

耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発 (委託研究)

—令和2年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

Development of Radiation Hardened Diamond Image Sensing Devices
(Contract Research)

-FY2020 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource
Development Project-

福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター
産業技術総合研究所

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

November 2021

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の条件で利用してください。(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>)
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト (<https://www.jaea.go.jp>) より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).

Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.

For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section, JAEA Innovation Hub, Japan Atomic Energy Agency.

2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan

Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発

(委託研究)

—令和2年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 福島研究開発拠点
廃炉環境国際共同研究センター

産業技術総合研究所

(2021年9月7日受理)

日本原子力研究開発機構（JAEA）廃炉環境国際共同研究センター（CLADS）では、令和2年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業（以下、「本事業」という）を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所の廃炉等をはじめとした原子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を、従前の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進することを目的としている。

平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省からJAEAに移行することで、JAEAとアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築した。

本研究は、研究課題のうち、令和元年度に採択された「耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発」の令和2年度の研究成果について取りまとめたものである。

本研究は極めて高い耐放射線性が確認されているダイヤモンド半導体素子を利用して、耐放射線性可視光固体撮像素子の実現を目標として研究開発を行うものである。開発目標として、ダイヤモンド金属半導体電界効果トランジスタ（MESFET）をベースとして電荷結合素子（CCD）の基本動作となる電荷転送動作を確認する。また、ダイヤモンド固体撮像素子が可視光における感度を高めるために、中性不純物準位を用いた革新的ダイヤモンドフォトダイオードを試作し評価を行う。

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、産業技術総合研究所が実施した成果を取りまとめたものである。

廃炉環境国際共同研究センター：〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

Development of Radiation Hardened Diamond Image Sensing Devices

(Contract Research)

— FY2020 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Japan Atomic Energy Agency
Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

(Received September 7, 2021)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to “the Project”) in FY2020.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields.

The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2019, this report summarizes the research results of the “Development of radiation hardened diamond image sensing devices” conducted in FY2020.

The research objective of this project is to develop image sensing devices which work under the high radiation condition. The devices will be realized using radiation hardened diamond semiconductor devices as charge transfer devices and photodetectors. The research project has mainly two targets such as to confirm charge coupled devices operation on diamond unipolar devices and to characterize photo conductivity of diamond detectors.

Keywords: Diamond, Unipolar Semiconductor Device, Field-effect Transistor, Charge Transfer, Photo Detector

This work was performed by National Institute of Advanced Industrial Science and Technology under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要	1
2. 平成 30 年度 採択課題	2
3. 令和元年度 採択課題	5
4. 令和 2 年度 採択課題	8
付録 成果報告書	11

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project	1
2. Accepted Proposal in FY2018.....	2
3. Accepted Proposal in FY2019.....	5
4. Accepted Proposal in FY2020.....	8
Appendix Result Report	11

This is a blank page.

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン(平成26年6月文部科学省)」等を踏まえ、平成27年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」(以下、「本事業」という。)を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構(以下、「JAEA」という。)では、平成27年に廃炉国際共同研究センター(以下、「CLADS」という。現:廃炉環境国際共同研究センター)を組織し、「東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」等を踏まえ、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所廃炉(以下、「1F廃炉」という。)に係る研究開発を進めている。

また、平成29年4月にCLADSの中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを踏まえ、今後はCLADSを中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基礎的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指すことが期待されている。

このため、本事業では平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省からJAEAに移行することで、JAEAとアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通基盤型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、④研究人材育成型廃炉研究プログラム(令和元年度より新設)に再編した。

2. 平成 30 年度 採択課題

平成 30 年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム	11 課題（若手研究 6 課題、一般研究 5 課題）
課題解決型廃炉研究プログラム	6 課題
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題（日英共同研究）

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性微粒子回収法の高度化	山崎 信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部被ばくの横断的生体影響評価	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオライト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の開発	牟田 浩明	大阪大学
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斉藤 拓巳	東京大学
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業 高等専門学校
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場環境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止技術の開発	鈴木 俊一	東京大学
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イメージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邊 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブリセンサーの研究開発	萩原 雅之	高エネルギー 加速器研究機構

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク低減への貢献	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 毅	京都大学

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

- 共通基盤型原子力研究プログラム 7 課題（若手研究 2 課題、一般研究 5 課題）
- 課題解決型廃炉研究プログラム 4 課題
- 国際協力型廃炉研究プログラム 4 課題（日英共同研究 2 課題、日露共同研究 2 課題）
- 研究人材育成型廃炉研究プログラム 4 課題

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一朗	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術 研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 (令和元年度まで) 大曲 新矢	産業技術総合 研究所

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島2・3号機ペDESTAL燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邊 大輔	日立 GE ニュークリ ア・エナジー
アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発	竹下 健二	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線 FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学 (令和2年度 まで) 岡山大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に関する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティクスを融合したデブリ性状把握手法の開発とタイアップ型人材育成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦 (平成30年度まで) 竹下 健二	東京工業 大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

4. 令和2年度 採択課題

令和2年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和2年3月17日～令和2年5月14日（課題解決型）
令和2年5月13日～令和2年7月15日（国際協力型）

課題数：10 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題（若手研究2 課題、一般研究6 課題）
国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英共同研究）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議での審議を経て、採択課題を決定した。

令和2年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー加速器研究機構
α / β / γ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発	渡邊 豊	東北大学
β 、 γ 、X線同時解析による迅速・高感度放射性核種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・航空技術研究所

本報告書は、以下の課題の令和2年度の研究成果を取りまとめたものである。

共通基盤型原子力研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 (令和元年度まで) 大曲 新矢	産業技術総合 研究所

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録
成果報告書

This is a blank page.

令和 2 年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

耐放射線性ダイヤモンド半導体

撮像素子の開発

(契約番号 R02I038)

成果報告書

令和 3 年 3 月

国立研究開発法人産業技術総合研究所

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」による委託業務として、国立研究開発法人産業技術総合研究所が実施した「耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発」の令和2年度の研究成果を取りまとめたものです。

目次

概略	vi
1. はじめに	1
2. 業務計画	3
2.1 全体計画	3
2.2 令和2年度の成果の目標及び業務の実施方法	5
2.2.1 ダイヤモンドMESFETのCCD動作確認と耐放性評価	5
2.2.2 ダイヤモンド有感層の開発と評価	5
2.2.3 研究推進	5
3. 令和2年度の実施内容及び成果	6
3.1 ダイヤモンドMESFETのCCD動作確認と耐放性評価	6
3.1.1 耐放射線MESFETの作製	6
3.1.2 MESマルチゲートの作製と電荷転送特性の確認	8
3.1.3 MOSダイオードの試作と耐放性評価	10
3.2 ダイヤモンド有感層の開発と評価	14
3.2.1 N及びPドープダイヤモンドの不純物高濃度化	14
3.2.2 中性不純物準位の可視光感応性評価	19
3.2.3 Pドープ/Nドープ積層感応膜における電荷輸送評価	22
3.3 研究推進	24
3.3.1 キックオフ会議	24
3.3.2 プログラムオフィサー（PO）フォロー会議	24
3.3.3 POとの技術討論	24
3.3.4 POフォロー会議	24
4. 結言	25
参考文献	27

執筆者リスト

事業代表者

国立研究開発法人産業技術総合研究所 センシングシステム研究センター
大曲 新矢 主任研究員

国立研究開発法人産業技術総合研究所 先進パワーエレクトロニクス研究センター
梅沢 仁 主任研究員

国立研究開発法人産業技術総合研究所 先進パワーエレクトロニクス研究センター
川島 宏幸 博士研究員

国立研究開発法人産業技術総合研究所 先進パワーエレクトロニクス研究センター
加藤 宙光 主任研究員

国立大学法人北海道大学 工学研究院 応用量子科学部門
金子 純一 准教授

表一覧

表 1	ダイヤモンドとシリコンの材料特性の比較	1
表 2.1	業務項目別実施区分	4
表 3.2-1	N ドープダイヤモンド結晶の CVD 成長条件と XRD 半値全幅	15
表 3.2-2	ダイヤモンド中の不純物濃度非破壊評価測定例	19
表 3.2-3	ダイヤモンド P ドープ/N ドープ積層構造膜の不純物濃度	22

図一覧

図 2.1	本業務の全体計画図	3
図 3.1-1	耐放射線性を有するダイヤモンド MESFET のデバイスプロセスフロー	6
図 3.1-2	リセス構造を持つダイヤモンド MESFET	6
図 3.1-3	リセス構造テスト用の円形パターン	7
図 3.1-4	マルチゲートアレイの断面構造模式図	8
図 3.1-5	電荷転送効率の計算に用いた MESFET における構造	8
図 3.1-6	ゲート長に対するゲート当たり電荷転送効率	8
図 3.1-7	各種移動度におけるゲート当たり電荷転送効率	9
図 3.1-8	ゲート長 10 μm の素子における移動度に対するゲート当たり電荷転送効率	9
図 3.1-9	耐放試験用ダイヤモンド MOS ダイオードの作製プロセスフロー	10
図 3.1-10	ダイヤモンド MOS ダイオードのバンド構造模式図	10
図 3.1-11	順方向バイアス下での電流電圧特性	11
図 3.1-12	逆方向バイアス下での電流電圧特性	11
図 3.1-13	ダイヤモンド MOS ダイオードの CV 特性	11
図 3.1-14	Cr 特性 X 線照射装置による X 線照射環境と実際のデバイスの設置状況	12
図 3.1-15	ダイヤモンド MOS ダイオードの照射前後の様子	12
図 3.1-16	順方向バイアス下におけるリーク電流特性の比較	13
図 3.1-17	逆方向バイアス下におけるリーク電流特性の比較	13
図 3.1-18	照射前後における CV 特性の比較	13
図 3.2-1	ダイヤモンドのバンドギャップ内に形成される中性不純物準位のエネルギー位置	14
図 3.2-2	低速成長条件で成長した N ドープダイヤモンド薄膜の典型的な SIMS スペクトル	16
図 3.2-3	気相中ホスフィン流量比に対する取り込まれたリン濃度の関係	17
図 3.2-4	典型的なリンドープダイヤモンド薄膜から検出されるカソードルミネセンス (CL) スペクトル	17
図 3.2-5	N ドープダイヤモンド結晶のラマンスペクトル	20
図 3.2-6	窒素空孔複合欠陥による蛍光ピーク強度 (I_{Nv0}) とダイヤモンドラマンピーク強度 (I_{dia}) の強度比と SIMS で測定した N 不純物濃度の関係	20
図 3.2-7	P ドープ/N ドープ積層感応膜構造の素子概略図	22
図 3.2-8	P ドープ/N ドープ積層感応膜構造の可視光フォトレスポンス特性	22
図 3.2-9	異なる不純物濃度を有する積層感応膜構造の可視光フォトレスポンス特性	23

略語一覧

JAEA	: Japan Atomic Energy Agency (国立研究開発法人日本原子力研究開発機構)
産総研	: 国立研究開発法人産業技術総合研究所
北海道大学	: 国立大学法人北海道大学
CLADS	: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (廃炉環境国際共同研究センター)
CCD	: Charge coupled device (電荷結合素子)
CL	: Cathodoluminescence (カソードルミネッセンス)
MESFET	: Metal-semiconductor field-effect transistor (金属半導体電界効果型トランジスタ)
MOS	: Metal-oxide-semiconductor (金属酸化物半導体)
SIMS	: Secondary-ion mass spectrometry (二次イオン質量分析法)

概略

東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所（以下、「1F」と略す。）の廃止措置を加速するため、耐放射線性の高いダイヤモンド半導体を用いた可視光固体撮像素子を開発する。開発目標として、(1)X線積算線量 10 MGy 照射後の動作が実証されているダイヤモンド MESFET を用いて、電荷結合素子（以下、「CCD」と略す。）の基本動作となる電荷転送動作を確認する。また、(2)ダイヤモンド固体撮像素子で可視光に対する感度を付与するために、中性不純物準位を用いた革新的フォトダイオードを試作し評価する。

本研究では耐放射性ダイヤモンド CCD の実現のため、以下の2つの研究開発に取り組む。

(1) ダイヤモンド MESFET の CCD 動作確認と耐放射性評価

小型で振動に強く、高精細な耐放射線性 CCD カメラを実現するために、ダイヤモンド固体素子を用いて CCD の基本動作となる電荷輸送特性を評価する必要がある。本研究では、既に 10 MGy 以上の放射線耐性が実証されているダイヤモンド MESFET を用いて、光励起したキャリアがダイヤモンド中で低損失に電荷輸送できるかどうか評価する。まず、第一に p 型ダイヤモンド半導体を用いた MESFET でゲートアレイ構造を形成し、電子線や紫外線などによって励起した正孔の CCD 転送が可能であるか評価する。

まず、第一に p 型ダイヤモンド半導体を用いた MESFET でゲートアレイ構造を形成し、電子線や紫外線などによって励起した正孔の CCD 転送が可能であるかを試みる。第二に、Si イメージセンサで一般的に用いられている CMOS 型に着目し、ダイヤモンド半導体を用いた MOSFET を開発する。具体的には、 Al_2O_3 絶縁体/ダイヤモンド界面での欠陥形成に着目し、Si-CMOS イメージセンサとの優位性を評価し、2 MGy を超える放射線耐性の実現を目標とする。

(2) ダイヤモンド有感層の開発と評価

ダイヤモンドはバンドギャップが 5.5 eV と広く、可視光のエネルギー範囲 (1.7~3.2 eV) では価電子帯の電子を伝導帯まで励起して自由電子とすることができず、光を電気信号として取り出すことができない。この問題を解決するため、ダイヤモンド中に存在する中性不純物準位（特に窒素もしくはリンによる不純物準位）を用いて、感応性を高めることを試みる。ダイヤモンド中の窒素やリン不純物は、それぞれ 1.4 eV もしくは 0.6 eV 程度の活性化エネルギーを持っており、室温においては 99 %以上が電荷的中性を保っている。これらの活性化エネルギーは可視光のエネルギーより小さいため、可視光吸収によって不純物をイオン化し、自由電子を伝導帯に励起できる可能性がある。ここでは、中性不純物のドーピング濃度によって、ダイヤモンドの光導電率がどの程度変化するかを評価する。また、CCD による低損失動作かつ画素の高密度化を前提として、窒素及びリンドーパ膜の積層構造を形成し、窒素ドーパ有感膜にて形成した自由電子をリンドーパ膜に輸送して利用することが可能であるかを評価する。

本研究では先進的なデバイスの開発と同時並行して、準量産性技術についても検討を行い、開発後の速やかなプロトタイプ試作及び実用化を目指す。

1. はじめに

1Fの原子炉建屋内やPCV内では、非常に線量が高いエリアが存在するため、そこで用いられる各種センサ、半導体パーツ、ケーブル、カメラは、高い放射線耐性が求められる。特に、PCV・RPV内部の構造物の把握、燃料デブリの状況把握のために、廃炉作業用のカメラが担う役割は大きい。Siは、 γ 線、中性子線への耐性が低く、またSi半導体製の固体撮像素子の放射線耐性は200~1000 Gy程度と著しく低い。高い線量下でのイメージングには、フォトダイオード、アンプ、電荷転送用のFET全てにおいて放射線耐性の向上が必要となる。これに対して、旧式のビデオカメラに用いられていた撮像管は、光電効果を持つCdSe等の撮像面を電子線でスキャンし、戻りビームの強度変化を電気信号に変換する原理を用いており、放射線耐性が1 MGyと高い。しかし、撮像管は装置が大型なうえに機械的振動に弱く、また、画像の解像度はCCDと比べて1/100程度と低いことから、大幅な高精細化は期待できない。

ダイヤモンドは炭素による単元素結晶かつ、Siと同じ結晶構造を持つ半導体であるが、結晶を構成する炭素元素同士の結合が強いため、大きなバンドギャップ、高いキャリア移動度や高温でも低い真性キャリア密度などの特徴があり、これによりダイヤモンドを用いた半導体素子は高速・低損失動作、超高温動作などが可能である。また、X線への耐性は10 MGy以上であり、中性子への耐性もシリコンと比較して4桁以上高い。現在、半導体素子として主として用いられているシリコンとの比較を表1にまとめた。

表1 ダイヤモンドとシリコンの材料特性の比較

	ダイヤモンド	シリコン
バンドギャップ (eV)	5.5	1.1
電子・正孔の移動度 (cm ² /Vs)	3800	1000
熱暴走温度 (°C)	1400 <small>*Siの200°Cに相当</small>	200
γ 線耐性	○	×
中性子耐性	○	×

ダイヤモンドは現時点でも放射線検出器として実用化されているが、平成24年度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」では、半導体基本素子であるSBDやMESFETの耐環境特性の評価が行われ、450°Cの高温環境や、X線積算線量10 MGy照射後でもダイヤモンド素子が動作可能であることが確認された。また、SiやSiCでは $^{30}\text{Si}(n, \gamma)^{31}\text{Si}(T_{1/2}=2.7\text{h}, \beta^-) \rightarrow ^{31}\text{P}$ 反応があり、閾値などの半導体素子特性の変動が起こるが、同事業にてダイヤモンドではこの反応による材料への影響がないことも確認されている。

さらに、この結果を受けて、平成28年度「原子炉計装の革新に向けた耐放射線・高温動作ダイヤモンド計測システムの開発とダイヤモンドICの要素技術開発」において、耐放射性ダイヤモンドMESFETを利用した前置増幅器の開発が進められており、ダイヤモンドを用いた耐放半導体

革新素子の開発が急速に進められている。上記の研究開発によりダイヤモンドは放射線検出器用の材料のみならず、半導体電子素子材料としても環境性能に優れていることが明らかになってきたものの、ダイヤモンド特有の不純物ドーピング技術や素子試作プロセスが必要であることや、ウェハサイズの制限に起因する素子歩留まりの低さ、及び素子歩留まりの低さによる素子開発の困難さの問題があり、半導体特性の確認が基本小型素子に限定されている状況にある。これにより、本来半導体の多彩な特性を利用した各種機能がダイヤモンドで得られていない状況にある。本研究では、基本特性の確認にとどまっているダイヤモンド半導体において、デバイスプロセスの開発及び安定化により、世界で初となるダイヤモンドの CCD 動作の確認と、可視光固体撮像素子への応用を目標としている。また、プロセス開発の過程において、量産化を前提とした実用的低コスト・低欠陥プロセスに重点を置いて研究開発を実施する。

本研究によりダイヤモンドにおける CCD 動作及び可視光有感層の開発に成功した場合、高い放射線耐性を有する小型固体撮像素子への速やかな展開が可能となり、現在使用している小型 CCD カメラのメリットと放射線耐性を併せ持つ機器が実現し、1F の廃炉作業の加速化が可能となる。

2. 業務計画

2.1 全体計画

本業務の全体計画図及び業務項目別実施区分を図 2.1 及び表 2.1 に示す。

項目	年度	令和元年度	令和2年度	令和3年度
(1)ダイヤモンドMESFETのCCD動作確認と耐放性評価 ①耐放射線MESFETの作製		試作&評価	試作&評価	
		プロセステスト	マルチゲート試作&評価	試作&電荷輸送評価
		試作&IV評価	試作&耐放評価	
(2)ダイヤモンド有感層の開発と評価 ①NおよびPドーブダイヤの不純物高濃度化		試作&評価	不純物高濃度化試作&評価	超高濃度化試作&評価
		試作準備	Nドーブ膜試作&評価	高濃度膜試作&評価
			準備	輸送特性評価
(3) 研究推進		進捗会議	進捗会議	進捗会議
		まとめ・評価	まとめ・評価	まとめ・評価

図 2.1 本業務の全体計画図

表2.1 業務項目別実施区分

業務項目	実施場所	担当責任者
(1) ダイヤモンドMESFETの CCD動作確認と耐放性 評価	大阪府池田市緑丘1-8-31 産総研関西センター	産総研 主任研究員 梅沢 仁
① 耐放射線MESFETの作製	大阪府池田市緑丘1-8-31 産総研関西センター	産総研 主任研究員 梅沢 仁
② MESマルチゲートの作製 と電荷転送特性の確認	茨城県つくば市梅園1-1-1 産総研つくば中央第二	産総研 研究チーム長 牧野 俊晴
	北海道札幌市北区北13条西8丁目 北海道大学	北海道大学 准教授 金子 純一
③ MOSダイオードの試作と 耐放性評価	茨城県つくば市梅園1-1-1 産総研つくば中央第二	産総研 研究チーム長 牧野 俊晴
	北海道札幌市北区北13条西8丁目 北海道大学	北海道大学 准教授 金子 純一
(2) ダイヤモンド有感層の 開発と評価	佐賀県鳥栖市宿町807-1 産総研九州センター	産総研 主任研究員 大曲 新矢
① N及びPドーパダイヤの 不純物高濃度化	茨城県つくば市梅園1-1-1 産総研つくば中央第二	産総研 主任研究員 加藤 宙光
② 中性不純物準位の可視 光感応性評価	佐賀県鳥栖市宿町807-1 産総研九州センター	産総研 主任研究員 大曲 新矢
(3) 研究推進	佐賀県鳥栖市宿町807-1 産総研九州センター	産総研 主任研究員 大曲 新矢

2.2 令和2年度の成果の目標及び業務の実施方法

令和2年度の計画の概要は以下である。

2.2.1 ダイヤモンド MESFET の CCD 動作確認と耐放性評価

2.2.1-1 耐放射線 MESFET の作製（国立研究開発法人産業技術総合研究所、以下、「産総研」と略す。）

令和元年度の試作条件をもとに、改良型 MESFET を試作し評価する。キャリアの転送損失を減らすため、ゲートアレイ間の寄生抵抗を減らす構造が可能であるか調査する。具体的にはゲートアレイ間の膜厚を増やし、低抵抗化を試みる。試作した各種 MESFET は電気特性を評価して動作解析を行う。

2.2.1-2 MES マルチゲートの作製と電荷転送特性の確認（産総研、北海道大学）

令和元年度の試作条件をもとに実際に駆動可能な MES マルチゲートアレイを試作する。マルチゲートでの転送損失評価を行うため、5 つ以上のゲートを有する素子とする。MES マルチゲートアレイは p 型ダイヤモンド膜上に形成し、各ゲートにおける閾値電圧及びドレイン電流のゲート変調を評価する。

2.2.1-3 MOS ダイオードの試作と耐放性評価（産総研、北海道大学）

令和元年度に試作、電気特性評価した MOS ダイオードに X 線を照射し、照射前後の特性を比較する。絶縁膜内の固定電荷、界面準位密度、リーク電流特性に対する X 線照射量の相関を得る。

2.2.2 ダイヤモンド有感層の開発と評価

2.2.2-1 N 及び P ドープダイヤモンドの不純物高濃度化（産総研）

令和元年度に行った条件をもとに不純物濃度の高濃度化を試みる。不純物ガス濃度、メタン濃度、合成温度に対する不純物取り込み効率を求め、 $10^{18}/\text{cm}^3$ 以上の高濃度ドーピングとする。

2.2.2-2 中性不純物準位の可視光感応性評価（産総研）

合成した N ドープ膜に対して光量及び波長に対する吸収量を調べる。N ドープ膜にオーミックを形成するため、局所的な高濃度化を試みる。局所高濃度ドーピング層の形成には、イオン注入もしくは選択成長技術を用いる。

2.2.2-3 P ドープ/N ドープ積層感応膜における電荷輸送評価（産総研）

P ドープ/N ドープによる n/n 接合を形成する。P ドープ、N ドープ膜それぞれの濃度を変化させ、接合界面におけるキャリア輸送電気特性を評価する。キャリア輸送特性の温度依存性を求め、キャリア輸送原理を解析する。

2.2.3 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに廃炉環境国際共同研究センター（以下、「CLADS」と略す。）等との連携を密にして、研究を進める。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催する。

3. 令和2年度の実施内容及び成果

3.1 ダイヤモンドMESFETのCCD動作確認と耐放性評価

3.1.1 耐放射線MESFETの作製

CCD動作を確認するために、ダイヤモンド製MESFETを試作した。単結晶ダイヤモンド(100)基板の上に、低濃度ホウ素ドーピングp型膜をホモエピタキシャル成長させ、ゲートにショットキー接合を有するMESFETを作製した。このFET構造において、ソース・ドレインのオーミック電極及びゲートのショットキー電極は、高い放射線耐性を有していることが確認されている。

図3.1-1にプロセスフローを示す。まず、(1)ダイヤモンド基板を準備し、合成前処理の熱混酸洗浄を行った。続いて、(2)CVD法により、FETのチャンネルとなる低濃度ホウ素ドーピングp型膜をエピタキシャル成長させた。成長厚さはドーピング濃度に応じて0.5~3 μmとした。なお、チャンネル厚さである成長厚さdとドーピング濃度N_Aによって閾値電圧V_{th}は以下の式(1)、式(2)となるため、ドーピングが高いと判断される場合には成長厚さを薄くして調節した。

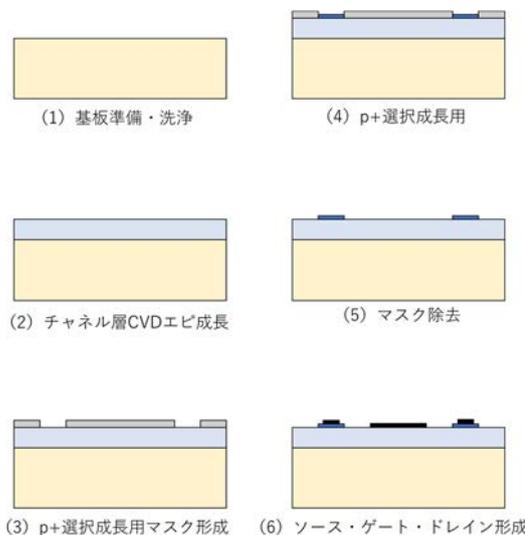


図3.1-1 耐放射線性を有するダイヤモンドMESFETのデバイスプロセスフロー

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon_{dia}(V_{gs} + V_{bi})}{qN_A}} \quad \text{式(1)}$$

$$V_{th} = \frac{qN_A d^2}{2\epsilon_{dia}} - V_{bi} \quad \text{式(2)}$$

次に、(3)ソース・ドレイン電極下に形成するコンタクト層を選択的に成長させるため、マスクを形成した。(4)10²⁰/cm³を超える高濃度ホウ素ドーピングによりp+層を形成後、(5)洗浄によるマスクの除去を行い、最後に、(6)ソース・ドレイン及びゲートの電極を形成してFET構造とした。

令和2年度は、キャリアの転送損失を減らすため、ゲートアレイ間の寄生抵抗を減らす構造が可能であるか調査した。具体的にはゲートアレイ間の膜厚を増やし、低抵抗化を試みた。図3.1-2にリセス構造の概略図を示す。リセス構造は、ゲート電極直下のドリフト層をエッチングにより薄くした構造であり、寄生抵抗の低減が可能である。また、各ダイヤモンド合成でドリフト層にバラツキが生じた場合も、リセス構造により

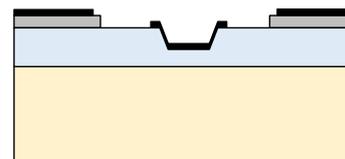


図3.1-2 リセス構造を持つダイヤモンドMESFET

厚さを調整することが可能なため、デバイス特性の均一化も実現できる可能性がある。今回は、ダイヤモンド MESFET へのリセス構造導入に向けて、図 3.1-3 のような円形のパターンでエッチングテストした。円形パターンの Gap を変化させ、寄生抵抗の変化について調べた。合計 3 枚のダイヤモンド基板の上に、深さ 0 μm 、0.3 μm と 0.5 μm のリセス構造を施した円形パターンを作製し、電流-電圧特性を調べた。

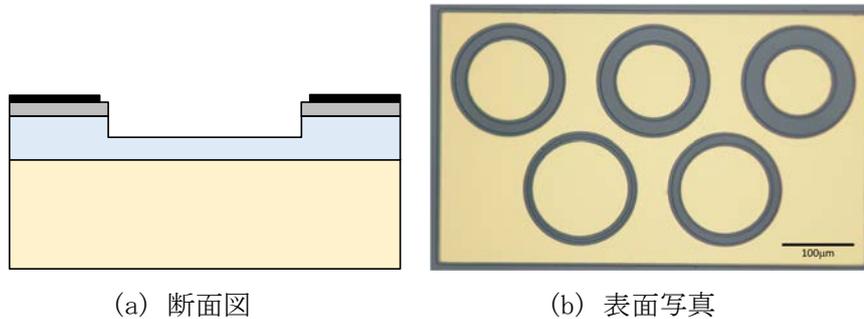


図 3.1-3 リセス構造テスト用の円形パターン

各円形パターンのドリフト層厚み t とシート抵抗 R_{sh} との関係を求めた。ドリフト層厚み t はリセス構造を想定して、エッチングにより形成した。シート抵抗 R_{sh} は、式(3)に示される移動度 m 、キャリア密度 n から求められる。

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} = \frac{1}{qn\mu t} \quad \text{式(3)}$$

リセス構造の採用により、すべての試料で比抵抗が低減しており、寄生抵抗が低減可能であることを実証した。

3.1.2 MES マルチゲートの作製と電荷転送特性の確認（産総研、北海道大学）

各画素から信号線を接続し、電流値（もしくは電圧値）を直接読み取る撮像方式では、ピクセルサイズが大きくなるため素子サイズが大型化し、また多層配線が必要となることから一般的に低画素（約1万画素未満）となる。ピクセルサイズを小さくし、小型・高精細な撮像素子を実現するためには、フォトディテクターで形成したキャリアを一旦蓄積し、バケツリレーの要領で隣のピクセルに順次転送させる CCD 動作、もしくはノーマリーオフ型の素子回路（three-transistor active pixel sensor）が必要となる。本開発課題では、MESFET のマルチゲート化が可能であるかを評価するため、プロセステストを行った。特にマルチゲートアレイの作製方法について、リソグラフィをベースとしたリフトオフプロセスを試みた。マルチゲートアレイ構造用のプロセスは、図 3.1-1 に示す手法と同様のものを用い、ソース・ドレイン間に複数のゲートを挿入することとした。断面模式図を図 3.1-4 に示す。

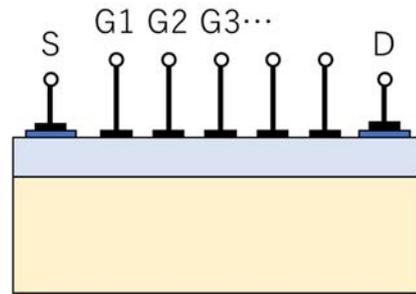


図 3.1-4 マルチゲートアレイの断面構造模式図

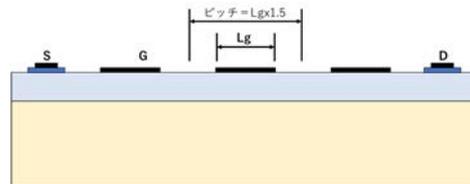


図 3.1-5 電荷転送効率の計算に用いた MESFET における構造

さらにフォトディテクターにて形成したフォトキャリアをどの程度の損失で転送できるかを評価するため、図 3.1-5 に示す構造をもとに、ゲート長 L_g に対してピッチ L を $L_{gx} = 1.5$ とし、単一ゲート当たりの電荷損失を計算した。電荷損失は参考文献[1]にある、高品質ダイヤモンドにおけるパラメータを利用し、キャリア拡散長 $\lambda = 1.23 \text{ nm}$ 、移動度 $\mu_{\text{dia}} = 2050 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア寿命 $\tau_{\text{dia}} = 11 \text{ ns}$ を用いた。また、ゲート当たりの電圧降下を 5 V とした。計算結果を図 3.1-6 に示す。

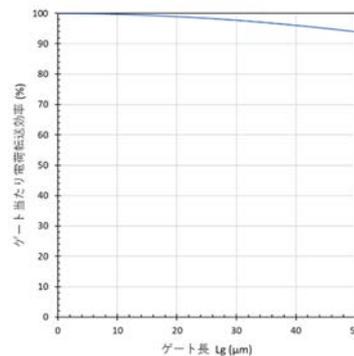


図 3.1-6 ゲート長に対するゲート当たり電荷転送効率

なお、計算には以下の式(4)を用いている。

$$CCE = \frac{\mu_{dia}\tau_{dia}V}{L^2} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{L^2}{\mu_{dia}\tau_{dia}V} \right) \right] \right\} \quad \text{式(4)}$$

この計算により、もし高品質なダイヤモンドが利用可能であった場合には、現状設計素子（ゲート長 5～20 μm）を用いれば 99 %以上の効率で電荷転送ができることが示唆された。また、ドーピングによりキャリア移動度が減少している状況及び n 型素子を用いた場合を考慮して計算を行った。図 3.1-7 に移動度が 2050、1500、1000、500 cm²/Vs であった場合のゲート当たり電荷転送効率を示す。なお、1500 cm²/Vs が p 型ダイヤモンド CVD 膜において最も高い頻度で得られる値であり、500 cm²/Vs が高品質 n 型膜で得られる最高値である。図 3.1-7 より、移動度の低下により急激に電荷転送効率が劣化することがわかる。特に移動度が 500 cm²/Vs であった場合に効率 99 %を得るには、ゲート長 4 μm 以下の素子を作製する必要がある。

また、本プロジェクトで目標とする p 型ダイヤモンド MESFET/CCD における CVD 成長膜の設計パラメータを得るため、ゲート長 10 μm の素子における移動度に対するゲート当たり電荷転送効率を求めた。図 3.1-8 に得られた結果を示す。p 型 CVD 膜を用いた場合には、現状素子を用いてもおおむね 99 %以上の効率を得られると予想される。試作したマルチゲートアレイ型ダイヤモンド MESFET の静特性を求めた。全てのゲート電極でゲート電圧印加に伴うソース・ドレイン電流の遮断、及び一定以上のソース・ドレイン電圧印加に伴うピンチオフ特性が見られ、本構造においても MESFET の基本特性が得られた。閾値電圧はすべての FET で 10 V 以下であった。

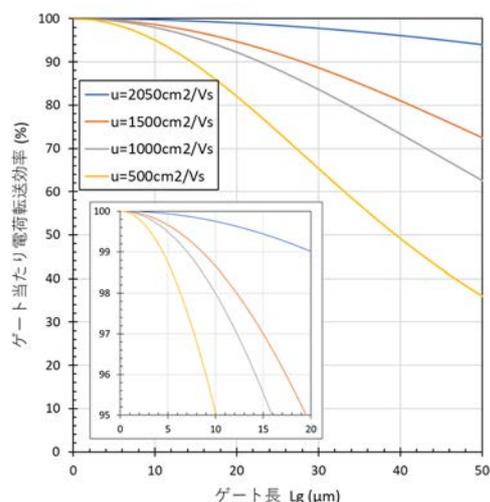


図 3.1-7 各種移動度におけるゲート当たり電荷転送効率

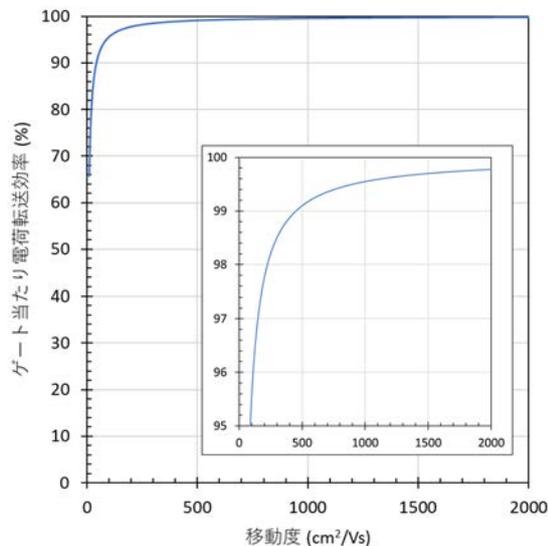


図 3.1-8 ゲート長 10 μm の素子における移動度に対するゲート当たり電荷転送効率

3.1.3 MOS ダイオードの試作と耐放性評価（産総研、北海道大学）

一般に撮像素子はフォトダイオードに 3 つのノーマリーオフ型 FET（主に Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor MOSFET）を組み合わせることで 1 つの画素を構成可能であり、Three transistor active pixel image sensor として知られている。ノーマリーオフ型ダイヤモンド MOSFET の耐放射線性が確認できれば、一般に使われている設計をそのまま利用できるため、開発を早めることが可能である。

既に MESFET を含めてダイヤモンド半導体及び電極の耐放射線性は 10 MGy まで確認されており、MOS 界面が MOSFET における耐放射線性を決定する要因であると予想されるため、耐放射線性の評価は MOS ダイオードを用いて行う。本開発課題では、耐放射線性評価用 MOS ダイオードの試作及び測定を行った。図 3.1-9 に作製プロセスフローを示す。まず、(1)半絶縁性単結晶基板に成長前処理及び洗浄を行い、続いて(2)電極層となる p+層を CVD にてエピタキシャル成長させる。続いて、(3)p-層を、CVD を用いてエピタキシャル成長させた。(4)MOS ダイオードの下部電極となる p+層と電気的に接触させる電極を作るため、p-層をエッチングするためのマスクである SiO₂を形成し、リソグラフィによって加工した。次に(5)ICP (Inductively coupled plasma) エッチング法を用いて p-ダイヤモンド層をエッチングし、p+層を露出させた。エッチングダメージを洗浄によって取り除いたのちに、(6)ALD (Atomic layer deposition) を用いてゲート絶縁膜となる Al₂O₃を形成した。さらに(7)リソグラフィ加工によって下部電極 p+層を露出させ、(8)電極を形成し MOS ダイオードとした。

図 3.1-10 にダイヤモンド MOS ダイオードにおける模式図を示す。電圧は上部電極にかかっており、正電圧が印加された場合にはバンドの曲がりが大きくなり（逆方向バイアス）、

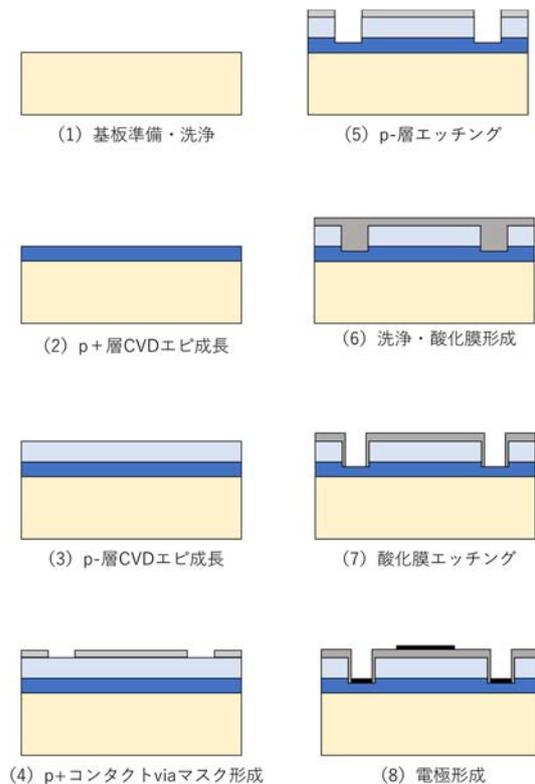


図 3.1-9 耐放試験用ダイヤモンド MOS ダイオードの作製プロセスフロー

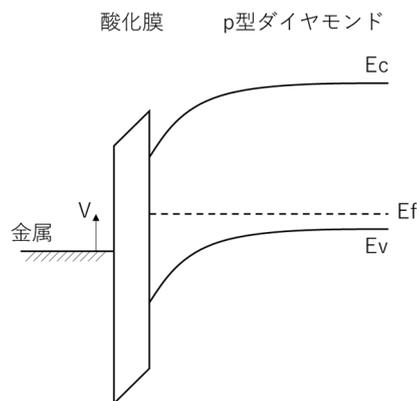


図 3.1-10 ダイヤモンド MOS ダイオードのバンド構造模式図

負電圧が印加された場合にはバンドの曲がり角が小さくなる（順方向バイアス）。

図 3.1-11 に順方向バイアス下での電流電圧特性を、図 3.1-12 に逆方向バイアス下での電流電圧特性を示す。±2 V の範囲では最大で 3×10^{-13} A 程度の電流であり、絶縁膜の品質が良くリーク電流が制限されていることがわかる。順方向バイアス下では、-1 V あたりから急峻な電流の立ち上がりが見られており、欠陥等を介した電気伝導が発生していると考えられる。

図 3.1-13 に容量電圧特性を示す。ダイオード容量は順方向バイアス印加に伴い増大しているが、-2 V 印加状態においても絶縁膜容量の 5 % 程度であり、空乏層は p-層中に大きく伸びていることが示唆される。

X 線照射は、Cr 特性 X 線による照射装置を用いて大気中にて行った（図 3.1-14）。管電圧は 20 kV、管電流は 50 mA であり、時間当たり照射量は 51.2 kGy/h であった。照射量は、まずガラス板（プレパラート）への照射を行い、色変化により X 線照射領域の確認を行い、続いて CTA フィルムへ照射し照射前、照射 1 時間後、照射 2 時間後の吸光量をそれぞれ評価することで確認した。吸収線量は以下の式を用いて計算した。

$$\frac{OD_0 - OD_a}{k} \times \frac{0.125}{t} \times f = \text{吸収線量}$$

ここで、 OD_0, OD_a, K, t, f はそれぞれ、X 線照射前の波長 280 nm における CTA フィルムの吸光度、X 線照射後の波長 280 nm における CTA フィルムの吸光度、補正係数 (0.0081)、CTA フィルム厚さ、照射後の時間変動（照射時間が 3 時間までの場合には 1）である。

X 線照射の前後の様子を図 3.1-15 に示す。電極形状に大きな変化がないことが確認できるが、一部の領域でパーティクルの付着が発生していることがわかる。X 線照射環境はクリーンルームでないため、X 線照射中にはサンプル表面でチャージアップ状態と分子吸着による電荷放出が繰り返されている状態だと考えられ、大気中に存在するコンタミの表面への付着は避けられない。

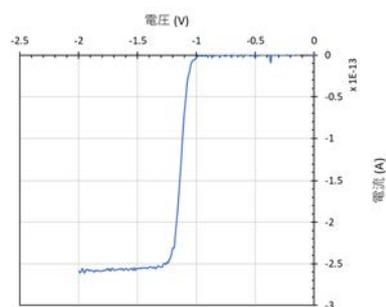


図 3.1-11 順方向バイアス下での電流電圧特性

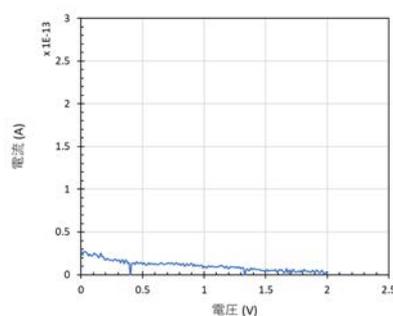


図 3.1-12 逆方向バイアス下での電流電圧特性

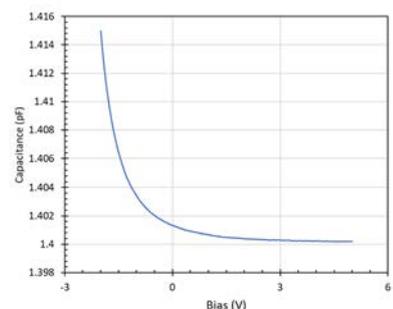


図 3.1-13 ダイヤモンド MOS ダイオードの CV 特性

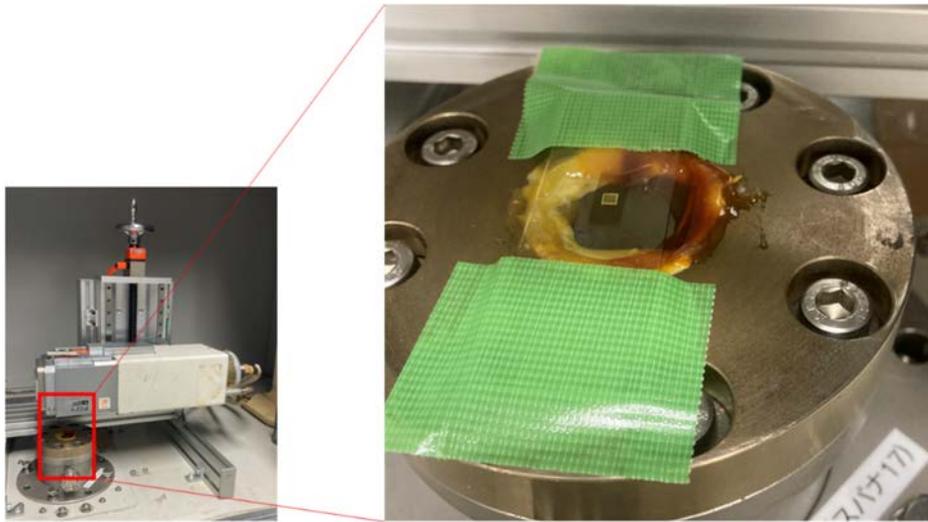


図 3.1-14 Cr 特性 X 線照射装置による X 線照射環境と実際のデバイスの設置状況 (照射後)

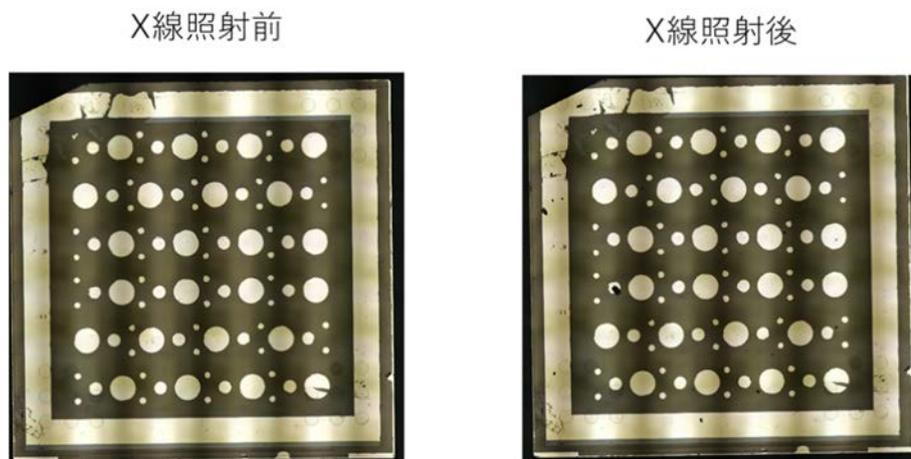


図 3.1-15 ダイヤモンド MOS ダイオードの照射前後の様子

図 3.1-16 に X 線照射前後における MOS ダイオードの電流電圧特性（順方向バイアス下）を示す。照射前後において、順方向バイアス下におけるリーク電流の顕著な変化は確認できず、同等レベル（数 10 fA）に維持されていることを確認した。照射前は、-1.1 V 付近におけるリーク電流の増加は観測されたが、照射後は消失していることを確認した。図 3.1-17 に逆方向バイアス下でのリーク電流の挙動を示す。X 線照射前のリーク電流は 10 fA 程度であったが、照射後には 0.2 pA 程度に増加することが分かった。また、素子のドレイン電流密度は 0.1~1 mA/mm 程度であり、 $W_g = 500 \mu\text{m}$ とした場合のドレイン電流が 0.05~0.5 mA であることを考慮すると、10~11 桁程度の素子電流/リーク電流比が得られることとなり、観測されたリーク電流は十分に小さな値であると言える。

図 3.1-18 に、照射前後における MOS ダイオードの CV 特性の比較を示す。X 線照射により、3.1 V 程度の負電圧側へのシフトが見られている。これを絶縁膜中の固定電荷形成/電荷トラップの影響として考察すると、シート電荷に換算して $1.38 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ と非常に大きい固定電荷となる。なお、絶縁膜容量 C_{ox} は $2.2 \times 10^{-11} \text{ F}$ 程度であるため -5 V 印加状態においても C_{ox} に対して 10 % 程度自体と非常に小さい。

界面準位密度 D_{it} は水素終端 MOSFET のゲート電圧-ドレイン電流のサブスレッショルド領域における急峻性から求めた[1]。100 kGy 照射時のサブスレッショルドスイングは 238 mV/decade であり、 D_{it} は $1.3 \times 10^{12} / \text{eVcm}^2$ 程度であった。この値は、過去の MOSFET の界面準位密度と比較してほぼ同等の値であり[2]、X 線照射によって大きな劣化が起こっていないことを示してい

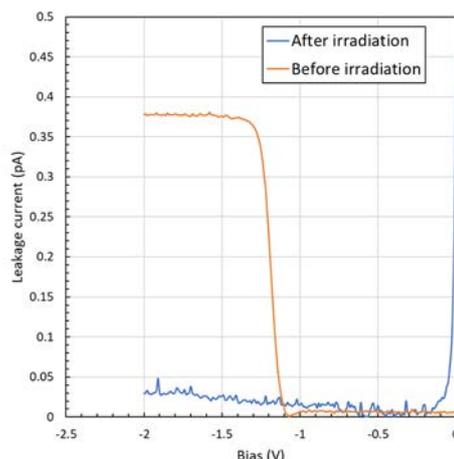


図 3.1-16 順方向バイアス下におけるリーク電流特性の比較

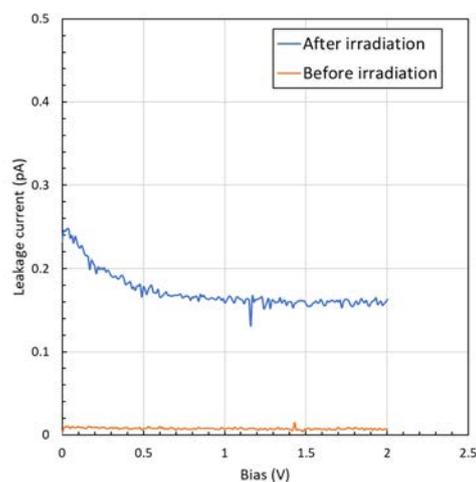


図 3.1-17 逆方向バイアス下におけるリーク電流特性の比較

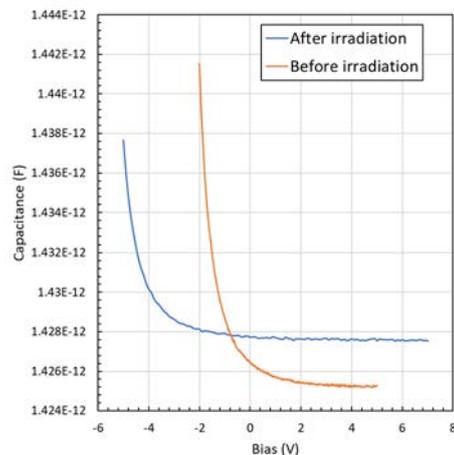


図 3.1-18 照射前後における CV 特性の比較

る。また、これらの変動は、初期の X 線照射（～数 kGy）で観測されており、その後 1 MGy の積算量まで大きな変化は確認されなかった。以上により、水素終端表面チャネルの MOS ダイオードを作製し、1 MGy の照射後も安定に動作することを確認した。

3.2 ダイアモンド有感層の開発と評価（産総研）

3.2.1 N 及び P ドープダイヤモンドの不純物高濃度化

ダイヤモンドは室温で 5.5 eV (225 nm) のバンドギャップを有しており、深紫外域に極めて高い感度持つ光検出器として動作する。高純度なダイヤモンド結晶は、可視光域には感度を持たず、深紫外線にのみ感度を有する“ソーラーブライント型光検出器”として機能する[3][4]。可視光域に光感度を持たせるためには、不純物ドーピングによる中性不純物準位の形成が必要である。ダイヤモンドのバンドギャップ内に形成される、中性不純物準位のエネルギー位置を図 3.2-1 に示す。

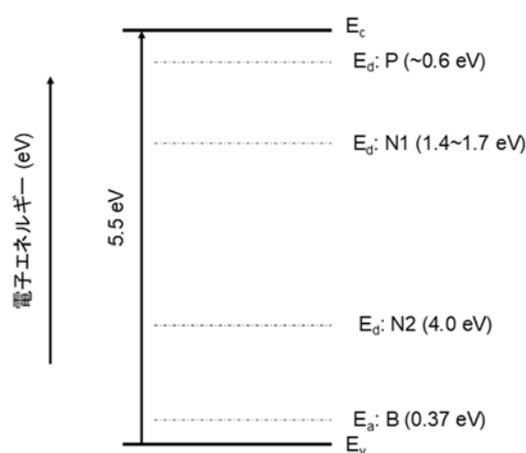


図 3.2-1 ダイアモンドのバンドギャップ内に形成される中性不純物準位のエネルギー位置（Ec：伝導帯、Ev：価電子帯、Ed：ドナー準位、Ea：アクセプタ準位）

ダイヤモンドの置換原子位置に、第 III 族元素のホウ素 (B) が組み込まれると、価電子帯から 0.37 eV 上部の位置にアクセプタ準位を形成し、良好な p 型半導体として動作

する。n 型ドーパントとしては、第 V 族元素の窒素 (N) 及びリン (P) が候補となる。P ドーピングの場合は、伝導帯上端 (Ec) より 0.6 eV 下部にドナー準位を形成し、キャリア濃度制御を伴う良好な n 型半導体として動作することが確認されている。N ドーピングについては、B、P と同様にダイヤモンド格子位置に混入した場合には、1.4~1.7 eV のドナー準位 (N1) を形成する。また、N 不純物がペアとして混入した場合は、4.0 eV の深いドナー準位 (N2) を形成することが知られている。N による不純物ドーピングでは、深いドナー準位のため室温でのキャリア活性化が難しく、絶縁体となる。一方で、可視光照射下では、N 中性不純物準位からのキャリア励起により、光感度を持たせることが原理的に可能である。可視光の光エネルギーは約 1.6~3.3 eV (380~750 nm) であり、ダイヤモンドバンドギャップ中の N1 準位は、可視光のセンシングに有望な不純物準位である。

3.2.1-1 N ドープダイヤモンド

高出力マイクロ波励起プラズマ CVD 装置を用いて、ダイヤモンドの有感層形成における条件出しを行った。N 濃度の異なるダイヤモンド結晶を (100) 種基板上に成長した。数時間の厚膜成長後、C イオン注入とリフトオフ法により基板から成長膜を分離した、CVD 合成時のガス条件、基板温度を表 3.2-1 に示す。気相中の N ガス濃度を変化させ、不純物濃度

の制御を試みた。成長速度は 18～34 $\mu\text{m}/\text{h}$ であり、 $>100 \mu\text{m}$ 厚の結晶を得た。

結晶の X 線回折（以下、「XRD」と略す。）ロックングカーブの半値全幅を表 3.2-1 に示す。全ての結晶で、XRD 半値全幅が 100 秒を下回る良好な単結晶が得られた。成長結晶の表面は平滑であり、内部クラックや欠け等は見られなかった。低濃度ドーブ結晶（100218）では、XRD 半値全幅は 83 秒、中濃度、高濃度ドーブ結晶では、半値全幅が 20、30 秒であり、一般的な CVD 基板と同等の品質であった。低濃度結晶における半値全幅の増大は、CVD 成膜時のガス濃度や基板温度にも起因している可能性がある。

表 3.2-1 N ドーブダイヤモンド結晶の CVD 成長条件と XRD 半値全幅

ID	成長速度 ($\mu\text{m}/\text{h}$)	圧力 (Torr)	基板温度 (deg C)	窒素濃度 (%)	メタン濃度 (%)	XRD半値全幅 (arcsec)
100218	18	160	1000	0.006	4.8	83.1
101027	22	120	1050	0.04	4.8	20.2
100323	34	160	1180	0.1	10.7	29.5

膜中の不純物濃度を、二次イオン質量分析法（Secondary-ion mass spectrometry: SIMS）で評価した。SIMS の測定条件は以下の通りである。自立結晶の表面から、3 μm までの深さを元素分析した。

[SIMS 測定条件]

測定装置：CAMECA IMS-7f

一次イオン種：Cs+

一次加速電圧：15.0 kV

検出領域：30 ($\mu\text{m} \phi$)

測定精度： $\pm 40\%$ (2σ)

SIMS 測定の結果、膜中の N 濃度は、 10^{17} ~ $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で混入していることが分かった。H はすべての試料でバックグラウンドレベルを上回っており、 10^{18} ~ $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ が検出された。これは CVD 合成中のキャリアガスが影響しており、メタン濃度、基板温度等の条件により取り込みが変化していると考えられる。100218 の試料では、表面から $1.0 \mu\text{m}$ の領域で N 濃度及び H 濃度の上昇が見られた。原因は明らかではないが、CVD 成長速度から考慮すると $1.0 \mu\text{m}$ の成長に要する時間は数分間であり、CVD 終了時の合成のゆらぎによるものと考えられる。光検出器としての特性に著しく影響する場合は、イオンビームエッチング等のポスト処理による表面除去が必要である。

CVD 合成膜の代表的な不純物である、B (チャンバー壁より混入)、Si (チャンバー壁もしくはマイクロ波導入石英窓から混入) は、100218、101027 では最大 0.5 ppm 程度検出された。一方で、100323 の試料では B 及び Si はバックグラウンドレベル以下であった。チャンバーの H_2/O_2 プラズマクリーニング処理により、極めて低いレベルに残留不純物を抑制することが可能である。以上は高速成長条件での N ドープ試料の結果であるが、不純物の取り込みを抑制するために、CVD 条件を最適化し、低速成長で N ドーピングを試みた。典型的な SIMS スペクトルを図 3.2-2 に示す。N 不純物濃度は表面から深さ方向で一定であり、 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。H、B、P に関しては、SIMS のバックグラウンドレベル以下であり、不要な不純物の取り込みが抑制されていることが分かった。メタン濃度、成長温度、マイクロ波電力投入量による成長条件制御により、高純度な N ドープ膜が合成可能であることを確認した。

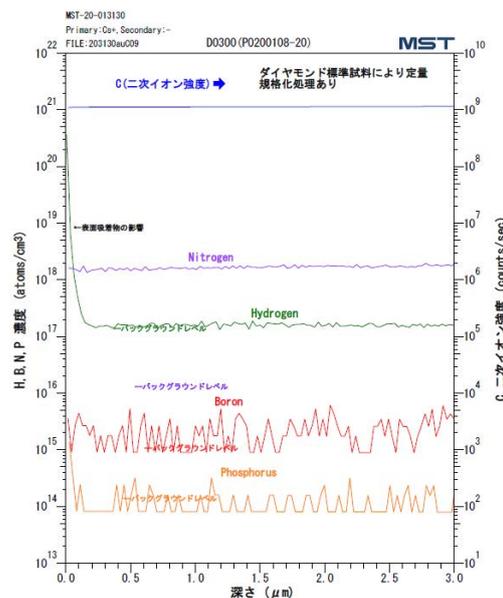


図 3.2-2 低速成長条件で成長した N ドープダイヤモンド薄膜の典型的な SIMS スペクトル

3.2.1-2 P ドープダイヤモンド

P ドープダイヤモンドの有感度の形成に関して条件出しを行った。合成条件の変化による結晶品質の変化について評価を行った。

マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて、リン濃度の異なるダイヤモンド薄膜を高温高压基板上に成膜した。ダイヤモンドの成長には水素及びメタンの混合ガスが用いられるが、膜中リン濃度を制御するために、水素希釈ホスフィン (PH₃) をマスフローコントローラにより流量制御し、気相プラズマ中のリン濃度を制御することで、膜中リン濃度を調整した。膜中リン濃度は SIMS (2 次イオン質量分析法) により定量分析した、いずれの濃度においても膜内に均一にリンがドーピングされていることを確認できた。その他の不純物としてボロンは検出下限以下、窒素は測定バックグラウンドレベル以下に抑えられていることを確認した。一方、水素においては、10²⁰ cm⁻³ を超える高濃度リンドーピング時において、リン濃度に対して 1 桁程度低い程度検出された。

図 3.2-3 にはホスフィン流量比に対する取り込まれたリン濃度を示す。リン濃度 10¹⁷ ~ 10²⁰ cm⁻³ までの広域な濃度制御を達成した。10¹⁸ cm⁻³ までの低濃度領域において、その傾きはほぼ 1 を示し、供給量に対して線形応答して結晶中にリン原子が取り込まれることを確認した。その取り込み効率を気相中のホスフィン濃度に対する固相中のリン濃度の割合で記すと、約 2 %程度の効率であった。一方で、10¹⁹ cm⁻³ を超える高濃度領域において、供給量に対して取り込まれる量が飽和傾向にあった。その傾きは 0.4 程度となり、それに伴い取り込み効率も急激に減少することを確認した。高濃度ドーピングにおいても、水素プラズマに対するホスフィン濃度は高々 1 %未満であり、ホスフィン分解反応が飽和し、プリカーサの共有が減少したとは考えにくい。リンの取り込み飽和傾向は、リン原子 (1.1 Å) と炭素原子 (0.77 Å) の共有結合半径の差、立体障壁によるものと示唆される。また、低濃度領域の表面と高濃度領域の表面では形状やラフネスが大きく異なることが分かった。低濃度領域においては基板オフ角に従うステップフロー成長により表面が形成されるのに対して、高濃度膜では 3 次元成長に伴う表面荒れが発生した。有感膜形成において積層構造体を検討しているが、表面モフォロジーから高濃度リンドーピング層の上に活性層などを追加成長することは困難と考えられる。積層構造において上部電極層として高濃度リンドーピング膜を適応することが望ましいことが示唆される。

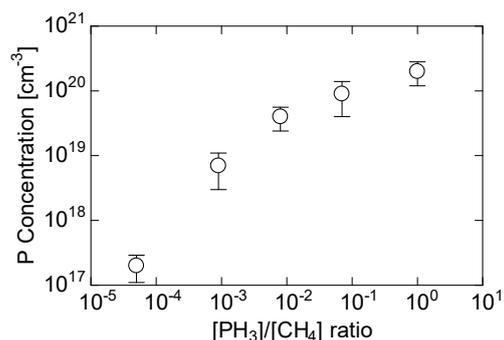


図 3.2-3 気相中ホスフィン流量比に対する取り込まれたリン濃度の関係

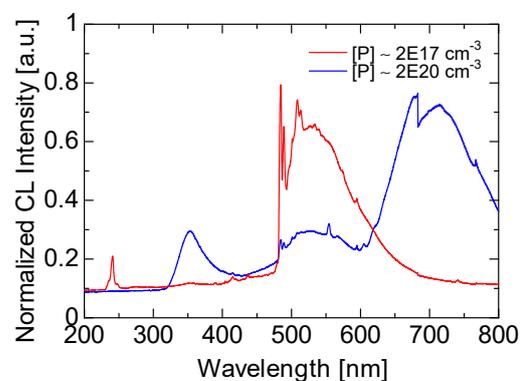


図 3.2-4 典型的なリンドーピングダイヤモンド薄膜から検出されるカソードルミネセンス (CL) スペクトル。測定温度 80K
赤線：リン濃度 ~ 2 × 10¹⁷ cm⁻³
青線：~ 2 × 10²⁰ cm⁻³

結晶評価はカソードルミネセンス法により束縛励起子によるバンド端発光及びギャップステート評価を行った。図 3.2-4 には典型的なリンドーブダイヤモンド薄膜から検出されるカソードルミネセンス (CL) スペクトルをまとめる。測定温度は 80 K で、赤線はリン濃度 $\sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、青線は $\sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の CL スペクトルを示す。両試料から、500 nm 付近のブロードな発光帯が検出されるが、このブロードな発光帯は高温高圧 Ib 基板中の窒素及び空孔欠陥の複合体からの発光であり、リンドーブ薄膜からの発光帯ではない。低濃度ドーブ試料において、239 nm 付近にリンの束縛励起子に起因する発光ピークが検出されたが、高濃度ドーブ試料においては検出されず、また、350 nm 付近及び 700 nm 付近にブロードな発光帯が観測された。リンドーブの濃度増加とともに結晶性の劣化とギャップステート形成が明らかとなった。これらの欠陥構造の解析及び同定は今後の課題である。

以上の様に、CVD 合成条件の最適化（不純物ガス濃度、メタン濃度、合成温度）に対する不純物取り込み制御に成功し、N 及び P ドーブ試料ともに 10^{18} cm^{-3} 以上の不純物ドーピングを達成した。また、P ドーブ試料に関しては、幅広い不純物濃度域の制御に成功した。

3.2.2 中性不純物準位の可視光感応性評価

ダイヤモンド中の不純物濃度の非破壊評価法として、XRD、X線光電子分光法（XPS）、フーリエ赤外分光光度計（FTIR）、カソードルミネッセンス法（CL）及びラマン分光法が用いられている。有感性膜の評価に適した非破壊評価法を選定することが重要である。各評価手法の特徴を表3.2-2にまとめる。

表 3.2-2 ダイヤモンド中の不純物濃度非破壊評価測定例

手法	分析対象	必要な前処理など
X線回折 (XRD)	結晶格子による回折. 不純物濃度変化による格子歪みを検出.	なし %オーダーの不純物ドーピングで結晶歪みの検出が可.
X線光電子分光 (XPS)	X線照射により, 試料表面から放出される光電子の運動エネルギーを計測.	チャージアップ防止 不純物の検出下限が, %オーダー
フーリエ赤外分光光度計 (FTIR)	赤外による分子の吸収を測定.	なし 透過測定のため, 基板と膜それぞれで評価が必要. エピ膜付き基板の評価が難しい.
カソードルミネッセンス法 (CL)	電子線照射により電子と正孔を励起し, 半導体バンドギャップ中の発光を伴う再結合過程を解析	チャージアップ防止 ppmオーダーの不純物検出も可能
ラマン分光法	物質中の分子振動による光の散乱現象を検出. 歪み, 熱, 不純物(結晶性)に敏感	なし

XRD は、X線と結晶格子の相互作用により、散乱、干渉の結果生じる回折現象を解析するものであり、歪み、結晶性の変化を検出することが可能である。必要な前処理を特に必要としないが、低濃度の不純物濃度解析には不向きである。高濃度不純物ドーピングでは、回折ピークのスプリットが優位に観測され、格子定数の変化（ベガード則：置換型固溶体と母体元素の密度差を反映）から不純物濃度を理論的に決定できる。エピ膜付き基板の評価も可能である。XPS は、X線照射により、試料表面から放出される光電子の運動エネルギーを検出するものであるが、超高真空中の測定であることから、試料のチャージアップ防止対策が必要である。不純物の検出下限がパーセントオーダーであり、合金や混晶系の材料解析で多く用いられる。ダイヤモンド中のNは、ドーピング濃度が $10^{17} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、ドナーレベルが深く、室温では絶縁体となるため、不向きな手法である。FTIR は、赤外による分子の吸光度を測定するものであり、特別な前処理も必要としない。全反射法の測定は、粉末、液体、コーティング材の分析を得意とし、透過法は赤外域を透過する物質であれば測定が可能で、分析対象のボリュームを稼ぐとこが出来るため、極微量な不純物の検出が可能である。膜合成前後に、基板とエピ膜付き基板それぞれを測定する必要がある。CL は、電子線励起により電子と正孔を励起し、半導体バンドギャップ中の発光を伴う再結合過程を解析するものである。結晶構造や不純物、欠陥に関連した情報が得られる。チャージアップ防止の前処理が必要と

なるが、ppm オーダーの極微量不純物も検出可能である[5]。ラマン分光法は、物質中の分子振動による光の散乱を検出する手法で、歪み、熱、不純物（結晶性）の変化に敏感な測定法である。ラマン分光法は特別な前処理を必要とせず、室温・大気中で測定が可能であることから汎用性が高い。有感層中の中性不純物準位の効率的評価のために、ラマン分光法による N 不純物量の定量を試みた。

図 3.2-5 に、N ドープダイヤモンド結晶の典型的なラマンスペクトルを示す。レーザ波長は Nd : YAG 第 2 高調波の 532 nm（緑色光）を用いた。ラマン分光の測定原理は次のとおりである。ダイヤモンド結晶にレーザ光を照射すると、光と物質の相互作用により反射、屈折、吸収のほかには散乱と呼ばれる現象が生じる。散乱光は、入射した光と同じ波長をもつ光が散乱されるレイリー散乱（弾性散乱）と、物質中の分子振動によって入射した光と異なる波長をもつ光が散乱されるラマン散乱（非弾性散乱）に分けられる。ラマン散乱における波長差は、物質が持つ分子振動のエネルギー分に相当する。ラマン散乱光を用いて、応力、温度、配向・結晶性などの物性を調べることが可能である。例えば、歪み、応力、温度等によって分子の振動様式が異なるため、ピーク位置の解析によって結晶内部の応力分布を可視化することが可能であり、またピークの半値幅は結晶性や欠陥、ドーピングによって変化するため、結晶品質の評価に用いることができる。N ドープダイヤモンド結晶では、1332 cm^{-1} 付近にダイヤモンドに起因

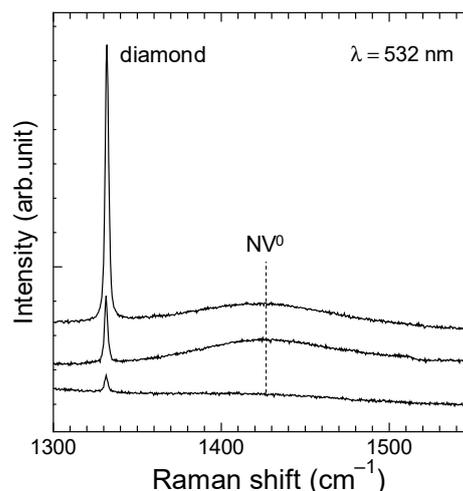


図 3.2-5 N ドープダイヤモンド結晶のラマンスペクトル
(レーザの波長は、Nd : YAG 第二高調波 532 nm を用いた)

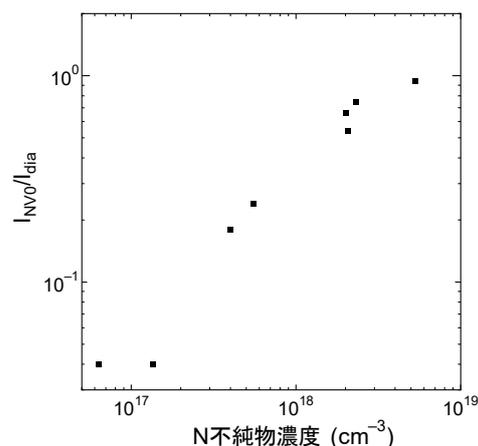


図 3.2-6 窒素空孔複合欠陥による蛍光ピーク強度 (I_{NV^0}) とダイヤモンドラマンピーク強度 (I_{dia}) の強度比と SIMS で測定した N 不純物濃度の関係

したピークが観測された。グラファイト、アモルファスカーボンに起因する G バンド、D バンドは観測されなかった。波長 532 nm を用いたラマン分光スペクトルでは、電気的に中性な窒素と空孔ペア (NV^0) による蛍光が観測された。この NV^0 の発光強度 (I_{NV^0}) とダイヤモンドピークの強度 (I_{dia}) の比である $I_{\text{NV}^0}/I_{\text{dia}}$ は、N 不純物濃度と正の相関関係があることが報告されている[6]。図 3.2-6 に、 $I_{\text{NV}^0}/I_{\text{dia}}$ と SIMS で測定した N 不純物濃度の関係を示す。N 不純物濃

度の増大により、 $I_{\text{NVO}}/I_{\text{dia}}$ は 0.04 から 1 近くまで大きくなっており、明瞭な正の相関がみられた。この相関関係により、有感度膜の設計に必要となる N 濃度を非破壊定量することが可能となる。以上の通り、中性不純物準位を効率的に評価するため、非破壊でのドーピング濃度評価技術を確立した。

合成した不純物ドーブ膜に対して、光量及び波長に対する感応性を評価した。N ドーブ膜は、良好なオーミック性の電極を形成する必要があるため、選択成長技術により局所的な高濃度ドーピングを行った。光量の依存性では、1 mW から 2 W の範囲で光検出を確認し、波長の依存性では 500~850 nm の範囲で反応を観測し、中性不純物準位に起因したフォトキャリアの生成を確認した。P ドーブ濃度の異なるダイヤモンド試料における、可視光感応性評価を行い、各 P 濃度において、光未照射時の電流 (I_{dark}) の変化を観測された。低 P ドーブ試料では 10 V 印加時の I_{dark} は 2×10^{-11} A であり、P 濃度 (中濃度) の試料では、 $I_{\text{dark}} \sim 10^{-14}$ A まで低減することが分かった。さらに高濃度の試料では、室温キャリア濃度の上昇により導電性が上昇し、 7×10^{-6} A まで上昇した。可視光照射下では、明瞭な光電流が観測された。低から中濃度の P 濃度では、可視光照射下の光電流電圧特性は非対称であり、ダイオード性の特性が得られた。光電流と暗電流の比である $I_{\text{ph}}/I_{\text{dark}}$ は、最大で 26500 であり、高い検出能を実証した。 $I_{\text{ph}}/I_{\text{dark}}$ の P 濃度依存性を求め、5 V 印加時の光検出能は中濃度で最大となり、高濃度化に伴い検出能が低下することが分かった。X 線照射前後での特性変化を調べるために、X 線照射を実施した。試料はホットプレートに固定し、大気中で 300 °C に昇温した状態で X 線を照射した。トータルドーズは 2.5 MGy であった。照射前後の IV 特性を比較したところ、暗電流、光電流ともに変化しておらず、ダイヤモンド素子の高い安定動作が確認された。

3.2.3 P ドープ/N ドープ積層感応膜における電荷輸送評価

P ドープ/N ドープ積層構造を作製し、可視光応答性を評価した。図 3.2-7 に素子の概略図を示す。基板にはダイヤモンド結晶を用い、CVD法による N ドープ試料を作製した。N 濃度は高濃度であり、膜厚は 1~2 μm であった。オーミック性のコンタクトを形成するために、選択成長技術により P の局所高濃度化を実施した。その後、蒸着法にてオーミック電極を形成し、室温における光応答特性を評価した。結果を図 3.2-8 に示す。可視光照射前の暗電流 (Dark) は 50 fA 程度であり、良好な絶縁体であることが確認できる。Xe ランプ可視光照射下では、明確なフォトレスポンスが確認された。光電流値は、照射強度で変化し、Light intensity (LI) 5 (照度：約 135 mW/cm²) の照射で約 50 pA、LI-100 (照度：約 1350 mW/cm²) で約 1 nA まで上昇した。光電流/暗電流比は、3~4 桁であり、可視光照射により電流値が 1000 倍以上に向上した。N ドープ層が有効なキャリア生成層として働き、P ドープコンタクト層を通じて、外部に電子が取り出せたことを意味している。一方で、P ドープ/N ドープ界面には、ポテンシャル差が生じることが考えられるが、今回の構造においては、電子のポテンシャルエネルギーが N ドープ>P ドープであるため、電子取り出しの障壁として働かないと考えられる。この仮説の元、表 3.2-3 の 3 種類の試料を準備した。

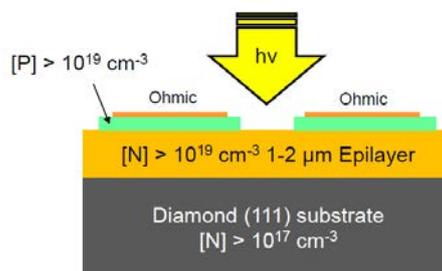


図 3.2-7 P ドープ/N ドープ積層感応膜構造の素子概略図

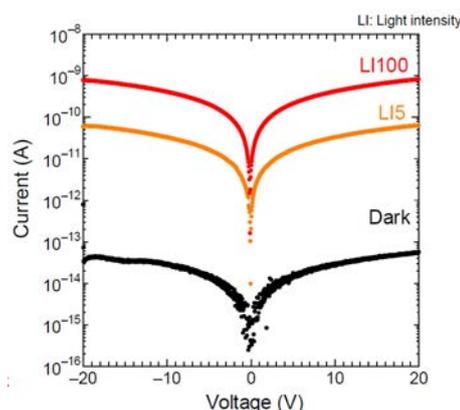


図 3.2-8 P ドープ/N ドープ積層感応膜構造の可視光フォトレスポンス特性

表 3.2-3 ダイヤモンド P ドープ/N ドープ積層構造膜の不純物濃度

	構造	N 濃度	P 濃度
サンプル A	金属/N ドープ膜	中濃度	—
サンプル B	金属/P ドープ膜 /N ドープ膜	高濃度	高濃度
サンプル C	金属/P ドープ膜	—	低濃度

図 3.2-9 に、不純物濃度の異なる P ドープ/N ドープ積層構造膜のフォトレスポンス特性を示す。赤線がサンプル A、青線がサンプル B、黒線がサンプル C の特性である。不純物濃度に依存せず、同程度の光電流が得られていることを確認した。また、高温での光検出動作を確認したところ、電流値に大きな変化は無かった。P ドープ/N ドープのポテンシャル障壁の影響は小さく、光電流はNドープ膜中のキャリア濃度に強く依存することを示唆する結果が得られた。以上の通り、P ドープ/N ドープによる n/n 接合のキャリア濃度及び温度依存性から、キャリア輸送原理を構築した。

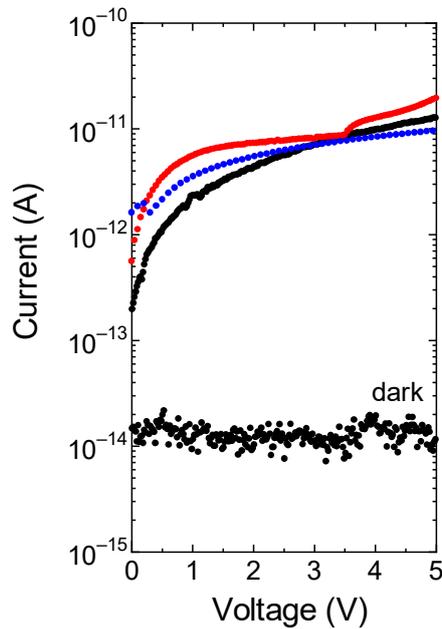


図 3.2-9 異なる不純物濃度を有する積層感応膜構造の可視光フォトレスポンス特性

3.3 研究推進

本研究を推進するにあたり、以下の連携会議を行った。

3.3.1 キックオフ会議

日時：令和元年 11 月 28 日

場所：産業技術総合研究所関西センター C-6 棟 1F 会議室

会議の内容：目標と目標達成に必要な作業の確認、及び役割分担について

3.3.2 プログラムオフィサー (PO) フォロー会議

日時：令和元年 12 月 7 日

場所：公益財団法人原子力安全研究協会

会議の内容：山本 PO 及び原子力安全研究協会への令和元年度契約に関する研究進捗報告

3.3.3 PO との技術討論

日時：令和 2 年 1 月 20 日

場所：公益財団法人原子力安全研究協会

会議の内容：山本 PO と今後の研究展開についてのご説明及び討論

3.3.4 PO フォロー会議

日時：令和 3 年 3 月 16 日

場所：オンライン

会議の内容：山本 PO 及び原子力安全研究協会への令和 2 年度契約に関する研究進捗報告

4. 結言

本業務は 1F の廃止措置を加速するため、ダイヤモンドを用いた耐放射線性可視光固体撮像素子を開発する。開発目標として、ダイヤモンドトランジスタで CCD の基本動作となる電荷転送動作を X 線積算線量 10 MGy 照射後の動作が実証されているダイヤモンド MESFET にて確認する。また、ダイヤモンド固体撮像素子が可視光における感度を得るために、中性不純物準位を用いた革新的ダイヤモンドフォトダイオードを試作し評価を行う。

以下に、3 カ年計画の 2 年目である令和 2 年度の業務実績を述べる。

(1) ダイヤモンド MESFET の CCD 動作確認と耐放性評価

① 耐放射線 MESFET の作製

令和元年度の試作条件をもとに、改良型 MESFET を試作し評価した。キャリアの転送損失を減らすため、ゲートアレイ間の寄生抵抗を減らす構造が可能であるか調査した。具体的にはゲートアレイ間の膜厚を増やし、低抵抗化を試みた。試作した各種 MESFET の電気特性を評価して動作解析を行った。耐放射線ダイヤモンド MESFET にリセス構造を採用することで、寄生抵抗の低減に成功した。

② MES マルチゲートの作製と電荷転送特性の確認（産総研、北海道大学）

令和元年度の試作条件をもとに実際に駆動可能な MES マルチゲートアレイを試作した。マルチゲートでの転送損失評価を行うため、5 つ以上のゲートを有する素子とした。MES マルチゲートアレイは p 型ダイヤモンド膜上に形成し、各ゲートにおける閾値電圧及びドレイン電流のゲート変調を評価した。マルチゲート FET を試作し、8 ゲート構造のすべてで FET 動作を確認した。CCD 動作検証に向けて、システムを構築中である。

③ MOS ダイオードの試作と耐放性評価（産総研、北海道大学）

令和元年度に試作、電気特性評価した MOS ダイオードに X 線を照射し、照射前後の特性を比較した。絶縁膜内の固定電荷、界面準位密度、リーク電流特性に対する X 線照射量の相関を得た。水素終端表面チャネルの MOS ダイオードを作製し、1 MGy の X 線照射後も安定に動作することを確認した。

(2) ダイヤモンド有感層の開発と評価

① N 及び P ドープダイヤモンドの不純物高濃度化

令和元年度に行った条件をもとに不純物濃度の高濃度化を試みた。不純物ガス濃度、メタン濃度、合成温度に対する不純物取り込み効率を求め、 $10^{18}/\text{cm}^3$ 以上の高濃度ドーピングを行った。CVD 成長時の気相中リン濃度及び窒素濃度の制御によって、 $10^{18}/\text{cm}^3$ 以上の高濃度ドーピングを達成した。

② 中性不純物準位の可視光感応性評価

合成した N ドープ膜に対して光量及び波長に対する吸収量を調べた。N ドープ膜にオーミックを形成するため、局所的な高濃度化を試みた。局所高濃度ドープ層の形成には、イオン注入もしくは選択成長技術を用いた。各不純物濃度における可視光感応性を評価し、フォトカレントとダークカレント比の向上を実現した。最大で4桁の光照射 ON/OFF 比を達成した。また、高温 X 線照射 (2.5 MGy、300 °C) 後も特性劣化が無いことを確認した。

③ P ドープ/N ドープ積層感応膜における電荷輸送評価

P ドープ/N ドープによる n/n 接合を形成した。P ドープ、N ドープ膜それぞれの濃度を変化させ、接合界面におけるキャリア輸送電気特性を評価した。キャリア輸送特性の温度依存性を求め、キャリア輸送原理を解析した。

(3) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに CLADS 等及び、他の耐放射線性カメラ開発研究者との連携を密にして、研究を進めた。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催した。

以上、3 年計画の 2 年目である令和 2 年度の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

参考文献

- [1] E. Kameda, T. Matsuda, M. Yasuda, T. Ohzone, Interface State Density in *n*-MOSFETs with Si-implanted Gate Oxide Measured by Subthreshold Slope Analysis, *Solid-State Electronics*, 43, 3, 1999, pp.565-573.
- [2] T. Matsumoto, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, S. Yamasaki, T. Inokuma, N. Tokuda, Inversion Channel Mobility and Interface State Density of Diamond MOSFET Using N-type Body with Various Phosphorus Concentrations, *Appl. Phys. Lett.*, 114, 2019, 242101, doi:10.1063/1.5100328.
- [3] N. Tranchant, M. Nesladek, D. Tromson, Z. Remes, A. Bogdan, P. Bergonzo, Time of Flight Study of High Performance CVD Diamond Detector Devices, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, 204, 9, 2007, pp.3023-3029, doi:10.1002/pssa.200776342.
- [4] M. Liao, Y. Koide, High-performance Metal-semiconductor-metal Deep-ultraviolet Photodetectors Based on Homoepitaxial Diamond Thin Film, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 2006, 113509, doi:10.1063/1.2349829.
- [5] J. Barjon, T. Tillocher, N. Habka, O. Brinza, J. Achard, R. Issaoui, F. Silva, C. Mer, P. Bergonzo, Boron Acceptor Concentration in Diamond from Excitonic Recombination Intensities, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 83, 7, 2011, 073201, doi:10.1103/PhysRevB.83.073201.
- [6] H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno, Effects of Intentionally Introduced Nitrogen and Substrate Temperature on Growth of Diamond Bulk Single Crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55, 2016, 01AC07, doi:10.7567/JJAP.55.01AC07.

This is a blank page.

