

TiO₂に格子整合した高品質ルチル型 Ge_xSn_{1-x}O₂ デバイスの動作実証

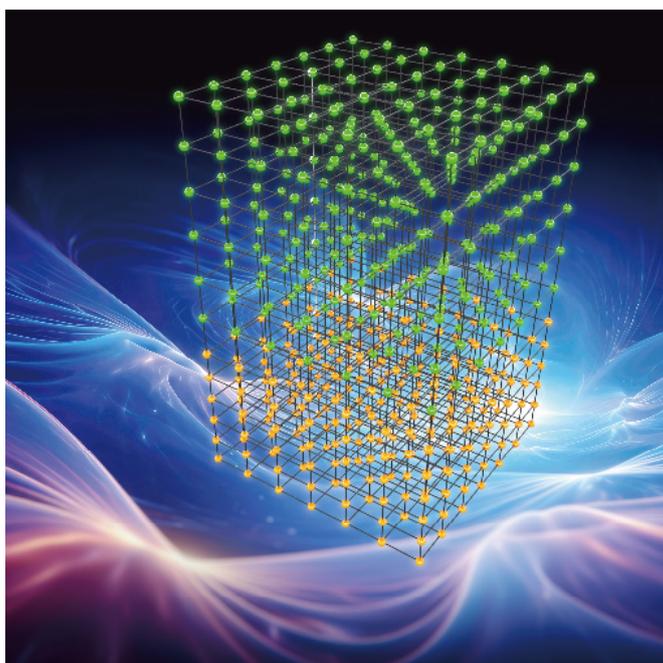
—高耐圧パワーデバイスへの応用—

概要

京都大学大学院工学研究科 高根倫史 博士後期課程学生、田中勝久 同教授、物質・材料研究機構 大島孝仁 主任研究員、原田尚之 同独立研究者、立命館大学総合科学技術研究機構 金子健太郎 教授・RARAフェロー/Patentix 株式会社・取締役 CTO らの研究チームは、次世代パワーエレクトロニクス材料として注目されるルチル型酸化物半導体の1つであるルチル型 (r-) Ge_xSn_{1-x}O₂ 混晶の格子整合エピタキシーによる高品質化、および、その高品質な r-Ge_xSn_{1-x}O₂ (x≈0.53) 薄膜を用いたショットキーバリアダイオード (SBD) の動作実証に成功しました。本成果は、極めて低い欠陥密度が要求される高耐圧パワーデバイス材料として、ルチル型酸化物半導体が有用であることを示唆するものです。

r-GeO₂と r-SnO₂の混晶である r-Ge_xSn_{1-x}O₂については、高範囲でのバンドギャップ変調、良好な電気伝導特性が報告されており、ヘテロ構造デバイスを含めた多様な応用が期待されます。本研究では、xを0.53付近に調整して r-Ge_xSn_{1-x}O₂ 薄膜を r-TiO₂ 基板上に格子整合（格子整合エピタキシー）させることで、薄膜内の貫通転位密度を透過型電子顕微鏡の観察限界以下まで低減できることを明らかにしました。さらに r-TiO₂ 基板上に格子整合した r-Ge_xSn_{1-x}O₂ 薄膜を用いて作製した SBD は±5 V の電圧印加時に約 10⁵ 程度の整流比を示し、今後のデバイス応用に有望であることが示唆されました。今後、パワーデバイスへの応用を目指した、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。

本研究成果は、2024年1月3日に応用物理学会の国際学術誌「*Applied Physics Express*」にオンライン掲載されました。



1. 背景

ルチル型^{注1)}(r-)GeO₂は、4.7 eV もの大きなバンドギャップを持ち、pn 両極性ドーピングの両立が可能であると理論的に予測されており、低損失かつ高耐圧なパワーデバイス^{注2)}を実現する次世代半導体材料として注目されています。さらに r-GeO₂ と r-SnO₂ の混晶^{注3)}である r-Ge_xSn_{1-x}O₂ についても、3.8–4.4 eV の範囲でのバンドギャップ変調、ならびに良好な電気伝導特性が報告されており、ヘテロ構造デバイスを含めた多様な応用が期待されます。一方で、本材料には解決しなければならない課題も多くあります。その 1 つが転位^{注4)}の低減です。現在、安価かつ高品質な r-GeO₂、r-SnO₂ の基板が市販されていないため、r-GeO₂、r-SnO₂、および r-Ge_xSn_{1-x}O₂ 薄膜は同じルチル型構造を有する r-TiO₂ 基板上にヘテロエピタキシャル成長されることが一般的です。この場合、基板である r-TiO₂ と薄膜である r-GeO₂、r-SnO₂、r-Ge_xSn_{1-x}O₂ の格子定数が一致しないため（格子不整合）、基板・薄膜界面において転位が形成されます。その中でも、特にパワーデバイスの高耐圧動作時に悪影響を及ぼすとされる貫通転位^{注5)}は、r-GeO₂、r-SnO₂、低 x および高 x の r-Ge_xSn_{1-x}O₂ 薄膜内において 10^{10} cm⁻² 程度と高い密度になることが報告されており、大幅な低減が求められます。

2. 研究手法・成果

本研究では、ある x において r-Ge_xSn_{1-x}O₂ と r-TiO₂ の格子定数が一致することに着目しました。まず、第一原理計算によって算出した各 x における格子定数から、およそ $x=0.53$ において r-Ge_xSn_{1-x}O₂ と r-TiO₂ の a 軸方向の格子定数が一致することが予想されました。そこでミスチ CVD 法^{注6)}を用いて、 $x=0.53$ 付近の r-Ge_xSn_{1-x}O₂ 薄膜を r-TiO₂(001)基板上に作製し、格子整合させること（格子整合エピタキシー）を目指しました。

まず、 $x=0.53$ 付近において異なる膜厚の r-Ge_xSn_{1-x}O₂ 薄膜を r-TiO₂(001)基板上に作製し、走査型電子顕微鏡を用いて成長モードの観察を行いました。作製した r-Ge_xSn_{1-x}O₂ 薄膜 ($x=0.49-0.56$) では、膜厚が 48 nm から 478 nm の範囲で二次元的に成長が進行しており、表面の平坦性が非常に高いことが明らかになりました。これはフランク・ファンデルメルヴェ機構^{注7)}による結晶成長を示すものであり、r-Ge_xSn_{1-x}O₂ と r-TiO₂ の格子不整合が非常に小さくなっていることを示唆しています。

膜厚が 48 nm の r-Ge_{0.55}Sn_{0.45}O₂ 薄膜に対して X 線回折 (XRD) 測定と透過型電子顕微鏡観察 (TEM) を行い、詳細な構造解析を実施しました。XRD 測定により、r-Ge_{0.55}Sn_{0.45}O₂ 薄膜が面内および面外方向に対して基板と同一方向に配向していること、r-Ge_{0.55}Sn_{0.45}O₂ 薄膜内に明白な回転ドメインが存在しないこと、さらに逆格子マッピング測定より、r-Ge_{0.55}Sn_{0.45}O₂ 薄膜がコヒーレント成長していることが明らかになりました。また、制限視野電子回折パターンから、同様に r-Ge_{0.55}Sn_{0.45}O₂ 薄膜が面内および面外方向に対して基板と同一方向に配向していることが見いだされました。さらに、複数箇所における TEM の高分解能像では転位線が観察されませんでした。加えて界面における高角度散乱暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像より、基板と薄膜のカチオン (Ti, Ge, Sn) 位置が揃っていることが明らかになりました (図 1)。これらは r-Ge_{0.55}Sn_{0.45}O₂ 薄膜が r-TiO₂ 基板と格子整合し、薄膜内の転位密度が大幅に低減されたことを示すものです。

さらに、格子整合していると考えられる膜厚 110 nm の r-TiO₂(001)基板上 r-Ge_{0.49}Sn_{0.51}O₂ 薄膜を用いて横型ショットキーバリアダイオード^{注8)} (SBD) を作製しました。作製した SBD は ±5 V の電圧印加時に約 10^5 程度の整流比を示しました (図 2)。この結果は、r-TiO₂ 基板に格子整合した r-Ge_xSn_{1-x}O₂ 薄膜が今後のデバイス応用に有望であることを示唆するものです。

3. 波及効果、今後の予定

電力変換損失が小さい高性能なパワー半導体の登場は、AI やスマート機器の普及にともなう電力消費の急

増が著しい現代社会において大変重要です。本研究では、次世代パワーエレクトロニクス材料として注目されるルチル型酸化物半導体の 1 つである $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜の高品質な結晶成長を実証するとともに、ルチル型酸化物半導体において初めてとなるデバイス動作を確認しました。本成果は、 $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ のみならず、 $r\text{-GeO}_2$ や他のルチル型構造を有する酸化物半導体における研究開発に寄与できるとともに、将来的には持続可能で環境にやさしい社会インフラの実現に大きく貢献できると期待されます。今後は、 $r\text{-GeO}_2$ や他のルチル型酸化物半導体のデバイス化に向けた研究を推進する予定です。

4. 研究プロジェクトについて

本研究の一部は、日本板硝子材料工学助成会、JSPS 科研費 21H01811、文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ JPMXP1223NM5073 の助成のもとで実施されました。

<用語解説>

注 1：ルチル型構造とは、正方晶系（空間群 $P4_2/mnm$ ）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結晶構造です。

注 2：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、きわめて大きなバンドギャップを有する超ワイドバンドギャップ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 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ただけ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。結晶構造が異なる固体同士であっても、一部の組成で混晶が形成される場合もあります。組成比や元素の種類を変えることにより、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：転位とは、結晶中の格子欠陥の一種で、原子が規則的に並んだ格子面が抜け落ちたような欠陥を指します。線欠陥とも呼ばれます。

注 5：貫通転位とは、界面から薄膜表面まで伝搬する転位です。

注 6：ミスト CVD 法とは、化学気相成長（chemical vapor deposition、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7：フランク・ファンデルメルヴェ機構とは、基板上に薄膜が成長する際の成長モードの1つです。ある基板上に薄膜が成長する場合、基板および薄膜の表面自由エネルギーと界面自由エネルギーによって、成長する薄膜の形状が決定されます。基板と薄膜の格子不整合度が小さい場合、界面自由エネルギーが小さくなる（基板と薄膜の引力が強くなる）ため、薄膜が下地を完全に被覆するまで成長が進行せず、薄膜は2次元状の層として成長します。このような成長モードがフランク・ファンデルメルヴェ機構と呼ばれます。

注8：ショットキーバリアダイオードとは、ある種の金属と半導体の接合によって生じるエネルギー障壁を利用したダイオードです。PN接合ダイオードと比較して、より高速のスイッチング動作が可能であるという特徴があります。

<研究者のコメント>

ルチル型酸化物半導体において初となるデバイスの動作実証を行えたことをうれしく思います。本系はまだまだ多くの課題があります。今後もひたむきに研究に取り組みたいと思います。

<論文タイトルと著者>

タイトル：Rutile-type $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ alloy layers lattice-matched to TiO_2 substrates for device applications (デバイス応用に向けた TiO_2 基板に格子整合したルチル型 $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 混晶薄膜)

著者：Hitoshi Takane, Takayoshi Oshima, Takayuki Harada, Kentaro Kaneko, and Katsuhisa Tanaka

掲載誌：Applied Physics Express DOI：10.35848/1882-0786/ad15f3

<参考図表>

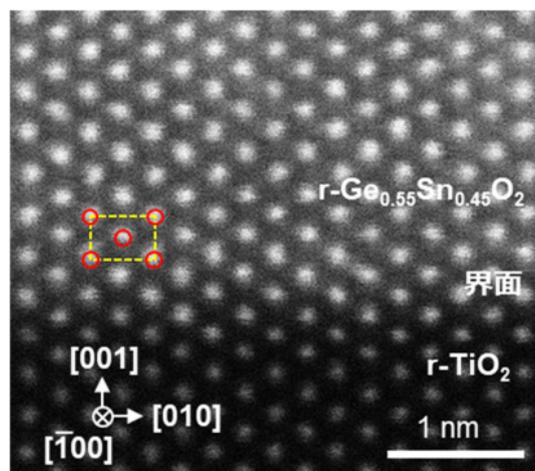


図1：r- $\text{Ge}_{0.55}\text{Sn}_{0.45}\text{O}_2$ 薄膜/r- TiO_2 基板界面の HAADF-STEM 像。白色の丸は、基板、薄膜それぞれを構成する陽イオン (Ti, Ge, Sn) に対応します。赤丸はルチル型構造における陽イオンの配置を図示したものです。

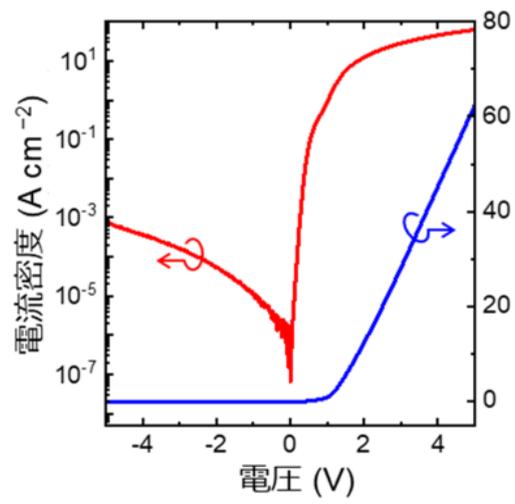


図 2 : r-TiO₂(001)基板上 r-Ge_{0.49}Sn_{0.51}O₂薄膜を用いて作製したショットキーバリアダイオードの電流密度-電圧特性