

平成27年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

過酷事故対応を目指した原子炉用ダイヤモンド  
半導体デバイスに関する研究開発

成果報告書

平成28年3月

国立大学法人 北海道大学

本報告書は、文部科学省の原子力システム研究開発事業による委託業務として、国立大学法人 北海道大学が実施した平成24-27年度「過酷事故対応を目指した原子炉用ダイヤモンド半導体デバイスに関する研究開発」の成果を取りまとめたものです。

## 目次

概略	Vii
1. はじめに	1
2. 業務計画	
2.1 全体計画	2
3. 業務の実施内容及び成果	
3.1 $^{11}\text{B}$ ドープダイヤモンド合成技術と $\gamma$ 線計測用 MIM 型ダイヤモンド放射線検出器の開発	6
3.2 ダイヤモンド金属 - 絶縁体 - 半導体電界効果トランジスタ (MISFET) の 開発並びに $\gamma$ 線計測用 pin 型ダイヤモンド放射線検出器の開発 (再委託先: 物材機構)	25
3.3 ダイヤモンド金属 - 半導体電界効果トランジスタ (MESFET) の開発 (再委託先: 産総研)	55
3.4 前置増幅器と計装システムの検討 (再委託先: 日立製作所)	72
4. 結言	94

## 表一覧

表 2-1	核・プロセス計装用ダイヤモンド半導体応用機器とその効用	4
表 3-2-1	n 型ダイヤモンド薄膜成長の合成条件	30
表 3-2-2	pn 接合用ホウ素ドーブ及び リンドーブダイヤモンド薄膜の成長条件	35
表 3-2-3	<sup>11</sup> B ダイヤモンドの成長条件	52
表 3-4-1	ダイヤモンド FET の電気特性	76
表 3-4-2	試験項目	77
表 3-4-3	受動素子の仕様	78
表 3-4-4	受動素子の評価条件	78
表 3-4-5	ダイヤモンド検出器の評価条件	80
表 3-4-6	ダイヤモンド素子の照射結果	83
表 3-4-7	pin 型ダイヤモンド検出器の照射結果	92

## 図一覧

図 2-1	ダイヤモンド検出器・前置増幅器を使用した CAMS	3
図 3-1-1	合成したイントリンシックダイヤモンドの 微分干渉顕微鏡像の典型例	9
図 3-1-2	X 線照射前後における UV-VIS の変化	9
図 3-1-3	X 線照射前後における ESR の変化	9
図 3-1-4	X 線照射前後における FT-IR の変化	9
図 3-1-5	X 線照射前後における MIM 型検出器の CCE の変化及び、 電極の再蒸着による検出器特性の評価	10
図 3-1-6	合成した結晶の微分干渉顕微鏡像。 (左)B/C=0~4.0ppm、(右)B/C=0~10.0ppm の全体像と拡大像	13
図 3-1-7	B/C=0~10.0ppm 合成試料の SIMS 測定結果	14
図 3-1-8	B/C=10.0ppm で 6 時間合成した試料の SIMS 測定結果	15
図 3-1-9	<sup>11</sup> B ドープダイヤモンドの微分干渉顕微鏡像	16
図 3-1-10	B ドープダイヤモンドの UV-VIS スペクトル	16
図 3-1-11	ダイヤモンド放射線検出器の動作原理	17
図 3-1-12	CL スペクトル例	18
図 3-1-13	$\alpha$ 線の飛跡に沿った阻止能	19
図 3-1-14	温度 850°C(左)と 900°C(右)における合成膜の $\alpha$ 線誘導電荷量分布測定例	19
図 3-1-15	低メタン濃度成長、成長温度上昇による電荷キャリア輸送特性の改善	20
図 3-1-16	熱処理による CL スペクトル変化。(左)処理前、(右)処理後	21
図 3-1-17	熱処理による電荷収集効率の変化。(上)処理前、(下)処理後	21
図 3-1-18	北大ダイヤモンド <sup>137</sup> Cs $\gamma$ 線測定結果	22

図 3-1-19	Element Six Ltd. 製ダイヤモンドによる検出器の 電荷収集率特性の温度依存性	24
図 3-1-20	北大製ダイヤモンドによる検出器の電荷収集率特性の温度依存性	24
図 3-2-1	ホウ素ドーパダイヤモンド薄膜成長に用いた NIMS 型マイクロ波プラズマ CVD 装置	26
図 3-2-2	Ti 及び WC 電極形成に用いたマグネトロンスパッタリング装置	26
図 3-2-3	{100} p 型ダイヤモンド薄膜表面に試験電極形成した試料写真	27
図 3-2-4	試料構造説明図	27
図 3-2-5	400°C から 600°C において測定された Ti オーミック電極の I-V 特性	28
図 3-2-6	n 型ダイヤモンド合成実験に用いた NIMS 型マイクロ波プラズマ CVD 装置	29
図 3-2-7	各 X 線照射量における n 型ダイヤモンド薄膜の CL スペクトル	30
図 3-2-8	各 X 線照射量における n 型ダイヤモンド薄膜の電子移動度の温度依存性	30
図 3-2-9	ダイヤモンド pn 接合の室温~600°C における CV 特性	32
図 3-2-10	各 $\gamma$ 線照射量における n 型ダイヤモンド薄膜の移動度温度依存性	33
図 3-2-11	中性子線照射前後の n 型ダイヤモンド薄膜の移動度温度依存性	34
図 3-2-12	メサ型構造加工のプロセス模式図	36
図 3-2-13	加工後の試料形態 SEM 像	36
図 3-2-14	ダイヤモンド pn 接合の室温における I-V 特性	37
図 3-2-15	ダイヤモンド pn 接合の高温 I-V 特性	37
図 3-2-16	pin 構造の模式図及び作製条件	38
図 3-2-17	pin メサ構造の作製プロセス及び試料の表面写真	39
図 3-2-18	作製したダイヤモンド pin 構造の I-V 特性	39
図 3-2-19	(a) アルミケース内への素子の取り付け (b) 全体像	40
図 3-2-20	ダイヤモンド pin ダイオードの I-V 特性	41
図 3-2-21	照射実験に用いたデバイスの断面図	42
図 3-2-22	$\gamma$ 線照射実験の概略図	42
図 3-2-23	ダイヤモンド pin の $\gamma$ 線応答特性	42
図 3-2-24	300°C における 3MGy $\gamma$ 線照射前後のダイヤモンド pin の I-V 特性	43
図 3-2-25	ダイヤモンド Ib 基板表面に作製したダイヤモンド薄膜の SIMS 不純物 深さ方向分析プロファイル。(a) イントリンシックダイヤモンド薄膜、 (b) ホウ素ドーパ (B/C : 1000ppm) ダイヤモンド薄膜	45
図 3-2-26	作製した炭化タングステンキャップチタン電極のオーミック特性	46
図 3-2-27	作製した MISFET の構造模式図(a)、及び顕微鏡写真(b)	46
図 3-2-28	スパッタリングによる CaF <sub>2</sub> をゲート絶縁層として用いた MIS 構造の電圧電流特性	47
図 3-2-29	測定に用いた超高真空・高温プローバ	48
図 3-2-30	室温におけるダイヤモンド MISFET の $I_d$ - $V_{ds}$ 特性	48
図 3-2-31	500°C におけるダイヤモンド MISFET の $I_d$ - $V_{ds}$ 特性	49

図 3-2-32	室温におけるダイヤモンド MIMSFET の $I_d$ - $V_{ds}$ 特性	50
図 3-2-33	300°C におけるダイヤモンド MIMSFET の $I_d$ - $V_{ds}$ 特性	50
図 3-2-34	X 線照射前の MIMSFET トランジスタ特性	51
図 3-2-35	X 線 3kGy 照射後の MIMSFET トランジスタ特性	51
図 3-2-36	$^{11}\text{B}$ ドープダイヤモンド薄膜のキャリア濃度温度依存性	53
図 3-2-37	基板加工・酸処理前の $^{11}\text{B}$ ドープダイヤモンド薄膜の キャリア濃度温度依存性	54
図 3-2-38	基板加工・酸処理後の $^{11}\text{B}$ ドープダイヤモンド薄膜の キャリア濃度温度依存性	54
図 3-3-1	各種放射線照射試験用 p 型ダイヤモンド薄膜試料の構造	55
図 3-3-2	X 線照射試験用擬似縦型ショットキーダイオード	56
図 3-3-3	X 線耐性評価に用いた p 型ダイヤモンド膜の過去の ドーピング濃度に対する移動度との比較	57
図 3-3-4	X 線照射試験用 p 型ダイヤモンド薄膜試料の FT-IR 評価結果	58
図 3-3-5	X 線照射前後における FT-IR 評価結果	59
図 3-3-6	$\gamma$ 線照射前後の結晶品質の比較	60
図 3-3-7	$\gamma$ 線照射前後のアクセプタの比較	61
図 3-3-8	中性子線照射試験用 p 型ダイヤモンド薄膜試料の FT-IR 評価結果	62
図 3-3-9	X 線照射前後における Mo 及び Ru 電極の様子	63
図 3-3-10	X 線照射前後における擬似縦型ダイヤモンドショットキーダイオードの 電気特性比較の例 1	64
図 3-3-11	X 線照射前後における擬似縦型ダイヤモンドショットキーダイオードの 電気特性比較の例 2	65
図 3-3-12	p+コンタクト層の MESFET への適用	67
図 3-3-13	ドレイン電極のワイヤボンディング並列配線の技術で試作し パッケージに搭載した MESFET	67
図 3-3-14	試作したコンタクト抵抗低減型ダイヤモンド MESFET の ドレイン電流・ドレイン電圧特性 (室温)	68
図 3-3-15	コンタクト抵抗低減型ダイヤモンド MESFET の ドレイン電流・ドレイン電圧特性	69
図 3-3-16	X 線照射前後の MESFET の特性 (ドレイン電流・ドレイン電圧特性)	70
図 3-4-1	BWR 鳥瞰図	73
図 3-4-2	CAMS の装置構成	73
図 3-4-3	各構成部品の検討フェーズ	74
図 3-4-4	前置増幅器の構成例 (左図: 初段 FET+オペアンプ構成例、 右図: FET 多段構成例)	75
図 3-4-5	従来前置増幅器で使用される FET の基本仕様例	76
図 3-4-6	MIM 型ダイヤモンド検出器の試験体系例及び各機器の代表仕様	80
図 3-4-7	MIM 型及び pin 型ダイヤモンド検出器の概念図	81

図 3-4-8	北大製ダイヤモンド素子及び NIMS ダイヤモンド素子を搭載した試作検出器の外観図及び回路図	82
図 3-4-9	E6 製ダイヤモンド素子を搭載した試作検出器の外観図	82
図 3-4-10	抵抗素子の照射結果(左図: 10k $\Omega$ 、右図: 510 $\Omega$ )	84
図 3-4-11	コンデンサの照射結果(左図: 33nF、右図: 1 $\mu$ F)	84
図 3-4-12	インダクタの照射結果(左図: ラジアルリード、右図: アキシヤルリード)	85
図 3-4-13	線量率線形性測定結果	86
図 3-4-14	エネルギー特性測定結果	87
図 3-4-15	北大製ダイヤモンド素子及び E6 製ダイヤモンド素子の温度依存性の測定結果	88
図 3-4-16	北大製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器の波高値スペクトル測定結果	89
図 3-4-17	E6 製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器の波高値スペクトル測定結果 上図: 加熱時、下図: 冷却時	90
図 3-4-18	北大製ダイヤモンド素子及び E6 製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器の積算線量依存性の測定結果	92

#### 略語一覧

ABWR: Advanced Boiling Water Reactor (改良型沸騰水型軽水炉)

AC: Alternating Current (交流)

AIST: national institute of Advanced Industrial Science and Technology  
(産総研、産業技術総合研究所)

CAMS: Containment Atmospheric Monitoring System (原子炉格納容器内雰囲気モニタ)

CL: Cathode Luminescence (カソードルミネッセンス)

CNRS: Centre national de la recherche scientifique (フランス国立科学研究センター)

C-V: Capacitance-Voltage (静電容量-電圧)

CCE: Charge Collection Efficiency (電荷収集効率)

CVD: Chemical Vapor Deposition (化学気相成長)

D-T: Deuterium-Tritium(重水素-三重水素)

DSO: Digital Storage Oscilloscope (デジタルストレージオシロスコープ)

E6: Element Six Ltd. (エレメントシックス社)

EB: Electron Beam (電子ビーム)

ESR: Electron Spin Resonance (電子スピン共鳴)

FE: Free Exciton (自由励起子)

FET: Field Effect Transistor (電界効果トランジスタ)

FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (フーリエ変換赤外分光法)

F.S.: Full Scale (フルスケール)  
hBN: hex-Boron Nitride (六方晶窒化ホウ素)  
HP/HT: High Pressure High Temperature (高温高压)  
IC: Integrated Circuit (集積回路)  
ICP: Inductively Coupled Plasma (誘導結合プラズマ)  
ILL: L' Institut Laue-Langevin (ラウエ-ランジュバン研究所)  
I-V: Current-Voltage (電流-電圧)  
JAEA: Japan Atomic Energy Agency (日本原子力研究開発機構)  
JMTR: Japan Materials Testing Reactor (材料試験炉)  
JRR-4: Japan Research Reactor-4 (日本原子力開発機構の原子力科学研究所内研究用原子炉)  
LCR: Coil Capacitor Resistor (共振回路)  
MCA: Multi Channel Analyzer (波高値スペクトル分析器)  
MESFET: Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor (金属-半導体電界効果トランジスタ)  
MIM: Metal-Intrinsic diamond-Metal (金属-イントリンシックダイヤモンド-金属)  
MIMSFET: Metal-Insulator-Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor (金属-絶縁体-金属-半導体電界効果トランジスタ)  
MISFET: Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effect Transistor (金属-絶縁体-半導体電界効果トランジスタ)  
N-V: Nitrogen-Vacancy (窒素-空孔)  
NIMS: National Institute for Materials Science (物材機構、物質・材料研究機構)  
NMR: Nuclear Magnetic Resonance (核磁気共鳴)  
PAM: Post Accident Monitoring (事故後監視計)  
PCV: Primary Containment Vessel (原子炉格納容器)  
PWR: Pressurized Water Reactor (加圧水型軽水炉)  
R/B: Reactor Building (原子炉建屋)  
RBWR: Resource-Renewable Boiling Water Reactor (資源再生型沸騰水型炉)  
RF: Radio Frequency (高周波)  
RIE: Reactive Ion Etching (反応性イオンエッチング)  
SBD: Schottky Barrier Diode (ショットキー障壁を利用したダイオード)  
SEM: Scanning Electron Microscope (走査型電子顕微鏡)  
SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry (二次イオン質量分析法)  
SOI: Silicon On Insulator (絶縁膜上に形成した単結晶シリコン基板)  
TMB: Tri-Methyl Boron(トリメチルホウ素)  
ToF: Time of Flight (飛行時間)  
UV: UltraViolet (紫外線)  
UV-VIS: Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy (可視・紫外分光法)  
XRD: X-Ray Diffraction (X線回折)

## 概略

本研究開発においては高温・高放射線場で使用可能な原子炉用ダイヤモンド半導体デバイスの開発を行った。将来的な適用対象としてナトリウム冷却高速炉並びに水冷却高速炉を想定した。また水冷却高速炉の一つである資源再生型沸騰水型炉 (RBWR) では既存の改良型沸騰水型軽水炉 (ABWR) の核・プロセス計装が踏襲されることから、これらの技術は広く軽水炉での使用も可能となる。

原子炉用核計装、プラント計装装置では PWR 用事故後監視計 (Post Accidental Monitor, PAM) のように原子炉格納容器内で使用される半導体デバイスがすでに存在する。また原子炉建屋内の放射線レベルを検知するエリアモニタにはシリコン半導体検出器と電荷有感型前置増幅器が使用されており、原子炉格納容器内雰囲気モニタの半導体化に対する要求も存在する。福島第一原子力発電所で発生した過酷事故により、これらの原子炉核計装・プラント計装に係る機器に対する設計基準はこれまで以上に高い耐熱性、耐放射線性能が求められるようになった。

これらの要求に対応するため、本開発では高い耐放射線性能と安定した高温動作が期待できる原子炉用ダイヤモンド半導体デバイスの開発を行った。ダイヤモンドは原子番号の小さな炭素が共有結合によって強固に結びつくことで形作られ、Si と比較して 4 桁以上高い耐放射線性を持つ。さらに Si、SiC で問題となる  $^{30}\text{Si}(n, \gamma)^{31}\text{Si}$  ( $T_{1/2}=2.7\text{h}$ ,  $\beta^-$ )  $\rightarrow$   $^{31}\text{P}$  反応に相当する半導体特性に影響を与える核反応が無いため、中性子に対しても高い耐性を持つ。禁制帯幅 5.5eV のワイドバンドギャップ半導体であることから 500°C で 250 時間以上連続動作するダイオードと紫外線 (UV) 検出器がすでに研究提案グループにより実証されており、軽水炉等の過酷事故対応として要求される 500°C での動作も十分期待できる。

開発ではダイヤモンド半導体デバイスの耐放射線性、高温動作特性データを取得し、将来的な開発で必要となる基礎データを整備すると共に、過酷事故に対応可能な原子炉格納容器内雰囲気モニター (CAMS) 用  $\gamma$  線検出器を念頭に置き、ダイヤモンド放射線検出器並びに前置増幅器用ダイヤモンド電界効果トランジスタ (FET) の開発を行った。

研究は大きく、①バルク結晶、物性評価用基本的ダイヤモンド電子デバイスに対する X 線、 $\gamma$  線、中性子照射による放射線照射実験、② $^{11}\text{B}$  ドープダイヤモンド合成技術の開発、③エリアモニタ並びに CAMS 用放射線検出器の開発、④前置増幅器用金属-半導体電界効果トランジスタ (MISFET)、金属-絶縁体-半導体電界効果トランジスタ (MESFET) の開発、⑤ダイヤモンド FET をもちいた前置増幅器の検討からなる。

①バルク結晶、物性評価用基本的ダイヤモンド電子デバイスに対する X 線、 $\gamma$  線、中性子照射による放射線照射実験については、先行研究においてダイヤモンド自体は放射線に対して強靱であるものの、積層型金属電極の相互拡散問題やダイヤモンド-金属界面において電荷の蓄積などの問題が発生する事が知られており、X 線、 $\gamma$  線を使用した系統的な照射実験を行った。特に n 型、p 型ダイヤモンド半導体に対する系統的な照射、電気特性評価はこれまで行われた事が無く、今後耐放射線性ダイヤモンド半導体デバイスを開発する上で重要な基礎データとなる。この結果、ショットキー電極材料としては Ru、Pt、Al などが放射線耐性に優れている事を明らかにした。また、オーミック電極に使用する Ti も Ti/Pt では相互拡散が発生せず、放射線照射下での使用に耐

えられる事を明らかにした。また、中性子照射の加速・代替実験として行ったイオン照射実験では結晶性、ひずみ・点欠陥の発生は見られないものの  $1 \times 10^{12} \text{ ion/cm}^2$  からアクセプタ準位の不活性化が観察され、②の技術開発の必要性を裏付ける結果となった。中性子照射に関しては国内の研究用原子炉が開発期間中ほとんど停止していたため、加速器による照射試験とフランスラウエ-ランジュバン研究所(L' Institut Laue-Langevin, ILL)原子炉における照射試験を行った。

② $^{11}\text{B}$  ドープダイヤモンド合成技術の開発は北海道大学と物材機構が担当した。商業的に入手可能な上限と考えられる  $^{11}\text{B}$  を 99.8%までエンリッチしたホウ酸を出発原料とし、CVD 合成時のホウ素ドーピングに使用するトリメチルボロン(TMB)を合成した。合成した  $^{11}\text{B}$  エンリッチ TMB を使用して高圧高温 Ib 型単結晶ダイヤモンド基板上に p 型ダイヤモンドを合成した。SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry、二次イオン質量分析法)により p 型ダイヤモンド膜中の  $^{11}\text{B}:^{10}\text{B}$  存在比を測定した結果、233:1 を得た。さらに合成した  $^{11}\text{B}$  エンリッチ p 型ダイヤモンド膜に対するホール測定を行った結果、天然組成 p 型ダイヤモンド膜と同等の電気特性を得る事に成功した。 $^{11}\text{B}$  を原料からドーピングした  $^{11}\text{B}$  エンリッチ p 型ダイヤモンド膜の合成は世界初の成果である。

③エリアモニタ並びに CAMS 用放射線検出器の開発については、要求性能の厳しい CAMS 用  $\gamma$  線検出器を念頭に北海道大学、物材機構がそれぞれ金属-絶縁体-金属(MIM)型検出器、pin 型検出器の開発を行った。北海道大学は独自合成したダイヤモンド単結晶を産総研の支援によるダイレクトウエハ法によって自立膜化し MIM 型ダイヤモンド検出器の開発を行った。合成装置の改造、合成条件の探索を行い、電荷収集効率 正孔:100.1%、電子:99.8%を達成した。電荷収集効率の算出には表面障壁型シリコン半導体検出器と平均電子・正孔生成エネルギー  $\varepsilon_{\text{diamond}} = 13.1\text{eV}$ ,  $\varepsilon_{\text{Si}} = 3.42\text{eV}$  をそれぞれ使用した。この検出器は目標とした  $300^\circ\text{C}$ 以上の環境でも安定動作し、電荷収集効率を維持したまま高いエネルギー分解能で  $5.486\text{MeV}$   $\alpha$  線のエネルギースペクトル計測を可能にした。本成果はダイヤモンド放射線検出器の高温動作に関する世界最高記録である。また、従来計測された事の無いダイヤモンド放射線検出器のファノ因子の評価を世界に先駆けて行った。同様に周辺研究として行った  $14\text{MeV}$  中性子に対する応答関数測定でも 20 年近く天然ダイヤモンド放射線検出器が最高記録を守っていた  $^{12}\text{C}(n, \alpha)^9\text{Be}$  反応によるピークのエネルギー分解能を人工ダイヤモンドで初めて破る快挙を成し遂げた。本検出器を使用した日立製作所の CAMS 用  $\gamma$  線検出器としての性能評価も  $300^\circ\text{C}$ で安定して動作する事を確認した。NIMS は大線量に対応する pin 型放射線検出器の開発を行った。この検出器は有感層厚さが  $1\mu\text{m}$  程度であり、 $^{60}\text{Co}$  を使用した実験では 4 桁のダイナミックレンジの確保に成功した。これにより MIM 検出器と併用する事によって CAMS で要求される 7 桁のダイナミックレンジに余裕を持って対応する事が可能となった。

④前置増幅器用金属-半導体電界効果トランジスタ(MISFET)、金属-絶縁体-半導体電界効果トランジスタ(MESFET)の開発については、MISFET を物材機構、MESFET を産総研がそれぞれ担当した。物材機構は水素終端による表面伝導をもちいた新しい MIMS FET の開発に成功した。これはノーマリーオフ特性を持ち、アンプに使用した場合、故障が発生すると信号が出なくなる有益な特性を実現できる。 $500^\circ\text{C}$ での安定動作にも成功したが、X 線照射実験では  $300\text{kGy}$  でトランジスタ特性の維持が困難になっており、表面伝導の耐放射線性試験など基礎実験を含め今後の改良が必要であることがわかった。産総研が担当した MEMSFET は p 型ダイヤモンドのバルク伝導を使用しており、初期段階のコルビノ型素子から改良を積み上げ、最終的に  $150^\circ\text{C}$ で目標値を上回る  $28\text{mA}$  のド

レイン電流を達成した。本 FET は評価装置の測定上限である 450°Cでの安定動作を達成しただけではなく、10MGy の X 線照射後においても FET 動作を維持した。これはダイヤモンド FET による耐放射線性と高温動作との両立を実証した世界初の成果であると同時に 10MGy 以上の耐放射線性能を持ち 450°Cで動作する原子炉用ダイヤモンド半導体デバイスの成立可能性を明確に示す成果となった。

⑤ダイヤモンド FET をもちいた前置増幅器の検討は日立製作所が担当した。産総研は同社がエリアモニタ用前置増幅器で使用している 2SK1070 を念頭に同等の性能をもつダイヤモンド MEMSFET を開発した。日立製作所はこの FET を使用した前置増幅器の机上検討を行った。また前置増幅器製作の参考とするため、LCR などの FET 以外の電子部品に対する $\gamma$ 線照射実験も行い、コンデンサ並びにインダクタに対する改良の必要性を明らかにした。

以上のように本研究開発では今後の原子炉用ダイヤモンド半導体開発の重要な基礎となるダイヤモンド並びにダイヤモンド半導体デバイスに対する耐放射線性に関する各種照射実験を行い、データの蓄積を進めた。さらに CAMS 用 $\gamma$ 線計測システムへの展開を念頭にダイヤモンド $\gamma$ 線検出器並びに電荷有感型前置増幅器用ダイヤモンド FET の開発を行った。開発は順調に進み、当初の目的はほぼ果たされた。今回の開発により CAMS 用 $\gamma$ 線検出器とダイヤモンド FET は期待された性能を達成した。一方、実際の CAMS 用 $\gamma$ 線計測システムを構築するためには 300°Cの高温に耐えられる LCR 等の入手もしくは開発と耐放射線性試験を行う必要がある。また FET については歩留まりの問題があるため、実際の前置増幅器開発を行うためには製造プロセスの継続的な改善が必要となる。さらに原子力用ダイヤモンド半導体の用途を広げるためには、FET の次の段階としてダイヤモンド IC の開発が必須であり、今回の開発で得られた成果はそのための重要な基礎となる。ダイヤモンド IC の開発には今後 5 年程度の期間が必要と考えており、将来的には原子炉格納容器の電気ペネトレーションを激減させる原子炉格納容器内使用用ダイヤモンドマルチプレクサ等の実現により、ダイヤモンド半導体デバイスによる原子炉計装の根本的な革新を行い、原子炉の安全性向上、メンテナンス性向上に貢献することを目指す。

## 1. はじめに

本研究開発においては高温・高放射線場で使用可能な原子炉用ダイヤモンド半導体デバイスの開発を行う。適用対象としてナトリウム冷却高速炉並びに水冷却高速炉を想定する。また水冷却高速炉の一つである資源再生型沸騰水型炉(Resource-Renewable Boiling Water Reactor: RBWR)では既存の改良型沸騰水型軽水炉(Advanced Boiling Water Reactor: ABWR)の核・プロセス計装が踏襲されることから、これらの技術は広く軽水炉での使用も可能となる。

開発ではダイヤモンド半導体デバイスの耐放射線性、高温動作特性データを取得し、将来的な開発に必要な基礎データを整備すると共に、過酷事故に対応可能な原子炉格納容器内雰囲気モニタ(Containment Atmospheric Monitoring System: CAMS)用 $\gamma$ 線検出器を念頭に置き、ダイヤモンド放射線検出器並びに前置増幅器用ダイヤモンド電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor: FET)の開発を行う。

ダイヤモンドは原子番号の小さな炭素が共有結合によって強固に結びつくことで形作られ、Siと比較して4桁以上高い耐放射線性を持つ。さらにSi、SiCで問題となる $^{30}\text{Si}(n, \gamma)^{31}\text{Si}$  ( $T_{1/2}=2.7\text{h}$ ,  $\beta^-$ )  $\rightarrow$   $^{31}\text{P}$  反応に相当する半導体特性に影響を与える核反応が無いため、中性子に対しても高い耐性を持つ。禁制帯幅 5.5eV のワイドバンドギャップ半導体であることから 500°C で 250 時間以上連続動作するダイオードと紫外線(UltraViolet: UV)検出器がすでに研究提案グループにより実証されており、軽水炉等の過酷事故対応として要求される 500°C での動作も十分期待できる。

研究は大きく、①バルク結晶、物性評価用基本的ダイヤモンド電子デバイスに対する X 線、 $\gamma$  線、中性子照射による放射線照射実験、② $^{11}\text{B}$  ドープダイヤモンド合成技術の開発、③エリアモニタ並びに CAMS 用放射線検出器の開発、④前置増幅器用金属-半導体電界効果トランジスタ(Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effect Transistor: MISFET)、金属-絶縁体-半導体電界効果トランジスタ(Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor: MESFET)の開発、⑤ダイヤモンド FET をもちいた前置増幅器の設計からなる。

研究代表者等が行った先行研究により、300kGy 程度の $\gamma$ 線照射によって積層した電極金属が相互拡散によって劣化する事が分かっていた。これに対処するための高温動作と耐放射線性を兼ね備えたダイヤモンド電極開発が①には含まれる。

本開発により初歩的ではあるが高い耐熱・耐放射線性を有するダイヤモンド半導体デバイスが実現する。最近の過酷事故時の想定検討の進展により、CAMS については最高到達温度:300°C、許容線量:5MGy が求められているが、ダイヤモンド半導体デバイスは十分にこの目標を達成可能と考えている。さらに厳しい温度環境での動作を求められる機器も多く、本研究の範囲でその適用可能範囲を明らかにする。

同様に本研究開発をベースにエリアモニタ並びに加圧水型軽水炉(Pressurized Water Reactor: PWR)用起動モニタ用前置増幅器の実用化は十分期待できる。将来的に n 型ダイヤモンドの性能向上によりダイヤモンド集積回路(Integrated Circuit: IC)が実現した場合、原子炉格納容器内設置マルチプレクサによる原子炉格納容器電気ペネトレーションの大幅削減、PWR 用事故後監視系の長寿命化等も可能となる。軽水炉の安全性向上に加え、知的財産権の取得により日本の国際競争力確保に寄与する。

## 2. 業務計画

### 2.1 全体計画

過酷事故に対応可能な原子炉格納容器内雰囲気モニター(CAMS)用 $\gamma$ 線検出器を念頭に置き、ダイヤモンド放射線検出器並びに前置増幅器用ダイヤモンド電界効果トランジスタ(FET)の開発を行う。またダイヤモンド半導体デバイスの耐放射線性能強化の基礎となるバルクダイヤモンド並びに基本的ダイヤモンド電子デバイスに対する放射線照射実験を行う。

#### 2.1.1 研究開発の必要性

福島第一原子力発電所事故では地震による外部電源の喪失、さらにそれに続く津波による非常電源並びに冷却機能喪失の結果、炉心溶融が発生し、融けた燃料の一部が压力容器の底を貫き原子炉格納容器内に落下した。従来の軽水炉では原子炉格納容器内使用機器は最高温度 220℃、積算線量 2MGy 程度(PWR)に耐えるよう設計されているが、今回の事故ではこの条件をはるかに上回る過酷な環境が出現した。本研究においては压力容器内を除く原子炉格納容器内で使用可能な計装用ダイヤモンド半導体デバイスの開発を行う。研究期間終了時の到達目標として、CAMSに要求される最高使用温度 300℃、積算線量 3MGy をクリアするとともに、Na 冷却高速炉への対応も念頭に置き、700℃を上限とする温度範囲での動作特性を明らかにする。それにより、高速炉、軽水炉に適用可能な CAMS、エリアモニタ、PWR 用起動領域モニタ用前置増幅器等の将来的な設計を可能とする。

#### 2.1.2 技術的実現性

現在使用されている原子炉用半導体デバイスとしてエリアモニタとPWR用事故後監視計(Post Accident Monitoring: PAM)があり、前者は原子炉格納容器外、後者は原子炉格納容器内・外で使用される。PAMは圧力計、差圧計信号を増幅し中央制御室に送る伝送器で、PWR安全系の要となっている。PAMは耐放射線性の高いSilicon on Insulator (SOI)技術を使用し、タングステン・炭素系複合材料で遮蔽を施しているが、線量の高い原子炉格納容器内の底部に設置されるものは毎年の更新が必要となる。

耐放射線半導体材料としてはSiCが日本原子力研究開発機構(Japan Atomic Energy Agency: JAEA)高崎などによって長年研究されており、 $\gamma$ 線に対しては5MGy以上の積算線量に耐えるデバイスも報告されている<sup>1)</sup>。しかし、SiCでは $^{30}\text{Si}(n, \gamma)^{31}\text{Si}$  ( $T_{1/2}=2.7\text{h}$ ,  $\beta^-$ )  $\rightarrow$   $^{31}\text{P}$ 反応によって半導体特性が変化するため本質的に中性子存在環境下では使用する事が出来ない。

一方、ダイヤモンドは原子番号の小さな炭素が共有結合によって強固に結びつくことで形作られており、 $\gamma$ 線に対する耐性はSiCよりも高い。さらに $^{30}\text{Si}(n, \gamma)^{31}\text{Si}$ に相当する半導体特性に影響を与える核反応が無いため中性子に対しても高い耐性をもつ。実際、主に問題となるのは高速中性子によるはじき出しであり、 $2 \times 10^{16}\text{n/cm}^2$  (1MeV以上が $3.4 \times 10^{15}\text{n/cm}^2$ ) の中性子フルーエンスに対し電荷収集効率が1/2程度に低下したとの報告がある<sup>2)</sup>。これはSiより5桁高い値である。原子炉格納容器内でも中性子線量には大きな分布があり、過酷事故時には炉心溶融後の再臨界も考慮する必要があるが、六方晶窒化ホウ素(hex-Boron Nitride: hBN)などの不燃性中性子遮蔽・減速材と組み合わせる事でこの問題も大きく軽減できる。

過酷事故対応で要求される耐熱性に関して、ダイヤモンドはすでに500℃で250時間以上動作するダイオード<sup>3)</sup>や紫外線検出器が研究提案グループによって実証されており、ダイヤモンド合成・デバイス製作技術の高さからも技術的実現性は十分に高い。

#### 参考文献

- 1) F. H. Ruddy, et al., Nucl. Instrum. Meth. B263 (2007)163.
- 2) S. Almaguer, et al., J. Appl. Phys. 106, (2009) 073501.
- 3) K. Ikeda, et al., App. Phys. Exp. 2(2009)011202.

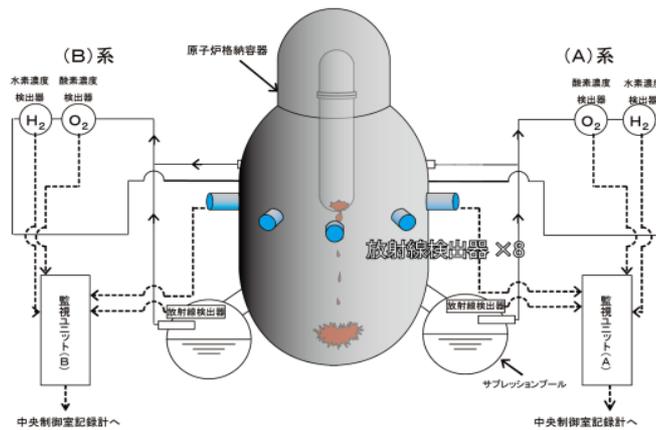


図 2-1 ダイヤモンド検出器・前置増幅器を使用した CAMS

#### 2.1.3 研究開発が及ぼす効果

放射線検出器を含むダイヤモンド半導体デバイスが実現した場合の軽水炉用適用対象機器を表2-1にまとめる。過酷事故時の安全系の要となるCAMS用 $\gamma$ 線検出器が最も難易度が高い。暫定的な要求性能として動作温度：300～350℃、測定レンジ： $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Sv/h}$ が必要とされ、許容線量：5MGyが现阶段で必要とされている。シリコン半導体検出器のダイナミックレンジは4桁強程度であり、ダイヤモンド検出器も同等のダイナミックレンジをもつことが予想されるので、複数の検出器を組み合わせた構成を検討している。現状、CAMS用 $\gamma$ 線検出器はサブプレッションプールと上部に2系統ずつ設置されている。これをダイヤモンド検出器並びにダイヤモンド前置増幅器によって小型化し、図2-1に示した例のように多チャンネル化する事で、炉心溶融が発生し圧力容器が貫通した場合の発生タイミング、位置、流出デブリ量を推定する事が可能となる。エリアモニタについては過酷事故時も100℃の耐熱性能で事足り、本研究開発が成功すれば問題なく対応出来る。またPWR用起動領域モニタについては過酷事故時の要求性能は不明であるが、CAMSに対応出来れば同様に実現可能と考えている。今後、福島第一原子力発電所事故の後処理では高線量場で使用する遠隔操作機器が多数必要となるが、本開発で開発するダイヤモンド半導体デバイ

スはそれらの機器の成立にも大きく寄与する。

表 2-1 核・プロセス計装用ダイヤモンド半導体応用機器とその効用

ダイヤモンド半導体デバイス使用機器	効用
○エリアモニタ (PWR、BWR)	耐熱化と小型化
○PWR 用起動領域モニタ用前置増幅器	S/N 比改善による信頼性の向上
○BWR 用格納容器内雰囲気モニタ(γ線計測)	耐熱化、小型化と多チャンネル化
BWR 用原子炉格納容器内設置型マルチプレクサ	原子炉格納容器電気ペネトレーションの大幅削減
PWR 用事故後監視計	長寿命化による交換・維持コストの大幅低減

○本研究提案が適用対象として想定する計測機器

#### 2.1.4 実施体制

本研究提案は研究項目ごとに各研究機関が独立して分担する形式ではなく、相互補完的に目標達成に向かって協力するマトリクス組織体制をとっている。以下にそれぞれの課題に対する参画機関の寄与を示す。

		北大	物材機	産総研	日立
ダイヤモンドに対する放射線照射試験	評価試料の製作(バルク、基本的ダイヤモンド電子デバイス)	○	◎	◎	-
	X線・γ線・中性子照射	◎	-	-	◎
	欠陥の評価	○	○	○	-
	電気特性の評価	◎	○	○	○
<sup>11</sup> B ドープダイヤモンド合成		◎	○	△	-
ダイヤモンド検出器	MIM 型検出器	◎	-	○	○
	pn 型検出器	-	◎	-	○
ダイヤモンド FET	MISFET	△	◎	-	-
	MESFET	△	-	◎	-
前置増幅器の検討		△	○	○	◎

寄与度： ◎:大、○:中、△:小、- :なし

北海道大学は産総研と協力し金属-イントリンシックダイヤモンド-金属(Metal-Intrinsic diamond-Metal: MIM)型検出器の開発を行った。<sup>11</sup>Bドープダイヤモンド合成技術を物材機構、産総研の協力を得て開発した。またダイヤモンドのX線、γ線、中性子照射と評価を主に担当した。γ線照射は日立製作所、中性子照射は当初Japan Research Reactor-4(JRR-4)もしくは材料試験炉(JMTR)を予定していたが期間中の再稼働が絶望的となり、京都大学原子炉実験所(京大炉)への切り替えをすすめた。しかし、平成27年3月末現在、京大炉を含めた国内の研究用原子炉は全て停止中であり開発期間中の再稼働の見込みが立たなかったことから、加速器中性子源及びフラ

ンスILLの原子炉を使用した。

物質・材料研究機構(National Institute for Materials Science: NIMS)は主に基本的ダイヤモンド電子デバイスの製作・評価、pin型検出器並びにMISFETの開発を担当し、IC化を見据えたn型デバイスの耐放射線性評価、検出器開発、北大合成ダイヤモンドの評価等を担当した。またMISFET、照射射実験試料の評価も担当した。

産業技術総合研究所(national institute of Advanced Industrial Science and Technology: AIST)は主に前置増幅器用FETの本命と考えられるMESFETの開発を担当し、北大MIM型検出器開発の支援として、北大が使用するIIa型基板製作のX線測定、単結晶の自立膜化を支援、カソードルミネッセンス(CL)評価を担当した。またイオンインプラ技術を使い、耐熱・耐放射線電極の開発に当たった。

日立製作所は従来モニタとの性能比較、必要性能条件・試験内容の検討、試作した検出器の $\gamma$ 線特性評価試験及び信頼性(環境等)試験を実施した。信号増幅器用ダイヤモンドMESFET等を適用した実プラント設置用前置増幅器の検討を実施した。

### 3. 業務の実施内容及び成果

#### 3.1 <sup>11</sup>B ドープダイヤモンド合成技術とγ線計測用 MIM 型ダイヤモンド放射線検出器の開発 (H24～H27)

##### 3.1.1 ダイヤモンドの耐放射線性に関する研究

ダイヤモンドはワイドバンドギャップ、高い結合エネルギー、低原子番号などにより高放射線や高温環境下における安定動作、高速時間応答性能などから、既存の検出器・半導体デバイスを適用できない極限環境下でも使用可能な半導体材料として期待されている。従来、半導体検出器としては Si が最も広く使われているが、照射損傷に加え、中性子と  $^{30}\text{Si}(n, \gamma)^{31}\text{Si}$  ( $T_{1/2}=2.7\text{h}$ ,  $\beta^-$ )  $\rightarrow$   $^{31}\text{P}$  反応により特性変化が発生するため、原子炉格納容器内で Si 半導体デバイスを使用することは難しい。この反応は Si より耐放射線性・耐熱性能に勝る SiC を用いた場合でも問題になる。

この問題に対応するため、ダイヤモンド放射線検出器・半導体デバイスの開発が期待されている。一方で、低原子番号の炭素による共有結合結晶であるダイヤモンドでも、放射線照射による、核反応やはじき出し、チャージアップの影響が予測される。ダイヤモンドに対する放射線照射の影響は、検出器としての高電圧動作とともに重大な課題である。ダイヤモンドに対する放射線照射の影響を調べるため、X線とγ線、中性子線の照射を行った。放射線照射試験用イントリンシックダイヤモンド試料を合成し、3.3.3により自立膜化した同試料、市販の照射試験用ダイヤモンド及び3.2.1、3.3.1で合成したn型とp型ダイヤモンド薄膜試料にそれぞれ3MGy以上のX線とγ線を照射し、紫外可視吸光スペクトル(Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy: UV-VIS)、電子スピン共鳴(Electron Spin Resonance: ESR)、フーリエ変換赤外吸光スペクトル(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR)等における照射前後の変化の有無を調べた。さらにダイヤモンド電子デバイスに対しても照射を行い、変化の有無を調べた。

イントリンシックダイヤモンドの合成はマイクロ波プラズマ化学気相成長(Chemical Vapor Deposition: CVD)装置(ASTeX AX5250)により行った。オフ角制御済み 高压高温(High Pressure High Temperature: HP/HT) IIa型単結晶ダイヤモンド基板の(001)面上に、CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>混合ガスを流し、流量、圧力、基板温度、RF出力等を調整した。ベルジャー管内に導入された原料ガスをマイクロ波放電によりプラズマ状態にする。分解された炭素原子あるいは活性種が適当な運動エネルギーを持って基板に到達し、成長核を形成し成長していく。CVD合成後、カソードルミネッセンス(Cathode Luminescence: CL)測定を行って結晶評価をした後、基板と成長層を分離するための処理としてダイレクトウェハ法を用いた。これらは3.3.3に供して行った。合成した自立膜の典型的なサイズは、5 x 5 x 0.1mm<sup>3</sup>である。図3-1-1に合成膜における微分干渉顕微鏡像の典型例を示す。特性評価としてUV-VIS、ESR、FT-IR測定を行った。X線の照射に関して、管電圧20kV、管電流50mAでターゲットはCrを用いた。事前にフィルム線量計を用いて計測した結果、22.15kGy/hとなったため、照射時間を調整して積算線量を定めた。

UV-VIS(Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy、可視・紫外分光法)測定では、試料に単色光を200～800nmの範囲で変化させて照射し、透過した光を測定し、横軸入射波長、縦軸透過率のスペクトルを得る。ダイヤモンドの透過領域は広いが、バンド幅の大きさである5.5eV

以上の光、つまり 235nm の光が入射した場合は、価電子帯にある電子が伝導帯に励起されるため、光はダイヤモンドに吸収され透過率は急激に低下し理想的な結晶では 0%となる。しかし、実際には不純物や欠陥等が混入するためバンド間に捕獲準位が形成され、透過率に影響が出ることが多い。図 3-1-2 に UV-VIS の X 線照射前後における変化を示す。段階的に X 線を照射していき、各段階で UV-VIS 測定を行った。積算線量 3MGy まで照射したが変化は見られなかった。

X 線照射前後で、Element Six Ltd. (E6) 製ダイヤモンド、北大製ダイヤモンド、n 型及び p 型ダイヤモンドに関して、透過率の変化はほぼ見られなかった。これは X 線を  $3 \times 10^6$ Gy 照射してもダイヤモンドに光学的に顕著化する損傷が与えられていないことを意味する。

次に ESR (Electron Spin Resonance、電子スピン共鳴) 法を用いて、不対電子の存在について調べた。同法は電子スピン (不対電子) を観測する唯一の分光法であり、核スピンによる核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) と同様の磁気共鳴分光による。量子力学によると、原子核周囲の電子の空間的運動 (軌道運動) は極座標によって次のような波動関数で示される、

$$\phi(r, \theta, \delta, \sigma) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \delta) \phi_s(\sigma)$$

この波動関数には 3 つの量子数が含まれている

主量子数  $n = 1, 2, 3, \dots$

方位量子数  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

磁気量子数  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

よってこれらの 3 つの量子数 ( $n, l, m$ ) は電子の 1 つの軌道運動に対応する。しかし、電子はこれ以外に電子スピンの自由度をもつ。電子は方位量子数、磁気量子数は 0 であるが、スピン量子数  $s = 1/2$ 、すなわちスピンの自転運動  $s = 1/2$  を持つ。スピン運動は磁気モーメントを生み出すので、磁場勾配に応答して分裂したことになる。このスピン状態を検出するのが電子スピン共鳴 (ESR) である。

多電子原子の電子配置は、4 つの量子数 ( $n, l, m, s$ ) で規定される波動関数に組み立てて原理を適用して導き出される。このとき、パウリの排他原理とフントの規則を適用すると、スピン状態が明らかになる。多電子系のスピン量子数  $s$  は電子対では  $s=0$ 、不対電子状態では  $s=1/2$  である。軌道状態が縮退しているときはフントの規則からスピン量子数が大きくなる。これらは  $l \neq 0$  である波動関数 (p, d, f 軌道) に電子が配置されるとき起こる。スピン多重度は  $2s+1$  で与えられるから、この数値を用いてスピン状態は表現される。原子の状態は方位量子数とスピン量子数で特徴づけられる。

また、軌道角運動量  $L$  とスピン角運動量  $S$  は合成され、全角運動量  $J$  となる。合成角運動量の成分は  $(2L+1)$  個の値をとる。

$$m = L, L-1, \dots, -L+1, -L$$

$L$ は合成された軌道角運動量の量子数である。同様にスピン角運動量の合成も考えることで、全角運動量  $J$ が決定される。

このような原子に磁場をかけると  $(2J+1)$  個のエネルギー準位の分裂(ゼーマン効果)が起こり、分光学的な発生線が分裂し、磁場に垂直な振動磁場をかけるとエネルギー分裂の大きさに値するエネルギー量子の吸収(磁気共鳴)が観測できる。これを用いて、不純物準位や伝導バンド、Cの不对電子などを調べることが出来る。図 3-1-3 に X 線照射前後のダイヤモンドに対する ESR 測定の結果を示す。UV-VIS 測定の時と同様に 3MGy まで段階的に照射したが、特性に変化は見られなかった。磁場に対してディップが現れないことから、照射によって不对電子の生成は起こっていない。

最後に材料物性評価、構造解析、定性定量分析の有力な手法として利用されているフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定を行った。FT-IR は干渉型分光法であり、正確性及び再現性が高い。これは干渉計中の移動鏡の動きをレーザー光でモニタをすることで、積算による信号雑音 (Signal to Noise: S/N) 比の改善、吸光度で  $10^{-4}$  のわずかな変化を検出する差分スペクトル測定などを可能にしている。赤外吸収は主に分子振動及び結晶の格子振動のエネルギー準位間の遷移に基づいて起こる。したがって、赤外吸収スペクトルは振動スペクトルの一種である。気体では分子振動のエネルギー準位に付随する回転エネルギー準位が遷移に関係してくるので、振動回転スペクトルが得られる。液体と固体では分子全体の回転運動が自由に起こりえないため、純粋な振動スペクトルが観測される。

赤外吸収を起こす原因となる分子と電磁波との相互作用は電氣的なものであり、ある分子振動によって分子全体の電気双極子モーメントが変化する場合、その分子の振動数と等しい振動数の赤外光が吸収される。エネルギー準位で言えば、試料の温度が高くない限り、振動の基底状態から第 1 励起状態への遷移が起こる。

空気中の水蒸気、二酸化炭素と試料中の水分は赤外吸収測定を妨害するので、注意が必要である。水は  $3000\text{cm}^{-1}$  と  $1650\text{cm}^{-1}$  付近の吸収がきわめて強いため、出来る限り取り除く必要がある。二酸化炭素は  $2350\text{cm}^{-1}$  と  $670\text{cm}^{-1}$  付近に強い吸収を示す。このため、これらの波長では試料の吸収強度測定が不正確になることがありうる。図 3-1-4 に X 線照射前後におけるダイヤモンドに対する FT-IR 測定の結果を示す。上 2 つと同様に 3MGy まで照射したが、やはり変化は見られなかった。

最終的に、10MGy まで X 線を照射したが、イントリンシックダイヤモンドの測定結果に変化は見られなかった。これは、X 線照射によって不純物の活性化やラジカルの生成が起こらず、光学特性や磁気特性に影響を及ぼす損傷などはダイヤモンドバルク中で発生しない事を意味する。以上の結果から、これ以降に行った照射実験の結果はバルク結晶に対する効果と切り離して考察する事が可能となった。

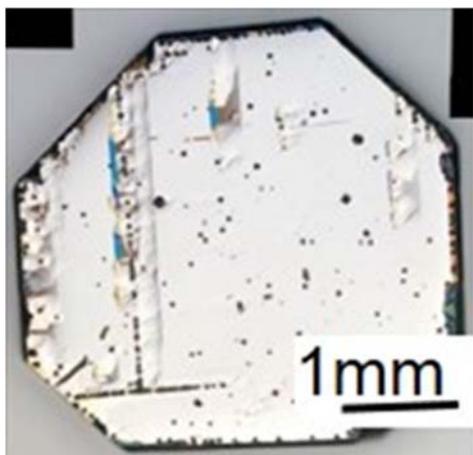


図 3-1-1 合成したイントリンシックダイヤモンドの微分干渉顕微鏡像の典型例

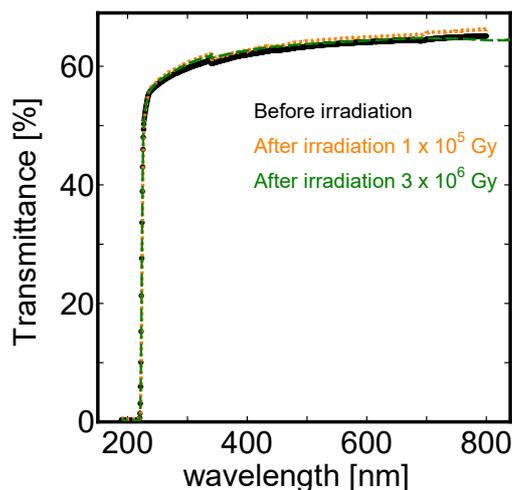


図 3-1-2 X線照射前後におけるUV-VISの変化

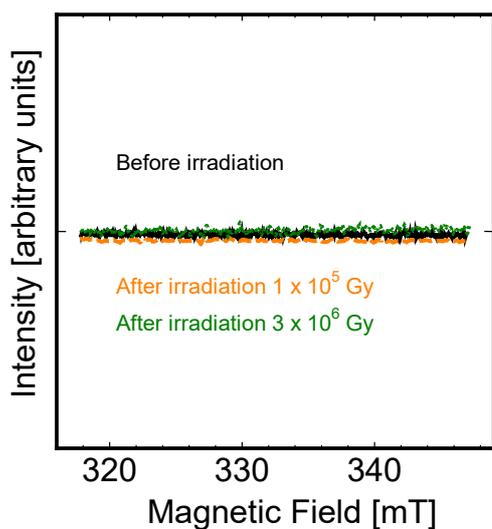


図 3-1-3 X線照射前後におけるESRの変化

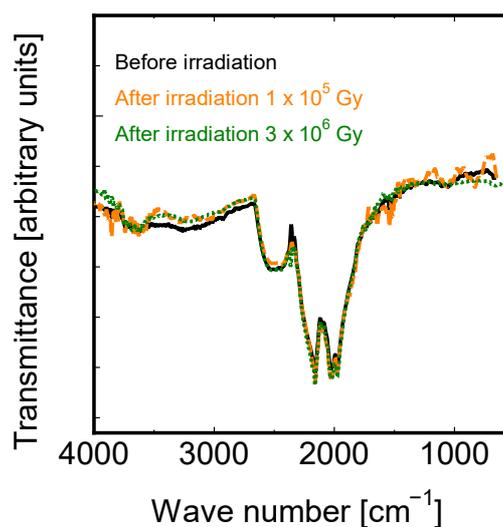


図 3-1-4 X線照射前後におけるFT-IRの変化

次に、MIM型検出器にX線を照射し、電荷収集効率の変化を本研究予算で導入した高温高真空マイクロプローバ (Hybridge; HUMP-100) と半導体パラメータアナライザ (Agilent; B1505A) によって評価した。合成したダイヤモンド放射線検出器の電荷キャリア輸送特性評価のために、<sup>241</sup>Amからの5.486MeVの $\alpha$ 線を照射による誘導電荷量分布を測定した。検出器の構造に関しては3.1.3で詳しく述べるが、X線は検出器の全ての領域に照射されている。図3-1-5に3MGy照射前後の電荷収集効率 (Charge Collection Efficiency: CCE) を示す。1MGy以上の照射でCCEのピーク値におけるエネルギー分解能の劣化と低エネルギー側のブロードピークが出現した。しかし、電極を薬品処理によって除去し、再度蒸着すると、検出器の特性は照射前と同等まで戻

った。このことから、X線照射が影響を及ぼしたのは電極もしくは界面であり、ダイヤモンドバルクは影響を受けていない事を再確認した。この原因として蒸着時に発生したTi電極の酸化による影響が考えられる。また、X線照射による検出器の劣化は微小であり、十分にピークが確認されることから、3MGyを照射しても十分に検出器として動作をすることを確認した。

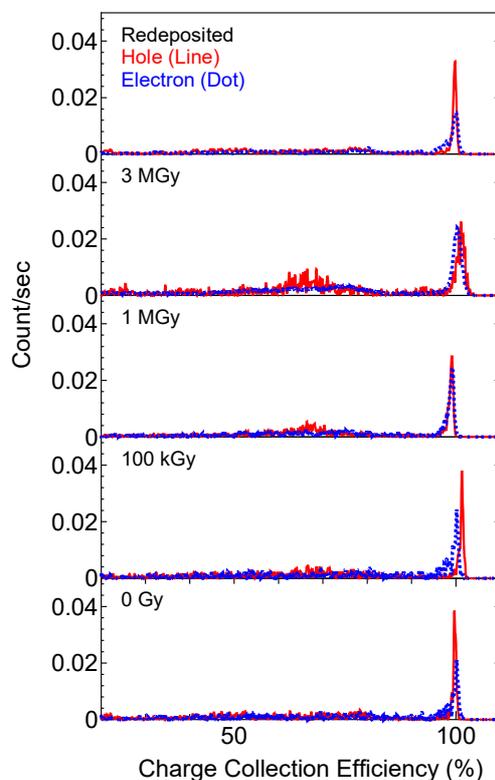


図 3-1-5 X線照射前後におけるMIM型検出器のCCEの変化及び、電極の再蒸着による検出器特性の評価

基本的ダイヤモンド電子デバイスに関してX線照射を行った場合、1MGyの照射によってMo電極の消失が確認された。本研究で使用しているX線線量では温度上昇による影響は考えられないため、大気内に含まれるOやOHラジカルの影響が疑われる。Ru電極はX線照射後も問題なかったため、こちらの電極で評価を行った。結晶性に関して変化はなく、若干のリーク電流増加が確認された。詳細に関しては3.3.1で述べる。

ダイヤモンド試料に対する $\gamma$ 線の影響を調べるために、試料を3.4.2に供し、 $\gamma$ 線照射を行い、照射前後の変化を調べた。 $^{60}\text{Co}$ から放出される1173keV並びに1332keV $\gamma$ 線を用いて、約10kGy/hの線量率で照射した。 $\gamma$ 線を同様に3MGyまで照射したがX線の照射同様にUV-VIS、ESR、FT-IRいずれも変化は見られなかった。プラスチックやSiなどでは $\gamma$ 線の照射によって変色することを確認したが、ダイヤモンドの場合は、光学特性に全く影響を及ぼさなかった。

最期にダイヤモンドに対する放射線照射の影響を明らかにするための中性子照射試験を行った。準備として3.3.1から供されたイントリンシックダイヤモンド薄膜試料に対して $^{11}\text{B}$ 並び

に  $^{10}\text{B}$  イオンを注入し実験用試料を製作した。また  $^{11}\text{B}$  ドープ p 型ダイヤモンド薄膜試料を平成 24 年度に導入した  $^{11}\text{B}$  ドープダイヤモンド合成専用装置を使用し、3.3.1 から供される天然組成 B ドープ p 型ダイヤモンド薄膜試料と共に中性子照射試験を行った。また中性子照射試験と並行して、3.3.1 から供された p 型ダイヤモンド薄膜試料に対して  $10^{14}\text{ion}/\text{cm}^2$  以上のイオン照射を行い加速試験とした。

イントリンシックダイヤモンド試料を 3.3.3 に供し、自立膜化し、重水素-三重水素 (D-T) 反応によって発生する 14MeV 中性子を照射した。中性子照射によるダイヤモンドへの影響は、はじき出しの効果が考えられる。核分裂によって発生する中性子は幅の有るエネルギー帯を持つが代表値として 1MeV で考えると、JENDL-4.0 より反応断面積は 2.353barns (弾性散乱)、0.0114barns (非弾性散乱) となる。14MeV 中性子の場合、それぞれ 0.804barns、0.427barns であるが、エネルギーが 14 倍のためエネルギーデポジットは平均して 3.5 倍と見積もられる。さらに 14MeV 中性子の場合、(n, p) 反応や (n,  $\alpha$ ) 反応による荷電粒子の発生も考慮に入れる必要があり、核分裂中性子照射に比べより過酷な照射条件といえる。

14MeV 中性子を照射した結果、 $10^{12}\text{n}/\text{cm}^2$  照射を行っても検出器に変化は見られず、その分解能は 1-2% 程度を維持したままであった。 $^{12}\text{C}(n, \alpha)^9\text{Be}$  反応によって表れるピークの分解能が 1.4% となった。この分解能は天然ダイヤモンドの最高値を上回る値である。D-T 中性子の揺らぎや回路系ノイズの影響も分解能には影響しているため、実際の検出器の分解能は 0.8% と見積もられる。

次に p 型ダイヤモンドに含まれる  $^{10}\text{B}$  による中性子の反応  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  反応による影響を調べるため、3.3.1 から供された p 型ダイヤモンド薄膜試料に He イオンを照射して、その変化を調べた。 $1 \times 10^{12}\text{ion}/\text{cm}^2$  以上で照射量が増えるに従って、B のアクセプタによる吸収ピークが減少し、抵抗率の上昇を確認した。これは He イオンの照射によってキャリア濃度と移動度が低下したためと考えられ、 $^{11}\text{B}$  ドープダイヤモンド合成技術開発の必要性を裏付けることになった。

イオン注入によって製作した  $^{11}\text{B}$  と  $^{10}\text{B}$  ドープダイヤモンド、 $^{11}\text{B}$  ドープダイヤモンド合成専用装置によって製作した  $^{11}\text{B}$  ドープダイヤモンド、3.3.1 から供された天然組成 B ドープダイヤモンドそれぞれに対してフランス ILL において熱中性子  $1.28 \times 10^{12}\text{n}/\text{cm}^2$  (熱外中性子:  $5.6 \times 10^9\text{n}/\text{cm}^2$ 、高速中性子:  $1.4 \times 10^9\text{n}/\text{cm}^2$ ) の中性子照射を行った。光学特性測定で照射前後の変化は観測されなかった。p 型ダイヤモンドに対する He イオン照射試験では、ドーズ量に応じて B 起因の発光ピークの低減及び漏れ電流の増加を確認した。

ダイヤモンド電界効果トランジスタに対する放射線照射の影響を明らかにするため、3.2.3、3.3.2 から供せられた金属-絶縁体-金属-半導体電界効果トランジスタ (Metal-Insulator-Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor: MIMS-FET) 並びにダイヤモンド金属-半導体電界効果トランジスタ (MESFET) に対して 3MgY 以上の X 線照射を行った。詳細については 3.2.3 並びに 3.3.2 で述べる。

今回行った照射試験の結果をまとめる。X 線、 $\gamma$  線照射では積算線量 3MgY でも予想通りバルク結晶に対する影響はほとんど観測されなかった。中性子についてはイオンを使用した加速試験において  $1 \times 10^{12}\text{ion}/\text{cm}^2$  辺りからアクセプタ準位の不活性化が観測されており、直接的な中性子照射試験を継続して行う必要がある。基本的ダイヤモンド電子デバイス等に対する照射

試験の結果、ショットキー電極としては Pt, Ru, Al は良好な成績を示すことを明らかにした。またオーミック電極についても Ti/Pt は相互拡散が発生せず高温、高放射線環境で使用可能であることを明らかにした。ただし、Ti 蒸着時の酸化 Ti の発生は電荷の蓄積により影響が現れる可能性が高いので注意を払う必要がある。

### 3.1.2 $^{11}\text{B}$ ドープダイヤモンド合成技術の開発

ダイヤモンドの電気特性を考えた場合、大きな影響を及ぼすのは炭素に対してドナー、アクセプタとして振る舞う窒素、ホウ素不純物である。N 不純物が単独で格子位置に置換されている場合には価電子帯から 3.8eV (伝導帯から 1.7eV) の深いエネルギー準位を形成し、室温では電気伝導は観測できず絶縁体として振る舞う。また、B 不純物は価電子帯から 0.37eV の浅いエネルギー準位を形成する。B 過多のダイヤモンドは伝導性の p 型半導体となる。B は現時点においてダイヤモンド結晶中の置換位置に取り込まれる事でアクセプタを形成する事が知られている唯一の不純物である。ホウ素ドープされた結晶の品質は高く、例えばホウ素ドーピング天然単結晶ダイヤモンドには室温での移動度が  $2000\text{cm}^2/\text{Vsec}$  を超えるものがある。一方、n 型半導体についてはダイヤモンドの真空レベルより伝導帯下端が高いエネルギー準位(負性電子親和力)を有することから、作製が困難とされてきた。格子面間隔の広い{111}面にリンをドープする手法が NIMS の小泉らによって開発され、ダイヤモンド半導体薄膜の pin 接合を用いた電子デバイス応用研究が進展しつつある。

従来 p 型半導体で使われる  $^{10}\text{B}$  は、中性子と反応して  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  反応を起こす。そのため格納容器内で  $^{10}\text{B}$  を含む p 型半導体を使用すると、中性子によって回路に永久的な損傷が発生する。自然界にある B には、 $^{10}\text{B}$  が 19.9%、 $^{11}\text{B}$  が 80.1%含まれている。今回、p 型ダイヤモンドの中性子反応による放射線損傷を抑制するため、 $^{11}\text{B}$  エンリッチトリメチルホウ素(Tri-Methyl Boron: TMB)を用意して、p 型ダイヤモンドを合成した。TMB には  $^{11}\text{B}$  が 99.8%、 $^{10}\text{B}$  が 0.2%含まれており、濃度は水素ガスで希釈して 107ppm にした。

Ib 型単結晶ダイヤモンド上に、本研究予算で購入したマイクロ波プラズマ CVD 装置 (AX5010-INT, CORNES Technologies) を用いて単結晶ダイヤモンドを合成した。ダイヤモンドを基板上に成長させるホモエピタキシャル成長では基板の表面状態が特に大きく影響を及ぼすため、合成前の前処理として次のような行程で進めた。ダイヤモンド結晶(001)面を[110]方向に  $2\sim 4^\circ$  傾けて研磨することで結晶表面に原子レベルの段を作り、ステップフロー成長を促進させた。このオフ角制御基板表面にイオンビームエッチングを行って表面を滑らかにした後、フッ硝酸、熱王水による薬品処理で表面の付着物を除去した。薬品処理終了後、合成装置に基板をセットし、手始めに水素ガスのみを流してプラズマを発生させて、表面に吸着している不純物を除去した。その後、 $\text{CH}_4$  ガスと TMB ガスを流して合成を開始した。合成時のパラメータは、大気混入によるステップバンチングが発生しない様に総流量  $1000\text{sccm}$ 、 $\text{CH}_4$  濃度 1%、総ガス圧力 70Torr、表面温度  $850^\circ\text{C}$  で合成を行った。TMB の流量と合成膜内に含まれる  $^{11}\text{B}$  や  $^{10}\text{B}$  の濃度を比較した。

合成したダイヤモンド結晶の微分干渉顕微鏡像を図 3-1-6 に示す。左が  $\text{B}/\text{C}=0\sim 4.0\text{ppm}$  で合成した結晶で、右が  $\text{B}/\text{C}=0\sim 10.0\text{ppm}$  で合成した結晶である。成長率はそれぞれ  $1\ \mu\text{m}/\text{h}$  と

0.5 μm/h で、B 濃度が増すほど成長速度は下がった。高濃度結晶では、端が黒く縁取られたような観察像が得られた。拡大して見ると、端に異常成長の跡が多く見られ、滑らかではないことがわかった。これは、成長速度が遅くなるに従ってステップフロー成長を妨げる方向に、異常成長粒子が大きくなった結果である。また、(001) 面を上にして合成したが、端の他の結晶面の影響を大きく受けたためと考えられる。通常、II a 型基板上に北大で合成をする場合、CVD 合成で使用するダイヤモンド基板の結晶成長面は(001) 面であることが多い。これは、ダイヤモンド結晶成長では(001) 面と(111) 面が支配的であることが多いこと、(001) 面が他の面方位に比べ双晶が発生しにくいこと、製造的に(111) 面の研磨が難しいことなどが理由である。本研究でも合成前に X 線回折 (X-Ray Diffraction: XRD) 測定を行い、(001) 面を成長面としているが、(111) 面の取り込みが顕著に現れた結果と考えられる。

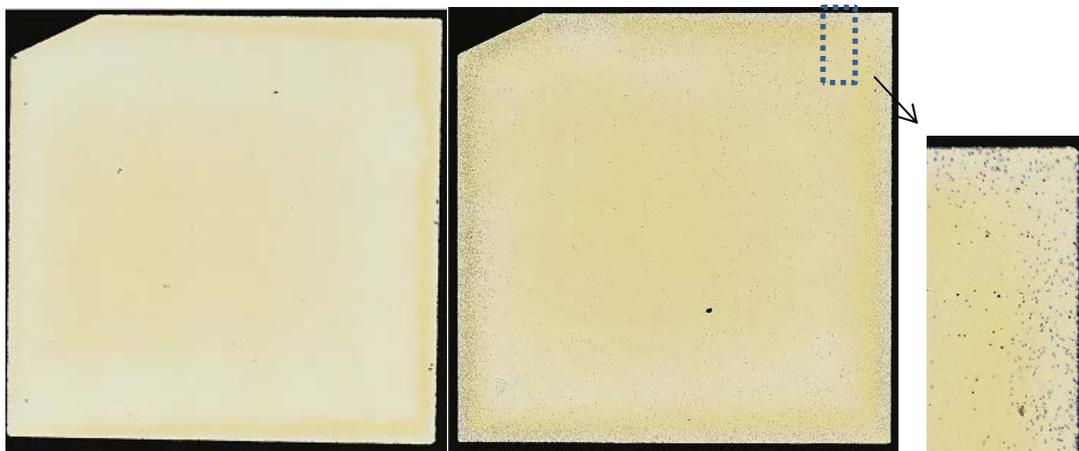


図 3-1-6 合成した結晶の微分干渉顕微鏡像。(左)B/C=0~4.0ppm、  
(右)B/C=0~10.0ppm の全体像と拡大像

次に合成した試料を二次元イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) 測定した。その結果、低濃度で合成した試料では、0.5ppm、1.0ppm で  $^{10}\text{B}$  と  $^{11}\text{B}$  が同程度量入り、2.0ppm、4.0ppm で  $^{11}\text{B}$  が  $^{10}\text{B}$  の数倍から数十倍入っていることが確認できた。窒素と水素も多く含まれていたことから、TMB ガスや配管内に残っていたが不純物が影響を及ぼしたと考えられる。そこで、高濃度合成をする前には十分にガス置換や水素プラズマクリーニングを行って不純物の除去を徹底した。図 3-1-7 に高濃度合成した試料の SIMS 測定結果を示す。水素と窒素はバックグラウンドレベルであり、 $^{10}\text{B}$  より  $^{11}\text{B}$  が  $10^2$  倍以上含まれていることを確認した。合成時の濃度と関係して  $^{11}\text{B}$  の濃度は階段状に増えているが、比例関係にはなっていない。これは  $^{10}\text{B}$  と  $^{11}\text{B}$  の取り込み方の違いなのか、B が装置内に残ったためのメモリー効果なのかはまだはっきりとはしない。Ib 結晶直上に高濃度で現れる Si は、デュワーに使われている石英由来と考えられる。

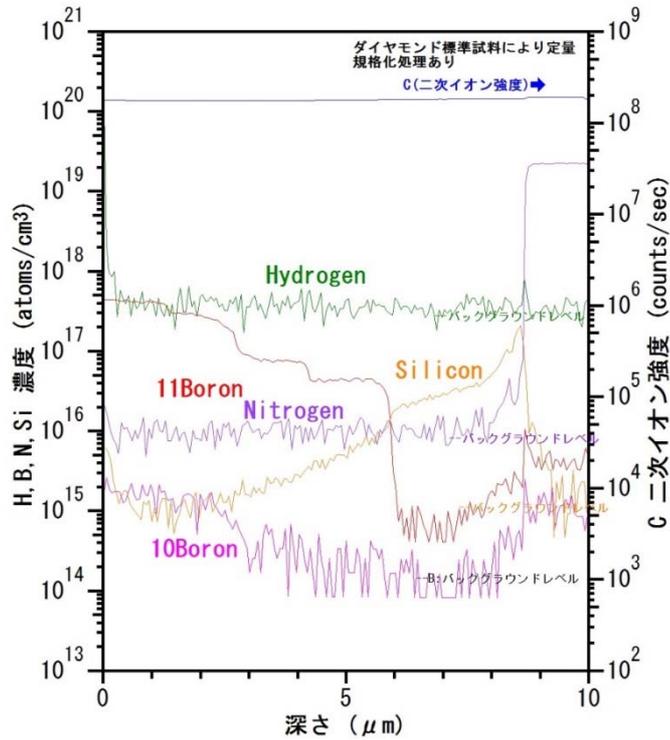


図 3-1-7 B/C=0~10.0ppm 合成試料の SIMS 測定結果

次に水素プラズマクリーニングで残留 B を除去した後、 $H_2/CH_4$  プラズマを合成前の処理として点火することで、デュワー表面にカーボン層を付着させ Si がダイヤモンドに混入しないようにした。B/C=10.0ppm で <sup>10</sup>B が  $10^{15}$ atoms/cm<sup>3</sup>、<sup>11</sup>B が  $4 \times 10^{17}$ atoms/cm<sup>3</sup> 含まれることがわかったので、Ib 基板上に B/C=10.0ppm で 6 時間合成し、p 型膜を作製した。図 3-1-8 に作製した試料の SIMS 測定結果を示す。一定濃度で <sup>11</sup>B と <sup>10</sup>B が膜中に入っており、他の不純物は検出下限以下であった。作製した試料を 3.2.4 へ供し、Hall 効果測定を行った。その結果、同程度の濃度で天然 B を (111) 面に入れた試料と比べ、移動度が低いことが分かった。抵抗率から見積もられる値は、通常予想されるキャリア濃度に比べ、1 桁以上高い値が観測された。これは、<sup>11</sup>B の特性のほか、不純物の影響、基板の伝導成分の影響が考えられる。そのためより高品質な B ドープダイヤモンド薄膜が必要になってくる。また、低濃度 B/C=2.0ppm で合成した試料では逆に、Hall 測定によるアクセプタ濃度の見積もりが SIMS 測定に比べ 2 桁近く高い結果となった。これは結晶端に成長した (111) 面の影響と考えられるため、端をレーザーカット及び研磨によって切り取ることで、SIMS 測定と同程度のアクセプタ濃度となった。Hall 測定に関する詳細は 3.2.4 で述べる。

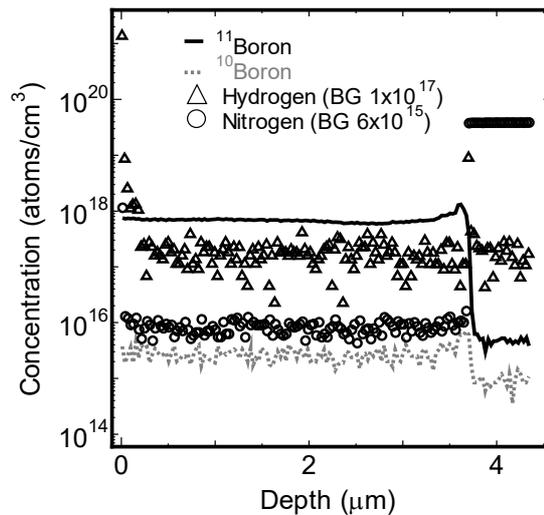


図 3-1-8 B/C=10.0ppm で 6 時間合成した試料の SIMS 測定結果

$^{11}\text{B}$  ドープダイヤモンド膜の半導体特性を向上するため、平成 24 年度に導入した  $^{11}\text{B}$  ドープダイヤモンド合成専用装置の合成条件を探求し、様々な濃度の  $^{11}\text{B}$  エンリッチドープ p 型ダイヤモンド薄膜試料を合成した。合成試料を 3.2.4 に供することで移動度等を測定し、合成条件の工夫により優れた半導体特性を得られる条件を明らかにした。また  $^{11}\text{B}$  ドープ p 型ダイヤモンド電極をもちいた検出器を試作した。

$^{11}\text{B}$  エンリッチドープ p 型ダイヤモンド薄膜を合成し、Hall 測定によってキャリア濃度、移動度等を評価した。 $10^{20}\text{ions/cm}^2$  という SIMS 測定とは一致しない高い濃度の値になった。合成膜の中央部分は微分干渉顕微鏡で観察すると平坦であることを確認したが、エッジ部は (111) 面の成長が多数みられ、Hall 測定に影響を及ぼしていた。エッジのレーザーカット及び研磨によって平坦部のみを再測定すると SIMS 測定と一致する  $10^{17}\text{ions/cm}^2$  となった。また、 $^{11}\text{B}$  ドープ p 型電極を付加した検出器を製作し、その動作に成功した

以上の合成条件を基に、 $^{11}\text{B}$  ドープダイヤモンドを IIa 型単結晶上に合成した。基板として、北大製イントリンシックダイヤモンドをまず合成し、3.3.3 に供し自立膜化し、その膜を薬品処理によって洗浄後、マイクロ波プラズマ CVD 装置に入れて合成した。B のドープ量は、B/C 比で 1ppm とし、24 時間合成した。図 3-1-9 に  $^{11}\text{B}$  をドープしたダイヤモンドの顕微鏡写真を示す。表面にステップバンチングや異常成長はほぼ見られず、 $1\ \mu\text{m}$  以下の平坦さとなっている。図 3-1-10 は紫外可視吸光スペクトルの比較である。縦軸は規格化した透過率、横軸は波長である。ともに 235nm に吸収があり、B ドープダイヤモンドは 250nm 付近にも吸収がある。これは、B のアクセプタによる吸収バンドを示している。

$^{11}\text{B}$  エンリッチ TMB ガスの添加量を変化し合成することで、 $^{10}\text{B}$  と比較して 233 倍ドープ量が多い  $^{11}\text{B}$  ドープダイヤモンドを得ることに成功した。Hall 測定の結果、天然の B ドープダイヤモンドと同様の電気特性が得られ、 $^{11}\text{B}$  エンリッチドープダイヤモンドでも素子や電極として十分動作することを確認した。

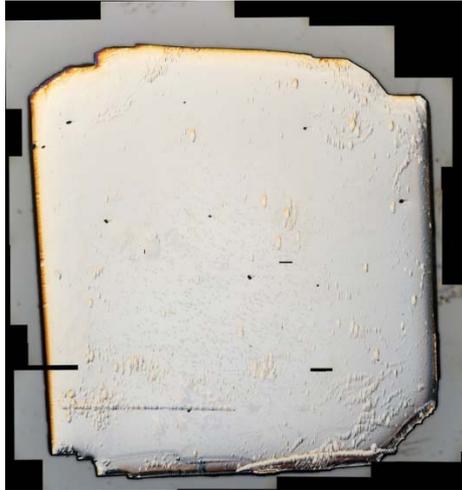


図 3-1-9  $^{11}\text{B}$  ドープダイヤモンドの微分干渉顕微鏡像

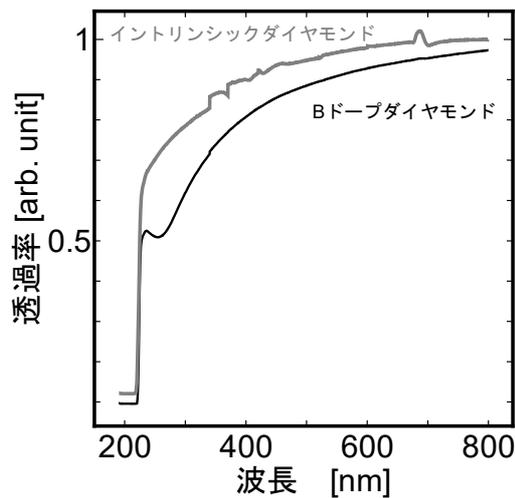


図 3-1-10 B ドープダイヤモンドの UV-VIS スペクトル

### 3.1.3 $\gamma$ 線計測用 MIM 型ダイヤモンド放射線検出器の開発

ダイヤモンド放射線検出器は半導体検出器に分類される。検出器に使用される結晶のほとんどは不純物を極力下げたイントリンシック、正確にはノンドープダイヤモンドであり、動作原理は固体電離箱と同様である。図 3-1-11 に動作原理の概要を示す。放射線によりエネルギーが付与されると電子・正孔対が生成、電極間にかかる電界により電荷キャリアが流動する。これを打ち消す形で発生する誘導電流を信号として観測する。電流パルスの観測により ToF 計測を、エネルギー付与に比例した誘導電荷量分布測定によるエネルギー分析が可能である。検出器構造はダイヤモンドを電極で挟み込んだプラナ構造が一般的である。そのきわめて単純な構造から、移動度、キャリア寿命等の電荷キャリア輸送特性が検出器性能を決定する。

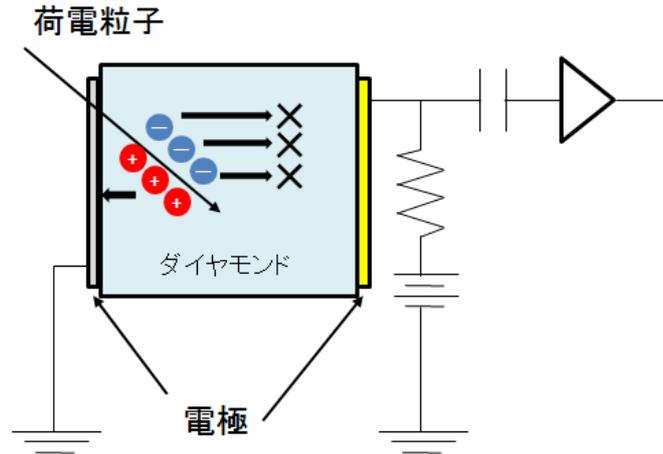


図 3-1-11 ダイヤモンド放射線検出器の動作原理

結晶中に電荷捕獲準位が存在すると電子・正孔が捕獲される。これにより出力信号の低下や結晶内での分極効果による内部電界の低下等が引き起こされる。このためわずかな電荷捕獲が検出器の安定動作に対して致命的となる。また、電荷捕獲準位の存在により高温環境動作において漏れ電流の増加も引き起こされる。これらの問題を解決し過酷環境下で安定動作可能な検出器の実現には欠陥・不純物の極めて少ない理想的なダイヤモンドが必要とされる。

北海道大学では、マイクロ波プラズマ CVD 装置 (AX5250; ASTeX, 2.45GHz、定格出力 5kW) により (001) 面を <110> 方向に約 3 度のオフ角をつけた炭素イオン注入済み高圧高温 (HP/HT) 合成 IIa 型単結晶ダイヤモンド基板上にダイヤモンドをホモエピタキシャル成長した。これまでに合成チャンバの 0 リング回りからの大気リークが発生し、これが成長時の窒素汚染の原因となっていた。そこで、フルメタルシールの合成チャンバへ交換し、窒素汚染低減を試みた。到達真空度は  $10^{-6}$ Torr から  $10^{-7}$ Torr へ一桁改善している。結晶性の改善については先行研究により原料ガスであるメタン濃度を低くし<sup>4)</sup>、成長温度を高く設定することが有効であることが知られている<sup>5)</sup>。これはステップフロー成長の促進や原子状水素によるエッチング効果を高め非ダイヤモンド相の除去や不純物取り込み抑制によるものと考えられている。

これまでに当研究グループでは基板温度 850°C、メタン濃度 1.0% で気相成長を行ってきたが、電子に対する電荷収集効率に改善の余地があった。そこで、(1) 窒素汚染の低減、(2) 低メタン濃度成長、(3) 成長温度上昇の 3 つの条件でダイヤモンドの気相成長を行い、電子電荷収集効率改善を試みた。

(1) については合成チャンバ交換による窒素汚染有無の比較を行うため、従来通りメタン濃度 1.0%、基板温度 850°C とした。(2) については従来よりもさらに低いメタン濃度での成長を試みた。メタン濃度は合成装置のガス流量調節下限近傍の 0.12-0.25% へ変更した。(3) では(2) の条件に加え、基板温度を 900°C に変更し、ダイヤモンドの気相成長を行った。気相成長により得られた成長層の表面形態観察のため、成長前後にノマルスキーフィルターを用いて微分干渉像を取得した。次にカソードルミネッセンス (CL) 測定を行い、光学特性、結晶性評価を行った。

図 3-1-12 には低メタン濃度合成した試料のカソードルミネッセンス測定結果を示す。試料毎にばらつきがあるものの、最大で従来試料の 10 倍以上の自由励起子再結合 (Free Exciton: FE)

発光強度を示した。また FE 発光以外の構造欠陥・点欠陥に関連した発光も見られず、きわめて高品質な結晶が得られた。結晶の両面に電極(Ti/Au、Al)をそれぞれ蒸着して検出器化し、電流-電圧(Current-Voltage: I-V)、静電容量-電圧(Capacitance-Voltage: C-V)特性を評価した。室温においては窒素低減試料のような p 型整流特性は観測されず、C-V 特性から全空乏化も確認した。

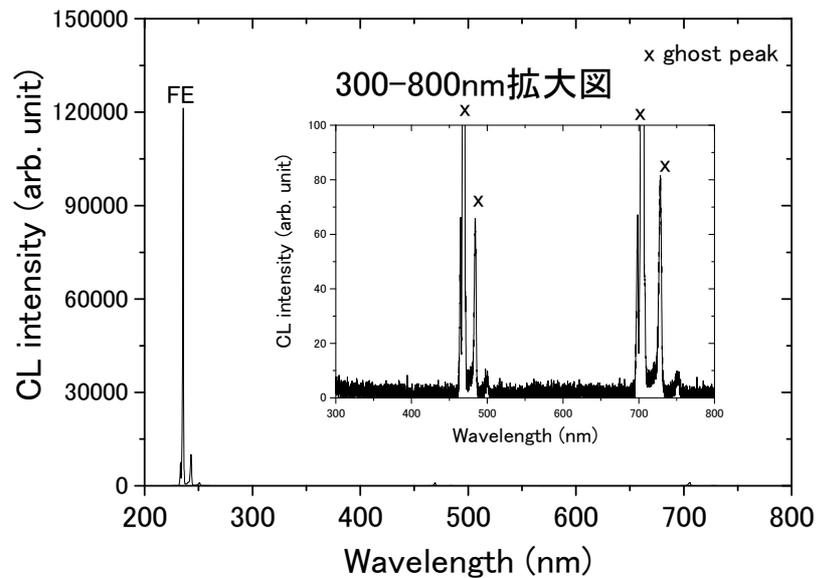


図 3-1-12 CL スペクトル例

5. 486MeV の  $\alpha$  線のダイヤモンド中での飛程は、図 3-1-13 のように終盤で阻止能が大きく、エネルギーの付与が大きいことが分かる。飛程は約  $14 \mu\text{m}$  であり、我々の研究室で製造しているダイヤモンド薄膜の厚さは  $100 \mu\text{m}$  程度であることから、 $\alpha$  線を入射する面またはバイアスを逆に印加することによって電子と正孔別々の走行を見ることが出来る。ダイヤモンド放射線検出器の電荷収集効率を求める際には、Si 半導体検出器の  $\alpha$  線測定のパークチャンネルと、Si とダイヤモンドの電子正孔対生成平均エネルギー  $\epsilon$  値を用いて相対的に求めた。

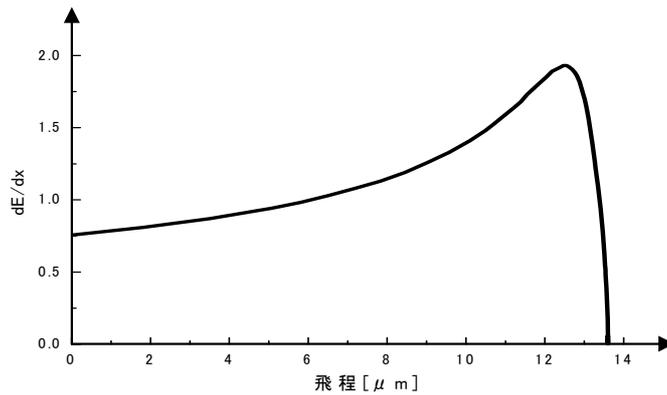


図 3-1-13  $\alpha$  線の飛跡に沿った阻止能

図 3-1-14 に同試料  $\alpha$  線誘導電荷量分布測定例を示す。左が 850°C で合成した試料で、正孔 99.8%, 電子 97.4% の電荷収集効率が得られた。電子電荷収集効率については窒素不純物を含むメタン濃度 1.0% 試料最高値とほぼ同等の水準まで改善した一方、依然として数% の電荷捕獲が存在している。またエネルギー分解能も低いことから依然として電子電荷キャリア輸送特性に改善の余地があることがわかる。右は 900°C で合成した試料の評価結果である。電荷収集効率は電子 99.8%、正孔 100.1% が得られた。100% を超えるのは  $\epsilon$  値を天然ダイヤモンドによる報告値 13.1 eV として計算した結果であり、今後、結晶性の向上により  $\epsilon$  値はさらに低下する可能性がある。電子の電荷収集効率については従来リフトオフで得られていた試料と比較し電荷捕獲が 10 分の 1 まで改善した。エネルギー分解能については電子・正孔ともに 0.38% を示した。これはダイヤモンド検出器としてトップクラスの値である。この値は測定系の回路ノイズの影響を大きく受けていたため、検出器固有のエネルギー分解能を求めるため測定系に対する各種補正を行い、再評価した結果では 0.31% を得た。図 3-1-15 では電子のキャリア輸送特性の変化を散布図上に示した。窒素を低減したうえで 0.2% 近傍のメタン濃度で成長させることで従来試料よりも電荷キャリア輸送特性が向上、さらに 900°C で成長させた試料では電荷収集効率・エネルギー分解能が評価した試料いずれも改善していることがわかる<sup>6)</sup>。

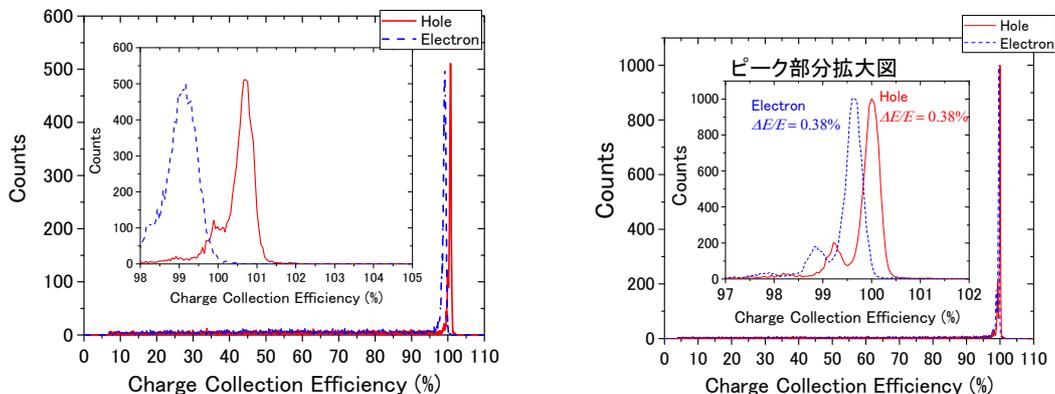


図 3-1-14 温度 850°C (左) と 900°C (右) における合成膜の  $\alpha$  線誘導電荷量分布測定例

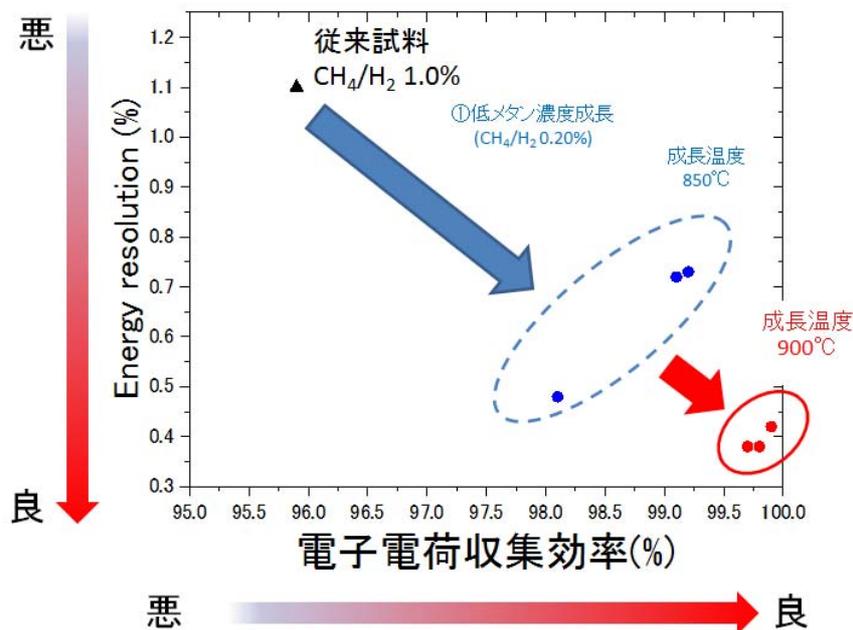


図 3-1-15 低メタン濃度成長、成長温度上昇による電荷キャリア輸送特性の改善

電荷キャリア輸送特性の大きな改善に成功したが、まだ電子に対しては正孔と比較して 0.1% 程度の捕獲が残った。検出器の特性を劣化する要因として考えられる欠陥は、イオン注入や成長過程で発生するフレンケル欠陥や点欠陥、転移や格子間原子などが考えられる。我々は 3.3.4 に供し、ダイレクトウェハ法(Lift-off 法<sup>7,8)</sup>)によってダイヤモンド自立膜を得ているが、その際に IIa 型ダイヤモンド基板表面に  $2 \times 10^{16}$  個/cm<sup>2</sup> の炭素イオンを 3MeV で注入している。そのため基板表面から炭素イオンの飛程である 1.6  $\mu$ m の領域で多数の欠陥が発生している。成長層は基板表面のダイヤモンド上に成長するため、欠陥が引き継がれ成長する可能性が高い。我々の行った電荷キャリア輸送特性の改善では、不純物低減と低合成速度及び成長温度の上昇によってこの影響を抑制している。しかし、この方法では 2 週間程度の連続合成が必要となり、装置の制御下限ギリギリでの合成となる。そこで半導体の欠陥低減の手法として広く知られている熱処理を成長膜に対して行った。

熱処理を行う際、ダイヤモンドは 700°C 以上で酸化が顕著になる<sup>9)</sup>。したがってダイヤモンドの酸化反応を防ぐため Ar+ H<sup>2</sup> ガス置換により炉内の酸素濃度を薄めた。熱処理前後の CL スペクトルの変化を図 3-1-16 に示す。左が熱処理前で右が熱処理後である。225nm の FE 発光が観測され、窒素-空孔(Nitrogen-Vacancy: N-V)センターと呼ばれる 575nm のピークが減少した。また、400~565nm 付近のブロードピークであるバンド A の発光も減少した。

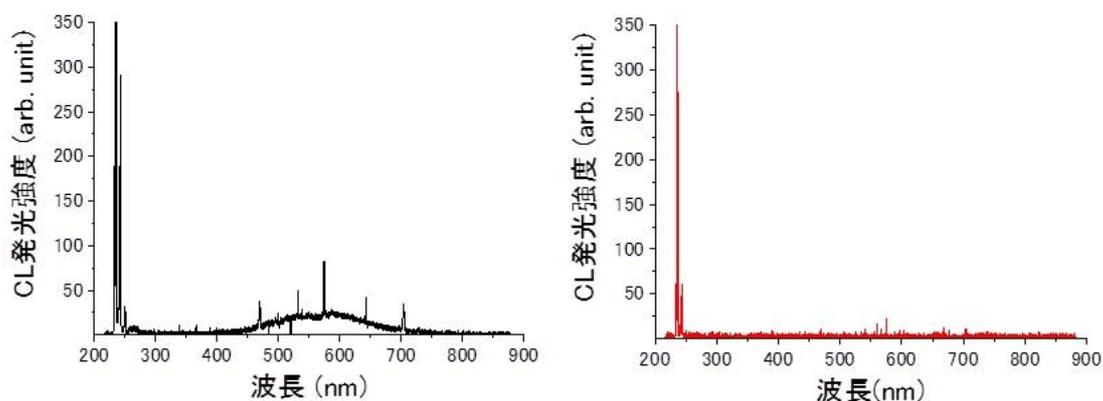


図 3-1-16 熱処理による CL スペクトル変化。(左) 処理前、(右) 処理後

次に $\alpha$ 線誘導電荷量測定の結果を図 3-1-17 に示す。複数枚の試料に対して熱処理を行ったが、正孔の収集効率は全ての試料において著しく改善された。また、電子もわずかではあるが改善される試料があった。これらの結果から、ダイヤモンドに対しても熱処理によって、結晶構造の改善が可能であることが分かった。特に構造欠陥に対して熱処理は有効であり、正孔の輸送特性向上に大きく寄与した。

最期に、ダイヤモンド検出器の高温特性について述べる。CAMS として利用する際に測定したのは $^{137}\text{Cs}$ からの 662keV  $\gamma$ 線であるが、ダイヤモンドの場合原子番号が小さいため図 3-1-18 に $\gamma$ 線による北大製ダイヤモンド検出器の $\gamma$ 線スペクトル測定例を示すが、光電ピークが見えずまた正孔・電子を分離出来ないことから結晶の電荷キャリア輸送特性評価には向いていない。そこで本研究ではこれまで同様に $^{241}\text{Am}$ からの 5.486MeV  $\alpha$ 線を用いた電荷キャリア輸送特性評価した。

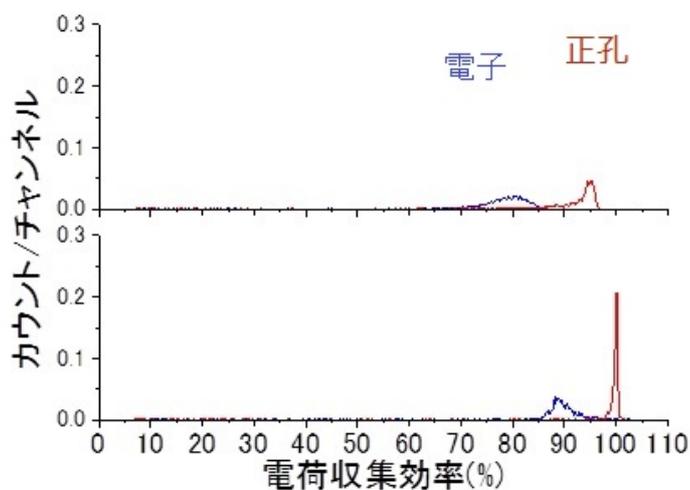


図 3-1-17 熱処理による電荷収集効率の変化。(上) 処理前、(下) 処理後

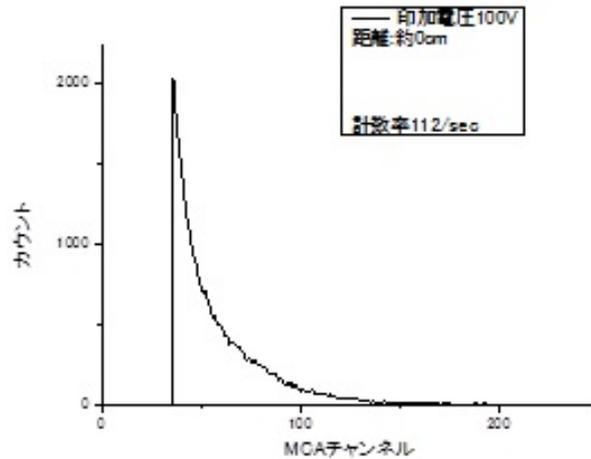


図 3-1-18 北大ダイヤモンド  $^{137}\text{Cs}$   $\gamma$  線測定結果

電荷収集効率や  $\mu\tau$  積の温度による依存性を調べるため、北大製試料と市販品である Element Six Ltd. 製試料を高温測定用検出器として作製し室温 (RT)  $\sim$  300 $^{\circ}\text{C}$  の間で温度変化させながら測定した。 $\alpha$  線 5.486MeV のダイヤモンド中の平均飛程は約 14  $\mu\text{m}$  であり数 ps 以内に停止する。 $\alpha$  線がダイヤモンドに入射するとその飛跡に沿って電子-正孔対が形成される。本研究で合成したダイヤモンド試料の厚さは  $\alpha$  線の飛程より充分に長い為、 $\alpha$  線は全エネルギーをダイヤモンド中に付与し電荷キャリアが生成される。生成された電子-正孔は印加電圧によってそれぞれ逆方向にドリフトして電極に収集され、結晶中を長距離ドリフトする電荷キャリアが信号形成の主体となり、これを持って電子と正孔の輸送特性を分離して測定することはこれまでの実験と同様である。

本実験では、電荷有感型前置増幅の出力信号波形をオシロスコープ (Digital Storage Oscilloscope: DSO) で観測しながら、波高値スペクトル分析器 (Multi Channel Analyzer: MCA) による誘導電荷量分布測定から  $\alpha$  線に対するエネルギー分解能を評価した。また、電荷収集効率の校正には標準試料として Si 製半導体検出器を用いた。ダイヤモンド試料に電圧を印加し、 $^{241}\text{Am}$  からの  $\alpha$  線 (5.486MeV) を試料に照射し電子-正孔対を生成する。最大印加電圧は I-V 特性評価で決定した。検出器化の際には、高温にも耐えられるように電極構造を Ti/Pt、Pt にそれぞれ変えた。

図 3-1-19 に示したように、Element Six Ltd. 製試料では 100 $^{\circ}\text{C}$  以上で電子、正孔共に電荷収集効率の低下が顕著化し、それ以上の温度で安定した計測は出来なかった<sup>10)</sup>。

北大製試料は室温において電荷収集効率: 101% (正孔)、99% (電子)、であった。図 3-1-20 に電荷収集効率の温度依存性を示す。300 $^{\circ}\text{C}$  まで安定動作し、電荷収集効率: 100% (正孔)、91% (電子) を得た。最終的な結果については特許申請前に付、本報告書では割愛し、別紙に詳細をまとめた。

MIM型ダイヤモンド放射線検出器に対する $\gamma$ 線照射の影響を評価するため、3.4.2に検出器を供した。日立製作所と協力して照射前後の特性変化の有無を明らかにした。詳細は3.4.2で述べるが、 $\gamma$ 線照射による検出器への影響は表れず、再現性良く線量に対する出力直線性を確認した。チェックソースによるエネルギー特性試験では、3つのエネルギー帯で感度が一定領域内に収まることを確認した。低エネルギーでは感度が向上したが、高い場合はハウジングによって制御が可能なので、十分使用に耐えることを確認した。

#### 参考文献

- 4) H. Okushi et al, Journal of Crystal Growth 237-239 (2002) 1269.
- 5) T. Teraji, Physica status solidi 203 (2006) 3324.
- 6) T. Shimaoka et al. Europhysics Letters (2016) in press.
- 7) Y. Mokuno et al. Diamond & Related Materials 17 (2008) 415.
- 8) N. R. Parikh et al. Applied Physics Letters 61 (1992) 28.
- 9) Jui-Chen Pu et al., Applied surface Science 256 (2009) 668.
- 10) M. Tsubota et al., Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A 789 (2015) 50.

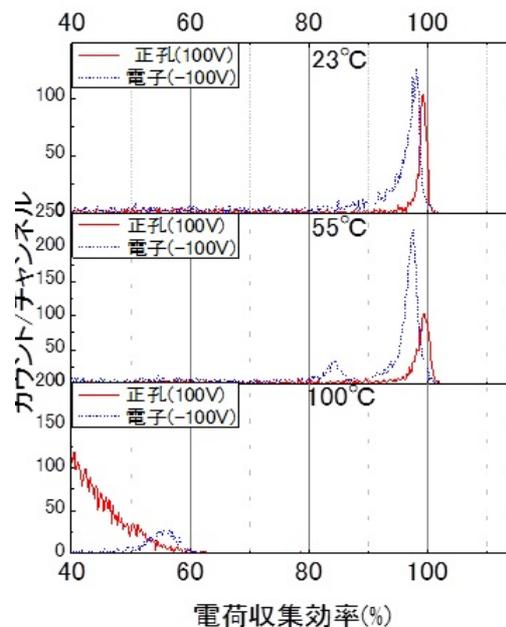


図 3-1-19 Element Six Ltd. 製ダイヤモンドによる検出器の電荷収集率特性の温度依存性

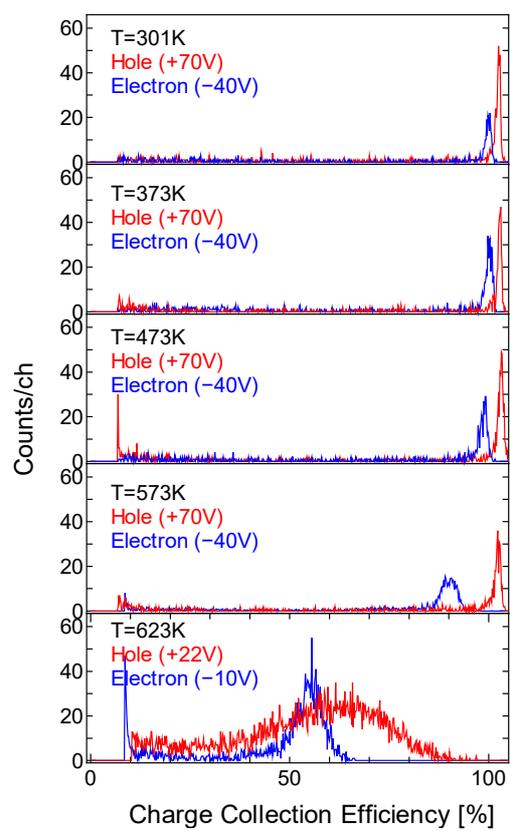


図 3-1-20 北大製ダイヤモンドによる検出器の電荷収集率特性の温度依存性

### 3.2 ダイヤモンド金属-絶縁体-半導体電界効果トランジスタ (MISFET) の開発並びに $\gamma$ 線計測用 pin 型ダイヤモンド放射線検出器の開発(再委託先：物材機構) (H24~H27)

#### 3.2.1 高融点金属炭化物を使用した基本的ダイヤモンド電子デバイスの耐放射線性に関する研究

X 線照射によってダイヤモンドと金属炭化物電極間の界面部分が受ける影響を明らかにするため、スパッタリング法によってダイヤモンド上に高融点金属炭化物電極を成膜した基本的ダイヤモンド電子デバイスを製作し、X 線照射前の室温から 500°C を含む範囲の印加電圧-漏れ電流特性などの動作特性を評価した。

ホウ素をドーピングして作製した単結晶 p 型半導体ダイヤモンド表面にマグネトロンスパッタリングにより炭化タングステン (WC) 薄膜を形成し電気特性を評価した。ホウ素ドーピングダイヤモンドは NIMS 型マイクロ波プラズマ CVD 装置 (図 3-2-1) により Ib 型単結晶ダイヤモンド {100} 表面に 500nm 程度の膜厚で形成した。ドーピングレベルは  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  程度である。合成した p 型ダイヤモンド表面を熱混酸を用いて酸化処理し、酸素終端表面とした後、フォトリソグラフィにより電極パターンを形成してマグネトロンスパッタリング法により Ti オーミック電極及び WC ショトキー電極を形成した。実験に用いたマグネトロンスパッタリング装置 (図 3-2-2) は超高真空排気が可能なメインチャンバーにロードロック方式の予備チャンバーを備え、大気解放せずに成膜実験が行われるために高純度、高品質の薄膜成長が可能となっている。膜厚は Ti: 40nm、WC: 30nm である。試料写真を図 3-2-3 に、試料構造説明図を図 3-2-4 に示す。

電気特性の評価は本予算により購入した超高真空高温フローバスシステムにより室温から 600°C の温度範囲で行った。測定環境は室温測定時真空度  $1 \times 10^{-10}$  Torr、600°C では  $1 \times 10^{-7}$  Torr 程度である。Ti 電極の電圧電流 (I-V) 特性は良好なオーミック特性を示した。図 3-2-5 に 400°C から 600°C において測定された Ti オーミック電極の I-V 特性をダブルログプロットで示す。プロットは 45° の傾きで並行しており、600°C の高温まで良質なオーミック電極特性が維持されることが確認された。なお、平行移動の意味は p 型ダイヤモンド薄膜試料の抵抗温度依存性によるものである。

WC 電極の I-V 特性は良好なショットキー特性を示し、ショットキー障壁高さはおよそ 1.3eV 程度であった。漏れ電流は極めて少なく高温まで安定な特性を示した。



図 3-2-1 ホウ素ドーパダイヤモンド薄膜成長に用いた NIMS 型マイクロプラズマ CVD 装置



図 3-2-2 Ti 及び WC 電極形成に用いたマグネトロンスパッタリング装置

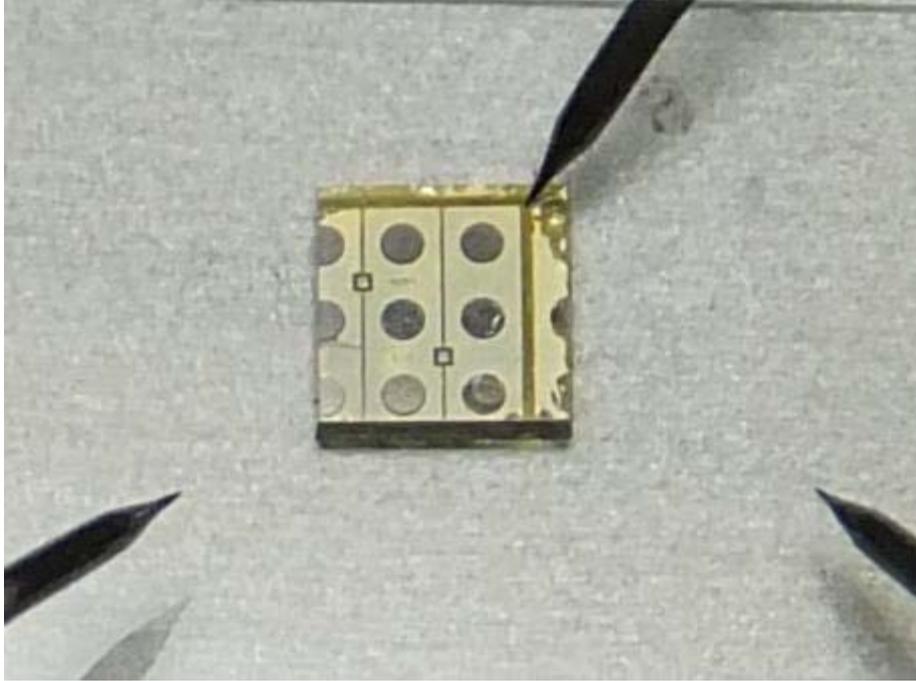
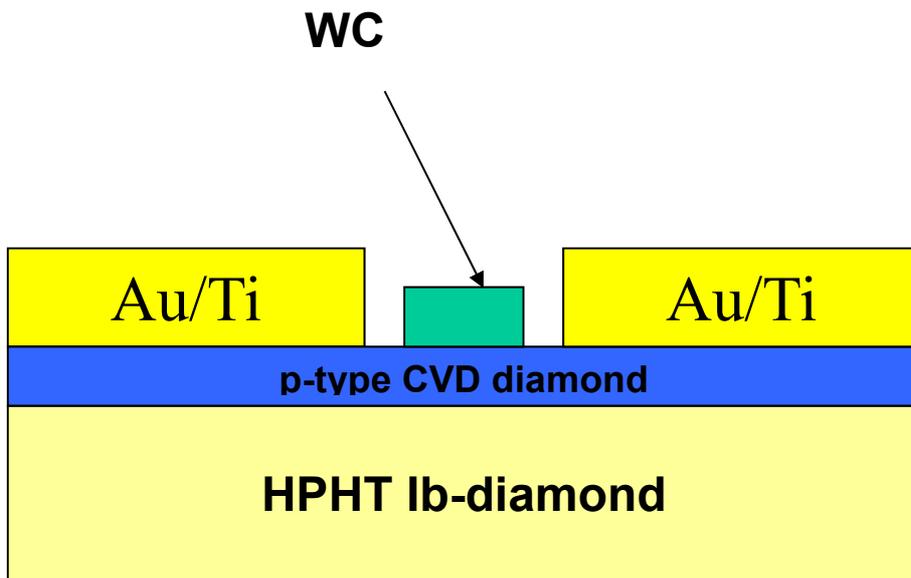


図 3-2-3 {100} p 型ダイヤモンド薄膜表面に試験電極形成した試料写真



3-2-4 試料構造説明図

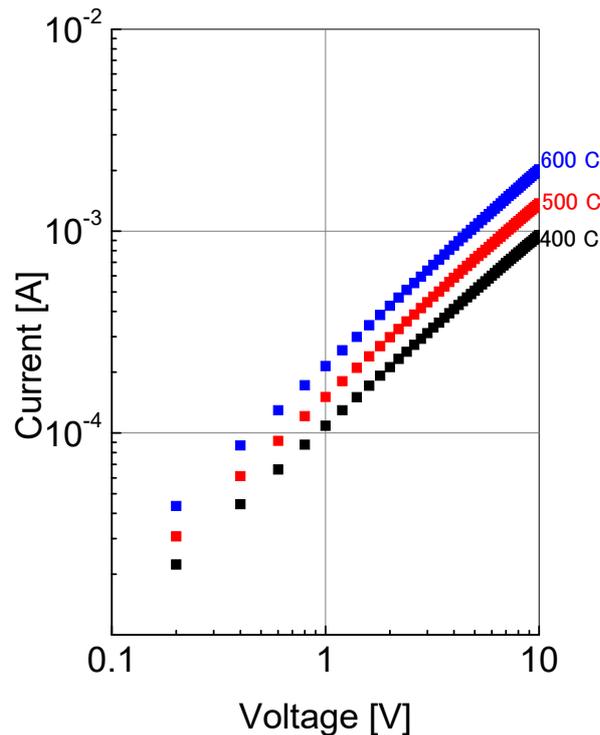


図 3-2-5 400°Cから 600°Cにおいて測定された Ti オーミック電極の I-V 特性

次に X 線照射試験用の n 型ダイヤモンド薄膜試料を合成し、北大での照射試験に供した。またホール効果測定、カソードルミネッセンス測定における照射前後の変化の有無を明らかにした。

n 型ダイヤモンド薄膜の合成はマイクロ波プラズマ CVD 法により行った。放射線照射により形成される欠陥はアクセプタ的である可能性が高く、電子捕獲中心として特に n 型半導体特性に強く影響すると思われる。NIMS において成長した n 型ダイヤモンド薄膜を北大における 5MGy までの X 線照射に供し、照射前後におけるカソードルミネッセンス (CL) 測定、ホール効果測定より照射の影響を検討した。

図 3-2-6 は合成実験に用いた NIMS 型マイクロ波プラズマ CVD 装置の写真である。表 3-2-1 は n 型ダイヤモンド薄膜成長に適用した合成条件である。実験に先立ち、ダイヤモンド合成を行う基板である Ib 型単結晶ダイヤモンドを熱混酸処理 ( $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、220 °C、2 時間) により清浄化した。さらに最表面の研磨に伴う欠陥を低減する目的で反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching: RIE) 処理を施し、薄膜成長実験に用いた。RIE には酸素ガス、13.56MHz 容量結合性高周波プラズマが用いた。処理条件はガス圧 2.5Pa、RF 電力 50W、エッチング時間 20 分、エッチング深さは 500nm とした。

図 3-2-7 に X 線照射前後の n 型ダイヤモンド薄膜の CL スペクトルを示す。自由励起子 (Free exciton, FE) に関連付けられる発光ピークの形状や強度は結晶の完全性に大きく依存するため、放射線損傷のような欠陥誘起に対して有効な指標となる。CL 測定には (株) トプコン製 SM-350 を用い、液体窒素温度 (80K) にて波長 200nm~1100nm の波長領域を測定した。図に各照射量における CL スペクトルを示す。結晶欠陥由来のバンド A と呼ばれる 400~450nm のブロードなピークと結晶の品質を示す波長 235nm 付近の FE 関連のピークの強度比は照射を重ねても顕著な変化

を示さず、3MGy の X 線照射後もダイヤモンドの結晶格子はほぼ完全に保存されているものと考えられる。

ホール効果測定は van der Pauw 法により行った。測定用電極としては Au/Ti のオーミック電極を 1 mm 間隔で 4 回対称に EB 蒸着を用いて形成した。電極サイズは直径 30  $\mu\text{m}$  の丸型で、膜厚は Ti が 60nm、Au が 80nm 程度である。Ti 薄膜形成時に試料は 400°C に加熱されポストアニールを不要にした。Au/Ti 電極と n 型ダイヤモンド薄膜間には、n 型高濃度ドーパ層を選択成長により形成した。電極表面にはボールボンディングにより 25  $\mu\text{m}$  径の金線をボンディングしホール効果測定装置にセットした。ホール効果測定はターボ分子ポンプ排気  $1 \times 10^{-2}$  Torr の減圧不活性ガス雰囲気、室温から 873K の温度範囲において 0.52T、100mHz の AC 磁場モードで行った。ホール効果測定システムには東陽テクニカ社製 ResiTest8310 を用いた。

室温から 873K の全測定温度範囲において安定に n 型電気伝導を示す負のホール係数が観測され、比抵抗、電子濃度、移動度の温度依存性が高精度に測定できた。電子濃度の活性化エネルギーは 0.56eV であり、リンの形成するドナー準位から放出された電子あることを確認した。

図 3-2-8 に電子移動度の温度依存性測定結果を示す。室温付近の移動度は  $400\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  であり、温度上昇に伴い移動度は低下する。室温付近では主に音響フォノン散乱、イオン化不純物散乱が移動度を支配する。高温ではインターバレーフォノン散乱が支配的で不純物の効果は少ない。従って、放射線照射による補償欠陥の増大がイオン化不純物散乱の増大をもたらすかどうかの評価の中心と考えている。すなわち、照射試験後に室温付近で観測される移動度の最大値が低下することになれば、放射線照射により n 型ダイヤモンド半導体特性が劣化したといえる。5MGy までの X 線照射では、照射前に比べ特性には全く変化が見られなかった。比抵抗、電子濃度に関しても有意な変化は見られなかった。この結果より、5MGy の X 線照射によって n 型ダイヤモンド薄膜の電気特性は劣化しないことを見出した。



図 3-2-6 n 型ダイヤモンド合成実験に用いた NIMS 型マイクロ波プラズマ CVD 装置

表 3-2-1 n型ダイヤモンド薄膜成長の合成条件

基板結晶面方位	[111]
基板オフ角	2~3 度
メタン濃度[CH <sub>4</sub> ]/[H <sub>2</sub> ]	0.05 %
ホスフィン濃度[PH <sub>3</sub> ]/[CH <sub>4</sub> ]	100 ppm
反応ガス圧力	100 Torr
基板温度	900 °C
成長速度	500 nm/h
成長時間	2 時間

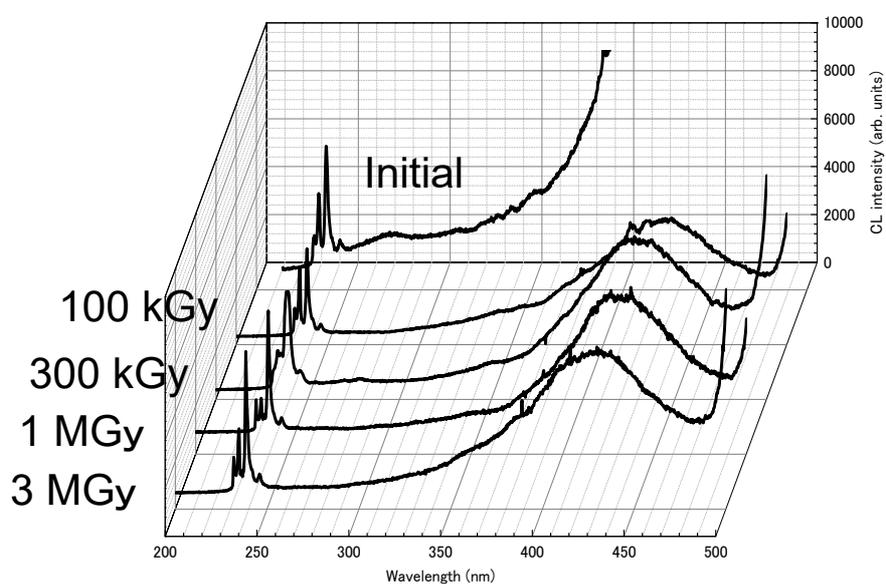


図 3-2-7 各 X 線照射量における n 型ダイヤモンド薄膜の CL スペクトル

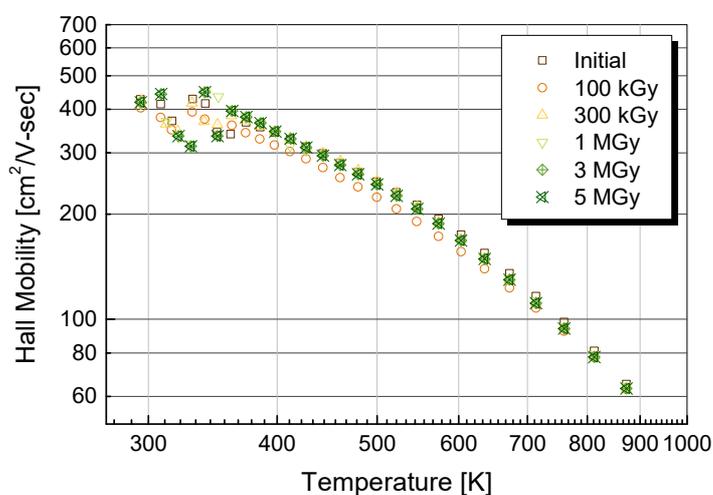


図 3-2-8 各 X 線照射量における n 型ダイヤモンド薄膜の電子移動度の温度依存性

次に耐熱耐放射線増幅器などに用いる pn 接合及び n 型ダイヤモンドを用いたショットキー構造をもつ基本的ダイヤモンド電子デバイスを単結晶ダイヤモンド {111} 表面に作製し、超高温超高真空プローバシステムにより高温環境における電圧電流特性、容量電圧特性、容量周波数特性等の基礎電気特性を評価した。

n 型ダイヤモンド薄膜-高融点金属炭化物電極ショットキーダイオードの作製には、NIMS 型マイクロ波プラズマ CVD 装置により Ib {111} ダイヤモンド基板表面へ成長した、リンを  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  程度ドーピングした n 型ダイヤモンド薄膜表面に高真空スパッタリング装置によりタングステンカーバイド(WC)電極を形成しショットキー構造を作製した。室温から  $600^{\circ}\text{C}$  の範囲で電気的特性を測定したが、WC/p 型の場合と異なり WC/n 型では良好なショットキー特性が得られなかった。

pn 接合試料は、Ib 型単結晶ダイヤモンド基板 {111} 表面にホウ素ドーピング p 型ダイヤモンド薄膜、リンドーピング n 型ダイヤモンド薄膜を積層形成し作製した。ホウ素ドーピング p 型ダイヤモンドの形成には NIMS 型マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いた。p 型ダイヤモンドのアクセプター濃度は  $N_A = 5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$  程度、膜厚は  $\mu\text{m}$  である。n 型ダイヤモンドのドナー濃度は  $8 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  程度、膜厚は同様に  $1\mu\text{m}$  である。pn 接合の積層膜形成後に反応性イオンエッチングによりメサ構造を形成し、その表面へ電極を形成することにより縦型 pn 接合ダイオード構造を作製した。電気特性の評価は高温超高真空プローバを用いて、ベース真空度  $1 \times 10^{-10}\text{Torr}$  において室温から  $600^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で容量-電圧(C-V)特性の測定を行った。C-V 測定にはアジレント・テクノロジー社製 LCR メータ 4284A を使い、周波数は  $500\text{Hz}$ 、 $V_p = 50\text{mV}$  とした。

図 3-2-9 に pn 接合ダイオードの C-V 特性を示す。 $1/C^2$ -V プロファイルはほぼ直線となっており、急峻な pn 接合が形成されていることがわかる。この構造は  $300^{\circ}\text{C}$  及び  $600^{\circ}\text{C}$  の高温においても安定して保たれている。pn 接合の C-V 特性を表す式

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon_s\epsilon_0} \left( \frac{1}{N_D} + \frac{1}{N_A} \right) (V_D - V)$$

で表される拡散電位  $V_D$  は直線を外挿することにより求められる。今回のダイヤモンド pn 構造では約  $4.5 \sim 5.0\text{eV}$  と見積もられ、理論的に予測される  $4.5\text{eV}$  とほぼ同等の値が得られた。

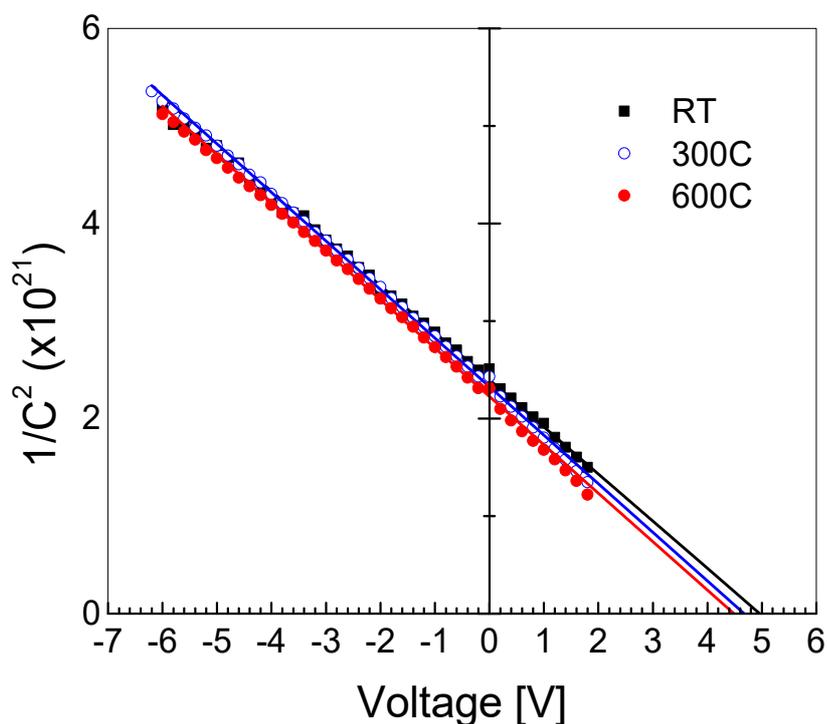


図 3-2-9 ダイヤモンド pn 接合の室温～600 °C における C-V 特性

ダイヤモンドに対する放射線照射の影響を明らかにするため、n型ダイヤモンド薄膜試料を作製し、日立製作所に供して $\gamma$ 線照射試験を行った。 $\gamma$ 線照射前後のカソードルミネセンススペクトルを評価した。NIMSにおいて成長したn型ダイヤモンド薄膜を3MGyまでの $\gamma$ 線照射に供し、照射前後におけるホール効果測定により放射線の影響を検討した。n型ダイヤモンド薄膜の成長、ホール効果測定の方法は前述のものと同様に行った。

Hall 効果測定では、室温から 873K の全測定温度範囲において安定に n 型電気伝導を示す負のホール係数が観測された。電子濃度の活性化エネルギーは 0.57eV であり、リンの形成するドナー準位から放出された電子であることが確認された。図 3-2-10 に各照射量における電子移動度の温度依存性測定結果を示す。照射前は室温付近の移動度は $\sim 300 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であり、温度上昇に伴い移動度は低下する。1MGy までの $\gamma$ 線を照射した薄膜試料の移動度温度依存性は、照射前に比べ特性には全く変化が見られなかった。一方、3MGy まで照射すると室温付近の移動度についてわずかに低下が見られた。比抵抗、電子濃度に関しては有意な変化は見られなかった。今回の照射試験後に室温付近で観測された移動度の変化から、フォノン散乱に影響を与える結晶欠陥の生成が発生したと考えられる。

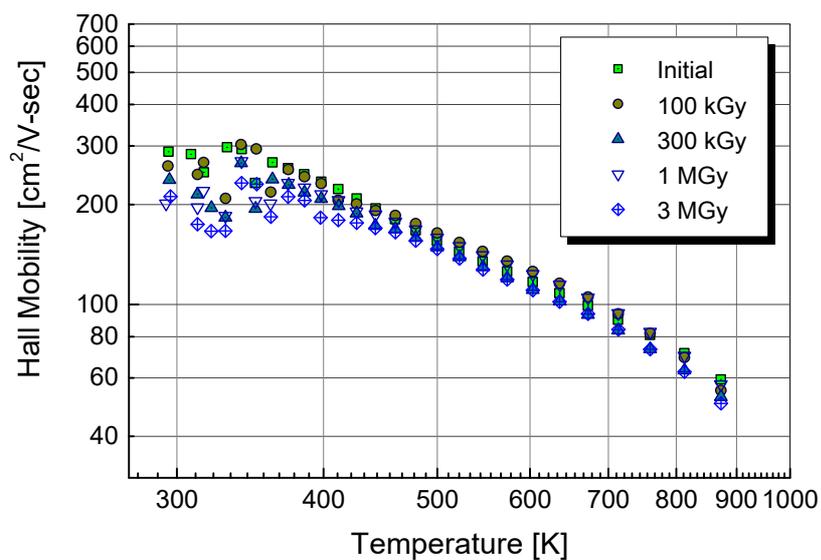


図 3-2-10 各  $\gamma$  線照射量における n 型ダイヤモンド薄膜の移動度温度依存性

原子炉過酷事故時に発生しうる中性子線環境への適応を念頭に、中性子線照射の評価を合わせて実施した。上述と同様に高温高压合成 Ib ダイヤモンド基板の {111} 表面にプラズマ CVD で成長したリンドーブ n 型ダイヤモンド薄膜について、中性子線照射前後の電気的特性の比較を行った。中性子線の照射はフランス ILL 原子炉において実施し、中性子線のドーズ量は熱中性子  $1.28 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 、熱外中性子  $5.6 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ 、高速中性子  $1.4 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$  であった。図 3-2-11 にホール効果測定で求めた照射前後ダイヤモンド薄膜の移動度温度依存性を示す。照射前後において移動度の値は全く変化せず、この中性子照射量に対して十分な耐性を持っていることが示された。

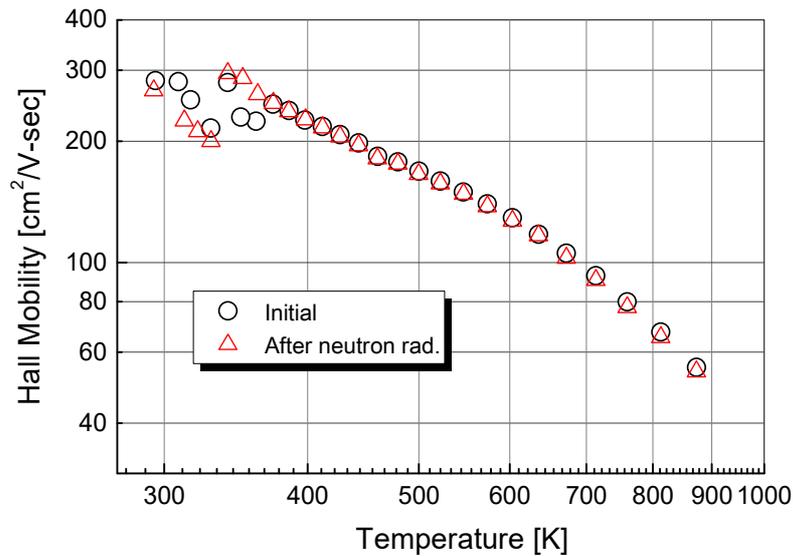


図 3-2-11 中性子線照射前後の n 型ダイヤモンド薄膜の移動度温度依存性

### 3.2.2 $\gamma$ 線計測用 pin 型ダイヤモンド放射線検出器の開発

ダイヤモンド pin 構造により放射線検出器を作製した場合、以下のような利点があげられる。すなわち、(1) 5.5eV というワイドギャップゆえにゲルマニウム (0.7eV) やシリコン (1.1eV) に比べ室温における熱雑音が無視でき冷却が不要、(2) pin 接合で形成される電界勾配でキャリアが加速されるため、MIM 検出器より応答が速い、(3) ダイオード構造に逆方向バイアスを印加して検出を行うため逆方向の漏れ電流が小さく、信号ノイズが低い。

ダイヤモンド pin 構造の作製及び評価に先立ち、Ib 型単結晶ダイヤモンド基板 {111} 表面にホウ素ドーパ p 型ダイヤモンド薄膜、リンドーパ p 型ダイヤモンド薄膜を積層形成し、pn 接合試料を製作した。表 3-2-2 に p 型及び n 型ダイヤモンド薄膜の成長条件を示す。p 型ダイヤモンドのアクセプター濃度は  $NA = 4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  程度、膜厚は  $1 \mu\text{m}$  である。n 型ダイヤモンドのドナー濃度は  $8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  程度、膜厚は同様に  $1 \mu\text{m}$  である。pn 接合積層膜形成後に試料は反応性イオンエッチングによりメサ構造形成され、電極形成により pn 接合ダイオード試料となる。このプロセスを図 3-2-12 にまとめて示す。図 3-2-13 に示された写真はメサ加工後のダイヤモンド pn 接合ダイオード走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) 像である。黒く見える円形が pn 接合メサで、拡大像には p 型層 (下層) と n 型層 (上層) の 2 次電子放出効率の違いがコントラストに現れそれぞれを明確に区別できる。メサ上の小さな円形は Au/Ti オーミック電極である。さらにその上に形成された突起はワイヤボンディングによるものである。

電気特性の評価は高温超高真空プローバにより、ベース真空度  $1 \times 10^{-10} \text{Torr}$  において室温から  $600^\circ\text{C}$  の温度範囲でダイオードの順、逆方向電圧電流 (I-V) 特性を評価した。図 3-2-14 に室温における I-V 特性を示す。この試料では n 型ダイヤモンドが高抵抗であるために順方向の電流レベルは低い。ターンオン電圧は 4.5~5V 程度であり、理論的に予測される拡散電位 4.5eV

程度と一致した。整流比は±10Vにおいて10桁程度の優れた値を示している。しかし、接合界面の完全性を示す理想係数は3.5と大きく、界面付近の欠陥等が多く存在することを示している。放射線照射試験では界面特性への影響が問題と考えられ、理想係数を含めた電流立ち上がり領域の挙動に注意すべきと考えられる。

図3-2-15に100～600℃において測定されたダイヤモンドpn接合のI-V特性を示す。温度の上昇により順方向、逆方向共に電流増加が見られた。順方向電流は主にn型ダイヤモンドの抵抗の温度依存性により変化した。高温における順方向電流の飽和は測定器のコンプライアンス電流設定によるものである。逆方向電流の増加は順方向に比べて大きく、他の深い準位が関係する界面または素子表面のリーク電流の影響、または測定系自体のリーク電流の影響が考えられる。この点、他の測定系を用いた測定も並行して行い検証していくことの重要性が示唆された。本測定では600℃の高温においても、±7V付近で6桁程度の整流性が得られることが確認できた。超高温度半導体回路の作製に大きな期待がもたれる。

表 3-2-2 pn 接合用ホウ素ドーパ及びリンドーパダイヤモンド薄膜の成長条件

B-doped film		P-doped film
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	<i>Source gases</i>	PH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>
0.05 %	<i>CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ratio</i>	0.05 %
10 ppm	<i>B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, PH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub></i>	10 ~ 1000 ppm
100 Torr	<i>Gas pressure</i>	100 Torr
900 °C	<i>Temperature</i>	900 °C
2 hours	<i>Growth period</i>	2 hours

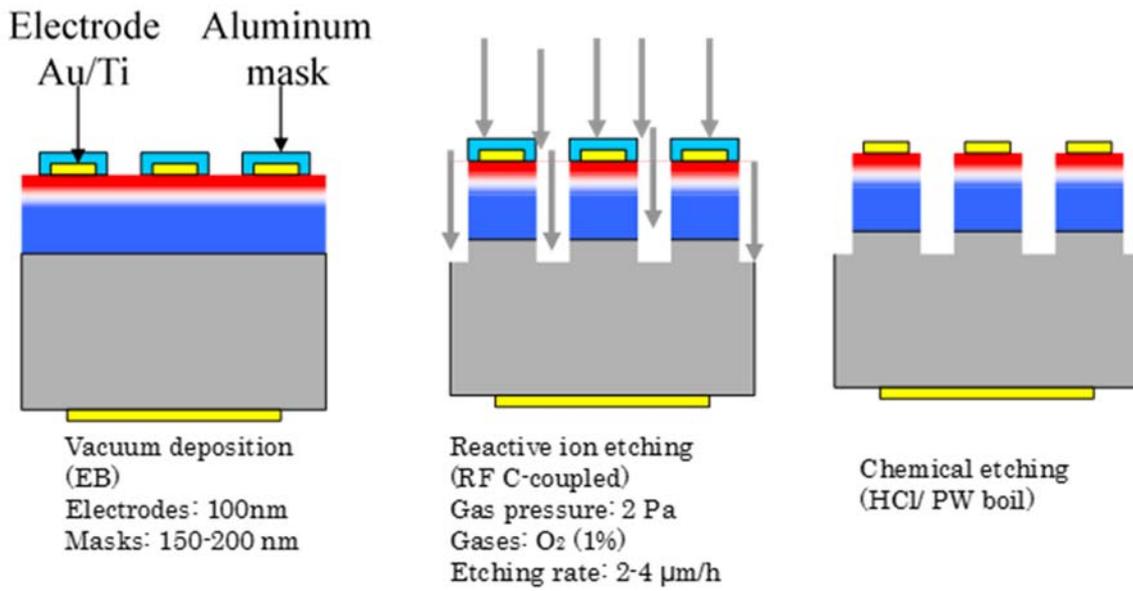


図 3-2-12 メサ型構造加工のプロセス模式図

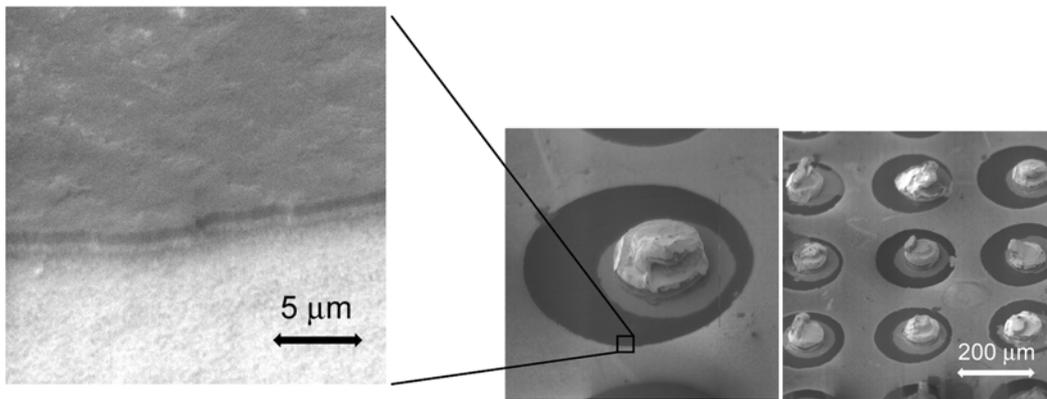


図 3-2-13 加工後の試料形態 SEM 像

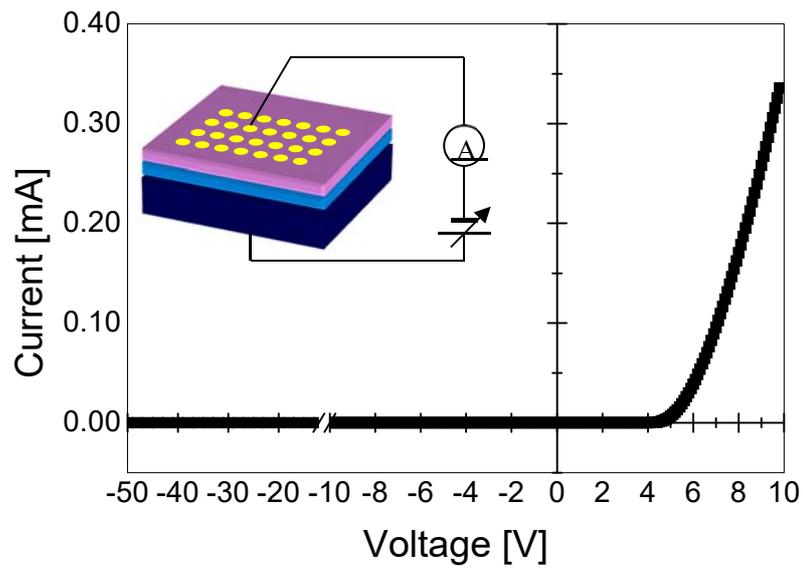


図 3-2-14 ダイヤモンド pn 接合の室温における I-V 特性

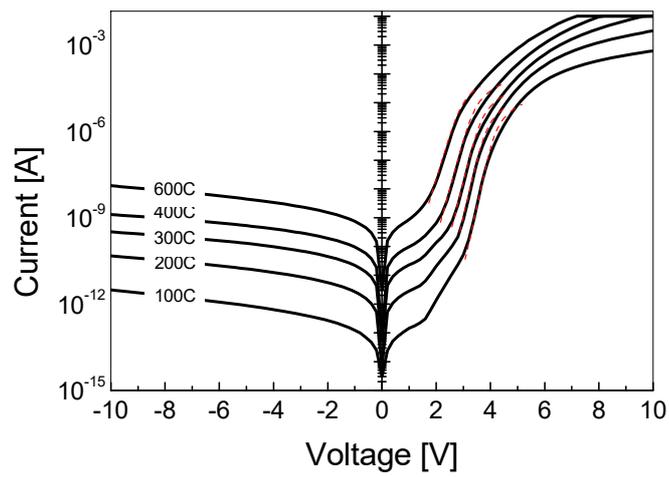


図 3-2-15 ダイヤモンド pn 接合の高温 I-V 特性

Ib 型単結晶ダイヤモンド基板 {111} 表面にホウ素ドーパ p 型ダイヤモンド薄膜、イントリンシック (i) 型ダイヤモンド薄膜、リンドーパ n 型ダイヤモンド薄膜を積層形成し、pin 接合試料を製作した。図 3-2-16 に各積層膜の成長条件及び pin 積層構造の模式図を示す。p 型ダイヤモンドのアクセプタ濃度は  $N_A = 1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  程度、膜厚は  $1 \mu\text{m}$  である。i 型ダイヤモンドの膜厚は  $500 \text{nm}$  である。n 型ダイヤモンドのドナー濃度は  $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  程度、膜厚は  $125 \text{nm}$  である。pin 接合積層膜形成後、反応性イオンエッチングによりメサ構造を形成し、電極形成により pin 接合ダイオード試料となる。このプロセスを図 3-2-17 にまとめて示す。図 3-2-17 に示す写真はメサ加工各プロセスのダイヤモンド pin 接合ダイオードの光学顕微鏡像である。p 型層へ形成した各電極間は、写真に示すようにジグザグにワイヤボンディングで接続している。

電気特性の評価は高温・超高真空プローバにより行った。測定環境は先に述べたものと同様で、ベース真空度  $1 \times 10^{-10} \text{Torr}$  において室温から  $400^\circ\text{C}$  の温度範囲でダイオードの順、逆方向電流電圧 (I-V) 特性を評価した。図 3-2-18 に I-V 特性を示す。立ち上り電圧は  $4.5 \sim 5 \text{V}$  程度であり、理論的に予測される拡散電位  $4.5 \text{eV}$  程度と一致した。整流比は  $\pm 10 \text{V}$  において  $6 \sim 7$  桁程度と明確な整流性を有している。得られた I-V 特性より、検出器テスト時の適性印加バイアス範囲は  $-8 \sim +3 \text{V}$  程度と判断した。

作製した pin 型ダイヤモンド素子は日立製作所にて行う  $\gamma$  線放射線照射試験に供するためアルミケース内に封入、ワイヤボンディングを施しディスクリートデバイス化した (図 3-2-19)。

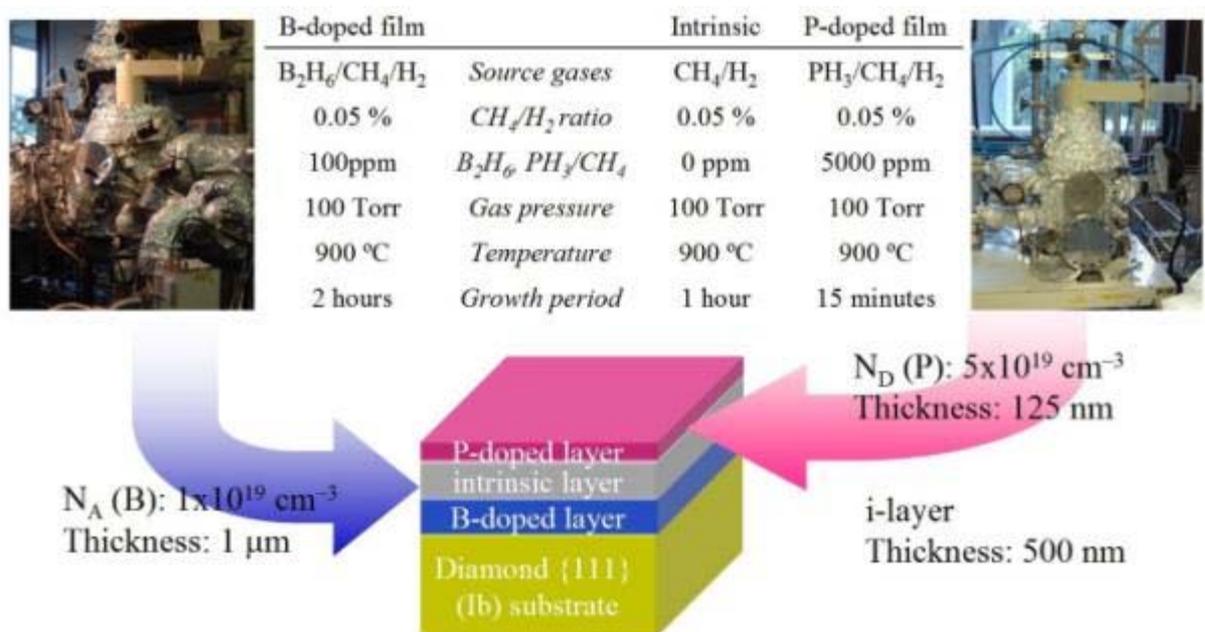


図 3-2-16 pin 構造の模式図および作製条件

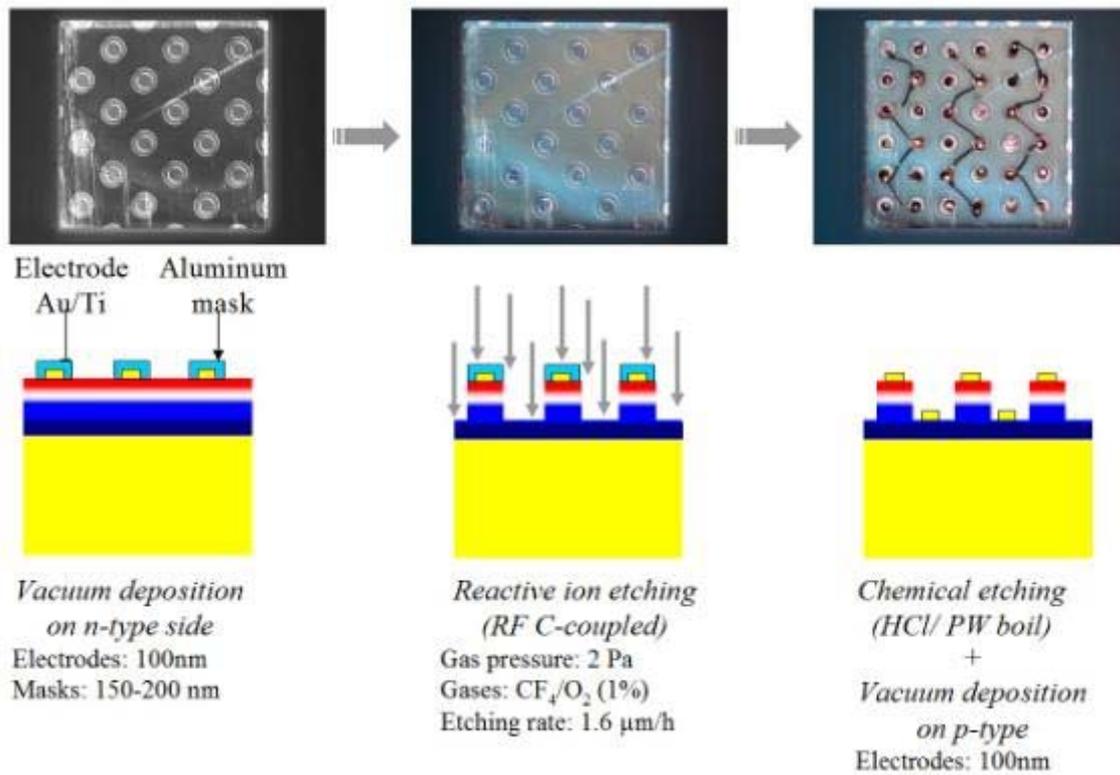


図 3-2-17 pin メサ構造の作製プロセスおよび試料の表面写真

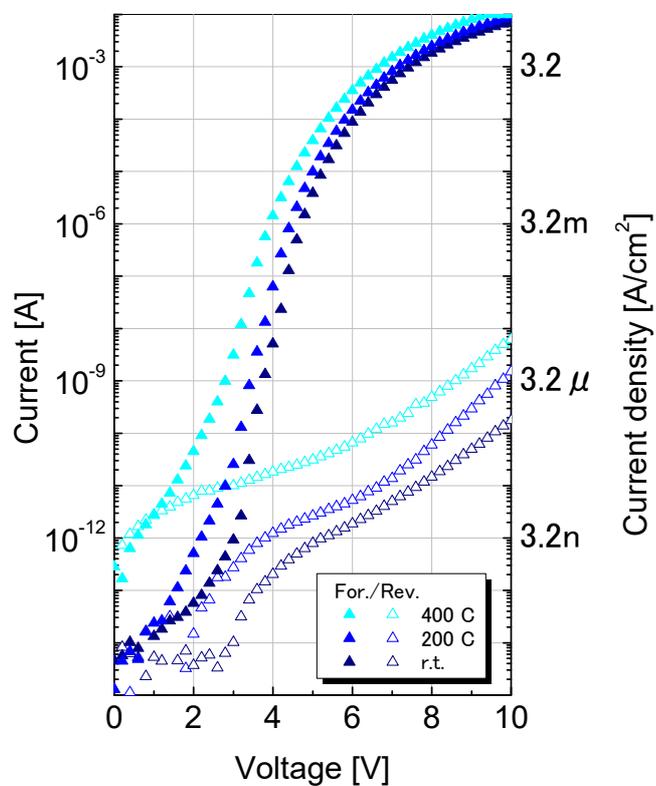


図 3-2-18 作製したダイヤモンド pin 構造の I-V 特性

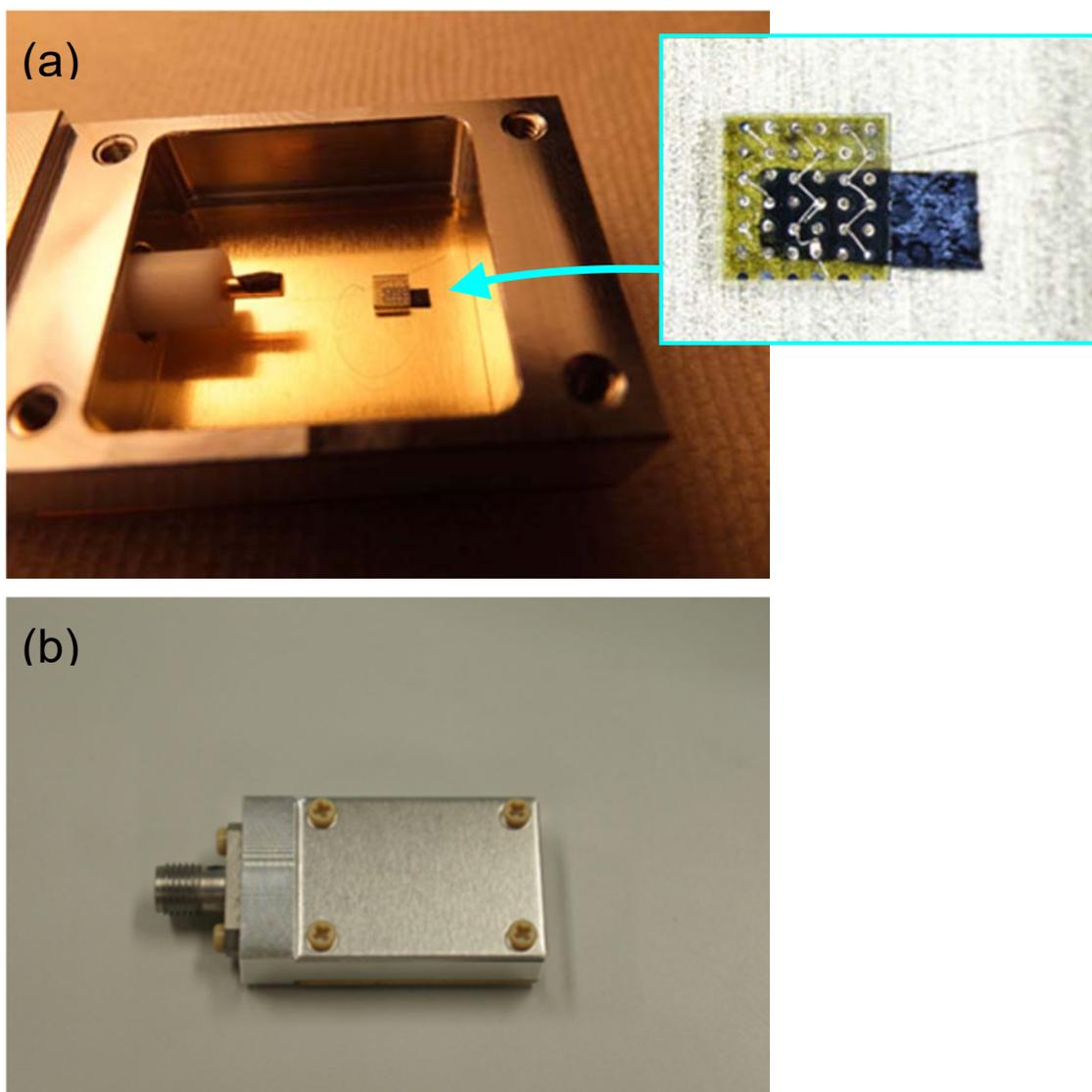


図 3-2-19 (a)アルミケース内への素子の取り付け (b)全体像

pin型ダイヤモンド放射線検出器の検出感度の向上を目指し、検出器構造の改良を行った。作製したpin型検出器を日立製作所で行う $\gamma$ 線照射に供し、リニアリティとダイナミックレンジを評価した。

Ib型単結晶ダイヤモンド基板{111}表面にホウ素ドーパドp型ダイヤモンド薄膜、イントリンシック(i)型ダイヤモンド薄膜、リンドーパドn型ダイヤモンド薄膜を積層形成し、pin接合試料を製作した。p型ダイヤモンドのアクセプタ濃度は $N_A = 1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度、膜厚は $1 \mu\text{m}$ である。i型ダイヤモンドの膜厚は検出感度の向上と安定動作を検証するために、100nm、500nm及び $1 \mu\text{m}$ のものをそれぞれ作製した。n型ダイヤモンドのドナー濃度は $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度、膜厚は125nm

である。pin 接合積層膜形成後、反応性イオンエッチングによりメサ構造が形成され、電極形成により pin 接合ダイオード試料となる。試料構造の詳細については、前述のものと同様である。

電気特性の評価は高温・超高真空プローバにより行った。ベース真空度  $1 \times 10^{-10}$ Torr において室温でダイオードの順、逆方向電流電圧 (I-V) 特性を評価した。図 3-2-20 に i 層 500nm の素子の I-V 特性を示す。立ち上り電圧は 4.5~5V 程度であり、理論的に予測される拡散電位 4.5eV 程度と一致した。整流比は±10V において 6~7 桁程度と明確な整流性を有している。この I-V 測定により、基本的なダイオードとしての優良な特性を確認できた。

放射線に対する応答試験には、日立製作所の有するガンマ線照射施設を用いた。作製した pin ダイオードは大きさ  $2 \times 3 \text{cm}^2$  のアルミケース内に封入した。図 3-2-21 にケース内の概略図を示す。メサトップの n 型層をコネクタの信号線側に、p 型層をケース側にそれぞれ金線で接続している。

図 3-2-22 に測定方法の模式図を示す。試料にプリアンプを接続し、照射室外の計測系へケーブルを引き伸ばし接続している。試料を線源からの所定の位置にセットした後、照射シーケンスを行い照射室外に退避する。その後、地下に格納されている密封線源をエレベータで照射室内へ導入し、ガンマ線を照射する。照射線源は  $^{60}\text{Co}$  の密封線源で、放射されるガンマ線エネルギーは 1.17MeV、1.33MeV である。照射中の pin ダイオードの信号応答をパルスモードで計測し、雰囲気線量率に対する出力特性を取得した。試料への雰囲気線量率は、試料-線源間の距離を調整することで行った。図 3-2-23 に i 層 500nm の素子の応答特性のプロットを示す。雰囲気線量率  $10^{-1} \sim 10^4 \text{Sv/h}$  というダイナミックレンジ 5 桁にわたる広い範囲で、良好な線形特性を得ることが出来た。i 層の膜厚を  $1 \mu\text{m}$  とすることで、検出感度は約 2 桁程度の改善が見られた。

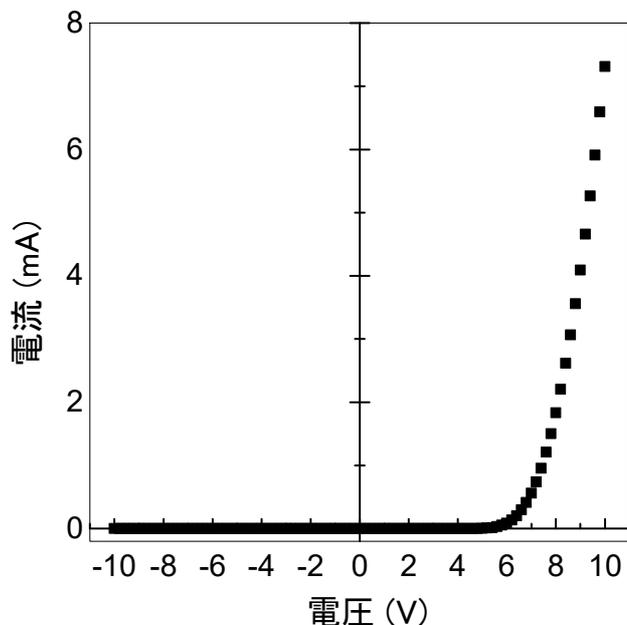


図 3-2-20 ダイヤモンド pin ダイオードの I-V 特性

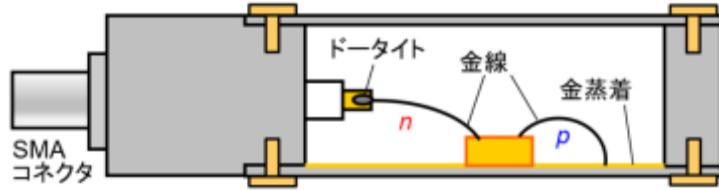


図 3-2-21 照射実験に用いたデバイスの断面図

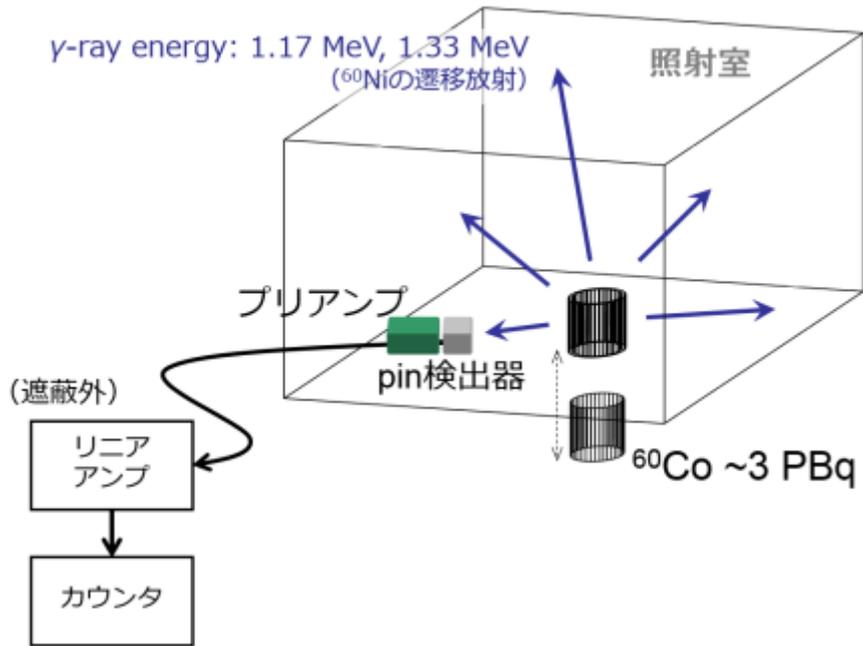


図 3-2-22  $\gamma$  線照射実験の概略図

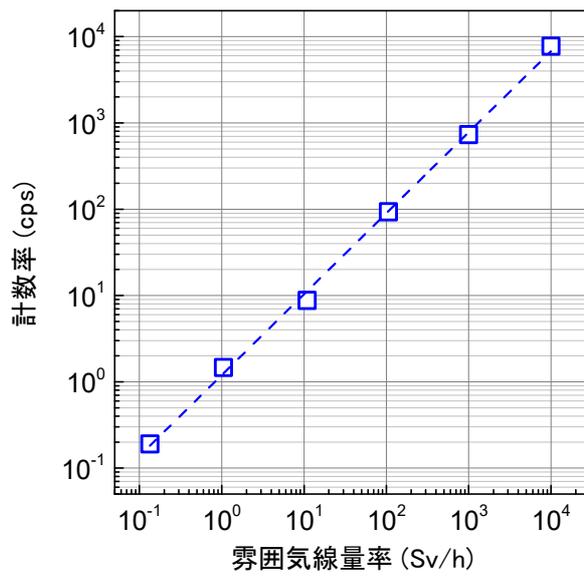


図 3-2-23 ダイヤモンド pin の  $\gamma$  線応答特性

原子炉過酷事故時の周辺環境を想定し、高温測定と $\gamma$ 線照射を組み合わせた評価を行った。図 3-2-24 は  $\gamma$  線照射前及び 3MGy 照射後の 300°Cにおけるダイヤモンド pin 試料 (i 層膜厚=100nm) の I-V 特性である。照射前は良好な整流特性を示しており逆方向リーク電流も pA レベルと低く抑えられている。3MGy の  $\gamma$  線照射後も優れた整流特性を保っており、順方向電流もほぼ同レベルで目立った変化は見られなかった。逆方向の電圧印加においてごくわずかにリーク電流の増加が見られるが深刻なダイヤモンド結晶損傷に由来するものではなく、プロセス上において電極間のダイヤモンド薄膜表面や基板側面・裏面へ付着した汚染の影響が多いものと考えられる。

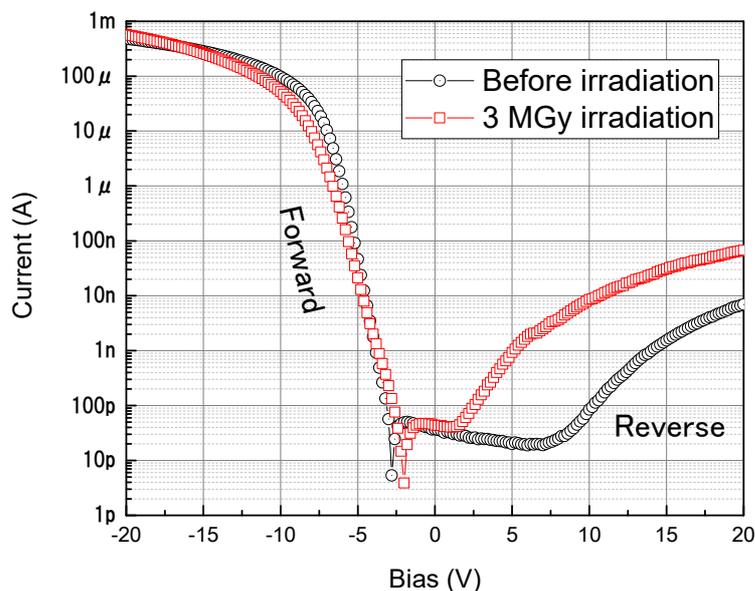


図 3-2-24 300°Cにおける 3MGy  $\gamma$  線照射前後のダイヤモンド pin の I-V 特性

### 3.2.3 ダイヤモンド金属-絶縁体-半導体電界効果トランジスタ (MISFET) の開発

ダイヤモンド格子内へのホウ素ドーピング及びイントリンシックダイヤモンド表面の水素化により p 型半導体伝導が得られることはよく知られている。水素化表面の p 型表面伝導は 300°C 以上の昇温により不安定となり、高温環境で用いる放射線検出器への適用は困難である。高温安定デバイス応用にはホウ素ドーピングによる p 型層の利用が必須であるが、ホウ素の活性化エネルギーが 0.37 eV と比較的大きいことが実用上の課題となっている。幸運にもダイヤモンドへのホウ素ドーピングは極めて高濃度まで可能であり、熱活性化率の低さを補い十分なキャリア濃度をもたらす  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  程度以上のドーピングは容易である。さらに、ドーピング層の厚さを薄く形成することができれば MISFET のピンチオフ状態を達成可能と考えられる。

ホウ素ドーピング層を用いた MISFET を作製するにあたり、基板としては Ib 型 {100} 単結晶ダイヤモンド (2.6mm×2.6mm×0.5mm) を用いた。Ib 型ダイヤモンドに含まれる窒素の補償不純物としての影響を排除するために、高純度のイントリンシックダイヤモンド薄膜を図 3-2-16 に示す

マイクロ波プラズマ CVD 装置により成長させた。高品質なダイヤモンド成長のために原料ガス中の炭素濃度( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ )を0.1%と低くして実験を行った。ガス流量は500sccm、ガス圧は80Torr、基板温度は900~930°Cである。ホウ素ドーピング原料ガスにはトリメチルホウ素 $[\text{B}(\text{CH}_3)_3, \text{TMB}]$ を用いた。実験条件は、ガス流量500sccm、ガス圧80Torr、基板温度800~960°C、 $\text{TMB}/\text{CH}_4$ 比2.5~3500ppmである。

図3-2-25に二次イオン質量分析(SIMS)により測定したダイヤモンド薄膜中の不純物深さ方向プロファイルを示す。薄膜の成長速度はイントリンシック層が100nm/h、ホウ素ドーピング層が500nm/hであった。イントリンシック層内のホウ素濃度はSIMSの検出限界以下で、非常に低く抑えられていることが分かる。ホウ素ドーピングは原料ガス中の $\text{TMB}/\text{CH}_4$ 比1000ppmにおいてダイヤモンド中のホウ素濃度 $10^{19}\text{cm}^{-3}$ が得られている(本SIMS測定用の試料ではホウ素ドーピング層は直接Ib型ダイヤモンド表面に成長させており、MISFETに用いたものとは異なる)。成長系からホウ素ドーピング層中への窒素の混入は見られなかった。これにより高いキャリア濃度を得ることが期待できる。

CVD合成によるダイヤモンド表面は強固に化学結合した水素原子により覆われた水素終端構造となっている。水素終端ダイヤモンド表面はMISFET形成時、表面伝導によるリーク電流発生の原因となる。そのため、MISFET構造の作製に先だってダイヤモンド表面を熱混酸を用いて酸化処理( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 及び $\text{HNO}_3$ による煮沸)した。電極配置描画はレーザーリソグラフィにより行い、金属電極を到達真空度 $10^{-7}\text{Pa}$ の超高真空スパッタリング装置により形成した。電極材料として膜厚40nmのチタン、及びキャップ層として炭化タングステン(膜厚30nm)を積層形成している。フォトリソグラフィのリフトオフでパターン形成した試料にはアルゴン雰囲気において60°C、1時間の条件でアニール処理を行った。これにより優れたオーミック電極特性が得られている(図3-2-26)。

MISFETのゲート絶縁膜特性評価においてはスパッタリング成膜された $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 、及び $\text{Ta}_2\text{O}_5$ について試験を行った。図3-2-27にMISFET構造の概略図及び試料表面の顕微像を示す。ゲート、ソース、ドレイン共に金属電極には炭化タングステンでキャップしたチタンを用いている。本実験では $\text{CaF}_2$ を用いたときに10nm程度の非常に薄い絶縁層膜厚においても良好な絶縁性能が得られた。図3-2-28に示すように明確な電流制御が可能となっていることが分かる。しかし、容量-電圧特性の評価では、非常に多くのトラップ準位が界面に形成されていることが分かり、高いFET性能は得られなかった。これはスパッタリングによる絶縁層形成時に、成膜初期段階で基板であるp型ダイヤモンド表面に多くの欠陥が形成されることが原因と考えられる。この解決にはスパッタリングのプラズマに含まれるイオン種による表面ダメージを抑制する手法を検討するか、または原子層堆積法(ALD)等の他の手法による成膜を検討する必要があると考えられる。

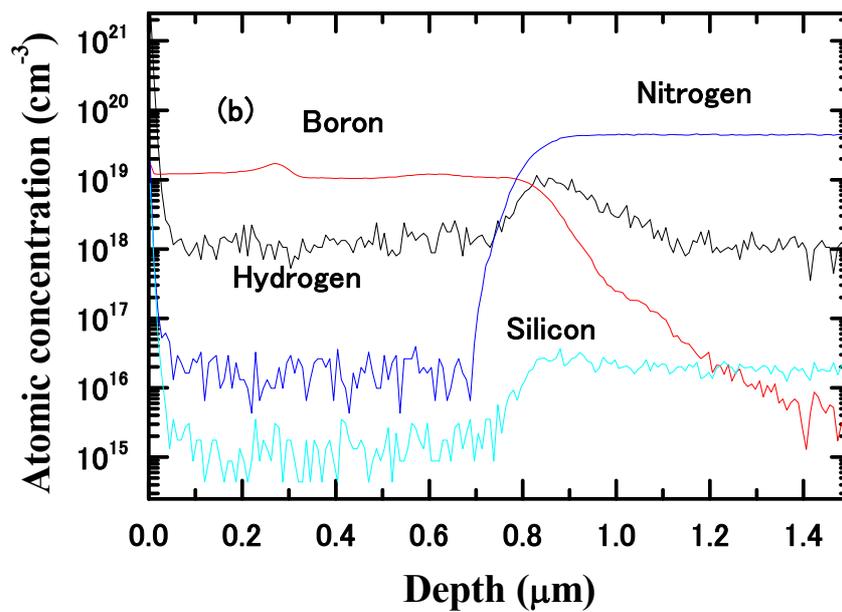
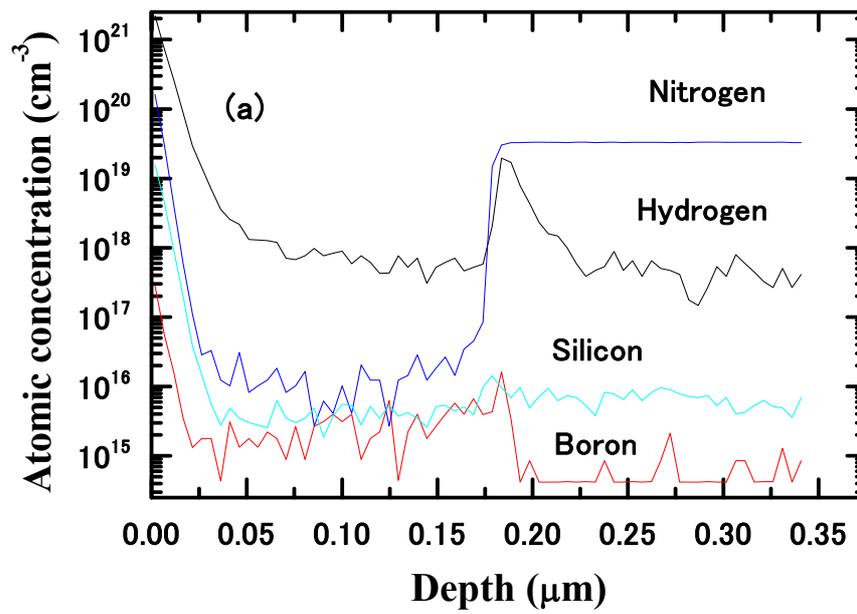


図 3-2-25 ダイヤモンド Ib 基板表面に作製したダイヤモンド薄膜の SIMS 不純物深さ方向分析プロファイル。(a) イントリンシックダイヤモンド薄膜、  
(b) ホウ素ドーピング (B/C : 1000ppm) ダイヤモンド薄膜

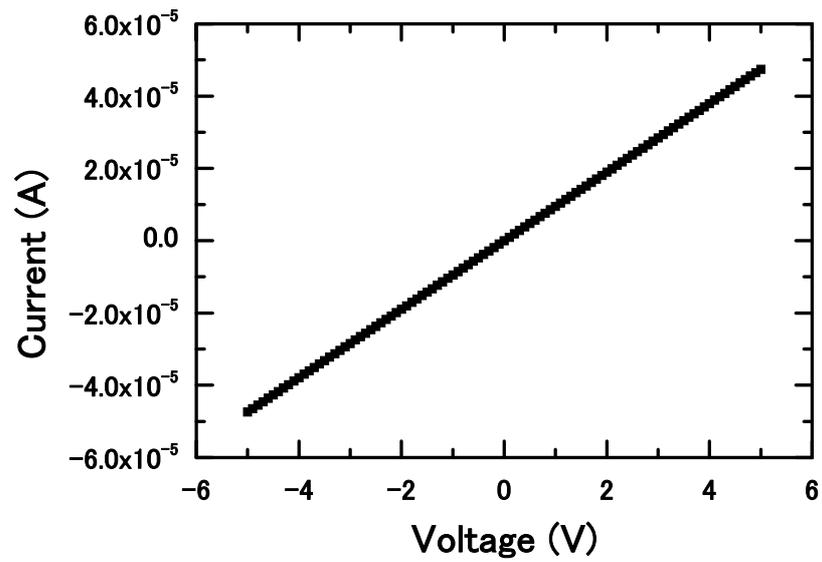


図 3-2-26 作製した炭化タングステンキャップチタン電極のオーミック特性

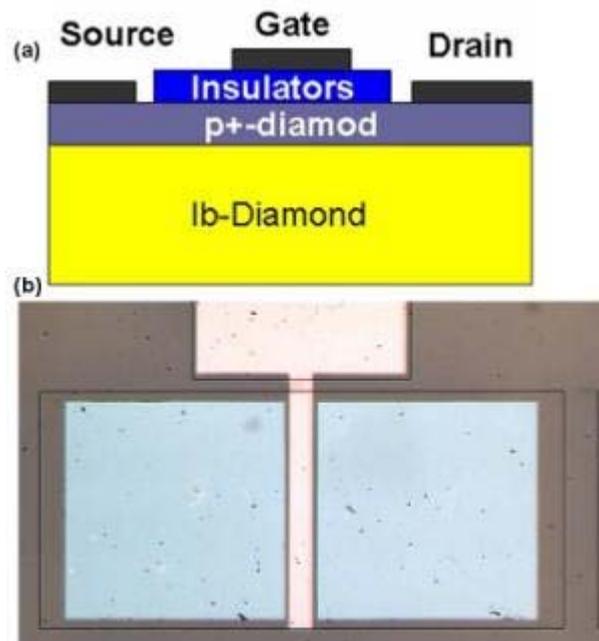


図 3-2-27 作製した MISFET の構造模式図(a)、及び顕微鏡写真(b)

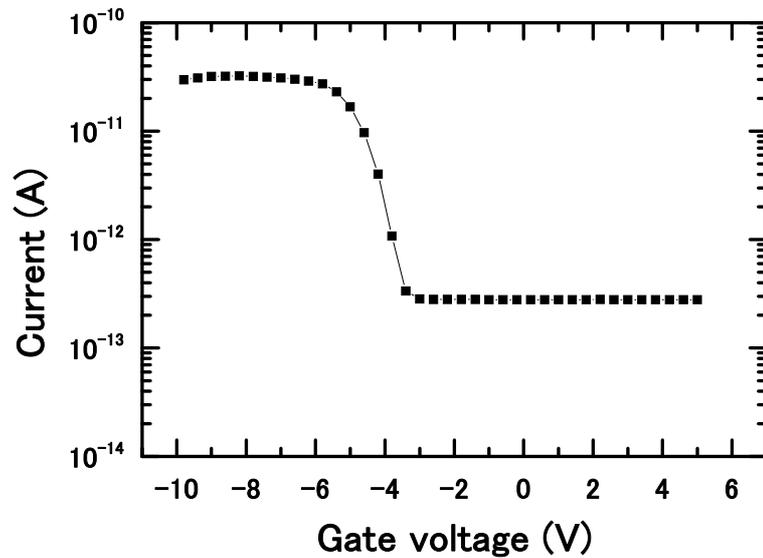


図 3-2-28 スパッターリングによる CaF<sub>2</sub> をゲート絶縁層として用いた MIS 構造の電圧電流特性

Ib 型 {100} 単結晶ダイヤモンド (2.5mm×2.5mm×0.5mm) 表面へホモエピタキシャル成長した高品質 p+ダイヤモンド表面に MISFET (Metal-Insulator-Semiconductor Field Effect Transistor) 構造を作製し、室温から 500°C までの動作を評価した。p+型ダイヤモンド薄膜の成長には NIMS 型マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いた。電気特性の評価にはベース真空度 1×10<sup>-10</sup>Torr の超高真空・高温プローバ (図 3-2-29) 及びアジレント・テクノロジー社製パワーデバイスアナライザ B1505A を用いた。

図 3-2-30 に室温におけるトランジスタ特性の測定結果を示す。ゲート電圧  $V_g$  をマイナス側に印加するに従い  $I_d$  カーブの値は上昇し、明瞭なトランジスタ動作が確認できた。図 3-2-31 に 500°C における測定結果を示す。高温時には室温に比べ  $I_d$  が低下しているが、500°C においても同様に明確なトランジスタ動作を示している。

今回作製した MISFET は  $V_g = 0V$  においてもチャンネルが開いており  $I_d$  が流れる状態である、つまりノーマリーオンのトランジスタとなっている。実際の半導体回路に使用する場合、ノーマリーオン特性では回路設計が難しくなること、またノーマリーオンの素子は起動回路などに有用であるが、主電源投入以前に制御電源を確定しておかなければ、主電源を短絡するためパワー素子としては使いにくいといった理由からノーマリーオフ特性の FET が望まれる。

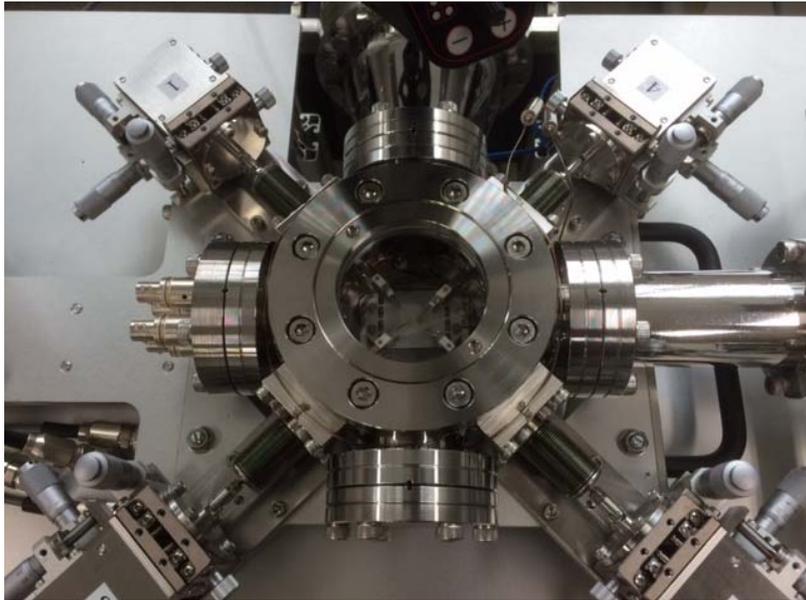


図 3-2-29 測定に用いた超高真空・高温プローバ

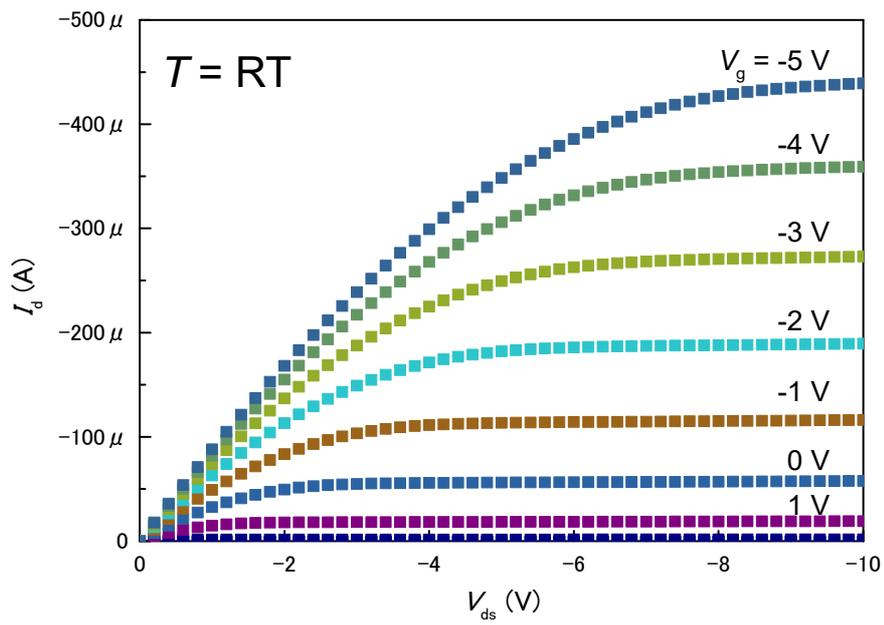


図 3-2-30 室温におけるダイヤモンド MISFET の  $I_d$ - $V_{ds}$  特性

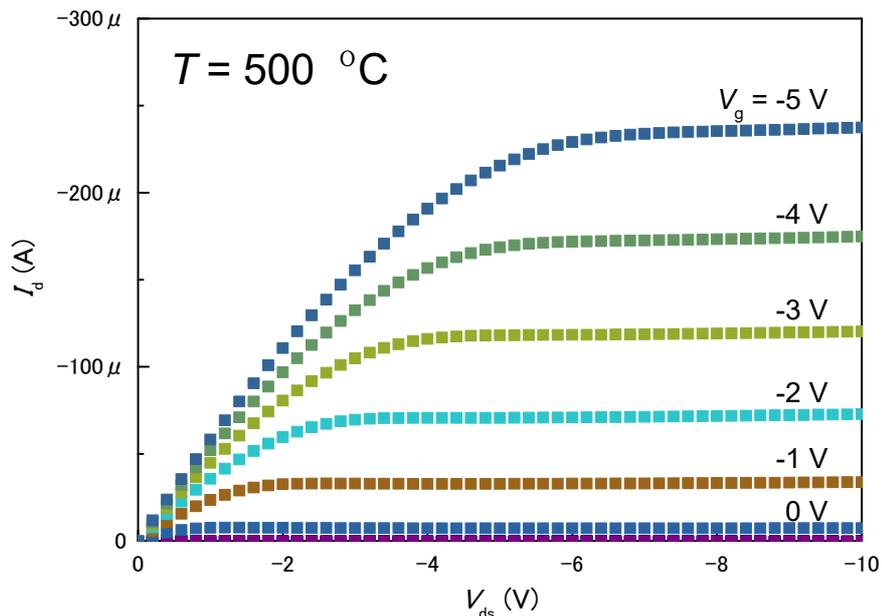


図 3-2-31 500°Cにおけるダイヤモンド MISFET の  $I_d$ - $V_{ds}$  特性

作製したダイヤモンド MISFET は  $V_g = 0 \text{ V}$  においてもチャンネルが開いており  $I_d$  が流れる状態である、つまりノーマリーオンのトランジスタとなっている。実際の半導体回路に使用する場合、ノーマリーオン特性では回路設計が難しくなること、またノーマリーオンの素子は起動回路などに有用であるが、主電源投入以前に制御電源を確定しておかなければ、主電源を短絡するためパワー素子としては使いにくいといった理由からノーマリーオフ特性の FET が望まれている。我々はこれまでに今回作製したダイヤモンド MISFET を発展させた新型構造のダイヤモンド FET デバイスを作製し、室温から 300°C までの動作を評価した。

Ib 型 {100} 単結晶ダイヤモンド (2.5mm×2.5mm×0.5mm) 表面へホモエピタキシャル成長したダイヤモンド表面に MIMSFET (Metal-Insulator-Metal-Semiconductor Field Effect Transistor) 構造を形成した。トランジスタ構造の詳細については、知財化案件のため本稿では割愛する。電気特性の評価にはベース真空度  $1 \times 10^{-10} \text{ Torr}$  の超高真空・高温プローバ(図 3-2-29) 及びアジレント・テクノロジー社製パワーデバイスアナライザ B1505A を用いた。

図 3-2-32 に室温におけるトランジスタ特性の測定結果を示す。ゲート電圧  $V_g$  をマイナス側に印加するに従い  $I_d$  カーブの値は上昇し、明瞭なトランジスタ動作が確認できた。 $V_g = 0$  では  $I_d$  は無視できる程度に小さく、明瞭なノーマリーオフ動作が確認できた。図 3-2-33 に 300°C における測定結果を示す。300°C においても同様に明確なトランジスタ動作及びノーマリーオフ特性を示している。

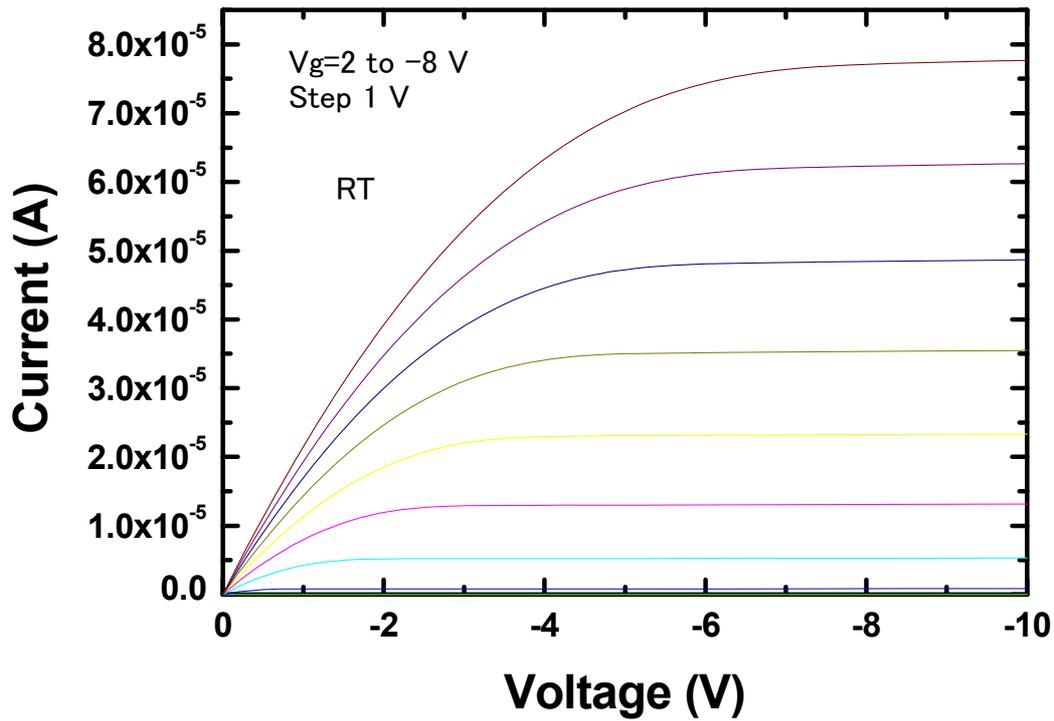


図 3-2-32 室温におけるダイヤモンド MIMSFET の  $I_d$ - $V_{ds}$  特性

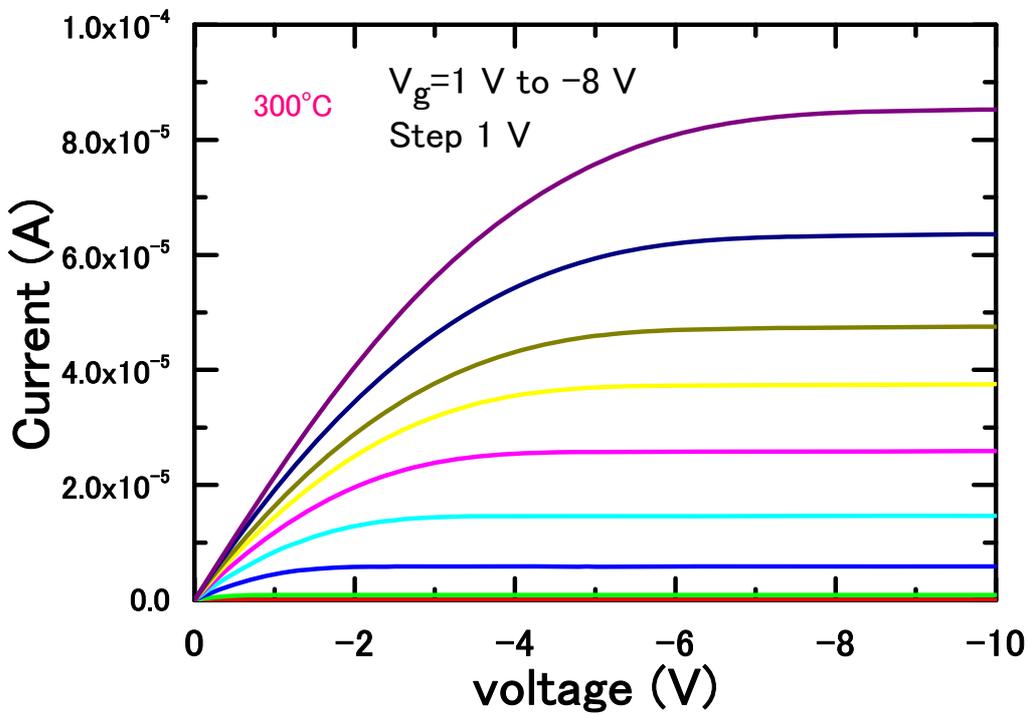


図 3-2-33 300°C におけるダイヤモンド MIMSFET の  $I_d$ - $V_{ds}$  特性

作製した MIMSFET の耐放射線性を評価するために、300kGy の X 線照射前後でのトランジスタ特性を比較した。図 3-2-34 及び 3-2-35 に照射前後の MIMSFET トランジスタ特性を示す。X 照射後もノーマリオフのトランジスタ特性を示しているが、最大ドレイン電流はゲート電圧 5V において約 1.1mA から 0.4mA と大きく減少しており、ゲートリーク電流も増大している。他の項目に挙げられたように p 型及び n 型ダイヤモンド薄膜の電気伝導特性には 5MGy の X 線・ $\gamma$  照射による放射線損傷の影響は見られていない。このトランジスタ特性の変化は誘電体及びその界面の放射線影響によるものと考えられる。誘電体の種類の選択、成膜方法の検討が今後必要である。

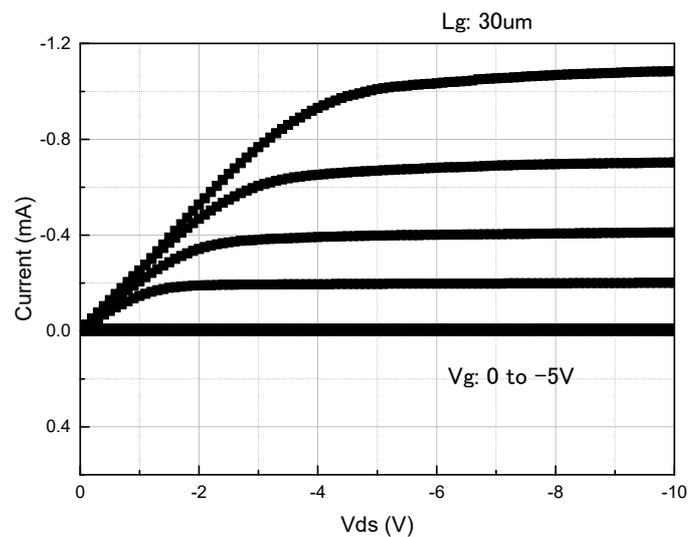


図 3-2-34 X 線照射前の MIMSFET トランジスタ特性

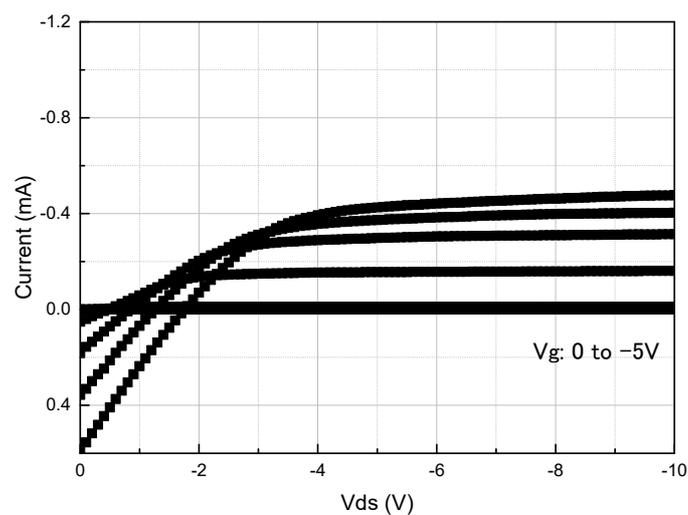


図 3-2-35 X 線 3kGy 照射後の MIMSFET トランジスタ特性

### 3.2.4 AC磁場を用いたHall効果による<sup>11</sup>Bドーパダイヤモンドの半導体特性評価

北海道大学にてダイヤモンド中にドーパするボロン(B)を<sup>11</sup>Bとして成長したp型ダイヤモンド薄膜の基礎半導体物性を評価するため、NIMSにて高温Hall効果測定に供した。表3-2-3に<sup>11</sup>Bドーパダイヤモンドの成長条件を示す。表中の<sup>11</sup>B濃度は、この成膜条件で得られる典型的なダイヤモンド薄膜中のB濃度として予想される値である。Hall効果測定の詳細については、①aの通りに行った。測定は室温から600°Cまで行った。

図3-2-36にHall効果測定により得られたキャリア濃度の温度依存性を示す。赤四角で示したのが北大で成長した<sup>11</sup>Bドーパダイヤモンド薄膜のデータである。図中には参照として、 $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 程度のB濃度がSIMS測定により確認されているダイヤモンド薄膜のHall効果測定結果(白丸)を一緒にプロットしている。この結果より、成長した<sup>11</sup>Bドーパダイヤモンド薄膜では、成長条件から予想される濃度より1桁ほどキャリア濃度が高くなってしまっていることがわかる。また、高温(600°C)、つまり半導体における出払い領域においてもキャリア濃度の飽和が見られず、この温度においてもキャリアの生成源が存在することを示唆している。これらの原因としては、ドーパント以外の不純物の影響や、基板のプロセッシング段階等で発生する薄膜以外の電気伝導成分が特性に寄与しているものと考えられる。これらを低減することにより、ドーピングのコントローラビリティが改善されるものと予想される。

表 3-2-3 <sup>11</sup>B ダイヤモンドの成長条件

基板	Ib{001}
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1%
B/C	1ppm
成長時間	6hr.
<sup>11</sup> B 濃度	$4.4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$
膜厚	3μm

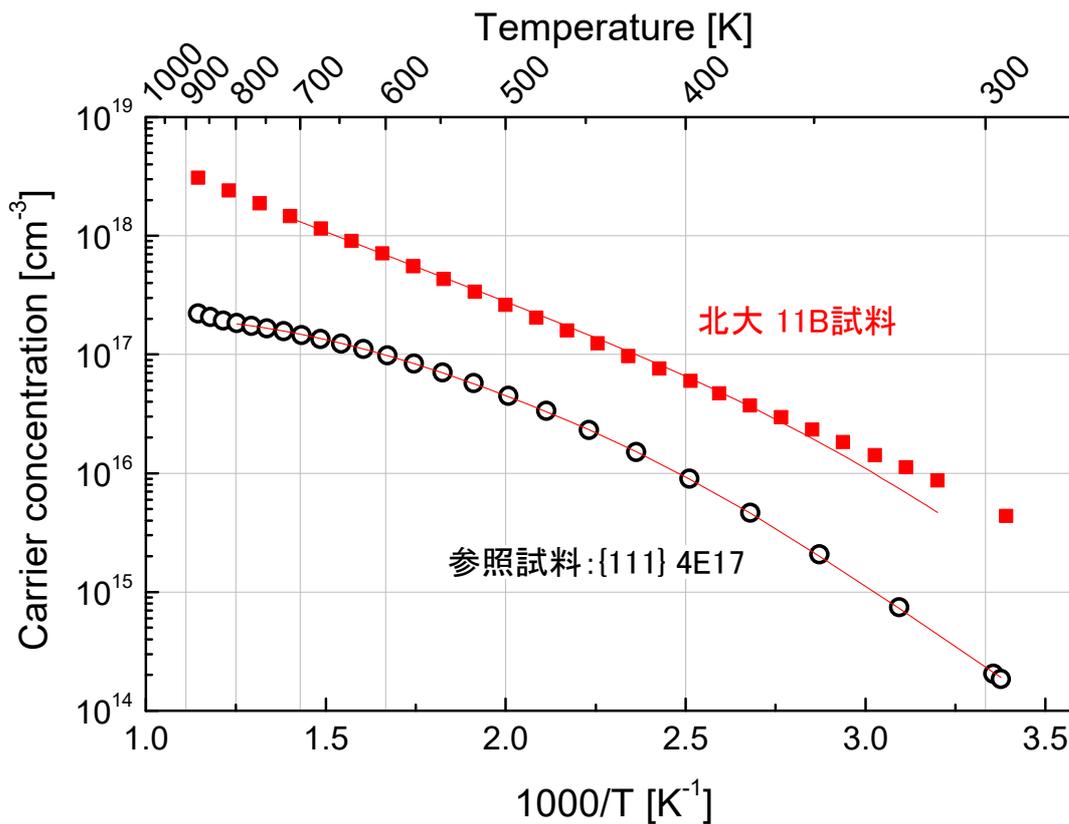


図 3-2-36 <sup>11</sup>B ドープダイヤモンド薄膜のキャリア濃度温度依存性

次に、B/C 比 2ppm として成膜した別の <sup>11</sup>B ドープダイヤモンド薄膜について、同様にホール効果測定により電気伝導特性を評価した結果を図 3-2-37 に示す。この試料においても、実験時の <sup>11</sup>B 添加量と比較して  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  程度と異常に大きなキャリア濃度の値を示しており、薄膜の正確な評価が行えたとは考えにくい。この試料に対して、基板辺縁部や側面の余分な電気伝導性分を除去するためレーザーカットによる側面切断及び熱混酸処理を施し、その後再度キャリア濃度の評価を行った結果を図 3-2-38 に示す。基板の加工処理によってキャリア濃度の温度依存性は正常な半導体特性を示す結果となっており、フィッティングの結果アクセプタ準位は 0.3eV を示し、キャリア濃度は  $10^{17}\text{cm}^{-3}$  台とドープ条件と比較し妥当な値となっていた。以上の測定結果より、ドープした <sup>11</sup>B がアクセプタとして活性であること、及びレーザーカット及び化学処理プロセスがダイヤモンド薄膜の電気特性を正確に評価するため有効であることがわかった。

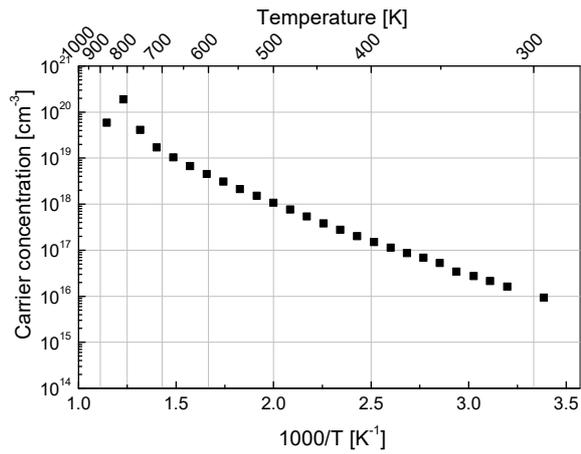


図 3-2-37 基板加工・酸処理前の  $^{11}\text{B}$  ドープダイヤモンド薄膜のキャリア濃度温度依存性

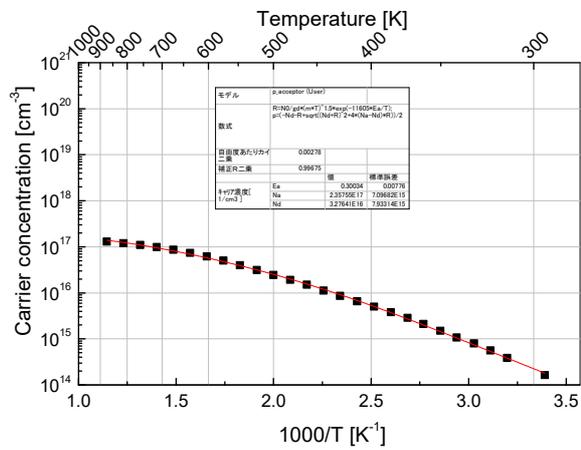


図 3-2-38 基板加工・酸処理後の  $^{11}\text{B}$  ドープダイヤモンド薄膜のキャリア濃度温度依存性

### 3.3 ダイヤモンド金属-半導体電界効果トランジスタ (MESFET) の開発 (再委託先: 産総研)

#### 3.3.1 ショットキー電極を使用した基本的ダイヤモンド電子デバイスの耐放射線性に関する研究

##### 3.3.1.1 目的

過酷事故環境下においても動作が可能な半導体素子回路を実現するため、ダイヤモンドの結晶が放射線環境下においてどの程度劣化を引き起こすかを評価する必要がある。本節では、X線、 $\gamma$ 線並びに中性子照射前後において、p型ダイヤモンド薄膜試料を合成し、各種放射線照射前後におけるp型ダイヤモンド薄膜試料の結晶性及び電気伝導特性について評価を行った。また、ダイヤモンド半導体素子のX線耐性を評価するため、ショットキーダイオードを基本的ダイヤモンド電子デバイスとして試作しX線照射の前後における特性評価を行った。

##### 3.3.1.2 試験方法

X線、 $\gamma$ 線及び中性子耐性評価のため、以下の合成条件にて成長したダイヤモンドを利用した。

基板 Ib(001)単結晶ダイヤモンド基板  
マイクロ波プラズマ CVD 装置  
マイクロ波出力 3900W  
メタン濃度 4%  
添加ホウ素 (B/C) 10ppm  
膜厚 10 $\mu$ m

膜中のホウ素濃度は SIMS 測定を行い  $5 \times 10^{17} \sim 10^{18}/\text{cm}^3$  であることを確認した。構造を図 3-3-1 に示す。

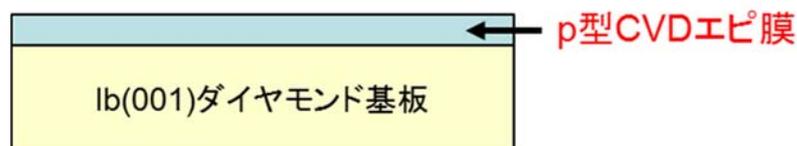
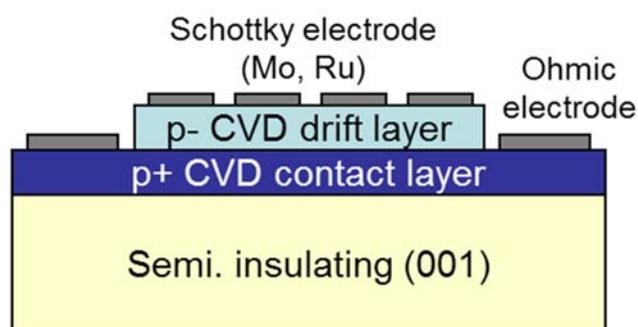


図 3-3-1 各種放射線照射試験用 p 型ダイヤモンド薄膜試料の構造

X線照射耐性を評価するため、室温におけるホール効果測定及びFT-IRによる評価を行った。X線、 $\gamma$ 線照射はそれぞれ積算照射量にて10MGy及び3MGyまでの照射を室温にて行った。中性子照射は  $1.28 \times 10^{12} \text{neutron}/\text{cm}^2$  までの照射を行った。

また、同様に基本的ダイヤモンド電子デバイスであるショットキーダイオードを試作しX線耐性の評価を行った。素子は擬似縦型構造としてp-/p+/Ibによる積層構造とし、p+層にオーミックコンタクトを形成した。素子の構造を図 3-3-2 に示す。素子の作製後に電気特性を評価し、X線照射後に再度特性評価を行った。評価はAgilent製半導体パラメータアナライザを用い、測定は室温にてVector Semiconductor製オンウェハプローブにて行った。



### 擬似縦型構造

図 3-3-2 X線照射試験用擬似縦型ショットキーダイオード

#### 3.3.1.3 試験結果及び考察

まず、以下に p 型ダイヤモンド薄膜の X 線照射前後の評価結果を示す。

X 線照射前のホール効果測定結果 (室温)

比抵抗	3.09 Ω cm
キャリア濃度	$3.05 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ ( $3.05 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ )
移動度	$662 \text{cm}^2/\text{Vs}$
キャリアタイプ	P

X 線照射後 (5MGy) 評価結果 :

(1) ホール効果測定結果 (室温)

比抵抗	3.3 Ω cm
キャリア濃度	$2.8 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ ( $2.8 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ )
移動度	$685 \text{cm}^2/\text{Vs}$
キャリアタイプ	P

図 3-3-3 に合成膜の品質を過去の結果と比較してプロットした。図から見られるとおり、合成したダイヤモンドは他機関で合成した p 型 CVD ダイヤモンド膜と同等の移動度であった。

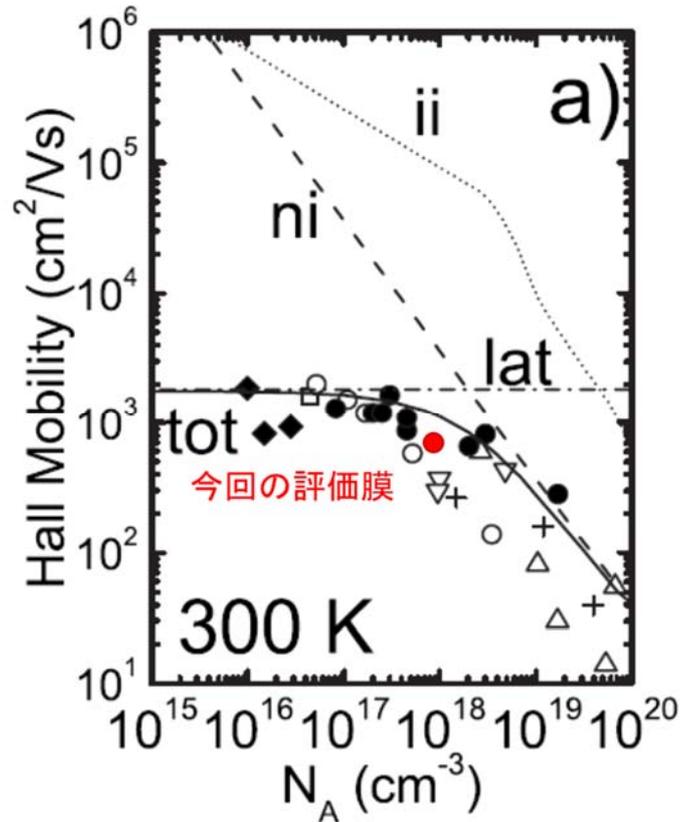


図 3-3-3 X線耐性評価に用いた p 型ダイヤモンド膜の過去のドーピング濃度に対する移動度との比較<sup>1)</sup>

5MGy の X 線照射によりキャリア濃度は 8% 程度減少しているが、繰り返し測定による変動の範囲内であり、X 線照射による影響とは考えづらい。

次に Ib 膜及び CVD による p 型ダイヤモンド膜合成後における FT-IR 評価結果を図 3-3-4 に示す。ピークの比較のために、2159.88/cm におけるピーク高さを 1 とし、バックグラウンドを差し引いている。図に示す通り、アクセプタに起因するピークを 2456, 2803, 4088/cm に確認した。さらに p 型ダイヤモンド膜の X 線照射前後における各ピークの変動を図 3-3-5 に示す。図に示すとおり X 線照射後においてもアクセプタに起因するピークを 2456, 2803, 4088/cm に確認できている。またそれぞれのピーク高さは照射前後で優位な差が見られず、アクセプタ濃度の変動がないことが示された。前述のとおり X 線照射後のホール効果測定ではキャリア濃度の変動は無く、この結果を裏付けるものである。

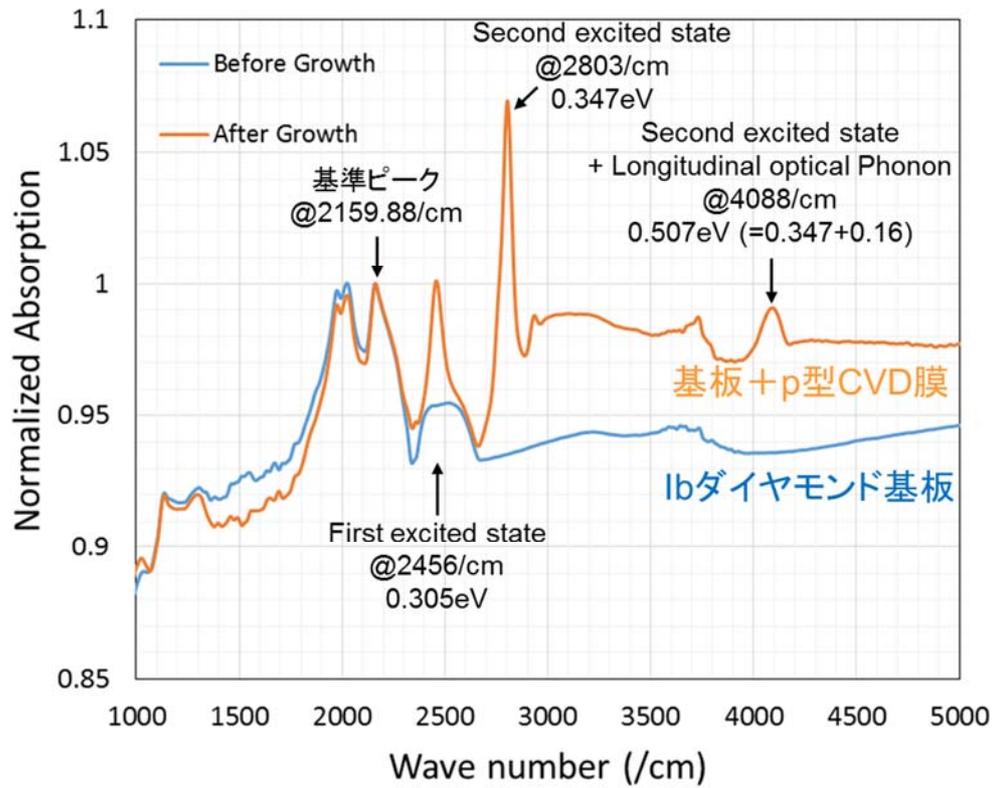


図 3-3-4 X線照射試験用 p 型ダイヤモンド薄膜試料の FT-IR 評価結果

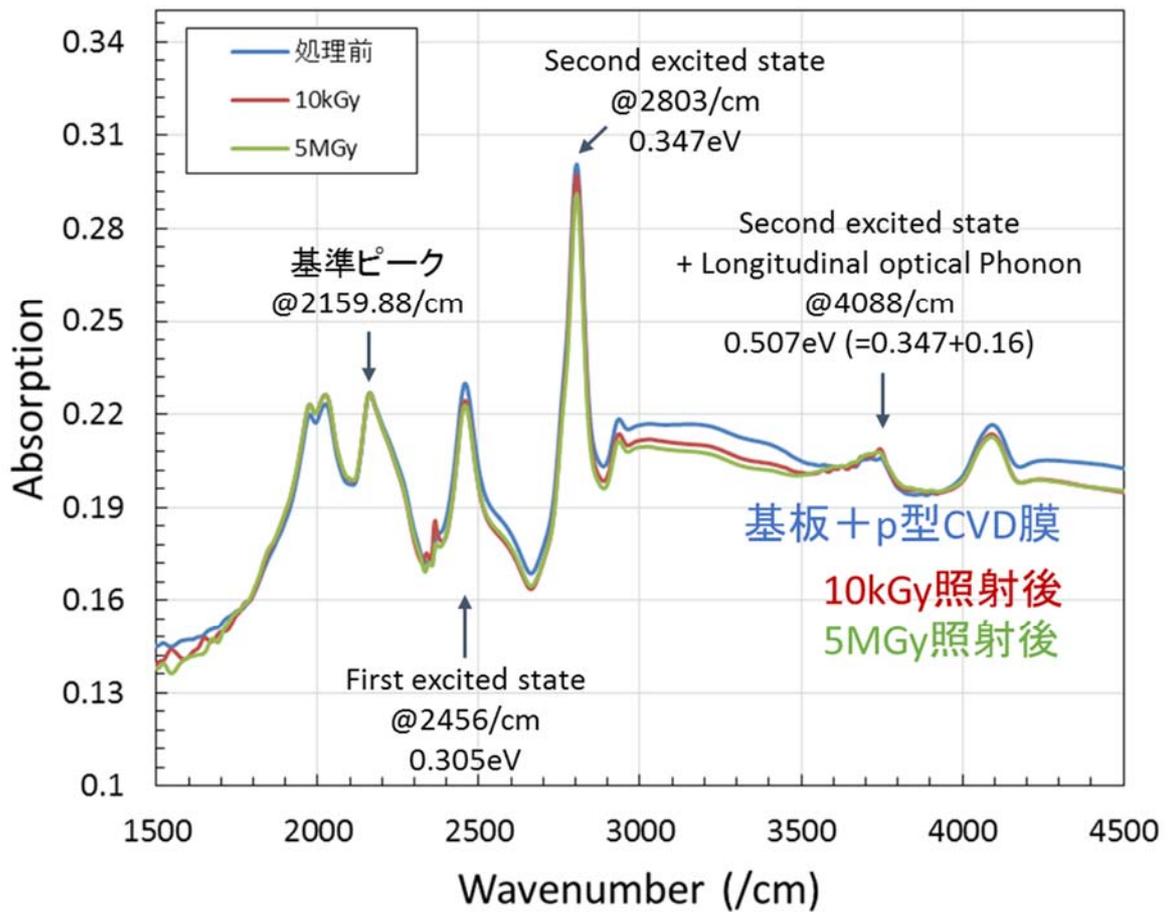


図 3-3-5 X線照射前後における FT-IR 評価結果

次に、 $\gamma$ 線照射耐性試験の結果について示す。図 3-3-6 に $\gamma$ 線照射前後における結晶品質の比較を示す。ここで X 線回折結果は結晶構造のピークの幅は乱れ具合を示し、ラマン散乱評価結果のピークの幅はひずみを示している。合計 $\gamma$ 線照射量 3MGy において、X 線回折結果及びラマン散乱評価結果のいずれの評価においても顕著なピークの広がりが見られておらず、 $\gamma$ 線が結晶品質に与える影響が小さいことがわかる。

図 3-3-7 に $\gamma$ 線照射前後におけるアクセプタの挙動を示す。X 線照射で得られた結果と同様に 3MGy の照射においてもほぼアクセプタ濃度の変動は見られていない。

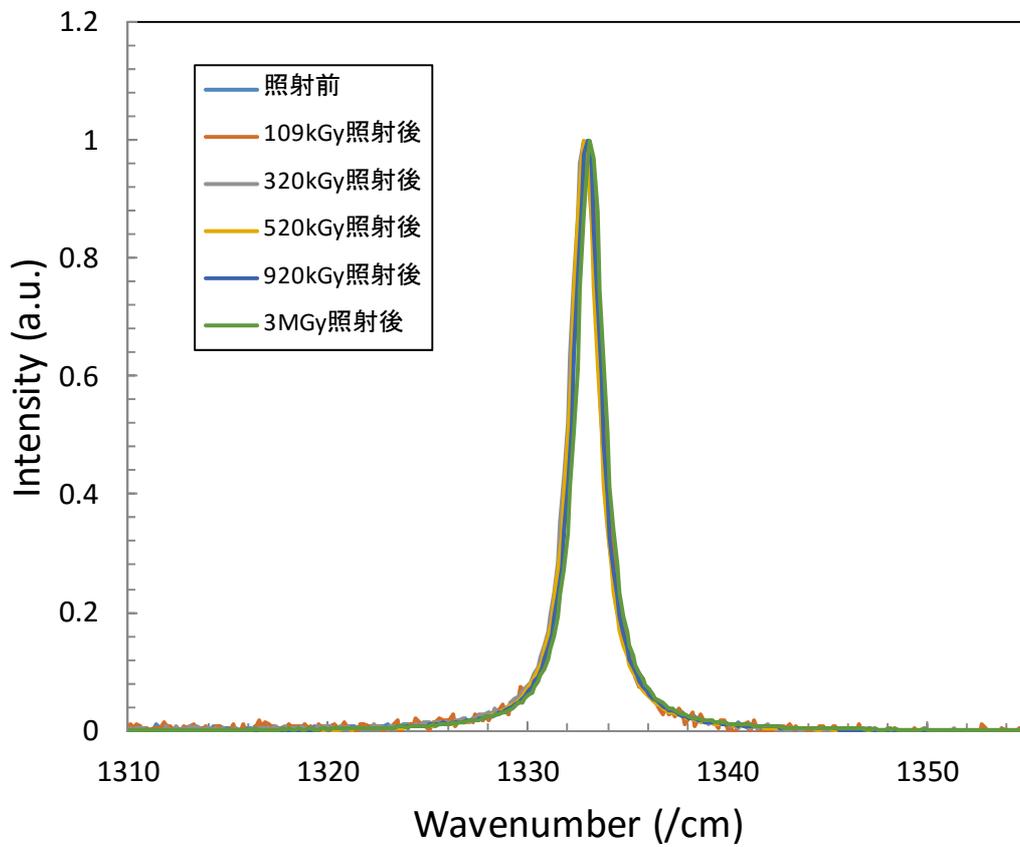
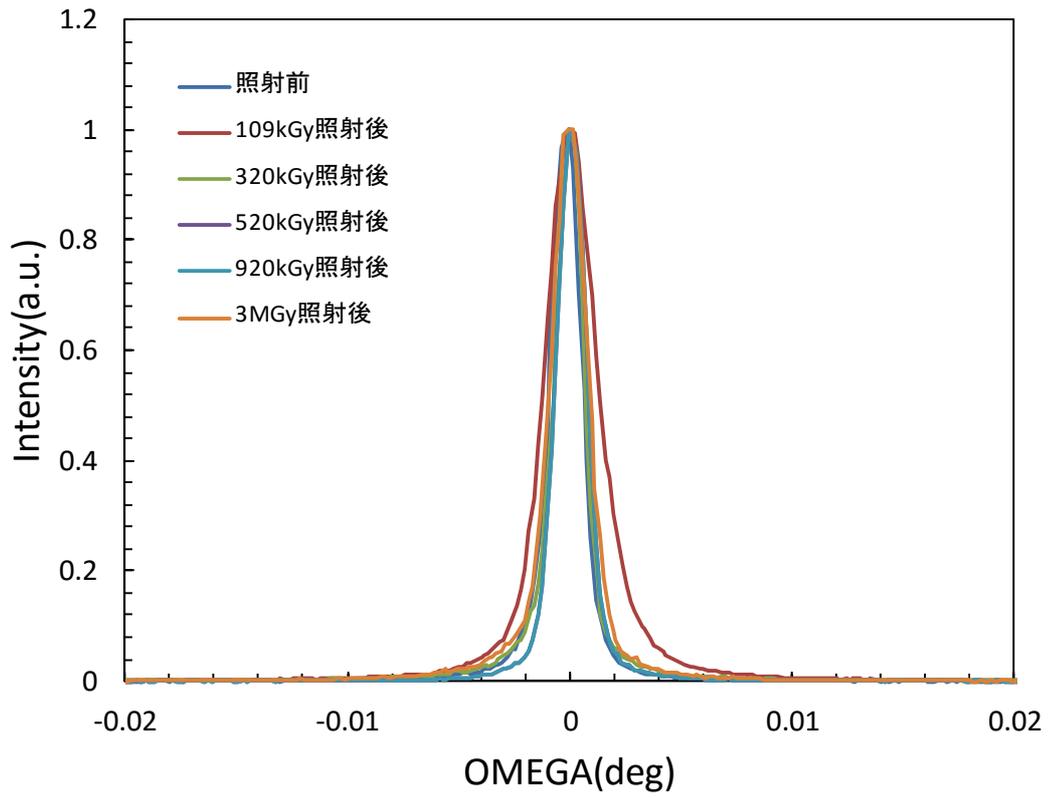


図 3-3-6  $\gamma$  線照射前後の結晶品質の比較

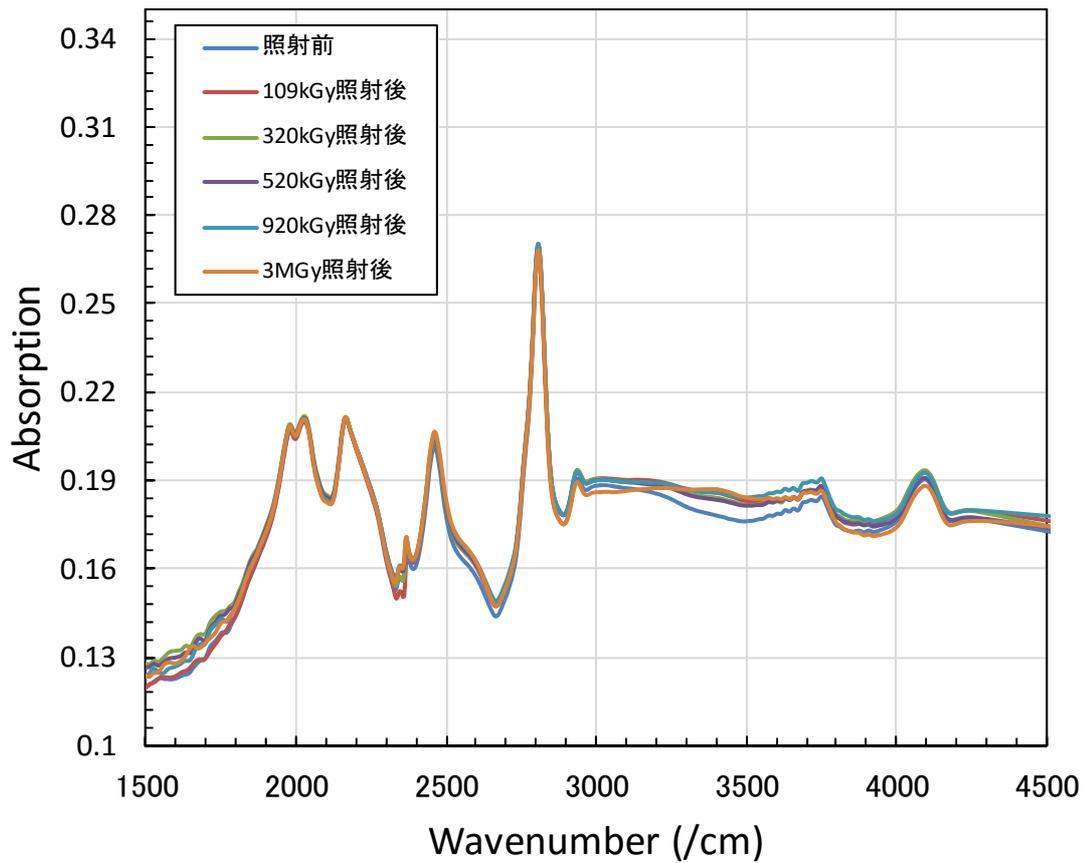


図 3-3-7  $\gamma$  線照射前後のアクセプタの比較

次に、中性子線照射耐性試験の結果について示す。

図 3-3-8 に中性子線照射前後における p 型ダイヤモンド薄膜試料のアクセプタの挙動を示す。図に示す通り、X 線及び  $\gamma$  線照射で得られた結果と同様に  $10^{12}$  neutrons/cm<sup>2</sup> の照射ではアクセプタ濃度の変動は見られていない。

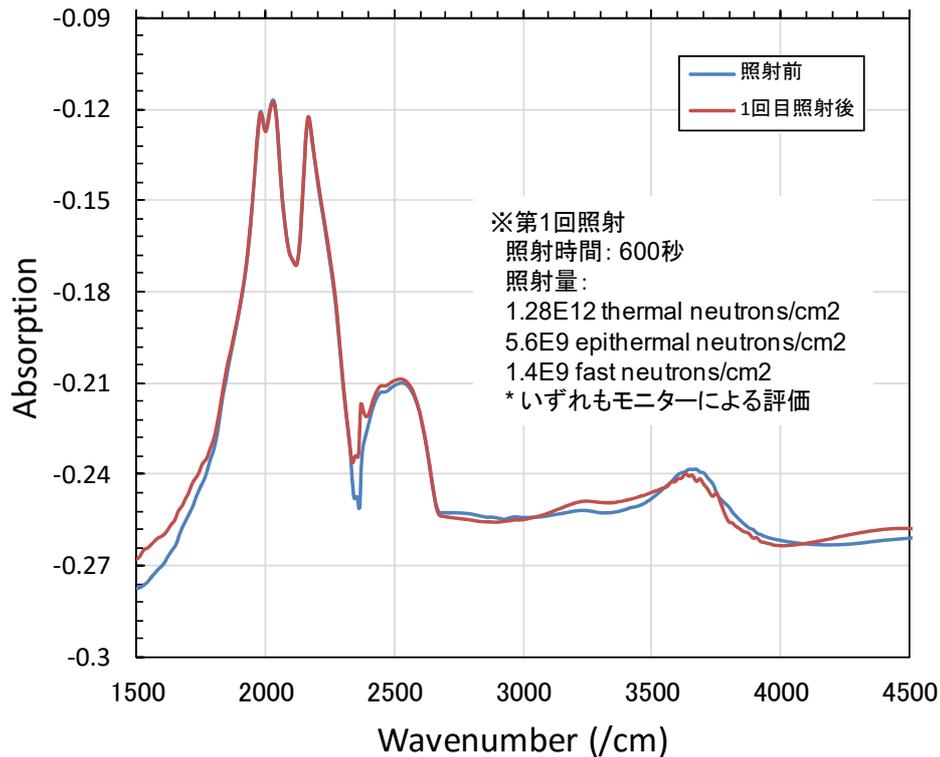


図 3-3-8 中性子線照射試験用 p 型ダイヤモンド薄膜試料の FT-IR 評価結果

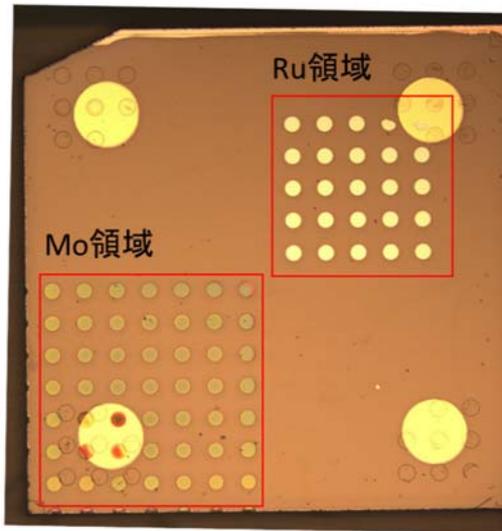
次に、ショットキーダイオードにおける X 線照射による影響を評価した。図 3-3-9 に X 線照射前後における電極の様子を示す。まず、X 線照射後には Mo の電極蒸発が見られており、電気特性の評価ができなかった。電極蒸発は図に示すとおり、100kGy 以下で発生しており、3MGy の照射では、完全に電極が消失した。これに対して、Ru 電極は変化が見られない。Mo 電極の消失については、X 線照射中のオゾン発生によるエッチングの可能性が第一に挙げられる。

次に X 線照射前後における電気特性の評価結果を図 3-3-10 及び図 3-3-11 に示す。デバイス 5A100 では、照射量の増加に伴っても漏れ電流が増加しているように見られ、3MGy 照射後では  $10^{-8}$ A 程度の漏れ電流が発生している。ただし整流比は 5 桁以上あり、半導体素子として十分な性能が得られている。また、順方向低電圧側で若干の電流増加が発生しており、熱電子放出機構以外に、障壁を越えて発生するキャリア輸送原因があると考えられる。4A100 については、同一素子の評価であるにもかかわらず、照射量によって漏れ電流の増減が激しい。順方向低電圧側においても、100kGy で発生していた電流増加がそれ以降で小さくなっており、原因調査が必要である。リーク電流の増加は表面におけるリークパスの形成などが原因として考えられる。

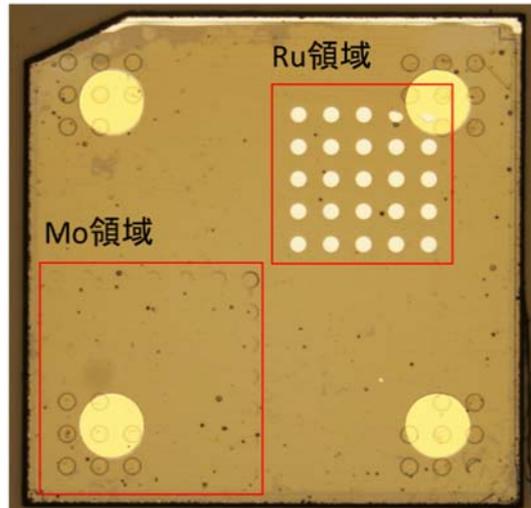
#### 参考文献

- 11) J. Pernot, P.N. Volpe, F. Omnes, P. Muret, V. Mortet, K. Haenen, T. Teraji, Hall hole Mobility in boron-doped homoepitaxial diamond. Phys. Rev. B, 81 (2010) 205203.

X線照射前



100kGy照射後



3MGy照射後

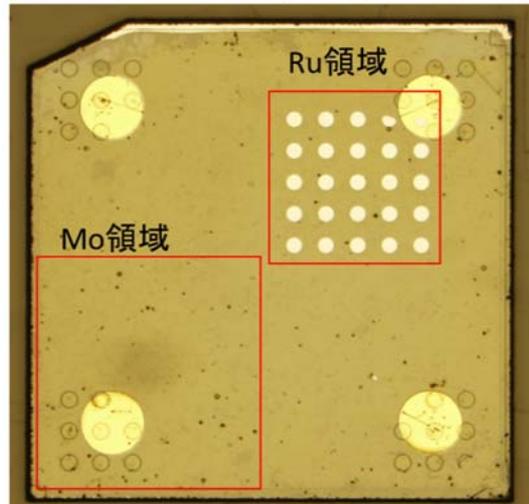


図 3-3-9 X線照射前後における Mo 及び Ru 電極の様子

# デバイス 5A100

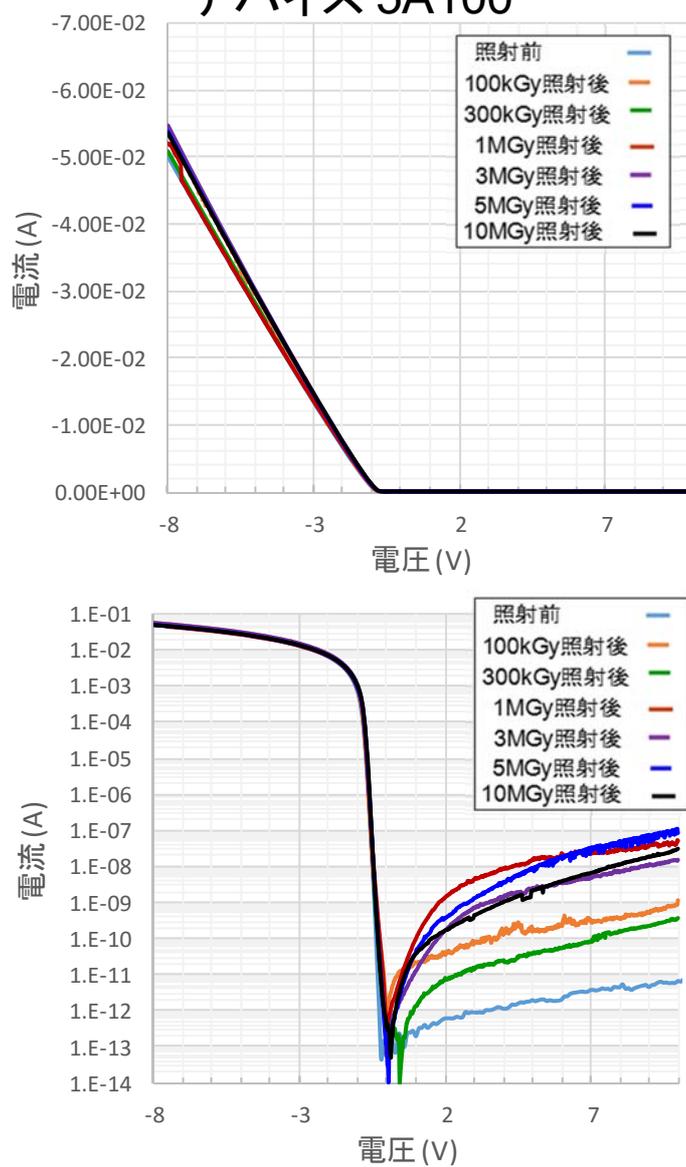


図 3-3-10 X線照射前後における擬似縦型ダイヤモンドショットキーダイオードの電気特性比較の例 1

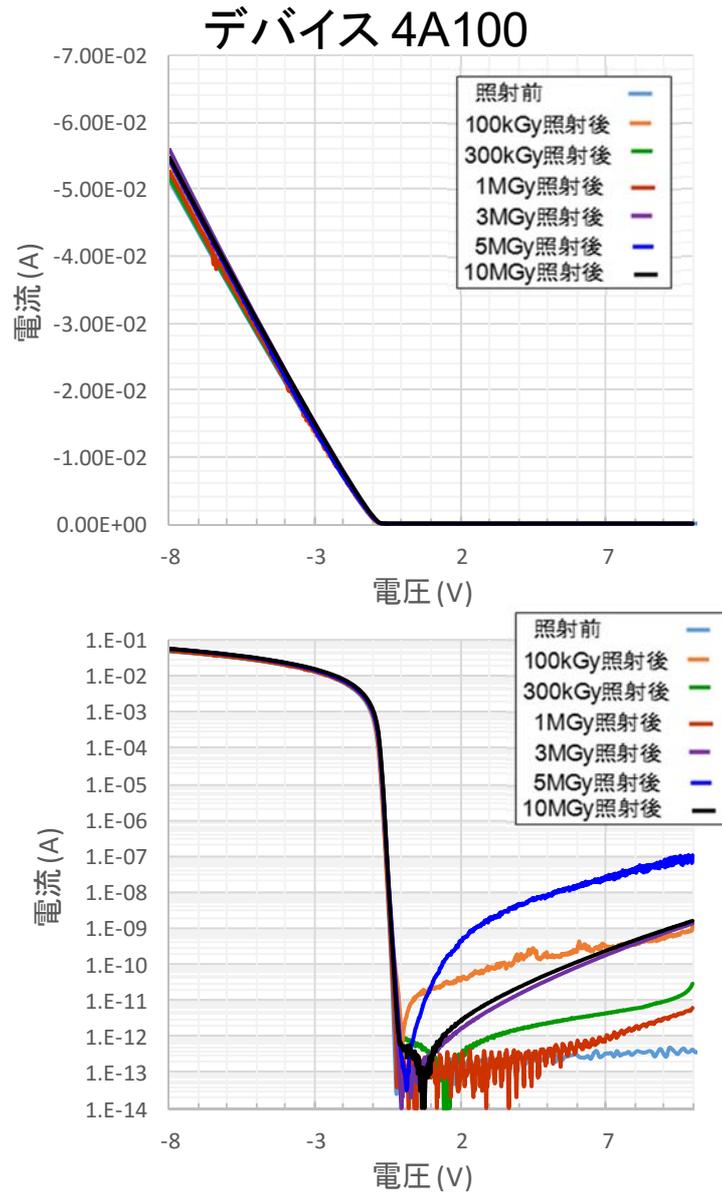


図 3-3-11 X線照射前後における擬似縦型ダイヤモンドショットキーダイオードの電気特性比較の例 2

### 3.3.2. ダイヤモンド金属-半導体電界効果トランジスタ (MESFET) の開発

#### 3.3.2.1 目的

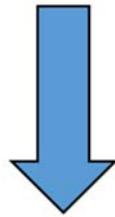
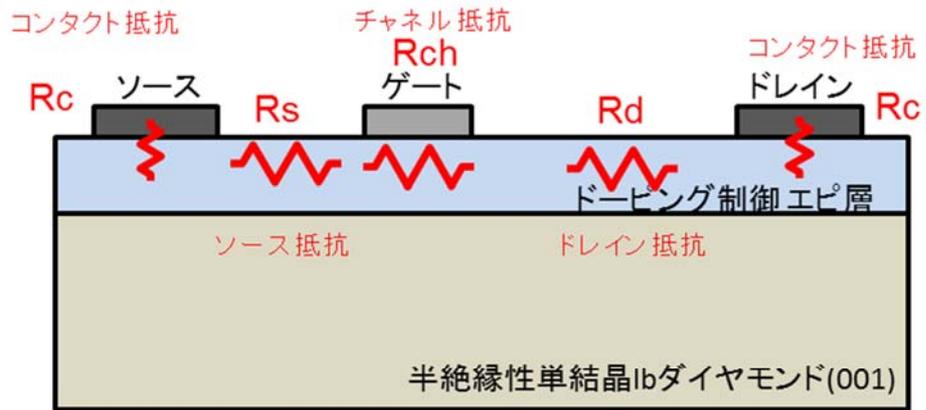
過酷事故環境下の高温状態にあつて、FET 増幅回路を高利得・低雑音で動作するためには、要素技術として高品質エピタキシャル膜の成長やドーピング濃度の最適化、そして低抵抗コンタクト層が必要である。本節では FET の高利得化のために行った、ドーピング濃度の最適化と低抵抗コンタクト形成技術、及び MESFET への適用について述べる。さらに、MESFET の高電流化をはかることを目的としたドレインのワイヤボンディング並列配線の技術開発による試作について述べる。

#### 3.3.2.2 試験方法

図 3-3-12 に p-層上に形成するダイヤモンド MESFET とコンタクト抵抗低減型ダイヤモンド MESFET の構造を示す。素子の作製のため、まず窒素ドーピング Ib ダイヤモンド基板上にチャンネル層となる p-層を CVD 法により成長させる。閾値を 20V 以下にするため、チャンネル層のドーピング濃度を  $10^{16}/\text{cm}^3$  以下とした。続いて、コンタクト抵抗の低減のためには選択成長にて p+層を形成する必要がある、高濃度 B ドープ条件による CVD 選択成長を行った。

ソース・ドレインオーミックコンタクトは Ti/Au の積層構造とした。また、ゲートに Ru/Au を用いた。ゲート・ドレイン長は  $10\mu\text{m}$  とし、十分な耐圧が得られる構造とした。

前置増幅器に必要なドレイン電流は 20mA 程度であり、これ以上のドレイン電流を得るため、ゲート幅を大型化する構造を試作した。素子は高温動作が可能なメタルセラミックパッケージに搭載した。パッケージに搭載した素子を図 3-3-13 に示す。



**低損失・高利得・低雑音化**

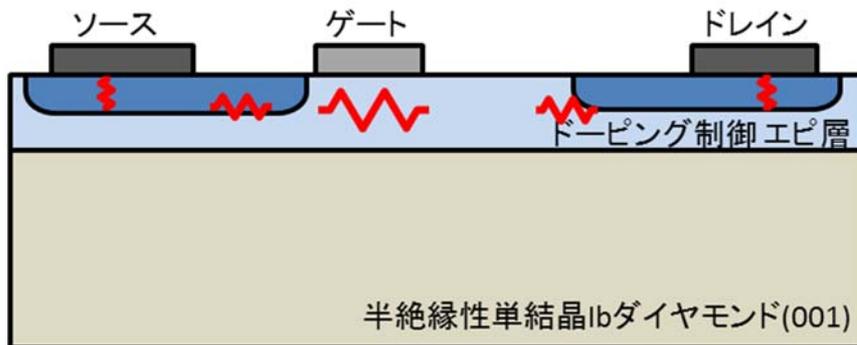


図 3-3-12 p+コンタクト層の MESFET への適用

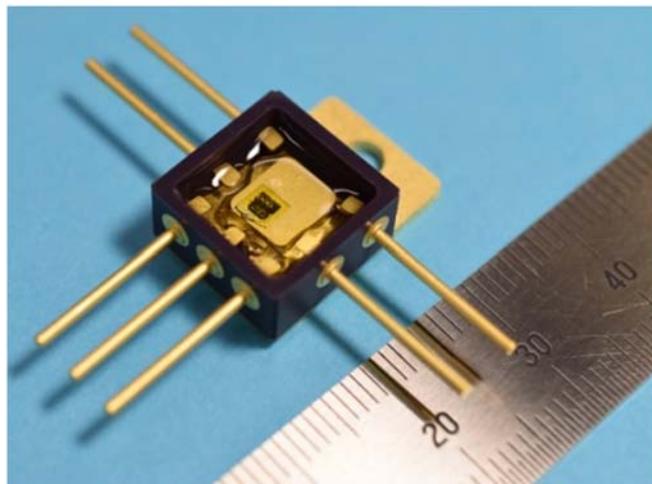


図 3-3-13 ドレイン電極のワイヤボンディング並列配線の技術で試作しパッケージに搭載した MESFET

### 3.3.2.3 試験結果及び考察

図 3-3-14 に試作したコンタクト抵抗低減型ダイヤモンド MESFET の、室温におけるドレイン電流・ドレイン電圧特性を示す。図に示すように、ドレイン電圧低電圧側での立ち上がりは、オーミック寄生抵抗成分による S 字型の電流立ち上がりではなく急峻になっており、オーミック接触抵抗が下がっていることがわかる。チャンネルのドーピング濃度を下げることにより閾値電圧は 15 V 程度となっている。また、単位ゲート幅あたりの最大ドレイン電流は下がっている。

図 3-3-15 に 150°C におけるコンタクト抵抗低減型ダイヤモンド MESFET のドレイン電流・ドレイン電圧特性を示す。

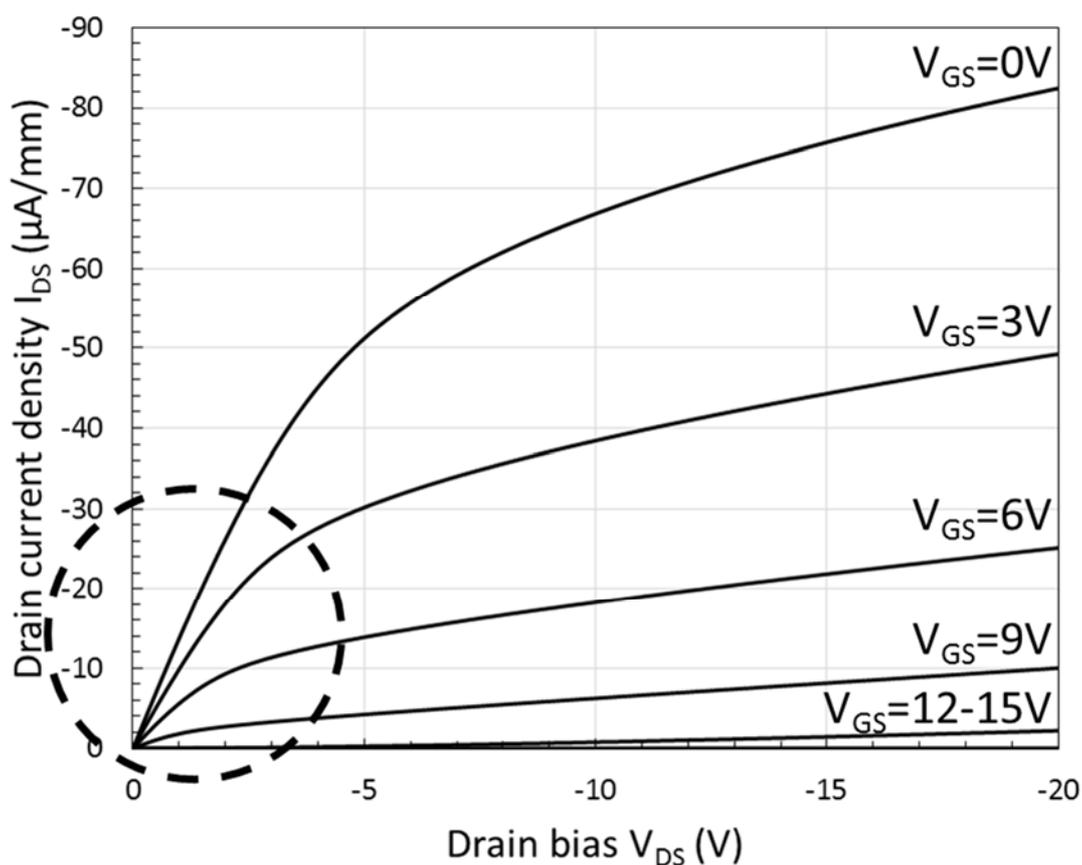


図 3-3-14 試作したコンタクト抵抗低減型ダイヤモンド MESFET のドレイン電流・ドレイン電圧特性 (室温)

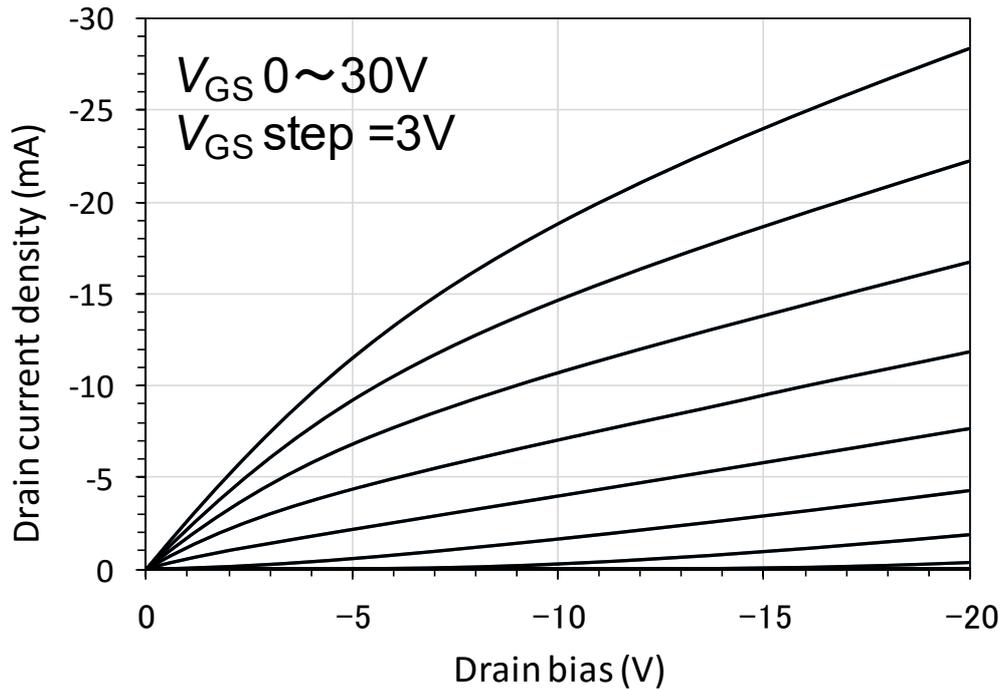


図 3-3-15 コンタクト抵抗低減型ダイヤモンド MESFET のドレイン電流・ドレイン電圧特性

150°Cの高温ではキャリアの活性化によりドレイン電流の増大化が得られており、目標値である 20mA を超える 28mA が得られている。

続いて、図 3-3-16 に試作 MESFET の X 線照射前後の特性変動の様子を示す。測定は室温で行った。X 線照射前と比較して 100kGy 照射により閾値電圧が変動していることが確認されている。また、オン・オフ比は 3 桁程度と、照射前の 6 桁以上と比較して低下している。ゲート電流・ゲート電圧特性からはショットキー障壁高さは変動していないことが分かっているため、閾値電圧の変動はショットキー界面によるものではなく、表面もしくは p-/Ib 界面における電荷などの影響があると考えられる。また、図 3-3-16 に示す通り、10MGy 照射後においても最大ドレイン電流はほぼ変動が無いことが分かっている。これにより、450°C以上で動作し、10MGy 以上の積算線量に耐えうるダイヤモンド FET の開発に成功し、将来的な原子炉用ダイヤモンド半導体デバイス実用化に向けて大きな前進を果たした。

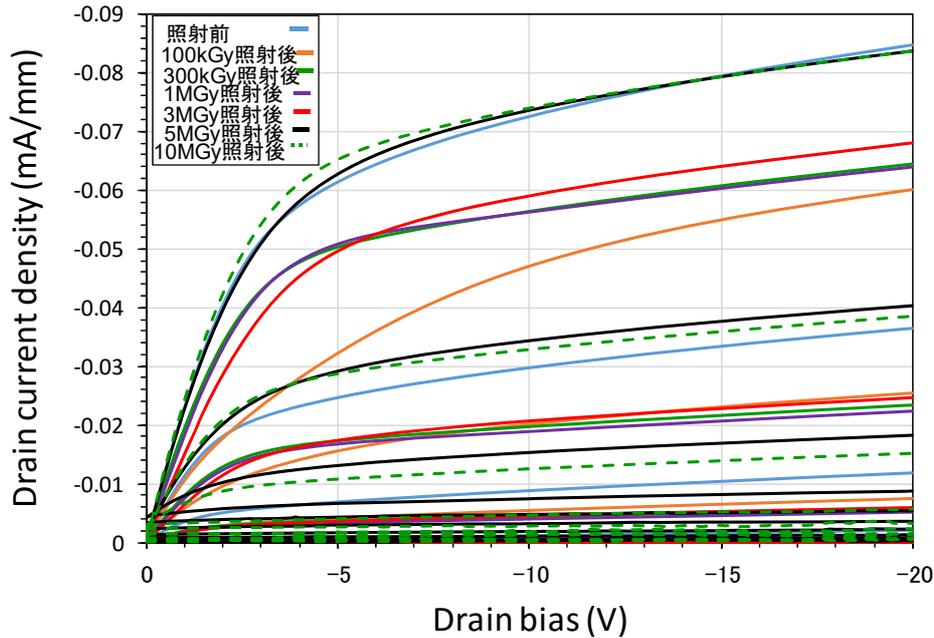


図 3-3-16 X線照射前後の MESFET の特性（ドレイン電流・ドレイン電圧特性）

なお、本研究を行うに当たり、以下の装置を用いた。

- ・ダイオードリーク電流評価（ベクターセミコン社 マニュアルプローバシステム）

サブ fA までの測定が可能

先端 R10  $\mu\text{m}$  のプローブニードルを備え、接触抵抗 1 $\Omega$  以下を実現。5kV までの測定が可能。

10 $\mu\text{m}$  以下の SBD 電極にプロービング可能な大気マニュアルプローバ

- ・ダイオード高温特性評価（ナガセテクノロジー社 高温高出力プローバシステム）

真空中にて 400 $^{\circ}\text{C}$ （本研究では一時的に 500 $^{\circ}\text{C}$ ）まで昇温して 3kV、1A の高出力測定が可能

- ・高出力測定（Agilent B1505, Keithley 237/2 台）

1pA、3kV までの高電圧特性評価可能

パルス測定可能、SBD 特性の PC 解析システムを開発

- ・結晶オフ角測定（X線回折装置 Bede D1）

全ウェハのオフ角及び 110 方向に対するオフ方向を 0.01 $^{\circ}$  以下の繰り返し精度にて測定。複数（>12 枚）ウェハの自動測定が可能

- ・プラズマエッチング技術（ULVAC CE-3001）

ICP プラズマによる高速・高アスペクトエッチング

水素プラズマ処理実施可能

- ・マスクアライナ（SussMicrotec MJB4）

10 $\mu\text{m}$  以上のパターン描画に利用

サブ $\mu\text{m}$  までの露光も可能

- ・CVD 装置（セキテクトロン ASTeX 型 2 台）

1) p+用マイクロ波プラズマ CVD 装置

$10^{20}/\text{cm}^3$  レベルの B ドーピングが可能。5m $\Omega$ cm 以下の比抵抗を実現。低抵抗オーミック形成用として使用

## 2) p-用マイクロ波プラズマ CVD 装置

酸素を用いて不純物取り込みを押さえ、 $<5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$  レベルにダイヤモンドを高純度化することが可能。空乏層 10 $\mu\text{m}$  オーダーのパンチスルー型 SBD も試作可能なダイヤモンド合成用マイクロ波 CVD 装置

- ・イオンビーム照射装置 (エリオニクス製)
- ・SiO<sub>2</sub>厚膜形成用プラズマ CVD 装置 (住友精密工業 MPX-CVD)  
TEOS (テトラエトキシシラン) により、SiO<sub>2</sub>膜を作成するのに利用
- ・反応性イオンエッチング装置 (サムコ RIE-10NR)  
Cr マスクにて SiO<sub>2</sub>の膜をドライエッチングするのに利用。
- ・RF スパッタ装置 (サンヨー電子 SVC-700LRF)  
金属電極の成膜に利用。
- ・ボールワイヤボンダ (ウエストボンダ社 7700D)  
25 $\mu\text{m}$  の Au ワイヤを用いてドレイン電極間の結線をするのに利用。

### 3.3.3 イントリンシックダイヤモンドに対するカソードルミネッセンス測定と自立膜化

3.1.1、3.1.3 で合成した CVD 単結晶ダイヤモンドに対してカソードルミネッセンススペクトルを測定し、ダイレクトウェハ法により合成ダイヤモンド層を自立膜化した<sup>12)</sup>。また 3.1.2 で合成した <sup>11</sup>B p ドープダイヤモンド薄膜に対するカソードルミネッセンス測定を行った。これらを北海道大学に供した。

図 3-1-12 で示したようにカソードルミネッセンス測定により、3.1.1、3.1.3 で合成したダイヤモンドから不純物による発光スペクトルは見られず、また、強い自由励起子再結合発光を観察した。

#### 参考文献

- 12) Y. Mokuno et al, Diam. Relat. Mater., 17 (2008) 415

### 3.4 前置増幅器と計装システムの検討（再委託先：日立製作所）（H24～H27）

#### 3.4.1 前置増幅器と計装システムの検討

##### 3.4.1.1 目的

産業技術総合研究所が試作した並列大型 MESFET を念頭に、既存の前置増幅器に組み込んだ場合を想定し、問題点を抽出する。

##### 3.4.1.2 検討及び課題の抽出

###### 3.4.1.2.1 システム構成及び検証フェーズの検討

原子力プラント向け計装システムに用いられる原子炉格納容器内雰囲気モニター (Containment Atmospheric Monitoring System: CAMS) 及びエアモニタに関して、ダイヤモンド半導体デバイスを適用する場合のシステム構成を検討した。図 3-4-1 に沸騰水型軽水炉 (Boiling Water Reactor: BWR) の鳥瞰図を示す。BWR では CAMS が原子炉格納容器 (Primary Containment Vessel: PCV) 内部、エアモニタが原子炉建屋 (Reactor Building: R/B) 内部に設置される。これらのモニタが常に監視対象の雰囲気線量率を記録している。図 3-4-2 に CAMS の構成図を示す。CAMS における検出器とプリアンプは過酷環境となり得る PCV 内部に設置される。前置増幅器からの出力信号はケーブルを用いて一般環境である R/B や中央制御室等まで伝送される。ここで検出器は、放射線センサであるダイヤモンド半導体、電極、金属配線、検出器ハウジング、コネクタから構成される。前置増幅器は、抵抗、コンデンサ、インダクタ、回路基板、金属配線、オペアンプ、FET、前置増幅器ハウジング、コネクタから構成される。これらの構成部品は過酷環境に晒される可能性があることから、その耐性を強化する必要がある。これらの構成部品に対する試作及び検証フェーズを検討した。図 3-4-3 に各構成部品の検討フェーズを示す。各構成及び部品に対して、線量率線形性 (ダイナミックレンジ)、耐熱性、耐放射線性、耐湿度性、耐震性の観点で、検討フェーズを整理した。本研究開発事業においては、検出器及びケーブルを試作し、試験及び評価を実施することとした。また、従来の抵抗、コンデンサ、インダクタの受動素子の耐放射線性の評価を実施することとした。これらの評価結果については、3.4.2.2 に記す。初段 FET を用いた前置増幅器構成について、本研究開発にて机上検討を実施した。

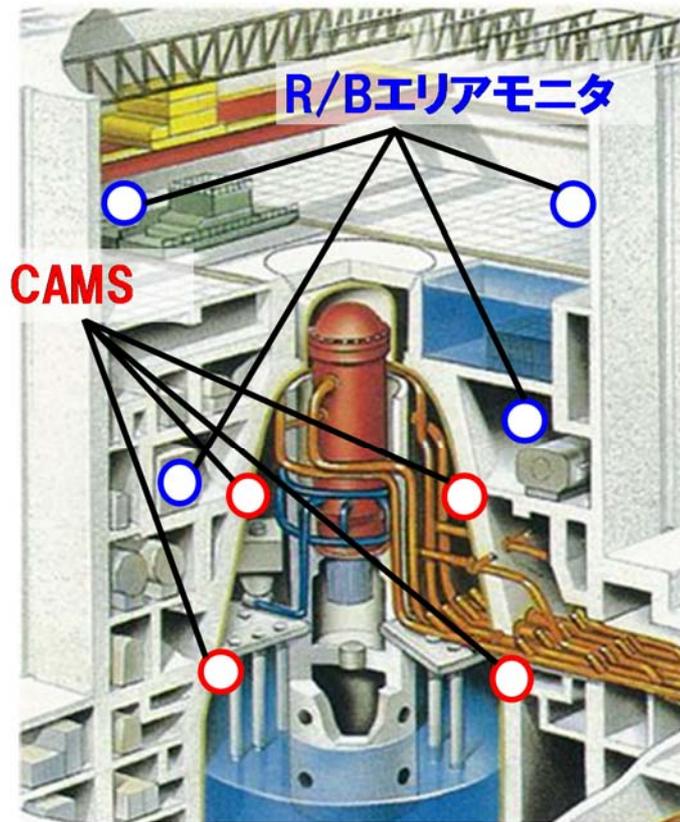


図 3-4-1 BWR 鳥瞰図

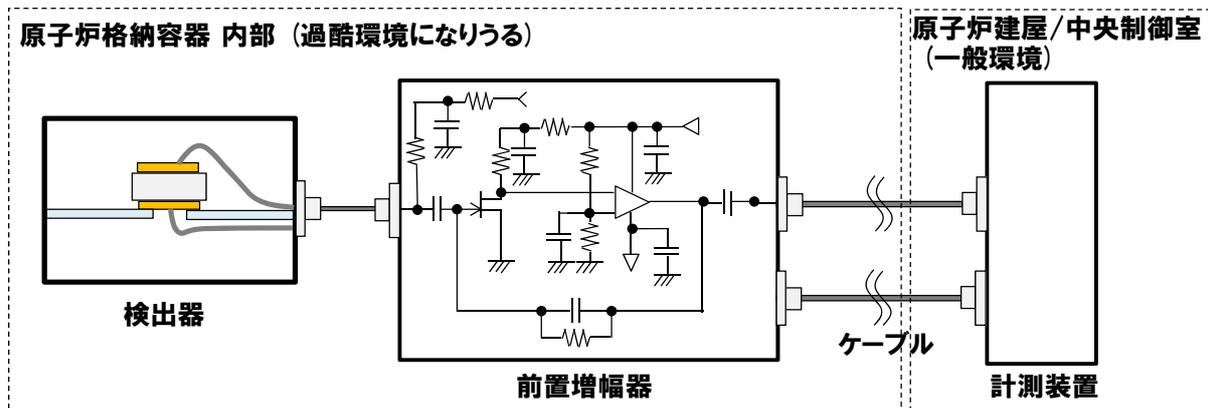


図 3-4-2 CAMS の装置構成

構成	部品	本開発における所掌	ダイナミックレンジ	耐熱	耐放	耐湿度	耐震
			4桁	300℃	3 MGy	95 %R.H.	4 G,2 min
検出器	ダイヤモンド単結晶	○北大(MIM) / ○NIMS(PN) / 日立	①	①	①	①	①
	電極	○北大(MIM) / ○NIMS(PN) / 日立	①	①	①	①	①
	配線	○日立/北大/NIMS	①	①	①	①	①
	ハウジング	○日立/北大	①	①	①	①	①
	コネクタ	○日立/北大	①	①	①	①	①
ケーブル	コネクタ	○日立/北大	①	①	①	①	①
	ケーブル	○日立/北大	①	①	①	①	①
プリアンプ	抵抗	○日立/AIST/NIMS/北大	④	④	②	④	④
	キャパシタ	○日立/AIST/NIMS/北大	④	④	②	④	④
	インダクタ	○日立/AIST/NIMS/北大	④	④	②	④	④
	基板	○日立/AIST/NIMS/北大	④	④	④	④	④
	配線	○日立/AIST/NIMS/北大	④	④	④	④	④
	オペアンプ	○AIST(MESFET) / ○NIMS(MISFET) / 日立/北大	④	④	④	④	④
	初段FET	○AIST(MESFET) / ○NIMS(MISFET) / 日立/北大	③	④	④	④	④
	ハウジング	○日立/AIST/NIMS/北大	④	④	④	④	④
	コネクタ	○日立/AIST/NIMS/北大	④	④	④	④	④

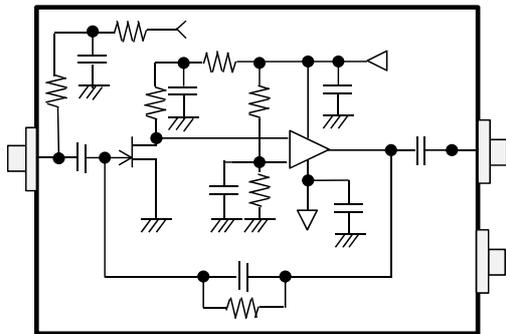
- ①: 本研究開発事業で試作・試験・評価
- ②: 本研究開発事業で従来品を試験・評価
- ③: 本研究開発事業で机上検討
- ④: 次開発で試作・試験・評価

図 3-4-3 各構成部品の検討フェーズ

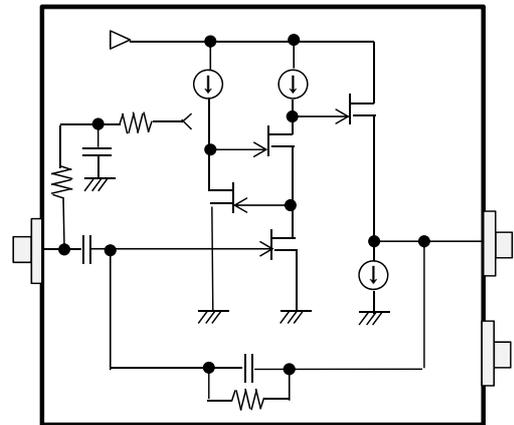
### 3.4.1.2.2 前置増幅器の検討

CAMS 向けの前置増幅器を検討した。図 3-4-4 に前置増幅器の構成図を示す。回路構成は一般的な放射線検出器に用いられる前置増幅器と同等である。ここでは、初段 FET とオペアンプの組合せ、及び FET を複数組み合わせさせた構成を示す。ダイヤモンド半導体は FET 及びオペアンプの材料として適用される。

ここで一例として、図 3-4-5 に一般的な放射線検出器用前置増幅器で用いられる FET の仕様例を示す。また表 3-4-1 に産総研にて製作したダイヤモンド FET の電気特性を示す。これらの電気特性を比較すると、現状のダイヤモンド FET は p 型であり、従来 FET が n 型であるため、入力極性が逆であることがわかる。また、ダイヤモンド FET のゲート・ソース遮断電圧が高いこと、ドレイン電流が低いことがわかる。したがって、従来の前置増幅器に備えられた初段 FET と取り換えるだけでは組み込み動作検証はできない。したがって、ダイヤモンド FET を用いた前置増幅器の動作検証を実施するためには、前置増幅器の回路構成全体を再構築する必要があることがわかった。一方で、ダイヤモンド FET を用いた前置増幅器を実装するための電気特性の情報を得ることができたことから、電気回路を設計し、耐熱性の受動素子(抵抗、コンデンサ、インダクタ)を選定することで、ダイヤモンド FET を用いた前置増幅器を開発できる見通しが得られた。なお、ダイヤモンド FET を用いたオペアンプの製作が困難である場合、多段の FET を用いた構成で回路を構築することで、ダイヤモンド FET を用いた前置増幅器を開発できると考えられる。各種受動素子を選定するためには、要求される前置増幅器出力から FET、オペアンプ及び受動素子の仕様とその回路構成を定める必要がある。



初段FET+オペアンプ構成例



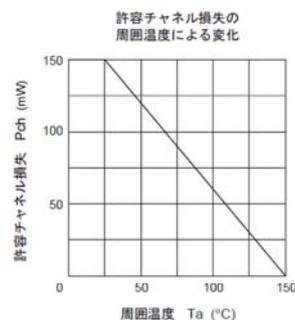
FET多段構成例

図 3-4-4 前置増幅器の構成例 (左図：初段 FET+オペアンプ構成例、右図：FET 多段構成例)

## 2SK1070 (シリコンN チャンネル接合形FET)

絶対最大定格

(Ta = 25°C)			
項目	記号	2SK1070	単位
ゲート・ドレイン電圧	V <sub>gdo</sub>	-22	V
ゲート・ソース電圧	V <sub>gso</sub>	-22	V
ドレイン電流	I <sub>d</sub>	50	mA
ゲート電流	I <sub>g</sub>	10	mA
許容チャネル損失	P <sub>ch</sub>	150	mW
チャネル温度	T <sub>ch</sub>	150	°C
保存温度	T <sub>stg</sub>	-55~+150	°C



### 電気的特性

(Ta = 25°C)						
項目	記号	Min	Typ	Max	単位	測定条件
ゲート遮断電流	I <sub>GSS</sub>	—	—	-10	nA	V <sub>GS</sub> = -15 V, V <sub>DS</sub> = 0
ゲート・ソース破壊電圧	V <sub>(BR)GSS</sub>	-22	—	—	V	I <sub>G</sub> = -10 μA, V <sub>DS</sub> = 0
ドレイン電流	I <sub>DSS</sub> 注1	12	—	40	mA	V <sub>DS</sub> = 5 V, V <sub>GS</sub> = 0, Pulse Test
ゲート・ソース遮断電圧	V <sub>GS(off)</sub>	0	—	-2.5	V	V <sub>DS</sub> = 5 V, I <sub>D</sub> = 10 μA
順伝達アドミタンス	y <sub>fs</sub>	20	30	—	mS	V <sub>DS</sub> = 5 V, V <sub>GS</sub> = 0, f = 1 kHz
入力容量	C <sub>iss</sub>	—	9	—	pF	V <sub>DS</sub> = 5 V, V <sub>GS</sub> = 0, f = 1 MHz

図 3-4-5 従来前置増幅器で使用される FET の基本仕様例

表 3-4-1 ダイヤモンド FET の電気特性

項目	ダイヤモンド FET (産総研開発品)	評価条件
ゲート遮断電流	42.6 nA	V <sub>GS</sub> = -30 V, V <sub>DS</sub> = -0.1 V
ゲート・ソース破壊電圧	-	I <sub>G</sub> = -10 μA, V <sub>DS</sub> = 0
ドレイン電流	-0.97 mA	V <sub>DS</sub> = -5 V, V <sub>GS</sub> = 0
ゲート・ソース遮断電圧	21.6 V	V <sub>DS</sub> = -20 V, I <sub>D</sub> = 10 μA
順伝達アドミタンス	-	V <sub>DS</sub> = 5 V, V <sub>GS</sub> = 0, f = 1 kHz
入力容量	7.5 pF	V <sub>DS</sub> = 5 V, V <sub>GS</sub> = 0, f = 1 MHz

### 3.4.2 ダイヤモンドに対する $\gamma$ 線照射試験

#### 3.4.2.1 目的

ダイヤモンドに対する $\gamma$ 線照射の影響を明らかにするため、北海道大学、物質材料研究機構、産業技術総合研究所より供されたイントリンシックダイヤモンド試料、n型・p型ダイヤモンド薄膜試料、市販ダイヤモンド試料に対し3MGy以上の $\gamma$ 線を照射する。同様に市販されている高温対応抵抗、コンデンサ等の前置増幅器への適用可能性を評価するため、3MGy以上の $\gamma$ 線照射を行い特性変化の有無を明らかにする。また、MIM型ダイヤモンド放射線検出器とpin型ダイヤモンド放射線検出器に対する $\gamma$ 線照射の影響を評価するため北海道大学、物質材料研究機構から供された検出器に対して3MGy以上の $\gamma$ 線照射を行う。

#### 3.4.2.2 試験方法

##### 3.4.2.2.1 試験項目及び試験方法

ダイヤモンド試料、受動素子及びダイヤモンド検出器に対する $\gamma$ 線照射の影響を評価するため、各素子及び検出器への $\gamma$ 線照射を実施した。表3-4-2に試験項目と照射対象を示す。試験を3項目に分類した。以下に各項目における試験方法を示す。

表 3-4-2 試験項目

実施項目	対象	目標積算線量
ダイヤモンド試料に対する $\gamma$ 線照射影響評価	ダイヤモンド試料 ・ イントリンシック ・ p型 ・ n型	3 MGy 以上
	前置増幅器用受動素子 ・ 抵抗 ・ キャパシタ ・ インダクタ	
ダイヤモンド放射線検出器に対する $\gamma$ 線影響評価	ダイヤモンド ・ MIM型 ・ PIN型	

評価対象となるダイヤモンド試料は、各機関より供されたダイヤモンド素子（イントリンシック、p型、n型）とした。これらの素子を $^{60}\text{Co}$ から放射される $\gamma$ 線（1173, 1332keV）を用いて、積算線量3MGy以上を目標として照射した。ダイヤモンド素子を育成した各機関にて $\gamma$ 線照射前後の応答変化を評価した。

前置増幅器で用いられる受動素子の $\gamma$ 線照射の影響評価を実施した。表 3-4-3 に照射した素子の仕様を示す。100℃以上の耐熱性を有する抵抗、コンデンサ、インダクタの各々2種類の素子を選定した。表 3-4-4 に受動素子の評価条件を示す。 $^{60}\text{Co}$  から放射される $\gamma$ 線を用いて、積算線量 3MGy 以上を目標として照射した。 $\gamma$ 線照射前後の各々の素子の指示値の変化を、電子回路パラメータ測定器(LCR メータ)を用いて測定した。なお、コンデンサとインダクタは周波数 100Hz, 1kHz, 100kHz での応答を観測した。

表 3-4-3 受動素子の仕様

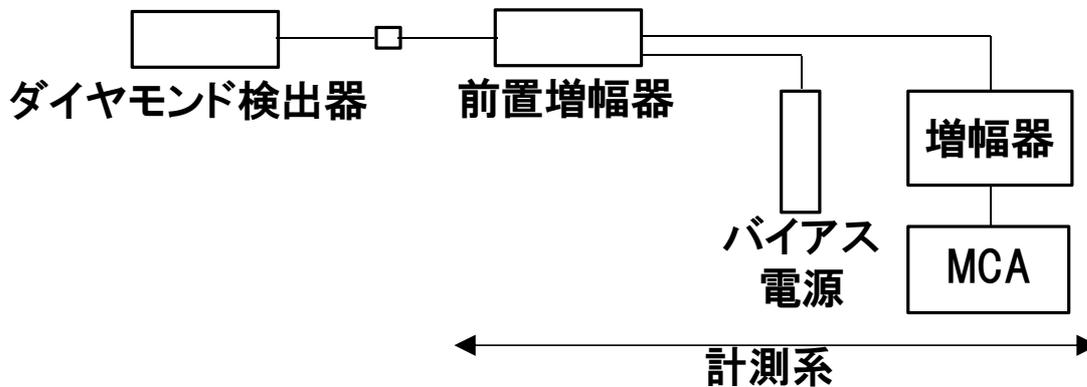
種類	酸化金属皮膜抵抗		積層セラミックコンデンサ		インダクタ	
メーカー	タクマン		ムラタ製作所		太陽誘電	
型式	RLF3SJ	RLF3SJ	LHLC08NB 100K (φ9 ラ ジアルリー ド)	AL02TB100K (p2.5 アキシ ャルリード コイル)	RDE5C1H333J 2K1H03B	RDER71H105K 2K1H03B
パラメータ	10 kΩ, 3 W	510 Ω, 3 W	10 μH (2.9 Amax)	10 μH (160 mA)	0.033 μF, 50 V	1.0 μF, 50 V
耐熱	350 °C	350 °C	-25~105 °C	-25~105 °C	-55~125 °C	-55~125 °C
許容差	±5 %	±5 %	±10 %, Q:65 min	±10 %, Q:40 min	±5 %	±10 %

表 3-4-4 受動素子の評価条件

種類	抵抗	コンデンサ	インダクタ
周波数	-	100 Hz, 1 kHz, 100 kHz	100 Hz, 1 kHz, 100 kHz
目標積算線量	3 MGy 以上		

ダイヤモンド検出器に対する $\gamma$ 線照射の影響評価を実施した。検出器種類をMIM型及びpin型とした。MIM型として適用される素子は北大及びE6製のダイヤモンド素子である。またpin型として適用される素子はNIMS製素子とした。図3-4-6にMIM型ダイヤモンド検出器における試験体系及び各機器の代表仕様を示す。MIM型ダイヤモンド検出器はバイアス電源によって印加される。その出力は、後段に接続した前置増幅器と増幅器を介して、波高値スペクトル分析器(Multi Channel Analyzer: MCA)を用いて、計数率及び波高値スペクトルを測定した。この試験体系を基本構成として、4つの試験項目(線量率線形性、エネルギー特性、温度依存性及び積算線量依存性)を評価した。表3-4-5にダイヤモンド検出器の評価条件を示す。線量率線形性試験では、 $^{137}\text{Cs}$   $\gamma$ 線源を用いて、 $10^{-2} - 10^2 \text{mGy/h}$ の線量率測定範囲における計数率を測定した。目標の線量率測定精度をJIS Z4324に基づき直線目盛換算誤差 $\pm 4\%$  Full Scale (F.S.)と設定した。エネルギー特性試験では、 $^{241}\text{Am}$  (60keV)、 $^{57}\text{Co}$  (122keV)、 $^{137}\text{Cs}$  (662keV)、 $^{60}\text{Co}$  (1250keV; 平均エネルギー)の4種類の $\gamma$ 線源を用いて、各線源による $\gamma$ 線エネルギーに対する感度を比較した。ここで感度を、得られた計数率を照射線量率で除した数値と設定した。目標とする測定精度を、 $^{137}\text{Cs}$ による応答に対して、各々の測定値が $\gamma$ 線エネルギー80~1250keVの範囲で $\pm 25\%$ 以内であることとした。温度依存性試験では、ダイヤモンド検出器をリボンヒータと熱電対、温度調整装置を用いて、室温から目標である300°Cまで加熱し、 $^{137}\text{Cs}$   $\gamma$ 線源を用いて各温度における計数率を測定した。目標性能を300°C以上での動作とした。積算線量依存性試験では、ダイヤモンド検出器を目標の積算線量3MGy以上まで照射し、各積算線量における計数率を測定した。目標性能を3MGy以上での動作とした。なお、評価方法として、照射したダイヤモンド検出器を照射場から取り出し、 $^{137}\text{Cs}$   $\gamma$ 線源を用いて計数率を測定することとした。

pin型ダイヤモンド検出器の応答を評価するために、日立にてpin型ダイヤモンド検出器を $\gamma$ 線照射し、NIMSにて $\gamma$ 線照射前後のI-V特性を評価した。 $\gamma$ 線照射について、 $^{60}\text{Co}$ から放射される $\gamma$ 線を用いて、目標の積算線量を3MGy以上として照射した。



機器	代表仕様及び設定値
前置増幅器	帰還抵抗型プリアンプ
増幅器	波形整形アンプ、波形整形時間1 $\mu$ s
波高値スペクトル測定装置(MCA※)	波高値分解能12 bit
バイアス電源	正/負極

※MCA: Multichannel analyzer

図 3-4-6 MIM 型ダイヤモンド検出器の試験体系例及び各機器の代表仕様

表 3-4-5 ダイヤモンド検出器の評価条件

検出器種類		MIM 型		pin 型	目標性能
ダイヤモンド製造元		北大	E6 (市販)	NIMS	
試験項目	線量率線形性	○	○	—	測定精度 $\pm 4$ %F. S.
	エネルギー特性	○	○	—	$\pm 25$ %
	温度依存性	○	○	—	300 $^{\circ}$ C以上
	積算線量依存性	○	○	—	3 MGy 以上
	$\gamma$ 線照射前後の I-V 特性	—	—	○ 日立で照射、 NIMS で評価実施	—

### 3.4.2.2.2 試作検出器

図 3-4-7 に MIM 型及び pin 型ダイヤモンド検出器の概念図を示す。北大製ダイヤモンド素子を用いた MIM 型ダイヤモンド検出器は、5mm×5mm×約 0.1mm 厚のダイヤモンド素子をφ2.5mm の穴を空けたアルミ板上に耐熱エポキシで固定した。ダイヤモンド素子の各面に電極材を蒸着した。電極材はアルミ板表面をオーミック電極として機能する Ti/Au とし、裏面をショットキー電極として機能する Pt とした。表面の Ti/Au 電極に金線を取り付け、信号取出し用の配線とした。またアルミ板を電気的なグラウンドとした。

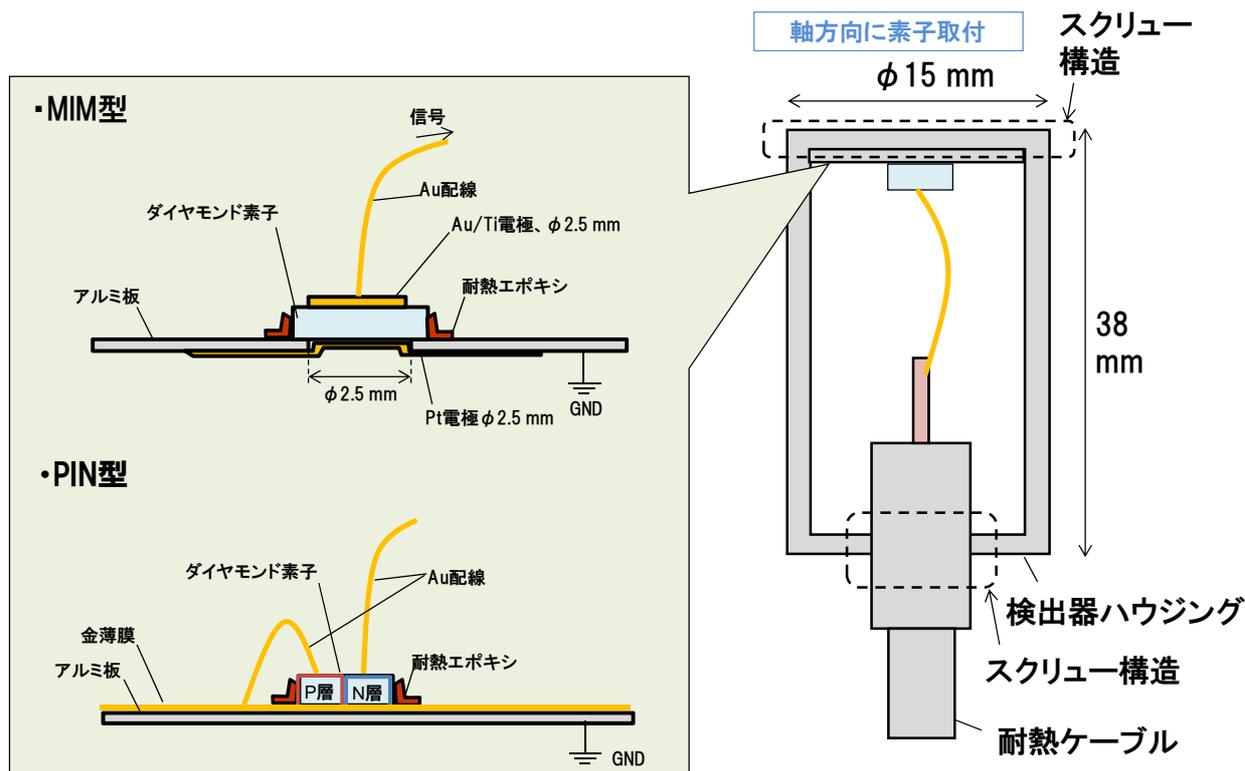


図 3-4-7 MIM 型及び pin 型ダイヤモンド検出器の概念図

pin 型ダイヤモンド検出器では、薄膜の金を蒸着したアルミ板の上に pin 型ダイヤモンド素子を耐熱エポキシで取り付けました。ダイヤモンド素子の上部に p 層及び n 層と接続された金線の一方を信号線、もう一方をグラウンドとした。各々のダイヤモンド素子を取り付けたアルミ板を検出器ハウジング内部に取り付けた。検出器ハウジングの封止性を維持するため、スクリー構造で検出器ハウジング内部に設置した。信号線は耐熱ケーブルの信号線と接続させた。検出器ハウジングと耐熱ケーブルの外部金属部分を電気的なグラウンドとした。

図 3-4-8 に北大製ダイヤモンド素子及び NIMS ダイヤモンド素子を搭載した試作検出器の外観図及び回路図を示す。概念図に示すように、アルミ板に設置したダイヤモンド素子を検出器ハウジング内部に設置し、金線を耐熱ケーブルに接続することで検出器化した。本検出器ではフレームグラウンドを採用することで、耐電気ノイズ性を向上させ、出力を安定させた。

図 3-4-9 に E6 製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器の外観図を示す。北大製ダイヤモンド素子と同様に、3mm×3mm×0.5mm 厚のダイヤモンド素子をアルミ板上に設置し、耐熱エポキシで固定した。ダイヤモンド素子の両面に Ti/Au 及び Al を蒸着させ、各々を電極とした。ダイヤモンド素子を備えたアルミ板を φ40mm の検出器ハウジングに取り付け、金線で耐熱ケーブルの信号線と接続した。

＜検出器外観・回路図＞

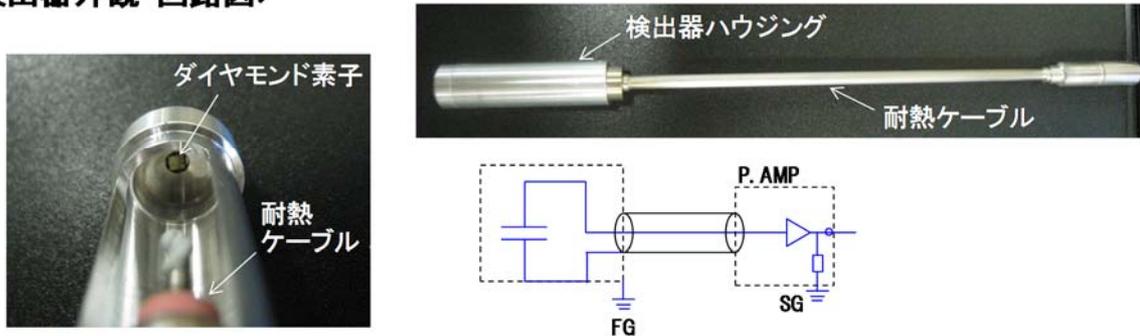


図 3-4-8 北大ダイヤモンド素子及びNIMS ダイヤモンド素子を搭載した試作検出器の外観図及び回路図

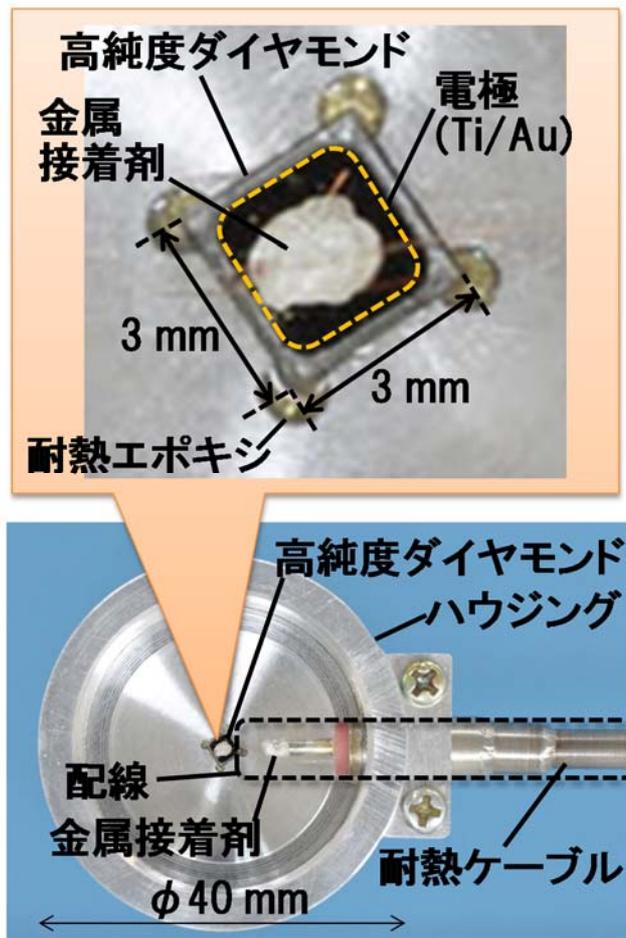


図 3-4-9 E6 製ダイヤモンド素子を搭載した試作検出器の外観図

### 3.4.2.3 試験結果

#### 3.4.2.3.1 ダイヤモンド素子の照射結果

表 3-4-6 にダイヤモンド素子の照射結果を示す。イントリンシック、p 型及び n 型のダイヤモンド素子の照射線量はそれぞれ 3.3MGy、3.1MGy、3.0MGy となった。照射後の各素子の特性評価は各機関にて実施され、詳細については 3.1.1、3.2.1、3.3.1 で述べた。

表 3-4-6 ダイヤモンド素子の照射結果

ダイヤモンド試料	照射線量 実績	目標
イントリンシック	3.3MGy	3.0MGy 以上
n 型	3.1MGy	
p 型	3.0MGy	

#### 3.4.2.3.2 前置増幅器で用いられる受動素子の $\gamma$ 線照射の影響評価結果及び考察

いずれの素子も積算線量は 3.2MGy であった。次に各素子の応答の変化を示す。図 3-4-10 に抵抗素子の照射結果を示す。ここで、左図は 10k $\Omega$ 、右図は 510 $\Omega$  の抵抗素子の結果を示す。指示値の変化率は 0.2%及び 0.1%であり、応答の変化はほぼ見られなかった。図 3-4-11 にコンデンサの照射結果を示す。ここで、左図は 33nF、右図は 1 $\mu$ F のコンデンサの結果を示す。指示値の変化率は、100Hz から 10kHz の周波数帯域において、33nF のコンデンサでは 20~22%、1 $\mu$ F のコンデンサでは 11~12%の変化が見られた。これらの変化が発生した原因は、コンデンサ内部の誘電体が $\gamma$ 線照射によって損傷し、所定の性能を維持できなくなったためと推測した。このため、過酷環境下で使用するためには、コンデンサの $\gamma$ 線損傷部位を特性し、その部位を改善することで、耐放射線性を向上させる必要がある。図 3-4-12 にインダクタの照射結果を示す。ここで、左図はラジアルリード、右図はアキシシャルリードでの結果を示す。指示値の変化率は、100Hz から 10kHz の周波数帯域において、ラジアルリードでは 3~9%、アキシシャルリードでは 2~9%の変化が見られた。使用した素子の許容誤差は $\pm 10\%$ であることから、この変化は素子の性能の範囲内であると考えられる。ただし、より高い積算線量で評価した場合に、素子の性能を逸脱する可能性が否定できない。このことから、インダクタに関しても、 $\gamma$ 線損傷部位を特性し、その部位を改善することで、耐放射線性を向上させる必要があると考えられる。

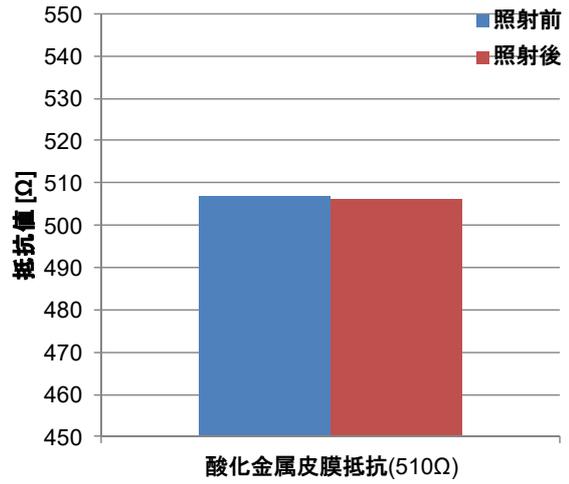
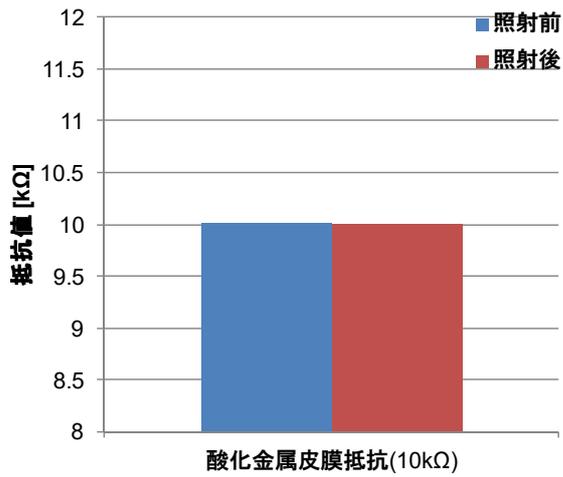


図 3-4-10 抵抗素子の照射結果(左図：10kΩ、右図：510Ω)

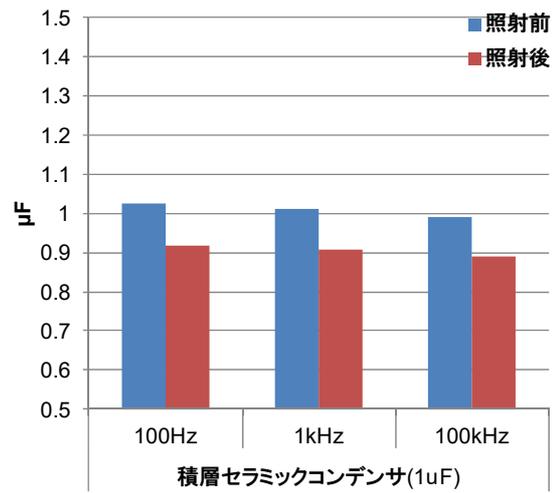
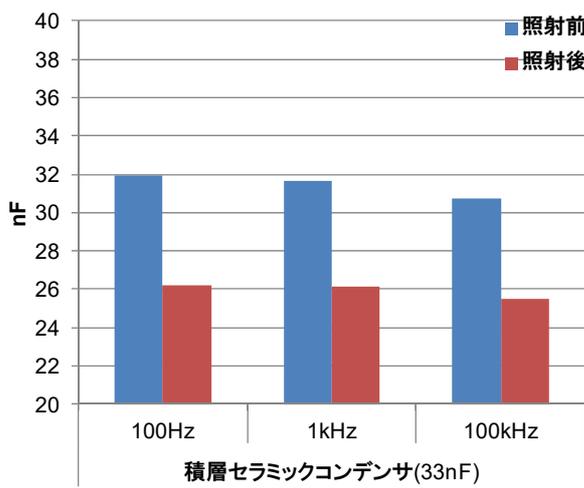


図 3-4-11 コンデンサの照射結果(左図：33nF、右図：1μF)

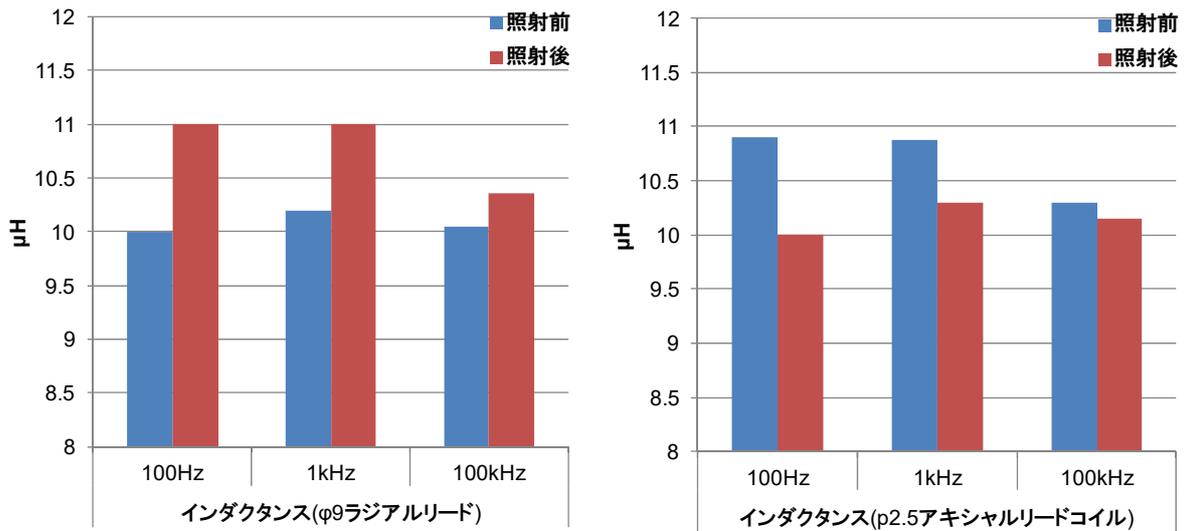


図 3-4-12 インダクタの照射結果(左図：ラジアルリード、右図：アキシャルリード)

### 3.4.2.3.3 線量率線形性の評価結果及び考察

図 3-4-13 に線量率線形性の測定結果を示す。北大製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器では、 $3.5 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^2 \text{mGy/h}$  の線量率範囲において、線量率測定精度  $\pm 4\% \text{F.S.}$  の範囲内で測定できることがわかった。この結果から、線量率のダイナミックレンジ 4 桁以上で正常に動作できる可能性を見出した。 $1.0 \times 10^{-2} \text{mGy/h}$  以下の線量率で動作させるには、測定時間を長くすることで計数値を増加させ、統計誤差を改善することで測定可能と考えられる。 $1.0 \times 10^2 \text{mGy/h}$  以上の線量率で動作させるには、後段の計測系を高計数率対応の計測機器を適用することで、測定可能と考えられる。E6 製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器では、 $3.5 \times 10^{-2} \sim 5.6 \times 10^1 \text{mGy/h}$  の線量率範囲において、線量率測定精度  $\pm 4\% \text{F.S.}$  の範囲内で測定できることがわかった。 $1.0 \times 10^2 \text{mGy/h}$  では目標範囲を逸脱したが、上記に示したように、後段の計測系を高計数率対応の計測機器を適用することで、測定可能と考えられる。これらの測定結果から、いずれの検出器であっても、目標である  $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^2 \text{mGy/h}$  を線量率測定精度  $\pm 4\% \text{F.S.}$  で測定可能である見通しを得た。

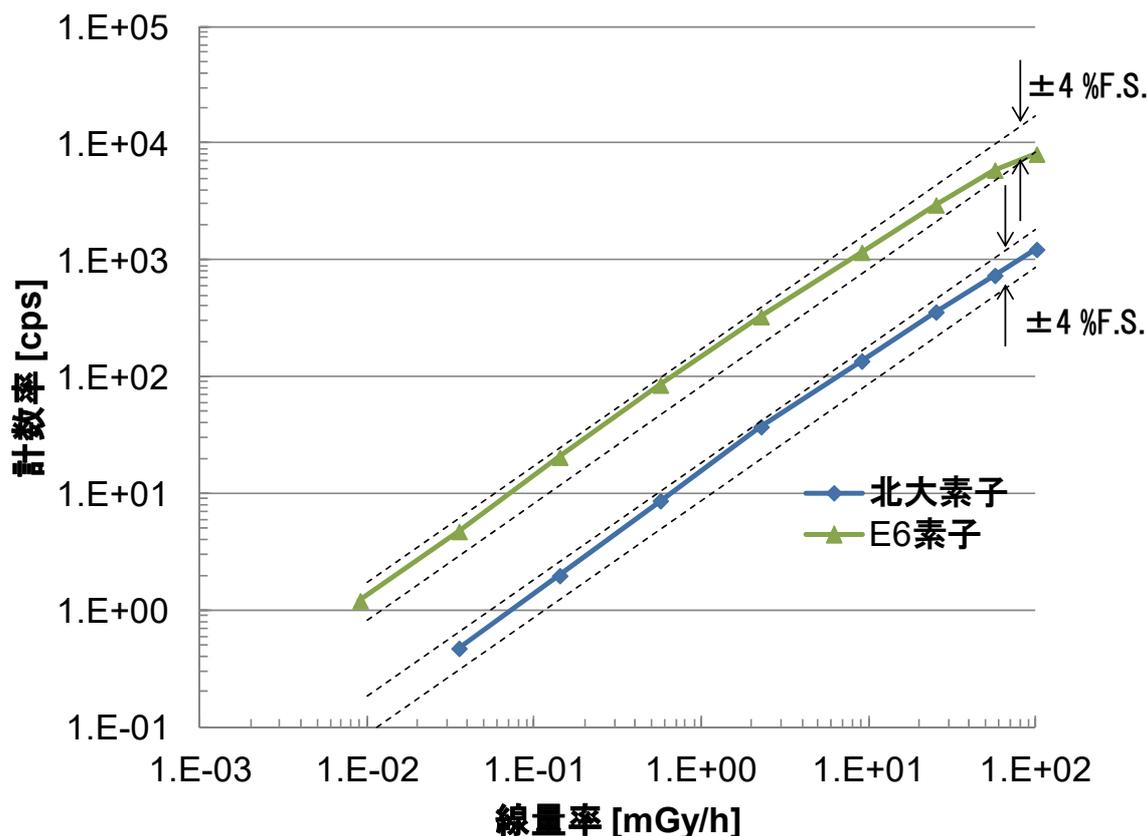


図 3-4-13 線量率線形性測定結果

#### 3.4.2.3.4 エネルギー特性の評価結果及び考察

図 3-4-14 にエネルギー特性の測定結果を示す。参考として、原子力プラントで使用されるシリコン半導体型放射線モニタのエネルギー特性を追加した。測定結果から、北大製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器では  $^{57}\text{Co}$ 、 $^{60}\text{Co}$  の測定結果が目標の測定精度の範囲内に収まることを確認できた。また  $^{241}\text{Am}$  (60keV) では、 $\gamma$  線エネルギーが設定範囲外であるが目標の測定精度から逸脱した。シリコン半導体型放射線モニタとの応答を比較すると、低エネルギー側の応答が類似していることがわかった。この結果から、設定した  $\gamma$  線エネルギー範囲 80 ~1250keV において、目標の測定精度を満足できる可能性があることがわかった。E6 製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器でも同様に、 $^{57}\text{Co}$ 、 $^{60}\text{Co}$  の測定結果が目標の測定精度の範囲内に収まることを確認できた。ただし、 $^{241}\text{Am}$  に対する応答は、北大製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器やシリコン半導体型放射線モニタとの挙動とは異なり、低感度側にシフトした。これは E6 製ダイヤモンド素子を搭載した検出器ハウジングのアルミ板厚さの影響で、低エネルギー成分がアルミ板で遮蔽されたためと考えられる。これらの測定結果から、ダイヤモンド素子を使用しても目標の  $\gamma$  線エネルギーの範囲で測定精度を満足できる見通しを得られた。実機向けに検出器ハウジングを改良する場合には、検出器ハウジングの厚さによる低エネルギー成分の遮蔽効果を考慮して、設計する必要があると考えられる。

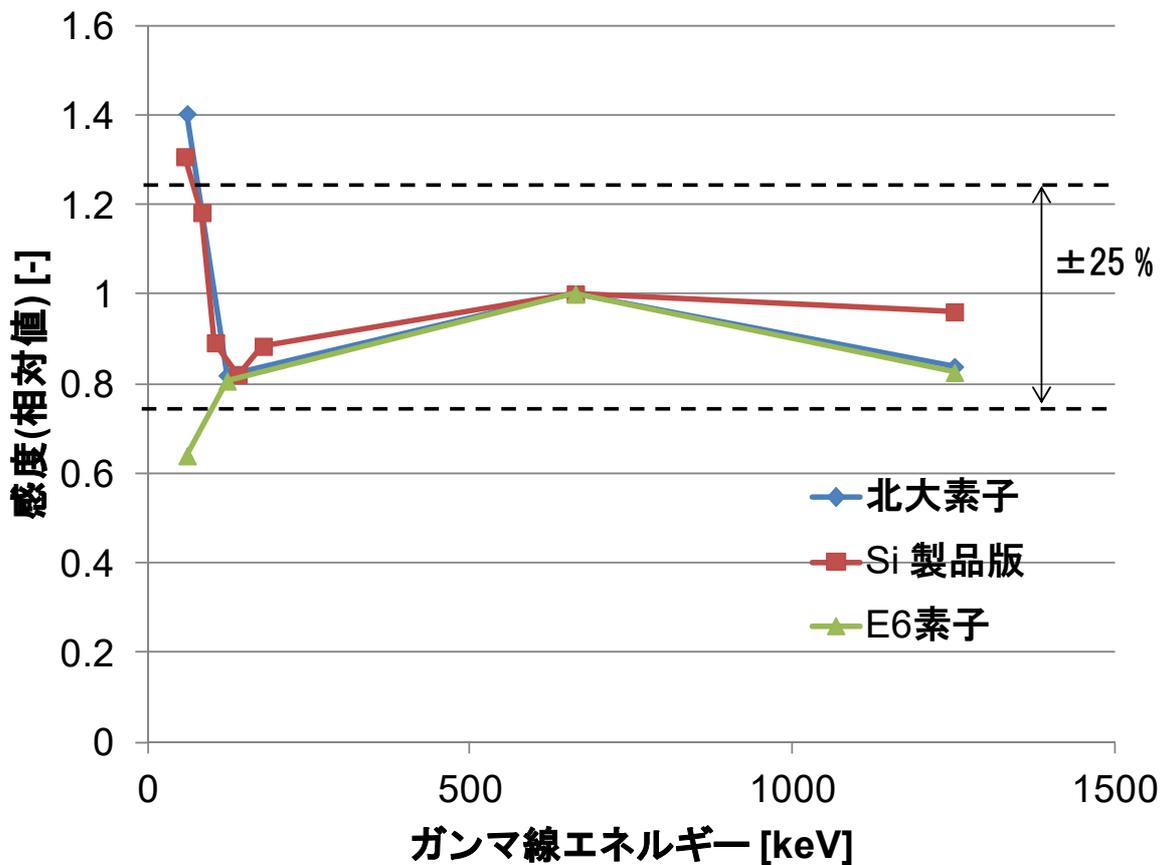


図 3-4-14 エネルギー特性測定結果

### 3.4.2.3.5 温度依存性の評価結果及び考察

図 3-4-15 に北大製ダイヤモンド素子及び E6 製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器の温度依存性の測定結果を示す。北大製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器において、目標である 300°C 以上での動作を確認できた。最大 370°C においても線量率測定精度  $\pm 4\%F.S.$  を満足した。ここで各温度における波高値スペクトルを比較した。図 3-4-16 に北大製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器の波高値スペクトル測定結果を示す。室温から 306°C までは波高値スペクトルに大きな変化は見られなかったが、332°C 以上で低チャンネル部分に計数値の増加が確認された。332°C に対して 371°C の計数値の増加が顕著であることから、この増加の原因は温度上昇による暗電流の上昇が顕在化したためと考えられる。これらの波高値スペクトルの測定結果から、図 3-4-15 の 300°C 以上における計数率の上昇は、暗電流上昇による影響が大きいと考えられる。また、370°C まで加熱した後に、冷却時の計数率を測定した。300°C 及び室温における計数率は加熱時と同等であり、温度変化によるヒステリシスが無いことを確認できた。これらの測定結果から、北大製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器では、目標の 300°C まで安定して計数率を測定できる。300°C 以上

の環境で安定動作させるには、温度上昇に伴う暗電流増加を低減させる必要がある。一般的な暗電流低減方法として、ダイヤモンド素子にガードリングを設けることが考えられる。ガードリングを備える半導体検出器は、 $\gamma$ 線核種分析向けテルル化カドミウム検出器(CdTe 検出器)やテルル化亜鉛カドミウム検出器(CdZnTe 検出器)で適用されている。更なる安定動作をめざし、今後多様な暗電流低減手法を検討し、それらを取り入れることで、検出器の信頼性を向上することができると考えられる。

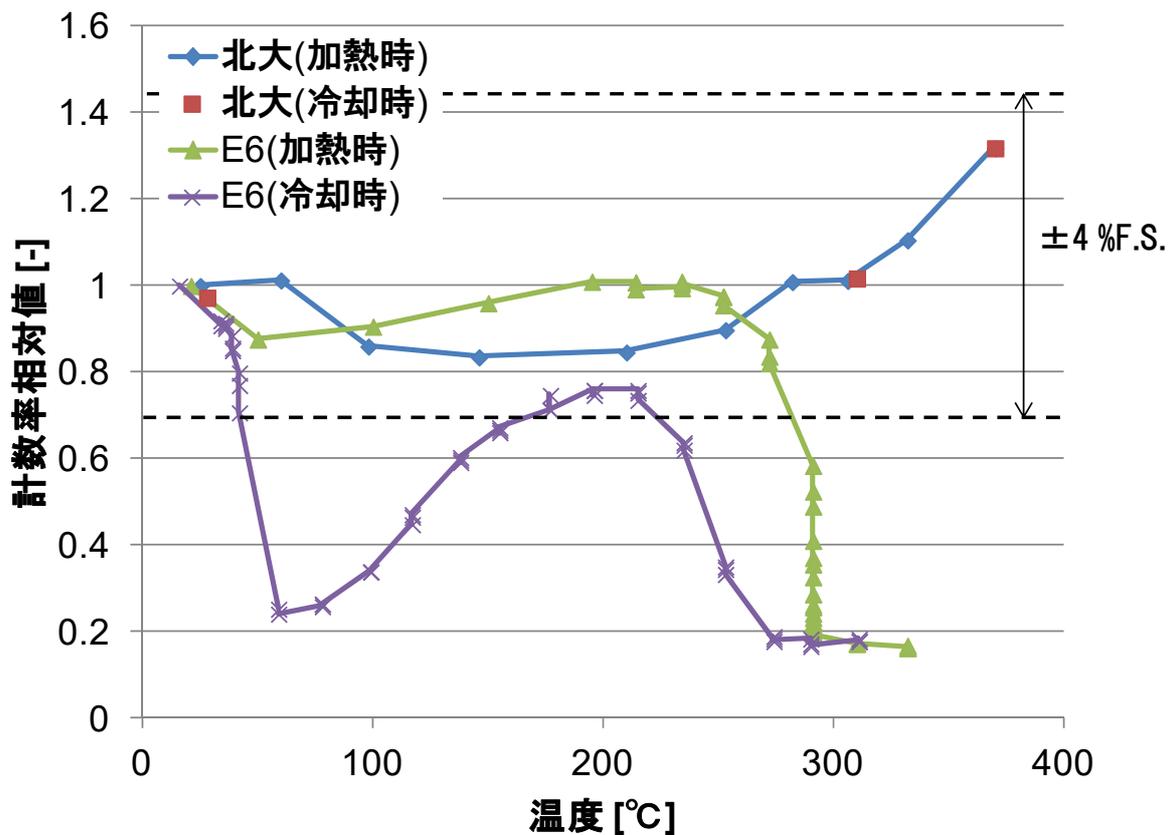


図 3-4-15 北大製ダイヤモンド素子及び E6 製ダイヤモンド素子の温度依存性の測定結果

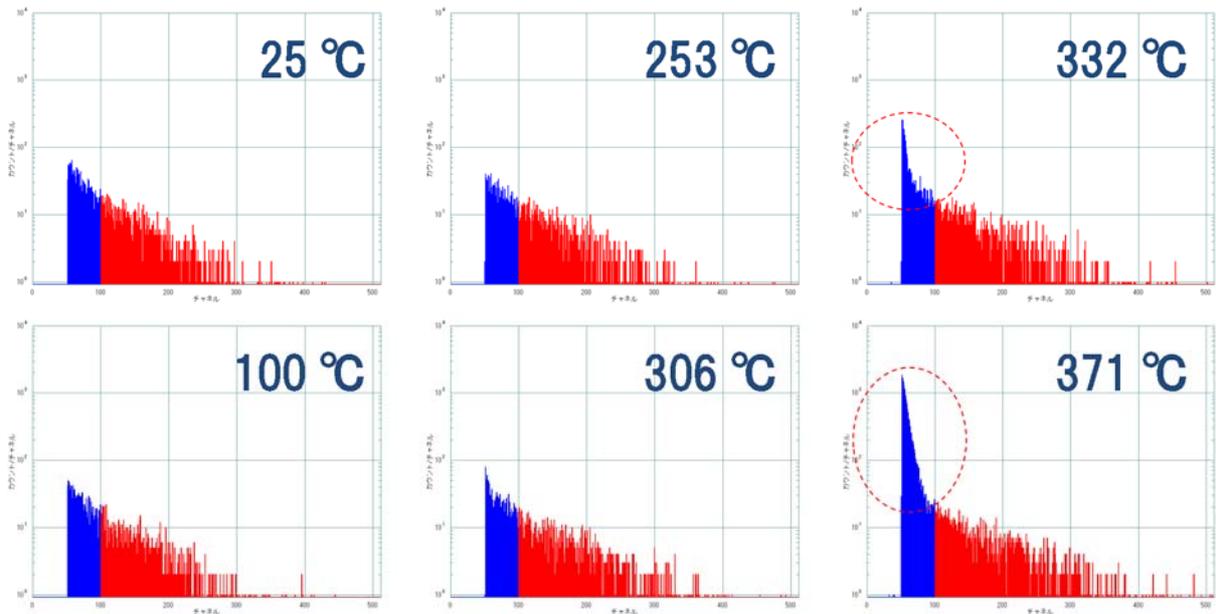


図 3-4-16 北大製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器の波高値スペクトル測定結果

E6 製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器では、270°C 近傍から急激に計数率が低下し、270°C 以上で低い計数率で安定することを確認できた。また、冷却時の計数率の挙動が加熱時と大きく異なることを確認できた。この挙動の原因を検討するため、加熱時及び冷却時の波高値スペクトルを比較した。図 3-4-17 に E6 製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器の波高値スペクトル測定結果を示す。加熱時では室温から 272°C までの加熱で波高値が低下したが、コンプトン端は明瞭であった。図 3-4-15 でも計数率の変化も大きくないことから、ダイヤモンド結晶内部の電場は正常に印加されており、 $\gamma$  線照射によって生じる電荷は正常に収集されたと考えられる。50°C 以上で確認された波高値の低下の原因は、配線の電極への接着が不十分であり、内部抵抗が増加したためと考えられる。このことから、より安定した測定を実現するために、配線方法の改善が必要と考えられる。大幅な計数率低下が確認された 272°C 以上では、コンプトン端が無くなり、波高値スペクトルが大幅に変化した。この原因は電荷収集効率が低下したためと考えられる。冷却時の波高値スペクトルを観測すると、200°C での波高値スペクトルでは 272°C 以上の波高値スペクトルと比較して、波高値スペクトルのプロファイルが変化していることがわかった。また、室温時に観測された明瞭なコンプトン端は観測されていないが、332°C での波高値スペクトルと比較して、コンプトン端の存在を確認できた。室温まで冷却すると、加熱前の状態に復帰することが確認できた。この挙動から、冷却することで電荷収集効率の低下が改善される傾向があるとわかった。

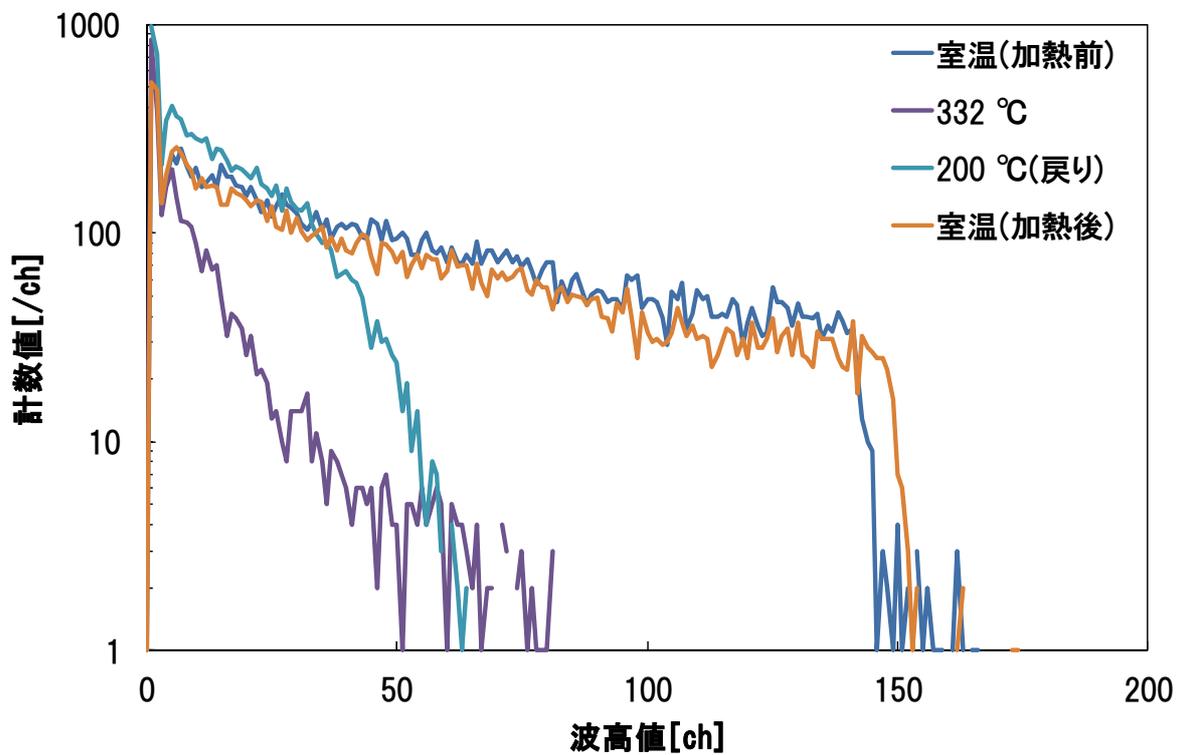
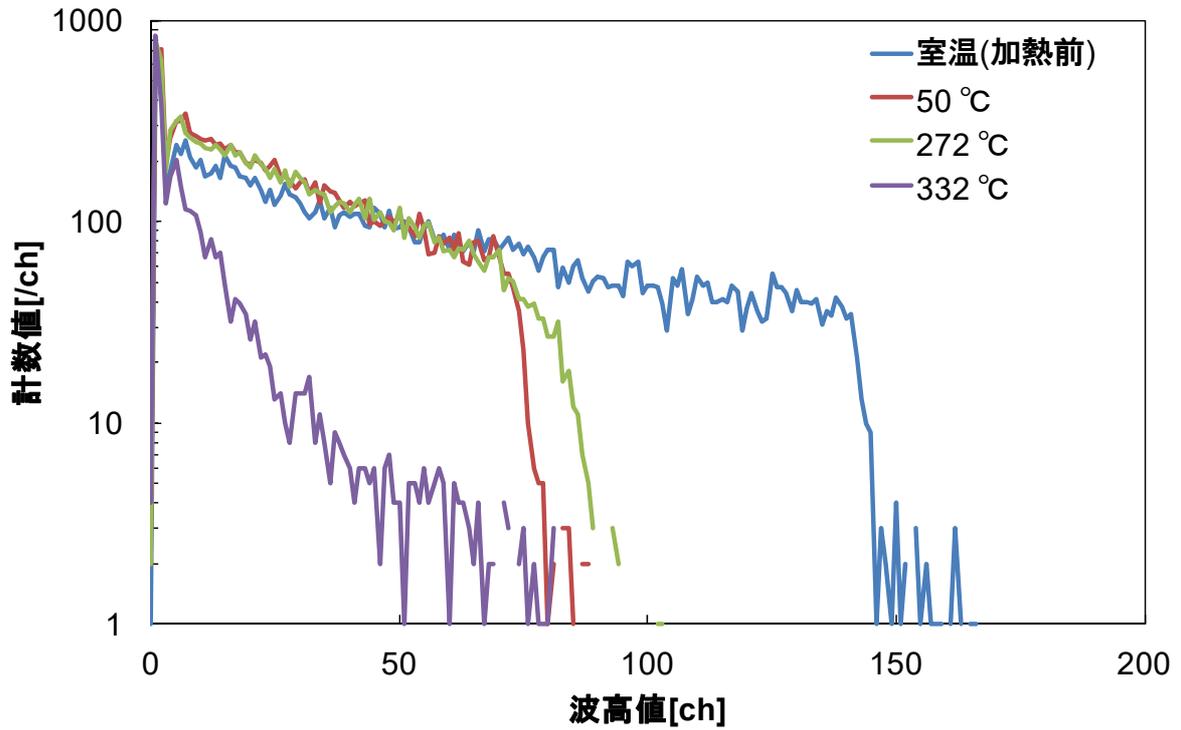


図 3-4-17 E6 製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器の波高値スペクトル測定結果

上図：加熱時、下図：冷却時

加熱時及び冷却時の波高値スペクトルの変化から、計数率変化の原因を検討した。電荷収集効率の低下は、結晶内部の電場が低下することで、放射線照射によって生成された電荷が結晶内部で捕獲されることで発生すると考えられる。この電場の低下は、ダイヤモンド結晶の捕獲準位に存在する電荷によるものと考えられる。ここで、ダイヤモンド結晶の捕獲準位は窒素不純物による電子の捕獲準位、結晶の構造欠陥による正孔の捕獲準位が挙げられる。室温環境の場合、ダイヤモンド結晶の捕獲準位にはある一定の電荷が捕獲されていると考えられる。温度上昇によって、捕獲されていた電荷が解放され、また、新たな電荷が捕獲されることから、結晶内部の電場が不安定になった可能性がある。図 3-4-15 の測定結果によると、急峻な変化が 272°C で発生することから、E6 製ダイヤモンド素子には約 47meV の捕獲準位が存在していると予測できる。北大製ダイヤモンド素子と E6 製ダイヤモンド素子の不純物レベルに関しては、本研究開発にて北大が評価しており、北大製ダイヤモンド素子と比較して E6 製ダイヤモンド素子には構造欠陥が多く存在することが明らかになっている。このことから、約 47meV の準位は正孔の捕獲準位であると推測できる。これらの検討結果から、300°C 以上で正常に動作させるには、不純物レベルが低い北大製ダイヤモンド素子を適用することが望ましいと考えられる。

#### 3.4.2.3.6 積算線量依存性の評価結果及び考察

図 3-4-18 に北大製ダイヤモンド素子及び E6 製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器の積算線量依存性の測定結果を示す。ここで北大製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器においては、試験準備中に結晶の破損が確認されたため、欠損した結晶の一部を利用して本測定に適用した。

北大製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器では、3MGy 以上の積算線量でも γ 線照射による応答を確認することができた。一方で、15kGy までは安定していたが、190kGy 以上では計数率の変動が大きくなった。波高値スペクトルを観察した結果、波高値の変動が確認された。これは電荷収集効率の変動を意味している。このことから、結晶破損によって結晶欠陥が発生した可能性が高い。検出器化する結晶は破損が無いものを実装することが望ましいと言える。

E6 製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器では、5MGy 以上の積算線量であっても安定した応答を確認することができた。北大製ダイヤモンド素子と E6 製ダイヤモンド素子を比較すると、北大での結晶評価結果や温度依存性試験及びその考察から、結晶品質は E6 製ダイヤモンド結晶が相対的に低いと推定した。不純物を多く含んだダイヤモンド素子であっても、積算線量に対する安定性を示したことから、北大製ダイヤモンド素子においても破損がない結晶を適用すれば、E6 製ダイヤモンド素子と同等以上の性能を有すると考えられる。これらの検討結果から、E6 製ダイヤモンド素子以下の不純物レベルのダイヤモンド素子を適用すれば、目標の 3MGy 以上での安定測定を実現できると考えられる。

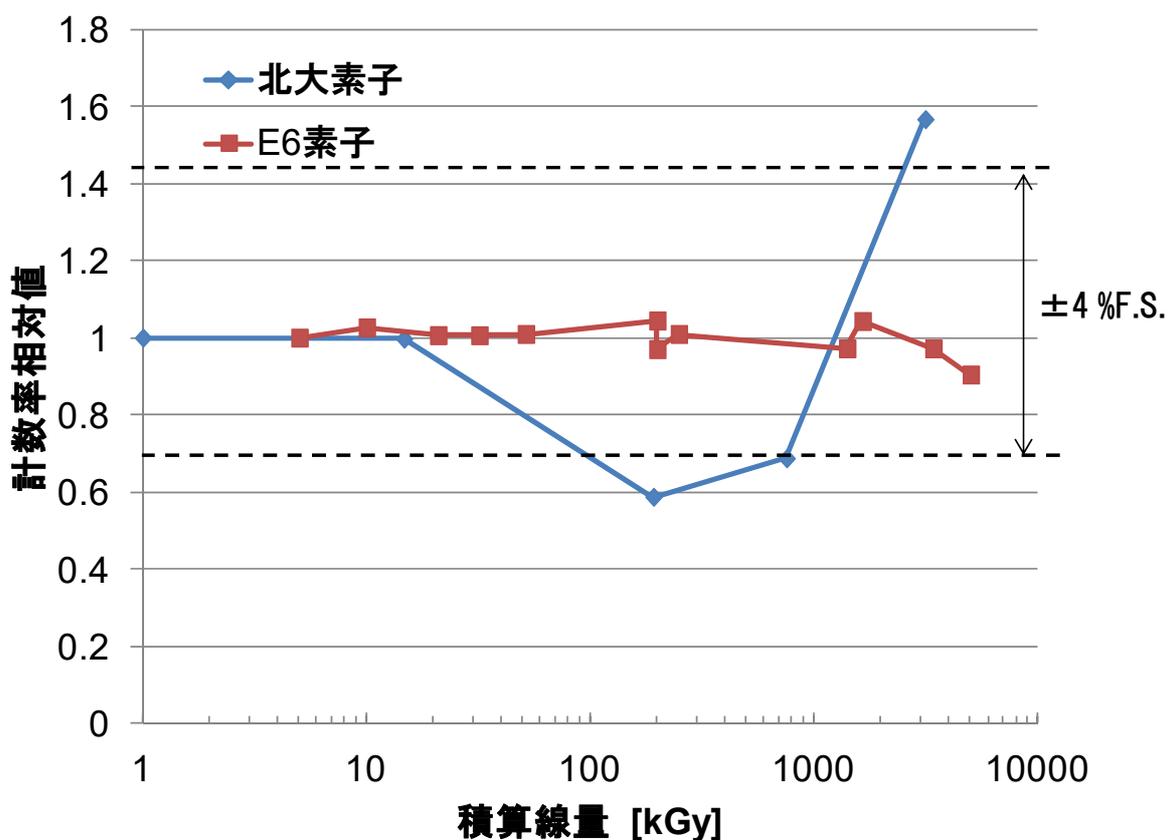


図 3-4-18 北大製ダイヤモンド素子及び E6 製ダイヤモンド素子を搭載した MIM 型ダイヤモンド検出器の積算線量依存性の測定結果

### 3.4.2.3.7 $\gamma$ 線照射前後の I-V 特性に向けた照射結果

表 3-4-7 に pin 型ダイヤモンド検出器の照射結果を示す。照射線量は 3.0MGy となった。本検出器の評価は NIMS にて実施された。

表 3-4-7 pin 型ダイヤモンド検出器の照射結果

検出器種類	照射線量 実績	目標
PIN 型ダイヤモンド検出器	3.0MGy	3.0MGy 以上

#### 3.4.1.4 まとめ

ダイヤモンド半導体を組み込む場合の前置増幅器とその計装システムを検討した。各構成部品の検討フェーズを示すことで、本研究開発で実施する事項を明らかにした。前置増幅器の検討では、従来前置増幅器で使用される FET の代表仕様及び FET を用いた前置増幅器の回路例を示した。

各機関で育成されたダイヤモンド素子や前置増幅器で使用される受動素子を $\gamma$ 線照射した。受動素子においてはその特性の変化を測定し、過酷環境下での受動素子の性能を明らかにした。

北大製ダイヤモンド素子及び E6 製ダイヤモンド素子を用いて MIM 型ダイヤモンド検出器を試作した。また NIMS 製素子を用いて pin 型ダイヤモンド検出器を試作し、これらの検出器の性能を評価した。いずれの検出器も線量率線形性、エネルギー特性にて目標性能を満足できる見通しを得た。温度依存性において、北大製ダイヤモンド素子を用いた MIM 型ダイヤモンド検出器では 300°C 以上での安定動作を確認できた。一方、E6 製ダイヤモンド素子を用いた MIM 型ダイヤモンド検出器では、272°C 以上で計数率が急激に低下することと、冷却時に加熱時と異なる計数率変化を示すことがわかった。この原因を検討し、結晶内部の不純物影響であると推測した。積算線量依存性では、いずれの検出器も 3 MGy 以上での応答を確認することができた。北大製ダイヤモンド素子は試験準備段階で結晶が破損したため、安定したデータを取得できなかったが、E6 製ダイヤモンド素子の測定結果が 5MGy 以上で安定していること、及び E6 製ダイヤモンド素子が北大製ダイヤモンド素子より不純物が多く相対的に不安定であることから、破損が無い北大製ダイヤモンド素子を用いれば、目標の 3MGy 以上であっても正常に動作すると推定した。

これらの評価結果から、ダイヤモンド検出器は過酷環境であっても正常に動作できる見通しを得た。今後の課題は、ダイヤモンド半導体と耐放射線性が高い受動素子で構成する前置増幅器の機能検証と、高純度のダイヤモンド半導体を放射線センサとする検出器を組み合わせた放射線モニタとしての機能検証である。

#### 4. 結言

本研究開発では今後の原子炉用ダイヤモンド半導体開発の重要な基礎となるダイヤモンド並びにダイヤモンド半導体デバイスに対する耐放射線性に関する各種照射実験を行い、データの蓄積を進めた。さらに CAMS 用  $\gamma$  線計測システムへの展開を念頭にダイヤモンド  $\gamma$  線検出器並びに電荷有感型前置増幅器用ダイヤモンド FET の開発を行った。開発は順調に進み、当初の目的は概ね果たされた。今回の開発により CAMS 用  $\gamma$  線検出器とダイヤモンド FET は期待性能を達成できる事を実証した。一方、実際の CAMS 用  $\gamma$  線計測システムを構築するためには 300°C の高温に耐えられる LCR 等の入手もしくは開発と耐放射線性試験を行う必要がある。また FET については歩留まりの問題があるため、実際の前置増幅器開発を行うためには製造プロセスの継続的な改善が必要となる。さらに原子力用ダイヤモンド半導体の用途を広げるためには、FET の次の段階としてダイヤモンド IC の開発が必須であり、今回の開発で得られた成果はそのための重要な基礎となる。ダイヤモンド IC の開発には今後 5 年程度の期間が必要と考えており、将来的には電気ペネトレーションを激減させる原子炉格納容器内使用用ダイヤモンドマルチプレクサ等の実現により、ダイヤモンド半導体デバイスによる原子炉計装の革新を行い、原子炉の安全性向上、メンテナンス性向上に貢献することを目指す。