

# バルブメタルのアノード溶解を利用した金属酸化物薄膜の合成

## Synthesis of Valve Metal Oxide Thin Films via Dissolution of Corresponding Metal Anodes

熊本大学工学部 ○鎌田 海 松本泰道

### 1. はじめに

バルブメタルと称される金属群の酸化物は、耐食性、誘電性など多様な機能性を示すため、表面にそれらの薄膜を形成することで材料の機能化が図られている。薄膜形成法としてゾルゲル法、スパッタ法などが挙げられるが、当研究室では金属イオンを含む溶液中の電気化学反応を利用した電極上へのセラミックス薄膜の堆積法として「ソフト溶液電気化学プロセス」を提案してきた。この手法は通常、水を溶媒に用いあらかじめ目的の金属イオンを溶解させる必要があるが、バルブメタル塩は難水溶性でありこの手法を適用するのが困難であった。そこで、これらの金属がアノード分極により溶解すること、および金属イオンが有機溶媒中で安定化することを利用して、適当な有機溶媒中でアノード溶解した金属イオンをカソード上で直接電析させる方法を考案した。本研究ではこの新規なバルブ金属酸化物薄膜の電気化学形成法の可能性を検討した。

### 2. 実験方法

電解は Fig. 1 に模式的に示した 2 極式セルを用いて行った。目的の金属板 (Ti, Al, Zr, Ta, Nb) を陽極、白金を陰極として使用した。溶媒にはハロゲン (I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>) を添加したアセトンを使用した。溶媒中に電極対を設置し、室温で定電圧を印加した。電解後、陽極表面や陰極上に析出した酸化物薄膜を SEM, UV-Vis, XRD, EPMA で分析した。また、陽極金属の溶媒中への溶出量および陰極上への電析量を ICP により定量した。

### 3. 結果および考察

バルブ金属のアノード溶解および陰極上への膜生成は、ハロゲンを添加したケトン溶媒中で進行することが確認された。アセトン中では次式の反応によりハロゲン化物イオン (X<sup>-</sup>) およびプロトンが生成し、支持電解質として作用する。



Fig. 2 に I<sub>2</sub> 添加 (20 mg / 20 ml) アセトン溶媒中で Ti 陽極を用いて定電圧 50V で電解した場合の電流値と溶媒への Ti 溶出量と陰極電析量の時間変化を示す。電解初期 (< 1 min) は Ti の溶出は観測されず、電流値の急激な減少がみられた 1 min 後から Ti が溶媒中に検出された。また、電解後の陽極 Ti 板の UV-Vis から Ti 上に TiO<sub>2</sub> 薄膜の成長が確認された。以上の結果から Ti の電析機構は次のように推察される。電解開始直後は主にアセトンの不純物である水の影響で Ti 板の陽極酸化が起こる。酸化物被膜成長が印加電圧に応じた限界厚に到達すると、被膜の溶解が始まり、アセトン中の X<sup>-</sup> の影響により促進される。溶出した Ti イオン (TiO<sup>2+</sup>) は陰極上で水の電解によって生成する OH<sup>-</sup> とともに水酸化物として電析すると考えられる。

Ti, Al, Zr ではヨウ素および臭素添加ケトン溶媒のいずれにおいても、陽極溶解および陰極への電析が起こった。しかしながら、Nb, Ta 陽極では臭素添加ケトン溶媒でのみ陰極上への膜形成が起こり、ヨウ素添加系では陽極酸化は進行するが、溶解は起こらなかった。この結果は、Nb や Ta が Ti などと比較して耐食性に優れていること、および臭化物イオンの腐食性がヨウ化物イオンよりも高いことによると考えられる。

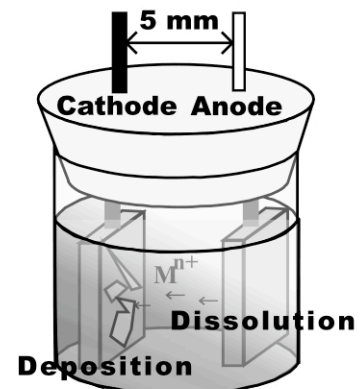


Fig. 1 Schematic model of the present electrolysis system.

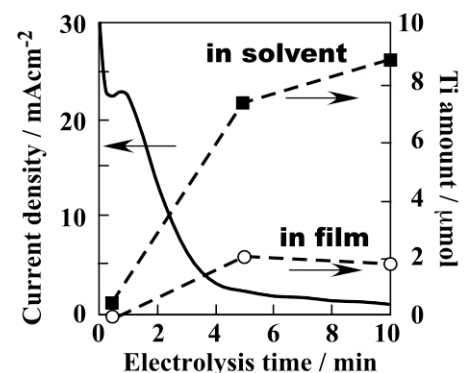


Fig. 2 Current density change and amount of Ti in the solvent and as deposited films as measured by ICP spectroscopy as a function of electrolysis time under application of 50 V.