研 究

アークプラズマにより作製したPd超微粒子の厚膜化

奥山 秀男^{☆1}, 本間 一廣^{☆1}, 大野 悟^{☆2}, 目 義雄^{☆1}^{☆1}物質・材料研究機構, [(旧)金属材料技術研究所], 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1.^{☆2}石川県つくば科学技術情報センター, 〒350-0047 つくば市千現 2-1-6 つくば研究支援センター A26.

Fabrication of Palladium Layers from Ultrafine Particles Synthesized by DC Plasma

Hideo Okuyama^{☆1}, Kazuhiro Honnma^{☆1}, Satoru Ohno^{☆2}, Yoshio Sakka^{☆1}^{☆1}National Institute for Materials Science, [Formerly: National Research Institute for Metals], 1-2-1 Sengen, Tukuba 305-0047.^{☆2}Isikawa Sunrise Creation Organization, Tukuba Center Inc A26, 2-1-6 Sengen, Tukuba 305-0047.

Received December 22, 2000

SYNOPSIS

Fabrication of palladium layer having flexible shape and strength was attempted by using ultrafine particles. Continuous process of the preparation of palladium ultrafine particle and their deposition on a filter substrate of stainless steel fiber has been demonstrated. The layer was separated from the filter and/or cracked during the heating due to the following reason; (1) low density of the deposited layer, (2) density distribution along the depth direction of the layer, and (3) stress between the layer and the filter coming from the shrinkage of layer and expansion of filter. To solve the above problem, the layer was compressed and heated under pressure. Uniform and well-contacted layer on the stainless steel filter was successfully prepared.

KEY WORDS

DC plasma, palladium, film, ultrafine particle, filter

1 緒 言

金属超微粒子は通常のバルク状金属には見られない特異な性質やバルクの特性をさらに強調した特性, たとえば磁気特性の変化, 光の選択吸収や化学反応性の増大, 低温焼結性などを発現することが知られており, 磁気記録材料, 触媒, センサー等の実用化へ向けた開発が進められている^{1,2)}. このような超微粒子の特徴を有する2次元あるいは3次元形状の均質な厚膜形成が可能となれば新しい機能性材料の応用の一端となることが期待される.

超微粒子は, その高表面活性な特徴ゆえ, 易凝集・焼結性を示す¹⁻³⁾. そのため, 従来の粉末成形法による厚膜化, つまり, 作製・回収後の集合体(超微粉)を用いて成形体を作製することは, 既に数珠状あるいは塊状となった凝集体あるいは焼結体を成形することに等しく, 任意の形状を有する均質な膜を形成することは至難である. そこで, 凝集前の個々の超微粒子を堆積・厚膜化する技術, すなわち超微粒子の作製・成形一貫プロセスの確立が求められてきた.

これまで, 生成直後の超微粒子を利用した厚膜形成方法として, プラズマ溶射法やガスデポジション法が知られている^{1,2)}. 前者は, プラズマフレーム中に投入した原料粉の微小な液滴,

あるいはそれが固化した超微粒子またはクラスターを直接基板上に噴霧する方法であるが, この方法で得られる溶射皮膜は, プラズマフレームのサイズの制約やその中の温度分布の存在から, 連続皮膜と粉体の集合体からなる皮膜の共存が生じる場合があり, 膜の均質性に欠ける. また, 後者は, プラズマ法やガス中蒸発法などにより作製した超微粒子をキャリアガスにより搬送し, ノズルから噴出させて基板上に堆積膜を形成する方法であるが, この方法では, 微粒子の吹き付けによる基板への付着・固定化を必要とするため, ノズル先端を細く設計しなければならず, 2次元あるいは3次元形状の厚膜の形成にはノズルの走査を必要とし, 大面積の均一膜の形成には不向きである.

一方, 著者らはこれまでに「活性プラズマ-金属」反応法を用いて種々の超微粒子を作製してきた⁴⁻⁶⁾. この方法は, 水素や窒素などのガス雰囲気中において金属をアーク溶融する際に生じる溶融金属の強制蒸発現象により金属を粒子化するものである. このとき, 雰囲気ガスを連続的に導入し気流を生じさせることによって, 製造された超微粒子をガスの流れに乗せ連続的に搬出することも可能である. この超微粒子のエアロゾルを任意形状のフィルターを通じ, 吸引濾過すれば,

フィルター上に任意形状に形成された均質な超微粒子の膜を得ることができると考えられる。形成された膜は、逆圧をかけて剥離することも出来るが、フィルターの材質に金属短繊維を選択しそのまま利用することで超微粒子膜に強度を付与させることも可能と考えられる。本研究では、「活性プラズマ-金属」反応法による金属超微粒子の製造とその膜化の過程を連続プロセス化することを試みた。なお、超微粒子化する材料には、水素透過膜として利用され、強度を保持した膜の作成が期待されているPdを選択した

2 実験方法

本実験に用いた超微粒子製造装置の概略図をFig.1に示す。本装置は大別して、超微粒子発生室、超微粒子堆積用フィルター(Fig.1(b)), 圧力調整用フィルター、アーク放電用直流電源および真空排気系の各部より構成されている。

超微粒子の作製は、所定の H_2 -Ar混合ガス雰囲気中で、水冷銅ハース上に載置した金属試料(陽極)と放電用タングステン電極(陰極)間で直流アークを発生させ、金属試料を溶融する

ことによって行われる。発生した超微粒子は、反応ガスとともに超微粒子堆積用フィルター(以下フィルターとする)上へ搬送され堆積される。本実験に使用したPd試料は、金属Pd塊(純度>99.99%)を5% H_2 -Ar雰囲気中でボタンアーク溶解することにより調製した。なお、試料重量は約36g(3ml)とした。

超微粒子作製条件をまとめてTable 1に示す。得られた超微粒子の平均粒径は、TEM観察からおおよそ50nmであった。超微粒子のフィルター上への堆積時間は、6~30minの範囲とした。このフィルターは、耐熱性および強度を考慮し、厚さ約0.7mmステンレス製フィルター(日本精線(株)製・フィルターNF3M-06S)を用いた(Fig.1(b))。このフィルターは、ステンレス短繊維焼結体(線径約3 μ m)およびこれを補強する層(ステンレス網(線径約0.3mm))より構成されている。得られた超微粒子堆積膜は、Ar気流中に6~8時間放置後、約5% Ar - Ar 気流中に10時間放置することより安定化处理(超微粒子表面の酸化)した後、大気中に取り出した。

上記方法によって得られた超微粒子堆積膜(以下堆積膜とする)は、超微粒子間の固定をはかる目的で焼成を行った。Table 2に焼成条件をまとめて示す。なお、焼成前の処理として、無加圧または圧力0.5~4 t/cm^2 の範囲での一軸プレス成形を選択した。前述のように、超微粒子表面には、大気中で取り扱うための酸化皮膜が存在することから、雰囲気ガスは、5% H_2 - Ar の還元雰囲気、圧力は0.1MPaとした。この際の昇温速度は、2~10 $^{\circ}C/min$ の範囲とし、焼成温度は後述するPd超微粒子の熱収縮曲線の結果から決定した。得られた堆積膜の

Fig.1 Schematic apparatus of (a) DC-plasma reactor for preparation of ultrafine particles and (b) filter for depositing ultrafine particles.

Table 1 Preparation conditions of Pd ultrafine particles.

Gas atmosphere	50% H_2 -Ar
Atmospheric presser	760 torr
Arc current	150 A
Arc voltage	30~40 V
Deposition time	6~30 min

Table 2 Sintering conditions of Pd deposited layers.

Compaction pressure	0~4 t/cm^2
Gas atmosphere	AR, H_2 -Ar
Atmospheric pressure	0~760 torr
Heating rate	3~20 $^{\circ}C/min$
Sintering temperature	500~700 $^{\circ}C$

表面および断面の形態をSEM (トプコン(株)製 SM-300)で観察した。

3 実験結果および考察

3.1 Pd 超微粒子圧粉体の熱収縮曲線

Pd堆積膜の焼成条件の決定は、上述の条件で作製したPd超微粉 (安定化処理を施したPd超微粒子)を用いて行った。粉末を一軸ハンドプレスで成形し、この圧粉体 (相対密度: 約30%)を還元ガス雰囲気中 (5% H_2 -Ar, 圧力: 0.1MPa)における昇温 (5°C/min) 時の収縮過程 (熱収縮曲線) をディラトメーター (ULVAC DL-1500) により調べた。その結果を Fig.2 に示す。なお、比較のために、Arガス雰囲気における熱収縮曲線結果も併せて示す。同図に見られるように、還元雰囲気中で昇温したPd超微粒子圧粉体は、温度上昇にともない、低温領域で大きく収縮した後、500°C以上では緩やかに収縮が進行することが認められた。なお、180°C付近で急激な収縮の進行が認められたが、Ar雰囲気中での昇温との比較から、還元雰囲気による安定化処理皮膜 (超微粒子表面の酸化皮膜) の還元に伴うものと考えられる。また、高温では粒成長が著しくなるため、本実験における堆積膜の焼成条件は、還元雰囲気中で焼成温度500~700°Cの範囲とした。

3.2 堆積膜単体 (Pd 超微粒子のみ) の焼成

本実験で得られた堆積膜と超微粒子圧粉体では充填状態の相違により焼結挙動が異なることも予想される。そこで、Fig.3(a)に示すように、逆圧をかけてフィルター部から分離した

Fig.2 Shrinkage curves of Pd compacts at a heating rate of 5 °C/min in hydrogen and Ar atmosphere.

Fig.3 (a) Schematic of Pd compact separated from the filter and SEM photographs of the compacts pressed at (b) 0 (c) 1 and (d) 4 t/cm² after sintering at 600 °C for 30 min.

Pd超微粒子膜単体(膜厚 $\approx 1.3\sim 1.7\mu\text{m}$, 直径 $\approx 10\text{mm}$)を無加圧および一軸プレスを用いて成形圧力 $0.5\sim 4\text{t/cm}^2$ の範囲で成形した。得られた試料成形体は、 $5\%\text{H}_2\text{-Ar}$ の雰囲気(圧力 0.1MPa)において、 5°C/min の速度で 600°C まで昇温し 30min 保持した。なお、無加圧試料の見掛け密度は、その形状から、約 5% であった。Fig.3(b-d)に成形圧力を変化させて焼成した試料の表面と断面のSEM写真を示す。同図に見られるように、加圧成形しないで焼成した試料Fig.3(b)の全体の形状は、フィルターに接した面を凹としたドーム型のように収縮しており、その表面には多数のピットが見られた。また、断面の写真から膜厚はおおよそ $600\mu\text{m}$ で表面層、(写真上部)と中央部(写真中央部)では気孔率に違いがあり、表面層がより粗になっていることがわかる。この原因は発生した超微粒子がガスによって搬送されフィルター上に堆積する際、初期における堆積層とその後の堆積層に密度差が生じたためと考えられる。すなわち、堆積初期には、ステンレスフィルターがフィルター材であるが、堆積の進行とともに堆積膜自身がフィルター材として働く。いわゆる目詰まりによる吸引圧低下によるものと思われる。1 t/cm^2 で成形した試料Fig.3(c)は、平滑な円形(径約 8.8mm)を呈しており、割れや剥離も認められず、厚さ約 $70\mu\text{m}$ のほぼ均質な焼結体膜が得られた。しかし、さらに成形圧を高めた 4t/cm^2 の試料(Fig.3(d))は、一部に剥離した箇所があり全体的に割れが生じていた。剥離した原因は定かでないが、粉体を高圧で成形した際に不均一成形によっておこるラミネーション現象に関係するものと考えられる。以上のことから本実験における超微粒子堆積膜の焼成には、ある程度の加圧成形が必要であり、その圧力はおおよそ、1 t/cm^2 前後が適当であると考えられる。

3.3 フィルター付堆積膜の焼成

フィルター付堆積膜の焼成(雰囲気: $5\%\text{H}_2\text{-Ar}$, 圧力: 0.1MPa , 昇温速度: 5°C/min , 600°C で 30min 保持した後炉冷)を行った試料表面のマクロ写真をFig.4に示す。焼成前処理の成形は、3.2節の堆積膜単体の場合と同じである。これに見られるように、無負荷の場合、Pd超微粒子堆積膜はフィルター部から剥離して中央部に丸まった形で焼結した。この主因は、上述したPd超微粒子堆積膜単体の試料と同様に、膜の堆積方向の密度に差異が生じたことにより不均一な収縮が進行したことによるものと思われる。成形圧 500kg/cm^2 の試料はフィルターに一部付着しているものの割れや剥離が認められた。成形圧 1t/cm^2 の試料は、フィルターへの密着性は良いが格子模様の割れが膜全体に見られた。2および 4t/cm^2 で成形した試料はその傾向がさらに強調された形で膜全体に微細な割れが多数認められた。

ここで、これまでの実験結果を整理してみると次のようになる。

- (1) 堆積膜の見掛け密度が極めて小さく、膜厚方向に対して見掛け密度が密から粗に変化している。
- (2) 焼成時において、堆積膜は焼結・収縮するが、フィルターは熱膨張するため、応力がかかる。

以上のようなことが要因となって、剥離あるいは割れ等が生じたものと推察される。そこで、これらの要因を取り除く手法として、(1)は、焼成前処理として加圧すること、また、(2)は、適度な加圧焼結が有効と考えられる。この方法を利用することで、堆積膜の見掛け密度の向上と堆積膜の加圧焼結による膜-フィルター間の密着性の改善が期待できる。

3.4 堆積膜の加圧焼結

Fig.5(a)に加圧しながら焼成した試料の模式図を示す。図中に示すように、アルミナ基板の上に堆積膜を載せ、その上にアルミナ基板(約 7g)、さらにその上に約 200g の重りを載置させた。また、比較のため重りを載せない試料Fig.5(b)の焼成も行なった(アルミナ基板 7g/cm^2 は載置)。焼成は、3.3節フィルター付堆積膜の焼成の場合と同じ条件で行った。得られた堆積膜の表面と断面の写真をFig.6に示す。これに見られるように約 200g/cm^2 の重りを載置させた試料は、平滑な円形(径約 10.0mm)を呈しており、表面の割れや剥離も認められず結晶粒径約 $1\sim 3\mu\text{m}$ の平滑な面を持ち、断面の写真からフィルター

Fig.4 Schematic and macroscopic views of layers after normal sintering without pressure.

Fig.5 Schematic of pressure sintering (a) with weight and (b) without weight.

Fig.6 SEM photographs of the deposited layer after pressure sintering.

上に厚さ約 $80\mu\text{m}$ のほぼ均質な Pd 焼結体厚膜が生成していることが認められた。つまり、この堆積膜は、熱処理前の加圧成形を行ったことによる密度差の改善および、焼成時の加圧焼結による繊維フィルターへの堆積膜の適度な食い込みによる密着性の改善が達成されている。一方、重りを載せないで焼成した試料 Fig.5 (b) は、フィルターに一部付着しているもの多数の剥離や割れが認められ Fig.4 (b) と同様な様相を示した。

4 ま と め

超微粒子応用の一環として、強度を持ち、形状に任意性のある比較的均一な Pd 超微粒子厚膜作製の可能性について検討

し、次の結果を得た。

- (1) 「活性プラズマ-金属」反応法を用いて合成した Pd 超微粒子をそのまま、任意形状の金属短繊維フィルター上に均質に堆積させることが可能となった。
- (2) 堆積膜は、膜の堆積方向の密度差が生ずるため、焼成の前に適度な成形を施す必要がある。
- (3) 堆積膜の焼成には、膜の剥離阻止や割れの抑制のため加圧焼結が有効である。

謝 辞

本論文の作成において、有益なコメントを頂いた金属材料技術研究所プロセス制御研究部 打越哲郎主任研究官、鈴木達主任研究官に感謝いたします

文 献

- 1) 齊藤進六監修: 超微粒子ハンドブック, フジ・テクノシステム, (1990).
- 2) 林主税, 上田良二, 田崎明編: 超微粒子, 創造科学技術, 三田出版, (1988).
- 3) Y.Sakka and T.Uchikoshi: "Surface chemistry and sintering characteristics of nickel ultrafine powders", Powder Metall., **36** (1993)179-185.
- 4) 大野悟, 宇田雅廣: "「水素プラズマ-金属」反応法における各種金属超微粒子発生速度について", 日本金属学会誌, **48**(1984)640-646.
- 5) 宇田雅廣, 大野悟: "溶融金属-窒素プラズマ応法による超微粒子の作製", 日本化学会誌, **1984**(1984)862-868.
- 6) Y.Sakka, H.Okuyama, T.Uchikoshi and S.Ohno: "Characterization of degraded surfaces of Al and AlN ultrafine powders", Nanostruct. Mater., **5**(1995)577-588.
- 7) 大野悟, 宇田雅廣: "低酸素分圧下におけるニッケルおよびクロム超微粒子の室温酸化", 日本金属学会誌, **53**(1989) 1062-1067.