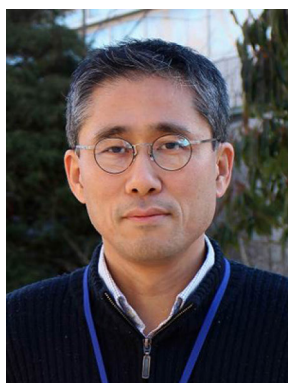


超伝導トンネル接合放射線検出器を用いた先端計測機器 Advanced analytical instruments using superconducting tunnel junction X-ray detectors

産業技術総合研究所 浮辺 雅宏, 藤井 剛, 志岐 成友, 大久保 雅隆



(左から) 浮辺 雅宏, 藤井 剛, 志岐 成友, 大久保 雅隆

1. はじめに

超伝導トンネル接合 (STJ) X 線検出器は、非常に薄い (~1nm) 絶縁物からなるトンネル層を 2 枚の超伝導層で挟んだ構造を持つデバイスである。我々は、トンネル層としてアルミニウム酸化膜 (AlO_x)、超伝導層としてアルミニウム・ニオブ (Nb/Al) の多層膜を用いている。STJ X 線検出器では、1) 検出媒体として用いる超伝導体のバンドギャップがミリ eV オーダーで、半導体のバンドギャップ (eV オーダー) に比べ 1/1000 程度と極めて小さい、2) 信号担体として準粒子 (電子) を用いる、3) 構造上不感層が無いため、

- 1) 理論的に半導体検出器に比べ 20 ~ 30 倍という優れた高エネルギー分解能及び高 P/B 比 (ピーク信号とバックグラウンド信号の強度比)
- 2) μsec オーダーの高速な信号の立ち上がり
- 3) 100eV を切るような低いエネルギーの X 線に対しての高い検出感度

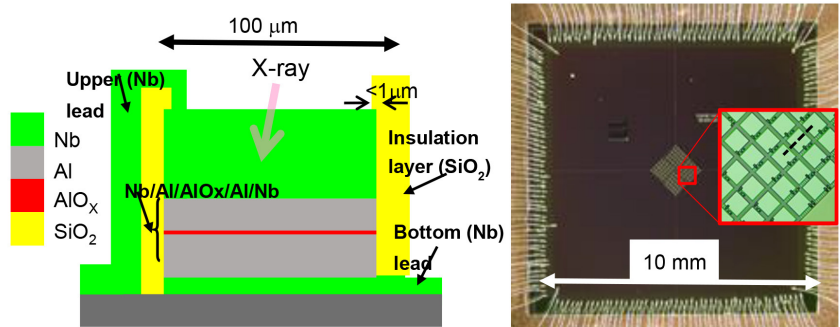
が期待できる。そのため我々は 30 年以上に渡り、STJ X 線検出器の開発を続け、4.1eV@400eV という半導体検出器の 10 倍以上のエネルギー分解能 [1] 及び ~ 10,000 に達する P/B 比を実現し、更に低エネルギー X 線に対する検出能力も実証した。しかし STJ は、その高性能の維持のため、単一素子では高々 100 μm 角程度の有感面積しか

得る事が出来ず、高い分析スループットが求められる実用分析装置での運用に際し障害となっていたため、アレイ化による有感面積の拡大を試み、現時点で我々は、これまでで世界最大規模の 512 素子 STJ アレイ X 線検出器を開発し、~ 5mm² の有感面積を実現した。後述の先端計測機器に搭載されている 100 素子からなる STJ アレイ X 線検出器を図 1 に示す。

また、図 2 に同検出器でこれまでに得られたデータを示す。

図 2 から、STJ X 線検出器が半導体検出器の 10 倍以上の高エネルギー分解能を実現していること。100 素子を 1 つの検出器として用いたアレイ検出器であれば、非常に大量の X 線を検出する必要がある分析手法 (元素マッピング、低濃度元素の分析、粒子線励起 X 線分析 (PIXE) 等) にも充分適用可能であること。更に通常の半導体検出器では検出が極めて困難な低エネルギー X 線も十分にピークとして検出可能である事が分かる。

一方、近年研究が進められている次世代機能性材料 (GaN, SiC 等の省エネルギー半導体や軽量合金、耐熱鋼等の構造材料、全固体リチウムイオン電池で用いられる高性能固体電解質等) の性能向上には、材料中のホウ素 (B)、炭素 (C)、酸素 (O)、窒素 (N) 等の軽元素周辺の原子スケールの局所構造や、Li を含む軽元素自体の材料中での偏在状況をナノスケールで詳細に分析する必要がある。一般的にそのような目的には、励起された目的

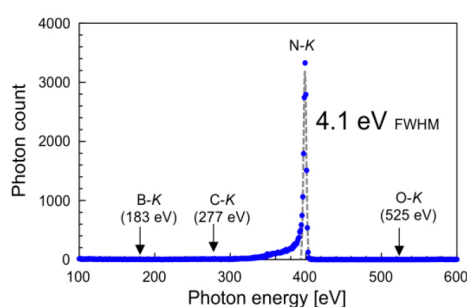


STJ 素子断面図

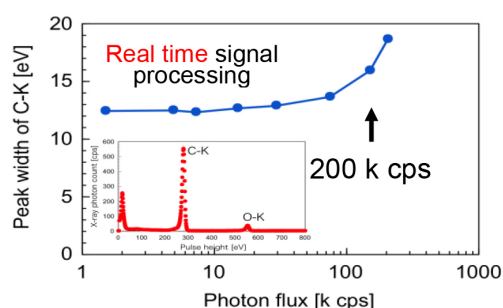
100 素子 STJ X 線検出器全景

(STJ 素子が正方格子状に高密度配置されている。)

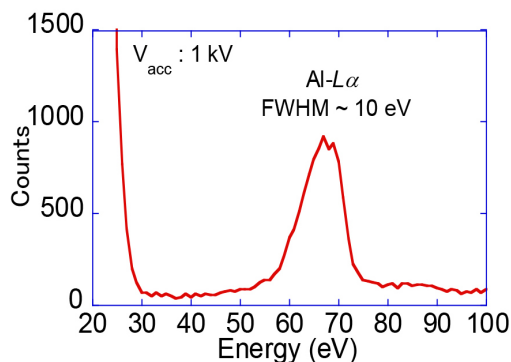
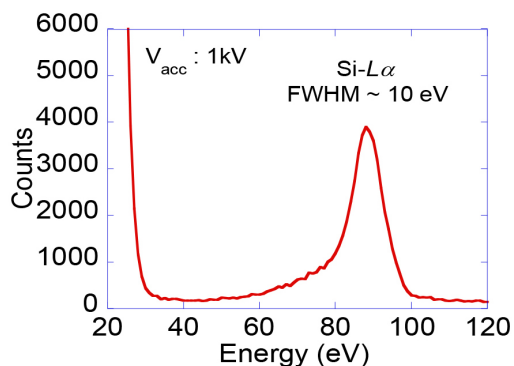
図 1 100 素子 STJ X 線検出器



(a) 単一の STJ 素子で得られた X 線スペクトル (入射 X 線エネルギー: 400 eV)



(b) 100 素子 STJ X 線検出器のエネルギー分解能の計数率依存性



(c) 100 eV 以下の低エネルギーの X 線に対する X 線スペクトル 左: Si-L 線(90 eV)、右: Al-L 線(72 eV)

図 2 STJ X 線検出器のエネルギー分解能、計数率特性、及びエネルギー感度特性

元素からの蛍光 X 線を利用するが、軽元素の場合、放出される蛍光 X 線は、ほぼそのエネルギーが 1 keV 以下の軟 X 線となり、その発生確率(収率)も低いものとなる。そのため、軽元素ドーパントの様にその濃度が極めて小さな場合、既存のシリコンドリフト検出器(SDD)ではエネルギー分解能の点で、結晶分光器を用いる波長分散分光法(WDS)では検出感度の点で不十分であったため、これまで充分な知見を得ることが出来なかった。既述のように STJ アレイ X 線検出器は、図 3 に示すように軟 X 線のような低いエネルギーの X 線に対して既存の SDD の約 10 倍のエネルギー分解能と、WDS の数百倍の検出効

率を同時に実現する。そこで、微量軽元素についての高い分析スループットでの未活用情報取得を可能とするため、我々は 100 素子からなる STJ アレイ X 線検出器(有感面積: 1 mm²)を用いて、これまでに以下の 2 種類の先端計測機器を整備した。

- 1) 超伝導蛍光 X 線検出器付走査型電子顕微鏡(SC-SEM)
- 2) 超伝導蛍光収量 X 線吸収微細構造分析装置(SC-XAFS)

両装置は既に、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」(<https://www.nanonet.go.jp/>) 微細構造解析プラットフォームに参画の産総研先端ナノ計測施設(AIST Nanocharacterization Facility: ANCF (<https://unit.aist>).

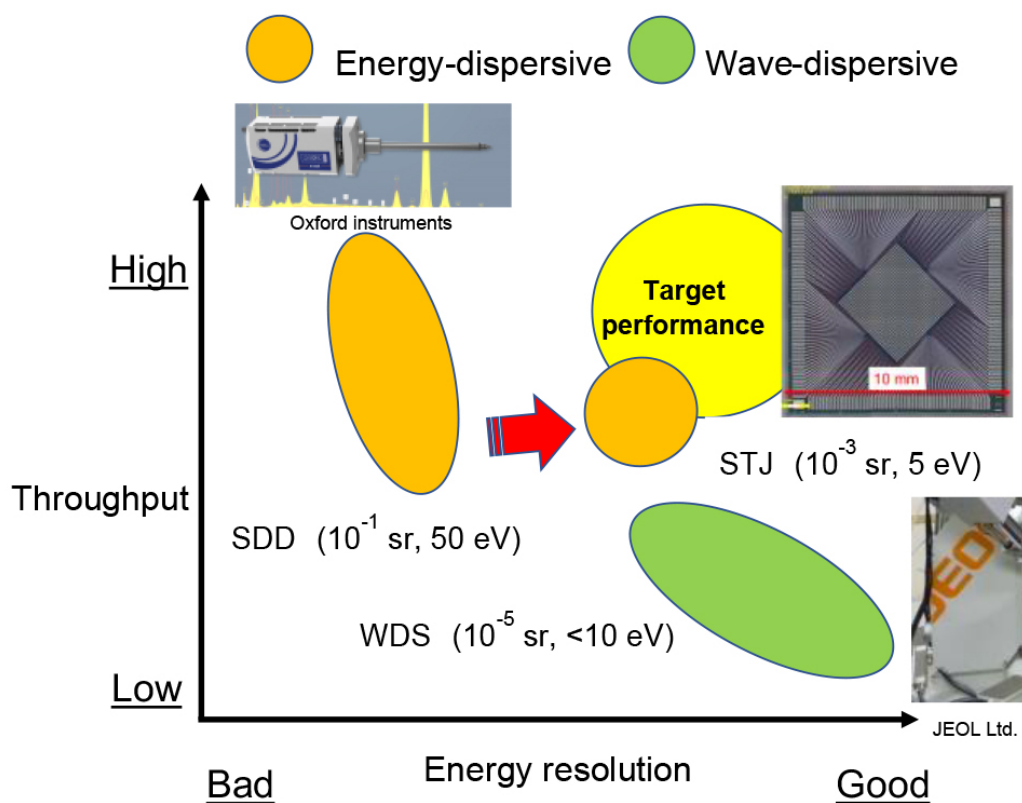


図3 各種軟X線検出器のパフォーマンス比較

go.jp/rima/nanotech/index.html)) に所属の共用装置として公開され、実材料の分析に使用されている。次章では、これら各先端計測機器の概要及びこれまでに得られた測定例について説明する。



2. STJ アレイ X 線検出器を用いた先端計測機器

2.1 超伝導蛍光 X 線検出器付走査型電子顕微鏡 (SC-SEM)

次世代機能性材料の研究開発では、その内部構造と機能の関心の解明が重要だが、多くの場合、内部に nm オーダーの複雑な構造を持つため、微量成分も含めた構成元素の量や 3 次元的な分布を nm スケールで測定する必要がある。それができる分析手法の中でも、低加速電圧 (1 keV 以下) にした走査電子顕微鏡 (SEM) と SDD 等のエネルギー分散型 X 線検出器 (EDX) を組み合わせた装置 (SEM-EDX) を用いる蛍光 X 線分析は、操作性、適用範囲の広さの点で他の分析手法を凌駕し、この手法が実現すれば次世代機能性材料の研究開発に大きく貢献するが、これまでも述べた様に半導体検出器は軟 X 線に対するエネルギー分解能や P/B 比が低く分析時に発生する蛍光 (特性) X 線を明瞭に分離できないため、その実施が非常に困難であった。そこで、高エネルギー分解能かつ高 P/B 比を実

現する STJ アレイ X 線検出器を EDX として SEM に組み合わせた超伝導蛍光 X 線検出器付走査型電子顕微鏡 (SC-SEM) を整備した [2] (図 4)。

本装置では、X 線光学系 (ポリキャピラリー) により試料より発生する特性 X 線を高い効率で STJ アレイ X 線検出器に導くことで、実用的な検出スループットを実現している。また SEM は電子源としてコールドタイプの電界放出電子銃をもつ FE-SEM であり、加速電圧は 0.6 ~ 30 kV、一般的な条件での解像度は 10 nm 程度である。

本分析装置の機能及び他の分析手法との比較を以下に示す。

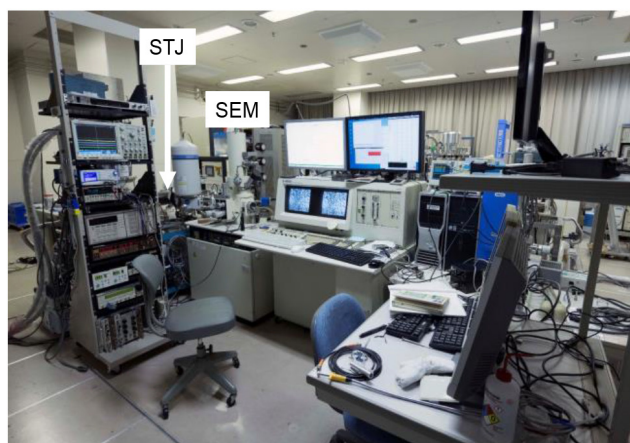


図4 SC-SEM 全体写真

1) 元素同定能力（高エネルギー分解能，高い検出感度）

AlN 膜から発生する $N\text{-}K\alpha$ 線を複数の検出器（STJ アレイ X 線検出器, SDD, WDS）で測定した結果を図 5 に示す。本データから STJ アレイ X 線検出器が WDS と同等，SDD の約 10 倍のエネルギー分解能を実現していることが分かる。この高エネルギー分解能により，SC-SEM は各元素の特性 X 線ピークを明瞭に分離して測定可能である。例えば，BN パウダーの特性 X 線スペクトル（図 6）では B, C, N, O のピークを，また耐熱合金中に存在する粒子状

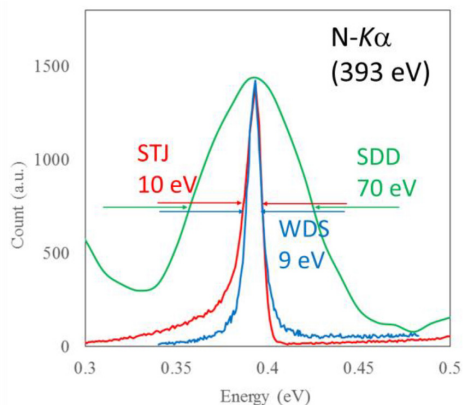


図 5 各検出器で得られた $N\text{-}K\alpha$ 線の X 線ピーク

析出物 (Inclusion) から得られた蛍光 X 線スペクトル（図 7）では，半導体検出器では分離できない Cr と O の特性 X 線が分離出来ていることが分かる。また金属 Li から得られた $\text{Li}\text{-}K\alpha$ 線の X 線ピークを図 8 に示す [3]。本データから SC-SEM が非常に低いエネルギーの X 線を明確にピークとして検出可能であることが分かる。

2) 微量成分分析能力（高 P/B 比）

Mg 濃度が 10^{19} 1/cm^3 （数百 ppm）程度の p-GaN の特

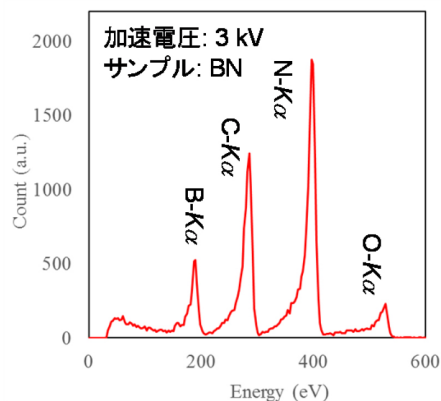


図 6 BN の特性 X 線スペクトル

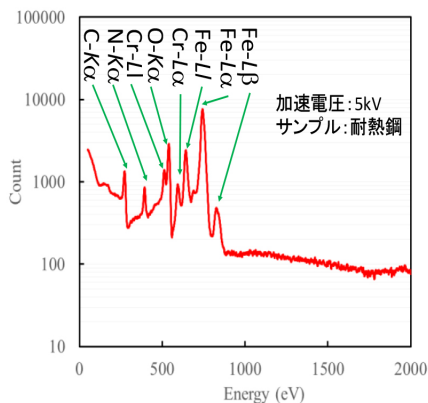


図 7 耐熱鋼の特性 X 線スペクトル

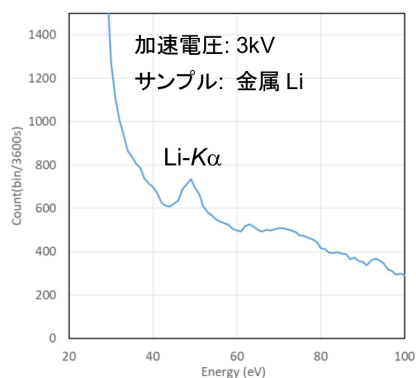


図 8 $\text{Li}\text{-}K\alpha$ 線の X 線ピーク

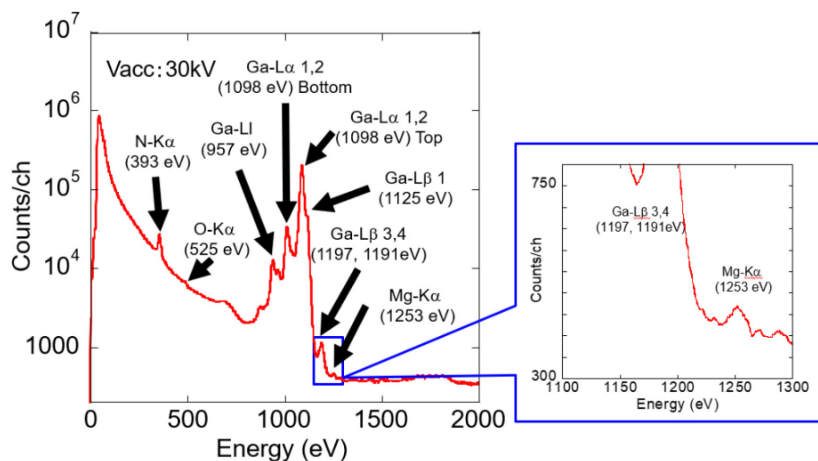


図 9 p-GaN(Mg:~ 10^{19} 1/cm^3) の蛍光 X 線スペクトル

性 X 線スペクトルを図 9 に示す。本スペクトルで分かるように SC-SEM では、STJ アレイ X 線検出器の 10,000 に達する高い P/B 比により、ドーパントである Mg の特性 X 線を直接ピークとして検出可能である。この他 p-SiC 中の Al ドーパント ($5 \times 10^{18} \text{ 1/cm}^3$)、炭素化合物中の窒素ドーパント ($\sim 10^{19} \text{ 1/cm}^3$) 等、100ppm 程度の極めて低濃度な成分からの特性 X 線もピークとして検出可能である事を確認している。

3) マッピング分析能力 (高計数率特性)

SC-SEM では簡易的ではあるが、既に元素マッピングも可能となっている。本機能により 1) で述べた耐熱合金中に存在する粒子状析出物を対象として Cr, O, Fe のマッピング分析を試みたところ、粒子状析出物が主に酸化物で構成されていることが明らかとなった。

4) 他の分析手法とのベンチマーク (WDS 及び XPS)

SC-SEM と軟 X 線を使った分析手法として一般的に使われている WDS 及び XPS を比較した結果を以下に示す。

今後予定している改良が完了後の SC-SEM は、WDS に比べ 1000 倍 (SDD を使った SEM-EDX の 1/10 程度) という圧倒的なスループットの点で WDS よりも優れていると言える。

SC-SEM ではプローブとして使用する電子ビームの特性 (スポット径を数 nm まで絞る事が可能、電子エネルギーを変えることで特性 X 線の最大発生領域の中心深さをサブ μm 以下の精度で制御可能) を生かし、極めて高い空間分解能で元素マッピングが可能である点、また STJ アレイ X 線検出器の高感度性のため、非常に低い濃度の元素も検出可能な点で XPS よりも優れているといえる。

2.2 超伝導蛍光収量 X 線吸収微細構造分析装置 (SC-XAFS)

これまでに述べたように次世代機能性材料の開発で

は、軽元素を含む微量元素周辺の原子スケールの局所構造を調べるためには、材料中の対象元素周辺の原子スケールの局所構造を調べる必要がある。そのための有力な分析手法である蛍光収量 X 線吸収微細構造分析 (FY-XAFS) では、試料に照射する X 線を高強度にすることで対象元素からの蛍光 X 線の発生量を増大させるため、一般的に放射光施設において行われるが、軟 X 線領域を対象とする場合、既存の半導体検出器ではエネルギー分解能の点で各元素からの蛍光 X 線の分離が十分にできなかったため、STJ アレイ X 線検出器を備えた超伝導蛍光収量 X 線吸収微細構造分析装置 (SC-XAFS) を高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設 (KEK・PF) に整備した。(図 10) 本装置が現在使用できるビームラインは BL-11A, BL-11B, BL-16A で、70 – 5000eV の範囲が測定できる。利用可能なビームライン及び可能な測定元素、特徴を表 1 に示す。

これまで、SC-XAFS により n-SiC の N ドーパント ($4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) の X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定に世界で初めて成功した。500 度で N をイオン注入した 4H-SiC 基板とその後熱処理 (アニール) した基板で実際に得られた XANES スペクトル (図 11) と原子構造を元に第 1 原理計算により得られるスペクトルを比較することにより、SiC へのドーピングでは、イオン注入直後から殆どの N が C サイトを置換していることが判明し [4]、アニールにより N の格子位置置換が進むのではなく、アニールに

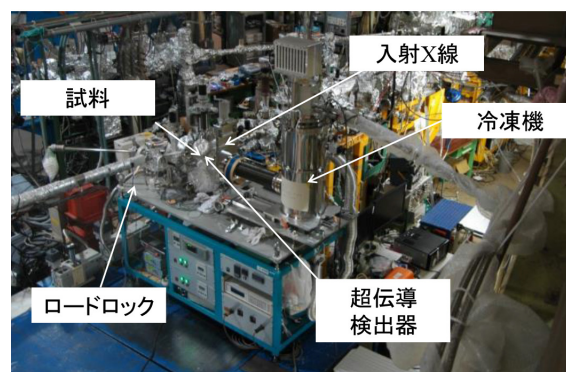


図 10 SC-XAFS 全体写真

WDS との比較		
	SC-SEM(EDX)	WDS
エネルギー分解能 (eV)	< 10 eV	< 10 eV
スループット	1000(理想的構成の場合)	1

XPS との比較		
	SC-SEM(EDX)	XPS
エネルギー分解能(eV)	4 eV@ 400 eV	~ 1eV@ 140 eV
元素のマッピングでの空間分解能	< 10 nm	数 μm
分析可能な深さ	~ μm	数 nm
検出可能な最小元素濃度	< 100 ppm	~ 1%

表 1 SC-XAFS が利用可能なビームラインスペック

ビームライン	エネルギー範囲 (eV)	磁石タイプ	対象元素	特徴
11A	70-1900	ベンディング	B-Al	安定
11B	1750-5000	ベンディング	Si-K	安定
13A	60-1600	アンジュレーター	Ki-Mg	UHV 対応、炭素吸収端の測定可能.
16A	250-1500	アンジュレーター	N-Mg	可変偏光 (XMCD)

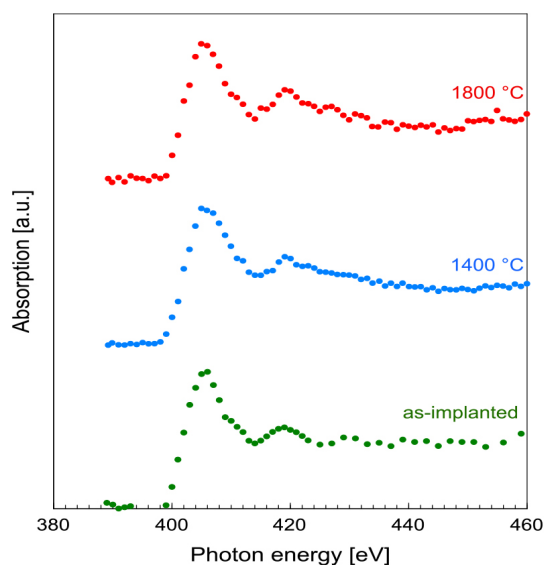


図 11 n-SiC 中の N の XANES スペクトル

よる n-SiC の活性化は、むしろ欠陥回復が原因であることを示唆することとなった。



3. 今後の展開

これまでに述べた性能を生かし SC-SEM, SC-XAFS を用いて、既に企業を含む多くのユーザーの試料の分析を実施した。特に SC-SEM は、公開開始後まだ 2 年程度であるが、

近年急速に利用者を増やしつつある。しかし、両計測機器の更なる性能向上による実用性の向上を目指し、我々は、アレイ数の増大及び、STJ 素子の層構造の改良による STJ アレイ X 線検出器の更なる有感面積の拡大及びエネルギー分解能の向上に取り組む予定である。更には、SC-SEM, SC-XAFS に加えて現在構築を進めている、超伝導蛍光 X 線検出器付き粒子線励起 X 線分析装置(SC-PIXE)を完成させ、微量軽元素の今以上の高感度分析を実現したい。



謝辞

本研究の一部は、内閣府 戦略的イノベーション創造プログラム 革新的構造材料 ユニット D66 (SIP-IMASM) の一環として実施しました。



参考文献

- [1] M. Ukibe et al., J. Low Temp. Phys. 184, 200 (2016)
- [2] G. Fujii et al., X-ray spectrometry 46, 325. (2017)
- [3] M. Ukibe et al., Microscopy and Microanalysis 24, 1036.(2018)
- [4] M. Ohkubo et. al., Sci. Rep., 2, pp.00831-1 - 00831-5 (2012).

(産業技術総合研究所 浮辺 雅宏)



【お問い合わせ】

微細構造解析プラットフォーム

産業技術総合研究所

☎ 029-861-5300

E-mail ancf-contact-ml@aist.go.jp

ホームページ

<https://unit.aist.go.jp/rima/nanotech/>