

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 22 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25242048

研究課題名(和文) Si基板上的CdTe成長層を用いた医療用高性能大面積X線ビデオカメラの開発

研究課題名(英文) Development of high performance large size x-ray video camera using CdTe layers grown on Si substrates

研究代表者

安田 和人 (Yasuda, Kazuhito)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60182333

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 22,900,000円

研究成果の概要(和文)：x線動画観察可能な超高感度大面積のビデオカメラの実現を目的として、アバランシフォトダイオード(APD)を2次元に配列した大面積のアレイ型放射線画像検出器の製作について検討した。APDはp+-CdTe/p-CdTe/n-CdTe/n+-Si構造であり、有機金属気相成長法によるSi基板上的単結晶厚膜CdTe成長層を用いて製作する。暗電流が少なく、アレイ面内で均一な増倍率分布をもつ高性能APDアレイの実現に不可欠な高品質大面積のCdTe層を成長するため、Si基板の成長前処理とCdTe層成長条件を最適化した。さらにAPDの製作方法についても改善を行った。

研究成果の概要(英文)：Development of high performance x-ray video camera, which consists of 2-dimensional avalanche photodiode (APD) arrays, has been studied. The APDs with structure of p+-CdTe/p-CdTe/n-CdTe/n+-Si were fabricated using single crystal CdTe layers grown on Si substrates by metalorganic vapor phase epitaxy. To realize high performance APD arrays, those have low dark current and uniform distribution of multiplication, optimizations of growth procedures of CdTe layers, and improvement of fabrication process have been carried out.

研究分野：半導体工学

キーワード：放射線検出器 CdTe エピタキシャル成長 電子デバイス

1. 研究開始当初の背景

医療用 X 線撮影装置では装置の小型化、デジタル画像処理による診断精度と診断速度の向上を目的として、フラットパネル型固体画像検出器の開発が急速に進められている。これら画像検出装置には、入射 X 線による CsI や NaI 等のシンチレーターの発光を光検出器で検出し画像化する間接型検出装置や、X 線光子を a-Se 等の半導体多結晶光電変換膜で直接電子正孔対に変換して検出を行う直接型の画像検出装置があり、既にいずれも実用段階に達している。しかしながらこれら画像検出器は静止画観察では高い検出感度と画像分解能が達成されているが、低い X 線照射量における動画観察についてはその性能は不十分であり改善が必要である。しかし、現状における上記の固体画像検出器の検出性能は既に限界に達しており、その性能向上によって上記の検出器を実現することは不可能である

2. 研究の目的

本研究は従来の X 線動画観察装置の問題を解決し、低線量下でも高感度かつ高速で高精細の動画観察が可能な新規構造のフラットパネル型固体画像検出器の開発を目指し、その基礎となる技術開発を行う。ここではまず X 線光子に対する高い光電変換特性を持つと共に、検出器自体に信号増幅機能を持った検出器素子を開発し、さらにその素子を 2 次元に配列したアレイ型画像検出器の実現を図る。

入射光子の検出と共にその検出信号を増幅する機能を持つ検出器にアパランシフォトダイオード (APD) がある。APD では逆方向バイアスにより空乏層内に高電界領域を形成し、そこで入射光光子によって発生したキャリアを雪崩増倍機構によって増倍するものであり、高感度かつ低雑音で光検出ができる。既に APD は Si、InP/InGaAs 等で製作されており、光通信の光検出器や高感度光検出器として実用化されている。しかし Si や InP/InGaAs は X 線に対する吸収断面積が小さく光電変換効率が低いいため、これらの APD では X 線検出は不可能である。

X 線光子に対して高い吸収効率と光電変換特性を持つ半導体材料に CdTe がある。CdTe は X 線 線に対して大きな吸収断面積を持ち、また禁制帯幅が大きいいため暗電流が少ない特徴があり、既にバルク CdTe 単結晶を用いた放射線検出器が実用化されている。しかし CdTe バルク結晶は、伝導型やキャリア密度等の電気特性の制御が不可能、均一な電気特性を持つ結晶が得難い、さらに結晶が極めて脆いため取り扱いが困難、等の問題があるため、バルク CdTe 結晶を用いて APD を製作することは不可能である。

本研究は上記のバルク CdTe 結晶の問題点を Si 基板上に成長した CdTe 層によって克服し、X 線検出が可能な CdTe APD を開発すると共に、その APD を 2 次元に配列した X 線動画観察可

能な検出器の実現することが最終目的である。

3. 研究の方法

CdTe APD は研究代表者らが独自に開発した、有機金属気相成長法による Si 基板上に成長した単結晶の厚膜 CdTe 成長層を用いて製作する。

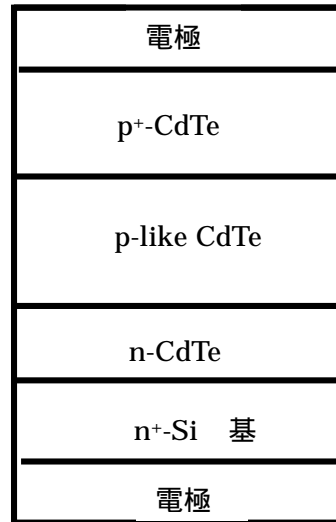


図-1 APD の構造

製作する APD の構造を図 - 1 に示す。この APD は p⁺-CdTe/p-like CdTe/n-CdTe/n⁺-Si 構造であり、以下の手順で APD アレイを製作する。まず CdTe 層の成長では、n⁺-Si 基板上に成長前処理を施した後、ヨウ素ドーピングによる n-CdTe 層を成長する、その後 n-CdTe 層にアニール処理を施し Si と CdTe の熱膨張係数差による歪みを緩和させる。その後アンドーピング p-like CdTe 層、砒素ドーピングによる p⁺-CdTe を再成長する。その後、得られた CdTe/Si 層の表面と裏面に電極を形成した後、CdTe 層側を n-CdTe 層中までメサエッチングして APD アレイを製作する。

4. 研究成果

目的とする上記の APD を実現するためには逆バイアスにより p-like CdTe 層中の電界を電子及び正孔の衝突電離閾値電界以上に高くする必要がある。そのためには APD には 200V 以上の高い逆バイアス電圧を印加する必要がある、その逆バイアス状態における APD の暗電流を極力低減する必要がある。

また APD アレイを実現するためには、個々の APD の増倍率分布が均一であることと共に、すべての APD の増倍特性が均一であることが必要である。これら 2 つの均一性を達成するためには、CdTe 成長層の膜厚分布を均一化すると共に、CdTe 成長層の表面モフォロジーを均一化する必要がある。また目的とする APD を実現するためには、最表面側に As ドーピングによる低抵抗の p⁺-CdTe 層を成長する必要があるが、これまで Si 基板上の CdTe 層への As

ドーピング特性は未検討であった。そこで新たにAsドーピング特性についても検討を行った。

ここでは上記の、(1) APD 暗電流の低減、(2) CdTe 成長層の膜厚分布及び CdTe 成長層の表面モフォロジーの均一化、(3) CdTe/Si への As ドーピング特性、に関して検討結果の概要について述べる。

(1) APD 暗電流の低減

これまで代表者らは目的とする APD の構造で、最表面の p⁺-CdTe 成長層を除いた、p-like CdTe/n-CdTe/n⁺-Si 構造のダイオード型放射線検出器の製作とその特性評価を行ってきた。その間にこのダイオード型検出器暗電流は p-like CdTe 層や n-CdTe 層の成長条件の改善と、検出器製作技術の改良により低減が見込めることを既に見出していた。また検出器暗電流の低減により線エネルギーの識別能力を向上できることも確認していた。本研究で目的とする APD でも暗電流の発生機構はこれまで検討してきたダイオード型検出器と同様である。そこでこれまでの検討結果を踏まえて、引き続き p-like CdTe /n-CdTe /n⁺-Si 構造の検出器の製作と、その特性評価を通じて APD 暗電流の低減を検討した。ここでは以下の2つの検討結果について述べる。

CdTe 層成長条件の改善。

Si 基板上に単結晶 CdTe 層を成長するためには、Si 基板の成長前処理が不可欠である。しかしこれまでは前処理後の Si 基板表面状態の再現性に課題があり、成長層の多結晶化や成長層の剥離が発生する場合があった。そこで Si 基板の成長前処理の条件を再検討した。その結果 Si 基板の前処理時における処理温度と水素圧力などの処理条件を最適化し、CdTe 成長層の基板からの剥離や多結晶化を防止すると共に、CdTe 層成長の結晶性を向上した。さらに、n-CdTe 層及び p-like CdTe 層の成長条件についても再検討を行い、それら各 CdTe 層の成長温度と成長原料供給量を最適化し、成長層結晶性と電気特性の再現性

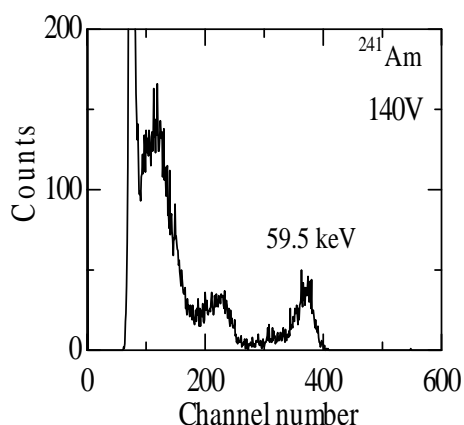


図 - 2 線検出スペクトル

を向上した。

ダイオード製作技術の改良。

新たにメサエッチング用の HBr 系エッチング液を開発した。従来 CdTe のエッチングには Br-メタノールが用いられてきたが、エッチング後 CdTe 表面リーク電流が増加する問題があった。しかし HBr 系のエッチング液では表面リーク電流を低減できることを見出した。また HBr 系はレジストを浸食しないため、フォトリソをエッチング用マスクに使用できることがわかり、ADP 製作プロセスが著しく簡易化できるようになり、検出器製作技術として大きな成果が得られた。

上記の検討の結果、検出器暗電流を大幅に低減できた。現状における代表的な暗電流値は、逆バイアス 100V において数 nA 以下 (ダイオード面積 1.13x1.13mm²) である。図-2 に製作した検出器による ²⁴¹Am の線検出特性の一例を示す。この結果から 100 及び 200ch 付近に Am の線ピークと CdTe のエスケープピークが明瞭に分離して検出できていることがわかる。これらのピークは従来識別不可能であったが、暗電流を低減したことにより、逆バイアス電圧を 140V まで印加可能となり、分解能が向上した結果識別可能となった。しかし目的とする APD では、逆バイアス電圧は 200V 以上印加することが必要と見積もられ、今後さらに検出器暗電流の低減化を図る必要がある。

(2) CdTe 成長層の膜厚分布、及び CdTe 成長層の表面モフォロジーの均一化

従来 p-like CdTe 層の成長は 4~40 時間と長時間成長を行っていたが、成長層の膜厚分布は不均一となり、また表面モフォロジーも不均一であった。そこで成長時の基板表面への原料ガス導入方法の改善を図り、基板表面における膜厚分布の均一化を検討した。具体的には基板上に 3 箇所原料ガス導入口を設け、各導入口からの原料流量を独立して制御することにより、基板表面における膜厚分布を均一化した。その結果基板サイズ 25 x 25 mm² の全面にわたってほぼ均一な成長層厚さの CdTe 層が成長できるようになった。また成長層表面モフォロジーについても成長温度と原料供給比率を最適化した結果、成長層全面でほぼ均一な表面モフォロジーが得られるようになった。

(3) CdTe/Si への As ドーピング特性

既に GaAs 基板上の CdTe 成長層については As ドーピング特性の検討を行い、正孔密度制御技術を確立していた。しかしながら Si 基板上の CdTe 層への As ドーピング特性は未解明であった。そのため新たにドーピング特性に関する検討を行い、既に得ていた GaAs 基板上での特性と比較検討した。その結果 Si 基板上では As の活性化率が GaAs 基板上と比較して、約 1 桁低下することがわかった。この結果は、Si 基板上では、GaAs 基板上とは反対に CdTe 層

に引っ張り応力が加わるためと考えられる。今後はさらにドーピング条件や CdTe 層の厚さを変化して、ドーピング機構を明らかにすると共に、最適なドーピング条件に関する検討を実施する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)

1. M.Niraula, K.Yasuda, N.Takai, 他 7 名, 2 番目, "Surface processing of CdTe detectors using hydrogen bromide based etching solution", IEEE Electron Device Letters, 査読有, 16 (2015) 856-858, DOI: 10.1109/LED.2015.2450835
2. M.Niraula, K.Yasuda, H.Yamashita, 他 7 名, 2 番目, "Vapor-phase epitaxial growth of thick single crystal CdTe on Si substrate for X-ray and gamma-ray spectroscopic detector development", Phys. Status Solid, 査読有, C11 (2014) 1333-1336, DOI: 10.1002/pspc.201300559
3. K.Yasuda, M.Niraula, Y.Wajima, 他 7 名, 1 番目, "Development of nuclear radiation detectors using thick single-crystal CdTe layers grown on (211) p+-Si substrates by MOVPE", J. Electron Materials, 査読有, 43 (2014) 2860-2863, DOI: 10.1007/s11664-014-3132-3
4. M.Niraula, K.Yasuda, H.Yamashita, 他 7 名, 2 番目, "Development of large-area imaging arrays using epitaxially grown thick single crystal CdTe layers on Si substrates", IEEE Trans. Nucl. Sci., 査読有, 61 (2014) 2555-2558, DOI: 10.1109/TNS.2014.2347374
5. K.Yasuda, M.Niraula, S.Namba, 他 5 名, 1 番目, "Post growth annealing of CdTe layers grown on Si substrates by metalorganic vapor phase epitaxy", J. Electron. Materials, 査読有, 42 (2013), 3125-3128, DOI: 10.1007/s11664-013-2680-2
6. M.Niraula, K.Yasuda, Y.Wajima, 他 7 名, 2 番目, "Charge transport properties of p-CdTe/n-CdTe/n⁺-Si diode type nuclear radiation detectors based on metalorganic vapor phase epitaxy grown

epilayers, J. Appl. Phys., 査読有, 114 (2013) 164510-164515, DOI: 10.1063/1.4828479

[学会発表](計 11 件)

1. 坪田真太郎, 安田和人, ニラウラマダン, 他 7 名, "MOVPE 法による(211)CdTe/Si 成長層のエッチピット評価", 2016 第 63 回応用物理学会春期学術講演会(東工大 大岡山キャンパス, 東京)(2016)3 月 22 日
2. 小島将弘, 安田和人, ニラウラマダン, 他 7 名, "MOVPE 法による(211)Si 基板上の As ドープ CdTe 層のフォトルミネッセンス特性", 2016 第 63 回応用物理学会春期学術講演会(東工大 大岡山キャンパス, 東京)(2016)3 月 22 日
3. 北川翔三, 安田和人, ニラウラマダン, 他 7 名, "MOVPE 法による(211)及び(100)Si 基板上の CdTe 成長層のフォトルミネッセンス特性", 2016 第 63 回応用物理学会春期学術講演会(東工大 大岡山キャンパス, 東京)(2016)3 月 22 日
4. M.Niraula, K.Yasuda, S.kono, 他 6 名, "Characterization of large-area spectroscopic imaging array fabricated using epitaxially grown thick single crystal CdTe layers on Si substrates", IEEE 2015 22nd International Workshop on Room Temperature Semiconductor X-ray and Gamma Ray Detectors, (San Diego, USA) (2015) Nov. 4
5. M.Niraula, K.Yasuda, Y,Ito, 他 6 名, "Study of CdTe surface processed with hydrogen bromide based etching solution", IEEE 2015 22nd International Workshop on Room Temperature Semiconductor X-ray and Gamma Ray Detectors, (San Diego, USA) (2015) Nov. 4
6. 神野悟史, 安田和人, ニラウラマダン, 他 8 名, "HBr 系エッチング液による CdTe 検出器の表面処理の検討", 2015 春期第 62 回応用物理学関係連合講演会(東海大, 湘南キャンパス, 神奈川)(2015) 3 月 13 日
7. 松本雅彦, 安田和人, ニラウラマダン, 他 8 名, "MOVPE 法による大面積 CdTe X 線・線画像検出器に関する研究", 2014 秋期応用物理学会学術講演会(北大, 札幌, 北海道)(2014) 9 月 17 日
8. 高井紀明, ニラウラマダン, 安田和人,

他 10 名, “ MOVPE 法による CdTe/Si 厚膜層を用いたエネルギー識別能力を持つ X 線線画像検出器の開発 (III), 2014 春期第 61 回応用物理学関係連合講演会(青山学院, 相模原キャンパス, 神奈川) (2014) 3 月 20 日

9. M.Niraula, K.Yasuda, H.Yamashita, 他 7 名, “ Development of large-area imaging arrays using epitaxially grown thick single crystal CdTe layers on Si substrates ”, IEEE 2013 20th International Workshop on Room Temperature Semiconductor X-ray and Gamma Ray Detectors, (Seoul, Korea), (2013) Oct.31 **(Invited)**
10. K.Yasuda, M.Niraula, Y.Wajima, 他 7 名 “ Development of nuclear-radiation detectors using thick single-crystal CdTe layers grown on (211) p+-Si substrates by MOVPE ”, 2013 US Workshop on the Phys. Chem. II-VI Materials, (Chicago, USA), (2013) Oct. 2
11. M.Niraula, K.Yasuda, H.Yamashita, 他 7 名, “ Vapor-phase epitaxial growth of thick single crystal CdTe on Si substrate for X-ray and gamma-ray spectroscopic detector development ”, The 16th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials, (Nagahama Royal Hotel, Nagahama, Shiga) (2013) Sep. 14

〔その他〕

ホームページ等

<http://yasuda.web.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安田 和人 (YASUDA, Kazuhito)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：6 0 1 8 2 3 3 3

(2) 研究分担者

ニラウラ マダン (NIRAULA, Madan)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：2 0 3 4 5 9 4 5

(3) 連携研究者

鈴木 和彦 (SUZUKI, Kazuhiko)
北海道科学大学・工学部・教授
研究者番号：3 0 2 2 6 5 0 0
(平成 27 年度より連携研究者)