

# 電解銅粉の析出挙動および形態に及ぼす添加剤の影響

越智, 健太郎

<https://hdl.handle.net/2324/6787569>

---

出版情報：九州大学, 2022, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名 : 越智 健太郎

論 文 名 : 電解銅粉の析出挙動および形態に及ぼす添加剤の影響

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

本研究では電子材料用途の銅粉に求められる“微粒化”や、“高密度化”といった特性を持つ銅粉の開発を目標とし、電解液中での複数の添加剤について検討を行った。各添加剤が銅粉の電析挙動に及ぼす影響を電気化学測定法により解析するだけでなく、実際に銅粉を電析して、粉体形状に及ぼす添加剤の作用機構を調査した。また、実操業での量産性の可否についてもスケールアップした条件にて検討を行った。銅粉の電析形態の経時変化調査、銅粉層の断面観察および銅粉電析のモニタリング調査を実施することにより、電析メカニズムの解明を目指した。

本論文は全6章から成る。第1章では、本研究を始めるに至った背景について粉体電析の原理、電解金属粉の製造方法、電解銅粉の形状を制御するこれまでの研究の経緯、本論文の目的および構成を記した。

第2章では、電解銅粉の析出挙動および銅粉の形態に及ぼすハロゲン化物イオンの影響を電気化学測定法により調査した。銅粉の電析において、Cl<sup>-</sup>には復極効果、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>には分極効果があり、電流効率はCl<sup>-</sup>を添加すると高くなり、Br<sup>-</sup>を添加すると低くなることが分かった。Cl<sup>-</sup>を添加すると、銅粉の平均粒子径は小さくなり、またデンドライトの枝や幹が細く長く成長し、その結果タップ密度は小さくなった。一方、Br<sup>-</sup>を添加すると、分極効果により銅粉の結晶子サイズ、平均粒子径は小さくなり、タップ密度も小さくなることを示した。

第3章では、電解銅粉の析出挙動および銅粉の形態に及ぼす高分子添加剤と塩化物イオンの影響を調査した。高分子化合物にCl<sup>-</sup>を共存させると、Cu電析における分極効果が更に大きくなった。特にポリエチレングリコール(PEG)とCl<sup>-</sup>を共存させると、Cl<sup>-</sup>、PEGをそれぞれ単独で添加した場合と比較して、銅粉の粒径が大きく低下することが判明した。また、銅粉中のCの含有量にも大きな変化がないことから、銅粉の純度に対しても影響が小さいことが分かった。

第4章ではポリエチレンイミン(PEI)を含む溶液からの球状電解銅粉の作製を目指し、電解液にPEIを添加し、電解条件を調整することにより、粒径の小さい粒状銅粉の電析が可能であるかを調査し、更にその電析メカニズムについて考察した。電解液にPEI(平均分子量10000)を添加し、高い電流密度(3000 A・m<sup>-2</sup>)で電解を行い、10~60秒毎に電極表面に電析した銅粉を剥離することにより、平均粒子径が10 μm以下の粒状銅粉が電析可能である事が判明した。また、銅粉の粒径についても、通電時間によって制御できることを明らかにした。

第5章では電解銅粉の量産設備として使用される両極平板、底部排出型の電解槽を使用して、電解銅粉の粒径制御方法および量産性について検討した。第2章にて検討を行った塩化物イオンに加えて、銅イオン濃度、電流密度、銅粉の掻き落とし時間、電解液循環量および電解液の循環方法が粒子径形状に及ぼす影響について検証し、電解銅粉の微粒化および生産性の面から、適切な電解条

件について考察した。また、銅粉の掻き落とし時間が粒子形状に及ぼす影響について検討した結果、銅粉の電析は2段階で進んでいることが推察された。

第6章では、第5章で判明した銅粉の2段階電析理論の検証を行うため、銅粉の電析形態の経時変化調査、銅粉層の断面観察および銅粉電析のモニタリング調査を実施した。その結果、銅粉の電析は2段階の反応によって進むのではなく、陰極表面で不均一に進行していく事が判明した。銅粉の電析中、陰極表面には電流密度の大きい場所と、電流密度の小さい場所が存在した。すなわち、粒径の小さな銅粉と、粒径の大きな銅粉が陰極表面の異なる場所で同時に電析している事が分かった。陰極表面に電流密度の大きい箇所と、電流密度の小さい箇所が存在する事が、粗大粒子発生の原因であるならば、陰極表面の電流密度のばらつきを抑制することにより、粗大粒子の発生、および粒子形状のばらつきを抑制できる可能性があることが判明した。陰極表面の電流密度のばらつきを抑制する方法として、銅粉の掻き落とし時間を短縮すること、電解方法を定電流電解ではなく、定電圧電解にすることを提案した。

第7章は結論であり、各章で得られた結果をまとめている。