

ミスト CVD 法による新規酸化硫化ガリウム混晶半導体の 創製と光電子デバイス応用

鳥取大学 工学部電気情報系学科 赤岩和明

Invention and Optoelectronics Application of Gallium Oxy-Sulfide Alloy Semiconductor by
using Mist Chemical Vapor Deposition Method

Kazuaki Akaiwa

Department of Information and electronics engineering, Tottori University

新規ワイドギャップ半導体である酸化ガリウム (Ga_2O_3) の光電子デバイス応用上の課題である P 型導電制御を達成するため、 Ga_2O_3 に硫化ガリウム (Ga_2S_3) を混晶させた酸化硫化ガリウム ($\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$) 混晶の創製を目的に研究を行った。成長方法には酸化物、および硫化物の結晶成長が可能なミスト CVD 法を用いた。成長条件の最適化により、水を溶媒とした原料溶液において、最大で S 混晶比 10% 程度までの $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$ 混晶薄膜の作製に成功したが、結晶性の薄膜が得られず、作製した混晶薄膜は全て非晶質であった。今後、成長条件の更なる最適化により、単結晶の $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$ 混晶薄膜を得られるように努力を続ける。

The aim of this research is to create a new alloy of $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$, which is an alloy of Ga_2O_3 with Ga_2S_3 , in order to control the energy level of valence band and achieve p-type conductivity control in Ga_2O_3 . As a growth method, we applied mist chemical vapor deposition method, which is capable to grow sulfide films as well as oxide films. By optimization of growth condition, $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$ alloy films with a maximum alloy ratio of sulfur up to 10% was grown, although all the films were amorphous. We will continue the effort to create crystalline $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$ alloy films by further optimization of growth condition.

1. 研究背景

酸化ガリウム (Ga_2O_3) は約 5.0 eV の非常に大きなバンドギャップ値をもつ事から、深紫外光領域で動作する光デバイスや超高耐圧パワーデバイスなど新規の光電子デバイス応用が期待される次世代のワイドギャップ半導体である。これまでに Ga_2O_3 を用いたトランジスタやダイオードが開発され、その優れた材料特性に起因する良好なデバイス特性を示す結果が得られ¹⁾、本材料の半導体素材としての優れたポテンシャルが広く認知され、ここ数年で本分野の研究が大きく加速する事になった。一方で Ga_2O_3 では、半導体としての応用上重要である P 型導電性の制御が困難であるという課題が未解決問題として残っており、本問題を解決できれば、PN 接合の実現により、発光デバイスやアバランシェフォトダイオード (APD: avalanche photo diode)、また絶縁ゲートバイポーラドランジスタなどの、より高度な光電子デバイスへの応用が可能になる。 Ga_2O_3 において P 型導電

性が困難である原因は価電子帯エネルギー位置が深いため、アクセプタ準位が深いエネルギー位置に形成される事に主因があり、第一原理計算による結果では Zn, Mg などのアクセプタの不純物準位は価電子帯から約 1 eV 程度の深さにあるため、室温での活性化は不可能である事を報告している²⁾。そこで本研究では Ga_2O_3 の価電子帯構造を変化させることを目的

に Ga_2O_3 に同じ III-VI 族系の半導体である硫化ガリウム (Ga_2S_3) を混晶する事を行った。 Ga_2O_3 において価電子帯バンドは O 原子の 2p 軌道で構成されているが、一方で Ga_2S_3 の価電子帯は S 原子の 3p 軌道で構成されており、よりエネルギー的に浅い原子軌道で構成されている。そのため Ga_2S_3 は Zn, Mg などの不純物や Ga 空孔などの真性欠陥が浅いアクセプタ準位を形成して P 型導電性を示す事が報告されている³⁾。これらの事から Ga_2O_3 と Ga_2S_3 の混晶である酸化硫化ガリウム ($\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$) 混晶にする事で、図 1 に示すように Ga_2O_3 の価電子帯のエネルギー位置を制御する事ができ、浅いアクセプタ準位が得られ P 型導電性が実現できると考えられる。このような背景から本研究では新規の混晶系である $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶の作製に取り組んだ。

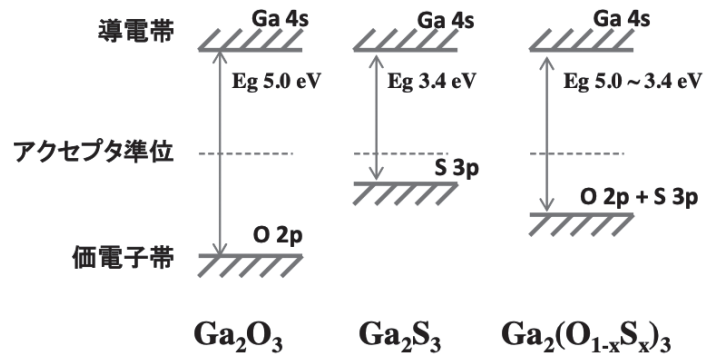


図 1: $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶による価電子帯エネルギー位置制御の概略図

2. 実験方法および結果

本研究では $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶作製の方法として、ミスト CVD 法を用いた。ミスト CVD 法は、図 2 に示すように、超音波振動子により原料溶液を霧化し、浮遊しているミスト粒をキャリアガスにより搬送して反応炉にて熱 CVD 反応を起こして成膜する結晶成長手法である。安全安価な原料前駆体を利用できる事や真空装置を用いない大気開放系での成長が可能である事などが特徴として挙げられ、これまで専ら各種の酸化物薄膜の成膜に用いられてきた。一方で、近年では成長条件を工夫することで酸化物以外に硫化物系の薄膜成長にも用いられる事が示されており、本研究で取り組む $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶のような酸化物と硫化物の混晶作製には最適な手法であると言える。

まず表 1 の成長条件のまとめに示すように、溶媒に O 供給源でもある水 (H_2O) を用い、Ga 前駆体のガリウムアセチルアセ

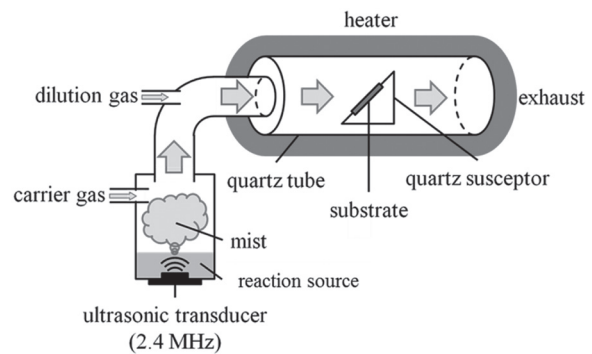


図 2: ミスト CVD 装置の概略図

表 1: $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶の成長条件のまとめ

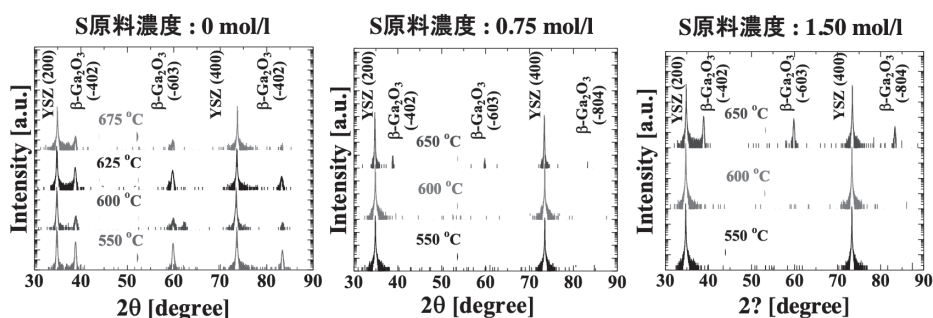
基板	YSZ (100) 基板
Ga 原料	$\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$
Ga 原料濃度	0.05 mol/l
S 原料	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$
S 原料濃度	0~1.50 mol/l
溶媒	H_2O (+ HCl)
成長温度	550~675°C
キャリアガス	N_2

トナート ($\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$)、S 前駆体のチオ尿素 ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) を溶解させた原料溶液中での成長を試みた。 $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶の作製において、最適な Ga、O、S の供給比率の探索が一つの論点になると考えられるが、

今回は S 前駆体の添加量の変化に対する $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶の特性変化について調査した。また成長温度を 550~675℃ の範囲で変化させた。表 2 に示す EDX 測定による組成分析の結果からは成長温度 550℃ の条件においては最大で 10% までの S 混晶比率が得られたが、より高い成長温度で作製したサンプルにおいては S 混晶比率が大きく低下する傾向が見られ、高温下においては成長表面からの S 原子の脱離などにより、S 元素の取り込み効率が低下する事が分かった。一方で、図 3 に示す $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶薄膜に対して結晶性評価のために行った XRD 測定の結果においては、S 前駆体を添加しない条件 (S 原料濃度 : 0 mol/l) では、どの成長温度においても Ga_2O_3 に起因する結晶ピークが確認されたが、S 前駆体を添加した条件においては 650℃ の条件以外では基板由来のピークしか確認できず、作製した $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶薄膜は EDX 測定での S 混晶比率が 0% であった 650℃ のサンプルを除いて全てアモルファスである事が分かった。これらの結果から Ga_2O_3 への S 元素の取り込みが著しく結晶性を低下させており、 Ga_2O_3 への S 原子の固溶度の限界値が極めて低い事が分かった。今後、S 元素の取り込み量の調節や成長温度など成長条件の最適化を更に進め、単結晶の $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶薄膜の作製に向け、努力を続ける。また光電子分光法などを元に $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶の価電子帯エネルギー深さの評価を行い、 $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶による価電子帯のエネルギー位置制御について検証を行うと共に、Zn, Mg アクセプタドープを試み、 $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶での P 型導電性の実現に向け、研究を推し進める所存である。

表 2 : $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶薄膜の S 混晶比率

S 原料濃度	550 °C	600 °C	650 °C
1.50 mol/l	10 %	2 %	0 %
0.75 mol/l	8 %	0 %	0 %

図 3 : $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶薄膜に対して行った XRD 2θ 測定結果

3. 結論

新規ワイドギャップ半導体 Ga_2O_3 混晶の P 型導電性実現に向け、ミスド CVD 法を用いて Ga_2O_3 に Ga_2S_3 を混晶させた $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶薄膜の作製を行った。成長条件の最適化により S 混晶比 10% までの $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶作製に成功したが、一方で S 原子の取り込みにより Ga_2O_3 の結晶性は著しく低下し、得られた $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶薄膜は全てアモルファスであった。今後、成長条件の更なる最適化により単結晶の $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶薄膜の作製を行うと共に、 $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ 混晶での P 型導電性の実現に向け努力を続ける。

4. 謝辞

本研究は 2017 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われたものである。

5. 参考文献

- 1) M. Higashiwaki, *et.al.*, APL **100** 013504 (2012)
- 2) A. Kyrtos, *et.al.*, AP L 112, 032108 (2018)
- 3) H. F. Liu, *et.al.*, ACS Appl. Mater. Interface **6**, 3501 (2016)