

戦略的国際科学技術協力推進事業（日中韓研究交流）

1. 研究課題名：「表面分析及びナノ計測技術の前標準化」
2. 研究期間：平成21年10月～平成25年3月
3. 支援額： 総額 14,499,000 円
4. 主な参加研究者名：

日本側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	田沼繁夫	(独)物質・材料研究機構 中核機能部門	部門長
研究者	藤田大介	(独)物質・材料研究機構先端 的共通技術部門	部門長
研究者	宮澤薫一	(独)物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット フラーレン工学グループ	グループ リーダー
研究者	吉川英樹	(独)物質・材料研究機構 極限計測ユニット 表面化 学分析グループ	主幹研究員
研究者	大西桂子	(独)物質・材料研究機構 極限計測ユニット	研究員
研究者	加藤良栄	(独)物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット フラーレン工学グループ	NIMS 研究 員
参加研究者 のべ 40 名			

相手側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
中国研究代表者	朴 光哲	青島科学技術大学	教授
研究者	Z. J. Ding	上海科学技術大学	教授
研究者	Jielin Sun	上海交通大学生命科学バイオ テクノロジー学部	准教授
韓国研究代表者	Kyung Joong Kim	韓国標準科学研究所、産業計 量部	主席研究員
研究者	Hee Jae Kang	Chungbuk 国立大学	教授
研究者	Soon Hyung Hong	韓国科学技術院(KAIST)、材 料科学工学科	教授
参加研究者 のべ 9 名			

5. 研究・交流の目的

本研究は材料表面の観察・分析時に生成する入射ビーム照射誘起試料損傷評価法と標準試料の開発、および査型プローブ顕微鏡による多元的ナノ計測における標準化の推進、ならびにラマン分光によるフラーレンナノファイバーのキャラクタリゼーションの前標準化を行うことを目的とする。本共同研究で日中韓が交流を通じて相互的に取り組むことで、材料評価におけるビーム損傷評価や走査型プローブ顕微鏡、ラマン分光法によるナノ材料評価法の規格案が共同で VAMAS や ISO に提案され、東アジア発の標準化が推進すると期待される。

6. 研究・交流の成果

6-1 研究の成果

1) 表面分析におけるビーム照射誘起試料損傷評価法の開発

電子線試料損傷については SiO_2/Si 試料を用いてオージェ電子分光法によるラウンドロビン試験(RRT)を行い、その解析法について検討し、標準的な解析法を開発すると共に、試料表面の汚染が重要な役割を果たすことを見いだした。

さらに、オージェ電子分光法において多層膜中のデルタ層分析を可能にする極低角度イオン入射-オージェ電子計測法を開発した。実証には韓国側が開発した Si/Ge (単層) / Si 試料を用いた。韓国側の作製した試料および中国側のシミュレーションによる検討無くしてはこの手法は開発できなかった。

また、RRT 試験等のデータの受け渡しや解析ではデータ構造の統一化が必要となることが判明し、従来の ISO 規格(149076,14975)では煩雑であり、フレキシビリティの高い構造が必要となる。そこで、XML 形式での共通のデータ変換フォーマットの原案を作成した。

2) 走査型プローブ顕微鏡による定量的なナノマテリアル計測法の確立

日本が提案し、藤田がプロジェクトリーダーとして推進した”走査型プローブ顕微鏡 (SPM) のデータ転送フォーマット“が、ISO28600 (Surface Chemical Analysis – Data transfer Format for Scanning Probe Microscopy-)として 2011 年 7 月に発行された(図参照)。また、ISO28600 規格に対応するオープンなソフトウェアを開発し、公開した。韓国や中国の研究者との協力により、日本提案のプロジェクトが ISO 規格として成立した。データ転送フォーマットの標準化とデータ変換プログラムのオープンソース化により、異なる SPM 装置により取得されたデータの相互比較が可能になり、共通データ処理ソフトウェアや SPM データベースの開発と利用の加速が期待される。

また、次世代ナノ材料であるグラフェンの走査型ケルビンフォース顕微鏡 (KFM) による定量的な原子層数解析法の確立と標準化を目指した国際共同ラウンドロビンテスト (RRT) を VAMAS-TWA2 の提案 (2011 年) を行い、日中韓の研究者の協力により、国際プロジェクト (International Round Robin Test for Graphene Layer-number Characterization by Kelvin Probe Force Microscopy) として実施された (2011~2012 年)。KFM による表面電位ナノ計測法の定量化が進展することにより、グラフェン層数解析法の確立、KFM 定量計測ガイドラインの標準化が加速される。将来的には、KFM ナノスケール表面ポテンシャル計測の ISO TC201 における国際標準化が達成されることにより、KFM の普及と利用が進むことが期待される。

さらに、原子間力顕微鏡 (AFM) におけるナノ形状評価における主要なアーティファクトである探針形状効果を補正する 3 次元ナノ形状定量計測のための補正プログラムの開発を行い、VAMAS-RRT 実施のための標準試料ならびにプロトコルを確立のための前標準化研究を行った (International Round Robin Test for Reproducible Restoration Methodology for AFM Topography Images using Probe Shape Function、2012 年)。日中韓の研究者の参加により現在 VAMAS-TWA2 のプロジェクトとして進展している。汎用性のある AFM を用いたナノ表面形状評価や精密寸法 (Critical Dimension, CD) 計測における定量性が向上し、AFM 寸法計測の信頼性が高まることにより、半導体デバイスやフォトニックデバイスなどの広範な産業技術分野での SPM/AFM の利用と普及が進展すると期待される。

3) ラマン分光によるフラーレンナノファイバーのキャラクタリゼーション

フラーレンナノファイバーの中で、標準サンプルとなる C_{60} ナノウィスカーの成長機構の解明により、形状と大きさの制御技術が格段に進歩した。また、 C_{60} ナノウィスカーのレーザー光照射 (波長 532nm) の光ポリマー生成が、 $1520 \text{ J}/\text{mm}^2$ 以上のエネルギードーズ量において生じることを明かにした。

中空な C_{70} ナノウィスカーである C_{70} ナノチューブの力学的性質の解明が進み、そのヤン

グ率が 110GPa に到達することが明かになった。さらに C₇₀ ナノウィスカーでは、そのヤング率が 0.3–1.9 GPa であり、C₇₀ ヤング率の 1% 程度という小さい値が得られた。これは残留溶媒の影響によるものと推察される。

6 – 2 人的交流の成果

1) 表面分析におけるビーム照射誘起試料損傷評価法の開発

AES, XPS 等の試料損傷評価を含む表面分析法の国際シンポジウムを日中韓を中心に 3 回開催し、試料損傷評価、電子輸送シミュレーション、定量化について共同研究について議論を行い、産業界の若手の育成を図った。これについては（社）表面分析研究会、韓国真空学会、IUVSTA(国際真空学会) の協力を得た。

この交流を基盤にして、ビーム損傷評価に関する標準化研究では XPS, AES における深さ方向分析を視野に入れた VAMAS 提案を日中韓の共同提案が検討された。さらに、今後表面分析で重要となるプログラム間のデータ受け渡し構造を新たな VAMAS, ISO の標準化課題として共同提案する際の原案が作成された。今後は、欧米を含めて日中韓が協調しながら、表面分析の標準化を先導する体制構築と持続的な発展が図られるものと期待される。

2) 走査型プローブ顕微鏡による定量的なナノマテリアル計測法の確立

SPM 標準化に関する国際シンポジウムを日中韓で共同開催することにより、SPM 計測の定量化や標準化を推進する若手人材の育成に貢献した。2010 年 9 月の上海（中国）での SPM2010 の開催に引き続き、第 3 回 SPM 標準化に関する国際シンポジウム（The 3rd International Symposium on SPM Standardization, SPM2012）を物質・材料研究機構にて 2012 年 3 月 1-2 日に開催した。これは、産業技術総合研究所の共催、科学技術振興機構ならびに日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第 167 委員会の後援により開催された。日本、中国、韓国のみならず英国、米国などの SPM ナノマテリアル計測やシミュレーションの標準化に関する第一線の研究者が約 60 名参加し、SPM 標準化に関する研究進捗状況の発表（口頭発表 15 件、ポスター発表 16 件）を行い、今後の国際的な研究協力（VAMAS 等）と連携（ISO 等）に関して活発な意見交換と交流が図られた。

SPM 標準化に関する国際シンポジウムをこれまでは日中韓で共同開催してきたが、VAMAS や ISO は国際的なスキームであり、当該分野の欧米研究者へ展開し、国際的な研究交流の増加が期待される。第 4 回 SPM 標準化に関する国際シンポジウムは 2014 年 4 月にパリ（フランス）にて Nanoscale2014 のサテライト会議として開催される。今後は、欧米・アジアが協調しながら、SPM ナノ計測の標準化を先導するスキームの構築と持続的な発展が図られるものと期待される。

3) ラマン分光によるフラーレンナノファイバーのキャラクタリゼーション

平成 24 年度に、青島科技大学の客員教授として日本側研究者が招かれ、学生の研究指導を行った。これを契機として、青島科技大学でもフラーレンナノファイバーの研究が一層発展して行くことが期待される。フラーレンナノファイバーのラマン分光測定 of 標準化研究は、VAMAS にて継続して行い、ISO 提案までおこなう計画である。

7. 主な論文発表・特許等（5件以内）

相手側との共著論文については、その旨を備考欄にご記載ください。

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年 ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、 出願番号、出願人、発明者等	備考
論文	Keiko ONISHI and Daisuke FUJITA, Novel Tip Shape Reconstruction Method for Restoration of AFM Topography Images Using Nano-structures with Given Shapes, Analytical Sciences, Vol. 27 , No. 2 , 157-161 (2011)	
論文	Daisuke Fujita, Journal of Surface Analysis, Standardization of Data Transfer Format for Scanning Probe Microscopy, Vol.19, No. 3, 188-194 (2013)	
論文	Ryoei Kato and Kun'ichi Miyazawa, "Raman laser polymerization of C ₆₀ nanowhiskers", Journal of Nanotechnology, 2012(2012)101243	
論文	荻原俊弥,永富隆清,金慶中,田沼繁夫," 傾斜試料ホルダーを用いた極低角度電子・イオン入射による超高深さ分解能オージェ深さ方向分析", 表面科学, 32巻, 10号, 664 - 669 (2011).	韓国と 共著
特許	フラーレン細線及びフラーレン結晶の光重合体の製造方法、日本、平成23年11月15日、特願2011-249493、物質・材料研究機構、加藤良栄、宮澤薫一	