

# 電解還元による銅ナノ粒子製造技術の開発

## Development of Copper Nanoparticle Fabrication Technique using Electrochemical Reduction

石井智紘\*  
Tomohiro Ishii

西久保英郎\*  
Hideo Nishikubo

藤原英道\*  
Hidemichi Fujiwara

### 〈概要〉

近年、金属ナノ粒子を原料に、電子部品の接合や微細配線の作製を低温で実現するための焼結材料に関する研究開発が盛んに行われている。特に金や銀に比べて原料コストで有利な銅のナノ粒子への期待が高まっており、低コストで環境負荷が少ない銅ナノ粒子の量産技術が求められている。本研究では銅ナノ粒子の合成手法として、電解還元を利用した製造プロセスの検討を行った。その結果、一次粒子径100 nm以下の銅ナノ粒子を電解還元法で製造可能であり、得られた銅ナノ粒子は200°C程度の低温で焼結可能であることが確認された。

### 1. はじめに

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、融点の降下など様々な特徴が見られるようになる。特に、融点が下がる性質については古くから検討されており、粒子サイズと融点の関係の古典的なモデルであるPawlowの式は次のようになる<sup>1)</sup>。

$$T = T_0 \left[ 1 - \frac{4}{\rho_s L d} \left\{ \sigma_s - \sigma_l \left( \frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{\frac{2}{3}} \right\} \right] \quad (1)$$

$T$ : ナノ粒子の融点,  $T_0$ : バルクの融点,  $L$ : 潜熱,  $d$ : 粒子径,  
 $\rho_s$ : 固相の密度,  $\rho_l$ : 液相の密度,  $\sigma_s$ : 固相の表面張力,  
 $\sigma_l$ : 液相の表面張力

式(1)に基づいた銅の融点と粒子径の関係を図1に示す。粒子径が10 nm 辺りから急激に融点が低下することが予測される。近年、この融点が低下する金属ナノ粒子の特徴を利用して、電子部品の接合や微細配線の作製を低温で実現するための焼結材料に関する研究開発が盛んに行われている。金属種としては銀の研究が先行しているが、原料のコストが高いことと、銀のイオンマイグレーション現象が課題となっている。そのため、金や銀に代わる金属として、安価でマイグレーション耐性がある銅のナノ粒子への期待が高まっている。

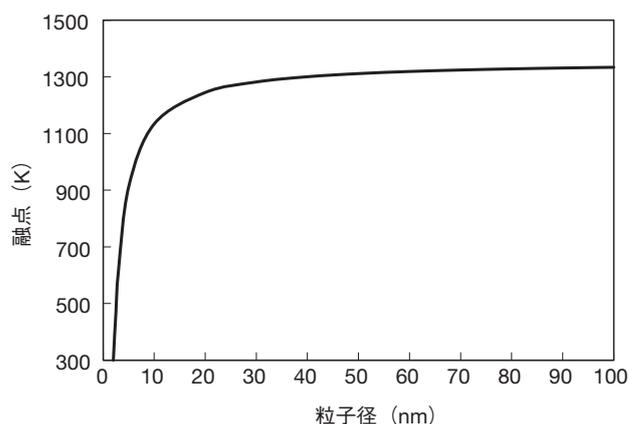


図1 粒子サイズに応じた銅粒子の融点  
Melting point of copper particles against the particle size.

金属粒子の製造方法については、バルク体から粉砕する固相法、溶液中で粒子を形成する湿式法、金属蒸気から製造する気相法の3つに大まかに分類される。固相法はシンプルな手法であるが、塊状の材料から加工を始める場合には生産性に課題がある。粒子径分布も広くナノサイズの微細な粒子の製造は一般的に困難である。気相法は不純物が少ないナノサイズの粒子を容易に作製できる。しかし、粒子径分布が広がる傾向に加えて、製造装置が大型なものとなる欠点もある。湿式法は溶液中で化学的な処理によって粒子を製造する方法で、強い還元剤を目的金属イオンが溶解した溶液に投入して還元析出させる液相還元法が最も普及している。しかしながら、液相還元法はバッチ処理が必要となるため、生産能力の増強に伴って工程が複雑となるのに加えて、製造に使用された原材料の再利用が困難なため廃液処理量の増大が大きな課題となる。そこで、我々は湿式法の特徴を活かし、連続合成が可能となる電解還元による金

\* 研究開発本部 先端技術研究所

属ナノ粒子の製造技術の研究を進めてきた<sup>2)</sup>。図2に電解還元プロセスの模式図を示す。この方法は目的金属イオンが溶解した溶液中に電極を設置して、電極間を通電することで金属ナノ粒子をカソード表面に電解析出させる手法である。電解還元法は既存の電気めっきプロセスと同様に原料の再利用が可能なので液相還元法に比べて大幅に廃液を低減できる。また、電解能力に応じてスケールアップも容易なので大幅な生産性の向上も見込まれる。電解還元による銅ナノ粒子の製造技術を確立することができれば、従来のプロセスに比べて極めて低コストの金属ナノ粒子を供給可能になると期待される。

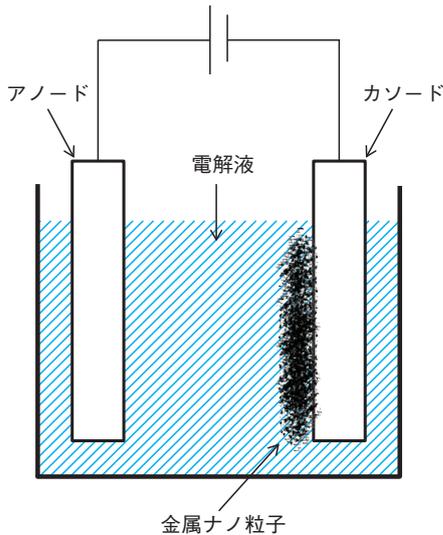


図2 金属ナノ粒子の電気化学的な製造手法  
Schematic illustration of electrochemical fabrication method for metal nanoparticles.

このような背景から、本稿では各種電解浴における銅ナノ粒子の基本的な電解析出挙動について解析した結果を中心に報告する。さらに、電解還元で得られた銅ナノ粒子の低温焼結特性も確認した。

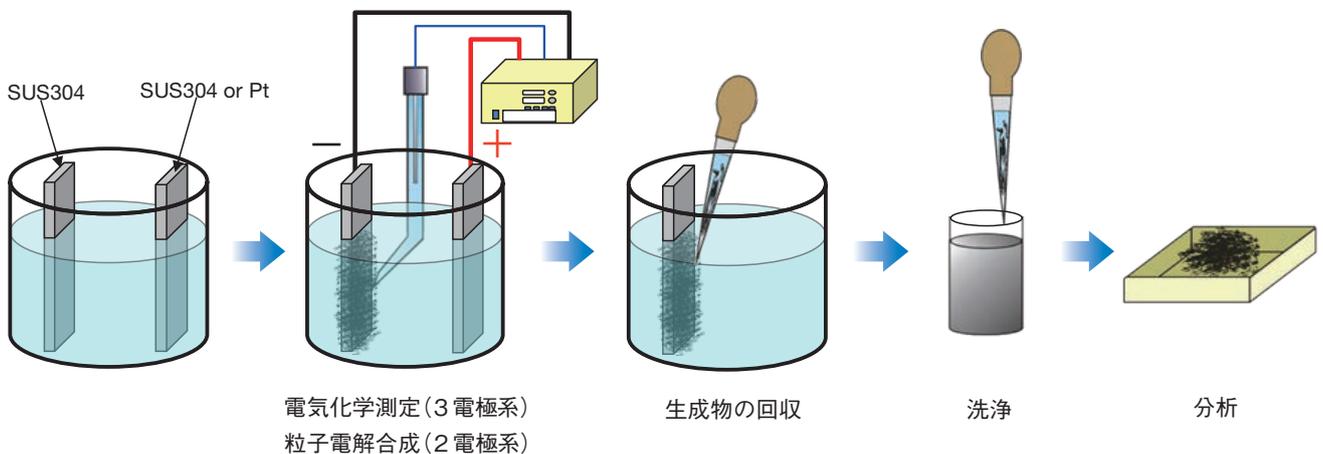


図3 実験プロセスの模式図  
Schematic illustration of the experimental process.

## 2. 実験方法および解析方法

### 2.1 実験プロセス

図3に実験プロセスの模式図を示す。電極として脱脂処理と酸洗浄を施したSUS304板を電解槽に組み込んで、建浴した電解液中で電極間を通電することで電解還元による銅の析出反応の検討を行った。また、電解還元反応における最も重要なパラメータは、銅イオンの存在状態に大きく影響する電解浴種と、液抵抗ならびにpH等の調整に必要な支持電解質である。そのため、表1に示したように一般的な電解銅めっきで使用される浴種である硫酸銅浴、ピロリン酸銅浴、シアン化銅浴に加えて酢酸銅浴を用いた。これらの浴種において、まず参照電極を加えた3電極系によるLinear Sweep Voltammetry (LSV)を行い、カソード分極に伴う銅の析出形態から粒子生成に適した電流密度条件を見積もった。得られた電流密度条件に基づき2電極系で通電して銅ナノ粒子を電極上に形成させた。電解終了後、電極上の生成物を脱離回収して、アルコール系の有機溶媒を用いて生成物を洗浄した。その後、減圧雰囲気下で粒子の乾燥処理を行った。

表1 銅粒子の電解析出に用いる電解浴の組成  
The composition of electrolytic bath for electrochemical deposition of copper particles.

No.	浴種	銅塩	濃度	支持電解質	濃度	pH
1	硫酸銅浴	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0.1 mol/L	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.005 mol/L	4.1
2	ピロリン酸銅浴	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.05 mol/L	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.24 mol/L	10
3	酢酸銅浴	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.1 mol/L	CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O	0.01 mol/L	5.5
4	シアン化銅浴	CuCN	0.1 mol/L	NaCN	0.2 mol/L	10

### 2.2 評価方法

生成物の形態観察と元素分析はエネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析装置付きの走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用した。SEM 観察用のサンプルは、孔径 20 ~ 200 nm のフィルターに生成物をトラップして作製した。また、ナノ粒子生成の反応過

程を解析するために、電極上の生成物のラマンスペクトルを溶液中でその場 (in situ) で測定した。検出感度を高めるために表面増強ラマン散乱 (SERS) 効果を示すナノサイズの凹凸構造が付与された作用電極を使用した。この作用電極の他に対極と参照電極を一つの電気化学セルの中に構築した後、電解液を追加した。そして、作用電極の電位を一定に維持しながら顕微ラマン分光装置 (東京インスツルメンツ, ナノファインダー 30) で測定を実施した。

低温焼結性の評価は、銅ナノ粒子を有機溶媒に分散させた銅ナノ粒子インクで検討した。銅ナノ粒子インクをガラス基板の上に塗布した後、窒素雰囲気中で加熱して焼成膜を作製した。得られた焼成膜の電気抵抗率の測定と X線回折 (XRD) による結晶構造の解析を実施した。

### 3. 結果

#### 3.1 銅ナノ粒子の電解析出挙動

##### 3.1.1 カソード分極による粒子析出条件の検討

粒子生成に適した電流密度条件を見積もるため、銀-塩化銀電極を参照電極にして硫酸銅浴、ピロリン酸銅浴、酢酸銅浴の LSV を行った。作用電極の面積は 16 mm × 16 mm、電解液は無攪拌の状態として掃引速度 (scan rate) を 5 mV/sec に設定して測定した。LSV によって得られたカソード分極曲線を 図4 に示す。硫酸銅浴では -50 mV (vs. Ag/AgCl)、ピロリン酸銅浴では -950 mV (vs. Ag/AgCl)、酢酸銅浴では -200 mV (vs. Ag/AgCl) 付近から還元電流が明確に立ち上がる。その後、電流密度が増加しなくなるプラトー領域を経て、-1.5V (vs. Ag/AgCl) 以下となると電流密度が急激に増加していった。このとき、粉末状の析出が顕著になるとともに次式にしたがって水素の気泡が激しく発生していた。



電流密度が一定になるプラトー領域では、拡散によるカソードへの銅イオンの供給速度が限界となる限界電流密度に達していると考えられる。古くから、粉末の電解析出は反応物質の供給阻害で引き起こされるとされており、限界電流密度が一つの目安とされる<sup>3)</sup>。本実験の電解浴は一般的なめっき浴に比べて拡散律速反応を誘発しやすいような濃度に調整している。電解液の濃度や攪拌の条件にもよるが、限界電流密度に達するような電解条件では水素発生電位を超えるケースが少なくなく、粉末の析出に水素の気泡が伴うことも特徴的である。水素発生が粉末析出に及ぼす影響は明らかになっていないが、これまでの知見によれば、水素の気泡が析出物を剥離させたり機械的に破壊したりするなどの補足的な作用をされるとされている<sup>4)</sup>。水素ガスの発生が激しくなるものの、電流密度が 100 mA/cm<sup>2</sup> を超える段階となると 図5 に示すように電極を覆うほどの粉末量となった。本検討では 100 mA/cm<sup>2</sup> 以上の電流密度を粒子生成の条件として適用することとした。

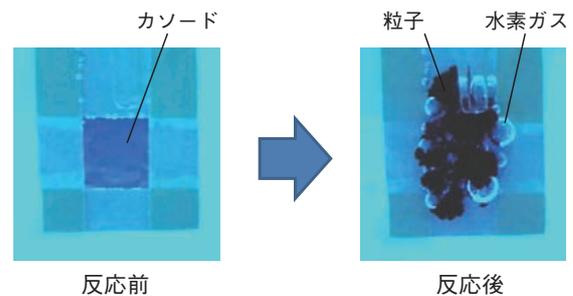


図5 電解反応前後のカソードの外観  
Appearance of a cathode before and after the electrolytic reaction.

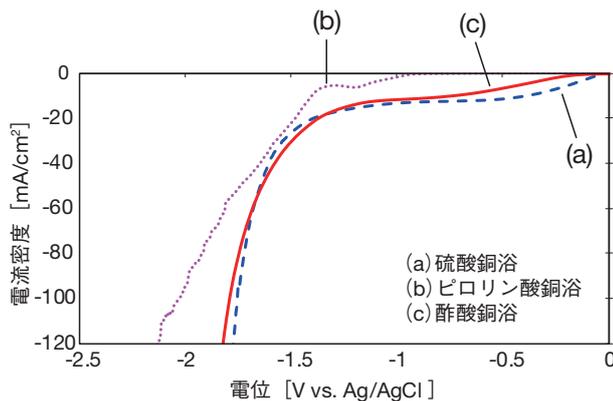


図4 各銅塩溶液から得られたカソード分極曲線 (掃引速度 5 mV/s)  
(a) 硫酸銅浴  
(b) ピロリン酸銅浴  
(c) 酢酸銅浴  
Cathodic polarization curves obtained from each of the copper salt solutions. (scan rate = 5 mV/s)  
(a) copper sulfate bath  
(b) copper pyrophosphate bath  
(c) copper acetate bath

##### 3.1.2 電解還元で得られた生成物の解析

2電極系で、硫酸銅浴、ピロリン酸銅浴、酢酸銅浴を用いて 100 mA/cm<sup>2</sup> 以上の電流密度で通電することで得られた生成物の SEM 観察像と EDX の元素分析結果を 図6 に示す。硫酸銅浴の試料 (a) では 1 ~ 20 μm のデンドライト結晶が多く混在しており粒子がほとんど形成されていなかった。一方、ピロリン酸銅浴 (b) と酢酸銅浴 (c) の試料ではデンドライトの混在が大幅に減少するとともに、一次粒子径が 100 nm 以下のナノ粒子が形成可能であった。特に酢酸銅浴で生成したナノ粒子が最も微細となり、一次粒子径は 30 ~ 40 nm 程度であった。酢酸銅浴で得られたナノ粒子を EDX で点分析した結果から、主に銅で構成されていることも確認された。ピロリン酸銅浴で得られた試料については、一次粒子径 40 ~ 100 nm 程度のナノ粒子と共にミクロンサイズの粗大粉が酢酸銅浴よりも多く混入しているという特徴があった。

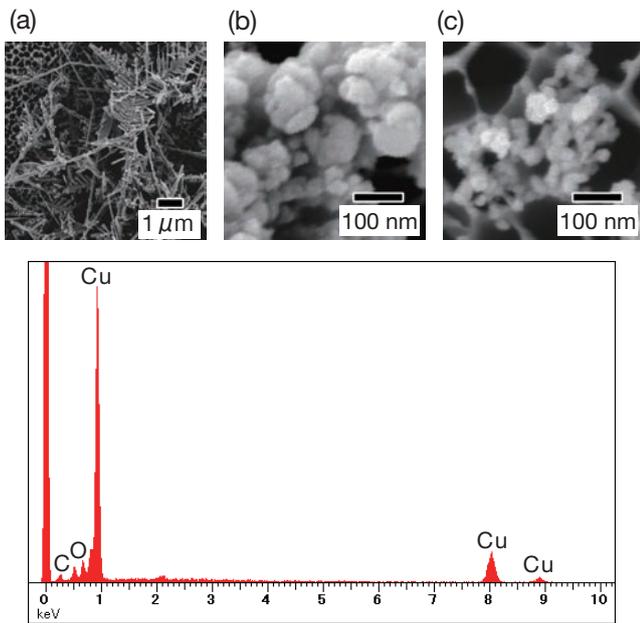


図6 (a) 硫酸銅浴, (b) ピロリン酸銅浴, (c) 酢酸銅浴から合成された粒子状物質のSEM像。(EDXスペクトルは(c)の試料に対応する)  
SEM images of particulate substances synthesized from (a) copper sulfate bath, (b) copper pyrophosphate bath, (c) copper acetate bath. (EDX spectrum corresponds to the sample (c).)

### 3.1.3 pHと錯体の影響

電解還元による銅ナノ粒子の生成が可能であることが確認されたものの、ナノ粒子の析出に寄与する決定的な要因までは掴めていない。表1のNo.1から3の電解浴中に含まれる銅の量は同じであるが、電解析出で得られた生成物の形態は大きく異なっていた。ナノ粒子の析出に影響する要因を明らかにするため、まずは電解浴のpHに着目した。表1のNo.1から3の中で最も微細な銅ナノ粒子の析出が可能であった酢酸銅浴のpHは5.5の弱酸性溶液であった。酢酸銅浴に酢酸または酢酸ナトリウムを添加することによってpHを調整し、同様の電解還元プロセスを行うことでpHが析出形態に及ぼす影響を検証した結果を図7に示す。pH 4.7に調整した浴の試料(a)には硫酸銅浴と同じようにミクロンサイズのデンドライトが多く混在するようになった。pH 6.0に調整した浴の試料(b)にはデンドライトは確認されず、ナノ粒子が主に形成されていた。この結果から、デンドライト成長を抑制するためには、浴のpHが酸性に低下しないようにすることが必要だと考えられる。pHの上限については、酢酸銅浴のpHをさらに高く調整しようとすると銅イオンが水酸化銅として沈殿してしまうので、他の浴系の結果から推察することになる。試料(c)に、ピロリン酸銅浴からナノ粒子とともに得られたミクロンサイズの粗大粉を示す。ピロリン酸銅浴の試料は粗大粉の混入量が多く、酢酸銅浴よりもナノ粒子の析出特性が明らかに低かった。pHが酢酸銅浴より大きく上回るにもかかわらずナノ粒子の析出特性が低下する傾向がピロリン酸銅に特有の現象であるか確認するために、代表的なアルカリ性の銅めっき浴であるシアン化銅浴(表1, No.4)の検討も行った。No.1から3の電解浴と同じ銅濃度に調製したシアン化銅浴のカソード分極曲線を図8に示す。硫酸銅, 酢酸銅,

ピロリン酸銅のいずれとも異なっており、 $-1.5\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$  まで還元電流はほとんど流れず、 $-6.0\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$  以下の過剰な電位を印加しても粉末析出は生じなかった。分極曲線のグラフ中に挿入した写真は測定時の電極の外観であるが、均一な銅めっき膜が形成されているだけで全く粉末状の析出物が無いことが分かる。銅の濃度を $0.01\text{ mol/L}$ まで減らした場合と $0.20\text{ mol/L}$ まで増やした場合でも検討してみたが、やはり銅めっき膜が形成されるのみであった。pHがピロリン酸銅浴と同じ程度であるにもかかわらず銅ナノ粒子の析出が非常に困難である結果となった。これらの結果から、ナノ粒子の析出に及ぼす要因として銅の錯体の安定度も関与していることが推定される。銅-水系の電位-pH図(Pourbaix Diagram)から明らかであるが、本来銅イオンを含む水溶液はアルカリ環境下では水酸化銅として沈殿してしまう。銅に強く配位して錯イオンを形成するような配位子を持つ錯化剤を導入することでアルカリ性でも溶解可能となるのである。表2に本検討で用いた電解浴の銅と配位子による錯生成定数を示す<sup>5),6)</sup>。数値が大きいほど銅に対する配位性が強く安定な錯体を形成する。錯生成定数はシアン化銅において最も高く、次いでピロリン酸銅, 酢酸銅の順に小さくなっており、ナノ粒子の析出傾向と一致している。銅ナノ粒子が析出する反応過程が明らかではないが、仮に錯体が分解してからナノ粒子形成に必要ないくつかのカソード反応が進行するとするならば、安定度が高すぎる錯体の電解浴では錯体の分解に必要とされる過電圧も大きいため、ナノ粒子の形成能が低下すると考えられる。

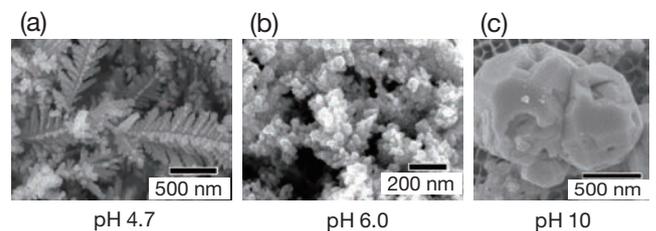


図7 析出特性に及ぼすpHの影響  
Influence of pH of a bath on the deposition characteristics.

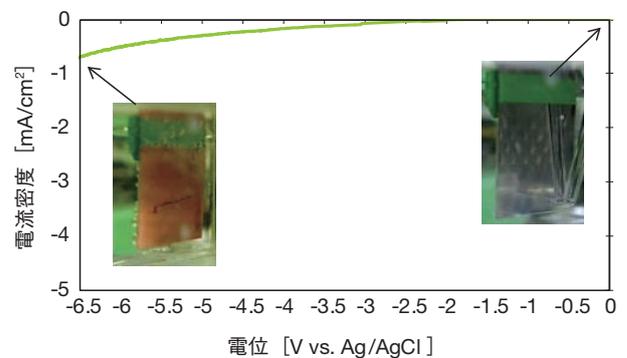


図8 シアン化銅浴から得られたカソード分極曲線(掃引速度 $5\text{ mV/s}$ )  
(差し込み図) 測定前後のカソード外観  
Cathodic polarization curves obtained from copper cyanide bath. (scan rate =  $5\text{ mV/s}$ )  
(Inset) appearance of a cathode before and after measurement.

表2 各銅塩の錯形成定数, および析出特性における関連情報  
Complex formation constant of each of various copper salts, and relevant information on the deposition characteristics.

銅塩	pH	配位子	錯生成定数 (log β)	析出形態
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	4.1	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.36	dendrite
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	5.5	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	3.09	nanoparticle
Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 3H <sub>2</sub> O	10	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	6.2	nanoparticle coarse particle
CuCN	10	CN <sup>-</sup>	30.3	plating film

3.2 銅ナノ粒子の焼結特性

電解還元によって生成した銅ナノ粒子の低温焼結特性を評価するため, 粒子と有機溶媒とを混合して濃度 20 mass% の銅ナノ粒子インク (図9) を作製した。本検討の銅ナノ粒子の生成条件では粒子表面への被覆処理を何もしていないため, 銅ナノ粒子の酸化反応が進行しやすい問題があった。粒子表面の酸化物層が厚すぎると焼結を阻害する大きな要因となる。そのため, 加熱時の酸化膜除去剤としてエチレングリコールを溶媒に加えた。エチレングリコールは代表的なポリオール類で, 高温加熱時の分解過程で還元作用を示すことが知られている。その他に, 種々の有機溶媒も加えることで粒子の分散安定性を高めた。銅ナノ粒子インクをガラス基板へ滴下した試料を酸素濃度 1000 ppm 以下の窒素雰囲気へ移した。その後, 試料を加熱して所定の温度に達してから 10 分間保持した。このようにして作製した銅ナノ粒子の 200℃ 焼成膜の外観および表面SEM像を図10に示す。SEM像より, 粒子どうしがネッキングを形成して融着し始めている様子が確認された。

次に, 銅ナノ粒子インクの焼成前後のXRD測定結果を図11に示す。焼成前ではCuだけでなくCu<sub>2</sub>Oのメインピークも強く検出されているが, 200℃と300℃の焼成膜ではCuのピークのみが検出された。また, 焼成膜の電気抵抗率の測定結果を図12に示す。比抵抗は180℃で68 μΩ · cm, 200℃で27 μΩ · cm, 300℃で22 μΩ · cmとなった。



インク	Cuナノ粒子インク
溶媒	エチレングリコール
	分散安定剤
固形分	20 mass%
雰囲気	N <sub>2</sub>
焼成時間	10 min
焼成後膜厚	10~30 μm

図9 電解還元銅ナノ粒子インク  
Copper nanoparticle ink (Cu Nano-Ink) manufactured by electrochemical reduction.

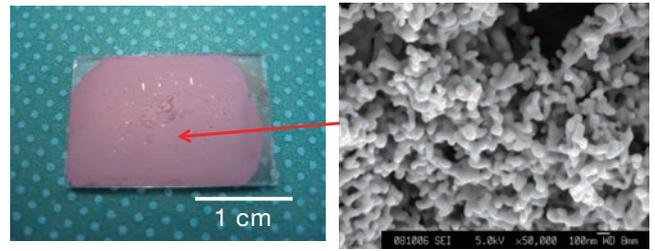


図10 200℃ · 10 minの加熱処理後の銅ナノ粒子焼成膜の外観とSEM像  
Appearance and SEM image of the sintered copper nanoparticle film after heat treatment at 200℃ for 10 min.

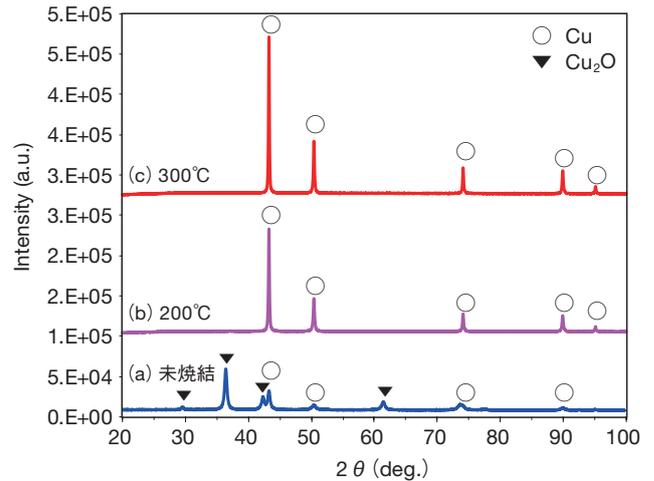


図11 銅ナノ粒子焼成膜のXRDパターン  
(a) 未焼結, (b) 200℃, (c) 300℃  
XRD pattern of the sintered copper nanoparticle film.  
(a) unsintered (b) 200℃ (c) 300℃

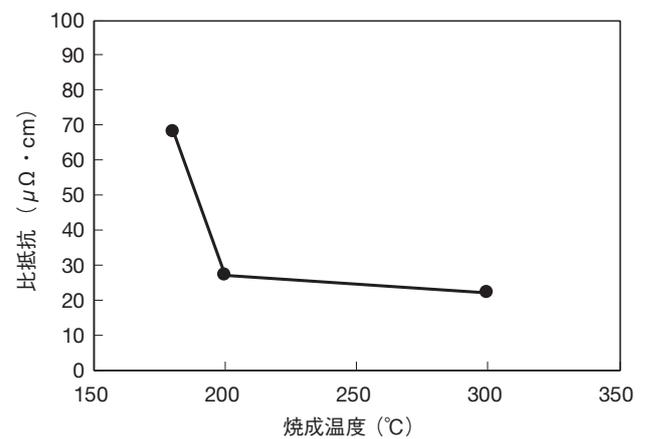


図12 焼結温度と比抵抗の関係  
Specific resistance against the sintering temperature.

以上の結果より, 銅ナノ粒子の表面酸化がある程度進行していても, ポリオール類などの還元効果をもつ溶媒と組み合わせれば200℃の低温でも十分に金属銅へ還元焼結させることが可能と判明した。

## 4. 考察

### 4.1 電解還元反応における銅ナノ粒子の析出過程の解析

pHと錯体の安定度が製造条件として重要であることが分かってきたものの、銅ナノ粒子として電解析出するまでの反応過程の詳細までは十分に分かっていない。一般的に電極反応の解析は、種々の電気化学的分析方法で計測された電位や電流密度の情報に対して電気化学の理論に基づいて解釈することになる。しかしながら、理論から反応メカニズムを推定することが主になるので、未知の電気化学反応では実際に反応が推定どおりに進んでいるかは定かでない。従来のめっき膜のような析出形態ならば電解反応をある段階で停止して析出物の構造解析を十分に行うことも可能であるが、ナノサイズの析出物は電極からの脱落や劣化が生じやすく解析が困難である。このようなナノサイズの析出物が生じる電極反応の解析には、反応部をその場 (in situ) で直接的に測定する評価方法が極めて有効である。そこで、我々は測定系に3電極型の電気化学セルを構築して、電極表面の反応物を顕微ラマン分光装置で直接測定する検討を進めている。この電気化学セルは、ラマン効果を増強するナノ構造電極を組み込んでいるので、溶液中における電極表面の分子種を対象としたラマン散乱光も感度良く検出することを可能にしている。

in situラマン分光測定で酢酸銅浴からの銅ナノ粒子の析出反応の解析を進めたところ、カソード近傍でいくつかの銅の化合物が中間生成物として存在していることを示唆する結果が得られてきている。電解液のpHや濃度、測定時の作用電極に印可した電位によって検出される化合物は変化するが、これまでのところCuO、Cu<sub>2</sub>O、Cu(OH)<sub>2</sub>の存在が確認されている<sup>7)</sup>。図13に、酢酸銅浴を用いてカソードの電位を-0.2 V (vs. Ag/AgCl) に維持しながらラマン分光測定して得られたスペクトルを示す。ラマンスペクトルの先行研究の結果を参照したところ<sup>8)</sup>、この電位制御の条件では主にCu<sub>2</sub>Oに由来するピークが検出されていた。カソード電位を-1.0 V (vs. Ag/AgCl) 以下としてもCu<sub>2</sub>Oのピークが混在する結果となっていた。このことから酸化物や水酸化物が銅ナノ粒子の前駆物質として逐次生成していく反応環境が電解初期に形成していると考えられる。おそらく、この反応環境は式(2)の水素発生に伴ってカソード近傍のpHがバルク溶液よりも高くなることによって形成される。この反応経路の概念を図14の銅-水系の電位-pH図(Pourbaix Diagram)へ図示した。実際の電位-pH図は銅塩の溶解で生じたアニオンや配位子との平衡も含んだ相図になることに注意されたい。電解反応初期に水素発生電位へ到達することによって水素の発生とともにOHイオンの濃縮によるアルカリ反応場が形成される。そのため、カソード近傍ではバルク溶液よりも高いpH環境となつて、ナノ粒子の前駆物質と考えられる水酸化物や酸化物を形成する電気化学反応が進行することになる。しかし、ベースのバルク溶液のpHが低すぎると水酸化物や酸化物の安定相に到達できず、一般的なデンドライト成長のメカニズムに則った析出過程を辿ることになる<sup>9)</sup>。また、バルク溶液のpHが高すぎる場合では、必然的に錯体の安定度が高い溶液なので錯体分解が進みづらい。そのため前駆物質の形成効率が低下し、粗大粉の析出頻度が高くなると考えられる。

以上の考察に基づき、本検討で実施した硫酸銅浴、ピロリン酸銅浴、酢酸銅浴の析出過程を図15にまとめた。

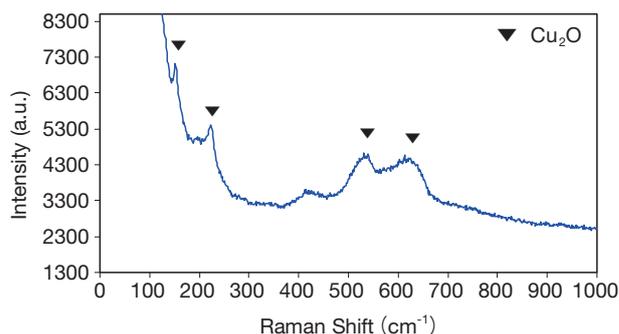


図13 酢酸銅浴中での電解還元下における電極表面上の in situ-ラマンスペクトル (カソード電位: -0.2 V vs. Ag/AgCl)  
In situ Raman spectrum on the surface of electrode under the electrochemical reduction using copper acetate bath. (cathodic potential: -0.2 V vs. Ag/AgCl)

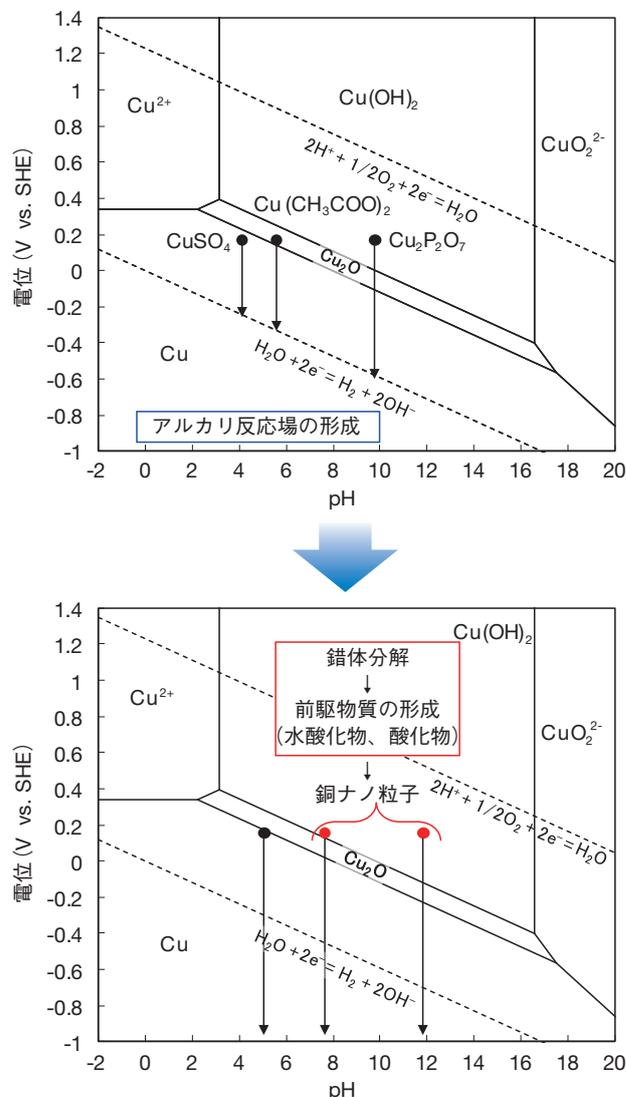


図14 電解還元による銅ナノ粒子合成に関する反応経路およびメカニズムの概略  
Overview of the reaction path and the mechanism of the synthesis of copper nanoparticles using the electrochemical reduction.

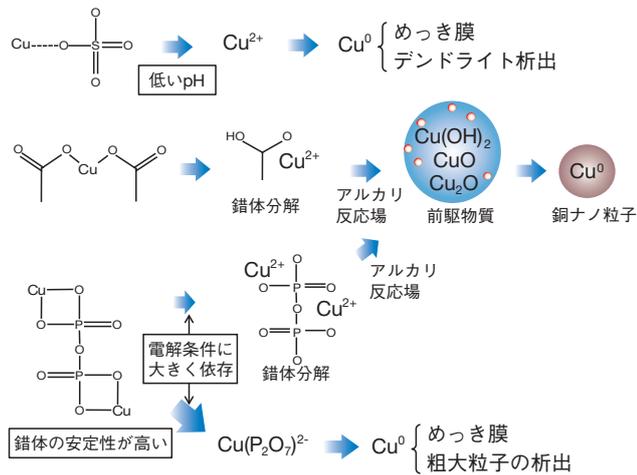


図 15 各銅塩溶液における銅ナノ粒子合成に関する反応経路の略図  
 The Schematic illustration of reaction path for the synthesis of the copper nanoparticles using each of the various copper salt solutions.

#### 4.2 銅ナノ粒子の焼結挙動

電解還元法で生成した銅ナノ粒子を有機溶媒によりインク化して焼結挙動を評価したところ、粒子間のネッキングが確認されたことから低温焼結性を有していることが示された。しかしながら、焼成膜の比抵抗はバルク銅の  $1.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  に比べると高い傾向にある。図10に示したSEM像を見ると、まだ空孔率が高くポーラスな構造であり、十分な導電パスが得られていないものと考えられる。今後、焼結状態に対して、粒子表面に存在している酸化物の影響、合成で得られる粒子サイズの影響を解析することで、焼成膜の低抵抗化の指針が得られるものと考えられる。

#### 5. おわりに

本稿では銅ナノ粒子を電解析出させるための基本的な指針を示した。電解浴の組成と通電条件を制御すれば一次粒子径 100 nm 以下の銅ナノ粒子を得ることが可能となる。特に電解浴の pH と錯体の安定度が製造条件として重要であった。in situ ラマン分光測定による解析の結果、酸化物や水酸化物が銅ナノ粒子の前駆物質として電極上に生成されている可能性が示唆された。また、電解還元プロセスで得られた銅ナノ粒子が  $200^\circ\text{C}$  程度の低温で焼結可能であることも確認された。

現在、本手法を低コストで環境負荷が少ない金属ナノ粒子の製造技術として確立させるべく開発に取り組んでいる。

#### 謝辞

本論文の作成にあたり、多くのご協力を頂いた早稲田大学先進理工学研究科の本間敬之教授、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構の齋藤美紀子教授に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) P. Pawlow: Z. Phys. Chem., **65** (1909), 1-35.
- 2) 石井智緒ら: “電解還元による金属ナノ粒子の合成”, 表面技術協会第126回講演大会, (2012), 27D-02.
- 3) Calusaru, Aurelian: “Electrodeposition of Metal Powders”, Elsevier Science & Technology (1979).
- 4) Gustaf Wranglen: “Electrodeposition of Metal Powders”, Journal of The Electrochemical Society, **97** (1950), 353-360.
- 5) 日本化学会: 化学便覧第四版 基礎編Ⅱ, 丸善株式会社, 1993.
- 6) 高橋志緒ら: J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., **60** (2012), 21-26.
- 7) 齋藤美紀子ら: “金属ナノ粒子電解生成における微細構造制御”, 電気化学会第79回大会, (2012), 1G-31.
- 8) Gediminas Niaura: Electrochimica Acta, **45** (2000), 3507-3519.
- 9) 深見一弘ら: 表面科学, **26** (2005), 757-761.