

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01670

研究課題名（和文）陽極酸化によるSiC表面加工技術の体系化と構造材料・電子材料への展開

研究課題名（英文）Systematic understanding on surface processing by anodization of SiC, and its application in structural and electronic materials

研究代表者

深見 一弘（Fukami, Kazuhiro）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60452322

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：シリコンカーバイドやダイヤモンドは物理的にも化学的にも安定であり、表面加工が難しい材料である。本研究では、陽極酸化技術をこれらの材料へ適応するための前処理方法として高エネルギーイオン照射による点欠陥生成や中赤外自由電子レーザー照射による格子振動励起の適応可能性について検討した。シリコンカーバイドの場合、L0とT0の格子振動モードが存在するが、T0モード励起で陽極酸化が促進されることを明らかにした。また、濃厚水溶液を用いることで、均質なSiO<sub>2</sub>薄膜をSiC表面へ電気化学的に形成できることも分かった。一方、ダイヤモンドの陽極酸化もイオン照射による欠陥形成により促進されることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではシリコンカーバイドやダイヤモンドといった次世代半導体として期待される材料の表面加工法を確立した点が最も意義のある結果といえる。Siの表面加工はSiをベースとしたエレクトロニクスの基盤技術であったが、同様の処理をシリコンカーバイドやダイヤモンドに対して行う方法論は未開拓であった。本研究により、格子欠陥の制御や格子振動励起によってこれら難加工材の電気化学反応活性を向上させられることが明らかとなり、今後、この手法を洗練させることで難加工材の新たな表面処理技術として一般化できるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：Since silicon carbide and diamond are stable materials, their surface processing is extremely difficult. In this study, we investigated how the formation of point defects generated by high-energy ion irradiation and phonon excitation by mid-infrared free electron laser irradiation affect the anodization of these materials. In the case of silicon carbide, the L0 and T0 phonon modes exist, and we clarified that the T0 mode excitation promotes the anodization of silicon carbide. We also found that a homogeneous SiO<sub>2</sub> thin layer was electrochemically formed on the SiC surface by using a concentrated aqueous solution. In addition, we demonstrated that the anodization of a boron-doped diamond was also promoted by the defect formation by high-energy ion irradiation.

研究分野：材料電気化学

キーワード：陽極酸化 シリコンカーバイド ダイヤモンド

## 1. 研究開始当初の背景

シリコンカーバイド (SiC) は高い熱安定性、機械強度、化学安定性を有することを特徴とし、航空宇宙用構造材料として注目を集めている。その広いバンドギャップも注目され、省エネパワーデバイス用半導体としての利用も拡大の一途を辿っている。幅広い分野へ SiC を応用展開するためには、その表面加工は必要不可欠である。しかし、高い安定性を有する SiC の表面加工は機械的手法、化学的手法を問わず極めて困難であった。

一方、金属 Al の表面処理に代表されるように、陽極酸化技術はバリア皮膜（酸化物の均一薄膜）やポーラス構造など、多彩な表面構造の形成を可能にする強力な材料工学的加工法の一つである。実際、バリア皮膜は電解コンデンサ、ポーラス構造は意匠性を付与したスマートフォンのボディに利用され、応用例は多岐にわたる。陽極酸化により SiC の表面を金属 Al のように加工することができれば、構造材料や電子材料への応用展開が強く期待され、材料加工分野におけるブレイクスルーになると考えられる。

我々は、原子力材料の研究において中性子照射による格子欠陥生成が SiC の腐食を誘発するという知見に着目し、格子欠陥を生成した SiC では電気化学的に腐食が進行すること、ドーパントの種類によって腐食速度に差が生じることを報告してきた。これを発端に、SiC の格子欠陥を制御することが SiC 加工における一つの突破口であると着想し、格子欠陥を生成した SiC 表面を陽極酸化することにより表面をマクロポーラス化することに成功するとともに、C（炭素）空孔とドーパントである N（窒素）の組み合わせ (V<sub>C</sub>-N 対) が H<sub>2</sub>O の酸素原子と適度に相互作用し、SiO<sub>2</sub> の形成を経て SiC が溶解していることを明らかにしてきた。しかし、これまでの成果は陽極酸化による SiC 表面加工の一例を示したにすぎず、種々の条件下での SiC の陽極酸化現象を体系化することにより、金属 Al の陽極酸化のように、目的に応じた多彩な表面構造制御が SiC でも可能であるのではないかと考えるに至った。

## 2. 研究の目的

上述の知見を出発点に、SiC 結晶格子への摂動付与（格子欠陥生成・格子振動励起）による活性化法、ならびに自由水の濃度制御による陽極酸化構造の制御を達成し、SiC 陽極酸化の手法を体系化することを第一の目的とした（基礎課題）。体系化した SiC 陽極酸化により得られた『ポーラス SiC』と『SiC 上のバリア皮膜』を活用し、ポーラス SiC への電析による SiC 基 Al 複合材料創製、電子材料に資する SiC 上への高品質バリア皮膜創製も目指すことも併せて検討した。具体的には、SiC への自由電子レーザー照射による前処理が SiC の酸化に及ぼす影響の調査、超濃厚電解液を用いた SiC 表面上への高品質 SiO<sub>2</sub> 被膜形成、SiC 類似材料としてダイヤモンドを用いた検討の 3 つの課題に取り組んだ。

## 3. 研究の方法

自由電子レーザー照射による前処理が SiC の酸化に及ぼす影響の調査では、京都大学中赤外自由電子レーザー (KU-FEL) を使い、SiC の LO および TO モードの格子振動に対応する波長のレーザー照射を前処理として行った。その後、実験室で三電極方式を用いた電気化学測定を実施した。

超濃厚電解液を用いた SiC 表面上への高品質 SiO<sub>2</sub> 被膜形成では、濃厚電解質水溶液として濃

度  $18.5 \text{ mol kg}^{-1}$  の LiCl 水溶液を用いた。この溶液中で SiC を陽極酸化することにより SiC 表面へ SiO<sub>2</sub> 被膜の形成を試みた。

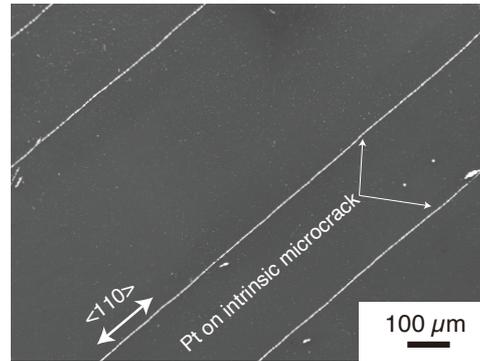
ダイヤモンドを用いた陽極酸化の検討では、ボロン (B) ドープダイヤモンド (BDD) を電極に用いた検討を行った。前処理として 5.2 MeV の Si(II)イオンを BDD 電極へ照射し、その後に実験室で三電極方式により電気化学測定を実施した。

#### 4. 研究成果

自由電子レーザー照射による前処理が SiC の酸化に及ぼす影響の調査では、イオン照射よりも非破壊的な改質手法として中赤外自由電子レーザー (MIR-FEL) による選択的格子振動励起に着目し、SiC の 2 つの格子振動モード (LO、TO モード) を励起することによる SiC の電気化学活性の変化について検討した。LO モードに比べて TO モードの FEL 照射によって SiC の酸化電流が増大することを見出した。また、電気化学インピーダンス測定によって半導体特性が FEL 照射後も維持されていることが確認できた。FEL 照射による酸化電流の増大を利用して、SiC 上への白金 (Pt) 無電解めっきを試みた。その結果、LO モード励起では FEL 未照射試料と同様、白金はほとんど析出しなかったが、TO モード励起では FEL 照射領域全体で Pt 析出が顕著に増大することが分かった。この反応性の違いは、FEL 照射により形成するショックレー型の積層欠陥の密度の差に起因することを見出した。

陽極酸化による SiC 上への酸化膜形成では、自由水を極限まで減らした電解液である濃厚 LiCl 水溶液の適用可能性を検討した。電気化学

(a) LO mode excitation



(b) TO mode excitation

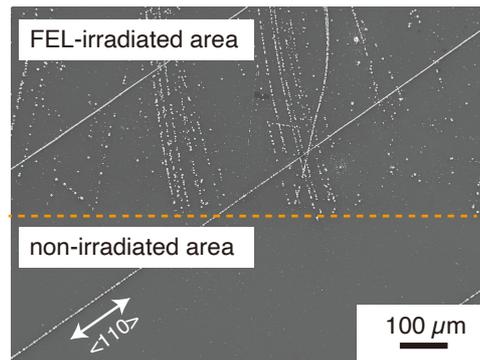


図 1. 照射モードの違いによる Pt 置換めっきの析出挙動の差。(a)は LO モード励起、(b)は TO モード励起の前処理を行った SiC に対し Pt 置換めっきを行った表面の様子。

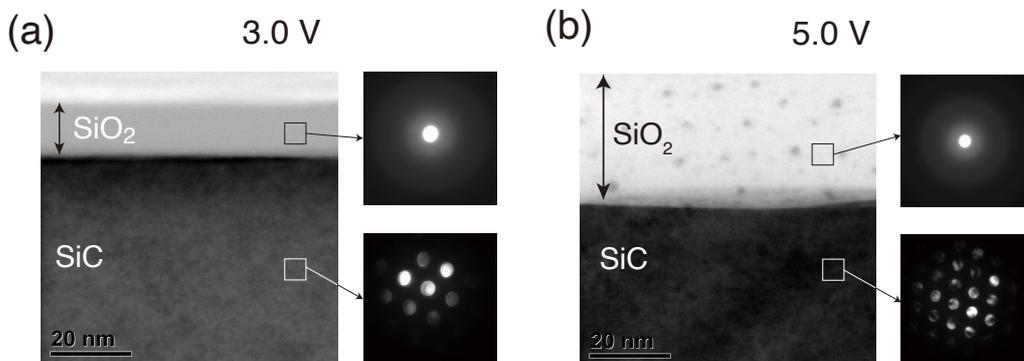


図 2. 濃厚 LiCl 電解液で陽極酸化した後の断面方向からみた SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の様子とナノビーム回折結果。(a)と(b)はそれぞれ 3.0 V および 5.0 V vs. Ag|AgCl sat. KCl で陽極酸化した結果を示す。

測定から、濃厚 LiCl 水溶液を用いることで 3 V と 5 V (vs. Ag/AgCl sat. KCl) に酸化ピークが存在し、希薄水溶液とは異なり不動態化が顕著であることを見出した。2つの酸化ピークの電位でそれぞれ定電位電解を行い、得られる酸化膜について評価したところ、希薄水溶液では表面で酸化物の核発生が多く起こるために表面凹凸が大きく、かつポーラス化するのに対して、濃厚 LiCl 水溶液を用いることで自由水が減少し核発生を抑制できることを見出した (図 2)。また酸化膜の密度と膜厚について評価を行ったところ、濃厚 LiCl 水溶液中では SiO<sub>2</sub> と SiC の間に理想的な SiO<sub>2</sub> 密度よりも密度が大きい SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> の界面層が存在していることが分かった。

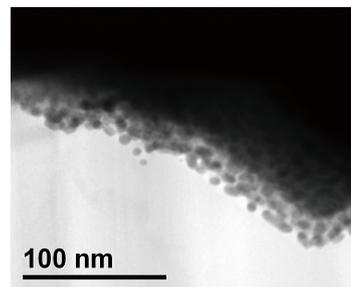


図 3. イオン照射後の BDD を陽極酸化することにより得られたポーラスダイヤモンドの断面 TEM 像。

次に、ダイヤモンドを用いた陽極酸化に関する検討について検討した。図 3 にイオン照射および陽極酸化を実施した BDD の断面 TEM 像を示す。イオン照射と陽極酸化を 4 時間行った試料の表面には図 3 に示すようなナノポアが形成した。XPS により表面の化学状態を分析したところ、図 4b に示すようにイオン照射によって未処理の BDD では検出されなかった sp<sup>2</sup> 混成軌道による炭素結合 (sp<sup>2</sup> 炭素) の生成が確認された。電解を実施したところ図 4c に示すように sp<sup>2</sup> 炭素のシグナルは消失し、sp<sup>3</sup> 混成軌道による炭素結合 (sp<sup>3</sup> 炭素) の大部分が C-H 結合へ変化したことが確認された。BDD が水素終端されていることを鑑みると、C-H 結合由来の強いシグナルは表面のナノポーラス化に起因すると考えられる。酢酸を含む電解液を陽分極するとコルベ電解反応でみられるようにメチルラジカルが生成すること、sp<sup>2</sup> 炭素は sp<sup>3</sup> 炭素よりも反応性が高いことから、メチルラジカルが sp<sup>2</sup> 炭素と選択的に反応し、BDD の表面がナノポーラス化したと結論付けた。

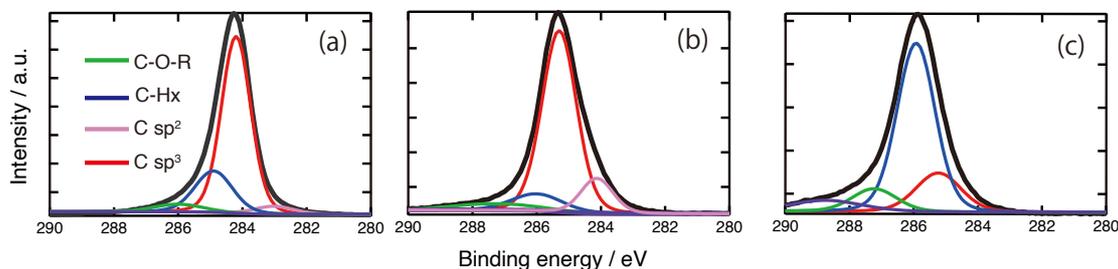


図 4. 各処理段階における BDD 表面の XPS 測定結果。(a) は洗浄のみ、(b) はイオン照射のみ、(c) はイオン照射後に陽極酸化処理を実施した BDD の XPS 測定結果を示す。

以上の検討から、SiC やダイヤモンドのような物理的にも化学的にも安定な難加工材を陽極酸化により処理する方法として、前処理により格子欠陥を制御することで電気化学反応活性を向上させる戦略が機能しうることを実証した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Murakami Yuki, Murase Kuniaki, Fukami Kazuhiro	4. 巻 127
2. 論文標題 Smooth Thin Film of a CoNiCu Medium-Entropy Alloy Consisting of Single Nanometer-Sized Grains Formed by Electrodeposition in a Water-in-Oil Emulsion	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4696 ~ 4703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c08033	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 Yuki Murakami, Yuki Maeda, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase, Kazuhiro Fukami	4. 巻 128
2. 論文標題 Electrodeposition of a CoNiCu medium-entropy alloy in a water-in-oil emulsion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 107057 ~ 107057
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2021.107057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yuki Maeda, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase, Kazuhiro Fukami	4. 巻 132
2. 論文標題 High-density and low-roughness anodic oxide formed on SiC in highly concentrated LiCl aqueous solution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 107138 ~ 107138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2021.107138	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kazuhiro Fukami, Akihiro Sakurai, Takamitsu Tsujimoto, Masaki Yamagami, Atsushi Kitada, Kota Morimoto, Kiho Nishioka, Shuji Nakanishi, Yusuke Yoshikane, Toshimitsu Nagao, Jun-ichi Katayama, Kuniaki Murase	4. 巻 136
2. 論文標題 Macroscopically uniform and flat lithium thin film formed by electrodeposition using multicomponent additives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 107238 ~ 107238
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2022.107238	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yuki Maeda, Heishun Zen, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase, Kazuhiro Fukami	4. 巻 13
2. 論文標題 Enhancement of Oxidation of Silicon Carbide Originating from Stacking Faults Formed by Mode-Selective Phonon Excitation Using a Mid-Infrared Free Electron Laser	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 2956 ~ 2962
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.2c00464	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 Chenghao Lin, Yuki Maeda, Kuniaki Murase, Kazuhiro Fukami	4. 巻 149
2. 論文標題 Nanoporous boron-doped diamond produced by a combination of high-energy ion irradiation and anodization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 107473 ~ 107473
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2023.107473	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 深見一弘
2. 発表標題 格子欠陥に起因する電気化学活性制御によるSiCの陽極酸化
3. 学会等名 第37回アノード酸化皮膜の機能化部会 (ARS) 三河コンファレンス (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 深見一弘
2. 発表標題 シリコンのアノード酸化の基礎
3. 学会等名 アノード酸化皮膜の機能化部会 (ARS) 第109回例会「2022年度チュートリアル: アノード酸化の基礎」 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazuhiro Fukami
2. 発表標題 Surface Processing by Electrochemical Reactions Toward Energy Applications
3. 学会等名 e-conversion conference 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 深見一弘
2. 発表標題 格子欠陥に着目した電気化学活性制御によるSiCの表面加工
3. 学会等名 日本金属学会2022秋期講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林成浩, 前田有輝, 北田敦, 邑瀬邦明, 深見一弘
2. 発表標題 陽極酸化によるホウ素ドーブダイヤモンドのナノポーラス化
3. 学会等名 表面技術協会第146回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 深見一弘
2. 発表標題 陽極酸化と電析を駆使した材料表面の微細加工
3. 学会等名 令和4年度 第1回表面物性研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村上勇樹, 北田敦, 邑瀬邦明, 深見一弘
2. 発表標題 エマルジョンを用いたCoNiCuミディアムエントロピー合金電析: 添加剤による平滑化
3. 学会等名 表面技術協会第146回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村上勇樹, 邑瀬邦明, 深見一弘
2. 発表標題 C4mimCl-H2O浴からのCrCoNiミディアムエントロピー合金電析
3. 学会等名 表面技術協会第147回講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村上勇樹, 前田有輝, 北田敦, 邑瀬邦明, 深見一弘
2. 発表標題 Water-in-oil型エマルジョンを用いたCoNiCuミディアムエントロピー合金電析
3. 学会等名 表面技術協会第144回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上勇樹, 前田有輝, 北田敦, 邑瀬邦明, 深見一弘
2. 発表標題 エマルジョンの安定化によるCoNiCuミディアムエントロピー合金の平滑電析
3. 学会等名 第23回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前田有輝, 北田敦, 全炳俊, 邑瀬邦明, 深見一弘
2. 発表標題 赤外自由電子レーザーを用いた格子振動励起とSiC のアノード酸化挙動の関係
3. 学会等名 表面技術協会第145回講演大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 多元系合金めっき膜の生成方法	発明者 深見一弘, 村上勇樹, 邑瀬邦明	権利者 京都大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-025550	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

深見一弘 研究業績 <a href="http://www.echem.mtl.kyoto-u.ac.jp/fukami-list1r.html">http://www.echem.mtl.kyoto-u.ac.jp/fukami-list1r.html</a> 深見一弘 Publication list <a href="http://www.echem.mtl.kyoto-u.ac.jp/fukami-list1r.html">http://www.echem.mtl.kyoto-u.ac.jp/fukami-list1r.html</a>
--

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	北田 敦  (Kitada Atsushi)  (30636254)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授    (12601)	

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