電子材料用高耐久性白金粉末およびペーストの開発

Development of Pt Particles and Pastes with High Thermal Durability for Electronic Material

村橋 大輔,^a 富田 秀幸,^a 飯田 典孝,^a 長井 淳,^b 中山 和尊^b

Daisuke Murahashi, Hideyuki Tomita, Noritaka Iida, Atsushi Nagai, Kazutaka Nakayama

Received 19 May 2006 ; Accepted 27 June 2006

Platinum (Pt) particles with high thermal durability are required for ceramic electrodes. In this work, spherical Pt particles coated with Al_2O_3 were prepared by coating pure Pt particles with Aluminum (Al) chelate followed by heat-treatment at 700 °C. The thermal-gravimetric analysis of pure Pt particles and coated Pt particles showed that the weight decrease of coated particles is small compared to pure Pt particles. Thermal durability of an electrode made from the Pt particles was measured by repeating heat-treatment at 1500 °C. The rate of change in the electrical resistance of an electrode prepared from Al-coated Pt particles was lower than that of the electrode prepared from pure Pt particles.

Keywords : Platinum, Particle, Chelate, Coating, Heat-treating

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^{1~3)}。白金ペーストは焼成温度が高温の場合、例えば 1000 °C 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やすくなる。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^{4, 5)}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 °C 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^{6, 7)}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

a ノリタケ機材株式会社 技術部

(〒470-0293 愛知県西加茂郡三好町大字三好字東山320-3)
TEL 0561-34-4906

Technical Department, Noritake Kizai Co., Ltd.
(320-3, Higashiyama, Miyoshi, Aichi 470-0293, Japan)

b (株) ノリタケカンパニーリミテド 開発・技術本部

(〒451-8501 愛知県名古屋市中区則武新町3丁目1-36)
TEL 052-561-9866

Development & Engineering Headquarter, Noritake Co., Ltd.
(3-1-36, Noritake-Shinmachi, Nagoya 451-8501, Japan)

Table 1 Test Pt powder

Powder samples	Non-treated (precipitated)	T-1	T-2	T-3	R-1	R-2	R-3	R-4
Heat-treated method	—	Chelate-coated and Heat-treated			Standard Heat-treated			
Heat-treated temperature	—	400 °C	600 °C	700 °C	200 °C	400 °C	600 °C	700 °C
Al ₂ O ₃ Coating amount	—	0.5wt % (/Pt)			—			

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。

2. 実 験

2. 1 キレート被覆熱処理白金粉末の作製方法

2. 1. 1 原料白金粉末の試作

まず、熱処理白金粉末を製造するための出発原料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 μm の白金粉末を得た。

2. 1. 2 単純に熱処理する方法での熱処理白金粉末の試作

熱処理方法での比較例となる「キレート被覆せず、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 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C）まで昇温速度 5 °C/min、保持時間 10min 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。

2. 1. 3 キレート被覆熱処理白金粉末の試作

Fig. 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 1 に示す。熱処理温度は 400 °C, 600 °C, 700 °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 粉末特性評価方法

2. 2. 1 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。

2. 2. 2 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 °C～1200 °C 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. 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さら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ため、液相還元法で合成した未熱処理白金粉末と、それを元に作られた通常熱処理 Pt 粉末、キレート被覆熱処理 Pt 粉末の 3 種の白金粉末を、それぞれエチルセルロース、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。

Fig. 1 Chelate-coated and heat-treated process

Table 2 Test pastes

Paste samples	Paste T-1	Paste T-2	Paste T-3
Pt powders	Non-treated Pt (precipitated)	Standard Heat-treated (Treated temp. 600 °C)	Chelate-coated and Heat-treated (Treated temp. 600 °C)
Resin	Ethyl cellulose	Ethyl cellulose	Ethyl cellulose
Solvent	Terpineol	Terpineol	Terpineol

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ために、作製した電極膜に加熱処理（1500 °C × 1h）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回あたりの加熱処理条件は1500 °C × 1h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4 μm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ため、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 °C × 1h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（TMA）（島津製作所 TMA-50H）にて各白金粉末の焼成収縮挙動

Fig. 2 SEM micrographs of Pt surfaces

も評価した。

3. 結果と考察

3. 1 キレート被覆熱処理白金粉末の試作結果

Fig. 2 に、粉末の拡大（100k 倍）SEM 図を示す。この写真から、キレート被覆熱処理では、白金粒子の回りに金属酸化物微粒子が被覆されている様子がうかがえる。粉末表面にところどころに見られる孔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

Fig. 3 SEM micrographs of Pt particles after heat-treatment

Fig. 4 Physical properties of Pt particle
(a) Specific surface area
(b) Median particle size
(c) Tap density

ると考えられる。

3. 2 粉末特性評価結果

3. 2. 1 分散性評価結果

Fig. 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分る。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制御した効果が現れていると考える。このことは、Fig. 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うかがえる。

Fig. 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

Fig. 5 XRD chart before/after heat-treatment

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. 4 (b) に示す熱処理温度と粒子径の関係で確認できる。通常熱処理白金粉では温度が上昇するにつれレーザー回折式粒度分布測定装置で測定した粒子径（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. 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。しかしながら、熱処理温度を 700℃ 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分った。以上より、キレート被覆熱処理を 400℃～600℃ 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。

3. 2. 2 結晶性評価結果

Fig. 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うかがえる。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. 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℃ 通常熱処理後：62nm、600℃ キレート熱処理

Fig. 6 Crystalline size of Pt particles

後: 65nm であり, 600℃ の温度を加えることで結晶子サイズは約 6 倍となることが分った。

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ことが分かる。しかしながら, 600℃ 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℃ 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. 7 に示す。未熱処理の液相還元法白金粉末では, 500~700℃ 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分かる。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うかがえる。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 g/cm³, 熱処理後 21.4 g/cm³) から確認できる。以上より, キレート被覆熱処

Fig. 7 TG weight change of Pt particles

Fig. 8 Variation of resistance ratio on repeating firing

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。

3.3 ペースト評価結果

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。耐久性の評価のため, 形成した抵抗発熱体層に対して 1500℃, 1h 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. 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。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 Fig. 9 (a) ~ (f) に示す。

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. 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℃, 1h 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分る (Fig. 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により, 発泡, 歪みが起きることで焼成膜に粗密部分ができ, その疎の部分が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. 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

Fig. 9 Photographs with back-light of Pt electrode after repeating firing

Fig. 10 Apparent resistivity of Pt electrodes

大きくなり導通する面積が減少していることが分る。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. 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分る。この変化は Fig. 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分った。また、耐久性の別の方法として、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. 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

Fig. 11 TMA shrinkage of Pt pastes

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. 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分かる。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分かる。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。

また、Fig. 11 には、各ペーストの熱収縮曲線を示

Fig. 12 Photographs of cross section of Pt electrode fired by 1500 °C

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. 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る。

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Pt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。

References

- 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 ZrO₂ 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", *J. Materials Sci.*, **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., Japan*, **108**, 769-773 (2000)
- 6) Iida, N., K. Nakayama, I. W. Lenggoro and K. Okuyama : "Preparation and Application of Au/Ag Alloy Particles by Spray Pyrolysis Method", *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **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)