

1999. 2

ISSN 0011-846X

電総研ニュース

<http://www.etl.go.jp/publication-j/news-j.html>

1999年2月 589号

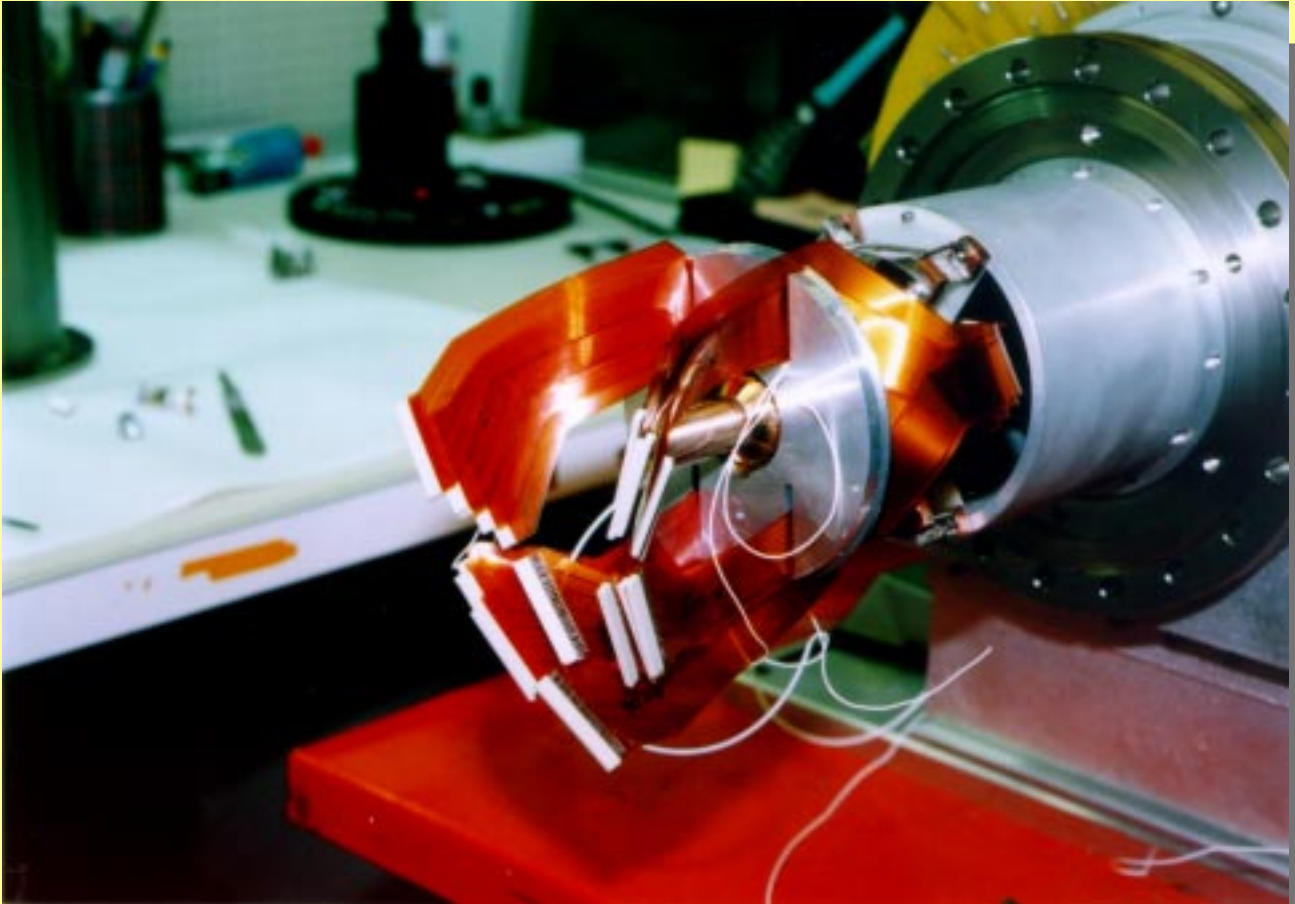


写真 ゲルマニウム 100 ピクセルアレイ検出器（高密度配線用カプトンワイヤー）

- 積層型有機薄膜光学素子の高速熱レンズ効果
- ゲルマニウム 100 ピクセルアレイ検出器の開発に成功
- その他

積層型有機薄膜光学素子の高速熱レンズ効果

FAST THERMAL LENSING EFFECT OF MULTILAYERED ORGANIC THIN FILM PHOTOELEMENT

NEDO 提案公募研究員 (現 ; 復旦大学) 陳 国荣^{*1}、大日精化工業 (株) 田中教雄^{*2}
日本ビクター (株) 上野一郎^{*3}、計量研究所 三戸章裕^{*4}
超分子部 有機ナノパーティクル素子ラボ 平賀 隆^{*5}

NEDO, **Guorong Chen**^{*1}, Dainichiseika Color & Chemicals Manufacturing Co., Ltd. **Norio Tanaka**^{*2}
Victor Company of Japan, Limited, **Ichiro Ueno**^{*3}, National Research Laboratory of Metrology, **Akihiro Mito**^{*4}
Organic Nano-Particle Devices Lab. **Takashi Hiraga**^{*5}
e-mail: grchen@fudan.ac.cn^{*1}, ntanaka@mb.infoweb.ne.jp^{*2}, ichiro@krhm.jvc-victor.co.jp^{*3}, mito@nrlm.go.jp^{*4},
hiraga@etl.go.jp^{*5}

An all-optical modulator with fast response around 100 nsec has been developed by using organic compounds based on the thermal lensing effect. Stacking structure of photo-absorption layer composed of dye-dispersed polymer film combined with lens formation layer of polymer film could achieve the fast response. A signal light of 780 nm was switched by a gating light of 633 nm laser beam, both of which were focused on the thin film with coaxial configuration.

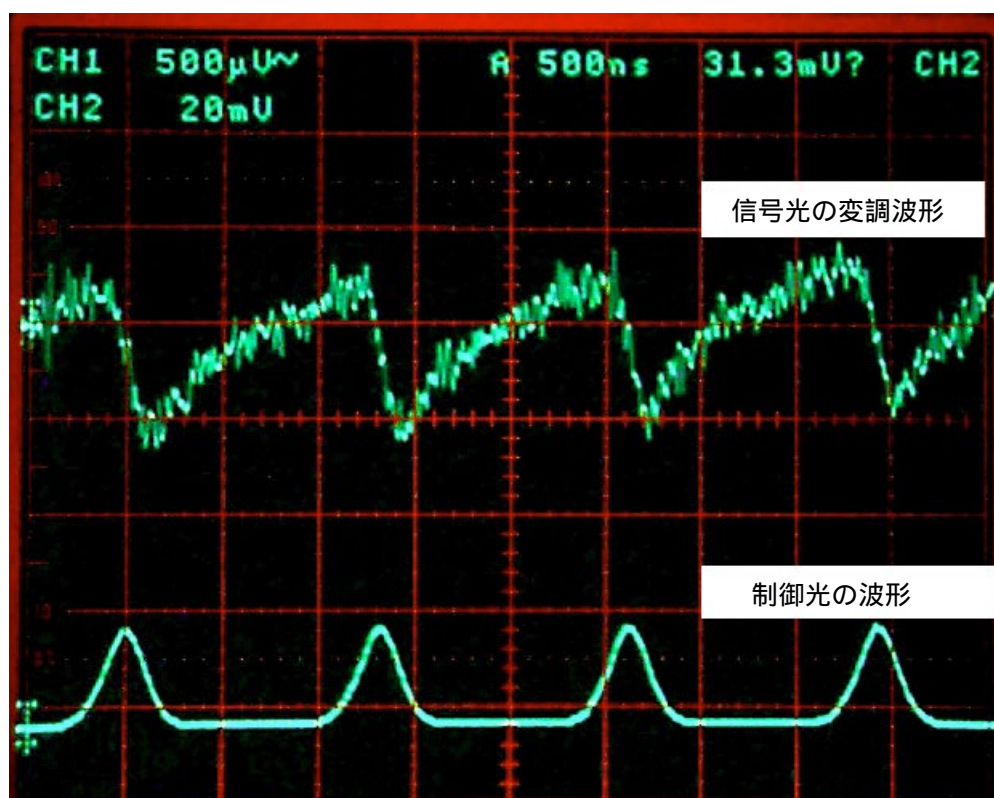


写真 1 制御光(パルス幅125ns)に応じた熱レンズ効果によって変調された信号光

1. はじめに

電総研ニュース 569号において、「サブマイクロ秒の有機光制御素子を目指して」との題で開発状況の報告をした。この有機薄膜光学素子は制御光(633nm)により信号光(780nm)の変調を行うもので、制御光と信号光を同軸・同焦点入射させることが特徴であり、動作原理は制御光の吸収により過渡的に形成される熱レンズにより信号光が屈折されることによる。当時(1997年6月)は光応答の変化量は大きかったものの得られていた周波数特性はkHzオーダーであり、通信応用には数桁の素子特性改善が必

要であった。薄膜を形成する材料の探索、素子構造の最適化、および光学系の改善によって、約100ナノ秒の高速応答が達成されたので報告する〔写真1〕

本研究により開発された光素子は、制御光(ゲート光)により直接的に信号光のON/OFFを可能にするものであり、信号光を電気信号に変換して電気回路を用いてON/OFFを行う既存の素子とは異なる。応用としては、Fiber to the home (FTTH)の普及に不可欠な基幹ファイバ光と家庭内で使われる近赤外光を変換するための光変調器や、光増幅器を構成するための基礎部品として製品化され得るものであり、来るべき情報化社会を支える基盤光技術の1つとして今後の発展が望まれる。

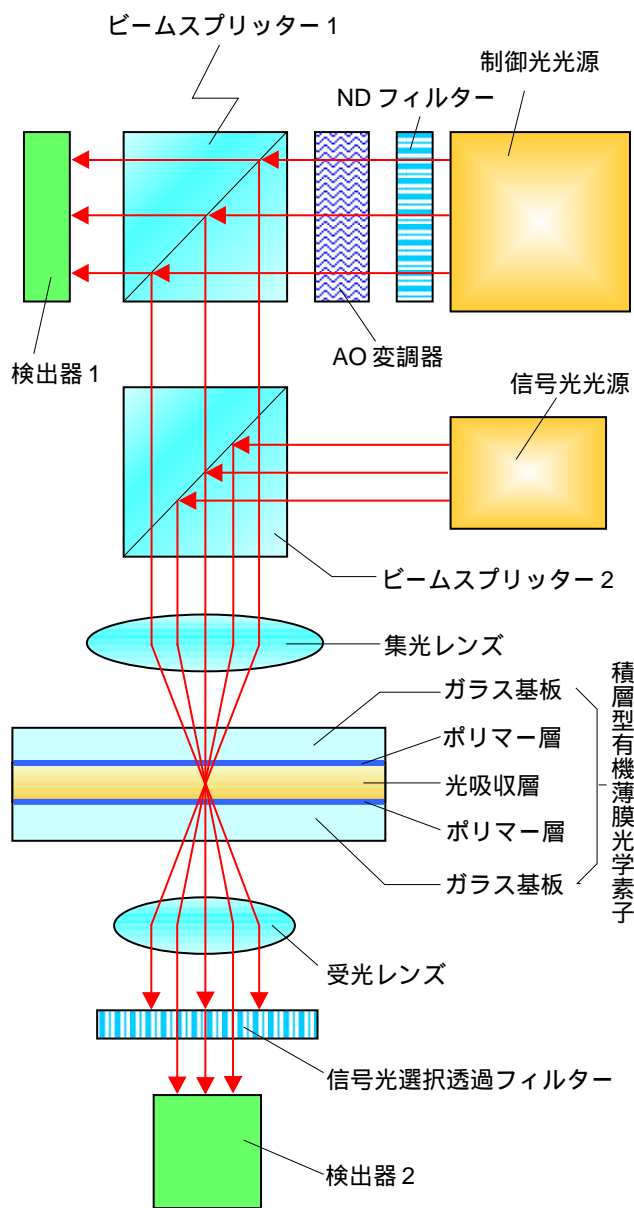


図1 光応答測定光学系

2. 光応答測定光学系

装置の基本構成は先に報告した通りである。図1に光学系の概略図を示す。薄膜光学素子に熱レンズを形成させる制御光光源としては発振波長633nmのHe-Neレーザ（ビーム半径1mm）を用い、AO光変調器で光強度変調を行った。He-Neレーザパワーは、集光レンズの手前で2～10mWである。熱レンズ効果によって変調される信号光の光源としては、発振波長780nmの半導体レーザを、ビーム半径4mmの平行光線になるようビーム成型して用いた。制御光および信号光を共通の集光レンズで収束させて薄膜光学素子へ照射し、かつ、制御光および信号光の各々のビームウエストが薄膜光学素子中において互いに重なり合うように、制御光および信号光の光路をそれぞれ配置し、更に、信号光のビームウエスト断面が、制御光のビームウエスト断面を越えないように制御光および信号光のビームの形状、ビーム半径および収束状態をそれぞれ設定した〔図2〕。このようにすることによって、制御光ビームウエスト位置における光吸収によって形成された熱レンズ効果を効率良く検出・利用することが可能になる。

薄膜光学素子を通じた光は受光レンズで収束され、検出器2に入射される。検出器の前には信号光選択透過

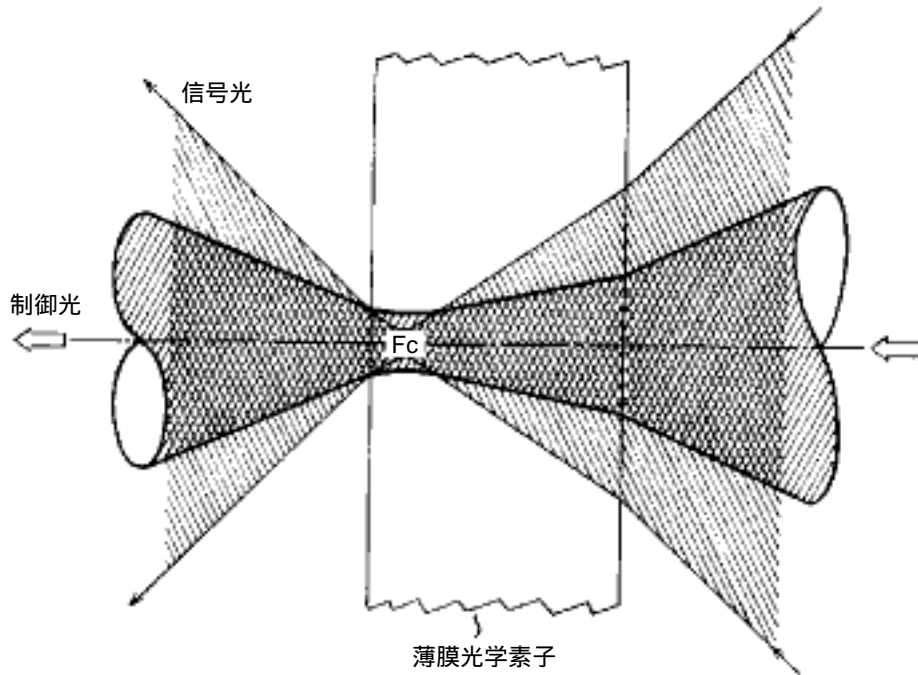


図2 収束された制御光および信号光のビームウエストの配置

フィルターを設け、制御光をカットし信号光のみ受光可能とした。受光レンズの開口数を集光レンズの開口数よりも小さくし、素子を通過した光束の中心部分のみを受光することによって、熱レンズ効果を用いた変調を効率良く行うことができる。

従来の装置では集光レンズの有効開口を十分に活かしていなかった。そこで、制御光および信号光の位置調節精度を高めた後、制御光のビーム半径をエクスパンドし、信号光のビーム断面よりも小さくならない範囲でビームウエストサイズを最小化し、制御光の光吸収によって形成される熱レンズの形成効率および利用効率を最適化した。

また、本研究では、薄膜光学素子の光吸収層の厚さを $1\mu\text{m}$ 未満まで薄膜化することを試みている。このような薄膜光学素子の所定の位置において制御光および信号光のビームウエストを一致させるため、光学系に対する素子の位置を $0.01\mu\text{m}$ の精度で微調整できるように装置を改造した。

3. 薄膜光学素子の改良

従来、以下の3種類の薄膜素子を用いていた。

- 1) 色素凝集体をポリマー中に分散させ、ホットプレス法で作成した薄膜（膜厚約 $100\mu\text{m}$ ）。
- 2) 色素を溶解した溶液を真空中直接噴霧法により作

成した薄膜 [電総研ニュース 560号]

- 3) 色素を溶解した溶液を入れた液膜セル（膜厚約 $100\mu\text{m}$ ）。

各々の場合について材料の探索と素子構造の最適化を進めた。

有機色素として、初期の検討ではポリメチン色素やトリアリールメタン系色素を用いたが、現在では耐熱性および耐光性の点で最も優れるものとしてフタロシアニン誘導体を用いている（特開平10-90734）。ポリマーとしては、当初、ポリメタクリル酸エステル系のものを用いていたが、現在では耐熱性を重視し、ビスフェノール系ポリカーボネイト（PC）を採用している。因みに真空ホットプレス法の際のPC加工温度は200ないし250である。

ホットプレス法で作成した薄膜光学素子の構造は、

ガラス基板 / 色素凝集体分散ポリマー層（膜厚約 $100\mu\text{m}$ ） / ガラス基板

である。ここで、各部材が担っている機能を分離してみると、

- ・ ガラス基板は形成された熱レンズ領域からの熱の放散、および、素子の構造支持、
- ・ 色素凝集体分散ポリマー層は光吸収、および、熱

レンズの形成、を分担していると考えられる。そこで、(1) 熱伝導率の高い基板材料検討、(2) 色素凝集体分散ポリマー層の薄膜化、(3) 光吸収層と熱レンズ形成層の機能分離を計った積層型薄膜光学素子の検討、を各々行った。なお、ホットプレス法を用いた場合、色素凝集体分散ポリマー層膜厚の下限は $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度である。これより薄く、厚さ $1 \mu\text{m}$ までの色素凝集体分散ポリマー層は真空中直接噴霧法で作成した。更に薄く、 100 ないし 200nm の色素凝集体分散ポリマー層はスピコート法で塗工した薄膜を高真空下徹底的に脱気処理して作成した。また、昇華性のあるフタロシアニン誘導体については通常の真空蒸着法によって、 100 ないし 200nm の色素凝集体の単独膜を得た。因みに、 $1 \mu\text{m}$ を越える膜厚の色素凝集体分散ポリマー層をスピコート法で作成すると、真空脱気処理しても膜中から揮発成分を完全には除去できず、制御光の収束照射によって発泡し、分解してしまう。

検討結果の要点は以下の通りである。

- (1) 硬質ガラス [300K における熱伝導率 $1.10 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$] よりも数十倍熱伝導率の高いサファイアガラス [同 $46 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$] を用いたところ、期待に反して光応答特性は悪化した。これはサファイア表面と有機ポリマーとの界面の「ヌレ」が極度に悪く、ミクロないしナノスケールでは事実上、密着していないためであると推定される。
- (2) 色素凝集体分散ポリマー層の膜厚を $100 \mu\text{m}$ から

$10 \mu\text{m}$ 程度まで薄くしても、光応答の大きさおよび速度は $100 \mu\text{m}$ の場合と大差ない。色素凝集体分散ポリマー層の膜厚を更に薄くしていくと光応答の大きさは徐々に小さくなり実質的に消滅した。有効な熱レンズの形成には、ポリマー層のような、ガラス基板よりも熱伝導率の低い物質からなる、ある程度の厚さを有する「熱レンズ形成層」の存在が必須であると推測される。

(3) 次に示す構成 (A) および (B) の積層型有機薄膜光学素子において、約 100ns オーダーの光応答信号を観察することができた。なお、以下で「光吸収層」とは色素凝集体分散ポリマー層または色素凝集体の単独膜である。

(A) ガラス基板 / 光吸収層 (膜厚例、 200nm) / ポリマー層 (膜厚例、 $20 \mu\text{m}$) / ガラス基板。

(B) ガラス基板 / ポリマー層 (膜厚例、 100nm ないし $20 \mu\text{m}$) / 光吸収層 (膜厚例、 200nm) / ポリマー層 (膜厚例、 $20 \mu\text{m}$) / ガラス基板。

色素を溶解した溶液を入れた液膜セルの膜厚を変える実験を、膜厚 100 、 50 、および $25 \mu\text{m}$ について行ったが、光応答の大きさおよび速度に顕著な差異は認められなかった。フタロシアニン誘導体の溶解性の関係で、光学濃度を下げずに液膜厚を小さくするには限界がある。そこで、上記の知見を元に、(C) に示すような構成の液膜セルを用いたところ、液体媒

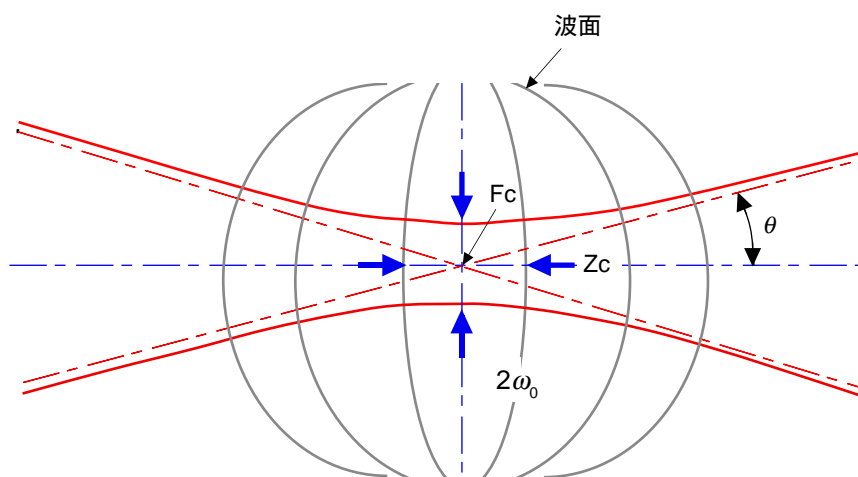


図3 . 収束ガウスビームのビームウエスト直径 $2\omega_0$ および共焦点距離 Z_c

体としてエタノールを用いた場合について、制御光パワー2mW、デューティー比1:1で500kHz(ON、OFFとも1 μ s)の高速応答を観察することができた。高沸点液体を用いて制御光パワーを高めることで、一層の高速応答が期待できる。

(C) 石英ガラス/フタロシアニン誘導体蒸着膜(膜厚、200nm)/液体媒体(膜厚25 μ m)/石英ガラス

4. 積層型薄膜光学素子の最適構造

[ビームウエスト直径の計算]

以下、進行方向ビーム断面の電場の振幅分布、すなわち光束のエネルギー分布がガウス分布となっているガウスビームの場合について考察する。

ガウスビームを、集光レンズなどで、開き角 2θ で収束させたときの焦点 F_c 近傍における光線束および波面の様子を図3に示す。ここで、波長 λ のガウスビームの直径 $2\omega_0$ が最小になる位置を「ビームウエスト」という。以下、ビームウエスト直径を $2\omega_0$ で表すものとする。光の回折作用のため、 $2\omega_0$ はゼロにはならず、有限の値を持つ。なお、ビーム半径 ω や ω_0 の定義は、ガウスビームのビーム中心部分のエネルギーを基準として、エネルギーが $1/e^2$ (e は自然対数の底)になる位置をビーム中心から測ったときの距離である。いうまでもなく、ビームウエストの中心において、光子密度は最も高い。

ガウスビームの場合、ビームウエストから充分に遠方でのビーム広がり角 θ は波長 λ およびビームウエスト半径 ω_0 と、次の式(1)で関係付けられる。

$$\pi \cdot \theta \cdot \omega_0 = \lambda \quad \dots (1)$$

ここで、 π は円周率である。

「ビームウエストから充分に遠方」という条件を満たす場合に限りこの式を用いて、集光レンズに入射するビーム半径 ω 、集光レンズの開口数および焦点距離から、集光レンズで集光されたビームウエスト半径 ω_0 を計算することができる。

更に一般的に、有効開口半径 a 、焦点距離 f および開口数 NA の集光レンズで、ビーム半径 ω の平行ガウスビーム(波長 λ)を屈折率 n の媒体中において収束させた場合のビームウエスト直径 $2\omega_0$ は、次の式(2)で表すことができる。

$$2\omega_0 = k\lambda/NA = k(\lambda/n)(f/a) \quad \dots (2)$$

ここで、係数 k は代数的に解くことができないため、レンズ結像面での光強度分布についての数値解析計算を行うことによって決定することができる。

集光レンズに入射するビーム半径 ω と集光レンズの有効開口半径 a の比率を変えて、数値解析計算を行うと、式(2)の係数 k の値は以下のように求まる。

$$a/\omega = 1 \text{ のとき } k = 0.92$$

$$a/\omega = 2 \text{ のとき } k = 1.3$$

$$a/\omega = 3 \text{ のとき } k = 1.9$$

$$a/\omega = 4 \text{ のとき } k = 3$$

すなわち、集光レンズの有効開口半径 a よりもビーム半径 ω が小さければ小さい程、ビームウエスト半径 ω_0 は大きくなる。

例えば、集光レンズとして開口数0.65、有効開口半径4mmのレンズを用い、波長780nmの信号光を空気中($n=1$)で収束したとき、集光レンズに入射するビーム半径 ω が4mmであれば a/ω は約1で、ビームウエストの半径 ω_0 は0.55 μ m、 ω が1mmであれば a/ω は約4で ω_0 は1.8 μ mと計算される。同様にして波長633nmの制御光を収束したとき、ビーム半径 ω が4mmであれば a/ω は約1で、ビームウエストの半径 ω_0 は0.45 μ m、 ω が1mmであれば a/ω は約4で ω_0 は1.5 μ mと計算される。

この計算例から明らかなように、集光レンズの焦点近傍の光子密度が最も高い領域、すなわちビームウエストにおける光ビームの断面積を最小にするには、集光レンズが受光可能な最大限まで、ビーム径を拡大(ビームエキスパンド)すれば良い。また、集光レンズへ入射するビーム径が同一の場合、光の波長が短い程、ビームウエスト径は小さくなることも判る。

[共焦点距離 Z_c の計算]

図3に示すように、ガウスビームの場合、凸レンズなどの収束手段で収束された光束のビームウエスト近傍、すなわち、焦点 F_c を挟んで共焦点距離 Z_c の区間においては、収束ビームはほぼ平行光と見なすことができ、屈折率 n の媒体中における共焦点距離 Z_c は、円周率 π 、ビームウエスト半径 ω_0 および波長 λ を用いた式(3)で表すことができる。

$$Z_c = n\pi\omega_0^2/\lambda \quad \dots (3)$$

式(3)の ω_0 に式(2)を代入すると、式(4)式(5)が得られる。

$$Z_c = (\pi/4)n\lambda(k/NA)^2 \quad \dots (4)$$

$$Z_c = (\pi/4)(\lambda/n)k^2(f/a)^2 \quad \dots (5)$$

例えば、集光レンズとして開口数0.65、有効開口半径4mmのレンズを用い、波長780nmの信号光を空気中($n=1$)で収束したとき、集光レンズに入射するビーム半径 ω が4mmであれば a/ω は約1で、ビームウエストの半径 ω_0 は $0.55\mu\text{m}$ 、共焦点距離 Z_c は $1.23\mu\text{m}$ 、 ω が1mmであれば a/ω は約4で ω_0 は $1.8\mu\text{m}$ 、共焦点距離 Z_c は $13.1\mu\text{m}$ と計算される。同様にして波長633nmの制御光を収束したとき、ビーム半径 ω が4mmであれば a/ω は約1で、ビームウエストの半径 ω_0 は $0.45\mu\text{m}$ 、共焦点距離 Z_c は $0.996\mu\text{m}$ 、 ω が1mmであれば a/ω は約4で ω_0 は $1.5\mu\text{m}$ 、共焦点距離 Z_c は $10.6\mu\text{m}$ と計算される。

[光吸収層の最適膜厚]

光吸収層中の色素濃度および光吸収層の膜厚を変えて試料を作製し、光学濃度一定で膜厚の異なる複数の積層型薄膜光学素子について実験した結果、上記のようにして計算される共焦点距離 Z_c の2倍を光吸収層の膜厚の上限としたとき、光応答速度が充分高速になることが判った。

光吸収層の膜厚の下限については、光応答が検知できる限りにおいて、薄ければ薄いほど好ましい。

5. まとめ

有機薄膜光学素子を用いて高速熱レンズ効果達成するための要件を次に示す。

- (1) レーザ光照射に対して高耐久性の色素および高耐熱性ポリマーを使用。
- (2) 光吸収層およびポリマー層などから揮発成分を徹底的に除去して素子を作製。
- (3) 光吸収層、熱伝導層および熱レンズ形成層、と機能分離した積層型素子構造の採用。
- (4) 光吸収層膜厚の最適化を目指して可能な限り薄膜化。
- (5) 信号光のビームウエスト断面が制御光のビームウエスト断面を越えない範囲において、制御光をできるだけビームエクスパンドして回折限界まで収束。
- (6) 光吸収層中において信号光および制御光のビームウエスト位置を精密に整合。

6. 今後の課題

積層型有機薄膜光学素子を用いることで、熱レンズ効果による光変調をサブマイクロ秒の領域まで高速化することができた。この素子の実用化に向けて、変調度の拡大およびS/N比の向上、更に一層の耐久性向上を図って行きたい。

7. おわりに

本研究は、官民連帯共同研究(工業技術院)によるものである。物質工学工業技術研究所、計量研究所、大日精化工業(株)(株)ケーサイエンス、(株)フジキンとの共同研究により、電子技術総合研究所、計量研究所、大日精化工業(株)および日本ビクター(株)において行われた。

ゲルマニウム 100 ピクセルアレイ検出器の開発に成功

- 世界初のモノリシック半導体 X 線検出器 -

Development of Ge 100-pixel array detector: World's first monolithic solid-state X-ray detector

電子基礎部表面物性ラボ 大柳宏之

Physical Science Division, Exotic Surface Physics Lab. H. Oyanagi

e-mail: oyanagi@etl.go.jp

EURISYS MESURES. C. FONNE, D. GUTKNECHT, P. DRESSLER, R. HENCK, M-O. LAMPERT

In order to fully utilize high brilliance X-rays available from insertion devices at ultra-low emittance synchrotron radiation facilities, a fast X-ray detector with a high energy resolution is required. In particular, for fluorescence X-ray absorption spectroscopy which is a powerful local probe, a high-density multi-element solid-state detector is essential. For achieving highest packing ratio with a high energy resolution, we have developed a novel detector system; a monolithic Ge 100-pixel array detector (PAD), has been developed and tested. In a monolithic approach, the highest packing ratio (88%) has been achieved, a dramatic improvement over a previous value (57%) in an assembled Ge array detector. In this design, each element is 10 mm thick and has an effective area of 22 mm². Characteristics of pixels were found to be extremely homogenous within 2%. An observed energy resolution is 212 eV at 5.9 keV with a shaping time of 8 microsec. For a high count-rate use, a total count rate as much as 20 MHz is achieved with a 40% degradation of an energy resolution. A new data processing using a listing method is proposed, which allows versatile timing-experiments.

1. はじめに

X線吸収スペクトル^{注1}は内殻励起の終状態効果として物質の電子状態や原子配列を調べる分光法である。最近、格子振動に比べてはるかに早い時間スケール(10⁻¹⁵sec)で局所構造を調べられる点に着目することにより、従来の手法では得ることのできなかった

局所格子の歪みや再配列が明らかになってきた。局所かつ動的な格子のふるまいを詳細に調べると物性の根幹にたどりつくことが多い。電総研ニュースでとりあげた光融解現象(572号)や高温超伝導体におけるストライプ^{注2}などがその例である。これらの例では放射光を光源とし蛍光検出法と呼ばれる高感

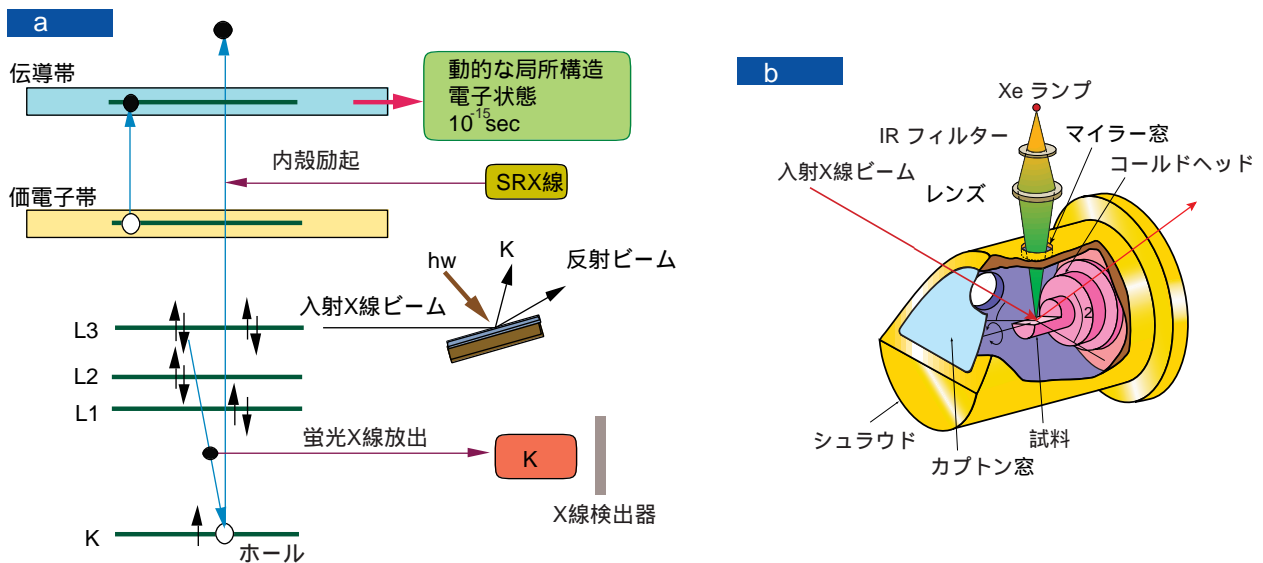


図1 蛍光X線吸収スペクトルの原理、内殻エネルギー準位とX線励起(a)、放射光を光源とした光照射下での実験配置(b)

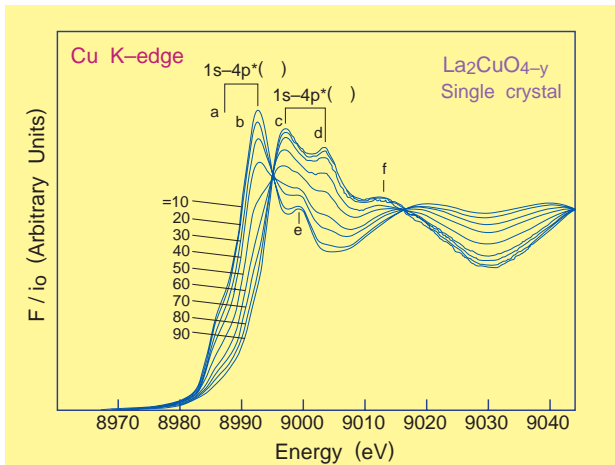


図2 La_2CuO_4 単結晶の偏光依存X線吸収スペクトル、横軸は光子エネルギー、縦軸は蛍光X線収量

度な計測法が用いられた。図1 aに原理を模式的に示す蛍光検出法では内殻励起により生じた空孔が基底状態に戻る時に放出される蛍光X線の強度を励起X線のエネルギーの関数として、高エネルギー分解能の半導体検出器(SSD)で測定する。

実際の実験では図1 bに示すような配置で放射光から得られる単色の高輝度X線ビームを試料に照射し放出される蛍光X線を計測する^{注3}。この図では低温で光照射をしながら蛍光X線を計測することにより励起状態の局所構造を調べるポンプ・プローブX線分光の配置を示した。蛍光検出法は高感度なX線分光測定ができることが特徴であるが、感度や時間分解能は励起に用いるX線ビームの光束と(エネルギー分解能も考慮した)X線検出器の効率で決まる。しかしながらX線検出器の高効率化は過去10年で7桁

という飛躍的な光源の高輝度化に対応できていない。放射光励起の蛍光X線を利用した実験においては検出器の高効率化が緊急なかつ重要な技術課題であった。そこで我々はモノリシック方式により検出素子を高集積化することによって世界最高密度のピクセルアレイ検出器の開発を試みた(図5に外観を示す)。目標とする100素子半導体検出器の研究開発は放射光励起による蛍光X線を利用する研究者の悲願ともいべき困難な技術課題で、これまで複数の研究グループが挑戦しいずれも不成功に終わっている。その理由は結晶として用いるゲルマニウム結晶の表面処理、FETおよび前置増幅器の高密度配置および配線技術の困難さにあった。本研究では研究開発期間の大半をこれらの要素技術に取り組むことにより世界で初めてゲルマニウムピクセルアレイ検出器の開発に成功した。

2. 開発の背景

図2に蛍光検出によるX線吸収スペクトルの例としてペロブスカイト酸化物である La_2CuO_4 単結晶(正方晶)の偏光依存Cu K-吸収スペクトルを示す。 θ は入射X線ビームと結晶のc軸とのなす角度を示すが、この図から明らかなようにab面とそれに垂直なc軸方向に強い異方性がみられる。この結晶はTSFZ法により成長した2mm角程度の単結晶であるが、微小な単結晶でも偏光依存X線吸収スペクトルが蛍光検出法の適用で可能になった。この方法は我々によって後に高温超伝導体における格子変調の研究に応用され、ストライプの研究に本領を發揮することになるが、実用的なレベル(より微小な1mm角以下の単結

注1 X線吸収スペクトル(XAFS)

試料に照射されるX線のエネルギーが内殻の結合エネルギーを越えた所で、光電子が球面波として放出され、まわりの原子によって散乱を起こす。散乱波が直接出て行く波と干渉することにより、光電子放出の遷移確率(吸収係数や蛍光X線収率に比例)に吸収端近傍の鋭い構造(XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure)とそれ以後のゆっくりと振動する領域(EXAFS: Extended X-Ray Absorption Fine Structure)が観測される。前者は散乱原子の配置の対称性や電子状態に関する情報を、後者は励起原子のまわりの原子の動径分布(結合距離、配位数など)を与える。

注2 ストライプ

局所的な格子歪みをもったドメインと通常ドメインが交互に規則正しく整列することにより形成される縞状の変調構造をいう。局所格子の他、電荷やスピンの整列が報告されている。多くの高温超伝導体に転移温度より高温側で観測される局所格子の歪みは (π, π) 方向に変調構造をつくるのがX線吸収スペクトルにより明らかになった。

注3 蛍光検出法

希薄な試料や薄膜の吸収スペクトル測定では、注目する原子の吸収が他成分原子や基板の吸収に埋もれてしまうため、通常用いられる透過法は使えない。内殻励起後に正孔が基底状態に戻る際、内殻準位と正孔間のエネルギー差として放出される蛍光X線の収量が吸収係数に比例することを利用すれば希薄な系への適用が可能になる。また入射X線を微小角で試料に入射させて表面付近を選択的に励起すれば表面感度が上がる。各国の放射光施設で金属蛋白や金属酵素等の生体物質や触媒、不純物等の微量成分および薄膜の局所構造研究に広く応用されている。

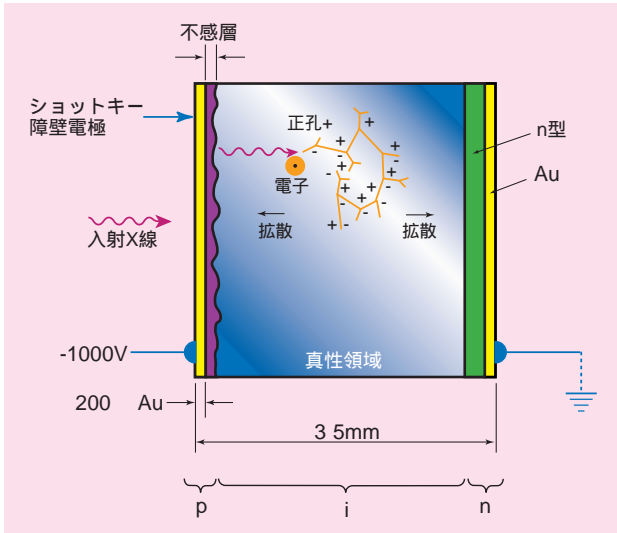


図3 半導体検出器の原理

晶への適用)には検出器の高効率化が望まれた。また計数効率が時間分解能を左右するポンプ・プローブX線分光には検出器の高効率化が必要不可欠であった。蛍光X線検出器に要求される条件は、特定の内殻に着目して特性X線強度を調べられるように、励起X線ビームの弾性・非弾性散乱や他の特性X線から分離できるエネルギー分解能を持つことと計数率である。この目的には半導体検出器を用いるのが現実的であるが、アナログ増幅器の不感時間のためにエネルギー分解能と応答特性は相反する特性で両立でき

ない。そこで半導体素子を複数個組み合わせて充填配置する多素子検出器の開発が各国で競って行われてきた。当所はすでに高密度の多素子検出器を開発してきた。1985年にエネルギー分解能では劣るが計数率の高いNaI検出器アレイ(素子数15)、1995年に超高真空対応のSi(Li)SSDアレイ(素子数7)、1998年には高純度GeSSDアレイ(素子数19)を開発した。これらの検出器はいずれも独立した素子を接近させて配置する独立型アレイで充填率は最も高いGeSSDアレイでも57%であった。

ここで紹介するピクセルアレイ検出器はより高密度の配置を実現するためにひとつの単結晶に素子(ピクセル)を露光技術により集積したモノリシック型のSSDアレイ検出器である。本研究は平成6年度から「原子カク罗斯オーバー研究」の一環として5年で行われた。この研究の最終的な目標は素子のピクセルアレイ検出器を開発して第3世代蓄積リングのアンジュレータ放射光を光源に用いて高感度X線吸収スペクトルによる動的な局所構造の研究手法を確立することであるが、そのためには検出器のデータを高速に処理するデジタル信号処理システムを並行して開発する必要があり、現在は時系列デジタルデータのリステイングし計算機によりオフラインであたかもリアルタイム処理を行う新しいデータ処理システムの研究開発を進めている。

3. 半導体検出器の原理

図3に半導体検出器の測定原理を模式的に示す。半導体検出器は簡単にいえば逆バイアスされたダイオードである。中央部の真正領域をはさんでp型層とn型層が向き合っている。逆バイアスされると真正領域からキャリアが移動して空乏層が生じる。空乏層にフォトンが入射すると入射エネルギーに比例して生成される電子正孔対は電荷パルスとして計測されるが、エネルギーに対するピークプロファイルの幅はエネルギー分解能により決まる。エネルギー分解能はさらに入射フォトン吸収して電子正孔対をつくるエネルギー ε の統計分布による幅と電氣的ノイズによる寄与からなる。このうち前者は ε とフォトンのエネルギーの平方根に比例するからバンドギャップの小

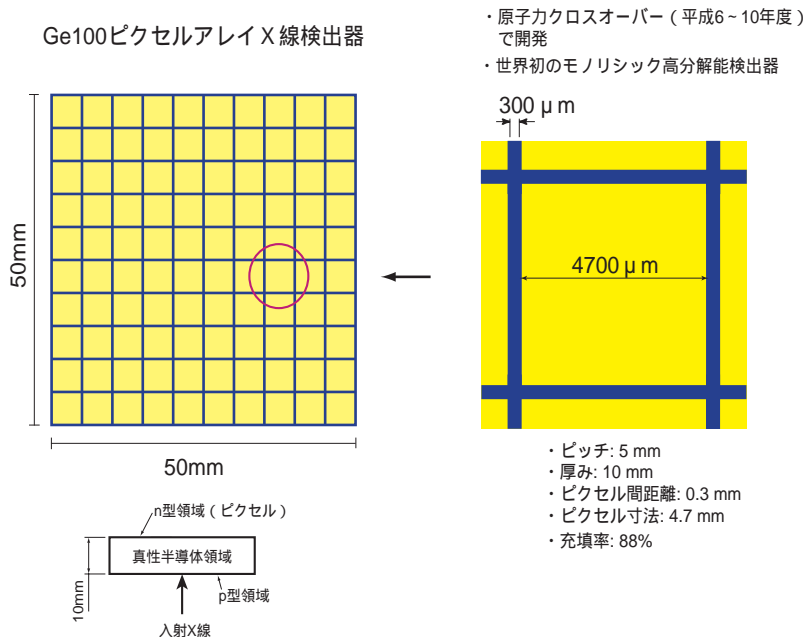


図4 ピクセルの配置

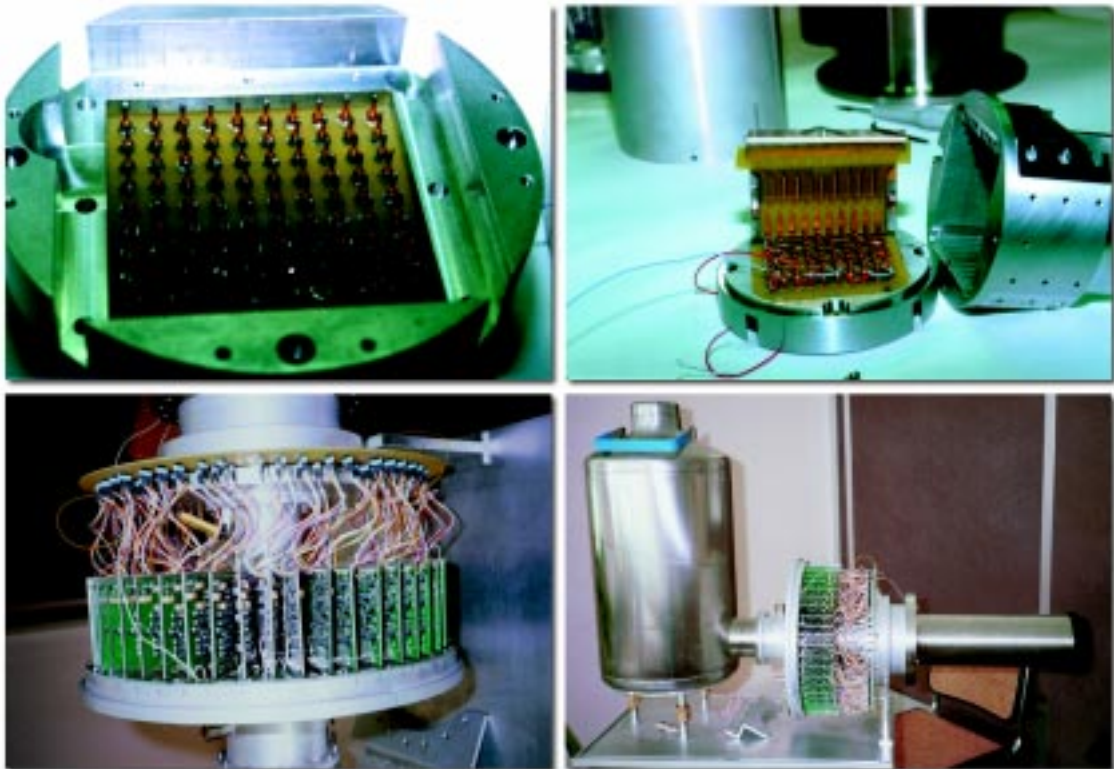


図5 ゲルマニウム100ピクセルアレイ検出器の写真
 コンタクトピン（左上）
 FETモジュール（右上）
 円筒状にマウントされた前置増幅器モジュール（左下）
 完成したピクセルアレイ検出器（右下）

さいゲルマニウムがシリコンよりも有利である。またX線の波長が短くなると質量吸収係数の大きいゲルマニウムがより多くのフォトンを吸収するため高いエネルギー領域での高効率測定にも都合が良い。この図では空乏層の厚みは3-5mmとなっているが、フォトンエネルギーが100keVまでの広い領域をカバーするためにゲルマニウムの厚みを10mmとした。

電氣的ノイズは主にFETノイズと抵抗とマイクロフォニックな寄与(熱雑音ノイズ)からなるが、このうち重要なものは前者である。その大きさはFET自身とピクセルの静電容量の和に比例するために双方の静電容量を極小にすることが設計方針である。後者は温度を下げることで効果的であるため、ピクセル自身の他、直後に接続されるFETも液体窒素により冷却される。

4. ピクセルアレイの最適化

図4にピクセルアレイの構造を模式的に示す。全体はピクセルが10列づつ碁盤の目のように配列している。主な仕様は次のとおりである。ピクセルの寸

法と配置は(ピクセル間の距離を増やすことによって減少する)ピクセル間の静電容量と逆に低下する充填率の妥協点をみいだすことに他ならない。実際にはパターニングおよび配線の技術的問題も考慮してエネルギー分解能をシミュレーションすることにより最適化を試みた。

主な仕様

- ・ピクセルの集積方式: モノリシック方式
- ・ピクセル寸法: 4.7 mm × 4.7 mm
- ・ピクセルの種類: 純Ge
- ・ピクセルの厚み: 10 mm
- ・前置増幅器(FET): PSC941 (Penta FET)
- ・ピクセル間隔: 300 ミクロン
- ・エネルギー分解能: 210 eV (5.9 keV)

図5にピクセルアレイ検出器の各部の写を示す。ピクセルは50×50×10mmの高純度Ge結晶に加工されコンタクトピン(左上)に接続される。コンタクトピンの裏側には10チャンネル分を1枚のボードに配置し

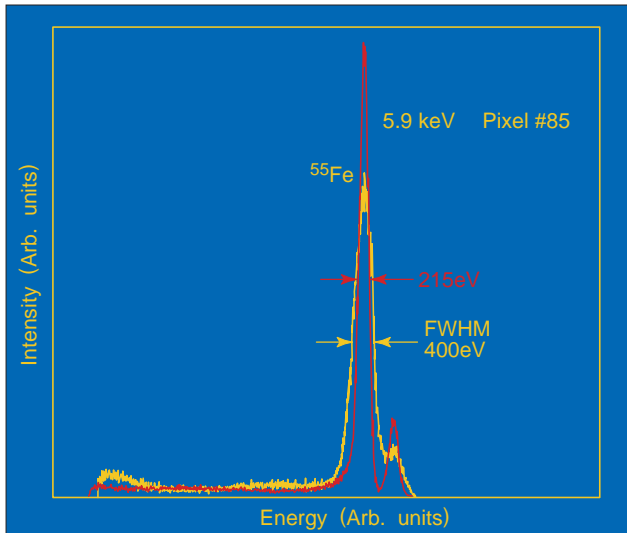


図6 ^{55}Fe のエネルギースペクトル(表面処理の改良前後のデータを重ねてプロット)

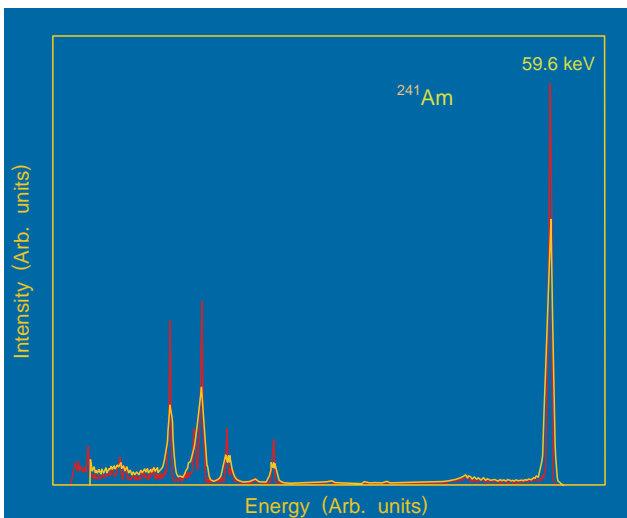


図7 ^{241}Am のエネルギースペクトル(表面処理の改良前後のデータを重ねてプロット)

たモジュール(右上)がマウントされる。FET部と結晶は液体窒素により冷却される。FET出力は前置増幅器によって波形整形されるが、アナログ回路で発熱が大きく高密度集積が困難なため、独立の回路を設計して円筒状にマウントした(左下)。ピクセルごとのタイミング出力およびエネルギー出力を外部に配線することは困難な技術課題のひとつであった。カプトンフィルムに金属をパターン蒸着したフレキシブルワイヤー(表紙写真)によってワイヤーの伝導による熱の出入りをおさえて外部に信号出力を取り出すことに成功した。

5. エネルギー分解能とノイズ

部分をピクセルアレイ検出器のエネルギー分解能を最適化するために、高計数率領域でエネルギー分解能を決めるノイズのシミュレーションを行った。検出器のFETノイズはFETとピクセル双方の静電容量に依存するため、隣り合ったピクセル間のキャパシタンスとピクセルとアース間の静電容量をおさえる必要があるが、これらを大きくすると充填率が低下してしまう。ピクセルの寸法ならびにピッチを変化させた場合のノイズをシミュレーションによって算出し、最適化を行った。その結果、ピクセル間の距離を5mm、ピクセル寸法を300ミクロンにして4.7mmとすることによって、理論的にはエネルギー分解能210eV(5.9keV)が可能であるとの見通しを得た。光子を吸収して電子正孔対が生成された時には局在しているが電場によって電子と正孔は広がりながら電極に移動していく。5.9keVのX線ではもともとの電荷の広がりはおよそ1ミクロン以下であるが拡散の過程で広がりが増大する。電荷の拡散を電場に沿った方向とそれに垂直な方向での微分方程式で表現し、新たな電荷の生成や再結合を無視すると正孔のドリフト移動度は $240\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ で電荷の広がり80ミクロンと見積れる。しかしピクセル間に入射した光子による電荷はひとつのピクセルの電極で集められず隣り合ったふたつのピクセルにわたるので、数%の光子はエネルギーが低い領域にバックグラウンドを増大させる。ピクセルに平行に均一なビームが入射したとしてこの分の寄与を見積もると低エネルギー側の信号対雑音(S/B)比は90となるが、実際には40であった。入射ビームをコリメートしてピクセルのみに入射させた結果、450まで増大した。ピクセル間入射イベントはパイルアップと同様にタイミング出力とコインシデンスをとることにより除去することができる。そのための回路については最後のセクションでふれる。

全100ピクセルを配置して放射線同位元素によりエネルギー分解能を評価した。図6、7に同位体(^{55}Fe , 5.9keV)および(^{241}Am , 59.6keV)を用いて測定されたピクセル#85のエネルギースペクトルを示す。点線は初期のデータで表面処理が不完全なためピークの半値幅から見積ったエネルギー分解能は400eV(5.9keV)で当初目標の1/2である。原因はゲルマニウムの酸化膜がシリコンに比べて弱いことによる表面処理の問題である。ピクセルアレイ検出器の開発期間は5年間であったが、最初の4年間はシミュ

レーション、FET モジュールおよび前置増幅器の設計、配線技術などの要素技術の開発にあてた。5年目に結晶を加工してピクセルアレイをつくりデユワー部に組み込んで性能を評価する段階にこぎつけたが、結晶の表面処理の条件を変えてはエネルギー分解能を測定するというルーチンワークを半年程続けたが図6、7に示すように得られたエネルギー分解能は最高でも400eV(5.9keV)で目標を満足する値は得られなかった。このため一時は結晶をシリコンに変更することも検討したがシリコンピクセルの厚みはイオン注入による方法を用いても2mmが限界で高エネルギー領域の効率が悪くなる。長期間に渡る試行錯誤が続いた後にゲルマニウムの表面処理の条件をみいだした結果、図6、7に示す高エネルギー分解能のデータが得られた。

6. 応用分野 (インパクト)

F (Fano 因子)=0.15、FETの静電容量とノイズレベルをそれぞれ0.9pF、1.6nV.Hz^{-1/2}とした時のエネルギー分解能は210eV(5.9keV)となるが、この値は時定数を8μsecとした時の実験値の212eVとほぼ一致している。波形整形時定数を下げると1μsec以下で急激に低下する。実用上は時定数(デジタル信号処理ではこの値の2倍がピーキングタイム)は1μsecが適当で計数率はピクセルあたり2×10⁵cps、全体で20MHzとなる。高計数率対応ではエネルギー分解能は低下するがシミュレーションにより40%程度におさえられる見込みである。

半導体検出器では電荷出力をエネルギーに比例した電圧パルスに変換する電荷有感前置増幅器の構造にはいくつかの型があるがピクセルアレイ検出器ではトランジスタリセットにより蓄積電荷を一定の間隔で放電させる。この場合出力は階段状に上昇するがその一段の高さがフォトンエネルギーに対応している。計測システムとしてはCAMACモジュール化した市販のデジタル信号処理回路ををそのまま利用することもできるが、ピクセル間入射イベントおよびパルスパイルアップの除去とタイミング実験を計算機上でオフラインで行う新しい試みを検討している。ピクセルごとに高速のタイミング情報とエネルギー情報を全てキャッシュ上にリスト処理しておき高速の媒体(DVD)に転送する。スループットはPCIバスを最大限活用しても全てのピクセルをカバーすることはできないが、10グループに分散した処理でまかなえる。これによってレーザパルスやパルス

磁場などの外場パラメータとのタイミングを自由に変えたオフライン処理が可能になる。リスト処理は高速なデジタル処理技術だけでなく大容量のキャッシュメモリーおよび記録媒体が使えるようになったため現実的なものになった。

シリコンドリフトダイオードに比べてゲルマニウムピクセルアレイ検出器は高エネルギー領域まで利用できる特徴を持つ。蛍光X線検出器としてX線吸収スペクトルの高感度測定に用いられる他、蛍光X線分析にも威力を発揮するであろう。励起状態の構造研究は第3世代XAFSにより今後最も発展性の高い研究領域である。電子励起による格子変形は従来、仮想的な配位座標(Coordination Diagram)によって定性的に説明されてきたが、励起中心で格子変位量を精密に測定できれば励起状態の理論研究が進むばかりでなく、スピン・電子励起による物質・材料の創製の指針が得られる。

7. おわりに

ピクセルアレイ検出器は感度、時間分解能、試料上の空間分解能においてX線吸収スペクトルに質的な変革をもたらすと期待される。局所構造の意義やX線吸収スペクトルのポテンシャルは認識されているが、これまで研究の対象は光源のフラックス(輝度)と蛍光X線の検出効率に制限されてきた。この10年を振り返ると放射光の進歩は目ざましいものがあり光源が先行した感があるが、ピクセルアレイ検出器の完成によってこれまでの遅れを取り戻し手の届かなかった研究領域が開拓されるであろう。高温超伝導体や巨大磁気抵抗をもつマンガン酸化物など最近の物性研究においてはメゾスコピックな空間変調やナノ構造が注目されている。また励起状態における原子再配列・原子移動は新物質創製の立場からも重要なテーマである。放射光の歴史はまだ50年を迎えたばかりであるが、光源と検出器は局所構造研究のいわば両輪でありこれらのバランスのとれた改良により潜在能力がフルに発揮されるであろう。動的かつ局所的なプローブとしてのX線吸収スペクトルの真価を発揮できる日が近い。

研究課題名:[原子力特別研究]高輝度放射光の先端利用とその高感度検出器の基盤技術に関する研究

人事異動

氏名	(新)	(旧)
和田 敏美	退職((財)新機能素子研究開発協会)	電子デバイス部主任研究官
川浪 仁志	復職(電子デバイス部主任研究官)	退職((財)新機能素子研究開発協会)
河越 正弘	企画室企画班の併任解除 工業技術院総務部計画課研究情報管理企画室長補佐(情報計算センター運営班長)の併任解除 筑波研究支援総合事務所情報計算センター管理官付調整班長の併任解除 筑波研究支援総合事務所情報計算センター管理官付管理班長の併任解除	知能システム部主任研究官兼企画室企画班兼工業技術院総務部計画課研究情報管理企画室長補佐(情報計算センター運営班長)兼筑波研究支援総合事務所情報計算センター管理官付調整班長兼筑波研究支援総合事務所情報計算センター管理官付管理班長
関口 智嗣	企画室に併任 工業技術院総務部計画課研究情報管理企画室企画班長に併任 工業技術院総務部計画課研究情報管理企画室情報計算センター運営班長に併任 筑波研究支援総合事務所情報計算センター管理官付調整班長に併任 筑波研究支援総合事務所情報計算センター管理官付管理班長に併任	情報アーキテクチャ部主任研究官
仁木 栄	企画室企画班に併任	光技術部主任研究官
木下 佳樹	大阪ライフエレクトロニクス研究センターに併任	情報アーキテクチャ部主任研究官
高橋 孝一	大阪ライフエレクトロニクス研究センターに併任	情報アーキテクチャ部主任研究官

(平成11年1月1日付)