

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05281

研究課題名(和文) テンダーX線分光によるオペランド電子状態分析技術の実用化研究

研究課題名(英文) Development of the technique for operando electronic state analysis by using tender x-ray spectroscopy

研究代表者

今園 孝志 (Imazono, Takashi)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・次世代放射光施設整備開発センター・首席研究員

研究者番号：50370359

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：薄膜デバイスにおける機能性や劣化のメカニズムを理解するには、その機能性を担う物質の電子状態を実動作環境下で分析すること(オペランド計測)が有効である。本研究は、探査深度が数 μm の「テンダーX線」をプローブとするX線発光分光によるオペランド電子状態分析技術の確立を目指した。具体的には、1~4 keVのX線発光を波長掃引(入射角や検出器の駆動走査)することなく同時に高分解能計測できるMonk-Gillieson型回折格子分光器及びこれに搭載する非周期Ni/C多層膜コート光学素子(反射鏡及び不等刻線間隔平面回折格子)を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では分光器の心臓部である不等刻線間隔平面回折格子の製作までは実施できず、最終目標の達成には至らなかったものの、テンダーX線分光器に必要な要素技術である非周期多層膜の有用性に加え、高分解能化と広帯域化の両立を図る光学設計手法を明らかにできた。これらは、薄膜デバイスをはじめとする次世代デバイス開発だけでなく、例えば、シングルイベントやレーザーアブレーション、プラズマ物理等の高速で時間発展する系の計測機器への適用が期待される。また、現在建設中の次世代放射光施設(愛称：ナノテラス)は高輝度なテンダーX線を供給できることから、テンダーX線光学分野への進展に寄与できる。

研究成果の概要(英文)：To understand the functionality and deterioration mechanisms in thin-film devices, it is effective to analyze the electronic states of the material responsible for the functionality with keeping the thin-film device structures, that is, under actual operating conditions (operando measurement). In this study, we aimed to develop operando electronic states analysis techniques by X-ray emission spectroscopy with “tender X-rays” having large probing depths of several micrometers. Specifically, we designed a Monk-Gillieson spectrometer equipped with a well-optimized aperiodic Ni/C multilayer-coated pre-focusing mirror and varied-line-spacing plane grating so as to enable simultaneous measurement of 1 to 4 keV X-ray emissions at high resolution without wavelength sweep.

研究分野：軟X線光学計測

キーワード：X線発光分光 電子状態分析 テンダーX線 非周期多層膜 多層膜回折格子 回折格子分光器

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Cu(In,Ga)Se₂化合物半導体を光吸収層に持つ CIGS 薄膜太陽電池は、軽量・低コストで、大面積化・量産化にも向いたクリーンな再生可能エネルギーとして期待されている。その電池性能は光吸収層が担っており、太陽光スペクトルと整合するようにワイドバンドギャップ化が進められている。一方で、更なるワイドバンドギャップ化は変換効率を逆に低下させてしまうことも知られており、そのメカニズムに関して議論がなされているものの未だ結論には至っていない。その要因の一つは機能性に密接に関連する光吸収層が電極層やバッファ層で覆われた「埋もれた層」であることにある。これまでは成膜中や電極層等をエッチングしながら光電子分光法等の表面敏感な破壊測定が主な分析手法であった。しかし、薄膜デバイスにおける機能性メカニズムの学理解明には膜構造を完全に保ったまま実動作環境下で非破壊的に分析する計測手法が望まれる。そのような測定手法はオペランド計測と呼ばれる。X線を励起光及び検出光に用いる X線発光分光は有力なオペランド電子状態分析技術の一つである。

我々は、近年テンダー X線と呼ばれる 1~4 keV 領域の X線に着目した。テンダー X線は数 μ m 程度の探査深度を持つため、埋もれた層の非破壊分析に最適なプローブであると考えられる。もし、テンダー X線を用いた発光分光技術を実用化できれば、組成比、濃度の時間変化を捉えるだけでなく、機能性に関わる物質の化学結合状態を非破壊的にオペランド計測できる。その実現には、埋もれた層の構成元素から発せられる多様な発光 X線を波長掃引(入射角や検出器の駆動走査)することなく同時に高分解能計測することが求められる。

我々は、平面結像 X線分光器における不等間隔刻線球面回折格子のコーティングを従前の Au から非周期 Ni/C 多層膜に置き換え、CIGS 薄膜太陽電池(非動作下)の X線発光分光計測を試みた結果、CIGS 層と電極(Zn, Mo)から発せられる 0.9~3.4 keV 領域の様々な特性 X線の同時計測に成功した[1]。本分光器のエネルギー分解能は $E/E = 100 \sim 300$ で、エネルギー分散型 X線分光器(EDS)に比して 1 桁以上高く定性分析には十分な性能を示す一方、状態分析には不十分であり、検出範囲の拡張化と高分解能化が課題として顕在化した。本研究では、課題に対しては、入射角一定の条件下でも広エネルギー帯域(1~4 keV)の反射率が向上するように非周期多層膜の膜パラメータの最適化を図り、課題に対しては、集光鏡と不等間隔刻線平面回折格子からなる Monk-Gillieson 型分光器により高分解能化を図ることに取り組んだ。

2. 研究の目的

本研究では、非周期 Ni/C 多層膜コート光学素子(前置集光鏡、不等間隔刻線平面回折格子)を組み合わせた広帯域・高分解能 Monk-Gillieson 型分光器を開発し、1~4 keV 領域のテンダー X線発光分光による薄膜デバイスのオペランド電子状態分析技術を実用化する。現在建設中の次世代放射光施設(愛称: ナノテラス)は高輝度なテンダー X線を供給できることから、テンダー X線分光のニーズは今後活発化することが見込まれており、本研究は既存の X線分光技術では困難な薄膜太陽電池等のオペランド分析に資することを目指している。

3. 研究の方法

現在、2 keV を跨ぐ 1~4 keV 領域を同時に高分解能計測できる X線分光器はない。高分解能($E/E \sim$ 数千)な波長分散型結晶分光器(WDS)は状態分析可能だが、検出範囲が数十 eV と狭く、例えば、硫黄(S)の K_{1,2}線(2307 eV)と K₁線(2464 eV)を波長掃引なしに同時検出するのは難しいため多元情報(元素、濃度、化学結合)のオペランド計測には向かない。一方、EDS は、その検出範囲は広いものの状態分析をするには余りに分解能が低い($E/E \sim$ 数十程度)。回折格子は波長掃引なしに数百~千 eV 程度の検出範囲を持つ点で有望だが、反射膜の Au に起因してその利用は従前 2 keV 以下に限定されていた。つまり、回折格子分光器において高エネルギー側で低下する回折効率と分解能を如何にして向上させるかが課題達成の鍵である。

本研究では、分解能の向上を目的として前置集光鏡と不等間隔刻線平面回折格子を組み合わせた Monk-Gillieson 型分光器を採用する。我々が先行研究で開発した平面結像分光器は、分散と結像の機能を併せ持つ不等間隔刻線球面回折格子(2400 本/mm)によって回折光に正対する平面状の像面が得られるが、実は、使用した二次元検出器の受光面(26.8 mm)のごく一部(約 8 mm)しか利用していなかった[1]。受光面の全面に渡り所望するエネルギー範囲の X線を分散させることであれば分解能は向上する。また、前置鏡の反射率、回折格子の回折効率の向上を目的として非周期 Ni/C 多層膜を反射膜として採用する。非周期多層膜は、入射角一定の条件における等周期多層膜の反射率に現れる強い波長選択性を緩和する一方で、幅広いエネルギー領域の反射率を一様に向上させる効果がある[1]。本研究では、1~4 keV 領域のテンダー X線に対して有効な非周期 Ni/C 多層膜の膜厚などのパラメータを最適化する。

4. 研究成果

まず、図 1 の模式図で示すように、前置集光鏡と不等間隔刻線平面回折格子からなる Monk-Gillieson 型分光器の光学設計について述べる。テンダー X線は発光点 S₀ から距離 r_M だけ離れた前置集光鏡 M で反射された後、距離 r'_M だけ離れた不等間隔刻線平面回折格子 G に入射角 θ で

照射、回折角 θ で回折され、距離 r'_G だけ離れた検出器 D 上の像点 S_2 に向かう。G の裏面に仮想光源 S_1 があり、入射長 r_G は負となる。エネルギー範囲 1~4 keV 領域を一括検出できること、エネルギー分解能 ($R = E/\Delta E$) は全エネルギー領域で $R > 1000$ であることを光学設計の指針とした。検出範囲及び分解能は使用する検出器で決まる。本研究では市販の X 線 CCD カメラ (Princeton Instruments PIXIS-XO2048B、ピクセルサイズ $x = 13.5 \mu\text{m}$ 、ピクセル数 $N_D = 2048$) を想定した。エネルギーに依らず一定であること、エネルギーに対して単調減少する分解能は $R > 1000@4 \text{ keV}$ を満足すれば良いことから、分光器は次の条件を満足すれば良い。

$$r'_G [\sin^{-1}(t_1 \sin \theta) - \sin^{-1}(t_2 \sin \theta)] = N_D x, \quad (1)$$

$$r'_G t_2 / [x \{1 - (t_2 \sin \theta)^2\}^{1/2}] > R, \quad (2)$$

$$r'_G = -M_G r_G, \quad (3)$$

$$M_G = 1 + t_1 t_2 / \cos^2 \theta, \quad (4)$$

ここで、回折次数 m 、格子定数 a 、波長 λ_i ($i = 1$ は 1 keV、 $i = 2$ は 4 keV)、 $t_i = m \lambda_i / a$ である。また、回折格子の長手方向の位置座標 w は光の進行方向を負とし、溝関数 $n(w) = N + n_{20} w + (3n_{30}/2)w^2 + n_{40} w^3$ を定義する。N は回折格子の中心 $w = 0$ における平均溝本数で、 $N = 1/a$ である。デフォーカス収差をゼロにする溝パラメータ n_{20} の条件は次式で与えられる。

$$n_{20} = (t_1 + t_2 - 2 \sin \theta) / (r'_G). \quad (5)$$

本研究では、M はトロイダル鏡とし、サジタル集光 1/1 の条件下で上述の要求を満足する r_G 、 r'_G 、 n_{20} の最適化条件を設定分解能 $R@4 \text{ keV}$ の関数として数値計算で求めた結果を図 2 に示す。図中の N1200 は平均溝本数 $N = 1200 \text{ 本/mm}$ を表し、他の表記もこれに倣う。エネルギー範囲 1~4 keV を一括検出でき、分解能 $R > 1000@4 \text{ keV}$ の条件を満足するには、 $N4800$ さえ $\theta > 89^\circ$ であることが分かる。回折効率や現状の不等間隔刻線溝の製作技術を考慮すると N は小さいほど良く、2400 本/mm 以下を選択するのが無難であろう。また、スループット (取り込み角) の観点からは θ は小さいほど良いが、回折効率と分解能が低下する。先行機との比較の観点から、例えば、 $N2400$ 、 $\theta = 88.53^\circ$ ならば、 $R = 940$ 、 $r_G = -787.5 \text{ mm}$ 、 $r'_G = 790.2 \text{ mm}$ となり、本分光器の設計上の分解能は先行機に比して 3.3 倍を期待できるが、その分だけ分光器長は大きくなる。なお、 r_M は任意に設定できるため r_M を小さくして、つまり、M の見込角を大きくしてスループットを稼ぐ設計も可能である。ただし、サジタル方向の収差が増大するため M は球面鏡を選択することになる。以下では、M はトロイダル鏡として、 $R = 950@4 \text{ keV}$ に相当する条件、 $N1200$ 、 $\theta = 89.04^\circ$ で設計した結果について報告する。

表 1 に Monk-Gillieson 型分光器の設計値を示す。この設計値に基づいて計算した Monk-Gillieson 型分光器の分解能を図 3 に示す。光源サイズは $3 \mu\text{m}$ 角、発散角は M の見込角相当として計算した光線追跡の結果は、収差が分解能に影響しないことを示しており、分解能はほぼ検出器の最小空間幅 (x) で決まることが分かる。

次に、非周期 Ni/C 多層膜について述べる。図 4 は、非周期 Ni/C 多層膜の膜構造の模式図である。等周期 Ni/C 多層膜 (周期長 D_1 、膜厚比 t_1 、膜数 N_1) と、積層順序を反転させた C/Ni 二層膜 (周期長 D_2 、膜厚比 t_2 、膜数 $N_2 = 2$) からなる。等周期多層膜の N_1 番目の C 層と二層膜の 1 番目の C 層は連続膜となり、ここで非周期性が形成される。前置鏡と回折格子のコーティングとして最適化した膜パラメータを表 2 に示す。前置鏡 M 用と回折格子 G 用はほぼ似た値で、二層膜の膜厚比だけが異なる。図 5 に、入射角一定 (89.04°) の条件下におけるテnder X 線に対する等周期及び非周期 Ni/C 多層膜回折格子 (pNiC 及び apNiC) の回折効率 (計算値) を示す。回折格子は溝深さ 4.6 nm、デューティ比 0.5 のラミナー型を想定した。apNiC は pNiC に比してピーク値が低減する一方、1 keV 及び 4 keV 近傍の回折効率が向上し、1~4 keV 領域の全範囲を波長掃引することなくカバーできることが分かる。このように、エネルギー範囲 1~4 keV の一括検出と分解能 $R > 1000@4 \text{ keV}$ を実現しうる光学設計が示された。以下では、前置鏡 M 用の非周期 Ni/C 多層膜を試作した結果について報告する。

等周期及び非周期 Ni/C 多層膜の成膜は、 25 mm 、厚さ 6 mm の平面ガラス基板上にイオンビームスパッタ法にて実施した。Cu-K α 線を用いた反射率測定によって多層膜試料がほぼ設計どおりに成膜できていることを確かめた。放射光を用いた多層膜試料の評価実験は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光実験施設 (Photon Factory) の軟 X 線ビームライン BL-11B を用いて実施した。BL-11B は、Si(111) 及び InSb(111) 結晶を用いた二結晶分光器でそれぞれ 2.05~5.0 keV 及び 1.73~3.7 keV の軟 X 線を供給できる。本研究では Si(111) を選択し、2.1~4 keV 領域を入射光として用いた。評価装置は自前の可搬型軟 X 線反射率計を用いた。図 6 に、等周期及び非周期 Ni/C 多層膜の反射率測定の結果を示す。非周期 Ni/C 多層膜は、等周期型において波長選択性が強く出る 3.7 keV 近傍の反射率を低減させる一方で、反射率が落ち込む 3 keV 近傍を高効率化して全エネルギー範囲の反射率を向上させている。これらの特徴は計算結果とも良く一致している。残念ながら、2 keV 以下のエネルギー領域の反射率は未計測だが、本結果は非周期多層膜が反射率の広帯域化に有効であることを顕著に示すものである。

本研究では、テnder X 線発光分光による薄膜デバイスのオペランド電子状態分析技術の実用化を目的に、非周期 Ni/C 多層膜光学素子を搭載した広帯域・高分解能 Monk-Gillieson 型分光器の光学設計と多層膜素子の試作・評価を実施した。残念ながら、最終目標の達成までには至らなかったものの、テnder X 線分光器の広帯域化と高分解能化を両立する手法を示すことができたことは今後のテnder X 線分光技術の進展に資すると言える。

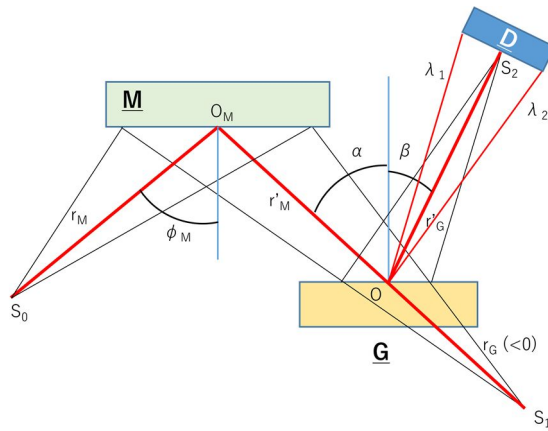


図 1 : Monk-Gillieson 型分光器の模式図

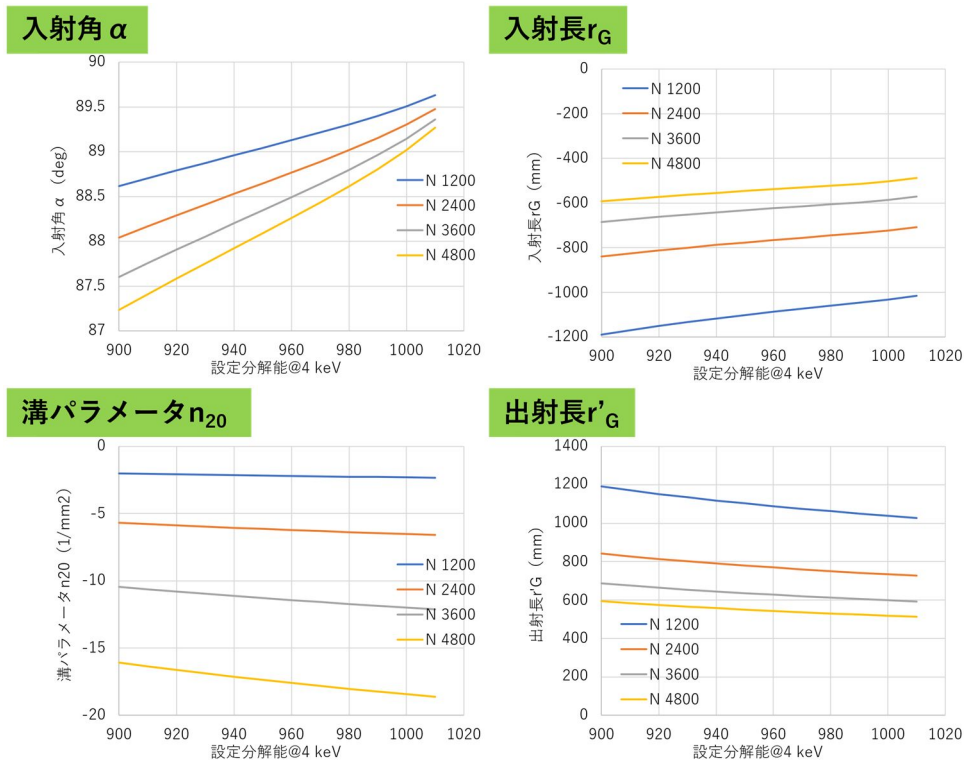


図 2 : 設定分解能 R@4 keV の関数として数値計算で求めた r_G 、 r'_G 、 n_{20} の結果

表 1 : Monk-Gillieson 型分光器の設計値

M	入射角	M	deg	88.80
	曲率半径 (タンジェンシャル)	R	mm	55238
	曲率半径 (サジタル)		mm	24.3
	入射長	r_M	mm	1158.0
	出射長	r'_M	mm	1155.6
	有効サイズ	L x W	mm x mm	46 x 8
G	入射角		deg	89.04
	入射長	r_G	mm	-1100.6
	出射長	r'_G	mm	1103.0
	M-G 間距離	$q = r'_M - r_G $	mm	55
	溝パラメータ	N	1/mm	1200
		n_{20}	1/mm ²	-2.174
		n_{30}	1/mm ³	1.967.E-03
n_{40}		1/mm ⁴	-7.115E-06	
有効サイズ	L x W	mm x mm	46 x 26	
D	ピクセルサイズ	x	mm	0.0135
	ピクセル数	N_D	-	2048

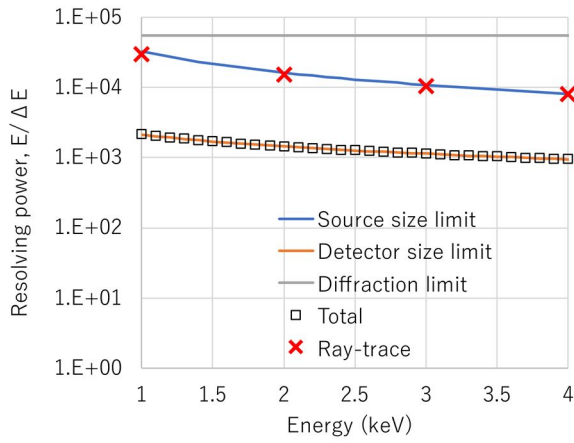


図 3：Monk-Gillieson 型分光器の分解能

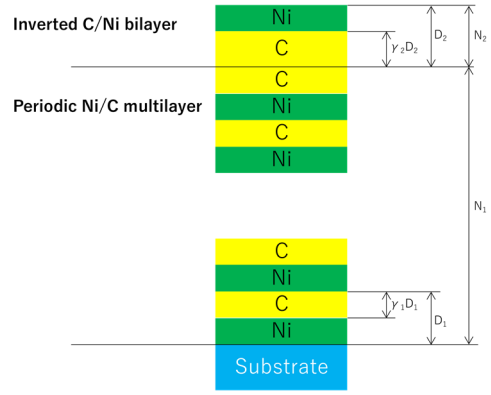


図 4：非周期 Ni/C 多層膜の膜構造の模式図

表 2：Monk-Gillieson 型分光器における前置鏡と回折格子のコーティングとして最適化した非周期 Ni/C 多層膜の膜パラメータ。

	項目	単位	記号	前置鏡 M	回折格子 G
等周期多層膜 (下地)	周期長 1	nm	D_1	9.2	9.2
	膜厚比 1	-	r_1	0.5	0.5
	膜数 1	-	N_1	80	80
二層膜	周期長 2	nm	D_2	9.2	9.2
	膜厚比 2	-	r_2	0.2	0.4
	膜数 2	-	N_2	2	2

試作では $N_1 = 40$ とした。

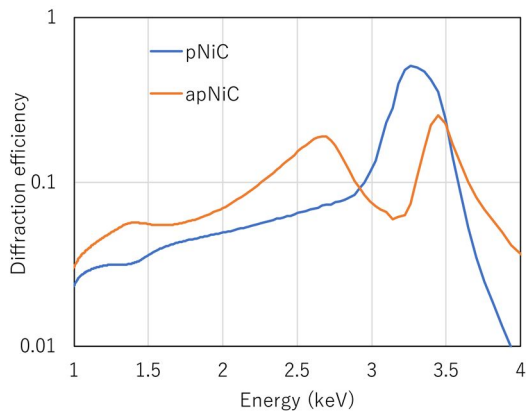


図 5：入射角一定 (89.04 度) の条件下におけるテングー X 線に対する等周期及び非周期 Ni/C 多層膜回折格子 (pNiC 及び apNiC) の回折効率 (計算値)

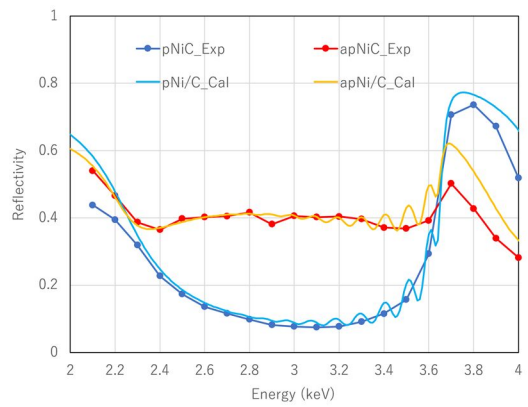


図 6：入射角一定 (88.8 度) の条件下におけるテングー X 線に対する等周期及び非周期 Ni/C 多層膜鏡 (pNiC 及び apNiC) の反射率 (実験値)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 今園孝志、林 信和、垣尾 翼、笹井浩行、長野哲也
2. 発表標題 テンドーX線回折格子分光器の高分解能化の検討（3）
3. 学会等名 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 羽多野忠、今園孝志、江島丈雄
2. 発表標題 1-5 keV軟X線高出力分光器のための多層膜回折格子の試作
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今園孝志、林 信和、垣尾 翼、笹井浩行、長野哲也
2. 発表標題 テンドーX線回折格子分光器の高分解能化の検討（2）
3. 学会等名 第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今園孝志、浮田龍一、林 信和、笹井浩行、長野哲也
2. 発表標題 Design of a high-resolution flat-field grating spectrometer for tender x-ray emission spectroscopy
3. 学会等名 The 15th Symposium of Japanese Research Community on X-ray Imaging Optics
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今園孝志、西原弘晃、浮田龍一、林 信和、笹井浩行、長野哲也
2. 発表標題 テンドーX線回折格子分光器の高分解能化の検討
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------