

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-43599

(P2014-43599A)

(43) 公開日 平成26年3月13日(2014.3.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 F 1/16 (2006.01)	C 2 2 F 1/16 A	
C 2 2 F 1/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/00 6 1 3	
	C 2 2 F 1/00 6 6 1 Z	
	C 2 2 F 1/00 6 6 0 Z	
	C 2 2 F 1/00 6 9 1 B	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-185015 (P2012-185015)	(71) 出願人 304019399 国立大学法人岐阜大学 岐阜県岐阜市柳戸1番1
(22) 出願日 平成24年8月24日 (2012.8.24)	(74) 代理人 100147038 弁理士 神谷 英昭
(出願人による申告) 平成23年度、独立行政法人科学技術振興機構 先端的低炭素化技術開発 太陽電池および太陽エネルギー利用システム I V族元素による環境調和型S i系クラスレート太陽電池の開発 産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願	(72) 発明者 野々村 修一 岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内
	(72) 発明者 久米 徹二 岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内
	(72) 発明者 伴 隆幸 岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内

最終頁に続く

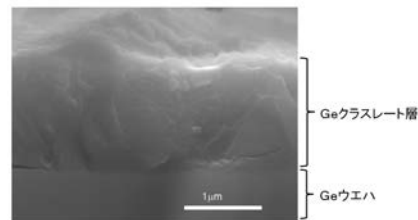
(54) 【発明の名称】 Geクラスレートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明はGeクラスレートの新規な製造方法に係わるものであって、デバイスに容易に応用可能な膜状で合成するとともに、その結晶配向性をも制御することができる製造方法を提案することを目的とする。

【解決手段】GeウエハとNaとを、5~20mmの間隔をおいて保持し、不活性ガスの雰囲気下300~480の温度で30分~10時間加熱する工程の後、10⁻²Pa以下の陰圧下で200~350の温度により2~72時間加熱する工程を経てII型Geクラスレートを製造する。

【選択図】図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Ge ウエハと Na とを、5 ~ 20 mm の間隔をおいて保持し、不活性ガスの雰囲気下 300 ~ 480 の温度で 30 分 ~ 10 時間加熱する工程の後、 10^{-2} Pa 以下の陰圧下で 200 ~ 350 の温度により 2 ~ 72 時間加熱する工程、を経て II 型 Ge クラスレートを製造する方法。

【請求項 2】

Ge ウエハとして Ge (111) の配向面を有するウエハを使用することを特徴とする請求項 1 記載の II 型 Ge クラスレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽光発電の利用分野に属するものであり、高機能デバイスを作成するための半導体素材として使用される Ge クラスレートの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

IV 族系クラスレートは内包する物質やその量により物性が異なり、超伝導体や熱電素子への応用が見込まれている。近年 Na を内包する Si / Ge クラスレートは合成後に Na を除去することが可能であることが示されており、このようなクラスレートは半導体的性質を有する。例えば Si クラスレートに関する報告（非特許文献 1）によれば、250 の低温でアニール処理をすることにより内包する Na を減少させ、その半導体的性質が示されている。なおこの報告の Si クラスレートは II 型のクラスレートであって、I 型のクラスレートは Na が殆ど除去されないという特性がある。

【0003】

一方、Ge クラスレートの半導体的性質は、GaAs などの太陽電池として広く研究されている他の材料に近く、毒性が低いことから光電変換ユニットへの応用が期待されている。現在高効率太陽電池に用いられている GaAs の禁制帯幅が 1.4 eV に対して、Ge クラスレートの禁制帯幅は 1.3 eV と見積もられており、また直接遷移型であることから光吸収が強く、GaAs と同様に薄膜で太陽電池を形成することができる。

【0004】

通常 Na 内包 Ge クラスレートは、ダイヤモンド構造を有する Ge 粉末とナトリウム片を熱処理することにより合成される。例えば、IV 族元素基板上にアルカリ金属の蒸着膜を形成し、その上に該基板を構成する材料と同一材料からなるアモルファス半導体膜を形成した後、該基板を希ガス雰囲気下で加熱処理する工程と、該基板を真空中で加熱処理する工程を含むクラスレート化合物薄膜の作成方法（特許文献 1）、構成単位がシリコンおよびゲルマニウム元素のクラスレートに d - 電子系元素を導入するにあたり、前記 d - 電子系元素の分量を結晶格子単位あたり 2 個から 4 個に抑え、高周波加熱およびアルゴンプラズマ下で十分に溶融加熱し合成する方法（特許文献 2）などがある。

【0005】

これらの文献に記載の方法によれば Ge クラスレートは得られるのであるが、粉末状で合成される結果、太陽電池など半導体デバイスへの応用が困難である。Ge クラスレートを半導体デバイスに応用するためには、膜状合成およびその結晶配向性の制御が必要不可欠なのである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 11 - 343110 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 29728 号公報

【非特許文献】

【0007】

10

20

30

40

50

【非特許文献1】F. Ohashi et al., J. Non-Cryst. Solids (2011) article in press

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明はGeクラスレートの新規な製造方法に係わるものであって、デバイスに容易に応用可能な膜状で合成するとともに、その結晶配向性をも制御することができる製造方法を提案し、光電変換ユニット等の用途に展開することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明はこのような課題に鑑みてなされたものであって、特定の結晶配向面を有するGeウエハを原料として用いることにより、Geウエハの表面に膜状のGeクラスレートを合成し、原料に依存した結晶配向の制御を行うことも可能となったのである。

10

【0010】

すなわち、本発明は、II型のGeクラスレートの製造方法であって、GeウエハとNaとを、5~20mmの間隔をおいて保持し、不活性ガスの雰囲気下300~450の温度で30分~10時間加熱して、Geウエハの表面にNaを包摂するGeクラスレート前駆体を形成し、続いて 10^{-2} Pa以下の陰圧下で200~350の温度により2~72時間加熱してGeクラスレートを合成することを特徴とする。

【0011】

不活性ガス雰囲気下での加熱工程では、気化したNaがGeウエハ表面で反応することとなる。Naの沸点は883であるが、そのような高温に加熱すると気化するNaが過剰となり激しい反応が起こる。従って480以下、好ましくは450以下の温度で加熱する必要がある。一方、Naの融点は98でありあまり低温では気化しないため、300以上、好ましくは350以上に加熱する必要がある。この加熱工程において反応場におけるNaが気化してGeウエハの表面を被覆するように膜状に反応層が形成される。この段階では反応性の高いNaが共存しているために、機器による構造解析が困難で類推するしかないが、いずれにしてもジントル相と呼ばれるNaとGeとの化合物が形成されている。

20

【0012】

次いで 10^{-2} Pa以下の陰圧下でのアニール工程において、ジントル相のNaが除かれ、II型のGeクラスレートが得られるのである。

30

【0013】

前記GeウエハとNaとは適度な間隔(5~20mm)をおいて保持する必要がある。接触したり接近し過ぎていると、反応が激しいために、最終的に得られるGeクラスレートの膜厚が不均一になったり、膜状ではなく粉体状になってしまうからである。また間隔を大きくしすぎると、GeウエハとNaとの反応が阻害されGeクラスレートを合成することが難しくなるからである。

【0014】

また、本発明ではGeウエハとしてGe(111)の配向面を有するウエハを使用することが好ましい。これにより膜状であってかつGeクラスレートの結晶配向制御が可能になるからである。

40

【発明の効果】

【0015】

従来のGeクラスレートは粉末状として得ることができていたが、そのままでは各種のデバイスに使用することは困難であった。本発明の製造方法によって膜状のGeクラスレートの合成が可能になったことにより、特に太陽電池の光電変換ユニット等の用途への展開がより加速される。

【0016】

また、特定の配向面を持つGeウエハを用いることによって、合成されるGeクラスレートの結晶配向制御も可能となり、太陽電池に使用したときの発電効率向上に大きく寄与

50

することが期待される。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、本発明の不活性ガス雰囲気下における加熱工程を模式的に示した図である。

【図2】図2は、本発明の陰圧下における加熱工程（アニール工程）を模式的に示した図である。

【図3】図3は、本発明の実施例1により得られた試料のX線回折の測定チャートを示す。向かって左側が不活性ガス雰囲気下における加熱工程後の試料、右側が陰圧下におけるアニール工程後の試料の解析結果である。

【図4】図4は、本発明の実施例1により得られた試料の1つについて、電子顕微鏡写真の一例を示したものである。

【図5】図5は、本発明の比較例により得られた試料について、電子顕微鏡写真の一例を示したものである。

【図6】図6は、本発明の実施例2により得られた試料について、X線回折の結果を示した図である。

【図7】図7は、本発明の実施例2により得られた試料について、電子顕微鏡写真の一例を示した図である。上段はGe(100)ウエハ、下段はGe(111)ウエハを用いた試料に関する。

【発明を実施するための形態】

【0018】

I型のクラスレートは前記の通り包摂するNa等を除く事ができないために金属としての性質を有している。光を電気に変換する光電効果は金属にもあるが、光センサーとして使用できても、電気エネルギーとして取り出すことはできない。そこでNaを除くことができるII型のクラスレートの合成が必要になる。II型のクラスレートはNaを除く事で半導体としての性質を有し、p型半導体とn型半導体を接合させることによって太陽電池が形成される。

【0019】

以下、本発明の製造方法についてさらに詳細に説明する。

本発明は、II型のGeクラスレートの製造方法に関するものである。GeウエハとNaとを、5～20mmの間隔をおいて保持し、不活性ガスの雰囲気下300～480の温度で30分～10時間加熱して、Geウエハの表面にNaを包摂するGeクラスレート前駆体を形成する。この工程では、気化したNaがGeウエハ表面で固溶しジントル相を形成する。本発明では「Geクラスレート前駆体」とも称するこのジントル相は、Ge原子がクラスレート構造を形成する際にいわゆるオクテット則から不足する電子をNa原子から補う形で形成されるものである。

【0020】

GeウエハとNaとの間隔は、加熱温度や加熱時間との組み合わせによって最適条件を選択することになるが、Geウエハ平面のどの部分からでもNaまでの距離が等しくなるように配置することが最も好ましい。完全に等しく配置するためには、処理される側のGeウエハの表面積と、Naの表面積が等しくなるようにして対向させるか、或いはNaの塊を中心とする円周上にGeウエハを湾曲させて対向させる等の工夫が必要になる。しかし本発明ではそこまでの完全な等距離での配置を要求するものではない。気化したNaは反応雰囲気下で拡散するために、NaからGeウエハまでの距離が必ずしも均等ではなくてもある程度許容されるからである。

【0021】

前記GeウエハとNaとの間隔は、5～20mmの間隔が適当であるが、より好ましくは10～15mmである。前記範囲未満である場合にはNaからの距離が近すぎて、気化したNaがGeウエハと均等に接触することが困難となり、ジントル相の厚みが不規則となったり、膜状ではなく粉末状のGeクラスレートが合成されることになる。また前記範

10

20

30

40

50

囲より間隔を広くすると、気化したNaとGeウエハとの反応性が低下する傾向にあり、Geクラスレートの合成が阻害されるおそれがあるからである。なお、他の条件にもよるが、15mmの間隔において最も膜を均一化する傾向が認められる。

【0022】

この反応における加熱温度は300～480の範囲であるが、より好ましくは350～450である。前記範囲より低い温度の場合には、十分な量のNaの気化が期待できず、前記範囲より高い温度の場合には、Naの気化が過剰になってGeウエハ表面における反応が過酷になるおそれがある。なお加熱温度に合わせて、例えば、350ではGeウエハとNaとの間隔を10mmとし、400では、15mmとするなどの調整によって、反応をコントロールし、得られるクラスレートの膜厚等を制御することができる。

10

【0023】

本発明では、この工程の加熱時間は30分～10時間、好ましくは1～4時間である。前記膜厚制御は、この加熱時間の長短によっても調整可能である。すなわち、加熱温度が低いほど、GeウエハとNaとの間隔が広いほど、膜厚を厚くするために長時間の熱処理が必要になる。

【0024】

前記加熱工程は、不活性ガスの雰囲気下で行われる。不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガスなどを使用することができる。またこの加熱工程後においては、投入されるNaがすべて気化するまで反応させる訳ではなく、かなり残存している状態で工程が終了する。従って、反応におけるGeウエハとNaとのモル比は、Naが等モル以上の過剰量

20

【0025】

使用するGeウエハとしては、種々の結晶配向面を有するものの使用が可能であるが、Ge(111)ウエハを用いることによって、Ge(111)クラスレートを得ることができる。このような結晶配向制御が可能となったことも本発明の製造方法が初めて示す効果である。これによって多結晶Geクラスレートよりも単結晶に近いGeクラスレートが得られるため、太陽光発電に使用したときの発電効率向上が期待できる。

【0026】

上記加熱工程後に、表面にGeクラスレート前駆体が形成されたGeウエハを反応系から取り出して、 10^{-2} Pa以下の陰圧下で200～350の温度、好ましくは250～300の温度により、2～72時間、好ましくは10～24時間加熱するアニール工程を経て、目的とするII型のGeクラスレートが得られる。Geウエハはその全体がGeクラスレートになる訳ではなく、Geウエハの所定厚さの表面層がGeクラスレートに構造変換される。従ってp型の金属Geの上に、n型のGeクラスレート半導体が接合した構造のものが得られ、そのまま太陽電池の光電変換ユニットへと応用することも可能である。

30

【0027】

陰圧下でのアニール工程では、ジントル相内のNaを減少させ、II型クラスレートを形成することが目的である。この工程での温度は先の加熱工程の温度よりも低く、かつ時間を長くすることが好ましい。ただし、時間が長くなると膜への亀裂が生じやすくなるという問題がある。現在把握しているアニール工程の最適条件は、300で12時間程度である。

40

【0028】

本発明の製造方法によって、膜状のII型Geクラスレートの合成が可能になると同時に、特定の配向面を持つウエハを使用すれば、同じ配向面を持つクラスレートが得られることとなり、結晶配向制御が可能となっている。

【0029】

以下本発明の製造方法についてより具体的に明らかにするために、図面を参照しつつ幾つかの実施例を示す。

【0030】

50

図1は、本発明の不活性ガス雰囲気下での加熱工程の概要を示したものである。Ta製のシートを適当な大きさに裁断して作成したボックス(5)にアルゴンガスの雰囲気下でNa(2)を入れ、ボックスの開口部にGeウエハ(1)を橋渡しする。これによって、NaとGeウエハまでの間隔を一定に調整する。これを同様にしてアルゴンガスの雰囲気下でTa製のルツボ(8)に入れ、ルツボの開口部をTa製の蓋(9)で塞ぎ、ルツボごとステンレス製の密閉容器(10)に収納する。密閉容器ごと加熱炉(12)内にて各条件にて加熱工程を行う。

【0031】

また図2は、本発明の陰圧下でのアニール工程の概要を示したものである。先の加熱工程を経たGeウエハ(1')をTa製のボックス(5')に入れ替えて石英管(20)内に保持し、 10^{-2} Pa以下に減圧した状態で、各条件にてアニール工程を行う。

10

【実施例1】

【0032】

まず、結晶配向面としてGe(111)ウエハ(縦20mm、横10mm、厚さ500 μ m)を用意した。アルゴンガスの雰囲気下で、Ta製ボックスにNaを約0.15g入れ、ボックスの開口端に橋渡しするように載置した。このときのNaとGeウエハとの間隔は15mmに設定した。同様にしてアルゴンガスの雰囲気下で、このボックスをTa製のルツボに入れ、ステンレス製密閉容器に収納した。密閉容器ごと加熱炉内に入れ、各Geウエハについて300、350、400、450の各温度において、それぞれ4時間加熱した。

20

【0033】

前記加熱工程後の各ウエハを、Ta製のボックスに入れ替えて石英管内に保持し、 10^{-2} Pa以下に減圧した状態で、300にて12時間のアニール工程を行った。

【0034】

こうして得られた各ウエハをX線回折装置(XRD)により測定し、XRD解析した結果を図3に示す。図3の左側がアニール工程前、右側がアニール工程後の結果である。この結果から、特に400または450で加熱工程を経た試料についてII型Geクラスレートの配向性が強く表れていることがわかる。

【0035】

前記試料のうち、400で加熱工程を経た試料について図4に電子顕微鏡写真を示す。Geウエハの表面層にGeクラスレートの層が膜状に形成されていることがわかる。

30

【0036】

(比較例)

加熱工程として500で30分処理した他は実施例1と同様にしてアニール工程を行った試料について、図5に電子顕微鏡写真を示す。Geウエハ表面にGeクラスレートの層が形成されているものの、この層は亀裂が非常に多いものになっており、このままでは太陽電池用に使用することが困難なものであった。

【実施例2】

【0037】

結晶配向面としてGe(100)ウエハ(縦20mm、横10mm、厚さ500 μ m)とGe(111)ウエハ(縦20mm、横10mm、厚さ500 μ m)を準備した。このときのNaとGeウエハとの間隔は10mmに設定した。加熱温度400で1時間加熱処理した他は実施例1と同様にして加熱工程を行った。また実施例1と同様のアニール工程を行った。

40

【0038】

前記各試料について、図6にXRD解析の結果を、図7に電子顕微鏡写真を示す。Ge(100)の配向面を持つウエハでは結晶配向性を制御したGeクラスレートを得ることができないばかりか、亀裂が非常に多いものしか得られなかった。このことから、特定の配向面を有するGeウエハを使用することで結晶配向の制御ができることが判った。

【産業上の利用可能性】

50

【0039】

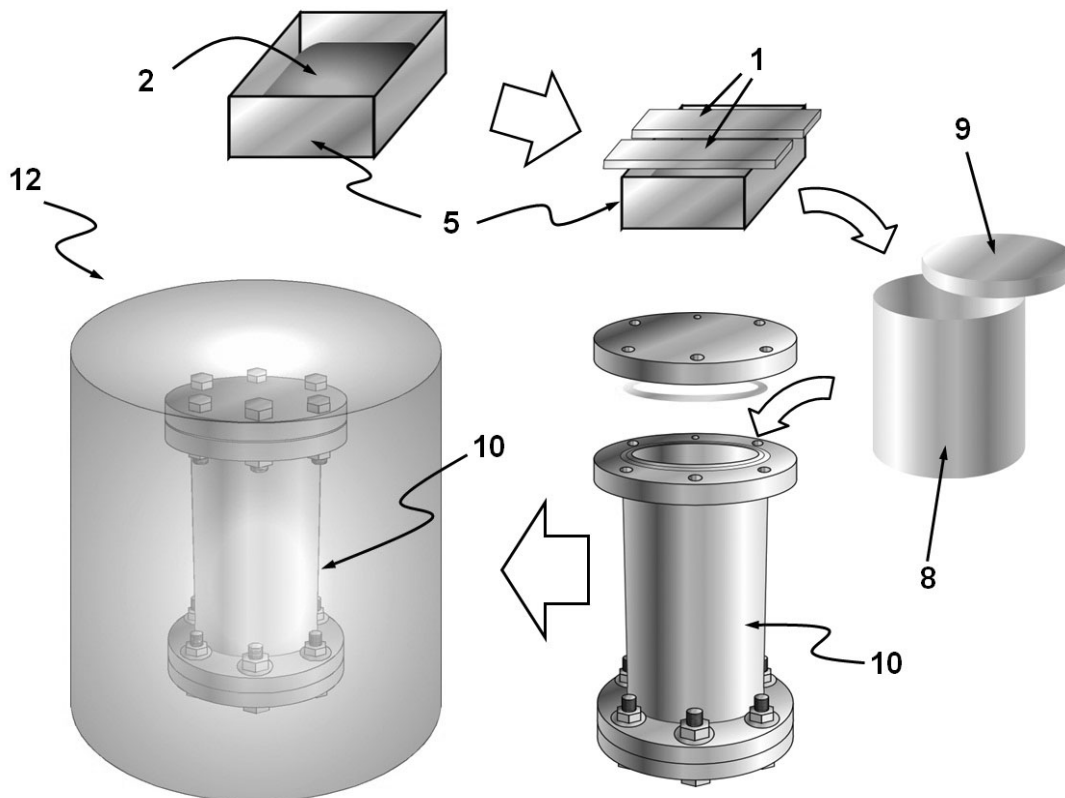
本発明の製造方法によって製造されるII型のGeクラスレートは、従来得られなかった膜状に形成することができる。従って、光電変換ユニットに容易に利用することができる。また、また結晶配向性を制御しうるために太陽電池に利用したときの発電効率向上が期待できる。

【符号の説明】

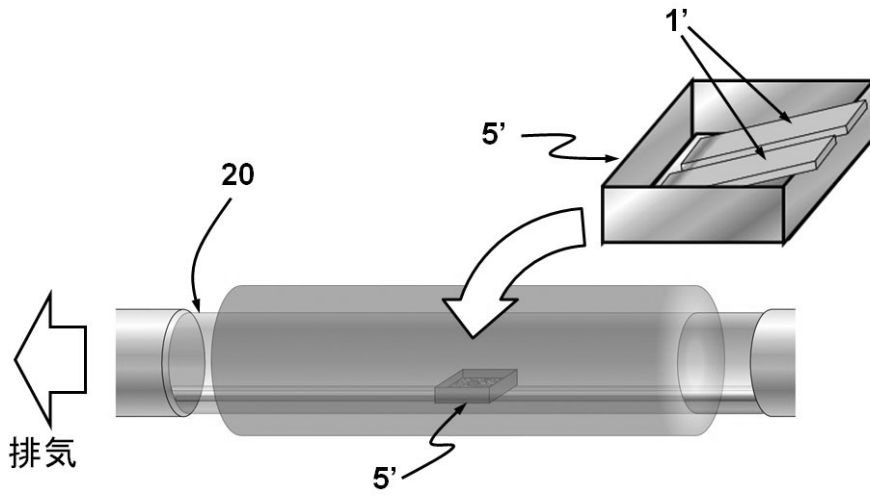
【0040】

- 1、1' Geウエハ
- 2 Na
- 5 Ta製ボックス
- 8 Ta製ルツボ
- 10 ステンレス製容器

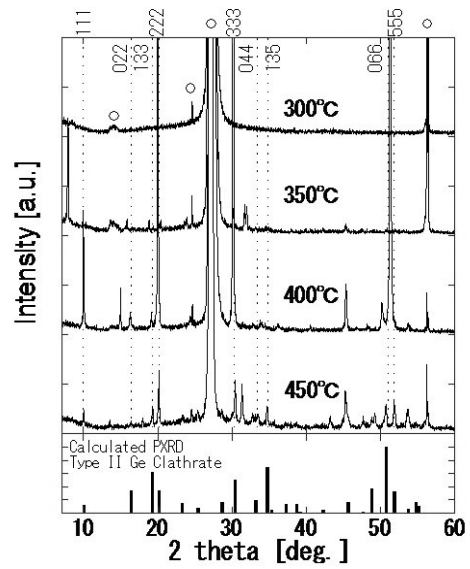
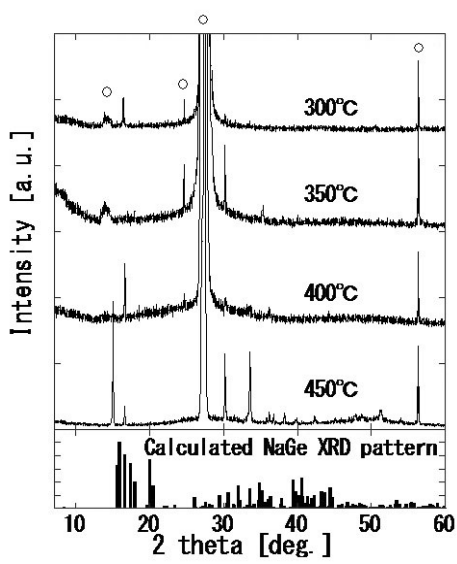
【図1】



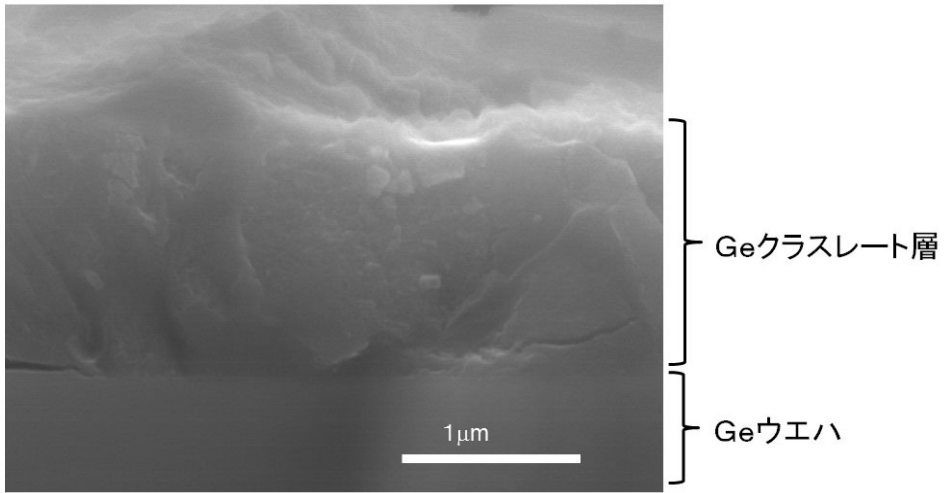
【 図 2 】



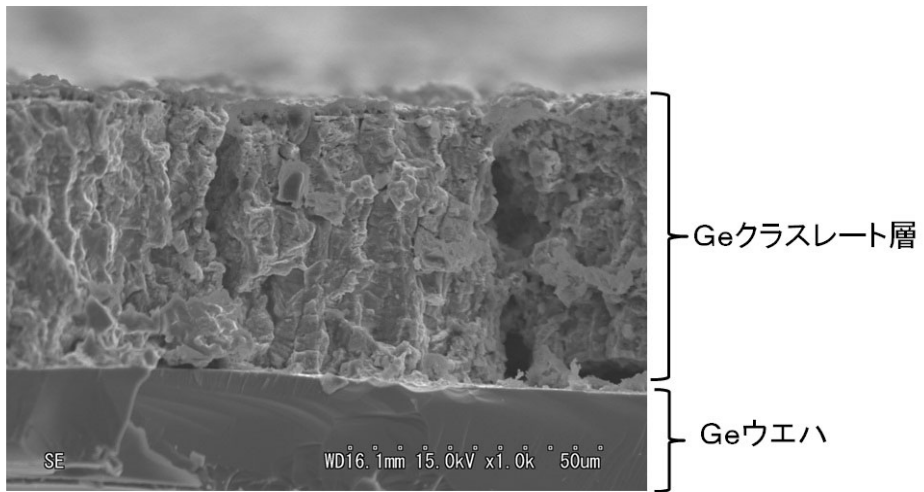
【 図 3 】



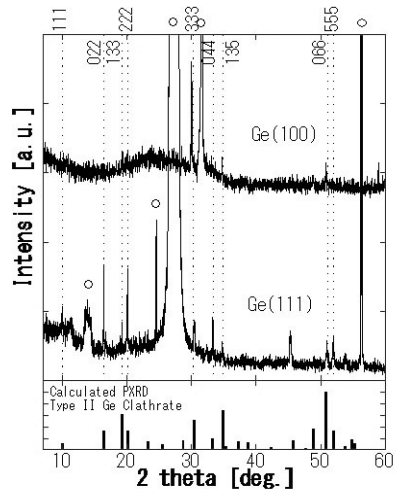
【 図 4 】



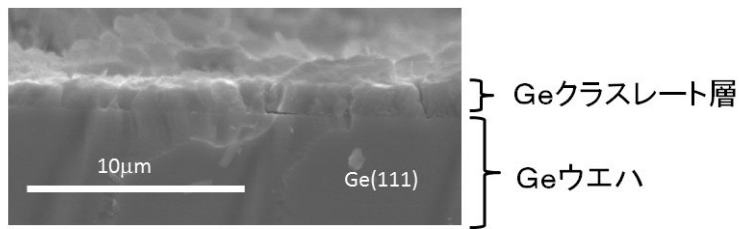
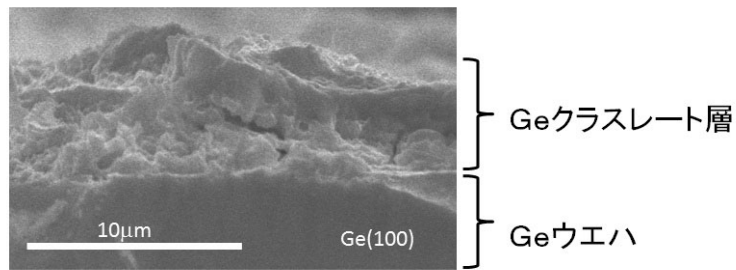
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	C 2 2 F 1/00	6 9 1 C
	C 2 2 F 1/00	6 9 1 Z

(72) 発明者 大橋 史隆
岐阜県岐阜市柳戸 1 番 1 国立大学法人岐阜大学内