

# 半導体ゲルマニウムデバイス 世界最高性能を引き出す薄膜合成技術

筑波大学 数理物質系  
准教授 都甲薫

2024年11月12日

# 薄膜低温合成のニーズ

## 超スマート社会 (Society 5.0)

サイバー空間

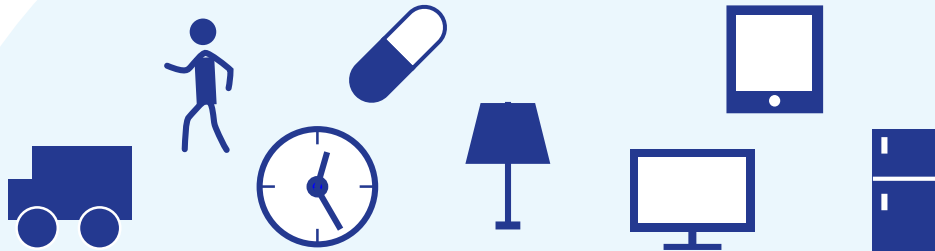
データベース AI 人工知能

情報

新たな価値

BIGデータ

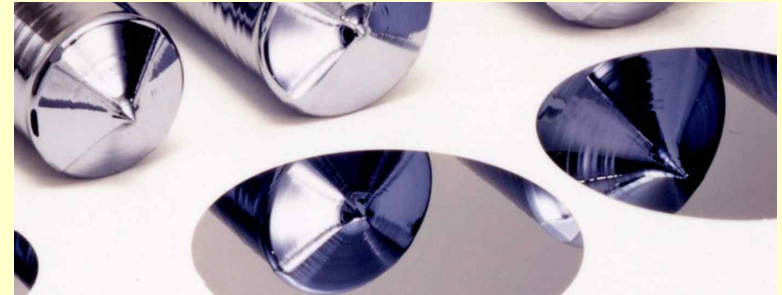
IoTであらゆる情報を収集



フィジカル空間

### 従来の高機能デバイス

汎用性の低い単結晶基板



### 求められる新技術

様々なモノへの電子機能の付与

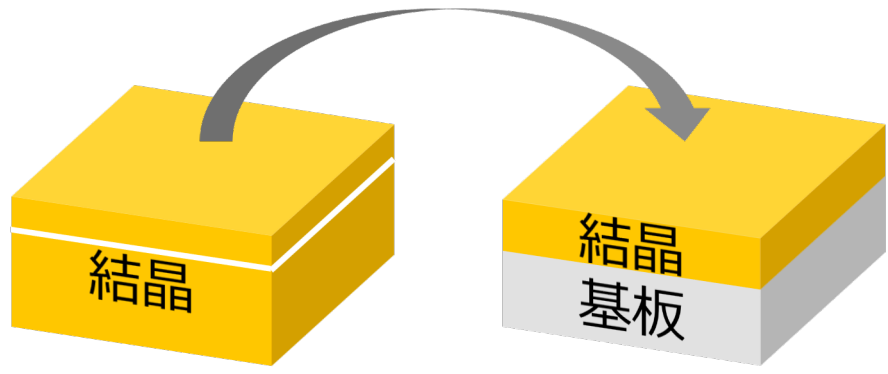


乗り越える  
べき課題

プロセス温度の制限。  
非晶質体上では低品質な多結晶薄膜。

# 薄膜の形成手法

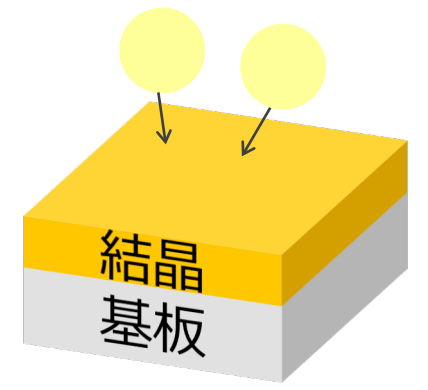
## 転写法



機械的剥離, スマートカット

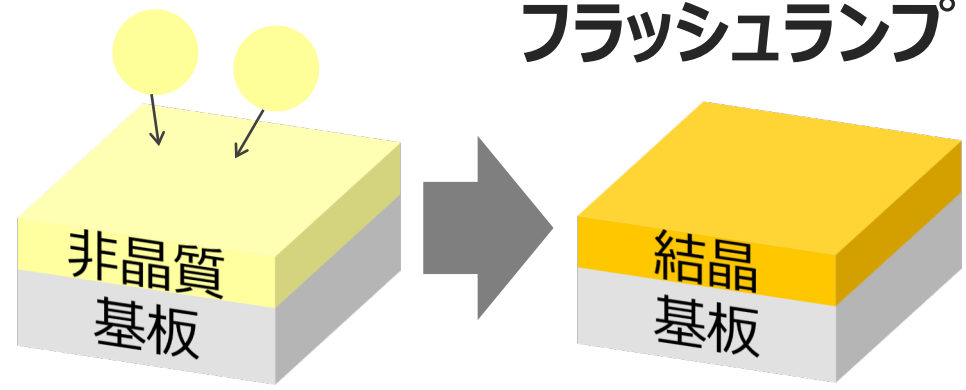
## 気相成長

原料加熱蒸着  
CVD  
スパッタリング



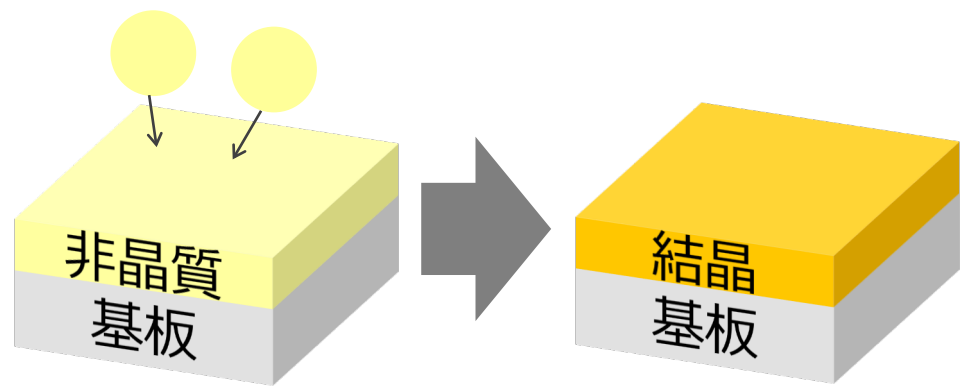
## 液相成長

電気炉  
レーザー  
フラッシュランプ



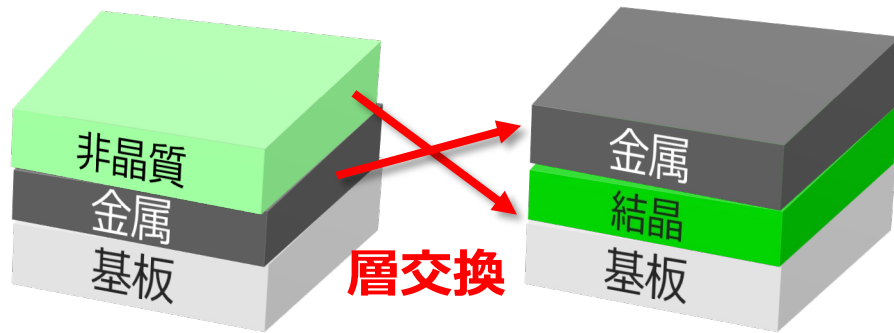
## 固相成長

電気炉



# 低温で結晶成長するには？

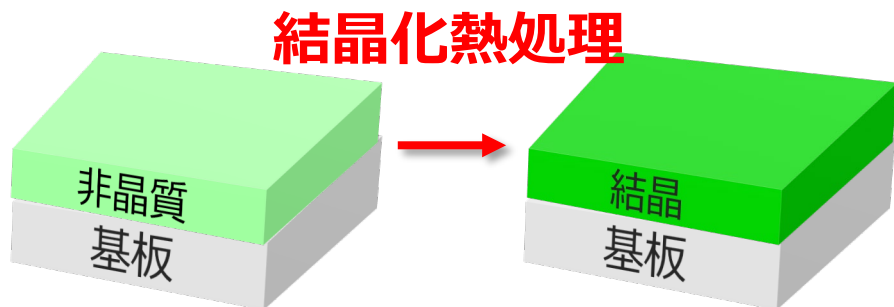
## 1. 金属触媒で結晶化エネルギーを下げる → 金属誘起成長



- ☑ 低温結晶化 (80-500 °C)
- ☑ 材料の組み合わせ
- ☑ 大粒径、高濃度ドーピング

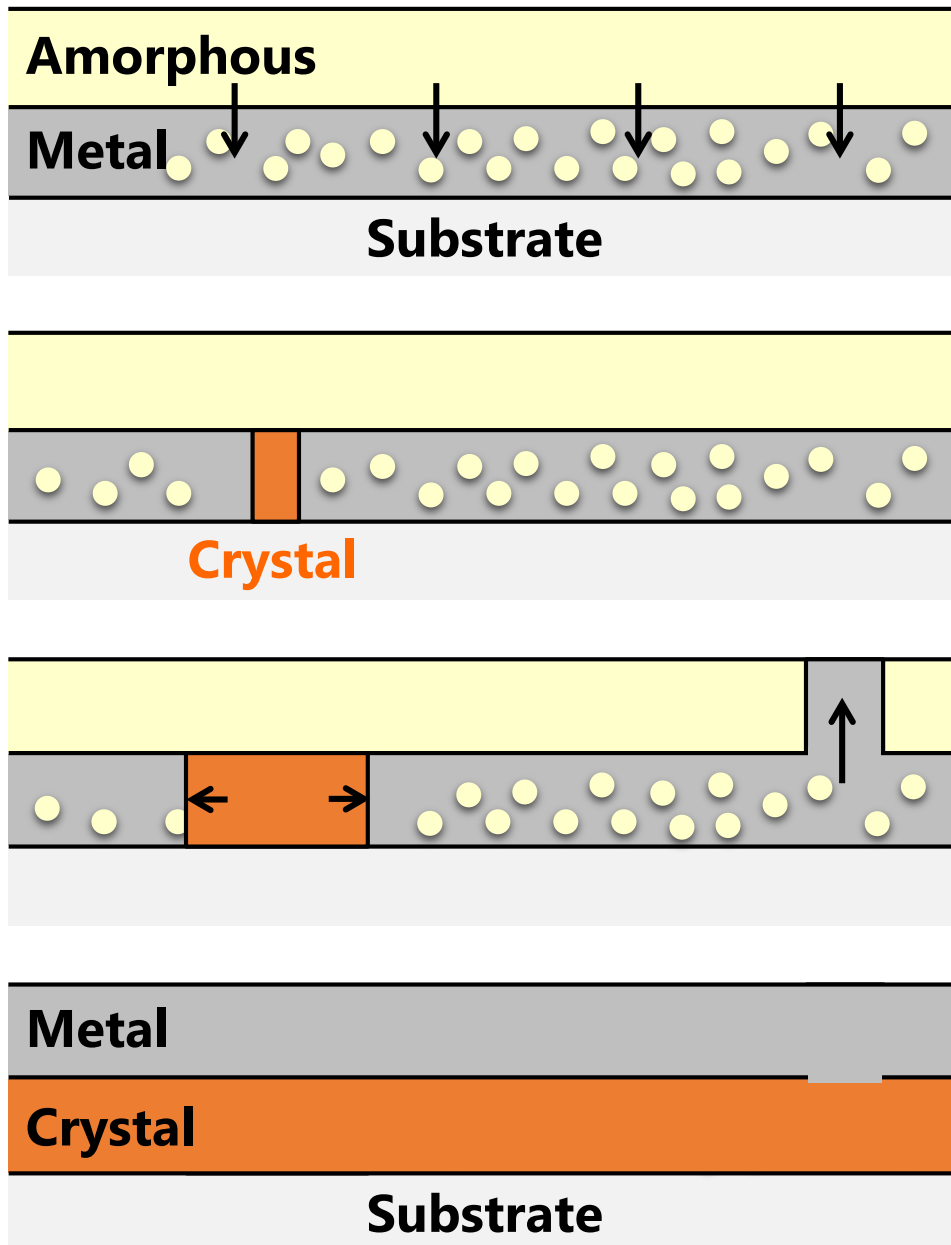
**Review paper:** J. Phys. D. Appl. Phys. 53, 373002 (2020); Nanotechnology 32, 472005 (2021);  
Adv. Electron. Mater. 10, 2400130 (2024).

## 2. 低温で結晶化する材料を使う → Ge、III-V族の固相成長



- ☑ 低温結晶化 (400-500 °C)
- ☑ 非晶質密度の制御
- ☑ 高いキャリア移動度

**Review paper:** Applied Physics Review (in preparation)



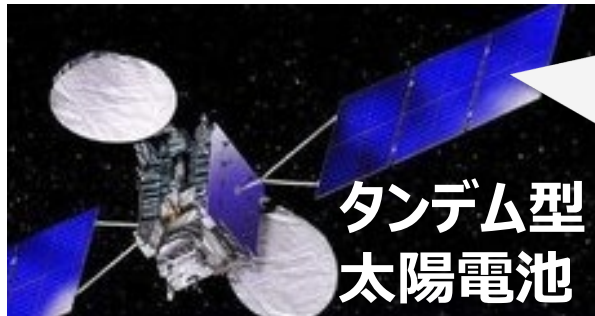
## 多様な材料の組み合わせ

- Si-Al:** Cryst. Growth Des. 13, 1767 (2013).  
J. Appl. Phys. 115, 094301 (2014).
- Ge-Al:** Appl. Phys. Lett. 101, 072106 (2012).  
Appl. Phys. Lett. 104, 022106 (2014).  
Cryst. Growth Des. 15, 1535 (2015).  
Appl. Phys. Lett. 114, 142103 (2019).
- Ge-Ag:** J. Appl. Phys. 122, 215305 (2017).
- Ge-Zn:** Appl. Phys. Express 12, 055501 (2019).
- SiGe-Al:** Scripta Materialia 122, 86 (2016).  
J. Appl. Phys. 122, 155305 (2017).  
ACS Appl. Energy Mat. 1, 5280 (2018).  
J. Appl. Phys. 129, 015303 (2021).
- SiGe-Zn:** Appl. Phys. Lett. 116, 182105 (2020).
- SiGe-Ag:** Appl. Phys. Lett. 117, (2020).
- GeSn-Al:** Thin Solid Films 616, 316 (2016).
- C-Ni:** Appl. Phys. Lett. 111, 243104 (2017).  
Sci. Rep. 9, 4068 (2019).  
ACS Appl. Energy Mat. 3, (2020).
- C-Metals:** ACS Appl. Mater. Int. 10, 41664 (2018).
- Review:** J. Phys. D: Appl. Phys. 53, 373002 (2020).  
Nanotechnology 32, 472005 (2021).  
Adv. Electron. Mater. 10, 2400130 (2024).

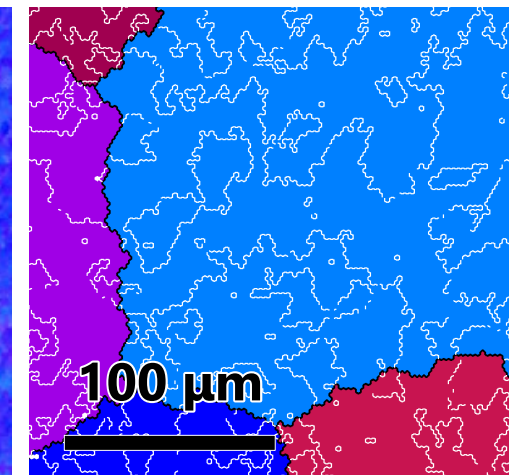
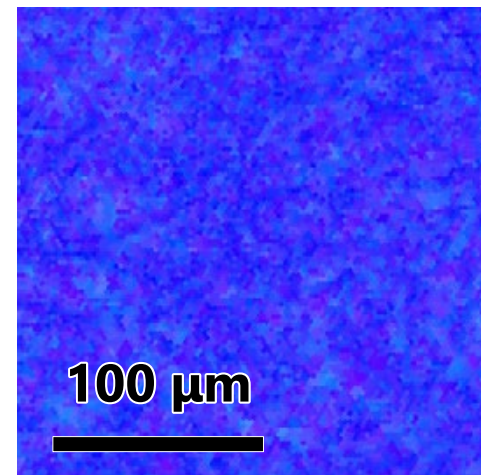
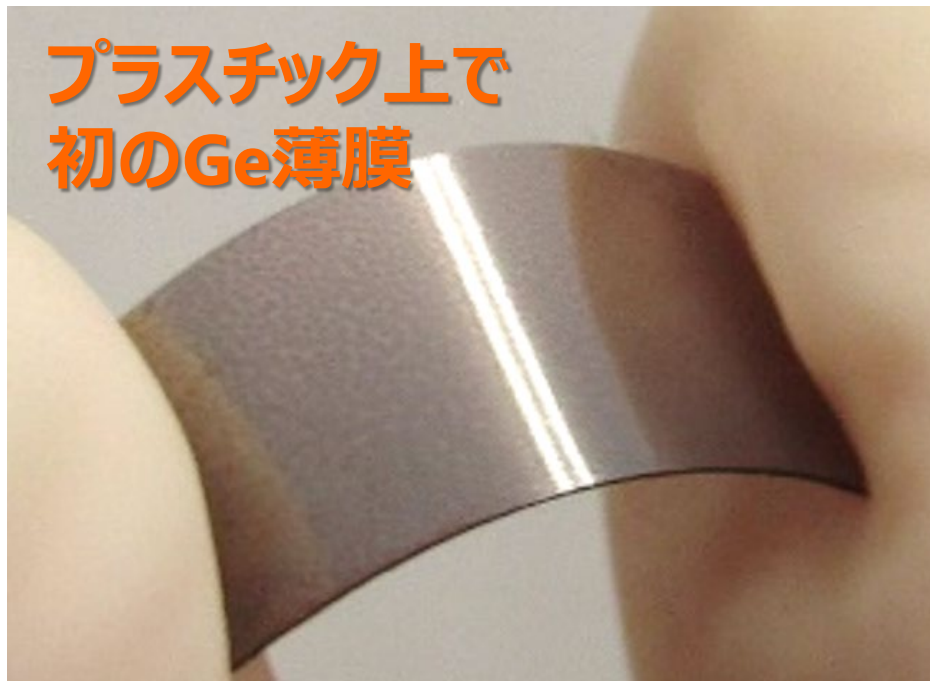
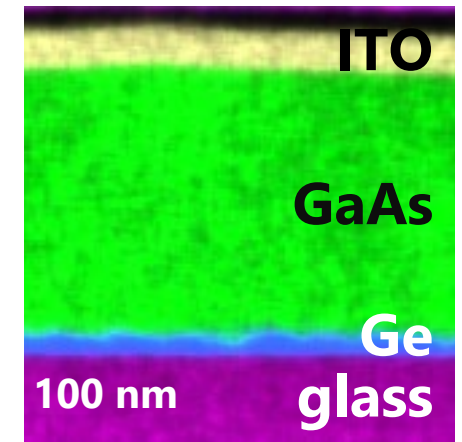
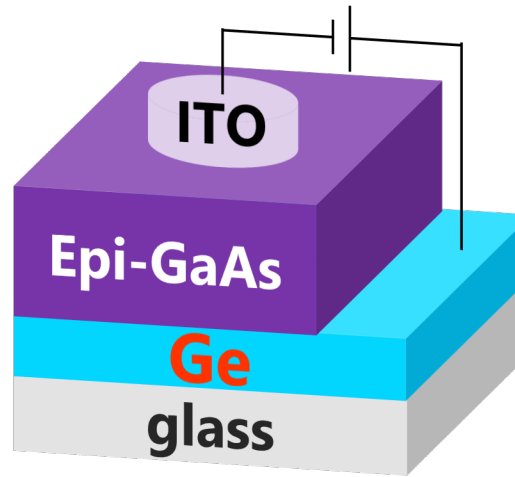
## 組み合わせに応じた様々な特徴と アプリケーション

**Si-Al:** O. Nast *et al.*, Appl. Phys. Lett. 73, 3214 (1998).

# 層交換の太陽電池応用



## 層交換Ge上GaAs膜



## → 安価で高効率な太陽電池

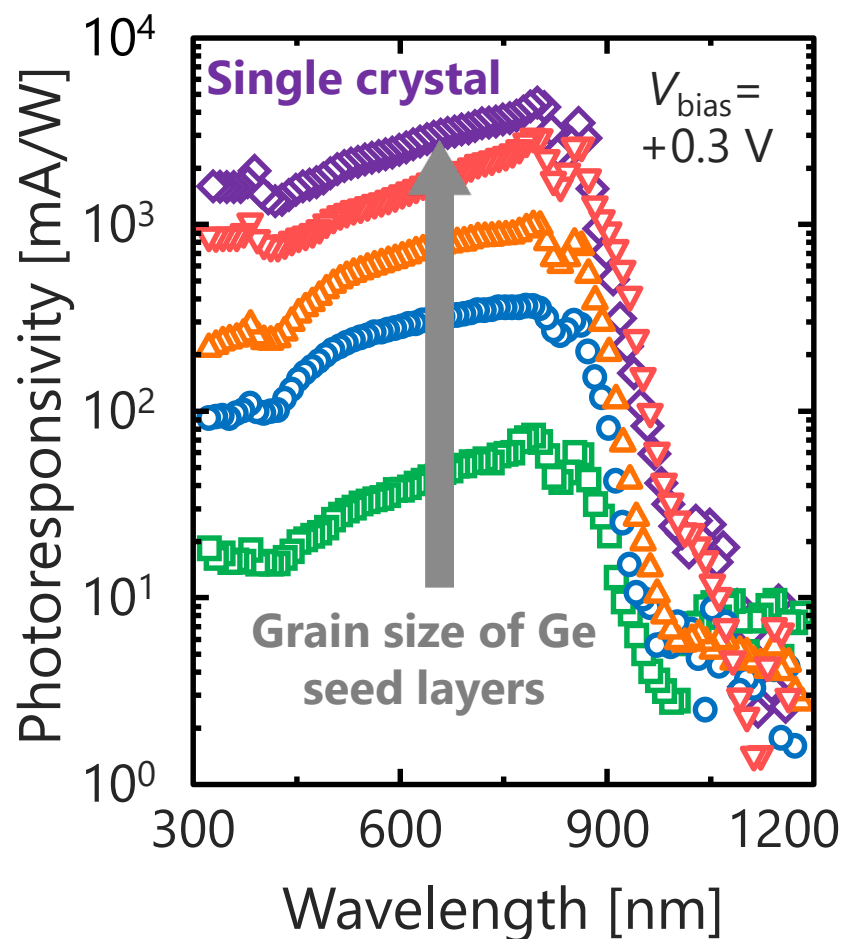
APL 101, 022106 (2012); APL 104, 262107 (2014) 等  
*Highly cited, rising star paper in APL in 2014 & 15*  
都甲「Geの太陽電池応用と薄膜化への期待」  
『次世代の太陽電池・太陽光発電』技術情報協会, 2018)

## ガラス基板における 大粒径GaAs(111)薄膜

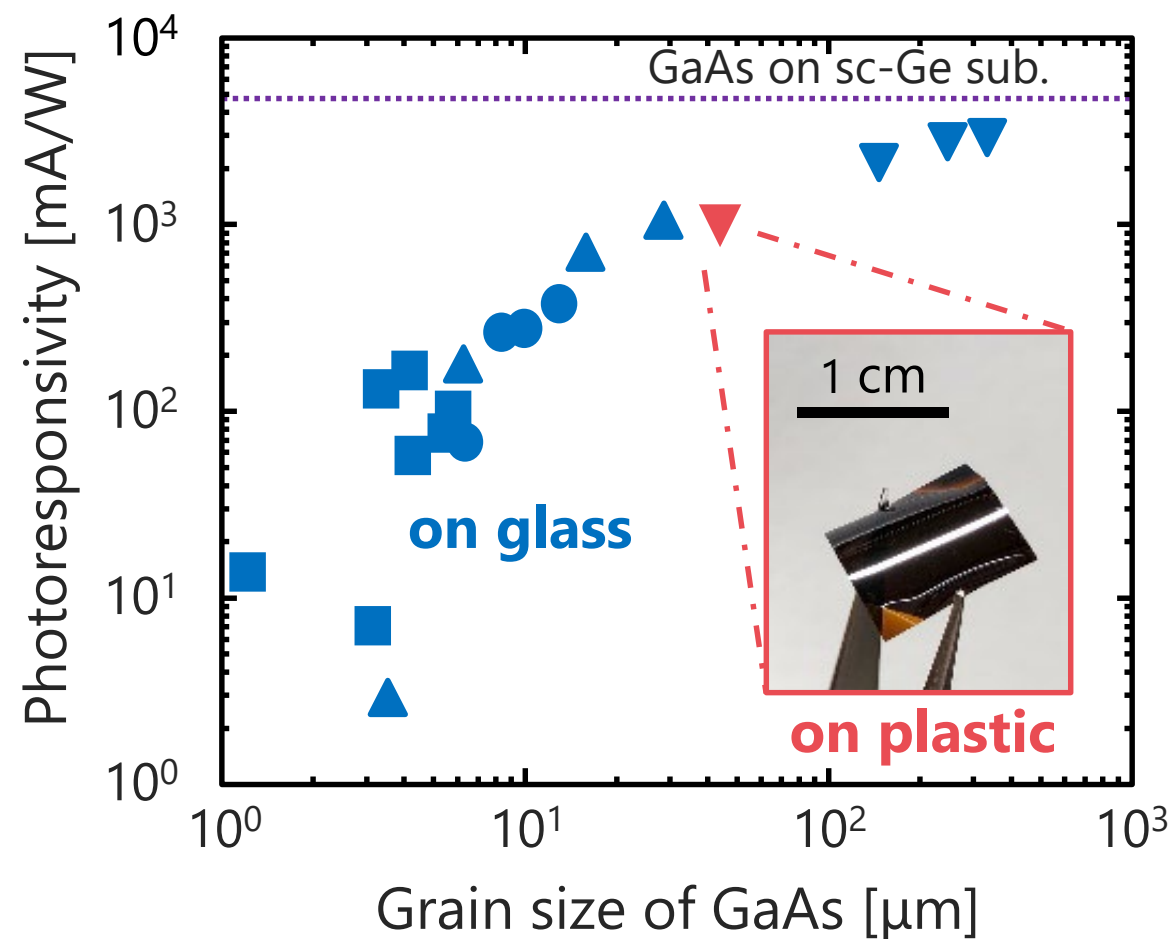
Appl. Phys. Lett. 114, 142103 (2019)



## GaAs膜の分光感度



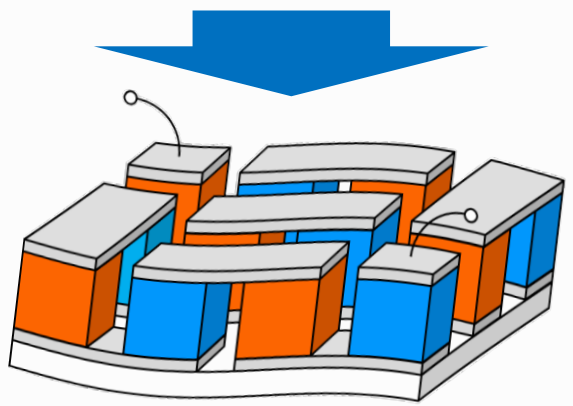
## 分光感度と粒径の相関



ガラス上に直接合成したGaAs膜として最高の分光感度。  
粒径拡大により、単結晶GaAsに匹敵。

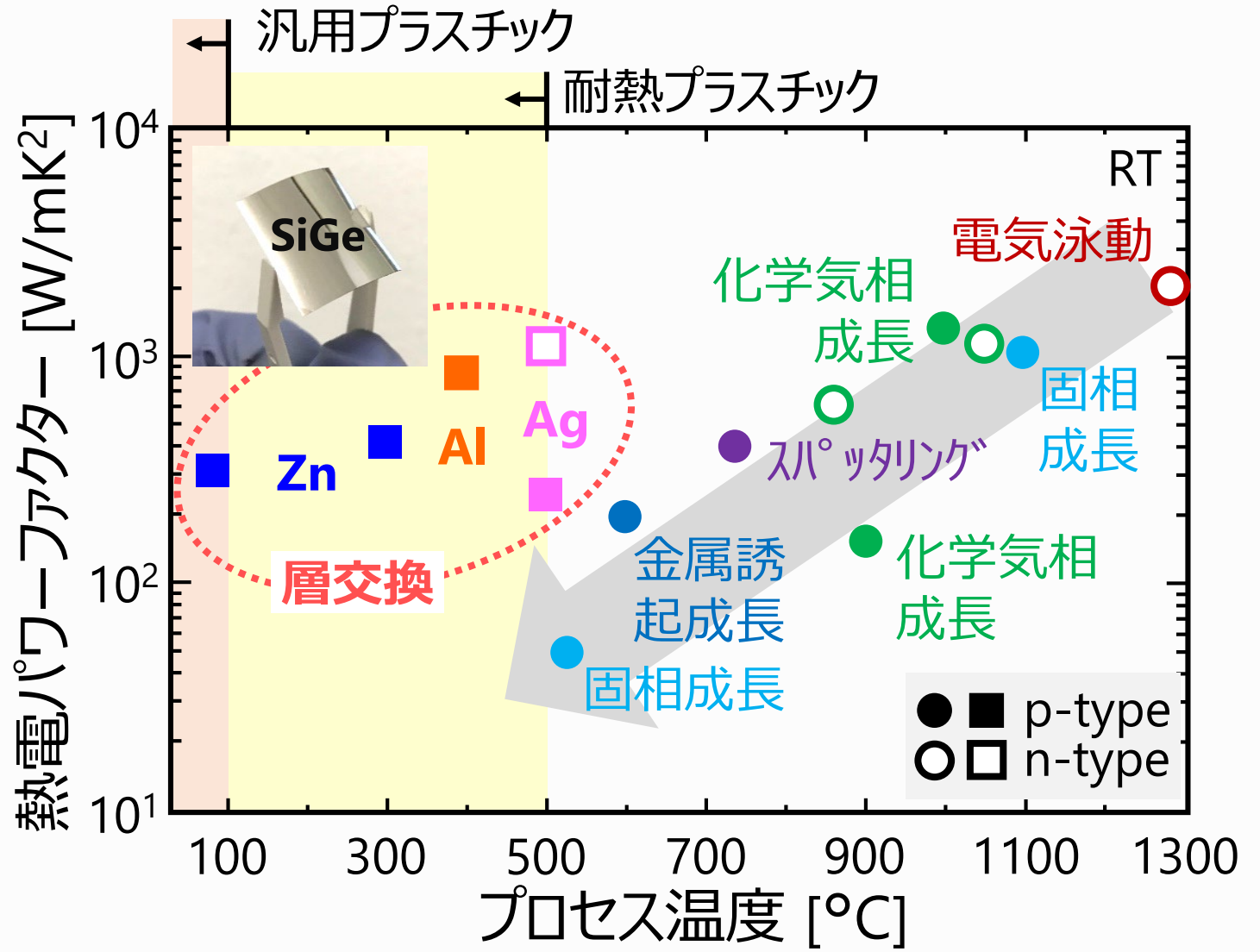
# 層交換の熱電発電応用

## SiGe熱電素子



## フレキシブルSiGe熱電変換シート

都甲「第9章 第4節 劣化しない安心・安全なフレキシブル熱電変換薄膜」  
 (『次世代自動車の熱マネジメント』技術情報協会)

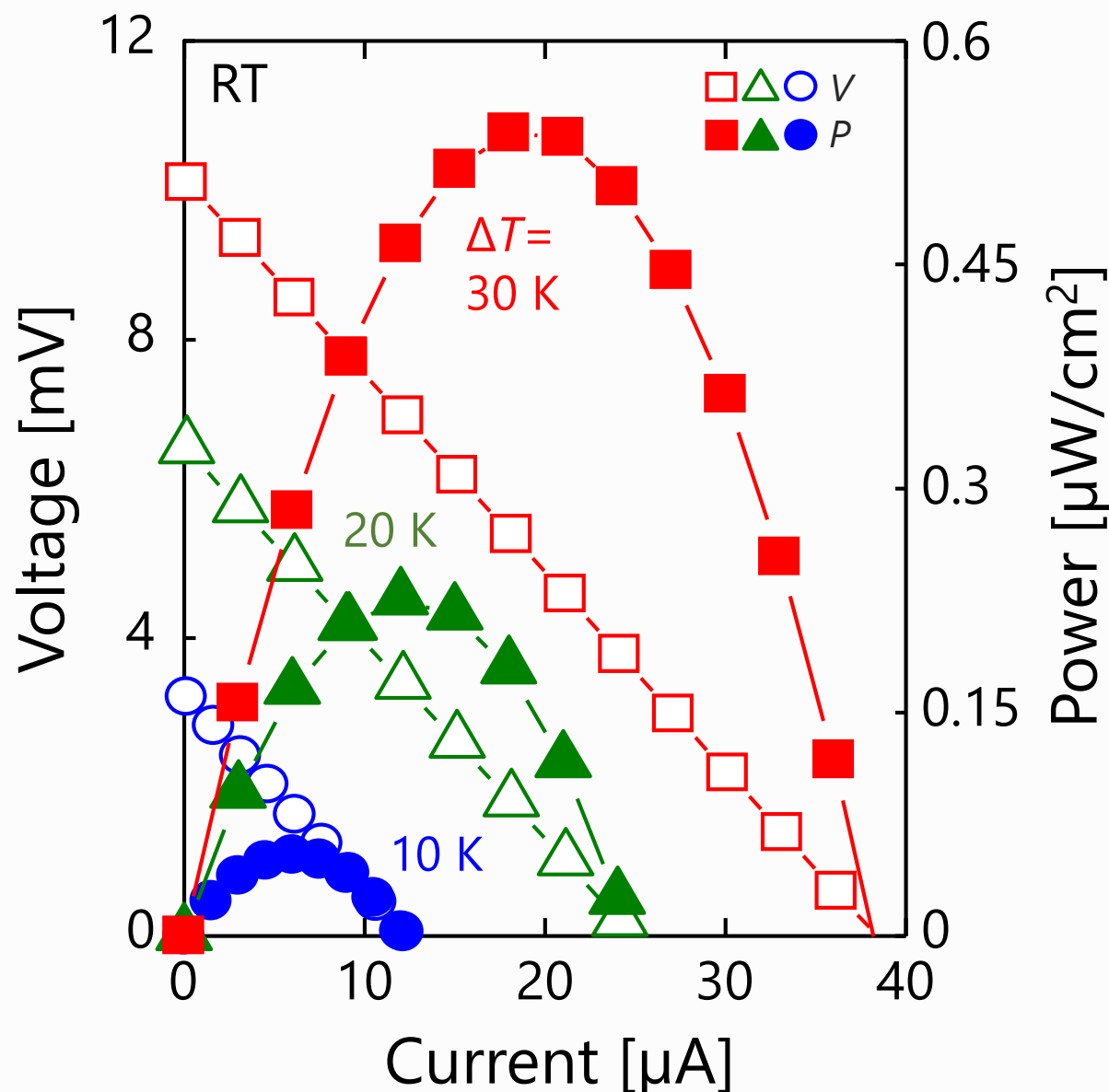
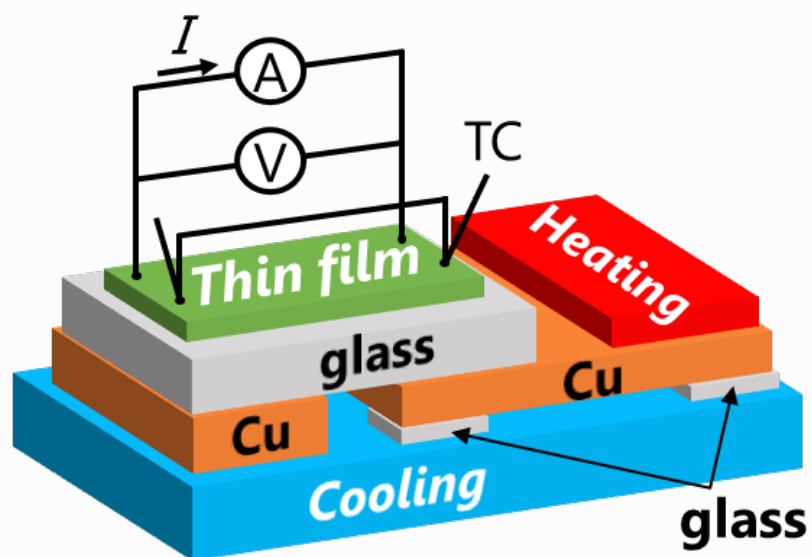
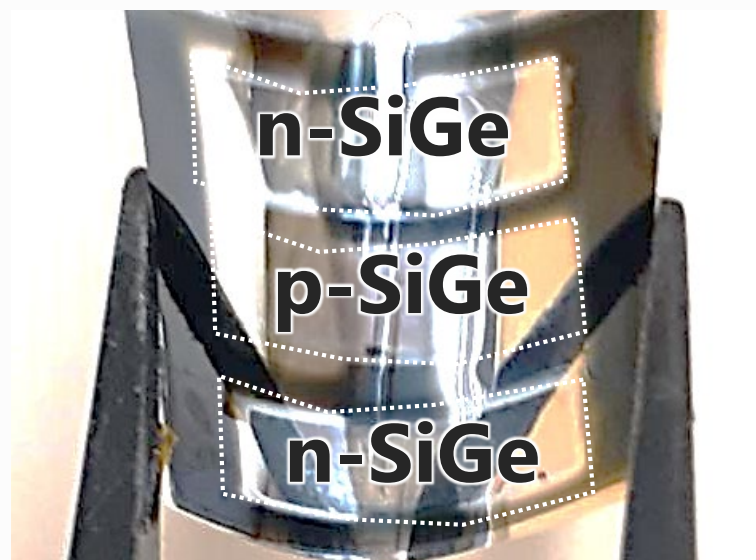


ACS Appl. Energy Mater. 1, 5280 (2018); APL 116, 182105 (2020) *Featured article*  
 JAP 128, 075301 (2020) *Editor's pick*; ACS Appl. Mater. Int. 14, 54848 (2022).



# 層交換の熱電発電応用

Appl. Phys. Lett. 117, 162103 (2020). Materials 15, 608 (2022).



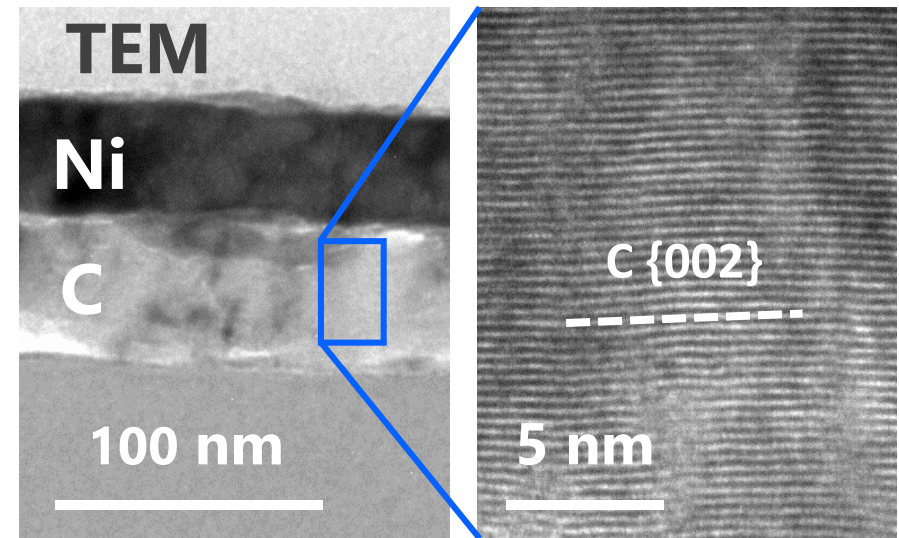
センサ等を動作可能な  $\mu\text{W}$  出力を達成

# 層交換の二次電池応用

## 炭素と金属の層交換探索

	4	5	6	7	8	9	10	11
4	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
5	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
6	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

炭化物形成      層交換      非結晶化

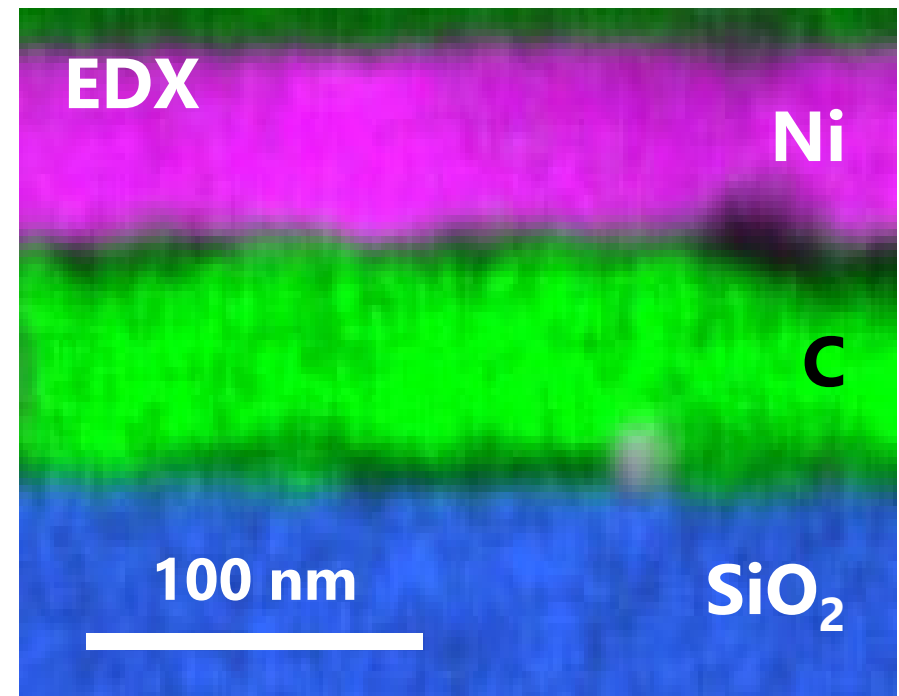


## Ni層交換・低温合成 (350°C)

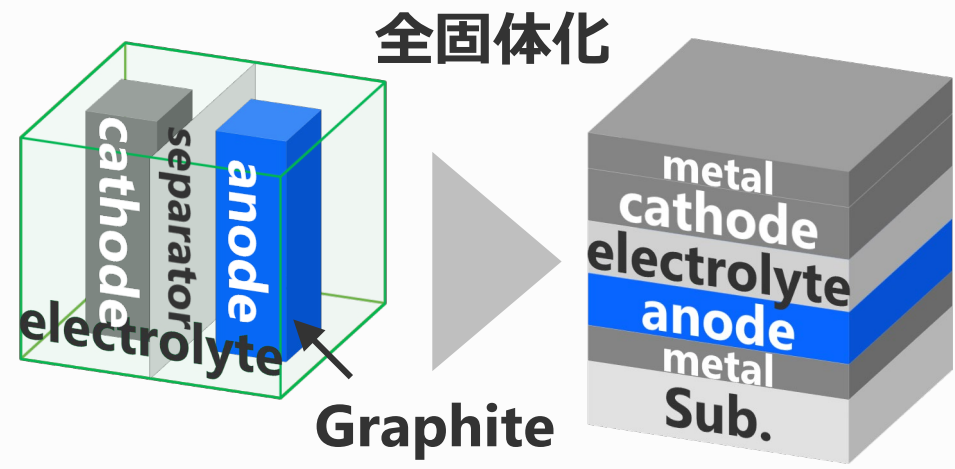


## 低温合成炭素膜として最高品質

特許第6723603号. ACS Appl. Mater. Int. 10, 41664 (2018).  
 APL 111, 243104 (2017). *Highlighted by Nature Index*  
 Sci. Rep. 9, 4068 (2019). *Top 100 downloaded paper*  
 Nanotechnology. 32, 472005 (2021). *Review paper*



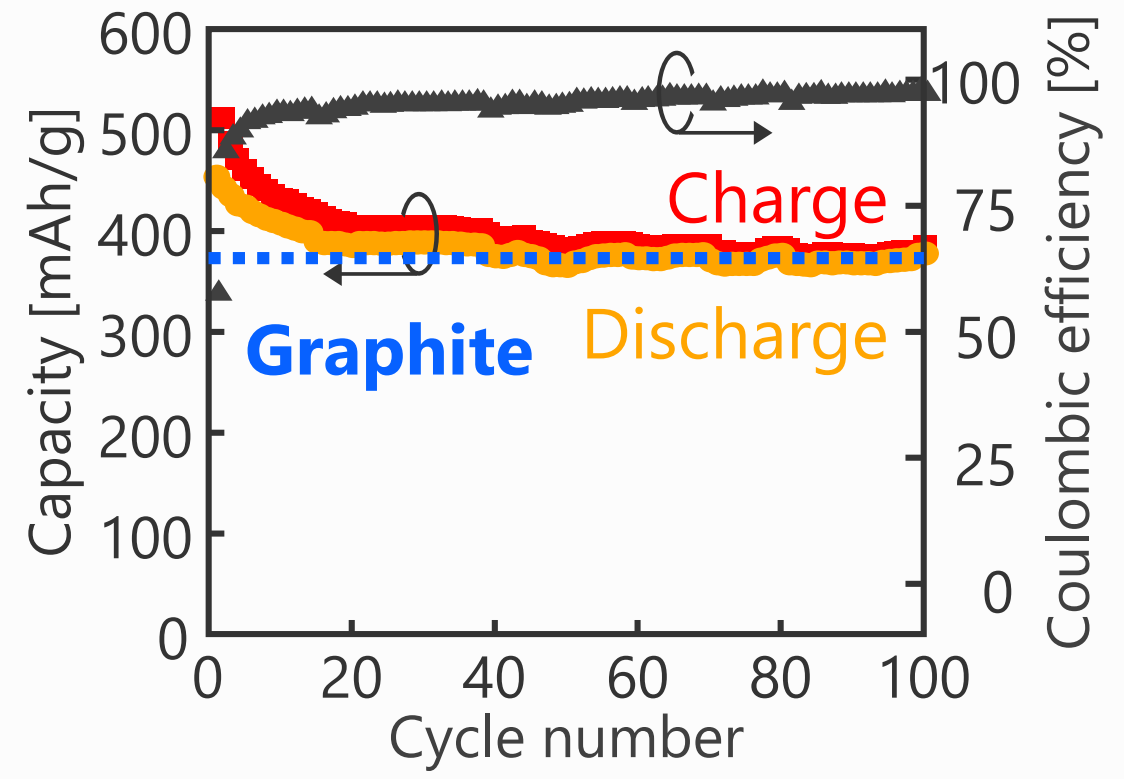
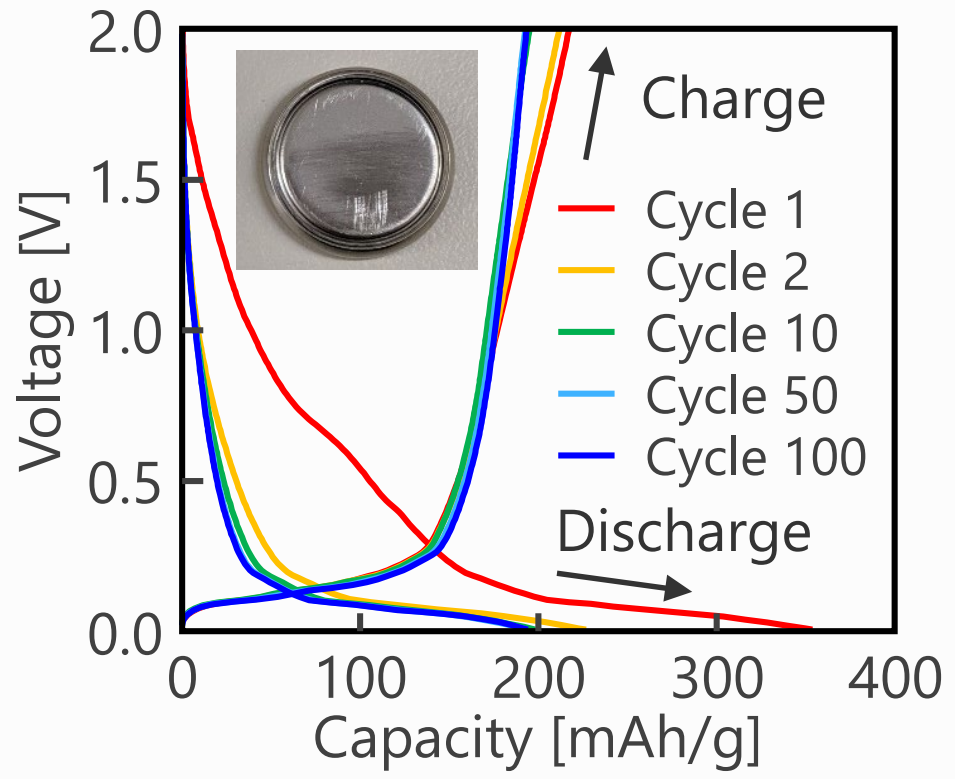
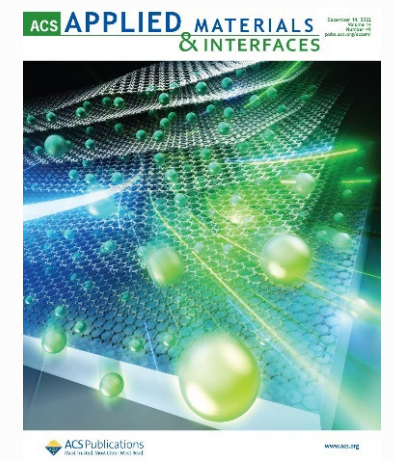
# 層交換の二次電池応用



ACS Appl. Energy Mat. 3, 8410 (2020). *Journal Cover*

ACS Appl. Mater. Int. 14, 54369 (2022). *Journal Cover*

都甲「全固体二次電池負極に向けた多層グラフェンの新規合成技術」(シーエムシー出版、2019年)

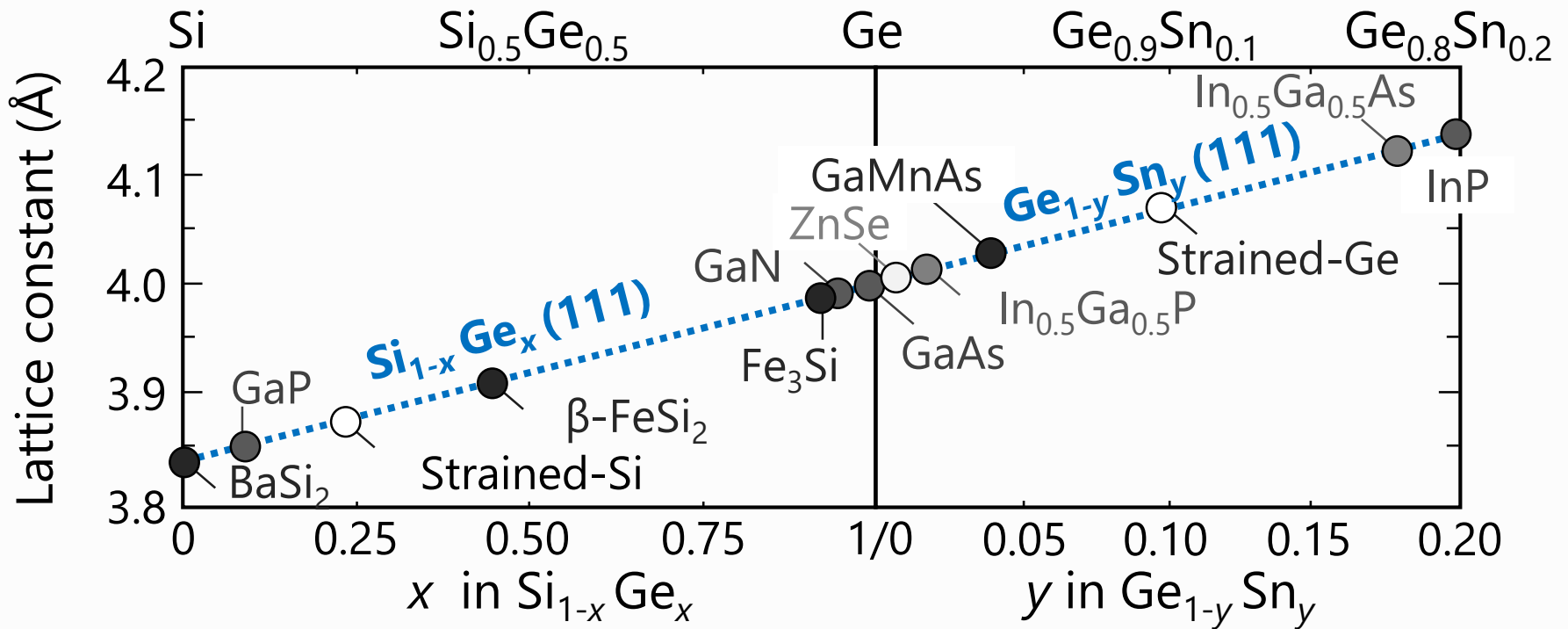


低温合成炭素膜として初の負極動作実証

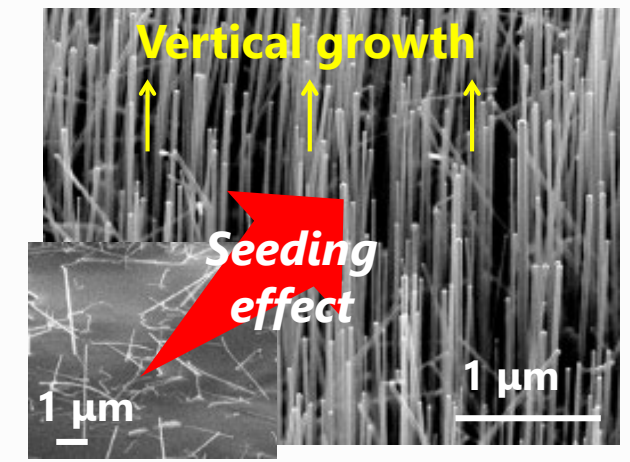
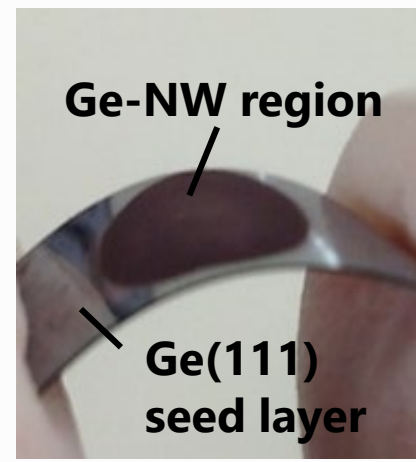
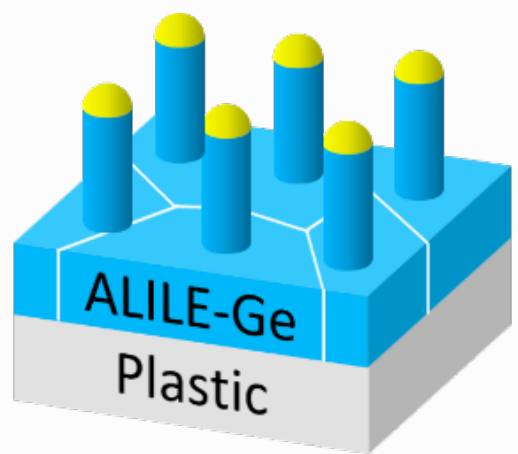
# 層交換のシード層応用

## 格子定数制御

J. Phys. D: Appl. Phys. 53, 373002 (2020). *Review paper*



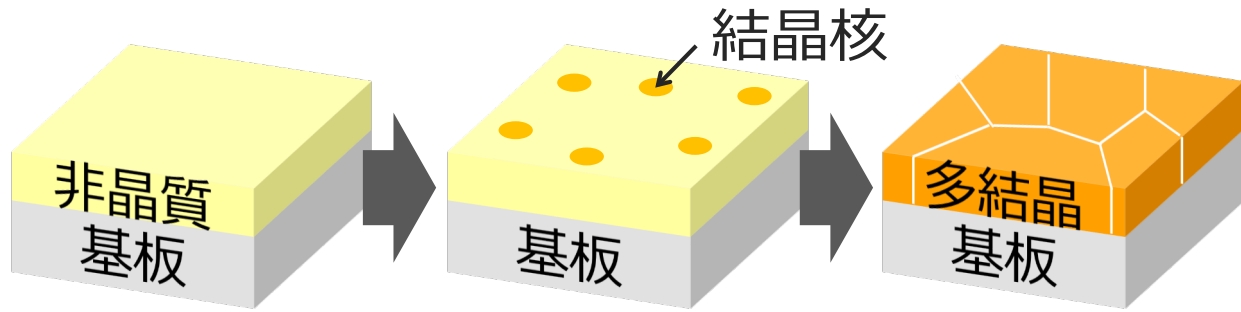
## ナノワイヤテンプレート



ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 18120 (2015).



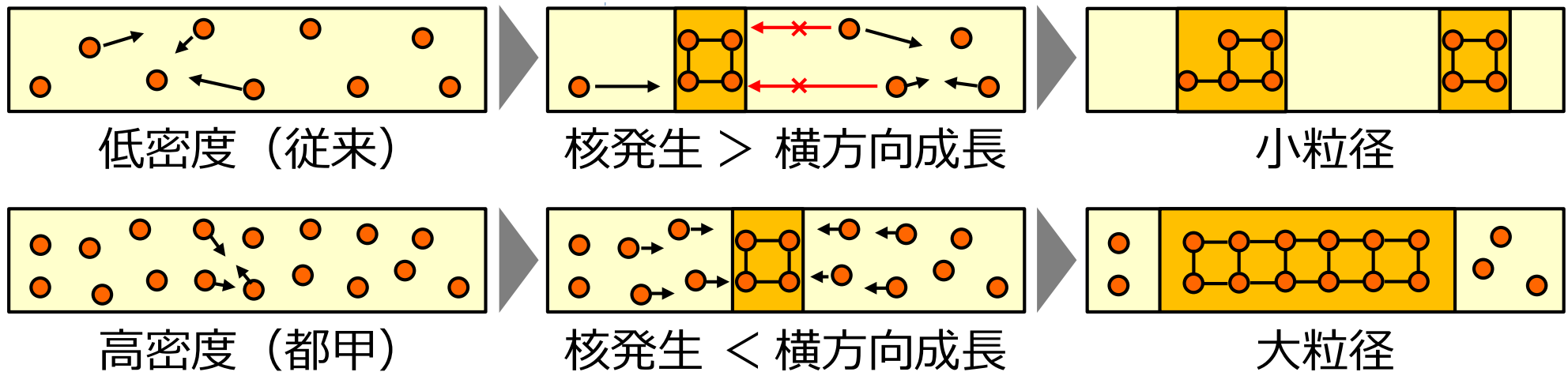
# 固相成長における結晶粒径制御



- 簡易プロセス
- 平坦・均一膜
- 低結晶性（小粒径）

多結晶膜の性能向上指針 ≡ **結晶粒径拡大**（単結晶に近づく）

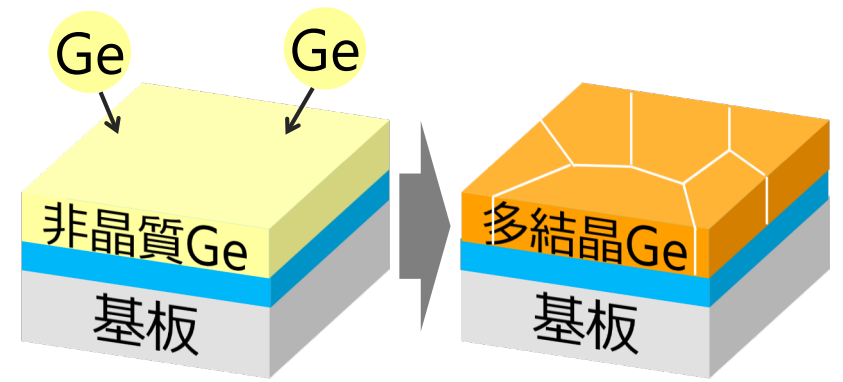
## アイデア：前駆体の原子密度制御



- 成膜時の**加熱**や**元素添加**で高密度化
- IV族（Ge、SiGe等）、III-V族（GaAs、InSb等）で**大粒径化実証**

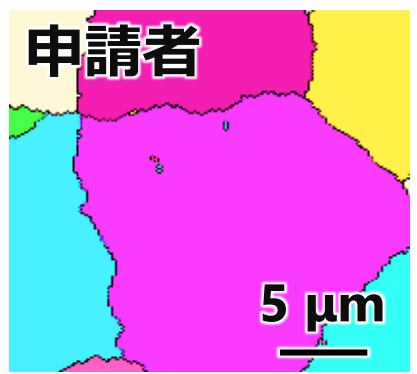
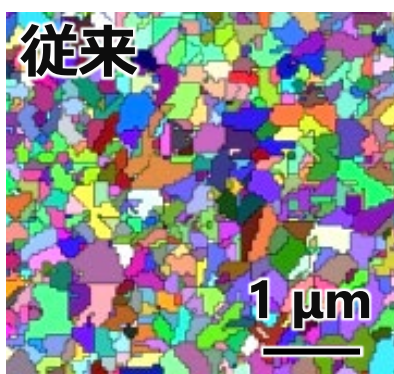
# 大粒径・高移動度Ge薄膜の固相成長

## Ge薄膜の低温固相成長

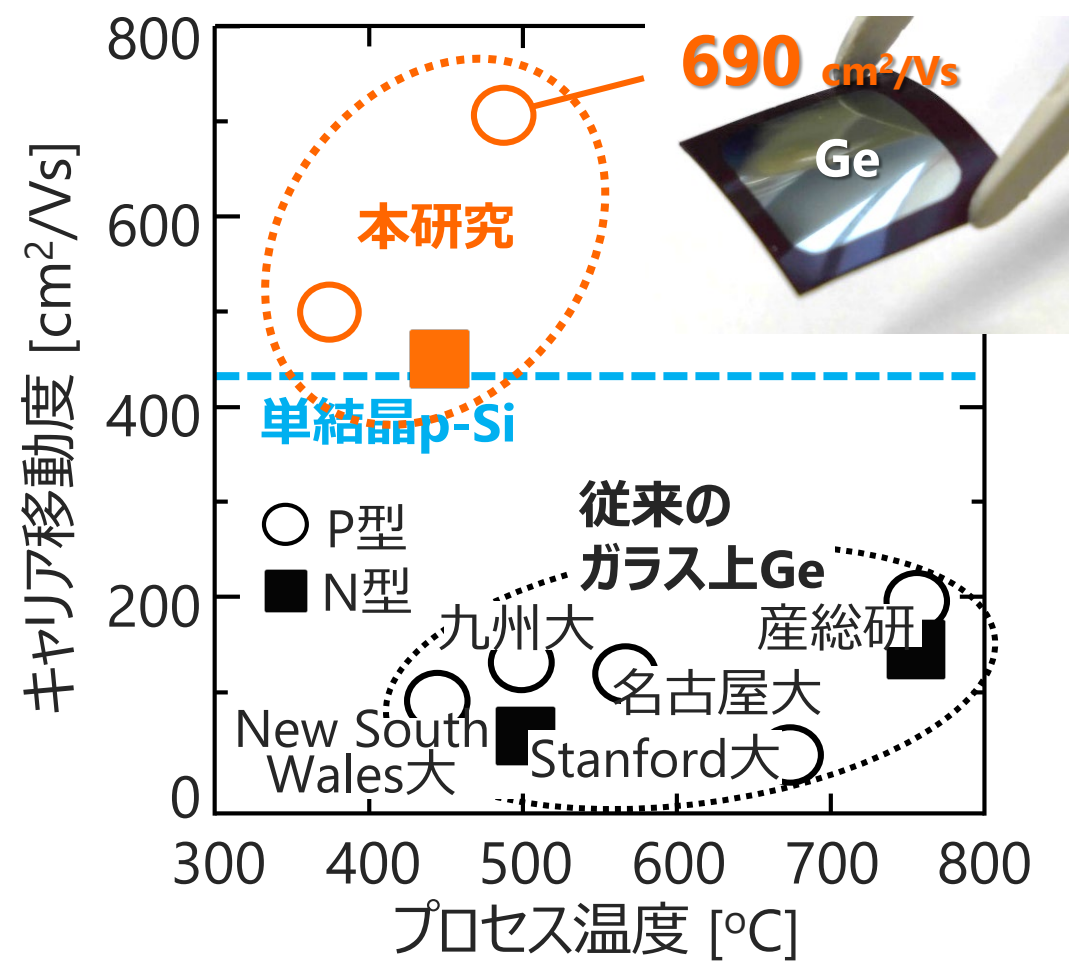


加熱堆積 (150 °C)  
界面挿入 (GeO<sub>2</sub>等)

結晶化熱処理  
(350-500 °C)



## 性能の位置づけ



### ✓ 劇的な大粒径・高品質化

特許第6985711号; Sci. Rep. 7, 16981 (2017)  
応物Siテクノロジー分科会研究奨励賞

### ✓ 粒界諸物性の解明と制御

Sci. Rep. 11, 8333 (2021); 12, 14941 (2022)

### ✓ プラスチックフィルム上で高正孔移動度

企業と特願PCT/028747等; ACS Appl. Ele. Mater. 4, 269 (2022)  
*Journal Cover, Altmetric: 49 (Top 5%)*

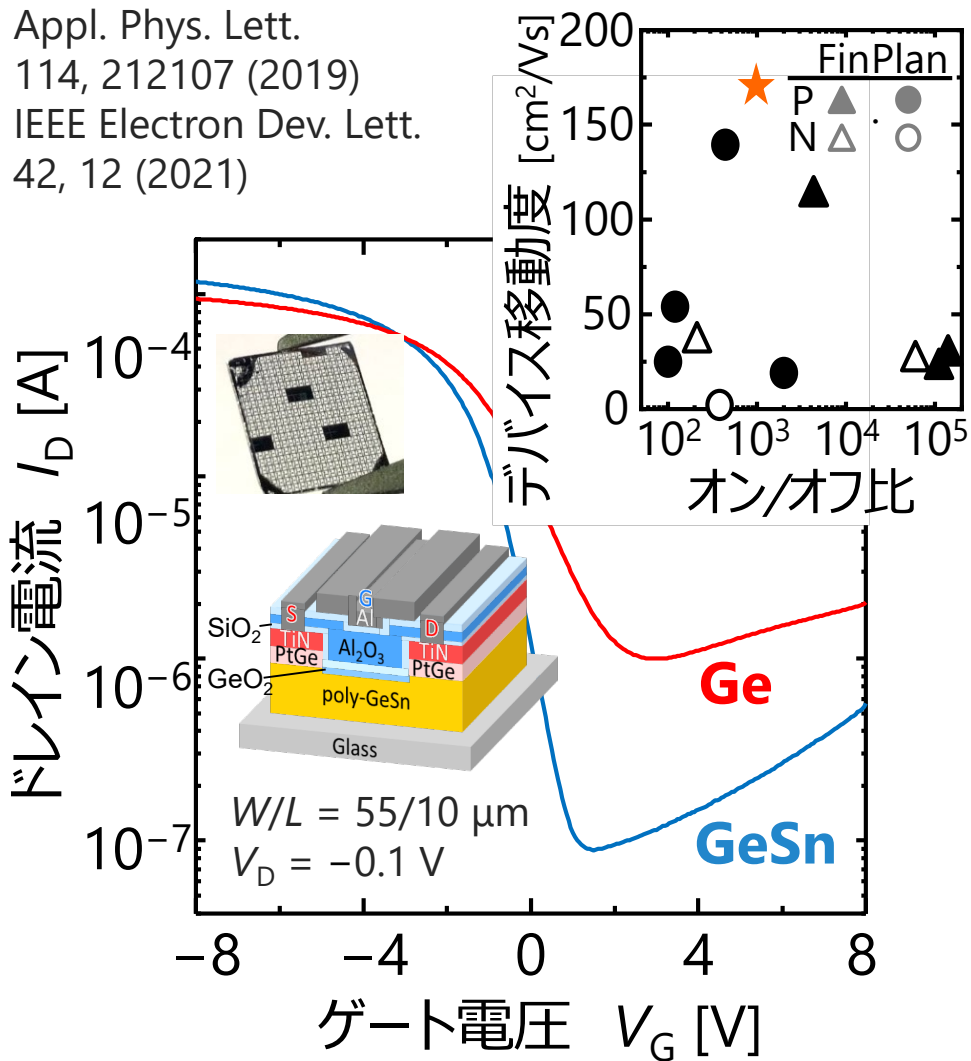
### ✓ n型制御に成功し、最高電子移動度

ACS Appl. Ele. Mater. 5, 1444 (2023) *Journal Cover*

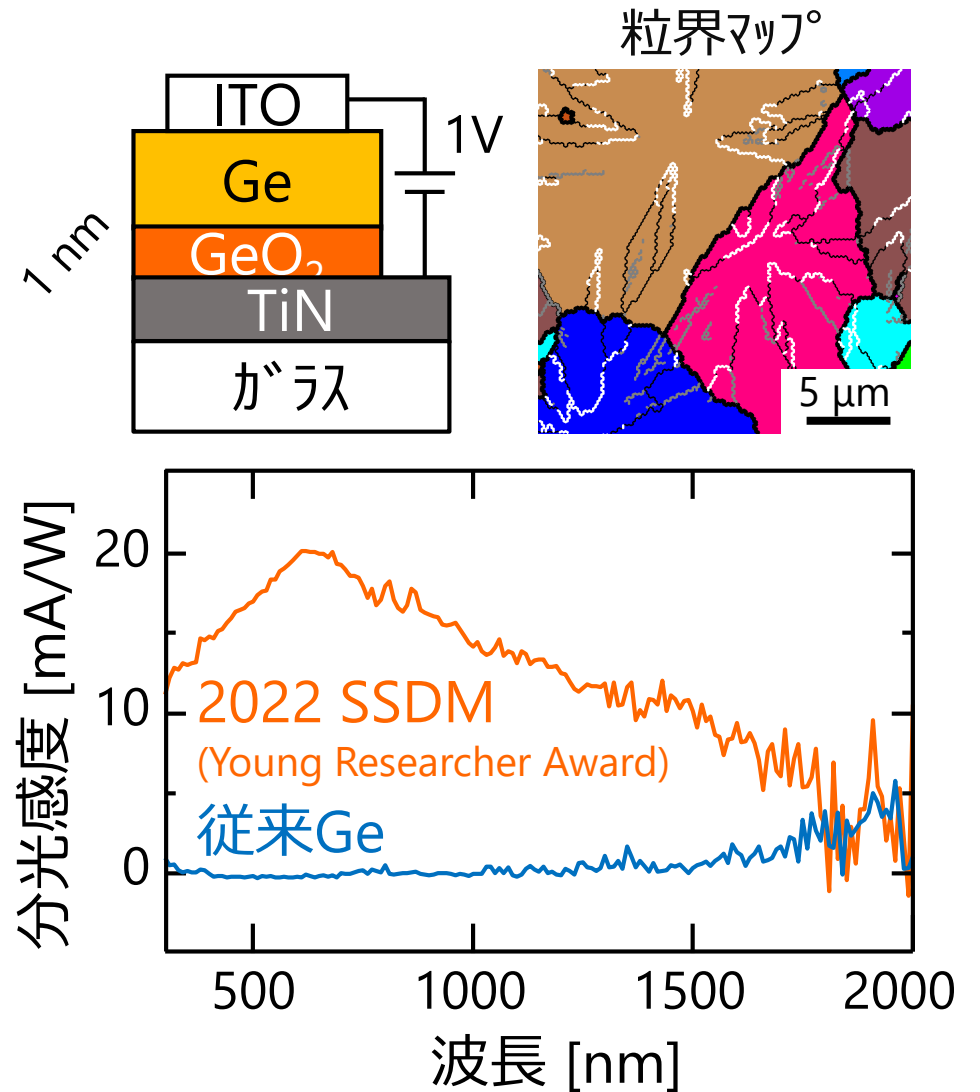


# 固相成長Ge薄膜のデバイス応用

## 薄膜トランジスタ応用



## 太陽電池応用



- ✓ 高いpチャネル移動度 ( $250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )
- ✓ poly-Ge系TFTとしては最高性能

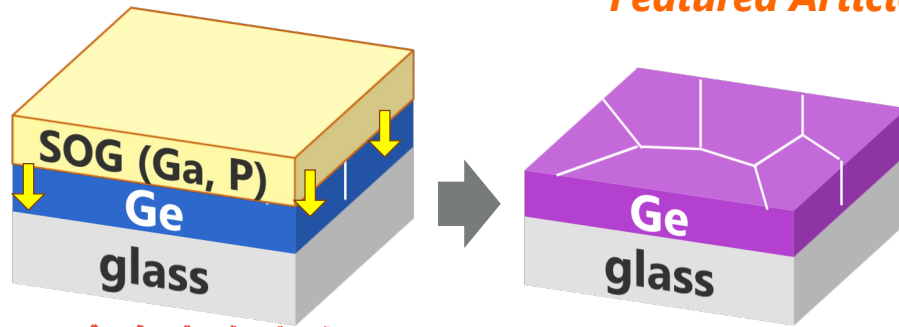
- ✓ 多結晶Ge膜として初の分光感度実証

# 固相成長Ge薄膜のデバイス応用

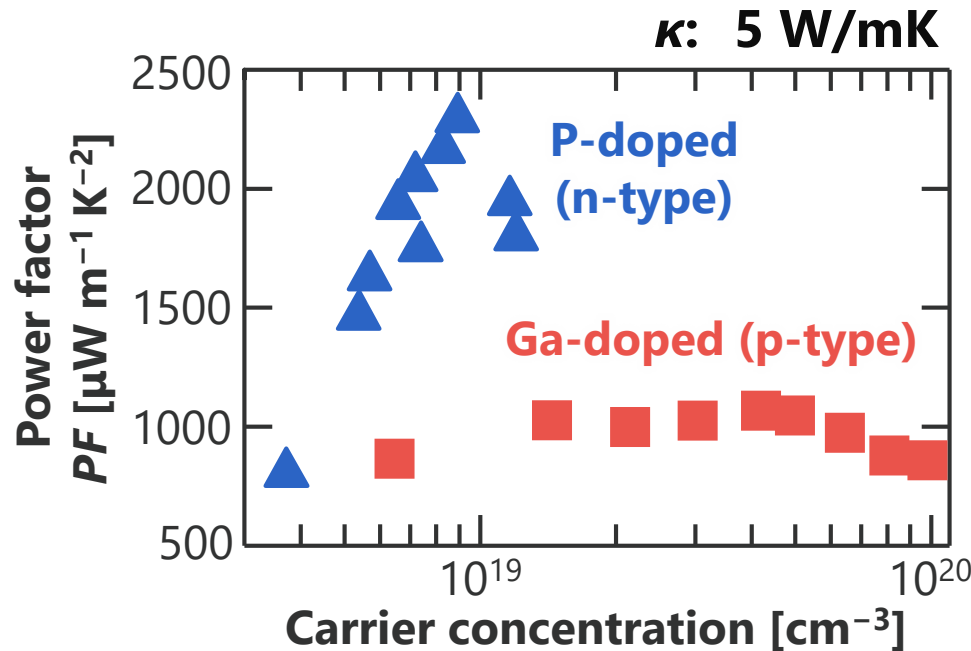
## 多結晶Ge膜の熱電特性

Appl. Phys. Lett. 119, 132101 (2021)

Featured Article



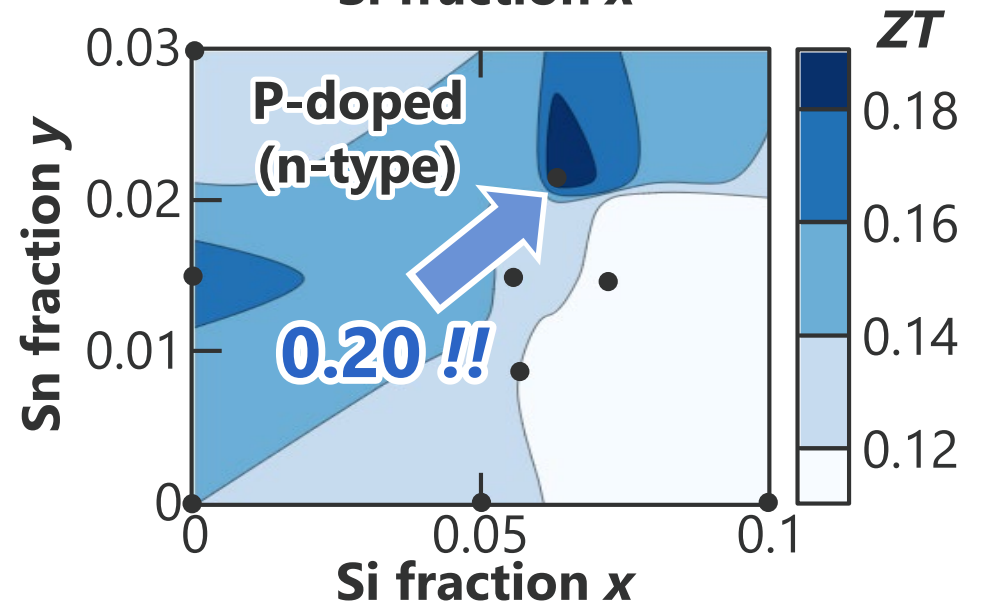
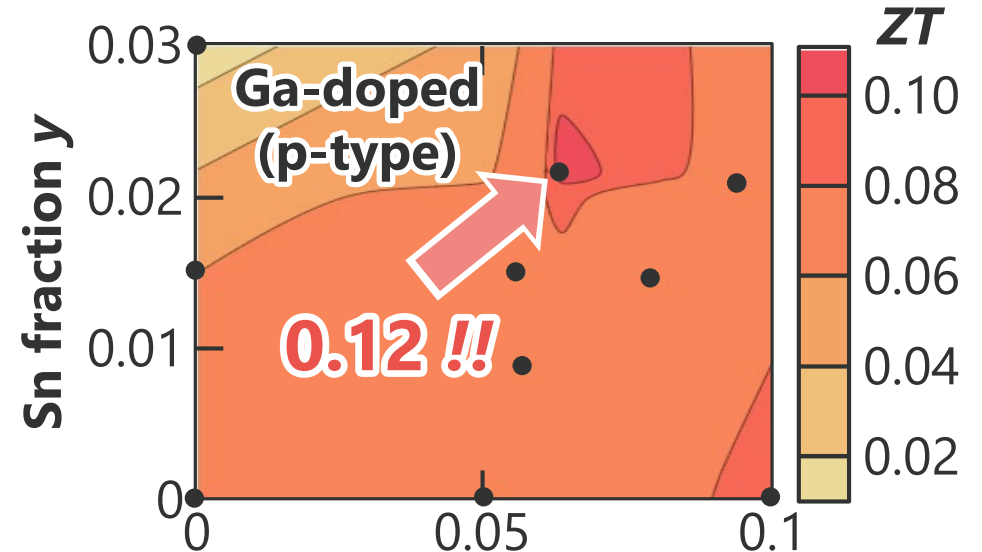
Diffusion & Activation



高移動度に起因した高い性能

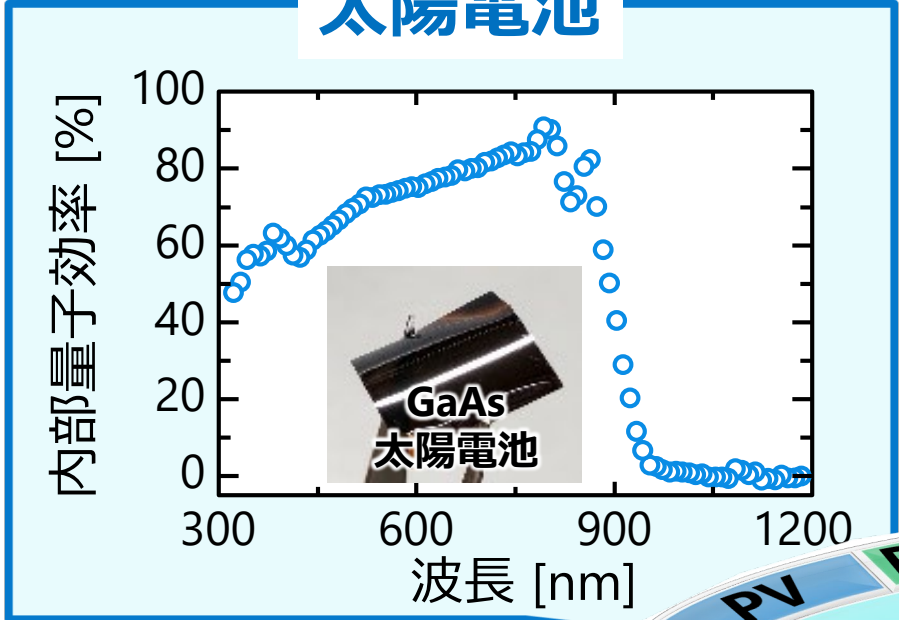
## $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 混晶化

ACS Appl. Mater. Interfaces 14, 54848 (2022)

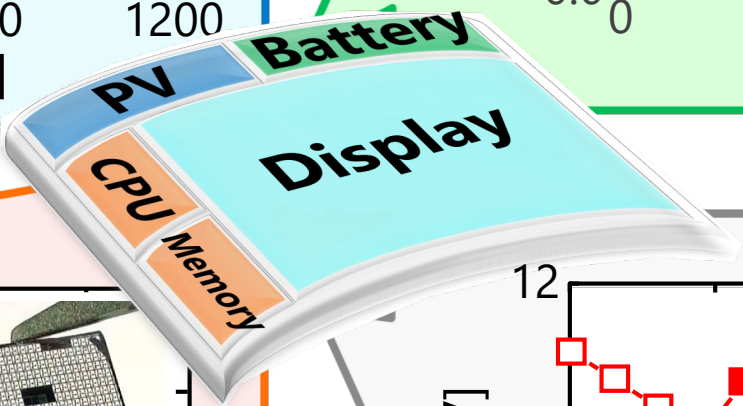


# 超高機能フレキシブルデバイスの夢

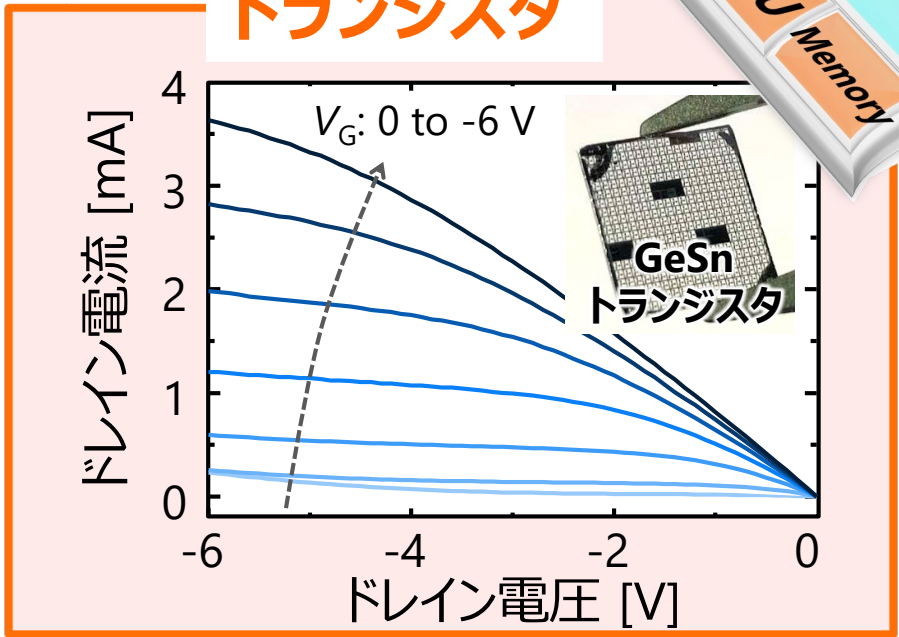
## 太陽電池



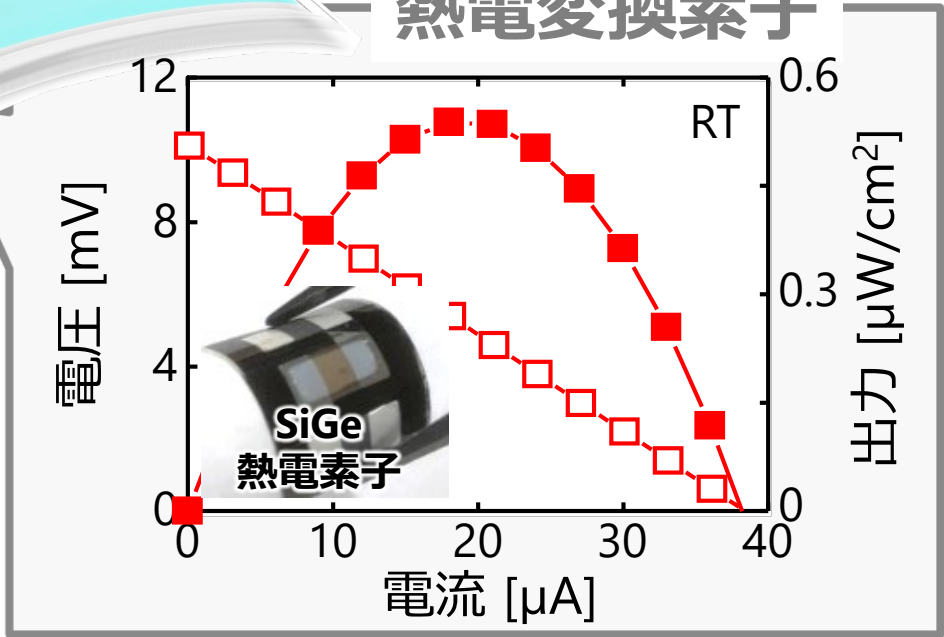
## 二次電池



## トランジスタ



## 熱電変換素子



## 企業への期待

- 薄膜合成やデバイス化の技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- 半導体薄膜の高品質化やプロセス低温化を開発中の企業、各種デバイス分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

# 企業への貢献、PRポイント

- 本技術は様々な材料・デバイスへの応用可能性があり、実証実験や技術指導を行うことで企業に貢献できると考えている。
- 本技術の導入にあたり必要な追加実験を行うことで科学的な裏付けを行うことが可能。

# 本技術に関する知的財産権

[1] 野沢公暉, 石山隆光, 都甲薫 「電気的特性推定装置、推定モデル生成装置、電気的特性推定方法、推定モデル生成方法及びコンピュータプログラム」

特願2023-218088, 令和5年12月出願

[2] 都甲薫, 中村宗敦, 前田郷司 「半導体装置、及び、半導体装置の製造方法」

国際特許(台湾) 登録番号I825974, 令和5年12月登録(令和4年9月出願)

[3] 都甲薫, 末益崇 「半導体装置とその製造方法」

特許第7360180号, 令和5年10月登録(令和3年1月出願)

[4] 都甲薫, 末益崇 「半導体装置とその製造方法および光電変換装置」

特許第7232499号, 令和5年2月登録(平成30年9月出願)

[5] 都甲薫, 中村宗敦, 前田郷司 「半導体装置、及び、半導体装置の製造方法」

国際出願(台湾) 第111133669号, 令和4年9月出願

[6] 都甲薫, 中村宗敦, 前田郷司 「半導体装置、及び、半導体装置の製造方法」

国際出願 PCT/JP2022/028747, 令和4年7月出願

[7] 都甲薫, 末益崇 「半導体装置とその製造方法」

特願2022-040483, 令和4年3月出願

[8] 都甲薫, 末益崇 「半導体装置とその製造方法」

特許第6985711号, 令和3年11月登録(平成29年2月出願)

[9] 都甲薫, 中村宗敦, 前田郷司 「半導体装置、及び、半導体装置の製造方法」

特願2021-146089, 令和3年9月出願

[10] 都甲薫, 末益崇 「半導体装置とその製造方法」

特願2021-007370, 令和3年1月出願

[11] 都甲薫, 辻美紀江, 小澤知輝, 末益崇 「半導体装置とその製造方法および熱電変換装置とその製造方法」

国際出願 PCT/JP2021/002060, 令和3年1月出願

[12] 都甲薫, 末益崇 「多層グラフェンの製造方法及び多層グラフェン積層体」

特許第6723603号, 令和2年6月登録(平成28年8月出願)

[13] 都甲薫, 辻美紀江, 小澤知輝, 末益崇 「半導体装置とその製造方法および熱電変換装置とその製造方法」

特願2020-010274, 令和2年1月出願

[14] 都甲薫, 末益崇 「半導体装置とその製造方法および光電変換装置」

特願2018-164916, 平成30年9月出願

[15] 末益崇, 都甲薫, 宇佐美徳隆, 原康祐 「半導体装置とその製造方法」

特許第6362044号, 平成26年5月出願

[16] 都甲薫, 末益崇 「半導体装置とその製造方法」

特願2017-037505, 平成29年2月出願

[17] 都甲薫, 末益崇 「多層グラフェンの製造方法及び多層グラフェン積層体」

特願2016-167043, 平成28年8月出願

[18] 都甲薫, 末益崇 「半導体装置およびその製造方法」

特開2015-130451, 平成26年1月出願

[19] 原康介, 宇佐美徳隆, 末益崇, 都甲薫 「エピタキシャル膜の分離方法」

特開2015-23185, 平成25年7月出願

[20] 都甲薫, 末益崇 「半導体装置およびその製造方法」

特開2015-18882, 平成25年7月出願

[21] 都甲薫, 末益崇 「半導体装置およびその製造方法」

特開2013-138128, 平成23年12月出願



# お問い合わせ先



筑波大学 国際産学連携本部

T E L 029-859-1659

e-mail [event-sanren@un.tsukuba.ac.jp](mailto:event-sanren@un.tsukuba.ac.jp)