

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（株式会社ジャパン・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。昨年度はトリメチルアルミニウム（TMA）をビニルシランに同時供給し Al ドープ SiC 膜の形成に成功した。更に、SiC/p-Si 基板の構造において光パルス導入で光応答がみられた。一方で SiC 膜のみの特性を明らかにするため、本年度は SiO₂/Si 基板上に Al 導入 SiC 薄膜を形成し、光応答について調べた。本年度の結果として、成長温度、TMA 流量を変えた試料を作製し、標準光源の光パルス応答および、様々な LED 波長での評価を行った。電極構造を工夫し、横方向に電流を取り出すことで、SiO₂ 上の SiC 膜単体の光応答の結果が得られた。光を当てない時にはほとんど電流が流れない一方で、光を導入すると電流が流れた。また、1000°C 試料では異なる波長の LED 光源でも電流値の変化が見られなかった。一方で、800°C、900°C 試料は電流値の波長依存性が得られ、膜厚が大きく変わらないにもかかわらず 800°C では電流値は小さかった。また、900°C では光ありなしの変化量に一番大きな差が得られた。これは単純に膜厚ではなく正常条件で膜質やバンドギャップの変化によると考えられる。

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、昨年度はp型アモルファスSiCに向けて、トリメチルアルミニウム(TMA)をビニルシランに混合して導入しAl導入SiC膜を作製した。さらに、光電極に向けてSi基板の上にアモルファスSiC膜およびAlドープSiC膜の紫外域での光応答の特性を報告した。しかしながら、Si基板上のSiC薄膜の積層構造での評価であったため、SiC薄膜のみの特性を知る必要がある。

2. 研究の目的

本研究ではSiO₂付きSi基板の上にAl導入アモルファスSiC膜を形成し、Al量の変化や成長温度の影響およびSiC薄膜のみの光応答を明らかにすることを目的とする。

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SiO₂付きSi基板に成長させた。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から1000°Cで変化させ、成長圧力は1 Torr、成長時間はできるだけ同じ膜厚になるように予備実験から得られた膜厚から成長レートを算出し、時間を調整した。TMAの導入量はArガスを用いてバブリングにより供給を行い、ガス流量の調整はマスフローコントローラーを用いて1.6~10 sccm流した。膜厚評価を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。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(図1)。

作用極と対極のセルの間の隔膜はナフィオンを用いた。光はアクリル製容器の側壁から図のように導入した。用いた光は浜松フォトニクス標準光源および朝日分光の光反応LED光源 CL シリーズ(波長は364 nm から 960 nm)である。SiC膜のみ測定ができるように、SiO₂/Si基板上に成長させた試料を図2のように横方向からインジウムガリウム合金でオームック接触を取り、銅テープで裏面に配線した。

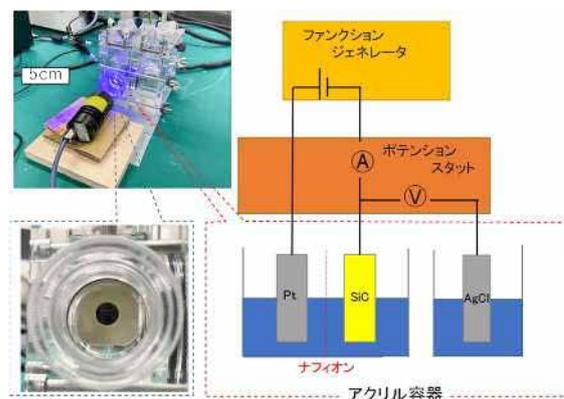


図1 光電気化学測定の実験セットアップ

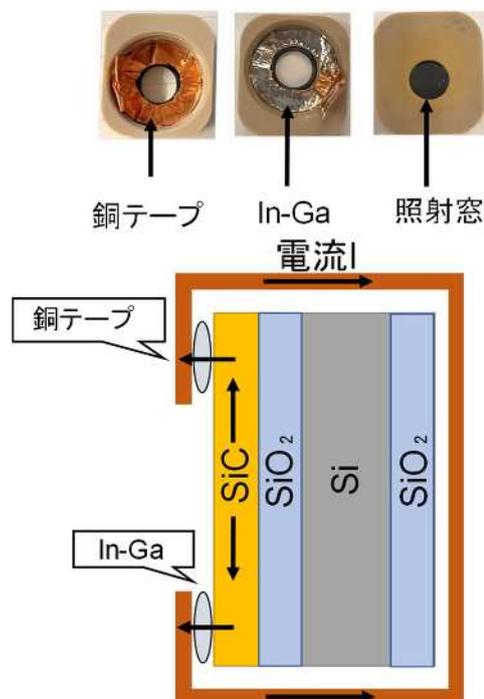


図2 SiC薄膜だけを測定するための電極セットアップ

4. 研究成果

図 3(a)に成長温度および TMA 流量を変えて成長させた SiC 膜の断面 SEM 像を示し、図 3(b)に成長レートをまとめた。10 sccm の 4 μm を除いて、およそ 400 nm \sim 700 nm 程度の膜厚である。図 3(b)より成長レートは 800 $^{\circ}\text{C}$ TMA が 3.4 sccm 以下では約 500nm/h である。TMA が 3.4 sccm 以下では成長レートは大きく変わっていないことが分かる。一方で、10 sccm の試料は 4 μm となった。この値は 1000 $^{\circ}\text{C}$ TMA 1.6 sccm 試料と同程度の成長レートである。図 4 にサイクリックボルタモグラフを示す。代表的な結果として、試料は 900 $^{\circ}\text{C}$ 1.6 sccm の試料の結果を示す。光なしではほとんど電流が流れないのに対して、標準光源を連続的に照射すること電流が流れた。さらに、光をパルスで導入すると、パルス形状の電流応答となり、光に対して応答していることが分かる。

図 5 に光パルスを導入したときの ON と OFF の変化量の最大値を TMA 流量に対してプロットした。900 $^{\circ}\text{C}$ TMA 1.6 sccm 試料の変化量が一番大きくなった。また、800 $^{\circ}\text{C}$ 10 sccm 試料では膜厚が 4 μm と他に比べて大きいにも関わらず変化量は大きくない。膜質も大きく影響しているか考えられる。そこで、波長を変えて測定を行った。TMA 1.6 sccm で成長温度が 800 $^{\circ}\text{C}$ 、900 $^{\circ}\text{C}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$ の結果を示す。1000 $^{\circ}\text{C}$ 試料では波長の依存性がみられない一方で、900 $^{\circ}\text{C}$ 、800 $^{\circ}\text{C}$ では波長で電流値が変わった。また、

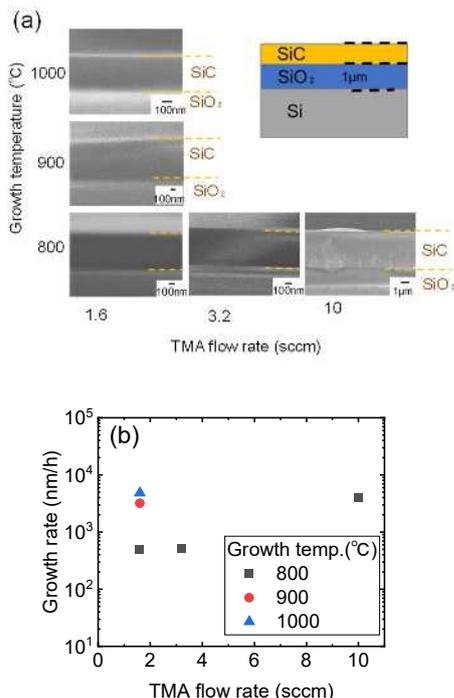


図 3(a)断面 SEM と(b)成長レート

800 $^{\circ}\text{C}$ は 900 $^{\circ}\text{C}$ と比べると値が小さい。これは、結晶の品質やバンドギャップが変わっていることが要因と考えられる。

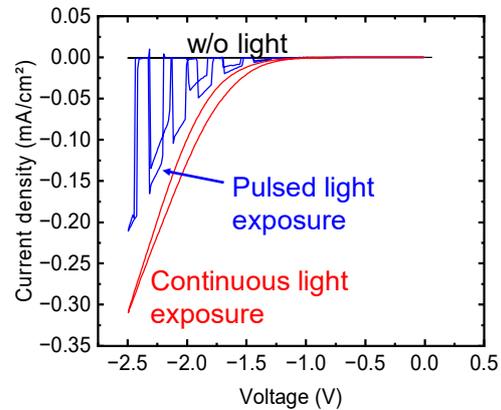


図 4 900 $^{\circ}\text{C}$ 1.6 sccm 試料のサイクリックボルタモグラフ結果。光源は標準光源。

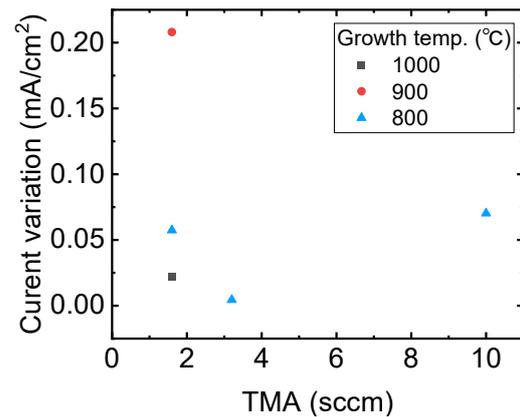


図 5 光パルスを導入時の変化量の最大値

5. 本研究に関する発表

[雑誌論文] (計 1 件)

1. Y. Tsuchiizu, K. Ono, K. Uehara, N. Taoka, S. Yasuhara and W. Takeuchi, "Formation of Al-incorporated SiC thin films by chemical vapor deposition of vinylsilane mixed with trimethylaluminum", *Jpn. J. Appl. Phys.* **63** 03SP44 (2024). DOI 10.35848/1347-4065/ad2134

[学会発表] (計 5 件)

1. K. Ono et. al., "Cellular Response to Electrical Stimulation on Carbon Nanowalls Coated with Silicon Carbide", AEPSE2023, (BPEX, Busan city, Korea), Tu1b-5 (Oral), 7 November (2023).
2. Y. Tsuchiizu, K. Ono, K. Uehara, S. Yasuhara, W. Takeuchi, "Formation of In-situ Al Doped SiC Thin Film", ICDF2023, Sendai, Japan, OS3-5 (Oral), 7 November (2023).
他 2 件