

空孔標準とサブナノ・ナノ空孔計測技術に関する調査研究

伊藤 賢志*

(平成15年10月24日受理)

A survey on nanoporosimetry and its standard

Kenji ITO

1. はじめに

多数の細孔を有する性質を多孔質という。多孔質体とは、粒子・塊など固体の大きさを問わず、その内部に大小様々な孔をもつ固体であり、多孔質固体、多孔材料とも呼ばれる¹⁾。現在広く利用されている多孔質材料としては、均一なサブナノメートルサイズの空孔を有するゼオライト（モレキュラーシーブ）を代表とする結晶性多孔物質²⁾がある。また、それよりも大きなナノメートルサイズの空孔を有する材料として、一部の活性炭³⁾や、シリカゲルなどの多孔質ガラス⁴⁾が知られている。1992年には均一なナノメートルサイズの空孔を有する多孔質体（メソポーラスマテリアル）が、日本⁵⁾⁻⁷⁾および米国⁸⁾で相次いで開発され、現在においても改良が加えられている^{9,10)}。

ところで、ひとくちに多孔質体といっても、化学組成・マクロ形態といった物理化学的性質は多岐に渡るため、現状における応用範囲も、気体や液体混合物の分離剤、触媒・触媒担体、ろ材、充填・保持材、断熱材、蓄熱(保温)・保冷材、建材、緩衝材など、枚挙に遑がない¹⁾。多孔質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ため、最近では、バイオテクノロジー、半導体工学やナノテクノロジーなどの先端分野においても多孔質体を利用した研究開発が進んでいる¹¹⁾⁻¹⁴⁾。例えば、次世代半導体 ULSI 開発では、信号遅延の原因となる寄生容量を減少させるために絶縁膜の低誘電率化が必要である。半導体技術開発に関する国際ロードマップ (ITRS, International Technology Roadmap for Semiconductor) の2001年版¹⁵⁾によると、次世代半導体用低誘電率層間絶縁薄膜 (Low- k 膜) に要求されるバルク誘電率は2016年には1.5に達すると予想されている。誘電率を低減させる最も有効な方法は絶縁膜中に微細空孔を導入することであり、酸化ケイ素系や高分子系絶縁材料中への微細空孔導入技術の開発が化学・材料および半導体装置などの各メーカーを中心に活発にすすめられている^{16,17)}。

このように多孔質材料は汎用バルク材料から先端薄膜材料

まで非常に広範な分野で研究開発・産業での応用が進んでいる¹⁸⁾。また、とりわけ先端材料分野においては、研究開発が進展していくにつれ、信頼性の高い空孔構造評価技術の確立、また、それら細孔構造評価法の高感度化が重要となる。

本調査研究では、多孔質体に関連した認証標準物質および細孔構造評価法、および、2001年度から開始された「ナノテクノロジープログラム」—ナノ計測基盤技術プロジェクト「空孔の計測基盤」¹⁹⁾など、産業技術総合研究所におけるナノ空孔関連標準開発の現状について報告する。

2. 多孔質物質と細孔構造

多孔質物質は、物質中の細孔の占める割合（多孔度）、細孔の大きさ分布、および、細孔形状により特徴づけられる。1971年のIUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 勧告²⁰⁾では、細孔径が2 nm以下をミクロ孔 (micropore)、2-50nmをメソ孔 (mesopore)、50nm以上をマクロ孔 (macropore) とそれぞれ空孔を分類している。また、文献¹⁾によると、表1に示すようにさらに詳細な分類も検討されている。以後、表1の超ナノ孔 (サブナノ孔) およびナノ孔に注目して議論を進める。また、形状から細孔は、外部につながった開放空孔およびバルク中に孤立した閉鎖空孔に大別される²¹⁾。開放空孔は気体、液体などの分子、イオンを吸着する。そして、その吸着特性は細孔の大きさ、形状、表面の電子状態、酸性度、表面官能基等による。特にサブナノ孔の場合、吸着分子と細孔との間の相互作用は大きくなる²²⁾。

3. 空孔関連標準物質

表2には現在供給されているいくつかの多孔質材料認証標準物質を示した。現状におけるこれら標準物質の供給に関し

表1 細孔の呼称

細孔径	呼称	細孔径	一般的呼称
~ 1 nm	超ナノ孔	~ 2 nm	ミクロ孔
1~10nm	ナノ孔	2~50nm	メソ孔
10nm~1000nm	ミクロ孔		
1000nm~1 mm	ミリ孔	50nm~	マクロ孔
1mm~	マクロ孔		

*計測標準研究部門 先端材料科

表2 多孔質材料認証標準物質の例

標準物質	特徴・特性など	認証機関など	認証方法
ポルトランドセメント粉末度標準	特性値： 比表面積 ASTM C115-93：208.6±4.5m ² /kg ASTM C204-92：377.4±5.8m ² /kg	NIST SRM114p (2003年6月)	濁度法，空気透過度
水銀空孔計測標準	Al ₂ O ₃ ，1mmφ球状粒子 特性値： 水銀圧入曲線（圧力範囲：0.1-400MPa） 累積空孔体積曲線（空孔径：3.7-14708nm） 参考値：空孔径分布曲線	NIST SRM1917 および CRM BAM-P127 (2002年8月)	水銀圧入法
水銀圧入空孔計測標準	特性値： 平均空孔径：8.847±0.363nm 空孔径中央値：8.503±0.218nm 全圧入体積：0.547±0.018mm ³ /g	NIST SRM1918 (2002年7月)	水銀圧入法
窒化ケイ素粉体比表面積標準	特性値： BET比表面積 多点法：2.85±0.09m ² /g 一点法：2.79±0.07m ² /g	NIST SRM1900 (1998年3月)	窒素ガス吸着法
窒化ケイ素粉体比表面積標準	特性値： BET比表面積 多点法：10.67±0.19m ² /g 一点法：10.52±0.62m ² /g	NIST SRM1899 (1997年7月)	窒素ガス吸着法
ガス吸着標準	Al ₂ O ₃ （タイプ60） 特性値： BET比表面積：156.0±1.3m ² /g 比細孔容積：0.250±0.002cm ³ /g 水力学的細孔半径：3.18±0.02nm	CRM BAM-PM-103 (1996年8月)	窒素ガス吸着法

ては、主に米国 NIST および独 BAM が中心的役割を果たしている。例えば、水銀圧入計測標準（NIST SRM1917, CRM BAM-P127）は同2機関による共同開発で、2002年8月より供給が開始された。そして当該標準物質に対する認証値の値決めおよび不確かさ評価に際し、米、独、チェコ、蘭、伊における大学・企業などの、合わせて32研究機関がラウンドロビンテストに参加した。

現在供給されている多孔質材料標準物質はいずれもバルク体であり、さらに、各計測法で直接得られる計測値が認証値として付与されており、細孔径の大きさおよびその分布は参考値として与えられている。本稿執筆時点で、半導体産業で最も重要である薄膜による標準物質は供給されておらず、早期の開発が待たれる。

なお、産業技術総合研究所における標準物質に関する整備計画では、2010年までに酸化ケイ素薄膜中の空孔標準および高分子中の超微細空孔標準が供給予定であり、それに向けた研究開発が現在進められている（本稿第5項参照）。また、米国 NIST では多孔質薄膜標準に関連して Low-*k* 膜中のナノ空孔測定技術の開発が進んでいる²³⁾。

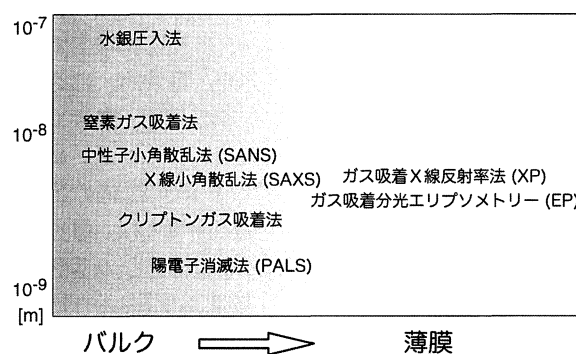


図1 細孔構造評価法。縦軸は空孔サイズの次元，横軸は試料形態（バルク→薄膜）をそれぞれ定性的に示した。

4. 空孔計測法

次世代半導体に利用される低誘電率絶縁膜など機能性空孔導入型先端材料の開発においては、高感度かつ高信頼性ナノ空孔評価技術の確立が重要な課題となっている。そのため、汎用細孔構造評価法としてのガス吸着法の改良²⁴⁾、中性子・X線による放射線散乱法^{25,26)}、および陽電子消滅法^{27,28)}が検討さ

れている。図1には主な測定法における、対象となる空孔サイズと試料形態についてのランドスケープを示した。ここで注意しなくてはならない点は、各細孔構造評価法がそれぞれ固有の化学・物理現象を利用しているため、その適用範囲に違いがあるとともに得られた結果の同等性が保証されていないことである。このため、NISTなどにより、多孔質酸化物質薄膜 (Low-*k* 膜) について、ガス吸着、陽電子消滅、中性子散乱などの各方法によるラウンド・ロビンテストが行われ、得られた測定結果の妥当性について議論されている^{29),30)}。以降、主な測定法の原理・概要について述べる。

4.1 水銀圧入法

水銀圧入法ではディラトメーターと呼ばれる小型容器に固体試料を入れ、それに固体の表面を濡らさない (つまり付着しない) 水銀 (液体) を満たして水銀面を加圧することにより、細孔内に圧入する水銀の体積を知り、その際の圧力と圧入体積 (水銀面の変化から決定) を決める。次に順に圧力を上げたときの圧入体積の変化と下記の式から細孔径と容積およびその分布を評価する。この方法は Ritter と Drake により発展し、今では水銀ポロシメーターという名の装置が市販されている。測定限界は最高圧力によって決まり、通常は数十 nm 以上の細孔の測定に限られる。

半径 r の円筒形の細孔において、外圧 p により水銀が細孔に圧入して液面が押し上げられたときの力の釣り合いは、水銀の表面張力 γ を用いて次のようになる。

$$-2\pi r\gamma\cos\theta = \pi r^2 p \quad (1)$$

これより、

$$r\eta = -2\gamma\cos\theta \quad (2)$$

ただし、 θ は水銀の接触角であるが、一般の固体 (活性炭なども) では 140° とする。また、 $\gamma = 480 \text{ dyn/cm}$ とし

$$r\eta = 75 \quad (3)$$

という簡便な式が得られる。ここで r [μm]、 p [kg/cm^2] である。結局、この方法では、ディラトメーターに入れた試料をどの程度まで排気できるか、最終的にどこまで加圧できるかなどにより、測定精度や測定可能な最小径が決まる。また、測定に際しては、

1. 試料が水銀表面に浮かないように工夫すること (あまり細かい粉は使用できない)
2. 圧入の際に試料の破壊が起こらないこと
3. 大気圧の補正とディラトメーター内の試料の位置と水銀の液面による圧力の補正を要すること

などの注意が必要である。

4.2 ガス吸着法

本測定法は粉体粒子の表面に占有面積の分かった分子 (通

常、窒素、クリプトンなど) を吸着させ、その量から試料粉体の比表面積を求める方法である³¹⁾。代表的なものは、BET法とよばれ、導入されたガスの相対圧力 p/p_0 (p_0 は飽和蒸気圧) と吸着量 v の関係から BET 式 (Brunauer, Emmet and Teller's equation)³²⁾ により単分子吸着量を測定し比表面積 (BET 比表面積) を求める方法である。この方法では、粒子表面の凹凸、亀裂による表面積、粒子内細孔の表面積を含めた比表面積が求まる。

Kelvin は液体の示す飽和蒸気圧が表面張力により液体表面の曲率に依存すると考え、半径 ρ の液滴を示す飽和蒸気圧 p と液体平面の示す飽和蒸気圧 p_0 の関係を以下の式で表した³³⁾。

$$\ln(p/p_0) = 2V_m\gamma/RT\rho \quad (4)$$

ここで、 V_m は液体のモル体積、 γ は液体の表面張力、 R は気体定数、 T は絶対温度である。毛細管や細孔中の液体の表面は曲面になり、その曲面の平衡蒸気圧と平らな液面のそれとは異なる。半径 r の毛細管中に液体があるとし、液体の毛細管壁との接触角を θ とすると、液面 (メニスカス) の曲率半径 ρ は $r/\cos\theta$ になる。この ρ を式 4 に代入すると、次式が得られる。

$$\ln(p/p_0) = -(2\gamma V_m/rRT)\cos\theta \quad (5)$$

ここで、 p は細孔内の液体の示す飽和蒸気圧である。この場合のメニスカスの曲率半径は式 4 の逆なのでマイナス符号がつく。毛細管中の液面は平らな液面より飽和蒸気圧が小さいので、液面は上昇し、蒸気の凝縮が起こることがわかる。これは毛細管凝縮とよばれ、ナノ空孔があれば必ず見られる。細孔径分布を計算する方法は多く提出されているが、その中で比較的よく使われているのが、互いに交差しない両端の開いたシリンダー状細孔を仮定した DH 法³⁴⁾ や BJH 法³⁵⁾ などである。最近でもより厳密な細孔径分布を得るために理論の改良が試みられている^{24),36)}。Kelvin 式では理論上マイクロ孔 (サブナノ空孔) サイズは求まらない上、相対圧が 1 近くでは高精度の蒸気圧制御が必要になるために、細孔径分布の測定範囲は 2-50nm 程度である。一方、水銀圧入法では前述の通り、数十 nm から、たとえば、1.0psia の加圧で半径 $107\mu\text{m}$ の細孔の測定ができる。

4.3 ガス吸着分光エリプソメトリー

上述のガス吸着法は、感度の点から、主としてバルク試料に適用されているが、薄膜のように微量の吸着量変化を追跡したい場合は、エリプソメトリーによって吸着量変化を屈折率の変化として見積もる。吸着分光エリプソメトリーは極めて微量の吸着量変化も、非破壊で検出することができる。吸着子にはトルエン、ヘプタンなどの有機溶剤を用いており、常温で測定が可能である。また、分光エリプソメトリーの利点を活かして、閉鎖空孔率を見積もる試みも成されているようである³⁰⁾。膜が三つの相一骨格、吸着子が凝集した開放空孔、気孔のままの閉鎖空孔一からなると考え、角度分解もしくは

分光エリプソメトリーによって、それぞれの比率を求め、閉鎖空孔率を算出する。

4.4 ガス吸着 X 線反射率法

本測定法は、米国 NIST より最近開発された高感度細孔構造評価技術である^{23),37),38)}。測定は、前述のガス吸着分光エリプソメトリーと同様に、ガス吸着法の原理に基づいている。そのため、測定対象は基本的に開放空孔に限られる。また、ガス吸着分光エリプソメトリーと異なる点は吸着量変化を試料の密度差から見積もることにある。X線反射率法は同時に対象物質の密度、膜厚、表面荒さ、界面の状態などを評価することができる³⁹⁾が、対象となる試料は鏡面基板上に堆積した薄膜に限られる。

4.5 X線小角散乱法

X線小角散乱は直射X線のまわり数度の回折角範囲に現れる散漫散乱で、物質中に存在する電子密度差（密度のゆらぎ）から生じ、1-100nmの構造解析に用いられる。多孔質物質の様な散乱体（周囲に対して電子密度差を有する構造）がランダムに配列した構造体中における小角散乱は非干渉性散乱であり、散乱強度プロファイルは単調減少を示す。この散乱プロファイルには散乱体（ナノ空孔）の大きさ、形状、その分布などの幾何学的形状に関する情報が含まれている。

X線の散乱強度は、一般的に以下の式で表される。

$$I(h) = \int \int \int \hat{\rho}^2(r) e^{-ihr} dV \quad (6)$$

ここで、 h は逆空間におけるベクトル量で、その大きさは $h = (4\pi/\lambda) \cdot \sin\theta$ である。 λ は X 線波長、 2θ が散乱角である。 r は実空間ベクトル量で、 $\hat{\rho}^2$ は電子密度 ρ の自己相関量である。孤立粒子の非干渉性散乱を考えると、その散乱強度は、

$$I(h) = (\Delta\rho)^2 V^2 |\Psi(r)|^2 \quad (7)$$

で与えられる。ここで、 $\Delta\rho$ は散乱粒子と周囲との電子密度差で、 V は散乱体の体積、 $|\Psi(r)|^2$ は散乱関数であり、粒子の幾何学的形状と大きさにより規定される。

さらに、散乱強度は散乱角の比較的小きな領域では散乱角 (r) に対して、ガウス関数の形状をとると近似することができ、以下の式、

$$I(h) = (\Delta\rho)^2 \cdot V^2 \cdot \exp\left(-\frac{h^2 R_g^2}{3}\right) \quad (8)$$

が誘導される。これをギニエの法則と呼び、散乱体の形状と大きさの情報を併せ持つ構造パラメータである慣性半径 R_g が求まる。慣性半径と散乱体であるナノ空孔の幾何学的パラメータとの相関から空孔サイズを算出することができる。たとえば、半径 r の球状空孔の場合、 $R_g^2 = \frac{3}{5} r^2$ となる¹⁾。

4.6 陽電子消滅法

多孔性物質に電子の反粒子である陽電子を打ち込んだときに放出される γ 線の放出時間から空孔の平均サイズやその分布を求めることができる²⁷⁾。高分子など絶縁体中に入射した陽電子の一部は電子と結合してポジトロニウム (Ps) を形成する。Ps の消滅はこれらの物質に含まれるサブナノサイズオーダーの自由体積空孔やナノ空孔に影響される。このため、Ps は高分子や絶縁体中の微細空孔を調べるためのプローブとなる⁴⁰⁾。空孔プローブとしての Ps は、

1. 0.3-50nm 程度の微細空孔が非破壊的に検出できる
2. ガス吸着法などでは検出できない閉鎖空孔が評価できる
3. エネルギー可変陽電子ビームを利用すると薄膜の微細空孔測定や空孔のデプスプロファイリングが可能になる

といった特長を有している。

Ps には陽電子と電子のスピンの配列により、パラ-ポジトロニウム (p -Ps) とオルト-ポジトロニウム (o -Ps) の2つの状態がある。 p -Ps の固有寿命は125ps と短い、 o -Ps のピックオフ寿命は1 ns 以上と長い。半導体や金属においては空孔型欠陥に捕獲された陽電子の寿命から欠陥の大きさを求めることができるが、高分子や多孔質酸化膜など絶縁体中では o -Ps の寿命から自由体積空孔や細孔の大きさを求めることができる。細孔に捕獲された o -Ps は空孔壁から十分離れた場所においては142ns (o -Ps の固有寿命) で3光子消滅するが、空孔壁付近では、構成原子に束縛されている電子とピックオフ消滅し寿命が短くなる。Ps が空孔壁付近に存在する確率は空孔サイズが大きいほど小さくなる。このため、Ps と空孔壁が強く相互作用しないという条件下では、 o -Ps の寿命は空孔サイズと相関し、空孔サイズが大きいほど長くなる。Ps の消滅寿

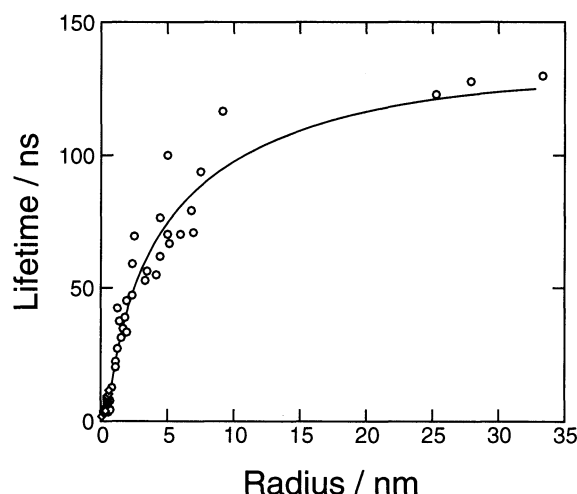


図2 多孔質酸化物質中のナノ空孔サイズと陽電子消滅寿命の相関。測定点は陽電子寿命測定（寿命）およびガス吸着測定、水銀プロシメトリーなど（空孔サイズ）により独立に観測された値を示す。実線による相関曲線（較正曲線）の詳細は文献⁴⁷⁾を見よ。

命とナノ空孔サイズの相関曲線を図2に示した。

空孔サイズ測定には主として陽電子寿命測定法が用いられる。バルク体については、陽電子線源である²²Na放射性同位元素を試料に密着させ、²²Naから陽電子放出と同時に発生する1.27MeVの γ 線と陽電子が試料中で消滅した際に放出される0.51MeVの消滅 γ 線の時間差を計測して、陽電子の寿命を測定する。これまで、寿命計測は汎用NIMモジュールによるアナログシステム（ファスト・ファストコインシデンスシステム）が用いられてきたが、最近、デジタルオシロスコープを用いることにより大幅な分解能の向上が達成された⁴¹⁾。産業技術総合研究所では、高分子や多孔質膜などに存在するサブナノおよびナノ空孔測定への応用に向けたデジタル計測システムを開発中である。

薄膜については低速陽電子ビームを用いた陽電子寿命測定を行う。ただし、この測定法では、陽電子が試料に入射する時刻を知るために特別な工夫が必要になる。現在実用化されているのは、(1)陽電子ビームに時間変調を与えてパルス化する方法、および、(2)試料に陽電子が入射した時に試料表面から放出される2次電子を検出する方法、である。陽電子ビームのパルス化信号あるいは2次電子の検出により得られる信号と消滅 γ 線の検出により得られる信号の時間差から陽電子寿命が測定される。また、この方法では、陽電子の打ち込み深さを入射エネルギーで制御することにより、試料表面から数 μm までのデプスプロファイルを得ることができる。

4.7 各測定法の応用

ガス吸着法は、吸着剤、触媒材料などの評価に広く用いられている一般的な方法であるが、20mg程度の試料量が必要で、薄膜に対しては感度が不十分である。このため、すでに述べたように、ガス吸着法を高感度化するために、偏光解析（エリプソメトリー）⁴²⁾やX線反射率測定³⁹⁾により吸着量を求める方法も検討されているが、ガス吸着法に共通する問題として、閉鎖空孔およびマイクロ空孔（サブナノ空孔）の測定が困難であることが指摘されている⁴³⁾。透過型電子顕微鏡による空孔検出も試みられているが、高分子や酸化ケイ素のように軽元素から構成されるアモルファス材料では像のコントラストがつきにくく、直接観察は困難である。電子顕微鏡像にコントラストをつけるために、タングステンなど重元素による処理が試みられているが、重元素処理により空孔構造が変化してしまう可能性が大きい。中性子を用いた散乱法は薄膜試料では

感度が不十分な上に、限られた施設でしか測定ができないことによる制約が大きな問題である。このように各測定法とも一長一短があり、多孔質薄膜のような精密な空孔計測が必要な場合は複数の方法を相補的に組み合わせることにより細孔構造評価が行われる⁴⁴⁾。表3には薄膜に適用できるいくつかの空孔測定法の比較を示した^{30),45)}。

5. ナノ空孔測定用標準の開発

産業技術総合研究所計測標準研究部門では、ナノ空孔サイズ測定用の標準物質開発に取り組んでいる。次世代半導体用の低誘電率絶縁膜などナノ空孔導入型機能性材料の研究開発が急ピッチで進む中、薄膜中のナノ空孔高感度計測技術に対する需要が増大しつつある。サブナノメートルからナノメートルサイズの微細空孔の検出・測定に陽電子消滅寿命測定法が期待されているが、同分析法で得られるデータの同等性や信頼性を確認する手段がなく問題となっている。例えば、2002年に米国で開催された国際ワークショップにおいてバルク測定用に市販されている装置で得られた高分子試料のデータの信頼性に疑念が持たれるなど、陽電子消滅測定用標準物質のニーズが高まっている。

現在、検討・開発中の標準物質は2種類あり、1つはナノメートルサイズの空孔を有する多孔質酸化ケイ素薄膜試料で、もう1つはサブナノ空孔サイズ測定用の高分子試料である。前者の標準物質は薄膜中に存在するナノ空孔測定を行う際の陽電子寿命データの信頼性確保や陽電子寿命測定装置の校正のためのものである。この標準物質開発に関しては、スパッタ法やゾル・ゲル法で作製した酸化ケイ素薄膜の陽電子消滅測定を行い、空孔状態と陽電子消滅特性の関連について予備的検討が行われてきた。図3に陽電子消滅寿命測定結果の例⁴⁶⁾を示した。原料の組成によりゾル・ゲル法で調製した酸化ケイ素薄膜中のナノ空孔サイズが制御できることが示された。現在、絞り込まれた候補標準試料の安定性試験が行われてい

表3 ナノ空孔測定法の比較

対象	SAXS, SANS	XP	PALS	EP
開放空孔径	○	○	○	○
閉鎖空孔径	○		○	
全空孔量		△	△	△
開放空孔量		○	△	○
閉鎖空孔量		△	△	△
ナノ空孔連結性			○	○

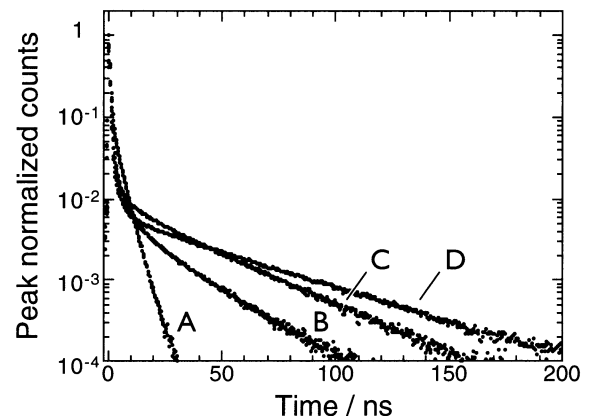


図3 異なるナノ空孔サイズを有する多孔質酸化ケイ素薄膜の陽電子消滅寿命曲線。ゾル・ゲル成膜法における原料組成により空孔サイズをサブナノメートル（試料A）から数ナノメートル（試料D）まで制御できることを示す。

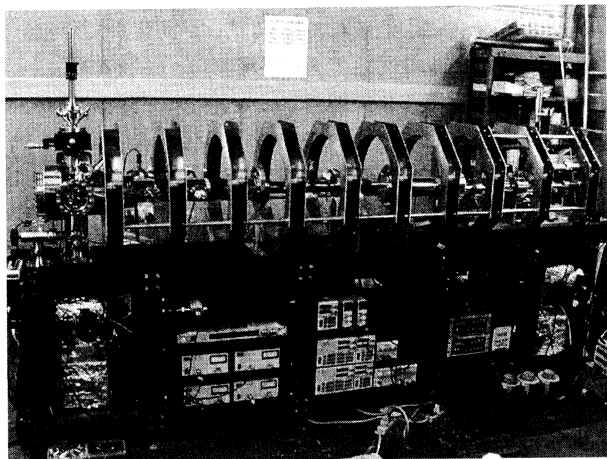


図4 現在開発中の普及型低速陽電子寿命測定装置。

る。また、サブナノ空孔測定用の高分子標準物質は、バルク測定用のものであり、サブナノメートルサイズの空孔を測定する際の陽電子寿命測定装置校正を目的としている。

さらに、NEDO 委託研究である「ナノテクノロジープログラム」— ナノ計測基盤技術プロジェクト「空孔の計測基盤」において、上述の多孔質酸化ケイ素薄膜標準の開発に併せて、普及型低速陽電子寿命測定装置の開発も行われている。現在運用されている低速陽電子ビーム装置は大規模施設を伴う加速器が必要であったり、市販品のようなパッケージはなされておらず、産業界などにおいてユーザが利用するためには、高度な技術・場所・費用などを要する。本プロジェクトではこれら課題をクリアするため、高効率・高分解能の陽電子パルス化システムを独自に構築し(図4)、放射性同位元素を用いることによって実験室レベルで使用可能な普及型装置の開発をめざしている¹⁹⁾。

6. まとめ

ナノテクノロジー分野で重要性が認識されている多孔質材料中のナノ空孔測定技術、および、サブナノメートルサイズ領域まで拡張されつつあるそれら測定法の進歩と標準の現状についてレビューした。多孔質体の研究開発や産業への応用において、日本はすでに先導的役割を果たしているが、関連する計測技術基盤の整備は立ち後れているといわざるを得ない。多孔質体はナノテクノロジー分野における主要原材料の一つでもあり、今後、産業界での重要性が増していくと予測される。このため、信頼性の高い細孔構造評価技術の普及には先端薄膜材料のみならず、基礎バルク材料にも応じた標準整備が必要であると考えられる。

参考文献

1) 竹内 雍(編)：多孔質体の性質とその応用技術 Porous Materials—Characterization, Production and Application— (フジ・テクノシステム, 1999)。

- 2) 日本化学会(編)：マイクロポーラス・クリスタル (学術出版センター, 1994)。
- 3) 玉井久司, 安田源：多孔質炭素の細孔径制御, セラミックス29-11(1994) pp.975-978。
- 4) 山根 正之(編)：ゾルゲル法の技術的課題とその対策 (アイシーピー, 1990)。
- 5) S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda: Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials from a Layered Polysilicate, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 8(1993) pp.680-682。
- 6) S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda: Synthesis and Characterization of Highly Ordered Mesoporous Material-FSM-16, from a Layered Polysilicate, *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994 Studies in Surface Science and Catalysis 84-Part A-C* (1994) pp.125-132。
- 7) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato: Synthesis of Layered Polysilicic Acid Acrylamide Intercalation Compounds and Polymerization in the Interlayer Spaces, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63-1 (1990) pp. 47-50。
- 8) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Mccullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker: A New Family of Mesoporous Molecular-sieves Prepared with Liquid-crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114-27 (1992) pp. 10834-10843。
- 9) 稲垣伸二：細孔壁の構造を制御した高機能メソポーラス材料, *R&D Review of Toyota CRDL* 36-3 (2001) pp. 11-18。
- 10) K. A. Koyano, T. Tatsumi, Y. Tanaka and S. Nakata: Stabilization of Mesoporous Molecular Sieves by Trimethylsilylation, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) pp. 9436-9440。
- 11) 高橋治雄：スーパー酵素—メソ多孔体による酵素の超安定化—, *豊田中央研究所 R&D レビュー* 35-4 (2000) p. 54。
- 12) 植村卓史, 北川進：規則性多孔性物質—金属錯体ポーラス材料, *化学と工業* 56-8 (2003) pp. 873-876。
- 13) K. Kageyama, J. Tamazawa and T. Aida: Extrusion Polymerization: Catalyzed Synthesis of Crystalline Linear Polyethylene Nanofibers within a Mesoporous Silica, *Science* 285-5436 (1999) pp. 2113-2115。
- 14) Proceedings of SEMATECH Ultra Low K Workshop, Orlando, FL (SEMATECH, 1999)。
- 15) I. SEMATECH: International Technology Roadmap for Semiconductors 2001 Edition: Metrology, <http://public.itrs.net/> (2001)。

- 16) 佐藤功：塗布 Low-k 材料 OCD/OCL シリーズ，電子材料 (2001) pp. 94-97.
- 17) 木村雅秀：Cu 配線と low-k 膜を信頼性で差異化する，日経マイクロデバイス (日経 BP 社，2002)。
- 18) 特許庁技術調査課技術動向班：ナノ構造材料技術に関する技術動向調査 (特許庁，2001)。
- 19) 小島勇夫：ナノテクノロジーのための計量標準の開発，AIST Today3-5 (2003) pp.24-27.
- 20) L. K. Koopal: Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II, Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Internet Consultation, International Union of Pure and Applied Chemistry (2001)。
- 21) J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger: Recommendations for the Characterization of Porous Solids, Pure & Appl. Chem. 66-8 (1994) pp. 1739-1758.
- 22) 瀬戸山徳彦，金子克美：活性炭のナノ構造と分子吸着性，材料科学32-5 (1995) pp.213-218.
- 23) C. Soles, B. Bauer and W. I. Wu: X-ray Porosimetry: A New Method for the Characterization of Porous Low-dielectric-constant Thin Films Adaptable for the Semiconductor Industry, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 108-2 (2003) p. 160.
- 24) M. Thommes, R. Köhn and M. Fröba: Sorption and Pore Condensation Behavior of Pure Fluids in Mesoporous MCM-48 Silica, MCM-41 Silica, SBA-15 Silica and Controlled-pore Glass at Temperatures above and below the Bulk Triplet Point, Appl. Surf. Sci. 196-1-4 (2002) pp. 239-249.
- 25) E. Huang, M. F. Toney, W. Volksen, D. Mecerreyes, P. Brock, H.-C. Kim, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, V. Y. Lee, T. Magbitang, R. D. Miller and L. B. Lurio: Pore Size Distributions in Nanoporous Methyl Silsesquioxane Films as Determined by Small Angle X-ray Scattering, Appl. Phys. Lett. 81-12 (2003) pp. 2232-2234.
- 26) K. Omote, Y. Ito and S. Kawamura: Small Angle X-ray Scattering for Measuring Pore-size Distributions in Porous Low-k Films, Appl. Phys. Lett. 82-4 (2003) pp. 544-546.
- 27) Y. C. Jean and D. M. Schrader: Positron and Positronium Chemistry (Elsevier, Amsterdam, 1988)。
- 28) P. J. Schultz and K. G. Lynn: Interaction of Positron Beams with Surfaces, Thin Films, and Interfaces, Rev. Modern Phys. 60 (1988) pp.701-779.
- 29) E. Kondoh, M. R. Baklanov, E. Lin, D. Gidley and A. Nakashima: Comparative Study of Pore Size of Low-dielectric-constant Porous Spin-on-Glass Films Using Different Methods of Nondestructive Instrumentation, Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2 40-4A (2001) pp. L323-L326.
- 30) 近藤英一：多孔質低誘電率薄膜の微細構造，応用物理70-5 (2001) pp. 546-549.
- 31) S. M. Gregg and K. S. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity (Academic Press, London, 1982)。
- 32) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc. 60-2 (1938) pp. 309-319.
- 33) T. Allen: Surface Area and Pore Size Determination (CHAPMAN & HALL, 1997) p. 104.
- 34) D. Dollimore and G. R. Heal: An Improved Method for the Calculation of Pore Size Distribution from Adsorption Data, J. Appl. Chem. 14 (1964) pp. 109-114.
- 35) E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda: The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, J. Am. Chem. Soc. 73-1 (1951) pp.373-380.
- 36) C. G. Sonwane and S. K. Bhatia: Characterization of Pore Size Distribution of Mesoporous Materials from Adsorption Isotherms, J. Phys. Chem. B104 (2000) pp. 9099-9110.
- 37) E. K. Lin, H.-J. Lee, G. W. Lynn, W. I. Wu and M. L. O'Neill: Structural Characterization of a Porous Low-dielectric-constant Thin Film with a Non-uniform Depth Profile, Appl. Phys. Lett. 81-4 (2003) pp. 607-609.
- 38) H.-J. Lee, E. K. Lin, B. J. Bauer, W. I. Wu, B. K. Hwang and W. D. Gray: Characterization of Chemical-vapor-deposited Low-k Thin Films using X-ray Porosimetry, Appl. Phys. Lett. 82-7 (2003) pp.1084-1086.
- 39) 東康史：薄膜標準に関する調査研究，産総研計量標準報告1-2 (2002) pp. 475-480.
- 40) Y. C. Jean: Characterizing Free Volume and Holes in Polymers by Positron Annihilation Spectroscopy, eds. A. Dupasquier and A. P. Mills Jr. (IOS Press, Amsterdam, Netherlands, 1995) pp.563-580.
- 41) H. Saito, Y. Nagashima, T. Kurihara and T. Hyodo: A New Positron Lifetime Spectrometer using a Fast Digital Oscilloscope and BaF₂ Scintillators, Nucl. Instrum. Meth. A487 (2002) pp. 612-617.
- 42) H. G. Tompkins and W. A. McGahan: Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide (Wiley, 1999)。
- 43) 近藤精一，石川達雄，安部郁夫：吸着の化学 (丸善，

- 2002).
- 44) K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S. H. Brongersma and Z. S. Yanovitskaya: Low Dielectric Constant Materials for Microelectronics, *J. Appl. Phys.* 93-11 (2003) pp. 8793-8841.
- 45) M. R. Baklanov and K. P. Mogilnikov: Non-destructive Characterization of Porous Low-k Dielectric Films, *Microelectron. Eng.* 64 (2002) pp. 335-349.
- 46) K. Ito, Y. Kobayashi, K. Hirata, H. Togashi, R. Suzuki and T. Ohdaira: Mesoporous Low- k Hydrogen-silsesquioxane Films Characterized by Positron Annihilation and Other Techniques, *Radiat. Phys. Chem.* 68-3-4 (2003) pp. 435-437.
- 47) K. Ito, H. Nakanishi and Y. Ujihira: Extension of the Equation for the Annihilation Lifetime of ortho-Positronium at a Cavity Larger than 1 nm in Radius, *J. Phys. Chem. B* 103-21 (1999) pp. 4555-4558.