

アモルファスシリコンカーバイド光電極開発

〔研究代表者〕 竹内和歌奈（工学部電気学科）

〔共同研究者〕 安原重雄（㈱ジャパン・アドバンスト・ケミカルズ（JAC））

研究成果の概要

水素エネルギー需要が高まる中、二酸化炭素を排出しない水素生成方法に注目が集まっている。その手法の一つとして、光によって水を分解し水素を生成する光電極を用いた水素生成方法がある。光電極は酸化物や半導体が候補として挙げられてきた。その中でもシリコンカーバイド（SiC）はエネルギーバンドギャップが広すぎず、エネルギーバンドギャップ中に水の酸化還元電位があり有望な材料である。これまで、SiC 単結晶の基板等で実験が進められてきたが、SiC の単結晶基板は高価であり、実用化に向けては低コスト化も重要である。

これまで、我々のグループはビニルシラン原料単体で熱化学気相成長法を用いて低温でアモルファス SiC 膜の形成を行ってきた。本研究ではこれまでの知見を活かして、アモルファス SiC 膜の光電極応用を目指すものである。光電極応用に向けては p 型 SiC 膜の形成が必要であるため、本年度では、まず p 型ドーパント原料の探索および光電極応用に向けた評価を行った。

本年度の結果として、ドーパント原料はトリメチルアルミニウム(TMA)をビニルシラン原料に同時供給を行うことで、SiC 膜中に Al が導入され、4 短針測定結果から抵抗率の減少が確認できた。更に、p 型 Si 基板に SiC 薄膜を成長した a-SiC/p-Si 試料では p 型 Si 基板や 4H-SiC 基板よりも光パルス照射による電流変化では大きな変化が得られた。また、Al の導入量を調整することで、膜の抵抗を下げられ大きな電流が流れることを確認した。この知見はアモルファス SiC 膜の光電極応用の可能性を示した。今後、Al のドーピング量の調整と活性化率の増加、試料構造の最適化を行うことで、高効率化が見込める。

研究分野：半導体材料物性、半導体デバイス評価

キーワード：SiC、CVD、光電極、水素生成、ビニルシラン

1. 研究開始当初の背景

水素社会の推進により、水素エネルギーの需要が高まる中、二酸化炭素を排出しない水素生成方法に注目が集まっている。その中で、外部電源を用いない太陽光から直接水素が生成できる光電極を使った水電解は魅力的な方法の一つである。

この方法は太陽光を半導体等で形成された光電極に直接照射し、電極内で生成された電子・正孔を使って水を分解し、水素と酸素を生成させるものである。光電極にするための条件としては水の理想分解電圧1.23 Vを超えるエネルギーバンドギャップを持ち、酸化還元電位がバンドギャップ中に存在し、化学的に安定で酸化還元反応

に耐えること、光吸収量が大きいことである。

これまで、様々な半導体やTiO₂などの酸化物半導体など検討されてきた。しかしながら、バンドギャップが大きすぎると紫外光などの高いエネルギーしか使えず、太陽光を効果的に使用できず効率が上がらない。また、可視光を有効的に使える材料は水の酸化還元電位がバンドギャップ中にないこと、酸化物以外では陽極の酸化に弱いことなどそれぞれに課題があり、材料開発は未だ途上である。その中で、光電極の有望な材料としてシリコンカーバイド（SiC）がある。

これまで、加藤らのグループは高品質なエピタキシャル成長による結晶系のSiC基板を用いた光電極応用に向け

た特性を報告してきた。彼らは、陰極として水素生成側のp型SiCであれば腐食なく使用可能であり、 E_g の小さな3C-SiCが適していると報告している。しかし、高品質なエピタキシャル膜は非常に高価になるとともに、3C-SiCの場合、一般的には格子定数の大きく離れたSi基板を用いるため、界面に転位などの欠陥が多く存在する。そのため、理論効率に比べ低いのが現状である。光電極は太陽電池のようにコストの面を考えると単純な高品質化では採算が取れないと考えられる。

そこで、我々はアモルファスSiC膜に着目した。アモルファス膜であれば、エピタキシャル成長膜とは異なり、下地基板の種類によらないで成長可能である。そのため、金属基板なども視野に入れることができ、電極構造の設計自由度が向上するとともに、半導体中の抵抗を抑制することも可能となる。

一方で、これまで我々はビニルシラン原料単体を用いて、化学気相成長法により、様々な基板上にSiCを堆積してきた。SiC膜の導電性制御としてはビニルシランにリン原料を混合しCVD法により、n型SiCの形成を可能としてきた。一方で、光電極として適していると考えられるp型アモルファスSiCは未達成である。

2. 研究の目的

本研究では、p型アモルファスSiCを成長させるために、p型ドーパント原料を選択し、Si基板上にp型SiC薄膜の形成を試みた。また、アモルファスSiC膜の光電極の可能性について調査した。

3. 研究の方法

SiC 薄膜はホットウォール型化学気相成長 (CVD) 装置を用いて Si 基板上に成長させた。SiC の原料ガスはビニルシラン原料であり、ドーパント原料としてトリメチルアルミニウム(TMA)を用いた。キャリアガスは Ar ガスを用いた。成長温度は 800°C、成長圧力は 1 Torr、成長時間は 1 時間である。TMA の導入量は At ガスを用いてバブリングにより供給を行った。ガス流量の調整はニードルバルブの開口長(ALNV:0 mm から 0.5 mm)で調整を行った。評価は膜厚を走査型電子顕微鏡(SEM)、膜質をフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)、抵抗率を 4 短針法、Al の導入量および組成比評価は X 線光電子分光法(XPS)

を用いて行った。また、光電極応用に向けた評価はアクリル製の電気化学測定用のセルの作用極に SiC を対極に Pt、参照電極として Ag/AgCl を用いた。作用極と対極のセルの間の隔膜はナフィオンを用いた。SiC 電極に当たるように外部から 380 nm の波長の光を導入した。

4. 研究成果

断面 SEM 観察結果から、TMA の導入量の変化に影響を受けず、膜厚はおおよそ 100 nm 前後 SiC 薄膜が成長した。図 1 に FT-IR 測定結果を示す。ニードルバルブの開口長 ALNV を大きくしても、0.25 mm までは 780 cm^{-1} 付近に観測される Si-C 結合由来のピークのみ観測した。一方で、ALNV0.5 mm まで大きくすると、1300 cm^{-1} 付近と Si-C 結合より低波数側の成分が増加した。Al が Si-C の主成分以上に導入された可能性が示唆される。

そこで、Al の導入量を確認するために、XPS 測定を行った。TMA 導入無しの試料では Al2p 由来のピークは観測されなかった。一方、TMA を導入した試料では全て Al のピークが観測された。そこで、Si2p、C1s、Al2p で観測されたピークから組成比を求めた結果を図 2 に示す。図 2 から、ALNV の増加に従い、Al の組成が増加していることがわかる。また、アンドープ試料では Si と C の比がほぼ 1:1 に近いが、TMA の増加に従って、C/Si 比が増加していることがわかる。これは大量の TMA の導入により未分解のメチル基の取り込みを示唆している。

アンドープの高抵抗 Si 基板上に成長させた SiC 薄膜の抵抗率を 4 短針測定を用いて評価を行った。TMA を同時供給していない SiC 薄膜では抵抗が高く、抵抗率の算出が出来なかった。一方で、ニードルバルブの開口長 0.05 mm

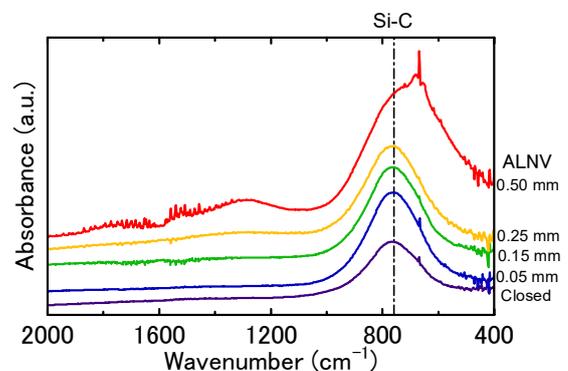


図 1 ニードルバルブの開口長(ALNV)を変化させて成長させた高抵抗 Si 基板上の SiC 薄膜の FT-IR 結果。

の TMA 導入試料では抵抗が下がり、抵抗率の減少が見られた。ニードルバルブの開口長が一番大きな 0.5 mm では約 $0.5 \Omega \text{cm}$ と低抵抗膜を示した。

電気化学測定は p 型 Si 基板上に成長させた SiC 薄膜を用いて評価を行った。電流がほとんど流れないバイアス条件下で光による光パルスによる時間変化を測定した (図 3 に示す)。光による変化量は a-SiC/p 型 Si 試料が一番大きく、その次に p 型 Si 基板、n 型 4H-SiC 基板となった。光パルスを導入すると、a-SiC/p 型 Si 試料、p 型 Si 基板は負の電流が流れる。一方で、n 型 4H-SiC は光の導入によって、正の電流が流れた。これは生成された少数キャリアが a-SiC/p 型 Si 試料、p 型 Si 基板では電子、n 型 4H-SiC では正孔であることを示している。

図 4 に光パルス導入によるサイクリックボルタモグラムの示す。バルブの開口長を変え、更に TMA の導入量を更に下げるため、パルス供給により減らした試料 (0.05 mm

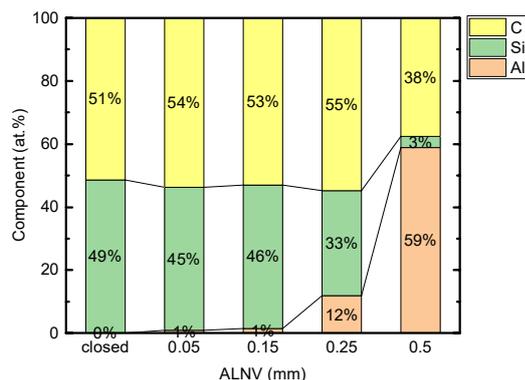


図 2 XPS 測定結果から得られた ALNV の増加による SiC 薄膜中の C、Si、Al の組成比変化。

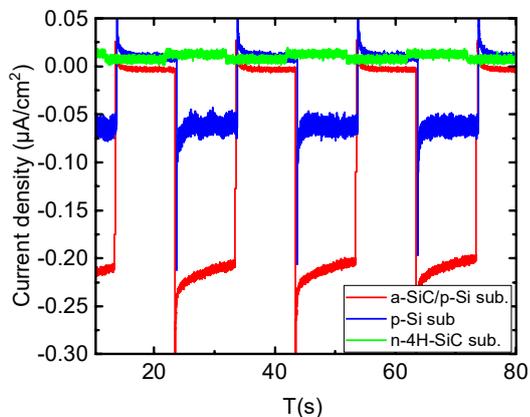


図 3 光パルス導入による電流変化。

pulse) に対して評価を行った。アンドープ SiC 薄膜試料

(w/o TMA) は光応答が見られるが、抵抗が高く電流が流れ難いことが分かる。一方、TMA 同時供給により Al がドーピングされた試料ではアンドープに比べて同じ電圧値で見た場合に、電流値が大きくなった。パルス供給により TMA 導入量減らした試料は中でも一番電流が良く流れた。更に、アンドープ試料およびパルス供給試料では光パルスの応答が見られた。これらの結果から、ドーピング量の調整、試料構造の検討により光電極としての特性を高められる可能性を見出した。

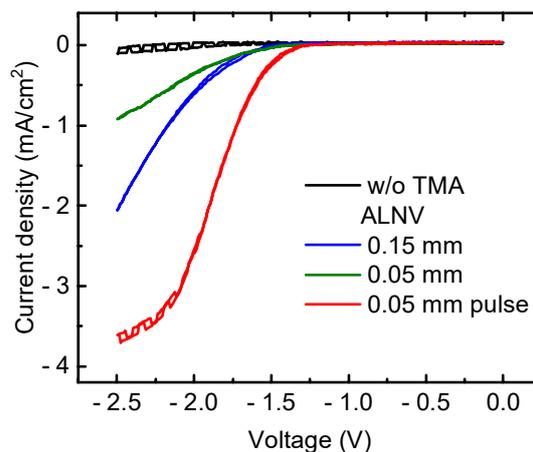


図 4 Al の導入量の異なる光パルス導入したサイクリックボルタモグラム。

5. 本研究に関する発表

(1) Yuuki Tsuchiizu, Takuhiro Hasegawa, Kouki Ono, Sigeo Yasuhara and Wakana Takeuchi, “Investigation of *in-situ* Al doping for p-type SiC thin films using trimethylaluminum introduced into vinylsilane” ISPlasma2023/IC-PLANTS2023, Gifu University, March 5 – 9, 08P-P4-44 (2023).