

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05322

研究課題名（和文）精密フッ素処理技術を用いた金属微粒子の表面酸化制御に関する研究

研究課題名（英文）Control of surface oxidation on metal particles using a fine fluorination skill

研究代表者

金 在虎（Kim, Jae-Ho）

福井大学・学術研究院工学系部門・准教授

研究者番号：40511100

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、チタン合金や銅などの金属微粒子の表面上に存在する強固な酸化皮膜から高耐酸化性を有するフッ化物表面層の創出を試みた。TiAl合金の場合、大気中で1000℃まで加熱した未処理試料は表面は腐食され、金属酸化物層が大きく成長したことに對して、フッ素処理試料は質量増加が殆どなく、加熱前の表面状態を維持した。Cu金属の場合、大気下150℃で30分加熱するだけで黒く変色しており、耐食性に大きな課題にあることに對してフッ素処理を行うことで、耐酸化性の高いCu<sub>x</sub>O<sub>F</sub>層が表面上に形成され、高い耐食性と高導電性を有する銅金属の開発に成功した。特に酸素とフッ素の混合ガスによる表面フッ素処理が有効であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フッ素系ガスを用いた精密フッ素化処理技術によるチタンや銅などの金属微粒子の表面改質を行い、表面上に存在する強固な酸化皮膜の破壊挙動とそのメカニズムを解明することで、高温大気中での酸化膜の急速な成長に伴う焼結不良や導電性低下などの問題解決を試みる。特にフッ素導入量と酸化皮膜の破壊挙動に関する定量化と、表面に形成される酸化フッ化皮膜に関する熱的挙動や安定性を確認することで、酸化皮膜改質の最適フッ素化条件を見出し、様々な金属微粒子の特性改善と製造プロセスへの適用が可能であることから、幅広い分野での応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we attempted to create a fluoride surface layer with high oxidation resistance from a strong oxide film present on the surface of metal fine particles such as titanium alloy and copper. In the case of TiAl alloy, after the surface of the untreated sample was heated to 1000 °C, the surface in the atmosphere was corroded and the metal oxide layer grew large, while the fluorinated samples had almost no mass increase and maintained the surface state before heating. In the case of Cu metal, untreated samples turns black just by heating it at 150 °C in the atmosphere for 30 minutes. By fluorinating them, a Cu<sub>x</sub>O<sub>F</sub> layer with high oxidation resistance is formed on the surface, and we succeeded in developing copper metal with high corrosion resistance and high conductivity. In particular, surface fluorine treatment with a mixed gas of oxygen and fluorine was more effective.

研究分野：無機材料化学

キーワード：表面処理 TiAl合金 Cu粒子 耐酸化性 表面改質 フッ化物層 酸化フッ化物層 導電率

## 1. 研究開始当初の背景

最近、金属のナノ粒子を用いる技術の開発が基礎・応用にわたる様々な分野で活発に研究されている。金属をナノメートルサイズまで微粒子化するとバルク材料とは異なる性質を示すことが知られている。この性質は粒子表面に露出している表面エネルギーが大きい原子の割合がバルクに比べて著しく増大することによるもので、触媒活性の向上、融点の低下など非常に異なる性質を示すことが多く、様々な分野で注目されている。しかし、金属ナノ粒子は比表面積が非常に大きいので、表面酸化や凝集などが起こり易く、品質の安定化や量産性、耐久性などに多くの課題が残っている。近年では、腐食されがたい貴金属である金や銀のナノ粒子がよく使用されているが、地金価格が非常に高いことと、微細配線におけるイオンマイグレーション(銀の場合)が起こり易く、大面積化とその量産化、応用拡大に限界がある。金属ナノ粒子の耐食性や耐酸化性を向上させるために、様々な表面処理がされている。例えば、金属めっき処理や非金属皮膜処理、化成処理による不動態処理などが多く使用されているが、粒子の形状による処理制約、導電率低下など金属性能の低下や焼結特性の低下など問題点も多い。

フッ素をはじめとするハロゲンガスは反応性が非常に高く、材料開発で使用するには高度な技術や設備が必要である。申請者の研究グループでは、粒子表面のわずか数 nm のオーダーレベルでフッ素化処理を行うという技術を有しており、目的に応じてガス成分や圧力・温度・反応時間を精密に選択・制御することで、様々な機能性材料の表面改質を行っている。

精密フッ素化処理技術の適用例の一つとして、TiAl 合金粉末に対してフッ素ガスによる表面処理を行い、酸化皮膜改質の可能性を見出した。Ti 合金材料は軽量・耐熱材料として発電用タービン動翼等への適用が期待されているが、表面に存在する強固な酸化皮膜(TiO<sub>2</sub> など)のため、焼結が困難であるという問題点があった。チタン合金粉末表面に存在する強固な酸化皮膜のため、焼結が困難であるという課題に対して、フッ素ガス圧力、反応温度、反応時間を変化させながら、酸化皮膜の表面フッ素処理を実施した結果、高耐酸化性を有する酸化フッ化物皮膜(TiOF<sub>x</sub>)が作製でき、未処理試料より 10 倍ほど高い耐酸化性の向上を可能とした。しかし、フッ素導入量と酸化皮膜の破壊挙動に関する定量化や、酸化フッ素化物層の最適化など不明なところがまだ多く残っている。

## 2. 研究の目的

フッ素系ガスを用いた精密フッ素化処理技術によるチタンや銅などの金属微粒子の表面改質を行い、表面上に存在する強固な酸化皮膜の破壊挙動とそのメカニズムを解明することで、高温大気中での酸化膜の急速な成長に伴う焼結不良や導電性低下などの問題解決を試みる。特にフッ素導入量と酸化皮膜の破壊挙動に関する定量化と、表層に形成される酸化フッ化物皮膜に関する熱的挙動や安定性を確認することで、酸化皮膜改質の最適フッ素化条件を見出し、様々な金属微粒子の特性改善と製造プロセスへの適用を目的とする。

令和 2 年度には、Ti と TiAl 微粒子のフッ素導入量と酸化皮膜の破壊挙動に関する定量化を目指す。令和 3 年度には、高耐酸化性と高導電性を有するフッ化 Cu 粉末の作製を目指す。令和 4 年度には、異なる粒径と形状をもつ Cu 粉末の耐酸化性と導電性に及ぼすフッ素処理の効果について検討する。

## 3. 研究の方法

本研究では、強固な酸化皮膜をもつ Ti 系金属粉末や Cu 粉末に対して、フッ素系ガスを用いた精密表面処理を行い、表面上に存在する強固な酸化皮膜の破壊挙動とそのメカニズムを解明することで、高温大気中での酸化膜の急速な成長に伴う焼結不良や導電性低下などの問題解決を目的とする。

令和 2 年度は、Ti と TiAl 微粒子のフッ素導入量と酸化皮膜の破壊挙動に関する定量化を目的とし、これまでに TiAl のフッ素化を行い、表面フッ素化による TiAl の耐酸化性向上が可能であることを見出している。しかし、表面上には TiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜が混雑しており、フッ素との異なる反応性とフッ素化度に関する情報は得られていない。そこで、純 Ti 粒子の表面フッ素化を参考にしながら、フッ素との反応メカニズムを確立する。研究協力者である大学院生 3 名と共により詳細な反応条件下で表面フッ素化した Ti および TiAl 微粒子を作製する。最適なフッ素化条件の確立を行うために、温度(25~200°C)フッ素圧(100~760torr)、反応時間(1h~24h)などを変化しながら、XPS (X 線光電子分光) XRD (X 線回折装置)などの分析により、フッ化皮膜または酸化フ

フッ化皮膜を確認し、酸化皮膜改質に対する最適フッ素化条件を見出す。各温度における Ti 金属および合金材料の表面酸化挙動を確認するために、温度増加(~1000°C)と各試料の質量変化率(%)との関連性について、TG-DTA 分析を用いて調査し、表面フッ素化による耐酸化性への影響について検討する。試作品の機械的強度評価・解析を行うために、成形体の機械的強度評価・解析には、上記で得られた様々な試作品サンプルについて、成形体作製を実施し、焼結密度・機械的強度の評価を行い、フッ素量についての相関性について調査する。強度評価用成形体金型を研究経費で製作することで、成形体作製が可能となる。また福田金属㈱が保有する強度評価装置を利用することで、評価が可能となる。

令和3年度には、高耐酸化性と高導電性を有するフッ化 Cu 粉末を作製するために、導電性ペースト材料として注目されている Cu 微粒子の場合、焼成の時に酸化しやすいこと、大気中での保管期間が短いことなど、酸化皮膜の急速な成長に伴う導電性の低下が大きな課題となっている。フッ素表面処理技術を用いることより、耐酸化性に優れたフッ化皮膜または酸化フッ化皮膜の形成が可能となれば、課題解決と共に大気中でも高導電性を有する Cu ペーストの製造が可能となる。最適なフッ素化条件の確立と表面酸化挙動を確認するために、温度(25~100°C)、フッ素圧(100~760torr)、反応時間(1h~10h)などを変化しながら、XPS (X線光電子分光)、XRD (X線回折装置)などの分析により、フッ化皮膜または酸化フッ化皮膜を確認し、酸化皮膜改質に対する最適フッ素化条件を見出す。また、温度増加(~200°C)と各試料の質量変化率(%)との関連性について、TG-DTA 分析を用いて調査し、表面フッ素化による耐酸化性への影響について検討する。各試料の電気導電性を評価するために、各試料の圧分抵抗を測定し、表面フッ素化による粉末導電性への影響について検討する。フッ素化試料の接触抵抗率は  $1\mu\Omega\text{cm}$  以下を目指す。

令和4年度には、異なる粒径と形状をもつ Cu 粉末の耐酸化性と導電性に及ぼすフッ素処理の効果について検討するために、異なる粒子サイズと異なる形状をもつ Cu 粒子の表面フッ素化と評価を行うために、異なる粒径(数十 nm ~ 100  $\mu\text{m}$ )と異なる形状(球状、樹枝状など)をもつ Cu 粒子に対して、同様な手法による表面フッ素化を行い、酸化皮膜の成長抑制に有効な酸化フッ化皮膜の最適な作製条件を確立する。また各試料の電気導電性を評価し、フッ素化の効果について検討する。

#### 4. 研究成果

##### 1) 令和2年度

TiAl 合金粉末に対してフッ素ガス処理を行うことで、酸化皮膜改質によるフッ化物表面層の形成を確認した。各試料の大気中での熱分析(TG-DTA)を行った結果(図1)、1000°Cまでの未処理試料(a)の質量変化率が10%増加したことに對して、フッ素処理試料(b~d)は1.3%増加に留まっている。これらの結果より、表面フッ素処理により形成したフッ化物表面層が高耐酸化性を示していると考えている。その他の分析、XPS, XRD などを用いて各試料を分析した結果から、

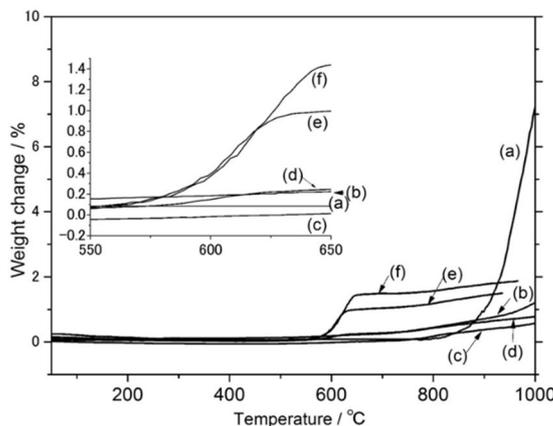


図1 TiAl 試料の温度増加に伴うTG変化率測定結果 [(a) 未処理, (b) F-RT, (c) F-100, (d) F-125, (e) F-150, and (f) F-200].

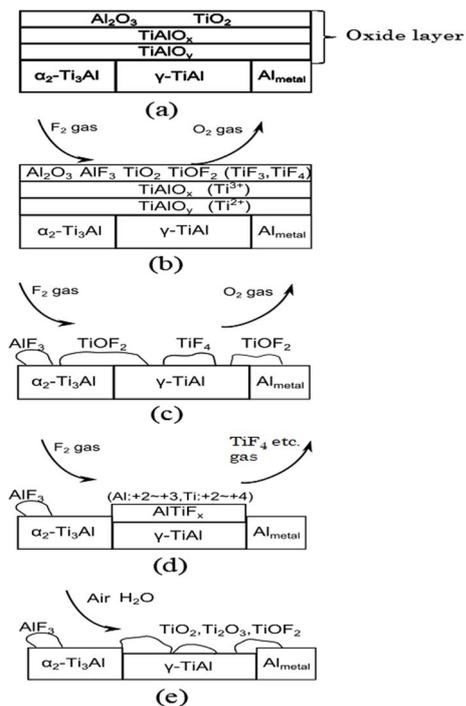


図2 各フッ素化条件におけるTiAl合金表面上での反応メカニズム [(a) 25 °C, (b)100 °C, (c) 125 °C, (d)  $\geq 150^\circ\text{C}$ , and (e) hydrolysis of (d)].

各フッ素処理条件下での試料表面に形成する表面構造を図2に示す。特に耐酸化性の向上に大きな影響を及ぼす  $\text{TiOF}_2$  が多く形成できる 100 ~ 125°Cでのフッ素処理が最適な条件であった。

150°C以上の温度では、形成した  $\text{TiOF}_2$  が  $\text{TiF}_4$  に変換し、ガス化することで保護膜として形成したフッ化物表面層の減少と共に、内部の  $\text{TiAl}$  層が表面上に露出することで、酸化が進行することになった。

## 2) 令和3年度

高耐酸化性と高導電性を有するフッ化 Cu 粉末を作製するために、TiAl 合金のフッ素表面処理と同様に、フッ素ガスを用いて様々な条件下でフッ素処理を行った。レファレンスとして、未処理 Cu 粉末を大気下 150°C で 30 分加熱した結果、図 1 で示すように黒く変色しており、表面上の酸化膜の急激な成長が主な原因である。導電率も  $\times 10^6$  ほど低下しており、導電インク材料としての使用は厳しいものであった。一方、フッ素ガスを用いて表面処理した Cu 粉末の場合(図 4)、長時間が放置すると、表面が黒くなり、加熱した未処理と同様な状態となった。これは表面上に形成した  $\text{CuF}_2$  が空気中の水分や酸素と反応し、 $\text{CuO}$  と  $\text{HF}$  に加水分解したと考えられる。そこで、フッ素ガスを導入する前に、酸素ガスを反応管内に導入し、その後フッ素を導入する、 $\text{O}_2 \rightarrow \text{F}_2$  の方法でフッ素処理を行うと、表面上に形成したフッ化物層が安定であり、1週間以上経過しても試料表面には特に変化がなかった。XPS 分析法を用いて表面層を確認した結果、純フッ素だけ導入する場合、加水分解しやすい  $\text{CuF}_2$  が形成しやすいことに対して、酸素とフッ素の混合ガスによる表面フッ素処理の場合、表面上に  $\text{Cu}_x\text{OF}$  層が主に形成したことが新たに確認できた。また、大気下 150°C で 30 分加熱しても、変色はなく、高い導電性を維持していることから、表面上に形成した  $\text{Cu}_x\text{OF}$  層は高い耐酸化性を持っていることを示している。今後は、高耐酸化性を有する  $\text{Cu}_x\text{OF}$  層を形成するための最適なフッ素化条件の確立を試みる。

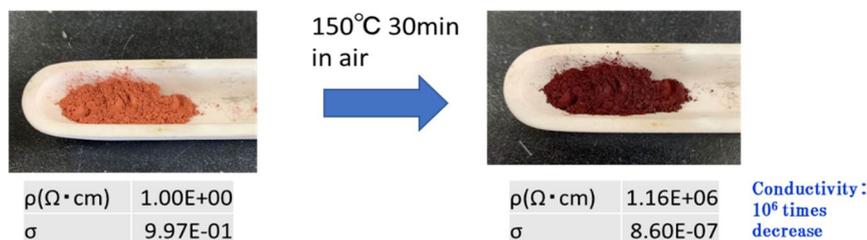


図 3 Cu粒子の加熱前後

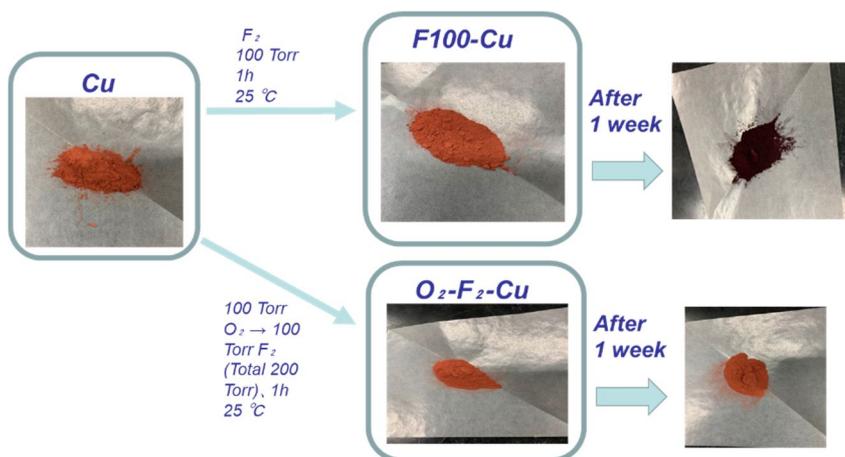


図 4 銅粒子のフッ素化条件による耐酸化性への影響

## 3) 令和4年度

Cu 粉末表面上に高耐酸化性を有する  $\text{Cu}_x\text{OF}$  層の形成に成功したものの、使用した Cu 粉末の異なる粒径や粒子同士の重なりにより、 $\text{Cu}_x\text{OF}$  層の最適な形成条件の確認が難しいことから、Cu 金属板を用いて、最適フッ素化条件を見出した。図 5 で示しているように、全てのフッ素処理試料表面には  $\text{CuF}_2$  と  $\text{Cu}_x\text{OF}$  のフッ化物層が形成されており、大気中 150°C で加熱すると、酸素とフッ素の混合ガスでのフッ素処理試料の場合、 $\text{Cu}_x\text{OF}$  層が変わらず残っていた。恐らく、 $\text{CuF}_2$  層は加水分解され、 $\text{CuO}$  に変化したことに対して、耐酸化性の高い  $\text{Cu}_x\text{OF}$  層は表面上に残っていると考えている。加熱後の各サンプルの導電率を測定した結果(図 6)、未処理試料や純フッ素ガスを用いた表面処理した試料は導電率が大きく低下していることに対して、酸素とフッ素の混合ガスによる表面処理した試料の場合、大気高温で加熱したにも関わらず、Cu 金属の高い導電率を維持していた。本研究では、酸素とフッ素ガスの混合ガスを用いて高耐酸化性と高導電率をもつ Cu 金属の開発に成功した。

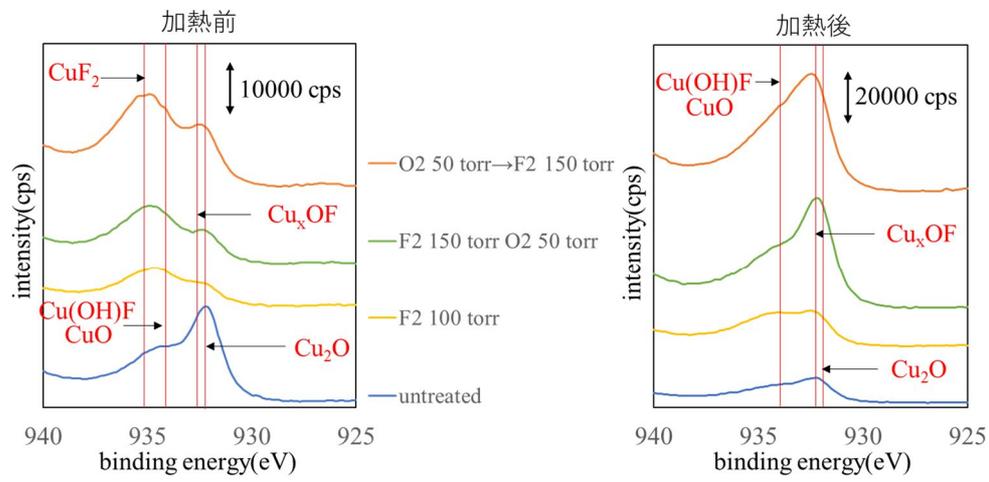


図 5 様々なフッ素処理条件下で表面処理した銅板の表面状態と加熱による影響

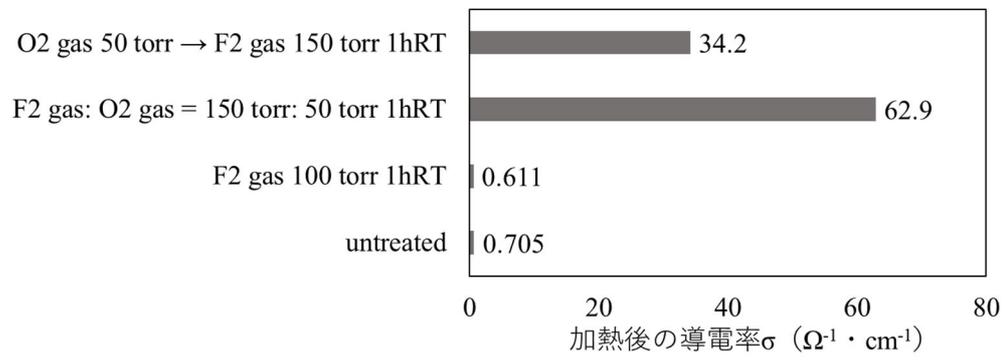


図 6 様々なフッ素処理条件下で表面処理した銅板の導電率測定結果 (加熱後)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Namie Masanari, Nishimura Fumihito, Kim Jae-Ho, Yonezawa Susumu	4. 巻 261-262
2. 論文標題 Surface modification of SiC substrates via direct fluorination to promote adhesion of electroless-deposited Ni film	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Fluorine Chemistry	6. 最初と最後の頁 110012 ~ 110012
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jfluchem.2022.110012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 HATA Mikio, TANAKA Takaaki, KATO Daichi, KIM Jae-Ho, YONEZAWA Susumu	4. 巻 89
2. 論文標題 Preparation of LiNiO <sub>2</sub> Using Fluorine-modified NiO and Its Charge-discharge Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 223 ~ 229
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.20-65151	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kim Jae-Ho, Mishina Toshihiro, Namie Masanari, Nishimura Fumihito, Yonezawa Susumu	4. 巻 19
2. 論文標題 Effects of surface fluorination on the dyeing of polycarbonate (PC) resin	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Coatings Technology and Research	6. 最初と最後の頁 617 ~ 624
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11998-021-00551-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Namie Masanari, Kim Jae-Ho, Yonezawa Susumu	4. 巻 1
2. 論文標題 Improving the Dyeing of Polypropylene by Surface Fluorination	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Colorants	6. 最初と最後の頁 121 ~ 131
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/colorants1020008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kim Jae-Ho、 Namie Masanari、 Yonezawa Susumu	4. 巻 224
2. 論文標題 A study on the corrosion behavior of nickel in ClF3 gas	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Fluorine Chemistry	6. 最初と最後の頁 73 ~ 79
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jfluchem.2019.05.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kim Jae-Ho、 Yasukawa Akihiro、 Yonezawa Susumu	4. 巻 20
2. 論文標題 Enhanced dispersion stability and fluidity of rutile TiO2 particles using surface fluorination	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Today: Proceedings	6. 最初と最後の頁 311 ~ 319
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matpr.2019.10.068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Miho Fujihashi, Jae-Ho Kim, Susumu Yonezawa
2. 発表標題 Effects of surface fluorination on the oxidation resistance of Cu metal and its mechanism
3. 学会等名 7th International Conference on Advances in Functional Materials (AFM 2023) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後藤僚太、藤橋実穂、Wang Yu、金在虎、米沢晋
2. 発表標題 表面フッ素処理によるMg金属や合金微粒子の表面改質と耐高温酸化性の向上に関する研究
3. 学会等名 2022年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浪江将成 , 金在虎 , 米沢晋 , 斉藤淳
2. 発表標題 表面フッ素処理によるステンレス材料表面の液体ナトリウムとの濡れ性制御
3. 学会等名 第45 回フッ素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤橋 実穂 , 西村文宏 , 金在虎 , 米沢晋
2. 発表標題 フッ素系ガスを用いたCu金属表面構造の制御と高温耐酸化性への影響
3. 学会等名 第45 回フッ素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浪江将成 , 金在虎 , 米沢晋 , 斉藤淳
2. 発表標題 高速増殖炉構造材料の表面フッ素化処理による液体ナトリウムへの濡れ性制御
3. 学会等名 第 44 回フッ素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤橋実穂 , 西村文宏 , 金在虎 , 米沢晋
2. 発表標題 フッ素系ガスを用いた Cu 表面上の酸化皮膜の改質とその反応メカニズムの解明
3. 学会等名 2021年 電気化学会北陸支部秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jae-Ho Kim, Ryosuke Yokochi, Mikio Hata, Susumu Yonezawa
2. 発表標題 Surface modification of metal and alloys using fluorine gas
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浪江将成, 金在虎, 米沢晋
2. 発表標題 フッ素ガスを用いたSiCウェハの表面改質
3. 学会等名 第43回フッ素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤橋実穂、横地亮佑、金在虎、米沢晋
2. 発表標題 フッ素系ガスを用いたCu表面上の酸化皮膜の改質とその反応メカニズムの解明
3. 学会等名 2020年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------