

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 分析のシステム化

March 1997 ■ No.14

軽元素用液体窒素レス 半導体X線検出器

Liquid Nitrogen Free X-ray Detector for the Analysis of
Light Elements

新井 重俊
Shigetoshi ARAI

(Pages 71 - 74)

株式会社 堀場製作所

軽元素用液体窒素レス半導体X線検出器

Liquid Nitrogen Free X-ray Detector for the Analysis of Light Elements

新井 重俊
Shigetoshi ARAI

【要旨】

液体窒素による冷却の必要が全くない軽元素用液体窒素レス半導体X線検出器を開発した。この検出器は、超高純度シリコン素子、大気圧に耐える軽元素用X線窓材、およびパルスチューブ方式の高性能冷凍機などの要素技術を使用し実現した。本稿では、これらの要素技術と得られた性能を紹介する。

Abstract

One of the latest advances in energy dispersive X-ray microanalysis systems for the light element is the development of a semiconductor detector which is free from the need for liquid nitrogen. The improvement was based on the development of an X-ray detector made of ultra-pure silicon crystal, windows transparent to X-rays from the light elements and durable in alternate exposures to vacuum and atmospheric conditions, and a pulse tube cooling system that does not require liquid nitrogen. The energy resolution of 73eV at Fluorine was attained. The development and the performance of the system are described in this report.

1. はじめに

高分解能を必要とするエネルギー分散形の元素分析装置には、リチウムドリフト形シリコンX線検出器(Si(Li)検出器)が広く使用されてきた。しかし、Si(Li)検出器は、シリコン結晶内部の不純物を補償しているリチウムが室温では移動しやすく、常に液体窒素で冷却しておく必要がある。さらに、この冷却は、リチウムの拡散を防止するだけでなく、検出素子やプリアンプの初段部の低雑音化のためには欠くことができないものである。しかし、液体窒素の補給は、日常のメンテナンスとしては煩わしいものであった。

そこで、液体窒素に代る冷媒として、種々の冷凍機による冷却が試みられてきたが、冷凍機の振動影響や冷却能力不足によるエネルギー分解能低下が問題とされてきた。また、あらゆる分野で炭素、窒素などの軽元素分析は非常に重要になるなかで、従来のシリコンX線検出器では真空中で検出器の窓材を切り換えることで軽元素の分析を可能としてきたが、切り換え時の汚染により感度劣化を招く原因ともなっていた。

そこで当社では、超高純度シリコン結晶による検出素子、および軽元素用耐大気

圧X線窓を備えた、使用時のみ液体窒素補給が必要な軽元素用X線検出器Super Xerophyを製品化してきた。さらにこのたび、高性能冷凍機を装備することにより、液体窒素の補給を全く必要としない液体窒素レス軽元素用X線検出器の開発を行った。

2. 液体窒素レス軽元素用X線検出器の要素技術

2.1 超高純度Si検出素子

X線は透過力が大きいので、X線検出器に使用されるSi素子は2~3mmの厚さが必要となる。X線の検出は、検出素子に高電圧を印加して内部に作られる空乏層中で行われるため、従来のSi(Li)検出素子では素材となるp形シリコン結晶の欠陥をリチウムを拡散させ補償することにより、厚さ数ミリの高比抵抗層を持った素子を製作している。しかし、リチウムは熱拡散により結晶中を非常に移動しやすいため、検出器を使わないときでも常に液体窒素で冷却しておく必要がある。この煩わしさから解放されるため、超高純度Si結晶を使い、測定時だけに液体窒素で冷却すればよい検出器の開発を行った¹⁾。

この素子の開発においてはX線の入射面における不感層の大幅な低減を行い、耐久性だけでなく、軽元素の検出感度も大幅に向上した。不感層の低減により、**図1**のMnの特性X線スペクトルではP/B比(ピーク対バックグラウンド比)で27000/1と非常に低いバックグラウンドが得られている。また、**図2**は各種元素の特性X線のエネルギー分解能におけるエネルギー依存性を示すが、不感層の影響が出やすいSiの吸収端や軽元素域においても分解能の劣化は見られない²⁾。

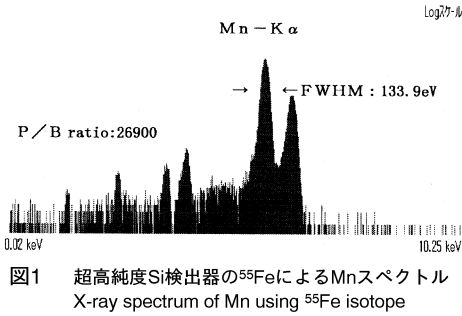


図1 超高純度Si検出器の⁵⁵FeによるMnスペクトル
X-ray spectrum of Mn using ⁵⁵Fe isotope

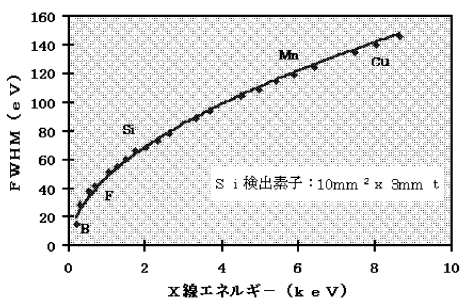


図2 Si検出素子の特性X線に対する分解能
Energy resolution of ultra-pure Si detector

2.2 軽元素用X線窓

炭素や窒素などの軽元素の特性X線に対する検出感度は、X線用窓材、および検出素子の特性で決定される。従来のシリコンX線検出器は検出器を取り付けたチャンバを高真空に保った状態で、X線検出窓を軽元素用窓材または窓のない状態に切り換えることで軽元素の分析を可能としてきた。一方、液体窒素で冷却する必要から検出器内部は高真空に保たれており、ディフュージョンポンプなどによる真空下での窓の切り換えは、検出器の内部を汚染させ感度低下を招く恐れがあるため操作に注意を必要とした。さらに、長期間の使用により検出器内部に吸着されたガスは液体窒素がなくなり、昇温すると吸着剤より放出され検出素子を劣化させる可能性がある。

そのため大気圧に耐える軽元素用薄膜を窓材とし、超高純度Si素子に組み合わせることにより、室温状態でも保存が可能な軽元素検出器の製作が可能となった。この検出器はSuper Xerophyとして製品化しており、外観を**図3**に示す。

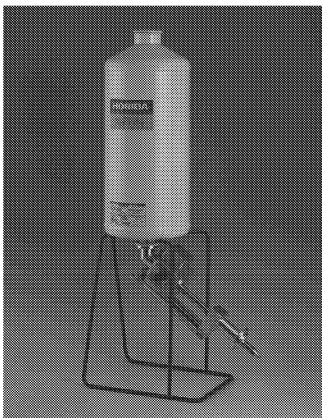


図3 スーパーゼロフィー検出器
Super-Xerophy detector with LN₂ dewar

2.3 高性能冷凍機

液体窒素による冷却は、リチウムの移動を防止するだけでなく、検出素子の漏れ電流やプリアンプの初段部の熱雑音を減少させることによる低雑音化が最大の目的であり、超高純度Si検出器においても欠かせないものである。液体窒素補給の煩わしさから開放されるために、従来より種々の冷却方式が試みられてきた。しかし、G-Mサイクルに代表される膨張・圧縮を繰り返す冷凍機ではコンプレッサによる振動影響が、また、バルチエ冷却では冷却能力不足など、いずれもエネルギー分解能を低下させる原因となる。

冷却方式の選択は、軽元素の分析能力、試料室の大型化等の点から、液体窒素温度付近までの冷却能力を持つことが不可欠である。そのような冷凍能力を持ちなが

ら低振動な冷却方式として、パルスチューブ冷凍機が近年注目を集めている³⁾。

パルスチューブ冷凍機は圧縮機(コンプレッサ)で作られた高圧と低圧のHeガスを、圧力切換バルブで生じさせた圧力波を、連結管を介してコールドヘッドに送って冷却するものである(図4)。パルスチューブ冷凍機の冷凍部は、可動部を全く持たず、圧縮機とはバルブ切換ユニットで分離されているため、振動がほとんど伝わらない。また、その冷却能力においても液体窒素の温度をはるかに上まわる到達温度を持ち、図4に示したバッファタンクや絞り弁を冷凍部に組み込むことにより非常に小型の冷凍機となる。

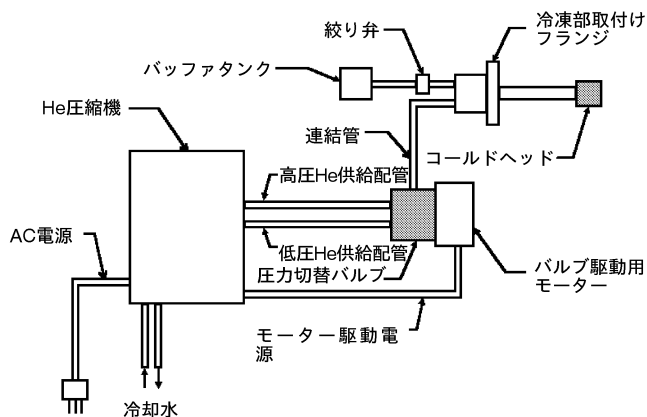


図4 パルスチューブ冷凍機構成図
Schematic diagram of pulse tube cooling system

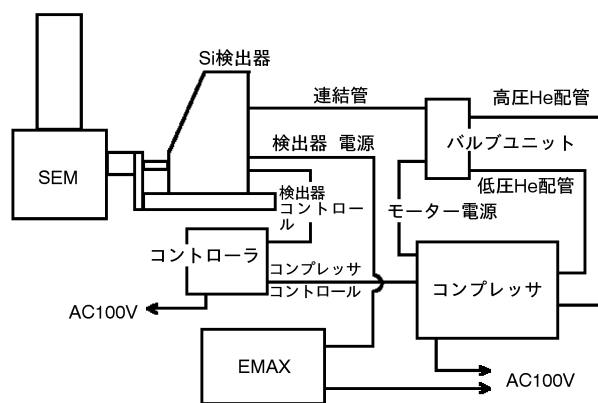


図5 液体窒素レス検出器 ユニット構成図
Configuration of LN₂ free X-ray detector system

3. 液体窒素レス検出器

今回、開発したパルスチューブ冷凍機による液体窒素レス検出器のユニット構成図を図5に示す。コンプレッサは、空冷方式を採用しながらも外形寸法が302(W)×334(H)×402(D)とコンパクトであり、電源もAC100Vであるため据付けに際し特別な工事は必要としない。また、寿命としては4万時間を目標として開発したものである。

表1に仕様を示す。冷凍機のON/OFF、冷却状態の管理、検出器の前後移動等の操作は全て付属のコントローラで行うようになっており、検出器の側まで行き操作を行う必要はない。検出器の外観(図6)は、液体窒素のデューワーが不要なため非常にコンパクトになっている。

項目	仕様	
検出素子	超高純度Si 10mm ² ×3mm	
エネルギー分解能	⁵⁵ Fe-MnK α 線	138eV以下
	F-K α 線	85eV以下
P/B比	10,000/1以上(⁵⁵ Fe 1000cps.)	
検出可能元素	B (Z=5) ~ U (Z=92)	
冷却方式	パルスチューブ冷凍機	
温度サイクル	制限なし	
コントローラ機能	<ul style="list-style-type: none"> ・昇温時の高電圧カットオフおよび温度モニタリング ・冷凍機動作管理 (冷凍機ON/OFF制御, 動作異常管理, 冷却時間管理) ・検出器前後移動制御 	
検出器前後移動機構	モータードライブ方式	
電源, 消費電力	AC100V, 50/60Hz 1kVA	

表1 液体窒素レス検出器 製品仕様
Specifications of LN₂ free X-ray detector

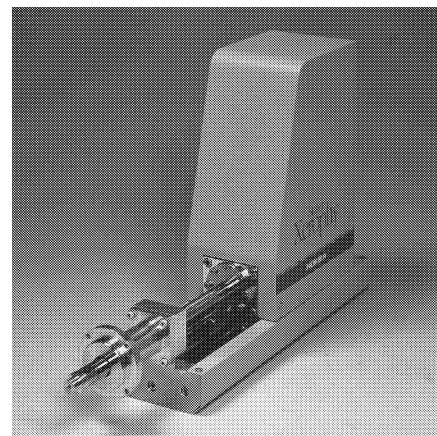


図6 液体窒素レス検出器の外観
Super-Xerophy GX detector (Without LN₂ dewar)

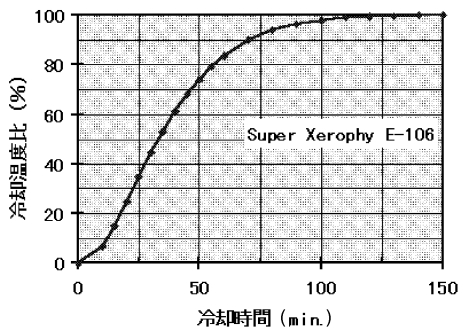


図7 液体窒素レス検出器の冷却特性
Characteristics of detector temperature

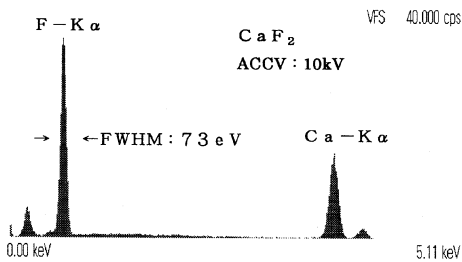


図8 液体窒素レス検出器によるCaF₂スペクトル
X-ray spectrum of CaF₂

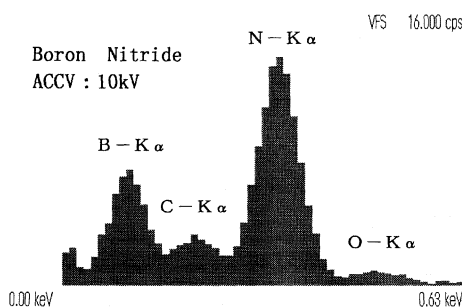


図9 液体窒素レス検出器によるBoron Nitrideのスペクトル
X-ray spectrum of Boron Nitride

製作技術が進歩した現在ではリチウムドリフト形の検出素子でも連続冷却の必要がないものも増えているが、冷却しない時はクライオスタット内部の真空度を保つためイオンポンプを装着し連続通電を行っているものもある。それに対し、超高純度Si素子の場合はそのような保護機構を設ける必要はなく、使用する時に冷凍機の電源を入れるだけでよい。冷却速度は、検出器の形状により多少異なるが、図7にその一例を示す。電源投入後約90分で使用可能な状態になる。

従来、液体窒素レス検出器の最大の問題は、冷凍機の振動、あるいは冷却能力が低いことによるエネルギー分解能の低下である。エネルギー分解能の低下は、特に軽元素の分析に影響を及ぼす。通常、低エネルギー域のエネルギー分解能はフッ素の半値幅で評価される。図8はフッ化カルシウム(CaF₂)のスペクトルを示すが、半値幅として73eVと良好な値が得られている。

また、図9に示した窒化ホウ素(BN)のスペクトルにおいてもホウ素、炭素、窒素、酸素の各ピーク、およびホウ素と電気雑音によるノイズピークとの良好な分離が得られており、液体窒素冷却タイプとの比較においても全く遜色ないものである。

4. おわりに

超高純度シリコン、軽元素用X線窓、高性能冷凍機などの要素技術を組合せて、操作性、保守性に優れ、しかも液体窒素冷却検出器に匹敵する性能の液体窒素レス軽元素X線検出器を開発した。

本検出器は、当初、液体窒素の入手が困難な場所での使用を考えたものであるが、最近では、むしろクリーンルームなど、液体窒素を取り扱うこと自体が問題視される場所での使用が注目されている。さらに、コンパクトさを生かし、他の生産・評価機器に組込むなど、新たな用途が期待されている。

参考文献

- 1) 新井重俊, “超高純度シリコンX線検出器(ゼロフィー)”, Readout,2, p.49-56 (1991).
- 2) J.J.McCarthy, “The Effect of Detector Dead Layers on Light Element Detection”, X-ray spectrometry in Electron Beam Instruments, Plenum (1995), p.67-81.
- 3) 井上龍夫, “パルス管冷凍機の研究開発の現状”, 低温工学, Vol.26, No.2, p.98-107 (1991).



新井 重俊
Shigetoshi ARAI

科学計測開発部 係長
1978年入社
X線元素分析装置の研究開発

