Ag-Pd超微粉の表面分析

中 村 崇¹ 野 口 文 男²
植 田 安 昭³ 林 尚 男¹

[UDC 621.762.82]

Surface Analysis of Ag - Pd Ultrafine Powders

by Takashi NAKAMURA¹, Fumio NOGUCHI², Yasuaki UEDA³ and Takao HAYASHI⁴

Ag and Pd sub-micron powders and three different types of Ag - Pd ultrafine powders (MIX, COPPT and ALLOY) were prepared. MIX was named for the mechanical mixing powder of Ag and Pd powders obtained by precipitation from each aqueous solution. COPPT powder was made by co-precipitation in the alloy composition. ALLOY was prepared by heat treatment of COPPT powder in a vacuum. Ag3d_{5/2} and Pd3d_{5/2} photoelectron spectra and valence band spectra of those fine powders were measured to characterize the surface of the powders.

Since the surface of the Pd fine powder was partly oxidized and not completely covered with a dense oxide layer, it showed sufficient electroconductivity. No significant change of Pd valence band spectra was observed in the Pd powders of which average particle size ranged from 20 nm to 500 nm. Intensity ratios of Ag3d_{5/2} to Pd3d_{5/2} spectra of Ag - Pd fine powders were measured with Ar sputtering. It was suggested that Ag was enriched at the surface of the ALLOY type powder when compared with the other powders such as MIX and COPPT even at the same chemical composition.

1 ~ 3. Faculty of Eng Engineering, Kyushu Institute of Technology.
1. Assoc. Prof., Dr. 2. Research Assoc., Dr. 3. Prof., Dr.
4. New Metal Division, Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd.

1. 緒 言

近年サブミクロンオーダーもしくはそれ以下の粒径の金属、セラミック粉末の開発が種々の分野において盛んに行なわれている。超微粉になると表面積が大きくなり、焼結反応の促進に寄与するほか、触媒として使用する場合も非常に有利である。さらに極端に粒径が小さくなるとバルクとまったく異なった電気的および磁気的特性を示すことが知られており、機能性素材として大いに期待されている¹⁾²⁾。中でも金属超微粉の場合、金・銀などの貴金属を除き、大気中での酸化が問題となり著しい場合には発火することもある。通常これを防止するため、徐酸化処理や耐酸化薄膜の被覆などを行っており、さらに積極的に機能性薄膜を被覆することがある³⁾⁴⁾。このように超微粉の

表面状態の制御は超微粉としての特性を有効に生かすために重要な意味を持っている。したがって早急に超微粉表面の評価技術の確立が望まれるが、比較的研究例は少ない。特に金属超微粉の場合、表面酸化状態の制御が重要である。そこで、本研究では金属超微粉の表面制御の基礎として、湿式法で作製したAg-Pd超微粉の表面状態^{a)}の評価を光電子分光法を用い検討した。

2. 実 験

本実験で使用したAg, Pd, Ag-Pd超微粉試料の化学組成、平均粒径、作製法をまとめ表1に示す。作製法の中で、PPTは硝

Table 1 Chemical compositions, mean particle sizes and preparation method of Ag, Pd and Ag-Pd ultrafine powder.

Sample No.	Chemical Composition / mass %		Mean Size / 10 ⁻⁹ m	Preparation Method
	Ag	Pd		
1	100.00	-	200	PPT
2	-	100.00	500	PPT
3	-	100.00	290	PPT
4	-	100.00	20	PPT
5	94.91	15.09	500	ALLOY
6	74.74	25.26	500	ALLOY
7	69.82	30.18	500	ALLOY
8	69.78	30.22	600	ALLOY
9	70.05	29.95	200	ALLOY
10	70.19	29.81	200	COPPT
11	70	30	Ag200, Pd100	MIX

PPT : precipitation from aqueous solution
COPPT : co-precipitation in the alloy composition
ALLOY : heat treatment of COPPT powder in vacuum
MIX : mechanical mixing of Ag and Pd powders

* 1988年10月8日受理

- 正会員 工博 助教授 九州工業大学工学部物質工学科
- 正会員 工博 助手 九州工業大学工学部物質工学科
- 正会員 工博 教授 九州工業大学工学部物質工学科
- 三井金属鉱業(株)新金属事業部

a) 本研究では表面からの深さを定量的に把握する実験を行っていないので、本報で使用する「表面」とは実験に使用した光電子分光装置で情報が得られる最表面から約1-2 nmの範囲を意味する。

酸塩溶液に有機還元剤のヒドラジンを添加し金属超微粉を還元析出させたもの、COPPTは同様に硝酸塩溶液からのヒドラジンによる還元であるが、Ag, Pd 混合硝酸塩溶液から表記の合金組成を共析させたことを表す。また、ALLOYは共析法で作製したものを不活性雰囲気中で熱処理し、完全に合金化した試料で、MIXは単に Ag 粉と Pd 粉を不活性雰囲気中で混合ミルを用い機械的に混合したものである。表に示した平均粒径は電子顕微鏡観察により求めた。これらの超微粉を直径 5 mm, 厚さ 1 mm 程度のペレットに 10^5 kg/m^2 の圧力で成形し測定用の試料とした。

光電子スペクトルの測定は励起用の X 線として $\text{MgK}\alpha$ を使用した島津-Dupont 650 B 型 X 線光電子分光装置で行なった。試料に対する X 線照射角度は 43° , Ar スパッタリングの角度は 30° であった。まず初めに Ar イオンスパッタリングをしない状態で、その後加速電圧 5 kV, Ar イオン照射密度 $5 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ でスパッタリングを行ないながら Ag, Pd の $3d_{5/2}$, O_{1s} 軌道および価電子帯のスペクトルを測定した。測定の最後、試料上に Au の蒸着を行ない Au の $4f_{7/2}$ 軌道スペクトルを測定しその値を 84.0 eV として結合エネルギーの補正を行なった。

3. 結果ならびに考察

本研究では電導ペーストの電導材料として使用されている Ag-Pd 超微粉の表面分析を目的としているが、初めに基礎データとして単体の Ag, Pd 超微粉の測定を行なった。Ag の場合、Ar スパッタリングの影響はほとんど認められなかったので、代表としてスパッタリング 600 s 後の Ag $3d_{5/2}$, 価電子帯のスペクトルを図 1 に示す。いずれも従来の報告と良く一致していた⁵⁾⁶⁾。 O_{1s} 軌道についても測定したが、試料室中に僅かに残存している CO_2 , H_2O の酸素によるコンタミネーションのために、 O_{1s} スペクトルによる詳細な検討はできなかった。一方 Pd では Pd $3d_{5/2}$ 軌道スペクトルがスパッタリングにより変化したので、その様子を価

Fig. 1 Ag $3d_{5/2}$ XPS spectrum and valence band spectrum of Ag ultrafine powder after 600 s sputtering.

Fig. 2 Pd $3d_{5/2}$ XPS spectra and valence band spectra of Pd ultrafine powder with various sputtering time.

電子帯のスペクトルと共に図 2 に示す。価電子帯はほとんど変化を示さないが、スパッタリング前の Pd $3d_{5/2}$ スペクトルには 335 eV の主ピークに合わせ 336 eV 近傍に肩付きが観察され、スパッタリングにより徐々にその肩付きが消滅することがわかった。スパッタリングを十分行なった後の Pd $3d_{5/2}$ スペクトルは対称性もよくピーク値は 335 eV であり、比較のため測定した PdO の Pd $3d_{5/2}$ スペクトルには 336 eV にピークが観察され、金属 Pd と PdO の間には約 1.0 eV のケミカルシフトがあることが認められた。これから Pd 超微粉の表面は一部酸化されていることがわかった。ただし、Ag, Pd のような貴金属は Ar スパッタリングにより酸化物が還元されるので、単純に図 2 の結果を元に表面から中心部に向かって酸化物が減少しているとはいえない⁷⁾。逆にスパッタリング前のスペクトルは金属 Pd と PdO の共存を意見しており、Pd 超微粉の表面は必ずしも完全に緻密な PdO で覆われていないか、もしくは PdO が覆っていたとしても Pd $3d_{5/2}$ 光電子の脱出深さより薄いと考えられる。このことは Pd 超微粉の光電子スペクトル測定の際チャージシフトがなかったことと対応しており、Pd 超微粉は電導ペースト用素材として十分な電導性を有しているといえる。今回使用した Pd 超微粉は真空乾燥の他に特別な徐酸化処理を施しておらず、Pd 超微粉の酸化は常温ではそれほど進行しないと推定される。

Mason は Pd 原子をカーボンに蒸着させ Pd 粒子の成長に伴う価電子帯の光電子スペクトルを紫外線光電子分光法 (UPS) で測定し、粒子の成長に伴いバンド幅が広がることを見出している⁸⁾。そこで本研究でも価電子帯スペクトルに及ぼす平均粒子径の影響を検討してみた。その結果をみると図 3 のようになる。図からわかるように平均粒径 500 ~ 20 nm の範囲ではスペクトルそのものの変化は認められず、ただ平均粒径の小さい方が X 線を照射される実質的な面積が大きくなるため、スペクトル強度が大きくなる結果を示した。測定した粒径範囲では価電子帯のスペクトルは変化しないことが確認できた。次に、Ag-Pd 超微粉の Ag, Pd $3d_{5/2}$ および価電子帯スペクトルの測定を行った。平均粒径 500 nm の Ag-Pd (70:30 mass %) の合金粉の Ag $3d_{5/2}$ と Pd $3d_{5/2}$ スペクトル強度比をスパッタリング時間に対しプロットした結果を図 4 に示す。スパッタリング前は 3.65 であった Ag と Pd の強度比がスパッタリングと共に低下し 600 s 以上では約 2.8 前

Fig. 3 Valence band spectra of Pd ultrafine powder at some particle sizes after 600 s sputtering.

Fig. 4 Effect of sputtering time on Ag/Pd XPS spectra intensity ratios in Ag-Pd ALLOY type ultrafine powder. (Pd = 30 mass%).

Fig. 5 Relationship between Ag/Pd XPS spectra intensity ratios and Ag contents in Ag-Pd ALLOY type ultrafine powder.

後で一定になった。Ag-Pd 合金に対するスパッタリング速度が不明なので Ag 富化層の具体的な厚さはわからないが、合金粉ではその表面に Ag が富化されていることを意味している。光電子分光法による定量は、スペクトル強度が元素の脱出深さや光イオン化断面積、試料の表面状態、装置常数など多くの因子の影響を受けるため容易ではない⁹⁾。しかしながら、600 s のスパッタリングでほぼ一定の Ag/Pd 比を示したので、Pd = 25, 15 mass % の Ag-Pd 合金粉についても同様な測定を行ない、得られた Ag と Pd の強度比を Ag mass % に対しプロットすると図 5 のようになる。測定点が少なく、両者間の直線性もよくないが、この結果を元に Ag-Pd (70:30 mass %) 合金粉の表面の組成を推定すると Ag 約 74 mass % になる。

表 1 で示した Ag 約 70 mass % の化学組成であるが製法の異なる試料 (ALLOY, COPPT, MIX) を用いて、これらの試料間でどのように表面状態が異なっているかを検討した。平均粒径 200 nm の ALLOY, COPPT, MIX 粉の Ag $3d_{5/2}$ と Pd $3d_{5/2}$ スペクトル強度比をスパッタリング時間に対しプロットした結果を図 6 に示す。図 5 の結果から推定すると各試料間にそれほど大きな差はないといえるが、表面の Ag 濃度は ALLOY 粉の場合に最も高く、次に COPPT 粉であるが、ALLOY 粉と COPPT 粉は 600 s のスパッタリング後はほぼ同じ強度比を示した。予想されたことであるが、MIX 粉の Ag/Pd 比はスパッタリングにより変化せず約 2.7 と一定の値であった。このように平均化学組成は同じで

Fig. 6 Effect of sputtering time on Ag/Pd XPS spectra intensity ratios in Ag-Pd ALLOY, COPPT and MIX type ultrafine powders.

も、素材としての機能性を大きく左右する表面組成が製造法により異なる事実はこれからの超微粉製造プロセスを考える上で注目する必要があると思われる。また、図 6 の結果から COPPT 粉は表面に Pd が富化されていないことが判明した。Ag-Pd 水溶液からの還元析出で電気化学的には Ag について Pd が還元されることを考えると、Pd は先に析出した Ag を核にコーティングするような形態で析出するのではなく、Ag 上のある活性点を中心に析出、成長しているものと推察される。

4. 結 言

湿式法で作製した Ag, Pd, Ag-Pd 超微粉の表面分析を光電子分光法を用い検討した。得られた結果をまとめると次のようになる。

- (1) Pd 超微粉の表面は酸化されているが金属 Pd と PdO の共存状態で、表面は完全に緻密な PdO で覆われていないか、PdO が覆っていたとしても非常に薄く、Pd 超微粉は十分な電導性を示した。
- (2) 平均粒径 20 ~ 500 nm の Pd 超微粉の価電子帯スペクトルは Pd 箔のものと変わりなく、この粒子径の範囲では微細化による価電子帯スペクトルの変化は認められなかった。
- (3) 同一化学組成を持つ Ag-Pd 超微粉においても製法により表面組成が異なり、共析後熱処理で合金化した Ag-Pd 粉は表面に Ag が富化していることがわかった。

参 考 文 献

- 1) Kubo, R.: J. Appl. Phys., **17**, 976 (1962)
- 2) 例えば固体物理別冊“超微粒子”超微粒子編集委員会編, アグネ技術センター (1984)
- 3) 林 尚男・佐々木正元: 粉体と工業, **18**, 31 (1985)
- 4) 吉住素彦: 資源処理技術, **34**, 177 (1988)
- 5) Hufner, S., Wertheim, G.K., Smith, N.V. and Traum, M.M.: Solid State Comm., **11**, 323 (1972)
- 6) Schiff, K.L. and Becker, H.: Electrical Contacts., **24**, 295 (1978)
- 7) 八百周作・加来久幸・中村 崇: 日本金属学会誌, **51**, 63, (1987)
- 8) Mason, M.G.: Phys. Rev., B **27**, 748 (1983)
- 9) 例えば金属学会セミナー“表面分析の定量化”日本金属学会編 (1978)