

超高純度シリコン X 線検出器 (ゼロフィー)

The "XEROPHY" : A High-Purity Si X-ray Detector

新井重俊
Shigetoshi Arai

要 旨

本稿では、新たに開発した超高純度シリコン結晶を用いた室温保管型シリコン半導体 X 線検出器 (ゼロフィーと命名) について解説する。本検出器では、液体窒素による冷却は、検出器を使用するときだけにだけ行えばよい。これにより、従来のリチウムドリフト型シリコン半導体 X 線検出器の大きな欠点であった保管時を含めた液体窒素による連続冷却の必要性を解消できた。

まず、シリコン半導体 X 線検出器の構成・動作原理や製作方法を説明する。さらに、ゼロフィーの諸特性について、温度サイクル試験の結果とともに紹介する。

Abstract

This paper discusses the newly-developed XEROPHY, a room-temperature storage-type semiconductor x-ray detector that uses ultra-high purity silicon crystal. With the XEROPHY, cooling by liquid nitrogen need only be done at the time of actual analysis. With this capability, one of the greatest drawbacks of conventional lithium drifted silicon-semiconductor x-ray detector [Si(Li)] can be eliminated, namely the necessity for continuous cooling of the liquid nitrogen, including the periods while it is being stored. First, an explanation is given of the configuration, basic operative principles, and manufacturing process of silicon-semiconductor x-ray detector. This is followed by a discussion of the special features of the XEROPHY and the results of the temperature cycle experiments.

1. はじめに

シリコン半導体 X 線検出器 (Si 検出器) は、電子顕微鏡と組み合わせ、電子ビームにより励起されて試料から放出される特性 X 線を測定する X 線マイクロアナライザーや、X 線励起による蛍光 X 線分析計などに広く使用されている。これらのエネルギー分散型 X 線分析計において使用される検出器は、ほとんどがリチウムドリフト型シリコン半導体 X 線検出器 (Si(Li) 検出器) であ

り、実用化されて以来20年以上を経過した現在でも、依然として主役の座を占めている。

Si(Li)検出器の特長は、高分解能で、かつ多数の特性X線の同時測定が行え、しかもスペクトルの同定も容易な点にある。反面、Si内部にドリフトされたLiイオンが熱拡散により移動すると、検出素子の特性が劣化してしまう。そのため、Si(Li)検出器は、常時液体窒素で冷却しておく必要がある。

Liイオンの移動による特性劣化の問題を解決するために、同じような問題があったγ線検出用のゲルマニウム半導体検出器(Ge(Li)検出器)では、1970年代前半に高純度ゲルマニウム検出器(HP-Ge検出器)が開発され、1980年代前半には、ほとんどのγ線検出器はHP-Ge検出器に置き換えられていった。しかし、X線検出器としては、現在まで高純度Siを使用した検出器は開発されていなかった。

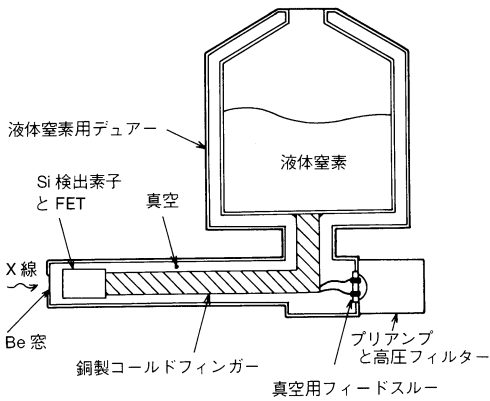


図1(A) クライオスタットの断面
Cross-section view of cryostat

2. 検出器の構成とX線検出素子

2.1 クライオスタット

Si検出素子は、漏れ電流を減少させるため、液体窒素で80K程度の低温まで冷却される。プリアンプ初段の電界効果型トランジスタ(FET)もまた雑音最小になる温度に冷却されている。このため、検出素子とFETは、クライオスタットと呼ばれる、内部を真空に保った冷却容器の中に取り付けられる。

図1(A)にクライオスタット全体の、図1(B)にSi検出素子装着部それぞれの断面図を示す。

液体窒素デュワーより、コールドフィンガーと呼ばれる銅の棒を介して、先端の検出素子と低雑音容器が冷却される。クライオスタットの検出素子前面には、真空を保持できる範囲内で、できる限り薄いX線入射窓が取り付けられる。通常は、厚さ10μm程度のベリリウム(Be)箔が使用され、この窓を通ったX線が検出素子に入射することになる。

入射したX線により検出素子内部で生成した電荷は、低雑音容器内のFETのゲートに集められ、プリアンプにより電圧信号として出力される。

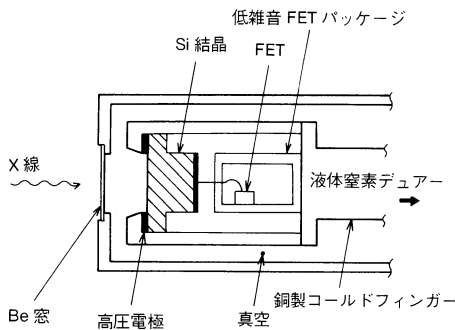


図1(B) 検出素子装着部の断面
Cross-section of detector mounting assembly

図1 Si検出器の構造
Configuration of the Si detector

2.2 X線検出素子

Si検出素子は、p型、およびn型電極の間に真性領域(intrinsic region)をもったp⁻i-n⁺構造のダイオードである。その断面図を図2に示す。

Si検出器の動作原理は、入射したX線の電離作用で真性領域に作られる電子正孔対を、外部から印加した電界により掃引し、この電荷を各電極より取り出すものである。ところで、1個の電子正孔対を作るのに要するエネルギーをε(Siの場合は約3.8eV)とすると、入射X線が真性領域で失うエネルギーEに対し、E/ε個の電子正孔対が作られる。したがって、この電子正孔対を数えることによりX線の同定が行えることになる。

検出素子の低エネルギー側X線感度は、p電極およびSi不感層(Si dead layer)の吸収により決定される。ここでいうSi不感層とは、真性領域とp電極との間にある真性領域とならないSi層で、その厚さは製作条件に依存する。一方、高エネルギー域の感度は、X線の透過力が強い真性領域の厚さで決定される。通常のX線用Si検出素子では2~5mmの厚さで製作される。

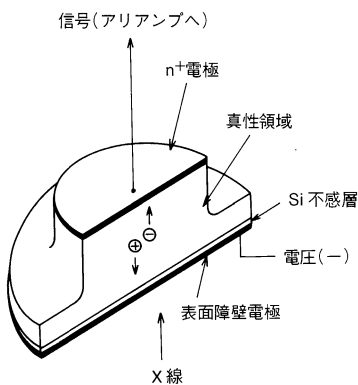


図2 Si検出素子の断面
Cross-section view of Si detector

3. Si 検出素子製作方法

3.1 Si(Li)検出素子

PN 接合において、電圧の印加により生じる空乏層幅 W は、次式で表される。

$$W = (2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot V \cdot \rho \cdot \mu)^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は半導体の比誘電率、 V は印加電圧、 ρ は比抵抗、 μ は移動度である。

(1)式より、Si では、2 mm の空乏層を得るには約14KΩcm の比抵抗が必要となる。しかし、従来そのような高比抵抗の素材を得ることは困難であったため、比抵抗がさほど高くない素材に含まれている不純物を、第3の元素を添加することにより補償する方法が考案された¹⁾。つまり、p 型半導体素材に素材中で非常に移動しやすいLi イオンをドリフトさせる方法である。

Si(Li) 検出器の製作プロセスの概略を図3に示す。

まず、比抵抗 1 KΩcm 程度の p 型 Si 単結晶に Li を蒸着し、約400℃に加熱すると n⁺層が形成される (図3 (A))。次に、素子の外形をトップハット型と呼ばれる形状にする。トップハット型のように、側面を部分的に細くする理由は、高電圧を印加した場合の側面からの漏れ電流を減少させるためである (図3 (B))。続いて、この形状の素子に500V の電圧を印加し、温度を100℃~150℃に保つ。Li イオンはSi 中で高い拡散係数をもつので、Li イオンはSi 中をドリフトしてSi 中のP 型不純物を補償し、約10日間で3~4 mm の厚さの、非常に高い比抵抗を持つSi 層が形成される (図3 (C))。次いで、X 線入射面は、低いエネルギーのX 線の感度を高くする必要から、真性領域上に金属を蒸着し、表面障壁型 P⁺電極を形成する (図3 (D))。最後に、真性領域が露出した側面の表面保護を行う。表面保護は、Li の熱拡散を避けるため、保護剤を室温で塗布する (図3 (E))。

3.2 高純度 Si 検出素子

Si(Li) 検出素子は、Si 中で移動の容易な Li イオンで補償を行うことにより、X 線検出に必要な厚い真性領域が得られるが、反面、Li イオンは室温においても容易に移動し、室温に長時間放置しておくと、検出素子特性の劣化が生じてしまう欠点がある²⁾。今回開発した高純度シリコン検出器 (HP-Si 検出器：ゼロフィー) は、比抵抗が約40KΩcm という高純度の n 型 Si ウェハを用いることによってこの問題を解消した。つまり、Li のドリフトを行わないでも、十分な厚さの真性領域をもつ検出素子の製作が可能となった。製作プロセスの概略を図4に示す。

最初に、高比抵抗母材に n⁺電極を形成する。n⁺電極の形成には、金属蒸着による表面障壁のほかに、Li の拡散の心配がないため、リン(P)拡散のような高温プロセスも使用できる (図4 (A))。続いて n⁺電極形成後トップハット型の形状にするが、Si(Li) 検出器の場合は p 電極側の突出部が母材の p 層であり、電極として寄与するのに対し、HP-Si 素子では真性領域であるため、エッジのクラック等の処理には注意を要する (図4 (B))。

次に、金の蒸着により表面障壁の P 側電極を形成するが、この工程により電荷収集に対する特性がほぼ決定される (図4 (C))。最後に、温度サイクルに対する性能維持のため側面の表面保護を行う。この表面保護は、検出器を冷却したり、室温に戻したりしても特性が劣化しない、いわゆる耐温度サイクル特性を高めるほかに、側面の表面状態による電圧印加時の内部電界形態への影響を軽減するためにも、非常に重要な工程である (図4 (D))。



図3 (A) Liの拡散
Li diffusion

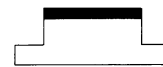


図3 (B) トップハット型加工
Forming the wafer into a top-hat shape

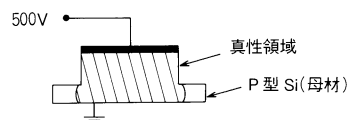


図3 (C) Liのドリフト
Li drift

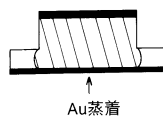


図3 (D) P電極の形成
Forming the P-type electrode

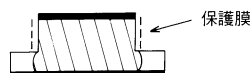


図3 (E) 表面処理
Surface treatment

図3 Si(Li)検出素子の製作工程
Manufacturing process for Si(Li) detector



図4 (A) n⁺電極の形成
Forming the n⁺ electrode

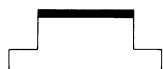


図4 (B) トップハット型の加工
Forming the wafer into a top-hat shape

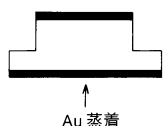


図4 (C) P⁺電極の形成
Forming the P⁺ electrode

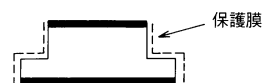


図4 (D) 表面処理
Surface treatment

図4 HP-Si 検出素子の製作工程
Manufacturing process for HP-Si detector

また、HP-Si 検出器は、従来の Si(Li) 検出器において約 1 週間を要したりチウムドリフト工程を省略できるため、製作時間の大幅な短縮とあわせ、信頼性も一層向上した。

4. 検出器の特性

4.1 電子正孔対のドリフト速度とエネルギー分解能

X 線が検出素子に入射し、電子正孔対が生成されると、素子内部の電界により電子は n 電極へ、正孔は p 電極へと集められる。

図 5 は電子正孔対の生成位置（深さ）の違いによる検出素子出力波形であり、図 5 (A) は電子の、図 5 (B) は正孔の、図 5 (C) は両者の移動を、それぞれ示している。電子では約 8 nsec/mm、正孔では約 15 nsec/mm の収集時間を示しており、液体窒素温度では、電子は正孔の約 2 倍のドリフト速度をもつことがわかる。HP-Si 検出素子では、不純物が少ないことにより移動度の向上が考えられるが、実測値では電子、および正孔のドリフト速度は Si(Li) 検出器と同程度であった。

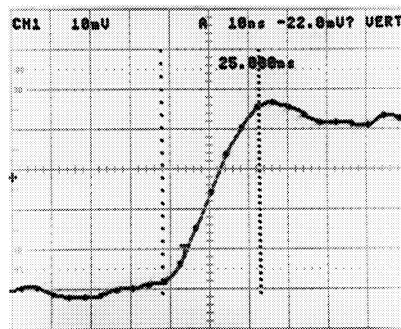


図 5 (A) 電子に起因する電荷波形
Charge waveform caused by electrons

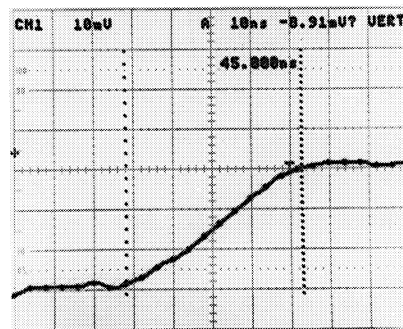


図 5 (B) 正孔に起因する電荷波形
Charge waveform caused by holes

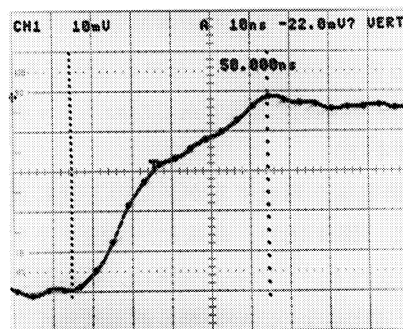


図 5 (C) 電子と正孔に起因する電荷波形
Charge waveform caused by both electrons and holes

図 5 HP-Si 検出素子中の電子・正孔対の収集による電荷波形
Charge waveform due to collection of electron-hole pairs in a HP-Si detector

半導体検出器の最も重要視される性能はエネルギー分解能であり、通常スペクトルピークの半値幅(full width at half maximum: FWHM)で表現される。

FWHMは入射X線のエネルギーに依存し、次式のように表される

$$\text{FWHM} = (2.3552 \cdot \epsilon \cdot F \cdot E + E_{el}^2)^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 ϵ は1対の電子正孔対を作るのに必要なエネルギー、 F はファノ因子(Fano factor)と呼ばれる定数である。なお F は、1個のX線が入射したときに作られる全ての電子正孔対が、独立して生成されないことによるポアソン分布からの補正係数である。また、 E は入射X線のエネルギー、 E_{el} は電気雑音によるピークの広がりである。

(2)式よりわかるように、 $(\text{FWHM})^2$ と E は直線的な関係にあり、その傾きより $\epsilon \cdot F$ 積が決定できる。図6は、各X線の入射エネルギーに対する分解能の2乗値を示したもので、この図から $\epsilon \cdot F$ は約0.44となることがわかる。いま、 ϵ を3.81とすると F は0.12となり、この値は良質なSi(Li)検出器と同等である。

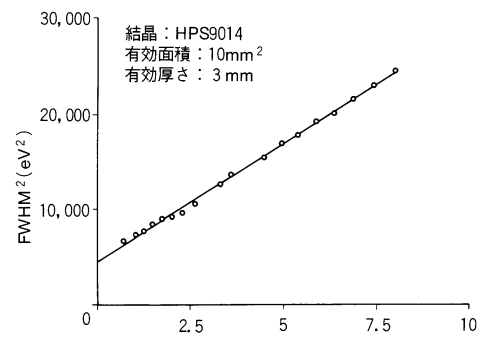


図6 エネルギー分解能(FWHM)²のX線エネルギー依存性
Energy dependency of energy resolution (FWHM)²

4.2 ピーク対バックグラウンド比

半導体X線検出器の特性は、一般に⁵⁵Fe線源からのマンガン(Mn)のX線スペクトルにより評価される。検出素子の評価は、分解能のほかにピーク対バックグラウンド比(Peak Background Ratio: PBR)が用いられる、これは、Mn-K α 線のピーク値と1 KeV、および5 KeV付近のバックグラウンドの平均値との比をとったものである。バックグラウンドは、MnのK線の検出素子内部での不完全な電荷収集により生じるもので、主に1 KeVにおけるPBRはX線入射面の不感層を、5 KeVにおけるPBRは素子側面の状態を、それぞれ反映している。

図7に、有効面積10mm²のHP-Si検出器のMnのスペクトルを示すが、従来のSi(Li)検出器では、1 KeV、5 KeVにおけるPBRは、それぞれ2000、800程度の値であるのに対し、HP-Si検出器では、それぞれ約4500、1400とかなりの向上を示している。これは、主にX線入射面の電極形成プロセスにおける表面処理により不感層を低減させたためである。

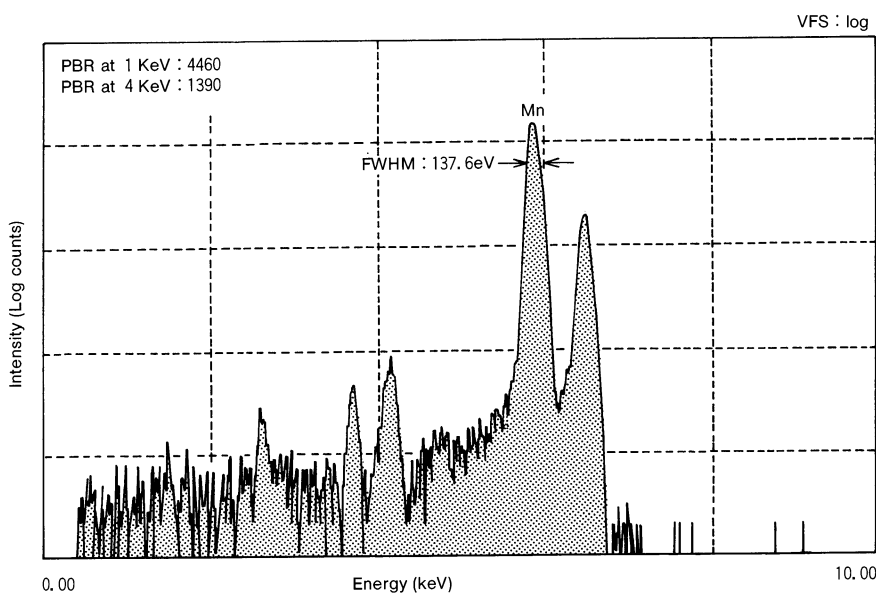


図7 HP-Si検出器によるMnのX線スペクトル
(⁵⁵Feアイントープを使用)
X-ray spectrum of Mn by HP-Si detector using the ⁵⁵Fe isotope

図8はFWHMおよびPBRの、印加電圧に対する依存性を示している。母材がn型のために、空乏層がp側（入射面側）より広がり、低い電圧でも良好な性能を示している。なお図8(B)において、1 KeVのPBRが700~1000V付近で減少している原因は、素子内部の電界強度が強くなることによって、検出素子側面の効果が弱まったことによるものである。

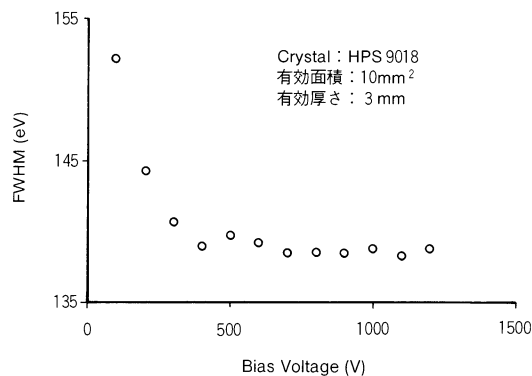


図8(A) エネルギー分解能への影響
Effect on energy resolution

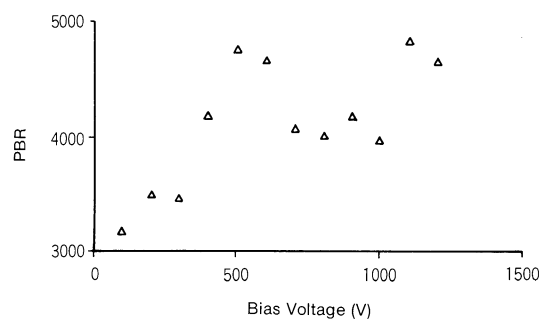


図8(B) 1 KeVにおけるPBRへの影響
Effect on PBR at 1 KeV

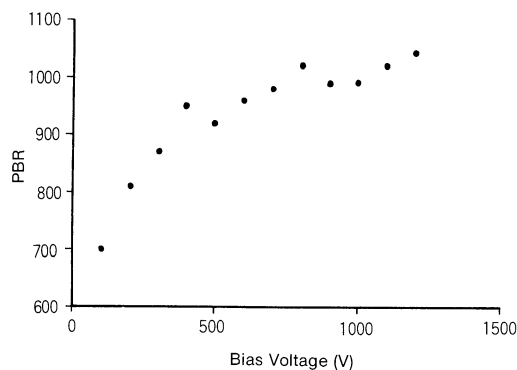


図8(C) 5 KeVにおけるPBRへの影響
Effect on PBR at 5 KeV

図8 HP-Si 検出器の特性の印加電圧依存性
Dependency for bias voltage in HP-Si detector

5. 軽元素の測定

近年の分析においては、炭素、酸素などの軽元素検出の要求が強くなっている。エネルギー分散X線マイクロアナライザーにおいても、分析元素は原子番号が5のボロンにまでに広がっている。図9は、非常に薄い有機膜（パリレン）窓付の軽元素検出器にHP-Si検出素子を組み込んだ場合のLaB₆（ランタ

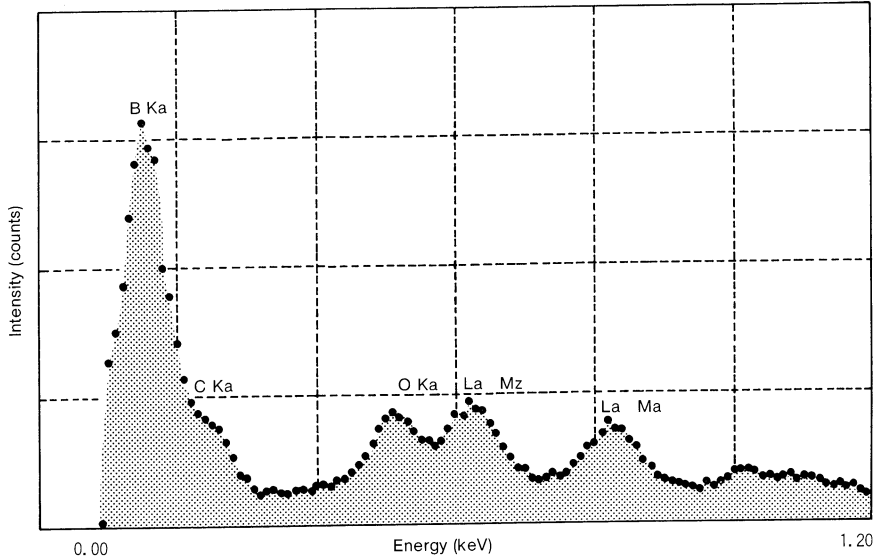


図9 HP-Si 検出器による LaB_6 のスペクトル
(Al コートパリレン入射窓による測定)
LaB₆ spectrum by HP-Si detector (Measurement through the Aluminium-coated parylene window)

ンヘキサボライド) のスペクトルである。B-K α 線、La-M 線のほか、表面酸化層よりの O-K α 線、および汚染による C-K α 線も検出されており、軽元素も十分に測定が可能であることを示している。

6. 温度サイクル試験結果

HP-Si 検出器の最大の特長は、液体窒素温度から室温に戻しても、性能劣化を生じないことである。つまり、使用する時以外は液体窒素を補給する必要がなくなることである。

図10は、液体窒素による冷却と室温への温度サイクルを繰り返した場合の Mn-K α 線の分解能の変化を示したものである。

このサイクルを行った20ヶ月の間に累計で280日間室温に置いたが、特性劣化は生じていない。なお今回は、実用上起こり得るであろう最悪の状態を想定して、液体窒素デューワーの底部に約3cmの厚さで、故意に氷片を成長させた。

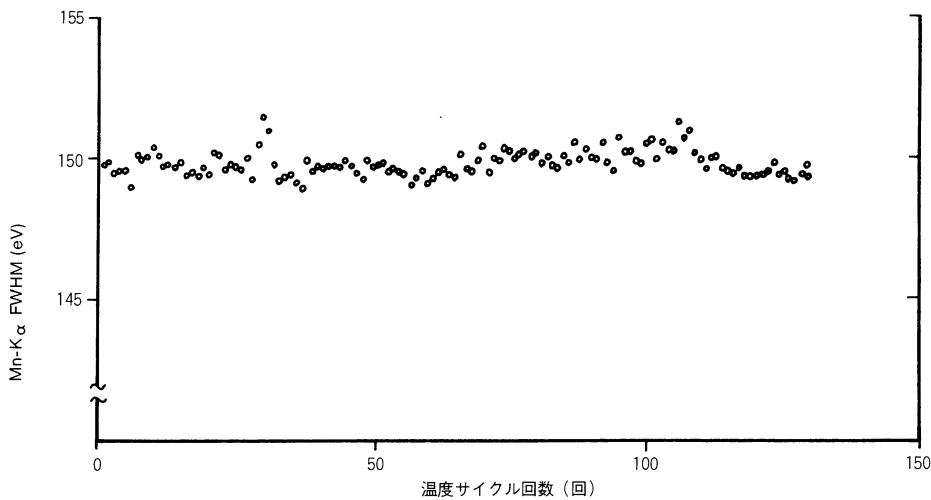


図10 ゼロフィーの温度サイクルに対するエネルギー分解能の安定性
Stability of energy resolution vs. temperature cycle on the Xerophy

本試験結果の30サイクル時点での一時的な特性劣化はこのときのものである。これは、液体窒素の中で氷が動くために生じた振動に起因している。このような悪い条件下でも、分解能劣化は2 eVほどで、通常の測定環境の変動範囲内である。

また、昇温時の保護対策として、検出素子に温度センサーを組み合わせ、素子の温度が高い場合には高圧電源を自動的に遮断して、FETが破損するのを防いでいる。これらのことより、ゼロフィーでは温度サイクルの方法、回数等に制限を設けていない。なお、室温から冷却した場合、使用が可能な状態になるまでの冷却時間は約1時間である。

7. まとめ

超高純度シリコンを使ったHP-Si検出器を開発し、従来の半導体X線検出器の最大の欠点であった未使用時の液体窒素補給作業を不要にした。性能は1 KeVでのPBRが約4000と、従来のSi(Li)検出器と同等以上であり、また軽元素の特性X線に対する感度も良好である。今後、耐温度サイクル特性を生かし、より簡便な冷却方法とも組み合わせて各種の応用製品へと一層の拡大が期待されている。

引用文献

- 1) E.M.Pell, "Effect of Li-B Ion Pairing on Li⁺ Ion Drift in Si" J.Appl.Phys., 31, P1675 - 1679 (1960)
- 2) J.T.Walton, R.H.Pehl, Y.K.Wong, and C.P.Cork "Si (Li) X-ray Detectors with Amorphous Silicon Passivation" IEEE Trans.Nucl.Sci., NS-31, No.1, p331-335 (1984)
- 3) G.Dearnaley, "Semiconductor Nuclear - Particle Detector and Circuits" National Academy of Sciences. P5-18 (1969)



新井 重俊

ハード開発部 主任
1952年9月25日生
同志社大学工学研究科
電気工学専攻