

次世代ワイドギャップ酸化スズ半導体の 選択横方向成長技術によるデバイス品質膜作製

物質・材料研究機構 電子・光機能材料研究センター 大島孝仁

Selective Area Growth of Next-Generation Wide-Band-Gap Tin Dioxide Semiconductor for
the Fabrication of Device Quality Films

Takayoshi Oshima

Research Center for Electronic and Optical Materials,
National Institute for Materials Science

我々は、 SiO_2 マスクパターンが表面に形成された r-TiO_2 (110) 基板上で、 r-SnO_2 の選択成長に取り組んだ。マスク開口(窓)領域のヘテロエピタキシーは、Volmer-Weber から始まり、 $\{100\}$ -, $\{1-10\}$ -, $\{011\}$ ファセット側壁を持つ島を成長させた。その成長形状はルチル構造の平衡形状と一致していた。島は互いに合体してストライプ状の窓の上に平らな(110)上面を作り、窓を完全に覆った後に横方向成長が開始した。縞模様の断面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、image-force 効果によってミスフィット転位がファセット面に対して垂直に伝播し、横方向成長領域(wing 領域)では転位密度が大幅に減少していることがわかった。そのため、本選択成長技術が、転位が低減されたデバイス品質 r-SnO_2 膜形成に有用であることが示唆された。

We demonstrated selective-area growth of r-SnO_2 on a SiO_2 -masked r-TiO_2 (110) substrate. The heteroepitaxy on a window started with a Volmer-Weber mode to grow islands with $\{100\}$ -, $\{1-10\}$ -, and $\{011\}$ -faceted sidewalls, whose growth shapes were consistent with the rutile structure's equilibrium shape. The islands coalesced each other to make a flat (110) top surface on a striped window, and lateral overgrowth started after the complete coverage of the window. Cross-sectional transmission-electron-microscopy observation of the stripe revealed that misfit dislocations propagated perpendicularly to the facet planes by the image force effect and that the dislocation density reduced substantially in the wing regions. The results suggests that selective-area growth is a promising approach to fabricate device-quality SnO_2 films.

1. はじめに

近年、ワイドバンドギャップ酸化物半導体が、パワー半導体として再評価されている。特に最近、ルチル型(r)の金属酸化物、例えば r-GeO_2 , r-SnO_2 , r-TiO_2 が新しい混晶半導体系として注目されている^[1]。しかしながら、これらのうち単結晶基板が市販されているのは、 r-TiO_2 のみであり、 r-GeO_2 , r-SnO_2 ならびにそれらを含む混晶膜についてはミスフィット転位が多く導入され、パワーデバイス応用が困難である。

そこで、本研究では、転位低減に有効であり GaN で実績のある選択成長を、 r-SnO_2 で

試みてその成長機構をについて調べ、転位低減の可能性を検討した。なお、選択成長はルチル酸化物半導体系では初めての試みである。

2. 実験方法

2.1 マスク作製

r-TiO₂(110)基板上に、種々の窓パターンが形成されたSiO₂マスクを形成した。なお、(110)面はルチル結晶構造で最も表面エネルギー密度が小さいため選択した^[2]。SiO₂はTEOSを原料とした、プラズマCVDで100nm堆積した。そして、円形(直径1.7μm)とストライプの窓パターン(幅1.7μm)を、リソグラフィとフッ酸緩衝液によるエッチングで形成した。ストライプの面内方位は、(110)面において基本ベクトルに相当する[001], [1-11], [1-10]である。

2.2 選択成長

r-SnO₂の選択成長は、ホットウォール型のミストCVD法で行った。SnCl₂(>99.9%)の原料を少量の塩酸で水に溶かし、Snモル濃度0.01mol l⁻¹の前駆体溶液とした。その前駆体溶液は、超音波振動子により噴霧され、ミストとして750度に加熱された基板のある反応炉に酸素ガス(3.0l min⁻¹)により供給した。そして、気相中の化学反応によりマスクの無い窓領域でr-SnO₂が成長した。

3. 結果と考察

3.1 成長形の考察

まず孤立した円形窓上の選択成長結晶の形状について評価した。図1に走査型電子顕微鏡で観察したその結晶の成長形を示す。その形状は、六角形であり、ルチル型構造の各面の表面エネルギーを元にウルフの作図法により描かれたの平衡形に一致した^[2]。すなわち、今回のミストCVDの成長形は、結晶本来の平衡形を反映した。なお、各ファセット面の指数付けも可能となり、図1に示すように周囲は表面エネルギー密度の比較的小さな{100}, {1-10}, {011}ファセット側壁で囲まれていることがわかった。

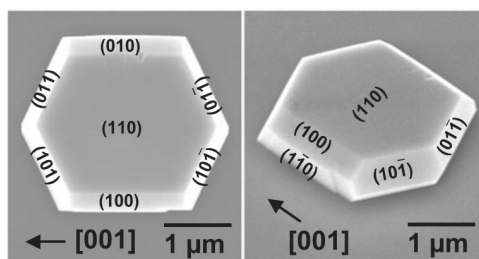


図1. 円形窓上に形成されたr-SnO₂選択成長結晶。左は傾斜無、右は傾斜観察。

3.2 成長機構

次に、選択成長の成長機構について調べるために、各成長段階で選択成長を観察した。図2はその成長遷移を表す。成長初期は、窓上に連続膜ではなく三次元の結晶島が形成されていることが分かった。これは、Volmer-Weber成長機構そのものであり、基板と膜の格子不整合度が、面内<1-10>と<001>方向でそれぞれ3.1と7.7%と非常に大きく、濡れ

性が小さいことを反映している。その後、選択成長結晶は、ファセット成長と会合により、窓部を覆っていき、ストライプ結晶となった。この時、上部は表面エネルギー密度の小さな(110)ファセットにより平坦になった。そして、この窓部を完全に覆った後に、横方向成長が促進され、ストライプ結晶の幅が広がっていった。このように、 $r\text{-TiO}_2$ 上 $r\text{-SnO}_2$ 選択成長の成長機構が初めて明らかとなった。

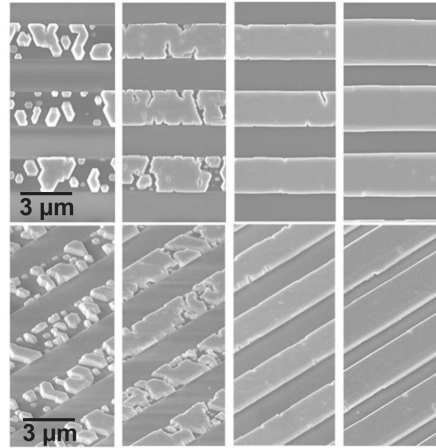


図2. ストライプ窓上の各成長段階における $r\text{-SnO}_2$ 選択成長結晶。ストライプ方位は、 $[001]$ 。上は傾斜無、下は傾斜観察。

3.3 ストライプパターン上の選択成長形状

次に図3に示すように、ストライプに選択成長で形成されるファセット構造の窓方位依存性について調べた。窓方位は、 $[001]$, $[1-11]$, $[1-10]$ である。すべての方位で、上面は(110)ファセットである。側壁については、成長形で考察したように $\{100\}$, $\{1-10\}$, $\{011\}$ で支配されるが、これは側壁のモフォロジがストライプ方位に依存することを意味している。例えば、ストライプ窓の方位が $[001]$, $[1-11]$ のときは、それらの方位と $\{100\}$, $\{1-10\}$ ファセットが平行になるため、図3(a), (b)に示すように側壁は平坦であった。一方、窓方位が $[1-10]$ のときは、その方位と平行な安定面が無いいため、図3(c)に示すように、 $\{011\}$ ファセットが現れジグザグな側壁面を形成した。それゆえ、平坦な側壁面の形成のためには、ストライプ方位は $[001]$, $\langle 1-11 \rangle$ が望ましい。さらに、左右対称の横方向成長が望ましい場合は、方位は $[001]$ のみが選択肢となる。

3.4 横方向成長による転位低減

最後に、断面透過電子顕微鏡観察により、選択成長結晶中の転位の振る舞いを調べた。図4は、 $[001]$ 方位に成長した選択成長結晶の断面の様子である。結晶形の考察で議論したように結晶を形作るファセットは(100), (110), (010)で形成され、さらにストライプパターン上の選択成長形状で議論したように、その形状は $[001]$ 方位ストライプであるので左右対称であった。転位に注目すれば、(a)の明視野, (b)の暗視野観察どちらにおいても、多くの転位が確認できた。この転位は、成長機構の考察で議論したように、基板との格子不整合により界面で発生したものであり、界面付近の転位密度は 10^{11} cm^{-2} 台であった。また、その転位は、特定の方向、具体的にはファセット面である(100), (110), (010)に垂直な方向、すなわち $[100]$, $[110]$, $[010]$ に伸びていることがわかった。これは、転位が

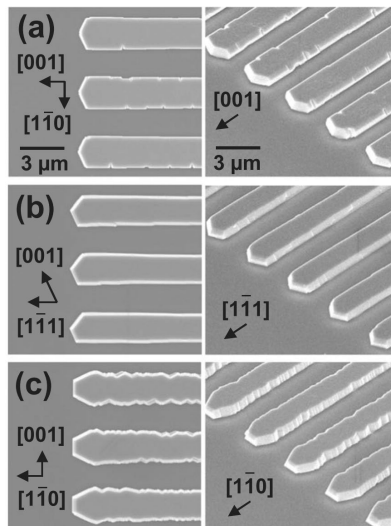


図3. (a) [001], (b) [1-11], (c) [1-10] 方位のストライプ窓上に形成された r-SnO₂ 選択成長結晶。左は傾斜無、右は傾斜観察。

ファセット面に対して垂直に伸びる鏡像効果で説明できる^[3,4]。ここで、さらに窓領域と横方向成長(マスク上)領域に分けて転位の延伸方向を比べると、窓領域では [100], [110], [010] の3つの方位伸びた転位が混在しているが、横方向成長領域では [100], [010] のいずれかの方位に伸びた転位しか観察されなかった。これは、成長機構の考察と関係しており、窓領域では成長の初期から多くの選択成長結晶が存在して、複数の方位を向いたファセットを形成して成長したのに対して、横方向成長領域ではその成長が開始されるときには(100), (010)いずれかのファセットのみであることが原因である。そのため、横方向成長では、転位は斜め上方向にのみ延伸し、その下方に無転位領域が形成された。無転位領域の面積を考慮すると、その転位密度は $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 以下であり、窓領域界面付近とくらべて3桁の転位低減に成功した。

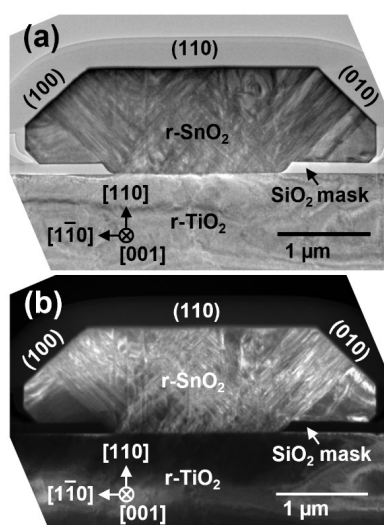


図4. [001] 方位のストライプに成長した r-SnO₂ 選択成長結晶の断面透過電子顕微鏡像。(a) は明視野、(b) は暗視野。

4. 結論

ワイドバンドギャップ半導体として注目されているルチル型酸化物の $r\text{-SnO}_2$ に対して、同じルチル型構造を持つ TiO_2 基板上で選択成長技術を適用し、その結晶成長の振る舞いを解析した。その成長機構は Volmer-Weber で説明され、会合後して窓領域を完全に覆うとファセットで囲まれた平衡形を反映した成長形となり、横方向成長が開始された。また、転位は界面から格子不整合に起因して発生し、ファセット面に垂直に延伸した。その結果、横方向成長領域では、無転位領域が形成された。以上より、選択成長技術は $r\text{-SnO}_2$ をはじめとするルチル型酸化物半導体にも適用でき、ファセット構造の形成、転位低減が可能であることが示唆された。そして、デバイスに適した転位低減膜の形成の可能性も示唆された。なお、本研究の成果は英文雑誌で公開されている^[5]。

5. 謝辞

本研究は、令和4年度(第44回)日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行った。また、本研究のマスク作製プロセスならびに結晶構造観察については、物質・材料研究機構の共用設備を利用した(No.22NM5110)。

6. 参考文献

- [1] H. Takane, Y. Ota, T. Wakamatsu, T. Araki, K. Tanaka, and K. Kaneko, *Phys. Rev. Mater.* 6, 084604 (2022).
- [2] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt, and R. D. King-Smith, *Phys. Rev. B* 49, 16721 (1994).
- [3] P. Vennégues, B. Beaumont, V. Bousquet, M. Vaille, and P. Gibart, *J. Appl. Phys.* 87, 4175 (2000).
- [4] S. Gradečak, P. Stadelmann, V. Wagner, and M. Ilegems, *Appl. Phys. Lett.* 85, 4648 (2004).
- [5] H. Takane, T. Oshima, K. Tanaka, and K. Kaneko, *Appl. Phys. Express* 16, 045503 (2023).