

令和 4 年 5 月 29 日現在

機関番号：13302

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K21969

研究課題名（和文）液体ゲルマニウムの創出

研究課題名（英文）The study on liquid germanium

研究代表者

増田 貴史（Masuda, Takashi）

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・講師

研究者番号：70643138

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は脱水素化により固体の半導体ゲルマニウム（Ge）へ変換可能な「液状の水素化ゲルマニウム」（本研究ではこれを液体Geと呼ぶ）の創出である。候補として3つの化学構造を検討した。1.環状水素化ゲルマニウム、2.鎖状水素化ゲルマニウム、3.可溶性の2次元ゲルマニウムである。この3候補材料の合成を試み、1番の環状水素化ゲルマニウムを用いることで塗布型Ge薄膜が得られた。他の2つの候補は合成時の課題が明らかとなり、本期間内での更なる検討は保留とした。Ge塗膜には焼成雰囲気由来の酸素、有機溶媒や残留触媒由来の炭素が不純物として残っており、その低減が今後の取り組みとなる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2035年以降の半導体産業は従来のSiより高移動度の材料を必要とし、その候補材料の1つであるGe半導体が注目されている。Geデバイスの出発物質には、従来は固体Ge（ウェハ）や気体Ge（CVD原料ガス）が用いられてきた。一方で本研究はそれら従来技術の延長には無い新しい材料系として「液体Ge」という概念を提案する。それは例えば塗布法による低エネルギーな製造プロセスの導入や、混ぜるだけで達成可能なドーピングなど、Ge科学の応用展開に全く新しい見通しを与える。本研究は「液体材料」という視点に立ち、Geという制御性の良い優れた材料を更に深く使い込み、それを活用するための道筋を切り拓く。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research is to synthesize "liquid-phase hydride germanium (that we call liquid-Ge)" that can be converted into solid semiconductor germanium (Ge) by dehydrogenation. Three chemical structures were examined as candidates. 1. Cyclic hydrogenated germanium, 2. Chain hydrogenated germanium, 3. Soluble two-dimensional germanium. An attempt was made to synthesize these three candidate materials, and a coated Ge film was obtained by using the cyclic hydrogenated germanium. The other two candidates had the problems in the synthesis process, and further studies within this period put on hold. Oxygen and carbon derived from the annealing atmosphere, organic solvent, and residual catalyst remained as impurities in the spin-coated Ge. The reduction of these remains as future efforts.

研究分野：材料科学

キーワード：ゲルマニウム 半導体 溶液プロセス

1. 研究開始当初の背景

半導体産業の主役は今でこそ Si ではあるが、その黎明期は Ge から始まった。その歴史の歩みを振り返ると、私たちはバルクの「固体 Ge」の獲得により半導体産業を立ち上げ、次いでゲルマン (GeH₄) を代表とする「気体 Ge」の活用により薄膜 Ge を作製し、様々な電子デバイスを切り拓いてきた。従って将来には「液体 Ge」と呼ぶ新材料を必要とする社会が来てもおかしくない。現在は Si に半導体の主役の座を譲っているが、2035 年以降、Si に対して高い移動度を持つ Ge の能力が必要なほど、半導体の高度化が進む。ポスト Si・ポスト 2035 年に対応するためには、人類が環境調和型社会に即した省エネルギーな半導体産業を実現するためには、Ge 半導体の歴史を「液体」という新たなフィールドへ推し進める挑戦が必要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、常温常圧で液体、脱水素化により固体の半導体ゲルマニウム (Ge) へと変化する新物質「液体 Ge」の創出である。その意義は、100 年続く半導体 Ge の歴史を「液体」という新たなフィールドへ先導し、「液体 Ge 科学」という未踏の学術領域を切り拓く初めての挑戦という点にある。国際半導体技術ロードマップ 2016 によると 2035 年以降、半導体産業はより高移動度の材料を必要とし、その主役は現行のシリコン (Si) から Ge へシフトすると言われている。本研究は、申請者が世界に先駆けて創出した新材料「液体 Si (常温常圧で液体、脱水素化により固体の半導体 Si へ変化する物質)」の成果を基盤とし、「液体 Ge」を創出することで「プリント『Ge』エレクトロニクス」という新たな概念と省エネルギーな方法論を展開し、来るべき Ge 半導体産業の発展軸を環境調和型社会へと大きく転換させるための挑戦である。

3. 研究の方法

本研究は同じ 14 族にある Si 化合物と Ge 化合物の反応類似性に着目し、研究代表者が過去 10 年に亘り研究してきた「液体 Si」の合成・精製法を Ge へと展開することで「液体 Ge」を実現する。そして当該材料を用いた塗布型 Ge 薄膜の獲得を通し「プリント『Ge』エレクトロニクス」実現への足掛かりを得る。

本研究では液体 Ge の候補材料として 3 つの構造の化合物を検討した。図 1 に各構造を示す。1 つ目は環状水素化ゲルマニウムのシクロペンタゲルマニウム (CPG) もしくはシクロヘキサゲルマニウム (CHG)、2 つ目は鎖状水素化ゲルマニウムのポリジヒドロゲルマニウム、3 つ目は可溶性の 2 次元ゲルマニウム (グラフェン構造を持つゲルマニウムを水素化/アルキル鎖付与した構造) のポリゲルミンである。これら化合物の合成と塗膜の物性評価に取り組んだ。

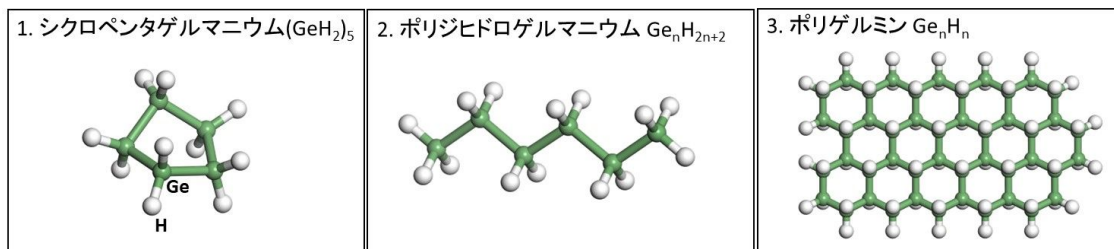


図 1 液体 Ge 候補として本研究で検討した 3 つのゲルマニウム化合物

液体 Ge を含む水素化金属液体は酸素活性が高いことから、全ての作業は窒素封入されたグローブボックス内で行われた (酸素濃度は概ね 1ppm 程度)。

4. 研究成果

シクロペンタゲルマニウムの合成経路を図 2 に示す。質量分析 (MALDI-TOF/MS) の結果から、前駆体となるフェニル体は 3~6 員環が混合した状態であった。この段階では分離精製が困難であったため、そのまま低温環境下で置換基を塩素化、次いで水素化し、液状物質を得た。沸点が高く単離精製は不十分であったが、この化合物で塗膜の評価に進んだ。この液状物質をトルエンに混合し、ガラス基板上に滴下/焼成 (500) した膜の外観写真および膜の顕微鏡写真を図 3 に示す。膜の色は茶~黒であり、顕微鏡写真からは欠陥の少ない均質な膜となっていることが分かった。更に塗膜の EDX 元素マッピングの結果を図 4 に示す。Ge:O:C=71:16:13 の膜となっていた。酸素と炭素はそれぞれ焼成環境からの取り込み、溶媒からの混入、合成時に使用した触媒の残留成分などと考えられる。Ge 膜の高純度化には材料の精製の徹底と焼成環境の低酸素化が必要である。生成は蒸留生成とカラム精製を組み合わせ、最適な手法を今後検討してゆく必要がある。一方で低酸素化にはグローブボックス内の酸素濃度ではなく絶対量を減らす必要がある。容積の小さな密閉容器内で焼成して酸素の取り込みを減らすことができる。いずれの課題も申請者の過去の液体 Si の研究でも存在し、いずれも解決に至っていることから、その手法を今後踏襲して課題解決に挑む。

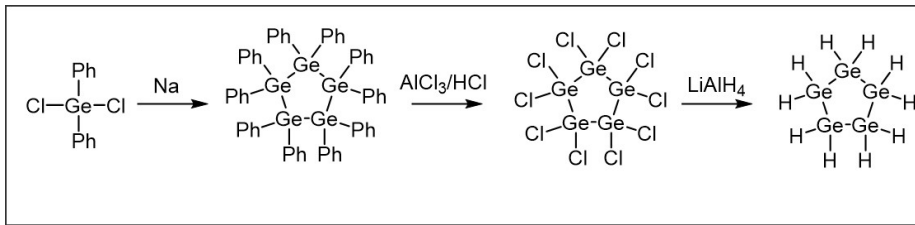


図 2 シクロペンタゲルマニウムの合成経路

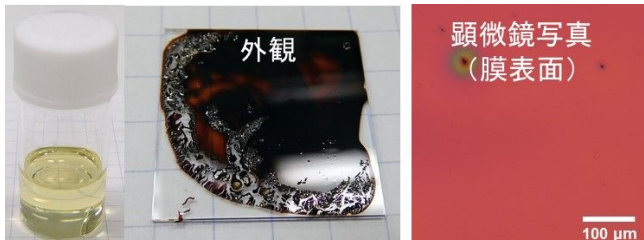


図 3 環状ゲルマニウムの溶液、そこから得た塗布膜（500 °C で焼成後）の外観写真と顕微鏡写真

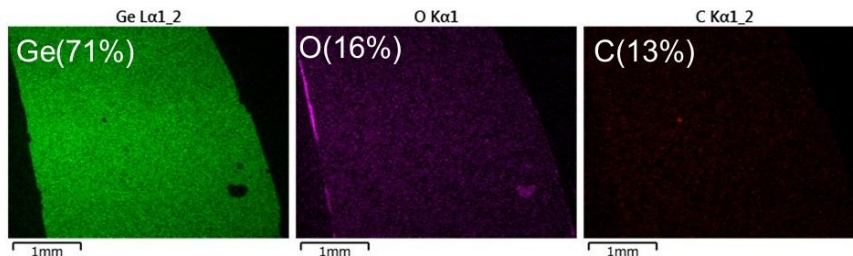


図 4 塗布型ゲルマニウム薄膜の EDX 元素マッピング。左から順に Ge、O、C。

次に 2 つ目の材料候補であるポリジヒドロゲルマニウムの合成結果について述べる。ポリジヒドロゲルマニウムの合成法として 2 つ検討した。最も簡単なものは CaGe の酸加水分解だが CaGe の合成で高温高压が必要なため安全性の観点からここでは採用しなかった。もう 1 つが無声放電を用いた GeH_4 の（プラズマ）重合である。そこで本研究用に特化した無声放電装置（エコデザイン社）を開発した。原料となる GeH_4 は毒性があるため、その除外設備として湿式の酸化吸収法（ KMnO_4 、次亜塩素酸 Na でガスを酸化）に基づく設備を既存のグローブボックスに増設した。出発物質となる GeH_4 の作製は次の手順で得た。 GeO_2 に 1M の HBr を加えて溶解させた（ Ge(OH)_4 の作製）。他方 NaBH_4 を水に溶解させた。 $\text{GeO}_2 + \text{HBr}$ に対して、 $\text{NaBH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ を徐々に加えた。発生した GeH_4 ガスを -134°C でトラップで捕集した。このガスを使用前にシリカゲルと MS5A カラムを通して精製した。得られた GeH_4 を、ガス循環機構のついた無声放電装置に投入しプラズマ重合を行った。わずかな量ではあるが液状物質が得られたが、量が少なすぎるが故に十分な分析を行うことができなかったが、液体状態である点から $(\text{GeH}_2)_n$ の n 数が 3~9 程度と推測される。結論として、ポリジヒドロゲルマニウムを得ることができたものの収率が低く（0.1%以下）、今回組み立てた簡易装置では GeH_4 ガス供給量の少なさもあり、十分な量を得るのが困難であることが明らかとなった。安全性の観点から GeH_4 の供給量を増やす試みは断念し、本手法は一旦保留とした。

3 つ目の材料候補であるポリゲルミンについて述べる。最初に可溶性を持たせるためにフェニル基側鎖を持ったポリゲルミンを合成した。これは図 5 に示すように若干黄色味のある粉末となった。トルエンやベンゼンのような有機溶剤に可溶であったが、塗膜形成時には炭素が大量に混入した。そこで図 2 と同様の手法によって置換基の水素化を試みたところ、得られた粉末は著しく溶解性が低下し、殆ど溶けなくなってしまった。液体材料として使用するのが困難であるとの判断から、本手法は液体 Ge の候補材料から外した。

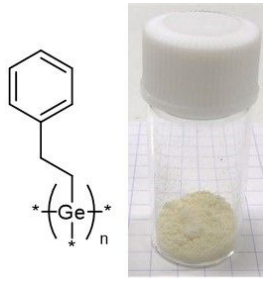


図5 成したフェニル置換基を持つポリゲルミン

以上のことから、液体 Ge 材料としては環状水素化ゲルマニウムが使用できると結論づけた。今後は分離精製を進めてゆく。そして塗膜の純度を向上させ、電子デバイスへの適用を試みる。他方ポリジヒドロゲルマニウムは合成時の安全性が、ポリゲルミンは難溶解性がそれぞれ課題となることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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