

令和元年6月18日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03899

研究課題名(和文)中性子半導体検出器に向けたBGaN半導体デバイスの開発

研究課題名(英文)Development of BGaN semiconductor devices for neutron semiconductor detector

研究代表者

中野 貴之(Nakano, Takayuki)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：00435827

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：近年、中性子の利用用途が拡大しており、中性子イメージング技術が多くの分野で期待されている。本研究では、III族窒化物半導体材料であるBGaNを中性子半導体検出器として利用することを提案し、開発を行った。結晶成長技術では、従来B有機金属原料として用いられていたトリエチルボロン(TEB)が気相中でアンモニアと気相反応を起こしアダクトを形成することで結晶品質の劣化が起こることを明らかにし、新規有機金属原料としてトリメチルボロン(TMB)を利用することで気相反応を抑制した厚膜結晶成長技術を確立した。作製した厚膜BGaN結晶を用いて、放射線検出器の作製を実現し、中性子捕獲による信号検出を得るに至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案しているBGaN中性子半導体検出器は、中性子を半導体有感層中で捕獲し、更に検出まで行う機構であり、これまでのコンバーターなどを用いた検出器とは検出原理が異なっており、全壊変エネルギーを検出可能なシステムである。従って、中性子検出信号のエネルギー弁別が可能であり高い $n/\gamma$ 比の中性子検出が可能である。本研究成果により、新しい中性子検出器の可能性を示唆しており、今後の開発により中性子イメージングなどにおける新技術として利用可能な基礎技術の構築を実現しており、中性子検出技術の新しい展開が期待される結果を得た。

研究成果の概要(英文)：Recently, the use application of neutron has expanded, and neutron imaging techniques are expected in various fields. In this study, we proposed and developed the BGaN, a group III nitride semiconductor material, as a neutron semiconductor detector. In the epitaxial growth technology, we clarified that triethylboron (TEB), which was conventionally used as a metalorganic source, causes a gas phase reaction with ammonia in the gas phase to cause deterioration of the crystallinity by forming an adduct. Therefore, we have established a thick film epitaxial growth technology that suppresses gas phase reaction by using trimethylboron (TMB) as a new metalorganic source. The grown thick BGaN film has been used to realize the fabrication of a neutron detection diode, resulting in signal detection by neutron capture.

研究分野：放射線検出器

キーワード：中性子検出 III族窒化物半導体 中性子半導体検出器 BGaN MOVPE

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

放射線の透過性を利用した検出器は様々な分野で利用が拡大しており、照射技術や検出技術の開発が常に行われている状況である。放射線検出の中でも中性子検出はホームランドセキュリティやホウ素中性子捕獲治療(BNCT)など、様々な分野で新しく注目されている。このような中性子検出において、これまで中性子検出手法の主流であった $^3\text{He}$ を用いたガス計数管は昨今の $^3\text{He}$ ガスの枯渇により供給が困難になってきており、新しい検出技術の開発が期待されている。熱中性子を捕獲しやすい原子としてGd, B, Liなどがあり、これらを構成元素に取り込んだシンチレーター材料の開発が行われている。また、次世代や次々世代の中性子検出器の一つとして半導体検出器も期待されており、様々な半導体材料が検討されている。そこで我々は、熱中性子捕獲断面積の大きいB原子がIII族原子であることに着目し、III族原子を構成元素としているGaNなどのIII族窒化物半導体にB原子を置換することにより、B原子を半導体材料として取り込んだBGaN半導体による中性子検出を提案し、開発を行った。

### 2. 研究の目的

これまでにBGaNショットキーダイオードを用いた中性子捕獲信号の検出を実現したが、作製したBGaN薄膜はBNモル分率が0.8%程度と非常に小さく、更には厚膜成長技術も十分な技術を構築できていない状況であったため、現状の検出感度は非常に小さい値である。十分な検出感度を得るためには高B組成および厚膜のBGaN結晶成長技術と、検出におけるデバイス構造の最適化などが必要である。本研究においては、BGaN熱中性子半導体検出器を実現するために、BGaN結晶成長技術の開発・高効率検出デバイス構造の検討・BGaN放射線検出パラメータのデータベース構築を行い高感度BGaN中性子半導体検出器の実現を目指した。

### 3. 研究の方法

BGaNの作製は有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法を用いてサファイア( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )基板上へGaN層を形成したGaNテンプレート上に成長を行った。Ga, Nの原料にはそれぞれトリメチルガリウム(TMGa)、アンモニア( $\text{NH}_3$ )を用いた。B有機金属原料にはトリエチルボロン(TEB)とトリメチルボロン(TMB)を用いた。最適な結晶成長条件の検討においては、成長温度・成長圧力・ガス流量比・供給方法などを変化させて結晶成長を行い、SEMやAFMによる表面観察およびXRD、PLなどを用いた結晶性評価を行った。

放射線検出特性評価においては、p型GaNテンプレート上にBGaN層を形成した後、10nmのn-GaN層を形成し、pinダイオード構造を作製した。デバイス作製プロセスは、n型電極形成後にエッチングによりp型層まで掘り、p型電極を形成することでpinダイオードを作製した。作製したダイオードは、各種放射線照射を行い、エネルギースペクトル測定を実施した。

### 4. 研究成果

#### (1) GaN結晶中における線の飛程の導出

最初に母体材料となるGaN結晶中の線の飛程を導出するために、GaN-pinダイオードを作製し、異なる $\alpha$ 線入射エネルギーに対するエネルギースペクトル測定を行った。線は粒子線であるため空気中を通過する際エネルギー損失が発生する。従って照射距離を変えることによって異なる入射エネルギーによる検出特性を評価した。図1に各照射距離におけるエネルギースペクトル測定の結果を示す。図1より、照射距離の増加と共にピーク位置も大きくなり25mmを頂点としてその後減少している。この特性はブラッグカーブと有感層の関係によって生じる。照射距離が短い場合、空気減衰が小さく、入射エネルギーが大きいため有感層だけでは減衰しきれずエネルギーの一部が有感層を通過していると考えられる。エネルギー損失が最も大きくなるブラッグピークも有感層に存在しない。照射距離が長くなると共にブラッグピークが有感層に近づくため検出エネルギーも大きくなる。

照射距離が長いときは空気減衰が十分であるため

有感層にブラッグピークが存在し、線は有感層内で飛程に達していると考えられる。照射距離が長くなると共に、空気減衰によって入射エネルギーが小さくなっていくのみであるため検出エネルギーは急激に減少していく。

次にシミュレーションを用いて測定結果の妥当性を評価した。図2に実験結果とシミュレーション結果のグラフを示す。図2より実験結果とシミュレーション結果は同様の傾向を持ち、おおむね一致していると考えられる。実験結果はシミュレーション結果に比べ短い照射距離でピーク、減衰を迎えているため、実験では計算よりも多くの減衰が起こっていると考えられる。減衰の原因としては、空気的环境条件がNとOだけであるため実際の空気に比べ軽く減衰率が

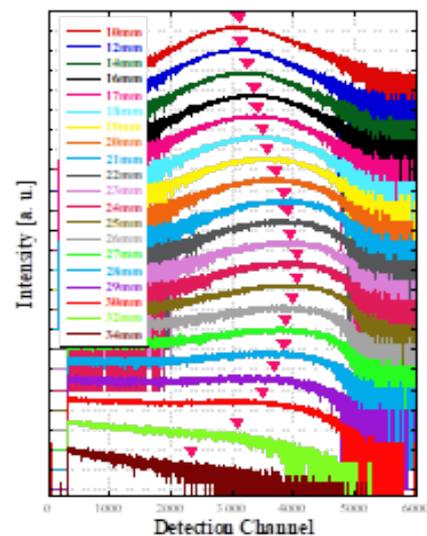


図1. GaN-pinダイオードを用いて各照射距離で測定した $\alpha$ 線エネルギースペクトル

低いためであると考えられる。また、 $\beta$ 線は空気中の水分子ともよく反応するため湿度による影響もあると考えられる。また、シミュレーション計算における $\beta$ 線は簡単化のためペンシルビームとして計算をしている。しかし実際は放射状に出ておりすべての $\beta$ 線が有感層面に垂直に入射するわけではない。途中で散乱等によって軌道が変わり斜めに入射する事で有感層を十分に通過せず横から飛び出してしまいう可能性も考えられる。その場合得られる検出エネルギーは実際には小さくなる。

最後にシミュレーションから  $B(n, \alpha)Li$  によって発生する  $\beta$ 線(=1.47[MeV])の GaN 中での飛程を求めた。1.47MeV の  $\beta$ 線における比電離と有効粒子数の関係を計算したグラフを図 3(a)に示す。図 3(a)から分かるように有効粒子数はある距離まで一定であるがその後急激に減少する。これは  $\beta$ 線が物質中を通過する事によって運動エネルギーを失い、速度が落ちるため他の分子との相互作用の割合が増し、結果電離作用が増加する。そのため比電離も終端直前で増加しその後減少していることが分かる。有効粒子数は粒子のエネルギーが均一であっても空気分子との衝突による統計的な変動によって終端の位置に揺らぎが生じる。これを飛程のストラグリング(Straggling)と呼ぶ。ここで粒子数が半分になるまでの距離を平均飛程( $R_1$ )、直線部分の延長線上と横軸との交点を外挿飛程( $R_2$ )、粒子の最大到達距離を最大飛程( $R_3$ )と呼ぶ。各飛程を Fig.4(b)に示す。 $\beta$ 線の飛程は、透過強度が半減する透過距離に相当する平均飛程を持って表すことが一般的であるため、以上より GaN 中における  $B(n, \alpha)Li$  によって発生する 1.47MeV の  $\beta$ 線の飛程は 3.4  $\mu m$  である。更に、発生する Li 粒子も  $\beta$ 線同様の飛程計算で算出したところ Li 粒子の飛程は約 1.6  $\mu m$  であった。以上の結果から、有感層の膜厚は飛程のストラグリングを考慮し 5  $\mu m$  以上が適切であると考えられる。

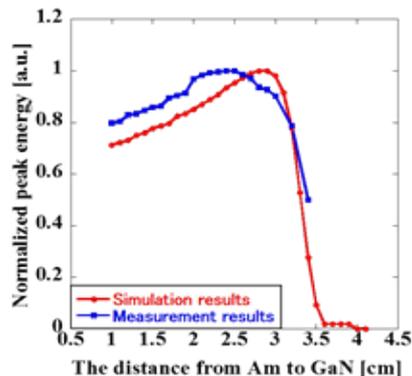


図 2.  $\beta$ 線照射距離による検出ピークエネルギーの変化の実験値および計算値

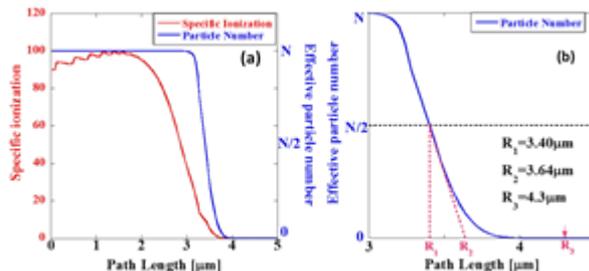


図 3. シミュレーションにより計算した 1.47MeV の  $\beta$ 線の GaN 中のブラッグカーブ

## (2)BGaN 厚膜結晶成長技術の開発

BGaN 結晶成長技術において、過去の研究において TEB を用いた成長では、寄生反応が結晶品質に影響を及ぼすことが明らかとなっている。TEB を用いた成長では寄生反応により表面が荒れやすく、膜厚 1  $\mu m$  以上の高品質な結晶成長は困難である。そこで、本研究では B 有機金属原料として TEB よりも反応性の低い TMB を用いることで、寄生反応を抑制した高品質 BGaN 結晶成長の検討を行った。

最初に、各 B 有機原料(TMB、TEB)を用いた BGaN 結晶成長において、 $NH_3$  流量が BGaN 結晶に与える影響を調査した。図 4 に、 $NH_3$  ガス流量を変化させて作製した BGaN 結晶の BN モル分率の評価結果を示す。TEB を用いた成長では、 $NH_3$  ガス流量の増加により BN モル分率が減少した。これは、TEB と  $NH_3$  の寄生反応によって結晶成長に寄与する B 原子が減少したためだと考えられる。一方で TMB を用いた成長では、 $NH_3$  ガス流量に依存せず BN モル分率が一定であった。これは、寄生反応が起こらず、TMB と TMGa の原料供給比に依存した BGaN 結晶が成長したためである。これらの結果から、TMB を用いた BGaN 結晶成長は、寄生反応を抑制し結晶品質の向上に有効な手法であることを示唆した。

次に、TMB を用いた結晶成長技術により、寄生反応の抑制された BGaN 結晶成長技術を確立したため、TMB を用いた結晶成長について成長温度依存性の検討を行い速度論解析を行った。図 5 に、成長温度を変化させて作製した BGaN 薄膜の立方晶<020>回折の X 線極点図測定結果を示す。図 5(a)に示す成長温度 1050  $^{\circ}C$  の BGaN 薄膜では、立方晶相の存在を示すピークは検出されなかった。一方で図 5(b)に示す成長温度 1085  $^{\circ}C$  の BGaN 薄膜においては、立方晶相に由来する明瞭なピークが検出された。六回対称のピークであったことからウルツ鉱型 BGaN 結晶上に 3 回対称性を持った立方晶 (111) 面の BGaN が 60  $^{\circ}$  回転した形で形成されていることを示している。また、ウルツ鉱型構造相の解析では、各成長温度において急峻なピークが確認されたため、作製した BGaN 薄膜はウルツ鉱型構

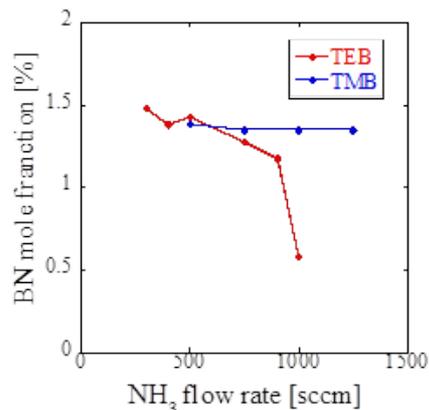


図 4. 各 B 有機原料を用いた BGaN 結晶成長の  $NH_3$  流量依存性

造が支配的であることが確認された。次に、得られた各ピーク強度の積分値を用いて結晶中の立方晶相の存在比を導出した。成長温度 1050 °C では立方晶相は検出限界以下であった。一方で、成長温度 1085 °C での B Ga N 結晶中の立方晶の存在比は 8.1 % となった。さらに、成長温度 1080 °C の B Ga N の立方晶存在比は 2.9 % であったため、成長温度の高温化によって B Ga N 中に存在する立方晶相の割合が増加する傾向が示唆された。

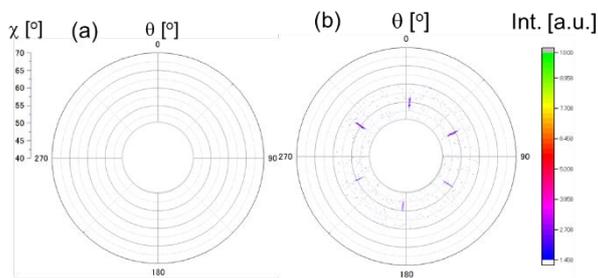


図 5, 各成長温度で作製した B Ga N 薄膜の<020>の極点図測定結果 (a) 1050 °C, (b) 1085 °C

次に、これらの試料の断面 SEM 像を図 6 に示す。図 6(a) に示す成長温度 1050 °C の B Ga N 薄膜では、ポイドの形成がない B Ga N 層の成膜が確認できる。一方で、図 6(b) 成長温度 1080 °C の B Ga N 薄膜では B Ga N 膜中に多数のポイドが非局所的に形成されていた。更に、B Ga N / Ga N 界面にも大きなポイドが形成されていた。加えて、成長温度の高温化に伴い B Ga N の成長速度が低下していた。これらの結果から成長温度の高温化に伴い、B Ga N 成長表面で脱離反応が起こっていることが考えられる。また、成長温度の高温化により、B Ga N 膜中に存在するポイドの増加とサイズの肥大化が確認された。一方、B Ga N 成長と同等の条件で Ga N を成長させた場合、脱離が生じる成長温度域においても膜中のポイドは確認されない結果が得られた。

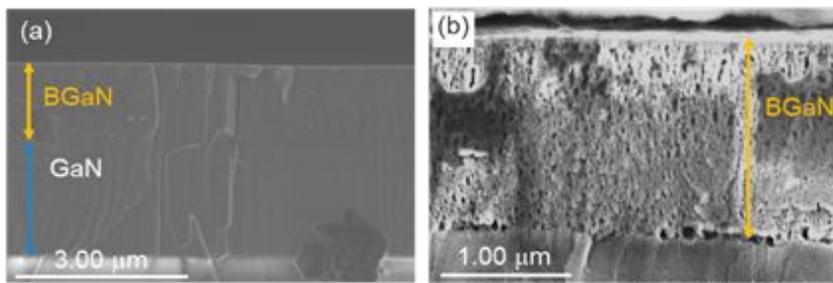


図 6 各成長温度で作製した B Ga N 薄膜の断面 SEM 像 (a) 1050 °C, (b) 1080 °C

B Ga N 薄膜の成長温度依存性について、TMB の供給量を  $1.1 \times 10^{-7}$  mol/min,  $0.5 \times 10^{-8}$  mol/min, 0 mol/min の 3 種類に設定してそれぞれ検討を行った。図 7 に各 TMB 流量での B Ga N (or Ga N) 成長の成長レートの成長温度依存性 (アレニウスプロット) を示す。図から、B Ga N の脱離開始温度は TMB 流量に依存せず、Ga N 成長の場合と比較して低い成長温度 (1050 °C) で脱離に伴う成長速度の低下が起こることが確認された。また、TMB の供給量に応じて成長速度の低下率が異なる結果も示された。更に、B Ga N 成長における高温領域の脱離過程によるグラフの傾きが Ga N 成長の高温領域の傾きよりも緩やかな結果が得られたことから、B Ga N 成長の脱離エネルギーは Ga N 成長よりも小さく、原子が脱離しやすい可能性が示された。これらの結果から、B Ga N 成長における脱離現象は Ga N 成長とは異なる反応過程である可能性が示唆された。つまり、TMB 供給による B 原料の表面吸着により表面の結合状態や脱離プロセスが変化していることが考えられる。更に SIMS 測定により、Ga N 層から B Ga N 層にかけて、TMB 供給により B Ga N 膜中に  $^{10}\text{B}$  や  $^{11}\text{B}$  だけでなく、C も取り込まれていることが明らかとなった。この結果は B 有機金属原料である TMB を構成する原子である C が結晶表面で十分に分解されずに膜中に取り込まれてしまった可能性が考えられる。B と C は強い結合力を有しており、 $\text{B}_4\text{C}$  (炭化ホウ素) や B-C 結合に由来したクラスターが B Ga N の脱離に寄与していると仮定すると、B Ga N 成長途中に形成されるクラスターが、成長温度の高温化に伴う熱エネルギーの増加によって B Ga N 膜中から脱離を起こすことが考えられる。このような反応が起こることで B Ga N 成長速度の低下や膜中にポイドが形成されると考えられる。

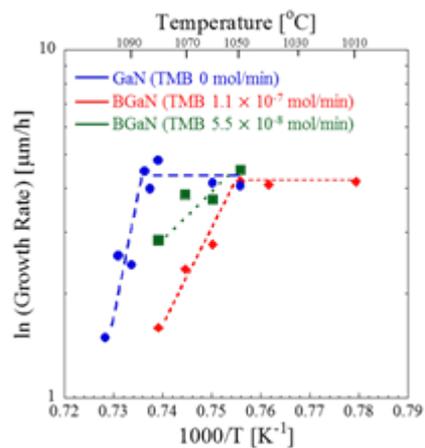


図 7, 各条件で作製した B Ga N および Ga N 薄膜の成長レートのアレニウスプロット

### (3) 縦型 B Ga N-pin ダイオードの作製と中性子検出特性評価

結晶成長技術の開発により B Ga N 厚膜成長技術を確認し、構築した技術を基に厚膜成長を実施した。中性子検出デバイスを作製するにあたり p 型 Ga N テンプレート上に 1.8, 5.0, 7.3, 8.3, 13.0, 17.8, 21.2 μm の B Ga N 層を成長させた後、コンタクト層として n 型 Ga N を 10nm 成長させた。

図 8 に作製した膜厚 5.0  $\mu\text{m}$  および 21.2  $\mu\text{m}$  の BGaN 層の断面 SEM 像を示す。膜厚 5.0  $\mu\text{m}$  の BGaN 層は BGaN 高温成長時に発生するポイドがなく平坦な表面を持った結晶が確認された(図 8a)。一方で膜厚 21.2  $\mu\text{m}$  の BGaN 層は表面の凹凸が大きくなっていることを確認した(図 8b)。

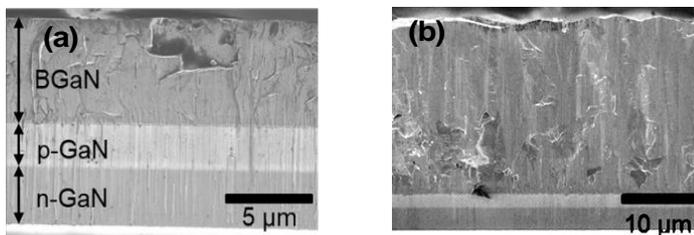


図 8、作製した厚膜 BGaN の断面 SEM 像 (a)5.0  $\mu\text{m}$ -BGaN (b)21.2  $\mu\text{m}$ -BGaN

次に、エッチング条件およびリフトオフプロセスを最適化し、1.8  $\mu\text{m}$ , 5.0  $\mu\text{m}$  の BGaN-pin ダイオードを作製した。作製したダイオードを用いて放射線検出特性評価を行なった。5  $\mu\text{m}$ -BGaN ダイオードに入射する  $\alpha$  線エネルギーを 1.4 ~ 3.7 MeV に変化させた場合のエネルギースペクトルを図 9 に示す。入射エネルギーを 1.4 MeV から 2.3 MeV まで増加させた場合、ピークチャンネル値は高チャンネル側へシフトした。一方で、入射エネルギーを 2.3 MeV 以上の領域で増加させた場合、ピークチャンネル値は低チャンネル側へシフトした。これは、2.3 MeV 以上の場合、 $\alpha$  線の飛程が有感層よりも長い場合、 $\alpha$  線の飛程が有感層領域を透過したためである。この結果より、約 2.3 MeV の  $\alpha$  線の飛程(5  $\mu\text{m}$ )が有感層膜厚に相当すると考えられる。この値は、BGaN 結晶中の  $\alpha$  線ブラッグカーブのシミュレーション結果と同程度の値であり、5  $\mu\text{m}$  の BGaN 層が全て有感層として機能していることを示唆している。したがって、中性子捕獲反応により生じる全エネルギーを有感層で検出する事が可能だと考えられる。

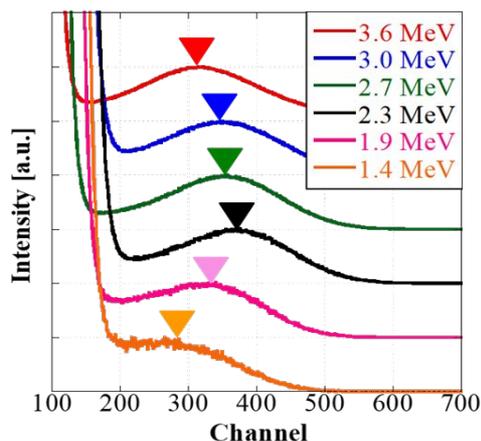


図 9、BGaN-pin ダイオードを用いた  $\alpha$  線エネルギースペクトル測定結果

BGaN 層が有感層として機能していることが確認されたため、中性子照射実験を実施した。図 10 に(a)中性子照射環境下及び(b)2.3 MeV の  $\alpha$  線照射時における 2D エネルギースペクトル測定結果を示す。中性子照射時における検出信号において、2.3 MeV の  $\alpha$  線検出信号のピークと同様の立ち上がり時間・エネルギー範囲に中性子検出信号が確認された。この結果は、中性子捕獲反応により発生する  $\alpha$  線(1.47 MeV)+Li(0.84 MeV)の全エネルギーに相当する信号を検出していることを示唆している。したがって、厚膜(5  $\mu\text{m}$ )BGaN 検出器により自己減衰のない全  $\alpha$  壊変エネルギーの中性子検出を実現した。

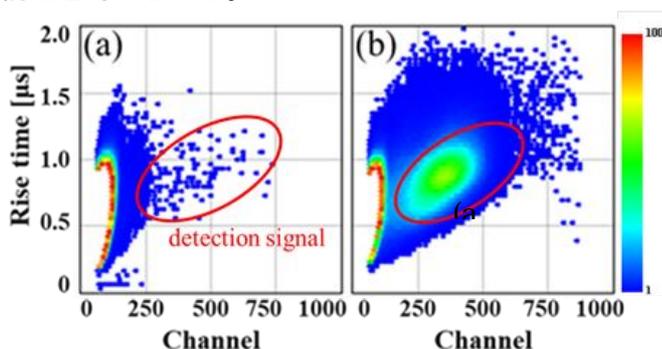


図 10、BGaN デバイスで測定した放射線検出測定結果 (a) neutron, (b) 2.3 MeV  $\alpha$ -particles

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- [1] Kazushi Ebara, Ken Mochizuki, Yoku Inoue, Toru Aoki, Kazunobu Kojima, Shigefusa F. Chichibu, and Takayuki Nakano, "Impact of growth temperature on the structural properties of BGaN films grown by metal-organic vapor phase epitaxy using trimethylboron", Japanese Journal of Applied Physics 58 (2019) SC1042-1-5、査読有
- [2] Kohei Ueyama, Hidenori Mimura, Yoku Inoue, Toru Aoki, and Takayuki Nakano, "Effect of substrate offcut angle on BGaN epitaxial growth", Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 05FD05-1-5、査読有
- [3] Mutsuhito Sugiura, Maki Kushimoto, Tadashi Mitsunari, Kohei Yamashita, Yoshio Honda, Hiroshi Amano, Yoku Inoue, Hidenori Mimura, Toru Aoki and Takayuki Nakano, "Study of radiation detection properties of GaN pn diode", Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 05FJ02-1-3、査読有

〔学会発表〕(計 44 件)

- [1] Takayuki Maruyama, Yuri Takahashi, Natsuki Yamada, Kazushi Ebara, Hisaya Nakagawa, Shigeyoshi Usami, Yoshio Honda, Hiroshi Amano, Kazunobu Kojima, Shigefusa F. Chichibu, Yoku Inoue, Toru Aoki, and Takayuki Nakano, “Fabrication and evaluation of thick B<sub>Ga</sub>N neutron detection diodes”, The International Workshop on Nitride Semiconductors 2018 (IWN 2018), GR10-4, 2018
- [2] Takayuki Nakano, Ken Mochizuki, Takayuki Maruyama, Natsuki Yamada, Hisaya Nakagawa, Shigeyoshi Usami, Yoshio Honda, Hiroshi Amano, Kazunobu Kojima, Shigefusa F. Chichibu, Yoku Inoue, Toru Aoki, “Fabrication of B<sub>Ga</sub>N solid state detector for neutron imaging”, International Workshop on Position Sensitive Neutron Detectors (PSND 2018 WORKSHOP), PT-13, 2018

その他 42 件

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://wpp.shizuoka.ac.jp/nakano/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：井上 翼

ローマ字氏名：Inoue Yoku

所属研究機関名：静岡大学

部局名：工学部

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：90324334

研究分担者氏名：青木 徹

ローマ字氏名：Aoki Toru

所属研究機関名：静岡大学

部局名：電子工学研究所

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：10283350

研究分担者氏名：本田 善央

ローマ字氏名：Honda Yoshio

所属研究機関名：名古屋大学

部局名：未来材料・システム研究所

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：60362274

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：天野 浩

ローマ字氏名：Amano Hiroshi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。