

令和 4 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22035

研究課題名（和文）格子欠陥レベルで拡散経路を壅蔽する新奇酸化抑制機構の解明

研究課題名（英文）Study on the mechanism of novel method to control oxidation by block the diffusion path at the lattice defects level

研究代表者

柴山 環樹（SHIBAYAMA, TAMAKI）

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：10241564

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：Heイオンを純銅に照射すると表面に酸化物結晶や酸化皮膜の形成が抑制する現象を見出した。そこで、Heイオンを照射した純銅を大気中で低温酸化あるいは室温のNaOH水溶液中に浸漬し酸化させ、Heイオン照射量による銅表面や内部の微細組織や微細構造の変化について、収差補正走査透過型電子顕微鏡（Cs-STEM）などを使用して酸素の存在状態を原子レベルで観察・分析した。その結果、He格子間原子や照射欠陥が酸素の拡散バリア層となると共にHeイオン照射中に、表面に形成した炭素を主体とする皮膜により表面の酸化を抑制することが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気伝導に優れるが酸化しやすい純銅にHeイオンを照射し、格子間位置や粒界にHe原子が存在することによって酸素の拡散経路を塞ぎ酸化を抑制出来るか検討した。その結果、He格子間原子や照射欠陥が酸素の拡散バリア層となると共にHeイオン照射中に、表面に形成した炭素を主体とする皮膜により表面の酸化を抑制することが初めて明らかになった。薬剤を使用しないため電子部品の長寿命化や環境低負荷に貢献できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：He ion irradiated pure copper shows less oxide crystal or film formation on the surface. To study their oxidation resistance properties, He ion irradiated pure copper was oxidized in air at low temperatures or in NaOH aqueous solution at room temperature. After oxidation, the microstructure evolution on the surface and inside were evaluated in atomic scale by Cs-STEM/EELS, etc. As a result of microstructure investigations, it was clarified that the He interstitial atoms and irradiation defects would play a role of a diffusion barrier to oxygen, and the carbon-based film formed on the surface during He ion irradiation also suppressed the oxidation on the surface.

研究分野：量子ビーム工学

キーワード：Heイオン 銅 照射効果 酸化 拡散

1. 研究開始当初の背景

金属表面にナノスケールの凹凸(ナノバンプ)を水中プラズマ放電で形成させ、水中で紫外線を照射するとそれらを起点として様々な形態の酸化物ナノ結晶が成長する[1]。イオン照射でも照射される表面にイオンスパッタによりナノバンプが形成する。そこで、純銅に He イオンを照射し水中で紫外線を照射したところ、表面に酸化物結晶や酸化皮膜が形成しないことを発見した。図1に示すように、He イオン照射した(B)の領域では、銅酸化物の結晶や酸化皮膜が形成していないのに対して、未照射領域の(A)及び下部の未照射領域を露出させた(C)にのみ銅酸化物結晶が形成した。もし、この現象が銅の格子間位置や粒界に He 原子が存在することによって酸素の拡散経路を塞ぎ酸化を抑制しているとすれば、プリント基板や端子など電子部品に使用している銅の酸化抑制に塗布する防錆材や潤滑材あるいは高価なめっきも不要になり画期的な腐食防食法となり、電子部品の長寿命化や環境低負荷プロセスに貢献できると考えられる。そこで、「格子欠陥レベルで拡散経路を壅蔽する新奇酸化抑制機構の解明」を着想するに至った。

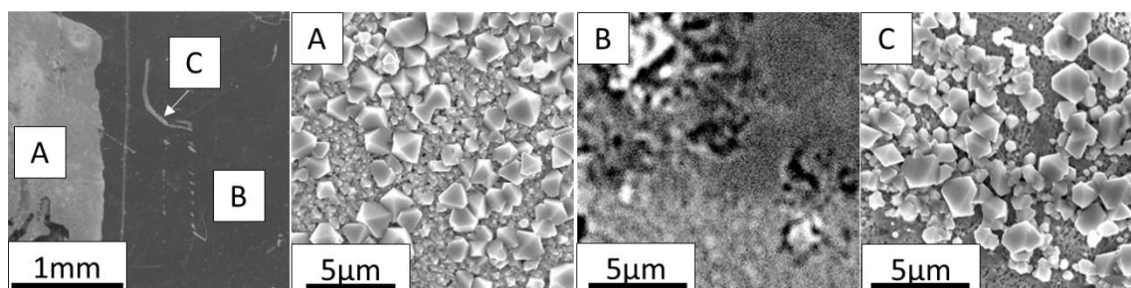


図1. He イオン照射後水中で紫外線照射した純銅表面のFE-SEM像、(A) 未照射領域、(B) He イオン照射領域、(C) 引っかいて He イオン照射領域を取り除いた領域

2. 研究の目的

本研究では、純銅結晶格子中の He と酸素の存在状態を原子レベルで明らかにするために、本学の収差補正走査透過型電子顕微鏡(収差補正 STEM)と附属する電子エネルギー損失分光(EELS)とエネルギー分散型 X 線分光(EDS)による解析と共に酸素ガス雰囲気中で原子レベルの高分解能観察が可能な複合量子ビーム超高压電子顕微鏡を用いて He の有無による銅の酸化の様子を原子レベルでその場観察し、He イオン照射による純銅の酸化抑制機構について解明することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、He イオン照射による酸化抑制機構について解明するため、鏡面研磨した多結晶(ニラコ、米国 MTI 社、99.99%up)と(100)、(110)、(111)単結晶(米国 MTI 社、99.99%up)の純銅に北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター複合量子ビーム顕微解析研究室のイオン加速器を利用して、100keV~200keV の He イオンを真空中($\approx 5 \times 10^{-4}$ Pa)で室温にて鏡面側に照射後、大気中で低温酸化あるいは室温の NaOH 水溶液中に浸漬し酸化させた。酸化後のイオン照射した銅表面や内部の微細組織や微細構造の変化の He イオン照射量依存性について、電界放出走査型電子顕微鏡(FE-SEM)や収差補正走査透過型電子顕微鏡(Cs-STEM)を使用して観察した。更に、表面に形成した皮膜について電子エネルギー損失分光(EELS)とエネルギー分散型 X 線分光(EDS)分析を行い、酸素の存在状態を原子レベルで評価すると共に酸化抑制機構について検討した。実験方法の詳細については、本研究の発表論文を参照されたい。

4. 研究成果

鏡面研磨した表面を AFM や FE-SEM で観察して、イオン照射前にピットや粒界部分での減肉が無いことを確認した。鏡面全体あるいは円形の穴が開いたマスクを被せてイオン照射と未照射領域を設けて、He イオンを真空中($\approx 5 \times 10^{-4}$ Pa)で室温にて鏡面側に照射した後、大気中に取り出して、光学顕微鏡と FE-SEM で表面の観察を行った。イオン照射後の表面は、顕著なイオンスパッタによる表面の凹凸は観察出来なかった。多結晶の場合も、イオン照射後に結晶粒の面方位によるスパッタイールドの違いにより粒界が観察できることは生じなかった。

大気中の酸化実験は、(I)電気炉内に高純度アルミナボートの上に照射面を上にして置き、室温から 200°C まで昇温して一定時間酸化する条件と (II) 予め 200°C に昇温しておいた電気炉内に同様にしてすばやく挿入して一定時間酸化する条件とで比較検討を行った。図2は、(I)の方法で大気中において低温酸化させた多結晶の純銅の(左)未照射、(右) 1.0×10^{16} ions/cm² 照射した試料の光学顕微鏡写真である。未照射試料は、全面が酸化によって変色している。一方、マスク

を被せて照射した試料は、マスクの下の未照射領域は、未照射試料と同様に酸化して変色していたが、He イオンが照射された領域は照射前と同様な銅色を呈しており、その変化は目視では困難であった。

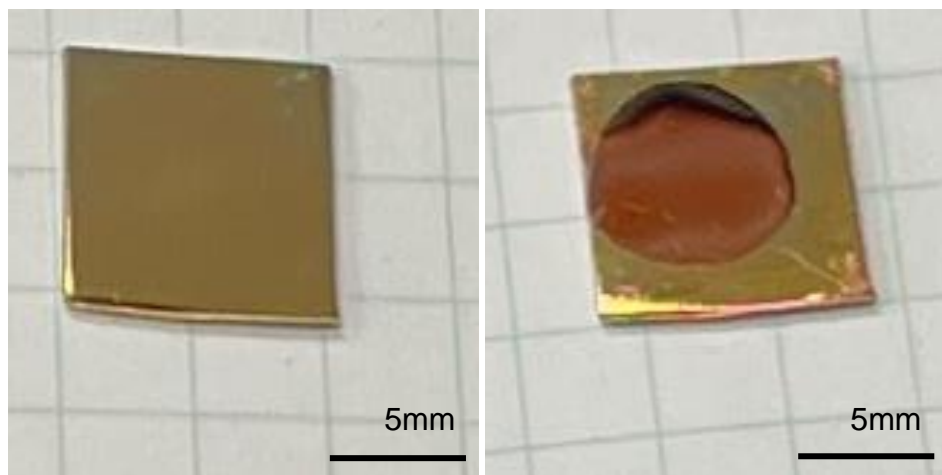


図 2. 大気中で低温酸化後の光学顕微鏡写真、(左) 未照射試料、(右) 1.0×10^{16} ions/cm² He イオン照射試料

そこで、FE-SEM に附属する EDS 分析とラマン顕微鏡による化学分析と結合状態について検討を行った。その結果、未照射の試料表面は、EDS により銅と酸素に加えてバックグラウンドレベル程度の炭素が検出され、ラマン分光から CuO のピークは明瞭でなく Cu₂O のピークが観察できた。一方、照射領域は EDS で炭素のピークが観察できた。

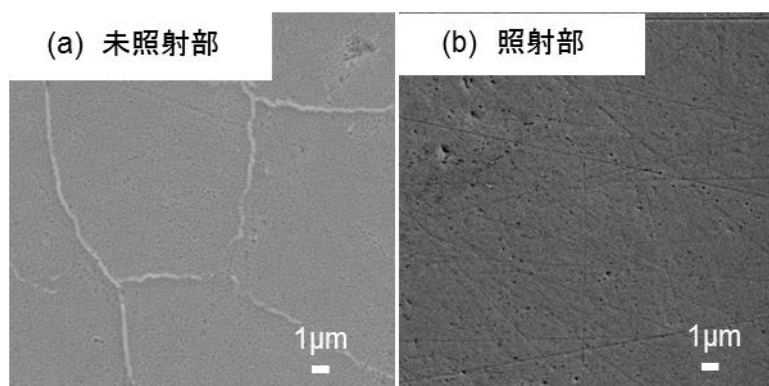


図 3. 大気中で低温酸化後の FE-SEM 写真、(左) 未照射試料、(右) 1.0×10^{16} ions/cm² He イオン照射試料

図 3 は、大気中で低温酸化後の FE-SEM 写真である。(左) の未照射試料は、粒界が粒内より優先的に酸化が促進して酸化物が形成したため、粒界が明瞭に観察できた。一方、(右) に示す 1.0×10^{16} ions/cm² He イオン照射試料は、研磨傷が確認できることから、形成した酸化皮膜は極薄いことが示唆される。FIB により断面観察試料を作製し、表面に形成した酸化皮膜の厚さ方向の組織変化についても評価した。これらの結果をまとめて、参考文献の 2、3 に公表したので参照されたい。以上、本研究では He 格子間原子や照射欠陥が酸素の拡散バリア層となると共に He イオン照射中に、表面に形成した炭素を主体とする皮膜により表面の酸化を抑制することが明らかになった。本学の共同利用施設、文部科学省の MANBOU、ナノテクノロジープラットフォーム事業を通じて機器利用を行った。研究に携わった学生、院生、技術職員各位に感謝します。

参考文献

1. Jeem, M., Zhang, L., Ishioka, J., Shibayama, T., Iwasaki, T., Kato, T. and Watanabe, S., Tuning opto-electrical properties of ZnO nanorods with excitonic defects via submerged illumination, *Nano Letters*, 3(17), (2017) pp. 2088-2093.
2. Yang Subing, Nakagawa Yuki, Shibayama Tamaki, An investigation of surface contamination introduced during He⁺ implantation and subsequent effects on the thermal oxidation of Cu, *Applied Surface Science*, 579, (2022) pp. 152163-152163.
3. Yang Subing, Nakagawa Yuki, Shibayama Tamaki, Tailored copper oxidation in alkaline aqueous solution after helium cation implantation, *Applied Surface Science*, 591, (2022) pp. 153087-153087.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yang Subing, Nakagawa Yuki, Kondo Minako, Shibayama Tamaki	4. 巻 211
2. 論文標題 Anisotropic defect distribution in He+-irradiated 4H-SiC: Effect of stress on defect distribution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 116845 ~ 116845
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.actamat.2021.116845	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 Yang Subing, Nakagawa Yuki, Shibayama Tamaki	4. 巻 579
2. 論文標題 An investigation of surface contamination introduced during He+ implantation and subsequent effects on the thermal oxidation of Cu	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 152163 ~ 152163
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apsusc.2021.152163	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 Yang Subing, Nakagawa Yuki, Shibayama Tamaki	4. 巻 591
2. 論文標題 Tailored copper oxidation in alkaline aqueous solution after helium cation implantation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 153087 ~ 153087
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apsusc.2022.153087	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1件（うち招待講演 1件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 S. Yang, Y. Nakagawa and T. Shibayama
2. 発表標題 Non-destructive evaluation of the strain distribution in ion irradiated wide-gap semiconductors for MOSFETs
3. 学会等名 13th Polish-Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022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
研究 分担 者	中川 祐貴 (Yuki Nakagawa) (00787153)	北海道大学・工学研究院・助教 (10101)	

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
---------	---------