

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4269653号
(P4269653)

(45) 発行日 平成21年5月27日(2009.5.27)

(24) 登録日 平成21年3月6日(2009.3.6)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 L 27/14	(2006.01)	HO 1 L 27/14	K
GO 1 T 1/24	(2006.01)	GO 1 T 1/24	
HO 1 L 31/09	(2006.01)	HO 1 L 31/00	A

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2002-336540 (P2002-336540)	(73) 特許権者	000001993 株式会社島津製作所 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地
(22) 出願日	平成14年11月20日(2002.11.20)	(74) 代理人	100093056 弁理士 杉谷 勉
(65) 公開番号	特開2004-172377 (P2004-172377A)	(72) 発明者	徳田 敏 京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内
(43) 公開日	平成16年6月17日(2004.6.17)	(72) 発明者	岸原 弘之 京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内
審査請求日	平成17年2月2日(2005.2.2)	審査官	柴山 将隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】放射線検出器の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

放射線に感応する検出層を基板に備えた放射線検出器の製造方法において、前記検出層の形成過程は、CdTe（テルル化カドミウム）、ZnTe（テルル化亜鉛）、CdZnTe（テルル化カドミウム亜鉛）の少なくとも一つを含む第1の材料と、CdCl₂（塩化カドミウム）又はZnCl₂（塩化亜鉛）の少なくとも一つを含む第2の材料との混合体をソースとし、蒸着又は昇華法により多結晶膜又は多結晶の積層膜を形成する第1過程であることを特徴とする放射線検出器の製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載の放射線検出器の製造方法において、前記基板と前記ソースとを近接対向配置した状態で昇華法によって前記検出層を形成したことを特徴とする放射線検出器の製造方法。

【請求項3】

請求項1又は2のいずれかに記載の放射線検出器の製造方法において、前記検出層の形成過程は、前記第1過程の後に、前記第1過程で形成された前記検出層に対して、Cl原子を含む蒸気を前記検出層に供給しつつ加熱することによりClを追加ドーピングする第2過程を含むことを特徴とする放射線検出器の製造方法。

【請求項4】

請求項3に記載の放射線検出器の製造方法において、前記検出層は、CdCl₂（塩化カドミウム）又はZnCl₂（塩化亜鉛）の少なくとも一つを含む粉末またはその焼結体

10

20

を対向配置した状態で熱処理を施すことによりClが追加ドーブされることを特徴とする放射線検出器の製造方法。

【請求項5】

請求項4に記載の放射線検出器の製造方法において、前記熱処理は、1気圧に保持した N_2 、 O_2 、 H_2 、希ガス(He、Ne、Ar)の少なくとも一つを含む雰囲気下で行うことを特徴とする放射線検出器の製造方法。

【請求項6】

請求項4に記載の放射線検出器の製造方法において、前記熱処理は、 $1.3 \times 10^{-4} \sim 0.5$ 気圧に保持した N_2 、 O_2 、 H_2 、希ガス(He、Ne、Ar)の少なくとも一つを含む雰囲気下で行うことを特徴とする放射線検出器の製造方法。

10

【請求項7】

請求項1又は2のいずれかに記載の放射線検出器の製造方法において、形成された前記検出層に対して、Cl原子を含むガスを前記検出層に供給しつつ加熱することによりClを追加ドーブすることを特徴とする放射線検出器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、X線、 γ 線、光等を含む放射線を検出する機能を有し、医療分野、工業分野、原子力分野に使用される放射線検出器の製造方法に係り、特に、放射線に有感な検出層が半導体で構成され、かつそれが多結晶で構成された技術に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

従来、放射線検出器として、放射線に感応する検出層にCdTe(テルル化カドミウム)、CdZnTe(テルル化カドミウム亜鉛)の単結晶を用いたものが挙げられる。この場合、ワイドギャップであって重元素で構成されるので、室温動作可能で高感度な特性のものが得られる。しかしながら、面撮像用の大面積の単結晶を成長させることは極めて困難であり、小面積の単結晶をタイル状に貼り合わせて面検出器を構成することが試行されている。ところが、これでは産業用あるいは医用の撮像装置用に必要な数十cm角の大面積を得るためには、単結晶の材料費が非現実的に高価になる他、継ぎ目の処理が極めて煩雑となる。

30

【0003】

一方、CVD法やPVD法等で成膜したCdTe(テルル化カドミウム)、CdZnTe(テルル化カドミウム亜鉛)の多結晶膜では、多くの結晶粒界を含み、そのまま(as deposition)では、電気的及び放射線検出特性が単結晶の場合に比較して劣ることが発明者等の実験によって明らかになった。すなわち、X線領域の放射線検出器として用いる場合には、検出層の厚みとして、X線を吸収するために数百 μm の厚みが必要となる。このように厚い多結晶の検出層にバイアスを印加してX線照射による信号電荷を収集しようとしても、発生した電荷が多結晶の粒界等に捕捉されてしまうこと等に起因して、感度や応答性が著しく低下するのである。

40

【0004】

ところで、CdTe(テルル化カドミウム)の多結晶薄膜(数十 μm)を変換層とする太陽電池のように、0.3M程度のCdCl₂(塩化カドミウム)溶液を多結晶薄膜の表面に塗布し、420℃程度の雰囲気下で25分程度の熱処理を施すことにより、光変換効率が向上することが知られている(JJAP, Vol.36(1997) Part 1, No, pp6304-6305)。これは、CdCl₂(塩化カドミウム)が熱処理によって膜中に浸透し、多結晶薄膜の粒界を保護する効果と考えられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような構成を有する従来例の場合には、次のような問題がある。

すなわち、太陽電池よりも百倍ほど検出層の厚みがある放射線検出器について従来の手

50

法を適用しても、 $CdCl_2$ （塩化カドミウム）が膜中に十分に浸透せず、十分な効果を得ることができないという問題がある。また、大面積の基板に適用するには、塗布では十分な面内均一性を得ることができないという問題もある。

【0006】

この発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、 Cl を検出層面内ではほぼ均一になるように分布させることにより、感度及び応答性が良好で、しかも面内感度が良好な放射線検出器の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

この発明は、このような目的を達成するために、次のような構成をとる。

10

【0008】

すなわち、請求項1に記載の発明は、放射線に感応する検出層を基板に備えた放射線検出器の製造方法において、前記検出層の形成過程は、 $CdTe$ （テルル化カドミウム）、 $ZnTe$ （テルル化亜鉛）、 $CdZnTe$ （テルル化カドミウム亜鉛）の少なくとも一つを含む第1の材料と、 $CdCl_2$ （塩化カドミウム）又は $ZnCl_2$ （塩化亜鉛）の少なくとも一つを含む第2の材料との混合体をソースとし、蒸着又は昇華法により多結晶膜又は多結晶の積層膜を形成する第1過程であることを特徴とするものである。

【0009】

（作用・効果）第1の材料と第2の材料との混合体からなるソースには Cl が含まれているので、蒸着又は昇華により多結晶又は多結晶の積層膜で構成される検出層が形成される際に、同時に Cl が前記検出層に含まれる。したがって、前記検出層の表面付近だけでなく、その深さ方向にも Cl をほぼ均一に分布させた放射線検出器を製造できる。その結果、リーク電流を低く保ちながら放射線の検出特性（感度、応答性等）が良好な放射線検出器を製造することができる。また、 Cl ドーピングを気相で行うことにより、前記検出層における結晶粒が均一化されるので（モフォロジーの改善）、面内における出力均一性が高められた放射線検出器を製造できる。

20

【0010】

また、前記検出層の形成は、前記基板と前記ソースとを近接対向配置した状態で行うことが好ましい（請求項2）。

【0011】

（作用・効果）気相によって多結晶又は多結晶の積層膜で構成される検出層を構成することにより、塗布する場合に比べて Cl を高スループットで均一にドーピングでき、検出特性の優れた検出層を形成することができる。

30

【0012】

また、請求項3に記載の発明は、前記検出層の形成過程は、前記第1過程の後に、前記第1過程で形成された前記検出層に対して、 Cl 原子を含む蒸気を前記検出層に供給しつつ加熱することにより Cl を追加ドーピングする第2過程を含むことを特徴とするものである。また、蒸気に代えて Cl を含むガスを供給するようにしてもよい（請求項7）。

【0013】

（作用・効果）気相によって多結晶又は多結晶の積層膜で構成される検出層を構成することにより、塗布することに比較して Cl を均一にドーピングした放射線検出器を得ることができる。また、前記検出層の形成時に Cl をドーピングした後、前記検出層が形成された後にもさらに Cl をドーピングするので、結晶粒界の保護がより好適に行われる。したがって、よりリーク電流を低減しつつ検出器特性を向上できる。

40

【0014】

また、前記検出層は、 $CdCl_2$ （塩化カドミウム）又は $ZnCl$ （塩化亜鉛）の少なくとも一つを含む粉末またはその焼結体を対向配置した状態で熱処理を施すことにより Cl がドーピングされていることが好ましい（請求項4）。

【0015】

また、前記熱処理は、1気圧に保持した N_2 、 O_2 、 H_2 、希ガス（ He 、 Ne 、 Ar

50

)の少なくとも一つを含む雰囲気下で行うこと(請求項5)、 $1.3 \times 10^{-4} \sim 0.5$ 気圧に保持した N_2 、 O_2 、 H_2 、希ガス(He 、 Ne 、 Ar)の少なくとも一つを含む雰囲気下で行うこと(請求項6)が好ましい。

【0016】

(作用・効果)低温で処理することができるので、リーク電流をより低減できる。また、温度を同じにすれば、より多くのClを供給することができ、短時間で処理することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照してこの発明の一実施例を説明する。

図1ないし図4はこの発明の一実施例に係り、図1は実施例に係る放射線検出器の構成を示す縦断面図であり、図2は放射線撮像装置の概略構成を示す側面図であり、図3はスイッチングマトリックス基板及び周辺回路の構成を示す回路図であり、図4は放射線撮像装置の縦断面を示す模式図である。

【0024】

放射線検出器1は、放射線に対して透過性を有する支持基板3と、その下面側に形成されたバイアス電荷印加用の共通電極5と、この共通電極5の下面に正孔注入阻止層7と、入射した放射線に感応して電子-正孔対キャリアを生成する検出層9と、この検出層9の下面に形成された電子注入阻止層11と、キャリア収集用の検出電極13とを積層した状態で備えている。

【0025】

上記の支持基板3としては、放射線の吸収係数が小さなものが好ましく、例えば、ガラス、セラミック(Al_2O_3 、 AlN)、シリコン等の材料が採用可能である。この実施例では、図に示すように放射線が支持基板3側から入射する構成となっており、共通電極5に正のバイアス電圧を印加した状態で動作させる。

【0026】

検出層9は、後述するように製造されるのが好ましく、 $CdTe$ (テルル化カドミウム)、 $ZnTe$ (テルル化亜鉛)、 $CdZnTe$ (テルル化カドミウム亜鉛)のいずれかからなる多結晶膜又はそれらの少なくとも一つを含む多結晶の積層膜5a、5bで構成され、さらに、Clがドーピングされている。

【0027】

共通電極5や検出電極13は、例えば、ITO、Au、Ptなどの導電材料からなる。正孔注入阻止層7としては、n型層を形成するCdS、ZnS膜などが例示され、電子注入阻止層11としては、p型層を形成する Sb_2Te_3 、 Sb_2S_3 、ZnTe膜などが例示される。

【0028】

上記のような構成の放射線検出器1は、図2に示すように、スイッチングマトリックス基板15と一体的に構成されて放射線撮像装置として機能する。これにより、放射線検出器1の検出層9で生成されたキャリアがスイッチングマトリックス基板15により素子別に収集され、素子毎に蓄積されて電気信号として読み出される。

【0029】

スイッチングマトリックス基板15は、図3に示すように、図1における検出素子1aに対応して、電荷蓄積容量であるコンデンサ17と、スイッチング素子としての薄膜トランジスタ19とが形成されている。なお、説明の都合上、図3では、 3×3 (画素)のマトリックス構成としているが、実際には 1024×1024 等のさらに多くの画素を備えている。

【0030】

スイッチングマトリックス基板15の詳細な構造は、図4に示すようなものである。すなわち、絶縁性基板21の上面には、コンデンサ17の接地側電極17aと、薄膜トランジスタ19のゲート電極19aの上に絶縁膜23を介してコンデンサ17の接続側電極1

10

20

30

40

50

7bと、薄膜トランジスタ19のソース電極19b及びドレイン電極19cが積層形成されている。さらに、その上面には、保護用の絶縁膜25で覆われた状態となっている。

【0031】

また、接続側電極17bとソース電極19bは、同時形成されて導通されている。絶縁膜23と絶縁膜25としては、例えば、プラズマSiN膜が採用可能である。放射線検出器1とスイッチングマトリクス基板15とを位置合わせして、検出電極13とコンデンサ17の接続側電極17bとの位置を合わせ、例えば、異方導電性フィルム(ACF)や異方導電性ペースト等を間に介在させた状態で、加熱・加圧接着して貼り合わせる。これにより放射線検出器1とスイッチングマトリクス基板15とが貼り合わされて一体化される。このとき検出電極13と接続側電極17bとは、介在導体部27によって導通されている。

10

【0032】

さらに、スイッチングマトリクス基板15は、読み出し駆動回路29と、ゲート駆動回路31とを備えている。読み出し駆動回路29は、列が同一の薄膜トランジスタ19のドレイン電極19cを結ぶ縦方向の読み出し配線30に接続されている。ゲート駆動回路31は、行が同一の薄膜トランジスタ19のゲート電極19aを結ぶ横方向の読み出し配線32に接続されている。なお、図示省略しているが、読み出し駆動回路29内では、各読み出し配線30に対してプリアンプが接続されている。

【0033】

なお、上記とは異なり、スイッチングマトリクス基板15に読み出し駆動回路29及びゲート駆動回路31が一体的に集積されたものも用いられる。

20

【0034】

次に、上記の放射線検出器1の製造方法の詳細について説明する。

【0035】

放射線検出器1の共通電極5は、例えば、スパッタリング・蒸着等の方法で積層形成する。また、同様にして、正孔注入阻止層7を共通電極5の下面に形成する。そして、正孔注入阻止層7の下面に、例えば、次のような「近接昇華法」を用いて検出層9を形成する。

【0036】

具体的には、蒸着チャンバ33内に支持基板3を載置する。蒸着チャンバ33内には、ソースSを置くための下部サセプタ35が配備されているので、スペーサ37を介して蒸着面を下方に向けた状態で支持基板3を載置する。蒸着チャンバ33の上下部には、ヒータ39が配備されており、真空ポンプ41を動作させて蒸着チャンバ33内を減圧雰囲気にした後、上下部のヒータ39によりソースSを加熱する。これによってソースSが昇華し、支持基板3の下面に付着して検出層9が形成される。なお、ここで検出層9は、300µm程度の厚膜として形成される。

30

【0037】

下部サセプタ35にセットするソースSとしては、CdTe(テルル化カドミウム)、ZnTe(テルル化亜鉛)、CdZnTe(テルル化カドミウム亜鉛)の少なくとも一つを含む第1の材料と、CdCl₂(塩化カドミウム)又はZnCl₂(塩化亜鉛)の少なくとも一つを含む第2の材料との混合体が挙げられる。

40

【0038】

例えば、ソースSとして、CdCl₂を含むCdTeをまずセットして処理した後、ソースSを、CdCl₂を含むZnTeに交換した後、同様の再び処理を行う。これにより検出層9の第1層9aにClを含むCdTe膜が形成され、第2層9bにClを含むZnTe膜が形成される。なお、検出層9は、一層だけで構成してもよい。

【0039】

次に、スパッタリングや蒸着等により、電子注入阻止層11用の半導体層を積層形成した後、パターニングして電子注入阻止層11を形成する。さらに、同様にして、検出電極13用の金属膜を積層形成した後、パターニングして検出電極13を形成する。以上の過

50

程により放射線検出器 1 が形成される。

【 0 0 4 0 】

そして、上述したようにスイッチングマトリックス基板 1 5 と放射線検出器 1 とを一体化して放射線撮像装置が完成する。

【 0 0 4 1 】

上記のように構成した放射線検出器 1 は、多結晶体からなる検出層 9 に存在する粒界等が C l によって保護され、かつ、C l がドーブされているので、表面付近だけでなく内部にも保護が及ぶ。したがって、リーク電流を低く保ちながら放射線の検出特性（感度、応答性等）を良好なものとすることができる。また、C l ドーブを気相で行うことにより、検出層 9 における結晶粒が均一化されるので（モフォロジーの改善）、面内における出力均一性が高められる。

10

【 0 0 4 2 】

また、放射線撮像装置としては、放射線の検出特性が良好な放射線検出器 1 を用いて画像化できるので、医用あるいは産業用として有用な高品質の放射線画像を取得することができる。

【 0 0 4 3 】

なお、検出層 9 は、まず、C d T e（テルル化カドミウム）、Z n T e（テルル化亜鉛）、C d Z n T e（テルル化カドミウム亜鉛）のいずれかからなる多結晶膜又はそれらの少なくとも一つを含む多結晶の積層膜で形成しておき、その後、C l 原子を含む蒸気を検出層 9 に供給しつつ加熱することにより C l をドーブするようにしてもよい。

20

【 0 0 4 4 】

具体的には、C d C l ₂（塩化カドミウム）又は Z n C l ₂（塩化亜鉛）の少なくとも一つを含む粉末またはその焼結体を対向配置した状態で熱処理を施すことにより、検出層 9 に C l をドーブする。

【 0 0 4 5 】

このときの熱処理雰囲気は、1 気圧に保持した N ₂、O ₂、H ₂、希ガス（H e、N e、A r）の少なくとも一つを含むことが好ましい。また、このときの熱処理雰囲気は、1 . 3 × 1 0 ^{- 4} ~ 0 . 5 気圧に保持した N ₂、O ₂、H ₂、希ガス（H e、N e、A r）の少なくとも一つを含むことが好ましい。

【 0 0 4 6 】

このような雰囲気にすることにより、低温で処理することができるので、リーク電流をより低減できる。また、温度を同じにすれば、より多くの C l を供給することができ、短時間で処理が可能である。

30

【 0 0 4 7 】

また、図 6 に示すように、検出層 9 を、C d T e（テルル化カドミウム）、Z n T e（テルル化亜鉛）、C d Z n T e（テルル化カドミウム亜鉛）のいずれかからなる多結晶膜又はそれらの少なくとも一つを含む多結晶の積層膜で構成した後、ソースを下部サセプタ 3 5 にセットせず、C l 原子を含むガスを検出層 9 に供給しつつ加熱することにより C l をドーブしてもよい。

【 0 0 4 8 】

なお、検出層 9 に C l をドーブした後、さらに検出層 9 に C l を追加ドーブするのが好ましい。

40

【 0 0 4 9 】

検出層 9 の形成時に C l をドーブした後、検出層 9 が形成された後にもさらに C l をドーブするので、結晶粒界の保護がより好適に行われる。したがって、よりリーク電流を低減しつつ放射線検出器 1 の特性を向上できる。

【 0 0 5 0 】

< 従来例と本発明との比較 >

図 7 は従来例における検出層の表面状態を示す写真であり、図 8 は本発明における検出層の表面状態を示す写真である。また、図 9 は従来例に係る放射線検出器による応答特性

50

を示すグラフであり、図10は本発明に係る放射線検出器による応答特性を示すグラフである。

【0051】

図7及び図8に示すように、従来例と本発明とでは、明らかに結晶粒に顕著な差異があることが分かる。本発明は、Clドーブは蒸気やガスなどの気相で行うことにより、検出層9における結晶粒が均一化されるので(モフォロジーの改善)、面内における出力均一性が高められる。

【0052】

また、図9及び図10に示すグラフから、本発明は従来例に比較して応答性が向上していることが明らかである。これらはそれぞれに矩形パルス状の放射線を放射線検出器1に入射した際の、出力信号をグラフ化したものであり、本発明は従来例に比較して立ち上がりが速く、しかも立ち下がりも速くなっている。

【0053】

なお、この発明は上述した実施例に限定されるものではなく、以下のように変形実施が可能である。

【0054】

(1) 上述した実施例のように放射線検出器1は、正孔注入阻止層7と電子注入阻止層11を必ずしも備える必要はなく、特性によってはそれらの少なくとも一方を省略した構成としてもよい。また、印加するバイアス極性により、正孔注入阻止層7と電子注入阻止層11を入れ替えた構成も可能である。

【0055】

(2) 実施例のように平面視矩形形状の二次元放射線検出器に限定されるものではなく、一次元の放射線検出器であってもよい。

【0056】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、この発明によれば、ZnTe(テルル化亜鉛)、CdZnTe(テルル化カドミウム亜鉛)の少なくとも一つを含む第1の材料と、CdCl₂(塩化カドミウム)又はZnCl₂(塩化亜鉛)の少なくとも一つを含む第2の材料との混合体からなるソースSにはClが含まれているので、蒸着又は昇華により多結晶又は多結晶の積層膜で構成される検出層9が形成される際に、同時にClが検出層9に含まれる。したがって、検出層9の表面付近だけでなく、その深さ方向にもClをほぼ均一に分布させることができる。その結果、リーク電流を低く保ちながら放射線の検出特性(感度、応答性等)を良好なものとすることができる。また、Clドーブを気相で行うことにより、検出層9における結晶粒が均一化されるので(モフォロジーの改善)、面内における出力均一性が高められる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例に係る放射線検出器の構成を示す縦断面図である。

【図2】 放射線撮像装置の概略構成を示す側面図である。

【図3】 スイッチングマトリクス基板及び周辺回路の構成構成を示す回路図である。

【図4】 放射線撮像装置の縦断面を示す模式図である。

【図5】 放射線検出器に検出層を成膜する一工程の状態を示す模式図である。

【図6】 放射線検出器に検出層を成膜する他の一工程の状態を示す模式図である。

【図7】 従来例における検出層の表面状態を示す写真である。

【図8】 本発明における検出層の表面状態を示す写真である。

【図9】 従来例に係る放射線検出器による応答特性を示すグラフである。

【図10】 本発明に係る放射線検出器による応答特性を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 ... 放射線検出器
- 3 ... 支持基板
- 5 ... 共通電極

10

20

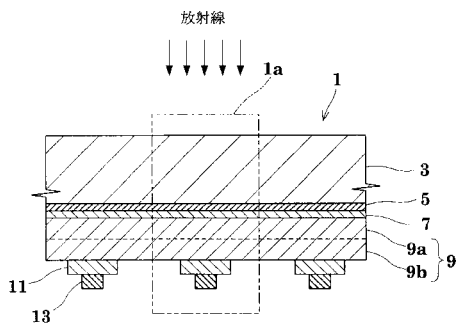
30

40

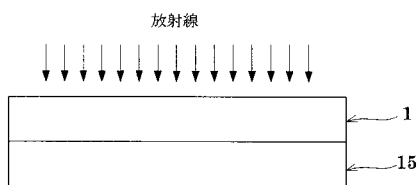
50

- 9 ... 検出層
- 9 a ... 第1層
- 9 b ... 第2層
- 13 ... 検出電極
- 15 ... スイッチングマトリクス基板
- 17 ... コンデンサ
- 19 ... 薄膜トランジスタ
- 21 ... 絶縁性基板
- 23 ... 絶縁膜
- 29 ... 読み出し駆動回路
- 31 ... ゲート駆動回路

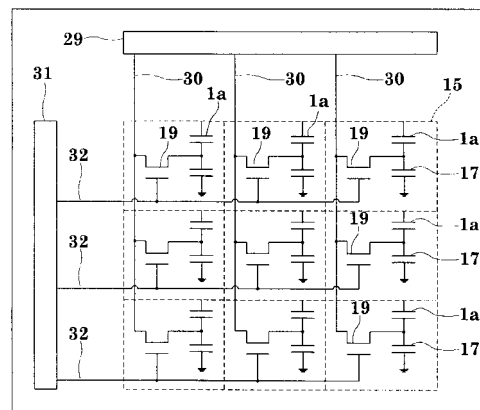
【図1】



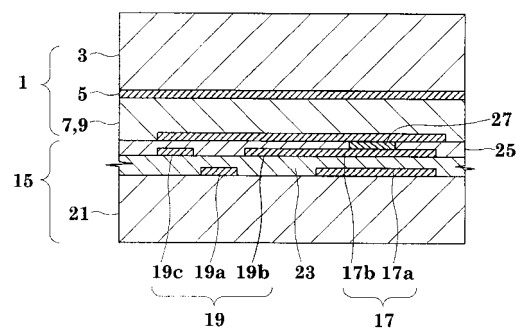
【図2】



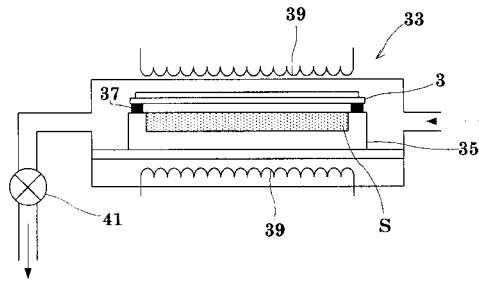
【図3】



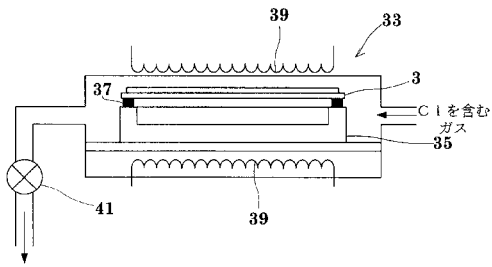
【図4】



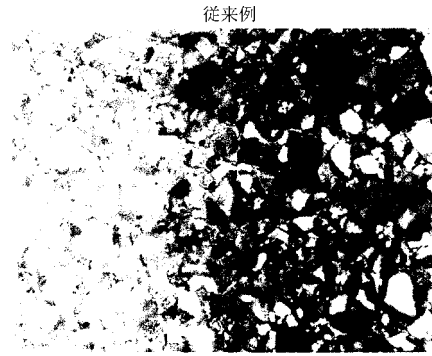
【図5】



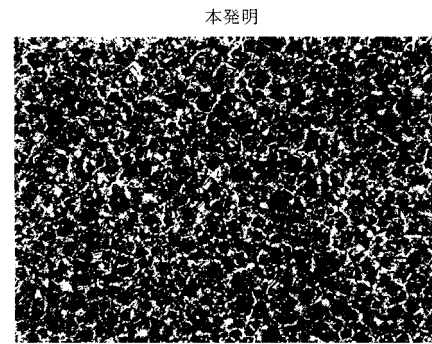
【図6】



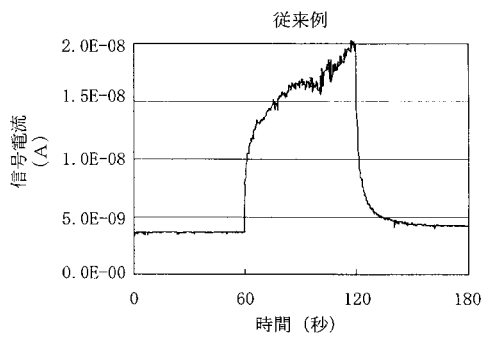
【図7】



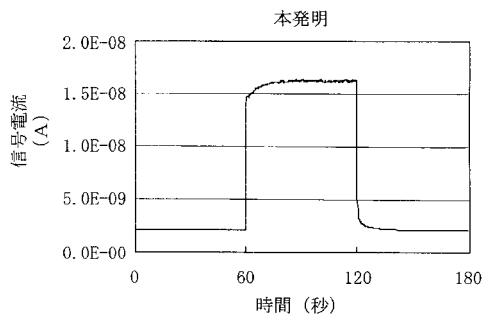
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-307091(JP,A)
特開平08-003602(JP,A)
特開平09-124310(JP,A)
特開平07-030137(JP,A)
特開2002-064215(JP,A)
特開昭53-048494(JP,A)
特開2001-242255(JP,A)
特開昭60-142574(JP,A)
特開平07-069798(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 27/14
G01T 1/24
H01L 31/09