

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14141

研究課題名（和文）超伝導トンネル接合-超伝導コイル一体構造型X線検出器の開発

研究課題名（英文）Development of superconducting-tunnel-junction X-ray detectors with superconducting coils

研究代表者

藤井 剛 (Fujii, Go)

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・主任研究員

研究者番号：30709598

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：超伝導埋め込み配線と超伝導トンネル接合（STJ）を組み合わせた有感面積40mm²の4096ピクセルSTJアレイX線検出素子を開発した。リーク電流数nAの良好な電流電圧特性を得ることに成功し、炭素および酸素のK線に対し、11 eV程度の高エネルギー分解能を実現した。開発した検出素子は、数100mSrの効率を実現出来、半導体X線検出器と同程度の効率となる。そのため、超伝導X線検出器は、結晶分光器の高エネルギー分解能と半導体X線検出器の高効率性を両立する究極のX線検出器が実現可能である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超伝導X線検出器が、従来の半導体X線検出器の性能を大幅に上回ることを実証した。実際に、今回開発した超伝導X線検出器が各種X線分析装置に適用されれば、最低でも10倍以上の高速化や1/10以下の濃度の分析も可能になり、従来分析出来なかった各種革新的材料中の微量軽元素分析が可能になり、次世代半導体の高性能化、構造材料の耐熱温度向上や軽量化などの実現に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：We have developed a 4096-pixel superconducting-tunnel-junction (STJ) array X-ray detector with detection area of 40 mm² combining embedded superconducting wirings. The STJs have good current-voltage characteristics with a leak current of several nA, and achieved high energy resolution of about 11 eV for K line of carbon and oxygen. The developed detector has realized X-ray detection efficiency of several 100 mSr, which is about the same as that of semiconductor X-ray detectors. Therefore, the superconducting X-ray detector can achieve the high energy resolution of wavelength dispersive X-ray spectrometers and the high efficiency of semiconductor X-ray detectors.

研究分野：X線分析

キーワード：X線検出器 超伝導 軟X線

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

次世代の機能性材料として開発の進んでいる耐熱鋼、チタン合金、窒化ガリウム(GaN)等では、その中に含まれる 100 ppm 以下の微量なホウ素、炭素、窒素、酸素、マグネシウム等の軽元素が各材料の機能発現に密接にかかわっていることが知られている。そのため、その開発では、材料特性と材料中の微量軽元素の量と同時にそれらが作るナノスケール構造の関係を評価することが求められている。

加速された電子又は X 線によって励起された原子から放出される特性 X 線または蛍光 X 線を測定する事により実施される X 線分析や収量 X 線吸収分光法 (XAFS) では、測定に用いるエネルギーを選択することで材料中に含まれる特定元素の量や価数等のナノスケールの構造情報の取得が可能のため、材料開発における有用なツールとして使われている。その分析では、得られた X 線スペクトル中の対象元素の X 線ピークのピーク位置 (エネルギー)、ピーク強度及び形状等を解析する必要がある。しかし、軽元素の分析では、放出される X 線のエネルギーが 2 keV 以下の軟 X 線のため、通常の X 線検出に使用されているシリコンドリフト検出器 (SDD) や Si (Li) 検出器等の半導体ベースのエネルギー分散型 X 線検出器や結晶分光器を使った波長分散型 X 線検出器では、それぞれエネルギー分解能や検出感度の面で微量軽元素の詳細な解析は困難であった。

一方、研究代表者らは、2 keV 以下の軟 X 線領域において、エネルギー分散型 X 線検出器ではあるが、波長分散型検出器に匹敵する高エネルギー分解能 [1] を可能とした超伝導トンネル接合 (STJ) を 100 個集積した STJ アレイ X 線検出器を開発、XAFS 分析装置 (SC-XAFS) や走査電子顕微鏡に応用し、次世代パワー半導体の炭化ケイ素 (SiC) や耐熱鋼の 1 種である 9%クロム鋼等の微量軽元素分析に適用、実際に、世界で初めて SiC 中の窒素ドーパント (濃度: 300 ppm) の XAFS スペクトルの取得に成功している [2]。更に、開発した分析装置を、文部科学省ナノテクノロジープラット [3] にて公開、より多くの材料の分析に取り組んでいる。

2. 研究の目的

上述の STJ アレイ X 線検出器を、より多くの研究・開発現場で活用するためには、更なるアレイ数の増大による高感度 (大検出面積) 化と高エネルギー分解能化による、測定可能な軽元素濃度下限値の 10 ppm 程度までの拡張が必要である。研究代表者は、自身が運営に参画する産業技術総合研究所超伝導アナログ・デジタルデバイス開発拠点 (CRAVITY) [4] を活用、4000 個の STJ からなるアレイ X 線検出器を実現する素子作製技術を開発 [5]-[7]、更にオゾン酸化による高品質トンネル層 (AlO_x 膜) 作製技術の導入や超伝導多層膜の改良により、STJ からの X 線信号の出力をそれまでの 5 倍以上に増大させ、SDD の約 10 倍となる 4.5 eV@400 eV という高エネルギー分解能を実現した [1], [8]。

しかし、上記高エネルギー分解能・大規模 STJ アレイ X 線検出器を、極微量軽元素分析に適用することは困難であった。その理由は以下の 2 つである。

1. 高エネルギー分解能化された STJ (高分解能型 STJ) では、それ以前の STJ (通常型 STJ) に比べて、検出器として STJ を動作させるために必須な磁場強度の僅かな揺らぎ (違い) によりその抵抗値が大きく変動、最適なバイアス電圧の維持が困難となり、安定した X 線検出が不可能となるから。

2. 従来、図 1(a) に示すような STJ アレイ X 線検出器の周囲に配置した外部コイルによりアレイ全体に磁場を印加しているが、同手法では 100 個程度の STJ アレイであっても、各 STJ に均一な磁場を印加することが出来ず、全ての STJ の安定動作を同時には実現できないから。

大規模 (大面積)、高エネルギー分解能 STJ アレイ X 線検出器を、10 ppm 程度の軽元素濃度の解析に適用する際に問題となっていた、STJ 動作の不安定性改善のため以下のことを実現、実際の研究現場で広く活用される実用的な STJ アレイ X 線検出器を実現することを目的とする。各 STJ に印加される磁場強度を最適なものとするため、本研究では研究代表者が H27~28 年度の科研費若手研究 (B) (15K17495) にて確立した 3 次元超伝導検出素子の作製技術を活用し、アレイ中のすべての STJ の両端から僅か (数 μm 程度) に離れた位置にコイルを微細加工で STJ と同時に作製、STJ とコイルを一体 (モノリシック) 化する (図 1(b))。

本構造では、各コイルに流す電流を制御することにより個々の STJ に独立に最適

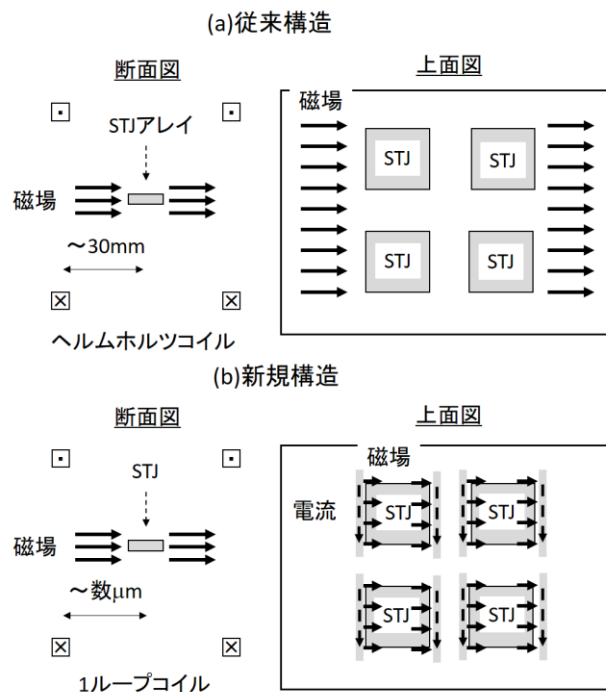


図 1. STJ アレイ検出器の構造

な強度の磁場の印可が可能となる。このような構造の設計のため、まず STJ を含む超伝導薄膜に対する磁場計算が可能なる 3 次元磁場シミュレーション技術確立し、そのシミュレーションに基づき、4000 個の高分解能型 STJ が同時に安定的に動作可能なモノリシック構造を設計、作製し、検出面積 40 mm²、エネルギー分解能 4 eV@400 eV を実現する。

3. 研究の方法

STJ とコイルを一体化させた大規模モノリシック STJ アレイを設計、同設計を用いて高分解能型 STJ の大規模モノリシックアレイを作製、安定的に動作する検出面積 40 mm²、エネルギー分解能 4 eV@400 eV の X 線検出器を開発する。設計においては、有限要素法による 3 次元磁場シミュレーションを行うことで、複雑なコイル構造で発生する磁場、超伝導体を配置した場合の磁場の変化などを考慮した素子構造設計を可能にする。作製においては、既に開発済みのカルデラ平坦法による平坦化技術を用いて、STJ、読み出し用配線、コイルを配置した構造でのプロセスルールを確立し、STJ アレイを作製する。評価は、これまでに開発済みの装置群を用いて、電流電圧特性や X 線応答特性を評価し、これまでに開発した STJ アレイ検出素子と比較することで、開発した素子の出来を評価する。

4. 研究成果

(1) 有限要素法による 3 次元磁場シミュレーションが可能なる計算機システムを構築し、偏微分方程式ソルバ FlexPDE を動作可能にした。本計算機システムを用いて、二つの 1 ループコイルを同一軸上に配置したヘルムホルツコイルの磁場分布の計算を行った。STJ を配置する断面での磁場分布計算結果を図 2 に示す。コイル近傍では、中心に比べ、2 倍程度の磁場が掛かっていることが分かる。そのため、効率的に磁場を印加するためには、コイルを STJ のより近傍に配置することが重要であることが分かる。また、ヘルムホルツコイル外部での磁場は、ヘルムホルツコイル中心の磁場に比べ 1/50 以下であり、大規模アレイ化した際に、隣り合う STJ への影響はほぼ無く、当初想定していたようなシールド構造が必要なく、シンプルな構造で良いことが分かる。これらの結果から、コイルと STJ は可能な限り、密に配置するのが最適な構造であることが分かった。

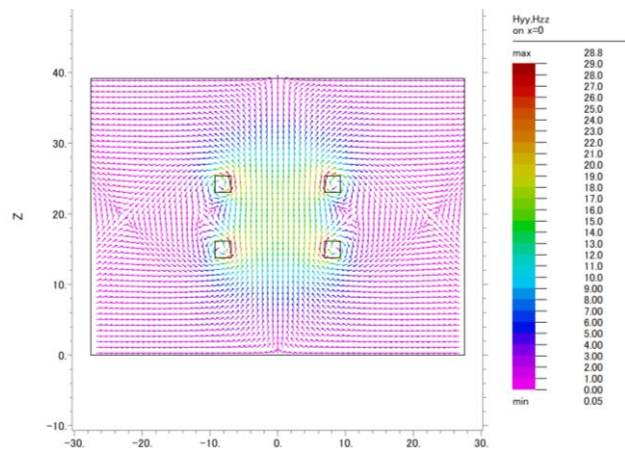


図 2. ヘルムホルツコイルの磁場分布

(2) (1) の計算結果をもとに、100 μm 角の STJ の両脇近傍に 1 ループコイルを配置した検出素子構造を設計した。設計した構造の CAD データ画像を図 3 に示す。現状の CAVITY の作製技術で作製可能な最適構造を検討するため、コイルと STJ の間隔を変えた 4 種類のデザインを準備し、作製した。ラインアンドスペース (L/S) が 0.8 μm の埋め込み超伝導配線を作製し、断線や短絡などの欠陥は発生しなかった。このような高密度配線は、素子数を 4000 ピクセルまで向上させるためには必須である。更に、埋め込み配線と STJ の距離を 0.5 μm まで近づけた構造においても、STJ の電流電圧特性および X 線応答特性の両方で劣化などは見られなかった。それに加えて、埋め込み配線が STJ 下部に配置されている場合においても、STJ の上記評価と同じく、特性劣化は見られなかった。この評価結果と (1) の計算結果から、STJ から 0.5 μm 離れた位置にコイルを配置する構造が最適であるということが分かった。

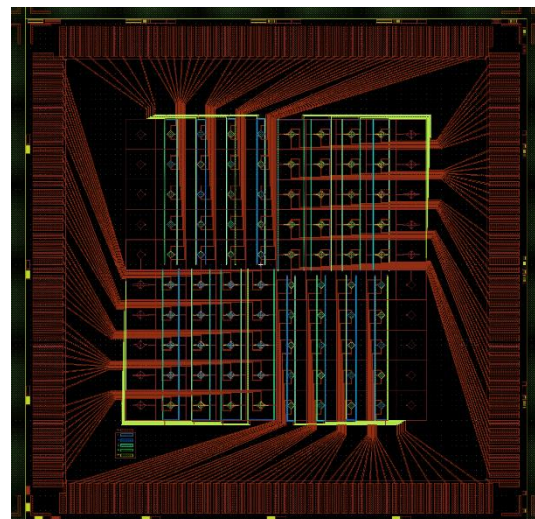


図 3. STJ コイルモノリシック構造

(3) (2) で構築したプロセスルールをもとに、4096 ピクセルの 100 μm 角 STJ から成る有感面積約 40 mm² の STJ アレイ検出素子の作製を行った。作製したチップの顕微鏡写真を図 4(a) に示す。約 8 mm 角のエリアに、100 μm 角の STJ を 120 μm 間隔で 64 個×64 個配置した構造を実現した。約 0.6 μm 幅の超伝導配線が、STJ 下部に埋め込まれており、10 mm 角チップ上に、世界最大規模の有感面積約 40 mm² の素子作製に成功した。この構造は、検出素子チップのほとんどが STJ で埋め尽くされている究極的な構造であることが分かる。

作製した素子を超伝導 X 線検出器、X 線キャピラリーレンズ、走査電子顕微鏡を組み合わせた分析装置 (SC-SEM) [9] に搭載し、各種特性を評価した。電流電圧特性の評価結果から、91 % の素子がリーク電流数 nA の良好な特性を持っており、X 線検出素子として用いることが可能であることが分かった。この結果は、従来構造の 100 ピクセルアレイ構造の歩留まりと同程度であり、現状の CAVITY の作製技術においては最良の結果であると言える。

次に、アルミニウムに加速電圧 3 kV で電子を照射し、特性 X 線を発生させ、それを STJ アレイ検出素子に照射し、X 線応答特性の評価を実施した。X 線スペクトルの一例を図 4 (b) に示す。277 eV の炭素 K 線、525 eV の酸素 K 線、1253 eV のマグネシウム K 線、1487 eV のアルミニウム K 線、1740 eV のシリコン K 線を明瞭に弁別し、計測できている。炭素および酸素は表面コンタミネーション、マグネシウムおよびシリコンはアルミニウム中の不純物と考えられる。炭素、酸素に対しては、半値幅で 11 eV のエネルギー分解能を実現している。このようなコンタミネーションから発生する特性 X 線は、いろいろな化学結合状態を持っており、自然幅として 5~10 eV 程度の広がりがある。そのため、実際の X 線検出素子のエネルギー分解能は、5~9 eV 程度と考えられる。また、400 eV の単色光に対して 4 eV のエネルギー分解能を実現している素子で測定した結果とおおむね同じようなスペクトル形状を示しており、本素子も 4 eV 程度のエネルギー分解能である可能性はある。今後、放射光を利用した単色光照射実験を行い、正確なエネルギー分解能を評価する予定である。また、マグネシウム、アルミニウム、シリコンなど 1~2 keV の軟 X 線に対しても、非線形性や大幅なエネルギー分解能低下などの問題も見られず、SC-XAFS や SC-SEM などの分析装置への応用に大きな問題は無い。

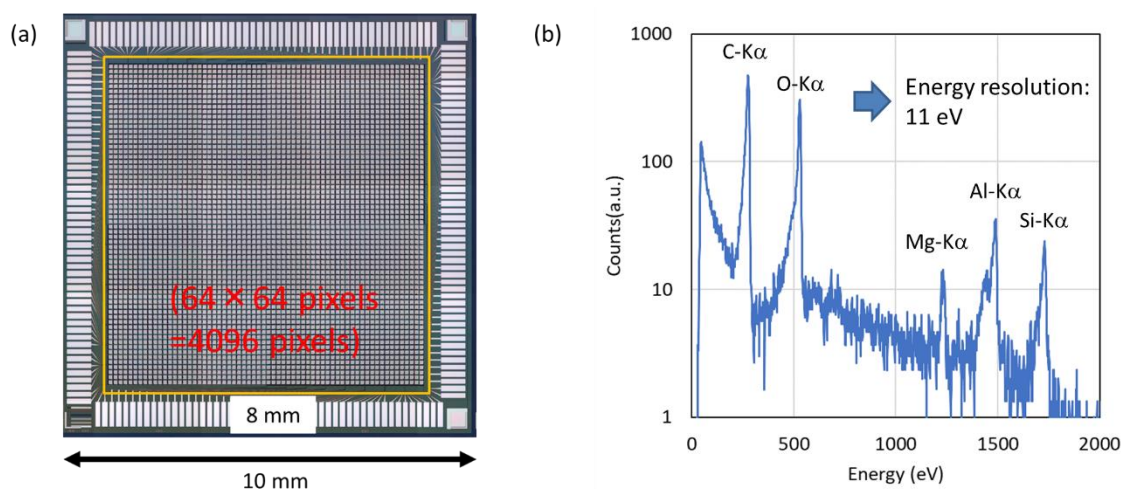


図 4. (a) 4096 ピクセルから成る有感面積 40 mm² の STJ アレイ検出素子のチップ写真 (b) X 線スペクトル

(4) 今回提案した検出素子単体での X 線検出器システム (STJ1) と最高効率を実現しているシステム (X 線キャピラリーレンズと STJ アレイ X 線検出器を組み合わせた構造、STJ2、SC-SEM で用いている構造) の効率比較を実施した。有感面積 1 mm 角の STJ を使用した場合、どちらも 10 mSr 程度の効率が実現可能である。これは、SDD などの一般的な半導体 X 線検出器の 1/10 程度の効率である。更に、有感面積 40 mm² まで大規模な検出器構造を実現した場合、STJ1 では、数 100 mSr の効率が実現出来、一般的な半導体 X 線検出器と同程度の効率となる。一方で、STJ2 の効率は、X 線キャピラリーレンズの立体角で制限されており、有感面積が拡大したとしても、10 mSr 程度が限界である。超伝導 X 線検出器は、半導体 X 線検出器の 10 倍程度のエネルギー分解能を有しており、STJ1 を用いた実際の分析において、10 倍以上の高速化や 1/10 以下の濃度の分析も可能になり、従来分析が不可能であった微量軽元素分析などが可能になる。

(5) 現状、4096 素子全てを独立に読み出す構造は実現していないが、平成 27 年度から実施した科研費若手研究 (B) (15K17495) で開発した超伝導シリコン貫通電極 (TSV) と今回開発した構造を組み合わせることで実現可能となる。今後、これまでに開発した様々な超伝導 3 次元実装・配線技術を用いて、究極の高効率・高エネルギー分解能超伝導 X 線検出器を実現させる。また、本検出器システムを各種分析装置に搭載するための構造開発も進め、超伝導 X 線検出器の実用化を進める予定である。

<引用文献>

- [1] M. Ukibe, G. Fujii, S. Shiki, Y. Kitajima, and M. Ohkubo, J. Low Temp. Phys., 184, 200-205, 2016.
- [2] M. Ohkubo, S. Shiki, M. Ukibe, N. Matsubayashi, Y. Kitajima and S. Nagamachi, Sci. Rep., 176, 225, 2012
- [3] <https://unit.aist.go.jp/rima/nanotech/index.html>

- [4] <https://unit.aist.go.jp/neri/cravity/ja/index.html>
- [5] G. Fujii, M. Ukibe, S. Shiki, and M. Ohkubo, *J. Low Temp. Phys.*, 184, 194-199, 2016.
- [6] G. Fujii, M. Ukibe, and M. Ohkubo, *Supercond. Sci. Technol.*, 28, 104005-1-104005-7, 2015.
- [7] G. Fujii, M. Ukibe, S. Shiki, and M. Ohkubo, *IEICE Trans. Electron.*, 98, 192-195, 2015.
- [8] M. Ukibe, G. Fujii, and M. Ohkubo, *Chinese Phys. B* 24, 093301-1-093301-5, 2014.
- [9] G. Fujii, M. Ukibe, S. Shiki, and M. Ohkubo, *X-ray spectr.*, 46, 325, 2017.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 FUJII Go, UKIBE Masahiro, SHIKI Shigetomo, OHKUBO Masataka	4. 巻 54
2. 論文標題 Development of Large-scale Superconducting-tunnel-junction Array X-ray Detectors for Nanoscale Elemental Mapping	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 TEION KOGAKU (Journal of Cryogenics and Superconductivity Society of Japan)	6. 最初と最後の頁 181 ~ 186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2221/jcsj.54.181	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 FUJII Go, UKIBE Masahiro, SHIKI Shigetomo, OHKUBO Masataka	4. 巻 86
2. 論文標題 Development and Application of SEM-EDS Analyzer Utilizing Superconducting X-ray Detector	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society for Precision Engineering	6. 最初と最後の頁 197 ~ 200
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件／うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Go Fujii, Masahiro Ukibe, Shigetomo Shiki, Kiyoka Takagi and Masataka Ohkubo
2. 発表標題 Development of X-ray emission spectroscopy analyzer with low voltage SEM and STJ array X-ray detector for nanometer-scale chemical state imaging
3. 学会等名 18th International Workshop on Low Temperature Detectors (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井剛、浮辺雅宏、志岐成友、大久保雅隆
2. 発表標題 Fabrication of 4096-pixel superconducting-tunnel-junction array X-ray detectors toward high throughput SEM-EDX analyses
3. 学会等名 International Workshop for Superconducting Sensors and Detectors 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤井剛、浮辺雅宏、志岐成友、大久保雅隆
2. 発表標題 Development of 4096-pixel superconducting-tunnel-junction array X-ray detectors for analytical sciences
3. 学会等名 13th Workshop on Low Temperature Electronics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤井剛、浮辺雅宏、志岐成友、大久保雅隆
2. 発表標題 Elemental Analyses of Heat Resistant Steels by High-Energy Resolution EDS Analyzer Based on Superconducting-Tunnel-Junction Array
3. 学会等名 M&M 2017 Microscopy & MicroAnalysis (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤井剛、浮辺雅宏、志岐成友、大久保雅隆
2. 発表標題 Development of high energy resolution and high throughput SEM-EDS analyzer utilizing 100-pixel superconducting-tunnel-junction array toward nanometer scale elemental mapping
3. 学会等名 17th international workshop on Low Temperature Detectors (LTD17) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考