

■ シリーズ特集 ■ 明日を支える資源 (41)

ゲルマニウム資源の現状と将来

Review and Prospect of the Germanium

植 田 正 明*

Masaaki Ueda

1. はじめに

ゲルマニウム (Ge) は、神様が人間に授けられた金属だといわれている。人間が、半導体の勉強をするのに、ゲルマニウムを材料にして研究し、今日の半導体全盛の世の中を築いた。これがもし、シリコン半導体に最初から取り組んでいたら、其の難しさから開発に失敗していたか、成功するにしても、大幅な遅れが起こっただろうといわれている。

またゲルマニウムは、人類の健康のために、貴重な金属であるといわれている。体内の酸素を増やすことは、健康増進に大切であるが、この作用を増進する効果がゲルマニウムにあると、浅井一彦博士が言われている。ゲルマニウムは、朝鮮人参に含まれ、薬効があるとの説がある。これを服用したり、ゲルマニウム金属の粒子を体に貼って健康増進の効果があるといわれている。

菊地誠博士 (元ソニー常務) の著書によると「神様が、訓練用をかねて人類に与えられた、典型的な半導体」だったということが出来る。トランジスターが生まれる前から、ゲルマニウムの研究が、米国ではきわめて精力的にすすめられた。ゲルマニウムは元素であり、他の元素と化合して作られた化合物でない。したがってゲルマニウムの結晶は、ゲルマニウム元素が規則正しく並んだものである。これは実験的に取り扱ううえにも、また理論的に考えるにも誠に都合が良い。

ベル電話研究所では「第一にゲルマニウム、次にシリコン、それがこなせたら次が化合物」と言う大方針を立て、基礎的な研究から、だんだん応用上の開拓をすすめてゆく計画を立て実行してきた。

したがってトランジスターは、先ずゲルマニウムで作られた。

表1 元素周期律表の一部

硼 素	炭 素	窒 素
アルミニウム	シリコン	燐
ガリウム	ゲルマニウム	砒 素
インジウム素	錫	アンチモン

これに対して、表1の元素周期律表の一部から分かるように、シリコンは、ゲルマニウムと本質的にかなり似た性質を持っている。そして、同じく半導体である。親戚といったより兄弟といったほうが良いくらいである。

ところでシリコンの方はかなり遅れて開発された。其の理由は、シリコンの融点が1420度と、ゲルマニウムの940度に比べてかなり高いこと、シリコンは高い温度で化学的に活性が強く、たやすく他の物質と反応するため、高い温度での処理が非常に難しいという問題があったためである。例えばシリコンの均質な単結晶を作ろうとすると、石英のいれものがそのたびに消耗する。1400度を越すと石英は軟らかくなり始めるし、石英はシリコンとの反応で段々へずられてゆくからである。

その上ゲルマニウムの中の方が電子は走りやすい。単位の大きさの電場がかかっているとき、ゲルマニウムの中では、早さがおよそ3900という値に対してシリコンの中では、1400と半分にも達しない。このことは同じ設計で、トランジスターを作ったとき、シリコンよりゲルマニウムの方が電気信号の早い変化に回答できるという事になる。

シリコン、ゲルマニウムは、トランジスターやダイオードの目的にたくさん使われている。またこのような「結晶を扱う技術」の進歩が、今日のエレクトロニクスの時代を力強くささえている¹⁾。

*住友金属鉱山(株) 専務取締役
〒105 東京都港区新橋5-11-3

2. ゲルマニウムの特性

ゲルマニウムは、其の発見以前には「エカケイ素」の名で、周期律表の提唱者 Mendelejeff によって、存在が予言されている。彼は、第 4 属元素のうち、ケイ素の下に位置する元素が未発見であると考え、この元素に「エカケイ素」の名を与えると共に其の性質を予言した。予言された「エカケイ素」の性質と、ゲルマニウムの性質を比較すると

	原子量	比重
ゲルマニウム (実測値)	72.5	5.469
エカケイ素 (予言値)	72	5.5

この予言がきわめて正確なものであったことが分かる。

1886年にサキソニアの Freiberg 鉱山で、硫化銀を主成分とする新鉱物を発見し、Winkler が其の化学分析を行ったところ、全分析した際の各成分の和が 100% に足りないことに気づき、その原因は、銀イオンを沈澱させるために酸性溶液中で塩素イオンと共に加熱する際に気化し去るのでは無いかと考えた。一般にある鉱物中に未知元素が含まれる場合は、他のどれかの元素と共に捕らえられる事が多く、百分率の総和が 100 に達しないという例はあまり知られていない。この点 Winkler の考察は正しく、彼が発見者の栄誉を担ったことは故あることである。

Winkler は、さらにこの新元素と思われるものの諸性質を調べると共に、これが Mendelejeff によって予言された「エカケイ素」に相当することを確かめ、ドイツの古名にちなんで「Germanium」と命名した。

これには、その数年前 Le Coq de Boisbaudran によって発見されたフランスにちなむ「Gallium」に対抗する気持ちがあったかと思う²⁾。

3. ゲルマニウムの分布

約 16km の深さまでの地殻中に存在するゲルマニウムの重量百分比、すなわちゲルマニウムのクラーク数は 2×10^{-4} であって、大きい元素より順に数えて、48 番目にあたる。また其の値は、砒素の値と同一であり、錫の値 3×10^{-4} と大体類似するが、ガリウム 0.0015 にくらべては、小さい値となる。

火成岩中のゲルマニウムの分布に関し、最近の研究は、花こう岩質岩石が平均 1.1ppm、塩基性岩石が平均 1.3ppm、ハンレイ岩で平均 1.1 であって、全体の平均が 1.1ppm であることを示している。堆積岩、堆積

物中のゲルマニウムについては、ケツ岩類は、0.8~1.6ppm、白亜紀の粘土類で約 1 ppm、さらに粘土類として、カオリナイト、イライト、モンモリロン石、カ伊利ヨク石、につき 0~2.3ppm を報告している。

鉱物中での分布では、地殻を構成する岩石鉱物類のどのようなものにゲルマニウムが濃縮しているかという問題では、ゲルマニウムは、地球化学的には、ケイ素と類似するとされており、その一部は、ケイ酸塩鉱物中に微量であるが広く分布している。国内では、特殊なスカルン鉱物であるケイカイツ鉱に濃縮することが多く、岐阜県神岡鉱山、長野県龍王鉱山、等の諸鉱山より、最高 0.1%、最低 0.001% の含有が明らかにされている。

またゲルマニウムは、各種の硫化鉱物、硫塩鉱物、に微量に含まれていることが知られているが、その中には、germanite, argyrodite, canfieldite, 等のゲルマニウムを主成分にする鉱物もある。これらの鉱物は、銀、または銅を含み、銀銅鉱床に産する。これらの鉱物以外に微量にゲルマニウムを含有する硫化鉱物として、閃亜鉛鉱、硫砒銅鉱、黄銅鉱がある。

またゲルマニウムは、きわめて微量であるが、石炭中にも存在している。1930年、V. M. Goldschmidt は、彼の実験室のストーブのすすの中から、分光分析により、ゲルマニウムの存在を明らかにしてより、各地の石炭試料を調べた結果、イギリスの Northcumb erland の Hartly 炭中に最も多く、Ge 1% の存在を明らかにした。

しかし一般に石炭中のゲルマニウムは、無水基原炭中大体 0.nppm 程度であるが、高含有率の物で 0.00n%、特に高含有率の物では 0.0n% 程度である。石炭の灰分中では、0.n~1% 程度含有されれば高い部類に入る。なお特に高い場合としてアメリカのコロンビア地方の褐炭について灰分中の Ge 8% の報告があるが特殊な例である²⁾。

4. ゲルマニウムの資源

4.1 ゲルマニウムの埋蔵量

ゲルマニウムの単独鉱床や、これを主とする鉱床はまだ知られておらず、銅、亜鉛、鉛等を主とする鉱石やボーキサイトの精錬過程、石炭媒等から回収されている。

全世界の埋蔵量は、表 2 に示すように約 4400 トンと見積もられており、その内の 55% は、アフリカに賦存している³⁾。

表2 ゲルマニウムの埋蔵量 (トン)³⁾

国名 (地域名)	埋蔵鉱量	その他の鉱量	合計鉱量
アフリカ	2,400		2,400
ヨーロッパ	1,000	400	1,400
カナダ	700	200	900
米 国	300	3,600	3,900
合 計	4,400	4,200	8,600

4.2 ゲルマニウムの主要鉱山

南アフリカのナミビアのTsumeb鉱山の鉱床はナミビアのOtavi山に位置する。高品位多金属鉱床で、角れき化したドロマイトを交替したものである。

主要な鉱石鉱物は、方鉛鉱、輝銅鉱、硫砒銅鉱、四面銅鉱、閃亜鉛鉱、黄鉄鉱である。黄銅鉱、斑銅鉱も少量ながら見られる。

ゲルマニウム鉱物としては、ゲルマナイト、レニエライトが見られる。鉱石の品位は、平均値で銅10~11%、鉛28~30%、亜鉛10~15%、カドミウム4000~5000g/t、銀250g/t、ゲルマニウム、ガリウムが濃集する。

量的には、ゲルマナイト、レニエライトがほとんどで、ガライトはごく少量である。各鉱物中のゲルマニウム量は、硫砒銅鉱及び四面銅鉱で500~5000g/t、輝銅鉱で50~100g/t、閃亜鉛鉱で少なくとも50g/t以上である。硫化物精鉱中のゲルマニウム品位は5000g/t、である。ゲルマニウム精鉱分析例 (Tsumeb鉱

表3 ゲルマニウム精鉱分析例 (Tsumeb鉱山)

単位: %

成分 品位	Ge	Cu	Zn	Pb	S	As	Fe	Insol
I	0.58	29.41	11.38	12.54	24.7	8.95	-	-
II	0.25	27.8	7.92	25.0	22.2	7.5	2.3	0.76

山) を表3に示す⁶⁾。

世界のゲルマニウム鉱山の分布図を図-1に示す⁶⁾。

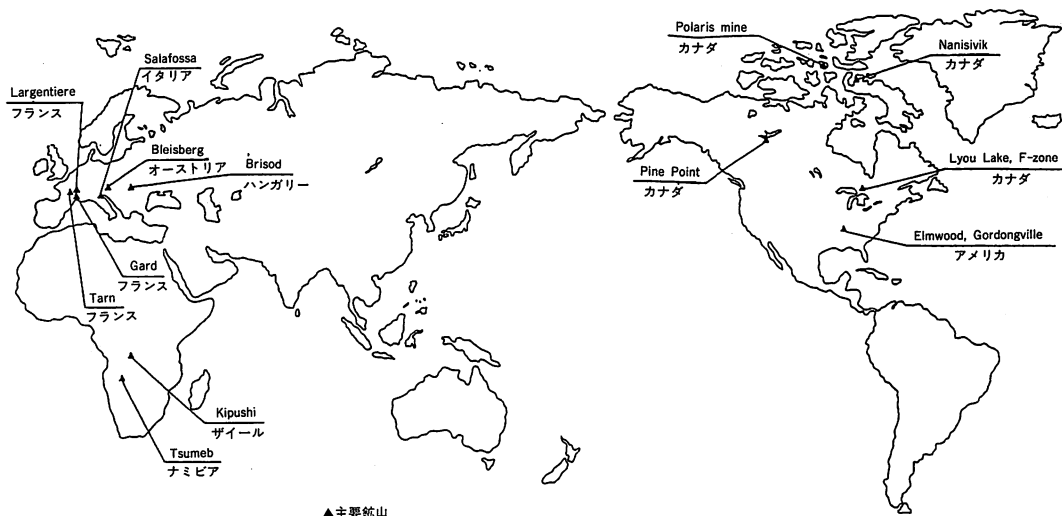
5. 生産

5.1 ゲルマニウムの生産量

ゲルマニウムは亜鉛、ボーキサイト等の製錬から回収されるので、鉱石としての生産量は不明である。製錬所レベルでの生産についてみると表4に示すように、年間99トン(1980年)が生産されており、ベルギー、フランス、イタリアで多く生産されている³⁾。

表4 ゲルマニウムの生産量 (トン)

地域	国 名	生産量
北アメリカ	米 国	19
ヨーロッパ	ベルギー	20
	フランス・イタリー	27
	西 独	7
	そ の 他	9
	(計)	63
アジア	日 本	17
	合 計	99



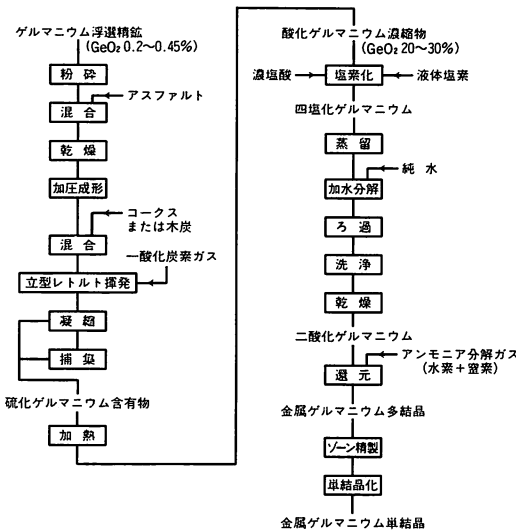
▲主要鉱山

図-1 世界のゲルマニウム鉱山の分布図

5.2 鉱石からゲルマニウムの抽出

原料からゲルマニウムの分離濃縮について、例えばツメブ鉱山産のゲルマニウム精鉱からのゲルマニウムの回収は、図-2に示されるように、まずアスファルトを加えて、ペレット状に整形し、さらに還元性の雰囲気中で加熱する。ゲルマニウムは硫化物として揮発する。これをバックフィルターで捕集し、さらに焼いてGeO₂を20~30%含む中間生成物がえられる。

銅製錬の煙灰を原料とするときは、これを硫酸に溶かし、不溶解残さを濾過する。濾液中のゲルマニウム、銅イオンを亜鉛末で置換する。このようにしてゲルマニウムを先ず濃縮する⁴⁾。



(ベルギー-S. G. M. Hoboken Olen工場の立型レトルト揮発精製法)

図-2 代表的なゲルマニウム製錬工程

5.3 亜鉛製錬の副産物としての製錬法

亜鉛精鉱をばい焼したのち、其の焼鉱に石炭と工業塩を添加し、高温度でゲルマニウムとカドミウムを塩化物として揮発させ、この時の揮発物から、カドミウムを分離したのち、ゲルマニウムを塩化物として回収する。図-3に亜鉛製錬の副産物としての製錬法 (Eagle-Picher社による方法) をしめす⁵⁾。

5.4 煙灰からの回収

ゲルマニウムが濃縮した煙灰の処理についての例を示す。Kolwezi煙灰の処理のフローシートは、図-4のようである⁶⁾。

5.5 精製二酸化ゲルマニウムの製造

上の方法でえられた中間体を濃硫酸に溶かし、塩素

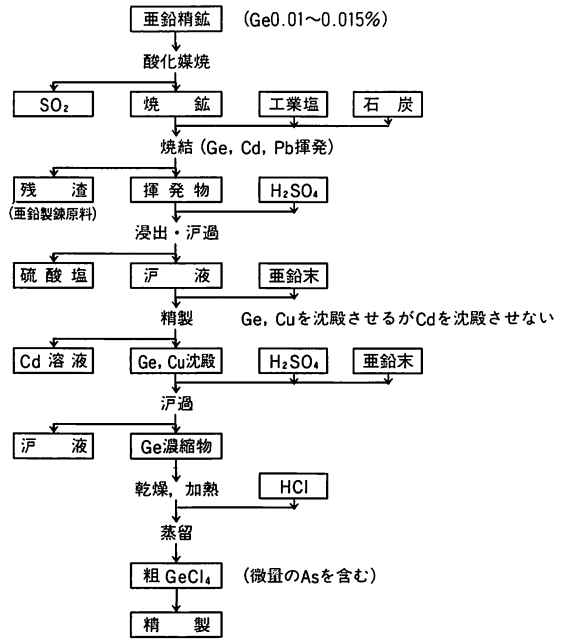


図-3 亜鉛製錬の副産物としての製錬法

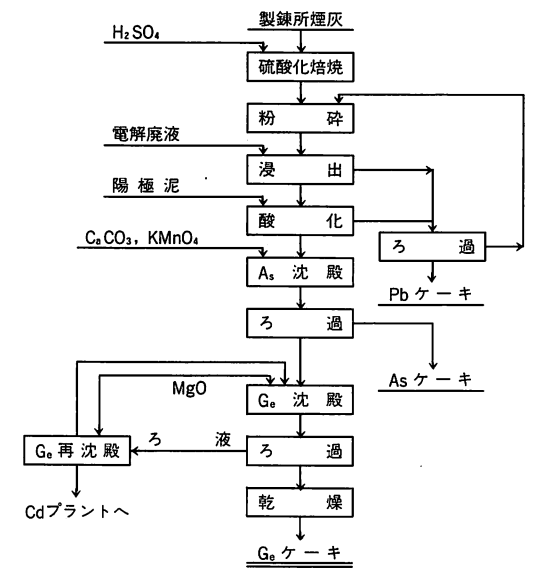
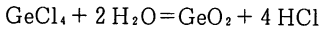


図-4 Kolwezi煙灰の処理のフローシート

ガスを通じながら加熱すると、GeCl₄が蒸留される。AsCl₃の沸点は122℃でGeCl₄のそれに近く、また砒素は半導体製造に非常に有害な不純物となるため、
 $AsCl_3 + Cl_2 + 4 H_2O = H_3AsO_4 + 5 HCl$
 の反応によって、不揮発の化合物にかえられる。さらにGeCl₄は精留を繰り返して、精製GeCl₄となり、純水を用いて加水分解する。



これを乾燥して高純度の二酸化ゲルマニウムがえられる。わが国ではこのようにして得られた GeO_2 が主に輸入されている。

またゲルマニウムのトランジスタ、その他の製品を作る際、多くのスクラップが発生するが、塩酸に溶かして、上と同様な方法で精製 GeO_2 とする。また直接塩素ガスによって GeCl_4 とし、精留後 GeO_2 とする。

GeO_2 は、精製水素でグラファイトのボートのなかで約650°Cの比較的低温度で簡単にゲルマニウムに還元される。さらに水素をヘリウム、アルゴン系のガスに置き換えて1000°Cで溶融する⁴⁾。

5.6 帯精製 (Zone Refining) による精製

このようにして得られたものは、トランジスタの材料になるようなものではない。さらに高純度の物を必要とする。一般に金属が凝固していくときには、不純物は最後に固まる部分に濃縮される。

帯精製法はこの原理を利用したものである。

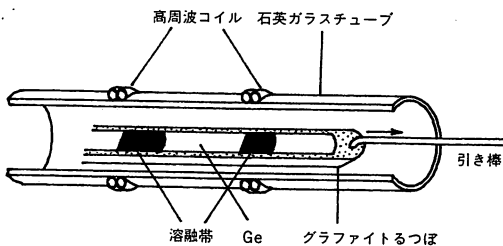


図-5 帯精製法 (Zone Refining)

図-5のように、細長いグラファイト坩堝中に、ゲルマニウムをいれ、これを希ガスを流した石英ガラスチューブに入れる。外部に一定間隔で、高周波コイルを巻く。コイルの下の部分のゲルマニウムだけが融ける。そして坩堝を右方にひっぱると融けた部分は少しずつ左方に移動する。このようにして、融けている部分から固まりつつある部分に不純物が濃縮し、全体が精製される。帯精製を繰り返して行なうと、最初の不純分濃度を100万分の一以下にすることも不可能ではない。これを能率よく行なわせるためには、等間隔にコイルを巻き、帯溶融している部分を数箇所を作り、一回通過させると数回のゾーンメルティングが行なわれるようにする⁴⁾。

5.7 ゲルマニウムのリサイクル

ゲルマニウムがトランジスタやダイオードに使われた当時は、これを製造する工程で発生した各種のスクラップは、値段が高かったことと、急に増大した半

導体向けの需要に対する供給不足もあって、単結晶の切断屑、ラッピング工程のスラッジ、エッチング廃液までも回収の対象となりリサイクルの比率が高かった。その後半導体ウエハーとしての地位をシリコンに譲って以来、この分野での需要は激減したものの、依然として生産は、特別な需要向けに作られている。

最近では、リサイクルの対象となるものは少なくなったが、ゲルマニウムメーカーでは、契約により、新原料とリンクしてスクラップを引き取り、リサイクルしている。

各分野でのリサイクル状況は、

(1)PET重合触媒の使用済みの物は、リサイクルの話がでないので、焼却している。

(2)光ファイバーメーカーの発生屑は、ゲルマニウムの含有率も一定しているので、裸線から塩素化法での回収も考えられるが、塩ビで被覆してあるため、焼却することも難しく、また発生量の把握も出来ていないので、現状ではほとんどてがけられていない。

(3)赤外フィルタの切屑は、リサイクルは、容易であるが、軍需要がないわが国は、量がまとまらない。

(4)BGO (ビスマス・ゲルマニウムオキシド) のスクラップは、ビスマス・ゲルマニウム共に回収が容易なので、積極的にリサイクルしたいものであるが、これも量的にどれだけのか今後の問題である。

(5)蛍光体は、蛍光体メーカーの自社内で、リサイクルが実施されている。

(6)使用済トランジスタからの回収は、中身だけを抜き取ることが可能ならば、リサイクルは容易であるが、一個当たりの使用料が少なく、かつ解体に要する経費の方が高くて採算は成り立たない。

以上を要約すると、ゲルマニウムの発生屑は、目下リサイクルされているメタルまたは、酸化物の状態をのぞき、概して化合物の状態であったり、前処理が困難である等の理由から、これ以上のリサイクルは早急には望みがたい⁵⁾。

6. わが国の状況

わが国のゲルマニウム原料は、国内で有力ソースを確保できないため其のほとんどを輸入に頼っている。したがって、原料ゲルマニウムの輸入量の推移を見ることによって、おおよその国内のゲルマニウム関連製品の生産規模を推定することが出来る。

原料ゲルマニウムの輸入量は、1990年には前年より10%増えたが、87~88年のレベルに比べ、25~30%も

表4 ゲルマニウムの輸入通関実績 (kg)

	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年
酸化物	16,442	25,268	23,303	18,410	18,608
金属	2,347	3,346	3,394	466	1,563
GeO ₂ 換算	19,822	30,086	28,109	19,081	20,859
(二酸化ゲルマニウム)					
中国	952	1,434	1,819	431	210
イギリス	40	104	910	104	305
ベルギー	1,817	1,675	2,505	1,740	1,620
フランス	4,051	2,577	3,420	4,565	5,628
ドイツ	2,680	4,177	3,855	2,654	3,111
イタリア	2,681	2,864	4,088	1,740	1,714
アメリカ	1,036	2,983	3,440	2,230	3,605
ソ連	3,342	9,194	3,006	2,360	1,768
スペイン	—	—	—	598	599
合計	16,442	25,268	23,303	18,410	18,608
(ゲルマニウムの塊)					
中国	1,961	2,625	3,280	212	1,245
合計	2,347	3,346	3,394	466	1,563

(合計にはその他を含む)

の大幅減の低水準にある。この現象はゲルマニウムの主要用途であるPET（ポリエチレンテレフタレート）樹脂や、光ファイバーは、順調に伸びているが、品種構成の変化や、使用原単位の低下、さらにピーク時の思惑買いの反動も加わったと見られる。

91年のゲルマニウムの需要は、昨年並とみられるが、世界市場は、東西冷戦の終結で軍需やアメリカの備蓄買いが縮小し、長期低迷が予想される。

1990年末にドイツ オタビ社が、ゲルマニウム事業から撤退したが、今後は世界的規模での業界再編成の動きがでてくる事が予想される。

ゲルマニウムの輸入通関実績を表4に示す⁷⁾。

7. ゲルマニウムの用途

7.1 PET樹脂製造用触媒

安全で透明度の高い食品容器のPET樹脂の製造工程で、触媒として酸化ゲルマニウムが、使用されている。1976年に初めて醤油容器にPETボトルが採用されて以来、其の応用範囲が次々に拡大され、現在では清涼飲料水向けが最も大きい分野になっている。

この分野は、日本では最大のゲルマニウム需要分野であるが、各樹脂メーカーの原単位低減努力が大きくゲルマニウム量としては伸び悩んでいる。

7.2 光ファイバー用ドーブ材

光通信用の光ファイバーのコアの屈折率を高めるために、四塩化ゲルマニウムがドーブ材として使われて

いる。シングルモードとマルチモードでコア径が、大きく違い、其のため添加するゲルマニウム量が違ってくる。88年よりコア径の小さいシングルモード化が進展し、ゲルマニウムの使用量が減少してきている。

7.3 半導体用

従来のゲルマニウムトランジスタダイオードは音響用等特殊な用途にしか使用されない。比較的新しいデバイスとして、光通信の受光素子としてGe-APD（アバランシェ・ホトダイオード）が生産されている。しかし、この分野も、InPなど性能が優れた化合物半導体の素子が開発されてきているので、将来あまり期待できないであろう。その他の用途では太陽電池が注目されたが、まだ技術的課題が多い⁷⁾。

7.4 赤外線検知素子

ゲルマニウムは、赤外線光学系のレンズ及びフィルターとして、Night vision, Missile guidances等の用途にもちいられる。そのためアメリカは、国家備蓄を実施している。

8. おわりに

神様より授けられた金属と言われているゲルマニウムは、希少金属であり、亜鉛などの副産物として産出するので、資源的には不安定な要素がある。

価格は、1991年6月現在で酸化ゲルマニウム14～15万円/kg、金属ゲルマニウム22～23万円/kgである。

用途として世界レベルで見ると、アメリカの国家備蓄を含めて、軍需向けに約50%を依存しているのでその時の世界情勢の影響を受けやすい。しかし米ソの冷戦構造の終結により、今後は、供給、価格の面で安定化が計られるであろう。

参考文献

- 1) 菊池誠：半導体の話、物性と応用；NHKブックス52
- 2) 柴田雄次、木村健二郎；無機化学全書X-2
- 3) 科学技術庁資源調査所；主要な希少元素の資源の有効利用に関する基礎調査、資料第139号、資源調査会編、昭和61年4月22日
- 4) 後藤佐吉、相馬胤和；金属の化学、日本化学会編産業科学シリーズ、(昭和60年)
- 5) 新金属協会；レアメタルの高度リサイクル利用促進に関する研究報告書、日本機械工業連合会、(平成元年3月)
- 6) 希少金属データブック（ゲルマニウム）：金属鉱業事業団 希少金属研究グループ、池松正盛他；1985年
- 7) 工業レアメタル103 ANNUAL REVIEW 91, ゲルマニウム 末永伸夫