

優れた電気的特性を有する半導体薄膜を開発  
～ガラス上ゲルマニウム薄膜の正孔移動度を大幅に向上～

研究成果のポイント

1. ガラス上に直接合成した半導体薄膜として最高の正孔移動度を持つゲルマニウム薄膜を開発しました。
2. 結晶成長の前駆体となる非晶質ゲルマニウム薄膜の密度を制御することで、結晶化後のゲルマニウム薄膜の結晶性および電気的特性が飛躍的に向上することを見出しました。
3. 薄膜トランジスタや太陽電池などの電子デバイスの高性能化が期待されます。

国立大学法人筑波大学数理物質系 都甲薫准教授、末益崇教授らの研究グループは、ガラス上に合成した半導体薄膜として最高の正孔移動度<sup>注1)</sup>を持つゲルマニウム(Ge)<sup>注2)</sup>薄膜の開発に成功しました。

Geは、光検出器や高効率太陽電池の基板材料として利用されている他、シリコンに代わる高性能トランジスタの材料としても注目を集めています。ガラスやシリコン酸化膜などの絶縁体<sup>注3)</sup>の上に高品質なGe薄膜が形成されれば、高性能な薄膜トランジスタから成るディスプレイ端末や3次元LSI<sup>注4)</sup>に加え、安価で高効率な薄膜太陽電池の実現が期待されることから、基板や既存の素子にダメージを与えないプロセス温度(500 °C以下)で、Ge薄膜を形成する研究が国内外で行われてきました。

本研究では、簡便な固相成長法<sup>注5)</sup>を用いてガラス上に多結晶Ge薄膜を低温合成(450 °C以下)するとともに、その前駆体となるGe薄膜の密度に着眼しました。その結果、高密度かつ非晶質<sup>注6)</sup>のGe薄膜を前駆体に用いることにより、固相成長後の多結晶Ge薄膜の結晶粒が劇的に大きくなり、正孔移動度が飛躍的に向上することを発見しました。今回得られた正孔移動度(340 cm<sup>2</sup>/Vs)は、絶縁体上に低温合成したあらゆる半導体薄膜の中で最高の値です。

本研究で得られた多結晶Ge薄膜を用いることで、薄膜トランジスタや太陽電池の性能向上が期待されます。また、プロセス温度は375 °Cまで低減することができ、プラスチック(ポリイミド: 400 °C耐熱)を基板としたフレキシブル・デバイスへの展開も期待されます。さらに、本研究で構築した結晶成長の技術・知見は、Geに留まらず、IV族混晶半導体や化合物半導体など、様々な薄膜材料への応用が可能と考えられます。

本研究の成果は、2017年12月5日付「Scientific Reports」で公開される予定です。

\* 本研究は、JSPS科研費(No. 26709019)、池谷科学技術振興財団、および文部科学省科学技術人材育成費補助金(Nanotech CUPAL)によって実施されました。

## 研究の背景

ゲルマニウム(Ge)は、光検出器や高効率太陽電池の基板材料として利用されている他、シリコンに代わる高性能トランジスタのチャネル材料としても注目を集めています。ガラスやシリコン酸化膜などの絶縁体の上に高品質なGe薄膜が形成されれば、高性能な薄膜トランジスタから成るディスプレイ端末や3次元LSIに加え、安価で高効率な薄膜太陽電池の実現が期待されることから、基板や既存の素子にダメージを与えないプロセス温度(500 °C以下)で、多結晶Ge薄膜を高品質形成する研究が国内外で行われてきました。

## 研究内容と成果

絶縁体上に多結晶 Ge 薄膜を得る方法の一つとして、「固相成長法」があります。本手法は、絶縁体上に非晶質 Ge 薄膜を堆積した後、熱処理を施すことで Ge 薄膜を結晶化させるという、極めてシンプルな手法です(図 1)。本研究では、固相成長法を用いてガラス上に多結晶 Ge 薄膜を低温合成(450 °C以下)するとともに、その前駆体となる Ge 薄膜の密度に着眼しました。

前駆体の密度は、堆積温度を上昇させるほど結晶の密度に漸近します(図 2)。また、前駆体の結晶状態は、堆積温度が低い(125 °C以下)と非晶質、高い(150 °C以上)と結晶(あるいは結晶を含む非晶質)になります。重要なのは、ある狭い堆積温度領域(125 °C付近)において、高密度かつ非晶質の Ge 薄膜が得られることです。本研究では、このような Ge 薄膜を前駆体として用いると、固相成長後の多結晶 Ge 薄膜の結晶粒径が劇的に大きくなることを明らかにしました(図 3)。

一般に多結晶 Ge 薄膜は、膜内に存在する空孔欠陥がアクセプタとして働きます。そのため、不純物ドーピングを行わない場合でも強い p 型伝導を示し、キャリアは正孔となります。また、従来の多結晶 Ge 薄膜におけるキャリアの主要な散乱要因(すなわち、キャリア移動度の制限要因)は、結晶粒界(結晶間の界面)であることが知られています。したがって、結晶粒界を少なくする、すなわち結晶粒径を大きくすることが、多結晶 Ge 薄膜の正孔移動度向上の鍵となります。

本研究では、前駆体 Ge 薄膜の堆積温度を制御することにより、固相成長した多結晶 Ge 薄膜の正孔移動度が飛躍的に向上することを発見しました(図 4)。これは、多結晶 Ge 薄膜の結晶粒径の変化を反映しています。前駆体の堆積温度を 125°C、固相成長の温度を 375°Cとして得られた多結晶 Ge 薄膜の正孔移動度(340 cm<sup>2</sup>/Vs)は、絶縁体上に低温合成した既存の Ge 薄膜の正孔移動度の最高値(約 200 cm<sup>2</sup>/Vs)を大きく上回る値です。また、Geは正孔の有効質量が小さく、主要な半導体の中で最も高い正孔移動度を持つ材料であるため、今回の正孔移動度は絶縁体上に低温合成したあらゆる半導体薄膜(シリコンや有機材料など)の中でも最高値となります。

## 今後の展開

本研究で得られた多結晶 Ge 薄膜を用いて、薄膜トランジスタや太陽電池などのデバイス試作を進めています。また、プロセス温度は 375°Cと低温であり、プラスチック(ポリイミド:400°C耐熱)を基板としたフレキシブル・デバイスへの展開も期待されます。さらに、本研究で構築した結晶成長の技術・知見は、Ge に留まらず、IV 族混晶半導体や化合物半導体など、様々な薄膜材料への応用が可能と考えられます。

参考図

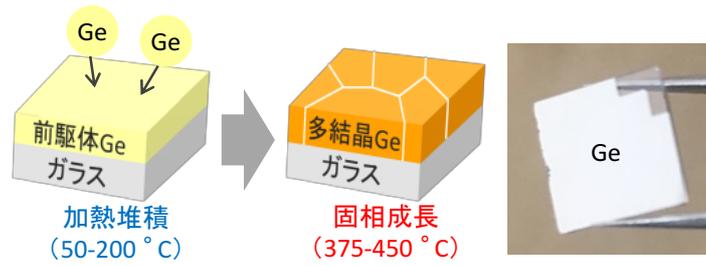


図 1. 固相成長プロセスの模式図と、今回形成したガラス上多結晶 Ge 薄膜の写真(右)。

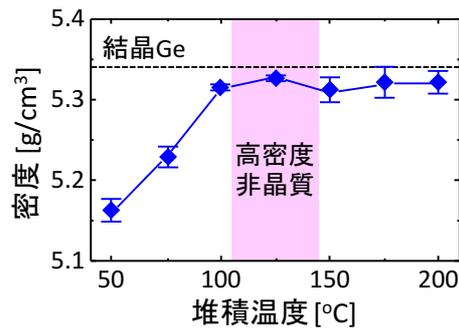


図 2. 前駆体 Ge 薄膜(厚さ約 100 nm)の密度(X線反射率測定により評価)と堆積温度の関係。堆積温度 125 °C 付近において、高密度かつ非晶質の Ge 薄膜が得られる。

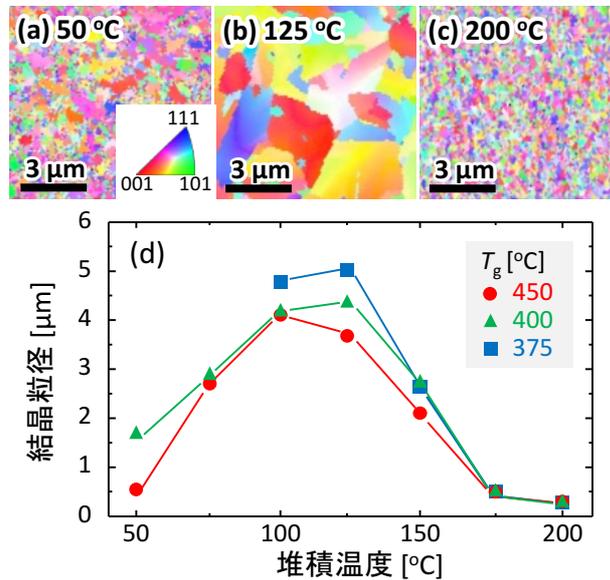


図 3. (a-c) 前駆体 Ge 薄膜を(a) 50 °C、(b) 125 °C、および(c) 200 °Cで加熱堆積し、450 °C(5時間)の固相成長により作製した多結晶 Ge 薄膜の電子線後方散乱回折像。図中の色が結晶方位に対応している。(d) 電子線後方散乱回折像から解析した平均結晶粒径と、堆積温度の関係。堆積温度に対して結晶粒径が劇的に変化し、また、固相成長温度( $T_g$ )が低下するほど結晶粒が拡大する様子が分かる。

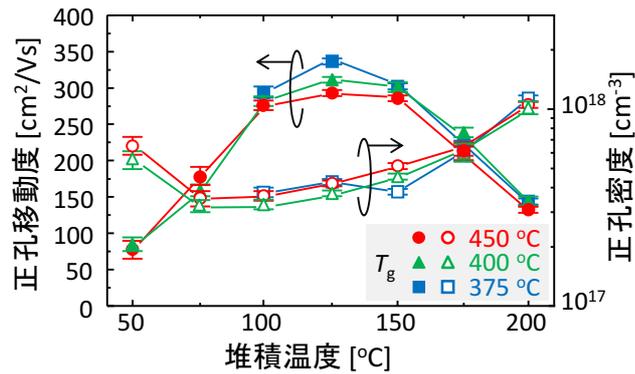


図 4. 多結晶 Ge 薄膜の正孔移動度(●)および正孔密度(○)と前駆体の堆積温度の関係(ホール効果測定により評価)。堆積温度を 125 °C、固相成長温度( $T_g$ )を 375 °Cとしたとき、正孔移動度の最高値(340 cm<sup>2</sup>/Vs)が得られる。

### 用語解説

#### 注1) 正孔移動度

半導体において、電場により正孔が移動するときの移動のしやすさを示す値。様々な電子デバイスの性能に直結する重要なパラメータであり、この値が大きいほどトランジスタの動作速度や太陽電池の変換効率が向上する。

#### 注2) ゲルマニウム

シリコンと同じ IV 族半導体。光検出器や多接合太陽電池に用いられる他、シリコンよりも電荷が移動しやすい性質を持つことから次世代のトランジスタ用材料として研究されている。

#### 注3) 絶縁体

電気を通しにくい物質。ガラスやプラスチック、シリコン酸化膜など。絶縁体上の半導体薄膜は、単結晶半導体基板と比べて低コストかつ広範なアプリケーションを有するため、活発に研究されている。

#### 注4) 3次元LSI

LSI(大規模集積回路)を積層して3次元化することで、高集積化・高性能化を図る構造。LSIチップ自体を貼り合わせて積層する構造や、チップ上に絶縁膜を介して素子を直接形成する構造が提案されている。

#### 注5) 固相成長法

非晶質状態の前駆体を、材料の融点以下で熱処理することで、固相で結晶化させる手法。薄膜の固相成長はプロセスが簡便であることに加え、平坦な膜が得られやすい。

#### 注6) 非晶質

原子が不規則に並んだ、結晶ではない不安定な状態。熱を加えることで原子が移動し、結晶となる。

### 掲載論文

【題名】 High-hole mobility polycrystalline Ge on an insulator formed by controlling precursor atomic density for solid-phase crystallization

(前駆体原子密度を制御した固相成長による絶縁体上高正孔移動度多結晶ゲルマニウム)

【著者名】 Kaoru Toko, Ryota Yoshimine, Kenta Moto, and Takashi Suemasu

【掲載誌】 Scientific Reports

### 問合わせ先

都甲 薫 (とこう かおる)

筑波大学 数理物質系 准教授