

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 26 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390142

研究課題名(和文) 基板吸収型超伝導トンネル接合X線検出器の開発

研究課題名(英文) Development of superconducting tunnel junction X-ray detector utilizing silicon pixel absorber

研究代表者

志岐 成友 (Shiki, Shigetomo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス研究部門・主任研究員

研究者番号：50342796

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：2-4keVの軟X線領域で高感度・高エネルギー分解能を両立し微量元素のXAFS測定を目的として、超伝導トンネル接合(STJ)にピクセル化されたSi吸収体(SPA)を取り付けた新しい検出器の製造法および特性を研究した。400ミクロン厚のSi基板に100素子STJ検出器を製作し、裏面よりSi基板に深さ350ミクロンの溝をドライエッチングにより形成してSPAとした。エネルギー分解能は5.9 keVのX線に対して135eV FWHM、読み出しノイズは18eV FWHMであった。100素子アレイをXAFS測定に用い、ソーダガラス中の微量元素(硫黄、濃度0.1%)の吸収スペクトル測定に成功した。

研究成果の概要(英文)：We investigated fabrication and performance of superconducting tunnel junction (STJ) X-ray detector having silicon pixel absorber (SPA) to realize high sensitivity and high energy resolution in 2-4 keV soft X-ray region. One hundred STJ pixels are fabricated on the front side of a 400 micrometer thick Si substrate. SPAs are formed etching silicon substrate from the backside of STJ pixels. The depth of the silicon trench is 350 micrometer. Energy resolution of an STJ-SPA is 135 eV FWHM for 5.9 keV X-ray. The readout noise is 18 eV FWHM. By utilizing the SPA-STJ X-ray detector, it was succeeded to acquire X-ray absorption fine structure spectra of light element of Sulfur with a concentration of less than 0.1 atomic % in a soda lime glass.

研究分野：極低温検出器

キーワード：超伝導トンネル接合 X線検出器 エネルギー分解能 微細加工 MEMS X線吸収分光 微量軽元素

1. 研究開始当初の背景

X線吸収分光法は、着目する元素の吸収端近傍における吸収スペクトルを詳細に測定することにより、その元素の電子状態やナノ構造を分析する手法である。XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) や EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy) では計測できないような、微量成分やバルク・絶縁材料を分析できることが利点で、半導体・電極材料・触媒などの材料開発に欠かせない分析手段の一つである。3keV以下の軟X線領域は、軽元素のK吸収端や遷移金属のL吸収端があるため様々な材料の開発に重要であり、軟X線領域におけるX線吸収分光法の研究は活発に行われている。特に蛍光収量法はバルク・絶縁体の分析が可能であり、加えて特性X線を分離することができれば微量成分も分析できる。しかし、検出器そのものの研究開発は、国内外問わず、ほとんど行われていない。本研究は検出器開発を通して、軟X線領域における超高感度のX線吸収分光の実現を目指すものである。

軟X線領域における蛍光収量法によるX線吸収分光法の検出器には、高感度、高エネルギー分解能、高計数率が求められる。申請者らは超伝導トンネル接合 (STJ: superconducting tunnel junction) 検出器の100素子アレイを用いて、15eVの優れたエネルギー分解能、1mm²の大きな面積、1Mcpsの高計数率を同時に実現し、元素ごとの特性X線を分離した超高感度分析を可能とした。

しかし、STJ検出器にも問題があり、吸収体として厚さ300nmのNbを利用しているため、1keVより高いエネルギーでは感度が低く、軟X線全域をカバーできない。軟X線全域(3keV以下)で検出率を99%以上にするには、吸収体にNbを用いる場合、10 μ mの厚みが必要である。しかし、微細加工技術によりこれだけ厚い吸収体を作ることは困難である。

そこで本研究は、近年開発された超伝導直列接合検出器に着目する。超伝導直列接合検出器はSTJの基板材料であるSi単結晶を吸収体とし、X線が吸収された時に発生するフォノンを、表面に多数配置して直列に接続したSTJにより検出する。厚さ400 μ mの基板を吸収体に用いることにより、Nb薄膜を用いた場合に比べ、検出効率が大幅に向上する。応答時間は2 μ sでSTJ検出器とほぼ同じなのでアレイ化すれば十分な計数率が見込まれる。エネルギー分解能は5.9keVにおいて70eV、読出ノイズは36eVで、軟X線領域で微量成分のK線を分離するために必要な分解能20eVは実現されていない。

2. 研究の目的

超伝導トンネル接合(STJ)検出器を用いた軟X線領域における蛍光収量法によるX線吸収分光法は、化合物半導体や電極材料・触媒など先端材料中の微量成分の局所構造解析

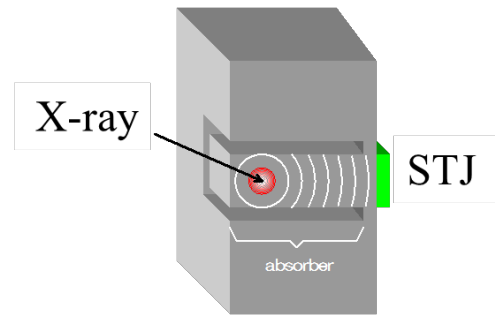


図1. シリコンピクセル吸収体を有する超伝導トンネル接合検出器とX線検出原理の模式図。

分析に有効な技術である。しかしSTJ検出器の検出効率が1keV以上のエネルギー領域では不十分であるために、適用可能な元素がK吸収端では ${}^5\text{B} \sim {}^{10}\text{Ne}$ に限定されていた。本課題では、微細加工されたSi単結晶を吸収体とするSTJ検出器 – **基板吸収型STJ検出器** – を開発することにより、K吸収端で分析できる元素を ${}^5\text{B} \sim {}^{40}\text{Zr}$ とし、X線吸収分光法を用いた先端材料開発に革新をもたらすことを目的とする。その実現のため、STJ検出器にダメージを与えずにSi基板を加工する方法と、Si基板に施した微細加工が検出器のX線検出特性に与える影響を研究する。

3. 研究の方法

超伝導直列接合検出器をX線吸収分光に適用する際に不十分であるのはエネルギー分解能と読出ノイズである。そこでSi単結晶吸収体に微細加工を施し、図1に示す構造とすることにより、フォノンを検出器近傍に閉じ込め信号強度を高めた、基板吸収型STJ検出器を製作する。このような構造のSTJ検出器を製作した例は過去にないので、特性はもちろんのこと、製造方法も確立されていない。そこで研究内容は基板吸収型STJ検出器を実現することに集中し、検出器の製造と特性測定に絞る。具体的には以下の点について研究する。

(a) STJ検出器のアニールに対する特性

STJ検出器が形成されたSi基板を加工する際、いくつかの工程で温度上昇によりSTJ検出器がダメージを受ける可能性がある。しかしNb-Al/AlO_x/Al-Nb接合が温度によりどのような影響を受けるかは知られていない。温度の影響を明らかにするため、既に動作が確認されているSTJ検出器を、窒素雰囲気中で100~200の範囲でアニールし、電流電圧特性とX線検出特性を測定する。アニールと特性評価を繰り返し、加工の際の温度の限界を明らかにする。

(b) フォノン閉じ込め効果の検証

吸収体サイズが0.1mm角、0.4mm角、1.0mm角のSTJ検出器を試作し、加工を行っていない

い STJ 検出器とともに、信号強度・エネルギー分解能・読み出しノイズを測定して、吸収体形状と特性の関係を探る。これによりフォノンを閉じ込める構造がどの程度有効に働くかを明らかにする

項目(a)については、課題採択後から開始までの間に、2013 年秋の応用物理学会に於いて、埼玉大学のグループより深堀加工を行っても特性に変化がないことが報告された。そこでこの項目については研究を実施しなかった。

項目(b)については、各サイズの検出素子の試作、および、特性評価実験を行った。試作は複数の共同利用施設（産総研 CRAVITY、NIMS 微細加工ナノテクノロジープラットフォーム）を活用して実施した。特性評価実験は電流電圧特性・X線検出特性により実施した。試作と評価を繰り返して製造方法の確立を目指した。

基板吸収体付 STJ 検出器の有効性、特に高感度であることを実証することを目的として、高エネルギー加速器研究機構放射光施設・BL-11B にて、微量軽元素の X 線吸収分光実験を行った。

4. 研究成果

(1) 素子の試作

AIST の CRAVITY にて STJ 検出器の作成を実施した。続いて NIMS の微細加工プラットフォームにて Si 基板への深溝加工を行った。歩留まりは初回の試作では 7 割で、3 割の素子には断線が見られた。断線の原因は、冷却時のストレスにより深溝加工部分に亀裂が生じ、その亀裂が成長したことであると考えられる。2 回目の試作では亀裂が成長しにくいよう溝の構造を改めた。歩留まりは 9 割まで向上し、深堀加工に起因する断線は見られなかった。

Si 基板に形成する溝は、線幅 20 ミクロン、深さ 350 ミクロンとしている。リソグラフィでは線幅は設計通りであるが、エッチングの際にフォトレジストの後退が起こり、線幅が 35 ミクロンまで広がった。交代の原因は、フォトレジストのベーキング温度が 90 と、標準的なレシピに比べて低く、不十分であることと考えられる。線幅が広がることは吸収体の形状には影響をほとんど与えないものの、検出器の正面から X 線を照射すると、スペクトル上に波高が低い連続的な成分（バックグラウンド）が現れた。バックグラウンドが生じる原因は溝の底で吸収された X 線によるものと推察されるので、バックグラウンドを下げるには溝の幅を狭くすることが重要である。そこで、フォトレジストに比べて後退が少ないと考えられるメタルマスクを

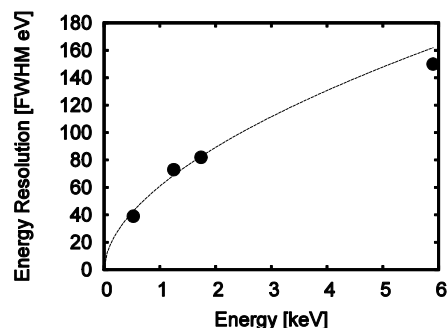


図 2. 試作した検出器のエネルギー分解能。

利用して試作を行った。

メタルマスクを用いた溝加工により、溝の幅の設計値からのずれは 5 ミクロンにまで抑制できた。設計からのずれを小さくするため、フォトレジストをフォトレジストからメタルマスクに切り替えた。線幅の劣化は 5 ミクロン程度にまで抑制することができた。

本研究で提案する構造の検出器の製造は初めての試みであり、上記の知見は世界で初めて得られたものである。

(2) X 線検出特性

吸収体サイズ 100 ミクロン、200 ミクロン、400 ミクロン、1000 ミクロン角の検出素子を試作し、検出器のエネルギー分解能・読み出しノイズを測定した。特に良い分解能が得られた 100 ミクロン角の検出器の測定結果は以下の通りである。

測定したエネルギー分解能を図 2 に示す。X 線(Mn-K α , 5.9keV)に対するエネルギー分解能は最良の素子で 135eV FWHM であった。この分解能は最良の半導体検出器と同等である。またエネルギー分解能の X 線エネルギー依存性は X 線エネルギーの 1/2 乗に比例している。エネルギー分解能とそれを制限する要因の関係は、入射位置により応答が異なる場合はエネルギーの 1 乗に、検出されるキャリア数の揺らぎに依存する場合にはエネルギーの 1/2 乗に、読み出しノイズに依存する場合にはエネルギーの 0 乗に比例する。このことから、試作した検出器のエネルギー分解能は、キャリア数の統計揺らぎに制限されていると考えられる。フォノンのロスを抑える構造を探ることにより、エネルギー分解能が改善すると期待される。

読み出しノイズは 18 eV FWHM であった。従来の超伝導直列接合検出器と比べて倍以上優れており、軟 X 線を高精度で測定可能である。

(3) X 線吸収分光

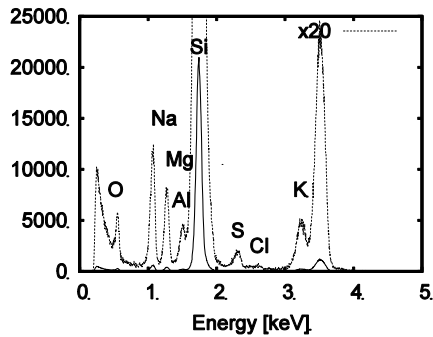


図 3. 試作した検出器で測定したソーダライムガラスの蛍光 X 線スペクトル。

試作した 100 素子アレイを用いて微量軽元素の X 線吸収分光測定を、高エネルギー加速器研究機構・フォトンファクトリー・BL-11B にて実施した。BL-11B では 2-4 keV の軟 X 線を利用できる。このエネルギー領域は従来 STJ 検出器では検出率が低すぎるために、STJ 検出器を用いた X 線吸収分光は行われていない。試料に単色 X 線 (3.6 keV) を入射させ、試料から放射される蛍光 X 線を、試作した検出器を用いて測定した (図 3)。ソーダライムガラスの主成分のシリコン、酸素、ナトリウム、カリウムのほかに、微量元素であるマグネシウム、アルミニウム、硫黄、塩素が検出された。次に同じソーダライム試料に対して蛍光収量法による X 線吸収スペクトルを測定した。図 4 に硫黄の K 吸収端における吸収スペクトルを示す。この試料の硫黄の含有量は 0.1% である。シリコンピクセル吸収体を備えた STJ 検出器を用いることにより、2-4 keV 領域においても微量軽元素の蛍光収量法による X 線吸収分光が実現できることが示された。

これらの結果は雑誌論文 として発表された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

“Development of superconducting tunnel junction X-ray detector with high absorption yields utilizing silicon pixel absorber”, Shigetomo Shiki, Go Fujii, Masahiro Ukibe, Masataka Ohkubo, Journal of Low Temperature Physics, DOI: 10.1007/s10909-016-1537-5

[学会発表](計 7 件)

「深溝加工されたシリコン基板を吸収体とする超伝導トンネル接合 X 線検出器」, 志岐成友, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 03 月 20 日、神奈川県相

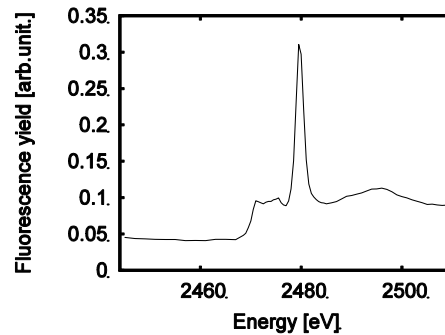


図 4. 試作した検出器で測定したソーダライムガラス試料の S-K 吸収端における X 線吸収スペクトル。

模原市

“Fabrication of superconducting tunnel junction X-ray detector with high absorption yields utilizing silicon pixel absorber”, Shigetomo Shiki, 2nd International Workshop on Superconducting Sensors and Detectors, 2014 年 11 月 07 日、中国(上海)

「Si 吸収体を有する超伝導トンネル接合検出器を用いた keV 領域のイオン計測」, 志岐成友, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 03 月 13 日、神奈川県平塚市

「シリコンピクセル吸収体を有する超伝導トンネル接合検出器の開発と放射光への応用」, 志岐成友, 第 28 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2015 年 01 月 12 日、滋賀県草津市

「シリコンピクセル吸収体を有する超伝導トンネル接合アレイ検出器 (2)」, 志岐成友, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 09 月 20 日、北海道札幌市

「超伝導検出器を用いた蛍光収量法による 2-4 keV の X 線吸収分光」, 志岐成友, 第 17 回 XAFS 討論会、2014 年 09 月 03 日、徳島県徳島市

“Development of superconducting tunnel junction X-ray detector with high absorption yields utilizing silicon pixel absorber”, Shigetomo Shiki, 16th International Workshop on Low Temperature Detectors, 2015 年 07 月 20 日、フランス(グルノーブル)

[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：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

志岐 成友 (SHIKI, Shigetomo)
産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス
研究部門・主任研究員
研究者番号：50342796

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

大久保 雅隆 (OHKUBO, Masataka)
産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス
研究部門・上席イノベーションコーディネーター
研究者番号：60356623

浮辺 雅宏 (UKIBE, Masahiro)
産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス
研究部門・グループ長
研究者番号：00344226