

[26]全国共同利用研究成果報告

<https://doi.org/10.15017/6796417>

出版情報：全国共同利用研究成果報告. 26, 2023-03. Research Institute for Applied Mechanics,
Kyushu University

バージョン：

権利関係：



高品質二酸化ゲルマニウム薄膜の合成と物性開拓

立命館大学 総合科学技術研究機構 金子健太郎

・研究の目的

新しいパワーデバイス材料として、3.4 eV 以上の禁制帯幅をもつ超ワイドバンドギャップ(UWBG) 半導体が注目を浴びている。ダイヤモンド(C)や窒化アルミニウムガリウム(AlGaIn)、酸化ガリウム(Ga_2O_3)などがその例である。しかしながら、先行して市場投入されている炭化ケイ素(SiC)や窒化ガリウム(GaN)に置き換わるためには、性能だけでなく、実用的な半導体応用が可能であるかという検討が重要である。その必須要素として、「基板およびエピ膜が安価・大量に生産できる(低コスト)」「SiC や GaN を大きく上回るデバイス性能が期待できる(既存設備との置換)」「p 型と n 型の両キャリア伝導が可能である(多種類のデバイス展開)」という3つがある。しかしながら、現在研究されている UWBG 材料の中で、この3つの要素を満たす材料はほとんど見つかっていない。しかしながら、報告者が開拓を進めているルチル構造二酸化ゲルマニウム(r- GeO_2)は、この要素をバランス良く満たす材料として大きな注目を集めている(表1)。しかしながら、r- GeO_2 の薄膜成長は極めて困難であった。その大きな理由として、①深いエネルギー位置に石英型相とアモルファス相が存在し、ルチル型相に相転移させる事が困難である事[1] ②r- GeO_2 は蒸気圧が高く、酸素欠損が導入される事で Ge と GeO_2 が反応して GeO となり、気体として脱離してしま

各種半導体材料の物性値^[1]と特徴

	E_g (eV)	ϵ_0	μ_e / μ_h ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	E_C (MeVcm^{-1})	n-BFOM	p-BFOM	κ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Bulk	Price
Si	1.1	11.9	1240 / 450	0.3	1	1	130	○	○(ホモ)
4H-SiC	3.3	9.7	980 / 120	2.5	375	126	370	○	○(ホモ)
GaN	3.4	10.4	1000 / 31	3.3	943	80	253	○	△(ホモ) /○(ヘテロ)
β - Ga_2O_3	4.6	10	258 / ✕	6.4	1480	✕	11~27	○	△(ホモ)
α - Ga_2O_3	5.6	10	300 (est.) / ✕	1100	7759-590	✕	16~20	×	○(ヘテロ)
Diamond	5.5	5.7	1060 / 2000	13	33409	173125	3000	△	✕ (ホモ)
r- GeO_2	4.68	13	300 / 30 (est.)	7.0	3400	880	51	○	○(ホモ)

[1] S. Chae et al., APL 118, 260501 (2021).

p, n両タイプで高い値

量産化に有利

表1 従来材料である SiC、GaN、酸化ガリウム(Ga_2O_3)やダイヤモンドと二酸化ゲルマニウム(GeO_2)の比較。 GeO_2 は β - Ga_2O_3 の3倍以上のバリガ性能指数(低周波)を示し、かつ p 型と n 型のキャリアタイプ制御が可能である。しかも、安価な合成手法によってバルク基板およびエピ膜の合成が可能である事から、究極のパワーエレクトロニクス材料である。

う事が挙げられる[2]。これまでの研究でも、2020 年に報告された、MBE を用いた結晶成長による 10nm/h(4 時間で 40nm 成長)という成長速度が最高値であり[1]、1 μ m 以上の膜厚が要求されるパワーデバイスへの応用は困難であった。そこで報告者は大量に酸素源が供給可能なミスト CVD 装置を改良し、その高速成長と混晶作製に成功し、これまで報告を行ってきた[3][4]。

しかしながら、r-GeO₂ の薄膜成長技術は確立されたわけではなく、様々な問題を含んでいる。それは薄膜中にアモルファス相が混在してしまう事である。そこで本研究では、r-GeO₂ の結晶成長における結晶化要因を特定し、アモルファス相の低減により薄膜の高品質化を目指した。

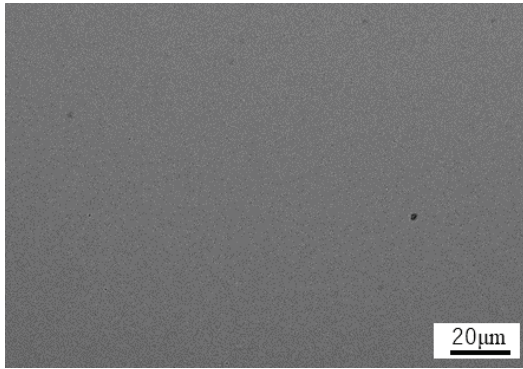
・実験方法

製膜手法は改造したミスト CVD 装置を用いた。溶質である Ge の前駆体にはビス[2-カルボキシエチルゲルマニウム(IV)]セスキオキシド (C₆H₁₀Ge₂O₇) を使い、溶媒には超純水と塩酸を体積比 9:1 で混合した溶液を用いた。この溶質を溶媒に超音波攪拌装置を用いて溶解させ、0.01 mol/L の水溶液を作製した。電気炉の構成として、上流側を 750℃で固定し、下流側の成長温度を 675~ 775℃で 25℃ずつ変化させた。成長時間は 25 分である。キャリアガス及び希釈ガスには酸素(O₂)ガスを用い、ガス流量は供給側が 3.0 L/min、希釈側を 0.5 L/min とした。基板には TiO₂(001)基板を用いた。

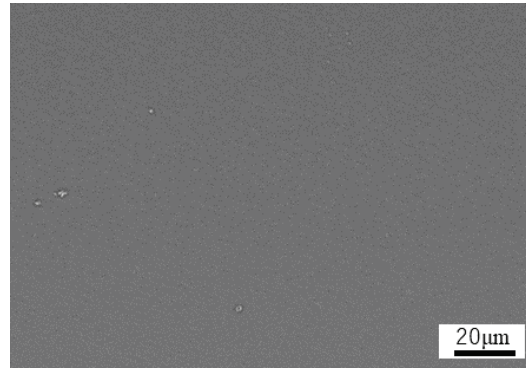
・実験結果・考察

構造評価として、X 線回折装置による $2\theta/\omega$ 測定を行った。成長温度 750℃とのサンプルのみ r-GeO₂ (002)に由来するピークを確認したが、他のサンプルでは r-GeO₂ 由来のピークは確認されなかった。一方で、全てのサンプルにおいて薄膜由来の干渉膜が確認されたことから、成長温度 750℃以外のサンプルは全てアモルファス膜であった。

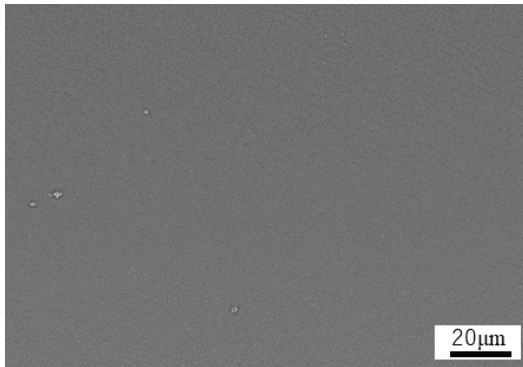
次に電子顕微鏡(SEM)による表面形状の観察を行った。これまでの知見より、アモルファス相は水溶性であるが、結晶性の r-GeO₂ は水に不溶である事が判別している。そこで、結晶相との相違を確認するため、750℃で成長した結晶サンプルを超純水によって洗浄し、アモルファス相の除去を行った。図 1 は、各サンプルの表面 SEM 画像である。成長温度 750℃以外のサンプルはアモルファス相になっているため、その表面には構造物等は観察できなかった。一方で成長温度が 750℃、775℃のサンプルにおいては円形の構造物が確認された。750℃のサンプルはアモルファス相を除去した後の結晶化部と思われる部分がアイランド状に存在している。一方で、775℃のものは粒が小さく判別が難しいため、両サンプルの高分解画像を図 2 に示す。すると両サンプルともに中心点付近から放射状にのびた結晶化部が確認された。微結晶同士が集合する事により結晶薄膜を形成している、一方で、超純水洗浄を行った 750℃サンプルと洗浄を行っていない 775℃のサンプルの表面画像を比較すると、微結晶の集合体意外の部分で残渣に大きな違いがある。750℃の方は結晶化部以外は無くなっているが、775℃のサンプルでは残っているため、この部分はアモルファス相である可能性が高い。つまり、r-GeO₂ の結晶成長様式として、核形成によって成長した微結晶が集合体となり、その核形成以外の部分ではアモルファス相が支配的に成長する事が判明した。このことは、現在の結晶成長様式では大きな単結晶薄膜の作製が困難である事を示唆しており、装置や成長条件の改良・改善が必要である事を示唆している。具体的には、r-GeO₂ の結晶膜作製のためにはアモルファス相を形成しないために基板内温度など結晶雰囲気の内面均一性が重要である事が示唆された。



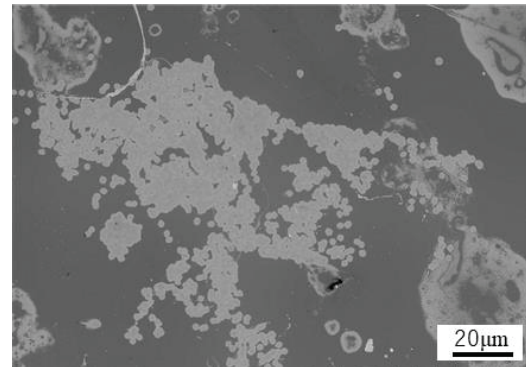
(a) 675 °C



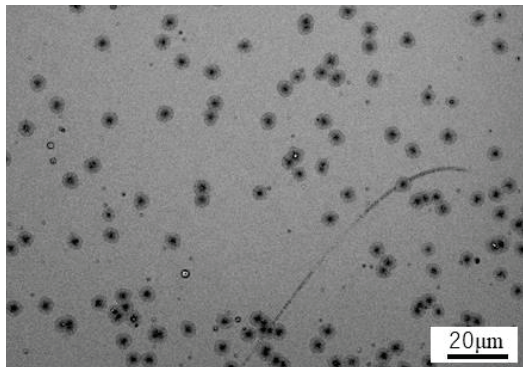
(b) 700 °C



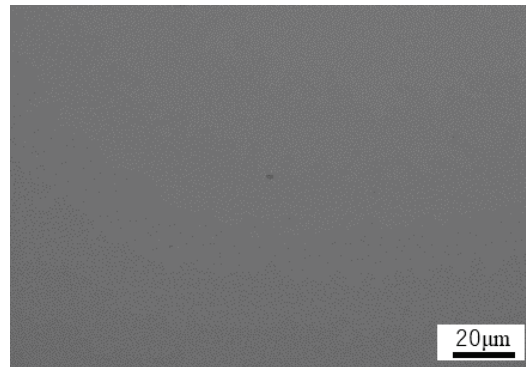
(c) 725 °C



(d) 750 °C

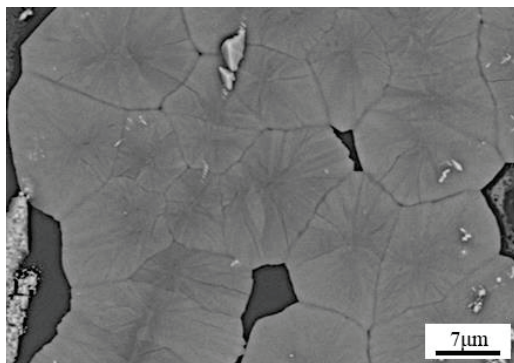


(e) 775 °C

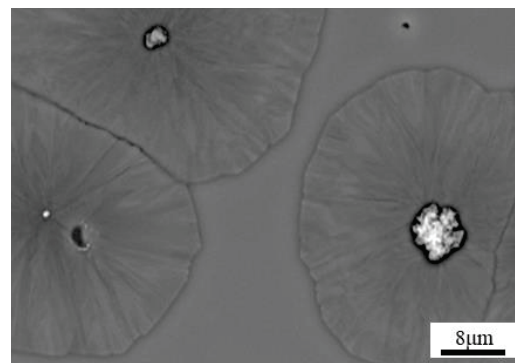


(f) 800 °C

図 1 各成長温度における r-GeO₂ 薄膜表面の SEM 画像



(a) 750°C



(b) 775°C

図 2 成長温度 750°C、775°C の r-GeO₂ 薄膜表面(高分解)

- [1] S. Chae *et al.*, Appl. Phys. Lett. 114, 102104 (2019).
- [2]] S. K. Wang *et al.*, J. Appl.Phys. 108,054104 (2010).
- [3] H. Takane, and K. Kaneko, Appl. Phys. Lett. **119**, 062104 (2021).
- [4] H. Takane , Y. Ota , T. Wakamatsu, T. Araki, K. Tanaka, and K. Kaneko, Phys. Rev. Mat. **6**, 084604(1-12) (2022).