

Readout

HORIBA Technical Reports

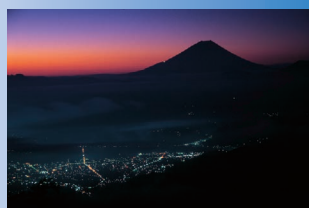
October 2018 No. **51**

特集 2018 堀場雅夫賞

- 受賞論文
- ・レーザー干渉計によるプラズマ電子密度計測の高速・高精度化
 - ・高精度半導体プラズマプロセスのための基板温度計測システムの開発
 - ・半導体プラズマプロセス中の薄膜材料の欠陥検出
 - ・イオンの速度分布関数による非侵襲的プラズマ特性解析

**HORIBA**<http://www.horiba.com/jp/publications/readout/>

今年15周年を迎える堀場雅夫賞を特集しました。半導体製造における未来のプラズマ・プロセスを目指す受賞者の研究を紹介します。



■表紙写真

撮影: 写真家 松井秀雄氏
(二科会写真部 会員)
富士山頂の姿が左右対称形に美しく見える林道で夜明けを待っていました。ほのかに明るくなった東の空が赤く染まり、明るい未来を予告しているようでした。

■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 2018 堀場雅夫賞 半導体製造プロセスにおける先端分析・計測技術

巻頭言

- 4 堀場雅夫賞 15周年にあたり
堀場 厚

総説

- 6 堀場エステックと半導体プロセス
河野 武志

2018 堀場雅夫賞

- 8 対象分野, 受賞者, 審査委員

2018 堀場雅夫賞 受賞者論文 半導体製造プロセスにおける先端分析・計測技術

- 10 レーザー干渉計によるプラズマ電子密度計測の高速・高精度化
占部 継一郎
- 16 高精度半導体プラズマプロセスのための基板温度計測システムの開発
堤 隆嘉
- 20 半導体プラズマプロセス中の薄膜材料の欠陥検出
布村 正太
- 25 イオンの速度分布関数による非侵襲的プラズマ特性解析
ツァンコ ヴァスコフ ツァンコフ

2018 堀場雅夫賞 審査委員 特別寄稿

- 29 ハイブリッド計測の薦め:
微細トランジスタ内部応力分布のラマン散乱測定
金山 敏彦
- 34 制約条件下の SiO₂ 薄膜に対する, 希釈フッ化水素酸による
湿式エッチングのシミュレーション
ライアン オコネル, スリニラガヴァン
- 38 プロセスプラズマにおける計測・モニタリング
白谷 正治
- 44 原子オーダーで平坦なシリコン表面と
その上に形成された MOS デバイスの特性
寺本 章伸
- 50 極端紫外線リソグラフィ技術の現状および課題, 並びに今後の展望
渡邊 健夫

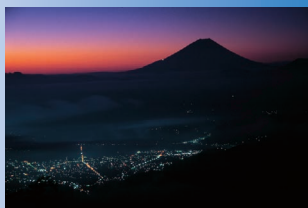
堀場雅夫賞 (2004 ~ 2018)

- 57 対象分野, 受賞者, 審査委員

一般論文

- 62 流量標準技術の製品への適用
磯部 泰弘, 奥山 隆弘
- 66 圧力式マスフローコントロールモジュール CRITERION D507 シリーズ
長井 健太郎
- 69 非分散赤外吸収分光による Cp₂Mg ガス濃度のリアルタイム測定
林 大介
-
- 73 HORIBA World-Wide Network

2018 Masao Horiba Awards were featured in this issue. Results of winners' works on future plasma processing in semiconductor manufacturing are introduced.



I was waiting on the forest road where you can see the peak of Mount Fuji perfectly symmetrical. When eastern sky gradually lights up, the sky turned red as if it is telling us that the future is nice and bright.
-Photographer Hideo MATSUI-
(Member of Nikakai Association of Photographers)

Name of the book

This book is named "Readout" in the hope that "the products and technology we have created and developed will be read out and so become widely known".

2018 Masao Horiba Awards Advanced analytical and measurement technologies in semiconductor manufacturing processes

Foreword

- 4 The Fifteenth Anniversary of Masao Horiba Awards
Atsushi HORIBA

Review

- 6 HORIBA STEC Products for Semiconductor Manufacturing Process
Takeshi KAWANO

2018 Masao Horiba Awards

- 8 Eligible Field of Technology, Winners, and Judges

Feature Articles by 2018 Masao Horiba Award Winners

- 10 High-speed and precise laser interferometry developed for plasma electron-density diagnostics
Keiichiro URABE
- 16 Development of substrate temperature monitoring system for high-accuracy plasma process
Takayoshi TSUTSUMI
- 20 Detection of electronic defects in semiconductor thin-films during plasma processing
Shota NUNOMURA
- 25 Non-invasive plasma characterization through the ion velocity distribution function
Tsanko Vaskov TSANKOV

Guest Forums by 2018 Maso Horiba Awards Judges

- 29 Hybrid metrology to measure unseeable quantities: stress distribution in miniaturized transistors by Raman scattering spectroscopy
Toshihiko KANAYAMA
- 34 Simulation of Dilute Hydrofluoric Acid Etching of Silicon Dioxide Films in Constrained Spaces
Ryan O'CONNELL, Srin RAGHAVAN
- 38 Measurement and monitoring of processing plasmas
Masaharu SHIRATANI
- 44 Fabrication technology and characteristics of MOS device on atomically flat silicon surface
Akinobu TERAMOTO
- 50 The Current Status and Technical Issues, and Future Prospect for Extreme Ultraviolet Lithography
Takeo WATANABE

Masao Horiba Awards (2004~2018)

- 57 Eligible Field of Technology, Winners, and Judges

Selected Articles

- 62 Implement New Flow Standard Technology to The Products
Yasuhiro ISOBE, Takahiro OKUYAMA
- 66 Pressure-Based Mass Flow Control Module CRITERION D507 Series
Kentarō NAGAI
- 69 Real-time Measurement of Cp_2Mg Vapor Concentration using Non-Dispersive Infrared Spectroscopy
Daisuke HAYASHI

- 73 HORIBA World-Wide Network

堀場雅夫賞15周年にあたり



堀場 厚

Atsushi HORIBA

堀場雅夫賞アワードディレクター
株式会社 堀場製作所
代表取締役会長 兼 グループCEO
Masao Horiba Awards Director
Chairman & Group CEO
HORIBA, Ltd.

堀場厚

第15回の節目を迎える2018年堀場雅夫賞を特集したReadout第51号の発行に際して、ここに一言述べさせていただきます。

今年、2018年に第15回を迎える堀場雅夫賞は、堀場製作所が創立50周年を迎えたことを記念して2003年に創設されました。本賞は、科学技術の発展に欠かすことのできない分析・計測技術の分野で地道に努力されている若手研究者の方にスポットライトを当ててサポートしたいとの趣旨で設立され、運営されています。あらゆる産業の分野において、研究開発と品質管理に欠くことのできない分析・計測技術の基礎を追求する研究活動へ敬意を表し、これを支援するために設けられた賞です。

今年2018年に創立65周年を迎えるHORIBAは、「おもしろおかしく」の社是を掲げて「ほんまもん」、すなわち世界ナンバーワンでオンリーワンの製品を生み出そうとする強い意志をその成長の原動力として、新技術や新製品の継続的な開発のため、経営資源を積極的に投入しています。

計測分析という一定の市場規模に於いて圧倒的なシェアをグローバルレベルで誇れる高度な分析機器を開発するためには、開発を一から全て自前だけで行うことは非現実的です。そこで我が社では世界各国のアカデミアと緊密に連携協力しながら新しい技術を製品に展開してきました。そのアカデミアのオリジナリティある研究を行っておられる若手研究者の方々を少しでも支援したいという、創業者の故堀場雅夫の強い「おもい」があって設立されたのがこの堀場雅夫賞です。

堀場雅夫賞では、毎回、特定のテーマを設定して研究を募集しています。初回となる2004年はHORIBA創業の礎となった「pH計測技術」をテーマとして募集し、東北大学の陶先生をはじめとする3名の方が受賞されました。以来、毎年異なるテーマ

を掲げて研究を募ってきましたが、時にはその時代に話題となった技術分野も取り上げています。2012年には、前年の福島第1原子力発電所事故を受けて「放射線計測」をテーマとして取り上げました。内容としては原発事故に関するというよりは、医療目的の放射線応用や核物理学における放射線計測などに関する研究が受賞しています。また、2016年には当時話題となりつつあった「自動運転を支える分析・計測技術」というテーマで募集しました。自動運転に必要な技術であると同時に他分野にも応用可能な基礎研究として、画像認識ロジックやセンサー信号解析手法、さらにはGPSに拠らない位置認識方法の研究などが評価されました。このように堀場雅夫賞では、話題となっているアプリケーション分野を指定する場合においても、研究内容としてはオリジナルで、他分野にも応用可能な基礎研究に着目して表彰するように努めています。

技術の進歩はますます加速しています。今年、2018年の募集テーマである「半導体製造プロセスにおける先端分析・計測技術」においても、第6回の2008年に一度取り上げた分野ですが、その時は「半導体分野における材料表面の非破壊分析計測」というテーマであり半導体のアプリケーションの中でも材料の表面分析に焦点をあてたものでした。しかし、今年は半導体プロセスの将来を見据え、いずれの受賞研究もプラズマ制御の発展に寄与する計測技術が対象となりました。

近年、わが国では基礎研究の衰退が問題となっています。大学も研究機関も、ある時はバイオテクノロジー、或いはナノテクノロジー、さらに近年のIoT(モノのインターネット)、AI(人工知能)などと、時々の流行アプリケーション分野に資源を集中しますが、継続した基礎研究への投資が忘れられているのではないかという問題意識があります。アプリケーションは時の課題に応じて変わりますが、基礎の部分は流行に関わらず常に重要で、全てのアプリケーションの根底において必要となるものです。そして我々企業がアカデミアや研究機関の活動に期待するのはまさにこの基礎部分なのです。

堀場雅夫賞がわが国の基礎研究の振興の一助となり、真の意味で日本産業の国際競争力を高めることに少しでも貢献することを祈念してReadout第51号の巻頭言とします。

堀場エステックと半導体プロセス

HORIBA STEC Products for Semiconductor Manufacturing Process

河野 武志

Takeshi KAWANO

1980年、堀場エステックは日本初の純国産マスフローコントローラ(以下MFC)を上市しました。その後、SEC-400シリーズ、SEC-4400シリーズといったMFCがリリースされ、世界各国の半導体製造装置メーカー、半導体デバイスメーカーのお客様にその性能と品質が認知されるようになり、これまでそれぞれの時代に合った半導体プロセスに求められるMFCを継続して開発、製品化しています。今日、堀場エステックの半導体プロセス関連の製品群はMFCだけにとどまらず、プロセスチャンバー周辺で使用される流量、圧力、濃度等の測定、制御に用いられています(Figure 1)。また近年は、単なる部品、コンポーネントだけではなく、お客様にソリューションを提供すべく、モジュールやサブシステムの形で提供されている製品も増加しています。

半導体の微細化、集積化に対応するためお客様が製品に期待される性能は年々高度になっており、品質、信頼性に関する要求も厳しくなっています。特に製品のバラツキ低減は最も重要な項目で、Wafer to wafer, Tool to tool, Fab to

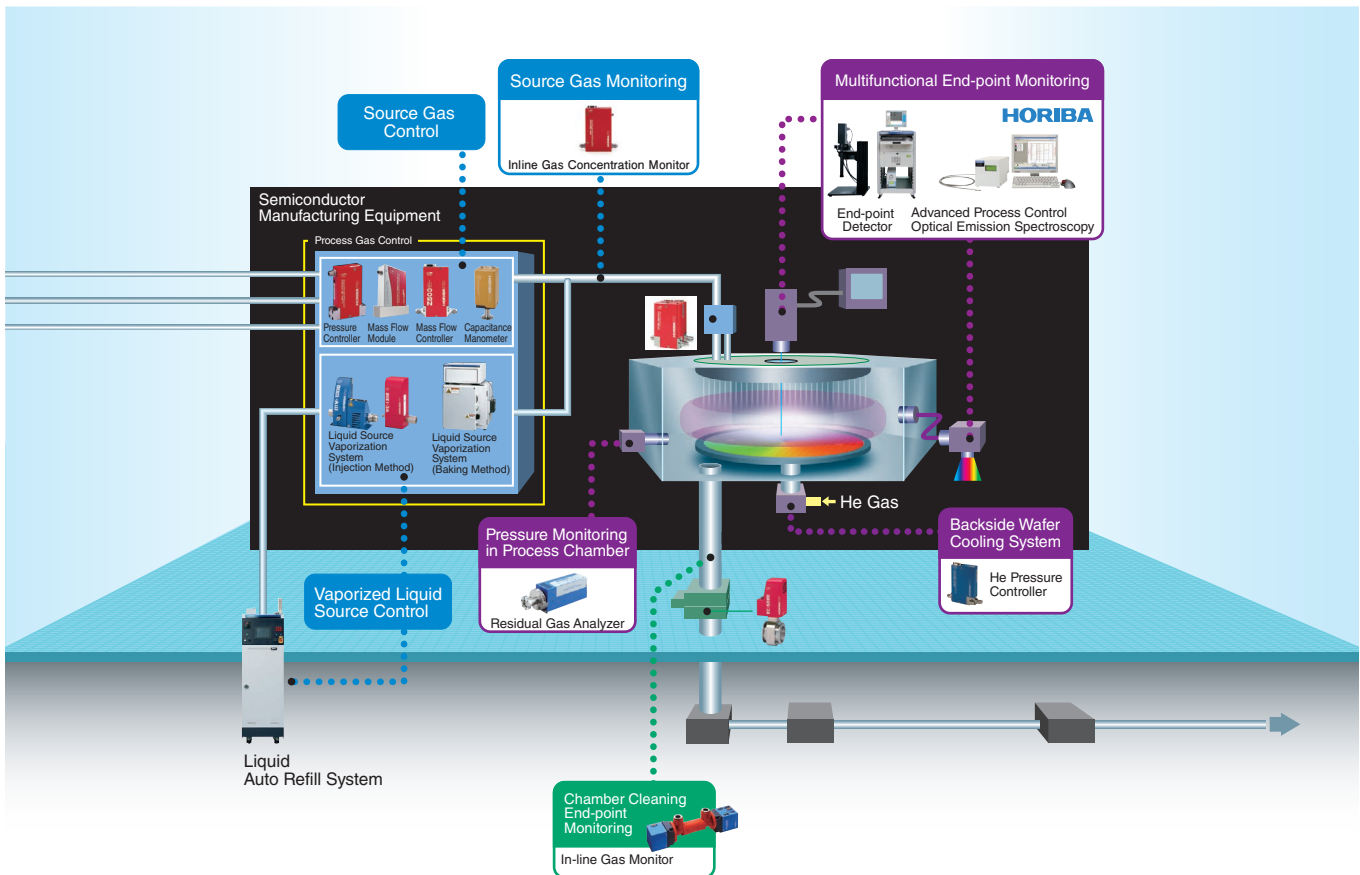


Figure 1 HORIBA Group products for SEMI

fabといった言葉で代表されるように、様々な装置、場所、機会において同じ性能、品質が確保される事が最も重要とされています。また、装置の稼働が止まる事はお客様の機会損失につながりお客様の利益に直結します。堀場エステックの製品を選んでいただく上で、いかに信頼性の高いロバストな製品であるかも重要なファクターとなっています。

これらの厳しい市場要求に応えるため、堀場エステックでは「Global R&D」体制(Figure 2)をとっています。開発拠点は京都本社、京都福知山テクノロジーセンター、HORIBA Remo Technology Centerの3拠点を有しており、これに加えてHORIBA最先端技術センターとも協業する事で、コア技術を活かした高性能で高品質な製品を継続的に研究開発できる体制を整えています。また、米国、台湾、韓国、中国の各拠点には開発本部から技術者を派遣しており、お客様の声を直接お聞きする事で本当にお客様が望まれている製品に近づけるように努めています。これら「Global R&D」体制に加えて、生産面でも十分な生産キャパをもってお客様の要求にいかに対応していくか、グローバルに展開されている各拠点のお客様にスピーディにサービスを提供できるか等、製品とそれに付随する総合的なサービスを提供できる事が堀場エステックの強みであると考えています。

半導体プロセスの微細化はシングルナノと呼ばれる領域に入り、ALD (Atomic layer deposition), ALE (Atomic layer etching)といったプロセスでは原子層レベルの成膜性能やエッチング性能が議論されています。これにともなう計測技術の先端研究は益々重要になってきています。2018年堀場雅夫賞受賞研究は、いずれも、これらの厳しいプロセス要求に応える計測技術を目指しています。堀場エステックでは、今後もこのような基礎研究を支えるアカデミアとの連携を深めるとともに、MFCで培った経験をグローバルに活かして、お客様に付加価値を提供できるソリューションプロバイダーとして日々努力してまいります。

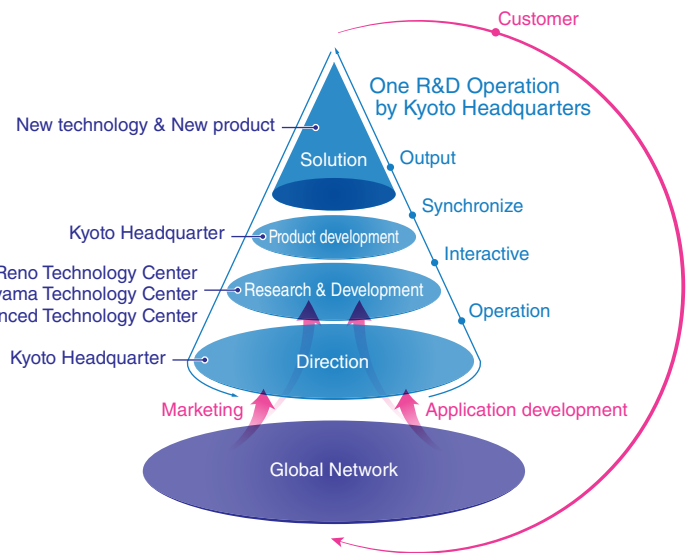


Figure 2 HORIBA STEC Global R&D



河野 武志

Takeshi KAWANO

株式会社 堀場エステック
 コーポレートオフィサー 開発本部長
 Corporate Officer General Manager
 Research & Development Division
 HORIBA STEC, Co., Ltd.

堀場雅夫賞について

堀場雅夫賞は、国内外の大学または公的な試験研究機関において、分析・計測およびその応用に関する科学技術分野で顕著な業績を挙げつつある研究者・技術者を奨励表彰するものです。

対象分野

半導体製造プロセスにおける先端分析・計測技術



堀場雅夫賞受賞



京都大学大学院 工学研究科 航空宇宙工学専攻
助教

占部 継一郎 氏

【受賞研究題目】

レーザー干渉計によるプラズマ電子密度計測の高速・高精度化



名古屋大学大学院 工学研究科 プラズマナノ工学研究センター
助教

堤 隆嘉 氏

【受賞研究題目】

高精度半導体プラズマプロセスのための基板温度計測システムの開発



産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター
主任研究員

布村 正太 氏

【受賞研究題目】

半導体プラズマプロセス中の薄膜材料の欠陥検出

特別賞受賞



ルール大学ボーfum プラズマ原子物理学科
上席研究員

ツァンコ ヴァスコフ ツァンコフ 氏

【受賞研究題目】

イオンの速度分布関数による非侵襲的プラズマ特性解析

審査委員会 (敬称略, 順不同)

審査委員長	金山 敏彦	産業技術総合研究所 特別顧問
海外審査委員	Srini Raghavan	Professor, Materials Science and Engineering, Chemical and Environmental Engineering, University of Arizona
審査委員	白谷 正治	九州大学大学院 システム情報科学研究院長 主幹教授
	寺本 章伸	東北大学 未来科学技術共同研究センター 教授
	渡邊 健夫	兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 所長 教授
	井上 正規	株式会社 堀場エステック 開発本部 研究開発部 部長
	藤井 哲雄	株式会社 堀場エステック 事業戦略室



High-speed and precise laser interferometry developed for plasma electron-density diagnostics

レーザー干渉計によるプラズマ電子密度計測の高速・高精度化

Keiichiro URABE

占部 継一郎

Laser interferometry is an optical method typically utilized to measure refractive index and distance. It is also known that the interferometry can detect electron density in plasmas by detecting the refractive-index variation induced by electron generation. Measurement technologies of the electron density are necessary for development of plasma material processes including those used in semiconductor device fabrication, since electron collision reactions such as ionization, excitation, and dissociation are keys to control plasma-assisted deposition and etching processes. The author has studied the laser interferometry to achieve more precise electron-density measurements by developing new interferometry arrangements. Detection speed of the refractive-index variation and elimination of gas-number density effects on the total measured signal are the main topics of this study.

レーザー干渉計は物質の屈折率や2点間の距離を精密に測定する光学的手法であり、プラズマ発生に伴う屈折率変動を捉えることで電子密度診断が可能であることが知られている。半導体製造に関わる薄膜堆積、エッチングプロセスに用いられる低圧熱非平衡プラズマ中の化学反応機構では、電子衝突による電離・励起・分子解離反応が重要な位置を占め、電子密度の計測技術はプラズマプロセス技術の発展に欠かせない。筆者は、従来のレーザー干渉計の装置構成を発展させ、屈折率計測の高速化やガス密度変動の影響除去などを実証し、より正確な電子密度測定を目指した研究を進めている。

Introduction

In various thin-film deposition and etching processes for semiconductor device fabrication, plasmas, which is ionized gaseous media possessing electrons, ions, and radicals, are widely utilized to drive chemical and physical reactions. In the deposition and etching processes, “thermal non-equilibrium” (also called as “low-temperature”) plasmas generated at low gas pressures in a range of 1~100 Pa are typically used. The “thermal non-equilibrium” is a category of plasmas where electron energies (electron temperatures) are significantly higher than translational motion energies of other particles (gas temperatures). The electron temperature is a temperature value defined when the electron energy distribution function is Maxwell-Boltzmann distribution. Typical range of the electron and gas temperatures in the plasma processes are over 10,000 K for electrons and from room temperature to 1,000 K for gases.

This thermal non-equilibrium feature of the plasmas enables us to drive chemical reactions which are necessary in the thin-film deposition and etching processes, under conditions that the gas temperatures are lower than the temperatures needed to trigger the reactions in thermal equilibrium processes. Also, it is possible to fabricate materials those cannot be stable in thermal equilibrium states, by the thermal non-equilibrium plasma processes. In the semiconductor device fabrication, the thermal non-equilibrium plasmas are utilized in various processes such as in PE-CVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) of amorphous silicon (a-Si) and silicon nitride (SiN) thin films, magnetron sputtering deposition of metal thin films, and anisotropic etching forming nanometer scale device structures. To achieve the anisotropic etching processes, reactive ion etching utilizing synergy of reactive chemical species and high-energy ion irradiation both from the plasmas is necessary.^[1]

In the plasma-enhanced deposition and etching processes, it is indispensable to understand chemical reaction mechanisms in and around the plasmas, and to control the reactions especially on the surface of processed materials precisely. Among the various parameters in plasmas, density and energy distribution of electrons are crucial, since reactive species in the plasmas generated in low-pressure atmosphere are mainly generated through ionization, excitation, and dissociation by electron-neutral collisions. There are some methods to measure the electron density such as Langmuir probe, optical emission spectroscopy (Stark broadening of hydrogen atomic emission), and laser Thomson scattering.^[2] Laser interferometry, the main topic of this article, is also a method to measure the electron density in plasmas.

Interferometry is a broadly-used optical method to measure refractive indices and distances, not only in plasma electron-density diagnostics.^[3] Almost measurements of the interferometry detect phase shifts of the probing light wave, usually by comparing phases between probing (transmit through or reflect on the measured sample) and reference (not interact with the sample) lights. One hears the keywords of “semiconductor” and “interferometry” may imagine a measurement tool of thin-film thickness conventionally used in in-situ monitoring of deposition and etching processes. The thickness monitoring tool is a broadband interferometry using a lamp light source, not a laser. The laser interferometry uses a single-wavelength laser beam as the probing light source, that can be seen in application areas for instance fluid dynamics observation and precise distance measurement.

In an application of the laser interferometry to the diagnostics of electron densities, typical setup arrangement is so-called CO₂-laser heterodyne interferometry, explained in the next section. Features of the laser interferometry, in comparison with the other electron-density measurement methods, are (1) measurement is not influenced by gas composition and reaction mechanisms in plasmas and (2) it continuously outputs electron-density information as the phase shift linearly correlating to the electron density. These features suggest that the interferometry is appropriate to continuous monitoring and fault detection of plasma generation and stability. It is expected to contribute for achieving better control of the plasma-enhanced deposition and etching processes.

Laser interferometry for plasma electron-density diagnostics

This chapter explains fundamentals of the electron-density measurement by the laser interferometry and its

potential issues in application to the plasma process monitoring. Fundamental scheme of the electron-density measurement by the interferometry is similar to other interferometry that measures variation of the refractive index (or optical length) by detecting phase shifts of the probing laser beam. The electron densities are calculated from the refractive-index variation induced by electron generation and the optical thickness of the plasma along the probing laser path. The refractive index of a plasma is generally expressed by a Drude model shown in Equation 1. And Equation 2 shows a relationship between the phase shift $\Delta\theta$ and the electron density n_e using the plasma refractive index Equation 1.^[2]

$$N^2 = 1 - \left(\frac{\omega_{pe}}{\omega}\right)^2 \frac{1}{1 - i\left(\frac{\nu_m}{\omega}\right)} \left(\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}\right) \dots\dots (1)$$

$$\Delta\theta = \frac{\omega}{c} \int (N - 1) dl \approx \frac{\omega}{c} \int \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\omega_{pe}}{\omega}\right)^2\right) dl = -\frac{e^2 \lambda}{4\pi \epsilon_0 m_e c^2} \int n_e dl \dots\dots\dots (2)$$

Here, ω_{pe} is the electron plasma frequency, ν_m is the electron collision frequency, ω and λ are the angular frequency and the wavelength of the probing laser beam. It should be noted that calculation at central “ \approx ” in Equation 2 has assumption that the electron plasma frequency and the electron collision frequency can be ignored in comparison with the probing laser frequency.^[4]

The Equation 2 indicates that longer wavelength (lower frequency) of the probing laser beam decreases a minimum detection limit of the electron density. Dependence of the plasma refractive index on the wavelength (dispersion) causes this feature, and it is a reason why the CO₂ lasers with a wavelength in mid infrared 10.6 μm are typically used in the electron-density diagnostics. The CO₂ laser is a kind of gas laser making reverse distribution of CO₂ vibration excitation states by discharge and its oscillation wavelengths are 9.6 or 10.6 μm .

For sensitive detection of the phase shift, a Mach-Zhender optical arrangement and heterodyne phase detection (Figure 1) are typically used in the interferometry setup. The Mach-Zhender interferometry has optics splitting the laser beam into two axes, transmitting one axis to target materials as a probe laser, and merging two lasers axes again. The interference generated in the merged laser beam includes information of the phase shift of the probing laser beam. The heterodyne phase detection is that frequency modulation is applied to one laser axis (probe or reference) in the interferometry. Beat signal at a frequency of difference between probe and reference arm is generated in the merged laser beam. The phase shift of the measured beat signal is the same as the phase shift of

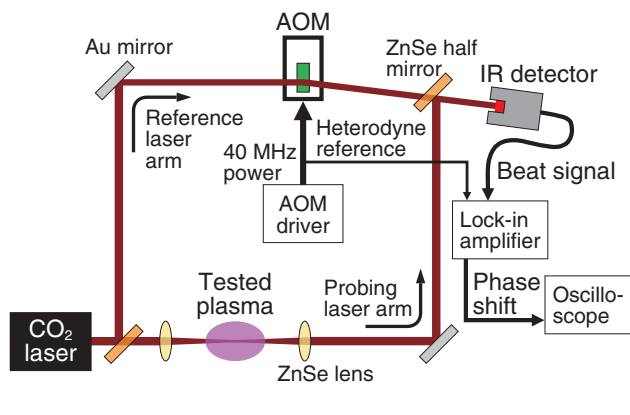


Figure 1 Schematic diagram of CO₂-laser heterodyne interferometry for plasma electron-density diagnostics. "AOM" is Acousto-Optical Modulator that applies frequency modulation to reference laser arm, to generate beat signal utilized in heterodyne phase detection.

probing laser beam; therefore, we can decrease the measurement wave frequency from optical light to manageable modulation frequency. The heterodyne phase detection can avoid influence of temporal fluctuation of the probing laser intensity leading to better phase measurement resolution.

In the author's past studies on the electron-density diagnostics using the CO₂-laser heterodyne interferometer shown in Figure 1, a detection speed of the phase shift $\Delta\theta$ (output of the lock-in amplifier) was slow, in ms order, mainly due to a conventional lock-in amplifier was used to detect the phase shift. Also, sensitive detection of the electron density was difficult when gas densities (temperatures) in and around the plasma were varied at the same timing as the electron generation. The variation of gas number density changes the refractive index detected with the electron signal in the interferometer.^[5, 6] It cannot be avoided in general since it is the principle of a laser-interferometry application to gas-flow dynamics observation. When the phase shift induced by the gas-density variation becomes comparable to the phase shift by the electron-density variation, the total measured phase shift will be $\Delta\theta = \Delta\theta_{\text{electron}} + \Delta\theta_{\text{gas density}}$. In this case, we have to carefully separate the two phase-shift components before the calculation of the electron density using Equation 2. The separation is often done using a difference of general time constants of two phenomena: electron generation/extinction and gas heating/cooling. From these experimental evaluation and discus-

sions, the conventional CO₂ laser heterodyne interferometer cannot have enough detection speed and/or sensitivity of the electron density in cases of short pulsed plasmas and plasmas with the large gas-density variation.

Spatiotemporally resolved electron-density diagnostics by near-infrared diode laser interferometry

In order to improve detection speed of the electron density in the laser interferometry, one method is to increase the modulation frequency of the heterodyne system and decrease the time duration to acquire enough cycles to measure the phase shift. In this study, we used a near-infrared (NIR) external-cavity diode laser as the probing light source, an AOM with a modulation frequency at 110 MHz, and a high-speed phase sensitive detection (PSD) device. The designed output speed of the phase detection system was 10 MHz (~100 ns time resolution).^[7] In addition to the high-speed phase detection, there is a wide variety of conventional optical devices prepared for the NIR range, so that we could try a microscopic interferometer with a polarization-controlled reflection system as in Figure 2. We note that a range of the electron density inside the tested plasma source should be carefully estimated since the minimum detection limit of the electron density becomes higher when the probing wavelength is shifted from middle to near infrared range as one can see in Equation 2.

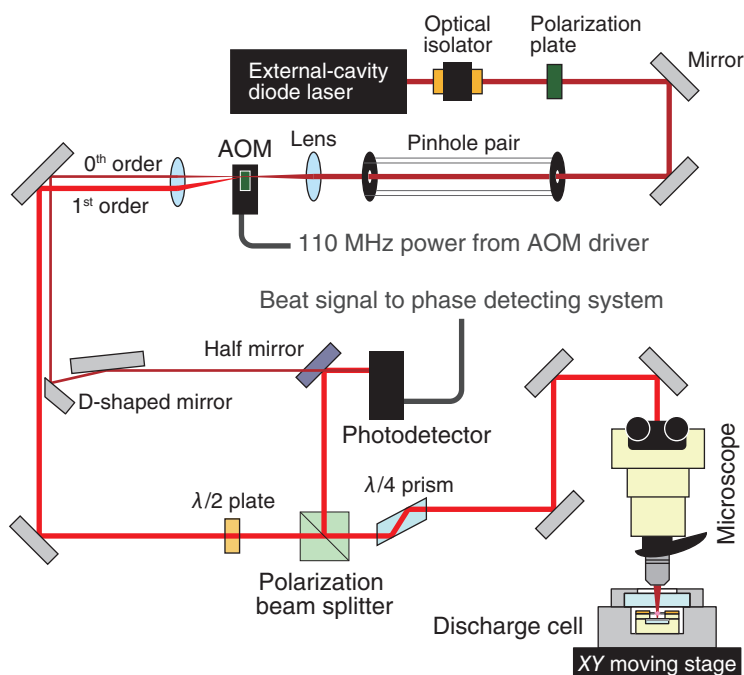


Figure 2 Near-infrared diode-laser heterodyne interferometry with microscope and reflection optical systems. This is a Mach-Zehnder arrangement using both zero (reference arm) and first (probe) order lights from the AOM. $\lambda/2$ plate, polarization beam splitter, $\lambda/4$ prism are placed to separate forward and back lights reflected at a mirror below the tested plasma inside the discharge cell under the microscope.

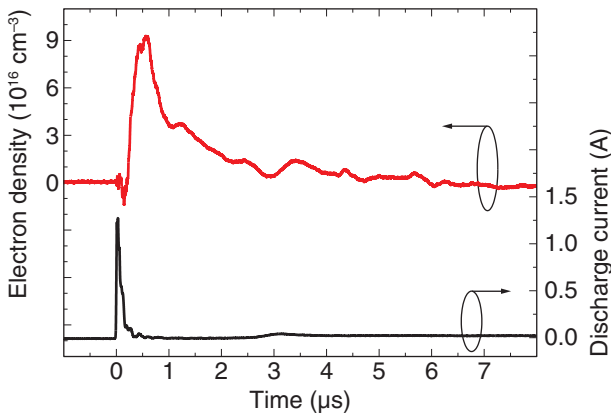


Figure 3 An example of measured temporal evolution of electron density generated in small-scale pulsed plasma source. Black line (below) is the discharge current pulse with a pulse width approximately 200 ns. Red line (above) is the measured electron density using the NIR heterodyne interferometer (Figure 2).

Measurements of a short-pulsed plasma source was done using the NIR interferometer having the feature of high-speed phase detection. The example measured data of temporal change of the electron density with a discharge current waveform is shown in Figure 3. The measurement was done with a ~ 0.1 mm short gap discharge put in a small gas cell under a microscope (Figure 2). In the measured electron density synchronized with the discharge current, there was a fast increase for 350 ns just after the discharge current impulse (~ 200 ns width), and a decay for 5 μ s. The time difference between the current impulse and the rise timing of the electron density is a signal delay time in our phase detection system. This measurement result is an evidence of the improvement in temporal and spatial resolutions of the electron-density diagnostics by the developed NIR interferometer. Among advanced materials processes using plasmas those are related to the semiconductor device fabrication, the developed NIR interferometer is expected to show its potential effectively in application to investigation of plasma dynamics and electron-density monitoring of short-pulsed plasma processes such as thin-film deposition using HiPIMS (High-Power Impulse Magnetron Sputtering) with a typical pulse width of 20 μ s.

Sensitive detection of electron density by dispersion interferometry

Dispersion interferometry is a kind of two-color interferometry system measuring “dispersion” of the refractive index by using two probing lasers with different wavelengths. A feature of the dispersion interferometry is to generate a second probing laser by harmonic generation from a fundamental laser beam (Use one laser source for two probing lasers). This type of interferometry has been developed for application to electron-density monitoring in nuclear fusion plasma reactors, such as in National

Institute of Fusion Science (NIFS) in Japan and International Thermonuclear Experiment Reactor (ITER).^[8, 9] Fusion plasmas are thermal equilibrium and their plasma parameters significantly different from those in thermal non-equilibrium plasmas used in the semiconductor device fabrication. The author found in this study that the dispersion interferometry originally designed for the fusion plasmas also has a good features in application to measure the electron density in the plasma material/surface processes. In this chapter, performance of the dispersion interferometer in the thermal non-equilibrium plasma diagnostics and its potentials to be utilized in process monitoring of the semiconductor device fabrication are introduced.

Fundamental scheme to measure the electron density by the dispersion interferometry is shown in Figure 4a. A laser beam from the light source firstly transmits a non-linear crystal to generate the second harmonic beam. Here, there is no need to set the two-wavelength lasers on a same light axis, since the second harmonic beam is along the light axis of the fundamental beam automatically. Then, the two (fundamental and harmonic) beams

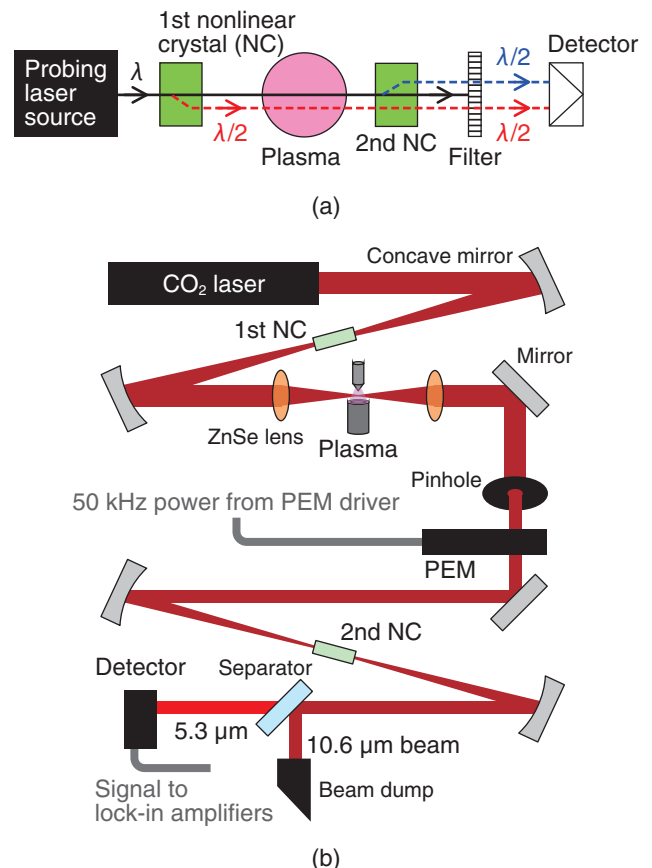


Figure 4 Fundamental scheme (a) and experimental optics setup (b) of dispersion interferometry. “NC” in the figures are the Nonlinear Crystals to generate second harmonic beam. “PEM” in (b) is the Photo-Elastic Modulator that modulates a phase of fundamental or harmonic beam. The optical devices located just before the detector [filter in (a), separator and beam dump in (b)] have the same function to eliminate fundamental laser beam from the light axis.

pass through the tested plasma, and the phases are shifted depending on variation of the refractive index in each wavelength. After passing through the plasma, another second harmonic beam is generated from the plasma-transmitted (phase-shifted) fundamental beam. Finally, a phase difference between the two harmonic beams is measured by the interference and it contains information of the refractive-index dispersion between fundamental and harmonic beam wavelengths. In the dispersion interferometry, there is no reference laser arm (laser arm not passing through tested materials), so that the laser light axis around the tested material is simpler than the normal interferometry.

The phase difference of two second harmonic beams $\Delta(\theta_1 - \theta_2)$ and the electron density n_e are related as following.

$$\Delta(\theta_1 - \theta_2) = -\frac{3e^2\lambda}{8\pi c^2 m_e s_0} \int n_e dl \quad \dots\dots\dots (3)$$

The sensitivity to electron density in the dispersion interferometry that can be derived from Equation 3 is similar to that in the normal interferometry [Equation 2]. This similarity is due to a strong dispersion of the plasma refractive index [Equation 1]. On the other hand, dispersion of the refractive index is quite small in phenomena of variation of optical path length (zero in vacuum) and variation of gas number density (corresponding to gas temperature). Therefore, the output-signal amplitude of the dispersion interferometry for these phenomena becomes smaller than that for the electron-density variation compared to the normal interferometry. The change of optical path length is often due to vibration of optical devices (mirror, lens, etc.) because of plasma-generation mechanics such as vacuum pumps. These discussions suggest that the dispersion interferometry is a “robust” technique to measure the electron density in plasma sources.^[10] We expected that it can show good performance in the electron-density measurement of thermal non-equilibrium plasmas with the gas-density (temperature) variation not only nuclear fusion reactors. Therefore, feasibility test experiments were done in collaboration of The University of Tokyo (Affiliation of the author at that point of time) and the NIFS.^[11]

In the experiment using a setup shown in Figure 4b, we inserted a tested small thermal non-equilibrium plasma source with a pair of ZnSe lenses focusing the beam on the plasma, into the light axis of the dispersion interferometer. The dispersion interferometer constructed in the NIFS has a system to apply phase modulation either fundamental or harmonic beam to eliminate the influence of temporal fluctuation of the CO₂ laser intensity. (Phase-Modulated Dispersion Interferometry: PMDI).^[12] Figure 5 is a measurement result of a square-pulsed discharge. Left

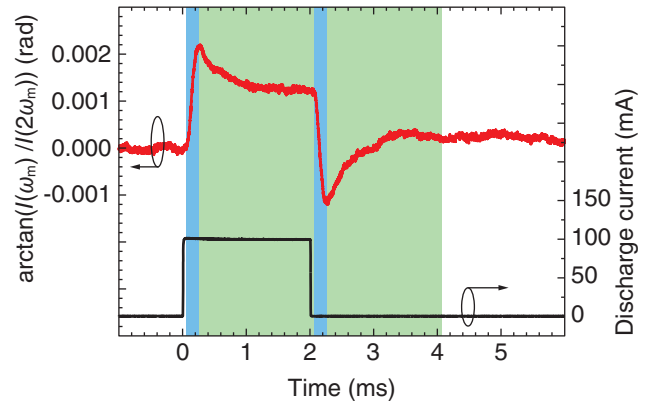


Figure 5 Measurement result of the PMDI applied to thermal non-equilibrium pulsed plasma source. Black line (below) is the discharge current, and red line (above) is the output signal of the PMDI including the information of phase difference between two harmonic beams. ω_m in the left vertical axis is the phase modulation frequency of PEM. The signal variation in the regions with blue background color is the electron density variation and that in green regions is the gas density signal.

vertical axis is the output signal of the PMDI and it corresponds to the phase difference of two harmonic beams including the information of electron density. In the measurement, at starting and ending edge of the discharge pulse (light blue backgrounded regions), sharp increase and decrease of the output signal were observed. These are the signal indicating electron generation and extinction. Still there are the signals due to variation of the gas number density during and after the discharge pulse (light green backgrounded regions). However, the signal amplitudes for the gas-density variation in the PMDI was over 100 times smaller than that measured in the normal interferometer. The author’s group concluded that the PMDI can eliminate the influence of gas-density variation and leads to precise measurement of the electron density (in line-integrated density of 10^{12} cm^{-2}).

Further development is ongoing to make the system more compact and to improve temporal resolution, for the application of the dispersion interferometry to wider variety of plasmas.^[13] The dispersion interferometry has potential to achieve better electron-density diagnostics especially in plasmas possessing temporal change of gas pressure (density) and mechanical vibration. Among the processes for the semiconductor device fabrication, deposition and etching processes with cyclic gas feed and purge with plasma generation, for instance plasma-enhanced atomic layer deposition (PE-ALD) process, can be the application target.

Conclusions

The studies introduced in this article are on improvement in spatiotemporal resolution and detection sensitivity of plasma electron-density diagnostics using laser interferometry. Each technique is possible to be combined to

reach a target performance if there will be demands in the future, especially for the application to plasma-enhanced thin-film process monitoring. Not only the introduced techniques, it should be pointed out that one-time spatial distribution measurement by multi-point or imaging interferometry and use of quantum cascade laser (QCL) covering wavelengths from near- to mid-infrared range have potentials to make further improvement in the laser interferometry for the electron-density diagnostics. The QCL's wavelength choice and compact package similar to diode lasers enable us to choose optimum wavelength of the probing laser beam and to construct the compact in-line process monitoring system of the laser interferometry.

The potential application areas of electron-density diagnostics using the laser interferometry is not limited to semiconductor device fabrication process discussed in this article. In all areas related to plasma technologies (e.g. electric propulsion and re-entry high temperature fluid in aerospace engineering), it is expected that laser interferometry will contribute better understanding and control of physical and chemical characteristics of plasmas through the electron-density diagnostics. The author would like to make continuous efforts on fundamental and application studies of the laser interferometry.

Acknowledgement

The studies introduced here were mainly done when the author was a student at Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto Univ. and a postdoc at Department of Advanced Materials Science, Univ. Tokyo with supports from Japan Society for the Promotion of Science (Research Fellow DCI and PD). The author would like to thank Prof. Kunihide Tachibana and Prof. Osamu Sakai (now at Univ. Shiga Pref.) at Kyoto Univ., Prof. Kazuo Terashima at Univ. Tokyo for their strong supports and direction. Also, studies on dispersion interferometry was done in collaboration with Prof. Tsuyoshi Akiyama at National Institute of Fusion Science.

References

- [1] Y. Ichikawa, T. Sasaki, and S. Teii, *Plasma Handoutai Process Kougaku*, Uchida Rokakuho Publishing (2003). 市川 幸美, 佐々木 敏明, 堤井 信力, *プラズマ半導体プロセス工学 — 製膜とエッチング入門*, 内田老鶴圃(2003年).
- [2] Ed. by The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research, *Plasma Shindan no Kiso to Oyo*, Corona Publishing (2006). プラズマ・核融合学会 編, *プラズマ診断の基礎と応用*, コロナ社 (2006年).
- [3] T. Osawa and T. Obokata, *Laser Keisoku*, Shokabo (1994). 大澤 敏彦, 小保方 富夫, *レーザ計測*, 裳華房(1994年).
- [4] K. Urabe, H. Muneoka, S. Stauss, and Kazuo Terashima, *Microscopic heterodyne interferometry for determination of electron density in high-pressure microplasma*, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **23** (2014) 064007.
- [5] K. Urabe and K. Tachibana, *Heterodyne interferometer for measurement of electron density in high-pressure plasmas in CO₂ Laser - Optimisation and Application*, ed. Dan C. Dumitras, InTech (2012).
- [6] J.-Y. Choi, N. Takano, K. Urabe, and K. Tachibana, *Measurement of electron density in atmospheric pressure small-scale plasmas using CO₂-laser heterodyne interferometry*, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **18** (2009) 035013.
- [7] K. Urabe, H. Muneoka, S. Stauss, and K. Terashima, *Development of Near-Infrared Laser Heterodyne Interferometry for the Diagnostics of Electron and Gas Number Densities in Microplasmas*, *Appl. Phys. Express*, **6** (2013) 126101.
- [8] F. A. Hopf, A. Tomita, and G. Al-Jumaily, *Second-harmonic interferometers*, *Opt. Lett.*, **5** (1980) 386.
- [9] V. P. Drachev, Yu. I. Krasnikov, and P. A. Bagryansky, *Dispersion interferometer for controlled fusion devices*, *Rev. Sci. Instrum.*, **64** (1993) 1010.
- [10] K. Urabe, T. Akiyama, and K. Terashima, *Application of phase-modulated dispersion interferometry to electron-density diagnostics of high-pressure plasma*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47** (2014) 262001.
- [11] Press release on the collaboration between NIFS and Univ. Tokyo, Webpage address: <http://www.nifs.ac.jp/press/150513.html>
- [12] T. Akiyama, K. Kawahata, K. Okajima, and K. Nakayama, *Conceptual Design of a Dispersion Interferometer Using a Ratio of Modulation Amplitudes*, *Plasma Fusion Res.*, **5** (2010) S1041.
- [13] T. Akiyama, S. Yoshimura, K. Tomita, N. Shirai, T. Murakami, and K. Urabe, *Design of compact dispersion interferometer with a high efficiency nonlinear crystal and a low power CO₂ laser*, *J. Instrum.*, **12** (2017) C12028.



Keiichiro URABE

占部 継一郎

Assistant Professor
Department of Aeronautics and Astronautics,
Graduate School of Engineering, Kyoto University
Ph. D.

Development of substrate temperature monitoring system for high-accuracy plasma process

高精度半導体プラズマプロセスのための基板温度計測システムの開発

Takayoshi TSUTSUMI

堤 隆嘉

Atomic scale deposition and etching processes are necessary technologies for the fabrication of nanoscale devices because atomic layer etching and atomic layer deposition are expected to allow the continuous improvement of manufacturing processes, since these result in a more precise process. To achieve the atomic level plasma process, the wafer temperature is considered to be one of the most important disturbances. However, there is no useful method to monitor the wafer temperature during plasma process. We developed a noncontact wafer temperature measurement technique using optical interferometry. The robustness of performance against disturbances has been markedly improved. In particular, the measurement technique has a large tolerance to disturbances due to dispersion and changes in the polarization of the signal light. This technique is a robust and practically useful tool.

原子層堆積, 原子層エッチングの研究の盛り上がりは, 半導体デバイス製造プロセスに求められる加工精度が原子スケールに到達したことが背景にある。原子スケールの加工精度にはプラズマプロセス中のモニタリング技術は必要不可欠である。しかし, プラズマプロセス中の基板温度を高精度にモニタリングする有効な手法はなかった。我々は高精度かつ高速で振動に強い耐性を持つ基板温度計測システムの開発に成功した。将来, 製造現場では歩留り向上のため機械学習の導入はさらに進み, その発展を支えるモニタリング技術の一つとして本計測システムの活躍が期待できる。

Introduction

Semiconductor devices such as Ultra Large Scale Integration have continued the integration and miniaturization. The plasma process accuracy for manufacture has reached atomic scale. This background is one of the factors for studies related to atomic layer deposition and atomic layer etching to be carried out vigorously. This makes many researchers and companies attracted to atomic layer deposition and etching process. The control of atomic-scale etched profiles in plasma process is required to understand chemical reaction between atomics in plasma and surface. For plasma etching process, as shown in Figure 1, the organic film used as low-k material induced the

bowing change of 1 nm by temperature change of 0.6°C during plasma etching process.^[1] The temperature dependence of etched profile is because the surface temperature strongly influences the reaction rate between plasma and

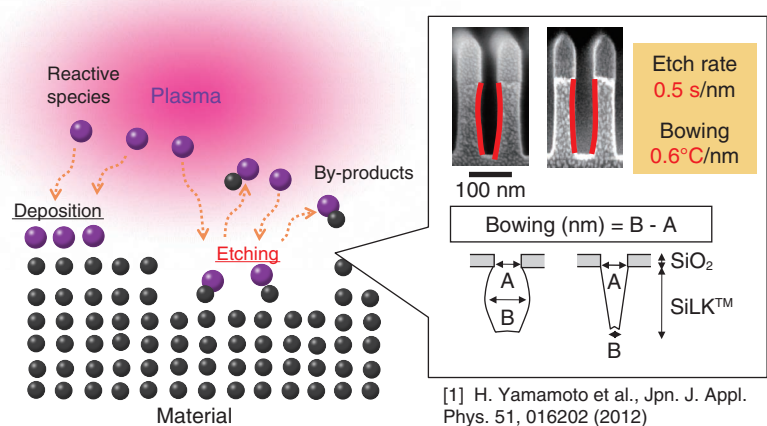


Figure 1 process time and wafer temperature accuracies required for atomic-scale process control.

surface, the sticking coefficient of by-products on surface. In according to this temperature dependence of etched profiles, we need to achieve reproducibility of wafer temperature within 1°C during plasma process. However, the parts inside a process chamber such as the electrode, focus ring, susceptor of reactor are exhausted. The exhausted parts are why the heat balance at the wafer vary slightly. Even if the heat flux from the plasma keep constant, changing in the coolant coefficient of the wafer disturb reproducibility of wafer temperature during the process. Moreover, improvement of temperature uniformity over the wafer is one of key factors to increase the production yield. The temperature monitoring system is required to develop the process characteristics.

Several Techniques for Wafer Temperature Monitoring

Although the temperature is known to be an important factor for plasma etching processes, many complications make it difficult to monitor the wafer temperature during plasma processes with high accuracy. Table 1 shows issues of several temperature monitoring techniques for application for plasma etching process. Conventionally, the thermocouples and fluorescence thermometer with contact-type temperature sensors need to come in contact with the specimen, e.g., the wafer surface at the bottom of the substrate. The thermal conductance between the wafer and the probe tends to affect measurements. Particularly at low pressures, poor contact often results in erroneous measurements, that is, it is difficult to measure substrate temperature with high accuracy.^[2] Noncontact methods enable a more accurate substrate temperature measurement. The use of a pyrometer makes it difficult to measure the temperature of semiconductor substrates such as silicon, because the thermal radiation depends on temperature and its variation is too small to detect especially at temperatures below 600°C.^[3] Many methods of measuring substrate temperature during plasma processing have been proposed. Other noncontact methods using an optical interferometer with an infrared laser were proposed.^[4-6] These noncontact optical techniques determine temperature changes from the thermal expansion and refractive index changes of a transparent substrate of known thickness. However, there remain difficulties such as their poor tolerance to mechanical disturbances, resulting in limited resolution and temperature ranges when monitoring silicon wafers. Our research

Table 1 Issues of several temperature monitoring systems for application to plasma etching process

Method	Issue
Thermocouples (Contact-type)	<ul style="list-style-type: none"> · Erroneous and low response measurement due to poor thermal conductance.^[2] · Electrical noise by electromagnetic wave supplied. · Dielectric breakdown.
Fluorescence thermometer (Contact-type)	<ul style="list-style-type: none"> · Erroneous and low response measurement due to poor thermal conductance.^[2] · Dielectric breakdown.
Infrared radiation thermometer (Noncontact-type)	<ul style="list-style-type: none"> · Infrared radiation from plasma. · limited temperature range.^[3]

group worked on development of monitoring system with high accuracy and response during plasma etching process.

Development of Temperature Monitoring System by Conventional Optical Interferometer

At the beginning of the research, we consider application of the conventional optical interferometer shown in bottom left of Figure 2. The measurement system is based on a Michelson interferometer, which consists of a super luminescent diode (SLD), a reference mirror scanner, a fiber collimator, an optical fiber and so on. The SLD light is divided into two beams by the fiber coupler. The signal light irradiates the substrate. The reference light goes to a scanning reference mirror. In the substrate, the SLD light is reflected on the substrate backside and surface. In the reference mirror scanner side, the reference-optical-path length is changed because the mirror is moved. The lights reflected at the substrate go back to the fiber coupler through the fiber collimator, and then interfered with the light reflected at the scanning reference mirror within the range of coherence length. The position of interferogram was changed by the thermal expansion and the change of refractive index with increasing the substrate temperature. The change of temperature was

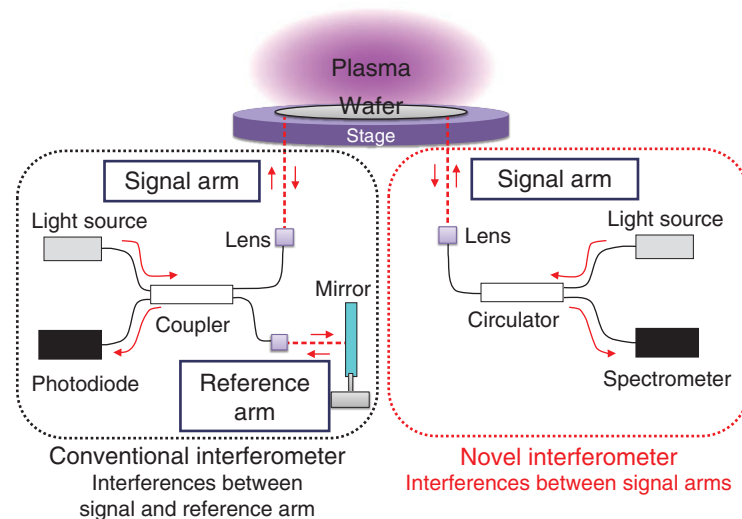


Figure 2 Optical interferometer for wafer temperature monitoring system

measured by the shift of the peak position of interferogram. By using this measurement system, we can measure the substrate temperature in the real time.^[7] The system resolved issues of size, working temperature range. The time resolution was, however, limited to the second time scale because the system uses a mechanically scanned mirror to obtain an interferogram for the substrate temperature. The use of a dual path interferometer has low robustness against fiber-induced dispersion, polarization mismatch, and polarization changes due to mechanical vibration. Therefore, vibrational noise during scanning affects optical stability, leading to low accuracy of temperature measurement. Rapid measurement compared with typical vibrational periods is required in building a robust system and improving the accuracy for applications for semiconductor materials.

Development of Novel Temperature Monitoring System

For actual plasma etching process, the previous method has two issues,

- i) low robustness against mechanical vibration because of dual path interferometer,
- ii) measurement speed of a few seconds due to scanning.

We focus on characteristics of semiconductor wafer to solve these issues. For novel method, a temperature monitoring system using a frequency-domain optical interferometer without a reference mirror has been developed. The method can potentially measure substrate temperatures in a few milliseconds. For previous method, interferograms are generated in the time-domain from interferences between the reflections from the front and back surfaces of the substrate and the reference mirror when light from light source irradiates a wafer. If the interference signal is collected using a spectrometer, the interference is acquired in the frequency-domain. Since Fourier detection measures all of the lights reflected on the top and bottom surface of the wafer simultaneously, an inverse Fourier transform of the spectral interferogram determines all of the time-domain interferograms. The time interval between interferograms is used to derive the optical path length of the sample. As process accuracy reach atomic scale, both side of the wafer, are performed mirror polishing, have high degree of parallelism. In according to the characteristics, we attempt to make the wafer surface play the role of mirror. Therefore, the high parallelism of the semiconductor wafer enables the removal of a reference mirror from the interferometer and measure wafer temperature with a common path interferometer. The standard deviation of temperature measurement was less than 0.04 °C. The performance has been improved. Moreover, we have confirmed that the novel method can successfully reduce noise arising from

mechanical vibrations, fiber-induced dispersion, and polarization mismatch.^[8, 9] This technique is a robust and practically useful tool for measuring wafer temperature during plasma etching process.

Application of Novel Temperature Monitoring System

Here, we briefly introduce several examples of applications. Using the high-precision and rapid-response temperature monitoring system, the heat balance in the wafer for an industrially applied chamber can be modeled on the basis of the measured temporal change in wafer temperature. In according to the model built by analyzing the temporal wafer temperature during plasma etching processes, the actual temporal changes were found to be affected by the heat influx from the outer focus ring surrounding the Si wafer because the focus ring become higher temperature than the wafer. From the results, we expected that the heat flux from the focus ring FR to the wafer temperature would be negligibly small within a few seconds after plasma exposure. However, the effect of higher temperature of the focus ring on the radial distribution of wafer temperature increases with process time. To realize uniform process characteristics over the wafer, the temperature difference between the Focus ring and the wafer should be considered.^[10] It is found that this method is effective for evaluating uniformity of temperature distribution along radial direction, and it is useful system for reducing time and cost in process development and device manufacturing.

Process engineers are faced with many complicated phenomena occurring during plasma processes. One is that wafer temperature is not dynamically controlled by stage temperature because the wafer temperature rises rapidly from the initial temperature after plasma exposure begins. (Figure 3) In plasma processes, the wafer and wall temperature rise modifies the radical densities of gaseous chemical species. The recombination rates of the positive ions and atoms at the surface depend on temperature. To achieve a precise control in plasma processes, the wafer temperature must be controlled on the basis of accurate measurements. We developed a feedback control system based on actual temperature monitoring in real time by dynamical changes in plasma discharge on-off intervals to suppress variation of wafer temperature during process within a few degree C. When applied a wafer temperature feedback control system to low-k organic film etching, it was found that etched trench width increased by 2.5 Å/K. The results indicated that the feedback control system can potentially control etched profiles on atomic-scale.^[11, 12] The wafer temperature strongly influences etched features due to the temperature dependence of sticking probability

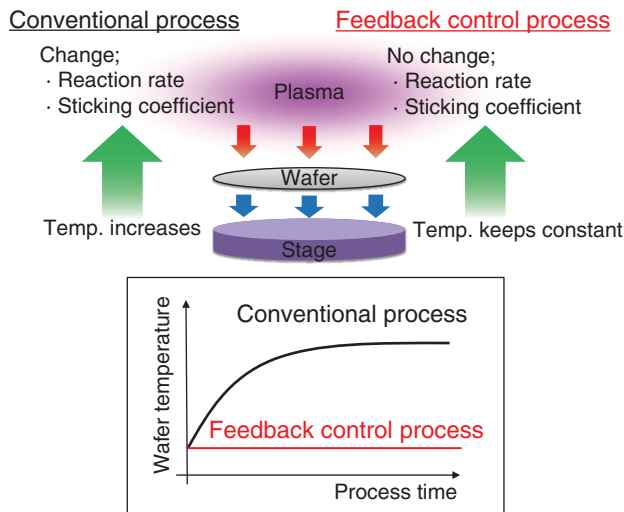


Figure 3 Schematic illustration of plasma process with feedback temperature control.

of the etched products. Therefore, keeping the wafer temperature constant is effective for clarifying interactions between the plasma, material surface, and the etched feature formation mechanisms.

Conclusion

Etched profiles control with high accuracy can be achieved by controlling the wafer temperature dynamically. Moreover, our monitoring system can be applied not only to the plasma etching process but also to many semiconductor device manufacturing processes such as a rapid thermal annealing process and chemical vapor deposition. Recently, AI technology has applied to the semiconductor device manufacturing site to improve productivity. In order to improve the accuracy of machine learning, real-time monitoring techniques would play an important role. We can expect that our monitoring system active in various fields in the near future.

Acknowledgements

The present research could not have been obtained without the support of the following people. I would like to express my deep appreciation to Prof. Masaru Hori, Nagoya University, for having given me the guidance, valuable advices, and encouragements. I would also like to deeply thank my co-supervisor, Prof. Masafumi Ito, and Prof. Takayuki Ohta, Meijo University, for collaborating and giving regular and valuable advices. Finally, I am also grateful to the entire staff in Hori and Ishikawa's Lab., Nagoya University.

References

- [1] H. Yamamoto, H. Kuroda, M. Ito, T. Ohta, K. Takeda, K. Ishikawa, H. Kondo, M. Sekine, and M. Hori, "Feature Profiles on Plasma Etch of Organic Films by a Temporal Control of Radical Densities and Real-Time Monitoring of Substrate Temperature," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 1R, pp. 016202-1-6, Jan. 2012.
- [2] K. Denpoh, "Modeling of rarefied gas heat conduction between wafer and susceptor," *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, vol. 11, no. 1, pp. 25-29, 1998.
- [3] T. Sato, "Spectral Emissivity of Silicon," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 3, pp. 339-347, Mar. 1967.
- [4] J. L. Cui, K. Amtmann, J. Ristein, and L. Ley, "Noncontact temperature measurements of diamond by Raman scattering spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 12, pp. 7929-7933, Jun. 1998.
- [5] V. M. Donnelly and J. A. McCauley, "Infrared-laser interferometric thermometry: A nonintrusive technique for measuring semiconductor wafer temperatures," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 8, no. 1, pp. 84-92, Jan. 1990.
- [6] J. Kikuchi, S. Fujimura, R. Kurosaki, and H. Yano, "Pulse-modulated infrared-laser interferometric thermometry for non-contact silicon substrate temperature measurement," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 15, no. 4, pp. 2035-2042, Jul. 1997.
- [7] C. Koshimizu, T. Ohta, T. Matsudo, S. Tsuchitani, and M. Ito, "Simultaneous In situ Measurement of Silicon Substrate Temperature and Silicon Dioxide Film Thickness during Plasma Etching of Silicon Dioxide Using Low-Coherence Interferometry," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 4R, pp. 046201-1-6, Apr. 2012.
- [8] T. Tsutsumi, T. Ohta, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, M. Hori, and M. Ito, "Rapid measurement of substrate temperatures by frequency-domain low-coherence interferometry," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 18, pp. 182102-1-3, Oct. 2013.
- [9] T. Tsutsumi, T. Ohta, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, M. Hori, and M. Ito, "Robust characteristics of semiconductor-substrate temperature measurement by autocorrelation-type frequency-domain low-coherence interferometry," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 1S, pp. 01AB03-1-5, Jan. 2015.
- [10] T. Tsutsumi, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, T. Ohta, M. Ito, M. Sekine, and M. Hori, "Real-time temperature monitoring of Si substrate during plasma processing and its heat-flux analysis," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 1S, pp. 01AB04-1-4, Nov. 2016.
- [11] T. Tsutsumi, Y. Fukunaga, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, T. Ohta, M. Ito, M. Sekine, and M. Hori, "Feedback Control System of Wafer Temperature for Advanced Plasma Processing and its Application to Organic Film Etching," *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, vol. 28, no. 4, pp. 515-520, Nov. 2015.
- [12] Y. Fukunaga, T. Tsutsumi, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, T. Ohta, M. Ito, M. Sekine, and M. Hori, "Temperature dependence of protection layer formation on organic trench sidewall in H₂/N₂ plasma etching with control of substrate temperature," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 7, pp. 076202-1-6, Jun. 2015.



Takayoshi TSUTSUMI

堤 隆嘉

Assistant Professor
Plasma Nanotechnology Research Center,
Graduate School of Engineering,
Nagoya University
Ph. D.

Detection of electronic defects in semiconductor thin-films during plasma processing

半導体プラズマプロセス中の薄膜材料の欠陥検出

Shota NUNOMURA

布村 正太

In semiconductor device fabrication, a variety of thin-film materials are deposited and etched away by means of plasma processing technology. The device performance is often limited by electronic defects, which are generated in the film during plasma processing. So, it is necessary to reduce these defects by precisely controlling the plasma processing, based on the knowledge of the defect generation and annihilation kinetics. In this study, we have developed a unique technique for detecting the electronic defects by measuring the photocurrent(*) in the film under illumination of light at two different wavelengths. Using this in-situ and real-time technique, the defect generation and annihilation are successively monitored during plasma processing. The defect monitoring is useful for the development of advanced plasma processing, that is required for state-of-the-art semiconductor devices. Although the developed technique is demonstrated under the plasma deposition process of amorphous silicon films for solar cell applications, it can be applied to other semiconductor plasma processing, including etching and surface treatments.

* Photocurrent is the electronic current in the semiconductor materials, excited by illumination of light. The illumination of light generates free electron-hole pairs in semiconductors.

半導体デバイスの作製には、様々な薄膜材料の成膜(デポジション)と加工(エッチング)がプラズマプロセス技術を用いて繰り返し行われる。デバイスの性能は、プロセス中に生じる薄膜材料の欠陥(electronic defects)によって制限されるが、これまでその欠陥をプロセス中に検出する技術がなく、欠陥の発生と修復のメカニズムは十分に理解されていなかった。そこで、本研究では、薄膜材料に二種類の異なる波長の光を照射し光電流(*)を計測することで、欠陥をその場でリアルタイムに検出する技術を開発した。本技術を用いることで、プロセス中に欠陥をモニタリングすることが可能になり、また、欠陥のモニタリングを通して、デバイスの高品質化や歩留まり向上を効果的に進めることが可能になる。本稿では、太陽電池向けアモルファスシリコンの成膜プロセスを対象に本技術を紹介するが、エッチングや表面処理等の他の半導体プラズマプロセスにも適用可能である。

*物質に光を当てたとき、その光を吸収して光電子と呼ばれる自由電子を生じる。この光電子の運動による電流を光電流という。

Introduction

Semiconductor devices such as logic circuit, memory and optoelectronic devices play important roles in IoT (Internet of things) and AI (artificial intelligence)-based

next-generation global society. The semiconductor devices usually consist of nanostructured p-n junctions, which are fabricated by means of plasma processing. In plasma processing, a variety of semiconductor and/or insulating thin-films are deposited and etched away in many times. The

performances of these devices are governed by the optoelectronic property of the deposited films,^[1] which are strongly influenced by each processing step.^[2] Thus, one need to precisely control the plasma processing in order to obtain the designed optoelectronic property of the films. However, the details of the plasma and gas-phase parameters as well as the optoelectronic property of the films are not fully understood during plasma processing. So, further development of advanced plasma processing has been limited.

In this study, we have developed two kinds of techniques to understand the whole pictures of the plasma processing and precisely control it. (i) One is a technique for comprehensively measuring the plasma and gas-phase parameters.^[3] (ii) The other is a technique for measuring the optoelectronic property of the films during plasma processing.^[4] Combining these two techniques opens the door for developing the advanced plasma processing, which is required for high-performance device fabrication for the next-generation IoT and AI.

The developed techniques were demonstrated under the plasma deposition process for hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H). This material is widely used as photovoltaic materials, passivation layers, and thin-film transistors. The a-Si:H is also expected to be a key material in flexible IoT devices. In the following sections, we describe the methodology and apparatus, followed by the measurement results.

Comprehensive measurement of the plasma and gas-phase parameters

A schematic view of plasma diagnostics is shown in

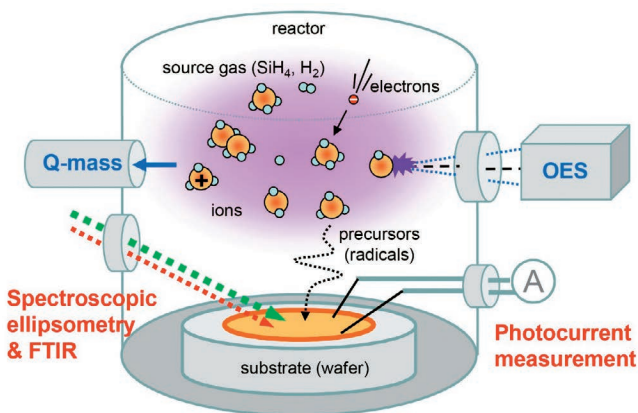


Figure 1 Schematic view of experimental setup. The setup consists of two parts: plasma diagnostics (upper part) and in-situ material characterization (lower part). A plasma is diagnosed with Langmuir probe (LP), optical emission spectroscopy (OES), mass spectrometry (MS), absorption spectroscopy, and laser light scattering (LLS).^[5] The optoelectronic property of a growing semiconductor film is determined from spectroscopic ellipsometry (SE) and in-situ photocurrent measurement, based on an optical pump-probe technique^[4]

Figure 1.^[5] The deposition plasma was diagnosed with the following tools: Langmuir probe (LP), optical emission spectroscopy (OES), mass spectrometry (MS), absorption spectroscopy, and laser light scattering (LLS). The plasma parameters, i.e., the electron temperature and density, were measured with LP, while the gas composition and ion species were measured with MS. The generation of radicals such as H atoms was monitored by OES. The particulates (clusters and nanoparticles) generated in gas phase were detected by LLS. Using these methods simultaneously, we can comprehensively collect the plasma and gas-phase parameters in a single batch of discharge, and thus we can study the plasma-related gas-phase physics and chemistry.

An example of measurement results on the plasma and gas-phase parameters as a function of the discharge time, *t*, is shown in Figure 2.^[3] The deposition plasma was generated by capacitively coupled 60 MHz discharge of hydrogen (H₂) and silane (SiH₄) gas mixture. The discharge conditions are following: a gas pressure of 9.7 Torr, a H₂ gas flow of 98 sccm, a SiH₄ gas flow of 2 sccm, a discharge power of 0.78 W/cm². The discharge was maintained for *t* = 600 s. The data were collected with an acquisition unit at every 10 ms.

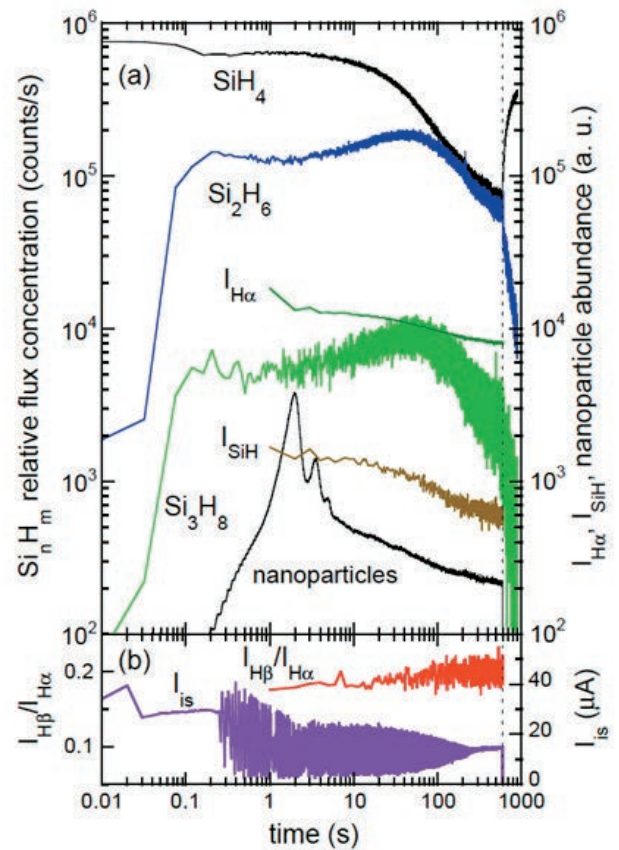


Figure 2 Time evolutions of plasma and gas-phase parameters.^[3] (a) Relative densities of SiH₄, Si₂H₆ and Si₃H₈ measured with MS, H_α and SiH emissions (I_{Hα} and I_{SiH}) from OES, and particulate amount measured by LLS. (b) Plasma-related parameters such as high-energy electrons, monitored by I_{Hβ}/I_{Hα} and ion saturation current, I_{is}.

As apparent, the plasma and gas-phase parameters are highly time-dependent in a wide range of time scales from 10 ms to 100 s. The initial and steady-state plasmas are different each other even though the discharge conditions are kept constant. Such a large variation in a deposition plasma results from various gas-phase reactions and diffusion. Within $t \approx 100$ ms, the feedstock gas of SiH_4 is dissociated, and disilane (Si_2H_6) and trisilane (Si_3H_8) molecules are generated via polymerization reactions. After a while ($t \approx 1$ s), a large amount of particulates are formed, inducing an instability in plasma, indicated by the fluctuation in the ion current. In a time scale of $t \approx 10$ s to 100 s, polymerized species such as Si_2H_6 and Si_3H_8 are build up in the reactor. Later ($t \approx 100$ s and more), the source gas of SiH_4 is strongly depleted due to a limited feedstock supply.

From the viewpoint of the film formation, such time-dependent gas-phase composition and plasma parameters are unfavorable, because they may cause the unexpected inhomogeneity of the optoelectronic property of the film. The measurement results suggest that the short-term initial transient should be minimized to control the interface property and initial growth. The long-term transient should be suppressed to control the bulk property and vertical homogeneity.^[4]

In-situ measurement of the optoelectronic property of semiconductor thin-films

The measurement setup for the optoelectronic property of the growing films is shown in the lower part of Figure 1. The optical property such as the band gap, E_g , the refractive index, n , and the extinction coefficient, k , was determined from spectroscopic ellipsometry (SE). The electronic property such as carrier transport and electronic defect states was characterized via the photocurrent measurement,^[4] based on an optical pump-probe technique.^[6]

The methodology for defect monitoring is following. We measured two kind of electrical currents in the film: the photocurrent under the pump light and the trap current, i.e., an increase of the photocurrent, under the probe light. The pump-induced photocurrent is inversely proportional to the defect density, and therefore a change of the photocurrent reflects the generation or annihilation of the defects. On the other hand, the probe-induced trap current gives the trapped carrier density (n_t), proportional to the defect density.^[4, 6]

$$n_t = \frac{\sigma_v}{\sigma_t} \cdot \frac{\Gamma_{\text{pump}}}{\Gamma_{\text{probe}}} \cdot \frac{I_t}{I_p} \cdot n_v, \quad \dots \quad (1)$$

where, Γ_{pump} and Γ_{probe} are the photon fluxes of the pump

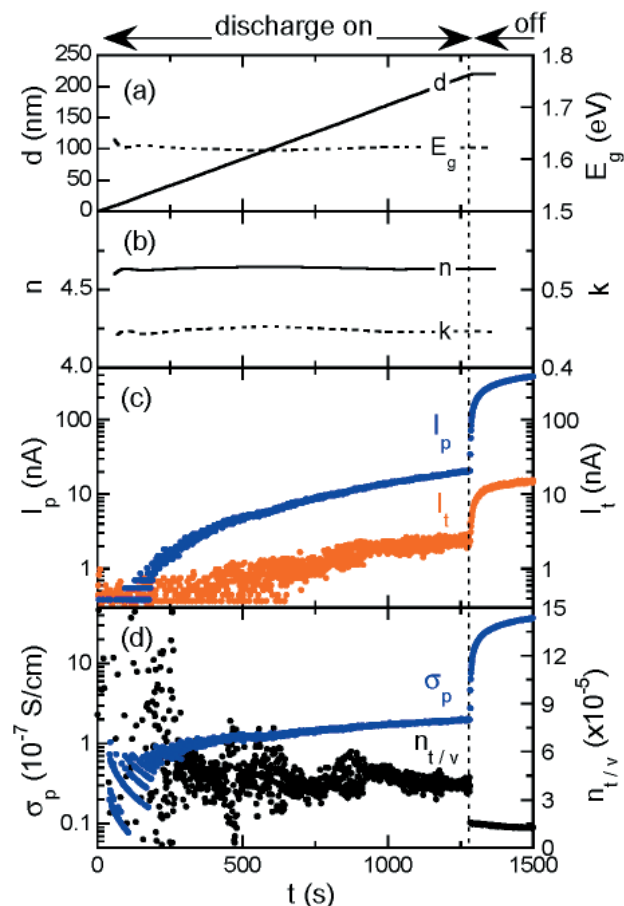


Figure 3 In-situ measurements of optoelectronic property of a-Si:H films during plasma deposition process.^[4] The discharge was terminated at $t = 1270$ s, at which the post-deposition annealing was initiated. (a) Film thickness, d , and the energy bandgap, E_g , (b) the refractive index, n , and the extinction coefficient, k , obtained from SE. (c) Photocurrent, I_p , excited by the pump and trap current, I_t , excited by the probe. (d) Photoconductivity, σ_p , and normalized trapped carrier density, $n_{t/v}$, calculated by Equation 1.

and probe light, respectively. σ_v and σ_t are photo-absorption cross sections for the valence and trapped electrons. n_v is the valence electron density. In this study, a visible laser (520 nm wavelength and 1 mW output) was used for the pump while a near-infrared laser (1340 nm wavelength and 500 mW output) was used for the probe.

Figure 3 shows measurement results of the optoelectronic property of an a-Si:H film during the growth.^[4] The discharge conditions are following: a gas pressure of 0.3 Torr, H_2 gas flow of 53 sccm, SiH_4 gas flow of 7 sccm, a discharge power of 0.03 W/cm^2 . The growth temperature was 200°C . The discharge was maintained for $t = 1270$ s. As in Figure 3a, the film thickness, d , was increased linearly with the deposition time (growth rate $\approx 0.17 \text{ nm/s}$). The optical property such as E_g , n , and k was nearly constant during the growth, which indicated a homogeneous film growth in terms of the optical property (Figure 3b).

On the contrary, the electronic property is highly

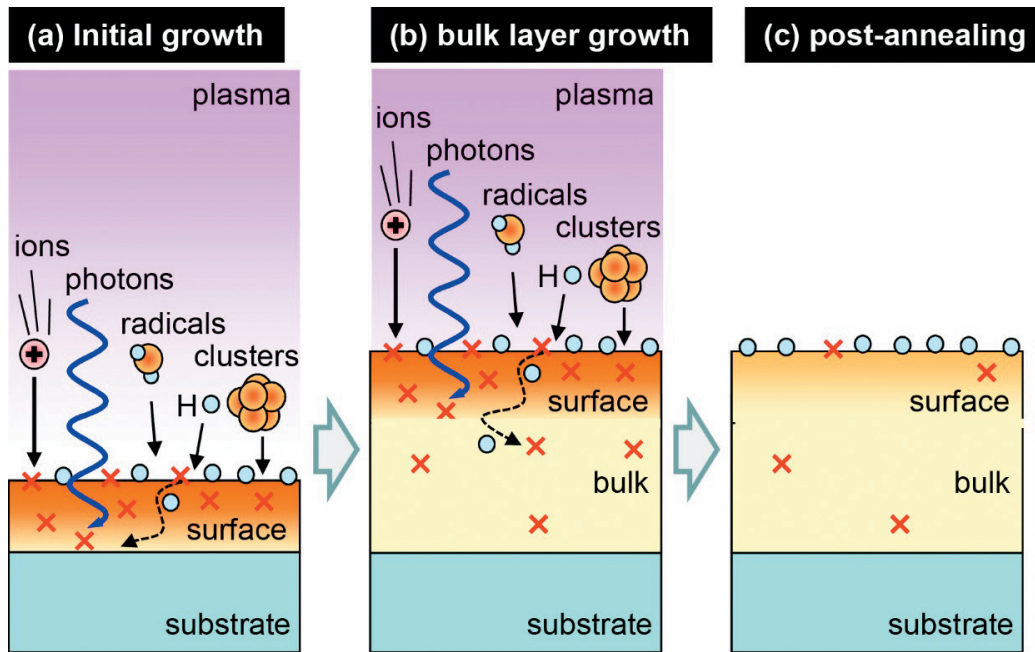


Figure 4 Film structure and defect distribution during plasma deposition processing. (a) Ultrathin film at the initial growth. The film has a large amount of defects, which restricts the carrier transport. (b) Thick-film growth during deposition process. The defect-rich surface layer is formed near the surface, due to energetic particles from the plasma. Underneath, the bulk layer is grown. (c) Post-deposition annealing. The defects generated during the plasma deposition are effectively annihilated by the thermal annealing.

dependent on the deposition time, i.e., the film thickness, indicated by the large variation in the photocurrent shown in Figure 3c. Initially, the photocurrent in an a-Si:H ultrathin film (below $d \approx 20$ nm) was not observed. The photocurrent was observed once the thickness approaches to $d \approx 20$ nm, and gradually increased with the deposition time, i.e., the film thickness. The trap current behaved a tendency similar to that of the photocurrent. With this data and Equation 1, the trapped carrier density was estimated to be $\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. The photoconductivity, σ_p , calculated from the photocurrent and film thickness, approached to the constant value once the thickness exceeded $d \approx 100$ nm (Figure 3d), which was expected and revealing the bulk property.

Interestingly, the photocurrent was significantly increased after the deposition ($t > 1270$ s), i.e., during the post-deposition annealing. It means that the electronic defects generated during the plasma process are efficiently annihilated by the post-annealing. Such a defect annihilation process was successively monitored via the in-situ photocurrent measurement, which has not been fully studied so far.

The measurements suggest the following new aspects of the film structure and defect kinetics (see Figure 4). (i) At the initial growth, a large amount of defects are generated in an ultrathin film of thickness below $d \approx 20$ nm. The carrier transport is highly limited, and thus the photocurrent is not observed. (ii) During the thick film growth ($d >$

20 nm), the defect-rich surface layer is formed. Underneath it, the bulk layer is grown, as the film becomes thicker with the deposition time. (iii) The defects generated during the plasma deposition process are annihilated effectively by the post-deposition annealing.

Summary

We have developed two kinds of unique techniques in order to understand the whole pictures of the plasma processing and precisely control it. Firstly, we developed a technique for comprehensively measuring the plasma and gas-phase parameters. This technique yields a set of data for studying the plasma-related gas-phase physics and chemistry. Secondly, we developed a technique for measuring the optoelectronic property of the films during plasma processing. In particular, in-situ photocurrent measurement is extremely useful for monitoring the defect generation or annihilation. Combining these two techniques opens the door for developing the advanced plasma processing, which is required for high-performance semiconductor device fabrication for the next-generation IoT and AI.

Acknowledgements

I would like to express my gratitude for all of my colleagues, particularly for Dr. I. Sakata, Dr. K. Matsubara, and Dr. M. Kondo (AIST). I also would like to appreciate Prof. M. Shiratani and Prof. K. Koga (Kyushu Univ.) for

valuable discussions. The techniques could not have been developed without the support of JSPS KAKENHI (Grant Number 18K03603 and 15K04717) and lab members in AIST-RCPV.

References

- [1] S. M. Sze and K. K. Ng, "Physics of Semiconductor Devices, 3rd ed.", Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2007.
- [2] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, 2nd Edition", John Wiley & Sons, 2005.
- [3] S. Nunomura, I. Yoshida, M. Kondo, "Time-dependent gas phase kinetics in a hydrogen diluted silane plasma", Applied Physics Letters 94, 071502, 2009.
- [4] S. Nunomura, I. Sakata, "In-situ characterization of trapped charges in amorphous semiconductor films during plasma-enhanced chemical vapor deposition", AIP Advances 4, 097110-1, 2014.
- [5] S. Nunomura, M. Kondo, "Characterization of high-pressure capacitively coupled hydrogen plasmas", Journal of Applied Physics 102, 093306, 2007.
- [6] S. Nunomura, X. Che, S. Forrest, "Charge trapping in mixed organic donor-acceptor semiconductor thin films", Advanced Materials 26, 7555, 2014.



Shota NUNOMURA

布村 正太

Senior Research Scientist
Research Center for Photovoltaics
National Institute of Advanced Industrial Science
and Technology
Ph. D.

Non-invasive plasma characterization through the ion velocity distribution function

イオンの速度分布関数による非侵襲的プラズマ特性解析

Tsanko Vaskov TSANKOV

ツァンコ ヴァスコフ ツァンコフ

The high level of miniaturization and degree of integration of modern integral circuits based on semiconductor technology would be unthinkable without the use of various plasma-based processing steps during manufacturing, such as deposition and etching. These processes, their quality and efficiency depend critically on a number of plasma parameters, such as flux, density and energy of the ions. To optimize and control the semiconductor processing it is therefore desirable to be able to measure these quantities without affecting the plasma, its homogeneity and the quality of the ongoing surface treatment process. This is now possible with the method developed by us. It is an extension of the well-known mass spectrometry diagnostics. The method uses the distribution in velocities of the ions, measured at the wall of the process chamber by an energy resolved mass spectrometer, to obtain the plasma characteristics in the plasma volume. The parameters that can be determined include the velocity distribution of the ions in the plasma, their density, flux, mean energy and temperature.

半導体の微細化の進展, 高集積化のためには, プラズマを使った成膜, エッチング技術が必要不可欠である。プラズマは, イオンフラックス, 密度およびエネルギーなどのプラズマパラメータに特徴づけられ, 半導体工程を最適化し, 制御するためには, プラズマの均質性やウェハー表面の反応に影響を及ぼすことなく, プラズマパラメータを測定できることが望ましい。我々は一般的なエネルギー分解質量分析計を用いて, プラズマパラメータを測定する新しい方法を開発した。プロセスチャンバの側壁で測定するイオンの速度分布を用いて, プラズマ中のイオンの速度分布, 密度, 磁束, 平均エネルギーおよび温度を決定する事が出来る。

Introduction

The manufacturing of modern semiconductor chips and elements is a complex process that requires multitude of steps. Commonly, these include several stages of plasma processing, e.g. plasma deposition and plasma etching. The characteristics of these steps – efficiency and quality – are dictated by the parameters of the plasma used – ion composition, electric field at the surface, ion density, flux and energy. In some cases, the same plasmas can etch or deposit thin films, depending only on the energy of the incoming ions at the surface. Therefore, for process control and optimization it is important to measure these parameters. Further, a spatially resolved information on the plasma parameters over the processing surface is needed to monitor and adjust the homogeneity of the process.

Various methods exist for plasma characterization. However, some of the diagnostic techniques (e.g. electric probes) are invasive, i.e. they require the insertion of foreign objects in the plasma which disturbs the plasma and interferes with the requirement for plasma homogeneity. Other methods (e.g. spectroscopy methods) provide only line of sight values, i.e. they possess only limited or no spatial resolution. Further diagnostics (e.g. laser-based techniques) are too challenging and complex to setup and run under industrial environment. The method we have developed is based on mass-spectrometry and avoids these shortcomings. It is non-invasive, since it requires only a tiny hole in the plasma walls to sample the ions coming out of the plasma. The method is also easy to set up, as mass spectrometers are commercially available

devices that only need to be mounted on the chamber. The data processing method we have developed then extracts spatially resolved information for the plasma based on a single measurement at the wall. The method requires that the mean distance between ion collisions is independent of the velocity.

Experimental setup

The measurements were performed in an inductively coupled plasma in neon gas. Figure 1 shows the discharge setup. The pressure was 1.3 Pa (10 mTorr) and the radio-frequency power was 600 W.

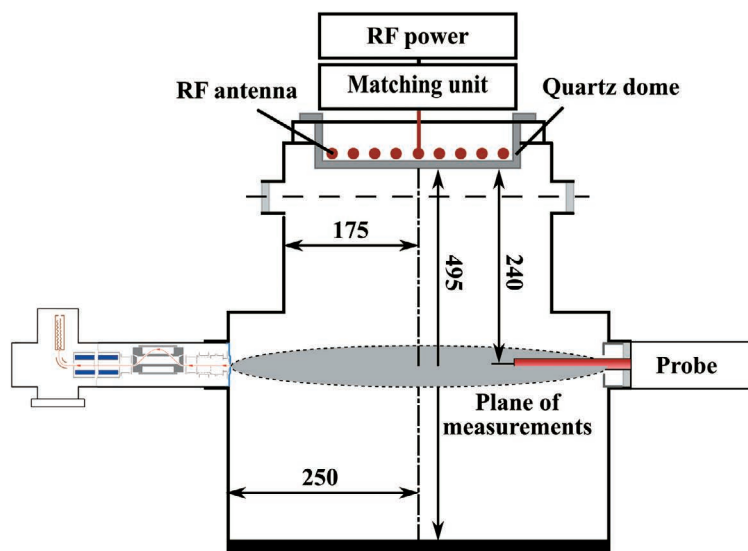


Figure 1 Schematic representation of the discharge chamber with diagnostics. Dimensions are in mm.

The method was developed using a commercial mass spectrometer system (Plasma process monitor, PPM 421, Inficon). The functional diagram of the device is shown in Figure 2. The mass spectrometer, PPM, samples the ions coming to the wall through an orifice with a diameter of 100 μm . The extraction hood around the orifice is at earth potential and, thus, constitutes part of the grounded metal walls of the plasma chamber. Consequently, no distortion is introduced in the plasma.

The ions that enter the PPM can be focused by electrostatic lenses onto the entrance of the next section of the device, which performs the energy selection by letting only ions in a narrow energy interval to pass through it. After that, the ions pass through a quadrupole mass spectrometer that sorts the ions according to their charge-to-mass ratio. A pair of electrostatic electrodes provides a 90° deflection to ensure that only charged particles, i.e. ions, will be able to reach the detector. This removes spurious signals from photons and excited atoms coming

from the plasma. A secondary electron multiplier (SEM) acts as the detector. The SEM works in an ion counting mode, which additionally suppresses the noise and allows measurement with a dynamic range of about six orders of magnitude.

The energy and the mass of the ions that can pass through and reach the SEM are controlled by a set of voltages that are varied to obtain the distribution in velocities of the ions, hitting the chamber wall. The PPM measures the ion velocity distribution function¹ (IVDF) as a function of the kinetic energy of the ions.

As a benchmark diagnostics, the standard method of Langmuir probes (LP) was used. The probe was positioned in the same plane as the PPM and the data were recorded simultaneously with the PPM data. The probe is movable in radial direction and provides the profiles of

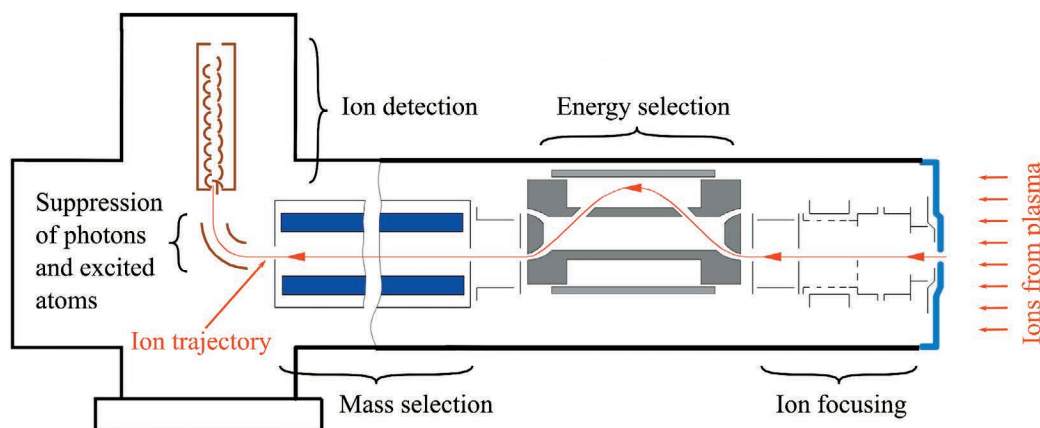


Figure 2 Schematic representation of the used mass spectrometer.

the plasma parameters: electric potential, electron density and temperature.

*1: The IVDF tells how many ions per unit volume are moving with a given velocity.

Data processing

The important contribution of the developed method is in the way the measurement data is processed to obtain additional information about the plasma parameters when the ions have constant mean free path. The idea is based on an exact solution of the Boltzmann equation^{*2} for the ions. It was shown^[1] that the IVDF measured at the wall contains information on the IVDF at any other position along the line of sight. The IVDF there is obtained by a simple shift of the energy axis and scaling of the IVDF (the vertical axis in Figure 3). When the IVDF at a given point is known, then the plasma parameters – density, flux, mean energy and temperature of the ions – can be obtained as simple averages over the corresponding IVDF. The natural parameter for plotting these quantities is the potential shift of the IVDF, i.e. the shift in the energy axis

of the IVDF. The solution of the Boltzmann equation reveals also that the ambipolar electric field^{*3} in the plasma can be obtained from the IVDF. The electric field allows a correspondence between position and potential shift to be established.

*2: Differential equation that determines the IVDF.

*3: The ambipolar electric field in a plasma arises in order to prevent the much faster electrons from leaving the plasma at a greater rate than the slow ions, i.e. to preserve plasma neutrality.

Results

Key element in the developed method is obtaining the IVDF at positions inside the plasma from the velocity distribution of the ions that leave the plasma and hit the wall. Figure 3a presents an example of the measured velocity spectrum at the fixed mass of 20 amu (the main isotope of neon). The same distribution is plotted as a function of the ion velocity in Figure 3b. The figure also shows the IVDF at a position inside the plasma. This IVDF was obtained from the measured one.

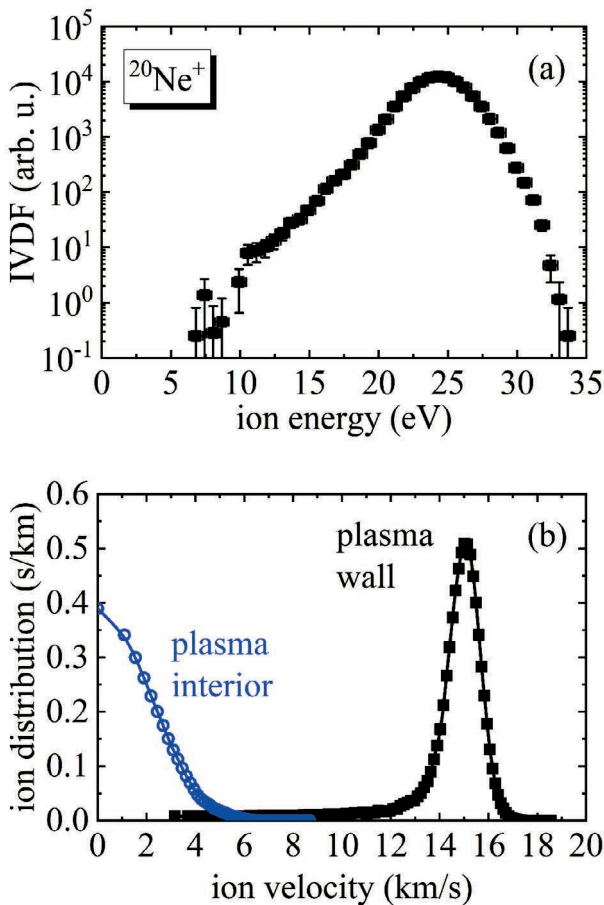


Figure 3 (a) Measured IVDF in neon plasma. (b) IVDF measured at the plasma wall and the IVDF obtained from it for the interior of the plasma. The distributions are normalized to have unit surface area.

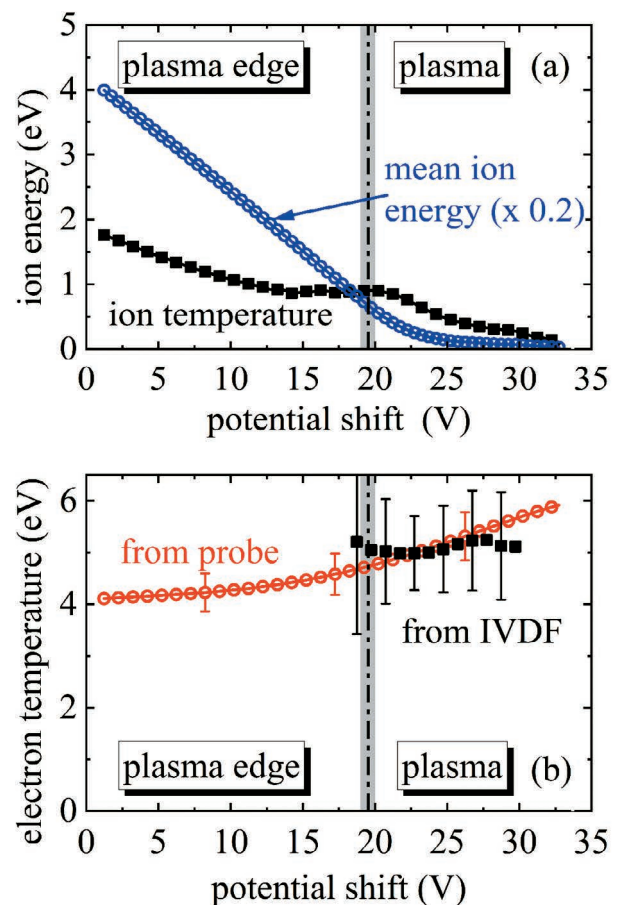


Figure 4 (a) Profiles of the mean ion energy and ion temperature obtained from the IVDF in Figure 3a. (b) Comparison of the electron temperature from the IVDF with the one obtained from conventional LP measurements.

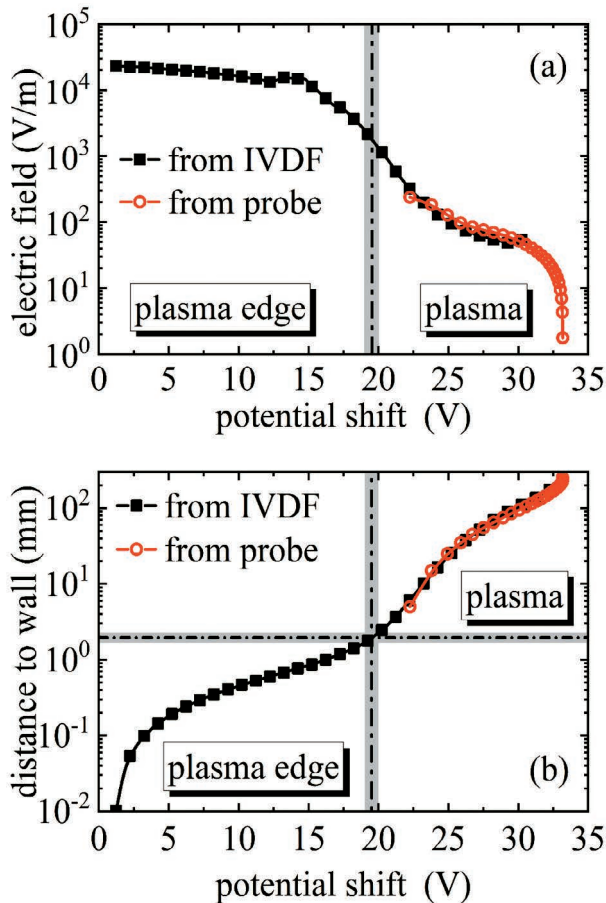


Figure 5 (a) Profile of the electric field obtained from the IVDF and comparison with the field from LP measurements. (b) Correspondence between position and potential shift and comparison with LP measurements.

From the IVDF at different positions in the plasma, the mean energy and temperature of the ions is obtained and shown in Figure 4a. From the profiles of the ion parameters also the temperature of the electrons can be obtained. The result is shown in Figure 4b where it is compared with the data from conventional LP measurements. The grey vertical lines in this and the next figures present the division between the near-wall edge region of the plasma and the plasma interior. This division is important for the description of the plasma and was also determined from the measurements. The LP measurements are confined to the plasma interior.

The IVDF provides also information on the ambipolar electric field in the plasma. The values obtained from the IVDF are compared with those from LP measurements in Figure 5a. Figure 5b shows the correspondence between potential shift and position in the plasma. With this correspondence established, the profiles of the ion and electron density can be obtained. They are presented in Figure 6. The edge region is characterized by strong electric field and large difference of the two densities, whereas in the plasma interior the two densities nearly coincide.

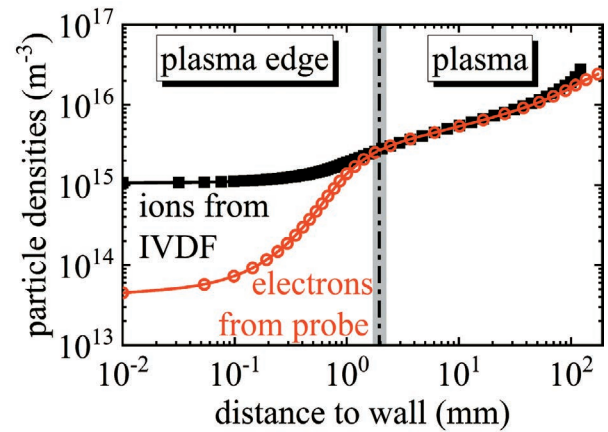


Figure 6 Profiles of the ion density from the IVDF and of the electron density from LP measurements.

Conclusions

A method has been developed that uses a single non-invasive measurement of the ion distribution in velocities at the plasma surface. The method allows from this measurement the spatial variation of the velocity distribution function of the ions to be determined. Using the profiles of the IVDF, various plasma parameters can be obtained. These include the density, the mean energy and temperature of the ions, as well as their flux. Further, the electric field and potential in the plasma and the electron temperature are also obtainable with the method.

The method will be further developed and applied to plasmas containing multiple ion species, molecular plasmas and electronegative discharges. In the future it is expected the method to be applied under industrial conditions for control and optimization of semiconductor manufacturing processes.

References

- [1] T. V. Tsankov and U. Czarnetzki, "Information hidden in the velocity distribution of ions and the exact kinetic Bohm criterion," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 26, no. 5, p. 055003, 2018.



Tsanko Vaskov TSANKOV

ツァンコ ヴァスコフ ツァンコフ

Senior researcher
Chair for plasma and atomic physics
Ruhr University Bochum
Ph. D.

ハイブリッド計測の薦め： 微細トランジスタ内部応力分布のラマン散乱測定

Hybrid metrology to measure unseeable quantities:
stress distribution in miniaturized transistors by Raman scattering spectroscopy

金山 敏彦

Toshihiko KANAYAMA

産業技術総合研究所 特別顧問

工学博士

Special Emeritus Advisor, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Dr.



半導体集積回路の開発や生産のために、ナノレベルの局所的な物性を的確に測定できる計測技術が必要となっている。しかし、単独の計測技術でこの要求に応えることは、不可能に近い。この難題に答えるべく、ハイブリッド計測、つまり、シミュレーションと計測技術とを結びつけて、本来は不可視な物理量を、計測可能な測定値からシミュレーションによって推測する技術の開発を進めてきた。ここでは、その事例として、微細トランジスタ内部の応力分布を、ラマン散乱に基づいて測定する手法を紹介する。

Recently, feature size of semiconductor integrated circuits becomes far below 100 nm, and their fabrication requires reliable measurement methods of local material properties capable of nano level resolution. However, it is almost impossible to invent a measurement technique to meet the requirement. Alternatively, we are developing the hybrid metrology: i.e., combining suitable measurement methods with precise simulations to estimate values of an unseeable quantity. Here, as an example, we introduce how the mechanical stress distribution in a miniaturized transistor is evaluated using Raman scattering measurements combined with stress simulation and optical propagation simulation.

はじめに

半導体集積回路は、ナノレベルへの微細化と同時に、多種の材料を採用することで、高集積化と高性能化のトレンドを維持している。そのため製造工程は複雑化の一途を辿っている。多くの材料で構成された微細デバイスの開発や生産のために、局所的な物性を的確に測定できる計測分析技術が必要なのは、言を待たない。しかし、複雑で微細な集積回路の局所的な特性を、単独の計測技術で測定することは、ほぼ不可能と言える。

この難題に解を与えようと、我々は、ハイブリッド計測、つまり、シミュレーションと計測技術とを結びつけて、そのままでは不可視な物理量を、計測可能な測定値からシミュレーションによって推測する技術の開発を進めてきた (Figure 1)。半導体デバイスやその製造プロセスの設計には、technology computer-aided design (TCAD) と称されるシミュレータが用いられる。TCADは、デバイスの動作特性を予測するデバイスシミュレータと、製造プロセスを予測するプロセスシミュレータで構成されている。対象とするデバイス動作は、トランジスタのような電気的な機能

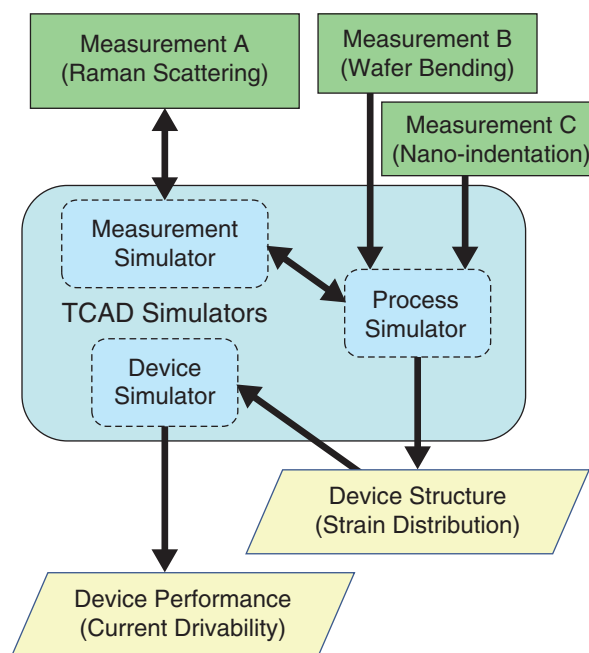


Figure 1 Hybrid metrology uses computer simulations to combine results of different measurement methods to estimate values of an unseeable quantity. Examples are indicated in parentheses for internal stress measurements of miniaturized transistors.

に加えて、発熱量や熱伝導、受光センサーや発光素子のような光学的な動作も含む。また、プロセスシミュレータが予測するのは、デバイスの構造に留まらず、動作特性に影響を与える、構造部位の組成や内部応力などの物性値を含む。そのため、TCADは、計測の動作を対象とするように拡張することができる。これによって、計測結果が構成される物理的な過程をシミュレーションし、逆に、その原因となっている物性値を推定することが可能となる。特に、複数の計測技術を結びつけることで、このような推定は、さらに強力になる。一方で、デバイスシミュレータやプロセスシミュレータを動作させるには、デバイスを構成する材料や構造のパラメータの値を入力することが必要である。これらのパラメータは、当然、しかるべき計測手法で測定されるのだが、シミュレーション手順の中に、計測結果との対比を盛り込んでおくことによって、パラメータ値の決定がより確実になる。

本稿では、ハイブリッド計測の一例として、微細トランジスタ内部の応力分布を、ラマン散乱に基づいて測定した事例を紹介する。微細トランジスタでは、Siに応力を加えて結晶格子をひずませ、電子や正孔の移動度を増加させて、電流駆動力を向上させている。この手法は、材料をSiから置き換えること無く特性を向上させられる、優れた方法である。しかし、応力はトランジスタの構造や配置など、様々な要因の影響を受けるので、トランジスタの構造やレイアウトの設計と製造プロセスの制御で、緻密な正確さを必要とする。ラマン散乱のような光学測定は、非破壊で非接触の測定が可能で、研究開発目的から製造工程中の検査まで、広範な目的に利用できる特長がある。また、測定の物理的な過程が明確で、シミュレーションの対象とし易い。一方で、空間分解能は測定光の回折限界で制約され、微細トランジスタの解析に必要な10 nmレベルには到底、届きがたい。トランジスタの電気特性を決めているのは、ゲート直下のチャンネル領域のSiのひずみだが、チャンネルはゲートで覆われているので、光学的に見ることはできない(**Figure 2**)。ラマン散乱測定でトランジスタ特性に直結するひずみ計測が実現できるかは、**Figure 1**のようにシミュレーションを媒介として、計測結果から必要な情報をいかに抽出できるかに掛かっている。

ラマン散乱測定

ラマン散乱は、物質で光が散乱されるときに、物質を構成する原子の振動数だけ波長が変化して散乱される現象である。対象が応力を受けていない室温にある単結晶Siの時、波長の変化量、つまり、ラマンシフトの量は光学フォノンの周波数に対応する 520.5 cm^{-1} となる。圧縮応力を受けて原子間距離が減少すると、光学フォノン周波数は増加し、逆に、張力下では減少するので、ラマンシフト量は、応力分布を反映する。しかし、応力やひずみは、6成分のテンソ

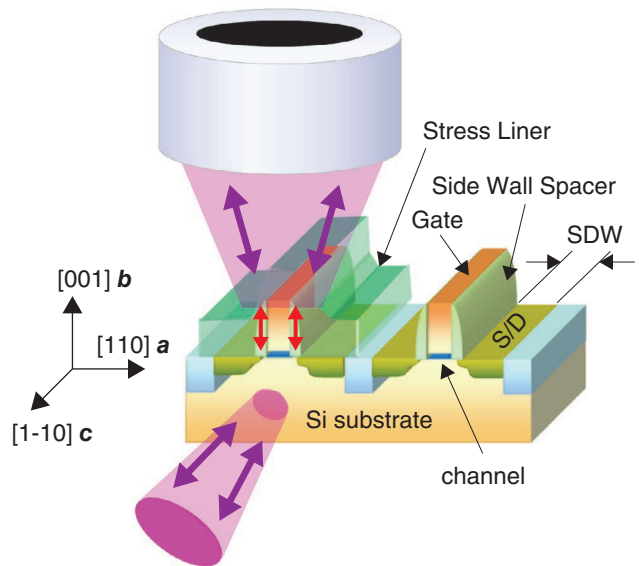


Figure 2 Schematic transistor structure, and two configurations of Raman measurements: vertical illumination/detection, and back scattering on a cleaved cross section. Stress liner is shown for the transistor on the left but not for the one on the right. Definition of polarization directions are also shown: *a* // [110], *b* // [001], and *c* // [1-10]. S/D : source/drain, SDW: source drain width.

ル量(xyzの3方向の圧縮または張力の3成分と、剪断力の3成分)なので、単にラマンシフト量を測定しただけでは、正確な応力値は元より、応力が等方的でない場合には、圧縮か張力かも知ることができない。一つの手掛かりは、Si結晶は立方対称なので光学フォノンが3重に縮退していて、非等方的な応力を受けると縮退が解け、偏光方向によってラマンシフト量が異なり、測定できる情報量が増えることである。

以下に紹介する測定例では、Siのラマンスペクトルをできるだけ高い空間分解能で測定するために、開口数1.3の油浸対物レンズを用いた共焦点光学系を用い、約150 nmの分解能を得ている^[1]。励起光の波長は、Arイオンレーザの364 nmである。この波長は、Siの反射率スペクトルのピークに近く、ラマン散乱の効率が低い。加えて、Siへの進入深さは10 nm程度なので、表面領域のみからの散乱と見なすことができ、シミュレーションを用いた解析が簡単になる。偏光した励起光を用いて検出光の偏光測定を行い、得られたスペクトルのピークにローレンツ曲線をフィッティングしてラマンシフト量を算出している。

トランジスタ断面での測定

集積回路では通常、**Figure 2**のように、[001]方位の表面を持つSiウェーハ上に、MOSトランジスタをチャンネルが[110]方向を向くように配置している。そのため、トランジスタのゲート電極に垂直な[1-10]方向断面を劈開して、ソース・ドレインを含むチャンネル下部の面上でラマン散乱測定が行える。**Figure 3**は、応力シミュレータの校正のた

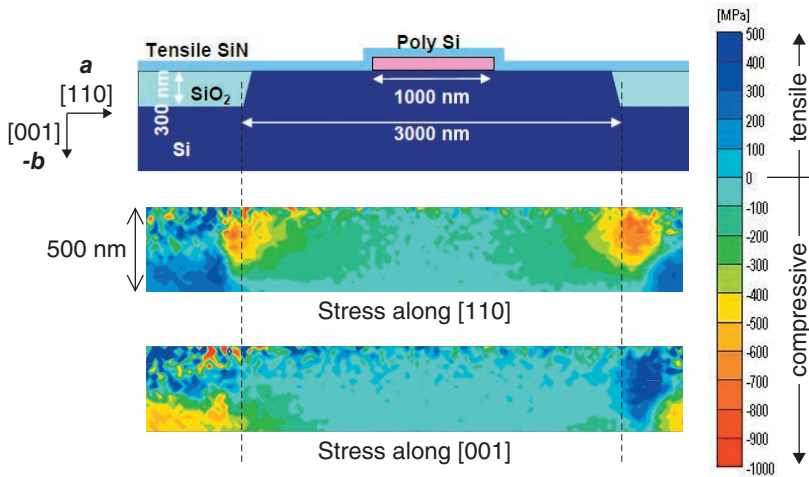


Figure 3 A large n-MOS transistor structure with 1- μm gate length and stress distributions estimated by Raman measurements on a cleaved surface.

めに、やや大きなゲート長1 μm のMOSトランジスタの断面でラマンシフト量をマッピングした結果である^[2]。このトランジスタは、n型MOSで、チャンネル部分のSiにソース・ドレイン方向の張力を与えるためのStress Linerとして、表面に内部応力の大きな窒化Si膜を堆積してある。ここでは、図に示すa [110]方向の偏光の励起光を用いて、a偏光とb偏光のラマンシフトを検出し、測定点ごとに、この二つのラマンシフトの値からa方向とb方向の応力を算出している。この断面マッピングから、応力分布には素子分離領域のSiO₂からの一軸圧縮応力の影響が大きいことが分かる。

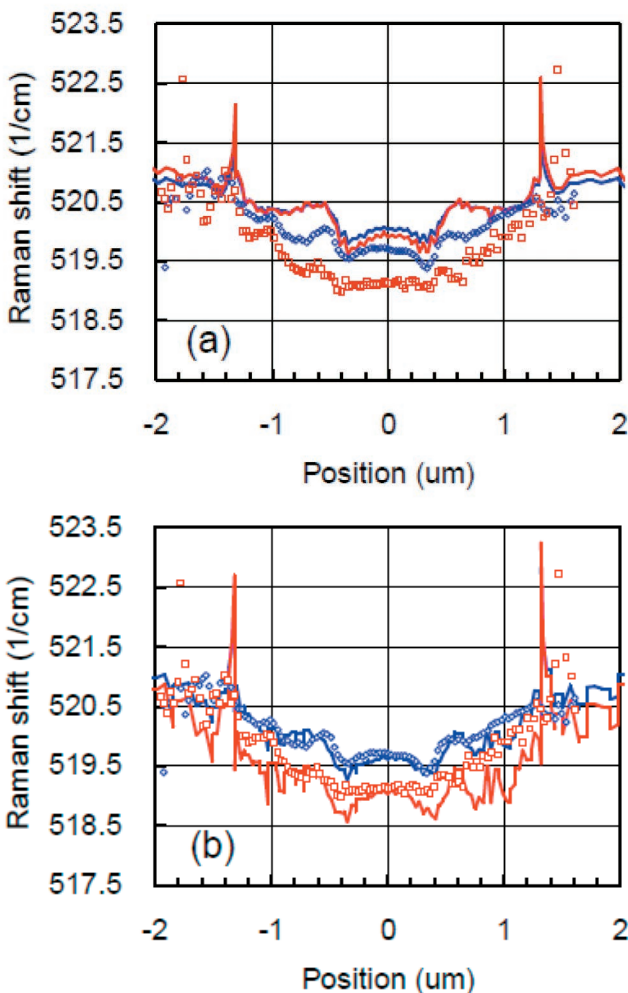


Figure 4 Measured Raman shift data (open square) along the a direction just below the channel surface on a cleaved surface and simulated results (solid line) using internal stress values without calibration (a) and after fitting (b). Blue color indicates the Raman shift of a-polarized light and red color is for the one with b-polarization both excited by the a-polarized light.

このような応力分布推定をより正確にするために、応力シミュレータとラマン散乱シミュレータの利用を試みた結果が、Figure 4である。ここでは、Si基板表面直下で素子分離領域を含むソースからドレインに至る線上のラマンシフト分布を、実測値と有限要素法による応力シミュレータで算出した値とで比較している。応力分布は、構造に敏感なので、応力のシミュレーションには、トランジスタの断面構造を透過電子顕微鏡で測定した形状寸法を用いている。Figure 4aでは、応力シミュレーションに必要な、窒化Si膜や多結晶Siゲートなどの各構造部位の内部応力には、それぞれの膜を全面に堆積したウェーハのそり量から、弾性率にはナノインデンテーション測定で求めた値を用いている。それでも、Figure 4aでは、実測値との不一致が目立つ。この原因は、シミュレーションに用いた各構造部位の内部応力値が、ウェーハ全面に堆積した場合とは異なり、正しくないためである。

そこで、窒化Si膜や多結晶Siゲート、素子分離領域のSiO₂の内部応力値を調整して、シミュレーション結果を実測値に合わせて込んだ。結果は、Figure 4bのように、シミュレーションが実測値をほぼ再現するようになった。このような測定値への合わせ込みを、トランジスタの作製工程の中で何度か繰り返すことにより、応力シミュレーションに必要な構造部位の内部応力や弾性率などの物性データを確定することができる。

微細トランジスタ上面からの測定

以上の手順で応力シミュレータを校正することができるが、これは、手間の掛かる破壊測定である。また、測定の空間分解能は、測定光学系の分解能で制限されていて、微細トランジスタに直接適用してマッピングすることはできない。そこで、シミュレータの適用性の確認と製造工程の監視や検査のために、微細トランジスタを、そのままの状態

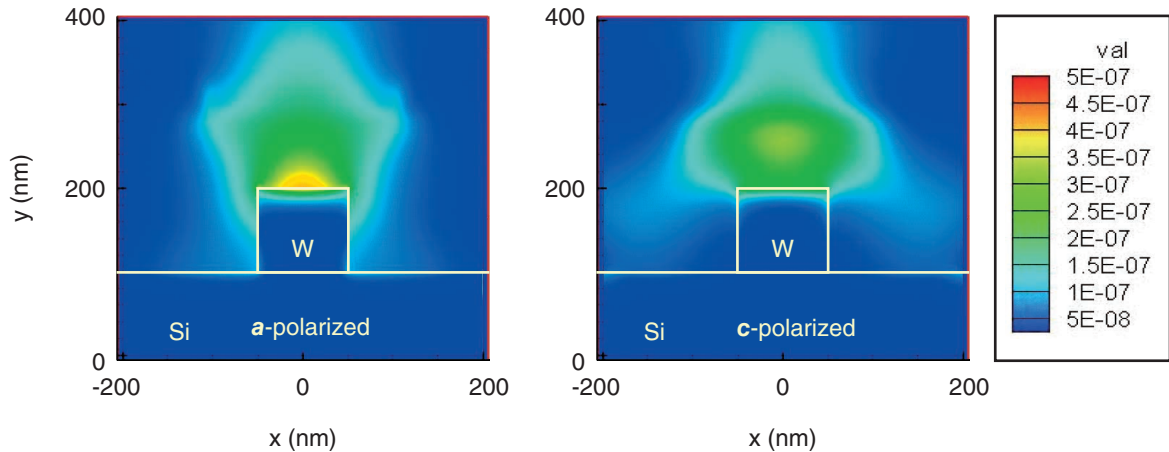


Figure 5 FDTD simulation of incident light intensity around a 100-nm W metal gate for two different polarization directions.

で非破壊測定できる方法が必要となる。

これには、Figure 2のように、完成したトランジスタの上面からラマン散乱測定を行ったときに、どのような光の伝搬経路で信号光が構成されるかを予測することが、解決策になる。Figure 5は、この測定の状況を単純化して、高さと同幅が100 nmのタンゲステンゲートの直上70 nmに、波長364 nmの入射光を半値幅120 nmのガウス分布形状に集光したときの伝搬の様子をfinite-difference time domain (FDTD)法でシミュレーションした結果である^[3]。この図では、入射光の偏光方向がゲートに垂直な時(a偏光)と平行な時(c偏光)を比較している。c偏光では、金属ゲートの上部で入射光が散乱され、ゲート下部での光強度は小さくなる。これに対し、a偏光では、金属ゲートの側壁に沿って光が伝搬し、ゲートの極近くのSi表面まで入射光が届いている。従って、この二つの偏光方向のラマン散乱測定を比較することで、ゲートのすぐ脇の50 nm付近のSi部位からの情報を見積もることができる^[3]。トランジスタ構造自体がウェーブガイドとなって、光の回折限界を超える測定を実現しているのである。

実際のトランジスタはFigure 2のような構造なので、ゲートの直上に励起光を集光してラマン散乱を測定した時に、信号光は、ゲートの側壁を通して入射した励起光が再び逆経路で出射する成分が主になる。特に、励起光と信号光を共にa偏光にとると、ゲートのウェーブガイド効果で、側壁直下のSi部位のラマン散乱を計測できる。側壁は、窒化Siで構成されていて、測定波長に対して透明で屈折率が高く、それ自体も導波路効果を持つ。それ以外の部分、例えば、ソース・ドレイン領域は、コンタクトの金属電極で覆われていて、ラマン散乱には寄与しない。また、トランジスタ領域の全体は、透明なstress linerの窒化Si膜で覆われているが、これは測定の障害にはならない。

Figure 6は、ゲート長45 nmの微細p-MOSトランジスタに

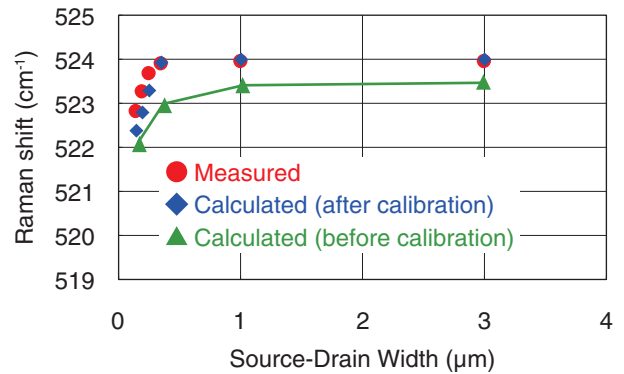


Figure 6 Raman shift measured by the vertical illumination and detection configuration through side wall spacer in a p-MOSFET with 45-nm gate length as a function of source-drain width (SDW in Figure 2). Measurement results (red) are compared with simulated results before (green) and after (blue) calibration using the data obtained by cross sectional measurements.

対して、上記のラマン散乱測定を行った結果である^[2]。この時の側壁の幅は、約20 nmで、測定波長の1/20程度であるが、これを通してラマン散乱信号を捉えられている。この図は、ソース・ドレイン領域の幅(Source-Drain Width : SDW, Figure 2)を変えた時の、側壁直下のSi部位のひずみの変化を示している。この図で、SDWを小さくすると、ラマンシフト量、即ち圧縮応力の量が減少しているのは、stress liner膜が覆う領域が減り、その効果が小さくなっていることによる。このように、前節で述べた断面測定で校正することにより、応力シミュレータで正確に側壁直下からのラマンシフト量を再現できている。校正に用いたのは、ゲート長1 μmのトランジスタであったが、この測定により、微細トランジスタへの適用性が保証できたことになる。実際、この応力シミュレータでトランジスタの内部応力分布を求め、それを用いてデバイスシミュレータで算出したトランジスタの電気特性は、実測値と良く一致した。

おわりに

分解能の向上や三次元像の再構成など、計測技術の高度化のためにシミュレーションを援用することは、既に一般的な手段となっている。測定対象の範囲が微細トランジスタなどの特定の構造体に限定されている場合、この範疇を超えて、対象物の設計シミュレータと一体化した計測により、ここで紹介したように、本来は見えない量を測ることができる。我々は、応力計測以外に、走査型トンネル顕微鏡による微細トランジスタのキャリア濃度分布や不純物分布計測にも、シミュレーションの適用を進めてきた^[4]。計測技術に対する要求がますます厳しくなる中、このようなシミュレーションの活用は、様々な対象に適用が有効な必然的な方向であると考えられる。この目的のためには、色々な物理モデルを柔軟に組み込めるTCADシミュレータが必要である。我々が、Impulse TCADの名称の下に、独自のTCADの開発を進めている所以である^[5]。このImpulse TCADは、どなたにも使っていただける体制をとっている^[6]。本稿を契機に、多くの方にハイブリッド計測技術やImpulse TCADの利用を検討していただければ幸いである。

参考文献

- [1] T. Tada, V. Poborchii, and T. Kanayama, "Study of stress distribution in a cleaved Si shallow trench isolation structure using confocal micro-Raman system", *J. Appl. Phys.* **107**(2010) 113539.
- [2] A. Satoh, T. Tada, V. Poborchii, T. Kanayama, S. Satoh, and H. Arimoto: "Mechanical Stress Evaluation of Si Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor Structure Using Polarized Ultraviolet Raman Spectroscopy Measurements and Calibrated Technology-Computer-Aided-Design Simulations", *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**(2012)016603.
- [3] T. Tada, V.V. Poborchii, and T. Kanayama: "Analysis of micro-Raman spectra combined with electromagnetic simulation and stress simulation for local stress distribution in Si devices", *Appl. Phys. Lett.* **101**(2012)243511.
- [4] K. Fukuda, M. Nishizawa, T. Tada, L. Bolotov, K. Suzuki, S. Sato, H. Arimoto, and T. Kanayama, "Three-dimensional simulation of scanning tunneling microscopy for semiconductor carrier and impurity profiling", *J. Appl. Phys.* **116**(2014)023701.
- [5] <https://unit.aist.go.jp/neri/ja/ImpulseTCAD/index.html>
- [6] 森 伸也, 半導体デバイスシミュレーションのコツ(実用編), 応用物理 **87**(2018)44.

Simulation of Dilute Hydrofluoric Acid Etching of Silicon Dioxide Films in Constrained Spaces

制約条件下のSiO₂薄膜に対する、希釈フッ化水素酸による湿式エッチングのシミュレーション

Ryan O'CONNELL

ライアン オコネル

Department of Materials Science and Engineering
University of Arizona, Tucson
ME

Currently with Micron Technology, Boise, Idaho
アリゾナ大学 (米国 アリゾナ州 ツーソン市)

材料科学工学部

修士 (工学) (現所属: マイクロテクノロジー社 本社 (アイダホ州ボイシ市))



Srini RAGHAVAN

スリニ ラガヴァン (海外審査委員)

Professor
Department of Materials Science and Engineering
University of Arizona, Tucson

Ph. D.
アリゾナ大学 (米国 アリゾナ州 ツーソン市)

材料科学工学部

教授 博士 (工学)



Control of lateral etching of films that are constrained by non-etching films is an area of great interest in the manufacturing of semiconductor devices such as 3-D NAND memory. In this paper, lateral etching of very thin silicon dioxide films sandwiched between silicon films in dilute hydrofluoric acid has been simulated using COMSOL Multiphysics modeling software. Specifically, using literature equations for the etch rate of 'standalone' oxide films, a time-dependent moving-boundary simulation that takes into account the electrical charging of wetted surfaces has been used to determine the effect of thickness of constrained oxide films on their etch rate. The results have been compared with experimentally measured etch rates for very thin oxide films reported in the literature.

薄膜の横方向のエッチングを、それが接するエッチングされない薄膜からの拘束を利用して制御する手法は、3次元 NANDメモリー等の半導体デバイスの製造プロセスにおいて非常に注目されている分野である。我々はこの論文で、Si 薄膜で挟まれたSiO₂超薄膜の希釈HFによるエッチングを、COMSOL Multiphysicsソフトウェアを用いてシミュレーションした結果について報告する。特記すべき点として、“拘束を受けていない”SiO₂薄膜について文献記載のエッチングレートを用い、濡れ表面の帯電を考慮した時間依存境界条件の下でシミュレーションすることによって、拘束を受けている薄膜の膜厚がそのエッチングレートにおよぼす効果を決定できた。またこれらの結果を、実験的に求められた超薄酸化膜のエッチングレートの文献報告とも比較した。

Introduction

Dilute hydrofluoric acid is commonly used in the fabrication of semiconductor and MEMS devices during steps that involve etching of silicon dioxide (SiO₂) in the presence of other materials such as silicon. Specifically, in the MEMS area, nanoscale trenches are created by etching thin SiO₂ layers sandwiched between two silicon layers. The size of the trench created is controlled by the thickness of the oxide layer. The type of HF (regular or buffered) used will affect the relative concentration of

different fluoride species in the solution. These species include HF, H₂F₂, HF₂⁻ and F⁻. Because surfaces immersed in aqueous solutions can develop a surface charge, the concentration of the charged etching species near the surface can be different from their bulk concentration. Silicon dioxide etch rate equations reported in the literature for acidic fluoride systems^[1, 2] have focused on free-standing films. In the case of SiO₂ films sandwiched between Si films, as the SiO₂ film is etched away, surface charge developed on exposed Si films is likely to affect the concentration profile of the charged fluoride species in

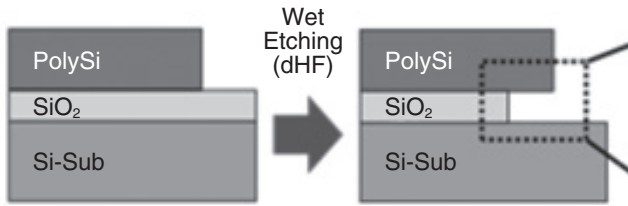


Figure 1 Schematic of channel formed between silicon as the sandwiched layer of SiO₂ is etched away^[3]

solution and hence the etch rate.

The work of Okuyama et al. was one of the early attempts to study the impact of interfacial electrical phenomena on the etching of thin silicon dioxide films constrained by silicon films.^[3] They utilized the Nernst-Planck equation and the Poisson-Boltzmann equation, in a finite element model to predict the concentration profile of ions in a channel schematically shown in Figure 1. They assumed a negative surface charge on Si, zero charge on SiO₂, and considered HF₂⁻ as the only active etchant species. *Equilibrium* simulations were carried out to determine the average HF₂⁻ concentration at the SiO₂/solution interface with varied SiO₂ film thicknesses. As expected, the calculations showed reduced concentration of HF₂⁻ near the oxide/solution interface as compared to the bulk concentration.

By comparing the calculated average concentration of HF₂⁻ in the channel to the experimental etch rate of SiO₂ films determined by an SEM technique, they concluded that thinner films etched at a much slower rate than the thicker films due to the reduction of HF₂⁻ at the SiO₂/solution interface. They did not do any dynamic etching simulations to validate this correlation.

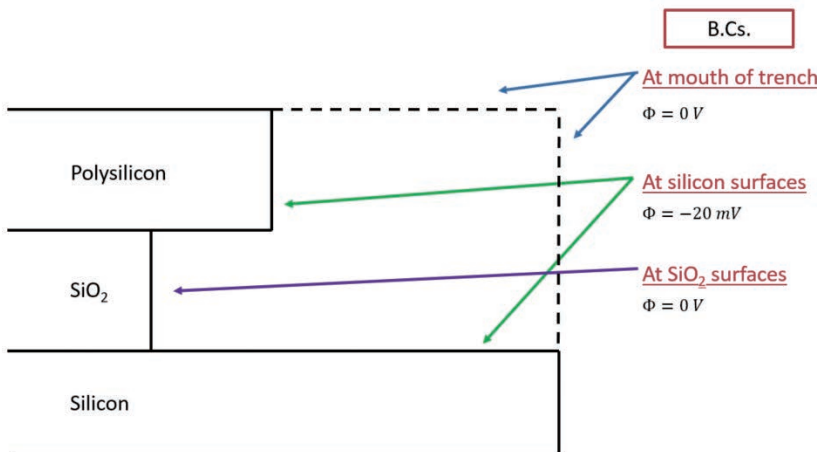


Figure 3 Boundary conditions for equilibrium simulation

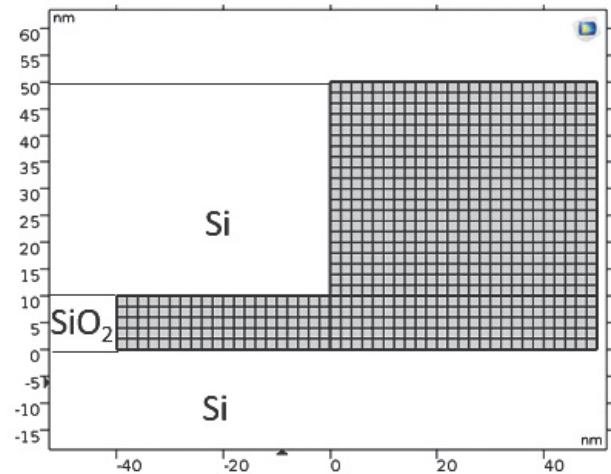


Figure 2 Meshed simulation geometry in COMSOL Multiphysics

Simulation

In this work, we have attempted to address the aforementioned shortcoming of the work of Okuyama et al. by creating a time-dependent moving-boundary simulation in COMSOL Multiphysics 5.3a. Utilizing species concentration-dependent etch rate equations from published literature and surface chemistry principles, the etching process was simulated.

To create a moving-boundary simulation of SiO₂ etching by dHF solutions in an Si/SiO₂/Si stacked structure, a simple 2D model was used. The volume of the hydrofluoric etching solution was used as the simulation area. A 2x2 nm free quadrilateral mesh was used in the simulation area where the finite element calculations were carried out. This mesh was chosen because it handles mesh element deformation better than the standard triangular mesh. The simulation geometry and meshing are shown in Figure 2.

For simulations, a *two-step method* was utilized. First, an equilibrium study was performed to develop the initial species concentration profiles as a function of X and Y position in the solution volume (This step is similar to the work of Okuyama et al.). The concentration profile from the equilibrium study was then used as the initial condition for a time-dependent study in which the etching process was modeled as a *moving-boundary problem*.

In the equilibrium study, the two governing equations, stationary Nernst-Planck equation and the Poisson equation, are solved to determine the position-dependent concentration profiles. The simulation area includes a slightly pre-etched SiO₂ layer, creating a small

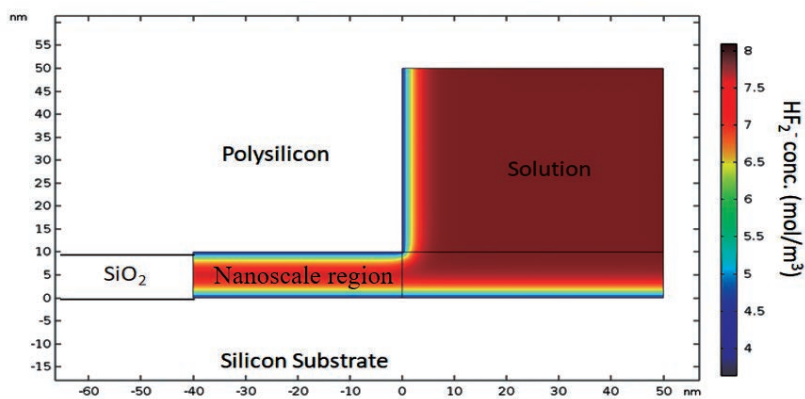


Figure 4 Equilibrium concentration profile of HF_2^- with -20 mV at the silicon/solution interface

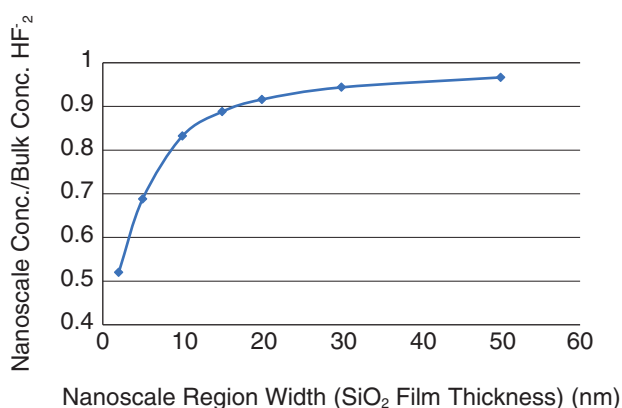


Figure 5 Simulated concentration of HF_2^- in the nanoscale region normalized to the bulk concentration vs. nanoscale region width

channel between the two silicon layers, which is shown in Figure 3. At the silicon/solution interface, a constant potential of -20 mV was used to represent the surface charging that would occur on silicon in a 0.5 wt% solution (~pH = 2). (The surface potential on silicon was approximated by its measured zeta potential at pH = 2 by the authors). At the SiO_2 /solution boundary as well as the remaining outer solution boundaries, a 0 mV boundary condition was applied. The SiO_2 /solution boundary was set to 0 mV because the isoelectric point (IEP) of SiO_2 typically occurs around a pH of 2.

Equilibrium simulations were carried out for channels with different widths. The result of one of these studies with a 10 nm SiO_2 film is shown in the HF_2^- concentration map in Figure 4. The repulsion of the HF_2^- away from the silicon surfaces leads to an overall reduced concentration in the nanoscale region. Average concentrations in the nanoscale region were calculated for SiO_2 film thicknesses of 2 nm – 50 nm. These

average concentration values were then normalized to the bulk concentration of HF_2^- and plotted as a function of nanoscale region width in Figure 5. The results of these equilibrium simulations agree with the simulations done by Okuyama et al.

In the time-dependent studies, the equilibrium concentration profile that was determined by the stationary study is used as the initial condition. Additional boundary conditions were applied to the SiO_2 /solution boundary and the outer solution perimeter boundaries. At the

SiO_2 /solution interface, a boundary velocity as a function of local species concentrations was used to represent the etching of SiO_2 in HF solutions. At the same interface, a flux boundary condition related to the etch rate was used to represent the consumption of species due to the etching reaction. At the outer solution boundaries, a constant concentration condition was used to represent the bulk HF solution that replenishes the simulation area as species are consumed due to the etching reaction.

The time-dependent simulations were carried out using two commonly used etch equations in published literature. These are the Judge Equation 1 and the Verhaverbeke et al. Equation 2. The mathematical forms of these equations that relate etch rate (R) to different fluoride species are as follows:

$$\text{Judge: } R = A[\text{HF}] + B[\text{HF}_2^-] + C \dots\dots\dots (1)$$

$$A = 2.5 * 10^{-13} \quad B = 9.66 * 10^{-13} \quad C = -1.4 * 10^{-11}$$

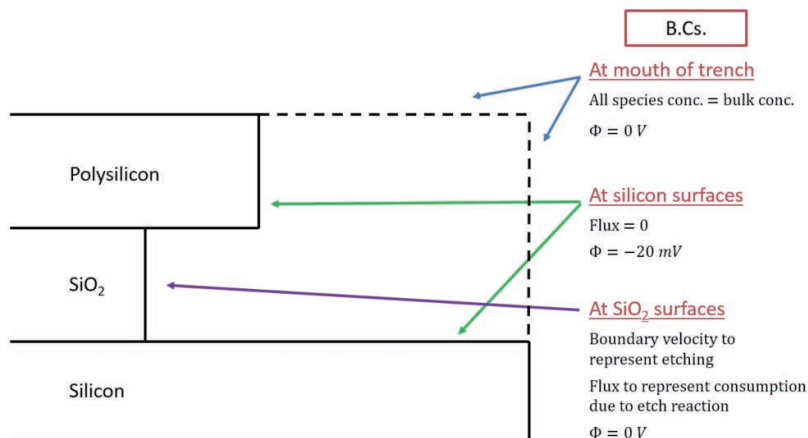


Figure 6 Boundary conditions for time-dependent simulations

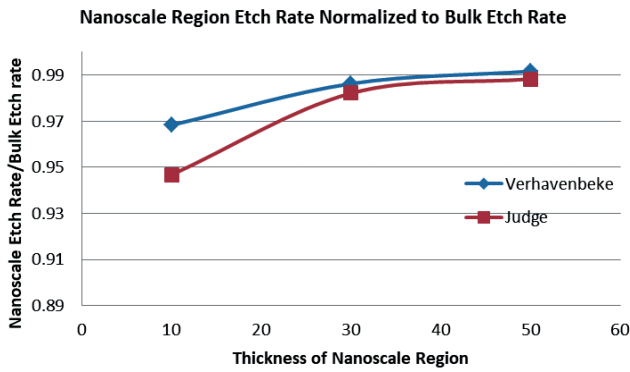


Figure 7 Comparison of the simulated etch rates using the Judge model and the Verhaverbeke model

$$\begin{aligned}
 \text{Verhaverbeke: } R = & a[(HF)_2] + b[(HF)_2]^2 + c6[HF_2^-] - \\
 & + d[HF_2^-] * \log\left(\frac{[H^+]}{[HF_2^-]}\right)
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

$$\begin{aligned}
 a = 3.73 * 10^{-13} \quad b = 1.22 * 10^{-16} \quad c = 2.14 * 10^{-12} \\
 d = 3.53 * 10^{-12}
 \end{aligned}$$

In these models, the etch rate is in units of *m/s*, and the concentrations of the individual species are in units of *md/m³*. Both models have individual contributions to the etch rate from neutral and ionic species. The Judge model considers the monomer HF to be the neutral species responsible for etching while the Verhaverbeke model regards the dimer H₂F₂ to be the active neutral species. Three time-dependent simulations were performed for different nanoscale region width (SiO₂ layer thickness) of 10, 30, and 50 nm. The etch rate for each of these SiO₂ thicknesses was simulated and normalized to the bulk etch rate (no electrostatic effects), as shown in Figure 7.

Conclusion

The use of either model did not show a significant reduction in etch rate with film thickness. The simulation results do not agree with the experimentally measured etch rates reported by Okuyama et al. It may be recalled that neutral HF species (including the dimer) and HF₂⁻ ions are considered etchant species in these two models. Since neutral HF and H₂F₂ species dominate speciation in 0.5 % HF solution at a pH of 2 and electrostatic effect is likely to have an impact only for charged specie, HF₂⁻, the simulation results appear to make sense. The discrepancy between our simulation results and Okuyama et al.’s experimental results may be because the literature etch rate equations used in the simulation were developed for oxide films that were very different from the films used by Okuyama et al. A research project aimed at establishing etch rate expressions for well characterized thin oxide films in dilute HF solutions would immensely help in

testing the validity of the correlation put forth by Okuyama’s group.

References

- [1] J. Judge, “A Study of the Dissolution of SiO₂ in Acidic Fluoride Solutions,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 118, no. 11, pp. 1772-1775, 1971.
- [2] S. Verhaverbeke, I. Teerlinck, C. Vinckier, G. Stevens, R. Cartuyvels and M. Heyns, “The Etching Mechanisms of SiO₂ in Hydrofluoric Acid,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, no. 10, pp. 2852-2857, 1994.
- [3] A. Okuyama, S. Saito, Y. Hagimoto, K. Nishi, A. Suzuki, T. Toshima and H. Iwamoto, “Impact of electrostatic effects on wet etching phenomenon in nanoscale,” *Solid State Phenomena*, vol. 219, pp. 115-118, 2015.

プロセスプラズマにおける計測・モニタリング

Measurement and monitoring of processing plasmas

白谷 正治

Masaharu SHIRATANI

九州大学 プラズマナノ界面工学センター センター長
九州大学 大学院システム情報科学研究所 研究所長・教授
工学博士
Director, Center of Plasma Nano-interface Engineering, and
Director, Graduate School and Faculty of Information Science and Electrical Engineering,
Kyushu University
Doctor of Engineering



プラズマプロセスにおいて重要な内部パラメータであるラジカル密度とナノ粒子のサイズ・数密度計測に重点をおいて、計測・モニタリングについて記述する。ラジカル計測により主要成膜前駆体の密度やその表面反応確率など、プロセスの理解に有用な情報が得られる。ただし、用いた手法をそのまま生産現場に適用することは現状では難しい。一方、ナノ粒子のサイズと数密度に関しては、簡便な方法で空間分計測が可能である。プラズマプロセスの高精度制御のために、新しいモニタリング手法の開発と実装が強く求められる。

This article describes measurements and monitoring of density of radicals and size and density of nanoparticles, which are important internal parameters in plasma processes. The radical measurements give valuable information on density of predominant deposition precursors and their surface reaction probability. It is difficult to apply the measurement methods to production lines. On the other hand, a simple measurement method is available for the spatial profiles of size and density of nanoparticles. Development and applications of novel monitoring methods are needed to realize control of plasma processes.

はじめに

現在のSi半導体大規模集積回路(ULSI)の実現には、3つのブレークスルーが寄与した。1)1948年のバーディーン、ショックレー、ブラッテンによるトランジスタの発明、2)1958年のキルビーによる集積回路の発明、3)1974年の細川らによるフルオロカーボンプラズマを用いた反応性イオンエッチング(プラズマエッチング)の発明である^[1]。最初の2つには、それぞれ1956年と2000年にノーベル物理学賞が授与されている。細川らの発明であるプラズマエッチングによるナノ構造形成法の活躍により、トランジスタのサイズ縮小・性能向上・集積度増加を同時に果たしてきた。集積回路の高性能化を3年で4倍というスピード(ムーアの法則)で進めることができたのは、リソグラフィ技術とプラズマ技術の進展の賜物である。

最近、3D構造であるFinFETでは、14 nmノードでFin幅およそ8 nmの小さなトランジスタを40億個以上、同一チップ上に作製されている。近い将来、7 nmノードの量産が開始され、さらにトランジスタ密度が向上されるが、原子サイズの加工揺らぎがさらに顕在化し、技術的・コスト的にも

ムーアの法則を実現してきたトランジスタサイズの縮小による集積度向上は終焉を迎えつつある。このため現在は、トランジスタを縦方向に積層して集積度を上げる3次元化が進展中である。SSD (solid state drive)に使用されているフラッシュメモリでは96層ものトランジスタの積層化が行われている。これを実現する技術的・コスト的ボトルネックは、積層薄膜を形成するプラズマCVDと垂直加工を実現するプラズマエッチングである。後者では、1枚のSiウエハ上に1回のプロセスで直径100 nm、深さ4.5 μmの穴を1.7兆個同時に掘っている。今後は記憶容量を増加するため、さらに積層数を増やしていくことが要求されている。これによりSSDの容量が増加すると、GoogleなどのデータセンターでもハードディスクからSSDへの置き換えが急速に進むと期待される。

プラズマプロセスにおける内部パラメータの重要性

上述の半導体産業で用いられているプロセスプラズマは、電子温度は3 eV(3万度)程度と高く、ガス温度、イオン温度は0.03 eV(室温)程度であり、ガス温度が室温程度であるこ

とから低温プラズマとも呼ばれることもある^[2, 3]。この低温プラズマプロセスは、次の3つの特長を有している。1) 室温近傍で高温化学反応を実現出来る。2) 工具と材料が原子・分子・イオンであるため、原子サイズの加工が出来る。3) 基板近傍の電場でイオンは基板に向かって加速され入射方向が揃うため、異方性加工(垂直な穴掘り)が可能である。このように、低温プラズマは、室温で高い化学反応性を有する正・負イオン、中性ラジカルを容易に発生できるため、堆積、エッチング(削る)、表面改質等に広く使用されている。プラズマプロセスは、ULSI製造前工程の70%以上に用いられるとともに、カーボンナノチューブを初めとする各種ナノ構造の創製や低温プロセスを実現できることから有機系基板上での薄膜堆積やエッチング等にも用いられている。このような基幹デバイス産業のみならず、バイオチップ、マイクロ・ナノマシンをはじめ環境・エネルギー・生命科学など幅広い分野でも、プラズマプロセス技術(プラズマによる微細加工とその集積化)が不可欠となっており、先端科学のフロンティアを支える基盤技術としてその重要性はますます高まっている。今後は、IoTデバイスや将来的には量子コンピュータの製造などにも用いられ、ますますその重要性が高まると予想される。プラズマプロセスを使いこなすためには、以下に述べるように、プロセスを左右する内部パラメーターの把握と制御を実現することが必要である。

プラズマプロセスにおける重要な4つの素過程は、1) 中性ガスの電子衝突解離・電離である一次反応、2) 中性粒子間またはイオン中性粒子間の化学反応である二次反応、3) 一次反応・二次反応で生成された活性粒子(ラジカル)および正・負イオンの表面への輸送、4) 基板表面とラジカルおよび正・負イオンが物理・化学反応を生じる表面反応である。プロセスの結果は表面反応で決定されるため、原理的にはプロセス制御とは表面反応を決定する、表面温度、表面に入射するラジカルおよび正・負イオンの種類、フラックス、運動エネルギー等の内部パラメーターを制御することを意味する。しかしながら、人間が直接制御できるのは、放電電力、ガス供給速度、圧力などの外部パラメーターである。従って、外部パラメーターを通して表面反応を制御することになるが、その間に一次反応・二次反応・輸送が介在するため、極めて複雑な非線形系の制御となる。さらには、これら4つの反応機構が十分解明されていないことも多く、このことが制御を極めて難しくしている。この課題を解決するために、最近ではプロセスを左右する重要な内部パラメーターを計測して、これが所望の値になるように外部パラメーターを制御する方法が提案されている。

加工精度がサブナノメートル領域に突入すると1種類の先端ULSIの新規開発につき込まれる費用は1000億円以上に達すると見込まれている。これを全世界の開発および生産ラインで実施することになると、その開発費は膨大なもの

となる。また、ULSIの加工寸法は、近い将来4 nm \pm 5%の集積加工が要求されており、その加工ゆらぎは、水素原子数個のレベルである。したがって、プラズマプロセスにおける「ゆらぎ」や「寸法ばらつき」の究極的な制御が必要不可欠である。例えば、実用的な加工速度を実現するエッチングガス流量領域は、すでにピンポイントでの調整が余儀なくされており、プロセス時空間における反応活性種の密度ゆらぎは、僅か0.1%のオーダーしか許容されていない。しかもこのピンポイントの条件を何千枚ものウエハープロセスで実現するための高い再現性が要求されている。このような極めて狭いプロセスウインドウを見つけるために、ガス流量・圧力・投入電力等の外部パラメーターを変化させながら、プロセス特性(速度、選択比、加工形状など)を評価するという「試行錯誤的」開発が続けられている。また、このような外部パラメーターとプロセス特性の関係は装置が異なれば変化するために、装置毎に新たな最適条件の探索を試行錯誤に行わなくてはならない。さらに、装置内壁の状態にプロセスが依存するため、全く同じ仕様の装置でも最適条件は装置毎に異なる。このため、プロセス開発・制御に投入されるエネルギー・資源・時間は極めて膨大なものとなっている。

最近、プラズマ製造技術は、経済と技術の両面において『プロセスクライシス』を迎えつつある。この要因の一つは、Figure 1の左図に示すようにプロセス特性が、プロセス装置の外部パラメーターで表されていることに起因している^[4]。この場合、装置が変わると他の装置のデータは学術的にも工業的にも使用できず、学術的なデータがほとんど開発に活かされなため、プロセス開発効率低下の大きな要因になっている。すなわち、装置パラメーターから脱却し、科学に立脚した粒子に帰属したパラメーターを軸とした実用的な(役に立つ)プラズマナノ科学の創成と科学に基づいたパラダイム(試行錯誤的手法から科学に基づいた開発手法への質的変換)の創出による新しいナノ製造の技術革新が必要である。

著者等の研究グループでは、プラズマナノ科学の創成を実現するために、実際にプロセスを決定している反応粒子に帰属した内部パラメーター(ラジカル密度、イオン密度、イオンエネルギー・分布、ラジカル付着係数等)で全てのプロセス特性を表すことを提案している^[4]。内部パラメーターで表された特性はFigure 1の右図に示すように装置に依存しないため、汎用性のあるプラズマプロセスの学理に基づく科学データベースを構築することになる。さらに、これらのパラメーターとプロセス特性の関係を科学的モデルに基づいた関係式で示すことにより、プラズマプロセス分野においてはじめて学際的領域としての『プラズマナノ科学』を創成することができる。このようなプロセス開発の基盤となるプラズマナノ科学を構築することがナノ領域での量産製造を実現する上で必要である。

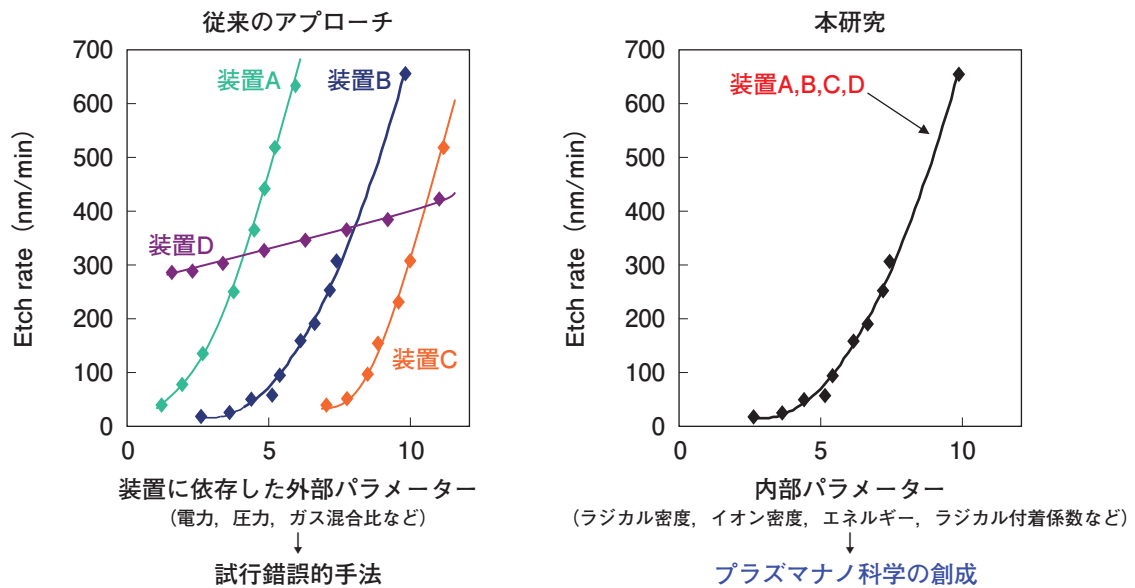


Figure 1 Data as a function of external parameter (left) and data as a function of internal parameter (right), which can be used for any plasma processing equipments.

上述の『プラズマナノ科学』を創成するためには、プロセスプラズマ中で生じている物理・化学現象を理解し制御するための内部パラメータの計測・モニタリングが必須となる。プラズマに関係した諸現象を理解するために、電子密度、正イオン密度、空間電位、電子温度、電子エネルギー分布、イオン温度、イオンエネルギー分布等のプラズマパラメータを測定するプラズマ診断は古くから行われている。これらのプラズマパラメータに加えて気相中のラジカル、正・負イオンの種類の同定と密度測定、さらには、表面反応を理解するための計測・モニタリングが必要となる。以下では、筆者が使用したラジカルとナノ粒子に関する計測・モニタリング法の計測例を示し、それぞれの有用性と課題について述べる。

ラジカルのその場計測法の種類

プラズマプロセスで作用する5つの粒子種は、電子、正イオン、負イオン、中性ラジカル、光である。従って、これらの粒子種の中からプロセスに支配的な影響を及ぼすものの表面への入射フラックスを計測し制御することが出来れば、内部パラメータを用い、装置依存性ない汎用性のあるプロセス解析が可能となる。これまでに、プラズマ中の活性化学種(ラジカル)および電子の密度・エネルギー分布の時空間分布をその場計測する技術が開発されてきている。Table 1に典型的なラジカル計測法を一覧にした。計測した内部パラメータが所望の値になるように外部パラメータを制御することにより、再現性の高いプロセスを装置依存性のない形で実現することが出来る^[4]。

Table 1 Radical measurement methods.

計測法		可測ラジカル例と可測密度	空間分布計測
吸収分光法	紫外可視吸収分光法	H, Si, SiH, SiH ₃ , CH ₃ , C ₂ 10 ⁸ —10 ¹¹ cm ⁻³	可能
	赤外レーザー吸収分光法 (single pass, multipass)	SiH, SiH ₂ , SiH ₃ , CH ₃ , CF ₂ , CF ₃ >10 ⁹ cm ⁻³	可能
	イントラキャビティ吸収分光法	SiH ₂ , GeH ₂ >10 ⁸ cm ⁻³	可能
	キャビティリングダウン吸収分光法	SiH, SiH ₂ , SiH ₃ , GeH ₂ >10 ⁸ cm ⁻³	可能
レーザー誘起蛍光法	多光子励起も含む H, Si, SiH ₂ , C ₂ >10 ⁸ cm ⁻³ 絶対値校正必要	容易	
出現質量分析法	H, SiH ₃ , CH ₃ , CH ₂ >10 ¹⁰ cm ⁻³ 絶対値校正必要	難しい	
電子付着質量分析法	>10 ¹⁰ cm ⁻³ 絶対値校正必要	難しい	

CVDプラズマにおける計測

Si系薄膜の形成に用いられるSiH₄放電プラズマ中の発光強度とラジカル密度の空間分布の時間推移を計測した結果をFigure 2に示す^[5]。Si 288 nmとSiH 414 nmの発光強度の空間分布は、RF電極側のプラズマとシースの境界領域で最大となる急峻な形状を示している。これらの発光強度は、ラジカルの生成速度の空間分布を反映している。ホローカソード光源を用いて真空紫外吸収分光法で測定したSiの基底状態の密度は、発光強度が最も強い領域で5×10⁸ cm⁻³であり、それ以外の位置では検知下限以下の密度であった。このことは、Siは気相反応消失が速く、基板へはほとんど到達しないことを示している。一方、赤外半導体レーザー吸収分光法で測定したSiH₃の密度は10¹¹-10¹² cm⁻³の範囲であ

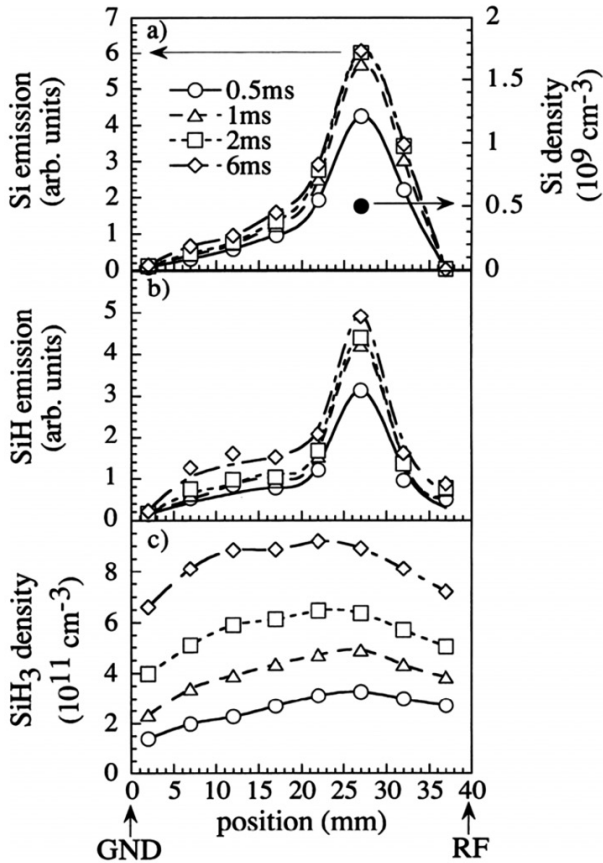


Figure 2 Time evolutions of spatial profiles of Si emission intensity and Si density (a), SiH emission intensity (b) and SiH₃ density between powered and GND electrodes.

り、緩やかな密度勾配の空間分布となっている。この結果は、SiH₃は気相反応消失が遅く基板へ到達していること、および基板表面である程度反応消失していることを示している。このような結果から表面反応確率は、0.18-0.28程度であることが導かれる。空間分布から表面反応確率を求める方法は、表面反応確率が0.1以上と大きい場合に決定精度が高い。イントラキャビティレーザー吸収分光法で計測したSiH₂の密度は、10⁹ cm⁻³程度であり、気相反応消失が速く、基板へはほとんど到達しないことも分かっている。以上のことから、Si系薄膜の主要な成膜前駆体はSiH₃であることが結論される。通常の成膜条件では、成膜速度の70-90%はSiH₃の寄与であり、残りの30-10%はSi₂H_xなどの高次ラジカルと気相生成ナノ粒子の寄与である。以上の様に、ラジカル計測を通して成膜の主要前駆体を同定し、その表面反応確率を明らかにすることが出来た。しかしながら、ラジカル密度は母ガスの密度より4-5桁以上低いため高感度検出が必須であり、上述のSiH₃の計測においてもレーザー光を計測領域に60回往復通過させている。このため、生産現場への適用は現状ではかなり難しい。

出現質量分析法もラジカル計測に用いられている。Figure 3に出現質量分析法を用いて、放電終了直後のCH₃密度の減衰を計測した結果を示す^[6]。この結果を用いて、

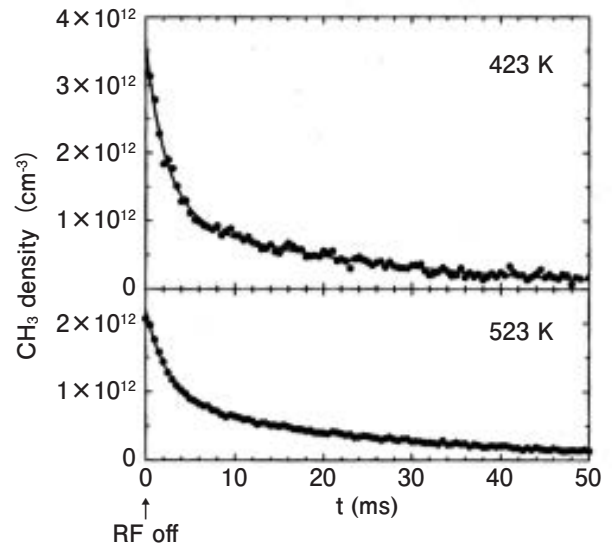


Figure 3 Time evolution of CH₃ density in the post-discharge for 423 and 523 K.

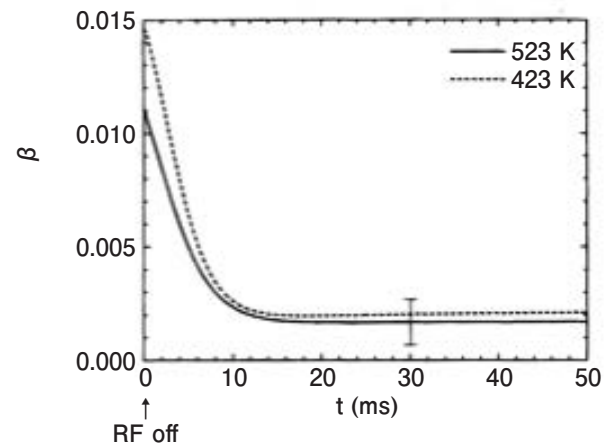


Figure 4 Time evolution of surface reaction probability β of CH₃ in the post-discharge for 423 and 523 K.

主要成膜前駆体であるCH₃の表面反応確率の時間推移を求めた結果をFigure 4に示す^[6]。0.015から0.002程度の非常に低い表面反応確率を測定することに成功している。放電終了後に表面反応確率が減少するのは、放電中に生成された表面の反応サイトが放電終了後に終端されて消失することに起因している。時間推移から表面反応確率を求める方法は、表面反応確率が0.1以下と小さい場合に決定精度が高い。出現質量分析法によるラジカル信号はイオン数で0.1-100 counts/s程度と信号が小さいため、長時間の信号積算を要する。質量分析器のオリフィス周辺や内部への膜付着、質量分析器の電子源フィラメントの経時変化など、信号のドリフトを生じる複数の要因があるため、注意深い計測と計測結果の解釈が求められる。このため、残留ガス分析とは異なり、出現質量分析法の生産現場への適用は現状ではかなり難しい。信号ドリフトが無く、ラジカル信号が大きな装置の開発が求められる。

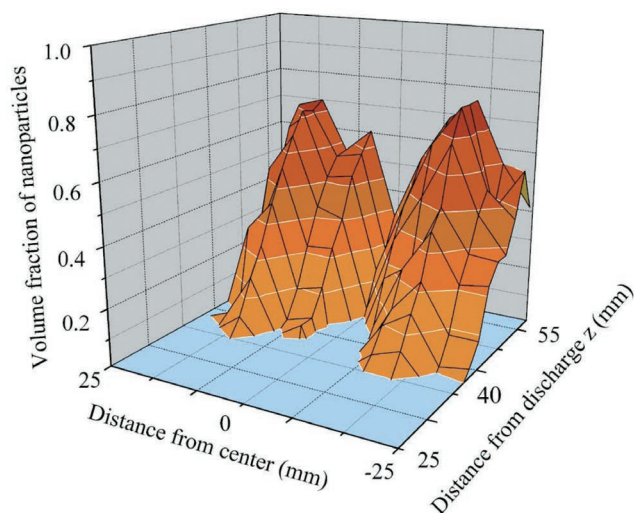


Figure 5 Spatial distribution of volume fraction of nanoparticles in thin films deposited by plasma CVD.

レーザ散乱法によるナノ粒子計測

筆者等は、反応性プラズマ中でラジカルとナノ粒子を生成し、ナノブロックとしてのナノ粒子を接着剤としてのラジカルとともに基板上に同時に堆積することにより、ナノ粒子含有膜を形成する方法を提案している^[7]。この際、基板に到達するナノ粒子とラジカルのフラックス比を変えることにより、膜中のナノ粒子の体積分率や膜中の空孔率を制御することが出来る。ULSI用の低誘電率層間絶縁膜を目指したナノ粒子含有膜では、同一の装置と材料を用いた1回のプロセスで、10 GPa以上のヤング率を有する1.7-3.5の比誘電率のポーラス薄膜を制御性良く堆積することも出来る^[7]。

ナノ粒子とラジカルは同一のプラズマで生成することが可能で、これによりナノ粒子含有膜の堆積が出来る^[8]。ナノ粒子はガス流に乗って下流に輸送されるのに対して、ラジカルは拡散で輸送される。下流で得られる膜では、プラズマから離れるほど、拡散損失と気相反応損失によりラジカルの寄与が急速に低下し、結果としてナノ粒子の体積分率が高くなる。このことを利用して、基板をガス流に沿って下流側に設置すると、膜中のナノ粒子の体積分率を連続的に変化させた膜を一度に堆積するコンビナトリアルプラズマCVDを実現できる。Figure 5に堆積したナノ粒子含有膜の体積分率2次元分布を示すが、期待されるようにナノ粒子含有膜のコンビナトリアルプラズマCVDが実現されている^[8]。このプロセスにおいて重要な内部パラメーターであるナノ粒子のサイズ・数密度と輸送をその場計測する手法として、直径2 nm以下のナノ粒子まで計測可能な2次元フォトンカウンティングレーザ散乱法が開発されている^[9]。Figure 6に計測例を示す。ナノ粒子のサイズと密度は、計測に用いたレーザ光の波長(532 nm)より十分小さい

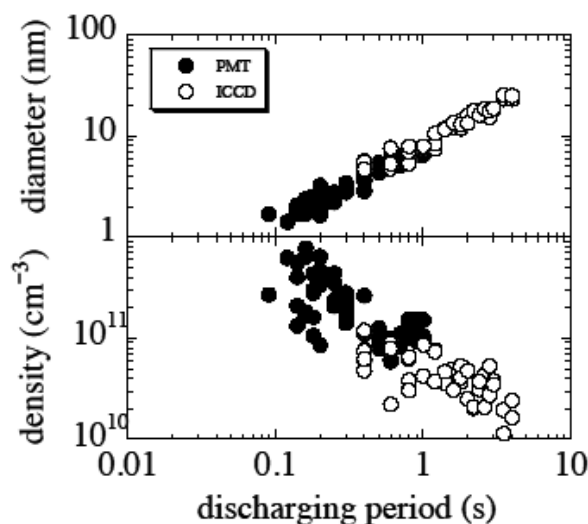


Figure 6 Time evolution of diameter and density of nanoparticles formed in SiH₄ RF discharge plasmas.

レイリー散乱領域にある。レイリー散乱領域では、ナノ粒子による散乱光強度は、サイズの6乗と密度に比例する。散乱光強度の情報のみではナノ粒子のサイズと密度を分離できない。ここでは、放電終了直後にナノ粒子が凝集成長することを用いて、ナノ粒子のサイズと密度を分離している。この方法を用いるとICCDカメラを用い、簡便にナノ粒子のサイズと密度の2次元分布を測定することが可能である。ただし、Figure 6に示すように、2次元計測が簡単なICCDカメラを用いた計測では、光電子増倍管(PMT)を用いた計測よりも感度が低いため、検出可能なナノ粒子のサイズが大きくなる。この手法と水晶振動子膜厚計を応用した手法を組み合わせると薄膜に取り込まれるナノ粒子量のその場測定も実現されている^[10]。

おわりに

他の方法では実現が難しい物を作製できるプラズマプロセスは、「現代の打ち出の小槌」ともいえる。このプラズマプロセスの研究開発の効率を飛躍的に高めることが可能な『プラズマナノ科学』の創成について述べた。今後は、内部パラメーターで記述され装置依存性の無い形でデータが蓄積されたプラズマナノ科学の構築を推進することが重要である。一方、ラジカルやイオンなどの内部パラメーターに関する計測を高価・精密な装置を用いて製造現場で行うことは、費用と時間の観点から望ましくない。従って、内部パラメーターに関する情報を得る簡便・安価なモニタリング装置の開発が極めて重要であり、今後、AIや高度なスペクトル解析^[11]などの手法と併用してプラズマプロセスの高度化が計られると期待される。このようなモニタリング手法の実用化に産学連携が果たす役割は極めて大きい。

謝辞

本論文の内容は、大阪大学の節原裕一教授、名古屋大学の堀勝教授、関根誠教授、九州大学の古閑一憲准教授、板垣奈穂准教授、鎌滝晋礼助教など多くの方との共同研究の成果である。また、文部科学省、JSPS、JST-CREST、NEDOなどから支援を受けて研究を遂行した。関係各位に深く感謝する。

参考文献

- [1] N. Hosokawa, R. Matsuzaki, and T. Asamaki, "RF sputter-etching by fluoro-chloro-hydrocarbon gases", *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 1*, pp. 435-438, 1974.
- [2] 菅井秀郎, "プラズマエレクトロニクス". オーム社, 2000.
- [3] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, "Principles of plasma discharges and materials processing", Wiley, 2005.
- [4] 白谷正治, 節原裕一, 関根誠, 堀勝, "研究開発の効率を飛躍的に高めるコンビトリアルプラズマ解析装置", *化学工業*, vol. 61, no. 5, pp. 371-375, 2010.
- [5] H. Kawasaki, H. Ohkura, T. Fukuzawa, M. Shiratani, Y. Watanabe, Y. Yamamoto, S. Sukanuma, M. Hori, and T. Goto, "Roles of SiH₃ and SiH₂ radicals in particle growth in rf silane plasmas", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, No. 7B, pp. 4985-4988, 1997.
- [6] M. Shiratani, J. Jolly, H. Videlot, and J. Perrin, "Surface Reaction Kinetics of CH₃ in CH₄ rf discharge studied by time-resolved threshold ionization mass spectrometry", *J. Appl. Phys.*, Vol. 36, No. 7B, pp. 4752-4755, 1997.
- [7] S. Iwashita, M. Morita, H. Matsuzaki, K. Koga, and M. Shiratani, "Temperature dependence of dielectric constant of nanoparticle composite porous low-k films fabricated by pulse radio frequency discharge with amplitude modulation", *Jpn. J. App. Phys. Vol. 47, No. 8*, pp. 6875-6878, 2008.
- [8] W. M. Nakamura, H. Miyahara, H. Sato, H. Matsuzaki, K. Koga, and M. Shiratani, "Two-dimensional spatial profile of volume fraction of nanoparticles incorporated into a-Si:H films deposited by plasma CVD", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. 36, No. 4, pp. 888-889, 2008.
- [9] S. Nunomura, M. Kita, K. Koga, M. Shiratani, and Y. Watanabe, "In situ simple method for measuring size and density of nanoparticles in reactive plasmas", *J. Appl. Phys.*, Vol. 99, 083302, 2006.
- [10] S. Toko, Y. Torigoe, K. Keya, T. Kojima, H. Seo, N. Itagaki, K. Koga, and M. Shiratani, "Hysteresis in volume fraction of clusters incorporated into a-Si: H films deposited by SiH₄ plasma chemical vapor deposition", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 326, pp. 388-394, 2017.
- [11] M. Shiratani, M. Soejima, H. Seo, N. Itagaki, and K. Koga, "Fluctuation of position and energy of a fine particle in plasma nanofabrication", *Mater. Sci. Forum*, Vol. 879, pp. 1772-1777, 2017.

原子オーダーで平坦なシリコン表面と その上に形成されたMOSデバイスの特性

Fabrication technology and characteristics of MOS device on
atomically flat silicon surface

寺本 章伸

Akinobu TERAMOTO

東北大学未来科学技術共同研究センター 教授
博士（工学）

Professor

NICHe (New Industry Creation Hatchery Center)

Tohoku University.

Ph. D.



現在、集積回路で用いられているMOSFETにおいて、シリコン表面およびゲート絶縁膜／シリコン界面の平坦性は非常に重要であり、シリコン表面の平坦性を原子オーダーで平坦化すると信頼性が一桁以上向上し、トランジスタ特性が向上することを紹介する。さらに、三次元トランジスタの導入には、シリコン結晶の面方位依存性を理解し、使いこなす技術が重要である。三次元トランジスタを形成する際側壁面に現れるSi(110)表面では、その表面を酸化する方法、洗浄方法、保管方法等、これまでのSi(100)表面に比べると難しくなる。そのプロセスについて述べるとともに、次世代のプロセスを支える計測・制御技術の課題についても述べる。

The surface roughness of silicon and interface roughness of gate insulator/Silicon are very important for MOSFETs. The lifetime of gate insulator can be one order of magnitude increased and the current drivability can be improved by the atomic order flattening compared to the conventional silicon surface. Recently, the three-dimensional MOSFET, such as “FinFET” uses Si(110) surface as the side walls. The process technologies, such as the cleaning technology, oxidation of silicon surface, transportation from an equipment to other equipment etc., of Si(110) surface is more difficult than those of Si(100) which is used for the conventional LSI's. The process technology of Si(110) and problems in the process control and measurement technologies to be solved in next generation of the integrated circuit technology are described.

はじめに

シリコン半導体集積回路は、Metal-Oxide-Silicon Field Effect Transistor (MOSFET)を基本的な構成素子として、その微細化によって演算処理の高速化、メモリの高集積化等の高性能化を実現してきた。1970年代に10 μm 程度の線幅で数千個の素子を並べ、Large Scale Integrate Circuit (LSI)と呼ばれ始めた集積回路は、現在では、最小線幅が10 nmで素子数は、10億を超える。つまり、40年～50年で線幅は、1/1000になり、集積素子数は、100万倍になっている。この間、Central Processing Unit (CPU)の演算速度も約1000倍に向上し、4 GHz以上で動作するものも現れている。一方で、10 nmまで微細化されると、原子・分子レベルの大きさに近くなり、集積回路の高性能化を微細化だけに頼ることは限界が見え始めている。こうした中で、様々な3次元化によって、性能向上が図られている。素子レベルでは、FinFET^[1]と呼ばれる3次元構造のトランジスタを用いて性能向上をおこなっている。NAND型フラッシュメモリでは、メモリセルを縦方向にスタックすることにより、単位面積あたりの集積度を向上させようとしている^[2]。また、

異なる機能のLSIチップを3次元実装によって高機能化する取り組みも行われている^[3]。このような中で、半導体材料自体をシリコンから、SiCやGaNのようなワイドバンドギャップの半導体を用いる提案があり、パワーデバイスや高周波デバイス等特殊な用途では、すでに実用化されている。しかし、高移動度のGeを含んだ材料や化合物チャネルを用いたものも含めて集積回路にはシリコン基板が用いられており、今後も集積回路技術はシリコン基板を中心に進められていくであろう。

本報告では、シリコン基板の表面ラフネスがデバイスに与える影響、FinFETのような3次元デバイスになったときシリコンの結晶面方位が変化することに対する課題を述べる。また、これまで以上に、半導体製造プロセスには、高精度化・高速化が求められる。そのときの制御に関する課題を述べる。

シリコン表面の平坦化とラフネスがMOSFETに与える影響

MOSFETの界面を流れる電子・正孔の移動度 μ_{eff} は、以下のような式で与えられる^[4]。

$$\frac{1}{\mu_{eff}} = \frac{1}{\mu_{Coulomb}} + \frac{1}{\mu_{phonon}} + \frac{1}{\mu_{roughness}} \dots\dots\dots (1)$$

$\mu_{Coulomb}$ は、電荷散乱によって決まる移動度、 μ_{phonon} は格子散乱によって決まる移動度、 $\mu_{roughness}$ は、ゲート絶縁膜とシリコン界面ラフネスによって決まる移動度である。これらは、印加するゲートバイアス条件によって効果が変わり、 $\mu_{Coulomb}$ 、 μ_{phonon} 、 $\mu_{roughness}$ の順に低電界から高電界に影響が現れるようになる^[4]。 $\mu_{Coulomb}$ 、 μ_{phonon} は、デバイスの動作条件、半導体基板の物性によってしか変化しないので、デバイス構造を決めてしまうと、それほど変化しないのに対し、 $\mu_{roughness}$ は、製造プロセスの影響を大きく受ける。このことは、シリコン表面のラフネスを故意に大きくすることによって、実験的にも確認されている^[5, 6]。1990年当時は、シリコンウェーハのラフネスを大きくすることによってしかその効果が確認できなかったが、近年では、通常集積回路製造に用いるSi(100)面においては、Arあるいは、Ar/H₂中で1100-1200℃の高温でアニールすることによって原子オーダーで平坦化することが可能であることが見いだされ^[7, 8]、さらに、Ar中の酸素、水分濃度を抑制することによ

り、原子オーダー平坦化が800℃程度まで低温化できるようになってきた^[9, 10]。このとき、Ar中に酸素、水分が存在すると、シリコンウェーハ表面は、それらによって、エッチングされ、却ってラフネスが大きくなってしま^[11, 12]。**Figure 1**には、Si(100)面について、オフ角とテラス幅の関係を示した図とそのときのAtomic Force Microscope (AFM)像を示している^[9]。ウェーハのオフ角は、X-ray Diffraction (XRD)で測定している。テラス幅Lとオフ角 θ とは、**Equation 2**のような関係となり、ステップの高さが0.135 nmとSi(100)面でのSi原子一層分に相当することから、原子レベルで平坦化が行われていることがわかる。

$$L = \frac{0.135 \text{ nm}}{\tan \theta} \dots\dots\dots (2)$$

平坦なMOS界面を形成するためには、シリコン表面の平坦化だけでなく、ゲート酸化工程までの間にシリコン表面のラフネスを増加させてはならない。ラフネスを増加させる要因としては、チャンネルの不純物濃度を制御するためのイオン注入、シリコン表面を直接、水溶液に曝すウェット洗浄、ゲート酸化そのものが挙げられる。原子オーダーで平坦な表面のゲート酸化膜形成に通常の熱酸化を行うと、シリコンと酸化膜の界面のラフネスは大きくなってしま^[9]。マイクロ波励起の低電子温度・高密度プラズマを用いた低温ラジカル酸化を用いると、ラフネスの大きいウェーハではシリコン/酸化膜界面は平坦化され、原子オーダー平坦

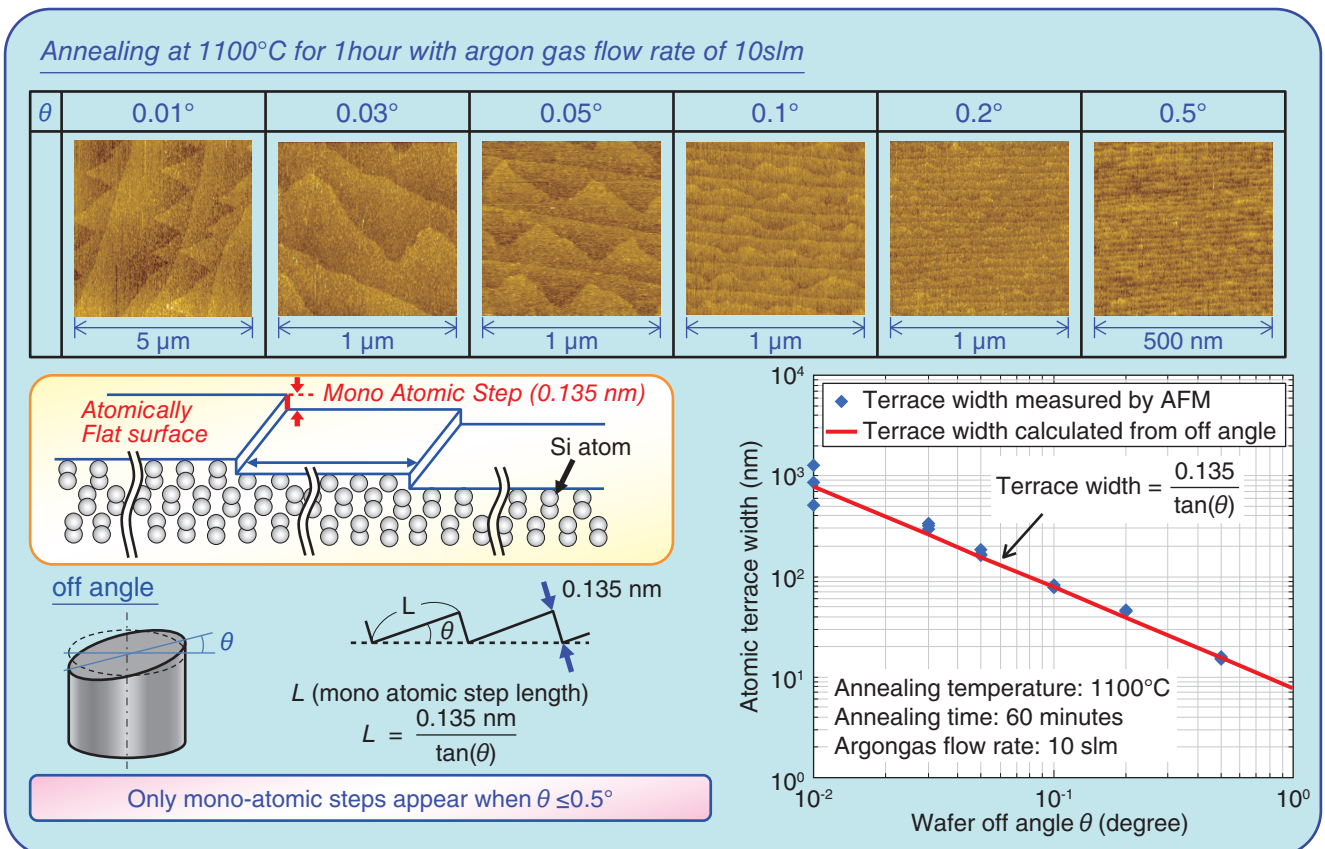


Figure 1 AFM images of atomically flat Si surface for various off angle from Si(100) and atomic terrace width as a function of off angle from Si(100). Only mono-atomic steps appear on the atomically flat silicon surface.

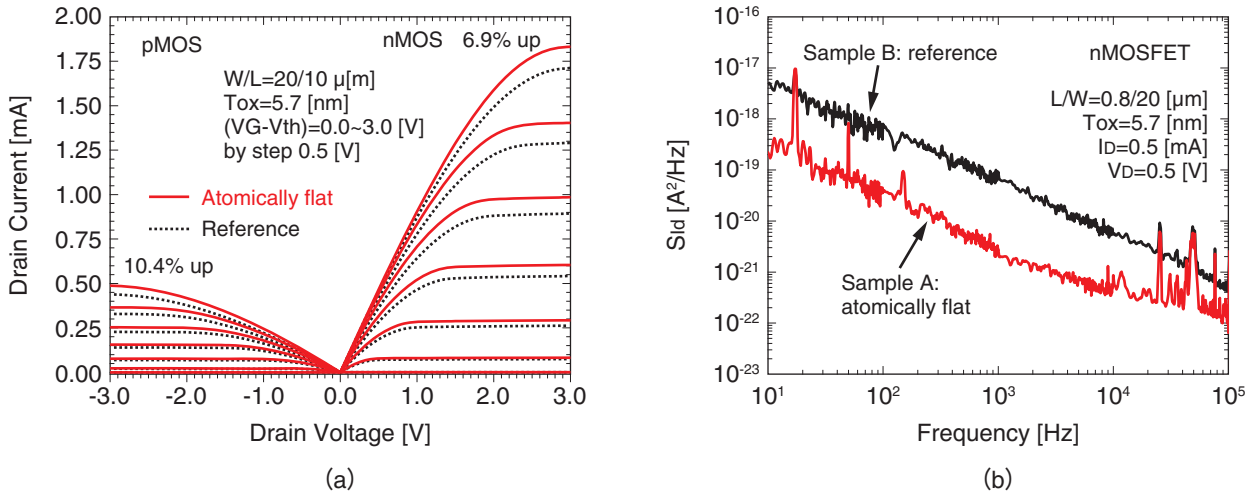


Figure 2 (a) I_D - V_D and (b) noise characteristics for the MOSFET with atomically flat silicon surface and conventional surface.

な表面ではそのまま原子オーダー平坦な界面が形成できる^[13]。また、チャネルの不純物濃度を制御するためのイオン注入によるラフネスの増加程度であれば、ラジカル酸化で十分平坦化できるため、それを犠牲酸化として用いれば平坦性は確保できる^[14]。洗浄に関しては、シリコン表面ができる限り、水溶液中に溶出しないようにする必要がある。そのためには、アルカリをできる限り用いないこと^[15, 16]、リンス等に用いる超純水中の酸素濃度を抑制する必要がある^[17]。洗浄の際、光の影響も大きいので、遮光することも重要である^[17]。

このようにして形成したMOSFETの特性をFigure 2に示す。(a)はドレイン電流(I_D) - ドレイン電圧(V_D)特性を示す^[14]。ドレイン電圧の正側はn-MOSFETの結果、負側はp-MOSFETの結果である。基本的にMOSFETは、同じ電圧を印加したとき、より大きなドレイン電流が流れるものが高性能であるので、平坦化によって、n-MOSFETで7%、p-MOSFETで10%の性能向上ができています。(b)は

n-MOSFETの雑音特性を示している^[14]。雑音電力 S_{ID} が周波数 f に反比例しているので $1/f$ 雑音と呼ばれ、CMOSイメージセンサー等のアナログデバイスで大きな問題となる雑音である。平坦化することによって、雑音電力が一桁程度低減している。p-MOSFETでも同等の効果が確認できており^[18]、平坦化は雑音低減に対し有効である。

Figure 3には、酸化前のラフネスを変化させ、ゲート酸化を熱酸化、ラジカル酸化で行っている時の(a)耐圧(E_{BD})、(b)絶縁破壊電荷量(Q_{BD})を示している。熱酸化では、 E_{BD} 、 Q_{BD} ともラフネスの影響はほとんどなく、一定であることがわかる。これは、熱酸化では、平均表面粗さ0.1 nm程度を境目として、それよりラフネスの大きいものは平坦化され、それよりラフネスの小さなものは、ラフネスを増加させることがあるためである^[13]。一方で、ラジカル酸化の場合には、初期の表面ラフネス依存性が大きい。特に、ラフネスが増加するほど、低耐圧側、小破壊電荷側に裾が伸びる傾向になる。これは、ラジカル酸化に界面の平坦化効果

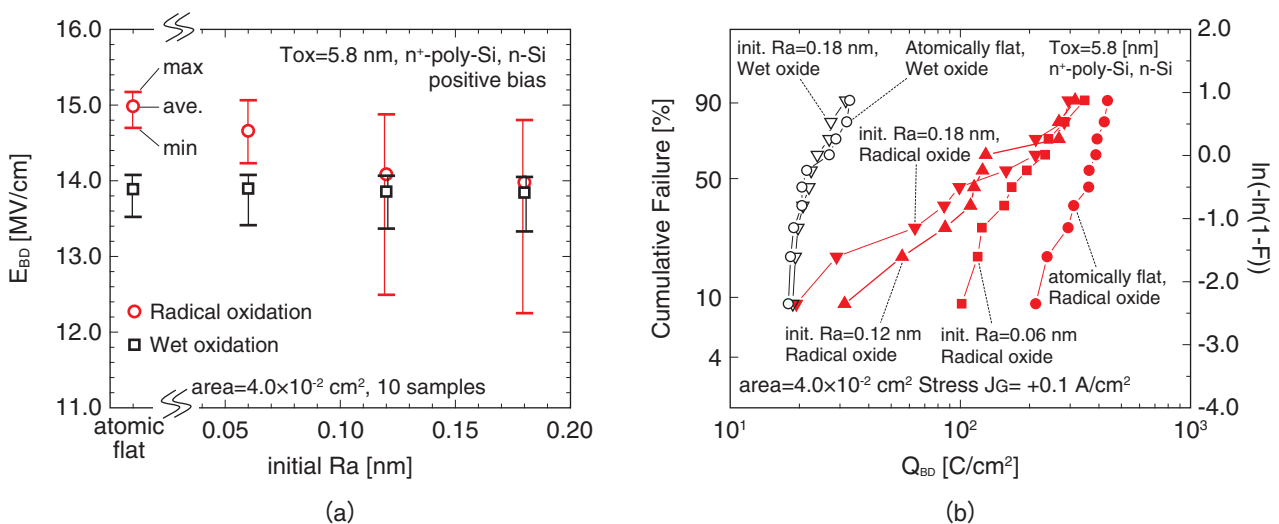


Figure 3 (a) E_{BD} and (b) Q_{BD} distribution for the gate oxides with atomically flat silicon surface and conventional surface.

があるため、ラフネスが大きな表面をイニシャルで用いると、そのラフネスがそのままゲート電極側に残ってしまい、結果的に大きなラフネスが残るためであると考えられる。平坦化された表面は、ラフネスが大きなところが元々ないために、平坦性が悪いところが、シリコン側、ゲート電極側のどちらの界面にも存在せず、電界の集中が発生しない。よって、表面の平坦化とラジカル酸化の組み合わせは、信頼性を大幅に向上させることができる。一方で、ラフネスの大きなウェーハを用いると、初期故障が増加し、熱酸化よりも信頼性に悪いものが出てくるため、ラジカル酸化は用いてはならない。まとめると、熱酸化を行うのであれば、平坦化は不必要で、やるだけ無駄であり、ラジカル酸化を行う場合には、平坦化は必須で、組み合わせは結果として従来技術よりも信頼性が向上する。

面方位が異なる場合のシリコン表面の平坦化とその影響

前章まではSi(100)面について、その平坦化とデバイスへの影響を述べてきた。1章でも述べたように、近年FinFETのような3次元トランジスタが実用化され始めており、その場合、Si(100)面以外の結晶面方位が現れる。2012年に発表されたFinFETの断面写真をみるFinFETの側面は直角に立っておらず、8°程度傾いている^[19]。Figure 4にその結晶構造^[20]の解説を示した。通常のSi(100)面ウェーハを用いた場合、垂直にはSi(110)面が現れる。MOSFETの特性で最も重要な電子、正孔の移動度に関しては、Si(110)面、Si(551)面とも正孔はSi(100)面の3倍、電子は0.8倍程度である。Si(100)面は、使いやすい表面ではあるが、電子と正孔の移動度が3倍ほど電子の方が大きいという特性がある。通常、集積回路で用いられるCMOS構造では、電子をキャリアとするn-MOSFETと正孔をキャリアとするp-MOSFETを直列に接続して使うため、二つの抵抗を揃え

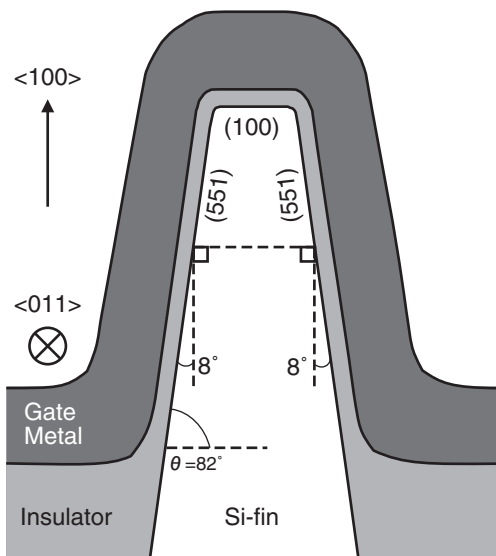


Figure 4 Cross sectional image of FinFET and crystal structure.

るためには、移動度の小さいp-MOSFETの面積を3倍程度にしなければならないというデメリットがあった。これに対し、Si(110)面やSi(551)面では、二つの移動度がそれほど異なるため、CMOSを構成しやすいというメリットがある。

面方位が異なると、表面の平坦化及びラフネスの増加のしやすさが異なる。平坦化の面では、先に述べたO₂, H₂O濃度を低減したArアニールでは、Si(110), Si(551)面は平坦化できない^[21]。そこで、我々は、マイクロ波励起のXe/H₂プラズマを用いて、400℃でSi(551)面を平坦化することに成功した^[21]。400℃という低温でも表面のマイグレーションを促進することを目的にH₂を添加した。励起ガスにXeを用いたのは、プラズマの電子温度を下げてシリコン表面へのダメージを低減するためである^[22]。Si(100)面のように、原子オーダーのステップとテラス構造は観測されないが、AFMで測定した平均荒さRaは0.068 nmとなり、原子オーダーで平坦化されたSi(100)面と遜色ない平坦性が得られている。もちろん、この方法でSi(100)面も同程度に平坦化される。一方で、表面の平坦性を維持するのも面方位によって大きく異なる。Si(551)面は、Si(110)面に対し8°しか傾いていないが、Si(100)面に比べてもラフネスが増加しにくい^[23]。

Si(110)面は、Si(100)面に比べてもアルカリ性溶液、超純水に溶解しやすくラフネスが増加しやすい^[24]。Figure 5は、Si(100)面、Si(110)面、Si(551)面に形成したMOSFETのI_D-V_D特性を示している^[23]。V_Dが負バイアスの特性がp-MOSFET、正バイアスの特性は、n-MOSFETを示している。p-MOSFETはSi(110), Si(551)面ともにSi(100)に比べて、3倍程度のI_Dを得ており、高性能化されていることがわかる。n-MOSFETでもSi(100)面に比べるとI_Dが大きくなっているが、これは、MOSFETの構造を反転型から蓄積型に変えたためであり^[25]、同様の構造を用いると、Si(100)面の方が20%程度大きくなる。また、同様の構造では、Si

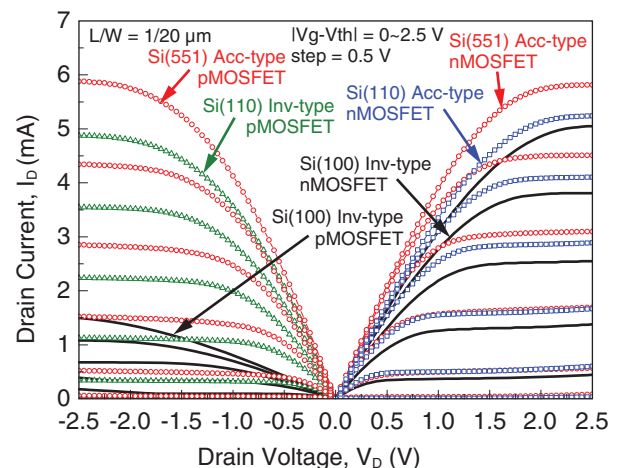


Figure 5 I_D-V_D characteristics of MOSFETs on Si(100), Si(110) and Si(551) surfaces.

(551)面の方がSi(110)面よりも特性がよい。これは、ゲート絶縁膜/シリコンの平坦性が良好であるためと考えられる。

Figure 4で示したように、Si(551)面は、垂直から8°傾いているため、Si(110)面に比べて面積効率が悪い。よって、集積度を高めるためには、Si(110)を用いた方が有利である。現在のFinFETは、プレーナ構造を3次元構造にしたことで、ゲート幅が大きくなり、その分でトランジスタ特性が向上しているが、Si(110)表面の特性を十分発揮させるためには、表面ラフネスを小さくするプロセスの確立が必須である。特に、Si(110)面は純水中やアルカリ溶液中に溶出しやすいため、その対策が必須である。具体的には、できる限りアルカリ性溶液を用いないこと^[16]、光を当てないこと、超純水中に酸素を溶存させないこと^[17]、薬液のリンス工程で超純水にIsopropyl Alcohol (IPA)を30%程度混合させたものを用いるのが効果的である^[26]。

まとめと今後の課題

シリコンの平坦性とデバイスの特性について述べた。同じシリコン結晶といっても面方位が異なるだけで、デバイスの特性が異なり、それを形成するプロセスに対する要求も異なる。これまでは、比較的、使いやすいSi(100)面を基本としてデバイスを形成してきたが、今後、3次元トランジスタでは、様々な面方位が現れてくる。このときにも対応できるプロセス技術を準備する必要がある。気相中、液相中のプロセスとも酸素濃度が大変重要であることがわかった。このような、プロセス空間の雰囲気制御は大変重要になってくる。

さらに、今後の半導体製造プロセスでは、各プロセス間の搬送も含めた雰囲気の制御が重要になってくると考えられる。数nmにまで微細化されたデバイス製造では、これまでのようにリソグラフィーだけにパターン制御を任せるわけにはいかない。膜成長、エッチングプロセスに対し、下地に対しての選択性を強く求められている。下地との整合性によって選択性を制御する場合、表面の分子・原子レベルの汚染は致命的になるであろう。

一方で、高精度化されたプロセスを高速に行うという要求は常に存在する。近年、Atomic Layer Deposition (ALD)、Atomic Layer Etching (ALE)といった原子オーダーのプロセス技術が提案され、一部実用化されている。これらは原子オーダーの成膜、エッチングを繰り返してプロセスを行うため、1サイクルのプロセスをできる限り短くする必要があり、数10ミリ秒、数100ミリ秒といったプロセスステップの制御が必要である。これを制御するためには、それよりも短い時間でプロセス製造装置に使われるバルブ等は制御する必要がある。一方で、それを評価する圧力計、

ガス濃度計等には、さらなる高速化が望まれる。製造装置内のガスは、0.1 Pa-1 kPa程度の減圧であるため、ガスの速度は0.3-300 m/sec程度になる。ミリ秒-100 μ秒サイクルの計測技術が必要となってくる。

今後の高性能半導体デバイス製造には、高精度なプロセスとその高速制御およびそのプロセス装置をつなぐ雰囲気制御という基盤技術の高性能化が一層望まれる。

参考文献

- [1] X. Huang, W.-C. Lee, C. Kuo, D. Hisamoto, L. Chang, J. Kedzierski, E. Anderson, H. Takeuchi, Y.-K. Choi, K. Asano, V. Subramanian, T.-J. King, J. Bokor, and C. Hu, "Sub 50-nm FinFET: PMOS," IEDM, Washington D.C., 1999, pp. 67-70.
- [2] H. Tanaka, M. Kido, K. Yahashi, M. Oomura, R. Katsumata, M. Kito, Y. Fukuzumi, M. Sato, Y. Nagata, Y. Matsuoka, Y. Iwata, H. Aochi, and A. Nitayama, "Bit Cost Scalable Technology with Punch and Plug Process for Ultra High Density Flash Memory," VLSI Technol., 2007, pp. 14-15.
- [3] 岩田剛治, "3D実装の現状と課題," スマートプロセス学会誌, vol. 4, pp. 51-54, 2015.
- [4] S. Takagi, A. Toriumi, M. Iwase, and H. Tango, "On the universality of inversion layer mobility in Si MOSFETs: Part I-effects of substrate impurity concentration," IEEE Trans. Electron Devices, 41, pp. 2357-2362, 1994.
- [5] T. Ohmi, K. Kotani, A. Teramoto, and M. Miyashita, "Dependence of electron channel mobility on Si-SiO₂ interface microroughness," IEEE Electron Device Letters, 12, pp. 652-654, 1991.
- [6] T. Ohmi, M. Miyashita, M. Itano, T. Imaoka, and I. Kawanabe, "Dependence of thin-oxide films quality on surface microroughness," IEEE Trans. Electron Devices, 39, pp. 537-545, 1992.
- [7] Y. Matsushita, H. Nagahama, R. Takeda, and M. Hirasawa, "Precise Control of Annealed Wafer For Nanometer Devices," ECS Trans., 3(4), pp. 159-168, 2006.
- [8] L. Zhong, A. Hojo, Y. Matsushita, Y. Aiba, K. Hayashi, R. Takeda, H. Shirai, H. Saito, J. Matsushita, and J. Yoshikawa, "Evidence of spontaneous formation of steps on silicon (100)," Phys.Rev. B, 54, R2304, 1996.
- [9] X. Li, T. Suwa, A. Teramoto, R. Kuroda, S. Sugawa, and T. Ohmi, "Atomically Flattening Technology at 850°C for Si(100) Surface," ECS Trans., 28(1), pp. 299-309, 2010.
- [10] X. Li, A. Teramoto, T. Suwa, R. Kuroda, S. Sugawa, and T. Ohmi, "Formation speed of atomically flat surface on Si(100) in ultra-pure argon," Microelectron. Eng., 88, pp. 3133-3139, 2011.
- [11] M. Offenbergh, M. Liehr, and G. W. Rubloff, "Surface etching and roughening in integrated processing of thermal oxides," J. Vac. Sci. Technol. A, pp. 1058-1065, 1991.
- [12] G. Ghidini and F. W. Smith, "Interaction of H₂O with Si(111) and (100): Critical Conditions for the Growth of," J. Electrochem. Soc., 131, pp. 2924-2928, 1984.
- [13] R. Kuroda, A. Teramoto, X. Li, T. Suwa, S. Sugawa, and T. Ohmi, "On the Interface Flattening Effect and Gate Insulator Breakdown Characteristic of Radical Reaction Based Insulator Formation Technology," Jpn. J. Appl. Phys., 51, pp. 02BA01 1-6, 2012.
- [14] R. Kuroda, A. Teramoto, Y. Nakao, T. Suwa, M. Konda, R. Hasebe, X. Li, T. Isogai, H. Tanaka, S. Sugawa, and T. Ohmi, "Complementary Metal-Oxide-Silicon Field-Effect-Transistors Featuring Atomically Flat Gate Insulator Film/Silicon Interface," Jpn. J. Appl. Phys., 48, pp. 04C048_1-6, Apr. 2009.
- [15] T. Ohmi, "Total Room Temperature Wet Cleaning for Si Substrate Surface," J. Electrochem. Soc., 143, pp. 2957-2964, 1996.
- [16] R. Hasebe, A. Teramoto, R. Kuroda, T. Suwa, S. Sugawa, and T. Ohmi, "Three-Step Room-Temperature Cleaning of Bare Silicon Surface for Radical-Reaction-Based Semiconductor Manufacturing," J. Electrochem. Soc., 156, pp. H10-H17, 2009.
- [17] H. Morinaga, K. Shimaoka, and T. Ohmi, "Impact of Light on the Surface Nanostructure of Silicon," J. Electrochem. Soc., 153, pp. G626-G631, 2006.
- [18] R. Kuroda, T. Suwa, A. Teramoto, R. Hasebe, S. Sugawa, and T. Ohmi, "Atomically Flat Silicon Surface and Silicon/Insulator Interface Formation Technologies for (100) Surface Orientation Large-Diameter Wafers Introducing High Performance and Low-Noise Metal-Insulator-Silicon FETs," IEEE Trans. Electron Devices, 56, pp. 291-298, 2009.
- [19] C. H. Jan, U. Bhattacharya, R. Brain, S. J. Choi, G. Curello, G. Gupta, W. Hafez, M. Jang, M. Kang, K. Komeyli, T. Leo, N. Nidhi, L. Pan, J. Park, K. Phoa, A. Rahman, C. Staus, H. Tashiro, C. Tsai, P. Vandervoorn, L. Yang, J. Y. Yeh, and P. Bai, "A 22nm SoC platform technology featuring 3-D tri-gate and high-k/metal gate, optimized for ultra low power, high performance and high density SoC applications," IEDM, San Francisco, 2012, pp. 3.1.1-3.1.4.
- [20] R. Kuroda, Y. Nakao, A. Teramoto, S. Sugawa, and T. Ohmi, "Carrier mobility characteristics of (100), (110), and (551) oriented atomically flattened Si surfaces for fin structure design of multi-gate metal-insulator-silicon field-effect transistors," Jpn. J. Appl. Phys., 53, p. 04EC04, 2014.
- [21] T. Suwa, A. Teramoto, S. Sugawa, and T. Ohmi, "Flattening Technique of (551) Silicon Surface Using Xe/H₂ Plasma," ECS Trans., 61(2), pp. 401-407, 2014.
- [22] T. Ohmi, M. Hirayama, and A. Teramoto, "New era of silicon technologies due to radical reaction based semiconductor manufacturing," J. Phys. D: Appl. Phys. 39, pp. R1-R17, 2006.
- [23] W. Cheng, A. Teramoto, and T. Ohmi, "Very High Performance CMOS on Si (551) Using Radical Oxidation Technology and Accumulation-Mode SOI Device Structure," J. Electrochem. Soc., 157, pp. H389-H393, 2010.
- [24] A. Teramoto, T. Hamada, M. Yamamoto, P. Gaubert, H. Akahori, K. Nii, M. Hirayama, K. Arima, K. Endo, S. Sugawa, and T. Ohmi, "Very High Carrier Mobility for High-Performance CMOS on a Si (110) Surface," IEEE Trans. Electron Devices, 54, pp. 1438-1445, 2007.
- [25] W. Cheng, A. Teramoto, M. Hirayama, S. Sugawa, and T. Ohmi, "Impact of Improved High-Performance Si (110)-Oriented Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors Using Accumulation-Mode Fully Depleted Silicon-on-Insulator Devices," Jpn. J. Appl. Phys., 45, pp. 3110-3116, 2006.
- [26] M. Yamamoto, K. Nii, H. Morinaga, A. Teramoto, and T. Ohmi, "Suppression of Surface Micro-Roughness of Silicon Wafer by Addition of Alcohol into Ultra Pure Water for Rinsing Process," The 208th ECS Meeting, Los Angeles, 2005, No.758.

極端紫外線リソグラフィー技術の現状および課題、並びに今後の展望

The Current Status and Technical Issues, and Future Prospect for Extreme Ultraviolet Lithography

渡邊 健夫

Takeo WATANABE

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所 所長
極端紫外線リソグラフィー研究開発センター長
教授 理学博士

Dean, Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo,
and Director of Center for EUVL
Ph. D



極端紫外線リソグラフィー (EUVL) 技術は16 nmの回路の線幅を有する半導体量産技術として2019年に使われることになっている。この技術開発の現状、課題、今後の展望について紹介する。現在、EUVL技術の量産技術としての課題は、EUV光源開発、EUVレジスト開発、EUVマスク開発である。これらの技術について紹介するとともに、将来どのように微細加工が進展して行くのかを詳説する。

Extreme ultraviolet lithography (EUVL) technology is to be used in 2019 as semiconductor mass production technology with line width of 16 nm circuit. I will introduce the current state, issues and future prospects of this technology development. Today, EUVL technical issues as for the mass production technology are EUVL light source development, EUV resist development, EUV mask development. We will introduce these technologies and discuss in detail how nanofabrication progresses in the future.

はじめに

世界半導体市場統計によるとFigure 1に示すように、2017年は412.2億ドルであり2016年に比べて約21.6%の成長であった。2020年では4500億ドルに迫る勢いである。半導体市場はIT産業や近年のIoT (Internet of Things)の進展に支えられており、そこに用いられている中央演算素子

(Micro Processing Unit : MPU)やメモリに超高集積回路 (ULSI)が使われている。このULSIの先端技術に半導体微細加工技術が使用されている。これまでムーアの法則により、SEMATECHが中心にまとめてきた半導体国際ロードマップ (International Technology Roadmap for Semiconductor ; ITRS)に従い、ULSIはMPU、DRAM (Dynamic Random Access Memory)、並びにNAND型FLASHメモリ等の技術開発を中心に進展している。現在ではこのITRSに代わり、IEEEが中心に纏めている新規半導体国際ロードマップであるInternational Roadmap for Devices and Systems (IRDS)が提案されている。このロードマップでは電子デバイスやこれを用いたシステムである下流側から製造プロセスの上流側に向けて半導体のロードマップの提案がなされている。

半導体微細加工技術はULSIの回路パターンが形成されたマスクの原版パターンを、縮小露光光学系によりシリコンウェハの上に形成した感光剤樹脂であるレジストに縮小転写する方法が主流であ

WORLD SEMICONDUCTOR TRADE STATISTICS 2017

2017 412.2 billion\$ 21.6% Growth

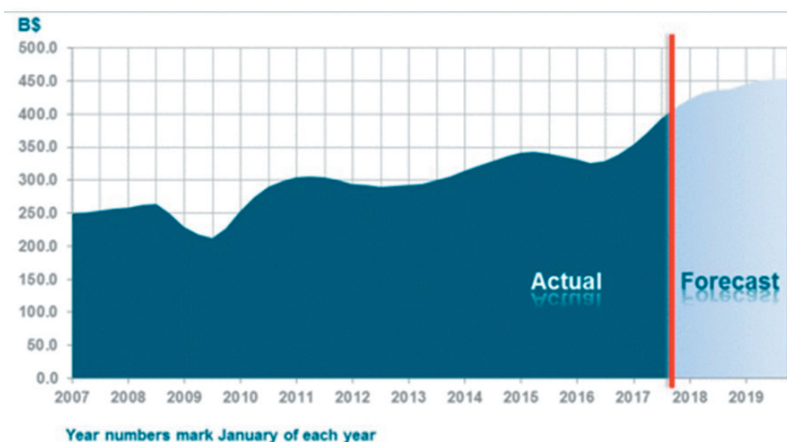


Figure 1 世界半導体市場統計 (<https://www.wsts.org/>)

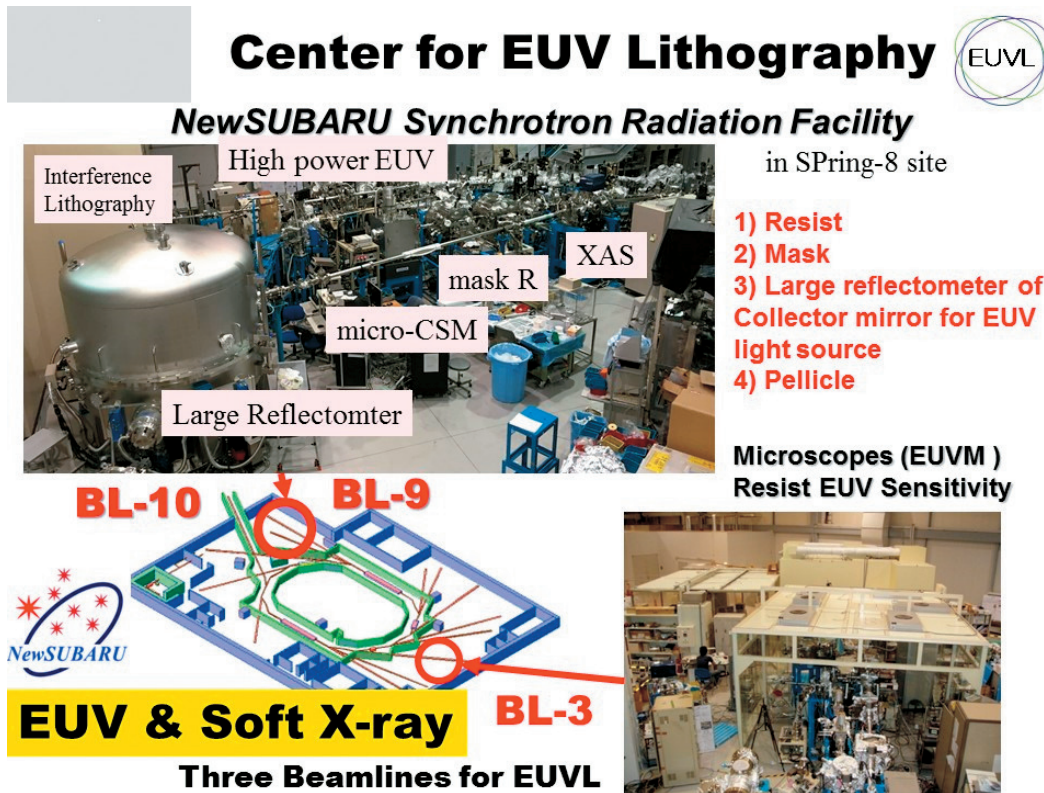


Figure 2 NewSUBARU放射光施設のEUVリソグラフィー技術開発専用ビームライン群

る。この技術が縮小投影方式のリソグラフィー技術である。この方式では一般にレジストに転写されるパターンの最小寸法は露光波長程度でありレーリーの式($R = k_1 \lambda / NA$)で表記され、形成されるレジストパターン寸法 R は露光波長 λ に比例し、縮小露光学系の開口数 NA に反比例し、比例定数はプロセス定数 k_1 である。これまで、微細加工技術では波長の短波長化や縮小露光学系の開口数の増大化、並びに位相シフトマスクや変形照明系を用いた超解像技術によりプロセス定数を小さくすることで光リソグラフィーの延命を図ってきた。これまでリソグラフィーの露光光源は、波長438 nmのg線、365 nmのi線、248 nmのKrFエキシマレーザー、並びに193 nmのArFエキシマレーザーが用いられており、露光の短波長化によりより微細なパターン形成を実現してきた。さらに、40 nmのパターン形成では、従来のリソグラフィーでは実現が困難であったため、ArF液浸リソグラフィーが使われた。一般に縮小露光光学系の開口数 NA は $NA = n \sin \theta$ で表記される。ここで、 n および θ はそれぞれ物質中の屈折率および光軸上の物体が入射するレンズの有効径である。液浸露光方式は半導体露光装置のレンズとシリコンウェハとの間を、空気(屈折率1.00)よりも屈折率の高い純水(屈折率1.44)で満たし、純水自体をレンズのように用いることで開口数を1よりも大きくできるため、40 nmのパターン形成が可能となった。その後、40 nm以下のパターン形成が要求され、ArF液浸リソグラフィーによる多重露光技術が考案された。この方式はリソグラフィーに加えて成膜技術とドライエッチング技術が多重露光の回数分使われており、多重露光の回数分により微細なパター

ン形成が可能になる。しかしながら、この方式はプロセスの複雑化を招いており製造コストアップが課題となって来た。

そこで、現在は、プロセスの工程が単純で安価な単層レジストプロセスで16 nm以降のパターン形成が可能な極端紫外線リソグラフィー(Extreme Ultraviolet Lithography: EUVL)技術が次の半導体量産微細加工技術として期待されており、2019年から半導体量産技術として使用されることになっている。

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所はニュースバル放射光施設を有しており、国内で大学が保有する放射光施設では最大の施設であり、2000年に供用開始して以来、極端紫外線リソグラフィー^[1]の研究開発が進められてきた。Figure 2に示すようにBL03, BL09, BL10の3本のビームラインがEUVリソグラフィー技術開発専用のビームラインであり、これらにはonly oneの装置を開発・設置している。特に共同研究や受託研究を通じて産業支援を推進している。EUVレジストの研究では、大面積による解像度評価^[2, 3]、EUV干渉露光系による10 nm級のパターン形成・評価^[4]、アウトガス評価^[5-8]、新規EUVレジスト開発^[9-11]、軟X線吸収分光によるレジストの反応解析^[12, 13]、並びにレジストの透過率測定系^[14]の開発を進めてきた。また、EUVマスクの研究では、明視野EUV顕微鏡^[15]およびEUVコヒーレントスキャトロメトリ顕微鏡による欠陥検査^[16, 17]の開発を進めてきた。さらに、LPP方式のEUV光源パワー

の向上を目的に、新たに開発した大型反射率系によるEUV光源用大型ミラーの反射率評価^[18]を進めている。上記したようにonly oneの装置開発を進めており、これらの装置を外部ユーザに広く開放することで、EUVリソグラフィの技術の発展に貢献している。

IRDSによると2019年には16 nm (7 nm node)のパターン形成が、2020年には10 nm (5 nm node)のパターン形成が要求されている。エレクトロニクス設計の国際イベントである55th Design Automation Conference (DAC 2018) (米サンフランシスコで6月24日~28日に開催)では、微細化競争でしのぎを削る台湾TSMCと韓国Samsung Electronics社がそれぞれ、先端プロセスの状況の報告の中で、2019年にはEUVLを量産に適用するという報告をしている。本論文ではEUVL技術開発の現状・課題、並びに今後の展開について紹介する。

EUV露光装置

EUVリソグラフィ技術に用いられる光源の波長は13.5 nmである。この露光波長は従来のリソグラフィ用光源に比べると物質に対する吸収が大きくかつ物質の屈折率が1に近いので、従来のリソグラフィ技術の縮小露光光学系に用いられてきた屈折レンズ系を使用できない。このため、この屈折レンズに代わって多層膜ミラーが用いられている。多層膜は質量数の大きな材料と質量数の小さな材料をスパッタ法により交互に成膜することで形成される。このときEUV光が異なる材料の界面で僅かに反射するため、多層膜を形成することで高い反射率を得ることができる。光源波長を λ 、多層膜の法線に対する入射角を θ 、並びに一層対の膜厚 d の間には、 $n\lambda = 2d \sin \theta$ の関係があり、これをブラッグの関係式と呼ばれている。ここで n は回折の次数である。この式によると、回折次数 n が1の場合には波長 λ が13.5 nmで多層膜に対して垂直入射の場合($\theta = 90^\circ$)にはMo/Si多層膜の場合の一層対の膜厚 d は約6.75 nm程度になる。多層膜中の光に干渉効果を考慮すると膜厚 d は実際には約7 nm程度である。現在では多層膜の成膜技術が確立されており、理論値に近い68%程度の反射率を得ることができている。EUVLではこの多層膜成膜技術を露光光学系のミラーやマスク基板の製作に応用されている。

EUV露光装置について、EUVL開発の黎明期では露光光学系は2枚の球面鏡から構成されるシュバルツシルド光学系が主流であり、ウェハ上の露光領域は数百ミクロン程度であった。このため半導体製作用に露光面積を拡大する必要があった。そこで、NTTの研究グループは2枚の非球面鏡から構成される露光光学系を考案した。2枚の非球面鏡系で中心から光の光路をずらすことで、球面鏡の光学系ではこれまで低減するのが困難であった像面歪を低減することが可能になり、露光面積を拡大することが可能になった。

これにより、より大きな露光領域で150 nmの解像度が確認された。その後、兵庫県立大学のグループが60 nmの解像度実現を目的に3枚非球面鏡からなる縮小露光光学系が考案され、日立中央研究所およびニコンとの共同開発で1999年非球面3枚系により10 mm×2 mmの露光領域で線幅40 nmの孤立パターン形成に成功した。その後ASETを通じてNEDOの再委託の研究により、熱安定性の高い鏡筒に改良することと、マスクとウェハステージに同期走査系を導入することで、10 mm×10 mmの露光領域で線幅60 nmのパターン形成を実証した。この研究成果を2001年に島根県松江市で開催したEUVLの国際会議で発表し、この研究成果がEUVL技術開発を加速させるきっかけとなり、ASML社も本格的に露光機開発を進めることになった^[2, 3]。

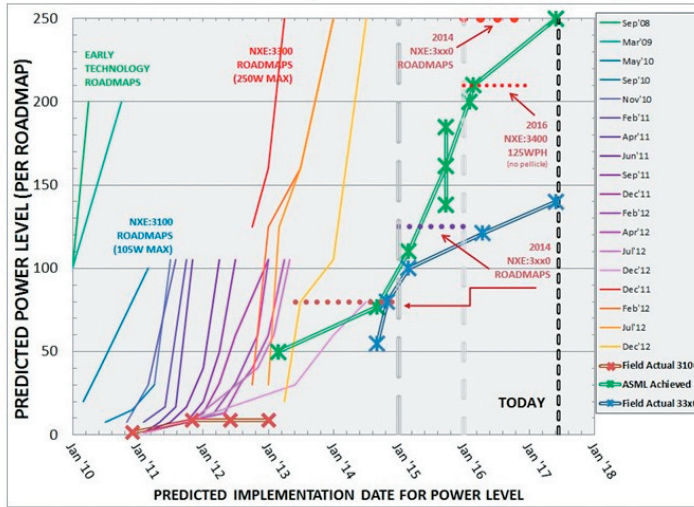
EUV光源技術

量産向けにレーザープラズマ (laser produced plasma : LPP) 方式のEUV光源の開発が進められている。このLPP方式では、直径20 μm の大きさのSn液滴にYAGレーザーを照射することでSnを初期励起し、25 kWの高強度CO₂レーザーの照射によりプラズマを生成し、波長13.5 nmのEUV光が発生する。Figure 3にこれまでのEUV光源パワー達成の変遷を示す。ここ数年で急峻にEUV光源のパワーの強度の向上がみられた。これはSn液滴の大きさの最適化が図られたと同時に安定したドロップレットジェネレーター (液滴生成装置)の開発が進んだことによる。

量産に要求されているEUV光源パワーは、光源発生源から最初の集光位置である中間集光点で250 Wである。Figure 4にASML社の露光装置のウェハスループット向上の変遷を示す。現在、ASML社の露光装置NXE : 3350Bに搭載されているEUV光源は中間集光点で125 Wの光源パワーが主流で、12インチのシリコンウェハ(ウェハ)を1時間に85枚露光が可能になっている。このような中で2017年7月のSEMICON West 2017でASML本社工場のEUVL用露光機(NXE : 3400B)にCymer社が開発した中間集光点で250 Wの光源パワーを有するLPP光源を搭載し、12インチウェハを1時間に125枚露光を可能にしたという報告がなされた。これにより、ロジックを中心に1~3層で2019年に半導体の量産技術として使用されることになっている。現在、さらに300 Wの高い光源パワーを有するLPP方式によるEUV光源の開発が進められており、Cymer社やGigaphoton社によると今後はこのLPP方式で500 Wまでの光源開発が可能としている。一方、NAND型のFlash memoryの場合に要求されるスループットが12インチウェハで1時間に200枚とされており、メモリメーカーの中間集光点パワーの要求は1 kWである。この光源開発にはEUV用自由電子レーザー (EUV-FEL)方式が有力視されている。EUV-FELは電子線型加速器とアンジュレータで構成され、電子銃で生成された電子は線形加速器により加速され、下

Updated from 2017 EUVL Workshop

Source Power Improvements Meeting Roadmap



- Source power meets 2017 roadmap target
- Emphasis now should be ensuring sufficient power overhead for quality output

Figure 3 LPP方式のEUV光源パワー達成の変遷 (ASML社提供)

Wafer Throughput Achievement

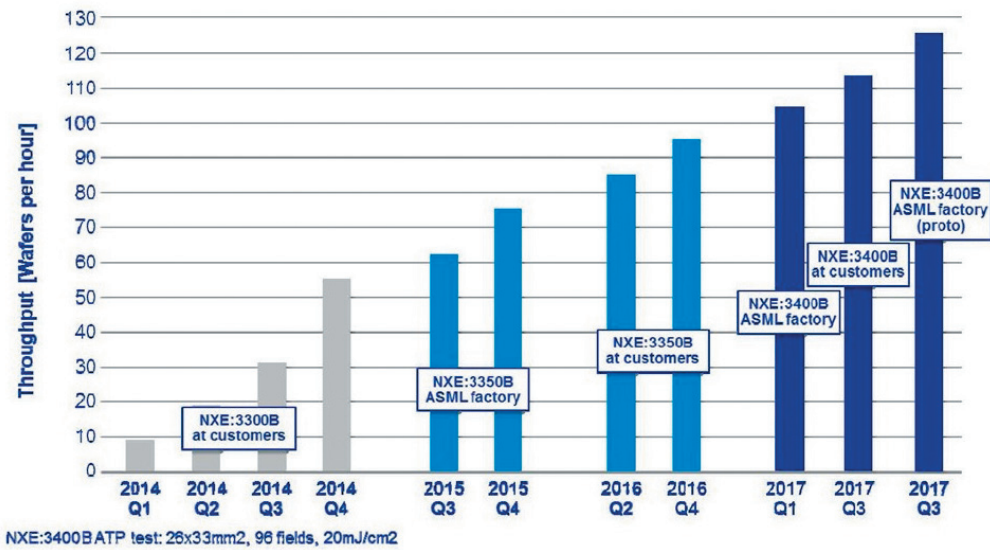


Figure 4 ASML社の露光装置のウェハスループット向上の変遷 (Britt Turkot, Intel, Presentation Template Overview of EUV Workshop 2017, Berkeley, CA, USA, 2017)

流に設置したアンジュレータによりEUV光が発生する。半導体の量産の要求されるEUV-FELは大電流の線形加速器であることと100%の稼働率が要求される。また、リソグラフィ用の光源に用いるには、コヒーレントな光をインコヒーレントな光に変換する必要がある。さらに、1台のFELに十数台の露光機を設置することになるため、仮に1台のFELが故障で停止をするとこれに接続されている十数台の露光装置が一斉に停止することになり大きな生産上のリスクを招くことになるので、予めバックアップ用のEUV-FELを用意する必要がある。

EUVレジスト技術

5 nm nodeに要求されるEUVリソグラフィ技術開発ではEUVレジストプロセス技術開発が最も優先すべき課題になっている。このEUVレジストの仕様は、10 nm以下の解像性能、露光感度15 mJ/cm²以下、0.1 nmのLER (Line Edge Roughness)、低アウトガスを有することである。この中では露光感度およびLERはそれぞれウェハスループットおよびデバイスの電気特性に大きく影響する。このため、EUVレジストは高感度と低LERを同時に満足させる必要がある。この中で低LERの実現が最も優先度が高く、低

LERを実現するにはEUVレジストのEUV光による反応のバラツキを極限まで抑制する必要がある。

上記したようにASML社はEUVLの量産用露光装置の開発を進めている。一方で、レジスト自身の解像性能評価用にEUV干渉露光装置の開発がスイスのPaul Scherrer Institute^[9]や兵庫県立大学^[4]で進められている。この露光方式では透過型回折格子を用いてレジストパターン形成をするため、光学系やマスクを用いる必要がなく、光学系の収差やフレアおよびマスクのエラーの影響を受けないため、レジスト自身の解像性能が評価できる特長を有する。

一般的にレジストは化学増幅系レジストと非化学増幅系レジストに分類される。さらに、それぞれのレジストは、高分子系および低分子系レジスト^[11]に分類できる。

JSRの従来の高分子化学増幅系レジストでは、現在13 nmの解像度がASMLのEUV露光装置で実現できているが、15 mJ/cm²以下の高感度で3 nm以下のLERの両条件を満足するに至っていない。また、富士フィルムのNegative tone development (NTD) processでは、パターン倒れが改善されている。さらに、日産化学工業のDry development rinse process (DDRP)では、パターン倒れが低減され、高いアスペクトを有するとともに、解像性能の向上が実現できている。低分子系レジストの中でもナノパーティクル系のレジストは、大きさが2~3 nm程度であり、高分子系レジストに比べると一けた程度小さい。このため、高分子系レジストのような分子量分布は全くないため必然的に化学構造上のバラツキがないことが期待され、開発が進められている。しかしながら、材料自身およびプロセス安定性に課題がある。

また、兵庫県立大学が酸発生剤を直接ベースポリマーに合成する酸発生剤内包型化学増幅系レジストを提案し^[9, 10]、世界に先駆けてEUV光での低LER実現の可能性を示した。このレジストのLERは、従来のレジストの1/3程度でかつ露光感度も改善できた。さらなる進展が期待されている。

さらに、深紫外光(DUV)等のEUV光以外の(out of band (OoB)光がLERに影響を及ぼすことが分かっているが、低LERの低減に向けてOoB光影響の定量化がなされていない。そこで、兵庫県立大学ではニュースバル放射光施設のBL03AビームラインにOoB光による影響の評価が可能な評価系の開発を進めている。また、この装置を用いることでレジストへの影響のみでなく、OoB光によるEUVマスクの反射率も測定できるようになる。これにより、OoB光の影響を受けないマスクおよびレジストの開発が可能になる。

以上述べたように、これまでにLERの課題解決に向けた

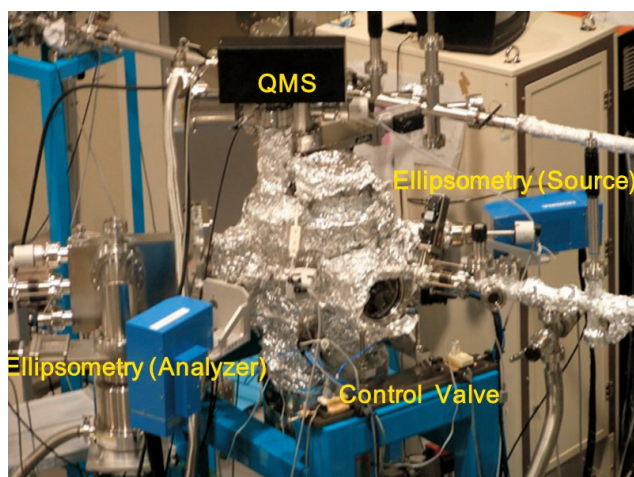


Figure 5 兵庫県立大学とEIDECの共同開発したレジストアウトガス評価系

様々な取り組みがなされているが、その他の条件も含めて要求仕様を満足するに至っていない。そこで、高感度化について軟X線吸収分光法を用いたEUVレジストの反応解析^[12, 13]を進めており、これまでに従来の化学増幅系レジストではEUV光によるイオン化反応だけでなく、励起反応を促進させることでより高感度化が実現できることが分かった。さらに、LERについて10 nm以下のパターン形成では従来の経験則に基づいた評価では実現が困難になっている。このLER低減に向けて兵庫県立大学ではニュースバル放射光施設で軟X線を用いた新しい分析装置の開発も進めている。

一方で、高感度EUVレジスト開発では金属レジストが期待されているが、金属のアウトガスによるデバイスプロセスへの汚染の影響が懸念されている。これまでの金属系レジストのアウトガスの研究結果では、金属系レジストの構造にアウトガスは依存しており、現在アウトガスの評価が継続して進められている。Figure 5に兵庫県立大学と株式会社EUVL基盤開発センター (IHEIDEC)で開発したレジストアウトガス評価系を示す^[7, 8]。一般にEUV光をレジストに照射するとアウトガスが生成され、主にカーボンが多層膜表面に堆積する^[5-8]。この装置では内部に設置したin-situの可視の分光エリプソメータによりカーボンの堆積をリアルタイムで評価が可能であり、この装置を用いて各種レジストの評価を進めてきた。

EUVマスク用ペリクル技術とマスク欠陥検査技術

EUV光は空気中の窒素や酸素に吸収されるため、露光は真空中で行われる。EUV露光装置は、主としてマスクステージやウェハステージ、並びに光学鏡筒から構成されているため、真空中露光であっても露光機中のパーティクルの発生は否めない。そこで、EUVリソグラフィに於いても従来量産で用いられているリソグラフィと同様にペリクル

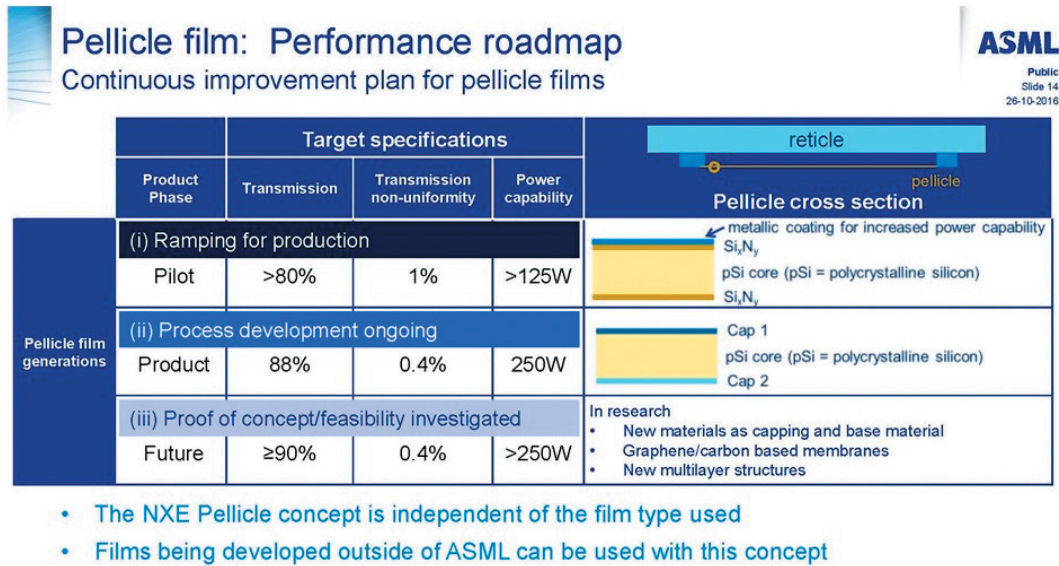


Figure 6 EUVペリクル開発ロードマップ (Paul Janssen, ASML, NXE Pellicle Program, 2016 International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography, Hiroshima, Japan, 2016)

が必須である。Figure 6にASML社のEUVペリクル開発のロードマップを示す。EUVペリクルに要求される性能は、1)透過率が90%であること、2)1G shotsの露光耐性を有することである。現在、SiN、SiC、並びに各種有機材料をベースとしたEUVペリクル開発が全世界で勢力的に進められており、実用化に向けた今後の進展が期待されている。

一方、EUVマスクは低膨張ガラスレチクル基板表面にEUV光を反射するMo/Si多層膜で形成されており、この表面に半導体回路パターンが吸収体で形成されている。このようにEUVマスクは3次元の構造を有しており、EUV光のマスクへの入射角は6度に設定されている。

一般的にEUVマスクの欠陥は、吸収体や多層膜の欠けや多層膜表面のパーティクルに起因する「強度欠陥」、並びにガラスレチクル表面の異物や傷および多層膜中の異物に起因する「位相欠陥」がある。従来のマスク検査技術では、位相欠陥の検出が不可能であり、位相欠陥も検出可能な露光波長による欠陥検査装置が必須である。兵庫県立大学ではこれまで、EUV顕微鏡^[15]、コヒーレントEUV光による回折顕微鏡^[16]の開発を進めてきた。特に近年、マイクロビームを利用したコヒーレントEUV光による回折顕微鏡^[17]の開発により、EUVマスクの自然欠陥の3次元検査を可能にした。また、スタンドアロンなコヒーレントEUV光による回折顕微鏡の開発を進め、さらに微細な自然欠陥観察の実証を進めている。

EIDECではレーザーテックを中心に、EUV光による暗視野顕微鏡の開発が進められてきた。また、ローレンスバークレイ国立研究所(LBNL)では、SHARP^[20]というマスク欠陥検査装置を構築し、この装置を用いてEUVマスクの欠陥検査の技術開発が進められている。

まとめ

今後のIoT用各種電子デバイスは低コストおよび低消費電力が要求されており、依然として半導体微細加工が必須である。この中で、7 nm nodeおよび5 nm nodeでは、EUVリソグラフィーが一部のチップメーカーの量産技術に採用されることが発表されている。

7 nm nodeでは開発課題の優先順位は光源、レジスト、ペリクル、マスクの順番であったが、5 nm nodeではレジスト、光源、ペリクル、マスクの順番になっている。

現在、EUV光源開発は250 Wでウェハ露光のスループット125枚/時間が実現できている。レジストについてはLERの低減が最大の課題になっている。また、マスクについては、ペリクルの開発が進められており、今後の進展が期待されている。さらに、マスク欠陥検査技術開発では各種欠陥検査装置の開発および性能確認が、日本、米国、欧州で精力的に進められている。

以上のように、EUVリソグラフィーはロジック系デバイスの量産適用検討とともに、EUVリソグラフィー技術開発課題解決に向け基礎研究を同時に進められているのが現状である。

今後の半導体デバイスの技術展開では、これまで以上の高集積化が要求されており、ロジック系デバイスでは半導体微細加工技術は必須の技術である。IRDSによるとリソグラフィー分野では2024年まで従来の微細加工技術が、それ以降には3次元デバイスへの展開に伴い最小線幅でアスペクト比の高いホールパターンの超微細加工技術が要求される。

何れにせよ、このまま微細化が進んでいくと量子効果によりリーク電流が増大することから、電子数の多い系のデバイス設計から電子数の少ない系でのイノベーションが求められている。一方で、量子デバイス等の新規デバイスの開発も盛んに行われており、今後これらのデバイス開発を鑑み、微細加工技術は必須の技術である。

新規デバイス開発を睨んで、今後はトップダウンおよびボトムアップの両リソグラフィ技術を中心に微細なパターン形成技術が要求されると考えている。

謝辞

一部のマスク欠陥検査技術開発はCREST JSTの支援を受けて実施した。

アウトガス評価および一部のマスク欠陥検査技術開発はEIDECを通じてNEDOから再委託を受けて実施した。

EUV干渉露光技術開発は科研費により実施した。

その他、レジスト材料開発やマスク研究について多くの企業・大学にご協力を頂いたので感謝する。

参考文献

- [1] H. Kinoshita, K. Kurihara, Y. Ishii, and Y. Torii, "Soft x-ray reduction lithography using multilayer mirrors," *J. Vac. Sci. Technol.*, B7(1989)1648.
- [2] T. Watanabe, H. Kinoshita, H. Nii, Y. Li, K. Hamamoto, T. Oshino, K. Sugisaki, K. Murakami, S. Irie, S. Shirayone, Y. Gomei, and S. Okazaki, "Development of the large field extreme ultraviolet lithography camera," *J. Vac. Sci. Technol.*, B18(2000)2905-2910.
- [3] T. Watanabe, H. Kinoshita, K. Hamamoto, M. Hosoya, T. Shoki, H. Hada, H. Komano, and S. Okazaki, "Fine pattern replication using ETS-1 three-aspherical mirror imaging system," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41(2002)4105-4110.
- [4] T. Urayama, T. Watanabe, Y. Yamaguchi, N. Matsuda, Y. Fukushima, T. Iguchi, T. Harada, and H. Kinoshita, "EUV interference lithography for 1x nm," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 24(2011)pp.155-157.
- [5] T. Watanabe, H. Kinoshita, H. Nii, K. Hamamoto, H. Tsunakino, H. Hada, H. Komano, and S. Irie, "Photoinduced outgassing from the resist for extreme ultraviolet lithography by the analysis of mass spectroscopy," *J. Vac. Sci. Technol.*, B19(2001)736-742.
- [6] K. R. Dean, I. Nishiyama, H. Oizumi, A. Keen, H. Cao, W. Yueh, T. Watanabe, P. Lacovig, L. Rumiz, G. Denbeaux, and J. Simon, "An analysis of EUV resist outgassing measurements," *Proc. SPIE*, 6519(2007)65191P.
- [7] T. Watanabe, Y. Kikuchi, T. Takahashi, K. Katayama, I. Takagi, N. Sugie, H. Tanaka, E. Shiobara, S. Inoue, T. Harada, and H. Kinoshita, "Development of tool for contamination layer thickness measurement using high power extreme ultraviolet light and in situ ellipsometer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52(2013)056701-1, 056701-5.
- [8] E. Shiobara, I. Takagi, Y. Kikuchi, T. Sasami, S. Minegishi, T. Fujimori, T. Watanabe, T. Harada, H. Kinoshita, and S. Inoue, "Recent progress in EUV resist outgas research at EIDEC," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 28(2015)pp. 103-110.
- [9] T. Watanabe, Y. Fukushima, H. Shiotani, M. Hayakawa, S. Ogi, Y. Endo, T. Yamanaka, S. Yusa, and H. Kinoshita, "CA resist with side chain PAG group for EUV resist," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 19(2006)521-524.
- [10] Y. Fukushima, T. Watanabe, R. Ohnishi, H. Kinoshita, S. Suzuki, S. Yusa, Y. Endo, M. Hayakawa, and T. Yamanaka, "PAG study of PAG bonded resist for EUV and EB lithography," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 21(2008)pp.465-468.
- [11] H. Kudo, N. Niina, T. Sato, H. Oizumi, T. Itani, T. Miura, T. Watanabe, and H. Kinoshita, "Extreme ultraviolet (EUV)-resist material based on Noria (water wheel-like macrocycle) derivatives with pendant alkoxy and adamantyl ester groups," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 25(2012)pp.587-592.
- [12] T. Watanabe, Y. Haruyama, D. Shiono, K. Emura, T. Urayama, T. Harada, and H. Kinoshita, "Chemical reaction analysis of EUV CA resist using SR absorption spectroscopy," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 25(2012)569-574.
- [13] K. Emura, T. Watanabe, M. Yamaguchi, H. Tanino, T. Fukui, D. Shiono, Y. Haruyama, Y. Muramatsu, K. Ohmori, K. Sato, T. Harada, and H. Kinoshita, "EUV resist chemical analysis by soft X-ray absorption spectroscopy for high sensitivity achievement," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 27(2014)pp. 631-638.
- [14] Daiki Mamezaki, Masanori Watanabe, Tetsuo Harada, and Takeo Watanabe, "Development of the transmittance measurement for EUV resist by direct-resist coating on a photodiode," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 29(2016)749-752.
- [15] T. Watanabe, T. Haga, T. Shoki, K. Hamamoto, S. Takada, N. Kazui, S. Kakunai, H. Tsubkino, and H. Kinoshita, "Pattern inspection of EUV mask using a EUV microscope," *Proc. SPIE*, 5130(2003)1005-1013.
- [16] T. Harada, J. Kishimoto, T. Watanabe, H. Kinoshita, and D. G. Lee, "Mask observation results using coherent EUV scattering microscope at NewSUBARU," *J. Vac. Sci. Technol.*, B27(2009)3203-3207.
- [17] T. Harada, Y. Tanaka, T. Watanabe, H. Kinoshita, Y. Usui and T. I. Amano, "Phase defect characterization on an extreme-ultraviolet blank mask using micro coherent extreme-ultraviolet scatterometry microscope," *J. Vac. Sci. Technol.*, B31(2013)06F605.
- [18] Haruki Iguchi, Hiraku Hashimoto, Masaki Kuki, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, and Hiroo Kinoshita, "Development of a reflectometer for a large EUV mirror in NewSUBARU," *Proc. SPIE* 9658(2015)965819.
- [19] V. Auzelyte, C. Dais, P. Farquet, D. Grutzmacher, L. J. Heyderman, F. Luo, S. Olliges, C. Padeste, P. K. Sahoo, T. Thomson, A. Turchanin, C. David, H. H. Solak, "Extreme ultraviolet interference lithography at the Paul Scherrer Institut," *Journal of Micro-Nanolithography, Memes and Moems* 8(2009)021204.
- [20] Kenneth A. Goldberg, Iacopo Mochi, Markus P. Benk, Chihcheng Lin, Arnaud Allezy, Michael Dickinson, Carl W. Cork, James B. Macdougall, Erik H. Anderson, Weilun Chao, Farhad Salmassi, Eric. M. Gullikson, Daniel Zehm, Vamsi Vytla, William Cork, Jason DePonte, Gino Picchi, Ahmet Pekedis, Takeshi Katayanagi, Michael G. Jones, Elizabeth Martin, Patrick P. Naulleau, and Senajith B. Rekawa, "The SEMATECH high-NA actinic reticle review project (SHARP) EUV mask-imaging microscope," *Proc. SPIE* 8880(2013) 88800T.



2018

半導体製造プロセスにおける計測技術

製造プロセスにおける超高精度化・超高速化を実現しうる制御技術に貢献する研究に注目しました。

堀場雅夫賞 受賞者

●古部 継一郎

京大大学院 工学研究科 航空宇宙工学専攻 助教

【受賞研究題目】

レーザー干渉計によるプラズマ電子密度計測の高速・高精度化

●堤 隆嘉

名古屋大学 大学院工学研究科
プラズマ工学研究センター 助教

【受賞研究題目】

高精度半導体プラズマプロセスのための基板温度計測システムの開発

●布村 正太

産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター
主任研究員

【受賞研究題目】

半導体プラズマプロセス中の薄膜材料の欠陥検出

〈特別賞〉

●Tsanko Vaskov TSANKOV

Senior Scientist, Chair for Plasma and Atomic Physics, Ruhr University Bochum

【受賞研究題目】

Non-invasive plasma characterization through the ion velocity distribution function

審査員

審査委員長

金山 敏彦 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
特別顧問

海外審査委員

Srini Raghavan
Professor, University of Arizona

審査委員

白谷 正治 九州大学 システム情報科学研究院
情報エレクトロニクス部門
主幹教授

寺本 章伸

東北大学
未来科学技術共同研究センター
未来情報産業研究館 教授

渡邊 健夫

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所
所長 教授

井上 正規

株式会社 堀場エステック
開発本部 研究開発部 部長

藤井 哲雄

株式会社 堀場エステック
事業戦略室



2017

人の生活を豊かにする水計測

人の生活において不可欠な飲料水や食品の安全・安心を確保するための新たな分析・解析技術に注目しました。

堀場雅夫賞 受賞者

●石松 亮一

九州大学 大学院工学研究院 応用化学部門 助教

【受賞研究題目】

水中の溶存物検出に向けた電流・光応答に基づく小型分析系の開発

●加藤 大

産業技術総合研究所 バイオメディカル研究部門
主任研究員

【受賞研究題目】

測定対象の多様化に向けたスパッタナノカーボン薄膜電極の開発

●床波 志保

大阪府立大学 大学院工学研究科 応用化学分野
准教授/LAC-SYS研究所 (RILACS) 副所長

【受賞研究題目】

水中細菌計測のための細菌表面構造転写技術の開発

〈特別賞〉

●Michael GONSIO

Assistant Professor, Chesapeake Biological Laboratory, University of Maryland Center for Environmental Science

【受賞研究題目】

Time-resolved photodegradation of natural colored dissolved organic matter (CDOM) and contaminants in fresh- and marine waters using a custom-designed photodegradation system

審査員

審査委員長

滝沢 智 東京大学 大学院工学系研究科 教授

海外審査委員

Shane A. Snyder

Professor of Chemical and Environmental Engineering, The University of ARIZONA

審査委員

今井 章雄 独立行政法人 国立環境研究所
琵琶湖分室長

鳥村 政基

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
環境管理研究部門 総括研究主幹

由井 宏治

東京理科大学 理学部第一部化学科
教授
ウォーターフロンティアサイエンス
& テクノロジー研究センター
センター長

高木 想

株式会社 堀場アドバンステクノ
開発本部 要素開発部 副部長

川口 佳彦

株式会社 堀場アドバンステクノ
開発本部 要素開発部



2016

自動運転社会を支える計測技術

自動運転の実現のため「認知」「判断」「操作」という過程を自動化できる最先端のセンシングや分析・解析技術を対象としました。

堀場雅夫賞 受賞者

●阪本 卓也

兵庫県立大学大学院 工学研究科
電子情報工学専攻 准教授

【受賞研究題目】

超広帯域レーザを用いた人体の超高速立体イメージング

●菅沼 直樹

金沢大学 新学術創成研究機構
自動運転ユニット 准教授

【受賞研究題目】

市街地における完全自動運転を実現するハイディペンダブルローカライゼーション手法の開発

●Pongsathorn RAKSINCHAROENSAK

東京農工大学大学院 工学研究院
先端機械システム部門 准教授

【受賞研究題目】

リスク予測運転知能モデルに基づく協調型運転支援システム

●伊藤 たく磨

東京大学 高齢社会総合研究機構 特任研究員

【受賞研究題目】

リーンなセンサによる自動運転のための

外界環境認識技術

〈特別賞〉

●Alper YILMAZ

Associate Professor, The Ohio State University

【受賞研究題目】

地図情報システムを活用したユビキタス位置認識法

審査員

審査委員長

堀場 厚 株式会社 堀場製作所
代表取締役会長兼社長

副審査委員長

須田 義大 東京大学 生産技術研究所
次世代モビリティ研究センター
センター長 教授

海外審査委員

Paul Newman

BP Professor of Information Engineering, University of Oxford

審査委員

景山 一郎 日本大学 生産工学部 自動車工学
リサーチセンター センター長 教授

大貝 晴俊

早稲田大学大学院 情報生産システム
研究科 自動運転・安全運転支援総合
研究センター副センター長 教授

藤井 聡

京都大学大学院 工学研究科
都市社会工学専攻 京都大学レジリ
エンス研究ユニット長 教授

佐渡 泰之

株式会社 堀場製作所 開発本部
自動車テレマティクス開発部 副部長

塩見 和広

株式会社 堀場製作所 経営戦略本部
自動車計測事業戦略室 マネジャー

*受賞者、審査委員の所属・役職はそれぞれ受賞時、審査時のものです。

2015

ナノ粒子の計測

ナノテクノロジーの将来を左右する技術として、「ナノ粒子」に関する最新の計測技術にフォーカスしました。

堀場雅夫賞 受賞者

●**則末 智久**
京都工芸繊維大学大学院 工芸科学研究科 准教授
【受賞研究題目】
動的超音波散乱法による懸濁微粒子溶液のダイナミクス解析

●**藤原 正澄**
関西学院大学 理工学部 環境・応用化学科 助教
【受賞研究題目】
ナノ光ファイバを用いた蛍光性ナノ粒子の一粒子計測

●**湯川 博**
名古屋大学
先端ナノバイオデバイス研究センター 特任講師
【受賞研究題目】
量子ドット蛍光計測・元素分析による移植幹細胞 *in vivo* イメージング診断法の構築

〈特別賞〉

●**Yong P. CHEN**
Associate Professor, Purdue University
【受賞研究題目】
Raman Spectroscopy and Microscopy of Graphene and other Nanomaterials

審査員

審査委員長

堀場 厚 株式会社 堀場製作所
代表取締役会長兼社長

副審査委員長

綿野 哲 大阪府立大学大学院
工学研究科物質・化学系専攻 教授

海外審査委員

Reginald M. PENNER
Chairman and Chancellor's
Professor of Chemistry,
University of California, Irvine

審査委員

秋吉 一成 京都大学大学院
工学研究科高分子化学専攻 教授
大谷 吉生 金沢大学 理工学域 自然システム学類
学長補佐 国際機構副機構長 教授
藤本 俊幸 独立行政法人 産業技術総合研究所
計測標準総合センター
物質計測標準研究部門 研究部門長
保田 芳輝 株式会社 堀場製作所 開発本部
アプリケーション開発センター 部長
山口 哲司 株式会社 堀場製作所 開発本部
アプリケーション開発センター

*受賞者、審査委員の所属・役職はそれぞれ受賞時、審査時のものです。

2014

ガスの計測

自然環境や生体内に存在する、あるいは生産活動から排出される「ガス」に関する、革新的な計測技術を対象にしました。

堀場雅夫賞 受賞者

●**Timothy H. BERTRAM**
Assistant Professor, Dept. of Chemistry and
Biochemistry, University of California, San Diego
【受賞研究題目】
High Sensitivity Chemical ionization Mass
Spectrometry for the Direct Measurement
of Gas Exchange and Reaction at the
Ocean Surface
海洋表面における反応の直接測定のための
高感度化学イオン化質量分析計の開発

●**塩田 達俊**
埼玉大学大学院 理工学研究科 准教授
【受賞研究題目】
周波数可変ギガヘルツ光周波数コムを用いた
超高分解スペクトル計測システムの研究

●**定永 靖宗**
大阪府立大学大学院 工学研究科 准教授
【受賞研究題目】
大気中二酸化窒素濃度の高精度連続計測

〈特別賞〉

●**蔡 伟伟**
European Union Marie Curie Fellow, Dept.
of Chemical Engineering, University of
Cambridge
【受賞研究題目】
Nonlinear Tomography:
A New Imaging Theory for Combustion
Diagnostics
非線形トモグラフィー：
燃焼解析のための新たなイメージング理論

審査員

名誉審査委員長

堀場 雅夫 株式会社 堀場製作所 最高顧問

審査委員長

堀場 厚 株式会社 堀場製作所
代表取締役会長兼社長

副審査委員長

指宿 堯嗣 一般社団法人 産業環境管理協会
技術顧問

海外審査委員

Claire F. GMACHL
Eugene Higgins Professor of
Electrical Engineering, Vice Dean,
School of Engineering and Applied
Science, Princeton University

審査委員

出口 祥啓 徳島大学大学院
ソシオテクノサイエンス研究部 教授
戸野倉 賢一 東京大学大学院
新領域創成科学研究科 教授
三浦 則雄 九州大学 産学連携センター
プロジェクト部門 教授
治田 和彦 株式会社 堀場製作所 開発本部
アプリケーション開発センター 部長
渋谷 享司 株式会社 堀場製作所 開発本部
先行開発センター

2013

水質の計測

水資源の保全に欠かせない「水質」の計測をテーマに、計測技術の高度化に貢献する研究に注目しました。

堀場雅夫賞 受賞者

●**由井 宏治**
東京理科大学 理学部第一部 化学科 教授
【受賞研究題目】
電子を用いた新しい水計測法の開発とその応用

●**渡辺 剛志**
慶応義塾大学 理工学部化学科 特任助教
【受賞研究題目】
ダイヤモンド電極を用いた選択的センシングを
指向した電極設計

●**Parastoo HASHEMI**
Assistant Professor, Department of
Chemistry, Wayne State University, USA
【受賞研究題目】
Fast-scan Cyclic Voltammetry for
Continuous, Ultra-Fast Measurements of
Trace Metals in Natural Water Systems
高速サイクリックボルタンメトリーによる
環境水中の微量金属の連続計測

〈特別賞〉

●**齋藤 伸吾**
埼玉大学大学院 理工学研究科 准教授
【受賞研究題目】
新規蛍光プローブによる放射性廃棄体中および
環境微生物中の重金属イオンの超高感度電気泳
動法の開発

審査員

名誉審査委員長

堀場 雅夫 株式会社 堀場製作所 最高顧問

審査委員長

堀場 厚 株式会社 堀場製作所
代表取締役会長兼社長

副審査委員長

鈴木 孝治 慶応義塾大学 理工学部
応用化学科 教授

海外審査委員

Charles R. GOLDMAN
Distinguished Professor
of Limnology Emeritus,
Environmental Science &
Policy, University of California,
Davis

審査委員

清水 芳久 京都大学大学院
工学研究科附属流域圏
総合環境質研究センター 教授
田尾 博明 独立行政法人産業技術総合研究所
環境管理技術研究部門 研究部門長
前 一廣 京都大学 工学研究科
化学工学専攻 教授
森 良弘 株式会社 堀場製作所 開発本部
アプリケーション開発センター
マネジャー
江原 克信 株式会社 堀場製作所
環境プロセスシステム
事業戦略室 マネジャー

2012

放射線の計測

医療現場や宇宙物理の研究分野で応用される「放射線」の検出技術にスポットを当てました。

2011

電磁波による計測

「超高感度化」・「超高速化」を実現しうる最先端技術を使った意欲的な応用研究を対象としました。

2010

空气中拡散物質の計測

人の生活や健康にも影響する「空気中の拡散物質」を、迅速・高精度に検出できるノンサンプリング技術に注目しました。

堀場雅夫賞 受賞者

●**山**谷 泰^{やまや}賢^{たけ}
 独立行政法人 放射線医学総合研究所
 チームリーダー
【受賞研究題目】
 がん診断と放射線治療を融合する
 開放型PETイメージング手法および装置の開発

●**中**野 敏^{なかの}行^{としゆき}
 名古屋大学大学院 理学研究科 助教
【受賞研究題目】
 超高速原子核乾板自動飛跡読取装置の開発と
 その応用

●**越**水 正^{こしゆず}典^{まさ}
 東北大学大学院 工学研究科 准教授
【受賞研究題目】
 ナノ構造を有するシンチレータ材料の開発

〈特別賞〉

●Steven PAIN
 Research and Development Associate,
 Physics Division, Oak Ridge National
 Laboratory
【受賞研究題目】
 Development of the Oak Ridge Rutgers
 University Barrel Array — A detector for
 studying the single-particle structure of
 exotic nuclei —
 エキゾチック原子核の構造解析用検出器
 (オークリッジ・ラトガース式円筒型検出器) の
 開発

審査員

名誉審査委員長
 堀場 雅夫 株式会社 堀場製作所 最高顧問

審査委員長
 堀場 厚 株式会社 堀場製作所
 代表取締役会長兼社長

副審査委員長
 井口 哲夫 名古屋大学大学院 工学研究科
 量子工学専攻 教授

海外審査委員
 Glenn F. KNOLL
 Professor Emeritus of Nuclear
 Engineering & Radiological
 Sciences, University of
 Michigan

審査委員
 小田 啓二 神戸大学大学院 海事科学研究科
 研究科長 教授
 宮島 光弘 早稲田大学 理工学研究所
 招聘研究員
 山本 誠一 名古屋大学大学院 医学系研究科
 教授
 大堀 謙一 株式会社 堀場製作所 開発本部
 ジュニアコーポレートオフィサー
 富永 浩二 株式会社 堀場製作所 開発本部
 先行開発センター マネジャー

堀場雅夫賞 受賞者

●**山**口 祥^{やまぐち}一^{しやういち}
 独立行政法人 理化学研究所 専任研究員
【受賞研究題目】
 新しい高感度非線形レーザー分光法の開発と
 界面分子構造研究への応用

●**伊**藤 民^{いとう}武^{たけ}
 独立行政法人 産業技術総合研究所 主任研究員
【受賞研究題目】
 表面増強ラマン散乱の電磁増強機構の実証と
 生細胞表面タンパク質の単分子リアルタイム
 検出への応用

●**渡**慶^{わたせ}次^{つぎ} 学^{まなぶ}
 名古屋大学大学院 工学研究科 准教授
【受賞研究題目】
 レーザー分光法とマイクロデバイスを
 組み合わせた超高感度迅速分析法の研究

〈特別賞〉

●Yoann ROUPIOZ
 Researcher, French National Center for
 Scientific Research
【受賞研究題目】
 Label-free Cell-based Biosensors & Biochips
 — A Gold Mine Toward Diagnostic and
 Food Safety Issues? —
 細胞を用いたラベルフリーバイオセンサー及び
 バイオチップ
 —医療診断や食品安全性評価への切り札と
 なり得るか?—

審査員

名誉審査委員長
 堀場 雅夫 株式会社 堀場製作所 最高顧問

審査委員長
 堀場 厚 株式会社 堀場製作所
 代表取締役会長兼社長

副審査委員長
 馬場 嘉信 名古屋大学
 革新ナノバイオデバイス
 研究センター長

審査委員
 佐甲 靖志 独立行政法人 理化学研究所
 基幹研究所 主任研究員

濱地 格 京都大学大学院 工学研究科 教授
 辻 幸一 大阪市立大学大学院 工学研究科
 教授

David BIRCH
 Professor of Photophysics,
 University of Strathclyde

三宅 司郎 株式会社 堀場製作所
 先行開発センター
 バイオ技術担当マネジャー

青山 淳一 株式会社 堀場製作所
 先行開発センター

特別審査委員
 川合 知二 大阪大学 特任教授

堀場雅夫賞 受賞者

●**梁**川 智^{そめかわ}弘^{としひろ}
 財団法人 レーザー技術総合研究所 研究員
【受賞研究題目】
 高強度フェムト秒レーザーを用いた
 白色光ライターの開発

●Gerard WYSOCKI
 Assistant Professor, Electrical Engineering
 Department at Princeton University
【受賞研究題目】
 Ultra-sensitive *in situ* Molecular Detection
 of Reactive Chemicals based on Laser
 Dispersion Effects
 レーザー分散効果を応用した
 大気中の反応性化学種の高感度その場計測技術

●**梶**井 亮^{かじい}純^{まこと}
 首都大学東京 都市環境科学研究所 教授
【受賞研究題目】
 ポンプ・プローブ法によるOH反応性測定と
 大気質診断法の開発

審査員

名誉審査委員長
 堀場 雅夫 株式会社 堀場製作所 最高顧問

審査委員長
 堀場 厚 株式会社 堀場製作所
 代表取締役会長兼社長

副審査委員長
 森田 昌敏 愛媛大学 農学部
 環境先端技術センター長

審査委員
 松見 豊 名古屋大学 太陽地球環境研究所
 所長

植松 光夫 東京大学 大気海洋研究所
 付属国際連携研究センター長

斉藤 保典 信州大学 工学部 教授

Martin MOSKOVITS
 Professor of Physical Chemistry,
 University of California, Santa
 Barbara

中村 忠生 株式会社 堀場製作所
 環境・プロセスシステム統括部
 統括部長

伊藤 正義 株式会社 堀場製作所
 環境・プロセスシステム
 製品企画部

*受賞者、審査委員の所属・役職はそれぞれ受賞時、審査時のものです。

2009

半導体材料表面の計測

半導体の生産プロセス制御に重要な、「半導体材料表面」を高感度・非破壊で計測する技術をクローズアップしました。

堀場雅夫賞 受賞者

●Jorge PISONERO
Assistant Professor and "Ramon Y Cajal" Researcher at University of Oviedo
【受賞研究題目】
Development and Evaluation of an Innovative "Soft Ionization Technique" based on AP-GD-TOFMS for the Determination of Inorganic/Organic Contaminants on Semiconductor Surfaces
半導体表面の無機/有機物計測のための新しいソフトイオン化技術を用いた大気圧グロー放電飛行時間質量分析計の開発と評価

●後井 建次
独立行政法人 物質・材料研究機構 グループリーダー
【受賞研究題目】
蛍光X線分光法による超微量分析
- 新しい高効率波長分散型X線分光器の開発と高輝度シンクロトロン放射光による全反射蛍光X線分光法への応用 -

●大野 真也
横浜国立大学大学院 工学研究院 特別研究教員
【受賞研究題目】
表面差分反射分光と反射率差分法によるSi表面上のO₂, NO, CO反応の研究

〈特別賞〉
●国村 伸祐
京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 日本学術振興会特別研究員
【受賞研究題目】
超高感度小型全反射蛍光X線分析装置の開発

- 審査員
名誉審査委員長
堀場 雅夫 株式会社 堀場製作所 最高顧問
審査委員長
堀場 厚 株式会社 堀場製作所 代表取締役会長兼社長
副審査委員長
合志 陽一 筑波大学監事 国際高等研究所 フェロー
審査委員
澤田 嗣郎 独立行政法人 科学技術振興機構 開発統括, 東京大学名誉教授
辻 幸一 大阪市立大学大学院 工学研究科 教授
石田 英之 株式会社 東レリサーチセンター 常任顧問
George THOMPSON
OBE FREng, Deputy Head of the School of Materials, The University of Manchester
原 清明 株式会社 堀場エステック 取締役
中 庸行 株式会社 堀場製作所 科学・半導体システム統括部 自動計測機器開発部 マネジャー

2008

内燃機関の計測

各種エンジンの研究開発現場を支える、「内燃機関」の燃焼生成物計測の最先端技術を対象にしました。

堀場雅夫賞 受賞者

●相澤 哲哉
明治大学 理工学部 機械情報工学科 専任講師
【受賞研究題目】
ディーゼル噴霧火炎内すす生成過程のレーザー計測

●Jason OLFERT
Assistant professor, University of Alberta
【受賞研究題目】
A New Instrument to Measure the Mass of Nano-particles from an Internal Combustion Engine
内燃機関から排出されるナノ粒子の質量分析装置の開発

●David A. ROTHAMER
Assistant Professor, University of Wisconsin-Madison
【受賞研究題目】
Simultaneous Imaging of Exhaust Gas Residuals and Temperature during HCCI Combustion
HCCI燃焼における残留ガスおよび温度の同時可視化

〈特別賞〉
●河原 伸幸
岡山大学大学院 自然科学研究科 准教授
【受賞研究題目】
点火プラグ実装型燃料・残留ガス濃度計測 センサシステムの開発

- 審査員
名誉審査委員長
堀場 雅夫 株式会社 堀場製作所 最高顧問
審査委員長
堀場 厚 株式会社 堀場製作所 代表取締役会長兼社長
副審査委員長
神本 武征 ものづくり大学 学長
審査委員
藤本 元 同志社大学 理工学部 教授
大聖 泰弘 早稲田大学大学院 創造理工学研究科 教授
手崎 衆 富山大学大学院 理工学研究部 教授
David E. FOSTER
Phil and Jean Myers Professor of Mechanical Engineering, Engine research Center, University of Wisconsin-Madison
足立 正之 ホリバ・インターナショナル社 社長
木原 信隆 株式会社 堀場製作所 自動車計測システム統括部 自動車計測開発部 部長

2007

生体粒子の計測

細胞内のタンパクや血液中の赤血球など、生命活動に大きな役割を担う「生体粒子」の計測に注目しました。

堀場雅夫賞 受賞者

●栗辻 安浩
京都工芸繊維大学大学院 工芸科学研究科 准教授
【受賞研究題目】
並列デジタルホログラフィック顕微鏡法による細胞の3次元動画画像計測法およびその装置の開発

●阿部 文快
独立行政法人 海洋研究開発機構 極限環境生物圏研究センター グループリーダー
【受賞研究題目】
圧力で探る生体膜と膜タンパク質のダイナミクス研究

●Christopher T. CULBERTSON
Assistant Professor, Kansas State University
【受賞研究題目】
Rapid Analysis of Individual T-Lymphocyte Cells on Microfluidic Devices
微細流路デバイスにおけるT-リンパ細胞の迅速分析

- 審査員
名誉審査委員長
堀場 雅夫 株式会社 堀場製作所 最高顧問
審査委員長
堀場 厚 株式会社 堀場製作所 代表取締役会長兼社長
副審査委員長
一山 智 京都大学大学院 医学研究科 臨床病態解析学講座 教授
審査委員
小寺 秀俊 京都大学大学院 工学研究科 マイクロエンジニアリング専攻 教授
矢富 裕 東京大学大学院 医学系研究科 臨床病態検査医学 教授
嶋本 伸雄 国立遺伝子研究所 総合研究大学院大学 生命科学研究科 教授
奥 成博 株式会社 堀場製作所 医用システム統括部 医用システム開発部 部長
伊申 達夫 株式会社 堀場製作所 科学システム統括部 分析技術開発部 副部长
Philippe NERIN
Head of IVD Instruments, Research department, HORIBA ABX SAS
特別審査委員
Brian HERMAN
Vice President for Research, Professor, Cellular and Structural Biology University of Texas Health Science Center

*受賞者、審査委員の所属・役職はそれぞれ受賞時、審査時のものです。

2006

X線による計測

X線は物質との相互作用により特徴的な挙動を示すことから、基本的な計測技術です。広い研究分野から革新的な研究にスポットを当てました。

堀場雅夫賞 受賞者

●寺田 靖子
財団法人 高輝度光科学研究センター 主幹研究員
【受賞研究題目】
高エネルギー放射光を用いたマイクロビーム
蛍光X線分析法の革新とその応用

●林 久史
日本女子大学 理学部 物質生物化学科 助教授
【受賞研究題目】
共鳴X線非弾性散乱を利用した
新しいX線分光法の開発

●Koen JANSSENS
Professor, University of Antwerp
【受賞研究題目】
X-ray based Speciation of Major and Trace
Constituents in Heterogeneous Materials of
Environmental and Cultural Heritage Origin
種々の環境試料や文化遺産試料における主成分
並びに微量成分のX線による化学種の同定

〈特別賞〉

●安藤 正海
東京理科大学 教授
【受賞研究題目】
乳がんの早期診断をめざすシステム開発

審査員

名誉審査委員長
堀場 雅夫 株式会社 堀場製作所 最高顧問

審査委員長
堀場 厚 株式会社 堀場製作所
代表取締役会長兼社長

副審査委員長
合志 陽一 東京大学 名誉教授, 筑波大学 監事

審査委員
河合 潤 京都大学大学院 工学研究科
材料工学専攻 教授

谷口 一雄 大阪電気通信大学大学院
工学研究科
総合電子工学専攻 教授

中井 泉 東京理科大学 理学部 応用化学科
教授

大堀 謙一 株式会社 堀場製作所
科学システム統括部 統括部長

駒谷 慎太郎 株式会社 堀場製作所
科学システム統括部 マネジャー

特別審査委員

中澤 弘基 独立行政法人物質・材料研究機構
フェロー

George J. HAVRILLA
Analytical Chemistry Sciences,
Chemical Division, Los Alamos
National Laboratory

2005

赤外線による計測

物質が化学構造に応じて赤外線を吸収する性質を利用した多彩な研究領域から対象を選びました。

堀場雅夫賞 受賞者

●佐藤 春実
関西学院大学 理工学部 博士研究員
【受賞研究題目】
赤外分光法とX線回折法による生分解性高分子の
C-H・O水素結合の研究
- “弱い水素結合”が結晶構造安定化と
熱的挙動に果たす役割-

●長谷川 健
日本大学 生産工学部 応用分子化学科 助教授
【受賞研究題目】
多角入射分解分光法：仮想光概念を利用した
計測法の構築

●井上 康志
大阪大学大学院 生命機能研究科 助教授
【受賞研究題目】
近接場ナノ振動分光学の開拓研究

〈特別賞〉

●Michael W. GEORGE
Professor, University of Nottingham
【受賞研究題目】
Development of Infrared Spectroscopy
Analyzer with High Time Resolution
(picosecond) Performance
ピコ秒の高時間分解能を有する
赤外分光分析装置の開発

審査員

名誉審査委員長
堀場 雅夫 株式会社 堀場製作所 最高顧問

審査委員長
堀場 厚 株式会社 堀場製作所
代表取締役会長兼社長

副審査委員長
川崎 昌博 京都大学 地球環境学学
工学研究科 分子工学専攻 教授

審査委員
尾崎 幸洋 関西学院大学 理工学部 化学科 教授
斉藤 光徳 龍谷大学 理工学部 電子情報学科
教授

舟窪 浩 東京工業大学大学院 総合理工学研究科
物質科学創造専攻 助教授

足立 正之 株式会社 堀場製作所
自動車計測システム統括部 統括部長

内原 博 株式会社 堀場製作所
分析センター センター長

特別審査委員

南 茂夫 大阪大学 名誉教授
Ronald K. HANSON
Professor, Department of
Mechanical Engineering,
Stanford University

Giuseppe ZERBI
Professor, Department of
Industrial Chemistry and
Chemical Engineering,
Polytechnic University of Milan

2004

pHの計測

創業以来のpH計測技術について、最先端科学の視点から見直した研究に焦点を絞りました。

堀場雅夫賞 受賞者

●陶 究
東北大学大学院 環境科学研究科 助手
【受賞研究題目】
電位差法による超臨界水溶液のpH測定装置の
開発

●杉本 直己
甲南大学 先端生命工学研究所 (FIBER) 所長
(理工学部 機能分子化学科 教授)
【受賞研究題目】
DNAをセンシング素材として用いた
細胞内pH測定法の開発

●下島 公紀
財団法人 電力中央研究所 環境科学研究所
陸・水環境領域 主任研究員
【受賞研究題目】
ISFET-pH電極を用いた海洋の
現場計測用pHセンサの開発

審査員

名誉審査委員長
堀場 雅夫 株式会社 堀場製作所 取締役会長

審査委員長
堀場 厚 株式会社 堀場製作所
代表取締役社長

副審査委員長
小久見 善八 京都大学大学院 工学研究科
物質エネルギー化学専攻 教授

審査委員
一山 智 京都大学大学院 医学研究科
臨床病態解析学講座 教授

逢坂 哲彌 早稲田大学 理工学部応用化学科
教授

中村 進 独立行政法人 産業技術総合研究所
計測標準研究部門 主任研究員

青海 隆 株式会社 堀場製作所
法務・知的財産センター
センター長

中田 靖 株式会社 堀場製作所
分析センター テクニカルプラザ

*受賞者、審査委員の所属・役職はそれぞれ受賞時、審査時のものです。

流量標準技術の製品への適用

Implement New Flow Standard Technology to The Products

磯部 泰弘

Yasuhiro ISOBE

奥山 隆弘

Takahiro OKUYAMA

半導体デバイスの微細化、高集積化に伴い、ガス流量・液体材料の供給量に対する高精度化や信頼性向上への要求が高まりつつあり、流量計測・制御機器であるマスフローコントローラの高精度化、信頼性向上が必要である。京都福知山テクノロジーセンターでは、ガス流量の標準技術を確立するために、一次流量標準器の自社開発を行いISO/IEC 17025認定を取得した。そして一次流量標準器による測定とプロセスガス流量測定法との整合を進め、二次流量標準器の開発を進めている。本稿ではReadout No.47にて報告した流量標準技術の確立に関するその後について紹介する。

Higher accuracy and reliability for gas flow and liquid material supply are requested with the miniaturization and high integration of leading edge semiconductor device. To meet these requirements, at Kyoto Fukuchiyama technology center, we developed a primary flow standard equipment, and obtained the ISO/IEC 17025 accreditation. Now, we are minimalizing the deference between the calibration results against the primary flow standard and the calibration results using process gas flow measurement method. And we are developing secondary flow standard devices. In this issue, we introduce the subsequent status about our flow standard technology reported in Readout No.47.

はじめに

株式会社堀場エステックは半導体製造分野を中心とした流体計測制御機器の製造販売を行っている。半導体デバイスの微細化・高集積化に伴い、ガス・液体材料の計測制御技術の高精度化や信頼性向上への要求が高まりつつある。堀場エステックは、これらの要求に応えるために研究開発に特化した京都福知山テクノロジーセンター（Figure 1）を2013年12月に開設した。主な研究開発要素は、国家標準とトレーサブルな流量測定システムの開発および社内トレーサビリティ体系の再構築、半導体プロセス材料の流量測定、液体材料の気化装置を用いた気化試験などである。

流体計測制御機器の高精度化や信頼性向上のためには、機器の高性能化とともに、それらに付随する高精度で信頼性が高いデータの整備が重要である。

京都福知山テクノロジーセンターでは半導体材料の流量計測や気化試験ができる最新の設備を有しており、高精度で信頼性の高い試験が可能となっている。また、さらなる信

頼性向上のため、ガス流量校正についてISO/IEC 17025認定の一つであるNVLAP認定*1を取得し、液体流量校正についてもISO/IEC 17025認定取得の準備を進めている。

*1：NVLAP Lab Code 600160-0



Figure 1 Kyoto Fukuchiyama Technology Center

NVLAP認定取得

堀場エステックでは、アメリカ国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology, 以下 NIST) の認定プログラム National Voluntary Laboratory Accreditation Program (NVLAP) により、国際相互承認協定 (ILAC-MRA) 付きの認定を2017年5月1日付けで取得した。

認定取得までに次の事項を行った。

a) 認定対象とする校正方法の決定

秤量法測定システム (Gravimetric system) : SRoGSによる校正、及び実用標準器による校正を対象とした。

b) 秤量法測定システムSRoGSによる校正の妥当性確認

以下のように行った。

1) 比較に用いる機器 (Transfer Device) を決定。

今回は圧力式マスフローモジュール Criterion D500^[2] を使用する。

2) 秤量法測定システムで Transfer Device を校正し、不確かさ評価を行う。

3) Transfer Device を国家標準局 (今回は NIST) に、校正

結果とともに送付して校正してもらう。

同時に校正結果を認定機関 (NVLAP) にも送付する。

4) 2) での校正結果と国家標準局 (NIST) における校正結果から、国家標準局または認定機関にて試験所間比較とパフォーマンス評価を行う。パフォーマンス評価は ISO/IEC 17043 : 2010 附属書 B にある E_n 数 (E_n number, Equation 1 参照) で行った。

$$E_n = \frac{q_{m\text{STEC}} - q_{m\text{NIST}}}{\sqrt{U_{\text{STEC}}^2 + U_{\text{NIST}}^2 + U_{\text{TS}}^2}} \dots\dots\dots (1)$$

$q_{m\text{STEC}}$: STEC における質量流量測定結果

$q_{m\text{NIST}}$: NIST における質量流量測定結果

U_{STEC} : STEC における結果の拡張不確かさ

U_{NIST} : NIST における結果の拡張不確かさ

U_{TS} : Transfer Device に起因する拡張不確かさ

判定は以下による。

$|E_n| \leq 1$ 満足なパフォーマンス (合格 ✓)

$|E_n| > 1$ 不満足なパフォーマンス (不合格 ✗)

今回は NIST でパフォーマンス評価を行っていただいた。結果を Table 1 に示す。

Table 1 Result of the inter laboratory comparison

Flow q_m/sccm^{*2}	NIST flow / $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	STEC flow / $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	$\Delta q_m/\%$	Expanded Uncertainty			E_n number	Performance
				U_{NIST}	U_{STEC}	U_{TS}		
10.0098	0.012510	0.012511	0.001	0.025	0.04	0.03	0.02	✓
	0.012511	0.012511	-0.002	0.025	0.04	0.03	-0.04	✓
49.8439	0.062299	0.062297	-0.003	0.025	0.039	0.03	-0.05	✓
99.6523	0.124609	0.124549	-0.048	0.025	0.036	0.03	-0.91	✓
585.856	0.732445	0.73226	-0.025	0.025	0.036	0.03	-0.48	✓
10 041.1	12.5615	12.5498	-0.093	0.025	0.10	0.03	-0.87	✓
30 415.7	37.9747	38.0148	0.105	0.025	0.11	0.03	0.90	✓
50 524.3	63.0413	63.1473	0.168	0.025	0.18	0.03	0.91	✓

Table 2 Calibration and Measurement Capacity

Measured Parameter	Range	Expanded Uncertainty	Remarks
Gas Mass Flow q_m	$0.012\ 498\ \text{g}/\text{min} \leq q_m \leq 0.624\ 92\ \text{g}/\text{min}$ ^{Note 2}	0.08%	Dynamic Gravimetric Method ^{Note 6}
	$0.624\ 92\ \text{g}/\text{min} < q_m \leq 12.498\ \text{g}/\text{min}$ ^{Note 3}	0.10%	
	$12.498\ \text{g}/\text{min} < q_m \leq 37.495\ \text{g}/\text{min}$ ^{Note 4}	0.12%	
Gas : N ₂ , Ar, O ₂ , CF ₄ , SF ₆ , Air, CO ₂ , N ₂ O ^{Note 1}	$37.495\ \text{g}/\text{min} < q_m \leq 62.49\ \text{g}/\text{min}$ ^{Note 5}	0.20%	Calibration against Working Standard ^{Note 7}
	$0.012\ 498\ \text{g}/\text{min} \leq q_m \leq 0.624\ 92\ \text{g}/\text{min}$ ^{Note 2}	0.12%	
	$0.624\ 92\ \text{g}/\text{min} < q_m \leq 12.498\ \text{g}/\text{min}$ ^{Note 3}	0.12%	
	$12.498\ \text{g}/\text{min} < q_m \leq 37.495\ \text{g}/\text{min}$ ^{Note 4}	0.25%	
	$37.495\ \text{g}/\text{min} < q_m \leq 62.49\ \text{g}/\text{min}$ ^{Note 5}	0.30%	

Note 1 About the other inert gases, we may be able to calibrate after technical consideration.

Note 2 For example, $10\ \text{sccm} \leq q_m \leq 500\ \text{sccm}$ for nitrogen gas (N₂).

Note 3 For example, $500\ \text{sccm} < q_m \leq 10\ \text{slm}$ for nitrogen gas (N₂).

Note 4 For example, $10\ \text{slm} < q_m \leq 30\ \text{slm}$ for nitrogen gas (N₂).

Note 5 For example, $30\ \text{slm} < q_m \leq 50\ \text{slm}$ for nitrogen gas (N₂).

where sccm is volumetric flow rate: cm³/min converted on 0°C, 101.325 kPa,

slm is volumetric flow rate: l/min(dm³/min) converted on 0°C, 101.325 kPa

Note 6 Supply pressure to Meter under test: $\leq 450\ \text{kPa}$ absolute, Temperature: $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Note 7 Inlet pressure of the working standard: $250\text{-}325\ \text{kPa}$ absolute, Temperature: $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

- c) 実用標準器による校正、および試験所内比較
後出のCriterion Plusが開発初期段階だったので、他社製流量校正システムをSRoGSで校正してから、b)と同様にSRoGSとの比較を行った。(間接的にNISTと比較)
- d) マネジメントシステムの整備
堀場テクノサービスの事例を基に構築した。
- e) 認定の申請
以上の結果をもって、NVLAPに対し認定の申請を行った。申請時に、認定範囲Scopeに記載する校正測定能力(CMC, Calibration and Measurement Capacity 旧称最高測定能力)は、Table 1での結果に経時変化を見込んでTable 2の通り申請した。

ガス流量標準器

一次流量標準器 (Gravimetric system SRoGS)

認定取得のために開発した一次流量標準器としての秤量法測定システムSRoGSの概略構成をFigure 2に示す。基本技術は、米国HORIBA Instruments IncorporatedのReno Technology Centerで開発されたもので、京都福知山テクノロジーセンターにて製作する際に、日本の法令を遵守すること、振動影響を最小限にするために別基礎とするなど所要の変更を行った。

SRoGSにより流量計を校正する場合には、SRoGSで流量計測定を行うと同時に、試験体の出力と比較する。

測定容器にガスを封入した後、流量計を介してガスを測定容器から流出させて、その時の時間当たりの測定容器の質量減少を、電子天秤とGPS Timerで計測することにより質量流量を測定する。

実用標準器 (Working Standard)

圧力式マスフローモジュール Criterion D500^[2]の技術を用いた2機種の流量計の開発を行っている。

a) Criterion Plus

Criterion D500からバルブを除き、Flow restrictor(層流素子抵抗体。以下、リストリクタ)の上流側圧力、下流側圧力を測定する圧力トランスデューサーを高精度のものに変更し、ガス温度を測定する温度センサーも高精度のものに変更する。

質量流量の計算は、Criterion D500のように内部演算回路ではなくPC上のSCAFFOLDモジュールで行う。

この実用標準器は、製造ラインにて調整用に使用する予定で開発中である。

b) Super Criterion

上記のCriterion Plusの変更点に加え、ガス流路にも改良を加えたもので、他社製標準器に代わって工場における流量参照標準器として使用することを目標に開発中で、現在試作中である。

開発した技術の社内展開

目標とするトレーサビリティ体系の概略をFigure 3に示す。国家計量標準局に計量計測トレーサビリティの取れた秤量式社内流量計(Gravimetric system)を参照標準器とし、圧力式マスフローモジュールCriterion D500^[1]の技術を用いた流量計を実用標準器として、製品に適用できるように社内のトレーサビリティ体系の構築を行っている。

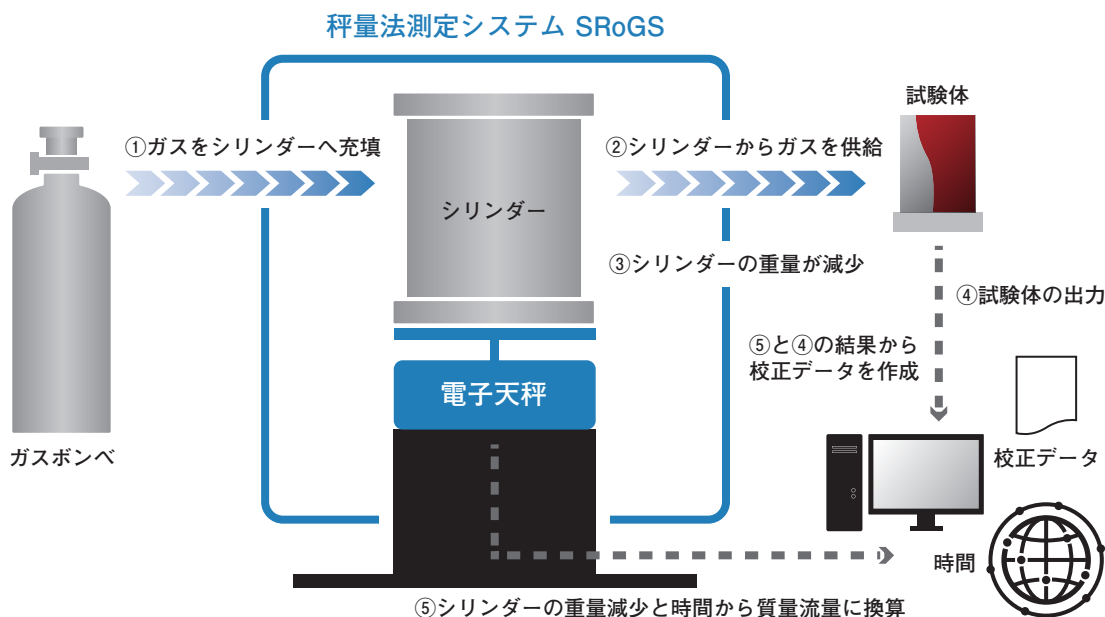


Figure 2 Gravimetric System: SRoGS

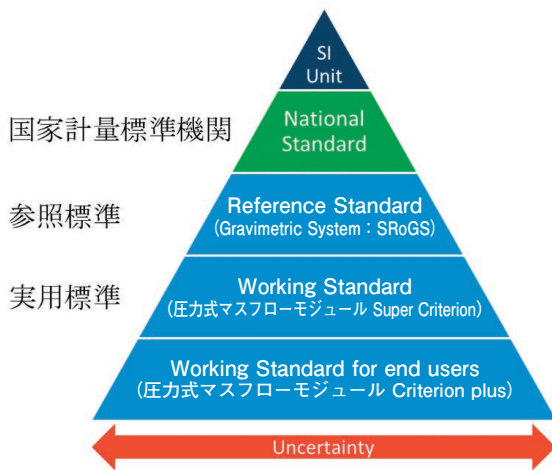


Figure 3 Target flow rate traceability system

プロセスガス流量標準化への取組み

半導体デバイスの大容量化、高性能化のために、デバイスの微細化・新材料の導入が進められている。それにつれて高度な半導体プロセス技術が要求されている。材料供給についても流量計測制御機器に対してプロセスガス流量の高精度化、高速化、高信頼性が求められている。

N₂やAirといった不活性ガスについては、流量トレーサビリティ体系は構築されている。一方、腐食性、毒性、反応性といった特性をもつプロセスガス流量に対しては、それらの特性ゆえに標準供給も相互比較も困難であり、流量トレーサビリティ体系が構築されているとはいいがたい。

マスフローコントローラメーカーはそれぞれプロセスガス流量標準器を持ち、製品であるマスフローコントローラのプロセスガス流量に関するデータを取得している。しかし、流量トレーサビリティ体系が構築されていないことによりメーカー間でプロセスガス流量が異なる場合がある。ユーザーがマスフローコントローラメーカーを変更するときには、再度プロセス条件を確定するために多くの労力を費やす場合がある。また、メーカーが取得するプロセスガス流量データの信頼性が不明といったことが起こる。このため国立研究開発法人産業技術総合研究所 計量標準総合センターを中心に標準化活動を行う予定である。

堀場エステックではそれに加えてプロセスガス流量測定用のRate Of Rise (ROR)System^[3]とSRoGSの比較を準備中である。

おわりに

堀場エステック 京都福知山テクノロジーセンターでのガス流量標準の取組みとISO/IEC 17025認定取得の状況を紹介した。

堀場エステック創業時の社名は“スタンダードテクノロジー”である。その名はガス分析のための濃度標準技術を確立し業界の発展に貢献するおもいが込められている。流量校正機関としてISO/IEC 17025認定を維持し、確かな標準を供給することは創業時のおもいを具現化することである。

今回紹介した流量標準関連の技術を、液体流量等他の標準にも展開するとともに、堀場エステックが中心となってプロセスガス・液体流量標準技術を確立することおよび製品に展開することで業界の発展に貢献していく。

参考文献

- [1] 磯部泰弘, “流量標準技術確立の取組み”, Readout, 47, 16(2016)
- [2] 赤土和也, “最先端プロセスを支える技術 CRITERION D500シリーズ”, Readout, 43, 53(2014)
- [3] 清水哲夫, 磯部泰弘, 寺阪正訓, “株式会社 堀場エステック 京都福知山テクノロジーセンター (FTC)”, Readout, 45, 15(2015)



磯部 泰弘

Yasuhiro ISOBE

株式会社 堀場エステック 標準技術推進室
副室長
Deputy Department Manager
Standard Technology Promotion Office
HORIBA STEC, Co., Ltd.



奥山 隆弘

Takahiro OKUYAMA

株式会社 堀場エステック 標準技術推進室
Standard Technology Promotion Office
HORIBA STEC, Co., Ltd.

圧力式マスフローコントロールモジュール CRITERION D507シリーズ

Pressure-Based Mass Flow Control Module
CRITERION D507 Series

長井 健太郎

Kentaro NAGAI

近年、IoTによる半導体デバイスのアプリケーションの増加に伴い、最先端の半導体工場に於いては装置のダウンタイムを最小にすることが重要課題である。このため、半導体工場の現場では装置やコンポーネントの不具合の事前検知を目的に、半導体プロセスの管理項目の増加や管理規格の厳格化が行われている。こういった状況に対して、マスフローコントロールモジュールは、要求される管理基準を満足するため、プロセスガスの流量精度及び個体間器差の向上、圧力変動の影響を受けにくい流量制御に加え、高速通信、不具合発生前の早期異常検知といった機能が求められている。D507シリーズは近年の半導体工場におけるコンポーネントの厳しい管理に対応すべくD500シリーズに追加ラインナップされた製品である。

Recently, with the increase of application of a semiconductor device according to IoT, the latest semiconductor factories are focusing to minimize the downtime of the apparatus. Therefore, for the purpose of failure pre-detection of semiconductor tools and its components, the managed parameters of semiconductor process are increased, and its specification is getting tighter. In order to satisfy the required control criteria, the mass flow control module is required to have high-speed communication and failure pre-detecting function as well as flow rate accuracy and reproducibility, inlet pressure insensitivity performance. D507 series is lined up on D500 series to meet strict management at recent semiconductor factory.

はじめに

近年、半導体デバイスのアプリケーションの増加に伴い、最先端の半導体工場に於いては半導体製造装置のダウンタイムを最小にすることが重要課題である。このため、半導体工場の現場では製造装置やそのコンポーネントの不具合の事前検知を目的に、半導体プロセスの管理項目の増加並びに規格の厳格化が行われている。このような状況に対して、マスフローコントローラ及びマスフローコントロールモジュール*1(以下MFC)は、要求される管理規格を満足するため、プロセスガスの流量精度及び個体間器差の向上、圧力変動の影響を受けにくい流量制御に加え、近年では高速通信、不具合発生前の異常検知といった機能が求められている。これらの性能及び機能は、メモリーデバイスの立体構造化に伴うシビアな半導体プロセスの管理規格への対応にも合致する。本稿では、最先端の半導体工場で実績のあるマスフローコントロールモジュール『CRITERION』(クライテリオン)D500シリーズ、及び半導体工場における

製造装置のコンポーネントの管理傾向と、その傾向に対応すべく開発したEtherCAT通信モデルD507シリーズについて紹介する。

*1：マスフローコントロールモジュールは、マスフローコントローラに流量制御以外の機能を付加した機器。

D507概要

圧力式MFCは圧力センサの高速応答性と安定性を活かすことで、従来の熱式MFCに比べて高速応答、高精度を実現した。D507はD200シリーズに続く堀場エステックの2世代目の圧力式MFCであり、主にエッチングプロセス装置を中心に採用されている。Figure 1にD507の外観を示す。D507の外形寸法は、従来のMFCと同様に半導体製造装置に関する国際規格SEMI F82に準拠している。

Figure 2に、D500の構造を示す。構成部品は、ガスライン



Figure 1 D507 Appearance

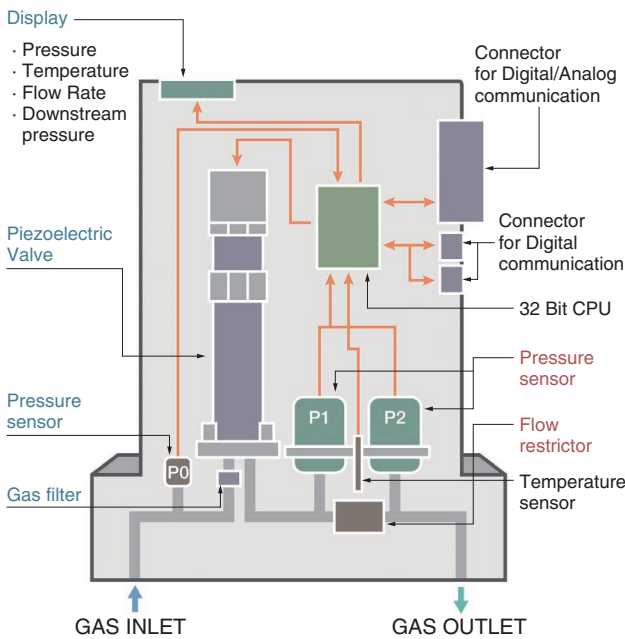


Figure 2 D500 Internal structure

の供給圧力を監視する圧力センサ、異物から本体を保護するためのガスフィルタ、コントロールバルブ、2個の圧力センサと層流素子抵抗体(以下リストリクタ)、温度センサから構成されている。

コントロールバルブの駆動は、高速駆動と低消費電力に優れたピエゾアクチュエータを採用している。

流量出力は、リストリクタの上流側圧力と下流側圧力、及

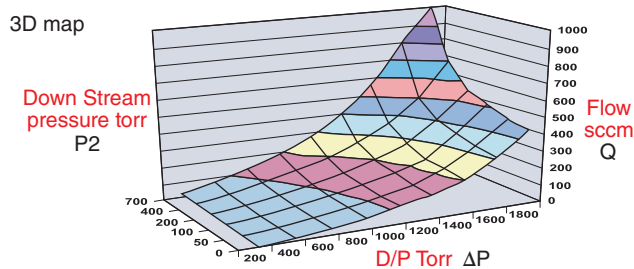


Figure 3 Flow rate and pressure property of restrictor

びガス温度から算出している。流量制御は、任意の設定流量と流量出力との比較演算にてコントロールバルブの駆動量を算出し、フィードバック制御している。

Figure 3にリストリクタの流量特性を示す。プロセスガスの流量特性を圧力と流量で3次元マッピングしている。この流量特性は実際のプロセスガスで測定されたリストリクタのガスデータをD500本体に持たせていることで、高精度な流量計測を実現し、プロセスガスで設定値に対して流量精度±1%を保証している。

ワイドレンジ制御性

Figure 4にリストリクタの下流側圧力が減圧状態における上流側圧力と流量の関係を示す。ここで低圧での非線形特性によって低流量域の差圧流量特性の勾配が大きくなっていることが分かる。これにより低流量域での流量変動が大きな差圧出力として検出することができ、低設定流量域まで高い分解能で流量計測出来ることがD500最大の特徴である。

制御範囲はフルスケールの100%から下は最小0.2%までの制御を実現している。これまで複数台でカバーしていた流量レンジがD500を用いると1台で対応出来るため、製造装置に搭載されるMFCと、関連するライン構成部品の削減が可能となる。

耐食性の向上

D500は主にエッチングプロセス装置にて採用されてきたが、近年は採用頂くアプリケーションが増加し、さらに過酷な環境下で使用されるケースが増えてきた。特に拡散プロセス装置に於けるクリーニングプロセスでは、HFやF₂といった腐食性の強いガスが使用される。D507では、耐食性に優れたニッケル系合金及びコバルト-ニッケル合金を、圧力センサやコントロールバルブといったクリティカルなパーツに採用した。これにより、腐食性ガスに対する製品の耐久性が向上し、製造装置のダウンタイム低減に貢献する。

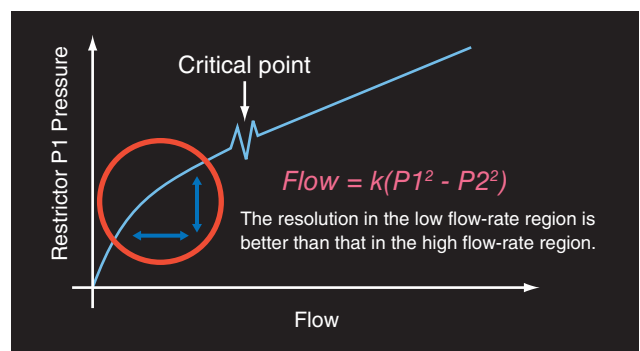


Figure 4 Non-Linearity property of restrictor

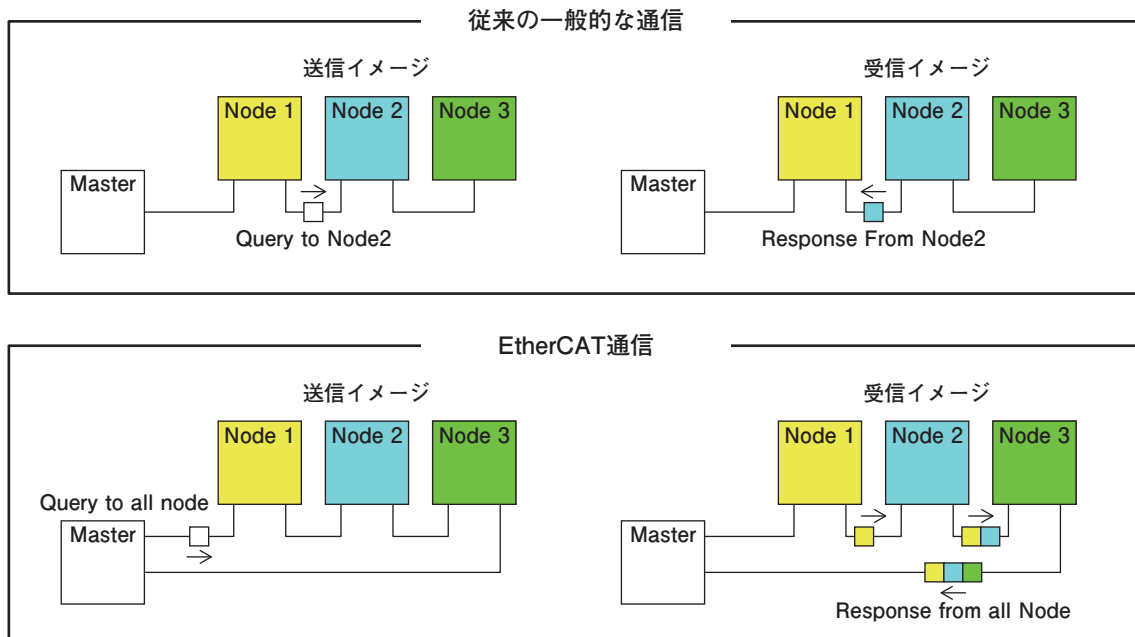


Figure 5 Transmission and reception of traditional communication and EtherCAT communication

半導体プロセスの管理傾向とEtherCAT

半導体製造装置及びそのコンポーネント機器の管理規格は、より厳しくなってきた。管理対象の機器は増え、また既存の管理対象機器については、管理パラメータが増加し、その規格は厳しさを増している。MFCは、製品デバイスの品質に影響し得る重要制御機器であるため、その管理規格は特に厳しい。従来はMFCの流量出力と供給圧力の管理のみであったが、近年は流量出力の元となるセンサ出力をはじめ、MFCの機能に関わるあらゆる信号の出力を求められる。これらの信号は時系列でモニタされ、機器の故障、異常を早期に検知することが目的で使用される。

この時、管理コンポーネントの増加による接続機器数と、各機器との情報伝達量の増加により、通信サンプリング速度の低下が懸念される。この懸念を払拭するために導入されているのが、EtherCAT通信である。

EtherCATは、ドイツのベッコフオートメーション(Beckhoff Automation)によって開発された、イーサネット(Ethernet)と互換性のあるオープンなフィールドネットワークである。EtherCATは相互互換性を保つことを目的に、2003年に設立された「EtherCAT Technology Group(略称: ETG)」によって、機能要件や認証手順などが規定・管理されている。また半導体向けのEtherCATのプロファイルを規定するため、SEMIワーキンググループとして、電源、通信仕様の共通項目を規定するための取り組みも行っている^[1]。

EtherCAT通信の最大の特徴は、従来使われていたポーリングや、時分割、ブロードキャストとは異なる方法で、通

信のリアルタイム性を実現していることである。マスターから出発するEtherCATパケットは、順番に全てのスレーブを通過していき、折り返して再びマスターへ返るように設計されている。

おわりに

D500は製品リリース以降、最先端の半導体プロセスの現場で厳しい性能及び管理規格要求に引き続ききた製品である。今回EtherCAT通信に対応したD507の追加ラインナップにより、今後さらに厳しくなっていく性能及び管理規格の要求に引き続きられる製品となった。D507を採用頂くことで、今後の最先端の半導体プロセスを支え、半導体技術の発展に貢献し続けたいと考えている。

参考文献

- 町井和美, “いまさら聞けない EtherCAT入門”産業用ネットワーク技術解説, <http://monoist.atmarkit.co.jp/mn/articles/1309/17/news001.html>(参照日: 2016/11/02)
- 赤土和也, “最先端プロセスを支える技術CRITERION D500シリーズ”, *Readout*, 43, 53(2014)



長井 健太郎

Kentaro NAGAI

株式会社 堀場エステック
開発本部 開発設計部
Development Design Dept.
HORIBA STEC, Co., Ltd.

非分散赤外吸収分光による Cp₂Mgガス濃度のリアルタイム測定

Real-time Measurement of Cp₂Mg Vapor Concentration
using Non-Dispersive Infrared Spectroscopy

林 大介

Daisuke HAYASHI

青色発光ダイオード等の窒化ガリウム系半導体デバイスの製造プロセスに用いられるビスシクロペンタマグネシウムのガス濃度が、非分散赤外吸収分光法によってリアルタイムに測定できるようになった。通常の有機金属材料の場合とは異なり、C-H結合の変角振動に伴う12.8 μmの赤外吸収を利用することで、高精度のガス濃度測定が得られている。得られた実測データを検証すると、プロセス中にチャンバに供給されるガス濃度は、飽和蒸気圧から計算される値とは大きく乖離しており、またバブラーボトルによってガス濃度やそのキャリアガス流量依存性が異なっていることが分かった。本稿では、測定技術詳細を実験結果とともに紹介する。

Vapor concentration of bis-cyclopentadienyl magnesium, which is used for fabrication of gallium-nitride semiconductor devices such as blue light-emitting diodes, was measured by using non-dispersive infrared (NDIR) spectroscopy. Different from conventional NDIR measurements, infrared absorbance at 12.8 μm corresponding to C-H bending motion was utilized. From the measurement results, it becomes obvious that the vapor concentration was largely different from the concentration calculated from the saturation vapor pressure, and that the concentration and its dependence on carrier flow rate could be varied according to bubbler bottles. In this article, the detail of measurement technology along with experimental results was described.

はじめに

窒化ガリウム (Gallium Nitride : GaN) 系半導体デバイスでは、p-型層のドーパントとしてマグネシウム (Mg) が用いられている。ビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Bis-cyclopentadienyl magnesium : Cp₂Mg) はそのMgの供給源として広く用いられている材料である。青色発光ダイオードの製造プロセスにおいてAmano 等が初めて使用し^[1]、その後、レーザダイオード、高電子移動度トランジスタなどの製造でも広く使用されるようになってきている^[2, 3]。常温では固体結晶であり、蒸気圧は30℃で0.068 Torrと、トリメチルアルミニウム (Trimethylaluminum) やトリメチルガリウム (Trimethylgallium) などの他の有機金属 (Metal Organic : MO) 材料と比べて極めて小さい^[4]。有機金属化学気相成長 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition : MOCVD) プロセスにおいては、バブリングにより昇華されて反応炉に供給される。MOCVDプロセスで形成されたp-型層のMg濃度はデバイスの電気伝導度に大きく影響し^[5]、性能を決定づける要因の一つとなっている。そのため、デバイス製造メーカーからは、MOCVDプロ

セス時に供給されるCp₂Mgのガス濃度をリアルタイムにモニタリングすることが強く求められている。しかしその非常に小さい蒸気圧の為、プロセス中のガス濃度をリアルタイムに測定することは困難と考えられており、多くの製造ラインではCp₂Mg供給の最適化は未だに経験的な条件出しによって行われている。

我々はこれまで非分散赤外吸収分光法 (Non-Dispersive Infrared spectroscopy : NDIR) による半導体プロセス材料ガスのリアルタイム測定を提案してきた^[6]。今回我々は、これまで測定が困難とされてきたCp₂MgについてもNDIRを用いてリアルタイムにガス濃度の測定を行うことができたので紹介する^[7]。

Cp₂Mgの赤外吸収スペクトル

NDIRはガスの赤外線吸収特性を利用した濃度測定技術である。多くのガスが分子振動の励起を伴う赤外吸収ピークを持っている。NDIRは赤外吸収を示す一つの波長の吸光度を測定し、ガス濃度を決定する。NDIRによるMO材料ガ

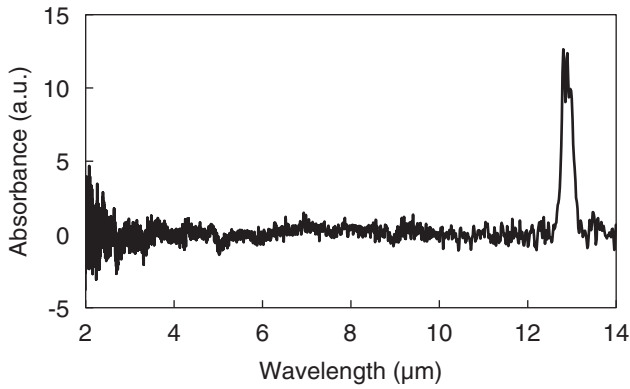


Figure 1 The infrared absorption spectrum of Cp₂Mg measured by FTIR. The FTIR measurement system was Model: FG-100 provided by HORIBA Co., Ltd., with HgCdTe detector and 2.4 m optical path length.

スの濃度測定の場合、一般には波長3.4 μmの吸収ピークが利用される。殆どのMO材料が分子内にC-H結合を有しており、その伸縮振動が3.4 μmの赤外吸収に相当するからである。しかしながらCp₂Mgの場合、他のMO材料の場合と比べて3.4 μmの吸収ピーク強度が非常に小さく、その吸光度からガス濃度を検出するのが難しい。それ故にNDIRを用いたCp₂Mgガス濃度測定はこれまで行われてこなかった。

フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier-Transform Infrared spectroscopy : FTIR) を用いて得られたCp₂Mgガスの赤外吸収スペクトルをFigure 1に示す。実際に3.4 μmの吸収ピークの強度は非常に小さく、ノイズに埋もれてしまっている。しかしながら、12.8 μmには強度の大きな吸収ピークが確認できる。これはCp₂Mg分子内のC-H結合の変角振動に伴う吸収ピークである^[8]。この吸収ピークを利用したNDIRガスモニタを構成すれば、Cp₂Mgガスのリアルタイム測定を行うことが可能になると考えられる。

NDIRガスモニタの構成

Figure 2にNDIRのガスモニタの構成を示す。ガスセルの両側に赤外光を透過するセレン化亜鉛 (ZnSe) の光学窓が取り付けられている。その外側に赤外光源とパイロセンサが設置され、ガスセル内に光路長200 mmの光学系が設け

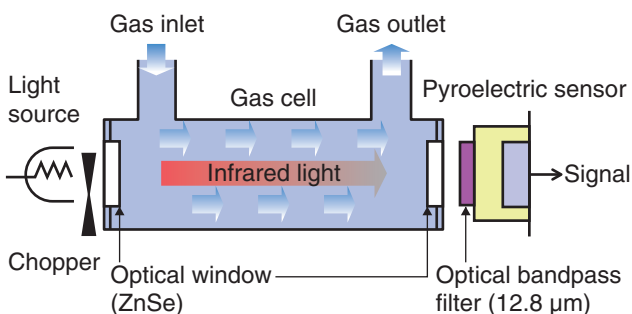


Figure 2 Schematic of the NDIR measurement system.

られている。パイロセンサの受光面には12.8 μmの波長を選択する光学バンドパスフィルタが取り付けられている。赤外光源とガスセルの間にはチョッパが設けられ、光強度に変調がかけられている。

ガスセル内にCp₂Mgガスが存在する場合、波長12.8 μmの赤外線吸収が起こる。その時の赤外吸光度Aは次式で定義される。

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_1} \right) \dots\dots\dots (1)$$

ここでI₀はベースライン強度、I₁はガスセルにCp₂Mgがある時の光強度である。予めガスセル内のCp₂Mgガス分圧と赤外吸光度の関係を検量線として取得しておけば、赤外吸光度を測定することで、リアルタイムにCp₂Mgガス分圧が得られる。このガスモニタを用いて、Cp₂Mgガス分圧フルスケールは76 mTorr、最小検出感度はフルスケールの1%となる測定を行うことができる。得られたCp₂Mgガス分圧からCp₂Mgガス濃度Cは、次式で計算される。

$$C = \frac{P_V}{P_T} \dots\dots\dots (2)$$

ここでP_VはCp₂Mgガス分圧、P_Tはガスセル内の全圧である。全圧はガスセルに接続される外部圧力計で測定される。

Cp₂Mgガス濃度のリアルタイム測定

Cp₂Mgガスを生成し、濃度のリアルタイム測定を行った。実験系をFigure 3に示す。Cp₂Mgボトルは熱浴に設置されて温度が調整される。ボトルにはマスフローコントローラ (MFC) で流量制御された精製窒素 (N₂) がキャリアガスとして導入される。ボトルの下流側にはキャパシタンスダイヤフラムゲージ (CDG)、NDIRガスモニタ、バックプレッシャコントローラ (BPC)、ドライポンプが設置されている。バブリングによって生成されたCp₂Mgガスはキャリアガス

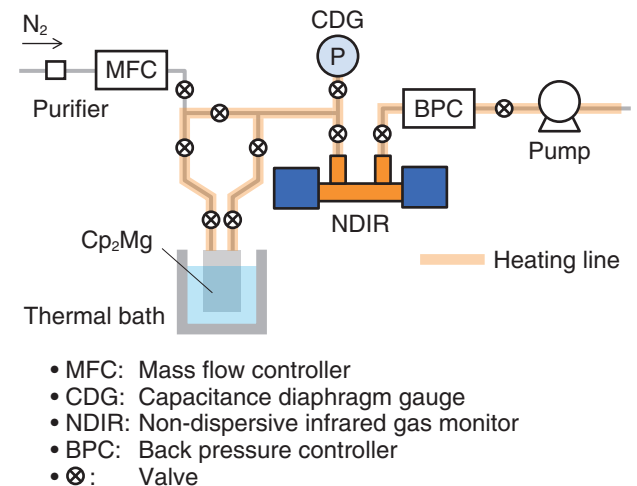


Figure 3 Experimental setup of Cp₂Mg bubbling and real-time vapor concentration measurement.

によって配管内を搬送される。配管の全圧はBPCによって制御される。Cp₂Mgガスの凝結を避けるため、配管温度は60℃に制御される。NDIRシステムで測定されたCp₂Mgガス分圧はCDGで測定された配管の全圧から、Cp₂Mgガス濃度がリアルタイムに導出される。

発生ガス濃度のキャリアガス流量依存性

バブリングによって生成されたCp₂Mgガス濃度をリアルタイムで測定しながら、キャリアガス流量を変化させた。全圧は700 Torr、ボトル温度は30℃であった。測定開始5 min後に配管のバルブを切り替えてバブリングを開始し、キャリアガス流量を20 min毎に100-300-500-700-1000-100 sccm^{*1}と変化させた。Cp₂Mgガス濃度はNDIRガスモニタによって測定され、測定値は1秒毎にサンプリングされた。得られたガス濃度をFigure 4に示す。Cp₂Mgガス濃度はキャリアガス流量の変化に依らずほぼ一定であった。ボトル温度が固定された下では蒸気圧は一定と考えられるので、妥当な結果であると考えられる。Figure 4にはEquation 3のCp₂Mgの飽和蒸気圧P_sから計算される飽和濃度も示されている。

$$\log_{10} P_s = 25.14 - \frac{4198}{T} - 2.18 \ln T \dots\dots\dots (3)$$

ここで、P_sは飽和蒸気圧(Torr)、Tはボトル温度(K)である。得られたガス濃度を詳細に調べると、最終の100 sccmの測定濃度は、最初の100 sccmよりも1.6 ppm 小さいものであった。これはバブリングの過程における昇華効率の低下を示していると考えられる。効率低下の主な原因としては、(i)昇華熱の損失によるボトル内部温度の低下、(ii)キャリアガス流路の固定化によるCp₂Mgとキャリアガスの接触面積の減少、などが考えられる。また全体にわたり、測定濃度は飽和濃度の66.6-68.8%にとどまっていた。これは、バブリングによって生成されたCp₂Mgガス濃度は飽和濃度に達していなかったことを示している。即ち、昇華されたCp₂Mgの流量とキャリアガス流量とが殆ど平衡状態になっていたが、ガスセルからはキャリアガスによって常にCp₂Mgが運びだされているため、ガスセル内は飽和蒸気圧に至らなかったと考えられる。

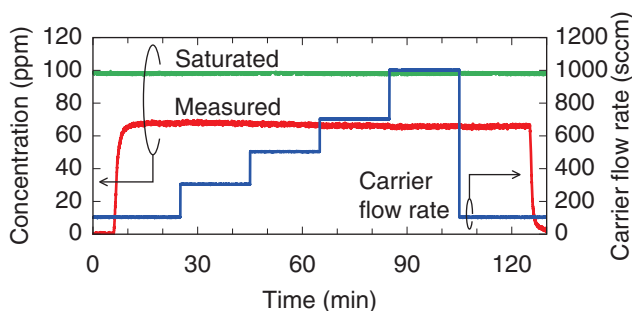


Figure 4 Result of real-time measurement of Cp₂Mg vapor concentration using the NDIR.

もしこのようにリアルタイムにガス濃度を測定していなければ、ガス濃度は飽和蒸気圧を頼りに計算をするしかない。しかしリアルタイム測定を行うことで、実際に発生しているCp₂Mgガス濃度を把握することができ、その値は飽和蒸気圧から計算される飽和濃度とは乖離したものであることがわかる。

*1 : sccm : Standard Cubic Centimeter per Minutes, 基準状態(0℃, 101.3 kPa)におけるガスの流量(mL/min)を表す単位

発生ガス濃度のボトル依存性

次に使用するCp₂Mgボトルによって発生するガス濃度やその流量依存性に違いが生じるかどうかを調べた。Figure 3に示した実験系を使用し、製造メーカと充填量の異なる2本のボトル、即ちボトルA(充填量50 g)とボトルB(充填量25 g)を各々、全圧800 Torr、ボトル温度30℃の下でバブリングした。測定開始5 min後に配管バルブを切り替えてバブリングを開始し、キャリアガス流量を30 min毎に900-780-120-260 sccmと変化させ、発生するガス濃度をNDIRガスモニタで測定した。得られたガス濃度とキャリアガス流量をFigure 5に示す。ボトルの違い以外の条件(キャリアガス流量、全圧、ボトル温度)は同じものにしていてもかわらず、ボトルAの場合のガス濃度は62.6-63.2 ppmであったのに対し、ボトルBの場合は46.6-52.2 ppmと、ボトルAよりも小さい値を示した。またボトルAの場合、キャリアガス流量変化による濃度変化は1 ppm以下であったのに対して、ボトルBの場合はそれより大きい濃度変化を示しており、特にキャリアガス流量を780 sccmから120 sccmに変化させた時に5.6 ppmという大きな濃度変化を示した。即ちこれは、ボトルAではキャリアガス流量を変えても単位キャリアガス分子あたりの持ち出すCp₂Mg分子数は一定であるが、ボトルBではキャリアガス流量を増やすと減少してしまうことを示している。ボトルAとBは材料の充填量が異なっており、またボトルの内部構造も異なっているものと推測される。それらの違いがこのような発生ガス濃度やキャリアガス流量依存性の違いの原因になっていると考えられる。

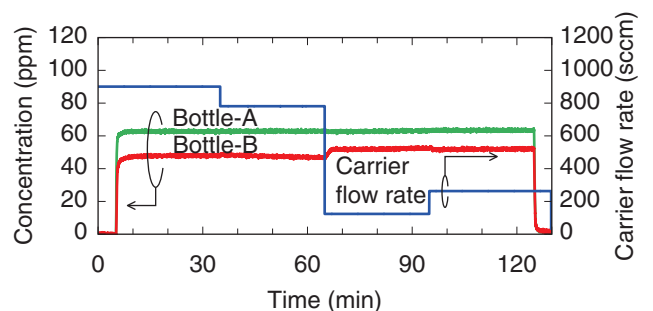


Figure 5 Difference of measured vapor concentrations between 2 bottles of Cp₂Mg.

このように、同じ条件にしてバブリングを行っても、発生するCp₂Mgガスの濃度やその流量依存性はボトルによって異なる場合があることが分かる。したがってプロセスの良い再現性のためには、常に発生ガス濃度をモニタすることが必要であるといえる。

測定濃度の妥当性検証

最後にNDIRガスモニタの測定濃度の妥当性を確かめるため、Cp₂Mgを連続的に長時間バブリングして消費した後、次の2つの量を比較した。即ち、(i)測定ガス濃度から計算されるCp₂Mg消費量と、(ii)ボトル重量の減少量である。バブリングにおけるCp₂Mgガス流量 Q_V は以下の式で計算される。

$$Q_V = \frac{C}{1-C} Q_C \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで C は測定濃度、 Q_C はキャリアガス流量である。連続バブリングにおけるCp₂Mgの消費量 M は、 Q_V を積分することで計算される。

$$M = \int_{\text{bubblingtime}} Q_V dt \quad \dots\dots\dots (5)$$

キャリアガス流量300 sccm、全圧700 Torr、ボトル温度35°Cの下で、総バブリング時間40 hと80 hの連続バブリングを行った。ボトルの重量測定には最小分解能0.01 gの電子天秤を用いて行った。結果をTable 1に示す。測定された濃度から計算される消費量とボトル重量の減少量の間には良い一致が得られ、その誤差は5%以下であった。このことより、NDIRによってCp₂Mgガス濃度が適正に測定されていることが確かめられた。

Table 1 Comparison of Cp₂Mg mass consumption calculated from NDIR measured concentration and measured bottle weight loss for continuous bubblings.

バブリング時間 (h)	(i) 測定濃度から計算される Cp ₂ Mg消費量 (g)	(ii) ボトル重量の減少量 (g)	誤差 (%)
40	0.64	0.61	4.7
80	1.31	1.37	4.6

*誤差は(ii)に対する(i)と(ii)の差分の割合で定義した。

おわりに

12.8 μmの赤外吸収を利用したNDIRによるCp₂Mgガス濃度のリアルタイム測定について述べた。本測定方法の活用により、MOCVDにおけるCp₂Mg供給量の精密な制御が得られ、MgドープのGaNデバイスの性能と生産性の向上に貢献できるものと期待される。

参考文献

- [1] H. Amano et al., *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1639(1990).
- [2] Y. Kimura et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1231(1998).
- [3] S. Arulkumaran et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **44(5A)**, 2953(2005).
- [4] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*, second ed., *Academic Press*, San Diego, (1999).
- [5] O. Svensk et al., *J. Cryst. Growth* **298**, 811(2007).
- [6] 南雅和, *Readout*, **41**, 53(2013).
- [7] D. Hayashi et al., *J. Cryst. Growth* **453**, 54(2016).
- [8] E. R. Lippincott, J. Xavier, and D. Steele, *J. Am. Chem. Soc.* **83(10)**, 2262(1961).



林 大介

Daisuke HAYASHI

株式会社 堀場エステック
開発本部 研究開発部 博士 (理学)
Research & Development Dept.
HORIBA STEC, Co., Ltd.
Ph.D.

HORIBA World-Wide Network

JAPAN

HORIBA, Ltd.

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

1-15-1, Noka, Otsu, Shiga 520-0102 Japan
Phone : (81) 77-548-6130 Fax : (81) 77-548-6193

HORIBA Advanced Techno Co., Ltd.

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

HORIBA STEC, Co., Ltd.

11-5, Hokodate-cho, Kamitoba, Minami-ku,
Kyoto 601-8116 Japan
Phone : (81)75-693-2300 Fax : (81)75-693-2350
Aso Factory

Torikokogyodanchi, 358-11, Koumaibata, Toriko,
Nishihara-mura, Aso-gun, Kumamoto, 861-2401
Japan
Phone : (81)96-279-2921 Fax : (81)96-279-3364

Fukuchiyama Technology Center

11-1 Miwa-cho Miwa, Fukuchiyama, Kyoto, 620-
1445 Japan
Phone : (81) 773-59-2070 Fax : (81) 773-59-2074

HORIBA TECHNO SERVICE Co., Ltd.

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

BRAZIL

HORIBA Brasil Holding, Eireli

HORIBA Instruments Brasil, Ltda.

Rua Presbitero Plinio Alves de Souza, 645,
Loteamento Multivias, Jardim Ermida II - Jundiái Sao
Paulo - CEP 13.212-181 Brazil
Phone : (55)11-2923-5400 Fax : (55)11-2923-5490

MIRA do Brasil Serviços de Engenharia Ltda.

Parque Tecnológico São José dos Campos, Centro
Empresarial II-Sala 2104, Avenida Doutor Altino
Bondesan, No. 500-Distrito de Eugênio de Melo,
CEP: 12247-016-São José dos Campos/SP
Phone : (55)11-96990-6475

TCA/HORIBA Sistemas de Testes Automotivos Ltda.

Rua Goiás 191 Vila Oriental, Diadema, Sao Paulo,
CEP : 09941-690 Brazil
Phone : (55)11-4224-0200 Fax : (55)11-4227-3133

CANADA

HORIBA Canada, Inc.

Unit102, 5555 North Service Road Burlington,
Ontario, L7L 5H7 Canada
Phone : (1)905-335-0234 Fax : (1)905-331-2362

London Office

347 Consortium Court, London, Ontario, N6E 2S8
Canada
Phone : (1)519-668-6920 Fax : (1)519-668-8437

U.S.A.

HORIBA United States Holding, LLC

HORIBA Americas Holding Incorporated

HORIBA Instruments Incorporated
9755 Research Drive, Irvine, CA 92618, U.S.A.
Phone : (1)949-250-4811 Fax : (1)949-250-0924
Albany Field Office

Suite 104, 58 Clifton Country Road, Clifton Park, NY
12065, U.S.A.
Phone : (1)-518-331-1371

Ann Arbor Office

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

Austin Office

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

Chicago, IL Field Office

554 Anderson Drive, Unit A Romeoville, IL 60446,
U.S.A.
Phone : (1)815-372-9076

El Monte Field Office

9420 Telstar Ave, Suite 103 El Monte, CA 91731,
U.S.A.
Phone : (1)626-542-3005

Houston Office

5390 Bay Oaks Drive, Pasadena, TX 77505, U.S.A.
Phone : (1)281-482-4334 Fax : (1)281-674-6058

Novato Field Office

1359 Bel Marin Keys Blvd, #20, Novato, CA 94949,
U.S.A.
Phone : NA Fax : NA

HORIBA New Jersey Optical Spectroscopy Center

20 Knightsbridge Rd, Piscataway, NJ 08854, U.S.A.
Phone : (1)732-494-8660 Fax : (1)732-549-5125

Portland Office

10110 South West Nimbus Avenue, Suite B-11,
Portland, OR 97223, U.S.A.
Phone : (1)503-624-9767 Fax : (1)503-968-3236

HORIBA Reno Technology Center

3740 Barron way Reno, Nevada 89511, U.S.A.
Phone : (1)775-358-2332 Fax : (1)775-358-0434
Sunnyvale Office

430 Indio Way, Sunnyvale, CA 94085, U.S.A.
Phone : (1)408-730-4772 Fax : (1)408-730-8975

Tampa Field Office

400 North Ashley Drive, Suite 2600, Tampa, FL
33602, U.S.A.

Troy Office

2890 John R Road, Troy, MI 48083, U.S.A.
Phone : (1)248-689-9000 Fax : (1)248-689-8578

Atlanta Field Office

5871 Glenridge Drive, Suite 475, Atlanta, GA,
U.S.A.

Beltsville Field Office

6800 Virginia Manor Rd., Beltsville, MD 20705,
U.S.A.

MIRA North America Inc.

1400 North Woodward Avenue, Suites 250, Bloomfield
Hills, MI 48304, U.S.A.

AUSTRIA

HORIBA (Austria) GmbH

Kaplanstrass 5, A-3430 Tulln, Austria
Phone : (43)2272-65225 Fax : (43)2272-65225-45

BELGIUM

HORIBA Europe GmbH

Antwerp Branch
Duwijkstraat 17, 2500 Lier, Belgium
Phone : (32)3-281-57-92 Fax : (32)3-230-06-95

CZECH REPUBLIC

HORIBA Czech

Prague Office
Prumyslova 1306/7, CZ-10200, Praha 10, Czech
Republic
Phone : (420)246-039-265
Olomouc Factory
Zeleznici 512/7, 772 00 Olomouc, Czech Republic
Phone : (420)588-118-365 Fax : (420)585-310-725

FRANCE

HORIBA Europe Holding SASU

Avenue de la Vauve - Passage Jobin Yvon - CS 45002
- 91120 Palaiseau, France
HORIBA FRANCE SAS
16-18, rue du Canal, 91165 Longjumeau Cedex,
France
Phone : (33)1-69-74-72-00 Fax : (33)1-69-09-07-21

Les Ulis Office

12, Av des Tropiques Hightec Sud, F-91955 Les
Ulis, France
Phone : (33)1-69-29-96-23 Fax : (33)1-69-29-95-77

HORIBA Europe Research Center

Avenue de la Vauve - Passage Jobin Yvon CS
45002 - 91120 Palaiseau, France
Phone : (33)1-69-74-72-00 Fax : (33)1-69-31-32-20

Villeneuve d'Ascq Office

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

HORIBA ABX SAS

Parc Euromédecine, rue du Caduce, BP7290, 34184
Montpellier Cedex 4, France
Phone : 33(0)4-67-14-15-16 Fax : 33(0)4-67-14-15-17

GERMANY

HORIBA Europe GmbH / Oberursel Office

Hans Mess Strasse 6, D-61440 Oberursel, Germany
Phone : (49)6172-1396-0 Fax : (49)6172-1373-85
Darmstadt Office

Landwehr Strasse 55, D-64293, Darmstadt,
Germany
Phone : (49)6151-5000-0 Fax : (49)6151-5000-3865

Dresden Office

Hugo-Junkers-Ring 1, 01109 Dresden, Germany
Phone : (49) 351-8896807 Fax : (49)-351-8896808

Hanover Office

Bayern Strasse 29, D-30855 Langenhagen,
Germany
Phone : (49)511-7410-95 Fax : (49)511-7410-53

Korschenbroich Office

Friedrich Ebert Strasse 9-11, D-41352 Korschenbroich,
Germany
Phone : (49)2161-47537-0

Leichlingen Office

Julius Kronenberg Strasse 9, D-42799 Leichlingen,
Germany
Phone : (49)2175-8978-0 Fax : (49)2175-897850

Munich Office

Schleißheimer strasse 253, D-80809 Munich, Germany
Phone : (49)89-2444-779-0 Fax : (49)89-2444-779-10

Potsdam Office

Dennis Gabor Strasse 2, D-14469 Potsdam, Germany
Phone : (49)3316-4900-70 Fax : (49)3316-4900-74
Stuttgart Office (Boeblingen)

Hans Klemm Strasse 56, D-71034 Boeblingen,
Germany
Phone : (49)7031-677-9440 Fax : (49)7031-677-9450

Stuttgart Office (Neuhausen)

Zabergaeustr. 3, D-73765 Neuhausen, Germany
Phone : (49)7158-933-800 Fax : (49)7158-933-899

Wolfsburg Office

Klauskamp, Heinenkap II 38444 Wolfsburg, Germany
Phone : (49)5361-38653-16 Fax : (49)5361-38653-24

HORIBA Jobin Yvon GmbH

Neuhof strasse 9, D_64625, Bensheim, Germany
Phone : (49)89-62-51-84-750 Fax : (49)89-62-51-84-7520

ITALY

HORIBA ITALIA Srl

Via Luca Gaurico 209, 00143 Roma, Italy
Phone : (39)6-51-59-22-1 Fax : (39)6-51-96-43-34
Milano Office

Via Cesare Pavese, 19 20090 Opera Milano, Italy
Phone : (39)2-57-60-30-50 Fax : (39)2-57-30-08-76

Torino Office

Via Feroggio, 30, 10151, Torino, Italy
Phone : (39)11-904-0601 Fax : (39)11-900-0448

HORIBA ABX SAS

Italy Branch

Viale Luca Gaurico 209/211, 00143 Roma, Italy
Phone : (39)6-51-59-22-1 Fax : (39)6-51-96-43-34

MAURITIUS

MIRA Engineering Service Mauritius Ltd.

9th Floor, Orange Tower, Cybercity, Ebene, Mauritius

NETHERLANDS

HORIBA Europe GmbH

Netherlands Branch

Science Park Eindhoven, 5080 (Industrial park
"Ekkersrijf") 5692 EA Son Netherlands
Phone : (31)40-2900240 Fax : (31)40-2900624

POLAND

HORIBA ABX Sp. z o. o.

ul. Putawska 182 02-670 Warszawa, Poland
Phone : (48)22-673-2022 Fax : (48)22-673-2026

PORTUGAL

HORIBA ABX SAS

Portugal Branch

Alfrapark Estrada de Alfragide 67, Edifício
F - Piso 0 Sul, 2610-008 Amadora, Portugal
Phone : (35)12-14-72-17-70 Fax : (35)12-14-72-17-89

ROMANIA

HORIBA (Austria) GmbH

Romania Branch

B-dul.Republicii, nr. 164, Etaj Parter, Birourile nr. 3
si 4, Pitesti, 110177, Judetul Arges, Romania
Phone : (40)348-807117 Fax : (40)348-807118

RUSSIA

HORIBA OOO

Altulevskoe shosse, 13, building 5, 127106, Moscow,
Russia
Phone : (7)495-221-87-71 Fax : (7)495-221-87-68

Zelenograd Office

Office 106, 2nd West st., 1, build 1, 124460,
Zelenograd city, Moscow, Russia
Phone : (7)499-995-09-54

SPAIN

HORIBA MIRA SPAIN, S.L.

Calle Olcios, nave 22, 04620 Vera (Almeria), Spain
Phone : (34)-950-39-11-53

HORIBA ABX SAS

Spain Branch

Avenida Caidos de la Division Azul 16, 28016 Madrid,
Spain
Phone : (34)91-353-30-10 Fax : (34)91-353-30-11

SWEDEN

HORIBA Europe GmbH

Sweden Branch (Gotehnburg)

Grimboasen 10 A, S-417 49 Gothenburg, Sweden
Phone : (46)10-161 1500 Fax : (46)10-161 1503

Sweden Branch (Sodertalje)

Sydhamnsvagen 55-57, SE- 15138 Sodertalje, Sweden
Phone : (46)8-550-80701 Fax : (46)8-550-80567

TURKEY

HORIBA Europe GmbH

Istanbul Office

Küçükbakkalköy Mah. Kayışdağı Cad., Flora
Residence No:3/2504, 34750
Ataşehir/Istanbul, Turkey
Phone : (90)216-572-1166 Fax : (90)216-572-1167

HORIBA World-Wide Network

U.K.

HORIBA UK Limited

HORIBA UK Finance Limited

Kyoto Close, Moulton Park, Northampton, NN3 6FL, United Kingdom
Phone : 44(0)1604 542500 Fax : 44(0)1604 542699

HORIBA Jobin Yvon IBH Ltd.

133 Finnieston Street, Glasgow G3 8HB, United Kingdom
Phone : (44)141-229-67-89 Fax : (44)141-229-67-90

HORIBA Test Automation Ltd.

Teme House, Whittington Hall, Whittington Road Worcester, WR5 2RY, United Kingdom
Phone : (44)1905-359359 Fax : (44)1905-359332

HORIBA MIRA Limited

HORIBA MIRA Certification Limited

MIRA 2014 Limited

MIRA Int'l Limited

MIRA Land Limited

MIRA Technology Park Limited

Watling Street, Nuneaton, Warwickshire, CV10 0TU, United Kingdom
Phone : (44)24-7635-5000

HORIBA MIRA Limited

Quatro Park

Unit 1, Quatro Park, Paycocke Road, Basildon, Essex, SS14 3GH, United Kingdom
Phone : (44) 1268-290100

CHINA

HORIBA INSTRUMENTS (SHANGHAI) Co., Ltd.

No.200, Taitao Road, Anting Town, Jiading District, Shanghai, 201814, China
Phone : (86)21-6952-2835 Fax : (86)21-6952-2823

HORIBA (China) Trading Co., Ltd.

Unit D, 1 Floor, Building A, Synnex International Park, 1068 West Tianshan Road, Shanghai, 200335, China
Phone : (86)21-6289-6060 Fax : (86)21-6289-5553

Beijing Branch

12F, Metropolis Tower, No. 2, Haidian Dong 3 street Beijing 100080, China
Phone : (86)10-8567-9966 Fax : (86)10-8567-9066

Guangzhou Branch

Room 1611/1612, Goldlion Digital Network Center, 138 Tiyu Road East, Guangzhou 510620, China
Phone : (86)20-3878-1883 Fax : (86)20-3878-1810

Shanghai Service Center

Room 303, No.84, Lane887, Zu-Chong-Zhi Road, Zhangjiang Hi-tech Park, Shanghai, 201203, China
Phone : (86)21-5131-7150 Fax : (86)21-5131-7660

Shanghai Technical Center

No.200, Taitao Road, Anting Town, Jiading District, Shanghai, 201814, China
Phone : (86)-21-6289-6060 Fax : (86)-21-6289-5553

Beijing HORIBA METRON Instruments Co., Ltd.

Chaoyang District, Bei Yuan Road 40, Beijing, 100012, China
Phone : (86)10-8492-9402 Fax : (86)10-8492-7216

MIRA China Ltd.

Block B, Suite 501, Hongqiao Sunnyworld No. 1226 South Shenbin Road Shanghai, 201106, China
Phone : (86)21-6220-6377 Fax : (86)21-6220-6379

INDIA

HORIBA India Private Ltd.

246, Okhla Industrial Estate, Phase 3, New Delhi, 110020, India
Phone : (91)11-4646-5000 Fax : (91)11-4646-5020

Bangalore Office

No.55,12th Main, Behind BDA Complex, 6th sector, HSR Layout, Bangalore South, Bangalore-560102, India
Phone: (91) 80-4127-3637

Chennai office

The ground floor New No. 41, Old No. 15/3, Velachery Road, Little Mount, Saidapet, Chennai - 600015, India
Phone : +(91)-44-42077899

Haridwar Factory

Plot No. 26, Sector-7, IIE, SIDCUL, Haridwar, Uttarakhand - 249403, India
Phone : (91)-1334-239139

Technical Center

D-225, Chakan MIDC Phase-II, Bhamboli Village, Pune-410501, India
Phone : (91)-02135-676000

Godown

Plot No. B-57, Wagle Industrial Estate, Off Road No.31, Thane, Tal : THN1 (THANE-ZONE1 Pin : 400604)

INDONESIA

PT HORIBA Indonesia

JL. Jalur Sutera Blok 20A, No. 16-17, Kel. Kunciran, Kec. Pinang Tangerang 15144, Indonesia
Phone : (62)21-3044-8525 Fax : (62)21-3044-8521

KOREA

HORIBA KOREA Ltd.

202-525, 94-Gil, Iljik-Ro, Manan-Gu, Anyang-Si, Gyeonggi-Do, 13901, Korea
Phone : (82)-31-296-7911 Fax : (82)-31-296-7913

Ulsan Office

613, Doosan We've the Zenith, 1877, Sinjeong-Dong, Nam-Gu, Ulsan-Si, 44679, Korea
Phone : (82)52-275-0122 Fax : (82)52-276-0136

HORIBA STEC KOREA, Ltd.

98, Digital valley-ro Suji-gu, Yongin-si Gyeonggi-do 16878, Korea
Phone : (82)-31-8025-6500 Fax : (82)-31-8025-6599

SINGAPORE

HORIBA Instruments (Singapore) Pte. Ltd.

3 Changi Business Park Vista #01-01 Akzonobel House, Singapore, 486051
Phone : (65)6-745-8300 Fax : (65)6-745-8155

West Office

83 Science Park Drive #02-02A, The Curie Singapore 118258
Phone : (65)6-908-9660

TAIWAN

HORIBA Taiwan, Inc.

8F.-8, No.38, Taiyuan St. Zhubei City, Hsinchu County 30265, Taiwan (R.O.C.)
Phone : (886)-3-5600606 Fax : (886)-3-5600550

Tainan Office

1 Floor, No.117, Chenggong Road, Shanhua, Township Tainan country 741, Taiwan (R.O.C.)
Phone : (886)6-583-4592 Fax : (886)6-583-2409

THAILAND

HORIBA Holding (Thailand) Limited

393 395 397 399 401 403 Lad Ya Road, SomdetChaophraya, Klongsan District, Bangkok 10600, Thailand
Phone : (66)(0) 2 861 5995 Fax : (66)(0) 2 861 5200

HORIBA (Thailand) Ltd.

393 395 397 399 401 403 Lad Ya Road, SomdetChaophraya, Klongsan District, Bangkok 10600, Thailand
Phone : (66)(0) 2 861 5995 ext.123 Fax : (66)(0) 2 861 5200

East office

850/7 Soi Lat Krabang 30/5, Lat Krabang Road, Lat Krabang, Bangkok 10520
Phone : (66)(0) 2 734 4434 Fax : (66)(0) 2 734 4438

VIETNAM

HORIBA Vietnam Company Ltd.

Unit 6, 10 Floor, CMC Tower, Duy Tan Street, Dich Vong Hau Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam
Phone : (84)-24-3795-8552 Fax : (84)-24-3795-8553

Readout HORIBA Technical Reports October 2018 No.51

発行日 2018年10月15日
発行人 青山 剛士
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://www.horiba.com/jp/publications/readout/>



DTP・製版・印刷・製本

株式会社 写真化学

<Readout編集委員会>

委員長 青山 剛士
副委員長 野村 聡
編集委員 岩崎 直基, 藤井 哲雄, 織田 香織
編集局 中田 靖, 坂本 淳一, 濱上 郁子

お問い合わせ先

株式会社 堀場製作所 開発本部 開発企画センター

Tel:075-313-8121 (代)

e-mail:readout@horiba.co.jp

HORIBA

Explore the future



この印刷物は、EPAのシムルバー基準に適合し、
地球環境に配慮した印刷方法にて作成されています。
EPA：環境保護印刷推進協議会
<http://www.e3pa.com>