

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2022-18023

(P2022-18023A)

(43)公開日 令和4年1月26日(2022.1.26)

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

G 0 1 N 23/2202(2018.01)

G 0 1 N 23/2202

2 G 0 0 1

G 0 1 N 23/2251(2018.01)

G 0 1 N 23/2251

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全15頁)

(21)出願番号 特願2020-120958(P2020-120958)

(22)出願日 令和2年7月14日(2020.7.14)

(出願人による申告)平成30年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、未来社会創造事業「磁気冷凍材料および水素液化システムに関する研究開発」委託研究、産業技術力強化法第17条の適用を受ける特許出願

(71)出願人 301023238

国立研究開発法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目2番地1

(74)代理人 100082876

弁理士 平山 一幸

(74)代理人 100086807

弁理士 柿本 恭成

(74)代理人 100178906

弁理士 近藤 充和

(72)発明者 中村 明子

茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 矢ヶ部 太郎

茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内

最終頁に続く

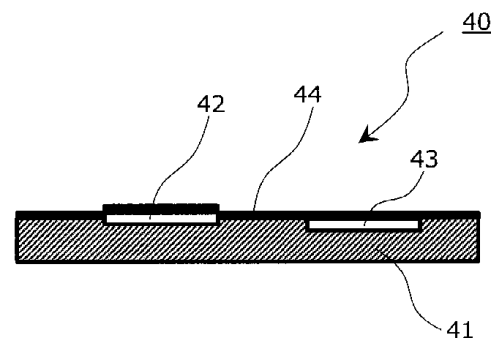
(54)【発明の名称】 水素透過検出のための試料及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】確実にチャージアップの発生を抑止することができるようにした水素透過検出のための試料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】板状の試料の背面から透過した水素原子あるいは当該試料の材料内部から湧出した水素原子を、走査型電子顕微鏡の走査電子により電子遷移誘起で励起させて水素イオンを脱離させ、該脱離した水素イオンのESD像を、走査型電子顕微鏡の電子線の走査に同期して取得する水素透過検出のための試料であって、表面領域に局所的に配設された絶縁領域42、43を備えた試料本体41と、試料本体の絶縁領域を含む表面全体に亘って配設された水素透過性を備えた導電性薄膜44と、を備える水素透過検出のための試料40を構成する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

板状の試料の背面から透過した水素原子あるいは当該試料の材料内部から湧出した水素原子を、走査型電子顕微鏡の走査電子により電子遷移誘起で励起させて水素イオンを脱離させ、該脱離した水素イオンの ESD 像を、前記走査型電子顕微鏡の電子線の走査に同期して取得する、水素透過検出のための試料であって、
表面領域に局所的に配設された絶縁領域を備えた試料本体と、
前記試料本体の絶縁領域を含む表面全体に亘って配設された水素透過性を備えた導電性薄膜と、
を備える、水素透過検出のための試料。

10

【請求項 2】

前記導電性薄膜が、パラジウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、チタン、銀又はこれらの合金の何れかから構成されている、請求項 1 に記載の水素透過検出のための試料。

【請求項 3】

前記導電性薄膜が、前記試料の表面との間で相互拡散を生じない材料から構成されている、請求項 1 又は 2 に記載の水素透過検出のための試料。

【請求項 4】

前記導電性薄膜が、均一の膜厚を有している、請求項 1 から 3 の何れかに記載の水素透過検出のための試料。

【請求項 5】

前記導電性薄膜が、走査型電子顕微鏡の空間分解能と同程度以下の膜厚を有している、請求項 1 から 4 の何れかに記載の水素透過検出のための試料。

20

【請求項 6】

前記試料表面上に、蒸着により前記導電性薄膜を形成する、請求項 1 から 5 の何れかに記載の水素透過検出のための試料の製造方法。

【請求項 7】

前記導電性薄膜が、真空蒸着法又は電子ビーム蒸着法により形成される、請求項 6 に記載の水素透過検出のための試料の製造方法。

【請求項 8】

前記導電性薄膜が、前記試料の表面を損傷しない程度にスパッタリング法により形成される、請求項 6 に記載の水素透過検出のための試料の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、板状の試料の背面から透過した水素原子あるいは当該試料の材料内部から湧出した水素原子を走査型電子顕微鏡の走査電子により励起させて水素イオンを電子遷移誘起脱離法によって脱離し、走査型電子顕微鏡の電子線の走査に同期して該脱離した水素イオンの ESD 像を取得する、水素透過検出のための試料及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

40

【0002】

従来、このような水素透過検出のためには、例えば特許文献 1 に開示されている水素透過拡散経路観測装置が使用される。水素透過拡散経路観測装置は、走査型電子顕微鏡と、分析室と、試料が装着される隔膜型真空容器と、隔膜型真空容器に接続されて試料の裏面側に水素を供給する水素配管等を備えている。試料は、分析室と隔膜型真空容器の水素を收容する中空部とを仕切る隔膜となる。試料の表面から湧出する水素が、走査型電子顕微鏡像 (Scanning Electron Microscope 像、以下、SEM 像という) を取得する電子線により励起されて水素イオンとなり、この水素イオンによる ESD (Electron Stimulated Desorption) 像が、SEM 像と共に取得される。

【0003】

50

ところで、このような水素透過拡散経路観測装置によれば、図10に示すように、試料117の表面に、局所的な酸化物等の絶縁領域117a及び117bが存在すると、当該絶縁領域117a, 117bが局所的にマイナスに帯電して、所謂チャージアップが発生する。このチャージアップの影響によって、当該絶縁領域117a, 117bのチャージアップ発生エリアにおいて、電子照射の際に電子が接近しにくくなるため、試料117の表面全体における電子照射密度が不均一になってしまう。従って、このような局所的な絶縁領域117a, 117bを有する試料117に関して水素透過検出を行なうためにESD像を取得した場合、図11に示すように、絶縁領域117a, 117bの領域に関してチャージアップによって電子の照射密度が低くなってしまふ。そのため、当該領域では水素量が少なく計測されてしまふ、即ちESD像では白く飛んでしまったり、黒くなって画像が見えなくなったり、あるいは像の歪みが発生することがある。

10

【0004】

これに対して、一般的な電子顕微鏡においては、チャージアップしやすい絶縁体やプラスチックの表面にプラスイオンを照射して中性化する手法や、絶縁体やプラスチック自体の測定を行なう場合には表面に薄いカーボンや金属の薄膜をコーティングしてチャージアップの発生を抑制する手法が知られている（非特許文献1及び2参照）。さらに、試料帯電除去装置（特許文献2参照）も知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

20

【特許文献1】特開2017-187457号公報

【特許文献2】特開2010-173525号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】渡邊俊哉、「走査電子顕微鏡の原理と応用（観察、分析）」、精密工学会誌, Vol.77, No.11, pp.1021-1026, 2011

【非特許文献2】日本電子株式会社ホームページ、https://www.jeol.co.jp/words/semterms/a-z_09.pdf

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0007】

しかしながら、二次電子の測定を行なう場合に、カーボンや金属の薄膜を試料表面にコーティングすることはチャージアップの発生を抑止するために有効ではあるが、水素イオンの測定を行なう場合には水素イオンの透過を妨げるおそれがあることから、このようなカーボンや金属の薄膜は、水素イオンの透過には必ずしも有効ではない。

【0008】

本発明は、以上の点に鑑み、確実にチャージアップの発生を抑止することができるようにした水素透過検出のための試料及びその製造方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

40

上記目的は、本発明の第一の構成によれば、板状の試料の背面から透過した水素原子あるいは当該試料の材料内部から湧出した水素原子を、走査型電子顕微鏡の走査電子により電子遷移誘起で励起させて水素イオンを脱離させ、脱離した水素イオンのESD像を、走査型電子顕微鏡の電子線の走査に同期して取得する水素透過検出のための試料であって、表面領域に局所的に配設された絶縁領域を備えた試料本体と、試料本体の絶縁領域を含む表面全体に亘って配設された水素透過性を有する導電性薄膜と、を備える水素透過検出のための試料により達成される。

【0010】

上記構成によれば、試料の表面に水素透過性を有する導電性薄膜が配設されているので、当該試料を水素透過検出のために走査型電子顕微鏡の走査電子により電子遷移誘起で励起

50

させる際、当該試料の絶縁領域に被覆された導電性薄膜によって、電子が蓄積しようとしても導電性薄膜に沿って移動する。よって、当該絶縁領域が帯電して所謂チャージアップが発生することがなく、上述した電子遷移誘起で励起された水素イオンがチャージアップの影響を受けることなく脱離する。

【0011】

本発明の水素透過検出のための試料は、好ましくは、導電性薄膜が、パラジウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、チタン、銀又はこれらの合金の何れかから構成されている。これらのパラジウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、チタン、銀又はこれらの合金は、何れも水素透過性を備えることが知られており、所謂水素フィルタとしても使用されているので、本発明における水素透過性を備えた導電性薄膜として使用することができる。

10

なお、上記試料によって検出される水素原子は、該導電性薄膜に至るまでの透過経路の履歴を情報として記憶していることから、導電性薄膜がこれらの材料から構成されることにより、水素原子が導電性薄膜を透過する際に、これらの履歴情報が消されることはなく、チャージアップの影響のみを排除することが可能である。

【0012】

本発明による水素透過検出のための試料は、好ましくは、導電性薄膜が試料の表面との間で相互拡散を生じない材料から構成されている。試料の表面に特定の導電性薄膜を配設することにより、導電性薄膜と試料の表面との間に相互拡散を生じないので、水素透過検出を行なうべき試料の表面が変化してしまうことがなく、正確な水素透過検出を行なうことができる。

20

【0013】

本発明による水素透過検出のための試料は、好ましくは、導電性薄膜が均一の膜厚を有している。試料の表面全体に均一な膜厚の導電性薄膜を配設することにより、試料の電子遷移誘起による水素透過検出を、試料の表面全体に亘って均一に且つ正確に行なうことができる。

【0014】

前記導電性薄膜が、走査型電子顕微鏡の空間分解能と同程度以下の膜厚を有していることにより、導電性薄膜内での水素原子の水平方向の移動が空間分解能以下に抑制される。従って、導電性薄膜の存在による空間分解能への影響が抑制されるので、電子遷移誘起で励起され脱離する水素イオンの位置を、走査型電子顕微鏡の空間分解能と同程度の精度で計測することができる。

30

【0015】

本発明の第二の構成によれば、試料表面上に蒸着により導電性薄膜を形成する、前述した水素透過検出のための試料の製造方法により達成される。

好ましくは、導電性薄膜は、真空蒸着法又は電子ビーム蒸着法により形成される。あるいは、導電性薄膜は、前記試料の表面を損傷しない程度にスパッタリング法により形成されてもよい。

【0016】

これらの構成によれば、導電性薄膜が、試料の表面に対して蒸着、特に真空蒸着法又は電子ビーム蒸着法、あるいはスパッタリング法により、正確な膜厚で均一に形成される。スパッタリング法の場合には、試料の表面を損傷しない程度のスパッタリングにより導電性薄膜を形成することによって、試料の表面が変化してしまうようなことがなく、正確な水素透過検出を行なうことができる。

40

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、確実にチャージアップの発生を抑止することができるようにした水素透過検出のための試料及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明による水素透過検出のための試料の一実施形態の構成を示す拡大断面図で

50

ある。

【図 2】本発明の実施形態における水素ガス透過拡散経路観測装置の構成を模式的に示す図である。

【図 3】分析室内の水素イオン検出部の構造と試料ホルダーの装着構造等を示す部分拡大図である。

【図 4】図 1 の試料を水素透過検出するための装置の制御部の構成を示すブロック図である。

【図 5】図 1 の試料を水素透過検出するための装置の電子衝撃脱離全体制御部の構成を示すブロック図である。

【図 6】電子線の走査と E S D 像の二次元計測との関係を示す模式図である。

【図 7】電子線の走査により二次元の E S D 像を計測するフロー図である。

【図 8】水素透過検出により得た図 1 の試料の E S D 像の一例を示す図である。

【図 9】図 1 の試料をさらに拡大した断面図であり、導電性薄膜の膜厚と水素の縦方向及び横方向の移動との関係を説明する図である。

【図 10】従来の装置で使用される試料の構成を示す拡大断面図である。

【図 11】図 10 の試料の水素透過検出により得られた E S D 像の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、図面に示した実施形態に基づいて本発明を詳細に説明する。

図 1 は、本発明による水素透過検出のための試料 40（以下、試料という）の一実施形態の構成を示している。図 1 に示すように、試料 40 は、試料本体 41 と、試料本体 41 の表面領域に局所的に配設された酸化物等による絶縁領域、例えば絶縁領域 42 及び 43 と、試料 40 の絶縁領域 42 及び 43 を含む表面全体に亘って配設された水素透過性を備えた導電性薄膜 44 と、を備えている。

試料本体 41 は、表面領域に局所的に配設された絶縁領域 42（43）を備えているが、絶縁領域の数は一つでもよく、数量に制限はない。また、異なる絶縁領域 42 及び 43 の厚さは同じでも異なってもよい。導電性薄膜 44 は、試料本体 41 の表面領域に局所的に配設された酸化物によるチャージアップを防止するために設けた層である。

試料本体 41 は、例えば鉄鋼、ステンレス鋼、S i 基板等の材料から構成されており、板状の偏平な形状を有している。試料本体 41 の厚さは、例えば 100 μm ~ 1000 μm 程度であり、多結晶又は単結晶でもよい。試料本体 41 の寸法は任意であるが、直径が例えば 5 mm ~ 20 mm 程度としてもよい。試料本体 41 が多結晶の場合には、結晶粒が点欠陥よりも大きい粒径、例えば 300 μm ~ 1000 μm 程度でもよい。逆に、試料本体 41 は、極端に小さく均一な寸法の微結晶で水素透過のない緻密な多結晶でもよい。

【0020】

絶縁領域 42 及び 43 は、どのような絶縁材料から構成されてもよく、例えば試料本体 41 の表面に形成された酸化膜や窒化膜等の絶縁膜であってもよく、特に製造方法には依存しない。絶縁領域 42 及び 43 は、試料本体 41 に形成した絶縁膜でもよい。

試料 40 は、図 9 に示した試料 117 とほぼ同様の構成であるが、後述するように導電性薄膜 44 の構成が異なっている。

【0021】

導電性薄膜 44 は水素透過性を有する導電性材料、好ましくは試料 40 の表面との間で相互拡散を生じない材料から構成される。相互拡散を生じないことによって、導電性薄膜 44 を配設しても、試料 40 の表面状態に影響を与えて変化させてしまうことがない。

【0022】

試料 40 は、表面側の一部に絶縁領域 42，43 を含み、当該試料 40 の表面上に水素透過性を備えた導電性薄膜 44 が配設されている。水素透過性を備えた導電性材料としては、金属材料、例えばパラジウム，バナジウム，ニオブ，タンタル，チタン，銀や、これらの合金が好適である。さらに、金属材料は、上記材料以外にはジルコニウム等や上記の材料にジルコニウム等を加えたこれらの材料の合金を使用してもよい。これらの材料は高い

10

20

30

40

50

水素透過性を備えており、従来から、所謂水素フィルタとして実用化されており、水素透過検出の際に水素イオンの透過を妨げるようなことはない。

【0023】

ここで、導電性薄膜44は、本発明による水素透過検出のための試料の製造方法の実施形態によって、試料40の表面に対して化学堆積法（CVD法）や物理堆積法（PVD法）により成膜することができ、蒸着法、例えば真空蒸着法，電子ビーム蒸着法，スパッタリング法等の蒸着方法によって、試料40の表面に対するコーティング膜として形成される。なお、スパッタリング法の場合には、スパッタリングにより試料40の表面に衝突する粒子等によって、試料40の表面を損傷しない程度に導電性薄膜44の形成が行なわれる。これにより、試料40の表面状態が変化してしまわない。

10

【0024】

さらに、導電性薄膜44は全体として均一の膜厚を有していると共に、その膜厚は例えば水素透過検出のために使用する走査型電子顕微鏡の空間分解能と同程度以下とする。例えば電子顕微鏡の空間分解能が50nm以下、より好ましくは10nm～20nm程度に選定されるとき、導電性薄膜44は、例えば数nmから20nm程度、好ましくは、2nmから10nmの膜厚を備えるように形成される。導電性薄膜44の膜厚を薄くする必要があるのは、実際の酸化膜42，43のサイズや位置と、酸化膜42，43を透過し導電性薄膜44を経由して表面に湧き出し、電子照射によってイオンとして脱離する水素の脱離位置がずれないようにするためである。逆に、導電性薄膜44の厚さが厚いと導電性薄膜44の中を水素が拡散し、縦の透過方向だけでなく横方向にも移動し、横方向の移動は面分解能を落とすことになるので、この横方向の移動を小さくするために、導電性薄膜の厚さも薄くする必要がある。導電性薄膜44の膜厚に関して、膜厚が厚すぎるとさらに水素透過性が低下してしまうと共に、導電性薄膜44内で水素イオンが水平方向に移動して分解能が低下してしまう。これに対して膜厚が薄すぎると、均一な膜厚の形成が困難であるので、上記の寸法とするのが好ましい。

20

【0025】

本発明の水素透過検出のための試料40は以上のように構成されており、この試料40の水素透過検出を行なう場合について説明する。

図2は本発明の実施形態における水素ガス透過拡散経路観測装置10の構成を模式的に示す図であり、図3は分析室11内の水素イオン検出部20の構造と試料ホルダー12の装着構造等を示す部分拡大図である。図2に示すように、水素ガス透過拡散経路観測装置10は、走査型電子顕微鏡15を備え、この走査型電子顕微鏡15の分析室11内では、試料ホルダー12に上部に配設された試料40に電子線を照射する電子源16を備えている。さらに、分析室11には、分析室11で試料40に照射された電子線16aにより生じる二次電子を検出する二次電子検出器51と、電子源16から照射された電子線16aにより生じる水素イオンを検出する水素イオン検出部20と、試料40の裏面側に接続される水素配管14に水素を供給するガス供給部19と、制御部50と、を備えている。

30

【0026】

試料40は、分析室11内で図示しない試料加熱部により加熱されてもよい。また、試料40は、試料ホルダー12の図示しない試料搭載部に固定、又は、溶接等により接着される。図3に示すように、試料40は、試料ホルダー12と共に走査型電子顕微鏡15の分析室11内に配置される。これにより、試料ホルダー12の中空部12aと分析室11との間が試料40により仕切られるので、試料40が分析室11と中空部12aとを仕切る隔膜となる。

40

【0027】

水素イオン検出部20は、試料40の表面から生じる水素イオンを収集する収集機構21と、水素イオン以外を除去するイオンエネルギー分解部22と、イオンエネルギー分解部22を通過した水素イオンを検出するイオン検出部23と、から成る。

【0028】

試料ホルダー12には、水素ガス供給部19から供給され試料ホルダー12の中空部12

50

aの内部に存在する水素が、試料40の裏面側に接触していて、試料40の裏面側から内部に導入される。この水素は試料40の内部を拡散して、試料40の表側の表面に到達して試料40の表面から放出される。つまり、水素や重水素は試料40の裏面側から表面に透過する。この試料40の表面に到達した水素に電子線16aを照射することで、電子励起脱離(ESD)により試料40から水素イオンが脱離し、この水素イオンが収集機構21で集束されることにより水素イオン検出部20で検出される。

【0029】

水素イオン検出部20では、ESD法により試料40の表面で発生する水素イオンを検出する。電子線16aの走査により検出した水素イオンによる二次元の像を、ESD像又はESDマップとも呼ぶ。

【0030】

試料40の表面側の近傍には、脱離イオンを効率よく収集するための収集機構21が配設されている。図示の収集機構21は例えば金属線のメッシュからなり、グリッド構造のレンズである。収集機構21で収集した目的ガスのイオン、例えば水素イオンは水素イオン検出部20に入射する。イオンエネルギー分解部22では、例えば水素イオンを選別してイオン検出器23に入射させる。

【0031】

イオンエネルギー分解部22は、イオン検出器23が試料40に直接対向しないように蓋形状を有する金属電極からなる。イオンエネルギー分解部22は、円筒形や円錐を含む形状の電極を用いることができる。イオンエネルギー分解部22は、円筒形の電極に適当な正電圧を印加し、電場により目的ガスのイオン、例えば水素イオンだけをイオン検出器23に導き、試料40に電子線16aが照射されて発生する光と電子を除去することができる。イオン検出器23は、例えばセラトロンや二次電子増倍管を用いることができる。

【0032】

制御部50は、電子源16から照射する電子線16aの走査により試料40から発生する二次電子によるSEM像を取得し、且つ試料40の内部や表面の点欠陥部分より湧出する水素原子を、電子線の電子衝撃脱離(ESD)により水素イオン化して、水素イオンのESD像を電子線の走査に同期して取得する。

ここで、ESDは、材料から湧出して表面に滞在している水素原子に照射された電子が当たったとき、水素原子の中の電子が励起状態となり、あるいは剥ぎ取られて、水素原子がイオン化することにより表面に結合した状態から反結合状態になって脱離する現象で、ESD像はこの脱離した水素イオンを撮像して得られる。そして、制御部50により試料40のSEM像とESD像とを同期させることによって、検出した水素イオンの位置情報を得て、試料40の点欠陥の位置を検出することができる。

【0033】

次に、水素ガス透過拡散経路観測装置10における制御部50の構成及び動作について、より詳細に説明する。

図4は制御部50のブロック図であり、図5は電子衝撃脱離全体制御部52の構成を示すブロック図であり、図6は電子源16の走査と、ESD像の二次元計測との関係を示す模式図である。図4に示すように、制御部50は、走査型電子顕微鏡15を制御する電子顕微鏡全体制御部51と、ESD像の取得をする電子衝撃脱離全体制御部52と、を含んで構成されている。制御部50は、電子顕微鏡全体制御部51の他には、試料40の走査型電子顕微鏡像(SEM像)取得するための二次電子検出部53と、電子光学系制御部54と、SEM用の画像演算部55と、高電圧安定化電源56と、入力装置57と、ディスプレイ58と、記憶装置59等から構成されている。電子顕微鏡全体制御部51は、二次電子検出部53と電子光学系制御部54とSEM用の画像演算部55と高電圧安定化電源56と記憶装置59とを制御するように構成されている。走査型電子顕微鏡15の分析室11内に配設される二次電子検出器18の出力は、二次電子検出部53に入力される。

【0034】

次に、電子衝撃脱離全体制御部52について説明する。

10

20

30

40

50

図 5 に示すように、E S D 像の取得を制御する電子衝撃脱離全体制御部 5 2 は、二次元のマルチチャンネルスケーラー 6 0 と、パルス係数部 6 1 と、同期制御部 6 2 と、測定信号の二次元平面への並べ替え部 6 3 と、マイクロプロセッサ 7 2 等から構成されている。分析室 1 1 内に配設される水素イオン検出部 2 0 の出力は、電子衝撃脱離イオン検出部 6 7 を介してその出力 6 7 a がパルス計数部 6 1 に入力される。電子衝撃脱離全体制御部 5 2 には電子光学系制御部 5 4 から走査信号が入力され、S E M 像と同期して制御される。さらに、電子衝撃脱離全体制御部 5 2 には、ディスプレイ 6 5 と記憶装置 6 6 が接続されている。

【0035】

マイクロプロセッサ 7 2 は、マイクロコントローラ等のマイコン，パーソナルコンピュータ，現場でプログラム可能なゲートアレイである F P G A (Field-Programmable Gate Array) でもよい。

10

【0036】

図 4 に示したように電子光学系制御部 5 4 から電子衝撃脱離全体制御部 5 2 に出力された走査信号は、図 5 に示す電子衝撃脱離全体制御部 5 2 の同期制御部 6 2 を介して垂直走査信号 6 2 a として、電子源 1 6 の第一の偏向コイル 1 6 b に出力される。また、水平走査信号 6 2 b は同期制御部 6 2 から電子源 1 6 の第二の偏向コイル 1 6 c に出力される。さらに、同期制御部 6 2 から走査位置に関する情報 6 2 c がマイクロプロセッサ 7 2 に出力される。

【0037】

20

パルス計数部 6 1 から出力される水素イオンのカウント数信号 6 1 a は、各走査位置の水素イオンのカウント数信号としてマイクロプロセッサ 7 2 に出力される。

【0038】

マイクロプロセッサ 7 2 で生成された E S D 像は、入出力インターフェース (I/O) 7 2 a を介してディスプレイ 6 5 に出力され、且つ入出力インターフェース (I/O) 7 2 b を介して記憶装置 6 6 に出力される。

【0039】

次に、電子衝撃脱離全体制御部 5 2 の動作について説明する。

図 6 に示すように、電子源 1 6 から発生した電子線 1 6 a は、第一の偏向コイル 1 6 b と第二の偏向コイル 1 6 c を通過することにより、水平方向と垂直方向に走査されて試料 4 0 に二次元に照射される。

30

【0040】

図 6 に示す同期制御部 6 2 において発生されるデジタル信号である垂直走査信号 6 2 a のクロック信号は、デジタルアナログ変換器 (D A C) 6 2 d により鋸波に変換されて、電子源 1 6 の第一の偏向コイル 1 6 b に印加される。同様に、デジタル信号である水平走査信号 6 2 b のクロック信号は、デジタルアナログ変換器 (D A C) 6 2 e により鋸波に変換されて、電子源 1 6 の第二の偏向コイル 1 6 c に印加される。

【0041】

1 パルスの撮影タイミング信号 (Shoot timing、以下 S T 信号という) によって、垂直走査信号 (Vertical clock) が、合計 2 0 4 8 パルス発生するように制御が開始される。1 パルスの垂直走査信号のパルス幅の期間に、水平方向の画素信号 (Horizontal clock) が合計 2 0 4 8 パルス出力される。これにより、2 0 4 8 行×2 0 4 8 列 (= 4 1 9 4 3 0 4) の約 4 1 9 万画素の二次元走査を生成する。つまり、パルス計数部 6 1 でカウントされる信号は、S T 信号，垂直走査用のクロック信号，水平走査用のクロック信号からなる複数のカウンターを同期させることで、各走査位置におけるイオン検出器 2 3 からの水素イオンのカウント数とすることができる。

40

【0042】

続いて、E S D 像の取得方法について説明する。

図 7 は走査による二次元の E S D 像を計測するフロー図である。図 7 に示すように、二次元の E S D 像の取得は、以下のステップで行なうことができる。

50

ステップ 1 : 試料 40 の表面から脱離した水素イオンが、イオン検出器 23 で検出される。

ステップ 2 : イオン検出器 23 で検出した水素イオンの定量計測を、パルス計数部 61 で行なう。

ステップ 3 : 図 6 に示した垂直走査用のクロック信号及び水平走査用のクロック信号を生成する同期制御部 62 により、試料 40 の二次元の各測定点の水素イオンのカウントを行なう。

ステップ 4 : ステップ 3 で測定した試料 40 の二次元の各測定点の水素イオンのカウント数を記憶装置 66 のメモリーに保存する。

ステップ 5 : 垂直走査用のクロック信号及び水平走査用のクロック信号を元に記憶装置 66 のメモリーに保存されたイオン信号を二次元画像 (ESD 像) として並べ替える。

ステップ 6 : ステップ 5 で取得した ESD 像をディスプレイ 65 に表示し、画像及び数値データとして記憶装置 66 に保存する。

これにより、SEM 像と同じ領域の ESD 像が取得される。

【0043】

上記ステップ 1 ~ 6 の ESD 像の取得は、計測機器制御に特化したプログラム製作環境で作製したソフトウェアで実行することができる。このようなソフトウェアとしては、National Instruments 社製の LabVIEW (登録商標) (<http://www.ni.com/labview/ja/>) を用いることができる。上記ステップ 1 ~ 6 の ESD 像は、マイクロプロセッサ 72 において、LabVIEW で作製したプログラムで実行される二次元のマルチチャンネルスケーラー 60 により取得できる。

【0044】

水素ガス透過拡散経路観測装置 10 においては、SEM 像は従来と同様にして得ることができる。二次電子検出器 18 からの信号は、制御部 50 の二次電子検出部 53 で検知され、電子顕微鏡全体制御部 51 によりディスプレイ 58 に表示される。

【0045】

このようにして、水素ガス透過拡散経路観測装置 10 によれば、試料 40 に関して二次電子による SEM 像と上記ステップ 6 で取得した ESD 像を比較することにより、例えば金属から成る試料 40 の組織の局所構造と水素透過との関連を調べることが可能となる。例えば、局所構造としては、金属の結晶粒サイズやその結晶構造と水素透過、つまり水素放出能とを比較することができる。

【0046】

ここで、水素放出位置の空間分解能は、本質的には走査型電子顕微鏡 15 の倍率に依存するため、走査型電子顕微鏡 15 の倍率と同等まで向上できるので、50 nm 以下、例えば 2 ~ 10 nm、つまり 10 nm 以下の分解能が得られる。走査型電子顕微鏡 15 の倍率の限界は、走査型電子顕微鏡 15 とその周囲の振動除去と電子ビーム径により決まる。

なお、試料 40 の表面に配設される導電性薄膜 44 の膜厚が走査型電子顕微鏡 15 の空間分解能と同程度の膜厚であることから、導電性薄膜 44 の存在によって、水素放出位置の空間分解能が低下するようなことはない。これにより、記憶装置 59 に保存された試料 40 の SEM 像と記憶装置 66 に保存された試料 40 の ESD 像を同じ位置分解能で比較することにより、SEM 像から試料表面側の点欠陥と ESD 像から水素イオンの放出位置に関する構造情報を取得することができる。さらに、ESD 像から取得した水素イオンの放出位置に関する構造情報と SEM 像で取得した点欠陥により、試料 40 の点欠陥の位置を特定することができる。

【0047】

さらに、水素イオンの検出を走査型電子顕微鏡 15 の二次電子検出の限界と一致させるためには、電子と水素イオンの飛行時間の差が問題となるが、測定中の電子走査の時間を遅くすること、又はイオン検出器 23 と試料 40 の距離を短くすることで対応することができる。

【0048】

10

20

30

40

50

このようにして、本発明の試料 4 0 を用いて水素透過検出を行なう場合、導電性薄膜 4 4 の存在によって絶縁領域 4 2 , 4 3 の領域にてチャージアップが発生しないので、絶縁領域 4 2 , 4 3 の領域で電子密度が低下するようなことはなく、取得される E S D 像は、図 8 に示すように絶縁領域 4 2 , 4 3 の領域においても、水素量が確実に計測され得ることになる。

【 0 0 4 9 】

なお、導電性薄膜 4 4 は、水素透過検出の空間分解能に対する影響をできるだけ抑制するために、その膜厚を十分に薄くすることが望ましい。その際、図 9 に示すように、導電性薄膜 4 4 内での水素の横方向（表面に沿った方向）の移動は空間分解能より低いことが望ましいことから、導電性薄膜 4 4 の膜厚を水素透過検出のために必要な空間分解能以下とすることが望ましい。図 9 においては、試料 4 0 の中を透過する水素 4 6 を白丸印で示している。

10

【 0 0 5 0 】

本発明の水素透過検出のための試料 4 0 によれば、確実にチャージアップの発生を抑止することができる。これにより、その表面に酸化膜等が形成された試料本体 4 1 の表面を導電性薄膜 4 4 で被覆することで、試料本体 4 1 及び絶縁領域 4 2 , 4 3 から試料 4 0 の表面に湧出した水素の透過をチャージアップの発生を抑止して測定することができる。

【 0 0 5 1 】

本発明はその趣旨を逸脱しない範囲において様々な形態で実施することができる。例えば、上述した実施形態においては、試料 4 0 は鉄鋼，ステンレス鋼，S i 基板等の材料から構成されているが、これに限らず、絶縁材料から構成されていてもよいことは明らかである。

20

【 符号の説明 】

【 0 0 5 2 】

- 1 0 水素ガス透過拡散経路観測装置
- 1 1 分析室
- 1 2 試料ホルダー
- 1 2 a 中空部
- 1 4 水素配管
- 1 5 走査型電子顕微鏡
- 1 6 電子源
- 1 8 二次電子検出部
- 1 9 ガス供給部
- 2 0 水素イオン検出部
- 2 1 収集機構
- 2 2 イオンエネルギー分解部
- 2 3 イオン検出器
- 4 0 水素透過検出のための試料
- 4 1 試料本体
- 4 2 , 4 3 絶縁領域
- 4 4 水素透過性を備えた導電性薄膜
- 4 6 水素
- 5 0 制御部
- 5 1 電子顕微鏡全体制御部
- 5 2 電子衝撃脱離全体制御部
- 5 3 二次電子検出部
- 5 4 電子光学系制御部
- 5 5 S E M 用の画像演算部
- 5 6 高電圧安定化電源
- 5 7 入力装置

30

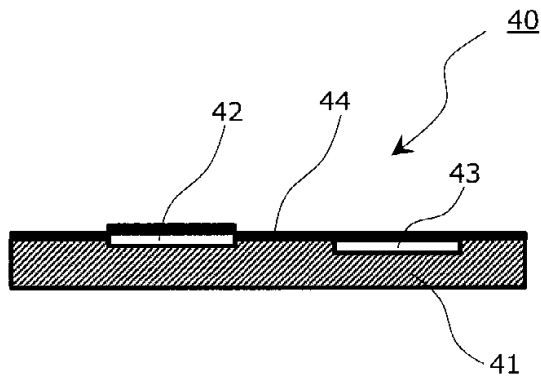
40

50

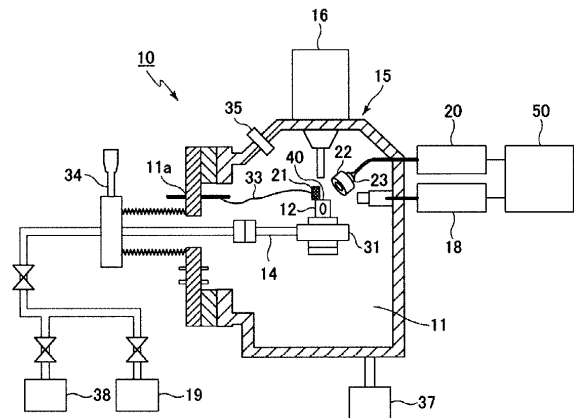
- 5 8 ディスプレイ
- 5 9 記憶装置
- 6 0 二次元のマルチチャンネルスケーラー
- 6 1 パルス計数部
- 6 1 a 水素イオンのカウント数信号
- 6 2 同期制御部
- 6 2 a 垂直走査信号
- 6 2 b 水平走査信号
- 6 2 c 走査位置に関する情報
- 6 2 d , 6 2 e デジタルアナログ変換器
- 6 3 測定信号の二次元平面への並べ替え部
- 6 4 E S D用の画像演算部
- 6 5 ディスプレイ
- 6 6 記憶装置
- 6 7 電子衝撃脱離イオン検出部
- 7 2 マイクロプロセッサ
- 7 2 a , 7 2 b 入出力インターフェース

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

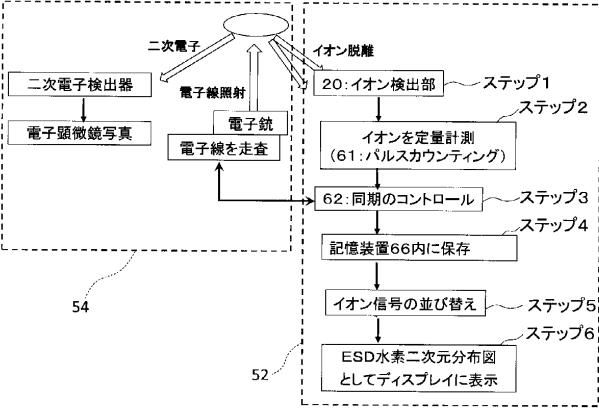
20

30

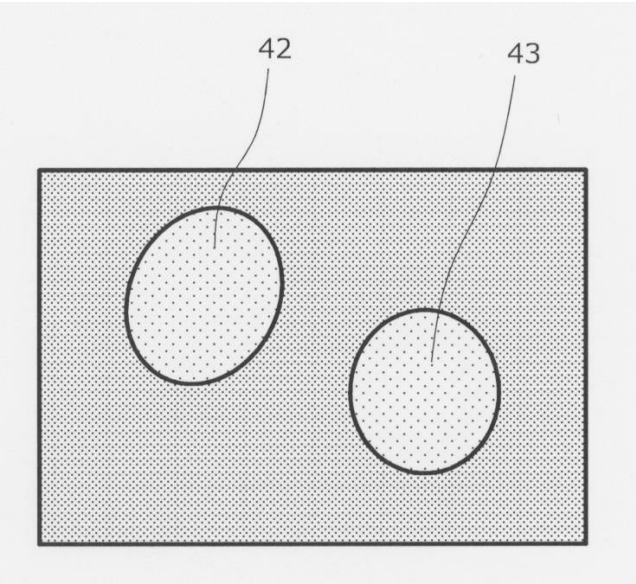
40

50

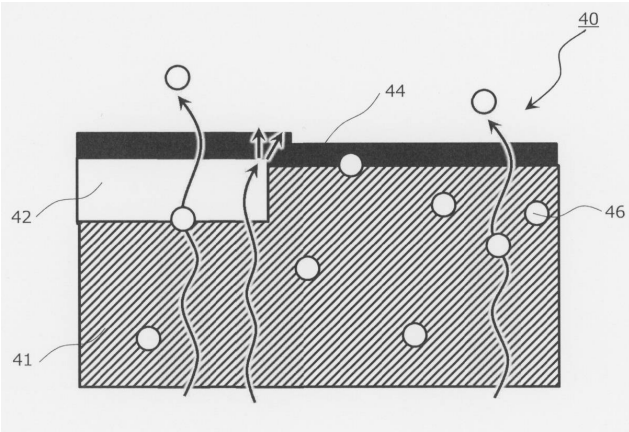
【図 7】



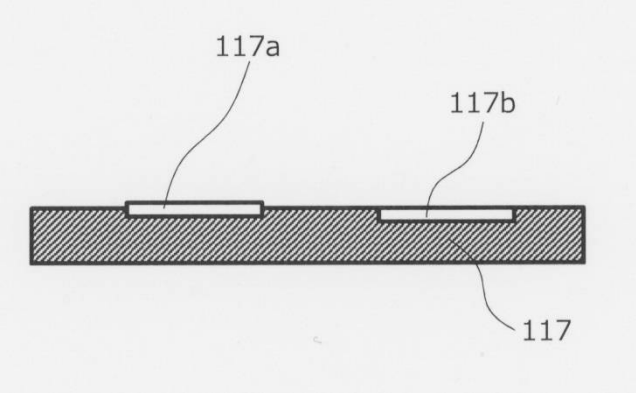
【図 8】



【図 9】



【図 10】



10

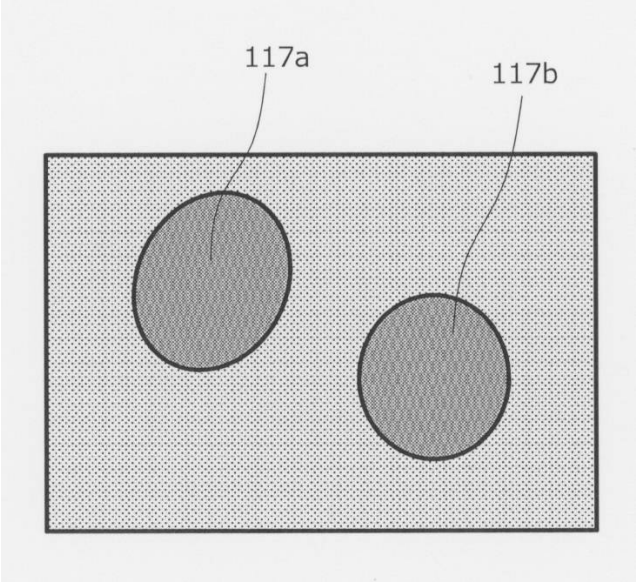
20

30

40

50

【図 11】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 宮内 直弥

茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内

Fターム(参考) 2G001 AA03 BA06 BA07 CA03 CA05 CA10 HA13 MA05 NA01 RA08