

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-167584

(P2013-167584A)

(43) 公開日 平成25年8月29日(2013.8.29)

(51) Int.Cl.
G01N 23/223 (2006.01)

F1
G01N 23/223

テーマコード(参考)
2G001

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2012-32066 (P2012-32066)
(22) 出願日 平成24年2月16日 (2012.2.16)

(71) 出願人 504136568
国立大学法人広島大学
広島県東広島市鏡山1丁目3番2号
(71) 出願人 000003137
マツダ株式会社
広島県安芸郡府中町新地3番1号
(74) 代理人 110001427
特許業務法人前田特許事務所
(72) 発明者 早川 慎二郎
広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 国立
大学法人広島大学大学院工学研究院内
(72) 発明者 住田 弘祐
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内
Fターム(参考) 2G001 AA01 BA04 BA08 BA09 CA01
GA01 KA01 MA04 MA05 PA07

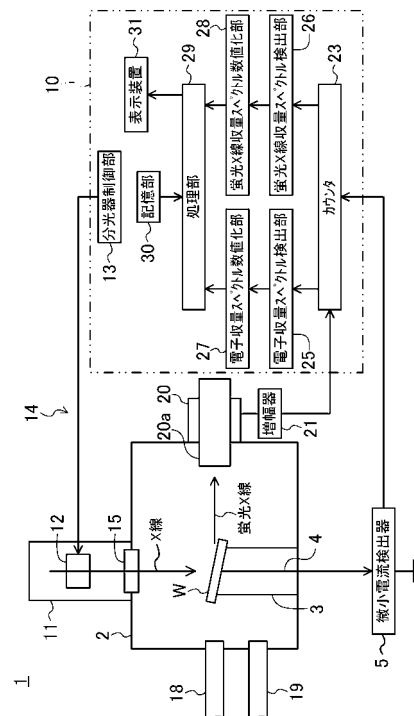
(54) 【発明の名称】 薄膜試料の比表面積測定方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 基材上で薄膜になった状態の該薄膜が含有する特定元素の単位質量当たりの表面積を測定する。

【解決手段】 特定元素の吸収端前後のX線を基材上の薄膜に照射することによって、X線照射領域の上記特定元素の表面積Sに比例する電子収量I_cと、X線照射領域内の上記特定元素の量Mに比例する蛍光X線収量I_fとを求め、この電子収量I_cと蛍光X線収量I_fとに基づいて、上記薄膜の上記特定元素に係る比表面積SAを算出する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材上に特定元素を含有する薄膜が設けられている薄膜試料の当該薄膜における特定元素の単位質量当たりの表面積である比表面積を測定する薄膜試料の比表面積測定方法であって、

上記特定元素の吸収端前後のエネルギーの X 線を上記薄膜に照射する X 線照射ステップと、

上記 X 線が照射された試料から放出された電子及び蛍光 X 線をそれぞれ検出する検出ステップと、

上記電子の放出量に基いて X 線照射領域の上記特定元素の表面積 S に比例する電子収量 I_c を得る電子収量検出ステップと、

上記蛍光 X 線の放出量に基いて X 線照射領域内の上記特定元素の量 M に比例する蛍光 X 線収量 I_f を得る蛍光 X 線収量検出ステップと、

上記電子収量 I_c と上記蛍光 X 線収量 I_f とに基いて、上記薄膜における上記特定元素に係る比表面積 SA を算出する処理ステップとを備えていることを特徴とする薄膜試料の比表面積測定方法。

【請求項 2】

基材上に特定元素を含有する薄膜が設けられている薄膜試料の当該薄膜における特定元素の単位質量当たりの表面積である比表面積を測定する薄膜試料の比表面積測定装置であって、

上記特定元素の吸収端前後のエネルギーの X 線を上記薄膜に照射する X 線照射部と、

上記 X 線照射部による X 線が照射された試料から放出された電子を検出する電子検出部と、

上記 X 線照射部による X 線が照射された試料から放出された蛍光 X 線を検出する蛍光 X 線検出部と、

上記電子検出部で検出された電子放出量に基いて、X 線照射領域の上記特定元素の表面積 S に比例する電子収量 I_c を得る電子収量検出部と、

上記蛍光 X 線検出部で検出された蛍光 X 線放出量に基いて、X 線照射領域内の上記特定元素の量 M に比例する蛍光 X 線収量 I_f を得る蛍光 X 線収量検出部と、

上記電子収量検出部で検出された電子収量 I_c と、上記蛍光 X 線収量検出部で検出された蛍光 X 線収量 I_f とに基いて、上記薄膜における上記特定元素に係る比表面積 SA を算出する処理部とを備えていることを特徴とする薄膜試料の比表面積測定装置。

【請求項 3】

請求項 2 において、

上記電子収量検出部は、上記電子検出部で検出された電子放出量に基いて X 線の吸収係数に関する X 線吸収スペクトルを得る電子収量スペクトル検出部と、該電子収量スペクトル検出部で検出した X 線吸収スペクトルを数値化して、式 (1) で表される X 線照射領域の上記特定元素の表面積 S に比例する電子収量 I_c を得る電子収量スペクトル数値化部とを備え、

$$I_c = \quad \times S \quad \dots (1)$$

(\quad は上記電子の検出に関する装置定数である。)

上記蛍光 X 線収量検出部は、上記蛍光 X 線検出部で検出された蛍光 X 線放出量に基いて X 線の吸収係数に関する X 線吸収スペクトルを得る蛍光 X 線収量スペクトル検出部と、該蛍光 X 線収量スペクトル検出部で検出した X 線吸収スペクトルを数値化して、式 (2) で表される X 線照射領域内の特定元素量 M に比例する蛍光 X 線収量 I_f を得る蛍光 X 線収量スペクトル数値化部とを備え、

$$I_f = \quad \cdot M \quad \dots (2)$$

(\quad は上記蛍光 X 線の検出に関する装置定数である。)

上記処理部は、上記電子の検出に関する装置定数 \quad に対する上記蛍光 X 線の検出に関する装置定数 \quad の比を装置定数比 \quad / \quad として記憶する記憶部を有し、上記電子収量スペク

10

20

30

40

50

トル数値化部で数値化された電子収量 I_c と、上記蛍光 X 線収量スペクトル数値化部で数値化された蛍光 X 線収量 I_f と、上記記憶部の装置定数比 α / β とに基いて、式 (3) による演算によって上記特定元素に係る比表面積 S_A を得ることを特徴とする薄膜試料の比表面積測定装置。

$$S_A = S / M = (I_c / I_f) \cdot (\alpha / \beta) \quad \dots (3)$$

【請求項 4】

請求項 2 において、

上記電子収量検出部は、上記電子検出部で検出された電子放出量に基いて X 線の吸収係数に関する X 線吸収スペクトルを得る電子収量スペクトル検出部と、該電子収量スペクトル検出部で検出した X 線吸収スペクトルを数値化して、式 (1) で表される X 線照射領域の上記特定元素の表面積 S に比例する電子収量 I_c を得る電子収量スペクトル数値化部とを備え、

$$I_c = \mu \times S \quad \dots (1)$$

(μ は上記電子の検出に関する装置定数である。)

上記蛍光 X 線収量検出部は、上記蛍光 X 線検出部で検出された蛍光 X 線放出量に基いて X 線の吸収係数に関する X 線吸収スペクトルを得る蛍光 X 線収量スペクトル検出部と、該蛍光 X 線収量スペクトル検出部で検出した X 線吸収スペクトルを数値化して、式 (2) で表される X 線照射領域内の特定元素量 M に比例する蛍光 X 線収量 I_f を得る蛍光 X 線収量スペクトル数値化部とを備え、

$$I_f = \mu_f \cdot M \quad \dots (2)$$

(μ_f は上記蛍光 X 線の検出に関する装置定数である。)

上記処理部は、上記電子の検出に関する装置定数 α 及び上記蛍光 X 線の検出に関する装置定数 β を記憶する記憶部を有し、上記電子収量スペクトル数値化部で数値化された電子収量 I_c と上記記憶部の電子の検出に関する装置定数 α とに基いて X 線照射領域の上記特定元素の表面積 S を算出し、上記蛍光 X 線収量スペクトル数値化部で数値化された蛍光 X 線収量 I_f と上記記憶部の蛍光 X 線の検出に関する装置定数 β とに基いて X 線照射領域内の上記特定元素量 M を算出し、上記特定元素の表面積 S と上記特定元素量 M とに基いて該特定元素に係る比表面積 S_A を算出することを特徴とする薄膜試料の比表面積測定装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材上に特定元素を含有する薄膜が設けられている薄膜試料の当該薄膜における特定元素の単位質量当たりの表面積を測定する方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

粉末の比表面積については従来より BET 法によって測定されている。BET 法以外では、例えば、特許文献 1 に被測定物の X 線散乱積分強度から比表面積を測定する方法が記載されている。この方法では、小角 X 線散乱曲線の始点から終点までの散乱角度についての積分値である X 線散乱積分強度と、被測定物の比表面積とがほぼ比例関係にあることを利用している。その被測定物の形態に関しては、粉末単独だけに限定されず、複合体中に含有される粉末、例えば粉末と樹脂の複合体、粉末と液体の複合体のように、粉末と他の X 線透過性の材料とが複合化されたものでもよいとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2008 - 256576 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献 1 に記載された比表面積測定方法は粉末を対象としており、基材に例えば金属

10

20

30

40

50

が担持されて薄膜状になっている場合、その薄膜における金属の単位質量当たりの表面積を求めることはできない。また、金属や非金属の蒸着膜についても、その蒸着膜における金属や非金属の単位質量当たりの表面積を求める手法も未だ確立されていない。

【0005】

例えば、自動車の排ガス触媒では貴金属の使用量を減らすために、貴金属をナノ粒子化し、さらに、実際の使用条件下での粒子の凝集を防ぐために、適切な担体を選ぶことが重要である。このような条件下での触媒の性能を議論するためには、貴金属が担体に担持されている状態での貴金属の比表面積に関する情報が重要であるが、これまでそのような比表面積の測定法は存在しない。

【0006】

このため、触媒や電池の電極材料等の性能評価には、例えば、基材に担持する前の粉末試料について得られた比表面積が用いられることがあるが、粉末状態での表面積と、基材に担持された状態での表面積とは、必ずしも対応しない。さらに、粉末を基材に担持して薄膜にしたときの表面積は、粉末の担持方法によって異なるのが通常である。

【0007】

そこで、本発明は、基材上で薄膜になった状態の該薄膜が含有する特定元素の単位質量当たりの表面積を精度良く測定することができるようにする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、上記課題を解決するために、薄膜にX線を照射した際に該薄膜から放出される電子及び蛍光X線を利用して、その薄膜が含有する特定元素の単位質量当たりの表面積を求めるようにした。

【0009】

ここに提示する薄膜試料の比表面積測定方法は、基材上に特定元素を含有する薄膜が設けられている薄膜試料の当該薄膜における特定元素の単位質量当たりの表面積である比表面積を測定する方法であって、

上記特定元素の吸収端前後のエネルギーのX線を上記薄膜に照射するX線照射ステップと、

上記X線が照射された試料から放出された電子及び蛍光X線をそれぞれ検出する検出ステップと、

上記電子の放出量に基いてX線照射領域の上記特定元素の表面積Sに比例する電子収量Icを得る電子収量検出ステップと、

上記蛍光X線の放出量に基いてX線照射領域内の上記特定元素の量Mに比例する蛍光X線収量Ifを得る蛍光X線収量検出ステップと、

上記電子収量Icと上記蛍光X線収量Ifとに基いて、上記薄膜の上記特定元素に係る比表面積SAを算出する処理ステップとを備えていることを特徴とする。

【0010】

また、ここに提示する薄膜試料の比表面積測定装置は、基材上に特定元素を含有する薄膜が設けられている薄膜試料の当該薄膜における特定元素の単位質量当たりの表面積である比表面積を測定する装置であって、

上記特定元素の吸収端前後のエネルギーのX線を上記薄膜に照射するX線照射部と、

上記X線照射部によるX線が照射された試料から放出された電子を検出する電子検出部と、

上記X線照射部によるX線が照射された試料から放出された蛍光X線を検出する蛍光X線検出部と、

上記電子検出部で検出された電子放出量に基いて、X線照射領域の上記特定元素の表面積Sに比例する電子収量Icを得る電子収量検出部と、

上記蛍光X線検出部で検出された蛍光X線放出量に基いて、X線照射領域内の上記特定元素の量Mに比例する蛍光X線収量Ifを得る蛍光X線収量検出部と、

上記電子収量検出部で検出された電子収量Icと、上記蛍光X線収量検出部で検出され

10

20

30

40

50

た蛍光 X 線収量 I_f とに基いて、上記薄膜における上記特定元素に係る比表面積 S_A を算出する処理部とを備えていることを特徴とする。

【0011】

すなわち、試料に特定元素の吸収端前後のエネルギーの X 線を照射すると、特定元素が X 線を吸収することにより、その X 線の吸収量に比例した量の光電子及びオージェ電子を放出するとともに、その X 線の吸収量に比例した量の蛍光 X 線を放出する。

【0012】

光電子及びオージェ電子は、脱出深度が浅いことが知られており、試料表面部の特定元素から放出される。そのため、電子収量 I_c は、式(1)で表されるように、X 線照射領域の特定元素の表面積 S に比例したものになる。一方、蛍光 X 線は、脱出深度が深いこと
10
が知られており、試料表面から内部にわたって存在する特定元素から放出される。そのため、蛍光 X 線収量 I_f は、式(2)で表されるように、X 線照射領域内に存在する特定元素量 M に比例したものになる。本発明は、上記電子収量 I_c 及び蛍光 X 線収量 I_f に式(1)、(2)の比例関係を有することに着目し、この電子収量 I_c 及び蛍光 X 線収量 I_f に基いて特定元素に係る比表面積 S_A を得るようにしたものである。

【0013】

$$I_c = \quad \cdot S \quad \dots (1)$$

I_c ; 電子収量 (X 線吸収強度)
; 放出電子の検出に関する装置定数 (m^{-2})
 S ; 特定元素の表面積 (m^2)

20

$$I_f = \quad \cdot M \quad \dots (2)$$

$M = S_0 \cdot \quad \cdot d$
 I_f ; 蛍光 X 線収量 (X 線吸収強度)
; 蛍光 X 線の検出に関する装置定数 (g^{-1})
 S_0 ; X 線照射面積 (m^2)
; 特定元素の密度 ($g \cdot m^{-3}$)
 d ; 膜厚 (m)

【0014】

上記装置定数 \quad , \quad は、検出立体角、検出器の感度、測定条件等によって決まる定数である。
30

【0015】

比表面積 S_A は式(3)で表される。すなわち、電子収量 I_c 及び蛍光 X 線収量 I_f と装置定数 \quad , \quad とから特定元素の単位質量当たりの表面積が得られる。

【0016】

$$S_A = S / M = (I_c / I_f) \cdot (\quad / \quad) \quad \dots (3)$$

【0017】

上記装置定数 \quad , \quad は次の方法で求めることができる。すなわち、基材上の薄膜の特定元素量 M 及び特定元素の表面積 S が既知である標準試料を準備する。この標準試料について、上記 X 線照射ステップ、上記検出ステップ、上記電子収量検出ステップ及び上記蛍光 X 線収量検出ステップにより、電子収量 I_c 及び蛍光 X 線収量 I_f を得る。上記標準試料
40
に係る電子収量 I_c と表面積 S とに基いて装置定数 $\quad = I_c / S$ を求め、蛍光 X 線収量 I_f と特定元素量 M とに基いて装置定数 $\quad = I_f / M$ を求める。

【0018】

ここに、「特定元素を含有する薄膜」は、微視的観察において、膜材が基板表面で連続的に広がった連続膜に限らず、膜材が隙間を存して分散しているものを含む。その薄膜は、金属のような特定元素よりなる膜材で形成されている場合に限らず、合金や化合物のような特定元素を含む膜材で形成されていてもよく、或いは特定元素よりなる膜材と他の元素よりなる膜材との複合膜であってもよい。

【0019】

上記電子収量検出部、上記蛍光 X 線収量検出部及び上記処理部に関する好ましい態様は
50

次のとおりである。

【 0 0 2 0 】

上記電子収量検出部は、上記電子検出部で検出された電子放出量に基いてX線の吸収係数に関するX線吸収スペクトルを得る電子収量スペクトル検出部と、該電子収量スペクトル検出部で検出したX線吸収スペクトルを数値化して、式(1)で表されるX線照射領域の上記特定元素の表面積Sに比例する電子収量I_cを得る電子収量スペクトル数値化部とを備える。

【 0 0 2 1 】

上記蛍光X線収量検出部は、上記蛍光X線検出部で検出された蛍光X線放出量に基いてX線の吸収係数に関するX線吸収スペクトルを得る蛍光X線収量スペクトル検出部と、該蛍光X線収量スペクトル検出部で検出したX線吸収スペクトルを数値化して、式(2)で表されるX線照射領域内の特定元素量Mに比例する蛍光X線収量I_fを得る蛍光X線収量スペクトル数値化部とを備える。

10

【 0 0 2 2 】

上記処理部は、上記電子の検出に関する装置定数 に対する上記蛍光X線の検出に関する装置定数 の比を装置定数比 / として記憶する記憶部を有し、上記電子収量スペクトル数値化部で数値化された電子収量I_cと、上記蛍光X線収量スペクトル数値化部で数値化された蛍光X線収量I_fと、上記記憶部の装置定数比 / とに基いて、式(3)によって上記特定元素に係る比表面積S_Aを算出する。

20

【 0 0 2 3 】

また、上記電子収量検出部が上記電子収量スペクトル検出部及び電子収量スペクトル数値化部を備え、上記蛍光X線収量検出部が上記蛍光X線収量スペクトル検出部及び蛍光X線収量スペクトル数値化部を備えるケースにおいて、上記処理部の別の好ましい態様は次のとおりである。

【 0 0 2 4 】

すなわち、上記処理部は、上記電子の検出に関する装置定数 及び上記蛍光X線の検出に関する装置定数 を記憶する記憶部を有し、上記電子収量スペクトル数値化部で数値化された電子収量I_cと上記記憶部の電子の検出に関する装置定数 とに基いてX線照射領域の上記特定元素の表面積Sを算出し、上記蛍光X線収量スペクトル数値化部で数値化された蛍光X線収量I_fと上記記憶部の蛍光X線の検出に関する装置定数 とに基いてX線照射領域内の上記特定元素量Mを算出し、上記特定元素の表面積Sと上記特定元素量Mとに基いて該特定元素に係る比表面積S_Aを算出する。

30

【 発明の効果 】

【 0 0 2 5 】

本発明によれば、特定元素の吸収端前後のX線を基材上の薄膜に照射することによって、X線照射領域の上記特定元素の表面積Sに比例する電子収量I_cと、X線照射領域内の上記特定元素の量Mに比例する蛍光X線収量I_fとを求め、この電子収量I_cと蛍光X線収量I_fとに基いて、上記薄膜の上記特定元素に係る比表面積S_Aを算出するようにしたから、基材上で薄膜になった状態での特定元素の比表面積に関する情報を得ることができ、触媒、電池の電極等の表面における特定元素の化学的、物理的ないしは電気的な性能評価に有利になる。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 6 】

【 図 1 】 本発明の実施形態に係る比表面積測定装置の概略構成図である。

【 図 2 】 被験試料AのSEM(走査型電子顕微鏡)写真である。

【 図 3 】 被験試料BのSEM(走査型電子顕微鏡)写真である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 7 】

以下、本発明を実施するための形態を図面に基づいて説明する。以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本発明、その適用物或いはその用途を制限すること

50

を意図するものではない。

【0028】

<比表面積測定装置>

薄膜試料の比表面積測定方法に用いる装置について説明する。ここに、薄膜試料は、基材上に特定元素を含有する薄膜が設けられたものである。

【0029】

図1は、本発明の実施形態に係る薄膜試料の比表面積測定装置1の概略構造を示す。この比表面積測定装置1は、転換電子収量法と蛍光X線収量法とを利用して薄膜試料の比表面積を測定する装置(XAFS分析装置)である。

【0030】

比表面積測定装置1は試料(薄膜試料)Wを収容するチャンパー2を備えている。チャンパー2には試料ホルダ3が配設されている。試料ホルダ3は、その上部に試料Wを保持するとともに、この保持状態で試料Wの上面を任意の傾斜角度に設定可能に構成されている。試料ホルダ3には、保持した試料Wを100M以上で電氣的に絶縁する絶縁構造が設けられている。試料ホルダ3に固定された試料Wには、導線4を介して電子検出部としての微小電流検出器5が接続されている。微小電流検出器5は試料WにX線を照射した際に放出される光電子及びオージェ電子を検出することが可能な高感度のものである。上記絶縁構造により試料Wを電氣的に絶縁しておくことで、この微小電流検出器5での検出精度が十分に確保できるようになっている。微小電流検出器5による検出信号はコンピュータ10に入力されるようになっている。

【0031】

上記チャンパー2の上方には高真空X線導波管11が、X線の出射口を下方へ向けて配設されている。X線導波管11は、X線が透過する分光器12を備えている。分光器12はコンピュータ10の分光器制御部13に接続されており、分光器12により出射口から出射されるX線のエネルギー(波長)が変えられるようになっている。これらX線導波管11及び分光器制御部13によりX線照射部14が構成されている。尚、この明細書では、X線の波長により決定されるフォトン1個が持つエネルギーをX線のエネルギーと呼ぶこととする。分光器制御器13によってX線のエネルギーを制御することにより、エネルギーが約1000eV~約3000eVの間のX線、いわゆる軟X線をX線導波管11から出射することができる。

【0032】

上記チャンパー2の上壁には、ベリリウムで構成されたベリリウム薄膜15がチャンパー2内外を仕切るように配設されている。上記X線導波管11は、その出射口がベリリウム薄膜15の上面に対向するように位置付けられていて、出射口から出射されたX線がベリリウム薄膜15を透過して試料Wの上面に照射されるようになっている。図示しないが、ベリリウム薄膜15とチャンパー2上壁との間にはリング等のシール材が配設されている。同様に、ベリリウム薄膜15と上記X線導波管11の出射口周縁との間にもシール材が配設されている。

【0033】

上記チャンパー2には、図外の真空ポンプに接続された真空導入管18と、チャンパー2内にヘリウムガスを導入するガス導入管19とが接続されている。真空導入管18によりチャンパー2内の真空引きを行なった後、ガス導入管19からヘリウムガスを導入することで、チャンパー2内がヘリウムガスで満たされる。このようにチャンパー2内をヘリウムガスで満たすことにより、チャンパー2内の圧力を常圧にしなから、X線の散乱を抑制することが可能となる。また、真空導入管18による真空引きの度合いや、ガス導入管19によるヘリウムガスの導入量等により、チャンパー2内の圧力を調整することが可能である。ガス導入管19からは、ヘリウムガス以外でX線の散乱を抑制するガスを導入するようにしてもよい。

【0034】

また、上記チャンパー2の側壁には、X線を照射した試料Wから放出される蛍光X線を

10

20

30

40

50

検出する蛍光 X 線検出部としての蛍光 X 線検出器 20 が配設されている。つまり、比表面積測定装置 1 は、上記チャンパー 2、微小電流検出器 5、X 線導波管 11、真空導入管 18、ガス導入管 19、蛍光 X 線検出器 20 及びコンピュータ 10 で構成されている。

【0035】

上記蛍光 X 線検出器 20 は、X 線を利用した試料分析装置に一般に用いられている周知のものである。蛍光 X 線検出器 20 の検出部 20a は上記チャンパー 2 内に臨んでおり、検出部 20a が試料 W に対し進退するように構成されている。蛍光 X 線検出器 20 には、検出信号を増幅する増幅器 21 が接続され、増幅器 21 で増幅された信号は上記コンピュータ 10 に入力される。

【0036】

上記蛍光 X 線検出器 20 の検出部 20a を進退させることで、試料 W から放出された蛍光 X 線の取り込み角を適切に設定して蛍光 X 線の数え落としによる検出効率の低下を回避することかできる。また、上記試料ホルダ 3 により試料 W 上面の傾斜角度を変えることで、該試料 W から蛍光 X 線検出器 20 へ向けて放出される蛍光 X 線の強度を変化させることができる。この蛍光 X 線の強度が最大となるように試料 W 上面の傾斜角度を調整することで、蛍光 X 線の検出が確実になる。

【0037】

上記微小電流検出器 5 は、光電子及びオージェ電子を連続的に検出してその検出信号を上記コンピュータ 10 に送る。また、蛍光 X 線検出器 20 も同様に蛍光 X 線の検出信号を上記コンピュータ 10 に送る。コンピュータ 10 は、微小電流検出器 5 及び蛍光 X 線検出器 20 から送られた連続信号を単位時間で区切って光電子及びオージェ電子の放出量と蛍光 X 線の放出量とをそれぞれ得るカウンタ 23 を備えている。

【0038】

また、分光器制御部 13 は、試料 W の薄膜を構成する特定元素の吸収端前後のエネルギーの X 線を薄膜に照射すべく、X 線のエネルギーを予め設定された範囲（吸収端よりも低エネルギー側の所定値から吸収端よりも高エネルギー側の所定値までの範囲）内で掃引するように構成されている。上記カウンタ 23 は、照射された X 線の各エネルギーにおける光電子及びオージェ電子の放出量と蛍光 X 線の放出量とを同時に検出する。これら放出量がコンピュータ 10 に設けられた電子収量検出部及び蛍光 X 線収量検出部に送られる。

【0039】

電子収量検出部は、微小電流検出器 5 によって検出される光電子及びオージェ電子の放出量に基いて、転換電子収量法によって特定元素に係る電子収量（X 線吸収強度） I_c を得るものであり、電子収量スペクトル検出部 25 と電子収量スペクトル数値化部 27 とを備えている。

【0040】

蛍光 X 線収量検出部は、蛍光 X 線検出器 20 によって検出される蛍光 X 線の放出量に基いて、蛍光 X 線収量法によって特定元素に係る蛍光 X 線収量（X 線吸収強度） I_f を得るものであり、蛍光 X 線収量スペクトル検出部 26 と蛍光 X 線収量スペクトル数値化部 28 とを備えている。

【0041】

電子収量検出部の電子収量スペクトル検出部 25 は、光電子及びオージェ電子の放出量と、これら電子の放出量を検出したときの X 線のエネルギーとに基づいて X 線吸収スペクトルを得る。すなわち、X 線が照射された試料 W から放出される光電子及びオージェ電子の量は当該試料 W における X 線の吸収量に比例する。そこで、上記電子収量スペクトル検出部 25 では、光電子及びオージェ電子の放出量に所定の演算を行なうことで試料 W における X 線の吸収係数を得て、この吸収係数を縦軸に取り、上記 X 線のエネルギーを横軸に取ることで、X 線の吸収係数に関する X 線吸収スペクトルを得るようになっている。

【0042】

蛍光 X 線収量検出部の蛍光 X 線収量スペクトル検出部 26 は、蛍光 X 線の放出量と、この蛍光 X 線の放出量を検出したときの X 線のエネルギーとに基づいて X 線吸収スペクトル

10

20

30

40

50

を得る。すなわち、上記光電子及びオージェ電子の場合と同様に、X線が照射された試料Wから放出される蛍光X線の量は試料Wにおいて照射X線の吸収量に比例するので、上記蛍光X線収量スペクトル検出部26では、蛍光X線の放出量に所定の演算を行なうことで試料WにおけるX線の吸収係数を得てこの吸収係数を縦軸に取り、上記X線のエネルギーを横軸に取ることでX線の吸収係数に関するX線吸収スペクトルを得ようになっている。

【0043】

上記の如く電子収量スペクトル検出部25と蛍光X線収量スペクトル検出部26とで検出されたX線吸収スペクトルは、X線の吸収係数の大きさとX線のエネルギーとの関係を示すものであるため、これらX線吸収スペクトルの振動構造がXAFSとなる。

10

【0044】

X線を照射した際に放出される光電子及びオージェ電子の脱出深度は浅い。すなわち、微小電流検出器5で検出された光電子及びオージェ電子は、例えば試料Wの表面から約1nm~約3nmまでの間という極表面側を構成する特定元素から放出されたものである。従って、これら光電子及びオージェ電子に基づいて得られたX線吸収スペクトルの振動構造は、試料WのX線照射領域の特定元素の表面積Sに対応したものになる。

【0045】

一方、蛍光X線は光電子よりも脱出深度が深い。すなわち、蛍光X線検出器20で検出された蛍光X線は、例えば試料の表面から約1μm~約3μmまでの間に存する特定元素から放出されたものである。従って、この蛍光X線に基づいて得られたX線吸収スペクトルの振動構造は、試料WのX線照射領域内の特定元素量Mに対応したものになる。

20

【0046】

上記電子収量スペクトル数値化部27は、上記電子収量スペクトル検出部25で得られたX線吸収スペクトルを数値化する。すなわち、電子収量スペクトル数値化部27は、X線吸収スペクトルにおける吸収端、即ちX線のエネルギーがこれ以上低くなると吸収係数が急激に減少するようになる部分を1とする規格化を行なう。これにより、X線吸収スペクトルの吸収端が基準となってX線吸収スペクトルの強度が数値化され、特定元素に係る電子収量(X線吸収強度)Icが得られる。この電子収量Icは、式(1)で表されるように、X線照射領域の上記特定元素の表面積Sに比例する。

【0047】

$$I_c = \quad \cdot S \quad \dots (1)$$

30

上記蛍光X線収量スペクトル数値化部28は、蛍光X線収量スペクトル検出部28で得られたX線吸収スペクトルを数値化する。すなわち、蛍光X線収量スペクトル数値化部28は、上記電子収量スペクトル数値化部27と同様に、X線吸収スペクトルを吸収端で規格化する。これにより、X線吸収スペクトルの吸収端が基準となってX線吸収スペクトルの強度が数値化され、特定元素に係る蛍光X線収量(X線吸収強度)Ifが得られる。この蛍光X線収量Ifは、式(2)で表されるように、X線照射領域内の特定元素量Mに比例する。

【0048】

$$I_f = \quad \cdot M \quad \dots (2)$$

40

$$M = S_0 \cdot \quad \cdot d$$

$$S_0; X線照射面積 (m^2)$$

$$\quad ; 特定元素の密度 (g \cdot m^{-3})$$

$$d; 膜厚 (m)$$

【0049】

上記コンピュータ10には、上記電子収量スペクトル数値化部27で得られる電子収量Icと、上記蛍光X線収量スペクトル数値化部28で得られる蛍光X線収量Ifとに基づいて、試料Wの薄膜における特定元素の単位質量当たりの表面積、すなわち、特定元素に係る比表面積SAを得る処理部29が設けられている。

【0050】

50

処理部 29 は、上記電子の検出に関する装置定数 に対する上記蛍光 X 線の検出に関する装置定数 の比を装置定数比 / として記憶する記憶部 30 を有し、上記電子収量 I_c と上記蛍光 X 線収量 I_f と上記装置定数比 / とに基いて、式 (3) によって上記特定元素に係る比表面積 S_A を算出する。上記装置定数比 / の求め方については後述する。

【0051】

$$\begin{aligned} S_A &= S / M \\ &= (I_c / I_f) \cdot (/) \\ &= S / (S_0 \cdot \cdot d) \end{aligned} \quad \dots (3)$$

【0052】

< 比表面積測定方法 >

上記比表面積測定装置 1 を用いた比表面積測定方法を説明する。まず、基材上に特定元素を含有する薄膜が設けられている薄膜試料 W をチャンパー 2 の試料ホルダ 3 に保持する。チャンパー 2 内の真空引きを行なった後、チャンパー 2 内が大気圧になるまでヘリウムガスを導入する。X 線照射部 14 により X 線を試料 W の薄膜面に照射する (X 線照射ステップ)。この X 線の掃引範囲は、特定元素の吸収端を含む所定エネルギー範囲とする。

【0053】

試料 W から放出される光電子及びオージェ電子を微小電流検出器 5 で検出するとともに、試料 W から放出される蛍光 X 線を蛍光 X 線検出器 20 で検出する (検出ステップ)。

【0054】

微小電流検出器 5 で検出された電子放出量に基いて、X 線照射領域の上記特定元素の表面積 S に比例する電子収量 I_c を得る (電子収量検出ステップ)。すなわち、微小電流検出器 5 で検出された電子の放出量に基いて、電子収量スペクトル検出部 25 において X 線の吸収係数に関する X 線吸収スペクトルを得る (電子収量スペクトル検出ステップ)。そして、電子収量スペクトル検出部 25 で検出した X 線吸収スペクトルを、電子収量スペクトル数値化部 27 において数値化して電子収量 I_c を得る (電子収量スペクトル数値化ステップ)。

【0055】

一方、蛍光 X 線検出器 20 で検出された蛍光 X 線放出量に基いて、式 (2) で表される X 線照射領域内の上記特定元素の量 M に比例する蛍光 X 線収量 I_f を得る (蛍光 X 線収量検出ステップ)。すなわち、蛍光 X 線検出器 20 で検出された蛍光 X 線放出量に基いて、蛍光 X 線収量スペクトル検出部 26 において X 線の吸収係数に関する X 線吸収スペクトルを得る (蛍光 X 線収量スペクトル検出ステップ)。そして、蛍光 X 線収量スペクトル検出部 26 で検出した X 線吸収スペクトルを、蛍光 X 線収量スペクトル数値化部 28 において数値化して蛍光 X 線収量 I_f を得る (蛍光 X 線収量スペクトル数値化ステップ)。

【0056】

電子収量スペクトル数値化部 27 で得られた電子収量 I_c と、蛍光 X 線収量スペクトル数値化部 28 で得られた蛍光 X 線収量 I_f と、記憶部 30 の装置定数比 / とに基いて、処理部 29 において式 (3) の演算を行なうことにより、上記薄膜における特定元素に係る比表面積 S_A を算出する (処理ステップ)。

【0057】

ここで、装置定数比 / を求める方法を説明する。すなわち、式 (3) によれば、 $/ = S_A \cdot (I_f / I_c)$ である。よって、比表面積 S_A が既知の標準試料を準備し、その電子収量 I_c 及び蛍光 X 線収量 I_f を上記比表面積測定装置 1 によって求めることにより、装置定数比 / が得られる。

【0058】

< 実施例 >

厚さ 20 μm の銅基板に Ag (銀) を膜厚 2.2 nm となるように蒸着させた被験試料 A と、厚さ 1 mm のシリコン基板に Ag を膜厚 2.1 nm となるように蒸着させた被験試料 B とを作製した。また、厚さ 0.6 μm の平滑な PP 基板に Ag を膜厚 141 nm とな

10

20

30

40

50

るように蒸着させた標準試料を作成した。図2は被験試料Aの表面のSEM（走査型電子顕微鏡）写真であり、図3は被験試料Bの表面のSEM写真である。

【0059】

次に、表1に示す条件で各試料のAgのL₃殻X線吸収を測定し、吸収端前のエネルギーを3.34keV、吸収端後のエネルギーを3.40keVとして、上記比表面積測定装置1により、蛍光X線収量法及び転換電子収量法の各方法でX線吸収強度を求めた。結果を表2に示す。

【0060】

【表1】

チャンバー	He雰囲気（大気圧）
入射光範囲	3300-3400eV
測定間隔	1.0eV/sec
蓄積時間	5sec

10

【0061】

【表2】

	X線吸収強度	
	蛍光X線収量法(I _f)	転換電子収量法(I _c)
標準試料	1.0989	0.8726
被験試料A	0.0265	0.2347
被験試料B	0.0229	0.1491

20

【0062】

ここに、標準試料の場合、Ag薄膜は膜厚が141nmの連続膜であって、その表面は平滑に近い状態になっている。このため、X線照射領域の特定元素Agの表面積Sは、X線照射面積（幾何学的表面積）S₀に略一致する。すなわち、式(3)のS/S₀を1とおくことができるから、標準試料の比表面積はS_A = 1 / (ρ · d)となる。Agの密度を10490000g/m³としたときの標準試料の比表面積S_Aを表3に示す。そして、式(3)に標準試料のS_A、電子収量I_c及び蛍光X線収量I_fを代入すると、装置定数比β/α (= S_A · (I_c / I_f))が求まる。その結果を表3に示す。この装置定数比β/αを記憶部30に記憶させる。

30

【0063】

【表3】

	ρ (g · m ⁻³)	S _A (m ² · g ⁻¹)	β / α (m ² · g ⁻¹)
標準試料	10490000	0.676	0.851

40

【0064】

そうして、被験試料A、Bの比表面積S_Aは、処理部29により、式(3)にその電子収量I_c及び蛍光X線収量I_fと表3の装置定数比β/αを代入することで求まる。その結果を表4に示す。被験試料Aの方が被験試料Bよりも比表面積S_Aが大きい。図2及び図3によれば、被験試料A（図2）の方が被験試料B（図3）よりも、Agの蒸着粒子が

50

小さいから、比表面積測定装置 1 による測定結果 (表 4) は SEM 観察結果と一致している。

【 0 0 6 5 】

【表 4】

	I_c / I_f	比表面積 S_A ($m^2 \cdot g^{-1}$)
被験試料 A	8. 8 5 7	7. 5 4
被験試料 B	6. 5 1 1	5. 5 4

10

【 0 0 6 6 】

< 別の実施形態 >

この実施形態では、装置定数 及び装置定数 各々を上記記憶部 30 に記憶させる。上記処理部 29 において、記憶部 30 の装置定数 , を用いて、特定元素の表面積 S 及び特定元素量 M 各々を算出して比表面積 S_A を求める。

【 0 0 6 7 】

すなわち、基材上の薄膜の特定元素量 M 及び特定元素の表面積 S が既知である標準試料を準備する。この標準試料について、上記比表面積測定装置 1 により、上記 X 線照射ステップ、上記検出ステップ、上記電子収量検出ステップ及び上記蛍光 X 線収量検出ステップを経て、電子収量 I_c 及び蛍光 X 線収量 I_f を得る。この標準試料に係る電子収量 I_c と表面積 S とに基いて装置定数 $= I_c / S$ を算出し、蛍光 X 線収量 I_f と特定元素量 M とに基いて装置定数 $= I_f / M$ を算出する。この装置定数 , を記憶部 30 に保存する。

20

【 0 0 6 8 】

標準試料として、上述の厚さ $0.6 \mu m$ の平滑な PP 基板に Ag を膜厚 $141 nm$ となるように蒸着させた試料を用いる場合、特定元素 Ag の表面積 $S = X$ 線照射面積 S_0 とすることができる。よって、この標準試料の電子収量 I_c と X 線照射面積 S_0 とに基いて装置定数 $= I_c / S_0$ を得ることができる。また、この標準試料は特定元素量 $M = S_0 \cdot d$ であるから、この標準試料の蛍光 X 線収量 I_f と特定元素量 M とに基いて装置定数 $= I_f / M$ を得ることができる。

30

【 0 0 6 9 】

そうして、被験試料について上記電子収量スペクトル数值化部 27 で得られた電子収量 I_c と記憶部 30 の装置定数 とに基いて X 線照射領域の特定元素の表面積 S を算出する。また、被験試料について上記蛍光 X 線収量スペクトル数值化部で得られた蛍光 X 線収量 I_f と上記記憶部 30 の装置定数 とに基いて X 線照射領域内の特定元素量 M を算出する。この特定元素の表面積 S と特定元素量 M とに基いて該特定元素に係る比表面積 S_A を算出する。

【 0 0 7 0 】

以上のように、上記比表面積測定装置 1 によれば、基材上で薄膜になった状態での特定元素の比表面積に関する情報を得ることができ、触媒、電池の電極等の表面における特定元素の化学的、物理的ないしは電気的な性能評価に有利になる。

40

【符号の説明】

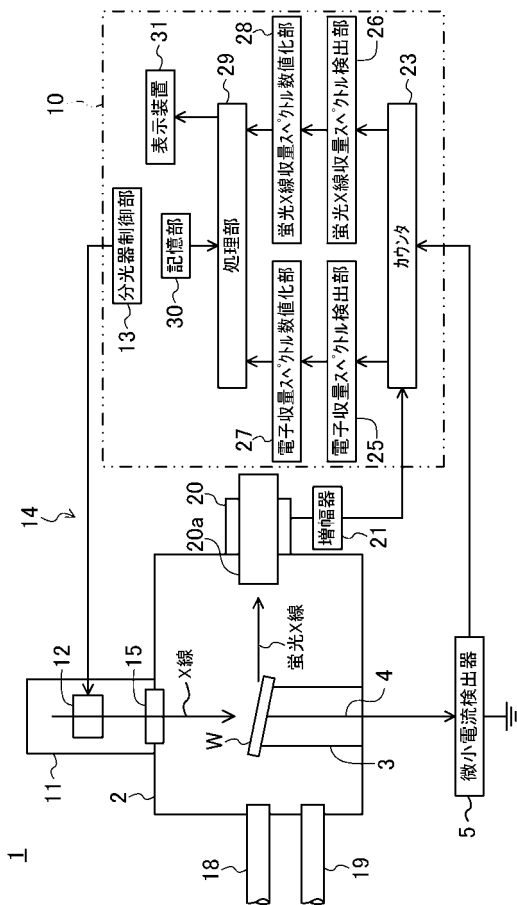
【 0 0 7 1 】

- 1 XAFS 分析装置
- 5 微小電流検出器 (電子検出部)
- 14 X線照射部
- 20 蛍光 X 線検出器 (蛍光 X 線検出部)
- 25 電子収量スペクトル検出部
- 26 蛍光 X 線収量スペクトル検出部
- 27 電子収量スペクトル数值化部

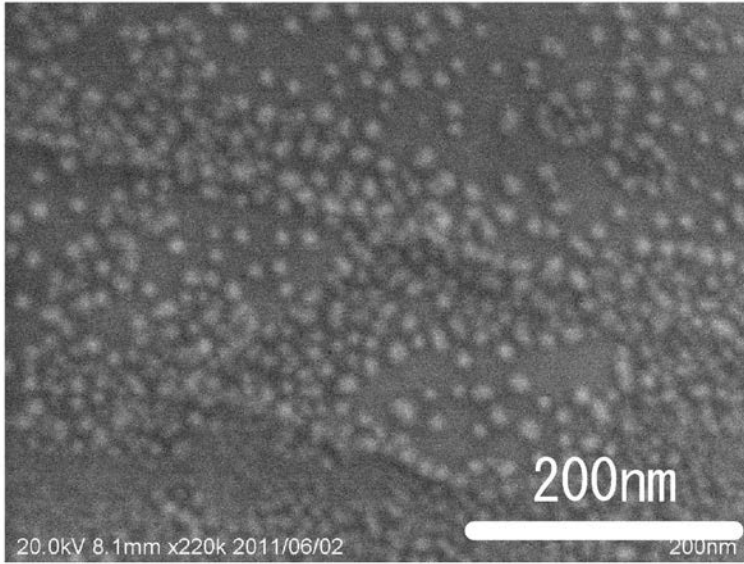
50

- 2 8 蛍光 X 線収量スペクトル数値化部
- 2 9 処理部
- 3 0 記憶部
- W 試料

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

