

# 新しいパワー半導体材料ルチル型 $\text{GeO}_2$ 系混晶半導体の開発と バンドギャップ制御

京都大学大学院工学研究科 高根倫史 博士課程学生、若松岳 同修士課程学生、田中勝久 同教授、立命館大学総合科学技術研究機構 金子健太郎 教授(研究当時、京都大学大学院工学研究科講師)、東京都立産業技術研究センター 太田優一 副主任研究員、立命館大学理工学部 荒木努 教授らの研究チームは、次世代パワー半導体材料として注目されているルチル型  $\text{GeO}_2$ ( $r\text{-GeO}_2$ )を中心としたルチル型酸化物半導体混晶系( $\text{GeO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ )を新たに提案するとともに、実験と計算の両面からの本系の有用性を実証しました。

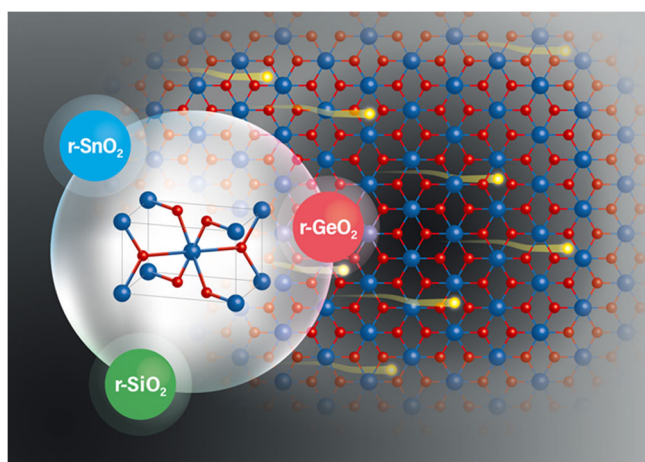
本研究成果は、2022年8月26日(現地時刻)に米国物理学会の国際学術誌「Physical Review Materials」にオンライン掲載されました。

## 本件のポイント

- 酸化ガリウムを凌駕する  $r\text{-GeO}_2$  において、混晶作製によるバンドギャップと導電性制御を行った。
- $\text{GeO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$  による、パワー半導体応用を目指した新しい混晶系を提案した。
- 混晶系の物理定数について実験と計算の両面から行い、デバイス設計の指標となる知見を得た。

## <研究成果の概要>

$r\text{-GeO}_2$  は、4.7 eV もの大きなバンドギャップを持つと同時に、pn 両型伝導が可能であるという理論的な予測がなされており、さらにバルク結晶の成長が可能であることから、低損失かつ高耐圧のパワーデバイスを実現する次世代パワー半導体材料として注目を集めています。本研究では、全組成範囲における  $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  混晶薄膜の合成と物性の解析、および、第一原理計算を用いた  $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $r\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  混晶のバンドアライメント解析により、 $\text{GeO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$  混晶系におけるバンドギャップなどの各種物性制御を実証するとともに、 $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  混晶における導電性制御の可能性、 $r\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  混晶の障壁層としての有用性を明らかにしました。今後、パワーデバイスへの応用を目指した、 $r\text{-GeO}_2$  をはじめとするルチル型酸化物半導体に関する研究・開発のさらなる発展が期待されます。



ルチル型酸化物混晶系( $\text{GeO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ )の結晶構造と結晶における電子の移動についてのイメージ図

## <研究の背景>

$\text{AlGaN}$  や  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、ダイヤモンドをはじめとする超ワイドバンドギャップ(UWBG)半導体(バンドギャップ  $>3.4$  eV)は、極めて大きな絶縁破壊電界値を持つことから、低損失かつ高耐圧のパワーデバイスを実現する次世代半導体材料として期待されています。<sup>注1)</sup>一方、従来の UWBG 半導体では、基板が高価であること、pn 両型伝導の制御が困難であることなどの問題がデバイスの開発や応用において大きな障壁となっています。その中で昨今、新規 UWBG 半導体としてルチル型構造<sup>注2)</sup>の  $\text{GeO}_2$ ( $r\text{-GeO}_2$ )が、大きな

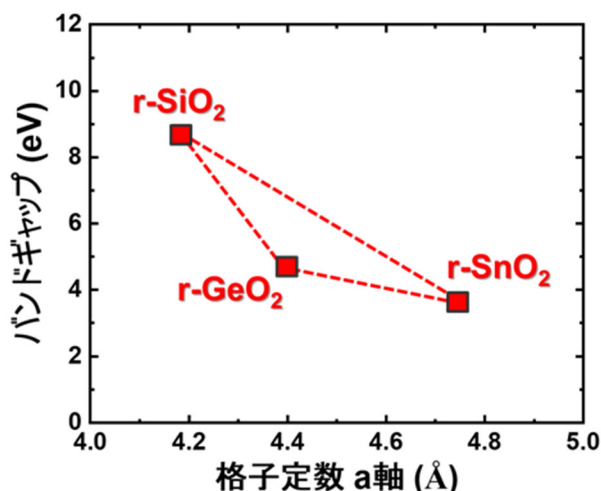
注目を集めています。その理由として、 $r\text{-GeO}_2$ が、①  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と同程度の大きなバンドギャップ(4.7 eV)を有すること、②pn 両型伝導の可能性ならびに高い電子/正孔移動度が理論的に予測されていること、③  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を超える熱伝導率を有すること、④安価な手法でバルク結晶が合成可能であることなどが挙げられます。加えて、2020 年から  $r\text{-GeO}_2$  薄膜の成長も報告されており、現在、パワーデバイス応用を目指した  $r\text{-GeO}_2$ の研究が加速しています。

### <研究の内容>

本研究では、はじめに、ヘテロ接合デバイスなどさらなる幅広いパワーデバイス応用を見据え、 $r\text{-GeO}_2$ を中心とした新たな混晶<sup>注3)</sup>系( $\text{GeO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ )を提案しました(図)。それと同時に、この混晶系の有用性を実験と理論の両面から実証することを目指しました。

まず、実験的な手法として、ミスト化学気相成長(ミスト CVD)法<sup>注4)</sup>を用いた全組成範囲における  $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  薄膜の合成と物性の解析を行いました。組成の変化によって格子定数およびバンドギャップを変調できることを明らかにするとともに、 $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  混晶薄膜の各組成における格子定数とバンドギャップの値が、後述する第一原理計算から算出した値ならびに傾向と一致することを確認しました。加えて、 $0 \leq x \leq 0.57$  ( $x$ : 薄膜内の Ge 組成)における n 型伝導性を実証しました。

続いて、理論的な手法として、第一原理計算を用いて  $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $r\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  混晶のバンドアライメント解析を行いました。 $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  では Ge 組成の増加、 $r\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  混晶では Si 組成の増加によるバンドギャップの増大が予測されました。さらに、各組成における伝導帯と価電子帯の挙動から、 $r\text{-GeO}_2$  ならびに Ge 含有量の高い組成の  $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  における p 型ドーピングの可能性、また、 $r\text{-SiO}_2$  ならびに Si 含有量の高い組成の  $r\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  の障壁層<sup>注5)</sup>としての有用性が示唆されました。



図：今回提案した新規混晶系 ( $\text{GeO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ ) におけるバンドギャップと格子定数 (a 軸) の関係

### <社会的な意義>

AlGaN や  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、ダイヤモンドをはじめとする超ワイドバンドギャップ(UWBG)半導体(バンドギャップ  $>3.4$  eV)は、極めて大きな絶縁破壊電界値を持つことから、低損失かつ高耐圧のパワーデバイスを実現する次世代半導体材料として期待されています。<sup>注1)</sup>一方、従来の UWBG 半導体では、基板が高価であること、pn 両型伝導の制御が困難であることなどの問題がデバイスの開発や応用において大きな障壁となっています。その中で昨今、新規 UWBG 半導体としてルチル型構造<sup>注2)</sup>の  $\text{GeO}_2$ ( $r\text{-GeO}_2$ )が、大きな注目を集めています。その理由として、 $r\text{-GeO}_2$ が、①  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と同程度の大きなバンドギャップ(4.7 eV)を有すること、②pn 両型伝導の可能性ならびに高い電子/正孔移動度が理論的に予測されていること、③  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を超える熱伝導率を有すること、④安価な手法でバルク結晶が合成可能であることなどが挙げられます。加えて、2020 年から  $r\text{-GeO}_2$  薄膜の成長も報告されており、現在、パワーデバイス応用を目指した  $r\text{-GeO}_2$ の研究が加速しています。

## <論文情報>

論文名 : Band-gap engineering of rutile-structured SnO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> alloy system (ルチル型構造をもつ SnO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 混晶系におけるバンドギャップ制御)  
著者 : Hitoshi Takane, Yuichi Ota, Takeru Wakamatsu, Tsutomu Araki, Katsuhisa Tanaka, and Kentaro Kaneko  
発表雑誌 : Physical Review Materials  
DOI : 10.1103/PhysRevMaterials.6.084604  
URL : <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.084604>

## <用語説明>

注 1: パワーデバイスとは、主に電力変換を行う半導体デバイスのことを指します。パワーデバイスにおいて、低い損失および高い耐圧(強電界印加時のデバイスの壊れにくさ)が求められますが、これらはトレードオフの関係にあります。一方で、損失と耐圧はそれぞれ絶縁破壊電界値の $-3$ 乗、 $3/2$ 乗に比例するため、絶縁破壊電界値が大きな材料ほど低損失かつ高耐圧のデバイスを実現できると言えます。ここで、絶縁破壊電界値とは、絶縁破壊を起こすことなく印加できる最大の電界で、バンドギャップのおよそ $1.5 \sim 2.6$ 乗に比例する物質固有の値です。そのような背景から現在、極めて大きなバンドギャップを有する UWBG 半導体が新たなパワー半導体として注目を集めています。

注 2: ルチル型構造とは、正方晶系(空間群  $P42/mnm$ )に属し、陰イオンがゆがんだ六方最密充填構造をとり、その八面体位置(酸素6配位)に陽イオンが配置した構造です。ルチル型構造をとる代表的な化合物としては、光触媒や顔料・着色料として用いられる TiO<sub>2</sub>、透明導電膜やガスセンサ、ガラス被膜材として用いられる SnO<sub>2</sub>、磁気テープとして用いられる CrO<sub>2</sub>などが挙げられます。

注 3: 混晶とは、一般的に同じ結晶構造をもつ二種類以上の金属、半導体、絶縁体などが、ある比率で混じり合って一つの結晶を作り上げたものであり、固溶体とも呼ばれます。組成比や元素の種類を定めることにより、格子定数や電子構造(バンドギャップなど)を制御することができます。半導体デバイス分野では、13 族元素と 15 族元素から成る III-V 族半導体(GaAs 系や窒化物半導体)の混晶が発光デバイスや高周波デバイスなどに活用されています。

注 4: ミスト CVD 法とは、化学気相成長(CVD)法の一つであり、酸化物半導体薄膜の合成などに用いられている薄膜成長手法です。前駆体を溶かした原料溶液を霧(ミスト)化し、酸素や窒素などのキャリアガスを用いて基板上に搬送することで、薄膜を合成します。主な特徴としては、水や有機溶媒に溶ける物質であれば前駆体として用いることができること、比較的低温かつ大気開放下で合成できるため、準安定相物質の合成に向いていること、装置が簡便で安価であることなどが挙げられます。

注 5: 障壁層とは、電子デバイスにおいて、キャリアを閉じ込めたり、分離したりするための領域です。バンドギャップやバンド端の位置が異なる材料などに用いられます。

## <研究者のコメント>

- GeO<sub>2</sub> 薄膜の合成に続いて、混晶系作製の報告に至った事は大変嬉しく思います。長く辛い道のりになるとは思いますが、酸化ガリウムのように、いつか花開く事を夢見て頑張ります。(金子健太郎)
- 今回の成果が、今後の当該分野における研究・開発の一助となれば幸いです。自分自身も、さらに精進し、今後の研究に取り組んでいきたいと思っております。(高根倫史)
- r-GeO<sub>2</sub> 系混晶の報告に携わることができ嬉しく思います。今後の酸化物半導体の実用化に向けて研究に取り組んでまいります。(若松岳)
- 超ワイドバンドギャップを持つ新たな酸化物半導体薄膜が合成できたことは大きな成果だと考えています。今後は電気特性の向上と実用化が期待されます。(田中勝久)

- ・本研究成果は新しい p 型半導体の端緒を切り開くものだと期待しています。社会実装が実現できるよう研究開発に取り組んでまいります。(太田優一)
- ・「材料を制するものは世界を制す」新しい半導体材料の研究開発を通じて社会に貢献できるよう、これからもチームで力を合わせ、切磋琢磨していきます。(荒木努)

以上

---

●本件に関するお問い合わせ先

(研究内容について)

高根 倫史(たかね ひとし)  
京都大学大学院工学研究科・博士課程学生  
TEL:075-383-2426  
E-mail:takane.hitoshi.33v@st.kyoto-u.ac.jp

田中 勝久(たなか かつひさ)  
京都大学大学院工学研究科・教授  
TEL : 075-383-2801  
E-mail : tanaka.katsuhisa.4n@kyoto-u.ac.jp

金子 健太郎(かねこ けんたろう)  
立命館大学総合科学技術研究機構・教授  
TEL:077-561-4838  
E-mail: ken0710@fc.ritsumei.ac.jp

太田 優一(おおた ゆういち)  
東京都立産業技術研究センター開発本部物理応用技術部 電気技術グループ・副主任研究員  
TEL : 03-5530-2560  
E-mail : ota.yuichi@iri-tokyo.jp

(報道について)

京都大学 総務部広報課国際広報室  
TEL:075-753-5729 E-mail: comms@mail2.adm.kyoto-u.ac.jp

立命館大学 広報課  
TEL:075-813-8300 Email: r-koho@st.ritsumei.ac.jp

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター 企画部 経営企画室 広報係  
TEL:03-5530-2521 E-mail: koho@iri-tokyo.jp