

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：15101

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15456

研究課題名（和文）新規Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>半導体の価電子帯エネルギー位置制御とP型導電性の創出

研究課題名（英文）Control of valence band energy position of gallium oxides semiconductor for generating p-type conductivity

研究代表者

赤岩 和明（AKAIWA, KAZUAKI）

鳥取大学・工学研究科・助教

研究者番号：90778010

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、新規半導体として注目されるGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で、物性的に不可能とされているP型導電性の導出のため、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>を混晶したGa<sub>2</sub>(O<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>)<sub>3</sub>混晶を作製し、混晶比xに応じて価電子帯エネルギーを浅い位置に制御し、浅いアクセプタ準位を形成してP型導電制御が行える事の実証を目的に研究を行った。成長方法にミストCVD法を用いて水溶媒またはメタノール溶媒にてGa<sub>2</sub>(O<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>)<sub>3</sub>薄膜の作製に取り組み、S原料濃度と溶媒による酸素供給量の制御により、最大で70%までのS混晶比を得ることができたが、一方で得られた薄膜は全てアモルファスであり、高結晶品質化が今後の課題となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新規半導体として注目されるGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、その高いバンドギャップにより、高耐圧パワーデバイスや深紫外光デバイスの分野で注目される新材料であるが、P型導電性が困難であることから、これまでの研究ではN型導電層と用いた単純な構造のデバイス開発しか取り組まれておらず、P型とN型の両導電性を用いた高度なデバイスの開発が困難であった。本研究は、P型導電性の問題を解決する手法を提案し、研究に取り組んだ物であり、今後の研究でP型導電性が実証されれば、高い材料ポテンシャルをもつGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の応用分野を大きく広げる事ができる。

研究成果の概要（英文）：Ga<sub>2</sub>(O<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>)<sub>3</sub> alloys were newly developed to control valence band energy position of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at shallower level for generating p-type conductivity. Mist-CVD was used for growth method. By tuning the mixture ratio of water and methanol solvent and S precursor concentration in source solution, alloy ratio of Ga<sub>2</sub>(O<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>)<sub>3</sub>, x, was changed between 0 to 70%. On the other hand, all films were amorphous. We continue the effort to improve the crystallinity of Ga<sub>2</sub>(O<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>)<sub>3</sub> films and try doping acceptor elements, such as Mg, Zn, for obtaining p-type conductivity.

研究分野：結晶工学

キーワード：酸化ガリウム 酸化物半導体 P型導電性 パワー半導体

1. 研究開始当初の背景

酸化ガリウム( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )は約 5.0 eV の非常に大きなバンドギャップ値を示す新規ワイドギャップ半導体であり、これまでワイドギャップ半導体として研究されてきた窒化ガリウム( $\text{GaN}$ : 3.4 eV)や炭化ケイ素( $\text{SiC}$ : 3.3 eV)などの材料に比べて更に大きなバンドギャップ値により、より高耐圧低損失なパワーデバイスへの応用や、深紫外光域での光デバイスなど、新たな光電子デバイス応用が期待される新規半導体材料である。本材料における最大の課題が P 型導電性制御であり、第一原理計算による理論予測ではアクセプタのエネルギー準位が約 1 eV と非常に深い事が報告されており [1]、室温では正孔が活性化せず、本材料においては単純なアクセプタドーピングでは P 型導電性制御を達成できないと考えられる。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  においてアクセプタ準位が深い原因は、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の価電子帯エネルギー準位が深い事に原因があり、本研究ではこの問題を改善するために、硫化ガリウム( $\text{Ga}_2\text{S}_3$ )と混晶した硫化酸化ガリウム( $\text{Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$ )混晶の作製を行った。図 1 に示すように  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の価電子帯は O 原子の 2p 軌道で主に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準位の S 原子の 3p 軌道で構成されており、 $\text{Ga}_2\text{S}_3$  では価電子帯が  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に比べてエネルギー的に浅い事から、室温活性可能な浅いエネルギー準位のアクセプタが形成される事が報告されており、したがって  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  の混晶である  $\text{Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  混晶では、価電子帯が O 原子の 2p 軌道に加えて S 原子の 3p 軌道で構成されるようになるため、混晶比 x に応じて価電子帯をより浅いエネルギー位置に制御する事ができ、浅いアクセプタ準位を形成して P 型導電性制御を達成する事が可能になると考えられる。

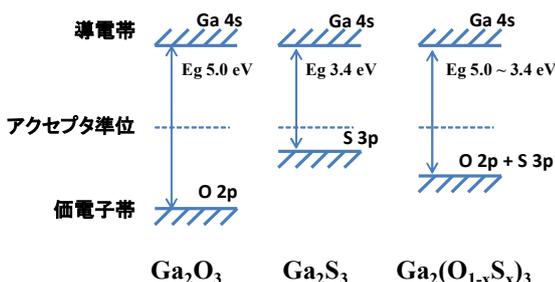


図 1:  $\text{Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  混晶における価電子帯エネルギー位置制御とアクセプタ準位

2. 研究の目的

本研究では、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  を混晶した  $\text{Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  混晶を作製し、混晶比 x に応じて  $\text{Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  混晶の価電子帯エネルギー位置が制御できる事や、 $\text{Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  混晶では  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に比べ価電子帯エネルギー位置が浅くなるため室温活性可能な浅いアクセプタ準位を形成して P 型導電制御が行える事を実証する事を目的に研究を行った。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の P 型導電制御については、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の価電子帯のエネルギー位置が深く、アクセプタ準位が約 1eV と深い事から実現不可能とされてきた。本研究のような混晶によって  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の価電子帯エネルギー位置を制御し、浅い価電子帯エネルギー位置により浅いアクセプタ準位を得るという発想に基づいて、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の P 型導電制御を達成しようとする研究はこれまでにほとんどなく、現在、N 型導電層のみを用いた簡単な構造のデバイスを用いた応用に研究が留まっている  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の光電子デバイス応用を、P 型層を用いた、より発展的な光電子デバイスへと応用研究を進展させることができる。

3. 研究の方法

本研究では  $\text{Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  混晶の成膜方法としてミスト CVD 法を用いた。ミスト CVD 法は図 2 に示すように原料溶液を超音波により霧化(ミスト化)し、キャリアガス搬送により成長部で熱 CVD 反応を起こして成膜する手法である。従来、酸化物薄膜の成長に使用されてきた手法であるが、酸化雰囲気や原料前駆体の選択を最適化することで、近年 ZnS のような硫化物薄膜の成長にも適用されるようになった。したがって本研究で取り組む  $\text{Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  混晶のような酸化物と硫化物の混晶薄膜の作製に対して、ミスト CVD 法は最適な成長手法であると考えられる。原料中の O 原料と S 原料の比率や成長温度などのパラメータを変化させ、XRD 測定や SEM-EDX による薄膜組成分析を評価手法として、 $\text{Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  混晶の混晶比 x の制御や高結晶品質化に向けた成長条件などについて検討した。

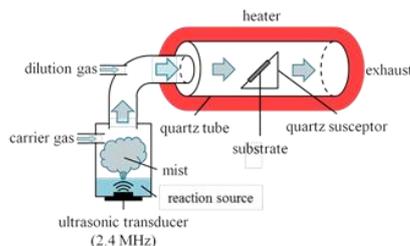


図 2: ミスト CVD 成膜装置の概要図

#### 4. 研究成果

ミスト CVD 法での成長に用いられる溶媒には、酸素供給に優れる水溶媒と、酸素供給が弱く還元雰囲気での成長になるメタノール溶媒の 2 種類があり、研究の開始にあたっては安全性が高く除外装置などのアップグレードが必要ない水溶媒での成長を試みた。成長原料には、Ga 前駆体であるガリウムアセチルアセトナート錯体と S 前駆体であるチオ尿素を用い、これらの原料を水に溶解させた物を原料溶液として用いた。基板としては準安定相の  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が得られる sapphire 基板と、安定相の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が得られる YSZ 基板を用いた。本報告では YSZ 基板上での結果のみについて報告する。図 3 に YSZ 基板上に基板温度を変化させて成膜した  $\text{Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  混晶薄膜の XRD 2 $\theta$  測定解析の結果を示す。図に示すように水溶媒で作製した  $\text{Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  薄膜は基板の結晶ピークが見えるのみであり、作製した薄膜はアモルファスである事が分かった。薄膜中の S 組成比  $x$  については S 原料濃度によって最大 10% までの混晶比を得ることができたが、一方で温度と共に S 濃度が減少する傾向が得られ、高温では S 原子の成長表面からの脱離が顕著になる結果となった。

次に、成長装置の除外機構などを改良したうえで、溶媒を水からメタノール溶媒に変えて成長を行った。図 4(a) に S 原料濃度 ( $[\text{S}]_L$ ) を変化させて YSZ 基板上に成長した  $\text{Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  薄膜の XRD 測定結果を示す。S 原料を添加しない条件においては YSZ 基板および  $\beta\text{-Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  薄膜の回折ピークが表れているが、一方で S 原料を添加した条件ではどの S 原料濃度においても  $\beta\text{-Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  薄膜部の回折ピークが消えており、アモルファスの状態になっている事が分かった。また図 4(b) に示す S 原料濃度に対する  $\beta\text{-Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  薄膜の S 混晶比率  $x$  の変化から、S 原料濃度の増加に伴って薄膜中の S 混晶比  $x$  が増加する傾向が得られ、また最大で 70% 程度までの混晶比が得られた。これらの結果から、水溶媒に比べて酸素供給の弱いメタノール溶媒にする事で薄膜中への S 原子の取り込みを増やせる事が分かった。

水溶媒およびメタノール溶媒のどちらの場合においても、作製した  $\text{Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  薄膜はアモルファスであり、結晶性の  $\text{Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  薄膜を得ることができなかった。この原因として、成長条件の最適化の不足に加えて、S 原子が O 原子に比べて原子半径またはイオン半径が非常に大きい事から、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶中への S 原子の取り込みが結晶格子へ大きな歪みを生むため、S 原子の  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶への固溶度が低い事が考えられる。そこで今後の研究として、結晶化が行いやすい数%程度の低濃度 S 混晶比の領域において、成長温度や O/S 原料供給比などの成長パラメータを変化させて、結晶性の  $\text{Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  薄膜が得られないか試みる。また、水溶媒およびメタノール溶媒の両方の場合において、原料溶液中で時間経過と共に溶液が着色する現象が確認されている。この現象は、溶液中で Ga 原料と S 原料の反応が起こっている事を示していると考えられ、したがって S 原料が溶液に添加された状態では、薄膜直上での熱分解 CVD 反応によって成膜が起こっているのではなく、溶液中で生成された微結晶が基板上に搬送されて堆積することにより薄膜生成が進行している可能性も考えられる。そこで溶液中での反応が起こらないように Ga 原料および S 原料の前駆体を、より安定な化学種に変更する事も今後の研究として検討する。 [1]A. Kyrtos, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 112 032108 (2018)

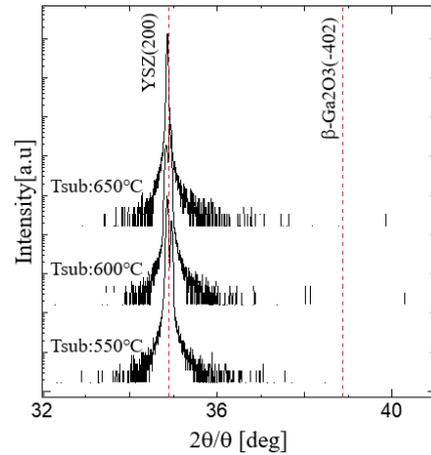
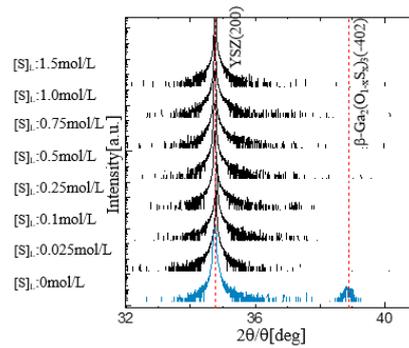
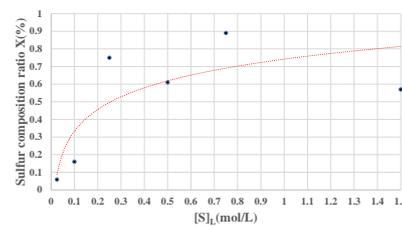


図 3: 水溶媒にて作製した  $\text{Ga}_2(\text{O}_{1-x}\text{S}_x)_3$  薄膜の XRD 2 $\theta$  測定結果 (基板温度: 550 ~ 650 °C)



(a)



(b)

図 4: メタノール溶媒にて作製した薄膜の (a) XRD 2 $\theta$  測定結果と (b) S 混晶比  $x$  と S 原料濃度との相関

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 赤岩和明、廣江翼、長野望江、阿部友紀、加渡幹尚、市野邦男
2. 発表標題 Growth of b-Ga <sub>2</sub> (O,S) <sub>3</sub> alloy films on YSZ substrates by mist-CVD method
3. 学会等名 Compound Semiconductor Week 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------