

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360395

研究課題名（和文）

CVD 単結晶ダイヤモンド合成とリフトオフ法に基づく放射線検出器の開発と応用

研究課題名（英文）

Development of radiation detectors based on crystal growth of CVD single diamond combined with a lift-off method

研究代表者 金子 純一 (KANEKO Junichi)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：90333624

研究成果の概要（和文）：単結晶 CVD ダイヤモンドの合成条件を最適化した。合成結晶から検出器を製作し α 線を使用した誘導電荷量分布測定を行った。その結果、電荷収集効率:100% (正孔)、97%(電子)、 $\mu\tau$ 積: 1×10^{-4} (正孔)、 9.6×10^{-6} (電子) cm^2/V を得た。これらの検出器を用い 14 MeV 中性子応答関数測定を行った結果、 $^{12}\text{C}(\text{n}, \alpha)^9\text{Be}$ 反応によって生じたピークのエネルギー分解能: 3.5 % を達成した。また、8 GeV 電子ビームを使用した時間応答測定では 350ps の時間分解能を達成した。

研究成果の概要（英文）：Growth condition of CVD diamond single crystals were optimized. Radiation detectors were fabricated from the grown CVD diamonds; then induced charge collection distribution measurement for the detectors were carried out by use of alpha particles. Charge collection efficiency of 100 % and 97 %, $\mu\tau$ values of 1×10^{-4} and $9.6 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V}$ for holes and electrons were achieved by one of the best detectors. In addition, energy resolution of 3.5 % at a peak caused by the $^{12}\text{C}(\text{n}, \alpha)^9\text{Be}$ reactions were obtained in response function measurement for 14 MeV neutrons. Fast time resolution of 350 ps was also achieved for 8 GeV electron beams.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2011 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2012 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：原子力学

キーワード：原子力計測・放射線物理

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンド放射線検出器は耐放射線性 (Si の 3 桁以上)、高温環境下での動作(500 度以上)、化学的耐性、高速動作などの長所を持つことから原子力、医療、宇宙等の分野で実用化が待たれている。これらダイヤモンド放

射線検出器の特長は 1970 年代の Kozlov 等による天然ダイヤモンド放射線検出器によって実証されている。一方、天然ダイヤモンドから歩留まり良くエネルギースペクトル計測可能な放射線検出器を作ることは不可能であり、人工ダイヤモンドによる放射線検出器の実用

化が待たれている。

研究代表者は 1996 年に高圧高温合成 (HP/HT)IIa 型ダイヤモンド単結晶を用いることで、 α 線のエネルギースペクトル計測が可能である事を世界に先駆け実証した。以来、ダイヤモンド合成研究者と協力し、世界的パイオニアとして人工ダイヤモンド放射線検出器開発をリードしてきた。

研究代表者は各種ダイヤモンドの特性評価を進め、現状の HP/HT 法では合成時に使用する金属触媒の純度の問題から電荷捕獲準位の完全除去は困難と結論付けた。これと並行して化学気相合成(CVD)法にも取り組み、1997年に世界最初の CVD 単結晶ダイヤモンド放射線検出器を実現した(秘密保持のため発表は 2003 年)。その後、類似研究が海外でも報告されるようになった。しかし、CVD 単結晶ダイヤモンドの合成は歩留まりの点で非常に困難が多く、現在も再現性に大きな問題を抱えている。

歩留まり改善のアイデアとして、 α 線計測に特化することで窒素を多く含む安価な HP/HT Ib 型単結晶ダイヤモンド基板上にホウ素ドープダイヤモンド層と $20\mu\text{m}$ 程度のノンドープ CVD ダイヤモンド層を積層した積層型 CVD ダイヤモンド検出器の開発に取り組み、2003年に成功した。その後、共同研究者の移籍と結晶合成装置が 3 台必要な製作方法であったことから、この開発は中断を余儀なくされた。一方、ローマ大学はこの方法の先進性・有用性を正確に理解し、全く同じ方法で検出器を製作し JET などで実際の計測に使用している。

その後、研究代表者のグループは国内ダイヤモンドコミュニティーならびに核融合プラズマ診断コミュニティーの支援を受け、合成装置が一台で済むホモエピタキシャル成長に基づく自立膜型 CVD ダイヤモンド放射線検出器の開発を目指し、結晶合成を開始した。現在、CVD 単結晶ダイヤモンドはエレメントシックス社等から市販品も販売されるようになっているが、実測したところ実用レベルの結晶を再現性よく入手することは困難であった。

北海道大学(以下、北大)では結晶合成と並行して、共同研究先で合成されたダイヤモンド試料の電荷キャリア輸送特性評価も行っており、産業技術総合研究所(以下、産総研)において高速成長条件で合成された CVD 単結晶ダイヤモンドが非常に優れた電荷キャリア輸送特性を持つことを明らかにした。

この結晶は半導体デバイス用高品質基板応用を念頭に置き、一般的な高品質ダイヤモンドの 10 倍にあたるメタン濃度:10%、成長速度: $4\mu\text{m/h}$ で合成された。またこの結晶はリ

フトオフ法によって自立膜化を行っている。この方法では基板表面に対してイオン照射を行うためその影響が懸念されたが、評価した結晶に関しては全くの杞憂であった。この検出器は正孔が信号形成の主体となる条件では 0.7%の高いエネルギー分解能を達成している。また正孔のドリフト速度は人工ダイヤモンドの最速値を記録した。電子に対しては構造欠陥起因と思われる電荷捕獲が生じているが、捕獲準位は比較的浅い。従って、今後の結晶性の改善によって電荷損失の一掃が期待出来る。

2. 研究の目的

極限環境下で動作する人工ダイヤモンド放射線検出器の実用化を目指す。プラズマ CVD 法によるホモエピタキシャル成長により高品質単結晶ダイヤモンドを合成し、高エネルギー分解能と実用的な計数率をもった放射線検出器の開発を行う。オフ角制御等を施した高品質基板を使用し、リフトオフ法によりこの基板の繰り返し使用を可能とする。これにより合成結晶の基板依存を排除した上で合成条件の最適化を図り、エネルギースペクトロメータグレードの CVD 単結晶ダイヤモンドを歩留まり良く合成する。さらにアプリケーション展開の第一歩として、14MeV 中性子エネルギースペクトル測定、漏洩荷電粒子測定、慣性核融合における中性子飛行時間測定、放射光・自由電子レーザーにおける電子ビーム測定、医療照射などへの適用可能性評価を行う。

3. 研究の方法

ホモエピタキシャルダイヤモンドの合成条件を最適化するためには、基板結晶の個体差の影響を排除する必要がある。これまでの開発では窒素不純物の多い安価な Ib 型単結晶ダイヤモンドを基板として使用してきたが、格子不整合の他、オフ角・オフ方向が全く制御されておらず表面処理も不十分であった。そこで窒素不純物の少ない IIa 型単結晶ダイヤモンドを基板として使用し、オフ角・オフ方向の制御、スカイフ研磨やエッチング等の高度な処理を施した上、同一基板の繰り返し使用を可能とするリフトオフ法を適用することで基板個体差の影響を排除し、合成条件の最適化をはかる。これにより高いエネルギー分解能と実用的な計数率を兼ね備えた人工ダイヤモンド放射線検出器の実用化を目指す。さらに検出器の性能評価として 14MeV 中性子応答関数測定やその他アプリケーションへの適用可能性検証を行う。

4. 研究成果

合成では図 1 に示すリフトオフ法を使用し、

オフ角制御 IIa 型基板の再利用を可能とした。合成条件の最適化については基板温度を固定し、装置の RF 出力、メタン濃度を变化させ繰り返し合成を行った。表 1 に合成条件を示す。

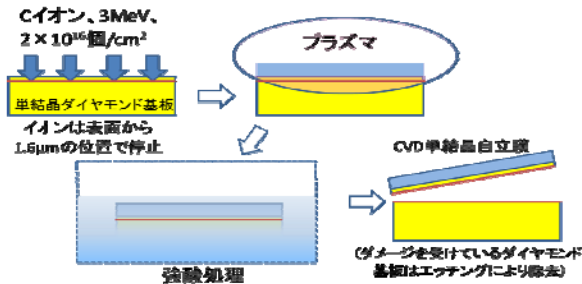


図 1 リフトオフ法による CVD ダイヤモンド自立膜製作の概念

表 1 代表的な合成条件

試料	基板温度 [°C]	ガス圧力 [Torr]	メタン濃度 [%]	RF 出力 [W]	合成時間 [h]	成長率 [μ m/h]
#1	850	110	4	1000	24	1.8
#2	850	110	2	965	48	1.4
#3	850	110	1	1040	68	0.9
#4	850	110	1	1550	65	1.4

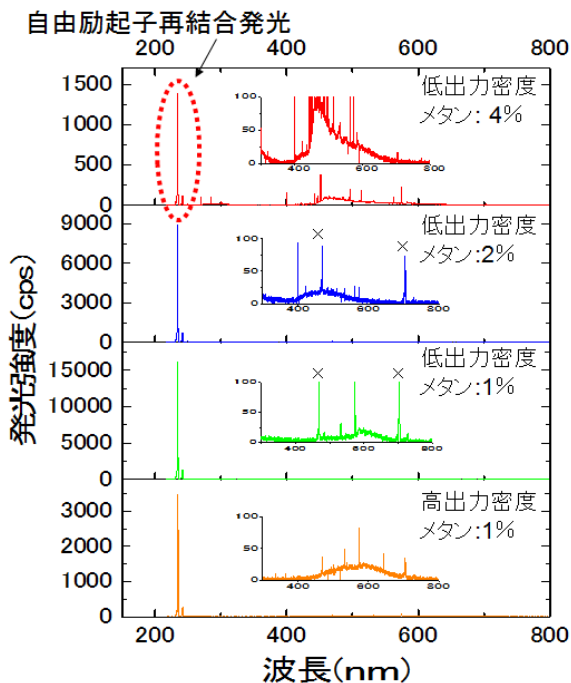


図 2 カソードルミネッセンス測定グラフ内部の小グラフは不純物等による発光を拡大したもの

合成にはマイクロ波プラズマ CVD 装置

(ASTXAX5250)を使用した。合成語はダイレクトウエハー法により成長層を分離し、イオンビームエッチングにより成長層裏面の基板層を除去することで自立膜を得た。自立膜に対し窒素不純物評価のためのカソードルミネッセンス測定、紫外可視吸光測定を行った。

図 2 にカソードルミネッセンス測定結果を示す。235nm で高品質結晶のみにみられる自由励起子再結合 (FE) 発光をすべての試料で確認した。FE 発光はメタン濃度の低下とともに増大した。発光波長 400–700nm における構造欠陥や窒素不純物による発光波長部分に着目するとこちらメタン濃度の低下により改善が見られた。メタン濃度 1% の試料に対し合成装置の RF 出力を 1000W (低出力密度)、1500W (高出力密度) と変化させた場合は低出力合成のほうが FE 発光、窒素不純物や構造欠陥起因のピークについて良い傾向が見られた。

この他に紫外可視吸光測定も行ったが、高 RF 出力合成の合成膜は 235nm のバンド端よりも長波長側での吸収が多く見られた。この結果は目視での茶色い着色と整合性があり、構造欠陥もしくは点結果等の影響の可能性が高い。

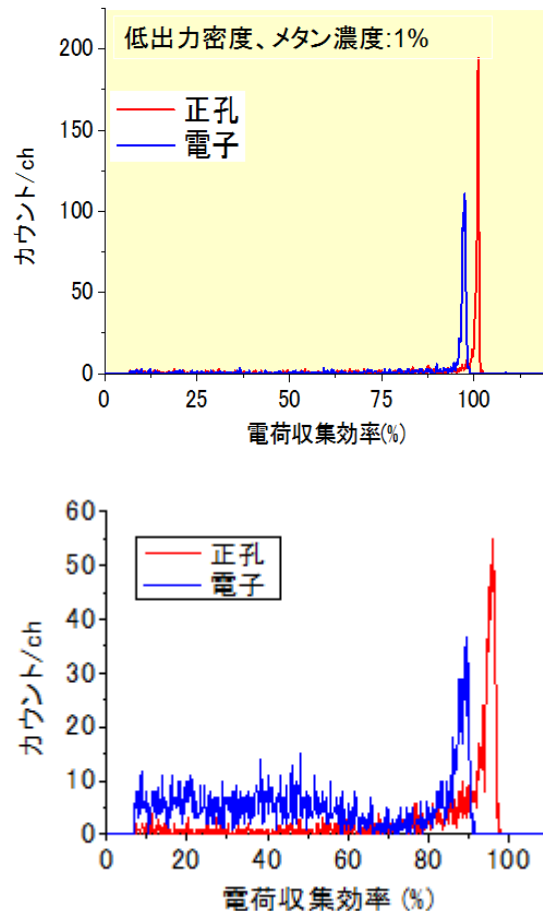


図 3 低高それぞれの RF 出力においてメタン濃度 1% で合成した試料の誘導電荷量分布測定例

次に自立膜表面に Al ショットキー電極、TiC/Au オーミック電極を形成し、 α 線をもちいた誘導電荷量分布測定を行い、電荷収集効率と $\mu\tau$ 積を求めた。また UV パルスレーザを使用した ToF により電子・正孔の移動度を単独で導出した。図 3 に誘導電荷量分布測定例を示す。こちらで試料 # 3 のメタン濃度 1%、低出力合成の自立膜が最も良い性能を示した。電荷収集効率は正孔：100%、電子：97%、エネルギー分解能は正孔：0.7%、電子：1.1%を得た。図 4 に示すように $\mu\tau$ 積はメタン濃度の低下と共に向上し、メタン濃度 1%の試料では正孔： $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ 、電子： $9.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$ を達成した。ToF 法による移動度測定では正孔： $1020 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、電子： $680 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を得た。正孔の $\mu\tau$ 積はこれまで得られている最良データと同一オーダーとなっている。低出力密度と高出力密度で得られた結晶を比較すると高出力密度では電荷収集効率、エネルギー分解能に劣化が見られた。これは構造欠陥に起因する正孔の捕獲が原因と考えられる。

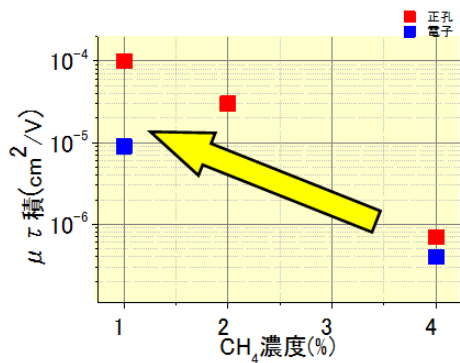


図 4 メタン濃度に対する $\mu\tau$ 積の依存性

次にアプリケーション応用のための性能評価試験として、JAEA・核融合中性子源施設において 14MeV 中性子応答測定、SPing-8 ビームラインにおいて 8GeV 電子に対する時間応答測定を行った。

図 5 には #3 の 14MeV 中性子応答関数の結果を示す。 $^{12}\text{C}(n, \alpha)^9\text{Be}$ 反応により得られたピークのエネルギー分解能は 3.5%であり、核融合プラズマのイオン温度測定に必要とされる 2%には及ばなかったものの、要求性能達成に大きく近づいた。

図 6 は Spring-8 ビームラインにおける 8GeV 電子ビームに対する応答を示す。出力信号波高値 0.5V、電荷総量 $4.0 \times 10^{-12} \text{ C}$ の単一なパルスを得ることに成功した。また、図 7 に示すように入射電子 10^4 – 10^6 にかけて入射電子-出力信号の線形性を確認した。

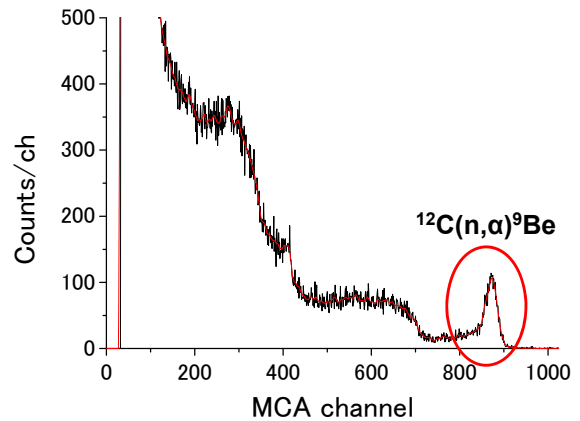
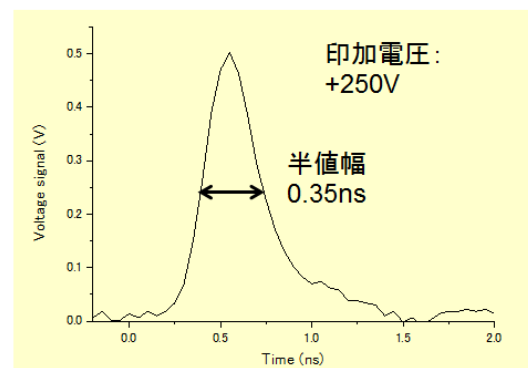


図 5 14MeV 中性子応答測定例



8GeV 電子ビーム応答測定例
(アナログ帯域:4GHz、サンプリング:20GS)

図 6 8 GeV 電子ビームに対する時間応答測定例

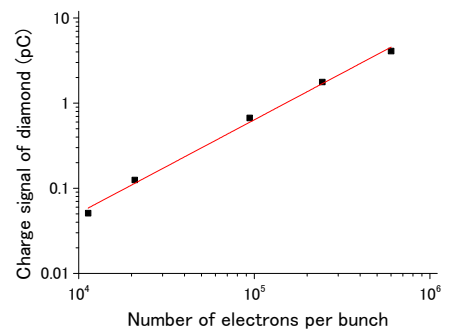


図 7 入射電子—出力依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① J. H. Kaneko, F. Fujita, Y. Konno, T. Gotoh, N. Nishi, H. Watanabe, A. Chayahara, H. Umezawa, N. Tsubouchi, S. Shikata, M. Isobe, Diamond and related Materials, 26(2012)p.p.45-49, "Growth and evaluation of self-standing CVD diamond single crystals on off-axis (001) surface of HP/HT type IIa substrates". (査読有)
- ② N. Tsubouchi, Y. Mokuno, A. Kakimoto, Y. Konno, H. Yamada, A. Chayahara, J. H. Kaneko, F. Fujita, S. Shikata, Diamond. Relat. Mater. vol.24, pp.74-77, 2012, "Characterization of a sandwich-type large CVD single crystal diamond particle detector fabricated using a lift-off method". (査読有)
- ③ Yuta Konno, Junichi H Kaneko, Fumiyuki Fujita, Hideyuki Watanabe, Kei Sato, Akinori Kakimoto, Sinichi Shikata, Akira Homma, Michihiro Furusaka, PROGRESS IN NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY, 1(2011)255, "Improvement of crystal quality of a homoepitaxially grown diamond layer by a plasma etching treatment for a diamond substrate". (査読有)

[学会発表] (計 8 件)

佐竹、金子、他、「オフ角制御高圧高温合成 IIa 型基板上への CVD 単結晶ダイヤモンドの合成と評価 3 ～CH₄ 濃度・RF 出力の電荷キャリア輸送特性への影響～」、ダイヤモンドシンポジウム、2012 年 11 月、青山学院大学

他 7 件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金子 純一 (KANEKO JUNICHI)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：90333624

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

藤田 文行 (FUJITA FUMIYUKI)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：10002312

鹿田 真一 (SHIKATA SHINICHI)
産業技術総合研究所・センター長
研究者番号：00415689

笹尾 真美子 (SASAO MAMIKO)
東北大学工学研究科・教授
研究者番号：00144171

佐藤 聡 (SATO SATOSHI)
日本原子力研究開発機構・研究主幹
研究者番号：20354607

磯部 光孝 (ISOBE MITSUTAKA)
核融合科学研究所・准教授
研究者番号：00300731

中井 光男 (NAKAI MITSUO)
大阪大学・レーザーエネルギー学研究センター・准教授
研究者番号：70201663

浅野 芳裕 (ASANO YOSHIHIRO)
理化学研究所 X 線自由電子レーザー計画推進本部・グループディレクター
研究者番号：40354980

石川 正純 (ISHIKAWA MASAZUMI)
北海道大学大学院・医学研究科・教授
研究者番号：80314772