

“複合アニオンアモルファス半導体”の創製

相 馬 拓 人*

Creation of “Multiple-anion Amorphous Semiconductors”

Takuto SOMA*

The chemical bonding of inorganic solid materials is primarily determined by the type of anions, which constrains the properties of the material. In this study, we explore novel materials “multiple-amorphous semiconductors,” characterized by the incorporation of multiple mixed anions. Focusing on Ga_2O_3 , a promising next-generation wide bandgap semiconductor, we fabricated amorphous Ga-O-S (a-Ga-O-S) thin films by amorphizing and mixing sulfur. We developed a process for synthesizing these thin films through the deposition of GaS under a radical oxygen supply, demonstrating the feasibility of achieving ideally composition-controlled transparent a-Ga-O-S thin films. The resulting a-Ga-O-S thin film was utilized to fabricate a field-effect transistor, which exhibited clear transistor characteristics. However, it was found that the introduction of sulfur suppressed *n*-type conductivity. This phenomenon is attributed to the larger size of sulfur, which inhibits *n*-type conduction through the Ga 4*s* orbital, potentially paving the way for new designs of *p*-type transparent semiconductors that utilize the larger S 3*p* orbital for conduction.

1. 背景とねらい

酸化物、窒化物などと呼ばれるように、この世の物質の性質の大枠はアニオンが決定する。その理由は、物質の特性は金属カチオンとアニオンの化学結合性で決まり、それはカチオン種を変えても大きくは変わらないからである。そのため、材料では一般に求める応用に合わせたアニオンがまず選択される。これまでのアモルファス半導体材料の開発の歴史を俯瞰しても、アニオンとの結合性により異なった特性が現れそれに適する応用がされてきた歴史的経緯がある。1975年に発見された共有結合性の元素半導体アモルファス水素化シリコン (a-Si:H) [1]や、2004年に発見されたイオン結合性の酸化物半導体 In-Ga-Zn 酸化物 (IGZO) [2]、また光誘起相転移材料に利用されるアモルファスカルコゲナイド[3]など、それぞれ異なった特徴である *pn* 制御、高移動度、安定性などを上手く利用し応用されてきた。しかしながら、それぞれの物質固有のデメリットも持ち合わせており、それが用途を制限している実情もある。例えば、イオン性の高い酸化物半導体は高い透明性と移動度を備えるが、その反面 *p* 型伝導を実現することは困難になっている。

そこで本研究では、複数のアニオンを共存させることで化学結合性の縛りを超えた新しい“複合アニオンアモルファス半導体”を創製することに取り組んだ。*pn* 制御・高移動度・透明性などこれまで共存できなかった特性を同時に発現させ、アモルファス半導体の領域において新しい物質観を創製する。このような複合アニオンアモルファス半導体はこれまでに Zn-O-N や Zn-O-S などで単発的な報告はあるが[4,5]、少ない研究例に留まっており物質合成手法も確立してるとは言い難い状況にある。そこで本研究では、次世代パワー半導体として期待されている Ga_2O_3 [6]に着目し、硫黄を混合させた Ga-O-S アモルファス薄膜 (a-Ga-O-S) の合成と半導体特性を調査した。

2. 実験と結果

パルスレーザ堆積 (PLD) 法を使用することで a-Ga-O-S 薄膜を作製した。原料として GaS 焼結体を用い、製膜中に RF プラズマソースによりラジカル化した酸素を供給することで酸素と硫黄を混合させた薄膜を作製した[図 1 (a)]。本手法で合成を行うと、系統的に色が変化した薄膜が得られる[図 1 (b)]。この色の変化は酸素と硫黄の組成が連続的に変化していることに起因している。蛍光 X 線分析により評価した Ga 元素に対する S 元素の比 ($[\text{S}]/[\text{Ga}]$) は、供給する酸素の圧力増加に対して系統的に減少しており、a-Ga-S から a-Ga-O まで制御して合成できることが明らかになった[図 1 (c)]。このとき、a-Ga-O の報告[7]で指摘されているように、ターゲット基板間距離が重要な合成パラメータとなることがわかった。

また、本合成では酸素を O_2 ガスではなくラジカル O^* として供給することが必要不可欠であることもわかった。この両方は作製される薄膜の組成や密度に大きな影響を及ぼす。不適切な合成プロセスでは O_2 ガスなどが内部に含まれた低密度な薄膜が成長し、各種特性が著しく低下することがわかった。一方で、最適化されたプロセスで作製した a-Ga-O-S 薄膜は組成変化に対して理想的な密度・バンドギャップ変化が起こっていることが確認された[図 1 (d)]。特に、 $[S]/[Ga] = 0 \sim 0.7$ の領域ではほぼ透明であり、広い組成範囲で透明半導体として利用できる。

理想的な a-Ga-O-S 薄膜を作製できるプロセスが確立されたため、その半導体特性を評価した。電気伝導性は S 組成の増加に伴い減少することがわかった[図 2 (a)]。薄膜を用いた電界効果トランジスタ構造[図 2 (b), (c)]を作製すると、明確な n 型トランジスタ特性を得ることに成功した。代表として $[S]/[Ga] = 0.21$ の薄膜の結果を図 2 (d), (e)に示す。一方で、そのトランジスタの特性であるオン/オフ比は S 組成の増加と共に減少し、 $[S]/[Ga] \sim 0.35$ において殆ど増幅が起こらなくなることがわかった[図 2 (f)]。つまり硫黄の混合により n 型伝導性は抑制されるという図 2 (a)と対応した結果である。

3. 考察と今後の展望

この結果は、a-Ga-O-S の電子構造を考えると説明できる (図3)。a-Ga-O で観測される n 型伝導性は伝導帯を構成する Ga 4s 軌道に由来する一方で、伝導帯を構成する O 2p 軌道はエネルギーが深すぎるため p 型伝導性は発現できない。a-Ga-O-S では O と比較的大きな S 元素を導入するため、Ga 同士の軌道の重なりが減少し n 型伝導性が悪化すると考えられる [8,9]。一方で、伝導帯にエネルギーが浅い S 3p 軌道が導入されることになる。そのため、O のみでは発現できない p 型伝導性に対しては有利に働く。 p 型のアモルファス透明半導体は 2025 年現在でも有用な材料がなく物質探索が行われている現状にある [10]。実際に図 2 (d) ではキャリア反転の予兆はみられているが、a-Ga-O-S ではどの組成でも p 型伝導は観測できなかった。そのため、次の展開としてアクセプタに該当する N をさらに混合させた a-Ga-O-S-N 複合アニオンアモルファス半導体を作製している。アニオンを混ぜるというアプローチで役割を分担することで、透明・高移動度・ pn 制御が共存できるアモルファス半導体を作製できる可能性がある。

REFERENCES

- 1) W. E. Spear, *et al.*, *Solid State Commun.*, **17** (1975) 1193.
- 2) K. Nomura, *et al.*, *Nature*, **432** (2004) 488.
- 3) M. Wuttig, *et al.*, *Nat. Mater.*, **6** (2007) 824.
- 4) Y. Ye, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **106** (2009) 074512.
- 5) Y. Zhu, *et al.*, *Adv. Electron. Mater.*, **6** (2020) 1900602.
- 6) S. J. Pearton, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **124** (2018) 220901.
- 7) J. Kim, *et al.*, *NPG Asia Mater.*, **9** (2017) e359.
- 8) J. Kim, *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **123** (2015) 537.
- 9) M. Tsuchii, *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **41** (2023) 022201.
- 10) A. Liu, *et al.*, *Nature*, **629** (2024) 798.

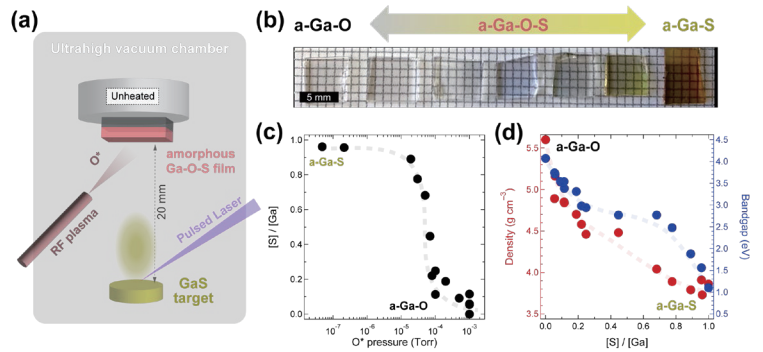


図 1 (a) a-Ga-O-S 薄膜の作製方法。 (b) a-Ga-O-S 薄膜の写真。 (c) Ga に対する S の組成 ($[S]/[Ga]$) の O^* 圧力依存性。 (d) a-Ga-O-S 薄膜の密度とバンドギャップ。

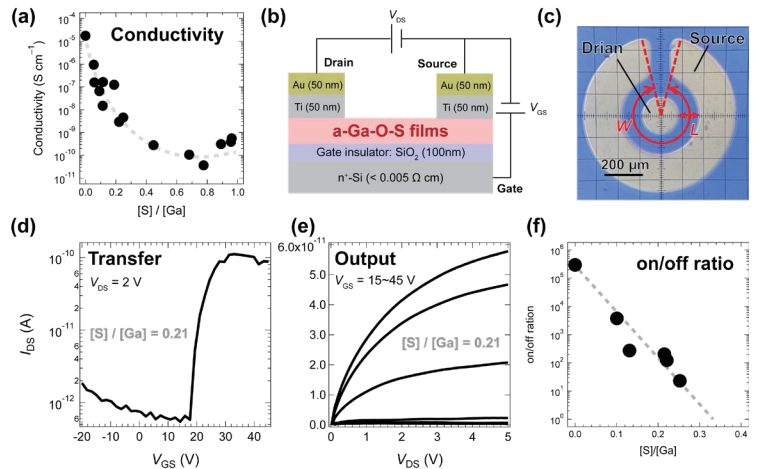


図 2 (a) a-Ga-O-S 薄膜の電気伝導性。 (b) 作製した電界効果トランジスタ (FET) の模式図と (c) 写真。 a-Ga-O-S ($[S]/[Ga] = 0.21$) FET の (d) トランスファークラップと (e) アウトプットカーブ。 (f) a-Ga-O-S FET の on/off 比。

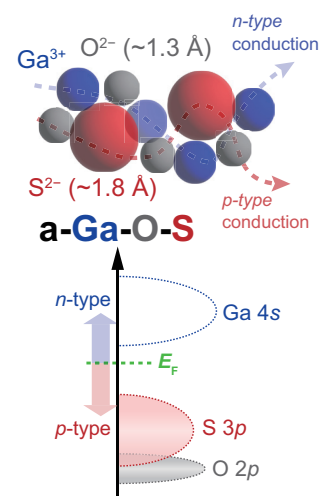


図 3 a-Ga-O-S 薄膜の輸送と電子構造の模式図。