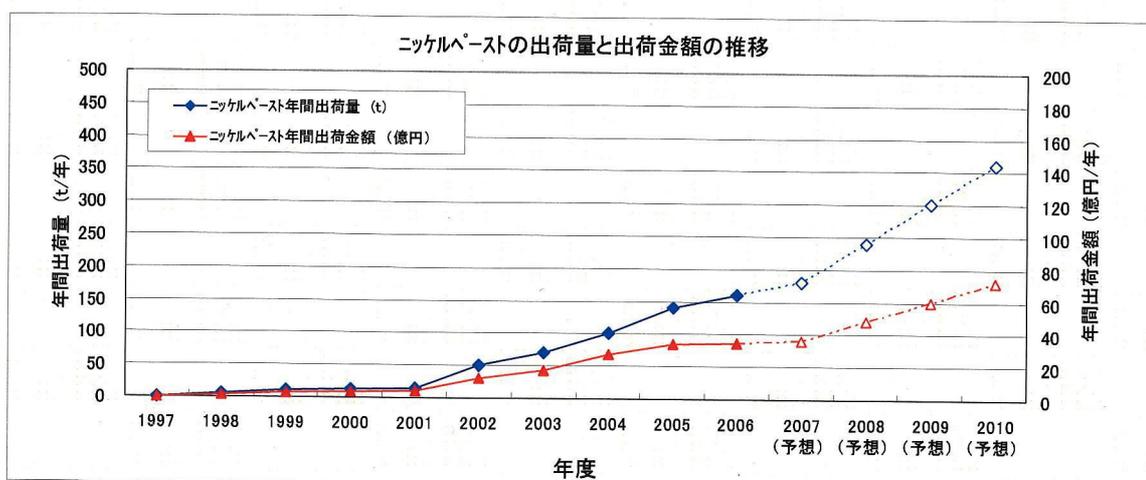


Fig. 7-3 ニッケルペーストの出荷量と出荷金額の推移

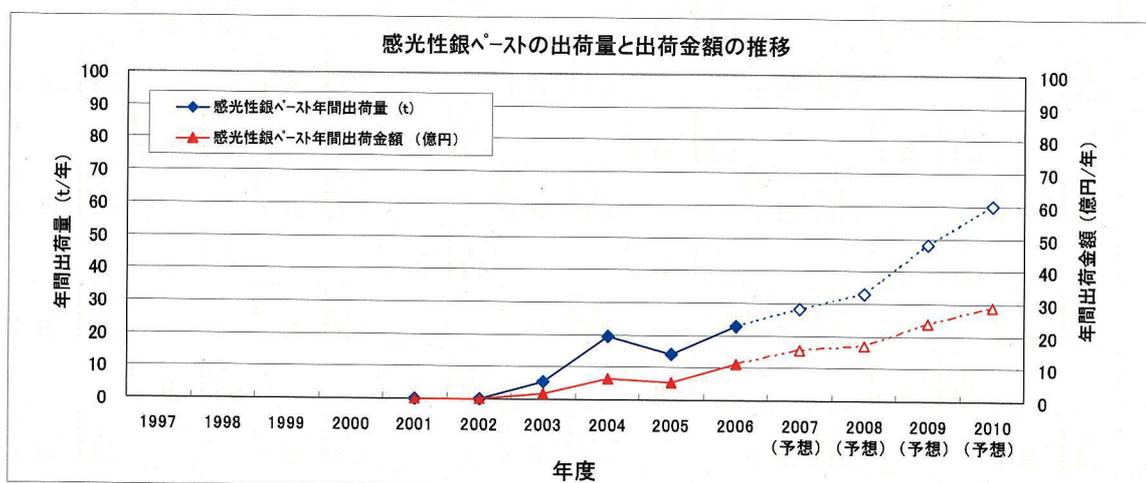


Fig. 7-4 感光性銀ペーストの出荷量と出荷金額の推移

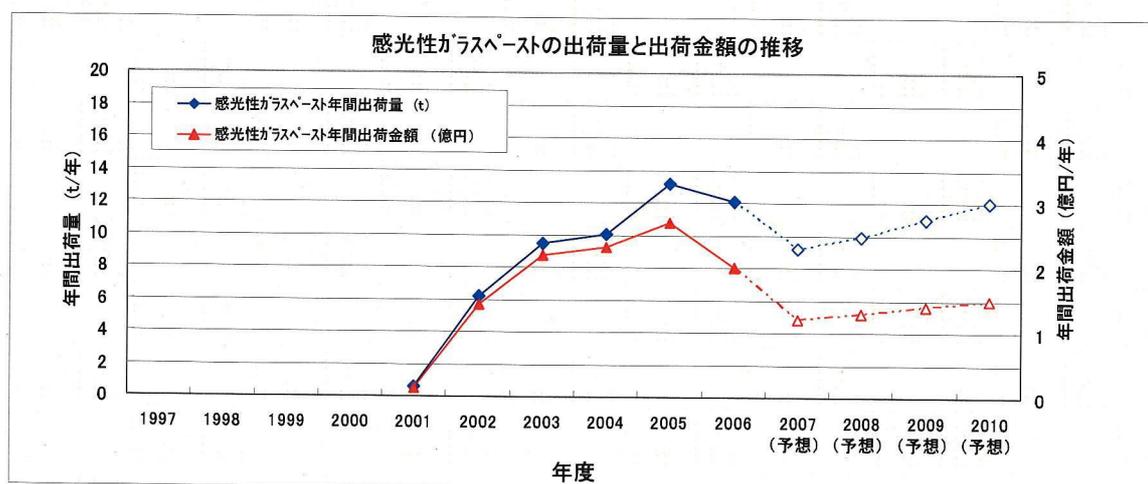


Fig. 7-5 感光性ガラスペーストの出荷量と出荷金額の推移

## 筆者のペースト開発実績

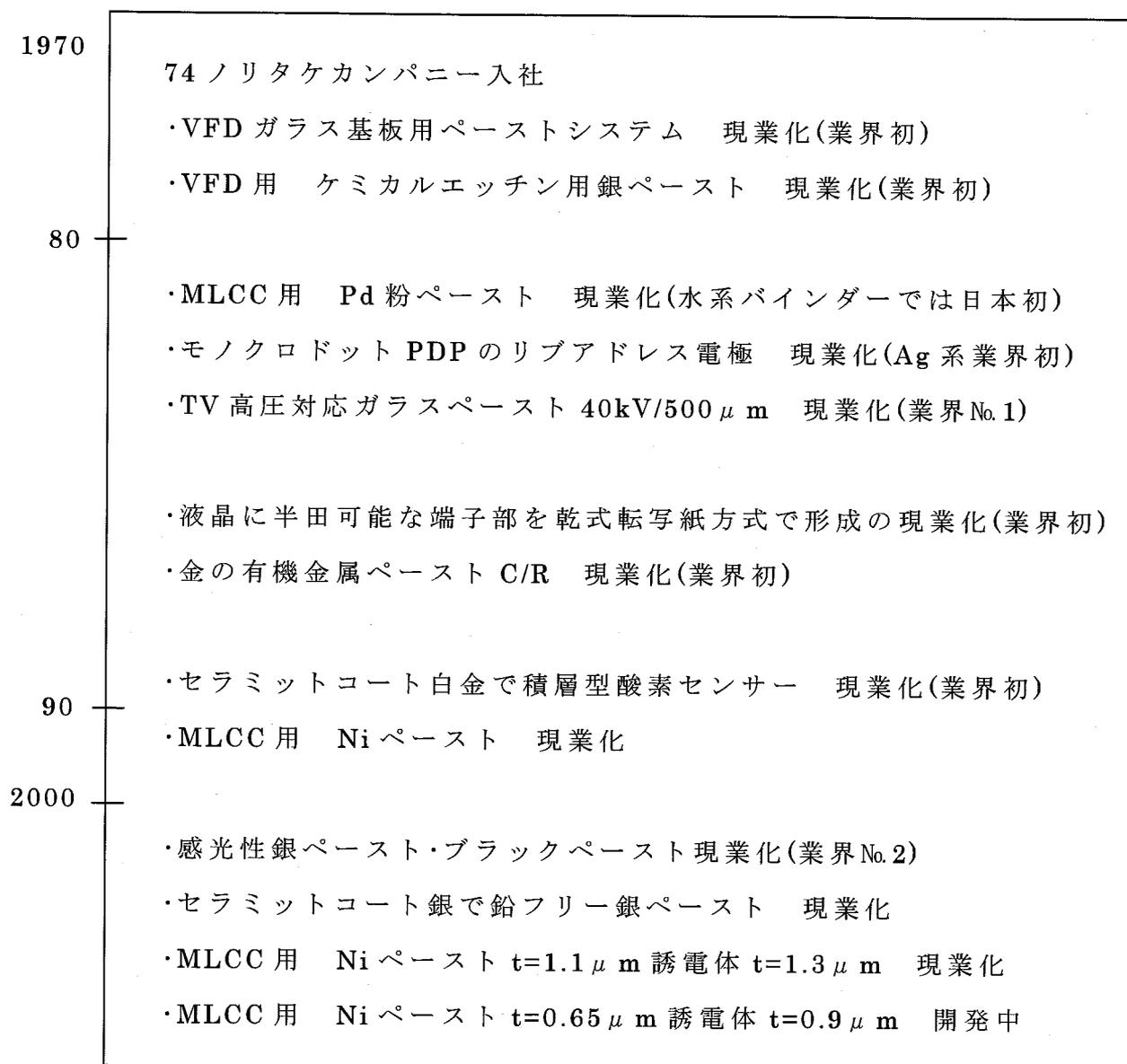


Fig. 7-6 筆者のペースト開発実績

## 謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、長年にわたり終始懇切な御指導・御支援を賜りました広島大学 奥山喜久夫教授に深く御礼申し上げます。また本論分の審査に関し、広島大学 山中昭司教授、吉田英人教授、迫原修治教授、矢吹彰広准教授に深く感謝致します。

また、本研究の遂行および本論文の作成にあたり、格別の御配慮、御支援頂きました東京農工大学 ウレット准教授、株式会社ノリタケカンパニーリミテド 飯田典孝氏に対し、深く御礼申し上げます。

本研究に関する試験実施・論文作成において適切な御指導、多大な御力添えを頂きました株式会社ノリタケカンパニーリミテド 仙田慎嗣グループリーダー、ノリタケ機材株式会社技術部 長井淳部長、杉村健一グループリーダー、横江正宏氏、村橋大輔氏に心より御礼申し上げます。

長年にわたり、顧客の皆様には研究の方向性を示唆して頂くと共に、多くの開発商品を購入して頂き、ノリタケ機材技術部の開発者並びにアシスタントの皆様には試験実施・データ解析にご協力頂き、またノリタケ機材製造部の皆様には、急速な商品立ち上げ時及び量産時の量の増減時の困難にご協力頂きまして厚く御礼申し上げます。

最後に健康のうちに本研究を遂行できましたことを健康な体に育ててくれ、いつも暖かく見守ってくれた母親、また、長きにわたりペーストの研究開発に最大限の協力をしてくれた最愛の妻に報告致しますとともに、感謝の意を捧げます。

平成 20 年 1 月 中山 和尊