

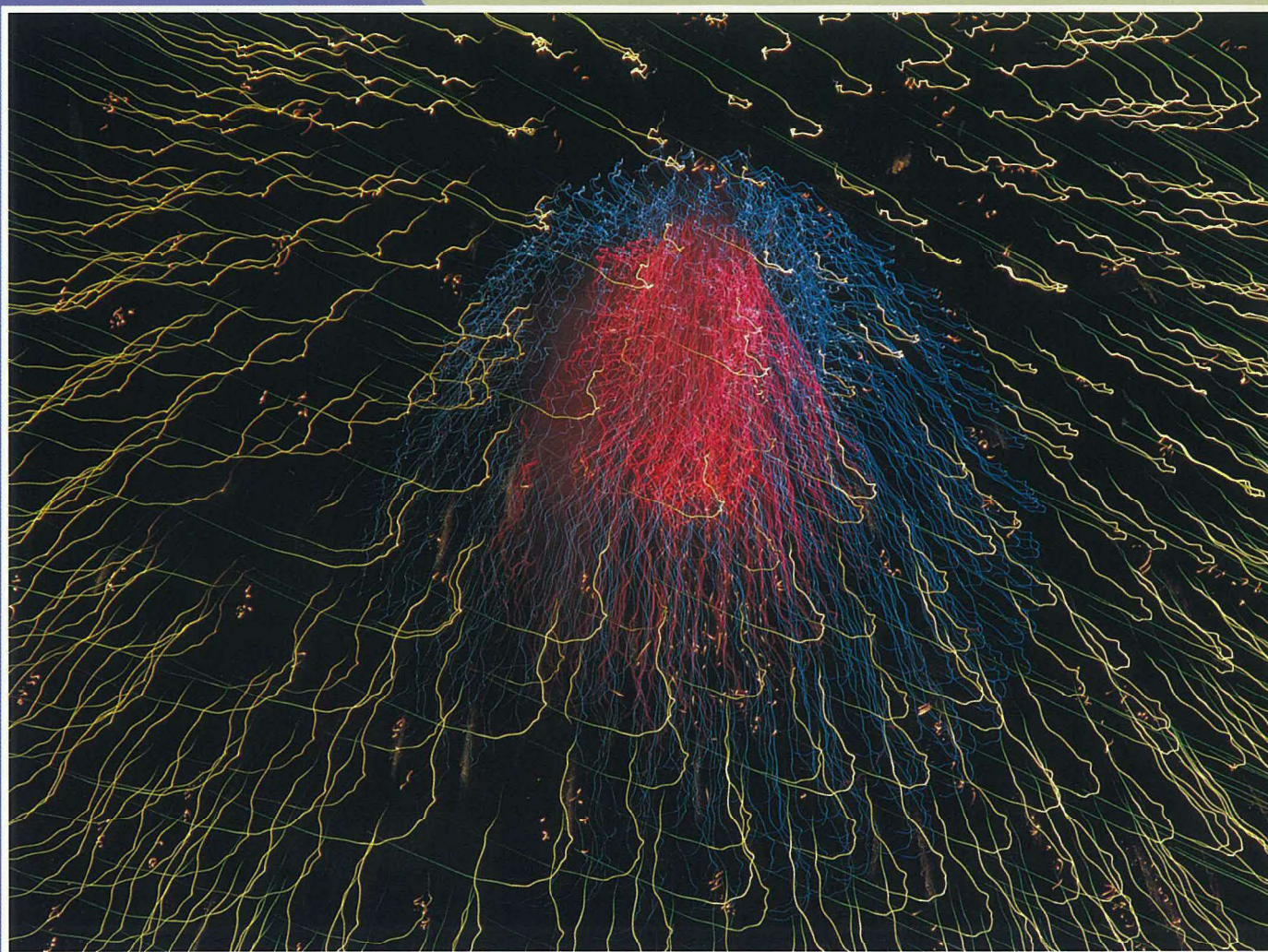
Readout

HORIBA Technical Reports

特集

半導体をはかる

January 1991 ■ No.2



HORIBA

○誌名について

誌名“Readout”には、「当社が創造・育成した技術を、広く世にお知らせし、多くの皆様に読み取っていただきたい」という願いが込められています。

○表紙写真「A Display of Fireworks」

撮影：松井秀雄氏(二科会写真部関西支部所属)
エネルギーの解放が、一瞬かたちづくる造形美。
花火の描く細密な軌跡に、プラズマ状態の電子
やフォトンなどの多様なイメージが交錯します。

- 巻頭言 オリジナリティーと多様化に挑む 大浦政弘——2
 □特別寄稿 先端技術における光 佐々木昭夫——4
 □総説 Grobal R & D 堀場厚——9

- 特集論文 ICTS/DLTS 法による半導体中不純物・欠陥評価 松田耕一郎——15
 時間分解フォトルミネッセンス法による半導体デバイスの評価 横山一成——27
 半導体製造プロセス用液体中微粒子計測装置(PLCA シリーズ) 鈴木理一郎——37

- 特別寄稿 アルカリハライド光物性今昔物語(その1)
 —混晶研究事始め— 中井祥夫——44

- 一般論文 超高純度シリコン X線検出器(ゼロフィー) 新井重俊——49
 ハンディ型赤外線放射温度計(IT-340) 野村俊行・大須賀直博——57
 ハンディ多項目水質チェッカ(U-10) 大川浩美・河野訓・森健——65
 炭素・硫黄分析装置の自動化ニーズに向けて 辻勝也・平野彰弘——73

- ◇一口メモ 今、なぜ重量分析が? 伴弘一——85

- 研究施設紹介 ソフトウェア開発部署を統合したネットワークシステム 下野善弘——86

- ◇特許メモ ——90
 ◇社外技術発表ダイジェスト ——92
 ◇社外技術発表リスト ——94
 ◇バックナンバー掲載記事 ——96

- Foreword Meeting the challenge of innovation & diversification
 Masahiro Oura——2

- Guest Forum Light in Advanced Technologies Akio Sasaki——4

- Horiba R&D Policy Global R & D Atsushi Horiba——9

- Feature Articles Semiconductor Impurities and Defects Evaluation by ICTS and DLTS
 Koichiro Matsuda——15
 Evaluation of Semiconductor Device by
 Photoluminescence Spectroscopy Issei Yokoyama——27
 The PLCA Series: Liquid Born Particle Counters for Semiconductor Industry
 Riichiro Suzuki——37

- Guest Forum The Story Behind the Studies on the Optical Properties of
 Alkali Halides (part 1)
 —Excitons in the Mixed crystals: Motives of Research—
 Yoshio Nakai——44

- Selected Topics The "XEROPHY": A High-Purity Si X-ray Detector
 Shigetoshi Arai——49
 Handy-type Infrared Thermometer (IT-340)
 Toshiyuki Nomura, Naohiro Osuga——57
 The Model U-10: A Handy, Versatile Water Quality Checker
 Hiromi Ohkawa, Satoshi Kohno, Takeshi Mori——65
 Toward Greater Automation in Carbon/Sulfur Analyzer
 Katsuya Tsuji, Akihiro Hirano——73

- ◇Short Note Why Gravimetric Analysis Now?
 Kouichi Ban——85

- New Facility Software Development Department Integrated into Network
 Yoshihiro Shimono——86

- ◇Patents ——90
 ◇Technical Reports Digest ——92
 ◇Technical Reports List ——94
 ◇Articles List of Readout No.1 ——96

巻頭言

Foreword

オリジナリティーと多様化に挑む

Meeting the challenge of innovation & diversification

堀場は、創立いらい分析機器の専門メーカーとしての道を歩んできた。そもそも、分析機器というのは、科学技術発展の影のプロモータ的な役割を受け持つものである。たとえば、半導体検査用分析計、医用分析計、煙導用分析計と呼ばれ、それぞれの領域において一つの道具としての仕事をしてきた。道具とはいえ、分析機器が果たす仕事は、科学技術の発展に欠くことのできない最も重要な支えである。分析機器に必要とされる技術は超薄膜技術、超高真空技術、微細加工技術など多岐にわたっており、それぞれが各時点、各領域の最先端でなければならない。日本の産業界の中でも世界に冠たる業界、たとえば自動車業界や鉄鋼業界などにおいて、我々の分析機器は、世界中で高い評価を受け技術的に強い立場にある。強い領域で使われる製品は、強い領域故の厳しい要求に応じるため、必然的に強い製品に育っていくものである。現在、人類が抱える課題の一つに地球環境問題があり、日本の環境問題への対応が最も進んでいる。この領域においても、分析機器の果たすべき役割は大きく、技術の極限への挑戦がますます求められるであろう。

今後の我々のあり方の一つは、ハード技術の独自性を確立することである。過去、分析機器のハード技術の基本的なところは海外を中心とする先達たちのそれを学び、製品の最大の強みは品質であり価格競争力であった。しかしながら、これから我々が展開していこうとする領域においては、師となるべき先達はほとんど息切れして

いるように見える。これからは、我々自身が独自の技術を開発しなければならない。

独自の技術開発というのは決して効率のいいものではなく、多くの紆余曲折と無駄があるものと覚悟している。しかし、いくら効率が悪くても、独自で開発した技術での差別化ができてこそ、はじめて世界で最も強い分析機器メーカーになれるものとする。

次に重要なことは分析機能の拡大である。これまで分析機器に求められてきた機能は、ほとんどの場合、分析対象と分析機器との相互作用を正確に指示することが全てであった。ところが、いま求められているのは、分析対象を極端に微小化した局所的な領域の個別情報の把握や、反対に対象全体をさまざまな断面から分析・解析し総体としての情報を取り出すなど、いわば多様化した分析機能である。

分析機器のハードの開発から、分析対象をどう捉えるのか [サンプリング]、得た相互作用の結果をどう判断し処理するのか [情報処理] などがますます重要になってきている。このためには、我々メーカーは、ユーザーとの接点をより拡大し、相当の部分で相互乗り入れする必要がある。わが社では、この点を考慮した一つの試みとして、自動車計測試験用ラボを開設した。今後はさらに多くの領域にも、接点となるべき場を拡げていきたいと考えている。



代表取締役社長

大浦政弘

理学博士

Masahiro Oura, Dr. Sci.
President

1. はしがき — 光と電子の違い —

光と云う言葉は非常に快い、明るい響きをもっている。しかし、この光は取り扱うのに、なかなか厄介なしろものであり、また色々様相を変えて我々の前に現れる。電気には、プラスとマイナスがあって、電気は必ずプラスからマイナスの方向に流れてくれる。これは、人間にとって電気は非常に制御し易いことを意味する。また電気抵抗は金、銀、銅の $10^{-8} \Omega \text{cm}$ から、パラフィン、石英ガラスの $10^{16} \Omega \text{cm}$ まで 10^{24} 桁の違いの幅をもつ。物理定数の中で、これ程、大きな違いの値をもつものは他にはない。これは、電気の流れの閉じ込めが非常に容易であり、また流れの途中の損失も非常に少なくて済む。さらに流れに伴う運動エネルギー、プラスとマイナスにおけるポテンシャル・エネルギーの差を利用することができる。これは、電気の信号の増大が容易にできることを意味する。この電気信号の増大は非常に大きな意味をもち、このことを可能にした真空管により、電子工学の扉が開かれ、さらに半導体による増幅、すなわちトランジスタが、エレクトロニクスの隆盛をもたらしたと云うことができる。このエレクトロニクスの隆盛が人類社会に、第2の産業革命をもたらしたことを思えば、この電気の特質の意味合いが如何に絶大なものであるかを改めて驚かされる思いがする。

一方、快い響きを与える光には、電気のようなプラスとマイナスがない。電気のプラスの位置とも考えられる発光源から光は四方八方に拡がる。しかも森羅万象の中で最も速く伝わり、障害物があると、またたく間に返って来る。光のもつエネルギー形態も電気と非常に異なる。光子（ホトン）の発生、消滅で、量子化されたエネルギー（プランクの定数×周波数）が発生、消滅する。周波数とエネルギーが余りにも直接的に結びついており、光の信号を増大することは、電子管、トランジスタが電気の信号を増大させたように容易ではない。以上とりまとめたものを図1に示す。

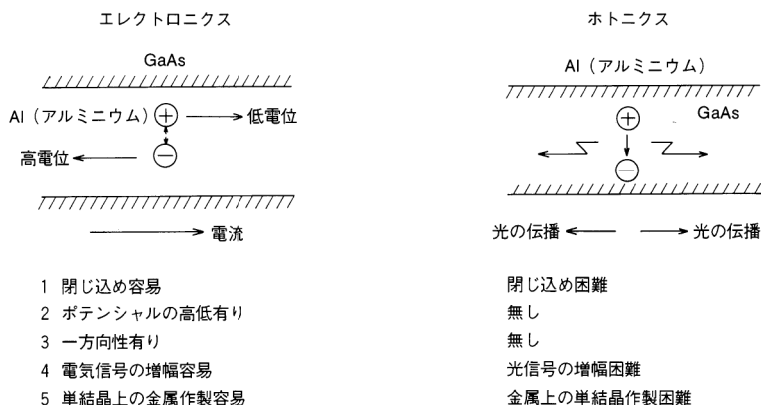
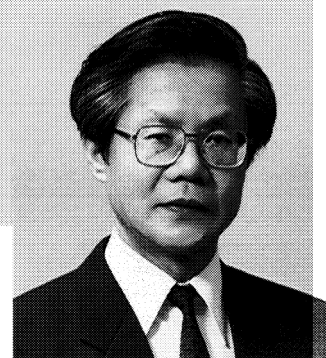


図1 電子と光の物理の違い
Physical difference between electron and photon



京都大学教授

佐々木 昭夫

Akio Sasaki

工学博士 (京都大学)
Ph. D (カリフォルニア大学)

〈略歴〉

- 1955年 : 京都大学工学部卒業
- 1963年 : 米国カリフォルニア大学バークレイ校入学
- 1966年 : 同上博士課程修了
京都大学助手
- 1967年 : 京都大学助教授
- 1977年 : 京都大学教授
- 1985年 : 英国シェフィールド大学客員上級研究員

〈研究業績〉

- 専 門 : 混晶半導体物理, 光電子工学
- '85~'87 : 文部省科学研究費特定研究「混晶エレクトロニクス」領域代表者
- '84 & '90 : 米国情報表示学会会長表彰 (2回)
- '87 : 電子情報通信学会業績賞受賞

著 書 : 電子物性論, 固体電子工学, 電子ディスプレイデバイス

編著書 : 液晶エレクトロニクスの基礎と応用
電子デバイス工学
量子力学の基礎など

2. 電子から光へ

何故、電子から光へ移行し、光を利用しようとしているのか。これは、情報化社会には、電子よりも光を用いる方が有効と云うことに他ならない。情報化社会とは、ゴシップ的な情報が蔓延すると云うことでなく、正しい知識が、できる限り多くの人に、瞬時に伝えられる社会であり、それによって人は間違った判断、間違った行動により、不幸を招かない社会である。知識の大衆化とも云うことができる。大衆化のためには、情報ができる限り安く、そのためには大量に、かつ容易に、速く情報を得ることが大切である。したがって、図2に示すように算盤、手旗信号より、モータで歯車を廻す電気計算機、電信電話へ、さらに電子計算機、マイクロ波通信、光通信へと発展して来た。

ここで、出来る限り速くと云うことを追求して行った結果、情報の処理を電子に頼るようになった。電子は最も軽い質量をもち、そのために慣性が最も小さく、最も速く対応し得るからである。しかし、極限に到達するにつれて、この電子さえも重く感じるようになり、高速情報処理の究極は、電子から光子へ、したがってエレクトロニクスからホトニクスへと云う掛け声が聞かれた。しかし、図1に示すようにエレクトロニクスとホトニクスの成り立つ物理的基盤の違いが余りにも大きい。簡単には移って行けない。新しい物理学の創造が必要である。

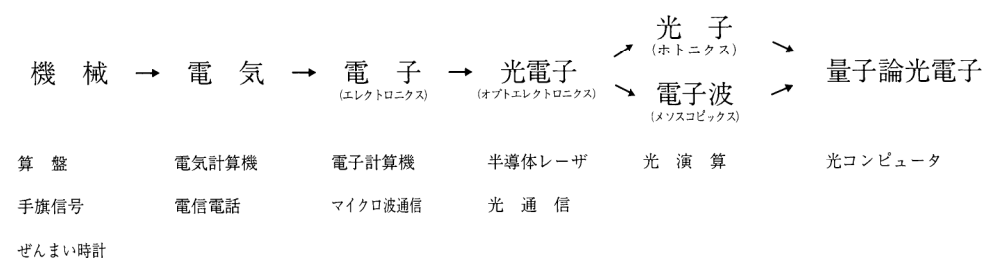


図2 情報処理から眺めた科学技術の流れ
Science and technology evolution for information processings

掛け声研究として、次の世代はホトニクスだ、ホトニクスだとスローガンを挙げ、少しでも電子の役割が減り、光子の役割を増す領域を開発して行くことには何ら異論はない。しかし、ホトニクスと云う領域が既に存在しているかのような錯覚に陥ることは謹むべきである。

光は、赤外、可視、紫外を問わず、通常の電磁波の概念からすると、極度に周波数が高い。1秒間に約 5×10^{14} 回電磁界の方向が変化している。1周期は2フェムト秒間である。したがって、非常に短い時間のパルス波形を作り出し得る。この光パルスは1秒間に莫大な数を含ませることができる。言いかえると光を用いることによって莫大な量の情報を含ませることができる。これが、世の中で最も速く伝わるのだから情報伝送処理にとって、これ以上魅力のあるものはない。

3. 光の閉じ込め

直径が数 μm である光ファイバーの出現は、その中に光を閉じ込め、なおかつその中の伝播の損失は0.2dB/km、すなわち1kmを光が走っても、その強さが0.955倍だけになるに過ぎない。こうした光ファイバーの出現は、何はともあれ、光の閉じ込めに成功し、電線を伝わる電子のように、信号の発散を防げるようになった。またファイバー内で、光が一方向に伝わると言うことは、まさしくジャジャ馬の光を手なずけることに成功したのと同じである。これは、銅線に電子を走らせることができるようになったのに相当する。光を電子のように閉じ込めることができたようになった意義は非常に大きい。

4. 光による演算

電子の特性を活用して、高速に情報処理を行う科学技術の分野がエレクトロニクスである。さらに大量の情報伝送、画像処理を行うのに、電子のみならず光の特性をも活用する分野がオプトエレクトロニクスである。逆に光による情報処理技術にエレクトロニクスの手法を取り入れている領域がオプトエレクトロニクスである。ここでは、電子が関与している限り、真の光の特性が生かし切れない。したがって、エレクトロニクスから脱皮して光だけによる情報処理を考えるべきだと云う考えがある。その究極の課題として光計算機 (optical computer) が提唱されている。これは、言葉だけが少し先に走り過ぎている反省から、光演算あるいはoptical computingと云う少し遠慮している表現を用いている。光から出発し、電子を取り込んだオプトエレクトロニクスでは、電子が関与している限り、高速になり得るに限界があると考え、光のみによる情報処理として光演算が新しい先端的な分野として関心が寄せられている。そうした名前をもつ国際会議が毎年開催されている。

しかし、電子の物理の世界と、光の物理の世界が根本的に異なることを認識せず、また光を増幅するデバイスをもたず、またそれらの集積したものを得ることのできない現実では、optical computingが昔の応用光学の領域に回帰してしまう恐れがある。言葉の綾にまどわされず、地道な研究を忘れないようにしたいものだ。

5. 光の増幅

光は我々に、非常に多様な姿で現れる。人間の眼は、光のうちでも、その波長が780nmから380nmの間の光にのみ感度をもつ。光全体から見れば、非常に狭い波長帯域に過ぎない。この狭い波長帯域内の光を、人間の眼は、赤、橙、黄、緑、青、藍、紫の7つの色として感じる。この7色があってこそカラー・ディスプレイを論じることができる。このことは、電気と様相を大いに異にする。電気の流れを担う電子には色がない。可視の光の外側は、赤外、紫外光と云って人間の眼には見えない。

しかし、この光を思うがままに使うための半導体デバイスは、まだ実現されていない。特に、可視光中の短い波長である緑、青、藍、紫の色を得ることは容易ではない。光を論理演算の媒体として用いるとき、光スイッチまたはホトニック・スイッチは不可欠なデバイスであるが、満足し得るものは何もない。光ファイバーが家庭内にまではいって来るとき絶対必要な光交換器の有力候補のデバイスは、まさしく暗中模索である。何よりも真空管、トランジスタのような良い増幅器がない。Erという元素を添加した光ファイバーによる光増幅が脚光を浴びているが、電子管、トランジスタの感覚からすればズングリムックリでよろしくない。

6. 光による評価

我々がこれらの難問に、半導体材料で解決しようとする。このことが間違っているかも知れないが、ともかく現在の所、この考えが正道と考えられている。さてこの半導体の中で、光がどう振舞っているかと考えると、半導体内伝導電子と相互作用する、電気分極と相互作用するなどが挙げられる。それらの現象の過程は 10^{-14} 秒で経過するため、非常に速い。しかし、この現象を詳細に把握してこそ、半導体内の光現象が解明でき、その結果を新しい光デバイス実現に役立て得る。

光は半導体物性の評価の手段に良く用いられる。これは、光の照射、受光を通して評価を行うため、半導体に手を触れずに評価できると云う最大の利点がある。まことに評価の方法としては、スマートである。一例として、光で励起させ、それによって生じた半導体内の非平衡状態から、平衡状態に緩和する非常に速い過渡現象を測定し、半導体内の発光過程、発光機構を知ることができる。いわゆる時分解光発光評価と云って、現在、我々の提案研究を行っている不規則超格子の内部を少しのぞくことができている。

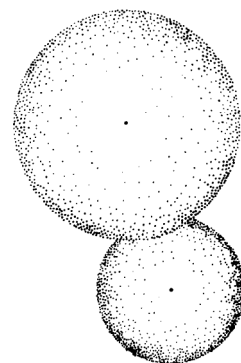
光は大気中、水中を伝播することができる。光ファイバーの中の伝播ではなく、特有の減衰が生じる。したがって、この減衰の様子を知ることにより、大気、水の

汚染を評価することができる。物性評価のみならず地球環境の評価にもなくてはならないものである。

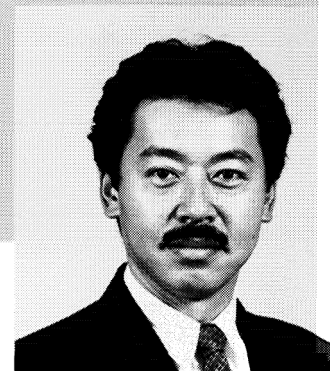
7. あとがき 一光に関心をもつ人々へー

光は人間に、他の方法では絶対得られない情報を与えてくれるが、なかなか電子の流れのように言うことを聞いてはくれない。まるで、天賦の才をもつ神童のようであるが、なかなか人の言うことを聞かない。だからこそ、天賦の才を活かすべく、一生懸命に躡て行く興味が沸き、またそれに成功すると、文明の恩恵を人間社会にもたらすところ計り知れないものがある。だから研究者は、連日、連夜一生懸命に取り組んでいる。いつしか、成功し、正しい情報が、何時でも、何処でも、誰でも得られるようになり、知識の大衆化すなわち正しい知識をすべての人々が持ち得て、すべての人に日の当たる豊かな生活ができることを願って筆を置く。

最後に、話を進めて行く過程で独断的な所は、百も承知で書いて来た。この小文が、日夜、光と死闘を繰り返している人々、何故、光、光と騒いでいるのか疑問に思っている人々にとって、一服の休息の文になっていれば誠に幸いである。



Global R & D



Atsushi Horiba

Senior Managing Director,
General Manager Marketing
Division

In the market concerned with the technology of measurement instruments and equipment, which is where Horiba's main strengths lie, we are witnessing a disappearance of the traditional boundaries that have delineated this technological area as well as the manufacturing industry that has grown around it. Simply put, our market has transformed into a single integrated global entity.

Since our basic stance is to provide the world market with Horiba products, we will naturally face the necessity of specialization in our global activities, if we are to be responsive both to international commercial realities and to the needs of the market. For this reason, internationalization is seen as a key point in Horiba's future, equally affecting our efforts in the commercial sphere and production, and especially those in the area of development.

About twenty years ago, Horiba first began to establish itself in international activities. During this time, we have established offices overseas as bases for Horiba sales, development, and production. For the most part, these overseas offices have been in the industrialized nations, which are the main markets for measurement and analysis equipment. Since the beginning of our ventures into foreign markets, we have made concerted efforts to incorporate our overseas offices as locally-based entities.

In addition to Horiba subsidiaries already based in the U.S., Germany, Britain, and France, we have a sister company in Italy. Recently we have established two new branches, one in Austria -- to deal with the unification of both Eastern Europe and the EEC countries -- the other in Korea, which has recently shown remarkable industrial development.

We have paid careful attention to the location of our subsidiaries. Considering the various features of the area markets, we have set up Horiba subsidiaries as follows: Three plants in the U.S. -- two in California (one at Irvine for environmental research and one in the Silicon Valley at Sunnyvale for semiconductor research) and one in Detroit (automotive). Five plants in Europe -- two in Germany (one in the suburbs of Frankfurt (automotive) and one at Langenfeld near Hanover, (for environmental research); one in Britain, at Northampton (automotive). One in France, at Ferney next to Geneva, for environmental, scientific, and chemical research; and one in Austria (environmental). In Asia, one in Seoul, Korea, for automotive research.

All these subsidiaries are ideally situated for R & D purposes to give us vital up-to-date information. In the future, we will continue in our efforts to enlarge and enhance the various functions of these subsidiaries, as well as to integrate them into a unified network. Effective unification of the functions of these subsidiaries into the Horiba Group is necessary to enable the Horiba

brand to penetrate globally; without this, it would be impossible for us to survive in the global market.

Let us look at some concrete examples of what is being done on a world-wide basis -- the types of equipment being produced, technological development, and production techniques.

First, to explain our global specialization in the industry, the Horiba group of people behind the development of computer software in the United States is perhaps the most appropriate example. It is said that this development of computer programs is one of the areas most sensitive to local requirements in technological development. Here is where our software is created for analytical instruments/systems developed and manufactured in Japan, and large-scale system-engineering (S.E.) is worked out for such clients as the world's major automobile manufacturers and local governmental environmental protection organizations.

At the beginning, the main job was to install the necessary application software to meet American standards for our main product, Japanese-manufactured automotive exhaust gas analyzers. Recently, in the U.S., we have begun to accept increased orders for large self-contained Turn-Key-Base systems, and our market there is gradually expanding beyond that of automotive products. Also both in Japan and Germany, we develop software and implement S.E. With the present shortage of programmers and systems engineers in Japan, the role of our subsidiaries as developmental strongpoints is becoming more and more important in covering this kind of shortage. We plan to strengthen our activities in this area, including bringing qualified programmers and systems engineers to Japan for extended periods of stay.

We have been actively promoting projects such as joint development and technical/sales cooperation with other companies in Japan and in foreign countries. In consequence, the number of joint projects with foreign companies has increased remarkably over the past seven or eight years. Naturally, we can make public here only those projects where a firm agreement has been entered into by both parties; if we were to list those joint projects where an agreement is pending or under negotiation, the number would be much higher.

Among our many joint projects are the development of ion electrodes with the Institute for General and Analytical Chemistry Technical University in Hungary; blood cell counters with the ABX S.A. in France; industrial gas analyzers with the Westinghouse Electric Corporation in the U.S.; portable automotive exhaust gas analyzer with the Foshan Analytical Instruments Factory in China; Fourier Transform Infrared spectrometer with the MIDAC Corporation in the U.S.; and robot driver with the WECO Industrietechnik GmbH in Germany.

What is common to all these projects is the mutual benefit the partners have derived from them. That is, our overseas partners supply us with both their technology and their products; in return, we provide our product-development know-how, our production technology, and our quality-control experience.

In our attempts to promote cooperative development and technological exchange, recently we have been extremely active in collaborating with research laboratories and universities abroad.

In the United States, for example, we have worked together with the University of Michigan in the research and development of engine performance test system. The software researchers described above are leading this program. Also, we are participating in research of combustion control phenomena at the University of California and have sent our staff from our R & D division in Japan to this project.

At the moment, we are in the process of establishing a crystal factory in Phoenix, near Arizona State University, where the study of optics is among the most advanced in the world. Optics-related products and technology are now attracting the attention of manufacturers throughout the industry, and we expect optics to play an important part in the future development of Horiba.

We are now preparing for the future possibilities of joint research in this vital area, and, in addition to our various collaboration projects with Japanese universities, we are also active on a global scale.

Needless to say, in order to succeed in these strategies for the internationalization of the company, we must acquire talented people who have a global sense of the industry. It is not enough to train businessmen, as we have done in the past, but what we need most now is to train those who will be active on the international stage of research, development, and production.

It is already about fifteen years since we started the study program to send our head office staff to subsidiary companies abroad. In this program, we try to send two or three people a year, on the average. In addition to this, we regularly send staff as students overseas, to such institutes as the University of California.

We also encourage our leading technical engineers to attend academic meetings and conferences at least once a year and to publish reports on their research activities. In order to give younger researchers the opportunity to gain a broader perspective, we invite staff from overseas subsidiary companies to Japan to participate in intercompany meetings to be held here.

Though this wide range of activities, we are constantly striving to promote overseas study and international exchange. We believe this new

journal, **Readout**, will help to inform the world of Horiba's technology and developmental strengths, and we hope that the material contained in the future issues of the journal will result in new opportunities to exchange information and technology on an even greater scale.

We aggressively seek talented people on our staff, both from abroad and from Japan. The United States is probably the best place to recruit talented manpower. However, the problem is whether we can manage these people efficiently. We must make further efforts to understand the relevant aspects of American culture; and, at the same time, we must make effective use of Horiba's proven principles of management. This, of course, applies not only to the United States, but it is a key to success everywhere in overseas operations -- and will ultimately be essential to the future development and expansion of Horiba.

The following are important questions that need to be considered in the future especially for the development:

1. Training researchers who will be active on an international scale
2. Training both (1) researchers, who will develop basic technology, and (2) planners, who will develop products and equipment that are even more responsive to the needs of the market
3. Developing more efficient research techniques, to enable us to compete with the research facilities of mammoth corporations
4. Further practical initializations of our special strengths (e.g., extremely fine measurements and real-time measurements) to fields more immediately applicable to the general community, such as science, sports, and medicine.

To realize this last goal, we are concentrating on the maximization of the *packaging effect* that is unique to Horiba. The unique appeal of Horiba products is the result of our dedicated integration of what are usually thought to be two separate activities: *basic research* and *product development*. At Horiba, we see our real contribution to the industry as the successful merger of two intimately related *vectors*, the *vector of creativity* and the *vector of successful application*.

We feel that the very best original thinking in basic research can be cultivated only when an employee has both the opportunity and the personal responsibility to follow up his own creative achievements and see them through into the successful development of the ultimate product. In this way,

at the outset the creative act itself is stimulated by the overt realization that one's ideas are contributing materially to the community in the form of tangible results and useful products. We believe that in this integration of these two vectors lie the unique strengths of Horiba -- the strengths that give us the ability to make better products with the least time lag from the needs of our customers.

We are proud that our research and development are second to none for a company of any size, and that we are world-renowned for our creative strengths sense of timeliness in product development. Our ultimate goal is to be one of the world's leaders in this global industry.



Located in Irvine, California,
Hil's new headquarters building

ICTS/ DLTS 法による半導体中不純物・欠陥評価

Semiconductor Impurities and Defects Evaluation
by ICTS and DLTS

松田 耕一郎

Koichiro Matsuda

要 旨

等温容量過渡分光 (ICTS) / 深い準位過渡分光 (DLTS) 法は、半導体中の不純物・欠陥を高感度 (10^{11} atoms/cm³) で測定可能な手法である。とくに最近、デバイスの高集積化や効率向上にともない、不純物・欠陥の測定制御が不可欠となってきた。当社では超高感度、一定温度、かつ短時間で測定可能な半導体中不純物測定装置 (DA-1500) およびウエハ状態での測定を可能にするウエハクライオスタット (DA-250) などを開発・製品化した。本稿では、ICTS/ DLTS の測定原理の概要、DA-1500 のシステム構成を述べ、さらに、GaAs の表面処理条件といった ICTS 法により明らかとなった応用例などを紹介する。最後に、ICTS 法の今後の展開についても言及する。

Abstract

Semiconductor impurities and defects can be evaluated at a level of 10^{11} atoms/cm³ by ICTS/ DLTS. Along with the high density integration and high operation efficiency being required year by year, accurate evaluation becomes indispensable for these impurities and defects at the level. Horiba has developed and are manufacturing analyzers for these semiconductor applications. Among them are the Model DA-1500 permitting a supper sensitive evaluation at a period of short time, and the Model DA-250 allowing the same evaluation for the wafer states. In this abstract, the ICTS/ DLTS measuring principle is outlined first, then introducing the DA-1500 system set-up and applications availables with the ICTS such as GaAs surface treating conditions with ICTS prospect possibilities being referred to the end.

1. はじめに

半導体デバイスの高集積化やエネルギー変換効率の向上にとって、バルク結晶中の不純物・欠陥や接合界面における欠陥の原因である深い不純物準位の測定・制御がますます重要になってきた。これらの深い不純物準位を高感度に測定する手法として、1974年に米国のベル研究所のD.V.Langによって深い準位過渡分光（Deep Level Transient Spectroscopy：DLTS）法¹⁾が考案された。DLTS法は、アナログ技術と温度掃引技術を組み合わせた簡単な装置により、深い不純物準位の情報を分光学的に得られる有力な手法の一つである。また1980年には、通産省工業技術院電子技術総合研究所の大串秀世、徳丸洋三両氏により、温度掃引を必要とせず、かつ短時間で測定可能な等温容量過渡分光（Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy：ICTS）法²⁾が考案された。ICTS法は、一定温度による測定が可能のため、測定時間の短縮はもちろんのこと、アモルファスシリコンなどの温度により構造が顕著に変化する試料の物性量の正確な温度特性の把握を可能にした。さらに1985年には、東京都立大学の奥村次徳氏により、フェルミレベル以下の電荷を帯びていない深い不純物準位をも考慮した解析手法、トラップ密度分光（Trap Density Spectroscopy：TDS）-ICTS法³⁾が考案され、不純物が多量に入った試料の正確な解析が容易になった。

当社では、ICTS法およびTDS-ICTS法を主な測定原理とした半導体中の不純物・欠陥を高感度、短時間、正確に測定する装置（DAシリーズ）を開発・製品化した。本稿では、本装置の測定原理、装置構成および実測例などについても報告する。

2. 容量過渡分光（ICTS/DLTS）法の測定原理

2.1 半導体中の深い不純物準位とその検出

半導体中に存在する不純物は、半導体産業の発展にともしないデバイスの品質、寿命や導電率を左右する重要な因子となっている。半導体に積極的に導入されるドナーおよびアクセプタ不純物は、半導体中の伝導帯や価電子帯に極めて近いエネルギー準位を形成するために浅い準位（shallow level）と呼ばれ、十分な制御のもとに有効的に用いられてきた。一方、エネルギー禁制帯の中央付近、すなわち伝導帯や価電子帯から遠い所に存在する深い準位（deep level）は、応用として、デバイスの応答速度の向上を目的に用いられるライフタイムキラー（シリコン中の金や白金など）や発光素子の発光中心として積極的に用いられている。反面、シリコン中の微量の重金属は、リーク電流やノイズの発生源として作用したり、化合物半導体中の欠陥は、発光素子中で非発光中心として作用するため、それらの測定・制御がますます重要な課題となってきている。

これらの深い不純物準位によるキャリア（電子または正孔）の捕獲や放出過程にともなう極微小の電荷は、容量変化として検出することができる。容量過渡分光（ICTS/DLTS）法は、深い不純物準位の性質を容量の時間変化から求める有効な手法の一つである。

2.2 ICTS/DLTS法の基本原理

図1に、深い不純物準位による容量過渡応答を示す。まず、試料ダイオードに逆バイアス電圧を印加し空乏層を広げ、空乏層中の深

い不純物準位にトラップされた電子または正孔が放出されるまで待つ (図 1 (1)).

次に, 図 1 (2) のように, バイアス電圧を矩形パルス状に印加すると, いったん深い不純物準位にキャリアが捕獲され, バイアス電圧が復帰すると再び深い不純物準位からキャリアが放出される (図 1 (4)). これら一連の状態の遷移が, 図 1 に示すように接合部の微小容量変化として測定される. それゆえ, 本図の中央の太い線に示す容量の時間変化 (過渡応答) の中に, 深い不純物に関する全ての情報が含まれることになる.

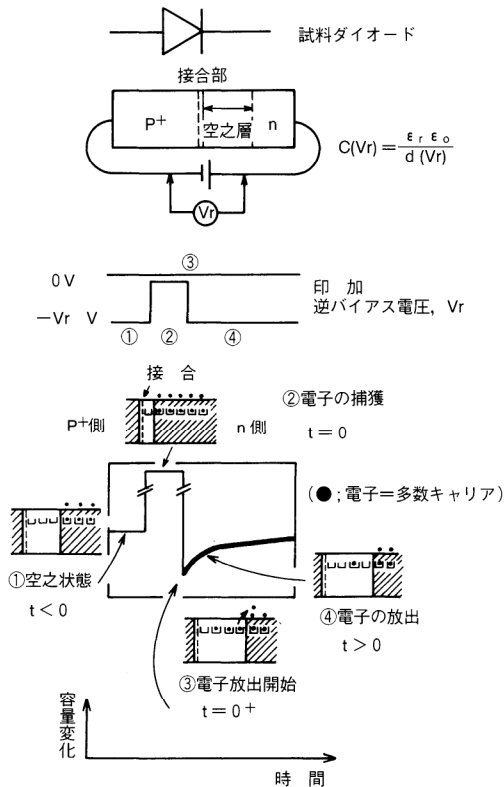


図 1 深い不純物による容量過渡応答
Capacitance transient response to deep-level impurities

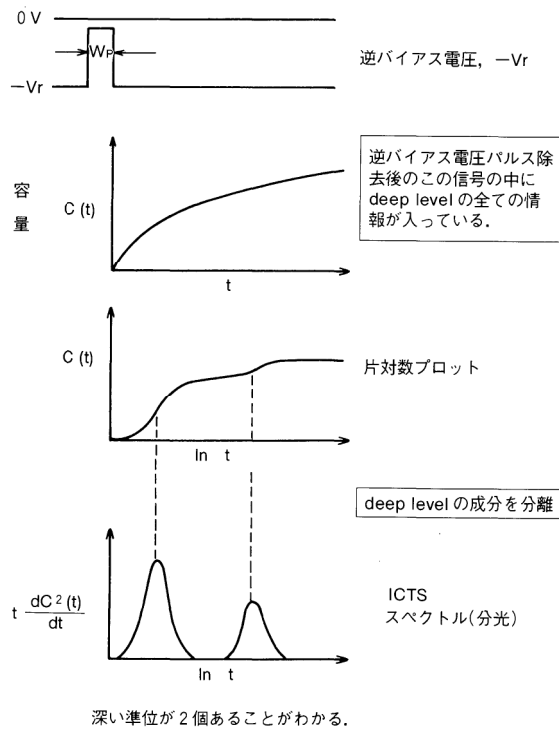


図 2 容量過渡応答と ICTS 信号
Capacitance transient response and ICTS signal

図 2 に, 容量過渡応答と ICTS 信号の関係を示す. ICTS 法では, ICTS 信号すなわち $t \cdot dC^2(t)/dt$ を時間の対数に対してプロットする. スペクトルの山の数より深い不純物準位の「数」, ピーク値より「濃度」, ピークが生じる時間より「エネルギー単位」に関するそれぞれ情報を得ることができる. また, 「エネルギー単位」の情報は不純物の同定に使用することができる. 図 3 に, ICTS 法で得られるパラメータを示す.

ICTS 測定装置を実現する上で, とくに大切な事は次の点である.

- ① 種々の不純物準位のトラップを一度に検出するために, 広い時間領域 (通常 10 桁は欲しい) での容量の過渡応答の測定.
- ② 検出感度を向上するために, 容量の微小変化のみを取り出し, 拡大するヌルバランス機構.
- ③ 高速から低速まで安定した信号が得られる高感度容量計.
- ④ 単一現象 (パルスを一回印加) の場合でも, 数 μs から 10,000s におよぶ広範囲の時間領域データ取得.

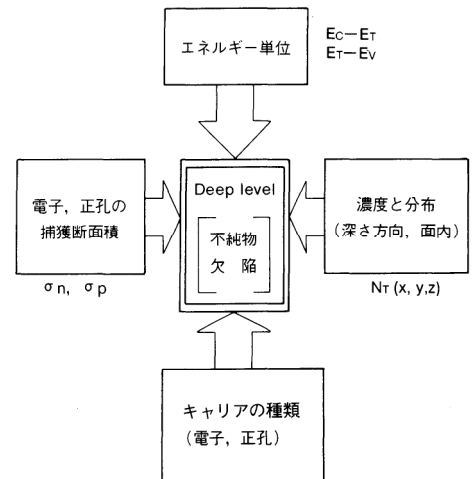


図 3 ICTS で評価できるパラメータ
Parameters evaluated by ICTS signal

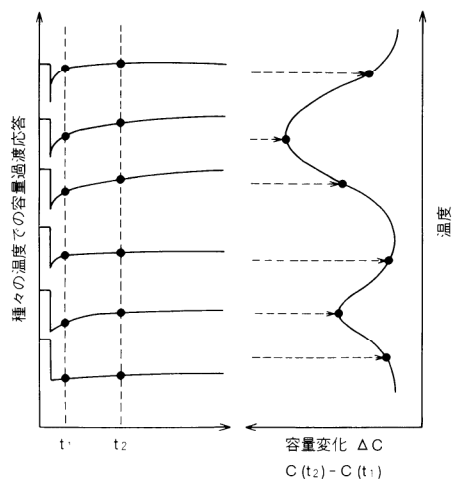


図4 容量過渡応答の温度依存と DLTS 信号
Temperature dependence of capacitance response and DLTS signal

図4に、DLTS法の測定原理を示す。DLTS法もICTS法と同様、容量の過渡変化を測定する。ただしDLTS法は、レイトウインドと呼ばれる時間 t_1 と t_2 における容量変化を温度を掃引しながら測定し、スペクトルを得る。このスペクトルを解析することによりICTS法と同様の情報が得られる。

DLTS法は、温度掃引が不可欠であるが、汎用の容量計などを用いた比較的簡単な装置でも、不純物に関する情報を得ることができる長所がある。反面、次のような短所がある。

- ①単一単位であっても、低温側と高温側とで得られるスペクトルの半値巾が異なる(図5)。前者の方が後者に比べて半値巾が狭い。そのため、一見してスペクトルから不純物エネルギー準位の数や判定することが困難な場合が多い。
- ②温度掃引をとまなうため、温度変化により構造が大きく変化する試料や、熱エネルギーにより励起されない試料に対しては、測定が困難となる。

図6に、半導体中不純物測定装置における、ICTS法およびDLTS法の測定時間領域の相違を示す。

DLTS法の測定時間(レイトウインド設定時間)範囲は、容量計の応答速度とデータ積算回数によって制約を受けるため、非常に狭い時間領域に制限される。DLTS法の場合、温度掃引を行いながら積算処理を行わねばならず、1秒以上に測定時間を設定することは、実質的にできないことに起因している。そのためにDLTS法では、温度を広範囲に変化させることによりスペクトル信号を得ている。

一方、ICTS法は、温度を固定した測定が可能である反面、広範囲の時間領域での測定が必要となる。さらに高感度測定を行う場合には、容量信号の高S/N化が重要となる。短時間領域においては積算処理が有効であるが、10,000秒にもおよぶ領域にはこの手法は適用できない。しかし、データサンプリング法を工夫することによりこの問題を解決し、信号の高S/N化が可能となった。この解決手法についてDA-1500を用いて簡単に説明する。

DA-1500は、測定中たえず500nsでデータ取得を行っている。その結果、測定開始後10,000s付近では約 10^{10} 個のデータが、また、1,000s付近には約 10^9 個のデータが得られることになる。これらのデータを捨てずに束ねることにより、データの平滑化と圧縮とを同時に行った。このことにより、広範囲の時間領域での信号の高S/N化が可能となった。

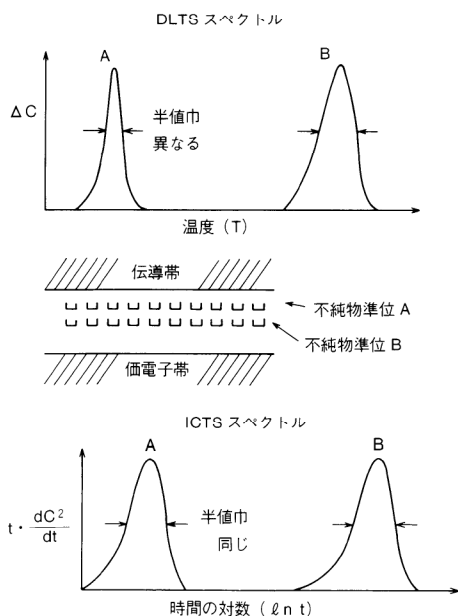


図5 ICTSスペクトルとDLTSスペクトルの相異
Difference between ICTS and DLTS spectrum

3. ICTS/DLTS測定装置 (DA-1500)⁴⁾

3.1 システム構成

本装置の外観を図7に、構成を図8に、仕様を表1にそれぞれ示す。

本装置は、試料ホルダ部(DA-100, DA-220)、測定処理部(DA-1500本体)、データ解析(パーソナルコンピュータ)・出力部より構成される。

DA-100には、電子冷却方式を採用しているために、液体ヘリウムや液体窒素などの冷媒が不要である。

一方DA-220には、100meV以下の非常に浅い不純物準位の測定が可能のように、液体ヘリウム蒸発方式を採用した。これにより、チップ試料を6Kから400Kと広範囲の温度領域でICTS/DLTS法の測定が可能となった。ヘリウム

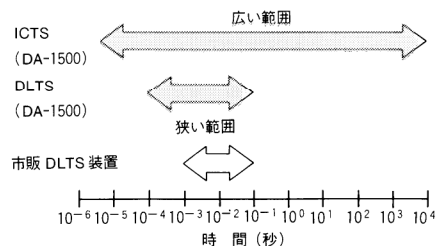


図6 ICTS法とDLTS法の容量過渡測定時間領域による相異
Measuring time difference between ICTS and DLTS methods

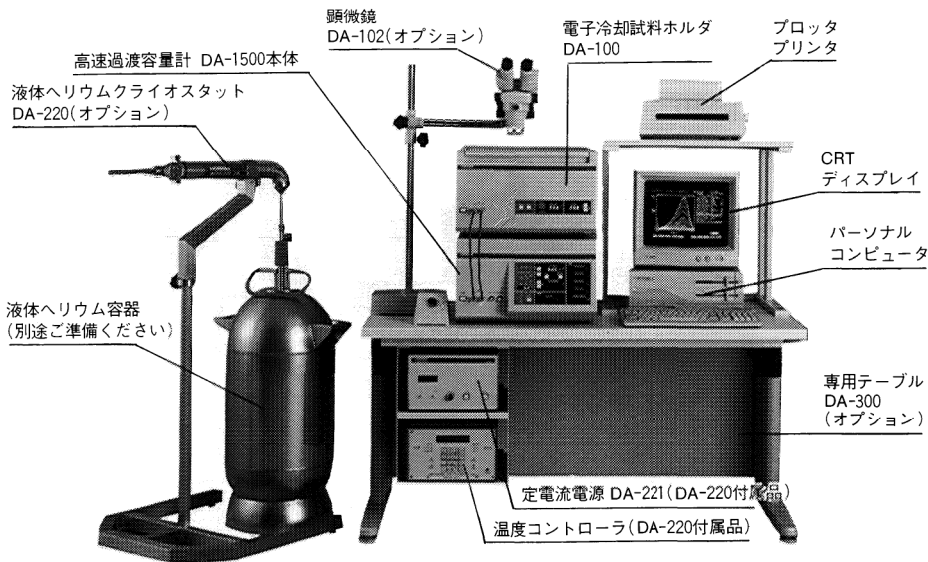


図7 装置外観
System appearance

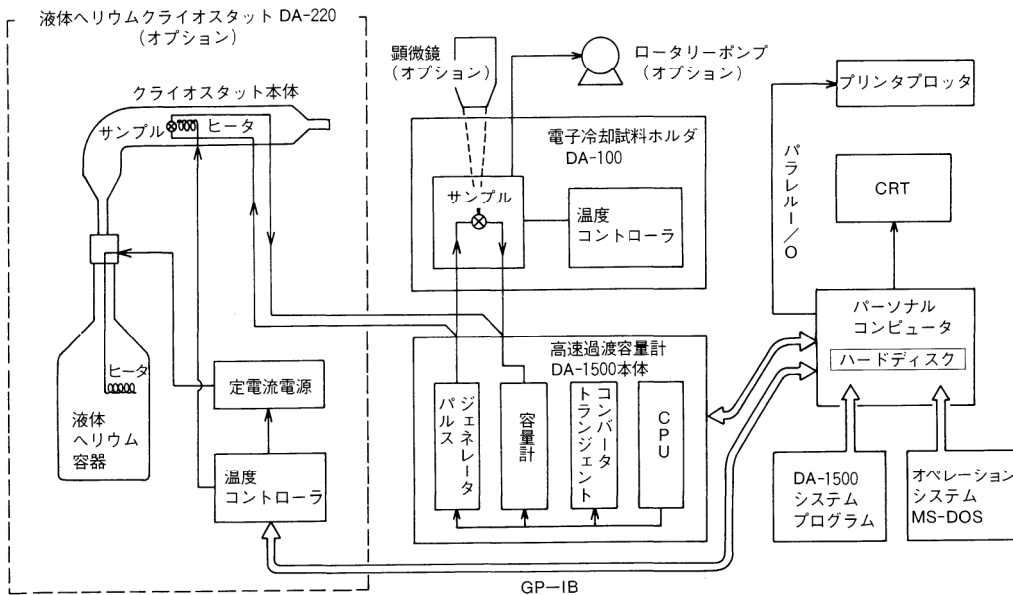


図8 装置構成
Set-up

高速過渡容量計 DA-1500本体 測定原理 ICTS法、DLTS法 測定モード C、C-V、C-T、順方向電流、逆方向電流 基準周波数 1MHz 容量測定範囲 1fF~2000pF 容量分解能 0.001pF(2pFレンジ)、0.01pF(20pFレンジ)、0.1pF(200pFレンジ)、1pF(2000pFレンジ) サンプルング範囲 5μs~10000s 1ms、10ms、100ms、1s、10s、100s、1000s、2000s、4000s、8000s、10000s サンプルング方法 5μs~100μs：線形サンプルング 100μs~10000s：対数等間隔サンプルング 積算回路数 1~10000回 応答速度 1μs、3μs、10μs、30μs、100μs ノイズレベル 0.5~20pF(2pFレンジ)、0.5~200pF(20pFレンジ)	電子冷却試料ホルダ DA-100 冷却方式 ヘルティエ素子による電子冷却 加熱方式 ヘルティエ素子による電子加熱 温度制御方式 PID制御とON/OFF制御の併用 温度範囲 -40~+70°C(233~343K) (室温が25°Cを超える場合は、サンプルの熱容量が大きい場合は、サンプル温度が-40°Cまで低下しない場合あり)	電子冷却試料ホルダ DA-100 重量 32kg 外形寸法 440(W)×620(D)×270(H)	プロッタ 対象プロッタ LP5201(PANTOS) 電源法 AC100V、50/60Hz、100W 外形寸法 440(W)×620(D)×270(H)
液体ヘリウムクライオスタット DA-220(オプション) クライオスタット本体 サンプル ヒータ 液体ヘリウム容器 ヒータ 定電流電源 温度コントローラ	電子冷却試料ホルダ DA-100 サンプル 温度コントローラ	高速過渡容量計 DA-1500本体 バリエータ 容量計 トランジェント CPU	パーソナルコンピュータ ハードディスク DA-1500 システム プログラム オペレーション システム MS-DOS
バイアス電圧 -30~+5V(C測定時) -30~0V(C-T測定時) -30~+30V(C-V測定時) 印加パルス電圧 0.01V~1Vb +5V(Vb:バイアス電圧) 印加パルス幅 50ns、100ns~100s(最高桁を可変) 順方向電圧 0~99mA 逆方向電圧 0~99.9μA インターフェイス GP-IB その他の機能 過電流アラーム 浮遊容量補正機能 C-T波形のアナログ出力およびトリガー出力	温度安定性 ±0.1°C サンプル形状 30×30×2mm以内またはTO-5 真空ポンプ 継ぎ手フリー XYZ軸ステータ付、1対 温度センサー 白金測温体 電源 AC100V、50/60Hz、1500W 外形寸法 440(W)×615(D)×270(H)	重量 45kg 液体ヘリウムクライオスタット DA-220(オプション) 冷却方式 液体ヘリウム蒸発ガスによる冷却 加熱方式 ヒータ 温度制御方式 PID制御 温度範囲 6~400K(-267~+127°C)	温度安定性 ±0.2°C サンプル形状 TO-5 インターフェイス シリコンダイオード 重量 GP-IB 温度コントローラ、定電流電源、クライオスタットホルダ 重量 AC100V、50/60Hz、300W 本体部：600(W)×120(D)×810(H) 本体部：3.5kg
プログラム内容 (1)浅い単位濃度測定 (2)深い単位濃度測定 (3)捕獲断面積測定 (4)活性化エネルギー測定 (5)二次元ICTS測定(深さ方向の分布測定) (6)DLTS測定(オプション)	温度安定性 ±0.1°C サンプル形状 TO-5 真空ポンプ 継ぎ手フリー XYZ軸ステータ付、1対 温度センサー 白金測温体 電源 AC100V、50/60Hz、1500W 外形寸法 440(W)×615(D)×270(H)	重量 45kg 液体ヘリウムクライオスタット DA-220(オプション) 冷却方式 液体ヘリウム蒸発ガスによる冷却 加熱方式 ヒータ 温度制御方式 PID制御 温度範囲 6~400K(-267~+127°C)	温度安定性 ±0.2°C サンプル形状 TO-5 インターフェイス シリコンダイオード 重量 GP-IB 温度コントローラ、定電流電源、クライオスタットホルダ 重量 AC100V、50/60Hz、300W 本体部：600(W)×120(D)×810(H) 本体部：3.5kg
対象コンピュータ NEC PC-9800シリーズ(使用できる機種には限りあり)	温度安定性 ±0.1°C サンプル形状 TO-5 真空ポンプ 継ぎ手フリー XYZ軸ステータ付、1対 温度センサー 白金測温体 電源 AC100V、50/60Hz、1500W 外形寸法 440(W)×615(D)×270(H)	重量 45kg 液体ヘリウムクライオスタット DA-220(オプション) 冷却方式 液体ヘリウム蒸発ガスによる冷却 加熱方式 ヒータ 温度制御方式 PID制御 温度範囲 6~400K(-267~+127°C)	温度安定性 ±0.2°C サンプル形状 TO-5 インターフェイス シリコンダイオード 重量 GP-IB 温度コントローラ、定電流電源、クライオスタットホルダ 重量 AC100V、50/60Hz、300W 本体部：600(W)×120(D)×810(H) 本体部：3.5kg
オプション MS-DOS(使用できるバージョンには限りあり) 本装置ではLattice CコンパイラおよびC-Tool/98を使用	温度安定性 ±0.1°C サンプル形状 TO-5 真空ポンプ 継ぎ手フリー XYZ軸ステータ付、1対 温度センサー 白金測温体 電源 AC100V、50/60Hz、1500W 外形寸法 440(W)×615(D)×270(H)	重量 45kg 液体ヘリウムクライオスタット DA-220(オプション) 冷却方式 液体ヘリウム蒸発ガスによる冷却 加熱方式 ヒータ 温度制御方式 PID制御 温度範囲 6~400K(-267~+127°C)	温度安定性 ±0.2°C サンプル形状 TO-5 インターフェイス シリコンダイオード 重量 GP-IB 温度コントローラ、定電流電源、クライオスタットホルダ 重量 AC100V、50/60Hz、300W 本体部：600(W)×120(D)×810(H) 本体部：3.5kg
専用テーブル DA-300 ロータリーポンプ DA-101(DA-100用オプション)	温度安定性 ±0.1°C サンプル形状 TO-5 真空ポンプ 継ぎ手フリー XYZ軸ステータ付、1対 温度センサー 白金測温体 電源 AC100V、50/60Hz、1500W 外形寸法 440(W)×615(D)×270(H)	重量 45kg 液体ヘリウムクライオスタット DA-220(オプション) 冷却方式 液体ヘリウム蒸発ガスによる冷却 加熱方式 ヒータ 温度制御方式 PID制御 温度範囲 6~400K(-267~+127°C)	温度安定性 ±0.2°C サンプル形状 TO-5 インターフェイス シリコンダイオード 重量 GP-IB 温度コントローラ、定電流電源、クライオスタットホルダ 重量 AC100V、50/60Hz、300W 本体部：600(W)×120(D)×810(H) 本体部：3.5kg
顕微鏡 DA-102(DA-100用オプション)	温度安定性 ±0.1°C サンプル形状 TO-5 真空ポンプ 継ぎ手フリー XYZ軸ステータ付、1対 温度センサー 白金測温体 電源 AC100V、50/60Hz、1500W 外形寸法 440(W)×615(D)×270(H)	重量 45kg 液体ヘリウムクライオスタット DA-220(オプション) 冷却方式 液体ヘリウム蒸発ガスによる冷却 加熱方式 ヒータ 温度制御方式 PID制御 温度範囲 6~400K(-267~+127°C)	温度安定性 ±0.2°C サンプル形状 TO-5 インターフェイス シリコンダイオード 重量 GP-IB 温度コントローラ、定電流電源、クライオスタットホルダ 重量 AC100V、50/60Hz、300W 本体部：600(W)×120(D)×810(H) 本体部：3.5kg

表1 ICTS/DLTS測定装置 DA-1500仕様
Specifications for the Model DA-1500 ICTS/DLTS

設定温度範囲	25~400K ※
温度安定性	±0.2K以下 ※
冷却時間	室温より25Kまで100min以内 ※ (液体窒素使用時)
一定温度保持時間	3時間以上 ※
温度勾配	0.5~5.0K/min ※
プロービング範囲	φ 3 インチ全面

構成機器	(1)クライオスタットユニット (2)コントロールユニット (3)温度制御装置	
所要設備	電源	200V、50/60Hz、6kVA(最大) 100V、50/60Hz、1.3kVA(最大) 100V、50/60Hz、800VA(最大)
	冷却水	水道水200l/hr. 水圧 1.2~2.5kg/cm ² G 水温 10~30℃ 水質 上水相当
	重量	クライオスタット約200kg コントロールユニット約200kg

※ 3 インチウエハ取付時

表 2 ヘリウム循環式ウエハクライオスタット DA-250仕様
Specifications for the Model DA-250 Helium-Gas Circulating Wafer Cryostat

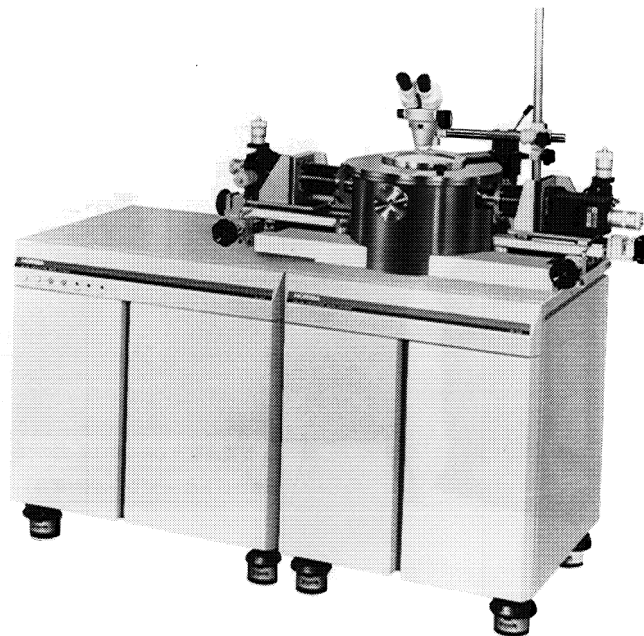


図 9 ヘリウム循環式ウエハクライオスタット DA-250外観
The Model DA-250 Helium-Gas Circulating Water Cryostat

循環式ウエハクライオスタット DA-250の外観を図 9 に、仕様を表 2 にそれぞれ示す。最近とくに、試料内部の応力を解放しないウエハ状態での特性評価に対するニーズが高まってきている。DA-250は、ウエハ状態で高価な液体ヘリウムを用いることなく、極低温の25K から400K までの広い温度範囲を、高精度に温度制御することが可能である。また、試料の測定範囲（プロービング範囲）は、各プローブともに3インチウエハ上の全範囲をカバーし、最大8インチウエハを設置できるように設計した。さらに、本クライオスタットは、ICTS/DLTS 以外の I-V 特性や比抵抗（プローブ 4 本使用時）の測定も可能である。

以上からもわかるように、ICTS 装置としての性能を充分に発揮させるためには、単に汎用の装置の組み合わせでは十分ではない。そのため、当社では、主要な装置を新たに開発した。前述したように、ICTS 装置には、一定温度で種々の深い不純物準位の高感度測定が要求される。すなわち、広範囲の時間領域（約 10^{-6} s~ 10^4 s）における、高感度な容量（最高 1 fF の分解能）の測定が必要となる。そのために高速領域から低速領域まで高感度で測定可能な容量計を特別に開発した。さらに、広範囲の時間領域データ（ 5×10^{-6} s~ 10^4 s）を 1 回の測定でも取得可能なように、対数等間隔でサンプリングができるトランジェントコンバータも開発した。これらの開発により、ICTS 法の長所を充分に生かすことが可能になった。

3.2 データ処理ソフトウェアとデータ出力

データ解析用のソフトウェアとして、DA-1500標準ソフトウェアのほかに、DA-202 MOS/MIS 界面評価ソフトウェアをオプションとして用意した。

前者には、①浅い準位濃度測定、②深い準位濃度測定（ICTSとTDS-ICTS）、③捕獲断面積測定、④活性化エネルギー測定、⑤3次元 ICTS 測定の各機能と、オプションとして DLTS 測定が行えるソフトを搭載した。

また後者には、① C-V 解析、②浅い準位濃度の深さ方向分布解析、③セル

プスト解析，④界面準位（深い準位）解析が簡単に行えるソフトを搭載した。

さらに，データ出力には，高速出力が可能なラスタメモリタイプのサーマル式のプロッタプリンタを採用した。

3.3 DA-1500の特長

DA-1500は，以上のような装置構成と，データ処理・解析機能をそなえ，半導体中不純物測定装置として以下のような特長をもっている。

- (1)あらゆる半導体に適用可能。
- (2)各種の深い準位のパラメータの測定可能。
- (3) 10^{14} atoms/cm³での高感度な定量が可能で，フォトルミネッセンス法などの光学測定法では検出できない光学的に不活性な元素の検出可能。
- (4)深い準位濃度の測定が一定温度で可能なため，サンプルの構造変化を心配する必要がない。また，活性化エネルギーも数点の温度で測定でき，温度を連続的に掃引する必要がない。
- (5)測定から解析まで一括して処理する高速解析のソフトウェア搭載。
- (6)最高1 μ sの高速応答，1 fFの高分解能，1 fF～2000pFの広範囲の測定可能な過渡容量計。
- (7)対数等間隔サンプリング法により， 5×10^{-6} s～ 10^4 sの広範囲のサンプリング可能。
- (8) λ 効果を考慮したTDS-ICTSスペクトルの解析により高濃度測定可能。
- (9)DLTS測定用オプションにより，数10meVからのエネルギー準位の解析可能。

4. 測定対象と用途

4.1 測定対象

- ①単結晶半導体（Si，Geほか）。
- ②化合物半導体（GaAs，GaP，InP，AlGaAsほか）。
- ③アモルファス半導体（a-Si，a-Geほか）。
- ④セラミック半導体（ZnOほか）。

これらの半導体でp-n接合，ショットキー接合またはMOS/MIS接合をもつ試料。

4.2 用途

- ①半導体基板材料の特性評価。
- ②半導体デバイスの特性評価。
- ③半導体発光・受光デバイスの特性評価ほか。

5. 深い不純物準位の測定解析例

5.1 シリコン中の金のアクセプター準位

ICTS，DLTS法による測定において，過渡容量波形の良否が重要となる。その測定例を図10に示す。DA-1500は，高速過渡容量計を搭載しているため，シリコン中の金の深い準位不純物測定が室温で可能となった。本装置では，定常容量成分を自動的に除去し，深い準位不純物による微小容量変化のみを拡大表示する。この過渡波形は，ICTSやDLTSスペクトル解析の源になる信号であり，

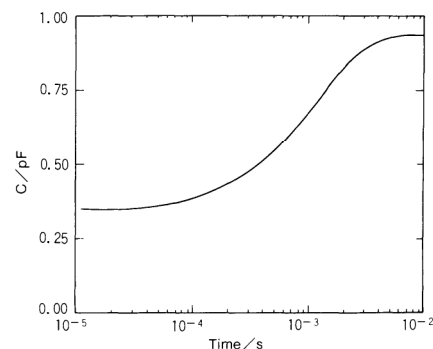


図10 高速容量過渡波形
High-speed capacitance
transient signal

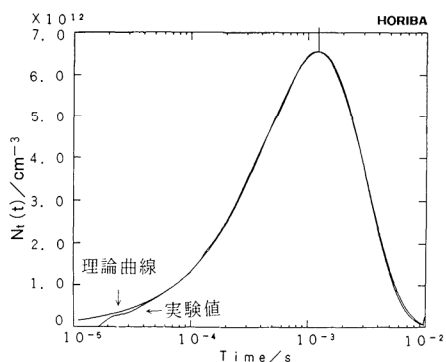


図11 ICTS スペクトルと論理曲線の比較 (Si 中の Au の準位)
Comparison between ICTS spectrum for the Au deep level in Si and the theoretical curve

異常スペクトルが得られたときの原因追求が容易になる。

図10を解析して求めたシリコン中の金のアクセプター準位の ICTS スペクトル例を図11に示す。ICTS 信号は正であるので、一見して多数キャリアトラップ (本試料の場合は電子トラップ) であることがわかる。また、ICTS の理論曲線 (単一準位) と実験値が非常によく一致しており、単一準位であることがわかる。また、 λ 効果補正をした正しい深い準位濃度 (TDS Deep Conc.) は、ピーク値より、 6.55×10^{13} atoms/cm³ と簡単に求められる。一方、 λ 効果補正を行わない場合は、真の値より約1/3程度小さな値を見積ることになる。一般に、 λ 効果を考慮した解析を行わなければ、1/3から1/10程度小さな不純物濃度を見積ることになる。

図12に、捕獲断面積の測定例として、シリコン中の金のアクセプター準位の場合⁵⁾を示す。印加パルス幅を50ns から20ms まで変えて自動測定を行ったも

CAPTURE CROSS SECTION #2

```

Filename       : SIAU3
Comment        : Au in Si #1-01
                 at Room Temperature
Sample Temp.   : MANU. 300.0 K
Bias Voltage   : -8.00      V
Pulse Voltage  : 6.00       V
Pulse Width    : TABLE     ASC
Sampling Range: SMTH. 10   ms
Accumulation   : 4000
Capaci. Range : AUTO. 2    pF
Nullbalance    : AUTO. 13.5 pF
Response Time  : 10         $\mu$ s
-----
Shallow Conc.  : 5.91X1013 cm-3
R. Effect. Mass : 0.330
Form Factor    : 6
  
```

No.	Pulse Width
1	50 ns
2	100 ns
3	200 ns
4	300 ns
5	500 ns
6	700 ns
7	1 μ s
8	2 μ s
9	3 μ s
10	5 μ s
11	10 μ s
12	100 μ s
13	1 ms
14	10 ms
15	20 ms

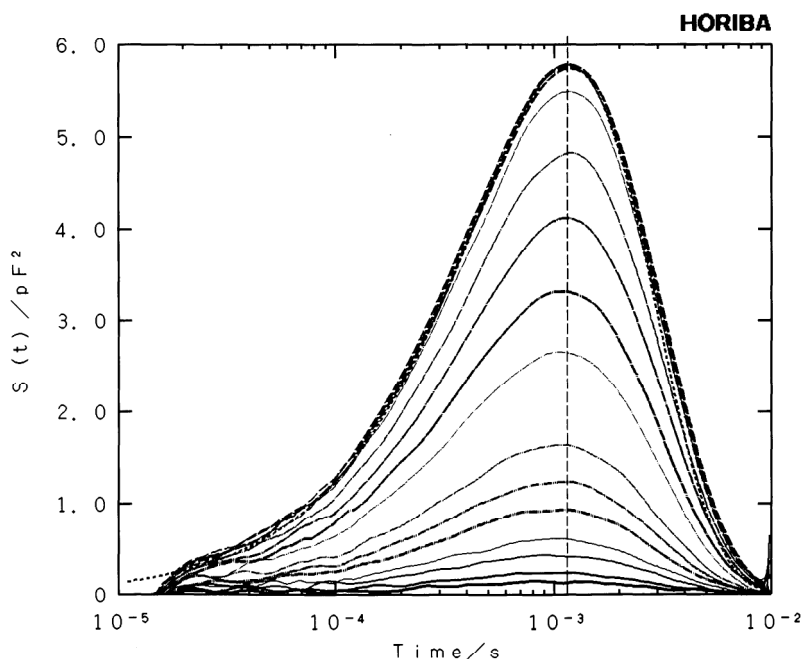


図12 捕獲断面積の測定 (Si 中の Au の準位)
Measuring the capture cross section for the Au deep level in Si

のである。10ms 以上で信号は飽和しており、深い準位がキャリアにより完全に満たされていることがわかる。これらの ICTS 信号のパルス幅依存性より求まる時定数から、捕獲断面積が $2.75 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ と求まる。さらに、この値を用いることにより、エネルギー準位を決定することも可能である。

温度を変えずに測定することのできる ICTS の場合は、上記の15本のスペクトルを得るのに30分程度で完了する。一方、同様の実験を DLTS により行った場合は、各印加パルス幅に対するスペクトル測定に約40分を要するため、全測定には10時間を要することになる。その上、DLTS では1本のスペクトルを得るのに必ず温度掃引（上昇または下降）が不可欠であり、液体窒素や液体ヘリウムなどの冷媒の消費量が多くなる。

図13に、3次元 ICTS 測定例を示す。図13(A)は、逆バイアス電圧を変えながら ICTS 信号の自動測定を行い、3次元で表示したものである。ここで、逆バイアス電圧を変えることは、測定領域を接合面に対し垂直な方向に変化させることに対応する。また、ICTS 信号の各ピーク値を接合深さ方向に対してプロットしたものが図13(B)である。このプロットより、深い準位濃度の深さ方向依存性を簡単に求めることができ、不純物の拡散の様子などを調べる上で非常に有用な機能である。

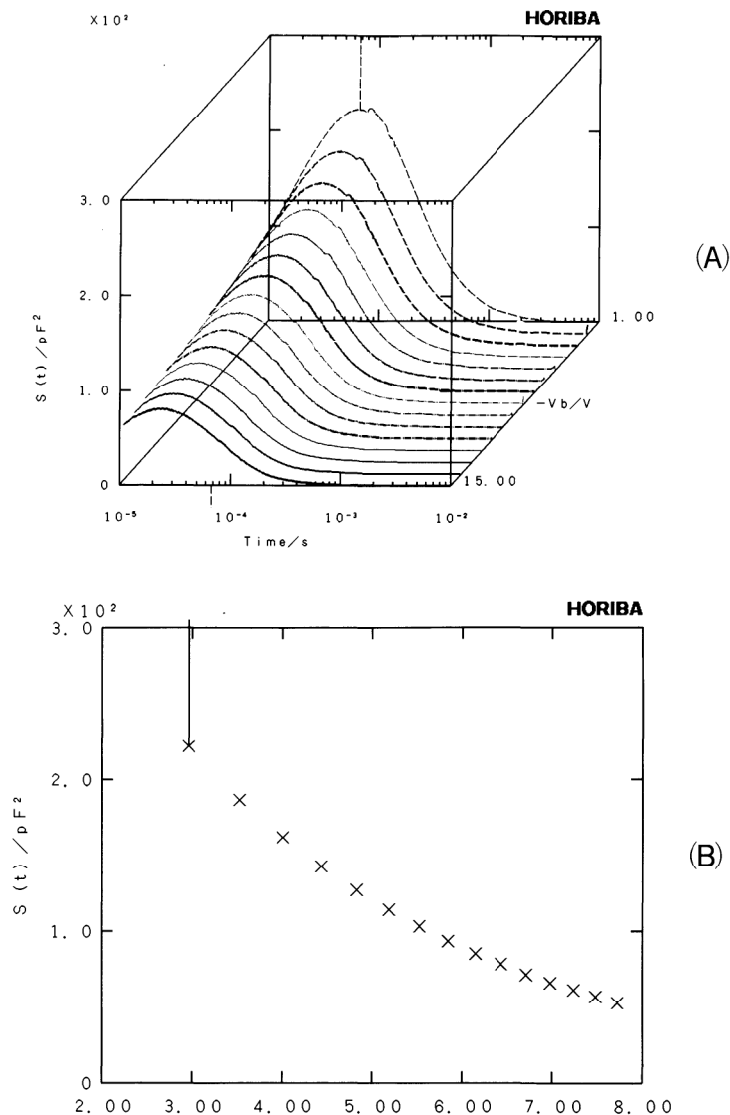


図13 3次元 ICTS
3-dimensional ICTS spectrum

5.2 GaAs 中の EL 2 と EL 3 準位³⁾

室温での測定例として図14に、GaAs 中の EL 2 と EL 3 の測定例を示す。

深い不純物準位を正確に測定するためには、半導体とショットキー電極間の電極反応が生じない室温付近での測定が望ましい。しかし、DLTS 法による測定では、レイトウインドを0.1秒以上に設定することが困難なため、EL 2 の測定を400K 付近の高温で行わねばならず、誤差要因を含むことになる。一方、ICTS 法による測定では、DLTS のレイトウインドに対応する測定時間を最大10,000s (DA-1500の場合) まで設定できるため、電極反応が生じにくい低温での測定が可能となる。また、TDS-ICTS 法³⁾の採用により、正確な不純物準位濃度をピーク値から正確に求めることが可能となった。

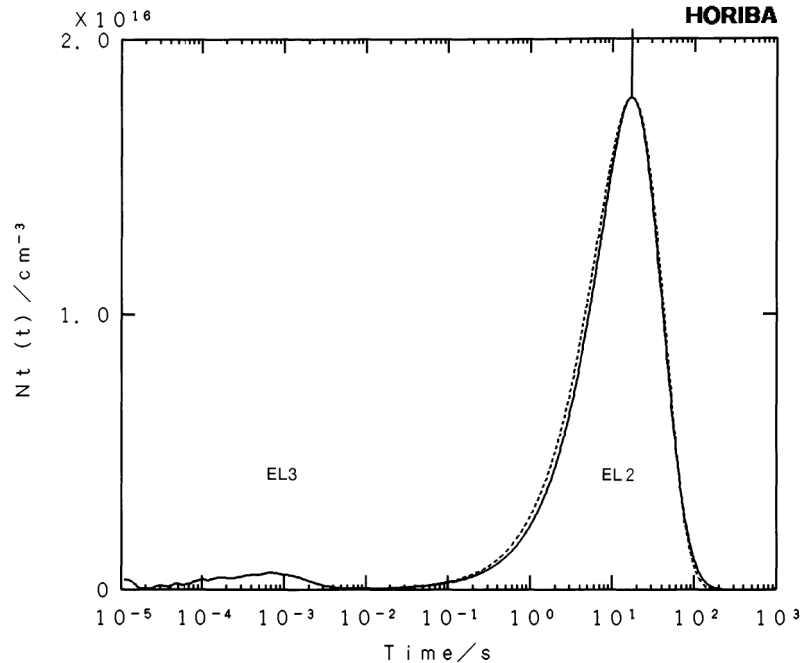


図14 室温での GaAs 中の EL 2, EL 3 準位測定
EL2 and EL3 deep level in GaAs under isothermal condition

5.3 GaAs の界面準位^{6,7)}

図15に、表面処理状態の異なる GaAs に対して、ICTS 法により求めた EL 2 濃度の相違を示す。本図に示すように、未処理、H₂及びPH₃プラズマ処理、ポストアニール処理を行った試料に対する EL 2 濃度より、プラズマ処理は EL 2 濃度を減少させることに役立っていることがわかる。また、EL 2 濃度は、H₂プラズマ処理後のアニールにより増加するのに対して、PH₃プラズマ処理後のアニールにより EL 2 濃度は未処理の場合の30%未満におさえられていることもわかる。これらのことにより、リン原子による GaAs 界面準位のパッシベーションの可能性が見いだされた。

5.4 超高压下での深い不純物準位

図16に、深い不純物準位 (Si: Au, ZnSe: In, Al_xGa_{1-x}As: Si) からの電子の熱放出割合; e_n (ICTS 信号のピーク時間より決定される) におよぼす圧力効果を ICTS 法により求めた結果を示す。電子放出ともなう格子緩和による体積 ΔV は、 e_n を用いて $-kT \left| \frac{\partial \ln e_n}{\partial P} \right|_{\tau}$ として与えられる。また、ZnSe: In 中の深い準位 (D-trap) に適用すると、体積変化として0.016nm³が求まった。

さらに、この体積変化を ZnSe の結合距離に換算すると 8% の変化であることがわかった。

このように、ICTS 法は、一定温度での測定が可能のため、圧力変化などの測定を容易にすることがわかる。

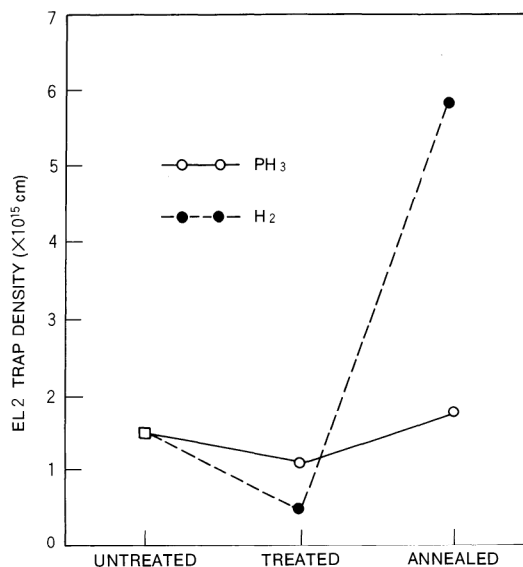


図15 GaAs 界面の処理状態、未処理、プラズマ処理 (—○— : PH₃, -●-●- : H₂) 及びアニール処理による EL2 濃度の変化
Variation in EL2 densities on untreated, treated and annealed GaAs surfaces. The EL2 density on PH₃-plasma-treated GaAs surface is compared to that on the H₂-plasma-treated one.

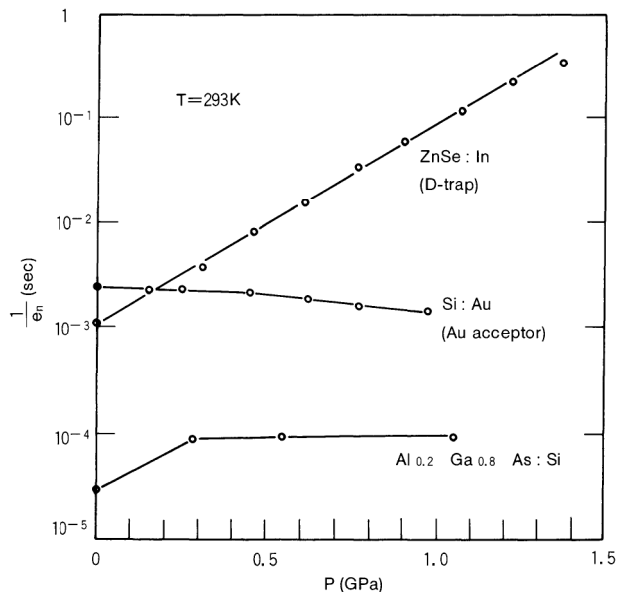


図16 超高压力下における半導体中の深い不純物準位
Pressure-induced changes of electron thermal emission rate of deep level

6. まとめ

ICTS 法は、一定温度での測定が可能であり、アモルファス半導体のように温度により構造変化を起こしやすい試料の測定や他の実験装置との組み合わせ、たとえば圧力変化によるキャリア（電子、正孔）の放出率変化^{8,9)}などを調べるのに有力な手段になる。また、測定不純物に最適な温度に設定した場合には、ICTS 測定時間が GaAs 中の EL2 の場合に 5 分間程度と DLTS 法より 1 桁短いため、品質管理にますます有用性を発揮するものと期待される。

現在の ICTS/DLTS 測定装置は、最小検出感度約 10¹¹ atoms/cm³、最小測定領域数 10 μm 角である。不純物・欠陥測定装置の今後の展開としては、①超 LSI などますます重要性が増加する微小領域の測定に対応するために、電流のように測定領域が接合面積に依存しない電流 ICTS などへの測定原理の拡大、②バルク結晶の高純度化にともない問題点が相対的に浮き彫りになってきた界面準位密度の正確な測定評価などへの測定対象の拡大、さらに、③超高压力下での ICTS 測定のように、温度以外の物性量を変えることにより新たな情報を得るなど、ICTS 法の威力を発揮できる分野は、ますます広がるものと期待される。

参考文献

- 1) D. V. Lang, J. Appl. Phys., 45, 3032 (1974).
- 2) H. Okushi and Y. Tokumaru, Jpn. J. Appl. Phys., 19, L335 (1980).
- 3) T. Okumura, Jpn. J. Appl. Phys., 24, L437 (1985).
- 4) 松田耕一郎, 横山一成, 田中光, 吉岡誠一郎, 原清明, “半導体中不純物測定装置”, 計

- 測技術, Vol.18, No.3, p.81-89 (1990).
- 5) 松田耕一郎, 大串秀世, 徳丸洋三, 田中一宣, 八百隆文, “ICTS 法による結晶 Si 中 Au の深い準位評価”, 1986年春期応用物理学会, 日本大学, 1986年4月1日.
 - 6) 山田隆史, 杉野隆, 松田耕一郎, 白藤純嗣, “PH₃ プラズマ処理を行った GaAs 表面の DLTS 及び ICTS 解析”, 1990年秋期応用物理学会, 岩手大学・岩手医科大学, 1990年9月26日.
 - 7) T. Sugino, T. Yamada, K. Matsuda, and J. Shirafuji, Jpn. J. Appl. Phys., 29 (9), L1575-1577 (1990).
 - 8) 財部健一, 平塚悌一, 箕村 茂, 日下征彦, 松田耕一郎, “超高压等温下における半導体中の深い不純物準位”, 1989年春期応用物理学会, 千葉大学, 1989年4月1日.
 - 9) K. Takarabe, S. Minomura, M. Kusaka, and K. Matsuda, “Pressure Effects On Deep Level In Semiconductors”, Defect Control In Semiconductors, K. Sumino (ed), Elsevier Science Publishers B.V. (North-Holland), p1037-1041 (1990).



松田 耕一郎

開発1部 副部長
1951年1月7日生
広島大学理学研究科
博士課程後期修了
理学博士

時間分解フォトルミネッセンス法による 半導体デバイスの評価

Evaluation of Semiconductor Device by Photoluminescence Spectroscopy

横山 一成
Issei Yokoyama

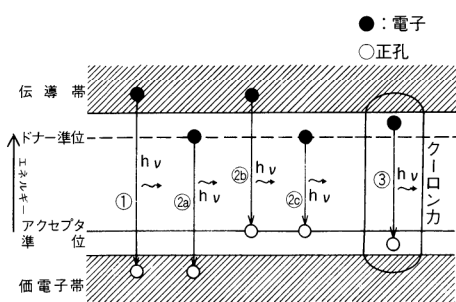
要 旨

時間分解フォトルミネッセンス法は、定常フォトルミネッセンス法では得られない情報を与えてくれる。とくに、半導体の結晶性評価や半導体物性の研究に有用である。当社ではこのほど、繰り返し周波数1 kHzの窒素-色素レーザー (NDL-100) を装備した時間分解フォトルミネッセンス・蛍光分光光度計 (NAES-700) を開発・製品化した。本稿では、NAES-700の主要な構成要素であるNDL-100を開発した動機や、多段の時間電圧変換器 (マルチTAC) による時間相関光子計数法の原理について述べた。さらに、本装置の半導体分野での応用例として、AlGaAs/GaAs多重量子井戸のPL寿命と結晶成長温度の関係、GaAs/AlAs短期周期超格子の発光機構の解明などを紹介した。

Abstract

The time-resolved photoluminescence spectroscopy provides information not available through the steady photoluminescence spectroscopy. This is particularly useful in research into the evaluation of crystal quality and other properties of semiconductors.

Horiba has recently developed and has begun to market the Model NAES-700, a time-resolved photoluminescence and fluorescence spectrometer that incorporates our Model NDL-100 nitrogen pumped dye laser, the repetition frequency of which is as high as 1kHz. This paper focuses on (1) the background behind the development of the NDL-100 laser, which is the key component in the new NAES-700 spectrometer, and (2) the principle of the time-correlated photon counting method using a multi-stage time-to-amplitude converter, or Multi-TAC. Also discussed here are examples of application of the NAES-700 spectrometer in the semiconductor physics, specifically the study of (1) the relation between the PL lifetime and the crystal growth temperature of the AlGaAs/GaAs multiple quantum wells, and (2) the radiation mechanism of the GaAs/AlAs short-period superlattice.



- ：電子
- ：正孔
- ① 帯間再結合輻射
- ② 不純物準位再結合輻射
- ③ 励起子再結合輻射

図1 半導体フォトルミネッセンスの諸過程
The processes of semiconductor photoluminescence

1. はじめに

半導体サンプルに光を照射したときに生成される電子と正孔が、再結合して消滅するときに放出される光を半導体フォトルミネッセンス (Photoluminescence : PL) という (図1)。照射光が定常光の場合は、観測されるPLも定常光となり、このような定常PLのスペクトルを測定する手法を定常PL法という。一方、照射光がパルス光の場合は、観測されるPLは、時間とともに減衰する。このような、PLの過渡現象を観測する手法を時間分解PL法という。

定常PL法は、非接触・非破壊の高感度な不純物測定手法として広く普及しているが、時間分解PL法は、市販装置が少なく、また、その意義も一般にあまり理解されていない。定常PL法は、半導体中の不純物の同定や定量、ウェハ内に残留している応力の評価などが主な用途であるのに対して、時間分解PL法は、化合物半導体の結晶性の評価や、半導体物性の研究が主な用途である。

2. 時間分解 PL 測定の測定原理

PL寿命 (PLの減衰時定数) は、ナノ秒 (10億分の1秒) のオーダーをもつ。これを計測する技術として、光カーゲート法^{1),2)}、アップコンバージョン法^{3),4)}、ストリークカメラ法^{5),6)}、時間相関単一光子計数法^{7),8)}などがある⁹⁾。これらのうち、ストリークカメラ法と時間相関単一光子計数法が、とくによく用いられる方法である。ストリークカメラ法は、ピコ秒 (1兆分の1秒) レーザと組み合わせることにより、ピコ秒～ナノ秒領域のPL寿命測定に適している。一方、時間相関光子計数法は、サブナノ秒 (100ピコ秒程度) ～マイクロ秒領域のPL寿命測定に適している。時間相関単一光子計数法は、時間分解能ではストリークカメラ法に一步譲るものの、感度や測定精度、PL強度のダイナミックレンジが広い点で優れた方法である。このように、ストリークカメラ法と時間相関光子計数法は、相補的な測定原理と言える。当社では、時間相関単一光子計数法を改良した『マルチTACによる時間相関光子計数法』を開発し、時間分解フォトルミネッセンス・蛍光分光光度計 (NAES-700) に適用している。

3. 時間分解 PL 測定に用いられる光源

時間分解PL測定においては、光源として何を選ぶかが重要な問題である。この目的のためには、以下の条件を満たすパルス光源が必要となる。

- ・紫外～可視領域にチューナブルな発振波長を持つこと。
(さまざまなサンプル, 多様な実験に対応するため)
- ・光パルスの時間幅が短いこと。
(高時間分解能測定のため)
- ・光パルスのエネルギーが大きいこと。
(高感度測定のため)
- ・光パルスの繰り返し周波数が適度に高いこと。
(測定時間の短縮化のため)

表1にさまざまなパルスレーザーの仕様をまとめる。

	波 長	パルス半値幅	パルス エネルギー	繰り返し周波数
半導体レーザー	670nmなど	~100ps	~10pJ	Single~ 10MHz
モードロック アルゴンレーザー	488.0nmまたは 514.5nm	~100ps	~20nJ	~80MHz
同キャビティダン プ-色素レーザー	550~950nm	~10ps	~30nJ	Single~ 4MHz
窒素レーザー (従来製品)	337.1nm	~500ps	~50 μJ	Single~ 50Hz
窒素-色素レー ザ(従来製品)	360~710nm	~400ps	~5 μJ	Single~ 50Hz
窒素レーザー (堀場製作所)	337.1nm	~700ps	~10 μJ	5~1000Hz
窒素-色素レー ザ(堀場製作所)	360~750nm	~400ps	~200nJ	5~1000Hz

(注：各値は典型例であり，メーカー，型式により多少もしくは大きく異なる場合がある)

表1 時間分解PL測定に用いられる光源の性能比較
Comparison of performance of light sources
used for time-resolved PL spectroscopy

半導体レーザーは、短いパルス半値幅の高い繰り返し周波数での発振が可能で、安価かつ小型で操作性が良いという特長をもっている。しかし、現在市販されているものはパルスエネルギーが小さく、赤外・赤色領域で波長が可変できないものがほとんどである。また、非線形光学素子を用いた青色発振のものも市販されているが、そのパルスエネルギーはさらに小さい。このため、半導体レーザーを用いた測定例は少なくはないが^{10),11)}、用途は限られている。

一方、アルゴンイオンレーザーなどの連続発振を行うCWレーザーをモードロックしてパルス発振させたレーザーや、それとシンクロナス励起させた色素レーザーは、パルス半値幅が短く、高時間分解能PL測定に最適な光源である^{12),13)}。しかし、このタイプのレーザーは、繰り返し周波数が約80MHzと高すぎるため、数ns以上のPL寿命測定には、キャビティダンプなどの方法で周波数を落とす必要がある。さらに、紫外領域の発振を得るためには、色素レーザーの2次高調波を取るなどの手法が必要である¹⁴⁾。高価、大型で、操作が難しい上、室温が厳しく管理された部屋が必要となるなど、使用する上でさまざまな制約がある。

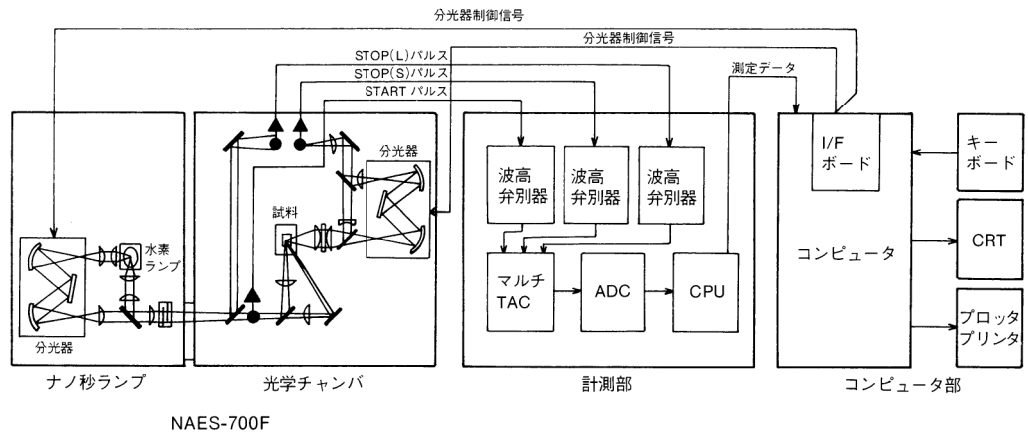
これに対し、窒素-色素レーザーは、手軽に紫外・可視領域の高輝度・短パルス幅の光パルスを提供してくれるが、既存のものは繰り返し周波数が数10Hzと遅く、蛍光寿命の測定に非常に時間がかかるという欠点があった。そこで当社では、窒素-色素レーザーの唯一の大きな欠点である低い繰り返し周波数を改善するために、1kHzで安定に発振する窒素-色素レーザー(NDL-100)を開発した¹⁵⁾。

4. NAES-700の概要

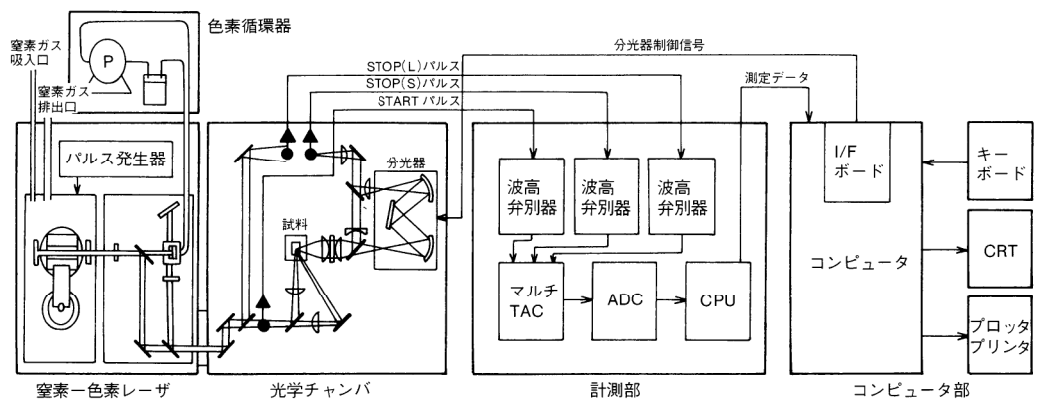
当社では、1990年に時間分解フォトルミネッセンス・蛍光分光光度計(NAES-700)を開発・製品化した(図2)。本装置は、有機化学、生化学、半導体物理など、あらゆる分野のサンプルに対応するため、水素ランプを光源とするNAES-700Fタイプと、窒素-色素レーザーを光源とするNAES-700Lタイプを用意している。一般的な蛍光測定の場合は、紫外部まで発光スペクトルが広がっている水素ランプの方が有利であり、一方、極微弱蛍光や半導体PL測定の場合は光源強度の強い窒素-色素レーザーの方が、より適している。



図2 NAES-700の外観
External view of the NAES-700



NAES-700F



NAES-700L

図3 NAES-700のブロック図
Block diagram for the NAES-700

図3にNAES-700のブロック図を示す。NAES-700は、32ビットのパーソナルコンピュータと大容量メモリを採用したことにより、発光（蛍光またはPL）寿命解析や、時間分解発光スペクトル解析の高速処理が可能である。表2にNAES-700の主な仕様を示す。

		NAES-700F	NAES-700L
測定原理		マルチ TAC による時間相関光子計数法 (TAC: 時間電圧変換器)	
発光寿命算出範囲		600ps~10 μs	200ps~10 μs
観測波長範囲		200~900nm	
光源	種類	高圧水素封入ランプ	窒素-色素レーザー (窒素レーザー部) (色素レーザー部)
	発振波長	200~700nm	337.1nm 360~750nm
	パルス半値幅	~1.5ns	~700ps ~400ps
	繰り返し周波数	数 kHz	5~1000Hz 5~1000Hz
	パルスエネルギー	~60pJ	~10 μJ ~200nJ
	ピーク出力	~40mW	~10mW ~200 μW

表2 NAES-700 主な仕様
Main specifications of model NAES-700

5. マルチ TAC による時間相関光子計数法

NAES-700では、マルチ TAC による時間相関光子計数法を測定原理としているが、この原理を図 4 に示す。パルス光源が閃光を始めた瞬間を、START用の光電子増倍管 (Photomultiplier : PMT) で検知する。パルス光源によって励起されたサンプルから発生する発光 (蛍光または PL) は、STOP (S)用の PMT によって検知されるが、このとき PMT 出力が離散的な光電子パルス (STOP (S)パルス) になるように発光を減衰させる。このとき、START パルスと STOP (S)パルスの時間間隔を、時間電圧変換器 (Time-to-Amplitude Converter : TAC) と呼ばれる回路で計測する。そして、発光によるパルスを、横軸が時間、縦軸が光電子パルス計数値であるヒストグラム上に、各発光時間に対応させて計数していく。このような操作を100万回程度繰り返すことによって得られるヒストグラムが、サンプルからの発光の過渡波形である。一方、光源からの励起光パルスをビームスプリッタで分離したものを減光し、STOP (L)用の PMT によって離散的な光電子パルス (STOP (L)パルス) として出力させる。そして、START パルスと STOP (L)パルスの時間間隔を別の TAC 回路で計測し、得られるヒストグラムが光源過渡波形である。

NAES-700では、発光および光源の過渡波形測定用として、それぞれ6回路および2回路のマルチ TAC が搭載されているため、一つの励起光パルスあたり複数個の光電子パルスを計測でき、さらに、発光および光源の過渡波形の同時測定も可能である。このマルチ TAC は当社の大きな特長の一つである。

このようにして得られた発光および光源の過渡波形をもとに演算処理を行うことにより、発光寿命が算出できる。

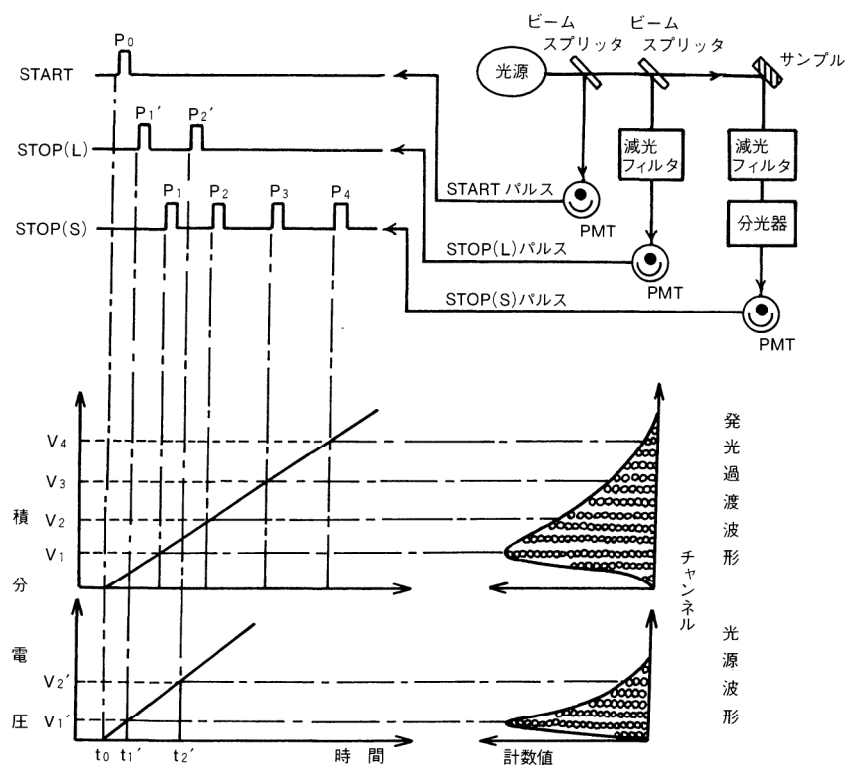


図 4 マルチ TAC による時間相関光子計数法
Time correlated photon counting method using a Multi-TAC

6. 時間分解 PL 法による結晶性の評価

半導体サンプルにおいて観測される PL 寿命 τ は、一般に次式で表せる。

$$1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr} \dots \dots (1)$$

ここで、 τ_r は輻射再結合寿命、 τ_{nr} は非輻射再結合寿命である。

半導体レーザは、**図 5 (A)** のようなダブルヘテロ構造を基本構成要素とする場合が多い。図示するように、PL 源である活性層の両側をクラッド層ではさんだ構造をしている。クラッド層は、活性層に比べてバンドギャップエネルギーが大きく、屈折率が低い材料が用いられるため、活性層で発生した電子、正孔、光 (PL) のいずれをも閉じ込める効果を持ち、レーザ発振を助けている。ダブルヘテロ構造の半導体では、非輻射再結合の項 $1/\tau_{nr}$ は、バルク領域 (界面の影響を受けない活性層の中央領域) での寄与と界面での寄与とに分離でき、次式で表せる^{16)~20), 22)}。

$$1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr}^b + (S_1 + S_2)/d \dots \dots (2)$$

ここで、 τ_{nr}^b はバルク領域での非輻射再結合寿命、 S_1 と S_2 は 2 つの界面での再結合速度、 d は活性層の厚さである。(2) 式より次のことがわかる。

バルク領域に不純物などによる非輻射中心が多いときは、 τ_{nr}^b が小さくなり、観測される PL 寿命 τ は小さくなる。一方、界面状態が悪くて、界面での非輻射再結合中心が多いときは、 S_1 と S_2 が大きくなり、この場合も τ は小さくなる (**図 5 (B)**)。バルクや界面における非輻射再結合中心は、半導体レーザ発振を妨げる要因の一つであり、観測される PL 寿命の長短が、半導体レーザ材料の結晶性の良否を判断する重要なパラメータとなる。したがって、結晶のエピタキシー成長が完了した時点で PL 寿命を測定することにより、半導体レーザ材料としての優劣を予測することが可能となる。また、(2) 式より、観測される PL は、輻射再結合、バルク領域での非輻射再結合、界面での非輻射再結合、の 3 つの寄与の和であることがわかる。これらの 3 つの寄与を分離することは、結晶の状態を知る上で、非常に意義深いことである。このために、さまざまな活性層の厚みのサンプルを用意したり^{18)~20)} (**図 5 (C)**)、励起光強度を変化させたりして PL 寿命測定を行うなどの方法が用いられている²⁰⁾。

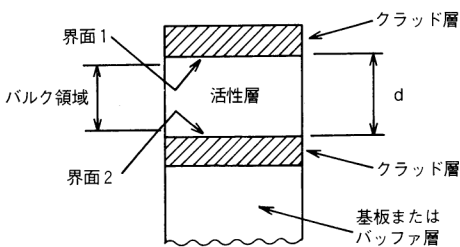


図 5 (A) 結晶構造
Crystal structure

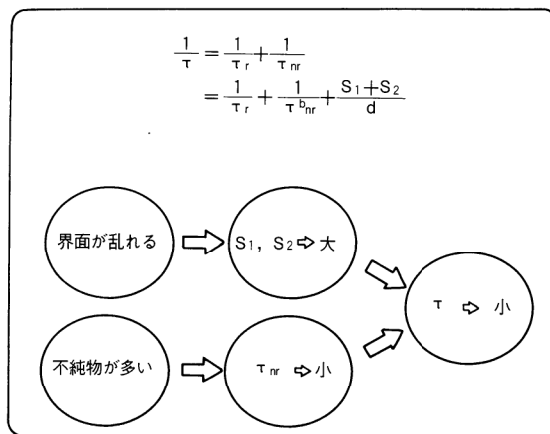


図 5 (B) 結晶性と PL 寿命の関係
Relationship between crystal quality and PL lifetime

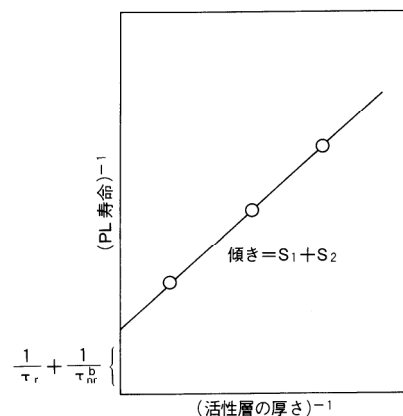


図 5 (C) 再結合速度の取得例
Example of acquiring recombination velocity

図 5 ダブルヘテロ構造半導体の結晶性と PL 寿命の関係^{16)~20), 22)}
Relationship between crystal quality and lifetime in double-hetero structure semiconductors

次に、多重量子井戸構造の半導体について、PL 寿命の結晶成長温度依存性を調べた例を示す。多重量子井戸構造の半導体は、半導体レーザーや光・電子集積回路への応用が期待されている。さまざまな結晶成長温度（600～760℃）で成長させた AlGaAs/GaAs 多重量子井戸に対して、室温での時間分解 PL 測定を行った。各試料の PL 過渡特性、および PL 寿命と結晶成長温度の関係を求めた結果を、それぞれ図 6 (A), (B) に示す^{21), 22)}。この例では、結晶成長温度が600～730℃の範囲では、結晶成長温度の増加とともに、PL 寿命が増加することがわかった。この原因は、結晶成長中の原子または分子の拡散に関連していると考察された^{21), 22)}。このように、時間分解 PL 法は、最適な結晶成長条件を求める際にも有用な手段である。結晶成長温度715℃の試料について、時間分解 3 次元 PL スペクトル測定を行った結果を、図 6 (C) に示す²²⁾。

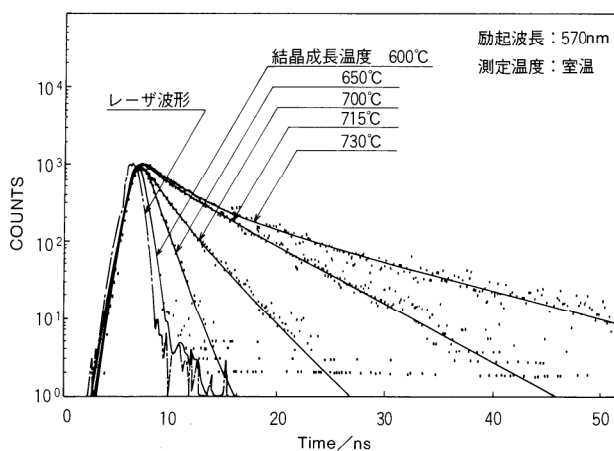


図 6 (A) PL 過渡特性²¹⁾
PL transient characteristics

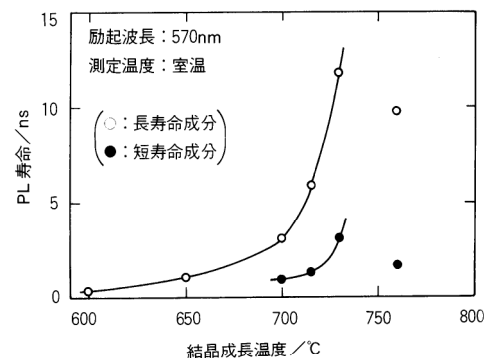
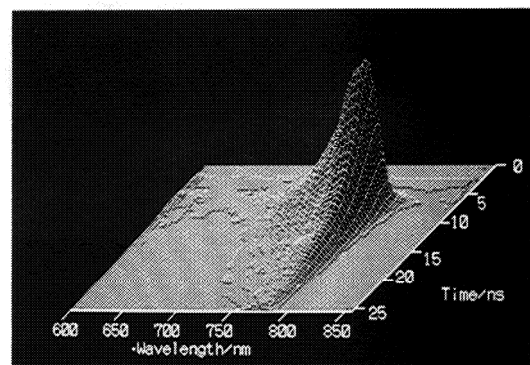


図 6 (B) PL 寿命の結晶成長温度依存性²¹⁾
Dependence of PL lifetime on crystal growth temperature

図 6 AlGaAs/GaAs 多重量子井戸の PL 寿命と結晶成長温度
PL lifetime of the AlGaAs/GaAs multiple quantum wells and crystal growth temperature



結晶成長温度：715℃，励起波長：590nm，測定温度：室温

図 6 (C) 時間分解 PL スペクトル²²⁾
Time-resolved three-dimensional PL spectrum

7. 時間分解 PL 法による発光機構の解明

時間分解 PL 法は、発光機構の解明などの半導体物性研究にも多くの情報を与えてくれ、数多くの研究で利用されている。たとえば、高濃度 Si ドープ GaAs からのディープ発光を解明した例²³⁾や、GaAs 中の遷移金属（バナジウム、クロムなど）に関連した発光機構を解明した例²⁴⁾などがある。

時間分解 PL 法が発光機構の解明に役立つ最もわかりやすい例は、着目している発光が直接遷移に基づくものか、間接遷移に基づくものかの判別である。すなわち、一般に直接遷移に基づく発光は PL 寿命が短く、間接遷移に基づく発光は PL 寿命が長くなる。ここでは、間接遷移型 GaAs/AlAs 短周期超格子を試料として、時間分解 PL 測定を行った結果について述べる。

半導体超格子では、ヘテロ接合のポテンシャル構造に起因する量子力学的効果によって、電子および正孔の離散的なエネルギー準位（サブバンド）が形成される。

GaAs/AlAs 超格子のポテンシャル構造は、**図 7 (A)** に示したように、GaAs 層が Γ 点の電子・正孔に対する量子井戸層であるが、X 点の電子に関しては、AlAs 層 (Γ 点の障壁層) が量子井戸層となる。GaAs 層厚が12原子層以下 (1 原子層 $\approx 0.283\text{nm}$) の GaAs/AlAs 短周期超格子の場合、AlAs 層の X 電子準位が、伝導帯の最低エネルギー状態となり、間接遷移型電子構造が形成される^{26)~27)}。

図 7 (B) のような構造の GaAs/AlAs 短周期超格子について、77K において時間分解 3 次元 PL スペクトル測定を行った結果を**図 7 (C)** に示す。このスペクトルでは、695, 710, 760nm の波長でピークを有する 3 種類の発光バンドが観測される。**図 7 (D)** は、それぞれの波長で PL 過渡特性を測定した結果である。

本試料の電子構造の計算結果は^{26)~27)}、695nm の発光が Γ 電子 (GaAs) - Γ 正孔 (GaAs) 直接遷移、710nm の発光が X 電子 (AlAs) - Γ 正孔 (GaAs) 間接遷移に由来することを示唆している。PL 寿命に着目すると、695nm 発光の寿命は最も短いものであり、これまでよく知られている Γ - Γ 再結合寿命に相当している。一方、710nm 発光の寿命は、695nm 発光の寿命よりも長く、間接遷移の特徴が現れている。したがって、PL 寿命の測定結果は上記の計算結果を支持しており、本試料の電子構造が、PL 寿命の観点から明らかになった。なお、760nm 発光に関しては、励起光強度が強くなるにしたがって、飽和する傾向を示すことが別の実験で確認されたので、不純物に由来するものである。

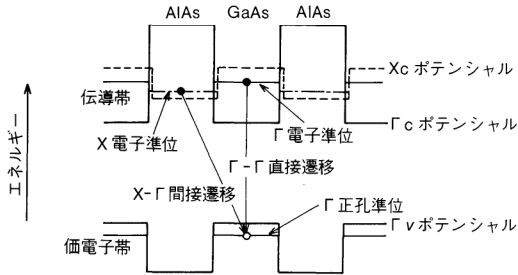


図 7 (A) エネルギー準位^{26), 27)}
Energy level

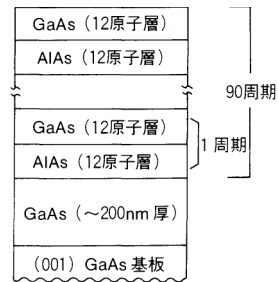


図 7 (B) 結晶構造^{26), 27)}
Crystal structure

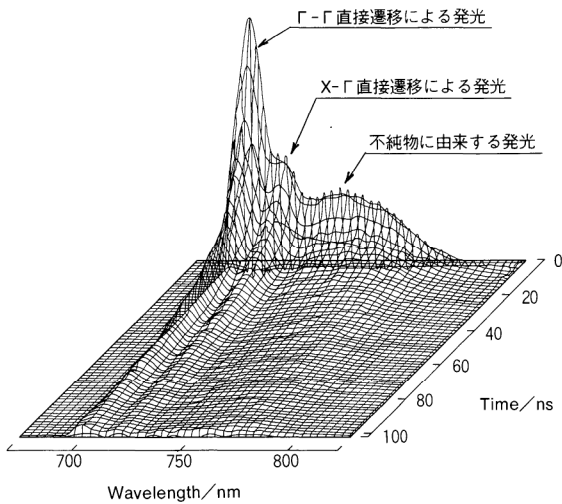


図 7 (C) 時間分解 3 次元 PL スペクトル
Time-resolved three-dimensional PL spectrum

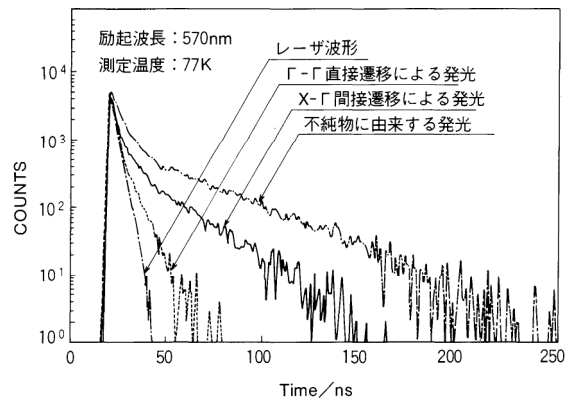


図 7 (D) PL 過渡特性
PL transient characteristics

図 7 GaAs/AlAs 短周期超格子の発光機構
Radiation mechanism of GaAs/AlAs short-period superlattice

8. まとめ

以上述べたように、時間分解 PL 法は、半導体の結晶性評価や物性研究に有用である。にもかかわらず、残念ながら定常 PL 法ほど普及していない状況にある。それは、これまで満足できる専用の測定装置がほとんどなく、研究者自身がアセンブルした装置で測定や解析をしなければならなかったことにも一因があったと思われる。今後は、さまざまな応用例が構築され、時間分解 PL 法の用途が拡大されていくであろう。当社の NAES-700 がこのために貢献できることを願っている。

謝 辞

本稿の執筆にあたり、数々の御指導を頂き、かつ、貴重なサンプルを提供して頂いた日立製作所中央研究所の松枝秀明博士と大阪市立大学工学部の中山正昭博士に深謝致します。

参考文献

- 1) M. A. Duguay and J. W. Hansen : Appl. Phys. Lett. **15** (6), 192 (1969) .
- 2) E. P. Ippen and C. V. Shank : Appl. Phys. Lett. **26** (3), 92 (1975) .
- 3) M. A. Duguay and J. W. Hansen : Appl. Phys. Lett. **13** (5), 178 (1968) .
- 4) G. S. Beddard, T. Doust, and G. Porter : Chem. Phys. **61**, 17 (1981) .
- 5) G. R. Fleming, J. M. Morris, and G. W. Robinson : Aust. J. Chem. **30**, 2337 (1977) .
- 6) R. J. Seymour and R. R. Alfano : Appl. Phys. Lett. **37** (2), 231 (1980) .
- 7) D. V. O'Connor and D. Phillips : “ナノ・ピコ秒の蛍光測定と解析法” (学会出版センター) (1988) .
- 8) 木下一彦, 御橋廣真 : “蛍光測定” (学会出版センター) (1983) .
- 9) S. Charbonneau : Opt. Eng. **28** (10), 1101 (1989) .
- 10) H. Yokoyama, H. Iwata, K. Onabe, and T. Suzuki : Rev. Sci. Instrum. **59** (4), 663 (1988) .
- 11) M. Engel, D. Gruetzmacher, R. K. Bauer, D. Bimberg, H. Juergensen : 4th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, Paper No. 172 (1988) .
- 12) J. E. Fouquet, A. E. Siegman, R. D. Burnham, and T. L. Poli : Appl. Phys. Lett. **46** (4), 374 (1985) .
- 13) A. Olsson, D. J. Erskine, Z. Y. Xu, A. Schremer, and C. L. Tang : Appl. Phys. Lett. **41** (7), 659 (1982) .
- 14) 和田芳樹, 江良皓, 南不二雄, 安田隆, 柊元宏 : 応用物理学会春期講演会予稿集 30a-E-1, 978 (1988) .
- 15) 粉川雅至, 横山一成, 樽井克泰, 脇山芳博, 青山剛士, 松田耕一郎, 原清明 : 応用物理学会春期講演会予稿集 29a-ZN-8, 776 (1988) .
- 16) R. J. Nelson and R. G. Sobers : Appl. Phys. Lett. **32** (11), 761 (1978) .
- 17) R. J. Nelson and R. G. Sobers : Appl. Phys. **49** (12), 6103 (1978) .
- 18) Gert Wim'tHooft, Chris van Oopdorp, and Adrianus T. Vink : Acta Electronica **25** (3), 193 (1983) .
- 19) 岩田普, 横山弘之, 尾鍋研太郎 : 応用物理学会春期講演会予稿集 28a-ZB-4, 929 (1988) .
- 20) B. Sermage, F. Alexandre, J. Beerens, and P. Tronc : Superlattices Microstruct. **6** (4), 373 (1989) .
- 21) H. Matsuuda and K. Hara : Appl. Phys. Lett. **55** (4), 362 (1989) .
- 22) 松枝秀明, 中塚慎一, 原清明, 横山一成 : 応用物理学会秋期講演会予稿集 6p-C-4, 1001 (1988) .

- 23) 片浜久, 尺田幸男, 岡野善道, 土屋博: 電気学会電子材料研究会資料 **EFM-89** (19), 1 (1989).
- 24) 藤原康文, 西野種夫, 浜川圭弘: 応用物理, **54** (11), 1202 (1985).
- 25) 南不二雄: 固体物理, **24** (6), 482 (1989).
- 26) M. Nakayama, I. Tanaka, I. Kimura, and H. Nishimura: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1), 41 (1990).
- 27) 中山正昭: 日本物理学会第45回年会, “半導体人工構造における最近の物理” シンポジウム Ip-TB-5 (1990).



横山 一成

開発1部 主任
1955年11月24日生
京都大学工学研究科
原子核工学専攻

半導体製造プロセス用液体中微粒子計測装置 (PLCA シリーズ)

The PLCA Series : Liquid Born Particle Counters for Semiconductor Industry

鈴木 理一郎

Riichiro Suzuki

要 旨

最近の超 LSI 半導体製造工場で洗浄行程で用いられる超純水や薬品類は、その中に含まれる微粒子の大きさと個数の厳密な管理が不可欠となっている。液体中の微粒子を評価する技術は、従来は光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いる方法があったが、これらは煩雑で時間がかかり、また熟練を要するという欠点があった。当社では、簡便で迅速な測定が可能なオンライン型の半導体製造プロセス用液体中微粒子計測装置 (PLCA シリーズ) を開発した。本稿では、液体中微粒子計測装置の概要と測定原理を述べ、より小さい微粒子を測定するための技術要素、さらに校正方法などについて紹介する。特に高感度化の検討では、光電子増倍管のシングルフォトンパルスの信号成分の数と背景光の数のゆらぎの関係について述べる。

Abstract

Modern LSI semiconductor manufacturing plants require strict control of both the size and number of the minute particles found in the ultra-pure water and other liquid agents used in the cleaning process. The technology for evaluating the particles in a liquid medium has conventionally been based on methods using either optical or electron microscopes, but these methods have the disadvantages of being (1) complex, (2) time-consuming, and (3) requiring highly skilled operators. To overcome these problems, Horiba has developed its PLCA series of instruments for the measurement of particles in the liquid media used in semiconductor production. The PLCA series can be used directly on-line and have reduced the complex particle measurement procedure to a short, simple process. This paper gives an overview of the PLCA series and the principles of measurement used, including an introduction of the technology, compensation methodology, and other procedures necessary for the measurement of even smaller particles. In the discussion extremely precise detection methods, we also consider the relation between the single-photon pulse caused by the particle and by the liquid.

1. はじめに

超 LSI 製造工場の洗浄行程に使用される超純水は、集積度の高まりとともに、ますます厳密な水質管理が要求されている。超純水の中から取り除くべき微粒子の大きさは、IC のデザインルールの約 1/10 とされており、これは集積度が 1M ビットの IC では $1 \times 10^{-7} \text{m}$ ($0.1 \mu\text{m}$)、4M ビットでは $8 \times 10^{-8} \text{m}$ ($0.08 \mu\text{m}$) に相当する。一方、現在の IC 製造プラントにおいては、超純水 1cm^3 中に存在する微粒子数が数個以内になるように管理されている。さらに、近い将来実用化が見込まれる 16M ビットや 64M ビットの DRAM の生産現場においては、 $5 \times 10^{-8} \text{m}$ ($0.05 \mu\text{m}$) の微粒子の管理が必要とされる。(表 1)

一方、洗浄やエッチングなどに用いられる半導体用薬品においても、超純水と同様に薬品中の微粒子の低減が図られており、管理レベルは $5 \times 10^{-7} \text{m}$ ($0.5 \mu\text{m}$) から $2 \times 10^{-7} \text{m}$ ($0.2 \mu\text{m}$) へ移行しつつある。こうした背景のもとに、当社では半導体工場の現場管理に適した液体用の微粒子計測器を開発、製品化した。本稿では本装置の構成、測定原理、濃度目盛りの校正方法などを解説し、あわせて測定実施例も紹介する。

集積度	比抵抗 (MΩ·cm)	微粒子 (個/cm ³)	生菌 (個/cm ³)	有機物 (TOC/ppm)	SiO ₂ (ppb)	O ₂ (ppm)
64 Kビット	15~16以上	0.2 μm以上 50~150以下	0.5~1以下	0.5~1以下	20~30以下	0.1~0.5以下
256 Kビット	17~18以上	0.1 μm以上 30~50以下	0.02~0.1以下	0.05~0.2以下	10以下	0.1以下
1メガビット	17.5~18以上	0.1 μm以上 10~20以下	0.01~0.05以下	0.03~0.1以下	5以下	0.05~0.1以下
4メガビット	17.5~18以上	0.05 μm以上 10~20以下	0.01以下	0.01~0.05以下	5以下	0.05~0.1以下
ASTM TYPE-1	17~18以上	1 μm以上 2以下	1以下	0.05以下	5以下	

出典：ウルトラクリーンテクノロジー講座 No. 900304
分析評価技術概論 (水庭哲夫)

表 1 LSI の集積度と要求水質
The purity of ultra-pure water
required for the LSI

2. 液中パーティクルカウンタの概要

液中パーティクルカウンタは、液体中に存在する微粒子を検出する装置で、単位容積 (一般には 1cm^3 を使う) 中の微粒子の個数として出力するものである。

当社では、超純水用のパーティクルカウンタとして、光源にヘリウムネオンレーザを搭載した超純水中パーティクルカウンタ (PLCA-120) と、アルゴンイオンレーザを搭載した高感度超純水中パーティクルカウンタ (PLCA-310 : 図 1) を開発した。さらに、微粒子計数機能に加え、全有機物量 (TOC) および比抵抗の計 3 種類の水質評価機能を 1 台の装置に納めた超純水モニタ (UPWA-140) も開発した。このほか、薬品用のパーティクルカウンタつまり酸、アルカリ、有機溶媒など半導体製造プロセスで使われる各種の薬品中の微粒子を測定する装置として、薬液用液体パーティクルカウンタ (PLCA-520 : 図 2) を開発した。

これらのパーティクルカウンタは、いずれもレーザ光側方散乱法を基本原理としており、PLCA-310 の微粒子の最小検出感度は、高感度モードで 40 分間測定の場合で $7 \times 10^{-8} \text{m}$ ($0.07 \mu\text{m}$) となっている。一方、他の 3 機種は全て $2 \times 10^{-7} \text{m}$ ($0.2 \mu\text{m}$) である。

超純水用パーティクルカウンタは、サンプルの量と一定圧力を十分に得ることができると連続測定が容易であり、サンプリング系を簡略化でき、サンプルの採取量のバラツキも少なくできるなど設計上の制約条件は比較的少ない。

一方、薬液用液体パーティクルカウンタの場合は、装置の耐薬品性など材料選択上の問題点、サンプル液の供給量や圧力などサンプリング上の問題点、サンプルの屈折率、吸収、蛍光など光物性や粘度、蒸気圧など物理的性質の多様性、さらにはサンプルの飛散や発火の防止などの操作上の安全性への配慮など、装置化する上でさまざまな制約条件を克服しなければならない。

これらを考慮して、PLCA-520 は、加圧または吸引の 2 種類のサンプリング方法を選択することができ、バッチ測定から連続測定までサンプルの性状に合わせて使い分けができるようになっている。



図 1 超純水中パーティクルカウンタ (PLCA-310)
LIQUID PARTICLE COUNTER (PLCA-310)

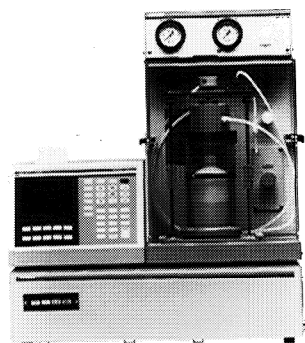


図 2 薬液用液体パーティクルカウンタ (PLCA-520)
LIQUID PARTICLE COUNTER (PLCA-520)

3. 測定原理

3.1 基本原理とレーザービーム

微粒子の測定原理はいずれの装置もレーザー光側方散乱法（90°）を採用している。

微粒子に照射されたレーザー光は、微粒子の大きさが $3 \times 10^{-7} \text{m}$ （ $0.3 \mu\text{m}$ ）以上の場合には前方に強く散乱される。このため、この粒径の微粒子の検出には前方散乱法が一般的に用いられている。一方、 $2 \times 10^{-7} \text{m}$ （ $0.2 \mu\text{m}$ ）以下の場合には前方散乱と側方散乱に大きな差は生じない。また、光学系に起因する迷光は、90°方向の側方散乱法を採用した場合、容易に小さくすることができる。このため、当社のパーティクルカウンタは全てこの方向を採用した。

図3、図4に2種類の測定原理図を示す。どちらの場合もサンプル中の微粒子がレーザービームと交差するとき、その微粒子の大きさを反映したパルス状の散乱光が発生する。光電子増倍管に入射した散乱光は、その強度に応じた電圧パルスに変換される。電圧パルスは、複数の電圧コンパレータのしきい値と比較、弁別されて、各電圧レベル毎にあらかじめ設定された時間内で計数される。

ノズルはサンプルの流速を確定するために必要なものであるが、PLCA-520ではサンプルの消費量を節約する役目も果たす。PLCA-520のPURGEモードではセル内をすばやく洗浄、置換するためにノズルラインとシースラインの両方からサンプルを流すが、MEASモードではシースラインの流れを止めてサンプルの効率（測定流量とサンプリング流量の比率）を高めている。

一方、検出領域は、光電子増倍管の前に置かれたスリットの長さ、レーザービームの断面積とによって規定される。検出領域は同時計数誤差（同時に2個以上の粒子が検出領域に存在して計数を少なくする誤差）から算定される測定可能な粒子濃度の最大値を決める重要な設計因子となっている。

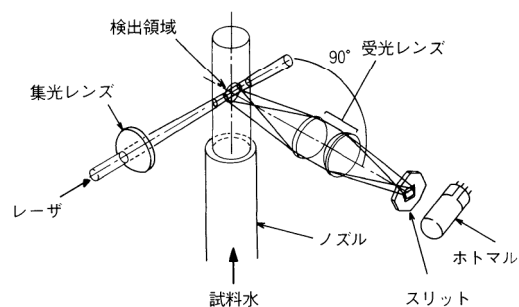


図3 PLCA-310の測定原理
Measurement principles used in the PLCA-310

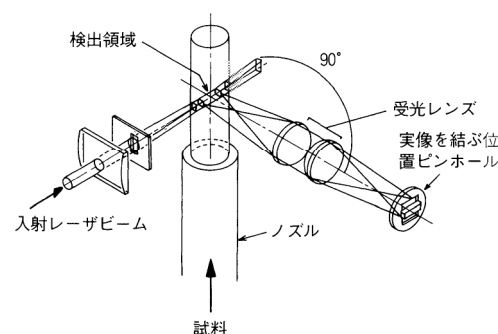


図4 PLCA-520の測定原理
Measurement principles used in the PLCA-520

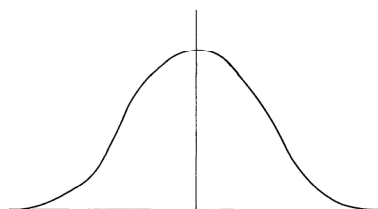


図5 PLCA-310の検出部におけるレーザービームの強度分布
Intensity distribution of laser beam over the detecting area on the PLCA-310

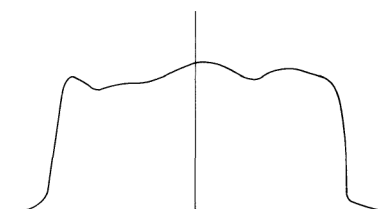


図6 PLCA-520の検出部におけるレーザービームの強度分布
Intensity distribution of laser beam over the detecting area on the PLCA-520

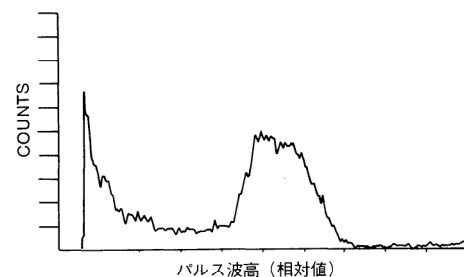


図7 PLCA-520に標準粒子（ $1 \mu\text{m}$ ）を注入したときの波高分布
Pulse-height distribution for standard particles ($1 \mu\text{m}$) injected into the PLCA-520

図3の検出領域におけるレーザービームの断面の強度は、図5に示すようにガウス分布をしており、スリットの周辺部では中心部より9%ほど広がっているが、領域内ではほぼ一様な強度分布となっている。一方、図4の検出領域でのレーザービームの断面の強度は、入射側のスリットの効果により、図6に示すような台形状をしている。このようにビームの断面強度がフラットであるために、粒子径のそろった微粒子を流したときに生じるパルスは、図7に示すように高さがそろっており、粒径測定誤差の少ない計測ができることになる。一方、ビームの周辺部の厚みが中心部に比べて約11%拡大しており、最大散乱光強度が変化することもあるが、この問題は増幅器の時定数を調整することにより解消している。

0.616	0.666	0.696	0.574	0.439	0.407
0.754	0.950	1.292	1.213	0.820	0.936
0.936	1.324	1.579	1.449	1.110	1.129
1.126	1.275	1.853	1.646	1.300	1.279
1.126	1.720	1.848	1.642	1.305	1.316
1.125	1.704	1.796	1.604	1.275	1.262
1.078	1.608	1.745	1.544	1.195	1.202
1.072	1.585	1.678	1.515	1.133	1.191
1.018	1.522	1.592	1.412	1.084	1.094
0.972	1.421	1.547	1.357	1.036	1.066
0.904	1.358	1.443	1.275	0.993	1.044

図8 サイドオン型光電子増倍管の光電面の陰極感度分布測定例（アルゴンレーザー照射により当社測定）
Cathod sensitivity distribution over the photoelectric cathode of the head-on type PMT (irradiated by the Ar laser : measured by Horiba)

3.2 光電変換

散乱光は、散乱光集光レンズにより、光ビームの反転像が写される位置に置かれたスリットを通過し、光電子増倍管で電流に変換される。光電子増倍管の光電面はスリットにできるかぎり近接させ、スリットを通過した散乱光の拡散ロスを少なくする。光電面の材質としては、光波長が $6.33 \times 10^{-7} \text{m}$ (633nm) のヘリウムネオンレーザーの場合にはマルチアルカリを、 $4.88 \times 10^{-7} \text{m}$ (488nm) のアルゴンイオンレーザーの場合にはバイアルカリを使用する。光電子増倍管は、陰極感度の高いものを選択することはもちろん、光電面の感度の面内分布（図8）の中で、もっとも感度の高い部分に散乱光が当たるように調整しなければならない。

3.3 パルス変換

光電子増倍管の出力信号を1MHz以上の高速アンプで増幅し、オシロスコープで観測すると、時間的に粗密のある波高のそろったパルス列（シングルフォトンパルス列）となっていることがわかる。このシングルフォトンパルス列の粗密信号が散乱光の強弱に対応する。したがって、この粗密信号を適当な時定数をもった増幅器によってパルス信号の高さに変換し、そのパルスの高さと数をカウントすることによって、サンプル中の微粒子の大きさと個数を測定できることになる。

4. 高感度化

4.1 背景散乱光のゆらぎとS/N比

測定系の雑音は、光学系の迷光や光電子増倍管の暗電流など装置に起因するもののほかに、サンプルの屈折率の局所的なゆらぎなど流体計測上の本質的な問題もある。この背景散乱光のゆらぎは、より小さい微粒子の計測、すなわち高感度な計測を行うときに顕著な問題となる。

いま、ある観測時間を設定し、この時間内に光電子増倍管から出力される背景散乱光のシングルフォトンパルスの数をN個とすると、先にも述べたようにNの実測値はゆらぎをともなっている。ところで、Nはポワソン分布をしていると仮定できることから、Nが十分に大きい場合、ゆらぎの指標となる標準偏差 σ_N は、 $\sigma_N = N^{1/2}$ と表せる。一方、この背景散乱光のゆらぎがある中で、微粒子からの散乱光をこのゆらぎと区別して検知するためには、少なくとも微粒子からの散乱光のシングルフォトンパルスの数Sは $6\sigma_N$ 個以上が必要となる。ここで信号対雑音比（S/N比）は、 $S/N = S / 3\sigma_N$ のように定義している。このS/N比を大きくすることが、より小さい粒子を検出できる液中パーティクルカウンタを実現することになる。

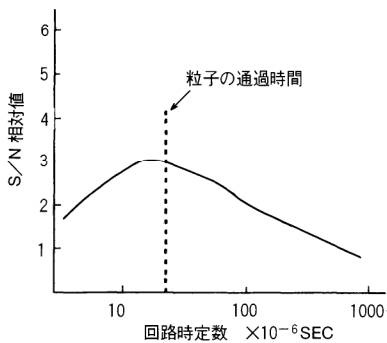


図9 回路系の時定数によるS/Nの変化
S/N Value obtained by varying the circuit time constant

4.2 最適時定数

高いS/N比を得るためには、光パルスを電気パルスの高さに変換する回路上で最適な時定数を選択しなければならない。

図9に示すように、S/N比が最大になるのは、時定数を微粒子がレーザービームを通過する時間に合わせたときである。

4.3 その他の要素

S/N比の向上に必要な要素を次に列記する。

- ①観測時間を散乱発生時間に合わせる。
- ②入射光量 I を大きくする。
- ③光電変換効率 Q を上げる。
- ④散乱光受光立体角度 Ω を広げる。
- ⑤波長 λ を短くする。
- ⑥ビーム径 ϕ を細くする。
- ⑦検出領域を狭くする。
- ⑧粒子の速度 v を下げる。

①～⑤は装置の性能の限界を決める基本的な設計条件で、部品の選択と合わせて最適な構造を決定する。⑥は短焦点の集光レンズ系を用いることで達成できるが、焦点深度への配慮が重要となる。⑦と⑧はサンプリング系の問題で測定時間とのバランスが問題となる。

5. 装置の校正方法

液中パーティクルカウンタの校正は、標準粒子としてポリスチレンラテックスを用いる。校正に用いる標準粒子は、**図10**に示すように、あらかじめ走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、フィルタ上をろ過された粒子を数えて粒子の濃度を検定しておく。

まず、液中パーティクルカウンタに超純水を定期的に流し、ブランク状態でのカウント数を測定する(ゼロ点の確認)。次に装置の上流側にある注入口から、シリンジポンプを用いて適度に希釈した標準粒子を注入し、超純水に混合させ微粒子数をカウントする。この結果、標準粒子の濃度は、超純水の流量と標準粒子の注入流量との比率から知ることができる。

図3と**図4**の光学系とでは、標準粒子を注入したときの散乱光信号の波高分布が異なるため、標準粒子の調整方法には若干の違いがある。どちらの場合でも粒子径と粒子濃度を測定できるよう、パーティクルカウンタのしきい値を調整している。**図3**の光学系では、測定流量があらかじめ設定されている。一方、**図4**の光学系では、 $1\mu\text{m}$ の標準粒子を用いて、しきい値を波高分布のピークの位置に合わせたときのカウントから測定流量をそれぞれに検定する。

PLCA-310には高感度モードと標準感度モードがあり、各モードに3チャンネルのしきい値を設けている。感度の切り替えは、ノズルを通過するサンプルの流速を変化させて行うために、 1cm^3 を測定するには標準で10分間、高感度で40分間必要となる。微粒子径のしきい値は、高感度モードでは $0.07, 0.1, 0.2\mu\text{m}$ の3段階で、標準モードでは $0.1, 0.2, 0.5\mu\text{m}$ の3段階に対応させて設定する。データの出力は10分毎に行うが、データのばらつきを抑えるために、直前10回のデータから平均値も同時に読みとることができる。ノイズレベルの確認は、ブランク水を5分間流す間にカウントされないことにしている。PLCA-520には6チャンネルのしきい値の設定ポイントがあるが、製品は $0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10\mu\text{m}$ の粒子径に対応させて、測定流量の検定値とともに検量線を添付して出荷している。本機種ではユーザ自身が任意にしきい値を設定できるため、サンプルの屈折率の影響を補正するなど、用途に応じて設定値を変えることができる。**表2**にサンプルの屈折率によるしきい値の補正值の例を示す。また、測定時間も任意に設定できるが、このとき単位体積 (1cm^3) あたりの粒子数に換算するためのファクタを入力する機能もそなえている。

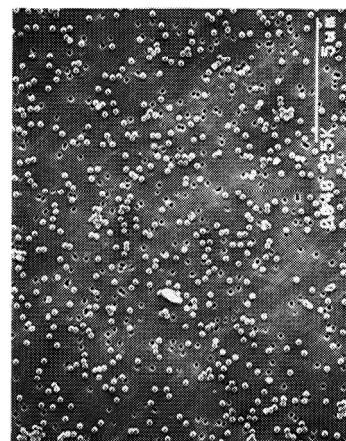


図10 粒子数検定のための SEM 像の例 ($0.212\mu\text{m}$ ポリスチレンラテックス)
The example of SEM image for determining the number of particles. ($0.212\mu\text{m}$ polystyrene latex)

薬品名 (屈折率)	粒径別散乱光強度比 粒径 (μm)		
	0.2	0.5	1.0
H ₂ O (1.33)	1.00	1.00	1.00
H ₂ O ₂ 30% (1.35) ^④	0.84	0.82	0.76
EtOH (1.36) ^⑤	0.76	0.74	0.66
NH ₄ OH 29% (1.35) ^④	0.84	0.82	0.76
IPA (1.38) ^⑥	0.61	0.58	0.48
HNO ₃ 79% (1.40) ^④	0.55	0.55	0.39
HCl 36% (1.42) ^④	0.41	0.40	0.27
H ₂ SO ₄ 100% (1.43) ^⑤	0.35	0.33	0.22
粒子は、PSL(ポリスチレンラテックス) 屈折率=1.59とし水中の場合の散乱を1として、薬品中の散乱の比を求めた。値はすべて Mie 散乱の計算値 波長: 632.8nm			

出典: ④Hand book of Chemistry & Physics(CRD PRESS, INC 68th Edition)
⑤化学便覧(日本化学会編改訂3版)
⑥理化学辞典(岩波書店 第3版増補版)
⑦半導体プロセス材料実務便覧(株)サイエンスフォーラム1983) 但し文献値はD線の値

表2 サンプルの屈折率によるしきい値の補正
Compensation of the threshold value for the refractive index of the sample

6. 直接顕微鏡法との比較

図11には、SEMを用いた直接顕微鏡法による測定値とPLCA-310による測定値の比較を示す。また図12には、PLCA-520との比較を示す。いずれの機種も直接顕微鏡法と良い相関があることがわかる。

PLCA-310は、製品発表以来広い分野で使われている。応用例を掲載した関連記事を参考文献として文末にまとめた。とくに最近の応用例として、振動に強い外圧型のUFモジュールの開発や評価に使われている。

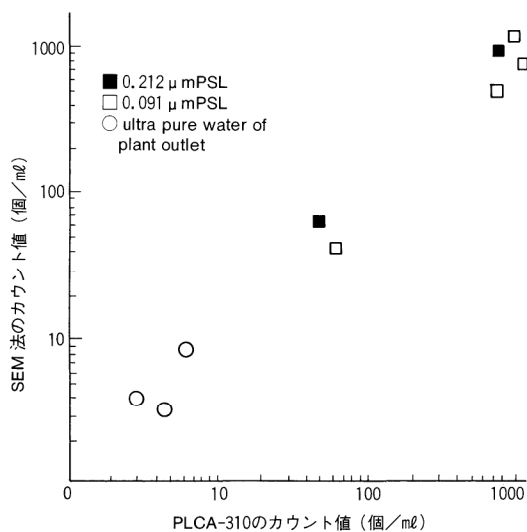


図11 PLCA-310とSEM法による測定結果の比較
The relationship between the PLCA-310 and the SEM method

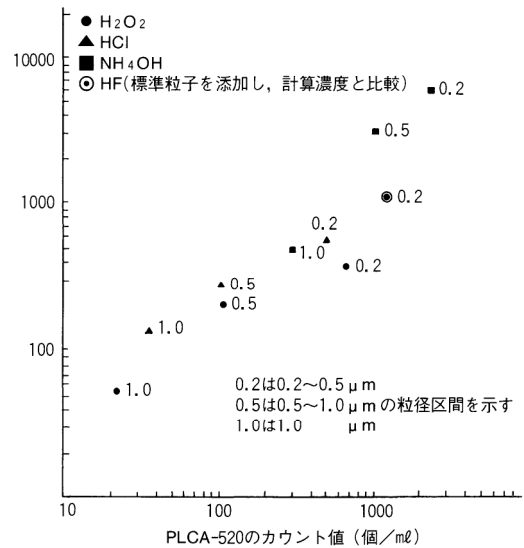


図12 PLCA-520とSEM法による測定結果の比較
The relationship between the PLCA-520 and the SEM method

7. まとめ

液中パーティクルカウンタの測定原理、測定器の開発・設計上の要素、さらに計器の校正方法などについて紹介した。ICの高集積化・微細化に対応するために、超純水製造技術や薬品の精製技術は今後ますます発展が続くであろう。これらの技術を支える超純水用パーティクルカウンタは、より小さい粒子をより早く、そしてより高い信頼性のものでなければならない。本稿で紹介した技術をいっそう磨き、皆様のお役に立ちたいと願っている。

参考文献

- 1) 秋山重之, 鈴木理一郎, "レーザ散乱光を利用した超純水中パーティクルカウンタ", 計装, Vol.29 No. 9 (1986)
- 2) 熊谷稔生, 重見弘毅, 秋山重之, 鈴木理一郎, "超純水用高感度微粒子カウンタ", 月間 Semiconductor World 1988. 7
- 3) 神山義康, "超純水製造用膜モジュール逆浸透膜および限外濾過膜モジュールの最近の進歩", 配管と装置, 1989. 1
- 4) 秋山重之, 福嶋良助, 藤原昌三, "プロセス用分析計: 超純水水質管理用オンラインモニター", オートメーション, Vol.34 No. 3

- 5) Robert Gerard, Noriaki Yoshioka, "EVALUATION OF THE STATE-OF-THE-ART PARTICLE COUNTING METHODS FOR ULTRAPURE WATER" SEMICONDUCTOR PURE WATER CONFERENCE, 1988
- 6) Mike Yang, Pd.D. and Don Tolliver, "ULTRAPURE WATER PARTICLE MONITORING FOR ADVANCED SEMICONDUCTOR MANUFACTURING" , SEMICONDUCTOR PURE WATER CONFERENCE, 1988
- 7) 福嶋良助, 久保良弘, "超純水, 薬品の汚れをはかる", 洗浄設計, 1989 Spring
- 8) Reed W. Rosenberg, Mitsuiishi Itano, Ichiro Kawanabe, Frederick W. Kern, Jr., Masayuki Miyashita and Tadahiro Ohmi, "PARTICLES IN ULSI GRADE CHEMICALS AND THEIR ADHESION TO SILICON SURFACES" , 12TH INTERNATIONAL CONTAMINATION CONTROL CONFERENCE
- 9) R. W. Rosenberg, I. Kawanabe, M. Itano, F. W. Kern, K. Sato, T. Ohmi, R. Fukushima, S. Akiyama, "Fine Particle evaluation for ULSI wet processing" , Micro-contamination conference, Oct, 31-Nov. 2 1990



鈴木 理一郎

開発本部開発2部 主任
1953年1月7日生
大阪大学基礎工学部
物性物理工学科

アルカリハライド光物性今昔物語 (その1)

— 混晶研究事始め —

The Story Behind the Studies on the Optical Properties of Alkali Halides (part 1)

— Excitons in the Mixed Crystals : Motives of Research —

京大理学部物理学科、内田研究室に卒業研究生として分属したのは敗戦後まもなくの昭和21年(1946)のことでした。昭和22年9月(1947)卒業の際、F-中心関係の仕事をやりませんかと言われました。これが私とアルカリハライドとの馴れ初めであります。約10年間、理学部におりまして色中心の仕事をし、その後教養部へ移りましたが(1957)、その頃私の興味の方向は色中心から徐々に励起子、つまり結晶全体としての励起状態の研究へ向かってゆきました。たとえば、励起子は電気を運ばないと言われている(信じられている)のは本当だろうか?といった具合です。真空紫外領域での『固体分光学の事始め』はその頃であったと思います。この方向はずっと後のシンクロトロン放射(SOR)を利用する分光学へ発展していくものでして、その第一歩は瀬谷一波岡型マウントと呼ばれる真空紫外領域用の分光光度計の試作から始まりました(1958)。その頃(1956)、皆が読んでいた有名なF.Seitzの本の励起子の説明のところには次のように書いてあるのを知りました。『アルカリハライドの第一基礎吸収帯での吸収によっては光伝導は生じないようである。つまり、これらの固体における第一励起準位は励起子準位に対応すると言ってよい』そして、その脚注には「L.P.SmithとJ.N.Fergusonが最近アルカリハライドについて実験を行った」とあります。そこで、その報告を当時堺町三条にあったアメリカ文化センターまで行って調べましたところ、驚いたことに『NaCl結晶の光伝導を240nm-150nmの波長領域で測った。今までのところ、光伝導は上記の全波長領域で観測された』つまり「励起子吸収によって光伝導が生じた」と書いてありました。もし本当なら励起子のモデルそのものを考え直さなければならぬこととなります。そこでいろいろと文献探しをしましたところ、光伝導の有無に関しては、励起子モデルを裏付けるような決定的なデータがまったく欠如しているということがわかりました。これは大変なことだから、なるべく早い機会になんとか黑白をつけてみたいと思っておりました。

1959年春に固体に関する光物性研究センターの一つである米国ロチェスター大学に単身赴任しました。日常生活にも少し慣れ始めた頃ですが、どこの人も同じことを狙うものとみえまして、コーネル大学のHartmanらによる『真空紫外での若干のアルカリハライドの光電効果』という論文がPhysical Reviewに載りました。急いで読んでみますと、なんとその論文の結論は『NaCl等の結晶で、基礎吸収端より短波長側での光励起による内部光伝導のextensive searchを試みたが結果はネガティブであった』つまり、「どの波長でも内部光伝導は観測されなかった」と言うのです。

コーネル大学のHartman先生がやっても失敗したのだから、並外れて難しい実験に違いないとしょげておりましたが、9月には家族も来まして少し元気



京都大学名誉教授
中井 祥夫
 Yoshio Nakai, Dr. Sci.

理学博士
 京都産業大学講師
 堀場製作所顧問

〈略歴〉
 1947年 : 京都大学理学部卒業
 1957年 : 同教養部助教授
 '59~'61年: 米国ロチェスター大
 学研究員
 1967年 : 京都大学理学部教授
 1990年 : 同退官

〈研究業績〉
 光物性物理学
 真空紫外固体分光光学
 シンクロトロン放射光分光光学で、
 アルカリハライドを主とする絶
 縁体結晶における色中心ないし
 励起子の実験的研究に従事。
 H. フレーリッヒ著『誘電体論』、
 B. ロッシン著『光学』(吉岡書店)
 共訳

〈趣味〉
 園芸と音楽鑑賞。
 (時折、年末には第九の合唱に
 まざれこむ癖あり)
 家族は妻、娘2人(長女、三女)、
 雑種犬1匹

が出てきました。留学中のテーマについてはその後もいろいろと迷いましたが、その年のクリスマスの頃になってやっと、やはりアルカリハライドのフォトコン(光伝導)の実験をやることに決心しました。光電流の値自身が小さい($\sim 10^{-15}$ A)ことに加えて、金属電極からの電子放出が邪魔をするため、かなり困難な実験でしたが、同じ研究室の Teegarden と共同で、1年余りかかってなんとか目鼻をつけることができました。アルカリ沃化物について、励起子吸収バンドの所では光電流の信号はまったく見られず、少し短波長側になってはじめてイオン化のために光電流の信号は急増することが確認され、励起子モデルを実験的に裏付けることができました。

沃化ルビジウム(RbI)結晶の光電流のスペクトルを Fig. 1 に示しておきます。5.6eV 付近が励起子吸収のピークで光電流はその高エネルギー側で急が増えているのがわかります。これらの結果はロチェスターからバスで30分ほどの静かな町にあるコーネル大学で1961年8月に開催された「光伝導国際会議」で発表しました。

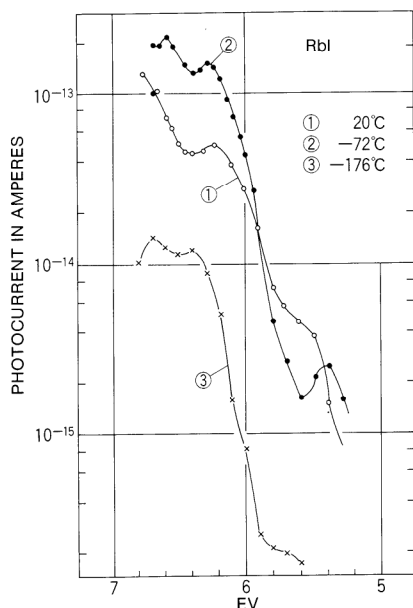


Fig. 1 Photoconductivity in RbI single crystals.

この国際会議の直後に2年半ぶりに帰国しました。帰国後は混晶の励起子の研究に取りかかることとなります。どちらかといえば純粋物質の物性の研究が当時の学会の主流であったにもかかわらず、わざわざ混晶の研究に足を突っ込むに至ったには理由があるわけでした。その経緯について回顧談のようなつもりで述べることにします。最近は「混晶のエレクトロニクス」というような研究分野のことがよく話題にのぼりますが、そのさきがけとなる古い時代の話と理解していただければ幸いです。

当時は大学院生として中村快三君(現岡山大学教授)がKClやNaCl中の微量の沃素不純物(0.05 mole %)の吸収スペクトルを例の瀬谷一波岡型分光器で測定中でありました。この仕事は以前にゲッチングのグループが取り上げているのですが、より高い分解能による低温での新しいデータが望まれていたのです。KCl:Iでは低温(液体空気温度)でのきれいなスペクトルがとれていましたが、NaCl:Iでは沃素以外の不純物によると思える吸収のために満足なスペクトルが得られませんでした。この原因は:①母体のNaClの純度がよくないため、および②NaClに混入するNaIが非常に高い吸湿性をもっており、相当

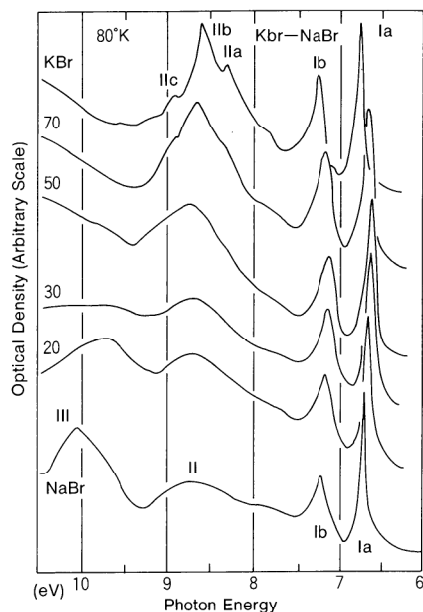


Fig. 2 Exciton absorption spectrum of KBr-NaBr mixed crystals (80K); amalgamation type.

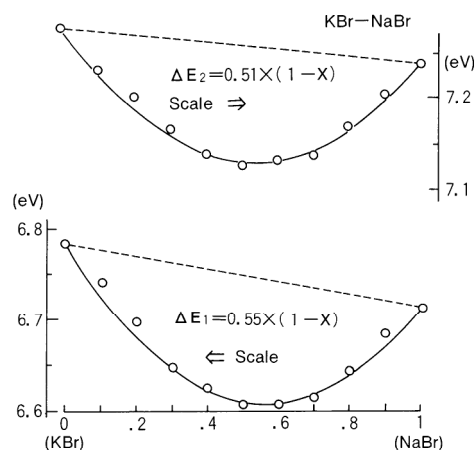


Fig. 3 Peak positions of Ia and Ib exciton bands in Fig. 2 are plotted against the concentrations.

注意深く取り扱っても試料結晶に水分が入ってしまうので、NaClの固有吸収がダラダラと尾を引くようになるためであります。

①, ②のうち, ①については, なるべくきれいな試料を使って結晶を作る以外に打つべき手はありません。②についてはNaIを混ぜるかわりに, 吸湿性の低いKIの粉末を用いたところ, 水分が入り込まないため, 実験は一応うまくいって, 沃素イオンによる吸収バンドがきれいにとれました。ただし, NaClに少量のK-イオンが混入されても全体のスペクトルはそう変化しないだろうと勝手な仮定をした上の話です。この仮定が許されるかどうか少々気になってきましたので念のためにチェックしてみました。つまり, NaCl+(Na)のかわりにNaCl+(KI)を用いて実験したことが気になりましたのでNaCl+KClという塩化物の混晶で励起子吸収を調べてみたわけです。

その結果, 意外なことに, 混晶での吸収ピークは混晶の濃度に対して直線的な変化を示さないことがわかりました。臭化物混晶(NaBr+KBr)でも同様でした。Fig. 2は臭化物混晶(NaBr+KBr)の励起子吸収スペクトルを示しております。左側の数字はKBrのモル%濃度です。低エネルギー側の2つのピーク位置を混晶の濃度に対して描いたのがFig. 3であります。実線は図中の式を図示したもので, ΔE はピーク位置の点線からのずれの大きさ, X は混晶中のNaBrのモル濃度です。ピークの位置は点線で示した直線的な変化からずいぶんずれて懸垂線のようにになっていることがわかります。懸垂型と呼ぶことになりました。直線的な変化からまったくずれないような例も見つかりました。

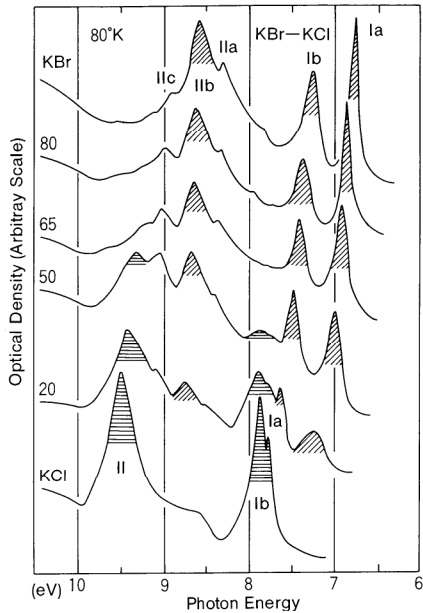


Fig. 4 Exciton absorption spectrum of KBr-KCl mixed crystals (80K); Persistent type.

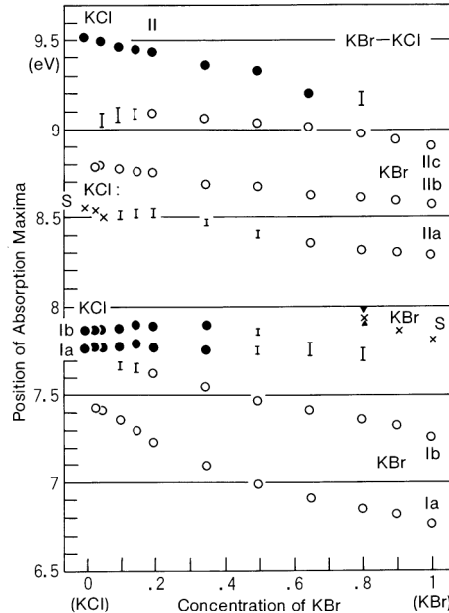


Fig. 5 Peak positions in Fig. 4 are plotted against the concentrations.

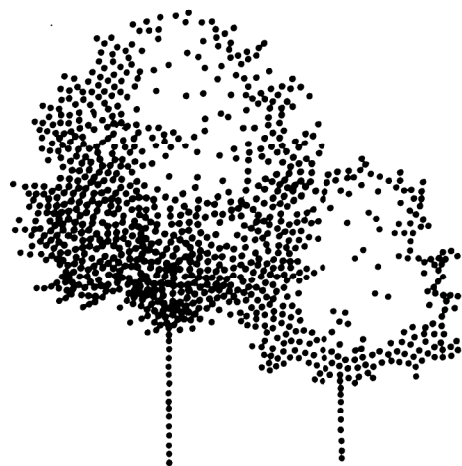
RbCl-KCl 混晶がその例で、いわゆる virtual crystal model が通用する場合があります。直線型と呼びます。以上はハロゲンを共通にしたアルカリ混晶の場合ですが、アルカリを共通にしたハロゲン混晶についても非常におもしろい特徴が見つかり、一口にアルカリハライド混晶と言っても、いろいろの種類に分類できそうだということになってきました。そこでいよいよ本格的に混晶の励起子と取り組みはじめ、次々といろいろの組み合わせを調べていくうちに、混晶の励起子吸収スペクトルは大別して (1) 融合型 (Amalgamation Type) と (2) 自己主張型 (Persistent Type) とに分類できることがわかりました。

融合型というのは主として異種アルカリ、共通ハロゲンの混晶のときに見られるものです。両成分結晶のスペクトルピークが混晶において別々には現れずに、融け合って1本のピークとして現れます。Fig. 2 と Fig. 3 に示しました (NaBr+KBr) 混晶がその例であります、(NaI+KI) 混晶も典型的な融合型であります。

自己主張型は主として異種ハロゲン、共通アルカリの混晶のときに見られ、両成分結晶のスペクトルピークに対応するピークが混晶においても別々に生き残って現れます。この型の典型的な例として、(KCl+KBr) 混晶の吸収スペクトルを Fig. 4 に示します。左側の数字は KBr のモル%濃度で、斜線のハッチは KBr 側のピーク、横線のハッチは KCl 側のピークを表しています。Fig. 5 はピーク位置の濃度による変化を示しており、白丸は KBr 側のピーク、黒丸は KCl 側のピークに対応しております。この頃(1967)、混晶に関する研究会が京大の基礎物理学研究所で開かれ、理論の人たちにも興味をもって貰うこと

ができました。とくに、理論家の豊沢先生からはいろいろと励ましていただきました。この研究会の報告が物性研究第8巻にあります。その中に混晶に関する有名な（小野寺・豊沢）や（張・豊沢）の論文の速報が載っており，“AMALGAMATION”や“PERSISTENCE”の名付け親は、研究会の主催者の一人である松田さん（九州大）であること、日本語（融合型と自己主張型）の提案者は中村快三君であることなどが小野寺・豊沢の報告に記されています。

以上が今昔物語の「昔」の部分であります。次回には「今」の部分として、アルカリハライドの励起子に関する最近の情報、とくに発光スペクトルの解析から見いだされた興味深い新事実について述べることにします。



超高純度シリコン X 線検出器 (ゼロフィー)

The "XEROPHY" : A High-Purity Si X-ray Detector

新井重俊
Shigetoshi Arai

要 旨

本稿では、新たに開発した超高純度シリコン結晶を用いた室温保管型シリコン半導体 X 線検出器 (ゼロフィーと命名) について解説する。本検出器では、液体窒素による冷却は、検出器を使用するときに行えばよい。これにより、従来のリチウムドリフト型シリコン半導体 X 線検出器の大きな欠点であった保管時を含めた液体窒素による連続冷却の必要性を解消できた。

まず、シリコン半導体 X 線検出器の構成・動作原理や製作方法を説明する。さらに、ゼロフィーの諸特性について、温度サイクル試験の結果とともに紹介する。

Abstract

This paper discusses the newly-developed XEROPHY, a room-temperature storage-type semiconductor x-ray detector that uses ultra-high purity silicon crystal. With the XEROPHY, cooling by liquid nitrogen need only be done at the time of actual analysis. With this capability, one of the greatest drawbacks of conventional lithium drifted silicon-semiconductor x-ray detector [Si(Li)] can be eliminated, namely the necessity for continuous cooling of the liquid nitrogen, including the periods while it is being stored. First, an explanation is given of the configuration, basic operative principles, and manufacturing process of silicon-semiconductor x-ray detector. This is followed by a discussion of the special features of the XEROPHY and the results of the temperature cycle experiments.

1. はじめに

シリコン半導体 X 線検出器 (Si 検出器) は、電子顕微鏡と組み合わせ、電子ビームにより励起されて試料から放出される特性 X 線を測定する X 線マイクロアナライザーや、X 線励起による蛍光 X 線分析計などに広く使用されている。これらのエネルギー分散型 X 線分析計において使用される検出器は、ほとんどがリチウムドリフト型シリコン半導体 X 線検出器 (Si(Li) 検出器) であ

り、実用化されて以来20年以上を経過した現在でも、依然として主役の座を占めている。

Si(Li)検出器の特長は、高分解能で、かつ多数の特性X線の同時測定が行え、しかもスペクトルの同定も容易な点にある。反面、Si内部にドリフトされたLiイオンが熱拡散により移動すると、検出素子の特性が劣化してしまう。そのため、Si(Li)検出器は、常時液体窒素で冷却しておく必要がある。

Liイオンの移動による特性劣化の問題を解決するために、同じような問題があったγ線検出用のゲルマニウム半導体検出器(Ge(Li)検出器)では、1970年代前半に高純度ゲルマニウム検出器(HP-Ge検出器)が開発され、1980年代前半には、ほとんどのγ線検出器はHP-Ge検出器に置き換えられていった。しかし、X線検出器としては、現在まで高純度Siを使用した検出器は開発されていなかった。

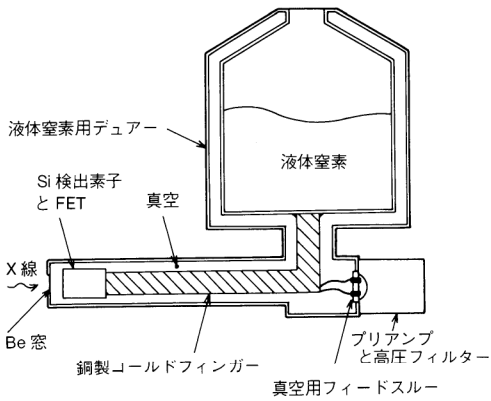


図1(A) クライオスタットの断面
Cross-section view of cryostat

2. 検出器の構成とX線検出素子

2.1 クライオスタット

Si検出素子は、漏れ電流を減少させるため、液体窒素で80K程度の低温まで冷却される。プリアンプ初段の電界効果型トランジスタ(FET)もまた雑音最小になる温度に冷却されている。このため、検出素子とFETは、クライオスタットと呼ばれる、内部を真空に保った冷却容器の中に取り付けられる。

図1(A)にクライオスタット全体の、図1(B)にSi検出素子装着部それぞれの断面図を示す。

液体窒素デュワーより、コールドフィンガーと呼ばれる銅の棒を介して、先端の検出素子と低雑音容器が冷却される。クライオスタットの検出素子前面には、真空を保持できる範囲内で、できる限り薄いX線入射窓が取り付けられる。通常は、厚さ10μm程度のベリリウム(Be)箔が使用され、この窓を通ったX線が検出素子に入射することになる。

入射したX線により検出素子内部で生成した電荷は、低雑音容器内のFETのゲートに集められ、プリアンプにより電圧信号として出力される。

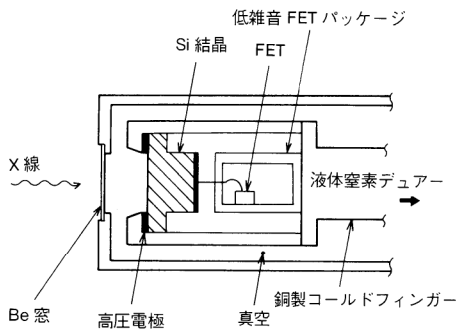


図1(B) 検出素子装着部の断面
Cross-section of detector mounting assembly

図1 Si検出器の構造
Configuration of the Si detector

2.2 X線検出素子

Si検出素子は、p型、およびn型電極の間に真性領域(intrinsic region)をもったp⁻i-n⁺構造のダイオードである。その断面図を図2に示す。

Si検出器の動作原理は、入射したX線の電離作用で真性領域に作られる電子正孔対を、外部から印加した電界により掃引し、この電荷を各電極より取り出すものである。ところで、1個の電子正孔対を作るのに要するエネルギーをε(Siの場合は約3.8eV)とすると、入射X線が真性領域で失うエネルギーEに対し、E/ε個の電子正孔対が作られる。したがって、この電子正孔対を数えることによりX線の同定が行えることになる。

検出素子の低エネルギー側X線感度は、p電極およびSi不感層(Si dead layer)の吸収により決定される。ここでいうSi不感層とは、真性領域とp電極との間にある真性領域とならないSi層で、その厚さは製作条件に依存する。一方、高エネルギー域の感度は、X線の透過力が強い真性領域の厚さで決定される。通常のX線用Si検出素子では2~5mmの厚さで製作される。

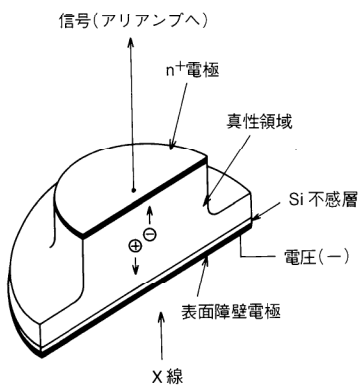


図2 Si検出素子の断面
Cross-section view of Si detector

3. Si 検出素子製作方法

3.1 Si(Li)検出素子

PN 接合において、電圧の印加により生じる空乏層幅 W は、次式で表される。

$$W = (2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot V \cdot \rho \cdot \mu)^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は半導体の比誘電率、 V は印加電圧、 ρ は比抵抗、 μ は移動度である。

(1)式より、Si では、2 mm の空乏層を得るには約14K Ω cm の比抵抗が必要となる。しかし、従来そのような高比抵抗の素材を得ることは困難であったため、比抵抗がさほど高くない素材に含まれている不純物を、第3の元素を添加することにより補償する方法が考案された¹⁾。つまり、p型半導体素材に素材中で非常に移動しやすいLiイオンをドリフトさせる方法である。

Si(Li)検出器の製作プロセスの概略を図3に示す。

まず、比抵抗1K Ω cm程度のp型Si単結晶にLiを蒸着し、約400℃に加熱するとn⁻層が形成される(図3(A))。次に、素子の外形をトップハット型と呼ばれる形状にする。トップハット型のように、側面を部分的に細くする理由は、高電圧を印加した場合の側面からの漏れ電流を減少させるためである(図3(B))。続いて、この形状の素子に500Vの電圧を印加し、温度を100℃~150℃に保つ。LiイオンはSi中で高い拡散係数をもつので、LiイオンはSi中をドリフトしてSi中のP型不純物を補償し、約10日間で3~4mmの厚さの、非常に高い比抵抗を持つSi層が形成される(図3(C))。次いで、X線入射面は、低いエネルギーのX線の感度を高くする必要から、真性領域上に金属を蒸着し、表面障壁型P⁻電極を形成する(図3(D))。最後に、真性領域が露出した側面の表面保護を行う。表面保護は、Liの熱拡散を避けるため、保護剤を室温で塗布する(図3(E))。

3.2 高純度Si検出素子

Si(Li)検出素子は、Si中で移動の容易なLiイオンで補償を行うことにより、X線検出に必要な厚い真性領域が得られるが、反面、Liイオンは室温においても容易に移動し、室温に長時間放置しておくと、検出素子特性の劣化が生じてしまう欠点がある²⁾。今回開発した高純度シリコン検出器(HP-Si検出器：ゼロフィー)は、比抵抗が約40K Ω cmという高純度のn型Siウェハەرを用いることによってこの問題を解消した。つまり、Liのドリフトを行わないでも、十分な厚さの真性領域をもつ検出素子の製作が可能となった。製作プロセスの概略を図4に示す。

最初に、高比抵抗母材にn⁻電極を形成する。n⁻電極の形成には、金属蒸着による表面障壁のほか、Liの拡散の心配がないため、リン(P)拡散のような高温プロセスも使用できる(図4(A))。続いてn⁻電極形成後トップハット型の形状にするが、Si(Li)検出器の場合はp電極側の突出部が母材のp層であり、電極として寄与するのに対し、HP-Si素子では真性領域であるため、エッジのクラック等の処理には注意を要する(図4(B))。

次に、金の蒸着により表面障壁のP側電極を形成するが、この工程により電荷収集に対する特性がほぼ決定される(図4(C))。最後に、温度サイクルに対する性能維持のため側面の表面保護を行う。この表面保護は、検出器を冷却したり、室温に戻したりしても特性が劣化しない、いわゆる耐温度サイクル特性を高めるほかに、側面の表面状態による電圧印加時の内部電界形態への影響を軽減するためにも、非常に重要な工程である(図4(D))。

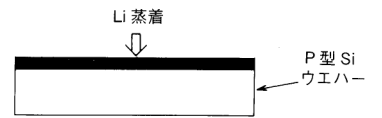


図3(A) Liの拡散
Li diffusion

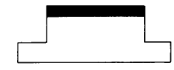


図3(B) トップハット型加工
Forming the wafer into a top-hat shape

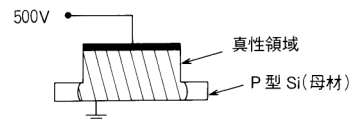


図3(C) Liのドリフト
Li drift

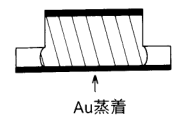


図3(D) P電極の形成
Forming the P-type electrode

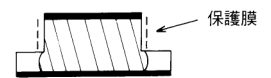


図3(E) 表面処理
Surface treatment

図3 Si(Li)検出素子の製作工程
Manufacturing process for Si(Li) detector



図4(A) n⁺電極の形成
Forming the n⁺ electrode



図4(B) トップハット型の加工
Forming the wafer into a top-hat shape

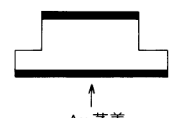


図4(C) P⁺電極の形成
Forming the P⁺ electrode

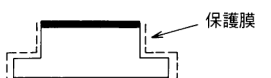


図4(D) 表面処理
Surface treatment

図4 HP-Si 検出素子の製作工程
Manufacturing process for HP-Si detector

また、HP-Si 検出器は、従来の Si(Li) 検出器において約 1 週間を要したりチウムドリフト工程を省略できるため、製作時間の大幅な短縮とあわせ、信頼性も一層向上した。

4. 検出器の特性

4.1 電子正孔対のドリフト速度とエネルギー分解能

X 線が検出素子に入射し、電子正孔対が生成されると、素子内部の電界により電子は n 電極へ、正孔は p 電極へと集められる。

図 5 は電子正孔対の生成位置（深さ）の違いによる検出素子出力波形であり、図 5 (A) は電子の、図 5 (B) は正孔の、図 5 (C) は両者の移動を、それぞれ示している。電子では約 8 nsec/mm、正孔では約 15 nsec/mm の収集時間を示しており、液体窒素温度では、電子は正孔の約 2 倍のドリフト速度をもつことがわかる。HP-Si 検出素子では、不純物が少ないことにより移動度の向上が考えられるが、実測値では電子、および正孔のドリフト速度は Si(Li) 検出器と同程度であった。

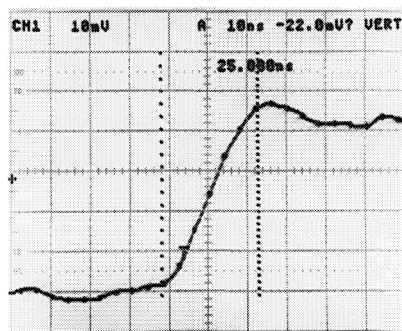


図 5 (A) 電子に起因する電荷波形
Charge waveform caused by electrons

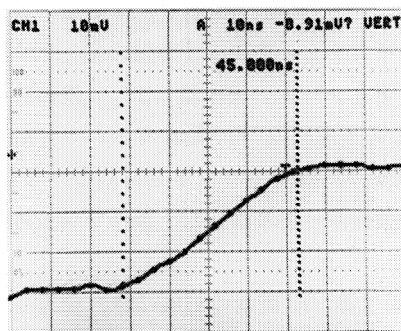


図 5 (B) 正孔に起因する電荷波形
Charge waveform caused by holes

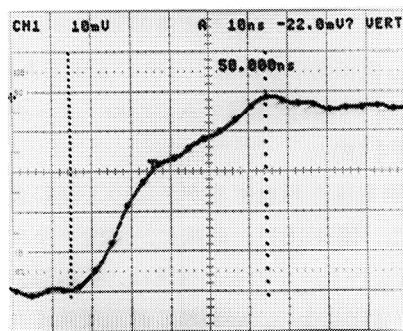


図 5 (C) 電子と正孔に起因する電荷波形
Charge waveform caused by both electrons and holes

図 5 HP-Si 検出素子中の電子・正孔対の収集による電荷波形
Charge waveform due to collection of electron-hole pairs in a HP-Si detector

半導体検出器の最も重要視される性能はエネルギー分解能であり、通常スペクトルピークの半値幅 (full width at half maximum: FWHM) で表現される。

FWHM は入射 X 線のエネルギーに依存し、次式のように表される

$$\text{FWHM} = (2.3552 \cdot \epsilon \cdot F \cdot E + E^2)^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 ϵ は 1 対の電子正孔対を作るのに必要なエネルギー、 F はファノ因子 (Fano factor) と呼ばれる定数である。なお F は、1 個の X 線が入射したときに作られる全ての電子正孔対が、独立して生成されないことによるポアソン分布からの補正係数である。また、 E は入射 X 線のエネルギー、 E_{el} は電気雑音によるピークの広がりである。

(2)式よりわかるように、 $(\text{FWHM})^2$ と E は直線的な関係にあり、その傾きより $\epsilon \cdot F$ 積が決定できる。図 6 は、各 X 線の入射エネルギーに対する分解能の 2 乗値を示したもので、この図から $\epsilon \cdot F$ は約 0.44 となることがわかる。いま、 ϵ を 3.81 とすると F は 0.12 となり、この値は良質な Si(Li) 検出器と同等である。

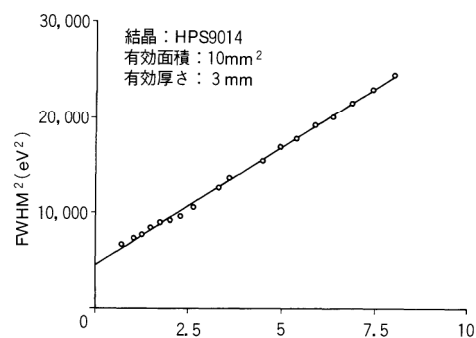


図 6 エネルギー分解能 $(\text{FWHM})^2$ の X 線エネルギー依存性
Energy dependency of energy resolution $(\text{FWHM})^2$

4.2 ピーク対バックグラウンド比

半導体 X 線検出器の特性は、一般に ^{55}Fe 線源からのマンガン (Mn) の X 線スペクトルにより評価される。検出素子の評価は、分解能のほかにピーク対バックグラウンド比 (Peak Background Ratio: PBR) が用いられる、これは、Mn- $K\alpha$ 線のピーク値と 1 KeV、および 5 KeV 付近のバックグラウンドの平均値との比をとったものである。バックグラウンドは、Mn の K 線の検出素子内部での不完全な電荷収集により生じるもので、主に 1 KeV における PBR は X 線入射面の不感層を、5 KeV における PBR は素子側面の状態を、それぞれ反映している。

図 7 に、有効面積 10mm^2 の HP-Si 検出器の Mn のスペクトルを示すが、従来の Si(Li) 検出器では、1 KeV、5 KeV における PBR は、それぞれ 2000、800 程度の値であるのに対し、HP-Si 検出器では、それぞれ約 4500、1400 とかなりの向上を示している。これは、主に X 線入射面の電極形成プロセスにおける表面処理により不感層を低減させたためである。

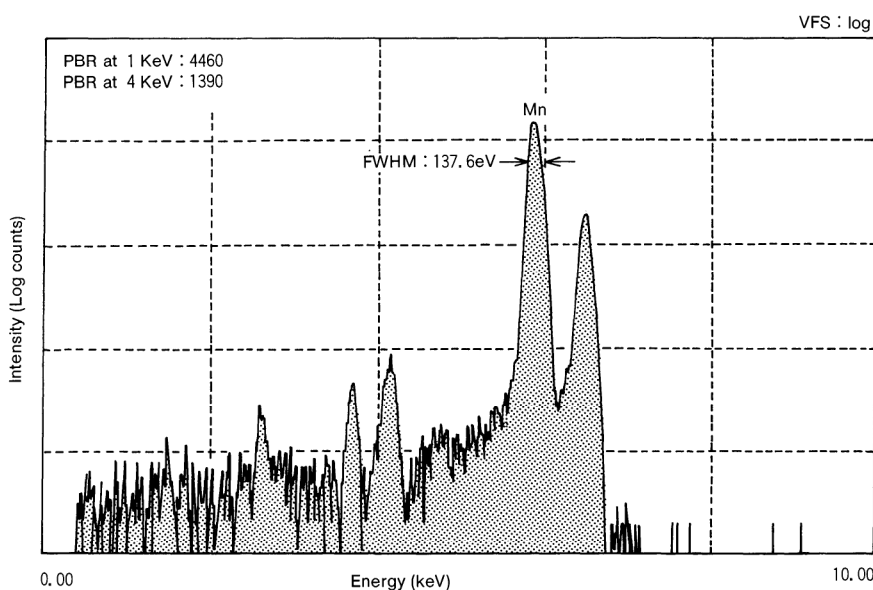


図 7 HP-Si 検出器による Mn の X 線スペクトル
(^{55}Fe アイソトープを使用)
X-ray spectrum of Mn by HP-Si detector using the ^{55}Fe isotope

図8はFWHMおよびPBRの、印加電圧に対する依存性を示している。母材がn型のために、空乏層がp側（入射面側）より広がり、低い電圧でも良好な性能を示している。なお図8(B)において、1 KeVのPBRが700~1000V付近で減少している原因は、素子内部の電界強度が強くなることによって、検出素子側面の効果が弱まったことによるものである。

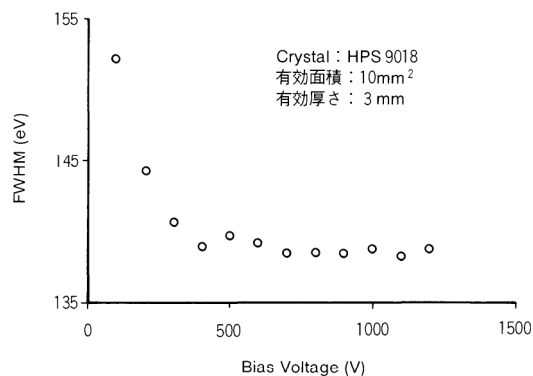


図8(A) エネルギー分解能への影響
Effect on energy resolution

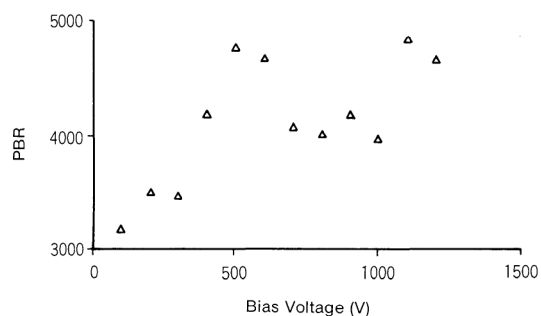


図8(B) 1 KeVにおけるPBRへの影響
Effect on PBR at 1 KeV

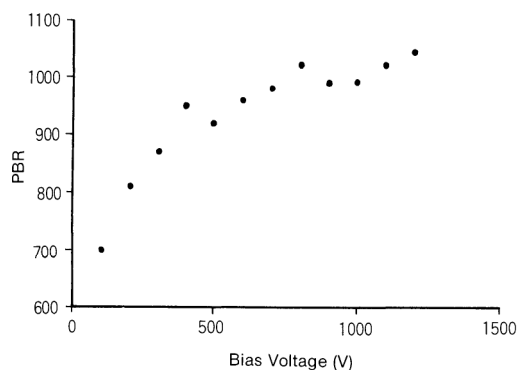


図8(C) 5 KeVにおけるPBRへの影響
Effect on PBR at 5 KeV

図8 HP-Si 検出器の特性の印加電圧依存性
Dependency for bias voltage in HP-Si detector

5. 軽元素の測定

近年の分析においては、炭素、酸素などの軽元素検出の要求が強くなっている。エネルギー分散X線マイクロアナライザーにおいても、分析元素は原子番号が5のボロンにまでに広がっている。図9は、非常に薄い有機膜（パリレン）窓付の軽元素検出器にHP-Si検出素子を組み込んだ場合のLaB₆（ランタ

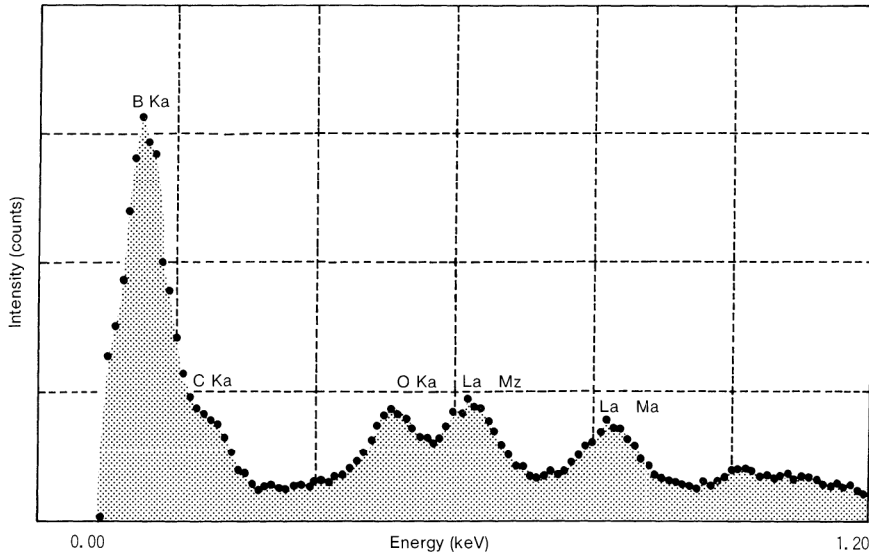


図9 HP-Si 検出器による LaB_6 のスペクトル
 (Al コートパリレン入射窓による測定)
 LaB_6 spectrum by HP-Si detector (Measurement through the Aluminium-coated parylene window)

ンヘキサボライド) のスペクトルである。B-K α 線、La-M 線のほか、表面酸化層よりの O-K α 線、および汚染による C-K α 線も検出されており、軽元素も十分に測定が可能であることを示している。

6. 温度サイクル試験結果

HP-Si 検出器の最大の特長は、液体窒素温度から室温に戻しても、性能劣化を生じないことである。つまり、使用する時以外は液体窒素を補給する必要がなくなることである。

図10は、液体窒素による冷却と室温への温度サイクルを繰り返した場合の Mn-K α 線の分解能の変化を示したものである。

このサイクルを行った20ヶ月の間に累計で280日間室温に置いたが、特性劣化は生じていない。なお今回は、実用上起こり得るであろう最悪の状態を想定して、液体窒素デューワーの底部に約3cmの厚さで、故意に氷片を成長させた。

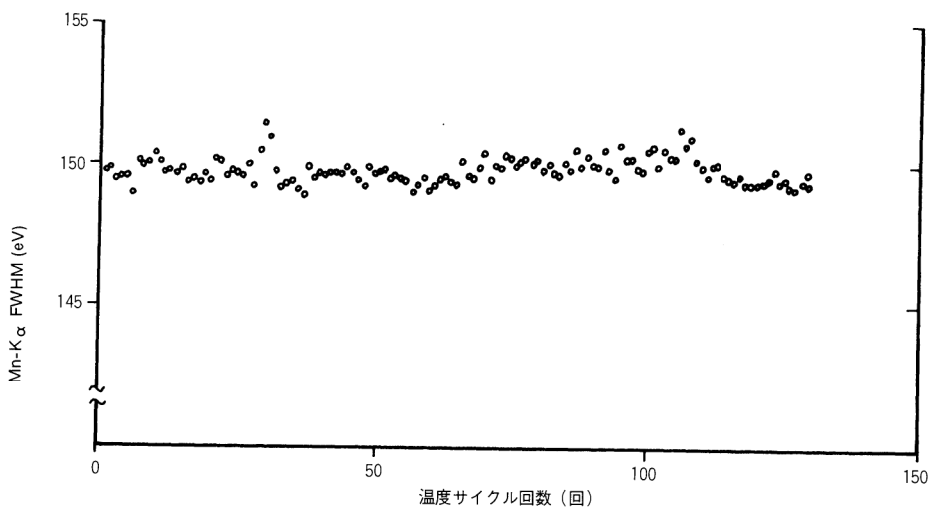


図10 ゼロフィーの温度サイクルに対するエネルギー分解能の安定性
 Stability of energy resolution vs. temperature cycle on the Xerophy

本試験結果の30サイクル時点での一時的な特性劣化はこのときのものである。これは、液体窒素の中で水が動くために生じた振動に起因している。このような悪い条件下でも、分解能劣化は2 eVほどで、通常の測定環境の変動範囲内である。

また、昇温時の保護対策として、検出素子に温度センサーを組み合わせ、素子の温度が高い場合には高圧電源を自動的に遮断して、FETが破損するのを防いでいる。これらのことより、ゼロフィーでは温度サイクルの方法、回数等に制限を設けていない。なお、室温から冷却した場合、使用が可能な状態になるまでの冷却時間は約1時間である。

7. まとめ

超高純度シリコンを使ったHP-Si検出器を開発し、従来の半導体X線検出器の最大の欠点であった未使用時の液体窒素補給作業を不要にした。性能は1 KeVでのPBRが約4000と、従来のSi(Li)検出器と同等以上であり、また軽元素の特性X線に対する感度も良好である。今後、耐温度サイクル特性を生かし、より簡便な冷却方法とも組み合わせて各種の応用製品へと一層の拡大が期待されている。

引用文献

- 1) E.M.Pell, "Effect of Li-B Ion Pairing on Li⁺ Ion Drift in Si" J.Appl.Phys., 31, P1675 - 1679 (1960)
- 2) J.T.Walton, R.H.Pehl, Y.K.Wong, and C.P.Cork "Si (Li) X-ray Detectors with Amorphous Silicon Passivation" IEEE Trans.Nucl.Sci., NS-31, No.1, p331-335 (1984)
- 3) G.Dearnaley, "Semiconductor Nuclear - Particle Detector and Circuits" National Academy of Sciences. P5-18 (1969)



新井 重俊

ハード開発部 主任
1952年9月25日生
同志社大学工学研究科
電気工学専攻

ハンディ型赤外線放射温度計 (IT-340)

Handy-type Infrared Thermometer (IT-340)

野村 俊行・大須賀 直博

Toshiyuki Nomura, Naohiro Osuga

要 旨

このほど開発したハンディ型赤外線放射温度計 (IT-340) を紹介する。本器には、汎用型と小スポット型の2機種があるが、本稿では、最小スポット径が2.5mmの小スポット型の仕様と、その特長な機能について報告する。本器の特長は、可視光発光ダイオードの照射するマークによって、対象領域を確認しながら温度の測定ができる照準器をそなえている点にある。しかも、この照準器は、当社の先輩機種である放射温度計 (IT-330) の特長であるコンパクトさを失うことがないように、約1.2倍の外径のプロープの中に納められている。本稿では、照準器の構造と光学系を詳しく述べ、さらに本器の応用測定例をいくつか紹介し、測定対象の拡大について提案する。

Abstract

An introduction of the recently-developed Model IT-340 "handy-type" non-contact infrared thermometer. The IT-340 comes in two types, (1) a general-use type and (2) small spot type. Here we discuss the specifications and special features of the small spot type, which can measure the temperature of spots as well as 2.5mm in diameter. The instrument features a sighting device with an optical diode that emits a visible light ; this sighting device allows visual delimitation the area to be measured for temperature. The sighting device has been made as small as possible so as not to lose the compactness that was a desirable feature of our previous model, the IT-330 ; the diameter of the IT-340 probe (with the sighting device) is only 1.2 times that of the IT-330 probe. This paper discusses the sighting device with specific reference to (1) its configuration, and (2) the details of the optical system used. Several examples of measurment applications are given, with proposals for expanding the possible types of measurements.

1. はじめに

温度計測に関するニーズは、技術の進歩に比例して増加の一途をたどり、温度センサーや温度計測装置など、新しい温度の計測方法に関する発表は絶えることがない。しかし、これらの多くは実用化されるまでに相当の年月を要し、その上、実用段階においては種々の改良が必要であろう。そうした中で放射温度計は、たいへん古い歴史をもち、ユーザーとメーカーの地道な努力により、簡便な温度計として広く浸透してきている。が、今なおユーザーからの放射温度計の開発や改良の要望は多く、メーカーからも新製品の発表が続いている。これが「温度計測の問題は古くかつ常に新しい」¹⁾と言われるゆえんである。

今回われわれは、放射温度計 (IT-330) の上位機種に当たるハンディ型赤外線放射温度計 (IT-340) を開発した。IT-330の最小スポット径が10mmであるのに対し、IT-340の最小スポット径は2.5mmに絞り、小さな対象の測定を可能にした。同時に、測定領域の可視化など、各種の機能の拡大を行った。本稿では、本器の特長な機能と構造、応用測定例をいくつか紹介する。

2. 赤外線放射温度計の原理と基本構成²⁾

2.1 赤外線放射

地球上の全ての物体は、絶対零度より高い温度をもっており、また、絶対零度より高い温度にある物体は、その温度と表面の性状に応じた電磁波を放射している。絶対温度 T (T Kelvin) にある物体の分光放射輝度 W_λ は、(1)式のプランクの式で与えられる。

$$W_\lambda = \epsilon_\lambda C_1 \lambda^{-5} [\exp(C_2 / \lambda T) - 1]^{-1} \quad (1)$$

ここで、 λ は波長、 C_1 は放射の第1定数 ($3.74 \times 10^4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^4$)、 C_2 は放射の第2定数 ($1.44 \times 10^4 \mu\text{m} \cdot \text{K}$)、 T は絶対温度であり、また分光放射率 ϵ_λ は各物体に固有の係数で、物体の分光放射輝度を同じ温度の黒体の分光放射輝度で割った値として定義されている。また、黒体は各温度において最大の電磁波放射を行う理想の物体で、その放射率は1として定義されている。図1は、常温から6000 Kまでの温度範囲において、黒体から放射される電磁波の分光放射輝度を示したものである。

この図からわかるように、全ての物体は、X線から遠赤外線まで非常に広い波長範囲の電磁波を放射しているが、とくに、室温から数百度までの温度領域での放射は 10^{-6} m から 10^{-5} m の波長範囲の光、いわゆる赤外線を中心に放射している。赤外線放射温度計は、測定対象となる物体から放射される赤外線の放射量を測定することによって、物体温度を求めることを基本原理としている。

2.2 放射温度計の構成

赤外線放射温度計の構成を図2に示す。物体から放射された赤外線は、レンズなどの光学系で赤外線センサへ集光される。入射した赤外線エネルギーに比例した出力信号が赤外線センサから発生し、この赤外線センサの絶対温度を測る基準温度センサの出力信号とともに、アナログ回路に入力される。これら二つの信号はAD変換されて、マイクロコンピュータに入力される。ここで基準温度の補正や放射率の補正などをほどこされた上で温度に換算され、液晶によって温度が表示される。

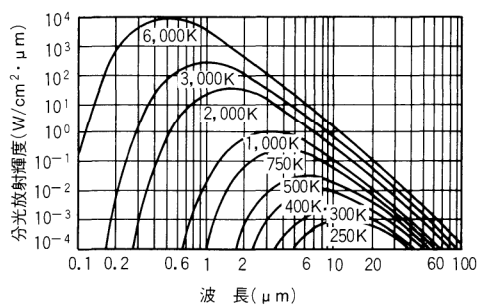


図1 黒体の温度と分光放射輝度
Black-body temperature and spectral radiance

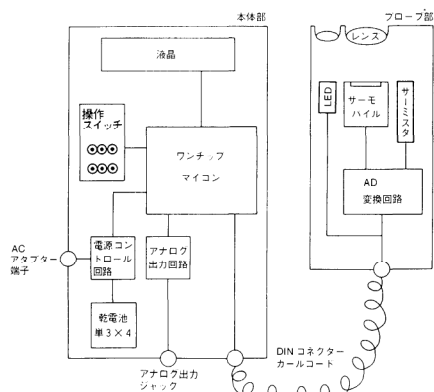


図2 赤外線放射温度計 (IT-340) の構成
Configuration of the Model IT-340 infrared thermometer

3. IT-340の特長的な構造と機能

現在市販されている携帯型の放射温度計には、光学系およびセンサ部と操作表示部とが別々で、両者がケーブルなどで接続された分離型のもと、これらが一体型になったものがある。前者の分離型はごく近距離の対象物の温度測定に適しており、一方、後者の一体型は比較的離れた対象物の温度測定に適している。

IT-340は分離型で、実験機の上の対象物や保守中の装置内の部品など、手近な物体の温度測定に最も適している。図3にIT-340の外観を示す。

これまで、分離型においては近くのもので、しかも比較的測定面積の広い対象物が多く、照準器がなくても十分実用的であった。しかし最近では、数mm程度の対象物の温度測定ニーズが高まっており、測定視野の小スポット化が要求されている。これにともない、分離型においても、測定領域の特定ができる照準器を装備する必要性がでてきた。一方、携帯型放射温度計は、実用面からはコンパクトさが最も重要である。IT-340は、新たに開発した照準器光学系を適用することにより、IT-330のもつコンパクトさを生かし、かつ測定領域の特定が可能な機能もっている。さらに、低温域での測定精度を一層向上させ、より使いやすい機能も付加した。



図3 IT-340の外観
External view of the Model IT-340

3.1 プローブ部の構造

図4にプローブ部の構造を示す。このプローブ部は、測定光学系、照準器光学系および電気回路で構成されている。

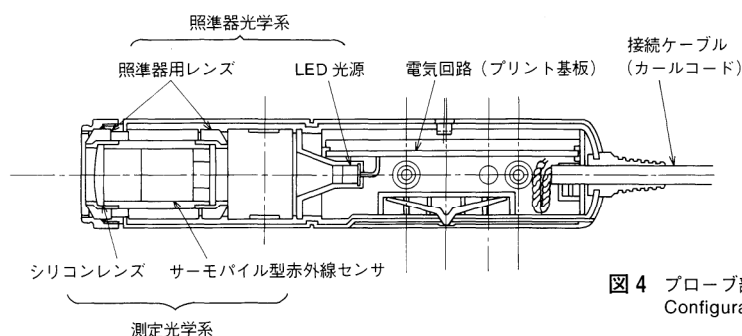


図4 プローブ部構成
Configuration of the probe

(1) 測定光学系

測定光学系は、集光用のシリコンレンズと赤外線センサ部より構成されている。

一般の集光系においては、カセグレン方式などのミラーを使った反射光学系を用いることがよく行われる。カセグレン方式は、色収差がなく、光軸方向の寸法も小さくできるなどの点から、主に口径の大きな集光系に使われている。

一方、コンパクトさを必要とするIT-340では、口径の小さな集光系を実現するためにレンズ方式を採用した。また、レンズ材料としてシリコンを使った。これは、シリコンの屈折率が赤外線放射温度計でよく使われるフッ化バリウムより高く、レンズの曲率を大きくしなくても焦点距離を短くできるためである。これにより単レンズで、しかも球面収差が小さく、小スポット径の温度計測が可能となった。ただし、シリコンの場合は、レンズの表面における反射ロスが多くなるので反射防止コートをほどこしている。また、赤外線センサは、受光面が直径1mmのサーモパイルを採用した。

これらを組み合わせて、プローブの先端から30mmの位置において、直径2.5mmの最小スポット径を得た。図5に、本測定光学系の、スポット径と距離の関係を示す。

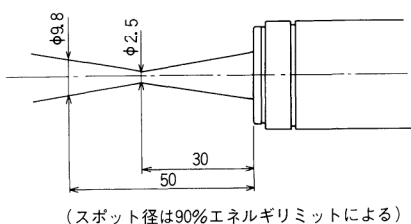


図5 小スポット型測定光学系のスポット径と距離の関係
Relationship between spot diameter and distance in the small-spot-measurement optical system
(スポット径は90%エネルギーリミットによる)

(2) 照準器光学系

一体型の放射温度計の照準器光学系では、ファインダー式が広く使われている。ところが、近距離にある小さな対象物、たとえば実験機の上に置いた微小な物体の温度の測定を行うときは、ファインダーを覗きながら正確な位置合わせをしなければならないが、これは非常に煩わしい作業となっている。これは図5に示すように、小スポット温度計では測定距離が少し変わると、スポット径が大きく変化するため、さらに深度方向の位置調整も必要となるからである。

最近、近距離測定に重点をおいた分離型小スポット放射温度計で、この欠点を解決するため、LED発光素子を使って測定対象物を照射するLEDマーカ方式の照準器光学系を用いたものが実用化されている。これらは、例えば図6(A)、(B)に示すように、カセグレン光学系の副鏡の裏面に照準光学系を置いたり、測定光路中にハーフミラーを置いている。

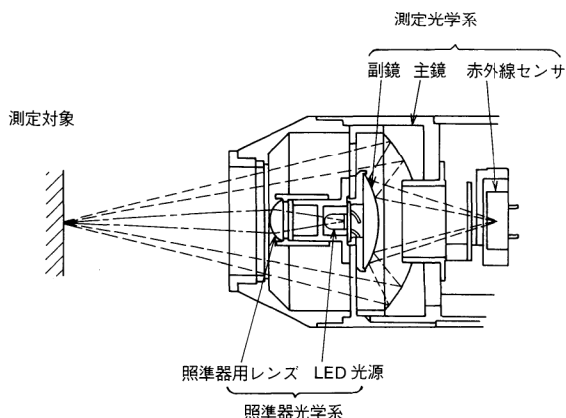


図6(A) 副鏡裏面に照準器を置いた例
Example when the pointer is placed on the rear of the secondary mirror

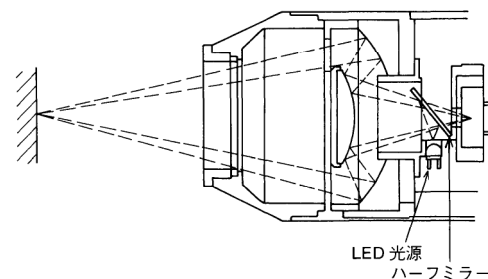


図6(B) 光路中にハーフミラーを置いた例
Example when the half-mirror is placed in the optical path

ところで、コンパクト性を追求するIT-340は、先に述べた理由から測定光学系としてシリコンレンズを採用している。シリコンレンズは、可視光線を透過しないため、上記のような照準器光学系は使うことができない。そこで、われわれは、測定光学系の外側にドーナツ状のレンズを2枚配置し、センサの後方に設置したLED光源からの可視光を、測定光学系と共軸で測定対象に導くことができる新しい照準器光学系を開発した。図7にその構造を示す。

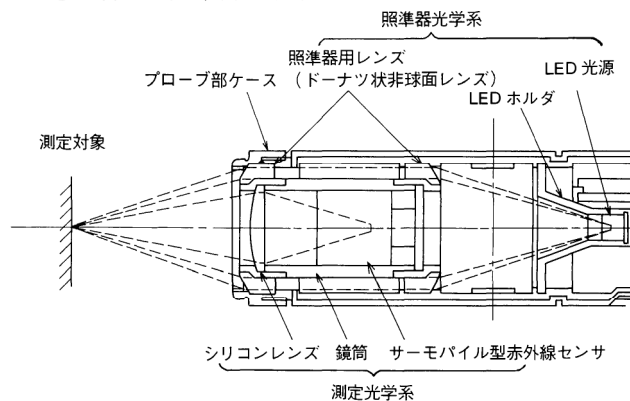


図7 新方式LEDマーカの構造
Configuration of new-type LED marker

(3) 赤外線センサ

IT-340に使用しているサーモパイル型赤外線センサは、**図8**に示すように、複数の熱電対を直列に接続し、熱電対列の温接点側を受光部としたものである。熱電対列は、絶縁膜上に真空蒸着法により形成される。さらに受光部には、赤外線を吸収しやすいように金ブラックなどの増感処理がほどこされる。一方、冷接点側は、熱が逃げやすいようにヒートシンク上に置かれる。

ところで、サーモパイル型赤外線センサは、受光面へ赤外線が入射すると温接点と冷接点との間に温度差が生じ、熱起電力を発生するが、熱電対と同様に、絶対温度を知るためには冷接点側の基準温度補償が必要となる。

放射温度計では、測定対象物に計器を近づけて測定を行うと、100℃以下の対象物でも指示温度にドリフトを生じることがある。これは主に、測定対象物からの輻射熱によって、サーモパイル型赤外線センサの冷接点の温度と、基準温度補償用温度センサの検知温度とのずれが生じることに起因する。そこで、IT-340には**図9**に示すように、特殊な構造の赤外線センサを開発し、採用している。この結果、 $\pm 0.05\%FS/^\circ C$ と非常に小さい温度ドリフトの計器を実現した。

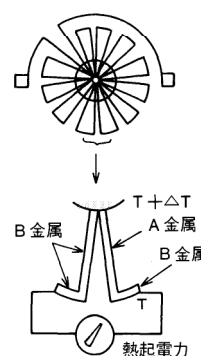


図8 サーモパイル型赤外線センサの素子部
The element portion of the thermopile infrared sensor

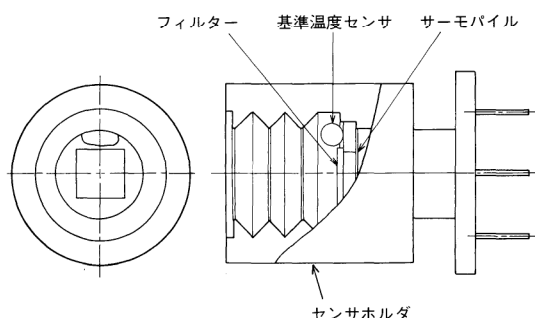


図9 サーモパイル型赤外線センサの構造
Configuration of the thermopile infrared sensor

3.2 特長的な機能

IT-340には、ハンディ型赤外線放射温度計として高精度で、しかも誰もが手軽に使うことができるような各種の機能がある。**図10**は、IT-340の本体部の操作表示部である。

(1) 最大値・最小値演算機能

測定中に常に最大値・最小値の演算を行っており、現時点の温度の表示をするほかに、副表示部に最大値または最小値のいずれかを表示させることが可能となっている。また、CLEAR キーを押すことにより、その時点までの最大値・最小値が消去され、その時点から新たに最大値・最小値の演算が再開される。

(2) 放射率設定機能

測定対象物に合わせた放射率の設定が必要であるが、本器では1.00から0.10までの範囲を、0.01ステップで設定が可能である。また、放射率の値は副表示部に表示させることができる。

(3) デイレー演算機能

温度変化の激しい対象物を測定する場合は、適当な時定数 (τ 値) に設定することができる。この機能により、平滑化された温度測定 (スムージング) を

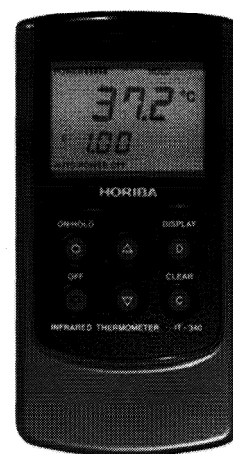


図10 本体部の操作部・表示パネル外観
External view of the main control unit/display panel

項目	汎用型	小スポット型
測定温度範囲	-50℃～500℃	
測定波長	8～12μm	8～16μm
検出素子	サーモパイル	
精度	±2℃ or ±1% Reading (0～500℃)	
再現性	±0.5℃	
表示分解能	0.1℃	
応答速度	1.5秒以下 (95%応答にて)	
視野/距離	φ20/100mm	φ2.5/30mm
使用温湿度範囲	0～50℃, 35～85% Rh 以下	
寸法	本体部 72×140×33.5mm	プローブ部 29×140×33.5mm
重量	本体部 240g	プローブ部 160g
照準器	なし	LED マーカ方式
その他機能	最大・最小値演算 放射率設定 0.10～1.00 ディレイ演算 τ値設定 0～100 ホールド アナログ出力 1mV/℃ バッテリー残量表示 摂氏・華氏表示切換 ACアダプタ端子	

表1 IT-340の仕様と機能
Specifications and functions of the Model IT-340

行うことができる。なお、τ値は0から最大100まで0.5ステップで設定することができる。

(4) ホールド機能

測定中にキーを押すと、その時点での温度をホールド表示する。

(5) アナログ出力機能

測定中の温度を、1mV/℃のアナログ電圧で取り出すことができる

表1に、IT-340の仕様と機能をまとめて示す。

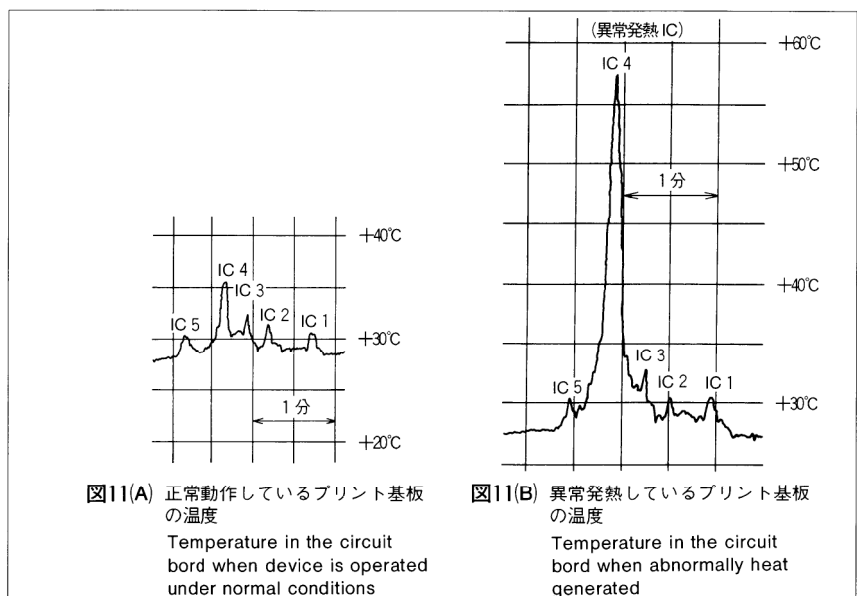
4. IT-340の温度測定応用例

IT-340は、接触式温度計と同様の感覚で使える手軽さに加え、測定径が2.5mmと小さく、しかもアナログ電圧出力をそなえた事により、用途が大幅に増えるものと思われる。以下にいくつかの測定例を紹介する。

4.1 電子部品の温度測定例(1)

電気技術者は、よくプリント基板上の部品に指を触れて、その熱さから部品が正常に動作しているかどうかを判断することがある。また、部品の定格付近での使用における上昇温度を知っておきたいこともある。このような場合、接触式温度計では表示が安定するまでに時間がかかったり、センサ部で回路をショートさせてしまう恐れさえある。このようなとき、非接触式の放射温度計は便利である。

図11(A)は、通電状態にあるプリント基板(表面実装)上を、約1mm/sの速さでIT-340を移動させたときの温度指示値の変化を示している。ICの上を通る時には指示の上昇が見られ、ICが発熱していることがわかる。また、図11(B)は、IC4の出力が電源ラインとショートしていた基板の測定結果である。この例のように、電子部品の正常動作時の上昇温度をあらかじめ知っておけば、異常発熱のチェックも可能である。



4.2 電子部品の温度測定例(2)

物体の表面温度を接触式の温度計で測定するとき、われわれは細手の熱電対を、張り付けたり埋め込んだりすることがある。しかし、この手法は取り扱いが面倒で、取り付けにもある程度の熟練が必要となる。特にゴム・プラスチックや紙など、熱伝導の悪い物体の場合には、熱電対の出力が物体の温度を正確にとらえているとはいえないことも多い。

図12は、プラスチックモールドされた温度センサ(素子抵抗1kΩ(0℃))の表面温度が、センサに流す電流を変えたときに変化する様子を示す。この例などは、放射温度計が測定対象物に影響を与えず、熱容量の小さな物体の温度測定に適している典型的な測定例である。

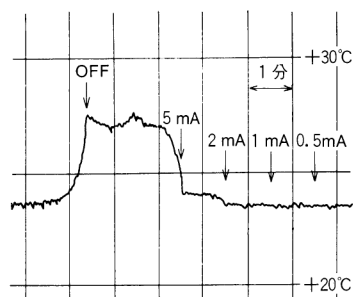


図12 印加電圧の違いによる温度センサの表面温度の変化
Surface temperature change of the temperature sensor as the result of voltage applied

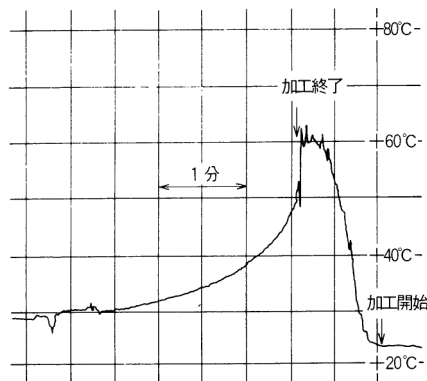


図13 ドリルによる穴あけ加工時のプラスチック板の温度変化
Temperature change of plastic plate when drilling a hole

4.3 可動部の温度測定

放射温度計は、摩擦熱による誤差やセンサ部の摩擦の心配がないので、動いている物体の温度測定にも適している。

図13は、プラスチック板にドリルで直径5mmの穴をあけている箇所をななめ上から測定した結果を示したものである。

4.4 化学反応による発熱の観察

化学反応で生じる熱の実測例を示す。図14は、10分室温硬化タイプのエポキシ系接着剤の二液を混合した後の温度変化を測定したものである。

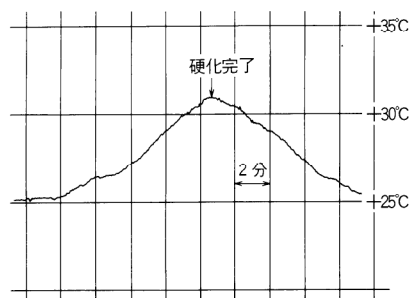


図14 接着剤の硬化過程の温度変化
Temperature change of adhesive agent when hardening

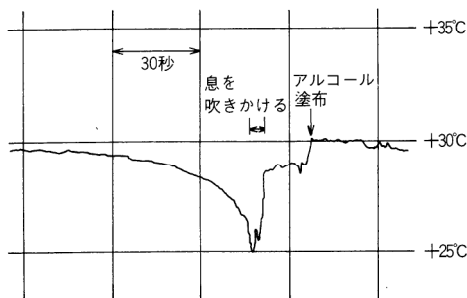


図15 アルコールの気化熱による手の甲の温度変化
Temperature change of the back of the human hand from the evaporation heat of alcohol

4.5 人体表面の温度測定

人体の表面は、常に大気にさらされており、周囲の環境条件により変化する。

図15に、手の甲にアルコールを塗布したとき、気化熱によって手の表面温度が下がっていく様子を示す。

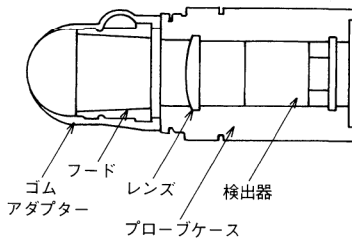


図16(A) ゴムアダプタを装着したプローブ
Probe attached with rubber adaptor

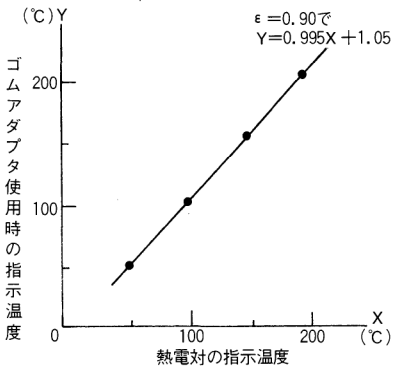


図16(B) クロームめっきされた銅ブロックの表面温度の熱電対と IT-340 の指示温度の比較
Temperature readings given by the Model IT-340 of surface temperature on a Cr-plated copper block compared with thermocouple results

4.6 光沢金属面の温度測定

一般に光沢金属面は放射率が低いので、放射温度計での測定はそのままでは困難である。そのため、対象物に黒体塗料を塗るなりテープを貼るなりして放射率を上げてやり、その上から測定する方法がある。しかし、この方法は測定後、それらをはがしてやる必要がある。そこで、このような場合には図16(A)のように、放射温度計のフードに薄いゴムでできたアダプターを取付け、それを対象物に押しあててこのゴムの表面温度を測定することで、間接的に対象物の温度を知る方法が提案されている。図16(B)は、クロームめっきがほどこされた銅製のブロックの表面温度を、この方法で測定した例を示したものである。この方法は、インジェクション金型の製品面の温度測定のように、接触式の表面温度計で対象物に傷をつけることを極度に嫌う場合に利用される。

5. まとめ

当社がハンディ型放射温度計 IT-330を製品化してから、1989年5月で丸3年になる。従来にない低価格、かつ高精度な放射温度計として反響を呼び、放射温度計測の拡大に貢献できたのではないかと判断している。

温度測定に関するニーズは、高い計測精度の確保はもちろん、より安価で簡便な測定器への期待が高い。放射温度計を用いた温度測定は、測定対象それぞれに適合した測定技術³⁾もまた重要となる。応用測定例の最後に紹介した光沢金属の表面温度測定はその典型的な例であろう。

今回開発したハンディ型赤外線放射温度計 (IT-340) が、多くの人々に利用され、「赤外線放射温度計は価格が高く、重くて使いにくく、その上精度が悪い」といったマイナスイメージをぬぐい去ることを願っている。

引用文献

- 1) 『温度計測の実務』 編纂委員会 “温度計測の実務” p9, 日本工業出版(1976)
- 2) 石田雅治, 野村俊行 “ハンディ型放射温度計” センサ技術, Vol. 7 No.10 p74-79(1987)
- 3) (社)日本電気計測器工業会 “温度計の正しい使い方” 日本工業出版(1990)



野村 俊行

開発4部 係長
1951年4月2日生
舞鶴工業高等専門学校
機械工学科



大須賀 直博

開発4部 主任
1957年10月12日生
立命館大学理工学部
数学物理学工学科

ハンディ多項目水質チェッカ (U-10)

The Model U-10 : A Handy,
Versatile Water Quality Checker

大川 浩美・河野 訓・森 健

Hiromi Ohkawa, Satoshi Kohno, Takeshi Mori

要 旨

このほど開発された U-10 は、水質の基本的な指標である pH、電気伝導率、濁度、溶存酸素濃度および水温に加えて塩分の計六項目を同時に測定することができる。本器は、一般的な水質調査あるいは養殖や液耕栽培における水質管理などの用途に適し、とくに屋外での測定に威力を発揮する。

本器の構成および特長的な機能についてまず概説し、次に各測定項目の原理を比較的詳細に説明し、最後に各センサユニットに盛り込まれた技術とその特性を紹介した。

Abstract

The recently-developed Model U-10 analyzer can take measurements of the six standard parameters of liquid samples : (1) pH, (2) Conductivity, (3) Turbidity, (4) Dissolved Oxygen, (5) Temperature, and (6) Salinity. The Model U-10 is ideally designed for general analysis of liquid samples ; since it performs well in outdoor field situations, it is perfectly to such applications as the control of agricultural projects dependent on liquid fertilizers. An overview is given here of the configuration and special features of the Model U-10, followed by a relatively detailed explanation of the principles behind its various measurement capabilities. The discussion ends with an introduction of the capabilities of each of the sensor units and the underlying technology.

1. はじめに

地球規模の環境問題が注目されている昨今、工場排水、都市下水、河川、湖沼、農業用水や海水などの水質調査が重要視されるようになってきた。また、養殖および液耕栽培などでは、水質管理により生産性を向上させようとする動きもある。これらの動向の中で、簡便で、しかも高精度な水質測定器を望む声が高まってきている。

このような要望に応えるものとして、このほど当社は、ハンディ多項目水質チェッカ U-10 を開発した。本器 1 台で、水質の基本項目である pH、電気伝導率、濁度、溶存酸素濃度 (Dissolved Oxygen : DO) および水温に加えて塩分

の計6項目が測定できる。さらに、本器は、自動校正機能をそなえており、煩わしい校正操作もワンタッチで行え、しかもハンディタイプのため、手軽に現場で測定できるなど多くの特長を有している。

本稿では、U-10の概要を紹介し、測定原理および各センサユニットの特性について紹介する。

2. 計器の構成と特長

2.1 計器の全体構成

U-10の外観を図1に示す。

全体の構成は、表示部、操作キーなどからなる計器本体、および5種類のセンサユニット、プリアンプ、ケーブルなどからなるセンサ本体に分かれており、両者はコネクタによって接続されている。測定は、ケーブルの部分を持ち、センサ本体をサンプル中に垂下して行う。センサ本体のケーブルの長さは、標準タイプの場合2mであるが、そのほかにオプションとして10mのものが用意されている。

計器本体およびセンサ本体の構成を図2に示す。両者の外装は、耐水および耐候性に優れたポリフェニレンエーテル（PPE）樹脂製である。

一般に、pHセンサ（ガラスpH電極、比較電極）およびDOセンサは、使用につれての劣化、あるいは不測の破損をとまなうものである。そのため、これらのセンサユニットは、カートリッジ式となっており、交換が容易になっている。

U-10の濁度センサは、センサ本体内を上下に貫くガラス管を測定セルとし、その周囲に光学系が配置されている。そのため、直射日光下においても、支障なく濁度を測定することができる。

保護管は、各センサの全体をスカート状に囲むように取り付けられ、測定の際の衝撃による破損を防ぐものである。また、校正あるいは保管の際には、スタンドの役目も果たす。



図1 U-10の外観
External view of the Model U-10

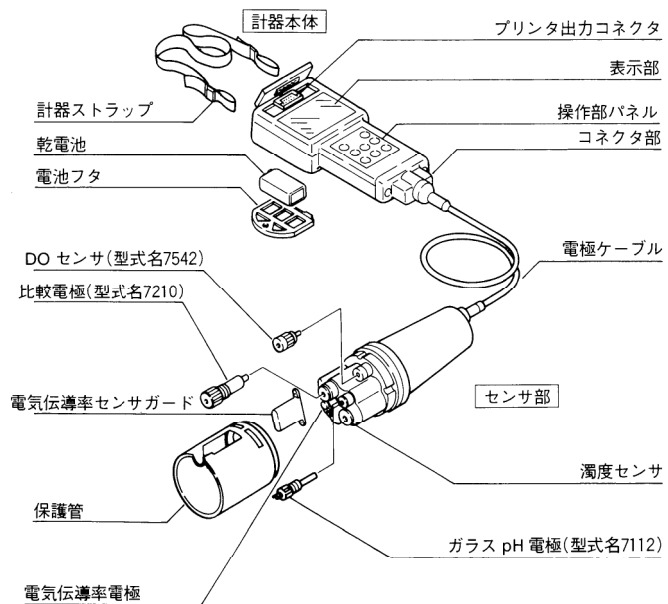


図2 U-10の構成
Configuration of the Model U-10

2.2 内部回路の構成

内部回路のブロックを図3に示す。

センサ本体の特長として、各センサユニットのプリアンプをセンサ本体に内蔵したことがあげられる。計器本体に伝送されるセンサ信号は、プリアンプで低インピーダンス化されている。そのため、ケーブルの高絶縁性および屈曲によって発生するノイズの影響などに関してとくに配慮する必要がなくなっている。

とりわけ、電気伝導率のセンサユニットは、従来であればケーブルの長さを変更した場合、ケーブル抵抗および容量が変化する結果、多少の測定誤差を生じていた。しかし、今回プリアンプをセンサ本体に内蔵することにより、ケーブルの長さに関係なく精度よく測定できるようになっている。

計器本体の特長として、ROM・RAM内蔵タイプのワンチップマイコンにより全てをコントロールしているため、高機能化および小型化が図れたことがあげられる。

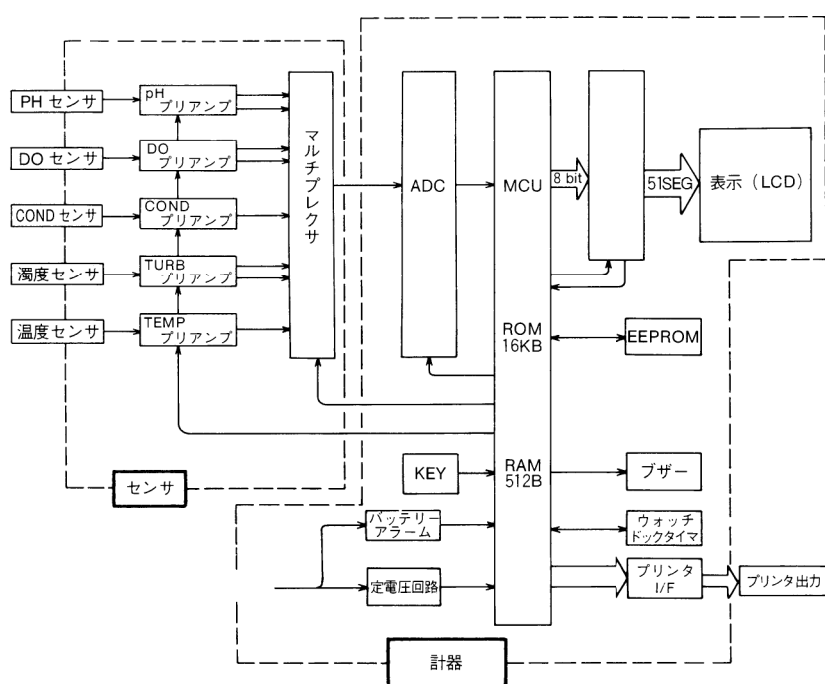


図3 U-10の内部回路ブロック図
Internal circuit block diagram for the Model U-10

2.3 特長となる機能

2.3.1 ワンタッチ自動校正機能

自動校正の操作は、フタル酸塩 pH 標準液を入れた専用の校正容器にセンサ本体を浸し、キーを一度押すだけである。

自動校正は、pH の一点校正 (pH4.01, 25°C)、電気伝導率のスパン点校正 (4.49mS・cm⁻¹, 25°C) および濁度のゼロ点校正を行うものである。DO は、大気によるスパン点校正を行っており、そのため DO センサが校正液に浸らないような構造となっている。この自動校正の内容は、水質チェッカとして十分に性能を発揮するように考慮されたものである。

なお、より高精度な測定を行う場合のために、二点校正の機能も有している。

2.3.2 データメモリ機能

測定した6項目の測定データを最大20組までメモリでき、随時呼び出して、表示することができる。

また、プリンタ出力端子に市販のセントロニクス仕様のプリンタを接続することにより、測定データのメモリおよび呼び出し時に、表示と同時に印字することもできる。たとえば、現場において測定データをメモリし、室内に持ち帰った後にデータを呼び出して利用することなども可能である。

2.3.3 自動塩分補正機能

DOを正確に測定するためには、サンプルの塩分濃度に応じて塩分補正を行う必要がある。

従来より、サンプルの塩分濃度を手動で入力することにより、塩分補正できるDO計はある。しかし、海域などを除けば、サンプルの塩分濃度がわかっている場合はまれであるので、余り使う機会の無い機能である。

U-10は、電気伝導率測定値の情報をもとに塩分濃度を演算し、その値を利用して自動的に塩分補正したDO値を表示する。これにより、サンプルの塩分濃度がわからない場合でも、淡水、汽水あるいは海水のいずれでもDOを正確に測定できる。

3. 測定原理

3.1 pH

pHは、おおむね次式によって表される。

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (1)$$

ここで、 a_{H^+} : 水素イオンの活量

ガラス薄膜の両側にpHの異なる2種の溶液を置くと、その両面間で両側の溶液のpHの差に比例した起電力を生ずる。その場合の起電力E(V)は、次のNernst式で表される。

$$E = 0.0001983T(\text{pH}_i - \text{pH}_o) + e \quad (2)$$

ここで、T : 溶液の温度 (°K)

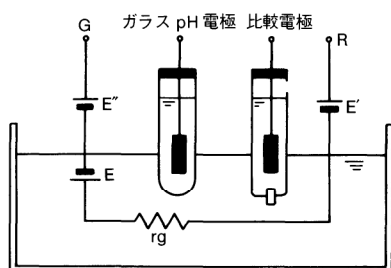
pH_i : 内部液のpH (ガラス膜の内側)

pH_o : サンプルのpH (ガラス膜の外側)

e : 不斉電位差 (V)

通常のガラスpH電極は、電極内部にpH7の緩衝液が封入され、また不斉電位差eもほぼ0(V)に近いので、pH7のサンプルを測定した場合、起電力Eはほぼ0(V)になる。従って、ガラスpH電極は、酸性のサンプルに浸した場合は、正の起電力を示し、アルカリ性のサンプルに浸した場合は、負の起電力を示す。

実際のpH計の場合、電位の極めて安定した一対の基準電極を用いて、図4のように構成し、ガラス膜両面の電位差を取り出している。図4の電気的な等価回路に示すように、内部電極の電位E'とE''は互いに打ち消されて、ガラス膜の起電力Eのみがガラス膜の抵抗 r_g を介してGおよびR端子間に出力されることがわかる。pH計は、この両端子間の電圧をアンプで増幅して表示するものである。実際には、pHのわかっている標準液を基準としてあらかじめpH計を校正し、サンプルのpHを測定する。



E' : ガラス pH 電極の内部電極の電位
E'' : 比較電極の内部電極の電位
E : pH 起電力
 r_g : ガラス膜の抵抗

図4 pHの測定原理

Principle for Measuring pH

3.2 電気伝導率

電気伝導率は、物質中における電流の流れやすさを示す指標である。

いま、図5のように一辺が1 cm の立方体を考え、その相対する面に2枚の電極を置き、立方体に溶液を満す。この時の2電極板間の抵抗を $r(\Omega)$ とすると、溶液の電気伝導率 $L(S \cdot cm^{-1})$ は、 $L=1/r$ となる。

電気伝導率の一般的な測定方法には、二電極法およびその欠点を解消した四電極法がある。

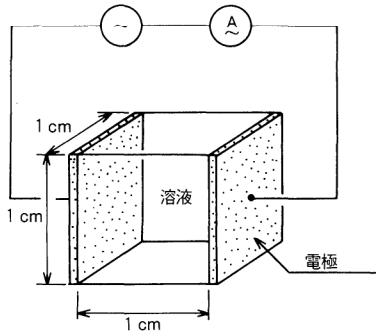


図5 電気伝導率の測定原理（二電極法）
Principle for Measuring conductivity (Two electrodes)

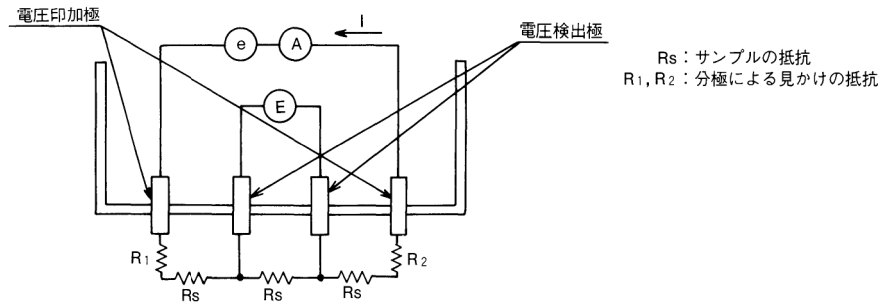


図6 電気伝導率の測定原理（四電極法）
Principle for Measuring conductivity (Four electrodes)

R_s : サンプルの抵抗
 R_1, R_2 : 分極による見かけの抵抗

二電極法は、2電極間に電圧を印加し、2電極間に流れる電流を検出して電気伝導率を測定する方法である。このとき、2電極間に電流を流すことによって電極と溶液の界面で分極現象が生じるため、見かけの抵抗が大きくなり、特に電気伝導率の高い溶液の場合には、測定誤差が大きくなる。

この二電極法の欠点を解消したのが四電極法である。U-10は、四電極法を採用している。

四電極法は、図6に示すように、2つの電圧検出極および2つの電圧印加極の計4つの電極から構成されている。電圧印加極は、電圧を印加する電極であり、電極と溶液間の界面で分極を生じているが、電圧を検出する電圧検出極は、電流が流れないため、分極は生じない。いま、電気伝導率 $L(S/cm)$ のサンプル中において、電圧検出極の電圧 $E(V)$ が常に一定になるように電圧印加極の電圧 $e(V)$ を制御して、電流 $I(A)$ を流したとする。ここで、制御は、分極による見かけの抵抗 R_1 および R_2 が変化しても、印加電圧 $e(V)$ を変化させることにより、検出電圧 $E(V)$ を一定とするように作用する。電圧検出極間のサンプルの抵抗 $R_s(\Omega)$ は、 $R_s=E/I$ となるので、電気伝導率 L は、 $L=I/E$ （セル定数が $1cm^{-1}$ の時）となり、電流 I に比例する。従って、電流 I を測定すれば、サンプルの電気伝導率が求められる。

このように、四電極法は、分極の影響を受けないため、非常に電気伝導率の高い領域まで測定することができる大変優れた方式である。

3.3 濁度

濁度とは、濁り具合の指標であるが、その標準物質として一般にはカオリン及びホルマジンが利用されている。U-10は、国際的な標準となりつつあるホルマジンを標準物質とした。

濁度を測定する方式はいくつかあるが、U-10は、図7に示す透過散乱方式を採用している。

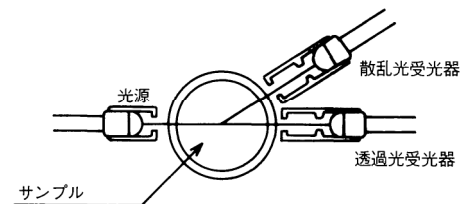


図7 濁度の測定原理（透過散乱方式）
Principle for Measuring turbidity (scattering/transmitting light)

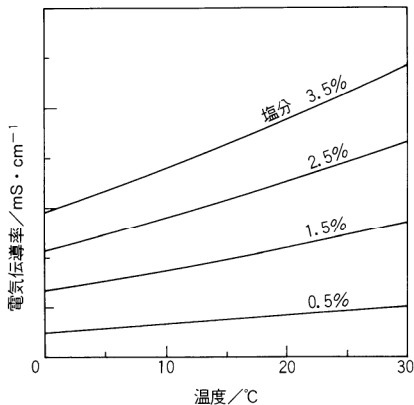


図8 塩分をパラメータとした海水の電気伝導率の温度特性
Temperature characteristics of conductivity in sea water using salinity as parameter

光源よりサンプルに光束を照射すると、サンプルを透過する透過光と、サンプル中の濁度成分によって散乱された散乱光が生ずる。透過散乱方式は、この散乱光と透過光の強度をおおのの受光器で検出し、両者の強度比率を演算し、あらかじめ求めておいた強度比率と濁度との検量線から濁度を表示する方式である。この方式は、サンプルの色および光源の光量の変動の影響を受けないなどの特長がある。

U-10の場合、散乱光の強度および光学系の制約から、散乱光は前方30°方向にある受光器で検出している。

3.4 塩分

ここで言う塩分とは、海水の塩分濃度である。

温度、電気伝導率および塩分濃度の間には図8のような関係があるので、電気伝導率と温度がわかれば、相当する塩分濃度が求められる。U-10は、この原理に基づいており、電気伝導率および温度の測定値から塩分を演算し、表示するものである。

3.5 DO

DOは、水中に溶け込んでいる酸素の濃度のことである。

DOセンサの測定原理を図9に示す。

貴金属（銀）を酸素透過性隔膜と密着させてカソードとし、一方卑金属（鉛）をアノードとして、両者をアルカリ性電解液に浸し、アノードとカソード間の外部回路を閉じておく。酸素透過性隔膜を通して拡散してきた酸素によりカソードで次の還元反応が生じ、外部回路に電流が流れる。



一方、アノードでは次の反応が生じる。



この電流は、酸素透過性膜を通して拡散してくる酸素量に比例するので、この電流を検出することによって、サンプル中のDOを測ることができる。

この原理に基づくDO測定法は、隔膜電極法と呼ばれ、還元性物質や酸化性物質の影響を除くために複雑な前処理を必要とする化学分析法に比べて、簡便にDOを測定することができる特長がある。

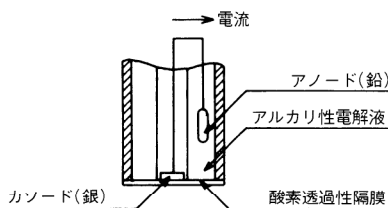


図9 DOの測定原理
Principle for Measuring DO

4. 各センサユニットの特性

4.1 pHセンサ

pHセンサにおいて、ガラスpH電極はサンプルの圧力の影響を受けない。一方、比較電極は、原理的に内部液がサンプルと接する構造となるため、サンプルの圧力の影響が問題となる。

比較電極（当社の型式名7210）の構造を図10に示す。U-10は、センサ本体をサンプル中に垂下して使用するため、比較電極の内部液を密閉状態とする必要がある。このような密閉型の比較電極は、サンプルに圧力がある場合、液絡部を通してサンプルが内部液側に流入し、流動電位などに起因する過渡的な液間電位を生じやすい。そこで、7210の場合、サンプルの圧力に応じてゴムブッシュがたわむようにした。このことにより、ゴムブッシュが圧力を補償する働きをし、液絡部を通してのサンプルの出入りが軽減されることになる。

水深0m（大気圧）と水深10m相当の圧力を交互にかけた場合、どの程度圧

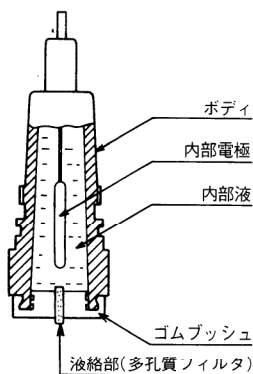


図10 比較電極の構造
Construction of the reference electrode

力の影響を受けるかについて調べた。圧力の影響を受けない圧補償型の比較電極を基準として、7210との電位差を測定した結果を図11に示す。なお、電気伝導率が低いほど圧力の影響が顕著となるので、サンプルとして水道水（約 $120 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 25°C ）を用いた。両圧力条件間の電位差の変化は約 2 mV 、すなわち pH に換算すれば 0.03 pH に相当し、圧力の影響は非常に小さいことがわかる。

さらに、7210は、内部液として高分子ゲルが用いられており、内部液の濃度変化あるいは乾燥が極力抑えられている。

4.2 電気伝導率センサ

電気伝導率センサの電極素材として、耐食性に優れるチタンを採用した。

U-10のようにコンパクトな計器の場合、どうしても測定セルが小さくなり、電極の近くに気泡が付着すると、電場を変化させ、指示値に影響を与える。そこで、U-10の電気伝導率センサは、図12の構造とした。図のようにチタン電極が突き出ているため、気泡が上部に付着したとしても、電場の変化は小さく、指示値への影響は実用上問題とはならないほどに軽減された。

さらに、チタン電極の表面処理および内部電気回路の改良により、測定上限を $100 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ まで広げることができた。海水の電気伝導率は常温で $50 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 前後であるので、測定範囲は実用上十分に広いといえる。また、電気伝導率センサの直線性は、表1に示すように、3レンジ共に良好な直線性を示している。なお、表1は、各レンジのおおのびについてゼロ点およびスパンの二点校正を行ったのち、中間点の電気伝導率を示す標準液について測定したものである。

単位 ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)

計器(No.)	U-10測定レンジ/ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$					
	0~1		1~10		10~100	
指示値	直線性/%	指示値	直線性/%	指示値	直線性/%	
1	0.297	+0.4	6.71	+0.5	58.4	-0.2
2	0.295	+0.2	6.73	+0.7	58.3	-0.3
3	0.303	+1.0	6.74	+0.8	58.6	0.0
標準液電気伝導率	0.293	—	6.66	—	58.6	—

(備)直線性は、指示値と標準液の電気伝導率との差を、フルスケール値に対する比で表したものである。

表1 電気伝導率センサの直線性
Linearity in conductivity sensor

4.3 濁度センサ

U-10は、透過散乱方式を採用しているが、さらに、パルス点灯の赤外発光ダイオードを採用した。この結果、サンプルの色の影響が少ないという透過散乱方式の特長がより一層向上し、なおかつ低消費電流での動作が可能となった。

着色した200度のカオリン標準液を使用し、指示値への影響を調べた。結果を図13(A)に示すが、色の影響をほとんど受けないことがわかる。なお、多ペンレコーダ用の黒色のインクを用いて水を着色し、その着色水溶液をベースとして濁度標準液を調製した。その着色ベース水溶液の分光特性を図13(B)に示す。図13(A)の横軸は、図13(B)の波長580nmにおける吸光度である。

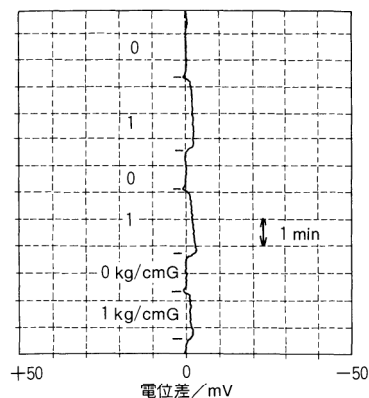


図11 比較電極(型式名7210)の圧力影響
Effect of pressure on the Model 7210 reference electrode

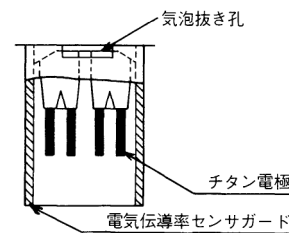


図12 電気伝導率センサの構造
Construction of the conductivity sensor

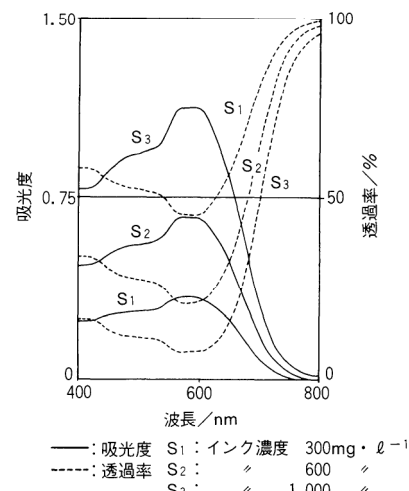


図13(B) 着色ベース水溶液の分光特性
Spectral characteristics of aqueous color-base solution

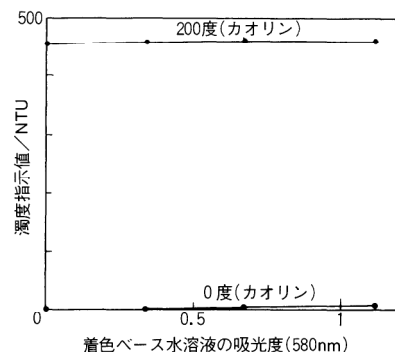


図13(A) 吸光度と濁度指示値の関係
Relation between light absorbance and turbidity value

図13 濁度センサの色による影響
Influence of color on the turbidity sensor

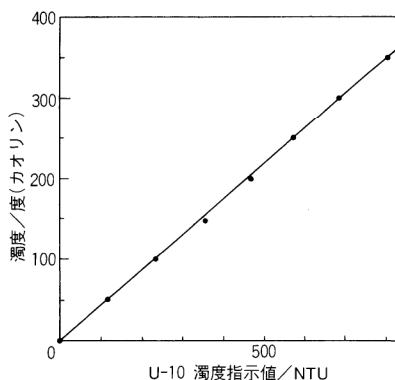


図14 U-10濁度指示値とカリオン標準液の濁度との相関
Relation between the Model U-10 turbidity value (NTU) and turbidity in kaoline standard solution

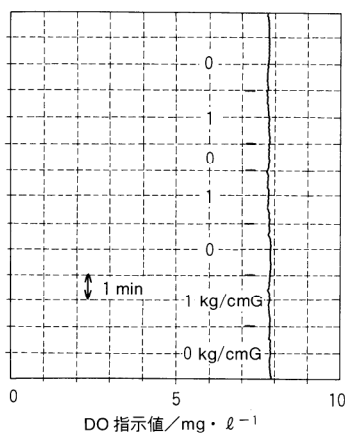


図15 DO センサ (型式名7542) の圧力影響
Effect of pressure on the Model 7542 DO sensor

U-10の濁度標準液は、ホルマジンを標準物質としているが、カオリンを標準物質とする例も少なくない。そこで、カオリン標準液をU-10で測定し、カオリン標準液の濁度とU-10の指示値との関係を調べた。結果を図14に示すが、両者は直線の相関を示し、両者間の換算は容易であることがわかった。なお、両者の相関は、次式で表される。

$$T_K = 0.433T_F - 1 \quad (5)$$

ここで T_K : カオリンを標準物質とした濁度 (度(カオリン))

T_F : U-10の指示値 (NTU, 度(ホルマジン))

4.4 DO センサ

DO センサは、圧力によって隔膜がたわむため、カソードとの接触状態が変化し、指示値に影響を受ける。そこで、U-10のDO センサ (当社の型式名7542) は、膜の面積をできる限り大きくすることによって、膜のたわみ量を少なくし、圧力の影響を少なくした。水深0mおよび10m相当の圧力を交互にかけた場合、7542がどの程度圧力の影響を受けるかについて調べた。結果を図15に示す。両圧力条件におけるDO 指示値の変化は、ほとんど認められなかった。

5. まとめ

水質の指標となる最も基本的な5項目の他に、塩分を加えて計6項目について同時に測定することができるU-10について紹介した。各項目毎に専用の計器が市販されているが、U-10は、いわばこれらの計器を1台に凝縮したものである。小型かつ操作の容易さ、および専用計器にも劣らない性能などを考慮すれば、非常にコストパフォーマンスの高い計器であると考えられる。

本稿が契機となり、今後、U-10が環境測定あるいは生産管理に大いに役立つものと期待している。



大川 浩美
開発2部 課長
1947年8月22日生
名古屋大学工学研究科
工業化学専攻



河野 訓
開発2部 主任
1951年9月29日生
成蹊大学工学部機械工学科



森 健
開発2部 主任
1958年7月2日生
同志社大学工学部電気工学科

炭素・硫黄分析装置の自動化ニーズに向けて Toward Greater Automation in Carbon/Sulfur Analyzer

辻 勝也・平野 彰弘

Katsuya Tsuji, Akihiro Hirano

要 旨

近年、材料特性に対する要求ニーズが拡大するにつれ、それを支える分析・解析技術の進歩も著しいものがある。

従来から、高感度・高精度・迅速化を目指して発展してきた鉄鋼分析分野においても同様である。とくに、この分野では、コストを意識した国際的な競争力の向上のためにも、省力化・合理化の必要性が強く求められている。このことは、分析装置に対する自動化・無人化の要望として現れている。以下では、鉄鋼・セラミックスなどの材料特性評価の基本成分として重要な炭素・硫黄分析に関する自動化・無人化分析の動向、並びに装置についての現状を述べる。

Abstract

Accompanying the increased demands in recent years concerning the material properties, we have seen tremendous progress in the analytical and measurement technology necessary to this field.

We are witnessing a similar development in steel analysis, with striking advances in the basic requirements of the field : speed, precision, and sensitivity. With steel, as cost becomes an ever greater factor in international competitiveness, what is needed are energy-efficient, streamlined production systems. This has placed more stringent demands on analytical equipment for even greater automated and un-manned capabilities. This paper discusses the state of the art of both the strategies and the technology used in the automated, un-manned analysis of carbon and sulfur, elements that are crucial in the evaluation of material properties in such important fields as steel and ceramics.

1. はじめに

近年、工業技術の進歩は著しく、鉄鋼を初めとする材料への要求特性が、ますます複雑、高度化している。このようなニーズへの対応策の1つとして、鉄鋼分野では、素材の不純物元素濃度を極低減化し、特性の制御・改善に対応する方法が、以前から実施されている。このような不純物元素極低濃度の鋼材を清浄鋼あるいは、高純度鋼と呼び、鉄鋼業界の国際的な競争力維持のために有効なツールとなっている。このような鋼材は、今後とも生産量が増大すると考えられるが、一層の技術的改良、並びにコストの低減化が必要とされている。

一方、材料特性の把握・品質管理の面からは迅速・高精度な分析方法がより一層要求されている。とくに炭素・硫黄量の管理は鉄鋼分野では材料の基本的特性上極めて重要であると認識され、今日に至るまで工程管理・品質管理上の必須分析元素となっている。また、炭素・硫黄含有量は高純度鋼の極低濃度レベルからその他の鋼種の比較的高濃度レベルまで幅広い分布をしている。

今日、世界的に見て鉄鋼中の炭素・硫黄分析法は、そのほとんどが燃焼-赤外線吸収法に依存している。国内においても、鉄鋼以外に金属材料一般・セラミックス材料・その他の新素材などの炭素・硫黄分析にも本方式が広く用いられている。最近の主流は、燃焼方式に高周波誘導加熱かあるいは管状電気抵抗加熱を用いるかのいずれかである。前者は、鉄鋼分野を中心として広く普及し、後者は非鉄・新素材・セラミックス等の分野へも普及しつつある。

このような炭素・硫黄分析法に対して、近年急速に自動化・無人化の要望が高まっている。分析検体の増加・熟練分析技術者の減少などとあいまって、人件費削減・合理化の大きな流れがこのような要望となっていると考えられる。

以下では、自動化・無人化装置の基本型となっており、現在まで広く普及している炭素・硫黄分析装置（型式名：EMIA-520）について、その基本原理を簡単に述べる。さらに、自動化・無人化展開として、当社で開発した2、3の装置について詳述する。

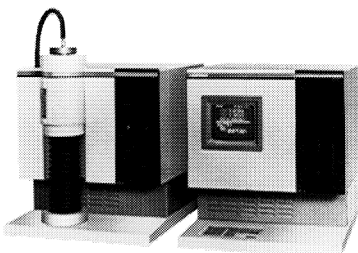


図1 炭素・硫黄分析装置外観 (EMIA-520)
External view of the Model EMIA-520 Carbon/Sulfur Analyzer

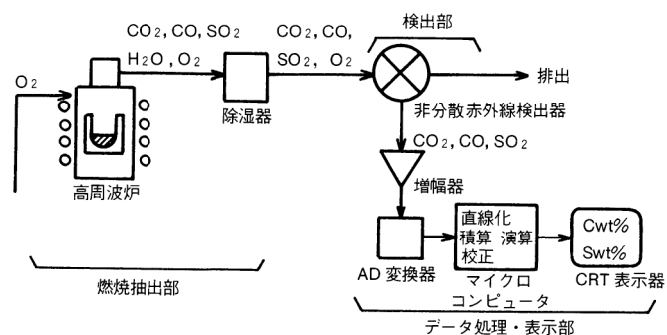


図2 燃焼-赤外線吸収法分析装置構成
Configuration of the combustion-NDIR method

2. 炭素・硫黄分析装置の概要

金属材料中の炭素・硫黄分析には、酸素気流中燃焼-赤外線吸収法が用いられている。装置は図2に示すように燃焼抽出部、検出部、データ処理・表示部から構成されている。燃焼抽出部には、取り扱いの簡便さ、迅速温度上昇・高温加熱・攪拌作用などから高周波誘導加熱炉を用いる。

この方式では、高周波誘導電流が磁製るつぼ内に保持した試料表面に誘起され、試料が加熱される。加熱にともない酸素気流中で燃焼反応を生じ、燃焼熱が発生する。この2つの作用により、試料は高温状態の融体となる。さらに燃焼促進のために、燃焼熱増大・粘性低減などの効果のある、助燃剤と呼ばれる金属をあらかじめ添加しておく事が一般的である。助燃剤としては、金属タンゲステン (W) ・スズ (Sn) ・銅 (Cu) ・鉄 (Fe) などが用いられる。

燃焼過程で、試料中に含まれる炭素・硫黄をガス化し、それぞれ二酸化炭素 (一部、一酸化炭素も発生) ・二酸化硫黄として抽出する。過剰に存在する酸素ガスにより、非分散型赤外線検出器へ搬送する。検出器出力を演算処理し、試料重量との比から炭素・硫黄の含有率を求める。

ここで、燃焼炉とともに重要な位置付けにある検出器には、クロスモジュレーション方式^{1), 2)}の非分散型赤外線検出器を用いる。クロスモジュレーション方式の主要な特長は、従来の光断続方式に比較して非常に高感度・長期間にわたるゼロ点の安定性・直線性が良好なことがあげられる。

3. 分析の自動化ニーズ動向

わが国の鉄鋼業は、世界の最先端技術を保有し、1973(昭和48)年には、粗鋼生産年産1億2千万tを記録し、ソ連・米国に続いて世界第3位の位置を占めるに至った。その後、石油危機による需要の低迷があり、生産コストの徹底削減、無人化操業、高付加価値製品の開発が指向された³⁾。分析の省力化・自動化による徹底的な合理化要求が、この当時から急速に高まった。図3に示すように現在に至ってもこの考え方は一層強くなり、鋼種の多様化、高級化指向とともに増大する分析処理量を分析人員を増加させずに対応する方法が積極的に採用されつつある⁴⁾。これには湿式化学分析の機器分析化・自動化が大きな効果を果たしている。

一方当社においても、約10年前からマイクロプロセッサを搭載し装置内の自動化を図ってきた。

現在、鉄鋼分析に広く普及している発光分光分析装置や蛍光X線分析装置についても試料自動調製、試料自動装着技術まで含んだシステム化へ進んでいる。同様の要望が、炭素・硫黄分析にも当然広がり、従来の試料・磁製るつぼ・助燃剤等の取り扱いに関するオペレータ作業部分の自動化が指向されている。

当社では、図4に示すような分析の自動化ニーズに応じて、図5のような分析システム内における分析装置の位置付けを検討した。

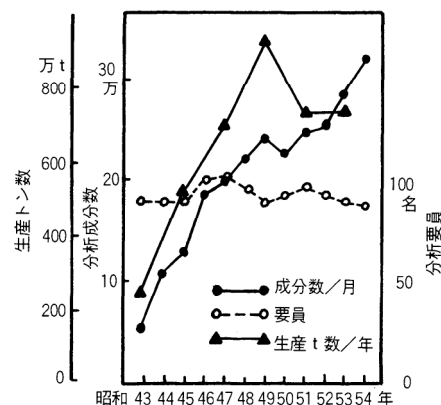


図3 分析成分数と分析要員推移の例³⁾
Example of transition in the number of components and operators in the analysis

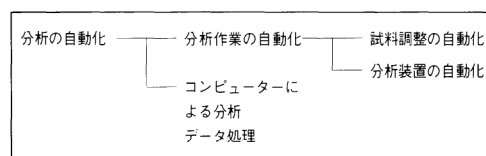


図4 分析の自動化
Automatization of analysis

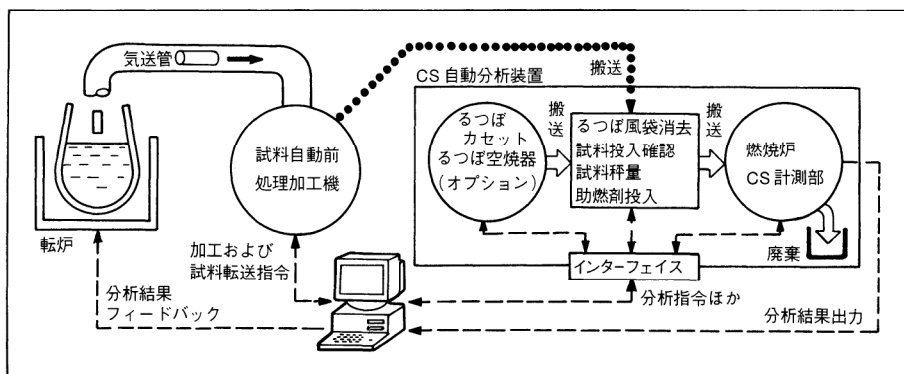


図5 自動分析システム例
Example of automatic analysis system

自動化ニーズも大きく表1の3種類に分類することが可能と考えられる。本稿で紹介する EMIA-520FA, EMIA-720, EMIA-730, の3シリーズは、これらの諸点をふまえて開発した自動機である。以下にこれらの要素技術をシステムと対比させて詳細に説明し、自動化装置のシステム・機能・動作・データを紹介する。

自動化レベル	要 望	分析規模	業 界
I	測定対象が多品種に渡り、測定条件の設定が個別に実施出来るもの。	研究室 少量の検体 分析室	鉄鋼 セラミックス 化学 非鉄金属
II	測定対象は、工程管理等で比較的少品種の多検体試料を連続的に分析実施。	分析室 (多量の検体) など	鉄鋼・非鉄金属
III	測定対象は、工程管理等で比較的少品種の多検体試料を連続的に分析実施であるが、試料前処理装置との接続まで考えた無人化・自動分析対応。24時間操業。	現場分析室など	鉄鋼・非鉄金属

表1 自動化要望の分類
Classification of requirements of automatization

4. 自動化要素技術

前述のニーズをふまえ、装置設計断面から要素技術・項目を分類したものを表2に示す。

これらの要素・項目のうち、おもな共通要素である助燃剤投入機構、るつぽ供給機構、自動クリーニング機構と、各装置における個別要素の試料供給機構について、以下に説明する。

自動化 レベル	機種	ハ ー ド							ソ フ ト		
		搬 送 システム	るつぽ 供給機構	※るつぽ 空焼機構	試料自動 秤量機構	助燃剤自動 投入機構	るつぽ 廃棄機構	自動クリー ニング機構	外部コント ロール機能	並列処理 機能	自己診断 機能
—	EMIA -520	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○
I	EMIA -520FA	・ターンテーブル ・スライド機構 ・ロボットハンド	—	—	—	—	○	—	—	—	○
II	EMIA -720	・ターンテーブル ・ロボットハンド	○	△ (オプション)	○	○	○	○	—	○	○
III	EMIA -730	・スライド機構 ・ロボットハンド	○	△ (オプション)	○	○	○	○	○	○	○

※微量対応

表2 自動化要素技術項目
Technical factors in automatization

4.1 助燃剤投入機構

炭素・硫黄分析用助燃剤として、W, W + S n, Cuなどが一般的に使用されている。助燃剤は前述のように重要であり、精度良く分析するには、一定量用いることが不可欠である。さらに、測定対象物が低濃度である場合に精度良く測定するためには、ブランク値が低い助燃剤を使用する必要がある。汚染源であるダスト・粉塵がこれら助燃剤に混入することを避けなければならない。

上記内容をふまえて、助燃剤投入機構を考案したものを図6に示す。

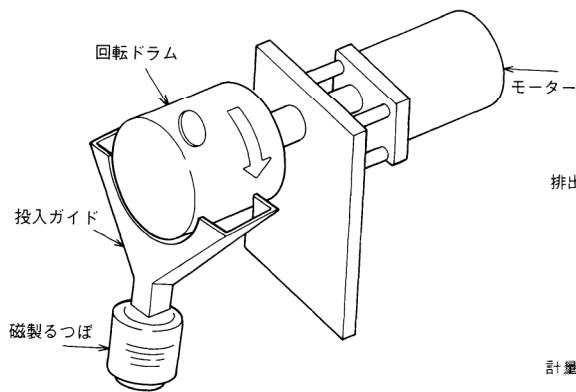


図6 助燃剤自動投入機構図
Mechanism of automatic feeder
for combustion accelerator

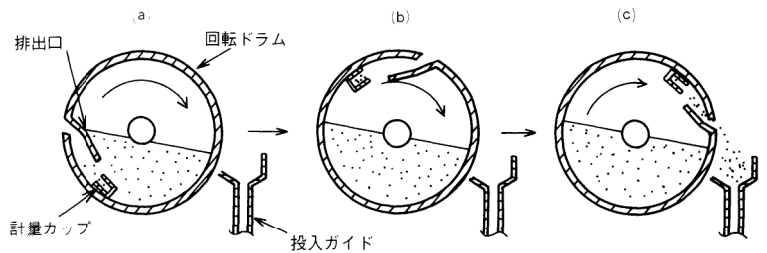


図7 助燃剤すくい取り図
Dip-up mechanism for
combustion accelerator

投入機構は、助燃剤充填用回転ドラム、投入ガイド、駆動用モーターから構成される。回転ドラムの中には助燃剤計量用カップが取り付けられており、粉塵が簡単に入らない構造となっている。

図7は、回転ドラムの計量カップが助燃剤を計量する状態を示したものである。

(a)の状態からドラムが回転することにより助燃剤が計量カップに充填され、すくい取った(b)の状態になる。さらに回転し、(c)の状態において、計量カップから排出口を経て助燃剤を投入する。1回転した時点で(a)の状態に戻り、回転を停止する。このときには、計量カップに助燃剤が充填されている。

本助燃剤投入機構による助燃剤投入実験結果を図8に示す。

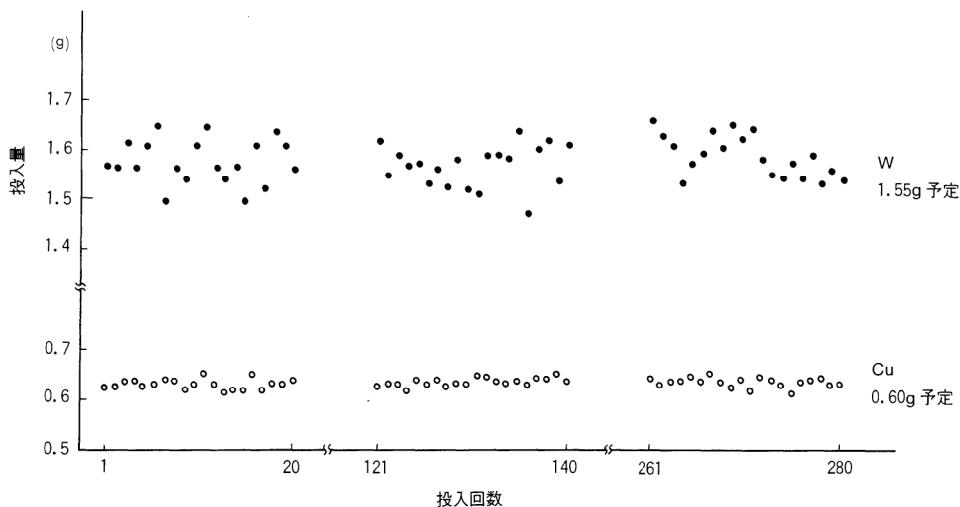


図8 助燃剤投入安定性試験結果(例)
Test results for stability in feeding the combustion accelerator

図8から投入量が長期的に安定していることがわかる。また、手動投入に比べ、自動投入器を用いることにより個人差の出ない安定した結果が得られる。

さらに、自動化の信頼性を上げるために、助燃剤の残量を判断し、警報を出す必要がある。本投入機構では、以下に示すような方法にて残量を判断している。

- 1) 電気的方法：内部に電極を設け、電気の導通を検出する。
- 2) 光学的方法：ドラムの一部に窓を設け、光学センサーにより検出する。

助燃剤の特性・形状により1), 2)を選択する。

4.2 るつぼ供給機構

図9に本システムで使用しているるつぼ供給機構を示す。

るつぼ供給機構はカセット部、るつぼ送り出し機構、空焼部（微量分析対応の場合）るつぼ取り出し機構から構成される。

るつぼカセットは、100個（20個×5列）のるつぼをストックできる。スライド機構により、1列が空になるとスライドして別の列からるつぼを送り出す。

カセット内部にあるるつぼは順次押され、全体が前へ移動する。このときにるつぼ先頭検出器により最適押し出しストロークを制御している。その後、装置のシーケンスに応じて取り出し扉が開き、ロボットハンドで搬送していく。

るつぼは磁製品であり取り扱い方法によっては、割れ・欠けが生じる場合がある。送り出し機構においても同様の問題が考えられるが、図10のリフター機構を設けることにより、信頼性の向上を図っている。プランジャーにてるつぼを押し、その後リフターにてるつぼを持ち上げ、プランジャーを戻した後、ゆっくりリフターを下げる。これにより、るつぼのひっかかりを防止でき、るつぼの損傷もなくなり、るつぼ取り出しの信頼性が向上する。

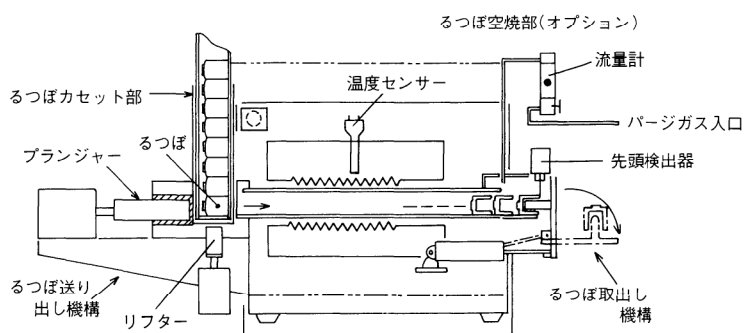


図9 るつぼ供給機構図
Crucible supply mechanism

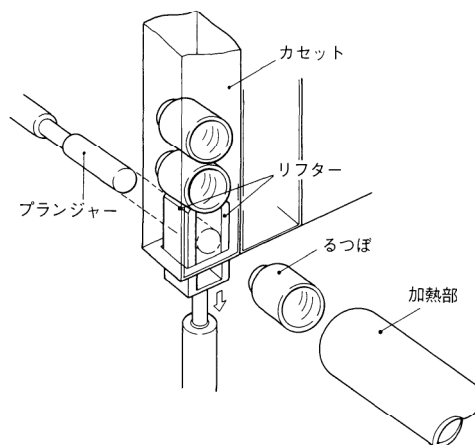


図10 るつぼ送り出し機構図
Crucible feed mechanism

4.3 自動クリーニング機構

炭素・硫黄分析では、高温での酸化燃焼により、成分ガスを抽出するが、同時に試料・助燃剤の氧化物ダストも発生する。ダストは微粉末状であり、装着しているダストフィルターにてトラップされるが、ダストが付着しすぎると、フィルターの目詰まり、ダストへの成分ガス（特にSO₂）吸着という問題が発生し、測定値に影響をおよぼす。

自動化による長時間連続分析を実施するためには、ダストを除去するクリーニング機構が必要となる。

本自動クリーニング機構では、1分析終了毎にガスを吹き付けることにより、ダストを除去している。

図11に、その概略機構図を示す。

1分析終了毎に、ダスト吸引用のカップを燃焼炉の下に自動的にセットし、吸引しておく。この状態においてサンプリングラインからO₂ガスを断続的に吹き付け、圧力変化を与え、ダストフィルターに付着しているダストを除去する。

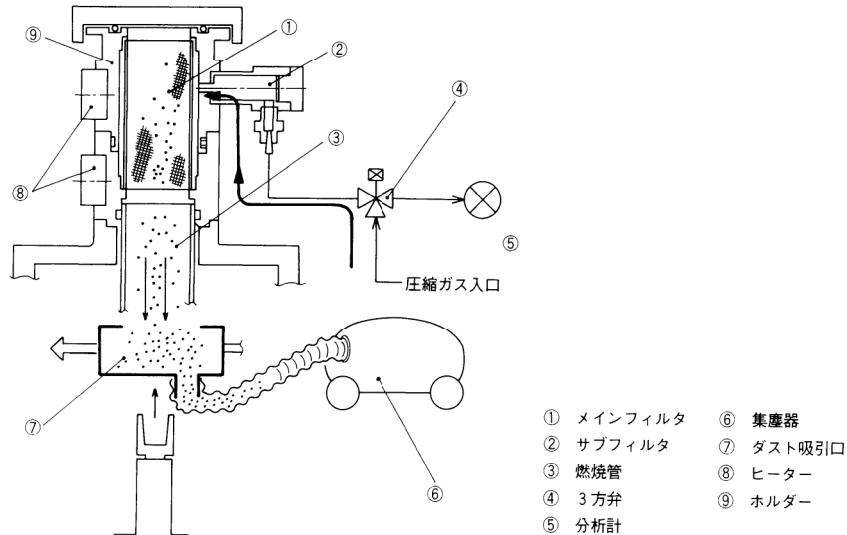


図11 自動クリーニング概略機構図
Mechanism of automatic cleaner

4.4 試料供給機構

汎用タイプにおいて、特長となる要素としては、図12に示すターンテーブルがあげられる。

このテーブルには、秤量済みの試料と助燃剤を添加したるつぼを最大30個までセットでき、自動機の一連のシーケンスの中で、モーターにより回転し、一定位置にるつぼをセットする。

バッチ処理を行うオフラインタイプでは、汎用タイプとは異なるターンテーブルを有する。このターンテーブルには、未秤量の試料を順次（最大48個）セットできる。ターンテーブルの機構および投入機構を図13に示す。

1分析分の試料は可倒構造の受け皿に入れられており、その後方にはプランジャーが配置されている。テーブルの回転停止後にこのプランジャーを作動させることにより試料を投入させる。

なお投入口には試料通過センサーをそなえ、投入動作の確認を行っている。
オンラインタイプの試料供給機構については、外部の試料調製機に1分析毎に要求信号を出して試料の受け取りを行うため、一度に多量の試料をストックする機能はなく、基本的に1試料分をストックするホッパーを有し、これをシーケンスに応じて開閉させることにより試料の投入を行う。（図14に示す。）

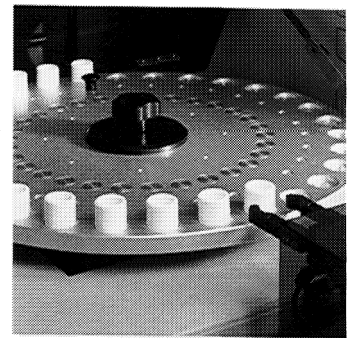


図12 ターンテーブル（汎用タイプ）
Turntable

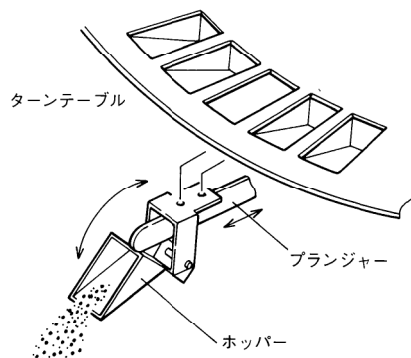
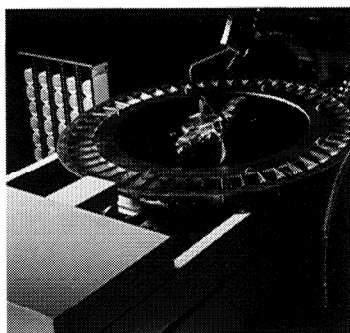


図13 ターンテーブルおよび投入機構図（バッチ処理タイプ）
Turntable and feed mechanism

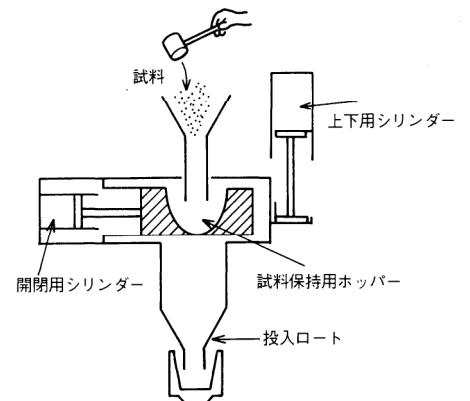


図14 試料投入機構図（オンラインタイプ）
On-line application of sample feed mechanism

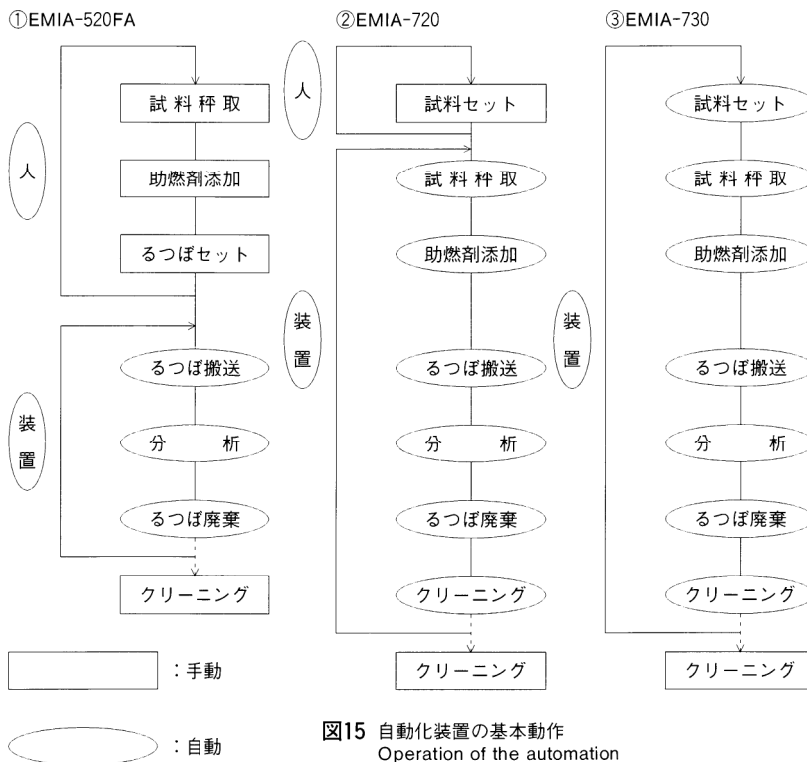


図15 自動化装置の基本動作
 Operation of the automation

5. 自動化分析装置システム概要

5.1 自動化装置外観と基本動作

各シリーズにおける基本動作を手動・自動の両操作に分類して示したものが図15である。試料秤量～助燃剤添加に至る操作の取り扱いにより自動化の内容が大きく変化する。さらに、試料セットに関する取り扱いにより無人化の内容に差を生じる。ハード・ソフト処理の項目別に自動化の内容を分類し、前述の表2に示した。

以下では、機種毎にその概要について述べる。

5.2 自動化レベルI……るつぼの搬送と廃棄を自動化（EMIA-520FA）

本機種は、ニューマチック駆動方式を用いてるつぼの搬送と廃棄を自動化したシンプルな自動機である。本装置の外観を図16に、システムの構成を図17にそれぞれ示す。また内部システム構成を図18に示す。

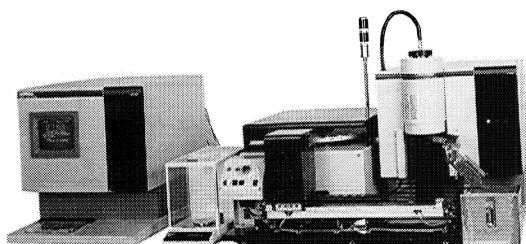


図16 EMIA-520FA 外観
 External view of the Model EMIA-520FA

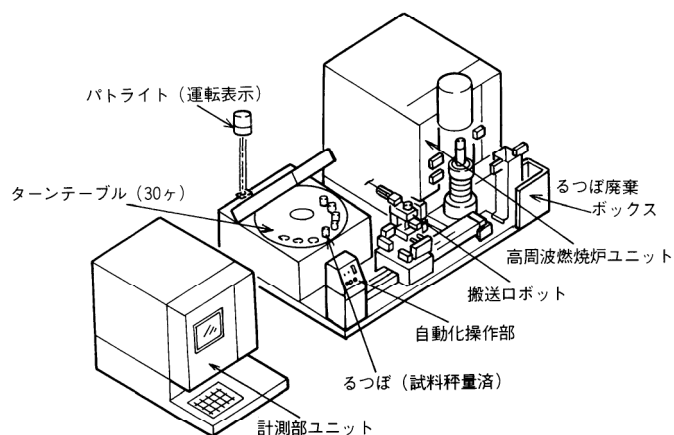


図17 EMIA-520FA システム構成
 Configuration of the Model EMIA-520FA

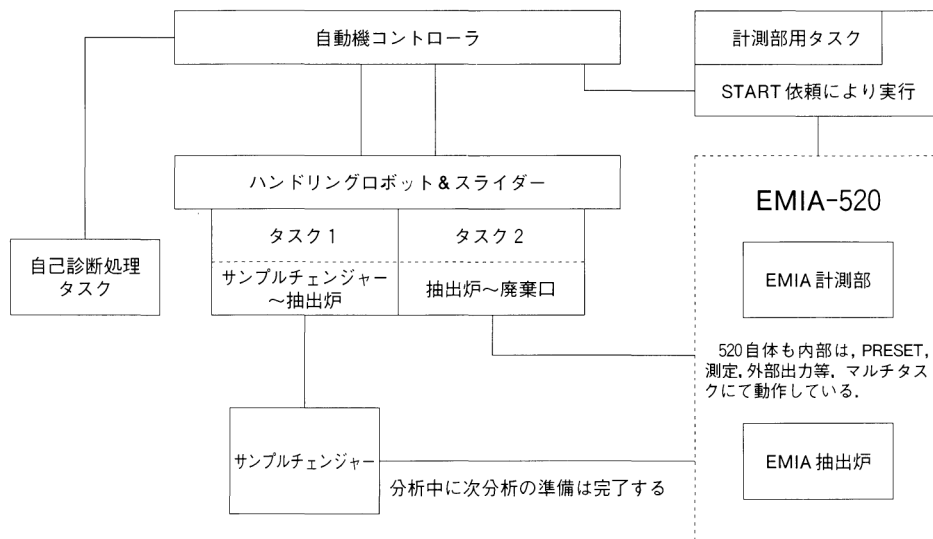


図18 EMIA-520FA 内部システム概要
Internal system configuration of the Model EMIA-520FA

本機種は、表1の「自動化レベルⅠ」にあたり、分析作業者は試料を秤量し、助燃剤と一緒にるつぼに入れてターンテーブルに設置するだけでよく、手動分析装置の工程をかなり削減することができる。

また、自己診断機能もそなえて、単純なバッチ分析だけでなく、連続分析中の試料追加も可能となっている。

5.3 自動化レベルⅡ……試料秤量から抽出炉内クリーニングまで全自動化 (EMIA-720)

本機種は、試料秤量から抽出炉内クリーニングまで全自動化した装置で、表1の「自動化レベルⅡ」にあたる。本装置の外観を図19に、システム構成を図21にそれぞれ示す。本機種には、図20に示すようなニューマチック駆動方式のハンドリングロボットが2式取り付けられている。試料秤量用の自動天秤へのるつぼの出し入れや、抽出炉への搬送を自動的に行う。また、分析終了後の抽出炉内部のクリーニングも自動的に行う。

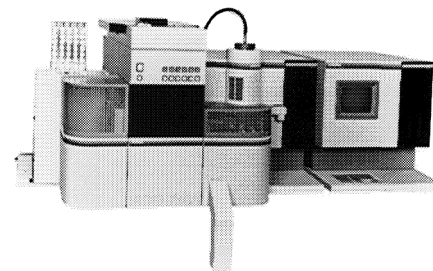


図19 EMIA-720 外観
External view of the Model EMIA-720

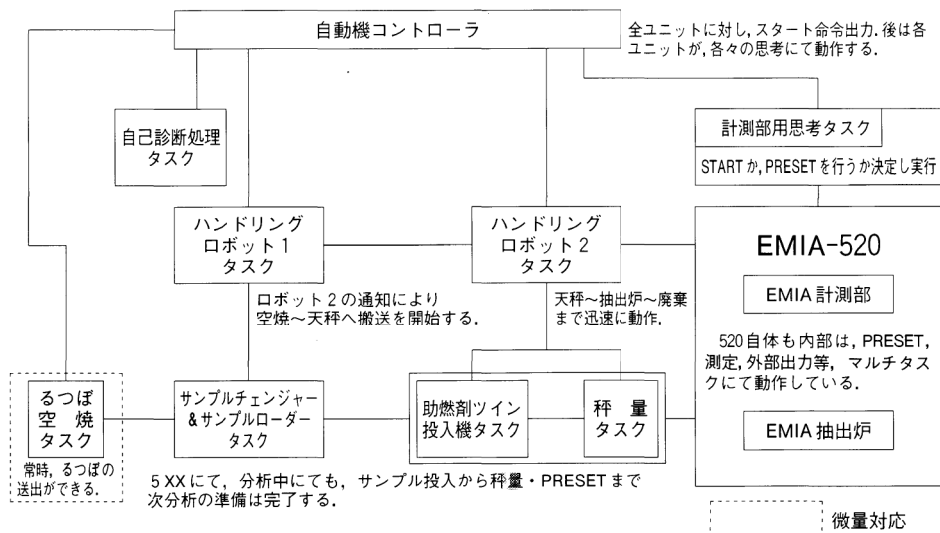


図21 EMIA-720 内部システム概要
Internal system configuration of the Model EMIA-720



図20 EMIA-720 ロボットアーム
Robot arm used in the Model EMIA-720

本機種は、前述の EMIA-520FA の機能に、試料の秤量、助燃剤の投入、抽出炉内のクリーニング、並列処理項目の自動化などが付加されている。とくに、燃焼ダストの除去やるつぼの空焼機能は、微量分析を行う上で非常に有効に働く。

5.4 自動化レベルⅢ……外部制御機能装備の全自動無人化 (EMIA-730)

(試料調製・供給機構と接続)

本機種は、外部の自動試料調製機構・自動供給機構と接続することにより、全自動無人化が可能な装置である。これは、表1の「自動化レベルⅢ」にあたり、外部制御機能をそなえたものである。本装置の外観を図22に示す。また内部システム構成を図24に示す。この装置は、オペレータの操作を徹底的に不要としたもので、外部からのスタート指令及び外部試料自動供給機からの試料供給を受けて自動分析を行えるようになっている。

本装置のハード構成を図23に示す。5軸制御 (X,Y,Z,開閉,回転) の搬送ロボットは、サーボモータとニューマチック方式を用いて、精度の高い位置制御を行っている。るつぼの搬送は、図15の工程に従って、るつぼ供給機と高周波誘導加熱炉の間を水平 (X 軸) 方向に配置してあるガイドレールに沿って行われる。

装置の運転モードは、図24に示す内部システムにそって作動する。

外部よりスタート指令を受け、装置は準備状態となる。装置より試料要求信号を上位制御部に出力し、外部試料供給機よりの試料供給を待つ。試料供給実施を認識し、自動運転を開始する。以後は、上記内容を繰り返し、無人で分析を継続する。分析中にも次分析・次々分析の準備の可能な並列処理機能が盛り込まれており、多検体分析の迅速化対応をより一層図っている。

さらに、無人化分析対応のために状態表示・アラーム表示用のモニターパネルをそなえており、状態・アラーム信号を出力する機能を付加することが可能となっている。管理用上位計算機で無人化分析装置の運転状態を診断する上で、きわめて有効である。

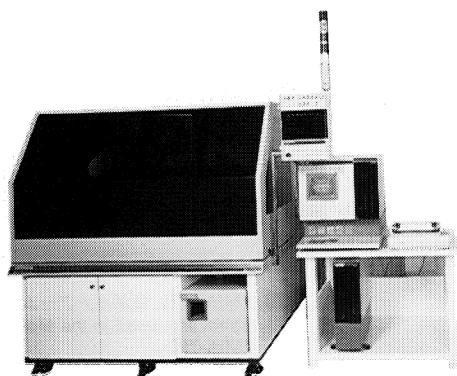


図22 EMIA-730シリーズ 外観
External view of the Model
EMIA-730 Series

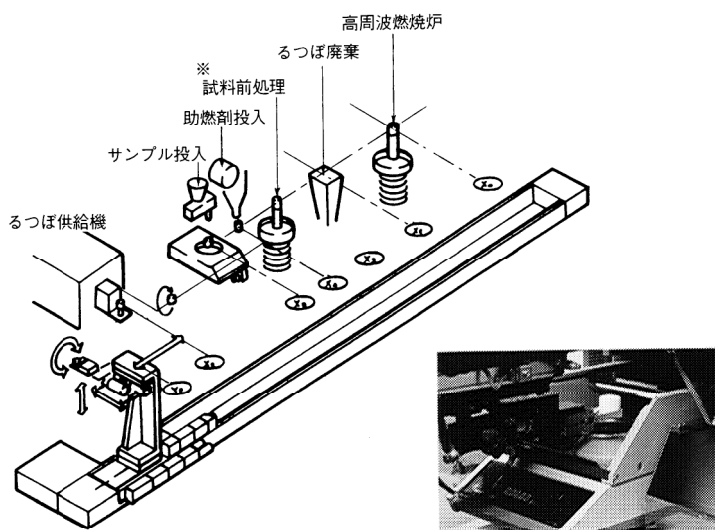


図23 EMIA-730シリーズ 自動化機構図及びロボットハンド
Configuration of the Model EMIA-730 Series and robot arm

5.5 微量対応

装置の自動化と併せ分析精度向上も重要である。自動化装置における精度向上のための付加機能としては、るつば空焼機・試料表面前処理炉等を検討した。特に近年、生産量の増大している高純度鋼等の微量炭素分析において前述の機能の効果は大きい。

るつば空焼機は、るつば内部及び表面に付着した炭素分を約1,000℃の高温にて燃焼し、除去するものである。これにより、るつばに起因する炭素分をきわめて低減化でき、さらにはその一層の安定化に有効である。

一方、試料表面前処理炉は、微量炭素分析分野において近年注目されている試料表面・試料内部の炭素分別定量に利用される。鋼材の特性は本来、内部炭素との関係に、表面処理上の特性は表面炭素との関係に起因するとの考え方が注目されつつある。自動化レベルⅢの段階の装置にこの前処理炉を付加することができる。前処理炉は縦型電気抵抗炉となっており、酸素雰囲気・大気雰囲気を選択が可能である。この方式もるつば空焼機と同様に400～500℃付近で試料を加熱し、付着炭素分を除去するものである⁵⁾。内部炭素の脱炭を生じない条件設定をすれば、表面の影響を除去することが可能となる。表3には、表面処理炉使用の有無による高純度鋼中微量炭素分析結果の一例を示した。

試料		表面前処理炉の使用	
		未使用	使用 (430℃ 10分加熱)
社内管理用 C=13ppm	分析値 (ppm)	13.53	10.72
	標準偏差(ppm)	0.78	0.20
社内管理用 C<10ppm	分析値 (ppm)	8.38	4.47
	標準偏差(ppm)	0.39	0.16

分析条件 試料種：高純度鉄 1g
助燃剤：粒状銅 0.6g

表3 試料表面前処理効果
Results of pre-treatment of the sample surface

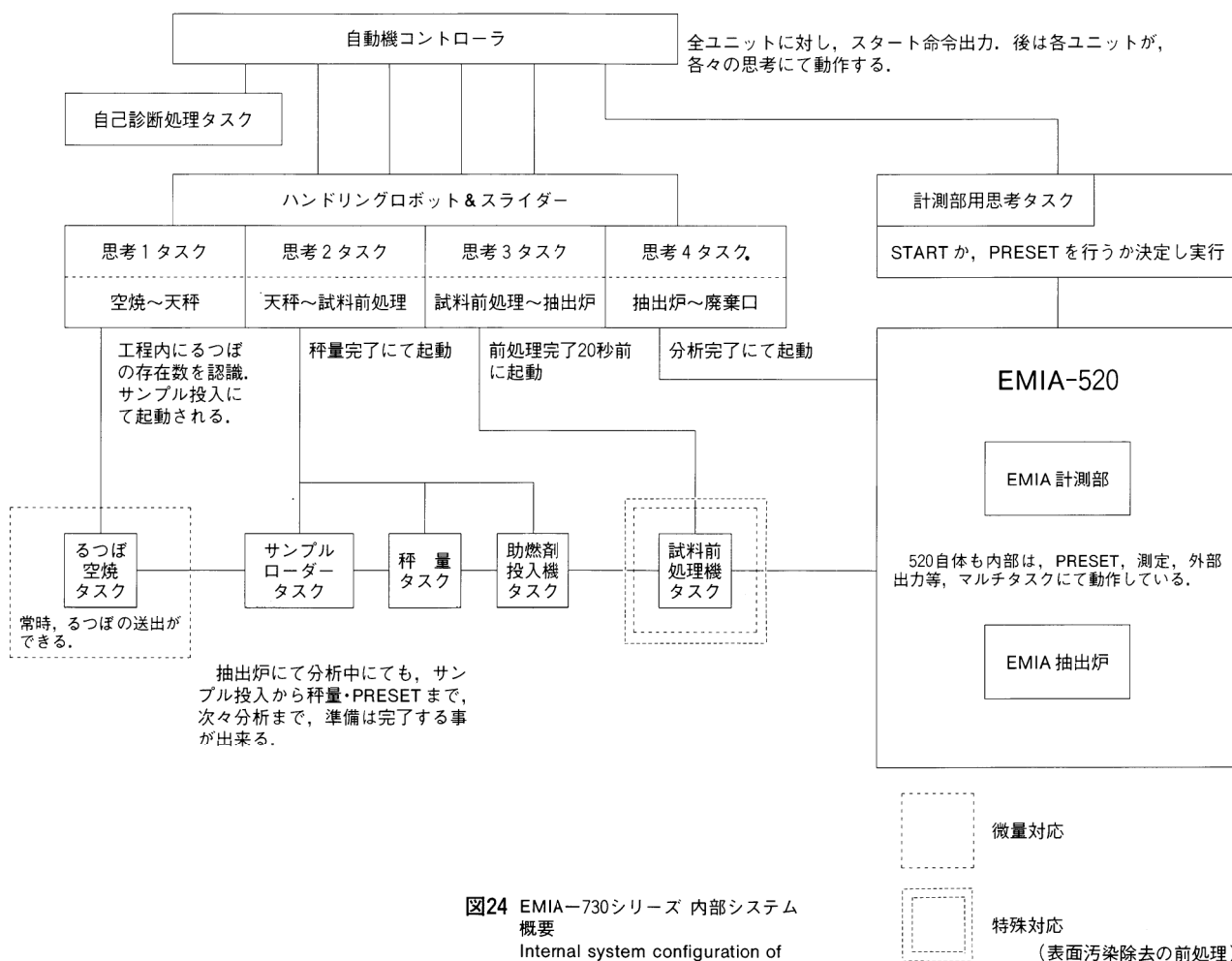


図24 EMIA-730シリーズ 内部システム概要
Internal system configuration of the Model EMIA-730 Series

6. まとめと今後の展開

鉄鋼業界をはじめとした自動化ニーズの増大に応じて、汎用性のあるレベルⅠから本格的なオンライン対応のレベルⅢまでの3タイプの炭素・硫黄自動分析装置を開発してきた。レベルⅢクラスのオンライン無人化分析装置の完成により、分析室の全自動化も夢ではなくなっている。しかし、この段階では工場全体との試料・制御信号の取り合いがきわめて重要な要素となる。

今後の課題としては、このような各社ごとの種々の要求に対して装置側の自由度をいかに高められるかという点にあると考えている。

一方、分析室の自動化を進める上で、炭素・硫黄分析のほかに酸素・窒素・水素分析の自動化ニーズも高まりを見せている。

現在、要素技術の開発を進めており、酸素・窒素・水素分析の自動化分析装置の完成に努めている。製品開発を進めていく上で、前述の炭素・硫黄分析と同様に広く自動化ニーズについてご意見・ご指導をいただきたいと考えている。

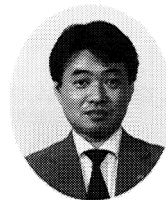
引用文献

- 1) 嘉田教夫：Readout, 1, p.40 (1990).
- 2) 石田正彦：Readout, 1, p.47 (1990).
- 3) 日本鉄鋼協会 共同研究会 鉄鋼分析部会編：“日本鉄鋼業における分析技術”，日本鉄鋼協会, p.21 (1982).
- 4) 日本鉄鋼協会 共同研究会 鉄鋼分析部会編：“日本鉄鋼業における分析技術”，日本鉄鋼協会, p.32 (1982).
- 5) 猪熊ら：鉄と鋼, 71, p.1670 (1985).



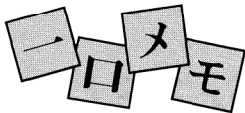
辻 勝也

製品開発部 係長
1953年7月29日生
同志社大学工学研究科
工業化学専攻



平野 彰弘

開発3部 主任
1958年12月21日生
京都工芸繊維大学工学部
工業化学科



Short Note

今、なぜ重量分析が？ Why Gravimetric Analysis Now？

伴 弘一
Kouichi Ban

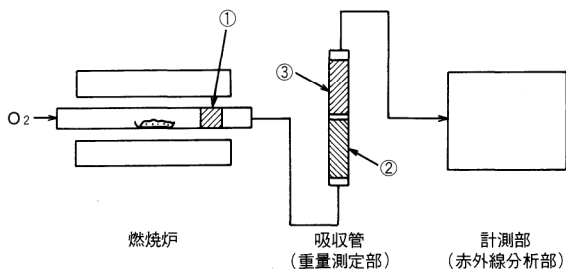
複数の分析所が集まって共同実験を行う場合、配布された同一サンプルを分析しても、各分析所の分析値がなかなか一致しないことがある。そんな中で、自所の分析結果が、各分析所の平均値からかけ離れた値を示すと、自他ともに「分析のやり方がおかしかったのではないか」という判断に陥りやすい。このような時には、そのデータが、いかに確度の高い手法によって得られたかという分析手法に対する信頼性が重要である。実験者が、自己の分析結果に対する自信を保持する上での拠り所だといえよう。重量分析法は、そうした意味では、非常に有効な分析法の一つである。

日頃、機器分析しか行わないわれわれだが、過去に2回、最も古典的な方法である重量分析を行ったことがある。その一つは、炭化けい素 (SiC) 中の全炭素を、固体中炭素分析装置 EMIA-110 (燃焼-赤外線吸収法) を用いて定量したことである。すなわち、EMIA-110 の燃焼炉を使って試料を酸素中で燃焼させ発生した二酸化炭素 (CO₂) をアスカライトおよびアンヒドロンに吸収、その重量増加を測定した。(図1) 用いた試料は、NBS-112b (SILICON CARBIDE) で、最初はなかなか標準値通りの炭素分析値が得られなかった。しかし、試行錯誤を繰り返すうちに、表1に示したような標準値通りの分析結果が得られ、標準試料に対する信頼性ととともに、自己の分析値に対しても、自信をもって発表することができる

ようになった。

もう一つの例は、高濃度酸素の標準試料に関するものである。1987年以来、高温超伝導酸化物の酸素欠損量の問題で、数10%レベルの酸素の定量ニーズが増え、そのつど EMGA-2800 (不活性ガス融解-赤外線吸収法) で分析してきた。その際、分析値の信頼性を確保するためには、校正に何をいたらよいか問題として浮かびあがってきた。そこで、われわれは、数種類の酸化物を EMGA-2800 を利用して重量法で分析してみた。すなわち、インパルス炉から発生した一酸化炭素 (CO) を、二酸化炭素 (CO₂) に酸化した後、アスカライトおよびアンヒドロンに吸収させてその重量増加を測定したのである。その結果、表2に示したように市販の高純度酸化イットリウム (Y₂O₃) を1000℃で2時間焼成した場合、化学量論値通りの酸素分析値を得ることができた。^{1),2)}以後、我々は数10%レベルの酸素分析の基準物質として、前述の処理をした高純度酸化イットリウムをお勧めしている。

重量分析法は、操作が煩雑で熟練を必要とし、迅速性が要求される今日、だんだん行われなくなりつつある。しかし、分析値の正しさを確認する上で、いつまでも捨て去ることのできない基本的な分析法だと思うのである。



① 白金触媒、② アスカライト、③ アンヒドロン

図1 EMIA-110による重量分析法

試料	炭素分析値 (%)	分析方法
NBS-1126	29.45	燃焼-重量法
	29.41	
SiC(2)	29.86	燃焼-重量法
	29.86	
SiC(2)	29.84	燃焼-赤外線吸収法
	29.85	

分析装置：燃焼炉はEMIA-110使用
NBS-112b 炭素標準値 29.43±0.08%

表1 炭化けい素中の全炭素の定量

試料前処理	なし	1000℃, 2時間
酸素分析値 (%)	21.59	21.21
	21.49	21.23
		21.27

分析装置：ガス抽出炉はEMGA-2800使用
Y₂O₃ (純度99.99%) の酸素濃度 21.25%

表2 酸化イットリウム中の酸素定量

参考文献

- 1) 伴 弘一, 岡山 順二, 内原 博, 第5回窯業関係分析技術者研究発表会予稿集 p30-33 (1987)
- 2) 古谷 圭一, 伴 弘一, セラミックデータブック, 工業製品協会 p147-156 (1988)



伴 弘一

分析センター 調査役
1932年7月30日生
京都大学工学部工業化学科

ソフトウェア開発部署を統合化したネットワークシステム

Software Development Department Integrated into Network

下野 善弘
Yoshihiro Shimono

要旨

当社は昨年末、研究開発棟を新築した。このとき、ソフトウェア開発部署として、ソフトウェア開発環境の向上を指向した。新しい環境としては、パーティションで区切られた個別作業スペース、1人1台の個人用パソコン(PC)、ネットワークによるPC間およびワークステーション(WS)との接続、レーザビームプリンタ(LBP)の共有利用、ケーブル類のパーティション内配線、など個人環境を重視した。とくにネットワークについては、最新技術のツイストペアEthernetを含み、3つのEthernetを使った拡張、実験が容易な研究用ネットワークを導入し、中心となるWSのソフトウェア開発のほか、シミュレーション演算、ファイルサーバ、プリンタサーバ、電子メール、電子掲示板などで有効に利用している。

Abstract

At the end of last year, Horiba completed its new research and development facility. At the same time, we upgraded our software development efforts, culminating in the creation of a full-fledged Software Development Department. The new Department has given special attention to detail in improving the research environment of our software engineer, with individually partitioned working spaces, individual personal computers, a comprehensive integrated network linking all computers and workstations, laser-beam printers, and numerous other considerations down to keeping the distracting jumble of cables and wiring out of sight by routing them neatly inside the partition walls. In particular, the network incorporates the latest Twist-Pair Ethernet technology into an expanded 3 kind of Ethernet network that greatly enhances and simplifies the running of research experiments. This enables our software engineer and researchers to make full use of essential utilities in developing software at the workstations, including simulation calculation, file-servers, printer-servers, electronic mail, and electronic bulletin boards.

1. はじめに

当社は、分析機器メーカーであり、ここで述べるソフトウェア開発部署は、この掘場製ハードウェアに載るソフトウェアを開発している部署である。(最近では、市販のPCやWS上のソフトウェア開発も増えてきている。)

近年、ソフトウェア開発業務は、数量的なプロジェクトの増加だけでなく、各プロジェクトが大規模化、複雑化して

おり、さらに短納期が要求されてきている。このため、ソフトウェア生産性、品質、管理性の向上は、重要な課題である。この一つの解答が、ソフトウェア開発環境の向上であり、人的な要素の強いソフトウェア開発業務では、大きな効果がある。

当社では、昨年末に新しく研究開発棟(アクティブゾーン21:12号館)が建設されることになり、ソフト開発部署もここで統合されることになった。そこでこれを機会に、よりよいソフトウェア開発環境の構築を行った。その一つが、ネットワークシステムである。

昨年までは、ソフト開発部署が、各製品開発毎のプロジェクト制になっており、ネットワークは、必要に応じてそれぞれ社内の各所に点在していた。しかし、近年WSの利用など、ネットワークの必要性が増し、部門間のネットワークも必要になってきた。そこで今回、開発環境の向上や将来の発展性も考えて、ソフト開発部署全員にわたる、統合的なネットワークを指向した。

2. ソフトウェア開発環境

ソフト開発部署は、12号館5階にあり、ソフト開発室と呼ばれている。ここでは、ソフトウェア開発業務の特殊性を考慮して、個人環境を重視した環境が構築されている。(図1~3)ここでは、その概要を述べる。

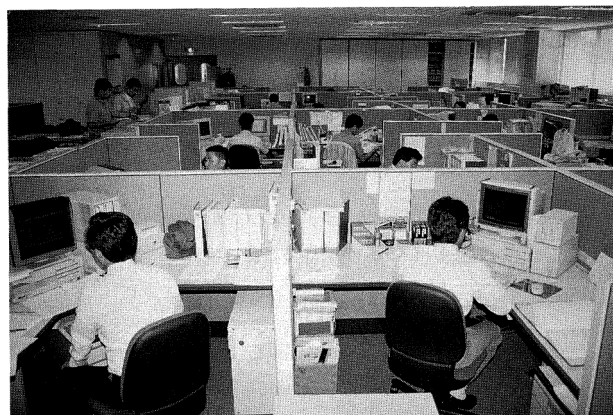


図1 ソフト開発室
The Software Development Center

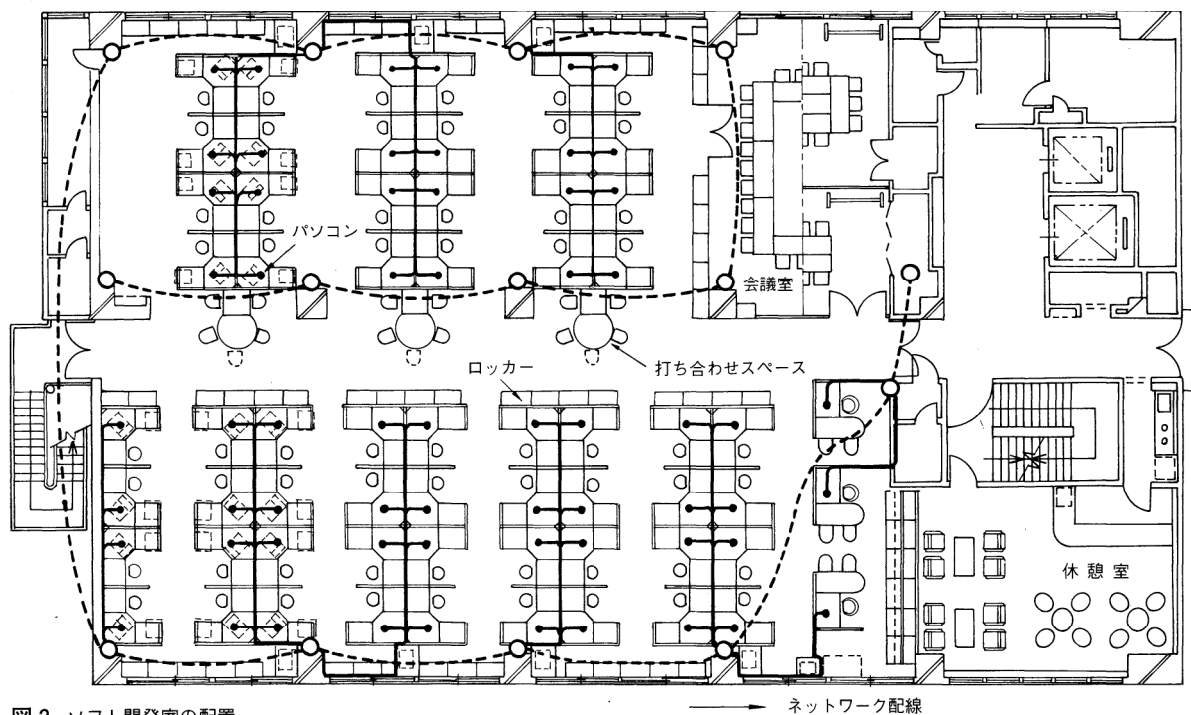


図2 ソフト開発室の配置
Layout of the Software Development Center

まず、各自はそれぞれ、120cmの高さのパーティションで区切られた作業スペース内で作業を行う。この120cmの高さは、少し低いとも思われるが、座っていれば個人のプライバシーが守られ、集中した作業ができる。また、立てば他の人とのコミュニケーションができ、フロア全体の圧迫感もない、ちょうどよい高さに設定されている。

ソフト開発業務に必要なPCは、各個人専用に1人1台、場合によりWSやノート型PCなど2台以上が各個人に割り

当てられている。PCは、NEC製PC-9801シリーズで、CPUに80286 (VX, RXなど)以上が使われる機種、ハードディスク(HD)は40MB以上、カラーCRT, CRTフィルタ、マウス、を標準としているが、現在は、半分ほどが32ビットPC(80386)であり、80MB以上のHDを使っている。そのほか、各種のフロッピーディスクユニット(FDD)、数値演算プロセッサ、増設RAM、そのほかのI/Oボードが必要に応じて各人のPCにそなえられている。

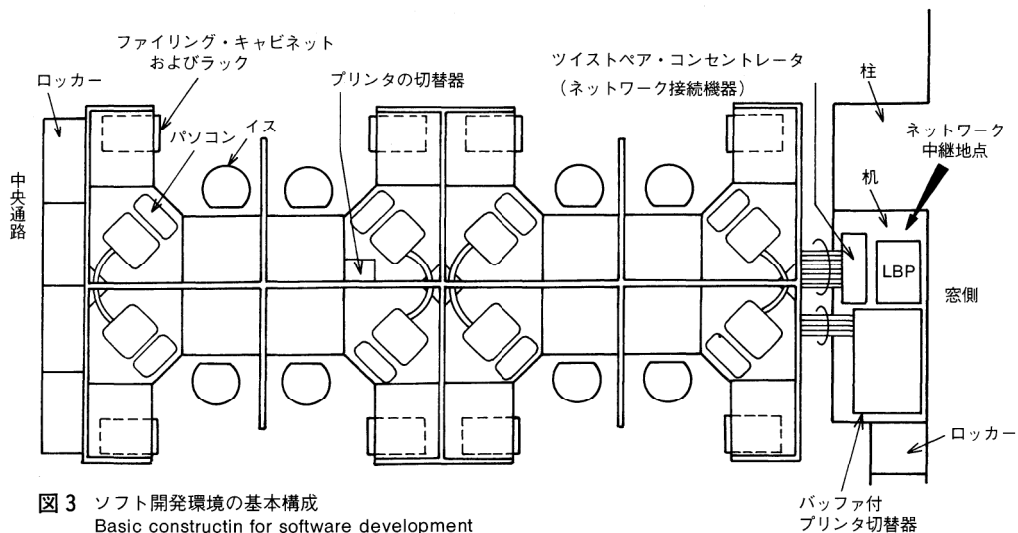


図3 ソフト開発環境の基本構成
Basic construction for software development

これらの個人用のPCは、全てLANでつながっている。ネットワークの形態としては、WS (OSはUNIX) によるサーバ型といわれるものであり、HP、SUN、NEWS、ΣWSなど10台のWSに、PC-9801を中心とする約70台のPCから構成されている(図4)。

プリンタについては、LBPが、パーティションのブロック単位(8箇所)に1台あり、ネットワーク化されており、どのPCからでもプリンタへ出力できる。これまでは1人1台のシリアルプリンタがあったが、場所を取る、遅い、うるさい、汚い、紙づまりを起こすなど多くの欠点があった。このシステムを導入したことにより、これらの欠点は一挙に解決された。用紙サイズの設定なども各作業者のPCから直接制御可能であり、またバッファの利用によりPCからデータを出力する時間も減った。もちろん、製品のテスト用や、連続紙が使いたい人には、シリアルプリンタもそなえてある。プリンタについては、本システムの導入により、各自がシリアルプリンタをもつより性能、機能がともに向上し、その上導入コストは1/2から1/3に削減された。

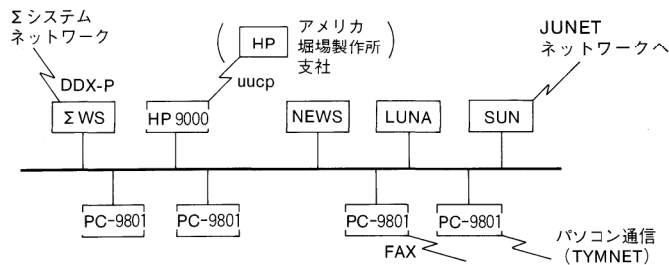


図4 ソフト開発用LANの全体構成
Local area network for software development

電源、電話、ネットワークなどのケーブル類などは、天井、柱内の配線を利用して、全てこのパーティション内で配線されており、すっきりしたものとなっている。また、この方式だと、よく使われるフリーアクセス(床下配線)専用の床ではなく、しっかりした通常の床を使うことができる。また、照明についても、ルーバー付きや、取り付け間隔などにより作業の中心となるPCやWSのCRTへの映り込みを少なくしてある。さらに、個別にCRTフィルタや照明を付けるなど、視力障害には、とくに注意している。そのほか、傾斜を体の重みにより変えられる椅子や、ファイリングキャビネット、ラック、などが各個人にそなえられている。電話は共同利用のため、作業効率を考慮し、ワイヤレスとしている。

3. ネットワークシステムの説明

ソフト開発用LANとしては、開発部門が集中する12号館と、工場および設計・生産管理部門が集中する9号館とを結ぶ通信ラインを基幹としている。ここでは、Ethernet(イーエローケーブル)6本、オンライン用同軸ケーブル12本、トークンリング1本が張られており、他の棟へのケーブルも含めて、全て9号館5階のコンピュータールームで管理されている(図5)。これらは、CAD、CAB、情報検索などのシステムとして使われており、現在はそのうちの1本がソフト開発用に割り当てられている。

この2つの棟は、実験室や事務室などから成っており、ネットワークが必要などころには、各階から支線を作っている。ネットワーク機器については、必要な機能、性能にあわせて設置されている。また、実験用にリアルタイム応答が必要な

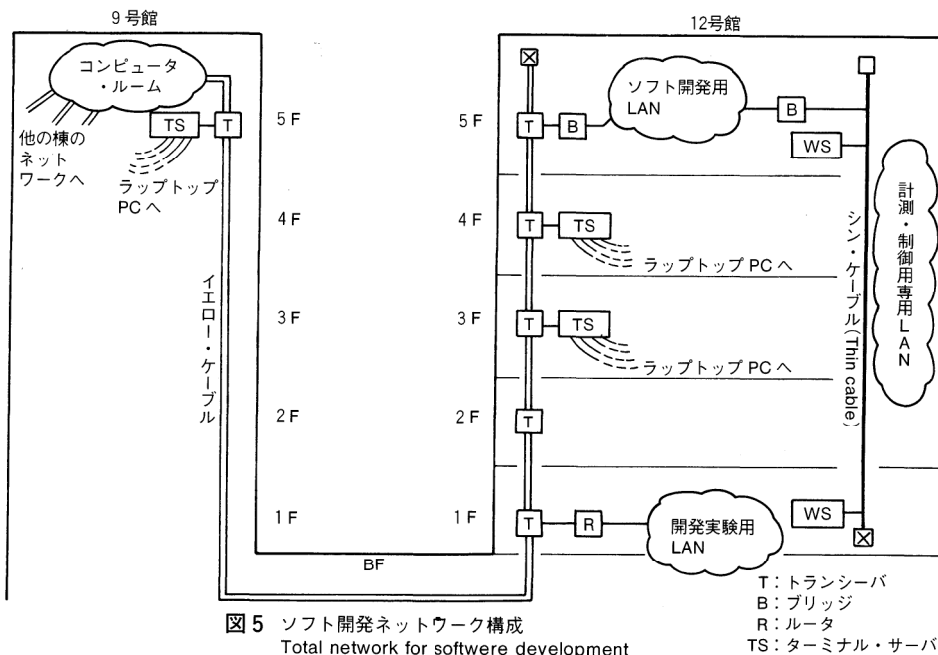


図5 ソフト開発ネットワーク構成
Total network for software development

ものには、専用線を張り、基幹との接続を行っている。

12号館5階のソフト開発室には、前述したようなネットワークが組まれているが(図2)、これには、最新規格のツイストペア Ethernet が使われている。これは、細く、軽く、曲げやすい特長をもつツイストペアケーブル(電話線)を使ったネットワークであり、このパーティション内配線には非常に有効である。ツイストペア Ethernet については、1990年10月ようやく IEEE 802.3委員会の承認を得た。今回のシステムは、その規格を見越してのものである。ツイストペア Ethernet は、今後いよいよ普及が進んでいくと思われる。

また、このネットワークは、主な使用者が研究開発部門であり、実験的な利用や、拡張、変更の柔軟性を重視している点に特徴がある。このため、このネットワークには10BASE5、10BASE2、10BASE-T の3種類の Ethernet 形態を組み合わせどこからでも拡張ができるようになっている。3つの Ethernet はここでも図などに使われているので、特徴を簡単に述べておく。

(1)10BASE5

イエローケーブル(別名シックケーブル)を使う。このケーブルは、太く、曲げ半径も大きいなどの欠点があるが、外乱雑音に強いなど信頼性が高く、最大付設可能ケーブル長も500mと一番長い。このような特性からも、基幹ケーブルに適しており、天井や壁の中などの配線に利用する。今回は、Thin Ethernet と組み合わせて距離をかせぐために使っている(約3倍延長できる)。ケーブルが長くなると配線工事が難しくなるので、今回のように分断したものは配線工事がしやすい。

(2)10BASE2(Thin Ethernet)

Thin ケーブルを使う。ケーブルもやや細いので、接続が簡単。拡張や追加も容易で、近くのコネクタから容易に引き延ばすことができる。基幹ケーブルとしても利用できるが、最長185mの制限に注意を要する。

(3)10BASE-T (ツイストペア Ethernet)

ツイストペアケーブル(別名アンシールド・ツイスト・ペアケーブル、略して UTP ケーブル)を使う。このケーブルは細く、曲げやすいので PC や WS との配線用に最も適している。実際の配線では、長い距離をとることが多いが、スター状に100m 使えるのは魅力的である。実際の設計には、ツイストペアコンセントレータ(ツイストペアへの変換器)がリピータ内蔵のため、接続段数に制限があることに注意を要する。もともと電話線からのものであり、電話の構内配線を利用することができる。

4. ネットワークの利用状況

各自の専用 PC には、EXCELAN ネットワークボード、TCP/IP ソフト、PC-NFS、X-Server (X-WINDOW ソフトウェア) がインストールされており、各自の PC から直接に仮想

端末 TELNET、X-WINDOW、PC-NFS を使うことができる。

各自の PC で使用頻度の高いのは当然のことながら WS 上のソフトウェアの開発であり、各担当者は必要に応じ、このネットワークを通して離れた階にある WS へもアクセスすることができる。また、PC では難しいデータ容量の大きいシミュレーション演算や、ソースファイルの一元管理などファイルサーバとしても利用されている。また、当社は地球環境問題に取り組む立場から、森林資源の保護につながるペーパーレス化を進めている。メモや報告書などの電子メール化、コピー配布の電子掲示板化、FAX ボードの利用などはこうした目的に非常に役立っている。また、ネットワークを通じて WS の環境、たとえば高性能プリンタなどのハードウェア、RCS (ソースファイル管理システム) などのソフトウェアを、利用している。そのほか、当社では、MS-NETWORKS を使った製品も検討されており、ファイルサーバなどでその性能実験なども行っている。

社外とのネットワークとしては、JUNET、Σネットワーク、パソコン通信などがある。また、国際 VAN や、CompuServe を経由して、海外に駐在する当社の従業員との連絡も取れるようになっている。協力会社などからも本ネットワークへのアクセスも可能である。

そのほか、開発本部での部長間ネットワークが張られており、電子メールなどが利用されている。これについては、全社的なものへと拡張する予定である。

また、NETWARE などの PC ネットワークの導入、CAD や CAB システムとの接続など、よりよい環境へ、検討も進めている。



下野 善弘

ソフト開発部 係長
1956年11月 2日生
京都T芸繊維大学
繊維学研究所繊維化学専攻



液体中の微粒子計測装置

【公開番号】 特開昭63-311144号

【発明者】 鈴木 理一郎, 秋山 重之, 久保 良宏

【分野・目的】

本発明は、集積回路の製造行程で、洗浄などに使用される超純水、その他の液体に混入した微粒子の計測に関するものである。サンプル（液）中に混入した微粒子の数と粒度分布を高精度で計測可能な、液体中の微粒子計測装置の提供を目的とする。

【概要】

本発明の装置の構成を図1に示す。セルの一端にノズルが挿入され、そこからセル内にサンプル（液）が噴出される。レーザー光は、ノズルの先端から噴出するサンプル（液）に、ノズルと直交する方向から照射される。散乱光検出用の光検出器はノズルの噴出口と相対する方向に配置され、その光検出器の前には、入射散乱光量を制限する絞りが設けられている。

【効果】

ノズルから噴出した計測液体において、流速の分布が異なる範囲内の微粒子からの散乱光のみを、光検出器に入射することが可能である。また、計測液体を透過するレーザー光束の中で中心側のガウス分布の差が小さく、散乱強度が微粒子の径にほぼ比例する範囲を計測光として使用できる。したがって、微粒子の径も高い精度で計測可能となる。

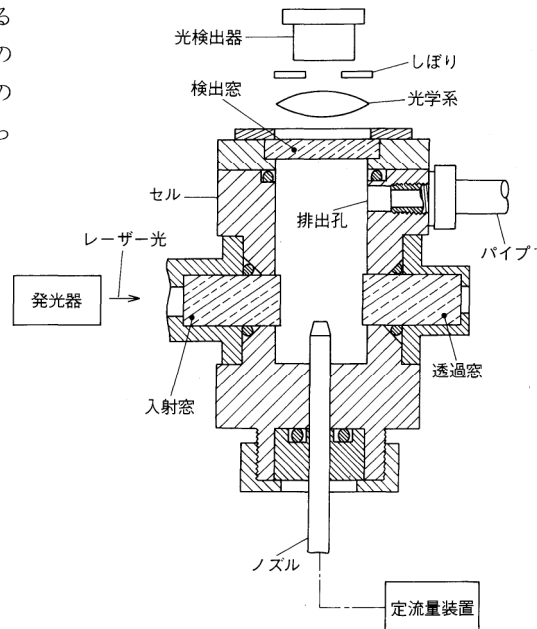


図1 装置の検出部

2線式変換器

【特許番号】 特許第1530366号

【発明者】 八木 大三

【分野・目的】

本発明は、pH計など検出素子からの電圧信号を電流信号に変換し、変換器の駆動用の電力供給ラインである2線式伝送路を通じて、指示計器等へ送出するようにした2線式変換器に関するものである。とくに、接地電流による測定誤差の発生を防止する見地から、前記変換器を絶縁トランスで検出素子に近い側の回路系と遠い側の回路系とに電気的に分離・絶縁した構成の、いわゆる絶縁型2線式計測用変換器に関するものである。

本発明の目的は、直線性をいささかも悪化させることなく極めて低電力で駆動することができる2線式変換器を提供することである。

【概要】

図1に示すように、検出素子の信号電圧 V_s と帰還電圧 V_i とが電圧比較器に加えられ、その出力は矩形波発信器に送られて矩形波信号 P_1 に変換される。

矩形波信号 P_1 は、分岐され、一方は、第2の絶縁トランスを介して第2の位相検出器に送られて、基準矩形波発信器から送られてくる基準矩形波信号 P_2 を基準として両信号間の位相差が検出される。

位相差信号はその後、第2の平均化回路により、検出器の信号に比例した電圧に復調され、さらに、電流信号に変換した後、2線式伝送回路を通じて電力入力側に送出される。

分岐された矩形波信号 P_1 の他方は、基準矩形波発信器から第2の絶縁トランスを介して送られてくる基準矩形波信号 P_2 とともに第1の位相差検出器に入力され、第1の平均化回路で平均化され、前記帰還電圧 V_i となって電圧比較器に加えられる。

【効果】

図2に示すように、検出素子の電圧信号伝送にパルス移送変調方式を用いるため、絶縁トランスを通過する信号波形の電圧および周波数が変化しない。したがって、トランスの伝搬効率に変化をきたすことなく、直線性が良好となる。

位相変調、復調を行うため、検出素子に近い側の回路系および遠い側の回路系ともに、位相差だけがわかればよく、変調波である矩形波信号の電圧値は変動してもかまわないことになり、消費電力を低く抑えることができる。

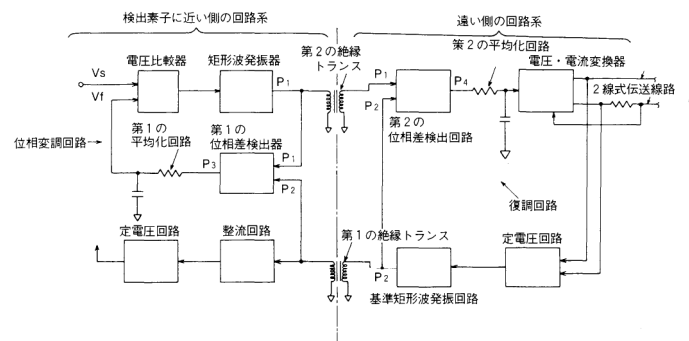


図1 2線式変換器のブロック図

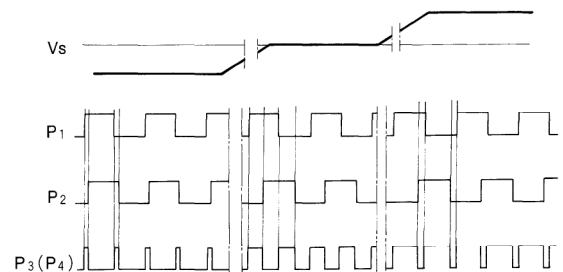


図2 検出素子の電圧信号の変調

論文名・執筆者・掲載誌

概要

ILQ 法によるフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) の制御系の設計

株堀場製作所

境 行男, 河原林 成行

大阪大学

周藤 賢治, 辻野 太郎, 藤井 孝雄

SICE'90 July 24-26, Tokyo

フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) において、精度の高いスペクトルを得るためには、干渉計の反射鏡の回転を極めて安定かつ定速度に保たなければならない。今回筆者らは、干渉計の制御系として、先に提案した新しい最適制御¹⁾ (Inverse Linear Quadratic: ILQ) に基づいて、最適サーボ系を構成し良好な結果を得た。

本システムの制御対象は、干渉計の回転ミラー部と、これを駆動する圧電アクチュエータおよび力を伝達するリンク機構とからなる。ステップ状の速度制御を行うために、回転ミラーの位置を制御量としランプ状の目標値入力に追随させるようにし、ILQ法により最適サーボ系を構成した。図1に本制御系のブロックダイアグラムを示す。

重複指定極の時定数を 3 msec として設計し、目標値を三角波としたときの実験結果を図2 (A)に示す。また、図2 (B)には、図1のモデルによるシミュレーション結果を示す。両者は良く一致し、設計どおりの良好な応答を得た。また、ロバスト性も良好で、アクチュエータの非線形性による応答の乱れも無かった。

参考文献 ¹⁾: 藤井, 下村: システム制御情報学会論文誌
Vol. 1, No. 6, p.194~203, 1988

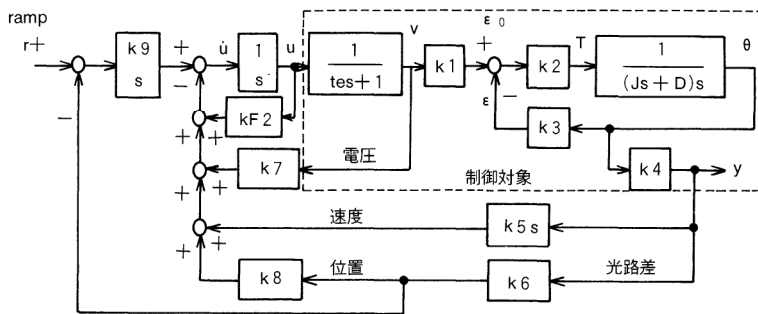


図1 制御系のブロックダイアグラム

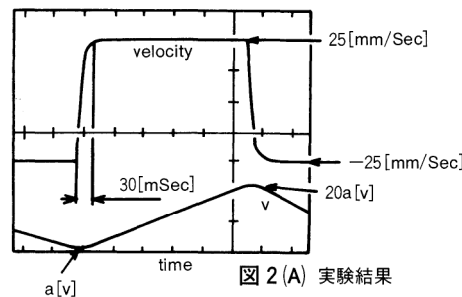


図2 (A) 実験結果

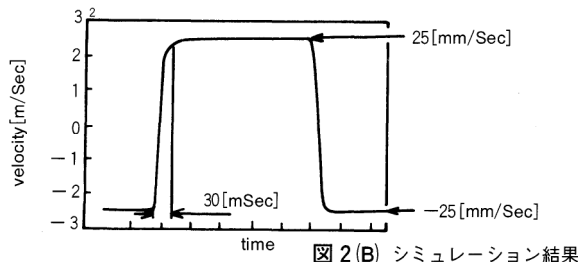


図2 (B) シミュレーション結果

図2 移動鏡の応答特性

Experimental Investigation of Droplet/Gas Phase Behavior in a Non-Swirling Air-Assisted Spray

V. G. McDonnell (UCI), M. Adachi (HORIBA) and G. S. Samuelsen (UCI)
 Institute of Combustion and Propulsion Science and Technology
 University of California, Irvine 92717

ILASS-AMERICAS 90 4th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems May 20-23, 1990 Hartford, CT

Much attention has been focused on physical processes occurring inside a polydispersed spray. The objective of this work is to provide insights into the transport and vaporization behavior of droplets in an air assisted non-swirling spray operated under non-reacting condition.

A two-component Phase Doppler Particle Analyzer (PDPA) is used to provide spatially and temporally resolved measurements of drop size, velocity, and volume distributions. Measurements of the gas phase species concentration in the reacting and non-reacting cases are obtained using Infrared Extinction/Scattering (IRES) technique developed for this study.

Fig. 1 presents contours of mean methanol vapor concentration superimposed upon vector quantities of the radial/axial velocities of the gas phase within spray. Fig. 2 shows the estimated flight paths for the different drop sizes. These results indicate that 1) the radial extent of the vapor and gas momentum fields are equivalent, 2) drops (relatively large ones) penetrate beyond the vapor field, 3) drop sizes are segregated in the spray with small drops distributed primarily within the middle of the spray and larger drops along the outside, and 4) the larger drops are transported much farther downstream in a given amount of time than are smaller drops.

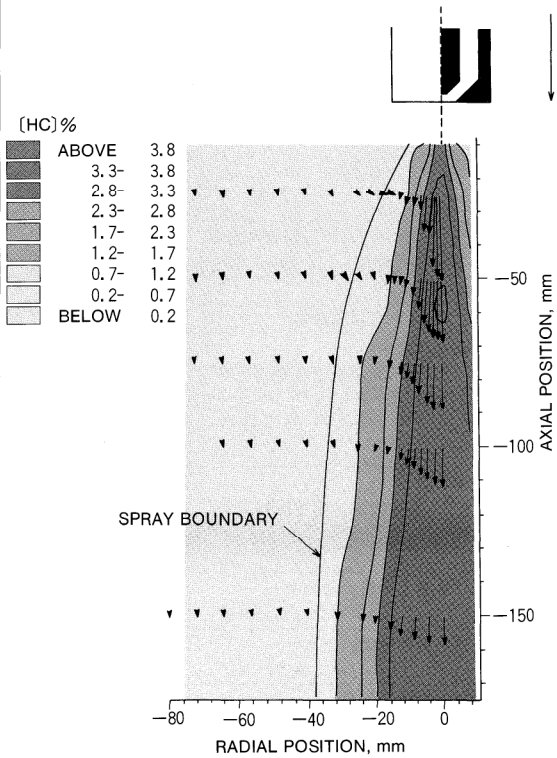


Fig. 1 Non-Reacting Continuous Phase Properties

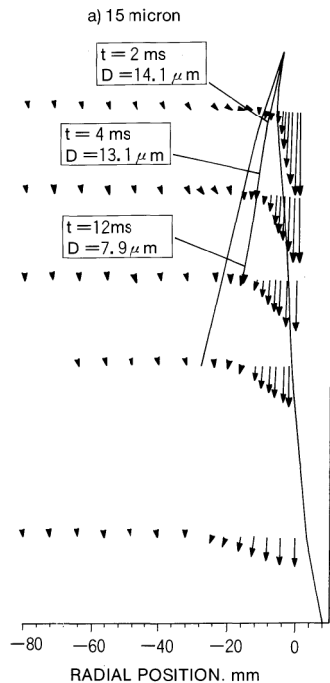


Fig. 2 (A) Estimated Droplet Flight Paths 15micron

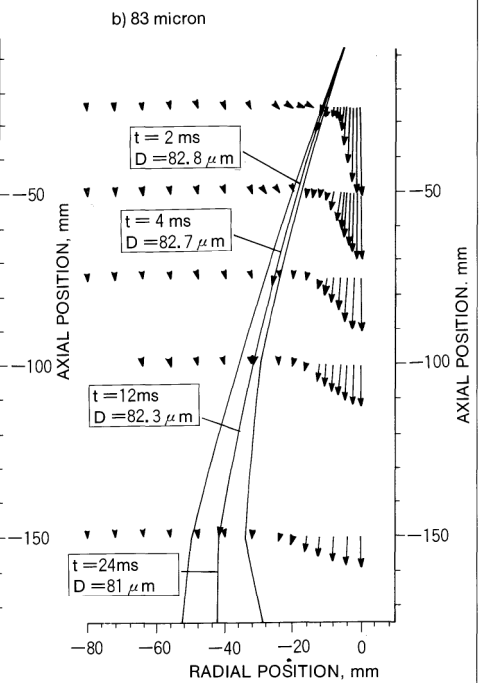


Fig. 2 (B) Estimated Droplet Flight Paths 83micron

Fig. 2 Estimated Droplet Flight Paths

社外技術発表リスト

▶口頭発表

1990年5月～1990年10月

標 題	氏 名	発 表 機 関 (場 所)	時 期
FTIR 技術とそのバイオへの応用	池田 昌彦	JEMIA 関西計測プラザ (マイドーム大阪)	1990年5月8日
蒸着銀薄膜上分子の赤外吸収強度増大	池田 昌彦 内原 博 1)大澤 雅俊	平成2年度日本分光学会春季講演会 (東京工業大学)	1990年5月22日
Experimental Investigation of Droplet/Gas Phase Behavior in A Non-Swirling Air Assisted Spray	2) V.G. McDonnell 足立 正之 2) G.S. Sammelsen	ILASS AMERICAS '90 (United Technology Research Ctr.)	1990年5月23日
カルコゲナイドガラスファイバを利用した赤外遠隔計測	1) 齊藤 光徳 1) 宮城 光信 操谷 俊之 多根井文男	電子情報通信学会 光・量子エレクトロニクス研究会 (福井大学)	1990年5月28日
ILQ 法によるフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) の制御系設計	境 行男 河原林茂行 3) 周藤 賢治 3) 藤井 隆雄 3) 辻野 太郎	SICE'90 (中央大学)	1990年6月24日
ILQ 法によるフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) の制御系設計	境 行男 河原林茂行 3) 周藤 賢治 3) 藤井 隆雄 3) 辻野 太郎	第29回計測自動制御学会学術講演会 (東京大学)	1990年7月24日
酸素・窒素分析装置の先端材料への応用	伴 弘一	先端技術普及セミナー (京都市工業試験場)	1990年8月17日
Fine Particle in ULSI Grade Ultra-Clean Chemicals and Thier Adhesion on Silicon Water Surfaces	1) 板野 充司 1) 川辺 一郎 1) Frederick W. Kern Jr. 1) 宮下 雅之 1) Reed W. Rosenberg 1) 大見 忠弘 福嶋 良助 秋山 重之	The 21st Annual Meeting of the Fine Particle Society (San Diego, USA)	1990年8月23日
炭素・硫黄並びにガス分析装置における自動化へのアプローチ	谷本 正博	金属分析セミナー (堀場製作所)	1990年8月31日
Measurement of Vehicle Emissions with Fouier Transform Infrared (FTIR) Method	河原林茂行 山岸 豊 4) 加地 浩成 4) 小林 伸治	COMODIA'90 (京都パークホテル)	1990年9月3日
ロバスト ILQ 設計法と FTIR の制御設計への応用	5) 藤井 隆雄 境 行男	計測自動制御学会実システムにおける制御理論の事例研究専門委員会第11研究会 (住友ビル)	1990年9月10日
レーザ散乱式粒度分布測定装置 LA-700	伊串 達夫	'90粉体工業展ワークショップ (晴海東京国際貿易センター)	1990年9月14日
エネルギー分散型 X線マイクロアナライザによる相分析手法	大堀 謙一 細川 好則 6) 北村 雅夫 3) 土山 明 7) 柴田 秀明	第6回分析電子顕微鏡討論会 (東京大学生産技術研究所)	1990年9月20日
PH ₃ プラズマ処理を行った GaAs 表面の DLTS 及び ICTS 解析	3) 山田 隆史 3) 杉野 隆 松田耕一郎 3) 白藤 純嗣	1990年秋期応用物理学会 (岩手大学・岩手医科大学)	1990年9月26日
Exhaust Gas Regulations for Vehicles Being Used in Japan	小島建之助	タイ国環境庁主催『公害と健康』セミナー (バンコク, タイ)	1990年9月26日
Explanation and Applications for Exhaust Gas Analyzer	小島建之助	タイ国環境庁主催『公害と健康』セミナー (バンコク, タイ)	1990年9月26日
イオン選択性電極について	植松 宏彰	関東甲信越地区臨床衛生検査学会 (長野県農協ビル)	1990年9月29日
分離型 ISFET デバイスを組み込んだシート型イオン電極の試み(2) -pH 応答物質の検討-	中島 和男 中西 剛 小島 淳二 富田 勝彦	日本化学会第60回秋季年会 (広島大学)	1990年10月4日

標 題	氏 名	発 表 機 関 (場 所)	時 期
赤外顕微鏡とその応用分析	中田 靖 右近寿一郎 佐竹 司 西村 克美 山口 哲司 池田 昌彦	日本分析化学会第39回年会 (名古屋工業大学)	1990年10月16日
金属蒸着薄膜を使用する高感度赤外吸収の HPLC への応用	池田 昌彦 内原 博 福田 敦子 8) 難波隆二郎 1) 大澤 雅俊	日本分析化学会第39回年会 (名古屋工業大学)	1990年10月16日
レーザ散乱式粒度分布測定装置 LA-700の開発	東川 喜昭 伊串 達夫 湯原 義公	日本分析化学会第39回年会付設ワークショップ (名古屋工業大学)	1990年10月16日
CAPA-700測定概要と操作法	東川 喜昭	粉体工学会サブミクロン粒度測定 G 会 第 4 回遠心沈降光透過法小 G 会 (堀場製作所)	1990年10月31日

▶ 文書発表

1990年5月～1990年10月

標 題	氏 名	発 表 書 誌 名	
最新センサ技術 イオンセンサ	武市 伸二	エレクトロニクス	35, 6, 105-110, 1990
堀場イオン濃度測定装置	植松 宏彰 武市 伸二	環境と測定技術	17, 6, 67-73, 1990
膜型イオン電極とその応用	青海 隆	日本金属学会会報	28, 8, 643-648, 1990
ファインセラミックス分析の最近の動向	辻 勝也	金属	9月臨時増, 110-115, 1990
ツイスト・ペア Ethernet でソフトウェア開発部署を統合化した堀場製作所	下野 善弘	コンピュータネットワーク & LAN	8, 9, 58-64, 1990
Evidence for Phosphorus Passivation of Plasma-Induced Damage at GaAs Surface Probed by EL2 Traps	3) T. Sugino 3) T. Yamada K. Matsuda 3) J. Shirafuji	Jpn. J. Appl. Phys.	29, 9, L1575-L1577, 1990
環境計測/微量ガス分析装置	三笠 元	トリガー	10月別冊, 142-143, 1990
高速排ガス測定装置	青木 潤次	センサ技術	10, 11, 71-76, 1990
モード運転用ロボット	野口 進治 河原林茂行 中村 成男	自動車技術	43, 11, 58-64, 1990
電気化学協会法人会員紹介 堀場製作所	青海 隆	電気化学協会関西支部 創立50周年記念誌	165, 1990
Pressure Effects on Deep Levels in Semiconductors	9) M. Kusaka K. Matsuda 10) T. Matsumoto	Defect Control in Semiconductors vol. II (Elsevier Science Pub.)	1037-1041, 1990

注 1) 東北大学 2) Univ. Calif. Irv. 3) 大阪大学 4) 財団法人日本自動車研究所 5) 九州工業大学 6) 京都大学 7) 株式会社マックスブレイン
8) 資生堂研究所 9) 岡山大学 10) 山梨大学

Readout No.1 特集●地球環境をはかる

- 巻頭言 HORIBA の願い 堀場雅夫
- 特別寄稿 The Responsibility of Scientists and Engineers
to the Stewardship of the Earth and Its Environment Gray S. Samuelsen
- 総説 地球環境問題とわが社の技術開発戦略 大浦政弘

- 特集論文 水質計測器の現状と今後の技術課題 秋山重之
平面型電極を用いたコンパクトイオンメータとその応用 富田勝彦・大川浩美・小島淳二
定点測定用 CO₂ 濃度観測システム 今木隆雄
デュアルクロスモジュレーション方式を用いた
ガス分析計と大気汚染監視用測定器への応用 嘉田教夫
- 一般論文 赤外線ガス分析計と赤外線多層膜干渉フィルタ 石田正彦
顕微専用フーリエ変換赤外線分光光度計 (FT-530) 池田昌彦・右近寿一郎・中田 靖
エネルギー分散形 X 線マイクロアナライザ (EMAX-2700 シリーズ) 坂東 篤
- 研究施設紹介 自動車計測試験用ラボ 中村成男
- 一口メモ EMAX の定量精度を確保する 村瀬 潤
- 特許メモ pH 標準液自動判別装置付 pH 測定装置 他 2 件
- 社外技術発表リスト (1989年 4 月～1990年 4 月)

- 創刊のご挨拶 ユーザーとのかけ橋を 石田耕三

※バックナンバーに関しては当社 Readout 事務局 (075) 313-8121 へお問い合わせ下さい。各論文の別刷りを用意しております。



Readout 編集委員会

委員長：石田 耕三

副委員長：青海 隆

事務局：伊藤 省二

●お問い合わせ先

株式会社 堀場製作所 知的所有権部

電話 (075)313-8121 Fax (075)321-5648

Readout HORIBA Technical Reports

No.2

1991年1月20日発行

編集・発行人 石田 耕三

発行所 株式会社 堀場製作所

〒601 京都市南区吉祥院宮の東町2番地

電話 (075)313-8121

印刷・製本 河北印刷株式会社

〒601 京都市南区唐橋門脇町28 電話 (075)691-5121

HORIBA