

陽極酸化によるシリコンカーバイドの表面加工技術の開拓

材料工学専攻 材質制御学研究室（邑瀬研究室）
博士後期課程 3年 前田 有輝

研究背景

めっき、皮膜形成、表面微細加工などに代表される材料の表面加工技術は材料のそのもの特性を十分に発揮するためだけではなく、機械的特性や耐酸化性など新たな機能を材料に付与することができるために応用上極めて重要な技術である。その中で電気化学反応を利用した表面加工は簡便かつ複雑形状の材料にも適用可能なプロセスであるために、表面加工技術の一翼を担っている。電気化学的手法による表面加工は材料そのものを化学的に反応させることで加工を行う。しかし近年では強度や耐食性に優れた材料が多く登場し、そのような安定な材料を化学的に反応させることは困難であることが課題となっている。

その最たる例として、シリコンカーバイド(SiC)という材料が挙げられる。SiCは物理的にも化学的にも安定な材料として古くから研磨剤などに利用されてきた。近年では高品質なバルク SiC 結晶や SiC ファイバーなどの作製ができるようになり、半導体材料や複合材料など幅広い応用が期待されている材料である。しかし安定性の高い SiC は従来の表面加工手法をそのまま適用することができず、あらゆる応用において SiC の加工性の悪さが問題となっている。そこで我々は、この問題を解決すべく 電気化学手法による SiC の表面加工の実現に向けて研究を行っている。

電気化学分野において SiC は、1990 年代に Si との類似性から電気化学による表面の微細構造作製が注目された。しかし Si と異なり化学的に非常に不活性な SiC を反応させることが困難であったために、SiC は電気化学反応に関与しない安定な材料として触媒担持材料などへの適用が現在主流となっている。そこで本研究では本来不活性な SiC を電気化学的に反応させる手段として① SiC そのものを反応しやすくなるように改質する ② 表面加工に適した電解液を探索するという2つのアプローチから研究を行ってきた。

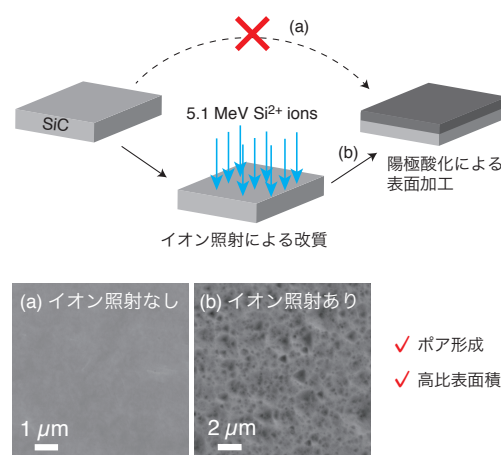


図1 イオン照射と陽極酸化による表面加工。

① SiC の改質による表面加工 [1,2]

SiC の改質に関して、原子力材料分野において「SiC に高エネルギーイオン照射を行うと腐食が加速する」という報告に着目した [3]。この報告をイオン照射によって SiC の反応性が向上していると捉え、SiC の表面加工への応用可能性を検討した。

その結果、イオン照射と陽極酸化*を組み合わせることによって、これまで安定性の高さ

* 材料に正の電位を印加することで酸化を促進させ、表面に皮膜を作製する手法。アルミニウム、チタン、シリコンの表面加工によく用いられる。用いる電解液の種類によって緻密な酸化膜（バリア型被膜）の形成の他に、細孔を有する皮膜（ポーラス皮膜）を形成できることが知られている。

ゆえに作製が困難であったマクロポーラス SiC（表面に孔径が数百 nm 程度の細孔をもつ SiC）の作製に成功した（図 1）。ポーラス SiC は高比表面積化により、ガスセンサーや電気二重層キャパシタ、複合材料などへの応用が期待されている。

加えてイオン照射による SiC の反応性の起源について検討を行った。その結果、SiC 中の不純物元素（ドーパント）が反応性に関与しており、ドーパントが窒素のとき反応が促進、アルミニウムときは逆に抑制されることを見出した。そして窒素を添加した場合には、イオン照射によってできる炭素空孔—窒素対（ V_C-N 対）が電解液中の水との反応に活性をもつために、SiC の反応が促進されるということが明らかとなった（図 2）。このことから SiC を反応させるためには、水との反応性を制御することが必要であることがわかった。

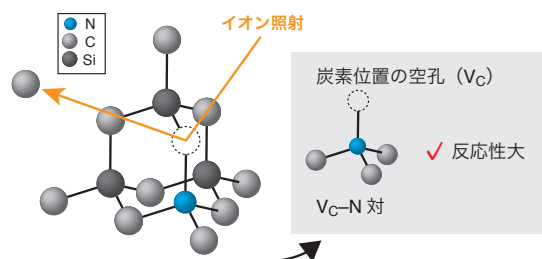


図 2 イオン照射によって SiC 中にできる構造の模式図。

② 表面加工に適した電解液の探索

①の結果から電解液中の水が SiC の反応制御の鍵となると考え、SiC の表面加工に適した電解液の探索を行っている。そこで着目しているのが濃厚水溶液（図 3）である。

濃厚水溶液とは溶質の濃度を極限まで上昇させ、自由水（イオンに配位していない水分子）の量が極めて少ない水溶液のことを指す。濃厚水溶液中で SiC の陽極酸化を行い、電解液中の自由水の量が SiC の反応性や表面構造にどのような変化が生じるか、またその応用可能性について検討を行っている。

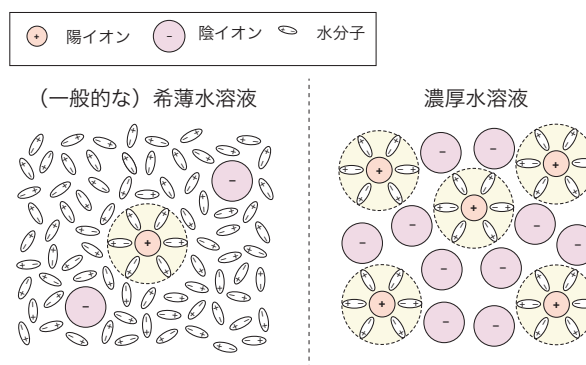


図 3 濃厚水溶液の概念図

今後の展望

本研究から SiC の改質による表面加工が可能であることおよび、SiC の反応には電解液中の水が鍵となっていることが明らかとなった。この結果から SiC の表面加工の指針を示すことができたと考えている。この知見は酸化膜形成だけでなく、SiC 表面への微細構造形成などにも適用可能であると考えられ、さらに多彩な SiC 表面加工およびその応用が期待できる。

参考文献

- [1] Y. Maeda et al., *Electrochem. Commun.*, **91**, 15 (2018).
- [2] Y. Maeda et al., *J. Phys. Chem. C*, **124**, 11032 (2020).
- [3] S. Kondo et al., *Corros. Sci.*, **112**, 402 (2016).