



Title	単結晶CVDダイヤモンド放射線検出器の大型化に向けた基板欠陥の影響評価と検出器応用
Author(s)	平野, 慎太郎
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14439号
Issue Date	2021-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k14439
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/84227
Type	doctoral thesis
File Information	Hirano_Shintaro.pdf



博士論文

単結晶 CVD ダイヤモンド放射線検出器の大型化に向けた
基板欠陥の影響評価と検出器応用

Substrate effects on charge carrier transport properties for large single-
crystal CVD diamond detector and detector applications

北海道大学大学院工学院

量子理工学専攻

平野 慎太郎

目次

本論文の要旨	5
第 1 章 序論	7
1.1 単結晶ダイヤモンド放射線検出器の諸特性.....	7
1.2 マイクロ波プラズマ CVD 法を用いたダイヤモンド合成.....	8
1.3 単結晶ダイヤモンド基板	10
1.4 化学洗浄	12
1.5 リフトオフ法による成長層の自立化.....	12
1.6 電極形成	13
1.7 ダイヤモンド放射線検出器の動作原理.....	14
1.8 電荷収集効率、エネルギー分解能の評価.....	21
第 1 章の引用文献.....	22
第 2 章 単結晶 CVD ダイヤモンド放射線検出器大型化に向けた基板欠陥の影響評価	25
2.1 研究背景	25
2.2 試料作製	26
2.3 測定体系	28
2.4 実験結果と考察.....	28
2.5 結論	36
第 2 章の引用文献.....	37
第 3 章 原子炉格納容器雰囲気モニタ用ダイヤモンド積層 γ 線検出器.....	39
3.1 研究背景	39
3.2 半導体検出器を用いた γ 線測定	42
3.3 γ 線に対するダイヤモンド検出器の応答シミュレーション.....	45
3.4 積層 γ 線検出器の作製.....	47
3.5 積層 γ 線検出器性能評価.....	52
3.6 積算線量依存性試験結果、空気雰囲気化での耐熱試験結果と考察.....	54
3.7 結論	56
第 3 章の引用文献.....	56
第 4 章 燃料デブリ取り出しに向けたダイヤモンド熱中性子検出器の評価.....	58
4.1 研究背景	58
4.2 半導体検出器を用いた中性子計測.....	60
4.3 単一素子の応答シミュレーション	62
4.4 表面微細加工による波高分布への影響.....	67
4.5 40 μm 厚単結晶ダイヤモンド薄膜の高温特性評価.....	69

4.6 40 μm 厚単結晶ダイヤモンド薄膜を用いた熱中性子計測.....	72
4.7 結論	75
第 4 章の引用文献.....	75
第 5 章 小型 CMOS プリアンプを用いたダイヤモンド軟 X 線検出器の評価.....	78
5.1 研究背景	78
5.2 検出器作製	79
5.3 ^{241}Am 線源を用いた応答関数測定.....	84
5.4 ^{55}Fe 線源を用いた応答関数測定	85
5.5 エネルギー線形性測定.....	87
5.6 結論	88
第 5 章の引用文献.....	89
第 6 章 総括	91
本研究に関連して発表した論文・講演.....	93
謝辞	94

本論文の要旨

単結晶ダイヤモンド半導体検出器は高速応答性、耐放射線性、可視光不感など優れた特長を持つことから原子力、加速器、宇宙など過酷環境での応用が期待される。

原子炉分野では福島原発の事故後、半導体センサに対する要求仕様が厳しくなり、耐熱性、耐放射線性を向上させる必要がある。また福島原発廃炉作業においては臨界近接モニタとして 1000 Gy/h と非常に強い γ 線環境下で数 cps/nv 程度の熱中性子検出効率をもつ検出器が必要とされる。また蛍光 X 線分析の分野では検出器冷却機構の除外と大面積化による検出効率の向上が求められる。このように大面積ダイヤモンド検出器には幅広い適用領域が存在する。さらに検出器グレード大面積ダイヤモンド結晶が実現されれば、ダイヤモンド結晶の価格の低下や性能の均一性も向上する。またこれらの結晶は非常に純度が高く、量子センサへの展開が期待できる。

現在 Element Six 社から検出器グレードのダイヤモンド結晶が販売されており、業界の標準として扱われている。しかし大きさが 5 mm 角程度に制限されることや 220 °C 以上では電荷捕獲により波高値が低下することから応用が制限されている。また合成に使用される HPHT IIa 型基板はサイズが 5 mm 角程度と小さく、価格が高い。HPHT Ib 型基板や CVD 基板やヘテロエピ基板などさらに大きな基板も販売されているが、使用に際しては不純物、貫通転位などの欠陥影響を無視できなくなる。

本論文では単結晶 CVD ダイヤモンド放射線検出器の大面積化を目指した基板欠陥影響の評価とダイヤモンド検出器の応用研究について報告する。

本論文は全 6 章で構成されている

第 1 章では単結晶ダイヤモンド放射線検出器の諸特性に触れつつ、その特長を明らかにする。また試料作製に使用したマイクロ波プラズマ CVD 法の説明、検出器の性能評価に使用した α 線による誘導電荷量分布測定、検出器作製プロセスを紹介する。

第 2 章では検出器大型化に向けた基板欠陥影響の評価について報告する。検出器大型化を目的として Element Six 社製光学グレード大型単結晶ダイヤモンド結晶上にダイヤモンドを成長させ、その電荷キャリア輸送特性を評価した。5.5 MeV α 線に対する電荷収集効率は電子正孔ともに 99.9 %を示し、エネルギー分解能は正孔では 0.39 %、電子では 0.50 %であった。エネルギー分解能はエネルギー spektrometa としての使用に十分な値を示した。また試料の $\mu \tau$ 積は正孔、電子に対し、それぞれ $(5.0 \pm 0.4) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$ と $(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$ であり、HPHT IIa 型基板上に合成した結果より劣るものとなった。加えて HPHT Ib 型基板上に合成した試料との電界強度に対する応答変化から基板の欠陥影響について議論した。

第 3 章では原子炉格納容器雰囲気モニタ用ダイヤモンド積層 γ 線検出器の応答シミュレーションと検出器作製、評価について報告する。300 °C 以上での高温動作と γ 線核種弁別の両方を実現するため、株式会社日立製作所と共同で PHITS を用いた

モンテカルロシミュレーションの結果からダイヤモンド薄膜を 4 枚積層させた総厚さ約 300 μm の検出器を考案した。実際に約 9 mm 角 HPHT IIa 型基板上に合成した薄膜試料を 4 枚にレーザー切断し、検出器を作製した。切断後の試料は RT \sim 300 $^{\circ}\text{C}$ で安定した動作を示し、レーザー切断の影響が限定的であることが明らかとなり、均一な検出器性能を持つ試料作製が可能となった。検出器は ^{137}Cs 線源から放出される 662 keV γ 線のコンプトン端をはっきりと観察できた。 ^{60}Co 線源と ^{137}Cs 線源の 2 種の γ 線核種を用いた測定から、 γ 線核種の弁別が可能であることを実証した。

第 4 章では福島原発廃炉に向けた臨界近接モニタへの適用、更にその後の原子炉での中性子計測を目指したダイヤモンド熱中性子検出器の応答シミュレーションと試作、その評価について報告する。ダイヤモンド上に $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 熱中性子変換層を作製した構造を用いて熱中性子、原子炉内を想定した 662 keV γ 線に対する応答シミュレーションからダイヤモンド有感層厚さ、 $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層厚さの最適化や中性子と γ 線の弁別方法について議論した。また 40 μm 厚のダイヤモンド試料の 500 $^{\circ}\text{C}$ までの高温動作性を α 線を用いた誘導電荷量分布測定で評価し、RT \sim 350 $^{\circ}\text{C}$ まで電子正孔ともに安定した動作を示した。しかしそれ以降はリーク電流が原因とみられる波高値の低下が観察された。更に同試料の両面に $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層を作製した検出器を用いて ^{252}Cf 線源から放出される中性子の測定を行った。波高分布は熱中性子と ^{10}B の反応で発生する荷電粒子のエネルギーと一致しており、熱中性子測定が可能であることを確認した。

第 5 章では厚さ 300 μm の検出器グレードダイヤモンド単結晶に小型 CMOS プリアンプを接続した検出器を用いて、5.9 keV \sim 59.5 keV までの X 線、 γ 線に対する応答を評価した。59.5 keV γ 線に対するエネルギー分解能は 3.8 keV であり、5.9 keV X 線に対するエネルギー分解能は最高で 484 eV であった。5.9 keV \sim 59.5 keV 間の放射線のエネルギーに対するピークチャンネルをプロットして得られたエネルギー線形性はエネルギー計測に十分なものであった。一方で電界強度が低い領域によりピークの低チャンネル側で多量のカウントが発生した。改善すべき点は多いが、単結晶ダイヤモンド検出器を用いた X 線エネルギースペクトロメータの可能性を示した。

第 6 章ではまとめとして本研究全体の結論と今後の展望について述べる。

第1章 序論

1.1 単結晶ダイヤモンド放射線検出器の諸特性

放射線検出器の特性を決定するパラメータとしていくつかの重要なものが存在する。電荷キャリアの移動度はドリフト速度を決定する。TOF 測定から電子正孔に対する[001]方向への室温のキャリア移動度としてそれぞれ $4500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と $3800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という値が報告されている[1]。加えて現在、放射線用として広く使用される Element Six 社製単結晶ダイヤモンド結晶を使用した過渡電流測定から電子に対し $1300\text{--}3100(\pm 600) \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、正孔に対し $2400(\pm 250) \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という値が報告されている[2]。これらの値は Si で報告された正孔電子に対する移動度 $1200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $1800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の2倍程度優れる。高温環境でのキャリア移動度としては 200°C での移動度は $900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度[3]と減少するものの、依然として高い値を示す。

また電荷キャリアの飽和ドリフト速度は Element Six 社製ダイヤモンドの 5.486 MeV α 線を用いた過渡電流測定から電子に対し $1.9 \times 10^7 \text{ cm/s}$ 、正孔に対し $1.4 \times 10^7 \text{ cm/s}$ という値が報告されている[2]。これらの特長はダイヤモンド検出器では電子正孔両方の電荷キャリアを放射線計測に使用でき、かつ高速応答性の理由となる。

電荷キャリアの移動度と寿命の積である $\mu \tau$ 積は検出器の電荷収集を決定する指標となる。この値は α 線を用いた誘導電荷量分布測定から算出された結果として $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ 台が報告されている[4]。また印加電界に対する電流値から算出された $\mu \tau$ 積としては $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$ 台が報告されている[5]。この値は Si で報告された電子に対し $>1 \text{ cm}^2/\text{V}$ 、正孔に対し $1 \text{ cm}^2/\text{V}$ という値[6]と比較すると3-4桁程度低い値となっている。移動度は先述したように優れていることからキャリア寿命が低いことが原因である。実際、キャリア寿命の測定では電子正孔に対しそれぞれ $165\text{--}321(\pm 20\%) \text{ ns}$ と $150\text{--}968(\pm 10\%) \text{ ns}$ という値が報告されている[7]。

ダイヤモンドは 5.5 eV のワイドバンドギャップをもつ半導体材料である。これにより可視光の波長範囲ではキャリアの励起が起こりにくい。またリーク電流も低く抑えられることからノイズの抑制、さらに Si 検出器では困難な数百 $^\circ\text{C}$ での検出器動作を可能とする。実際、単結晶ダイヤモンド検出器の高温環境での α 線誘導電荷量分布測定では $300 \mu\text{m}$ 程度の試料を用いて 300°C での動作[8]が報告されている。

耐放射線性については中性子においては $2 \times 10^{14} \text{ neutron/cm}^2$ の 14 MeV 中性子に当ててもスペクトル形状が変化しないことが報告されている[9]。 γ 線に対しては 662 keV γ 線を積算線量 5.0 MGy 当てたとしても計数率が変化しないことが報告されている[10]。更に 1.17 MeV 、 1.33 MeV γ 線を積算線量 10 MGy の照射でも電荷収集距離が変化しないことが報告されている[11]。ここで電荷収集距離:CCD[cm]は検出器の厚さ:d[cm]と電荷収集効率:CCE[%]を用いて $\text{CCD} = \text{CCE} \times d$ で表される値である。

1.2 マイクロ波プラズマ CVD 法を用いたダイヤモンド合成

マイクロ波プラズマ CVD 法は図 1.1 のようにマイクロ波を用いて水素プラズマを生成し、導入された炭化水素ガスをラジカル化し、それらを基板の上に堆積させることで成長層を得る手法である。この手法は電極を使用しないため、意図しない不純物の混入を低く抑えることが可能であり、結晶の純度を高めたり、ドーピング濃度を適切に制御したりできる。ガスとしては主にメタンと水素ガスの混合ガスが用いられる。水素ガスが分解してできる原子状水素は sp^3 結合以外の構造をエッチングする、合成中のダイヤモンド基板表面を水素終端化し、安定させる、成長種となる炭化水素ラジカルを生成する、などの役割をもつ。

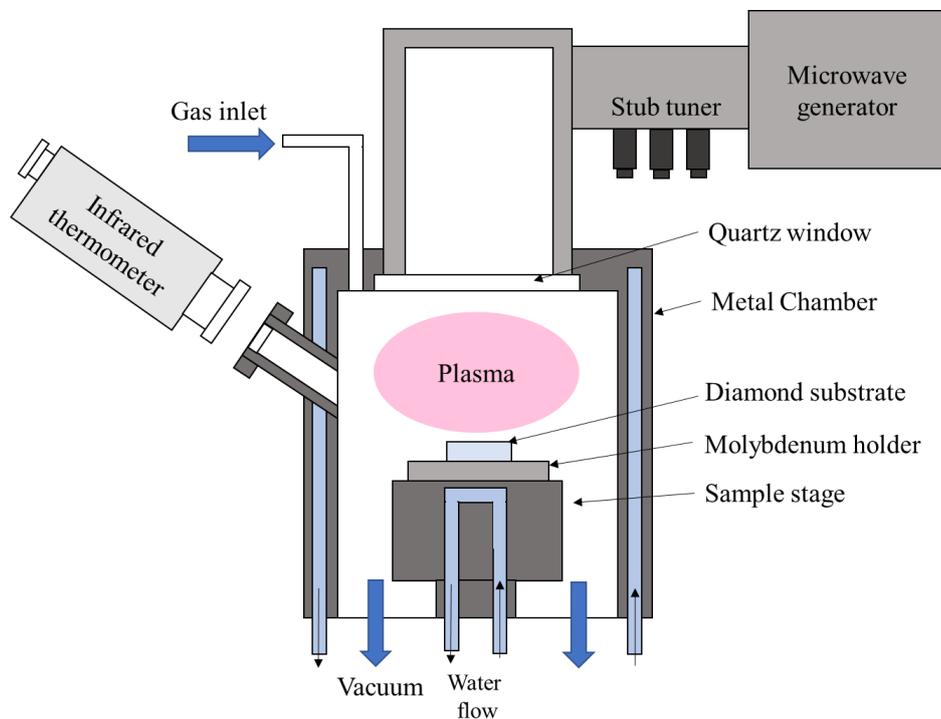


図 1.1 CVD 装置の断面図 本研究で使用した ASTEX5250 を元に作製

ラジカル化された炭化水素はそのエネルギーを失いながら基板上を流動し、基板と結合する。この時、ラジカルが基板上の原子ステップの端にたどり着きながら成長が進む場合、ステップフロー成長という。ステップフロー成長はダイヤモンドを電子デバイスとして使用するときに必要な原子的に平坦な面を実現できる理想的な成長モードといえる。

メタン濃度は総ガス流量に対するメタンガス流量の割合で定義され、成長の速度や欠陥量を制御する重要な合成条件のパラメータである。メタン濃度を上昇させることで成長時に供給される炭化水素の量が相対的に増加し、成長速度が上昇する。しかし、

第1章 序論

水素原子による欠陥のエッチングよりも早く成長が進むことで、点欠陥や異常成長密度[13]の上昇を引き起こす。放射線検出器用途としては欠陥の非常に少ない成長層が必要となるため、当研究室ではメタン濃度を 1%以下まで低下させているが、この条件では成長率が低下し[4, 13]、厚い成長層を得るのは難しくなる。

単結晶基板として数度のオフ角をつけたものが使用されることがある。オフ角をつけることで、ステップの数が上昇する。基板表面を流動する成長種はステップの端にたどり着きやすくなり、ステップフロー成長が促進され、異常成長の発生を抑制することが出来る。またオフ角が大きくなるほど、不純物量や成長速度が上昇することが報告されている[14]。

合成中の基板温度を変えることで成長速度や、不純物添加量、表面形態を制御することが出来る。水素、メタン、窒素ガスを用いた合成では基板温度を上げるほど、窒素の混入量が減少することが報告されている[15]。また基板温度の上昇とともに成長速度が上昇することも明らかとなっている。

またマイクロ波出力が 800 W と 3600 W で合成した際の比較から異常成長密度が 10^5 cm^{-2} から 10^3 cm^{-2} と数桁低減できることが報告されている[16]。これは合成時に発生するパーティクルを低減できるためと考えられる。この効果により高出力の条件は数百 μm 以上の厚い成長層が必要とされる基板用、検出器結晶用の合成に使用される[17]。ただマイクロ波出力を高めた結果として、プラズマ球の直径が大きくなり、チャンバー壁面へのダイヤモンド、グラファイト層形成、また壁面から剥がれた異物の成長層への混入が起こりうる。

合成時の窒素添加は微量であっても成長速度や表面形態を大きく変化させる。実際、総ガス流量に対し数 ppm の窒素の添加により成長速度が 2 倍程度増加することが明らかとなっている[18]。またステップバンチングという特徴的な表面形態を形成する[19]。図 1.2 のように窒素添加ダイヤモンドの微分干渉顕微鏡観察では波打った模様を観察することが出来る。一方で巨視的な表面形態は添加しない場合と比較して比較的平坦となる。検出器用途では窒素は深い捕獲準位を形成し、高温動作性を大きく劣化させるため[20]、できるだけ低減させることが求められる。ただ室温での動作であれば浅いアクセプタ準位と補償することで、リーク電流を抑制し、電子の電荷キャリア輸送特性を改善できることがある。

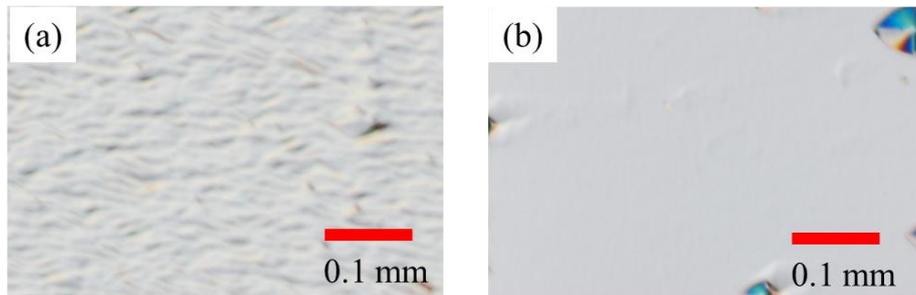


図 1.2 (a)窒素添加有りと(b)添加無しでの合成後ダイヤモンド表面比較 (a)ではステップバンチングによる特徴的な波打った表面形態が得られている。

合成時の酸素、二酸化炭素の添加は原子上水素同様に強いエッチング効果を引き起こす。高濃度に酸素を添加した合成ではメタン、水素のみの合成時と比較して、成長率が大きく低下するものの、不純物量や異常成長の大幅な低減により高純度のダイヤモンドが得られることが報告されている[21]。不純物の低減は検出器用ダイヤモンドの合成手法としても有効であり、酸素や二酸化炭素を添加した報告が多くなされている[22-24]。

1.3 単結晶ダイヤモンド基板

HPHT 基板

高圧高温合成(HPHT)法ではその名の通り、圧力数 GPa、温度 1300 度の高温高圧環境を作り出し、金属と炭素源を導入して結晶成長を行う。導入する不純物を制御することで Ib 型と呼ばれる窒素を～数 100 ppm 程度含んだ黄色に着色したダイヤモンドから、IIa 型と呼ばれる非常に不純物量の少ない無色透明なダイヤモンドも合成することが可能となっている[25]。HPHT 法では他の合成法より貫通転位密度を非常に低く抑えることができ、成長させた結晶の欠陥の少ない中心領域で 10^{-1} cm^{-2} 台が得られている[26]。現在では最大 15 mm 角程の HPHT IIa 型ダイヤモンドの合成が可能となっている。

ホモエピタキシャル CVD 基板

ホモエピタキシャル CVD 基板はダイヤモンドをホモエピタキシャル成長させ、成長層を基板としたものである。サイズは元の基板の大きさに制限される。CVD 法を用いることで不純物量の容易に制御できる。CVD 成長では成長時に転位が発生し、更に基板の転位を引き継ぐため、その値は合成条件に左右されるものの、 10^2 cm^{-2} 以上の転位が発生しうる[27]。

モザイク基板

モザイク基板とはリフトオフ法を用いて 1 cm角単結晶基板からオフ角や結晶品質の揃ったクローン基板を作製し、それらを並べて CVD 成長により接続したものである[28, 29]。これにより HPHT 基板やホモエピタキシャル CVD 基板では不可能だった数 cm 角のダイヤモンド基板を実現できる。欠点として接続部分での結晶性劣化により、その直上に作製した電子デバイスの性能劣化が起こりうる。ただ接続部分はデバイスの分離ラインと見なすこともできる。また金属援用終端法により接続部分におけるデバイス性能の劣化を低減できることが報告されている[30]。

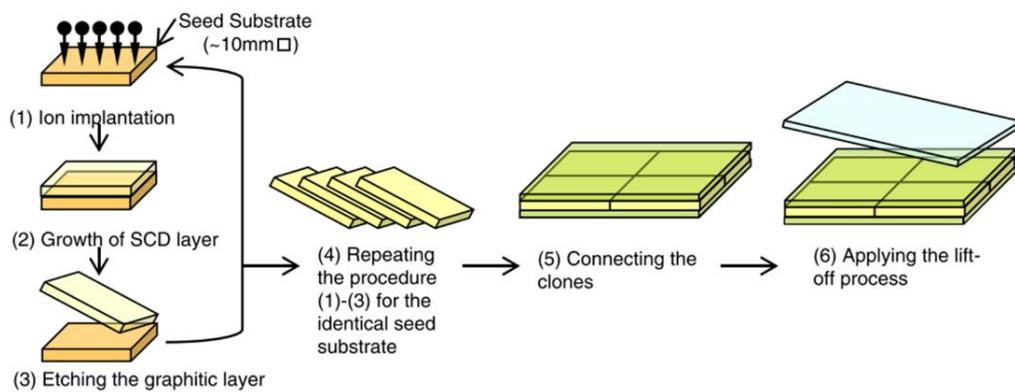


図 1.3 モザイク基板作製工程[29]

ヘテロエピタキシャル基板

ヘテロエピタキシャルダイヤモンド基板は格子定数の近い異種材料基板上にダイヤモンドをエピタキシャル成長させた基板である。Si やサファイア、MgO などが異種材料基板として使用されており、Si ウェハの直径は 12 インチ、サファイアウェハは 8 インチが使用可能であることから、これと同等の大きさの単結晶ダイヤモンド基板が実現できる可能性がある。しかし現状では 10^6 cm^{-2} を超える貫通転位の存在によりデバイスへの悪影響が考えられることやダイヤモンドと異種材料基板の間の熱膨張係数の差による反りや割れが発生することが問題となる。Schreck らは Si とダイヤモンドの熱膨張係数の差が小さいことに着目し、直径 4 インチの Ir/YSZ/Si 基板を用いて直径 92 mm、厚さ 1 mm のダイヤモンド単結晶を報告した[31]。Kim らは Ir/ Al_2O_3 基板上に作製したダイヤモンドマイクロニードル上にダイヤモンド成長を行うことで、X 線ロックアップカーブ測定において(004)面に対して 113.4 arcsec の直径 1 インチのダイヤモンド単結晶を報告した[14]。Ichikawa らはダイヤモンド核形成領域を制限することにより転位密度を 10^6 cm^{-2} 台まで低減できることを報告した[32]。ただヘテロエピタキシャル GaN では 10^5 cm^{-2} 台の貫通転位密度を実現しており[33]、ヘテロエピタキシャルダイヤモンドにおいても更なる低減が可能とみられる。

1.4 化学洗浄

合成前基板洗浄

本研究のマイクロ波 CVD 装置を用いたダイヤモンド成長の前に基板は以下に示す化学洗浄を用いて、表面に付着した汚れの除去を行った。基板表面の微小な汚れや異物は合成時に異常成長の起点となりうる。異常成長や転位は検出器性能の劣化原因となるため低減させる必要がある。

工程

1. 熱混酸 硝酸:硫酸=1:3 280℃、沸騰後 15 分間加熱、30 分冷却
 2. セミコクリーン一次廃液 超音波洗浄、10 分間
 3. セミコクリーン 超音波洗浄、10 分間
 4. 超純水 超音波洗浄、10 分間
 5. フッ硝酸 硝酸:塩酸=1:1 室温、10 分放置
 6. 熱王水 硝酸:塩酸=1:3 280℃、沸騰後 15 分加熱、30 分冷却
- ※各工程間に超純水リンスを行っている。

リフトオフ後試料洗浄

リフトオフ後の試料は検出器化作業の前に化学的洗浄を行った。表面の汚れは検出器動作においてリーク電流の増加や電界集中、電極-ダイヤモンド間への抵抗体の混入を招き、動作不良の原因となる。また以下の化学洗浄によりダイヤモンド表面は酸素終端化され、強い絶縁性を有するようになる。これは検出器の表面リーク電流を抑制する。またこの利点は高温環境における安定的な検出器動作のために必要となる。

工程

1. 熱混酸 硝酸:硫酸=1:3 280℃、沸騰後 15 分加熱、30 分冷却
 2. ニクロム酸カリウム溶液 280℃、沸騰後 10 分加熱、30 分冷却
 3. 熱王水 硝酸:塩酸=1:3 280℃、沸騰後 15 分加熱、30 分冷却
- ※各工程間に超純水リンスを行っている。

1.5 リフトオフ法による成長層の自立化

リフトオフ法は炭素イオンを基板表面に注入し、合成後に注入層をグラファイト化、除去することで成長層と基板を分離する技術である。グラファイト層は基板表面から 1.6 μm 付近に形成されるため、レーザー切断など他の分離方法と比較して切りしろを非常に小さくできる[34]。ダイヤモンド基板は非常に高額であるが、リフトオフ法を使用すればその基板を何度も繰り返して使用できる。また成長層は基板のオフ角や結晶品

質を引き継ぐため、基板のクローンを大量に作製することが出来る。ただイオン注入により基板表面には照射損傷が形成される。この欠陥は成長層に引き継がれ、p 型ライクな性質を示し、リーク電流の増加と電子の電荷キャリア輸送特性の大幅な劣化を引き起こすことがある。本研究ではこれを回避するために低メタン濃度による低速成長を行っているが、合成時間の大幅な増加を招いている。

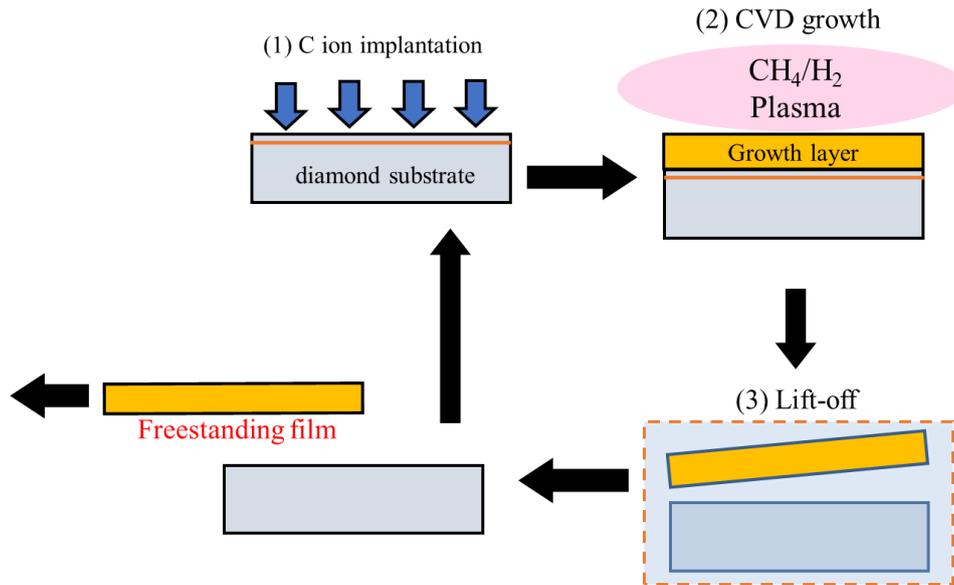


図 1.4 リフトオフ法の工程。本研究内で行った以上のリフトオフ工程は産業技術総合研究所 関西センターのご協力の元で実施された。詳細は引用[8]

1.6 電極形成

RF スパッタリング

本研究で使用した $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層、Pt 電極は RF スパッタリングを用いて形成された。RF スパッタリングでは RF を用いてプラズマを形成し、ターゲット材料をイオンではじき出すことで試料表面に蒸着を行う。使用ガスは純度 5N の Ar ガスを用いた。ガス圧力は 0.8 ~ 1.5 Pa 程度で、RF 出力は~350 W であった。膜厚は事前に堆積速度の測定を行い、時間を用いて決定した。

電子ビーム蒸着

本研究で使用した Ti 電極は電子ビーム蒸着を用いて形成された。電子ビーム蒸着では電子ビームを用いて金属線源を加熱することで、試料表面に金属を蒸着する。蒸着は真空中で行い、蒸着時のチャンバー内真空度は $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Pa 台であった。膜厚は水晶振動子を用いた膜厚計を用いて決定した。TiC の形成のため試料は Ti 蒸着後 400 度の加熱を行った。

抵抗加熱蒸着

本研究で使用した Au 電極、Al 電極は殆どが抵抗加熱蒸着によって形成された。抵抗加熱蒸着ではタングステンフィラメントに電極材料である金属線を巻き付け、電圧掃引による加熱により、試料表面に金属を蒸着する。装置構造は非常に単純であるが、フィラメント材料の膜中への混入が起こりうる。蒸着時のチャンバー内真空度は $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa 台であった。膜厚は 4π 法を用いて決定した。

1.7 ダイヤモンド放射線検出器の動作原理

ダイヤモンド検出器からの出力

ダイヤモンド結晶内に電子正孔対からなる電荷キャリアが発生したとする。この電荷キャリア密度は、熱励起で発生する電荷キャリア密度が無視できるほど大きいとする。またキャリア捕獲と比較してキャリア再結合、再放出の頻度は無視できるほど小さいとする。このとき発生した電荷キャリアの数 $N(t)$ の時間変化は以下の様にあらわされる。

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{N(t)}{\tau} \quad (1.1)$$

ここで τ : キャリア寿命[s]である。

これを $N(t)$ について解くと

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.2)$$

となる。よって電荷キャリアは電荷捕獲によって指数関数的に減少していく。

発生した電子正孔対は検出器に印可された電界にそって流動し、電極で収集される。電子、正孔がドリフトしている間、検出器からは誘導電流が出力される。並行平板型の材料中を流れる電流 $i(t)$ [C/s] は Ramo の式から以下の様にあらわすことができる。

$$i(t) = \frac{eN(t)v_{dr}}{d} \quad (1.3)$$

ここで e は素電荷[C]、 $N(t)$ は電荷キャリア数、 v_{dr} はキャリアドリフト速度[cm/s]、 d はキャリアの走行方向の試料厚さ[cm]である。

電荷キャリアのドリフト速度 v_{dr} は以下の様にあらわされる[35]。

$$v_{dr}(E) = \frac{\mu_0 E(x)}{1 + \frac{\mu_0 E(x)}{v_s}} \quad (1.4)$$

ここで μ は電荷キャリアの移動度[cm²/Vs]、 $E(x)$ は電界強度[V/cm]、 v_s は電荷キャリアの飽和ドリフト速度[cm/s]である。ドリフト速度は低電界側では電界強度にほぼ比例して増加するものの、高電界領域では飽和し、ある一定の値、すなわち飽和ドリフト速度に収束する。電界強度 E は位置 x の関数となっている。

以上の式を電子正孔それぞれについて解くと $i(t)$ は以下の様にあらわされる。

$$i(t) = \frac{Q_0}{d} \left\{ v_{dr,e} \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) + v_{dr,h} \exp\left(-\frac{t}{\tau_h}\right) \right\} \quad (1.5)$$

ここで Q_0 は発生電荷量[C]である。時間経過に伴う電荷キャリア密度の減少により出力電流 $i(t)$ [C/s] も指数関数的に減少する。

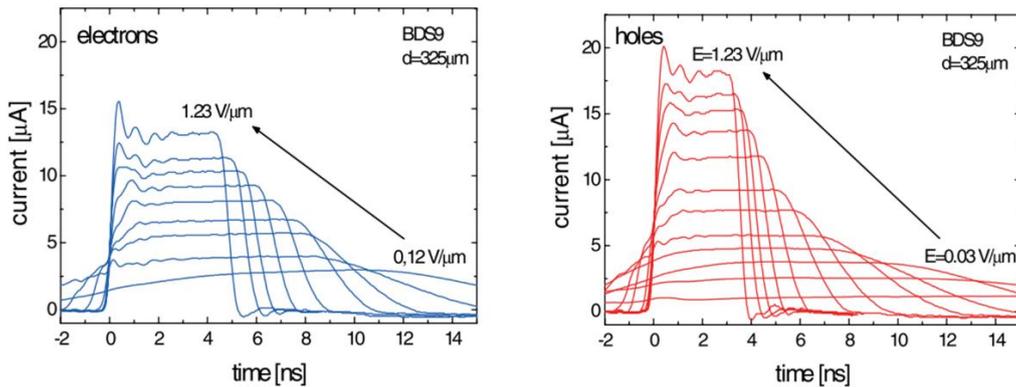


図 1.5 Element Six 社製単結晶ダイヤモンド試料を用いた ²⁴¹Am α 線を用いた過渡電流応答測定結果の例 文献[2]から 左は電子ドリフト、右は正孔ドリフトに対する信号。

第1章 序論

収集電荷量 $Q_{\text{collection}}$ は電流出力 $i(t)$ をキャリア走行時間 $t_{\text{tr}}[\text{s}]$ 間で積分したものである。以下の式で表される。

$$Q_{\text{collection}} = \int_0^{t_{\text{tr}}} i(t) dt \quad (1.6)$$

ここで走行時間 t_{tr} は走行距離(試料厚さ) d をキャリア速度 v_{dr} で割ったものであり、ドリフト速度が電界強度に比例して増加する領域では、

$$t_{\text{tr}} = \frac{d}{v_{\text{dr}}} = \frac{d}{\mu E} \quad (1.7)$$

電荷収集効率 CCE: Charge Collection Efficiency は収集電荷量を発生電荷量で割ったものであり、式(1.6)を解いて以下の様にあらわすことができる。

$$CCE = \frac{Q_{\text{collection}}}{Q_0} = \frac{\mu_e \tau_e E}{d} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{d-x}{\mu_e \tau_e E}\right) \right\} + \frac{\mu_h \tau_h E}{d} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{x}{\mu_h \tau_h E}\right) \right\} \quad (1.8)$$

ここで x は電荷の発生位置[cm]である。この式は Hecht の式[36]と呼ばれるものであり、電荷キャリアの移動度とキャリア寿命の積である $\mu \tau$ 積は電荷収集効率を決定するため検出器性能の指標としてよく使用される。今回提示した Hecht の式は使用するうえで幾つかの仮定が必要であり、(1)キャリアの再放出の頻度は捕獲の頻度に対し無視できるほど小さい、(2)電界が試料内で一様である、(3)欠陥分布、構造などの点で試料が一様である、(4)ドリフト速度が電界強度に比例して増加する、(5)電界によって生じるドリフト電流は拡散電流を無視できるほど大きい、(6)電荷の発生位置が一つに決定できる、(7)電荷の発生時点では試料内で電荷捕獲が起こっていない、または無視できるほど小さい等の仮定が必要である。

電荷有感型前置増幅器

電荷有感型前置増幅器を用いて検出器から出力される誘導電荷を増幅することが出来る。

放射線が半導体に入射すると結晶内で損失したエネルギーに比例した電荷が発生する。この時の発生電荷量は以下の式であらわされる。

$$Q_{\text{induced}} = \frac{eE}{\epsilon_{\text{dia}}} \quad (1.9)$$

ここで Q_{induced} :発生電荷量[C]、 e :素電荷[C]、 E :放射線のエネルギー[eV]、 ε :電子正孔対平均生成エネルギー[eV]である。この式を用いて本研究の多くの実験で使用した 5.486 MeV α 線によって発生する電荷量を計算すると $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C、 $E = 5.486 \times 10^6$ eV、 $\varepsilon_{\text{dia}} = 13.1$ eV を利用して発生電荷量は $Q_{\text{induced}} = 67$ fC となる。また図 1.6 に示すように 5.486 MeV α 線のダイヤモンド中の飛程はおよそ 14 μm であり、電荷はその間のエネルギー損失に比例して発生する。

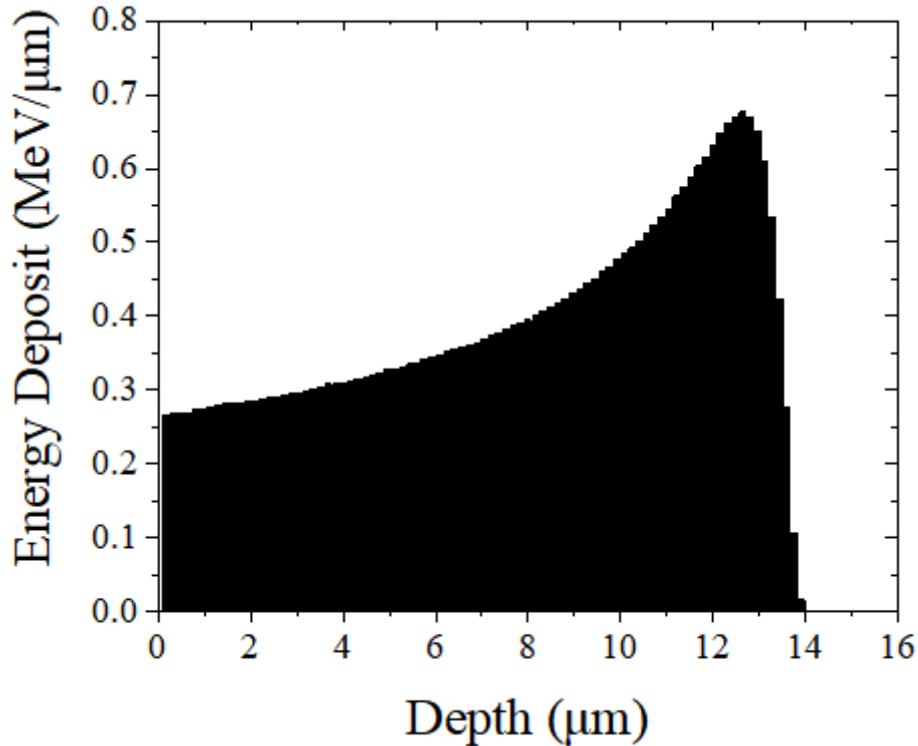


図 1.6 SRIM を用いて計算した 5.486 MeV α 線のダイヤモンド中での単位長さ当たりのエネルギー損失。

高エネルギー電離放射線に対する ε 値はバンドギャップにほぼ比例した値を持つことが明らかとなっている[37]。図 1.7 にバンドギャップを関数とした電子正孔対平均生成エネルギーのグラフを示す。

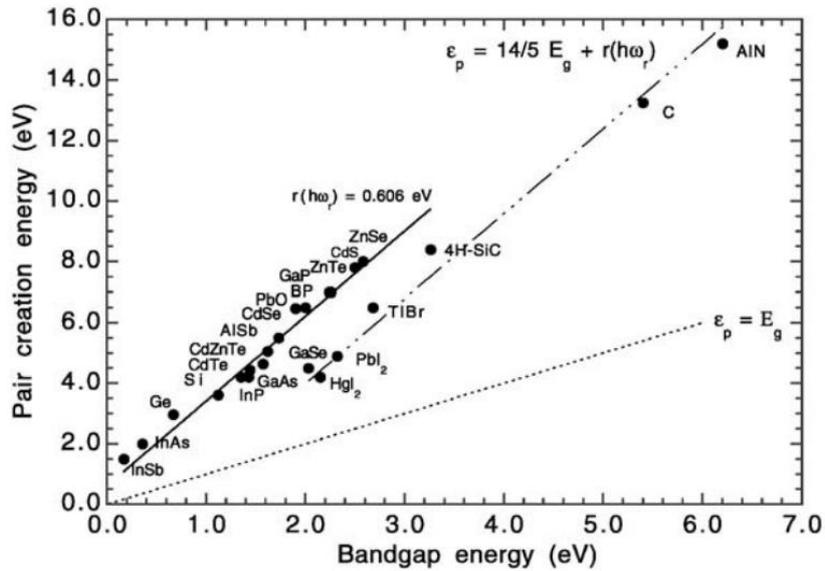


図 1.7 バンドギャップを関数とした電子正孔対平均生成エネルギーのプロット[37]

検出器内で発生した電荷は印可された電界にそって流動し、その間、検出器からは誘導電流が出力される。図 1.8 に電荷有感型前置増幅器の動作原理を説明するための簡略な回路図を示す。

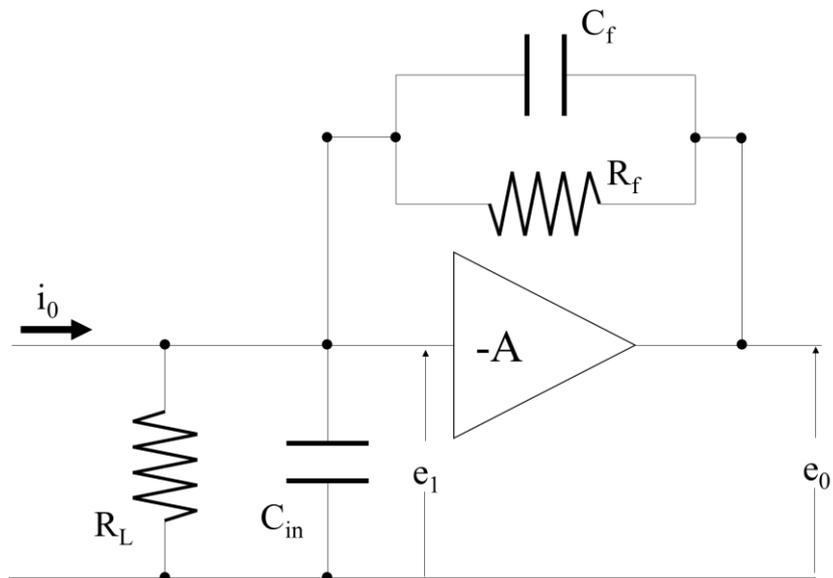


図 1.8 電荷有感型前置増幅器の簡略な回路図 文献[38]を元に作製

C_{in} は検出器やケーブルなどを含めた前置増幅器への入力静電容量、 R_L は高圧電源の抵抗、 C_f 、 R_f は前置増幅器内のフィードバックキャパシタンスと抵抗、 A はオペア

ンプのオープンループゲインである。図 1.8 の回路を持つ電荷有感型前置増幅器に i_0 [C/s]の誘導電流が T_D [s]の時間だけ入力されたとする。この時、前置増幅器からの出力 $e_o(t)$ [V]についてキルヒホッフの法則、ラプラス変換などを用いて解くと以下の様にあらわすことができる[38]。

$$e_o(t) = -\frac{I_0}{\frac{1}{AR_L} + \frac{1+A}{AR_f}} \left(1 - e^{-\frac{\frac{1}{R_L} + \frac{1+A}{R_f}}{C_{in} + (1+A)C_f} t} \right) \quad (1.11)$$

ここで $0 \leq t \leq T_d$ である。ただ、オープンループゲイン A は非常に大きいため、式(1.11)は近似を用いて簡略化できる。また $i_0 T_D$ は検出器から出力される放射線由来の総電荷であるから収集電荷量 $Q_{collection}$ と言える。これらを用いて式を書き直すと時間 t での出力 $e_o(t)$ は以下のようにあらわされる。

$0 \leq t \leq T_d$ のとき

$$e_o(t) = -\frac{Q_{collection}}{C_f} \frac{\left(1 - e^{-\frac{t}{C_f R_f}} \right)}{\frac{T_D}{C_f R_f}} \quad (1.12)$$

$T_d \leq t$ のとき

$$e_o(t) = \frac{Q_{collection}}{C_f} \frac{\left(e^{-\frac{T_D}{C_f R_f}} - 1 \right)}{\frac{T_D}{C_f R_f}} e^{-\frac{t}{C_f R_f}} \quad (1.13)$$

これらの式は電荷有感型前置増幅器の出力は入力の静電容量 C_{in} や R_L によって変化せず、収集電荷量 $Q_{collection}$ に比例し、フィードバックキャパシタンス C_f に反比例することを意味する。この電荷有感型前置増幅器の特長は検出器静電容量が変化しうる半導体検出器においては入力の静電容量の値を無視することを可能にする。ほぼ電荷捕獲のない検出器を用いて、出力から収集電荷量 $Q_{collection}$ を求めることにより放射線の損失エネルギー E を知ることができる。

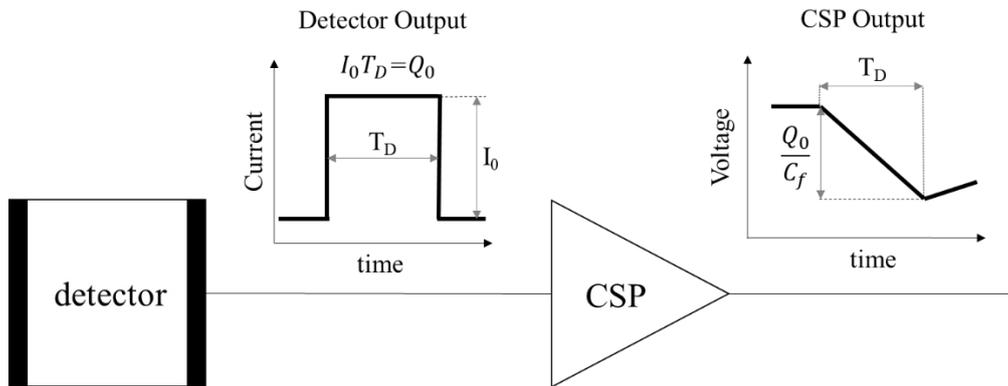


図 1.9 回路図と式(1.12)、(1.13)を用いた検出器出力に対する電荷有感型前置増幅器(CSP)の出力の概要

図 1.9 に式(1.12)、(1.13)を用いた電荷有感型前置増幅器出力の概要を示す。出力電圧の最大値は式(1.12)からは発生電荷量をフィードバックキャパシタンスの値で割った値となっている。しかし現実の電荷有感型前置増幅器の回路は更に複雑であり、計算とは一致しないことがある。

また前置増幅器の立ち上がり時間はキャリアドリフト時間を反映したものとなっている。図 1.8 の回路を用いた前置増幅器の立ち上がり時間はキャリアドリフト時間と等しいものになっている。このことを利用し、立ち上がり時間の測定から電荷キャリアの走行時間や移動度、飽和ドリフト速度を決定した例が存在する[39]。しかし実際の測定ではキャリアドリフト時間の他に、前置増幅器固有の立ち上がり時間や、オシロスコープなどの測定機器による立ち上がり時間が合わさっている。ダイヤモンドの場合、厚さ 300 μm 程度の結晶でもキャリア走行時間が数 ns と非常に速いため、測定機器の選定に注意する必要がある。

整形増幅器、マルチチャンネルアナライザの出力

電荷有感型前置増幅器の出力は整形増幅器を用いてさらに増幅、整形され、マルチチャンネルアナライザを用いてヒストグラム化される。多くの整形増幅器においては増倍度や整形時定数を調整できる。本研究の多くの場所で使用した ORTEC672 整形増幅器の増倍度は fine gain と course gain を掛け合わせたものとなっており、fine gain は 10 回転ポテンショメータを用いて 0.5 ~ 1.5 の範囲で調節可能で、course gain は 5、10、20、50、100、200、500、1000 から選択が可能である。整形時定数(shaping time)は整形増幅器の出力信号のパルス幅を変更することができ、0.5、1.0、2.0、3.0、6.0、10 μs から選択が可能である。整形時間を調整し、検出器の電荷収集時間よりも長く設定することで前置増幅器出力のすべてを増倍することができる。整形時間を変えることでエネルギー分解能の測定結果は変化するため、測定環境に合わせて最良のエネ

ルギー分解能が得られる整形時間を決定する必要がある。本研究で使用したダイヤモンド検出器のキャリア走行時間は長くとも十数 ns であり、ORTEC142A を使用した場合、の前置増幅器の真正立ち上がり時間も 5 ns 以下であることから 0.5 μ s の整形時間で十分長いと言える。

整形増幅器の出力はマルチチャンネルアナライザを用いてヒストグラム化される。本研究で使用したマルチチャンネルアナライザのヒストグラムは 0 ~ 10 V 間の電圧を自身が設定したチャンネル数で分割し、ある範囲に入った整形増幅器出力を 1 カウントとして得られる。

1.8 電荷収集効率、エネルギー分解能の評価

本研究では発生電荷量 $Q_{induced}$ を決定するために、すでに電荷収集効率 100% が達成されている Si 表面障壁型検出器を用いた。 $Q_{induced}$ はこの Si 検出器を用いて測定したピークチャンネル値を使用し、電子正孔対平均生成エネルギー ϵ 値を用いて検出器材料毎の発生電荷量を補正した。この手法を用いたときダイヤモンド検出器の電荷収集効率 CCE: Charge Collection Efficiency[%] は以下の式を用いて表される。

$$CCE_{dia} = \frac{Q_{collection}}{Q_{induced}} = \frac{(Peak\ ch_{dia})}{(Peak\ ch_{Si})} \cdot \frac{\epsilon_{dia}}{\epsilon_{Si}} \times 100 \quad (1.14)$$

ϵ_{dia} 、 ϵ_{Si} はそれぞれダイヤモンド、Si の電子正孔対平均生成エネルギーであり、今回 13.1 eV と 3.62 eV を使用した。

これに加え、更に詳細な電荷収集効率を求めるための補正式が shimaoka らから提案されている[4]。補正は入力信号を関数とした MCA チャンネルの値の線形性の傾き m と切片 c を用いた。さらに検出器の金属電極でのエネルギー損失 E_{loss} を考慮したものとなっている。補正された電荷収集効率は以下の式であらわされる

$$CCE_{dia} = \frac{(Peak\ ch_{dia} - c_{dia})}{(Peak\ ch_{Si} - c_{Si})} \cdot \frac{\epsilon_{dia}}{\epsilon_{Si}} \cdot \frac{m_{Si}}{m_{dia}} \cdot \frac{5486keV - E_{loss, Al\ window}}{5486keV - E_{loss, Si\ window}} \times 100 \quad (1.15)$$

エネルギー分解能

エネルギー分解能がより小さいほど、隣接するピークを弁別する能力に優れる。ピークの半値全幅 FWHM: Full Width Half Maximun とピークチャンネル値を用いるとエネルギー分解能[%] は以下の式を用いて表される。

$$Energy\ Resolution = \frac{FWHM_{peak}}{Peak\ ch_{dia}} \times 100 \quad (1.16)$$

エネルギー分解能は測定時の外部環境や測定回路、検出器の電荷収集、リーク電流など様々な要因によって変化する。

第1章の引用文献

- [1] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikström, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe and G. A. Scarsbrook, *Science*. 2002, 297, 1670.
- [2] M. Pomorski, E. Berdermann, A. Caragheorghopol, M. Ciobanu, M. Kiš, A. Martemyanov, C. Nebel and P. Moritz, *Phys. Stat. Soli. Appl. Mater. Sci.* 2006, 203, 3152.
- [3] J. Isberg, A. Lindblom, A. Tajani and D. Twitchen, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2005, 202, 2194.
- [4] T. Shimaoka, J. H. Kaneko, M. Tsubota, H. Shimmyo, H. Watanabe, A. Chayahara, H. Umezawa and S. Shikata, *EPL (Europhysics Lett.)* 2016, 113, 62001.
- [5] J. Isberg, J. Hammersberg, H. Bernhoff, D. J. Twitchen and A. J. Whitehead, *Diam. Relat. Mater.* 2004, 13, 872.
- [6] A. Owens, “COMPOUND SEMICONDUCTOR RADIATION DETECTOR”, A TAYLOR & FRANCIS BOOK, 2012.
- [7] M. Pomorski, E. Berdermann, M. Ciobanu, A. Martemyanov, P. Moritz, M. Rebisz, and B. Marczevska, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2005, 202, 2199.
- [8] A. Kumar, A. Kumar, A. Topkar and D. Das, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2017, 858, 12.
- [9] M. Pillon, M. Angelone, G. Aielli, S. Almagia, M. Marinelli, E. Milani, G. Prestopino, A. Tucciarone, C. Verona, and G. Verona-Rinati, *J. Appl. Phys.* 2008, 104, 054513
- [10] K. Ueno, T. Tadokoro, Y. Ueno, K. Sasaki, S. Koizumi, A. Chayahara, Y. Mokuno, S. Hirano and J. H. Kaneko, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2019, 58, 106509.
- [11] T. Behnke, M. Doucet, N. Ghodbane, A. Imhof, C. Martínez, and W. Zeuner, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2002, 489, 230.
- [12] S. Yamanaka, D. Takeuchi, H. Watanabe, H. Okushi and K. Kajimura, *Diam. Relat. Mater.* 2000, 9, 956.
- [13] D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi and K. Kajimura, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* 1999, 174, 101.
- [14] M. Ogura, H. Kato, T. Makino, H. Okushi and S. Yamasaki, *J. Cryst. Growth.* 2011, 317, 6.

- [15]M. A. Lobaev, A. M. Gorbachev, S. A. Bogdanov, A. L. Vikharev, D. B. Radishev, V. A. Isaev, V. V. Chernov and M. N. Drozdov, *Diam. Relat. Mater.* 2017, 72, 1.
- [16]辰巳夏生、池田和寛、梅澤仁、鹿田真一, *SEI テクニカルレビュー*. 2009, 174, 81.
- [17]S. W. Kim, Y. Kawamata, R. Takaya, K. Koyama and M. Kasu, *Appl. Phys. Matt.* 2020, 117, 202102.
- [18]A. Tallaire, A. T. Collins, D. Charles, J. Achard, R. Sussmann, A. Gicquel, M. E. Newton, A. M. Edmonds and R. J. Cruddace, *Diam. Relat. Mater.* 2006, 15, 1700.
- [19]A. Chayahara, Y. Mokuno, Y. Horino, Y. Takasu, H. Kato, H. Yoshikawa and N. Fujimori, *Diam. Relat. Mater.* 2004, 13, 1954.
- [20]M. Tsubota, J.H. Kaneko, D. Miyazaki, T. Shimaoka, K. Ueno, T. Tadokoro, A. Chayahara, H. Watanabe, Y. Kato, S.I. Shikata, and H. Kuwabara, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2015, 789, 50.
- [21]T. Teraji, *J. Appl. Phys.* 2015, 118, 115304.
- [22]トゥーエイ テクノロジーズ プライベート リミテッド, 特表 2018-502041.
- [23]C. Stehl, M. Fischer, S. Gsell, E. Berdermann, M. S. Rahman, M. Traeger, O. Klein and M. Schreck, *Appl. Phys. Lett.* 2013, 103, 151905.
- [24]T. Shimaoka, D. Kuwabara, A. Hara, T. Makino, M. Tanaka, and S. Koizumi, *Appl. Phys. Lett.* 2017, 110, 212104.
- [25]H. Sumiya, N. Toda, Y. Nishibayashi and S. Satoh, *J. Cryst. Growth.* 1997, 178, 485.
- [26]H. Sumiya and K. Tamasaku, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2012, 51, 090102.
- [27]Y. Mokuno, Y. Kato, N. Tsubouchi, A. Chayahara, H. Yamada, and S. Shikata, *Appl. Phys. Lett.* 2014, 104, 252109.
- [28]H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno, Y. Kato and S. Shikata, *Appl. Phys. Expr.* 2010, 3, 051301.
- [29]H. Yamada, A. Chayahara, H. Umezawa, N. Tsubouchi, Y. Mokuno, and S. Shikata, *Diam. Relat. Mater.* 2012, 24, 29.
- [30]S. Ohmagari, H. Yamada, N. Tsubouchi, H. Umezawa, A. Chayahara, Y. Mokuno and D. Takeuchi, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2019, 216, 1.
- [31]M. Schreck, S. Gsell, R. Brescia and M. Fischer, *Sci. Rep.* 2017, 72, 114.
- [32]K. Ichikawa, K. Kurone, H. Kodama, K. Suzuki, and A. Sawabe, *Diam. Relat. Mater.* 2019, 94, 92.
- [33]H. Fujikura, T. Yoshida, M. Shibata, and Y. Otoki, *Gall. Nitride Mater. Devices XII* 2017, 10104, 1010403.
- [34]Y. Mokuno, A. Chayahara, and H. Yamada, *Diam. Relat. Mater.* 2008, 17, 415.

第1章 序論

- [35]F. N. Trofimenkoff, Proc. IEEE 1965, 53, 1765.
- [36]K. Hecht, Z. Phys. 1932, 77, 235.
- [37]A. Owens and A. Peacock, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 2004, 531, 18.
- [38]佃正晃, “放射線計測のエレクトロニクス”, 岩波書店, 1965.
- [39]G. J. Schmid, J. A. Koch, R. A. Lerche and M. J. Moran, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 2004, 527, 554.

第2章 単結晶 CVD ダイヤモンド放射線検出器大型化に向けた基板欠陥の影響評価

2.1 研究背景

CVD 単結晶ダイヤモンドによるエネルギー spektrometa の実証は 2003 年に kaneko らによって最初に報告された[1]。これに続き、各方面で結晶合成の改良と検出器性能の改善が粘り強く積み重ねられてきた[2-9]。現在、Element Six 社製高品質 CVD ダイヤモンド単結晶(Electronics grade, Quantum/Radiation detector grade)が商用ベースで販売され世界的に広く使われている。我々が厚さ 0.3~0.5 mm 程度の 8 個のサンプルに対して ^{241}Am からの 5.486 MeV α 線を用い電子・正孔対生成エネルギーをダイヤモンド 13.1 eV とした場合、電荷収集効率は正孔に対して $96.6 \pm 1.9 \%$ 、電子に対して $95.6 \pm 2.3 \%$ であり、典型的なエネルギー分解能は 1-2 %、特に優れた結晶は 0.3 % 台を示す。一般に検出器グレードの単結晶ダイヤモンドは基板サイズの制限により 4~5 mm 程度であることが多い。これに対して、有感面積拡大の努力として 4~5 mm 角程度の同社製検出器グレードダイヤモンド単結晶を複数使った放射線検出器の報告もある[10]。またエネルギー spektrometa グレードのヘテロエピタキシャル成長ダイヤモンド合成の試みもあり、正孔に対して 93.6%の電荷収集効率と 1.8 %のエネルギー分解能が報告されている[11]。

CVD 法によるダイヤモンド単結晶の大型化に関して、半導体デバイス製造における基板へのニーズから多くの研究開発が行われており[12-15]、mokuno らはイオン注入によるダイヤモンド単結晶自立膜を 10 mm 角 HPHT Ib 型基板から製作している[12]。Element Six 社も 8 mm 角の General グレード CVD 単結晶を発売しており、Girolami らは同 8 mm 角単結晶の放射線計測応用を試みている[16]。しかしながら、X 線、 γ 線に対する電流測定のみでありエネルギー spektrometa 測定の報告は無い。CVD 単結晶ダイヤモンドの電荷キャリア輸送特性は下地基板と合成条件により大きく変化する。Element Six 社製 CVD 単結晶ダイヤモンドは窒素不純物量 5 ppm 未満を保証しており[17]、結晶性の影響が考えられる。

北海道大学では優れた結晶性と窒素不純物数 ppm 以下の住友電工製高圧高温 IIa 型基板[18]と文献[19]で述べられているリフトオフ法を用い 5 mm 角程度ではあるが、電子、正孔に対する電荷収集効率がそれぞれ $100.0 \pm 0.3 \%$ 程度のエネルギー spektrometa 用ダイヤモンド単結晶を再現性良く合成している[19、20]。

窒素不純物を数 100 ppm 含む HPHT Ib 型結晶を下地基板として使用した場合、北海道大学の合成条件では、合成後残留応力による破損が多発し、20 μm 程度の膜厚では自立膜が剥離後ロール状になる。従って、10 mm 角以上の大型単結晶は存在するものの HPHT Ib 型単結晶ダイヤモンドを直接的に検出器用 CVD 単結晶合成基板として使用することは難しい。

本研究においては HPHT IIa 型単結晶と同等以上に不純物含有量の少ないことが期待される Element Six 社製 General グレード 8 mm 角単結晶 CVD ダイヤモンドを下

地基板として使用し、文献[20]と同一条件で結晶合成を行い結晶中の電荷キャリア輸送特性を評価した。また同一条件で HPHT Ib 型ならびに IIa 型基板上に合成したダイヤモンド単結晶との比較も行った。

2.2 試料作製

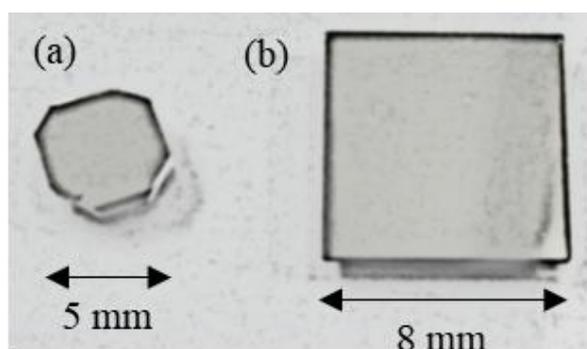


図 2.1 ダイヤモンド基板の光学写真(a) 4mm 角住友電工製 IIa 型単結晶基板, (b)Element Six 社製大型 CVD 単結晶基板

基板として図 2.1 に示す Element six 社製 8 mm 角 General グレード CVD 単結晶ダイヤモンドを 2 枚、比較用に住友電工製 HPHT Ib 型単結晶ダイヤモンド 1 枚を使用した。図 2.1 には北海道大学で検出器用ダイヤモンド単結晶自立膜合成で一般に使用している 4 mm 角住友電工製 HPHT IIa 型基板も合わせて示した。HPHT IIa 型単結晶ダイヤモンド基板を使用した場合と比較するため、基板の研磨ならびに合成条件は文献[19]と同一にした。具体的には(001)面を $\langle 110 \rangle$ 方向に 3 度のオフ角を持つ各単結晶ダイヤモンド基板に対して、マイクロ波プラズマ CVD 装置(ASTeX-5250)を用いホモエピタキシャル成長させた。合成条件はメタン濃度:0.2 %、ガス圧力:110 Torr、基板温度:820~850 °Cであった。基板に対して事前に 3 MeV の炭素イオンを 2×10^{16} ion/cm² 注入し、成長後ダイレクトウエハ法により自立膜化した。表 2.1 に各試料の製作条件等をまとめる。図 2.2 は CVD 基板ならびに HPHT Ib 型基板を使用して合成した試料の微分干渉顕微鏡像である。表面には典型的な深さ 10 μm 程度の逆ピラミッド型のくぼみがある。CVD 基板を使用した試料#1、試料#2、Ib 型基板を使用した試料#3 の厚さはそれぞれ 67 μm 、37 μm 、98 μm であった。

各試料に対して熱混酸、重クロム酸、熱王水処理により表面を酸素終端化した後、試料中央部の両面にそれぞれ厚さ 100 nm の TiC/Au オーミック電極、Al ショットキー電極を作製し、銀ペースト、金線により SMA レセプタクルと結線し検出器化した。電極サイズは検出器静電容量が評価結果に影響を与えないよう CVD 基板使用 8 mm 角試料は直径 3 mm、Ib 型基板使用試料 3 mm 角試料は直径 2 mm とした。定性的では

あるが電荷有感型前置増幅器を使用した誘導電荷分布測定では入力静電容量は小さいほうが S/N 比的に有利となる。IIa 型基板使用試料のデータは文献[19]、[20]の値を引用した。

8 mm 角試料の電荷キャリア輸送特性の位置依存性を評価する実験では前述した電極を除去した後、両面に 7 mm 角程度の TiC/Au オーミック電極、Al ショットキー電極を再度作製し評価した。

表 2.1 合成に使用したダイヤモンド単結晶基板と合成条件

Sample I.D.	Type of single crystal substrate	Supplier	Growth Condition	Thickness (μm)
#1	CVD (General grade)	Element Six	Substrate temp.: 820-850°C	68
#2	CVD (General grade)	Element Six	Gas pressure: 110 Torr CH ₄ /(H ₂ +CH ₄) ratio:0.2%	36
#3	HPHT Ib	Sumitomo		98
#4*	HPHT IIa	Sumitomo		150

* From Ref. 19

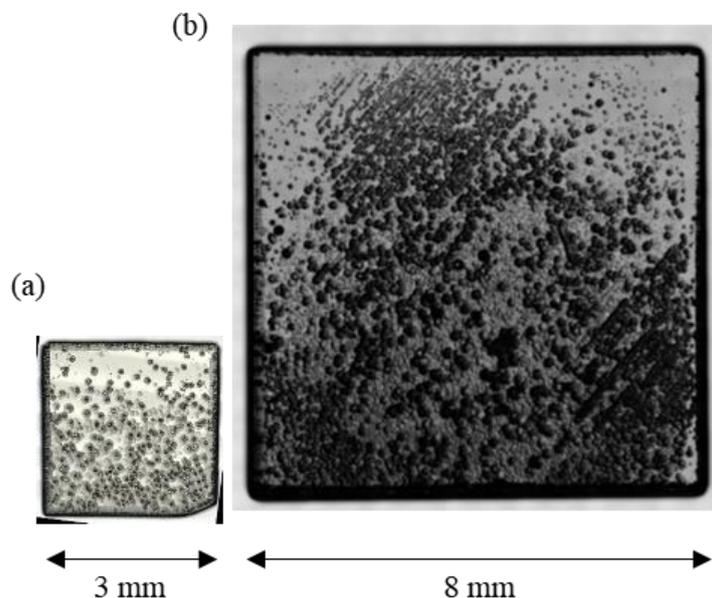


図 2.2 成長面のレーザー顕微鏡写真 (a) 試料#3: HPHT Ib 型基板上に合成した試料、(b) 試料#1: Element Six 社製光学グレード CVD 単結晶ダイヤモンド基板上に合成した試料. これらの結晶は逆ピラミッド型の異常成長で覆われていた。試料#3 のほとんどの逆ピラミッドの中心にはヒロックの成長が認められた

2.3 測定体系

製作した試料の IV, CV 特性評価では静電容量評価装置(7500; クリアパルス)とソースメジャーユニット(237; Keithley)を使用した。²⁴¹Am からの 5.486 MeV α 線を真空中、室温で Al 電極側から入射し、誘導電荷量分布測定により電荷収集効率、エネルギー分解能を評価した。事前に IV 特性を測定し極端な整流特性が無いことを確認した上で、印加電圧極性により信号形成の主体となる電荷キャリアを切り替えた。電荷収集効率はダイヤモンド、Si の電子・正孔対生成平均エネルギーをそれぞれ 13.1 eV、3.62 eV とし、Si 半導体検出器(CU-100-500; ORTEC)との比較から導出した。電荷収集効率(CCE)の電界強度依存性をプロットし Hecht の式から $\mu \tau$ 積を算出した。図 2.3 の様に α 線を用いた誘導電荷量分布測定機器ダイアグラム測定では電荷有感型前置増幅器(142A; ORTEC)、整形増幅器(428; ORTEC)、マルチチャンネルアナライザ(WE7562; Yokogawa Analytical Systems, Inc.)を使用した。

測定後、CVD 基板使用試料については前述したように 7 mm 角電極への付け替えを行い、 α 線を直径 1 mm にコリメートし照射することにより電荷キャリア輸送特性の位置依存性を評価した。

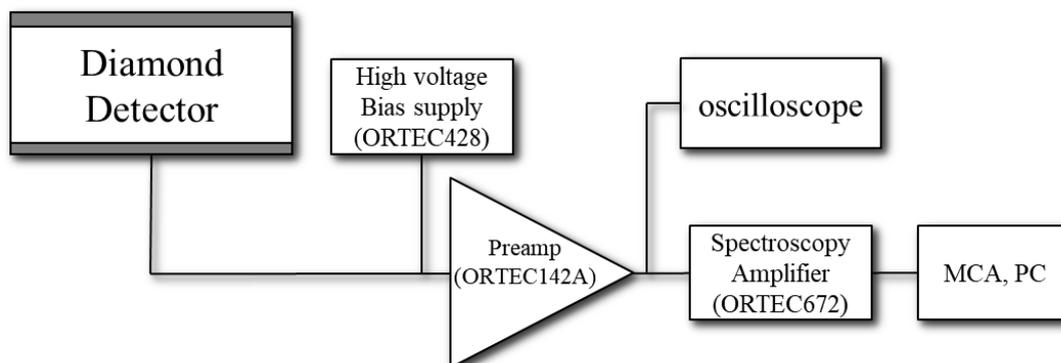


図 2.3 α 線を用いた誘導電荷量分布測定機器ダイアグラム

2.4 実験結果と考察

電荷キャリア輸送特性の評価

図 2.4 に 4 つの試料の IV 特性を示す。HPHT IIa 型基板上に合成した試料#4 は比較的直線的な IV 曲線を示した。漏れ電流は ± 200 V (13 kV/cm) のバイアス電圧で 10 pA 未満だった。HPHT Ib 型基板上に成長させた試料#3 は試料#2 で得られたものと同様の IV 特性を示した。これらの結果は欠陥によって引き起こされるエネルギーレベルとその密度に影響を与える可能性がある。さらに試料#3 では基板からの拡散不純物の影響が予想される。

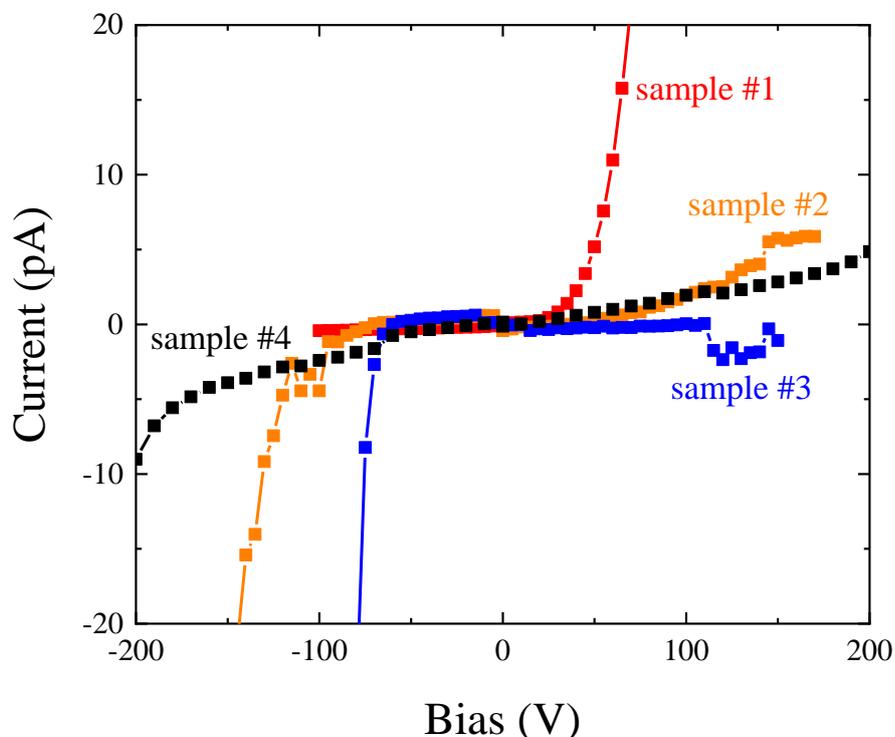


図 2.4 試料の電流電圧特性 HPHT IIa 型基板上に合成した試料#4 は±200 V で 10 pA 以下の低い漏れ電流を示した。大型 CVD 基板上に合成した試料#1 と#2 はより大きなリーク電流を示した。HPHT Ib 型基板上に合成した試料は弱い p 型特性を示した。

図 2.5 に試料の CV 特性を示す。試料#1、#2 は印加電圧による静電容量の変化が無く、空乏層の拡大は無い。Ib 型基板上に合成した試料#3 については印加電圧の上昇に伴い静電容量が若干少なくなっている。電極製作プロセスは全試料同じであるが、両面ショットキー特性をもった可能性がある。もう一つの可能性として数 ppm 未満ではあるが Ib 型基板が含有するホウ素不純物が成長層に拡散した影響も考えられる。IIa 型基板上に合成した試料#4 については試料#1 同様印加電圧による静電容量の変化は無かった。

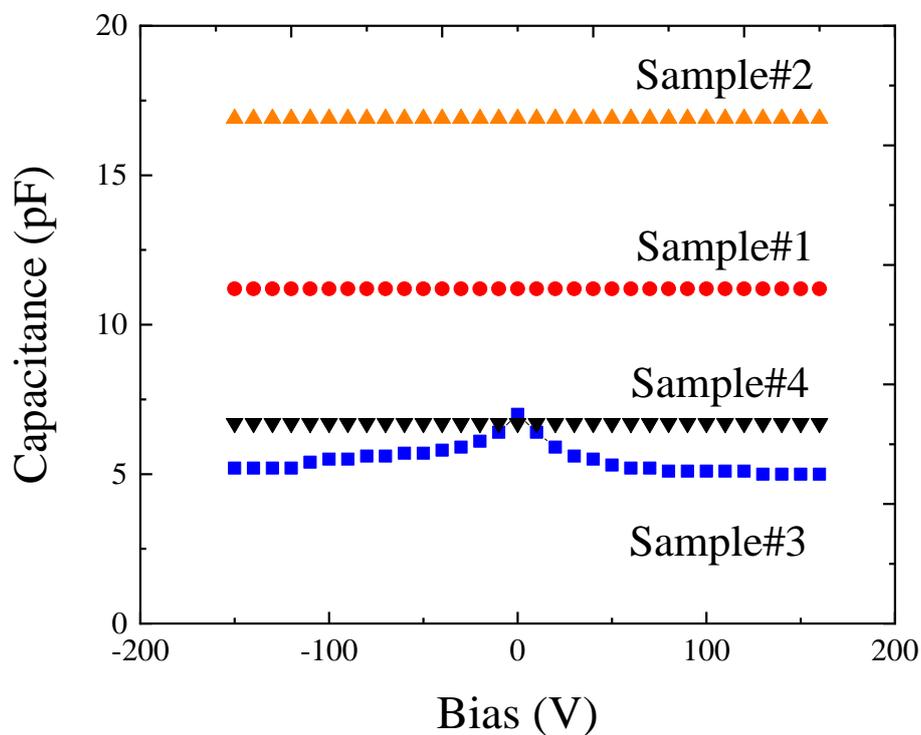


図 2.5 試料の CV 特性 試料#1, #2, #4 は静電容量の変化が観察されなかった。HPHT Ib 型基板上に合成した試料#3 は印加電圧の上昇とともに静電容量が減少した。

図 2.6 に a) 試料#1、b) 試料#3 の誘導電荷量分布測定例、図 2.7 に試料#1 の CCE の印加電圧依存性、図 2.8 に試料#3 のスペクトルの電界強度依存性を示す。また測定結果を表 2.2 にまとめる。なお、確認のため試料#1 の合成に使用した CVD 単結晶基板に試料#1 と同様の電極を形成し、 α 線の入射実験を行ったが一切出力信号は得られなかった。

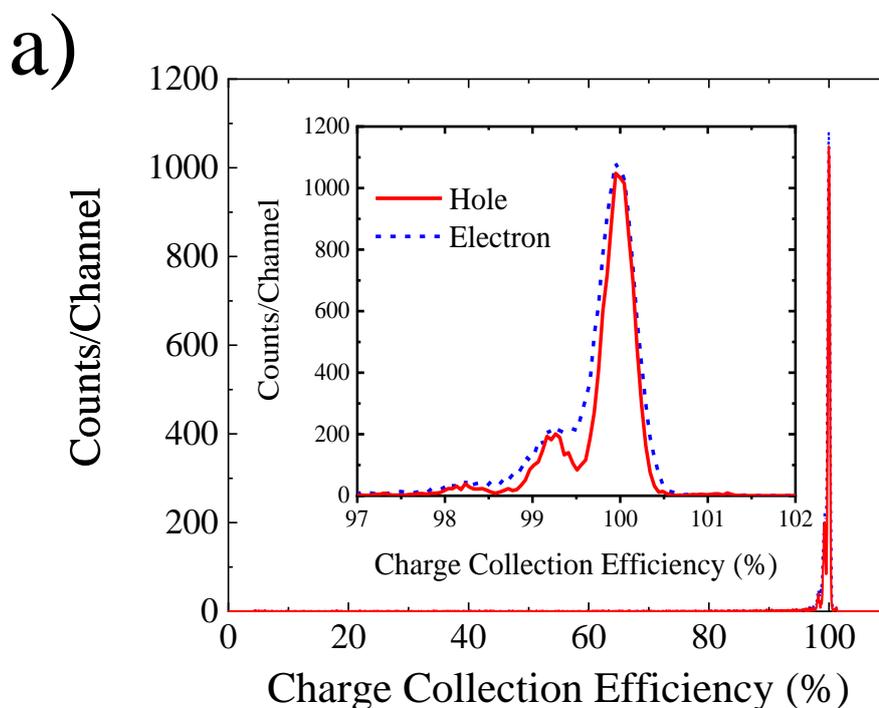
表 2.2 製作したダイヤモンド試料の電荷キャリア輸送特性

Sample I.D.	Single-crystal Substrates type	Energy resolution (%)		CCE (%)		$\mu\tau$ products (cm ² /V)	
		hole	electron	hole	electron	hole	electron
#1	CVD	0.39	0.50	99.9	99.9	$(5.0\pm 0.4)\times 10^{-5}$	$(1.8\pm 0.2)\times 10^{-5}$
#2	CVD	0.42	0.79	100.5	100.2	$(1.5\pm 0.2)\times 10^{-5}$	$(0.8\pm 0.1)\times 10^{-5}$
#3	HPHT Ib	0.42	1.64	100.1	99.4	N.A.	N.A.
#4*	HPHT IIa	0.38	0.38	100.1	99.8	$(3.1\pm 0.5)\times 10^{-4}$	$(0.91\pm 0.1)\times 10^{-5}$

* From Ref. 18

CVD 単結晶基板上に合成した試料#1、#2 についてはピーク部分以外電荷損失によるスペクトルの広がりはない。試料#1 のエネルギー分解能、電荷収集効率を見ると HPHT IIa 型単結晶基板上に合成した試料#4 と比較して電子の走行を主体としたスペクトルのエネルギー分解能を除き、ほぼ遜色の無い結果が得られた。一方、別の CVD 基板上に作られた試料#2 の結果は#1 よりエネルギー分解能が劣る結果となった。

HPHT Ib 型単結晶基板上に作られた試料#3 では図 2.6(b)に示すようにピーク部分以外に電荷損失による広がりわずかではあるが残り、ピーク部分についても試料#1、#4 と比較して正孔、電子共にエネルギー分解能が劣る結果となった。



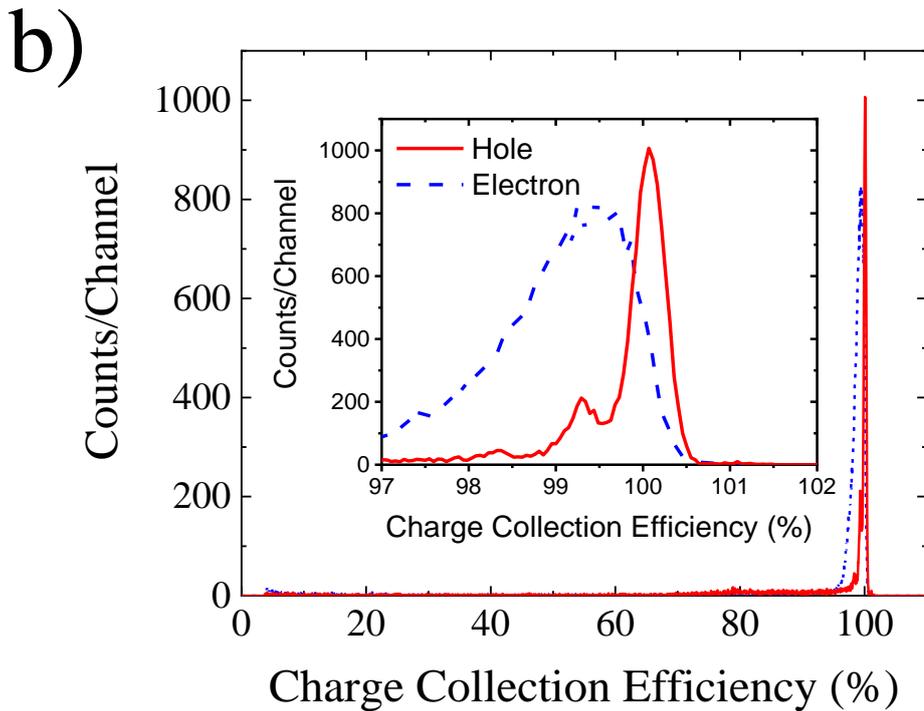


図 2.6 a)試料#1 と b)試料#3 の 5.486 MeV α 線を用いた誘導電荷量分布測定結果例。電荷収集効率のためダイヤモンドと Si の電子正孔対生成エネルギーとして 13.1 eV、3.62 eV を使用した。試料#1 の電荷収集効率は 100.1 %と 99.4 %でエネルギー分解能は正孔、電子に対しそれぞれ 0.39%と 0.50%であった。試料#3 のエネルギー分解能はそれぞれ 0.42 %と 1.64 %であった。

$\mu \tau$ 積について試料#4 と比較して試料#1 は正孔、電子共に 1 桁程度低い値を示した。さらに試料#2 は試料#1 との半分以下の値を示した。Ib 型基板を使用した試料#3 では図 2.8(b)に示すように電界強度にかかわらずスペクトルがブロードに分布したため、 $\mu \tau$ 積を算出することが出来なかった。Ib 型基板は不純物や欠陥の密度が他の HPHT IIa 型や CVD 基板と比較して多く、成長セクターに依存してそれらの密度に分布が出ることが知られており、この影響を受けた可能性がある。本報告では異なる種類の単結晶ダイヤモンド基板に対して同一条件で合成を行っていることから、電荷キャリア輸送特性に与える影響は基板が含む不純物、結晶性の影響を反映する。

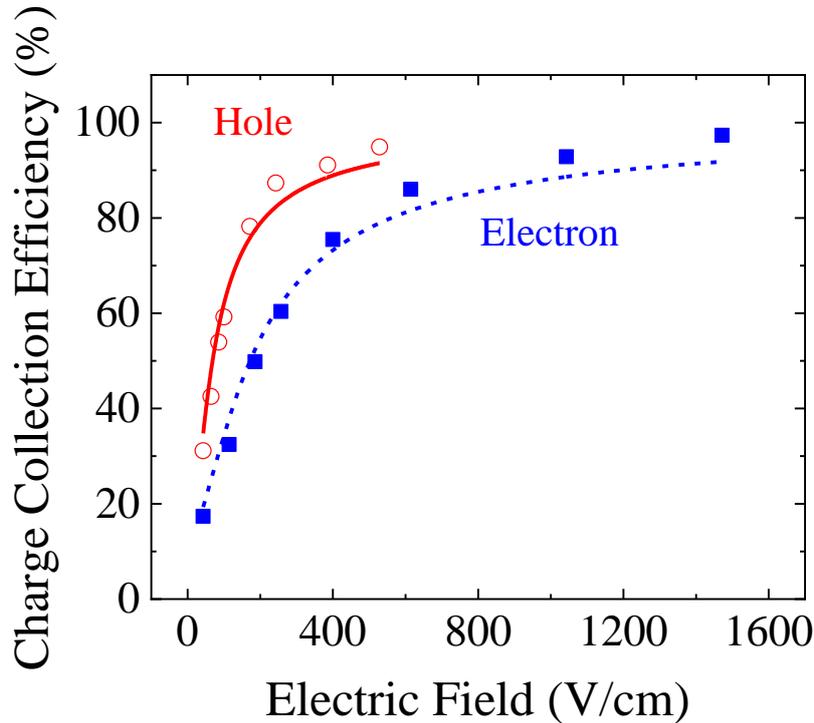


図 2.7 印可電圧に対する電荷収集効率の依存性測定結果例。Hecht の式を用いて算出した $\mu \tau$ 積は正孔電子に対し $(5.0 \pm 0.4) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$ と $(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$ であった。

今回の合成では自立膜を得ることに成功したが、北大で採用している合成条件で窒素不純物の多い Ib 型基板を使用すると、基板と成長層のごくわずかな格子定数の差によって生じる残留応力により合成後試料が破損することが多い。一方、窒素不純物数 ppm の HPHT IIa 型基板ではこの問題は一切生じない。Element Six 社製 General グレード CVD 単結晶の不純物量は不明であるが、光学グレードで 5ppm 未満との記載が文献[17]にあることから HPHT IIa 型と同等以上と予測している。

結晶性に関しては文献[21]で Element Six 社製 CVD 単結晶、住友電工製 HPHT Ib 型単結晶、Element Six 製 HPHT IIa 型単結晶に対するシンクロトン放射光をもちいた X 線トポグラフが報告されている。メーカーの違いはあるものの、HPHT IIa 型は貫通転位が最も少なく、HPHT Ib, CVD 単結晶の貫通転位密度は合成条件によるものの 10^3 cm^{-2} 以上と推定される。

今回基板として使用した Element Six 社製 General グレード CVD 単結晶は不純物に関して Ib 型と比較して十分低減されていることから、基板結晶として使用した場合残留応力の問題は生じなかった。また、合成した自立膜を検出器として使用した場合、Element Six 社製 Electronics グレードの標準的な性能は上回っている。しかし、

$\mu\tau$ 積に関しては HPHT IIa 型基板を使用して合成した結晶より正孔、電子共に 1 桁程度劣っており、下地結晶の結晶性の優劣が反映されたものと考えられる。

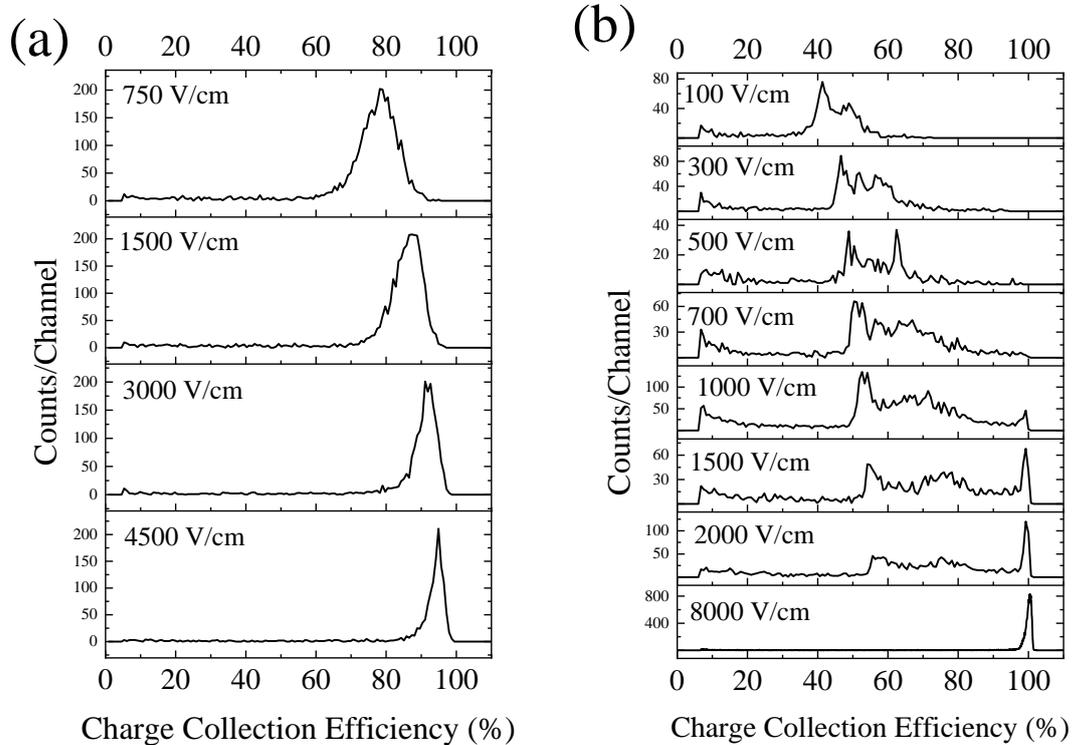


図 2.8 (a)試料#1、(b)試料#3 の電界強度に対する誘導電荷量分布の変化 試料#1 では電界強度の上昇とともにピーク値が上昇した。試料#3 では電界強度 1500 V/cm でもピークの低チャンネル側にブロードなピークが形成された。

電荷キャリア輸送特性の位置依存性

8 mm 角結晶中の電荷キャリア輸送特性の位置による変化の有無を確認するため、7mm 角の電極を 8 mm 角試料#1 の両面に再形成し、 $\Phi 1$ mm のコリメータにより入射領域を絞った α 線を図 2.9(左)写真に示す①～⑤の位置に入射させた。図 2.9(右)グラフに各位置における電荷収集効率の電界強度依存性を示す。合成時、プラズマ球の中心部分が写真の試料上方に少しずれ場所に位置したことから、エッチングによる凹みは試料の写真上方が多い。一方、プラズマによるエッチングの少ない底部側は比較的平坦な部分がある。エネルギー分解能、電荷収集効率に関して①～⑤で極端に大きな差異は存在しなかった。

図 2.10 に試料#1 の $\mu\tau$ 積の位置依存性を示す。 $\mu\tau$ 積については中心に位置する⑤が $8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$ と最も優れた値を示した。平坦部に当る①と研磨跡による線

欠陥が集中している②は $\mu \tau$ 積が $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$ と他の部分と比較して低い値を示した。③、④は中間の値を示した。①についてはエッチングにより結晶性に劣る部分が除去されなかった結果、 $\mu \tau$ 積がやや劣る結果となった可能性がある。凹部分は中心部分の底部にピラミッド型の微小な突起が存在することがあり、その部分には捕獲準位が存在する。しかし面積的に極めて小さな割合でしかないことから、結晶の電荷キャリア輸送特性には大きな影響は与えない。

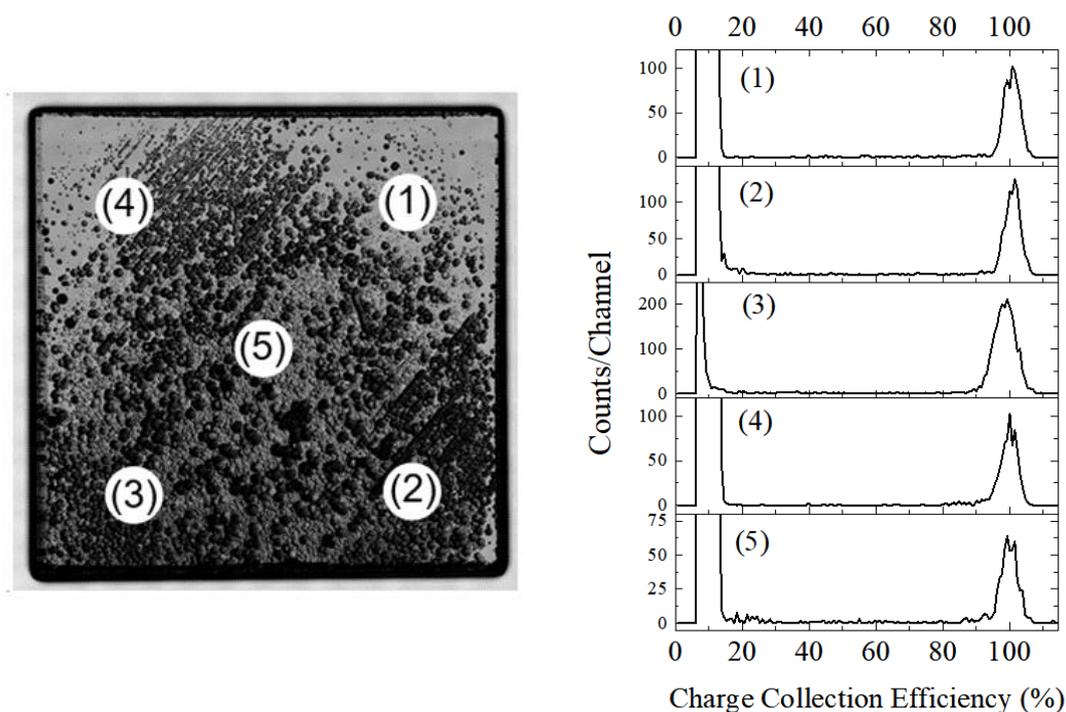


図 2.9 8mm 角 CVD 単結晶ダイヤモンド基板上に合成した試料の電荷収集効率の位置依存性。円は照射した位置とその大きさを示している。電荷収集効率とエネルギー分解能はエネルギー spektrometa として十分であった。

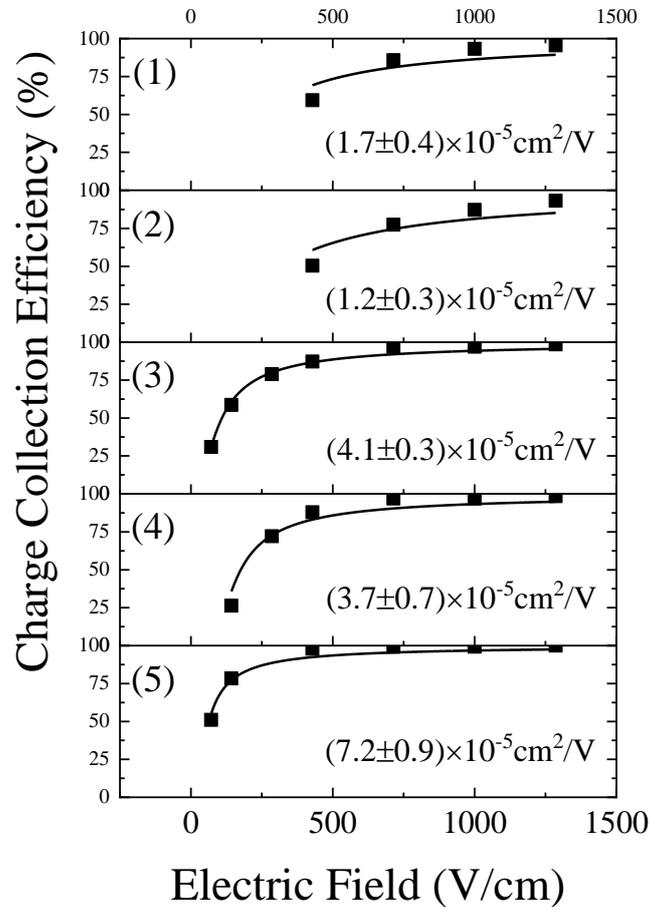


図 2.10 試料#1 の $\mu\tau$ 積の位置依存性。中央領域(5)で最も良い値が得られた。

2.5 結論

放射線検出器の有感面積拡張の試みとして、8 mm 角サイズの Element Six 社製 General グレード CVD 単結晶を下地基板として使用し、HPHT IIa 型単結晶ダイヤモンド基板を使用した場合優れた電荷キャリア輸送特性の得られる合成条件をもちいて CVD 単結晶自立膜を製作した。5.486 MeV α 線を使用して測定を行った結果、合成した結晶の電荷収集効率は正孔:99.9%、電子:99.9%であり、エネルギー分解能も正孔:0.39%、電子:0.5%を達成した。結晶内の電荷キャリア輸送特性の一様性についても検出器として使用するには十分であることを明らかにした。

一方、HPHT IIa 型基板を使用した場合と比較して $\mu\tau$ 積は 1 桁程度劣ることがわかった。これは使用した基板の結晶性の影響を受けたものと考えられる。また同種の CVD 単結晶基板であっても検出器性能にばらつきがあり、より結晶性の高い基板を使用して検出器製作を行ったほうが一様な性能の検出器を製作できる可能性も明らかとなった。特に HPHT Ib 型基板を使用した場合、低い電界強度では電荷収集効率

が広がりを持ち、 $\mu\tau$ 積も HPHT IIa 型基板、CVD 単結晶基板とことなり測定不可能の結果となった。これはダイヤモンドの $\mu\tau$ 積の値が到達性能に直接影響を与えるダイヤモンド半導体デバイスの製作では不純物が少なく結晶性に優れた基板を使用する必要があることを示唆する。

第2章の引用文献

- [1] J. H. Kaneko, T. Tanaka, T. Imai, Y. Tanimura, M. Katagiri, T. Nishitani, H. Takeuchi, T. Sawamura, T. Iida, Nucl. Instrum. Methods A. 2003, 505, 187.
- [2] G. J. Schmid, J. A. Koch, R. A. Lerche, and M. J. Moran, Nucl. Instrum. Methods A. 2004, 527, 554.
- [3] A. Balducci, M. Marinelli, E. Milani, M. E. Morgada, G. Pucella, M. Scoccia, A. Tucciarone, G. Verona-Rinati, M. Angelone, M. Pillon, R. Potenza, and C. Tuve, Diam. Relat. Mater. 2006, 15, 292.
- [4] M. Pomorski, E. Berdermann, W. de Boer, A. Furgeri, C. Sander, and J. Morse, Diam. Relat. Mater. 2007, 16, 1066.
- [5] N. Tsubouchi, Y. Mokuno, A. Kakimoto, Y. Konno, H. Yamada, A. Chayahara, J. H. Kaneko, F. Fujita and S. Shikata, Diam. Relat. Mater. 2012, 24, 74.
- [6] J. H. Kaneko, F. Fujita, Y. Konno, T. Gotoh, N. Nishi, H. Watanabe, A. Chayahara, H. Umezawa, N. Tsubouchi, S. Shikata and M. Isobe, Diam. Relat. Mater. 2012, 26, 45.
- [7] F. Schirru, D. Chokheli, M. Kiš, Diam. Relat. Mater. 2014, 49, 96.
- [8] Y. Sato, H. Murakami, T. Shimaoka, M. Tsubota, and J.H. Kaneko, Euro. Phys. Lett. 2014, 108, 42001.
- [9] M. Pomorski, C. Delfaure, N. Vaissiere, H. Bensalah, J. Barjon, M. A. Pinault-Thaury, D. Tromson and P. Bergonzo, Phys. Status Solidi A. 2015, 16, 2553.
- [10] M. Girolami, A. Bellucci, P. Calvani, C. Cazzaniga, M. Re-bai, D. Rigamonti, M. Tardocchi, M. Pillon and D. M. Trucchi, Phys. Status Solidi A. 2015, 212, 2424.
- [11] C. Stehl, M. Fischer, S. Gsell, E. Berdermann, M. S. Rahman, M. Traeger, O. Klein and M. Schreck, Appl. Phys. Lett. 2013, 103, 151905.
- [12] Y. Mokuno, A. Chayahara and H. Yamada, Diam. Relat. Mater. 2008, 17, 415.
- [13] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, O. Brinza, A. Gicquel and C. R. Physique. 2013, 14, 169.
- [14] Q. Liang, C.S. Yan, J. Lai, Y. F. Meng, S. Krasnicki, H. Shu, H.K. Mao and R.J. Hemley, Cryst. Growth Des. 2014, 14, 3234.
- [15] A. Tallaire, V. Mille, O. Brinza, T.N. Tran Thi, J. M. Brom, Y. Loguinov, A. Katrusha and A. Koliadin, J. Achard, Diam. Relat. Mater. 2017, 77, 146.

- [16] M. Girolami, A. Bellucci, P. Calvani and D. M. Trucchi, *Phys. Status Solidi A*. 2016, 213, 2634.
- [17] Element Six HP, “<https://e6cvd.com/us/application/general.html>”.
- [18] H. Sumiya, N. Toda, Y. Nishibayashi and S. Satoh, *J. Cryst. Growth*. 1997, 178, 485.
- [19] T. Shimaoka, J.H. Kaneko, M. Tsubota, H. Shimmyo, H. Watanabe, A. Chayahara, H. Umezawa and S. Shikata, *Euro. Phys. Lett.* 2016, 113, 62001.
- [20] T. Shimaoka, J.H. Kaneko, Y. Sato, M. Tsubota, H. Shimmyo, A. Chayahara, H. Watanabe, H. Umezawa and Y. Mokuno, *Phys. Status Solidi A*. 2016, 213, 2629.
- [21] T. N. Tran Thi, J. Morse, D. Caliste, B. Fernandez, D. Eon, J. Hartwig, C. Barbay, C. Mer-Calfati, N. Tranchant, J. C. Arnault, T. A. Lafford and J. Baruchel, *J. Appl. Cryst.* 2017, 50, 561.

第3章 原子炉格納容器雰囲気モニタ用ダイヤモンド積層 γ 線検出器

3.1 研究背景

福島第一原子力発電所の事故後、過酷事故に対応するため原子炉内で使用する半導体システムに対しこれまで以上に高い耐熱性、耐放射線性が求められている。例えば原子炉格納容器内雰囲気モニタの設計基準としては動作温度:230°C以上(230°C数時間、200°C数日間、長期目標 300°C)、許容線量:5MGy に耐える γ 線計測システムが必要となる[1]。圧力容器内などでは更に過酷な条件下での動作が必要となる機器も存在する。また水冷却高速炉の一つである資源再生型沸騰水型炉(RBWR)では既存の改良型沸騰水型軽水炉(ABWR)の核プロセス計装が踏襲されることから、これらの技術は広く軽水炉での使用も可能となる。

従来使用されてきた γ 線検出器はシリコン検出器や GM 計数管、電離箱を使用したものであり、検出器から出力される信号を増幅させる前置増幅器が付属する。またこれらの半導体化の需要もある。しかし新しい設計基準を満たす半導体システムは現状では存在しない。

この問題の解決策として有望視されるのがダイヤモンド半導体の適用である。ダイヤモンドは低い原子番号と強い共有結合による高い γ 線耐性、5.5eVのワイドバンドギャップによる高温動作性など優れた特長を持つ。加えて $^{30}\text{Si}(n, \gamma)^{31}\text{Si}$ に相当する半導体特性に影響を与える核反応が無いため中性子に対しても高い耐性をもつ。

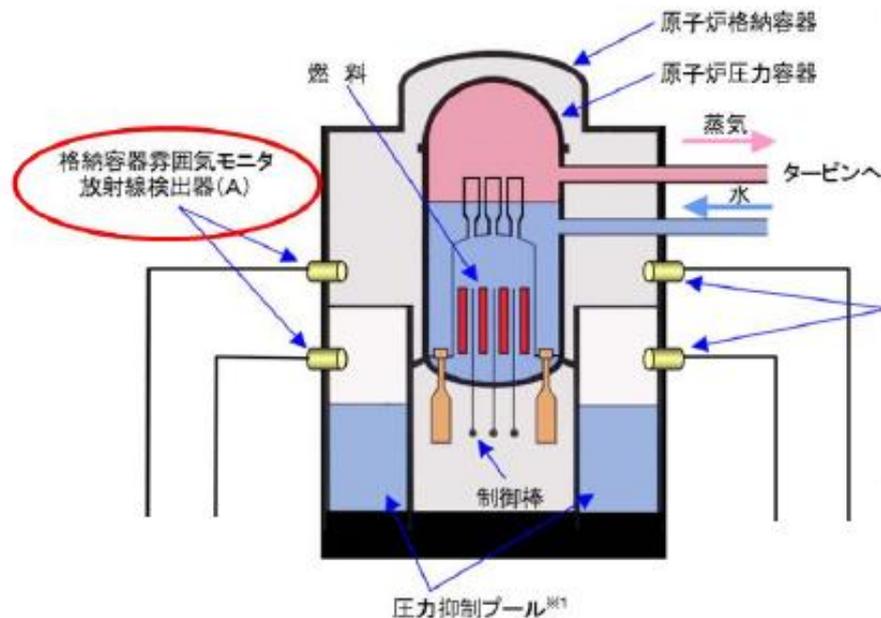


図 3.1 改良型沸騰水型軽水炉(ABWR)の断面図と原子炉格納容器雰囲気モニタ(CAMS)搭載位置[2]

2019年度まで、このダイヤモンド半導体を用いた原子炉格納容器雰囲気モニタの研究開発を企業、研究機関と共同で行った。図3.1に原子炉ABWRの断面図と格納容器雰囲気モニタの搭載位置の図を示す。このモニタは検出器部とその信号を増幅する前置増幅器から構成されており、 γ 線核種分析から格納容器内の状況を把握する目的で使用される。ダイヤモンド検出器部には先述した事故時の高温環境を想定し、目標 300°C での高温動作性と、事故で発生した γ 線のコンプトン端を測定可能な数百 μm の厚い有感厚さが必要とされる。しかし高温動作するダイヤモンド膜を作製するためには電荷捕獲の原因となる不純物や構造欠陥を極限まで低減させる必要がある。tsubotaらはリフトオフ法を用いて作製した高品質単結晶ダイヤモンドの α 線を用いた誘導電荷量分布測定から 500°C での高温動作を報告した[1]。uenoらは $80\mu\text{m}$ 程度のダイヤモンド薄膜を用いて γ 線に対する応答について報告し、 370°C までの高温動作性や長期安定性について報告した[3]。このように北海道大学で開発したダイヤモンド検出器は高温環境においても安定した動作が期待できる。しかしながら低メタン濃度での低速成長の結果として、試料1枚当たりの有感厚さは $70\mu\text{m}$ 程度に制限されており、 γ 線のコンプトン端を測定するためには更なる有感厚さが必要となる。

この問題を解決する方法の一つとして、複数枚のダイヤモンド薄膜を積層させることで有感厚さを増加させることが挙げられる。実際、高エネルギープロトンや γ 線の測のため有感層を積層させた検出器を用いて信号が積算されることが報告されている[4,5]。この手法を適用することで高温動作性を保ちつつ、広いエネルギー範囲の γ 線のコンプトン端を測定できる可能性がある。本研究では原子炉格納容器内雰囲気モニタへの適用を目指し、 $70\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ 程度のダイヤモンド素子を複数枚積層させたダイヤモンド積層型 γ 線検出器の応答シミュレーションと試作、評価を行った。

原子力システム研究開発において想定したダイヤモンド原子炉格納容器内雰囲気モニタの構成図を図 3.2 に示す。このモニタはダイヤモンドを用いた検出器部とダイヤモンド FET とコンデンサや抵抗といった高温用電子部品から構成される。検出器から出力される電流は前置増幅器部で増幅され、電圧として出力される。プロジェクトではダイヤモンド検出器部を北海道大学と日立製作所、ダイヤモンド FET を産業技術総合研究所 関西センター、物質材料研究機構、北海道大学が担当した。また高温用電子部品を北海道大学、産業技術総合研究所、日立製作所が担当した。回路設計、全体の統合を日立製作所が担当した。これまでにダイヤモンド FET の高温動作、耐放射線性が調査されている[1, 2]。また高温用電子部品としては抵抗、キャパシタンスの $\sim 500^{\circ}\text{C}$ までの評価結果が報告された[6]。

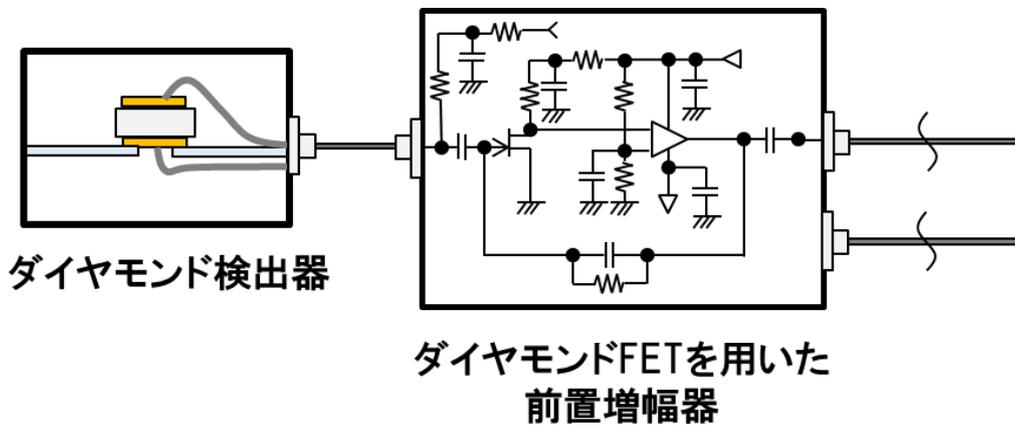


図 3.2 ダイヤモンド原子炉格納容器内雰囲気モニタの構成[2] 主にダイヤモンドを使用した検出器部とダイヤモンド FET と高温用電子部品を用いた前置増幅器から構成される。

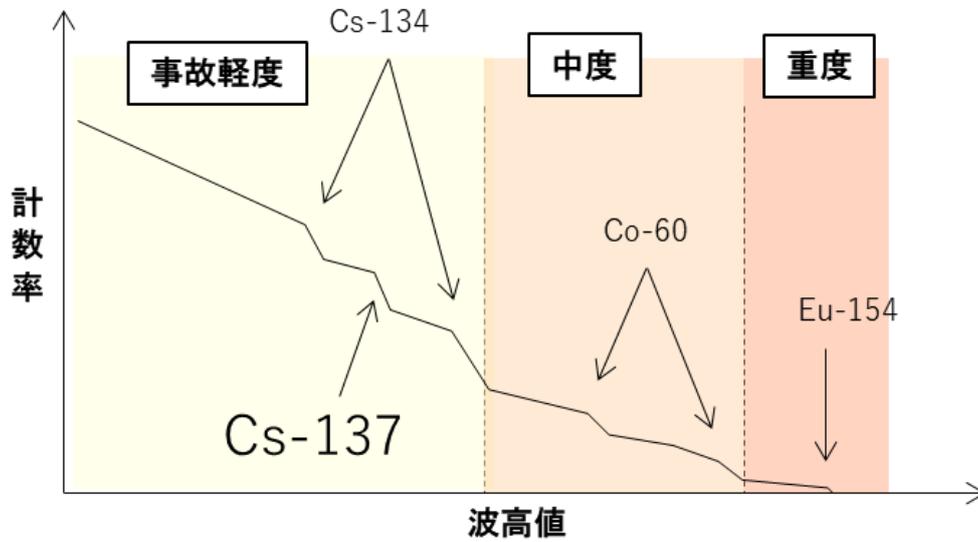


図 3.3 CAMS から得られる予想ヒストグラム模式図[2] 過酷事故の深刻度によって発生する核種が異なることを利用して炉内の状態を把握する。ヒストグラム中の肩部はそれぞれの核種により形成されるコンプトン端である。

モニタから得られる出力をヒストグラム化したときの予想を図 3.3 に示す。モニタは過酷事故の深刻度に応じて発生する核種が異なることを利用している。そのエネルギーを測定し、核種を弁別できれば、原子炉格納容器内の状態を予測することができる。検出器に対してはこれらの γ 線のコンプトン端、または光電ピークを明確に測定できることが求められる。

3.2 半導体検出器を用いた γ 線測定

半導体検出器を用いた γ 線の測定では光子と物質との反応で発生した電子のエネルギー損失で発生する電荷量を測定することで間接的に γ 線のエネルギーを知ることができる。光子は材料中の反応によって減衰する。この時、光子数は以下のように記述できる。

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \rho x\right) \quad (3.1)$$

ここで I_0 は光子の初期数、 μ/ρ は質量減弱計数[cm^2/g]、 ρ は密度[g/cm^3]、 x は材料の厚さ[cm]である。質量減弱計数は物質、光子のエネルギーによって変化する。これに密度を掛けたものは線減弱計数 $\mu[\text{cm}^{-1}]$ と呼ばれる。この式から位置 x での強度は指数関数的に減少することが分かる。 μ は光電吸収、コンプトン散乱、電子対生成など

の寄与をたし合わせたものである。図 3.4 に $10^{-3} \sim 10^5$ MeV の光子に対する炭素のそれぞれの質量減弱計数を示す。 $10^{-1} \sim 10$ MeV 光子と炭素の反応において質量減弱計数を支配するのはコンプトン散乱である。光電吸収は計測時にピークを形成するため核種弁別をより簡便に行える可能性があるが、質量減弱計数はコンプトン散乱の3桁以上低いため測定は困難と考えた。ゆえに作製する検出器には γ 線のコンプトン端を測定できる程の有感厚さが必要となる。

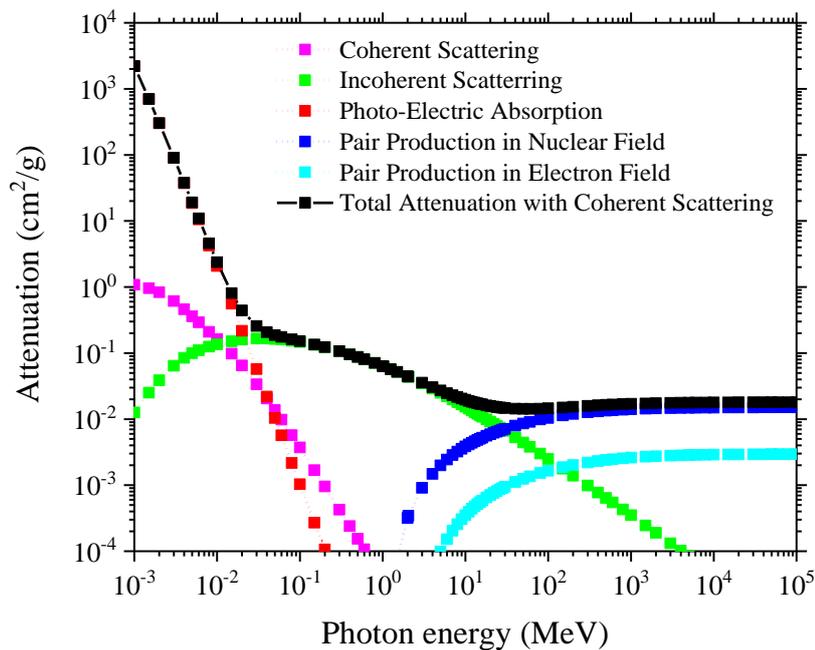


図 3.4 $10^{-3} \sim 10^5$ MeV の光子に対する炭素の質量減弱計数変化 文献[7]を元に作製した。

コンプトン散乱

コンプトン散乱では光子と電子の相互作用により光子はそのエネルギーの一部を電子に受け渡して散乱される。散乱前後の光子のエネルギー、電子のエネルギー、それぞれの散乱角を用いて、散乱後の電子と光子の運動エネルギーを運動方程式から導くと以下の様にあらわされる[8]。

$$E'_\gamma = h\nu' = \frac{E_\gamma}{1 + \frac{E_\gamma}{m_0c^2}(1 - \cos\theta)} \quad (3.3)$$

$$E_e = E_\gamma - E'_\gamma = \frac{E_\gamma(1 - \cos\theta)}{m_0c^2(1 + \frac{E_\gamma}{m_0c^2}(1 - \cos\theta))} \quad (3.4)$$

ここで E_γ は散乱前の γ 線のエネルギー、 E'_γ は散乱後の γ 線のエネルギー、 E_e は電子の運動エネルギー [$\text{kg}\cdot\text{cm}^2/\text{s}^2$]、 m_0 は電子の質量 [kg]、 c は光速 [cm/s]、 θ は散乱角度 [$^\circ$] である。散乱後の電子と光子のエネルギーは散乱角 θ の関数となる。

電子線のエネルギーが最大となるときの散乱角 θ は 180° であり、これを用いて式を書き直すと

$$E_{e,max} = \frac{2E_\gamma}{2E_\gamma + m_0c^2} E_\gamma \quad (3.5)$$

となる。この値はコンプトン最大エネルギーやコンプトン端とも呼ばれる。例えば ^{137}Cs 線源から放出される 662 keV のコンプトン端 $E_{e,max}$ は 478 keV となる。

電子線と物質の相互作用

前述したコンプトン散乱により検出器内で電子が生成されると電子はそのエネルギーを検出器材料内で損失しながら運動する。ここで損失されるエネルギーは前述したように電荷に変換される。この電荷を測定し、電子の損失エネルギーを知ることによって間接的に光子のエネルギーを知ることができる。

衝突による単位長さ当たりの損失エネルギーは以下の式を用いて表される。

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_c = \frac{2\pi e^4 z^2}{m_0 v^2} NZ \left[\ln \frac{2m_0 v^2}{2I^2(1 - \beta^2)} - (\ln 2) (2\sqrt{1 - \beta^2} - 1 + \beta^2) \right]^2 + (1 - \beta^2) + \frac{1}{8} (1 - \sqrt{1 - \beta^2})^2 \quad (3.6)$$

ここで e は電子の素電荷 [C]、 z は原子番号、 m_0 は電子の質量 [kg]、 v は電子の速度 [cm/s]、 N は材料の原子密度 [cm^{-3}]、 I は電子の平均励起ポテンシャルを表す。

放射による単位長さ当たりの損失エネルギーは以下の式であらわされる。放射による損失は光子が高エネルギーになるにつれて大きくなる。

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_r = \frac{NEZ(Z + 1)e^4}{137m_0^2c^4} \left[4\ln \frac{2E}{m_0c^2} - \frac{4}{3} \right] \quad (3.7)$$

これら二つの損失エネルギーを合わせると以下の全阻止能が得られる。

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_T = \left(\frac{dE}{dx}\right)_c + \left(\frac{dE}{dx}\right)_r \quad (3.8)$$

3.3 γ 線に対するダイヤモンド検出器の応答シミュレーション

図 3.5 に PHITS を用いて求めた ^{137}Cs 、 ^{60}Co 、 ^{154}Eu のコンプトン電子を想定したダイヤモンド中の電子線トラック計算結果を示す。PHITS は Particle and Heavy Ion Transport code System[9]の頭文字をとったものであり、モンテカルロシミュレーションにより粒子のトラック計算や検出器での損失エネルギーの計算を行うことができる。シミュレーションの条件としてダイヤモンドの密度 3.514 g/cm^3 を用いて、ダイヤモンド中の 0.1 cm 位置に深さ方向に向けて電子線を発生させた。電子線のエネルギーとしてそれぞれのコンプトン端である 478 keV 、 960 keV 、 1120 keV を使用した。これらの結果から ^{137}Cs のコンプトン端電子の殆どがそのエネルギーを失う距離は $500 \mu\text{m}$ 程度であることが分かる。しかし、電子線のトラックは球状になるため、線量が高ければそれ以下の厚さでもコンプトン端を測定することが可能とみられる。s

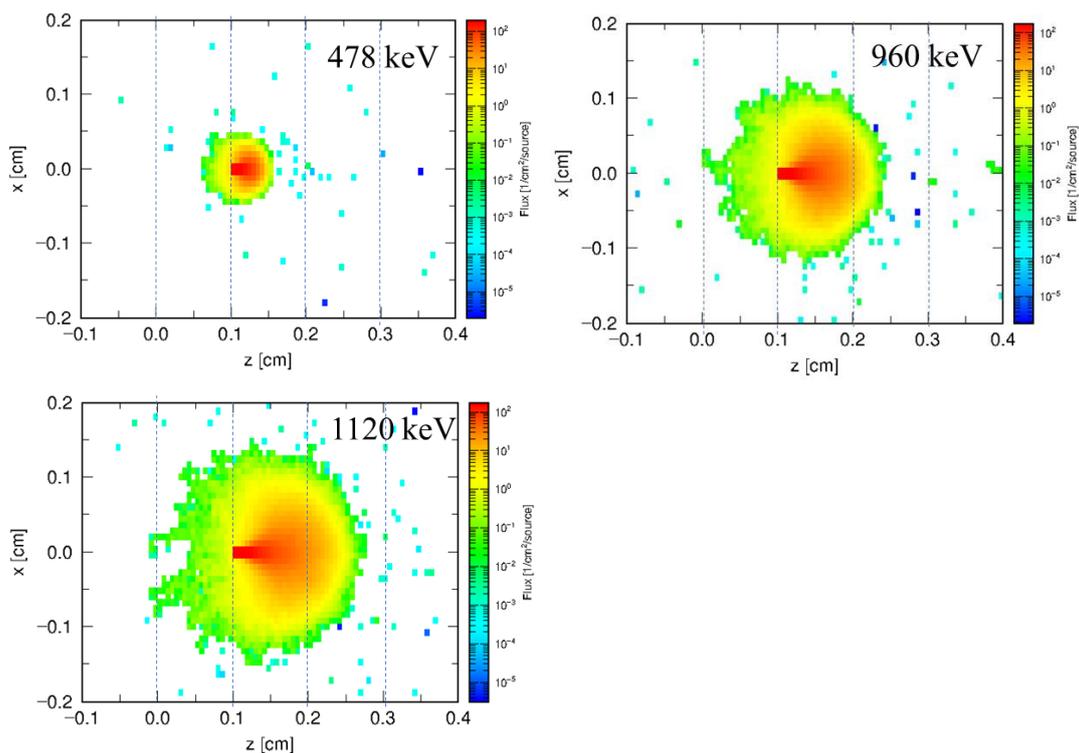


図 3.5 コンプトン電子を想定したダイヤモンド中の電子線トラック計算結果例電子線のエネルギーとしてそれぞれのコンプトン端である 478 keV、960 keV、1120 keV を使用した 点線は 0.1 cm(100 μ m)毎に引かれている、色は電子線のフラックスを示す。

更に PHITS シミュレーションを用いてダイヤモンド検出器の必要な有感厚さを決定した。図 3.6 にダイヤモンド結晶厚さ 100 μ m、200 μ m、300 μ m、400 μ m、500 μ m を用いた 662 keV γ 線に対する応答シミュレーションの体系とその結果例を示す。シミュレーションの条件としてダイヤモンド結晶の大きさとして $3 \times 3 \times 0.1 \sim 0.5$ mm³、ダイヤモンドの密度として 3.514 g/cm³、検出器周辺の環境は真空とした。100 μ m では 478 keV のコンプトン端は観察されなかったが、300 μ m 以降でははっきりと観察された。これらの結果は図 3.5 で示した電子線のトラック計算結果から予想したものと一致している。またどの厚さでも 662 keV の光電ピークは観察されなかった。この結果から本研究においては 662 keV のコンプトン端を観察するために必要なダイヤモンド検出器の有感厚さを 300 μ m 程度と見積もった。

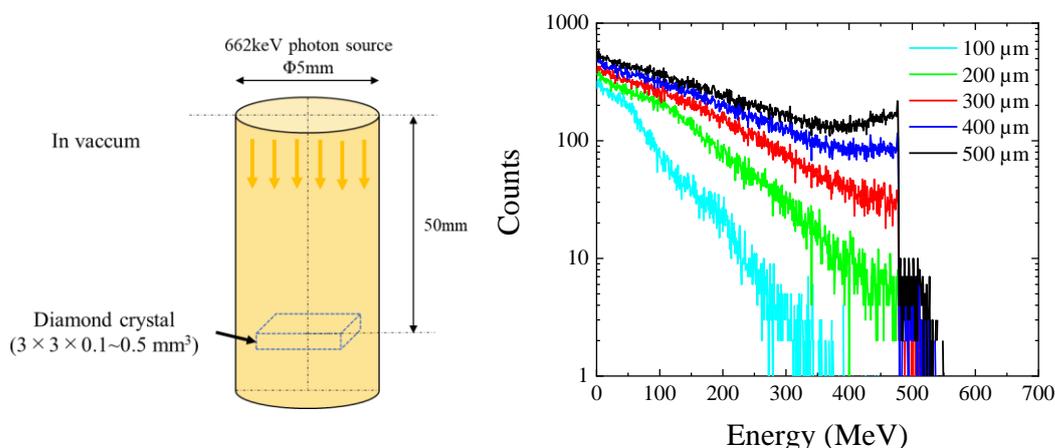


図 3.6 PHITS シミュレーションの体系とダイヤモンド結晶 $100\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ での $662\ \text{keV}$ γ 線に対する応答シミュレーション結果例 エネルギー分解能は考慮していない。

3.4 積層 γ 線検出器の作製

次に得られたシミュレーション結果をもとに積層 γ 線検出器の作製と評価を行った。図 3.7 にダイヤモンド薄膜を積層させた γ 線検出器の構造断面図を示す。素子としてダイヤモンド結晶 $80\ \mu\text{m}$ 厚程度のものをレーザーにより切断し、4 枚の $4 \sim 5\ \text{mm}$ 角試料を作製した。試料の表面を熱混酸、重クロム酸、熱王水によって化学洗浄、酸素終端化することで高い絶縁性を確保した。その後、高温環境下での α 線を用いた誘導電荷量分布測定を行った。図 3.8 に測定体系を示す。試料は真空プローバ内の Al 板の上に設置した。グラウンドは Al 板上に当てたタングステン製プローブを通じて、最もノイズが小さかったプローバの筐体と接続した。検出器バイアス、信号はプローブを通じて計測回路へ接続した。前置増幅器として ORTEC142A、整形増幅器として ORTEC672、高圧電源として ORTEC428、マルチチャンネルアナライザとして Yokogawa 7562 を使用し、それぞれの機器を同軸ケーブルを用いて接続した。整形増幅器のゲインは 0.67×100 で整形時間は $2\ \mu\text{s}$ を使用した。試料は試料台下部に設置された電熱ヒーターを用いて加熱した。測定中の試料温度は試料台表面近くに設置された熱電対を用いて決定した。 α 線源として放射能 $7.4 \times 10^4\ \text{Bq}$ の ^{241}Am 蒸着線源を用いた。線源は加熱による蒸発を防ぐため試料から数 cm 上に配置された。

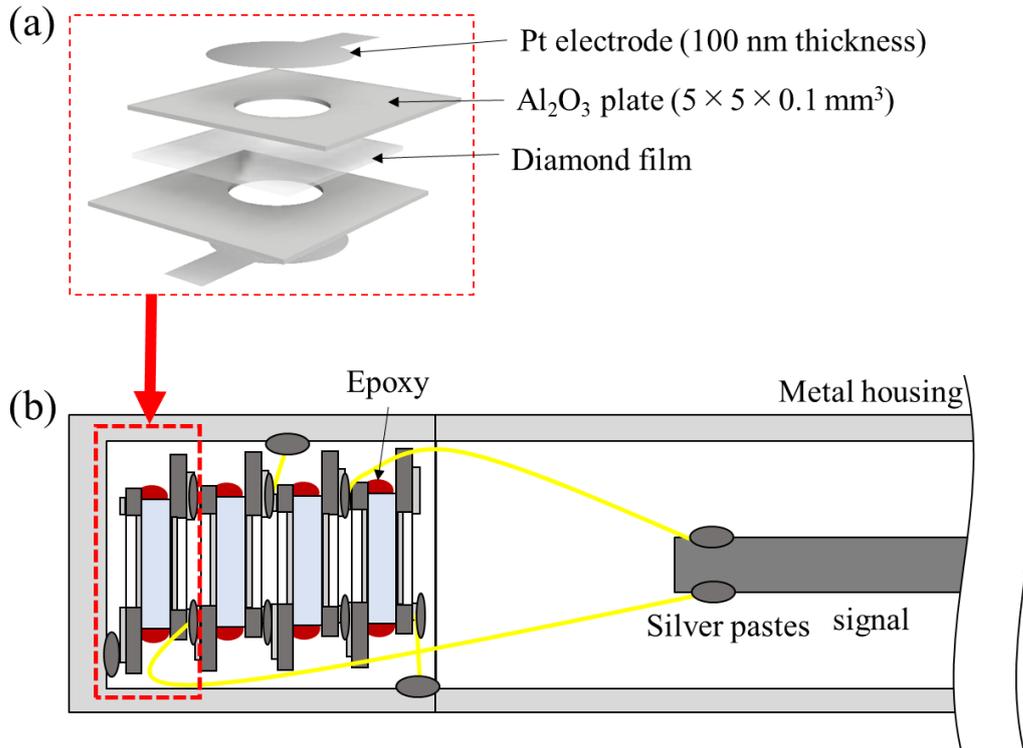


図 3.7 ダイヤモンド薄膜を積層させた γ 線検出器の構造断面図 (a)素子1層分はPt電極、アルミナ板、ダイヤモンド薄膜を積層させた構造を持つ。(b)積層 γ 線検出器の断面図 層の間は銀ペーストを用いて接続され、金線が挟み込まれる。

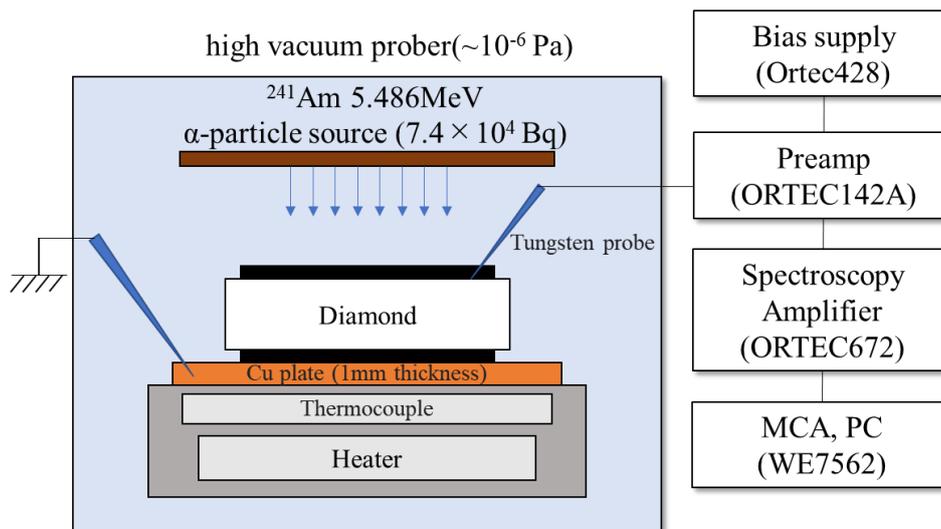


図 3.8 高温環境での α 線を用いた誘導電荷量分布測定体系

高温評価の後、再度化学洗浄を行い、試料表面を酸素終端化した。次に剛性を保つため、素子は中心に $\Phi 2$ mm の穴を持つ 0.1 mm 厚のアルミナ板で挟み込まれた。アルミナ板とダイヤモンド素子の接着のため高温用エポキシを用いた。エポキシによる接着後、RF スパッタリングを用いて両面に 100 nm の Pt 電極を蒸着した。Pt 電極は高温での安定性に優れるため選定した。層の間に 25 μ m の金線を挟み込み、高温用導電性銀ペーストで結線を行った。複数の信号線を束ねて銀ペーストを用いて読出し端子の心線と接続した。グランド線は銀ペーストを用いてそれぞれ検出器の金属筐体と接続した。

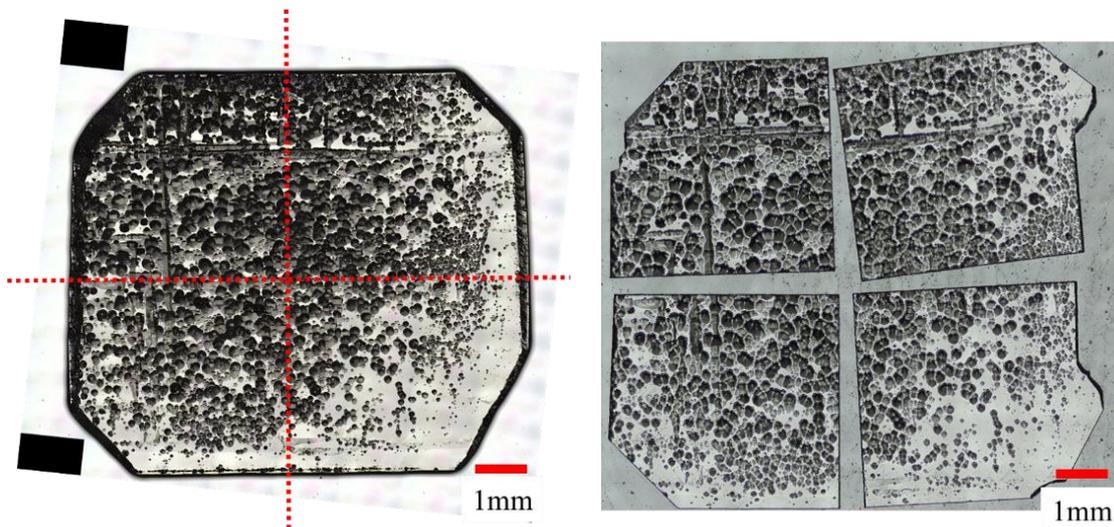


図 3.9 約 9 mm 角高温用ダイヤモンド合成後と切断後のレーザー顕微鏡 10 倍写真

図 3.9 にレーザー切断後のダイヤモンド結晶 4 枚のレーザー顕微鏡 10 倍写真を示す。レーザー切断の影響を評価するため、高温環境での α 線を用いた誘導電荷量分布測定を行った。試料のリーク電流は 0 ~ +100 V 間では 300 $^{\circ}$ C でも数 pA 程度であった。この結果から積層後の印可電圧を +100 V にすることを決定した。図 3.10 に切断後試料の RT ~ 300 $^{\circ}$ C での α 線を用いた誘導電荷量分布測定結果例、また図 3.11 に温度を関数としたピークチャンネル値の変化を示す。測定は RT、100 $^{\circ}$ C、200 $^{\circ}$ C、300 $^{\circ}$ C で行った。印可電圧は -100 V 又は +100 V を使用した。試料のリフトオフ面側に電圧を印加し、成長面側はグランドに接続した。印可電圧の極性を変えることでロングドリフトする電荷キャリアを変更し、電子正孔それぞれに対する波高分布を得た。図 3.11 のエラーバーとしてピークの FWHM を用いた。4 枚の素子は RT ~ 300 $^{\circ}$ C の間で電荷収集効率ほぼ 100 %を示した。リーク電流に伴う低チャンネル側の

カウント増加はこの温度範囲では観察されなかった。またピークチャンネル値、FWHM共に劣化は観察されなかった。温度の上昇に伴い、電荷収集効率はやや増加の傾向を示した。またプローバを用いた放射線計測では外部のノイズ影響を受けやすく、5.5 MeV α 線に対するエネルギー分解能も最低 3%程度の広がりを持つ。電荷収集効率やエネルギー分解能の温度に対する変化については高温用筐体を導入するなどノイズを遮蔽したうえで、更なる評価が必要である。これらの結果からレーザー切断の電荷キャリア輸送特性に与える影響が限定的であることを示した。また大型基板を用いた検出器グレードの結晶合成とレーザーによる試料切断の組み合わせは有感厚さや電荷キャリア輸送の均一性を向上させるため、4mm~5mm 角試料の安定した量産も可能にする。

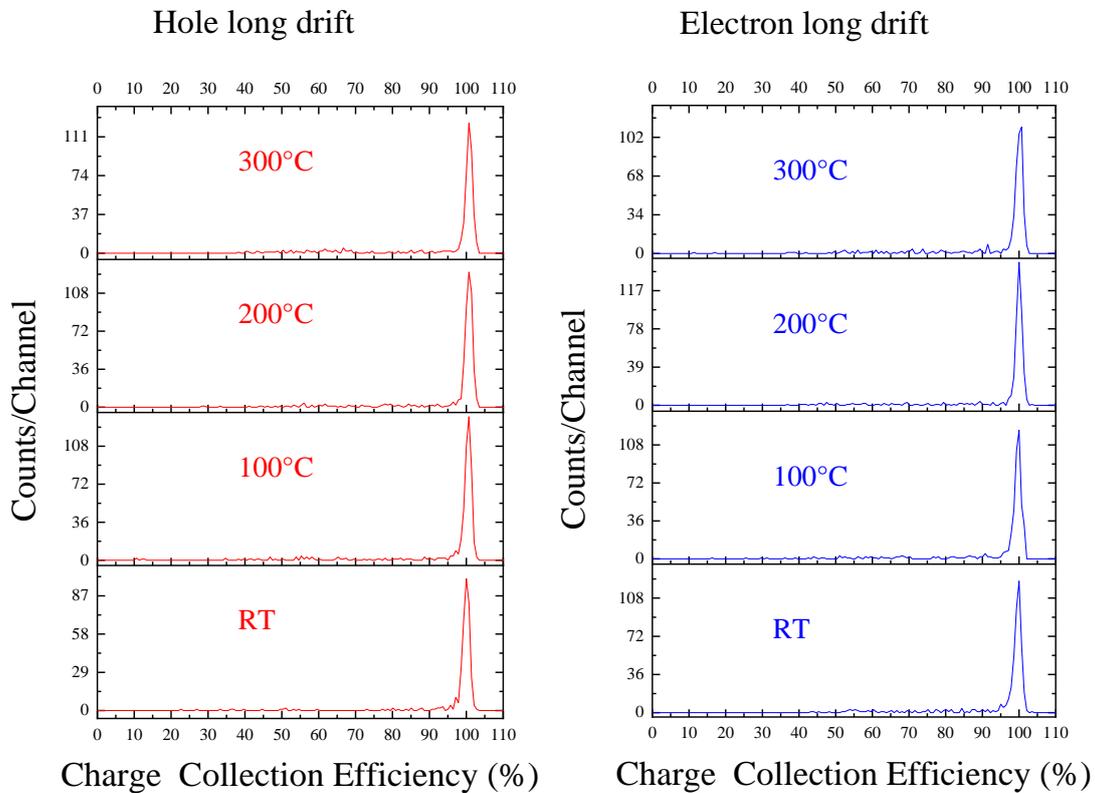


図 3.10 切断後試料の RT ~ 300 °Cでの α 線を用いた誘導電荷量分布測定結果例 左は正孔ロングドリフト条件、右は電子ロングドリフト条件である。

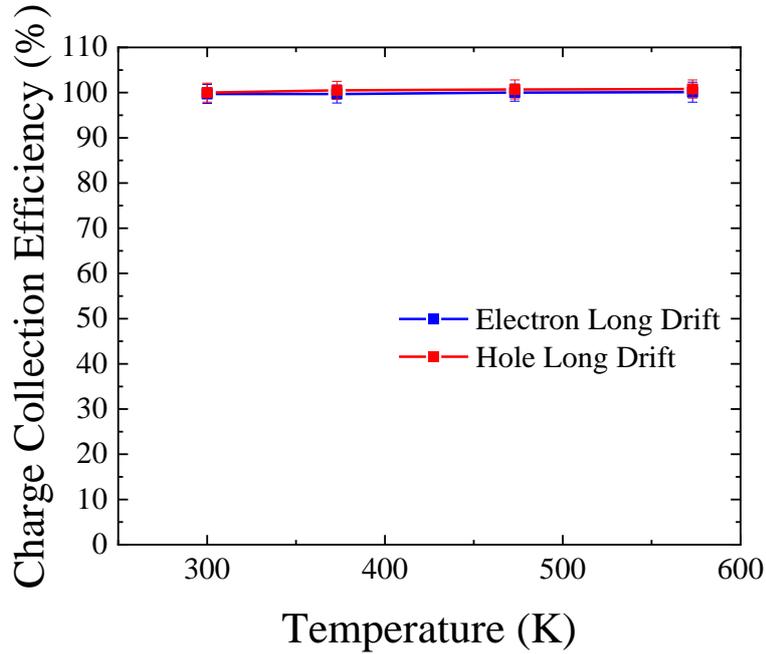


図 3.11 切断後試料の RT ~ 300 °C での α 線を用いた誘導電荷量分布測定結果例
 プロットは測定時の試料温度とピークチャンネルを用いた。またエラーバーはピーク
 の FWHM を用いた。

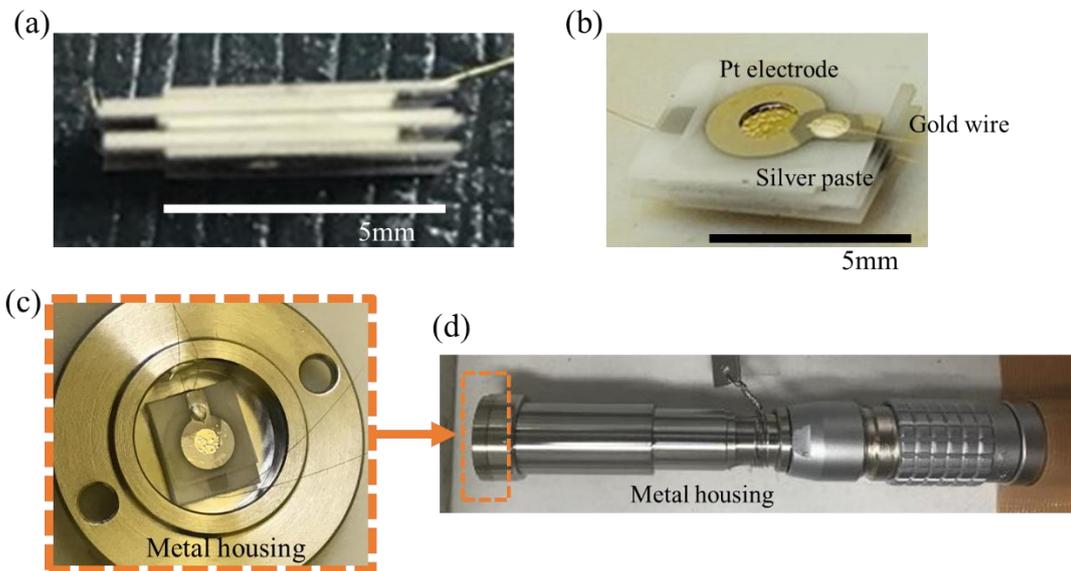


図 3.12 積層 γ 線検出器の作製結果 (a)積層させた素子の横からの写真、(b)斜めか
 ら見た積層素子の写真、(c)積層素子を金属筐体の蓋側に設置した後の写真 グラン
 ドの金線は蓋側に接続された、(d)金属筐体の外観、(c)の蓋は検出器の先端に接続
 された。

3.5 積層 γ 線検出器性能評価

図 3.12 に示した作製後の積層 γ 線検出器は ^{137}Cs γ 線源を用いた誘導電荷量分布測定を行った。測定には前置増幅器として ORTEC142A、整形増幅器として ORTEC672、高圧電源として ORTEC428、マルチチャンネルアナライザとして Yokogawa WE7562 を使用し、それぞれの機器を同軸ケーブルを用いて接続した。整形増幅器のゲインは 0.67×1000 で整形時間は $1 \mu\text{s}$ を使用した。放射線計測前に検出器の静電容量とケーブルも含めた前置増幅器への入力静電容量の測定を検出器静電容量計を用いて行った。検出器静電容量は $-300 \text{ V} \sim +300 \text{ V}$ 間で 16.7 pF と一定の値を示した。各層の値が 4 pF 程度であることを考えると 4 層が並列接続されることが確認できた。ケーブルも含めた入力静電容量は 32 pF であった。更に検出器の IV 特性の評価を行った。図 3.13 に 1 層と 4 層積層させて測定した IV 特性結果例を示す。測定は室温、大気中で行った。測定の結果から $-150 \text{ V} \sim +300 \text{ V}$ 間では 4 層分の電流が積算され、4 倍程度の値となっていることが分かる。しかし $-150 \text{ V} \sim -300 \text{ V}$ 付近の急な電流値の増加は 1 層のみの測定時には観察されなかった。4 層分の個々の IV 測定結果からこの急な立ち上がりは観察されていないため、この部分は積層時の作業において発生した可能性が高い。

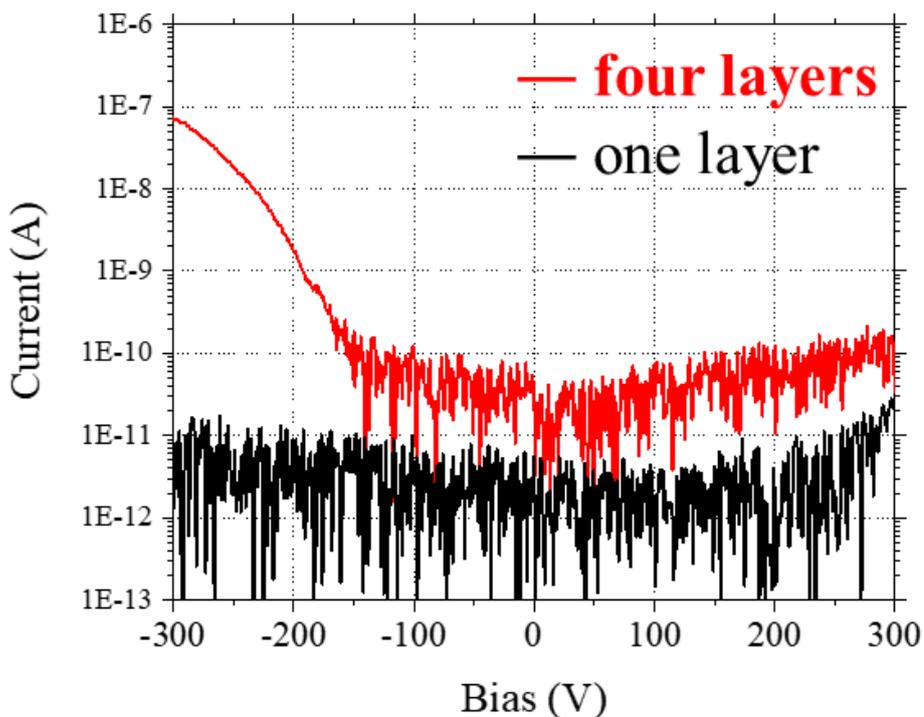


図 3.13 1 層と 4 層分の室温での IV 特性結果例比較

総厚さ約 300 μm 程度の積層 γ 線検出器を用いた ^{137}Cs から放出される 662 keV γ 線の応答関数測定例と PHITS を用いて計算した応答シミュレーション結果の比較を図 3.14 に示す。カウントは両者とも 200 keV のカウント値を用いて規格化を行った。印可電圧は+100 V を使用した。エネルギー校正は前項同様に Si 表面障壁型検出器とパルサーを用いて行った。実験結果から 478 keV のコンプトン端がはっきりと観察された。また 10% の検出器エネルギー分解能を導入したシミュレーションとの比較から 400 keV 程度までの一致が観察できた。コンプトン端付近のカウントは明らかに実験結果の方が低く、これ以降の高エネルギーの電子線が積層構造に使用した材料中でエネルギー損失を起こしている可能性がある。

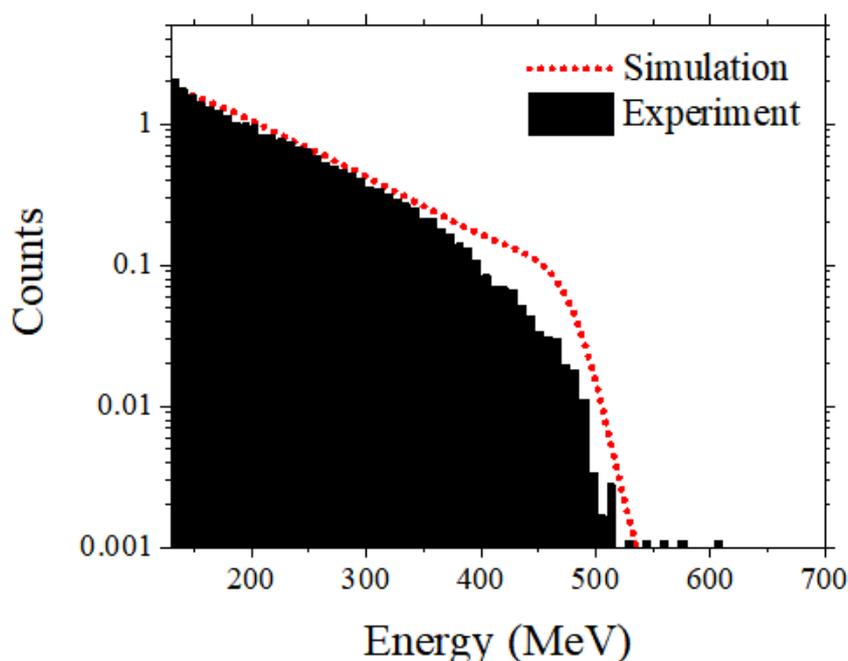


図 3.14 積層 γ 線検出器の ^{137}Cs 線源に対する応答関数測定結果例と同ダイヤモンド厚さをを用いた PHITS シミュレーションによる応答関数計算結果例の比較

更に ^{137}Cs 点線源と ^{60}Co 点線源を用いた 2 核種弁別測定を行った。測定は日立製作所内の放射線照射施設を用いて行い、線源の放射能はそれぞれ 270 MBq と 23 MBq であった。 ^{137}Cs と ^{60}Co の同時照射、 ^{137}Cs と ^{60}Co の個別照射で、それぞれ 20 分間測定した波高分布を図 3.15 に示す。エネルギー校正は北海道大学で事前に測定した ^{137}Cs の測定結果からコンプトン端位置を算出して行った。478 keV 付近のコンプトン端の有無による ^{137}Cs の有無が判定可能であり、コンプトン端よりも高エネルギーでのリニアなカウントから ^{60}Co の有無が判定可能であることが分かった。更に同時測定においても ^{137}Cs によるコンプトン端が観察できることを確認した。

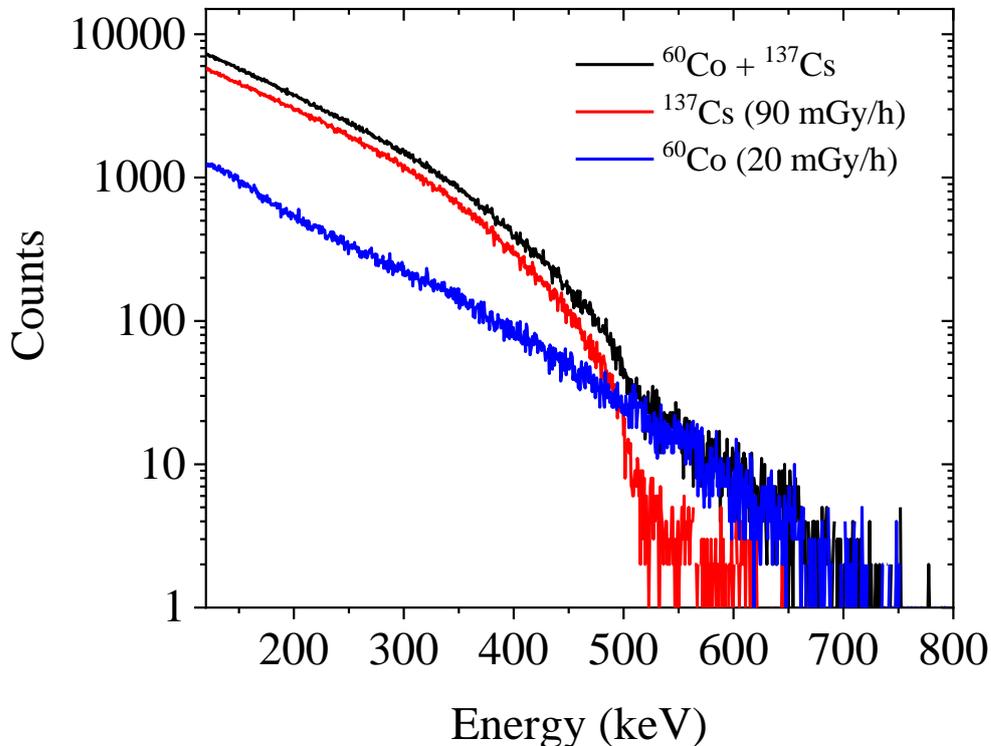


図 3.15 積層 γ 線検出器の ^{137}Cs 、 ^{60}Co に対する応答関数測定結果 赤線、青線はそれぞれの核種毎に分けて測定した結果、黒線は二つを合わせて測定した結果である。

3.6 積算線量依存性試験結果、空気雰囲気酸化での耐熱試験結果と考察

図 3.16 に今回作成した積層検出器を用いて株式会社日立製作所内で行われた積算線量 1.0MGy、3.1MGy、5.2MGy における 662keV γ 線に対する波高分布測定結果例、空気環境下での 200℃で 48 時間保持した前後の 662keV γ 線に対する応答評価を示す。5.2MGy までの測定で計数率、波高分布形状の変化は殆ど観察されず、積算線量 5MGy 以上での動作が確認された。しかし 200℃での 48 時間保持後、波高分布形状が変化し、計数率の減少が観察された。この変化の後、230℃での高温測定では動作が確認された。また同じ測定時間で得られた計数量が保持試験の後、75%に低下していた。これらの現象から素子一層分の接続が不良となったことが予想された。

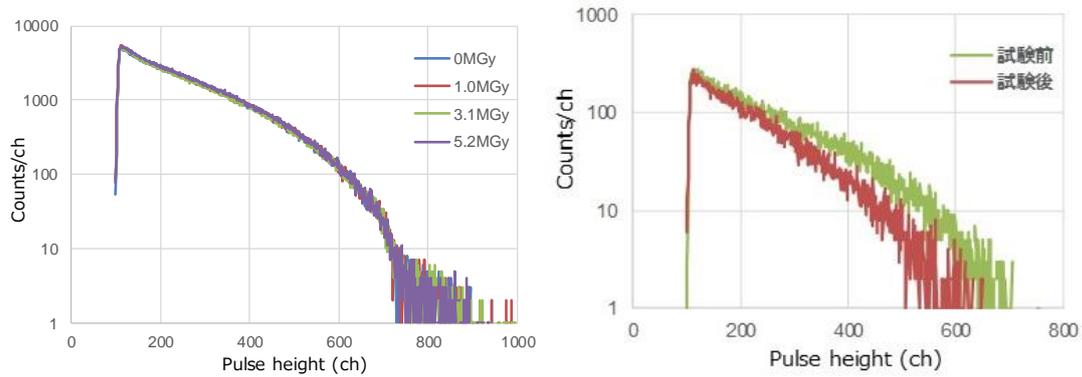


図 3.16 本研究で作製した積層検出器を用いて行った照射試験体系と波高値スペクトルの積算線量依存性と空気雰囲気化での 200°C で 48 時間保持した前後の波高値スペクトル[2]

この波高値の減少の原因を探るため、試験後に積層検出器の分解を行った。図 3.17 に高温試験後の積層素子周辺の写真を示す。積層構造が崩壊しているが、分解時に金線を引っ張ったところ、その力で層間の接着剤である高温用エポキシ部分が剥がれた。また最も外側のグラウンドが筐体と導通していないことが明らかとなった。高真空プローバを用いて積層素子 1 層分に対し高温測定を実施した際にはこれらの現象は観察されなかった。よって以上から空気雰囲気化での加熱により、構成材料が変質を起こし、今回の動作不良を引き起こしたと結論した。空気雰囲気下での検出器構成材料の変質を防ぐためには、筐体を不活性ガスで充填した上で密閉するといった方法や構成材料を再度選定しなおす必要がある。



図 3.17 空気雰囲気下での高温試験後の積層素子周辺の写真 金線を軽く引っ張っただけで積層構造が崩壊した

3.7 結論

格納容器雰囲気モニタへの適用を目指し、ダイヤモンドを用いた積層 γ 線検出器の応答シミュレーションと作製、評価を行った。PHITS を用いた検出器の応答シミュレーションから 662keV γ 線の核種弁別に必要とされる厚さを 300 μm 程度と見積もった。次に約 9 mm 角のダイヤモンド結晶をレーザーにより 4 枚に切断し、高温動作性とレーザー切断の検出器特性に与える影響を評価した。切断後の試料に対する α 線誘導電荷量分布測定から RT \sim 300 $^{\circ}\text{C}$ までの安定的な動作を確認した。また RT \sim 300 $^{\circ}\text{C}$ までの IV 測定結果から高温環境においても十分に低いリーク電流が得られることを確認した。これらの結果はレーザー切断の検出器特性に与える影響が非常に小さいことを示している。また大型基板を用いた検出器グレードの結晶合成とレーザーによる試料切断の組み合わせは有感厚さや電荷キャリア輸送の均一性を向上させるため、試料の安定した量産も可能にする。

次に素子を積層化させた積層ダイヤモンド γ 線検出器の作製と評価を行った。作製後の検出器の CV 測定と IV 測定からそれぞれの素子の静電容量と電流値が 4 層すべて積算されていることを確認した。加えて 662 keV γ 線の測定から 478 keV のコンプトン端が測定可能であることを確認した。更に ^{60}Co と ^{137}Cs の個別測定、同時測定からそれぞれの核種を弁別できることを実証した。しかし高温保持試験後に波高値の低下が観察され、空気雰囲気化での加熱により構成材料が変質を起こした可能性が高い。そのため筐体を不活性ガスで充填した上で密閉するといった方法や構成材料を再度選定しなおす必要性が明らかとなった。

第3章の引用文献

- [1] 平成 26 年度文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業原子力システム研究開発事業, “過酷事故対応を目指した原子炉用ダイヤモンド半導体デバイスに関する研究開発”, 成果報告書, 2015.
- [2] 平成 30 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, “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”, 成果報告書, 2019.
- [3] K. Ueno, T. Tadokoro, Y. Ueno, K. Sasaki, S. Koizumi, A. Chayahara, Y. Mokuno, S. Hirano and J. H. Kaneko, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2019, 58, 106509.
- [4] R. Cardarelli, A. Di Ciaccio and L. Paolozzi, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2014, 745, 82.
- [5] S. Watanabe, T. Takahashi, Y. Okada, G. Sato, M. Kouda, T. Mitani, Y. Kobayashi, K. Nakazawa, Y. Kuroda, and M. Onishi, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2002, 49 II, 1292.
- [6] 三好洋紀、金子純一、花田尊徳、山脇太造、梅沢仁、日本原子力学会 2019 年春の年会, 2019.

- [7] XCOM: Photon Cross Sections Database, “<https://www.nist.gov/pml/xcom-photon-cross-sections-database>”.
- [8] G. F. Knoll, “Radiation Detection and Measurement 4th Edition”, Wiley, 2010.
- [9] T. Sato, K. Niita, N. Matsuda, S. Hashimoto, Y. Iwamoto, S. Noda, T. Ogawa, H. Iwase, H. Nakashima, T. Fukahori, K. Okumura, T. Kai, S. Chiba, T. Furuta, and L. Sihver, J. Nucl. Sci. Technol. 2013, 50, 913.

第4章 燃料デブリ取り出しに向けたダイヤモンド熱中性子検出器の評価

4.1 研究背景

福島第一原子力発電所での過酷事故の処理における大きな問題として、原子炉格納容器内に溜まった燃料デブリの取り出しが挙げられる。そのための燃料デブリの安定状態の管理や取り出し工法、保管、処理、処分に関わる研究開発が IRID(国際廃炉研究開発機構)を中心に進められている[1-5]。その中でも臨界管理技術は燃料デブリの掘削による形状変化や破損、水量の変化などによる再臨界の防止し、再臨界が発生した場合でもこれを検知し一般公衆および作業員の過度の被曝を防止するための重要な技術である[4]。

管理において中性子計測は保管、移送に関わる工程にも使用されるため、強いニーズが存在する。特に圧力容器内の燃料デブリの検知に使用する中性子検出器には遠隔操作により直径十数 cm の極めて狭い経路を通して燃料デブリ近傍にアクセスし、高 γ 線線量下で微弱な中性子を計測することが求められる[5]。さらに重量制限も厳しく、PCV 詳細調査用アーム型アクセス装置は 10kg 未満、初期型取り出しで使用する改良型装置でも 50kg である。

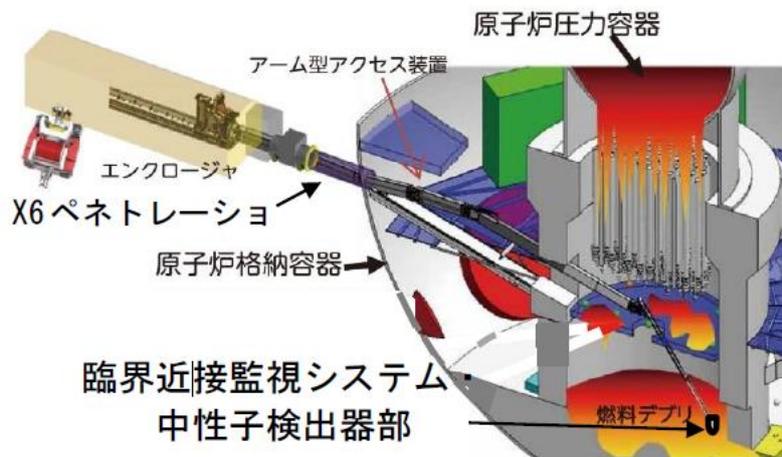


図 4.1 アーム型アクセス装置を用いた燃料デブリサンプリングの図[23、24]

この要件を満たすため、これまでガス検出器(改良型 B10 比例計数管、コロナ検出器)+前置増幅器(日立 GE、東芝)、SiC 半導体検出器(三菱重工)[5]などの複数の候補による適応可能性に関わる研究がおこなわれてきた。ガス検出器に関しては遮蔽が必要となり、アクセス装置のペイロードを超えそのままでは適用が難しく、小型化の検討が必要である。SiC 検出器に関しては現状では実機が存在せず、 γ 線や回路雑音との S/N 比の観点から高 γ 線環境下での動作に不安が残る。

ダイヤモンド検出器は SiC 検出器同様以上に耐放射線性に優れ、これら候補の代替として期待できる。実際、ダイヤモンドを用いた臨界近接モニタが提案されており、

その内部イメージを図 4.2 に示す。設計のため SiC 積層中性子検出器の仕様が参考にされている。モニタは有感面積 4 mm 角のダイヤモンド結晶に熱中性子-荷電粒子変換層を作製した素子を 768 個搭載したものを想定している。それぞれの素子には KEK で開発される耐放射線性 Si 半導体集積回路が接続されている[6]。n- γ 弁別方式は薄膜化、波高による弁別であり、SiC 半導体型と変わらないが、ダイヤモンドを使用したことにより、SiC と比較して γ 線に対する耐放射線性と n- γ 弁別性能に優れ、より信頼性の高い検出器となることが期待される。また本研究の先には原子炉内中性子モニタとしての更なる応用研究を目指している。モニタ実機作製には多量の素子の供給が必要となるが、北海道大学ではリフトオフ法[7]や大型基板の導入[8]により現状でも検出器グレードのダイヤモンドを再現性良く作製することが可能となっている。また近年の大面積ウェハの開発の進展により、モザイク技術やヘテロエピタキシャル技術を用いて数 cm 角基板が報告された[9-11]。特に EDP 社が販売する 0.5 インチ CVD モザイク基板は元は HPHT 基板上に合成した CVD 基板であり、転位密度や不純物量から見ても繋ぎ目を除けば検出器用基板としての実用領域にあると見られる。よってこれら個々の要素を統合した研究が求められている。

本研究では燃料デブリ取り出しに向けた臨界近接モニタへの適用、その先の原子炉内中性子モニタを目指し、ダイヤモンド熱中性子検出器の単一素子での応答シミュレーション、実験による基礎的な評価を行った。

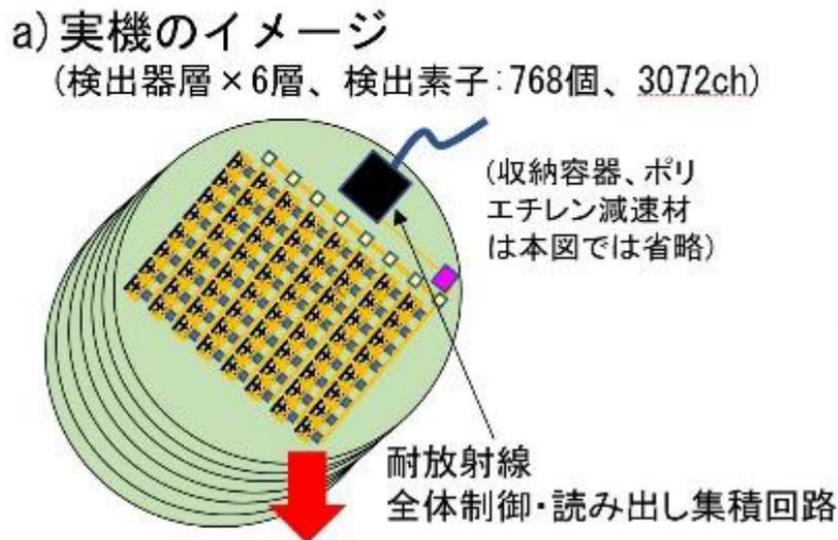


図 4.2 ダイヤモンド半導体素子を用いた臨界近接モニタ実機のイメージ図[23]

4.2 半導体検出器を用いた中性子計測

熱中性子と物質の反応では二つのエネルギーを持つ荷電粒子が 180 度方向へ発生する。それぞれの荷電粒子のエネルギーは運動量保存則を用いて以下の様にあらわされる[12]

$$E_{Li} + E_{\alpha} = Q \tag{4.1}$$

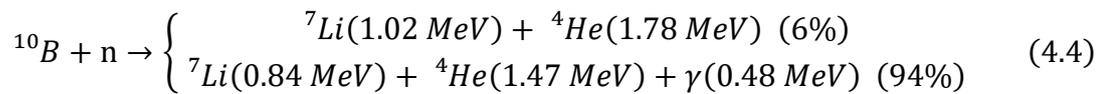
$$m_{Li}v_{Li} = m_{\alpha}v_{\alpha} \tag{4.2}$$

$$\frac{1}{2}m_{Li}v_{Li}^2 = \frac{1}{2}m_{\alpha}v_{\alpha}^2 \tag{4.3}$$

表 4.1 中性子検出器に使用される代表的な中性子捕獲反応[12]

Reaction	Cross Section (barns)	Charge Particle Energy
$^{10}\text{B}(n, \alpha)$	3840	^7Li : 0.84MeV, α :1.47 MeV (94%)
$^6\text{Li}(n, \alpha)$	940	α : 2.05 MeV, ^3He : 2.74 MeV
$^3\text{He}(n, p)$	5330	p : 0.57 MeV, ^3He : 0.19 MeV
$^{235}\text{U}(n, \text{FF})$	583	FF: 200 MeV

ここで m は荷電粒子の質量[kg]、 v は速度、 E は運動エネルギー[kg m²/s²]、 Q は反応の Q 値である。 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応において Q 値は基底状態で 2.792 MeV、励起状態で 2.310 MeV となる。全反応の 97%が励起状態、3%が基底状態の反応である。この時、熱中性子と ^{10}B による反応で発生する荷電粒子とそのエネルギーは以下の式であらわされる。



$^{10}\text{B}_4\text{C}$ が本研究において使用された理由は比較的高い反応断面積を有すること、入手が容易であること、RF スパッタリングにより変換層の形成が容易に行えること、温度や強度の点において耐環境性に優れることが挙げられる。他の中性子変換材料としては ^6LiF が有力な候補となる[13-15]。 ^6Li と熱中性子の反応で発生する荷電粒子はエネルギーが 2.05 MeV、2.74 MeV と ^{10}B の場合より高く、出力波高値を用いた $n-\gamma$ 弁別においては $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 変換層より容易な弁別が可能かもしれない。しかし入手が困難であることから実機での使用可能性はあるものの、研究段階での使用は行わないこととした。

ダイヤモンドを用いた熱中性子計測の概要について図 4.3 に示す。燃料デブリ取り

出し時には中性子の他に多量の γ 線が放出されており、その線量率は最大で1000 Gy/hと試算されている[4]。本研究ではダイヤモンド結晶の厚さを薄くすることで γ 線の影響を下げることを狙った。しかし結晶厚さが薄くなるほど、検出器の静電容量が増加する。後段の前置増幅器の許容入力静電容量は現状では5 pFを想定しており、薄膜化によってこれを上回る場合は金属電極をピクセル化することが必要とみられる。薄膜化以外の γ 線影響の低減方法としてはダイヤモンドを積層し、 γ 線によって発生する2層の同時イベントの計数を除外することが考えられる。また荷電粒子と γ 線での電荷キャリアの発生位置の違いを利用し、キャリアドリフト時間の差異から弁別を行う手法が提案されている[16]。この場合、ダイヤモンド結晶厚さをドリフト時間の差異が分かる程度まで厚くする必要がある。

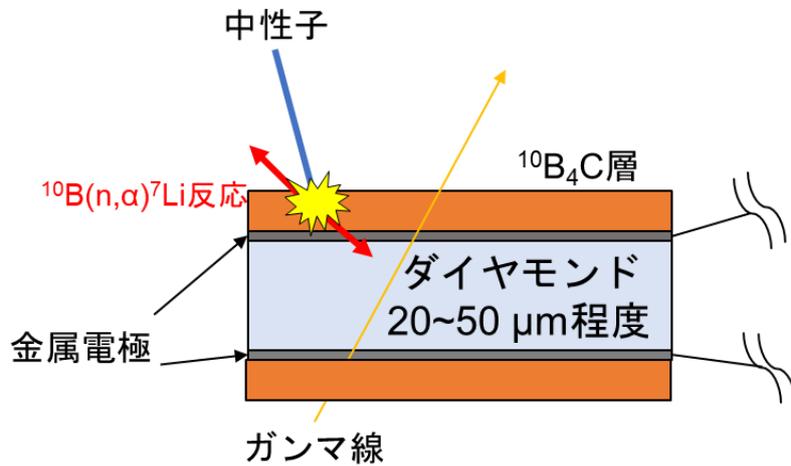


図 4.3 検出器の断面図と中性子、 γ 線のダイヤモンド中への入射模式図

図 4.4 の ^{10}B -熱中性子捕獲反応で発生する荷電粒子のダイヤモンド中での飛程を示す。計算は SRIM コードを使用して実行した。荷電粒子の飛程は ^4He 1.78MeV が最も長く、最大でおよそ $3.25\ \mu\text{m}$ であった。

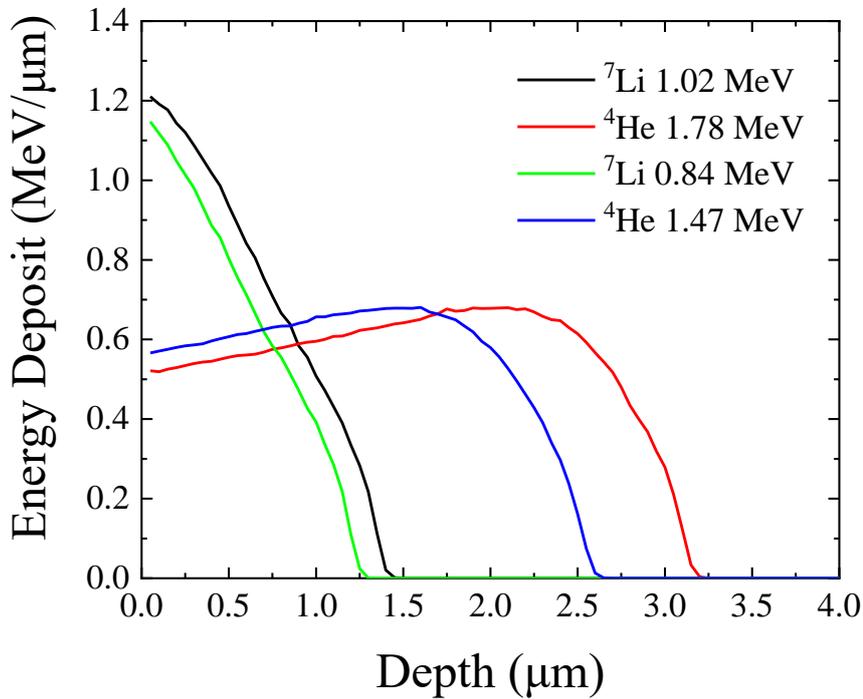


図 4.4 SRIM を用いて算出した ^{10}B -熱中性子捕獲反応で発生する荷電粒子のダイヤモンド中での飛程。

4.3 単一素子の応答シミュレーション

実機では数百枚のダイヤモンド素子を使用されるが、単一素子の性能を把握することで全体の性能仕様を決定できる。本研究ではモンテカルロシミュレーションを用いてダイヤモンド熱中性子検出器の熱中性子、 γ 線に対する応答シミュレーションを行った。ソフトウェアとして PHITS: Particle and Heavy Ion Transport code System を用いた。シミュレーションの条件としてダイヤモンド結晶の大きさとして $3 \times 3 \times 0.05 \sim 0.5 \text{ mm}^3$ 、ダイヤモンドの密度として 3.514 g/cm^3 、真空下を用いた。 $^{10}\text{B}_4\text{C}$ の条件として密度: 2.51 g/cm^3 、組成として実験に使用したスパッタリングターゲットの組成となる $^{10}\text{B} : ^{11}\text{B} : ^{12}\text{C} = 70.47 : 7.83 : 21.7$ を用いた。

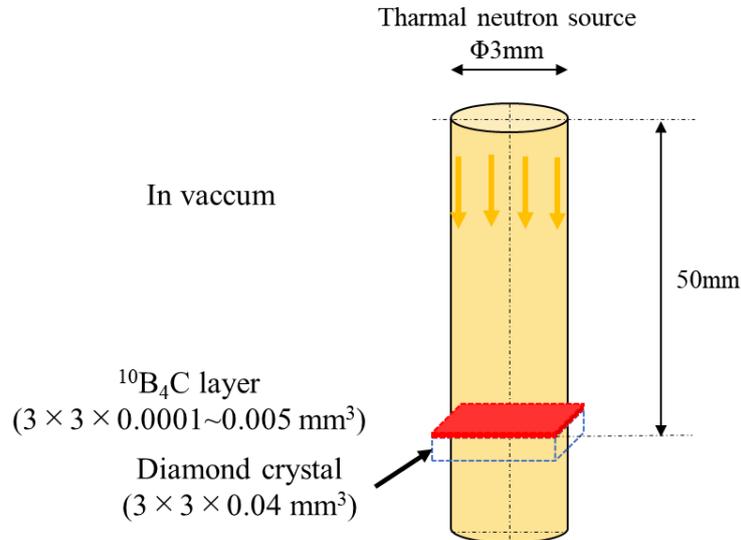


図 4.5 PHITS における熱中性子に対する検出器応答シミュレーションの体系

$^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層厚さの最適化

$^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層の厚さを変えたときの熱中性子スペクトルを図 4.6 に示す。 $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層の厚さとして 100 nm、500 nm、1000 nm、3000 nm、5000 nm を用いた。厚さ以外の条件は変更していない。 $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層厚さが厚くなるにつれ、荷電粒子によるピークはブロードとなった。厚さ 1 μm 以上では 1.47 MeV の肩部のみとなった。これは $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層が厚くなるほど $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層内での荷電粒子のエネルギー損失が発生するためである。図 4.7 に $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層厚さを変えたときの総計数率の関係を示す。計数率は厚さと共に上昇したものの、ある厚さからは減少する、極大値を持つ形となった。最大の計数率が得られる $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層厚さはおよそ 3 μm となった。図の右軸には検出器に入射させた熱中性子に対する計数量を検出効率として加えている。この体系での検出効率は最大でおよそ 4.4%であった。実際、同構造を用いた熱中性子検出器の検出効率は最大 4 % [18] であることから、実験においても近い値が得られる可能性が高い。

臨界近接モニタの性能目標値として校正場を使用した熱中性子測定においては 1 cps/nv という値が提示されている。仮に有感面積 4 mm 角ダイヤモンドを 128 枚使用して図 4.2 の検出器 1 層分を形成するとき、総有感面積は $0.4 \text{ cm} \times 0.4 \text{ cm} \times 128 \text{ 枚} = 20.48 \text{ cm}^2$ となる。ゆえに一層分の計数率は検出効率を用いて $20.84 \text{ n/s} \times 4 \% = 0.82 \text{ cps/nv}$ となる。中性子線量の検出器厚さ方向への減衰を考慮しなければこれを 6 枚積層させることで 5 cps 近い計数率が得られることが分かる。ただ実際の環境では中性子と γ 線が同時に計数され、低チャンネル領域においては多量の γ 線から微量な中性子を見分けるのは非常に難しい。より弁別を容易に行うためには γ 線と荷電粒子がカウントされるチャンネル領域が明確に分かれているべきであり、この場合は $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層厚さは 0.5 μm 以下が望ましい。

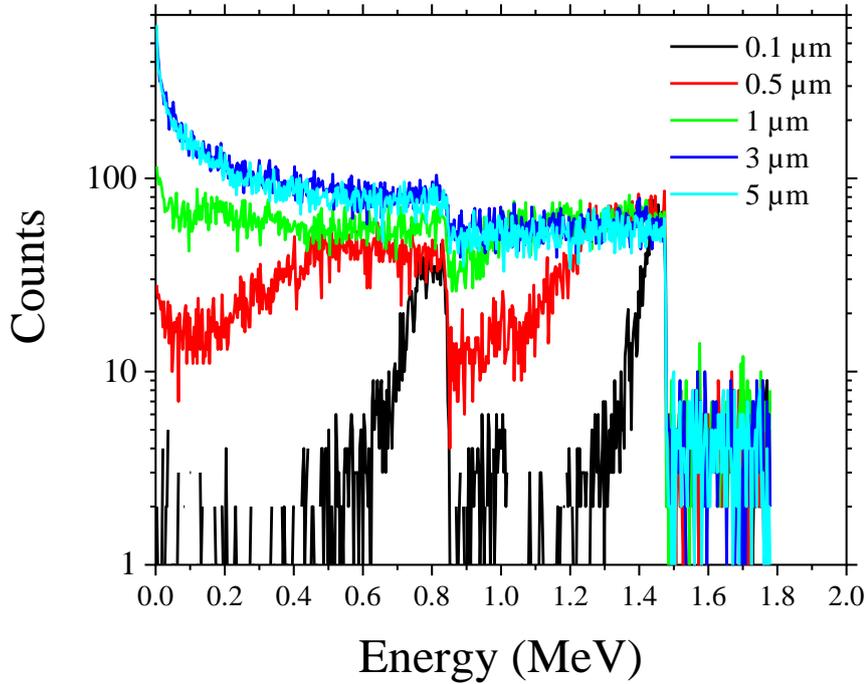


図 4.6 $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層の厚さを $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $5\ \mu\text{m}$ まで変えたときの熱中性子に対する応答シミュレーション結果例

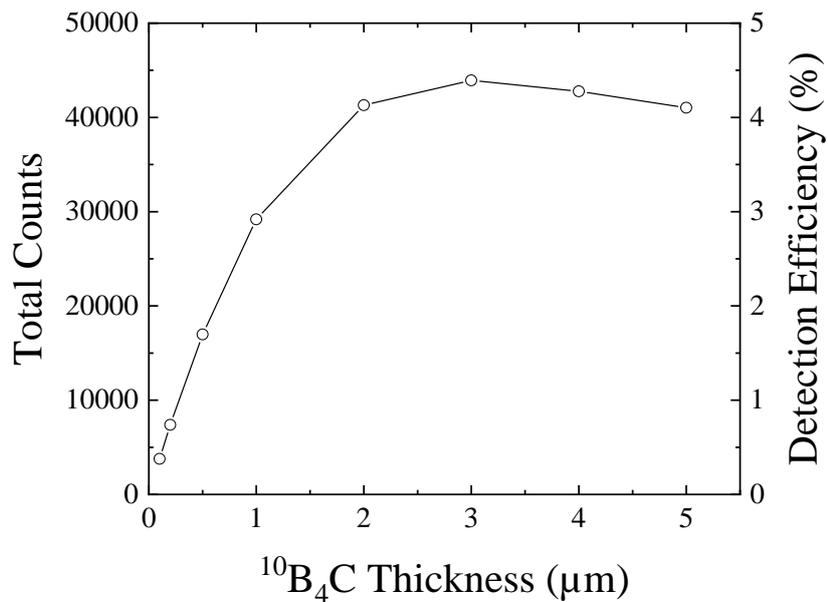


図 4.7 $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層の厚さを $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $5\ \mu\text{m}$ まで変えたときの計数量と検出効率算出結果例 検出効率は計数量を入射させた熱中性子数で割ることで算出した。

検出器厚さによる γ 線影響評価

ダイヤモンド厚さに対する γ 線応答スペクトルを PHITS シミュレーションを用いて評価した。ダイヤモンドの形状として $3 \times 3 \text{ mm}^2$ を用いた。ダイヤモンド結晶の厚さとして $10 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $40 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $100 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $300 \text{ }\mu\text{m}$ を用いた。燃料デブリの主な放射性物質として予想される ^{137}Cs の 662 keV γ 線を線源として用いた。放射線はダイヤモンド厚さ方向に入射させた。ダイヤモンド厚さ以外の条件はすべての測定で変更しなかった。図 4.8 に検出器の厚さを変えたときの γ 線スペクトルシミュレーション結果例、図 4.9 に総計数量を示す。厚さの減少と共に γ 線カウントは大きく減少し、厚さを減少させたときの影響が大きいことが分かった。

計数率は厚さの減少と共に指数関数的に減少し、 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 程度の試料での計数率は $300 \text{ }\mu\text{m}$ 厚試料の約 $1/10$ 程度まで減少する。これらの結果はダイヤモンド結晶の薄膜化が γ 線影響を大きく低減できることを意味する。本研究の他にもダイヤモンド熱中性子検出器に関する研究がおこなわれている[19]。金属-i-p+ダイヤモンドを絶縁性ダイヤモンド基板上に作製した構造では、ダイヤモンド素子の機械的強度を基板部分で担保できるため、有感層の厚さを非常に薄くすることができる。ゆえに γ 線の影響を抑えるという点で有利である。しかしながら検出器静電容量は空乏層厚さに反比例して増加するため、前置増幅器に適用するためには多数のピクセル電極を用いて静電容量を分割することが求められる。また i-ダイヤモンド層は少なからず下面の p+ダイヤモンド層中の欠陥を引き継ぐため、その影響を評価する必要がある。

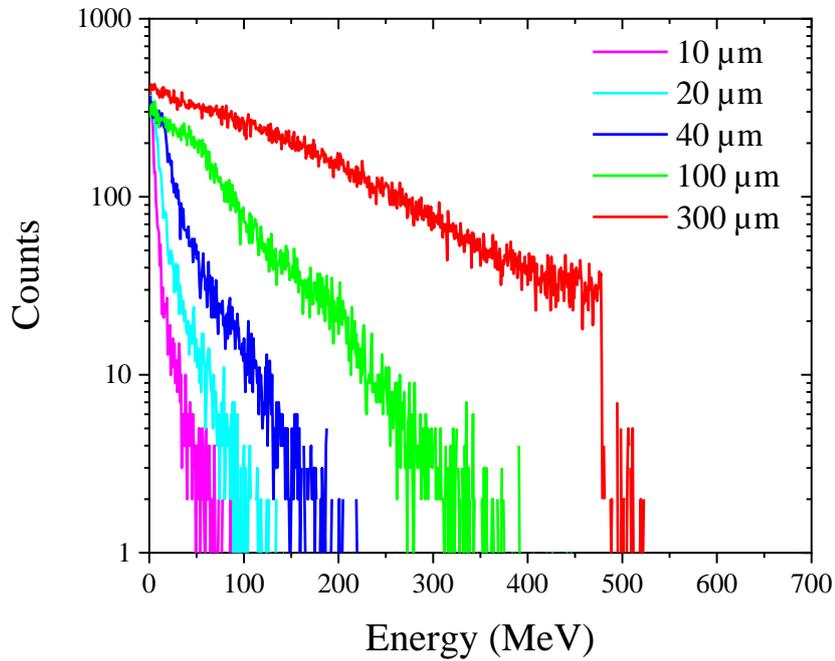


図 4.8 ダイヤモンド厚さを $10\ \mu\text{m}$ ～ $300\ \mu\text{m}$ まで変えたときの $662\ \text{keV}$ γ 線に対する波高分布計算結果例

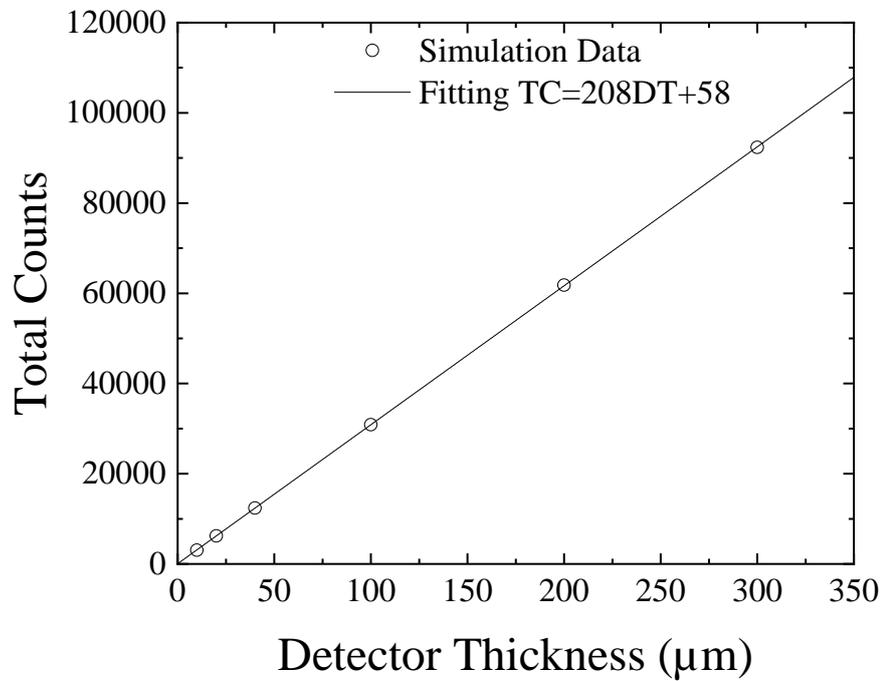


図 4.9 ダイヤモンド厚さを $10\ \mu\text{m}$ ～ $300\ \mu\text{m}$ まで変えたときの $662\ \text{keV}$ γ 線に対する総計数量変化計算結果例

4.4 表面微細加工による波高分布への影響

ダイヤモンド中性子検出器への表面微細加工の適用を目指し、応答関数シミュレーションを行った。Si 半導体を用いた熱中性子検出器においては表面に凹凸加工を施すことにより、検出効率を上昇させることが可能となっている[21]。

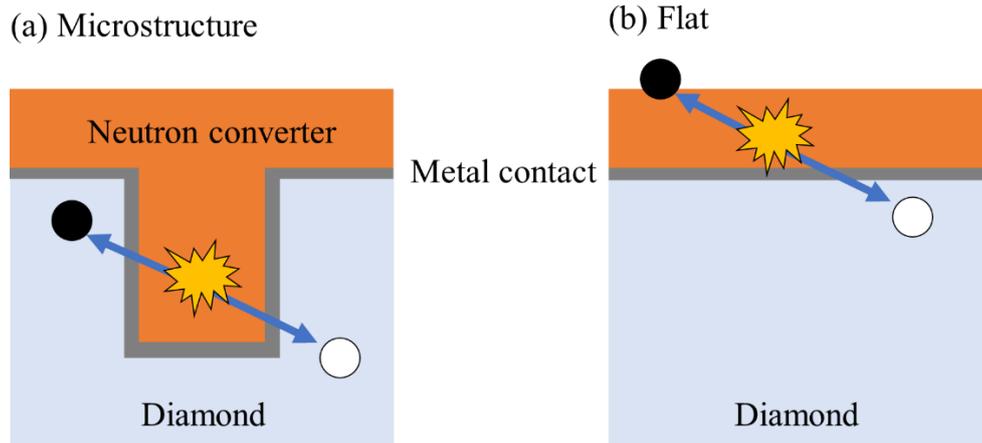


図 4.10 (a)微細構造ありと(b)なしの比較

Si 検出器とほぼ同様の構造、動作原理を持つダイヤモンド検出器はこの手法を適用できる可能性が高い。加えて加工により検出器有感体積が減少するため、 γ 線の感度を低減できる可能性もある。シミュレーションではダイヤモンド表面に直径 $3\ \mu\text{m}$ の穴を作製し、その穴の深さを変えたときの中性子スペクトルを求めた。図 4.11 に穴の深さを変えたときの荷電粒子の飛跡計算結果を示す。色で荷電粒子のフラックスが表されており、赤はフラックスが大きいことを示す。穴の存在により、荷電粒子のダイヤモンドへの入射確率は大きく増加することが分かる。また穴の深さが大きくなるほど入射確率は大きくなった。図 4.12 に穴の深さを変えたときの熱中性子に対する応答関数シミュレーション結果を示す。穴が深くなるにつれ総カウント量は増加し、深さが $6\ \mu\text{m}$ の時の計数量は深さが $0\ \mu\text{m}$ に対しおよそ4倍となった。スペクトルからは特に高エネルギー側のチャンネルでのカウント量の著しい増加が観察された。これは穴の存在により発生する二つの荷電粒子を同時に測定できる確率が上昇することに起因する。このシミュレーションを元に微細加工を行う場合、Ni 固溶を使用した加工によってダイヤモンドのマイクロニードル表面を作製した例が存在し、今回の構造のみの実現性は高い[22]。しかし微細構造中での電荷キャリア輸送は複雑な電界強度分布の存在により平行平板型検出器と比較して予測が困難であるため、実験による評価が必要である。

第 4 章 燃料デブリ取り出しに向けたダイヤモンド熱中性子検出器の評価

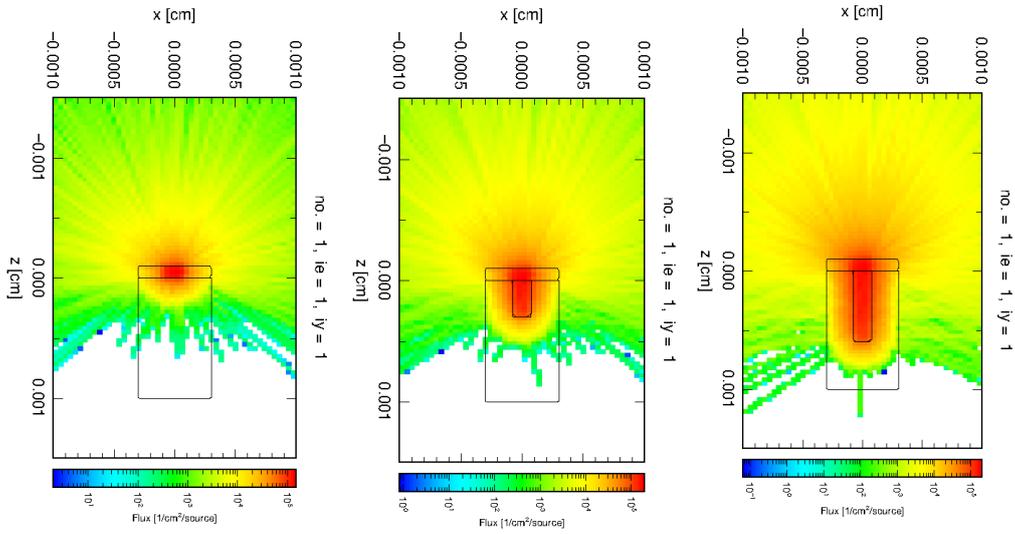


図 4.10 穴の深さを変えたときの熱中性子と物質の反応で生成される荷電粒子の飛跡 フラックスの違いは色で示される。

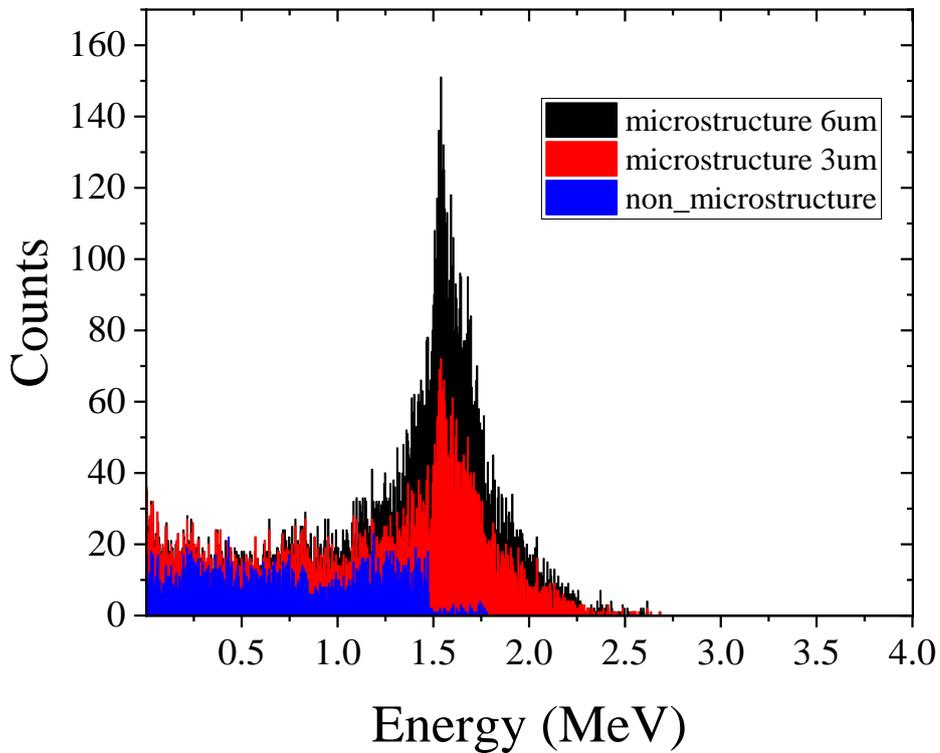


図 4.11 穴の深さを変えたときの熱中性子スペクトル変化。シミュレーションは深さ 0 μm 、3 μm 、6 μm で実行された。

4.5 40 μm 厚単結晶ダイヤモンド薄膜の高温特性評価

補足実験として検出器性能を特徴づけるため厚さ 40 μm ダイヤモンド自立膜の高温環境での α 線誘導電荷量分布測定を行った。試料として HPHT IIa 型基板上に CVD 合成したおよそ 40 μm の成長層をリフトオフ法を用いて自立化したものを使用した。試料の両面には直径 2 mm、厚さ 100 nm の Pt ショットキー電極を蒸着した。印加電圧は試料のリフトオフ面側から印可し、グランドを成長面に接続した。 α 線は試料のリフトオフ面側から照射した。測定は高真空プローバ内で行った。図 4.12 に RT ~ 500 $^{\circ}\text{C}$ までの高温測定結果例、図 4.13 に温度に対する電荷収集効率の変化をプロットしたものを示す。試料は 350 $^{\circ}\text{C}$ までピークチャンネルが変化せず、安定した動作を示した。電子ロングドリフト条件では 500 $^{\circ}\text{C}$ までピークが形成されたのに対し、正孔ロングドリフト条件では 450 $^{\circ}\text{C}$ 以降はピークが形成されなかった。

RT ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ までのリーク電流測定結果は図 4.14 に示される。測定から正孔ロングドリフト時の印可電圧の条件で非常にリーク電流が大きいことが明らかとなり、これがピークを形成しなかった原因と考えられる。IV 特性の非対称性は内部欠陥によるものと考えられ、より薄い試料ではイオン注入による照射欠陥の引き継ぎが強く観察される可能性がある。350 $^{\circ}\text{C}$ 以上での安定動作のためにはリーク電流を低減させる必要がある。500 $^{\circ}\text{C}$ までの α 線測定の後、再度 RT - 300 $^{\circ}\text{C}$ までの IV 測定を行った結果を示す。高温測定前と比較して試料は大きなリーク電流を示した。計測に必要な電圧を印加した場合、前置増幅器が飽和するため、波高分布測定は叶わなかった。この測定の後、再度薬品処理により酸素終端化を行ったところ、十分な絶縁性を示した。リーク電流増加の原因として高温測定により酸素終端が一部剥がれたことや、試料台との反応で表面が汚染されたことが可能性として考えられる。300 $^{\circ}\text{C}$ 以上での高温で検出器を使用する場合、結晶の完全性の他にも周りの構造材との反応可能性を考慮する必要がある。

第 4 章 燃料デブリ取り出しに向けたダイヤモンド熱中性子検出器の評価

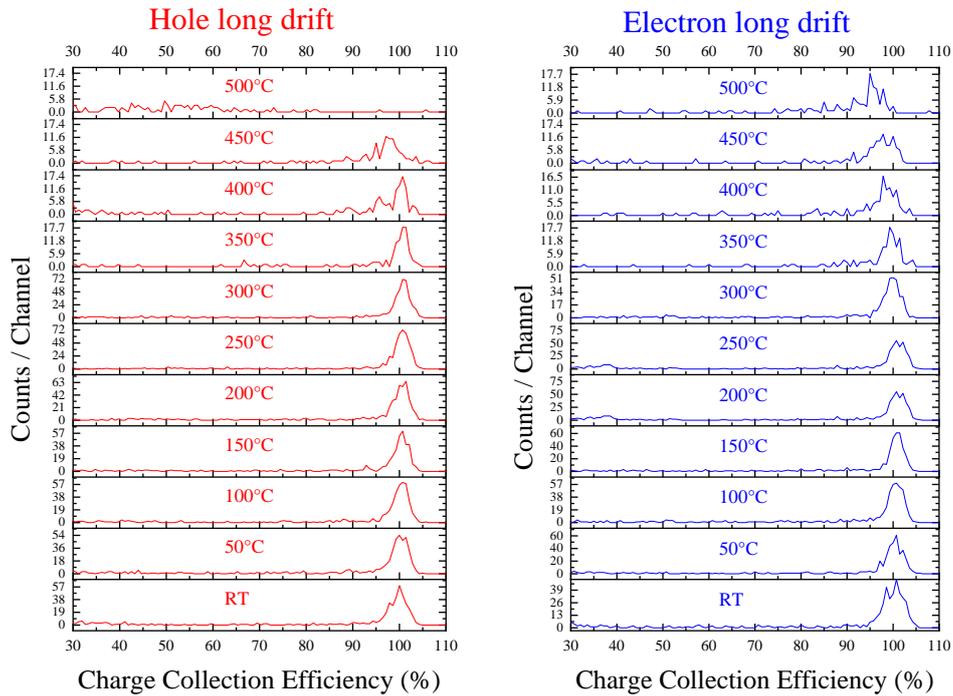


図 4.12 電子、正孔ロングドリフト時の高温環境での α 線誘導電荷量分布測定結果例。測定は RT ~ 500 °C、50 °C 刻みで行った。

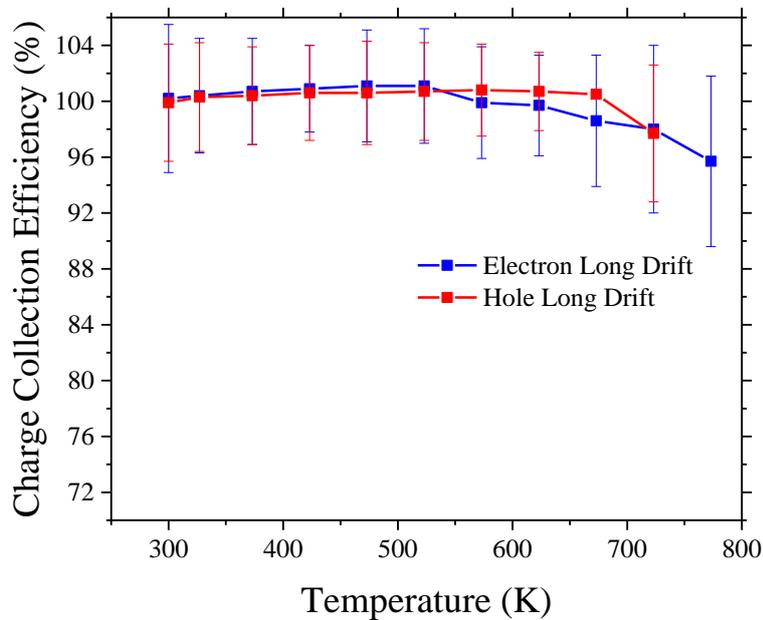


図 4.13 温度に対する電荷収集効率の変化 プロットはピークチャンネル値をそれぞれの温度でのピークチャンネル値を用いた。エラーバーはピークのガウシアンフィッティング結果の FWHM を用いた。

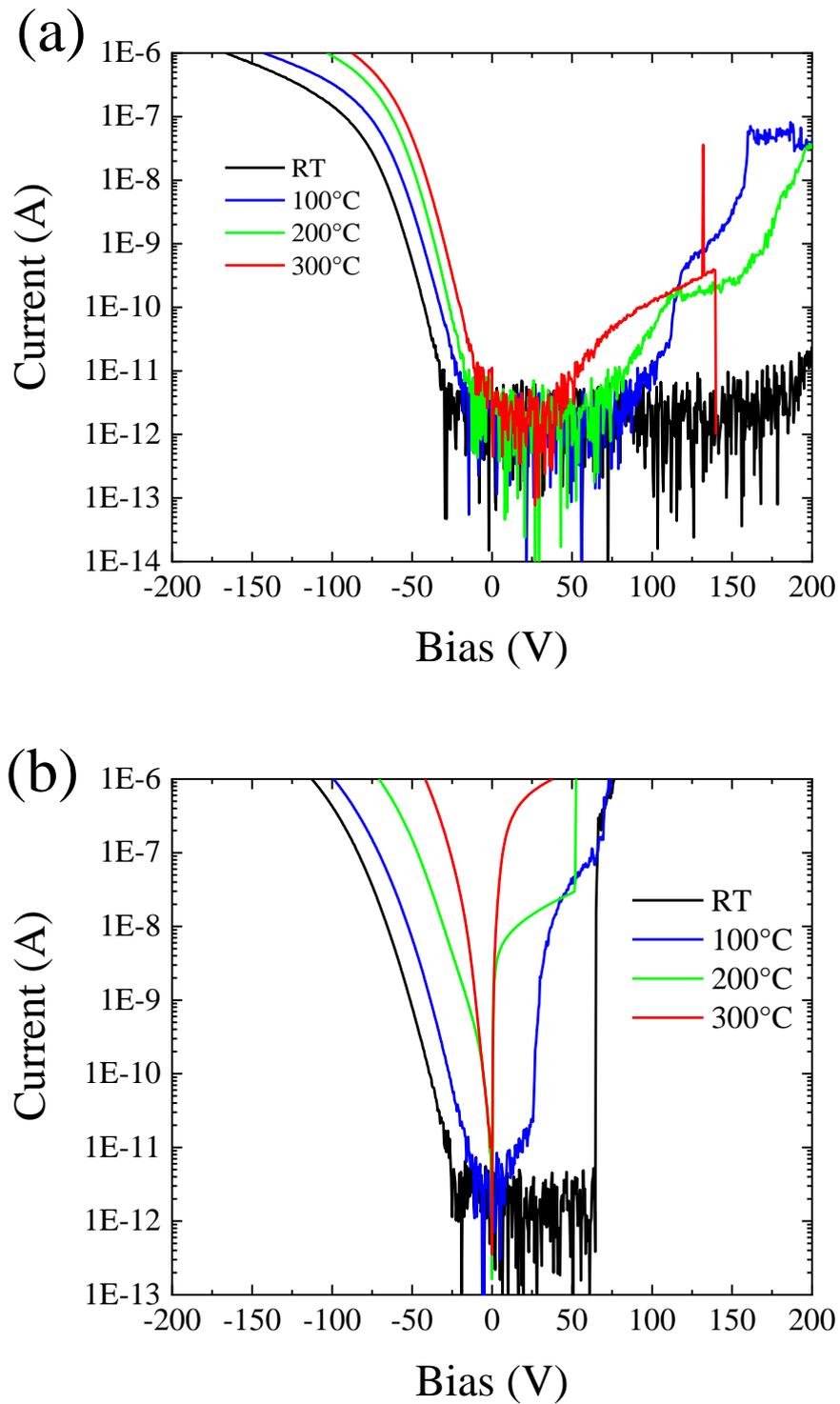


図 4.14 高温環境での IV 測定結果例(a)と室温に戻したのち再度測定したときの結果例(b)比較

4.6 40 μm 厚単結晶ダイヤモンド薄膜を用いた熱中性子計測

図 4.15 に一面 Φ2mm、0.5~1 μm の $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層を蒸着した 40 μm 厚ダイヤモンド検出器を用いた熱中性子測定体系図を示す。前置増幅器として EURORAD PR16-H、整形増幅器として ORTEC672、マルチチャンネルアナライザとして WE7562; Yokogawa Analytical Systems, Inc、高圧電源として ORTEC428 を使用した。計測器同士は主に 93 Ω 同軸ケーブルを用いて接続した。印加電圧として -80 V を印加した。放射線源として 4.0×10^6 Bq の ^{252}Cf 線源を使用した。線源は図 4.16 の様に中性子減速材となる厚さ 5 cm 程度のパラフィンブロック、高密度ポリエチレンブロックの間に置かれた。線源から放出される γ 線を遮蔽するために線源と検出器の間には厚さ 1 cm の鉛版が置かれた。測定は室温環境、大気中で行った。熱中性子計測は計数率が非常に低く、数日間にも及ぶ長期間の測定が必要となる。今回は数時間の測定を数回行い、計数を足し合わせることで波高分布を作製した。

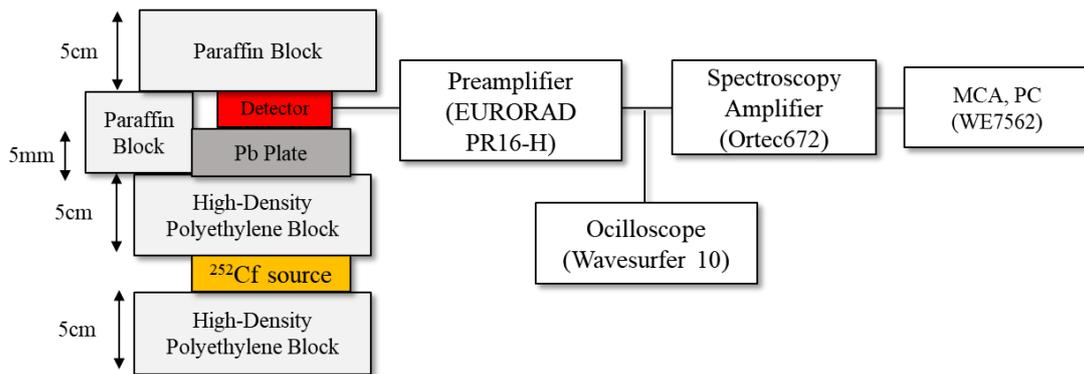


図 4.15 ダイヤモンド検出器を用いた熱中性子測定体系図。測定は大気中、室温環境で行った。

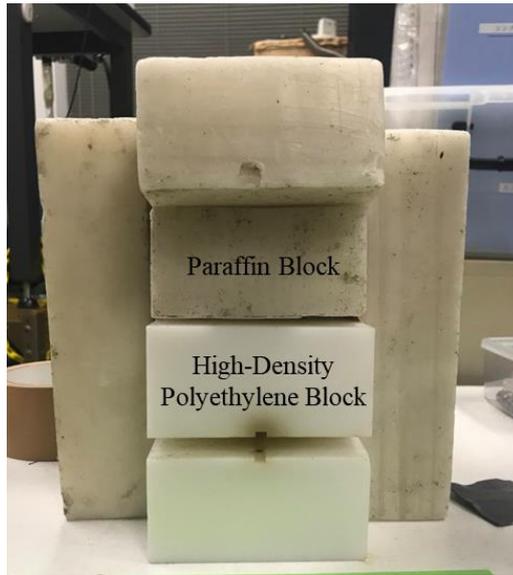


図 4.16 測定時の中性子減速材の構成

図 4.17 に 40 μm 厚北大製ダイヤモンド熱中性子検出器を用いた室温での熱中性子測定結果例を示す。波高分布はシミュレーションで予想されたように 1.47 MeV 付近に肩を持つ形状を形成した。計数率は非常に低く、安定的な評価を行うためには中性子線源の強度や検出器の有感面積を大きくする必要がある。この測定に加え、 $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層を検出器両面に蒸着することにより、計数率の上昇を検討した。図 4.18 は二つの構造で測定した 0.5 MeV 以上のカウントを積分することで得られた中性子計数の時間変化である。バックグラウンドとして $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層を持たないダイヤモンド検出器を用意し、同体系で測定を行ったが、 $1.0\text{E}+5$ s 間の測定でも 0.5 MeV 以上でのカウントが得られなかった。また測定系に対する振動等に起因する外部ノイズのカウントが得られる場合があるが、前置増幅器出力の形状からこれを除外した。したがってこの領域で得られたカウントのほとんどは中性子捕獲反応に起因すると考えられる。結果から二つの構造ともに中性子計数量が線形的に増加し、両面に $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層を蒸着した場合は計数率はおおよそ 1.7 倍に増加した。

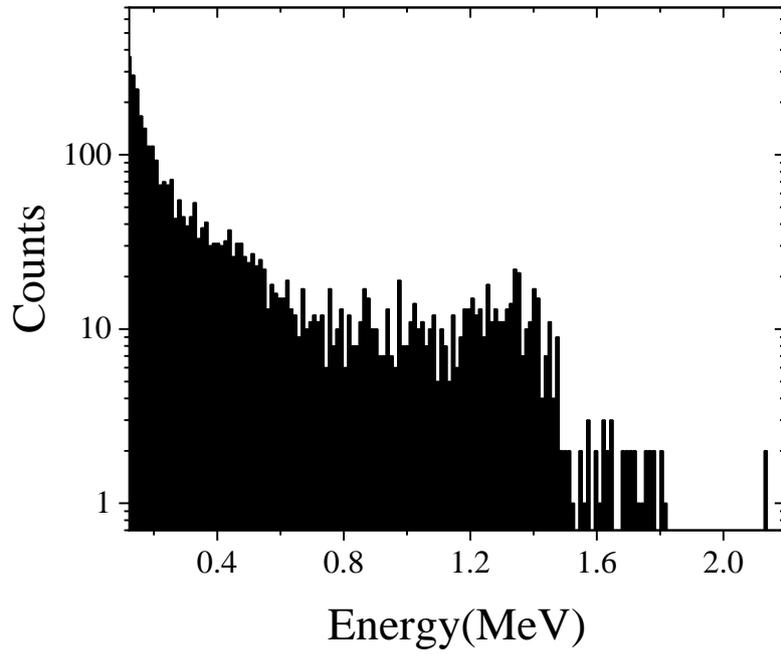


図 4.17 40 μm 厚北大製ダイヤモンド検出器を用いた室温での熱中性子測定結果例

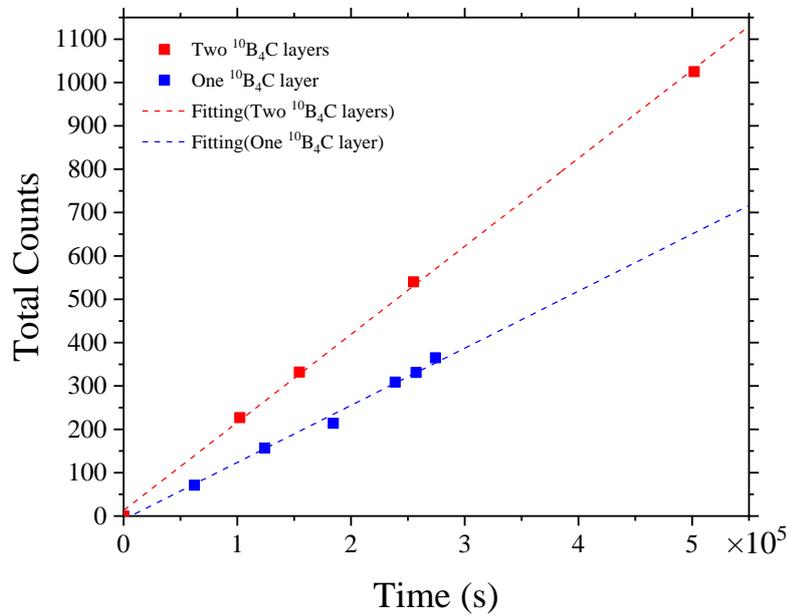


図 4.18 $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層をダイヤモンド薄膜の片面、又は両面に蒸着したときの計数量の時間変化比較

4.7 結論

燃料デブリ採掘時の臨界近接モニタ、および高温環境での中性子計測を目的としたダイヤモンド熱中性子検出器のシミュレーションと試作、評価を行った。検出素子の形状として耐環境性と入手性に優れる $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 熱中性子変換層をダイヤモンド結晶表面に形成した構造を採用した。PHITS を用いたシミュレーションでは $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層の厚さを変えたときの波高分布変化と総計数率、検出効率の変化について検証した。 $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層の厚さが厚くなるにつれ、波高分布はブロードな形状に変化し、計数率の上昇が見られた。検出効率は最大で 4.4%程度と算出された。この値は同構造を用いた Si 熱中性子検出器に近い値であった。中性子による荷電粒子と γ 線が同時に計数される場合、低チャンネル領域での中性子によるカウントは γ 線による多量のカウントに埋もれてしまい、意味をなさない可能性がある。ゆえにやや検出効率が落ちてでも、 $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層を薄くした方が弁別がより簡便になる可能性がある。次にダイヤモンド結晶の厚さを変えたときの γ 線による波高分布と総計数量変化を算出した。コンプトン端付近のカウント率は厚さの減少に伴い減少するものの、 γ 線線量が膨大な場合は結晶横方向への散乱により発生しうる。中性子による計数率を下回るほどのダイヤモンド結晶の厚さについて実測を含めた検討が必要である。

高温環境でのダイヤモンド薄膜の動作性を評価し検出器性能を特徴づけるため、RT ~ 500 °C での α 線を用いた誘導電荷量分布測定を行った。検出器は 350 °C まで電子成功共に電荷収集効率 100 %程度と安定した動作を示したもののそれ以降の温度では徐々にピーク値が減少した。500 °C での電子の電荷収集効率はおおよそ 96 % で正孔はピークが形成されなかった。同時に行った IV 測定において正孔ロングドリフト条件で印可される電圧値における著しいリーク電流の増加が観察されており、劣化の原因とみられる。IV 特性の非対称性は内部欠陥によるものと考えられ、より薄い試料ではイオン注入による照射欠陥の引き継ぎが強く観察される可能性がある。

更に $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層を蒸着した 40 μm 厚のダイヤモンド結晶を用いて熱中性子計測を行った。予想された波高分布と近い実験結果が得られた。更に両面に $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層を蒸着することで計数量は 1.7 倍程度に増加し、実機搭載の可能性が高い大きさの結晶を用いて熱中性子計測が可能であることを確認した。

本研究の一部は原子力英知事業における廃炉研究プロジェクト開始前の予備実験として使用されており、今後プロジェクト内でこれらの結果をさらに発展させることで実用的なダイヤモンド熱中性子検出器の実現が期待できる。

第4章の引用文献

- [1] K. Ueno, T. Tadokoro, T. Fukumoto, and S. Okada, J. Nucl. Sci. Technol. 2019, 56:9-10, 822-830.
- [2] K. Okumura, E. S. Riyana, W. Sato, H. Maeda, J. Katakura, S. Kamada, M. J.

- Joyce and B. Lennox, *Prog. Nucl. Sci. Technol.* 2019, 6, 108.
- [3] E. S. Riyana, K. Okumura and K. Terashima, *J. Nucl. Sci. Technol.* 2019, 56, 922.
- [4] 平成 29 年度補正予算 廃炉・汚染水対策事業費補助金, “燃料デブリ・炉内構造物の取り出し工法・システムの高度化 (臨界管理方法の確立に関する技術開発)”, 平成 30 年度実施分最終報告, 2019.
- [5] 平成 28 年度補正予算 廃炉・汚染水対策事業費補助金, “燃料デブリ・炉内構造物の取り出しに向けたサンプリング技術の開発”, 平成 30 年度実施分最終報告, 2019.
- [6] S. Kishimoto, S. Shimazaki, M. Ikeno, M. Saito, T. Taniguchi, and M. Tanaka, *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec.* 2011, 1674.
- [7] Y. Mokuno, A. Chayahara, H. Yamada, *Diam. Relat. Mater.* 2008, 17, 415.
- [8] S. Hirano, J. H. Kaneko, T. Hanada, S. Ito, T. Shimaoka, H. Shimmyo, M. Tsubota, A. Chayahara, Y. Mokuno and H. Umezawa, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2018, 215, 1.
- [9] S. W. Kim, Y. Kawamata, R. Takaya, K. Koyama and M. Kasu, 2020, 117, 202102.
- [10] M. Schreck, S. Gsell, R. Brescia and M. Fischer, *Sci. Rep.* 2017, 7, 1.
- [11] EDP HP, “<http://www.d-edp.jp/>”.
- [12] G. F. Knoll, “*Radiation Detection and Measurement 4th Edition*”, Wiley, 2010.
- [13] CIVIDEC instrumentation, “<https://cividec.at/>”
- [14] M. Marinelli, E. Milani, G. Prestopino, M. Scoccia, A. Tucciarone, G. Verona-Rinati, M. Angelone, M. Pillon and D. Lattanzi, *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 10.
- [15] C. Y. Lee, C. M. Ban, H. R. Lee, K. N. Choo and B. H. Jun, *Appl. Radiat. Isot.* 2019, 152, 25.
- [16] M. I. Kobayashi, M. Angelone, S. Yoshihashi and K. Ogawa, *Fusi. Engi. and Desi.* 2020, 161, 112063.
- [17] T. Sato, K. Niita, N. Matsuda, S. Hashimoto, Y. Iwamoto, S. Noda, T. Ogawa, H. Iwase, H. Nakashima, T. Fukahori, K. Okumura, T. Kai, S. Chiba, T. Furuta, and L. Sihver, *J. Nucl. Sci. Technol.* 2013, 50, 913.
- [18] D. S. McGregor, R. T. Klann, H. K. Gersch and Y. H. Yang, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2001, 466, 126.
- [19] J. Holmes, M. Dutta, F.A. Koeck, M. Benipal, J. Brown, B. Fox, R. Hathwar, H. Johnson, M. Malakoutian, M. Saremi, A. Zaniewski, R. Alarcon, S. Chowdhury, S.M. Goodnick, and R.J. Nemanich, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect.*

第4章 燃料デブリ取り出しに向けたダイヤモンド熱中性子検出器の評価

- A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 2018, 903, 297.
- [20] D. S. McGregor, S. L. Bellinger, R. G. Fronk, L. Henson, D. Huddleston, T. Ochs, J. K. Shultis, T. J. Sobering and R. D. Taylor, Radiat. Phys. Chem. 2015, 116, 32.
- [21] D. S. McGregor, R. T. Klann, H. K. Gersch, E. Ariesanti, J. D. Sanders and B. VanDerElzen, IEEE Trans. Nucl. Sci. 2002, 49, 1999.
- [22] H. Aida, K. Ikejiri, S. W. Kim, K. Koyama, Y. Kawamata, H. Kodama and A. Sawabe, Diam. Relat. Mater. 2016, 66, 77.
- [23] 2020 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業、“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” 申請書, 2020
- [24] IRID シンポジウム2019～燃料デブリ取り出しに挑む III～「燃料デブリ取り出しに向けてデブリサンプルを採取・調査する」

第 5 章 小型 CMOS プリアンプを用いたダイヤモンド軟 X 線検出器の評価

5.1 研究背景

近年、化学気相合成技術の改善によりダイヤモンド放射線検出器の応用研究が進み、 α 線[1, 2]、中性子[3, 4]、重荷電粒子[5, 6]等、様々な放射線に対する応答が評価されている。

このようなダイヤモンド放射線検出器の特長を生かす測定対象として軟 X 線のエネルギースペクトル計測がある。ダイヤモンドと Si の電子・正孔対生成平均エネルギーはそれぞれがおよそ 3.62 eV、13.1 eV であることから、同じ損失エネルギーでもダイヤモンドでは Si の 1/3 程度の電子・正孔対しか発生しない。一方、室温におけるダイヤモンドの漏れ電流は Si と比較して実測で 1/1000 程度であることから、信号雑音比の観点から優れた電子回路系と組み合わせる事により、冷却なしに室温で軟 X 線に対しても高いエネルギー分解能を達成できる可能性がある。加えて 5.5 eV のワイドバンドギャップとその強い共有結合による耐放射線性から長期間の安定した検出器動作が期待できる。

軟 X 線エネルギースペクトル測定ではシリコンドリフト検出器[7]や超電導検出器[8]が広く研究されており、共に非常に優れたエネルギー分解能が報告されている。一方、超電導検出器は検出効率に改善の余地があり、液体窒素温度以下に冷却する必要がある。シリコンドリフト検出器はエネルギー分解能と検出効率のバランスに優れるが、ペルチェ素子等による冷却が通常は必要となる。ダイヤモンドによりシリコンドリフト検出器と同等の性能を、冷却機構を省略して達成可能となれば、更なる小型化が可能となり、狭隘な空間で軟 X 線エネルギースペクトル測定を行う顕微鏡用蛍光エックス線分析装置に対する応用も可能となる。

これまでダイヤモンド放射線検出器による軟 X 線のスペクトル測定例としては電荷キャリア輸送特性に劣る多結晶ダイヤモンド[9]や熱フィラメント CVD 法によって合成した同じく多結晶 CVD ダイヤモンドを用いた報告[10]がある。一方、軟 X 線分析で対象とする光子のエネルギー範囲は数 keV～数 10 keV 程度であり、6 keV 光子のダイヤモンドに対する平均自由行程が 260 μm 程度あることを考えると、電荷キャリア輸送特性に優れた単結晶 CVD ダイヤモンドを使用し、結晶全体を有感層として使用することが実用化を見据えた場合必須となる。

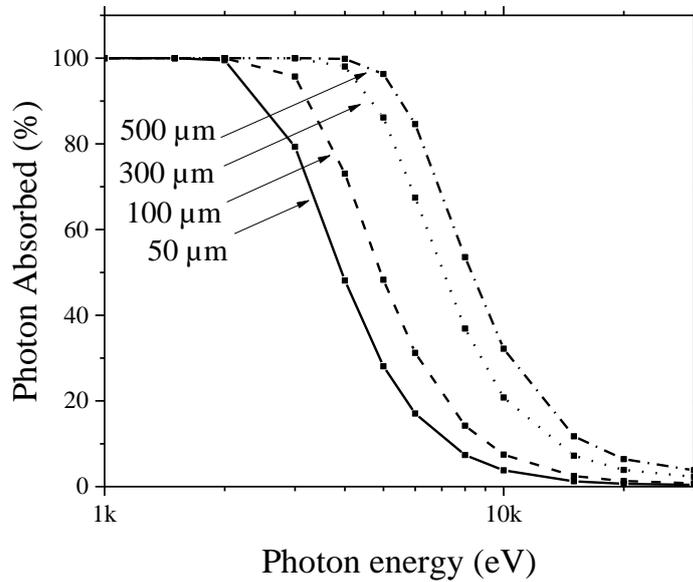


図 5.1 ダイヤモンド厚さ毎の光子エネルギーに対する光子吸収率

本研究においては電荷キャリア輸送特性に優れた厚さ 300 μm の単結晶 CVD ダイヤモンド放射線検出器と CMOS 技術により製作した微小前置増幅器を検出器近傍に設置、接続することでノイズ低減を図り、5.9 keV~59.5 keV までの初期的な光子エネルギースペクトル測定を試みた。さらに、検出器内における電界分布とスペクトル形状に対する考察を行った。

5.2 検出器作製

前置増幅器の増幅率が十分に大きい場合、前置増幅器の等価雑音電荷 (Equivalent Noise Charge) ENC は下記の式に従う[11]。

$$ENC^2 = A_1 C_t^2 \frac{2\alpha kT}{g_m} \frac{1}{\tau_s} + A_2 C_t^2 \pi A_f + A_3 q I_{leak} \tau_s \quad (5.1)$$

ここで A_1, A_2, A_3 : 整形増幅器で決まる定数、 C_t : プリアンプの入力容量、 α : 初段 FET で決まる定数、 k : ボルツマン定数、 T : 初段 FET の温度、 g_m : 初段 FET の相互コンダクタンス、 τ_s : シェーピングタイム、 A_f : 初段 FET の 1/f ノイズ係数、 q : 素電荷、 I_{leak} : 検出器のリーク電流である。

なお、 C_t は総入力静電容量で C_D : 検出器の静電容量、 C_G : プリアンプ初段 FET のゲート容量、 C_p : 寄生容量とすれば $C_t = C_D + C_G + C_p$ である。式(5.1)の第 1 項はパラレルホワイトノイズ、第 2 項は 1/f シリーズノイズ、第 3 項はシリーズホワイトノイズを示す。ピ

ーキング時間、総入力静電容量を関数とした ENC の測定例[11]を図 5.2 に示す。ホワイトパラレルノイズと 1/f シリーズノイズを抑えるためには、総入力静電容量 C_i を低くすることが有効である。

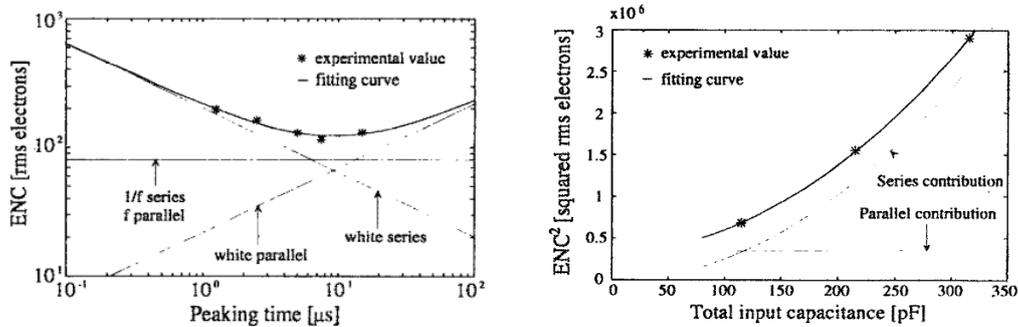


図 5.2 ピーキングタイムまたはシェーピングタイム(左)と総入力静電容量(右)を関数とした等価雑音電荷のプロットの例[11]

本研究では $\Phi 100 \mu\text{m}$ の微小読出し電極に対し、検出器近傍に設置した CMOS 技術で製作した微小プリアンプを設置し、ワイヤーボンディングで接続することで寄生容量の発生も抑えた。さらにシリーズホワイトノイズを増加させるリーク電流 I_{leak} はダイヤモンドを使用することで抑えることを狙った。

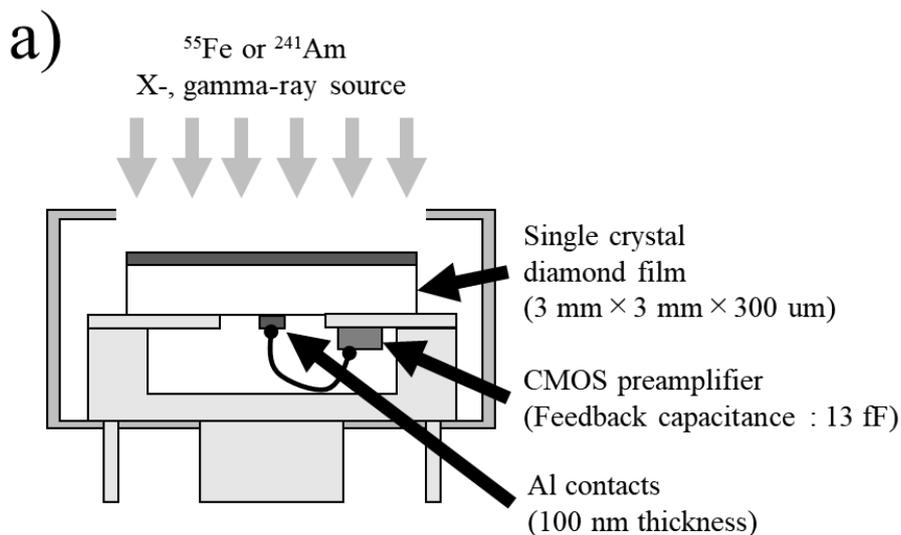
ダイヤモンド単結晶を用いてシリコンドリフト検出器と同様の高検出効率、 100 mm^2 程度の有感面積、エネルギー分解能を狙う場合、使用する結晶サイズに関しては 8 mm 角のエネルギー spektrometa grade の CVD 単結晶の報告[12]がすでにあり、結晶合成に使用可能な 1 cm 角以上の高品質基板結晶の入手も可能[13]である。一方、ダイヤモンドの $\mu \tau$ 積は最高品質の CVD 単結晶でも $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$ 台[14]にとどまり、Si の電子: $>1 \text{ cm}^2/\text{V}$ 、正孔: $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{V}$ [15]と比較して $1/1000$ 程度でしかない。ダイヤモンド中の電荷捕獲準位は深く、シリコンドリフト検出器のように X 線によって発生した電子・正孔を横方向に数 mm 移動させ電荷収集を行うことは現段階では困難と考えた。

対策として電荷キャリア輸送特性に関してダイヤモンドと同程度にある化合物半導体で試みられている微小電極を複数使用したマルチ電極読出し方式は有効な解決法となりえる。この方法では検出器厚さの大部分を有感領域としたうえで、読出し電極を微小化した上で寄生容量を低減するため半導体回路を直接検出器に接続し、多チャンネル化によって有感面積を増大する。実際、素粒子実験用の Si バーテックス検出器などでは微細加工技術によって 5 mm 角程度のシリコンチップ上に前置増幅器、線形増幅器等が 4 チャンネル入った素子も報告されている[16]。

ここでは実機開発の第一段階として、CVD 単結晶ダイヤモンド上に $\Phi 100 \mu\text{m}$ 程度

の微小読出し電極を作製した上で微小 CMOS 前置増幅器を検出器近傍に設置し、ボンディングにより直接接続した 1 ch のみからなるダイヤモンド X 線検出器を試作した。

ダイヤモンドとして Element Six 社製 Electronics グレード単結晶 CVD ダイヤモンドを使用した。試料の大きさは $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 300\text{ }\mu\text{m}$ であった。試料の表面を熱混酸、重クロム酸、熱王水によって化学洗浄、酸素終端化することで高い絶縁性を確保した。その後、抵抗加熱蒸着とメタルマスクを用いて $\Phi 3\text{ mm}$ の Al 電極を蒸着し、読出し側に電子ビーム蒸着と抵抗加熱蒸着、フォトリソグラフィを用いて $\Phi 100\text{ }\mu\text{m}$ の TiC/Au 電極を蒸着した。その後半導体パラメータアナライザ B1505A と高真空プローバを用いて室温で試料の IV 特性を測定した。 -120 V の印加電圧をかけた場合、漏れ電流は 1 pA 程度 ($1 \times 10^5\text{ pA/m}^2$) であり、極端に大きな漏れ電流がないことを確認した。そして読出し電極と大きさ 0.5 mm 角程度の堀場製作所製 CMOS 技術を用いた電荷有感型前置増幅器に金線を超音波ボンディングを用いて接続し、それらを検出器マウントに設置した。プリアンプは CVD ダイヤモンドの読出し電極側に設置された。図 5.3(a) に検出器の断面図、(b) に検出器の外観を示す。CMOS プリアンプのフィードバックキャパシタンスは 13 fF と非常に小さく、軟 X 線により発生する微小な信号を増幅できるよう設計されている。検出器は外部からの電磁ノイズを遮蔽するためアルミニウム筐体内に設置した。



b)

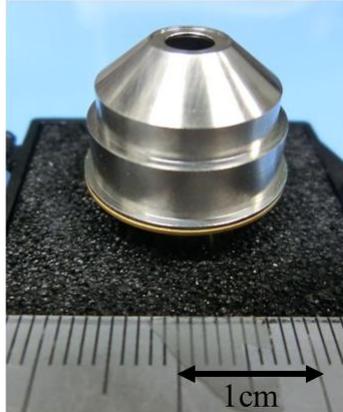


図 5.3 (a)検出器の断面構造。読み出し電極側にフィードバックキャパシタ 13 fF の CMOS プリアンプを接続したのち、検出器マウントに収納した。(b)検出器の外観

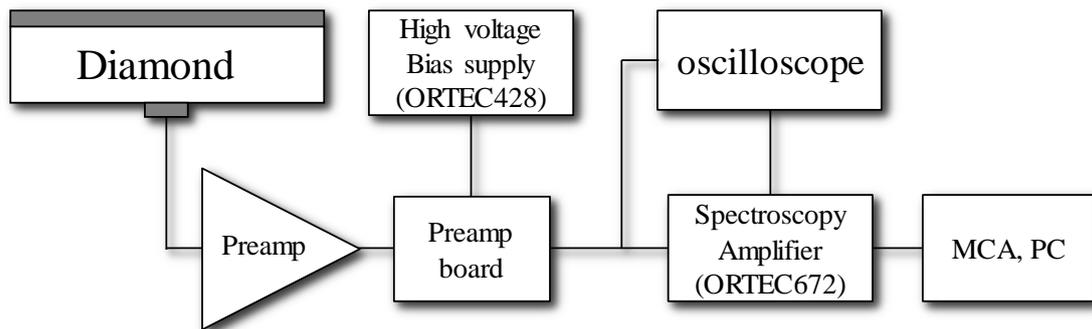


図 5.4 軟 X 線測定に使用した放射線計測回路のダイアグラム。測定は大気中室温環境で行った。電磁ノイズの遮蔽のため、ダイヤモンド薄膜、プリアンプ、プリアンプ基板は Al 筐体内に置かれた。プリアンプ基板を通じて照射面電極から 0 ~ -300 V の電圧を印可した。整形時間は 0.5 μ s を使用した。1 GHz Lecroy Wave Surfer 10 デジタルオシロスコープは測定中のプリアンプと整形増幅器の出力を測定するために使用した。

図 5.4 に放射線測定回路のダイアグラムを示す。図 5.3(b)に示した検出器は CMOS プリアンプへの電源供給や検出器バイアスの印可を行うプリアンプボードに接続した。整形増幅器として ORTEC672 を使用した。整形増幅器のゲインとして $0.67 \times 200 \sim 1000$ 、整形時間として最良のエネルギー分解能が得られる 0.5 μ s を選択した。MCA として WE7562; Yokogawa Analytical Systems, Inc を使用した。高圧電源として ORTEC428 を使用した。バイアス電圧は入射面電極側に印可し、0 から -300 V を使用

した。オシロスコープとして 1 GHz Lecroy Wave Surfer 10 デジタルオシロスコープを使用し、プリアンプと整形増幅器の出力の観察を行った。放射線源として 2.6×10^6 Bq の ^{241}Am γ 線源と 0.4×10^6 Bq の ^{55}Fe X 線源を使用した。線源は入射電極面から 2 cm 直上に設置され、空气中、室温環境下で γ 線と X 線の計測を行った。計数率は ^{55}Fe 線源を用いたとき ~ 200 cps で ^{241}Am 線源を用いたときは ~ 400 cps 程度であり、パイルアップは殆ど観察されなかった

ダイヤモンド中の電界強度シミュレーション

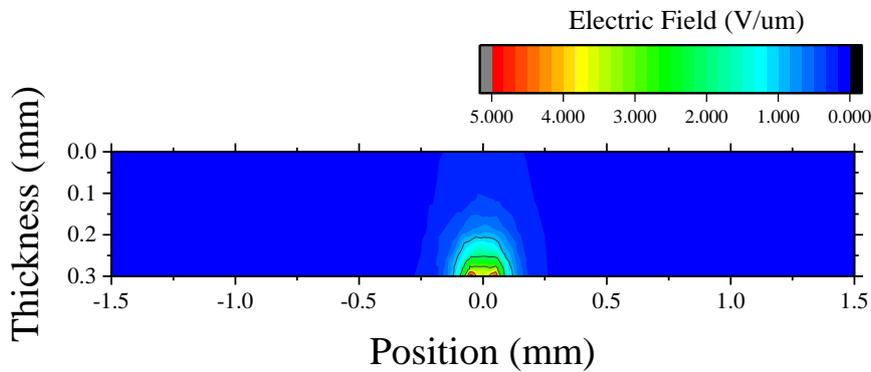


図 5.5 $\Phi 3\text{mm}$ 電極と $\Phi 100 \mu\text{m}$ 電極を蒸着した $300 \mu\text{m}$ 厚ダイヤモンド内の電界強度分布シミュレーション結果。 $\Phi 3\text{mm}$ 電極の電位を印可電圧は -300 V 、 $\Phi 100 \mu\text{m}$ 電極の電位を 0V として計算を行った。

図 5.5 に作製した検出器の構造を用いたダイヤモンド内部の厚さ方向の 2 次元電界強度計算結果を示す。シミュレーション法は有限要素法で、ソフトウェアとしてオープンソースのマルチフィジックス連成解析ソルバーである Elmer[17]を用いた。条件としてダイヤモンドの大きさは $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 300 \mu\text{m}$ を用いて、ダイヤモンドの両面に $\Phi 3 \text{ mm}$ 電極での電位を -300 V 、 $\Phi 100 \mu\text{m}$ での電位を 0 V で配置し、ダイヤモンドの比誘電率を 5.7 として計算を行った。同時に収集電極から見た検出器の静電容量を計算し、その値を 120 fF と求めた。この値は CMOS プリアンプの許容される検出器静電容量とほぼ同等であった。これ以上の値ではエネルギー分解能の劣化が発生しうる。電界は収集電極付近に集中し、照射面電極に近づくにつれ減少した。収集電極以外の領域では電界強度が $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ 以下となることが計算された。 $\mu \tau$ 積が $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ 程度であることを考えると、中心付近では完全な電荷収集が期待できるものの、それ以外の部分では電荷収集が不完全となることが予想された。

前置増幅器出力の評価

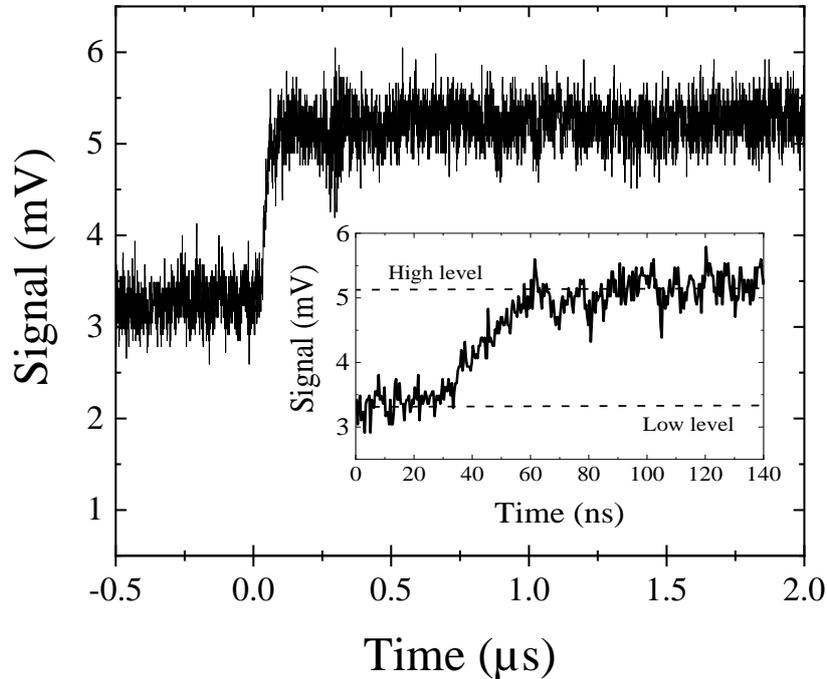


図 5.6 1GHz Lecroy デジタルオシロスコープを用いて測定した 5.9 keV X 線に対するダイヤモンド軟 X 線検出器のプリアンプ出力信号例。中のグラフは信号の立ち上がり部分を拡大したものである。

室温環境において 5.9 keV X 線を用いてプリアンプからの出力をアナログ帯域 1 GHz のオシロスコープで測定した。印可電圧を上げていくと、出力電圧もそれに比例して増加し、+300 V 以上の印可で出力が最大となることを確認した。図 5.6 に 5.9 keV X 線に対する CMOS プリアンプの出力電圧を示す。印可電圧として -300 V を使用した。出力電圧の大きさは最大でおよそ 2 mV であった。出力の立ち上がり部分を拡大したものを図 5.6 の中に挿入した。出力の 10-90% の立ち上がり時間はおよそ 20 ns だった。ベースラインが右肩上がりとなっているのは CMOS プリアンプへの電荷の充電と放電によって発生するランプ波が原因である。

5.3 ^{241}Am 線源を用いた応答関数測定

図 5.7 に ^{241}Am から放出される光子に対する応答関数測定例を示す。印加電圧は -300 V で各ピークのエネルギー分解能は最良の値を示した。スペクトルでは ^{241}Am から放出される 13.95 keV、17.75 keV、20.78 keV、26.34 keV、59.54 keV のピークがはっきりと観察された。フィッティングを用いて算出した 59.5 keV に対する検出器の最高のエネルギー分解能は (3.8 ± 0.1) keV 程度であった。スペクトルの中の 20 keV 付近

の肩は 59.5 keV のコンプトン端と一致する。これに加え各エネルギーピークの低チャンネル側にリニアなカウントが多量に観察された。線源を除いた時のバックグラウンドは各チャンネルで数カウント程度であるから、得られたカウントは放射線由来のものである。ピーク以外の多量のカウントは収集電極周辺以外での弱い電界強度領域で発生した電荷が十分に収集できていないことに起因する可能性が高い。

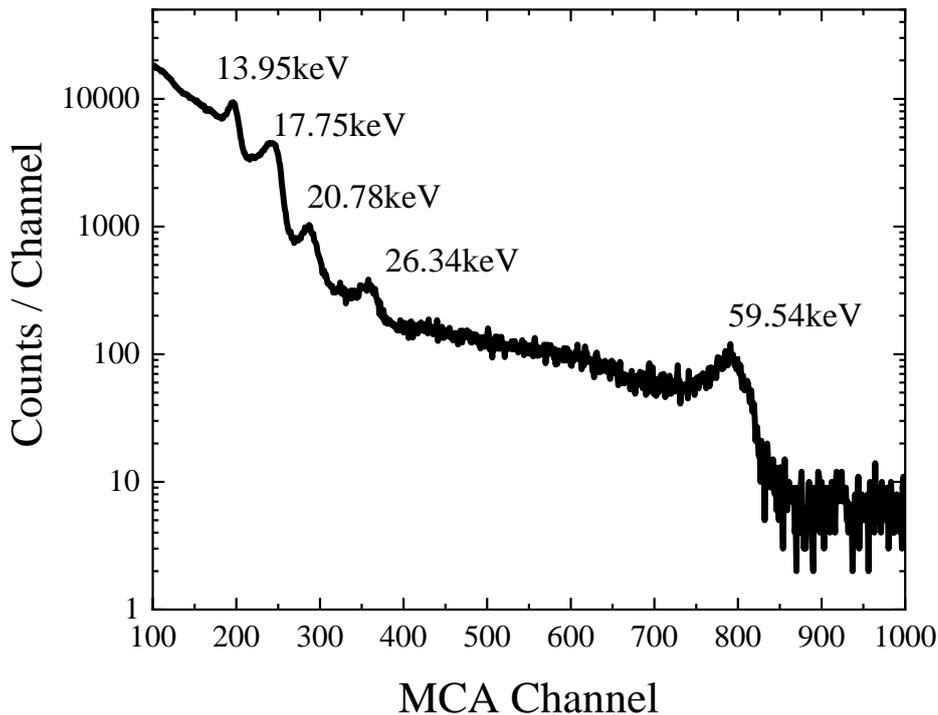


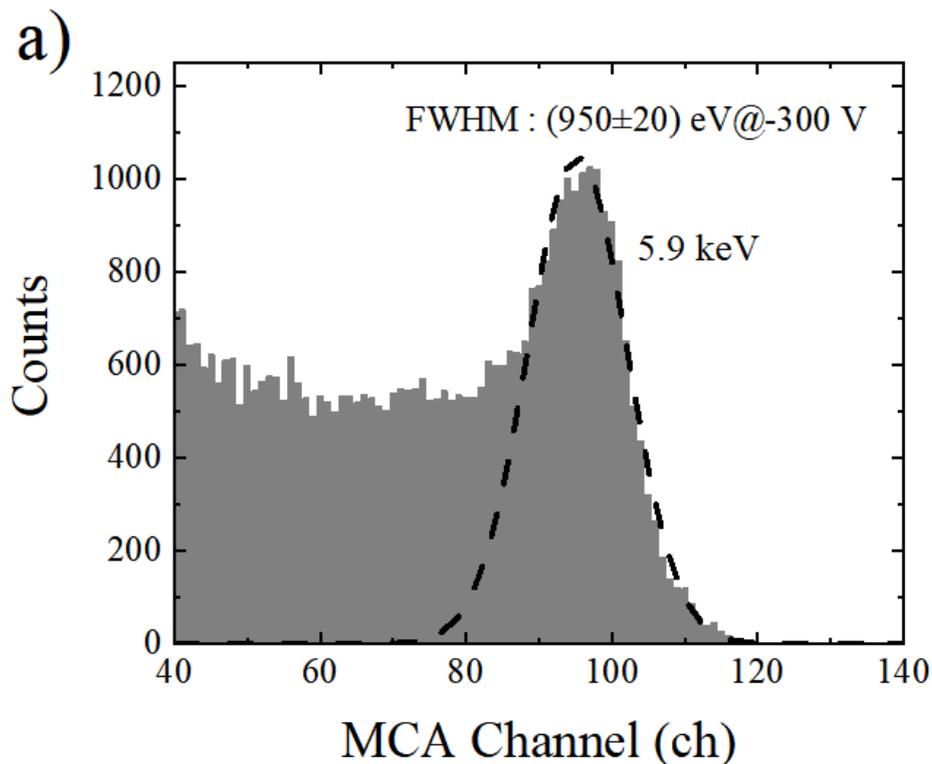
図 5.7 ^{241}Am から放出される各種放射線に対する検出器の波高分布例。検出器の印可電圧として -300 V を使用した。グラフのピークは ^{241}Am から放出される 13.95 keV 、 17.75 keV 、 20.78 keV 、 26.34 keV 、 59.54 keV にそれぞれ対応する。

5.4 ^{55}Fe 線源を用いた応答関数測定

図 5.8 に ^{55}Fe 線源から放出される 5.9 keV X 線に対する検出器の波高分布測定例を示す。 ^{55}Fe 線源からは $\text{Mn K}\alpha$: 5.9 keV と $\text{Mn K}\beta$: 6.5 keV がそれぞれ 25.4% と 3.0% の確率で放出される[18]。(a)は印加電圧 -300 V で測定した。高印可電圧の測定では 5.9 keV のピークの他に低チャンネル側に大きなカウントが観察された。この現象は ^{241}Am でも観察された。この時のガウシアンフィッティングを用いて算出したエネルギー分解能は $\Delta E = (950 \pm 20)\text{ eV}$ (FWHM)程度であった。ピークチャンネル値は後述する ^{241}Am の線形性から求めた予想値よりやや低い値となった。また $\text{Mn K}\alpha$: 5.9 keV と

Mn K β :6.5 keV を分割することはできなかった。次に、印可電圧を-300 V から-230 V まで下げて同様の測定を行った。-300 V での測定と比較して、ランプ波の頻度は小さくなった。この現象はリーク電流の減少によると考えられる。(b)は-230 V 程度の低い印可電圧下で測定したものである。詳細にエネルギー分解能を評価するため(a)の 2 倍の MCA チャンネル数で測定を行った。-300 V 測定時と比較して、5.9 keV のエネルギー分解能は改善し、ガウシアンフィッティングを用いて算出したエネルギー分解能は $\Delta E=484$ eV(FWHM)程度であった。ピークチャンネル値は ^{241}Am の線形性から求めた値と殆ど一致していた。更に、5.9 keV に加えて Mn K β の 6.5 keV による緩やかなピークも観察できた。5.9 keV と 6.5 keV のピークチャンネルカウント比は 10 程度であり、二つのピークが重なり合っていることを考慮すると、放出確率と近い値が得られた。低チャンネル側のカウントが減少し、ピークがよりシャープになったものの、-300 V では見られなかった緩やかなピークも観察された。しかし時間経過とともにエネルギー分解能は劣化していき、最終的には-300 V 時と似た波高分布を形成した。

この現象は電荷捕獲準位が埋められたことによる電荷収集の改善、つまりプライミング効果と電界強度を下げたことによるリーク電流の減少の二つにより一時的にエネルギー分解能が向上した結果である可能性がある。更なるエネルギー分解能向上に向けて、後者についてはガードリングを使用したリーク電流の抑制が考えられる。



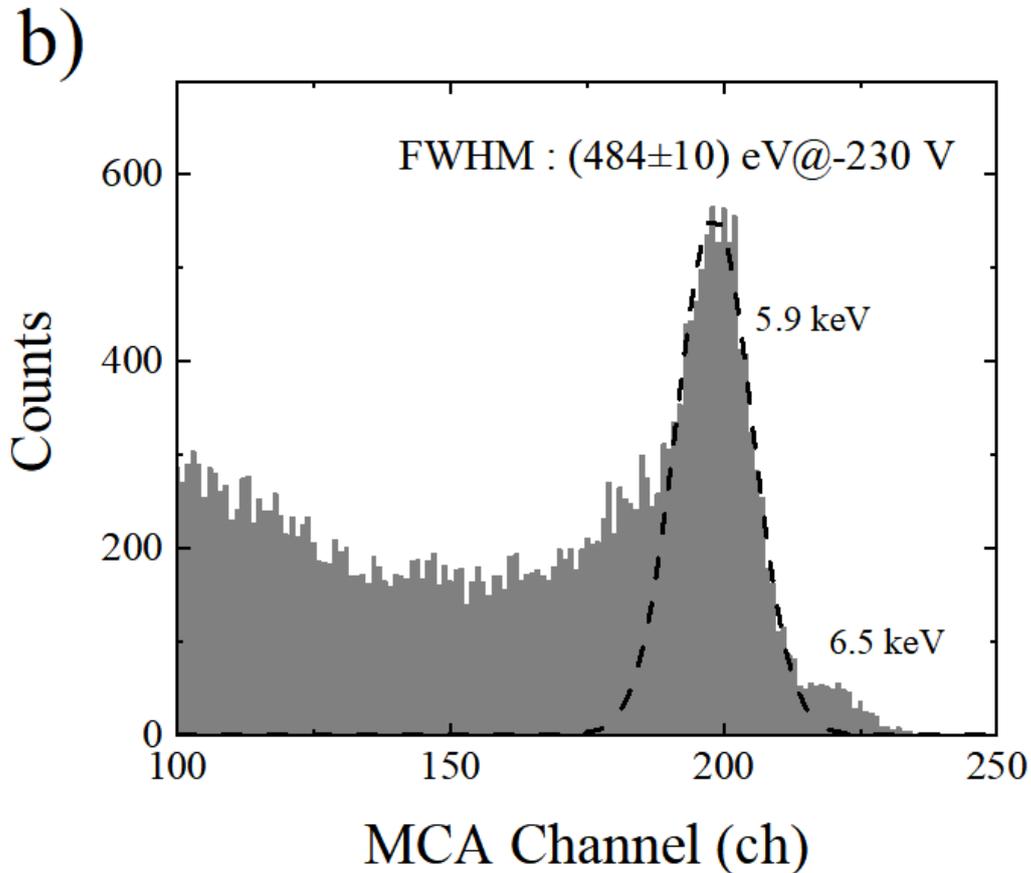


図 5.8 ^{56}Fe 線源から放出される 5.9 keV X 線に対する検出器の波高分布例。(a)は印可電圧が-300 V、(b)は(a)の倍のチャンネル数を用いており、-300 V で測定したのち-230 V まで印可電圧を下げて再度測定した結果である。各点線はピーク部をガウシアンフィッティングすることで得られた。フィッティングから得られた Mn K α : 5.9 keV X 線に対するエネルギー分解能は(a)で $\Delta E=(950\pm 20)\text{eV}$ 、(b)で $\Delta E=(484\pm 10)\text{eV}$ であった。よりエネルギー分解能に優れる(b)では Mn K β : 6.5 keV X 線に対するやや小さなピークも観察された。

5.5 エネルギー線形性測定

図 5.9 に放射線のエネルギーと測定ピークチャンネル値をプロットしたエネルギー線形性を示す。誤差としてそれぞれのピークのエネルギー分解能を使用した。ピークチャンネルは放射線のエネルギーに対し高い線形性を有していることが分かった。この結果は検出器が十分に低エネルギーの光子のエネルギーを測定できることを示している。

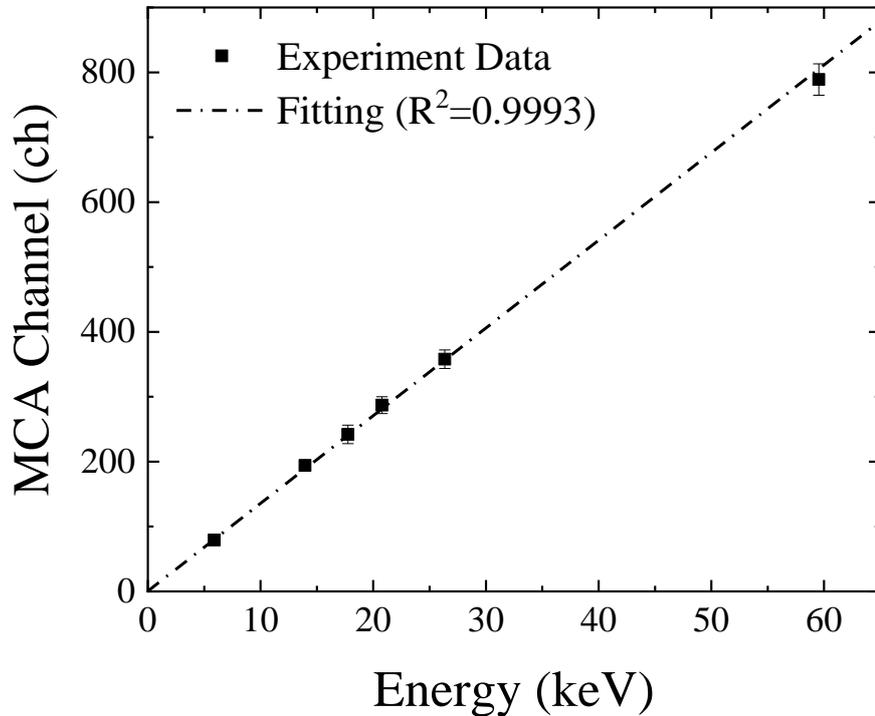


図 5.9 5.9 keV から 59.5 keV 間の検出器のエネルギー応答の線形性。各プロットは ^{55}Fe と ^{241}Am 線源から放出される放射線のエネルギーとそれに対する応答関数のピークチャンネルから得られた。エラーバーはそれぞれのピークの FWHM を用いた。実線はプロットを線形フィッティングすることで得られた。

5.6 結論

軟 X 線エネルギー spektrometer としての応用を目指し、ダイヤモンド放射線検出器の 5.9 ~ 59.5 keV の光子に対する応答を評価した。軟 X 線計測用に設計された低フィードバックキャパシタンスを持つ CMOS 電荷有感型前置増幅器と検出器グレード単結晶ダイヤモンド試料を組み合わせ、ダイヤモンド軟 X 線検出器を作製した。作製した検出器は ^{241}Am から発せられる弱い X 線と γ 線のエネルギーを明確に分割することができた。59.5 keV の γ 線に対する FWHM は (3.8 ± 0.1) keV 程度であった。ピークの低チャンネル側のブロードなカウントはバックグラウンドの計数が数カウント程度しかないことを考慮すると放射線によるものである。この原因として低電界領域における不完全な電荷収集によるものであることが電界シミュレーションの結果から予想された。次に ^{55}Fe X 線に対する応答を評価した。印可電圧を上昇させるにつれてピーク値、FWHM 共に増加していったものの、低チャンネル側のカウントも増大した。その後、印可電圧を下げて測定を行うとエネルギー分解能に改善が見られた。ガウシアンフィッテ

ングを用いて算出した 5.9 keV X 線に対するエネルギー分解能は $\Delta E = (484 \pm 10)$ eV(FWHM)程度であった。更に 6.5 keV による緩やかなピークも観察できた。エネルギー分解能が向上した理由についてはプライミング効果とリーク電流の減少の二つの効果が合わさったものである可能性がある。5.9 ~ 59.5 keV のエネルギーに対応するピークチャンネル値から求めたエネルギー線形性はエネルギー測定に十分な線形性を有していた。改善すべき点はあるものの、これらの結果は単結晶ダイヤモンドが軟 X 線検出器として応用できるポテンシャルを有することを示している。

今後の予定として、更に電荷収集の良い結晶を使用し更なるエネルギー分解能の向上を目指す。

第 5 章の引用文献

- [1] M. Pomorski, E. Berdermann, M. Ciobanu, A. Martemyanov, and P. Moritz, 2005, 2205, 2199.
- [2] T. Shimaoka, J.H. Kaneko, K. Ochiai, M. Tsubota, H. Shimmyo, A. Chayahara, H. Umezawa, H. Watanabe, S.I. Shikata, M. Isobe, and M. Osakabe, Rev. Sci. Instrum. 2016, 87, 023503.
- [3] C. Cazzaniga, M. Nocente, M. Rebai, M. Tardocchi, P. Calvani, G. Croci, L. Giacomelli, M. Girolami, E. Griesmayer, G. Grosso, M. Pillon, D.M. Trucchi, and G. Gorini, Rev. Sci. Instrum. 2014, 85, 11E101.
- [4] T. Shimaoka, J.H. Kaneko, M. Tsubota, H. Shimmyo, H. Watanabe, A. Chayahara, H. Umezawa, and S. Shikata, EPL (Europhysics Lett. 2016, 113, 62001.
- [5] Y. Sato, T. Shimaoka, J.H. Kaneko, H. Murakami, D. Miyazaki, M. Tsubota, a. Chayahara, H. Umezawa, and S. Shikata, EPL (Europhysics Lett. 2013, 104, 22003.
- [6] Y. Sato and H. Murakami, Jpn. J. Appl. Phys. 2015, 54, 096401.
- [7] K. D. Irwin, G.C. Hilton, D.A. Wollman, and J.M. Martinis, Appl. Phys. Lett. 1996, 69, 1945.
- [8] N. Iyomoto, S.R. Bandler, R.P. Brekosky, A.D. Brown, J.A. Chervenak, F.M. Finkbeiner, R.L. Kelley, C.A. Kilbourne, F.S. Porter, J.E. Sadleir, S.J. Smith, and E. Figueroa-Feliciano, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 1.
- [9] G. Conte, M. Girolami, S. Salvatori, and V. Ralchenko, Appl. Phys. Lett. 2007, 91, 183515.
- [10] Z. Minglong, X. Yiben, W. Linjun, and S. Hujiang, Solid State Commun. 2004, 130, 425.
- [11] G. Bertuccio and A. Pullia, Rev. Sci. Instrum. 1993, 64, 3294.
- [12] S. Hirano, J.H. Kaneko, T. Hanada, S. Ito, T. Shimaoka, H. Shimmyo, M. Tsubota, A. Chayahara, Y. Mokuno, and H. Umezawa, Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.

2018, 215, 1.

- [13]H. Sumiya and K. Tamasaku, Jpn. J. Appl. Phys. 2012, 51, 090102.
- [14]J. Isberg, J. Hammersberg, H. Bernhoff, D.J. Twitchen, and A.J. Whitehead, Diam. Relat. Mater. 2004, 13, 872.
- [15]A. Owens, “COMPOUND SEMICONDUCTOR RADIATION DETECTOR”, A TAYLOR & FRANCIS BOOK, 2012
- [16]S. Kishimoto, S. Shimazaki, M. Ikeno, M. Saito, T. Taniguchi, and M. Tanaka, IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec. 2011, 1674.
- [17]Elmer HP, “<https://www.csc.fi/web/elmer>”.
- [18]U. Schotzig, Appl. Radi. Isto. 2000, 53, 469.

第6章 総括

本論文では単結晶 CVD ダイヤモンド放射線検出器の大面积化を目指した基板欠陥影響の評価と大面积結晶や評価手法を適用したダイヤモンド検出器のいくつかの応用研究について述べた。

第1章では単結晶ダイヤモンド放射線検出器に関わる幾つかの重要な物性値や結晶合成法、検出器作製手法、検出器動作原理、放射線計測に必要な機器の説明を行い、第2～6章で必要となる基礎的な知識について触れた。

第2章では放射線検出器の大面积化に向けて、8 mm 角サイズの Element Six 社製 General グレード CVD 単結晶を下地基板として使用し、HPHT IIa 型単結晶ダイヤモンド基板を使用した場合優れた電荷キャリア輸送特性の得られる合成条件をもちいて CVD 単結晶自立膜を製作した。5.486 MeV α 線を使用して測定を行った結果、電荷収集効率は正孔:99.9%、電子:99.9%であり、エネルギー分解能も正孔:0.39%、電子:0.5%を達成した。結晶内の電荷キャリア輸送特性の一様性に関しても検出器として使用するには十分であることを明らかにした。一方、HPHT IIa 型基板を使用した場合と比較して $\mu \tau$ 積は1桁程度劣ることがわかった。HPHT Ib 型基板を使用した場合、低い電界強度では電荷収集効率が広がりを持ち、 $\mu \tau$ 積も HPHT IIa 型基板、CVD 単結晶基板と異なり測定不可能の結果となった。これはダイヤモンドの $\mu \tau$ 積の値が到達性能に直接影響を与えるダイヤモンド半導体デバイスの製作では不純物が少なく結晶性に優れた基板を使用する必要があることを示唆する。

第3章では格納容器雰囲気モニタへの適用を目指し、ダイヤモンドを用いた積層 γ 線検出器の応答シミュレーションと作製、評価を行った。PHITS を用いた検出器の応答シミュレーションから 662 keV γ 線の核種弁別に必要とされる最低厚さを 300 μm 程度と見積もった。次に約 9 mm 角のダイヤモンド結晶をレーザーにより4枚に切断し、高温動作性とレーザー切断の検出器特性に与える影響を評価した。切断後の試料に対する α 線誘導電荷量分布測定から RT ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ までの安定的な動作を確認した。また RT ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ までの IV 測定結果から高温環境においても十分に低いリーク電流が得られることを確認した。これらの結果はレーザー切断の検出器特性に与える影響が非常に小さいことを示している。また大型基板を用いた検出器グレードの結晶合成とレーザーによる試料切断の組み合わせは有感厚さや電荷キャリア輸送の均一性を向上させるため、試料の安定した量産も可能にする。次に素子を積層化させた積層ダイヤモンド γ 線検出器の作製と評価を行った。作製後の検出器の CV 測定と IV 測定からそれぞれの素子の静電容量と電流値が4層すべて積算されていることを確認した。加えて 662 keV γ 線の測定から 478 keV のコンプトン端が測定可能であることを確認した。更に ^{60}Co と ^{137}Cs の個別測定、同時測定からそれぞれの核種を弁別できることを実証した。

第4章では燃料デブリ採掘時の臨界近接モニタ、および高温環境での中性子計測

を目的としたダイヤモンド熱中性子検出器のシミュレーションと試作、評価を行った。検出素子の形状として耐環境性と入手性に優れる $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 熱中性子変換層をダイヤモンド結晶表面に形成した構造を採用した。PHITSを用いたシミュレーションでは $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層の厚さを変えたときの波高分布変化と総計数率、検出効率の変化について検証した。検出効率は最大で4.4%程度と算出された。高温環境でのダイヤモンド薄膜の動作性を評価するため、RT ~ 500 °Cでの α 線を用いた誘導電荷量分布測定を行った。検出器は350 °Cまで電子成功共に電荷収集効率100%程度と安定した動作を示したもののそれ以降の温度では徐々にピーク値が減少した。500 °Cでの電子の電荷収集効率はおおよそ96%で正孔はピークが形成されなかった。同時に行ったIV測定において正孔ロングドリフト条件で印可される電圧値における著しいリーク電流の増加が観察されており、劣化の原因とみられる。IV特性の非対称性は内部欠陥によるものと考えられ、より薄い試料ではイオン注入による照射欠陥の引き継ぎが強く観察される可能性がある。更に $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層を蒸着した40 μm 厚のダイヤモンド結晶を用いて熱中性子計測を行った。予想された波高分布と近い実験結果が得られた。更に両面に $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 層を蒸着することで計数量は1.7倍程度に増加し、実機搭載の可能性が高い大きさの結晶を用いて熱中性子計測が可能であることを確認した。

第5章ではダイヤモンド放射線検出器の5.9 ~ 59.5 keVの光子に対する応答を評価した。軟X線計測用に設計されたCMOS電荷有感型前置増幅器と市販の検出器グレード単結晶ダイヤモンド試料を組み合わせ、ダイヤモンド軟X線検出器を作製した。作製した検出器は ^{241}Am から発せられる弱いX線と γ 線のエネルギーを明確に分割することができた。59.5 keVの γ 線に対するFWHMは (3.8 ± 0.1) keV程度であった。次に ^{55}Fe X線に対する応答を評価した。ガウシアンフィッティングを用いて算出した5.9 keV X線に対するエネルギー分解能は $\Delta E = (484 \pm 10)$ eV(FWHM)程度であった。更に6.5 keVによる緩やかなピークも観察できた。エネルギー分解能が向上した理由についてはプライミング効果とリーク電流の減少の二つの効果が合わさったものである可能性がある。5.9 ~ 59.5 keVのエネルギーに対応するピークチャンネル値から求めたエネルギー線形性はエネルギー測定に十分な線形性を有していた。改善すべき点はあるものの、これらの結果は単結晶ダイヤモンドが軟X線検出器として応用できるポテンシャルを有することを示している。

これらの結果は単結晶ダイヤモンド検出器の大型化、また今回示された γ 線、中性子、X線に対する新たな用途例に応えたものであり、またその中で発生しうる問題点やその解決方法を提示したものである。

本研究に関連して発表した論文・講演

本研究に関連して発表した論文・講演

1. 論文 (学位論文関係)

(1)S. Hirano, J.H. Kaneko, T. Hanada, T. Shimaoka, A. Chayahara, H. Umezawa, *Physica Status Solide (A) Applications and Materials Science*, 2018 vol.215 (22) 1–8
“Substrate effects on Charge Carrier Transport Properties of Single-Crystal CVD Diamonds and an 8mm Square Radiation Energy Spectrometer”

2. 論文 (その他)

(1)K. Ueno, T. Tadokoro, Y. Ueno, K. Sasaki, S. Koizumi, A. Chayahara, Y. Mokuno, S. Hirano, J.H. Kaneko, *Japanese Journal of Applied Physics* 58, 106509 (2019),”Heat and radiation resistances of diamond semiconductor in gamma-ray detection”

3. 講演 (学位論文関係)

(1) 伊藤彰悟、金子純一、平野慎太郎、茶谷原昭義、杵野由明、梅沢仁、「ダイヤモンド単結晶基板の結晶性が電荷キャリア輸送特性に与える影響と放射線検出器大面積化の試み」、第 32 回ダイヤモンドシンポジウム(2018).

(2) Shintaro Hirano, Junichi H. Kaneko, Shogo Ito, Takenori Hanada, Takehiro Shimaoka, Hiroaki Shimmyo, Masakatsu Tsubota, Akiyoshi Chayahara, Yoshiaki Mokuno, Hitoshi Umezawa “Influence of substrate on charge carrier transport properties of single crystal CVD diamond and an 8mm square energy spectrometer”, Fukushima Research Conference“ Radiation Hardness and Smartness in Remote Technology for Nuclear Decommissioning”(2018).

(3) Shintaro Hirano, Junichi H. Kaneko, Shogo Itoh, Takanori Hanada Akiyoshi Chayahara, Hitoshi Umezawa “Increasing the sensitive area of diamond energy spectrometers”, International Topical Workshop on Fukushima Decommissioning Research (FDR2019) (2019)

(4) 平野慎太郎、金子純一、伊藤彰悟、茶谷原昭義、花田尊徳、渡邊幸志、梅沢仁、竹内大輔、「高温環境用ダイヤモンド熱中性子検出器の開発」、日本原子力学会 北海道支部 第 37 回研究発表会 (2020)

謝辞

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々のご協力をいただきました。

指導教官、本論文の主査として多大なるご指導をいただきました北海道大学大学院工学研究科 金子純一准教授に深く感謝いたします。

お忙しい中、本論文の副査を引き受けて頂いた、北海道大学大学院工学研究科 柴山環樹教授、澤和弘教授に深く感謝します。

ダイヤモンド試料のリフトオフを大量に引き受けて頂いた産業技術総合研究所 関西センター 茶谷原昭義博士には本当に感謝しかありません。

ダイヤモンド成長やデバイスに関するご助言をいただきました産業技術総合研究所 関西センター 梅沢仁博士、嶋岡毅紘博士に深く感謝致します。

カソードルミネッセンスの測定や、北大での装置立ち上げにご協力をいただきました、産業技術総合研究所 電子光技術研究部門 渡邊幸志博士に深く感謝致します。

原子力システム研究開発事業において多大なる実験協力をいただいた株式会社日立製作所 上野雄一郎博士に深く感謝します。

軟 X 線検出器について多くのご助言と実験協力をいただいた株式会社堀場製作所 松永大輔氏に深く感謝します。

共同研究で多大なご協力をいただいた株式会社アダマンド並木精密宝石 金聖祐博士に深く感謝します。

更にここに載らない多くの関係者の方々、研究室で共に活動した北海道大学大学院工学院量子ビーム材料工学研究室の方々、そして研究室 OB の方々に深く感謝します。また同研究室の事務手続き等を行って頂いた高堂優子秘書に深く感謝します。

最後に、私の我儘を受け入れ、ここまで来させてくれた家族、祖父母、そして両親に深く感謝します。

令和3年2月19日

平野 慎太郎