

技術資料

超格子標準物質の開発計画

小島 勇夫、高谷 晴生
物質工学工業技術研究所 計測化学部
〒305 つくば市東1-1

NIMC Standard Reference Materials Program of Multilayer Thin Ceramics Films

Isao KOJIMA and Haruo TAKAYA
National Institute of Materials and Chemical Research (NIMC)
Department of Analytical Chemistry

We are planning to produce standards reference materials of multilayer thin ceramics films according as the ISO guides in order to gain credibility and confidence of depth measurements in surface chemical analysis.

1. 標準供給を必要とする国際的状況

計量標準におけるトレーサビリティ制度を国際的に相互承認しようとする動きが明確になるにつれて、わが国の標準などの基盤整備における取り組みの脆弱性が浮きぼりになってきた。このような国際的状況の中で国立研の果たす役割がより明瞭に位置づけられようとしており、物質研においても、ISOへの対応、国際的整合性の確立に沿った形で、標準物質の整備を進めることになった。

物質研では、1)基盤性の高い分野、2)環境・安全・健康に関わる法規制と関連するもの、また、3)国際的に分担する時代に備えて先進工業国にふさわしい先端技術分野における標準物質という視点から開発の準備を進めている。現在のところ、項目3)については、超格子標準物質および高分子標準物質が具体的目標として取り上げられている。

2. 標準物質に要求される点

標準物質に関係するISOガイドとしては以下の30、31、33、34、35がある。

GUIDE 30：用語および定義

GUIDE 31：認証書の内容

GUIDE 33：使い方

GUIDE 34：標準物質生産のための品質管理および保証システム

GUIDE 35：認証の方法

・真度を基礎とする認証（二人以上の分

析者、二つ以上の方法、試験室網）

・基準方法(definitive method)、試験室間共同実験

これらをすべて満足する形で標準物質を供給することになると大変な作業が要求されると考えられる。例えば、標準物質を供給する機関は、GUIDE 25の試験所認定(testing laboratory)に基づく承認を求められることになろう。GUIDE 34と合わせて、膨大な量のマニュアル整備が必要となる。また、GUIDE 35に従えば、標準物質の値付けには、二人以上の分析者、二つ以上の方法や試験室網の整備などのための人員増強や機器の設備など多大なインフラストラクチャーの整備が必要となる。

ISOとともに、BIPM（国際度量衡委員会）の活動も注視しなくてはならない。BIPMの下に、CCQM（物質質量諮問委員会）が設置され、モルが7番目のSI単位として認知されることになった。現在、CCQMでは化学計測（物質質量測定）のSI単位に対するトレーサビリティについての議論やprimary method（ISOにおける基準方法）の国際比較が行われており、化学計測の整合性の向上に向けた活動が開始されている。

3. 超格子標準物質の内容

超格子材料の特性値には、薄膜の均一性の他に、膜厚、化学組成（濃度）、密度、表面・界面粗さなどが考えられる。これら

の特性値を求めるためには様々な方法が利用されているが、どれも基準方法と呼べるものではない。従って、特性値のどの量をとっても、SI単位にトレーサブルとすることは容易でないといえる。また、先端工業材料の一つとして日々向上する技術レベルとともに歩む点で、質量のような一般性のある量と異なり、原器というものを特定する意味が小さい。このような問題は一部を除き、多くの標準物質に共通することである。しかしながら、認証される値に対して不確かさを付与することが要求されることには変わりはない。例えば、標準ガスの濃度値に対して不確かさを付与するには、原料ガスおよび希釈ガスの純度が不可欠であるが、この何でもない要求を達成することが容易でないのはおわかりいただけるであろうか。超格子標準物質の供給においては、このような問題に対して、最善の回答を用意する必要があると思われる。

現在、物質研では超格子標準物質作製とともにこれを正確に評価する手法の開発、および、数年後を目標に標準物質を供給するシステムの整備を計画している。

計画の詳細についてはこれからであるが、超格子標準物質として、まず、今後ますます高集積化が進む半導体デバイスプロセスの評価に重要と考えられるSiO₂/SiやSi₃N₄/Siなどの多層膜を予定している。

作製方法としてはスパッタリング法を検討している。作製技術では、成長速度、ターゲット材料、ガス純度、真空度などの影響を調べることになろう。

膜厚評価に対してはTEMやX線反射率測定の利用が考えられる。特に、X線反射率測定は厚さに対する精度が高く、非破壊法であるため期待している。これまで、磁性体薄膜への適用例が多く、TEMに対する優位性を主張する報告も見られる。また、密度に関する情報も同時に得られる。しかしながら、測定が同時に2つの量と関係することは、何が真の情報なのかを確定することを困難にするため、長さ(厚さ)とその不確かさをどのように求めることができるか、今後、十分に検討する必要があると思われる。

組成の評価には、化学分析、RBS、XPSなどが考えられる。しかし、どれをとっても決定的な方法はなく、膜厚に比べ

ると信頼性の高い値付けは困難といえる。化学分析では定量値の正確さが問題となろう。RBSやXPSでは測定値が真の値である(SIにトレーサブルである)ことを証明できない。しかし、これらの標準物質の使い方が表面分析装置の校正にあるならば、RBSやXPSの測定は大いに参考になるはずである。RBSでは、散乱断面積を理論的に決定することができれば、SI単位にトレーサブルな値を与えられる可能性がある。XPSでは、引っかけやへき開などにより調製した表面の測定値と比較することが可能である。現在のところ、組成に対する認証はできないかもしれないが、RBSやXPSの測定値が参考値として付加されることは実用上からも意義のあることと考えている。

共同試験による方法を探ることも必要である。何よりも供給する数を増やすには都合が良い手段と考えられる。

どのような認証方式を採用するにしても、供給された標準物質が国際的に受け入れられることが最も重要であろう。

現在、韓国においても類似の標準物質の開発が進められている。今後、この分野での相互協力を進展させたいと考えている。また、共同試験などにおいて、表面分析研究会メンバー諸氏のご協力もぜひお願いしたい。