

電気泳動成形法による金属酸化物膜の作製

○ 向井麻紀、鎌田 海、松本泰道（熊本大）

はじめに

電気泳動成形法とは溶媒中に分散させた粉体を直流電界により基板上に堆積させる方法であり、金属、金属酸化物、蛍光体、有機高分子、ガラスなどのコーティング法および自立体の作製法として広く応用されている。

この手法は、粒子を懸濁させた分散媒中に電極を2本差し込み、直流を通電すると帯電した粒子が放電する電極に向かって移動し、電極に析出するという原理からなる。浴に使用する粒子はすでに完成された機能を有するために適切な条件を選択すれば、泳動によって粒子の組成ずれが起こらない。また、他の成膜プロセスと比較すると、析出速度が速い、厚膜の作製が可能、装置器具が簡便などの特長を持っている。⁽¹⁾

電気泳動成型法における電極つまり粒子を堆積させる基板は基本的に導電性のものであればあらゆる材料が使用できる。また、絶縁性の基板でもその表面にメッキを施すことで導電性を持たせて利用することも可能である。さらにカーボンを経基板に利用すると、粒子を堆積させた後の熱処理によりカーボンを消失させて電着粒子の自立膜を形成することも可能となる。

電気泳動成型法の電極は基本的に電子の授受を行う集電極としてのみ作用する。従って、電極材料の種類は密着性や成膜速度や密着性など作製した膜の特性に影響を及ぼさないと考えられてきた。

一方で、電極の種類が電着膜の形態に影響を与える結果もわずかであるが報告されている。水系の電着浴で高電圧印可時の副反応として水の分解による電極上での水素あるいは酸素ガス発生が起こる。ガス発生は電着膜の亀裂や孔などの構造欠陥の原因となる。この

場合、陰極にパラジウム電極を用いると、パラジウムが発生した水素を吸収することで均質な膜が得られる。⁽²⁾

本研究室では電気泳動成型法を用いた金属酸化物膜の作製法について、成膜条件やその機能性を検討してきた。その過程でハロゲン添加ケトン溶媒中の一酸化ケイ素微粒子の陰極上への電気泳動において、成膜速度が電極の種類によって大幅に異なることが見いだされた。特に、陽極の種類が成膜速度および膜の密着性に影響を与えることがわかった。本研究では様々な種類の金属を陽極に用いることで、陽極種が電気泳動の成膜速度におよぼす効果を詳細に調査し、その機構を解明した。

実験方法

電気泳動はビーカーセルを用いて様々な有機溶媒中（acetone、4 mM-I₂ added acetone、2-propanol）で行った。一酸化ケイ素（SiO）微粒子は試薬の SiO 塊をメノウ容器とボールを用いた遊星型ボールミルで粉砕することで得られた。電気泳動を行う前に SiO 粉末（2 g/L）を溶媒に均一に分散させるために5分間の超音波処理を行った。ステンレス（SUS304）、亜鉛、白金基板を電極（1 cm × 1 cm）として使用した（電極間距離:5 mm）。EPD は 30 °C の恒温槽内で一定電圧 50 V を 10 min 印可することで行った。電着後、析出膜の形態を電子顕微鏡（SEM）で観察し、膜表面および断面の組成分布を電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）で分析した。また、電極上への SiO 微粒子の電析量を電着前後の電極の重量変化から見積もった。

実験結果

Table 1 は各種有機溶媒を用いたときの SiO

微粒子の実験結果を示している。このとき陽極はステンレス基板を使用した。ヨウ素無添加有機溶媒中（アセトン、2-プロパノール）では SiO は陽極上のみに析出した。しかし、SiO の析出状態は不均一であった (Fig. 1(a))。ヨウ素無添加溶媒中では SiO 微粒子はわずかに正のゼータ電位を示すと考えられる。一方で、アセトンへのヨウ素添加により SiO は陰極上へ均一に析出した (Fig. 1(b))。また、ヨウ素添加系ではケトンへのヨウ素付加反応により生成したプロトンが SiO 粒子表面に吸着し、結果として微粒子が正に帯電して陰極上への析出が起こったと考えられる。

成膜速度に及ぼす電極種の影響を調査するために、3種類の陽極を用いてヨウ素添加アセトン溶媒中で電着を行った。その結果を Table 2 に示している。陽極に白金基板を用いると陰極上に不均一な SiO 膜が形成した。対照的に陽極として Zn や SUS を用いると、陰極上への SiO 析出量が大幅に増加し、均質な SiO 膜が得られた。また、陰極上の SiO 膜断面の EPMA 分析から膜中に Fe, Ni (SUS)や Zn などの陽極金属種が存在していることが確認された。これは、電圧印可時に陽極金属がアノード溶解を起こし、溶媒に放出された金属イオンが SiO 粒子表面にプロトンとともに吸着し、陰極上で電析したと考えられる。つまり、微粒子に吸着した金属イオンが浴のゼータ電位を増大させ成膜速度を加速させたと考えられる。このような陽極の溶解は溶媒に添加したハロゲン元素が腐食剤として作用しているためと考えられる。

以上のように、陽極の金属種と分散微粒子を同時に電析する手法は分散メッキに類似した新規な複合材料の作製法として有望であると考えられる。

- (1) 湿式プロセスハンドブック, 日刊工業新聞社 (1996).
- (2) T. Uchikoshi, et al., *J. Mater. Res.*, **16** 321 (2001).

問合わせ先

熊本大学工学部物質生命化学科 鎌田 海

TEL: (096) 342-3659

e-mail: kamada@chem.kumamoto-u.ac.jp

Table 1 Experimental results for EPD of SiO using various organic solvents and stainless steel electrodes.

Bath	Film Condition	SEM
Acetone	Anode: inhomogeneous Cathode: None	
2-propanol	Anode: inhomogeneous Cathode: None	Fig. 1(a)
Acetone + I ₂	Anode: None Cathode: Uniform	Fig. 1(b)

Table 2 Effect of anode material on EPD of SiO in iodine/acetone bath.

Anode	Film Condition	Deposition Amount (mg)
Pt	Anode: None Cathode: Inhomogeneous	<< 0.1
Zn	Anode: None Cathode: Uniform	4.1
SUS	Anode: None Cathode: Uniform	0.4

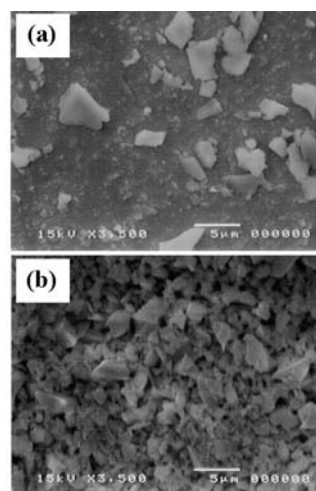


Figure 1 Typical SEM images of surface of SiO film prepared at 50 V for 10 min in various solvents. Stainless steel electrodes. (a) 2-propanol, (b) iodine/acetone (4 mM I₂).