

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2015

課題番号：24686014

研究課題名(和文) 族窒化物半導体を用いた中性子検出半導体の開発

研究課題名(英文) Development of group-III nitride double polar selective area growth process and fabrication of nanostructure device

研究代表者

中野 貴之 (Takayuki, Nakano)

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) 20,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、III族窒化物半導体を用いて次世代中性子検出器の開発を行った。中性子捕獲断面積が大きいGd原子とB原子を利用したGdGaNおよびBGaNを提案し検討を行った。GdGaNに関しては、Gd原料の低い飽和蒸気圧などが原因で高品質な結晶成長の実現には至らなかった。BGaNは有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法を用いた結晶成長技術の開発によって、BNモル分率が約1%のBGaNの作製を実現した。作製したBGaN薄膜を用いて放射線検出特性評価を行い、中性子検出を実現した。また、デバイス作製に向けたIII族窒化物の放射線検出特性評価を実施し、移動度寿命積などのデータを得るに至った。

研究成果の概要(英文)：In this research, the development of novel neutron detector using group-III nitride semiconductor is carried out. At first, we proposed GdGaN and BGaN as neutron detector material, because Ga atom and B atom have large neutron capture cross sectional area. In the case of GdGaN, fabrication of high quality GdGaN crystal was not achieved, because Gd source gases supply is difficult by low saturated vapor pressure of that. In the case of BGaN crystal growth, the fabrication of BGaN epitaxial layer is achieved, and BN mole fraction of BGaN was about 1%. When the radiation detection measurement using the BGaN Schottky diode was carried out, detection signal by capturing neutron was observed. This result indicate that our proposal is correctly. Moreover, we evaluated the characteristics of radiation detection by group-III nitride semiconductor, and we derived mobility lifetime products of GaN in radiation detection.

研究分野：結晶工学

キーワード：中性子検出 半導体検出器 III族窒化物半導体 エピタキシャル成長 放射線検出特性

1. 研究開始当初の背景

近年、医療分野やセキュリティ分野などの様々な分野において放射線を用いた検出器の利用が拡大しており、更新しい検出技術として中性子イメージングが期待されている。中性子検出の実現に向けては Gd 原子や B 原子などの熱中性子捕獲断面積が大きな原子を利用した中性子の捕獲と、捕獲時に起こる核反応によって生成した γ 線や β 線を更に検出する機構が必要であり、シンチレーターなどの機構が用いられている。しかしながら、 γ 線は薄膜中の飛程距離が数 μm と短いため中性子捕獲に必要な薄膜から取り出せる γ 線は生成された γ 線に比べて少ない値となり効率が下がる傾向にある。また、 β 線では中性子より自己発生する β 線が雰囲気中に多数存在するため、中性子捕獲による信号を弁別することが難しい。そこで、本研究では、 β 線に感度が小さい GaN と中性子捕獲元素である Gd 原子や B 原子を含む、GdN および BN を混晶させた、GdGaN および BGaN を作製し空乏層中にて中性子の捕獲および、核反応にて発生した β 線や内部転換電子を検出することで単体材料中にて中性子捕獲から信号検出まで行うことを提案した。この提案の実現に向け、本研究では、GdGaN および BGaN の結晶成長の検討と中性子検出機構の検証を実施した。

2. 研究の目的

現在、中性子検出器は主に ^3He ガスを持ちチア計数管が主流として用いられており、その検出特性は非常に優れていることから他の検出器があまり利用されていない状況である。しかしながら、近年の He ガスの枯渇やイメージング技術に対する要望などからシンチレーターや半導体検出器の実用化が期待されている。そこで本研究では、次世代の中性子検出器として半導体検出器を材料から検討することを提案し、中性子検出に重要な β 線との弁別が可能となるデバイスを提案し検討した。具体的に提案した材料は、青色 LED など注目されている III 族窒化物半導体に中性子捕獲断面積が大きい元素である B や Gd を混晶させた BGaN および GdGaN 半導体結晶を提案している。GaN などに代表される III 族窒化物半導体は構成する原子番号が小さいため、 β 線に対する感度が低く中性子の自己崩壊による β 線を検出しないためノイズ信号が検出されにくい。更に GaN などの III 族窒化物はワイドギャップ半導体材料であるため熱雑音特性に優れており、検出時における熱雑音によるノイズも少なく高 S/N 比の検出が期待できる。このような特性を持つ GaN に中性子捕獲元素である B や Gd 原子を混晶化させ、中性子捕獲時に発生する β 線や内部転換電子を検出することで、空乏層中で電子を生成し信号検出に至るといった手法である。本研究においては、本提案内容の可能性について検討すること

で中性子半導体検出器に適した材料の提案を行う。

更に、本研究にて提案している BGaN および GdGaN はそれぞれ BN および GdN と GaN の混晶材料であるが、GdN や BN はそれぞれ NaCl 型と閃亜鉛鉱型結晶構造が安定構造であり、母体材料となる GaN のウルツ鉱型結晶構造とは異なっていることから高品質な結晶の作製が困難である。III 族窒化物結晶の結晶成長技術として一般的な有機金属気相成長(MOVPE)法を用いて、結晶成長に関する検討を行い高品質な GdGaN および BGaN 結晶作製の実現を目指した。特に、結晶成長メカニズムにおける吸着脱離過程の理解が重要と考えており、成長圧力やテラス幅などが結晶成長に与える影響について検討を行うことでデバイス化可能な結晶作製方法を導出する。これらの検討により、中性子半導体検出の可能性と最も適したデバイス構造の提案を行うことが本研究の目的である。

3. 研究の方法

BGaN および GdGaN の作製は MOVPE 法を用いてサファイア(Al_2O_3)基板上へ GaN 層を形成した後に成長を行った。Ga、B、Gd、N の原料にはそれぞれトリメチルガリウム(TMGa)、トリエチルボロン(TEB)、トリシクロペンタジエニルガドリニウム(Cp_3Gd)、アンモニア(NH_3)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 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、作製した薄膜に電極を形成し、各放射線照射時における IV 測定、エネルギースペクトル測定などを行った。また、母体材料となる GaN の放射線検出特性についても理解するため pn ダイオードを用いたエネルギースペクトル測定を行い、ノイズとなる β 線などに対して検出感度がないことなどを評価した。

4. 研究成果

(1)GdGaN 結晶成長技術の検討

最初に中性子捕獲断面積が最も大きい元素である Gd に注目し、GdGaN の結晶成長を試みた。 Cp_3Gd を原料に用いてバブリング流量を変化させて結晶成長を行った。TMGa バブリング流量 1.6 sccm に対して Cp_3Gd バブリング流量を 200 sccm に設定して成長を行った場合に XRD 測定において約 0.5% の GdN モル分率の GdGaN の作製を実現した。しかしながら、 Cp_3Gd の飽和蒸気圧の低さからガス流れを一定に保ちながらの供給量の増加が困難であることから、高温供給ラインによる原料供給について検討を行った。180 にてバブリングが可能な供給ラインを構築し、高温供給ラインを用いた結晶成長を実施した。しかしながら、バブリングガスの高温化

によって気相反応が活発になり GdGaN の成長が困難であった。Gd 高温供給ラインを用いた結晶成長では、結晶成長装置のチャンパー構成やガス供給システムの根本的な変更が必要であり、現状においては実現性や改造に伴う費用などの問題から GdGaN 結晶成長は困難であり BGaN 結晶成長による開発に注力する判断に至った。

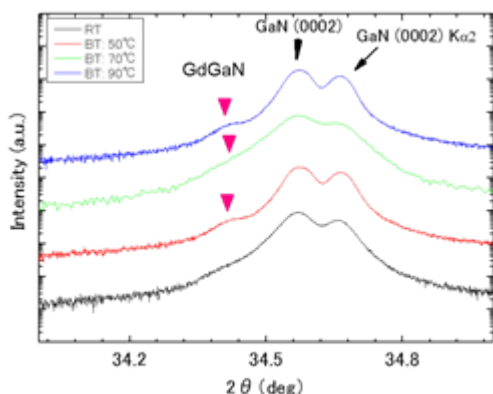


図 1、バブリング温度を変化させて成長を行った GdGaN の XRD 測定結果

(2)BGaN 結晶成長技術の検討

中性子捕獲断面積が Gd に次いで大きい B 原子を用いるために BGaN 結晶成長を実施した。図 2 に成長圧力を変化させて成長した BGaN の表面 SEM 像を示す。圧力を低圧にすることによって平坦性が向上していることが確認できる。これは圧力が高い領域では、気相中の平均自由行程が短いため、B 原子が他の原子と気相中で反応したためだと考えられる。低圧にすることによってエピタキシャル成長が安定し、表面平坦性が向上し 70Torr の成長では B 混入による格子定数の減少により引っ張り歪が増大してクラックが発生していることがわかる。つまり、基板情報を引き継いだ結晶成長が行われていることを示している。

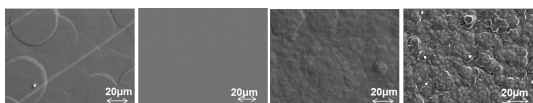


図 2、各成長圧力にて成長した BGaN 薄膜の表面 SEM 像：左から成長圧力 70、100、150、200 Torr

更に気相反応の影響を調べるために、NH₃ 流量を変化させて結晶成長を行った。作製した BGaN 薄膜の XRD 測定結果を図 3 に示す。B 原料である TEB の流量および Ga 原料である TMGa の流量は変化させていないため、全ての原料が結晶成長に寄与している場合には、同じ組成の BGaN が形成されるはずであるが NH₃ 流量の増加に伴い BGaN ピークが低角側にシフトしており、BN モル分率が減少していることが確認できた。この結果は、気相にて B 原料が反応したため基板との配向性

が低い成長が増加したためだと考えられる。またキャリアガスを N₂ から H₂ に変更して成長を行った場合は、BGaN 由来のピークは確認されず、GaN ピークのみが検出される結果となった。これは H₂ キャリアガスにより気相反応が活発になったため、BN 由来の物質が全て配向性を持たない薄膜として形成されたためだと考えられる。このような結果より、BGaN 成長においては気相における寄生反応の抑制が非常に重要な系であることが確認できた。

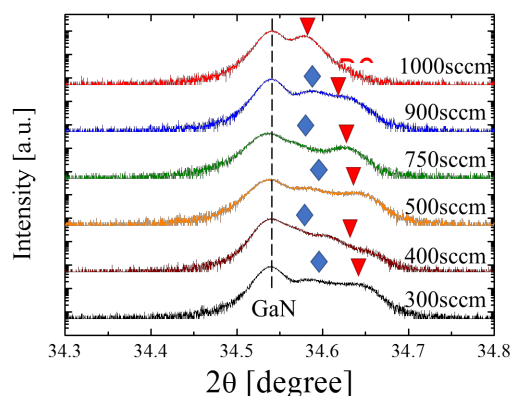


図 3、各 NH₃ 流量にて作製した BGaN 薄膜の XRD 測定結果

更に、表面拡散について検討するために基板 off 角度を変化させて BGaN 結晶成長を実施した。作製した BGaN 薄膜を XRD 測定により評価を行ったところ図 4 に示す結果を得た。off 角度を増加させることにより BGaN ピークが広角側にシフトしており、off 角度の増加によって BN モル分率が増加していることが確認できる。また表面ラフネスを評価したところ、off 角度の増加により表面平坦性が向上していることがわかった。これらの結果と成長温度が拡散律速領域であることからテラス上で反応して核形成をした BGaN は格子定数の違いから基板に配向しておらず、異なる配向性の結晶を形成しており 0° off 基板などにおいては BGaN 薄膜の XRD ピークが観察されなかったと考えられる。また、off 角度が増加することによってテラス幅が短くなることでステップ端での取り込みが増加し BN モル分率が向上したと考えられる。これらの結果より、BGaN はテラス上での初期核形成を抑制しステップエッジでの取り込みを増やすような成長を行う必要があると考えられる。

更に、各種条件にて成長した BGaN 薄膜の表面が気相反応や初期核形成により荒れてしまうため、200nm の BGaN を成長後に 10nm の GaN を成長することで表面平坦性の向上および歪の補償を行った。従来よりも高い TEB/(TMGa+TEB) 比にて通常シーケンスおよび TEB パルスシーケンスにて成長を行った表面 SEM 像を図 5 に示す。通常成長では表面が荒れてしまうのに対してパルスシーケンスを用いることで平坦な表面の形成を

実現した。また、SIMS と XRD を用いて BN モル分率を測定した結果、TEB パルス供給にて作製した B GaN 薄膜の BN モル分率は 1.2% (SIMS) 0.8% (XRD) となった。この違いに関しては SIMS 測定では一部の配向性が異なる B GaN 薄膜を検出しているため c 軸方向の結晶の格子定数にて算出する B GaN とは異なる結果が得られたものだと考えられる。

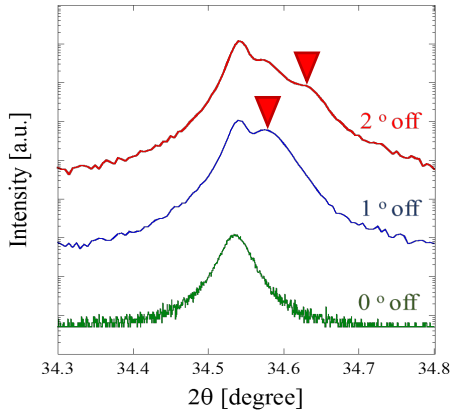


図 4、各 off 角度基板上へ成長した B GaN 薄膜の XRD 測定結果

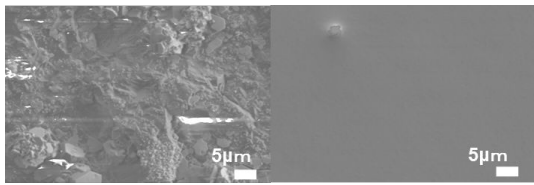


図 5、通常シーケンス (左図) および TEB パルスシーケンス (右図) にて作製した B GaN 薄膜の表面 SEM 像

(3) B GaN 薄膜を用いた放射線検出特性評価

前項にて作製した B GaN 薄膜を用いてショットキーダイオードを作製し、放射線特性評価を行った。図 6 に各印加電圧にて測定した電流値の時間変化を示す。放射線未照射時および α 線未照射時において電流値の変化がなかったのに対して α 線照射時には電流値が上昇したことから B GaN 薄膜は α 線には検出感度がなく、 γ 線に検出感度があることが確認できた。この結果は本提案の内容と一致しており、中性子検出デバイスとしてノイズ信号が少ないことが確認できた。

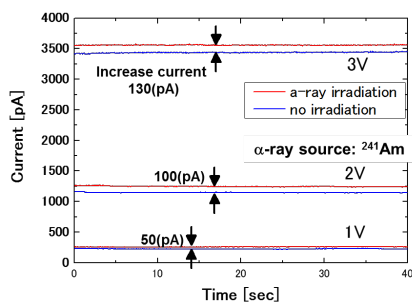


図 6、B GaN 薄膜を用いた未照射時 (青線) および α 線照射時 (赤線) の IVt 測定結果

更に、本デバイスを用いて中性子照射実験を行った。結果を図 7 に示す。中性子捕獲時において放出される電流をチャージアンプにて増幅させオシロスコープにて観測した結果である。本結果より、B GaN 薄膜を用いて中性子検出を検出することが可能であることを明らかにした。

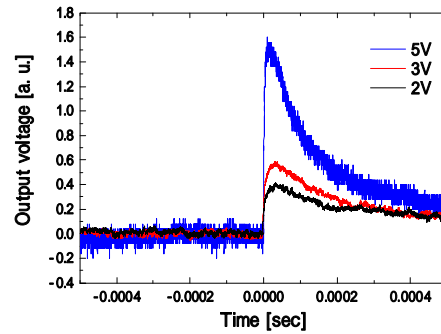


図 7、B GaN 薄膜による中性子捕獲検出信号 (チャージアンプによる信号増幅をオシロスコープにて検出)

(4) GaN 放射線検出特性の詳細評価

B GaN 半導体結晶の母体材料となる GaN の中性子検出特性について詳細な特性評価を行った。B GaN を用いた中性子検出機構において中性子捕獲後に γ 線検出によって信号検出を行うことと、 γ 線に対して検出感度が低いためにノイズ信号がないことが特徴であり、本特性について詳細な検討により評価を行った。

MOVPE 法により pn 接合 GaN ダイオードを作製した。作製した GaN ダイオードを用いて各放射線照射条件下においてエネルギースペクトル測定を行った。 γ 線 (Cs)、 α 線 (Am)、中性子線 (Cf) を用いた場合の測定結果を図 8 に示す。 γ 線および中性子線を照射した場合にはエネルギースペクトルを観測できなかったが、 α 線照射時のみエネルギースペクトルを検出することを実現した。この結果は GaN が γ 線に対しては検出感度が高く、 α 線および中性子線に対しては検出感度が低いことを示している。この結果より GaN を母体材料として使用した B GaN はノイズ γ 線に対する検出感度が低いことが確認できた。

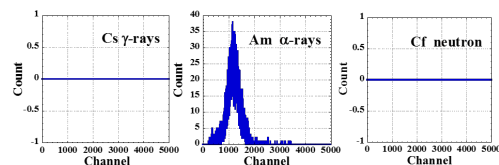


図 8、各放射線照射時における pn 接合 GaN エネルギースペクトル測定結果 (左より γ 線: Cs、 α 線: Am、中性子線: Cf)

更に放射線検出感度について詳細に検討を行うために印加電圧を変化させてエネルギースペクトル測定を行った。各印加電圧で

の線エネルギースペクトルを図9に示す。印加電圧を増加させることでエネルギースペクトルが高チャンネル（高エネルギー）側にシフトしていることが確認できた。これは印加電圧の増加により有感層領域および電界が変化したためである。この測定結果におけるピーク位置と印加電圧の関係からヘクトの式を用いてフィッティングを行った。ピーク位置の電圧依存性およびフィッティング結果を図10に示す。得られたフィッティング結果より線検出時における移動度寿命積の導出を行ったところ GaN ダイオードの移動度寿命積は $4.6 \times 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{V}]$ であることが確認できた。この結果は GaN を母体材料とした放射線検出デバイスを設計するうえで非常に重要なパラメーターであり、今後のデバイス設計の指針の一つになると考えられる。

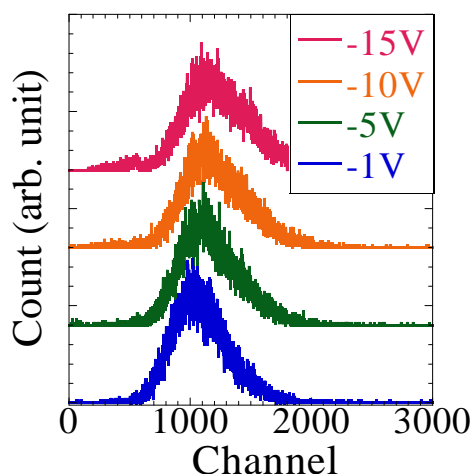


図9、各印加電圧下における線エネルギースペクトル測定結果

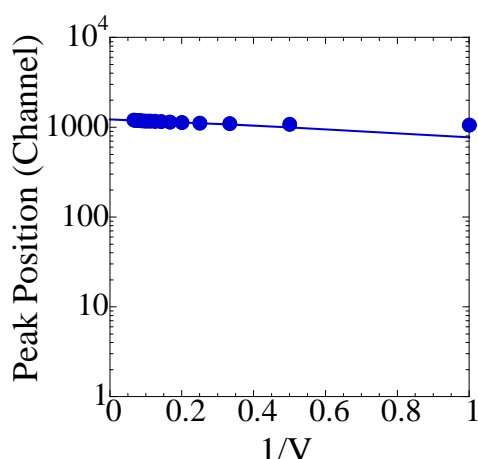


図10、エネルギースペクトルピーク位置の電圧依存性およびフィッティング結果

(5)まとめと考察

本研究では、中性子半導体検出材料として B Ga N を提案し、中性子検出半導体の作製に向けて半導体結晶成長技術の開発および放射線検出特性の評価を行った。B Ga N 結晶成

長については B 原子が他の族原子よりも小さいため結晶成長が困難であり、テラス上で形成された BN および B Ga N 初期核は異なる配向性を持った薄膜になっているなどの結晶成長を阻害する要因について明らかにした。また、表面劣化を抑制するために Ga N 成長層を挿入することにより平坦性が補償され高品質な薄膜形成を実現した。このようにして作製した B Ga N 薄膜を用いて放射線検出特性を評価したところ、B Ga N 薄膜は線および中性子線に対して感度があることを確認した。これらの結果より、本提案内容である B Ga N を用いた中性子検出デバイスの原理については実証された。また、デバイス設計に必要な Ga N の放射線検出特性についても評価を行い、移動度寿命積を導出するに至っている。以上の結果より、本提案における B Ga N 薄膜は新規中性子検出デバイスと利用可能であり、中性子イメージングセンサーの実現に向けた可能性を持つ材料であることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- [1] Kohei Ueyama, Hidenori Mimura, Yoku Inoue, Toru Aoki, and Takayuki Nakano, "Effect of substrate offcut angle on B Ga N epitaxial growth", Jpn. J. Appl. Phys. **55** (2016) 05FD05, 査読有
- [2] 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 Ga N pn diode", Jpn. J. Appl. Phys. **55** (2016) 05FJ02, 査読有
- [3] Katsuhiko Atsumi, Yoku Inoue, Hidenori Mimura, Toru Aoki, and Takayuki Nakano; "Neutron detection using boron gallium nitride semiconductor material", APL Mater. **2**, 032106 (2014), 査読有
- [4] Yohei Fujita, Yasushi Takano, Yoku Inoue, Masatomo Sumiya, Shunro Fuke and Takayuki Nakano; "Double polar selective area growth of Ga N MOVPE by using carbon mask layers", Jpn. J. Appl. Phys., **52** (2013) 08JB26, 査読有

〔学会発表〕(計 47 件)

- [1] Mutsuhito Sugiura, Maki Kushimoto, Tadashi Mitsunari, Kohei Yamashita, Yoshio Honda, Hiroshi Amano, Yoku Inoue, Hidenori Mimura, Toru Aoki, and Takayuki Nakano, "Evaluation of radiation detection characteristics for Ga N diode", Tu-B53, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6), November 8-13, 2015, Act City Hamamatsu, Hamamatsu, Japan

- [2] Kohei Ueyama, Hidenori Mimura, Yoku Inoue, Toru Aoki, and Takayuki Nakano, "Characterization of fabricated BGaN films at each growth conditions", We-A42, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6), November 8-13, 2015, Act City Hamamatsu, Hamamatsu, Japan
- [3] M. Sugiura, K. Atsumi, Y. Inoue, H. Mimura, T. Aoki, T. Nakano, "Evaluation of Radiation Detection Characteristic for GaN Semiconductor Material", IEEE Nuclear Science symposium & Medical Imaging Conference; 21st Symposium on Room-Temperature Semiconductor X-ray and Gamma-ray Detectors, R05-3, 8-15 November 2014, Washington State Convention Center, Seattle, WA USA
- [4] Takayuki Nakano, Yoku Inoue, Hidenori Mimura, Toru Aoki, "Fabrication and Development of BGaN Device for the Novel Neutron Semiconductor Detector", IEEE Nuclear Science symposium & Medical Imaging Conference; 21st Symposium on Room-Temperature Semiconductor X-ray and Gamma-ray Detectors, J01-5, 8-15 November 2014, Washington State Convention Center, Seattle, WA USA, (*Invited talk*)
- [5] Takayuki Nakano, Yoku Inoue, Hidenori Mimura, Toru Aoki, "Fabrication of BGaN semiconductor device for neutron detection", The 21st International of The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry (SPACC) Symposium, October 31 - November 3, 2014, Shinjuku, Tokyo, Japan, (*Invited talk*)
- [6] Takayuki Nakano, Hidenori Mimura, Yoku Inoue, Toru Aoki; "Investigation of novel neutron detector by using BGaN semiconductor material", The Third International Conference on Materials, Science and Environments (ICMEE'14), IN-4 (invited), July 01-03, 2014, Honolulu, Hawaii, USA, (*Invited talk*)
- [7] Takayuki Nakano, "Novel neutron detection system by using group-III nitride semiconductor", 2014 International Workshop on Advanced Nanovision Science, January 20-21 2014, Shizuoka University, Japan, (*Invited talk*)
- [8] Katsuhiko Atsumi, Hidenori Mimura, Yoku Inoue, Toru Aoki, Takayuki Nakano; "The Characteristic of Radiation Detection Property for GaN and BGaN", 2013 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, and Workshop on Room-Temperature Semiconductor X-Ray and Gamma-Ray Detectors (NSS/MIC/RTSD), R11-3, COEX Convention Center, Seoul, Korea, October 27 - November 2, 2013
- [9] Katsuhiko Atsumi, Kosugi Naohumi, Aki Miyake, Hidenori Mimura, Yoku Inoue, Toru Aoki, Takayuki Nakano; "New neutron detector by using semiconductor BGaN", 2013 SPIE Optics + Photonics, 8852-51, San Diego Convention Center, San Diego, California, USA, 25-29 August, 2013
- [10] Takayuki Nakano, Katsuhiko Atsumi, Hisashi Kaneko, Hidenori Mimura, Yoku Inoue, Toru Aoki; "Investigation of neutron semiconductor detector by using BGaN", 2013 MRS Spring Meeting, WW9.03, San Francisco, California, USA, April 1-5, 2013
- [11] Katsuhiko Atsumi, Hisashi Kaneko, Takahiro Nishioka, Yoku Inoue, Hidenori Mimura, Toru Aoki, and Takayuki Nakano, "Investigation of radiation detection which used BGaN", International Workshop on Nitride Semiconductors 2012 (IWN2012), MoP-GR-28, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, October 14-19, 2012

その他 36 件発表

〔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
<http://nakanolab.eng.shizuoka.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし