

ISSN 0915-9916

Readout

HORIBA Technical Reports

特集

半導体プロセス計測

August 1996 ■ No.13



HORIBA

○誌名について

誌名“Readout”（リードアウト）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

撮影：松井秀雄氏（二科会写真部関西支部所属）
木の実在をあやうくする水と光の交わり。
自然が演出する偶然の美しさ。

-
- 巻頭言 研究開発の効率化へ一言 石田 耕三 ————— 3
- 特別寄稿 21世紀半導体産業における計測の問題 高須新一郎 ————— 4
-
- 特集論文 ホリバの半導体プロセス計測関連製品と技術 辻 勝也 ————— 13
Photomask Inventory Management and Recertification
Robert W. MURPHY · Barrie H. SKINNER ————— 17
- レチクル/マスク異物検出装置と動作原理 西條 豊 ————— 25
-
- 製品紹介 シリコンウエハ平坦度測定装置 ————— 28
-
- 特集論文 半導体プロセスにおける薬液濃度管理 廣藤 裕一・大西 照人 ————— 31
- 製品紹介 半導体洗浄プロセス用薬液モニタ CSシリーズ ————— 36
フッ酸濃度モニタ CM-200シリーズ ————— 38
-
- 特集論文 The Importance of Particle Size to the Performance of Abrasive
Particles in the CMP Process Michael C. POHL · Duncan A. GRIFFITHS ————— 41
-
- 製品紹介 レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-910W ————— 48
-
- 特集論文 ダイレクト・リキッド・インジェクション 石川 亨一 ————— 51
-
- 特別寄稿 Trends in Semiconductor Wafer Fabrication Environmental and
Process Control in the Integrated Semiconductor Factory
Court SKINNER ————— 58
-
- 一般論文 高性能汎用FT-IR FT-700シリーズ 西村 克美 ————— 69
微小領域のpH分布測定のための二次元pH測定技術
中尾 基・野村 聡・中西 剛・高松 修司・富田 勝彦 ————— 75
-
- ◇知的所有権メモ ————— 82
- ◇社外技術発表リスト ————— 83
-

<input type="checkbox"/> Foreword	Perspective about Increasing R&D Efficiency Kozo ISHIDA _____ 3
<input type="checkbox"/> Guest Forum	Problems in Measurement in the Semiconductor Industry in the 21st Century Shinichro TAKASU _____ 4

●Feature Articles	HORIBA Semiconductor Process Measurement Products and Technologies Katsuya TSUJI _____ 13
	Photomask Inventory Management and Recertification Robert W. MURPHY, Barrie H. SKINNER _____ 17
	Reticle/Mask Particle Detection System and it's Measuring Principle Yutaka SAIJYO _____ 25

●Product News	Silicon Wafer Flatness Tester _____ 28

●Feature Articles	Control of Chemical Solution Concentrations in Semiconductor Processes Yuichi HIROFUJI, Teruhito ONISHI _____ 31

●Product News	Chemical Concentration Monitor CS Series _____ 36
	Hydrofluoric Monitor CM-200 Series _____ 38

●Feature Articles	The Importance of Particle Size to the Performance of Abrasive Particles in the CMP Process Michael C. POHL, Duncan A. GRIFFITHS _____ 41

●Product News	Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-910W _____ 48

●Feature Articles	Direct Liquid Injection Kouichi ISHIKAWA _____ 51

<input type="checkbox"/> Guest Forum	Trends in Semiconductor Wafer Fabrication Environmental and Process Control in the Integrated Semiconductor Factory Court SKINNER _____ 58

●Selected Topics	High-performance, General-purpose FT-IR FT-700 Series Katsumi NISHIMURA _____ 69
	2-dimensional pH Measurement Technology for Measuring pH Distribution on Minute Areas Motoi NAKAO, Satoshi NOMURA, Tsuyoshi NAKANISHI, Shuji TAKAMATSU, Katsuhiko TOMITA _____ 75

◇Patents	_____ 82
◇Technical Reports List	_____ 83

企業における研究開発は、事業全体の投資からみたとき、その効率は必ずしも高いわけではなく、とりわけバブル崩壊後の今日、研究開発への投資のあり方について新たな模索の時期ではないかと考えられる。そこには21世紀へ向けた企業の生き残りをかけて、高度な情報化、マーケティングや販売強化、海外拠点整備を含む生産効率向上への投資など多くの優先課題があり、トータルな効率の追求という経営判断があるからだ。

もちろん、メーカーにとって新技術、新製品の開発が企業の死命を制する最重要課題であり投資の中核であることには変りないが、企業活動の中でこの分野は生産性という面で最も改革が遅れており、研究開発システムの近代化においても遅れている。研究開発の効率化をどのように図って行くかについて明確な方向性を持っていないと、単なるリストラの対象となり、中長期的には大きなダメージを受けてしまう。私どもホリバにとっても状況は同じで、ビジネスに有効に結び付く研究開発課題へ重点的に投資し、いかに効率化を図っていかかが大切であると考えている。

当社は技術、工場志向から市場志向への変革を全社目標にし、研究開発の効率化に取り組んでいるが、「言うは易く行うは難し」で成果が上がっているとは言い難い。商品の市場規模が小さい割には応用分野の裾野が広いため、開発力の分散が否めない。それらを克服して、開発の効率化を達成するためには、取り組むべき二つの課題がある。一つは、ユーザーニーズに迅速に応えられるシーズが準備できているかであり、もう一つは、つぎ込む開発投資に見合う事業計画、中でも製品・販売戦略がクリアーにできているかである。

ホリバでは、GDTプロジェクト(グローバル技術開発プロジェクト)を設け、常に世界の新しい技術・製品シーズをタイムリーに適切なコストで得られる体制づくりを進めている。一方、場合によっては競っているメーカーとも積極的に交流し、それぞれの得意の製品や販売チャンネルをお互いに活かすことも重要である。また、得意な各分野の新しい技術リソースの緩やかなグループ化によって、国際的な開発プロジェクトを推進し、各国の市場に適した応用製品を効率的に開発し、世界市場へ素早く展開して行きたいと考えている。

最近では、医用分野の自動血球カウンターの販売や共同開発などで、長年にわたり協力関係にあったフランスのABX社を買収することで世界市場への垂直的な事業展開を図っている。また、自動車排ガス分析装置を日・米・欧のホリバグループでそれぞれの得意分野を生かした国際協力のもとで開発し、世界同時販売を立ち上げたり、粒度分布測定装置をマーケティング力の最も強い米国子会社とその関連グループとで共同開発するなど、多くの国際プロジェクトを同時に進行させている。

今、基礎技術の研究開発や製品開発の現場にいる技術者達には、従来の既成概念の延長ではなく、まず、ユーザーや市場の要求を原点に、それを満たすために最短で効率の良い方法を広く考えて行動することが求められている。



専務取締役

石田 耕三

工学博士

Kozo ISHIDA, Dr.Eng.
Senior Managing Director

21世紀半導体産業における 計測の問題

Problems in Measurement in the Semiconductor Industry in the 21st Century

1. はじめに

現在、読者の中で電子デバイスとは無縁と言い切れる人は皆無となった。テレビ、各種通信装置、パソコン、ワープロは言うに及ばず、各種交通手段、各種生活機器から娯楽機器に至るまで広く電子デバイスが使用されている。この普及は、DRAM^{*1}、LOGIC^{*2}、DSP^{*3}など各種の電子デバイスの単位機能のコストが年々低下した結果である。しかも電子デバイスは、フォークランド紛争や湾岸戦争に示されたように、防衛機器の中心的機能に関係しかつ輸出入と深く関連する結果、国家が深く関心を持っているにも関わらず最もグローバル化しているにも関わらず、誕生以来わずか半世紀に過ぎない若い産業である。

この様に高機能化しつつ価格低減を達成するためには、もちろん設計における多大の努力の他、ウエハ径の増大とプロセスの進歩による歩留まり向上がある。この延長線上に、最近300mmウエハの製造ライン投入計画が話題に上っている。この状況をうけて、SEMIジャパンでは、シリコン製造業者全世界の集まりからの提案をうけて、300mmシリコンウエハに関するアンケート調査を行った¹⁾。結果をまとめると次の通りである。

- 1) 300mmシリコンウエハのデバイス製造への投入は1998-1999年に始まり、2002年に立ち上がり始まる。
- 2) テスト製造並びに量産開始時の線幅は0.25 μm が中心で、量産時は0.2~0.18 μm との答えもデバイス製造側にかなり見られる。露光は光露光方式が主である。
- 3) 製造にあたっては枚葉方式クラスタツール方式が主力となろう。
- 4) シリコンウエハの性質中重要と考える特性に対しては、ウエハ製造側とデバイス製造側ではやや異なった特性をあげている。製造管理に必要な計測についての指摘がウエハメーカー側に根強くある。
- 5) デバイス製造側のウエハに関する第一の要求事項は品質の安定性である。
- 6) 国際的な共同研究開発やフリーアクセス可能なデータベースの要望が大である。
- 7) その他

これらを基に今後の計測に関する問題を考える事にする。

2. デバイス、ウエハ製造における計測に対する要望

プロセスにおける計測は価値を生まないばかりか、コスト上昇の元凶と言い切るデバイス製造メーカーの技術者がいる。また、プロセスにおける計測はプロセス並びに出荷品の信頼性確保以外の何物でもないと言う技術者がいる。これら両方の立場をよく理解する事が良い計測器を作る第一歩であると筆者は確信している。

両者には次のような考え方が根底にある。

*1 DRAM:Dynamic Random Access Memory
随時書き込み読み出しメモリ

*2 LOGIC:Logic Device
論理素子

*3 DSP:Digital Signal Processor
デジタル信号処理装置



SEMIスタンダード 顧問・
理学博士（東京大学）

高須新一郎

Shinichiro TAKASU, Ph.Dr.

<略歴>

- 1928年 福島県生まれ
- 1951年 東京大学理学部鉱物卒業，
同大学院入学
- 1952年 東京大学鉱物学教室助手
- 1955年 東京芝浦電気(株)入社，
マツダ研究所勤務
- 1958年 理学博士（東京大学）
- 1976年 超LSI研究組合共同研究所
出向
- 1980年 (株)東芝 総合研究所 技監
- 1984年 東芝セラミックス(株)
技監
- 1993年 SEMIスタンダード 顧問

1970-1988年

東京大学大学院非常勤
講師

<専門分野>

材料研究開発とキャラクタリゼイ
ション，ならびにプロセス適用と
トラブルシューティング。現在，
半導体産業分野のスタンダードな
らびに関連動向の調査

<著書>

結晶育成基礎技術（東京大学出版
会），その他

<趣味>

科学映画，ビデオ制作

- 1) デバイスメーカは利益をださねばならない。利益は投資に対するアウトプットで決まる。
- 2) 不良に気付くのが製品のコンセプト段階では，直しに殆どコストがかからない。設計段階だと設計図面の書き直しが入る。試作段階だと再設計，再試作が必要。製造段階だと材料，時には工場の見直しまで入る。出荷後に不良品がでると，対策に膨大なコストがかかる。可能な限り不良が出荷されない様に，また次工程に不良を持ち込まないのが計測の役目である。ある意味で保険的役割である。
- 3) 現状，多くの計測はオフラインである。従って信頼性を確保しようと計測をラインに導入すると，スループットが低下する方向になる。とくに破壊計測では，それまでの材料や付加価値作業を破棄する事になり，かつ，計測の間は次工程に検査対象ロットは進めず，仕掛かり在庫が増加し保管コストが増大する（クリーンルーム内に保管が必要！）。
- 4) 大口径ウエハの投入では，ウエハ径が増大し計測面積がふえる（300mmウエハは14枚で1m²）だけでなく，チップはより微細化し複雑になってくるため工場投資が膨大になる。これに加え，計測のための投資が増え，かつスループットが落ちるのではかなわない。

このようなデバイスメーカの言い分はウエハメーカにも共通で，以上の言い分を計測装置への要求に見直すと，次のようになる。

- 1) ラインのスループットを低下させないインライン “in situ” 計測方法，機器を。
- 2) 非破壊，非接触計測を。
- 3) 大口径ウエハを，高精細，高速に全面を計測しマッピング可能な計測装置を。

このような考え方は，特に1980年代後半からCoO(Cost of Ownership)がSEMATECH^{*4}で提唱導入され，製造装置の評価規格としてSEMI規格に取り入れられて以来²⁾，アメリカで強く意識され始めた。

次に計測のコストを300mm化の流れの中でCoO的見地に立って考察する。

3. 工程流れと計測

3.1 計測時間の目安

デバイス，ウエハ製造における計測の役割は，前述のように，次工程に不良品を流さない事と，出荷品の保証である。特にデバイス製造のように，極めて多くの単位工程の集積として成り立っている生産では次工程に不良を流さない事が重要である。この目的を達成する為に計測がなされていると言っても過言ではない。

破壊検査試験が必要な場合には，製造用ウエハの破棄を防ぐために，いわゆるテストウエハの多量使用，場合によっては製品用の3倍以上のウエハが投入されている事が，SEMIのアンケート調査で示されている。300mmウエハ化に際してはこの

^{*4} SEMATECH
1986年に設立された米国の官民共同の半導体の研究開発会社

*5 ミニエンバイロメント(Mini-Environment) 周囲の環境と隔絶した容器。薬品やバイオ工業でも注目されており、ISO規格化がされようとしている

テストウエハの多量使用によるコストの圧迫は無視できない。上述の用にアンケート調査で製造システムとして、枚葉クラスタツール(図4)やミニエンバイロメント*5製造システムの多用も示されている。従ってここでは、200~300mmの大口徑ウエハ使用時の工程間計測について考えて見よう。

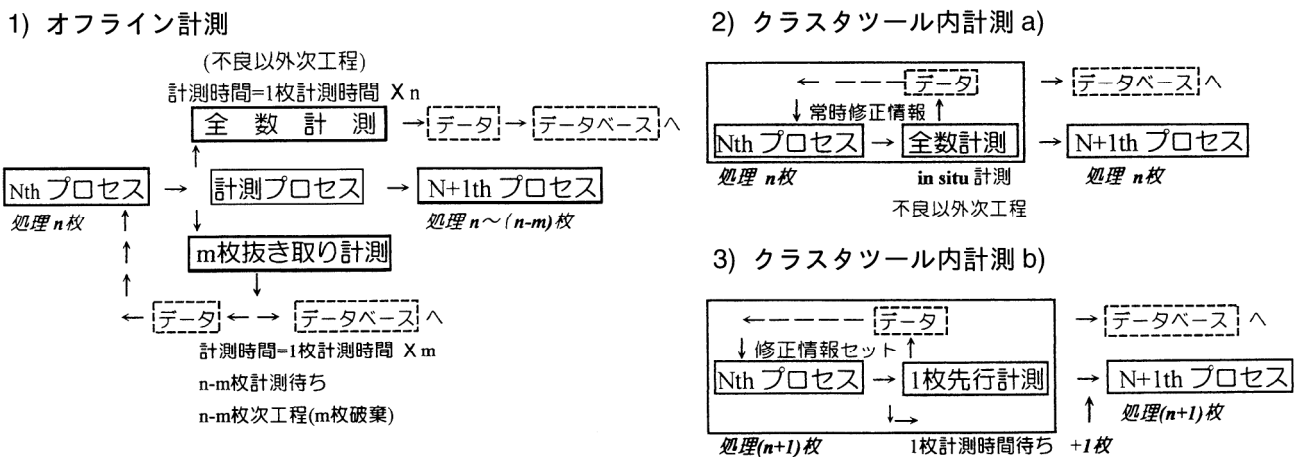


図1 単位プロセス工程と計測の関係
 Relationship between unit process stage and measurement

図1は第n次と第n+1次単位工程間にテストが挿入されたとき、計測がオフライン計測における全数検査と抜き取り検査の場合と、クラスタツール内に計測が挿入された場合の全数計測と先行テストウエハ計測の比較を示す。オフライン計測では、工程信頼性確保の意味で試験間はストッカーに停留させると仮定した。全数検査の場合には非接触、非破壊が原則であり、コストは計測速度が大きな要因をなし、その速度はプロセス速度以下である事が要求される。単位工程のスループットが月20,000枚のラインに組み込まれた計測のスループットは、最低で2.2分/枚が要求される。実際には休止時間、保守点検が必要であり目安は1分/枚となる。

抜き取り試験でも計測待ちは当然必要であり、抜き取り率は計測の信頼性と密接に関与する事に注意しなければならない。信頼性を上げるために抜き取り率をどの位に取るかは、破壊計測か非破壊計測か、並びにテストウエハ価格とともに計測コストに大きな影響をもたらす。この場合長時間を要する計測がプロセスに導入不可能かどうかは次項で考察する。

3.2 長時間を要するオフライン計測の場合

現在ウエハ表面の重金属汚染計測管理では、気相分解法(Vapor Phase Decomposition Method: VPD)または全反射蛍光X線法が用いられている。

前者は超クリーン化された容器の中で、HFあるいはHF+HNO₃を蒸留しながらウエハ表面の酸化膜あるいはシリコンを溶解し、溶解液を原子吸光分析装置で分析

する方法で、 $10^8 \sim 10^{10}$ atoms/cm²程度の高感度表面分析法である。本法の欠点は、気相分解に8~10時間を要する点であるが、この欠点は同時に多数のウエハを夜間に分解し、日中に機器分析する事で切り抜けている。一方、VPD法が破壊法であることの欠点は、テストウエハの挿入使用で切り抜けられる。しかしながら、大口径ウエハは価格が高いため、テストウエハの使用が問題となるが、これはウエハを再使用する事で切り抜けられると考えられる。

ロット編成は、300mmウエハの場合、ウエハキャリヤ規格から13枚(12+1テストウエハ)か25枚(24+1テストウエハ)と考えられるから、20,000枚のラインでは1日の処理ロットはテストウエハを別に考え、30日稼働と考えると1日の必要分解量はそれぞれ56枚ないし28枚となる。これだけを夜間に分解するとし、原子吸光分析装置の処理速度は日中実働6時間とすれば6~12分/枚の計測速度で十分である。

しかしながら、この方法の問題点は先に述べたようにロットの最低10時間以上の停滞が免れない点と、ウエハ内分布を測定できない点である。これらの欠点を救うためには全反射蛍光X線装置が考えられるが、微量汚染の計測には長時間、とくに分布計測には長時間を要する。このため、X線源強度を上げてS/Nの向上をはかり、かつ自動試料交換装置を付ける必要がある。

3.3 計測の工程中への組み込みと問題点

大口径化で必須と考えられるクラスタツール・システムにおける計測について考えてみる。図2は、大口径ウエハを使用した図1(2),(3)の場合に対応できるものを考えている。inポート(ローディング)にセットされたウエハは処理クラスタで付加処理後、冷却クラスタで室温まで冷却され計測クラスタに導かれ、計測されoutポート(アンロード)内のカセットに挿入される。クラスタツール内は常時適切な雰囲気制御される。処理1と2が同じ場合は並行処理となるが、1,2を異なった処理として組み合わせる事も可能である。

クラスタツール使用の毎葉システムでのスループット向上にはクラスタツールへ計測装置の組み込みが必要である。この場合、図1のように全数計測かサンプリング計測が考えられる。全数計測ではテストウエハは不要だが、並行処理を行う場合にはかなりの高速計測が必要であることが了解されよう。もし高速化できない場合は、計測クラスタを増やすか、処理、冷却クラスタの削減を行わねばならない。サンプリング計測の場合は、スループット向上、言い換えれば計測コスト低減のために、各单位工程毎にテストウエハを各ロットに追加する必要があることが図1、図2から了解されよう。全数計測では計測速度がプロセス処理速度と同じまたはそれ以下で、サンプリング計測はできる限り高速計測が必要なことも了解されよう。

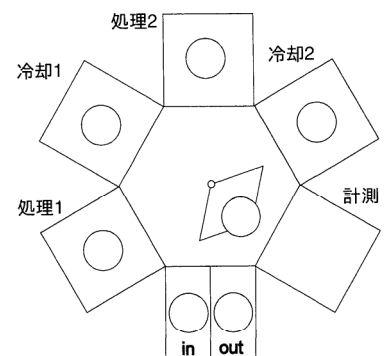


図2 クラスタツール内における
オフライン計測
Off-line measurement in cluster
tools

両者ともin situ計測を処理あるいは冷却クラスタに組み込む時は計測速度向上に有利ではあるが、これには種々の制約とともに、処理工程時間全てを利用できない制約がある。

一例として製膜工程でのクラスタツール使用の場合における膜厚計測を考える。計測は全数計測でテストウエハの計測はないとする。製膜工程の一例として、エピタキシャル成長時の温度と反応ガスの変化を図3に示す。膜厚計測での問題は、面内計測点数、計測膜厚範囲、要求精度である。また、計測をどの時点で行うかも問題となる。成長中にモニタし、設定膜厚になったら成長を停止し冷却するが、冷却中に計測するのか、冷却後計測室に引入れ計測するのかなども考慮しなければならない問題である。膜成長終了時点での計測は望ましい方法ではあるが、高温下(1000~1150℃)で反応ガス(SiH₄, SiH₂Cl₂, SiHCl₃など)中での多数点計測が必要となる。冷却中では反応ガスはないが、刻々変化する温度を考慮する必要と、冷却を反応室でやるか、冷却室でするのが問題となる。計測室に引き入れての計測では、いずれの問題もないが、300mmウエハの場合は装置の大型化や計測距離が問題になる。計測時間は、成長中に最も高速性が要求されるが、後二者では数分以内で大きな問題はないと考えられる。酸化膜形成や膜堆積の場合はガス種、温度の点と膜厚範囲の問題を除けばそれほど差はないであろう。

エッチング終点の検知は膜厚の検出もあるが、パターンエッチングの場合を考えると、反応終了点を反応ガスの組成変化で計測するのが望ましいようである。この場合、計測ポイントや検出感度により反応終点の検出に遅速がでる恐れがあり、とくに、プラズマを使用する場合には注意が必要である。

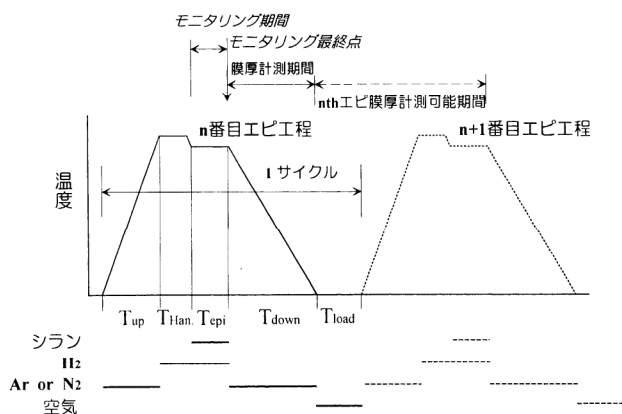


図3 エピタキシャル成長時の計測可能位置
Possible measurement locations in epitaxial growth

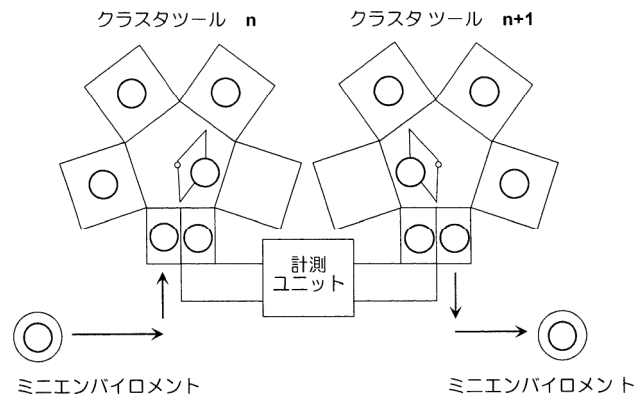


図4 クラスタツールの計測装置による連結
Interfacing with cluster tool measuring equipment

3.4 ミニエンパイロメントシステムに対する影響

ミニエンパイロメント(ME)の使用は最近日本以外ではかなり進展し、先のSEMIの調査にも現れている様に、日本のメーカーでも追々採用されるであろう。導

入を妨げている理由の一つにMEの価格が上げられている。現在のデバイス製造現場では、オフライン計測が主力で、計測待ちがかなりある。この停滞中に使うMEが多数に上り、かつ停滞時のためにストックを多数用意する必要がある。とくに、300mmでは、一枚当たりの仕掛かり価格が高価で、仕掛かりコストが膨大になるであろう。

クラスツール内で計測でき、かつ両クラスツールのスループットが等しければ、計測停滞によるMEの増加はない。さらに図4に示す様に、二つのクラスツールを処理速度の等しい計測装置で連結できれば、計測クラスタを製造装置側に付ける必要がなくなる。この場合は受け渡しの規格の統一が重要である。

4. 計測コストの推定

単位計測コストは、単位当たりの計測装置価格、用力費、消耗品コストの積算のみではない。原価消却やクリーンルーム内設置面積に対応するコスト、人件費など全てを積算しなければならない。この考え方の基本はSEMIスタンダード所載のCoOに基づき、EXCEL^{*6}やLotus1-2-3^{*7}など適当な表計算ソフトを用いれば、用力や消耗品コスト変化、計測速度変化等の条件変更の影響を容易に計算できる。

^{*6} EXCEL
米国Microsoft社の登録商標

^{*7} Lotus 1-2-3
米国Lotus Development社の登録商標

図5はCoOのスタンダードの考え方に従って先に示したVPDのコストの計算結果で、同時分解試料数によるコストの低減と、サンプリング数依存性(300mmのテストウエハ価格を60,000円に仮定)を示す。図6はオフラインでの抜き取り破壊計測コストの計算例である。計測中のロット停滞コストは、停滞位置と時間により変化するために含んでいない。両図から、計測コストが使用する計測装置の価格よりも、計測速度や使用様態に大きく依存する事がわかる。

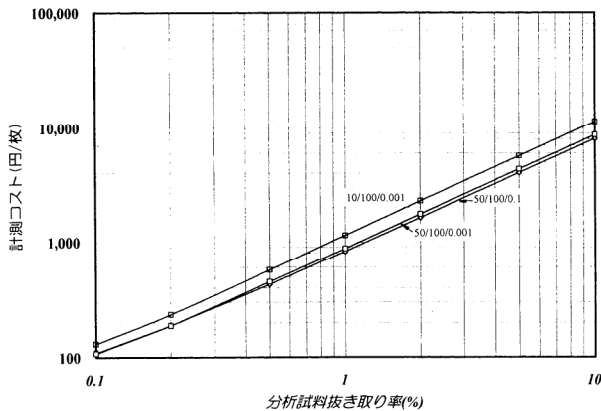


図5 VPD法による分析コストの推定
Estimating analysis costs by the VPD method

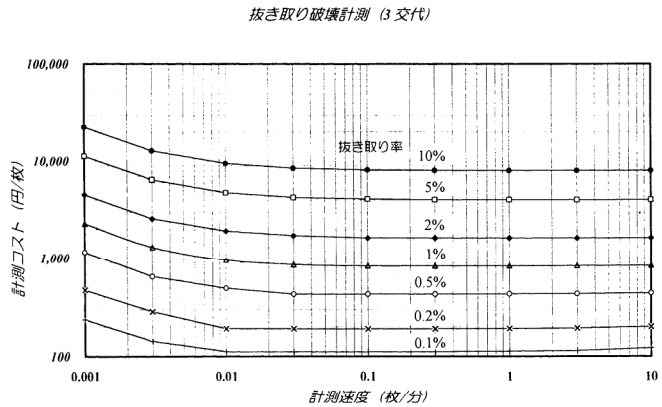


図6 オフライン抜き取り破壊検査計測3交代勤務の計測コスト計算例：
Off-line random sampling damage inspection and measurement
example of cost calculation of measurement in a 3-shift workday:
図中記入の数字は同時分解処理数(枚)/薬品コスト(円/枚)/計測速度(枚/分)
Figures in diagram indicate number of simultaneously separable processes
(wafers)/cost of chemicals (yen/wafer) / measurement speed (wafer/minute)

5. 結びにかえて

後、5年となった21世紀における半導体製造装置は、従来とはかなり異なった様態を示すであろう。先に述べたように、ウエハの300mm化とクラスツールやミニエンバイロメントの使用であり、計測装置は全体コスト低減に大きな役割を果たす。また図7のように、工場、会社、その他の組織のデータベースとネットワークで連結されることは容易に想像され、計測装置にSEMI規格のネットワークとの連結が要求される事は必然と考えねばならない。さらに、製造装置を連結する計測装置のコンセプトもあり得る事に注意する必要がある。これらには規格の共通化が必要になり⁴⁾、十分な調査と装置メーカーとデバイスメーカー間の相互の綿密な話し合いが大切となる。

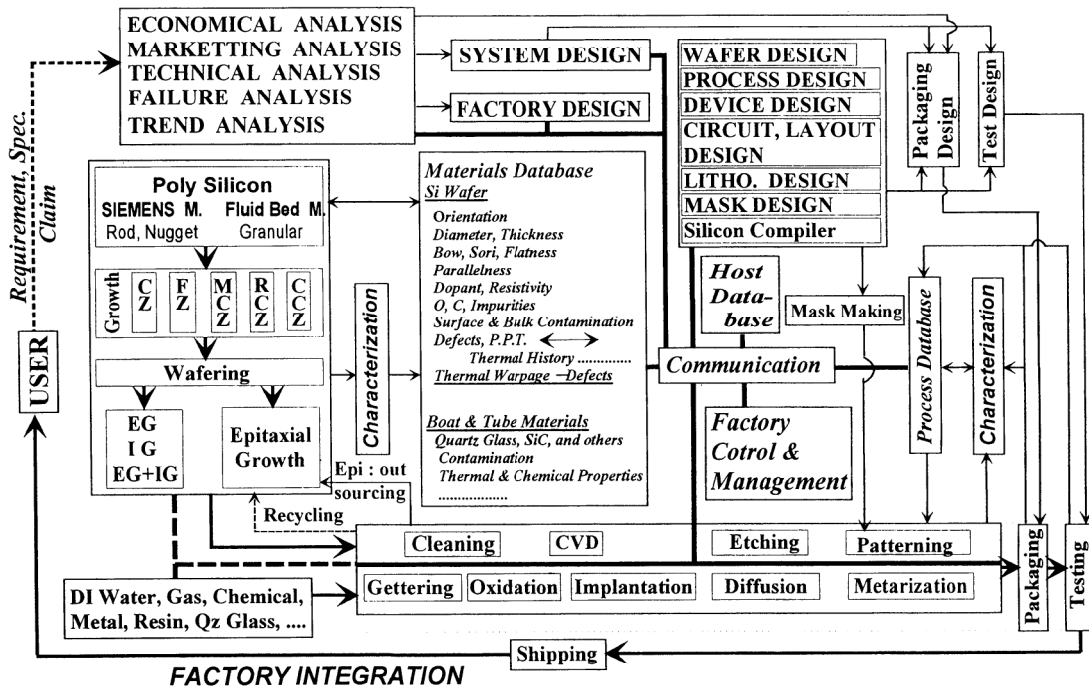


図7 LSI製造における各種情報の流れと通信連結
Flow of information in LSI production and coupling of information

<参考文献>

- 1) SEMI NEWS, Vol. 13 No2. P7-11 (1996)
- 2) SEMI STANDARD, Cost of Ownership for Semiconductor Manufacturing Equipment Metrics; E35-95, Guide For Cost of Equipment Ownership Comparison Metric; E35.1-95.
- 3) SEMI STANDARD, Minienvironment関連 ; E19-91, E19.1-91, E19.2-91, E19.3-91, E19.4-94, E44-95, E45-95, E46-95, E47-95, E48-95, Clustertool関連 ; E20-91, E21-91, E21.1-92, E22-91, E22.1-91, E23-91, E24-92, E25-92, E26-92, E26.1-92.
- 4) SEMI STANDARD, Communication関連 ; E4-91, E5-96, E31-91, E30-95, E32.1-94, E36-95, E37-95, E37.1-96, E37.2-95, E38-96, E38.1-95, E39.95, E39.1-95, E40-96, E41-95, E42-96, E42.1-96, E50-95, E53-96, E54-96.

Problems in Measurement in the Semiconductor Industry in the 21st Century

This paper summarizes the conditions placed on measurement technology and equipment required in the 21st century based on the results of a questionnaire survey conducted by SEMI Japan (Semiconductor Equipment and Materials International Japan). The purposes of measurement in semiconductor processes are to prevent the flow of defective products to subsequent processes at each stage of production and to ensure the final delivered product. However, how to efficiently achieve these in a short time is most important. The key word for semiconductor production in the future is "site integration" that utilizes larger size wafers (300 mm), cluster tools, and mini environment systems. This paper studies development themes in measurement technology and equipment required here, in particular from the aspect of cost.



京都東山 東福寺 吉永 秀

ホリバの半導体プロセス計測関連製品と技術

HORIBA Semiconductor Process Measurement
Products and Technologies辻 勝也
Katsuya TSUJI

【要旨】

目覚ましい情報化社会進展の原動力となっている半導体業界では、より高付加価値で安価な製品提供のために、さまざまな技術開発・設備投資が行われている。特に、メモリデバイスを中心として、生産効率を高めるためのインライン計測・評価機器への要望は大きい。本稿では、堀場製作所と関連会社の半導体プロセスの計測・評価に関連する製品・技術を紹介し、さらに、今後の方向性について述べる。

Abstract

The semiconductor industry is becoming the driving force behind spectacular growth in today's high-information age. In this industry, various technologies are being developed and facilities investment is being carried out to supply higher added-value products at lower prices. In particular, great expectations are being held out for in-line measurement and evaluation equipment for heightening production efficiency mainly in the field of memory devices. This paper introduces products and technologies relating to the measurement and evaluation of semiconductor processes at HORIBA and affiliated companies, and deals with future trends.

1. はじめに

近年、半導体産業は世界の基幹産業として、日、米、そしてアジアの半導体デバイスメーカーを中心に、メモリ関連生産設備への積極的な投資がなされている。一方、最近パソコン市場にも成長の鈍化が見られ、デバイスメーカーでは、より安く、高付加価値製品開発のための設備投資に重点が置かれている。とくに、256M/1Gの超高集積メモリを目指し、ウエハの大型化(12インチ)や歩留り向上のための技術開発が最重要課題で、それらのベースとなる計測機器へのニーズはますます増大している。

当社は、計測・分析機器専門メーカーとして早くからこの分野に取組み、各種製品を半導体市場に提供している。当社の製品を用途から大別すると、半導体デバイス・ウエハ特性の評価・解析を主目的とする機器と、半導体ウエハ生産プロセス状況を計測・監視する機器とに大別される。前者の評価用機器は、以前詳しく報告しており(Readout No.2,1991)、本号では、後者のウエハ生産プロセスの計測・監視用機器を中心に、当社の製品および関連技術の現状と今後を紹介する。

2. 主要製品と基幹技術

当社は、永年にわたり培ってきた液体・気体・固体の分析技術をベースに、各種の半導体プロセス用計測機器を製品化している。表1に半導体生産プロセスごとに、製品名と技術シーズをまとめた。

	ウエハリング	リソグラフィ	成膜・ドライエッチング	洗浄（薬液・純水）	評価・分析
製品名	●シリコンウエハ平坦度測定装置 ^{*1}	●レティクル異物検査装置	●インライン・ガゼータ IRシリーズ ●微量ガス分析装置 GAシリーズ ●粒度分布測定装置 LAシリーズ（CMP）	●薬液濃度モニタ CSシリーズ ●フッ酸濃度モニタ CMシリーズ ●薬液中パーティクルカウンタ PLCA-300/700シリーズ ●純水置用リカモニタ SLIAシリーズ	●半導体中不純物測定装置 DAシリーズ ●ベリウム循環式ウエハライオスカット DA-150 ●蛍光寿命測定装置 NAESシリーズ ●フーリエ変換分光光度計 FT-700シリーズ
			●X線マイクロアナライザ（異物分析システム） EMAXシリーズ ●マスフローコントローラ ^{*2} ●ダイレクト・リキッド・インジェクション・システム ^{*2}		●X線分析顕微鏡 XGT-2000シリーズ
技術シーズ	○光計測技術（干渉，散乱，回折） ○画像処理技術 ○精密マイクロエクス設計・製造 ○結晶成長	○光計測技術（干渉，散乱，回折） ○画像処理技術 ○精密マイクロエクス設計・製造	○赤外線分光分析（NDIR） ○赤外線検出器，フィルタ ○光計測技術（散乱，回折，計数）	○近赤外分光技術 ○電気化学測定技術 ○光計測技術（散乱，計数，吸収）	○ICTS/DLTS ○低温技術 ○可視・紫外線分光 ○窒素/酸素レーザ ○フーリエ変換分光
			○X線検出器 ○画像処理技術 ○流量計測・制御		○X線集光技術

^{*1}(株)エス・ジーインスツルメンツ

^{*2}(株)エステック

表1 ホリバの半導体関連製品と技術シーズ

HORIBA semiconductor process measurement products and seed technologies

2.1 インライン薬液濃度モニタ

シリコンウエハの洗浄技術は、メガビット時代に入った現在でも、1960年代にRCA社によって開発されたアンモニア/過酸化水素/水混合液(SC-1)、塩酸/過酸化水素/水混合液(SC-2)、および、これらをベースとした各種の薬液が主に使われている。しかし、近年のデバイス自体の高性能化と激しい価格競争に打ち勝つため、ここで使われる薬液は、リサイクルを含めた非常に厳密な濃度管理、とくに、リアルタイムな濃度管理が求められている。

当社では、超純水や河川用水質分析計としてプロセスでの実績と信頼性の高い技術をベースに各種のインライン薬液濃度モニタを製品化している。

(1) フッ化水素酸モニタ「CM-200シリーズ」

本モニタは、フッ化水素酸溶液の濃度を、解離イオンに基づく電気伝導率の変化として電磁誘導式センサによって測定する。センサには、試料液中に直接浸漬するタイプ（ディップタイプ）と、薬液配管に直接取り付けられるタイプ（フロースルータイプ）とが用意されている。前者は主に薬液濃度の簡易チェックに、一方、後者はウエットステーションの薬液循環ループに組み込んで使われる。

(2) 半導体プロセス用薬液モニタ「CSシリーズ」

本モニタは、SC-1、SC-2、SPMなどの薬液濃度を、近赤外線の吸収強度によって測定するインラインモニタである。空気参照分光方式と温度補償形多変量解析法を併用することにより、高温の薬液の連続測定が可能である。洗浄時間とともに変化する薬液濃度（洗浄能力）をリアルタイムに測定・調整することは、プロセスのランニングコストの削減、環境保護の面からますます重要になっている。今

後は、リン酸($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$)やバッファードフッ酸($\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}$;BHF)など、より多くの薬液モニタへ展開をはかっていく。

2.2 インライン・ガスモニタ

薄膜成長用反応炉等への供給ガスのコースポイントの直前での濃度を、インラインで計測・制御したいとの要望が増えている。

当社は、赤外線吸収法を測定原理としたインライン形のシラン(SiH_4)ガスとホスフィン(PH_3)ガスのモニタ「IR-100シリーズ」を(株)エステック、三菱商事(株)と共同開発した。本機は、プロセスパラメータの厳密なコントロールはもちろん、配管系の誤接続や環境監視など幅広い用途が考えられている。さらに、本機とマスフローコントローラとを併用することにより、ガスの濃度と流量を同時にリアルタイムに測定・制御ができ、期待される特性を有するデバイスの製造条件の安定化に寄与できるものとする。今後、MO-CVD等で用いられる有機金属化合物の濃度計測へも展開していきたい。

3. 検査・評価システム

半導体の生産現場では、製造プロセスで素材、治具、製品の検査・評価用機器が多く使われている。当社と関係会社は、独自あるいは協力して検査・評価システムを製造・販売している。

3.1 レチクル/マスク異物検査装置

ステッパーを使った露光プロセスでは、レチクル/マスク上の異物(パーティクル)が歩留まりを直接左右するため、それらの清浄度の計測・管理が不可欠である。

当社は、独自に開発した各種技術と(株)日立製作所で開発された要素技術を用い、レチクル/マスク異物検査装置を開発し、生産している。本装置は、レーザー光でレチクル/マスク上を走査し、異物によって散乱されたレーザー光を測定することによって、異物の位置、大きさ、数を特定する。とくに本機は、偏光面作動法の採用によって、微小な異物を選択的に検出することができる。

今後、デバイスの高集積化、微細配線パターン化が一層加速される傾向にある。特に、異物分析はプロセス評価上、最重要課題となってきた。当社はX線マイクロアナライザ関連計測装置を検出器から計測システムまで一貫して対応している。前記計測項目に元素分析等を加味した総合異物解析の為に各種技術シーズをラインアップしている。

3.2 シリコンウエハ平坦度測定装置

高集積化がますます進む中、シリコンウエハの平坦度の厳密な管理が必要となっている。

当社の関連会社エス・ジーインストルメンツ(株)では、フィゾー型干渉計を使ったシリコンウエハ平坦度測定装置を開発・製品化している。本機は、He/Neレーザーを光源とし、最大8インチのウエハの平面度を約1分/枚の速度で測定することができる。今後、12インチウエハ大口径化など次世代のプロセスに対応するためには、大面積の平坦度計測は基礎物性評価として重要なものとなる。ウエハ全面および微小領域ごとの平坦度を一度に計測可能な本検査装置への要望が増大すると考えている。

3.3 レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置「LA-910シリーズ」

次世代の平坦化技術の有力候補としてCMP (Chemical Mechanical Polishing) 技術が注目されている。CMPは、ウエハ上にスラリを供給し、パッドで化学的・機械的に精密研磨する手法で、スラリ中の研磨材の粒度が研磨特性に大きな影響を及ぼすと言われている。

当社では、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置「LA-910シリーズ」を製品化し、主にセラミックスや化学薬品分野で使われてきた。最近、本機がCMP用スラリの粒度分布測定に効果を発揮する点が明らかになり、関連分野での導入が進んでいる。

4. 今後の展開

以上、ウエハ生産プロセスの計測・監視用機器を中心に、当社の製品および関連技術の現状を紹介した。

ウエハ処理プロセスにおいてインライン計測機器を使ってリアルタイムに制御したいとの要望が高まっている。当社は、センサ技術を基礎とした計測・分析全般にわたる幅広いシーズと経験を活用し、高感度・高機能・高スループット・高信頼性を備えたプロセスの計測・制御用機器の開発を進めていきたい。また、本稿では紹介できなかったが、当社には結晶成長や物流情報管理システムなど、半導体プロセスに関連する多くの技術シーズがある。半導体分野の方々との交流を通じて、新たな製品・技術開発も積極的に進めたいと考えている。

さらに、マスフローコントローラ・メーカーとして世界的に実績のある(株)エステックなどの関係会社を含めたホリバグループ全体として、半導体分野へのグローバルな総合技術・ビジネス展開を目指して行きたいと考えている。



辻 勝也

Katsuya TSUJI

半導体推進部 部長
1978年入社
半導体事業展開全般の取り纏め

Photomask Inventory Management and Recertification

Robert W. Murphy*, Barrie H. Skinner**

1. Introduction

One of the most difficult steps in the photomask process is that of cleaning and pelliclizing a mask or reticle. When a pellicle is attached to a photomask, a micro-environment is created in the space between the pellicle membrane and mask substrata. This space by specification is free of defects at the time of manufacture^{1,2)}. During use, the pellicle membrane serves as a barrier to ambient particulates and contaminants from reaching the focal plane (chrome/glass surface) of the photomask³⁾. Although pellicles are very effective in protecting the photomask, latent defects from inside the pellicle cavity may form on the focal plane during use⁴⁾.

This paper describes the types and sources of defects that develop during the lifetime of a photomask in wafer fab. Inspection equipment and techniques for Photomask Recertification will also be discussed.

2. Photomask defects

A photomask defect is an unintended feature or material on a photomask or pellicle causing die failure on a silicon wafer⁵⁾. Photomask defects can be classified as either hard or soft. Hard defects are permanent or semi-permanent (repairable) defects on the chrome or glass surface created during mask manufacture or use (i.e.

* Apex Lithography Services Inc.

** Horiba Instruments Inc.

ホトマスクの在庫管理と再保証

1. はじめに

ホトマスク工程で最も難しい作業の一つは、マスク/レチクルの洗浄とペリクル膜の製作である。ペリクル膜は大気中のパーティクルやコンタミネーションからは保護するが、使用中にペリクル内部に潜在欠陥が生じることがある。本稿では、使用中に発生する欠陥の種類と原因、さらに、ホトマスクの再保証用の検査設備と検査方法についても述べる。

2. ホトマスクの欠陥

ホトマスクの欠陥はハードとソフトの二つに分類される。ハード欠陥は修復が困難で、クロームの斑点状の汚れ、ピンホール、ひっかき傷などがある。ソフト欠陥は、マスクの洗浄やペリクル膜作成時に除去可能な欠陥で、パーティクルと

chrome spot, pinhole, scratch, etc.). Soft defects are temporary and sometimes mobile defects which are created during mask manufacture or use which can be removed during mask cleaning and pellicle attachment. Soft defects can be further classified as either particles or contamination. Particles are soft defects with a wide focus range (i.e. dust, lint). Contamination are soft defects with a narrow focus range (residual resist, water spots, chemical stains, haze).

Membrane damage is the most common reason for pellicle failure⁶. Most often, membranes are damaged during handling in wafer fabrication. The formation of printable latent soft defects within the pellicle cavity occur with lower frequency but may be more serious. Unlike damaged membranes, latent soft defects do not present an obvious signal that there is a problem. Quite often, the first indication of a problem is a loss of wafer yield. The soft defects that form can only be detected using sophisticated inspection techniques. Because of the unpredictable nature of soft defect formation and the high cost of wafer yield, photomasks are often inspected routinely on a periodic basis (Photomask Recertification).

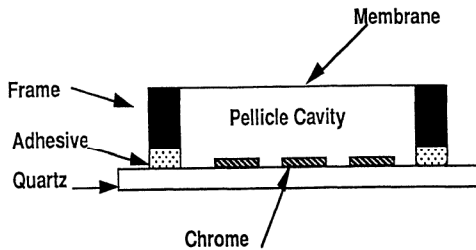


Fig. 1 Pelliclized photomask

3. Sources of latent soft defects

3.1 Particles

The basic parts of a pelliclized photomask are shown in Figure 1. When a photomask is cleaned and pelliclized, the chrome surface of the mask is free of soft defects. During usage or shipment, latent defects may form on the chrome surface. Figure 2 shows a particle under the pellicle (PUP). Particles on the glass between areas of chrome can of course block light and print unwanted images on the wafer. Particles on the chrome surface will not cause immediate printing problems, but may be mobile with the potential of problems in the future.

Particles on the chrome/glass surface may develop from a number of sources which include: 1) the pellicle membrane, 2) the pellicle frame, and 3) the pellicle adhesive. Figure 3 shows an example of membrane particles. Particles clinging to the underside of the membrane may be missed by inspections during manufacture and drop to the chrome/glass surface in use. Variations in temperature, pressure, and static electricity can cause the particle to move or drop to the surface. Exposure to ultraviolet light may also cause the particle to lose adhesive properties and drop to the surface.

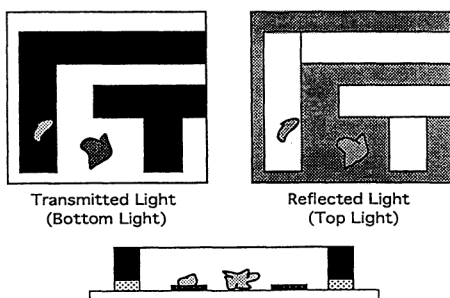


Fig. 2 Particle under the pellicle(PUP)

コンタミネーションとに分れる。パーティクルは塵芥，糸くずなど焦点深度の深い欠陥で，コンタミネーションは残留レジスト，水による汚れ，化学的汚れ，ヘイズなど深度の浅い欠陥を指す。

ペリクル膜自体の損傷はウエハハンドリング時に生じやすい。ペリクル膜の内側に生じる潜在的なソフト欠陥は，発生頻度は高くはないが質が悪い。この欠陥は，ウエハの歩留まりが低下して始めて気づき，検出には高度な検査技術が必要となる。歩留まり低下がコストアップに直結するため，ホトマスクは定期的に検査される(ホトマスクの再保証)。

3. 潜在的ソフト欠陥の発生原因

3.1 パーティクル

ホトマスクの洗浄・ペリクル膜形成直後はクローム面に欠陥がなくても，使用/

Figure 4 shows a frame particle. Frame particles are difficult to detect unless specific frame inspections are done during pellicle attachment¹⁾. Again, as with membrane particles, changes in ambient conditions (temperature, pressure, static) may cause the particle to release from the frame and drop to the surface. Exposure to ultraviolet light may also be a factor.

Adhesive stringers and particles are shown in Figure 5. Exposure to ultraviolet light may cause the adhesive material to become brittle and break away from the adhesive. In addition, if the seal between the adhesive and the glass surface is poor, pressure gradients between the pellicle cavity and the ambient environment can force air through the adhesion gaps and cause particles to dislodge.

3.2 Contamination

Latent contamination developing on photomasks is usually in the form of some kind of deposition or crystal formation on the glass or chrome surface. Light crystal formation or haze is manifested by a “fogging” of the plate. Microscopic examination of haze usually indicates a granular (crystal) appearance. Severe crystal formation on the edges of the chrome surface has been documented that is visible to the unaided eye⁷⁾. Haze or crystals are caused by incomplete mask cleaning (residual chemicals or resist), pellicle adhesive outgassing, exposure to solvents, photochemical (UV light) interactions or a combination of all or some of these. In some cases, the source of haze is not easily determined.

4. Photomask defect inspection

Photomasks are inspected for defects in a variety of ways. Some are automatic systems using sophisticated optical image comparators or surface scanning laser technology to detect defects on the photomask substrata. Manual systems, such as microscopes or collimated high intensity light are also frequently used. As each system has limitations, effective photomask defect inspection usually includes a combination of manual and automatic techniques.

4.1 Automatic photomask defect Inspection

(1) Image comparison inspection systems

Figure 6 shows a schematic of an Image Comparison system. In image comparison, two identical features on a photomask (die to die inspection) are inspected using video technology. Video signals from each image are compared and

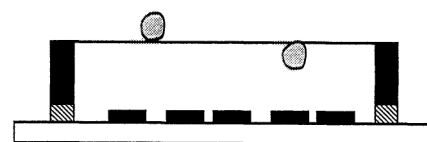


Fig.3 Membrane particle

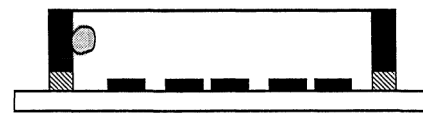


Fig.4 Frame particle

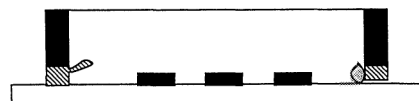


Fig.5 Stringer/Adhesive particle

運搬中に潜在欠陥が形成されることがある。クローム面上のパーティクルは直ちに印刷されないが、ガラス面(透明部)に移動すると問題になる(図1,2)。パーティクルの発生原因はペリクル膜、フレーム、接着剤などが、使用途中に温度、圧力、静電気などの環境条件の変化、さらには、紫外線照射によって付着力を失って落下することもある。フレームに付着したパーティクル(図4)も、ペリクル上と同様、使用中に落下することがある。接着剤は紫外線照射によりストリンガー(接着台部)が脆くなってパーティクルの原因ともなる(図5)。

3.2 コンタミネーション

潜在的なコンタミネーションは、異物が蒸着または結晶化して曇り(ヘイズ)として表れる。ヘイズの発生原因は、マスクの洗浄不足、接着剤からのガス放出、溶剤の飛散、紫外線による化学反応などに起因しており、原因の特定ができないこともある。

analyzed. Since the features from each image are identical, the video signals should be exactly the same. Differences in the signals indicate the presence of a mask defect. A video image can also be generated from design data used to produce the mask. In this way, the video signal from a physical image can be compared with a video signal from the data (die to database inspection). This comparison is useful on reticles that have only one die or when data integrity is being evaluated. Image comparison systems are typically used during mask manufacture to inspect for hard defects on a photomask. These systems can also detect soft defects in the clear areas of a photomask. Particles or contamination on the chrome surface or pellicles cannot be detected with image comparators. Only the chrome surface of the photomask is inspected.

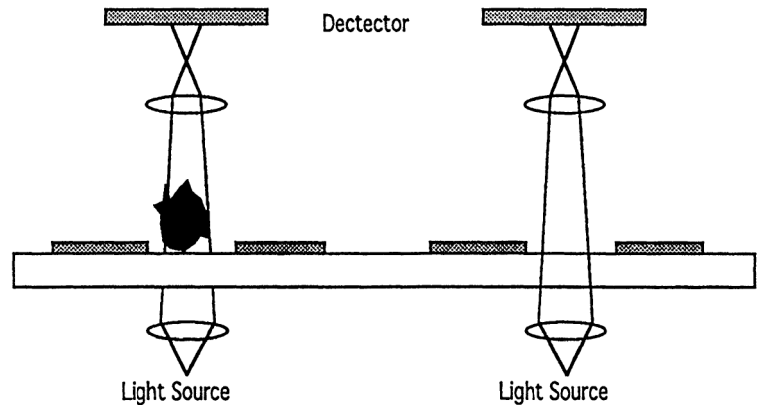


Fig.6 Image comparison inspection system

(2) Surface scanning laser inspection systems

Figure 7 shows a schematic of a Laser Inspection System (i.e. Horiba PD-3000A). Employing laser scattering methods, these systems can discriminate between light scattered from a particle adhering to the reticle or mask pattern surface and light from the pattern. These systems are also capable of inspecting not only the chrome surface, but the glass side of a photomask and two pellicle membrane surfaces if present. Low profile contamination or hard defects are not easily detected by these systems.

4. ホトマスクの欠陥検査

ホトマスク欠陥検査には多種類あり、光学画像比較法や表面走査レーザ検査法による自動検査システムその他、顕微鏡による手動検査も行われている。それぞれに限界があり、効果的な検査のためには、両者を組み合わせるのが一般である。

4.1 自動ホトマスク欠陥検査

(1) 画像比較検査装置

画像比較装置(図6)は、ホトマスク上の2つの同じパターンを測定し、両者のビデオ画像信号を比較・解析して検査する。パターンが一つしかないときやデータの保全性を評価する場合は、ホトマスクの設計データと比較する場合もある。画像比較検査装置は、主にホトマスク製作時のハード欠陥の有無の検査に使われる。ホトマスクのガラス面のソフト欠陥は検出できるが、クローム面やペリクルのソフト欠陥は検出できない。

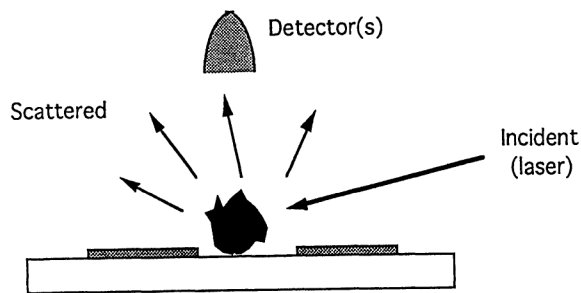


Fig.7 Laser-based particle detection system

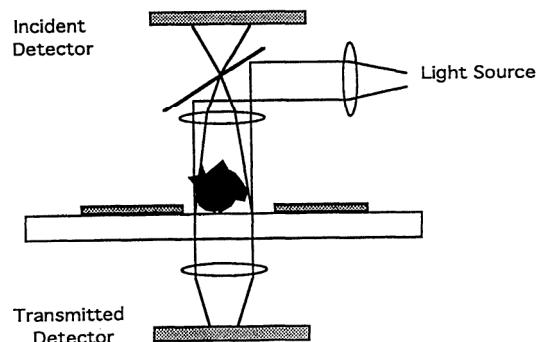


Fig.8 Reflected/Transmitted light inspection system

(3) Transmitted/Reflected light inspection systems:

Figure 8 shows a schematic of a Transmitted/Reflected Light Inspection System. Using a laser source, these systems produce brightfield images of both transmitted and reflected light of a photomask feature inspected. Since light can only be reflected, transmitted or scattered from or through a feature, these systems quantify the reflected and transmitted components and compute the scattered remainder (defect). These systems are capable of detecting particles and contamination on both the chrome and clear areas of a photomask. Hard defects are not easily detected. Unlike laser scanners, these systems can only inspect one surface (chrome) of the mask.

4.2 Manual photomask defect inspection

4.2.1 Microscope inspection

All automatic inspection systems have some limitations. To ensure defect free photomasks, microscope inspections are also necessary. These are three main types of microscope inspection, all of which can be used to inspect photomasks.

(1) Transmitted light

Figure 9 shows a schematic of transmitted light microscope inspection. With transmitted light, chrome images are dark and unpatterned areas are clear.

(2) Reflected light

Figure 10 shows a schematic of reflected light microscope inspection. With reflected light, chrome images reflect light and appear clear. Unpatterned areas do not reflect light and appear dark. This mode is useful for detecting extra chrome defects since contamination and particles also do not reflect light (i.e. chrome reflects light while contamination does not).

(2) 表面走査型レーザ検査装置

レーザ光でレチクルやマスクの面上を走査し、散乱光を測定・解析して、パターン面とパーティクルとを識別する(図7)。ホトマスクのパターン面やトペリクル面を含む4面の検査機能を持っている。ただし、微小コンタミネーションやハード欠陥の検出は難しい。

(3) 透過/反射型光検査装置

レーザ光の透過光および反射光を測定・演算して、散乱光量<欠陥>を算出する。この装置は、クローム部とガラス部分の両方を検出できるが、表面走査型レーザ検査装置とは異なりホトマスクの片面しか検査できない。

4.2 手動式のホトマスク欠陥検査

4.2.1 顕微鏡検査

欠陥のないホトマスクを得るためには顕微鏡による検査も欠かせない。主な顕

(3) Dark field

Figure 11 shows a schematic of a dark field microscope inspection. With dark field, light is scattered off the chrome surface at an oblique angle. This causes the chrome images to be dark, while chrome edges and particles appear bright. Particles are often easily seen with dark field inspection.

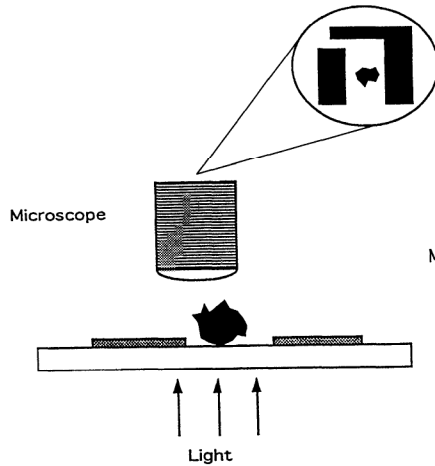


Fig.9 Microscope inspection (Transmitted light)

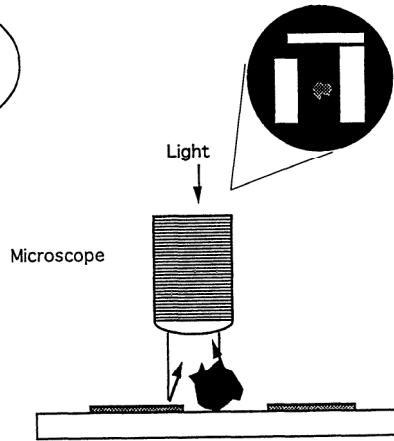


Fig.10 Microscope inspection (Reflected light)

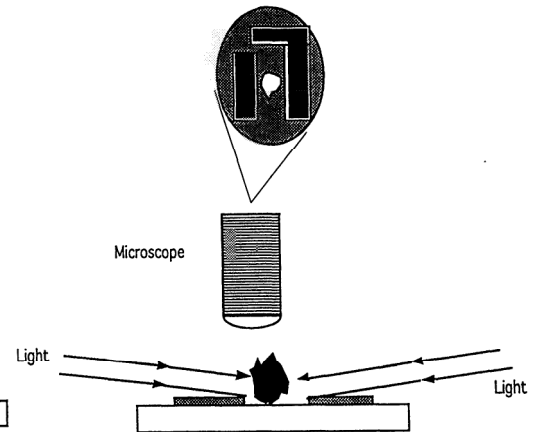


Fig.11 Microscope inspection (Dark-field light)

4.2.2 High intensity light inspection

A High Intensity Light Inspection uses a collimated halogen light source (150W or greater) directed at the photomask from a low angle. Light striking particles on the mask surface are scattered appearing as bright pin dots of light. This inspection is quick and with good technique can detect particles down to about 1 micron¹⁾.

5. Photomask recertification

Photomask recertification is the periodic inspection of masks during use to ensure that latent soft defects have not developed on the chrome surface. Most high volume wafer fab operations include some kind of routine mask inspection at some specified interval to reduce the risk of missing catastrophic yield killing defects on the photomask.

微鏡検査方法には次の3種類がある。

(1) 透過方式

クローム面は暗く、パターンが描かれていない部分は明るく見える(図9)。

(2) 反射方式

クローム面は明るく、パターンが描かれていない部分は暗く見える(図10)。コンタミネーションやパーティクルは光を反射しないため、クローム欠陥を検出するのに有効に働く。

(3) 暗視野方式

暗視野顕微鏡では、光はクローム面で斜めに散乱して暗くなり、クロームの端部とパーティクルが明るくなるため、パーティクルを容易に見ることができる(図11)。

At Apex Lithography Services, a process has been developed to provide a reticle recertification service. Figure 12 is a flow chart showing the steps in the recertification process. Incoming Inspection consists of both a High Intensity Light and Low Power Microscope(5×) examination. At incoming Inspection, the attempt is made to detect defects on the photomask at a macro level. These defects include haze, scratches, pellicle membrane damage, etc. The primary purpose of Incoming Inspection is to detect obvious defects before the mask is committed to time consuming, expensive automatic inspection systems.

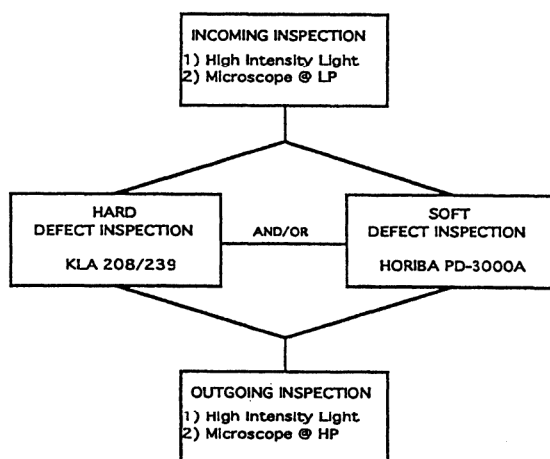


Fig.12 Photomask recertification –Process flow–

The Automatic Inspection step consists of either “die to die/ die to database inspection tool” or “laser scattering particle detection method”. Since the primary concern is the formation of latent soft defects, the later is usually the equipment of choice. This type(i.e. HORIBA PD-3000A) is fast (approx 15 minutes) and capable of detecting particles at a sensitivity of 0.5 microns. The former is recommended only for cases where hard defects are suspect. The former type inspection can add several hours to the process flow and is often not feasible in a high volume, short cycle time environment.

The Outgoing step consists of a through High Power Microscope (20×) inspection as well as another High Intensity scan. The purpose of the outgoing inspection is to detect any hard or soft defects that may have been missed by the automatic systems. All automatic systems have defect capture rates ranging from 90-95% which is not sufficient to meet photomask recertification requirements.

4.2.2 高強度光検査方式

コリメータ付きの光源を低い角度でホトマスク照射すると、パーティクルからの散乱光は明るくピンドット状に光る。本方式は短時間で、約1 μm以下の粒子が検出可能である。

5. ホトマスクの再保証

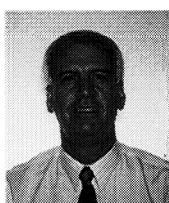
ホトマスクの再保証とは、マスクを定期的に検査し、潜在的ソフト欠陥のないことを保証するものである。ウエハ生産現場では、定期的なマスク検査により歩留りの低下を予防している。

Apex Lithography Services社(ALP)はレチクルの再保証サービス提供を開発した(図12)。入荷検査は、高強度光検査と低倍率顕微鏡(×5)により、ヘイズ、ひっかき傷、保護膜の損傷などをマクロにチェックする。入荷検査で明らかな欠陥

The reticle recertification process continues to evolve as requirements and available equipment changes. Research continues at Apex Lithography Services in the following areas: 1) Frequency of periodic inspections, 2) Sensitivity of inspections, 3) Equipment evaluations, 4) The source of latent defects, and 5) Proper photomask handling and storage techniques.

6. Summary

The sustained integrity of a reticle while in use in wafer fabrication is one area of yield improvement that has been largely ignored. Latent soft defects do form on photomasks after manufacture and initial qualification. These defects may form during shipping or with use and handling. Active photomask recertification programs are necessary to ensure the continuous quality of photomasks.



Robert W. Murphy
Apex Lithography Services Inc.
Vice President of Operations



Barrie H. Skinner
HORIBA Instrument Inc.
Director, Semiconductor Equipment Div.

<References>

- 1) R. Murphy, J. Reynolds, "A New Look at Incoming Pellicle Inspection", SPIE Vol. 1604 11th Annual BACUS Symposium on Photomask Technology (1991).
- 2) Apex Lithography Services, Inc., "Specification ALS-007".
- 3) R. Hershel, "Pellicle Protection of IC Masks", Semiconductor International (August 1981).
- 4) P Crabtree, R Murphy, "Photomask Inspection and Recertification", Internal Memo, Apex Lithography Services, February 1992.
- 5) Photomask Technology Review; Apex Presentation to VLSI Technology, July 1995, January 1996.
- 6) Apex Lithography Services, Inc., "Incoming Runsheet Reports", (1991-1993).
- 7) D. Frey, K Kagaya, "Identifying Surface Contamination on Pelliclized Photomasks", Microcontamination (October 1988).

をチェックした後、自動検査に移る。

自動検査装置には、画像比較型とレーザ走査型がある。コンタミネーションによるソフト欠陥の検査には後者(PD-3000A)が使われている。PD-3000Aは高速(約15分)で、 $0.5\mu\text{m}$ の検出感度がある。前者はハード欠陥検査に限られ、大量・短時間検査には適さない。

出荷検査は、高倍率顕微鏡($\times 20$)と高強度光法により徹底的に行う。本検査の目的は、自動検査で見落される可能性(欠陥検出率 90~95%)がある欠陥の検出にある。

レチクルの再保証は絶えず進歩しており、ALPでは、①定期検査の回数、②検査の感度、③装置の評価、④潜在欠陥の発生原因、⑤正しいホトマスクのハンドリングおよび保存技術などの研究を進めている。

6. まとめ

レチクルの保全を確実に行うことが歩留まり向上につながるが、これまでは無視されてきた。ホトマスクの品質を保証するためには、積極的なホトマスクの再保証が必要となる。

(抄訳 編集部)

レチクル/マスク異物検出装置と動作原理

Reticle/Mask Particle Detection System and
it's Measuring Principle西條 豊
Yutaka SAIJYO

【要旨】

半導体市場は4MDRAMから16MDRAMへ、さらに昨今は64MDRAMのサンプル出荷も始まり、ますます高集積化が進んでいる。これは露光技術他多くの技術革新がなされてきたからだが、その一つに、異物検査能力の向上がある。本稿では、レチクル/マスク上異物の検出技術と装置の現状と今後の方向性について述べる。

Abstract

Over the past few years, semiconductor memory devices have become more and more integrated, advancing from 4M DRAMs to 16M DRAMs and finally to sample shipments of 64M DRAMs last year. This has been made possible by advances in a number of technologies including photolith technology and improved particle detection. This paper describes the present status and future of the reticle/mask particle detection system and it's measuring principle.

1. はじめに

ステッパ^{*1}の登場以来、デバイスの高集積化はとどまるところを知らぬかのように進歩している。g線からi線への短波長化、および位相シフトマスク^{*2}の登場など、光露光では不可能と言われてきた微細なデザインルールも、現実には光露光で行われている。さらに、エキシマレーザの実用化も間近にせまり、まだ当分、光露光による方式が主流を占めるものと思われる。一方、電子ビームによる直接描画法や、X線露光も検討されているが、少なくとも今世紀中は、光露光が主流であり続けると予想される。このように高集積化が進めば進むほど、露光の支障となるレチクル^{*3}やマスク^{*4}上の異物を検出する装置が求められている。

*1 ステッパ
光露光に用いられる代表的な装置。レチクルに描かれたパターンを通常1/5に縮小露光するため、ウエハ上に微細なパターンを描くことができる。

*2 位相シフトマスク
ステッパ等でウエハ上にパターンを描く時、微細パターンになれば、光の干渉影響でシャープなパターンが描けなくなる。この改善のため考案されたもので、光の位相差をうまく利用し、より微細なパターンがシャープに描ける。

*3 レチクル
ステッパに使用されるマスクのこと。現在は1/5縮小用のレチクルが主流。

*4 マスク
デバイスを作成するために使用される光露光用のガラス基板。レチクルと異なる。1:1露光用のガラス基板。

2. 異物の検出原理

レチクル/マスク異物の基本的な検出原理は、異物にレーザ光が照射された時の散乱光を検出する方式である。異物からの散乱光の強度により、異物の大きさを判別している。しかし、レチクルのパターンからの反射光や散乱光も同様に検出器に入ってくるので、異物とパターンとの弁別性能が高くないと、より小さな異物を検出することが実質上不可能となる。

レチクル/マスク異物の検査技術の開発に当初は、この弁別性能を高めるため、異物からの散乱光と、パターンからの散乱光とは偏光特性が大きく違うことを利用した。すなわち、**図1**に示すように、入射光にはS偏光特性を持たせ検出器側に検光子を用いて、異物からの散乱光のみが検出器に入るよう工夫されている。

ただし、この偏光特性だけを利用した方式では、弁別性能に限界があることが分かり、その後入射光角度の変更や入射ビーム径の縮小など、種々の工夫を取り入れた。

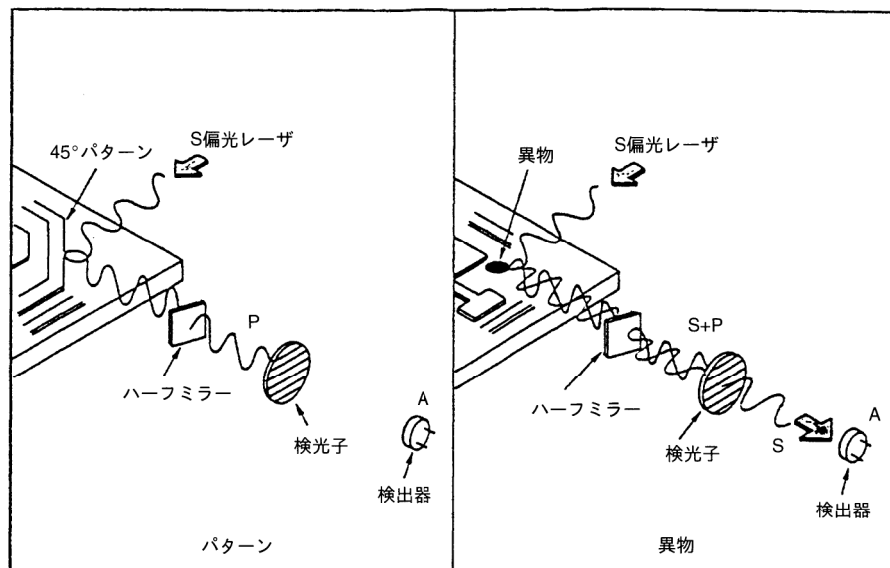


図1 偏光レーザー法の測定原理
Principle of measurement by the polarized laser method

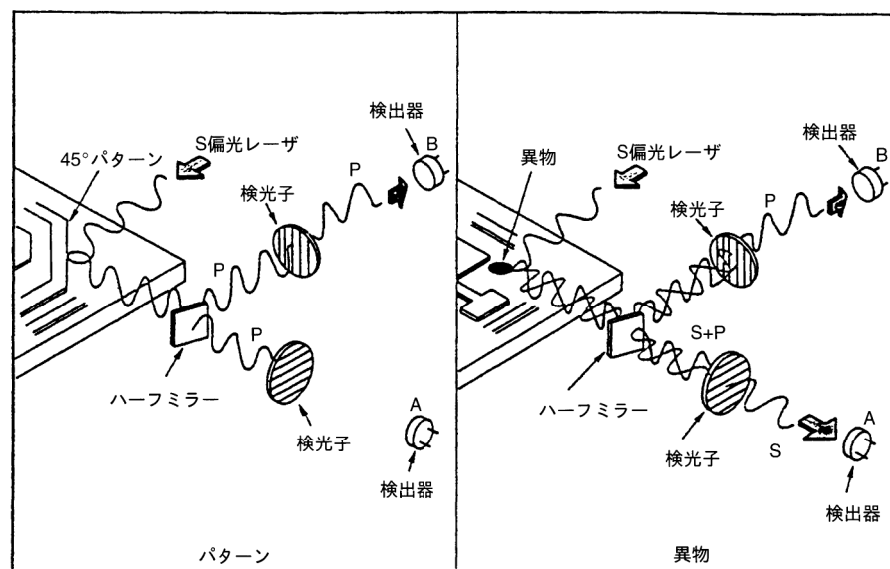


図2 偏光面差動法の測定原理
Principle of measurement by the plane of polarization differential method

その大きな改良点は、**図2**に示す差動検出法を開発し高感度を実現したことである。

この方法は、散乱光をハーフミラーで二分し、お互い偏光特性が90度異なった偏光板を有した検出器を各々設けている。これにより、異物とパターンからの散乱光の偏光特性の違いをさらに強調して弁別することができる。さらに最新のレ

チクル/マスク異物の検出装置では、入射光角度、受光角度を大幅に見直し、0.5 μm の異物検出感度を実現している。

3. レチクル/マスク異物検出装置の仕様

現在、最も広く使われているレチクル/マスク異物検出装置の主な仕様は、検出感度0.5 μm と高感度である他、次のような特長を有している。

① マスクサイズ

5インチから7インチのマスクサイズが検査可能

② レチクルケース対応

国内外の各露光装置メーカーのレチクル/マスクケースに対応しており、各ケースをそのままセット可能で、本体でレチクルを自動取り出し、自動収納できるため、異物の付着の危険性が非常に少ない。

③ 異物観察機能

モニターテレビにより異物観察でき、倍率は約220倍、約440倍、約1100倍の3段切り替えとなっている。また暗視野、明視野の照明切り替えも可能で、異物だけでなく、パターン全体の確認も容易となっている。

④ 4面検査可能

パターン面だけでなくガラス面、ペリクル面全ての検査が可能である。またレチクルの厚みやペリクルの枠高さを自動測定しながら異物検出するため、ガラス面、ペリクル面それぞれ計4面を、安定性、再現性、さらに位置精度の高い検査をすることが可能である。

⑤ 検査条件、検査結果の保存

検査条件を最大300種類を予め設定・ファイルできるようにし、オペレーションの簡便さと、誤操作防止を図っている。また、検査データについても最大500件のデータを記憶できる内蔵メモリを持っており、必要に応じフロッピーディスクへの保存も可能である。

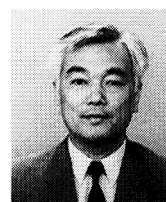
⑥ 検査状況のリアルタイム表示

検査中もリアルタイムで検査状況をCRTディスプレイに表示しており、異物の存在状況が、即座にわかるようになっている。

4. おわりに

デバイスの高集積化は止まるところを知らない。これに合わせ異物検出の要求もより微小になってきている。現在、現場要求としては、0.35 μm を検出したいとの声が大きくなりつつある。さらに256MDRAMの時代も近づいており、早晚0.25 μm 程度の異物検査が要望されるものと思われる。また、高感度化だけでなく、デバイスのコストダウンが必要なことから、高スループット化が重要な課題となってきている。これらを踏まえ、当社では、従来の発想を超えた内容、また従来の良いところはより発展させた技術で、次世代の異物検査装置の開発に着手している。

以上レチクル/マスク異物の検出原理、装置の方向性等について述べてきた。パターンの微細化が進めば進むほど、異物付着に起因する歩留まりへの影響が大きくなる。レチクル/マスク異物検査装置がデバイス製造での歩留まり向上に少しでも役立つことを期待している。

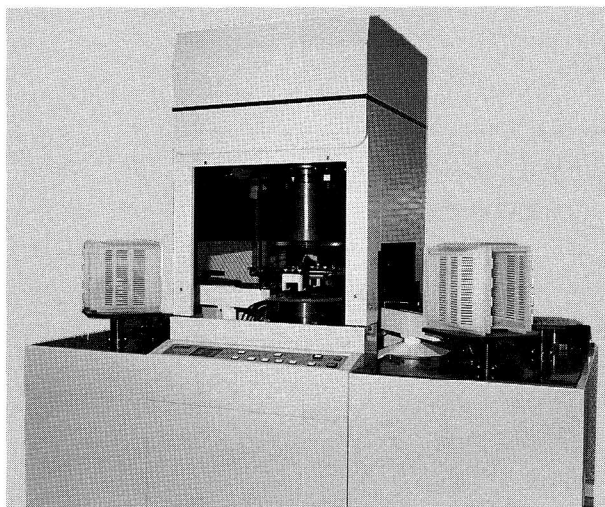


西條 豊

Yutaka SAIJYO

(株)堀場製作所
半導体開発部 部長
1980年入社
半導体関連製品の研究開発

シリコンウエハ平坦度測定装置

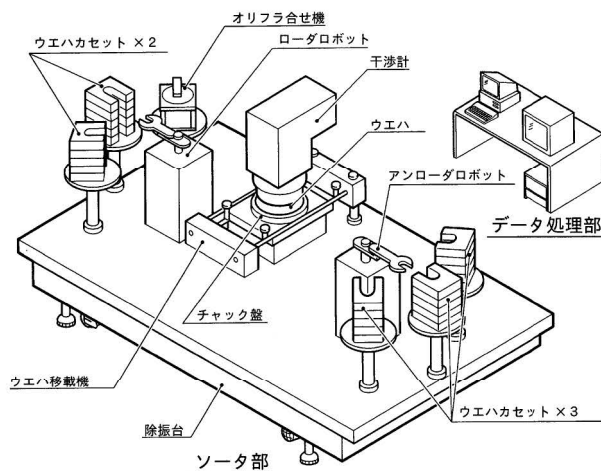


本装置は、He/Neレーザ光源を用いたフィゾー型干渉計にフリンジスキヤニング法を採用した、非常に高精度なウエハ平坦度測定装置です。フィゾー型干渉計を採用しているため、コンパクトで簡単な構造ながらも、大口径のウエハを高精度で測定することができます。

最大8インチのウエハの測定が可能で、 $\lambda/100$ の感度を有しています。出力項目は、ウエハ表面基準データとしてTIR, FPD, NTVなどが、ウエハ裏面基準データとしてTTV, TVなどが、さらにウエハ上の局所的データとしてLTV, CLSなどがあり、一括露光や縮小露光時に必要なデータ全てを出力することができ、用途に応じた使い易い仕様となっています。

＜特長＞

- 光学的な非接触測定法のためウエハを傷つけない。
- フリンジスキヤニング法の採用により高精度 ($\lambda/100$)測定が可能。
- フィゾー型干渉計の採用により振動に強い (構造基準面と被検面が単一光路にあるため)。
- 最大8インチウエハまで測定可能。
- メカニカルロボット搬送によりカセット to カセットの無人搬送対応。
- お客様の用途に応じる種々の出力を用意。



内部構成

＜主な仕様＞

測定ウエハサイズ	4インチ, 5インチ, 6インチ, 8インチ
測定原理	フリンジスキヤニング法を使用したフィゾー型干渉計による測定
測定感度	$\lambda/100$ = 約 $0.006 \mu\text{m}$
繰り返し精度	$0.01 \mu\text{m}$ 以内
ウエハデータ測定点数	52,400ピクセル
測定時間	約1分/枚
出力データ	TIR, FPD, NTV, TTV, TV, LS, CLS, LTV, PUA
表示機能	鳥瞰図, 等高線図, 断面図, データマップ, ヒストグラム等
プリンター	レーザプリンター
装置サイズ	
本体	W×D×H=1800×1000×1700mm
データ処理部	W×D×H=1000×1000×1200mm
ウエハカセット数	ローダ部 2ケ アンローダ部 3ケ
ウエハ搬送方法	メカニカルロボット搬送
オリフラアライメント	自動オリフラアライメント機構
ウエハ固定方法	バキュームチャッキング
防振機能	空気式除振台

<設置条件>

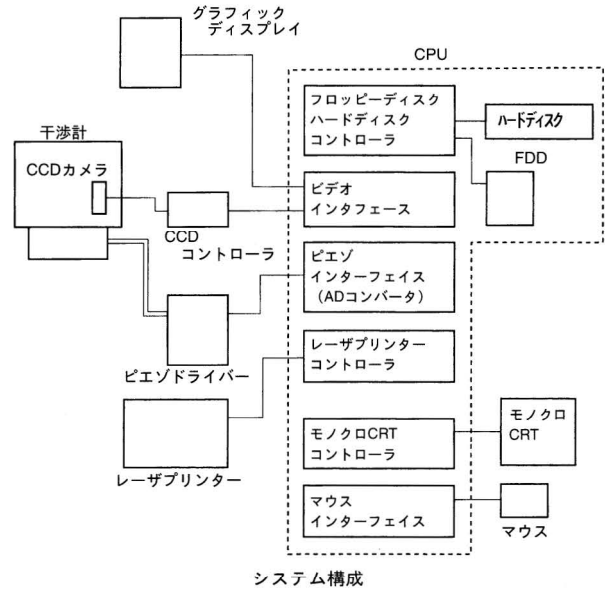
電 源 AC100V(50/60Hz), 15A
 温 度 23±1℃
 湿 度 相対湿度 60%以下
 動 作 環 境 クラス10以下のクリーンルーム内
 そ の 他 圧縮空気とバキューム源が必要

<測定原理>

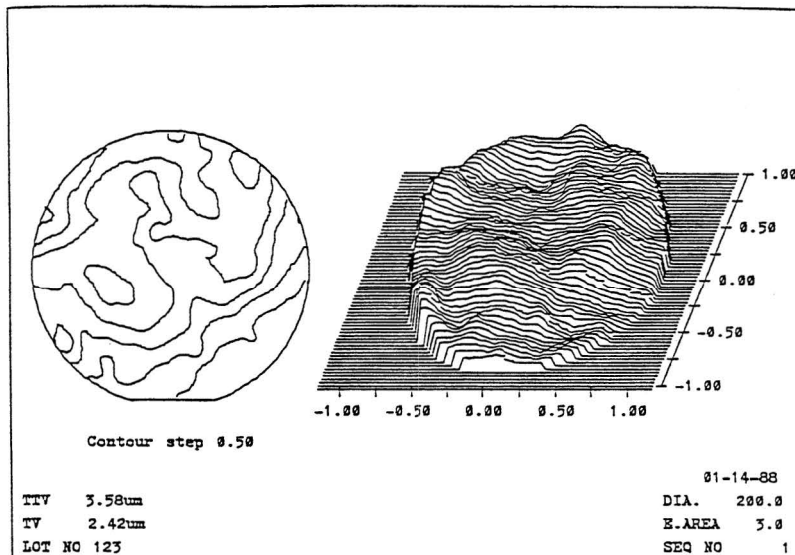
光源から出射されたレーザ光(波長632.8nm)がコリメートレンズによって拡大コリメートされ、基準盤(オプティカルフラット)を透過した後にウエハ上に照射されます。この時、基準盤の基準面からの反射光と、サンプル・ウエハ表面からの反射光との干渉により生じる干渉縞を読み取る事によって平坦度を測定します。

一般に、測定精度はレーザ光の波長によって左右されますが、本装置の場合は、基準盤を上下に移動させながら干渉縞の時間的変化を測定し、高度なデータ処理を行う事によって、 $\lambda/100$ の高感度でウエハの高さ分布を求めます。

干渉縞の取り込みにはCCDカメラを使用し、そのピクセル数の一つ一つがウエハの各測定ポイントに対応します。



<実測例>



8インチウエハの実測例

コラム

光と電波雑感

静かな水面に小さな波紋の輪が広がります。京都の古寺に多い鄙びた池の情景です。波紋は水の表面の波動で、光や電波と同じ横波、伝播方向と振動方向が直交しています。光は物を見るための「明かり」のことで、電波はテレビラジオの信号を伝える「手段」であると考えて、何の問題もありません。しかし光ファイバケーブルで、電波の数万倍の高密度信号が、21世紀には各家庭に配伝送される等と言われると、「光」って素晴らしいのね(世界初の高速鉄道列車名に採用)と言う事になりますか。

起点の異なる2つの波紋が重なると、動かない小波(さざなみ)ができますね。これは光の干渉、電波の定在波(standing wave)に対応しており、これらは横波の特性と説明されます。もちろん、波動の伝わる場所に、水面と電磁場の違いがありますが、面白いのは、「波紋が水面を作る」とは言えないのに、「光など電磁波は波長規模の電場と磁場を交互に、数珠繋ぎに作りながら伝播している」と言う事実です。

電波と光は、波長の長短だけの違いで、その利用法も大きく違っていました。片やアンテナであり、他方は光や赤外線センサで検出するものと思われていました。いわゆるFT-IRは、赤外領域の光の干渉を熱的または量子的な赤外センサで検出し、デジタル分析処理してスペクトル情報を得ています。

ところが、最近のマイクロ・マシンを作る微細加工技術で、マイクロの単極アンテナがシリコン・ウエハ上に試作され、赤外線の検出に成功したと報ぜられましたが(日経新聞95.10.30)、これを見たとき「おおそうか!」と感心したのは私だけではなかったと思います。波長が可視光より大分長いとはいえ、電波と全く同じ方法で赤外光が捕らえられたのです。

やはり、光と電波に本質的な違いはなかったのです。

(半導体開発部 井上 克)

半導体プロセスにおける薬液濃度管理

Control of Chemical Solution Concentrations in Semiconductor Processes

廣藤 裕一*・大西 照人**
Yuichi HIROFUJI, Teruhito ONISHI

【要旨】

半導体プロセスに使用されている薬液の濃度管理は、薬液の使用量を抑制することの他に、多元の混合液による機能洗浄液を開発することを目的として、化学反応機構を解明するために不可欠な技術となりつつある。薬液濃度の測定には、最近になって種々の原理を利用した実用的な測定装置が市販されるようになり、従来から一般的に使用されている薬液のほとんどの濃度測定は可能になった。今後、多元系の混合液に関してもこれらの濃度測定装置の利用技術が進歩し、集積回路に新材料を組み込むための新たな洗浄液の開発にも寄与することが期待される。

Abstract

As concentration is the most essential factor for studying reaction mechanisms, the concentration control of chemical solution components used in semiconductor processes is becoming indispensable in developing functional wafer surface treatment technology and in decreasing chemical consumption. Recently, practical chemical concentration measurement equipment that make use of various principles have been put on the market, and the concentration measurement of almost all components in chemical solutions generally employed in VLSI processes are now available. From now on, progress in the technology for applying these concentration measurement equipment to solutions in much more complex systems is expected to contribute to the development of new chemical solutions that will allow new materials to be integrated on VLSI chips in the future.

* 松下電子工業株式会社
** 松下電器産業株式会社

1. はじめに

半導体プロセスには古くからエッチング、基板洗浄、レジスト除去などに種々の薬液が使用されている。近年これらの薬液は、不純物濃度や微粒子密度の極限までの低減の要求に応じ、高品位化が進むと同時に、ウエハの大口径化にともなう使用量の増加傾向が進む中で、経済性や環境への配慮から薬液の使用量を抑制する努力がなされている。

これらの薬液の多くは、基板表面に堆積された薄膜や付着した微粒子あるいはエッチングのマスクとして役目を終えたフォトリソレジストなどを剥離するため、表面に付着した金属不純物を除去するために、化学反応を利用して除去対象の物質を分解あるいは薬液中に溶解することを目的に使用されている。

ここでは、化学反応の基本要素として薬液の濃度(組成比)、温度、および処理時間の3つが重要で、これらの他に、回転する基板に薬液を吹きかける回転洗浄では、回転速度などの機械的要素を考慮する必要がある。最も広く利用されている薬液を蓄えた処理槽に基板を浸漬して基板表面を処理する浸漬法では、薬液濃度の調合時からの経時変化や処理履歴なども考慮する必要がある。

ここでは、薬液濃度制御の必要性と現状の概要と、精密濃度制御により従来にない機能を有する薬液処理の可能性に対する期待を述べる。

2. 薬液濃度管理の目的

浸漬法において、一度調合した薬液を長時間使用するためには、薬液の濃度変化を抑制すること、薬液中への微粒子や不純物の持ち込みを最小限に押さえることなどの工夫が必要である。

購入した直後の薬液濃度は高い精度で管理されていても、繰り返し利用している間に濃度(組成)が変化し、エッチング速度が変動する。繰り返し使用中に薬液濃度が変化する要因としては、(1)反応による化合物生成や薬液成分の分解に起因する平衡状態の変化¹⁾、(2)大気中への蒸発による成分濃度の低下²⁾、(3)濡れたウエハ等を処理することによる成分濃度の変化、(4)大気中の不純物(二酸化炭素や他の薬液の蒸気成分等)の吸収による成分濃度の変化などを考慮する必要がある。どの要因も容易に改善することは困難である。そこで、薬液中の成分濃度やそれに変わるものを測定して、不足している成分を不足分だけ追加する方法が考えられている。

薬液の経済的利用の他に、濃度管理の大きな目的として反応機構の解明に寄与することが挙げられる。前述の通り、化学反応制御の基本は温度と濃度であるにも係わらず、成分濃度を測定することなく、反応を制御することには無理がある。とくに、アンモニア水と過酸化水素水の混合液を用いた洗浄のように高温で揮発性成分を含む薬液の場合には、処理中にも成分濃度は低下する。一方、基板表面のパーティクル除去率は成分濃度(基板表面のエッチング量)に依存するため²⁾、成分濃度を定量的に把握することなく、エッチング量とパーティクル除去率の両方を精密に制御することは困難である。

3. インラインモニタリングの現状と可能性

薬液濃度の測定方法としては、浮子式比重計、滴定法の他に最近になって、屈折率、電気伝導度、紫外や赤外領域における光学吸収、超音波の音速など種々の測定結果から濃度を算出する方法が実用化されつつある。原理的には古くから知られた方法ばかりであるが、プローブからの汚染の防止や自動サンプリング技術の進歩、パーソナルコンピュータの低価格化に伴うデータ処理の容易化などにより、最近になって実用的な測定装置が商品化され始めている。これらの方法の短所と長所を表1に示す。実際には、商品レベルで改良の努力がなされており、短所は日々克服されている。

これらの測定方法にはそれぞれ短所と長所があるが、多成分系ではそれぞれを必要に応じて上手に組み合わせて利用することが必要である。どの方法にも共通して考慮すべき問題を以下に列挙する。

測定方法	短 所	長 所
浮子式比重計	多成分系には利用出来ない。 沸騰や大きな発砲により精度が低下する。	装置が簡便で安価。 サンプリングが不要で薬液の無駄がない。 実用的精度の範囲で温度補正は不必要。 連続測定可能。
自動滴定	サンプリング液が再利用出来ない。 試薬が必要。 時間遅れが生じる。 装置内の配管が複雑。	温度補正の必要がない。 沸騰や発砲の影響を受けない。 多成分系にも利用出来る。
電気伝導測定	利用出来る薬液が極めて限定される。 大きな発砲により精度が低下する。 温度校正が必要。	装置が安価。 サンプリング液が再利用出来る。 連続測定可能。
屈折率測定	温度校正が必要。 多成分系には利用出来ない。 発砲により精度が低下する。	装置が比較的安価。 サンプリング液が再利用出来る。 連続測定可能。
光吸収率測定	温度校正が必要。 発砲により精度が低下する。 多成分系の測定には複雑な校正を要する。	サンプリング液が再利用出来る。 多成分系にも利用出来る。 連続測定可能。
超音波音速測定	温度校正が必要。 大きな発砲により精度が低下する。 多成分系には利用出来ない。	サンプリング液が再利用出来る。 連続測定可能。

表1 各種薬液濃度測定方法の比較
Comparison of chemical solution concentration measurement methods

- （1） 弗化水素酸を含む薬液の測定セルの材料に石英を使用できないため、専用テフロン樹脂やサファイアなどを用いたセルが用意されている場合が多い。しかし、どんな薬液にも耐性のある材料はないので、用途に応じた選択が必要となる。
- （2） サンプリングを必要とする場合は、サンプリング液と実際の反応点との濃度差を生じさせないように注意する必要がある。現在では循環ろ過による攪拌効果などにより薬液槽内の濃度の均一性は向上しているが、高温でオーバーフローした薬液をサンプリングする場合は、オーバーフロー薬液の大気との接触による成分の蒸発などに注意する必要がある。
- （3） 温度補正を必要とする場合(屈折率や光吸収率を測定する方式などの場合)、温度測定点と光学測定点の温度差が生じないように注意する必要がある。
- （4） 過酸化水素を含む薬液のように気泡を発生する場合は、気泡による測定誤差を補正する必要がある。光學式における気泡による散乱の他に、滴定法における気泡による秤量誤差や浮子への気泡の付着などに起因する測定精度の低下を考慮しておくことが大切である。

現在、一般的に使用されている代表的な薬液に対する各種測定方法の適否性を表2に示す。こちらも測定可能な薬液濃度範囲や温度範囲が限定されている場合があるが、適用範囲は日々広がりつつある。

	水以外の成分	比重	滴定	電気伝導	超音波	屈折率	光吸収
弗化水素酸	HF	×	○	◎	×	×	○
発煙硝酸	HNO ₃	◎	×	×	×	○	○
濃燐酸（加熱）	H ₃ PO ₄	△	×	×	×	○	○
濃硫酸（加熱）	H ₂ SO ₄	△	×	×	×	○	○
硫酸／過酸化水素（加熱）	H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂	△	○	×	○	○	○
アンモニア／過酸化水素（加熱）	NH ₄ OH, H ₂ O ₂	×	○	×	○	○	○
塩酸／過酸化水素（加熱）	HCl, H ₂ O ₂	×	○	×	○	○	○
弗化水素／過酸化水素	HF, H ₂ O ₂	×	○	○	○	○	○
バッファード弗化水素酸	HF, NH ₄ F	×	○	×	○	○	○
王水（加熱）	HNO ₃ , HCl	×	○	×	×	×	○
硝酸／弗化水素／酢酸	HNO ₃ , HF, CH ₃ COOH	×	○	×	○	○	○
硫酸／過酸化水素／弗化水素（加熱）	H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , HF	×	○	×	○	○	○

◎：単独で管理可能な測定結果を得られる
○：測定可能であるが条件により単独での濃度管理は困難
△：特別な条件の下に測定可能
×：測定不能あるいは意味のある測定結果を得ることが困難

表2 主要薬液に対する各種濃度測定方法の有効性
Efficacy of chemical solution concentration measurement methods on major chemical solutions

水以外に成分化合物が一種類の薬液に関しては、ほぼインライン測定が実現している。2種類の場合も、滴定法以外に、光学的吸収係数のインライン測定により各成分濃度を算出することも可能で、これらの1種類あるいは2種類の化合物を含む水溶液の薬液成分濃度を測定するための実用的な装置がすでに市販されるようになった。

4. おわりに

以上のように、従来から使用されている薬液のほとんどの濃度測定は現在可能となり、一部の薬液に関しては不足成分の追加供給により、濃度制御も可能となった。残る薬液においても、不足成分の追加供給技術の進歩により、薬液の長時間使用は可能となる日は近いと考えている。

一方、例えば硫酸/過酸化水素/弗化水素系洗浄液³⁾の様な、多元の混合液を用いることによる機能洗浄や、各種シリサイドや低誘電率膜、強誘電体膜等を含む基板の表面洗浄といった新しい領域の開拓が必要である。とくに、新しい材料を集積回路の中に使用出来るようにするための洗浄液を開発するに際して、多成分系の薬液濃度管理システムに対する期待は大きい。

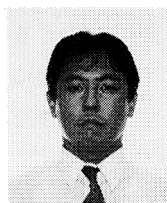
<参考文献>

- 1) H. F. Schmidt et al, Ext. Abst. of the 1994 ICSSDM, p. 419 (1994)
- 2) H. Kawahara et al, IEICE Trans. Electron, Vol. E77-C, No. 3, (1994)
- 3) T. Ohnishi et al, Ext. Abst. of the 1993 ICSSDM, p. 627 (1993)



廣藤裕一
Yuichi HIROFUJII

松下電子工業株式会社
半導体事業本部京都研究所



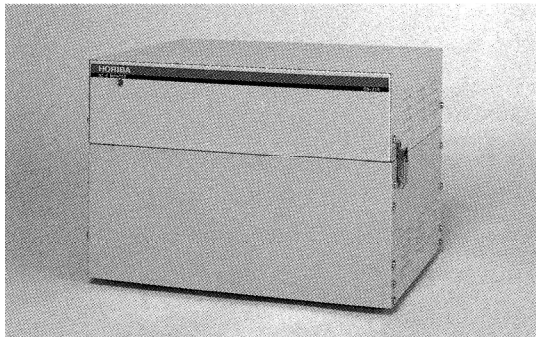
大西照人
Teruhito ONISHI

松下電器産業株式会社
半導体研究センター



京都東山 知恩院 吉永 秀

半導体洗浄プロセス用薬液モニタ CSシリーズ



CS-210

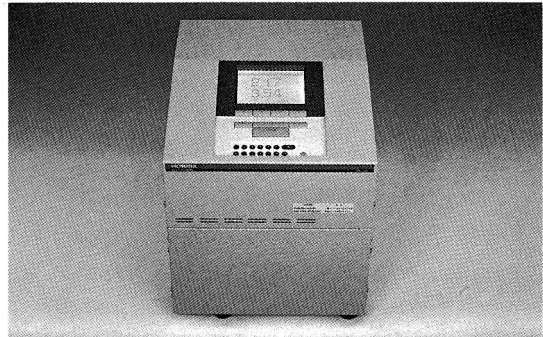
半導体薬液濃度モニタCSシリーズは、近赤外分光法を応用した半導体洗浄プロセス中の薬液濃度を連続的に測定・監視するためのインライン・モニタです。

本シリーズには、SC-1(アンモニア-過酸化水素水溶液)を対象とするCS-210/220と、SC-2(塩酸-過酸化水素)を対象とするCS-320があります。

CSシリーズは、小型・軽量で、薬液ラインと本機との間を数本の配管で結び、電源を入れるだけの準備で、後の測定操作はすべて自動的に行われ、特別な前処理も必要ありません。

<特長>

- **コンパクトなボディ**
場所をとらないコンパクトなボディで、据え付けや移動が簡単
- **幅広い測定条件に対応**
液温20~80℃、圧力0.05~0.15MPa(0.5~1.5kg/cm²)の幅広い環境条件で測定可能
- **試料の循環使用**
接液部品はすべて高純度フッ素樹脂または石英製で、測定完了後、試料を薬液槽へ戻しての再使用が可能
- **高い測定精度**
多波長(36波長)の分光データを多変量解析により、液温の影響を受けない正確な濃度測定が可能
- **高い安定性**
光源の発光スペクトル自動モニタリング機構により長期間にわたり安定な測定が可能
- **3成分の濃度測定**
空気を参照セルとしており水分濃度も測定が可能
 - CS-210/220 : アンモニア、過酸化水素、水
 - CS-320 : 塩酸、過酸化水素、水
- **2系統の制御機能**
シリアル&パラレル入・出力の2系統の制御が可能



CS-220

● 液晶表示

測定結果をフロントパネルに液晶表示(CS-220/320)

<装置の構成>

CSシリーズは、光学系、フロー系、信号処理系から成り、一つの筐体にコンパクトに納められています。

光学系

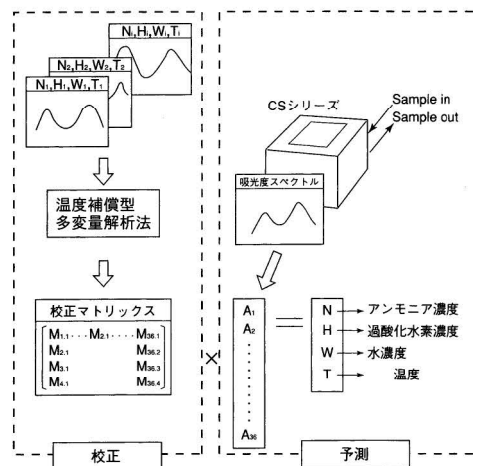
光学系は、非対称ツェルニ・ターナー型の平面回折格子、ハロゲン・タングステン光源、石英フローセル、検出器から構成されており、36点の波長で測定します。

フロー系

フローセルの前に脱泡槽と電磁弁を置き、薬液中で発生した気泡が測定セルに入らない様に工夫されています。

信号処理系

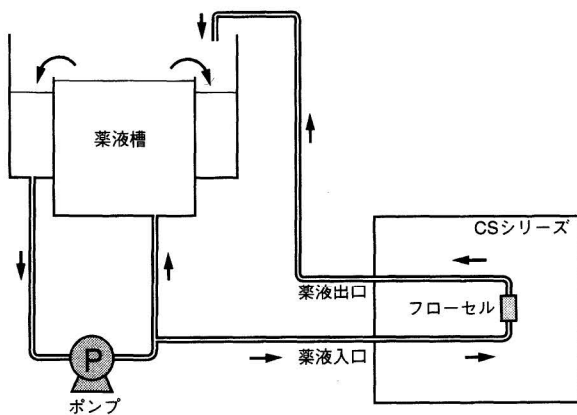
濃度の異なる数十種の標準試料の吸収スペクトルを測定し、独自の温度補償型多変量解析法により校正用行列を作成します。この校正用行列と実サンプルの吸収スペクトルとを演算し、試料中の各成分の濃度を算出します。



温度補償型多変量解析法

<主な仕様>

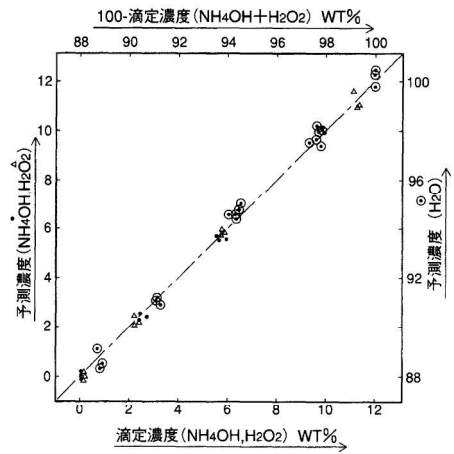
測定対象	アンモニア-過酸化水素水溶液 (CS-210/220) 塩酸-過酸化水素水溶液 (CS-320)	
測定原理	近赤外分光法	
濃度算出法	温度補償型多変量解析法	
測定範囲	<CS-210/220> アンモニア 0.00 ~ 9.99 wt% 過酸化水素 0.00 ~ 9.99 wt% 水 80.0 ~ 100.0 wt% <CS-320> 塩酸 0.00 ~ 9.99 wt% 過酸化水素 0.00 ~ 9.99 wt% 水 80.0 ~ 100.0 wt%	
再現性	<CS-210/220> アンモニア ±0.3 wt% 過酸化水素 ±0.3 wt% 水 ±2.0 wt% <CS-320> 塩酸 ±0.5 wt% 過酸化水素 ±0.5 wt% 水 ±2.0 wt%	
測定周期	<CS-210/220>	約20秒
	<CS-320>	約60秒
試料液条件	温度	20~80℃
	圧力	0.05 ~ 0.15 MPa (0.5 ~ 1.5 kg/cm ²)
シリアル入出力	RS-232C	
パラレル入力	7ボルト絶縁による電圧入力 (24V)	
パラレル出力	7ボルト絶縁によるオプティカル出力 (24V)	
外形寸法	<CS-210> 360(W)×280(D)×260(H) mm <CS-220> 360(W)×280(D)×315(H) mm <CS-320> 340(W)×400(D)×400(H) mm	
重量	<CS-210>	15 kg
	<CS-220>	18 kg
	<CS-320>	30 kg
設置温度	<CS-210/220>	15 ~ 30℃
	<CS-320>	20 ~ 25℃



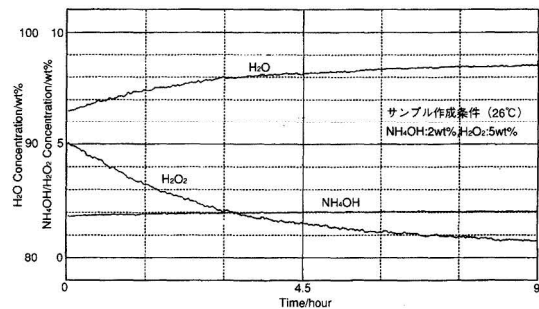
据え付け例

<測定例>

本機の測定値の高い信頼性は、CS-220と滴定法のアンモニア過酸化水素混合液(SC-1)の測定結果が極めてよく一致していることで確認されています。



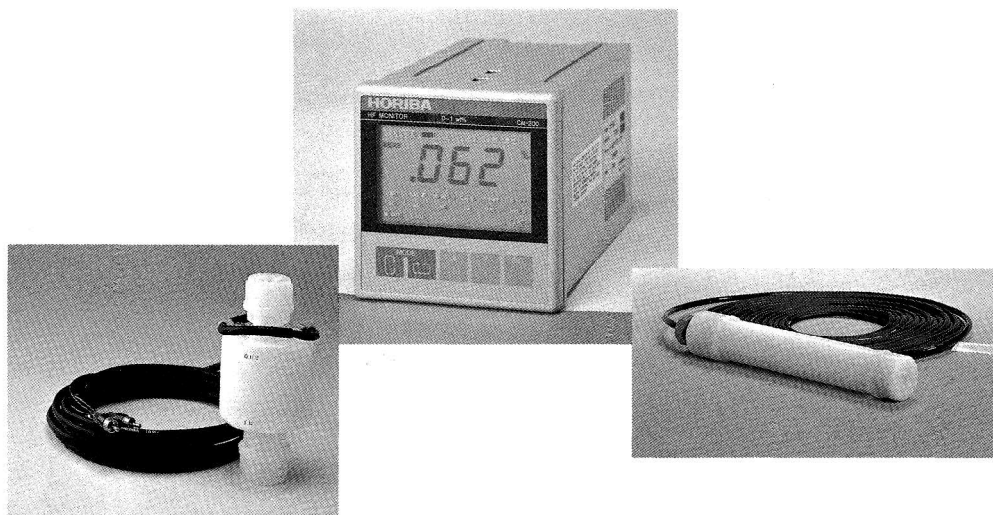
CS-200と滴定法の相関



SC-1の連続測定

(CS-200シリーズの技術内容の詳細は本誌のバックナンバー Readout No.10, 1995をご参照下さい)

フッ酸濃度モニタCM-200シリーズ



CM-200シリーズは、半導体製造プロセスを高効率かつ安定に稼働させるために開発された高精度フッ酸濃度モニタです。

ますます微細化、高度化する半導体デバイスの製造現場では、オンライン型の計測機器を使ったリアルタイムな工程管理が不可欠になっています。とくに、ウエハ洗浄やエッチング工程で広く使われているフッ化水素酸の濃度管理は、製品の歩留まり・コストに直結する重要項目です。

PFA樹脂製の信頼性の高い電磁誘導式導電率センサを使ったCM-200シリーズは、センサを薬液槽に投入して測定する浸漬形(CM-200)と、薬液の配管系に直結させる流通形(CM-210)とが用意されており、各種のウエットプロセスに対応できます。

<特長>

● リアルタイム表示

サンプル薬液の導電率を電磁誘導式導電率センサで連続的に検出、導電率-フッ酸濃度の検量線からフッ酸濃度をリアルタイムにデジタル表示。

● 広い測定濃度範囲

半導体製造プロセスで使われるフッ化水素酸溶液のほとんど全てをカバーする広い濃度範囲(0~1/2/5/10/20wt%)を高精度に測定可能。

● クリーンな測定

センサ部はPFA(Polyformaldehyde)樹脂で完全にモールドされており、長時間フッ化水素酸溶液にさらされても侵されることのないクリーンな測定が可能。

● 浸漬形/流通形2種類のセンサ

半導体プロセスの様々な用途に合わせ、薬液槽内にセンサ部を投入する浸漬形と、配管に直接取り付ける流通形の2種類を用意。

● コンパクトなDINサイズ

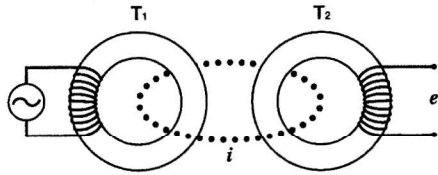
信号処理/変換/表示部をコンパクトなDIN96サイズのケースに収納。小型・軽量で、各種の半導体製造ラインに組み込みが容易。

● 濃度管理用警報出力

プロセス制御に便利な濃度出力に合わせ、濃度の上上限・上限/下限・下限/下下限の警報接点を装備。

<測定原理>

フッ化水素は水に溶解すると、その一部は解離しイオン化し、フッ化水素酸溶液の導電率が変化します。CM-200シリーズでは、電磁誘導式の導電率センサでサンプル溶液の導電率を検出し、予め求めておいた導電率-フッ酸濃度の検量線からフッ酸濃度を算出します。

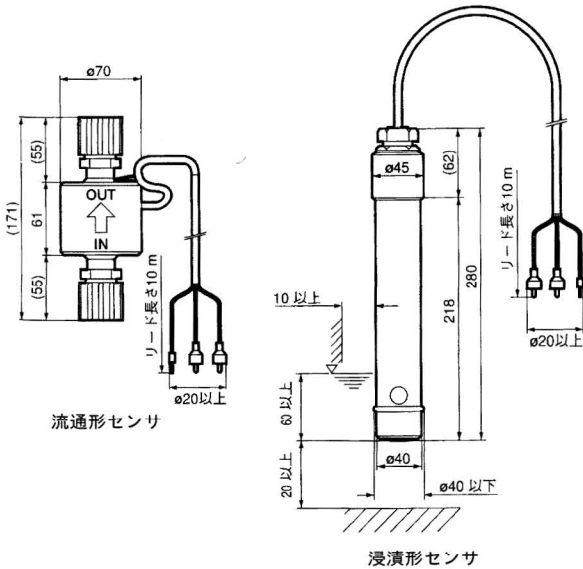


測定原理

センサの内部には一対の樹脂でモールドされた環状ソレノイドが封印されており、一方のコイル(T1)には交流電圧が印加されて励磁変圧器として働き、もう一方のコイル(T2)は誘導起電力の検出用変圧器としてそれぞれ働きます。このセンサを誘導性溶液に浸漬(流通)しますと、試料溶液の導電率に応じた電流(i)が流れ、T2にはこの電流量に対応した起電力(e)が誘起されます。

<主な仕様>

型 式 名	CM-200(浸漬形センサ), CM-210(流通形センサ)
測 定 原 理	電磁誘導形導電率測定方式
測 定 範 囲	0~1/2/5/10/20wt%
再 現 性	フルスケールの±2%
応 答 性	5秒以内(90%)
試料測定条件	温度 25±3℃, 圧力 0~0.02MPa(浸漬形) 0~0.1MPa(流通形)
表 示	デジタル 最小分解能:0.001%(0~1% range)
外 部 出 力	フッ酸濃度:DC 4~20mA
警 報 接 点	上上限・上限 / 下限・下限接点出力

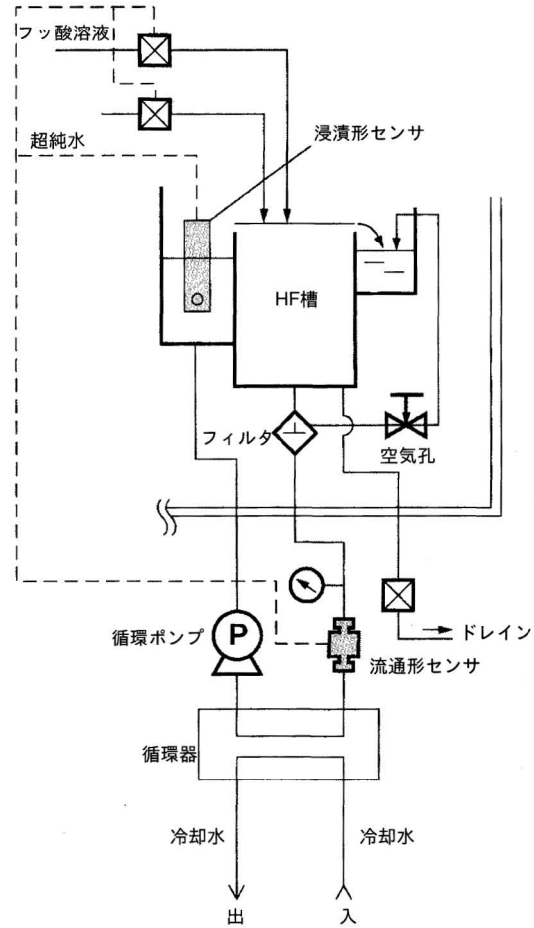


センサ

<応用例>

浸漬形をウエットステーションで使う場合は、センサを洗浄槽からオーバーフローした外槽に取り付けることが多い。小型で持ち運びが容易なため、主に洗浄液の簡易チェックに用いられている。

試料のin/outが配管用継手取合いになっている流通形は、薬液配管系に直結が容易で、連続モニタリングに適している。



ウエットステーションへの設置例

(CMシリーズの技術内容の詳細は本誌のバックナンバー Readout No.8, 1994をご参照下さい)



Some Remarks About Quantum Effects and Small Structures Used in Microelectronics

Beside the introduction of sub- μm -scale structures for microelectronics, produced by x-ray lithography, multi-quantum layers and quantum dot structures under development. These structures increase the storage density and the transfer speed rapidly.

In layers with thickness of some nanometers, the electron motion perpendicular to the layer is quantified in space quantum levels. The energetically position of these quantum level of adjacent layers, which are separated by insulation layer, can be changed by electrical fields. If in adjacent layers quantum levels adjusted at the same energy, resonance tunneling transfer takes place. In this way extremely small amounts of carriers can be controlled with high speed. Such layer systems have extremely high storage densities. In structures with large numbers of microscopic small quantum dots already every single dot represent a very small storage layer system.

Another way to produce high density memory devices is the composition of structures with single atoms using a Scanning Tunneling Microscope (STM) or an Atomic

Force Microscope (AFM). With the STM single atoms on a semiconductor or metal surface are pushed away writing letters, words or text. One letter with less than 1-0 atoms.

AFM are used to pick up single atoms and arrange them as letters or other groups on a graphite or metal surface. This technology will be used to construct artificial structures, especially artificial molecules, carefully collecting atom by atom. Like in the microelectronics it can be done simultaneously for a large number of such structures or molecules. Therefore a mass production of artificial structures on atomic level should be possible in the near future.

Such artificial structures can be developed in two directions: as new chemical or physical structures or as information structures. The structures are build of a small number of equal or different atoms as a 'bit' or another information unit on the atomic scale.

In this sense the ideas of Richard Feynman in 1959 in his talk "There is Plenty Room on the Bottom" will be realized.

(Prof.Dr.Rudolf HERRMANN, Humbolt Univ.)

The Importance of Particle Size to the Performance of Abrasive Particles in the CMP Process

Michael C. Pohl*, Duncan A. Griffiths*

1. Introduction

CMP is an area of technology which is growing at a very rapid pace. As Figure 1¹⁾ shows, it is projected to continue its phenomenal growth over the next five years. In spite of its growth, it is still a relatively new field of investigation²⁾. The mechanism of the process is understood to include oxidation and abrasion, but the details are a bit vague. The notion of applying an abrasive slurry to the wafer was quite radical and was expected to create some problems. One of the problems uncovered was the formation of micro-scratches in the wafer³⁾. From other applications for abrasives this was known to be caused by the presence of larger particles in the slurry⁴⁾. This problem suggested that particle size would be a critical area for study⁵⁾. This idea has been borne out by some recent experiments.

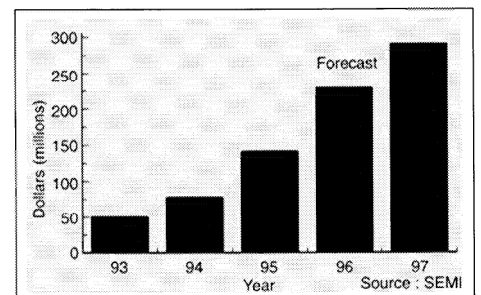


Fig.1 Consensus market forecast for CMP polishers

2. Abrasive materials for CMP slurries

A wide variety of particulate materials have been used in abrasive processes to planarize solid surfaces⁶⁾. These include Al_2O_3 , SiO_2 , SiC_2 , Si_3N_4 , diamonds and a host of other industrially important materials. In an abrasive procedure, the particle size is critical to controlling the rate of removal of the undesirable material. The problem is that at the point of total removal of the unwanted material, the etching must be halted very quickly. This need for etch rate control has led

* Horiba Instruments Inc

CMPにおける研磨材の特性に及ぼす粒子径の重要性

1. はじめに

CMP技術は成長著しい分野ではあるが(図1), 研磨機構の詳細は未解明である。半導体プロセスにおける問題の一つにウエハに生じる微細なキズがあるが, これはスラリー中に存在する大きな粒子が原因だとされている。

2. CMP用スラリーの研磨材

CMP用スラリーには Al_2O_3 , SiO_2 , SiC_2 , Si_3N_4 , ダイヤモンドなどの微粒子が研磨材として使われており, その粒径は不純物除去制御上で重要因子である。未発表だが, 微細なキズとスラリー中の大きな粒子との間には密接な関係があるという研究もある。米国政府仕様#C16195Aは粒径別に研磨材を指定しており, CMP用スラリーにも同じ分類が適用されている。

to extensive studies of the abrasive particles. Unpublished work has established a strong correlation between micro-scratching and the presence of stray larger particles. This knowledge has led to abrasives being specified by size according to U.S. Government Specification #C16195A. This same sort of classification has been applied to CMP slurries⁷⁾.

3. Particle size distribution analysis of the abrasive materials

A variety of techniques are available to size the abrasive particles used in the CMP slurries⁸⁾. Far and away the fastest growing and most widely used is laser light scattering⁹⁾. Most estimates have sales of these products growing at rates in excess of 15% per year. Its speed, ease of use, ready application to process control and other characteristics suggest its use to study CMP slurries. One can readily envision its use to study slurries immediately before and after contact with the wafer surface. Study of process operating parameters as well as checking incoming raw materials seem very useful applications. The information which could be obtained is very extensive.

The theory of operation of the laser light scattering instruments is very simple¹⁰⁾. Basically, different sized particles scatter light at different angles. If you measure the intensity of the light at a series of different angles, you can calculate the particle size distribution. At this point it becomes interesting because many different algorithms exist to calculate the particle size distribution. As a result, different results can be determined for the same sample, depending on the algorithm selected. Horiba has chosen to use a non-linear iterative regression analysis to solve this problem¹¹⁾. This selection has proven valuable in a number of well documented cases¹²⁾.

4. Measured data

One key area of validation is in the factory QA procedures performed on every instrument¹³⁾. Examples of this type of analysis are shown in Figures 2 and 3. These quartz and poly-styrene samples are considered to be valid standards by the particle sizing community. The close correspondence of the median size, $0.411 \mu\text{m}$ for the $0.405 \mu\text{m}$ PSL and the $1.080 \mu\text{m}$ for the $1.150 \mu\text{m}$ quartz suggest the accuracy of this instrument. Several overlays for the same two samples are presented in Figures 4 and 5. The close agreement in both cases document

3. 研磨材の粒径分布の測定

スラリ中の研磨材の粒径分布測定にはいくつかの方法があるが、中でも、レーザ光散乱式が最も広く使われており、測定装置の売上は年率15%以上の伸びが見込まれている。本分析装置は分析速度が速くて使い易いなどの特長があり、スラリの研究開発はもちろん、受入れ検査やCMPプロセス・パラメータの研究など、さまざまな用途が検討されている。

レーザ光散乱式の測定原理は単純で、粒子の大きさによる光の散乱角度の違い、つまり、レーザ光を粒子に照射し、散乱光強度の角度分布を解析して粒度分布を求める。解析には種々のアルゴリズムが使われており、同じ試料でもその違いによって測定結果に差がでることがある。

ホリバは「非線形線形回帰分析法」を採用することによって、この問題を解消した。

the reproducibility of this type of instrument. Both accuracy and reproducibility point to the proper selection of the algorithm.

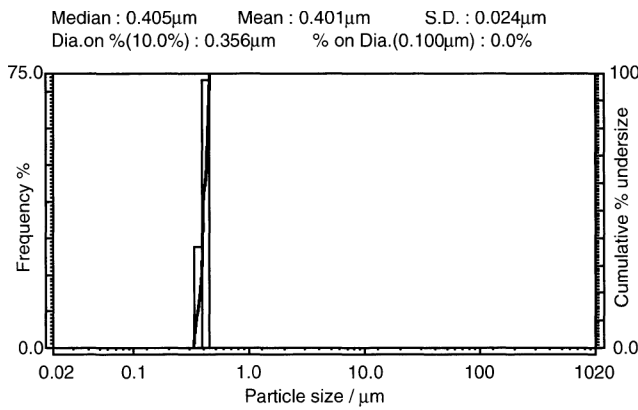


Fig.2 Analysis of 0.405 μ m PSL standard

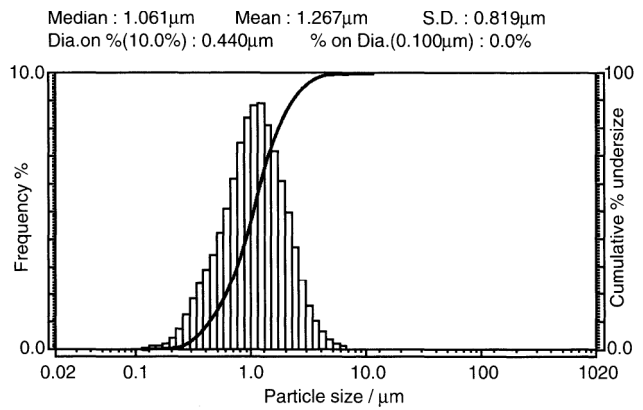
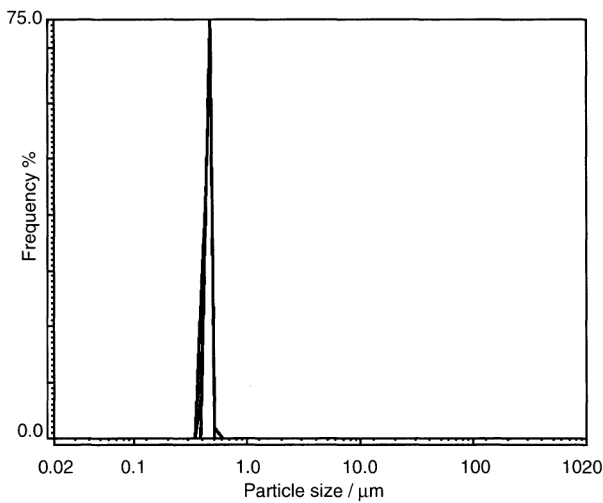
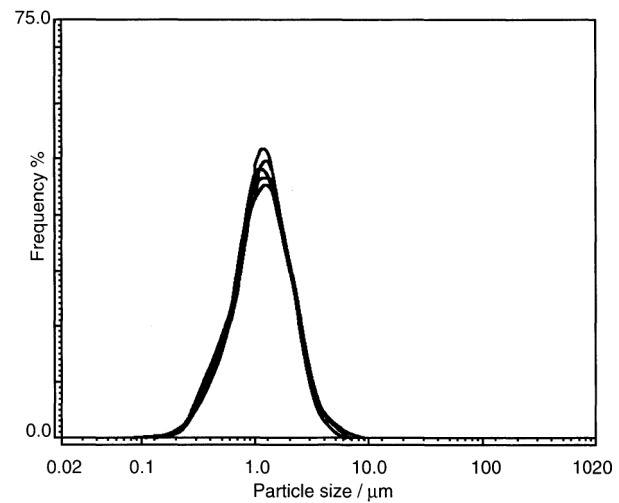


Fig.3 Analysis of BCR-66 quartz standard



Data		Memory	Hist.	Cum.	SAMPLE NAME	ID#	Median(μ m)
Main	—	—	—	—	405 nm NIST-traceable standard	951013-145	0.405
M01	—	—	—	—	405 nm NIST-traceable standard	951130-950	0.416
M02	—	—	—	—	405 nm NIST-traceable standard	950830-003	0.411
M03	—	—	—	—	405 nm NIST-traceable standard	951201-004	0.414
M04	—	—	—	—	405 nm NIST-traceable standard	950929-006	0.416

Fig.4 Multiple runs of 0.405 μ m PSL standard



Data		Memory	Hist.	Cum.	SAMPLE NAME	ID#	Median(μ m)
Main	—	—	—	—	BCR 66 standard	951013-149	1.061
M01	—	—	—	—	BCR 66 standard	951130-958	1.061
M02	—	—	—	—	BCR 66 standard	951114-013	1.082
M03	—	—	—	—	BCR 66 standard	951121-033	1.073
M04	—	—	—	—	BCR 66 standard	951201-012	1.070

Fig.5 Multiple runs of BCR-66 quartz standard

4. 実測例

当社の粒度分布測定装置(LA-910)で石英とポリスチレン標準試料を測定すると、測定値と標準値との間に優れた相関性(図2,3)と、高い再現性(図4,5)が得られており、本アルゴリズムの正しさが証明されている。

火炎法によるSiO₂原料製造の原理(図6)と製造工程(図7)、および生成物の電子顕微鏡(TEM)像を示す(図8,9)。元のSiO₂粒子は小さい(20nm以下)が、火炎の中で凝集し、さらに、溶液中での挙動も考慮しなければならない(図10)。スラリの特性は粒子の凝縮状態(ネットワーク)によって左右され、凝縮度は剪断エネルギーで決まる。

入荷直後のスラリは、平均粒径には差がないが、1.0 μ m以上の割合は大きく異なる(図11,12)。ウエハの傷は大粒子が問題とされているが、実験的には確認されていない。

In order to investigate typical applications of SiO₂ slurries, the chemical nature of the SiO₂ must be understood. In Figure 6¹⁴⁾ the procedure for preparing the raw SiO₂ is shown. The process for its production is shown below in Figure 7¹⁴⁾.

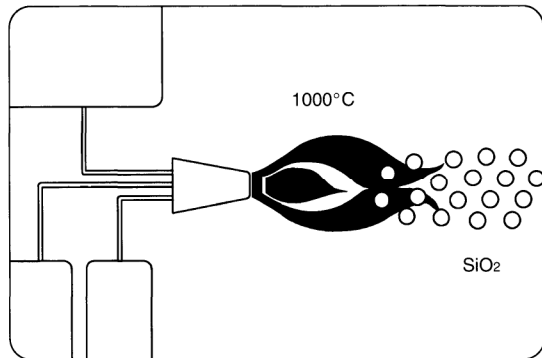


Fig.6 Aerosol flame(Schematic)

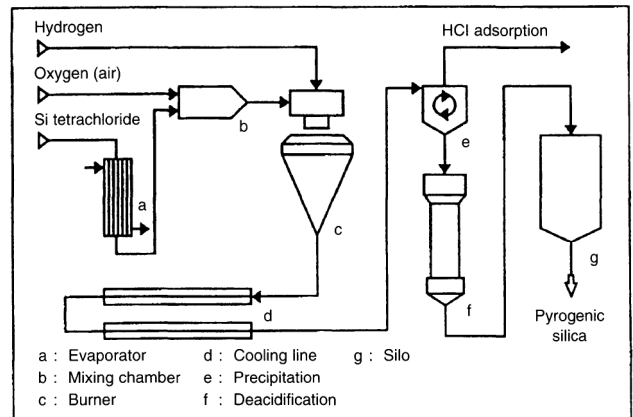


Fig.7 Production of aerosol(Flow chart)

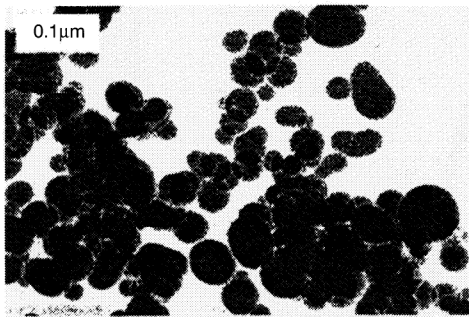


Fig.8 TEM of aerosol 0 x 50

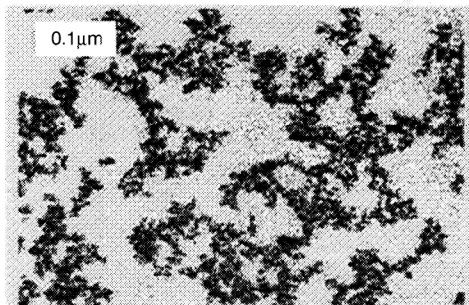


Fig.9 TEM of aerosol 380

Typical products of this process are shown in Figures 8 and 9. These two photographs reveal the complicated nature of the individual particles of SiO₂. The fundamental particles are truly small (~20nm), but they aggregate in the flame. These aggregates are the basic units present in the slurry which must be controlled. The shape of the aggregates make it a very difficult system to study and understand.

To make matters even worse, one must account for the behavior of the aggregates in solution. This added complexity is shown in Figure 10¹⁴⁾.

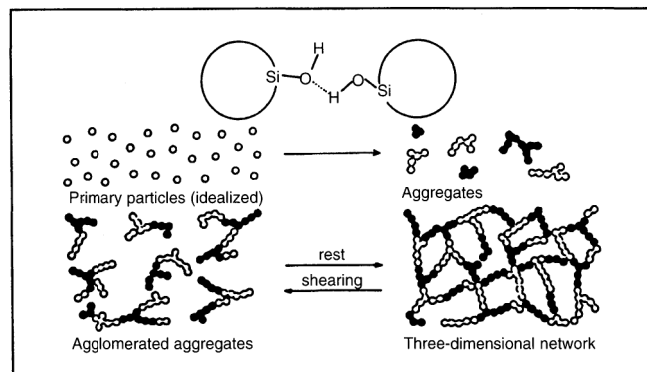


Fig.10 Schematic representation of the interaction between aerosol particles in liquids

LA-910によるスラリー供給系の特性監視への適用例を示す。不合格のスラリー供給系には1.0 μm以上の粒子が多量に含まれており(図13), 供給系を軽く洗浄しても完全には取り除けないが(図14), 徹底的な洗浄によって完全に除去されている(図15)。

5. まとめ

スラリーの特性解析には、粒径分布を単独に求めるだけでは不十分である。粒径と性能との関係、例えば、エッチング速度、残留スラリー量、傷の数などを求める必要がある。これには、メーカーのノウハウが絡んでおり今後の課題である。

(抄訳 編集部)

The figure clearly shows that the nature of the aggregates depends upon the energy state of the system containing the slurry. High shear energy retains the agglomerated particles as they were produced. Low energy allows the aggregates to agglomerate even further. Thus the performance would be characterized by this so called “network” of particles. This behavior makes performance prediction a very difficult procedure.

The investigation of CMP slurries must begin with the routine slurries which are being produced and used on an everyday basis. Figures 11 and 12 show some typical as received slurry samples.

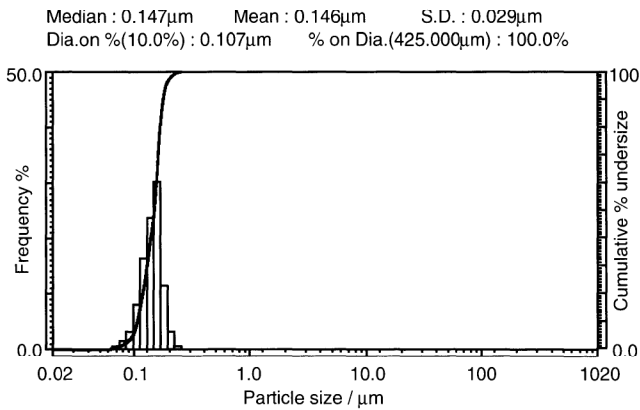


Fig.11 Fumed silica A sample

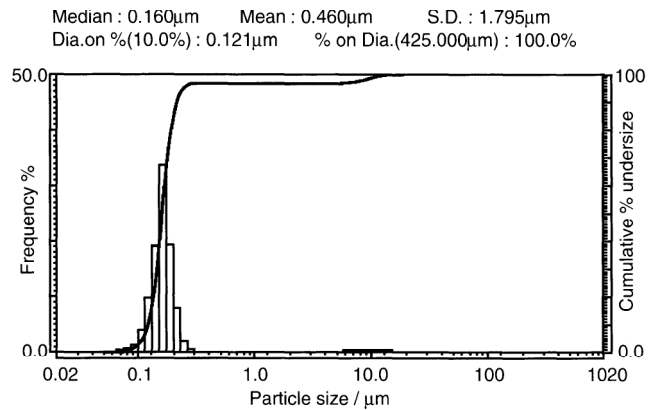


Fig.12 Fumed silica B sample

While the median size does not show any significant difference, the volume percentage of particles greater than 1.0 μ m is drastically different. Since scratching by large particles is a major source of concern, these two slurries should behave quite differently. The experiments to validate this hypothesis remain to be performed.

Since the presence or absence of large particles is so clearly detected by this instrument, other applications were examined. A good example is presented in Figures 13,14 and 15.

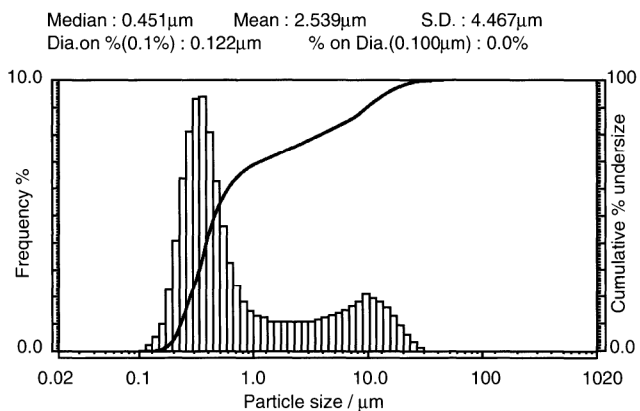


Fig.13 Slurry prior to flushing

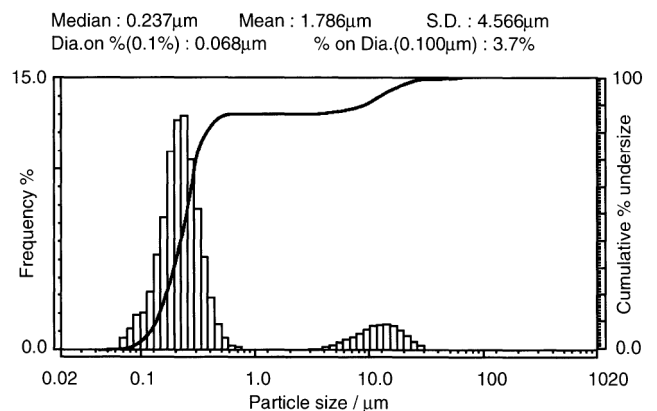


Fig.14 Slurry after one flushing procedure

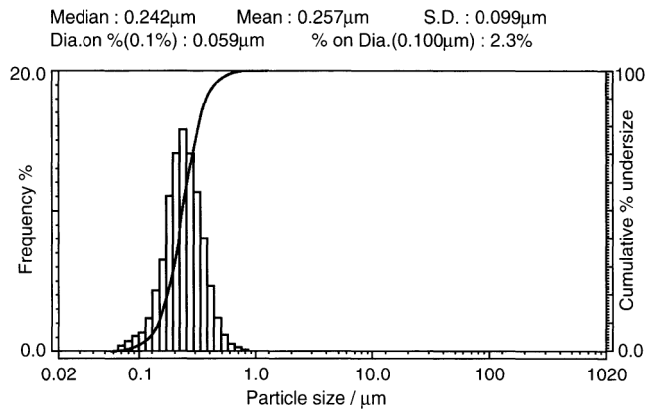


Fig.15 Slurry after multiple flushing procedures

This represents a procedure for monitoring the removal of a poorly performing slurry from a CMP delivery system. In Figure 13 the particle size of an unacceptable slurry is presented. Note the large quantity of particles greater than 1.0 μ m. This slurry was removed and the system was cleaned by a standard procedure. In Figures 14 good slurry was added, but analysis revealed that particles greater than 1.0 μ m remained. The entire system was thoroughly cleaned and additional slurry was added.

Figure 15 shows that all of the large particles were now removed. The system was now ready for further use.

5. Summary

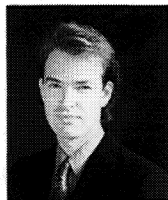
These examples show the ability of particle size distribution analyzers to analyze slurry samples. Unfortunately, particle size as a physical test only provides half of the required information. As with any physical test, the most critical part is correlating the size to a performance criteria¹⁵⁾. In the case of CMP slurries it could be etch rate, residual slurry trapped, number of micro-scratches, etc. This is truly where the arduous work begins. One must prepare a large number of slurries and then measure the performance characteristics with them. The final result is a powerful predictive tool to specify performance. Presumably many such tests have been performed, but the proprietary nature of the work has prevented it from being published.

<Reference>

- 1) Michael A. Martinez, "A Year Later, CMP Market Has Grown Even Hotter," Solid State Technology, September 1995, p.44-48.
- 2) Beyer, et al., United States Patent 4,944,836, July 31,1990.
- 3) Geraldine C. Schwartz, "Planarization," paper presented at SemiCon West on July 14, 1995.
- 4) Jim Schlueter, "Identifying a Manufacturable Tungsten CMP Solution," SemiCon Southwest 95 on October 18, 1995.
- 5) Norton Diamond Compounds and Slurries, technical brochure from Norton Company, Abrasives Marketing Group, Worcester, Massachusetts 01606-2698.
- 6) International Energy Agency, "Development and Testing of Procedures for Characterization of Ceramic Powders," prepared by NIST for the DOE, September 1993.
- 7) Cab-O-Sil Fumed Silica Properties and Functions, technical brochure from Cabot Corporation Cab-O-Sil Division, Tuscola, Illinois 61953.
- 8) Terence Allen, Particle Size Measurement, Fourth Edition, Chapman and Hall, New York, 1990.
- 9) Michael C. Pohl, "Selecting a Particle Size Analyzer: Factors to Consider," Powder and Bulk Engineering, February 1990, p.58.
- 10)Tatsuo Igushi, "Laser Light Scattering Measurements," poster session presentation from Pittsburgh Conference in 1992 at Atlanta, Georgia.
- 11)S.Twomey, et al., "An Extension to the Chahine Method of Inverting the Radiative Transfer Equation," Journal of Atmospheric Sciences, July 1977, p.1085
- 12)Michael C. Pohl and Jeffrey Dickinson, "The Power of Particle Sizing Information When Combined With Visual Observation Techniques," technical presentation at Fine Powder Characterization course taught at Clemson University, March 1994.
- 13)Duncan Griffiths, "Quality Assurance Manual for Particle Characterization Analyzer," Horiba Instruments Inc., unpublished document.
- 14)"Technical Bulletin Pigment-Basic Characteristics of Aerosil," technical brochure from Degussa AG-Geschäftsbereich Anorganische Chemieprodukte, Frankfurt, Germany.
- 15)Michael C. Pohl, "Proper Use of Particle Size Distribution Information," technical paper presented at the Fine Particle Society Meeting in 1990 at Las Vegas, Nevada.

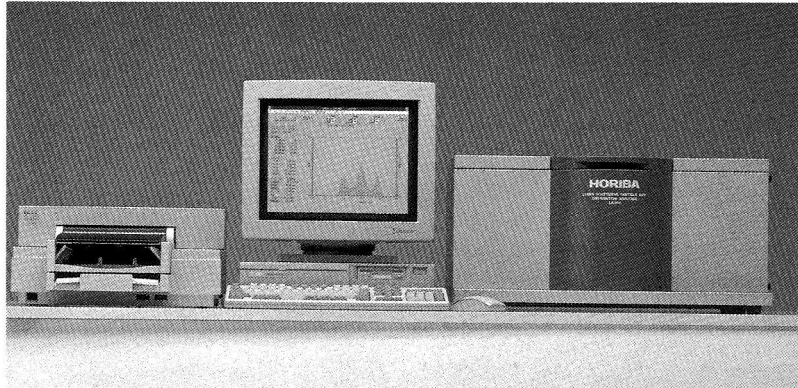


Michael C. Pohl, Ph.D.
HORIBA Instruments Inc.
Vice President



Duncan A. Griffiths
HORIBA Instruments Inc.
Product Specialist

レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-910W



レーザー散乱式粒度分布計LA-910は、収差を抑えた大口径レンズやHe-Neレーザーとタングステンランプを併用した独自の光学系により、光学系の切り替えなしで0.02～1000 μm の広範囲の粒度分布を一度に高精度に測定できます。また、粒度分布演算には反復法を採用することにより、従来できなかった高精度な粒子測定が可能です。しかも、測定条件の設定や操作は、すべて操作しやすいWindowsの画面で行うため、誰でも容易に粒度分布が測定できます。

<特長>

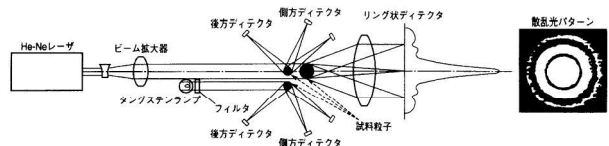
- 大口径レンズや複数光源などを採用し、0.02から1000 μm の粒径範囲を光学系の切り替えなしで測定可能。
- 反復法により粒度分布を演算し、粒径分布を80分割の度数分布で表示。詳細な分布状態を正確・容易に把握。
- 操作手順の記憶機能により、ワンタッチで操作を実行。とくに、オートサンブラによる連続操作に便利。
- パワーオンと同時にシステムチェックが始まる自己診断機能を搭載。常に信頼性の高い測定を実行。
- “散乱光/透過率モニタ表示”，“簡易粒度分布表示”などリアルタイム。データ処理機能を標準装備。

- テキストファイルへの変換機能、クリップボード機能を搭載し、Windows™で、データのとり込みが容易。
- 最大10個の測定結果のメモリ機能を装備。粒度分布曲線の重ね書きやデータの一時保存に便利。
- 重ね書きや表示範囲の拡大など、さまざまな形式で表示。画面と同じ形でプリントアウトも可能。
- マウス操作、ショートカットキーを使ったキーボード操作で、より高い操作性を実現。

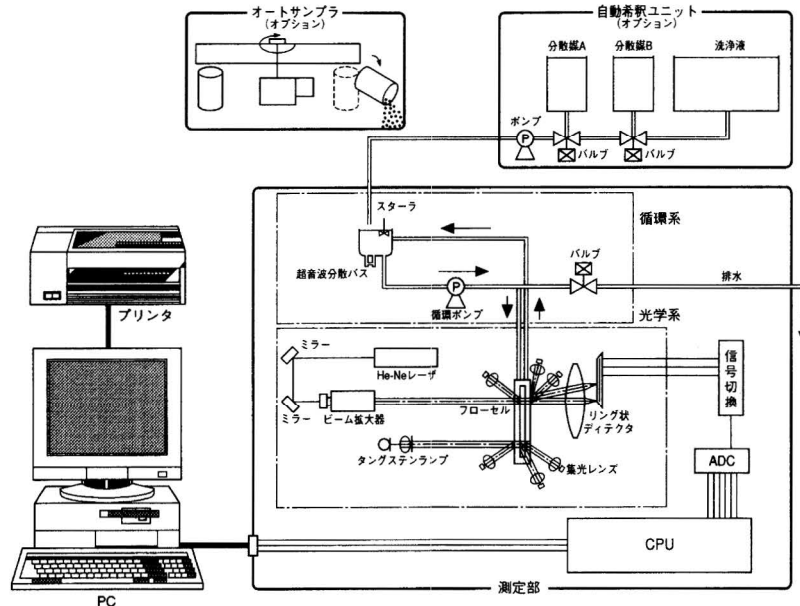
<測定原理>

粒子に光があたると粒子から散乱(回折)光が生じます。径の大きな粒子の散乱光は前方に集中し、小さい場合は側方や後方の強度が増加します。

LA-910では、試料粒子からの小さい角度の散乱光強度分布は集光レンズの焦点上のリング・ディテクタで、一方、大きい角度の散乱光は側方/後方ディテクタで検出します。こうして求めた散乱光強度の角度分布値から粒度分布を計算します。



測定原理図



システム構成図

<装置の構成>

LA-910は、試料を超音波バスで分散・攪拌しポンプで送る循環系、散乱強度を測定する光学系、測定条件の設定やデータ処理を行うPC操作部とから構成されています。この他、濃度を自動的に調整する自動希釈ユニットや、最大24個を自動的に測定するオートサンブラなど、豊富なオプションを用意しています。

<主な仕様>

○LA-910本体

測定方式 Mie散乱理論
 測定範囲 $0.02 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$
 測定時間 通常測定開始から約 20 秒
 測定必要試料 試料 10mg~1g (試料により異なる)
 分散媒 200~300 (フローセル使用時)

光学系

光源 He-Neレーザー, タングステンランプ
 検出器 リング状 18分割シリコンPD ×1
 シリコンPD ×6

循環系

攪拌 メカニカルスターラ 最大1000rpm
 分散 超音波バス 40W 39kHz
 循環 ローラーポンプ 最大1000ml/min
 フローセル Tempax^R ガラス

表示範囲 粒子径範囲 : $0.02 \sim 1000 \mu\text{m}$

○データ処理部, 操作部

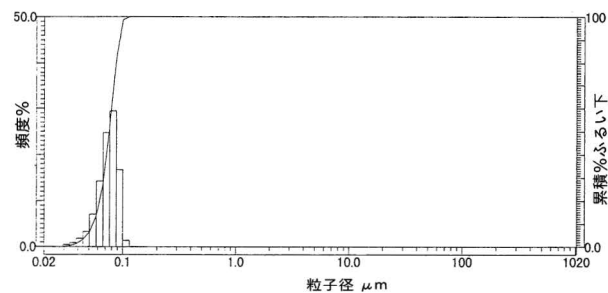
PC 日本語Windows3.1, またはWindows95が動作する IBM-PC/AT互換機

OS MS-DOS 6.2/VとWindows3.1, またはWindows95

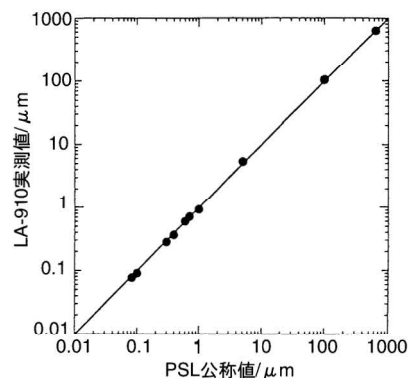
○データ処理内容

散乱光強度グラフ/簡易粒度分布のリアルタイム表示,
 メジアン径, 比表面積, モード系, 平均粒子径, 標準
 偏差, 変動係数, スパン値, %粒子径, 粒子径%
 異なる屈折率によるデータ再演算
 粒度分布データのテキストファイル変換
 操作手順のプログラミングと自動実行

<測定例>



ポリスチレンラテックス粒子の測定例



PSL公称値とLA-910実測値との相関関係

(本装置の技術の詳細は本誌のバックナンバー Readout No.8 1994をご参照下さい)



光学フィルタにも “バランス”が大切だ!?

赤外線ガス分析計 (MDIR) の重要な光学部品の一つに光学フィルタ (OF) があります。このOFの設計は、使用される検出器が波長選択性のあるタイプとそうでないタイプにより、大きく異なってきます。

選択性のない検出器に用いるOFは、測定成分の吸収波長だけを選択的に透過させ、妨害成分のそれは遮断するように設計しています。遮断効果を高めるためにはブロッキング層に多くの層を用います。

ところが、多層を形成すると各層間に生じる内部応力により膜の剥離が生じたり、また製造コストも高くなります。そこで、内部応力、コストなどを考慮してバランスある層数に落ち着けます。

バンドパスフィルタの場合は、透過帯域の半値幅は測定対象ガスの吸収帯域の広い狭い、吸光度の大小、妨害ガスとの吸収スペクトルの重複などを勘案してバランス良く設計します。選択性のある検出器、とくにAS検出器と呼ばれる補償型に適用する場合には、測定成分を透過させると同時に妨害成分もある程度透過させて、メイン検出器と補償用検出器とが複数の妨害成分に対して程よくバランスし、引き算したときに妨害影響がうまく取り除かれるように設計しています。

以上、OFの設計は、光源の波長特性、サンプルガスの吸収スペクトル、OFの分光特性など様々のパラメータを考慮してシミュレートします。赤外線ガス分析装置で計る測定対象ガスの種類はHC、CO₂、CO、NO、SO₂、など多くはありませんが、分析計の用途に応じて、バランスのよい数十種類のOFを製作しています。

このように、人にもバランス感覚が求められるように、光学フィルタにもバランス機能が求められているのです。(OF設計の詳細は以前本誌(Readout NO.1, 1990/6)に紹介しています)

(パイロ/フィルタ製造部 石田正彦)

ダイレクト・リキッド・インジェクション

Direct Liquid Injection

石川 亨一*

Kouichi ISHIKAWA

【要旨】

半導体の超微細化・高集積化に伴い、TEOS(テトラエトキシシラン)を代表とする有機系金属材料や、 $TiCl_4$ などハロゲン系金属材料がデバイス形成に適用されている。これらの材料は、常温・常圧で液体で、従来の気体の成膜材料とは異なり、チャンパーへの材料導入の際には、一定量を安定かつ迅速に気化させ供給することが必要となる。

本稿では、最新の液体材料気化供給システムを紹介する。材料を液体のままユースポイントの近くまで搬送し、直接気化・流量制御を行う。一般にダイレクト・リキッド・インジェクションと呼ばれるこの手法は、システムの小型化・コストダウンを実現し、かつ従来供給が非常に難しいとされた低蒸気圧材料(高沸点材料)の安定供給も可能にしている。

Abstract

The trend towards ultra-fine patterns and the higher integration of semiconductors is resulting in the increased application of organic metal materials, typified by TESO (tetraethoxysilane) and halogen-based materials such as $TiCl_4$ in the formation of semiconductor devices. These materials are liquid at room temperature and pressure, and differ from conventional gaseous film-forming materials in that they must be vaporized and supplied in fixed amounts stably and quickly when they are introduced into chambers.

This paper introduces the latest liquid material vaporizing and supply systems. Materials are fed near to the using point still intact as liquid, directly vaporized and their flow controlled. This method, generally called "Direct Liquid Injection," not only helps downsize systems and reduce costs, but also stably supplies low-vaporization pressure (high boiling-point) materials that have been regarded as very difficult to supply.

* 株式会社エステック

1. はじめに

最近のCVD(Chemical Vapor Deposition)プロセスでは、選択性やステップカバレッジを良好にし、さらに膜質の多様化に対応するため、さまざまな液体材料が膜形成材料として使用されている。層間絶縁膜形成におけるTEOSやボロン(B)、リン(P)系の有機材料がその代表と言える。さらに、超微細化・高集積化が進むLSIは、現行のスケーリング則で従来材料を使用していくと、膜の物性的限界や特

設計ルール (μm)	0.35	0.25	0.18	0.13	0.1	0.07
ゲート絶縁膜	SiO ₂	SiON/SiO ₂		Ta ₂ O ₅ /SiO ₂		
キャパシタ絶縁膜	Si ₃ N ₄		Ta ₂ O ₅	高誘電率膜		
層間絶縁膜	SiO ₂	SiOF	有機系の低誘電率膜			
ゲート電極	ポリサイド		Tiサリサイド			
ソース・ドレイン電極	Si		Coサリサイド又はNiサリサイド			
配線	AlCu		Cu			
	95	98	2001	04	07	10
	量産の立ち上げ時期 (年)					

表3 LSI設計ルールと導入される新素材
New materials for LSI design rule

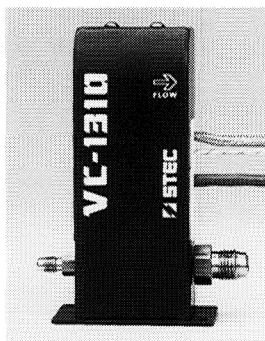


図1 ベーパコントローラ : VC-1310
Vapor controller : VC-1310

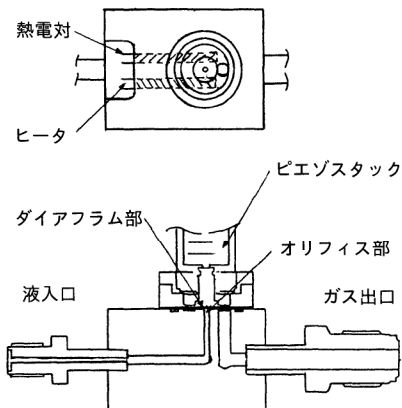


図2 VCの内部構造
Inner structure of vapor controller

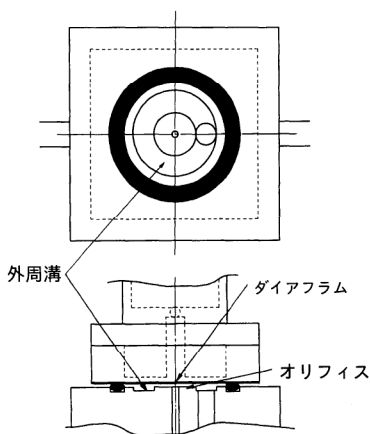


図3 気化部概略
Schematic drawing of vapor point

性劣化を起こす。また、これを避けようとする、デバイス構造やプロセスが複雑化され、LSI 1個当たりのコストが莫大になる可能性があり、新材料の導入が必須にならざるをえない。表1に、LSI設計ルールと導入される材料の展開を示す¹⁾。

新材料での膜形成には、スルーボットやステップカバレッジの優位性から、CVD法が将来にわたり積極的に使用されていく方向で、その際に原料となる液体材料の供給が、今後の半導体プロセスにおけるキーテクノロジーとなる。

液体材料を気化し供給する方法は、一般に、①バブリング、②ベーキング、③ダイレクトインジェクションの3方式に大別できる。

それぞれに独自の特長を有しているが、バブリング法は、制御因子が多くキャリアガスを必要とし、かつ、材料の消費量が変化すると定量再現性に問題が生じやすい。

ベーキング法は、材料の蒸気圧を利用して高温用マスフローコントローラ(MFC)で流量を制御するため、制御因子も少なく安定かつ再現性の高い方式であるが、半面、低蒸気圧材料への対応が困難で、一定容量の加熱タンクを必要とするために装置設計における自由度に限界が生じる。

ダイレクトインジェクションは、最近実用化されはじめた方式で、原料を液体状態で搬送しユースポイント近くで直接気化し、流量制御することを特長とする。(株)エステックでは気化機能と流量制御機能を同時に備えたベーパコントローラを開発し、各種材料の安定供給を可能とした。本器はMFCと同じ感覚で使用でき、ノンキャリアガスタイプ(VC)と、キャリアガス導入タイプ(VS)とをラインアップしており、さらに小型化・ローコスト化により種々のプロセスに対応できる。

2. VC型ベーパコントローラ

2.1 構造

ノンキャリアガスタイプのベーパコントローラ(VC)の外観を図1に、内部構造を図2に示す。SUS-316Lブロック体に液流路が形成されており、導入された液体はオリフィス部を通過しダイアフラム面との隙間を経由し外部に導出される。オリフィスフラット面とダイアフラムフラット面との間が気化部となる。気化部を加熱すると、導出側圧力が加えられた熱量に対応する液体材料の蒸気圧より低い場合には、材料は連続的に気化されていく。気化流量(液体流量)の制御は、気化部の開度を駆動体であるピエゾスタック(圧電素子積層体)にて調整することにより行う。加熱にはカートリッジヒータを用い、近傍に位置する熱電対よりフィードバック制御する。

2.2 気化部

図3に気化部の概略を示す。オリフィスセンターから導出された液体は、ダイアフラム面との間に形成された隙間を、オリフィス外周溝に向かい放射状に拡がって行く。拡がった液体は、隙間での急激な圧力降下によるキャピテーション効力とヒータから与えられる熱効果により、外周溝へ到達する迄に連続的に気化する。気化の安定性は、気化部の構造条件の他に、液体の導入圧力(一次側圧力)が気化する際に生ずる液体の蒸気圧より高いこと、外周溝の圧力が蒸気圧より低く凝縮を起こさないこと、気化に対し充分な熱量を加えることがポイントになる。

2.3 フィードバック系と構成部品

VCは単体では気化制御バルブであるので、定流量の材料供給には流量計からのフィードバックが必要となる。構成を図4に示す。液体流量のフィードバックには液体微量流量計「LF-○○○Aシリーズ」が、ガス流量は高温対応用マスフローメータ(MFM)「SEF-8○○○Sシリーズ」が流量計として使用される。それぞれのフィードバック系は材料やプロセスにより選択され、前者ではVC以降の2次側圧力損失が低減できることより低蒸気圧材料の気化制御に有効であり、後者ではガス流量としての確実なモニターによりベーキングシステムと同一感覚での使用が可能となる。

液体微量流量計「LF-410A(310)」の外観を図5に示す。液体の流通管の一部を冷却し液体の流れによる熱供与を測定し、これを流量換算することを計測原理としている。供与される熱量は液体の比熱と質量流量に関連したファクターで表せ、0.01~5ml/minの流量を精度±2%F.S.で計測している。冷却方式の実現により低沸点液体の流量計測を可能にする他、溶存ガスの放出も抑えられ、低ノイズ、高安定性が得られている。LF-310/410Aの内部容積は約0.02mlで、スルーフロー(非分流, 単一流路)構造である。液溜まりがなく置換特性に優れており、仮に液中に気泡が存在しても簡単に内部を抜ける点が特長である。さらに、スルーフローでは分流方式で起こるサーマルサイフォニングによる傾斜影響が現れず、取り付けの方向・姿勢も自由である。LF-310/410AにはVCコントロールバルブの比較制御および駆動回路が内蔵されており、VCとの信号接続はコネクタにて行う。

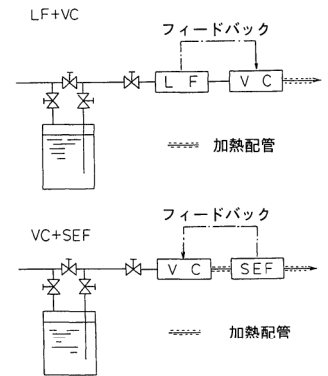


図4 VCのフィードバック構成
Feedback system of vapor controller

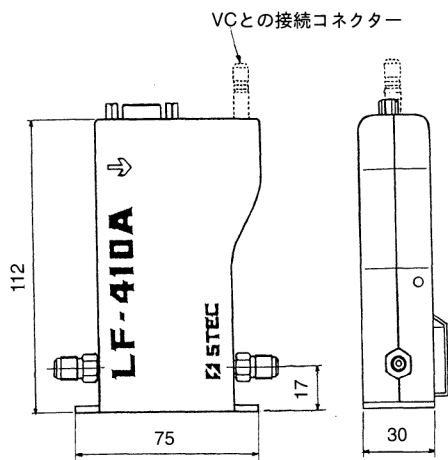


図5 液体微量流量計 : LF-410A
Liquid mass flow meter: LF-410A

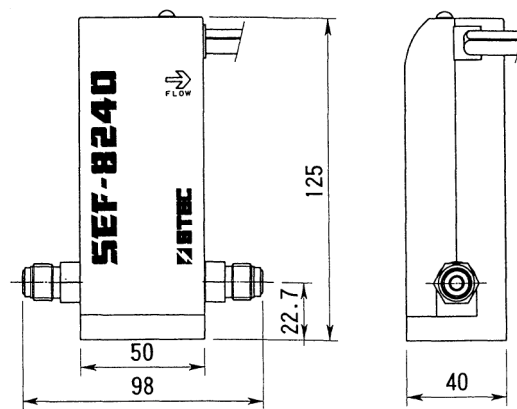


図6 高温用MFM : SEF-8240S
High-temperature mass flow meter: SEF-8240S

高温対応自己加熱型MFM「SEF-8240S」の外観を図6に示す。面間98mmの小型形状でVCとの直接接合が可能である。内部構成はセンサ部、バイパス部、本体ブロック、継手部、ヒータ、および熱電対からなり、分流比を調整することにより10~5000CCM(N₂流量換算)の流量範囲を±1%FSの精度で対応している。センサは流通管にコイルを巻いた加熱方式を使用しており、ガス流が生じた際の熱バランス変化を測定し流量換算している。電気回路は本体と別置きで(本体を加熱温調するため)、SMT-8000Aの型式となり、VCコントロールバルブ駆動用の比較制御回路が内蔵されている。

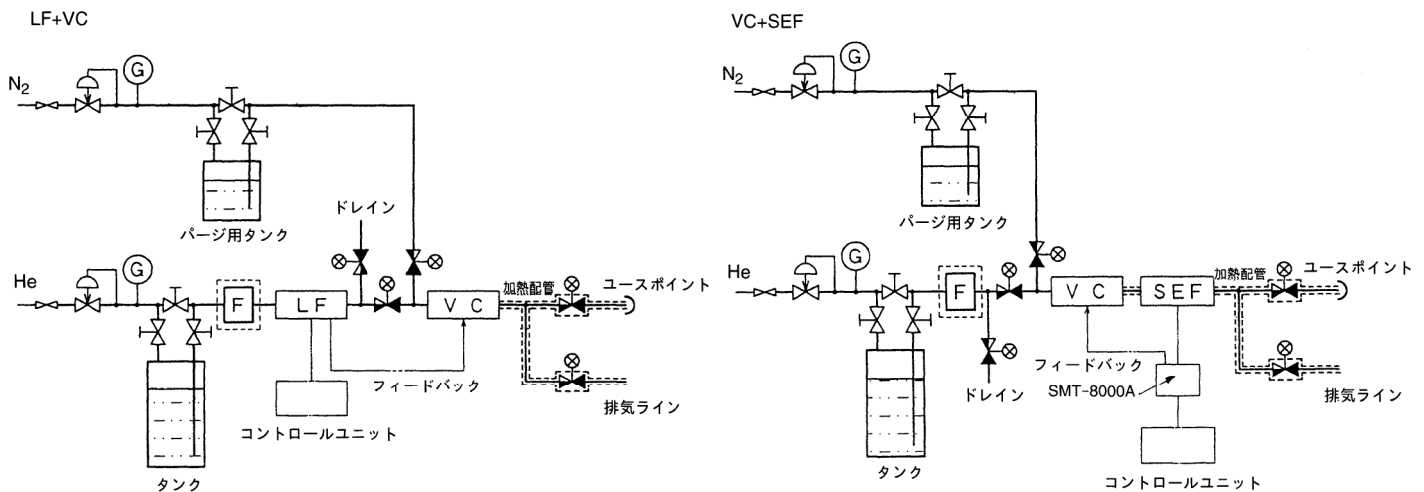


図7 システム構成
Typical system configuration

2.4 システム構成

VCは、ポンプと異なり自己吸引による液体材料の搬送機能を持っていないため、VCへの材料導入が必要となる。一般にヘリウム(He)などの不活性ガスによるタンク加圧圧送方式が用いられる。図7に代表的な配管接続・システム構成を示す。材料によっては加熱したVC内部に長期滞留した場合、自己分解や変質をきたすことがあり、それを避けるためパージ液を使用してVC内部洗浄を推奨している。

2.5 性能

(1) 応答性

VCの典型的な応答特性を図8に示す。対象材料はTEOSで流量フィードバックはSEFで行った。設定流量に対する98%応答で約1.2秒であり、現行の枚葉式CVD装置のプロセスに十分対応できると考える。

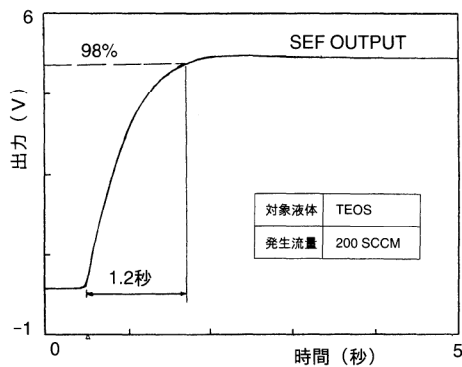


図8 応答特性
Response time characteristics

(2) 信頼性

VCのコントロールバルブの開閉を100万回繰り返し、試験前後でのVCの性能確認を行っている。対象液体はTEOSで、VCは使用温度許容限界の150℃とした。試験終了後の特性は初期特性と同様であり、バルブの表面状態の指標になるシートリーク量は $1 \times 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{cc/sec(He)}$ 以下であった。このリーク量は液換算すると 10^{-8} オーダでありシャットオフバルブとしての特性も確保している。

(3) 不純物影響

材料に含まれる不純物は、材料とともに気化されユースポイントに運ばれるか、バルブに蒸発残渣として残って性能に影響を及ぼす。とくに、バルブ気化部に不純物が固体として付着した場合、シートリークや発生の安定性を著しく劣化させる可能性がある。

この現象をシュミレートするために、不揮発性成分を材料に添加してVCへの影響を調査した。試験にはコロイダルシリカ(径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下)を約100ppbに調整した超純水を使用した。全シリカ導入量約0.5mg、連続発生期間3カ月を経過しても異常が認めらず初期状態を保っていた。本試験結果より、不純物濃度が低い場合、不純物は気化制御部に残留せず排出され、当初の機能を維持することが確認された。

2.6 特長

VCの特長を以下にまとめる。

- ① コントロールバルブ部で液体を直接気化・流量制御することにより、液搬送ラインでの気泡発生を抑え、気化ガスの安定した連続発生が可能。
- ② コントロールバルブ部の溜まりがなく、高速応答を実現。
- ③ バルブクローズ時のシートリーク量は $1.0 \times 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{cc/sec}(\text{He})$ 以下。
- ④ ガスもしくは液体MFMとの組み合わせにより通常のMFCと同様の操作が可能。
- ⑤ 加熱ヒータ・温度センサ内蔵，異常温度上昇に対する安全機能付き。
- ⑥ 軽量・小型形状であり，ガスライン・システムラインへの組み込みが容易で，取り付け姿勢などに制限がない。
- ⑦ コストパフォーマンスに優れ，メンテナンスも容易。

3. VS型ベーパーコントローラ

3.1 構成

キャリアガス導入タイプのベーパーコントローラVS-1410の外観(図9)と基本構成(図10)を示す。VS本体へのキャリアガス導入を可能にしたことがVCと基本的に異なり，キャリアガスにより使用圧力範囲の拡大を意図している。液体はLMFM(Liquid MFM)「LF-310/410A」で流量がモニタされ，VSでフィードバック制御される。システムとしてバブリング方法と同条件が簡単に達成できるため，従来のバブリングラインの置き換えも，プロセスを変更せずに行える。

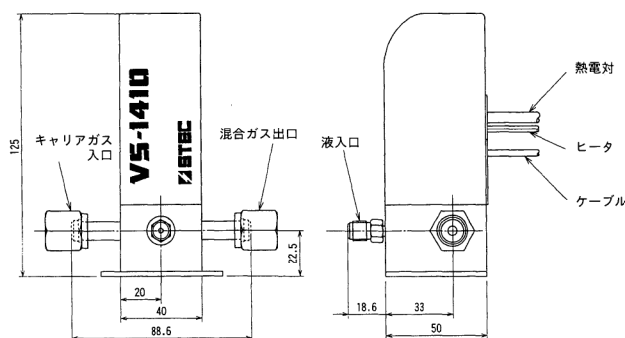


図9 VS-1410 外観
VS-1410 external appearance

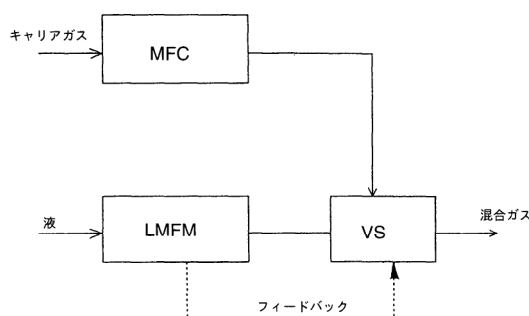


図10 VSの基本構成
Basic system style of VS

3.2 構造

VSの構造はキャリアガス流路を除きVCと同様である。キャリアガスは外周溝に導入され，気化材料と混合し2次側に導出される。液体材料は与えられた熱量に対し任意の蒸気圧を持つ。外周溝の圧力が蒸気圧以上であれば，液体は再凝縮し本体内部での結露が生じる。この事象を避けるためキャリアガスを導入する。キャリアガス流量が $Q_2 / (Q_1 + Q_2) < P_2 / P_1$ の条件を満たしていれば，内部結露は生じない。ただし， Q_1 をキャリアガスの流量， Q_2 を材料ガスの流量， P_1 を外周溝の圧力(ライン圧)， P_2 を材料蒸気圧とする。

3.3 特長

VSはVCの特長を保持しつつ，さらに以下の特長を持っている。

- ① 常圧から減圧までの全てのプロセスに対応できる。TEOSを供給する場合，常圧，キャリアガス流量が5LMのとき，3ml/minの連続安定発生が可能である。

- ② キャリアガスはVS外周溝に導入されるためコントロールバルブの動作に対し独立しており、材料発生停止時にVS 2次側のパージが同時に達成できる。
- ③ 2次側配管温度を下げることができ、2次側構成部品の自由度が増大する。

4. 今後の対応

液体のダイレクトインジェクションはCVDプロセスのみならず多くの半導体製造プロセスでの適用が期待できる。例えば、エッチャーにおける無水HFや液化ガス、エピウエハでの SiHCl_3 、アッシャーでの H_2O 、コーターでのシリル化剤、洗浄・乾燥でのIPAや CH_3OH などが液体材料として使用されている。多様化するプロセス要求に応えるため、VC、VSシリーズを今後更に拡充していく考えである。その際以下の課題を念頭に開発を進める所存である。

1. 安定気化に関するメカニズム解析と大流量化への対応
2. 熱に対する不安定材料の供給方法と材料解析
3. 液搬送系に使用するコンポーネントの選択と標準化；ガス系と同レベル
4. パージ技術の確立および安全性の追求

5. おわりに

以上、本稿ではダイレクト・リキッド・インジェクション；VC,VSシリーズについて概略を述べた。本機の利点を活かすためには、液搬送系に対しても、ガス搬送系で培われたウルトラクリーンの思想導入が必須となる。今後は、材料、搬送ライン、気化制御系、各種コンポーネントなどの総合的な技術向上が必要になると考える。

<参考文献>

- 1) 菊池正典, 本間哲哉 他, “材料技術”, 日経マイクロデバイス, 1995年7月号 P.105-112.



石川 亨一

Kouichi ISHIKAWA

株式会社エステック
阿蘇工場開発Gr 課長

Archive

ご縁に恵まれて、19世紀から20世紀前半にかけて核物理学研究の源流を辿っておられるさる先生のご草稿をワープロで整理させていただく機会を得ました。学問の世界には門外漢の小生が、授業料も払わずに貴重な講義を受ける幸運を感じつつキーを打ちながら感じたことを記します。

この草稿にはX線発見以来の足取りが多くの碩学の事績やその論文表題と出典を挙げて記述されていますが、時に空白のままの箇所があり、お尋ねすると「今、彼が在籍していたさる国のさる大学のアーカイブに問合せている。返事が来たら埋めるからそのまま空けておくように。」とのお答えに“アーカイブ”の意味が当初分からず、辞書を引いたら次のような説明が出ていました。

archive *n*: a place in which public records or historical documents are preserved; *also*: the material preserved — usu. used in pl.

それにしても何十年も前に亡くなった人の事績の記録が、二度も大戦の戦禍に曝されたヨーロッパで今なお保存されているのかと、実は半信半疑でしたが、2週間も経たぬ間にそのアーカイブ・キーパーからの書簡と記録のコピーを添えて、空白を埋める原稿をいただいたのには驚きました。

欧米の大学や研究機関のアーカイブでは伝統的に専任管理官を置いて保管・補填など恒常的な文書・関連資料の整備に力を割いているとの先生のお話でした。また、日本にある大使館の科学アタッシェ等でも各大学等のアーカイブのリストを備えていて、照会すると気軽にそのアドレスや電話、FAX等を教えてくれることがあり更に感心しました。

別件で“Facts About the Presidents”というアメリカの本を見る機会がありました。厚さ3センチもある書物で、歴代大統領の主な事績、家族構成、生年、没年、任期、所属政党その他が即座に分かるように編集されてい

て、W.J.クリントン大統領の身長は6フィート2インチ、最も背が高かったのはA.リンカーンというようなことまでリストで載っています。この他にも欧米各国には所謂レファレンスを求めるのに大変便利な多数の資料や書籍が発行されているのを知りました。なお米国には大規模な連邦政府の文書保存機関“National Archives”の他、各所に完備したアーカイブがあります。

日本の大学や政府機関でも、多くの貴重な記録が保存されていると思いますが、前述の草稿で先生が昭和の初期に貴重な仕事をされたある日本の技術者についての信頼できる記録を確認する目的でいくつかの関係先に照会されたとき、その多くが徒労に終わり、有効な記録に辿り着くまでには数か月以上を要したと聞きました。

事績の経緯を正しく認識することは、次の一步を最少の誤差で踏み出す基本と思いますが、過去の資料を探すのに時間と労力がかかると、つい憶測で間に合わせて誤認したり、折角の先人の積重ねを見落として失敗を繰返すことにもなりかねません。この意味で、アーカイブがどれだけ整備されているか、また求めたい記録なり情報なりがどの位容易にアクセス出来るようになっているかは、その国あるいはその組織の地力の一つではないかと感じ、あらためて西欧文化の根を見る思いがしました。

ちなみに、法的に個人を確認する住民票と戸籍について役場に尋ねたら、住民票は転居すればその役場から消え他人では転居先の追跡も困難。また戸籍は記載されている人が結婚や死亡その他でその戸籍から除かれ全員が除籍になると80年を限度として役場の記録からは永久に抹消されるということです。曾祖父様のことども等、調べてお子達に伝えたいと考えておられる向きがあればお早めどうぞ。

(元 広報室 樋口隆一)

Trends in Semiconductor Wafer Fabrication Environmental and Process Control in the Integrated Semiconductor Factory

1. Introduction

There are two levels of factory integration. First is the process flow with the set of equipment and procedures that comprise the process and device technology into a production operation. Second are the various disciplines that are required to build and operate a successful factory. Increasing the productivity of factories requires new designs for specific applications plus high adaptability to change as the pace of keeping up with the technology accelerates. This leads to the need to integrate disciplines that have been largely practiced in isolation. A factory is a system of interdependent components. Improvements of the integrated whole may not follow from the change of any one of elements of a factory. The challenge to the factory designer is to imagine the factory as a whole. Determining the appropriate partitioning is the first challenge. Semiconductor factories today are partitioned into wafer fabrication, assembly and test operations which may cover several continents. As customization becomes increasingly more important than economies of scale, reducing the value of such design approaches. The wafer fabrication, however, will continue to be the major focus of semiconductor production, and is clearly where environmental and process control is most critical. Wafer fabrication design can be partitioned into Factory Systems, Wafer Environment, Equipment and Process Control, and Factory Infrastructure which can be further subdivided into the categories shown in Figure 1¹⁾.

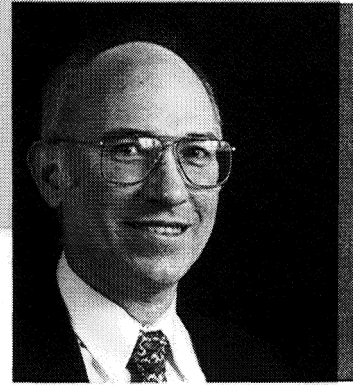
半導体工場におけるウエハ生産の環境と工程制御の動向

1. はじめに

工場の統合化には、工程の流れに沿って設備や作業を統合するレベルと、効率の良い工場を構築・運営する二つの段階がある。

技術革新が加速度的に進む中、工場の生産性向上のキーワードは統合である。工場は相互に依存する種々の要素から構成されており、設計者は工場全体を一つの統合体としてイメージしながら個々の要素を考えなければならない。

半導体工場はウエハの製作、組立、検査に大きく分かれ、世界中に展開されている。カスタマイゼーションが重視されて規模の経済性の利点が減少するとともに、設計の取組みも変わりつつある。中でもウエハ製作は重要な工程で、とくに、環境と工程の厳密な制御が必要となる。ウエハ製作は、工場システム、ウエハ環境、設備と工程制御、工場インフラストラクチャーとに区分され、さらに幾



Court Skinner Ph.D.

Director of Technology, National Semiconductor Research Laboratory

<Experience>

Dr. Skinner received his Ph.D. in Metallurgy from M.I.T. in 1966.

He began working in thin films and interconnect technology at Motorola.

He has held increasingly responsible technical positions at several companies in Silicon Valley since then.

He played a major role in the Semiconductor Research Corporation, a consortium of companies in the semiconductor industry that was created in 1982 to invest in university research.

He helped the manufacturing Competitiveness Panel that awakened the industry to the need to create SEMATECH.

He joined National Semiconductor Corporation in 1978 as the manager of the Advanced Wafer Fab. Engineering Group.

He is currently Director of Technology, National Semiconductor Research Laboratory.

His group works not only on advanced process technology but also manufacturing science.

In all of his endeavor, Dr. Skinner has emphasized the role of people as critical elements of any new technology that is expected to lead to significant improvement in the quality of life.

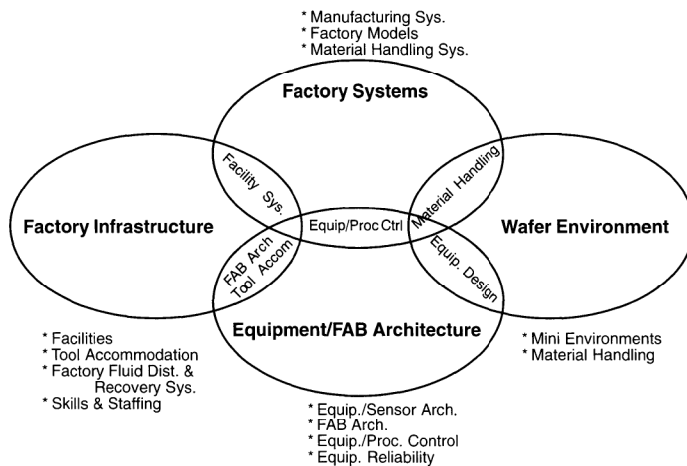


Fig.1 Factory integration on the semiconductor wafer fabrication

Technology and business goals drive the need for factories. The factory translates a technology into a business. A technology can be expressed in terms of a product that meets certain performance requirements defined by a customer. A factory is expressed in terms of production requirements that meet the quality, time and cost needs of all customers. As both technology and competitive pressures increase so does the need for quantum improvements in production performance.

Factory integration is the recognition that the factory must be treated as a system. This implies that when any component is changed (improved) the change in the system performance must be measured. It is also the recognition that control of any of the components or subsystems does not imply that the whole system is controlled or even.

つかのサブカテゴリーに分けられる(図1).

工場は技術をビジネスに転換し、技術は顧客の要求を製品として具現化する。従って、工場はすべての顧客の品質/納期/コスト要求に適合しなければならず、また、技術革新や競争が激化するほど生産性の向上が求められている。

工場の統合には、工場全体を一つのシステムとして捉えると同時に、各々の要素が全体へ及ぼす影響も考慮しなければならない。

集積度の増加にともなう製品と生産条件の変遷(図2)と、半導体工場の製造レベルで重要なサブシステム、要素、統合、評価法(図3)を示す。

2. ウエハ環境の制御

ウエハ環境の制御には、情報システムの統合、ソフトウェア設計、汚染の制御、標準化、信頼性の向上、治具設計、設備/工程管理システム、バルク材料の取扱、

Factory integration is the next level of a sequence of integrations that began with the integration of a number of process steps to form a device. Heretofore the integration has been focused on the product.

Now the integration will also address all of the elements that integrate into the semiconductor factory. Figure 2 shows how these levels of integration have followed the product and production requirements as our ability to cope with complexity has improved.

Figure 3 shows the critical subsystems of a modern semiconductor factory, elements, integration and metrics at the “manufacturing level” of Figure 2.

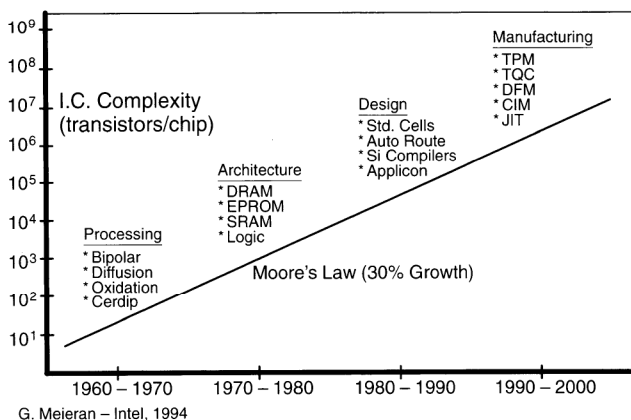


Fig.2 Semiconductor industry's decades of increased complexity

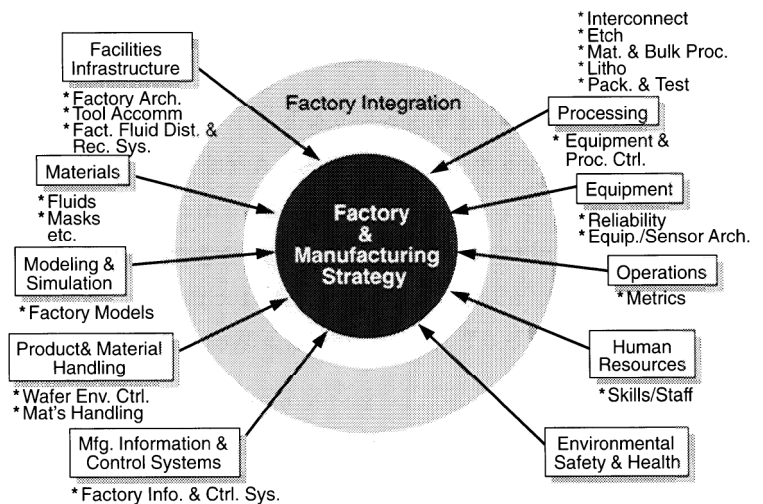


Fig.3 Critical subsystems of a modern semiconductor factory

製造方法(組織構造・人間工学)など全てが包含される。ウエハ大型化(300mm)にともない、これらほとんどに開発投資が必要となる。

最近、工程、評価機器、ミニ環境(汚染防止のための閉鎖系)を統合して、ウエハの保護効果を高めようとする傾向がある。近い将来は、工程ごとにウエハの周囲条件(空気/不活性ガス/真空など)を規定するようになる。

ウエハの分子レベルの汚染防止のキーポイントはモジュール化と標準化で、この実現には、プロセス機器/ウエハ搬送機器/自動化機器の各メーカーとエンド・ユーザとの協力が不可欠である。

3. 発想の転換

3.1 機器の所有コストから工場の所有コストへ

工場コストの最適化にはコストへの対応が必要となるが、これには価値工学、コンピュータ・モデリング、インセンティブ構造の改善などが役立つだろう。

2. Wafer environment control

Wafer environmental control crosses the technology of information systems integration, software design, contamination control, standards, reliability, tool design, equipment and process control systems, bulk materials (wafer) handling, and manufacturing methods (organization structures and ergonomics). The wafer size conversion to 300 mm may dominate the development investment in many of these technical areas.

Some of the key enabling technologies for contamination control in manufacturing include integration of mini-environments into process and metrology tools, determination of required wafer ambient atmosphere types, standardized tool interfaces, and non-contaminating wafer carriers.

The current trend is to integrate process and metrology tools with mini-environments (environmental enclosures to isolate the product from contamination) to provide enhanced wafer protection. Enclosures may allow better control of molecular contamination at those steps where it is required. The required wafer ambient (e.g., air, inert gas, vacuum) can be identified for each process step in future production. A cluster tool, which can process a wafer through several process steps in several chambers that are served by a robot wafer handler, may be the solution for those cases where an inert gas or vacuum ambient is required. Standard tool interfaces should allow the use of alternative ambient environments. Wafer carriers will be non-contaminating, automated, and integrated into a flexible manufacturing system.

3.2 分子性汚染と原子性/粒子性汚染

分子性汚染に対応するための新たな技術が生まれており、材料選択、設備設計、工程開発などが重要となっている。

3.3 標準モジュールによる複雑な解決策

成熟段階にある半導体業界では部品設計のモジュール化が進んでおり、標準化が迫られている。

3.4 300mmウエハ化と関連設備機器への国際協力

設備機器と材料供給体制の整備に投資のために国際協力が促されている。

4. 先進的工程管理と統計的な評価法

集積回路の工程仕様(膜厚や線幅)は電気的特性によって決まる。設計者は、顧客の要求仕様と同時に、工場の製造能力を考慮して設計しなければならない。

Priorities:

- improve available technologies via modular design, standard interfaces, precision engineering design, value engineering
- automate selectively at each level of wafer movement in the factory
- minimize the variety of interfaces and support greater variety of modules for sensors and control approaches
- merge the computer modeling with the machine and environmental controls of the system
- isolate wafers from contaminants intelligently, characterize materials of construction for wafer handling
- match the costs to the benefits of wafer environmental control system designs
- develop advanced wafer management systems that support new factory architectures.

The existing concepts to prevent molecular contamination on wafers have not yet evolved to become flexible, cost effective, factory system solutions. Flexible, modular wafer environmental control system components are needed to enable factory adaptation to finer levels of control. For example, purging wafers with ultra-clean nitrogen prevents molecular contamination, but it is expensive and difficult to integrate into a factory. Suppliers of process tools, wafer carriers, automation products, and end users will need to cooperate to develop effective wafer environmental control.

Substantial effort is required to integrate the contamination control, wafer logistics and handling, and larger wafer size conversion. The research and development needed spans many technical disciplines and organizational structures. Much of the success in cost effectively integrating these technologies depends on modular designs and standards. The development of useful standards and interfaces depends on understanding the specialized technologies as well as fostering agreement on possible solutions. Systems engineering, engineering economy, precision engineering design, materials science, and contamination control engineering will provide critical contributions.

3. Changes from conventional thinking

3.1 Shift in focus from tool cost-of-ownership to factory cost-of-ownership

Optimizing factory costs addresses the serious cost barriers facing the achievement of the technology roadmap. Additionally, value engineering, computer modeling, and

これが製造可能性設計(DFM)で、DFMから統計的評価法が生まれる。

DFMは「高蛋白質」製品の増加とともに重視されている。デバイスの微細化にともない工程管理の幅が狭くなり、厳密な管理のために統計的工程管理法(SPC)が導入されている。工程能力(Cpk)は、仕様の許容範囲からのズレを距離で示したもので、製品の歩留まりを表す手段でもある。

高蛋白質とは市場参入までの期間が短く柔軟性に富んでいることを意味する。ただし、蛋白含有量が多い製品が必ずしも売れるとは限らず、究極は、ローコストが求められる。

柔軟性とコストの両方を満足するためには、「強く固定化された」管理を越えた、工程ごとの特性解析に基づく生産管理が求められている。コンピュータと統計的評価法を利用して、製造工程と移送方式を設計する手法(プロセス・DFM(PDFM))があるが、統計変動を押さえるためには膨大なサンプル量が必要と

improved incentive structures play important roles in addressing cost issues.

3.2 Molecular vs. atomic or particulate contamination

New contamination control strategies are driven by molecular contamination and material selection, equipment design, and process development play significant roles in this area.

3.3 Complex solutions from standard modules

Maturation of the semiconductor industry is fostering standard components and modular designs. The industry is challenged to proactively identify priority areas for standardization and quickly implement meaningful standards.

3.4 International cooperation on 300mm wafers and equipment to handle them.

The investment costs in the equipment and materials infrastructure motivates this shift.

Metrology Requirements	.35μm technology	.25μm technology	.18μm technology
Chemical	Real-time Point of Use Concentration Control	Real-time Organic Monitoring & Control	→
Specialty Gases	Moisture in corrosives	Metals in corrosives	Metals in reactants
Water	Real-time, on-line low-level contamination monitoring (<1 part per billion)	→	?
Bulk Gases	Portable sub-part per billion capability	In-line, Real-time part per trillion	?
Wafer Environment	Real-time Volatile Organics	→	→

Table1 Metrology requirements vs. critical device dimensions

なる。そこで、TCAD(Technology Computer Aided Design)データと生産データとを比較して広い範囲の設計パラメータの統計分布を求め、これとPDFMとを併用することによって最適工程フローをシュミレートできる。

5. 生産現場の実状

TCADは平均的な工程のデバイス・パラメータの導出に適用されている。デバイス・モデルは試行錯誤により得られるもので、適当なコンピュータ・ソフト(SPICE: S Parameterized Integrated Circuit Emulator)を用いて回路性能を評価する。

CADはデバイスの回路とレイアウトなどの部分的な評価を行い、CAMはスケジューリングと工程の実行制御などを統計的に予測する。PDFMでは、全てのプロセスデータと適切な生産手段を活用することにより、質の高い生産が達成できる。歩留まり向上には、機能上の不具合、設計と製造の差異、工程情報の把握不

4. Advanced process control and statistical metrology

A semiconductor integrated circuit is designed to meet electrical specifications which lead to process specification like thickness or line width. These process specifications imply both metrics and tolerances and become part of a recipe or set of process sequences. The process, of course, has to be designed to provide the performance that the device/circuit designer (or his customer) needs as well as to be within the scope of the factory equipment and procedures to build. Getting this correct is a function that has been called Design For Manufacturability or DFM (MFD has also to be observed!) This also leads to the concept of statistical metrology, which is becoming increasingly important in semiconductor production as more “high protein” products are introduced.

As device geometries get smaller, there is a corresponding narrowing of the specification limits, resulting in a need to maintain ever tighter process distributions. Statistical process control (SPC) is the current methodology for describing the process capability of these distributions. A measure of process capability is Cpk which is a measure of the “distance” of the metric distribution from the specification limits. It is a figure of merit for process performance and a means of relating the percent product beyond the specification limit and hence the yield of the process and eventually the product. But SPC is not a tool for improving the situation, only for containing it. Something more will be needed in the high protein era.

High protein means short time to market (to profit?) product introductions. This requires flexibility. But the highest protein products, when successful, revert to

足かを判断することが必要で、設計と製造が一体化されて始めて生産はうまくいくものだ(図5).

以上、主に歩留まりについて述べたが、工程管理は設備や工場の採算性にもさまざまに影響する。工場に競争力をもたせるためには次の項目が関連する。

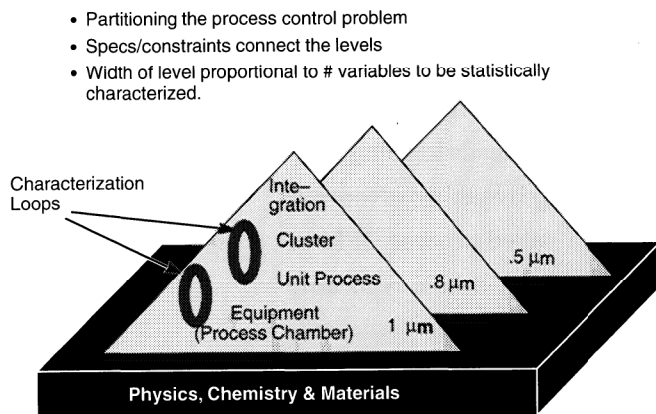
- 歩留まり
- スループットとサイクルタイム
- 市場に出るまでの時間
- 保守と利用
- スケジューリング、フレキシビリティ、公差
- 工程能力
- 世界の拠点での追跡性

commodity status. This requires low costs. Doing both well requires a level of manufacturing control beyond the traditional “rigid stability” process control that is attempted at many factories. It means we need a methodology to fully characterize a process and to use that characterization for control. This leads to using computers to design process architectures and transfer technology by taking advantage of STATISTICAL METROLOGY which is a form of DFM called process DFM or PDFM. PDFM is required...but unavailability of detailed information regarding process tool margins prevents its application for margin design. Test structures and short loops can provide the data for statistical metrology to determine these margins. Electrical measurements are required to get big enough samples to invert statistically confounded data, but even electrical measurements are often not from a wide enough parametric spread to provide meaningful factory control. Calibrated TCAD tools can simulate statistical distributions of critical design parameters over a much wider spectrum than can data from the normal production operations. These parameters when used with PDFM allow simulation of a full process flow that is optimally robust for manufacturing.

6. 結論

半導体生産が複雑化するとともに、工場レイアウトや工場設計、建屋と建屋内部のアーキテクチャ、作業を支援するインフラストラクチャ、測定/工程管理、ウエハ加工など、従来にない取組みが求められている。さらに、ウエハだけではなく、周辺環境についても配慮が必要で、環境の小型化(ミニ環境化)と環境の監視/制御用計測機器の改善が求められている。

(抄訳 編集部)



Equipment characterization and TCAD calibration

- Number of detailed equipment settings is very large and decreases with integration level.
 - Lower characterization loops are easier to quantify but there are more of them.
 - Higher characterization loops are more complex and hence less easily quantified
- The foundation of the pyramid represents the set of physical parameters that needs to be determined by statistical metrology, i.e. TCAD model coefficients that allow the bottom-up simulation of the process.
- Calibration of TCAD parameters
 - Device physics (electrical test)
 - Equipment operation (physics and chemistry).

Fig.4 Hierarchy of process integration

5. Current production reality

TCAD focus has been on mean value process simulation to determine device parameters and, less often, above the silicon parameters (e.g. interconnect impedance.) Device models are most often the result of cut and try guess work to provide a set of adequate SPICE (a computer tool for circuit performance simulation) device parameters to permit circuit performance evaluation. CAD (Computer Aided Design of integrated circuits) tools focus on circuits and layout from mean value device parameters. At best “corners” may be evaluated. CAM (Computer Aided Manufacturing) tools focus on operations: scheduling and process recipe execution control i.e. the prediction of future event statistics. PDFM should be able to maximize the manufacturing “sweet spot”, that statistically quantifiable element of interaction of design and manufacturing that comprises successful production, by taking full advantage of all of the process data and producing proper recipe, but there is no systematic approach to organizing and storing statistically significant manufacturing data. Yield learning/improvement requires that we determine whether a functional fail occurs because MANUFACTURING failed to execute the recipe or DESIGN failed to accurately reflect the available process capability information. These form the two axes of Figure 5. This also implies that production success is a combination of design and manufacturing.

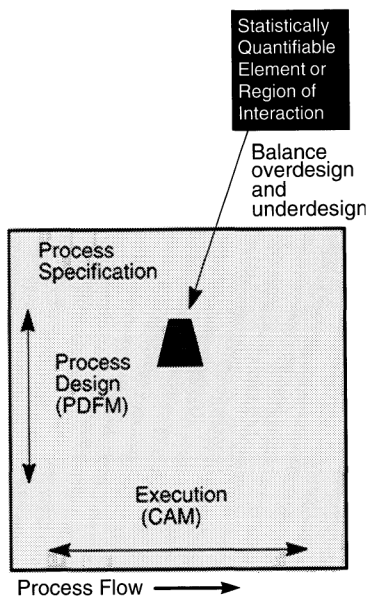


Fig.5 Combination of design and manufacturing

The above discussion focused on yield. However, process control can also affect the profitability of the equipment and factory in several ways. There are seven necessary attributes of a competitive factory.

These attributes are,

- yield,
- throughput and cycle time
- time to market,
- maintenance, utilization
- scheduling, flexibility, tolerance to diversity
- process capability,
- global traceability

6. Conclusions

The increasing diversity of semiconductor production requires new approaches to factory layout and design, the building and internal architecture, the infrastructure that supports operations, measurements and process control, and the procedures for wafer processing and circuit design. Further the metrology must be refined to look not only at what happens to the wafer itself, but what happens within its immediate environment. This means smaller environments, mini-environments where possible, as well as better instruments for the monitoring and control of this environment.

<Reference>

- 1) National Technology Road map for Semiconductors, Semiconductor Industry Association, 1994
- 2) Dirk Bartelink, reference to be supplied



京都伏見 寺田屋 吉永 秀

高性能汎用FT-IR FT-700シリーズ

High-performance, General-purpose
FT-IR FT-700 Series

西村 克美

Katsumi NISHIMURA

【要旨】

汎用のフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)は、現在幅広い分野に普及し、いろいろなユーザーに使用されており、誰でもが簡単に、きれいなスペクトルが得られることが求められている。この度堀場製作所では、10000:1の高S/N、高安定性を実現し、メンテナンスが極めて容易でしかも操作性の良いFT-700シリーズを開発した。本稿ではFT-700シリーズのハードウェアの技術要素とソフトウェアの特長について紹介する。

Abstract

General-purpose Fourier Transform Infrared Spectrometers (FT-IR) are currently being applied in a wider range of fields, and are being used by a variety of users. Moreover, sharp-looking spectra must now be obtained easily from FT-IRs by inexperienced users. HORIBA has developed the easy-to-operate FT-700 series. Besides a high S/N ratio of 10000:1 and high stability, the FT-700 series is extremely easily to maintain. This paper introduces the technological constituent of the FT-700 series hardware and the features of the software.

1. はじめに

赤外分光法により得られるスペクトルは、試料に依存する物質固有のものであるため、分子構造の解析や物質の同定等に古くから使われている。以前は回折格子を使った分散分光法による赤外分光光度計が一世を風靡した。しかし、コンピュータ技術の進歩と共に、高速フーリエ変換 (Fast Fourier Transform:FFT) がパソコン等の安価なシステムでも速く行えるようになり、現在はフーリエ分光法によるフーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier Transform Infrared Spectrometer:FT-IR) が主流となっている。また、1994年秋には日本薬局方が改正され、FT-IRが薬品の確認試験の機器として正式に認められた。そのため、研究開発だけでなく品質管理の分野にまで普及している。

その結果、FT-IRに関する専門的な知識や技術を持たないで使うケースも増えてきており、簡単に測定ができるだけでなく、データ処理の自動化や装置の日常点検と記録を行うバリデーション機能、メンテナンスの容易性も求められている。

FT-IRにはマイケルソン干渉計と呼ばれる二光束干渉計を搭載している¹⁾。測定は一方の鏡を一定速度で走査して測定光を周波数変調し、インターフェログラ

ムと呼ばれる干渉波を検出する。そのインターフェログラムを高速フーリエ変換 (FFT)して周波数解析することにより、分光スペクトルが得られる。このように FT-IRは多色光を同時測光(マルチプレクシング)するため、分散形分光器と比較して測定時間が短いことが特長の一つである。しかし、光量のスループットの小さなATR法やDRS法等で測定する場合に、装置のS/Nが悪いと積算回数を多くして測定しなければならず、測定時間短縮のメリットが十分活かせなくなる。そのため、性能面ではよりS/Nの良い装置が求められている。

この度開発したFT-700シリーズ(図1)は、コーナー・キューブ・ミラーを使用した干渉計を採用し、高い安定性を実現すると共にアライメント(微調整)を不要とした。また、高輝度セラミック光源と往復サンプリングシステム等の採用により、10000:1の高S/Nを達成している。

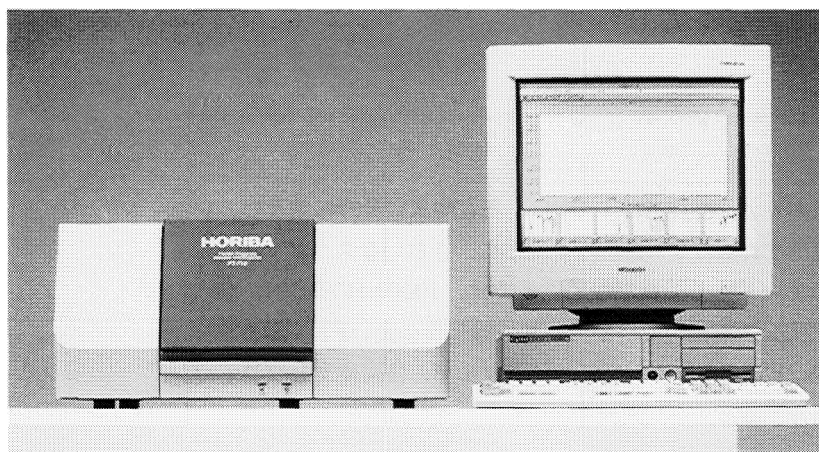


図1 フーリエ変換赤外分光光度計FT-700
Fourier transform infrared spectrometer FT-700

2. ハードウェア構成

FT-700シリーズの内部の光学系の配置および信号処理ブロック図を図2、図3に示す。赤外光源からの赤外光は、一旦光学ストップに集光された後、放物面鏡で平行光に変換され干渉計に入射する。干渉計で変調を受けた赤外光は試料室中央で集光され、楕円面鏡で検出器に導かれる。一方、He-Neレーザの光も同様に変調されて、干渉計の制御およびデータのサンプリングクロックに使用される。

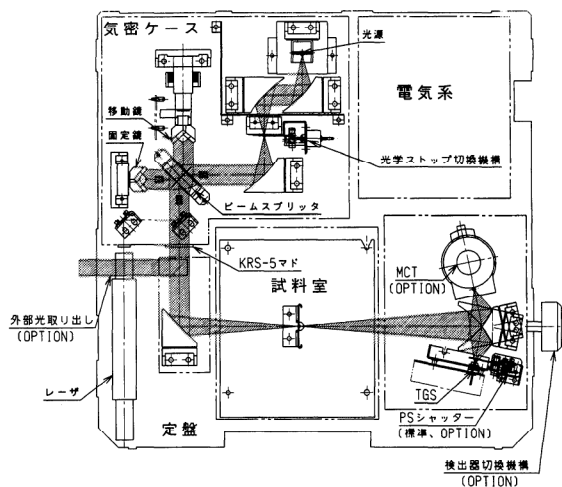


図2 光学系配置図
Layout of optical system

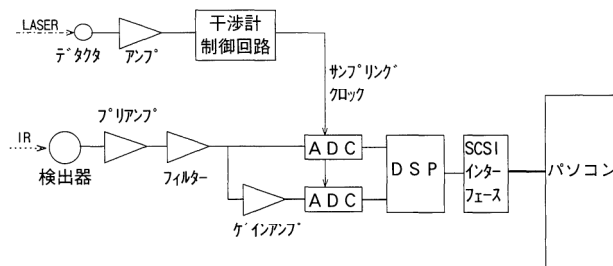


図3 信号処理ブロック図
Signal processing block diagram

測定光は検出器でアナログ信号に変換され、アンプで増幅後デジタル信号に変換されて、インターフェログラムデータとしてCPUに取り込まれる。取り込まれたインターフェログラムデータは、SCSIインターフェースによってパソコンに送られ、そこで高速フーリエ変換されてスペクトルとして表示される。

以下にFT-700シリーズで採用している技術要素について解説する。

2.1 赤外光源

光源には高い輝度と光量の変動が少ないことが要求される。従来当社では、特殊抵抗金属線をコイル状に巻いたものを使用してきた。しかし、更なるS/Nの向上のために、より高輝度のセラミック光源を新たに開発し採用を開始した。

図4に新・旧の光源のパワースペクトルの比較を示す。このセラミック光源の光量は従来の光源の約1.5倍もあり、しかも幅広い面発光体である。電源には専用の安定化電源を使用して、安定した光量が得られるようにしている。また、非金属のため酸化による劣化がなく長寿命である。

2.2 光学ストップ

光学ストップとは別名ジャキノー・ストップとも呼び、干渉計への斜め入射光を制限する円形のアパーチャで、測定スペクトルの波数シフトを防止している。その径 r (mm)は測定分解能 δ (cm⁻¹)と測定最大波数 σ (cm⁻¹)、コリメータ鏡の焦点距離 f (mm)から次の式で決まる。

$$r = 2f/(\sigma/\delta)^{1/2}$$

複数の分解能の設定が可能にも拘らず、光学ストップの径が最高分解能用の一つしか装備されていないと、低分解能の測定で光量不足によるS/Nの低下を招いてしまう。そのため、FT-700シリーズでは測定する分解能に応じて、その径を切り換える機構を装備している。

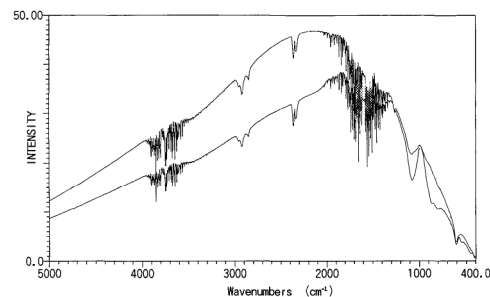
2.3 干渉計

FT-IRの最も重要な要素は干渉計であり、その性能の優劣が装置の安定性やS/Nに大きく影響する。干渉計に求められる性能は厳しく、光路差の発生速度の安定性(1%以下)と、ミラー移動時の光軸の傾きの変動の抑制(1秒以下)が要求される。

FT-700シリーズではこれらの性能達成のために、コーナー・キューブ・ミラーを干渉計の2つの鏡(移動鏡, 固定鏡)に採用している。コーナー・キューブとは3枚の平面鏡を互いに垂直になるように配置したもので、図5のようにどのように傾いても、入射した光は入射光軸と平行に戻る性質を持っている。その精度はどれだけ正確に互いのミラーが垂直になっているかによるが、高精度の干渉計に使用するには1秒以下が要求される。コーナー・キューブを干渉計に採用したことにより傾斜の影響を受けないため、移動の手段は直動メカニカル・ベアリング機構でその目的を達した。また、使用中のアライメントが不要となるため高安定性を実現できた。

2.4 検出器

検出器は標準では焦電検出器のTGS (Triglycine Sulphate) 検出器を使用している。高感度測定をする場合には、オプションで光伝導型半導体検出器のMCT (Mercury Cadmium Telluride) 検出器を搭載し、楕円面鏡の光路を切り換えて使用することが可能である。MCT検出器は液体窒素(77K)で冷却して使用するも



(上) セラミック光源 (下) 従来の光源
(Top) Ceramic light source (Bottom) Conventional light source

図4 光源スペクトルの比較
Comparison of light source spectra

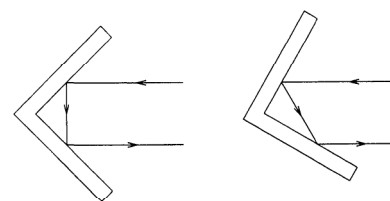


図5 コーナー・キューブ・ミラーの特長
Features of corner cube mirror

のが一般的であるが、液体窒素の補給の手間や長時間の連続測定ができないこと、そしてランニングコストの面から液体窒素を使わない検出器が求められていた。そこで、この度ペルチェ素子を冷却手段にした新しいMCT検出器を採用し、ラインナップに加えた。分光感度は多少低くなるが、今後連続測定の必要なプロセス監視分野等でのFT-IRの応用に使用可能である。

2.5 信号処理系

インターフェログラムは光路差0のセンターバースト付近の強度が非常に大きく、光路差が大きくなるほど信号の強度は小さくなる。そのため、高S/Nを実現するためには、できるだけ広いダイナミックレンジを持つADC(Analog to Digital Converter)を使わなければならない。FT-700シリーズでは18bitの高速・高分解能ADCを採用している。また、それだけでなく同時にサンプリングするADCを2つ搭載し、一つはセンターバースト付近を1倍のゲインで、もう一つはそれ以外のデータを高ゲインでサンプリングし、CPUにて一つのデータに合成する処理を行っている。これにより、更にダイナミックレンジが広がり、実質20bit以上になっている。

今回、測定の効率を上げるためにデータのサンプリング方式にも、図6に示すような往復サンプリングという技術を導入している。従来は1スキャンにつき移動鏡が前または後ろに向かう時のみサンプリングを行っていた。データ取り込み完了後、高速で鏡をスタート位置に戻して次のスキャンに備えていたが、これでは単位時間当たりに測定できるデータ量が少なかった。FT-700シリーズでは前向きの移動時も後向きの移動時も、両方サンプリングを行っている。この方式により測定効率が2倍に改善され、少ない測定時間で高S/Nが得られるようになった。

以上のように非常に高速で大量のデータを扱う高度な信号処理を行っているが、これには信号処理用CPUにDSP(Digital Signal Processor)を採用することで実現した。

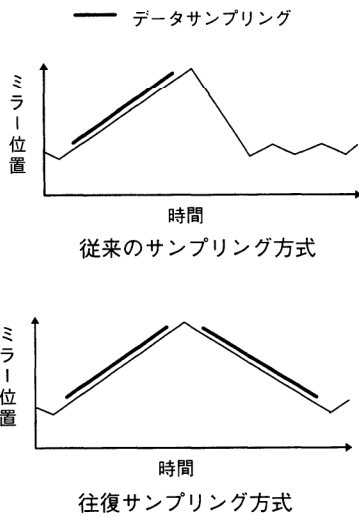


図6 データサンプリング方式の違い
Difference between sampling methods

2.6 測定例

FT-IRにおけるS/Nの評価は、バックグラウンド、サンプルともに大気を測定した100%Tスペクトルで行う。図7にFT-730で測定した、分解能 4cm^{-1} 、1分間積算の100%Tスペクトルを示す。

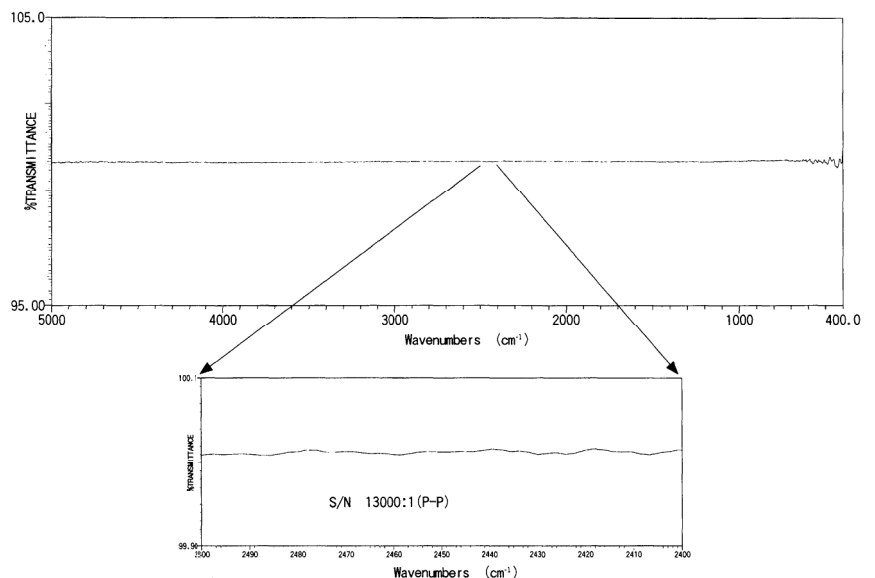


図7 100%スペクトル測定例
Example of 100% spectrum measurement

3. ソフトウェアの特長²⁾

パソコンの普及に伴い、操作性の良いマイクロソフト社のMS-Windows™(以下Windowsという)の使用がFT-IRでも一般的になってきた。FT-700シリーズの測定、データ処理、ファイル、印字等の操作は、このWindowsアプリケーションソフトウェアで行っている。以下にその特長を挙げる。

FT-IRでは複数のスペクトルを同時に表示させて、比較やデータ処理を行うことが多く、操作性の向上のためにはいかにデータの選択を容易にするかが重要である。そこで、FT-700シリーズのソフトウェアには、メモリウィンドウとしてメモリに格納されているスペクトルを画面下部に小さく表示させ、データの選択や表示コントロールを行えるようにした。

従来スペクトルを印字するフォーマットは、あらかじめ分光器メーカー側が決めたものを使わなければならない、フォーマットの変更は特注で行うか、あるいはデータを別の市販アプリケーションソフトウェアに取り込んだりしていた。FT-700シリーズのソフトウェアの最大の特長は、このフォーマットをオペレーターが自由に作成できることである。図8のような印刷レイアウト設定画面で、グラフ、測定条件、ピークテーブル、任意のテキスト文字等が、大きさ、配置はもとより、フォントまで指定することができる。レイアウトのイメージはプレビュー機能を使って、印刷しなくてもモニター上で確認できる。さらに、これらのレイアウトはファイルに保存できるので、いくつかの定型フォーマットを持つことも可能である。

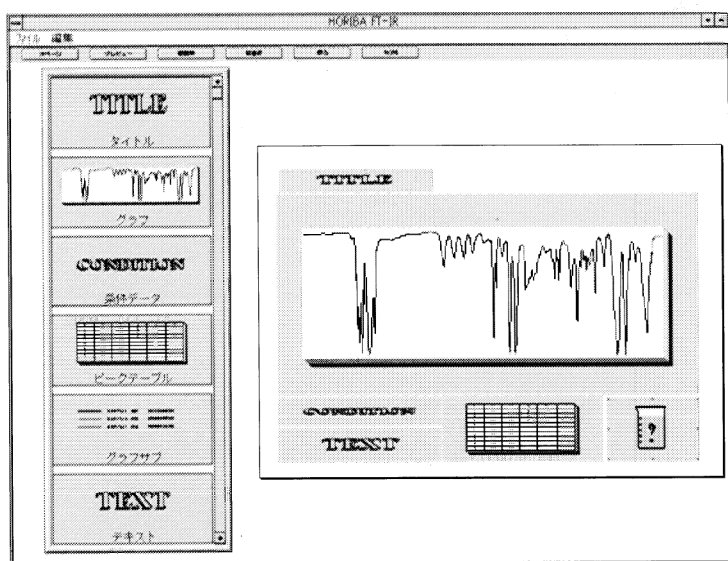


図8 印刷レイアウト設定画面
Printout layout setup menu

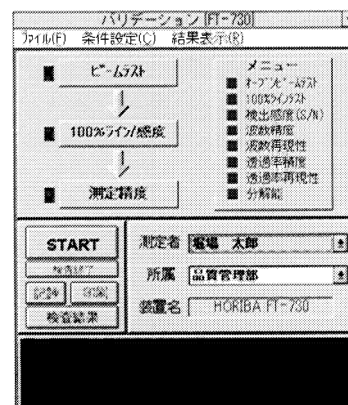


図9 バリデーションソフト画面
Validation software menu

また、品質管理の分野では必要不可欠な装置の日常点検と記録を行うバリデーションソフトウェアも装備している。検査方法は日本薬局方に完全に準拠している。操作は至って簡単で、ソフトウェアを起動すると図9の画面が表示され、STARTボタンを押すと後は自動的に測定し結果を表示する。結果は印字して保存でき、検査の履歴の一覧を残すことも可能である。

4. おわりに

FT-IRは近年やっとな分析機器の中の市民権を十分得た感がしている。また、それとともに市場では操作性の良い、高性能、高機能の装置が強く求められてきている。FT-700シリーズはこのような市場ニーズに、十分応えることができるものである。また、この度開発されたセラミック光源や、ペルチェ冷却のMCT検出器等は長時間の連続測定に適しており、プロセス監視や大気汚染の監視等の環境測定機器の分野でもその応用が始まっている。そして、今後ますますFT-IRのユーザーが増え、研究開発や品質管理等に役立つものと期待している。

<参考文献>

- 1) P.R.Griffiths, J.A.de Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectrometry" Chemical Analysis Vol.83 John Wiley(1986)
- 2) 酒井ほか, "理化学分析計とMS-Windows™" Readout, No.11, p65-70(1995).



西村 克美

Katsumi NISHIMURA

科学計測開発部 主任
1987年入社
フーリエ変換赤外分光光度計の開発

微小領域のpH分布測定のための 二次元pH測定技術

2-dimensional pH Measurement Technology for Measuring pH Distribution on Minute Areas

中尾 基・野村 聡・中西 剛・高松 修司・富田 勝彦
Motoi NAKAO, Satoshi NOMURA, Tsuyoshi NAKANISHI,
Shuji TAKAMATSU, Katsuhiko TOMITA

【要旨】

堀場製作所の基盤技術の一つであるpH測定の応用範囲を広げるため、微小領域のpH分布を二次元で捉えられる、二次元pH測定技術の開発に取り組んでいる。この技術は、これまでの均一な溶液での測定という前提を打ち破るもので、これまで不可能であった測定が可能となった。この技術開発の現状と、この技術によってpH測定の可能性がどこまで拡大したかについて述べる。

Abstract

To expand the field of application of pH measurement, one of HORIBA's base technologies, we have been engaged in the development of 2-dimensional pH measurement technology capable of capturing the pH distribution on minute areas. This technology does away with the conventional presumption of measuring on uniform liquids, enabling measurement that has been impossible up till now. This paper deals with the current state of development into this technology, and how this technology has expanded the possibility of pH measurement.

1. はじめに

当社創業のきっかけとなったpH測定技術は、測定用のガラス電極とメーターの双方について、時代の要求や周辺技術の進歩に合わせて発展・改良されてきた。その経緯や成果は、これまでも本誌で紹介されてきた^{1~3)}。しかし、それらはあくまでも、試料全体にわたって均一なpH分布を示す場合での測定を前提としたものであった。我々はその前提を打ち破るべく、微小領域のpH分布を二次元で捉える技術開発に取り組んでいる。

2. 測定技術の概念

測定技術の概念は、電解質溶液中のpHの二次元分布を測定し、二次元pH画像として表示する技術である(図1)。電解質中の水素イオンに応答する均一な構造の平面型センサが、機能上は一定サイズの格子に分割され、それぞれの格子が独立してpH測定を行えるようにしたものである。そして、各格子でのpH値を格子の位置と対応させて並べることで、二次元のpH値の分布が捉えられる。

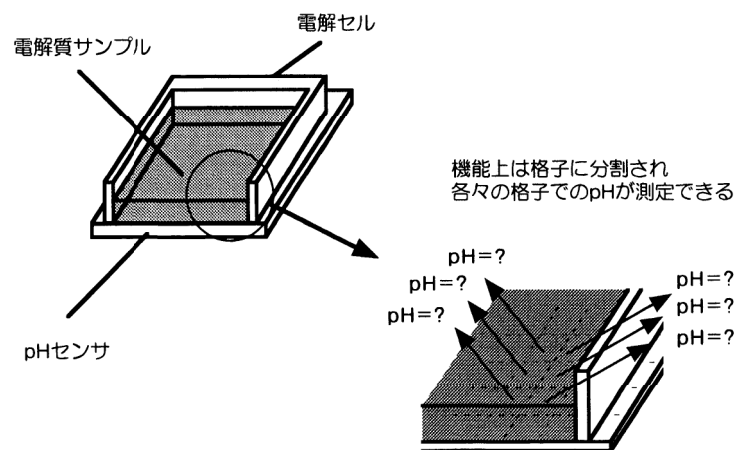


図1 二次元pH測定概念
Concept of 2-dimensional pH measurement

3. 測定原理

装置の基本構成と測定原理について述べる。図2に測定のための装置構成を示す。センサは、半導体シリコン(Semiconductor)上に、絶縁層(Insulator)が堆積されたものを用いる。測定対象の電解質(Electrolyte)は絶縁膜上に設置され、絶縁膜と電解質の接する部分のpH分布が測定される。測定は、半導体シリコンと電解質との間にバイアス電圧を印加した状態で、光をセンサ裏面(シリコン側)に照射すると、半導体シリコンの光を照射された領域では、電流(光電流と呼ぶ)が流れ、その電流値が照射点の表面(絶縁層側)で接している電解質の水素イオン濃度に依存することを利用する。実際には、オーミックコンタクト-比較電極(RE)間にバイアス電圧を印加した状態で、一定周波数で変調された光をセンサ裏面に照射し、その結果流れる交流の光電流を、オーミックコンタクト-対極(CE)間で検出する。

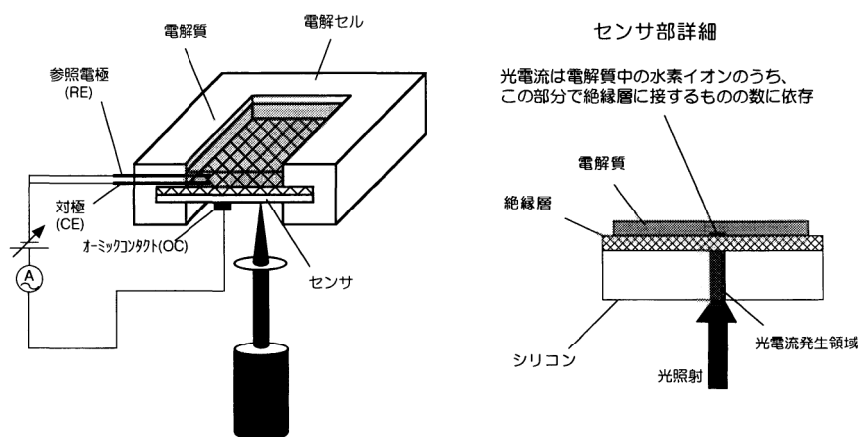


図2 二次元pH測定のための装置構成とセンサ部詳細
Unit configuration and details of sensor for 2-dimensional pH measurement

ところで、この光電流は光を照射された近傍で発生するので、照射光のビーム径をできるだけ小さくし、シリコン面上を走査すれば、照射点に対応した部分の電解質の水素イオン濃度を独立して測定することができる。そこで光電流値と、光照射の位置とを対応させることにより、pH分布が二次元で表示できる。

なお、センサ表面で接する水素イオンの濃度に応じた光電流が流れる機構の詳細については別稿^{4~6)}を参照されたい。

4. 測定装置

本測定装置のブロックダイアグラムを図3に示す。制御のためのコンピュータがPC1で、センサ裏面への光照射が可能で、PC1より測定開始の指示が出されると、XYステージが所定の走査を始め、センサ部で発生した光電流が信号処理部で変換されて、PC1へ送られる。PC1は、各照射点の座標(XYステージの位置)と対応させながら、その点での光電流値を記録する。測定が終了すると、データが自動的に画像処理用コンピュータ(PC2)へ転送され、おのおのの照射点でのpH値をグレースケールあるいはカラースケールに変換して二次元pH画像として出力される。

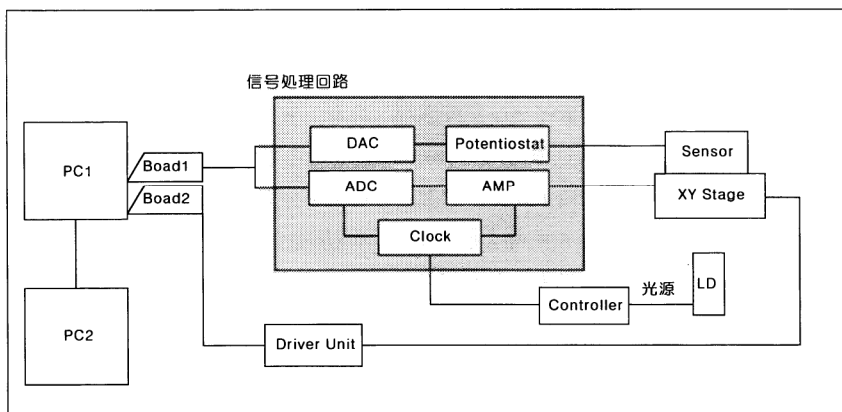


図3 二次元pH測定実験装置のブロックダイアグラム
Block diagram of 2-dimensional pH measurement test unit

5. 装置性能および測定例

5.1 微生物の代謝過程の観察

微生物は周囲に適当な栄養分が存在すると、増殖を繰り返しながら、コロニーを形成する。その過程では、微生物は代謝を行い、その代謝物により近傍のpH値は一般的に減少する。本測定技術によって、このpH変化を捉えることで、生菌を検出したり、その活動状態の計測が可能となる。測定概念を図4に示す。

図5は、大腸菌を標準寒天培地にスパイラル植菌し、その一部を切り取り、植菌面がセンサと接するように設置して、培地とセンサの接触面のpH二次元画像の時間経過を測定したものである。

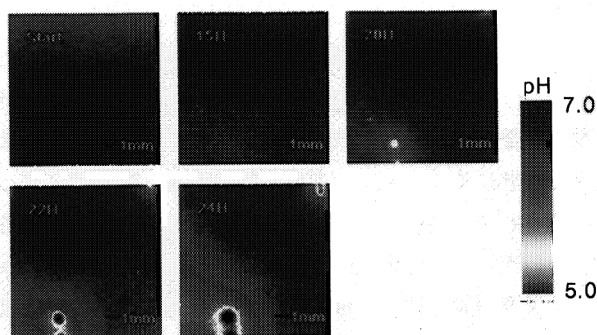


図5 大腸菌の代謝過程の観察
黄色領域の内側が、微生物代謝による酸性化領域
測定ピッチ：100 μm、測定点128×128点
Observations in the metabolism process of E-coli
Inside yellow area indicates the acidified region caused by microbial metabolism
spacial resolution: 100 μm, Measurement points 128 x 128

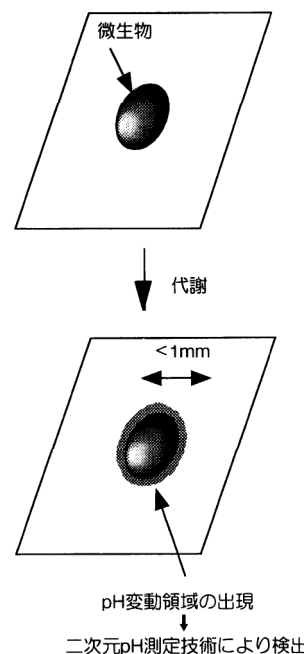


図4 二次元pH測定技術を用いた微生物の代謝過程の観察
Observations of the metabolism process of a micro-organism using 2-dimensional pH measurement technology

ここで得られる画像は、微生物から放出された水素イオンの分布であり、微生物の活動の様子を捉えていることになる。本技術は、微生物の検出やその活動状態を計測する技術としての応用が期待されており、(財)地球環境産業技術研究機構(RITE)の事業のもとで「微生物活性度測定装置の開発」のテーマで開発を進めている。

5.2 リアルタイムモニタリング

pH分布が比較的速い時間に変化する系を用いて、本技術のリアルタイムモニタとしての評価も行った。比較的速いpH変化が予想される例として、陽イオン交換樹脂から中性ゲル中への水素イオンの放出、および、マイクロカプセルから中性ゲル中への水酸化物イオンの放出の過程を二次元pH画像でモニタリングした。

(1) イオン交換樹脂からの水素イオンの放出過程のモニタリング

実験は直径0.5mm程度の陽イオン交換樹脂3粒を、三角形の頂点の位置に来るようにセンサ上に置き、その樹脂を厚さ1mmの寒天ゲルで覆い、樹脂内からイオン交換によって放出される水素イオンの二次元分布を2分間隔で測定した。測定開始時の水素イオンの二次元分布画像を図6に、測定開始時から2分ごとに得られた水素イオンの二次元分布画像の一部を図7に示す。

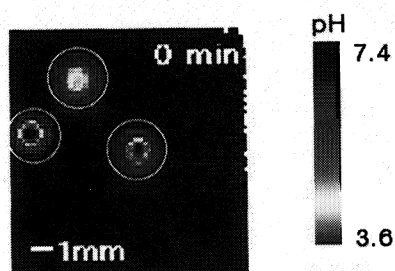


図6 イオン交換樹脂からの水素イオンの放出
ゲル組成：1.5%寒天，0.1MKCl，NaOHでpH=7.4に調整
測定ピッチ：200 μ m，測定点数：64 \times 64点
(白丸は酸性化領域を示す)
Release of proton from ion exchange resin
Gel composition: 1.5% agar, 0.1MKCl, adjusted to pH=7.4 by NaOH
spacial resolution: 200 μ m, Number of measurement points: 64 x 64
(White circle indicates acidified area.)

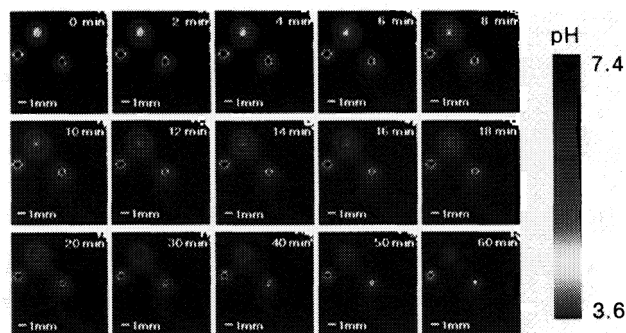


図7 イオン交換樹脂からの水素イオンの放出過程の観察
Observations of the release of proton from ion exchange resin

各pH分布画像には、酸性化領域(図6中白色部分)が見られるが、これらの領域のpH値は一般的に上昇し、かつ、領域の面積が変動していく様子が捉えられている。特に、酸性化領域は、最初の10分ではやや広がり、それ以降は狭まり、周囲のゲルと区別がつきにくくなっている様子がわかる。これは、はじめのうちは水素イオンが交換されて、樹脂からの放出が盛んに起こるが、途中で水素イオンは交換されつくし、あとはゲル中に拡散するのみとなるからと考えられる。この結果は、陽イオン交換樹脂1個の単位で、樹脂からの水素イオンの放出過程をリアルタイムに捉えたもので、画期的な実験結果といえよう。

(2) マイクロカプセルからの水酸化物イオンの放出過程のモニタリング

内部に水酸化カリウムを含んだ直径60 μ m程度のマイクロカプセルから、水酸化物イオンが放出される過程を観察した。有機媒質中に懸濁させたマイクロカプセルを厚さ1mmの寒天ゲル上に分散させ、これをセンサ面に向けて貼りつけて

2分間隔でpH画像を測定した。図8に実験開始時に得られたpH分布画像と120分後のpH分布画像を示す。実験開始時ではpHが高い領域は一箇所(図中白丸部、以下アルカリ化領域とする)しか見られないが、120分後では至る所にアルカリ化領域が出現していることがわかる。用いたカプセルは、水溶液と接すると水酸化カリウムを放出するものであるが、アルカリ化領域はその放出によるものと考えられる。実験開始時から2分間隔で得られた一連のpH分布画像の一部を図9に示す。時間とともにアルカリ化領域が出現し、図8の120分後のような分布を形成する様子が観測された。なお、アルカリ化領域はカプセルのサイズに比べ、かなり広いものが多いが、これは水酸化イオンの拡散によるものと、カプセルが凝集してゲル上に分布しているためと考えられる。

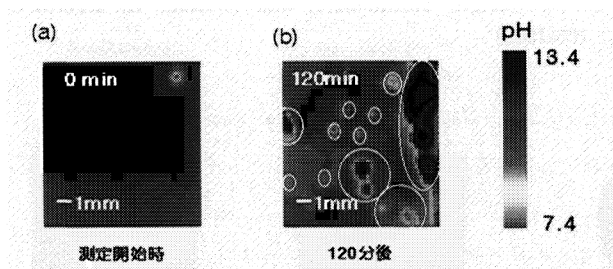


図8 マイクロカプセルからの水酸化イオンの放出
 ゲル組成：1.5%寒天，0.1MKCl，NaOHでpH=7.4に調整
 測定ピッチ：200 μm ，測定点数：64 \times 64点
 (白丸は酸性化領域を示す)
 Release of hydroxide ion from microcapsule
 Gel composition: 1.5% agar, 0.1MKCl, adjusted to pH=7.4 by NaOH
 spacial resolution: 200 μm , Number of measurement points: 64 x 64
 (White circle indicates acidified area.)

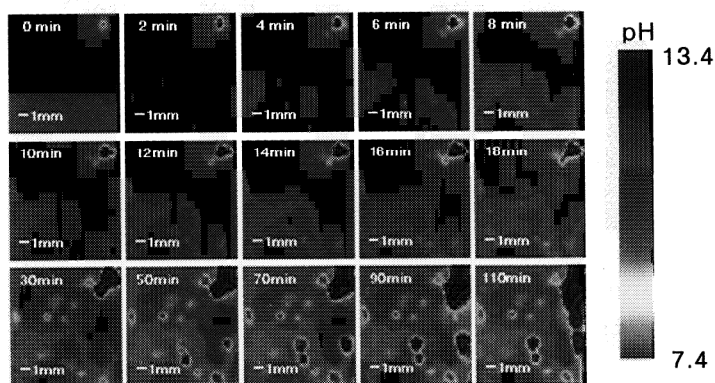


図9 マイクロカプセルからの水素イオンの放出過程の観察
 Observations of the release of hydroxide ion from microcapsule

6. おわりに

これまでのpH測定は、濃度が一定の均一な溶液での測定が前提とされていた。しかし、本測定技術により1mm以下の微小領域を、二次元で、かつ、リアルタイムで捉えることを可能とした。

このような、微小な領域のpH変化のリアルタイム測定は、従来のガラス電極では検出不可能なものを可能とした。すなわち、pH測定の可能性を広げたといえる。現在のところ、位置分解能0.1mm、pH分解能0.1pHが得られているが、今後も、pH分解能の向上のみならず、位置分解能の向上、測定時間の短縮を行い、さらにpH測定の可能性を広げることに挑戦したい。

謝辞

本論文内の微生物の代謝過程の観察にあたり、微生物である大腸菌の提供と実験的なサポートをしていただいた株式会社中埜酢店の赤野裕文氏、福重朋明氏、玉井寿典氏、および、マイクロカプセルの提供をしていただいた、松本油脂製薬株式会社の岩下良明氏に感謝いたします。

<参考文献>

- 1) 大川浩美, 富田勝彦, 小島淳二, Readout, No.1, 24-31 (1990)
- 2) 森建, Readout, No.8, 28-36 (1994)
- 3) 吉岡伸樹, 中嶋嘉之, Readout, No.9, 71-76 (1994)
- 4) Nakao, M., Yoshinobu, T. and Iwasaki, H. Sens. & Actuators, B, 20, 119-123 (1994)
- 5) Nakao, M., Yoshinobu, T. and Iwasaki, H. Jpn. J. Appl. Phys. 33, L394-L397 (1994)
- 6) Nakao, M., Inoue, S., Oishi, R., Yoshinobu, T. and Iwasaki, H. J. Fermentation and Bioeng. 2, 163-166 (1995)



中尾 基

Motoi NAKAO

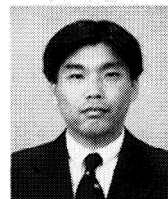
開発センター
1995年入社
センサ研究開発
工学博士



野村 聡

Satoshi NOMURA

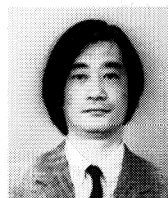
開発センター 主任
1991年入社
センサ研究開発
(RITE-吉祥院 第2研究室)



中西 剛

Tsuyoshi NAKANISHI

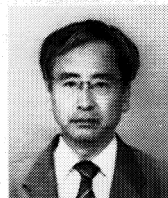
開発センター 主任
1986年入社
センサ研究開発
(RITE-吉祥院 第2研究室)



高松修司

Syuji TAKAMATSU

開発センター 係長
1982年入社
センサ関連応用開発
(RITE-吉祥院 第2研究室)



富田勝彦

Katsuhiko TOMITA

開発センター シニアマネジャー
1967年入社
センサ・デバイス及び関連応用開発
(RITE-吉祥院 第2研究室 主任研究員)

天の二物が欲しい ーガス分析計の検量線開発の経験よりー

どうも、技術者には研究開発に対し二通りのアプローチを取る種族がいるようです。

一つは、規則を見つけ解き方がわかった時点で興味が半減してしまう理学部タイプで、もう一つは、解き方がわかってからが俺の仕事だとばかりに熱を上げる工学部タイプです。前者が設計した製品はチャレンジングだがアイデア倒れに終ることが少なくありません。後者はホームラン性に欠けるようです。

しかし、悲しいかな天は二物を与えず、技術者の多くは、偏った行動をとるようです。その好例の一人がなにを隠そう私自身です。

理学部出身で、入社以来理化学用分析機器の開発を担当し、理屈優先が染み込んでしまった私が、「ガス分析計の検量線作成ソフトの開発」の仕事を通して、実際のモノ作りには、いずれのタイプが正しいかが問題ではなく、T.P.O.に応じて、両者をうまく使い分けることが重要だと悟った経験をお話します。

非分散形赤外線ガス分析計では、ガス濃度と赤外線吸収強度との関係はランバート・ベールの法則に従って指数関数的に変化するため、濃度対出力特性図(検量線)を作って目盛を校正します。一方、ガスの吸収強度は圧力や温度の影響を受けるため、検量線の補正が必要になります。ところで、圧力変化によるガスの吸収強度は、ボイル・シャルルの法則に従い増減する様に思えます。しかし、現実の測定系では、対象ガス中の混在成分や光学系などによりこれらの法則に単純には従わず、検量線の補正も一筋縄には行きません。

検量線の補正を理屈で考えることは、理学的思考の強い私には興味あるテーマです。しかし、工場技術者の使命は「目的とする機能・性能の製品を期日までに世に送り出す」ことです。そこで、実験データをベースとして、「どのような曲線が検量線として一番誤差が少ないか」を徹底的に数値解析しました。

従来、検量線の圧力補正は、コンピュータにいくつかの圧力条件での検量線を記憶させておき、その中から適当な

検量線を選択する方式でした。しかし、この場合、検量線の本数の多少やCPUの記憶容量が測定精度を左右してしまいます。

検量線の挙動を調べてみると、フルスケール100%値変換を行うと、検量線は最大値(100%)と最小値(0%)の2点を通る曲線となり、圧力変化は曲率の違いとして現れ、従って、各圧力での曲線の通るべき点を圧力の関数とすれば良いことに気付きました。

検量線は具体的には次のように作成します。

- ①幾つかの濃度で、圧力を変えて測定する。
- ②複数のデータを組み(圧力、フルスケール100%)を使って回帰曲線を求める。

ここで、最大の問題は曲線をどのような関数で表現するかにあります。詳細は省きますが、中学以来学んできたお馴染みの曲線の中から、実験データと一番良くフィットする関数をパソコン上で決定しました。この結果、処理の段階により直角双曲線および2次多項式が最も適当であることがわかりました。

おもしろいことには、直角双曲線と2次多項式のどちらも円錐曲線と呼ばれるグループに属しており、人間と機械のインターフェース部分の精度(有効数字3桁程度)は、ほとんどの場合円錐曲線で事が足りることを再認識しました。

一方、理学的思考の技術者たちは、「ボイル・シャルルの法則である直角双曲線からずれるのが前提で理論は組み立てられているはずだ」と言いますが、現実には直角双曲線に乗っています。今後は理屈が後追いつく番です。

以上、物理現象の原理を離れて、ひたすら実測データをベースとした数値解析の技法を使って、簡単に有効な検量線の圧力補正方法の開発の経緯をご紹介します。

結局、製品開発技術者には、理学的/工学的思考の両方、「天の二物」が求められることを改めて認識しております。

(コンピュータ技術部 泉 昭太郎)



シャシダイナモ上の自動車運転用ロボット

【登録番号】特許第1896550号

【発明者】野口進治，河原林成行，河端保芳，小川恭広

【分野・目的】

各種モード運転によるエミッションや燃費試験その他の目的のために自動車をシャシダイナモ上で、あらかじめ定められた走行パターンで走行させることが行われている。そして、この自動車走行が、省力化及び運転の再現性の向上などのためにロボットで行われている。

本発明は、特に、アクセル、ブレーキ、クラッチ等のペダルを、伸び縮みさせることによって踏み操作するアクチュエータの学習構造に関し、その学習を容易かつスムーズに行うことが可能なシャシダイナモ上の自動車運転用ロボットを提供することを目的とする。

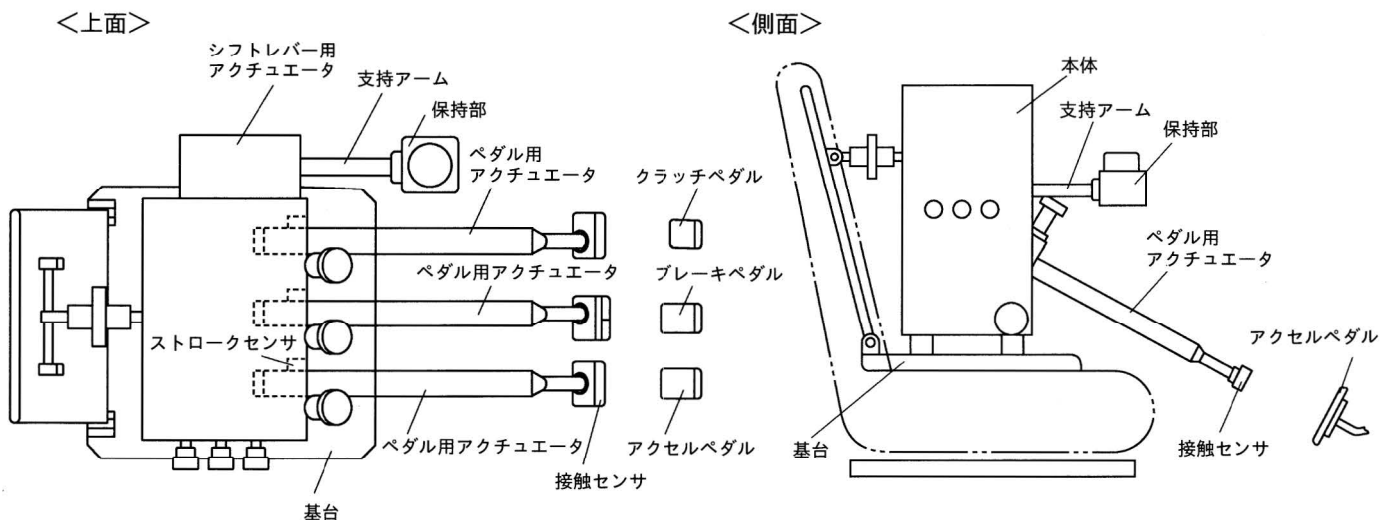
【概要】

ペダルを操作する各アクチュエータに、ペダルに接触した事を検出する接触センサとそのストロークを検出するストロークセンサが設けられ、さらにブレーキペダル用アクチュエータには踏力センサが設けられて、接触センサの出力信号に基づいて、アクチュエータのペダル踏込ストローク量をストロークセンサで検出し、また、ブレーキペダルを踏込んだアクチュエータのストローク量とブレーキ踏力との関係を、そのストロークセンサと踏力センサの各出力信号から読込む。

【効果】

従来は、各アクチュエータを人が手動操作し、ペダルに接した踏み開始位置およびペダルを最大に踏込んだときの最大踏み位置、その他を人が目視で確認し、それら各データを順次入力装置から入力し、その信号を制御装置に送って学習させていたので多くの人が必要で、また個人差が生じ、熟練が必要であるとともに処理に長時間を要していた。

本発明によれば、これらの学習の全てを熟練などを要することなく、短時間で容易にかつ適確に行うことが出来る。



社外技術発表リスト

▶ 口頭発表

1996年1月～1996年6月

標 題	氏 名	発表機関（場所）	時 期
各種の化学的方法による検出能力の改善方法の研究	池田 昌彦	新技術事業団異分野研究者交流フォーラム (札幌国際会議場)	1996年2月15日
n-InGaAs中の電子トラップの評価	1) 宮崎 崇 1) 坂本 善史 松田耕一郎 1) 杉野 隆 1) 白藤 純嗣	第43回応用物理学関係連合講演会 (東洋大学)	1996年3月26日
有機物中の全酸素分析法の検討	2) 荒又 幹夫 2) 五十嵐敏昭 池田 昌彦 岡山 順二	日本化学会第70春季年会 (青山学院大学)	1996年3月29日
紫外線照射によるペルオキシニ硫酸カリウム水溶液の分解	3) 井上 正樹 3) 並木 博 3) 長島 珍男 3) 釜谷 美則 3) 寺町 信哉 平田 秀一	日本化学会第70春季年会 (青山学院大学)	1996年3月30日
HORIBAの海外戦略と歴史	堀井 良雄	日本機械学会関西Tip'sシンポジウム (内田洋行)	1996年4月16日
インライン式半導体ガス濃度系の性能評価について	清水 直仁 秋山 重之 4) 清水 哲夫 5) 原田 宙幸	第14回空気洗浄とコンタミネーションコントロール 研究大会 (早稲田大学)	1996年4月19日
SEM+EDXによる不均一試料の相分析	池田 昌彦 森田 洋二 村瀬 潤	日本分光学会 (東京大学)	1996年5月17日
X線分析顕微鏡による結晶方位分布の測定	細川 好則 大澤 澄人 6) 三好 良夫	日本材料学会第45期通常総会および学術講演会 (関西大学)	1996年5月23日
今後求められるFT-IRによる品質管理について	横山 政昭	福井ハイテックセミナー (福井県工業技術センター)	1996年5月24日
有機物ケイ素化合物中酸素分析の分析法検討	2) 荒又 幹夫 2) 五十嵐敏昭 池田 昌彦 岡山 順二 内原 博	第57回分析化学討論会 (愛媛大学)	1996年5月26日
FTIRによるエンジン排気ガスの計測	井上 香	日本機械学会エンジンシステム部門・関西支部合同 第20回講習会 (同志社人学)	1996年6月5日
A Scanning X-ray Analytical Microscope with X-ray Guide Tube	Y.HOSOKAWA G.SETOU K.KASHIHARA S.OZAWA	EDXRS-96 (Lisbon, Portugal)	1996年6月25日
FTIRによるエンジン排気ガスの分析	井上 香	自動車技術会第5回天然ガスエンジン専門委員会 (堀場製作所)	1996年6月26日
MEXA-3000GCによるCNG車の排ガス測定	大槻 聡	自動車技術会第5回天然ガスエンジン専門委員会 (堀場製作所)	1996年6月26日
FIA-222の原理	武田 賢二	自動車技術会第5回天然ガスエンジン専門委員会 (堀場製作所)	1996年6月26日

注 1) 大阪大学 2) 信越化学 3) 工学院大学 4) エステック 5) 三菱商事 6) 滋賀県立大学

▶文書発表

1996年1月～1996年6月

標 題	氏 名	発 表 書 誌 名
海綿骨中の音波伝搬 -Biotの理論による音波伝搬モデルの検討-	1) 細川 篤 1) 大谷 隆彦 須崎 琢而	信学技報 95,479(1月),US95-96,1996
赤外二波長法による減圧沸騰噴霧の蒸気濃度計測	足立 正之 1) 田中 大輔 2) 北條 義之 3) Marwan Ak-Roub 1) 千田 二郎 1) 藤本 元	微粒化学会誌 5-1,9(2月),26-34,1996
Characterization of Electron Traps in Plasma-treated AlInAs	4) T.SUGINO 4) D.HIRATA 4) I.YAMAMURA K.MATSUDA 4) J.SHIRAFUJI	J. Electronic Materials 25,4,733-737,1996
試料電解/誘導結合プラズマ発光分光法による鉄鋼迅速 分析法の開発	5) 近藤 裕之 5) 小野 昭敏 植村 健	まてりあ 35,6,719-721,1996
Characterization of InP Schottky Junctions Formed by In-situ Remote Plasma Process	4) T.SUGINO 4) Y.SAKAMOTO 4) T.MIYAZAKI 4) K.KOUSAKA K.MATSUDA 4) J.SHIRAFUJI	Proc.8th Intern. Conf.. Indium Phoshide Related Materials 685-688,1996
企業シリーズ [堀場製作所] -第2回- 各種プロセス現場で活躍する分析機器	横山 一成 横井 雅樹	計測技術 24,6,90-96,1996

注 1) 同志社大学 2) シャープ 3) Wisconsin Univ. 4) 大阪大学 5) 新日本製鐵

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.13

1996年8月30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 阿部写真印刷株式会社

〒550 大阪市西区靱本町1-18-8 電話 (06)446-5177

HORIBA