

## 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3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)

— FY2021 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

June 2023

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3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

(2023年1月24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3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始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、令和元年度に採択された研究課題のうち、「耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発」の令和元年度から令和3年度分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。

---

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)

— FY2021 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 January 24, 2023)

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 FY2021.

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 from FY2019 to FY2021.

The present study aims to develop image sensing devices which work under the high radiation condition. The devices will be realized using radiation hard 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, Photodetectors, Radiation-hard, FET, Schottky, CCD

---

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
5. 令和 3 年度 採択課題 .....	10
付録 成果報告書 .....	13

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
5. Accepted Proposal in FY2021.....	10
Appendix Result Report .....	13

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 康一郎	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 (~R2. 3. 31) 大曲 新矢 (R2. 4. 1~)	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 号機ペダスタル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 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1~)	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 (~R3. 3. 31) 岡山大学 (R3. 4. 1~)

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 (~R2. 3. 31) 竹下 健二 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1~)	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 (～R4. 7. 31) 村上 健太 (R4. 8. 1～)	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
$\alpha$ / $\beta$ / $\gamma$ 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
$\beta$ 、 $\gamma$ 、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

5. 令和3年度 採択課題

令和3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3年3月16日～令和3年5月17日（課題解決型）  
                  令和3年4月13日～令和3年7月1日（国際協力型 日英共同研究）  
                  令和3年7月12日～令和3年8月18日（国際協力型 日露共同研究）

課題数：12 課題

課題解決型廃炉研究プログラム                   8 課題  
国際協力型廃炉研究プログラム                   2 課題（日英）、2 課題（日露）

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・日露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）会議及びステアリングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和3年度 採択課題一覧

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
建屋応答モニタリングと損傷イメージング技術を活用したハイブリッド型の原子炉建屋長期健全性評価法の開発研究	前田 匡樹	東北大学
燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブリの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性データベースの高度化	宇埜 正美	福井大学
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化	豊嶋 厚史	大阪大学



課題名	研究代表者	所属機関
連携計測による線源探査ロボットシステムの開発研究	人見 啓太郎	東北大学
中赤外レーザー分光によるトリチウム水連続モニタリング手法の開発	安原 亮	自然科学研究機構
福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価	中瀬 正彦	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
福島第一原子力発電所の廃止措置における放射性エアロゾル制御及び除染に関する研究	Erkan Nejdet (~R4. 1. 31) 三輪 修一郎 (R4. 2. 1~)	東京大学
燃料デブリ取り出しのための機械式マニピュレータのナビゲーションおよび制御	浅間 一	東京大学

## 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
福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業大学
非接触測定法を用いた燃料デブリ臨界解析技術の高度化	小原 徹	東京工業大学

本報告書は、以下の課題の令和元年度から令和 3 年度分の研究成果について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

【一般研究】

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 (~R2. 3. 31) 大曲 新矢 (R2. 4. 1~)	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 3 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 R03I023-1)

成果報告書

令和 4 年 9 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」の令和元年度から令和3年度分の研究成果について取りまとめたものである。

目次

概略.....	vii
1. はじめに.....	1
2. 業務計画.....	3
2.1 全体計画.....	3
2.2 実施体制.....	4
3. 実施内容及び成果.....	5
3.1 ダイヤモンド MESFET の CCD 動作確認と耐放射線性評価.....	5
3.1.1 耐放射線 MESFET の作製.....	5
3.1.2 MES マルチゲートの作製と電荷転送特性の確認.....	7
3.1.3 MOS ダイオードの試作と耐放射線性評価.....	20
3.1.4 まとめ.....	27
3.2 ダイヤモンド有感層の開発と評価.....	28
3.2.1 N 及び P ドープダイヤモンドの不純物高濃度化.....	28
3.2.2 中性不純物準位の可視光感応性評価.....	33
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.....	41
3.2.4 まとめ.....	45
3.3 研究推進.....	46
4. 結言.....	47
参考文献.....	48

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  
加藤 宙光 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  
牧野 俊晴 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 1-1	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 .....	29
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.....	33
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.....	42

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 MEFET のデバイスプロセスフロー.....	5
図 3.1-2	リセス構造を持つダイヤモンド MEFET.....	6
図 3.1-3	リセス構造テスト用の円形パターン.....	6
図 3.1-4	リセス構造導入によるシート抵抗値の変化.....	7
図 3.1-5	マルチゲートアレイの断面構造模式図.....	8
図 3.1-6	マルチゲートアレイ型ダイヤモンド MEFET の顕微鏡像.....	8
図 3.1-7	CCE の計算に用いた MEFET における構造.....	9
図 3.1-8	ゲート長に対するゲート当たり CCE.....	9
図 3.1-9	各種移動度におけるゲート当たり CCE.....	10
図 3.1-10	ゲート長 10 $\mu\text{m}$ の素子における移動度に対するゲート当たり CCE.....	11
図 3.1-11	ダイヤモンドマルチゲートアレイ型 FET の静特性.....	11
図 3.1-12	MEFET のゲートにおける CCE 評価とキャリア拡散長.....	12
図 3.1-13	$V_{\text{DS}}$ 印加状態における MEFET ゲート付近の SEM および CCE 像.....	12
図 3.1-14	加速電子線生成電荷収集電流の印加電圧および電界依存性.....	14
図 3.1-15	電荷生成電流と収集電流の加速電子線エネルギー依存性.....	15
図 3.1-16	RADDFET CCD の断面構造とゲート電荷転送.....	16
図 3.1-17	試作 CCD 素子の配置と顕微鏡像.....	17
図 3.1-18	G1 におけるゲート駆動特性.....	18
図 3.1-19	G2 におけるゲート駆動特性.....	18
図 3.1-20	G3 におけるゲート駆動特性.....	18
図 3.1-21	マルチゲート RADDFET CCD における電荷転送特性.....	19
図 3.1-22	GaAs における電荷転送特性の参考例.....	19
図 3.1-23	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.....	20
図 3.1-24	ダイヤモンド MOS ダイオードのバンド構造模式図.....	21
図 3.1-25	ダイヤモンド MOS ダイオードの順方向バイアス下での電流電圧特性.....	21
図 3.1-26	ダイヤモンド MOS ダイオードの逆方向バイアス下での電流電圧特性.....	22
図 3.1-27	ダイヤモンド MOS ダイオードの CV 特性.....	22
図 3.1-28	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) .....	23
図 3.1-29	ダイヤモンド MOS ダイオードの照射前後の様子.....	24
図 3.1-30	順方向バイアス下におけるリーク電流特性の比較.....	24
図 3.1-31	逆方向バイアス下におけるリーク電流特性の比較.....	25
図 3.1-32	照射前後における CV 特性の比較.....	25
図 3.1-33	ダイヤモンド MOSFET の X 線照射前後の静特性.....	26
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 .....	28
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 .....	30

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.....	32
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 CL 法スペクトル.....	32
図 3.2-5	N ドーピングダイヤモンド結晶のラマンスペクトル.....	34
図 3.2-6	ダイヤモンドラマンピーク NV 蛍光強度と N 不純物濃度の関係.....	35
図 3.2-7	P ドーピング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結果.....	35
図 3.2-8	光検出能の P 濃度依存性（印加電圧は 5 V）.....	36
図 3.2-9	SAGA-LS BL09 の白色 X 線スペクトル.....	36
図 3.2-10	SAGA-LS BL09 での放射線照射実験の様子.....	37
図 3.2-11	ダイヤモンドIIa 基板における放射線照射による変異損傷評価.....	38
図 3.2-12	P ドーピング/N ドーピングダイヤモンド結晶における X 線照射前後の I-V 特性.....	39
図 3.2-13	レーザーイオン注入による局所高濃度ドーピングの実験概略図と電気伝導特性.....	39
図 3.2-14	局所高濃度ドーピング後の可視光感応性評価.....	40
図 3.2-15	P ドーピング/N ドーピング積層感応膜構造の素子概略図.....	41
図 3.2-16	P ドーピング/N ドーピング積層感応膜構造の可視光フォトリスポンス特性.....	41
図 3.2-17	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リスポンス特性.....	42
図 3.2-18	P ドーピング/N ドーピングダイヤモンド試料における温度による光応答性の変化.....	44

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)
CLADS	: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (廃炉環境国際共同研究センター)
東電	: 東京電力ホールディングス株式会社
1F	: 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
産総研	: 国立研究開発法人産業技術総合研究所
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 (2次イオン質量分析法)
FET	: Field Effect Transistor (電界効果トランジスタ)
RADDFET	: Radiation-hardened diamond field-effect transistor (耐放射線性ダイヤモンド MOSFET)

## 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金属半導体電界効果型トランジスタ（以下、「MESFET」と略す。）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。

本研究では耐放射線性ダイヤモンド 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 動作確認と耐放射線性評価

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 1 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。

第 2 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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  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。

前年度までの成果報告書：

- ・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）；令和元年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業, JAEA-Review 2020-027  
<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2020-027>

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、 $\gamma$  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、電荷転送用の電界効果トランジスタ（以下、「FET」と略す。）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上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、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。ダイヤモンド結晶の X 線に対する耐性は 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 1-1 にまとめた。

表 1-1 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 <sup>2</sup> /Vs)	3800	1000
熱暴走温度 (°C)	1400 <small>*Siの200°Cに相当</small>	200
$\gamma$ 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、また放射線照射によりデバイス閾値変動などの半導体素子特性の劣化が起こるが、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」[3]において、耐放射線性ダイヤモンド 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射線性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を図 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動作確認と耐放射線性評価 ①耐放射線MESFETの作製	試作&評価	試作&評価	
	試作&評価	試作&評価	試作&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ドープダイアの不純物高濃度化	試作&評価	試作&評価	試作&評価
	試作&評価	試作&評価	試作&評価
	準備	試作&評価	試作&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



## 2.2 実施体制

本業務の業務項目別実施区分を表 2-1 に示す。

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動作確認と耐放射線性評 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
②MES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事業所	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
③MOSダイオードの試作と耐 放射線性評価	茨城県つくば市梅園1-1-1 産総研つくば中央第二事業所	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
①N及びPドーパダイアの不純 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事業所	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

3. 実施内容及び成果

3.1 ダイヤモンド MESFET の CCD 動作確認と耐放射線性評価

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 を作成した。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)(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。

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

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

ここで、 $q$ 、 $\epsilon_{dia}$ 、 $V_{bi}$  はそれぞれ電荷素量、ダイヤモンドの比誘電率、内蔵電位である。 $V_{th}$  は FET を ON させるために必要なソース・ドレイン間の電圧である。

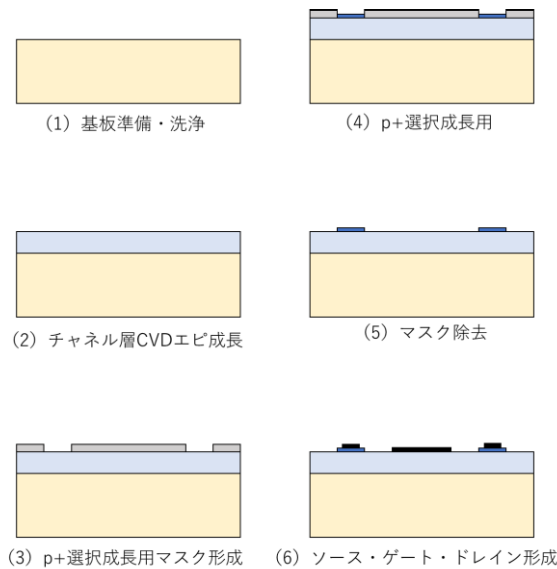


図 3.1-1 耐放射線性を有するダイヤモンド MESFET のデバイスプロセスフロー

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) $10^{20}/\text{cm}^3$ 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。(3)~(5)の選択成長技術については、熱フィラメント CVD 法による単結晶エピタキシャル成長と高濃度ドーピングにより実現しており、プロセス条件およびコンタクトの性能は過去の文献にまとめられている[1][2]。

本研究では、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を調査した。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、寄生抵抗の低減が期待できる。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。本研究では、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  $0\ \mu\text{m}$ 、 $0.3\ \mu\text{m}$  と  $0.5\ \mu\text{m}$  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。

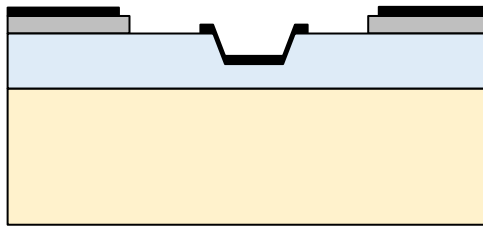


図 3.1-2 リセス構造を持つダイヤモンド MESFET

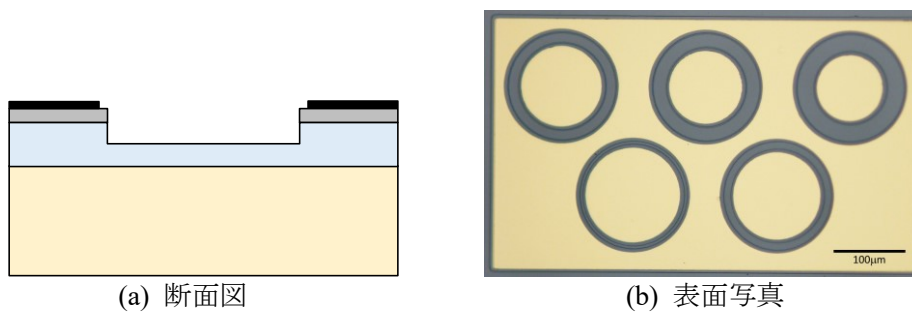


図 3.1-3 リセス構造テスト用の円形パターン

各円形パターンのドリフト層厚み  $d$  とシート抵抗  $R_{sh}$  との関係を求めた。ドリフト層厚み  $d$  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  $\mu$ 、キャリア密度  $n$  から求められる。

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

ここで、 $\rho$  はドリフト層の電気抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ ) である。

図 3.1-4 に示すように、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。

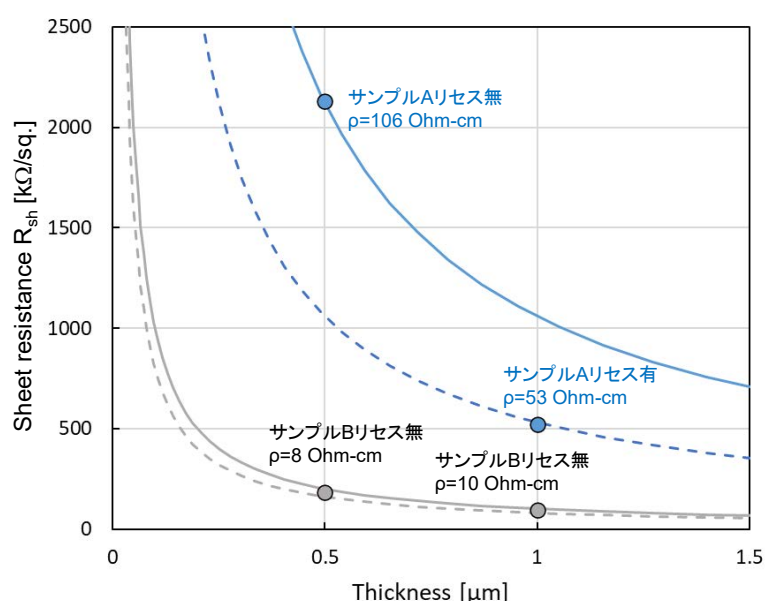


図 3.1-4 リセス構造導入によるシート抵抗値の変化

### 3.1.2 MES マルチゲートの作製と電荷転送特性の確認

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 3.1-5 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 3.1-6 に示す。

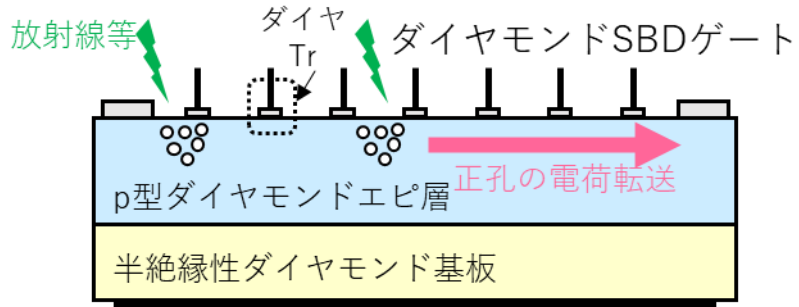


図 3.1-5 マルチゲートアレイの断面構造模式図

また、完成したマルチゲートアレイ構造 FET の光学顕微鏡像を図 3.1-6 に示す。

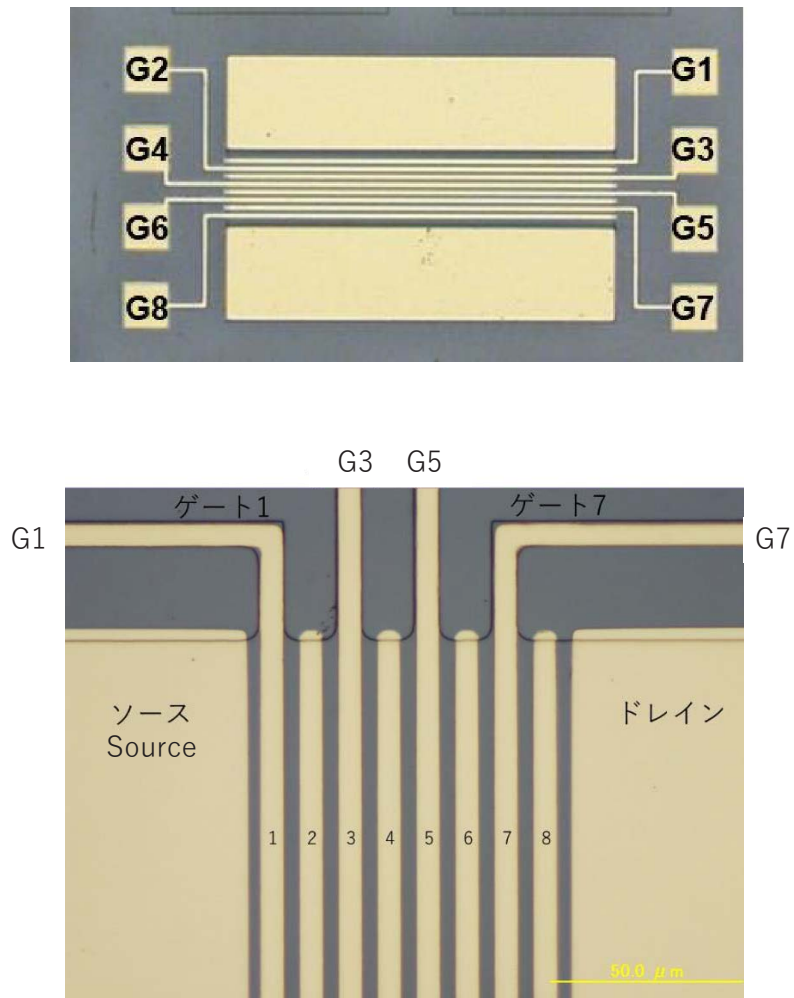


図 3.1-6 マルチゲートアレイ型ダイヤモンド MESFET の顕微鏡像

ソースおよびドレイン構造には、コンタクトによる抵抗損失を低減するために p+型ダイヤモンドを選択成長させ、積層構造としている。チャネル部のエピ層にはメタン、水素による

マイクロ波プラズマ CVD を用いて行い、ホウ素を  $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$  程度導入した。キャリア移動度は  $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超える成長条件とし、エピ膜厚を  $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$  とした。オーミックコンタクト直下には上述の通り高濃度ホウ素ドープ領域を用い、選択成長用には  $\text{SiO}_2$  をマスクとした熱フィラメント CVD 法による積層形成を行った[2]。なお、ドーピング元素のホウ素はトリメチルボロン (TMB) として気相成長中に導入した。

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 3.1-7 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。電荷転送効率 (以下、「CCE」と略す。) は、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  $L=1.23 \text{ mm}$ 、移動度  $\mu_{dia}=2050 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア寿命  $\tau_{dia}=11 \text{ ns}$  を用いた。また、ゲート当たりの電圧降下を  $5 \text{ V}$  とした。計算結果を図 3.1-8 に示す。

なお、計算には以下の式(4)を用いた。

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

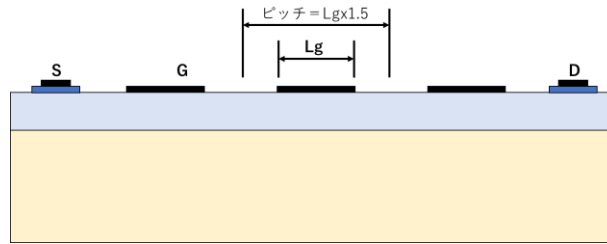


図 3.1-7 CCE の計算に用いた MESFET における構造

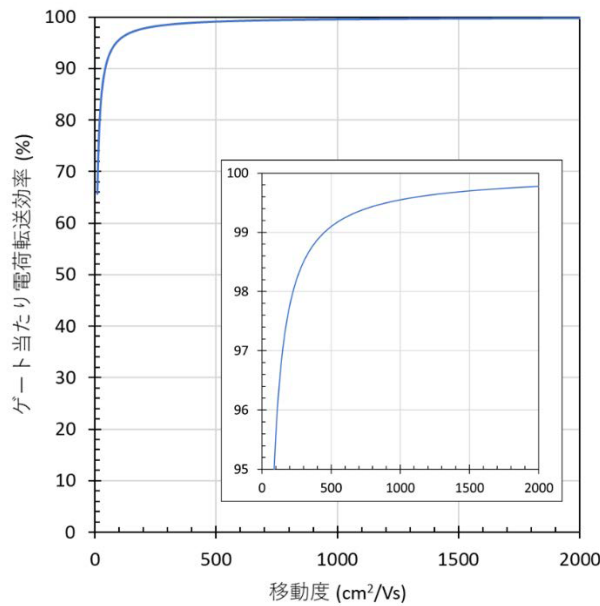


図 3.1-8 ゲート長に対するゲート当たり CCE

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  $\mu\text{m}$ ）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 3.1-9 に、移動度が 2050、1500、1000、500  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  であった場合のゲート当たり CCE を示す。なお、1500  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  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  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  が高品質 n 型膜で得られる最高値である。図 3.1-9 より、移動度の低下により急激に CCE が劣化することが分かる。特に移動度が 500  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  であった場合に効率 99%を得るには、ゲート長 4  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  の素子における移動度に対するゲート当たり CCE を求めた。図 3.1-10 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%以上の効率が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 FET の静特性を求めた。結果を図 3.1-11 に示す。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 FET の基本特性が確認された。

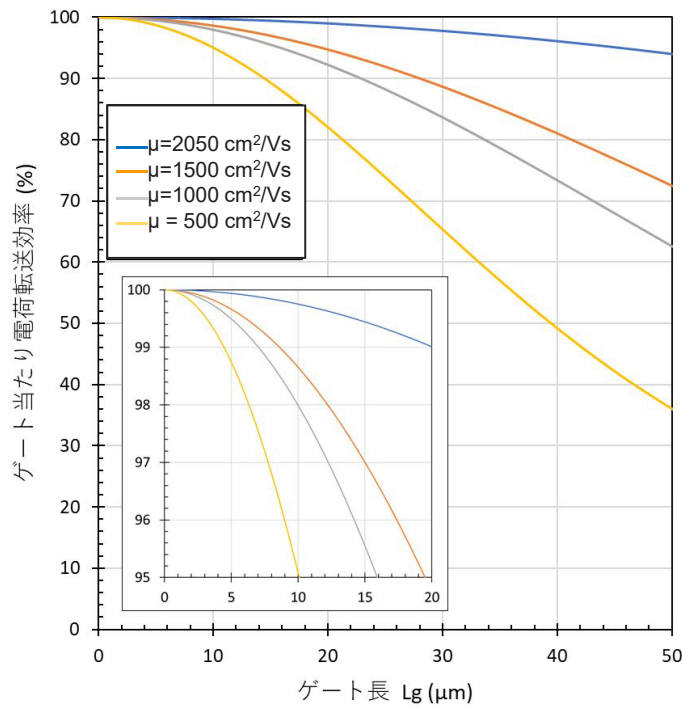


図 3.1-9 各種移動度におけるゲート当たり CCE

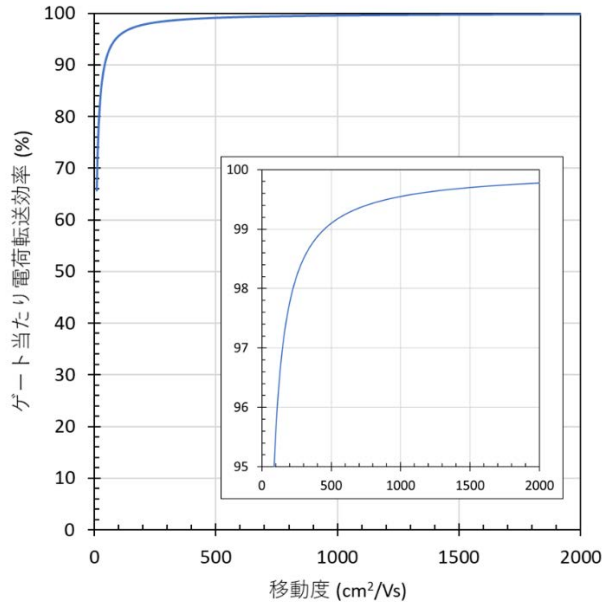


図 3.1-10 ゲート長 10  $\mu\text{m}$  の素子における移動度に対するゲート当たり CCE

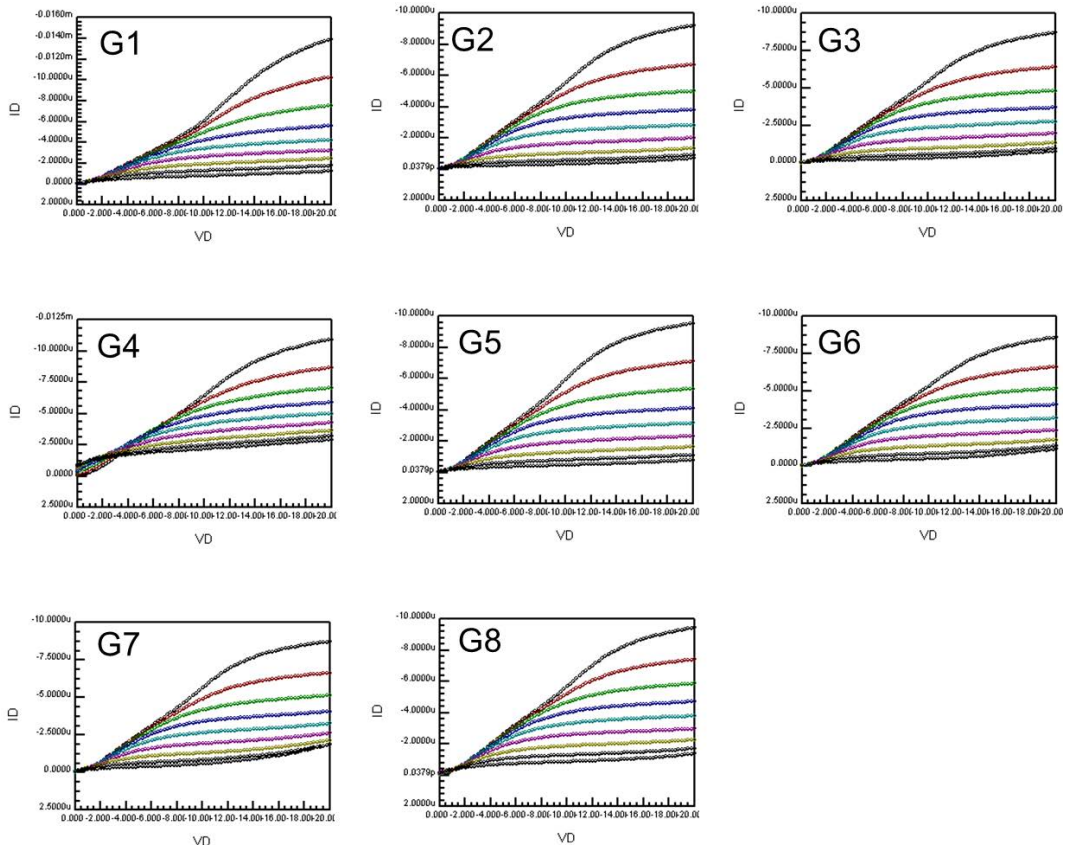


図 3.1-11 ダイヤモンドマルチゲートアレイ型 FET の静特性



電荷転送時のキャリア損失を評価するために、 $\beta$  線を模擬した加速電子線を用いて励起した少数および多数キャリアの損失、ならびに非空乏層中の少数キャリアの損失を評価した。評価には電子顕微鏡を用い、加速電子線の加速電圧を 10~30 kV に設定し、加速電子線による電流は 10 pA から 1 nA とした。

図 3.1-12 は、非バイアス下における MESFET のショットキーゲート近傍の SEM 画像と CCE 画像である。全て 0 V に短絡しているため、ゲート直近の空乏層幅は 1  $\mu\text{m}$  以下と狭く、CCE が高い領域はゲート近傍に限られていることが分かる。これに対してドレイン ( $V_{DS}$ ) およびゲート ( $V_{GS}$ ) にバイアスを印加した状態で CCE を評価した結果を図 3.1-13 に示す。

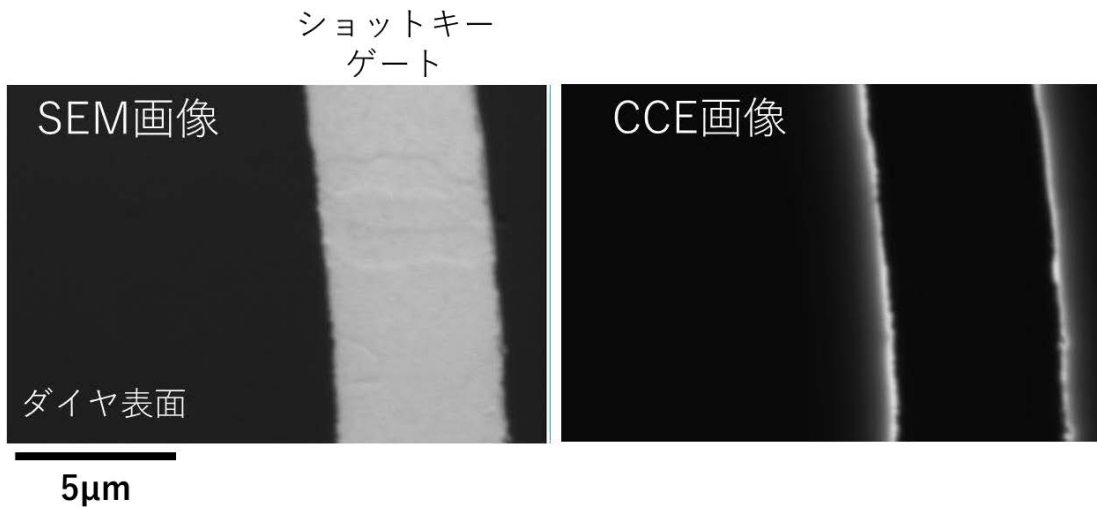


図 3.1-12 MESFET のゲートにおける CCE 評価とキャリア拡散長

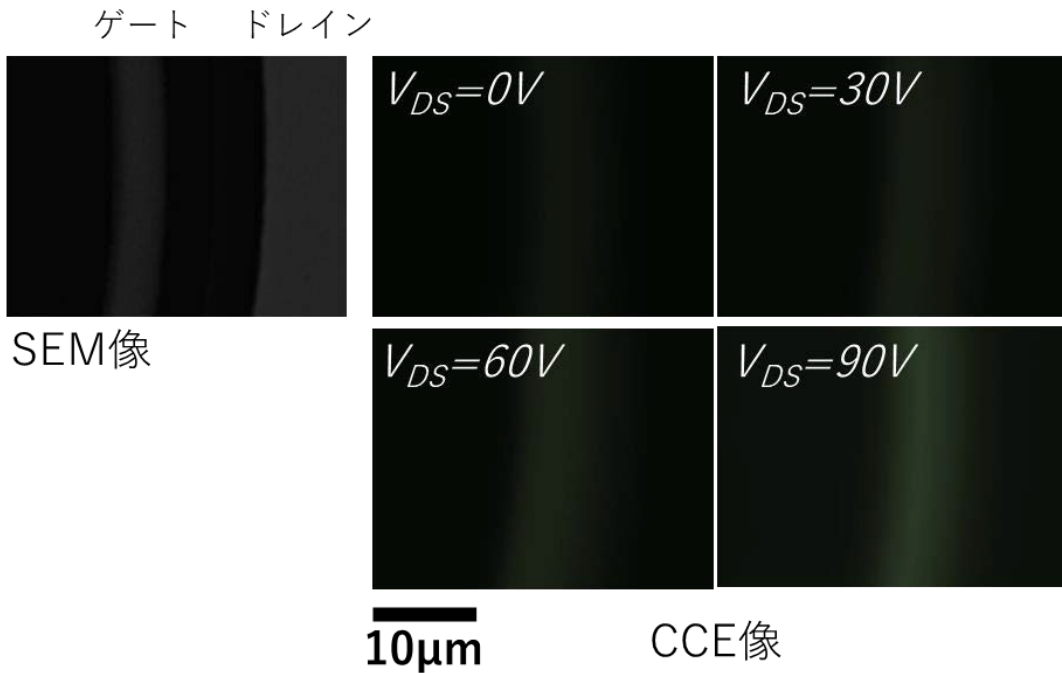


図 3.1-13  $V_{DS}$  印加状態における MESFET ゲート付近の SEM および CCE 像

$V_{DS}$  に依存して空乏層が伸び、これにより高 CCE 領域がドレイン側に広がっていることが分かる。 $V_{DS} > 60 \text{ V}$  では高 CCE 領域がドレインに到達しており、すべての領域で高 CCE が得られている。また生成キャリアの転送効率を評価するため、収集キャリア数の定量評価を行った。図 3.1-14 に加速電子線のエネルギーに対応した電荷収集電流の印加電圧依存性を示す。加速電子線のエネルギーが 10~20 kV の範囲では印加電圧 10 V 以下で収集電荷量が飽和しているが、加速電子線のエネルギーが 30 kV では 50 V 程度の印加電圧が必要である。これは加速電子線がダイヤモンドの深い位置に到達した場合、印加電圧が小さいと生成電荷の収集が行えないことを示している。一般に生成された電荷は電界が存在しない位置では拡散して再結合するため、生成電荷の収集に空乏層が必要であることを示している。

また、印加電圧 100 V 付近における電荷収集電流および電荷生成電流を比較した図を、図 3.1-15 に示す。

なお、電荷生成電流  $I_{e0}$  は以下の式(5)で求めた。

$$I_{e0} = \frac{I_{eb} \times V_a}{e_{ehp}} \quad \text{式(5)}$$

ここで、 $I_{eb}$  は加速電子線の電流、 $V_a$  は加速電子線のエネルギー、 $e_{ehp}$  は電子正孔対生成エネルギー (13.1 eV) である[4]。測定結果から電荷収集電流  $I_{eh}$  は電荷生成電流  $I_{e0}$  に対してほぼ 100%を示している。空乏層が十分に伸長していれば 100%に近い効率でゲート電荷転送できることが分かる。

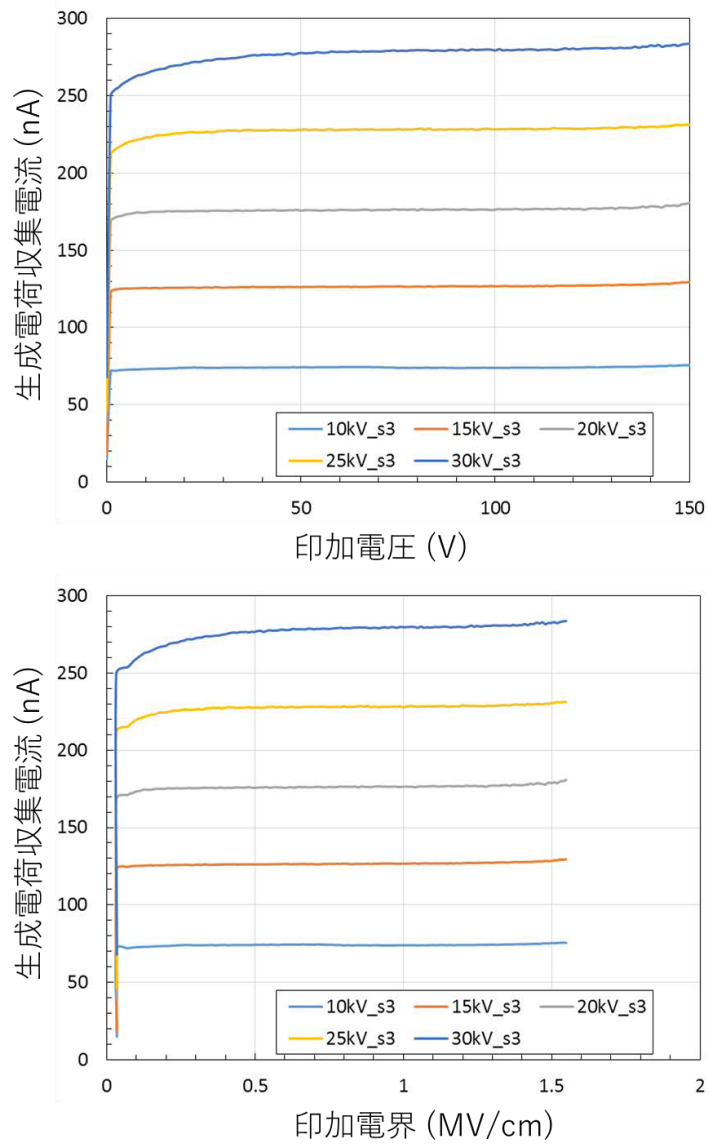


図 3.1-14 加速電子線生成電荷収集電流の印加電圧および電界依存性

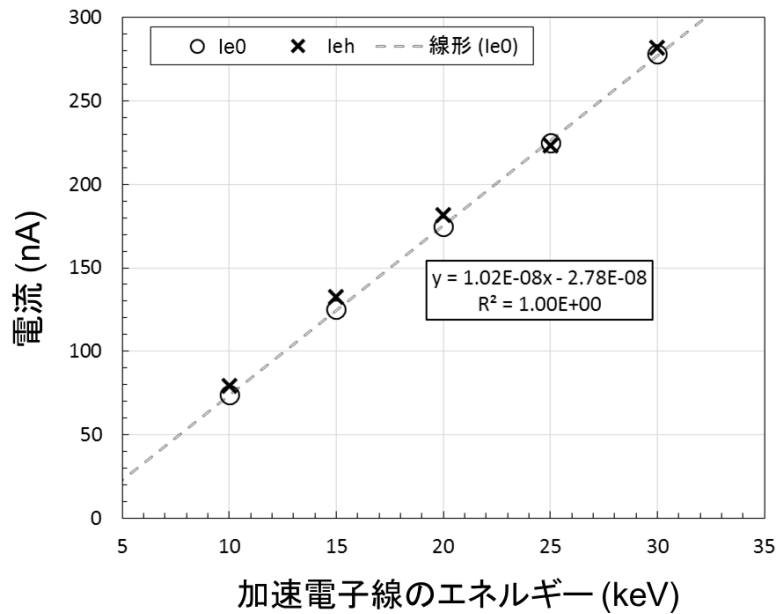


図 3.1-15 電荷生成電流と収集電流の加速電子線エネルギー依存性

マルチゲートダイヤモンドMESFETの動作性能は、上述の通り各チャネルにおけるゲート界面の品質やドーピング濃度の制御性に大きく依存するため、製造歩留まりが低い。これに対して耐放射線性が確認されているダイヤモンド RADDFET (Radiation-hardened diamond field-effect transistor) は性能がドーピング濃度に依存しないため高い歩留まりで動作が可能である[5]。この特徴を利用して RADDFET をマルチゲート化し、CCD 動作による電荷転送の実証を行った。素子の断面構造と電荷転送のモデルを図 3.1-16 に示す。

RADDFET は半絶縁性ダイヤモンド (001) に高純度エピ層を CVD 成長し、このエピ層に試作を行った。コンタクト領域には p+層を用いて低損失化をはかった。ゲート絶縁膜には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用い、耐放射線性を有する Ru をゲート金属とした。ゲートは G1 から G3 までの 3 相構造とし、ピクセル毎に結合する構造とした。なお、ピクセル数は 10 および 20 とした。

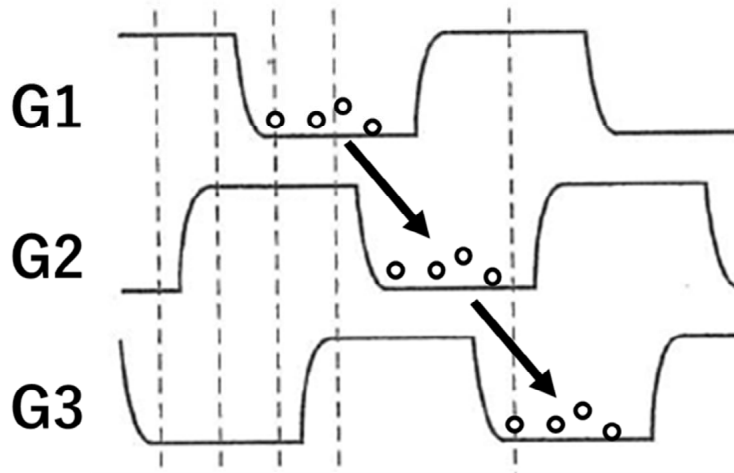
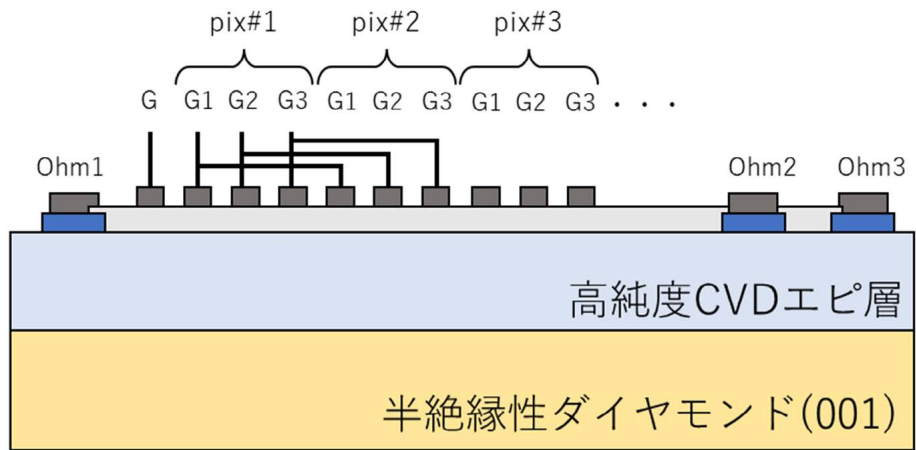


図 3.1-16 RADD FET CCD の断面構造とゲート電荷転送

図 3.1-17 に試作 CCD 素子の配置と顕微鏡像を示す。3 相構造のため 2 つのゲートは同一平面内にゲート配置が可能であるが、1 つは絶縁膜を介して多層配線とする必要があり、G1 と G3 で積層配線とした。20 ピクセル、10 ピクセルのどちらでもゲート間のリーク電流は小さく、十分に駆動が可能であることが分かった。

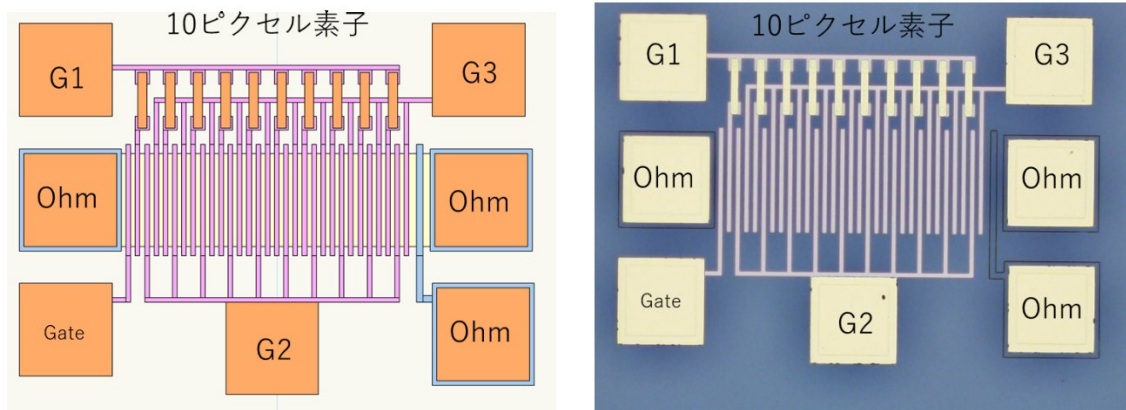


図 3.1-17 試作 CCD 素子の配置と顕微鏡像

20 ピクセル素子における G1 から G3 までのゲート駆動特性の例を図 3.1-18、図 3.1-19、図 3.1-20 に示す。駆動性能の測定条件として Input Gate および制御ゲート以外を開放状態とし対象のゲートの特性を評価した。閾値電圧は+2~3 V でありオフ電圧を 4 V に設定した。

電荷転送評価として Input Gate を+4 V に設定し、ソース電極に 1 kHz のパルスを入力することでマルチゲート RADDFET に電荷注入を行った。G1~G3 における各ゲート電極の電圧を+4 V、-2 V、12  $\mu$ s のパルスでデューティ比 50%で入力した。計測には可変ゲイン高速電流アンプ (DHPCA-100) を用い、-10 V の DC 電圧を印加した。計測結果を図 3.1-21 に示す。ソースに印加した電荷注入時に電荷転送特性が見られており、GaAs CCD における電荷転送[6] (図 3.1-22) と遜色ない結果が得られている。なおダイヤモンドにおいて CCD の動作確認に成功したのは世界初である。

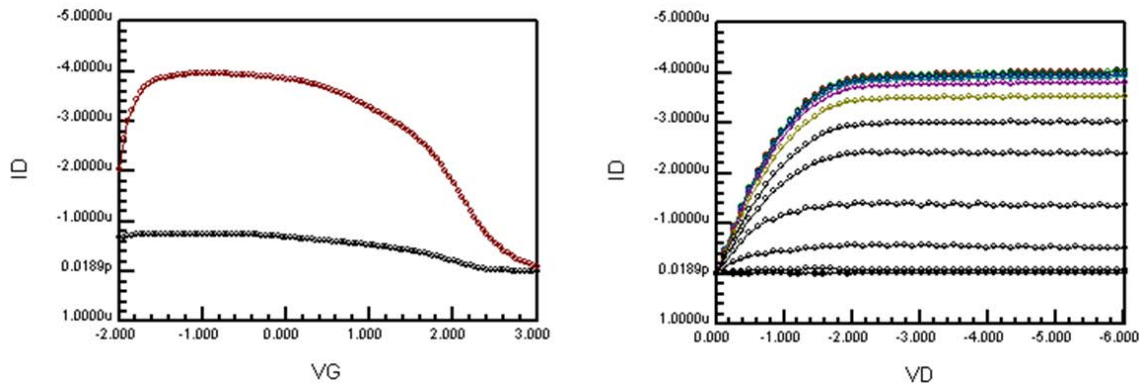


図 3.1-18 G1 におけるゲート駆動特性

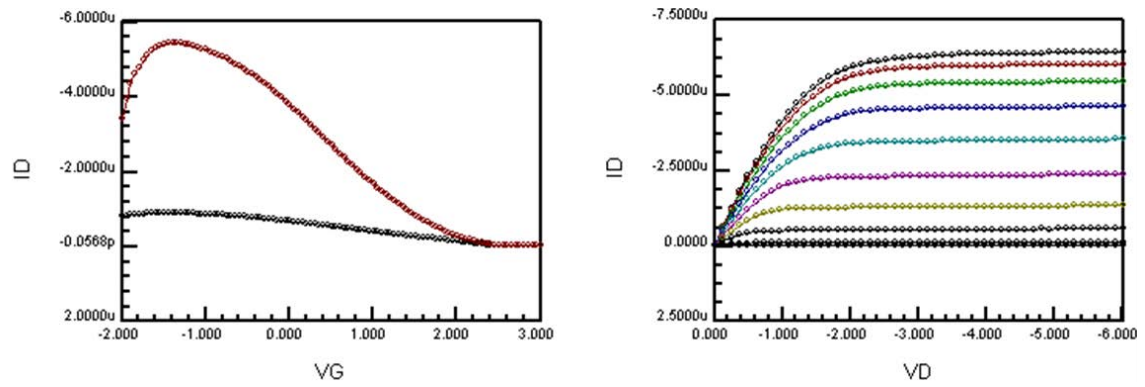


図 3.1-19 G2 におけるゲート駆動特性

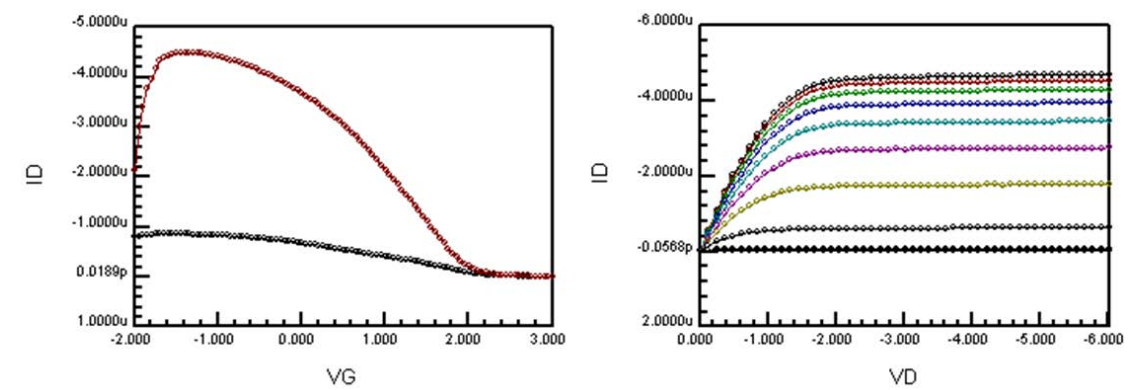


図 3.1-20 G3 におけるゲート駆動特性

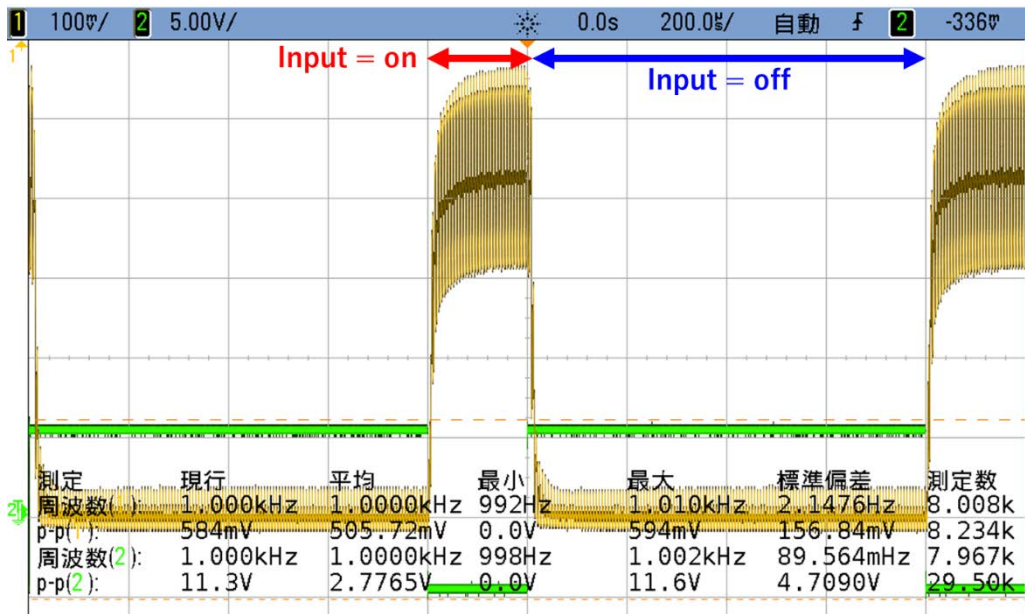


図 3.1-21 マルチゲート RADD FET CCD における電荷転送特性

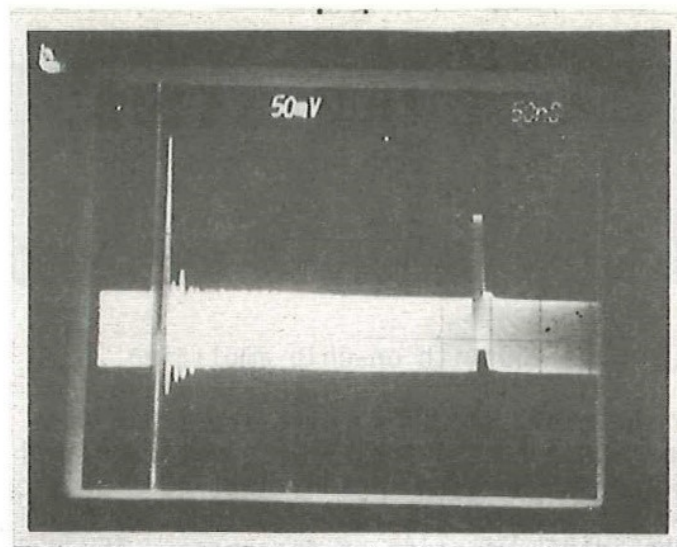


図 3.1-22 GaAs における電荷転送特性の参考例[6]



### 3.1.3 MOS ダイオードの試作と耐放射線性評価

一般に撮像素子はフォトダイオードに 3 つのノーマリオフ型 FET（主に Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor、以下、「MOSFET」と略す。）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 3.1-23 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 法で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+層と電氣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 SiO<sub>2</sub> 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)原子層堆積装置（Atomic Layer Deposition、以下、「ALD」と略す。）を用いてゲート絶縁膜となる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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。

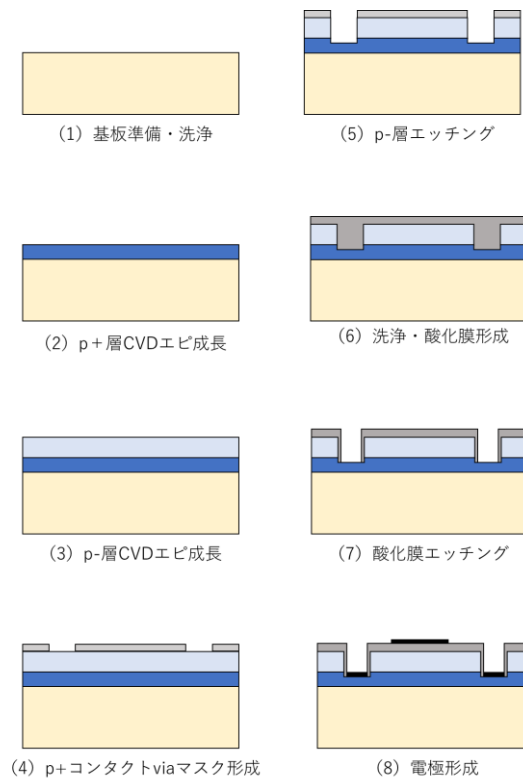


図 3.1-23 耐放試験用ダイヤモンド MOS ダイオードの作製プロセスフロー

図 3.1-24 に熱平衡状態におけるダイヤモンド MOS ダイオードにおける模式図を示す。ここで、 $E_c$ 、 $E_v$ 、 $E_f$  はそれぞれ伝導帯、価電子帯、フェルミ準位である。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）、負電圧が印加された場合にはバンドの曲がり小さくなる（順方向バイアス）。逆方向バイアスがさらに大きくなり、バンドの曲がりが大きくなると、p 型ダイヤモンド表面に反転電荷である電子が誘起される（反転状態）。実際は、ゲート絶縁膜中に存在する電荷や界面準位密度によってフラットバンド電圧（ダイヤモンド結晶中に電界が存在していない状態）が変化し、MOS ダイオードの閾値電圧が変化する場合がある。

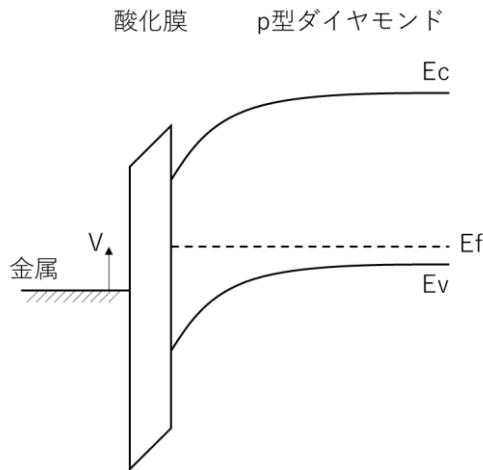


図 3.1-24 ダイヤモンド MOS ダイオードのバンド構造模式図

図 3.1-25 に順方向バイアス下での電流電圧特性を、図 3.1-26 に逆方向バイアス下での電流電圧特性を示す。 $\pm 2\text{ V}$  の範囲では最大で  $3 \times 10^{-13}\text{ A}$  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分かる。順方向バイアス下では  $-1\text{ V}$  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。

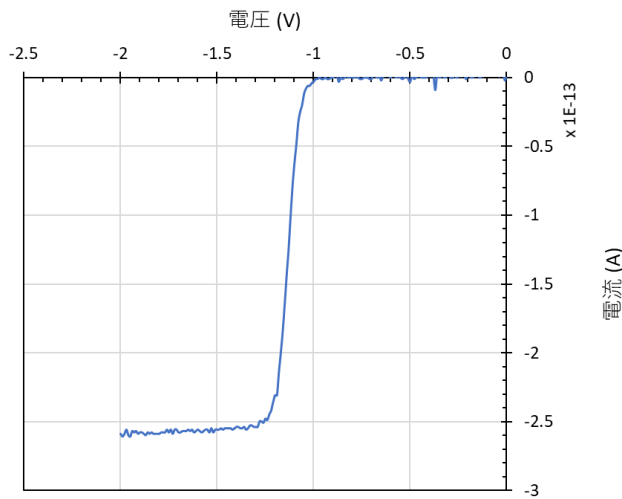


図 3.1-25 ダイヤモンド MOS ダイオードの順方向バイアス下での電流電圧特性

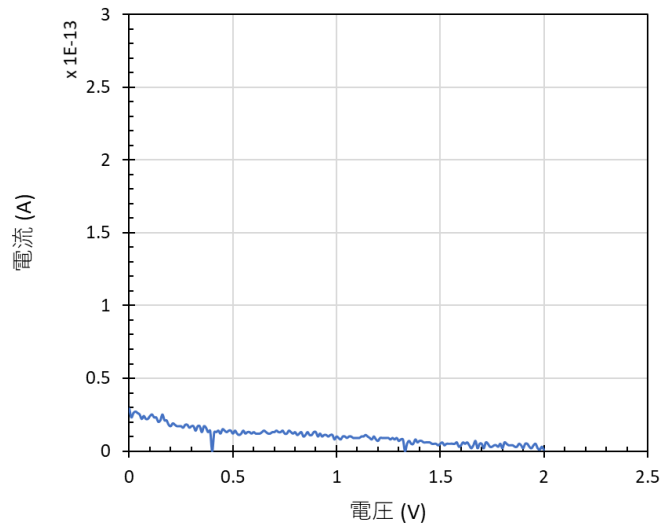


図 3.1-26 ダイヤモンド MOS ダイオードの逆方向バイアス下での電流電圧特性

図 3.1-27 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。

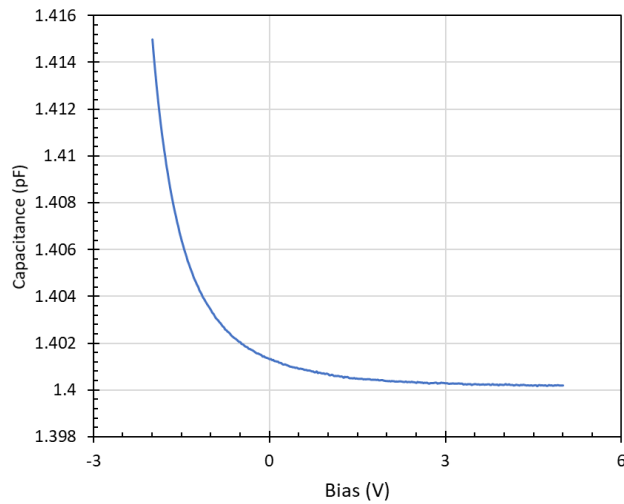


図 3.1-27 ダイヤモンド MOS ダイオードの CV 特性

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 3.1-28 に X 線照射時のデバイス写真を示す。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(6)を用いて計算した。

$$\frac{OD_0 - OD_a}{k} \times \frac{0.125}{t} \times f = \text{吸収線量} \quad \text{式(6)}$$

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。

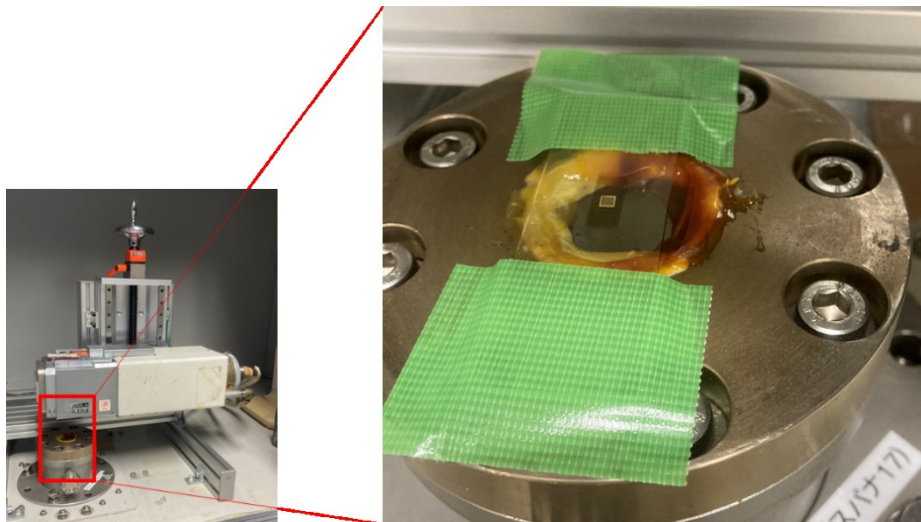


図 3.1-28 Cr 特性 X 線照射装置による X 線照射環境と実際のデバイスの設置状況（照射後）

X 線照射の前後の様子を図 3.1-29 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分かる。X 線照射実験はクリーンルーム環境下ではないため、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し生じていることが考えられ、それにより大気中のパーティクルが表面に付着した可能性がある。

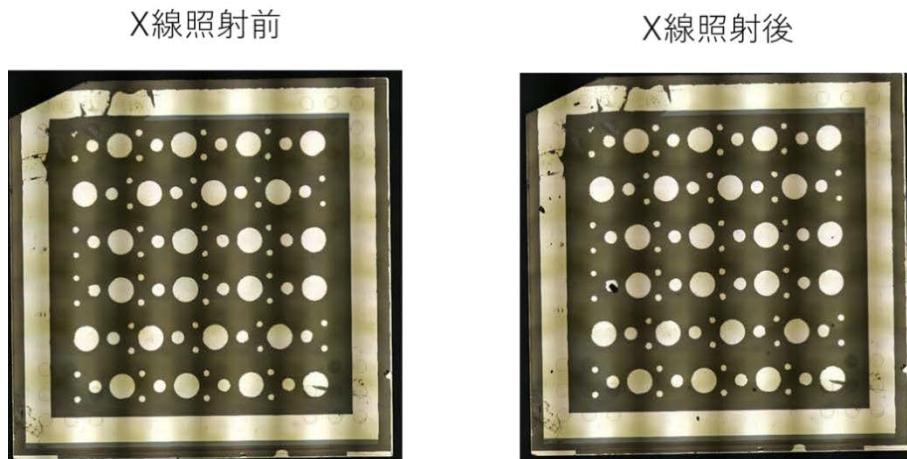


図 3.1-29 ダイヤモンド MOS ダイオードの照射前後の様子

図 3.1-30 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（数十 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 3.1-31 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 3.1-32 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  $2.2 \times 10^{-11}$  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%程度と非常に小さいことが分かる。

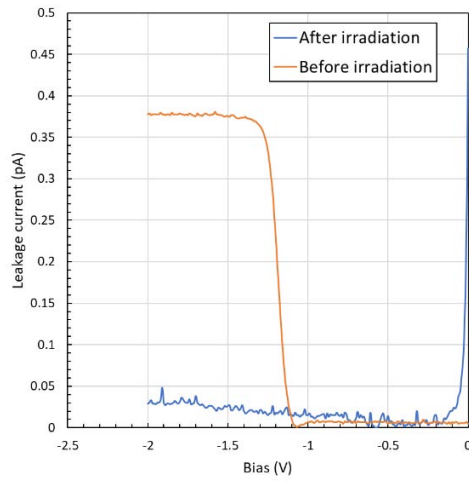


図 3.1-30 順方向バイアス下におけるリーク電流特性の比較

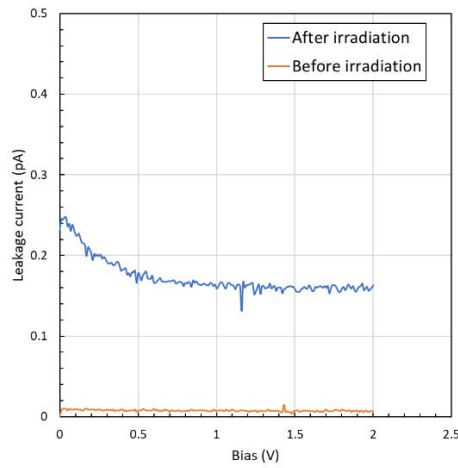


図 3.1-31 逆方向バイアス下におけるリーク電流特性の比較

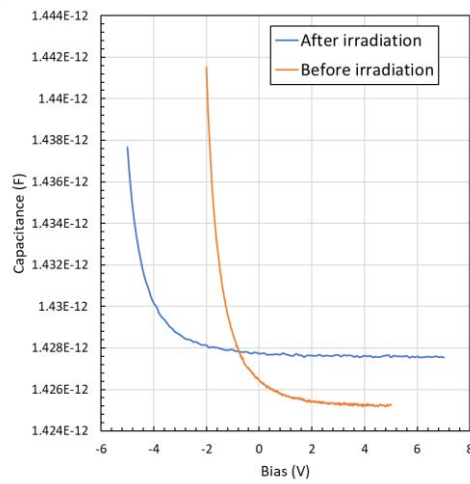


図 3.1-32 照射前後における CV 特性の比較

水素終端ダイヤモンドチャンネル構造を有するダイヤモンド MOSFET の静特性および X 線照射後の特性変化を図 3.1-33 に示す。水素終端ダイヤモンドチャンネルは、p-ドリフト層状に形成した。ソース・ドレイン直下はコンタクト抵抗を削減するために p+層を選択成長させた。尚、この p+層の抵抗率は X 線照射 500 kGy まで抵抗値が変化しないことを確認している[7]。ゲート絶縁膜には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を採用し、450 °Cで ALD にて形成した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚は 83 nm であった。その後、ソース・ドレイン、ゲート電極として Ru 電極を形成した。ゲート長およびゲート幅はそれぞれ 5、8 μm であった。

図 3.1-33 に、(a)X 線照射前、(b)10 kGy、(c)100 kGy、(d)1 MGy 照射後の FET の静特性を示す。全ての特性において明確なピンチオフ特性が確認でき、トランジスタの飽和領域まで明瞭に観測ができています。X 線照射前と 10 kGy 以降の照射時では、初期変動が確認された。原因は明らかではないが、X 線照射によりパッシベーション層およびダイヤモンドと絶縁層界面に固定電荷が誘起され、初期変動を引き起こしたと推測される。10 kGy 照射後以降はソース・ドレイン電流、相互コンダクタンス、閾値電圧の変動はわずかであり、ある一定の値を取ることが分かった。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[8]。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[9]、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、水素終端表面チャンネルの MOSFET 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[5]。

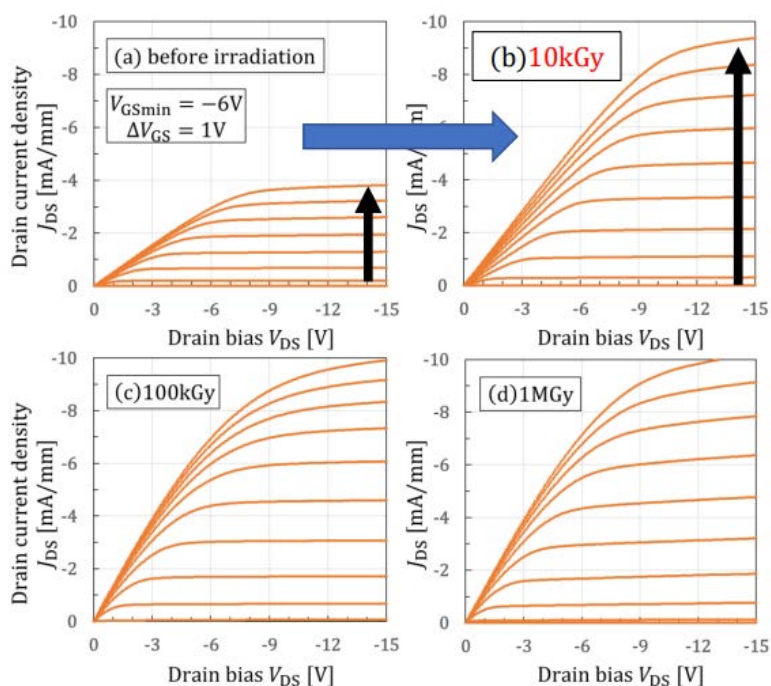


図 3.1-33 ダイヤモンド MOSFET の X 線照射前後の静特性

#### 3.1.4 まとめ

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した。まず、p 型ダイヤモンド半導体を基としたマルチゲートアレイ型の MESFET を作製し、静特性を評価した。マルチゲート MESFET は全てのゲート電極で、ソース・ドレイン電流の遮断と明確なピンチオフ特性が見られ、FET の基本動作を確認した。次に耐放射線性が確認されたマルチゲートの FET 構造を利用し、電荷注入による CCD 動作を評価した。ソース電極に 1 kHz のパルスを入力することでマルチゲート構造の FET に電荷注入を行い、その結果、過去に報告されている GaAs CCD における電荷転送と遜色ない結果が得られた。ダイヤモンド FET で CCD 動作を観測したのは、世界で初めてである。また、CMOS イメージセンサの実現を視野に入れた、耐放射線 MOS ダイオードの試作においては、X 線照射前後の劣化特性を評価した。僅かなリーク電流の上昇と容量の変動を確認したが、10~11 桁程度の素子電流/リーク電流比が得られることが明らかとなり、FET 動作には大きな影響を及ぼさないことが明らかとなった。



## 3.2 ダイヤモンド有感層の開発と評価

### 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“ソーラーブラインド型光検出器”として機能する[10][11]。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。

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 ( $E_c$ ) 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、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。

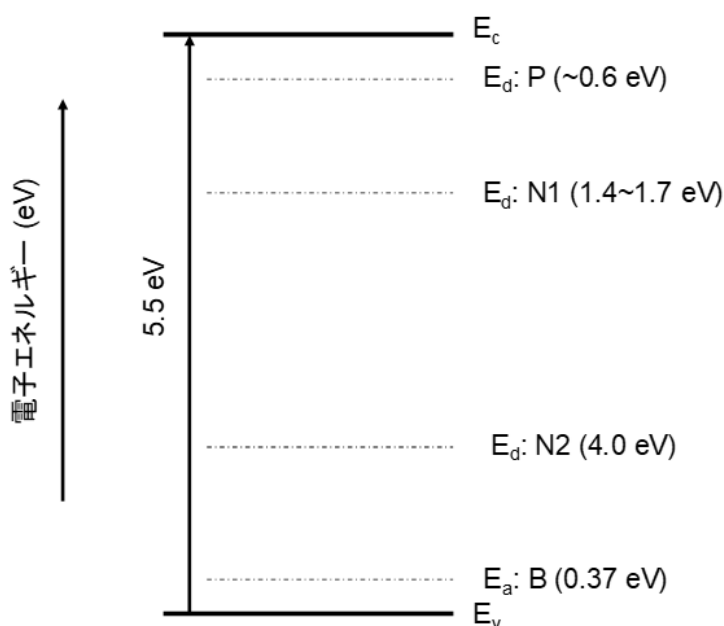


図 3.2-1 ダイヤモンドのバンドギャップ内に形成される中性不純物準位のエネルギー位置  
 $E_c$  : 伝導帯、 $E_v$  : 価電子帯、 $E_d$  : ドナー準位、 $E_a$  : アクセプタ準位

## 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  $\mu\text{m/h}$  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。) ロッキ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。低濃度ドープ結晶 (100218) では、XRD 半値全幅は 83 秒、中濃度、高濃度ドープ結晶では、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 ドープ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 ( $\mu\text{m/h}$ )	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、2 次イオン質量分析法 (Secondary-ion mass spectrometry、以下、「SIMS」と略す。) 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  $\mu\text{m}$  までの深さを元素分析した。

## [SIMS 測定条件]

測定装置 : CAMECA IMS-7f

1 次イオン種 : Cs+

1 次加速電圧 : 15.0 kV

検出領域 : 30 ( $\mu\text{m}\phi$ )

測定精度 :  $\pm 40\%$  ( $2\sigma$ )

SIMS 測定の結果、膜中の N 濃度は、 $10^{17}\sim 2\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  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、 $10^{18}\sim 4\times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  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<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 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。

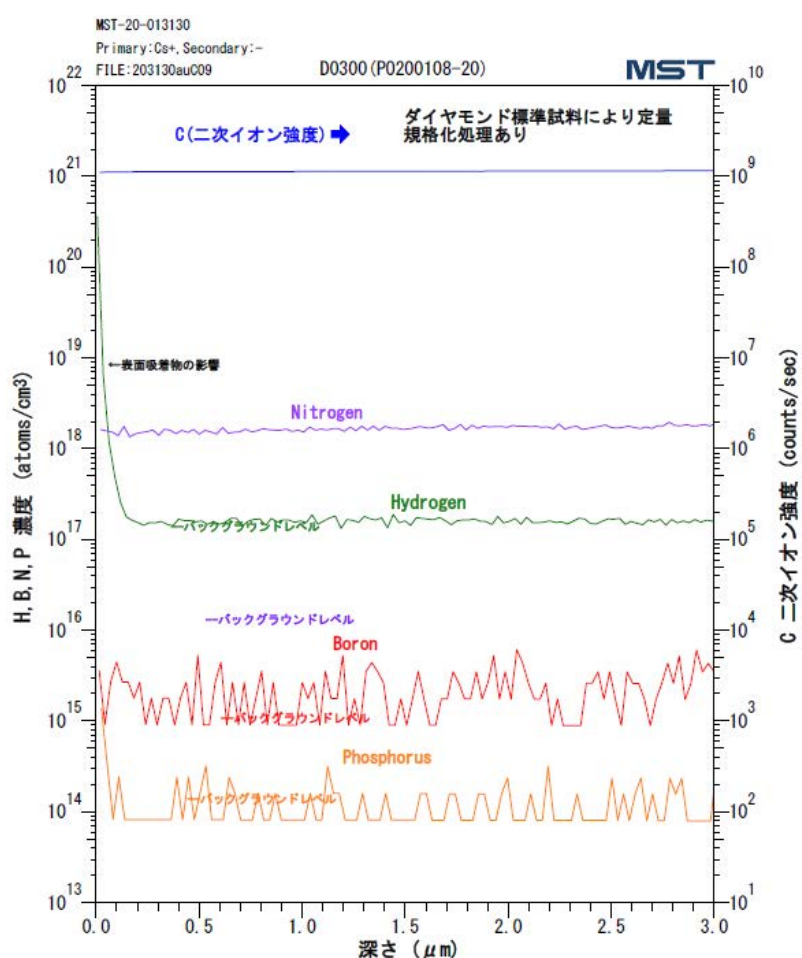


図 3.2-2 低速成長条件で成長した N ドープダイヤモンド薄膜の典型的な SIMS スペクトル

### 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圧基板上に成膜した。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 ( $\text{PH}_3$ ) 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 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、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  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  $10^{17} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  までの広域な濃度制御を達成した。 $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  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、 $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  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。

結晶評価はカソードルミネッセンス (以下、「CL」と略す。) 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ピングダイヤモンド薄膜から検出される CL 法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、リンドーピング薄膜からの発光帯ではない。低濃度ドーピング試料において、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、高濃度ドーピング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。リンドーピング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。

以上のように、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 ドープ試料ともに  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上の不純物ドーピングを達成した。また、P ドープ試料に関しては、幅広い不純物濃度域の制御に成功した。

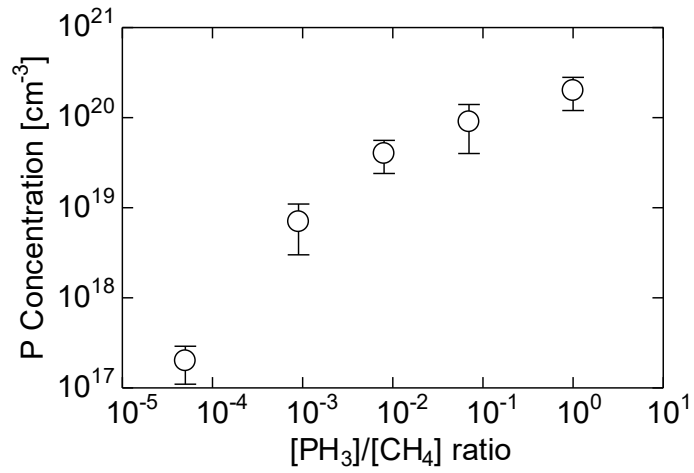


図 3.2-3 気相中ホスフィン流量比に対する取り込まれたリン濃度の関係

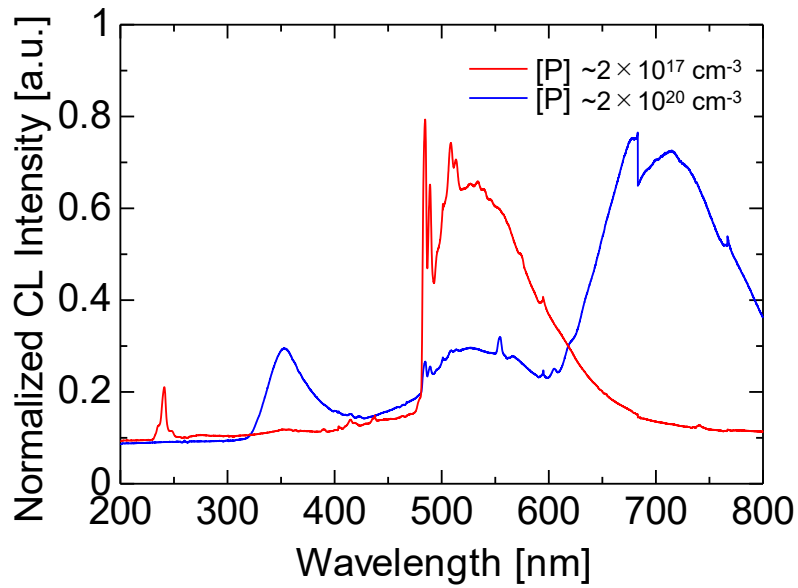


図 3.2-4 典型的なリンドーパダイヤモンド薄膜から検出される  
CL 法スペクトル  
測定温度：80 K、赤線：リン濃度 $\sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、青線： $\sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

## 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（以下、「XPS」と略す。）、フーリエ赤外分光光度計（以下、「FTIR」と略す。）、CL法及びラマン分光法が用いられている。有感受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ことができるため、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法は、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[12]。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、 $1332\text{ cm}^{-1}$  付近にダイヤモンドに起因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 ( $\text{NV}^0$ ) による蛍光が観測された。この  $\text{NV}^0$  の発光強度 ( $I_{\text{NV}^0}$ ) とダイヤモンドピークの強度 ( $I_{\text{dia}}$ ) 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[13]。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、 $I_{\text{NV}^0}/I_{\text{dia}}$  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。

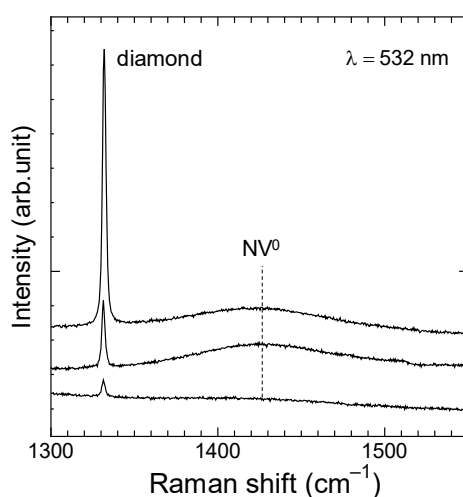


図 3.2-5 N ドープダイヤモンド結晶のラマンスペクトル  
レーザの波長は、Nd : YAG 第 2 高調波 532 nm を用いた。

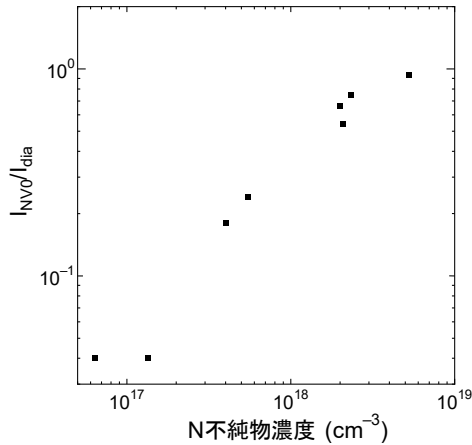


図 3.2-6 ダイヤモンドラマンピーク NV 蛍光強度と N 不純物濃度の関係

合成した P ドープ膜に対して、光量及び波長に対する感応性を評価した。図 3.2-7 に、P ドープ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結果、図 3.2-8 に、光検出能の P 濃度依存性（印加電圧は 5 V）を示す。P ドープ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 ( $I_{\text{dark}}$ ) の変化が観測された。低 P ドープ試料では 10 V 印加時の  $I_{\text{dark}}$  は  $2 \times 10^{-11}$  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、 $7 \times 10^{-6}$  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。

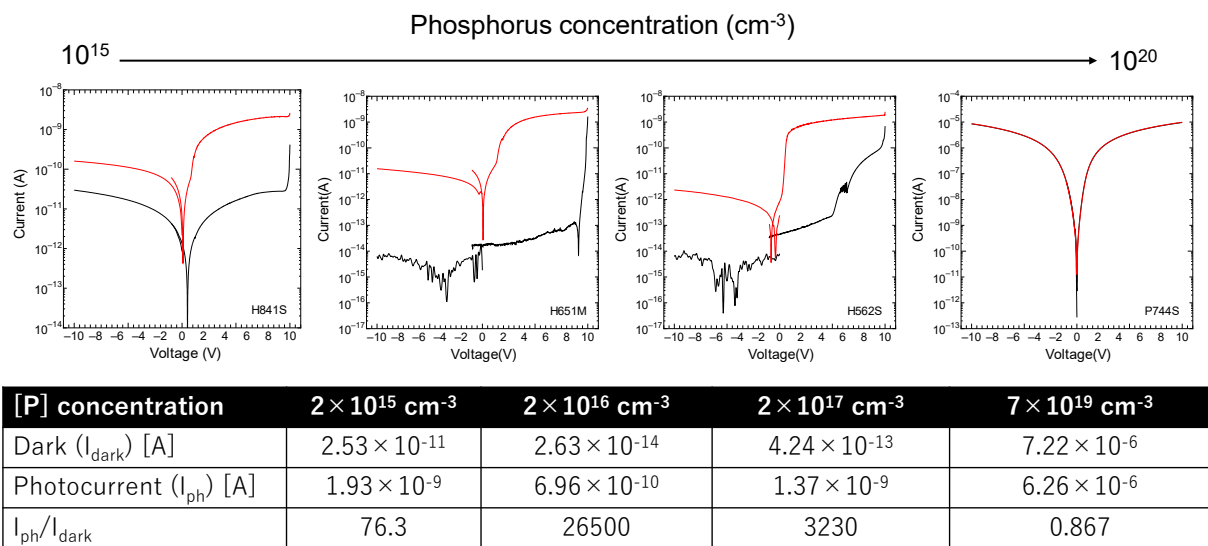


図 3.2-7 P ドープ濃度の異なるダイヤモンド試料における可視光感応性評価結果



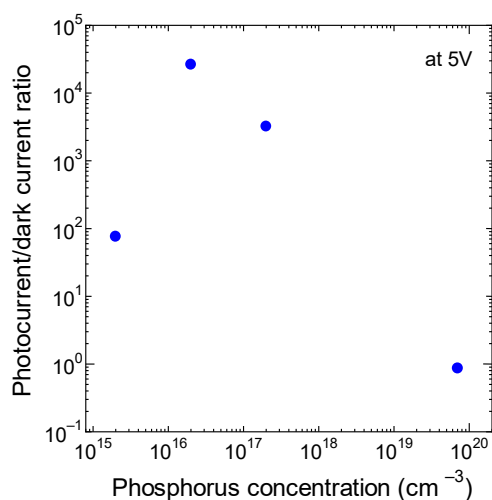


図 3.2-8 光検出能の P 濃度依存性  
(印加電圧は 5 V)

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。白色 X 線照射実験は、公益財団法人佐賀県産業振興機構 九州シンクロトン光研究センター（以下、「SAGA-LS」と略す。）のビームライン (BL) 09 で行った。図 3.2-9 に、SAGA-LS が HP 上で公開している BL09 の白色 X 線スペクトルを示す。照射実験の際の様子を 3.2-10 に示す。この実験では、ビームサイズ 400×14 mm、ダイヤモンド結晶における平均の吸収線量は 2.5 MGy/h の条件で X 線を照射した。

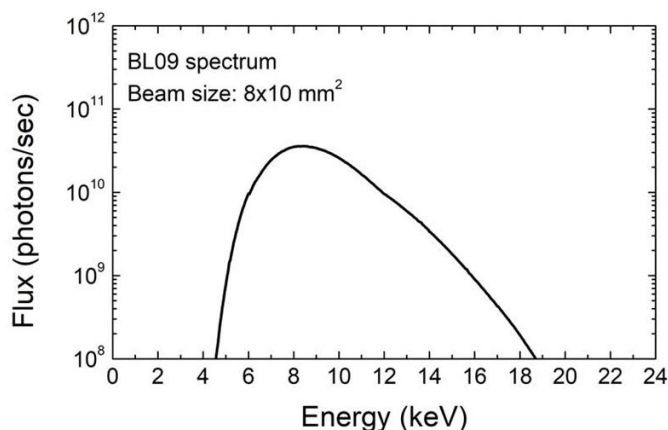


図 3.2-9 SAGA-LS BL09 の白色 X 線スペクトル  
引用 : <https://www.saga-ls.jp/main/448.html#gsc.tab=0>

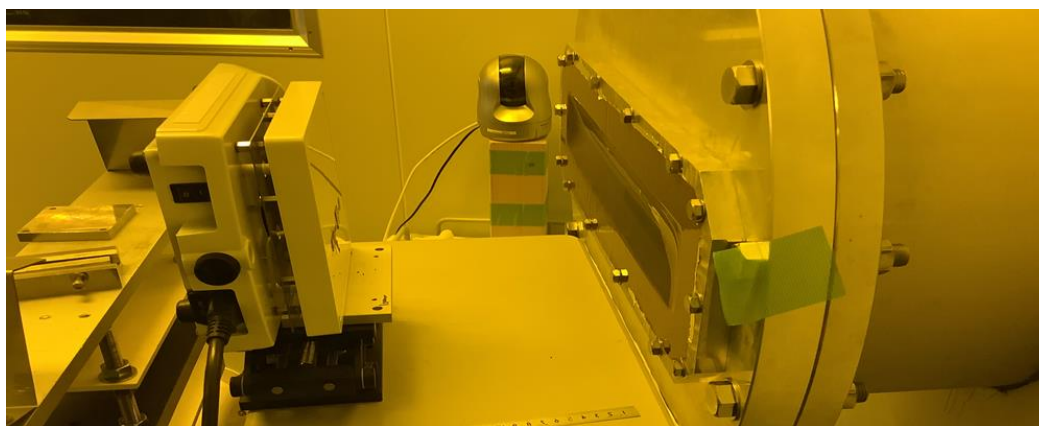


図 3.2-10 SAGA-LS BL09 での放射線照射実験の様子

まず、高純度ダイヤモンド単結晶 IIa (100) 基板を用いて、X 線照射に対する結晶構造変化（照射損傷）を X 線トポグラフィ法により評価した。X 線トポグラフィ法とは、結晶と X 線の相互作用によって生じる回折現象を利用して、単結晶内部の欠陥・転移・歪み等の分布や形状などを 2 次元マッピング画像として観察する欠陥評価法である[14]。Si や SiC、ダイヤモンド等の単結晶の欠陥構造を視覚的に評価することが可能である。欠陥形状、導入方法などが定量的に分かるため、欠陥種類の分類・同定をすることができる。結晶内に欠陥がある場合、欠陥の付近において、結晶構造の歪みにより回折条件が崩れ、増大した回折 X 線強度が XRT 画像上の色の濃度を濃くすることで、欠陥の形状や分布を観察することができる。

実験・測定に利用した SAGA-LS BL09 では、白色 X 線と単色 X 線 (5~20 keV) を選択でき、さらに透過ラウエ配置と反射ブラッグ配置に対応が可能である。白色 X 線は、多くの回折を一度に観察でき、素性不明でも同定が可能であることや、実験調整が簡単で撮影も短いといった利点がある。一方、像の鮮明さや、試料の大きさによっては回折同士が重なってしまうなどの欠点もある。単色 X 線の場合、像が鮮明で高解像であり、結晶面の反りが分かるという利点があるが、実験調整に手間がかかり、撮影にかかる時間も長いという欠点がある。透過ラウエ配置では試料厚さ分の欠陥全てを捉えることができ、反射ブラッグ配置では表面から数~数十  $\mu\text{m}$  の深さの欠陥構造情報を観察できる。

図 3.2-11 に、白色 X 線を照射したダイヤモンド基板の X 線トポグラフィ像を示す。X 線トポグラフィ法によって転位の導入挙動を評価した。それぞれ、(a)0、(b)2.5、(c)5.0、(d)7.5、(e)10.0 MGy 照射後の X 線トポグラフィ像であり、(f)はさらに 300 °C加熱中に 2.5 MGy (累計 12.5 MGy) 照射したものである。回折面は 113 であった。10 MGy 照射後も、ダイヤモンド結晶中には転位導入等による結晶性劣化は見られず、高い放射線耐性を有していることを確認した。

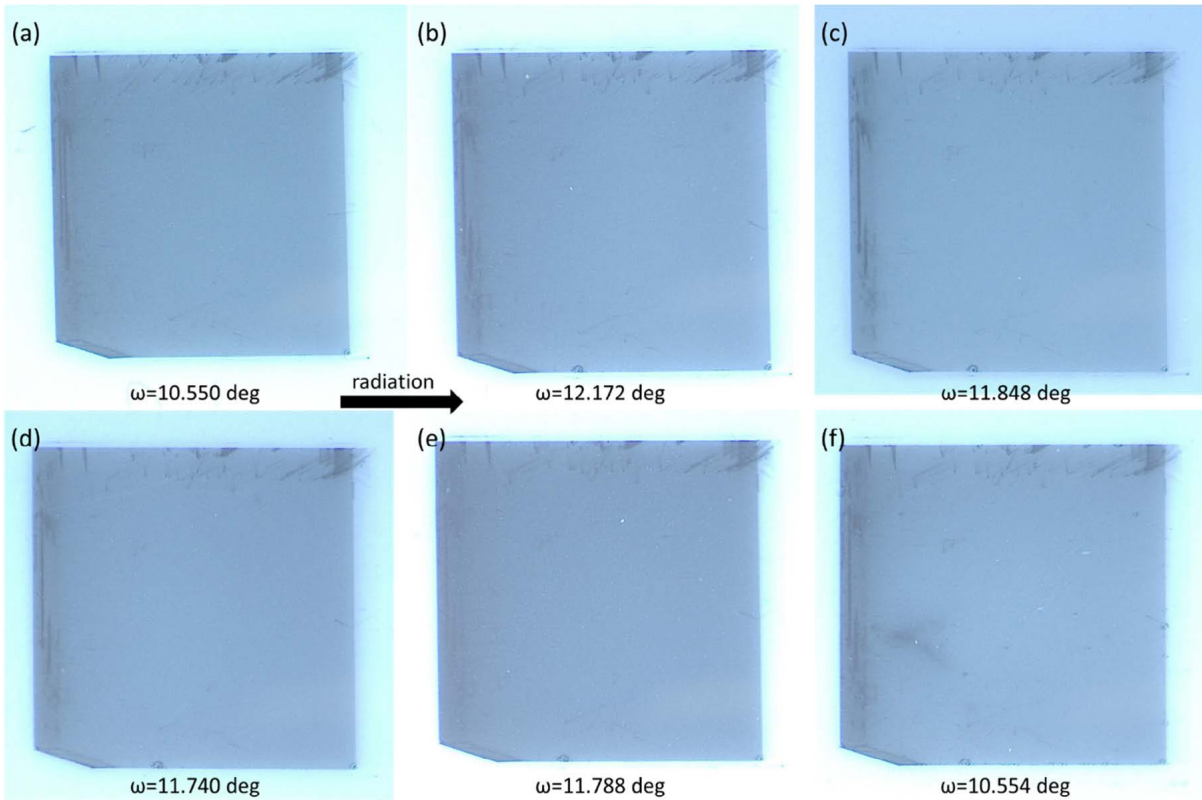


図 3.2-11 ダイヤモンドIIa 基板における放射線照射による変異損傷評価

X 線照射前後でのダイヤモンドフォトディテクターの特性変化を調べるために、SAGA-LS BL09 にて、高輝度白色 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、線量率 700 Gy/s で X 線を照射した。トータルドーズは 2.5 MGy であった。

図 3.2-12 に、ダイヤモンドフォトディテクターの X 線照射前後の I-V 特性を示す。X 線照射後に関わらず、Light intensity (以下、「LI」と略す。) 100 (照度：約 1350 mW/cm<sup>2</sup>) の時で約  $5 \times 10^{-10}$  A、LI5 (照度：約 135 mW/cm<sup>2</sup>) の時で約  $5 \times 10^{-11}$  A の光電流が得られ、X 線照射前後で変化がないことを確認した。光電流/暗電流比は、3 桁から 4 桁程度維持しており、光検出器として高い耐放射線性があることが分かった。また、P ドープダイヤモンド試料においても同様の X 線耐性を確認し、暗電流と光電流ともに変化が見られなかったことから、ダイヤモンドデバイスの高い安定動作性が確認された。

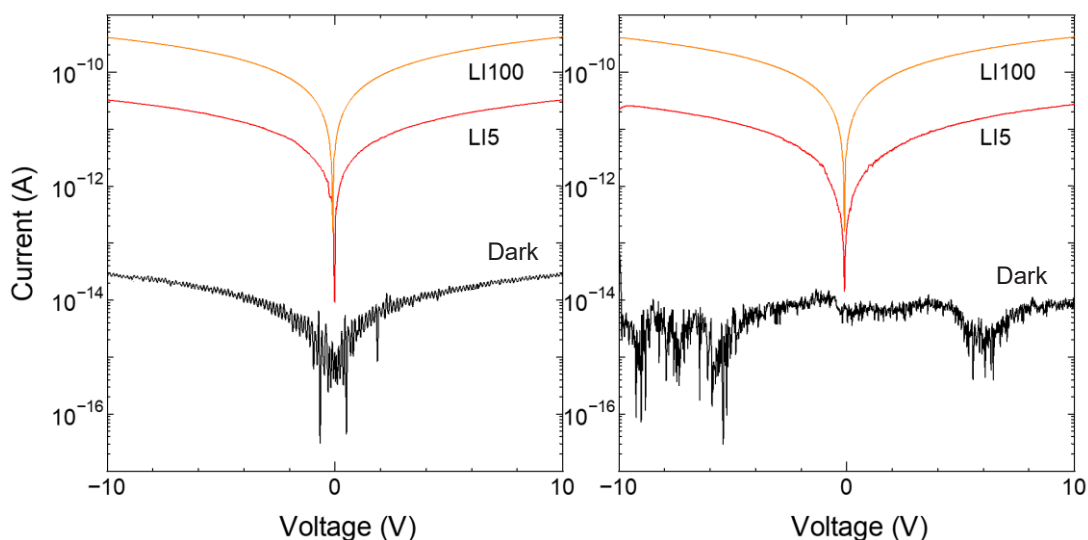


図 3.2-12 P ドープ/N ドープダイヤモンド結晶における X 線照射前後の I-V 特性  
左図：放射線照射前、右図：放射線照射後

次に、N ドープダイヤモンド結晶の可視光応答を評価した。N ドープ試料は、P ドープ同様に n 型のキャリア伝導を示すが、ドナーレベルが 1.7 eV（もしくは 1.4 eV）と深いため、室温での活性化率が極めて小さい。そのため、ダイヤモンド/電極界面に存在する大きな接触抵抗の影響により、フォトキャリアの回収が大きく妨げられることが予想された。本研究では、レーザーイオン注入による局所高濃度ドーピング技術を用い、界面接触抵抗の低減によるフォトキャリアの回収効率の向上を試みた。図 3.2-13 にレーザーイオン注入表面の電気伝導性を示す。レーザードーピング法により、N ドープダイヤモンド基板上に局所高濃度化が可能となった。表面から数十 nm 近傍に  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上の高濃度 P ドープが実現しており、2 端子間の導電性は、約  $10^{11}$  倍向上が見られた。また、レーザードーピングの条件により、導電性が約 1 桁変化することを確認した[15]。

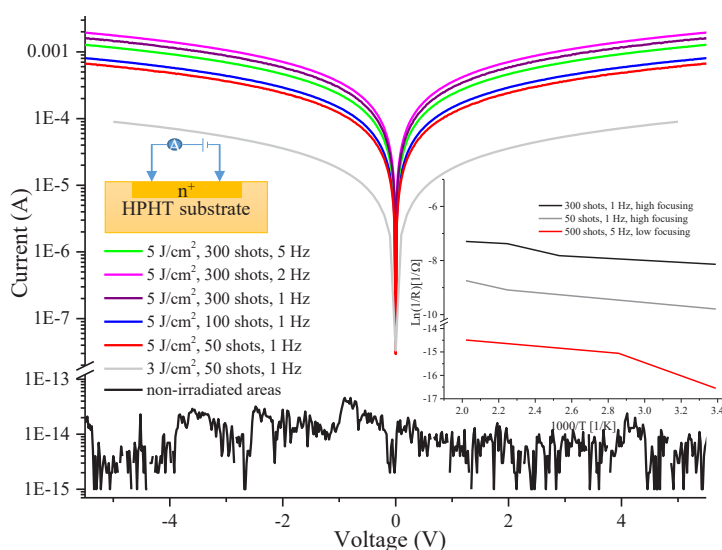


図 3.2-13 レーザーイオン注入による局所高濃度ドーピングの実験概略図と電気伝導特性

図 3.2-14 に、局所高濃度ドーピング後の可視光感応性評価結果を示す。N ドープ結晶上に局所高濃度 P ドープ領域を作製し、可視光に対する応答を評価した。N ドープ結晶上に直接コンタクトを設けた場合、10 V 印加時における光電流／暗電流比が  $10^2$  程度であったのに対し、局所高濃度ドーピング端子を形成後は、光電流／暗電流比が  $10^5$  程度にまで向上した。これは、局所ドーピングにより界面障壁が小さくなり、フォトキャリアの回収効率が大きく向上したことを意味している。

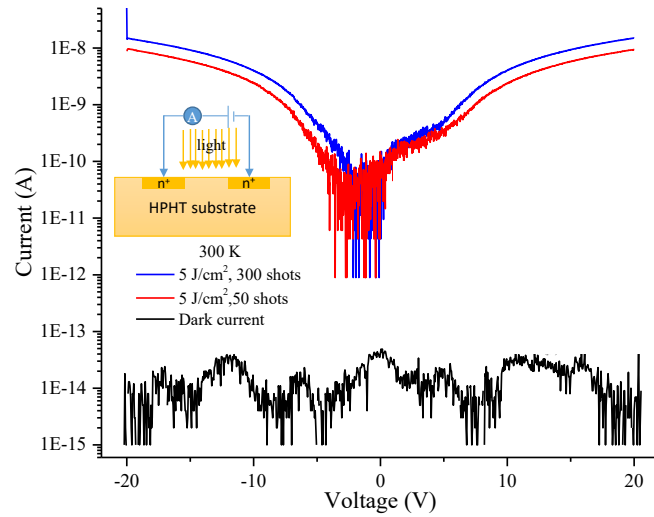


図 3.2-14 局所高濃度ドーピング後の可視光感応性評価

### 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 3.2-15 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  $\mu\text{m}$  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 3.2-16 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、LI5 (照度: 約 135  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) の照射で約 50 pA、LI100 (照度: 約 1350  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) 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 P ドープ/N 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。

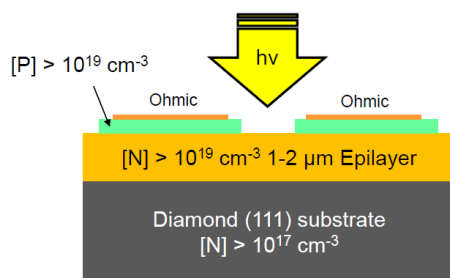


図 3.2-15 P ドープ/N ドープ積層感応膜構造の素子概略図

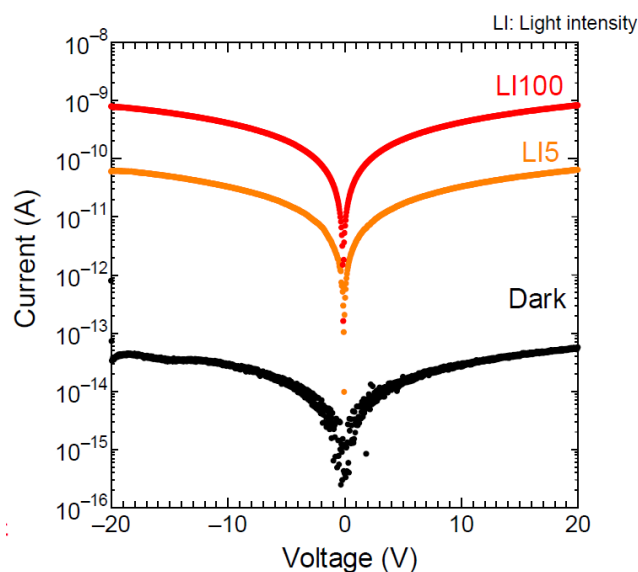


図 3.2-16 P ドープ/N ドープ積層感応膜構造の可視光フォトレスポンス特性

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 3.2-17 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。黒線がサンプル A、青線がサンプル B、赤線がサンプル C の光応答特性である。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、電流伝導機構の解析から、P ドープと N ドープ界面に n 型-n 型接合に起因する微小なキャリア障壁が生じていることが判明したが、ドーピング濃度の最適化により、フォトキャリアの収集効率への影響を極小化できることが分かった。

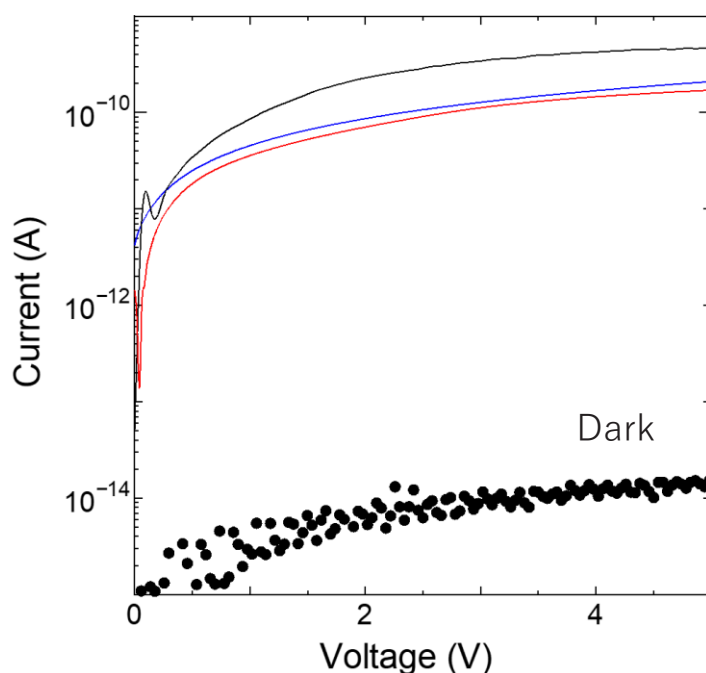


図 3.2-17 異なる不純物濃度を有する積層感応膜構造の可視光フォトレスポンス特性

図 3.2-18 に、P ドープ/N ドープダイヤモンド試料における温度による光応答性の変化を示す。基板温度をそれぞれ室温 (RT)、50 °C、100 °C、150 °C、200 °C、250 °Cに設定し、可視光未照射または照射下で I-V 測定を行った。室温における、LI 100 の可視光を照射したときに得られる光電流は  $1 \times 10^{-9}$  A 程度であり、可視光未照射時において得られる暗電流  $1 \times 10^{-12}$  A と比べて 3 桁ほどの光/暗電流比が得られた。また、基板温度を 50 °C、100 °C、150 °C、200 °C、250 °Cに設定したとき、LI 100 の可視光照射下で得られる光電流は  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-10}$  A 程度であり、可視光未照射時において得られる暗電流は  $1 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-14}$  A 程度であった。いずれの温度条件下であってもおおよそ 3 桁程度の光/暗電流比が得られており、250 °C程度 of 環境下における高温特性を示している。



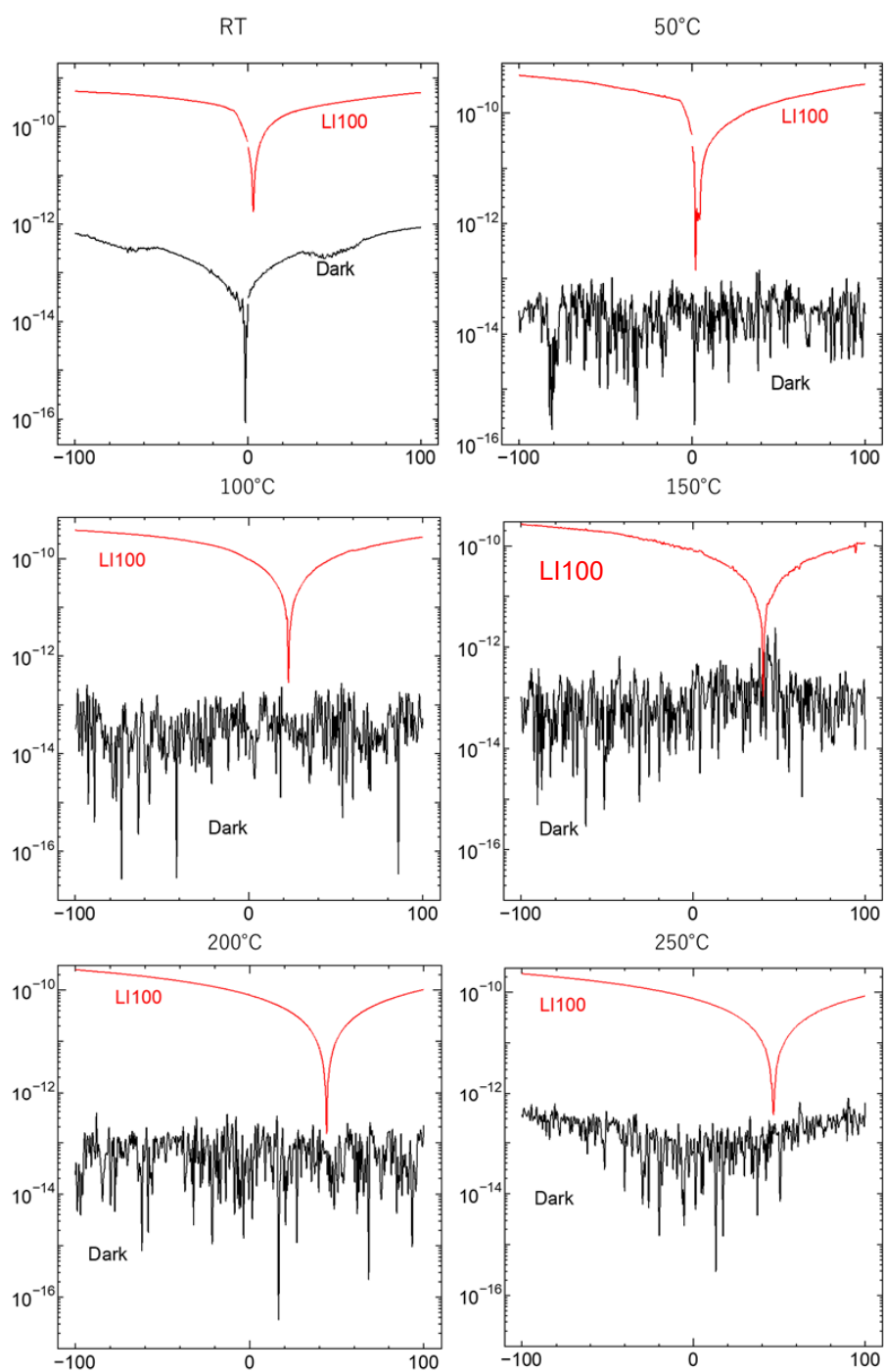


図 3.2-18 P ドープ/N ドープダイヤモンド試料における温度による光応答性の変化

### 3.2.4 まとめ

フォトディテクターの有感部に堅牢性の高いダイヤモンドを採用し、前節 3.1 で論じた CCD 動作を組み合わせることができれば、高温・放射線照射環境下で動作するオールダイヤモンド製の撮像素子が実現する。本節 3.2 では、ダイヤモンドへの可視光感度の付与と、光検出能の評価に取り組んだ。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た。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。まず CVD 法によって高品質な不純物ドーピング結晶を成長させ、それぞれの N、P ドーピング濃度において Xe ランプ照射時の可視光感応性を評価した。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最大  $10^4$  程度変化することを確認し、さらにその特性が X 線照射および 300 °C 加熱の複合環境においても劣化しないことを確認した。また、光キャリア取り出し部に局所的にレーザー照射による極浅ドーピング層を設けることによって、光取り出し効率が大幅に向上することを確認した。

### 3.3 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（CLADS）等およ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。

#### (1) キックオフ会議

開催日：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

#### (2) PO フォロー会議

開催日：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（以下、「原安協」と略す。）

会議の内容：山本 PO 及び原安協への令和元年度契約に関する研究進捗報告

#### (3) PO との技術討論

開催日：令和 2 年 1 月 20 日

場所：オンライン

会議の内容：山本 PO と今後の研究展開についてご説明及び討論

#### (4) 技術会議

開催日：令和 3 年 3 月 15 日

場所：静岡大学浜松キャンパス

会議の内容：耐放射線性カメラ開発研究者と技術検討会

#### (5) PO フォロー会議

開催日：令和 3 年 3 月 16 日

場所：オンライン

会議の内容：山本 PO 及び原安協への令和 2 年度契約に関する研究進捗報告

#### (6) PO フォロー会議

開催日：令和 3 年 10 月 18 日

場所：オンライン

会議の内容：山本 PO 及び原安協への令和 3 年度契約に関する研究進捗報告

#### 4. 結言

1F 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提案し、(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 FET を用いて、電荷結合素子 (CCD) の基本動作となるマルチゲート構造による電荷転送動作を世界で初めて確認した。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、N や P 原子ドーピングによる中性不純物準位を用いた革新的フォトディテクターを試作し、明瞭なフォトレスポンス特性を得た。可視光感応性は、X線照射および 300 °C 加熱の複合環境でも特性劣化は見られず、また、積算 X線 10 MGy 照射後も安定した光応答を観測し、ダイヤモンド結晶の高い堅牢性を裏付ける結果が得られた。以下に、本研究で得られた成果をまとめる。

##### (1) ダイヤモンド MESFET の CCD 動作確認と耐放射線性評価

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した。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した。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、ソース電極に 1 kHz のパルスを入力することでマルチゲート構造の FET に電荷注入を行った。その結果、過去に報告されている GaAs CCD における電荷転送と遜色ない結果が得られた。ダイヤモンド FET で CCD 動作を観測したのは、世界で初めてである。また、CMOS イメージセンサの実現を視野に入れた、耐放射線 MOS ダイオードの試作においては、X線照射前後の劣化特性を評価した。僅かなリーク電流の上昇と容量の変動を確認したが、10~11 桁程度の素子電流/リーク電流比が得られることが明らかとなり、FET 動作には大きな影響を及ぼさないことが明らかとなった。

##### (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た。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。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最大  $10^4$  程度変化することを確認し、また積算線量 10 MGy の X線照射および 300 °C 加熱の複合環境においても光検出能の劣化は確認されなかった。

以上のように、耐放射線性ダイヤモンド固体撮像素子の実現に向け、CCD 動作および MOS ダイオードの要素技術を確立し、さらに中性不純物準位を介した可視光検出動作を実証した。堅牢性の高い半導体素材を用いて、可視光感応部から CCD 動作の基本動作実証したことは意義が大きく、高線量、高温環境で動作する固体撮像素子の実現に大きく貢献する成果である。

今後、ダイヤモンド撮像素子の実用化に向けて、市販ウェハで最大口径レベルであるハーフインチ単結晶ダイヤモンド基板を用いた準量産品試作、プロセス技術高度化による素子歩留まりの向上に、産学官一体となって取り組む必要がある。

## 参考文献

- [1] S. Ohmagari, T. Matsumoto, H. Umezawa, Y. Mokuno, Submicron-scale Diamond Selective-area Growth by Hot-filament Chemical Vapor Deposition, *Thin Solid Films*, 615, 2016, 239-242, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.07.017>.
- [2] H. Kawashima, S. Ohmagari, H. Umezawa, D. Takeuchi, Improved Drain Current of Diamond Metal-semiconductor Field-effect Transistor by Selectively Grown p<sup>+</sup> Contact Layer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 58, 2019, SBBD17, <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab073d>.
- [3] 北海道大学, 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, 平成28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報告書, [https://www.nsystemkoubo.jp/result/h29/document/H29sys\\_houkokukai\\_shiryu\\_poster10.pdf](https://www.nsystemkoubo.jp/result/h29/document/H29sys_houkokukai_shiryu_poster10.pdf) (参照日: 2022.3.31) .
- [4] T. Shimaoka, J. H. Kaneko, Y. Sato, M. Tsubota, H. Shimmyo, A. Chayahara, H. Watanabe, H. Umezawa, Y. Mokuno, Fano Factor Evaluation of Diamond Detectors for Alpha Particles, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, 213, 10, 2016, 2629-2633, <https://doi.org/10.1002/pssa.201600195>.
- [5] T. Yamaguchi, H. Umezawa, S. Ohmagari, H. Koizumi, J. H. Kaneko, Radiation Hardened H-diamond MOSFET (RADDLET) Operating after 1 MGy Irradiation, *Appl. Phys. Lett.*, 118, 2021, 162105, <https://doi.org/10.1063/5.0040645>.
- [6] I. Deyhimy, J. S. Harris, R. C. Eden, D. D. Edwall, S. J. Anderson, L. O. Bubulac, GaAs Charge-Coupled Devices, *Appl. Phys. Lett.*, 32, 6, 1978, 383-385, <https://doi.org/10.1063/1.90062>.
- [7] S. Suzuki, S. Ohmagari, H. Kawashima, T. Saito, H. Umezawa, D. Takeuchi, Thermally Stable Heavily Boron-doped Diamond Resistors Fabricated via Selective Area Growth by Hot-filament Chemical Vapor Deposition, *Thin Solid Films*, 680, 2019, 81-84, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.04.029>.
- [8] 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, 565-573, [https://doi.org/10.1016/S0038-1101\(98\)00300-1](https://doi.org/10.1016/S0038-1101(98)00300-1).
- [9] 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, <https://doi.org/10.1063/1.5100328>.
- [10] 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, 3023-3029, <https://doi.org/10.1002/pssa.200776342>.
- [11] M. Liao, Y. Koide, High-performance Metal-semiconductor-metal Deep-ultraviolet Photodetectors Based on Homoepitaxial Diamond Thin Film, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 2006, 113509, <https://doi.org/10.1063/1.2349829>.
- [12] 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, 2011, 073201, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.073201>.
- [13] 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, <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.01AC07>.

- [14] M. Kasu, R. Murakami, S. Masuya, K. Harada, H. Sumiya, Synchrotron X-ray Topography of Dislocations in High-pressure High-temperature-grown Single-crystal Diamond with Low Dislocation Density, *Appl. Phys. Express*, 7, 2014, 125501, <https://doi.org/10.7567/APEX.7.125501>.
- [15] E. Abubakr, A. Zkria, S. Ohmagari, Y. Katamune, H. Ikenoue, T. Yoshitake, Laser-Induced Phosphorus-Doped Conductive Layer Formation on Single-Crystal Diamond Surfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 51, 2020, 57619-57626, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c18435>.



