

# 新規ビニルシラン原料を用いて CVD 法により成長させた SiC 薄膜評価

[研究代表者] 竹内和歌奈 (工学部電気学科)

## 研究成果の概要

本研究では真にクリーンな水素製造が可能な水電解の電極を安価で普及しやすくするためのコーティング技術に関する研究である。安価な卑金属等に導電性を持たせた化学的安定なシリコンカーバイド (SiC) 膜を耐腐食半導体電極の作製を目指すため、まずはドーピング原料の探索のために、SiC 原料と相性の良い、リン原料を探すため、PF<sub>3</sub> とトリフェニルリン原料で *in-situ* ドーピングを行った。トリフェニルリン原料ではドーピングが出来ず、PF<sub>3</sub> のみ、低抵抗化が観測された。PF<sub>3</sub> 原料を用いることで、光電子分光法から PF<sub>3</sub> 原料の流量増加で P 組成比の増加が観測され、4 短針法からの結果、PF<sub>3</sub> 原料の流量増加で低抵抗化の傾向が得られた。また、低抵抗 Si 基板上に成長させた P ドープの SiC 電極の電気化学測定から PF<sub>3</sub> 流量の変化で異なる結果を得た。基板上に堆積させる SiC 薄膜のドーピング量の調整をすることで、電極性能を制御できる可能性を見出した。

**研究分野：**半導体デバイス、結晶成長

**キーワード：**SiC、半導体電極、水電解

## 1. 研究開始当初の背景

水素はエネルギーの発生時に二酸化炭素を排出しないことから理想的なクリーンエネルギー源として注目されている。一方、現在、水素は化石燃料から製造されることが主流であり、製造時に化石燃料が消費され、二酸化炭素を発生する。そのため、太陽光発電等の再生利用可能エネルギーを利用した水電解による水素製造が実現できれば、水素を真にクリーンなエネルギー源とすることができる。

水電解では、陰電極で還元反応より水素が、また、陽電極では酸化反応により酸素が発生する。従って、水電解による激しい化学反応により、金属電極では腐食や酸化が起こることが知られている。そのため電極劣化により水素の製造効率は時間とともに低下することが問題である。電極劣化を防ぐためにプラチナ、イリジウムなどの反応性の低い貴金属が必要となる。しかし、貴金属は埋蔵量が少なく、コストも高く普及の妨げとなる。

そこで、我々は化学的安定であり、地球上に元素が多く存在するシリコンカーバイド (SiC) に着目してきた。SiC はさらにバンドギャップ内に水素及び酸素生成可能な電位があり、半導体材料であることから添加する不純物の種類や濃度によって、フェルミレベルを自由に決定すること

ができ、高水素生成効率の設計をすることが可能である。

これまで原料メーカーとの共同研究により、未市販のビニルシラン原料を用いて化学気相成長 (CVD) 法により Si と C が 1 : 1 の SiC の形成に成功してきた。一方でドーピングについてはリン原料で低抵抗化の知見を得たものもまだドーピングガス種の選定等不十分である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的としてリン原料を変えて、*in-situ* ドーピングを行い、その膜質、抵抗率、電極性能を調べる。

## 3. 研究の方法

SiC 薄膜は熱化学気相成長 (CVD) 法を用いて成長を行った。SiC 原料はビニルシラン、ドーピングガスとして、トリフェニルリン、PF<sub>3</sub> を用いて、それぞれ真空チャンバー内に混合し成長を行った。成長温度は約 800°C である。

## 4. 研究成果

図 1 に異なる PF<sub>3</sub> 流量で成膜した SiC 薄膜のフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) の結果を示す。Si-C と C-Hn 結合に起因するピークが顕著に観測された。C-Hn 結合はビニル

シランの原料の未分解の成分と考えられる。Si-C 結合のピーク位置は PF<sub>3</sub> 流量を変えてもほとんど変わっていない。このことから、ドーピングとして導入した PF<sub>3</sub> によって SiC の組成が大きく変化していないことがわかる。次にドーピングによって P 原料が導入されたか X 線光電子分光法によって評価を行った。図 2 に PF<sub>3</sub> 原料の供給量に対する P とドーピングガス原料に含まれる F 組成比を示す。組成比は C1s、Si2p、P2p、F1s 軌道から求めた。P 組成は PF<sub>3</sub> 原料の流量増加に伴って、増加した。一方、F 組成も PF<sub>3</sub> 原料の増加と共に増加した。この結果は未分解または F の取り込みが含まれることを示唆している。従って、導入された P は全てが活性化していない可能性がある。

そこで、次に電気的特性を 4 短針法により行った。結果を図 3 に示す。概ね PF<sub>3</sub> の増加と共に抵抗率が減少した。一方で、PF<sub>3</sub> の供給量が少ない試料でも低抵抗の試料もあること、組成比に比べて抵抗率が高いことから、ドーパントとして寄与している P 原料が少ないと考えられる。未分解の取り組みを減らすことにより、更なる低抵抗化は期待できる。そこで、P 原料をトリフェニルリン原料で行った。

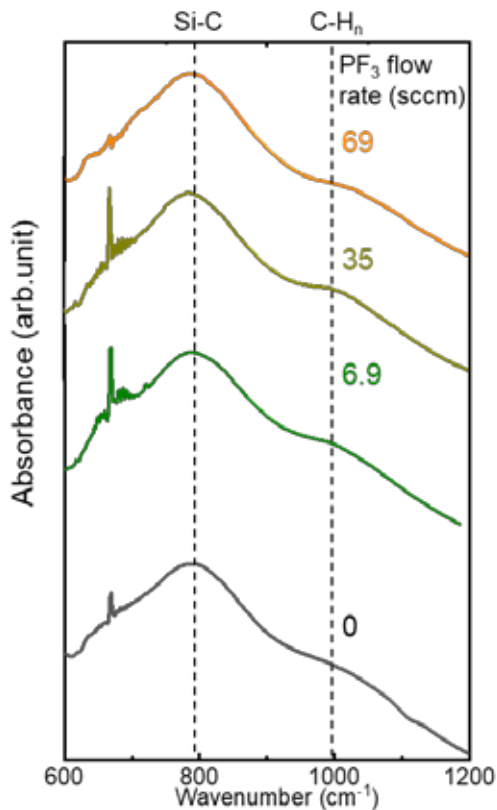


図 1. 様々な PF<sub>3</sub> 流量で成膜した SiC の FT-IR 結果。

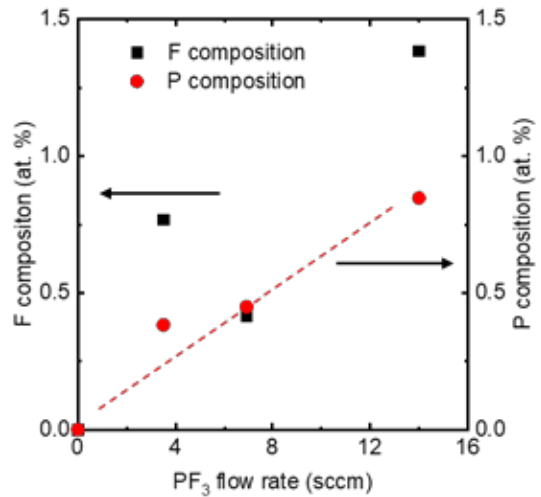


図 2. SiC 膜中の F、P 組成比。

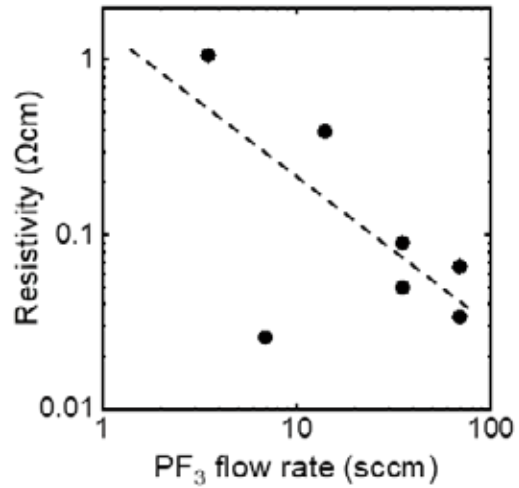


図 2. SiC 膜中の F、P 組成。

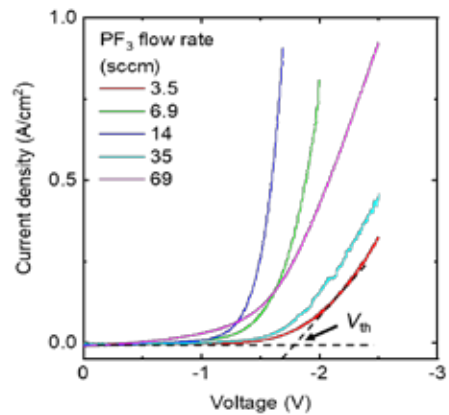


図 3. SiC 電極のサイクリックボルタモグラム。

しかしながら、全く膜の抵抗が下がらなかった。原料の蒸気圧もしくは、原料の分解が不十分であったと考えられる。

次に、SiC が水溶液と接したときの表面電位の変化を調べるために、KCl 溶液と SiC 電極を用いてサイクリックボルタメトリ法を行った。図 4 に様々な PF<sub>3</sub> ガス流量で低抵

抗 Si 基板に成膜した SiC 電極のサイクリックボルタモグラムを示す。電圧をかけていくと水素の生成に寄与する電流が観測され、PF<sub>3</sub> ガス流量で異なる挙動を示した。そこで、水素が生成し始める電圧を閾値電圧  $V_{th}$  と定義し、ドーピング濃度の違いについて検討を行った。基板は同じである一方で、SiC 膜のドーピング量が異なることで特性が大きく変化した。この結果は PF<sub>3</sub> の流量を調整することで電流が流れたす電圧を変えられる可能性を示唆している。基板上に堆積させる SiC 薄膜のドーピング量の調整をすることで、電極性能を制御できる可能性を見出した。