

令和元年6月14日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H03599

研究課題名(和文)革新的な超伝導分子検出技術の開拓と宇宙における分子進化の精密評価への展開

研究課題名(英文) Developing superconducting tunnel junction kinetic energy detectors for a precise evaluation of the molecular evolution in the Galaxy

研究代表者

浮辺 雅宏 (Ukibe, Masahiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究グループ長

研究者番号：00344226

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：それまで誰も超伝導膜の成膜に使用していなかったALDを用いてNbN膜としては世界最高の転移温度12.7Kを実現、さらにALDで成膜したNbN/AlN/NbN多層膜からなるSTJ素子の作製も実現した。検出器として使用可能なALDベースのSTJ素子は実現しなかったが、スパッタNb/Al多層膜からなるSTJ粒子検出器で炭素イオン(C-)の運動エネルギーを測定、1.1 keV@20 keVという良好なエネルギー分解能を実現、炭化水素分子(C6)からのCの解離を弁別可能な粒子検出器を得る事が出来、STJ粒子検出器と静電型イオン蓄積リングの組み合わせによりDR過程の詳細解析が可能になることが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

世界で初めてALDを用いてNbN膜を作製、作製時の世界最高の転移温度12.7Kを実現、超伝導成膜技術に新たな展開をもたらし、その後の世界のALDベースの超伝導デバイス研究の端緒を開いた。ALD製STJ素子作製は実現しなかったが、スパッタNb/Al多層膜からなるSTJ粒子検出器で炭素イオン(C-)の運動エネルギーを測定、1.1 keV@20 keVという良好なエネルギー分解能を実現、炭化水素分子(C6)からのCの解離を弁別可能な粒子検出器を得る事が出来、STJ粒子検出器と静電型イオン蓄積リングの組み合わせによりDR過程の詳細解析が可能となることを示し、今後の分子進化研究推進の基礎を確立した。

研究成果の概要(英文)：We have deposited a thin NbN superconducting film for the first time by atomic layer deposition (ALD) process and realized a highest superconducting transition temperature of 12.7K at that time. We tried to fabricate NbN/AlN/NbN superconducting tunnel junction (STJ) particle detectors based on NbN/AlN/NbN multilayers deposited by ALD process. Although the kinetic energy detection wasn't realized by the above NbN STJ particle detectors, we succeed in evaluating the kinetic energy of C- ion by using Nb/Al STJ particle detectors. And the Nb/Al STJ particle detector exhibited a high energy resolution of 1.1 keV for 20 keV, which means that by using Nb/Al STJ particles detector, it is possible to distinguish clearly C particles dissociated from carbohydrate molecules (C6) by dissociative recombination (DR) processes. It was found that we can analysis the DR process precisely by combining Nb/Al STJ particle detectors and electrostatic ion storage rings.

研究分野：超伝導工学

キーワード：ALD NbN Nb/Al STJ DR反応 粒子検出器 運動エネルギー

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

天の川銀河中心において起きたと考えられている我々生命の起源となる有機分子の合成(分子進化)で重要な役割を担っていたと考えられている、1価イオンが電子と再結合して複数の分子等に解離する解離性再結合(Dissociative recombination: DR)の解明では、20keVに加速された単原子から生体分子のような重い有機分子までを、静電偏向器により質量と無関係に周回軌道中に蓄積する静電型イオン蓄積リングを活用した、各種有機分子の合成反応における分岐比の評価が有効と考えられているが、その実現には合成反応により発生する分子量の異なる全粒子(フラグメント)の運動エネルギーとその頻度分布をエネルギー弁別型検出器によりその電荷状態にかかわらず、同時に測定する必要があった。しかし、既存のエネルギー弁別型検出器(マルチチャンネルプレート(MCP)等)は、本質的にエネルギー弁別能力が無いため、DR過程の詳細な解析は困難であった。一方、本研究代表者らは粒子の運動エネルギー測定を可能とした100 $\mu$ m角のNb/Al超伝導トンネル接合(以後Nb/Al STJと表記)を100個集積した粒子検出器を開発、有機分子等のDR過程の定量評価に適用し、同検出器を用いて世界で初めて窒素の分子イオン(N<sub>2</sub><sup>2+</sup>)と原子イオン(N<sup>+</sup>)の弁別に成功していた。しかし、同Nb/Al STJ粒子検出器を、そのまま静電型イオン蓄積リングで有機分子のDR過程の詳細分析に適用することは、2つの点で困難であった。1番目の理由は、詳細なDR過程の分析に必要なと考えられる数十mm<sup>2</sup>規模の大検出面積が研究開始時点では実現できていないこと、2番目の理由は、研究開始時点での、STJで得られた粒子の運動エネルギーに対するエネルギー分解能が最良でも、同じエネルギーのX線に比べ1/7程度のしか得られない上、原子番号(Z)依存性があることであった。そのような状況であったため、まず数十mm<sup>2</sup>の大検出面積を、100 $\mu$ m角のSTJを数千個レベルで集積した大規模アレイで実現することを目指し、本研究代表者らは、自身が運営する産業技術総合研究所(AIST)超伝導アナログ・デジタルデバイス開発拠点(CRAVITY)(<https://unit.aist.go.jp/riif/openi/cravity/ja/index.html>)を活用、研究開始前の時点で400個のSTJからなるアレイの作製に成功、更に1000を超える規模のアレイ作製も可能とする技術も開発していた。またX線に比べて劣るエネルギー分解能やそのZ依存性は、入射粒子がSTJ表面で起こすスパッタ現象で発生する2次粒子の離脱による、運動エネルギーの散逸が原因と考えられたため、その表面にNbとは異なるコート材を成膜、表面からの2次粒子の離脱を抑制し、向上させることを目指していた。しかし、上記試みが成功し、大規模Nb/Al STJアレイで必要な検出面積やエネルギー分解能を満たせたとしても、信号読み出しに必要な室温からの膨大な数の配線を考慮すると、動作温度0.3Kを実現するためには大規模な冷凍器が必要となり、コストも膨大なものとなるため、実際に静電型イオン蓄積リングと組み合わせて使用することは困難であった。

### 2. 研究の目的

本研究では、既存のNb/Al STJを静電型イオン蓄積リングに適用する際に障害となっていた、動作温度及びエネルギー分解能改善のため以下の2つを実現、静電型イオン蓄積リングでのDR過程の詳細解析を可能とする実用的なSTJ粒子検出器の基礎技術の確立を目的とした。

#### 1. 動作温度2K以上の高性能NbN/AlN/NbN STJ素子の実現

STJ検出器の動作温度は、そのSTJを構成する超伝導体の転移温度( $T_c$ )の約1/10以下とする必要があるため、本研究では、バルク材の $T_c$ が17KのNbNを用いてNbN/AlN/NbN STJ(NbN-STJ)を実現、大規模な冷凍器を用いずとも多数の信号読み出し配線の導入を可能とすることで、大検出面積を持つSTJアレイ検出器の利用を可能とする。そもそもSTJのエネルギー分解能は、臨界電流密度を $J_c$ とすると、 $(J_d T_d)^{1/2}$ に比例するため、Nbより約2倍高い $T_c$ のNbN-STJを用いてエネルギー分解能を現行のNb/Al STJと同程度にするためには、Nb/Al STJの持つ200 A/cm<sup>2</sup>の2倍以上の $J_c$ を実現しなければならない。一般に $J_c$ はトンネル層が薄いほど大きな値となるので、NbN-STJでは、現行のNb/Al STJのトンネル層厚約1nmより薄いトンネル層としなければならない。しかし、単純にトンネル層を薄くするだけでは漏れ電流( $I_{leak}$ )が増大、エネルギー分解能が劣化するため、エネルギー分解能向上のためには無欠陥極薄トンネル層を作製、 $I_{leak}$ を増やさず $J_c$ を増大させる必要がある。そのような無欠陥極薄トンネル層を作製するには、下部電極の表面荒さやトンネル層の厚さをサブナノメートルレベルで精密に制御しなければならないが、これまでSTJ作製に使用したスパッタ成膜ではそのような精密な制御は困難であった。しかし、真空容器内に設置した基板上に原料化合物分子(プリカーサー)をモノレイヤーで吸着させ、化学反応により原子一層ずつ成膜する原子層堆積法(ALD)では、原子一層ずつNbN及びトンネル層(AlN)を成膜可能なため、同手法で1nm以下の厚さで10 nA以下の $I_{leak}$ で $J_c$ が1 kA/cm<sup>2</sup>に迫る性能の無欠陥極薄トンネル層を作製、高性能な粒子検出用NbN-STJを実現する。

#### 2. スパッタ現象による粒子の運動エネルギー散逸の抑制の実現

表面でのスパッタ現象による粒子の運動エネルギーの散逸が、STJ粒子検出器のエネルギー分解能劣化の原因と考えられているため、同現象を抑制する表面構造を開発する。具体的には、表面にNbNよりスパッタ収率の低いCやSiを含むコート材の成膜を試みる。開発するコート材を、開発する高性能NbN-STJにも施すことで、炭化水素分子(C6)からのCの解離を弁別可能な1 keV@20 keV以上の高エネルギー分解能を実現する。

### 3. 研究の方法

本研究では、ALD で成膜するフルエピタキシャル NbN/AlN/NbN 多層膜から NbN-STJ を作製、さらに同 STJ 表面にコート材を成膜し、高い動作温度(2 K 以上)、高エネルギー分解能(1 keV@20 keV)を持つ粒子検出器を開発する。まず ALD で成膜する NbN 薄膜で 16K 以上の  $T_c$  を達成し、同時に Nb/Al STJ 素子を用いて、エネルギー散逸を抑制可能なコート材の開発を開始する。その後確立した NbN/AlN/NbN 多層膜成膜プロセスで作製する NbN 多層膜を用いて NbN-STJ を作製、 $J_c$ ,  $I_{leak}$  を評価することで、トンネル層(AlN)の作製プロセスを最適化、低  $I_{leak}$ ( $<10\text{nA}$ )かつ高  $J_c$ ( $\sim 1\text{ kA/cm}^2$ )な NbN-STJ を実現する。さらに同 NbN-STJ に、開発したスパッタ現象によるエネルギー散逸を抑制可能なコート材を施し、2 K 以上の動作温度、1 keV@20 keV という高エネルギー分解能を持つ粒子検出器を実現する。

### 4. 研究成果

ALD における成膜条件と超伝導転移温度( $T_c$ )の関係の評価した。その結果、膜厚 50nm の NbN 膜で ALD 装置により得られた膜としては世界最高の 12.7K という  $T_c$  を得る事が出来(図 1)、また、1 気圧窒素雰囲気 550 度 200 秒でアニールする事により 13K まで  $T_c$  を改善することに成功した。この温度は、同じ膜厚としてはスパッタ法により得られる NbN 膜に比べても遜色ないものであった。また NbN/AlN/NbN STJ 作製プロセス構築のため、スパッタ NbN/AlN/NbN 多層膜を用いて NbN/AlN/NbN STJ の作製を試みた。作製した STJ 素子は、リーク電流が大きくそのままでは検出器として使用できないものであったが、外部磁場に対する応答等、STJ を検出器として動作させるために必要な基本特性は確認したことから、基本的な作製プロセスは構築したと判断し、ALD にて 13K を超える超伝導転移温度が得られた成膜条件を

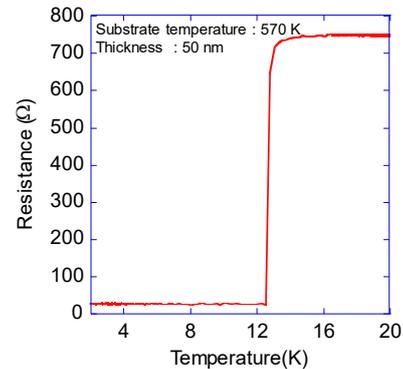


図 1 ALD で得られた 50 nm NbN 膜の温度抵抗曲線

元に NbN/AlN/NbN : 100/1.7/100 nm 多層膜を成膜、スパッタ膜 NbN 多層膜に用いたのと同じプロセスで NbN/AlN/NbN STJ 素子の作製(図 2)、STJ 素子動作温度での電流電圧特性及び X 線などの検出性を行った。しかし、トンネル層として用いている AlN の膜厚が予定していた 1.7 nm よりも厚いものとなったためと考えられるが、ゼロ電圧時のジョセフソン電流及び X 線信号を得る事ができず検出器としての動作を確認できなかった。今後は AlN 膜の成膜時間等の調整による膜厚の最適化が必要と分かった。

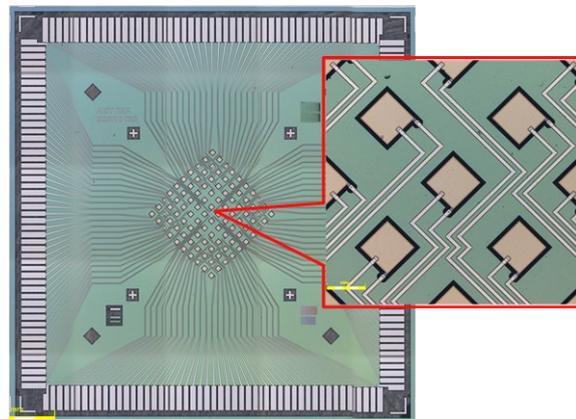


図 2 NbN-STJ 粒子検出器

本研究では、STJ 粒子検出器の各種イオンに対する検出応答評価のため、筑波大学にあるスパッタ重イオン源(<http://web2.tac.tsukuba.ac.jp/uttag/node/41>)のビームライン改修を行った。具体的には、同ビームラインにイオンセレクター用の磁石を導入、STJ 粒子検出器の冷却用 3He クライオスタットを移設、設置するなどした(図 3)。STJ 粒子検出器の動作では、信号増幅回路系への接続するイオンビームラインからのノイズ混入の防止が極めて重要なため、3He クライオスタットとビームラインの接続部には絶縁材料を使用するなど注意した結果、良好な雑音環境を実現、STJ 粒子検出器のイオン検出特性評価が可能となった。

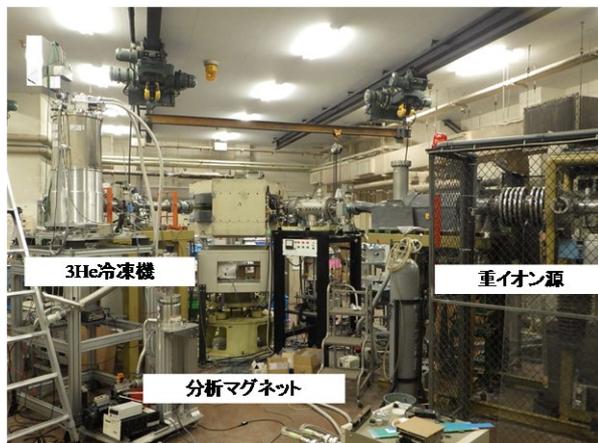


図 3 イオン検出特性評価用イオンビームライン

また、粒子の運動エネルギーロス防止用のコート材開発では、Nb/Al STJ 表面に、コート材として絶縁物( $\text{SiO}_2$ )、金属(Ti)、超伝導体(NbN)を成膜した素子を

作製、まず NbN を成膜した素子の X 線検出特性を評価したところ、コート材の無い素子と同様の X 線スペクトル持つ事が確認でき、コート材の成膜プロセスによる Nb/Al STJ 素子の特性劣化が無いことを確認した。

本研究期間内で検出器として使用できる NbN-STJ の作製が出来なかったため、既存のコート材を施していない Nb/Al-STJ 粒子検出器を用いて、イオンに対する STJ 粒子検出器の検出特性評価を行った。評価で使用したイオンは炭素イオン (C-) であった。得られたイオンエネルギーのスペクトルを図 4 に示す。

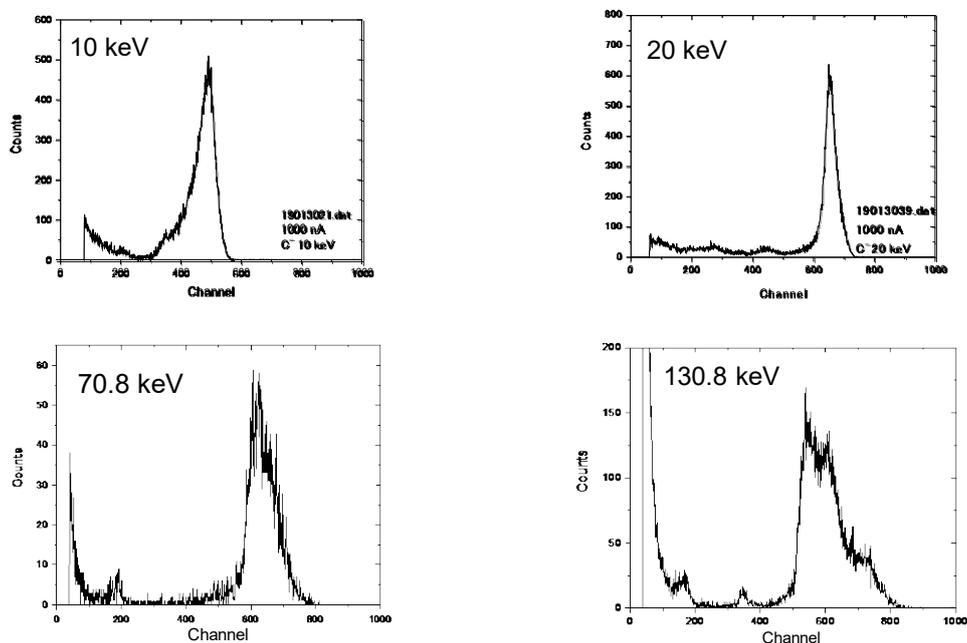


図 4 各イオンエネルギーにおけるエネルギースペクトル

その結果、イオンの全エネルギーに相当するピークの位置 (ch 数) は、加速電圧が 20kV を超えるとほぼ一定となり (図 5)、イオンエネルギーに対する信号出力の線形性が劣化し、同ピーク形状も、イオンエネルギーが大きくなるにつれガウス形状からのずれが大きくなることが分かったが、エネルギー分解能として 1.1 keV@20 keV という本研究の目的であった 1 keV@ 20eV に極めて近い値を実現した (図 6)。

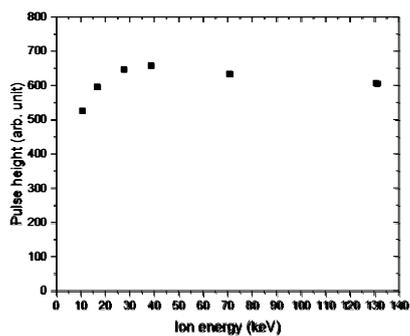


図 5 信号出力のイオンエネルギー依存性

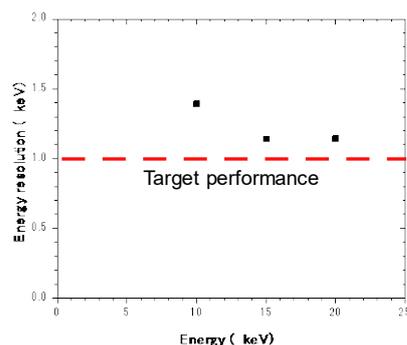


図 6 エネルギー分解能のイオンエネルギー依存性

本研究の結果、動作温度 2K の NbN 系 STJ 検出器の開発は完遂しなかったものの、炭化水素分子 (C6) からの C の解離を十分に弁別可能な粒子検出器として Nb/Al-STJ 検出器が使用可能ながことが判明し、将来本システムを同検出器を静電型イオン蓄積リングと組みあわせることで DR 過程の詳細解析が可能になることが判明した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

- ① 浮辺雅宏、藤井剛、大久保雅隆, “Modification of layer structures of superconducting tunnel junctions to improve X-ray energy resolution”, J. Low Temp. Phys., 184,

2016, 200-205, DOI: 10.1007/s10909-016-1488-x

- ② 浮辺雅宏、藤井剛、” Superconducting Characteristics of NbN Films Deposited by Atomic Layer Deposition,” IEEE Tran. On appl. Supercond., 27, 2017, 2201401 1-4, DOI: 10.1109/TASC.2017.2655719.

[学会発表] (計 9 件)

- ① 浮辺雅宏、藤井剛、志岐成友、大久保雅隆、” 原子層堆積法により成膜した窒化ニオブ (NbN) 膜の超伝導特性” 第 63 回応用物理学学会春季学術講演会、2016。
- ② 浮辺雅宏、藤井剛、大久保雅隆、” X-ray detection performance of superconducting tunnel junctions with new layer structure” , 第 16 回国際低温検出器学会、2015。
- ③ 高橋勝利、富田成夫、志岐成友、浮辺雅宏、田名部徹美、大久保雅隆、” Glycoproteomic using an electrostatic strage ring” , 第 6 回国際静電蓄積デバイス国際会議、2015。
- ④ 笹公和、石井聡、大島弘行、木村博美、高橋努、田島義一、大和良広、関場大一郎、森口哲朗、喜多英治、”筑波大学マルチタンデム加速器施設の現状”、第 12 回日本加速器学会年会、2015。
- ⑤ 浮辺雅宏、藤井剛、”Superconducting Characteristics of NbN Films Deposited by Atomic Layer Deposition (ALD) process.” 2016 国際応用超伝導会議、2016。
- ⑥ 浮辺雅宏、藤井剛、志岐成友、大久保雅隆、” 原子層堆積法で成膜した窒化ニオブ (NbN) 膜の急速熱処理プロセスによる超伝導特性向上” 第 77 回応用物理学学会秋季学術講演会、2017。
- ⑦ 浮辺雅宏、藤井剛、志岐成友、大久保雅隆、” 原子層堆積法で成膜した NbN/AlN/NbN 多層膜の結晶性評価” 第 65 回応用物理学学会春季学術講演会、2018。
- ⑧ 志岐成友、藤井剛、浮辺雅宏、岩井雄佑、菅沼瑠里、富田成夫、” 超伝導トンネル接合重イオン検出器の特性評価環境の構築” 第 79 回応用物理学学会秋季学術講演会、2018。
- ⑨ 志岐成友、藤井剛、浮辺雅宏、岩井雄佑、菅沼瑠里、富田成夫、” 超伝導トンネル接合重イオン検出器のイオン検出特性評価” 第 66 回応用物理学春季学術講演会、2019。

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

[その他]

特に無し

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：笹公和

ローマ字氏名：sasa kimikazu

所属研究機関名：筑波大学

部局名：数理物質系

職名：准教授  
研究者番号（8桁）：20312796

研究分担者氏名：富田成夫  
ローマ字氏名：tomita shigeo  
所属研究機関名：筑波大学  
部局名：数理物質系

職名：准教授  
研究者番号（8桁）：30375406

研究分担者氏名：志岐成友  
ローマ字氏名：shiki shigetomo  
所属研究機関名：産業技術総合研究所  
部局名：ナノエレクトロニクス研究部門  
職名：主任研究員  
研究者番号（8桁）：50342796

研究分担者氏名：藤井剛  
ローマ字氏名：fujii go  
所属研究機関名：産業技術総合研究所  
部局名：ナノエレクトロニクス研究部門  
職名：主任研究員  
研究者番号（8桁）：30709598

(2)研究協力者  
研究協力者氏名：  
ローマ字氏名：