

# 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 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) の物性的な課題である P 型導電性の創出のため、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に硫化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ) を混晶させた酸化硫化ガリウム ( $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$ ) 混晶の作製を目指して研究を行った。 $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$  混晶の作製手法には酸化物、硫化物の両方の結晶成長に用いる事ができるミスト CVD 法を用いた。昨年度までの研究で 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、成長中に混入される C 不純物などの影響で結晶性が著しく悪い事が課題となった。本年度はこの課題を解決するため、キャリアガスに酸素を用いる事で薄膜中に数%程度のオーダーで含まれていた C 不純物をキャリアガスに窒素を用いた場合の半分程度まで低減することができた。今後、結晶性の更なる向上に向け、O/S 供給比や III/VI 供給比の最適化、また C 不純物の取り込みが少ない S 原料の探索など、成長条件の更なる検討を続ける。

In order to achieve p-type conductivity in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , a new alloy of  $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$ , which is an alloy of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  with  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , was tried to create by mist chemical vapor deposition method.  $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$  alloy films was successfully grown in the previous study and the maximum alloying ratio of Sulfur up to 10 % was achieved. However, because of highly incorporated Carbon impurities, the crystal quality of  $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$  alloy films were seriously degraded. By adopting oxygen as a carrier gas, we degraded the amount of Carbon impurity in  $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$  alloy films lower than half of the films grown with nitrogen as a carrier gas. The continuing effort of optimizing growth condition will improve the crystal quality of  $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$  alloy films and produce the successful realization of p-type conductivity in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  films.

## 1. 研究背景

酸化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) は約 5.0 eV とバンドギャップが非常に大きい事から、深紫外光デバイスや超高耐圧パワーデバイスなど既存の材料では不可能な新規の光電子デバイス応用が生み出せる次世代のワイドギャップ半導体として近年、注目を浴びている。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を用いたトランジスタやダイオードがこれまでに開発され、その優れた材料特性に起因する良好なデバイス特性が得られ<sup>1)</sup>、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た事も、ここ数年で本分野の研究を大きく加速させる結果となった。一方で  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  では、P 型導電性の実現が困難であるという未解決問題が残っており、この課題が

解すれば、PN 接合により、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)、絶縁ゲートパ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の実現でき、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の光電子デバイスとしての応用領域が一気に拡大することになる。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の P 型化が困難である原因は価電子帯エネルギー位置が深いことにあり、DFT によるバンド

計算や Hall 測定による実験結果ではアクセプタ準位が価電子帯から約 1 eV 程度の深さにあり、室温での活性化は不可能である事を報告している<sup>2)</sup>。本研究では  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の価電子帯構造を変化させることを目的に  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に同じ III-VI 族系の半導体である硫化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ) を混晶する事を行った。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  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一方で  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  の価電子帯は、よりエネルギー的に浅い原子軌道である S 原子の 3p 軌道で構成されている。そのため  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  は Ga 空孔など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<sup>3)</sup>。したがって  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  を混晶して酸化硫化ガリウム ( $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$ ) 混晶とすると、図 1 に示すような  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の価電子帯のエネルギー位置の制御が行え、アクセプタ準位を浅くする事で 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。

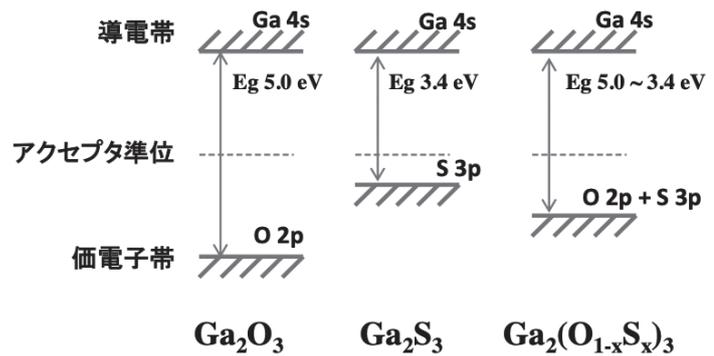


図 1:  $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$  混晶による価電子帯エネルギー位置制御の概略図

## 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。化学的に安全かつ安価な原料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、特に酸化物薄膜の成膜に力を発揮してきた手法である。一方で、近年では成長条件の工夫で硫化物系薄膜の成長も実証されるようになり、本研究で取り組む  $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$  混晶のような酸化硫化混晶体の作製には最適な手法の一つである。昨年度までの結果から Ga 前駆体にガリウムアセチルアセトナート ( $\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ )、S 前駆体にチオ尿素 ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ )、また O 原料には溶媒である水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) を用いる事で 10% 程度までの S 混晶比を得ることができたが、一方で XRD 測定の結果では  $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$  混晶の結晶ピークが確認できないなど、結晶性が著しく悪い事が課題として挙げられた。著しく悪い結晶性の原因としては、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  への S

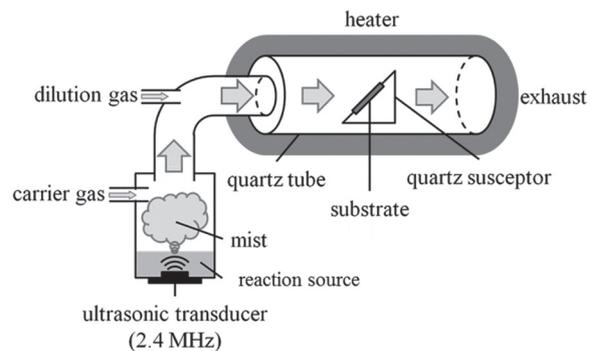


図 2: ミスト CVD 装置の概略図

膜の成膜に力を発揮してきた手法である。一方で、近年では成長条件の工夫で硫化物系薄膜の成長も実証されるようになり、本研究で取り組む  $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$  混晶のような酸化硫化混晶体の作製には最適な手法の一つである。昨年度までの結果から Ga 前駆体にガリウムアセチルアセトナート ( $\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ )、S 前駆体にチオ尿素 ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ )、また O 原料には溶媒である水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) を用いる事で 10% 程度までの S 混晶比を得ることができたが、一方で XRD 測定の結果では  $\text{Ga}_2(\text{O},\text{S})_3$  混晶の結晶ピークが確認できないなど、結晶性が著しく悪い事が課題として挙げられた。著しく悪い結晶性の原因としては、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  への S

原子の固溶度の限界値が極めて低い事や、固溶限界以上のS原子を取り込んでしまっている事や、チオ尿素の未分解により、高濃度の炭素(C)原子が薄膜中に取り込まれている事などが挙げられる。したがって、結晶性のGa<sub>2</sub>(O,S)<sub>3</sub>混晶薄膜を得るにはS元素の取り込み量を調節すると共に、C原子の薄膜中への取り込みを抑制する必要がある。そこで本年度は昨年度までの結晶成長条件からキャリアガス種を酸素(O<sub>2</sub>)ガスに変更して成長を行った。キャリアガスにO<sub>2</sub>ガスを用いる事で、C原子が二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)として薄膜表面から脱離する反応が進行するため、Ga<sub>2</sub>(O,S)<sub>3</sub>混晶膜中に取り込まれるC原子量を抑制する事ができると予想される。

表1にGa<sub>2</sub>(O,S)<sub>3</sub>混晶薄膜の成長条件のまとめを示す。成長温度を550~650℃の範囲で変化させ、基板にはYSZ基板を用いた。図3に作製したGa<sub>2</sub>(O,S)<sub>3</sub>混晶薄膜のXRD 2θ/ω測定の結果を示す。基板であるYSZ基板のピークのみ確認され、薄膜部分に由来する結晶ピークが確認されない事から作製したGa<sub>2</sub>(O,S)<sub>3</sub>混晶薄膜はアモルファスである事が分かった。表2はEDX測定から求めたGa<sub>2</sub>(O,S)<sub>3</sub>混晶薄膜のS混晶比とC不純物の取り込み量を示した結果をキャリアガスに窒素を用いた場合と酸素を用いた場合で比較した物である。S混晶比についてはキャリアガス種による大きな変化はなく、低温ほどS混晶比が大きくなり、最大で10%までのS混晶比を得ることができた。高温ではS原子の成長表面での脱離反応が促進されるため、S原子の取り込みが低下するためであると考えられる。一方でC不純物量についてはキャリアガス種がN<sub>2</sub>からO<sub>2</sub>になる事で、約半分の値まで低減する結果が得られた。これは成長環境に十分なO<sub>2</sub>が存在することで成長表面のC不純物と反応してCO<sub>2</sub>ガスとして表面脱離する反応が促進されたためであると考えられる。しかしO<sub>2</sub>キャリアガスを用いた場合でも、C不純物量は数%程度と依然高い濃度で存在している。C不純物はS原料として用いているSC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>から放出されているため、今後、より分解しや

表1: Ga<sub>2</sub>(O,S)<sub>3</sub>混晶の成長条件のまとめ

基板	YSZ (100) 基板
Ga 原料	Ga(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
Ga 原料濃度	0.05 mol/l
S 原料	SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
S 原料濃度	1.50 mol/l
溶媒	H <sub>2</sub> O(+ HCl)
成長温度	550~675℃
キャリアガス	O <sub>2</sub>

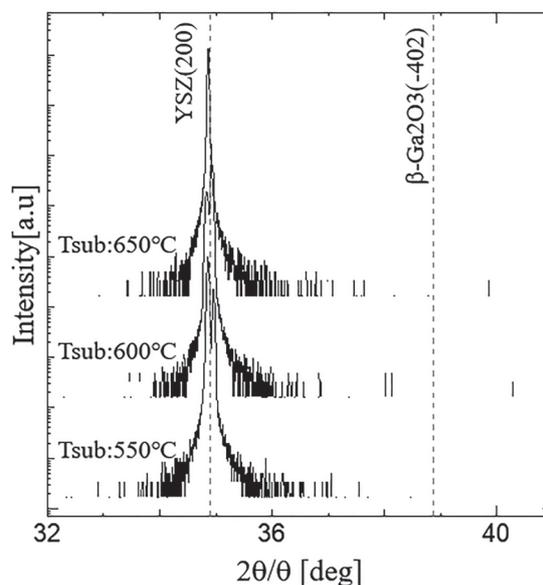


図3: 作製したGa<sub>2</sub>(O,S)<sub>3</sub>混晶薄膜のXRD 2θ/ω測定結果

表2: Ga<sub>2</sub>(O,S)<sub>3</sub>混晶薄膜のS混晶比率とC不純物の取り込み量

成長温度	キャリアガス : N <sub>2</sub>		キャリアガス : O <sub>2</sub>	
	S 混晶比	C 原子量	S 混晶比	C 原子量
550℃	10%	10%	10%	4%
600℃	3%	8%	7%	3%
650℃	0%	0%	0%	0

すく C 不純物の取り込みの少ない S 原料の探索を行う。また昨年度までの課題である  $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$  混晶薄膜の単結晶化に向けて、成長温度や III/VI 族供給比、また O/S 供給比などの成長パラメータの最適化を続ける予定である。

### 3. 結論

新規ワイドギャップ半導体  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  混晶の P 型導電性実現に向け、ミスト CVD 法を用いて  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  を混晶させた  $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$  混晶薄膜の作製を行った。昨年度までの課題であった  $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$  混晶薄膜の結晶性向上のため、 $\text{O}_2$  キャリアガスへの変更による C 不純物の取り込み低減を試み、キャリアガスに  $\text{N}_2$  を用いた場合の約半分まで C 不純物濃度を低減できた。一方で、得られた  $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$  混晶薄膜は全てアモルファスであり、今後、成長条件の更なる最適化により単結晶の  $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$  混晶薄膜の作製を行うと共に、アクセプタドープによる  $\text{Ga}_2(\text{O,S})_3$  混晶の P 型化に向け努力を続ける。

### 4. 謝辞

本研究は 2018 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. Kyrtsos, *et.al.*, AP L **112**, 032108 (2018)
- 3) H. F. Liu, *et.al.*, ACS Appl. Mater. Interface **6**, 3501 (2016)