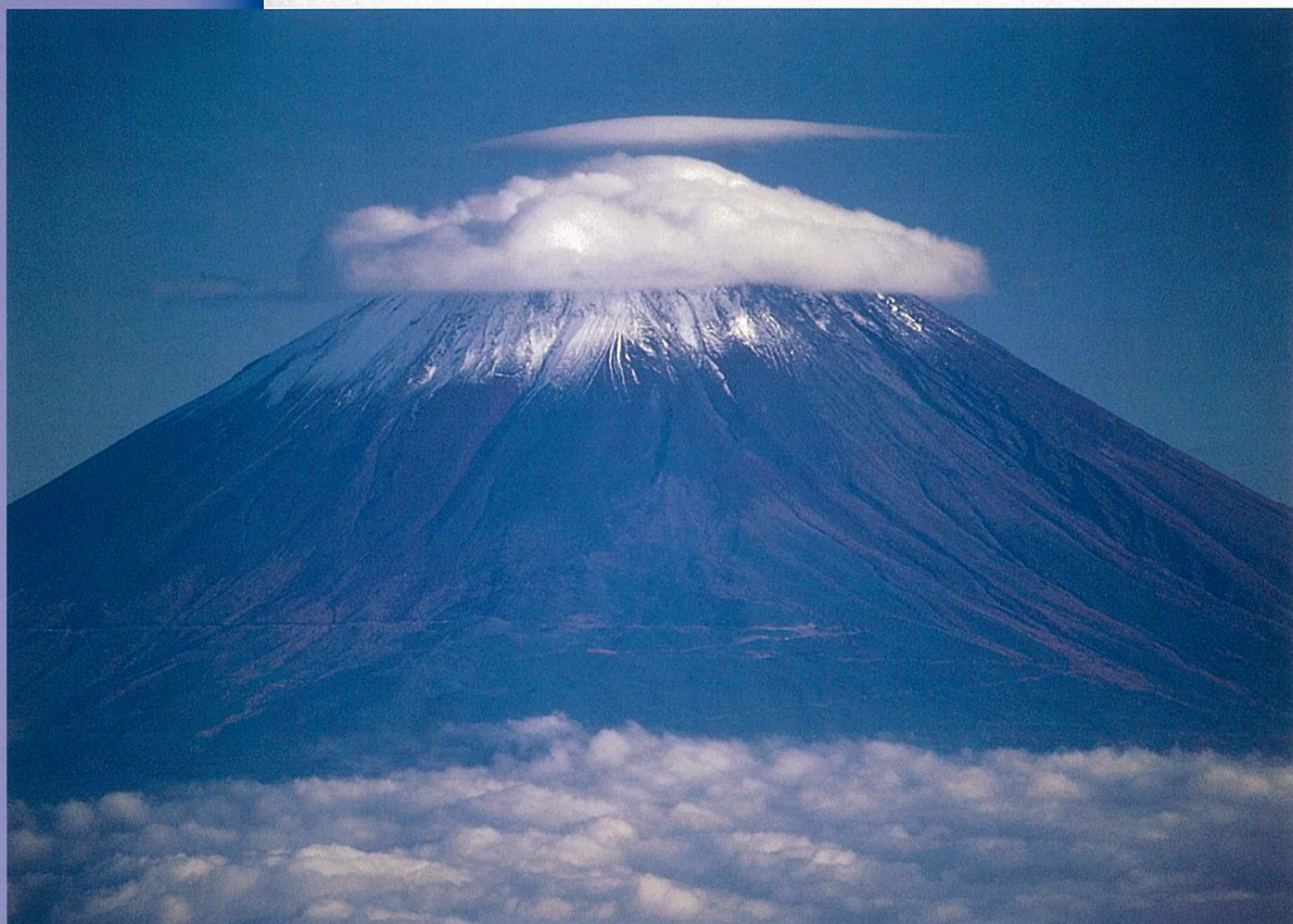


Readout

HORIBA Technical Reports

No. **28**
MARCH 2004

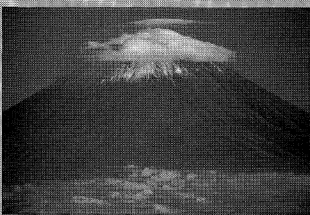
特集 半導体ドライプロセス
ジョバンイボンの製品と技術



HORIBA

http://global.horiba.com/support/tech_info/index.html

半導体ドライプロセスでは、光や風(流量・圧力)、熱と電気などを駆使して物質の量や特性を制御して、高度で安定なプロセスを作り出しています。HORIBAグループは、これらを計測・制御することでプロセスの質を高め、高度化・安定化に貢献していきます。今号では、半導体ドライプロセスに使われるHORIBAグループの製品と技術、更に前号に続けて分光技術をベースとするジョバンイボンの製品と技術を紹介いたします。



■表紙写真

撮影：松井秀雄氏

(二科会写真部関西支部)

富士山との出会いを求めて鳳凰三山薬師岳を訪れました。「笠雲」を被った富士山に、流れる雲の神秘を実感し、急峻な山道を登ってきた苦勞が一気に報われました。

■誌名について

誌名Readout(リードアウト)には、「当社が創造・育成した製品・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。

特集1 半導体ドライプロセス

巻頭言

- 2 半導体プロセスにおける計測と制御
原 清明

総説

- 4 半導体ドライプロセスを支援するHORIBAグループの製品と技術
佐竹 司

特集論文

- 8 マルチガス、マルチレンジ対応マスフローコントローラ SEC-Z500シリーズ
西川 正巳
- 12 超小型残留ガス分析計 PressureMaster RGAシリーズ
池田 亨
- 16 半導体プロセスにおけるガス濃度モニタ
西村 克美
- 20 静電容量型ダイアフラム真空計 VG シリーズ
安河内 悟

製品紹介

- 24 ウエハ裏面冷却システム GR-100シリーズ
- 26 サイクロン式集塵装置 PY-3000

特集2 ジョバンイボンの製品と技術

特集寄稿

- 28 ナノ応力顕微鏡の開発-I
—高波長分解能カソードルミネッセンス分光法を用いた応力解析—
Giuseppe Pezzotti, 西方健太郎, 柿沼 繁

総説

- 34 グローバル・ナンバーワン, オンリーワンを目指す
Jobin Yvon HORIBAグループの製品と技術
藤本 亨

特集論文

- 38 薄膜事業部の製品と技術
Ramdane Benferhat
- 44 トレンチ深さをリアルタイムにモニタする偏光カメラ
Pascal Amary, Denis Cattelan
- 48 分光エリプソメータを用いた光学薄膜蒸着のリアルタイム制御
Bernard Drévilion, Pavel Bulkin
-
- 58 分光機器事業部の製品と技術
Salvatore Atzeni
- 64 分光測定用マルチチャンネル検出器とソフトウェアの開発
Raymond Pini
- 68 可視及び近赤外領域における定常マルチチャンネル分光計測とその応用
Raymond Pini, Salvatore Atzeni
-
- 72 蛍光分光事業部の製品と技術
Ray Kaminski
- 76 モジュール型蛍光分光測定装置 SPEX Fluorolog-3
Stephen M. Cohen
- 80 蛍光寿命マッピングシステム SPEX FluoroMap
Stephen M. Cohen, James Mattheis

特許メモ

社外発表リスト

HORIBA World Wide Network

半導体プロセスにおける計測と制御



原 清明

Kiyoaki Hara

株式会社エステック
取締役開発本部長

株式会社堀場製作所
執行役員
半導体・科学システム統括部長
理学博士

長い間閉塞感のあった日本の半導体業界は、パソコンの他にインターネットや携帯電話の急激な普及に加え、デジタル家電や車載ICなどの目覚ましい拡がりに支えられて久しぶりに活況を呈している。一方、半導体デバイスメーカーには、DRAMのような少品種大量生産から、複数の機能をワンパッケージ化した機能性デバイスSoC (System-on-a-Chip) の少量生産まで幅広い対応が求められている。

このような動きに伴い、半導体の生産現場では、それぞれの目的に適した高度な製造装置の導入や最先端のプロセス処理技術の開発が相次いでいる。高性能で高機能なデバイスを安定に生産するためには、プロセスを高精度に計測し、リアルタイムに制御することが欠かせない。最近、半導体プロセスの計測・制御の分野で注目されているのがAEC/APC (Advanced Equipment Control/Advanced Process Control) 技術である。

ドライプロセスでは、まず、ウエハを置くサセプタ温度、ガスの圧力と流量、プラズマ発生用高周波出力などの“最適プロセス条件”，いわゆるレシピを規定する。一方、実際のプロセスでは、処理の均一性、成膜速度、エッチング速度、選択比などの“実行環境条件”がプロセスの安定性やデバイスの性能を大きく左右する。そこで、実行環境条件をリアルタイムに計測し、プロセス条件を常に最適化する技術がAEC/APCである。つまり、“プロセス条件”の正確な設定と、“ウエハ状態の計測・制御”がAEC/APCの基本である。更に、AEC/APCは、個々のプロセスの計測・制御だけでなく、すべての装置やウエハの状態に関する情報の収集・解析を含めた、トータルプロセスコントロールに関するコンセプトである。近年、半導体デバイス及び製造装置メーカーではAEC/APC導入の動きが加速している。

HORIBAグループは、半導体分野でも計測・制御の総合メーカーとして、従来の“Stand Alone”型の計測機器や“In-Line”型の流体計測・制御機器の深耕を図りつつ、APC関連技術にも対応しつつある。HORIBAグループの半導体関連の機器・装置は、今後、取り組む予定のものも一部含めると以下のような状況である。①チャンバやウエハの状態を高精度・リアルタイムに計測するキープロダクツの充実、②ウエハのプロセス仕上がり状態を計測・評価する機器の充実、③計測・モニタから得られた情報を活かす制御機器の充実。更に、④要素技術や製品のモジュール化・サブシステム化、⑤機器管理システムの構築など、お客様にとってより高い付加価値のある製品や技術の提供を目指している。

具体的には、①のカテゴリとして、静電容量型ダイアフラム真空計(CDG)や超小型残留ガス分析計(RGA)がある。また、ジョバンイボン社(JY)の分光技術を使ったプラズマ終点検出器、HORIBAのプロセスガスモニタなどがある。②には、分光エリプソメータによる多層膜解析装置やラマン分光によるシリコンウエハの応力解析装置、コンタミ成分の解析システムなどがある。③、④には圧力制御機器や、圧力変動に不感応なマスフロー・コントロールモジュール(PIMFC)、及び反応ガスモニタと制御系を含むCVD原料供給システムなどである。

HORIBAは、JY、エステック、コスなどのグループ各社に加えアライアンス関係にある会社も含めると、半導体やFPDの研究開発や生産に不可欠の計測・制御技術を多く有している。これらのシーズを結集させて、市場ニーズに合致した製品をタイムリーに提供することが計測・制御機器メーカーの責務であると考えている。技術者は、持てるシーズの事業化を成功させて、初めて技術が真の“おもしろみ”を発揮することを自覚すべきであり、これは、技術者冥利に尽きると言えよう。つまり“技術者”は“事業家”でもなければならない。それが、HORIBAの社である“おもしろおかしく”の真髄であると信じている。

半導体ドライプロセスを支援する HORIBAグループの製品と技術

佐竹 司

要旨

HORIBAグループが提供する制御機器及びセンシング技術を、半導体ドライプロセスのユースポイント(プロセスチャンバ内, チャンバ前段, チャンバ後段, チャンバ設置環境)ごとに紹介する。それぞれに必要な各種パラメータである膜厚, 膜質, プロセスの状態及び終点, 真空度, 残留ガス, ウエハのトレンチ深さ, 温度, ガス流量, ガス濃度などの測定量及び制御量に基づき, 今後我々が目指す, プロセス制御に対するソリューションについて概括する。

1 はじめに

電磁エネルギーや熱エネルギーを制御し, ガスによって硬いシリコンを思い通りに微細加工する半導体ドライプロセスには, 大いなるロマンが存在すると感じる。近年では, シリコンの加工プロセスを援用して, フラットパネルディスプレイ (FPD) の生産において, ガラス基板の大型化と微細化の両側面で競争が加速している。シリコンプロセスは, 国際半導体技術ロードマップ (ITRS ロードマップ)^{[1][2]}に表される技術要素と時間軸を達成することが, いわば業界の共通認識として浸透し, 関与する人々が切磋琢磨を継続して目標を達成し, 結果的に電子機器の目覚ましい発展を支えて, エンドユーザの豊かな生活を維持することに貢献している。

2 計測機器とドライプロセス

計測機器は, バックエンドプロセスでは, でき上がったICチップ等が, ある一定以上の信頼度で正常動作することを確認するスクリーニングを主な目的としている。一方, HORIBAグループの目指す計測対象は, フロントエンドプロセスにおいて, シリコンを加工する際のパラメータとして必要である基礎的な物理量と化学量, 及びプロセスの状態量を中心に見据えている。特に, 生産性向上に直接貢献できることに力点を置いている。また, 計測することから, プロセスを制御できるように, センシングの目的も移行させようとしている。

図1に, 半導体ドライプロセスにおいて, HORIBAグループが提供する制御機器及び計測機器の例を示す。図の中心にはCVDプロセスチャンバをイメージし, 各種関連機器を配置している。以下, ユースポイントにおける制御機器・計測機器に言及する。

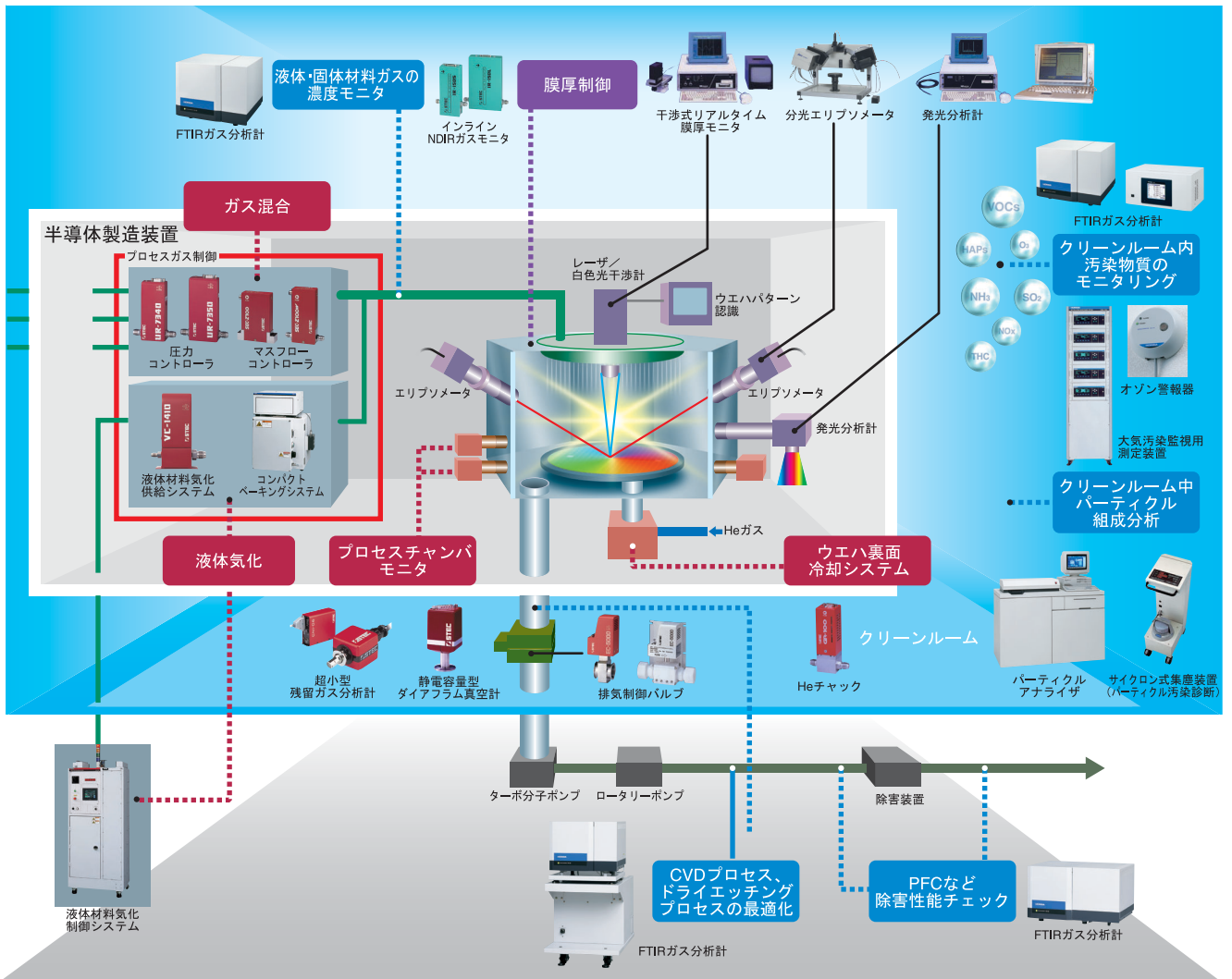


図1 半導体ドライプロセスにおけるHORIBAグループの製品ラインナップ

3 プロセスチャンバ内計測

プロセスチャンバ内は、最も関心が高く、また計測の難易度の高いポイントである。薄膜の計測ツールとしては、紫外線から可視光領域までをプローブ光とする分光エリプソメトリを利用し、数Å程度の超薄膜の膜厚や膜質を測定する。更に、ウエハの内面分布等を調べるために、自動搬送ロボットと連動させて、多層膜マッピング測定システムを提供している。

プラズマを伴うプロセスでは、発光分光測定器によりプロセス状態の監視及び終点検知を行い、確実にプロセスを停止させるタイミングを信号で発することができる。プロセスの開始では、チャンバ内の清浄状態を把握しておくことが重要であり、従来より真空圧力計が多く用いられてきた。しかしながら、残留するガスを化学量で正確に把握することが重要と考え、四重極質量分析計の応用による非常にコンパクトな超小型残留ガス分析計PressureMaster RGAシリーズの提供を開始した。併せて、基本的な物理量である真空度を計測するために、従来よりもコンパクトな静電容量型ダイヤフラム真空計VGシリーズも提供を開始している。

ウエハ上のトレンチを計測するツールとしては、白色光干渉法とレーザ光干渉法を応用し、アスペクト比1:10の、トレンチ深さ500 μmの計測を可能にしている。

ウエハの大口径化により、プロセス中のウエハの精密な温度制御の重要性が高まっており、ラマン分光を応用しシリコンウエハ温度を直接測定する方法や、放射温度計を利用するウエハチャックの温度測定器もラインナップを計画している。また、ウエハチャックに対するHeの流量を制御し、ウエハ裏面の温度を制御するウエハ裏面冷却システムGR-100シリーズの提供を開始している。

4 | チャンバ前段

チャンバ前段では、プロセスレシピへの正確な対応が課題である。プロセス原料がガスである場合は、マスフローコントローラに依存するところが大きい。しかしながら、出発原料が液体や固体の場合には、安定してガス化する手段が求められる。そのために、原料の特性ごとに気化器、温度制御器、流量制御器の選定と系の最適化が必要である。最近では、Low-k、High-kの先端膜対応のために、原料開発が相次ぎ蒸気圧の低い原料も増えて、安定したガス化が困難になっている。更に、300 mmウエハ対応のために大量供給が求められており、原料供給の課題を更に複雑化している。そこで、HORIBAグループとしては、赤外吸収法を活用したガス濃度モニタの提供を開始した。単一原料に対しては、非分散型赤外線吸収 (NDIR) 式のガス (濃度) モニタを原料供給ラインに搭載し、インライン測定を実現している。また、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) に代表される強誘電体メモリ (FeRAM) の製膜プロセスに適用される場合など、混合原料系の場合には、フーリエ変換赤外分光 (FTIR) を適用し、原料間の反応をモニタし生成物で制御することも可能になりつつある。シリコンプロセスに加えて、化合物半導体のプロセスに利用される原料はますます複雑化すると予想され、最適な気化供給手段及びガスモニタ手段の重要性は更に増すと考えている。

5 | チャンバ後段

プロセスの制御条件の一つに、プロセスチャンバの圧力制御があり、排気制御バルブ及びコントローラを提供している。チャンバの圧力制御方法には、原料供給系及び排気系の双方を同時に考慮することが大切であり、HORIBAグループとしてはお客様の事情に応じた最適な手法を提案できると考えている。

プロセスの排気ガス種を計測することにより、プロセスの状態を解析したり反応メカニズムを推定することが可能である。FTIRを使用すると、エッチングやCVDクリーニングで使用される代替フロン (PFCs) とその副生成物の同時多成分測定が可能となり、プロセス条件の最適化に対して指針を出すことができる。

またPFCsは地球温暖化係数が非常に高く、半導体業界では、2010年に1995年ベースの排出量から10 %削減を自主的にテーマに掲げて活動している。PFCsの除害装置の設置は、その解決策の一例である。半導体産業における環境保全活動 (EHS活動) のデータの裏付けを得るためにも、長期的に安定した性能を発揮する除害の開発と定期的な設置現場での排出ガス測定のためにFTIRが使用されている。

6 | チャンバ設置環境

ITRSロードマップには、プロセスの進化と併せてコンタミネーションコントロールの重要度がうたわれている。

クリーンルーム内空気の化学的なクリーン度をモニタするために、紫外線吸収法、化学発光法、紫外蛍光法などを測定原理に用いた揮発性有機化合物(VOCs)、有害大気汚染物質(HAPs)、NH₃、SO₂を連続してモニタする測定器群を提供している。ウエハ周りの環境及び生産オペレータの環境も併せてモニタし、安全な運転ができるように計測の観点から支援している。

7 | おわりに

DRAMに代表される大量生産品、用途特性をチップ上に作りこむSoC(System on Chip)生産の拡大、光応用素子を目指す化合物半導体の世界、FPDへの展開など、半導体の基幹技術からの展開はますます広がっていく。計測機器及び制御機器を供給するHORIBAグループとしては、このようなお客様の要望に応えられるように、保有する技術を今一度概観し直し、いかに最適化し、スリム化できるかを考え、更に望まれるコストで提供できるように努力していくことが課題と考えている。お客様の関心事の中心は、新技術の確実な確立とそれに基づく生産性の向上であると認識している。この前提に立って考えると、私たちの提供できるソリューションは、要求が確実に高まりつつあるAPC(Advanced Process Control)化対応に具体的に伝えていくことにある。そのために、もっとプロセス自身を勉強すること、半導体に適用できる計測器、制御器及びそれらの技術開発を確実に行うことを、お客様の声に耳を傾けて着実に実行していきたいと考えている。

参考文献

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors : <http://public.itrs.net/>
- [2] 平成14年度 半導体製造装置技術ロードマップに関する調査研究報告書
(社)日本機械工業連合会(社)日本半導体製造装置協会 平成15年3月



佐竹 司

Tsukasa Satake

半導体・科学システム統括部
副統括部長

マルチガス, マルチレンジ対応マスフローコントローラ SEC-Z500シリーズ

西川 正巳

要旨

300 mmウエハ半導体デバイス時代に入り, 半導体製造装置の導入には高性能, 高信頼性, 低コストが要求されている。ガス供給のキーパーツであるマスフローコントローラにも同様の厳しい要求がある。本稿では, 半導体プロセスの生産性向上のために開発しているSEC-Z500シリーズの特長について, (1) SEMIスタンダード(2787.1)すべてに対応できる外形寸法, (2) マルチガス, マルチレンジ対応, (3) 高精度流量保証, (4) 全領域での応答速度高速化, (5) トラブル予知モニタリング機能内蔵を取り上げて解説する。

1 はじめに

半導体製造プロセスでは, 数多くの質量流量制御用マスフローコントローラ(MFC)が使用されている。近年では1台の半導体製造装置に複数のプロセスチャンバを搭載し, 複数のプロセスを行うことが多くなった。このため使用するガスの種類が大幅に増加し, それに伴い必要となるMFCの数量も増加している。また, 生産性向上のためMFCへの高性能化の要求は加速した。1990年に世界に先駆けて開発した高性能デジタルMFCを基にマルチガス, マルチレンジ機能を追加したSEC-Z500シリーズの開発により, お客様自身がMFCのガス種, フルスケール流量(最大制御流量)を変更して使用することが可能となり, 従来はMFCのガス種, フルスケール流量仕様ごとに持っていたお客様の予備在庫を大幅に削減できトータルコストダウンを可能にした。本稿では, マルチガス, マルチレンジ機能を搭載したアナログ, デジタル兼用MFC SEC-Z500シリーズについて述べる。

2 SEC-Z500シリーズの概要・特長

MFCの仕様に対する要求内容は多種多様であり, すべてのユーザに対応することは極めて困難である。また使用するガス種, 流量も数多くありマルチガス, マルチレンジに対する要求も増えている。これらのMFCへの要求仕様に対する当社の対応について順次紹介する。

(1) SEMIスタンダード(2787.1)すべてに対応できる 外形寸法

MFCのガス接続方法は大きく分けて, 面シールねじ込み継手(VCR^{*1})と集積型接続(IGS^{*2})に分けられる。

面シール継手では, 入口側継手先端から出口側継手先端までの寸法が106 mmのコンパクトサイズと, 124 mmのスタンダードサイズの2種類がある。また, 集積型接続においても接続穴間寸法79.8 mmで本体幅37.6 mmのコンパクトサイズと, 接続穴間寸法92 mmで本体幅28.5 mmのスタンダードサイズの2種類があり, これら4種類の接続方法はすべて半導体製造装置に関する国際規格SEMIスタンダード2787.1により規格化されている。

日本国内の装置メーカーではどちらの接続方法においてもコンパクトサイズが標準的に採用されている。表1に各種の接続方法と接続部寸法を示す。

*1 VCRはSwagelok社の登録商標

*2 IGSはIntegrated Gas Systemの略

表1 接続寸法表

接続方法	サイズ	スタンダードサイズ	コンパクトサイズ
VCR	本体幅	28.6 mm (1.125")	28.6 mm (1.125")
	面間寸法	124 mm	106 mm
IGS	本体幅	28.6 mm (1.125")	38.1 mm (1.5")
	穴ピッチ寸法	92 mm	79.8 mm
採用状況	装置メーカー	日本以外	日本

SEC-Z500ではこれらの4種類の接続継手仕様に対し本体ブロック、ケース等を最小寸法で製作しており、接続継手部だけを交換することにより、すべての仕様に対応できるようにしている。

図1にSEC-Z500のVCR仕様の外観を示す。

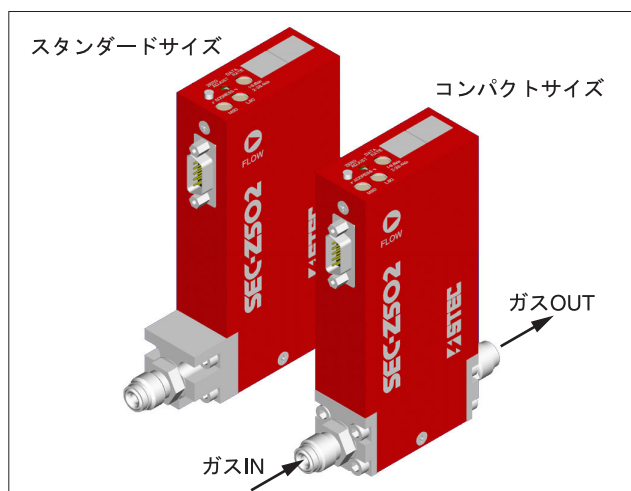


図1 VCR仕様のSEC-Z500外観

図2にSEC-Z500のIGS仕様の外観を示す。

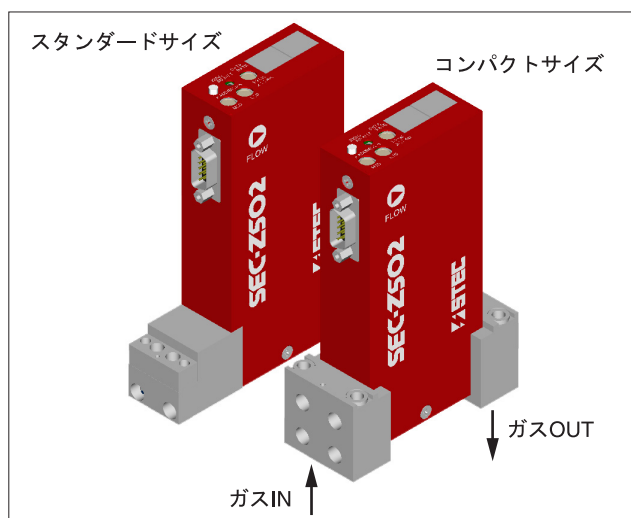


図2 IGS仕様のSEC-Z500外観

(2) マルチガス, マルチレンジへの対応

- ・マルチガス : ガス種を任意に変更できる。
- ・マルチレンジ : フルスケール流量を任意に変更できる。

従来のMFCは限定したフルスケール流量とガス種に調整されており、5 SCCM*3~10 SLM*4の流量範囲とガス種の組み合わせで約150種類もの仕様を製作している。従来は仕様を変更する場合にはMFCを一旦お客様から引き取り、バイパス及びバルブを交換するか流量調整による変更を行う必要があった。SEC-Z500では、専用ソフトで検量線データを書き換えることにより、お客様自身がMFCのガス種、フルスケール流量を自由に変更できる。

半導体プロセスで使用するガス種を、実際に使用するMFCと同型式のMFCに流し、実ガスによる検量線データと応答定数を専用ソフトに蓄積し、実際に使用するMFC本体にインストールすることにより、実ガスでの流量精度の向上と広範囲における流量制御を可能にしている。この方式により11種類のMFCで5 SCCM~10 SLMの流量範囲に対応できる。お客様自身がMFCのガス種、フルスケール流量を自由に変更できるマルチガス、マルチレンジ対応のMFCを使用することは、プロセス条件の変更にも容易に対応できるだけでなく、お客様が管理している予備品の大幅な削減にも繋がる。

- *3 SCCMはガス流量の単位記号で、mL/min(0°C, 101.3 kPaにて)を表す。
- *4 SLMはガス流量の単位記号で、L/min(0°C, 101.3 kPaにて)を表す。

(3) 高精度流量保証

MFCの流量制御範囲も成膜プロセスの多様化に伴い、低流量域からフルスケール流量域まで広範囲での精密流量制御が要求されている。

従来のMFCの流量精度保証は、 $\pm 1\% \text{F.S.}$ (フルスケール)であった。このため、低流量域で使用する場合の流量精度は悪くなり、高精度に流量制御を行うためにはフルスケールの異なった2台のMFCを並列に配置し、制御する流量によって使用するMFCを選択する必要があった。

SEC-Z500では、高精度流量計Molbloc (DHI製)による流量調整と多項式による多点流量補正により、 $100\% \sim 25\%$ の流量範囲で $\pm 1\% \text{S.P.}$ (セットポイント)、 $25\% \sim 2\%$ で $0.25\% \text{F.S.}$ (フルスケール)の流量精度を保証しており、低流量域においても高精度な流量制御が可能になっている。この高精度流量保証により、1台のMFCを広範囲で使用できるようになった。また、ライン数の削減にも繋がり、ガス系全体のコストダウンにも貢献している。図3に $1\% \text{F.S.}$ と $1\% \text{S.P.}$ ($0.25\% \text{F.S.}$)の流量誤差(%S.P.)を比較する。

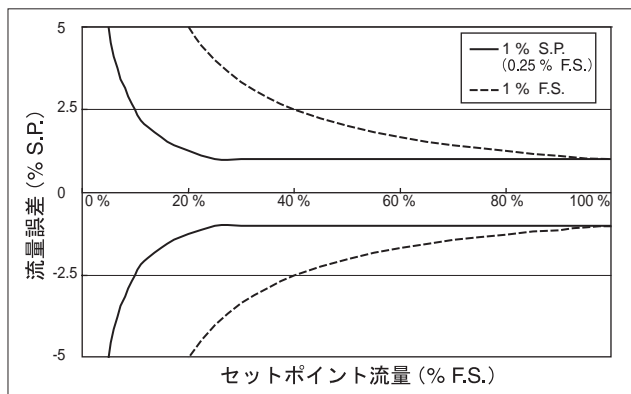


図3 1% S.P. (0.25% F.S.)と1% F.S.の精度比較

(4) 全領域での応答速度高速化

半導体プロセスにおけるガス制御では立ち上がり応答速度のばらつきは、直接プロセスのばらつきに繋がる。従来のMFCでは、フルスケール付近への立ち上げで1秒以下の応答速度を実現できているが、低流量域への立ち上げの場合、応答速度が遅くなり応答のばらつきを生じる場合がある。SEC-Z500は、すべての設定流量において高速応答であり、ラインごとの応答のばらつきを抑えている。一般的なMFCは、PID係数が1つもしくは、設定流量にゾーンを設けそのゾーンごとにPID係数を持たせている。この方法では、特定の流量設定値での応答速度を速くすることはできるが、すべての設定流量に対して1秒以下の実現は難しい。SEC-Z500に採用したPID制御は、制御したい流量値とガス物性値に合わせてPID定数を連続変化させるアルゴリズムを採用し、高速応答性能の大幅な向上を実現している。ガス種、フルスケールを変更した場合でも安定した応答性能を維持している。この性能は、マルチガス、マルチレンジ対応にはなくてはならない機能であり、プロセスの安定性向上に貢献している。図4にSEC-Z512の N_2 流量10 SLMの立ち上がり応答を示す。

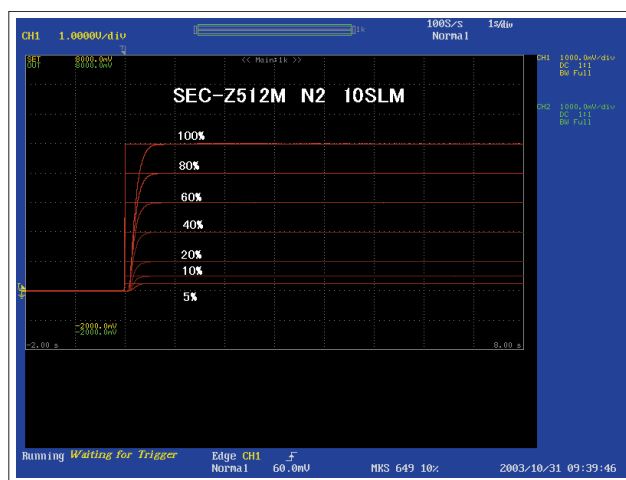


図4 応答データ

(5) トラブル予知モニタリング機能内蔵

ガス系のトラブルシューティングを効果的、効率的に実施するのは、従来のアナログMFCからの情報では困難と言える。SEC-Z500は、デジタルでの通信機能を備えており、このデジタル通信によるMFCのコンディション情報をモニタリングすることが容易に行える。コンディション管理することにより、MFCが制御不能になってからMFCの交換などのメンテナンスを実施するような今までの方法ではなく、制御不能に至る前にMFCの変化を捉え、計画的にメンテナンスを実施することが可能である。これにより、ガス制御システムの突発的なダウンを未然に防ぎ、システム稼働率の向上に繋がられる。SEC-Z500が有する代表的なアラーム機能として、ピエゾアクチュエータバルブへの印加電圧が制御に必要な閾値を超えた場合に、アラームを出力するバルブ電圧モニタ機能がある。

3 おわりに

SEC-Z500の特長に挙げた高精度で高速な流量制御技術、及びマルチガス、マルチレンジによるコスト削減は、今後ますます進化する半導体プロセスの発展に大きく寄与することを確信している。



西川 正巳

Masami Nishikawa

株式会社エステック
開発設計1部 機械設計チ-ム
チ-ムリーダー

超小型残留ガス分析計 PressureMaster RGAシリーズ

池田 亨

要旨

線幅65 nmにせまる最新の半導体製造プロセスでは、ウエハ表面で所定の化学的・物理的反応状態を繰り返し再現できるか否かが最大の課題である。中でも、各種の真空機器を使うドライプロセスでは、機器内部に残留するガスの計測と制御が大変重要となる。エステックでは、真空計測機器のエキスパートであるアメリカのFerran Scientific Instruments社と提携し、四重極質量分析型の超小型残留ガス分析計PressureMaster RGAシリーズの発売を開始した。本稿では、四重極質量分析計の測定原理、ドライプロセスにおける残留ガス計測のニーズ、更にRGAシリーズの特徴と応用例を紹介する。

1 はじめに

四重極質量分析計(Quadrupole Mass Spectrometer: QMS)は1953年にPaul等によって発明¹⁾されて以来、常に最先端科学技術分野と深くかかわりながら高感度、高速応答の質量分析装置として発展してきた。特に、QMSの特徴を活かして、各種の真空機器内に残留するガスの組成を計測する残留ガス分析計(Residual Gas Analyzer: RGA)は、エレクトロ・メカニクスの進歩と共に目覚ましく発展している。

一方、高密度化・高機能化が進む半導体デバイスの製造現場では、プロセスを安定化させるために真空容器内の真空の質の管理が非常に重要なファクタとなっている。特に、高価なガスを使って複雑な化学反応を駆使するドライプロセスにおいては、チャンバ内の残留ガスを成分ごとに計測し、リアルタイムにコントロールすることが欠かせなくなっている。

エステックは、このたびアメリカの真空計測機器のエキスパートであるFerran Scientific Instruments社(FS)と提携し、超小型の残留ガス分析計PressureMaster RGAシリーズの販売を開始した。これにより、従来、マスフローコントローラ(MFC)を中心として流体の計測制御機器の製造販売を展開してきたエステックは、HORIBAの分析機器と合わせて、半導体プロセスの計測制御のソリューション・サプライヤとして大きく歩み始めた。

2 RGAの測定原理

RGAはイオン源、質量分析部、検出部とから構成される。残留ガスは高温のフィラメントから放出された熱電子と衝突しイオン化される。生成したイオンはイオンレンズで加速・収束されて質量分析部に導かれる。質量分析部では、4本の円柱形電極(四重極)に直流及び交流電圧を印加し、イオンの質量がふるい分けられる。分離されたイオンはファラデーカップで電流として検出される。このイオン電流が残留ガスの量(分圧)に比例する。なお、電子による残留ガスのイオン化効率はガス種によって異なり、通常、窒素の電離効率を1.0とし、各種ガスの相対電離効率とイオン電流とを掛け合わせて分圧を求める。図1にRGAの基本構成とQMSの動作原理を示す。

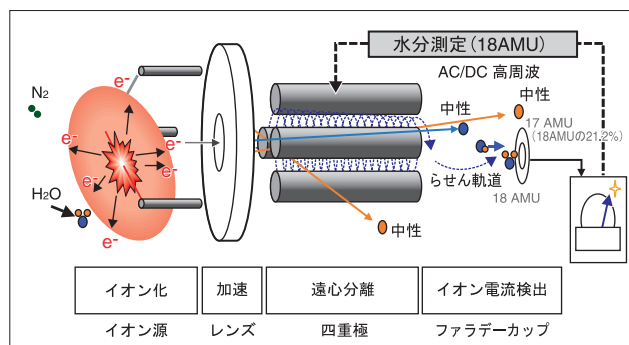


図1 RGAの基本構成と動作原理

3 半導体ドライプロセスと分圧測定

半導体デバイスの高密度化・高機能化に伴い、成膜やエッチング工程のドライ化が急速に進んでいる。高性能な製品を安定に作るためには、チャンバ内の状態を正確に把握し、プロセスを最適な状態に保つためのリアルタイム制御が不可欠となる。このための残留ガス分析計が強く求められている。

従来、半導体工場では、大型の汎用質量分析装置を使って、真空蒸着やスパッタリングなどの物理的成膜装置(PVD)やエッチング装置内の残留ガスを分析していた。しかし、これらの分析装置は、いずれも高真空下で極微量のサンプルを分析することを目指したもので、ドライプロセスのリアルタイムモニタとして使うには不便で高額であった。

また、化学的蒸着法(CVD)や反応性エッチングなどさまざまな真空技術が導入されており、そこで扱われる材料や真空度も非常に多様化している。これらのプロセスでは、幅広い性能と機能を持った残留ガス分析計が求められている。特に、化学的に活性の高いガスを含んだドライプロセスでは、フィラメントの損傷や、分析部の汚染などによる検出感度の劣化が大きな問題となっている。

4 超小型残留ガス分析計

残留ガス分析計は先端科学技術から半導体工場まで幅広い分野での用途が見込まれている。中でも、半導体のドライプロセスのin-situモニタとしての残留ガス分析計には次の3つの点が求められている^[2]。

- ① プラズマCVDなど低真空度(≒ 10^{-2} Pa)での計測が可能なこと
- ② 小型でプロセス機器への装着が容易なこと
- ③ 長期間安定に作動し、メンテナンスフリーであること

PressureMaster RGAシリーズ(図2)は、これらのニーズを受けて開発された超小型残留ガス分析計である。



図2 超小型残留ガス分析計 PressureMaster RGAシリーズ

4.1 MicroPole™ Analyzer

PressureMaster RGAシリーズの最大の特徴は、超精密光エッチング加工技術及びガラス/金属接合技術を駆使して四重極を4本組み合わせたトータル16本のMicroPole™ Analyzer (MPA)^{[3]-[5]}(図3)である。MPAの開発により、大型の質量分析装置と同等以上の性能を持ちながら、廉価な残留ガス分析装置を実現した。

本分析部はプラグイン方式のユニットタイプで、あらかじめ圧力校正されたセンサユニットを差し込むだけで全圧及び分圧の絶対値を読み取ることができる。

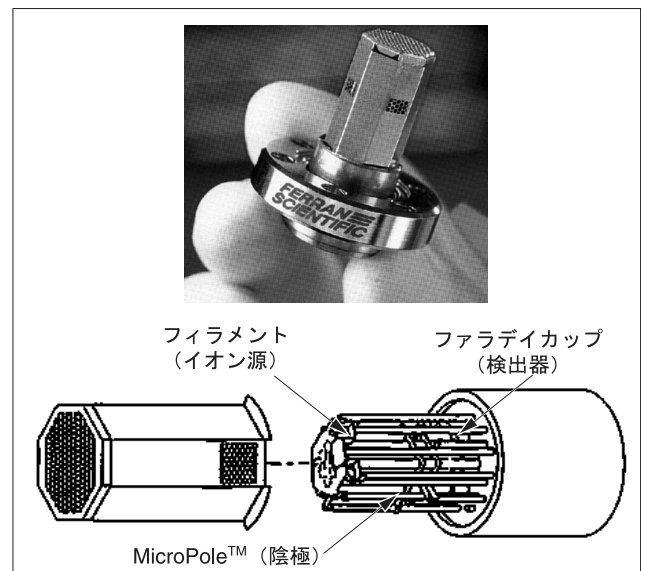


図3 MicroPole™ Analyzer

4.2 特徴

超小型残留ガス分析計は次のような特徴を持っている。

(1) 高圧対応(プラズマ励起圧力域で稼働可能)

- ・最大1.33 Paまでの圧力計測が可能
- ・プラズマシールド(SMPA型*1)によるフィラメントの保護機能付き
- ・任意の設定圧力によりフィラメントの自動消灯機能付き

(2) マルチポールの調整が不要

- ・電極の直接埋め込み構造により16本のポールを高い位置精度で維持
- ・電極材料の均一化と小型化により熱的安定性が高い

(3) ガスの放出を低減

- ・エッチングプレート配線により総メタル化
- ・超小型構造と熱源の近接化によるベーキングを可能とした

(4) 超小型で高感度・高分解能を実現

- ・四重極のマルチ化により感度と分解能を向上
- ・電氣的な補正により従来の精度を維持

(5) チューニングフリー

- ・計測ヘッド(MPA型*1, SMPA型)の特性をあらかじめ記憶させることによりチューニングフリーを実現
- ・シリアル制御によるマルチセンサ制御が可能である

*1 PressureMaster RGAシリーズにはMPA型とSMPA型があり、SMPA型はプラズマプロセスなどの厳しい環境でも使用できるようにメッシュ保護をしている。

5.1 クリーニング処理の完了検知

半導体製造現場では、各種の真空チャンバの稼働率を向上させるために定期点検(PM)を実施している。PM時にプロセスチャンバを大気に開放したり、チャンバ内壁を拭き取る際に水分が付着し、これがプロセスの稼働率を低下させる最大の問題となっている。

従来、PM後に水分が完全に除外されたか否かを特に確認せずに一晩排気を続けるか、あるいは大型のRGAを使って確認してきた。しかし、これらは、本来稼働率向上を目的とするPMが、逆に稼働率を低下させることになる。その上、既存のRGAは、残留ガスを低真空度から連続的に計測することが困難で、また高価なため計測器の購入費用効果(COO)の点で大きな問題であった。

図4に、PM完了後にPressureMaster RGAを使ってプロセスチャンバ内の分圧を連続計測した結果を示す。残留水分分圧は、排気開始約20分後にはほぼ飽和し、問題にならない程度にまで低下している。従来のRGAは、 10^{-4} Pa以上の低い真空度では作動が困難で、排気開始当初のデータがないために一晩中排気を続け、結果的に10時間以上を無駄にしていたことがわかった。

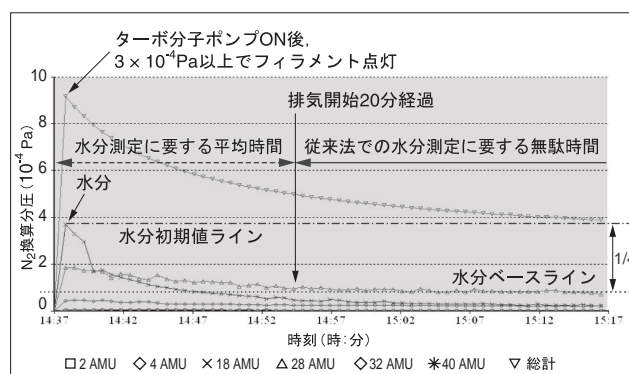


図4 プロセスチャンバ内残留ガスの連続計測

5 実測例

ますますコスト競争が激しくなる半導体工場では、プロセスを常に最適状態に管理し、それをいかに速く回転させるかが生き残りのための絶対条件となっている。このために、RGAを使って、ドライプロセスのリアルタイム・モニタリングによる生産性向上のためのさまざまな取り組みが行われている。ここでは、残留水分の連続監視によるクリーニング処理の完了検知と、イオン注入プロセスにおけるフォトレジストの硬化処理の異常検知への応用例を紹介する。

5.2 フォトレジストの硬化処理の異常検知

図5^[6]に、フォトレジストの硬化処理方法が異なる3種類のシリコン基板にイオンを注入した時のチャンバ内の $\text{CO}^+/\text{C}_2\text{H}_4^+$ (28 AMU)の分圧変化を示す。一つは、正常な硬化を施したウエハ、もう一つは硬化が不十分なもの、残りの一つはレジストなしのウエハである。

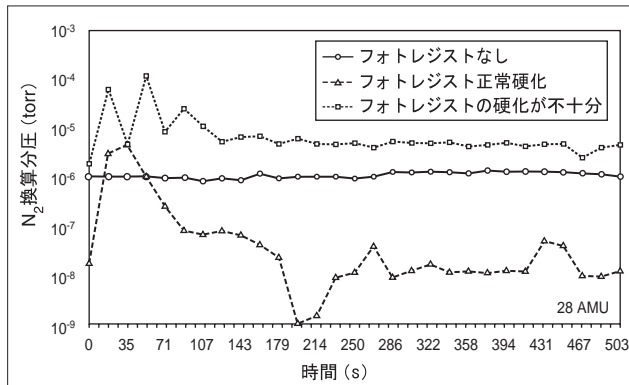


図5 イオン注入時における $\text{CO}^+/\text{C}_2\text{H}_4^+$ (28 AMU)の分圧の推移
参考文献[6]より

正常なウエハの場合は、当初増加してから減少して谷となり、その後増加して 2×10^{-8} torrに近づく。硬化が不十分な場合には、当初増加し、増減を繰り返しながら 5×10^{-6} torrに近づく。レジストなしの場合は、注入プロセスの間中ほとんど変化せず 1×10^{-6} torr程度である。この結果、RGAがプロセス異常診断にも十分に使い、半導体プロセスの投資費用対効果(ROI)の著しい向上に役立つものであることを示唆している。

なお、本試験の詳細はT.P. Schneiderらの既報^[6]を参照願いたい。

6 おわりに

半導体デバイスの厳しいコストダウン競争激化を背景に、プロセスの安定化を目指して各種真空チャンバ内の残留ガスのリアルタイムモニタリングがクローズアップされている。本稿で紹介したPressureMaster RGAシリーズは、既存の大型QMSに匹敵する高感度を維持しつつ、従来品の1/5~1/10と小型化を実現し、複雑な構造を持ったクラスター装置には大変有利である。

今後は、小型化と通信機能を更に充実し、従来、経験と勘に頼ることが少なくなかったドライプロセスの生産性向上にお役に立ちたいと願っている。

参考文献

- [1] Paul W, Steinwedel H. A new mass spectrometer without a magnetic field. Z Naturforsch 1953;8a:448-450
- [2] S. Boumsellek and R. J. Ferran, Trade-offs in Miniature Quadrupole Designs; Journal of American Vacuum Society, Mass Spectrom 2001, 12, 633-640.
- [3] R. J. Ferran and S. Boumsellek, High-pressure effects in miniature arrays of quadrupole analyzers for residual gas analysis from 10-9 to 10-2 Torr; Journal of Vacuum Science and Technology, A 14 (3), May/June 1996
- [4] Ferran, R. J. U.S. Patent. 1995, 5,401,962
- [5] Ferran, R. J. U.S. Patent. 1999, 5,857,890
- [6] Real Time In-Situ Residual Gas Monitoring During Ion Implantation In High Volume Semiconductor Manufacturing by T.P. Schneider, P. Krocak, Texas Instruments and B. Van Eck, International SEMATECH. As Featured in Future Fab International Edition 4 January 1998.



池田 亨
Toru Ikeda

株式会社エステック
開発本部 VEGA プロジェクト
チームリーダー

半導体プロセスにおけるガス濃度モニタ

西村 克美

要旨

半導体のドライプロセスにおけるガス濃度モニタの重要性は年々高まっており、さまざまな用途に使用されている。チャンバからの排気ガスの計測はもとより、供給ガス計測、チャンバ内計測も注目されている。また、クリーンルーム内の労働者の安全や健康維持のための環境監視や、プロセスを妨害する成分の監視にもモニタが必要となっている。本稿では、HORIBAグループが提供するFTIR、NDIRガス分析計や、クリーンルーム内雰囲気ガスモニタなど、用途に応じたガス濃度モニタのソリューションを実例と共に紹介する。

1 はじめに

半導体のドライプロセスにおいて、さまざまな目的・用途でプロセスガスの濃度計測が行われるようになってきている。それらの用途を大別すると、次のように4つに分類できる。

- ① チャンバからの排気ガスモニタ
- ② チャンバへの供給ガスモニタ
- ③ チャンバ内の残留/反応ガスモニタ
- ④ クリーンルーム内の雰囲気ガスモニタ

図1にHORIBAグループが提供するドライプロセスにおけるガス濃度分析のソリューションを示す。

本稿では、これらの用途別に使用される装置、及びそのアプリケーションについて紹介を行う。

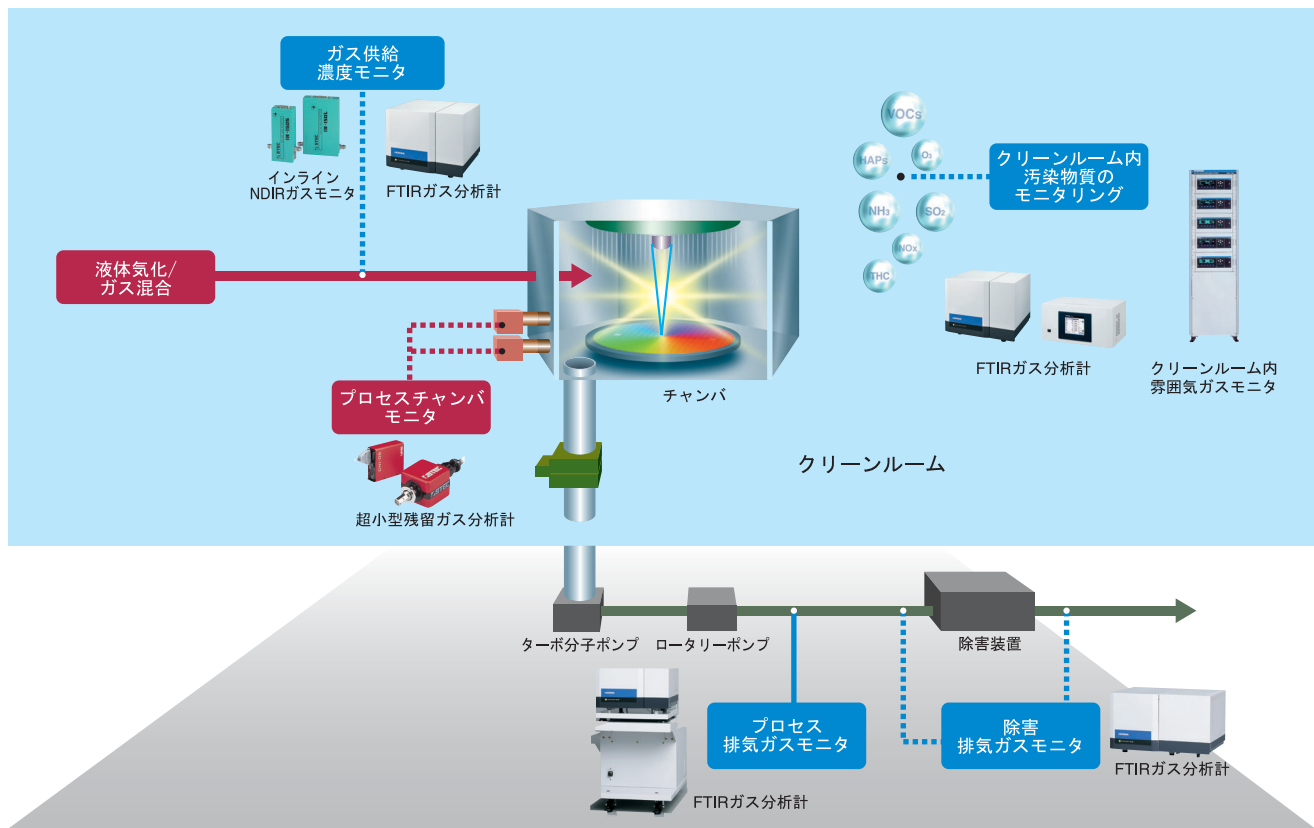


図1 ドライプロセスにおけるガス濃度分析ソリューション

2 排気ガスモニタ

エッチャーや化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) のチャンバで使用されるガスには、プロセスガス、クリーニングガス共に、地球温暖化に影響するPFCs (Perfluorocompounds) や毒性のあるガスが多く含まれている。そのため、大気中へそのまま放出することはできない。チャンバからの排気ガスは除害装置を通して、地球温暖化係数の小さいガスや無害のガスに変換されて、大気中へ放出される。

排気ガスモニタとしては、これらの除害装置の効率の測定や、プロセス実行中やクリーニング実行中のガス濃度を測定し、プロセス条件の最適化やクリーニングのエンドポイントの検出に使われている。これらの用途には、GC-MSやガス分析用のフーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier Transform Infrared Spectrometer: FTIR) が使われている。FTIRは測定時間が短く、リアルタイムに近い測定ができる点で非常に有効である。

FTIRは赤外分光法を原理とした測定器で、ガスセル内に導入したサンプルガスに、赤外光を通してその吸光度を測定し、濃度を算出する。サンプルガスが複数の成分から成り、スペクトルのピークが重なっている場合でも、多変量解析の手法によってそれらを分離定量できることがFTIRの特徴である。FTIRによる分析の流れを図2に示す。また、光路長の異なるガスセルを使うことで、さまざまな濃度レンジのガスを測定することが可能である。

HORIBAではFTIRガス分析計FG-100シリーズをこれらの用途にラインナップしている。

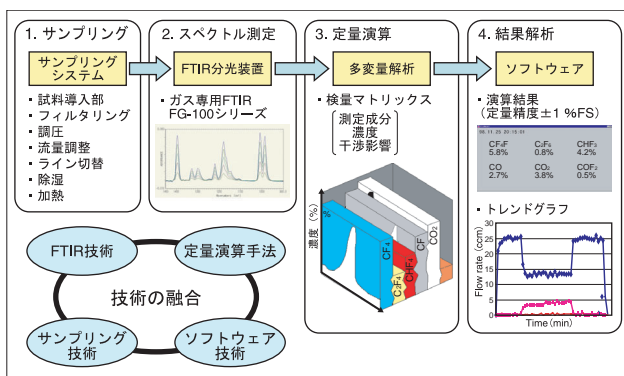


図2 FTIRによる分析の流れ

2.1 除害装置の効率測定

除害装置の前後では、ガスの濃度は2~3桁も異なっている。FG-100シリーズには除害効率の測定に便利のように、異なる光路長のガスセルを2つ搭載したデュアルセルタイプのガスセルを用意している。パソコンからのコントロールで、ガスセルに導く赤外光の光路を切り換え

ることができ、セルへの導入配管を接続し直すことなく、除害装置の入口側/出口側両方のガスを交互に測定できる。FG-100シリーズは、まさしく除害装置の動作チェックにはなくてはならない装置である。

2.2 プロセスの最適化

プロセス実行中の排気ガスをモニタすることで、プロセス条件の最適化やプロセスの効率測定が可能である。条件を最適化することでガス消費量の削減や、スループットの向上が図れる。

2.3 クリーニングの終点検出

チャンバのクリーニング実行中の排気ガスをモニタすることで、クリーニング中にどのようなガスがどんな時間経過で生成されているかがわかる。その中の1つのガス種に着目し、クリーニングがどの程度進んでいるかをモニタして、終点を検出することが可能である。終点検出が最適に行われることにより、チャンバへのダメージを防止し、メンテナンスコストの削減が図れる。

図3に、SF₆によるチャンバクリーニング時の排気ガスモニタの例を示す^[1]。

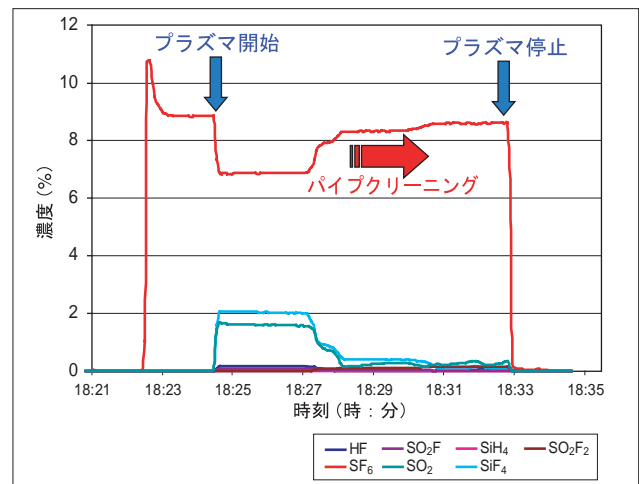


図3 SF₆によるクリーニング時の排気ガスモニタ

このようなガス濃度の変化によるクリーニングの終点検出に関心が高まっているものの、チャンバごとにFTIRを設置するには、FTIRのサイズが大きく、価格も高いのがネックとなり実現できていない。そのため、装置メーカーやデバイスメーカーからは、非常に小型で安価な終点検出モニタが求められており、HORIBAとしてもそれらの要求に応える装置を開発する予定である。

3 供給ガスモニタ

CVDの原料は、無機化合物と有機金属化合物に大別できる。無機化合物は SiH_4 や PH_3 、 AsH_3 等の水素化合物か、 SiH_2Cl_2 や SiCl_4 等のハロゲン化合物である。これらは常温では気体でありボンベにて供給可能で、マスフローコントローラにより、供給量をコントロールできるため、ガス濃度のモニタは必要とされていなかった。しかし、有機金属化合物の原料は蒸気圧が低く、常温で液体または固体であり、気化させて供給しなければならない。このような場合、気化されたガスがどのような成分・濃度であるのか、十分把握されないまま使用されていた。しかし、近年東京工業大学とHORIBAが共同でFTIRを使ったさまざまな研究²⁾を行い、気相状態でのガス濃度のモニタの必要性が認識されてきている。

FG-100シリーズでも供給ガスのモニタは可能であり、研究段階では非常に有効である。しかし、製造段階で使う場合、このような単成分モニタには超音波式の濃度計や、非分散型赤外ガス分析計(Non-dispersive Infrared Gas Analyzer:NDIR)が利用できる。

超音波式のモニタは、2種類のガスの混合率が変わると、超音波の伝播速度も変わることを利用してガス濃度を求めている。そのため、原料ガスとキャリアガスの2成分から成る場合には計測可能であるが、原料ガスが分解しやすい場合には正確な計測はできないという欠点がある。

一方、NDIRはFTIRと同様に赤外吸収を利用したガス分析計であるが、光学フィルタにより測定対象ガスに特有な吸収波長の赤外光だけの吸収を計測し、ガス濃度を求めている(図4)。最適な光学フィルタを使用することにより、たとえ原料ガスが分解しやすい場合でも、正確な濃度計測を行うことが可能である。

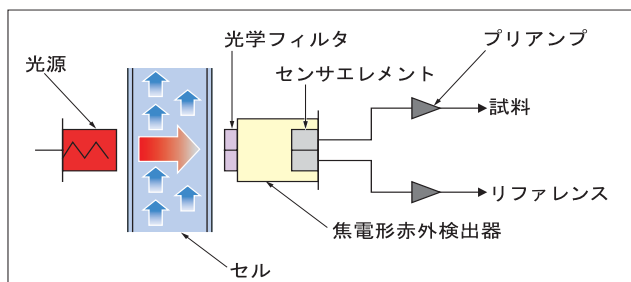


図4 NDIRの原理図

HORIBAグループではこのNDIRを使ったIR-150シリーズをラインナップしている。これはLEDなど化合物半導体を作る原料であるトリメチルアルミニウム(TMAI)、トリメチルガリウム(TMGa)、トリメチルインジウム(TMIn)ジエチル亜鉛(DEZn)等の有機金属化合物用のインライン濃度モニタである。IR-150の主な仕様を表1に示した。IR-150は光路長が短く、濃度レンジも高い

ためプロセスへの供給濃度の制御よりも、原料ボトルの残量監視の用途に使われることが多い。そのアプリケーション例を図5に示す。

現在、これらのガスの低濃度測定に取り組んでいる。10 mセルを搭載したFTIRでは、ppmオーダの測定を実現している。そして次のステップとして、低濃度用NDIRの開発を開始したところである。また、他の有機金属化合物の濃度計測へも展開し、ラインナップの充実を図る予定である。

表1 IR-150 主な仕様

型式	IR-150S	IR-150L
対象ガス	TMAI, TMGa, TMIn, DEZn	
校正ガス	C_3H_8	
測定方式	赤外線分析法(NDIR法)	
測定セル長	5 mm	50 mm
再現性	$\pm 2\%$ FS	
応答性	40 s (T^{90}) 20 s (標準例)	
測定圧力	0.05-0.15 MPa	
表示	100-5000 任意に設定	
出力信号	0-5 V	
使用温度	60 °C以下	
耐熱温度	70 °C以下	
接ガス材質	SUS-316L, サファイアガラス, 銀	
リークレート	5×10^{-12} Pa \cdot m ³ /s (He)以下	
電源	AC 100 V	
外形寸法 高さ×幅×面間(mm)	153.5×37.5×107	163×36.5×158
質量	約1.0 kg	約1.7 kg
継手	1/4" VCR Male相当	

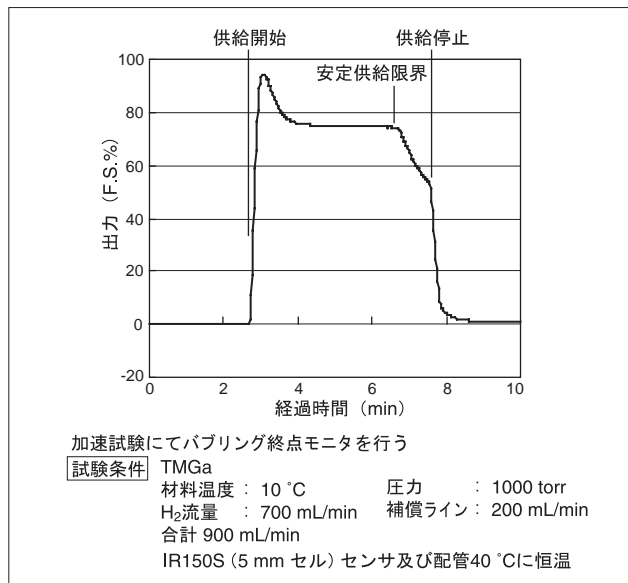


図5 TMGの原料ボトル残量監視

4 チャンバ内ガスモニタ

高真空のチャンバ内に残留しているガスを測定する方法として、四重極の質量分析計である残留ガス分析計 (Residual Gas Analyzer: RGA) がある。これについては、本号の別稿で詳しく解説されているので参照願う^[3]。

また、常圧または低真空のチャンバ内で、ガスがどのように反応しているのか調べたいという要求も、寄せられることが多くなってきている。FTIRを使って、チャンバ直下の排気ラインから、測定用のラインを分岐させて測定することは行っているが、ウエハ上でのガス濃度の測定となると、まだ実現できていない。ウエハ上でどのようなガス反応が進行しているのかを測定することは、非常に興味があり有意義な測定と思われるので、今後装置開発をしていきたいと考えている。

5 クリーンルーム内雰囲気ガスモニタ

ここまでは装置のインライン中のガスモニタについて紹介してきたが、最後に装置外側のクリーンルームの雰囲気ガスモニタについて述べる。

5.1 作業環境監視モニタ

半導体工場のクリーンルームには、作業員の安全及び健康維持のために作業環境監視モニタが設置されている。それらは主に毒ガスの検知器であるが、毒ガスの中には検知器では類似ガスによる誤検知をするためモニタできない種類のガスも存在する。HORIBAでは、そのような場合に高い成分分離定量能力を有するFTIRを提供している。あるデバイスメーカーでは、サンプリング点を切り換えながらC₃F₈ガスの漏洩を監視するFTIRシステムが稼動している。

FG-100シリーズには、連続モニタリングを行うための専用のコントロールユニットFGC-10(図6)を用意している。これを使用すれば、パソコンを使わずに多点切替を行いながら、20成分までのガス成分を監視し、警報出力も行うことが可能である。但し、検知器に比べ応答速度は遅いため、目的に応じて使用方法や測定条件を十分検討しなければならない。



図6 連続モニタリング用コントローラ FGC-10

5.2 プロセス妨害ガスモニタ

三宅島の噴火により大量のSO₂ガスが大気中に放出されたため、外気を導入していたクリーンルーム内のSO₂濃度が上昇しプロセスに影響を与えたことは、記憶にある方も多いと思う。

HORIBAの大気汚染監視用測定装置AP-360シリーズは、クリーンルーム内でこのようなプロセスを妨害するガスの監視にも使われている。測定成分はSO₂の他に、NO_x, O₃, CO, NH₃, THC等が対応できる。

6 おわりに

HORIBAグループでは、このように半導体プロセスにおけるガス濃度モニタのさまざまなソリューションを提供している。しかし、効率化を追求する市場からの要求は多様化し、性能面でもより高感度化が必要となっている。今後は新しい測定原理の導入も行い、市場要求に応えられるソリューションの提供を続けたいと願っている。

参考文献

- [1] Adnan Adla, "Optimization of CVD processes through on site PFC monitoring by FT-IR gas analyzer system.", ISESH10th, オランダ (2003)
- [2] 佐竹 司, "MOCVD原料のFTIRによるガスフェーズ計測", HORIBA Readout No.22, 2001
- [3] 池田 亨, "超小型残留ガス分析計 PressureMaster RGAシリーズ", HORIBA Readout No.28, 2004



西村 克美

Katsumi Nishimura

半導体・科学システム統括部
半導体システム開発部
チームリーダー

静電容量型ダイアフラム真空計 VGシリーズ

安河内 悟

要旨

エステックでは、2003年3月より、半導体製造プロセスや各種真空装置の圧力制御技術を総合的に提供可能にするため、アメリカFerran Scientific Inc.と提携し、静電容量型ダイアフラム真空計(Capacitance Diaphragm Gauge) VGシリーズの生産、販売を開始した。本稿では、今後HORIBAグループの半導体ビジネスにおいて、キーコンポーネントとなるVGシリーズについて、その計測原理から特徴的な生産技術、製品紹介を中心とした構成で述べる。

1 はじめに

現代において、真空を利用する技術は数多く存在している。代表的なところでは、化学、薬品、食品工業、金属加工に代表される材料加工分野や蒸着、スパッタ、ドライエッチングに代表される薄膜製造分野を挙げることができる。

各種真空計は、それら多岐に渡るプロセス中で重要な役割を担っている。半導体プロセスにおいては、「真空の質」と「真空度」の管理が薄膜の品質に直接繋がるファクタとして、特に重要視される。エステックは、それらのファクタを計測するためのツールとして、残留ガス分析計(Residual Gas Analyzer:RGA)と静電容量型ダイアフラム真空計(Capacitance Diaphragm Gauge:CDG)を市場に投入する。

本稿では、真空度測定ツールCDGについて紹介する。

2 真空計の分類

「真空」域の圧力計測が行われたのは、トリチェリが自ら発明した水銀気圧計を用いた1643年のことであり、当時は気圧の変化を計測できる程度であった。以来、1654年ドイツのフォン・ゲーリケによる「マグデブルグの半球」による実験を経て、産業の発展と共に数多くの研究者がさまざまな原理の真空計を発明し、現在では大気圧からおよそ $10^5 \sim 10^{-11}$ Pa)に及ぶ広い圧力範囲を測定することができるようになっている。

これまでに発明された真空計は、全圧真空計と分圧真空計に分けることができ、RGAは分圧真空計、CDGは全圧真空計に分類される。更に、全圧真空計は、測定原理か

ら気体分子の「力」を直接測る絶対圧計測型、気体分子の密度に依存した「量」を測る分子密度型のグループに大別することができる。

前者の絶対圧計測型が、低真空(10^2 Pa以上)から中真空($10^2 \sim 10^{-1}$ Pa)までの圧力をそのまま力に換算できる比較的高い圧力域で用いられるのに対し、後者の分子密度型はガス分子をイオン化するなどして、電流値として感知しなければ計測できないような超高真空($10^{-5} \sim 10^{-8}$ Pa)、極高真空($10^{-8} \sim 10^{-9}$ Pa以下)域で用いられる。

CDGは、上記の分類では全圧真空計の絶対圧計測型に該当する。ダイアフラムを介して力を直接計測する構造であることから、被測定ガスの種類に関係なく「真空度」を測定できる。そのため、複数のガスが存在する半導体プロセス環境下において、「真空度」の制御・管理を目的として幅広く使用されている。

3 CDGの原理

3.1 電極の構造と静電容量

薄い金属膜のダイアフラムが、微小な圧力変化に対応して弾性変形する。この変位量を静電容量の変化として圧力(全圧)に換算するものがCDGである。図1にCDG内部簡略図を示す。

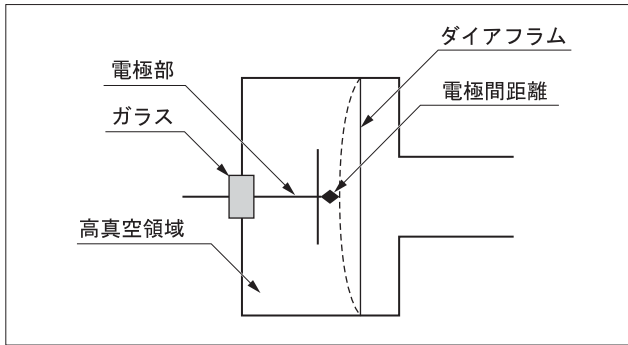


図1 CDG内部簡略図

圧力に換算される静電容量は、電極部の面積 S に比例し、電極部とダイアフラムの距離 d に反比例するという性質がある。関係式を式(1)に示す。

$$C = \epsilon S / d \quad \text{----- (1)}$$

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$$

C : 静電容量 (pF)

ϵ_r : 比誘電率

ϵ_0 : 真空誘電率 (8.85 pF/m)

d : 電極間距離 (m)

S : 電極面積 (m²)

CDGの金属膜は、被測定領域圧力の真空度が高くなるほど、厚みを数十 μ mまで薄くし圧力変化に対する感度を上げる必要がある。しかし、あまりに薄くし過ぎると膜が塑性変形を起こしてしまう恐れがある。そのため、各測定レンジ別に適切な膜を選定する必要がある。膜の内側(CDG内部)は高真空に保持され、CDGのリファレンス圧力となる。

この高真空を維持するために、ガラス封じ(ハーメチックシール)技術やゲッター技術を採用している。ガラス封じは、ガラスを作業温度*1まで加熱溶融し、金属材料と接合する技術で、古くから利用されている技術であるが、接合する各 부품の線膨張係数の違いを緩和させる役割も担っている。ゲッター材は、CDG内部に残っている残留ガスや材料から放出される特定のガスを吸収する化学的な真空ポンプの役割を果たし、ガラス封じ後のリファレンス圧力を維持する。

*1 ガラスの成形に適した温度

3.2 ダイアフラム部の変位

図2のように円形ダイアフラムがその端を固定され、上から一様な圧力を受けている場合、変位(たわみ)の最大となる位置は円の中心で、その値 W は、以下の式で表すことができる。

$$W = 3Pa^4(1 - \nu^2) / (16Eh^2) \quad \text{----- (2)}$$

P : 圧力

a : ダイアフラムの半径

h : ダイアフラムの厚み

ν : ダイアフラムのポアソン比

E : ダイアフラムの縦弾性係数

但し、式(2)が成り立つ範囲には制限があり、膜の厚みと密接な関係がある。

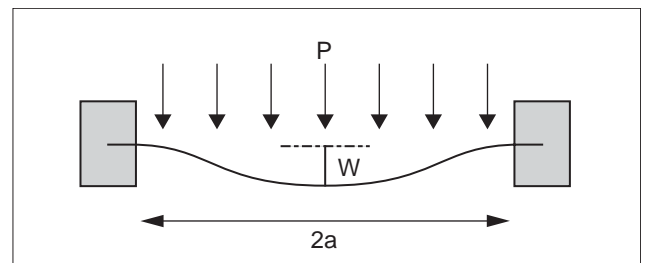


図2 ダイアフラム断面

前述した塑性変形が発生すると、ある圧力 P に対する W の変位量が変化することを意味しており、CDGのゼロ点及びスパンの変動として現れ不具合の原因となるため注意が必要である。

4 静電容量型ダイアフラム真空計 VGシリーズ

4.1 主な特徴

VGシリーズの主な特徴は以下の通りである。

- (1) 耐食・耐熱性に優れたメタルダイアフラム構造(材質:インコネル)により、各種プロセスガスの計測が可能。
- (2) 各測定ポイントでリーディングスケールによる精度保証(高精度)。
- (3) $1.3332 \times 10^2 \sim 1.3332 \times 10^5$ Pa (1~1000 torr)までのすべてのレンジを超小型形状で計測可能。

(4) 力を直接計測する構造のため、基準真空計に対して校正することで気体の種類によらない絶対圧を計測可能。

4.2 主な用途

VGシリーズの用途は以下の通りである。

- (1) 半導体・液晶製造プロセスの圧力モニタ
- (2) 真空熱処理, 真空乾燥プロセス等の圧力モニタ
- (3) 真空封入等の圧力モニタ
- (4) 注入装置の圧力モニタ
- (5) 蒸着装置の圧力モニタ

その他、各種真空装置の圧力モニタに使用可能である。

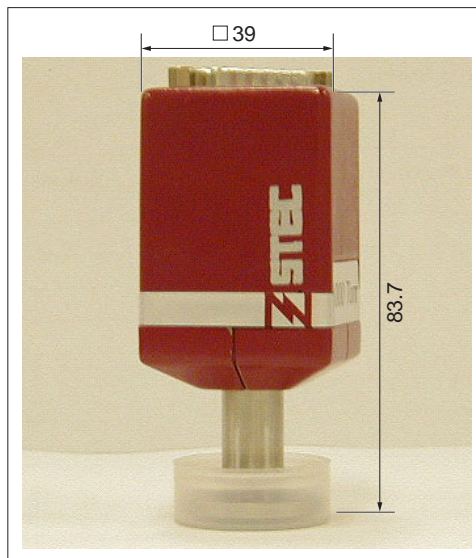


図3 VGシリーズ外観と寸法

4.3 VGシリーズ仕様

VGシリーズの外観と寸法を図3に、仕様を表1に示す。

表1 VGシリーズ仕様

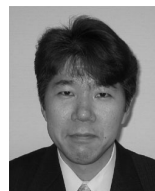
型式	VG-1A	VG-10A	VG-100A	VG-1000A
F.S.レンジ	1.3332×10^2 Pa (1 torr)	1.3332×10^3 Pa (10 torr)	1.3332×10^4 Pa (100 torr)	1.3332×10^5 Pa (1000 torr)
精度	± 0.5 % R.S. ± 0.1 % F.S.			
ゼロ温度係数 (%F.S./°C)	0.05	0.01	0.005	0.005
スパン温度係数 (%Rdg/°C)	0.02	0.02	0.015	0.015
分解能 (%F.S.)	0.005 以下			
接ガス部容量	3.5 cc程度			
応答時間 (ms)	50 ms			
周囲温度	10-50 °C			
加圧限界	2.6664×10^5 Pa			
接ガス部材質	Inconel / SUS316			
信号取り合い	D-sub15Pin			
入力電源	DC ± 15 V ± 10 %			
出力	DC 0 - 10 V			
継手	NW-16 / CF φ 34 / 1/2VCR / 1/4VCR			

5 おわりに

半導体プロセスにおいて、真空技術は欠かせないものである。CDGは、計測部と接ガス部が完全に隔離された構造を有するため、プロセス雰囲気下では、汎用の真空計として管理しやすく、特に、低真空プロセスや半導体以外の製造装置(真空化学装置等)において、幅広い需要と実績を持っている。

今回、紹介したCDGは、各部に溶接構造を採用したことにより、部品点数の削減及び省スペース化(他社、従来製品との容積比 約1/2)を実現した。価格面においても、従来型がOリングを用いた組立構造で比較的高額になっていることに対し、コストパフォーマンスの高い製品に仕上がっていると考えている。

今後、流量制御機器MFC、残留ガス分析計RGAと共に、コストパフォーマンスの高さで、多様化する顧客ニーズの満足を得られるものと期待している。



安河内 悟

Satoru Yasukohchi

株式会社エステック
VEGA プロジェクト推進室

ウエハ裏面冷却システム GR-100 シリーズ

近年の半導体プロセスにおいては、デバイスの高集積化に伴い薄膜の“微細化”“多層化”に対応したプロセスが導入されています。また最先端のプロセスにおいては、ウエハサイズの大口径化：300 mm化も実用段階に入ってきました。

エステックでは、プロセスに使用されるガス、液体材料の精密流体制御技術を核とし、プロセスチャンバ内の状態をリアルタイムにモニタリングする残留ガス分析技術、静電容量の変化を捕らえ絶対圧を計測する真空計測技術を新たに加え、最先端の半導体プロセスに対応した製品をラインナップしています。

ウエハ裏面冷却システムGR-100シリーズは、半導体プロセスで多用されている“プラズマCVD装置”や“エッチング装置”への搭載を目的とした、ウエハ冷却用ヘリウムガスの制御システムです。世界最小クラスのコンパクトサイズに、冷却用ヘリウムガスの微圧制御機能と流量計測機能を持ち合わせた全く新しいコンセプトのもと誕生した新製品です。

プラズマを用いた半導体製造装置では、原理的にプロセス処理中のウエハが高温になる為、ウエハ温度の制御が必須となります。ウエハ裏面にヘリウムガスを供給し温度制御を行いながら、“成膜”、“エッチング”を行います。ウエハ裏面へのヘリウムガス供給は、静電チャック圧力とチャンバ内圧力とのバランスを考慮し、精密な圧力制御が要求されます。高精度で信頼性の有る圧力センサと高速な流量制御バルブを組み合わせた冷却システムが採用されていますが、半導体製造装置の小型化要求に対応することが困難な状況でした。

エステックでは、世界最小クラスのマスフローコントローラSEC-G100シリーズの製品化を既に行っており、この技術を応用し、ウエハ裏面冷却システムGR-100シリーズを完成させました。GR-100シリーズは、圧力センサ、サーマル流量センサ、流体制御バルブを39 mm角のコンパクトなボディに搭載したモデルです。冷却用ヘリウムガスのプロセスチャンバへのリーク量も計測可能で、従来の冷却システムと比べ格段にフットプリントを削減したシステムが容易に構築できます。



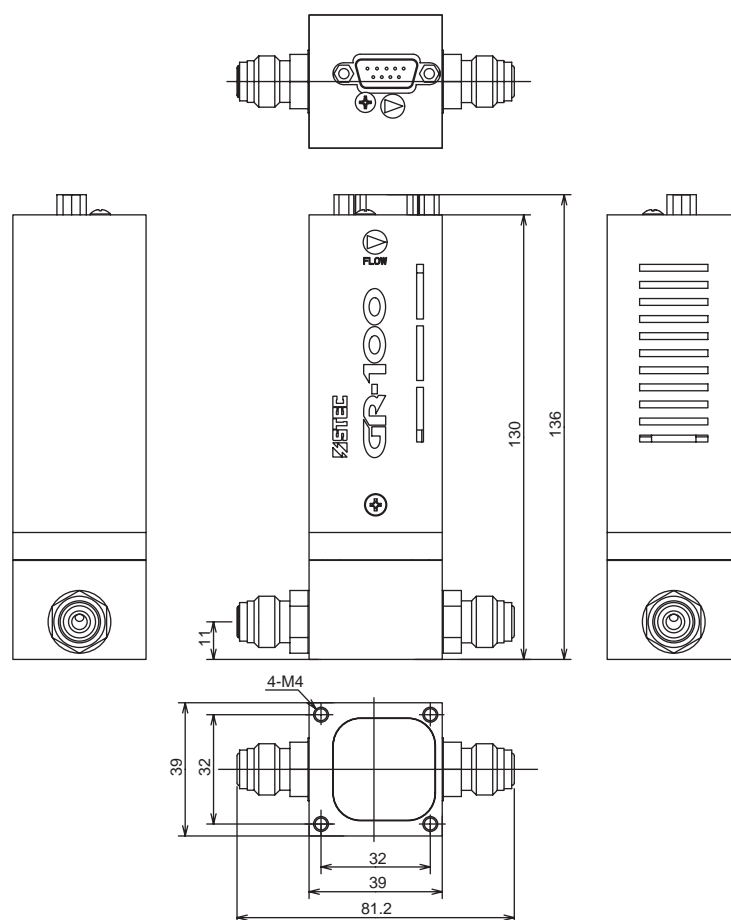
■ 特徴

1. 世界最小クラスのコンパクトサイズを実現
39 mmスクエアデザインに、圧力センサ、サーマル流量センサ、精密流量制御バルブ、制御基板を搭載しました。
2. 取付姿勢自由
取付姿勢が自由なため、システムの設置方法が限定されず、半導体製造装置の小型化に貢献します。また、集積化ガスパネルへの搭載も可能です。
3. サーマル流量センサを搭載
ヘリウムガス圧力制御機能にサーマル流量センサを搭載しました。チャンバ内へのヘリウムガスリーク量の監視が行えます(サーマル流量センサレスモデルもラインナップ)。
4. ウエハ裏面冷却システムが容易に構築可能
GR-100シリーズを複数台組み合わせることにより、理想的なウエハ裏面冷却システムが構築できます。

■ 主な仕様

バルブ構造	非通電時 閉
外部リーク	5×10^{-12} Pam ³ /s
動作圧力	0.1 ± 0.05 MPa
耐圧	0.2 MPa
精度保証周囲温度	20 °C ~ 40 °C
駆動電源	± 15 V DC ± 5 %
圧力制御範囲	0 ~ 13.3 kPa
圧力精度	± 0.5 % F.S.
圧力応答性	500 ms (T98) 以内
圧力入出力信号	0 ~ 10 V DC
流量レンジ	20 SCCM
流量精度	± 1.0 % F.S.
流量計測範囲	0 ~ 100 % F.S.
流量出力	0 ~ 5 V DC

■ 外形寸法



サイクロン式集塵装置 PY-3000

クリーンルーム内の環境は時間の経過に伴い変化しますが、ダストの確認がしにくいことにより、清浄化作業も困難で、また発塵の対象や内容の情報不足から、製造工程内にダストが滞留し、歩留まりの向上を妨げてきました。サイクロン式集塵装置PY-3000は、単独で、またパーティクルアナライザDP-1000のサンプリング装置としても使用され、クリーンルームダスト解析を手軽にし、これまで不明であったダスト発生の原因究明に役立ち、歩留まり向上につながります。



PY-3000は、サイクロン方式を採用していますので、大流量の吸引を行うことにより粒子の濃縮が可能で、感度良く検出できます。またパーティクルカウンタを内蔵していますので、パーティクルのカウントによる発塵の経時変化を見ることができます。

■ 特徴

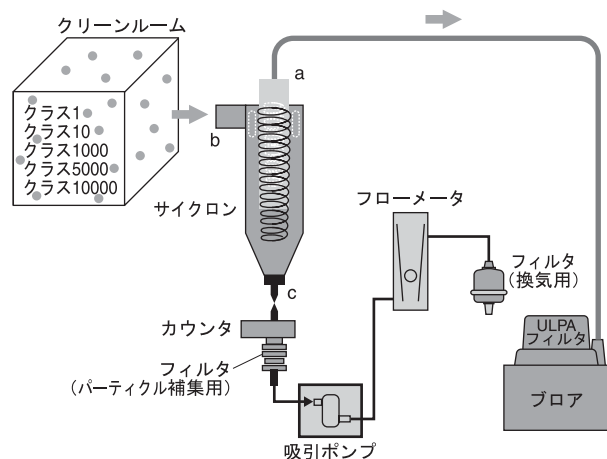
1. 大流量(1200 L/min)サイクロン方式により、短時間で集塵、高感度に分析が可能。
2. 0.3 μm 以上の粒子数, 0.5 μm 以上の粒子数がカウント可能で、集塵量もしくは集塵時間の設定ができ、お客様にあった管理に活用できる。
3. 5秒間隔でサンプリングできるため、パソコンに接続、トレンドデータを取ることが可能となり、人の出入りや装置駆動等のタイミングによる発塵を捕えることができる。
4. ホースを取り付けることにより、装置や設備の特定部分からの集塵も可能。

■ 主な仕様

集塵対象	クリーンルーム中の微粒子
サンプリング方式	サイクロン方式による高速集塵
吸引流量	1200 L/min以上
サンプリング設定	時間設定, 集塵量設定の選択が可能
検出器	パーティクルカウンタ
設定粒径	0.3 μm 以上, 0.5 μm 以上の2CH
外形寸法	310(W) × 475(D) × 1050(H)mm (パソコン台付き)
質量	約42 kg (本体のみ)

■ 構造と動作原理

1. aからサイクロン内部の空気を毎分1200 Lで吸引することで、bからクリーンルーム中の空気を吸引。
2. サイクロン内で遠心力により空気と微粒子が分離。
3. 分離した空気はaからULPAフィルタを通り、クリーンルーム中に排出され、微粒子は降下する。
4. 降下した微粒子は吸引ポンプによりcからパーティクルカウンタに入りカウント、フィルタ上に捕集される。



■ DP-1000の特徴

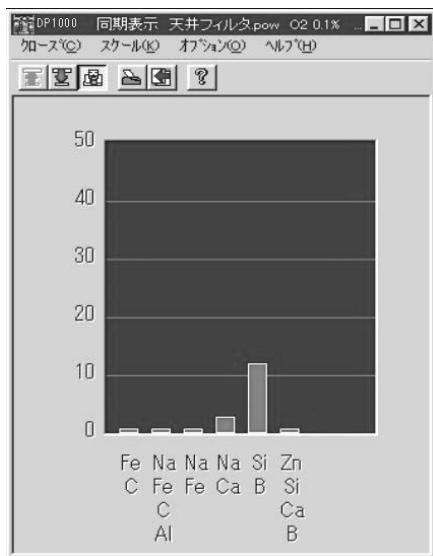
DP-1000は、PY-3000のトレンドデータと組み合わせることで発塵源を特定することができます。



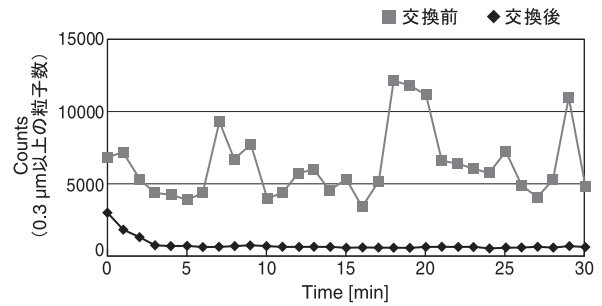
1. PY-3000で捕集した微粒子をフィルタのままセットし、元素／組成分析が可能。溶体化などの前処理が不要で、粒子を固体のまま測定可能。
2. 原理にMIP-AES(マイクロ波誘導プラズマを用いた発光分光法)を使用。プラズマ源にはヘリウムを用いているため、励起エネルギーが高く、一般的に発光分析法では分析が困難なリチウム(Li)や炭素(C)等も測定が可能。電池材料やトナー、触媒等の機能性粒子の測定にも使用できる。

■ 応用例1:HEPAフィルタの劣化診断

1. クリーンルームでデバイス生産の歩留まりが低下。
2. 吹き出し口付近を測定。
3. 時間の変化に関わらず、パーティクルの数が多い。
4. 捕集した粒子をDP-1000で測定。
5. シリコン(Si)とボロン(B)を含む粒子が多く検出。
6. ボロンシリケートガラスが主成分であるHEPAフィルタの劣化により発塵したことを予想。
7. HEPAフィルタ交換後、歩留まりが回復。



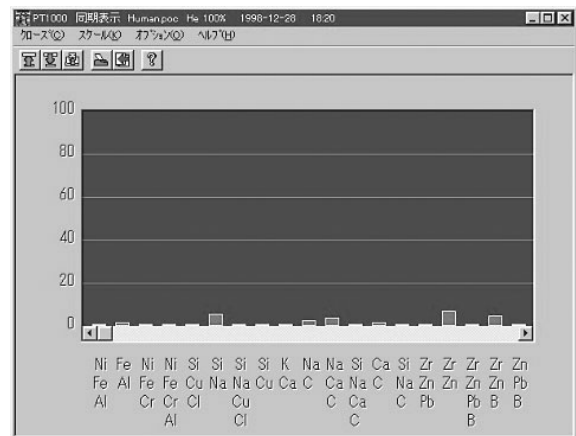
DP-1000 分析結果



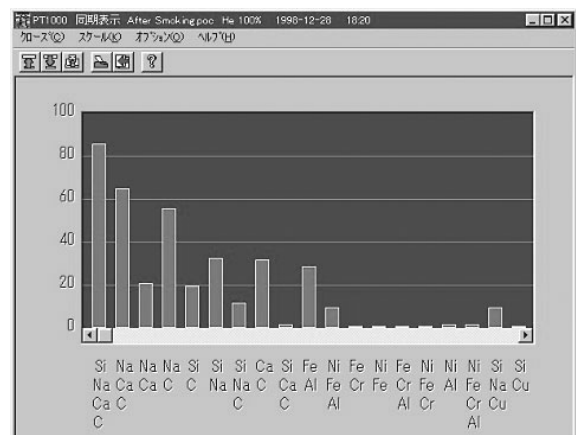
HEPAフィルタ交換前後のトレンドデータ

■ 応用例 2 : 発塵原因の解析

1. クリーンルーム内のダストの発生源は人間が主体。
2. クリーンルームに入った作業者の周囲をサンプリング・分析。
3. 禁煙者に対して、喫煙者の方が明らかにカウント数が多い。
4. 喫煙者の場合は、ほとんどすべての粒子が炭素(C)と同時に検出。
5. たばこの煙が核となって粒子として存在していると予測。
6. 喫煙者の体や呼気からの発塵が原因。



禁煙者からの発塵



喫煙者からの発塵

ナノ応力顕微鏡の開発 - I

— 高波長分解能力ソードルミネッセンス分光法を用いた応力解析 —

Giuseppe Pezzotti, 西方健太郎, 柿沼 繁

要旨

本稿では、まず最初にナノ応力顕微鏡の基盤であるカソードルミネッセンス (CL) 分光法と、CL 分光スペクトルを用いた応力測定について解説する。次に、ナノ応力顕微鏡のシステム構成並びに校正法、データ処理法について述べる。ナノ応力顕微鏡による測定例としては、ルビー中の固有不純物 (Cr^{3+}) からの発光ピークが応力により波長シフトする量の測定、並びに石英ガラスの酸素欠陥からの発光を用いた応力分布測定について論議する。最後に、ナノ応力顕微鏡による応力測定についてまとめ、今後の課題と将来性、そして新材料やデバイスの開発に与える影響について簡潔な見通しを述べる。

1

はじめに

著者らは最近、ナノ領域の応力解析にカソードルミネッセンス (CL) 分光法が適用可能であることを見出し報告した^{[1][2]}。今後、測定精度や解析方法の一層の向上により、この新しい計測技術がナノ材料やナノデバイスの応力分布の解明に有効なツールになるものと期待されている。

本稿では、京都工芸繊維大学、及びHORIBAの光フロンティアプロジェクト (PFP) 研究チームによってなされたこれまでの研究成果に基づき、CL 分光スペクトルを用いたナノスケールの応力解析の研究開発状況を紹介する。

2

カソードルミネッセンス分光法

電子線照射による物質からの発光をカソードルミネッセンス (CL) という。CL 分光計測システムは、電子顕微鏡と分光装置とを一体化したもので、前者はサンプル中の微小領域における形態学的観察と CL 励起用電子源として、後者は発生したルミネッセンスの分光計測に用いられる。

CL 法は、材料の化学組成や物理的構造の極めて有効な分析・解析手段である。CL 法を使うと、半導体材料の粒界、p-n 接合部などの欠陥や、結晶の内部の不純物濃度、エネルギーバンドギャップの状態、更にはキャリア拡散長といった重要な情報を得ることができる。また、近年では二次元マッピング技術が導入され、ナノ領域の形態学的データと分光学的データを組み合わせた分析ツールとして注目されている。

3

カソードルミネッセンス 分光スペクトルを用いた応力測定

我々が開発した CL 分光スペクトルを用いた応力測定法では、CL 分光スペクトルに含まれる発光ピーク波長が応力によりシフトする現象を利用している。応力により発光ピーク波長がシフトする現象はピエゾ*1 分光効果^[3]として知られている。

従って測定対象としては、材料またはデバイス自身が発光性物質である、もしくは発光機構 (不純物や欠陥など) を含んでいることが要求される。もしこれらの条件を満たしていない時には、材料の原子構造の中に周囲環境の中で蓄積された応力に敏感に反応するような発光性イオン (例えば希土類元素イオン) を強制的に導入し、原子スケールの応力センサを構成する場合もある。

応力により発光ピーク波長がシフトするメカニズムの概念を図1に示す。発光バンドシフトと応力の関係は、式(1)のようにリニアな関係式で表される。

$$\Delta v = \Pi_{ij} \sigma_{ij} \dots\dots(1)$$

ここで Δv は発光バンドのスペクトルシフト量、 σ_{ij} は応力テンソル、 Π_{ij} はピエゾ分光係数の対称マトリックスである。

*1 「ピエゾ」という言葉は「押す」ことを意味する古代ギリシャ語の“πιεζειν”から来ている。

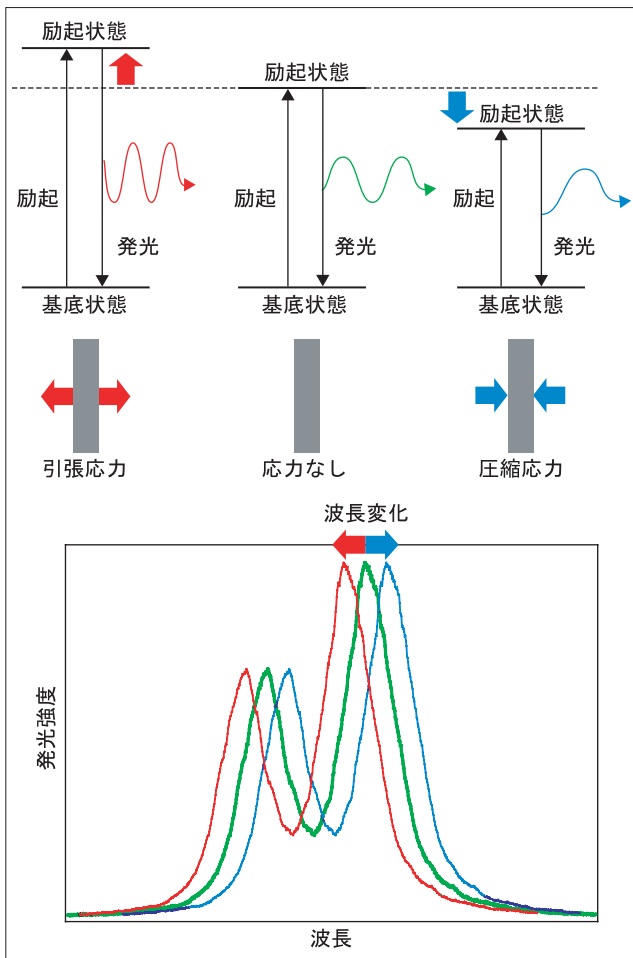


図1 応力による波長シフトの概念図

4

ナノ応力顕微鏡

4.1 計測システム

筆者らが作製したナノ応力顕微鏡システムを図2に示す。本システムは、熱電界放出型走査電子顕微鏡と高感度カソードルミネッセンス測定システム(ジョバンイボン社製 MP-32FE)がベースとなっている。

本システムの特徴としては、

- ・ 熱電界放出型電子銃により、試料にナノメートルサイズに集束した電子ビームを照射することが可能である。
- ・ 高感度高波長分解能分光器により、微弱なCLスペクトルの波長シフトを高精度に測定することが可能である。
- ・ 応力測定に必要な大量のスペクトルデータを、専用ソフト(HORIBA製 LabSpec)を用いて自動解析することが可能である。

などが挙げられる。

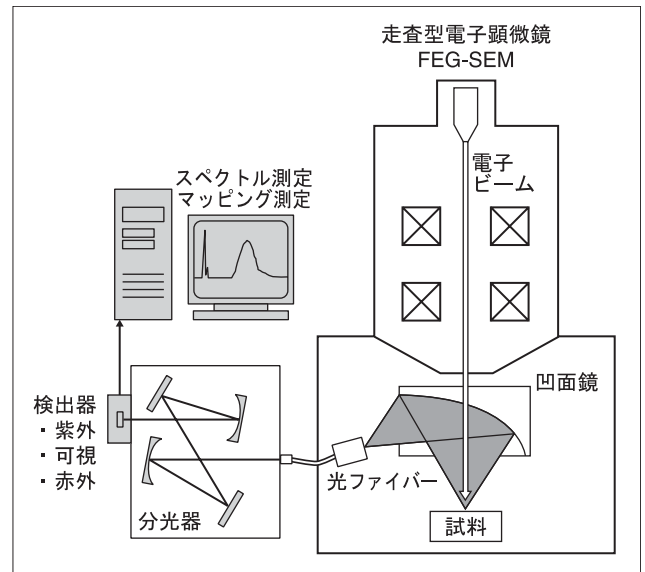


図2 ナノ応力顕微鏡システム

4.2 既知応力による校正

発光ピークの波長シフト量から応力を算出する際には、「応力ー波長シフト量」の検量線が必要となる。この検量線を作成する方法の一つとして、我々は図3に示す4点曲げジグを用いる。このジグにより試料上に圧縮と引張りの両方の一軸応力を発生させることが可能となる。試料に発生する最大応力は、試料サイズ、荷重点間の距離、加重の大きさから見積もることが可能であり、荷重点間中央の直線(図3の点線)上では、試料端を最大として圧縮から引張りに応力の大きさが直線的に変化する。また、この線上の中心に存在するニュートラル軸では印加応力が0になる。我々は、このようにして求めた応力とCL分光スペクトルから「応力ー波長シフト量」の検量線を作成する。

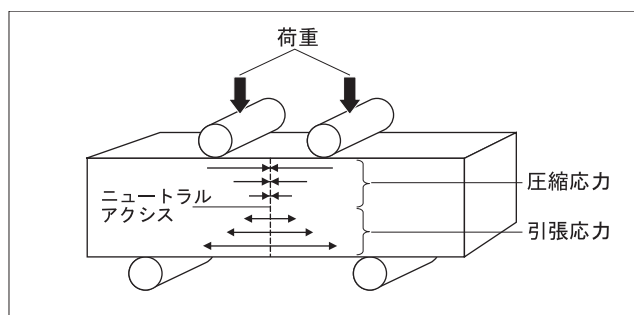


図3 4点曲げジグ

4.3 フィッティング・アルゴリズム

応力解析を行う時に重要になるのが、得られたスペクトルデータのフィッティング処理である。応力解析において扱うCL分光スペクトルには、ブロードな形状や非対称な形状の多種多様なスペクトルが存在する。一般的な分布関数(Gauss関数やLorentz関数)をフィッティングするだけではスペクトルのピーク波長を高精度かつ再現性よく求めることができないこともある。我々はこのような場合においてもフィッティングを行うために、さまざまな分布関数の適用や微分を用いたピーク波長の決定法を導入し対応している。個々の具体的なフィッティング手法については5章の測定例に記述する。

5

ナノ応力顕微鏡の測定例

5.1 ルビー中の固有不純物(Cr³⁺)発光の「応力ー発光波長シフト量」検量線

ルビーはコランダム型構造を持つ六方晶系の結晶で、八面体の格子点に位置するAl³⁺イオンの一部がCr³⁺イオンで置換されており、このため歪みを生じている^[4]。図4にルビーのCL分光スペクトルを示す。図中のR₁とR₂は、Cr³⁺の基底状態の真上にある2つのエネルギー状態(2Eレベル)に対応している。これらの発光スペクトルは、波長分解能が1 nm程度の通常のCL装置では明確に区別できず、1本のスペクトルとして観測される^[4]。ルビーに非常に大きな応力が加えられると酸素イオンがCr³⁺イオンに対してずれて、R₁とR₂のエネルギー(2E)レベルにずれが生じる。2Eレベルから基底状態へ落ち込む電子は、ホスト結晶内に蓄えられた応力の方向と大きさに依存し、様々なエネルギーのフォトンを放出する(発光波長がシフトする)。

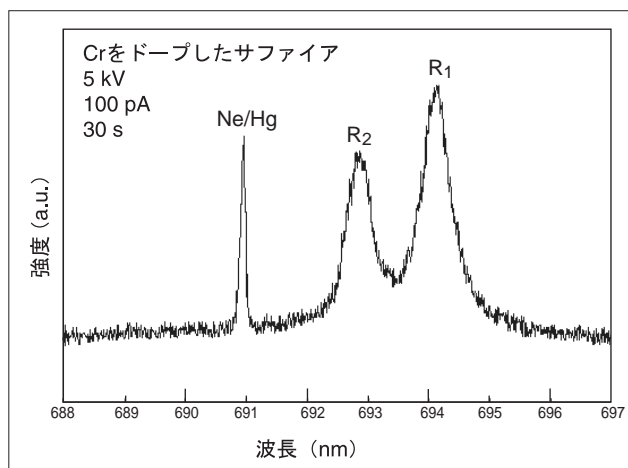


図4 ルビーのCL分光スペクトル

R₁とR₂のエネルギー(2E)レベルからの発光(Rバンド)のピーク位置は、2つのベル型の分布関数曲線にフィッティングさせることによって正確な値が得られる。一般的には、この分布関数として、Gaussian関数($G(v-v_0; w)$)とLorentzian関数($L(v-v_0; w)$)が用いられているが、Rバンドの解析にはうまくフィットしない。

そこで、我々は、Rバンドの形状をより高精度にフィッティングできる表現形としてPV(Pseudo-Voigtian)の式(2)があることを発見した。

$$V(v-v_0) = G(v-v_0; w_1) [L(v-v_0; w_2)]^\beta \dots\dots\dots(2)$$

ここでGは幅w₁に関するGaussian分布関数であり、Lは幅w₂に関するLorentzian分布関数、βは定数の指数(>0)である。Rバンドの典型的なフィッティング結果を図5に示す。

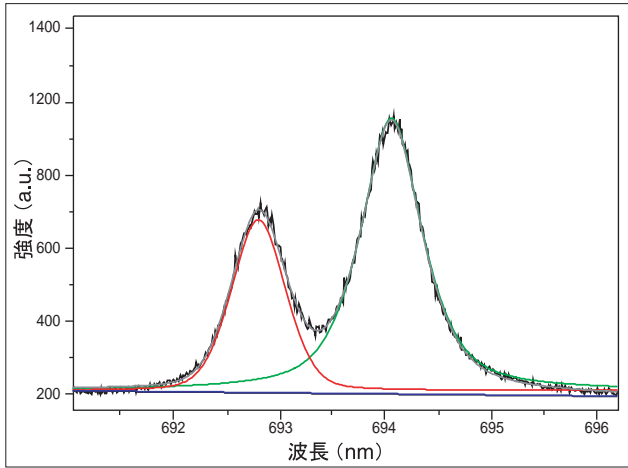


図5 Rバンドのフィッティング結果

図6に、Crが0.05質量%ドープされたサファイア(つまり、ルビー)の3つの主結晶軸に沿って一軸圧力を加えた場合の、応力と波長シフトの関係を示す。応力と波長シフトの間に非常に良い直線関係が確認できる。図6中の直線はそれぞれの実験データに対して最小二乗法により求めた検量線である。

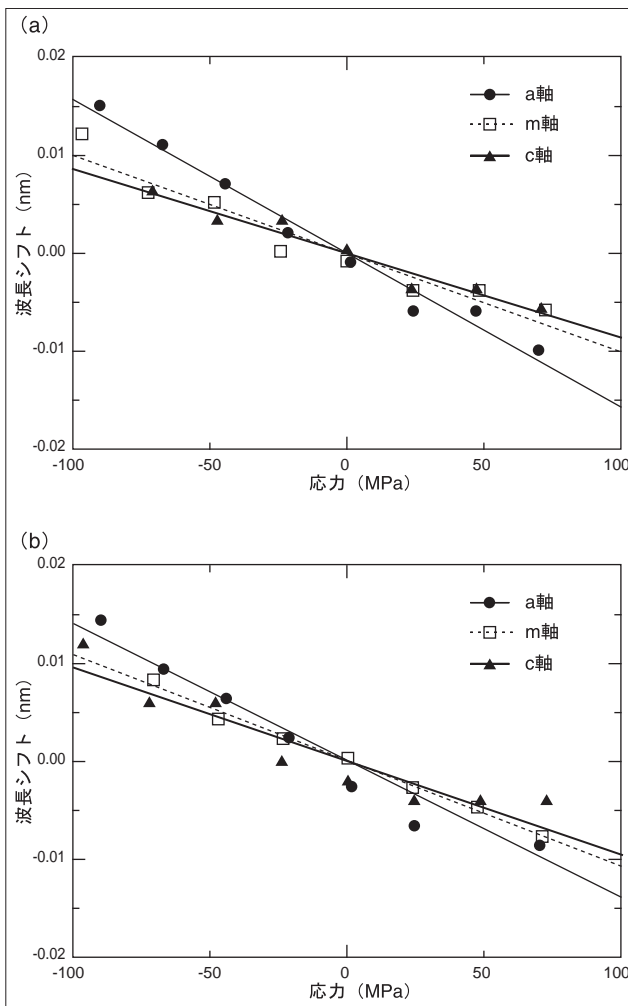


図6 ルビーの3つの主結晶軸に沿って一軸圧力を加えた場合の
 応力と波長シフト
 (a) R₁
 (b) R₂

5.2 石英ガラスの酸素欠陥から発生する発光を用いた応力分布測定

石英の結晶構造における酸素の欠如と過剰に対応して、2つの比較的広い波長帯域の発光(中心波長はそれぞれ460 nm及び630 nm(図7)が生じることが報告されている^[5]。特に、酸素の欠如や過剰に基づく内在的な欠陥によって発生する石英ガラスの発光スペクトルにおける可視光部分は、ガラス質の状態においてのみ特異的に現れると報告されている。実際にこの発光は、石英ガラス結晶構造の内部に非晶質のマイクロ領域やマイクロボイド(微小空隙)を発生させる高速粒子(一般的にはニュートロン)を照射した後にのみ観察される^[5]。

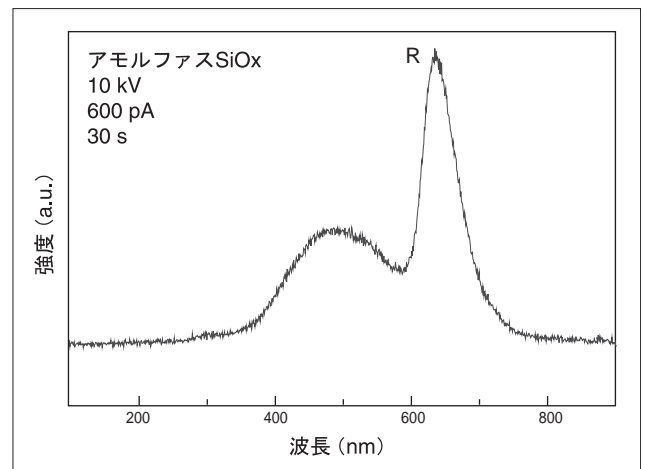


図7 石英ガラスの酸素欠陥からの発光スペクトル

結晶欠陥からの発光バンドは非常に幅が広く、不規則である。これは発光サイトの局所的分布に規則性がなく、大きくばらついていることが原因である。そのため、このような不規則なスペクトル形状に対する適切なフィッティング・アルゴリズムを見出すことはほとんど不可能と言ってよい。代替手段として、まずSavitzky-Golay (SG) アルゴリズムを用いたスムージング処理を行い、次にエネルギーでスペクトルを一次微分する。最後にスペクトル曲線を微分して得られた派生カーブの横軸(波長)とのゼロ交差点から発光ピーク点の波長を比較的高い精度で求めることができる。石英ガラスの酸素過剰サイトからのルミネッセンス・スペクトルに関するスムージングと微分の処理の例を図8に示す。

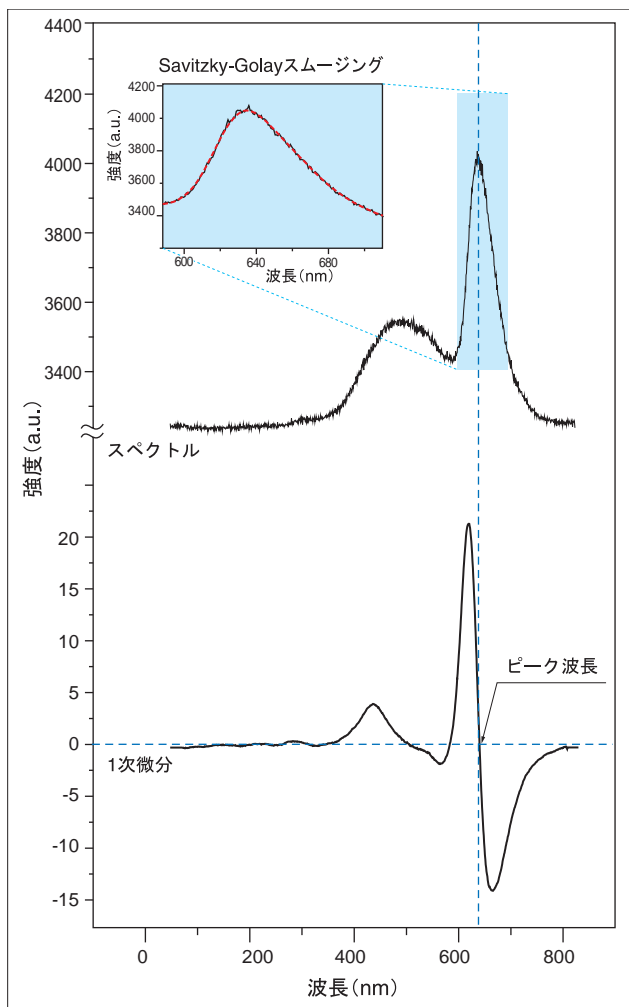


図8 スムージングと微分の処理例

我々はこの新たに開発したピーク波長算出手法を用いて、イギリスのサザンプトン大学から提供された最新の光デバイス用の楕円コア型SiO₂ファイバーの残留応力を測定した。図9(a)に二次電子像を、図9(b)に残留応力マップを示す。測定結果からファイバーのコアにはかなりの量の圧縮応力が残留していることが確認された。

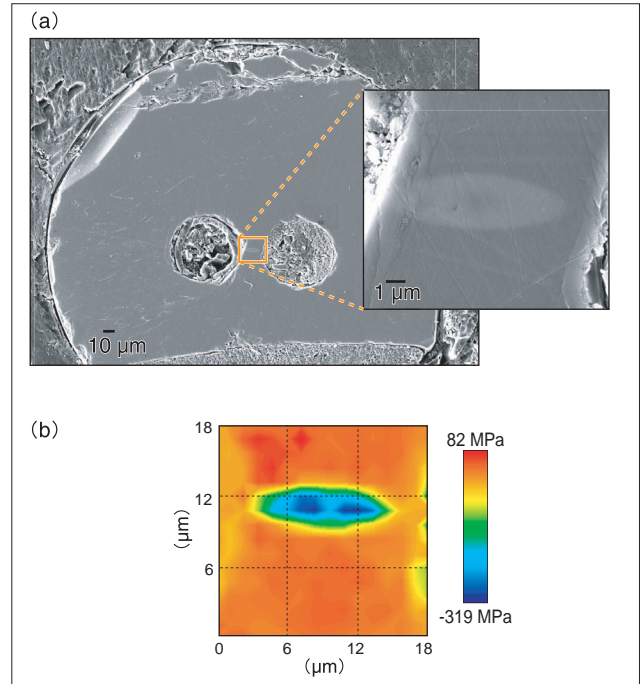


図9 光デバイス用楕円コア型SiO₂ファイバーの残留応力測定
(a) 二次電子像
(b) 残留応力マップ

6

おわりに

本稿では、電子励起による発光バンドのシフト現象を利用する新しいピエゾ分光技術が、材料に蓄積されたマイクロ及びナノスケールの残留応力の計測・評価に有効であることを紹介した。

ルビー中の固有不純物(Cr³⁺)からのカソードルミネッセンスは各結晶軸において応力と波長シフト量の間非常に良い直線性があることを確認した。また、石英中の酸素に関連する格子欠陥に特有のカソードルミネッセンスは、応力に対して高い感度を示し、光ファイバー中の残留応力の評価に適していることがわかった。また、新たに開発したピーク波長算出法を使い、ガラス材料においても圧力と発光スペクトルとの間に高い相関関係が得られることを確認した。具体的な応用例として、コア内及びコアとクラッドの境界付近における残留応力を測定した。

一方、今後の発展に向けていくつかの課題も残されている。①空間分解能の更なる向上, ②GPaレベルの圧力印加による詳細かつ精密な校正方法の改良, ③機械的な歪みと化学組成とに起因するスペクトルのシフトを分離して評価するための新しい方法の開発などである。

電子励起によるピエゾ分光法は、光励起によるピエゾ分光や光弾性を利用した測定法など他の計測方法ではできない、極めて高い空間分解能を達成できる可能性を備えている。我々PFP研究チームでは更なる研究開発を進め、順次報告する予定である。

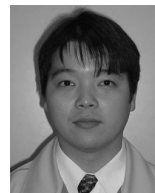
参考文献

- [1] Pezzotti, G., 応力測定方法および応力測定装置, 国際公開番号 WO 03/076888 A1
- [2] Pezzotti, G., The scanning electron microscope as a tool for experimental nanomechanics. JEOL News 38E, 13-19 (2003)
- [3] Mc Clure, D. S., Electronic structure and spectra of impurities; pp. 1-132 in Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 2. Edited by N. B. Hannay. Plenum Press, New York, 1988
- [4] Ostertag, C. P., Robins, L. H., and Cook, L. P., Cathodoluminescence measurement of strained alumina single crystals. J. Eur. Ceram. Soc. 7, 109-116 (1991)
- [5] McKnight, S. W. and Palik, E. D., Cathodoluminescence of SiO₂ films. J. Non-Crystal. Solids 40, 595-603 (1980)



Dr. Giuseppe Pezzotti

京都工芸繊維大学
工芸学部物質工学科
セラミック物理学研究室
教授



西方 健太郎
Kentaro Nishikata

開発センター
光フロンティアプロジェクト



柿沼 繁
Shigeru Kakinuma

開発センター
光フロンティアプロジェクト

グローバル・ナンバーワン, オンリーワンを目指す Jobin Yvon HORIBAグループの製品と技術

藤本 亨

要旨

HORIBAは、フランスのジョバンイボン社(JY)を1997年にグループに加え、グレーティング(回折格子)や検出器など、光学機器のキーコンポーネントに対する研究開発と、市場ニーズにマッチした応用機器の製品化で、「オンリーワン, ナンバーワンの計測」に取り組んでいる。本稿では、JY HORIBAグループが事業展開している製品・技術の7つの分野(グレーティング・OEM, エミッション, ラマン, 蛍光分光, 分光機器, 薄膜, 鑑識)と、レーザ核融合研究用多層膜誘電体グレーティングの開発, 単層カーボンナノチューブ, 有機ELの特性解析など最近の取り組みについて紹介する。

1 はじめに

21世紀に入り、環境破壊やエネルギー資源の枯渇など乗り越えなければならない課題が山積みである。急激にボーダレス化, スピード化する社会に対応し、更に明るい未来を築くために、より広い視点に立った科学技術の発展が求められている。

昨年1月に創立50周年を迎えたHORIBAは、「Explore the future」, 「ハイテクの一步先にいつもHORIBA」をコーポレートスローガンとして、新たな事業展開を目指して船出した。基本は、すべての科学技術・産業活動を支え、リードする優れた計測・分析機器を創造し、市場に提供することである。HORIBAは、レーザ核融合研究用多層膜誘電体グレーティングで代表される世界最高級の光学技術を持ったフランスのジョバンイボン社(JY)を1997年にグループに加え、名実共にグローバル・ナンバーワン, オンリーワンの計測・分析機器メーカーに向かって確実な歩みを始めた。

2 7つの事業部の製品と技術

JYは、光の波動説を確立したフレネルら偉大な物理学者の支援を受けて1819年に設立された。以来、足掛け3世紀、常に世界の光学機器のトップメーカーとして発展し続けてきた。1980年代からは、欧米のユニークな光学機器メーカーとも積極的にアライアンスを組み、業容の拡大を図っている。特に1997年にHORIBAグループに加わってからは、質・量共に目覚ましく発展している。

JY発展の原動力は、グレーティング(回折格子)や検出器など、光学機器のキーコンポーネントに対する弛みない研究開発と、その時々市場ニーズにマッチした各種の応用機器の製品化である。JYでは製品・技術を7つの分野に分けて事業を展開している。

(1) グレーティング・OEM事業部

特定の波長だけを取り出すグレーティングは、分光機器の能力を左右する最も重要な光学部品である。JYは、各種のグレーティングを単体で販売すると共に、世界中の光学機器メーカーにもOEM供給している。また、トップメーカーとして革新的なグレーティングの研究開発にも積極的に取り組んでおり、最近では、レーザ核融合の実現の鍵を握ると言われている多層膜誘電体グレーティングの開発に成功している。

(2) エミッション事業部

発光分光分析機器分野は、1977年にICP発光分析装置を製品化し、現在、世界中の研究室や品質管理部門で3,600台以上が活躍している。JYの発光分析機器の特徴は、優れた光学技術はもちろん、長年に渡り蓄積されたノウハウに基づくアプリケーション・ソフトの豊富さにある。最近開発した元素分析装置CMA (Concomitant Metals Analyzer) では、ICP発光分析装置の試料導入部の工夫と水素化前処理法の導入により、溶液から固体まで各種のサンプル中の元素を、高感度かつ迅速に分析することに成功した。これにより、分析室の生産性が飛躍的に向上したと好評を得ている。また、マーカス型高周波グロー放電発光表面分析装置JY-5000RFは、従来のグリム型グロー放電では不可能であった薄膜の迅速表面分析が可能となり、半導体分野における表面定量分析装置として注目を浴びている。

(3) ラマン事業部

JYのラマン分光装置は、1960年代にDilorというブランドで製品化された1400シリーズを継承したLabRamシリーズと、最高級機種でベストセラーである3段分光タイプのT64000を中心に世界中で活躍している。中でも、800 mmと長い焦点距離のLabRam HR-800は、シングル・モノクロメータタイプとしては最高の分解能を持っており、製薬分野における結晶多形の識別やシリコン基板の歪解析などの先端材料分野で導入が進んでいる。また、2002年度のピッツバーグコンファレンスでは、FTIRと一体化したLabRam IRが金賞を獲得している。

(4) 蛍光分光事業部

バイオ・ライフサイエンス分野では、蛍光分光機器はなくてはならない基本的な分析ツールである。JYは、用途に合わせてシステムアップできるモジュールタイプのSPEX Fluorolog-3、汎用・コンパクトなSPEX FluoroMax-3を始め、各種の蛍光分光光度計を取り揃えている。更に、2003年にはフォトン・カウンティング方式の蛍光寿命分析装置の専門メーカーであるイギリスのIBH社を加えて、フルラインナップ体制を確立した。これにより、有機ELやカーボンナノチューブなど次世代材料の研究開発に大きく貢献するものと期待されている。

(5) 分光機器事業部

JYでは、分光器や検出器など光学計測機器のキーコンポーネントのほとんどを、社内で開発・生産し、単体、モジュール、あるいはシステムアップして販売している。中でもJYならではのものとしては、真空紫外用分光器(VUV)や半導体電荷結合素子(CCD)をベースとしたアレイ検出器Symphonyシリーズがある。JYのVUVモノクロメータは、フランスのシンクロトロン放射光施設LUREのストレージリングSACOを始め、世界中の放射光研究施設に導入されている。また、アレイ検出器は、モノクロメータに装着することにより、多波長を高感度に検出することができ、材料評価、プラズマ研究、生化学分析などさまざまな分野に新しい可能性を開いている。

(6) 薄膜事業部

本事業部では、分光エリプソメトリ、発光分光、イメージング干渉法などを駆使して、各種の薄膜解析・評価装置を作っている。特に、JYがHORIBAグループに加わってからは、JY得意の光学技術とHORIBAのメカトロニクスを融合させて半導体プロセス評価装置の分野に注力している。分光エリプソメータをベースとした全自動超薄膜計測シ

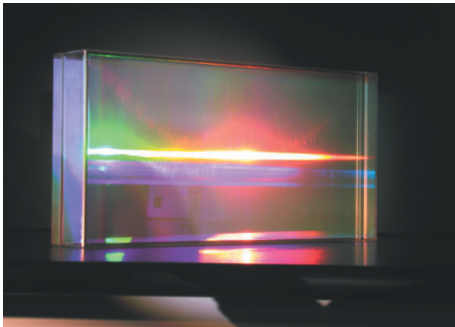


図1 大口径MLDグレーティング

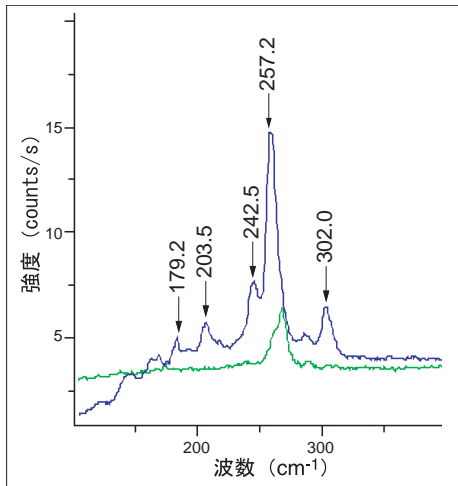


図2 単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル実測例

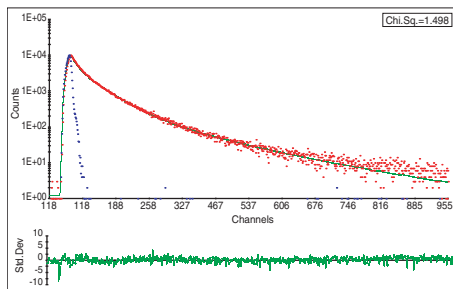


図3 有機ELの蛍光寿命の実測例

ステムUT-300はその一例である。本事業部のもう一つの強みは、JYの他の事業部が保有する汎用計測機器の半導体プロセス評価装置への専用機化である。現在、ラマン分光法を用いてシリコン基板に残留する歪みを解析・評価する全自動検査装置の開発を進めている。

(7) 鑑識事業部

本事業部の中核となるビジネスは、鑑識捜査用光源(FLS)で、当初は主に警察署内の科学捜査室で使われていたが、近年は犯罪現場における初動捜査にも用いられるようになってきている。FLSの用途は広く、犯人の指紋認証から偽造文書解明や体液の検出まで広範囲に渡っている。

3 | オンリーワン、ナンバーワンの計測

今、大量生産・大量消費・大量廃棄から循環型社会への変革が求められており、その実現には、更に高度で多様な科学技術の発展が前提となる。これを計測機器メーカーから見ると、既存の機器にはない性能・機能を持った画期的な計測機器やアプリケーションを迅速に提供することである。

JY HORIBAグループは、あくなき探究心と技術者魂を持って、我々にしかできないような最高の計測機器、言い換えれば「オンリーワン、ナンバーワンの計測」の研究開発に取り組んでいる。以下に、最近の取り組みのいくつかを紹介する。

3.1 レーザ核融合研究用多層膜誘電体グレーティング

世界の英知を集めて、夢のエネルギー源「核融合」の研究が進んでいる。2002年8月、レーザ方式の核融合研究でトップを走る大阪大学核融合研究センターの児玉了祐助教授らのグループが、「高速点火法により核融合のめどが立った」と発表された。高速点火法は、圧縮された燃料に超高強度レーザを照射して核融合反応を起こさせようというもので、実現には超高密度エネルギーに耐える光学素子が不可欠となる。

JYでは、多層膜誘電体(MLD)をイオンエッチングして、損傷閾値1.7 J/cm²以上の大型グレーティング(図1)の開発に成功し、現在、更に高性能で大口径のグレーティングに挑戦中である。この開発の成功は、多層膜の設計、基板ガラスの超精密加工、薄膜コーティング並びにエッチング、そして性能評価のすべての面で、大学との綿密な共同研究がもたらしたものである。

3.2 単層カーボンナノチューブの特性解析

1991年に飯島澄男博士(現名城大学教授)によって発見された単層カーボンナノチューブ(SWCNT:Single Wall Carbon Nano Tube)は、電子デバイスからバイオまであらゆる分野で注目を浴びている。しかし、一方では、組成や物性は必ずしも明らかではなく、基礎研究や応用開発の現場からの詳細な計測、解析が渴望されている。

特に、SWCNTは直径とカイラリティ(巻き方)の変化によって特異な物性を示すが、それらの解析・評価にはラマンスペクトルや近赤外蛍光スペクトルを測定することが有効である。

JYの顕微レーザラマン分光装置LabRam HRはシングル・モノクロメータ方式最高の波長分解能と高い空間分解能を持っており、微小なバンドシフトから直径やカイラリティを測定することができる。図2にSWCNTのラマン

スペクトル実測例を示す。この図から、①レーザ波長が異なるとスペクトル形状が変化すること(共鳴ラマン効果)、②単層カーボンナノチューブの直径やカイラリティに関係する低波数領域のピークが明瞭に測定できることなどが、読み取れる。

3.3 有機ELの特性解析

発光効率が高くローコストな有機発光素子(有機EL)が、液晶に代わり大型ディスプレイの主流を占める日も近いと言われている。有機EL材料の精力的な研究開発が進む中、異なるスピン多重度の電子間遷移による燐光が発光効率に大きく影響することが解明されつつある。

JYでは、得意の分光技術を使って各種の蛍光分光装置を製品化しているが、2003年にイギリスの蛍光寿命測定の専門メーカーIBH社をグループに迎えた。同社の蛍光寿命測定装置は、光子1個ずつを検出する「時間相関単一光子計数法」と呼ばれる方式で、蛍光(燐光)の発光寿命を超高感度に測定することができる。図3に有機ELの蛍光寿命の実測例を示す。

この他、多数の有機EL解析・評価機器をラインナップしている。例えば、有機EL薄膜の膜厚や光学定数の測定には分光エリプソメータが非常に有効である。図4に有機ELの多層構造解析の実測例を示す。

4 Explore the future

我々JY HORIBAグループは、世界の先端科学技術の発展に不可欠な計測機器を常に提案・提供することが最大の使命だと考えている。世界トップレベルの光学技術をベースに、半導体・ナノテクノロジー・バイオ・通信など先端分野の研究開発のために我々の製品・技術を提供し、ご愛顧いただきたいと願っている。特に、CNT、有機ELなどの新材料分野や、携帯電話やDVDなどで代表されるデジタル家電で世界市場のシェア70%以上を占める化合物半導体分野では、PL計測、分光エリプソメータ、ラマン分光、近赤外蛍光、CL測定など、JY HORIBAグループが最も得意とする計測機器が必要不可欠である。

今後はWEBサイトや技術セミナーなどを通して、最新の計測機器や技術、最新のアプリケーションをお客様に積極的に提案し、一方で、お客様からのさまざまなニーズを新たな製品開発に反映する。常にグローバル・ナンバーワン、オンリーワンを目指して、未来を切り開く「Explore the future」をモットーにビジネスを展開していきたいと願っている。

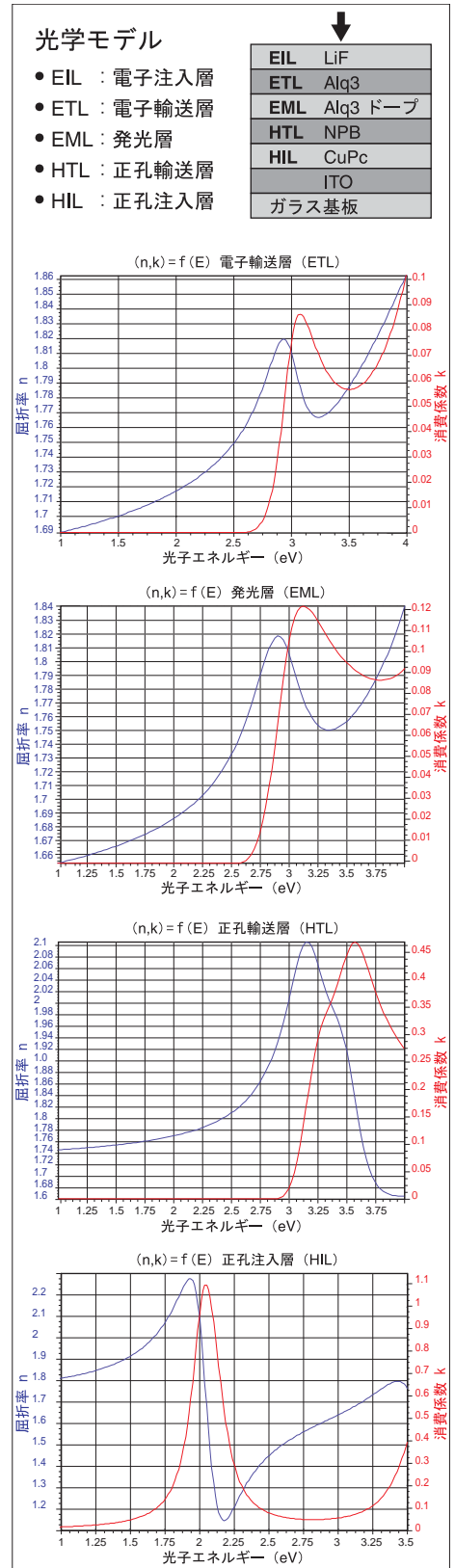


藤本 亨

Toru Fujimoto

営業本部

JY・オプティカルインスツルメンツ営業部
部長



薄膜事業部の 製品と技術

Ramdane Benferhat

ジョバンイボン社(JY)の薄膜事業部は、分光エリプソメトリ、発光分光、イメージング干渉法などの先進光学技術を駆使して、薄膜物性の解析・評価装置や半導体プロセス用in-situ計測機器の研究、開発、及び生産を担当している。JY製品の競争力は、長い歴史に裏付けられた光学技術、解析理論、データ管理など、ハード・ソフト両面の獨創性に基づくものである。本稿では、JY薄膜事業部の製品・技術の概要と特長を紹介、説明する。

1 はじめに

今日、薄膜応用製品は日常生活の中に溢れている。例えば、時計やコンピュータの液晶表示部に使われている透明導電体、自動車用曇り防止ガラス、反射防止膜、彩色とエネルギー効率を良くするガラスコーティング、太陽電池や多くの電子デバイス、そして食品包装材の内側等である。もし薄膜技術がなかったら、我々の生活は変わっていたことだろう。たった25年ほど前、薄膜デバイスの製作には、わずかな種類のデポジションとエッチング技術しかなかった。しかし、その後、技術の洗練、高度化が進み、新しい製品や製造プロセスが次々と開発されてきた。このような技術・経済環境の変化が、「高度な薄膜計測技術やプロセス制御システム」への更なる期待を高めている。

ジョバンイボン社(JY)の高度に熟練した研究開発チームは、フランスで最も著名な科学技術の研究機関であるEcole Polytechniqueと強固なパートナーシップを組み、また、ヨーロッパの科学界や産業界とも各種の共同研究を実施している。JYの薄膜事業部は、革新的な製品や技術の開発を通して、マーケットニーズにきめ細かく対応し続けている。

2 薄膜測定技術:分光エリプソメトリ

分光エリプソメトリは、試料の表面で反射された光の偏光状態の変化から薄膜の特性を測定・解析するもので、非常に高感度でかつ非破壊の計測手法である。数Åから数nmの薄膜の厚さや光学的性質、相構成、表面特性、更には形態まで各種の情報を得ることができる。近年、薄膜測定の強力なツールとして注目されている。

JYの分光エリプソメータは、当社の常に先進の技術を取り込むという伝統に則り、ユニークな位相変調と数値データの収集・処理を最大の特長としている。これにより、機械的に動く部品を使わない頑丈な構造をした、高速で正確な計測を実現している。これらは、1800年代初頭以来蓄積してきた高い光学技術をベースに設計されている。1990年代初頭にエリプソメータを初めて市場に投入し、現在では世界中の著名な大学や企業で使用されている。1992年にはフランス物理学会から、また1996年にはフランスの国立科学研究センター(CNRS)から賞をいただいた。

JYでは真空紫外(157 nm)から近赤外(2.1 μm)まで広い波長範囲に渡り、各種の研究用エリプソメータ UVISELシリーズを用意している。更に、近年、HORIBAの半導体グループとの間でグローバル・テクノロジー・アライアンスを進めており、成果として次世代の300 mm ウェハに特化した全自動超薄膜計測システムUT-300(図1)を製品化した。



図1 全自動超薄膜計測システム UT-300

3 | 高度プロセス管理用モニタ

高性能センサ、及び分析方法論や高度信号処理を含むJY独自のソフトウェア・アーキテクチャなど革新的な技術を基盤として、複合プロセス(成膜、エッチング等)を管理できる新世代マルチセンサ・プラットフォームを開発している。

このプラットフォームの特徴は、データ収集や管理を行うことにより、お客様自身が問題点を見つけ解決策を探しだすために、必要に応じて計測系に手を加えることができるようにした点である。このために、柔軟性に富み、モジュール式のアーキテクチャとなっている。また、本計測システムには異なるチャンバから得られる各種の情報を保存するための共通データベースが備えられている。この機能は、高度なプロセス管理を構築する際に大いに役立つ。各種高性能センサの役割は特に重要で、一団を構成するいくつかのチャンバの各プロセスと重要なパラメータを効果的にモニタする。

図2に、JYが提供する半導体プロセス用in-situモニタリングシステムを示す。

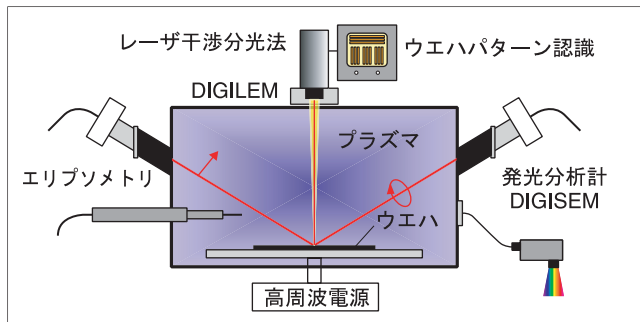


図2 in-situ 成膜プロセスモニタ DigiFamily

3.1 発光分光法

発光分光法(Optical Emission Spectroscopy: OES)は、エンドポイント検知とプラズマ診断用として世界的に認められた計測技術である。プラズマから放出される光を解析することにより、プラズマの化学組成、反応種、汚染などに関する情報を得ることができる。これらを使ってプロセスの最適化やチャンバの制御により、スループットや収率を向上させることが可能となる。

プラズマ発光分析エンドポイントモニタ PlasmaScope (図3)は、優れた画像処理機能と空間分解能を持った最先端の分光装置である。2048ピクセルのCCD 検出器を備え、190 nmから800 nmの波長範囲を、1 nmの分解能で高解像度・高感度に測定することができる。これにより、近年注目されている微細構造や多段構造のデバイスの製作プロセスをin-situでモニタすることができる。

この他、本装置には、データ収集、表示、処理機能、更には、デジタルフィルタ、三次元スペクトル表示、数演算、通信プロトコル、高度なエンドポイント検知アルゴリズム、方程式のエディタ等の豊富な機能を有している。

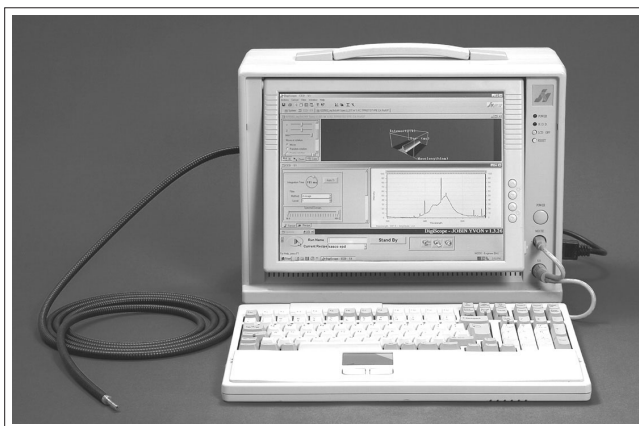


図3 プラズマ発光分析エンドポイントモニタ PlasmaScope

3.2 イメージング干渉法

イメージング干渉法は、エッチングやデポジションの膜厚変化、溝の深さを検出する非常に有効な計測手段である。この手法では試料に光を照射し、反射光の強度を計測する。JYでは、相対膜厚測定用の単波長干渉計と、絶対膜厚測定用の分光干渉計の2種類を用意している。微小で複雑な構造を持った試料の場合には、イメージング機能が必要になる。このために、干渉式リアルタイム膜厚モニタDigiLem(図4)を開発した。このシステムは、小型干渉計と試料を観察しながら位置決めするためのCCDセンサとから構成されている。また、本システムに電動式X-Yステージを取り付けると、パターン認識が可能となる。エッチング速度と成長速度及び膜厚を計測するために、いくつかの演算方法が開発されている。



図4 干渉式リアルタイム膜厚モニタ DigiLem

3.3 偏光干渉法

MEMS (Micro Electro Mechanical System) とは半導体技術を使って作られた各種のマイクロデバイスのことで、自動車や医療、産業システム分野で最近急速に成長している分野である。これらデバイスを作るためには、正確でかつ斬新な計測・制御法が欠かせない。MEMSの深い溝を形成する技術の目覚ましい発展は、半導体技術の経験の積み重ねと、新しい計測技術の開発に負うところが大きい。MEMSの構造は大きい(通常100 μm 以上)、シングルビームの簡単な干渉計を適用することはできない。JYでは溝深さのモニタ用として、独特で新しい偏光干渉法を開発した。この新しい方法により、溝深さの正確な評価が可能となった。

4 | おわりに

JYの薄膜事業部は、常に一步先にビジネスを展開していきたいと願い研究開発に力を注いできた。そして、常に市場やお客様のニーズに対応することに主眼を置いて研究開発を進めている。今後は、EUにおける各種の研究開発プロジェクトに積極的に参加することにより、更に新しい技術開発を押し進めていきたいと考えている。



Ramdane Benferhat, PhD

Jobin Yvon S. A. S
Thin Film Division
Managing Director

トレンチ深さをリアルタイムに モニタする偏光カメラ

Pascal Amary, Denis Cattelan

要旨

マイクロマシニングの分野では、溝(トレンチ)の深さを正確に計測できるリアルタイムモニタが求められている。ジョバンイボン社では、干渉計を応用したエッチングモニタツイン・スポット干渉計に続き、新しくトレンチ深さを正確にリアルタイムにモニタすることができる偏光カメラを開発した。本稿では、測定原理及びエッチングとパッシベーションを繰り返すボッシュ・プロセスでの実装試験結果を紹介する。

1 はじめに

MEMS (Micro ElectroMechanical Systems) は、マイクロマシニングを使って各種のセンサやデバイスを作る技術として、自動車、医療などの分野で急速に成長している。最近のMEMSでは、微細で深い溝(ディープ・トレンチ)加工が必要となり、より正確で斬新な計測・制御技術が求められている。

ドライ・エッチング・プロセスで広く使われている計測技術の一つに「レーザ干渉測定法」がある。扱いやすく非破壊計測が可能なこの計測方法は、トレンチの加工寸法が測定光の波長に近いとき、トレンチのエッチング・プロセスの評価に適している。

最近のMEMSのトレンチは深い(通常100 μm以上)、単純なレーザ干渉計を適用することができない。そこで、干渉しあう2本の光ビームを使った偏光干渉計が開発されたが、それでもなお他の干渉計と同じように、測定光の波長と同程度の深さのトレンチしか測定することができなかった。

アスペクト比(縦/横比)の大きな溝を加工するためには、通常、エッチングとパッシベーションを繰り返す複雑な工程ボッシュ・プロセス(Bosch process)が使われている。最近、このプロセスの処理時間がますます短くなり、各サイクルで加工されるエッチング深さが測定光の波長より短かくなっている。つまり、各サイクルの測定精度が十分でなければモニタリングが不可能になっている。

ジョバンイボン社(JY)は、この問題を克服するために、トレンチ深さの絶対値計測に基づく新しい計測器を開発した。この計測器は、複雑なデータ処理が不要で、あらゆるプロセスに適用することができる。

2 偏光干渉計

2.1 偏光干渉計で扱う基本式

ツイン・スポット干渉計の光学系を図1に示す。

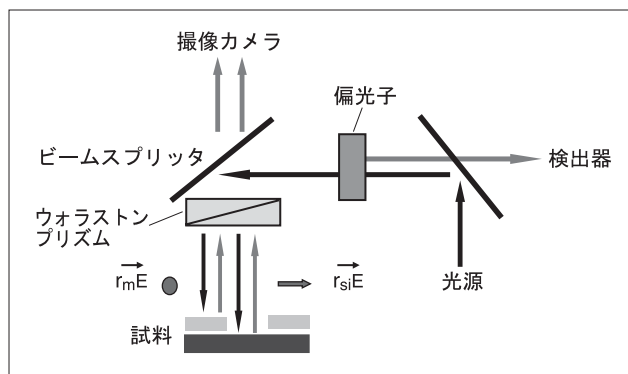


図1 ツイン・スポット干渉計の光学系

レーザ・ダイオードあるいは白色光源から放射された光は、まずグラ・トムソン偏光子(Glan-Thompson polarizer)により直線偏光に変えられる。次にウォラストン・プリズム(Wollaston prism)により2本の直線偏光に分割され、一方は表面1で反射され、もう一方は表面2で反射される。ここで、それぞれの複素反射率を r_1 と r_2 とする。試料によって反射後、2つのビームは、偏光子につながるウォラストン・プリズムにより再び組み合わせられる。

検出器に到達するトータル電磁界 E は式(1)で表される。

$$E = E_0(r_1 \cos P + r_2 \sin P e^{-i\phi}) \quad \dots\dots(1)$$

ここで $\Phi = 4\pi T_d / \lambda$ はトレンチの深さ T_d によって決まる位相シフトで、 P はウォラストン・プリズムの固有軸に対する偏光子の相対的方位である。複素反射率の比は、エリプソメトリ(偏光解析法)と同様に式(2)のように定義される。

$$\rho = r_1 / r_2 = \tan(\Psi) \exp i \Delta \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで偏光子の相対的方位が 45° と仮定すれば、検出強度は式(3)のようになる。

$$I(t) = E \cdot E^* = E_0^2 r_2^2 (1 + \tan^2 \Psi + \tan \Psi \cdot \cos(\Phi - \Delta)) \quad \dots\dots\dots (3)$$

マスキングされた領域の反射係数 r_1 は、マスク層の厚さと複素光学定数に依存する。マスク層の複素屈折率を N_1 、厚さを d_1 とすると、 $N_1 = n_1 - ik_1$ 、(但し、 n_1 は屈折率、 k_1 は消衰係数)、 $r_1 = f(N_1, \lambda)$ となる。エッチング領域の複素反射係数は、エッチング部の光学的な性質だけに依存する。その結果、 $\tan \Psi$ と Δ はエリプソメトリでモデル化される(N_1, N_2, d_1, λ)の複素関数となる。

2.2 従来のツイン・スポット干渉計

光の強度を連続的に測定する従来のツイン・スポット干渉計(Twin-Spot Interferometer)では、エッチングプロセスにおいて時間的に変化するパラメータは、唯一、位相シフト Φ だけである。 ω をエッチング速度とすると、光強度は、式(4)のように単純な時間の関数として表される。

$$I(t) = a + b \cos(4\pi \omega t / \lambda - \Delta) \quad \dots\dots\dots (4)$$

従って、エッチング速度を求めたりトレンチの深さを正確に決定するためには、出力信号の中から周波数成分 ω を抽出しなければならない。但し、エッチングが非常に高い選択性をもっており、マスク材料が安定で「 Δ が一定であるという」ことが前提条件となる。

2.3 ツイン・スポット偏光計

図2に示すツイン・スポット偏光計(Twin-Spot Polarimeter systems)の光学系は、従来のツイン・スポット干渉計と類似している。

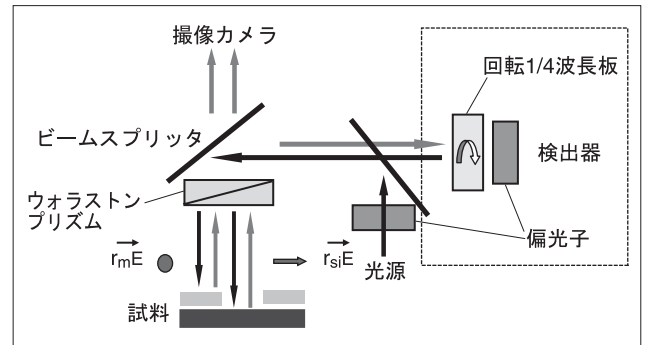


図2 偏光カメラの光学系

主な相違点は、偏光度を周波数 ω_m で変調するデバイスが組み込まれている点である。検出される光強度 $I(t)$ は式(5)のようになる。

$$I(t) = E \cdot E^* = E_0^2 r_2^2 (a + b \sin(\Phi - \Delta) \sin 2\omega_m t + b \cos(\Phi - \Delta) \sin 4\omega_m t + c \cos 4\omega_m t) \quad \dots\dots\dots (5)$$

周波数 ω_m の信号の第2高調波成分と第4高調波成分を検出することにより、式(6)に示す量の直接的な「絶対値測定」が可能になる。

$$\tan(\Phi - \Delta) = H_2 \omega_m / H_4 \omega_m \quad \dots\dots\dots (6)$$

H_2 : 第2高調波のフーリエ係数

H_4 : 第4高調波のフーリエ正弦係数

Φ の時間的変化が ω_m より十分遅いと仮定し、高速でデジタルフーリエ解析すると式(7)が導出される。

$$\Phi = 4\pi \omega t / \lambda = \arctan(H_2 \omega_m / H_4 \omega_m) + \Delta \quad \dots\dots\dots (7)$$

上記と同じような仮定をすると、つまりエッチングプロセスが開始後、ずっと一定に保たれている場合には Δ の値が測定できる。

3 校正及び設定

ツイン・スポット偏光計の校正と設定は、2段階で行われる。第1段階はシステム校正であり、第2段階は2本の光ビームを特定の領域へ設定する操作である。

3.1 校正

2本の光ビーム間の位相シフトを正確に測定するためには、ウォラストン・プリズムに対する偏光子の相対角度や、各種の電子的係数、光学的伝達関数のようなパラメータを決定する必要がある。JYでは偏光に関する研究を積み重ね、正確な校正方法を開発した。

3.2 空間的な位置決め

2本の光ビームの正確な位置決めのために、ウォラストン・プリズムの後に1組の対物レンズを置いている。これらの対物レンズは、2つのビームを試料表面に収束し、反射された光をCCDカメラで撮像する(図3)。このカメラはX-Yステージと連動しており、2本のビームスポットを高い精度で位置決めする。更に、上位機種では、カメラの信号を読み出すためのフレーム・グラバ(frame grabber) と市販のパターン認識用ソフトウェアを利用することもできる。

ビームのスポット・サイズは、チャンバの上部窓と試料間の距離、及び対物レンズの倍率によって変わる。スポット間隔はウォラストン・プリズム角によって変化する。150 μm ないしは560 μm のスポット間隔で、25 μm ないし60 μm のスポット・サイズが達成されている。

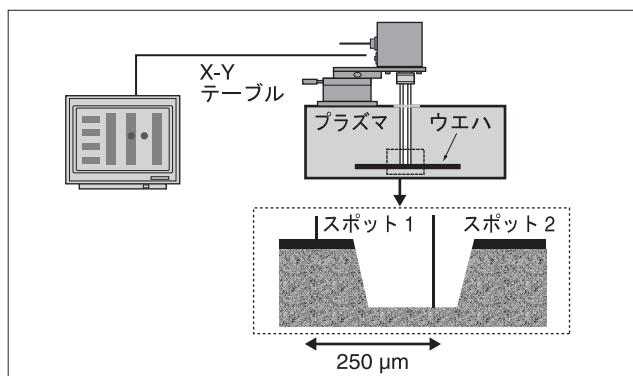


図3 カメラによる測定ビームの位置決め

ツイン・スポット干渉計は非常に有効な計測手段ではあるが、パッシベーションとエッチングの時間間隔が十分に長く、干渉縞からエッチング速度が決定できる場合にのみ使用されている。この時間間隔が非常に短くトリガーをかける再現性が悪いと、測定の信頼性が失われることになる。

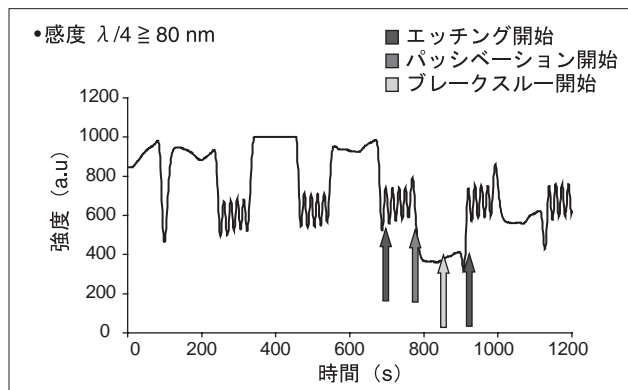


図4 ボッシュ・プロセス実行時のツイン・スポット干渉計の出力信号

4.3 ツイン・スポット偏光計による深いトレンチのモニタリング

フォトレジストとアルミニウムの2種類のマスクを用い、ボッシュ・プロセスを使ってシリコンをエッチングした時の、ツイン・スポット偏光計でリアルタイムに検出したトレンチ深さを、図5(フォトレジスト・マスクを使用)と図6(アルミニウム・マスクを使用)に示す。

この新しい計測方法はトレンチ深さを直接測定できるため、エッチングとパッシベーションとを識別するために特別な信号処理を必要としない。図7と図8に2種類のマスクを使ったボッシュ・プロセスのモニタリングデータを示しているが、エッチングとパッシベーションとが明確に分離しており、本計測方法の感度が高いことがわかる。

このように、ツイン・スポット偏光計は、深いトレンチ、浅いトレンチ共に測定することができ、単層に用いられている位相変調型分光エリプソメータに匹敵する感度を持っている。

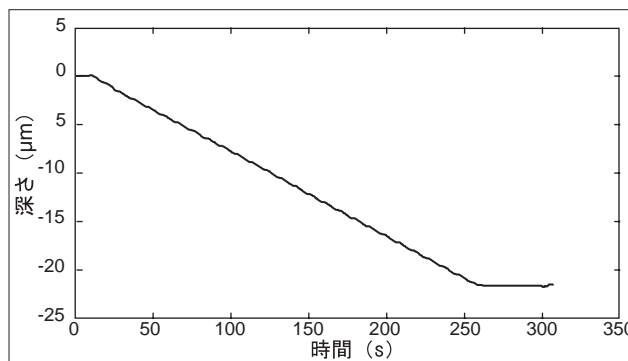


図5 フォトレジスト・マスクを使ってシリコンにトレンチを形成させた時のツイン・スポット偏光計の出力信号

4 実装試験

4.1 実装試験の概略

ボッシュ・プロセスに続いて、異方性エッチングによりシリコンの深いトレンチを作る誘導結合プラズマで、いくつかの実装試験を行った。ボッシュ・プロセスは、パルス・プラズマを使って、シリコンのエッチングとポリマーのデポジションとを繰り返す工程で、エッチング速度は5 $\mu\text{m}/\text{min}$ で、レジスト層に対する選択率は30:1以上であった。

4.2 ツイン・スポット干渉計を使用する深いトレンチのモニタリング

図4にボッシュ・プロセスを使ってシリコンをエッチングした時の、ツイン・スポット干渉計のリアルタイム出力を示す。プロセスの各段階は明瞭に示されている。

ツイン・スポット干渉計を使ってトレンチの深さを求めるためには、注意深いデータ処理と信号解析が必要である。プロセスが進行している途中に適切なトリガーをかけて信号処理し、データ解析することにより、エッチングの各段階をリアルタイムに識別することが可能となる。

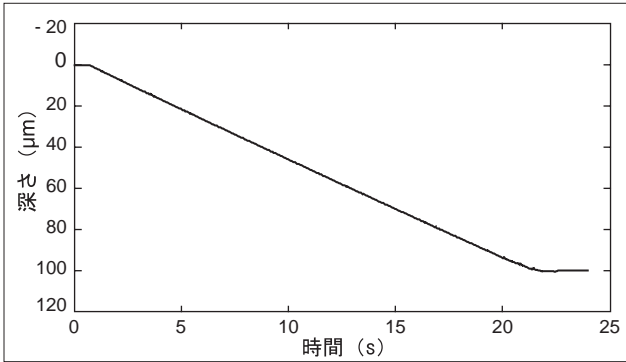


図6 アルミニウム・マスクを使ってシリコンにトレンチを形成させた時のツイン・スポット偏光計の出力信号

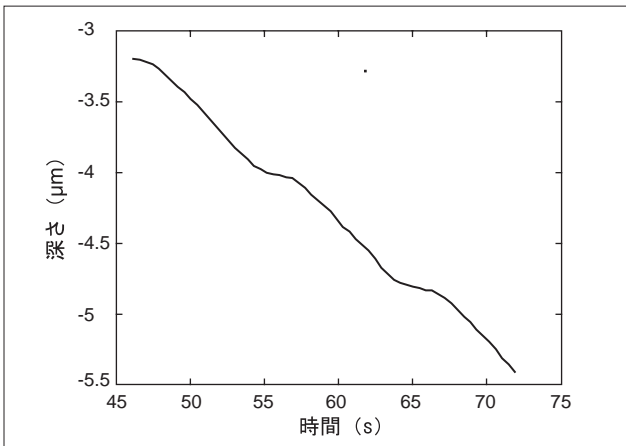


図7 パッシベーション時のツイン・スポット偏光計の出力信号 (フォトリソ・マスク使用)

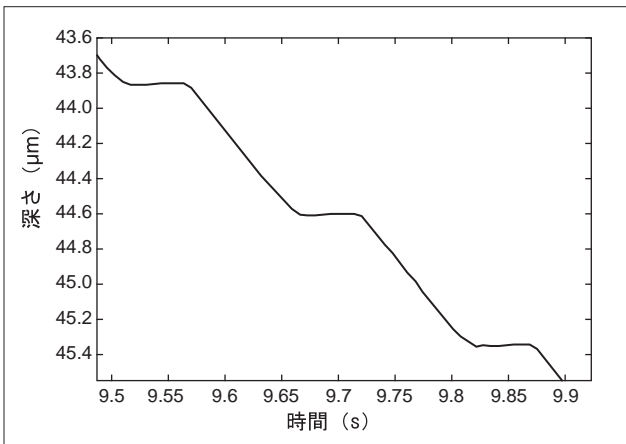


図8 パッシベーション時のツイン・スポット偏光計の出力信号 (アルミニウム・マスク使用)

4.4 実装試験結果

表1は、偏光分析カメラでモニタリングしながら作成したトレンチの深さを評価した結果である。ボッシュ・プロセス完了後に寸法測定装置で測定した値と目標値を比べると、本モニタが高い精度で働いていることがわかる。

表1 トレンチ深さの目標値と実測値の比較

マスク	目標深さ (μm)	寸法測定装置による実測値 (μm)	精度 (%)
フォトリソ	21.8	21.6	1
アルミニウム	110	109.5	0.5

5 おわりに

MEMS分野で使用される、偏光干渉計をベースとした新しいトレンチ深さのリアルタイムモニタを紹介した。この新しいモニタは、ウオラストン・プリズムを使って2本のコヒーレントで偏光した光ビームを作り、その偏光を変調することで、ビーム間の位相シフトの絶対値を測定することを特徴としている。本法はデバイスの製作プロセスに関係なく、単層膜の厚さと同様の高い精度でトレンチ深さを決定することが可能である。

参考文献

- [1] M.Born, E.Wolf, Principles of Optics, Edition6, Pergamon Press, 1980
- [2] R.M.A Azzam and N.M.Bashara, Ellipsometry and Polarized light, North Holland publishing company, 1979
- [3] David S.Kliger, James W.Lewis, Cora E.Randall, Polarised Light in Optics&Spectroscopy, Academic Press, 1990
- [4] J.Canteloup, J-Cl.Common, Colloque International sur des Procèdes Plasma, 1993
- [5] Jerry Stefani, Stephanie Watts Butler, J.Electrochemical Society, 141, No.5, 1995
- [6] B.Drevillon, Progress in Crystal Growth and Characterisation of Materials 27, No1
- [7] Gabriel G.Barna, 'Dry Etch Processes and Sensors' Solid State Technology, Vol.37, No1, 1994
- [8] Z.Knittel, Optics of Thin Films, J.Wiley&Sons, 1976



Dr. Pascal Amary

Jobin Yvon S.A.S
Thin Film Division
Manager of R&D team



Denis Cattelan

Jobin Yvon S.A.S
Thin Film Division
Project manager (R&D)

分光エリプソメータを用いた
光学薄膜蒸着のリアルタイム制御

Bernard Drévilion, Pavel Bulkin

要旨

in-situ分光エリプソメータは、高感度で非侵襲性の薄膜成長リアルタイム・モニタとして優れた機能を持っている。従来、多層膜干渉フィルタは、薄膜の屈折率が1つの層内では一定に保たれるとの仮定の下で設計されてきた。しかし、最近のように複雑な構造を持った多層膜では、各層内での屈折率のわずかな変動がフィルタの光学特性に大きく影響を及ぼすことが少なくない。そこで、屈折率と成長速度の両方をリアルタイムに把握することが大変重要となっている。本稿では、薄膜成長プロセスにおけるいくつかの異なる制御方法を議論し、プラズマ活性化学気相成長法(PECVD)による多層膜形成のin-situモニタリングへの応用例を紹介する。ダイレクト数値転換アルゴリズムと最小二乗フィッティング法を使って屈折率と膜厚を求める方法は、1/4波長光学フィルタと不均一な屈折率分布を持つ薄膜に対して適用し、高い効率と強い信頼性が証明された。

1 はじめに

近年、多層膜の構造が複雑になるに従い薄膜作成不良による費用ロスが大きくなり、薄膜作成プロセスをリアルタイムに監視、制御するin-situプロセスモニタが求められている。

従来の透過光式や反射光式の光学式膜厚モニタは、水晶振動子型のモニタと同じく非常に有効な計測手法ではあるが、複雑な構造を持った多層膜のプロセスに対しては十分ではない。最近では、透明基板だけでなく、あらゆる材料の解析が必要になっている。また、蒸着チャンバに斜めに入射できるポートしかない場合や、蒸着材料の屈折率が不明確なプラズマ活性化学気相成長法(PECVD)を使って蒸着するなどプロセスにも新たな問題が発生している。

位相感度が高いin-situ分光エリプソメトリは、多層膜や屈折率変動するような膜の蒸着プロセスの監視・制御用として最も強力な計測手段として提案されている^{[1]-[4]}。エリプソメトリのもう一つの大きな長所は、光源の強度の変動によって測定精度が左右されない点である。屈折率や膜厚があらかじめすべてわかっているもの、特に、無定形材料の表面をエッチングするような場合にはエリプソメトリを使えば簡単に正確な計測・制御ができる^[5]。

近年、エピタキシャル成長法を応用した電子デバイス用薄膜(特に、III-V化合物)の研究が盛んで、エリプソメトリによるプロセス制御が最も進んだ技術として注目されている^[6]。しかし、光学用薄膜の分野はエリプソメトリが最も適用しやすい分野であるにもかかわらず、研究があまり進んでいない。

本稿では、ジョバンイボン社(JY)が開発した光学薄膜用の各種制御アルゴリズム及び方法をまとめて紹介する。

2 プラズマ・チャンバと制御システム

電子サイクロトロン共鳴効果(ECR)により発生させた高密度プラズマ・チャンバを用いて実験した。この装置は分布型ECRを進化させたもので^{[5]-[8]}、マトリックス分布式電子サイクロトロン共鳴プラズマシステム(MDECR: Matrix Distributed Electron Cyclotron Resonance plasma system)と呼ばれている^[9]。

MDECRシステムは、プラズマ・チャンバ、マイクロウエーブ源、排気系、ガス供給系、及び制御システムから構成されている(図1)。ステンレススチール製のチャンバに、光学系用及び診断用のポートと、可動式基板ホルダ(40 mm × 40 mm)が取り付けられている。コンピュータ制御のマスフローコントローラ(MFC)を取り付けた8本のガス供給系が搭載されており、アルゴン、酸素、窒素ガ

スが、プラズマの最も強力な領域の後ろのグリッドを通して供給される。一方、シランガスは基板の前面から注入される。

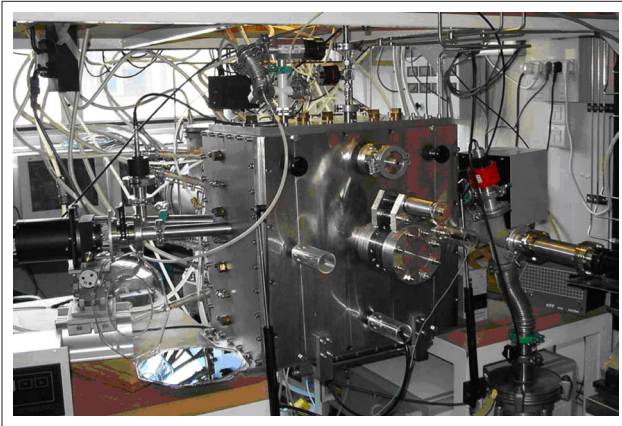


図1 JY製in-situ分光エリプソメータ UVISELを搭載した、MDEC-PECVD蒸着チャンバ (前面の搬入ドアから見た図)

JY製の位相変調型分光エリプソメータUVISELは、MDECシステムに73.4°の角度で取り付けられている。このエリプソメータは、1.5～5 eV (827～248 nm)のエネルギー範囲を分光測定でき、同時に32個の波長(1.45～5.5 eV)で反応速度(厚さ)を測定することも可能である。

マルチチャンネル・データ収集ユニットにより、計測データを200 ms間隔で収集する。本システムはTCP/IP方式でPCに接続されており、JY独自のソフトウェアでデータ処理、パラメータ調整、成長制御などができる。また、シーメンス社製のPROFIBUSを介して、真空、マイクロウェーブ、ガス流量の管理を行うこともできる。このようなタスクシェアリング機能により、更に複雑なアルゴリズムや計算能力の増強が必要になった場合には、容易にPCのアップグレードを行うことができる。

3 光学的原理による光学特性の制御

薄膜光学フィルタは、反射または透過(あるいは両方)により、光の性質を所定のものに変える働きを持つ光デバイスである。従って、光デバイス作成の制御モニタには、光学的原理を用いた計測法が最も優れている。

薄膜の制御モニタは、当初、水晶振動子法が用いられていた^[10]。この方法は信頼性は高いが、実際の基板を直接測定していないため、蒸着チャンバ内部の膜厚分布をあらかじめ知っておく必要がある。これは加熱蒸着法に対しては比較的簡単なことだが、PECVDなど他の多くの成膜法にとって大きな障害となる。もう一つの欠点は、材料の密度を正確に把握しておく必要がある

が、実際はこれがわかっているとは限らない点である。広帯域透過分光法は精度が高く、現在、薄膜モニタとして広く使われている^{[11][12]}。この方法の欠点は、基板と蒸着材料が計測波長範囲で透明で、かつ安定な光源が必要になる点である。

理想的な計測方法としては反射測定を基本とし、振幅と位相の両方を計測できるものが良い。これに適合するのがエリプソメトリである。本法は、s偏光(r_s)とp偏光(r_p)の複素振幅反射率の比 ρ を測定する原理に基づく計測方法である(式(1))^[13]。

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad \dots\dots(1)$$

位相変調式エリプソメータ(PME:Phase-Modulated Ellipsometer)は、パラメータ I_s と I_c から、楕円偏光の状態を示す位相差 Δ と振幅比率(振幅反射率 r_p と r_s の比率)を決定する。ここで I_s と I_c は、試料表面で反射した後に検出される偏光の基本変調周波数の第一次高調波及び第二次高調波の強度である(式(2))。

$$I(t) = I_1 [I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t)] \quad \dots\dots(2)$$

I_s と I_c はエリプソメータのデジタル信号処理ユニットから直接得ることができ、演算処理はすべて外部のコンピュータで実行される。

エリプソメトリにおけるデータ解析は、通常モデリングすることにより行われる。このため、正しいモデルを選択することが非常に重要な課題となる。

変調器及び検光子の角度がそれぞれ0°及び45°の場合(PME構造のリアルタイム解析には最適な角度)、 I_s と I_c は式(3)により複素反射率と関連付けられる。

$$I_s = 2 \operatorname{Im} \left(\frac{r_s r_p^*}{r_s r_s^* + r_p r_p^*} \right) = \sin 2\Psi \sin \Delta \quad \dots\dots(3)$$

$$I_c = 2 \operatorname{Re} \left(\frac{r_s r_p^*}{r_s r_s^* + r_p r_p^*} \right) = \sin 2\Psi \cos \Delta$$

ここで振幅反射率 r_p と r_s は、表面粗さがゼロで半無限の大きさを持った基板を使った時の特性を表している。

その他の場合はすべて、各層の光学定数並びに厚さを求めるために、試料に関する予備知識に基づいたモデリングが必要となる。多層膜の複素反射率は、標準的なAbelesの変換マトリックス法によって計算可能である。つまり、各層は、直線偏光成分(-sまたは-p)、入射角、各層の膜厚と複素屈折率、波長によって表される1つのマトリックス“M”によって定義される。そして、多層膜全体の複素反射率は、各層ごとマトリックスMを掛け合わせることににより算出できる^[14]。

生のデータを得た後で次のいずれかのモードが選択できる。

- (1) 非線形最小二乗フィッティングまたは数値転換によって成長速度(厚さ)及び屈折率の計算を実行する。
- (2) 目標の厚さ及び屈折率を用いて、偏光軌跡をあらかじめ計算しておいた値と比較しながらリアルタイムに成長条件をコントロールする。

PECVD法による薄膜の屈折率は、ガスの組成、マイクロ波電力、プロセス圧力、基板温度などプロセス・パラメータによって左右される。ガスの組成は膜特性に対する決定的な要素であるため、ガスの流量制御が重要な課題となる。エリプソメータは基板の表面付近で生じる現象に関する正確な情報を与えてくれるセンサである。エリプソメータの出力信号に基づき、MFCをコントロールしてガスの流量を最適化するアルゴリズムが大変重要になる。つまり、PECVDの将来は、インテリジェントな流量制御方法の開発次第であるとも言える。

3.1 偏光軌跡モデルを用いたプロセス制御

偏光軌跡とは、蒸着時間(膜厚)に対して、実測あるいは計算によるエリプソメトリのパラメータをプロットしたカーブのことである。パラメータ I_s 及び I_c は、蒸着時間の関数として表すことができる。これらのパラメータが変化する速度は、膜の成長速度、複素屈折率、及び I_s と I_c の初期値と関連がある。

I_s - I_c 空間の軌跡を用いると、図2に示すように、時間の項を取り除くことができ、成長速度の不安定さに起因する誤差を防ぐことができる。但し、屈折率の安定性が非常に重要になる。我々はこのような制御方法を、“距離制御”と“長さ制御”と呼んでいるが、いずれも膜の屈折率が既知でかつ安定していることが前提条件となる。

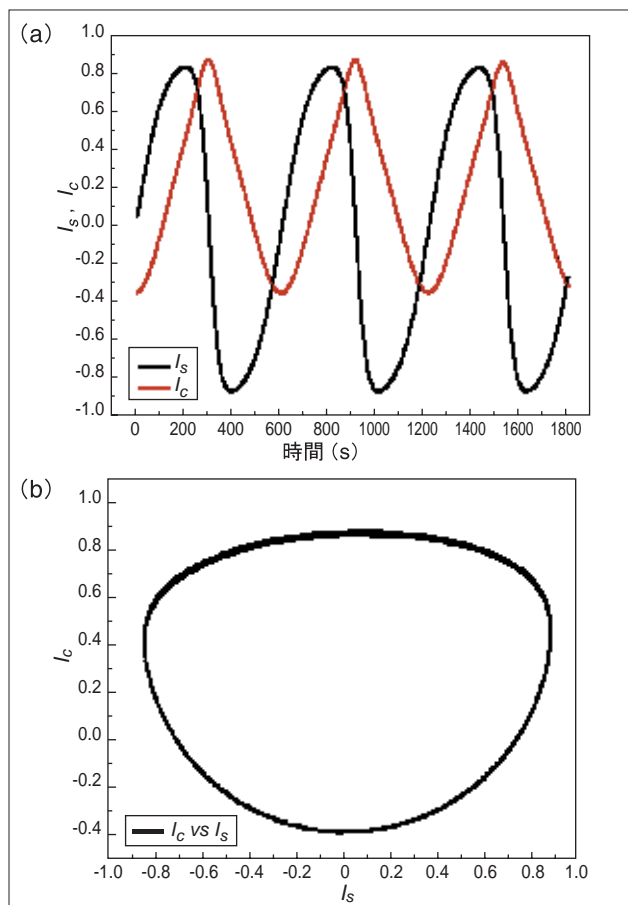


図2 偏光軌跡
(a) 時間に対する I_s , I_c の偏光軌跡
(b) 相互の偏光軌跡

3.1.1 距離制御

偏光距離制御^[15]の場合、性能関数は式(4)で定義される。

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N (I_s(t, \lambda_i) + I_{s,end}(\lambda_i))^2 + (I_c(t, \lambda_i) - I_{c,end}(\lambda_i))^2 \dots \dots \dots (4)$$

ここで、波長 λ_i は測定波長、 $I_s(t, \lambda_i)$ は時間tにおける実測値、 $I_{s,end}(\lambda_i)$ は各層のエンドポイントにおける目標値を示す。

各層の蒸着中に χ^2 がリアルタイムで算出されており、現在成長中の層の性能関数が最小値になると直ちにその層のエンドポイントであることがフィードバックされて、次層の蒸着開始の指示が出る(図3)。但し、蒸着停止のコマンドは、次層成長の開始後しばらくは実行されない。これは、終了点が同一層の開始点に近い場合に、間違っ

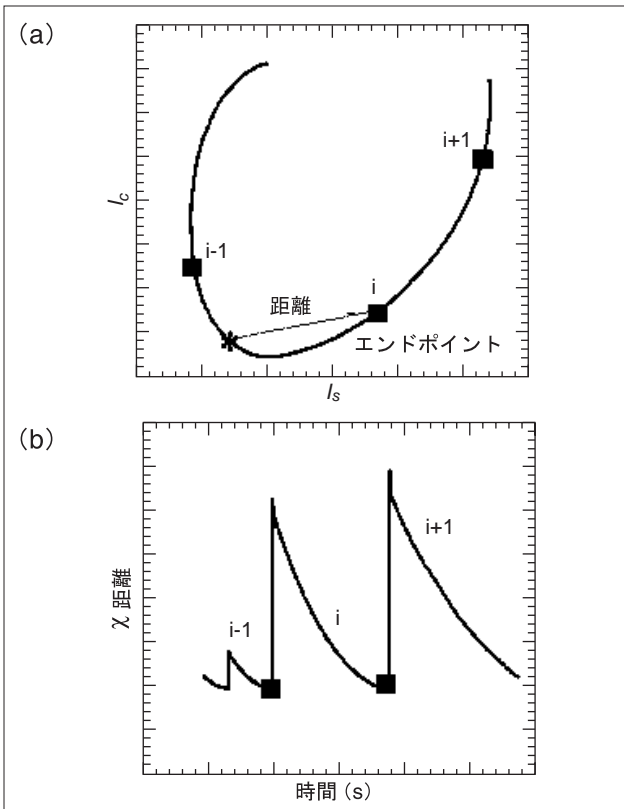


図3 I_s - I_c 軌跡を用いた距離制御アルゴリズム

この制御法は、屈折率が安定で、成長速度が数nm/sを越えないような場合に正確かつ効果的である。これは、 χ^2 が最小値を越えた後に蒸着を終了させるためである。シランをベースとしたPECVDプロセスでは、酸化性ガスが過剰に存在する場合のみ最初の条件を満たすことができる。これには、高い成長速度を得るための強力なポンプが必要になる。一方、2番目の条件は、成長速度を最小値に達する少し前に下げることにより軽減される。各層が透明であることに気を付けなければならない。不透明になると、偏光軌跡が劣化して点になってしまう。

エンドポイントは事前に I_s - I_c カーブであらかじめ計算されており、実際のエンドポイントはこの計算値とできる限り近い必要がある。最初の層で生じた計算誤差は次に続く層にも誤差を誘発させ、最終的にフィルタの特性を劣化させてしまう。従って、基板の特性の正確な把握が絶対に必要となる。しかしながら、すべての基板の特性を完全に把握することは不可能である(フロートガラスはその一例)。前提条件があるとは言え、本制御法はガラスやプラスチック上の1/4波長光学フィルタには非常にうまく適用することができた^{[2][7]}。

目標とリアルタイム測定結果、及び、フィルタのスペクトル性能を図4に示す。帯域幅の不一致は高屈折率材料(SiNx)の低屈折率側へのずれに起因し、制御パラメータの実測値と目標値との違いは異なったX軸変数のみに起因する。実際、この手法は、図4に示すように成長速度の変動に対して鈍感である。

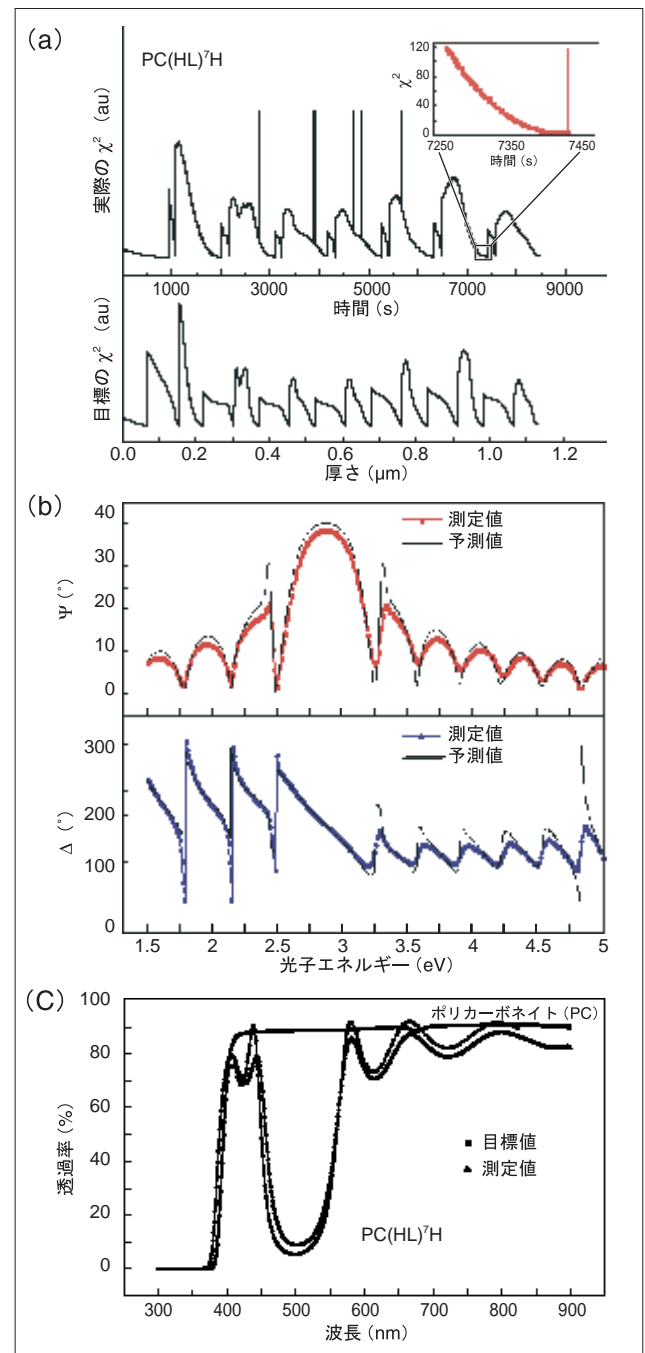


図4 距離制御アルゴリズムを用いてポリカーボネイト基板上に成長形成させた光学フィルタ(15層)の目標値と記録値の変化
(a) 制御パラメータ
(b) 偏光スペクトル
(c) 透過スペクトル

3.1.2 長さ制御

薄膜制御のために偏光軌跡の長さを利用する手法^[15]は、従来は、単に最小値の検知ミスを防ぐために予測エンドポイントの近辺に距離制御アルゴリズムを働かせるためのものであった。

この手法は、図5に示すように、実測軌跡の長さ l_s と目標軌跡の長さ l_c とをリアルタイムに比較することにより制御を行う。長さ制御用の制御パラメータ Λ は、式(5)で定義される^[5]。

$$\Lambda = \sum_{i=1}^N [L(t, \lambda_i) - L_{end}(\lambda_i)] \dots\dots\dots(5)$$

ここで、 $L(t, \lambda_i)$ は、実測長さであり、 $L_{end}(t, \lambda_i)$ は目標軌跡の長さである。

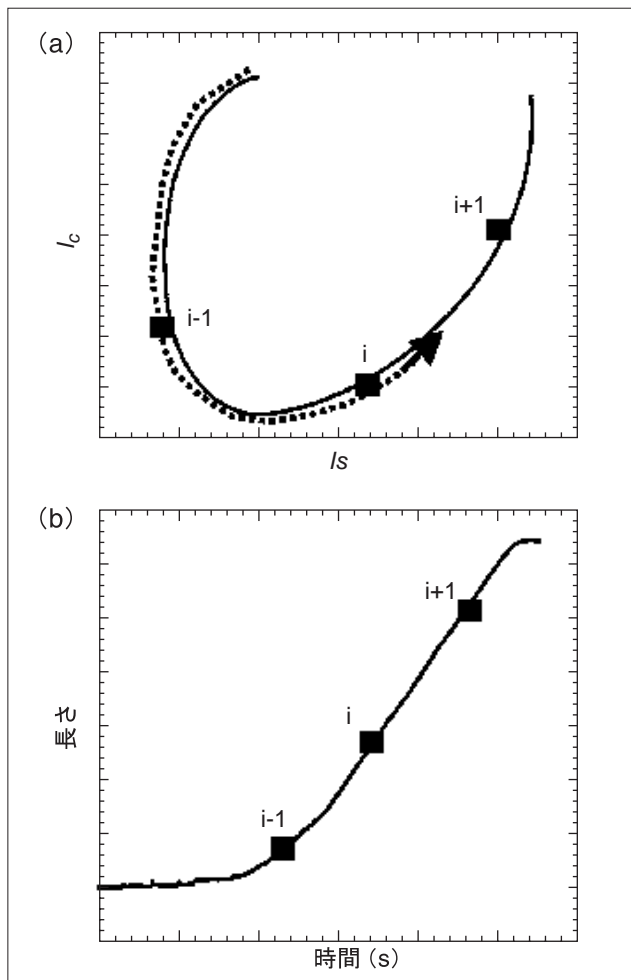


図5 l_s - l_c 軌跡を用いた軌跡長さの制御アルゴリズム

- (a) l_s - l_c 軌跡
- (b) 時間対長さ

各層の蒸着中に Λ を計算し、この値が正になるとすぐに蒸着を停止し、次層の蒸着を開始する。軌跡の長さに主に影響を与えるのは光学的厚さであり、また基板のパラメータを決定する上での誤差は、主に軌跡全体のずれとして現れる。従って、軌跡長さを使うと、屈折率のわずかな変動に起因する誤差を軽減するのに役立つことになる。

特性が明確な基板の場合には、本制御方法は距離制御に相当する。しかし、長さ制御法は、基板モデリングの不完全さの影響を受けにくい点が長所である^[16]。この点は、正確な構造がわかっていない試料の場合に特に有利に働く。この手法は未蒸着基板に対してはぴったりと適合するが、既にコーティングされた基板の上に蒸着する際にはあてはまらないこともある。このような典型的な例としては、市販のフロートガラスがある。

一方、基板の疑似誘電体膜機能を用いると高い精度で軌跡を計算することができる。これは、透明な等方性材料に対しては、多層構造の光学特性を2層構造と等価と見なしてモデリングできるためである^[14]。これは、酸化シリコンをベースとした勾配型の広帯域反射防止膜(ARC)の蒸着制御に用いられる。

このARCはトータル厚み0.26 μm の20層から成る多層膜構造で、各層の厚さは1~25 nm、屈折率(632.8 nm)は1.46(SiO_2)~1.91(SiN_x)で変化する。そして、300~800 nmにおける透過率を、片面で4%、両面で7%上昇させるように設計されている。

プロセスのパラメータを校正するために、酸素対窒素の比率を0から2.5までの範囲で8つの異なる条件で蒸着した。中間の屈折率を有する層に対するガス流量は、これらの値から内挿した。図6に屈折率分布と透過スペクトルを示す。400 nm~700 nmで、透過率が約4%上昇(91%から95%)しており、制御が効果的かつ正しく行われたことがわかる。

この手法を使ってさまざまな光学デバイス(反射防止膜や熱反射フィルタ)を製作した。しかし本法を使って蒸着プロセスを効率よく制御するためには、屈折率及び蒸着速度をあらかじめ知っておくことが必要という課題は残っている。

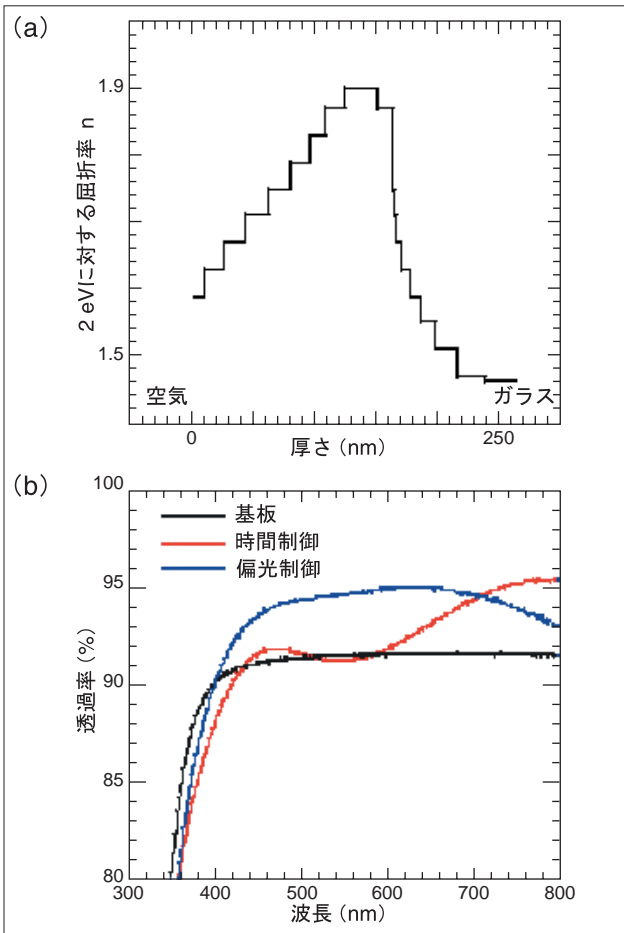


図6 フロートガラス基板上の反射防止コート(0.26 μm)の屈折率分布と透過スペクトル
 (a) 反射防止コート(0.26 μm)の屈折率分布
 (b) フロートガラスの透過スペクトル

3.2 屈折率及び蒸着速度による制御

あらかじめ計算された軌跡に基づく制御方法は簡単で効率が良いが、実際に適用しようとするときと制約される場合も少なくない。屈折率が安定だという仮定が実状に合わないケースもある。現実のプロセスでは屈折率が変動することは避けられないし、時には、それが設計要素である場合もある。

3.2.1 数値転換法

ダイレクト数値転換法は、実測値 $dI_{c,s}$ (誘電率 ϵ の多項関数)変化と、新しく成長した層の厚さ d_x に基づいている。本法の数学的な取り扱いはかなり複雑なため、詳細は別稿^{[3][4]}を参照していただくことにし、ここでは実験結果と、本法の限界を紹介する。

屈折率の範囲を校正した上で、ポリカーボネイト基板と引っかき防止用シリコン酸化膜との間に屈折率が直線的に変化する層と屈折率整合層を蒸着することにより、数値転換アルゴリズムをテストした。校正中に得られたパラメータは、ガラス基板上に直線的に変わる屈折率を持つシリコン・オキシ・ナイトライド(SiON)層を蒸着させる際に用いた。この膜は酸化シリコンから窒化シリコンに直線的に変化する2100 Åの層から成っている。この層の両端には、勾配の変化を明確にするために厚さ500 Åの高屈折率及び低屈折率のシリコン・オキシ・ナイトライド層を形成させた。積層膜のトータル厚さは、目標値より約6%高い3287 Åであった。屈折率が直線的に変化していることから、成長速度が非常に良く再現されていることがわかる(図7(a))。蒸着完了後、1.5~5 eVの間を0.025 eV間隔で測定した偏光スペクトルを図7(b)に示す。

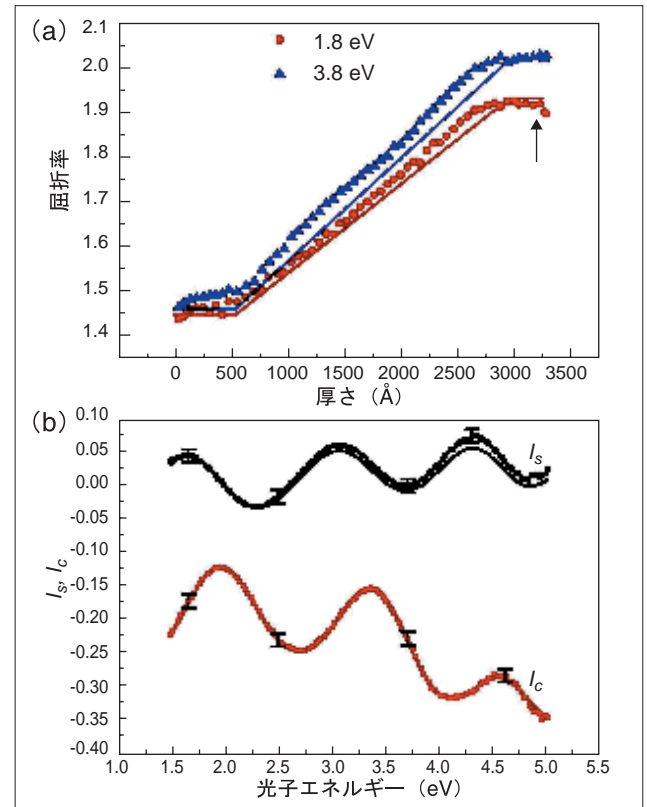


図7 数値転換アルゴリズムをリアルタイム制御に用いた時の屈折率勾配
 リアルタイムに制御された勾配層の厚さは3287 Åであったが、分光測定値から決定した厚さは3253 Å。
 (a) リアルタイム動的データ
 (b) 分光モデリング

このような多層構造は、屈折率が一定の2層の間に線形勾配の屈折率を持っているものとしてモデリングされたものである。これら2層の分散式は、それぞれの層の厚さと同様、フィッティング・パラメータとして選択されている。 χ^2 が0.46で、最高のフィッティングができ、特に屈折率分布の傾斜に敏感な偏光強度 I_p に対してあてはまる。分光フィッティングによって得られた全体の厚さ(3253 Å)と屈折率は、再生アルゴリズムの結果と非常に一致している。最終層の厚さは分光フィッティングにより決められるものであるが、再生アルゴリズムで得た厚さより薄い。しかし、分光フィッティングの結果と再生プロファイルとの違いは、実験上の不確定性に起因していることを認識しておかなければならない。

最終的に、プロセスの校正用に得たデータは、ポリカーボネイト基板とPECVD蒸着した引っかき防止シリコン酸化膜の間に屈折率整合用の中間層を蒸着する際に適用した。このような膜構成では干渉影響が抑えられ、均一な単層でコーティングされた基板と比べるといくつかの利点がある。例えば、試料を傾けた時に生じる“着色効果”がかなり抑えられる。このような屈折率整合層を設計するいくつかの手法が知られている。

我々は単純なガウス形を適用した。屈折率整合層の膜厚は500 nmに固定し、屈折率は図8(a)に示すように50段階に分割した。屈折率及び成長速度は、前もって求めておいた校正パラメータを用いて算出した。図8(b)は、厚さ5 μmの引っかき防止膜でコーティングされたポリカーボネイト基板の透過を、屈折率整合層がある場合とない場合と比較したものである。干渉縞の振幅は、全可視領域において絶対透過率が2%以上から、0.3%以下にまで低下している。これは、高屈折率シリコン・オキシ・ナイトライド層の屈折率が、ポリカーボネイト基板と非常に一致していることを示している。また、屈折率整合層のガウス形が非常に良く再現されていることがわかる。更には、我々の数値転換法を制御に使うことが有効であることを実証するものであり、これにより、プロセス校正に必要な時間をかなり短くすることが可能になる。これは、プロセス全体が1回で検査されるためである。

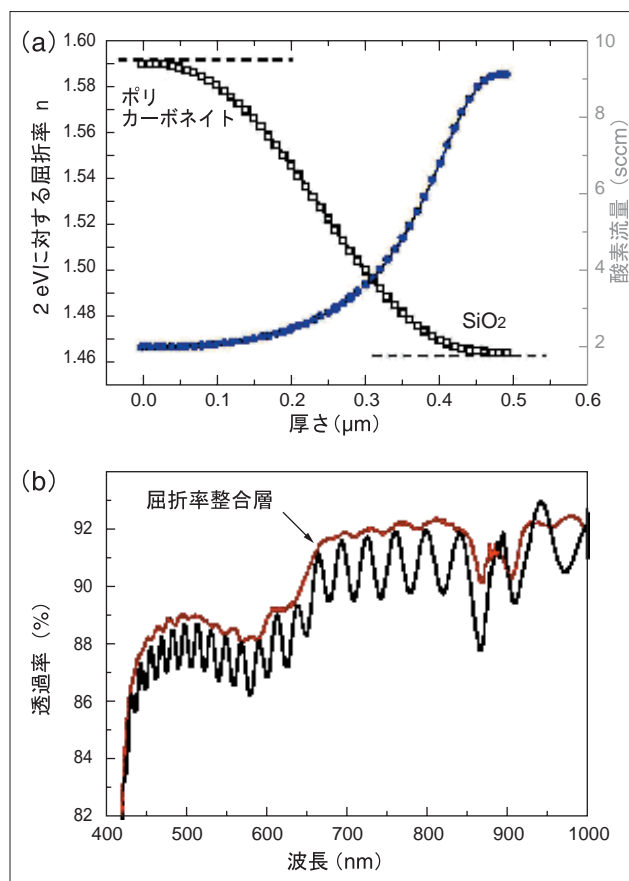


図8 カラー効果を抑制する屈折率整合層
 (a) 勾配型屈折率整合層の屈折率分布
 (b) 厚さ5 μmの引っかき防止SiO₂膜をコーティングしたポリカーボネイト基板の透過スペクトル (屈折率整合層の有る場合、ない場合)

このように数値転換法は正確で高速(16波長で150 ms)なため、屈折率が変化する膜の計測・制御用として新しい強力なツールとなっている。近い将来、屈折率勾配型光学フィルタのプロセス制御へ発展する可能性がある。しかし、予想しないような中間層が形成されると、数値転換アルゴリズムの安定性が低下する可能性がある。つまり、本アルゴリズムは屈折率勾配型の光学フィルタにはうまく適用できるが、標準的な多層膜には必ずしも十分ではない。

3.2.2 リアルタイム最小二乗フィッティング

そこでJYでは、任意の構造の多層膜に適用でき、しかも成長中の膜の複素屈折率と厚さを正確かつリアルタイムに決定することができる最小二乗フィッティング・アルゴリズムを開発した。なお、これには次のような前提条件を設定した。

(1) 生データの取り扱い

すべての平行偏光成分は、平滑化せずに“n”及び“k”を決定するために別々に処理される。また、複素屈折率(初期の推測を除く)をフィッティングするための分散式を仮定しない。

(2) データのフィルタリング

直前の演算ポイントからの変化がノイズレベルを越えない場合にのみ、新たな点として処理する価値があると判断する(判定の閾値はノイズレベルの2倍に設定。この値は典型的な条件下の I_s-I_c 値に対して0.01に相当する)。

(3) 最小演算負荷

膜厚は最初に予測した分散式にフィッティングし、満足する結果が得られない場合のみ、“n”及び“k”値のフィッティングを行う(同一層内は一定と仮定し、厚さのみが変化すると見なす)。

(4) データバッファリング

測定を安定化させるために大きさを調整できる可動窓を使用する。

アルゴリズムに関する詳しい説明は他の論文を参照していただくことにし、本稿では結果だけをいくつか示す。屈折率がわかっている材料(SiO_2)に対する成長速度(厚さ)の決定、異なる屈折率を有する4つのオキシ・ナイトライド層に対する成長速度及び、屈折率の同時決定の両方についての試験を実施した結果を図9、図10に示す。

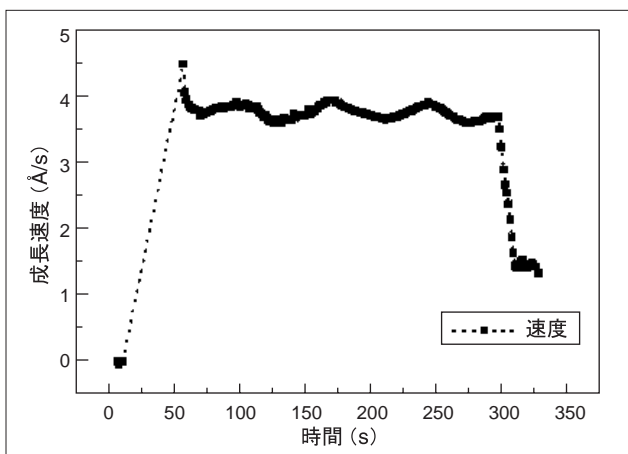


図9 c-Si基板上への SiO_2 (厚さ100 nm)の蒸着速度変化

厚み精度0.1%で、動的データと蒸着後の分光スペクトルは完全に一致している。

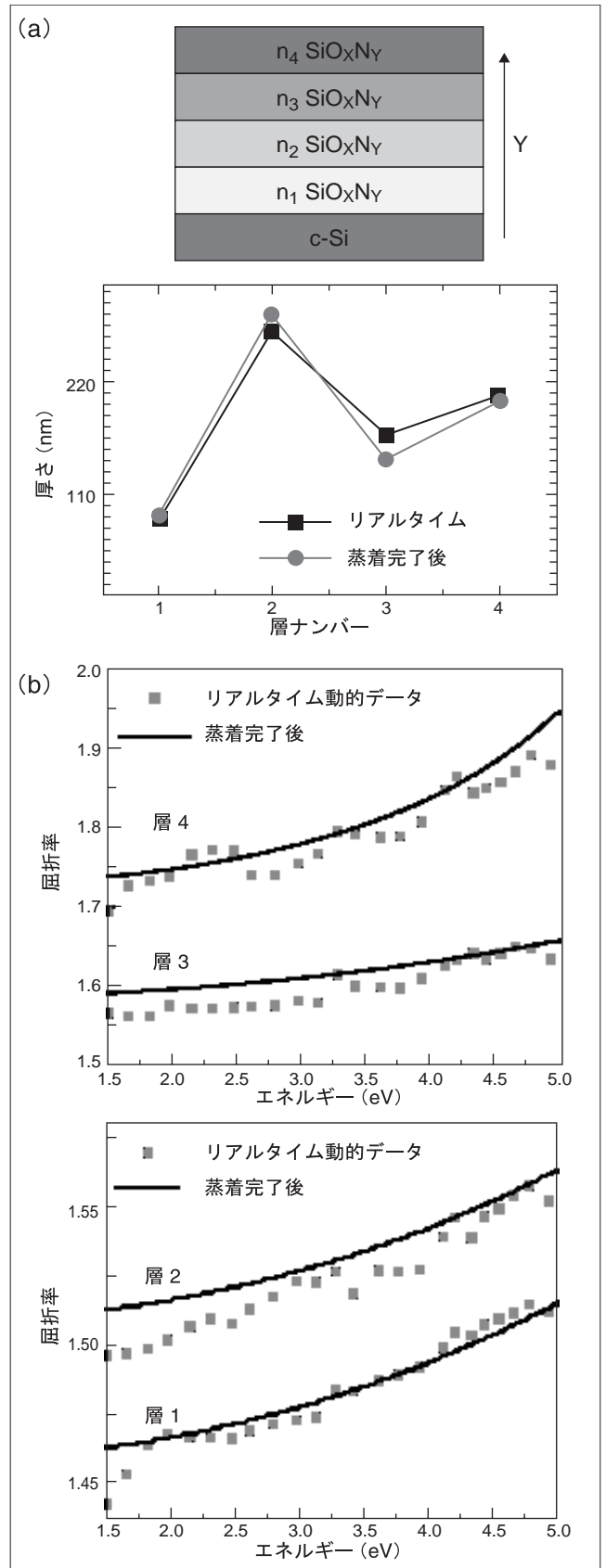


図10 リアルタイム測定結果と蒸着完了後の特性比較

(実線は分光データを古典的なローレンツ分散関数に合わせた結果を示す)。

(a) 膜の構成と厚さ

(b) エネルギーと屈折率

屈折率が既知の材料の場合には非常に良い結果が得られており、ガスの流量を調整することによって膜厚及び成長速度を高精度にコントロールできることがわかる。目標の厚さを通り越さないように、シラン流量をエンドポイントに到達する前に自動的に低下させた。10回以上蒸着したが、最終的な厚みの誤差は、非常に薄い層(最大30 nm)でも非常に厚い層(最大500 nm)でも、共に0.3%以下であった(通常約0.1%)。

オキシ・ナイトライド4層に対する蒸着でも、非常に期待の持てる結果が得られた。単に膜厚と屈折率の両方をリアルタイムかつ正確に決定するだけでなく(誤差:1%以内)、測定を妨害するようなノイズは生じなかった。

最近の実験から、水素処理非晶質シリコンのような吸収率が高い材料の場合でも、この手法はよく機能しており、正確な多層膜(a-Si:H/SiO₂)を形成することがわかっている。実験結果は別途報告する^[17]。リアルタイム最小二乗フィッティング法は、画期的な蒸着制御方法である。

屈折率の決定精度は1%以内、膜厚とエンドポイントの検出精度は1%~0.1%である。但し、後者は屈折率がわかっている層に対して最小二乗フィッティング・アルゴリズムを使って日常作業で得られたものである。本手法の妥当性を立証するために、いろいろな構造を持った薄膜に付いて試験したが、いずれも可能性に富む結果が得られた。

最大32波長を同時に計測できるJYの分光エリプソメータUVISELを、多層膜光学フィルタ蒸着用のリアルタイム・コントローラとしてより幅広く使っていただけることを願っている。

4 おわりに

以上、マルチチャンネル分光エリプソメトリを使った光学フィルタ及び薄膜形成のモニタリング・制御方法の原理と実測例を紹介した。また、リアルタイムに計測された偏光軌跡とあらかじめ計算された軌跡とを比較することによって高精度に膜厚制御する方法と、屈折率と成長速度を決めない制御方法の2通りのアプローチについて検討した。一つは、ダイレクト数値転換法であり、もう一つは、偏光データのリアルタイム最小二乗フィッティングである。

これらは共に薄膜成長の正確な制御に必要なモニタリング速度と精度を有しており、前者は勾配構造を持った膜構造に、後者は多層膜に適している。いずれのアルゴリズムも、有限の大きさを持った透明基板(インコヒーレント反射の影響がある)及び、透明・低吸収膜(高吸収膜に対しても最小二乗フィッティングが可能)の半無限体基板の双方に適用できる。

これらの手法は広範囲に適用することが可能であるが、本稿ではPECVDで成長させたシリコンベース膜を選択した。形成中の膜厚が所定値に到達するとシランの流量を少なくして、成長速度を落とす簡単なアルゴリズムを適用することにより、絶対精度を0.3 nm, 相対精度を0.3%へと改善させることができた。

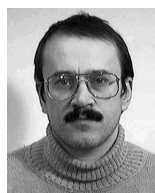
参考文献

- [1] R. Brenot, B. Drevillon, P. Bulkin, P. Roca i Cabarrocas, R. Vanderhaghen, Appl. Surf. Sci. 154-155, 283 (2000)
- [2] M. Kildemo, P. Bulkin, B. Drevillon, O. Hunderi, Appl. Opt. 36, 6352 (1997)
- [3] D. Kouznetsov, A. Hofrichter, B. Drevillon, Appl. Opt. 41, 4510 (2002)
- [4] A. Hofrichter, D. Kouznetsov, P. Bulkin, B. Drevillon, Appl. Opt. 41, 4519 (2002)
- [5] S. Henk, W. Duncan, L.M.Lowenstein, S.W. Butler, J. Vac. Sci. Technol A 11, 1179 (1993)
- [6] D.E. Aspness, N. Dietz, Appl. Sur. Sci. 130-132, 367 (1998)
- [7] P. Bulkin, A. Hofrichter, T. Heitz, J. Huc, B. Drevillon, and J.J. Benattar, J. Vac. Sci. Technol. A 20, 338 (2001)
- [8] J. Pelletier, T. Lagard, Thin Solid Films 241, 240 (1994)
- [9] D. Daineka, P. Bulkin, G. Girard, J.-E. Bouree and B. Drevillon, Eur. Phys. J. Appl. Phys. (to be published)
- [10] H.A. Macleod, Thin Film Optical Filters, 2nd edn. (Adam Higler, Bristol, 1986)
- [11] B. T. Sullivan, J.A. Dobrowolski, Appl. Opt. 32, 2351 (1993)
- [12] B. T. Sullivan, G.A. Clarke, T. Akiyama, N. Osborn, M. Ranger, J.A. Dobrowolski, L. Howe, A. Matsumoto, Y. Song, K. Kikuchi, Appl. Opt. 39, 157 (2000)
- [13] B. Drevillon, Progr. Cryst. Growth Charact. Mater. 27, 1 (1993)
- [14] F. Abeles, Ann. Phys. (Paris) 5, 596 (1950)
- [15] M. Kildemo, P. Bulkin, S. Deniau, B. Drevillon, Appl. Phys. Lett. 68, 3395 (1996)
- [16] A. Hofrichter, T. Heitz, P. Bulkin, B. Drevillon, J. Vac. Sci. Technol. A 20, 702 (2002)
- [17] D. Daineka, P. Bulkin, G. Girard, J.-E. Bouree, B. Drevillon accepted for presentation at CIP'2003 Coloquium (14th International Colloquium on Plasma Processes, 30 June - 3 July, Antibes, France)



Bernard Drévillon, PhD

CNRS Ecole Polytechnique
Thin Film Laboratory
Research Director, Professor



Pavel Bulkin, PhD

CNRS Ecole Polytechnique
Thin Film Laboratory
Research Engineer

JY Division Information

Optical Spectroscopy

分光機器事業部の 製品と技術

Salvatore Atzeni

ジョバンイボン社(JY)は、何十年にも渡り科学研究の最先端に対して最新の分光機器を提供し続けてきた。JYの製品群は紫外、可視、赤外の幅広い波長領域をカバーしている。分光機器事業部(Optical Spectroscopy Division: OSD)は、研究開発、製品検査、品質管理などの広い分野で必要とされる分光機器を製作・販売している。本稿では、モノクロメータ、スペクトログラフ、マルチチャンネル及びシングルチャンネル検出器、光源、ソフトウェア、そしてカスタム製品など本事業部がカバーする製品・技術の概要を紹介する。

1 はじめに

ジョバンイボン社(JY)の分光機器事業部(Optical Spectroscopy Division:OSD)では、紫外線(UV)から近赤外線(NIR)までの光を発生、伝達、検出、解析するための各種のデバイスや計測システムを製造・販売している。お客様はJYの豊富な経験と高い技術力に裏付けられた製品やソリューションを適正な価格で入手できることを期待されて当社に來られる。このニーズに対し、最高の分光機器と高い専門技術で応えることが我々の最大の使命であり、日々、アプリケーション・エンジニアや専門のサービスマンがビフォア・アフターケアに当たっている。

用途別の専用装置を販売しているJYの他事業部と異なり、OSDは、これらの専用装置ではうまく応えることのできない市場のニーズに対応している点に特徴がある。お客様は、我々が供給するコンポーネントを自分たちの実験室の計測システムに組み入れたり、全く新しい測定技術を開発されている。時には、我々が特定のお客様のために特殊な仕様の機器を作ることもあり、それらは世界でたった一つの計測システムとなるケースも少なくない。また、それがきっかけとなり、JYが他社に先駆けて新製品を開発するチャンスになることもある。

OSDでは、大別して次のような光学機器の製造販売を担当している。

- モノクロメータ及びスペクトログラフ
- 各種のマルチチャンネル及びシングルチャンネル検出器
- 光源
- 分光計測に関連する周辺機器
- ソフトウェア

今日、ソフトウェアはいずれの計測システムにおいても各デバイスの制御、データ収集、結果の表示などを行う欠くことのできない重要な要素となっている。柔軟で融通の利くソフトウェア・プラットフォームはJYの特徴の一つである。

これらの製品は、バイオ・ライフサイエンスからプロセス制御、更には教育現場まで、多種多様な分野で使用されている。

2 | モノクロメータとスペクトログラフ

JYのコア技術の一つはグレーティング技術である。OSDでは、モノクロメータ(固定型, 走査型)やスペクトログラフ(シャープな焦点面を持ったマルチチャンネル型及びイメージング型)において各種のグレーティングを使っている。図1に3種類のグレーティングがマウントされたトリプル・グレーティング・ターレットを示す。

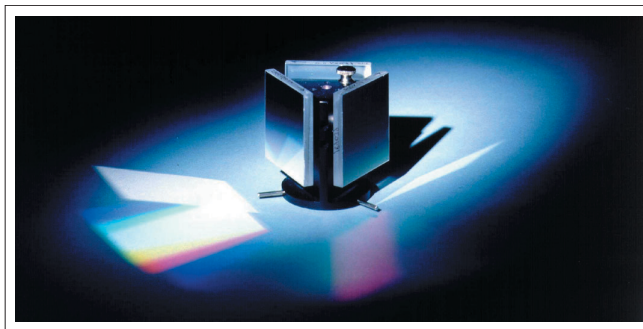


図1 3種類のグレーティングがマウントされたグレーティング・ターレット

走査型モノクロメータでは、用途に応じて、焦点距離が0.1 mから1.25 mの各種モノクロメータを用意している。小さいものでは手のひらの中に入るものから、専用の光学ベンチが必要となるような長焦点・高分解能まで多様な機種がある。グレーティングの制御機構は、手動タイプから、グレーティング・ターレットやスリット機構、ビーム切替ミラーなどすべての動作を完全に自動制御するタイプまでである。また、遠紫外から遠赤外線までの領域の中で、ある特定の波長の反射率を向上させるために特殊なコーティングを施したオプティカル・デバイスも用意されている。図2に各種の分光装置を示す。

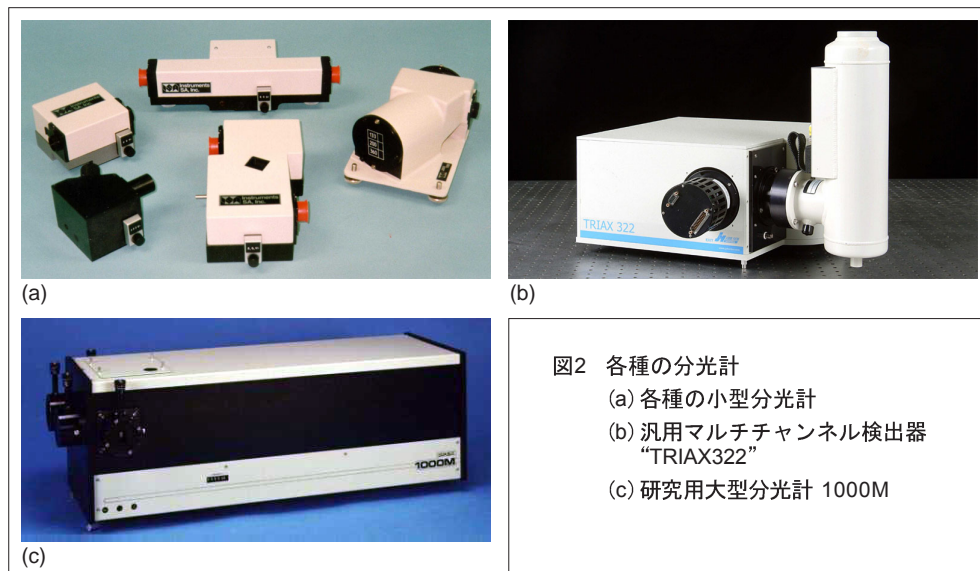


図2 各種の分光計
 (a) 各種の小型分光計
 (b) 汎用マルチチャンネル検出器
 “TRIAx322”
 (c) 研究用大型分光計 1000M

3 検出器

3.1 マルチチャンネル検出器

マルチチャンネル検出器は、分光スペクトルまたはイメージ全体を一度に測定することができる。速度論を研究するような場合には、全波長領域を同時に捉えるこの機能を使うと、変化の速い現象を適確に捉えることが可能となる。”Fast Kinetics”と”Blast”モードを使うと、分光スペクトルを時間の関数として集めることができる。JYのソフトでは、最大、数百スペクトル/秒の速さでデータを収集し、光の強度、波長、時間経過を三次元グラフで表示することができる。

JYでは種々のピクセルサイズや密度を有する一次元センサ、正方形または長方形の二次元アレイセンサを取り揃えている。最もよく使われているタイプは、ピクセルサイズ26 μm で、1024 \times 256ピクセルの二次元アレイセンサである。デバイス材料や製作方法を選択すると感応波長や応答速度を最適化することができる。

また、お客様のニーズに合わせて、InGaAsを含め、約200 nmから1700 nmまでをカバーするUV-VISアレイセンサも提供することができる。更に、JYの二重出射口を持ったスペクトログラフでは、2個のアレイセンサを取り付けることができ、広い波長領域のスペクトルデータを高速で得ることができる。

ノイズをできる限り小さくするためにはセンサを冷却する必要があり、JYでは電子冷却ユニットを用意している。更に雑音を抑えたい場合には、液体窒素冷却ユニットもある。図3にCCD検出器Symphonyシリーズを示す。



図3 CCD検出器Symphonyシリーズ

3.2 シングルチャンネル検出器

JYでは、光電子増倍管(PMT)、シリコン及びゲルマニウム固体センサ、InGaAsセンサなどのシングルチャンネルセンサをラインナップしている。お客様は、波長範囲や雑音特

性, 応答特性を考慮して最適の検出器を選択することができる。

PMTは, 信号の立ち上がりが数ナノ秒と非常に速く, 約180 nmの紫外線から1 μm に近い近赤外線域までの広い波長領域をカバーしている。この範囲の波長に対して, 種々の固体センサを, それに必要な光チョップや位相検出回路と共に用意している。

シングルチャンネルセンサは, 高いゲインと感度が必要とされる走査型の機器に使用される。図4に液体窒素冷却型のInGaAsシングルチャンネル検出器を示す。



図4 液体窒素冷却型InGaAsシングルチャンネル検出器

4 | 光源

多くの研究者が, 試料の励起, 化学反応のトリガー, 顕微鏡などに取り付けるための光源を必要としている。JYの光源には, 放射される光子のエネルギー(波長)及び強度(時間あたりの光子数)の違うものがいくつかあり, 用途に応じて選択する。簡易的には石英窓付のハロゲンランプが用いられるが, JYではキセノンまたは水銀ガスを用いるより強力なアーク光源も用意している。また, 近赤外から赤外領域用としては, 出力及び形状の異なるネルンスト・グローランプもラインナップしている。

5 | ソフトウェア

今日, ソフトウェアなしではどんな計測機器も完全とは言えない。JYは, ハードウェアの制御, データ収集, 計測結果の解析, プレゼンテーション資料の作成に, Windows™対応のソフトウェアパッケージを用意している。これらのソフトウェアが必要なお客様に対して, JY製のモノクロメータ, スペクトログラフ, 検出器に対応するLabView*1 Virtual

Instrument (VIs)を用いた下位レベルのサポートを用意している。これにより、お客様の研究システムにJYの製品を容易に組み込むことができる。

* 1 LabView

National Instruments社より販売されている計測制御用グラフィカルプログラム開発環境。柔軟性に優れたプログラミング言語として、各種の計測、データ集録、プロセス監視、工場の自動化などに多く使われている。

6 おわりに

OSDでは、お客様からの要望を受けて特殊な分光計測システムを製作、納入することも積極的に行っている。お客様との密接な情報交換に基づきニーズを適確に把握し、JYの光学技術をベースに予算に合ったソリューションを提供する。図5に反射計測システムの一部を示す。また、OSDはJYの他の部門に対してもさまざまなコンポーネントを提供しており、例えば蛍光分光事業部の製品に、OSDのイメージングスペクトログラフが使用されている。

OSDは、研究者や技術者が立ち向かう分光計測に関する難しい問題に対して正しい答えが見つけられるように、分光学の専門家としてサポートすることに強い誇りを持っている。今後とも、我々が長年蓄積してきた経験が分光計測に役立つことを願ってやまない。

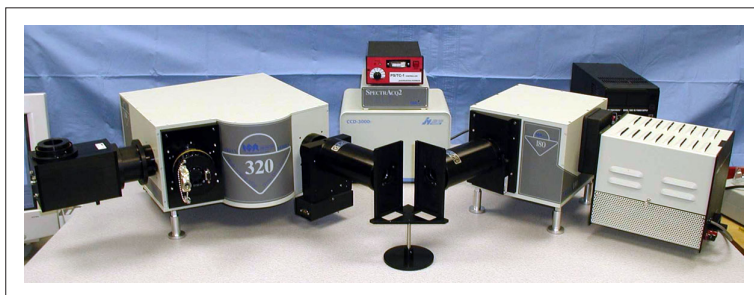


図5 カスタム製品の反射率計測システム



Dr. Salvatore Atzeni

Jobin Yvon Inc.
Optical Spectroscopy Division
Director

分光測定用マルチチャンネル検出器とソフトウェアの開発

Raymond Pini

要旨

ジョバンイボン社(JY)では、研究開発現場を対象とした各種の分光測定用マルチチャンネル検出器を製作販売している。これらは、さまざまなニーズに応えられるように、液体窒素冷却、ペルチェ冷却、検出素子サイズなど多様な設計が施されている。これらは、グレーティングや分光機器の分野で世界のトップを走るJYの高い技術と信頼性に裏付けられている。本稿では、InGaAs近赤外線アレイ検出器Spectrum One、汎用CCDアレイ検出器Symphony、そして、これらを統合・管理するソフトウェアSynerJYを紹介する。

1 はじめに

ジョバンイボン社(JY)の分光機器事業部(Optical Spectroscopy Division: OSD)は、世界的な分光機器製造のスペシャリストである。その製品ラインナップは、検出器、分光器、ソフトウェアなど分光計測システム構築に必要なあらゆるコンポーネントをカバーしている。我々のお客様は常に革新的な計測技術を探し求めている。一緒に仕事することを通して市場ニーズをいち早く捉え、それを新たな製品開発へとフィードバックする。このサイクルを繰り返すことにより製品分野が拡大し、お客様の新たなニーズに常に対応できるようになる。

2 InGaAsアレイ検出器 Spectrum One

JYは可視分光計測用として多数のアレイ検出器とその応用機器を開発してきた。シリコンをベース材料とする検出器の感応波長領域は、シリコンが持っている物性によって1.1 μmより短い波長に限定される。一方、電気エネルギーへの変換効率(量子効率)が低下する短波長側は、アレイ検出器に発光性の膜をコーティングしたり、オープン電極のような加工を施すことによって、紫外線にも感応するようになる。

これらのデバイスは高性能で市場に十分に定着している。半導体や電気通信分野市場が拡大し、技術内容がより高度になるに従い、光ファイバー、光源、半導体、その他の関連材料の近赤外領域(NIR)における分光特性への

の興味が増大している。例えば、波長分割多重通信(WDM)で使われるエルビウムを添加した光ファイバー増幅器がある。これは、1.5 μmの光を放出するもので、これらのデバイスの研究開発を支援するために、JYでは、NIRの分光測定用の超低雑音のInGaAsリニアアレイセンサIGA-3000シリーズを開発した。

2.1 IGA-3000シリーズ

IGA-3000シリーズは、高感度、広ダイナミックレンジ、高S/N比、高安定性の近赤外線アレイ検出器である。この検出器は、光チョッパを使わずに多重化できる点が、シングルチャンネル検出器に比べて非常に有利である。光伝導型検出器や光電子放出型検出器で微弱な近赤外線を検出しようとする、光チョッパやロックインアンプを用いて、光変調と位相の検出が必要となる。IGA-3000の大きな利点は、これらの周辺機器を必要としないことである。

IGA-3000は、光量が少ない場合に特に適しており、次のような分野で使われている。

- NIRラマン分光測定
- フォトルミネッセンス測定
- プラズマの診断
- 発光分光測定
- NIRレーザーダイオード、光フィルタ、光源などの特性評価
- 光ファイバーの透過特性評価

2.2 検出素子ピクセルサイズの影響

アレイ検出器、グレーティング、分光システムの組み合わせを選択する際には、検出素子の各ピクセルの大きさがスペクトル分解能を決める大きな要素の一つとなる。モノクロメータのスリット幅と同じようにピクセルの幅が分解能を左右する。つまり、ピクセルが小さいと分解能が高くなる。InGaAsアレイ検出器は、当初ピクセル幅が50 μm だったが、その後25 μm の加工が可能になり、焦点面のピクセル数が2倍になり、分解能も2倍に向上した。

InGaAsリニアアレイ検出器は、ピクセルサイズ以外にも量子効率が高い(最大85%)ことが特長で、信号を正しくかつ効率よく検知し、微弱スペクトルを測定する分光分析用として理想的な検出器である。

2.3 検出器の冷却

JYではInGaAsアレイ検出器として、液体窒素冷却型(LN₂)と小型電子冷却型(TE)の2種類を用意している。この検出器はNIRに敏感であり、熱電子放出が重要な課題となる。冷却することによってこの雑音を低減することができる。しかしながら、デバイスを冷却すると有感領域の長波長端が1ケルビンあたり約1 nm短波長側へシフトしてしまう。つまり、雑音と感応波長はトレードオフの関係にある。このため、検出器の温度を計測目的に合わせて最適化することが重要となる。

2.4 S/N比

InGaAsリニアアレイ検出器は、直線状に並べたフォトダイオードとCMOS読出しマルチプレックス回路から成り立っている。微弱光の高精度分光計測では、InGaAsアレイ検出器のいろいろな雑音発生源を理解しておくことが重要である。

個々のInGaAsフォトダイオードはそれぞれ独立した容量性インピーダンス変換型前置増幅回路に接続されており、バイアス電圧がピクセルごとに少しずつ異なる。この小さな差が、「固定パターン雑音」として知られている繰り返し生じる雑音の原因となる。この雑音は、積分時間と動作温度とに強く関連しており、電子冷却または液体窒素冷却により低減させることができる。幸い、この固定パターン雑音は再現性が高く、スペクトル測定と同じ積分時間でバックグラウンドを計測し、これを引き算することにより雑音成分をほとんど取り除くことができる。

測定システム全体の雑音源としては、暗電流、読み出し、固定パターン、ショットノイズなどすべてが含まれる。雑音の発生機構、検出器の仕様、そして測定系を明確に把握することが、アレイ検出器の性能を比較する際に重要となる。

3 CCDアレイ検出器 Symphonyシリーズ

3.1 Symphonyシリーズの特長

Symphonyシリーズ(図1)は汎用CCDアレイ検出器で、コントローラ、モジュール、プラグ・アンド・プレイ式の検出ヘッドから構成されている。検出器は小型パッケージにマウントされており、優れた感度と高速性、低雑音、丈夫さ、耐久性を持っている。また、用途に応じてアップグレードすることも容易で、かつ高い信頼性を持っており、お客様に最高の成果を提供できる。



図1 CCDアレイ検出器 Symphony

3.2 コントローラ

Symphonyのコントローラは非常に低雑音で高速のデータ収集機能を持っており、測定者に最適の結果を最小の時間で提供する。コントローラにより、X-Yビニング*1パラメータや測定エリアの選択・保存、更には、ゲイン及びADCモードの選択が簡単にできる。測定タイミングもトリガーオプションを使うと、ハードとソフト両方の制御が可能である。このコントローラは、新しいアレイセンサや電子部品が開発された場合には、内蔵の拡張スロットを使って容易にバージョンアップすることもできる。

*1: 複数ピクセルの信号電荷を加算することで、解像度は低下するが、ダイナミックレンジは広がる。

Symphonyは、TCP/IPを介してすべてのデータをコンピュータに高速転送することができる。更に、システムの作動状態を常に監視できる自己診断機能も内蔵されている。

3.3 AD変換速度と信号処理

研究用のCCD検出システムの多くは16ビットのアナログ・デジタル変換器(ADC)で作動させている。SymphonyコントローラのADCサブシステムは、実験に求められるS/N比とデータ読み出し速度とを考慮して、AD変換速度を20 kHzから1 MHzまでの範囲で変化させることができる。

一般に、AD変換速度が遅いとS/N比が高くなり、速くなるとデータ転送が速くなる。非常にわずかの光信号を扱う場合には、CCD自体の読み出し雑音が主な雑音源となる。このような時には、最高性能を発揮させるために、AD変換速度を20 kHzに設定する。一方、画像など大量データを転送するような場合には、簡単な操作で最大1 MHzを選択することができる。

Symphonyは、非常に精密な分光測定にも耐えられるように設計されている。コントローラは、読み出し雑音をほとんど理論的に可能な最低レベルにまで押えている。従って、計測システム全体の雑音源は、データ収集回路ではなく、CCDチップからの雑音により左右されることになる。

3.4 検出ヘッド

雑音の発生源には、検出器の熱的性質に起因する成分もある。この雑音は、CCD検出器を冷却することにより大幅に低減させることができる。精密な測定用としては、液体窒素(LN₂)を使うことにより高い冷却性能を得ることができる。冷却温度を調整できる電子冷却装置(TE)は、高い性能が必要になるにも関わらず液体窒素が使えないような場合に適用する。

4 統合型ソフトウェアSynerJY

SynerJYは分光測定用に開発された汎用のデータ収集・解析ソフトウェアである。このソフトにより、測定プロセスの管理、ハードウェアのパラメータの設定、データの収集・分析、更にプレゼンテーション用資料の準備などが可能になる。

図2にSynerJYの表示画面を示す。

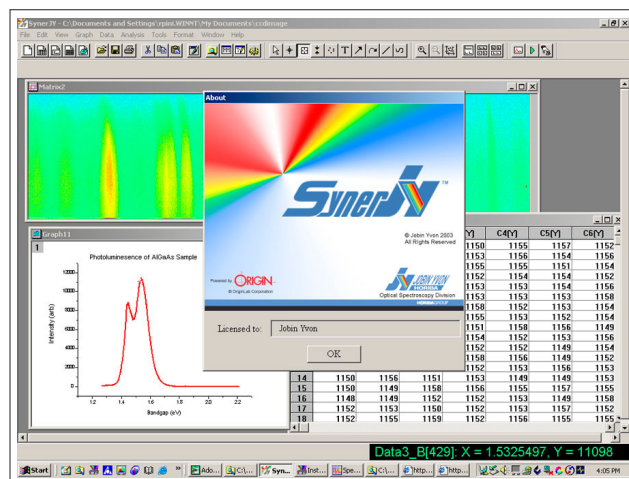


図2 統合型ソフトウェア SynerJY

4.1 分光装置の統括・制御

SynerJYは、JY製分光計測システムの能力を最大限に活かすためのソフトウェアである。ユーザは、グレーティング・ターレット、スリット、シャッターなどすべてのコンポーネントを制御したり、サンプルや検出器を選択するために入射ミラーや出射ミラーを変更することができる。

また、SynerJYは、Symphony CCD検出器の性能を十分に活用できるように設計されている。最高のS/N比を得るために、積分時間やエリア選択、X-Yビニング、ゲイン調整、AD変換速度等のパラメータをリアルタイムに、すばやく調整することができる。

更に、SynerJYは異なる検出器の同時制御も可能で、シングルチャンネル検出器とマルチチャンネル検出器の両方からのデータを収集し、解析することができる。1台の計測システムを使って、CCD検出器で紫外から可視領域のデータを収集し、その後、シングルチャンネル検出器で赤外領域のデータを収集することができる。また、Signal Algebra機能により、基準フォトダイオードからの信号を使ってスペクトルを補正することもできる。Signal Algebra機能とは、データ収集中にデータ間の演算を直感的にわかる方法で実行する機能のことで、生のデータから算出された結果だけを簡単に表示することができる。

4.2 特長的な機能

(1) データ処理・プレゼンテーション

SynerJYは、スペクトル演算、ピーク検出、カーブフィッティング、スムージング、微分、積分、ベースライン減算、ピーク・デコンボリューション、内挿、スペクトルの編集やつなぎなどの演算処理ができる。また、データの表示は、演算結果の重ね合わせ、三次元グラフ、等高線図、画像表示などができる。更に、ライン幅やスタイル、色を指定したり、ピークや軸、グラフにラベルを付けたり、コメントを追加するなど、表示のカスタマイズが可能である。また、ピークを選択やラベリング、ズーム、データ選択などの機能も備えている。

(2) データの入・出力

SynerJYは、市販の汎用アプリケーション・ソフトにも幅広く対応しており、SpectraMaxやDataMax SPCファイル、更にExcel™やASCII、Origin™形式のファイルを読み込むことができる。また、Bitmap (*.BMP)、JPEG (*.JPG)、Adobe (*.PDF)を含む17種類のフォーマットで画像データを取り出すことができる。

(3) カスタマイズ可能なソフトウェア

SynerJYはモジュラー型のソフトウェア・プラットフォームとして開発されており、この基本アーキテクチャを利用してお客様自身がカスタムソフトウェアを作ることができる。これにより、JYの分光システムをより大規模な実験システムと統合したり、非常に特殊な計測ソフトを作ることができる。標準的なプログラミング手法を用いて、測定データをExcelやOrigin等の共通のソフトウェアプログラムに統合させることもできる。

このように、SynerJYソフトを利用すれば、装置のことを気にせずに、測定そのものに集中することができる。

5 おわりに

JYの分光機器事業部は、最高の品質、最高の性能の分光システムを構築するための機器をラインナップしてきた。一方で、光学分野の発展と共に、必要とされるコンポーネントの種類と数もまた限りなく増加し続けている。今後とも、更に技術を磨き、お客様のニーズに合った製品をタイムリーに提供していきたい。



Raymond Pini

Jobin Yvon S. A. S
Optical Spectroscopy Division
Applications Manager

可視及び近赤外領域における 定常マルチチャンネル分光計測とその応用

Raymond Pini, Salvatore Atzeni

要旨

マルチチャンネル分光法は、分光器の焦点面にリニアまたは二次元アレイ検出器を置いて光を検出する計測方法である。出射スリットがないため、スループットを高めることができると共に、多重化が可能となる。また、従来のシングルチャンネル法に比べ、高速・高感度測定が実現できる。ジョバンイボン社の分光機器事業部 (Optical Spectroscopy Division: OSD) は、長年に渡り、分光器やマルチチャンネル検出器などの分光計測機器を提供し世界中から高い評価を得ている。最近では、マルチチャンネル分光が、材料評価、プラズマ研究、生化学分析などさまざまな分野において、新しい可能性を開いている。本稿では、科学技術分野で注目を浴びているマルチチャンネル検出器とその応用について述べる。

1 はじめに

近年、分光計測機器が品質管理や生産プロセスの管理用として幅広く使われている。マルチチャンネル検出器は、計測データの収集や解析時間を大幅に短縮するなど、分光計測分野に大きな変革をもたらした。これにより、プロセスの連続監視やすばやい変更などリアルタイムの計測・制御ができるようになり、結果的に時間と材料の無駄の削減にも役立っている。

マルチチャンネル検出システムには、Fellgetの利点(多重測定)とJacquinotの利点(高いスループット測定)の2つの利点がある。これらの長所はいずれも、シングルチャンネル計測器には必要な出射スリットがないことに起因している。マルチ検出素子を使って異なる波長を同時に観測する点が本法の最大の特長で、データの高速収集や他の手法では不可能な速度論に関するデータを得ることができる。

2 検出器と分光器の組み合わせ

2.1 シングルチャンネル検出器を使った分光計測

分光計測システムには、単純なものから複雑なものまでさまざまなものがある。最も単純なシングルチャンネル分光システムは、①光源(化学発光や生物発光を計測する場合には試料そのものが光源になり得る)、②試料ホルダ、③結合光学部品、④光電子増倍管(PMT)または赤外線検出器を搭載した分光器、⑤データ収集システムから構成される。

サンプリング光学系で集光され、分光器に入射した光は、回転するグレーティングでそれぞれの波長に分散される。分散された光は出射スリットを通過後、検出器に到達する。分光器で希望の波長範囲を走査することによりスペクトルを得る。計測は各波長ごとに数秒間が必要で、スペクトル全体を測定するためには数分間かかる場合もある。

2.2 マルチチャンネル検出器を使った分光計測

複数の検出素子を同時に用いるとデータ収集速度を上げることができる。ポリクロメータは、複数のシングルチャンネル検出器を適当な位置に取り付けて多波長を同時に測定している。また、スペクトログラフは、分散された光を焦点面上に集光させるという点で、分光計やモノクロメータとは異なる(分光器やモノクロメータでは、一つないしは複数の焦点上に集光させる)。このようにして連続したスペクトルに対し、高分解能、高スループットの分光測定を実現する。初期のスペクトログラフは、焦点面に写真用フィルムを置いてスペクトルを記録していた。

ジョバンイボン社(JY)のSymphonyシリーズ(図1)に代表される、半導体電荷結合素子(CCD)を用いた検出器の開発は、分析室のスループット向上や生産性の改善に大きく寄与している。CCD検出器は、シリコン基板の上に多数の検出素子(ピクセル)を形成させたマルチチャンネル検出器である。各ピクセルはそれぞれ独立しており、入射した光子の数に比例した信号を出力する。標準タイプのSymphonyでは、個々のピクセル・サイズは13 μm または26 μm で、ピクセル数は512から2048である。これは、焦点面の幅で、12.8 mmから26.6 mmに相当する。



図1 CCD検出器Symphonyシリーズ
Symphonyコントローラ, 液体窒素ヘッド, 電子冷却CCDを含む。

Symphonyを分光器とペアで使うと、各ピクセルが異なる波長を“見る”ことになり、スペクトル全体を一度に測定することが可能になる。これにより、グレーティングを回転したり多数のシングルチャンネル検出器を組み合せなくても、測定波長領域全体のスペクトルを短時間で収集することができる。Symphonyは、紫外、可視及び近赤外領域まで(200 nm～800 nm)の広い波長領域に優れた能力を発揮する。

800 nm以上の近赤外領域(NIR)では、InGaAsアレイ検出器が最適である。IGA-3000は、NIRのスペクトルを高速でしかも容易に収集するように設計されており、InGaAsフォトダイオードを直線状に並べたものである。

2.3 分光計と分光器

イメージング分光計は、1個のアレイ検出器と、PMTまたはIRセンサのようなシングルチャンネル検出器1個とを使うことができる。通常、紫外から可視の範囲(250～800 nm)での高速測定用のCCDと、近赤外領域(800～1700 nm)用のInGaAsシングルチャンネル検出器を組み合わせて使用する。

TRIAX 322及びTRIAX 552 デュアルアレイ・イメージング分光器の開発により、2つのアレイ検出器を1台の分光器に組み込み、全波長領域に渡ってマルチチャンネル分光器の長所を適用できるようになった。TRIAX 322及びTRIAX 552は、基本的にはTRIAX 320とTRIAX 550と同じ光学的配置になっているが、標準の縦軸方向のアレイポート以外に横軸方向アレイ出射ポートが付属している点異なる。測定者は、シングルチャンネル検出器と同じように、2つのアレイ検出器をいろいろと組み合わせた分光器システムを構築することができる。

図2に、デュアルアレイ分光器システム TRIAX322を示す。

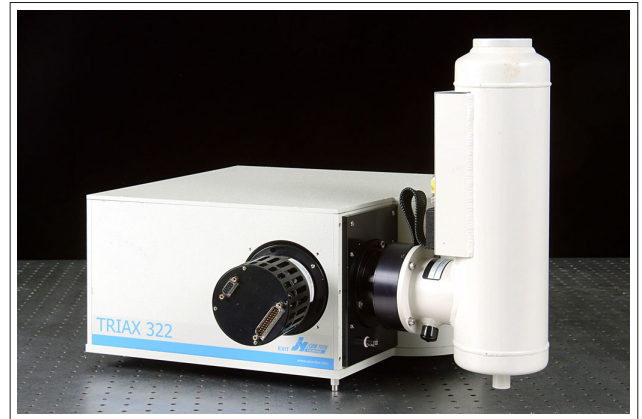


図2 デュアルアレイ分光器システム TRIAX322
前面ポートに液体窒素冷却CCD, 側面ポートに電子冷却InGaAsアレイを搭載。

2.4 サプリング光学系

マルチチャンネル分光システムを構築する際に、時々見落としてしまうのがサプリング光学系である。サプリング光学系とは、試料から出た光を集めて分光器に伝達する種々の光学デバイス(反射、屈折、光ファイバーなど)のことである。波長範囲を考慮して最も適切な材料とコーティングを選ばなければならない。各モジュール間をつなぐ開口数の整合性は、システム全体の迷光や分解能、スループットなどの最適化を図る上で重要な要因となる。

3 マルチチャンネル検出器を使った応用例

3.1 フォトルミネッセンス

3.1.1 半導体材料のフォトルミネッセンス

フォトルミネッセンス分光法(PL)は、半導体の特性解析用として広く使われている強力な計測手段である。この手法は非破壊で、生産プロセスライン用として、あるいは試験室で品質管理用としてオフラインで使われている。

半導体材料には2つのエネルギーバンド(図3)がある。

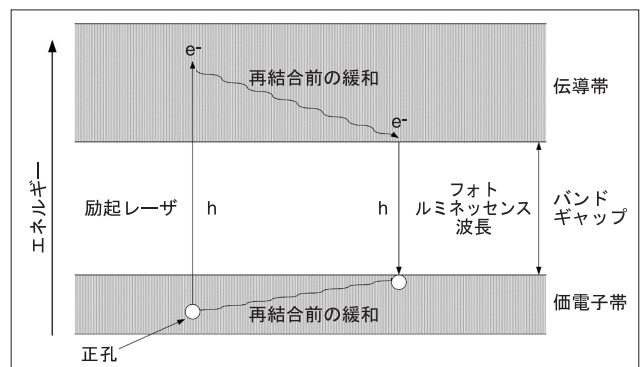


図3 半導体材料中のフォトルミネッセンスのエネルギー・ダイアグラム
入射レーザーが電子を価電子帯から伝導帯に励起する。電子、正孔共に緩和するので、フォトルミネッセンス光のエネルギーは励起光よりも低い。

電子は基底状態(価電子帯)または励起状態(伝導帯)に存在し、2つのバンド間のエネルギーギャップはバンドギャップと呼ばれている。このバンドギャップエネルギーとその分布状態を測定することが、材料科学の分野では特に重要な課題である。これらには、材料の組成、品質、不純物準位、エネルギー準位の構造等の重要な情報が含まれているためである。

バンドギャップより大きなエネルギーを持った光が試料に照射されると、試料により吸収され、価電子帯の電子が励起されて伝導帯に遷移する。伝導帯の電子はやがて価電子帯へ戻るが、解放されたエネルギーの一部が、バンドギャップに相当するエネルギーを持った光子として放出される。このような一連のエネルギー変換過程をフォトルミネッセンスと呼んでいる。

3.1.2 実測例

PLの分光スペクトルを測定することにより、半導体のバンドギャップエネルギー(ΔE)をすばやく決定することができる。発光波長とエネルギーの関係は、式(1)で表すことができる。

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 c は光の速度、 h はプランク定数である。

多くの物性物理学者は、バンドギャップエネルギーやエネルギー分布に関して興味を持っており、通常、試料を室温下に置いて広い範囲を測定する。このような場合、光ファイバーまたはレンズやミラーで集光して分光器の入射スリットに光を導く。

図4にAlGaAsのフォトルミネッセンスを、図5にInGaAsのフォトルミネッセンスをそれぞれ示す。

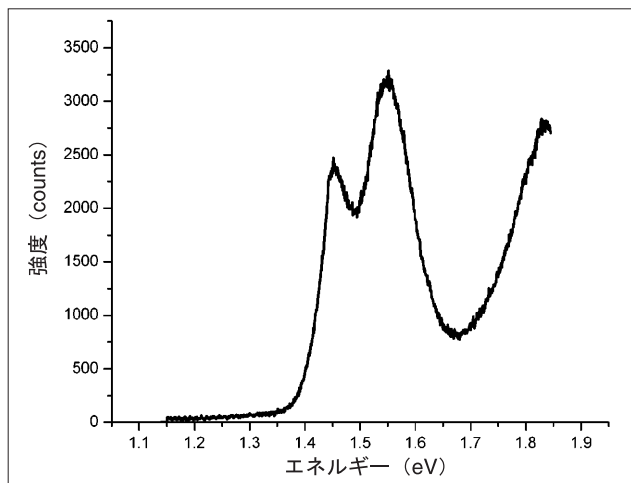


図4 AlGaAsのフォトルミネッセンス・スペクトル
液体窒素冷却CCD検出器を使って測定。

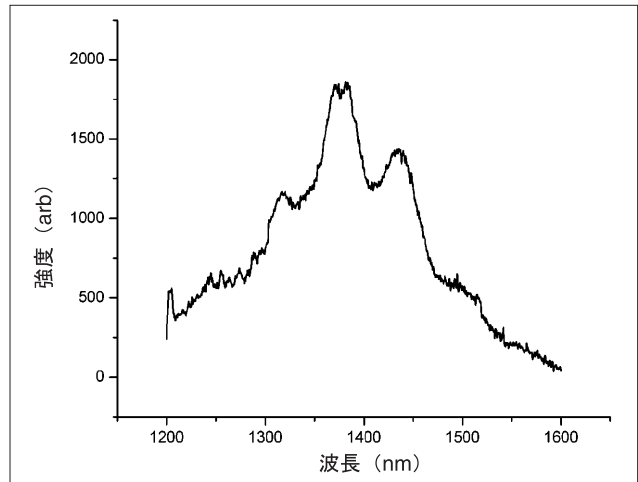


図5 InGaAsのフォトルミネッセンス・スペクトル
液体窒素冷却InGaAsアレイ検出器を使って測定。

3.1.3 応用

従来、PLでは走査型モノクロメータと光電子増倍管(PMT)を使ってきた。このような計測系では得られる信号が微弱なため、高分解能スペクトルを得ようとすると長い計測時間が必要であった。

紫外から可視及び近赤の広い範囲に感応するマルチチャンネル検出器を組み込んだPL測定装置を使用することで、計測のスループットが著しく向上し、研究室はもちろん、工場のプロセス制御や品質管理、環境計測へと応用分野が著しく広がる。

3.2 摩擦ルミネッセンス

摩擦ルミネッセンスは、材料の摩擦や破断により生じる光の放出現象を指す。なぜ、特定の材料が摩擦ルミネッセンスを生じるかについての正確な説明は未だ確立していないが、結晶構造や不純物がルミネッセンスに重要な役割を果たしているものと考えられている。一般に知られている摩擦ルミネッセンス材料としては、ウインターグリーン・キャンディーや水晶がある。方解石やマイカも、叩いたり擦ったりすると摩擦ルミネッセンスを生じることがわかっている。

この現象を利用して、衝撃による複合材料の破損を検出しようという研究が進められている。通常、摩擦ルミネッセンスは微弱なため、分光計測システムは最高の信号/ノイズ比(S/N)が得られるように最適化しておく必要がある。量子効率の高いバック・イルミネート液体窒素冷却CCD(650 nmの波長の光に対する量子効率90%)を搭載した検出器が理想的である。

マルチチャンネルCCD検出器が導入されたことにより、摩擦ルミネッセンスの測定が化学分析の新しいツールとなった。CCDは積分型であるため、試料を機械的に動かすことにより全波長範囲のスペクトルを得ること

ができる。従来、摩擦ルミネッセンスは、PMTと走査型分光計を用いて測定されていた。発光強度と試料の研磨の難しさとが相まって、全スペクトルを得るには数時間もかかっていた。これに対し、CCD検出器を搭載した測定システムでは、数分間で可能となった。図6に砂糖の摩擦ルミネッセンスを示す。

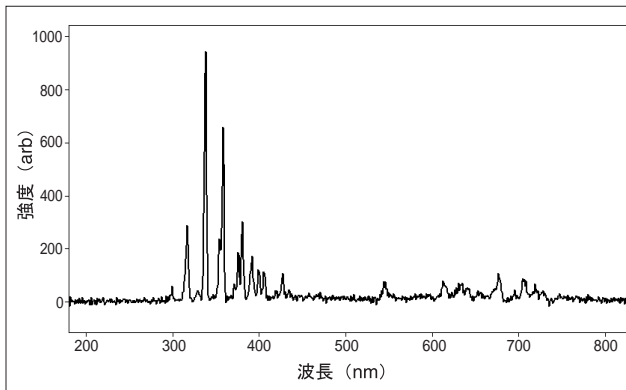


図6 砂糖の摩擦ルミネッセンス・スペクトル
TRIAX-320とCCD検出システムを使って測定。

3.3 マルチトラック分光

CCDは面検出器であり、それ自体で二次元情報を収集する機能を持っている。TRIAXシリーズのようなイメージングスペクトログラフと組み合わせた場合、CCD検出器の水平軸はスペクトル情報をマッピングする。一方、垂直軸方向は入射スリットにおける空間位置をマッピングする。通常、分光計測では、所定の水平位置における垂直方向のすべてのピクセル成分を加えることによって出力信号の増大をはかる。これは”ビニング”と称される信号処理方法で、CCDを二次元から一次元に効率よく減らす手法である。JY製の統括ソフトSynerJYを使うと、水平及び垂直の両方向でのビニングを簡単に行うことができる。

イメージングスペクトログラフとCCDを組み合わせることによりマルチトラック分光と称する新しい計測方法が生れた。本法では、複数の光を複数のファイバーを介してスペクトログラフの入射スリットに導く。つまり、垂直方向に分割された光信号をそれぞれのファイバーを通して伝送する。

今、CCDの感応部全体を複数の独立した検出器の集まりとして見なすと、各ファイバーからの光信号をそれぞれ独立したものと見なして同時に読み出すことができる。この方法は、通常吸収光計測と同じように、リファレンス・スペクトルとサンプル・スペクトルが同時に記録されることになる。従って、マイクロ・ウェルプレートのような複数の試料を同時に測定するような場合には特に有効である。また、速度論の研究においても、時間依存変化をリアルタイムに収集、正規化され、正しく補正されたデータが得られるため有効な手段となる。

図7は、TRIAXスペクトログラフの入射スリットに置かれたファイバーからの出力画像を示す。隣接する各像が明確に分離されているのが確認できる。

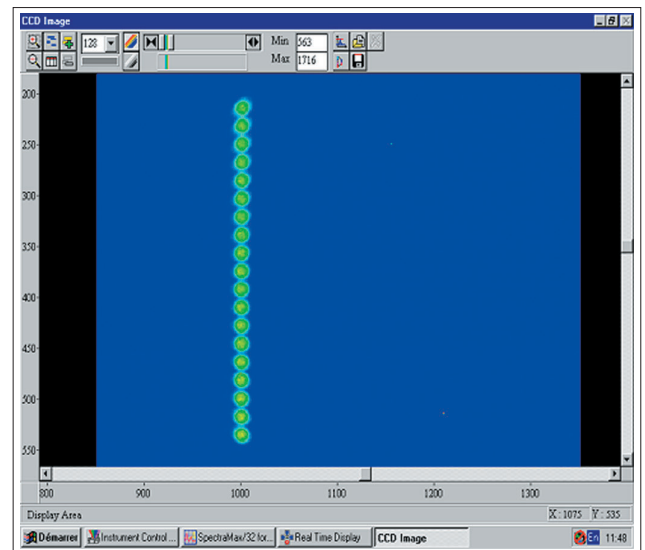


図7 水銀ランプから集光したバンドル・ファイバーの可視像
水平軸にスペクトル情報、垂直軸に位置情報を示す。

4 おわりに

リニアアレイ及び二次元アレイ検出器を用いたマルチチャンネル計測が科学技術の研究分野にまた一つ新たな可能性を開いた。マルチチャンネル検出器の特長である多重化と高いスループットは、速度論研究に新たな解析手段をもたらす可能性を秘めている。OSDでは、CCD検出器SymphonyやTRIAXスペクトログラフをベースに、最高品質のマルチチャンネル分光システムを製造・販売している。今後とも、最高の計測機器の提供とお客サービスを提供することを目標に、お客様のニーズと期待に応えられるように力を注いでいきたい。



Raymond Pini

Jobin Yvon S.A.S
Optical Spectroscopy Division
Applications Manager



Dr. Salvatore Atzeni

Jobin Yvon Inc.
Optical Spectroscopy Division
Director

蛍光分光事業部の 製品と技術

Ray Kaminski

ジョバンイボン社(JY)の蛍光分光事業部は、最高の品質、感度を持った蛍光分光装置を最先端の科学分野に提供している。従来、蛍光分光装置はバイオテクノロジーの分野で主に使われてきたが、今日では、材料科学、分析化学、医薬などの市場にも大きく広がっている。本稿では、世界のトップ水準を誇るJYのグレーティング及び光学技術に裏付けられた蛍光分光装置と周辺機器を紹介する。

1 はじめに

ジョバンイボン社(JY)の蛍光分光事業部は、最も高品質で高感度の蛍光分光装置を世界に供給している。本装置を使って生物の発光を計測することにより、細胞、細胞膜、代謝などに関する神秘を解明することができる。また、工場の品質管理や、環境分析、医薬品や化粧品などの開発・評価、更に分子の結合や運動に関する基礎研究など幅広い用途が考えられる。

過去数十年間に渡り、SPEX-JYは「蛍光測定」と同義語であった。当社は、紫外、可視、近赤外線の高い波長領域における発光を解析するための機器や付属品を生産・販売している。これらはすべて最先端のソフトにより完全に自動制御される。JY製の優れた光学素子を用いることで、他社にはない絶対的な強みを発揮している。

2 蛍光分光測定装置

蛍光分光測定装置とは、試料に光を照射し生じた蛍光スペクトルを計測する研究用の分析装置である。照射された光は試料の原子、イオン、分子を励起し、貯えられたエネルギーが、照射光より長い波長の光として放出される。この放出された光の特性を解析したり励起光と比較することにより、分子間距離、分子の大きさや形状、更には試料周辺の化学的環境などさまざまな情報を得ることができる。

以下に、JYの蛍光分光測定装置を紹介する。

2.1 モジュール型蛍光分光測定装置 SPEX Fluorologシリーズ

SPEX Fluorologシリーズは、最も柔軟で融通性に富んだ計測機器を必要とする研究者を対象として開発された、モジュール式蛍光分光測定装置である。本機は非常に汎用性が高く、さまざまな研究に対応することができる。例えば、粉末、溶液、結晶、薄膜、細胞懸濁液などの特性評価用の実験システムを自在に組み立てることができる。

最もニーズが多い用途としては、次のようなものが挙げられる。分子の状態を判定するための偏光測定、ガラスの低温発光、ナノ材料、燐光性の細胞プローブ、フォトルミネッセンス及びフォトルミネッセンス励起スペクトル測定、あるいは、半導体の特性評価用として紫外や近赤外域の発光測定など、幅広く使われている。



図1 蛍光分光光度計 SPEX FluoroMax-3

2.2 蛍光分光光度計 SPEX FluoroMax-3と蛍光りん光分光光度計 SPEX FluoroMax-P

すばやく結果を知ることができ、かつ容易に扱うことができる計測装置としては、頑丈で一体型のSPEX FluoroMax-3 (図1)が最適である。本機は、光学系が固定されているため、全くの初心者でも簡単に操作方法をマスターすることができる。その上、他に類を見ない感度の良さで、上位機種であるFluorologにも劣らない高感度な測定を行うことができる。光ファイバーを介した遠隔測定、可変温度制御、偏光測定などの豊富なオプション機能を用意しており、これにより、有害廃棄物の分析や、医薬品の有効性確認のためのスクリーニングなどさまざまな使い方ができる。

このFluoroMax-3に、ゲート方式によるりん光測定機能を追加したものが蛍光りん光分光光度計SPEX FluoroMax-Pである。

2.3 蛍光寿命測定装置 SPEX Fluorolog-Tau

本機種はFluorologシリーズの拡張型モデルで、蛍光定常スペクトルだけではなく、ピコ秒のレベルの蛍光寿命を測定することができる。蛍光ダイナミクスは生物化学研究分野で入手できる最も強力な解析ツールである。Tauモジュールでは、研究者のニーズに応じ、試料や実験機器に合った複数の光源と検出器を用いて、測定システムを構築することができる。定常スペクトルモードと蛍光寿命モードは、簡単にノブで切り替えることができる。

2.4 顕微マッピング蛍光寿命測定装置 SPEX FluoroMap

蛍光現象を顕微鏡的に研究したい場合には、SPEX FluoroMapが最適である。本機種はFluorolog-Tauの柔軟性、モジュラー構造、動的及び定常記録機能を合わせ持った上に、更にプログラマブル・ステージ付き共焦点型蛍光顕微鏡を追加したものである。これにより、細胞や細胞構造、更にはナノ粒子のような斬新な材料のマイクロ領域の研究が可能となる。デジタルカメラと画像ソフトにより、拡大した画像からどの領域を走査して蛍光測定するかを選択することができる。高速データ収集用としてCCDアレイが、また、高感度測定用に光電子増倍管の2種類の検出器が組み込まれている。



図2 光ファイバー蛍光分光測定装置
SPEX SkinSkan

2.5 光ファイバー蛍光分光測定装置SPEX SkinSkan

SPEX SkinSkan (図2)は、皮膚のin-vivo測定用に特化して設計された特異な蛍光分光装置で、試料の表面での散乱による迷光の影響が極めて小さい点が特長である。小型・軽量で、蛍光測定のニーズがある場所ならどこへでも持ち運ぶことができる。病室やオフィスに持ち込んで、日焼け

止め剤の有効性の評価や、皮膚や毛髪の高齢化状況を測定することができる。我々は、SkinScanを使って、ブラジルの熱帯雨林植物のデータを採取したこともある。また、光ファイバプローブを取り付ければ、試料表面をどのような方向からでも、直接測定することができる。

3 他に追従を許さない柔軟性を持ったJY製品

当社の蛍光分光測定装置は、お客様のさまざまな用途に対応できる高い柔軟性を持っている。固体、液体、薄膜、細胞、粉体、更にはその場測定など、あらゆる試料に対応できる豊富な周辺機器類を取り揃えている。液体窒素やウォーターバスで試料の温度を制御したり、ペルチェ素子で加熱・冷却速度を制御することもできる。偏光フィルタを使って蛍光・偏光測定すると、分子状態に関する更に詳しい知見を得ることができる。トリガー機能を持った実験装置、正確な量の化学反応物質を試料に注入する自動滴定器、試料を混合し、測定するためのストップドフローなどを組み合わせると、化学反応速度の研究もできる。医薬品分野では、MicroMaxプレートリーダーを用いると、1枚のプレートに最大384個の試料を入れて高速スクリーニングすることができる。このように、JYのSPEX蛍光分光測定装置とオプションは限りない可能性を持っている。

4 おわりに

蛍光研究が将来どのように進展しようとも、JYの蛍光分光事業部は、不可能と思われるような計測ニーズを実現するために、世界で最も性能の高い計測機器を提供していきたいと考えている。そして、実験室であれ、屋外であれ、お客様が求めるあらゆる場所に、他に類を見ないような優れた製品を提供し続けることこそが、我々の使命であると認識している。



Ray Kaminski

Jobin Yvon Inc.
Fluorescence Division
Director

モジュール型蛍光分光測定装置 SPEX Fluorolog-3

Stephen M. Cohen

要旨

SPEX Fluorolog-3は、ジョバンイボン社が開発したモジュール型蛍光分光測定装置である。研究者は、実験の目的に応じて光源、分光器、検出器、アクセサリを自由に選択することができる。本装置は、究極の感度、速度、及び自動化を実現し、量子化学や材料科学、生物学、分析及び品質管理の分野において、あらゆる種類の定常蛍光の研究に用いられている。Fluorolog-3はコンピュータにより完全に制御されており、紫外、可視、近赤外の広い波長領域で、高品質の蛍光分光情報を提供する。

1 はじめに

ルミネッセンスは、蛍光と燐光の2つに分類することができる。蛍光とは、試料の励起中に誘起・放射される光である。一方、燐光は励起終了後(およそ 10^{-6} 秒以上)も持続する光を指す(ヤブロンスキー・ダイアグラム 図1)。蛍光と燐光は、共に分子の形状や大きさ、動きに関する科学的情報の解明に使われる。通常、両者を一まとめにして蛍光分光法と呼ばれている。蛍光分光法は、高い感度(10^{-12} mol以下)と特定性の点で他の分光方法より優れている。蛍光分光法は、分子の微小領域の状況(約10 nmの距離まで)に敏感で、分子運動に依存する。例えば、たんぱく質や膜結合分子の回転拡散、分子と消光物質との衝突、並進拡散、錯体の形成、励起状態の変化等の動的過程が、試料の蛍光スペクトルに影響する。

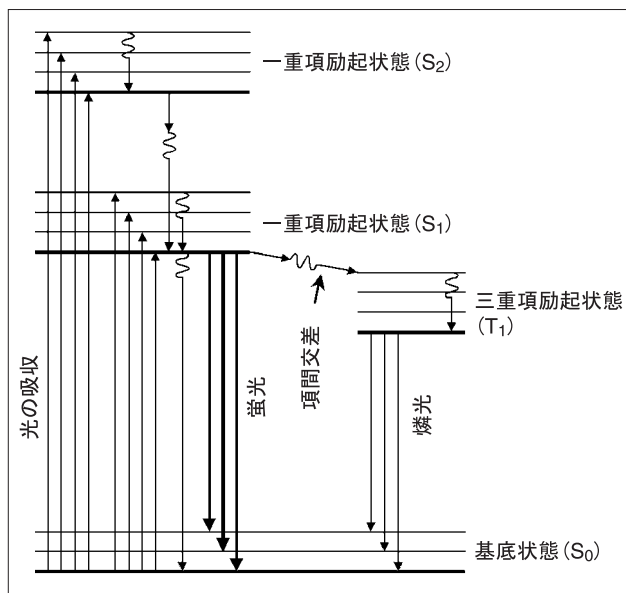


図1 ヤブロンスキー・ダイアグラム
(分子の励起と発光のエネルギー概念図)
燐光は分子が励起三重項から基底に戻るときに生じる。蛍光に比べてゆっくりとした発光となる。

蛍光分光法には次のような用途が広がっている。たんぱく質のコンフォメーションと輸送、生物活性化合物及び発がん物質の微量分析、医薬品の品質保証、ドラッグデリバリー及び相互作用のモニタリング、巨大分子とナノ粒子の特性解析、有機化合物の光反応性の評価、化学反応の検出、構造と特性の関係、空気中、水中、土壌中の汚染物質の監視、フォトルミネッセンスとフォトルミネッセンス励起、製品の品質管理などである。Fluorolog-3(図2)は、これらのすべての分野において、蛍光と燐光の両方の測定に優れた性能を発揮する。

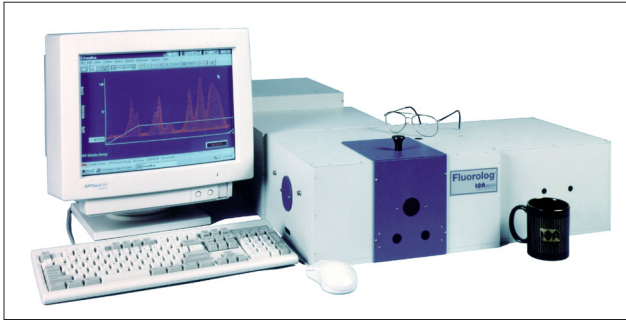


図2 モジュール型蛍光分光測定装置 SPEX Fluorolog-3

2 測定原理

一般的に、蛍光分光測定装置は、光源、励起波長の選択機構、試料ホルダ、発光側モノクロメータ、及び検出器から構成されている。Fluorolog-3には通常、励起源として使われる450 Wの連続光源(CW)キセノンアークランプ、励起光の波長を選択するためのルールド平面グレーティングを搭載したモノクロメータ、交換可能なT型試料室、試料から放出されるルミネッセンスを選択するためのもう一つのモノクロメータ、及び光子計数モードで光を検出する光電子増倍管から構成されている。この他、特殊測定用のアクセサリも別途用意されており、これらは後で詳しく説明する。

Fluorolog-3のモジュール構成を図3に示す。どの構成を選択するかは、お客様が必要とする感度や選択性、また試料の種類によって決定される。例えば、偏光走査、表面測光、高速データ収集などお客様の要望によって異なる。

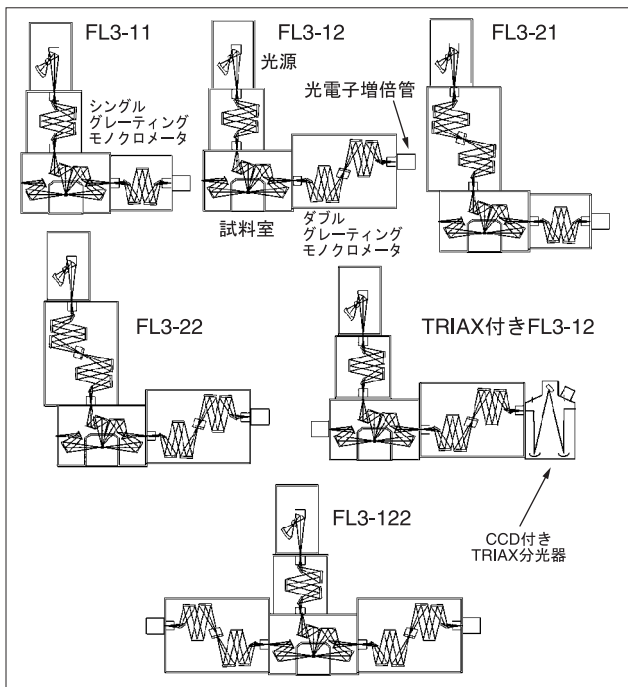


図3 SPEX Fluorolog-3のモジュールシステムの構成例

3 SPEX Fluorolog-3の特長

3.1 特長

蛍光分光測定における光路の開始点で、Fluorolog-3に標準装備されているCWキセノンアークランプは、垂直に取り付けている。これにより、入射スリット上に円弧を描くことができ、またランプ寿命が長くなる。モノクロメータ内には、光を分散するためにルールド平面グレーティングが取り付けられている。このグレーティングは全波長に渡って焦点が合うようになっている(可変屈折率型のレンズとは異なる)。ルールドグレーティングには、ホログラフィックグレーティングが持つ偏光異常がない。Fluorolog-3のすべての光学素子は反射型で、これによりレンズを用いた場合に生じる歪みが排除される。光路の最後には光子計数型検出器が置かれ、ノイズ成分を取り除いて微弱な信号を検出している。ソフトウェアは、JY独自のWindows™対応のカスタムソフトが使われており、データ収集と解析に際してシステム全体を制御している。図3にはSpectrAcqコントローラとホストコンピュータが示されていないが、SpectrAcqコントローラは蛍光分光装置との間の低いレベルのコマンドを扱い、ホストコンピュータにはSpectrAcq用の高いレベルの制御ソフトが格納されている。Fluorolog-3は自己校正型で、スリットや波長、積算時間及び温度のすべてを、このソフトウェアから設定し制御することが可能である。Fluorolog-3からのデータは、広く使われている表計算ソフトに転送して、報告書などを作成することが可能である。

3.2 測定モード

Fluorolog-3は汎用性が高く、表1のような各種のモードで測定することができる。

表1 SPEX Fluorolog-3の測定モード

測定モード	測定方法
蛍光スペクトル測定	励起波長を固定した状態で、発光側モノクロメータを走査する。
励起スペクトル測定	発光波長を固定した状態で、励起側モノクロメータで入射光を変化させる。
シンクロ測定	励起側モノクロメータ及び発光側モノクロメータ間の波長差(オフセット)を一定に保った状態で、両方のモノクロメータを同期させて走査する。
時間ベース測定	光の減衰と反応速度の研究のために時間ベースのデータを収集する。この時励起波長、発光波長は共に固定しておく。
探索スキャン	励起波長及び発光波長を変化させながら、未知の試料を予備的に測定する。
バッチスキャン	一つまたは複数の試料に対して、一定の測定下で一連の繰り返し測定を行う。
マトリックススキャン	励起波長と発光波長の両方を走査し、励起及び発光スペクトルの三次元マトリックスを作成する。
温度スキャン	試料の温度をモニタリングし、変化させながら測定する。
偏光スキャン	励起側及び発光側の偏光素子を変えながらスペクトルを記録。
マイクロプレートスキャン	蛍光プレートリーダーMicroMaxを用いて、最大384個の異なる試料のスペクトルを記録する。

3.3 仕様

Fluorolog-3(標準タイプ)の主な仕様を表2に示す。

表2 SPEX Fluorolog-3(標準タイプ)の主な仕様

モジュール	詳細
光源	450Wのショートアーク・キセノンランプ(空冷式ハウジングに垂直に取り付けられている) 燐光測定用パルスランプはオプション
分光器	シングル・グレーティング、ツェルニターナーマウント(全反射系) 分解能 = 0.2 nm 精度 = ±0.5 nm 速度 = 150 nm/s 波長範囲 = 0-1300 nm ダブル・グレーティングモノクロメータはオプションで選択可能
グレーティング	キネマティックマウント、ルールド・グレーティング 励起側ブレード波長: 330 nm (波長200-700 nm) 発光側ブレード波長: 500 nm (波長300-1000 nm) この他グレーティングをオプションとして用意
試料室	T型、脱着式ギャップ台(オプション)
リファレンス検出器	励起補正用の校正済みフォトダイオード(240-1000 nm)
検出器	光電子増倍管R928P(光子計数モード) 波長範囲240-850 nm 赤外領域オプションを用意
検出感度	S/N=4000:1 FL3-11の場合に397 nmピークを使用、5 nmバンドパス、積分時間1秒、450 nmで測定された時のバックグラウンドの標準偏差にて
ソフト	Windows対応のJY製カスタムソフト すべての実験パラメータ、アクセサリ、データ収集、分析を制御

4 アクセサリ

Fluorolog-3には、性能と機能を更に向上拡張するために各種の周辺パーツが用意されている。

(1) 光源

発光寿命の長い燐光(1 μs以上)を測定するために燐光ユニットを備えている。燐光ユニットは、ハウジング内のキセノンフラッシュランプと電気制御系から構成される。

(2) モノクロメータ

モノクロメータは、特定の波長の光だけを取り出す機能を有する。高い分解能を持つ2つのグレーティングを備えたダブル・モノクロメータと、1つのグレーティングを持ったシングル・モノクロメータが

ある。更に、3つのグレーティングを搭載できる分光器TRIAXをFluorolog-3に取り付けて、特殊な研究に使ったり、CCDアレイ検出器と組み合わせて走査速度を上げることもできる。

(3) 光学素子

多くの場合、蛍光測定では二次光やレイリーバンド等による干渉影響が問題となる。カットオン／カットオフ光学フィルタを使うことで、干渉影響を除去することができる。このフィルタと専用ホルダを用意している。更に、自動偏光子を用いた偏光測定も可能である。また、広い波長範囲に対応できるように交換可能なルールドグレーティングが提供される。

(4) 試料ホルダ

結晶や薄膜、ペレット、粉体、繊維、細胞等を保持することができる試料ホルダ(モデル 1933)は、蛍光の研究に便利である。試料の前面から蛍光を観察するためには、表面測光アクセサリ FL-1001が必要になる。複数のセルを載せることができる温度調節付き試料ホルダを使えば、液体温度を一定に保ちながら、試料を連続的に測定することができる。

(5) 温度制御

反応速度や分子運動(これらに伴うルミネッセンス)は温度に依存する。このため、試料の温度を制御するための付属品が各種用意されている。循環式ウォーターバスやペルチェ式恒温槽は広く使用されている。液体窒素デューワー瓶は、試料の分子運動を低温(液体窒素温度77 K)で“フリージング”するために使われる。

(6) 時間ベース測定

自動滴定インジェクタは、試料中に試薬を分割して注入するために使われる。精度は全シリンジ容量の0.1%で、すべて自動的に制御される。インジェクタポートとトリガーボックスが用意されている。反応速度測定用のストップフローアクセサリ MicroFlowは、試料を自動的に攪拌・制御する。

(7) 複数試料

蛍光プレートリーダー MicroMaxを使うと、複数試料に対して、複数波長の走査を1回の作業で行うことができる。MicroMaxはコンピュータ制御され、励起光及び蛍光は、光ファイバーでFluorolog-3へ伝送される。プレートは最大384個のウェルを有する。

(8) 検出器

Fluorolog-3では、用いる検出器を替えることで、800 nm以上の近赤外領域にまで検出波長域を拡張することができる。InGaAs固体素子検出器、NIR光電子増倍管などから選択できる。走査分光器付きのCCDアレイ検出器は、全スペクトル領域を一度に記録することができるため、計測時間を大幅に短縮する。

(9) 寿命測定

Fluorolog-3をSPEX Fluorolog-Tau3にアップグレードするとピコ秒領域の蛍光寿命が測定できる。これには、周波数領域を用いて蛍光寿命を測定するために、ポッケルスセル・モジュレータボックスと制御回路を追加する必要がある。分子内及び分子間運動や、たんぱく質の動態力学、溶剤緩和(solvent-relaxation)、結合、二重層粘度等にてピコ秒(10^{-12} 秒)領域の測定が可能になる。レーザー励起源を使用できるように、レーザーポートが1つ内蔵されている。

5 おわりに

Fluorolog-3は、性能の高さはもちろん非常に柔軟性に富んでいる。初心者、経験豊富な研究者にかかわらず、お客様のニーズに合わせて計測システムをカスタマイズすることができる。迅速に計測し、より多くのデータを提供すると共に、蛍光測定の際に生じやすい試料の劣化や、退色を防止することができる。Fluorolog-3は、世界中の蛍光研究分野における主力装置として、そのモジュール方式、感度、信頼性が高く評価されている。今後とも、より良い、使いやすい製品を提供していきたい。



Stephen M. Cohen, PhD

Jobin Yvon Inc.
Fluorescence Division
Technical Writer

蛍光寿命マッピングシステム SPEX FluoroMap

Stephen M. Cohen, James Mattheis

要旨

蛍光マッピングは顕微鏡下で蛍光部位を特定する計測手法で、生物学や材料科学等の多くの分野における研究を前進させるのに非常に有効な方法である。ジョバンイボン社の蛍光寿命マッピングシステム SPEX FluoroMapは、共焦点顕微鏡を搭載した定常蛍光スペクトル及び蛍光寿命測定装置で、先進的な研究室において、高信頼性・高感度の蛍光マッピングを可能にしている。本稿では、蛍光マッピング機能について、染料、写真増感剤、植物の葉緑素の実測例を示して紹介する。

1 はじめに

蛍光マッピング、すなわち顕微鏡下で試料表面をX-Y平面走査する蛍光測定は、最近、生物学やナノ材料の研究分野において特に注目されている^[1]。

本法は、*in vitro* あるいは*in vivo*を問わず、細胞内物質や生体反応の研究に最適である。蛍光マッピングには、定常スペクトルの測定走査、スペクトルの画像化^[2]、共焦点蛍光顕微鏡測定^[3]、各種蛍光分子の寿命を識別しながらの測定走査^[4]、高速・高解像度の三次元顕微鏡による測定^[5]、二光子走査顕微鏡による測定^[6]などが可能である。

蛍光マッピングを使った研究例としては次のようなものが挙げられる。脂質二重層膜^[7]、細胞分化^[8]、乳がん^[9]、単分子pHセンサ^[10]、繊維芽細胞内の感光物質^[11]、細胞組織の固定化^[12]、好酸性光合成細菌*Rhodospseudomonas acidophila*^[13]や緑色植物^[14]による光捕集複合体、緑色蛍光たんぱく質^[15]等である。

ジョバンイボン社(JY)は、新しい蛍光寿命マイクロマッピングシステムSPEX FluoroMap(図1)を開発した。本システムは、定常スペクトル及び寿命測定の両方で共焦点蛍光マッピングを、容易かつ高い信頼性で行うことができる。

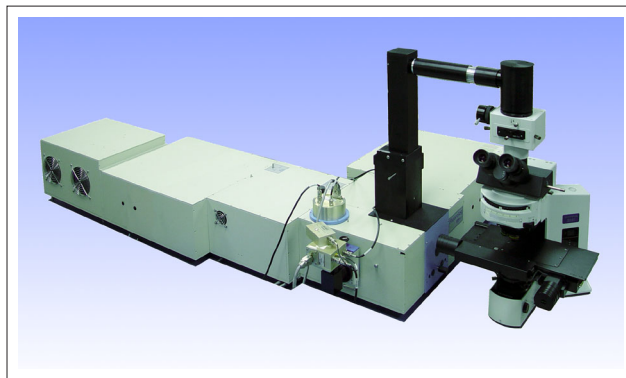


図1 蛍光寿命マッピングシステム SPEX FluoroMap

2 測定方法

2.1 システム構成

蛍光マッピングは原理的に大変シンプルな測定方法で、X-Y方向に再現性良く移動できる顕微鏡のステージに試料を置いて、特定波長の励起光で照射するだけである。全体の蛍光像を記録した後、測定者は試料上のどの点でフルスペクトル測定または寿命測定を行うかを選ぶ。プログラマブルステージは指定した領域に移動し、蛍光分光計がこの領域を走査して、蛍光を測定する。図2にFluoroMapの光学系の概念図を示す。

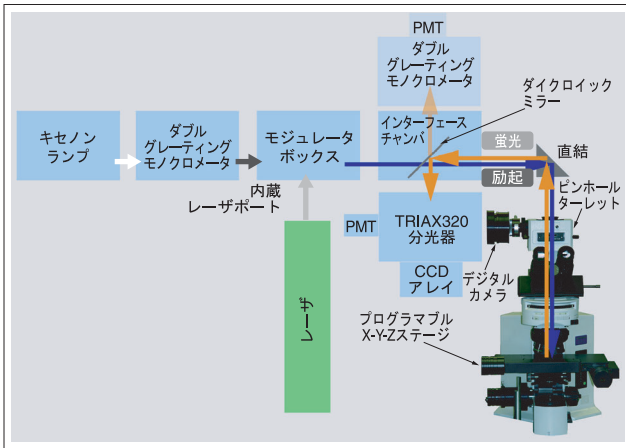


図2 FluoroMapの光学系概念図

2.2 定常蛍光スペクトルマッピング

定常蛍光スペクトルマッピングを行う場合は、ポッケルスセル・モジュレータを光路から外す。連続キセノンランプから出る紫外から近赤外までの広い波長範囲の強い光が、ダブル・グレーティング・モノクロメータ(内蔵レーザーポートも付属)に導かれる。モノクロメータから出た単色光は、ダイクロイックミラー(特定の波長を透過し、他の波長は反射する光学素子)が入った蛍光分光計と顕微鏡のインターフェイス・チャンバを通過して、共焦点顕微鏡のマルチピンホール・ターレットに入射される。ピンホールの大きさは測定者が自由に選択することができる。入射した励起光は、X-Y-Zに駆動する顕微鏡プログラマブルステージ上の試料を照射する。

試料からの蛍光を直接観察するために、双眼の接眼レンズ及びデジタルカメラが利用できる。測定者は試料像をデジタルカメラで撮影し、得られたデジタル画像の中から測定すべき領域を選ぶ。ホストコンピュータからプログラマブルステージを動かし、試料を指定された場所に移動させる。

生じた蛍光は顕微鏡に戻り、インターフェイス・チャンバのダイクロイックミラーで反射され、TRIAX 320分光計に導かれる。蛍光は分光されてCCDアレイまたは光電子増倍管(PMT)で検出される。得られた各領域の蛍光スペクトルはソフトウェアで解析される。

2.3 蛍光寿命マッピング

蛍光寿命をマッピングするにはポッケルスセル・モジュレータを光路に入れる。これはノブを廻すだけの操作で済む。キセノンランプの光はモノクロメータで分光され、単色光がモジュレータボックスに導かれる。ポッケルスセル・モジュレータで変調され、インターフェイス・チャンバ、顕微鏡、ピンホールターレットを通して試料を励起する。

定常蛍光スペクトル測定と同様に、蛍光試料の画像をデジタルカメラで撮影し、蛍光寿命の測定領域を選ぶ。ホストコンピュータはステージを指定の場所に移動させ、試料からの復調された蛍光反応を捉える。復調された蛍光は、インターフェイス・チャンバに戻り、ダイクロイックミラーで反射されてダブル・グレーティング分光器に入り、最後に、CCDアレイまたはPMTにより検出される。蛍光寿命は非線形最小二乗法で計算される。

FluoroMap で使用するソフトウェアの例を図3に示す。この図には、ステージ位置決め、対物レンズの倍率、ピンホールサイズ、保存用ファイル名などの顕微鏡パラメータの選択方法が示されている。

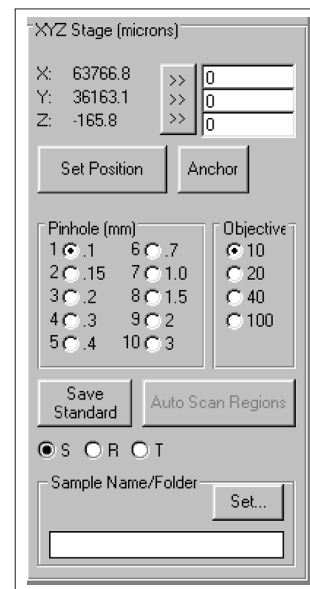


図3 顕微鏡パラメータ設定画面

上: プログラマブルステージの位置

中: 顕微鏡のピンホールと対物レンズの選択

下: 試料の種類(S: 信号, R: 基準, T: 第3検出器)とファイル保存パラメータ

3 実証実験の例とその結果

生物学及び材料科学分野におけるFluoroMapが持つ分析能力を実証するためにいくつかの実験を行った。

3.1 蛍光性微粒子の分別

最初に、染料粉末の混合物中の蛍光性微粒子を分別する実験を行った。フルオレセイン(オレンジ色の粉, athesion製), ローダミン-6G(暗赤色の粉, Eastman製), ナイルブルーA(緑がかった青色の粉, Aldrich製)の微結晶をほぼ同量で混合し、スライドガラスに貼り付けた両面テープ上に塗布した。20倍の対物レンズと0.4 mmの共焦点ピンホールを使ってFluoroMapで得た混合物の顕微鏡像を図4に示す。なお、この領域はFluoroMapのマイクロマッピング機能を使って調査された。

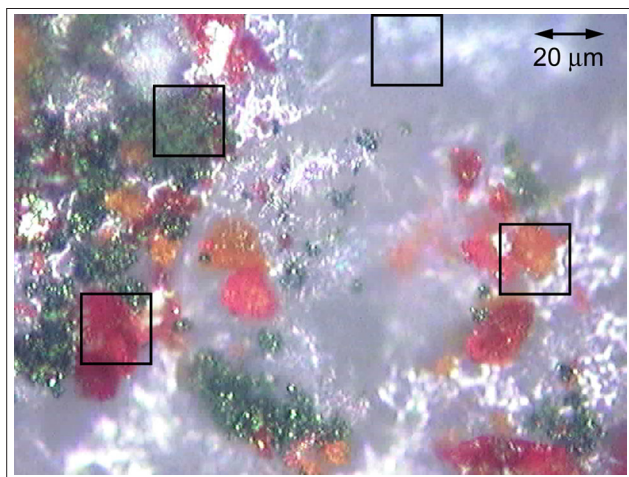


図4 染料粉末混合物の顕微鏡像

フルオレセイン(橙), ローダミン-6G(赤), ナイルブルーA(濃緑)の混合物。対物20倍。灰色と白の領域は両面テープを示す。各四角表示部は図6で示す蛍光分光測定した領域。

定常マイクロマッピングを使って実測した領域を図5に示す。

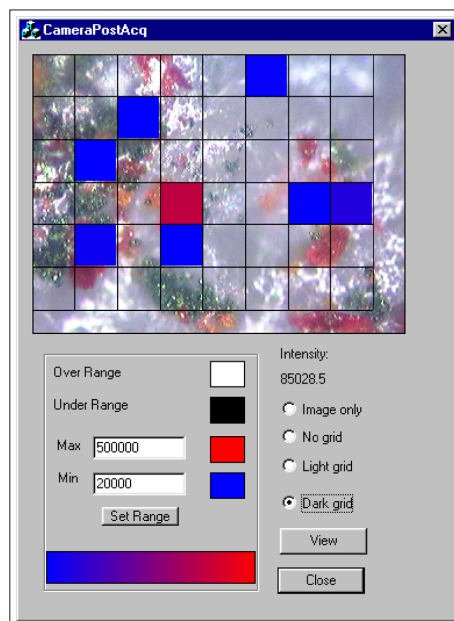


図5 蛍光測定した領域を示す画面

赤色は蛍光強度が高い部位, 青色は低い部位。

励起光源は450 Wのキセノンランプを使った。ダブルグレーティングの励起モノクロメータは波長を420 nmとし、入射スリット幅7 mm, 中間スリット幅3 mm, 出射スリット幅1 mmとそれぞれ設定した。発光側分光器 (TRIAx 320) は、470 nmから750 nmまで2 nmステップで走査させた。入射及び励起スリット幅は1.5 mmとした。検出器には950 Vを印加した光電子増倍管を使用した。ステップあたりの積分時間は2秒、観察領域は粉末の相対的な存在量に基づいて選択し、この他に、パウダーが全く存在しない領域も1箇所選択した。青色及び赤色に着色させた領域が、蛍光スペクトル測定した領域である。赤色は、蛍光強度が最強に近い領域を、青色は蛍光強度が低い領域を示している。更に、顕微鏡のシャッターを閉じた状態でバックグラウンドを測定した。なお、ここで示す測定結果はすべて、バックグラウンド減算している。

図6に次の4箇所蛍光スペクトルを示す。

- 主にローダミン-6Gが存在する部分
- ナイルブルーAの部分
- フルオレセインが優勢な部分
- 基材テープの部分

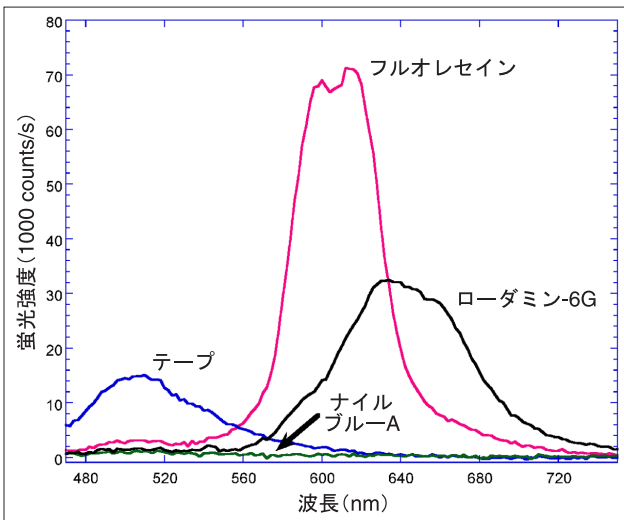


図6 4箇所の蛍光分光スペクトル
バックグラウンド減算済。励起波長420 nm。

図4と図5を比較すると、最も高い蛍光強度を示した赤色部はフルオレセインの結晶とローダミン-6Gの結晶によって構成されていることがわかる。混合物であるため、本稿で示した解像度では分離させることができないので、ここでは掲載していない。

図6に4個所の蛍光スペクトルを示す。最も強いスペクトル(赤色)はフルオレセインからのもので、600 nm及び620 nm付近の2重ピークと、510 nm付近に基材テープからの弱い信号が現れている。2番目に強いのはローダミン-6Gのスペクトル(黒色)で、632 nm付近にピーク、656 nm付近に広い幅の発光が見られる。粉末を保持している両面テープ(青色)は510 nm付近で蛍光を発している。ナイルブルー-A(緑色)は、510 nmのテープからの非常に弱い信号を別にして、目立ったピークは認められない。

これらの蛍光強度差の原因はいろいろ考えられるが、量子効率及び物質ごとに異なる最適励起波長の違いであろうと考えている。

3.2 微小単結晶の部位による違いの測定

2つ目の定常蛍光実験は、微小単結晶研究で、蛍光染料と写真増感剤1,1-ジエチル-2,2-シアニンヨウ化物、つまりPIC (Aldrich製) 結晶についてのものである。図7に100倍の倍率で観察したPIC単結晶の顕微鏡像と蛍光スペクトルを測定した4つの領域を示す。測定条件として、励起モノクロメータは、波長420 nm、入射スリット幅7 mm、中間スリット幅1 mm、出射スリット幅3 mmに設定し、発光は、550 nmから700 nmまでを2 nmのステップで走査した(入射及び出射スリット幅2 mm、積分時間1秒)。なお、ピンホールサイズは0.1 mmで、100倍の対物

レンズを使用した。図8はバックグラウンド減算した結果で、同一のPIC結晶内でも部位によって蛍光スペクトルが異なっていることがわかる^[16]。スペクトル3と4は定性的に類似であるが、スペクトル1と2は異っている。

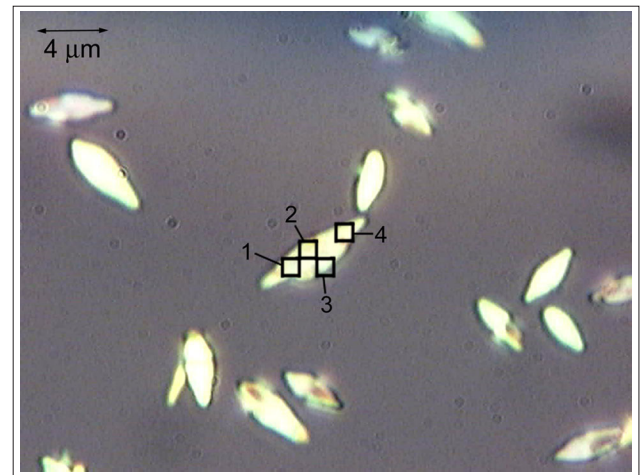


図7 PIC微小単結晶の顕微鏡像(対物レンズ: 100倍)
四角表示部は、図8で示す蛍光分光測定した部位。

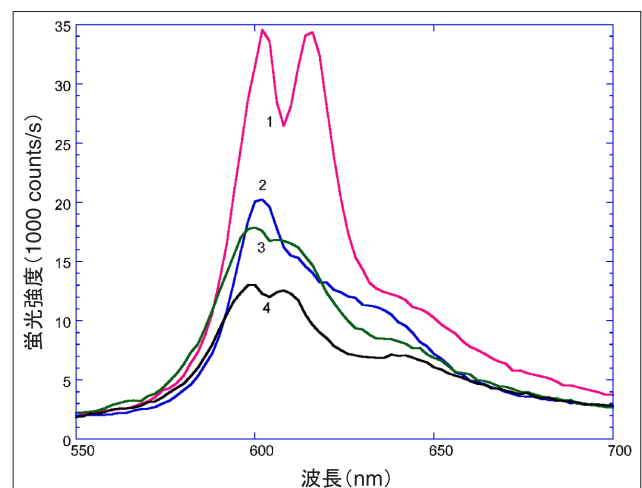


図8 PIC結晶上の4個所の蛍光スペクトル
バックグラウンド減算済。励起波長420 nm。

3.3 植物細胞の測定

最後に、オリヅルラン(ユリ科の室内用鉢植え植物)の生きている細胞をFluoroMapで測定した。クロロフィル(葉緑素)が短波長光照射で赤い蛍光を発した^[17]。

明視野下での葉っぱ部の顕微鏡像(40倍の対物レンズを使用)を図9(a)に示す。緑色の部分が葉緑体で、曲がった暗いひも状のものは細胞壁である。クロロフィルは、光合成器官を含む外膜であるチラコイド(葉緑体の中にある2重の膜で覆われた細胞)の中に存在する。

葉緑体からの赤い蛍光を図9(b)に示す。波長を一定(680 nm)にして、図9(b)に示す格子状を測定走査した。試料は0.1 mm共焦点ピンホールを通った空冷アルゴンレーザ光(波長457 nm)で励起した。励起用モノクロメータの各スリット幅を2 mm, 積分時間0.1秒に設定した。測定部位は縦横2 μm × 2 μmに相当する。位置と蛍光強度(高さ方向)の三次元像を図10に示すが、蛍光ピークが葉緑体の位置とよく一致していることがわかる。

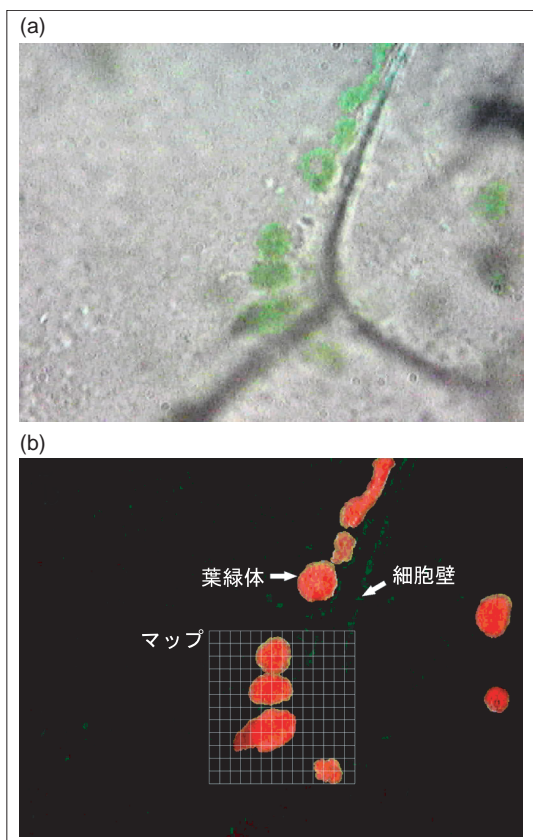


図9 植物細胞の顕微鏡像(対物レンズ:40倍)

(a) 緑色の葉緑体部と暗い細胞壁

(b) 葉緑体が蛍光を発した状態の(a)と同じ箇所

格子部はFluoroMapでマッピングした領域を示す。格子内の各四角の縦横は2 μm × 2 μm

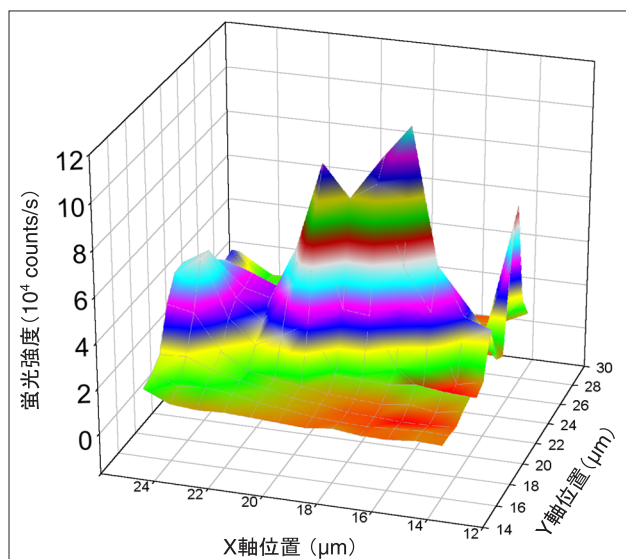


図10 蛍光強度(測定波長:680 nm)の二次元分布

ピンホール0.1 mm, 励起波長457 nm, 積分時間0.1秒, バンドパス2 nm (蛍光側モノクロメータ)。

4 おわりに

FluoroMap は、JYが開発した優れた蛍光分光マッピング装置である。本装置を使うと微細領域の蛍光特性を容易かつ高い精度で分析することができる。また、定常蛍光スペクトル測定と蛍光寿命測定が、微細な生物試料に対して高速かつ効率よくできる。FluoroMap は、研究用の蛍光寿命分光装置SPEX Fluorolog-Tau3をベースに設計されたもので、生物学及び生物化学分野における蛍光研究、更には、急速に変わりつつあるナノ材料分野の研究に大きな変革をもたらすものと期待している。

参考文献

- [1] Ahern, H., Fluorescence Microscopy Systems Probe New Ground in Cell Studies. *The Scientist*, 9 (8) : 17 (1995); http://www-ee.eng.buffalo.edu/faculty/cartwright/teaching/ee494s2000/Presentations/Confocal_Microscopy_of_Electronic_Devices.pdf.
- [2] Levenson, R., Spectral Imaging: Fluorescence and Brightfield, in *Microscopy and Microanalysis 2001*, vol. 7, Suppl. 2, Proc., Springer, 2001, pp. 20-21.
- [3] Wilson, T., *Confocal Microscopy*, London, Academic Press, 1990.
- [4] Lakowicz, J.R., Biomedical Applications of Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy, pp. 13-14, and Birch, D.S.J. and Hungerford, G., Instrumentation for Red/Near-infrared Fluorescence, pp. 384-385, in Lakowicz, J.R., ed., *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, vol. 4. New York, Plenum Press, 1994; French, T., Lifetime Imaging and an Application in Immunology. Ph.D. Thesis, Univ. of Illinois at Champagne-Urbana, 1996.
- [5] Hell, S.W., et al., 3D-Microscopy: Pushing Speed and Resolution to the Limits, 4th International Weber Symposium on Innovative Fluorescence Methodologies in Biochemistry and Medicine, Kaanapali, HI, June 23-27, 1999.
- [6] Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002, pp. 355-356.
- [7] Korklach, J., et al., Characterization of lipid bilayer phases by confocal microscopy and fluorescence correlation microscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96: 8461-8466 (1999).
- [8] Kohen, E., et al., Multiprobe fluorescence imaging and microspectrofluorometry of cell transformation and differentiation: implications in terms of applied biochemistry and biotechnology. *Biotechnol. Appl. Biochem.* 29: 191-205 (1999).
- [9] Gramain, M.P., et al., Fluorescence microscopy image deconvolution: application to anthracycline distribution in breast cancer cells. *Proc SPIE Vol. 3197*, pp. 187-193, *Optical Biopsies and Microscopic Techniques II*, Bigio, I.J., et al., eds., 1997.
- [10] Brasselet, S. and Moerner, M.E., Fluorescence Behavior of Single-Molecule pH-Sensors. *Single Mol.* 1: 17-23 (2000).
- [11] Pattison, D.I., et al., A Study of the Subcellular Localisation of Photosensitisers in V79/4 Fibroblasts and Model Systems by Time-Resolved Fluorescence Microscopy. CLF Annual Report, 1997/98, Central Laser Facility, Chilton, UK, pp. 129-131.
- [12] Xu, M.G., et al., Effect of handling and fixation processes on fluorescence spectroscopy of mouse skeletal muscles under two-photon excitation. *Appl. Opt.* 39 (34) : 6312-6317 (2000).
- [13] Bopp, M.A., et al., Fluorescence and photobleaching dynamics of single light-harvesting complexes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 94: 10630-10635 (1997).
- [14] Barzda, V., et al., Fluorescence Lifetime Heterogeneity in Aggregates of LHCII Revealed by Time-Resolved Microscopy. *Biophys. J.* 81: 538-546 (2001).
- [15] Ishii, Y. and Yanagida, T., Single Molecule Detection in Life Science. *Single Mol.* 1: 5-16 (2000).
- [16] Vanden Bout, D.A., et al., Spatially Resolved Spectral Inhomogeneities in Small Molecular Crystals Studied by Near-Field Scanning Optical Microscopy. *J. Phys. Chem.* 100: 11843-11849 (1996).
- [17] Govindjee and Yang, L. *J. Gen. Physiol.* 49: 763-780 (1966).



Stephen M. Cohen, PhD

Jobin Yvon Inc.
Fluorescence Division
Technical Writer



James Mattheis, PhD

Jobin Yvon Inc.
Applications Manager

排気ガスのサンプリング装置

【登録番号】 特許第 3374077 号

【発明者】 山岸 豊 浅見 哲司 奥田 茂

分野・目的

本発明は、自動車に搭載されるディーゼルエンジンなどから排出されるガス中に含まれるPM (Particulate Matter, すすなどの微粒子状物質) を定量分析する排気ガス中のPM測定装置などに用いられる排気ガスのサンプリング装置に関する。

本発明の目的は、空気によって希釈された後の排気ガス流量と希釈に用いる空気の流量の2つの流量計を、極めて簡単にしかも精度よく校正することができ、所望のサンプリングを精度よく行うことができる排気ガスのサンプリング装置を提供することである。

概要

この排気ガスサンプリング装置は、排気ガスの一部がサンプルガスとして導入される希釈トンネルの上流側に、前記導入された排気ガスを希釈するための空気の流量を測定する第1流量計を備えた希釈用空気供給流路が接続され、下流側に、前記希釈用空気希釈された排気ガス中のPMを捕集するフィルタ及びこのフィルタを流れる希釈後の排気ガスの流量を測定する第2流量計を備えた測定流路が接続され、前記サンプルガス流量を、希釈後の排気ガス流量と希釈用空気流量との差として求めるようにした排気ガスのサンプリング装置において、前記両流量計として高精度のものを用いると共に、前記希釈用空気供給流路の第1流量計の下流側に流路切換部を設ける一方、前記測定流路の第2流量計の上流側に流路切換部を設け、これら両流路切換部の間にバイパス流路を設け、このバイパス流路を用いて、一方の流量計を校正した後、この校正された一方の流量計を用いて他方の流量計を校正するようにしたことを特徴とする。

効果

上記2つの流量計は、適宜の周期において定期的に校正したり、また場合によっては、測定開始に先立って校正する必要があるが、これらの校正を、従来、例えば実際のサンプルガスを校正用ガスとして流し、これを前記両流量計と別の測定精度に優れた流量計(検定用流量計)を用いて計測し、前記両流量計の流量測定誤差を補正するための係数を求め、これを用いて、前記両流量計を補正していた。しかしながら、上記の方法においては、実際のサンプルガスを校正用ガスとして流す必要があると共に、両流量計の流量測定誤差を補正するための係数を求める必要があるなど、校正の手順が非常に煩わしいものであった。本発明の排気ガスのサンプリング装置においては、実際のサンプルガス(排気ガス)を流すのではなく、校正用空気など適宜の校正ガスをバイパス流路に流すだけで、2つの流量計の校正を簡単に行うことができる。また、サンプリング流量は、第1流量計と第2流量計の流量差で制御するために、同じ流量に対してこの2つの流量計に誤差があると、それがそのままサンプル流量の誤差(測定誤差)につながる。本発明では、2つの流量計を互いに校正することで、2つの流量計の誤差を最小にすることができ、希釈比が大きい時ほど誤差は少なくなる。

発明の実施の形態

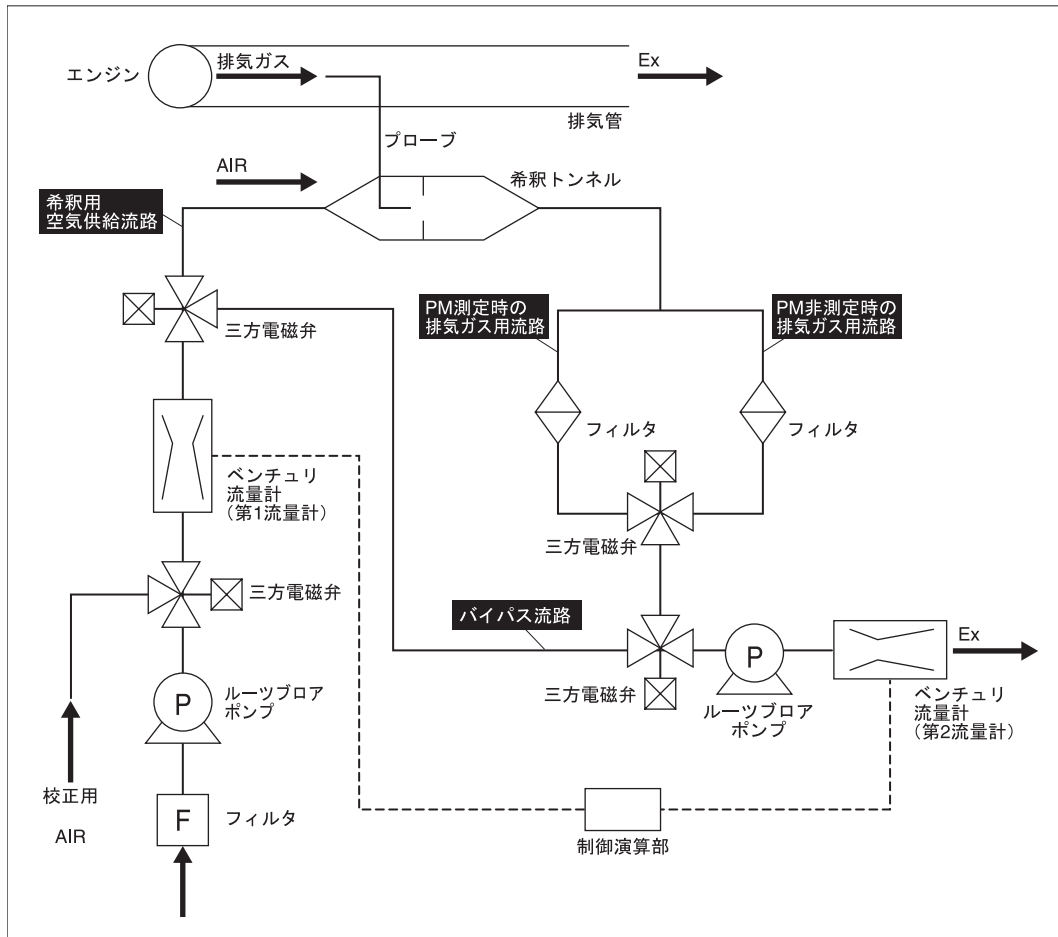
下図は、この排気ガスのサンプリング装置の構成の一例を概略的に示すものである。この図において、PM測定を行う時には、希釈空気が第1流量計を介して希釈トンネルに供給され、また、排気管内を流れる排気ガスは希釈トンネル内にサンプリングされる。サンプリングされた排気ガスは、希釈トンネル内において希釈用空気によって希釈され、希釈後の排気ガスは、PM測定時の排気ガス用流路を流れ、該ガスに含まれるPMが、フィルタによって捕集される。フィルタを経た希釈後の排気ガスは、第2流量計を経て排出される。

この場合、希釈トンネル内にサンプリングされる排気ガス(サンプルガス)の流量は、第1流量計及び第2流量計における検出流量の差で求められる。

そこで、本発明の排気ガスのサンプリング装置においては、次のようにして2つの流量計の校正を行う。

- (1) まずあらかじめ校正されている基準ベンチュリ流量計(図示していない)を校正用AIRラインに接続し、三方電磁弁を切換えて校正用AIRを流し、基準ベンチュリ流量計における流量を基準として、第1流量計としてのベンチュリ流量計の校正を行う。
- (2) 次に、三方電磁弁を切換えて第1流量計と第2流量計とがバイパス流路を介して互いに直列に接続されるようにし、この状態で校正用AIRを流し、先に校正された第1流量計の流量を基準として第2流量計の流量を校正する。

上述したように、本発明の排気ガスのサンプリング装置においては、2つの流量計を極めて簡単にしかも精度よく校正することができる。



社外発表リスト

▶ 口頭発表

2003年7月～12月

標 題	氏 名	発表機関 [開催場所]	発表日
回路一体型ヘモグロビン量測定マイクロチップの作製と基礎特性の評価	野田俊彦*1 高尾英邦*1 足木光昭*1 衣斐寛之 澤田和明*1 石田 誠*1	応用物理学会 [福岡大学]	8/30
シリコンウェハの温度計測用ラマン分光システムの性能改善	中 庸行 佐竹 司 大槻久仁夫	2003年秋季第64回応用物理学会 学術講演会 [福岡大学]	9/2
X線分析顕微鏡とそのアプリケーション	田中 悟	高分子学会接着と塗装研究会 [化学会館]	9/10
新しい極細ガラス電極の開発とその評価	北岡直美 西尾友志 小林剛士	日本分析化学会化学センサー研究懇談会 東京コンファレンスポスター発表 [幕張メッセ]	9/12
「プロの測定を身近に」ナビ機能付きpHメータ新登場	北岡直美	分析展新技術説明 [幕張メッセ]	9/12
空調室外機散水装置によるデマンドの抑制	森井邦彦 中村良介	平成15年度省エネルギー実施事例 発表会近畿地区大会 [帝人ホール]	9/25
分光分析における高感度前処理技術の開発について	池田昌彦	未踏科学技術協会ナノ粒子研究会 第22回講演会 [堀場製作所]	10/29
スギおよびブナの超臨界水処理により得られるリグニン由来物質のGC-MS分析	江原克信 高田大士*2 坂 志朗*2	第48回リグニン討論会 [福井工業大学芦原学舎]	10/30 -31
超音波2波検出骨密度計測	長岡洋樹 武田隆三*3 大谷隆彦*4	同志社大学ハリスフォーラム2003 [同志社大学田辺キャンパス]	11/1
電池材料の新しい組成解析方法	光成京子 岡田 淳 大石 誠 坂東 篤 内原 博 三島美奈子*5	第44回電池討論会 [リーガロイヤルホテル堺]	11/6
堀場製作所における熱流体解析事例	下岡 実	第13回関西CAE懇話会 [京都市リサーチパーク]	11/14
マイクロチップを用いた環境粒子計測に関する研究	宮村和宏 衣斐寛之 吉田佳一*6 北森武彦*7	化学とマイクロ・ナノシステム研究会 [早稲田大学]	11/19
環境モニタリングの現状と今後の展開	藤原雅彦 加藤純治	電子情報通信学会有機エレクトロニクス 研究会 [機械振興会館]	8/29
Introduction of a high sensitivity X-ray analytical microscope using the monocapillary tube	坂東 篤 内原 博 石川純代 亀谷亜矢	TXRF2003サテライト会議 [大阪市立大学]	9/13
HORIBA X-ray Guide Tube	大堀謙一 駒谷慎太郎 大澤澄人	TXRF2003 [兵庫県立淡路夢舞台国際会議場]	9/18
不活性ガス炭素炉を用いた表面酸化膜除去法によるシリコン中の微量元素の分析法の検討	内原 博 池田昌彦 中原武利*8	日本分析化学会第52年会 [宮城教育大学]	9/25
リアルタイムシステムの設計指針	高田広章*9 北村裕之	第3回組込みソフトウェア技術者・ 管理者向けセミナー [日本規格協会]	10/14
「1台で3役！」元素・粒径・個数を同時に測定できる粒子解析装置DP-1000	光成京子	粉体工業展・大阪2003 [インテックス大阪]	10/21
真の汎用性を追及した未来型マルチガス分析計	外村繁幸	計測展2003TOKYO [東京ビッグサイト]	11/7
車載型排ガス計測システムを用いたエミッション計測	木原信隆	自動車技術会第10回計測・診断部門委員会 [自動車技術会五番町センタービル]	11/11
ハンディー型pHメータを用いた唾液酸緩衝能検査によるう蝕リスク診断法 —成人・高齢者調査報告から—	杜塚美千代*10 北迫勇一*10 池田正臣*10 田上順次*10 安田 登*11 久保至誠*12 柏田總明*13 野村 聡	歯科保存学会2003年度秋季学会 (119回)P-53 [岐阜ルネッサンスホテル]	11/17
ハンディー型pHメータを用いた唾液酸緩衝能検査によるう蝕リスク診断法 —小児調査報告から—	三輪全三*10 茂木瑞穂*10 岩崎由紀子*10 北迫勇一*10 杜塚美千代*10 田上順次*10 西 真紀子*14 熊谷 崇*14 斎藤季夫*15 野村 聡 高木裕三*10	歯科保存学会 2003年度秋季学会 (119回)P-53 [岐阜ルネッサンスホテル]	11/17
Development of mono capillary X-ray guide tube and high resolution X-ray analytical microscope	大堀謙一	日伊ナノサイエンス共同研究センター主催 ワークショップ「Recent achievements in nanoscience : an industrial perspective」 [京都工芸繊維大学]	11/25
信号処理回路を集積化したヘモグロビン量測定マイクロチップ	野田俊彦*1 高尾英邦*1 足木光昭*1 衣斐寛之 澤田和明*1 石田 誠*1	電気学会センサ・マイクロマシン部門 H15年度総合研究会 [東京工科大学八王子キャンパス]	11/28
The current status of Particulate Matter measurement procedure	中村成男	Korea Japan International Seminar on Emission, Safety and ITS for Automobile [韓国産業資源部技術標準院中講堂]	12/2
土壤中重金属の迅速分析技術の確立	井上啓司*16 植村 健*16 長井いづみ*16 駒谷慎太郎 内原 博 亀谷亜矢	地盤工学会地盤の環境・計測に関する シンポジウム [建設交流館]	12/5

Trends for low emissions testing	Karl Oestergaard*17 河邨 浩	Miro Janda*18	European Commission [Joint Resaerch Center, Italy]	12/10
Toward user-friendly control system for multiprobe scanning probe microscopy	樋口誠司 中山知信*19		東工大原子炉研ナノテク国際シンポジウム2003 [東京工業大学大岡山キャンパス百年記念館]	12/15 -16
オンボード排ガス計測の試み	木原信隆		自動車技術会シンポジウム [工学院大学]	12/18

注： * 1 豊橋技術科学大学 * 2 京都大学大学院エネルギー科学研究科 * 3 応用電気株式会社 * 4 同志社大学大学院 * 5 横河電機株式会社
* 6 マイクロ化学プロセス技術研究組合 * 7 東京大学大学院 * 8 大阪府立大学大学院 * 9 名古屋大学 * 10 東京医科歯科大学
* 11 第一生命保険 * 12 長崎大学 * 13 恵愛歯科 * 14 日吉歯科医院 * 15 斎藤歯科医院 * 16 関西地盤環境研究センター
* 17 HORIBA EUROPE AUTOMATION DIVISION GmbH * 18 HORIBA EUROPE GmbH * 19 独立行政法人物質・材料研究機構

▶ 文書発表

2003年7月～12月

標 題	氏 名		発表書誌名
密閉系表面酸化物除去/スズ浴による中の微量酸素定量法の開発	内原 博 坂東 篤 池田昌彦 中原武利*1		「鉄と鋼」 Vol.89, No.9, P.108-113, 2003
ピンポイント濃縮顕微赤外起高感度分析法の開発と応用	池田昌彦		「実用分光法シリーズ 顕微赤外分光法」 P.88-99, 2003
パーティクルアナライザシステムによるクリーンルーム清浄度管理	光成京子		「計装」定期増刊号 「in フィールド」夏号 Vol.46, No.11, P.14-16, 2003
ナノ領域における分析機器と分析技術の課題	池田昌彦		「ナノ粒子研究会・会報」No.22, P.1, 2003
焦電型赤外線センサ応用製品 —人体センサ付電源リモコン“ついちゃうもん”—	岡本一隆		「光アライアンス」 Vol.14, No.7, P.9-13, July, 2003
車載型エンジン排ガス計測システム	青木伸太郎 中村博司 木原信隆 足立正之		「LEMA」 No.473, P.19-25, 2003
材料中ガス分析法の原理および測定ノウハウ	坂東 篤		「鑄造工学」Vol. 75, No. 11, P.790-795, 2003
エンジン排ガス計測の実験	浅野一朗		「機械の研究」第55巻, 第8号, P.37-43, 2003
WEEE/RoHS指令に対応した有害元素蛍光X線検査装置	大澤澄人		「プラスチック」 Vol.54, No.11, P.45-50, 2003
Surface pH and Bond Strength of a Self-Etching Primer /Adhesive System to Intracoronal Dentin After Application of Hydrogen Peroxide Bleachwith Sodium Perborate	H.Elkhatab*2 中島正俊*2 平石典子*2 北迫勇一*2 田上順次*2 野村 聡		「Operative Dentistry」 Vol.28, Issu. 5, P.591-597, 2003
Relationship between ceramic primer and ceramic surface pH on the bonding of dual-cure resin cement to ceramic	R.M.Foxton*2 中島正俊*2 平石典子*2 北迫勇一*2 田上順次*2 野村 聡 三浦宏之*2		「Dental Materials」 Vol.19, P.779-789, 2003
Quantitative Analysis of Trace Bulk Oxygen in Silicon Wafers Using an Inert Gas Fusion Method	内原 博 池田昌彦 中原武利*1		「Analytical Sciences」 Vol.19, P.1545-1547, 2003
pHメーター	青海 隆		「電気化学および工業物理解化学」 Vol.71, No.7, P.572-573, 2003
pH-imaging-Mikroskop; Die Zukunft in der Unterscheidung von aktiver ind ruhender dentinkaries?	北迫勇一*2 平石典子*2 中島正俊*2 二階堂 徹*2 田上順次*2 野村 聡		「ASTHETISCHE ZAHNMEDIZIN」 P.79-87, 2003
Microbial assay for tryptophan using silicon-based transducer	関 篤志*3 川久保和成*3 伊賀光博*3 野村 聡		「Sensors and Actuators B」 Vol.94, P.253-256, 2003
Evaluation of Active and Arrested Carious Dentin Using a pH-imaging Microscope and a X-ray Analytical	平石典子*2 北迫勇一*2 二階堂 徹*2 R.M.Foxton*2 田上順次*2 野村 聡		「Operative Dentistry」 Vol.28, P.598-604, 2003
Effect of artificial saliva contamination on pH value change and dentin bond strength	平石典子*2 北迫勇一*2 二階堂 徹*2 野村 聡 M.F.Burrow*2 田上順次*2		「Dental Materials」 Vol.19, P.429-434, 2003
Auto pilot	浅見哲司		「Testing Technology international」 P.43, September, 2003
Acidity of conventional luting cements and their diffusion through bovine dentine	平石典子*2 北迫勇一*2 二階堂 徹*2 R.M.Foxton*2 田上順次*2 野村 聡		「International Endodontic Journal」 Vol.36, P.622-628, 2003
2003第37回東京モーターショー	高木靖雄*4 藤井厚雄*4 瀬戸靖夫*4 堀井愛士		「エンジンテクノロジー」 第9号, P.62-65, December, 2003

* 1 大阪府立大学大学院 * 2 東京医科歯科大学 * 3 創価大学 * 4 エンジンテクノロジー編集委員特別取材班

HORIBA World-Wide Network

JAPAN

HORIBA, Ltd.

Head Office

2 Miyahogashi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8510 Japan
Phone : (81)75-313-8121 Fax : (81)75-321-8312

STEC Inc.

11-5 Hokodate-cho, Kamitoba, Minami-ku, Kyoto 601-8116 Japan
Phone : (81)75-693-2300 Fax : (81)75-693-2331

COS Co.,Ltd.

31 Miyanonishi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8306 Japan
Phone : (81)75-321-7184 Fax : (81)75-321-7291

HORIBA Techno Service Co.,Ltd.

2 Miyahogashi-cho, Kisshoin Minami-ku, Kyoto 601-8305 Japan
Phone : (81)75-313-8125 Fax : (81)75-321-5647

HORIBAITEC.,Ltd.

4F Higashikanda Arute Bldg., 1-7-8 Higashikanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0031 Japan
Phone : (81)3-3866-0984 Fax : (81)3-3866-0908

HORIBA Biotechnology Co.,Ltd.

48 Kurumamichi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8315 Japan
Phone : (81)75-692-1786 Fax : (81)75-692-1790

ASEC, Inc.

4F Higashikanda Arute Bldg., 1-7-8 Higashikanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0031 Japan
Phone : (81)3-3861-8343 Fax : (81)3-3861-8344

Chiyada Assy. Inc.*

55-3 Higashinokuchi-cho, Kamikatsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8221 Japan
Phone : (81)75-394-5959 Fax : (81)75-394-5963

MEC Co.,Ltd.*

5F Sairaise Bldg., 2-5-10, 2-chome Iwamoto-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0032 Japan
Phone : (81)3-3866-8090 Fax : (81)3-3866-5041

(* : Affiliate Company)

U.S.A.

HORIBA International Corporation

17671 Armstrong Avenue, Irvine, California, 92614 U.S.A.
Phone : (1)949-250-4811 Fax : (1)949-250-0924

HORIBA Instruments Inc.

Irvine Facility

17671 Armstrong Avenue, Irvine, California, 92614, U.S.A.
Phone : (1)949-250-4811 Fax : (1)949-250-0924

Ann Arbor Facility

5900 Hines Drive, Ann Arbor, Michigan 48108 U.S.A.
Phone : (1)734-213-6555 Fax : (1)734-213-6525

HORIBA / STEC Inc.

1080 E. Duane Ave. Suite A, Sunnyvale California 94086 U.S.A.
Phone : (1)408-730-4772 Fax : (1)408-730-8975

Austin Office

9701 Dessau Road, Suite 605, Austin, Texas 78754, U.S.A.
Phone : (1)512-836-9560 Fax : (1)512-836-8054

ABX Inc.

34 Bunsen Drive, Spectrum Irvine, Irvine, California 92618, U.S.A.
Phone : (1)949-453-05-00 Fax : (1)949-453-06-00

Jobin Yvon Inc.

3880 Park Avenue, Edison, New Jersey 08820-3012 U.S.A.
Phone : (1)732-494-8660 Fax : (1)732-549-5125

BRAZIL

ABX Brazil

Avenida das Nações Unidas, 21.735 - Jurubatuba São Paulo -SP- Brazil -CEP 04795-100, Brazil
Phone : (55)11-55-45-1500 Fax : (55)11- 55-45-1570

RUSSIA

HORIBA, Ltd. Moscow Representative Office

Unit# 2105 Molodyozhny Moscow International Hotel Complex 27, Building 1, Dmitrovskoye Road, Moscow, 127550, Russia
Phone : (7)095-782-9038 Fax : (7)095-782-9039

GERMANY

HORIBA Europe GmbH

Hans-Mess-Strasse 6, D-61440 Oberursel, Germany
Phone : (49)6172-1396-0 Fax : (49)6172-137385

Leichlingen Facility

Julius-Kronenberg-Strasse 9, D-42799 Leichlingen, Germany
Phone : (49)2175-8978-0 Fax : (49)2175-8978-50

HORIBA Europe Automation Division GmbH

Zabergaeustr. 3, D-73765 Neuhausen, Germany
Phone : (49)7158-933-300 Fax : (49)7158-933-399

FRANCE

HORIBA France

75 Rue L. et A. Lumière Technoparc, F-01630 St-Genis-Pouilly, France
Phone : (33)4-50-42-27-63 Fax : (33)4-50-42-07-74

ABX S. A.

Parc Euromédecine, rue du Caducée, 34184 Montpellier Cedex 4, France
Phone : (33)4-67-14-15-16 Fax : (33)4-67-14-15-17

Jobin Yvon S. A. S.

16-18 rue du Canal, 91165 Longjumeau Cedex, France
Phone : (33)1-64-54-13-00 Fax : (33)1-69-09-07-21

Thin Films Division

5 avenue Arago, ZI de la Vigne aux Lous, 91380 Chilly Mazarin, France
Phone : (33)1-69-74-88-60 Fax : (33) 1-69-74-88-61

Raman Division

231 rue de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq, France
Phone : (33)3-20-59-18-00 Fax : (33)3-20-59-18-08

ITALY

HORIBA Italy

Europalace, Corso, Torino 43/45, I-10043 Orbassano, Torino, Italy
Phone : (39)011-9040601-904-0601 Fax : (39)011-900-0448

AUSTRIA

HORIBA (Austria) GmbH

Kaplanstrasse 5 A-3430 Tulln, Austria
Phone : (43)2272-65225 Fax : (43)2272-65230

CZECHO

HORIBA Czecho

organizacni slozka Praha Petrohradská 13 CZ-10100 Praha 10, Czech Republic
Phone : (420)2-717-46480 Fax : (420)2-717-47064

SWEDEN

HORIBA Sweden

Hertig Carlsväg 55-57, S-15138 Södertälje, Sweden
Phone : (46)8-550-80701 Fax : (46)8-550-80567

U.K.

HORIBA Instruments Ltd.

Kyoto Close, Summerhouse Road, Moulton Park, Northampton, NN3 6FL, U.K.
Phone : (44)1604-542500 Fax : (44)1604-542699

Kore Technology, Inc.

Cambridgeshire Business Park, Ely Cambs. CB7 4EA., U.K.
Phone : (44)0-1357-653035 Fax : (44)0-1353-653031

KOREA

HORIBA Korea Ltd.

Puccheon Facility

202-501 Puccheon Techno Park, 192 Yakdae-Dong, Wonmi-ku, Puccheon, Kyunggido, Korea
Phone : (82)32-621-0100 Fax : (82)32-621-0105

Seoul Office

112-6 Songong-Dong, Choog-ku, Seoul, Korea
Phone : (82)2-753-7911-7912 Fax : (82)2-756-4972

STEC Korea Ltd.

110, Suntech-City, 513-15, Sangdaewon, Jungwon-Ku, Sungnam-City, Kyungki-Do, Korea
Phone : (82) 31-777-2277 Fax : (82) 31-777-2288

SINGAPORE

HORIBA Instruments (Singapore) PTE. Ltd.

10 Vbi Crescent Lobby B #05-11/12 Vbi Techpark 408564, Singapore
Phone : (65)6745-8300 Fax : (65)6745-8155

CHINA

HORIBA Ltd. Beijing Representative Office

Room 1725, Tower 2, Bright Chang An Building, No.7, Jianguomennei Avenue, Beijing 100005, China
Phone : (86)10-6522-7573 Fax : (86)10-6522-7582

HORIBA Ltd. Shanghai Representative Office

Unit F1 16F Jiushi Fuxing Mansion, No.918, Huaihai Zhong Road, Shanghai, 200020, China
Phone : (86)21-6415-3689/(86)21-6415-3690 Fax : (86)21-6415-9746

HORIBA INSTRUMENTS (SHANGHAI) Co, Ltd.

Building No.1, No.1211 Ye cheng Road, Jia Ding, Industrial District, Shanghai 201821, China
Phone : (86)21-6952-2835 Fax : (86)21-6952-2823

編集後記

本誌は、「HORIBAが創り出した製品・技術を読み取っていただきたい!」と願って1990年7月に創刊しました。おかげさまで、今回で和文誌28号、英文誌7号と発刊を重ねることができました。創刊以来、アカデミックな学会誌ではなく、また宣伝色の強い広告紙とも一味異なった新たな「技術広報」を目指して常にトライ・アンド・エラーを繰り返してきました。

科学技術は「秒進分歩」の猛烈な勢いで進化し、ますます先鋭化・専門化されています。「難しい製品や技術内容を、読者にわかりやすくお伝えする」。これこそが、我々技術広報誌の編集者に課せられた最大の使命であり、やりがいだと確信し日々精進してまいります。

更なるご支援・ご指導を心よりお願い申し上げます。(伊藤省二)

Readout HORIBA Technical Reports March 2004 No.28

発行日 2004年3月20日
発行人 石田耕三
発行元 株式会社 堀場製作所
〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町2番地
http://global.horiba.com/support/tech_info/index.html

<Readout編集委員会>

委員長 石田 耕三
副委員長 青海 隆
編集局 伊藤 省二 吉良 昭道 三上 慶子
お問い合わせ先 株式会社 堀場製作所 知的財産部
Tel:075-313-8121 Fax:075-321-5648
e-mail:readout@horiba.co.jp

HORIBA

Explore the future

