# 修士論文

# TES 型 X 線マイクロカロリメータアレイの 検出効率向上を目指した多層膜 X 線吸収体の研究

東京大学大学院 理学系研究科 物理学専攻 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 高エネルギー天文学研究系 満田研究室

林佑

指導教官: 満田 和久

平成 27 年 1 月

概要

銀河団のの高温ガスや中高温銀河間物質といった広がった天体を数 100 km/s の精度で分光及び撮像するためには、 非分散型で数 eV のエネルギー分解能と数百素子のアレイを持つ X 線マイクロカロリメータが必須である。我々が研 究開発を行っている遷移端温度計 (TES; Transition edge sensor) 型マイクロカロリメータは、エネルギー分解能の向 上と多素子化というステージから、検出効率の向上というステージに移行している。検出効率の向上には、開口率の向 上と、エネルギーの関数としての X 線検出効率の向上が必要である。開口率を飛躍的に向上させるには吸収体の面積 の拡大、エネルギーの関数としての X 線検出効率の向上させるには吸収体の厚みを厚くすることが必須である。この 二つを向上させる方法として吸収体を大型化したマッシュルーム型吸収体がある。マッシュルーム型吸収体とはその名 通りマッシュルームの形をしており、TES と一部で接続し (stem)、TES より大きな面積 (top) を持つ吸収体である。 しかし、吸収体を大きくすると熱容量が大きくなり、エネルギー分解能の追求の点で不利になる。さらに吸収体内部で の熱拡散過程がばらつくことでパルスがばらつき、エネルギー分解能を劣化させる問題もある。またマッシュルーム型 のような構造を製作することは難しく、これら問題を解決できる吸収体は製作できていない。

本修士論文では、次世代 X 線天文衛星への TES 型 X 線マイクロカロリメータ搭載を目指した、高い検出効率と高 いエネルギー分解能を両立し、自立した吸収体を製作可能とする多層膜吸収体 TES 型 X 線マイクロカロリメータの開 発を行った。熱容量を抑え、X 線検出効率を向上させるために吸収体に Bi を採用し、Bi の問題点である熱拡散過程の ばらつきを抑えるために電析 Cu を下層に加えた多層膜吸収体を提案し、X 線天文衛星へのステップとして走査透過型 電子顕微鏡 (STEM) への応用を視野に入れた設計、製作を行った。

まず、吸収体としての要求をまとめ、吸収体の熱容量とエネルギー分解能、飽和エネルギー、熱拡散に関する定量的 な計算を行うことで、電析 Cu/Bi の多層構造が成り立つことを示した。次にカロリメータのデザインを STEM に搭載 可能な多層膜吸収体素子という要求に対して一から設計し、プロセスフローを構築した。設計した素子を製作し、製作 プロセスの検証を行った。Cu/Bi 吸収体を製作した結果、厚みが想定しいた厚みの半分しか詰めていないことが明ら かになり、原因が Bi 電析プロセスの再現性がないことにあるとわかった。しかし Cu/Bi 吸収体として評価するには十 分であると考え、X 線照射試験を行った。

その結果、我々の研究室では初めて Cu/Bi を用いた多層膜吸収体を X 線マイクロカロリメータとして動作を確認 し、5.9 keV の X 線に対して  $\Delta E = 15.06 \pm 1.75$  eV のエネルギー分解能を得ることができた。しかし、目的とする分 解能 (< 10 eV) を得ることはできていない。これは転移温度が想定していた温度より 100 mK 高いことが原因であり、 ベースライン分解能に大きく影響していたことがわかった。またパルスのばらつきが確認され、これによりエネルギー 分解能の劣化に原因になっていることがわかった。ばらつきの原因としては、吸収体への入射位置によるばらつきが考 えられ、入射位置依存性がある原因としては、Cu と Bi との界面における密着性が問題になっているのではないかと 考えられる。今後は転移温度を下げたものを製作することで、ベースライン分解能は 10 eV をきることが予想される。 また Cu と Bi の密着性の問題では Cu と Bi を混合浴で成膜することで、界面の問題を解消できると考えている。

目次

第1章	X 線天文学と分光観測	9
1.1	X 線分光による宇宙の進化の解明	. 9
	1.1.1 Missing baryon 問題	. 10
1.2	次世代の X 線分光器に要求される性能	. 11
	1.2.1 DIOS $\xi \gamma \not > \exists \gamma$	. 12
	1.2.2 X 線マイクロカロリメータ	. 13
1.3	TES 型 X 線マイクロカロリメータアレイの地上応用	. 16
	1.3.1 STEM (Scaning TEM) プロジェクト	. 16
1.4	本修士論文の目的	. 16
第2章	X 線マイクロカロリメータの原理	17
2.1	X 線マイクロカロリメータとは	. 17
	2.1.1 吸収体	. 18
	2.1.2 温度計	. 18
2.2	遷移端温度計 (TES: Transition edge sensor)	. 18
2.3	電熱フィードバック (ETF: Electro-thermal feedback)	. 19
	2.3.1 電熱フィードバックのもとでの温度変化に対する応答	. 19
	2.3.2 電熱フィードバックの一般論と電流応答性	. 21
2.4	固有ノイズ	. 24
2.5	最適フィルタとエネルギー分解能	. 27
2.6	吸収体と TES が有限の熱伝導度で繋がれている場合	. 29
	2.6.1 温度変化を表す方程式	. 29
	2.6.2 X 線入射後の波形	. 30
	2.6.3 周波数応答を用いた定式化	. 31
2.7	SQUID を用いた読み出し系....................................	. 32
	2.7.1 dc-SQUID	. 32
	2.7.2 磁束固定ループ	. 33
	2.7.3 SQUID アレイ	. 34
	2.7.4 SQUID ノイズのエネルギー分解能への寄与	. 34
2.8	カロリメータの基本的な特性とその測定方法	. 35
	2.8.1 <i>R</i> - <i>T</i> 特性	. 35
	2.8.2 <i>I</i> -V 特性	. 36
	2.8.3 臨界電流	. 37

	2.8.4 >	ペルス特性	38
	2.8.5	/イズ特性	38
第3章	X 線マ-	イクロカロリメータの吸収体	39
3.1	X 線吸J	収体に求められる性能	39
	3.1.1 5	<b>受光面積と画素数</b>	39
	3.1.2 阝		39
3.2	X 線吸I	収体として検討すべき物性....................................	40
	3.2.1 X		40
	3.2.2 羹	·····································	40
	323 粪		41
	3.2.0 // 3.9.4 奉		/1
	0.2.4 A	2019	41
	0.2.0 ₩		42
	3.2.6 🏨		42
	3.2.7 9	<b>攻収体としてみた場合の絶縁体,半導体,金属の違い..............</b>	43
3.3	吸収体の	の成膜方法	43
	3.3.1 📱	其空蒸着法 (vacuum evaporation)	43
	3.3.2	スパッタ法 (sputtering)	44
	3.3.3 信	盾析法 (electrodeposition)	44
3.4	我々の	グループの吸収体開発の現状	44
	3.4.1 素	蒸着 Au を用いた吸収体	44
	3.4.2 E	3i を用いた吸収体	44
	3.4.3 個	<b>電析 Cu を用いた吸収体</b>	45
3.5	多層膜吻	吸収体	46
第4章	多層膜	吸収体 TES 型 X 線マイクロカロリメータの設計	49
4.1	STEM	プロジェクト	49
4.2	設計目材		50
4.3	吸収体の	の厚みの検討	51
	4.3.1 S	aturation エネルギーとエネルギー分解能を考慮した厚みの検討	51
	4.3.2 X	く線吸収効率と吸収体の厚み	55
	433 拳	執状 散 温 程 から $RRR$ の 見 積 も り	55
	134		57
4.4	4.0.4 H	xm C C TES	57
4.4	7497		57
第5章	電析に。	よる吸収体の開発	61
5.1	銅とビン	スマスの電析	61
5.2	雷析実験	ニー・	61
5.4	591 准	₩、= / · / / / · · · · · · · · · · · · · ·	61
	5.2.1 (F	xxxxxx · · · · · · · · · · · · · · · ·	60
۳.9	0.2.2 fi		00 64
5.3	<i>ЛУ</i> -	↑刀 ⑲ 卿 化 ⊂ 們 山 稲 禾 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	04
	5.3.1 E	31 のカソード分極測定と析出結果	64
	5.3.2 (	Ju のカソード分極測定と析出結果	66

5.4	<i>RRR</i> の測定	67
	5.4.1 吸収体内での熱化・熱拡散の検討	68
5.5	混合浴中でのカソード分極測定と混合浴中での Cu 析出結果	70
5.6	膜質の改善	70
	<b>5.6.1 添加剤による膜質変化</b>	71
	5.6.2 パルス型電解法による Bi 表面の平滑化	72
5.7	まとめ	72
第6章	TES 型 X 線カロリメータの製作	75
6.1	製作プロセスの検証	76
	6.1.1 使用ウェハー	76
	6.1.2 フォトリソグラフィー	76
	<b>6.1.3</b> アライメントマーク形成	77
	<b>6.1.4</b> メンブレンパターンの形成	78
	6.1.5 Ti/Au の成膜と TES のパターニング	79
	6.1.6 Al の成膜と配線のパターニング	79
	6.1.7 電析用 seed 層の成膜	82
	6.1.8         吸収体の成膜	83
	6.1.9         吸収体の形成	84
	6.1.10 メンブレン形成とチップ化	85
	6.1.11 FIB-SEM による断面観察	86
	6.1.12 <i>B</i> - <i>T</i> 測定	87
6.2	まとめ	88
		~~
第7章		89
7.1		89
7.2	実験セットアップ	91
7.3	TES の評価	91
	7.3.1 <i>R</i> - <i>T</i> 測定	91
	7.3.2 $I-V$ 測定	92
	7.3.3 臨界電流特性	93
7.4	X 線照射試験	95
	7.4.1 エネルギー分解能	95
7.5	<b>議論</b>	95
	7.5.1 パルス特性	96
	7.5.2 ノイズ特性	97
	7.5.3 熱浴の温度揺らぎ	98
	7.5.4 <i>Ⅰ−V</i> 測定からもとまる TES の物理量と分解能	99
7.6	考察	99
	7.6.1 エネルギー分解能に対する考察	99
	7.6.2 ベースライン分解能に対する考察1	.00
7.7	まとめ	.00

	c	-	٦
			,
1	1		
	-		

8	目次
第8章 まとめと今後	101
参考文献	103

# 第1章

# X 線天文学と分光観測

# 1.1 X線分光による宇宙の進化の解明

天文物理学は様々な天体の起源と進化を物理法則を使って明らかにする天文学、物理学の一分野である。20世紀に 入って人類は、宇宙は決して定常的なものではなく、およそ 137 億年前にビックバン (big bang) と呼ばれる大爆発に よって始まったこと、その後進化を続け、現在の複雑な階層構造を持った宇宙に至ったことを知るようになった。それ ではビックバンの後、いつ頃、どのようにして星が生まれ、銀河が形成され、銀河団のような巨大な構造が作られたの だろうか。宇宙は今後どのように進化を続けて行くのであろうか。

恒星は人の一生と同じようなライフサイクルを持っている。すなわち星間物質の重力収縮によって原始星が生まれ、 原始星がさらに重力収縮を続けることでやがて中心部で核融合反応が起こり、主系列星となる。核融合反応のための燃 料を使い果たすと、あるものは周辺部が惑星状星雲として星間空間に還元されて白色矮星が残り、あるものは超新星爆 発を起こして自分自身を吹き飛ばし、中性子星やブラックホールを残す。銀河とは恒星の集まりであり、無数の恒星 が、あるいは独立に、あるいは影響し合ってサイクルを繰り返している。長期的に見ると、恒星によって作られた重元 素を含んだ星間物質 (ISM; Interstellar medium)が、銀河風 (galactic wind) という形で銀河系外に放出される。銀河 はさらに銀河団という集団を形成している。銀河団の重力ポテンシャルは実は電磁波では見ることのできない暗黒物質 (dark matter) によって作られており、銀河はそのポテンシャルに束縛されている。また、銀河団内の空間は銀河団の 重力ポテンシャルに束縛された1億度程度の高温ガスで満たされており、その総質量は個々の銀河の質量和よりも大き い。このような高温ガス内にも重元素が存在しており、個々の恒星で作られ、銀河風として放出された星間物質が大き く寄与している。銀河団同士もまた衝突合体を繰り返しており、より大きな銀河団へと成長している。ビッグバン直後 の宇宙は極めて一様であり、現在の宇宙に見られるような構造は、その後の進化の過程で互いに密接に関係しながら作 られたものである。従って、宇宙の進化を理解するためには、各種の天体の進化とお互いの関連を観測的に見究めてい くことが重要である。

近年になって観測技術が飛躍的に進歩し、光・赤外線では、地球大気の影響を受けないハッブル宇宙望遠鏡 (Hubble Space Telescope) や、すばる望遠鏡をはじめとする8~10m クラスの望遠鏡が、電波では「はるか」衛星を使ったスペース VLBI が実現され、人類はこれらの諸問題に対して観測的な回答を得はじめようとしている。X 線においても、1999 年に NASA の Chandra 衛星、2000 年には ESA の XMM-Newton 衛星が軌道に投入、さらに 2005 年にはすざ く衛星が投入され、結像性能や有効面積において過去の衛星をはるかに上回る性能を達成している。

X 線は高エネルギー電子によるシンクロトロン放射や逆コンプトン散乱によって、あるいは高温物質からの熱制動放 射や黒体放射によって生み出される。従って、宇宙における高エネルギー現象をとらえるのにもっとも適した電磁波で ある。また、エネルギー 100 eV から 10 keV の間には、炭素、窒素、酸素、ネオン、マグネシウム、シリコン、イオウ、 アルゴン、カルシウム、鉄等の、宇宙に存在する主要な重元素の K 輝線、K 吸収端が存在することから、これらの重元 素の量や物理状態を知る上でも X 線による観測が有効である。さらに、これらの輝線のエネルギーシフト、あるいは



図 1.1: 宇宙流体シミュレーションに基づく中高温銀河間物図 1.2: 流体シミュレーションによる銀河団周辺の物質分布 質の空間分布 [4] (左上: ダークマター、右上: 温度 1000 万 K 以上の高温プ ラズマ、左下: 銀河 (星)、右下: 温度 10 万–1000 万 K の

WHIM)[11]

幅は、これらの元素を含むガスの運動状態を知る上で有効である。従って、X 線による分光観測は宇宙の進化を解明す る上での重要な手段の一つであるといえる。

#### 1.1.1 Missing baryon 問題

現在では宇宙に存在する全バリオン量は ACDM モデルのもとで詳細に求められている。NASA の WMAP(Wilkinson Microwave Anisotropy Probe) での宇宙マイクロ波背景放射観測をはじめとした様々な観 測によると、現在の宇宙の構成の約4%がバリオンである。我々は星や銀河、銀河団ガスなどになって存在するバイロ ンを様々な波長で観測してきた。しかし、現在存在しているバリオンのうち観測にかかるほど高密度で高温度のもの は、バリオン総量のわずか10%程度でしかない。他の波長域での観測を合わせても半分程度が直接観測されていない のである。現在の宇宙に存在するバリオンの半分が未だ検出されていない問題を missing baryon 問題といい、これら のバリオンを総じて dark baryon ないしは missing baryon と呼ぶ。

Missing baryon は [3, 4] の宇宙流体シミュレーションによって、密度が小さい領域については銀河団同士をフィラ メント状につなぐ 10<sup>5</sup>–10<sup>7</sup> K 程度のガスとなって分布していることが示唆された (図 1.1)。この希薄なガスを総じて中 高温銀河間物質 (WHIM; Warm-hot intergalactic medium) という。WHIM は他の温度帯のガスよりも最もダークマ ターの分布をトレースしていることが [11] のシミュレーションによって示されており、WHIM を広視野で観測するこ とがダークマターの構造を解明することにつながるのである (図 1.2)。

10<sup>5</sup>–10<sup>7</sup> K のガスは図 1.3 のように、電離酸素の組成比が最も大きく、これらの輝線吸収線が卓越する。そのため UV や X 線領域での WHIM 探索が行われてきた。しかし UV による OVI Lyα の吸収線観測では WHIM の背景にブ レーザーなどの点光源が必要であり、観測位置が点光源の位置のみに制限されてしまう。一方、OVII、OVIII の輝線 吸収線を X 線で直接観測することができれば WHIM の空間分布を明らかにすることができる。現在の X 線検出器で は WHIM を観測するに十分なエネルギー分解能と視野を備えていない。そのため missng baryon 問題解決のために



図 1.3: 柱密度で表した原子の電離状態の密度分布 (ガスの柱密度を 10<sup>19</sup> cm<sup>-2</sup>、金属量を 0.1 Z<sub>☉</sub> と仮定)[2]

は次世代の X 線望遠鏡とよりよい検出器が求められている。

#### 1.2 次世代の X 線分光器に要求される性能

次に、次世代検出器に必要なエネルギー分解能と撮像能力について考える。例えば銀河団の高温ガスの熱運動の速度 は数 100 km/s から 1000 km/s である。乱流や銀河団の合体による高温ガスの内部運動の速度も同程度であると考えら れ、これらの内部構造を知るためには 100 km/s の速度が分離できるエネルギー分解能が必要十分である。

また、精密なプラズマ診断を行なうためには、各輝線の微細構造を十分に分離できる分解能が必要である。微細構造 が分離できない場合、プラズマの状態によって輝線構造の中心エネルギーが変わってしまうため、統計に関わらずエネ ルギーの決定精度が制限されてしまう。従って微細構造の分離は不可欠である。

例えば、宇宙にもっとも多く存在する元素の1つで X 線分光でもっとも興味のある鉄の Kα 線について考える。 へ リウム様に電離された鉄の Kα 線のエネルギーは 6.7 keV であるが、この鉄イオンが一階励起された状態は LS カップ リングによって、1s2s <sup>1</sup>S<sub>0</sub>、1s2s <sup>3</sup>S<sub>1</sub>、1s2p <sup>1</sup>P<sub>1</sub>、1s2p <sup>3</sup>P の 4つの状態に分裂する。このうち 1s2p <sup>1</sup>P<sub>1</sub> → 1s<sup>2</sup> <sup>1</sup>S<sub>0</sub> は双極子遷移によって 6698 eV の共鳴 X 線を放射する [8]。一方、1s2s <sup>3</sup>S<sub>1</sub> → 1s<sup>2</sup> <sup>1</sup>S<sub>0</sub> と 1s2p <sup>3</sup>P → 1s<sup>2</sup> <sup>1</sup>S<sub>0</sub> は双極 子遷移が禁止されており、プラズマの物理状態によって 6637 eV の禁制線と 6673 eV の intercombination 線として観 測される。さらに、これらの輝線の近くにはリチウム様イオンやベリリウム様イオンから出る衛星線が現れる。した がってこれらの微細構造を分離するためには、 $\Delta E < 10 \text{ eV}$ のエネルギー分解能が必要である。X 線 CCD カメラなど の半導体検出器では原理的にこれよりも 1 桁以上悪く、この条件を満たせない。図 1.4 は、温度 kT = 3 keVの光学的 に薄いプラズマから放射される鉄 K 輝線を、エネルギー分解能が 120 eV、10 eV、2 eV の検出器で観測した場合に得 られるスペクトル (シミュレーション) である。エネルギー分解能が 120 eV の検出器 (X 線 CCD カメラ) では、微細 構造を分離できていない。それに対して、分解能 10 eV の検出器では共鳴線を分離でき、さらに 2 eV の検出器では複 雑な微細構造をしっかり分離できているのがわかる。

100 km/s の運動によって起こるドップラーシフトは、6.7 keV の鉄輝線に対して 2.2 eV である。これは運動の状態



図 1.4:  $\Delta E_{\text{FWHM}} = 120 \text{ eV}$ 、10 eV、2 eVのX線検出器で温度 3000万Kの電離平衡高温プラズマを観測したときに 予想される鉄K 輝線付近のスペクトル

によって、エネルギーのシフトもしくは輝線の広がりとして検出される。したがって、天体の運動を正確に知るために は、エネルギー分解能 ~ 数 eV が必要となる。

撮像能力としては、角度分解能 30 秒程度は欲しい。そこで 1 ピクセルの大きさを 20" × 20" とし、受光面積 を 10' × 10' とすると、ピクセル数は 30 × 30 になる。望遠鏡の焦点距離を 8 m とすると、1 ピクセルの大きさは 0.78 mm × 0.78 mm、全体では 23 mm × 23 mm になり、CCD チップ 1 枚分に相当する。角度分解能としては X 線 CCD カメラより 1/30 程度悪いが、撮像検出器として CCD カメラを併用することを考えれば妥当な大きさである。

まとめると、次世代 X 線検出器に求められる性能は、6 keV の X 線に対して 1–2 eV(FWHM) のエネルギー分解能  $(E/\Delta E \sim 3000-6000)$  を有し、30 × 30 ピクセルで 2 cm × 2 cm 程度の面積をカバーすることである。

1.2.1 DIOS ミッション

WHIM 検出に向け、我々は軟 X 線精密分光ミッション DIOS(Diffuse intergalactic Oxygen surveyor) を進めている ([10] 他)。DIOS ミッションは、宇宙に広がる電離した銀河間物質からの酸素輝線検出を通じて missing baryon の存在とその物理的諸性質を探ることを主たる目的としたものである。酸素輝線—OVII(561 eV、568 eV、574 eV)、OVIII(653 eV)—を精密 X 線分光することで赤方偏移 0 < z < 0.3 の範囲の 10<sup>5</sup>-10<sup>7</sup> K の WHIM を直接検出する。これによって可視光での銀河の赤方偏移サーベイ、X 線の銀河団観測と相補的な新しい宇宙の窓が開かれることが期待できる。それと同時に、OVII と OVIII の輝線吸収線強度比、輝線の微細構造と輝線幅から、銀河間物質の化学汚染の歴史、ガスの加熱機構、ガスの運動状態等も明らかにする。宇宙の構造形成により一部の物質は銀河や星へとフィードバックし、その一方で余剰なエネルギーは物質と共に銀河空間に放出されたはずである。WHIM はこれらの構造をトレースしている。DIOS はこれを明らかにし宇宙の構造形成史にも迫る。



図 1.5: DIOS の視野×面積とエネルギー分解能の他衛星との比較

[11] のシミュレーション結果から、輝線に対する感度として約 10<sup>11</sup> erg<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> ster<sup>-1</sup> があれば、全バリオンの 20–30% が検出できると言われている。ここから観測時間として 1 Msec 程度を仮定すれば、WHIM 検出のために検出 器に要求される性能は  $S\Omega \sim 100 \text{ cm}^2 \text{ deg}^2$  となる。図 1.5 は DIOS の視野 × 面積とエネルギー分解能を他の衛星と比較したものである。DIOS 衛星の特徴としては、小型衛星なので望遠鏡の面積から決まる S/N 比を稼ぐ事が出来ず、点源に対しては Athena 衛星等に一桁以上劣ることになる。しかし DIOS は視野 × 面積が非常に大きく、またエネル ギー分解能にも優れているため、空間的に広がった輝線に対する検出感度はすざく衛星の 40 倍以上を持つ事ができる。このように DIOS は大きく広がった天体に対する X 線分光に特化した観測装置である。DIOS に搭載する検出器として以下に示す TES 型マイクロカロリメータを極低温下 (50 mK) で用いる必要がある。さらに望遠鏡との兼ね合いから決まる有効面積を広げるために、カロリメータを 16 × 16 素子ほどアレイ化しなければならない。現在、宇宙研や首都大をはじめとした我々の研究グループではカロリメータ素子のアレイ化に向けた研究がなされている。

#### 1.2.2 X線マイクロカロリメータ

半導体検出器では分解能が不十分であり、分散型分光器では広がった天体の観測には向かず、また低いエネルギー領 域でしか十分なエネルギー分解能を達成できない。現時点では、鉄の K<sub>α</sub>線領域に対して十分なエネルギー分解能を持 つ検出器は、X 線マイクロカロリメータをおいて他に存在しない。X 線マイクロカロリメータは、入射エネルギーを素 子の温度上昇として測る検出器であり、極低温 (~ 100 mK)において高いエネルギー分解能を達成できる。超伝導トン ネル接合 (STJ) 検出器も低温で動作する検出器として開発が進められている。STJ は X 線マイクロカロリメータに比 べ高速応答であるため、高い計数率で用いることができる。しかし、高エネルギー分解能との両立が難しく、1 keV 程 度以下の X 線の分光には有効であるが、それ以上のエネルギーの X 線には向いていない。X 線天文学で重要な輝線の 多くは 1 keV 以上にあるので、STJ は X 線天文学用の検出器としては不向きである。

半導体温度計から、エネルギー分解能のさらなる改善と大フォーマット化に向けて、超伝導遷移端型温度計 (TES)を 用いた新しいマイクロカロリメータが開発が進められている。TES 型マイクロカロリメータの読み出し系としては超 伝導量子干渉素子 (SQUID)を用いる。すでに我々のグループ (宇宙科学研究所と首都大学東京のグループ)の開発し



図 1.6: (左) 我々のグループで開発した TES 型 X 線マイクロカロリメータ、(右) 半導体検出器との比較スペクトルと 達成したエネルギー分解能



図 1.7: 開発中の積層配線を用いた 20 × 20 アレイ

た素子で、5.9keV の X 線に対して 2.8eV のエネルギー分解能が得られている (図 1.6)[1]。また、NASA の素子では 1.8eV の分解能が報告されている。このように、エネルギー分解能については要求される性能を達成しつつある。また、行きと帰りの配線を重ねることで省スペース化を実現する積層配線を開発中であり、DIOS の要求である 20 × 20 の素子を 10 mm 角に並べることも技術的なめどが立ちつつある (図 1.7)。このように、エネルギー分解能とアレイ化 については要求される性能を達成しつつある。しかし、我々が開発してきたカロリメータの X 線吸収体は TES よりも 小さく、このような素子をアレイ化しても、検出器として重要な開口率\*1を向上させることはできない。例えば図 1.6 の吸収体は 120  $\mu$ m 角しかなく、単純に計算すれば DIOS が要求する開口率のわずか 6% しか満たしていない。TES カロリメータを X 線天文衛星に搭載するためには、TES よりも広い面積を持つ吸収体を開発することが必須である。 吸収体と TES は接続されていて (この部分を stem と定義する)、かつ TES より広い面積を持つ (この部分を top と定 義する)、張り出した構造の吸収体を"マッシュルーム型"吸収体と呼ぶ。マッシュルーム型吸収体は検出器の開口率を 飛躍的に向上させることが可能だが、吸収体のサイズが大きくなると素子の熱容量が大きくなるため、エネルギー分解 能追求には不利である。また、面積が広いと吸収体内部での熱拡散過程がばらつきやすくなり、それはパルスのばらつ きとなってエネルギー分解能を劣化させる原因になる。そして何よりも、マッシュルーム型という特殊な形状を形成、

<sup>\*1</sup> 本修士論文では開口率と X 線検出効率、検出効率を区別して書くことにしているのでここで定義する。開口率は、検出器面において X 線受 光面積(各ピクセルの吸収体の面積 × ピクセル数)が占める割合である。X 線検出効率は、あるエネルギーの X 線が吸収体に入射したとき、 その X 線が吸収体で止まる確率である。単に検出効率と書いた場合は(本修士論文のタイトルなど)、開口率と X 線検出効率を掛けたものを 指し、検出器に降り注ぐ X 線に対して検出器全体で感知する X 線の割合という意味で用いている。



図 1.8: STEM-TES-EDS 分析装置、(a) 走査透過型電子顕微鏡、(b)TES 型マイクロカロリメータ (内部)、(c) 希釈冷 凍機、(d) 無冷媒機械式冷凍機、(e) 半導体検出器搭載の EDS 分析装置

ピー	-ク1	ピーク 2		エネルギー差
特性X線	エネルギー	特性 X 線	エネルギー	
	(eV)		(eV)	(eV)
Ti ${\rm K}\beta_1$	4932	V K $\alpha_1$	4952	20
V ${\rm K}\beta_1$	5427	$\operatorname{Cr} \mathbf{K} \alpha_1$	5415	12
${\rm Cr}\;{\rm K}\beta_1$	5947	Mn K $\alpha_1$	5899	48
Mn ${\rm K}\beta_1$	6490	Fe K $\alpha_1$	6404	86
Fe ${\rm K}\beta_1$	7058	Co K $\alpha_1$	6930	128
C IZ	0200	Mo $L\alpha_1$	2293	15
S K $\alpha_1$	2308	Pb $M\alpha_1$	2346	38
C' 17	1740	W $M\alpha_1$	1775	35
Si K $\alpha_1$	1740	Ta M $\alpha_1$	1710	30
NT 17	202	$C K\alpha_1$	277	115
N K $\alpha_1$	392	Ti L $\alpha_1$	452	60
ΟV	525	$\operatorname{Cr} \mathbf{L}\alpha_1$	573	48
$O K\alpha_1$		V L $\alpha_1$	511	14

表 1.1: 半導体検出器 (SSD) では分離できない X 線ピークの組み [5]

かつ均一に作り込むのは非常に難しく、我々のグループでは断続的に10年近く研究を続けている。

### 1.3 TES 型 X 線マイクロカロリメータアレイの地上応用

#### 1.3.1 STEM (Scaning TEM) プロジェクト

走査透過型電子顕微鏡 (STEM;Scaning Transmission Electron Microscope) はサブナノスケールの電子プローブを 走査し試料を透過した透過電子を検出して、試料位置と電子強度の 2 次元マップを製作可能な顕微鏡である。STEM とエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDS; Energy Dispersive Spectroscopy) を組み合わせた STEM-EDS では 2 次元 マップ上での元素分析を可能とし、多くのナノテクノロジー、材料工学、バイオテクノロジーなどの分野において重要 な基盤ツールである。一般的な EDS で使われる分析装置には半導体検出器 (SSD) が使われていることが多く、SSD を用いた分析ではエネルギー分解能は 130 – 140 eV と低く、精密な定量分析を行うことが困難である。例えば表 1.1 の ような近接する特性 X 線のピークをエネルギー分解能が 130 – 140 eV である SSD では分離することが出来ない。そ こで 2013 年度 (H25 年度) より、物質・材料研究開発機構 (NIMS)、日立ハイテクサイエンス、九州大学、宇宙科学研 究所 (ISAS/JAXA)、太陽日酸、産業技術総合研究所、日立ハイテクノロジーズで共同研究グループを立ち上げ、JST 科学技術振興機構の先端計測分析・機器開発プログラムで高いエネルギー分解能を有する TES 型 X 線マイクロカロリ メータを STEM に搭載し STEM-TES-EDS 装置を開発するプロジェクトを進めている。2014 年 9 月には 1 pixel な がら STEM に搭載し、8.9 eV(FWHM、@1.97 keV)のエネルギー分解能を達成している。さらに今後は X 線帯域や 高計数率を目指した TES 型 X 線マイクロカロリメータの研究開発も行われている。今回製作する TES 型 X 線マイク ロカロリメータもこの地上応用を視野に入れたものとなっている。

#### 1.4 本修士論文の目的

X線検出器のエネルギー分解能と検出効率の両立はX線天文分野だけでなく、X線検出器を応用する物性研究分野 で重要な開発項目になっている。我々の研究グループではX線マイクロカロリメータの開発に取り組み、これら分野 の発展を目指してきた。エネルギー分解能に関しては世界と肩を並べられるほどの結果を出しつつあり、アレイ化につ いても技術的なめどは立ちつつある。一方で、受光面積の拡大を狙ったマッシュルーム型吸収体による検出効率の大幅 な増大は良い結果が得られていない。これは吸収体の大型化に伴う熱容量の増大や熱拡散過程のばらつきによる分解能 劣化や、マッシュルーム型吸収体という特殊な構造を形成が難しいことに起因する。

本修士論文では、次世代 X 線天文衛星への TES 型 X 線マイクロカロリメータ搭載を目指した、高い検出効率と高い エネルギー分解能を両立し、自立した吸収体を製作可能とする多層膜吸収体 TES 型 X 線マイクロカロリメータの開発 を行う。熱容量を抑え、X 線検出効率を向上させるために吸収体に Bi を採用し、Bi 特有の問題としてある熱拡散過程 のばらつきを抑えるために電析 Cu を下層に加えた多層膜吸収体を提案し、X 線天文衛星へのステップとして走査透過 型電子顕微鏡 (STEM) への応用を視野に入れた設計、製作を行った。まず、吸収体としての要求をまとめ、吸収体の 熱容量とエネルギー分解能、飽和エネルギー、熱拡散に関する定量的な計算を行うことで、電析 Cu/Bi の多層構造が 成り立つことを示した。次にカロリメータのデザインを STEM に搭載可能な多層膜吸収体素子という要求に対して一 から設計し、プロセスフローを構築した (4章)。設計した素子を製作し、製作プロセスの検証を行った (5章)。Cu/Bi 吸収体を製作した結果、厚みが想定しいた厚みの半分しか詰めていないことが明らかになった (6章)。この原因は電析 プロセスにあると考えらる。さらに X 線照射試験により Cu/Bi 吸収体の素子の評価を行った結果、多層膜吸収体を用 いて初めてエネルギー分解能を 18.97 eV が得られた。しかしベースライン分解能とエネルギー分解能の間には 10 eV 程度の差があり、この原因がパルスのばらつきであることがわかり、このばらつきの原因が Cu と Bi の界面での密着 性によるものではないかと考えた (7章)。これを改善するためには同じ浴での Cu と Bi の電析が求められる (8章)。

# 第2章

# X線マイクロカロリメータの原理

# 2.1 X線マイクロカロリメータとは

X線マイクロカロリメータは、入射した X線光子1個1個のエネルギーを、素子の温度上昇により測定する検出器 である。そのため、極低温 (~0.1 K) で高いエネルギー分解能を達成することができる。

X線マイクロカロリメータは、図 2.1 に示すような吸収体、ピクセル、温度計、サーマルリンク、熱浴から成る。吸 収体に入射した X線光子は光電効果によって吸収され、そのエネルギーが熱に変わる。入射エネルギー E に対する素 子の温度変化は、カロリメータピクセルの熱容量を C として、

$$\Delta T = \frac{E}{C} \tag{2.1}$$

と書ける。この微小な温度変化を、温度計の抵抗値の変化として測定する。カロリメータピクセルは、熱浴と弱いサー マルリンクによってつながっているため、吸収体で生じた熱はサーマルリンクを通して熱浴に逃げて行き、ゆっくりと 元の定常状態に戻る。これは、

$$C\frac{d\Delta T}{dt} = -G\Delta T \tag{2.2}$$

のように表される。ただし、G はサーマルリンクの熱伝導度である。したがって、素子の温度上昇は時定数

$$\tau_0 = \frac{C}{G} \tag{2.3}$$

で指数関数的に減衰していく。



図 2.1: X 線マイクロカロリメータの構造

X 線マイクロカロリメータのエネルギー分解能は素子の熱揺らぎによって制限される。カロリメータピクセル中の フォノン数は  $N \sim CT/k_{\rm B}T = C/k_{\rm B}$  と書けるので、素子の熱揺らぎは、

$$\Delta U \sim \sqrt{N} k_{\rm B} T = \sqrt{k_{\rm B} T^2 C}.$$
(2.4)

となる。??節で導くように、より一般的には、X線マイクロカロリメータの intrinsic なエネルギー分解能は、

$$\Delta E_{\rm FWHM} = 2.35\xi \sqrt{k_{\rm B}T^2C} \tag{2.5}$$

と書ける [9]。ただし、ξ は温度計の感度や動作条件などによって決まるパラメータである。熱容量の温度依存性を考 慮すると、エネルギー分解能は温度に強く依存し、極低温 (~ 0.1 K) で非常に高いエネルギー分解能が達成されること がわかる。

#### 2.1.1 吸収体

X 線光子は光電効果によって吸収体に吸収される。エネルギー分解能を向上させるには、2.5 式からわかるように熱容量 C を小さく、つまり、吸収体を小さくすればよい。一方、検出効率を高くするためには、吸収体は大きい方がよい。吸収体の大きさはこれらのトレードオフで決まる。

これとは別に、吸収体を選ぶ際に考慮しなければならない性質として、熱化 (thermalization)、熱拡散 (diffusion) の 早さがある。熱化、熱拡散が遅いと熱が逃げてしまい、エネルギー分解能が悪くなる。また吸収位置により熱化、熱拡 散過程がばらついてしまうと、イベントごとの波形のばらつきが生じ、S/N 比とは別にエネルギー分解能を悪化させて しまう。熱化、熱拡散過程を一様にするには、TES にエネルギーが移動する前に吸収体内で熱化、熱拡散が一様に起 こる必要がある。

このように、吸収体として用いる物質は高い吸収効率、小さい熱容量、熱化、熱拡散の早さ、という条件を同時に満 たすものが適している。

これらを考慮して、吸収体としてはスズ、ビスマス、金、銅、水銀テルル (ギャップエネルギーの小さい化合物半導体) などが 用いられている。

#### 2.1.2 温度計

温度計は、半導体や金属の抵抗値が温度に依存して変化することを利用したものである。 温度計の感度 α (無次元) を、

$$\alpha \equiv \frac{d\log R}{d\log T} = \frac{T}{R} \frac{dR}{dT}$$
(2.6)

と定義する。ただし、T は温度計の温度、R はその抵抗値である。

温度計の感度  $\alpha$  を大きくすれば、カロリメータのエネルギー分解能を改善することができる。半導体温度計を用いた SXS では  $|\alpha| \sim 6$  であるが、次に述べる超伝導遷移端を利用した温度計 TES を用いれば、感度  $\alpha$  を非常に大きくすることができる。

# 2.2 遷移端温度計 (TES: Transition edge sensor)

遷移端温度計 (Transition Edge Sensor) とは、超伝導-常伝導遷移端の急激な抵抗変化を利用した温度計である。超 伝導遷移は典型的には数 mK という非常に狭い温度範囲で起こり (図 2.2)、(2.6) 式で定義される温度計の感度 α は 1000 にも達する。そのため、TES を用いたカロリメータは従来の半導体温度計のカロリメータに比べ、原理的には 1 桁以上もエネルギー分解能を改善することが可能である。それゆえ、TES カロリメータでは吸収体の熱容量の大きさ



に対するマージンが大きくなり、熱化の早い常伝導金属を使用したり、大きな吸収体を用いて受光面積を増やすといったことも可能になる。

TES を用いる場合、カロリメータの動作温度は TES の遷移温度に保たなければならない。そのため、動作温度は TES の遷移温度によって決まってしまう。しかし、TES を二層薄膜にすることで近接効果 (proximity effect) によっ て臨界温度を コントロールすることが可能である。近接効果とは、超伝導体に常伝導体を接触させるとクーパー対が 常伝導体に漏れ出し、膜厚の比に依存して超伝導体の臨界温度が下がる効果である。

# 2.3 電熱フィードバック (ETF: Electro-thermal feedback)

TES は温度計として非常に高い感度を持っているが、感度を持つ温度域が非常に狭い (~ mK) ため、動作点を吸収 端中に保つ必要がある。これは TES を定電圧バイアスで動作させ、強いフィードバックをかけることで実現する。こ れを電熱フィードバック (ETF: Electro-Thernal Feedback) と呼ぶ [6]。

この節では電熱フィードバック中でのカロリメータの動作について述べる。

#### 2.3.1 電熱フィードバックのもとでの温度変化に対する応答

図 2.3 左に示すような定電圧バイアスで TES を動作させた場合を考える。熱入力によって温度が上昇すると、TES の抵抗値は急激に増加する。定電圧なので電流は減少し、ジュール発熱も減少する。このように、熱入力を打ち消す方向にジュール発熱量が急激に変化して負のフィードバックが働くので、素子の温度も安定に保たれる。実際には室温からの配線抵抗があるため、TES と並列にシャント抵抗をつないで疑似的に定電圧バイアスを実現する (図 2.3 右)。以下では理想的な定電圧バイアスで動作しているものとする。

熱伝導度は

$$G \equiv dP/dT \tag{2.7}$$

で定義される。一般的に熱伝導度は温度依存性を持ち、

$$G = G_0 T^{n-1} (2.8)$$

と温度に対するべきnを用いて表される。電子が熱伝導度を担う場合n = 2、格子振動が熱伝導度を担う場合n = 4と



図 2.3: (左) 定電圧バイアス、(右) シャント抵抗を使って疑似的に作る定電圧バイアス

なる。熱浴と TES との間の熱伝導度を考える。一般に  $T \gg T_{\text{bath}}$  であるので、熱浴との熱伝導度による熱の流れは

$$P = \int_{T_{\text{bath}}}^{T} G dT = \frac{G_0}{n} \left( T^n - T_{\text{bath}}^n \right)$$
(2.9)

と (2.7) 式を積分して計算できる。

平衡状態では、TES の温度を  $T_0$  として、TES におけるジュール発熱  $P_b \equiv V_b^2/R_0$  とカロリメータピクセルから熱 浴へ流れる熱量とがつり合っているので、

$$P_{\rm b} = \frac{G_0}{n} \left( T_0^n - T_{\rm bath}^n \right) \tag{2.10}$$

と書ける。ただし、 $V_b$  はバイアス電圧、 $G_0$  は  $G = G_0 T^{n-1}$  を満たす定数 (G は熱伝導度)、 $R_0$  は動作点での TES の 抵抗値、 $T_{\text{bath}}$  は熱浴の温度である。

微小な温度上昇  $\Delta T \equiv T - T_0$  によって素子の温度が T になった場合、 内部エネルギーの変化は熱の収支に等しいので、

$$C\frac{dT}{dt} = \frac{V_{\rm b}^2}{R(T)} - \frac{G_0}{n} \left( T^n - T_{\rm bath}^n \right)$$
(2.11)

が成り立つ。温度上昇  $\Delta T$  は 1 次の近似で、

$$C\frac{d\Delta T}{dt} \simeq -\frac{V_{\rm b}^2}{R_0^2}\Delta R - G_0 T^{n-1}\Delta T$$
(2.12)

$$=\frac{P_{\rm b}\alpha}{T}\Delta T - G\Delta T \tag{2.13}$$

となる。最後の項の G は TES の温度 T での熱伝導度 G(T) を表す。 以後単に G と書いた場合は TES の温度 T での 熱伝導度を表すこととする。(2.12) 式の解は、

$$\Delta T = \Delta T_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{eff}}}\right) \tag{2.14}$$

と書ける。ただし、

$$\tau_{\rm eff} \equiv \frac{C/G}{1 + \frac{P_{\rm b}\alpha}{GT}} \tag{2.15}$$

$$=\frac{\tau_0}{1+\frac{P_b\alpha}{GT}}$$
(2.16)

は有効時定数である。(2.10) 式、(2.16) 式より、<sub>7eff</sub> は

$$\tau_{\rm eff} = \frac{\tau_0}{1 + \frac{\alpha}{n} \left(1 - \left(\frac{T_{\rm bath}}{T}\right)^n\right)} \tag{2.17}$$

のように書ける。さらに、熱浴の温度が TES の温度よりも十分に低い場合  $(T_{\text{bath}}^n \ll T^n)$  は、

$$\tau_{\rm eff} = \frac{\tau_0}{1 + \frac{\alpha}{n}} \tag{2.18}$$

$$\approx \frac{n}{\alpha} \tau_0 \tag{2.19}$$

と近似できる。ただし、(2.19) 式は α/n ≫ 1 の場合である。このように、α が大きい場合は、電熱フィードバックに よって応答速度が非常に速くなることがわかる。また、X 線のエネルギーは電流値の変化として読み出され、

$$\Delta I = \frac{V_{\rm b}}{R(T_0 + \Delta T)} - \frac{V_{\rm b}}{R(T_0)} \simeq -\frac{\Delta R}{R} I \simeq -\alpha \frac{E}{CT} I$$
(2.20)

となる。

#### 2.3.2 電熱フィードバックの一般論と電流応答性

定電圧バイアスで動作するカロリメータに、時間に依存する微小なパワー  $\delta Pe^{i\omega t}$  が入射したときの応答について考える。系の応答は線型であり、入射  $\delta Pe^{i\omega t}$  に対する温度変化は  $\delta Te^{i\omega t}$  で表されるとする。フィードバックがかかっていないときは、

$$P_{\text{bgd}} + \delta P e^{i\omega t} = \bar{G}(T - T_{\text{bath}}) + G\delta T e^{i\omega t} + i\omega C\delta T e^{i\omega t}$$
(2.21)

が成り立つ。ただし、 $P_{\text{bgd}}$ はバックグラウンドパワー、 $\bar{G}$ は 平均の熱伝導度である。定常状態では、

$$P_{\rm bgd} = \bar{G}(T - T_{\rm bath}) \tag{2.22}$$

である。(2.21) 式と (2.22) 式から、δT は δP を用いて

$$\delta T = \frac{1}{G} \frac{1}{1 + i\omega\tau_0} \delta P \tag{2.23}$$

と表される。ここで、 $\tau_0 \equiv C/G$  は系の固有時定数である。

電熱フィードバックがかかった状態では、エネルギー保存の式は、

$$P_{\rm bgd} + \delta P e^{i\omega t} + P_{\rm b} + \delta P_{\rm b} e^{i\omega t} = \bar{G}(T - T_{\rm bath}) + G\delta T e^{i\omega t} + i\omega C\delta T e^{i\omega t}$$
(2.24)

となる。また、定電圧バイアスでは以下の関係が成り立つ。

$$\delta P_{\rm b} e^{i\omega t} = \frac{dP_{\rm b}}{dI} \delta I e^{i\omega t} = V_{\rm b} \delta I e^{i\omega t} \tag{2.25}$$

$$\delta I e^{i\omega t} = \frac{dI}{dR} \delta R e^{i\omega t} = \frac{d}{dR} \left( \frac{V_{\rm b}}{R} \right) \delta R e^{i\omega t} = -\frac{V_{\rm b}}{R^2} \delta R e^{i\omega t}$$
(2.26)

$$\delta R e^{i\omega t} = \frac{dR}{dT} \delta T e^{i\omega t} = \alpha \frac{R}{T} \delta T e^{i\omega t}$$
(2.27)



図 2.4: 電熱フィードバックのダイアグラム

これらを使うと (2.24) 式は、

$$P_{\rm bgd} + \delta P e^{i\omega t} + \frac{V_b^2}{R} - \frac{V_b^2}{R^2} \frac{dR}{dT} \delta T e^{i\omega t} = \bar{G}(T - T_{\rm bath}) + G\delta T e^{i\omega t} + i\omega C\delta T e^{i\omega t}$$
(2.28)

と書き換えられる。(2.28) 式の解は、

$$\delta T e^{i\omega t} = \frac{1}{\alpha \frac{P_{\rm b}}{T} + G + i\omega C} \delta P e^{i\omega t}$$
(2.29)

$$=\frac{1}{G}\frac{1}{1+\frac{\alpha P_{\rm b}}{GT}}\frac{1}{1+i\omega\tau_{\rm eff}}\delta P {\rm e}^{i\omega t}$$
(2.30)

ここで、

$$\tau_{\rm eff} \equiv \frac{1}{1 + \frac{\alpha P_{\rm b}}{GT}} \frac{C}{G}$$
(2.31)

は、電熱フィードバックがかかった状態での実効的な時定数である。

一般的なフィードバックの理論に当てはめると、電熱フィードバックの系は図 2.4 のように表すことができる。 フィードバック量 b と系のループゲイン  $\mathcal{L}(\omega)$  はそれぞれ

$$b = -V_{\rm b} \tag{2.32}$$

$$\mathcal{L}(\omega) = \frac{1}{G(1+i\omega\tau_0)} \times \alpha \frac{R}{T} \times \left(-\frac{I}{R}\right) \times (-V_{\rm b}) = \frac{\alpha P_{\rm b}}{GT} \frac{1}{1+i\omega\tau_0} \equiv \frac{\mathcal{L}_0}{1+i\omega\tau_0}$$
(2.33)

と書ける。ただし、

$$\mathcal{L}_0 \equiv \frac{\alpha P_{\rm b}}{GT} \tag{2.34}$$

は、周波数0でのループゲインである。ループを閉じた場合の伝達関数

$$S_I(\omega) \equiv \frac{\delta I}{\delta P} \tag{2.35}$$

は $\mathcal{L}(\omega)$ を使って、

$$S_I(\omega) = \frac{1}{b} \frac{\mathcal{L}(\omega)}{1 + \mathcal{L}(\omega)}$$
(2.36)

$$= -\frac{1}{V_{\rm b}} \frac{\mathcal{L}_0}{\mathcal{L}_0 + 1 + i\omega\tau_0} \tag{2.37}$$

$$= -\frac{1}{V_{\rm b}} \frac{\mathcal{L}_0}{\mathcal{L}_0 + 1} \frac{1}{1 + i\omega\tau_{\rm eff}}$$
(2.38)

と書ける。ただし、

$$\tau_{\rm eff} \equiv \frac{\tau}{\mathcal{L}_0 + 1} \tag{2.39}$$

である。 $\mu$ ープゲインが十分に大きい場合 ( $\mathcal{L}_0 \gg 1$ ) は、

$$S_I(\omega) = -\frac{1}{V_{\rm b}} \frac{1}{1 + i\omega\tau_{\rm eff}}$$
(2.40)

となる。 さらに  $\omega \ll 1/\tau_{\text{eff}}$  を満たす周波数範囲では、

$$S_I = -\frac{1}{V_{\rm b}} \tag{2.41}$$

と表され、電圧  $V_{\rm b}$  の逆数になる。 $S_I(\omega)$  のことを特に電流応答性 (current responsivity) と呼ぶことがある。 入力  $P(t) = E\delta(t)$  に対する応答は、以下のように計算される。 角周波数空間  $(-\infty < \omega < +\infty)$  での入力は、

$$P(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E\delta(t) e^{i\omega t} dt$$
(2.42)

$$=\frac{E}{2\pi}\tag{2.43}$$

であるので、出力はそれに電流応答性をかけて、

$$I(\omega) = S_I(\omega)P(\omega) \tag{2.44}$$

$$= -\frac{E}{2\pi V_{\rm b}} \frac{\mathcal{L}_0}{\mathcal{L}_0 + 1} \frac{1}{1 + i\omega \tau_{\rm eff}}$$
(2.45)

と表される。これを逆フーリエ変換して時間軸に戻すと

$$I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$
(2.46)

$$= -\frac{1}{2\pi} \frac{E}{V_{\rm b}} \frac{\mathcal{L}_0}{\mathcal{L}_0 + 1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{-i\omega t}}{1 + i\omega\tau_{\rm eff}} d\omega$$
(2.47)

$$= -\frac{E}{V_{\rm b}\tau_{\rm eff}} \frac{\mathcal{L}_0}{\mathcal{L}_0 + 1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\rm eff}}\right)$$
(2.48)

$$= -\frac{\alpha E}{CT} I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{eff}}}\right) \tag{2.49}$$

なり、(2.20) 式と一致する。ただし、 $I_0$  は平衡状態で TES を流れる電流である。一方、入力  $P(t) = E\delta(t)$  による温度上昇は周波数空間で

$$\Delta T(\omega) = \frac{1}{G(1+i\omega\tau_0)} \frac{1}{1+\mathcal{L}(\omega)} P(\omega)$$
(2.50)

$$= \frac{1}{2\pi} \frac{E}{G} \frac{1}{1 + \mathcal{L}_0} \frac{1}{1 + i\omega\tau_{\text{eff}}}$$
(2.51)

と書けるので、時間軸に直すと

$$\Delta T(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta T(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$
(2.52)

$$= \frac{1}{2\pi} \frac{E}{G} \frac{1}{\mathcal{L}_0 + 1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{-i\omega t}}{1 + i\omega\tau_{\mathrm{eff}}} d\omega$$
(2.53)

$$= \frac{E}{G\tau_{\text{eff}}} \frac{1}{\mathcal{L}_0 + 1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{eff}}}\right)$$
(2.54)

$$= \frac{L}{C} \exp\left(-\frac{\iota}{\tau_{\rm eff}}\right) \tag{2.55}$$

である。

ループゲイン  $\mathcal{L}_0$  が一定とみなせる時、 (2.48) 式より

$$\int V_{\rm b}I(t)dt = -\frac{\mathcal{L}_0}{\mathcal{L}_0 + 1}E\tag{2.56}$$

したがって、X 線入射に伴うジュール発熱の積分量は入射エネルギー *E* に比例する。入射エネルギーのうち  $\mathcal{L}_0/(\mathcal{L}_0+1)$ はジュール発熱の変化で補償され、 $1/(\mathcal{L}_0+1)$  が熱浴に逃げていくことになる。特に  $\mathcal{L}_0 \gg 1$  の場合は X 線入射に伴 うジュール発熱の変化の積分量は入射エネルギーに一致する。

### 2.4 固有ノイズ

エネルギー分解能を見積もるためにはノイズレベルを評価しなければならない。ノイズには、バックグラウンドの放 射、熱浴の温度揺らぎ、外部磁場、1/f ノイズ、rf ノイズなど様々な起源のものが存在する。その中でも、ジョンソン ノイズとフォノンノイズは X 線マイクロカロメータを使う限り避けることができず、原理的なエネルギー分解能はこ れらで制限される。また、前置アンプなどの読み出し系ノイズも大く寄与することが多い。ここではジョンソンノイズ とフォノンノイズについて述べ、読み出し系のノイズについては 2.7.4 節で述べる。なお、ここでは理想的な定電圧バ イアスの場合を定式化する。付録??で行う補正を反映させるには、フィードバック量 b、ループゲイン *L*<sup>0</sup> を補正すれ ばよい。



図 2.5: ノイズの寄与も含めた電熱フィードバックのダイアグラム

マイクロカロリメータには2種類の固有ノイズ源がある。1つは、温度計の抵抗で発生するジョンソンノイズ、もう 1つは熱浴との熱伝導度が有限であるために発生する熱揺らぎ (フォノンノイズ)である。図 2.5 は、これらのノイズの 寄与も含めた電熱フィードバックのダイアグラムである。フォノンノイズは熱起源であるので、信号と同じ部分に入力 される。これに対して、ジョンソンノイズはカロリメータの抵抗に起因するため、フォノンノイズとは伝達の仕方が異 なる。微小な熱揺らぎ δP<sub>ph</sub> がもたらす電流の揺らぎは、

$$\delta I_{\rm ph} = -\frac{1}{V_{\rm b}} \frac{\mathcal{L}(\omega)}{1 + \mathcal{L}(\omega)} \delta P_{\rm ph}$$
(2.57)

$$=S_I \delta P_{\rm ph} \tag{2.58}$$

である。これより、フォノンノイズの電流密度は、

$$\delta I_{\rm ph}^2 = |S_I|^2 \delta P_{\rm ph}^2 \tag{2.59}$$

$$= \frac{1}{V_{\rm b}^2} \left(\frac{\mathcal{L}_0}{\mathcal{L}_0 + 1}\right)^2 \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_{\rm eff}^2} \delta P_{\rm ph}^2$$
(2.60)

となる。[7] によると、フォノンノイズのパワースペクトル密度は $0 \le f < \infty$ 空間で

$$\delta P_n^2 = 4k_B G T^2 \frac{\int_{T_{\text{bath}}}^T \left(\frac{t\kappa(t)}{T\kappa(T)}\right)^2 dt}{\int_{T_{\text{bath}}}^T \left(\frac{\kappa(t)}{\kappa(T)}\right) dt}$$
(2.61)

$$\equiv 4k_B G T^2 \Gamma \tag{2.62}$$

と表される。ただし、 $\kappa(T)$ はサーマルリンクを構成する物質の熱伝導率である。 $\theta \equiv T_{\text{bath}}/T$ とし、 $\kappa(T)$ は $\kappa(T) = \kappa(T_{\text{bath}})\theta^{-(n-1)}$ と表されると仮定すると、 $\Gamma$ は、

$$\Gamma = \frac{n}{2n+1} \frac{1 - \theta^{(2n+1)}}{1 - \theta^n}$$
(2.63)

となる。(2.62) 式を (2.60) 式に代入すると、フォノンノイズの電流密度は、

$$\delta I_{\rm ph}^2 = 4k_{\rm B}GT^2\Gamma|S_I|^2 \tag{2.64}$$

$$= \frac{4k_{\rm B}GT^2\Gamma}{b^2} \left(\frac{\mathcal{L}_0}{\mathcal{L}_0+1}\right)^2 \frac{1}{1+\omega^2\tau_{\rm eff}^2} \tag{2.65}$$

$$=\frac{4k_{\rm B}GT^2\Gamma}{V_{\rm b}^2} \left(\frac{\mathcal{L}_0}{\mathcal{L}_0+1}\right)^2 \frac{1}{1+\omega^2\tau_{\rm eff}^2}$$
(2.66)

と表される。

一方、ジョンソンノイズ  $\delta V_{\rm J}$  による電流の揺らぎ  $\delta I_{\rm J}^0$  は、

$$\delta I_{\rm J}^0 = \frac{\delta V_{\rm J}}{R} \tag{2.67}$$

であり、この揺らぎが系に入力されると、出力の揺らぎは、

$$\delta I_{\rm J} = \frac{1}{1 + \mathcal{L}(\omega)} \delta I_{\rm J}^0 \tag{2.68}$$

$$=\frac{\frac{1}{\mathcal{L}_0+1}+i\omega\tau_{\text{eff}}}{1+i\omega\tau_{\text{eff}}}\frac{\delta V_{\text{J}}}{R}$$
(2.69)

$$=\frac{1}{\mathcal{L}_0+1}\frac{1+i\omega\tau_0}{1+i\omega\tau_{\rm eff}}\frac{\delta V_{\rm J}}{R}$$
(2.70)

となる。ジョンソンノイズの電圧密度は  $0 \leq f < \infty$  空間では  $\delta V_{\rm J}^2 = 4k_{\rm B}TR$  と与えられるので、出力電流密度は

$$\delta I_{\rm J}^2 = \frac{4k_{\rm B}T}{R} \left(\frac{1}{\mathcal{L}_0 + 1}\right)^2 \left|\frac{1 + i\omega\tau_0}{1 + i\omega\tau_{\rm eff}}\right|^2 \tag{2.71}$$

$$=\frac{4k_{\rm B}T}{R}\left(\frac{1}{\mathcal{L}_0+1}\right)^2\frac{1+\omega^2\tau_0^2}{1+\omega^2\tau_{\rm eff}^2}$$
(2.72)

$$= \begin{cases} \frac{4k_{\rm B}T}{R} \left(\frac{1}{\mathcal{L}_0 + 1}\right)^2 & \text{if } \omega \ll \tau_0^{-1} \\ \frac{4k_{\rm B}T}{R} & \text{if } \omega \gg \tau_{\rm eff}^{-1} \end{cases}$$
(2.73)

となる。これより、 $\omega \ll \tau_0^{-1}$ の周波数範囲では、ジョンソンノイズは電熱フィードバックによって抑制され、 $\omega \gg \tau_{\text{eff}}^{-1}$ の周波数範囲では元の値に戻ることがわかる。



図 2.6: ノイズ電流密度。左は α = 100、右は α = 1000 の場合。実線が信号、破線がジョンソンノイズ、点線がフォノ ンノイズを表す。低い周波数では電熱フィードバックによってジョンソンノイズが抑制される。

これら全ての電流密度は自乗和によって与えられ、 $0 \leq f < \infty$ 空間で

$$\delta I^2 = \delta I_{\rm J}^2 + \delta I_{\rm ph}^2 \tag{2.74}$$

$$= \frac{4k_{\rm B}T}{R} \left(\frac{1}{\mathcal{L}_0 + 1}\right)^2 \frac{1 + \omega^2 \tau_0^2}{1 + \omega^2 \tau_{\rm eff}^2} + 4k_{\rm B}GT^2 \Gamma \frac{1}{V_{\rm b}^2} \left(\frac{\mathcal{L}_0}{\mathcal{L}_0 + 1}\right)^2 \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_{\rm eff}^2}$$
(2.75)

$$= \frac{4k_{\rm B}T}{R} \frac{\frac{1+1\alpha\mathcal{L}_0}{(\mathcal{L}_0+1)^2} + \omega^2 \tau_{\rm eff}^2}{1+\omega^2 \tau_{\rm eff}^2}$$
(2.76)

となる。これは、強い電熱フィードバックの極限では、

\_

$$\delta I^{2} = \frac{4k_{\rm B}T}{R} \frac{n/2 + \omega^{2} \tau_{\rm eff}^{2}}{1 + \omega^{2} \tau_{\rm eff}^{2}}$$
(2.77)

となる。図 2.6 にノイズ電流密度と信号の周波数特性を示す。フォノンノイズとジョンソンノイズの関係を見るために 両者の比をとると、

$$\frac{\delta I_{\rm ph}^2}{\delta I_1^2} = \frac{\alpha \mathcal{L}_0 \Gamma}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \tag{2.78}$$

したがって、低い周波数ではジョンソンノイズが抑制され、フォノンノイズが  $\alpha \mathcal{L}_0 \Gamma$  倍大きいが、 $\omega > \tau_0^{-1}$  ではジョン ソンノイズの寄与が大きくなりはじめ、 $\omega \gg \tau_{\text{eff}}^{-1}$  ではジョンソンノイズが支配的になる。一方、パルスとフォノンノイズの比は

$$\frac{\delta P_{\text{signal}}^2}{\delta P_{\text{n}}} = \frac{2E^2}{4k_B G T^2 \Gamma} \tag{2.79}$$

となり、周波数に依存しない。これは両者がまったく同じ周波数依存性を持つためである。

(2.38) 式と (2.73) 式より、 ジョンソンノイズは電流応答性 S<sub>I</sub> を用いて

$$\delta I_{\rm J}^2 = \frac{4k_{\rm B}T}{R} \frac{b^2 (1+\omega^2 \tau_0^2)}{\mathcal{L}_0^2} |S_I|^2 \tag{2.80}$$

とかける。(2.65) 式と (2.73) 式から、 固有ノイズは

$$\delta I^2 = \frac{4k_B T}{R} \frac{1 + \omega^2 \tau_0^2}{\mathcal{L}_0^2} b^2 |S_I|^2 + 4k_B G T^2 \Gamma |S_I|^2$$
(2.81)

となる。雑音等価パワー (noise equivalent power) NEP(f) は、信号のパワーと NEP(f) の比が S/N 比となる値とし て定義され、

$$\operatorname{NEP}(f)^2 = \left|\frac{\delta I}{S_I}\right|^2 \tag{2.82}$$

と計算される。固有ノイズに対する NEP(f) は

$$\operatorname{NEP}(f)^2 = \left|\frac{\delta I}{S_I}\right|^2 \tag{2.83}$$

$$= \frac{4k_BT}{R} \frac{b^2}{\mathcal{L}_0^2} \left( 1 + (2\pi f)^2 \tau_0^2 + \frac{\mathcal{L}_0^2}{b^2} RGT\Gamma \right)$$
(2.84)

$$=4k_B T P_{\rm b} \left(\frac{1+(2\pi f)^2 \tau_0^2}{\mathcal{L}_0^2} + \frac{\alpha \Gamma}{\mathcal{L}_0}\right)$$
(2.85)

となる。

## 2.5 最適フィルタとエネルギー分解能

X線マイクロカロリメータは、原理的には非常に高いエネルギー分解能を達成することができる。しかし、実際には パルス波形がノイズによって変形されるため単純にパルスのピーク値を取っただけではよい分解能が得られれない。そ こで、一般的には最適フィルタ処理を行うことにより、その誤差を小さくできると考えられている。最適フィルター処 理ではすべての X線パルスが相似系であることを仮定して以下のようにエネルギーを決定する。

測定により得られたパルスを D(t) とし、周波数空間では

$$D(f) = A \times M(f) + N(f)$$
(2.86)

のように表されるとする。ただし、M(f) と N(f) はそれぞれ理想的なパルス (電流応答性  $S_I$  と同等のもので、ここではモデルパルスと呼ぶ) とノイズのスペクトルであり、A は振幅を表す。相似系を仮定しているので、パルスは  $A \times M(f)$  と書ける。実際に得られたパルスとモデルパルスの差が小さくなるように、振幅 A の値を最小自乗法によって決定する。実際に得られたパルスとモデルパルスの差を、

$$\chi^{2} \equiv \int \frac{|D(f) - A \times M(f)|^{2}}{|N(f)|^{2}}$$
(2.87)

と定義すると、 $\chi^2$ を最小にする A は、

$$A = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{DM^* + D^*M}{2|N|^2} df}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{|M|^2}{|N|^2} df}$$
(2.88)

で与えられる。D(f) と M(f) は実関数のフーリエ成分であるから、 $D(-f) = D(f)^*$ 、 $M(-f) = M(f)^*$ を満たす。 したがって、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{D(f)M(f)^*}{2|N|^2} df = -\int_{\infty}^{-\infty} \frac{D(-f)M(-f)^*}{2|N|^2} df = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{M(f)D(f)^*}{2|N|^2} df$$
(2.89)

が成り立つので、Aは

$$A = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{DM^{*}}{|N|^{2}} df}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{|M|^{2}}{|N|^{2}} df}$$
(2.90)

あるいは

$$A = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{D}{M} \left| \frac{M}{N} \right|^2 df}{\int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{M}{N} \right|^2 df}$$
(2.91)

となる。(2.91) 式から、Aは S/N 比  $[M(f)/N(f)]^2$  を重みとした場合の D(f)/M(f) の平均値になっていることがわかる。(2.91) 式はさらに

$$A = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} D(t)\mathcal{F}^{-1}\left(\frac{M(f)}{|N(f)|^2}\right)dt}{\int_{-\infty}^{\infty} \left|\frac{M}{N}\right|^2 df}$$
(2.92)

と変形できる。ただし、 $\mathcal{F}^{-1}$ は逆フーリエ変換を表し、 $T(t) \equiv \mathcal{F}^{-1}\left(\frac{M(f)}{|N(f)|^2}\right)$ を最適フィルタのテンプレートと呼ぶことにする。したがって、テンプレートを用いるとパルスハイト *H* は

$$H = N \int_{-\infty}^{\infty} D(t)T(t)dt$$
(2.93)

あるいは離散的なデータ点に対して

$$H = N \sum_{i} D_i(t) T_i(t) \tag{2.94}$$

となる。ただし、N は最適な規格化定数、 $D_i(t)$  と $T_i(t)$  はそれぞれデジタイズされたパルスデータとテンプレートである。最適フィルターテンプレートを作成するためのモデルパルスとしては、実際に得られた X 線パルスの平均 (平均パルスと呼ぶ) を用いればよい\*1。

最適フィルタ処理を施した場合のエネルギー分解能の限界 (1 $\sigma$ エラー) は (2.87) 式の  $\chi^2$  が最適値より 1 だけ増える *A* の変化分で計算でき、これは雑音等価パワー NEP(*f*) を用いて

$$\Delta E_{\rm rms} = \left(\int_0^\infty \frac{4df}{\rm NEP^2(f)}\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{2.95}$$

1

と表される [9]。固有ノイズによるエネルギー分解能を計算する。(2.85) 式を (2.95) 式に代入するとエネルギー分解 能は

$$\Delta E_{\rm rms} = \left( \int_0^\infty \frac{4df}{\frac{4k_B T}{R} \frac{b^2}{\mathcal{L}_0^2} \left( (1 + (2\pi f)^2 \tau_0^2) + \frac{\mathcal{L}_0^2}{b^2} RGT\Gamma \right)} \right)^{-\frac{1}{2}}$$
(2.96)

$$=\sqrt{\frac{4k_{\rm B}T}{R}\frac{b^2}{\mathcal{L}_0^2}\tau_0}\sqrt{1+\frac{\mathcal{L}_0^2}{b^2}RGT\Gamma}$$
(2.97)

$$=\sqrt{4k_{\rm B}T^2C\frac{b^2}{RGT\mathcal{L}_0^2}\sqrt{1+\frac{\mathcal{L}_0^2}{b^2}RGT\Gamma}}$$
(2.98)

$$\xi \equiv 2 \sqrt{\frac{b^2}{RGT\mathcal{L}_0^2}} \sqrt{1 + \frac{\Gamma}{\frac{b^2}{RGT\mathcal{L}_0^2}}}$$
(2.99)

<sup>\*&</sup>lt;sup>1</sup> 平均パルスを *M*(*f*) として (2.92) 式を計算すると、*D*(*f*) = *M*(*f*) の時に *A* = 1 となる。また、responsivity を *M*(*f*) として (2.92) 式 を計算すると、*D*(*f*) = *M*(*f*) の時に *A* = 入射エネルギーとなる。





と定義すると、エネルギー分解能は半値全幅 (FWHM) で

$$\Delta E_{\rm FWHM} = 2.35\xi \sqrt{k_{\rm B}T^2C} \tag{2.100}$$

となる。(2.99) 式に(2.32) 式と(2.34) 式を代入すると、

$$\xi = 2\sqrt{\frac{1}{\alpha \mathcal{L}_0}\sqrt{1 + \alpha \mathcal{L}_0 \Gamma}}$$
(2.101)

のように書ける。 $T_{\text{bath}} \ll T$ の場合は、 $\Gamma \sim 1/2$ 、 $P_{\text{b}} \sim GT/n$ 、 $\mathcal{L}_0 \sim \alpha/n$  であり、 $\xi \simeq 2\sqrt{\sqrt{n/2}/\alpha}$ となる。 $\alpha$ が大きい場合は、固有ノイズによるなエネルギー分解能は $\alpha^{-1/2}$ に比例して良くなることがわかる。例えば、 $\alpha \sim 1000$ では $\xi$ が 0.1 以下にもなる。

実際は読み出し系ノイズ、熱浴の温度揺らぎ、これらとは別の原因不明なノイズなどによりエネルギー分解能が制限 されることがあり、一般的にはエネルギー分解能は (2.100) 式とは異なる依存性を持つ。また、パルス波形がイベント ごとにばらつく場合には、S/N 比から計算されるエネルギー分解能より実際のエネルギー分解能は悪化する。

### 2.6 吸収体と TES が有限の熱伝導度で繋がれている場合

吸収体と TES の間の熱伝導度が有限の場合を考える。この場合、TES と吸収体は図 2.7 のようなモデルで表される。このような場合、吸収体で吸収されたエネルギーが TES に伝わるまでに有限の時間がかかり、それまでの時間は TES と吸収体に温度差が生じる。また、TES と吸収体の熱伝導度 *G*<sub>2</sub> に伴い熱揺らぎによるノイズが発生する。

#### 2.6.1 温度変化を表す方程式

この系での熱の流れを表す微分方程式は、

$$\frac{d\Delta T_2}{dt} = -\frac{G_2}{C_2} (\Delta T_2 - \Delta T) \tag{2.102}$$

$$\frac{d\Delta T_1}{dt} = -\frac{G_1}{C_1}\Delta T_1 + \frac{G_2}{C_1}(\Delta T_2 - \Delta T_1) - \frac{P_{\rm b}\alpha}{C_1 T_1}\Delta T_1$$
(2.103)

のようになる。ただし、 $G_1$  は TES と熱浴間の熱伝導度、 $G_2$  は TES と吸収体間の熱伝導度、 $C_1$ 、 $T_1$  は TES の熱容量 と温度、 $C_2$ 、 $T_2$  は吸収体の熱容量と温度である。ここで、式 (2.103)の最後の項は電熱フィードバックによるジュー

ル発熱の変化を表す。これらの式を変形すると、

$$\frac{d}{dt} \left( \Delta T_2 - \Delta T_1 \right) = -\left( \frac{G_2}{C_2} + \frac{G_2}{C_1} \right) \left( \Delta T_2 - \Delta T_1 \right) + \frac{G_1}{C_1} (1 + \mathcal{L}_0) \Delta T$$
(2.104)

$$\frac{d}{dt}\left(\Delta T_1 + \frac{C_2}{C_1}\Delta T_2\right) = -\frac{G_1}{C_1}\Delta T_1 \tag{2.105}$$

となる。ここで、系全体の温度が変化する時間に比べて、 $\Delta T_2$  は短い時間で  $\Delta T_1$  に一致すると仮定する。すなわち  $G_2 \gg G_1(1 + \mathcal{L}_0)$  が成り立つとする。すると、式 (2.104) の右辺第二項は無視することができ、

$$\frac{d}{dt} \left( \Delta T_2 - \Delta T_1 \right) = -\left( \frac{G_2}{C_2} + \frac{G_2}{C_1} \right) \left( \Delta T_2 - \Delta T_1 \right)$$
(2.106)

となる。この式は簡単に解くことができ、

$$\Delta T_2 - \Delta T_1 \propto \exp\left[-\left(\frac{G_2}{C_{\text{int}}}\right)t\right]$$
(2.107)

となる。ここで、 $C_{int}$ は

$$\frac{1}{C_{\rm int}} \equiv \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_1}$$
(2.108)

で定義した。したがって時定数 τ2 は

$$\tau_2 = \frac{C_{\text{int}}}{G_2} = \frac{CC_2}{(C+C_2)G_2} \tag{2.109}$$

となる。 $\tau_2$  経過後は  $\Delta T_2 \rightarrow \Delta T_1$  となるので、式 (2.105) より

$$\left(1 + \frac{C_2}{C_1}\right)\frac{d}{dt}\Delta T_1 = -\frac{G_1}{C_1}(1 + \mathcal{L}_0)\Delta T_1$$
(2.110)

$$\frac{d}{dt}\Delta T_1 = -\frac{G_1}{C_1 + C_2} (1 + \mathcal{L}_0)\Delta T_1$$
(2.111)

$$\Delta T_1 \propto \exp\left(-\frac{G_1}{C_1 + C_2}(1 + \mathcal{L}_0)t\right) \tag{2.112}$$

と計算できる。したがって時定数  $\tau_1$  は

$$\tau_1 = \frac{C_1 + C_2}{G} \frac{1}{1 + \mathcal{L}_0} \tag{2.113}$$

となる。以上より、TES と吸収体の温度は時定数  $\tau_2 = C_{\text{int}}/G_2$  の後に一致し、その後は時定数  $\tau_1 = \frac{C+C_2}{G(1+\mathcal{L}_0)}$  で定常 状態の温度に戻っていくことになる。この  $\tau_1$  はカロリメータの有効時定数に対応する。

#### 2.6.2 X線入射後の波形

X線が吸収体で吸収された場合、TES で吸収された場合の温度変化をそれぞれ考える。温度変化は出力電流の変化 に対応するのでこれは出力波形を考える相当する。

X 線が吸収体に入射すると、吸収体の温度は  $\Delta T_2 = E/C_2$  だけ上昇する。その熱は、時定数  $\tau_2$  で吸収体から TES に流入する。その後、時定数  $\tau_1$  で TES、吸収体の温度は定常状態の温度に戻る。このことから、TES の温度は、まず時定数  $\tau_2$  の指数関数で立ち上がり、時定数  $\tau_1$  で定常状態に戻る。そこで、TES の温度は

$$\Delta T_1 \propto \left( \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right)$$
(2.114)

となる。





図 2.8: モデルから計算される TES の温度。横軸は時間。 吸収体に X 線が入射した 場合 (左) と、TES に X 線が入射 した場合 (右)。

一方、X 線が TES に入射した場合、TES の温度がまず  $\Delta T_1 = E/C_1$  だけ上昇する。その熱は時定数  $\tau_2$  で吸収体に 移動し、TES と吸収体の温度が等しくなった後に時定数  $\tau_1$  で両者の温度は定常状態の温度に戻る。そこで、TES の温 度はまず時定数  $\tau_2$  で減衰し、吸収体と温度が等しくなった後に時定数  $\tau_1$  で減衰すると考えられる。TES の温度は

$$\Delta T_1 \propto \left( \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right)$$
(2.115)

となる。

次に微分方程式を数値的に解いた。 $C_2/C_1 = 4$ 、 $\tau_1/\tau_2 = 20$ としたときの、吸収体に X 線が入射した場合 (t = 0 で  $\Delta T_1 = 0$ 、 $\Delta T_2 = E/C_2$ )の TES の温度変化を図 2.8 左に、TES に入射した場合 (t = 0 で  $\Delta T_1 = E/C_1$ 、 $\Delta T_2 = 0$ ) を図 2.8 右に示す。この波形は上の考察とよくあっている。

#### 2.6.3 周波数応答を用いた定式化

次に、TESの周波数応答を用いて、吸収体に X 線が入射した際の波形を考える。

§ 2.3.2 では、TES への熱入力は入射 X 線エネルギー E がデルタ関数的に入射するとして  $P(t) = E\delta(t)$  とした。吸収体と TES との間に有限の熱伝導度が存在する場合には、熱入力は

$$P(t) = \frac{E}{\tau_2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \qquad (t \ge 0)$$
(2.116)

だと考えればよい。 ただし、吸収体に X 線が入射した時刻を t = 0 とする。

§ 2.3.2 と同様に計算を行なうと、周波数空間での熱入力 P(ω) は、

$$P(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{E}{\tau_2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) e^{-i\omega t} dt = \frac{E}{2\pi} \frac{1}{1+i\omega\tau_2}$$
(2.117)

となり、周波数空間での出力電流  $I(\omega)$  は、

$$I(\omega) = P(\omega)S_{\rm I}(\omega) \tag{2.118}$$
$$E = 1 \qquad L_0 \qquad 1 \qquad 1$$

$$= -\frac{E}{2\pi} \frac{1}{V_{\rm b}} \frac{\mathcal{L}_0}{\mathcal{L}_0 + 1} \frac{1}{1 + i\omega\tau_2} \frac{1}{1 + i\omega\tau_{\rm eff}}$$
(2.119)



図 2.9: SQUID を用いた TES カロリメータの読み出し系

と表される。これを逆フーリエ変換をして実空間に戻すと、

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$
(2.120)

$$= -\frac{E}{2\pi} \frac{1}{V_{\rm b}} \frac{\mathcal{L}_0}{\mathcal{L}_0 + 1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1 + i\omega\tau_2} \frac{1}{1 + i\omega\tau_{\rm eff}} \mathrm{e}^{i\omega t} \mathrm{d}\omega$$
(2.121)

$$= \frac{E}{V_{\rm b}} \frac{\mathcal{L}_0}{\mathcal{L}_0 + 1} \frac{1}{\tau_{\rm eff} - \tau_2} \left( \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\rm eff}}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right)$$
(2.122)

と表させる。これは、時刻t = 0では最大値をとらず、

$$t_{\text{peak}} = \ln \frac{\tau_{\text{eff}}}{\tau_2} \left( \frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} \right)^{-1}$$
(2.123)

となる t<sub>peak</sub> で最大値をとる。 また、式 (2.122) を積分すると

$$\int V_{\rm b}I(t)dt = -\frac{\mathcal{L}_0}{\mathcal{L}_0 + 1}E\tag{2.124}$$

となり、式 (2.56) と同様  $\mathcal{L}_0 \gg 1$  では X 線のエネルギーに一致することがわかる。

# 2.7 SQUID を用いた読み出し系

TES の電流変化を読み出すには、低インピーダンスな電流計が必要である。その点で SQUID は最も適した電流計 である。SQUID を用いたカロリメータの読み出し系の模式図を図 2.9 に示す。

#### 2.7.1 dc-SQUID

SQUID(Superconducting QUantum Interference Device) とはジョセフソン効果を利用した素子で、図 2.10 のように 2 つのジョセフソン接合を並列に持つリングである。2 つの接合の位相差とリングを貫く磁束との間には

$$\theta_2 - \theta_1 = 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}$$



図 2.10: dc-SQUID の模式図

という関係がある。ただし $\theta_1$ と $\theta_2$ はそれぞれのジョセフソン接合での位相差、 $\Phi$ はリングを貫く磁束、 $\Phi_0$ は磁束量 子で、

$$\Phi_0 \equiv h/2e = 2.06 \times 10^{-15} \text{ Wb}$$

という定数である。ジョセフソン接合が超伝導状態であるとき、SQUID のバイアス電流 IB には

$$I_{\rm B} = I_0 \cos\left(\pi \frac{\Phi_{\rm exp}}{\Phi_0}\right) \sin\left( heta_1 - \pi \frac{\Phi_{\rm exp}}{\Phi_0}
ight)$$

と書ける。ただし、 $I_0$  は接合の臨界電流、 $\Phi_{exp} \equiv \Phi - LJ$  は外部磁束、L、J はリングの自己インダクタンスとリング を循環する電流である。従って、SQUID が超伝導でいられる最大の電流、つまり SQUID の臨界電流は

$$I_{\rm max} = 2I_0 \left| \cos \left( \pi \frac{\Phi_{\rm exp}}{\Phi_0} \right) \right|$$

となる。このように、SQUID の臨界電流は外部磁場によって変化することが分かる。2*I*<sub>0</sub> より大きなバイアス電流で SQUID を動作させることで、臨界電流が変化することにより外部磁束の変化に対して出力電圧が変化するようになる。 したがって、SQUID の隣にコイルを置くことによって、SQUID を非常に感度の高い電流計として扱うことが可能に なる。

#### 2.7.2 磁束固定ループ

SQUID は外部磁束に対して周期的な応答をするため、動作点が少しずれただけでも増幅率が大きく変動してしまい、 応答は非線形になる。さらに大きな入力に対しては出力の折り返しが起きてしまう。そのため一般的にはフィードバッ クをかけて動作させる。これは、SQUID を貫く磁束が一定に保たれるようにフィードバックをかけることから、磁束 固定ループ (FLL: Flux-Locked Loop) と呼ばれる。SQUID の出力は、図 2.11 に示すように、フィードバック抵抗を 介して SQUID に磁気的に結合されたフィードバックコイルに戻される。

このとき、フィードバック量bは

$$b = \frac{\Phi_{\rm FB}}{V_{\rm out}} = \frac{M_{\rm FB}}{R_{\rm FB}} \tag{2.125}$$



図 2.11: 磁東固定ループ (FLL) 回路の模式図

で与えられ、FLL 回路のゲインは 1/b =  $R_{\rm FB}/M_{\rm FB}$  となる。ただし、 $R_{\rm FB}$  はフィードバック抵抗、 $M_{\rm FB}$  はフィード バックコイルと SQUID との相互インダクタンスである。入力コイルを流れる電流  $I_{\rm in}$  が SQUID に作る磁束  $\Phi_{\rm in}$  は、 入力コイルと SQUID の相互インダクタンスを  $M_{\rm in}$  として

$$\Phi_{\rm in} = M_{\rm in} I_{\rm in} \tag{2.126}$$

である。したがって、磁束固定ループを用いた場合の電流電圧変換係数Ξは

$$\Xi = \frac{M_{\rm in}}{M_{\rm FB}} R_{\rm FB} \tag{2.127}$$

で与えられる。一般的には FLL 回路はロックイン増幅とともに使用されることが多いが、これは SQUID の周波数帯 域を狭めてしまう。そこで、カロリメータの読み出し系としては次に述べる SQUID アレイを用いる方がよい。

#### 2.7.3 SQUID アレイ

dc SQUID を直列に結合させ同位相で動作させると、個々の SQUID からの出力が加算され大きな出力を取り出せる ようになる。これを dc SQUID アレイと呼ぶ。このように直列にアレイ化を行うと、入力コイルのインピーダンスが 大きくなるため、必要に応じ並列化も行うことで入力コイルの自己インダクタンスを下げインピーダンスを下げること も行われる。単体では出力が小さくまたノイズが大きい SQUID も、アレイ化することで高利得化かつ低ノイズ化を行 うことが出来る。SQUID アレイを用いた増幅回路には一般的に図 2.12 左のような 2 段式の SQUID アンプと図 2.12 右のような 1 段式の SQUID アンプがある。前者を TSS (Two Stage SQUID) アンプ、後者を SSA (Series SQUID Array) アンプと呼ぶ。

#### 2.7.4 SQUID ノイズのエネルギー分解能への寄与

SQUID ノイズのノイズ等価パワーは

$$NEP_{\text{readout}}^2 = \frac{i_n^2}{S_I^2} \tag{2.128}$$



図 2.12: SQUID アレイを用いたカロリメータの読み出し系:(左)2段式 SQUID アンプ (Two Stage SQUID)、(右)1 段式 SQUID アンプ (Serial SQUID array)

で与えられる。ただし、 $i_n$ は SQUID のノイズ電流密度である。SQUID ノイズのエネルギー分解能への寄与は、(2.95) 式を用いて

$$\Delta E_{\rm FWHM} = 2.35 \left( \int_0^\infty \frac{4df}{\text{NEP}_{\rm readout}^2(f)} \right)^{-\frac{1}{2}}$$
(2.129)

$$=2.35\frac{\mathcal{L}_0+1}{\mathcal{L}_0}|b|i_n\sqrt{\tau_{\text{eff}}}$$
(2.130)

$$=2.35\frac{\mathcal{L}_0+1}{\mathcal{L}_0}V_{\rm b}i_n\sqrt{\tau_{\rm eff}} \tag{2.131}$$

したがって  $\mathcal{L}_0 \gg 1$  の場合は

$$\Delta E_{\rm FWHM} \sim 2.35 V_{\rm b} i_n \sqrt{\tau_{\rm eff}} \tag{2.132}$$

となる。

## 2.8 カロリメータの基本的な特性とその測定方法

#### 2.8.1 R-T特性

TES の温度 T と抵抗値 R の関係を R-T 特性と呼ぶ。R-T を調べることで転移温度  $T_c$  が分かり、温度計の感度  $\alpha$  を計算できる。本論文では抵抗値が常伝導抵抗の 25% となる温度を転移温度と定義する。ただし、測定する際には ジュール発熱により熱浴と TES の間に温度勾配が生じないよう、TES に流す電流を小さくする必要がある。R-T 特性の抵抗変化をよく表す empirical なモデルとして

$$R(T) = \frac{R_0}{1 + \exp\left(-\frac{T - T_c}{T_1}\right)} \cdot \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{T - T_c}{T_2}\right)} + R_c$$
(2.133)

という形の関数を用意する。この 2.133 式を用いて fitting することで転移温度  $T_c$ 、転移温度での抵抗値  $R_0$ 、温度感度  $\alpha$  を求める。

測定方法には2種類ある。1つは、TESにある電流を流してその両端に生じる電圧を測定する、4端子測定法であ る。この方法では、TESに正のフィードバックが掛かるため、熱浴の温度の揺らぎに対して TES の温度が不安定にな るが、Rの絶対値を求めることが出来る長所がある。もう一つの方法は、TESに定電圧をかけて電流の変化を SQUID 電流計で測定する方法である。実際には、X線照射時と同様に TESに並列にシャント抵抗 R<sub>s</sub>を入れ、一定のバイア ス電流 I<sub>b</sub>を流して測定を行うため、R はシャント抵抗 R<sub>s</sub>に対する相対的な値としてしか求まらないが、TES には負 のフィードバックがかかるために熱浴の温度揺らぎに対して安定であるという長所を持つ。SQUID の出力電圧から計 算される TES の抵抗値は

$$R = \left(\Xi \frac{I_{\rm b}}{V_{\rm out}} - 1\right) R_{\rm s} \tag{2.134}$$

と書ける。

2.8.2 *I-V* 特性

I-V特性とは、熱浴温度  $T_{bath}$ を一定のもとで、TES の両端に掛かる電圧 Vと TES に流れる電流 Iの関係である。 測定は熱浴温度  $T_{bath}$ を一定に保ち、バイアス電流  $I_b$ を変化させたときの SQUID 出力から TES への流れる電流 Iを 調べることで行なう。この時、

$$R = \left(\frac{I_{\rm b}}{I} - 1\right) R_{\rm s} \tag{2.135}$$

の関係があるため、既知である R<sub>s</sub> を代入することで各測定点での R を求めることができる。TES の電圧はオームの 法則より、

V = IR

と表され、この結果より、TESのVとIの関係が求まる。

IV 特性より、以下のようにして、熱伝導度 G、熱伝導度の温度依存性のべき n、ループゲイン  $\mathcal{L}$ 、温度計感度  $\alpha$  を 求めることができる。特に断らない限り、G は TES の転移端中では一定だとみなせるとし、転移温度での熱伝導度  $G(T_c)$  で代表させることとする。

I-V特性から求めた  $\alpha$  は一般に R-T特性から求めた  $\alpha$  より小さい。これは、I-V 測定時には TES を流れている 電流が大きいためであり、X 線照射時の  $\alpha$  は I-V 測定時の  $\alpha$  に近い。

#### 熱伝導度 G とその温度依存性のべき n の決定

熱伝導度は異なる熱浴温度  $T_{\text{bath}}$  において I-V 特性を求めることで計算することが可能である。TES の温度を T として、その時のジュール発熱  $P_{\text{b}}$  と熱浴との熱伝導のつりあいの式は

$$P_{\rm b} = \frac{GT}{n} \left( 1 - \left(\frac{T_{\rm bath}}{T}\right)^n \right) \tag{2.136}$$

と書ける。以上により、二つ以上の熱浴温度  $T_{\text{bath}}$  に対して  $P_{\text{b}}$  を求めることで G、n をフィットにより求めることが 出来る。 $(T - T_{\text{bath}})$  が TES の転移幅 (~数 mK) よりも十分大きければ T は TES の抵抗によらず一定だとみなせる ので、

$$P_{\rm b} \simeq \frac{GT_{\rm c}}{n} \left( 1 - \left(\frac{T_{\rm bath}}{T_{\rm c}}\right)^n \right) \tag{2.137}$$

と近似できる。したがって、T<sub>bath</sub> が一定ならば TES の抵抗値によらず P<sub>b</sub> は一定とみなすことが出来る。
ループゲイン  $\mathcal{L}$ 、温度計感度  $\alpha$  の決定

TES の周波数0におけるインピーダンスをZ = dV/dIで定義する。すると、

$$\frac{d\ln P_{\rm b}}{d\ln R} = \frac{d\ln V + d\ln I}{d\ln V - d\ln I} = \frac{dV/V + dI/I}{dV/V - dI/I} = \frac{Z + R}{Z - R}$$
(2.138)

が成り立つ。一方、I-V 測定時の I、V、R の関係においては、

$$\frac{d\ln P_{\rm b}}{d\ln R} = \frac{R}{P_{\rm b}} \frac{dT}{dR} \frac{dP_{\rm b}}{dT} = \frac{GT}{P_{\rm b}\alpha} = \frac{1}{\mathcal{L}}$$
(2.139)

も成立する。ここで、I-V 測定時では定常状態の I、R、V の関係を測定しているので

$$\frac{dP_{\rm b}}{dT} = G \tag{2.140}$$

が成り立つことを用いた。このように TES のループゲイン L は I-V 特性から得られる R、Z を用いて

$$\mathcal{L} = \frac{Z - R}{Z + R} \tag{2.141}$$

と書ける。そこで、ZとRから各測定点でのLを求めることができる。さらに、

$$\mathcal{L} = \frac{P_{\rm b}\alpha}{GT} \simeq \frac{P_{\rm b}\alpha}{GT_{\rm c}} \tag{2.142}$$

であるから、 $\mathcal{L}$ 、 $P_{\rm b}$ 、G、 $T_{\rm c}$ を用いて、I-V測定時の  $\alpha$ を求めることができる。この方法の欠点は、 $\alpha$ が大きい時には Z + Rが0に近付くため、誤差が大きくなることである。

#### *I-V* 測定時の *R-T* 特性と温度計感度 α の決定

(2.10) 式で見たように、平衡状態では TES のジュール発熱 Pb と熱伝導による熱浴への熱の逃げは

$$P_{\rm b} = \frac{G_0}{n} \left( T^n - T_{\rm bath}^n \right) \tag{2.143}$$

とつりあっている。これは、

$$T = \left(T_{\text{bath}}^n + \frac{nP_{\text{b}}}{G_0}\right)^{1/n} \tag{2.144}$$

と書き直せるので、IV 曲線上の各点のジュール発熱  $P_{\rm b}$  を用いてそれぞれの点での TES の温度 T を計算することができる。以上のようにして得られた (R,T) のデータから  $\alpha$  を求めることができる。

(2.144) 式で求めた温度 *T* は *G*、*n* に強く依存するため、 $\leq 10$  mK の精度を得るのは難しい。但し、 $\alpha$  の導出では *T* の絶対値ではなく各点での温度差のみを用いるため、比較的精度良く (~10%)  $\alpha$  を決定することができる。

#### 2.8.3 臨界電流

超伝導体は一般的に、ある量以上の電流を流すと超伝導状態が破れ常伝導になるという性質を持つ。この臨界値となる電流値を臨界電流 *I*<sub>c</sub> と呼ぶ。臨界電流は TES の温度 *T* と外部磁場 *B* の関数であり、TES のサイズや膜質にも依存する。TES の応答の電流依存性は *I*<sub>c</sub> でスケールされるため、臨界電流は TES の性能に深く関係する物理量である。

測定は、熱浴温度  $T_{\text{bath}}$  を転移温度  $T_{\text{c}}$  より低く設定し TES を超伝導状態にしておき、電流を徐々に大きくしていく ことで行う。超伝導が破れたときの電流値が温度  $T = T_{\text{bath}}$  での臨界電流  $I_{\text{c}}$  である。GL 理論によれば転移温度近傍 における臨界電流の温度依存性は

$$I_{\rm c}(T) = I_{\rm c0} \left(1 - \frac{T}{T_{\rm c}}\right)^{3/2}$$

と記述出来る。ただし、本測定では外部磁場の影響は磁気シールドによりほとんど変動しないものと仮定する。

#### 2.8.4 パルス特性

パルス特性は、カロリメータに X 線光子や電気的なパルス (ヒートパルスと呼ぶ) を入射した時の応答であり、これ によってカロリメータの応答関数 (responsivity)  $S_I$  とそのゆらぎ、すなわちエネルギー分解能  $\Delta E$  を知ることができ る。また、エネルギー E のパルスが入射した時の電流変化  $\Delta I$  は

$$\Delta I = \frac{\alpha E}{CT} I \tag{2.145}$$

と書け、出力信号の立ち下がり時定数 *τ*eff は

$$\tau_{\rm eff} = \frac{C/G}{\mathcal{L}+1} \simeq \frac{nC}{\alpha G} \tag{2.146}$$

と書けるので、*I*-*V* 特性から計算した *n*、*G*、α を用いれば熱容量 *C* を見積もることが出来る。 熱浴温度が一定ならジュール発熱は動作抵抗によらずほぼ一定であるので、

$$\Delta I \propto \alpha I \propto \frac{\alpha}{\sqrt{R}} \tag{2.147}$$

となり、TES の抵抗が小さいほどパルスハイトが大きくなることが期待される。

しかしながら、実際には様々な効果によりカロリメータの応答関数は理想的な場合からずれる。さらに、入射位置依 存性や熱化、熱拡散過程に由来するゆらぎのためにパルスごとにもばらつく。これらのずれやばらつきを調べること で、実際の熱的、電気的応答を詳しく知ることが可能になる。

### 2.8.5 ノイズ特性

ノイズ特性は、信号入力がない時のカロリメータの応答である。ノイズの発生源が異なると大きさや周波数特性も異 なるので、その特性を調べることによってノイズの発生源を特定することが可能になる。

ノイズデータに対して最適フィルタ処理を適用することでノイズデータのパルスハイトの分布を計算できる (この分 布は 0 にピークを持つ)。この分布の半値全幅  $\Delta I_{\text{baseline}}$  をベースライン幅と呼ぶ。エネルギー E の X 線のパルスハ イトが I の時、

$$\Delta E_{\text{baseline}} = \frac{E}{I} \Delta I_{\text{baseline}} \tag{2.148}$$

によりベースライン幅を eV 単位に変換することができる。本論文では特に断らない限り、eV 単位で示したもの (ΔE<sub>baseline</sub>)を使用する。ベースライン幅は、実際のエネルギー分解能に占めるノイズの寄与を表している。これに対 して、

$$\Delta E_{\text{thermalization}} = \sqrt{\Delta E^2 - \Delta E_{\text{baseline}}^2}$$
(2.149)

はエネルギー分解能に対するノイズ以外の寄与を表し、具体的には、熱化、熱拡散過程や TES の抵抗値のイベントご とのばらつきなどによる影響を表す\*<sup>2</sup>。

カロリメータに固有なノイズ (フォノンノイズとジョンソンノイズ) や、SQUID ノイズなどの読み出しノイズの寄与 は個別に推定することができる。もしもベースライン幅がこれらの原因がわかっているノイズの寄与よりも大きい場 合、起源が明らかでないノイズが支配的であるということになる。このような起源不明のノイズを一般に超過ノイズ (excess noise) と呼ぶ。

<sup>\*&</sup>lt;sup>2</sup> 熱化によるエネルギー分解能の悪化という意味で、thermalization noise と呼ぶこともあるが「ノイズ」ではない。

## 第3章

# X線マイクロカロリメータの吸収体

本章では、X 線マイクロカロリメータの吸収体に求められる性能と、吸収体として検討すべき物性についてまとめ、 多層膜吸収体についての現状を報告する。

## 3.1 X線吸収体に求められる性能

## 3.1.1 受光面積と画素数

2015 年度打ち上げ予定の Astro-H 衛星に搭載される SXS(Soft X-ray Spectrometer)では、一画素の大きさが 640  $\mu$ m(画素間の隙間を含む)で 6 × 6、検出器全体の大きさ(受光面積)は 3.8 mm 角(視野 2.9' × 2.9')である。 この大きさは特に広がった天体の観測においては必ずしも充分でなものではなく、次世代 X 線天文衛星では 10 mm 角 程度のカロリメータ検出器が必要とされている。

ー素子の大きさを大きくすれば素子数をそれほど増やさずに大面積を達成できるが、望遠鏡の角度分解能から決まる 大きさよりもよりも大きくすると画質が劣化してしまう。また、何よりも素子が大きくなるにつれて熱容量が増大しエ ネルギー分解能の劣化を招くので、一素子の大きさをあまり大きくすることができない。DIOS では口径 60 cm、焦点 距離 70 cm、角度分解能 30 秒程度の 4 回反射望遠鏡を搭載する予定であり、500 µm 角の吸収体付き素子を 10 mm 角 に 20 × 20 並べる計画である。これはちょうど望遠鏡の角度分解能とマッチしつつ、原理的にはエネルギー分解能 2 eV 以下を実現できるサイズとなっている。

#### 3.1.2 開口率

天文学への応用でもう一つ重要なのが開口率である。天体からやってくる X 線光子の数は極めて少なく、それを効率良く検出するためには高い開口率が必要である。しかしながら基板上では各素子への配線等や、素子を基板から熱的に切り離すための構造等にも場所が必要である。これらは単にデッドスペースとなるばかりでなく、X 線が当たることによって偽イベントとなる可能性もある。

これらの問題を一挙に解決するために、X 線吸収体を「マッシュルーム構造」にすることが考案された。マッシュ ルーム型吸収体とは、温度計の TES と接続するための細い幹部分と X 線を吸収するための笠部分の立体構造を持った 吸収体を示す(図 3.1)。本論文においては、マッシュルーム型吸収体の笠の部分をヘッド(head)、幹の部分をステム (stem)と呼ぶことにする。SXS では熟練者が水銀テルルの X 線吸収体を一つ一つ手で基板にエポキシで接着してい たが、100 - 1000素子になるとこの手法は不可能であり、このマッシュルーム型吸収体を蒸着やスパッタ、電析等の成 膜技術を用いて半導体プロセスと親和させつつ、一様かつ均質に作りこんでいくプロセスを確立する必要がある。



図 3.1: マッシュルーム型吸収体の断面模式図

## 3.2 X線吸収体として検討すべき物性

### 3.2.1 X線吸収率

X線はTESカロリメータの吸収体内でほとんどの場合、光電効果により吸収され熱に変わる。光電効果が起こる確率は近似的に

$$\tau \propto \frac{Z^n}{E^{3.5}} \tag{3.1}$$

と表すことができ、原子番号 Z が大きいほど光電効果が起こりやすく吸収体で吸収されやすいことが分かる。ただし nは X 線のエネルギーにより変化し  $n = 3 \sim 5$  程度である。このように X 線吸収率は入射する X 線エネルギーに対す る関数として捉えることができる。TES カロリメータでは吸収体の厚みの関数として X 線吸収率を見積もることがで き、物質の線吸収係数を  $\mu$  (/cm<sup>-1</sup>)、吸収体の厚みを y とすると、

$$Absorptivity = (1 - \exp(-\mu y)) \times 100 \%$$
(3.2)

と表すことが出来る。このように同じ物質で X 線吸収率を高くするためには吸収体の厚みを厚くする必要がある。以 上から X 線を効率よく止めるような吸収体としての物性は原子番号が大きく吸収体が厚いことが求められる。

#### 3.2.2 熱容量

TES カロリメータの場合は、TES 温度計のダイナミックレンジから熱容量 *C* に制限がつく。条件として飽和エネル ギーを  $E_{\text{sat}} = 10 \text{ keV}$ 、TES 温度計の抵抗感度  $\alpha = 50$ 、熱伝導率  $\kappa \propto T^{n-1}$ の温度依存性のべき n = 3を想定する と、TES カロリメータの熱容量の最小値は、

$$C_{\rm min} = \frac{\alpha E_{\rm sat}}{T_c} = 0.80 \,\mathrm{pJ/K} \left(\frac{\alpha}{50}\right) \left(\frac{E_{\rm sat}}{10 \,\mathrm{keV}}\right) \left(\frac{T_c}{0.1 \,\mathrm{K}}\right)^{-1} \tag{3.3}$$

である。このときの熱力学的なエネルギー分解能のリミットは、

$$\Delta E_{\rm FWHM,min} = 2.355 \sqrt{4\sqrt{n/2}k_{\rm B}T_c E_{\rm sat}} = 1.4 \,\mathrm{eV} \left(\frac{n}{3}\right)^{1/2} \left(\frac{E_{\rm sat}}{10 \,\mathrm{keV}}\right)^{1/2} \left(\frac{T_c}{0.1 \,\mathrm{K}}\right)^{1/2} \tag{3.4}$$

である。この式から、 $T_c < 150 \,\mathrm{mK}$ が必要であることもわかる。一方、例えば熱力学的なエネルギー分解能のリミットを 2 eV 以下にするには、

$$\Delta E_{\rm FWHM} = 2.355 \sqrt{4\sqrt{n/2}/\alpha k_{\rm B} T_c^2 C} \tag{3.5}$$

から、熱容量の上限値は $C_{\text{max}} = 1.7 \text{ pJ/K}$ である。以上から、熱容量は $\sim 1 \text{ pJ/K}$ の狭い範囲に限られる。

#### 3.2.3 熱化<sup>\*1</sup>

TES カロリメータでは X 線が吸収体で吸収され、そのエネルギーが熱に変換される。しかし X 線のエネルギーの一部が、電子やフォノンの熱エネルギーにならずに、一時的に、不純物順位、電子-ホール対、クーパー対等に蓄えられる ことにより、その寿命の間、熱エネルギーへの変換が妨げられてしまうことがある。この熱への変換はパルスの立ち上 がりと立ち下がりの時定数に比べて十分な速さが求められる。熱化の速さがエネルギー分解能に影響するかどうかは検 出器の応答速度との競合で決まる。例えば、半導体を X 線吸収体とする場合には、電子-ホール対の寿命に注意が必要 である。半導体の場合、X 線エネルギーの一部は電子-ホール対を作るのに使われる。電子-ホール対の数は統計的に揺 らぐため、電子-ホール対の寿命はパルスの立ち上がりより短い必要がある。もし電子-ホール対の寿命がパルス長 *τ*eff よりも長い場合、カロリメータが測定する熱エネルギーの量が揺らぐことになり、エネルギー分解能は半導体検出器の Fano Factor で決まる値を超えられないことになってしまう。同様の現象は超伝導体を吸収体とした場合にもおきる。 この場合は電子-ホール対の代わりに粒子-準粒子対が作られる。

#### 3.2.4 熱伝導

マイクロカロリメータの信号は exponential で decay する波形をもつ (式 2.14)。TES 型マイクロカロリメータは信号の立ち下がりの時定数が  $\tau_{\text{eff}} \sim 100 \,\mu\text{sec}$  と非常に短く、応答が速いのが特徴である。一方で、信号の立ち上がり速度 は実際には有限であり、その時定数にばらつきがあるとエネルギー分解能は劣化する。式(2.114)のように信号の立 ち上がりが、X 線エネルギーの熱化や TES への熱伝導の時定数で決まっている場合には、立ち上がり速度は X 線が吸 収された位置等に依存するため、ばらつきが発生する。この影響は、立ち上がりの時定数がパルスの立ち下がりの時定 数  $\tau_{\text{eff}} \sim 100 \,\mu\text{sec}$  に比べて、充分に短ければ無視出来る。立ち上がりの時定数を  $t_2$  とするとき、式(2.114)に従うパ ルスのピーク値は理想的なパルスの ~ 1 – 5 $t_2/\tau_{\text{eff}}$ 倍程度となる。パルス波高を決定する際にはフィルター処理により パルス全体を使うため、ピークのばらつきがそのまま分解能にきくわけではないが、大雑把には分解能  $\Delta E/D$  ~ 1000 を実現するには、 $t_2 < \tau_{\text{eff}}/1000$ 程度が必要である。

一方、パルスの立ち上がり速度は信号の読み出し回路応答速度でも制限される。これはばらつきはないため、熱化や 熱伝導で決まる立ち上がりが読み出し回路よりも速ければ、熱化や熱伝導によるばらつきの影響は無視できることにな る。ただし、読み出し回路の応答が遅いと信号帯域幅が狭くなるので分解能は劣化する。このため、むやみに信号処理 系を遅くすることはできず、熱化、熱伝導で決まる立ち上がり程度にするのが適当である。SQUID を用いた TES マ イクロカロリメータの信号処理の場合には、応答速度は SQUID 入力コイルの L と TES の動作抵抗 R で決まる時定 数  $\tau_{LR} = L/R = 1.3 \,\mu {\rm s} \left( L/40 \,{\rm nH} \right) \left( R/30 \,{\rm m}\Omega \right)^{-1}$ により原理的に制限される。

以上から、熱化や熱伝導で決まる信号の立ち上がり速度として  $\tau_{\text{eff}} \sim 100 \,\mu \text{sec}$ の TES カロリメータでは、0.1  $\mu \text{s}$  に 近い、速い立ち上がりが要求されることがわかる。

立ち上がりの速度を決める重要な要素の一つは、吸収体から TES へどのような形で熱が伝えられるかである。X 線のエネルギーは、まず X 線吸収体の電子系およびフォノン系に伝えられる。電子系とフォノン系に伝えられるエネルギーの比率は吸収体の種類に依存する。一方、TES は電子の温度を測定しているので、最終的に TES の電子系に熱を 伝える必要がある。その間には、電子-電子、電子-フォノン、フォノン-フォノンの相互作用が介在する。

<sup>\*1</sup> ここでは X 線のエネルギーが熱へ変換されることを熱化と定義する。

TES と異なる温度測定方式である半導体型のカロリメータ (例えば ASTRO-H 衛星の SXS) においては、電熱フィードバックが弱いため X 線パルスの立ち上がりは遅く、数 msec のオーダーである。また、信号処理系の速度は半導体温度計のインピーダンスと初段の JFET の入力容量で制限され、0.1 msec のオーダーである。以上のことから、半導体型カロリメータは比較的遅い熱伝導を利用することが可能である。そこで、SXS では電子比熱が小さいために低温での比熱が小さく、かつ X 線吸収効率の高い水銀テルル (半導体の一種)を吸収体として用いている。この場合は、X 線のエネルギーは一次電子 > 吸収体内のフォノン系 > 温度計のフォノン系 > 温度計の電子系の順に伝えられる。このとき、熱伝導を主に制限しているのはフォノン-フォノンの熱伝導における界面のカピッツァ抵抗であり、 $\tau_{\rm fall} \sim 5$  msec、 $\tau_{\rm rise} \sim 100 \,\mu$ sec 程度が得られている。

これに対して、TES 型マイクロカロリメータでは応答を速くするため X 線のエネルギーを一次電子 > 吸収体内の電 子系 > 温度計の電子系と伝えられるのが望ましい。このため、従来 TES カロリメータの X 線吸収体としては、電子 系が比熱のほとんどを担う常伝導金属が用いられてきた。常伝導金属の比熱は大きいが、それでも TES より吸収体の 方が面積が小さい、小さな画素のカロリメータでは、熱容量を 1 pJ 以下に抑えることが可能であった。しかし、マッ シュルーム形状を持つ、TES に比べて大面積の吸収体になると比熱が問題になる。そこで次に注目されたのが半金属 である。半金属は電子密度が非常に小さいため、金属に比べると電子比熱が小さい。しかし、電子はフォノンに比べて 同程度の比熱を担っていると予想され、電子系から電子系への熱伝導が可能である。

#### 3.2.5 結晶構造と熱伝導

吸収体には優れた熱伝導性を備えたものが望ましい。TES は電子の温度を測定するのでフォノン (格子振動) による 熱の移動だけでなく、電子の熱輸送を考える必要がある。この点では金属は、自由電子が熱輸送を担うので単純な物質 ほど熱伝導度は優れている。複雑な結晶構造をもつ金属では、格子振動の非調和性が増大するため、格子振動の乱れを 引き起こし、フォノンの平均自由行程に影響を及ぼす。そのため、フォノンの散乱がおこり、熱伝導度の低下につなが る。一般的に物質には多くに格子欠陥が存在し、フォノンが散乱され熱伝導度の低下を招いている。特に自由電子を持 たない絶縁体や半金属ではフォノンが熱伝導性を左右するため、格子欠陥が少なくなるような成膜が重要である。さら に不純物による格子欠陥の濃度を評価する一つの指標として残留抵抗比 (*RRR*; residual resistivity ratio) がある。

RRR は室温抵抗と液体ヘリウム温度での抵抗の比

$$RRR = \frac{R_{\rm RT}}{R_{4.2\,\rm K}},\tag{3.6}$$

と定義され、*RRR* は高純度金属の純度の目安として使われる。不純物や格子欠陥の数は数百度以下ではほとんど変化 しない、そのため不純物による電気抵抗値は温度変化しない。絶対零度付近での抵抗値のほとんどが不純物や格子欠陥 による散乱であり、*RRR* を用いることで成膜した金属の不純物や格子欠陥の濃度を評価することが可能である。その ため *RRR* が大きいほど、不純物や格子欠陥が少ない膜であることを示している。また吸収体として半金属を用いる場 合、熱伝導をよくするために銅などの常伝導金属との多層にする試みも近年行われてきている。

#### 3.2.6 薄膜の内部応力

マッシュルーム型吸収体の製作過程においては、内部応力をコントロールすることも望まれる。膜形成時には基板は 非熱平衡状態にあり、また無数の島状構造が合体を繰り返して成長するものであるため、真空中で作られる薄膜には内 部応力が残留しやすい。一般に、蒸着で形成された膜は引張応力 (膜が縮もうとする応力)が残留しやすく、スパッタ では圧縮応力 (膜が伸びようとする応力)が残留することが多が、成膜速度や基板温度を調整することで応力を緩和す ることは可能である。

#### 3.2.7 吸収体としてみた場合の絶縁体,半導体,金属の違い

吸収体として用いる物質は X 線阻止能力が高く、比熱が小さく、熱化、熱拡散が速いという条件を同時に満たすもの が適している。以下に物質の種類に応じた特徴をあげる。

絶縁体と半導体

一般的に絶縁体と半導体は、バンドキャップの不純物順位に電子が補足されて準安定な状態を作ってしまう。そ のため、熱化が不完全であったりばらつくことが多い。

- 常伝導金属
   常伝導金属はX線のエネルギーを伝導電子の電子間相互作用によって熱化されるため、熱化が非常に速く、経験的にnsのオーダーである。また熱拡散も伝導電子が担うため非常に速い。このため、熱化、熱拡散という点において有利である。しかし、電子比熱が大きくなるために高いエネルギー分解能を得るためには吸収体のサイズが限られてしまう。
- 超伝導金属

超伝導体は超伝導転移温度よりも十分低音では電子比熱が指数関数的に小さくなる。そこで、原子番号の大きく デバイ温度が高い超伝導体を用いれば、比熱を抑えつつ高いエネルギー検出効率を達成できる。しかし、超伝導 遷移温度よりも十分な低温では準粒子の寿命が長くなり、一般的に熱化が非常に遅くなる。準粒子の寿命 は格 子の一様性にも依存する。

• 半金属

ビスマスなどの半金属は、電子比熱が小さく熱容量を抑えられるため、吸収体のサイズを大きくすることが可能 である。一方で、熱化が比較的速いことも知られている。

これらの特徴を考慮して、吸収体としてはスズ、ビスマス、金、銅、水銀テルル (ギャップエネルギーの小さい化合物半導体) などが用いられている。Astro-H 衛星に搭載される SXS では吸収体として化合物半導体である水銀テルル (HgTe) を使用している。これに対して、更なる大フォーマットの TES 型 X 線マイクロカロリメータアレイ用吸収体 としては、半金属のビスマスが非常に期待されている物質である。

## 3.3 吸収体の成膜方法

吸収体を成膜する方法としては、真空蒸着法、スパッタ法、電析法が考えられる。

#### 3.3.1 真空蒸着法 (vacuum evaporation)

電子線方式の真空蒸着法は電子線に磁場をかけ偏向させてるつぼに入っている試料にのみ当てることで、電子線が持 つエネルギーにより試料を加熱し蒸発させて、上部に設置した基板に薄膜を成膜する方法である。この電子線方式では るつぼ内の試料のみ加熱されるため同じ蒸着法の抵抗加熱方式と比べ、高い温度の融点を持つ金属を蒸着でき、またる つぼに付着している不純物が混入しにくいという利点がある。さらにフィラメントに流す電流量により、電子線の量を コントールでき膜厚制御が容易である。真空蒸着法は薄膜製作において広く用いれている方法であるが、カロリメータ の製作においては基板が加熱されてしまうため、TESの二層薄膜界面の原子の移動 (migration) が起き、TESの超伝 導転移特性に影響を及ぼす可能性がある。また、熱によってリフトオフ用のレジストが硬化し、成膜後にレジストがう まく剥離できないという問題も起こり得る。

## 3.3.2 スパッタ法 (sputtering)

固体ターゲットの表面に高エネルギーのプラズマ粒子を入射させると、その粒子の運動エネルギーを得て表面付近の 原子分子間で衝突が起こる現象をスパッタ現象という。粒子の運動エネルギーが原子、分子の結合エネルギーより大き い場合、表面からターゲット物質が飛び出す。このとき蒸発した原子、分子を基板に成膜するのがスパッタ法である。

高真空 (~0.1 Pa) の電極間にスパッタガスと呼ばれるガスを流し込むと、高エネルギーの宇宙線などにより電離さ れて一次電子が作られる。ターゲットを陰極として 100 – 1000 V 程度の高電圧をインカすると、電子は電場と逆方向 に加速され、エネルギーを増しながら次々にガスが電離していく。このようにして、電極間にグロー放電によるプラ ズマが形成される。DC スパッタリング装置では、このプラズマ中の陽イオンを陰極付近の陰極電位硬化で加速させ、 ターゲットに衝突左折ことによりスパッタリング現象を得ている。この現象で発生した粒子をスパッタ粒子という。ス パッタガスは化学的に安定な Ar などが用いられる。

スパッタは他の成膜方法に比べて成膜速度が一定であり、膜厚の制御性に優れているため Å レベルでの成膜制御が 可能である。一方、スパッタ法は通常 10<sup>-2</sup> – 10<sup>-3</sup> Pa の真空度で行うので、雰囲気中のスパッタガスが試料に取り込 まれやすく、純粋な薄膜を得るのは困難だと言われている。

## 3.3.3 電析法 (electrodeposition)

試料を陽極にして電解溶液中の金属イオンを還元し、基板の陰極上に電着させる方法である。常温で成膜できること、大面積に厚い膜を容易に成膜出来ることが利点である。ただし、添加剤や有機物や、気泡がグレインの境界に介在物として混入する可能性がある。

## 3.4 我々のグループの吸収体開発の現状

我々の研究グループ (JAXA、首都大東京、早稲田) では Au や Bi、Cu といった金属を用いて様々な成膜手法で吸収 体を製作してきた。

#### 3.4.1 蒸着 Au を用いた吸収体

吸収体に物質には一般的に常伝導金属の Au が使われることが多く、我々のグループでは蒸着法を用いた Au 吸収体 が製作されている。2009 年に 1 pixel ながら 2.8 eV(FWHM、@5.9 keV) のエネルギー分解能を達成した TES 型 X 線マイクロカロリメータの吸収体も Au であった。このときの吸収体の形状は TES 中心に TES よりも小さい形の吸 収体 (ステム型吸収体と呼ぶ) であった。

蒸着法 Au を用いたマッシュルーム型吸収体の開発も行われが、構造形成の段階で top 構造が垂れてしまい、マッ シュルーム構造を維持することができなかった。Au は柔らかいため、stem 周辺のレジストをアセトンで溶解する際 に、top 構造が下方に引かれてしまったためと考えられる。そのため、Au でマッシュルーム型構造を製作するには構 造の安定性を考え Au を厚く (~5 μm 以上) 積まなければならず、熱容量の観点から不利である。また蒸着法で厚みを 増すには長時間の蒸着が必要で熱負荷によってレジストが綺麗に抜けないという問題もあった [吉武 et al., 2008]。

#### 3.4.2 Bi を用いた吸収体

Bi は半金属の中で最も原子番号が大きい金属であり、3.2.7 のように吸収体の大型化に向いた物質である。このこと から、マッシュルーム型吸収体を実現する最有力候補であった。我々のグループでは蒸着法と電析法の2種類の方法で 成膜されている。



図 3.2: (左) 蒸着法を用いた Bi ステム型吸収体 TES カロリメータ [吉田 et al., 2004]、(右) 電析法を用いた Bi マッ シュルーム型吸収体 TES カロリメータ [Sato et al., 2009]



図 3.3: 製作した電析 Cu を用いたマッシュルーム型吸収体 TES カロリメータ

蒸着法を用いた Bi ではステム型吸収体 (厚み 1  $\mu$ m)を用いて 19.6 eV(FWHM、@5.9 keV)のエネルギー分解能を 達成しているが、蒸着で成膜した Bi の物性値 (*RRR* < 1)をコントロールすることが難しく、さらに Bi を厚く積んだ 吸収体では SEM による断面観察では多くの空孔が見られ見られ、均質な膜が形成できず熱伝導が悪いことから、X 線 入射位置によるパルスのばらつきや、TES に流れた熱が吸収体に戻ってしまう現象のため、十分な性能を得ることが できなかった (図 3.2 左)[吉田 et al., 2004]。

電析法を用いた Bi マッシュルーム型吸収体の形成と 256 素子のアレイ化に成功し 70% の開口効率を実現している (図 3.2 右)。しかし、常温と 100 mK のサーマルサイクルにより、256 素子のうちほとんどが吸収体の seed 層\*2ごと 剥離するとうい問題が起きている。また Bi の熱化・熱拡散過程が遅いために X 線照射による性能評価では X 線パル スが 2 つの時定数成分をもち、これによりエネルギー分解能が 173 eV(FWHM、@5.9 keV) と悪かった。

#### 3.4.3 電析 Cu を用いた吸収体

電析によって成膜した Cu は他の成膜方法で成膜した Cu に比べて 10 倍近く優れた熱伝導を持っていることを発見 した。これにより、熱拡散過程のばらつきを抑えパルスの立ち上がり時間のばらつきを抑えることが可能になる。電析 Cu を用いたマッシュルーム型吸収体ではマッシュルーム構造の形成 (図 3.3) はできたが、極低温で転移しないという 問題が起きた。この原因は Cu の応力によるものであると考えられている。

<sup>\*2</sup> seed 層とは膜を析出させるための電極層のことであり、Au を蒸着により数 100 nm 程度成膜している。

## 3.5 多層膜吸収体

吸収体は大型化に伴い、熱容量を抑えるために比熱が小さく、熱化と熱拡散過程によるパルスのばらつきを抑えるた めに熱伝導が良く、X線を止めるために原子番号が比較的大きいものの3つが要求される。この3つの要求に対して 我々はAuやBi、Cuといった金属を使ってマッシュルーム型吸収体の開発を行ってきたが、単一の物質でこれら3つ の要求を満たすことは難しい。そこで電子比熱が小さく、熱容量を抑えることが可能である半金属と熱伝導性が良く熱 拡散過程のばらつきを抑えることが可能な常伝導金属の多層構造をもった吸収体の開発を行う。今回は半金属の中で原 子番号が一番大きいBiと熱伝導が常伝導金属の中で2番目に良いCuを使った、Cu/Bi多層膜吸収体の開発を目指 す。3.2.5節の議論により、RRRを用いて吸収体の熱拡散の時定数の要求からCuとBiの満たすべき物性を検討する。

常伝導金属の場合、熱化は ns オーダーと非常に速く、一次電子の飛程 (0.1  $\mu$ m 以下) 程度の領域内で起こる。問題 はその熱が吸収体内に広がっていく熱拡散過程であり、パルスの位置依存性による分解能の劣化を抑えるためには、パ ルスが立ち上がる前に充分速く熱が拡散しきっているのが望ましい。我々が金の吸収体を用いて開発してきた素子とそ の測定環境において、パルスの立ち上がり時定数は典型的に ~ 3  $\mu$ s である。これは立ち下がり時定数である数 100  $\mu$ s に比べて非常に早く、パルスの立ち上がりは鋭い。一方、読み出し系側でパルスの立ち上がりを意図的になますこと で、パルスのばらつきによる分解能への効果を小さくする方法も報告されている [?]。熱拡散は早いにこしたことはな いが、パルスをなます場合、一つの目安として TES の有効時定数 ~ 100  $\mu$ s の百分の一程度、~ 10  $\mu$ s より早ければ分 解能 10 eV 以下を目指す素子としては十分であると考えられる。

半金属の場合、面方向の熱伝導は常伝導金属に委ねている。そのため、常伝導金属内に熱が全体に広がる前に半金属 内の熱が全て常伝導金属に伝わる必要がり、X線の入射位置によるばらつきを抑えるためには常伝導金属の熱拡散過程 の時定数より、縦方向の熱拡散過程の時定数が十分早ければよい。一つの目安として、常伝導金属の熱拡散時定数の百 分の一程度のオーダーであれば十分である。

ある長さスケール x を熱が拡散するのに必要な時間尺度 τ は、拡散方程式から

$$\tau = \frac{c}{\kappa}x^2\tag{3.7}$$

と見積もることができる。ここで cおよび  $\kappa$  はそれぞれ比熱と熱伝導率である。Wiedermann-Franz 則より、熱伝導 率  $\kappa$  は比抵抗  $\rho$  および温度 T、ローレンツ数  $L_n = 2.45 \times 10^{-8} \, \text{W}\Omega \text{K}^{-2}$ を用いて (3.8) 式のように関係づけられる。

$$\kappa = \frac{L_n T}{\rho} \tag{3.8}$$

100 mK での熱伝導率  $\kappa_{0.1K}$  は、 $\rho_{0.1K} \simeq \rho_{4K}$  を仮定すれば  $\kappa_{300K}$  と残留抵抗比 RRR を用いて

$$\kappa_{0.1\rm K} = \frac{0.1\,\rm K}{4\,\rm K} \kappa_{4\rm K} = \frac{0.1\,\rm K}{300\,\rm K} \times RRR \times \kappa_{300\rm K} \tag{3.9}$$

と書ける。以上の結果から 3.7 式は RRR を用いて

$$\tau = 10 \frac{c_{0.1\,\mathrm{K}} \times \rho_{\mathrm{RT}}}{L_n} \frac{x^2}{RRR}$$
(3.10)

と書くことができる。この 3.10 式から Cu と Bi の *RRR* の要求値を見積もる。ここで吸収体のサイズを 500 μm 角の マッシュルーム型、Bi の厚みを 10 μm として、0.1 K での比熱をそれぞれ

$$c_{\rm Cu}(0.1 \text{ K}) = 9.71 \,{\rm Jm}^{-3}{\rm K}^{-1}$$
 (3.11)

$$c_{\rm Bi}(0.1 \text{ K}) = 9.36 \ 10^{-2} \text{Jm}^{-3} \text{K}^{-1} \tag{3.12}$$

とし、成膜される Bi の比抵抗はバルクの比抵抗の 5 倍程度高いことを考慮して、それぞれ  $\tau_{Cu} < 10 \ \mu sec$ 、 $\tau_{Bi} < 0.1 \ \mu sec$  程度とすると、

$$RRR_{\rm Cu} \gtrsim 10 \, \left(\frac{\tau}{1 \, \mu \rm sec}\right)^{-1} \left(\frac{x}{500 \, \mu \rm m}\right)^2 \tag{3.13}$$

$$RRR_{\rm Bi} \gtrsim 2.5 \, \left(\frac{\tau}{0.1 \, \mu \rm sec}\right)^{-1} \left(\frac{x}{10 \, \mu \rm m}\right)^2 \left(\frac{\rho_{\rm Bi@300K}}{6.45 \, \mu \Omega \cdot \rm m}\right) \tag{3.14}$$

と書くことができ Cu と Bi の RRR の要求値を見積もることができた。

## 第4章

# 多層膜吸収体 TES 型 X 線マイクロカロリメー タの設計

X線カロリメータにはX線帯域、X線吸収効率、受光面積、Saturation エネルギー、エネルギー分解能といったパ ラメータがある。これらパラメータには各々の間にトレードオフの関係がある。パラメータはX線カロリメータの用 途、つまり要求に対してパラメータ間のトレードオフを考慮しながら最適なパラメータを探っていくことになる。そし て最も重要なのは実現可能な製作プロセスと親和性があり、均一に作り込むことができるかという点である。本章で は、STEM に最適化された素子の設計を行う。そのためまず STEM プロジェクトの検出器への要求を整理する。その 要求を満たしつつ製作可能なアレイ数と有効面積を検討する。そしてX線帯域とエネルギー分解能の観点から吸収体 の形状とサイズを検討する。最後に今回設計した素子のデザインと製作フローの構築を行う。

## 4.1 STEM プロジェクト

STEM-TES-EDS は幅広い分野で重要な分析ツールであり、あらゆる試料に対して元素マッピングの取得と同時に 精密な元素分析を行うことが要求される。ここでは STEM の詳細と要求される検出器の性能をまとめる。STEM と EDS を用いた元素分析では一般的な EDS に搭載される X 線検出器である SSD のエネルギー分解能により制限さ れている。そのため STEM プロジェクトでは SSD の代わりに TES を搭載することで 1 桁以上のエネルギー分解能 の向上を目指している。またあらゆる試料に対しての元素分析を行うことを可能にするために、全元素の特性 X 線 (B K $\alpha$ : 0.183 keV ~ U L $\alpha$ : 13.6 keV) に対しての感度と 15 keV までの X 線に対して 50% 以上の X 線吸収効率が 要求される。2014 年には単素子駆動で 10 eV 以下のエネルギー分解能 (図 4.1 左) を達成し、TES による分光分析に 成功した (図 4.1 右) した。しかし単素子ではスキャンニングを行うために必要な計測率を稼ぐことが難しく今後の課



図 4.1: (左) STEM に搭載した TES 型マイクロカロリメータによって得られた分解能、(右) STEM-TES-EDS による マッピングと分光分析の併用を実現、Si と W の明確な分離に成功した。





図 4.2: (左) 冷凍機と STEM を繋ぐベローズ、(右) スノート

	項目	目標値
性能面	X 線帯域	$0.1 \sim 15~{\rm keV}$
	X 線吸収効率	15 keV に対して 50% 以上
	エネルギー分解能	< 10  eV
デザイン面	チップサイズ	6 mm 角未満
	素子配置スペース	$3 \mathrm{mm}$ 角
	アレイ数	$8 \times 8$ pixel

表 4.1: 設計目標

題となっている。

TES は極低温 (~ 100 mK) で動作させるため専用の冷凍機が必要になる。今回 STEM で使う冷凍機は無冷媒型機 械式冷凍機と希釈冷凍機を併用したものを用いる。図??のように STEM 本体と冷凍機とを長さ約 20 cm のベローズに より繋ぎ、その中に 3 次元超伝導配線を形成した無酸素銅のスノートを搭載し、そのトップ面に TES をマウントする (図 4.2 右)。スノートの根元には SQUID を超伝導フリップチップボンディングにより実装する。

## 4.2 設計目標

素子製作には主に性能面からの要求とチップサイズやアレイ数といったデザイン面からくる要求の2つがあり、こ れらをうまく組み合わせて製作プロセスと素子の性能を評価し、最終的にSTEM へ搭載可能な素子の開発を行う。 STEM の要求を満たすために一つ一つをの要求に対してどのような素子が必要かを検討する。まず10 eV 以下のエネ ルギー分解能の要求に対して、TES の分解能は主に動作温度と熱容量により決まっていて、分解能の向上には出来る だけ低い温度で動作させ熱容量を抑ることが有効である。次に全元素 (~15 keV) に対して感度を持つには Saturation を起こさないことが重要な課題である。Saturation エネルギーは主に温度と熱容量により決まり、温度を上げ、熱容量 を増やすことで、Saturation エネルギーを高くすることが可能となる。最後に、15 keV の X 線に対して 50% 以上の X 線吸収効率を持つことを考える。X 線吸収効率は物質の線吸収係数と stopping power(元素番号 Z が大きい) による ため、一般的に原子番号が大きい物質で吸収体の厚みを厚くすると高くなる。以上の3つの要求と TES のパラメータ を表にまとめる。表をみてわかるように、TES のエネルギー分解能の観点では温度は低く、熱容量も小さいものが良 いが、Saturation エネルギーと X 線吸収効率の観点ではその逆であり、これらパラメータにはトレードオフの関係が ある。そのためこれら要求全て満たす素子の開発には最適なパラメータの選択が必要となる。今回一番大きな問題とな るのが熱容量である。一般的に 15 keV の X 線を止めるには吸収体を厚く積む必要があり、熱容量の増大は免れない。 そこで本研究では一般的に吸収体として使われる常伝導金属の Au に比べ電子比熱が 2 桁小さい半金属である Bi を用 いた吸収体を製作する。さらに Bi は Au と原子番号が近いため ( $Z_{Au} = Z_{Bi} =$ ) ほぼ同等の stopping power を持つ。 そのため、吸収体を厚く積んでも、熱容量の増加に繋がらず結果分解能を維持することが可能となる。しかし Bi は熱 化・熱拡散過程が遅く吸収体内部で熱化・熱拡散過程がばらつく事によってパルスがばらつきエネルギー分解能の劣化 に繋がってしまう。そのため Bi の下層に熱伝導の比較良い電析 Cu を成膜し熱拡散過程のばらつきを小さくすること を試みる。この Cu/Bi 吸収体は吸収体の大型化では重要な役割を持ち、本研究は Cu/Bi 吸収体を用いた大型化も視野 に入れている。今回製作する Cu/Bi 吸収体は熱伝導性の良い Cu を成膜可能な電析を採用し、さらに Bi の成膜も過去 (3.4) に実績のある電析用いる。

STEM では前述の通り、TES のマウントスペースに制限があり、素子のチップサイズ、ボンディングパッドのサイズは制限されてしまう。今回はスノートトップ面が 12 mm で、コリメータ設置の台座の分と、3 次元超伝導配線の分のスペースを考えると TES カロリメータをマウントできるスペースは 9 mm 角もない。この制限により、チップサイズは 5 ~ 6 mm 角に収めなければならない。デザイン面の要求で一番厳しいのは STEM のスキャニングを行うための要求である。ナノスケールでのスキャニングでは電子線が細くなり、X 線発生体積が小さくなってしまう。また試料のドリフト現象を最小限に抑えるために走査時間をなるべく短くしたい。この二つの要求から検出器には 5 kcps という高計数率に対応することが要求される (微小元素のマッピングを行うためには ~ 20 kcps というカウントレートが要求される)。TES カロリメータの典型的な応答速度から考えると、1 素子で ~ 300 cps/220  $\mu m^2$  が限界であり単素子での実現は難しく、アレイ化が必須となる。また STEM では立体角を稼ぐためにポリキャピラリーの設置が検討されていて、キャピラリーの出射側の焦点サイズを典型的な  $\phi$ 5 mm 程度として、この円の中に収まるように素子のアレイ数と配置を考える。今回 TES のサイズと吸収体のサイズには我々の研究グループで実績のある 180  $\mu$ m 角の TES と TES の中心に TES より小さい 120  $\mu$ m 角の吸収体を採用した。さらに配線幅は製作プロセスの兼ね合いから 10  $\mu$ m とし、ポリキャピラリーの焦点サイズ内で均一になるように 3.2 mm 角上に TES アレイを配置する。アレイ数を 8 × 8 pixel とすると、

$$6.2 \times 10^{-3} \text{ cps}/\mu\text{m}^2 \times 120^2 \ \mu\text{m}^2 \times 64 \text{ pixel} \sim 5.7 \text{ kcps}$$
 (4.1)

となり、要求の高計数率を満たすことが可能である。今回設計する TES カロリメータの設計目標を表 4.1 にまとめる。

## 4.3 吸収体の厚みの検討

4.2 の要求を満たすために吸収体の厚みから具体的な熱容量を計算し X 線帯域、X 線吸収効率、エネルギー分解能、 Saturation エネルギーの 4 方面から熱容量に制限をつける。

### 4.3.1 Saturation エネルギーとエネルギー分解能を考慮した厚みの検討

TES カロリメータの Saturation エネルギーと素子の熱揺らぎで決まるエネルギー分解能の関係を議論する。吸収体の厚みを検討する上で、Saturation エネルギーは重要なパラメータの一つである。Saturation エネルギーは 2.145 式より、

$$E_{\text{Saturation}} \simeq \frac{CT}{\alpha_{\text{eff}}} = \frac{CT}{\alpha} (1+\beta)$$
 (4.2)

と表せ、また [1] より、熱揺らぎで決まるエネルギー分解能は

$$\Delta E_{\rm FWHM} = 2.35 \sqrt{\frac{4k_{\rm B}T^2C}{\alpha}\sqrt{\frac{n}{2}(1+2\beta)(1+M^2)}}$$

$$\beta = 5 \times 10^{-5} \alpha^{2.1}, \qquad M = 0.3 \alpha^{0.5}$$
(4.3)



図 4.3:  $T_{\rm c} = 100 \text{ mK}$  (左)Saturation エネルギーと熱容量の関係、(右) エネルギー分解能と熱容量の関係



図 4.4: T<sub>c</sub> = 200 mK (左)Saturation エネルギーと熱容量の関係、(右) エネルギー分解能と熱容量の関係

と表せる。これらより、Saturation エネルギーとエネルギー分解能は熱容量に大きく依存することが分かる。今回は 15 keV までの X 線に対して Saturation を起こさず、分解能を 10 eV 以下となるよう吸収体の熱容量を検討する。図 4.3~ 図??に各転移温度 ( $T_c = 100 \text{ mK}$ 、200 mK、290 mK) での熱容量と Saturation エネルギー、エネルギー分解能 の関係を載せる。転移温度を 200 mK、 $\alpha \sim 50$  と仮定すると 15 keV の Saturation エネルギーを確保し、エネルギー 分解能を 10 eV 以下とすると熱容量の上限値  $C_{\text{max}}$  はエネルギー分解能により制限され、 $C_{\text{max}} \simeq 3.1 \text{ pJK}^{-1}$ となる。

実際のカロリメータのサイズから熱容量を計算する。TES の熱容量  $C_{\text{TES}} = C_{\text{Ti}} + C_{\text{Au}}$ は Ti と Au の比熱の温度 依存性を

$$c_{\rm Ti} = 2.5T^3 + 9.7 \times 10T \ \rm JK^{-1}m^{-3}$$
(4.4)

$$c_{\rm Au} = 4.2 \times 10T^3 + 6.8 \times 10T \ \rm JK^{-1}m^{-3}$$
(4.5)

と仮定すれば、面積を $A \mu m^2$ 、厚みをy nm、T = 0.2 K として

$$C_{\rm Ti} = 2.5 \times 10^{-14} \left(\frac{A}{180 \times 180 \ \mu {\rm m}^2}\right) \left(\frac{y_{\rm Ti}}{40 \ {\rm nm}}\right) \left(\frac{T}{200 \ {\rm mK}}\right) \ {\rm JK}^{-1}$$
(4.6)

$$C_{\rm Au} = 4.1 \times 10^{-14} \left(\frac{A}{180 \times 180 \ \mu {\rm m}^2}\right) \left(\frac{y_{\rm Au}}{90 \ {\rm nm}}\right) \left(\frac{T}{200 \ {\rm mK}}\right) \ {\rm JK}^{-1}$$
(4.7)

 $C_{\rm TES} = C_{\rm Ti} + C_{\rm Au} = 6.6 \times 10^{-14} \,\,{\rm JK}^{-1} \tag{4.8}$ 

と求まる。吸収体の熱容量 C<sub>abs</sub> は典型的な金属の Au、stem 型とすると、吸収体を含めた TES カロリメータの全熱 容量は

$$C_{\rm Au-stem} = 4.0 \times 10^{-13} \left(\frac{A}{120 \times 120 \ \mu {\rm m}^2}\right) \left(\frac{y_{\rm Au}}{2000 \ {\rm nm}}\right) \left(\frac{T}{200 \ {\rm mK}}\right) \ {\rm JK}^{-1}$$
(4.9)

$$C_{\rm all-Au} = C_{\rm Au-stem} + C_{\rm TES} = 4.7 \times 10^{-13} \, {\rm JK}^{-1}$$
 (4.10)

と書ける。また銅ビスマス吸収体の場合 stem 型吸収体では、銅とビスマスの比熱の温度依存性を

$$c_{\rm Cu} = 6.8T^3 + 9.7 \times 10T \ \rm JK^{-1}m^{-3}$$
(4.11)

$$c_{\rm Bi} = 5.39 \times 10T^3 + 3.98 \times 10^{-1}T \ \rm JK^{-1}m^{-3}$$
(4.12)

と仮定して、同様の計算を行うと

$$C_{\rm Cu-stem} = 2.8 \times 10^{-13} \left(\frac{A}{120 \times 120 \ \mu {\rm m}^2}\right) \left(\frac{y_{\rm Cu}}{1000 \ {\rm nm}}\right) \left(\frac{T}{200 \ {\rm mK}}\right) \ {\rm JK}^{-1}$$
(4.13)

$$C_{\rm Bi-stem} = 2.2 \times 10^{-14} \left(\frac{A}{120 \times 120 \ \mu \rm{m}^2}\right) \left(\frac{y_{\rm Bi}}{3000 \ \rm{nm}}\right) \left(\frac{T}{200 \ \rm{mK}}\right) \ \rm{JK}^{-1}$$
(4.14)

 $C_{\rm CuBi-stem} = C_{\rm Cu-stem} + C_{\rm Bi-stem} = 3.0 \times 10^{-13} \, \mathrm{JK}^{-1}$  (4.15)

と書け、吸収体を含めた TES カロリメータの全熱容量は

$$C_{\rm all-CuBi} = C_{\rm CuBi-stem} + C_{\rm TES} = 3.7 \times 10^{-13} \, \mathrm{JK}^{-1}$$
 (4.16)

となる。ビスマスの熱容量は銅の熱容量に比べて十分に小さい、そのため Cu/Bi 吸収体の熱容量はほぼ Cu の熱容量 で決まる。次にマッシュルーム型吸収体の熱容量を同様の計算方法で見積もる。Au のみの吸収体を用いた場合は、

$$C_{\rm Au-mush} = 5.4 \times 10^{-12} \left(\frac{A}{360 \times 360 \ \mu {\rm m}^2}\right) \left(\frac{y_{\rm Au}}{3000 \ {\rm nm}}\right) \left(\frac{T}{200 \ {\rm mK}}\right) \ {\rm JK}^{-1}$$
(4.17)

$$C_{\rm all-mush} = 5.9 \ \rm pJK^{-1}$$
 (4.18)

と書け、Cu/Bi 吸収体の場合では、

$$C_{\rm Cu-mush} = 2.5 \times 10^{-12} \left(\frac{A}{360 \times 360 \ \mu {\rm m}^2}\right) \left(\frac{y_{\rm Cu}}{1000 \ \rm nm}\right) \left(\frac{T}{200 \ \rm mK}\right) \ \rm JK^{-1}$$
(4.19)

$$C_{\rm Bi-mush} = 2.0 \times 10^{-13} \left(\frac{A}{360 \times 360 \ \mu \rm{m}^2}\right) \left(\frac{y_{\rm Bi}}{3000 \ \rm{nm}}\right) \left(\frac{T}{200 \ \rm{mK}}\right) \ \rm{JK}^{-1}$$
(4.20)

$$C_{\rm all-mush} = 3.2 \text{ pJK}^{-1}$$
 (4.21)

えある

$$y_{\rm Bi-max} = 400 \ \mu m \ ({\rm fix} : y_{\rm Cu} = 1.0 \ \mu {\rm m})$$
 (4.22)



図 4.5: 温度 100 mK、Cu の厚みを 1 µm とした Bi の厚みと Saturation エネルギー (左)、エネルギー分解能 (右) の 関係



図 4.6: 温度 200 mK、Cu の厚みを 1 µm とした Bi の厚みと Saturation エネルギー (左)、エネルギー分解能 (右) の 関係

となる。Bi の厚みに対して Saturation エネルギーとエネルギー分解能はほぼ横ばいであり影響がほとんどないことが 分かる。次に Cu の厚みの上限値は

$$y_{\rm Cu-max} = 11.45 \ \mu {\rm m} \ ({\rm fix} : y_{\rm Bi} = 3.0 \ \mu {\rm m})$$

$$(4.23)$$

となる。

#### 4.3.2 X線吸収効率と吸収体の厚み

Cu/Bi 吸収体の厚みに対するエネルギー分解能と Saturation エネルギーの関係は 4.3.1 節で議論し、要求される分 解能に対しての  $\alpha$  の不定性を考慮し、Cu/Bi 吸収体の厚みの上限を見積もることができた。これらを踏まえて、ここ では Cu/Bi 吸収体で 15 keV までの X 線に対して 50% 以上の X 線吸収効率を達成できる厚さを見積もる。図 4.7(左) に各金属の線吸収係数を示す。ただし密度は常温での各金属の密度を仮定した。X 線吸収効率は各金属の厚さを  $y_{metal}$ として

$$Absorpitivity = 100 \left(1 - e^{-\mu y_{\text{metal}}}\right) \tag{4.24}$$

と表される。4.24 式から各種 X 線 (Si K $\alpha$ 、Mn K $\alpha$ 、Ni K $\alpha$ 、Au L $\alpha$ ) に対しての X 線吸収効率を計算した結果を図 4.7(右) に載せる。Cu は吸収端が 8.984 keV に存在するため、Mn K $\alpha$  や Ni K $\alpha$  より Au L $\alpha$  の方が吸収されやすい 結果となっている。この結果から Cu は 8.984 keV 以下のエネルギーに対してほとんど吸収出来ない。これらの結果か ら 15 keV のエネルギーに対して 90% 以上の X 線吸収効率を得るにはビスマスを 20  $\mu$ m 積むことで達成可能である (図??左)。今回の目標を達成できる最適な厚みとして Saturation エネルギーを 15 keV 確保でき、エネルギー分解能を 10 eV 以下となるように Cu を 1  $\mu$ m、15 keV の X 線に対して 50% の X 線吸収効率を得られるように Bi を 3  $\mu$ m と した。この厚みに対する X 線吸収効率を図 4.8 右に載せる。

## 4.3.3 熱拡散過程から RRR の見積もり

STEM の要求の分解能と飽和エネルギー、X 線吸収効率を議論して、Cu と Bi の厚みを決めた。この際の Cu と Bi が満たすべき物性を議論する。3.5 節で議論した RRR を今回の設計値で再計算する。吸収体のサイズを 120  $\mu$ m 角、Bi を厚みを 3  $\mu$ m として RRR の要求値は

$$RRR_{\rm Cu} \gtrsim 1.2 \, \left(\frac{\tau}{1\,\mu \rm sec}\right)^{-1} \left(\frac{x}{120\sqrt{2}\,\mu\rm m}\right)^2$$
$$RRR_{\rm Bi} \gtrsim 0.4 \, \left(\frac{\tau}{0.1\,\mu\rm sec}\right)^{-1} \left(\frac{x}{10\,\mu\rm m}\right)^2 \left(\frac{\rho_{\rm Bi@300K}}{6.45\,\mu\Omega\cdot\rm m}\right)^2$$

となり比較的緩い制限となるが、Bi の RRR が1以下であるということは低温で抵抗が上がってしまうことを意味しており、膜質としてよくない。そこで今回は RRR<sub>Bi</sub> > 1と設定する。

以上により、電析で成膜する Cu と Bi の満たすべき *RRR* を見積もることができ、これを満たすことでパルスのば らつきを抑えることが可能である。



図 4.7:各金属の厚さと X 線吸収効率 (左)各金属の線吸収係数、(右)各 X 線に対する各金属の吸収効率



図 4.8: Cu/Bi 吸収体の 100 keV までの X 線エネルギーに対する X 線吸収効率、ほとんどの X 線吸収効率を担うのが Bi である。

## 4.3.4 設計した TES

今回の設計では高いエネルギー分解能と幅広い X 線帯域の両立が重要な課題であった。そのため、吸収体として Bi を採用することで熱容量を抑えて吸収体を厚く積むことを可能にした。また Bi の熱化・熱拡散過程のばらつきを抑え るために、熱伝導の良い電析 Cu を下層に成膜し多層膜吸収体を提案し Bi の欠点を補った。我々の研究グループでは 初の試みである電析による Cu/Bi 吸収体の成膜を行う。今回設計した TES のパラメータを表 4.2 にまとめる。また今 回製作する TES の1素子の模式図を図 4.9 に、設計した 1 チップの図面を図 4.10 左に載せる。また今回は新しい製作 手法により吸収体を製作するため、転移特性がどのプロセスで変化したかを明確にするために、プロセス評価用チップ を同じ基板上に載せている (図 4.10 右)。

## 4.4 カロリメータの製作フロー

今回製作するカロリメータの製作フローを表 4.3 に示す。ここでは設計した多層膜吸収体 TES 型 X 線マイクロカロ リメータの製作プロセスを考える。製作にはすべて in-house での製作を目指すものとし、歩留まりと均一な作り込み が可能なプロセスを考える。過去の電析による吸収体の成膜プロセスでは成膜後に表面を削り、リフトオフにより吸収 体を成膜していたが、このプロセスでは吸収体の余分な箇所を削り出すときに吸収体に力が働き安定した構造を形成す ることができなかった (3.4)。今回は吸収体製作プロセスを大きく変更し、電析後の上部のレジストをアセトンもしく



図 4.9: 今回設計した上面模式図と断面模式図

は O<sub>2</sub> アッシングにより除去し、その後 seed 層をウェットエッチングによりエッチングして最後に残ったレジストを アセトンにより除去する。また裏面のメンブレン領域の SiO<sub>2</sub>、SiN<sub>x</sub> をプロセスの初めの方でウェットエッチングとド ライエッチングにより除去する。こうすることでメンブレンを綺麗に形成することを可能とする。



図 4.10: (左) 64 pixel 素子の設計図、(右) プロセス評価用チップ

	項目	設計値
チップ	サイズ	$5.2~\mathrm{m}\times5.2~\mathrm{m}$
TES	サイズ	$180~\mu\mathrm{m}\times180~\mu\mathrm{m}$
	厚み	$\mathrm{Ti}/\mathrm{Au} = 40/90~\mathrm{nm}$
Al wire	幅	$10 \ \mu { m m}$
	ピッチ	$10 \ \mu { m m}$
	厚み	120  nm
Absorber (stem)	サイズ	$120~\mu\mathrm{m}\times120~\mu\mathrm{m}$
Absorber (mushroom)	サイズ	$360~\mu\mathrm{m}\times360~\mu\mathrm{m}$
seed	厚み	$\mathrm{Ti}/\mathrm{Au}=20/400~\mathrm{nm}$
Cu	$\uparrow$	$1.0 \ \mu { m m}$
Bi	$\uparrow$	$3.0 \ \mu { m m}$
メンブレン	サイズ	$300~\mu\mathrm{m}\times300~\mu\mathrm{m}$

表 4.2: 設計した TES のサイズの詳細

表 4.3: Cu/Bi 多層膜吸収体カロリメータのプロセスフロー

#	プロセス内容	形成方法
1	4 inch ウェハ両面にアライメントマーク	ドライエッチング
2	裏面のメンブレン領域の SiO <sub>2</sub> 、SiN <sub>x</sub> の除去	ドライエッチング + ウェットエッチング
3	35 mm 角	ダイシング
4	Ti/Au 成膜 (40/90 nm)、TES パターンニング	ウェットエッチング
5	TES 保護レジストパターン形成	
6	配線用 Al 成膜 (120 nm)	
7	配線パターンニング	ウェットエッチング + リフトオフ
8	seed 層用レジストパターン形成	
9	seed 層成膜 (Ti/Au=40/400 nm)	
10	吸収体レジストパターン形成 (ステム型)	
11	吸収体 Cu/Bi 電析 (1.0/3.0 μm)、	
12	吸収体パターンレジストの除去	
13	seed 層の除去、seed 層パターンレジスト除去	ウェットエッチング
14	裏面メンブレン形成、チップ化	ドライエッチング

## 第5章

# 電析による吸収体の開発

本章では銅とビスマスの電析方法の説明を行い、条件を変えた銅とビスマスの電析結果を報告する。この電析実験は 早稲田大学のナノ理工学研究機構 (Nano Technology Reserch Center; NTRC) で行った。

## 5.1 銅とビスマスの電析

電解溶液に電圧をかけると陽極と陰極の間に生じる電場により、溶液中の陽イオンまたは陰イオンが電場に沿って移動し、電極で酸化還元反応が起こる。陽イオンが陰極の表面付近で電子を受け取る場合、イオン化傾向が水素よりも小さい金属を含む溶液であるならば、金属単体を陰極表面に析出させることが可能であり、これを電析と呼ぶ。ビスマスと銅の酸化還元電位を以下に示す。

$$\mathrm{Bi}^{3+} + 3\mathrm{e}^{-} \rightleftharpoons \mathrm{Bi} \ \cdots \ + 0.317 \mathrm{V}$$

$$(5.1)$$

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu \cdots + 0.340 V$$
(5.2)

電析法は常温における唯一の金属成膜法であり、他の薄膜形成法より厚い金属を成膜することが可能である点で有利で ある。電析では電解溶液を変えることで析出する金属を変えることが可能であり、電解溶液を用意できれば多様な金属 の析出が容易に出来る。また金属によって酸化還元電位が異なるので、同じ浴に異なる金属の溶液を混ぜたものを用意 し、かける電圧を変えることで析出金属を選択することが原理的には可能である。本章では銅とビスマスを別々の電解 溶液での電析実験の結果と、混合浴での現状の結果を示す。

## 5.2 電析実験セットアップ

### 5.2.1 測定環境

電析には外部から電極電位を制御して電極に流れる電流を制御する電位規制電解法 (potentiostatic electrolysis) を 用いた。また正確な電位と電流を測定するため、三電極式電解セルを用いた。三電極式電解セルは作用電極 (working electrode; WE)、参照電極 (reference electrode; RE)、対極 (counter electrode; CE) という3つの電極からなり、こ れらを試験溶液に浸し、片方を電圧制御装置 (ポテンシオスタット) に繋ぐ。

図 5.1 に本実験で用いた実験器具を載せる。本実験の対極には加工が容易で比較的高純度なものが用意しやすい白金 電極を用いた。電極反応の平衡電位は標準水素電極を基準に表している。参照電極には水素電極を使うことが望ましい が、水素電極は取り扱いが容易ではない。そのため今回は参照電極に電位の再現性もよく作製や取り扱いが容易である 銀-塩化銀電極 (Ag/AgCl) を用いた。銀-塩化銀電極は銀電極を塩化カリウム溶液中で電極表面に生成させるが、塩化



図 5.1: (左) 実験セットアップの全体写真、(中央) 電解セル詳細写真、塩橋を用いて電解セル内の溶液と参照電極の電 位を揃えている様子、(右) 塩橋の拡大図下部部分には電解セルに入れた溶液と同じものを入れておく、二股に分かれて いる箇所を Ag|AgCl 溶液に入れる。



図 5.2: 電析装置の回路図

カリウム溶液の濃度が増すと塩化銀が溶出するため、塩化カリウムの溶液に塩化銀を飽和させて用いている。飽和銀-塩化銀電極の平衡電極電位は 197 mV である。飽和銀-塩化銀溶液と電解溶液の電位を等電位にするために塩橋を用いている。塩橋には塩化カリウムを飽和させ固体にしたものを入れ、イオン伝導を用いて飽和銀-塩化銀溶液と電解溶液 を等電位にしている。作製した塩橋を図 5.1 右に載せる。塩橋 (Salt bridge)の下部部分には電解溶液を入れ、上部部分に飽和塩化カリウムの固体入れクリップで上部と下部を繋ぐ。この際上部と下部の間に気泡が入るとイオン伝導が起きないため、気泡が入らないように注意して繋ぐ必要がある。電圧制御装置には北斗電工の HZ-7000 を使用した。さらに溶液の温度を一定に保つための温度計とヒーター、溶液の拡散を助けるスタラーを電解セルにセットして実験を行った (図 5.1)。図 5.2 に電析装置の回路図を載せる。 $E_i$  は参照電極に与える電位で、 $E_0$  は作用電極に流れる電流 *i* に比例する電圧である。つまり参照電極に対して作用電極は  $E_i$  電位にあることになる。そのためポテンシオスタットでは作用電極の電位を参照電極に対して規制することが可能である。今回の実験セットアップでは、作用電極をグランド電位にしたときに、参照電極の電位は  $E_i$  (= 0) と飽和 Ag/AgCl 溶液で決まる電位になるように、対極の電位をポテンシオスタットが調整する。このとき対極から作用電極に流れる電流が、出力電圧  $E_i$  を Op-2 の帰還抵抗  $R_{return}$ で割った値として測定される。

ID	溶液名 モル数	金属塩	重さ (g)	硝酸の量 (mL)	定容量 (L)
SO.1	硝酸ビスマス溶液 1 mmol	硝酸ビスマス: $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	0.1991	29.94	0.4
SO.2	硝酸ビスマス溶液 4 mmol	$\uparrow$	0.7689	74.85	1.0
SO.3	硝酸ビスマス溶液 10 mmol	$\uparrow$	1.9579	29.94	0.4
SO.4	硝酸銅溶液 1 mmol	硝酸銅: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	0.2448	74.85	1.0
SO.5	硝酸銅溶液 $5 \text{ mmol}$	$\uparrow$	1.2180	74.85	1.0
SO.6	硝酸銅溶液 10 mmol	$\uparrow$	2.4358	74.85	1.0

表 5.1: 電析に用いた電解溶液の詳細



図 5.3: 今回実験で用いた試薬、(右) 硝酸ビスマス、(中) 硝酸銅、(左) 硝酸



図 5.4: 作製した基板、(右)35 mm 角基板、(左)2 cm 角基板、電析前には補強のため 2 cm 角基板のようにテープで固 定している。

## 5.2.2 溶液と試料の作製

本実験で用いたビスマス溶液と銅溶液を表 5.1 にまとめる。今回は吸収体形成プロセスでフォトリソグラフィーを用 いるためレジストへの耐性面と今後、サッカリン Na といった錯化剤を使用する際に錯形成が起こる条件が中性 ~ 塩 基性であることから電解浴には中性浴を用いた。ビスマスの金属塩には通常酸化ビスマスが使われるが、酸化ビスマス が中性浴では解けないことから硝酸ビスマスを用いた。また銅の金属塩には硫酸銅を使うことが多いが、前述した通り 今後ビスマスとの混合浴での電析を考えると硝酸系に統一しておくことが好ましいため硝酸銅を用いた。

スキャン速度	$50 \mathrm{~mV/s}$
サンプリング間隔	1 s
電圧レンジ	$\pm 10~\mathrm{V}$
電流レンジ	$\pm 300~{\rm mA}$

表 5.2: カソード分極測定を行った際のポテンシオスタットの設定

ID	モル数 (mmol)	電析電位 (mV)	電析時間 (min)	厚み (µm)
Bi001	1	-50	30	1.9
Bi003	1	-120	10	1.0
Bi004	10	-50	10	0.3

表 5.3: Bi の電席条件

浴の製作には図 5.3 の金属塩と硝酸を用いた。まず必要な重さの金属塩をビーカーに取り、その後定容後に 1 mol/L となるように硝酸を入れて 30 分以上攪拌する。攪拌後に定容量になるように純水を入れて再度攪拌する。ここで攪拌 時間が短いとその後電解セルに移した際に濃度が変わってしまうため、最低 30 分以上は攪拌する。

電析する基板には電極となるための seed 層が必要である。この seed 層には蒸着で Ti/Au を成膜した基板を用いた。 蒸着の詳細については 6.1.7 節で説明する。この成膜した基板と配線の接着のために銀ペーストを用いた。また接着強 度を増すためにセメダインで銀ペースト後に上から固めている。図 5.4 に製作した試験基板を載せる。これを図 5.1 中 央のようにセットして電析を行う。

## 5.3 カソード分極測定と析出結果

カソード分極測定は作用電極に掛ける電圧を振ってその電流応答から、酸化還元電位よりも電圧が低い箇所での析出 量の目安となる。析出が行われる際には電子の授受が起こり、電流が流れるため流れる電流量が多い方が析出量は多い ことになる。カソード分極測定を行った際の設定を表 5.2 に載せる。今後すべてのカソード分極測定はこの設定を用い て測定している。このカソード分極測定の結果から析出電位を決める。

#### 5.3.1 Bi のカソード分極測定と析出結果

硝酸ビスマスのカソード分極測定の結果を図 5.5 から図 5.7 に示す。硝酸ビスマス浴の温度を変えた (24 度、40 度) カソード分極測定の結果 (図 5.5) から温度が高い方が析出量が多いことがわかる。この結果は化学反応の点から矛盾し ない結果である。次に拡散速度を変えて測定を行った結果を図 5.6 に示す。この結果から拡散しない場合では -50 mV付近から析出し始めるが、400 rpm の場合では +50 mV から析出し始めていることがわかる。これは拡散により基板 表面に Bi が次々に供給され析出が進むことにより早い段階から析出反応が起こるからと解釈できる。このような反応 が拡散により律せられる場合を拡散律速と呼ぶ。最後に物質量を 1 mmol、4 mmol、10 mmol と変えてカソード分極 測定を行った結果を図 5.7 に示す。測定結果から物質量が多ければ多いほどピークでの析出量は多いことが分かる。こ れは単純に量が多いことにより基板表面にくる Bi の量が増えたためである。また析出し始める電位が 20 mV 程度ず れていることが分かが、これは測定の際の基板と対極の距離や塩橋の位置の微妙な違いによるもと考えられる。図 5.5 から図 5.7 の結果から表 5.3 の電析条件で Bi の析出を行った。析出後の顕微鏡写真を図 5.8 に示す。析出結果から膜 の表面荒さが -50 mV と -120 mV で違うことが分かる。これは表面での析出を完全にコントロールできていなこと が原因である。そのため、再現性があるような実験を試みる必要がある。また側面で大きな粒径のものが多く成長して





図 5.5: 24 度と 40 度で Bi のカソード分極測定を行った結 果、温度が高いほど析出量が多い。



図 5.6: Biの拡散速度による違い、



図 5.7: 物質量の違いによるビスマスカソード分極測定の違い (右は拡大図)



図 5.8: Bi の電析直後の顕微鏡写真、(左) Bi001、(中央) Bi003、(左) Bi004



図 5.9: 銅のカソード分極測定結果、左は拡大図

No.	モル数 (mmol)	電析電位 (mV)	電析時間 (min)	厚み (µm)
1	10	-180	90	2
2	10	-400	90	3
5	1	-400	120	0.6

表 5.4: 硝酸銅浴で電析した銅サンプルの電析条件



図 5.10: 電析した結果、(左) No.1、(中央) No2、(右) No.5

いる。

### 5.3.2 Cu のカソード分極測定と析出結果

1 mmol、5 mmol、10 mmol の銅の浴でカソード分極測定を行った結果を図 5.9 に載せる。Cu10 mmol 結果では -180 mV 付近で電流がフラットな構造が見られるが、それ以外のモル数のものではその変化は見られなかった。これ を踏まえて特殊な構造を持つ 10 mmol の浴と構造を持たない 1 mmol を用いて Cu の析出を試みた。Cu の析出条件 を表 5.4 にまとめる。カソード分極測定の結果から電析電位を -180 mV と -400 mV とし mol 数を電析条件を表 5.4 に示す。この条件で析出された Cu の写真を図 5.10 に載せる。1 mmol で析出された Cu は表面に光沢が見られた。こ れらの結果に対して *RRR* 測定を行った。詳細は 5.4 に載せる。

seed 層	測定温度 (K)	測定抵抗 $(\Omega)$	測定誤差 $(\Omega)$	RRR
	300	2.4672	$\pm 0.0001$	$2.4167 \pm 0.0002$
	4.2	0.7221	$\pm 0.0001$	$5.4107 \pm 0.0002$

表 5.5: seed 層の抵抗値測定結果

	測定温度	測定抵抗	比抵抗	測定誤差	RRR
No.1	(K)	$(\Omega)$	$(\mu \Omega \cdot m)$	$(\Omega)$	
補正前	300	7.6206		$\pm 0.0001$	
補正後		15.161	0.820	$\pm 1.4 \times 10^{-4}$	$2.2007 \pm 0.0000$
補正前	4.2	2.2193		$\pm 0.0001$	$3.3827 \pm 0.0002$
補正後		4.4819	0.242	$\pm 1.4 \times 10^{-4}$	
No.2	(K)	$(m\Omega)$		$(m\Omega)$	
補正前	300	1326.79		$\pm 0.01$	
補正後		1796.89	0.146	$\pm 0.01$	$5.01 \pm 0.02$
補正前	4.2	252.43		$\pm 0.01$	$5.91 \pm 0.02$
補正後		304.16	$2.47\times 10^{-2}$	$\pm 0.01$	
No.5	(K)	$(m\Omega)$		$(m\Omega)$	
補正前	300	1618.35		$\pm 0.01$	
補正後		2376.81	$3.85\times 10^{-2}$	$\pm 0.01$	$4.04 \pm 0.02$
補正前	4.2	363.59		$\pm 0.01$	$4.94\pm0.02$
補正後		481.54	$7.81\times10^{-3}$	$\pm 0.01$	

#### 表 5.6: 電析銅の抵抗値と RRR 測定結果

## 5.4 *RRR* の測定

電析には seed 層が必要であり、電析した Cu や Bi の測定した抵抗値には seed 層の抵抗値が含まれてしまい、Cu や Bi のみの抵抗値を知るのは難しい。今回は seed 層の抵抗が電析した Cu や Bi に並列に入っていると仮定し、seed 層の抵抗値を差し引いた抵抗値を Cu と Bi のみの抵抗として *RRR* を計算する。

## 電析 Cu と Bi の RRR 測定

Cu を電析した際に用いた seed 層の抵抗値を室温とヘリウム温度 (4.2 K) で測定した。測定は宇宙研で液体ヘリウムデュワーに液体ヘリウムを満たし、電析銅サンプルを直接つけて行った。数 mΩ という小さな抵抗値を測定するので、測定器には Linear Research 社の AC レジスタンスブリッジ LR-700 を用い、4 端子法で測定を行った。測定セットアップを図 5.11 に載せる。seed 層の *RRR* 測定の結果を表 5.5 に示す。この結果から seed 層の各温度での電気抵抗率を求めた。

$$\rho_{\rm RT} = 43.9 \, \left(\frac{S}{160 \, \rm nm \times 1.0 \, \rm mm}\right) \left(\frac{l}{9.0 \, \rm mm}\right)^{-1} \, \rm n\Omega \cdot m \tag{5.3}$$

$$\rho_{4.2\,\mathrm{K}} = 12.8 \, \left(\frac{S}{160\,\mathrm{nm}\times1.0\,\mathrm{mm}}\right) \left(\frac{l}{9.0\,\mathrm{mm}}\right)^{-1} \,\mathrm{n}\Omega\cdot\mathrm{m} \tag{5.4}$$



図 5.11: Cu の RRR 測定セットアップ

表 5.7: 電析 Bi の抵抗値と RRR 測定結果





図 5.12: Biの R-T 測定の結果

次に Bi の抵抗値を室温とヘリウム温度 (4.2 K) で測定し、(5.3) 式、(5.4) 式を用いて Bi の抵抗値を補正した。測定 には無冷媒機械式冷凍機と希釈冷凍機の 2 つを用いて測定を行った。補正した抵抗値の測定結果とそれを用いて計算し た *RRR* を計算した結果を表 5.6 に載せる。同様の測定方法により、Bi の *RRR* と低温での抵抗値の振る舞いを調べ るために、*R-T* 測定を行った。その結果を表 5.7 と図 5.4 に載せる。*R-T* の測定は seed 層が転移してしまったため、 700 mK 程度までしか測定できなかった。

## 5.4.1 吸収体内での熱化・熱拡散の検討

まず今回成膜した Cu の熱拡散過程の時定数を見積もる。5.4 で実測した RRR と、今回電析で成膜した銅の常温 での熱伝導率 381 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> を用いれば、100 mK における熱伝導率を計算することができる。その結果を用いて 100 mK における Cu の比熱を (4.11) 式より 9.71 Jm<sup>-3</sup>K<sup>-1</sup> とすれば、(3.7) 式から熱拡散の時定数を見積もることが でき、吸収体サイズを設計値の 120  $\mu$ m 角とすれば、

表 5.8: Cu の *RRR* 測定結果から吸収体内での熱拡散の時定数の見積もり、ただし面の大きさは 120 μm 角を、厚さは 3 μm を仮定した。

	RRR	熱伝導率 $(Wm^{-1}K^{-1})$	面方向の熱拡散の時定数 (µs)	厚さ方向の熱拡散の時定数 (ns)
No.1	3.38	0.43	0.33	$2.3  imes 10^{-2}$
No.2	5.91	0.75	0.19	$1.3\times10^{-2}$
No.5	4.94	0.63	0.23	$1.6  imes 10^{-2}$

表 5.9: Bi の *RRR* 測定結果から吸収体内での熱拡散の時定数の見積もり、ただし面の大きさは 120 μm 角を、厚さは 3 μm を仮定した。

	RRR	熱伝導率 $(Wm^{-1}K^{-1})$	面方向の熱拡散の時定数 (μs)	厚さ方向の熱拡散の時定数 (ns)
Bi004	2.06	$6.2  imes 10^{-3}$	0.21	0.13

$$\tau_{\rm Cu} = \frac{9.71 \,{\rm Jm}^{-3}{\rm K}^{-1}}{0.43 \,{\rm Wm}^{-1}{\rm K}^{-1}} \left(120 \,\mu{\rm m}\right)^2 = 0.33 \left(\frac{\kappa_{0.1\,\rm K}}{0.43 \,{\rm Wm}^{-1}{\rm K}^{-1}}\right)^{-1} \left(\frac{x}{120 \,\mu{\rm m}}\right)^2 \,\mu{\rm s} \tag{5.5}$$

となり、360  $\mu$ m 角のマッシュルーム型吸収体でも 2.9  $\mu$ s と吸収体内での熱拡散は十分早いと言える。熱が吸収体の厚 さ方向に拡散するタイムスケールは、吸収体の厚さを 1  $\mu$ m とすると ~ 0.023 ns 程度であり、面方向の拡散に比べて ほとんど無視できる。

同様の検討を電析 Bi についても行う。電析 Bi の常温での熱伝導率を (3.8) 式より 0.558 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> として、 100 mK における熱伝導率を (3.9) 式から計算し、100 mK での Bi の比熱を (4.12) 式より 9.36  $10^{-2}$ Jm<sup>-3</sup>K<sup>-1</sup> とす れば、

$$\tau_{\rm Bi} = \frac{9.36 \ 10^{-2} \rm Jm^{-3} K^{-1}}{3.83 \times 10^{-4} \rm \, Wm^{-1} K^{-1}} \left(120 \ \mu m\right)^2 = 3.5 \left(\frac{\kappa_{0.1 \, \rm K}}{3.83 \times 10^{-4} \ \rm Wm^{-1} K^{-1}}\right)^{-1} \left(\frac{x}{120 \ \mu m}\right)^2 \ \mu s \tag{5.6}$$

と見積もることができる。ビスマスの熱が吸収体の厚さ方向に拡散するタイムスケールは、吸収体の厚さを 3 μm で ~ 0.13 ns 程度であり、Bi においても面方向の拡散に比べてほとんど無視できる結果となった。この結果から Cu の熱 拡散の時定数に対して、Bi の熱拡散の時定数は約 10 倍違う結果となり、Cu/Bi の多層膜にする意味は十分にある。蒸 着 Bi ではの結果に比べて 20 倍程度悪く熱拡散過程に関しては電析にすることで改善される結果となった。



図 5.13: 混合浴でのカソード分極測定の結果



図 5.14: 混合浴中での電析結果

## 5.5 混合浴中でのカソード分極測定と混合浴中での Cu 析出結果

表 5.1 の溶液を用いて混合浴を製作した。混合浴はそれぞれの 1 mmol の Bi 溶液と 10 mmol の Cu 溶液を 1:1 の 割合で混ぜて製作した。カソード分極測定の結果を図 5.13 に載せる。図 5.13 右の結果の単独浴の Bi と Cu の比較か ら Bi が Cu よりも優位に析出電位は 0 mV ~ -40 mV と -80 mV ~ -60 mV の間であることが分かる。その中で も Cu がほとんど析出されない 0 mV ~ -40 mV の間で析出することで Bi のみを析出可能であると考えられる。しか し、Cu のみを析出しようとすると -60 mV ~ -40 mV の間の僅か 20 mV であり、電析を行う際のセットアップに よって 20 mV ズレが生じてしまうことを考える難しい。そのため、Bi が多少含まれるが -80 mV より低い電位で析 出するこが求められる。今回は電析電位を -180 mV、電析時間を 60 分として Cu を狙って析出を試みた。析出後の 写真を図 5.14 に載せる。この色合いから純粋な Cu のみの電析ではないことが分かる。

## 5.6 膜質の改善

この節では電析 Bi の膜質の改善 (表面の平滑化) のために、添加剤を加えての電析とパルス型電解法の2種類の方法 で改善を試み、実験を行っている。



図 5.15: サッカリン Na を 1 mmol のビスマス溶液に加えて電析した結果

(d) サンプル No4

No.	電析電位 (mV)	時間 (min)	膜厚 (μm)
1	-50	60	2.4
2	-50	49	2.0
3	0	120	0.023
4	-25	90	3.7

## 5.6.1 添加剤による膜質変化

(c) サンプル No3

表 5.10: サッカリン Na を加えて電析した際の電析条件

添加剤の電析における役割には表面形状制御と皮膜物性制御の2つがある。表面形状制御では添加剤が試料表面に吸 着することにより反応抑制や促進作用の効果が得られたり、電気消耗により表面の平滑化や光沢化、穴埋めなどが可能 おなる。また皮膜物性制御は成膜する物質の皮膜応力や結晶配向性、粒径、硬さなどへの調整を可能とする。このよう に電析における添加剤の役割は極めて重要と言える。今回は表面形状制御による膜質の平滑化を試みる。表面形状制御 作用では皮膜表面の凹部で析出が進み、凸部で析出が抑制される仕組みにより平滑化が行われる。今回用いた添加剤の サッカリン Na には反応抑制作用があり、凸部で析出反応・核生成を抑制する効果が得られる。

電解浴は 5.2.2 と同様の手順で製作し、塩と添加剤の量はそれぞれ Bi1 mmol、サッカリン Na0.72 g とした。この



図 5.16: パルス電解法で用いたパルスの形

No	モル数 (mmol)	拡散速度 (rpm)	V1 (mV)	V2 (mV)	t1(sec)	t2(sec)	サイクル数	厚み (nm)
Bi005	10	100	0	-120	1	2	150	295
Bi006	10	100	0	-120	0.1	0.2	5000	80
Bi007	10	400	0	-120	1	2	150	300
Bi011	10	400	0	-120	30	60	4	316

表 5.11: パルス電解法による電析条件と電析された厚み

電解浴を用いて、電析した際の電析条件と電析された厚みを表 5.10 に電析した直後の顕微鏡写真を図 5.15 に載せる。 この結果から分かるように飛躍的な膜質の改善には至らなかった。

## 5.6.2 パルス型電解法による Bi 表面の平滑化

電析の際にかける電圧をパルスのように ON と OFF と切り替えて電圧をかけて電析する方法をパルス電解法という。パルス電解法では、通常の電圧で長時間かける時よりも流れる電流密度増大する。これにより、seed 層の膜厚のばらつきのよる電流密度の違いのよって生じる表面での粒径の違いを抑えることが可能となる。図 5.16 にパルス電解法で用いたパルスの形を載せる。表 5.11 にパルスの条件を載せる。今回は典型的な二つの電位でのパルスの切り替えによるパルス電圧で行い、V1を0 mV とし、V2を通常の電析で行っている –120 mV とした。パルス間隔をそれぞれ変えて電析を行った結果を図 5.17 に載せる。この結果から吸収体の形の端の粒径が極端に大きいことはなくビスマスの粒径も一定のものが析出されているが、膜厚が数 100 nm 程度しかないため、膜厚を厚く積むための条件だしが必要である。

## 5.7 まとめ

Cu と Bi を単独浴で電析し成膜することができた。この成膜した Cu と Bi に対して RRR 測定を行い、面方向の熱 拡散のタイムスケールを見積もった。その結果吸収体として許容される熱拡散の早いものを成膜することができた。し かし、電析した Bi の表面はまだ凹凸があり、綺麗な成膜手法を確立したわけではない。添加剤やパルス型電解法など の電析 Bi の表面の平滑化を試みたが、解決には至らなかった。表面の凹凸が吸収体としてどのように性能に効いてく るかわからないが、今回は 5.3 節から得られた析出条件を使って実際の TES カロリメータに成膜していく。


(a) サンプル Bi005

(b) サンプル Bi006



(c) サンプル Bi007

(d) サンプル Bi011

図 5.17: パルス電解法で電析した結果

# 第6章

# TES 型 X 線カロリメータの製作

電析を用いた吸収体の作製では seed 層という電析の際に電極となる層を打たなければならない。そのため蒸着を用 いた吸収体製作とは大きく異なる製作プロセスが必要になる。この章では電析を用いた銅ビスマス吸収体の製作プロセ スを考案し検証を行い製作を行った。図 6.1 に Al 配線まで製作した TES カロリメータに銅ビスマス吸収体を成膜す る製作プロセスフローを示す。またプロセス毎の熱負荷を調べ、TES 成膜後 TES の転移特性がどのように変化してい くかを調べた。



図 6.1: 銅ビスマス吸収体 (stem 型)の製作フロー



図 6.2: フォトリソグラフィーに用いた装置(左)スピンコータ、(中央)ホットプレート、(右)マスクアライナーと紫 外線露光装置

# 6.1 製作プロセスの検証

#### 6.1.1 使用ウェハー

製作には両面 SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub> = 0.5/1.0 µm 膜付きの厚さ 300 µm の 4 inch Si ウェハを使用した。カロリメータ素子は 最終的に熱浴 (Si 基板) と弱いサーマルリンクを形成する必要がある。これには製作の最終段階で裏面から素子周辺の Si をドライエッチングし、窒化膜上に素子が形成されている構造にすることで達成される。そのため、ストッパーとし て窒化膜と Si ウェハの間に酸化膜を成膜している (図 6.5)。窒化膜は、低圧力下において気相での化学反応による薄 膜成長法、すなわち LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) を用いて成膜されている。このプロセス による窒化膜の成長では、700 ~ 800 °C の温度でジクロロシランとアンモニアによる以下の反応が一般的に用いられ、 膜の均一性が良いことが利点として挙げられる。化学反応式は以下である。

$$3\mathrm{SiCl}_2\mathrm{H}_2 + 4\mathrm{NH}_3 \to \mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4 + 6\mathrm{HCl} + 6\mathrm{H}_2 \tag{6.1}$$

6.1.2 フォトリソグラフィー

#### 基板洗浄

ウェハの洗浄にはアセトン、IPA、純水の順に超音波洗浄機を用いて洗浄を行っている。超音波洗浄器は 28kHz と 48kHz を交互に入れ替えて洗浄する設定になっている。超音波洗浄では洗浄液中にできる節によって洗浄効果を得ら れるため、洗浄液の量は周波数で決める必要がある。また洗浄の際には基板上のパーティクルが再度基板に着くことを 防ぐために縦に置き洗浄している。この洗浄法は各製作プロセスの前に行っている。ただし TES 成膜後は migration による Ti/Au 二層薄膜界面の合金化を懸念し、超音波洗浄は行っていない。

#### フォトリソグラフィー条件

本製作で使用した、フォトリソグラフィーの装置と溶剤をまとめる。レジストの塗布には厚みの均一にするため、ス ピンコータ (図 6.2 左)を用いた。基板は大気中の水分との反応により親水性になっているため、疎水性のフォトレジ ストとは密着性が悪い。そこでプライマー HMDS(ヘキサメチルジシラザン)をあらかじめウェハに塗布し、水酸基で キャッピングされていた Si のダングリングボンドを置換することでウェハ表面を親水性から疎水性に変えている。式

名前	典型的な厚み
Shipley series S1818G	$1.8~\mu{\rm m}$
Shipley series S1830G	$3.0~\mu{ m m}$
AZP4620	$6.0 \ \mu { m m}$

表 6.1: 使用したレジストの種類と典型的な厚み



図 6.3: アライメントマーク形成後の Si 4 inch ウェハ

6.2 の様に HMDS は水分と反応し、アンモニアが発生する。

$$\operatorname{Si}(\operatorname{CH}_3)_3 - \operatorname{NH} - \operatorname{Si}(\operatorname{CH}_3)_3 + 2\operatorname{OH}^- \to 2\operatorname{SiO}(\operatorname{CH}_3)_3^- + \operatorname{NH}_3 \uparrow$$

$$(6.2)$$

レジストは用途により、3種類のレジストを使い分けている。使用したレジストとその詳細を表 6.1 に示す。

#### 6.1.3 アライメントマーク形成

4 inch ウェハの両面にアライメントマークを形成する。アライメントマークは十字のマークで、両面のプロセスを進 めていく段階で必要なものである。それ以外にウェハの上下がわかるように三角のマーク、35 mm 角基板にダイシン グする際のガイドライン、チップ化した際に素子の向きを定義する "JAXA" マーク、35 mm 角基板上のどの位置に あったがわかるように各チップにアルファベット、チップ内の素子それぞれのマトリックス番号もこの段階で形成され る。素子の細密化に伴いメンブレンのサイズは素子のサイズに比べて余裕がないため、表面と裏面のアライメントは数 μm の精度で一致している必要がある。そのため、両面に形成するアライメントマークの位置は、両面アライナー装置 のカメラで動作する範囲内で出来るだけ離れた位置にとり、アライメントの精度の向上をはかった。

アライメントマークはフォトリソグラフィーによる保護レジストパターニングと、RIE (Reactive Ion Etching) によるドライエッチングプロセスで形成される。今回の製作では住友精密工業製の誘導結合プラズマ (Inductivery Coupjed Plasma: ICP) 式 RIE 装置を使用して、窒化膜の除去をした。基本的な反応機構は Si に順ずるため、詳細 は 6.1.10 節で述べる。窒化膜のみの除去のため、アライメントマークの深さは 0.5 μm 程であるが、このアライメント マークは裏面のメンブレンパターンと TES パターニングのみに必要であり (以降のアライメントマークはプロセスを 重ねていく度に最初のマークに上書きされるため)、TES の厚みは ~ 100 nm であるため、レジストパターニングの際 にアライメントマークが見えないということはない。



図 6.4: 等方エッチングによる SiN<sub>x</sub> と SiO<sub>2</sub> のエッチングレート、およそ1時間で1 µm 程度掘れている。



図 6.5: メンブレンパターン後

#### 6.1.4 メンブレンパターンの形成

裏面のメンブレン領域の SiN<sub>x</sub> と SiO<sub>2</sub> をプロセスのはじめの段階でドライエッチングとウェットエッチングを用い て除去する。こうすることでメンブレン形成時のブラックシリコン (6.1.10 を参照) の原因である残留 SiN<sub>x</sub> と SiO<sub>2</sub> を 減らし綺麗なメンブレン形成が可能となった。まず SiN<sub>x</sub> を ICP 装置を用いて等方エッチングにより除去する。この 際エッチングマスクとして従来はメタルマスクを用いていたが、今回はレジストをエッチングマスクとして用いた。そ のためエッチングマスクとして使用したレジストは厚く積む必要があり、レジストは S1830G を使用した。ICP によ る等方エッチングの時間は約一時間程度である。等方エッチングによる SiN<sub>x</sub> と SiO<sub>2</sub> のエッチングレートを図 6.4 に 示す<sup>\*1</sup>。エッチング後の裏面に残ったレジストは変質してしまっているため、アセトンで落とすことはできない。そ のため今回は O<sub>2</sub> アッシングにより除去した。次に SiO<sub>2</sub> をウェットエッチングで除去するが、除去す際に使う薬品が フッ酸系であるため、4 inch ウェハのままでは大量の薬品を使うことになってしまう。そのため、DISCO 社製のダイ シング装置を用いて 35 mm 角 ×4 にカットして、以降はこの 35 mm 角基板でプロセスを進めていく。カットした基 板を Pure Etch ZE255 に 7 分程度漬けて SiO<sub>2</sub> を除去する。この際に完全に SiO<sub>2</sub> が除去しきれていないとメンブレ ン形成時にブラックシリコンの原因となる。

<sup>\*&</sup>lt;sup>1</sup> 等方エッチングのレシピは <mark>6.1.10</mark> に示す。

表 6.2: 式 (2.133) の fitting パラメータと図 6.11 の fitting した値

	$T_{\rm c}$	$T_1$	$T_2$	$R_0$	$R_{\rm c}$	$\alpha(@T_{\rm c})$
TES パターン後	$192~{\rm mK}$	0.301	1.25	150	3.29	367
配線形成後	$172 \mathrm{~mK}$	1.06	$9.84\times10^3$	425	3.25	125

#### 6.1.5 Ti/Au の成膜と TES のパターニング

TES となる Ti と Au の二層薄膜を首都大の DC マグネトロンスパッタリングにより成膜する (図??)。排圧が 10<sup>-8</sup> Pa に保たれた高真空スパッタチャンバ内で基板とターゲットを対向させ、Ar ガス中でターゲットに負の高電圧 を印加してグロー放電を発生させる。その際、一部の Ar ガスが正イオンとなり、負電位のターゲットに衝突し原子を 叩き出す。この叩き出された原子を基板に堆積させて薄膜にする手法をスパッタ法という。だが DC スパッタでは成 膜した金属がガスと反応したり、ガスが膜内に閉じこめられる、試料も高温のプラズマにさらされ、損傷を受ける可 能性があるという欠点も存在する。そこでマグネトロンスパッタを使用することで、ターゲット裏にセットされた磁 石の磁場により、プラズマをターゲット付近に遮蔽することが可能となる。これにより試料付近にプラズマが発生せ ず、基板と成膜した金属へのダメージを軽減している。先述したように TES の転移温度は超伝導金属と常伝導金属の 間で生じる近接効果を利用して制御しているため、まずゲッター効果により他の物質との密着性が良い Ti をスパッタ し、その後 Au のスパッタを同一のチャンバ内で行う。Ti スパッタ後から基板搬送、Au スパッタまでにかかる時間は 120 – 180 秒程度である。

TES の加工はエッチングで行う。TES のエッチャントは、Ti は 60 °Cに加熱した過酸化水素水、Au には Aurun101 (ヨウ素系溶液、東京応化製)を用いた。Au のエッチングレートは 500 nm/min、Ti のレートは 3 nm/min となってい るが、常伝導金属のバンク構造による超過成分ノイズの除去を試みているため(Ti が Au に覆われていない"端"を作 らないようにすることで、端を他の部分と同様な二層状態とし、薄膜内での超伝導遷移温度を一様にする目的がある。 遷移温度が薄膜の端で他の場所より高くなっている場合、電気的な超過ノイズが大きくなることが分かっている。)、Ti のエッチング時間は 3 時間と長めに設定し、サイドのオーバーエッチを十分に行う。各エッチングの反応は以下の通り である(ただし Au とヨウ素系溶液の反応は未だ解明されておらず、一例として次の式を挙げた)。

$$Ti + 2H_2O_2 + 4H^+ \rightarrow KI + 4H_2O + Ti^{4+}$$
(6.3)

$$2Au + 3KI^3 \to KI + 2AuI \cdot KI^3 \tag{6.4}$$

近接効果による転移温度制御では Au の厚みにより転移温度を制御する。経験則により Au の厚みに対する転移温度 の関係は線形関係であるが、成膜する時期により転移温度が変化することがある。図 6.8 に 2012 年、2014 年春、2014 年夏に測定した転移温度 T<sub>c</sub> と Au の厚みの関係を示す。この原因として、Ti を打った後に Au を打つまでの時間が 空くことで界面に不純物がつき近接効果を阻害している可能性や、Au をスパッタする際に冷却がうまく行えてないと いったことが挙げられるが、正確な原因はわかっていない。今回は 2014 年夏の結果を用いて、Au の厚みを決めた。

#### 6.1.6 AI の成膜と配線のパターニング

Al 配線の形成にはウェットエッチングとリフトオフの混合プロセスにより製作している。まず図 6.9(中央)の様 に、TES に配線が乗る領域以外を保護するためのレジストパターンを形成する。レジストの厚みは配線パターン の精度をあげるために 1.8 μm(S1818G) とした。次に、RF マグネトロンスパッタリング (CANON ANELVA 社製



図 6.6: Ti/Au の成膜 (左) 首都大の DC マグネトロンスパッタ装置、(右) 成膜後の 35 mm 角基板



図 6.7: Ti のエッチングの様子と TES のパターンニング後



図 6.8: 転移温度と Au の厚みの関係



図 6.9: (左) RF スパッタ装置、(中央) TES 保護レジストパターン、(右) 配線形成後



図 6.10: Al 配線のリフトオフ出来なかった箇所の FIB 画像



図 6.11: (右)TES パターン形成後の *R*-*T* 曲線、点は測定点、実線は式 (2.133) を用いて fitting した結果、(左)Al 配線 後の *R*-*T* 曲線、実線は式 (2.133) を用いて fitting した結果、165 mK 付近で転移があり、一つのモデルでは Fitting がうまくいかない。

Ti = 20  nm	レート	厚み	時間
RATE 1	$0.10~\rm{nm/s}$	$5 \mathrm{nm}$	$50 \mathrm{~s}$
RATE 2	$0.10~\rm{nm/s}$	$15 \mathrm{~nm}$	$150~{\rm s}$
RATE 3	$0.10~\rm{nm/s}$	20  nm	$50 \mathrm{~s}$
Au = 400  nm			
RATE 1	$0.05~\rm{nm/s}$	$50 \mathrm{nm}$	$17 \mathrm{min}$
RATE 2	$0.35~\rm{nm/s}$	$350~\mathrm{nm}$	$14 \min$
RATE 3	$0.10~\rm{nm/s}$	$400~\mathrm{nm}$	$8 \min$

表 6.3: seed 層成膜に用いたレシピ

L-210S-FH、図 6.9 左) によって Al を基板全体に成膜する。成膜前の逆スパッタでは熱負荷による TES への影響やレジストの発泡現象、変質が考えられる。そのため、逆スパッタは印加電圧を 50 W として時間は最大で 30 秒としイン ターバル時間を 3 分取っている。逆スパッタでは配線が乗る箇所の Au を削る効果がある。

試作品製作段階で Al 配線成膜後に転移特性が変化していた。図 6.11 に転移曲線を示す。Al 配線形成後に転移曲線が二段転移していことが分かる。図の Ti/Au/Ti の転移特性では同様な二段転移が見られている。ここから配線が 乗った箇所で Al/Au/Ti といった超伝導/常伝導/超伝導の構造になっていることが原因であると考えられる。そのた め、配線が乗る領域の Au を全て逆スパッタにより削りこれを防いだ。逆スパッタによる Au のエッチングレートは条 件だしにより、印加電圧を 50 W として 1.0 nm/sec(実測値) であった。印加電圧として 13.56 MHz の高周波電源を 用いる RF(RadioFrequency) スパッタでは、プラズマ中のイオンは重いため電圧の時間変化に不感となっており、電 子のみが運動を制限される。このため、ターゲット表面が正電位のときは電子が引き寄せられるものの、負電位に転じ てもイオンは動けず、電子ばかりが集まることでターゲットは平均的に負電位となる。RF スパッタでは安定した高プ ラズマ出力を得られるため、速い成膜レートを実現することができ、我々の装置では1分間のスパッタで~200 nm の Al が堆積する。

基板全面に Al を成膜後、配線パターンを形成しエッチングを行う。従来のプロセスでは混酸アルミを用いて Al を ウェットエッチングしいたが、サイドエッチングのために配線の幅が小さくなってしまう。そこで今回はレジストの 現像液である NMD-3 で配線パターンを現像後、そのまま Al をエッチングしている。NMD-3 によるエッチングはレ ジストパターンがオーバー現像になってしまうために幅が狭まるが、混酸アルミに比ベサイドエッチングの影響が少 なく配線幅を維持できる。最後に基板をアセトンにつけて TES の保護レジストの除去と同時に Al のリフトオフを行 う。この際に Al のリフトオフをしやすくするためにスタラーによりアセトンの水流を作っている。またほとんど場合 でレジストが変質してしまい、アセトンで除去することが困難であり、その場合は ICP 装置 (6.1.10 参照) を用いて O<sub>2</sub> アッシングを5分程度かけて残留したレジストを除去している。図 6.9 右に配線形成後を示す。

リフトオフ出来なかった箇所の FIB による断面観察図を図 6.10 に示す。これらのリフトオフ出来ていない箇所では Al 成膜前の保護レジストパターンがテーパー構造になってしまった為にリフトオフしたい箇所と残したい箇所とで Al が繋がっていることが原因である。そのため、今後は TES の保護レジストに逆テーパー構造を形成可能なネガ型レジ ストの使用を検討している。

#### 6.1.7 電析用 seed 層の成膜

Al 配線形成後に基板に stem パターンを形成する。今回の製作ではマッシュルーム型吸収体ではないことと、seed 層 が stem パターンの端で段切れを起こさないように比較的薄い 1.8 μm(S1818G)の厚みのレジストを使用した (図 6.12 上右)。電析による吸収体の成膜では電極となるための seed 層が必要である。今回 seed 層として Au を採用し、TES



図 6.12: (上左) 早大 NTRC の EB 蒸着装置、(上右) stem パターン形成後、(下左) 蒸着後の写真、(下右) 蒸着後の顕 微鏡写真



図 6.13: (左) seed 層上に stem パターン形成後、(右) 電極用配線取り付け後

との密着性を考え Ti を TES と seed 層との間に成膜している。成膜には早稲田の EB 蒸着装置を使用した (図 6.12 上 左)。seed 層の厚みと蒸着レートは stem パターンのレジストが発砲しないように蒸着レートの条件出しを行い蒸着時 間を 40 分以内になるように厚みとレートを条件出しにより決めた。これにより seed 層の厚みは Ti/Au = 20/400 nm として、蒸着した際のレシピを表 6.3 に示す。蒸着後の基板を図 6.12 下に示す。

#### 6.1.8 吸収体の成膜

吸収体の成膜には電析を用いて成膜し、Cu と Bi の形成にはリフトオフとウェットエッチングにより、ステム型吸 収体を形成する。seed 層を成膜後に吸収体パターンを形成し電析を行う (図 6.13 左)。今回は Cu と Bi 合わせて 4 μm



図 6.14: ブロワーをかけることで端に析出された Bi を落とす



図 6.15: (左) 電析後の顕微鏡写真、(右) 吸収体形成後の顕微鏡写真

積むためレジストの厚みは 6.9 μm 積むことができる AZP4620 を用いた。その後、電極を銀ペーストを用いて取り付 けさらに補強するためセメダインで接着した (図 6.13 右)。電析には早稲田の NTRC(5) で行い、Cu と Bi をそれぞれ 別の浴を用いて析出させた。表に Cu と Bi の電析条件を示す (詳しくは 5)。基板上で析出した Cu/Bi が stem パター ン端の方で外の方に析出されてしまった。これはレジスト除去の際にマスクとなって綺麗に抜けない原因になるため、 ブロワーを使って除去した (図 6.14、図 6.15 左)。

#### 6.1.9 吸収体の形成

上面のレジスト除去には O<sub>2</sub> アッシングとアセトンによる 2 種類の除去方法があるが、seed 層下のレジストが O<sub>2</sub> アッシングの熱でダメージを受けてしまうために、アセトンを用いて除去した。seed 層の Au と Ti をウェットエッチ ングを用いてエッチングした。Ti と Au のエッチングに用いたエッチャントは TES 形成時と同じもを用いた。最後に seed 層下のレジストの除去をアセトンにより試みたが、seed 層蒸着の際の熱負荷のため、レジストが変質して綺麗に 除去ができなかったため、O<sub>2</sub> アッシングを用いてレジストを除去した。吸収体形成後の顕微鏡写真を図 6.15 右に示 す。形成後に厚みを測定したところ、吸収体の厚みは 2  $\mu$ m しかなかった。これについては Cu/Bi をそれぞれ 1  $\mu$ m ずつ積めていると過程して 15 keV までの X 線吸収効率を計算したところ 30% あり、6 keV に対しては 60% あるこ とから、評価には十分使うことが可能である。

#### 6.1.10 メンブレン形成とチップ化

最後に熱浴と TES の熱伝導度を調整するためにメンブレンを形成する。メンブレン形成前に表面はレジストで保護 した。メンブレン化のプロセスは D(Deep)-RIE を用い、反応部分における Si 側面の垂直性を保つ高アスペクトエッ チングを行った。エッチングガスとして導入される SF<sub>6</sub> はチャンバ内で高電圧、高周波数の変動磁場が印加されるこ とで温度が 10<sup>4</sup> K にも至る ICP となり、ラジカル F\* を生成する。一方で基板は高周波電圧が印加された陰極にセット されるので、この電位差によってプラズマが加速され、サンプルと衝突する。F 原子の衝突によって基板表面でスパッ タリングが起こり、Si 原子同士の結合手が F\* と反応する化学プロセスが同時進行するので、最終的に SiF<sub>4</sub> となって 気化する。ここでサイドエッチによる浸食を防ぐため、エッチングガス SF<sub>6</sub> と Si 基板側面を抑制する保護用 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ポ リマーを数秒単位で交互に供給しながら進めている。このような手法を bosch プロセスといい、高アスペクトの深堀 りエッチングを可能にするプロセスだが、ガスの供給周期ごとに図 6.16 (右) に示した scallop と称される段差構造が 生じる問題もあり、エッチングレシピの条件出しが不可欠である。

ー般に SF<sub>6</sub>と Si の反応速度は Si > SiN<sub>x</sub> ≫ SiO<sub>2</sub> となっており、エッチングのストッパーとしては酸化膜が最適で ある (Si に比べて酸化膜は 50 ~ 200 倍の耐性がある)。今回はエッチングをしたい領域が基板内に分散しているため、 どうしても場所ごとにエッチングレートの違いが生じる。したがって、ジャストエッチのタイミングは場所によって異 なるが、酸化膜があることである程度オーバーエッチ気味にプロセスをかけることができ、エッチングレートの差を解 消できる。エッチング時には基板を 0 ℃に冷却し、一度にエッチングする時間は 10 分以内にするなど、素子への熱ダ メージを軽減するよう努めた。またエッチングマスクにはレジストやメタルマスクを用いていたが、レジストがエッチ ングプロセスにより変質してしまいアセトンで除去できない問題や、メタルマスクがプロセスによりダメージを受け て最悪の場合ブラック Si(金属や基板と台座の熱接触を保つように塗布したオイルがマスクとなって、そこだけ Si が エッチングされない領域)の原因となってしまう問題があり綺麗にメンブレン形成を行うことが出来なかった。今回は ブラックシリコンが出来ない用にプロセスのはじめに (6.1.4) メンブレン領域の SiN<sub>x</sub>、SiO<sub>2</sub> を除去し短時間でエッチ ングを可能とし、エッチングマスクとしては SiN<sub>x</sub>、SiO<sub>2</sub> を用いた。

エッチングに使用したレシピを表 6.4 に示す。このレシピは、我々の研究室で以前条件出しされたものである。 TES-Highspeed レシピは非常に激しいエッチングレシピとなっており、Si であれば 1 サイクルで ~ 3.7  $\mu$ m 掘ること ができる(今回の製作において 25 サイクルエッチング後、光学顕微鏡で深さを測定して割り出した実測値)。基本的に TES-Highspeed レシピで 25 cycle を 3 回に分けて合計 75 cycle かけて Si を約 290  $\mu$ m 程度掘る。その後、光学顕微 鏡で深さを測定しながら 7~8 cycle かけて基板内全体で綺麗に掘れるまで行う。今回のプロセスによりブラック Si が 出来ずに綺麗なメンブレン形成が可能となった (図 6.17)。

	Gas	Power (W)	Time (s)	Flow rate (sccm)	Pressure (Pa)
Etching	$SF_6$	2600	3.0	550.0	9.0
Etching (boost)	$SF_6$	2600	6.4	550.0	18.0
Passivation	$C_4F_8$	1000	3.0	400.0	8.0

表 6.4: TES-Highspeed レシピの1サイクル

表 6.5: ISO レシピの1サイクル

	Gas	Power (W)	Time (s)	Flow rate (sccm)	Pressure (Pa)
Etching	$SF_6$		任意	200.0	



図 6.16: (左) 用いた DRIE 装置と DRIE のエッチング概略図



図 6.17: (左) 表面から見たメンブレン形成後の写真、(右) 裏面から見たメンブレン形成後の写真

	測定方法	測定	$T_{\rm c}$	$T_1$	$T_2$	$R_0$	$R_{\rm c}$	$\alpha$
4 端子法	TES のみ	331.2	0.198	0.198	332.6	0.374	1662	
	all process	306.7	1.41	454	194.3	2.08	104	

表 6.6: Fitting パラメータと温度感度  $\alpha$ 

# 6.1.11 FIB-SEM による断面観察

早大 NTRC の FIB-SEM を用いて製作した多層膜吸収体 TES 型 X 線マイクロカロリメータの断面構造を観察した 結果を図 6.19 に示す。この結果から実際に積まれている Cu と Bi の厚みを測定する。この結果では Cu と Bi を区別 するのに、画像の色合いと構造から Cu と Bi を区別した。その結果 Cu と Bi の厚みはそれぞれ 1 µm であった。Bi の厚みは想定していたものの 3 分の 1 であることが明らかになった。想定よりも薄い吸収体となってしまったが、X 線 を検出するのには十分な厚みがあるため、この素子を用いて製作した素子の評価を行った。



#### 図 6.18: 完成した素子



図 6.19: 吸収体の断面構造の SEM 画像



図 6.20:(左) TES 成膜後の転移特性、(右) Cu/Bi チップ化後の転移特性

#### 6.1.12 R-T 測定

製作した素子の *R*–*T* 特性を調べた。実験セットアップは 7.2 節で詳しく述べる。測定した転移特性を図 6.20 に示 す。この結果に対して、(2.133) 式を用いて Fitting し、その結果から転移温度 *T*<sub>c</sub> と温度計感度  $\alpha$  を求めた。Fitting した際の得られたパラメータを表 6.6 に示す。今回製作した素子は超伝導転移することが示された。転移温度は想定 していた温度よりも高い結果となった。過去にも同じようなことが起きていて、Au の厚みが同じ TES でも打つ時期 が空いてしまったりすることにより、転移温度が変化してしまっていることがわかっている (図 6.8)。また温度感度は  $\alpha \sim 100$  程度であることがわかり、これは想定していた範囲である。転移温度が TES と TES 完成後とで 30 mK ずれ ていて、このずれは過去の実験結果からメンブレン形成時に起こったものと考えている。また TES と完成後で 2 段転 移のような構造は見らず、この結果から 6.1.6 の議論は正しかったと考えている。

# 6.2 まとめ

本章では実際に Cu/Bi 多層膜吸収体 TES 型 X 線マイクロカロリメータの製作を行い、製作プロセスの検証を行っ た。Al 配線形成の段階で問題となった二段転移の原因を追求し、配線が乗る領域の Au を逆スパッタにより削ること で解決できた。また形状に関しても、ほぼ設計通りのものを製作することが出来た (図 6.18)。今回のプロセスで一番 問題となったのは電析による吸収体の成膜である。特に Bi 成膜の際に吸収体パターンの外側まで析出されてしまう結 果となってしまった。これは seed 層の厚みが一様でないため電流密度がパターンの端で高くなり析出しやすくなって しまったためと考えられる。この改善には seed 層の厚みの最適化とパターンの形状の制御が必要になる。1 つの案と して今後は、レジストのパターンニングの際の露光時間を長めにし、あえてオーバー露光にすることでパターンを崩 し一様に seed 層を成膜する方法を試みる。また製作した吸収体の厚みは想定していた厚みの3分の1となってしまっ た。これは電析電位や電析時間が安定していないためである。安定しない原因としては、基板の位置のずれからくる 電位のずれや、Cu の電析後に Bi を電析するために外に出して再度 Bi 浴につけることで不純物が混入してしまうこ とが考えられる。今後は電析電位や電析時間の条件出しを行い安定した成膜を試みる。また転移温度を測定した結果  $T_c = 306.7$  mK という結果になった。今後は成膜条件出しを行ってから時期をあけずに成膜するなどして要求の転移 温度の物を製作する。

# 第7章

# X 線照射試験

本章では 6 章で製作した TES カロリメータを SEM による画像解析や冷却試験及び、X 線照射試験により評価を 行う。

## 7.1 実験の目的

本実験の目的は製作した Cu/Bi 吸収体 TES 型 X 線マイクロカロリメータの性能評価を行い、設計値との差異を確認する。しかし製作した素子は R-T 測定の結果、素子の転移温度が  $T_c = 300$  mK と設計値の 1.5 倍で、FIB の断面 観察の結果 Bi の厚みが設計値の 3 分の 1 の厚みであった。これを踏まえて再度 TES のパラメータをまとめ、現状の パラメータでの設計を計算しなおす。まず転移温度が ~ 300 mK での Cu/Bi 多層膜吸収体 TES 型 X 線マイクロカロ リメータの熱容量 *C* は

$$C = 0.660 \text{ pJK}^{-1} \tag{7.1}$$

と計算できる。この熱容量と R-T 測定から得られて  $\alpha$ (~ 100) をもとに Saturation エネルギーとエネルギー分解能を 計算すると、

$$E_{\rm sat} = 14.6 \text{ keV} \tag{7.2}$$

$$\Delta E = 7.41 \text{ eV} \tag{7.3}$$

となる。この結果から Saturation エネルギーは要求値である 15 keV 少し下回るが、エネルギー分解能に関しては 10 eV 以下が期待される。次に X 線吸収体効率を実際の厚みを用いて計算した。その結果を図 7.1 に示す。これより



図 7.1: 実際の Cu と Bi の厚みに対する X 線吸収効率、15 keV の X 線に対して約 30% の X 線吸収体効率を持つ



図 7.2: (左) 冷凍機の外観図、(右) パルス取得の測定環境



図 7.3: (左) X 線照射試験用の銅ステージとチップを設置した様子、(右) *R*-*T* 測定用の銅ステージと素子を設置した 様子



図 7.4: 冷凍機に搭載した様子

15 keV の X 線に対して約 30% の X 線吸収体効率を持つことがわかった。今回製作した素子は Saturation エネルギー と X 線吸収体効率の面で設計値よりも下回る結果となってしまうが、要求値に対して決定的な欠陥はなく、Cu/Bi 吸 収体の評価という観点から十分な性能を持つと考えられる。



図 7.5: SQUID 読み出しによる *R*-T 曲線

表 7.1: fitting パラメータと温度感度  $\alpha$ 

測定方法	測定	$T_{\rm c}({\rm mK})$	$T_1$	$T_2$	$R_0$	$R_{ m c}$	$\alpha$
SQUID	all process	291.5	1.47	1.48	1.05	$8.02\times 10^{-2}$	198

# 7.2 実験セットアップ

今回の実験で用いた無冷媒希釈冷凍機は 2014 年 5 月に納品されたものである。冷凍機の外観を図 (7.2) 左に載せる。 この冷凍機は無冷媒機械式冷凍機と希釈冷凍機を組み合わせたもので、最低到達温度は 60 mK である。測定には銅板 にシール配線と SQUID、TES をワニスで接着し、配線と SQUID、SQUID と TES は全て Al ボンディングで電気的 に繋がっている。TES から 5 mm の高さ場所に <sup>55</sup>Fe 線源を設置した。ステージ上の配線と冷凍機は FPC コネクタに より繋げている (図 (7.4))。この外側にクライオパーム製の磁気シールドを取り付け、磁場の影響を低減させている。 今回の測定では表面 (図 7.3 左) と裏面 (図 7.3 右) の 2 種類のステージを用意し、表面には X 線照射試験用の素子が置 かれ、使用した素子はは B17 である。また裏面には転移特性を測定するために各プロセスごとの転移特性を測定する ことを目的として、評価用素子が置かれている。ステージ上に設置した温度計は両面とも RuOx102A を用いた。この 温度計はまだキャリブレーションが行われていないため温度の算出には標準曲線を用いた。一般的に標準カーブとの温 度計のズレは最大でも 5 mK 程度であるため、今回測定する温度が数百 mK であることを考えると問題にはならない。 パルスの取得にはデジタルオシロスコープ YOKOGAWA DL-700 を用いた。

### 7.3 TES の評価

#### 7.3.1 *R-T* 測定

R-T特性の結果を図 (7.5) に示す。赤の実線は ((2.133)) 式を用いて、R-T 曲線をフィットした結果である。Fitting した結果から得られる転移温度  $T_c$  と温度計感度  $\alpha$ 、Fitting パラメータを表 (7.1) に示す。完成した素子の転移温度は 291.5 mK であり、これは 4 端子法を用いた結果 (図 6.20) と 10 mK 程度の違いがあったが、温度計の不確定性を考慮 するとこれは有意な違いとは言えない。しかし TES のみの転移温度はチップ化後に転移温度より約 30 mK 高い結果 となったこれは温度計の不定性の範囲には収まらず有意に転移温度が変化したと考えられる。この原因として、過去の



図 7.8: TES のジュール発熱と抵抗値の関係

図 7.9: 熱伝導の動作点依存性

製作結果からメンブレン形成後に転移温度が変化していることから、この結果もメンブレン形成によるものではないか と考えられる。さらにこの結果から残留抵抗が非常に小さく、素子全体で超伝導状態になっていることが分かる。今回 の結果から転移温度は予想していた温度より高い結果となってしまったが、温度計感動は想定していた範囲内に収まっ た結果となった。

#### 7.3.2 I-V 測定

熱浴の温度を 230 mK、240 mK、250 mK、260 mK と変えて測定した I-V 特性の結果を図 7.6、図 7.7 に示す。 低電圧側と高電圧側で抵抗値がほぼ一定の箇所があり、低電圧側の抵抗は超伝導状態での抵抗値であり、高電圧側の 抵抗は常伝導状態を意味し、この間の曲線は TES の遷移状態を表している。この結果から TES の超伝導状態での残 留抵抗が非常に小さいことがわかる。これは R-T 測定の結果と矛盾のない結果である。I-V 測定の結果から TES の ジュール発熱と抵抗値の関係を図 7.8 に示す。この結果から熱浴の温度が転移温度に対して低い方が高い電圧で TES が遷移し始めるのは、熱浴と転移温度との温度差が大きくなり、TES の発熱が大きくなるためである。次に (2.143) 式 と 4 つの熱浴温度から求められるジュール発熱を利用して、1 K での熱伝導度  $G_0$  を計算する。今回は熱伝導度の温度 依存性のベキ  $n \in n = 3$  として熱伝導度  $G_0$  を計算した。この結果と (2.144) 式から各動作点での温度 T を計算する。



図 7.10: I-V 測定から求めた R-T 曲線

図 7.11: fitting した model から計算した温度計感度  $\alpha$  と 温度の関係



図 7.12: T<sub>c</sub> で規格化した臨界電流測定結果

計算した  $G_0$ 、T と (2.8) 式を用いて熱伝導度 G を計算し、TES の抵抗値と G の関係を図 7.9 に示す。熱浴の温度に 関係なく熱伝導度は一定であることが分かる。また求めた温度 T と抵抗値の関係を図 7.10 に示す。また (2.133) 式を 用いて図 7.10 を Fitting した。この結果から ETF がかかった時の実行的な温度計感度  $\alpha_{\text{eff}}$  を求めた。その結果を図 7.11 に示す。この結果から動作時の温度計感度は 100 以下であることがわかった。

#### 7.3.3 臨界電流特性

臨界電流測定の結果を図 7.12 に示す。今回の結果は従来の蒸着 Bi 吸収体に比べて大きい結果であり、臨界電流特性 としては十分によい結果を得られたと言える。



#### 表 7.2: 各温度での DL708E+701855 の設定

横河 DL708E+701855	$230~{\rm mK}$
サンプリング周波数	$5 \mathrm{MS/s}$
レコード長	10 k
LPF	$500 \mathrm{~kHz}$
トリガー	下向き
トリガーポジション	55~%
取得パルス数	1200









図 7.17: 230 mK (左) ベースライン分解能、(右) エネルギー分解能

## 7.4 X 線照射試験

#### 7.4.1 エネルギー分解能

パルスの取得の際のオシロの設定を表 7.2 に示す。また取得した平均パルス、平均ノイズ、テンプレート、*S/N* スペクトルを図 7.13、図 7.14、図 7.15、図 7.16 に示す。

#### エネルギー分解能の導出

熱浴温度 230 mK でパルスを取得し、エネルギー分解能を導出した。パルス高スペクトルのは、Mn Kα (中心エネ ルギー: 5893.98 eV) の輝線について Gauss 型関数をフィッティングし分解能を導出する。Gauss 型関数は

$$f(\text{pha}) = A \exp\left[-\frac{(\text{pha} - \text{pha}_0)^2}{2\sigma^2}\right]$$
(7.4)

を使用する。但し、A は normalization、pha<sub>0</sub> は分布平均、 $\sigma$  は分散を表す。これにより導出した分散  $\sigma$  の値と該当 する輝線の理論的な中心エネルギー  $E_0$  からスケーリングすると分解能は次式で与えられる。

$$\Delta E(\text{FWHM}) = 2\sqrt{2\ln 2} \frac{E_0}{\text{pha}_0} \sigma \qquad (\text{eV})$$
(7.5)

(7.4) 式を用いた各輝線に対するフィッティング結果を図 7.17 に示す。平均ノイズとテンプレートからベースライン分解能を計算した。その結果エネルギー分解能が  $\Delta E = 23.91 \text{ eV}$  であり、ベースライン分解能が  $\Delta E = 13.30 \text{ eV}$  となった。

#### 7.5 議論

エネルギー分解能とベースライン分解能の結果に対して議論する。今回の結果には大きく分けて二つの議論する内容 がある。一つはベースライン分解能とエネルギー分解能に 10 eV の差があること、二つ目はベースライン分解能で目 標値である 10 eV を上回ってしまったことである。これについてパルスの特性やノイズ環境などを考え、分解能への 寄与を計算する。



図 7.18: (左) PHA と立ち下がり時定数の関係、立ち下がり時定数と PHA に負の相関があることがわかる。またそれ を 200pulse ごとに区切ってそれぞれ右から区間 a,b,c,d,e,f とする。(右) 区間 a,b,c,d,e,f でのスペクトル



図 7.19: (上) エネルギー分解能と立ち下がり時定数、(下) 区間ごとの中心エネルギーと立ち下がり時定数の関係

#### 7.5.1 パルス特性

立ち下がり時定数ばらつき

一つ一つのパルスデータに対して立ち上がりと立ち下がり時定数を7.6 式を用いて Fitting により調べた。

$$f = \begin{cases} 0 & (t < t_0) \\ A \exp\left(-\frac{t-t_0}{t_{\text{eff}}}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t-t_0}{t_{\text{rise}}}\right)\right) & (t > t_0) \end{cases}$$
(7.6)

立ち下がり時定数の分解能の影響を調べるために、200 パルスごとに区間を図 7.18 のように区切って、区間ごとのス ペクトルを書いたものを図 7.18 に示す。この区間ごとのスペクトルに対して Fitting を行って、中心エネルギーとエ ネルギー分解能を区間ごとにそれぞれ調べた (図 7.19)。この結果より、中心エネルギーが最大で 14 eV のずれがあっ た。これにより、分解能の劣化の原因はパルスの立ち下がり時定数のばらつきが影響していると考えられる。また立ち 下がり時定数のばらつきが小さい区間 d のみをとってきてエネルギー分解能を導出したところ、

$$\Delta E = 15.06 \pm 1.75 \text{ eV}$$



図 7.20: (左) PHA と立ち下がり時定数と時間の関係、またそれを 200 パルスごとに区切ってそれぞれ右から区間 a,b,c,d,e,f とする。(右) 区間 a,b,c,d,e,f でのスペクトル



図 7.21: (上) エネルギー分解能と立ち下がり時定数、(下) 区間ごとの中心エネルギーと立ち下がり時定数の関係

となった。

#### 立ち下がり時定数の時間変動

全パルスの時間変動を調べた。図 7.20 にパルスの時系列と PHA の関係と 200 パルスごとに区切ってスペクトルを 書いたものを示す。この区間ごとのスペクトルに対して Fitting を行って、中心エネルギーとエネルギー分解能を区間 ごとにそれぞれ調べた (図 7.21)。この結果から時間変動によるエネルギー分解能への寄与は 0.5 eV 以下である。

#### 7.5.2 ノイズ特性

熱浴の温度 250 mK ときの TES バイアスに電流を流さない状態でのノイズ測定を FFT アナライザー用いて行った。 その結果を図 (7.22) に示す。この結果より Readout ノイズよりも TES のフォノンノイズの方がおよそ 2 倍大きい結 果となっている。しかし全てを足し合わせたノイズでも TES のノイズを再現できていない。これは TES のノイズと Readout ノイズ以外にノイズがあることを示していおり、考えられるノイズとしては熱浴の温度揺らぎなどが考えら れる。分解能の寄与は TES によるものと熱揺らぎからくる二つが考えられる。



図 7.22: 青が 250 mK で取得したノイズ、マゼンダは TES カロリメータのジョンソンノイズ、シアンは TES カロリ メータのフォノンノイズ、緑は読み出し系のノイズ、赤は TES カロリメータのジョンソンノイズ、フォノンノイズと 読み出し系ノイズを足し合わせたもの。TES のフォノンノイズが読み出し系ノイズよりも大きいことが分かる。



図 7.23: 2015/1/6 8:00~9:00 の温度揺らぎ (左) とヒストグラム (右)

### 7.5.3 熱浴の温度揺らぎ

230 mK でパルスを取得した際の熱浴の温度揺らぎを調べる。図 7.23 に測定時間の温度揺らぎとヒストグラムを示 す。温度安定度は  $\Delta T = 71.1 \ \mu \text{K}$  (FWHM) であった。この温度揺らぎに対して、

$$\frac{\Delta E}{E} = 2.35n \frac{\theta^{n-1}}{1-\theta^n} \frac{\Delta T_{\text{bath}}}{T}$$
(7.7)

からエネルギー分解能をへの寄与を計算をすると、

$$\Delta E = 5.6 \text{ eV}$$

となった。この結果から温度揺らぎがエネルギー分解能へ及ぼす寄与を計算することができた。

表 7.3: 230 mK での素子の諸物理量

熱浴温度 T <sub>bath</sub>	$230 \mathrm{~mK}$
常温抵抗值 $R_N$	$106.6~\mathrm{m}\Omega$
TES バイアス $I_{ m b}$	1110 $\mu A$
動作点抵抗 R	$40.3~\mathrm{m}\Omega$
動作点温度 T	$288.8~\mathrm{mK}$
温度計感度 $\alpha$	70.75
ループゲイン $\mathcal{L}_0$	10.99
熱容量 $C$	2.14  pJ/K
熱伝導度 G	$7.84~\mathrm{nW/K}$

表 7.4: それぞれのエネルギー分解能への寄与

	全イベント	立ち下がり時定数で Filter をかけたイベント
ベースライン分解能	$13.30~{\rm eV}$	13.30  eV
熱浴の温度揺らぎ	$5.6 \ \mathrm{eV}$	$5.6   \mathrm{eV}$
時間変動	$> 0.5 \ \mathrm{eV}$	$> 0.5 \ \mathrm{eV}$
立ち下がり時定数のばらつき	$13.72~{\rm eV}$	$\sim 0~{ m eV}$
エネルギー分解能	$23.19~{\rm eV}$	15.06  eV

#### 7.5.4 *I-V* 測定からもとまる TES の物理量と分解能

表 7.3 に熱浴 230 mK での *I–V* 測定から計算した TES カロリメータの物理量を示す。この結果から TES の原理的 なエネルギー分解能を 2.131 式より計算すると

$$\Delta E = 13.65 \text{ eV}$$

となる。

#### 7.6 考察

#### 7.6.1 エネルギー分解能に対する考察

エネルギー分解能の劣化の原因として、立ち下がり時定数のばらつきが考えられ、立ち下がりに対して Filter をかけ たスペクトルから中心エネルギーのズレを見積もったところ 14 eV と高く、立ち下がり時定数で Filter をかけたスペ クトルのエネルギー分解能は 15 eV となった。この結果から立ち下がり時定数のばらつきがエネルギー分解能の劣化 に大きく影響していると考えられる。

立ち下がり時定数がばらつく原因としては、吸収体内で熱化・熱拡散が考えているように行われていない可能性、つまり成膜した Cu/Bi がカロリメータに組み込んだ時に物性が変わってしまった可能性と吸収体への X 線の入射位置の依存性がある可能性である。後者が起こり得る原因としては Cu と Bi の界面での密着性が考えられる。

#### 7.6.2 ベースライン分解能に対する考察

ベースライン分解能はノイズによって決まる。今回ベースライン分解能で 10 eV をきれなかった原因を調べる。 7.5.2 節、7.5.3 節、7.5.4 節の議論により、ノイズの主な原因は TES と Readout ノイズ以外のノイズであることがわ かり、その一つとして、温度揺らぎを考えた。TES のノイズが Readout ノイズよりも大きいことから、TES の物理量 を *I*-*V* 測定から求め、それを用いて原理的なエネルギー分解能を計算した結果  $\Delta E = 13.56$  eV であり、さらに温度 揺らぎからくるエネルギー分解能への寄与を計算した結果  $\Delta E = 5.6$  eV であった。この二つから出てくるエネルギー 分解能は

$$\Delta E_{\text{base}} = 14.72 \text{ eV}$$

となった。これは *I*–V 測定の不定性を考慮に入れるとベースライン分解能の大きさを説明できる。今回 TES カロリ メータの転移温度が 300 mK と予想より高く、熱容量が大きくなってしまったことにより、ベースライン分解能に制限 をかけていたためと考えられる。

#### 7.7 まとめ

本実験により、我々の研究室では初めて Cu/Bi を用いた多層膜吸収体を製作し、X 線マイクロカロリメータの動作 を確認し、5.9 keV の X 線に対して  $\Delta E = 15.06 \pm 1.75$  eV の分解能を得ることができた。今回要求値の分解能を得 ることができなかったが考察により、転移温度が想定していた温度より 100 mK 高いことがベースライン分解能に大 きく影響しているとわかった。またパルスのばらつきが確認され、これにょりエネルギー分解能が大きく劣化してし まったと考えられる。ばらつきの原因としては、吸収体への入射位置によるばらつきが考え、入射位置依存性がある原 因としては、Cu と Bi との界面における密着性が問題になっているのではないかと考えられる。今後は転移温度を下 げたものを製作することで、ベースライン分解能は 10 eV をきることが予想される。また Cu と Bi の密着性の問題で は Cu と Bi を混合浴で成膜することで、界面の問題を解消できると考えている。

# 第8章

# まとめと今後

今回は検出効率向上を目指し、熱容量が小さく、X 線の吸収効率が高い Bi と熱伝導が良い電析 Cu を組み合わせた 多層膜吸収体 TES 型 X 線マイクロカロリメータを製作し評価を行った。まず吸収体としての要求と TES のパラメー タをまとめた (3 章)。STEM に搭載可能な Cu/Bi 吸収体を設計し、Cu と Bi の厚みを STEM の要求から決定し、64 素子のアレイを設計した (4 章)。Cu と Bi を電析により成膜するために、早稲田 NTRC で電析実験の条件出しを行い、 別々に Cu と Bi を析出させることを可能とし、RRR 測定の結果、熱拡散過程の最低限を満たすことができた。さらに 密着性を改善するために、Cu と Bi を同じ浴上で析出することを試みた。しかし、同じ浴上での Cu のみを析出させた ところ、純粋な Cu が析出されなかった。これは析出電位や Cu と Bi の濃度、基板の位置による電位のずれが原因であ ると考えられ、これらの改善を試みている (5 章)。設計した素子を実際に製作し、製作プロセスの検証を行った。その 結果、Al 配線形成後に転移特性に二段転移が見られる問題があった。この原因が Al/Au/Ti という超伝導物質に常伝 導物質が挟まれた構造にあるのではないかと推定し、Al 配線プロセスにおいて Al を成膜する前に Al 配線が成膜され る領域の Au を逆スパッタにより削り、Au を無くしたのち Al を成膜した。その結果転移特性の二段転移の問題は解決 された。また吸収体形成後に吸収体の厚みを測定したところ、想定していた厚みの半分しか積むことができていなかっ た。これは Bi 電析プロセスに置いて電析時間等の再現性がないためと考えられ、その原因として基板の位置や取り出 したことによる影響が考えられる (6 章)。製作した素子を極低温まで冷やして TES の評価を行った。その結果、転移 特性に関しては転移温度以外のパラメータで比較的良い結果が得られた。我々の研究室では初めて Cu/Bi を用いた多 層膜吸収体を製作し、X 線マイクロカロリメータの動作を確認し、5.9 keV の X 線に対して  $\Delta E = 15.06 \pm 1.75$  eV の 分解能を得ることができた。今回要求値の分解能を得ることができなかったが考察により、転移温度が想定していた温 度より 100 mK 高いことがベースライン分解能に大きく影響していたと考えられる。またパルスのばらつきが確認さ れ、これにょりエネルギー分解能が大きく劣化してしまったと考えられる。ばらつきの原因としては、吸収体への入射 位置によるばらつきが考え、入射位置依存性がある原因としては、Cu と Bi との界面における密着性が問題になってい るのではないかと考えられる。今後は転移温度を下げたものを製作することで、ベースライン分解能は 10 eV をきる ことが予想される。また Cu と Bi の密着性の問題では Cu と Bi を混合浴で成膜することで、界面の問題を解消できる と考え、混合浴中での析出を試みていく (7章)。



- [1] H. Akamatsu, Y. Abe, K. Ishikawa, Y Ishisaki, Y. Ezoe, T. Ohashi, Y. Takei, N Y Yamasaki, K Mitsuda, and R. Maeda. Impedance measurement and excess-noise behavior of a Ti/Au bilayer TES calorimeter. In *THE THIRTEENTH INTERNATIONAL WORKSHOP ON LOW TEMPERATURE DETECTORS-LTD13. AIP Conference Proceedings*, pp. 195–198. Department of Physics, Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minami-Osawa, Hachioji, Tokyo 192-0397, Japan, December 2009.
- [2] Joel N Bregman. The Search for the Missing Baryons at Low Redshift. Annual Review of Astronomy & Astrophysics, Vol. 45, No. 1, pp. 221–259, September 2007.
- [3] Renyue Cen and Jeremiah P Ostriker. Where Are the Baryons? The Astrophysical Journal, Vol. 514, No. 1, pp. 1–6, March 1999.
- [4] Renyue Cen and Jeremiah P Ostriker. Where Are the Baryons? II. Feedback Effects. The Astrophysical Journal, Vol. 650, No. 2, pp. 560–572, October 2006.
- [5] T Hara, K Tanaka, K Maehata, K Mitsuda, N Y Yamasaki, M Ohsaki, K Watanabe, X Yu, T Ito, and Y Yamanaka. Microcalorimeter-type energy dispersive X-ray spectrometer for a transmission electron microscope. *Journal of Electron Microscopy*, Vol. 59, No. 1, pp. 17–26, February 2010.
- [6] Kent D. Irwin. Phonon-mediated particle detection using superconducting tungsten transition-edge sensors. PhD thesis, Stanford University, 1995.
- [7] John C. Mather. Bolometer noise: nonequilibrium thoery. Applied Optics, Vol. 21, No. 6, pp. 1125–1129, March 1982.
- [8] R. Mewe, E. H. B. M. Gronenschild, and G. H. J. van den Oord. Calculated X-radiation from optically thin plasmas. V. Astronomy and Astrophysics Supplement Series (ISSN 0365-0138), Vol. 62, pp. 197–254, November 1985.
- [9] S H Moseley, J. C. Mather, and D McCammon. Thermal detectors as x-ray spectrometers. Journal of Applied Physics, Vol. 56, No. 5, pp. 1257–1262, September 1984.
- [10] T. Ohashi, M. Ishida, S. Sasaki, Y Ishisaki, K Mitsuda, N Y Yamasaki, R. Fujimoto, Y. Takei, Y. Tawara, A. Furuzawa, Y. Suto, Y. Yoshikawa, H. Kawayara, N. Kawai, T. G. Tsuru, K. Matsushita, and T. Kitayama. DIOS: the diffuse intergalactic oxygen surveyor. *Space Telescopes and Instrumentation II: Ultraviolet to Gamma Ray. Edited by Turner*, Vol. 6266, p. 12, July 2006.
- [11] Kohji Yoshikawa, Klaus Dolag, Yasushi Suto, Shin Sasaki, Noriko Y Yamasaki, Takaya Ohashi, Kazuhisa Mitsuda, Yuzuru Tawara, Ryuichi Fujimoto, Tae Furusho, Akihiro Furuzawa, Manabu Ishida, Yoshitaka Ishisaki, and Yoh Takei. Locating the Warm-Hot Intergalactic Medium in the Simulated Local Universe. Publications of the Astronomical Society of Japan, Vol. 56, pp. 939–957, December 2004.