

# ナノテクノロジーのための計量標準の開発

計測標準研究部門 小島 勇夫

ナノテクノロジーは 広範な科学技術分野の飛躍的な発展の基盤を支える重要分野であるとともに、「21世紀の基幹をなすもの」、「産業競争力の強化と経済社会の持続的発展等に不可欠な重点領域」として重点分野の一つに位置づけられている。信頼性の高い計測・分析技術はナノ材料・デバイスの開発研究の基礎であると同時に、生産プロセスの制御や品質管理に於いて重要な位置を占める。ナノテクノロジーによる効率的な生産にとって、共通するスケールを提供する信頼性の高いナノ標準物質開発は益々重要な意味を持つ。

ナノテクノロジーを支える知的基盤研究を推進している産業技術総合研究所では、経済産業省が推進するナノテクノロジープログラムの一環として、計測標準研究部門を中心にナノ標準物質開発やナノ計測基盤開発に関わる次の二つのプロジェクトを進めている。

## 3Dナノメートル評価用標準物質創成技術プロジェクト

期 間 : 2002年～2006年

参加ユニット: 計測標準研究部門、極微プロファイル計測研究ラボ

## ナノ計測基盤技術プロジェクト

期 間 : 2001年～2007年

参加ユニット: 計測標準研究部門、光技術研究部門、(財)ファインセラミックスセンター

## 3Dナノメートル評価用標準物質創成技術プロジェクト

ナノテクノロジーという物質の構造を超微細に制御・加工・計測することを基盤とする技術分野に対応できるナノメートルスケール(ものさし)の開発を行う。開発されるスケールは、面内方向および深さ方向に対する国家標準にトレーサブルな校正のために利用されるもので、認証値と不確かさを付与した認証標準物質として供給される。

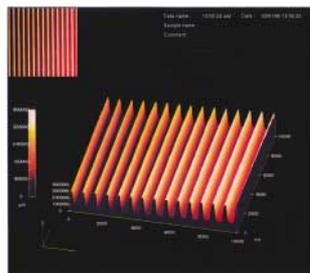
現在、計量標準総合センター(NMIJ)から供給される関連の計量標準として、一次元グレーティング試料(0.2-8 $\mu$ m)の校正およびGaAl/AlAs超格子標準物質がある(図1)。校正された標準マイクロスケール(240 nmピッチ)を組み込んだSEM(走査電子顕微鏡)は半導体用のCD-SEMとして販売され、我が国が生産

する半導体分野での主要な計測技術の一つとなっている。プロジェクトでは、面内方向スケールでは25nmピッチ、深さ方向スケールでは3～10nmを目標に開発を進めている。図2にプロジェクトの概念を示した。

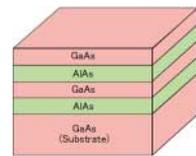
### ●面内方向スケール校正用標準物質 長さ標準にトレーサブルなナノ

メートルという微小スケールの校正技術を開発し、一次元回折格子の形状をもつ面内方向ナノスケールに値付けをし、認証標準物質として供給する。格子状構造物の作製には、半導体産業等で確立されている超格子製膜技術、電子線リソグラフィ技術、X線リソグラフィ技術などから最適な微細加工技術を選択して、安定でか

● 図1 NMIJから供給されているナノメトロロジー関連の標準



校正用 AFM により測定された 1次元回折格子像



GaAs/AlAs 超格子認証標準物質とその構造

つ利便性の高い面内方向スケールを創成する。ユーザーの利便性を考慮し、測定対象の大きさに合わせて1目盛 100 nm ~ 25 nm の数種類の面内方向ナノスケールを実現する。実際に創成された面内方向ナノスケールのひとつひとつは、作製プロセスが完全でないことによる称呼値からの微小なずれやばらつきを有している。そのため、この微小なずれやばらつきを正確な物差しにより値付けすること(校正)が必要不可欠となる。校正装置として原子の大きさの5分の1程度の分解能を有するレーザー干渉計を搭載した原子間力顕微鏡装置(トレーサブル-AFM)を開発する。レーザーには現在の長さ標準に利用されているヨウ素安定化レーザーを用い、干渉計によりフィードバック制御を行うことにより直接に長さ標

準へのトレーサビリティを実現する。

●深さ方向スケール校正用標準物質

積層膜を利用した深さ方向スケール校正用の認証標準物質を開発する。化合物半導体およびシリコン系半導体の構造評価に用いられることを主なターゲットとし、それぞれの物質系の深さ方向スケール校正用標準物質を開発する。深さ方向ナノスケールでは、面内方向ナノスケールと異なり、寸法(膜厚)だけではなく、膜を構成する物質の密度・組成の深さ方向の均一性、表面や界面の粗さ、遷移層などの界面の特異構造など、種々の因子を制御する必要がある。このため認証標準物質の開発には、これらの構造パラメーターが高度に制御された高品質な積層膜材料と高精度な構造評価法が必須である。現

在半導体デバイスの主流を占めているシリコン/シリコン酸化物構造を有する材料では作製条件によって界面に構造遷移層が存在することが指摘されているために、深さ方向スケール校正用候補標準物質として問題が残っている。このため、極微プロファイル計測研究ラボがポテンシャルを有する低温でのオゾン酸化を用いてシリコン酸化膜を形成させることにより構造遷移層を極度に低減させる方法を開発する。更に、積層膜物質の構造を高精度で評価する方法を開発し、この評価結果を基に積層膜物質の品質の向上を図る。

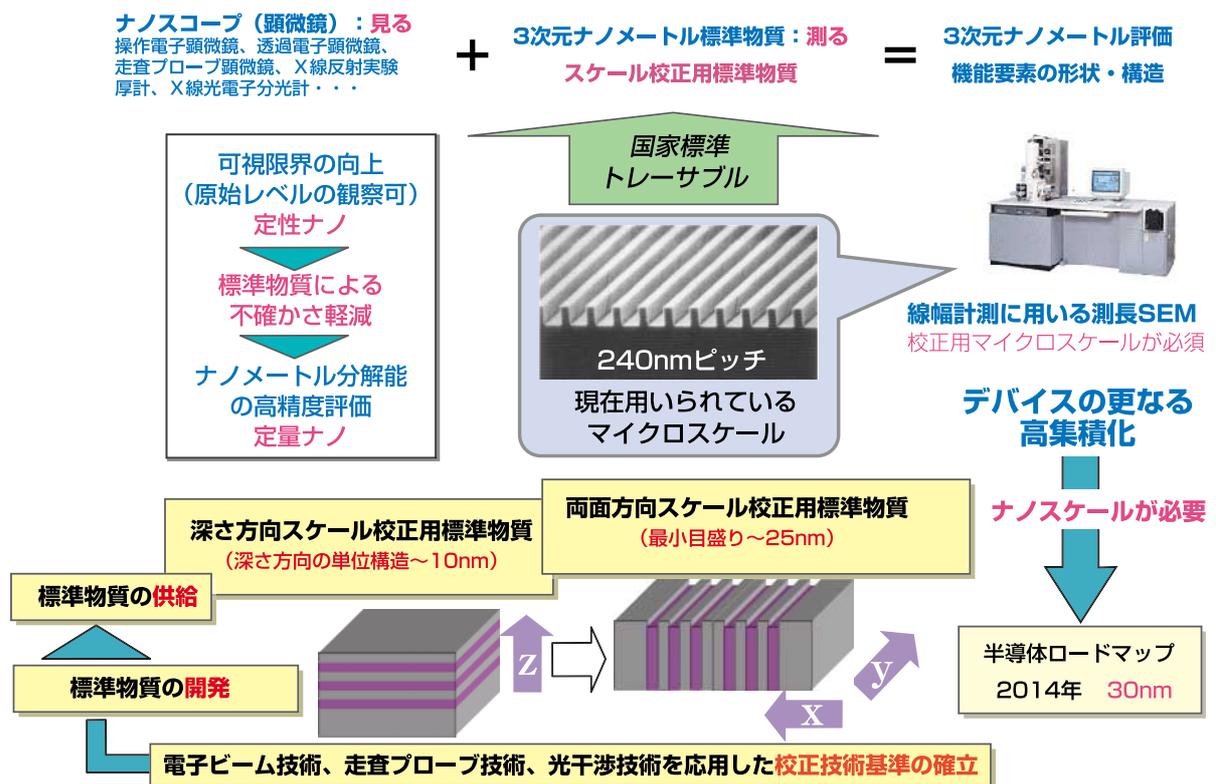
ナノ計測基盤技術プロジェクト

ナノ材料開発という新たな技術分野に対応できる信頼性の高い計測技術を整備するために、標準物質・計測

●図2 3Dナノメートル評価用標準物質創成技術プロジェクトの概要

3Dナノメートル評価用標準物質創成技術

ナノテクノロジーによる新しい機能の評価&設計!



技術基準などのナノ材料計測基盤技術の構築を行う。具体的には、高分子や微粒子などの微小要素の質量・サイズ・濃度といった物理特性、各種材料に含まれるナノ空孔、ナノ材料の特性を支配する表面構造、およびナノ構造の熱物性の4つの課題について、高精度計測・校正技術を開発し、これらの特性に関わる標準物質を開発する。これにより、ナノテクノロジープログラム・ナノマテリアルプロセスにおいて実施される各プロジェクトの計測基盤技術を提供するとともに、産業界でのナノ材料開発を支える知的基盤整備の推進に資する。

●微小要素物理特性の計測基盤

ナノ構造体のビルディングブロックとしてのナノ粒子、半導体ラインにおける品質管理や排ガス等環境管理などにおいて微粒子の正確な評価が必要になっている。このためのキーテクノロジーの一つは正確な粒径標準の提供である。我々はすでに100 nm粒子について世界的に有数の精度をもつ粒径標準を供給しているが、プロジェクトではより小粒径範囲のナノ粒子標準の供給を目指す。

また、現実の粒子は多くの場合不定形であるため、形状に依存しない量として質量を計測することが有効である。プロジェクトでは、粒子に働く遠心力と静電気力の平衡を利用して微粒子質量を計測する新しい手法の実用化を行っている(図3)。装置内部における粒子の静電気力や拡散による沈着の制御、試料気体流れの正確な制御と予測などを実現し、実用装置とその利用技術を確立することが目標である。

一方、高分子材料の分野では、微粒子の平均サイズを実用的に計測する方法として動的光散乱(DLS)や核磁気共鳴(NMR)から得られた拡散係数をストークス-アインシュタイン式(SE式)に代入して求める方法が知られている。溶液中での高分子およびナノ粒子の拡散係数をDLSとNMRにより高精度に計測し、平均粒子径を決定する方法を確立する。さらに、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)およびフィールドフロー分離(FFF)によるサイズ分離を行ったあと多角度光散乱検出器(MALLS)による散乱パターン計測を行い、分布そのものを高精度に計測する校正系を確立する。これらの

校正計測技術を用いて、平均値と分布とが決定された粒子径標準物質と高分子分子量標準物質の開発を行う。

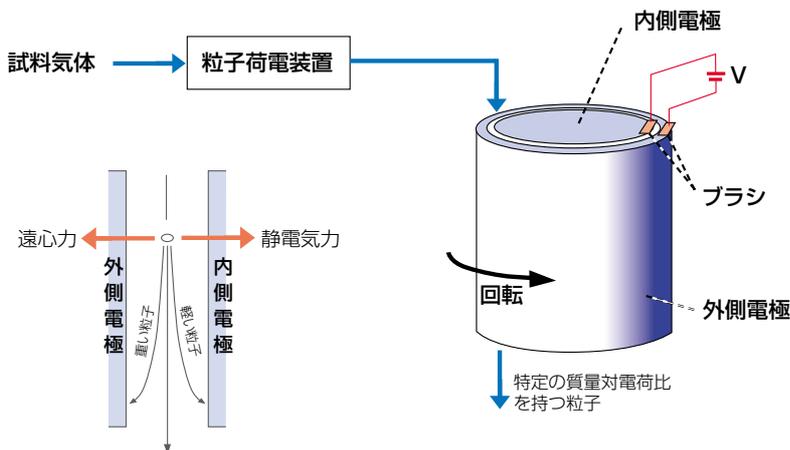
●空孔の計測基盤

薄膜材料中にナノ空孔を導入することにより、その光学的、電気的、熱的、化学的、機械的特性を制御することができる。例えば、数nmの多孔性材料が次世代半導体デバイスでは配線周りのlow-k材料として注目されている。このナノ空孔を測定するために陽電子消滅法を中心とした手法の開発を行う。本手法は、材料中のサブnm - 10nmの微細空孔に選択的で、試料中で消滅した陽電子から放出される $\gamma$ 線のエネルギー分布や、 $\gamma$ 線放出時間の測定から陽電子寿命を求めることにより、ナノ空孔の平均サイズ、およびサイズ分布に関する情報を得ることができる。また、多孔質薄膜材料では、空孔の内部への深さ分布や閉じた空孔と外気に通じる空孔を区別して測定することができるなど、他の手法にはない大きな利点を持っている。プロジェクトでは、光技術研究部門と協力して放射性同位元素から得られる陽電子線を用いるコンパクトな普及型の陽電子寿命測定装置(図4)を開発するとともに、3光子消滅及び陽電子寿命データの整合性をチェックするための標準試料や技術基準を作成し、陽電子消滅法による定量的なナノ空孔解析を行うための基盤技術を開発する。また、分子鑄型(テンプレート)を用いたゾル・ゲル法及びスパッタリング法などによりナノ空孔測定用の標準試料を開発する。

●表面構造の計測基盤

薄膜や触媒、センシングデバイスといった表面に機能を持つ機能材料に対する表面組成、電子状態等の

●図3 粒子標準物質の質量校正法の原理



キャラクタリゼーションの手段としてX線光電子分光法(XPS)やオージェ電子分光(AES)が広く使われている。プロジェクトでは、シンクロトロン放射光を励起源とした波長可変光電子分光技術の開発を行うとともに、MgやAlのK $\alpha$ 線を励起源とする従来型のXPSやAESの定量性の確立を目指している。波長可変光電子分光技術ではシンクロトロン放射光のエネルギー可変性を生かして、励起エネルギーを変えることによる非破壊分析深さ方向分析の測定および解析法の開発を行い、高精度化、標準化を図る。すなわち、MgやAlのK $\alpha$ 線より低い励起エネルギーを用いることにより分析深さを1nmのオーダーの最表面にまで拡張し、種々の物質中の低エネルギー電子の非弾性散乱平均自由行程を標準薄膜試料を作成、測定することにより正確に決定し、深さ方向の定量性の精度を向上させる。また特定の元素の吸収端近傍で起こる共鳴現象を利用することで、特定の元素の電子状態についてもより詳細に解析する技術を確認する。また、表面分析用データベースとして、試料の物理・化学的性状の変化を最小限にした標準スペクトルを

蓄積すると共に、スペクトルから光電子の非弾性散乱などによるバックグラウンドの歪み除去する手法を開発する。

### ●熱物性の計測基盤

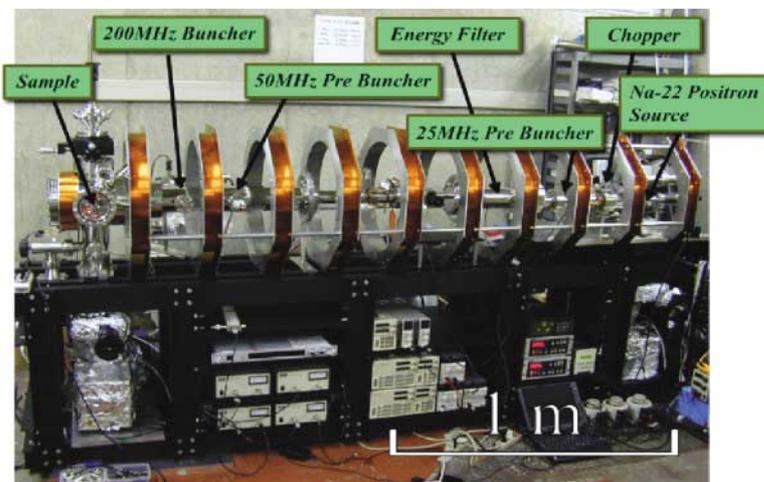
熱拡散率、比熱容量、熱伝導率、熱膨張率などの熱物性値は熱設計・構造設計を行うために不可欠であり、従来のバルク材料の場合と同様、ナノ材料の熱物性値はナノテクノロジーを支える基盤的情報と位置付けられる。ところがナノ材料の熱物性値を計測可能な方法は極めて限られており、定量的測定は非常に困難なのが現状である。従って、多くの研究者が利用可能な実用熱物性計測技術の開発とともに、実用計測器を校正し計測された熱物性値の不確かさを評価するための熱物性標準物質の整備が求められている。本サブテーマでは、薄膜表面をピコ秒レーザーにより加熱し薄膜裏面の温度変化をレーザー光に対する反射率の変化から観測する手法(ピコ秒サーモリフレクタンス法)などにより、薄膜の熱拡散率、薄膜間界面熱抵抗、コーティングの熱拡散率、及びコーティング/基板間の界面熱抵抗を計測する技術を確認

する。また、レーザー干渉法により、固体材料の熱膨張率、 $nL$ 積膨張率・屈折率温度変化率などを高精度で計測する技術を確認する。さらに、これらの高精度計測技術に基づき、ナノ材料の熱物性標準物質を整備する。このうちコーティング熱物性標準物質の開発はファインセラミックスセンターにより実施される。

### まとめ

計測標準研究部門を中心に進めているナノテクノロジーのための計量標準の確立に向けたプロジェクトを紹介した。NMIJでは計量標準開発整備計画を作成し、毎年見直しを加えながら、開発を進めている。3Dナノプロジェクトで開発されるナノスケールはプロジェクト終了年次には認証標準物質として供給開始を予定している。ナノ計測基盤プロジェクトにおいても校正サービスや標準物質として標準供給を行う予定である。詳細は、NMIJホームページ(下記)を参照してほしい。

● 図4 開発中の普及型陽電子寿命測定装置



### ● 問い合わせ

独立行政法人 産業技術総合研究所  
計測標準研究部門  
先端材料科 小島 勇夫  
E-mail : i.kojima@aist.go.jp  
〒305-8568  
茨城県つくば市東1-1 中央第5

● NMIJ ホームページ :  
<http://www.nmij.jp/>