

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 26 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01811

研究課題名（和文）超ワイドギャップp型遷移金属酸化物の創成とデバイス応用

研究課題名（英文）Creation of ultra-wide bandgap p-type transition metal oxides and device applications

研究代表者

金子 健太郎（Kaneko, Kentaro）

立命館大学・総合科学技術研究機構・教授

研究者番号：50643061

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、電力機器の省エネ化や小型化に大きく貢献する次世代の新しいパワー半導体の合成と基礎的な物性研究を行ったものです。材料は二酸化ゲルマニウムという、古くから用いられている半導体であるゲルマニウムの仲間であり、p型とn型の両伝導性が理論予測され、4.6eVという巨大なバンドギャップをもつ優れたパワー半導体です。しかしながら、飽和蒸気圧が高い事から従来の結晶成長装置では薄膜の結晶成長が困難であるという課題がありました。本研究では真空装置を用いない結晶成長装置を用いて薄膜の合成を行い、さらに様々な評価手法による基礎物性の開拓により、二酸化ゲルマニウムのパワー半導体の可能性を示す事が出来ました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

情報端末数の急増やAIの発達によるデータセンターの急増、移動手段の多様化により人類が使用する電力消費量は急増しています。人類の文化的な生活は莫大な電力量によって賄われていますが、持続可能な文明の発達には優れた省エネルギー技術が不可欠です。本研究で行った、高効率な二酸化ゲルマニウムパワー半導体素子が社会実装される事で、人類の文化文明の持続的発達に貢献する事が出来ます。また、これまで合成困難であった二酸化ゲルマニウムパワー半導体の薄膜合成を行い、混晶作製や様々な構造評価、電気特性評価により基礎物性開拓に貢献し、今後の二酸化ゲルマニウムパワー半導体研究の端緒となる基礎学理の構築を行う事が出来ました。

研究成果の概要（英文）：This research is a synthesis and evaluation of basic physical property of rutile type germanium dioxide (r-GeO₂) that will greatly contribute to energy savings and miniaturization of power equipment. It is gathering much attentions for their huge bandgap, high break-down electric field, and its ambipolar dupability. However, due to its high saturated vapor pressure, it is difficult to grow thin films using conventional crystal growth equipment. In this research, we synthesized thin films using non-vacuum crystal growth equipment, and by developing basic physical properties using various evaluation methods, we were able to demonstrate the potential of germanium dioxide as a power semiconductor.

研究分野：材料物性科学

キーワード：二酸化ゲルマニウム パワー半導体 超ワイドバンドギャップ UWBG 酸化物 結晶成長 薄膜 ミストCVD法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

自動車や新幹線、ドローンやパソコンの AC アダプタなど、電力変換素子の高性能化による機器の軽量化、エネルギー高効率化が進んでいる。これは従来のシリコン(Si)半導体から、より高性能は炭化ケイ素(SiC)や窒化ガリウム(GaN)に置き換わった結果、達成されたものである。このようにパワー半導体と呼ばれる電力変換素子の社会実装は大きな社会変革をもたらす。しかしながら、新しい半導体材料が社会実装されるためには、n 型と p 型の両方の特性をもつ半導体を作り分ける必要がある。本研究は、これまで困難であった p 型伝導を示す超ワイドバンドギャップ(Ultra-Wide Band Gap:UWBG)酸化物半導体の作製および新規材料の開拓を目的としている。一方で、ほとんどの酸化物は n 型伝導のみを示し p 型材料の開拓が困難である。その大きな理由は酸化物の価電子帯が酸素の 2p 軌道で構成されるため生じた正孔がほとんど結晶中を移動しない事である。UWBG 酸化物 p 型半導体の候補材料として、当初は研究実施者が合成を行ってきた酸化イリジウムの合成を行ったが、2021 年 1 月からの急激なイリジウム価格の上昇により、元々高価なイリジウム前駆体原料の購入費の割合が当初の予算案よりも大きく上昇した。

そこで、本研究のもう一つの目的である酸化イリジウムの代替となる新規の超ワイドバンドギャップ半導体 p 型材料の開拓を主目的とした。その有力な候補材料として 2019 年にミシガン大学の Kioupakis 教授のグループから p 型と n 型の導電性制御(両伝導性)が理論予測[1]されたルチル構造二酸化ゲルマニウム($r\text{-GeO}_2$)に着目した。 $r\text{-GeO}_2$ は 4.68 eV のバンドギャップをもち、Flux 法や Czochralski 法によるバルク作製が報告されている事からパワー半導体材料として大きな可能性をもっているが、飽和蒸気圧が高いため合成が困難という大きな難点があった。Kioupakis 教授のグループからも分子線エピタキシー(MBE)法を用いた薄膜作製が報告されていたが、成長速度が 10nm/h(4 時間で 40nm 成長)ときわめて小さく、10 数 μm ~ 数 10 μm の膜厚が必要なパワー半導体応用は困難であった。

2. 研究の目的

本研究課題は、p 型合成が困難な酸化物において、新しい p 型伝導 UWBG 酸化物半導体の合成と開拓を目指し、これまで合成が困難であった $r\text{-GeO}_2$ の基礎的な合成手法確立と物性開拓を行う事で、超ワイドバンドギャップ p 型酸化物半導体という、新しい学理の創成を目的とする。

3. 研究の方法

$r\text{-GeO}_2$ の飽和蒸気圧が高い事から、従来のような真空装置を用いる半導体製造手法でなく、大気開放下での酸化物薄膜の作製は可能なミスト CVD 法を応用して製膜を行った。ミスト CVD 法では超純水溶液に可溶で、適切な温度域で熱分解する前駆体溶質の選択が重要となり、これまで金属酸化物の合成には、アセチルアセトナト系の有機金属が選択されていた。しかしながら、Ge はアセチルアセトナト錯体を形成しないため大きな困難であった。そこで、前駆体の選定には、ミスト CVD 法の雰囲気に近い水蒸気濃度で測定できる熱重量示差熱分析測定を活用し、適切な分解温度をもつビス[2-カルボキシエチルゲルマニウム(IV)]セスキオキシド前駆体を探し当てた。また、ミスト CVD 法では、合成する薄膜は下地基板の結晶構造に強く影響されるため、基板は格子定数が近くて同じルチル型の結晶構造をもつ酸化チタン($r\text{-TiO}_2$)を用いた。ルチル構造二酸化スズの合成には、塩化スズ(II)二水和物を用いた。構造評価手法として、薄膜用 X 線回折装置(ATX)と原子間力顕微鏡(AFM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)、透過型電子顕微鏡(TEM)を用い、分光エリプソメトリーによる光学測定を行った。電気特性評価手法として、Hall 効果測定装置を用いた。

4. 研究成果

ビス[2-カルボキシエチルゲルマニウム(IV)]セスキオキシド前駆体の水蒸気雰囲気下での熱重量示差熱分析結果を表 1 に示す。553-783°C の温度域での重量変化から GeO_2 の生成が予測された。このため、成長温度を 550-850°C の間で変化させて結晶成長を行ったところ、700,725,750,775°C で XRD $2\theta/\omega$ 測定において基板である $r\text{-TiO}_2$ 002 と薄膜である $r\text{-GeO}_2$ 002 に由来するピークが確認出来た。さらに、out-of-plane 方向のみではなく、in-plane 方向での測定として $2\theta/\phi$ 測定を行ったところ、基板である $r\text{-TiO}_2$ 220 と薄膜である $r\text{-GeO}_2$ 220 に由来するピークが確認出来、 ϕ 測定においても、基板および薄膜由来の 4 つのピークが 90°毎に得られた。その成長速度は 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ を超えており、先行研究(10nm/h)[1]の 100 倍以上の薄膜成長速度を達成した。前述のように、パワー半導体素子には高電界負荷がかかるため、ある程度の膜厚が必要であり、この結果は $r\text{-GeO}_2$ の実用応用につながる重要な結果となった。しかしながら、 $r\text{-GeO}_2$ は、ルチル相、 α 石英相、アモルファス相の 3 つの生成エンタルピーが非常に近く、この 3 相が混在しや

Experimental			Calculation		
Temperature (°C)	Weight (mg)	Weight loss rate (%)	Substances produced at each range	Molar Weight (g/mol)	Molar weight loss rate (%)
289	0.259	0.0	$\text{Ge}_2(\text{O})_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$	339.4	0.0
321-495	0.213	17.8	$\text{Ge}_2(\text{O})_3(\text{COOH})_2$	283.3	16.5
553-783	0.160	38.2	2 GeO_2	209.3	38.3
1150-1200	0.141	45.6	2 GeO	177.3	47.7

表1 ビス[2-カルボキシエチルゲルマニウム(IV)]セスキオキシド前駆体の水蒸気雰囲気下での熱重量示差熱分析結果から推定される各温度域で推定される反応生成物

すい材料である[3]。透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて作製した薄膜の中で数か所断面 TEM 観察をしたところ、結晶領域では結晶格子像(図 1)が得られたが、他の領域ではアモルファス相(低結晶性領域)が混在している事が判明した。そこで論文誌には "Erratum" を提出し、内容の訂正等を行った[4]。研究実施者にとって新規材料の合成における研究の難しさを学ぶ貴重な機会となった。

さらに、半導体の基本的な概念である混晶系の作製と提案も行った。新しい半導体にとって、バンドギャップ変調が可能かどうかは、様々なデバイスへの展開を視野に入れた場合、非常に重要である。LED などの機能性半導体にはバンドギャップを変調した多層が用いられるため、 $r\text{-GeO}_2$ の基礎学理を構築する上でも重要な概念となる。ルチル構造をもつ $r\text{-GeO}_2$ には、同じルチル構造をもつ酸化物が 10 種類以上存在するが、その中でもバンドギャップを変調させるためのゲストマテリアルとして酸化スズ($r\text{-SnO}_2$ 3.7eV)とステショバイト($r\text{-SiO}_2$ 8.7eV)を用いた。ステショバイトは合成が非常に困難であるため、バンド計算によるシミュレーションを行った。一方で、酸化スズは合成可能であるため、実際に $r\text{-SnO}_2$ と $r\text{-GeO}_2$ の混晶($r(\text{Ge},\text{Sn})\text{O}_2$)薄膜を作製した。分光エリブソメトリーと透過率測定による光学測定から、スズ組成の変化によりバンドギャップが 3.8 ~ 4.4eV まで変調する事を薄膜において示した[5]。

最後に、 $r(\text{Ge},\text{Sn})\text{O}_2$ 混晶薄膜を用いてショットキーバリアダイオードを作製した。オーミック電極として Ti/Au を、ショットキー電極として Pt を真空蒸着法により形成し測定したところ、±5V の範囲で 8.2×10^4 の整流比を達成し、 $r\text{-GeO}_2$ 系薄膜を用いた初めてのショットキー動作を確認した[6]。

参考文献

- [1] S. Chae, J. Lee, K. A. Mengle, J. T. Heron, E. Kioupakis, Applied Physics Letters. Vol.114, 102104 (2019).
- [2] H. Takane and K. Kaneko, Applied Physics Letters Vol.119, 062104 (2021).
- [3] S. Chae, H. Paik, N. M. Vu, E. Kioupakis, J. T. Heronet, Applied Physics Letters. Vol.117, 072105 (2020).
- [4] Erratum of [2]
- [5] H. Takane, Y. Ota, T. Wakamatsu, T. Araki, K. Tanaka, and K. Kaneko, Physical Review Materials Vol. 6, 084604 (2022).
- [6] H. Takane, T. Oshim, T. Harada, K. Kaneko, and K. Tanaka Applied Physics Express, Vol.17, 011008 (2024).

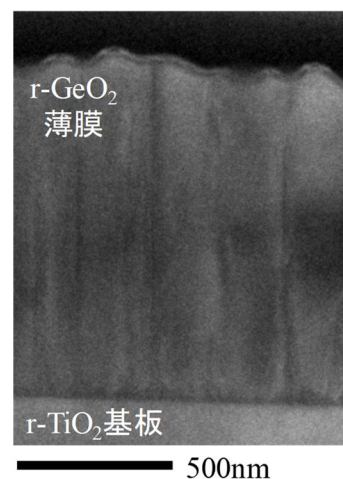


図1 <110>方向から観察した $r\text{-GeO}_2/r\text{-TiO}_2$ 界面の断面 TEM 画像

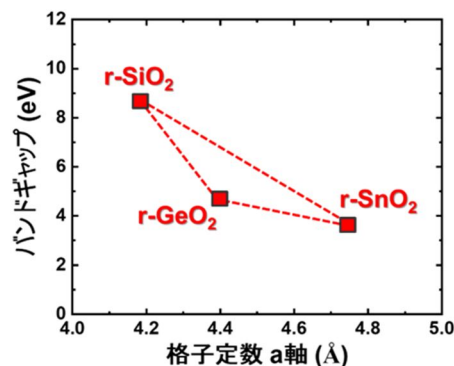


図2 $r\text{-GeO}_2$ をベースとするルチル構造混晶系の提案

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Takane Hitoshi, Kakeya Itsuhiro, Izumi Hirokazu, Wakamatsu Takeru, Isobe Yuki, Kaneko Kentaro, Tanaka Katsuhisa	4. 巻 134
2. 論文標題 Low-temperature electron transport of rutile-type GexSn1-xO2	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 165706(1-10)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0173815	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kaneko Kentaro, Uno Kazuyuki, Jinno Riena, Fujita Shizuo	4. 巻 131
2. 論文標題 Prospects for phase engineering of semi-stable Ga2O3 semiconductor thin films using mist chemical vapor deposition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 090902(1-15)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0069554	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Takane Hitoshi, Oshima Takayoshi, Harada Takayuki, Kaneko Kentaro, Tanaka Katsuhisa	4. 巻 17
2. 論文標題 Rutile-type Ge Sn1-xO2 alloy layers lattice-matched to TiO2 substrates for device applications	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 11008
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1882-0786/ad15f3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Takane Hitoshi, Ota Yuichi, Wakamatsu Takeru, Araki Tsutomu, Tanaka Katsuhisa, Kaneko Kentaro	4. 巻 6
2. 論文標題 Band-gap engineering of rutile-structured SnO2-GeO2-SiO2 alloy system	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 084604 (1-12)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.6.084604	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Takane Hitoshi、Kaneko Kentaro	4. 巻 119
2. 論文標題 Establishment of a growth route of crystallized rutile GeO ₂ thin film (1 <i>μ</i>m/h) and its structural properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 062104 ~ 062104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0060785	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Kaneko Kentaro
2. 発表標題 Strategy for applying GeO ₂ to power semiconductors
3. 学会等名 SPIE Photonics West (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Kaneko Kentaro
2. 発表標題 Emerging UWBG material: GeO ₂
3. 学会等名 36th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kaneko Kentaro
2. 発表標題 New material for power device : GeO ₂
3. 学会等名 European Materials Research Society Fall Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kaneko Kentaro
2. 発表標題 Germanium dioxide (GeO ₂) as a new power device material
3. 学会等名 The 6th International Workshop on Ultraviolet Materials and Devices (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kaneko Kentaro
2. 発表標題 Ga ₂ O ₃ and beyond Ga ₂ O ₃ material of GeO ₂ for power device
3. 学会等名 The 8th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takane Hitoshi、Kaneko Kentaro
2. 発表標題 Fabrication of rutile germanium dioxide thin film with high growth rate under highly oxygen-rich condition and its structural properties
3. 学会等名 40th Electronic Materials Symposium (EMS-40)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takane Hitoshi、Kaneko Kentaro
2. 発表標題 High-Speed Growth of Epitaxial Rutile GeO ₂ Thin Film on (001) TiO ₂ Under Highly Oxygen-Rich Condition and Its Structural Analysis
3. 学会等名 The Electrochemical Society (2021 ECS)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高根 倫史, 柳生 慎悟, 四戸 孝, 金子 健太郎
2. 発表標題 ミスT-CVD法によるルチル型GeO ₂ 薄膜のエピタキシャル成長
3. 学会等名 第82回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 赤石智悠, 四戸孝, 金子健太郎
2. 発表標題 ミスT-CVD法によるIrBr ₃ 前駆体を用いた Ir ₂ O ₃ 薄膜の成長
3. 学会等名 第82回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高根倫史, 若松岳, 田中勝久, 四戸孝, 金子健太郎
2. 発表標題 ルチル型Ge _x Sn _{1-x} O ₂ 混晶薄膜の作製とその基礎物性
3. 学会等名 第69回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

立命館大学 金子研究室 ホームページ
<https://kaneko-lab.ritsumei.ac.jp/>

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
---------	---------