

〔研究〕

ゲルマニウムピクセルアレイ検出器の開発

Development of Ge 100-Pixel Array Detector

大柳 宏之

H. OYANAGI

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 μ s. 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 system 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 (~1 fs) 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。局所的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572号でとりあげた光融解現象や高温超伝導体におけるストライプ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度な計測法が用いられた。Fig.1 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、Fig.2 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

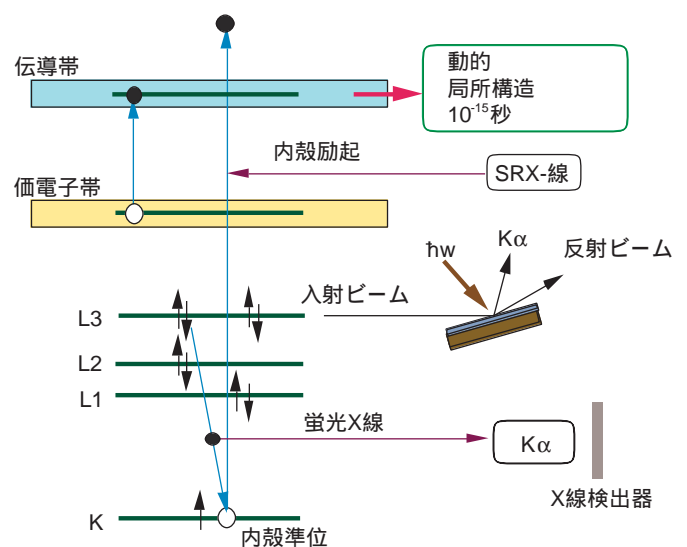


Fig.1 蛍光X線吸収スペクトルの原理、内殻エネルギー準位とX線励起

KEY WORDS :

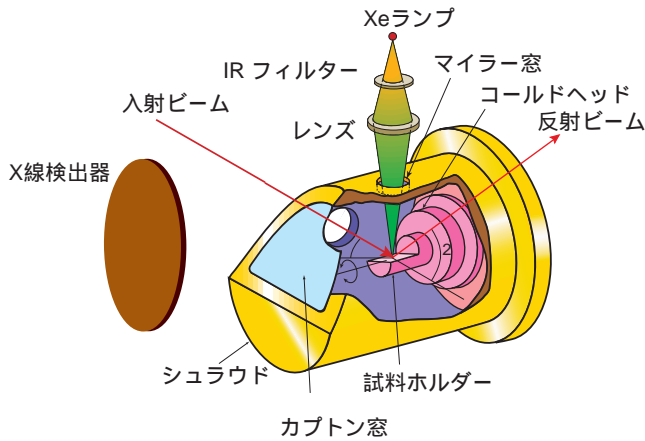


Fig.2 放射光を光源とした光照射下での実験配置 (光照射はポンププローブ実験のための設備)

て放出される蛍光X線を計測する。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。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ふべき困難な技術課題で、これまでに複数の研究グループが挑戦しているが、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って、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ものである。

§ 2 開発の背景

Fig.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。中央部の真性領域をはさんでp型層とn型層が向き合っている。逆バイアスされると、真性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の統計分布による幅と電気的ノイズによる寄与からなる。このうち前者は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、実際には、フォトンエネルギーが60keV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。

電気的ノイズは主に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、

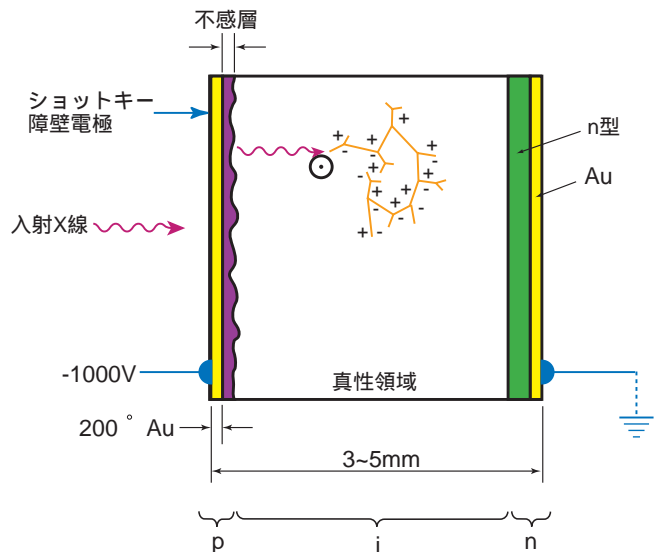


Fig.3 半導体検出器の原理

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。

§ 3 蛍光検出によるX線吸収スペクトル

X線吸収スペクトル(XAFS)について簡単に説明しておく。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ところで、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。しかし希薄な試料や薄膜のX線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、表面感度がかせげる。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。Fig.4に蛍光検出の適用例として0.3 mM/Lの濃度のヘムタンパクのひとつである

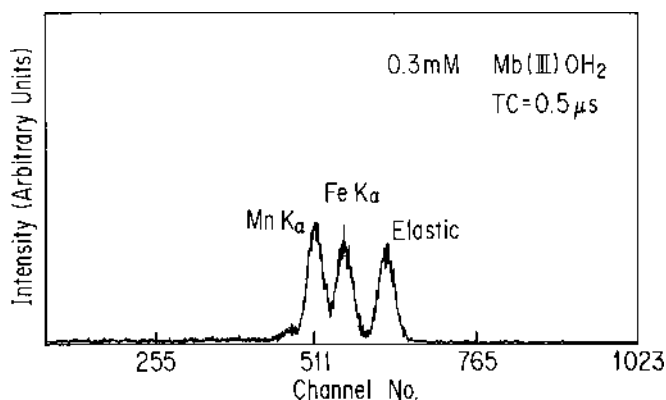


Fig.4 ミオグロビンの蛍光X線スペクトル

ミオグロビンの蛍光X線スペクトルを Ge半導体検出器で測定したデータを示す。この図に見えるほぼ等強度の3つのピークはフィルターとして検出器の前に挿入された Mnとミオグロビンの Feの K および散乱ピークである。これらの内から Feの K ピークのみの強度(陰影をつけた部分)と励起エネルギーに対して測定すると吸収スペクトルが得られる。Fig.5に濃度を変えていった時の蛍光X線収量から得られた吸収スペクトルを示す。この図から明らかなようにスペクトルの質(信号対雑音比)は濃度が低くなると悪化する。特に1 mM/Lを切るとスペクトルの解析に必要な質が失われており、感度を必要としていることが明らかである。

§ 4 ピクセルアレイ検出器

4.1 ピクセルアレイ検出器の基本仕様

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

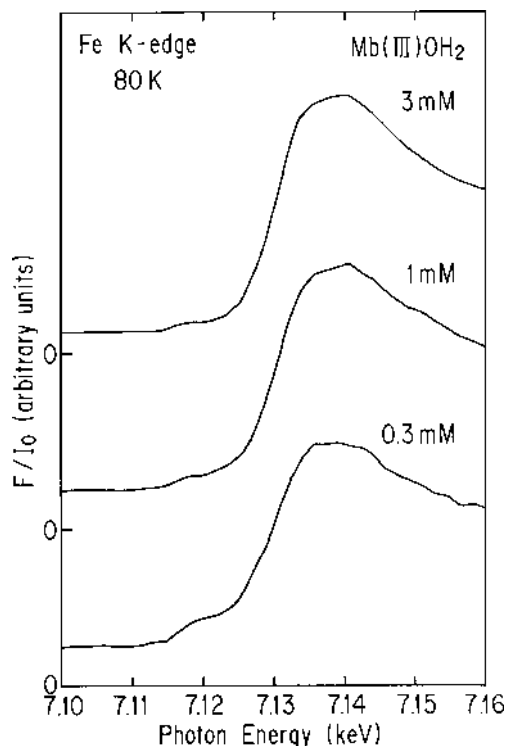


Fig.5 ミオグロビンの蛍光検出X線吸収スペクトル

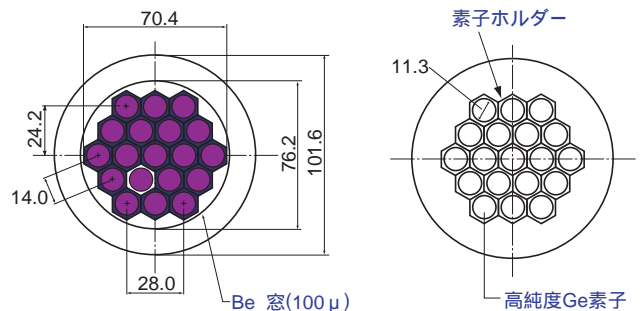
るが、アナログ増幅器の不感時間のためにエネルギー分解能と応答特性は相反する特性で両立できない。そこで半導体素子を複数個組み合わせることで充填配置する多素子検出器の開発が各国で競って行われてきた。当所はすでに高密度の多素子検出器を開発してきており、1985年に、エネルギー分解能では劣るが計数率の高いNaI検出器アレイ（素子数15）を、1995年に超高真空対応のSi(Li) SSDアレイ（素子数7）を、そして1998年には高純度Ge SSDアレイ（素子数19）を開発した。これらの検出器はいずれも独立した素子を接近させて配置する独立型アレイで、充填率は最も高いGe SSDアレイでも57%であった。

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「原子力基盤クロスオーバー研究」の一環として5カ年で行われた。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をリスティングし、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。

Fig.6 に従来の独立した素子を細密充填配置したGe SSDアレイと、本研究の開発目標であるピクセルアレイの配置を示す。モノリシックというのは、露光によってひとつの結晶にpn素子をパターンニングすることで、本研究の中心課題は世界で初めてこの技術を応用し100個の素子を隙間なく配置することであった。Fig.7にSi検出器の厚みと効率をエネルギーの関数として示す。低いエネルギーのカットオフは窓の厚みで決まり、高エネルギー領域のそれは材質と厚みで決まる。ピクセルアレイ検出器はGeを用い、さらに60 keV付近での使用を考えて厚みは10mmに設定した。この設定は、第3世代蓄積リングの高エネルギー領域の放射光利用を考慮したことによっている。例えば、8 GeVのエネルギーをもつSPring-8では、アンジュレータの高

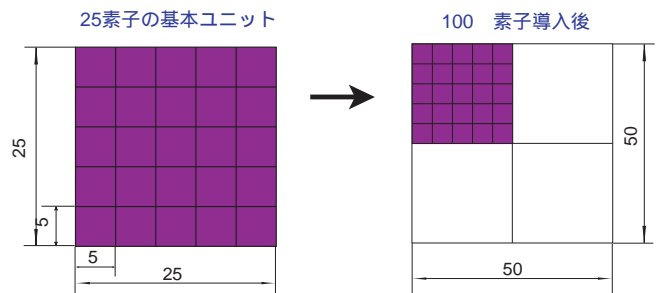
次光を用いることにより60 keVまでのエネルギー領域をカバーすることができる。最近開発されたSiドリフトダイオードは高エネルギー分解能と高計数率をもつが、ダイオードの接合作製の過程で0.3mmであり、10 keV以上の領域では実用的な利用は望めない。

半導体多素子検出器の構造



独立方式19素子検出器（現有）

モノリシック方式の超効率X線検出器



Ge100ピクセルアレイ検出器の配置

Fig.6 検出器の素子配置。従来型（上）とピクセルアレイ（下）。

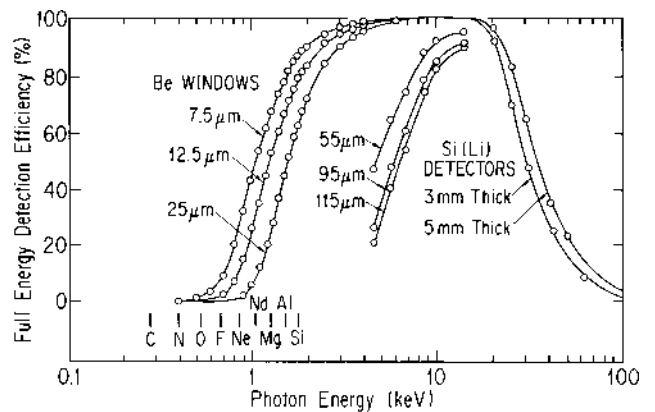


Fig.7 検出効率のエネルギー依存性

4.2 ピクセルアレイ検出器の開発

Fig.8 にピクセルアレイ検出器の側面図を示す。通常の半導体検出器と同様に、検出素子をエンドキャップ先端にマウントし液体窒素で冷却するためデュワーを備えた構造になっているが、中央部に前置増幅器モジュールを収納するベイを有している。Fig.9 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 行 × 10 列の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見いだすことに他ならない。実際には、パターン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。

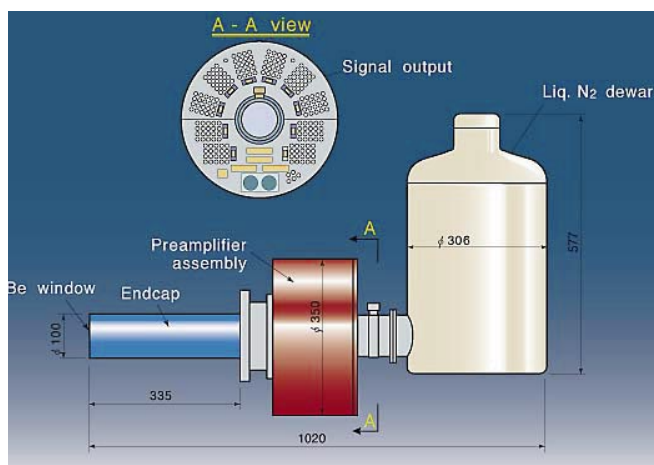


Fig.8 ゲルマニウム100ピクセルアレイ検出器の側面

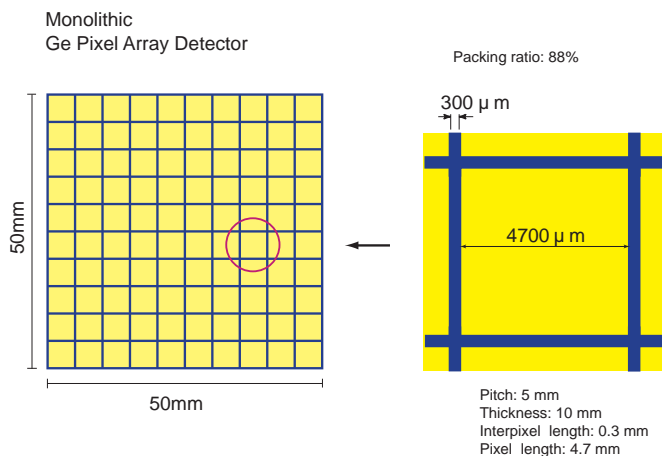


Fig.9 ピクセルアレイ配置図

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 μm
- ・エネルギー分解能: 210 eV (@5.9 keV)

Fig.10 にピクセルアレイ検出器の各部の写真を示す。ピクセルは $50 \times 50 \times 10 \text{ mm}^3$ 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。本研究では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（右下）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。

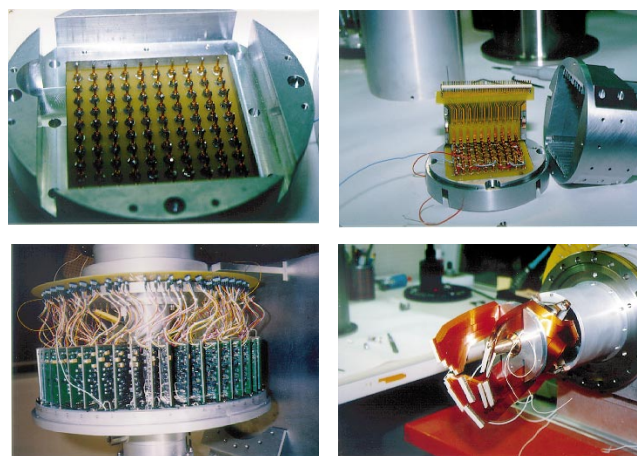


Fig.10 ゲルマニウム100ピクセルアレイ検出器の写真
コンタクトピン（左上）、FET モジュール（右上）、円筒状にマウントされた前置増幅器モジュール（左下）、フレキシブルワイヤー（右下）

4.3 性能評価

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、ピクセル相互の間隔を300 μm にしてピクセル寸法を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。フォトンを受取り電子・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 μm 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 cm^2/s で電荷の広がり80 μm と見積もられる。しかし、ピクセル間に入射したフォトン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%のフォトン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次節でふれる。

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。Fig.11およびFig.12に放射性同位元素(^{56}Fe :5.9keVおよび ^{241}Am :59keV)のX線を、ピクセル#85を用いて測定した時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

の倍の値(悪い)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、デュワー部に組み込んで性能を評価するという段階にこぎつけることができた。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間続けたが、Fig.11およびFig.12に示すように、得られたエネルギー分解能は最良でも400eV(@5.9keV)で、

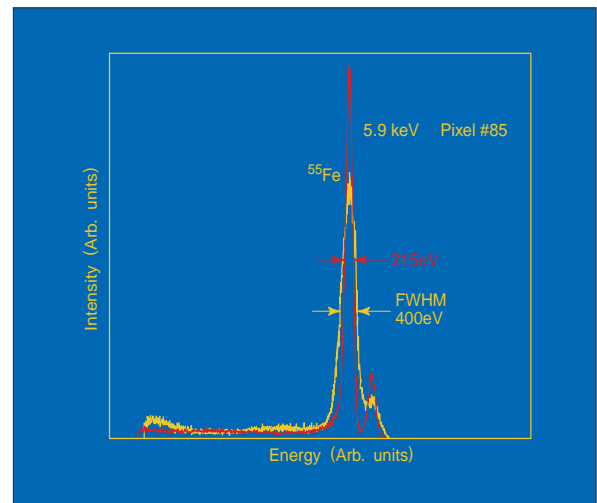


Fig.11 ^{56}Fe のエネルギースペクトル(表面処理の改良前後のデータを重ねてプロット)

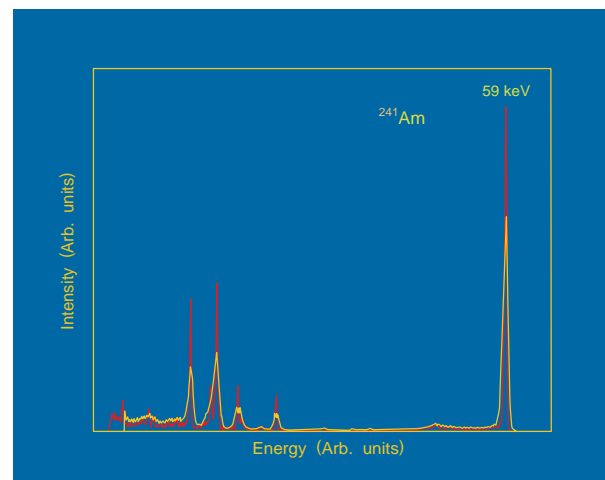


Fig.12 ^{241}Am のエネルギースペクトル(表面処理の改良前後のデータを重ねてプロット)

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 Si に変更することも検討したが、Si 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を続けた後に Ge の表面処理の条件を見出した結果、高エネルギー分解能のデータが得られた。

F (Fano因子) = 0.15, FET の静電容量とノイズレベルをそれぞれ 0.9 pF, 1.6 nV/(Hz)^{1/2} とした時のエネルギー分解能は 210 eV (@5.9 keV) となるが、この値は時定数を 8 μs とした時の実験値の 212 eV とほぼ一致している。波形整形時定数を下げると 1 μs 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 1 μs が適当で、計数率はピクセルあたり 2×10^5 cps, 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。

4.4 計測システム

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式があるが、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 1 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そのまま利用することもできる (Fig.13) 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。Fig.14 に波計整形時定数を 0.5 μs とした時の計数率を示す。増幅器後の数え落としにより 50 kcps

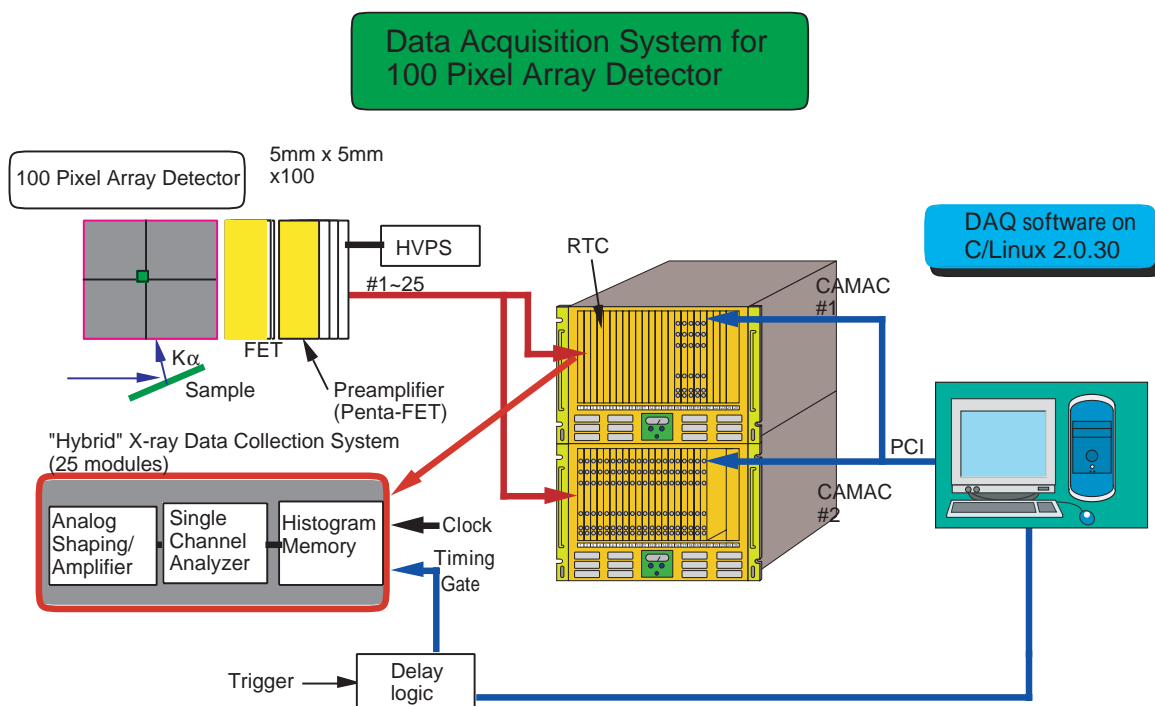


Fig.13 ゲルマニウム100ピクセルアレイ検出器の計測システム

§ 5 おわりに

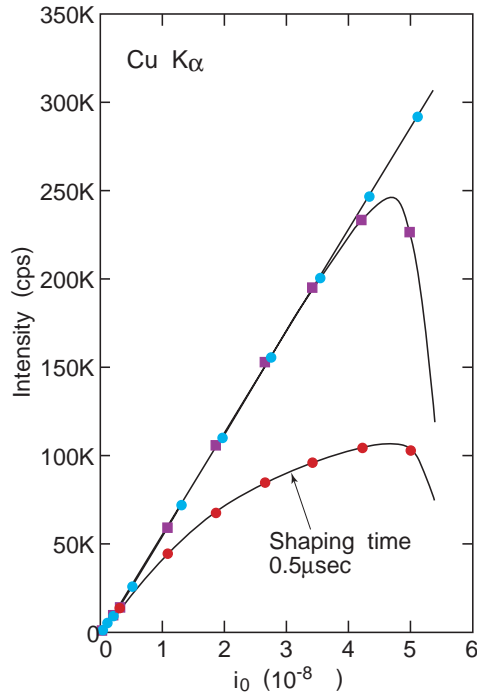


Fig.14 計数率の直線性

以上で飽和気味になるが、補正すれば 200 kcps までは直線性が成り立つので、全体で 20 MHz の計数率が期待できる。この値は世界最高の計数率である。

Si ドリフトダイオードに比べて Ge 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。そのため蛍光 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。

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ものと期待される。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。

(1999.11.26 受付)