

中 庸 行 氏

(Nobuyuki NAKA)
(堀場製作所科学・半導体開発部 副部長)

1971 年石川県生まれ。1999 年立命館大学大学院理学研究科博士後期課程修了（工学博士）。1999 年立命館大学理工学部助手。2000 年株式会社堀場製作所。この間、分光技術を用いた半導体プロセス検査装置に関する研究開発、とくに顕微ラマン分光法によるシリコンデバイスのひずみ評価法の開発に従事。現在は、科学・半導体開発部にて、理化学向け分光分析装置の開発に従事。趣味はスポーツ観戦、読書など。



【業 績】

顕微ラマン分光法を用いる半導体材料の応力・ひずみ測定技術の開発

中庸行君は、2000 年に堀場製作所に入社以来、半導体材料の特性を評価する重要なパラメータであるウエハのひずみを正確に測定するための技術開発について従事してきた。ラマン分光法は、原子間結合に起因する振動状態に関する情報を得ることのできる手法であり、応力・ひずみ測定技術にも利用されている。ラマン分光法による応力・ひずみ測定技術は X 線回折などの他の測定技術に比べて短時間測定が可能で簡便な手法であることから、シリコン製造プロセスなどで計測技術として適用することは産業上有効な手段として期待されている。特に、ラマン分光法により応力・ひずみ成分（各方向、面の引張・圧縮、せん断）を製造プロセスにおいて計測することができれば、その適用性は一気に広がるものと考えられる。このような観点から、中庸行君は半導体デバイスにおいて電気特性向上のための技術の一つであるひずみシリコンに対して、ラマン分光法による応力・ひずみ評価技術を精力的に開発してきた。

1. 顕微ラマン分光法と X 線回折法とによるひずみシリコンウエハのひずみ測定の評価

シリコンウエハの内部に局所的なひずみを導入する技術は、正孔や電子の移動速度を向上させるなどシリコンデバイスの電気的特性を向上させるための効果的な技術として盛んに用いられてきた。同君は、シリコンウエハ（SSOI [Strained Silicon on Insulator], SGOI [Silicon Germanium on Insulator] など）のひずみ測定に関して、JEITA（電子情報技術産業協会）シリコン技術専門委員会の評価方法検討ワーキンググループに参加し、X 線回折および顕微ラマン分光を用いたラウンドロビン測定について中心的な役割を担った。そして、多数の SSOI, SGOI サンプルの測定を通して、X 線回折法で測定されるシリコンのひずみと顕微ラマン分光法で測定されるひずみとの差が精度 $\pm 0.2\%$ 以内であることを示した¹⁾。この結果に基づいて、定量性が装置仕様や測定条件に強く依存するラマン分光法をシリコンウエハのひずみ測定に適用する場合、異なる装置を用いても測定条件を精緻に設定することにより、X 線回折法に匹敵する精確さをもってひずみの測定が行えることを明らかにした。これにより、半導体材料・デバイス開発者に対し、顕微ラマン分光法がひずみシリコンウエハに内在するひずみの測定に対して有用な手段になりうることを示された。それと同時に、同君はスペクトル処理²⁾、および統計解析で得られる検量線³⁾により比較的簡便な後方散乱配置の測定のみで応力・ひずみ成分を評価する手法を開発した。とくに統計解析を用いた方法では、一般的な評価パラメータであるスペクトルのピーク位置だけでなく、スペクトル強度、半値幅をも考慮した多次項の検量線を提

案し、有限要素法解析で得られるシリコン微小構造物周辺の応力分布を簡便に評価できる可能性を示した。

2. 顕微ラマン分光法によるシリコンデバイスの中のマイクロパターンにおける応力・ひずみの測定

同君は、実際のシリコンデバイスにおけるマイクロパターンに現れる応力・ひずみの測定に顕微ラマン分光法を適用するため、国内外の半導体デバイス研究者と共同で応力・ひずみの定量的な測定に取り組んだ。半導体デバイス技術の一つとして、シリコンウエハ中に SiGe (Silicon Germanium) や SiO₂ を局所的に形成して応力・ひずみを特定領域に印加する方法がある。この技術を用いて作成されたシリコンデバイスの応力測定に顕微ラマン分光法を適用した。その結果、空間分解能 1 μm の局所的な場所においてラマン分光法により測定した応力分布と有限要素法解析により算出された応力分布とがよく一致することを示した⁴⁾⁵⁾。また、放射線に晒されるなど過酷な条件における半導体デバイスの劣化現象の解明に顕微ラマン分光法の適用を試み、放射線照射前後でシリコンの局所領域の応力分布に 10 MPa 程度のわずかな差が見られることを確認した⁶⁾。このわずかな差を得るために、同君は顕微ラマン分光法における装置条件および測定環境などを厳密に制御するノウハウを確立した。このようにして、顕微ラマン分光法を実際の半導体デバイスに内在する応力の評価技術としてその有効性を明らかにした。

ラマン分光法では、偏光測定・斜入射測定などの手法を駆使することにより応力・ひずみ成分を評価することが原理的に可能である。同君はこれまでの一連の研究開発を通して、半導体デバイスに関わる開発者がその組成や製造プロセスを検討する際に、顕微ラマン分光法が定量的な応力評価方法として有用であることを示した。また、同君はシリコンに代表される半導体材料を評価する過程において、ラマン分光測定に関して精緻に条件を制御することにより、測定精度を求められる応力測定においてその定量能力や測定精度を正確に示した。このように、中庸行君の顕微ラマン分光法における一連の研究成果は、顕微ラマン分光法を半導体評価法とするための基礎的な知見を与えるものであり、半導体開発の分野のみならず、顕微ラマン分光法の発展に貢献するものである。

〔宇都宮大学大学院工学研究科 上原伸夫〕

文 献

- 1) JEITA 標準歪測定 WG 成果報告 19-Si-01 (社団法人電子情報技術産業協会), 247 ('07).
- 2) *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 04C021 ('09).
- 3) *ibid.*, **54**, 106601 ('15).
- 4) *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **11**, 285 ('08).
- 5) *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 2506 ('08).
- 6) *Microelectron. Eng.*, **88**, 484 ('11).

石丸 伊知郎 氏*

(Ichiro ISHIMARU
香川大学工学部知能機械システム工学科 教授)

谷口 秀哉 氏

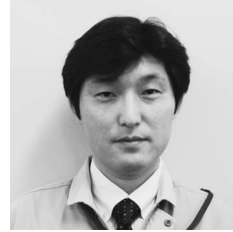
(Hideya TANIGUCHI
アオイ電子株式会社 主査)

林 宏樹 氏

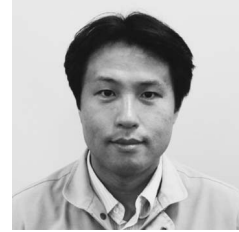
(Hiroki HAYASHI
アオイ電子株式会社 主査)



石丸伊知郎氏



谷口秀哉氏



林 宏樹氏

* 1962 年香川県生まれ。1987 年大阪大学工学部産業機械工学科卒業。
(株)日立製作所に入社し、生産技術研究所にて各種の自動化設備に携わり、半導体集積回路の光学検査装置の研究開発に従事。1999 年、機械学習による熟練技能の自動化技術の研究に関して東京大学より博士(工学)授与。2000 年、創設間もない香川大学工学部に赴任。以降、半導体業界で培った先端光学技術を、医学部や農学部と連携して医療や環境分野での新たな計測技術開拓の研究に従事。JST 研究成果展開事業【先端計測分析技術・機器開発プログラム】などの助成を受けながら新たな分光イメージング技術の創出を行った。地元企業であるアオイ電子(株)での製品化が決まり、現在に至る。

【業績】

超小型中赤外分光イメージング装置(ハイパースペクトルカメラ)の開発と実用化

ドローンに代表される UAV(無人航空機: Unmanned Aerial Vehicle) やスマートフォンなど、機動性の高いプラットフォームが一般に広く普及している。近年、IoT(モノのインターネット: Internet of Things)とも呼ばれる、これらの機動性の高いプラットフォームの活用方法について精力的に研究開発が進められてきている。しかし、これらの試みには、小型で軽量、安価なセンサーが必要となるが、現時点では MEMS(微小電気機械システム: Micro Electro Mechanical Systems)による加速度センサーなど搭載された技術は数少ない状況である。一方、成分同定が可能となる赤外分光法は 100 年を超える歴史があり、実験室での使用を中心に膨大なデータ構築がなされてきている。石丸氏は、日常生活空間での使用が可能となる機動性の高い赤外分光イメージング装置の研究開発に成功して、数多くの国内外の特許出願、登録を行ってきている。現在、市場にサンプル出荷を開始しており、今後広く大学及び産業界に应用展開することが期待されている。以下、石丸氏らの業績について紹介する。

1. 結像型二次元フーリエ分光法の考案

成分分析に適した波長帯で有る中赤外線(波長: 10 μm 近傍, 波数: 1000 cm^{-1} 近傍)の分光には、光の利用効率の高いフーリエ分光法が用いられる。しかし、フーリエ分光法は、機械振動に脆弱なマイケルソン干渉計を用いていることから除震機構が必須であり、小型・低価格化は困難であった。そこで、石丸氏は、機械振動に高い頑健性を有する結像型二次元フーリエ分光法を新たに考案している^{1)~3)}。これは、准共通光路型位相シフト干渉計と呼ぶことができ、除振機能が不要であることから小型・低価格化を実現することが可能となった。

2. 手のひらサイズの中赤外分光イメージング装置の開発

結像型二次元フーリエ分光光学系は、対物レンズと結像レンズの 2 枚から構成される無限遠補正光学系に、ミラーを搭載したステージを挿入するだけの極めて単純な構成である。そのため、手のひらサイズの中赤外光(波長: 8 μm ~14 μm) 分光ユ

ニット(奥行き 56 mm×幅 69 mm×高さ 43 mm, 重量: 500 g)の試作に成功している。この分光ユニットはノートパソコンのみで操作可能であり、システム全体で極めて可搬性の高い分光計測装置の提供が可能となった。

中赤外光は、人体の体温から生じる輻射光であることから、照明をすることなく顔全体の中赤外分光イメージングを行うことができています。また、10 μm 程度の厚みの化粧品の薄膜分布をイメージングすることにも成功している。更に、偽造文章の鑑識鑑定技術として、異なる成分の同色インクを、中赤外分光吸光度の違いから弁別することにも成功している。

3. UAV 搭載実証実験

石丸氏が試作した中赤外分光イメージング装置は、コントローラーやバッテリーを含めた総重量が 1.7 kg であり、マルチコプター型 UAV に搭載して上空から中赤外分光イメージングに成功している(実証実験日: 2015 年 9 月 15 日(火), 場所: 香川県観音寺市)。これは、瀬戸内かもめプロジェクト(代表: 小野正人, <http://www.kamomeya-inc.com/#!kamomeair/c1xoc>)の実証実験の一部として行われた。

4. スマートフォン搭載ワンショット分光イメージング

石丸氏は、結像型二次元フーリエ分光法を更に小型化して豆粒大の分光イメージング装置を実現する為の新たな手法を考案している^{4)~6)}。1 ライン上の分光分布を 1 画像で干渉縞として取得する空間的位相シフト干渉系と呼べる手法であり、ニュートンリングなどで知られるような極微小な光路差で干渉縞として分光特性を取得可能であり、スマートフォンのような厚みの薄い空間にも搭載可能となる分光イメージング技術である。今後、日常生活空間での分光によるヘルスケアデータを、ネットワークを通じてビッグデータへと繋げていく可能性を秘めたキラーデバイスである。

以上のように、石丸氏は超小型の中赤外分光イメージング装置の開発を通して、医療、環境、工業などの多様な分野に対して、新しい赤外分光技術を提供してきた。今後も、更に適用範囲の拡大を通して、我が国産業の発展に大きく寄与することが期待される。

〔住友化学株式会社 岡本昌彦〕

文 献

- 1) *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 121103 (06). 2) 特許第4555925号.
3) *光学*, **41**, 36 (12). 4) *Opt. Photon. Jpn.*, 8aH2 (10). 5) 特許第5317298号. 6) *Opt. Eng.*, **55**, 025106-1(16).

佐藤 浩 昭 氏

(Hiroaki SATO

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 研究グループ長)



1998年名古屋大学大学院工学研究科応用化学専攻博士後期課程修了，博士（工学）の学位取得。1998年名古屋大学難処理人工物研究センター非常勤講師，2000年名城大学農学ハイテクリサーチセンター特別研究員，2002年独立行政法人産業技術総合研究所環境管理研究部門に採用，2007年同主任研究員，2014年同環境計測技術研究グループ長，現在に至る。質量分析法を用いたポリマー材料の構造解析法の開発および微生物の迅速分析法の開発に従事。2005年日本質量分析学会誌賞，2006年日本質量分析学会奨励賞，2006年日本分析化学会奨励賞，2015年日本質量分析学会論文賞を受賞。趣味は家庭菜園，釣り，登山などのアウトドア。

【業 績】

高分解能質量分析を用いた機能性ポリマー材料の構造解析法の開発

佐藤浩昭君は，マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析法（MALDI-TOFMS）を用いたポリマー材料の化学構造解析法の開発に関する応用研究を行ってきた。同君は，最近実用化された高分解能質量分析技術が，複雑な化学構造を有する機能性ポリマー材料の構造キャラクタリゼーションに適していることに着目し，その装置性能を最大限に活用しつつ，企業の解析現場でも導入できる実用的な解析手法の開発を行ってきた。本成果は機能性ポリマー材料を開発する企業のみならず，ポリマー材料を使用する企業における品質管理や製品の安全性評価にも応用できる技術としての期待が大きい。

1. 高分解能質量分析法を用いた複雑な化学構造をもつポリマー材料の構造解析

化学工業分野で合成あるいは利用されるポリマー材料の多くは，複数の構造単位からなる共重合ポリマーや複数種のポリマーをブレンドしたものである。こうした複雑なポリマーに対して一般的な質量分析装置を用いてMALDI-TOFMS測定を行ってもピーク分解能及びデータ解析に限界があり，化学工業材料分野での分析ニーズには必ずしも応えられていなかった。一方，質量分析装置の高性能化が進められており，技術シーズ側では装置の性能を十分に発揮できる応用分野の開拓を模索していた。そこで同君は，最近我が国で開発・実用化されたらせん軌道型のイオン光学系をもつ高分解能MALDI-TOFMS装置を用いて，その能力を最大限に発揮した実用的なポリマー材料の解析技術の開発に取り組んできた。

まず初めに，高分解能質量分析により，ラジカル重合法で合成したメタクリル酸系共重合ポリマーの詳細な構造解析を行った¹⁾。このポリマーは，ラジカル重合の過程で多様な末端基が生じるうえ，それぞれに共重合組成が異なる成分が存在することになる。一般的な質量分析装置ではピーク分離が不可能であった同重体イオン（同じ整数質量をもつイオン）を，小数点以下2桁の質量差で明確にピーク分離して，ポリマー鎖ごとに末端基と共重合組成を同時に決定することを初めて可能にした。その結果，共重合組成や末端基組成の分子量依存性などを詳細に解析できることを示した。これは分析装置メーカーおよびポリマー材料メーカーとの共同研究による成果であり，測定技術シーズと分析ニーズを橋渡しすることにより，高分解能質量分析技術の新しい応用分野を開拓したものである。

2. 精密質量に基づいたポリマー成分の分布プロット法の開発

高分解能質量分析を用いた詳細なマスペクトルの解析には

高度な専門知識と経験が必要であり，品質管理などでのルーチン分析には適さない。そこで同君は，マスペクトルデータを一括処理して必要な化学構造情報を抽出するデータ解析法の開発に取り組んだ²⁾。ここでは，ポリマー分子の精密質量と整数質量とのずれが，ポリマー分子の構成元素組成の違いによってわずかに異なることに注目した。そして，主に石油化学分野で炭化水素類の不飽和度や構成元素などが異なる成分の識別に利用されてきたKendrick mass defect (KMD)プロット法を応用することを発案した。一般的なKMDプロットでは，CH₂を整数14とする質量スケールを導入して変換された質量値を整数部と小数部に分けて二次元プロットすることによって，複雑な組成をもつ有機化合物の成分分布を表現する。ここで同君は，ポリマーの繰り返し単位の質量を整数値としたKMDプロットを作成すれば，ポリマー試料を構成する成分の分布を容易に可視化できることを着想した。そして同君は，この方法を共重合ポリマーの組成分布や末端基構造解析に応用し，高分解能質量分析で観測される各ピークの質量値の一括変換とプロット化だけで，ピークの帰属を全く行わずにポリマーの化学構造解析が可能であることを示した²⁾。この方法を太陽光発電モジュールの封止材などで用いられているエチレン/酢酸ビニル共重合体（EVA）の構造解析に適用し，EVAの共重合組成分布や末端基構造の解析に成功し³⁾，さらに加水分解などで生じるEVAの化学構造変化の進行度を分子構造レベルで評価する手法を開発した⁴⁾。本法はポリマーの劣化度の評価に適していることから，太陽光発電モジュールのEVA劣化原因の解明や企業におけるポリマー材料の品質管理への応用研究を展開している。

以上，佐藤浩昭君が進めてきた高分解能質量分析を用いたポリマー材料の構造解析法に関する一連の研究により，分析機器メーカーの技術シーズと化学工業分野の現場における分析ニーズを橋渡ししながら，従来は困難であった機能性ポリマー材料の詳細な化学構造解析を行う手法を開発してきた。こうした研究成果は，企業との共同研究を通じて進められたものであり，高性能な分析機器の開発や安全性・信頼性の高い機能性ポリマー材料の開発にも貢献している。このように，同君が構築してきた解析手法は，化学工業分野における機能性ポリマー材料の開発や応用の領域で大いに活用されることが期待され，分析化学の発展に寄与するところ顕著なものである。

〔岐阜薬科大学 江坂幸宏〕

文 献

- 1) *Mass Spectrom.*, **2**, A0014 ('13). 2) *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **25**, 1346 ('14). 3) *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **30**, 973 ('16). 4) *ibid.*, in press ('16).