

学位論文題名

プリント回路導体用銅微粉末製造法に関する研究

学位論文内容の要旨

高速、大容量電子機器の性能向上のためには、LSI、ハイブリッドIC等の技術開発と共に、これらの部品を実装するプリント配線基板技術の開発が必要である。導体回路ペースト用金属粉末としては、低抵抗、低価格の銅微粉末が注目され、一部の電子機器では銅を用いた低温焼成セラミックス多層配線基板がすでに実用化されているが、さらに性能の向上が求められている。導体回路ペースト用金属粉末には、粒径が $0.2\sim 5\mu\text{m}$ で、粒度分布幅が狭く、分散性の良いこと、および充填率の高いことが要求される。特に銅微粉末に対しては空気中での耐酸化性が優れていることが要求される。 $0.1\mu\text{m}$ 以下の金属超微粒子製造法や $10\mu\text{m}$ 以上の金属粉製造法に関してはさまざまな報告があるが、 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ で任意の平均粒径を持ち、粒度分布幅が狭い金属微粉末製造法に関する報告はない。

銅粉の工業的製造法としては、水素加圧還元法が実用化された例があるが、その場合には数十 μm 、あるいは数百 μm の粉末冶金用銅粉として製造されていた。本研究の発端は、以前、銅電解液の浄液法として水素加圧還元法による脱銅法の研究を行い、数 μm から数十 μm の平滑な結晶面の単結晶状銅粉や、単結晶凝集体を得たことにあり、銅微粉末製造法としての検討も行っていった。

このような背景から本研究は、液相法による銅微粉末製造法について検討し、導体回路ペースト用銅微粉末製造プロセスの開発を目的として行った。本論文は全8章から構成されている。

第1章では導体回路ペースト用銅微粉末としては、どのような特性が要求されるのかを明確にした。金属微粉末製造法としては、液相法が粒子形状、平均粒径の制御が容易であり、大量生産性に優れる等の理由で、他の金属粉末製造法と比較して有効な方法である。

第2章では液相還元法で球状金属微粉末の製造法を検討した。最初に球状銀微粉末製造法の検討を行った。アンモニア性硝酸銀水溶液とヒドロキノン等の還元剤水溶液を混合すると、 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ の球状銀粒子が得られる。還元反応は数秒以内に終了し、還元率は100%になる。内部構造観察の結果、球状銀粒子は約 20nm 程度の微細な銀の1次粒子の凝集体であることを明らかにした。球状銀粒子のゼータ電位測定を行い、溶液内の1次粒子のファンデルワールス力と静電気反発力を計算した。その合計(全ポテンシャルエネルギー)は常に負の値を示すので、溶液内で発生した1次粒子は急速凝集することを明らかにした。球状銀粒子の生成機構を次のように仮定した。a) 2液混合後、均一核発生が起こり、核は約 20nm 程度まで結晶成長する。b) その直後に1次粒子は球状に凝集して、サブミクロンオーダーの大きさになる。この仮定に基づき2次元で計算した積算型粒度分布直線の傾斜と製造した球状銀微粉末の積算型粒度分布直線の傾斜とがほぼ一致し、仮定した球状銀粒子生成機構の妥当性が示された。また、この生成機構に基づいた方法で、銅、金、パラジウムの球状微粉末も製造することができた。しかし球状銅微粉末は、空気中ですぐに酸化変色する。水素加圧還元法で製造した銅粉は $10\mu\text{m}$ 以上の大きさではあるが、空気中で長期間酸化変色しない。そこで導体回路ペースト用銅微粉末製造法として、水素加圧還元法を検討した。

第3章では、銅微粉末製造に先だてオートクレーブを用いた硫酸銅水溶液の水素加圧還元反応の速度論的検討を行った。銅電解液中に不純物として含まれるBiが水素還元反応速度を著しく速めることが明らかになっているが、銅微粉末製造の上でも反応時間を短縮できることは得策なので、Biの反応促進効果について検討した。実験の結果、Biは金属銅核発生前

の反応には影響せず、核発生後の銅表面で進行する不均一反応としての Cu^{2+} の Cu^+ への還元反応速度を著しく速めること、および反応進行に伴う硫酸濃度の増加による逆反応を抑制することを明らかにし、その結果として水素還元反応速度が10倍程度速くなることを明らかにした。

第4章では、塔管状オートクレーブを用いた水素加圧還元法による導電ペースト用銅微粉末製造法の検討を行った。硫酸銅水溶液の水素還元では、核発生頻度が小さく、発生した核は短時間のうちに $10\mu\text{m}$ 以上にまで成長するので、微細な銅粉のみを製造するのは困難である。水素還元で Cu^+ のみが生成した高温水溶液を 0°C のリザーバーに移して急冷すると、 Cu^+ の不均化反応によって、平均粒径 $2\sim 3\mu\text{m}$ で粒度分布幅の狭い銅微粉末が得られる。 Cu^+ 溶液は、銅線と硫酸銅水溶液を高温のオートクレーブ中で接触させることによって得られるので、次章からは不均化反応による銅微粉末の製造法を検討した。

第5章では、連続式オートクレーブを用いて、金属銅と硫酸銅水溶液を高温で接触、反応させ、生成した Cu^+ 水溶液を一定流速で低温の硫酸銅水溶液の入ったリザーバーに滴下させる方法で銅微粉末製造実験を行った。実験の初期には、平滑な結晶面の耐酸化性銅粉が得られたが、この方法では核発生が結晶成長に比べて遅いので、時間の経過とともに平均粒径、粒度分布幅の増大、凝結粒子生成による耐酸化性の劣化など銅粉特性が変化し、一定の品質の銅粉製造が困難であることを明らかにした。

第6章では、バッチ式オートクレーブ中で生成した Cu^+ 高温水溶液を、 100°C 以下、数倍容積の硫酸銅水溶液の入ったリザーバーに噴射する方法で、銅微粉末製造実験を行い、この時の不均化反応による金属銅の核発生は、噴射終了後の Cu^+ 過飽和水溶液からの均一核発生であることを明らかにした。噴射直後のリザーバー内水溶液中の Cu^+ 過飽和度を調節し、核発生頻度を制御することにより、 $1\sim 10\mu\text{m}$ の任意の平均粒径で、比較的粒度分布幅の狭い銅微粉末製造法を開発した。得られた銅粉は、平滑な結晶面に囲まれた多面体粒子を多く含み、空気中に放置しても長期間酸化変色しない。銅微粒子の内部構造をTEM観察したところ、一部単結晶も観察されたが、放射状組織の多結晶が多数観察された。 Cu^+ 平衡濃度測定を行い、相対過飽和度と核発生頻度の関係を検討したところ、不均化反応の核発生頻度は指数関数で近似するならば、相対過飽和度の約2.5乗に比例することを明らかにした。本研究での銅粉生成機構は次の様に考えられる。a)高温水溶液噴射終了後、 Cu^+ 過飽和水溶液からの均一核発生がおこるが、一部の核はすぐに凝集する。 Cu^+ 過飽和度がある程度緩和されるまでの短時間に、凝集核の急速な結晶成長が起きる。b)その後の徐冷により、粒子の表面が平滑になるような結晶成長を進行させれば、銅粉の耐酸化性を著しく高めることができる。

第7章では不均化反応法による銅粉を低温焼成セラミックス多層配線基板のスルーホール充填用ペーストに使用することを前提とし、タップ密度測定、TMAによる銅粉焼結時の膨張・収縮挙動の測定、および焼結体組織の断面観察を行った。不均化反応による $10\mu\text{m}$ 級銅粉に対して、30wt%の割合で $1\mu\text{m}$ 級の小径銅粉を調合するとタップ密度を最高 $5.3\text{g}/\text{cm}^3$ (充填率59.1%)まで高められる。また、この調合銅粉を用いて焼結実験を行い、内部組織を観察したところ、最初に $1\mu\text{m}$ 級銅粉が $10\mu\text{m}$ 級銅粉に焼結・吸収されるが、 $10\mu\text{m}$ 級銅粉同志が合体しての粒成長はほとんど起きないので、均一な焼結体が形成される。セラミックス多層配線基板製造工程において調合銅粉を用いた現場試験を行い、スルーホール充填用ペーストとしての性能評価を行った。その結果、従来からの銅粉を使用した時よりも、良好な外形を持ち、クラックの少ない導体回路が形成された。この結果から、本研究で開発した不均化反応法による銅粉を調合して用いれば、セラミックス多層配線基板製造工程において、断線による不良品発生率低下の他に、基板の信頼性、および性能の向上が期待できる。

第8章は本研究全体の結論である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 永 井 忠 雄

副 査 教 授 千 葉 忠 俊

副 査 教 授 石 井 邦 宜

学 位 論 文 題 名

プリント回路導体用銅微粉末製造法に関する研究

本論文は、厚膜プリント回路導体ペースト用金属微粉末、特に銅微粉末の製造法に関する研究をまとめたものである。銅を導体とする低温焼成多層セラミックス配線基板は、LSI、ハイブリッドIC等の部品を高密度で搭載し、大規模電子機器の中核を構成する。この配線基板の高密度化、微細配線化のためには、プリント、穴開け、位置決めなど、機械工作上的の技術的問題と共に、導体材料として使用する銅微粉末の諸特性の改善が必要となる。

この目的で、化学還元法、水素加圧還元法による微粉末製造の実験的検討を経て、不均化反応による銅微粉末製造法を開発するに至った研究結果を述べたもので、有用な多くの新知見が含まれている。その主なものを次に列挙する。

1. 化学還元法による球状銀微粒子は、約20 nmの1次結晶が凝集するという機構で生成することを明らかにした。この機構に沿った方法で、球状の金および銅の微粒子が得られたが、銅微粒子は耐酸化性が悪く、導体ペーストとしては不相当であった。
2. 酸性硫酸銅水溶液の水素加圧還元反応の速度論的解明が行われた。とくにピスマス塩は銅表面での Cu^{2+} が Cu^+ に還元される反応過程に触媒として働き、還元速度を10倍程度速める。この結果として、攪拌が不十分の場合には水素の溶け込みの過程に律速過程が移行することを明らかにした。水素加圧還元法では耐酸化性に優れた銅微粉末が得られるが、数十 μm と平均粒径が大きく、導体ペースト原料として不相当であった。また、水素加圧還元法の金属銅核発生頻度は小さく、そのため粒径を1 μm 程度まで小さくすることはできない。
3. 不均化反応を利用する銅微粉末製造法を提案した。この時に単分散微粒子製造理論を応用するための適切な製造条件の設定、およびその具体的手法を考案した。即ち、220°Cの Cu^+ 水溶液を大気圧容器中に噴射、急冷して、極端な Cu^+ 過飽和状態からの爆発的核発生により、多数の銅核を生成させ、銅粒子の微細化を実現した。この容器中に適量、適温の硫酸銅水溶液を予め入れておき、望まれる1~10 μm の任意の粒径の銅微粉を製造するために適切な過飽和比を創り出すと共に、これを徐冷して緩やかな結晶成長を行わせることにより、銅微粉に高い耐酸化性を付与することに成功した。
4. 不均化反応で製造した銅微粉末は、粒度分布幅が極めて狭い。平均粒径10 μm の銅粉に平均粒径1 μm 銅粉を30%調合したとき、充填率は59%に達した。この調合粉を用いて、セラミックス多層配線基板を工場で作成したところ、これまで使用してきた銅粉と比較して健全な導体回路が形成され、製造工程における不良率の低下、および基板の性能と信頼性の向上が期待できるという結果が示された。

以上のように、本論文は低温焼成多層セラミックス配線基板用銅微粉末の湿式製造法に関する化学反応の特徴を明らかにするとともに、不均化反応を利用する製造法を開発し、導体ペースト用として必要な形状と粒径の制御、耐酸化性の付与等、プロセスの要点を占める技術開発を行い、この用途に最適の銅微粉末製造法を開発したものである。これらの成果は金属工学、粉体製造工学の進歩に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。