

# 論文の内容の要旨

## 論文題目

### A Development of a High-Energy-Resolution X-ray Spectrometer System Towards Microanalysis of Astromaterials

(地球外物質の精密分析をめざした高分解能X線分光システムの開発)

氏 名 林 佑

## 1. 研究の背景と目的

太陽系形成を調査する一つの方法に地球外物質の太陽系初期の情報を調べる方法がある。地球外物質の多くはナノスケールでの構造を持ち、そこに存在する元素とその量を正確に把握することで太陽系初期における進化の情報を引き出すことが可能となる。例えば、地球外物質の中には珪酸塩と呼ばれるケイ素や酸素、金属(鉄やマグネシウム)からなる鉱物が存在し、太陽系進化を調べる上で鉱物中の構造上に含まれる元素の定量分析は、その鉱物の化学進化を解明する重要なパラメータとなる。走査透過型電子顕微鏡(STEM)とエネルギー分散型分光器(EDS)を組み合わせた分析システムは地球外物質を分析する上で重要な基盤ツールの一つである。STEMは高い空間分解能を用いたナノスケールでの組成分析と、EDSを用いた特性X線から試料の元素マッピングを、さらにX線スペクトルの特性X線の強度から定量分析をも可能にする。しかしながら、EDS分析で使われるX線検出器は半導体検出器(SDD)が主流であり、高い計数率(20 kcps)や広いエネルギー帯域(< 15 keV)を持つ一方で、エネルギー分解能は高々約120 eVで複数の近接する特性X線を分離できない、さらに線スペクトルに対してバックグラウンドとなる連続X線の推定が困難となる。これは、定量分析に大きな不定性をもたらす。これは、

超伝導遷移端を温度計として用いる超伝導遷移端(TES)型X線マイクロカロリメータは、熱雑音の低い極低温(~100 mK)で動作させ、理論的なエネルギー分解能は 5.9 keVのX線に対して半値幅(FWHM)で2 eVを切るX線分光器である。優れたエネルギー分解能だけでなく、SDDと同様のエネルギー帯域、検出効率が期待でき、次世代のSTEM-EDSシステムにおいて最も有望なX線検出器である。我々はSTEM-EDS分析装置としてTESの搭載を目指したプロジェクトを立ち上げ、2013年より開発を行ってきた。このプロジェクトでは検出器へ10 eV以下のエネルギー分解能と、ほぼ全元素の特性X線を観測可能な0.5-15 keVのX線帯域、十分な統計を得ることが可能な5 kcps以上の計数率が要求される。

本論文では、TESマイクロカロリメータアレイを用いたSTEM用の高エネルギー分解能EDSシステムの開発を行い、検出器だけでなく、検出器の実装、STEM-EDSとしての校正および分析法を含めた分光器システムとしての開発を行ない、それを地球外物質分析へ応用した場合の性能を評価した。

## 2. TES型カロリメータの開発

STEM-TES-EDSの要求を満たす検出器の開発のために、我々は8 × 8の64画素TESマイクロカロリメータを設計・製作、試験・評価を行なった。設計ではTESのジオメトリやTESの転移温度、熱容量、熱伝導度などのパラメータの最適化を行い、一素子あたりの計数率の増大とエネルギー分解能、およびエネルギー帯域を同時に満たす設計を行う必要があった。冷凍機の制約から64画素を5.2 mm角チップの3 mm角内に敷き詰め(図1上)、最大計数率とエネルギー分解能、エネルギー帯域のトレードオフを行い、STEM-TES-EDSの要求を満たす設計とした。この設計をもとに、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)技術を用いて全ての製作工程をin-houseで行なった。

製作において当初は4  $\mu$ mの厚いX線吸収体の製作工程で、高い歩留まりを実現できなかったが、幾多の試行錯誤から新たなフォトレジスト<sup>1</sup>を導入することで問題の解決に至った。製作したTESチップ(図1上)から1素子の性能を確認する実験を、実験室の低計数率環境下で行い、4.8 eVのエネルギー分解能を得ることに成功した。またX線パルス立ち下がり時間が70  $\mu$ sであることを確認し、1素子あたりの最大計数率を300 cpsと従来の2倍以上の計数率を可能とした。

## 3. 実装技術の開発

64素子のTESカロリメータの読み出しには64個の超伝導量子干渉計(SQUID)アレイ増幅器(SAA)を用いる。配線など接続端子とコンポーネントの数は素子数に比例して増える。極低温と室温を結ぶ配線の本数は約500本以上にも及び、さらにTESとSAA、SAAと低温コネクタをワイヤーボンディングで電気的に接続しようとする、その数は約1200本にもなる。これを人の手で全て実装することは困難を極める。STEMのできるだけ近くに検出器を搭載するために、特殊な構造の検出器ステージが必要である(図2右)。この特殊な構造上に、この数のコンポーネントと配線を収めることは難しく、さらに、自動ワイヤーボンダーを用いることも不可能である。そのため、実装技術のブレイクスルーが必須である。バイアスの共通化などによる配線の削減や過去に開発された三次元超伝導配線技術を用いて超伝導配線の省スペース化を実現した。この技術を用いて開発した検出器ステージに、各コンポーネントの実装を行った。実装段階での課題であるワイヤーボンディングの本数を削減するために、超伝導体である半田ペーストを用いた超伝導フリップチップボンディング技術を導入した。これにより、ワイヤーボンディングの本数を約80 %削減可能である。しかし、開発中の試験でこの技術が低温で非常に歩留まりが劣化しやすいことを発見し、改善が必要であった。我々は簡易的な熱シミュレーションから低温で

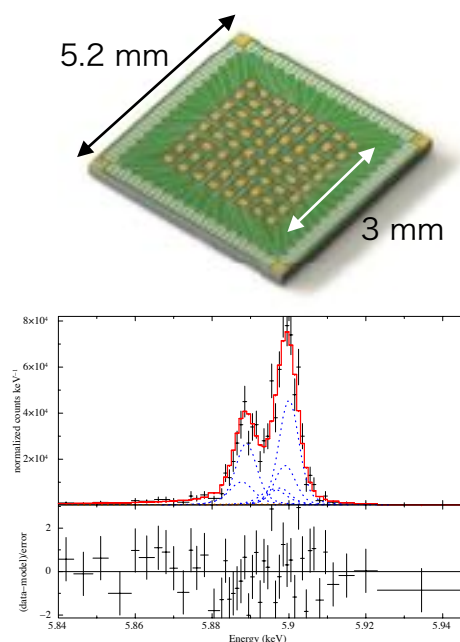


図1：in-houseで製作した64素子TES型X線マイクロカロリメータチップ(上)とそれによるMn K $\alpha$ 線スペクトル(5.9 keV)の例(下)。LS couplingによる約10eV離れた微細構造線が分離している。この時の分解能は半値幅 = 4.89 eV。

<sup>1</sup> フォトリソグラフィにおいてフォトマスクとして用いる物資。

各コンポーネントの材質毎の線膨張係数の違いが歩留まり劣化の原因であることを突き止め、新たな実装技術であるサファイア基板を用いて改善を試み実際に実装を行なった(図2)。残念ながら、超伝導フリップチップ技術に未解決な問題が残っており、64画素全てを動作させることはできなかったが、TESを動作させ、性能試験を実施することはできた。

## 4. STEM-TES-EDSの動作試験

これまでに開発したTESカロリメータと各コンポーネントを実装した低温ステージをSTEM-EDSの冷凍機に組み込み、STEM-TES-EDSシステムとして総合的な試験を行なった。100 mKでSAAとTESの動作を確認したところ、正常に動作を確認できた素子の数はそれぞれ、34素子と19素子であった<sup>2</sup>。動作しない素子はあるものの19素子のTESアレイの動作に成功し

た。動作不良の主な原因は、フリップチップボンディング時にSAAチップ上で配線の短絡が発生しているためである。その原因は調査中である。

正常に動作した19素子を用いて、STEM上での性能評価試験を行なった。STEMのサンプルにはAlの薄膜を用いた。STEM側のビームの電流密度を変えてTESへのカウントレートを調整し、Al  $K\alpha$  ラインでのエネルギー分解能の係数率依存性を調べた結果、4.5 kcpsでは10 eV以下を達成できた。残念ながら5 kcpsでは11 eVとなってしまった。今後、19よりも多くの素子を動作させることができれば、20 kcpsで10 eV以下の分解能も達成可能である。なお 2 kcps 以上では、X線パルスのパイルアップを避けるため、X線パルスの波形処理に用いるデータ長を通常の1 msから250  $\mu$ s、150  $\mu$ sと短くした、これにより分解能は悪くなっている。TESの応答速度を約70  $\mu$ sまで速くしたことで、250  $\mu$ sの波形処理でも10 eV以下のエネルギー分解能が達成された。

## 5. 定量分析の解析手法の研究

珪酸塩の基本的な構造を持ったカンラン石の標準サンプルに対してSTEM-TES-EDS分析した。そのエネルギースペクトルには、従来のSDDでは検出、あるいは、分離できなかった、Cu  $L\alpha$  線、Mg  $K\beta$  線、Si  $K\beta$  線が明確に見え、また、連続X線にはサンプル自身の自己吸収である、マグネシウムやシリコンの吸収エッジも確認された(図3)。この結果はTESを使った分光法が新たな研究分野を切り開く可能性を有することを示唆する。

この得られたスペクトルを定量的に解析するために、TESカロリメータで得られたエネルギースペクトルから、検出器による輝線の広がり(エネルギー分解能)や低エネルギー側のテールといった非ガウシ

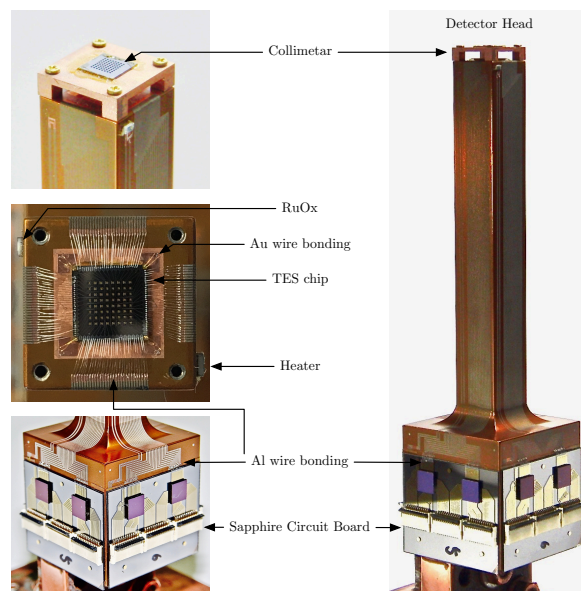


図2：開発した検出器ヘッド(右)と、搭載コンポーネントの実装の様子(左)。左上：検出器直上に設置されたX線コリメータ。左中：TES型X線マイクロリメータ。左下：SAAとコネクタを搭載したドータボード。TESからの超伝導3次元配線もみえる。

<sup>2</sup> SAAが動作していないとその先のTESの動作は確認できないので、動作確認数は必ずSAAの方が大きい。

ラン的な確率応答を含んだResponse matrix (=pulse height re-distribution function)とSTEMでX線が発生してTESで検出されるまでの検出効率(eficiency function)を含む応答関数(reponse function)の構築を行なった。なお、eficiency functionには、X線窓、光遮断窓の透過率と検出器のX線吸収効率が考慮した。応答関数のパラメータの中で実験的に決定する必要のあるものは、カンラン石のスペクトルを用いて決定した。この応答関数を用いて、カンラン石の標準試料のスペクトル解析を行い、多くのSTEMの定量分析で用いられる校正デー

タであるK因子を決定した。このK因子を用いて、SiO<sub>2</sub>の薄膜の定量分析を行なった結果、SiO<sub>2</sub>の酸素とケイ素の比率に対して統計的誤差内で真値に矛盾しない結果を得ることができた。

さらに我々は従来のSDDを用いたEDSとTES-EDS分析における酸素とケイ素の存在比率の測定の系統的誤差の違いをモンテカルロシミュレーションを用いて調べた。SDDのシミュレーションにはカンラン石の定量分析を行なった際の最適推定モデルを用いてエネルギー分解能120 eVをとって行なった。SDDでは連続X線と特性X線の輝線分離が難しいため、材料分析で広く使われるトップハットフィルター法を用いて、連続X線を除去した。この方法では、酸素とケイ素の存在比率に対して、10%の系統誤差を持つことがわかった。一方でTESで得たスペクトルでは連続X線の正確なスペクトル形状についてあらかじめ知識がない場合でも、線スペクトルの近傍のスペクトルを用いることで、理想的な環境で系統的誤差が1%未満で酸素とケイ素の比率を決定できることを示した。

本論文では次世代のSTEM-TES-EDSシステムの根幹である検出器と極低温増幅器を含む検出器ヘッドを開発し、さらには、STEM-TES-EDSを用いた定量分析の方法を研究した。地球外物質の分析で重要になると考えられる珪酸塩について、TES EDSによって、従来のSDD EDSでは見えなかった微細構造が見えてくること、またO/Si比の決定において、その系統誤差を、従来に比べて一桁程度小さい、1%未満にできることを示した。この分析システムにより、地球外物質の研究に対して大きな研究結果を期待できるだけでなく、広範囲な材料分析に有用であると期待される。

本装置は、まだ64画素中19画素しか動いておらず、64画素を同時に動かすことが急務である。これによって、3倍以上の時間効率で分析を実施することができるようになり、本研究で開発したような次世代のSTEM-TEM-EDSシステムを用いた本格的な地球外物質分析が始まることが期待される。

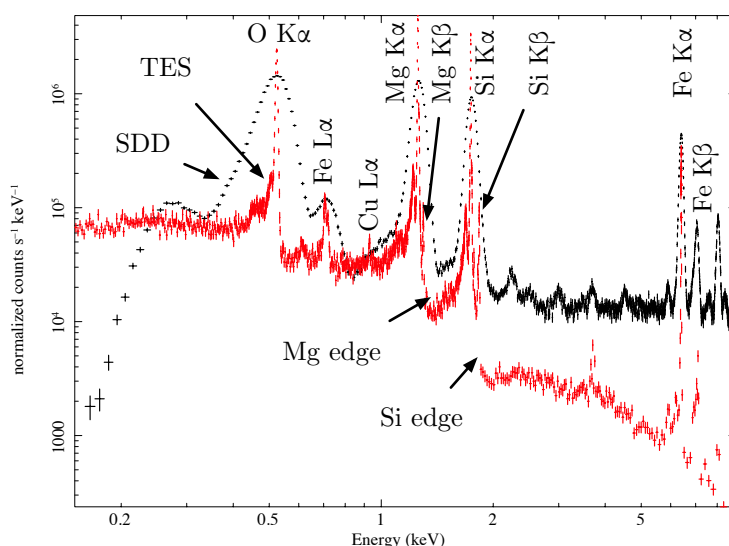


図3：OlivineサンプルのSTEM分析時にSDD(黒)とTES(赤)で得られたX線スペクトル。SDDでは分離できないMg KβとSi Kβ、SDDでは見えないCu Lα線とMgとSiの吸収エッジ構造を、TESのスペクトルでは見ることができる。