

VAMAS TWA2 表面化学分析 ：プロジェクトの概要と進捗報告

物質・材料研究機構

田沼繁夫

1. VAMASの概要

：物質・材料研究機構 における取り組み
：活動している領域, および概要

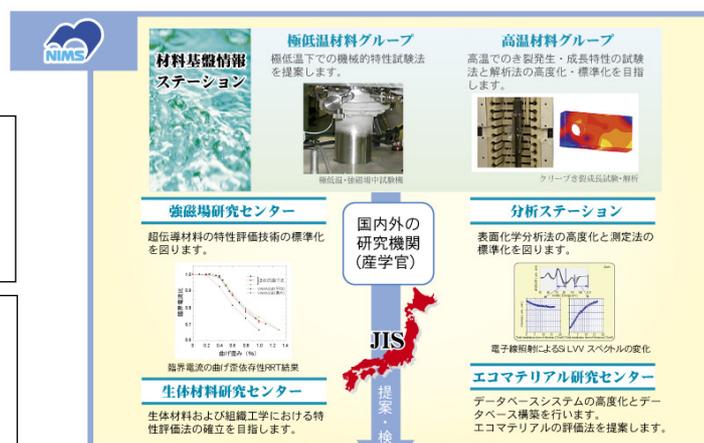
2. TWA2 表面化学分析のプロジェクト

：経緯と進捗

概要

目的:
先進材料及びその特性評価法の確立を図るため、プレスタンダード研究を推進する

研究内容:
ベルサイユサミットに基づく新材料と標準に関する国際共同研究であるVAMASと連携し国内外の研究機関間で共通試験を行い、国際標準化研究をコーディネートする。



研究成果の公知と標準化データの信頼性向上
国内外の機関との連携



国際標準の提案と確立



VAMASは 1982年のG7ベルサイユ・サミットで合意された22の政府間合意の一つで、唯一継続しているプロジェクト。先進材料の前標準化に関する国際協力を行う国際的な約束であり、これを推進・活用することは、国を代表する材料研究所の重要な任務。最近、韓国・中国の加盟に伴う政府レベルの再調印が諮られている。

VAMAS活動の概要: プレスタンダード化事業の推進(NIMS)

平成14年度～平成18年度

研究目的

先進材料及びその特性評価法の確立を図るため、プレスタンダード研究を推進する。

研究内容

ベルサイユサミットに基づく新材料と標準に関する国際共同研究であるVAMASと連携し国内外の研究機関間で共通試験を行い、国際標準化研究をコーディネートする。

研究計画のロードマップ

	平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	研究目標
表面分析	電子線照射による試料損傷の標準試料および正確な評価法の開発					<p>公的中立機関として、国内外の国際標準化研究をリード</p> <p>材料特性評価法の開発・高度化／知的基盤充実</p> <p>ISO/IECに国際規格を提案</p>
	ラウンドロビンテスト試料作成	RRT実施データ収集	結果解析	取りまとめ		
材料データベース	材料データベースシステムの高度化とデータベース構築を行う					
	データベース記述に関する共通記述言語開発	データ構造のモジュール作製				
金属基複合材料	金属基複合材料の機械的性質		TWA終了			
	SiC繊維強化チタン合金複合材料					
超伝導材料	超伝導材料の臨界電流の耐歪効果、酸化物線材の曲げ歪みに対する効果					
	試料作成	ラウンドロビンテスト	結果解析	取りまとめ	IECに提案	
極低温構造材料	極低温下での機械的特性試験法を提案する					
	試験片準備	ラウンドロビンテスト	結果解析	VAMAS/ISOに提案		
高温材料	高温構造物における損傷・欠陥の成長速度のモニタリング技術の確立					
	試験片準備	ラウンドロビンテスト	結果解析	ISOに規格提案		
金属系生体材料	疑似生体環境下における疲労試験法などの評価法					
	調査	予備試験	国内試験			
組織工学	TWA新設					
	細胞の足場及び細胞ソースの安全性・有効性評価		国内外の体制			
			国際試験提案	ラウンドロビンテスト		

VAMASの組織と研究項目

VAMASでは運営委員会の下でTWAの採択と見直しが行われ、先進材料に関わる特性評価法として多くの国で認知されたHotな分野が活動し、各国に参加が求められている。

VAMAS運営委員会

イギリス(議長)、アメリカ合衆国、カナダ、ドイツ、日本、フランス、イタリア、EU、ISO(オブザーバー)

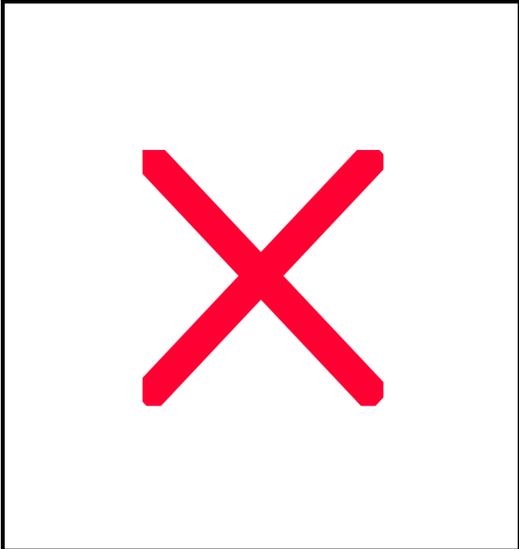
文部科学省材料開発推進室長、物質・材料研究機構材料基盤情報ステーション長
産業技術総合研究所産学官連携コーディネータ (以前は通産省機械材料標準課長)

技術作業部会 (TWA) と国内キーパーソンの所属機関

TWA 01 磨耗 (AIST)	TWA 20 残留応力測定 (名大)
TWA 02 表面化学分析 (NIMS)	TWA 21 ハードメタルの機械的特性 (未対応)
TWA 03 セラミックス (JFCC)	TWA 22 薄膜・コーティング (名大)
TWA 05 高分子複合材料 (JAXA)	TWA 24 セラミックの電気的特性 (JFCC)
TWA 10 材料データベース(NIMS)※	TWA 25 クリープ・き裂進展 (NIMS)
TWA 13 低サイクル疲労 (未対応)	TWA 26 応力とひずみの光学的測定 (和歌山大)
TWA 15 金属基複合材料 (NIMS)※(H16終了)	TWA 27 セラミック粉末とスラリー (阪大)
TWA 16 超伝導材料 (NIMS) ※	TWA 28 高分子材料の質料分析スペクトル (AIST)
TWA 17 極低温構造材料 (NIMS) ※	TWA 29 ナノスケールでの材料特性 (NIMS)
TWA 18 研究所間試験の統計的処理 (未対応)	TWA 30 組織工学 (NIMS)※

(数字の欠番は終了分野、※印は日本が国際議長・事務局)

VAMASの利点



ISOとVAMASには、互いの文書を尊重し合うリエゾン

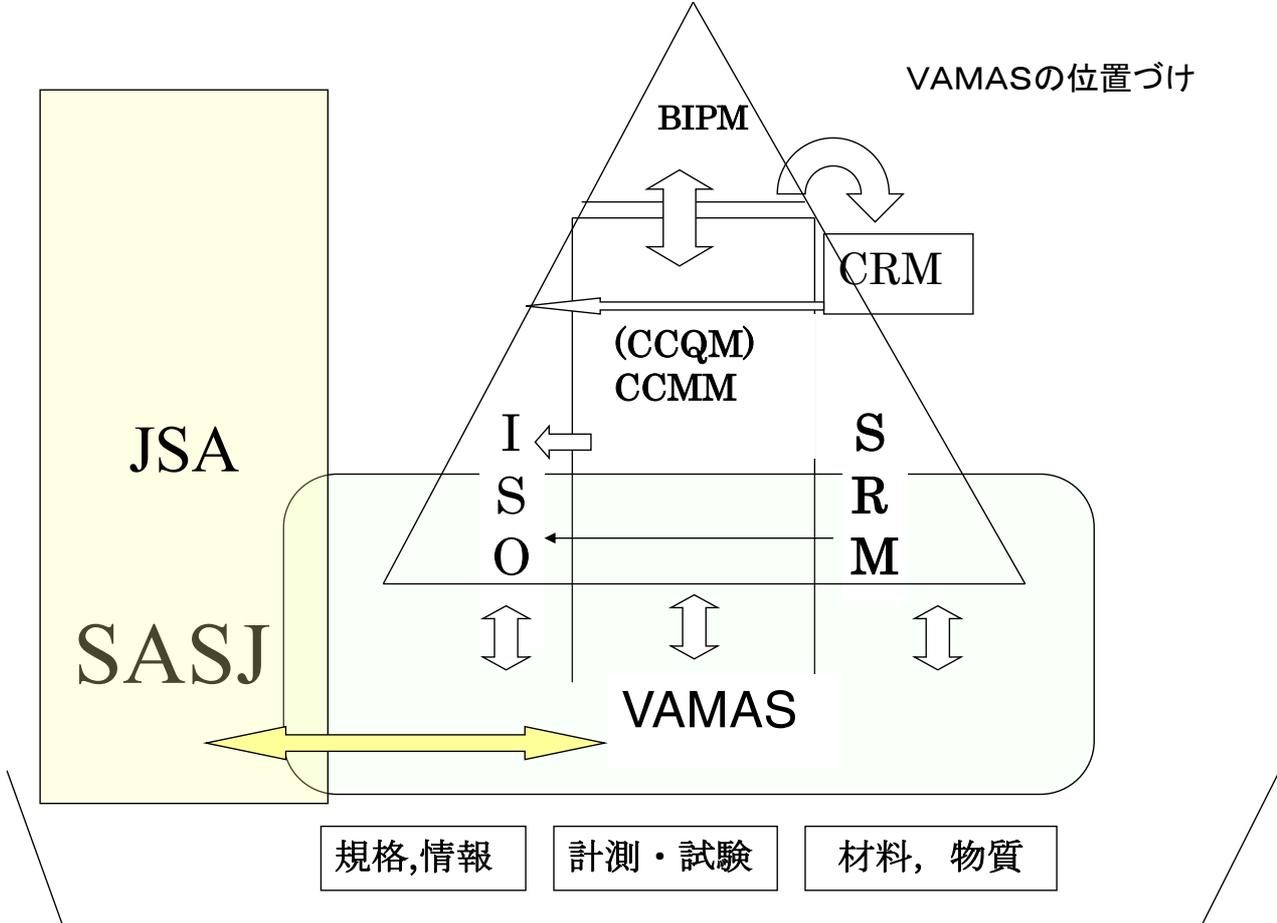
VAMASでの国際ラウンドロビンテストの結果を取りまとめ、TTA文書(Technical Transfer Assessment Document)として提案でき、成立までの時間を短縮できる

ISOの場合において、日本の発言・投票はISOの専門委員会を構成する20数カ国の1票であるがVAMASでは7カ国中の1票で合意を得やすい

提案される規格の最新情報を早期に入手できる。共通試料を用いたラウンドロビンテスト(RRT)で先進材料特性評価技術と信頼性を向上できる。

VAMAS活動を通じて国際的な研究者のネットワークを容易に構築できる。研究成果の公知と標準化への橋渡しの場。

欧米と対等に議論でき、規格成立までの根回しとISOへ提案文書を送るのに有利なVAMASの場での活動の意義が増大←韓国・中国の加盟要請



VAMAS-TWA2 表面化学分析 活動の経緯

物質・材料研究機構 田沼繁夫

1. 歴史的経緯 (1987-1995)

VAMAS-SCA JAPAN

- 志水隆一 教授 (AES委員会を組織) < Powell 博士の要請
- 吉原一紘 博士

2. 1995から 現在

VAMAS-SCA-JAPAN -> SASJ 設立

- VAMAS と協力関係(project参加:個人)
- VAMASの国際共同研究機能を利用

3. 2005~

- 国内対応委員会を設立
- SASJ発の規格, 標準化, 標準試料の供給先の一つ
- 国際規格への一里塚 (活動結果として)

表面化学分析

VAMAS TWA2 Surface Chemical Analysis

関連ISO:TC201(表面化学分析)/SC 2,3,4,5,6,7

研究内容 :

セラミックス, コンポジット等を始めとする各種先進材料の評価において重要な表面および界面の正確で精度の高い分析・解析法を国際共同研究を通して確立するとともにその国際標準化をはかる。

TWA2 表面化学分析のプロジェクトフロー

- (i) プロジェクトのアナウンス
- (ii) 国内研究
 - (iii) 国際共同研究プラン作成
 - (iv) 国際共同研究
 - (v) データの解析
 - (vi) 報告書の作成・配布
 - (vii) 報告書の承認
 - (viii) 報告書の出版
 - (ix) 参照試料／データ／手法 標準の準備
 - (x) 参照試料／データ／手法 標準の確立

活動中のプロジェクト

- ・ 高密度電子線照射による試料表面損傷の定量的な評価法を確立する。(日本提案)
- ・ XPSのピークの自動検出法の評価(日本案、ISO)
- ・ 他国からの提案
- ・ – 解析アルゴリズムの検討
 - AES-Factor analysis, 角度分解XPS
 - Static SIMS の繰り返し再現性の評価
 - XPSの強度決定法の評価
 - X線反射率測定(XRR)

Project A7:高密度電子線照射による 試料表面損傷の定量的評価法の開発

: 概要

近年,半導体薄膜などの高集積化が進むにつれて,極微小領域の表面組成や構造をいかに把握するかが重要な課題となっている.これに伴い,分析領域へのプローブの集中にともなう試料損傷が大きな問題となっている.そこで,電子線やX線の照射により生じる還元反応や成分元素の脱離反応などの試料表面の変質現象を定量的に評価する方法の確立を目指すと同時に,これらの変質現象を回避する方法を提唱することを試みる.これらの成果は広範囲の材料評価に適用可能であり,表面分析の国際標準化に大きく寄与するものである.

進捗状況

* 電子線照射による表面損傷評価試料としてSiO₂試料を提案

- Project A7として採択される。(国際共同研究)

- 内容

: 標準試料の作成 SiO₂(10,100nm)/Si (熱酸化膜)

: 試料前処理法 (加熱 400° C 3時間 または
硫酸一過酸化水素洗浄)

: 解析法

AESによりSi LVVピークを測定し, 金属 Si LVV
ピークを解析する

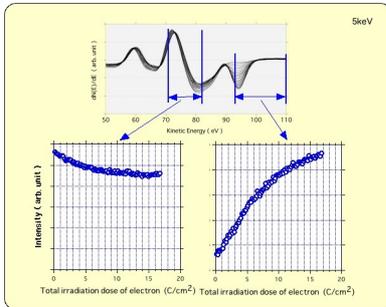
: ラウンドロビン試験

21機関が参画(現在進行中)

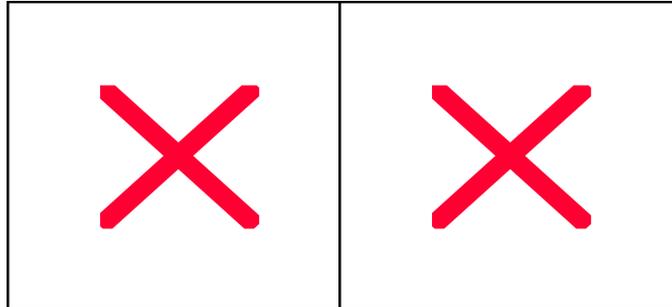
表面化学分析

P A7. Evaluation of Electron Beam Damage of SiO₂ /Si in Auger Microprobe Analysis

目的: 電子線照射により生成する損傷量を定量的に評価する方法を確立する.



電子線照射によるSi LVV スペクトルの変化



: 試料表面汚染層は化学的処理(硫酸一過酸化水素)または加熱(400° C 2時間)

: Si LVVの高エネルギー側に生成する金属Siピークを測定

: 電子線による分解断面積は上の式で推定

: 国際RRTにより有効性を評価実施中(21機関が参加)

成果: 成立したISO規格 -1

- **ISO 18118: Surface chemical analysis - Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy - Guide to the use of experimental relative sensitivity factors for the quantitative analysis of homogeneous materials (2004.07)**
- **ISO 19318: Surface chemical analysis - X-ray photoelectron spectroscopy - Reporting of methods used for charge control and charge correction**
- **ISO 15470: Surface chemical analysis - X-ray photoelectron spectroscopy - Description of selected instrumental performance parameters**
- **ISO 15471: Surface chemical analysis - Auger electron spectroscopy - Description of selected instrumental performance parameters**

成果: 成立したISO規格 -2

- ISO 17973: Surface chemical analysis - Medium resolution AES - Calibration of energy scales for elemental analysis
- ISO 17974: Surface chemical analysis - High resolution AES - Calibration of energy scales for elemental and chemical state analysis
- ISO 21270: Surface chemical analysis- XPS & AES – Linearity of intensity scale
- ISO 24236: Surface chemical analysis - AES - Repeatability and constancy of intensity scale
- ISO 24237: Surface chemical analysis - XPS - Repeatability and constancy of intensity scale

活動中のプロジェクト 1

1) A3: Interlaboratory Study of Static SIMS Repeatability and Reproducibility (Gilmore, Seah)

: 半導体, 導体におけるTOF-SIMS測定 of 繰り返し再現性の研究. 3種類の物質を32機関(14カ国)で分析. 平均再現性(同一機関)は2.1%, 装置間では5%, これらの結果を基にISOのドラフトを作成中

2) A6: Evaluation of Uncertainties in XPS Peak Intensities Associated with Different Techniques and Procedures for Background Subtraction (Conny, Powell)

: アルゴリズムを開発. 34種類のスペクトルを作製. これらのスペクトルをASCIIコードに変換し, 配布しRRT 実施.
(福島氏の講演)

進行中のプロジェクトの概要 2

3) A7: Evaluation of Electron Beam Damage of SiO₂/Si in Auger Microprobe Analysis (Tanuma, Yoshihara)

: 木村氏の講演

4) A8: New Procedure for the Determination of Lateral Resolution of Instruments for Surface Analysis in the Nanometre Range (Senoner, Wirth, Unger)

- 新しい空間分解能の計測法を評価する

: CRM を作製: GaAs, Al_xGa_{1-x}As and In_xGa_{1-x}As layers on a GaAs substrate

range : 0.1 - 700 nm

- Augerを用いた理論的な解析を行っている

(先進的なMonte Carlo法でシミュレーションを予定)

- 測定は SEM, TEM, SIMS, XPS, AES, STXMで実施

進行中のプロジェクトの概要 3

5) A9: Evaluation of Procedures for Automated Peak Detection in X-ray Photoelectron Spectra (Suzuki, Tanuma)

: 鈴木氏の講演

6) A10: X-ray Reflectivity Measurements for Evaluation of Thin Films and Multilayers (Bontempi)

: 桜井氏の講演

進行中のプロジェクトの概要 4

7) 13: Tests of algorithm for data processing in AES - Factor analysis (H.J. Steffen)

- : スペクトル強度, 未知の成分とその数 等
- これらを明らかにする標準的なFAの解析手順を開発する
- : 進捗
- FAのプログラムを開発(複数のモジュール)
- : 試験データ Gauss分布(+ノイズ) 数種類作製
- PCAやtarget testを 実施
- プログラムは問題なく稼働するが, 操作が煩雑. この点の改良と更なるテストが必要

進行中のプロジェクトの概要 5

8) 14(d): Tests of algorithm for angle-resolved XPS (S. Tougaard)

目的: 角度分解XPSの正確さと信頼性を確立する

- 0-10nmの最表面層の物質の存在量の測定
- 0-10nmにおける組成の深さ方向分布測定
- ARXPS software package: QUASES-ARXPS (2002)
- Experimental test

: SiO₂ thin film

RMS deviation ~ 12 % ARXPS vs. XPS-peak shape analysis

~ 30 - 40% RBS, ellipsometry

elastic scattering effect: 5 - 7 %

: ZnO thin film 1~10 nm on SiO₂ and Al₂O₃

relative thickness の測定 ARXPS, peak shape, RBS XRF

XPS-shape analysis: XRF (15%), RBS (20%)

ARXPS : 非常に大きな違い (試料のラフネス?)

まとめ :VAMAS TWA2 表面化学分析における標準化

- 表面電子分光の基礎についてのものが多く,(個々人が)開発した手法,理論,データベース等に有用性が確認されればISOに提案され国際規格となっている.
- また,このような産業界における標準化ばかりでなく,科学的基礎を持ち,かつ再現性のある表面計測法・定量法を国際共同研究を軸として系統だって開発している.
- いかなる理論も測定法も単なる論文で終わるのではなく,国際共同研究を行い,その有用性・正確性が実証されてこそ標準化につながり広く使われるようになる.
- このようにVAMAS TWA2は表面分析・計測に関する研究者の「論文」から”使える”「標準化」へと広げる活動を行うものであり,その基本は個人のボランティア活動である.みなさんのご協力をお願い致します.