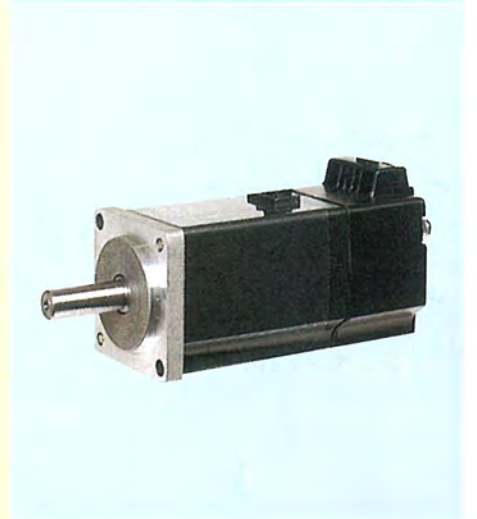
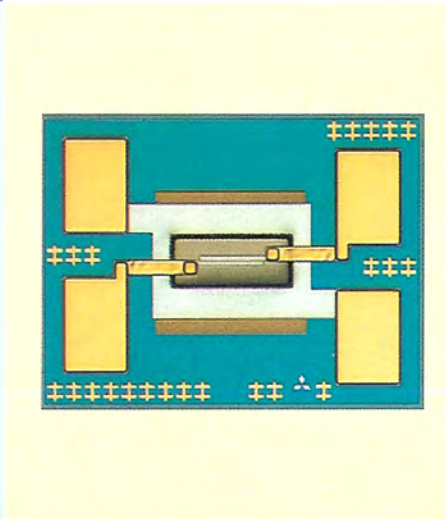
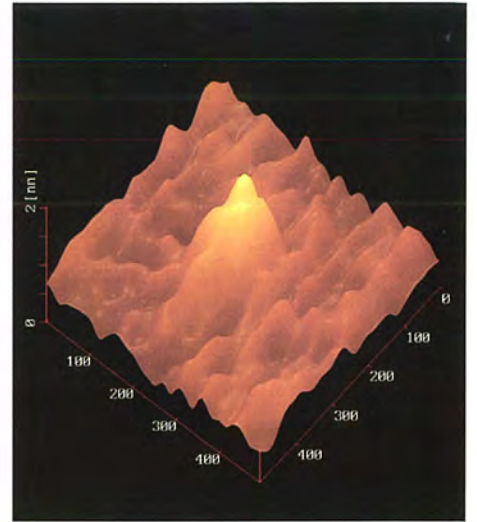
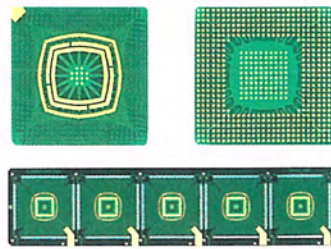


MITSUBISHI

三菱電機技報 Vol.73 No.2

特集 “材料・分析技術の応用と展開”

'99 2



特集 “材料・分析技術の応用と展開”

目次

特集論文

“材料・分析技術の応用と展開”特集に寄せて	1
松浦慶士	
材料・分析技術の現状と展望	2
中島博行・肥塚裕至	
半導体用0.1 μ mホールパターン形成技術“RELACS”	6
豊島利之・保田直紀・石橋健夫・杉野幹二・片山圭一	
溶液気化CVD法による次世代メモリ用BSTキャパシタ膜	10
松野 繁・佐藤剛彦・内川英興・堀川 剛・川原孝昭	
半導体パッケージ用プリント基板	14
岡 誠次・古橋靖夫・澤田祐子・畑中康道・山口明彦	
透過型電子顕微鏡による半導体デバイスの評価解析技術	18
福本晃二・橋川直人・村田直文・池野昌彦・益子洋治	
超LSIゲート絶縁膜の構造・欠陥解析技術	24
黒川博志・河瀬和雅・寺田久美・谷村純二・上原 康	
位置決め機能付き原子間力顕微鏡によるウェーハ表面微小欠陥解析	28
藤野直彦・小林淳二	
光通信デバイス用導波路グレーティング技術	33
吉新喜市・高林正和・竹谷 元・前川武之・宮下章志・内川英興	
携帯電話機用バルク超音波方式バンドパスフィルタ	37
山田 朗・前田智佐子・内川英興・三須幸一郎・和高修三	
携帯情報機器における外装筐体薄肉軽量化材料	41
山田 祥・藤田章洋・鈴木 渉・立野宏明	
ピッチ系CFRPによる衛星構体及び搭載アンテナの寸法安定性の向上	45
尾崎毅志・樺島重憲	
縮小型避雷器用新酸化亜鉛素子	49
高田良雄・加東智明・和田 理・小林正洋・古瀬直美	
フレームレス中小型モータ用モールド樹脂	55
伊藤浩美・三村研史・藤岡弘文・八代長生・鈴木睦治	
HFC対応冷凍・空調機の高信頼化技術	59
外山 悟・榎本順三・三木伸介	
電気機器用材料における最新の微小分析技術	63
和田 理・黒木洋志・三木伸介・黒川博志	

特許と新案

「イオン交換樹脂による水のpH制御方法」「高周波用誘電体磁器」	67
「高強度銅合金の製造方法」	68

スポットライト

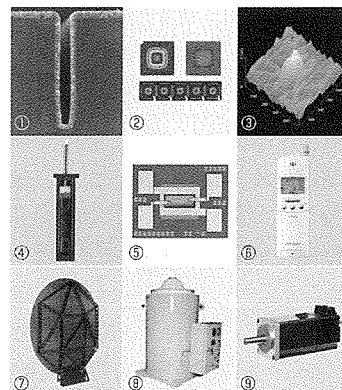
A5サイズの小型産業用ロボット“MELFA RP-1A”	(表3)
------------------------------	------

表紙

材料・分析技術の応用と展開

この特集号で紹介する材料・分析技術の当社製品への適用例及び開発例を示す。

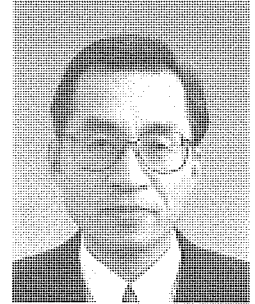
- ① 溶液気化CVD法による高集積DRAM用BSTキャパシタ膜の断面
- ② 耐熱耐湿HHR基材を用いたモールドBGA半導体パッケージ基板
- ③ シリコンウェーハ上の極微小欠陥の原子間力顕微鏡観察像
- ④ 導波路グレーティング方式による波長多重光通信用バンドパスフィルタ
- ⑤ バルク超音波方式による1.5GHz帯フィルタ(面積650 μ m \times 550 μ m)
- ⑥ 高剛性薄肉プラスチックきょう(筐)体を使用した携帯電話
- ⑦ ピッチ系CFRPを用いた衛星搭載超軽量アンテナのメンブランリフレクタ
- ⑧ 高低抗酸化亜鉛バリスタを使用したGIS用500kV避雷器
- ⑨ フレームレス一体絶縁モールドによるサーボモータ



“材料・分析技術の応用と展開” 特集に寄せて

大阪大学大学院
工学研究科

教授 松浦 虔士



材料・分析技術の持つ大きいポテンシャルは、工業化社会から情報化社会へと移行してきたここ数十年の経過を振り返ってみても明らかである。そこでは、シリコンを中心とする半導体材料とその分析・加工技術を駆使した高性能のコンピュータが出現し、それが、情報処理のソフト技術と融合して社会経済システムを変革する原動力となった。情報の獲得と分析に要するコストがべらぼうに安くなり、国際規模で大量の情報を即時に伝達し合うネットワーク型の産業が台頭してきた。その結果、市場のグローバル化が進行し、世界標準(グローバルスタンダード)の重要性がますます高まってきた、というのが現在の状況である。

材料・分析技術に立ち返って考えてみると、二つの側面が重要と思われる。

第一の側面は、材料の真の姿を観察することである。ここでは、構造解析や組成分析、異物・欠陥・界面観察といった基礎的な技術がかぎ(鍵)を握っている。LSIでは、材料の微細加工や薄膜化が一層進む中で、原始的レベルからナノオーダーの微小欠陥の生成とその成長・変化の過程を高分解能でかつダイナミックにとらえることが必要になっている。そのためのツールとして、AFM(原子間力顕微鏡)を始め幾つかの超先端の方法がこの特集号の論文でも取り上げられている。

第二の側面は、材料の使い方により、有用な技術的機能と社会に受容される経済価値を生み出すことである。そのためには、システムやデバイスの動作と材料の形態を上手に融合させるセンスが要求される。例えば、IC(集積回路)は結晶と回路を一体化させたものであるから、回路素子相

互の独立性は不明りょう(瞭)である。ICが開発された当初、このような材料一体化回路は、波形の崩れを嫌うアナログ方式では使いにくい、パルスの有無のみを問題にするデジタル方式により適しているという情報化時代に向けての先見性に富んだ見方があった。今日の状況や実態と照らし合わせると教訓的であろう。

将来への大きい流れの一つとして、材料技術では異種材料・素材の複合化、分析技術ではin-situ分析と呼ばれる観察・計測技術と加工技術の一体化という方向が見えてきている。複合化に関しては、マクロ的な手法の繊維強化、微粒子分散、積層等を利用した複合材料、ミクロ的な手法としてのMBE(分子線エピタキシ)、スパッタリング、イオン注入等を用いたハイブリッド材料の開発が期待できそうである。分析・加工の一体化については、一例として、STM(走査トンネル顕微鏡)による材料表面の原子像観察と原子レベルでの表面微細加工を同時に行うような技術が芽生えている。このような原子分子レベル操作によって系統的に新素材を創出する試みもなされていくであろう。

材料・分析技術は物質科学や電気・電子工学をベースとして急速に進化していると言えるが、それから先の課題は、何を変えるために材料をどう生かすのかということ、言うなれば、時代が要請する社会受容性の高い応用製品とシステムを創出していく先見性であろう。

製造業の基本インフラとも言える材料・分析技術が、21世紀の高度情報化社会、循環型環境共生社会の要請にこたえて新しい展開をみせることを期待している。

材料・分析技術の現状と展望

中島博行*
肥塚裕至**

1. ま え が き

20世紀後半において、電機・電子産業は、飛躍的な発展を遂げて今や世界経済のけん(牽)引車存在になっているばかりでなく、21世紀に入ってもその地位をより高めていくものと予測されている。これを支えてきた基盤技術の一つが材料技術であり、電機・電子製品の性能・機能・信頼性の向上や小型化・軽量化・低コスト化に対して、新材料又は新プロセスの適用という形で重要な役割を果たしてきた。また、材料技術をさらに下支えしているのが分析技術である。このような材料・分析技術は、製品の高性能化・多様化・環境調和化に伴ってより一層の高度化が望まれている。

本稿では、当社におけるその現状と将来展望について概説する。

2. 当社における材料技術

当社では、このような材料技術の重要性を考慮して、新材料・プロセス技術の自社開発、材料メーカーとの協業、共同開発を通して材料技術の高度化を推進している。その主なものを表1に示すとともに、該当製品に対して材料技術がどのような形で寄与しているかを事業分野ごとに述べる。

2.1 通信/情報/電子システム関連

通信分野での基本的なユーザー要請は大容量化・高速化・広域化であり、これに対応した通信システムとして、広帯域化、波長多重光ファイバ通信、移動体衛星通信が重要になっている。これらに使用される要素デバイスとして材料技術の寄与の大きいものに次のようなものがある。

波長多重光ファイバ通信では波長選択性に優れた帯域フィルタが必要であり、導波路型光フィルタが有望視されている。当社ではその実現に向けてSiO₂系CVD膜へのドーピングと高圧水素処理による屈折率制御及び微細グレーティング形成技術の開発を行っているが、この技術は、他の光通信用導波路型入出力デバイスにも幅広く適用できる。

携帯電話の電子回路部の小型化・軽量化にはフィルタの小型化も大切である。当社では表面弾性波フィルタや誘電体フィルタを製品化しているが、超小型フィルタとしてPbTiO₃系圧電体膜によるバルク超音波フィルタの開発も進めている。これは半導体チップとのモノリシック化も可能なので、一層の小型化が期待できる。

電子システム関連ではセキュリティ用の赤外線カメラに材料・プロセス技術が発揮されている。当社の赤外線センサ材料は、白金シリサイド(PtSi)の薄膜化技術によるPtSi/Siショットキーバリアダイオードを検出器とした赤外線イメージセンサの開発に始まり、世界に先駆けて民生用赤外線カメラを製品化した。ショットキーバリアセンサは、Siモノリシック構造を採っているため、Si半導体製造

プロセスがそのまま利用できて高解像化(高画素化)が容易である。一方、素子冷却が不要の熱型の非冷却センサが注目されており、当社では、SiコンパクトプロセスによるSiダイオードボロメータやSiダイオード感熱方式による非冷却センサの開発に力を入れている。

高温超電導材料はその発見以来電

表1. 事業分野別の主要材料技術開発

材料技術	電力・産業・交通機器	情報・通信・電子デバイス	家電・映像機器
有機・高分子材料	<ul style="list-style-type: none"> ● 高熱伝導高強度絶縁樹脂(発電機、サーボモータ、自動車部品) ● 高強度高生産性注型絶縁樹脂(リニアモータ地上コイル) 	<ul style="list-style-type: none"> ● 高剛性プラスチック成形(携帯電話) ● 高耐湿高耐熱樹脂(ICパッケージ、BGA基板) ● 高解像度レジスト(超LSI) ● 低誘電率層間絶縁膜(超LSI) 	<ul style="list-style-type: none"> ● フロン対策冷凍機油(冷蔵庫、エアコン) ● 脱フロン断熱材用発泡剤(冷蔵庫) ● 高速応答性液晶/配向膜(液晶ディスプレイ)
無機・半導体材料	<ul style="list-style-type: none"> ● 高抵抗酸化亜鉛バリスタ(GIS、配電機器用避雷器) ● Li電池正極材料(大容量Liイオン二次電池) ● 遮断消弧材料(大容量NFB) ● SiC(電力半導体デバイス) 	<ul style="list-style-type: none"> ● 高誘電率CVD膜材料(高集積DRAM) ● 光導波路材料(光多重通信用フィルタ) ● 圧電体材料(マイクロ波フィルタ) ● 高温超電導材料(ミリ波、磁気センサ) ● 感熱材料(赤外線センサ) ● Cu配線保護材料(超LSI) 	<ul style="list-style-type: none"> ● 電子銃高電流密度カソード(CRT) ● 蛍光体材料(表示デバイス)
金属材料	<ul style="list-style-type: none"> ● 高電流密度Nb₃Sn超電導線材(核融合発電炉) ● 低サージ接点材料(真空遮断器) ● GMR材料(回転センサ) 	<ul style="list-style-type: none"> ● Mg合金チクソモールド成形(筐体) ● 高強度高導電性Cu合金(ICリードフレーム) ● 鉛フリーはんだ材料 	<ul style="list-style-type: none"> ● 光磁気記録膜(光磁気ディスク)
複合材料	<ul style="list-style-type: none"> ● 高絶縁耐圧高剛性FRPロッド(GIS) 	<ul style="list-style-type: none"> ● 高熱伝導低熱膨脹CFRP(人工衛星構体、アンテナ) ● 高熱伝導低熱膨脹炭素繊維/AI複合材料(MICモジュールシャーシ) 	

(注) BGA : Ball Grid Array, GIS : Gas Insulated Switchgear, NFB : No-Fuse Braker, ()内は主な用途
GMR : Giant Magneto-Resistance, CFRP : Carbon Fiber Reinforced Plastic, MIC : Microwave IC

子デバイス応用にも期待が寄せられ、当社では、Bi-Sr-Ca-Cu-O系酸化物超電導薄膜作製技術を確認し、人工粒界接合を用いたSQUIDを試作し77K低雑音動作を達成した。またBa-K-Bi-O系材料においては、薄膜化技術の高度化によって世界に先駆けて低誘電率基板上(MgO)での高品質トンネル接合を実現し、この接合を用いてミリ波帯でのミキサ動作を確認した。この技術は、衛星からの大気観測に利用されると期待されている。また、生体磁気計測、非破壊検査、磁気異常探査用に安定で簡便な高温超電導SQUIDの開発も進めている。

携帯型情報機器はより一層の小型化・軽量化が望まれており、特に電子回路実装は、ICパッケージの小型化・薄型化さらにはBGAパッケージやビルドアップ基板の採用によって著しい小型化が進展した。これには、低吸湿・高流動性封止材、BGAアンダーフィル封止材、ビルドアップ基板プロセス等の材料技術が貢献してきた。さらに、各種パッケージ形態に対応した新規封止プロセス材料や、ビルドアップ基板の適用範囲拡大に向けての高耐熱性基板材料、感光性層間絶縁材料の開発を進めている。

一方、きょう(筐)体の薄肉化・軽量化については、ポリマアロイの適用と充てん(填)材の最適化による高剛性プラスチック、及び強度解析CAEと射出成形CAEを駆使した筐体構造の最適化と薄肉成形技術を開発して軽量化に寄与している。

衛星通信の衛星搭載アンテナには、軽量・高剛性で耐熱寸法安定性に優れた材料として、CFRPが幅広く使われてきた。当社は新たな繊維やマトリックス樹脂を用いてより高い寸法安定性を持つ新規複合材料を開発し、通信エリアの絞り込み可能な鏡面修正アンテナリフレクタや2倍の通信容量が採れるデュアルグリッドアンテナを製品化して、高効率な衛星通信システムを実現している。

2.2 半導体デバイス関連

LSIの急速な高集積化によって配線、コンタクトホール、キャパシタ等の微細化が必要となり、それに伴って、各種材料技術の革新も求められている。

現在量産に使用されている最先端露光技術はKrFエキシマレーザ露光であるが、その実用化には、化学増幅機構を用いたレジストの開発が大きく寄与した。しかし、KrFエキシマレーザ露光は0.18 μm 線幅が限界とされており、これを超えるためには、複雑な超解像技術を採用するか、更に短波長の光源による超微細露光技術の構築をすることが急務となっている。当社は低コストプロセス実現の視点からSR光を用いた等倍X線露光の技術開発に注力しており、材料技術としては、これに適合した高感度・解像性に優れたレジスト及びそのプロセス技術を開発している。既に0.14 μm TEGの試作を行い、実用化に向けてまい(邁)進している。

一方、光波長による微細化限界を超える手法も種々検討されており、当社では独自のレジストホール縮小法(RELACS)を開発した。これは、おらかじめ形成したコンタクトホール用レジストパターンを新規水溶性有機材料で処理することによって最終的ホール径を更に小さくするというものであり、0.10 μm までのホール形成が可能となった。

配線の微細化は高抵抗化と信頼性低下を伴うので、従来のAl配線をCu配線に代えるという技術動向にある。しかしCuは酸化/拡散を生じやすいため、これをいかに抑制するかが課題となっていた。当社では、Cu配線形成溝の内部壁にTiNバリア膜を被覆するとともにCu配線上にTiWNバリアメタルを自己整合的に形成するプロセスを開発してこれを解決した。

メモリセルサイズの縮小にはキャパシタ面積の縮小が必ず(須)であり、従来は、蓄積電荷量を維持するために、立体構造で電極面積を拡大して対処してきた。しかし、この方法も限界に近づきつつあり、誘電率が現状のSiO₂よりも大きい誘電体材料をキャパシタ膜に使わざるを得ない。その材料としては(Ba, Sr)TiO₃(BST)が最有力である。当社では、BST膜を溶液気化CVD方式で形成するための独自の有機金属化合物原料と膜形成プロセスの開発に成功した。

LSIの高集積化には、パターン微細化による二次元的高集積化とともに、多層配線による垂直方向の高集積化も重要である。その場合の層間絶縁膜は一般にはCVD膜が用いられるが、信号の配線遅延を低減するために、誘電率のもっと低い層間絶縁膜が望まれている。そこで、CVDによるSiOF膜や有機絶縁膜の開発を行っている。

半導体パワーデバイスは現状ではSi素子の独壇場であるが、その耐電圧特性は、Siの物性値に基づく限界に近づきつつある。Siに代わる次世代パワーデバイス材料は絶縁破壊電圧、熱伝導度がより大きいSiCが最有力候補であり、当社では、SiCパワーデバイスの要素技術として、エピタキシャル結晶成長技術、伝導制御技術、電極形成技術の開発を行ってきた。その結果、耐圧及び順方向抵抗特性の優れたショットキーダイオードの試作に成功した。素子化プロセス技術を更に向上させ、電気自動車用などの小型/耐熱性が望まれるkV級SiC-MOSFETの実現を目指している。

2.3 電力/産業機器/交通関連

この製品分野での近年の主要課題は小型化と省エネルギー(高効率化)であり、これらにも材料技術が寄与している。例えばモータなど回転機の小型化にはコイルの巻線密度の向上が有効であるが、そのためには、巻線間の絶縁性と放熱性を維持しながら絶縁層厚さを薄くしなければならない。当社では、小型サーボモータのモールド絶縁樹脂の熱伝導性を改良してコイルを小型化するとともに、樹脂の耐クラ

ック特性も高めることによってモータフレーム銅板を不要とし、コンパクトなサーボモータを製品化した。このような絶縁樹脂材料やプロセスの改良によるコイルの小型化はサーボモータだけでなく大型回転機にも適用されており、さらに鉄道車両用モータの小型化に向けて適用開発を進めている。

受配電システムも省スペースの観点から構成機器の小型化が求められており、材料技術は特に各種遮断器の小型化に貢献している。コンパクト化したNFBでは、消弧スペース半減に対応するため、遮断時の熱で活性酸素を放出して周囲壁に付着した金属膜を不導体化する絶縁材料を開発した。

真空遮断器用接点材料ではCu-Cr系焼結合金を幅広い電流領域に適用しており、低サージ接点材料としてCu-Cr-X系やAg-WC系を、また小型汎用クラスとしてはCu-Mo系合金を開発した。

大電力遮断機器ではGCBの小型化に、また、避雷器さらにはGISの小型化には接点駆動部の高剛性FRP化が寄与した。避雷器用素子として使われる酸化亜鉛バリスタの結晶粒子径を特殊元素添加で小さくし、素子を高抵抗化することによって大きく貢献した。

各種産業機器や交通機関の高効率化にはそれらの運転のきめ細かい制御が有効であり、そのためには、動力源の回転機構において回転位置・回転速度を高精度に検出できる回転センサが必要となる。当社では、耐環境性に優れた高感度のGMR膜(巨大磁気抵抗効果を持つ多層磁性膜)の開発に成功し、回転センサとしての製品化を進めている。

次世代の新交通システム“リニアモーターカー”には、磁気浮上・推進を担うコイルとして、車載の超電導コイルとともに多数の地上コイルが軌道上に設置される。当社では、独自に開発した絶縁・成形プロセスによって絶縁特性及び機械強度に優れた地上コイルを作製し、山梨リニア実験線に納入した。

エネルギー資源の有効利用、大気汚染物質の低減という観点から新発電システムの開発が切望されているが、燃料電池は、高効率発電、クリーン排気というメリットを持っている。当社では大型のMCFC及び可搬型のPEFCを中心に燃料電池の開発を行っており、電解質材料、電極材料、耐食コーティング等の材料技術の開発によって高性能化・長寿命化が進展した。また、電力の貯蔵に関しては、負荷平準化用、電気自動車用電源として、大容量リチウムイオン電池の開発を進めている。このため、低コスト、高性能電極として、従来のLiCoO₂正極にNiを添加した複合電極を開発した。

さらに、将来の発電システムとして、エネルギー源が無尽蔵という核融合発電が期待されている。これには高磁界を発生する巨大なマグネットが必須で、超電導マグネット

を使用することになる。中でもパルス磁界を発生する中心ソレノイドコイルには、大電流密度でかつ交流損失の少ない超電導線材が必要である。当社は、独自製法によるNb₃Snマルチフィラメント線材を開発し、厳しい要求仕様を達成した。

2.4 映像機器関連

現在、ディスプレイの二大製品はCRTとLCDであるが、これらにも材料技術が重要な役割を果たしている。

ブラウン管(CRT)は蛍光体、電子銃カソード、マスク、偏向磁石、前面カソードなど多様な材料技術が要求され、当社はこれらの改良開発に注力してきた。最近の顕著な成果としてはタンゲステン蒸着カソードが挙げられる。CRTの高輝度化・高解像度化のためには高電流密度が取り出せるカソード材が必要であり、従来の酸化カソードに酸化スカンジウムを添加した酸化スカンジウム分散型カソードの開発によって4倍の電流密度が得られた。その後、タンゲステン薄膜上にこの酸化カソードを形成することにより、更に1.8倍の電流密度を達成している。

液晶ディスプレイ(LCD)はふっ素系液晶材料の適用によって電圧保持特性・長期安定性等の信頼性が大幅に向上し、位相補償板、配向膜、カラーフィルタ等の材料進歩も加わって、CRTと並ぶ地位に近づいている。当社は、LCDの動画表示画質の更なる向上に向けて、液晶の高速応答性を改良するために種々の材料要素技術の開発に取り組んでいる。

画像やデータの大容量ファイル装置としては光磁気ディスク装置(MO)がある。当社はMOの記録の高速化に向け多層磁性膜を開発してダイレクトオーバーライトMOを実現し、これはISO規格ディスクとして普及している。この記録膜技術をベースに一層の大容量化を目指した光学分解能の限界を超える磁区拡大再生方式記録膜の開発に成功し、高速・超大容量画像ファイル装置の実現に近づいている。

2.5 家電関連

大量消費時代に伴い、環境保護の観点から家電製品の廃棄による環境汚染物質の排出を極小化することが要請されており、当社では次のような取組をしている。

オゾン層破壊防止のためのフロン使用規制に対応しては冷蔵庫の断熱材用発泡剤CFC11、冷蔵庫、エアコンのコンプレッサ用冷媒CFC12の全廃に向けて断熱材、冷蔵庫内箱、冷凍機油の開発、及び評価技術を確立した。断熱材用発泡剤CFC11は、HCFC141bへの変更を行い、1995年5月に全廃している。また、既にHCFCも規制対象になっているため、主力機種では発泡剤をオゾン層破壊の全くないシクロペンタンへの変更を進めている。また、これら発泡剤の変更によって併用する内箱材料の開発も同時に進めている。

冷熱機器に用いられる冷媒の代替フロン化は、'95年の

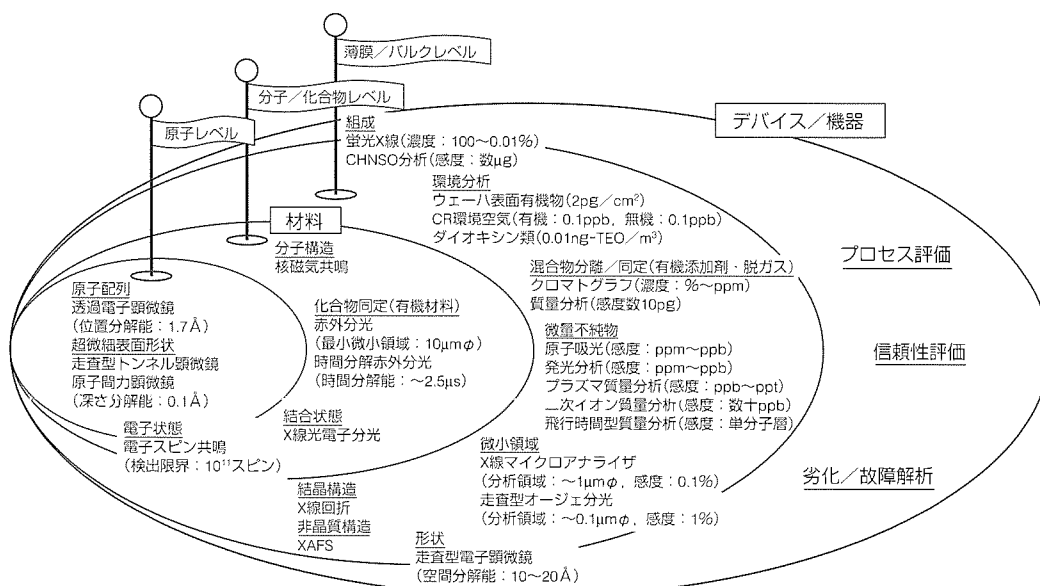


図1. 当社の保有分析技術

冷蔵庫用冷媒の切換えを皮切りに、ルームエアコンを始めとする空調機用冷媒の代替化を進めている。圧縮機用の冷凍機油やワニスなど回路内材料との適合性を確保し、高い信頼性を得ることが課題となっている。

一方、家電製品のように極めて大量に使用される機器については、製品の製造から廃棄までのライフサイクルにおける環境負荷を定量的に評価するLCA(Life Cycle Assessment)の考え方が必要である。当社では、家電製品に対してLCA評価を行い、製品設計に反映させる取組を進めている。材料技術関連では、有害物質の使用削減、リサイクル性に優れた材料への転換及び標準化・統合化、リサイクル技術の開発等を行っている。LCA評価技術を用いた環境負荷評価と環境適合技術により、家電製品を中心として各種電気機器製品への環境配慮型設計(Design for Environment)の適用展開を目指している。

3. 当社における分析技術

分析技術は、材料・デバイス開発を始め、当社製品の信頼性の維持・向上にとっても必須の基盤技術である。したがって、その高度化が製品開発力や製品の信頼性に寄与するところは大きい。特に半導体製品を主とする電子デバイスは微細化の一途をたどっており、分析も1nmレベルの微細組成分析、微細構造解析が必要となってきている。

当社の保有分析技術を図1に対象領域ごとにまとめて示した。透過電子顕微鏡や原子間力顕微鏡を用いた半導体・液晶デバイスの原子レベルでの配列・欠陥の構造解析、分光分析と分離分析技術を駆使しての複雑な有機材料の解析、プラズマ質量分析によるウェーハ表面上の極微量不純物分析など、故障解析を始めプロセス開発や信頼性評価にわたり幅広い適用を行っている。

また、分析技術の更なる高度化の一環として、当社に設置したシンクロトロン放射光設備(SR)からの強力なX線を利用するビームラインとX線吸収分光装置の開発を行った。1nm以下のシリコン系極薄膜の構造解析など、次世代材料・デバイス開発への応用を開始している。

4. むすび

視野を先まで伸ば

したときに今後の電機・電子メーカーに要求される重要な材料技術課題には次のようなものがある。

- (1) 材料特性の極限化
- (2) 環境負荷の低減
- (3) インテリジェント化

(1)は、コストや環境負荷を抑えながら材料の持つ潜在能力を極限まで発揮させて機器設計に革新を取り入れようとするものである。例えば、絶縁材料の熱特性・電気特性を顕著に改良し、電力機器の小型化・大容量化をねらうということが挙げられる。

(2)は、具体的には、材料使用量の低減、リサイクル可能な材料の使用、環境汚染物質の非使用ということが目標となる。電気・電子機器の小型化・薄型化・軽量化をねらった材料技術開発はこの意味からも重要な位置付けになってくる。例えば、各種携帯型情報機器の筐体の小型・軽量化を目指して高剛性・高熱伝導FRPやMg合金チクソモールド成形技術の開発を行っているが、特に後者はリサイクル可能という利点があり、幅広い適用が期待される。環境汚染物質に関しては、今後、鉛はんだやSF₆絶縁ガスの対策が必要となろう。

(3)は、機器の信頼性を大幅に高めるため、構造材料や絶縁材料を複合化して自己診断機能・自己修復機能を付与しようとするものである。特に、発電機器や宇宙機器のように高度の信頼性を求められるものに期待される。

分析技術も更に高度化が望まれる。LSIのように極微細領域での分析から発電機のような大型機器における分析まで、あらゆる製品の信頼性向上や寿命診断に重要な役割を果たしていくものと考えられる。

半導体用0.1 μm ホールパターン 形成技術“RELACS”

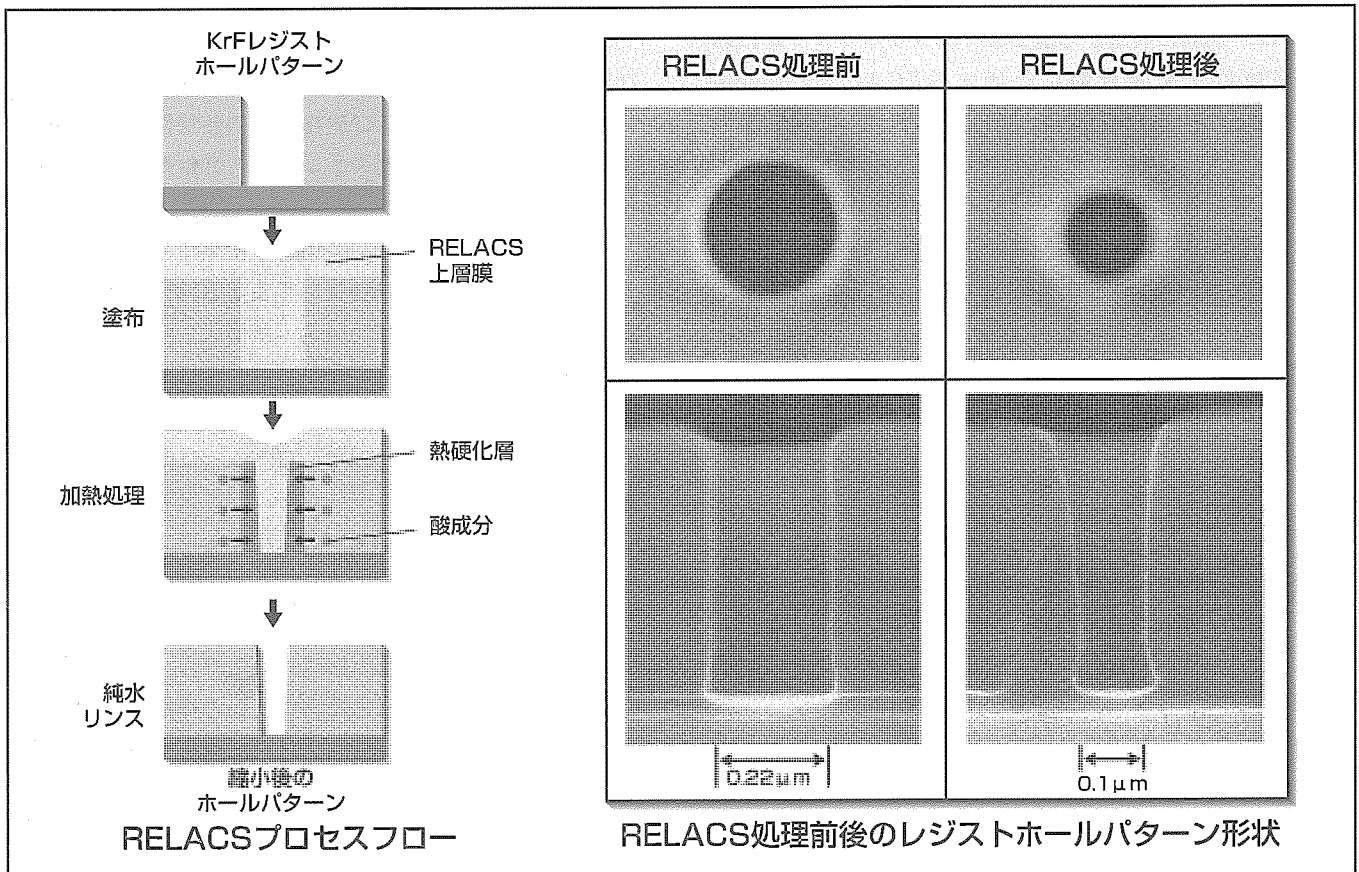
豊島利之* 杉野幹二**
保田直紀* 片山圭一***
石橋健夫**

要旨

半導体製品の製造コスト低減を実現するため、チップサイズの縮小が進められている。これに伴い、パターンの微細化が強く求められており、特にコンタクトホール形成には0.10 μm レベルの微細ホール形成技術が必要となっている。しかしながら、現行のKrFエキシマ露光技術では0.18 μm の解像が光学的な限界であり、0.10 μm 形成には新しい材料とプロセス技術の開発が必要であった。

今回、この限界を打ち破る技術として、ホールパターン縮小プロセス“RELACS”(Resolution Enhancement Lithography Assisted by Chemical Shrink)を開発した。このプロセスは、KrFエキシマ露光によってあらかじめレ

ジストに形成した0.22 μm のホールパターン上に、新規に開発したレジスト中の酸成分で熱硬化する水溶性有機材料を塗布し、加熱処理による熱硬化後、未硬化部分を水洗除去し、ホール内壁に新たな樹脂層を形成するプロセスである。このプロセスを用いることにより、KrFエキシマ露光技術に基づき、0.10 μm に縮小したホールパターンを得ることが可能となった。さらに、これをマスクとしたドライエッチングにより、下地膜に0.10 μm ホールを形成した。なお、このプロセスは、0.20 μm 以降の半導体製品の量産プロセス技術として確立された。



0.1 μm ホールパターン形成技術“RELACS”

既存のKrFエキシマ露光を用いて0.22 μm サイズのホールパターンを形成した後、RELACS処理を行うことにより、KrFエキシマ露光の解像限界を大幅に上回る0.1 μm の微細ホール形成を実現した。

1. ま え が き

半導体製品の製造コスト低減には、デザインルールの微細化によるチップサイズの縮小が必ず(須)である。

デバイスパターン形成には紫外線を利用した光リソグラフィが用いられるが、形成可能なパターンサイズは露光光源の波長に依存するため、寸法ルールの微細化に伴い、光源波長は、g線(435nm)からi線(365nm)へと短波長化が進んできた。現在では、KrFエキシマ(248nm)が導入され、0.25 μ mレベルの半導体が量産されている。

今後の微細化に対しては、更なる光源の短波長化として、ArFエキシマレーザ(193nm)が開発中であり、さらに、EB(電子線)、X線リソグラフィの開発が進められている。しかし、これらの新しいリソグラフィ技術の導入にはまだ解決すべき技術課題も多く、また、新規な設備投資が必要であり、プロセスコストが上昇する問題がある。そのため、光リソグラフィの波長限界を超える超解像度技術として、ハーフトーンマスク、レベンソンマスク⁽¹⁾などのマスク技術、又は変形照明技術などの開発が進められている。しかし、これらの超解像技術は、適用できるパターンが限定される問題などがあり、新しいプロセス技術の開発が必要となっている。

寸法ルール微細化においては、プロセスにおける寸法マージン確保の必要性から、特にコンタクトホール形成の微細化に対する要求が強い。この目的のために、あらかじめ形成したレジストのホールパターンを更に縮小する“ホール縮小プロセス”が各社で検討されている。

ホール縮小プロセスの検討例としては、レジストパターンをレジスト基材のガラス転移温度(T_g)以上に加熱することによって軟らかくし熱フローさせる方法⁽²⁾⁽³⁾、上塗布した上層剤とレジストとの相互溶解によってホール内壁に新たな樹脂層を形成するミキシング法⁽⁴⁾などが提案されている。

当社では、新たに水溶性架橋剤を開発し、これを用いてレジスト中に存在する酸成分によってホールパターン内壁に架橋層を形成する独自のホール縮小プロセス(Resolution Enhancement Lithography Assisted by Chemical Shrink: RELACS)を確立した。このプロセスは、上層剤の塗布と加熱処理、現像といった簡単な処理からなり、KrFエキシマレジストで形成された0.22 μ mホールを0.10 μ mに縮小することが可能である。

2. RELACSプロセスの概要

RELACSは、あらかじめ形成したレジストホールパターン内壁に新たに樹脂層を形成し、ホールサイズを縮小するプロセスである。

プロセスのコンセプトは、レジスト中に残存する酸を触

媒とする架橋反応により、ホールパターン内壁に熱硬化した樹脂層を形成することにある。また、下地のレジストパターンを溶解せず、かつプロセスの簡略化を実現するため、有機溶媒を必要としない水溶性の材料の適用を念頭に置いて開発を行った。

RELACS材料としては、水溶性材料で、酸触媒存在下で架橋反応が生じる水溶性樹脂とアミン系の水溶性架橋剤を混合した材料系を見いだした。この材料系を用いることにより、プロセスに最適な架橋反応が得られ、残(さ)渣の発生もなく、制御性の良いサイズ縮小が実現できた。

開発材料を用いたプロセスの概略は次のとおりである。まず、図1に示すように、通常の写真製版プロセスによってレジストホールパターンを形成する。次に、レジストパターン上にRELACS剤水溶液をスピンコートし、RELACS層を形成する。続いて、所定の温度・時間で加熱処理を行うことで、レジスト中に残存する酸成分を上層剤中に拡散させ、かつ上層剤中でこれを触媒とした架橋反応が生じ、レジストホールパターン側壁に非水溶性の架橋膜が形成される。最後に、純水を用いた洗浄処理を行い、未架橋部分を除去することにより、サイズが縮小されたホールパターンが得られる。

3. RELACSプロセスによる微細ホールパターン形成の検討

3.1 RELACSのホール縮小効果

通常の写真製版処理によって0.22 μ mのエキシマレジストホールを形成し、次に、RELACS処理を行った。処理前後のホールパターンのSEM(Scanning Electron Microscopy)写真を図2に示す。RELACS処理後のホール

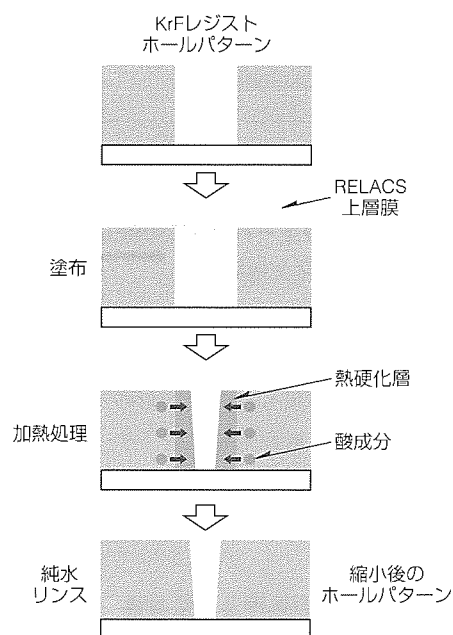


図1. RELACSのプロセスフロー

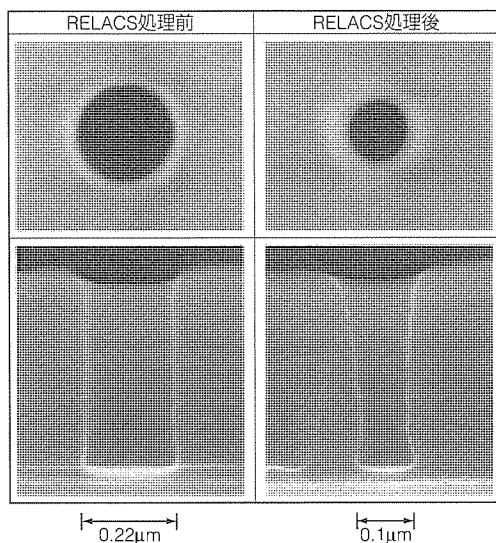


図2. RELACS処理前後のホールパターン形状

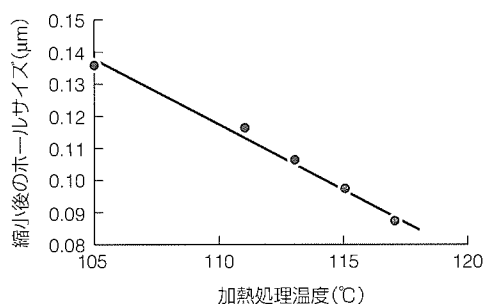


図3. 縮小ホールサイズの加熱処理温度依存性

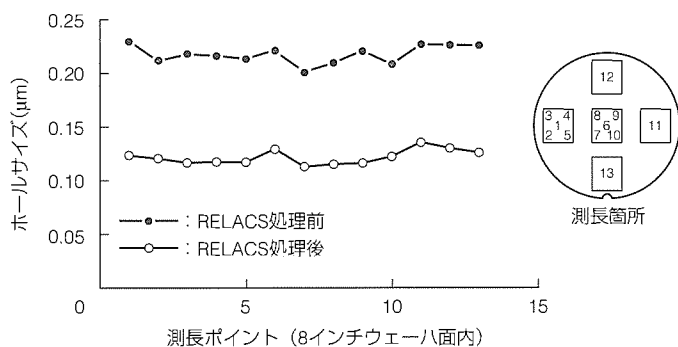


図4. 8インチウェーハ面内でのRELACS処理前後のホールサイズ均一性

パターンサイズはボトムで $0.106\mu\text{m}$ であること、また上面観察の結果から、縮小後も良好な円形のパターンが得られることが確認された。断面形状は若干テーパーを帯びた形状で、パターン上部でその傾向が強い。しかし、新たに生成した架橋層は、凹凸や荒れのない非常に均一な膜であることが確認された。

3.2 ホール縮小効果の処理温度依存性

縮小後のホールサイズに対する加熱処理温度の依存性を図3に示す。縮小量は、加熱処理温度の上昇に伴い増加し、

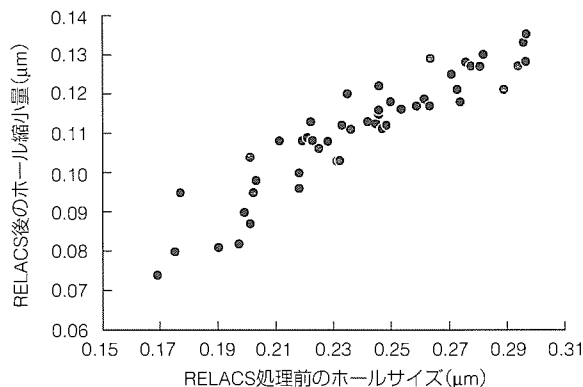


図5. イニシャルホールサイズに対する縮小量依存性

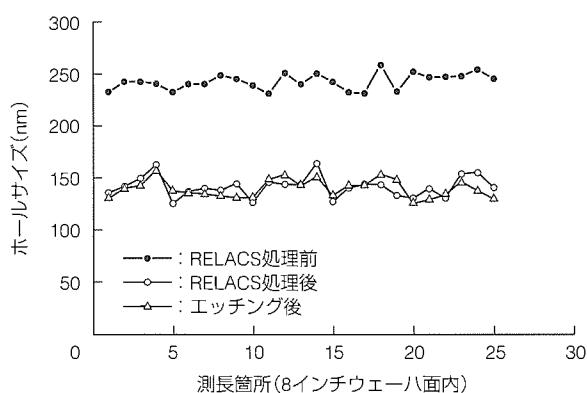


図6. 8インチウェーハ面内でのRELACS処理前後及びエッチング後のホールサイズ均一性

117°C の加熱処理温度では、縮小後のホールサイズは $0.086\mu\text{m}$ となり、処理前のサイズに対して $0.134\mu\text{m}$ の縮小が実現できた。また、ホールサイズは加熱処理温度によって容易に制御可能であることを確認した。

3.3 縮小ホールサイズの面内均一性

縮小後のホールサイズの面内均一性を評価した結果を図4に示す。処理前のレジスト寸法の面内均一性は 3σ で $0.025\mu\text{m}$ であるのに対して、ホール縮小後は $0.019\mu\text{m}$ で均一性が向上し、RELACS処理は初期のレジストホールサイズの面内均一性を向上させる“リサイズ効果”のあることが分かった。

RELACS処理によるホール縮小量のイニシャルホールサイズ依存性を図5に示す。縮小量はホールサイズ依存性があり、初期のホールサイズが大きいほど縮小量が大きく、かつリサイズ効果があることが確認された。

3.4 縮小ホールのエッチング耐性

ホール縮小パターンを用いて酸化膜エッチングを行い、枠付け層の耐エッチング性を評価した。エッチング前後のホールサイズを図6に、ホール形状を図7に示す。エッチング後のホール形状は良好であり、縮小後のホールサイズをほぼ保持していることが確認された。この結果より、縮小後のテーパー形状はエッチング形状に影響しないこと、枠

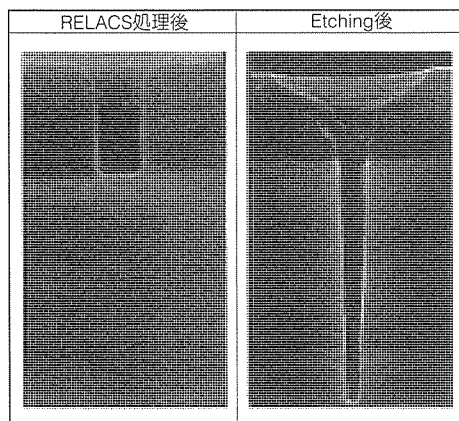


図7. エッチング前後のホール断面形状

付け層の耐エッチング性は十分に高く、酸化膜エッチングに対して十分なマスク効果があることが実証された。

4. RELACSの応用展開/残しパターンへの適用

RELACSは、レジストパターン界面に新たな樹脂層を形成する手法で、他のパターンへの適用も可能である。

残しパターンへの適用結果を図8、図9に示す。ホールパターンへの適用と同様に、従来のリソグラフィの限界を超える分離幅の実現が可能である。また、ホール適用と同様に、縮小サイズの面内均一性が実現可能であり、縮小後の分離幅はエッチング後も保持されることを確認した。

5. むすび

KrFエキシマ露光の解像度限界を超える微細ホールパターン形成を目的として、ホール縮小技術/RELACSを開発した。

RELACSは、新規に開発した酸成分で熱硬化する水溶性材料をパターンニングされたレジスト上に塗布し、熱処理でレジスト中に残存している酸を触媒としてレジスト界面に新たに熱硬化した樹脂層を形成し、元のホールサイズを縮小するプロセスである。したがって、ホールパターンサイズは、加熱処理温度により、容易に制御することが可能である。

RELACSでは、元のホールサイズのばらつきを低減するリサイズ効果があり、8インチウェーハ面内で、均一なホールサイズが得られる。また、酸化膜エッチングの結果から、熱硬化層は耐エッチング性も実用的なレベルを保ち、下地膜に縮小後のサイズを保持したホール形成が可能であった。

以上、0.22 μ mのKrFレジストホールパターンを用い、KrFエキシマの解像限界を超える0.10 μ m以下のホールを容易に形成できるRELACSプロセスを開発し、0.20 μ m以降の半導体デバイスの量産技術として確立した。

さらに、このプロセスは、アイランドパターンの分離幅

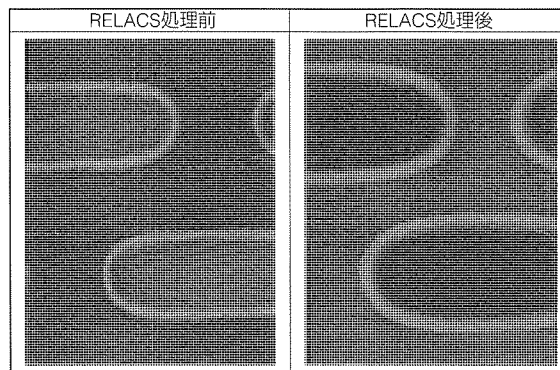


図8. RELACS処理後の残しパターン形状

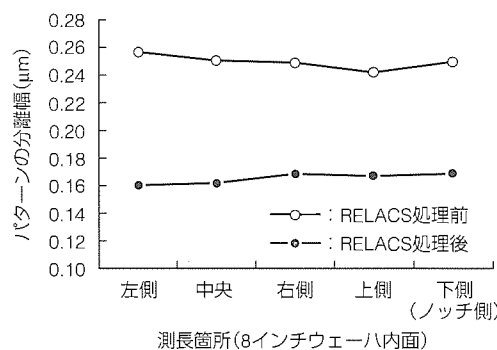


図9. 8インチウェーハ面内でのRELACS処理前後の分離幅均一性

の縮小方法として、またi線レジストを用いたホールパターン縮小への適用も可能である。

参考文献

- (1) Levenson, RC. D., Viswanathan, N. S., Simpson, R. A.: Improving Resolution in Photolithography with a Phase-Shifting Mask, IEEE Trans. Electron Devices, ED29, No.12, 1828~1836 (1982)
- (2) Jin-Soo Kim, Chang-Il Choi, Choei-Kyu Bok, Chang-Nam Ahn, Hyeong-Soo Kim, Ki-Ho Baik: The Implementation of Sub-150nm Contact Hole Pattern by Resist Flow Process, Microdevice Nanotechnology Conference Digest, 15C-6-78 (1998)
- (3) 早野勝也, 長谷川昇雄, 村井二三男: オーバーコート膜を使用した熱フロー法による微細ホールパターンの形成, 第56回応用物理学会予稿集, 26p-ZS-12 (1995)
- (4) 古川貴光, 下山浩平, 山内孝裕: 樹脂コーティングによるパターン寸法のアンダーサイズを利用した微小ホールパターン形成の検討, 第56回応用物理学会予稿集, 26p-ZS-9 (1995)

溶液気化CVD法による 次世代メモリ用BSTキャパシタ膜

松野 繁* 堀川 剛**
佐藤剛彦** 川原孝昭*
内川英興*

要 旨

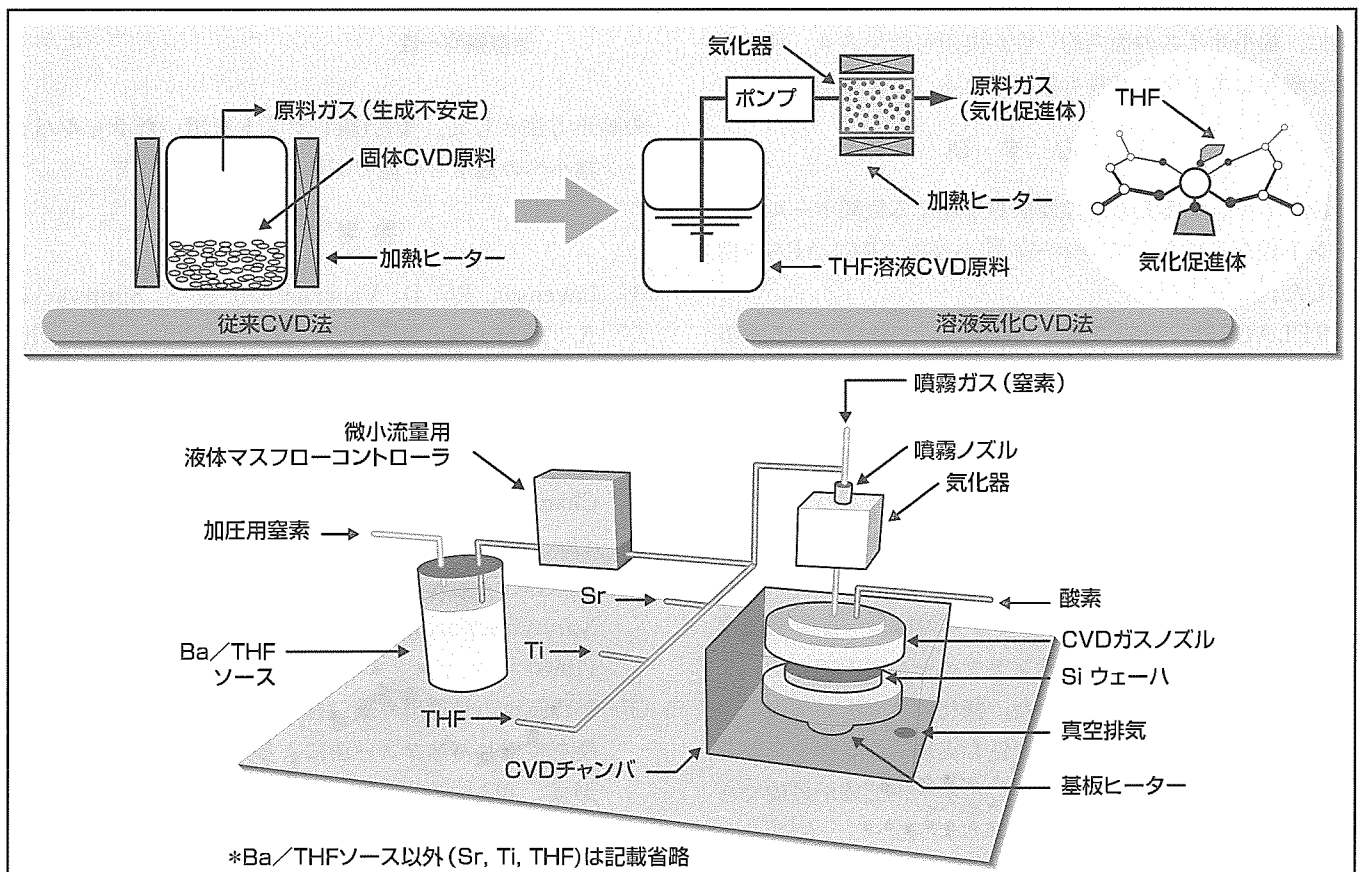
高集積化と高性能化が求められる次世代メモリチップにおいて、微細化と低コスト化の両立には高誘電率材料のキャパシタへの適用が非常に有効であり、少ない元素数で大きな比誘電率の得られるBST薄膜がその用途に最も適している。その成膜法としては、良好な組成制御性と量産性を持ち、また微細化において最も重要である良好な段差被覆性を持つCVD法が必要不可欠である。

今回、THF溶液原料の使用によって原料気化供給特性の大幅な改善を可能とした独自の溶液気化CVD法により、BST薄膜合成技術の開発、及びメモリキャパシタの試作を行った。その結果、最新のTi原料であるTi(tBuO)₂(DPM)₂を用いることで非常に優れた成膜再現性を実現す

るとともに、アスペクト比5のトレンチ基板に70%という極めて良好な段差被覆性、及び膜厚30nmでの電気特性としてSi酸化膜換算膜厚 $t_{\text{eq}}=0.58\text{nm}$ 、リーク電流 $J_L \times 10^{-8}\text{A/cm}^2$ (+1V)以下という要求特性を満足する良好な値を得た。

これらの結果から、溶液気化CVDプロセスが量産対応可能なBST成膜技術であるとともに、0.15 μm レベルの次世代メモリ用キャパシタの形成に必要な段差被覆性及び電気特性を実証することができた。

(注) CVD : Chemical Vapor Deposition, BST : (Ba, Sr)TiO₃, THF : Tetrahydrofuran (C₄H₈O), tBuO : tertiary Butoxy (C₄H₉O), DPM : Dipivaloylmethanato (C₁₁H₁₆O₂)



溶液気化CVD法の概念とBST-CVD装置の模式図

従来のCVD法が気化特性が悪く扱いが難しい固体原料をそのまま使用するのに対して、溶液気化CVD法は、固体原料をTHFに溶解した溶液原料を用いることで、気化促進体の形成による原料ガスの安定供給を実現した。

1. ま え が き

マイクロプロセッサの性能向上に伴い、主記憶装置に用いられる半導体メモリチップは、急激な勢いで高集積(微細)化・高性能(高速)化・低価格化が進展している。一方、大容量のメモリコアを混載したシステムLSIが、主にマルチメディア用途として大きな市場を形成しつつある。このような状況下において、現在生産されているメモリデバイスは $0.25\mu\text{m}$ 程度の微細加工レベル(加工ルール)にあり、チップサイズの縮小によるより一層のコスト低減を目指して $0.20\mu\text{m}$ 以下のレベルのプロセス開発が進行中である。

このように高集積化が進んでも、ソフトエラーを防止するためのマージンの確保及びリークによる電荷の減少を補うリフレッシュ動作の頻度等を考慮し、単位メモリセル当たりのキャパシタ容量はある一定値以上($>25\text{fF}$)が必要である。現状では、キャパシタ用絶縁膜を SiO_2 と Si_3N_4 の複合膜(ON膜)にして比誘電率を大きくするとともに、セル形状を立体化することで実効的なキャパシタ面積を稼ぎ蓄積容量の確保を図っている。しかし、次世代メモリである $0.15\mu\text{m}$ ルール相当のキャパシタに従来材料を適用しようとすると、更に複雑な三次元構造が必要となり、加工に要するプロセスコストの増大が避けられない。したがって、比誘電率の大きい高誘電率材料のメモリキャパシタへの適用が低コスト化・高集積化に非常に有利であり、低段差の単純なキャパシタ構造でも十分なセル容量が確保できることから、キャパシタ製造工程の簡素化及びキャパシタ形成以降の諸工程の加工マージンが広がることが期待できる。

この高誘電率材料としては、頻繁にアクセス(読み書き)を行うメモリの動作形態上、書換えに対してキャパシタ膜にストレスが生じない常誘電体が適しており、比較的元素数が少なく大きな比誘電率の得られるBSTがメモリ用高誘電率材料として最も適している⁽¹⁾。また、薄膜形成法としては、半導体プロセスへの整合性・組成制御性・量産性を考慮した上で、微細化において最も重要である良好な段差被覆性を実現しようとした場合、CVD法が必ず(須)である。そこで、BST薄膜キャパシタを用いた次世代メモリの実現を目標に、CVD法によるBST薄膜の合成技術の開発、及びメモリキャパシタへの適用の検討を行った。

本稿では、BST薄膜形成のために独自技術として開発した溶液気化CVD法について概説するとともに、 $0.15\mu\text{m}$ レベルの次世代メモリの実現に必要なキャパシタ構造の試作結果について述べる。

2. BST薄膜の $0.15\mu\text{m}$ レベルキャパシタへの適用

膜厚 25nm の平面型BST薄膜キャパシタを用いて一般的に必要とされる $25\text{fF}/\text{セル}$ の容量を $0.15\mu\text{m}$ レベルのメモリセルにおいて実現するには、少なくとも350程度の比誘

電率が必要であり、将来的には更に大きな比誘電率が要求される。一方、上記膜厚のBST薄膜で得られる一般的な比誘電率は $200\sim 300$ 程度であることから、厚膜ストレージノードの側壁部を用いたキャパシタ面積の拡大が必要になる。図1に厚膜ストレージノードキャパシタの断面構造の模式図を示す。このようなストレージノードの全面にBST薄膜を形成するには、側壁部への段差被覆性(付き回り性)が極めて良好な成膜手法が必要であり、一般的に段差被覆性が良好であると言われるCVD法によるBST薄膜の形成法の検討が、当社を始めとする主要デバイスメーカー及び各研究機関において盛んに行われてきた。しかしながら、次節で述べるCVD原料に起因する大きな障害から、従来のCVD成膜技術での対応は不可能であることが明確となり、当社独自の新技术として溶液気化CVD法を開発するに至った。

3. 溶液気化CVD法によるBST薄膜の成膜

量産プロセスとしてCVD法を適用するには、成膜を行う反応炉への原料ガスの安定供給が可能であることが大前提となる。しかしながら、BSTの成膜に必要なCVD原料のうち、Ba及びSr用原料として一般的に使用可能なDPM系 β ジケトン金属錯体は、蒸気圧が低いために 200°C 以上の高温加熱が必要である上に、多量体の形成によって気化特性が劣化しやすく非常に不安定である。また、固体であるために扱いにくく、量産プロセスへの適用が困難であるなどの本質的な欠点を持っている。したがって、従来のCVD法では、高価であるにもかかわらず成膜の再現性を確保するために原料を使い捨てにするか、又は再現性と原料供給量を犠牲にして、やや低温で同じ原料を使い続けるしかなかった。

しかし、今回、原料の加熱気化時に有機溶剤であるTHFの蒸気を接触させることによって蒸気圧の増大と原料の劣化低減が同時に可能となる溶剤付加効果を見いだした。この効果は、DPM系原料にTHFが付加することによって気化促進体となり、多量体の形成を抑制することによるものと考えられる。BaやSrなどのアルカリ土類金属の

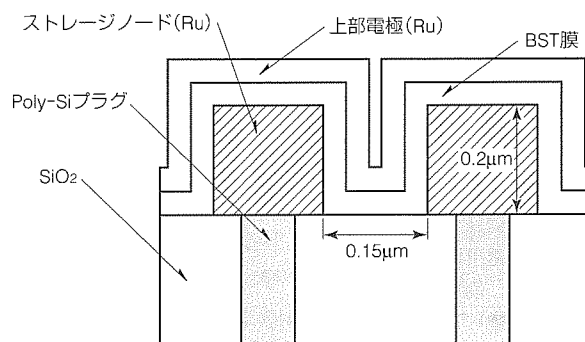


図1. 次世代メモリ用BSTキャパシタの断面構造

β ジケトン金属錯体は、中心部の金属イオン半径が大きいためにその金属イオンを配位子が完全に覆うことができず、図2の(a)に示すように、中和しきれない電荷によって酸化性の悪い多量体を形成しやすい状態にある。それに対して、THFが存在した場合は、図の(b)に示すように、金属イオンにTHFが配位し、多量体の形成を抑制し蒸気圧が増大する。また、金属イオンへのTHFの配位は、CVD成膜時の障害となるほど強くはない。この溶剤付加効果を応用したCVD法を更に発展させたのが溶液気化CVD法である⁽²⁾⁽³⁾。これは、固体であるDPM系原料のTHF溶液をCVD原料として用いる方法で、液体用微小流量マスフローコントローラで定量された各溶液原料を気化器で連続的に加熱気化し、安定したガス供給を行う方法である。この方法は、原料をTHF溶液の状態で保持するために原料の劣化が起きにくく、精密制御が可能な液体流量で原料ガスの供給量を決定的ため、組成制御性と再現性が極めて良好である。また、装置のスケールアップが容易である上に、原料の供給が液体用タンクで行えるなど、量産プロセスとして最適な多くの優れた特長を持っている。このプロセスと従来プロセスとの比較を表1に示す。

今回用いた溶液気化CVD装置は、チャンバ壁温度の制御が可能な減圧型枚葉式チャンバに溶液気化供給系を組み合わせた独自のものである。CVD原料はBa, Sr, 及びTi共にすべてDPM系のTHF溶液原料で、濃度は0.1mol/l

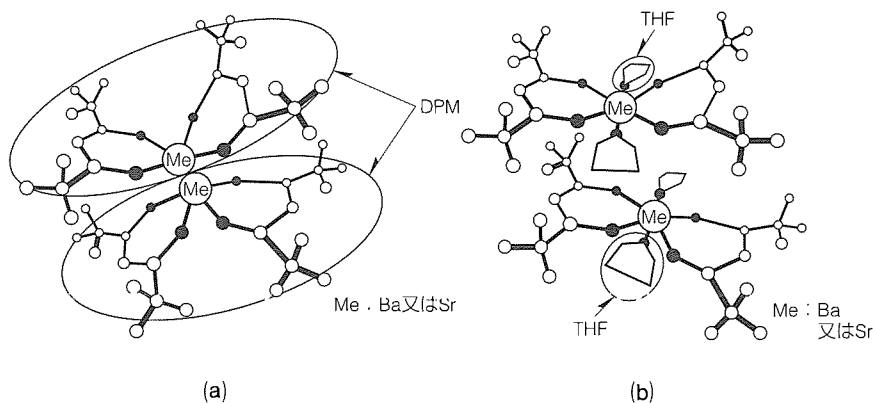


図2. DPM系原料とそのTHF付加体

表1. 溶液気化CVD法と従来法との比較

比較項目	成膜法		
	溶液気化CVD法	従来法	
		CVD法(固体原料)	スパッタ法
半導体プロセスとの整合性	○	○	○
膜の組成制御性及び性能	○	×	△
大面積への適用性	○	△	△
付き回り性、段差被覆性	○	△	×
原料の安定性	○	×	○
経済性(原料費, 消費効率等)	△	×	○

○: 良好, △: やや不適, ×: 不適

である。各溶液原料は、微小流量用液体マスフローコントローラで定量混合された後、窒素ガスによって250℃に加熱された気化器内へ噴霧され、瞬時に加熱気化される。気化生成した原料ガスは、反応ガスである酸素と混合された後、ヒーターブロックによって加熱された基板上へ吹き付けられ、BST薄膜が形成される。

基板は、ストレージノード形成のための微細加工の容易なRuを電極として形成した6インチ径のSiウェーハを用いた。電極の成膜はスパッタリング法によって行い、膜厚は200nmである。代表的な成膜条件は、基板温度が480℃、反応室圧力が5 Torrである。また、良好な表面モフォロジを得るために、この成膜の前に薄い初期膜の形成と熱処理による結晶化を行う2ステップ成膜法を行った⁽⁴⁾。BST薄膜の標準的な膜厚は約25~30nmである。

4. CVD-BST薄膜の段差被覆性と電気特性

段差被覆性は、トレンチ構造の溝の深さDと幅Wの比であるアスペクト比(D/W)をパラメータとし、側壁部膜厚 d_{min} と上部膜厚 d_{max} の比として定義される。CVD法の場合、原料又は成膜の前駆体の付着確率が段差被覆性を決定し、高アスペクト比においてこの値が大きいほど段差被覆性が良好であると言える。

当初、Ti原料として入手が容易なTTIP(Ti tetra-isopropoxide)とBa, Srの各DPM系溶液原料の組合せを検討したが、この場合の段差被覆性は、スパッタリング法によって成膜したBSTと大差ない38%と非常に小さいことが明らかとなった。そこで、Ba, Sr, 及びTiの酸化膜を各々単独で成膜したところ、Tiの段差被覆性が前二者と比較して著しく劣っていることが判明した。したがって、Tiに対してもBa, Sr同様にDPM系原料を使用すれば段差被覆性が改善されることが予想され、当時の新原料であるTiO(DPM)₂を検討したところ、アスペクト比0.65のトレンチ基板に80%と段差被覆性が飛躍的に向上することが分かった。また、これによってすべてをDPM系溶液原料で統一することが可能となった。その後、幾つかのDPM系新Ti原料が開発され、最近では、段差被覆性が更に良好かつ原料の安定性に優れたTi(tBuO)₂(DPM)₂が注目されている。

このTi原料のTHF溶液原料を用い、開口部0.8μm、アスペクト比5のトレ

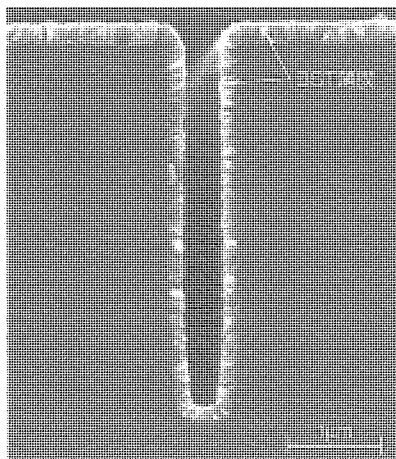


図3. CVD-BST薄膜の段差被覆性

ンチへの成膜を行った際の、BST薄膜断面の走査電子顕微鏡像を図3に示す。図より、0.15 μm レベルのメモリセル適用上の要求をほぼ満たす約70% (目標80%)という非常に良好な段差被覆性が得られていることが分かる⁽⁵⁾。

図4にこの試料のリーク電流特性を示す。膜厚30nm程度のCVD-BST薄膜の平面電極部における電気特性は、750 $^{\circ}\text{C}$ のランプアニール後において、Si酸化膜換算膜厚 $t_{\text{eq}}=0.58\text{nm}$ と小さく、リーク電流 J_{L} も $1 \times 10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$ 以下 (+1V)と極めて低い非常に良好な値が得られている。また、 $0.6 \times 0.24 \times 0.15$ (高さ)(μm)のRuストレージノードパターン上に成膜したBSTキャパシタにおいて、リーク電流が増加することなく側壁面積に相当する蓄積容量の増加を確認しており、これにより、0.15 μm レベル相当のメモリセルにおいて目標蓄積容量である25fF/セルを得る見通しが得られた⁽⁴⁾。

5. む す び

次世代メモリ用BST薄膜キャパシタの実現を目標に、CVD法によるBST薄膜の合成技術の開発、及びメモリキャパシタへの適用の検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) CVD原料として固体DPM系原料のTHF溶液を使用し、原料保存性・組成制御性・成膜再現性・段差被覆性・量産性に優れる独自の溶液気化CVD法を開発した。
- (2) Ti原料としてTi(t-BuO)₂(DPM)₂を使用することで、アスペクト比5のトレンチ基板に70%という極めて良好な段差被覆性を得ることができた。
- (3) Ruストレージノードパターン上に成膜したBST薄膜において、平たん(坦)部に形成した場合と同等の特性が微

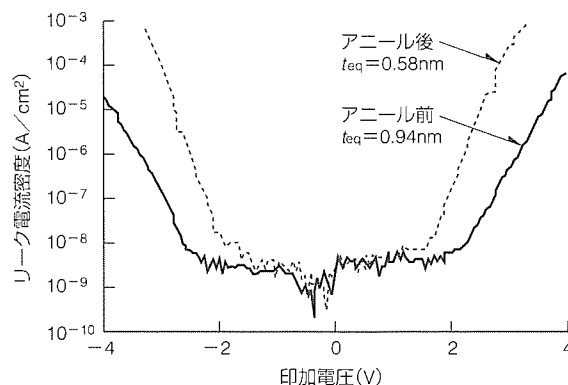


図4. BSTキャパシタのリーク電流特性

細構造の側壁部上でも実現可能であることを確認した。

以上の結果から、溶液気化CVDプロセスが量産対応可能なBST成膜技術であるとともに、0.15 μm レベルの次世代メモリ用キャパシタの形成へ適用可能であることを明らかにした。

参考文献

- (1) 堀川 剛, 結城昭正, 芝野照夫, 川原孝昭, 蒔田哲郎, 黒岩丈晴, 山向幹雄, 大森達夫, 三上 登, 斧 高一: 高誘電率材料(Ba, Sr)TiO₃を用いた1G DRAM対応キャパシタ技術, 電子情報通信学会論文誌, J79-C-I, 347 (1996)
- (2) 松野 繁, 木ノ内伸一, 内川英興, 渡井久男, 佐藤建: CVD法によるSrTiO₃誘電体薄膜の作製, 第9回強誘電体応用会議講演予稿集, 111 (1992)
- (3) 木ノ内伸一, 松野 繁, 内川英興, 渡井久男: 溶液原料を用いたCVD法によるBa_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃膜の作製, 第54回応用物理学会学術講演会予稿集, 442 (1993)
- (4) Kawahara, T., Yamamuka, M., Yuuki, A., Ono, K.: Surface Morphologies and Electrical Properties of (Ba, Sr) TiO₃ Films Prepared by Tow-Step Deposition of Liquid Source Chemical Vapor Deposition, Jpn. J. Appl. Phys., 34, 5077 (1995)
- (5) Kawahara, T., Matsuno, S., Yamamuka, M., Tarutani, M., Sato, T., Horikawa, T., Uchikawa, F., Ono, K.: Conformal Step Coverage of(Ba, Sr)TiO₃ Films Prepared by Liquid Source CVD Using Ti(t-BuO)₂(DPM)₂, Extended Abstracts of the SSDM '98, 50 (1998)

半導体パッケージ用プリント基板

岡 誠次* 畑中康道*
古橋靖夫* 山口明彦**
澤田祐子*

要 旨

三菱電機では以前から高耐熱性プリント基板材料HHR (Hybrid Heat Resistant Resin)を開発し、実用化しており、半導体用バーンインボードなどで実績を上げつつある。

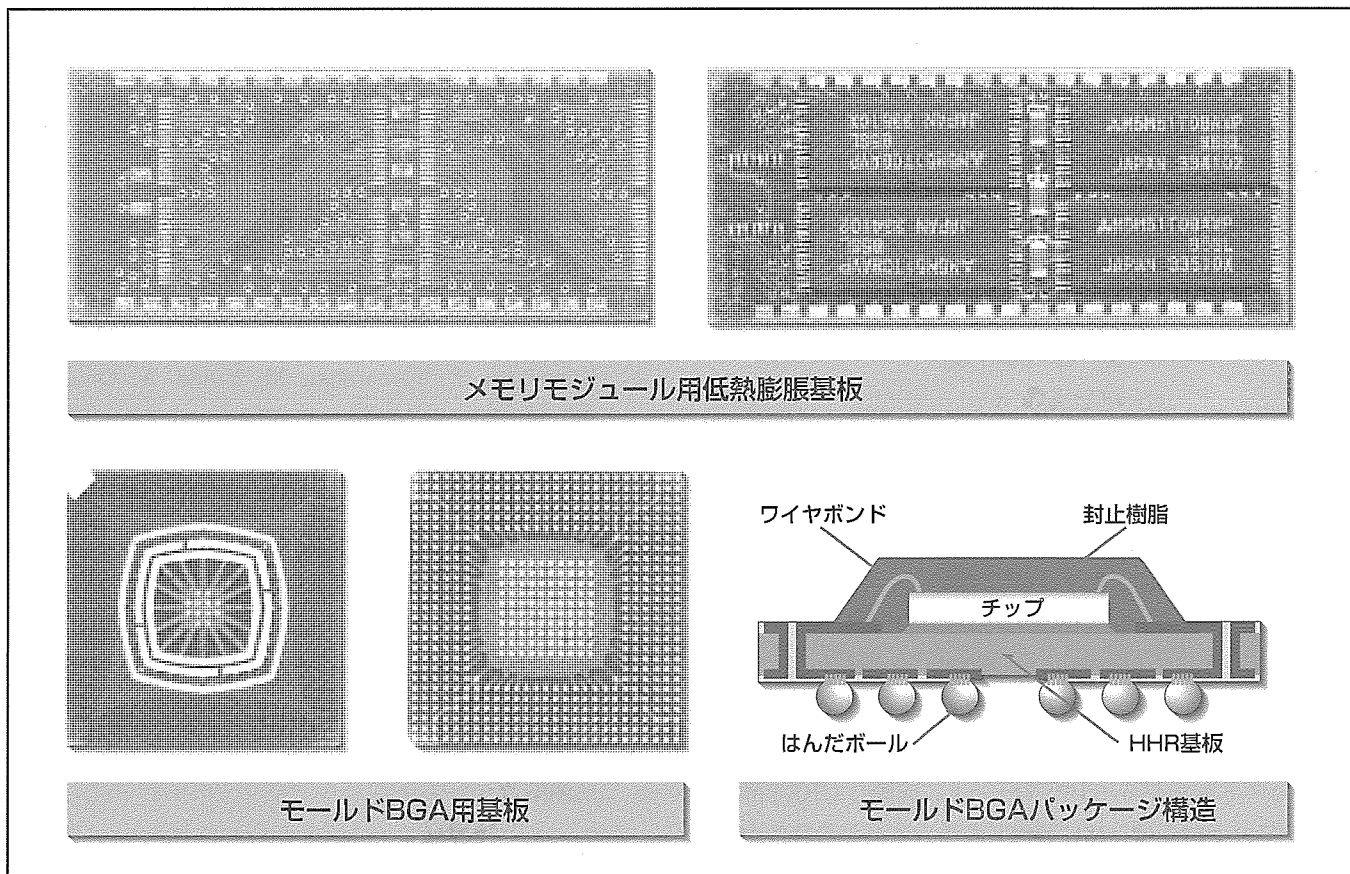
近年、電子機器の小型化・軽量化・薄型化の流れの中で、半導体パッケージ用基板を中心として、耐熱性基板の需要が高くなっている。このような耐熱性基板を用いた半導体パッケージとモジュールにおける信頼性向上、低コスト化を目標に、HHRのシリーズ化開発を行い、さらにはBGA (Ball Grid Array)パッケージ用基板への適用の可能性検討を行った。

HHRのシリーズ化開発としては、メモリモジュール用

基板の信頼性を向上させるため、低熱膨脹グレードとして、高密度に織られたガラスクロスとHHR樹脂を複合化させることによって表面実装性に優れた低コストな低熱膨脹基板を開発した。

また、HHR基板のBGAパッケージ用基板としての可能性検討を行った結果、BT (Bismaleimide Triazine)基板とほぼ同レベルのリフロー耐性を持っていることが示された。

現在、更なるリフロー耐性の向上を目指し、BT基板と同等な耐熱性を持ちながら吸湿特性・接着特性を飛躍的に向上させた新規基板材料を開発し、BGAパッケージを中心に種々の半導体パッケージ基板用途に展開を図っている。



メモリモジュール用低熱膨脹基板

モールドBGA用基板

モールドBGAパッケージ構造

メモリモジュール用低熱膨脹基板とモールドBGA用基板

上の写真は、当社独自の高耐熱基板材料HHRと高密度織りのガラスクロスを複合化して開発されたメモリモジュール用の低熱膨脹基板であり、下の写真は、608ピンのモールドBGA用基板である。

表1. HHR基板とFR-4基板, BT基板の特性比較

項目	試験条件	HHR基板	FR-4基板	BT基板
ガラス転移温度	TMA法	186℃	135℃	170℃
銅箔ピール強度	200℃	1.5kg/cm	0.3kg/cm	1.1kg/cm
吸水率	PCT/150h	0.4%	1.0%	1.5%
絶縁抵抗	PCT/250V/400h	$9 \times 10^9 \Omega$	マイグレーション発生	$5 \times 10^7 \Omega$

1. ま え が き

当社では、以前から高耐熱プリント配線板材料HHRを開発し、半導体用バーンインボード基板や大電流基板等の耐熱性が要求される分野で

実績を上げている。HHRの特長は、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂を分子レベルで複合化させることにより、耐熱性、高温はく(剥)離強度、耐湿性、耐イオンマイグレーション特性に優れた基板材料である⁽¹⁾。

表1に、HHR基板の代表的特性を、汎用基板FR-4と耐熱性基板であるBT基板とを比較して示す。

近年の電子機器の小型化・軽量化・薄型化の流れの中で、半導体パッケージ用基板を中心として、耐熱性基板の需要が高くなってきている。今回、このような耐熱性基板を用いた半導体パッケージやモジュールにおける信頼性の向上、低コスト化を目標にHHRのシリーズ化開発を行い、さらにはBGAパッケージ用基板への適用の可能性検討を行った。

HHRのシリーズ化としては、高密度ガラスクロスを用いたメモリモジュール用低熱膨脹基板を開発した。

低熱膨脹基板の市場は、半導体パッケージにおけるチップ面積の大型化が加速される傾向にある中、実装される半導体パッケージとプリント基板の熱膨脹係数の差が熱ストレス等の履歴によってはんだ接合部の接続信頼性の低下を導くといった不具合を解決する手法として、急速に伸びている。

図1に示すモールドBGAパッケージにおいては、エリアアレー状の bumps 接合によって電気的特性に優れるとともに実装方法が容易で実装面積を小さくできるという利点から、従来のリードフレーム構造であるQFP(Quad Flat Package)に置き換わっている。モールドBGAパッケージ用基板としては、高温のワイヤボンディング工程があるため高耐熱(高 T_g)性基板が求められている。

プリント基板を用いるBGAパッケージは、基板の吸湿によってはんだリフロー工程においてモールド樹脂と基板界面等でクラックによるポップコーン現象が発生することが問題となっており、基板の耐湿性の向上が要求されている。

今回、HHR基板のBGAパッケージへの可能性を検討すると同時に、独自の樹脂設計から生まれた耐熱性・低吸湿性・高接着性を兼ね備えた新規基板材料を開発したので紹介する。

2. メモリモジュール用低熱膨脹基板の開発

低熱膨脹率化の一般的な手法としては、プリント基板で一般に用いられているガラスクロス

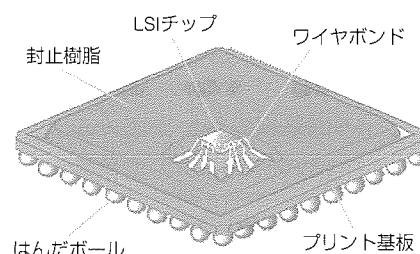


図1. モールドBGAパッケージ構造

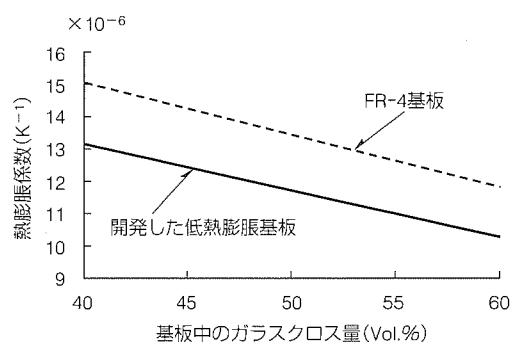


図2. ガラスクロス量と熱膨脹係数の関係

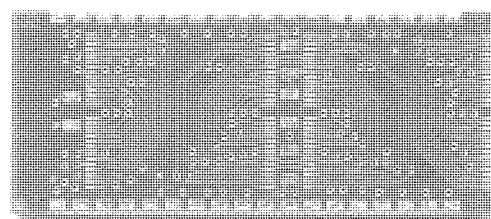


図3. メモリモジュール用低熱膨脹基板

ロスや有機繊維のアラミド繊維⁽²⁾に置き換えることで達成が可能であるが、コスト面、ドリル/シャーリング等の機械加工性、層間の接着強度、さらにはリフロー耐性が劣るという課題がある。

開発した低熱膨脹基板は、低コスト、易機械加工性、リフロー耐性を実現させるため汎用ガラスクロスをベースに特殊な織り方を施し、高密度化させたクロスとHHR基板材料を複合化させることによって実現した。ガラスクロスを高密度化する手法とは積層板中のガラスクロス分率を増加させることであり、ガラス分率を上げることによって積層板の熱膨脹率をガラスに近づけることになる。図2に、開発品の低熱膨脹基板のガラスクロス充てん(填)率と熱膨脹係数の関係を示す。FR-4基板に比べて同じ充填率で約

15%程度の低熱膨脹化が達成できることが分かる。また、この低熱膨脹基板を用いて試作した6層メモリモジュール基板(図3)の熱膨脹係数を図4に示す。同じ層構成のFR-4に比べ、22~30%の低熱膨脹化が可能となる。

この結果から、開発された高耐熱低熱膨脹基板を用いることにより、モジュールとしての耐ヒートサイクル特性等の信頼性が従来の基板に比べて飛躍的に向上することが予想できる。

3. HHR基板を用いたモールドBGAパッケージの信頼性

3.1 パッケージの反り特性

評価に用いたモールドBGA用基板(352ピン, 両面板, 38×38(mm))を図5に示す。

BGAパッケージを基板上に実装する工程において、パッケージの反りが実装性に大きく影響する。図6に、HHR基板、及びBT基板を用いたBGAパッケージの、リフ

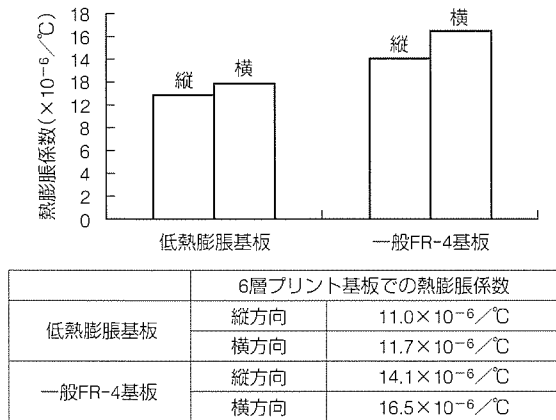


図4. 6層プリント配線板での熱膨脹係数

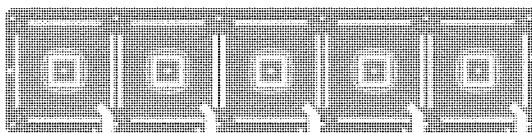


図5. モールドBGA用基板(352ピン)

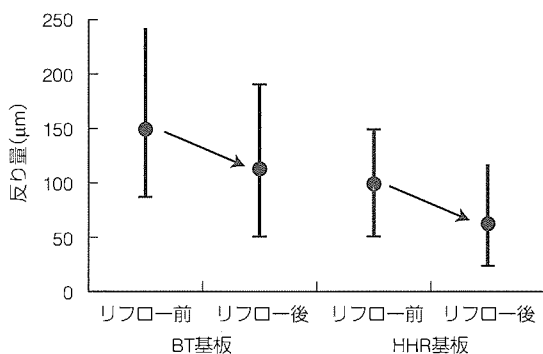


図6. BGAパッケージの反り量

ロー前(モールド後)とリフロー後の反り量を示す。リフロー工程によって両基板ともパッケージの反りは低減している。この原因は、リフロー工程時の熱履歴によってパッケージ内の残留応力が緩和されたことによるものである。一方、反り量の絶対値を比較すると、HHR基板を用いたパッケージの方がBT基板を用いたものよりも小さいことが分かる。このことから、HHR基板を用いたBGAパッケージは実装性に優れることが示唆されたことになる。反り量が低い理由としては、応力緩和性に優れている熱可塑性樹脂を複合化させた構造を持っているためと考えられる。

3.2 吸湿特性とリフロー耐性

図7, 図8に各吸湿条件下でのBGAパッケージの吸湿率, 表2に吸湿後のほんだリフロー工程でのパッケージクラックの発生率, つまり耐リフロー性を示す。PCT (Pressure Cooker Test)等の厳しい条件下では、HHR基板の吸湿率はBT基板よりも低くなるが、上記のようなマイルドな吸湿条件ではHHR基板の吸湿率はBT基板よりも高い値を示す。しかし、吸湿率が高いにもかかわらず、HHR基板を用いたパッケージの吸湿リフロー耐性はBT基

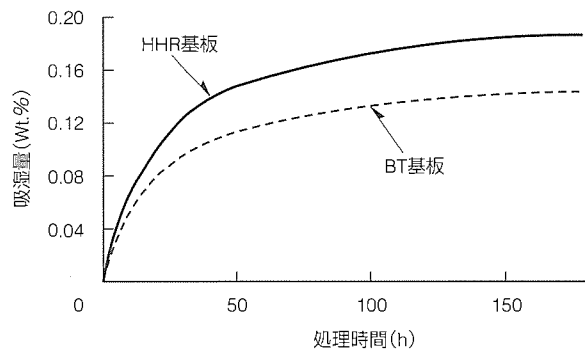


図7. BGAパッケージ基板の吸湿率(30°C, 70%RH)

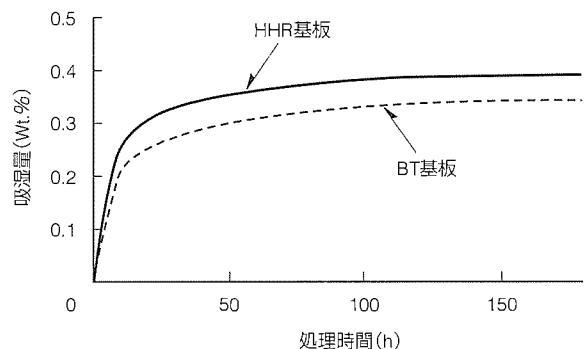


図8. BGAパッケージ基板の吸湿率(85°C, 65%RH)

表2. 吸湿リフローによるパッケージクラック発生率

吸湿条件	30°C / 70% / 168h	85°C / 65% / 168h
HHR基板	0%	100%
BT基板	0%	100%

n=10

表3. 新規基板材料特性

評価項目	単位	処理条件	新規開発基板	BT基板	
ガラス転移温度(TMA)	℃	受理状態	171	170	
吸水率 (銅箔エッチング品)	%	C-192/30/60	0.30	0.28	
		C-168/85/85	0.39	0.46	
		PCT/168h	0.53	2.20	
はんだ耐熱性 (銅箔エッチング品)	%	(デラミ, ミーズリング発生率)	D-4/100後288℃	0	0
			D-4/100後320℃	0	45
銅箔引は(剥)がし強度	kgf/cm	受理状態	1.49	1.09	
ブリフレグ引剥がし強度	kgf/cm	受理状態	>1.2	0.29	
比誘電率	—	受理状態(3GHz)	4.4	4.3	
誘電正接	—	受理状態(3GHz)	0.013	0.016	

注 板厚:0.4mm(0.1mm×4ply), 銅箔:18μm

板を用いたパッケージとほぼ同等レベルであった。

これは, HHR基板がBT基板に比べ, 耐熱性, さらには高温時の接着強度が高いことに起因していると考えられる。この結果から, BGAパッケージの吸湿リフロー耐性を向上させるには, 基板の耐熱性と接着強度を上げると同時に, パッケージクラックの原因となる水分を低減させることが必要で, そのためにも低吸湿性を示す基板を用いることが有効であると推測できる⁽³⁾。

この知見から, モールドBGAパッケージ基板用途に, 耐熱性を維持したまま低吸湿性・高接着性を兼ね備えた新規基板材料を開発した。

4. モールドBGAパッケージ用新規基板材料

4.1 樹脂設計

現在, モールドBGAパッケージ用基板として, BT基板に置き換えるため耐熱性を向上したFR-5相当の高耐熱エポキシ基板が各社から市場されている。

しかし, 一般的に耐熱性を向上させるためにはエポキシ樹脂の架橋密度を高める手法を採るが, その反面, 硬くてもろ(脆)くなることによって接着性が低下する, 耐湿性が悪くなるなどの問題が生じる。

今回開発した新規基板材料は, それら相反する特性を両立させるために, 以下の材料設計から開発された新規な基板材料である。

- (1) 高耐熱化(高T_g化)に向けては, 架橋密度を上げずに剛直な分子骨格構造を導入
- (2) 低吸湿化に向けては, 疎水性を示す分子骨格構造を導入

さらに, この系はエポキシ樹脂をベースとしているため, プレス加工性・ドリル加工性等は汎用FR-4とほぼ同じである。

4.2 基板特性

上記の材料設計から開発された新規基板材料を用いた基

板特性を, BT基板と比較して表3に示す。電気特性はBT基板とほぼ同等であるが, 他の特性面ではBT基板をりょうが(凌駕)していることが分かる。特に, BGAパッケージ用基板として要求される吸湿特性, リフロー特性(はんだ耐熱特性), 接着特性(銅はく(箔), 層間)は, BT基板を大幅に凌駕している。

現在, BGAパッケージ用基板として信頼性を評価中である。

今後, この新規基板材料をBGAパッケージ用基板等に適用することにより, 耐湿特性を含め, すべての特性面で高い信頼性を持ったBGAパッケージが得られることが予想される。

5. むすび

以上のように, 新規ガラスクロスを用いた低熱膨脹基板は, 高密度化傾向にある従来基板を中心に, ますます応用分野が広がるものと期待される。

また, 新しい樹脂設計技術から生まれた耐熱性を維持したまま吸湿特性・接着特性を付与した新規基板材料においては, 吸湿特性が要求されるBGAパッケージ等の新しい半導体パッケージ分野への展開を進めていく所存である。

参考文献

- (1) 高浜 隆, 菊池 巧, 岡 誠次, 中島博行: 高密度実装用高性能耐熱エポキシ配線板材料“HHR”, 機能材料, 10, No.9, 11~19 (1990)
- (2) 野田雅之, 平岡宏一: 高耐熱アラミド不織布基板, 表面実装技術, 17, No.6, 62~63 (1997)
- (3) Sawada, Y., Yamaguchi, A., Oka, S., Fujioka, H.: The Reliability of Plastic Ball Grid Array Package, 2nd 1998 IEMT/IMC Symposium, 35~39 (1998)

透過型電子顕微鏡による 半導体デバイスの評価解析技術

福本晃二* 池野昌彦*
橋川直人** 益子洋治***
村田直文*

要 旨

半導体デバイスの微細化は目覚ましいものがある。半導体デバイスの微細構造に対し、その途中工程や最終段階での形態観察を行うことは、効率的な開発や安定生産のためには必要不可欠である。これまではSEM(走査型電子顕微鏡)がこの形態観察に主として用いられてきたが、最新の先端デバイスに対しては、空間分解能が不十分なため、TEM(透過型電子顕微鏡)による評価が必ず(須)となっている。近年では、FIB(集束イオンビーム装置)を用いたTEM試料作製技術開発、TEM装置に取付け可能な元素分析機能の導入、エネルギーフィルタを用いたTEM像観察法の導入により、TEMの機能を大きく強化した。

(1) FIBを用いたTEM試料作製技術

この技術導入により、それまで困難であった半導体デバイスの特定箇所が発生する故障をTEM評価することを可能とし、TEM評価用の試料作製期間も大幅に短縮した。

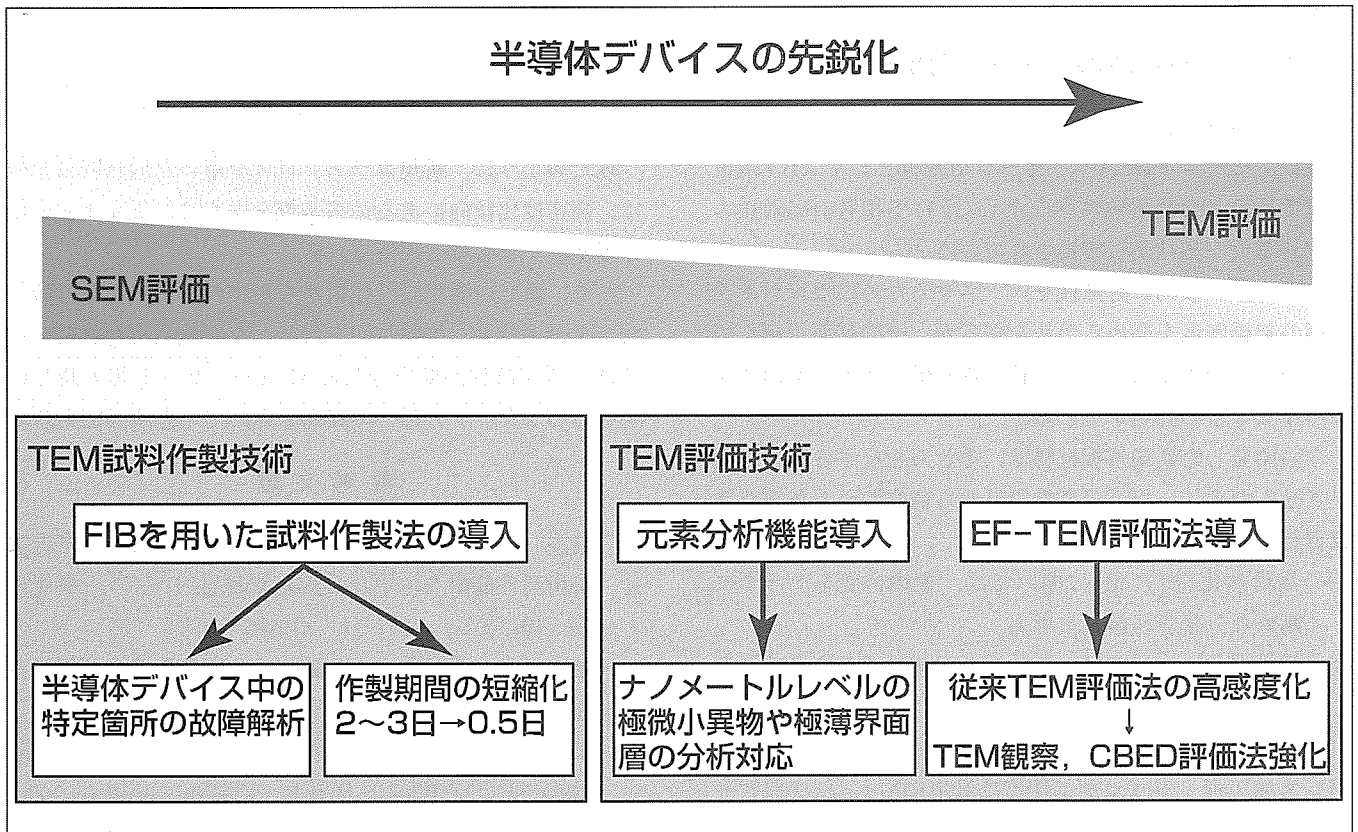
(2) 元素分析機能

この機能導入により、原子スケールの微細な異物の元素分析を可能とし、異常発生原因の究明率が向上した。

(3) エネルギーフィルタ法

この技術導入により、従来のTEM評価法では困難なレベルの極微細な異常の検出を可能とした。

今後の先端デバイス、量産デバイス評価に活用していく。



半導体デバイス対応のTEM技術

微細化が進むデバイスの形態観察法としては、従来から使用してきたSEMでは対応できない空間分解能が必要である。このため、0.2nm以下の空間分解能を持つTEMを半導体デバイス評価に用いるようになった。TEM試料作製技術、元素分析機能の強化、エネルギーフィルタ法導入による高感度化により、TEM評価機能の更なる強化を図った。

1. ま え が き

半導体デバイスの開発や生産において、その途中工程及び最終製品の形態観察は不可欠である。LSIの高集積化の一途の中で、取扱いの簡便さと空間分解能の高さから、SEMが長い間半導体のプロセス評価における形態観察の主力を演じてきた。しかしながら、最近のLSIデバイスの微細化レベルは、SEMの空間分解能では対応できない領域に入ってきている。このため、TEMがLSIの形態観察にまで広く用いられるようになってきた。個別要素プロセス評価はもちろんのこと、デバイスの故障解析においても、TEMの重要性は急速に増している。TEM評価なくしては今日の半導体デバイスの実現や今後のLSI開発も成り立ち得ないと言えるほどである。

本稿では、TEMの半導体デバイス、プロセスへの応用技術、及び幾つかの適用例を紹介する。

2. 半導体デバイスにおけるTEM評価の重要性

図1に示すSIA(米半導体工業会)ロードマップによると、半導体基板上に形成されるトランジスタのゲート電極の長さが2006年以降は $0.1\mu\text{m}$ 以下のサイズになり、ゲート電極下のゲート酸化膜厚も1~数nmのレベルになっていく。さらに、現在開発又は量産されている半導体デバイスでも、原子スケールでの極微小な異常が半導体デバイスの電気的特性に致命的な不具合を引き起こすようになってきている。こうした評価に対応するために必要な空間分解能を、図中に網掛けで示した。

前述したSEM法は形態観察法としては優れた能力を持っているが、今後の半導体デバイス評価に対しては、 $0.6\sim 0.7\text{nm}$ の空間分解能を持つ現在最高性能のSEMでも十分な空間分解能とは言えなくなっている。こうしたマイクロな評価に対しては、 0.2nm 以下の空間分解能を持つ

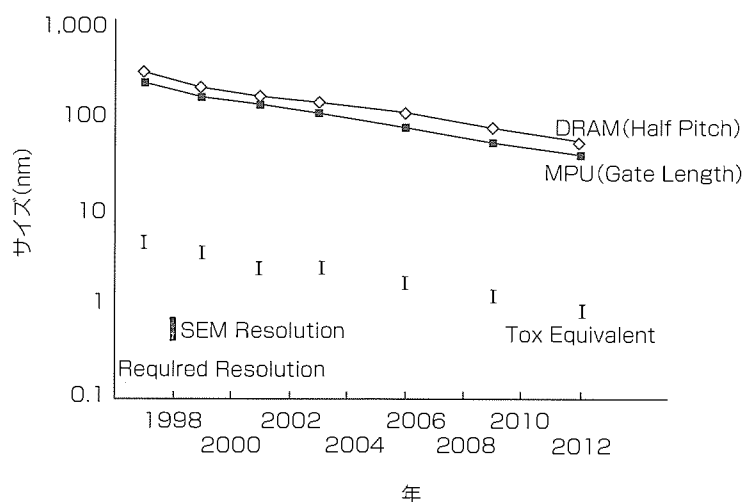


図1. 半導体技術ロードマップと要求空間分解能

TEM評価法の適用が必須となる。従来のTEM評価用試料作製法では評価対象となり得る試料の制約が大きいこと、またTEM試料作製期間が長いことから、TEM評価の半導体デバイスへの適用に大きな制限が課せられてきた。

しかしながら、近年のFIBを応用したTEM試料作製技術の導入により、半導体デバイス上の特定箇所を対象とするTEM評価が可能になり、TEM試料作製の自由度が飛躍的に高まった。さらに、TEM試料作製に要する期間が大幅に短縮できるようになったため、半導体デバイスのTEM評価を短期間に行えるようになった。

一方、TEM装置側での進歩も大きなものがある。EDX(エネルギー分散型X線分光法)やEELS(電子線エネルギー損失分光法)などの分析機能の導入、またエネルギーフィルタによるTEM像質の飛躍的な向上など、半導体デバイス評価にとって非常に役に立つ機能を持つTEM技術に進歩している。

3. TEM試料作製・評価技術

3.1 FIBを用いたTEM試料作製技術

半導体デバイス生産工程に起因するトラブルに対しては、生産の安定性確保と量産維持の観点から、早期発見と対策が必須である。したがって、原因究明のための半導体デバイスの物理解析にも迅速さが要求される。それは、近年重要性が高まっているTEM評価でも同様である。半導体デバイスの故障や不具合はそのデバイス中の特定箇所が発生する極微小な異常がかかわることが多くなってきたため、これに対応するTEM評価技術の必要性が高まってきた。FIBを応用したTEM試料作製技術は、こうした要求にこたえる技術である。

図2にFIBを応用したTEM試料作製方法を示す。まず、観察すべき特定箇所を明示するためのマーク等を評価の対象となる試料に付ける。次に、ウェーハから半導体チップを切り出す装置として使用される“ダイサー”を用いて、

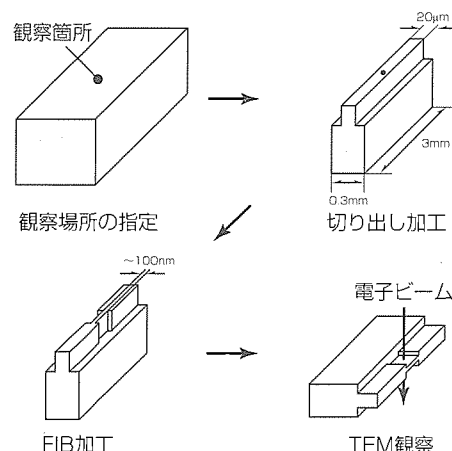


図2. FIBを用いたTEM試料作製方法

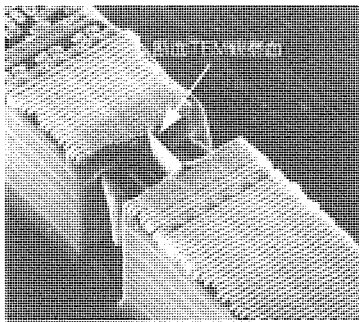
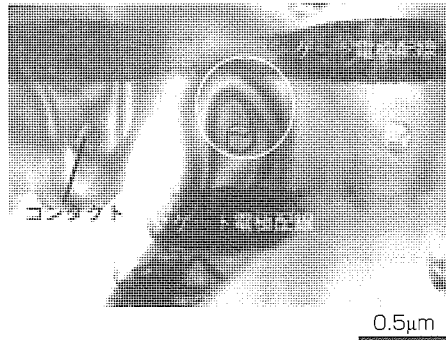
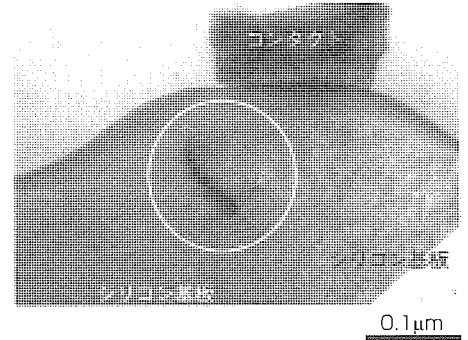


図3. FIBを用いて作製したTEM試料



(a) 平面TEM像



(b) 断面TEM像

図4. メモリデバイスで発生した結晶欠陥

TEM試料ホルダに収まる形状・サイズに試料を切り出す。最後に、数百kVに加速された電子が十分に透過するように、FIBを用いてTEM観察面の薄膜化(0.1~0.2μm厚)加工を行う。

この手法を用いれば、機械的研磨を用いた従来のTEM試料作製法(2~3日)よりも短時間(0.5日程度)での作製が可能となる。図2には断面TEM評価用試料の作製方法を示したが、平面TEM評価用試料作製も断面TEM評価用試料と同様の方法で作製できる。完成した断面TEM評価用試料のSEM像を図3に示す。FIB法の導入によって0.5日でTEM評価用の試料作製が可能となったが、半導体デバイスにとっては、まだ十分短縮できたとは言えない。更なるTEM試料作製期間の短縮を検討中である。

次に、この試料作製技術をメモリデバイスへ適用した不良解析例を紹介する。図4にDRAM(Dynamic Random Access Memory)のTEG(Test Element Group)を対象とした平面TEM評価と断面TEM評価結果を示す。この不良はデータの保持特性に影響する不良であり、特定アドレスのメモリセルのみが不良となる。平面TEM評価結果からは、シリコン基板中に形成された結晶欠陥(転位)が○印内に観察できる。また、断面TEM評価でも同様に結晶欠陥が観察できる。この不良の場合、平面TEM評価からはメモリセルレイアウト内における転位の二次元的な発生位置が、断面TEM評価からはシリコン基板中の結晶欠陥の深さの情報を直接把握することが可能である。これらのTEM評価結果から、この結晶欠陥の起点は素子分離酸化膜のエッジとゲート電極の枠付け酸化膜のエッジが交差する箇所であることが判明し、これらの酸化膜によるシリコン基板への局所的な応力が結晶欠陥の発生に関与していることが分かった。

同じ不良モードの試料を従来から結晶欠陥の顕在化手法としてよく使用されるウェットエッチング法(Wrightエッチング法)で評価した結果を図5に示す。図に示すように、Wrightエッチング後の不良箇所の表面SEM観察の結果からは、シリコン基板表面に異常(結晶欠陥、くぼ(窪

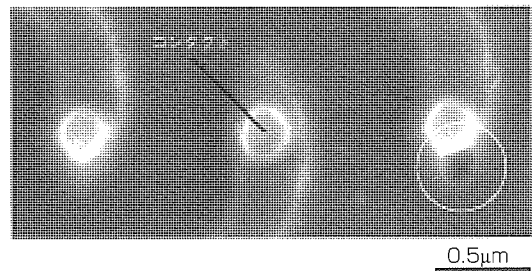


図5. Wrightエッチング法による顕在化

み等)が発生していることと、基板表面におけるおおよその異常の発生位置は把握できる。しかしながら、これだけでは不良原因を特定する決定的な証拠にはならない。結晶欠陥に起因する微細な不良に対して詳細な評価を行うためには、TEM評価が必須である。

3.2 EF-TEM(エネルギーフィルタTEM)を用いたデバイス評価技術

精密なTEM評価の一つの障害になるのが、電子ビームがTEM試料を通過する際に生じる電子の非弾性散乱現象である。電子がTEM試料を通過するとき、試料内では様々な現象が起こり、次のような電子が発生する。

(1) ゼロス電子(エネルギーロスなし)

透過電子や弾性散乱電子

(2) プラズモンロス電子(エネルギーロスあり)

試料中の電子雲のプラズモンを励起することで、その分のエネルギーを失う電子

(3) コアロス電子(エネルギーロスあり)

原子の内殻電子を励起することで、その分のエネルギーを失う電子

非弾性散乱電子とは、プラズモンロス電子とコアロス電子を指す。非弾性散乱電子の影響はTEM試料膜厚が厚いほど顕著になり、TEM像質を著しく劣化させる。半導体デバイスは三次元的に複雑な構造で、複数の材料で構成されるため、像質の劣化は半導体デバイス評価の大きな妨げになる。EF-TEMは、非弾性散乱電子を除去し、クリアな像観察を可能とするため、デバイス構造中の極微細な異

常を感度良く検出できる。EF-TEMのエネルギーフィルタ装置には、インカラム型(鏡筒内に含むタイプ)とポストカラム型(鏡筒の下に取り付けるタイプ)の二種類がある。私たちが使用しているポストカラム型のEF-TEMの装置構成概略を図6に示す。試料を通過した電子は磁界型速度分析器によって分光される。TEM試料内でエネルギーを失った電子は、この磁界型速度分析器では、エネルギーを失っていない電子よりも強く曲げられる。その後、スリットを用いて、様々な角度に曲げられた電子のうち、特定の角度に曲げられた電子のみを通過させるスリットを用いることで、エネルギーのフィルタ操作が可能となる。選択した電子をCCD検出器で検出することでEF-TEM像観察が行える。実際にシリコン基板の断面TEM試料から得られた低エネルギー領域の電子線エネルギー損失スペクトルを採取した例を図7に示す。通常のTEM試料膜厚(0.1 μm 程度)の場合、ゼロロスのピーク値は高く、プラズモンロスのピーク値は低くなる。これに対し、図に示す評価では、0.5 μm 厚のかなり厚いTEM試料を用いたため、試料内でのプラズモンロス電子は増大し、ゼロロスのピーク値が低

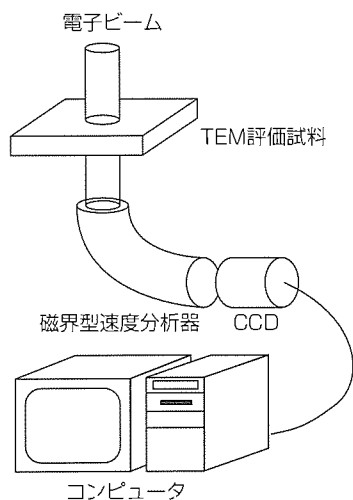


図6. EF-TEM装置の構成

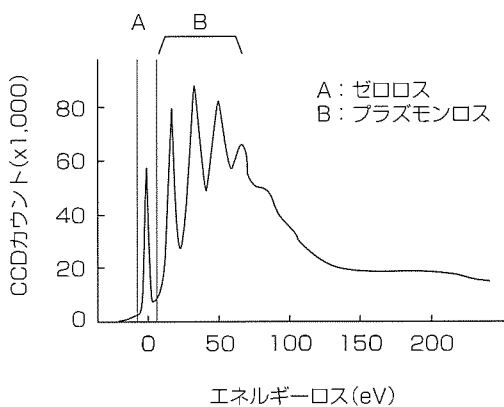


図7. EELSスペクトル

く、プラズモンロスのピーク値が高い結果となった。EF-TEM評価法では、ピーク値の高いゼロロス電子又はプラズモンロス電子のみを選択して結像すれば、像質の高いTEM像を得ることができる。

EF-TEMを用いた評価事例を次に紹介する。評価には、半導体の素子分離法の一つであるトレンチ分離を搭載したTEGを用いた。素子分離近辺に発生する応力の有効な評価法としては、以下に述べるCBED法(収束電子線回折法)がある。一般的な電子線回折法では、図8に示すように、試料上の数 μm 径の領域に平行な電子線を照射し、電子線回折像を得る。この方法では、回折はん(斑点)間の距離や配置により、電子線の入射方向や結晶構造を求めることができる。一方、CBED法では、ナノメートルオーダーのビーム径に収束させた電子線を試料上に照射し、電子線回折像を得る。電子線を収束させているため、図に示すように回折斑点はディスク状に広がる。

図9は、高次ラウエゾン(HOLZ)反射に対応する一組の格子面(hk1)に収束電子線を入射した場合の模式図である。電子線を収束させているために様々な入射方向が実効的に生じるが、(hk1)格子面にブラッグ条件を満足する入

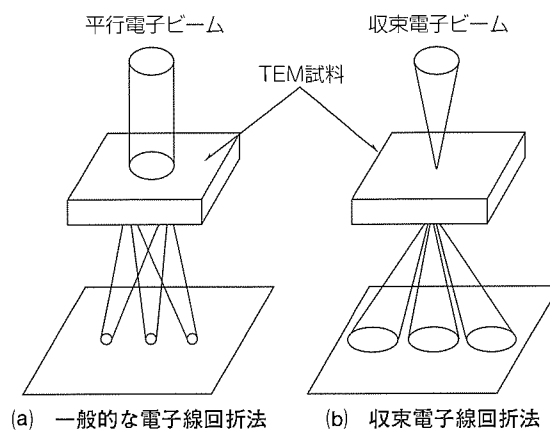


図8. 電子線回折法

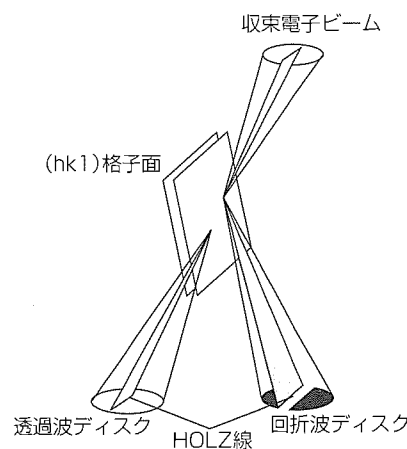


図9. 収束電子線回折模式図

射電子線のみが回折され、回折波ディスク中に明るいラインが、逆に透過波ディスク中に黒いラインが現れる。このラインをHOLZラインと呼ぶ。実際の結晶には様々な格子面が存在するため、透過波ディスクには複数のHOLZラインが現れる。このように、CBED法は、高次ラウエゾン反射によって生じるHOLZラインが得られることと、電子線を収束させることでナノメートルオーダー領域の結晶情報を得ることができる。また、HOLZラインの現れる位置は格子定数に敏感に依存するため、HOLZラインの位置を測定することで、評価試料における極微小領域の格子定数が決定できる。実際に応力を算出する方法を図10に示す。この評価で重要なことは、応力算出の精度は回折パターンの明りょう(瞭)さに大きく依存することである。図11に、通常のTEM法で得られるCBEDパターン(エネルギーフィルタなし)と、エネルギーフィルタを介して得られるCBEDパターン(エネルギーフィルタあり)を示す。通常のTEM法ではぼやけた回折パターンしか得られていないのに対して、EF-TEM法を適用した場合には、鮮明な回折パターンを得ることができる。

EF-TEMを用いたCBED評価例として、素子分離周囲の応力分布評価を紹介する。図12にCBED評価を行った試料の断面TEM像を示す。図中白いドットで表示した2箇所について応力値を求めた。図中の1の箇所では5.2MPa、2の箇所では1.4MPaの圧縮応力が存在することが判明した。EF-TEMによるCBED評価方法により、素子分離近傍の応力分布を求めることによって構造上の問題点を抽出

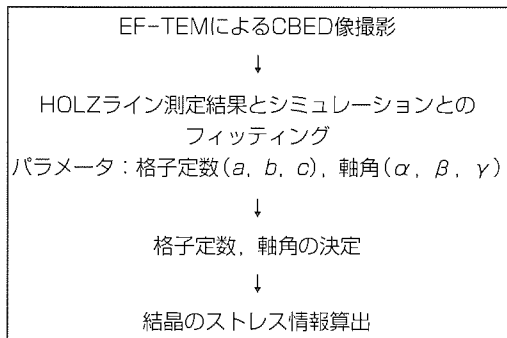
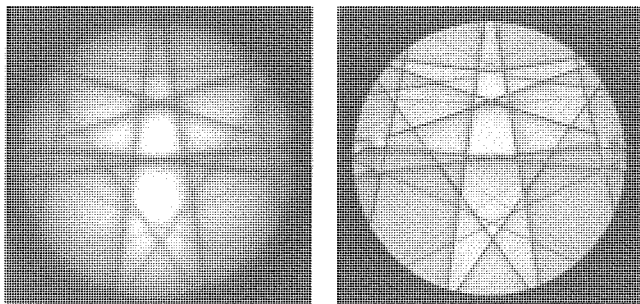


図10. 応力値の求め方



(a) C-TEMによるCBED像 (b) EF-TEMによるCBED像

図11. 収束電子線回折像

できるため、効率の良いプロセス技術開発又はプロセス改善が図れる。

3.3 EELS(電子線エネルギー損失分光法)を用いた分析技術

TEM装置にEDX, EELS機能を取り付けることで、分析電子顕微鏡となる。EDX, EELSとも有効な分析機能であり、現在、半導体デバイスのプロセス評価や故障解析に活用されている。この分析法の最大の特長はナノメートルオーダーの極微小領域分析が可能なことである。すなわち、他の分析技術では不可能な空間分解能レベルでの分析が可能である。本稿では、EELS分析技術の適用例を取り上げて紹介する。ゲート電極配線上に形成したコンタクトホール不良解析に関するもので、3.2節で紹介したエネルギーフィルタ装置によって分離できるコアロス電子の分析によるEELS分析を行った。

半導体デバイス中には通常複数の配線層が用いられ、必要に応じて異なる層の配線間を接続する。接続箇所ではコンタクトホールと呼ばれる微細な穴あけを施し、異なる配線層同士を接続する。もしこのコンタクトホール部での抵抗上昇があると、デバイスの動作不具合が発生してしまう。図13に、抵抗上昇が発生したコンタクトホール部の断面TEM像を示す。上層配線と下層配線の接続部にかなり薄い界面層が形成されていることが分かる。この界面層を対象に高倍率TEM観察を行った結果と、EELSによる元素分析を行った結果を図14に示す。高倍率でのTEM評価により、界面層は厚さ3nmのかなり薄い膜と判明した。この界面層に対して酸素のコアロス電子を利用して酸素の元素分布マッピングを行った結果、界面層の領域に酸素が分布していることを確認した。ゲート電極配線はタングステン

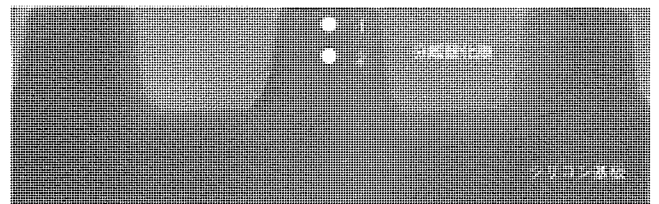


図12. トレンチ分離部断面TEM像

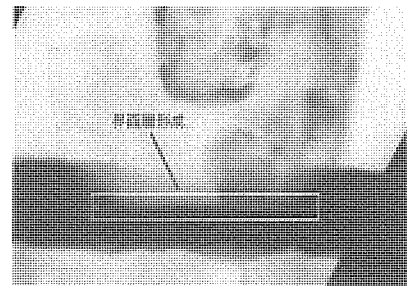
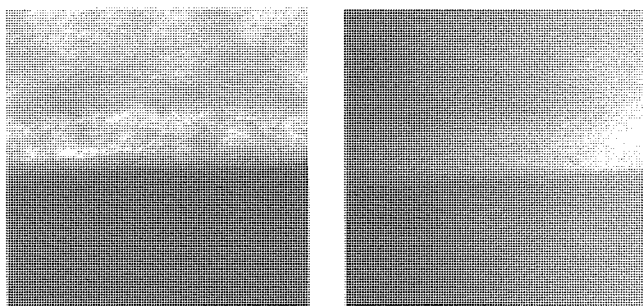


図13. 配線上コンタクト断面TEM像



(a) 高倍率TEM像 (b) 酸素マッピング (EELS)

図14. 配線上コンタクト部EELS分析

シリサイド層とポリシリコン層の二層で構成されているが、この不良は、ゲート電極配線上にコンタクトホールを形成した後に、タングステンシリサイド層の表面が酸化したものと考えられる。半導体デバイスではこうしたコンタクトは随所で使用されるため、コンタクト界面に数nm厚のごく薄い絶縁層が形成されてしまっは致命的な歩留り低下を引き起こす可能性がある。この評価事例は、TEM評価でなければ異常を検出することが極めて困難な事例である。

4. む す び

半導体プロセス評価、デバイスの形態観察及び物理的評価法として今後中心的存在となっていくTEMに関する試料作製技術・評価技術を紹介した。故障解析に有効なFIBを用いたTEM試料作製技術、エネルギーフィルタを利用

したEF-TEM観察技術、さらに、EDX, EELS, CBED法などのTEM応用評価技術を活用すれば、デバイス特性に影響を及ぼす原子レベルの極微小な異常でも感度良く効果的に検出することが可能となる。

今後、0.1 μm 以下の領域でも三次元的に複雑な構造になっていく半導体デバイスの故障解析に対応するため、TEMの試料作製技術開発、評価技術開発、応用技術開発に注力していく。

参 考 文 献

- (1) Fukumoto, K., Maeda, H., Mashiko, Y., Sekine, M., Koyama, H., : Analysis of Localized Small Defect in ULSIs, MRS Symp. **405**, 447~451 (1996)
- (2) Gubbens, A.J., Kraus, B., Krivanek, O.L., Mooney, P.E., : An Imaging Filter for High Voltage Electron Microscopy, Ultramicroscopy, **59**, 255~265 (1995)
- (3) Tanaka, M., Terauchi, M. : Convergent-beam Electron Diffraction, JEOL Ltd., Tokyo (1985)
- (4) Steeds, J., Mansfield, J. : Convergent Beam Electron Diffraction of Alloy Phases, Adam Hilger Ltd., Bristol, UK (1984)
- (5) Hashikawa, N., Fukumoto, K., Kuroi, T., Ikeno, M., Mashiko, Y. : Direct Observation of Local StrainField for ULSI Devices, Microelectronics Reliability, **38**, 913~917 (1998)

超LSIゲート絶縁膜の構造・欠陥解析技術

黒川博志* 谷村純二*
河瀬和雅* 上原 康*
寺田久美*

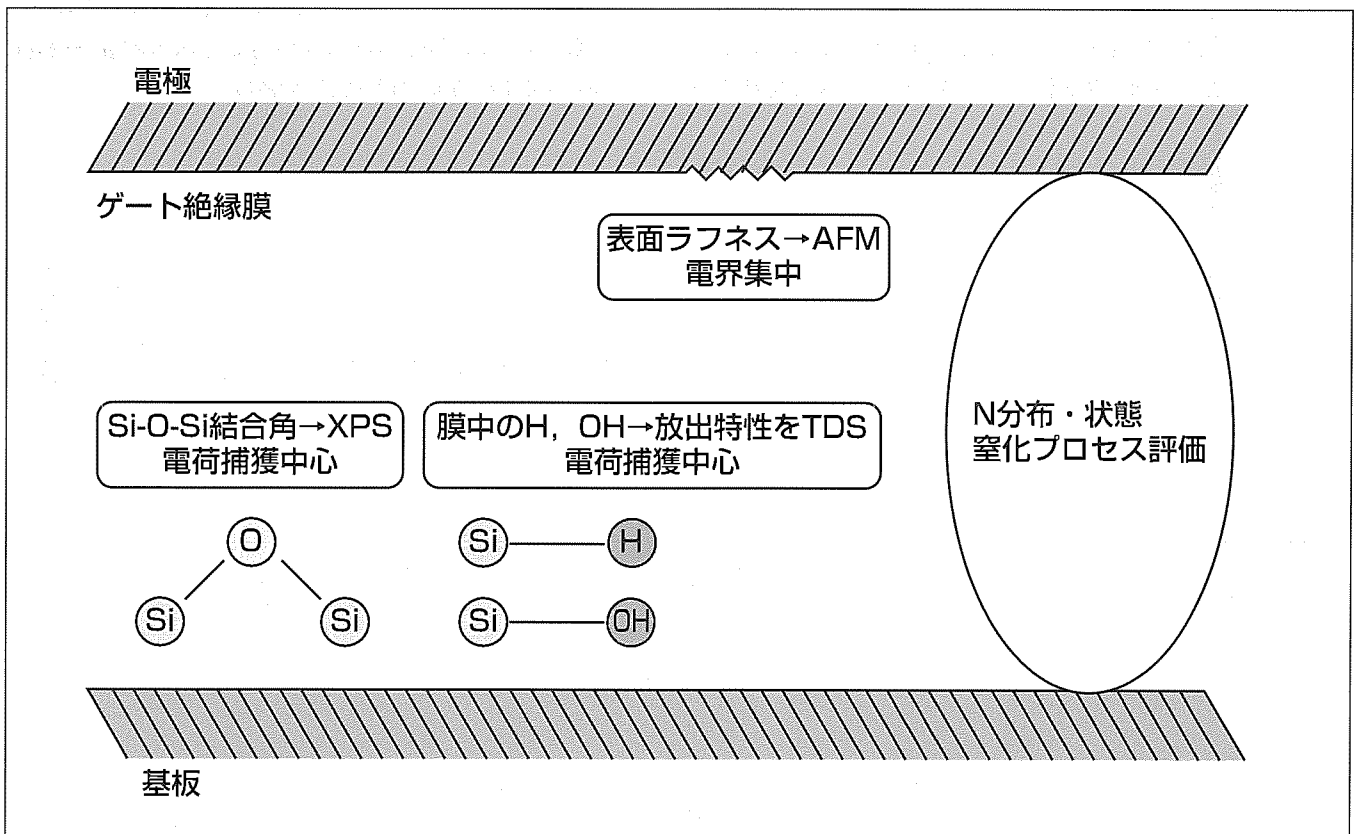
要 旨

超LSIでは極限的な微細化が進められているが、トランジスタの基本構成要素となるゲート絶縁膜には、信頼性向上のため膜質の完全性が求められている。完全性を実現するためには、微小な構造の乱れや欠陥を排除する必要がある。その第一歩は構造の乱れや欠陥を検出することであり、様々な解析技術の開発と高度化が進められている。

ゲート絶縁膜の不完全因子としては種々あるが、本稿では、代表的なものとして、Si-O結合状態(結合角)、膜中の微量のHとOH結合(加熱時のH₂, H₂O放出特性)、マイクロラフネスを取り上げ、XPS(X線光電子分光法)、TDS(昇温脱離分析技術)、AFM(原子間力顕微鏡)による解析

技術について述べる。また、極薄ゲート絶縁膜の高信頼性化のため、窒化技術が注目されており、窒化プロセス評価として重要な膜中微量窒素の分布と結合状態をXPSによって解析する技術についても述べる。

これら解析技術により、熱酸化膜とCVD酸化膜の膜質の違い、窒化プロセスにおける窒素導入状態の窒化ガス種依存性等について明らかにした。これらの情報に基づいてゲート絶縁膜の膜質を総合的に評価し、プロセス最適化によって膜質の完全性を高めていくことが今後の半導体デバイスの発展には非常に重要である。



ゲート絶縁膜の微小な構造の乱れ・欠陥の代表例

ゲート絶縁膜の信頼性に悪影響を与える微小な構造の乱れや欠陥には様々なものがあるが、代表例として、Si-O-Si結合角、Si-H、Si-OH結合、マイクロラフネスが挙げられる。また、信頼性向上のため窒化技術が注目されており、プロセス評価のため膜中微量窒素の解析が重要となっている。

1. ま え が き

超LSIの高集積化とともにゲート絶縁膜(Si酸化膜)の薄膜化が進められ、5 nm以下の膜厚で用いられるデバイスもある。ゲート絶縁膜の信頼性向上は必ず(須)課題であり、これまで問題にならなかった微小な構造の乱れや欠陥を制御することが求められている。制御するための第一歩は微小な構造の乱れや欠陥を具現化することであり、必要な解析技術の確立が進められている。

本稿では、XPS, TDS, AFM等を用いたSi-O結合角や、微量水素や水の結合状態、表面のマイクロラフネス等の解析技術について述べる。また、ゲート絶縁膜の高信頼性化のため窒化技術が注目されているが、薄膜化されたゲート絶縁膜中での窒素分布と結合状態の解析技術についても述べる。

2. Si-O結合角の解析

XPS測定から得られるケミカルシフトを利用してSi-O結合角について解析した。特に、基板との界面付近に存在すると考えられる構造遷移層に注目した。

ふっ酸エッチングによってSi酸化膜を薄膜化した試料についてXPSの測定を行うと、図1に示すスペクトルが得られる。基板SiとSi酸化膜からの両方のSi2p光電子によるピークが観測される。このピーク間のエネルギーシフトが、Siが酸化したことによるケミカルシフトである。Si酸化膜は、図2に示すように、Siを中心と置く四面体が一つのOでつながる構造を基本として形成されている⁽¹⁾。ここで、

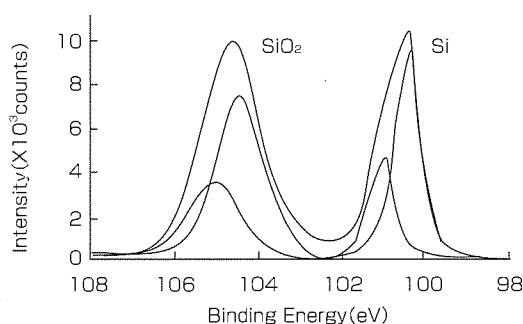


図1. SiO₂(1.5nm)/SiのXPSスペクトル(ピーク分離)

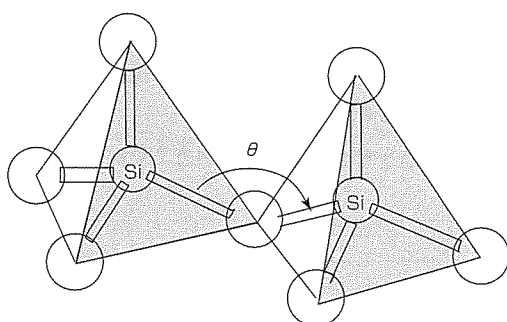


図2. SiO₂基本構造

Si-O-Siの結合角によってケミカルシフト量は変化し、結合角が大きくなるほどケミカルシフト量が大きくなるという計算結果がある⁽²⁾。ふっ酸エッチングによってSi酸化膜の膜厚を変化させ、ケミカルシフトの膜厚依存性を調べた。Si酸化膜の膜厚は、図1に示すSiとSiO₂ピークの強度比から求めた。

熱酸化膜とCVD酸化膜におけるケミカルシフトの膜厚依存性を図3に示す。熱酸化膜とCVD酸化膜でほとんど違いが見られない。さらに詳細な解析を進めて得た熱酸化膜とCVD酸化膜のSiO₂ピーク半値幅の膜厚依存性を図4に示す。SiO₂ピークの半値幅は、CVD酸化膜が熱酸化膜に比べて大きい。Si-O-Siの結合角との対応で考えると、CVD酸化膜の結合角のばらつきが大きいことを示す結果である。Si酸化膜は図2を基本構造としてネットワーク構造を形成しているとの報告があるが⁽¹⁾、結合角のばらつきが大きいことは、ネットワークを構成する基本要素数のばらつきが大きいことを示す。すなわち、CVD酸化膜では、様々な大きさのネットワークで膜が構成され、構造として不安定になっていると考えられる。このような構造不安定性のため、CVD酸化膜の真性寿命は熱酸化膜よりも短く、また、ふっ酸エッチングレートもCVD酸化膜がかなり早くなると考えられる。

3. H₂, H₂Oの放出特性

Si酸化膜中に形成されるSi-H, Si-OH結合は、電荷捕

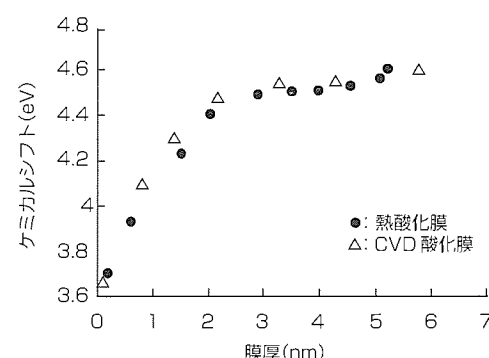


図3. 熱酸化膜とCVD酸化膜ケミカルシフトの膜厚依存性

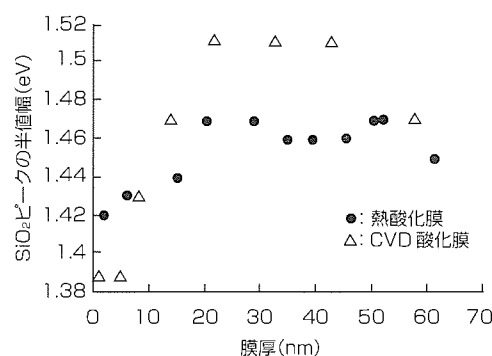


図4. 熱酸化膜とCVD酸化膜のSiO₂ピーク半値幅の膜厚依存性

獲中心となって信頼性に悪影響を与える¹⁾。これらの結合は、加熱時の放出ガス測定において、真空中の残留ガス等との反応によってH₂、H₂Oとして検出される。図5に、熱酸化膜(膜厚50nm)について測定したH₂の放出特性を示す。400、500、600℃付近に三つのピークが観測された。また、水素をイオン注入した(2×10¹⁵個/cm²)試料についてH₂放出特性を測定した結果を図6に示す。熱酸化膜と同様に三つのピークが観測された。これらの結果から、Si酸化膜において水素は3種類の状態で存在すると考えられる。

Si酸化膜に取り込まれている水素量を求めるため図6の放出量を基準として図5の放出量を放出スペクトルの面積強度から求めると、約2×10¹⁴個/cm²の値が得られた。表面吸着の影響もあると考えられることから、この値のすべてが膜中に含まれるわけではないが、比較的多くの水素がSi酸化膜中に取り込まれていると考えられる。放出ピーク温度は、前に述べたように約400、500、600℃である。これは熱酸化膜の成膜温度(約800℃)よりも低いため、検出された水素は酸化膜成膜後に取り込まれたと考えられる。

次にH₂Oの放出特性について述べる。図7はCVD酸化膜について測定したH₂O放出特性の膜厚依存性である。400℃付近に放出ピークが観測され、放出量は膜厚とともに増加する。放出量が膜厚とともに増加することは、H₂Oが膜中に取り込まれていることを示す結果であり、CVD酸化膜ではかなりのSi-OH結合が膜中に存在すると考えられる。なお、熱酸化膜のH₂O放出量はCVD酸化膜よりも少なく、膜中のSi-OH結合も少ないと考えられる。

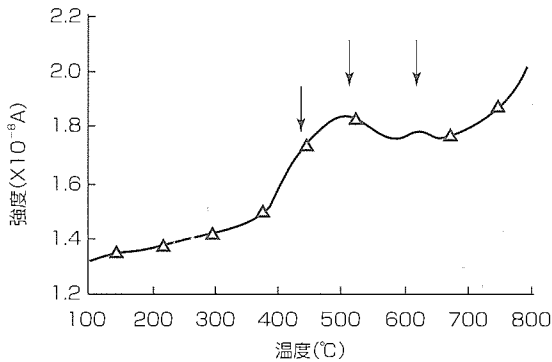


図5. 熱酸化膜のH₂放出特性

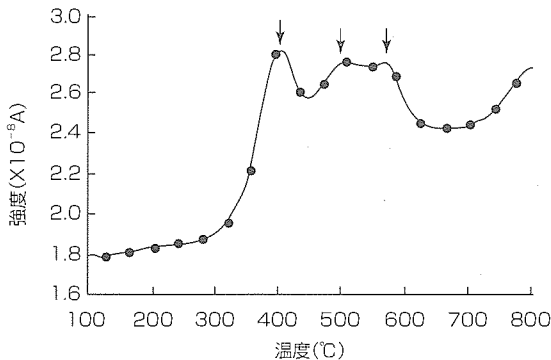


図6. 水素イオン注入(2×10¹⁵/cm²)した熱酸化膜のH₂放出特性

4. Si酸化膜表面のマイクロラフネス評価

Si酸化膜をゲート絶縁膜として機能させる場合、Si酸化膜表面はゲート電極との界面をなす面であり、信頼性向上のため平滑性が求められる。平滑性を評価するマイクロラフネスは一般にAFMによって測定されるが、高さ方向の分解能が非常に高いAFMにおいても極限的な測定になるため、精度の検証が重要となる。図8に、精度検証のためSiウェーハに対して繰り返し測定を行った結果を示す。この場合、一連の繰り返し測定は探針を変えずに行い、5本の探針について同様の繰り返し測定を実施した。図から明らかのように、探針を変えない場合は、1本の探針を除いて20回測定までほぼ一定の値が得られ、ばらつきσは1.7~2.8%で良好な繰り返し特性が得られている。しかし、それぞれの探針によって得られたR_{ms}(自乗平均粗さ)の平均値は0.07~0.11nmであり、異なる探針から得られたR_{ms}の絶対値はかなりばらつくことが分かる。

このように、マイクロラフネス評価に対しては同一の探針で行うことが重要であり、得られた絶対値は探針によってかなりばらつくことを認識する必要がある。図に示すよ

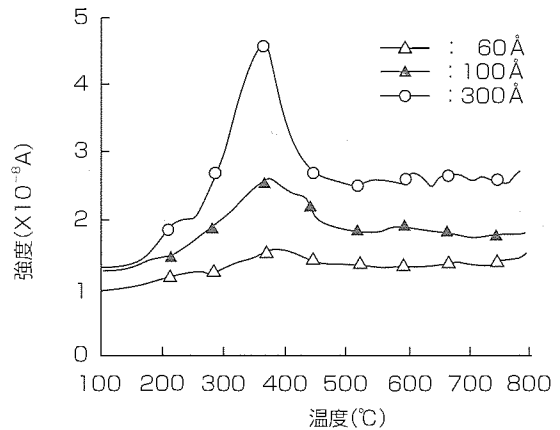


図7. CVD酸化膜H₂O放出特性の膜厚依存性

- : 平均値0.11nm, σ2.2%
- : 平均値0.07nm, σ1.7%
- ▲: 平均値0.08nm, σ2.0%
- △: 平均値0.13nm, σ11%
- (10回までは平均値0.12nm, σ2.3%)
- ▽: 平均値0.09nm, σ2.8%

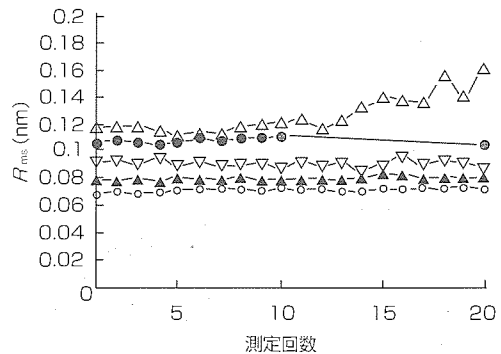


図8. 繰り返し測定を行った場合のR_{ms}値の変化

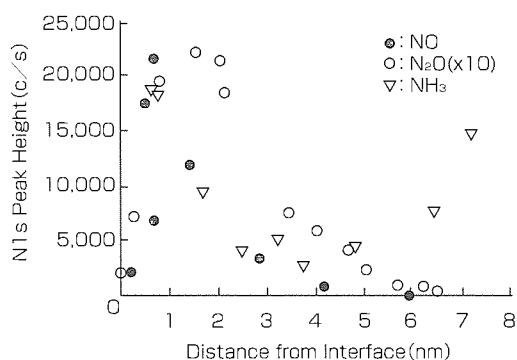


図9. 酸化膜中N分布のガス種依存性

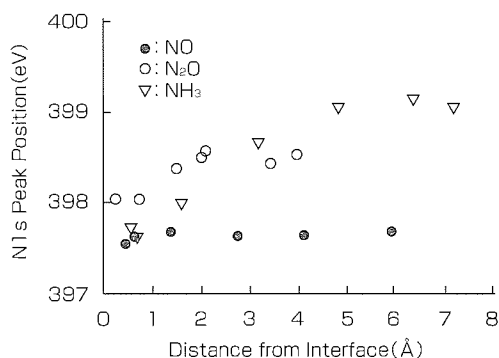


図10. N1sピークエネルギーの膜厚方向変化(ガス種依存性)

うに、一つの探針は測定回数が10回を超えたあたりから R_{ms} 値が大きくなる方向に変化していた。この探針では表面形状のデータ取得を行った場合、試料表面が探針から受けたと考えられる傷が観察され、異常が発生していた。このように、得られた R_{ms} 値の妥当性を検証するためには、同時に観測される表面形状を確認することが重要である。

以上のように、測定精度を確認した後、熱酸化膜の表面ラフネスを測定した。繰り返し測定によって得られた R_{ms} 値は0.11nmである。探針による絶対値ばらつきを考慮する必要があるが、Siウェーハのラフネス(0.07~0.11nm)よりも少し粗くなっている可能性がある。

5. 窒化酸化膜の窒素分布と結合状態解析

薄膜化されたゲート絶縁膜の高信頼性化のため、窒化技術が注目されている。窒化酸化膜は、通常、NO、 N_2O 、 NH_3 等のガス中で高温処理することによって得られる。ガス種によって窒化状態が変化することが考えられるため、膜中窒素の分布と結合状態のガス種依存性について調べた。分布と結合状態の両方の情報を得るためXPSを用いた。深さ方向の分析は、ふっ酸エッチングによって膜厚を変化させて行った。

図9にNO、 N_2O 、 NH_3 で窒化した膜中の窒素分布を示す。横軸はふっ酸エッチング後に残した酸化膜の膜厚である。また、 N_2O に関しては検出強度が小さいため、10倍に拡大して示した。すなわち、 N_2O での窒素導入量はNO、 NH_3 と比較して約1/10である。図から分かるように、い

表1. 酸化膜中N分布と結合状態のガス種依存性

ガス種	NO	N_2O	NH_3	
N分布	界面側	界面側	界面側	表面側
偏析深さ	~0.7nm	~1.5nm	~0.7nm	~7.2nm (SiO_2 最表面)
偏析幅	~1.2nm	~2.7nm	~1.4nm	~0.8nm
偏析量	~5%	~0.5%	~5%	~5%
結合状態	$N \equiv Si$	$N \equiv Si$ $Si=N-O$	$N \equiv Si$	$Si-N=O$

ずれのガスによる窒化においても基板との界面付近に窒素の偏析が認められるが、 N_2O では、NO、 NH_3 と比較して分布がブロードになっている。また、 NH_3 窒化では、基板との界面側だけでなく酸化膜の表面付近にも窒素が偏析することが特徴的である。

図10に検出した窒素のピークエネルギーの膜厚方向変化を示すが、ガス種によって窒素の結合状態が変化していることが分かる。NO窒化が最も低エネルギー側にピークを持ち、そのエネルギーは Si_3N_4 ($N \equiv Si$)の窒素に対応する。 N_2O 、 NH_3 ではこれよりも高エネルギー側にピークが観測されるが、シフトの方向から考えて、 N_2O の基板界面から3nm程度の領域は $Si=N-O$ 結合、 NH_3 の6nm程度の領域は $Si-N=O_2$ の結合状態になっていると考えられる。中間にピークエネルギーが変化する領域も観測されるが、二つの結合状態の窒素が混在していると思われる。

上記の結果から、NO、 N_2O 、 NH_3 で窒化した場合の膜中窒素の分布と結合状態について整理すると表1のようになる。ガス種によって窒化状態が変化することが明らかになった。

6. むすび

ゲート絶縁膜の信頼性向上に対しては、微小な構造の乱れや欠陥を低減させなければならない。このためには、結合状態や不純物、マイクロラフネス等を高精度に解析することが必要であり、これら解析結果に基づいた総合的な膜質評価を行い、プロセス最適化によって膜質の完全性を高めていくことが、今後の半導体デバイスの発展には重要である。

参考文献

- (1) Grunthaner, F.J., Grunthaner, P.J.: Chemical and Electronic Structure of the SiO_2/Si Interface, Materials. Sci. Reports, **1**, 65 (1986)
- (2) Grunthaner, F.J., Grunthaner, P.J., Vasquez, R.P., Lewis, B.F., Maserjian, J.: High-Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy as a Probe of Local Atomic Structure: Application to Amorphous SiO_2 and the $Si-SiO_2$ Interface, Phys. Rev. Letters, **43**, 1683 (1979)

位置決め機能付き原子間力顕微鏡による ウェーハ表面微小欠陥解析

藤野直彦*
小林淳二*

要 旨

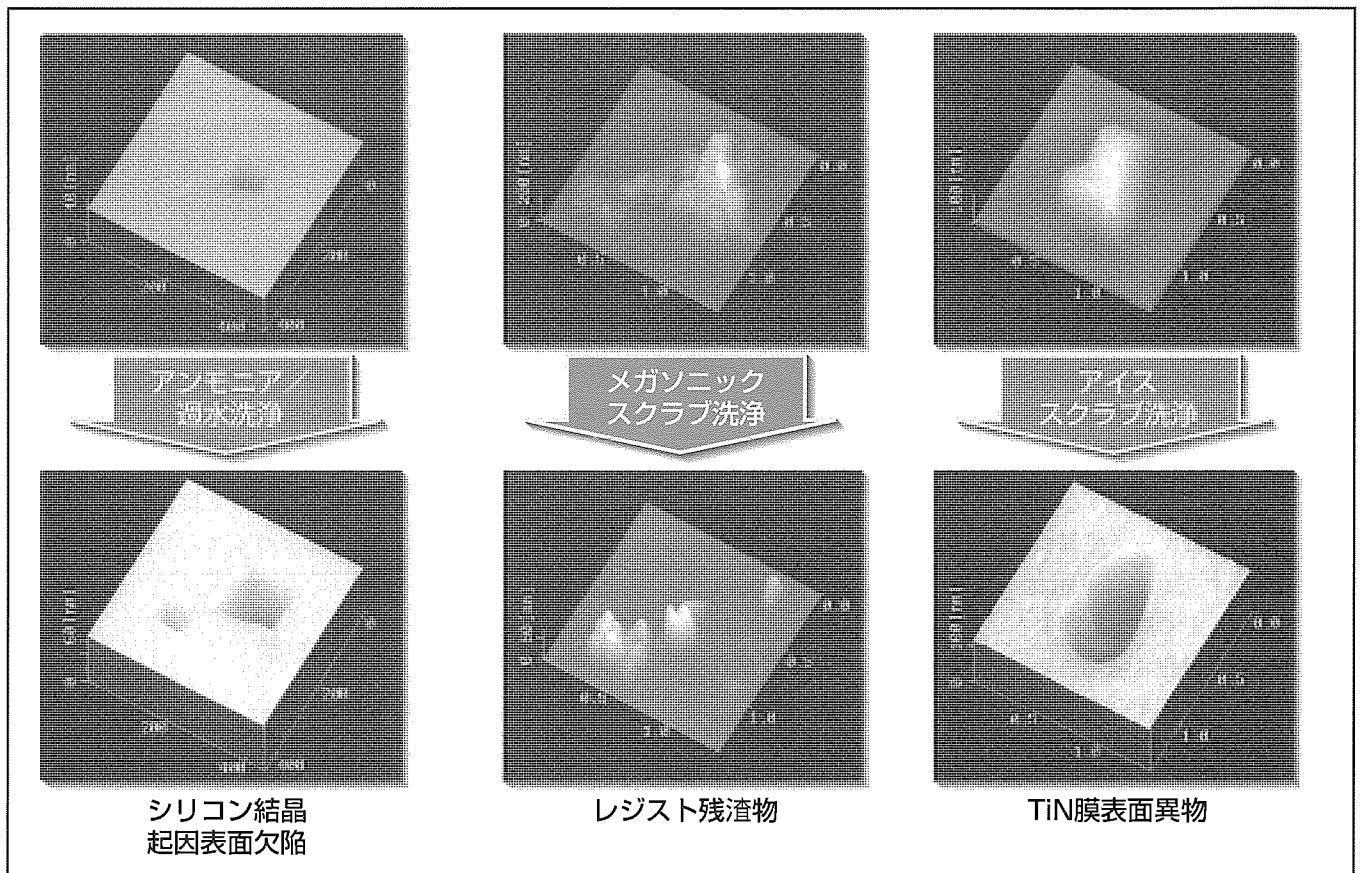
次世代のギガビット級LSI(Large Scale Integrated Circuit)における素子の最小配線幅は0.12~0.15 μm である。このような極細配線の形成では、0.10 μm サイズ以下の異物や欠陥の低減が求められている。この課題の対応には、異物の形状や組成を短時間に分析し、速やかに発生源の根絶につなげることが重要である。

三菱電機は、光学式の異物検査装置で検出されるウェーハ上の異物を直接観察できる位置決め機能付き原子間力顕微鏡をセイコーインスツルメンツ㈱と共同開発した。この顕微鏡の特長は、ウェーハ上に点在する微小異物の位置決め再現性に優れ、従来できなかった洗浄や成膜等のプロセスに伴って形態変化する異物の追跡三次元観察を可能とし、

また、0.04 μm 異物の検出を実現した点である。

異物検査装置と顕微鏡の高精度($\pm 0.1\mu\text{m}$)な座標リンクージシステムは、デフォーカスしたレーザビームによる異物からの散乱光を高感度カメラを用いて二次元検出することによって達成した。また、新たに、同一装置フットプリントを確保した12インチウェーハライン対応の位置決め機能付き顕微鏡を開発した。

今回、この顕微鏡の特長を生かし、ゲート酸化膜の耐圧不良原因となるシリコン結晶起因表面欠陥が洗浄中に形態変化する様子を直接観察することに成功し、その実態がシリコン結晶に内在する空洞欠陥ではなくシリコン酸化物と考えられることを述べる。



ウェーハ洗浄前後の微小欠陥と異物の観察例

これまででは不可能であった種々の微小異物(シリコン結晶起因表面欠陥、レジスト残渣(滓)、TiN膜表面異物等)を、原子レベルの分解能で非破壊的に三次元観察できる。これら異物のプロセス前後の変化を直接とらえることができるのは現在この装置だけである。

1. ま え が き

LSIの高集積化は、主に素子構造の微細化と薄膜化によって達成されてきた。当社では、最小配線幅0.12~0.15 μm レベルのeRAM(embedded Random Access Memory)やシステムLSIの開発を行っている。このような微細素子においては、0.05 μm サイズの欠陥や異物が断線やショート等の直接的な原因となるため⁽¹⁾、量産展開ではこれらの微細欠陥や異物の低減が不可欠となっている。一方、ウェーハ上の異物評価に利用される光学式の異物検査装置(Wafer Inspection System: WIS)で検出可能な最小異物のサイズは0.08 μm にとどまっておらず、0.05 μm サイズの欠陥や異物の形状や組成評価技術の確立は高信頼な量産ラインの構築において克服すべき重要な課題となることが予想される。

本稿では、WISの課題である0.05 μm サイズの異物の検出を可能とし、WISで検出した任意異物の直接観察を実現した位置決め機能付き原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)⁽²⁾の基本構成要素、及び新たに開発した12インチウェーハライン対応位置決め機能付きAFMの特長について述べる。

また、最小配線幅0.35 μm レベル以降の素子において、ゲート酸化膜耐圧不良による信頼性低下の原因となっているシリコン結晶起因表面欠陥(Crystal Originated Particle: COP)⁽³⁾の生成・成長過程を直接AFM観察することに成功し、その実態を明らかにしたことを述べる。

2. 高精度座標リンケージ

2.1 座標リンケージ誤差

既存のWISにおける異物の検出方法は、数十 μm 径にフォーカスしたレーザスポットをウェーハ上で高速走査し、異物からの散乱光を光電子増倍管によって一次元信号として検知するものである。そのため、異物の位置座標は、レーザスポット径の2倍程度のピクセル誤差を含んだ値として定義される。一方、WISと分析装置の座標をリンケージする既存のコンピュータシステムの位置座標は、前記WISの持つピクセル誤差に加え、ウェーハ形状のばらつきやウェーハセッティング時のずれ等による数百 μm のリンケージ誤差を含んだ値となる⁽⁴⁾。

表1. SEM観察における0.1 μm 粒子の検出性能

観察倍率	視野領域 (μm 角)	0.1 μm 粒子 検出能力	視野内での* 粒子存在確立
100	1,000	不可能	100%
1,000	100	不可能	25%
5,000	20	不可能	1%
10,000	10	可能	0.25%

注 *リンケージ誤差Eが $\pm 100\mu\text{m}$ である場合

表1に、このリンケージ誤差が $\pm 100\mu\text{m}$ 時の0.1 μm 粒子に対するSEM(Scanning Electron Microscope)の検出性能を示す。異物の検出には、約 10^4 倍の観察倍率が必要となる。このとき、SEMの視野範囲は10 μm 角と狭く、異物かとらえられる確率はわずか0.25%である。そのため、0.1 μm サイズの異物観察には数時間から数十時間の膨大な時間が必要となり、多くの場合0.1 μm サイズの異物観察は困難であった。

2.2 異物の位置決め方法

図1に高精度座標リンケージを実現するための微小異物の検出及び位置決め方法の基本概念を示す。まず、WISと分析装置の間で生じるリンケージ誤差(E)から広い試料ウェーハ上の範囲(S)にデフォーカスしたレーザ光を照射する。次に、任意の異物からの散乱光を暗視野に設置した光学顕微鏡によって再検出し、顕微鏡の視野内で異物の位置決めと座標校正を行う。なお実際の装置では、光学顕微鏡に高感度CCD(Charge Coupled Device)カメラを取り付け、これから得られる二次元画像を用いて、異物の高精度な位置決めを行っている。この際、理論上の位置決め誤差は、用いる光の波長の $1/4$ である。波長0.448 μm の Ar^+ レーザを用いる場合の誤差は0.112 μm となる。

2.3 微小異物の検出

より微小な異物の検出には、異物による散乱光(信号)とウェーハ表面からの散乱光(ノイズ)の強度比を大きくする必要があり。前述した異物の検出と位置決めの方法は、散乱光を高感度CCDカメラによって二次元画像として検出するため、散乱光を一次元信号として検出するWIS採用の光電子増倍管による方法と比べてノイズの影響を受けにく

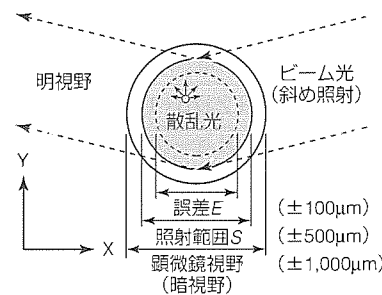


図1. 微小異物検出と位置決めの方法

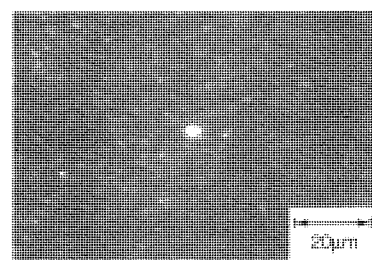


図2. 粒径0.038 μm のPSL標準粒子からの散乱光

い。

図2は、粒径 $0.038\mu\text{m}$ のPSL(Polystyrene Latex)標準粒子を散布したシリコンウェーハ上に出力 15mW 、ビーム径 2mm の Ar^+ レーザ光を照射したときに暗視野に設けた顕微鏡を介して観察された高感度CCDカメラ画像である。PSL標準粒子からの散乱光が画面中央にはっきり輝点として写し出され、 $0.04\mu\text{m}$ サイズの異物の検出を確認できた。

図3に前記の高精度位置決め機能を搭載したAFMの概念図を示す。高感度CCDカメラ画像に写し出された散乱光の位置にAFM装置の探針プローブ(カンチレバー)を移動し、微小異物のAFM観察を行う。

2.4 12インチウェーハライン対応AFM

2000年初頭のLSIの量産では、既存の8インチウェーハラインが、12インチウェーハラインへ移行する。製造装置や評価装置はウェーハ径の拡大に伴って大型化する傾向にあり、今後、クリーンルームはますます手狭になると考えられる。

今回、当社はセイコーインスツルメンツ社と共同で12インチウェーハライン対応の位置決め機能付きAFMを新たに開発した。図4に、開発したAFM(SPA465)の外観を示す。このAFMの特長は、装置フットプリントの変更なしに12インチウェーハのオートローディング機能を付加した点である。これは、ROステージ、オートカセットローディングシステム、及び高精度アクティブ除振台の採用によって可能となったものである。

3. ウェーハ表面微小欠陥COPの課題

MOS(Metal Oxide Silicon)トランジスタのゲート酸化膜耐圧評価の一つであるTZDB(Time Zero Dielectric Breakdown)測定におけるBモード不良の直接原因が、CZ型シリコンウェーハ表面に生成・成長するCOPに起因することが明らかになった⁽⁵⁾。しかし、COPの実態や生成機構については不明な点が多く、この欠陥の低減に結び付く抜本的な対策を見いだすまでには至っていない。

現在、COPの生成機構を解明する上で最も重要なポイントであるその実態については、逸見らによる8面体空洞欠陥説⁽⁶⁾と筆者らによるシリコン酸化物説⁽⁷⁾の二つがある。COPの実態評価に用いた方法が両者で異なることから、COPの実態や生成機構に関する解釈が異なっていると考えられる。前者は、電気化学的手法により、ウェーハ表面に銅を析出させ、その下部にCOPが存在するとしてFIB(Focused Ion Beam)等を用いて切り出し、TEM(Transmission Electron Microscope)によって観察した結果に基づいている。

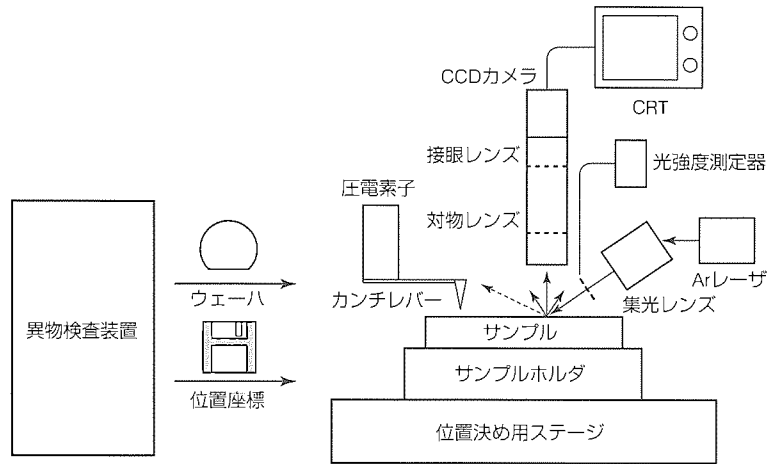


図3. 高精度位置決め機能搭載AFM

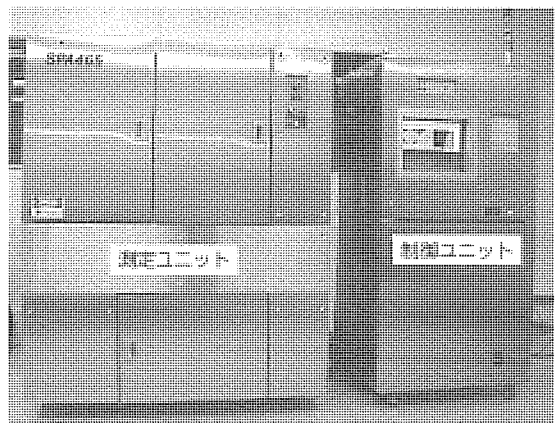


図4. 12インチ対応位置決め機能付きAFMの外観

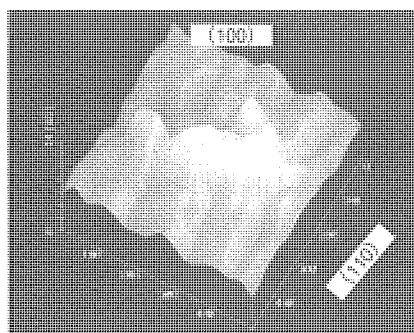
ここでは、WIS検出したCOPの洗浄や酸化プロセス前後における形態変化を、開発したAFMを用いて、非破壊で直接観察した筆者らによる研究結果について述べる。

4. COPの実態解明

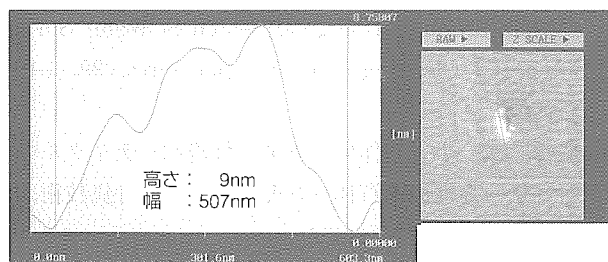
筆者らは、COPがシリコンウェーハの洗浄に必ず(須)であるSC1洗浄(Standard Cleaning 1)⁽⁸⁾により、凸状異物として初期生成し、その後はエッチングによって逆ピラミッド形状のピットになることを既に明らかにしている⁽⁹⁾。

今回は、SC1洗浄に伴うCOPのエッチング挙動について詳細に解析した。

ウェーハメーカーから製品用基板として購入した8インチCZ型(100)面シリコンウェーハ(酸素濃度： $1.2 \times 10^{18}\text{atoms}/\text{cm}^3$)上に存在する複数のCOPについて、それぞれの位置をWIS(ADE社製CR80)を用いて検出した後、位置決め機能付きAFM(セイコーインスツルメンツ社製SPA360)による三次元観察を行った。その結果、大部分のCOPは、図5に示すような凸形状のものか、図6のような(110)方向に沿って延びた結晶性のピットであることが分かった。これらの観察からは、生成当初のCOPの内

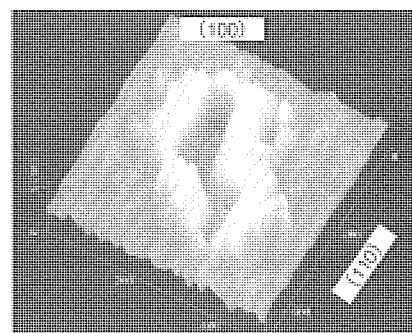


(a) 鳥かん図

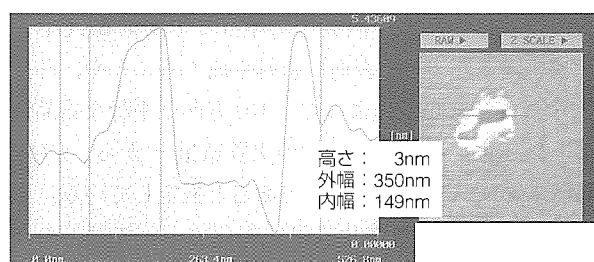


(b) 高さプロファイル

図5. 0.1 μ mクラスの凸状COPのAFM像

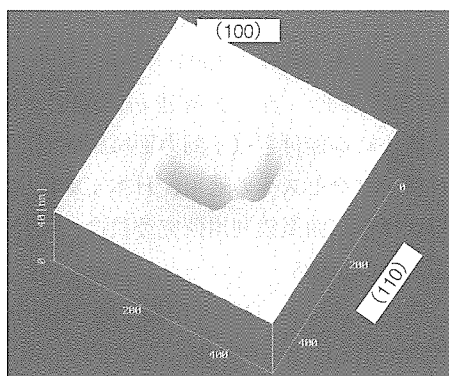


(a) 鳥かん図

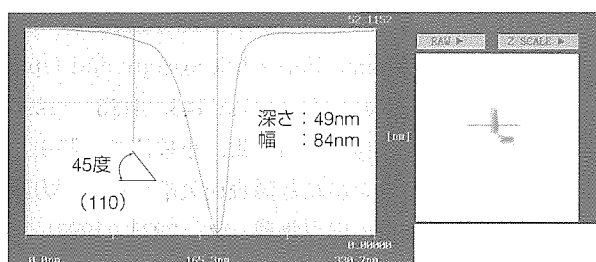


(b) 高さプロファイル

図7. 凸状から凹状へ変化するCOPのAFM像

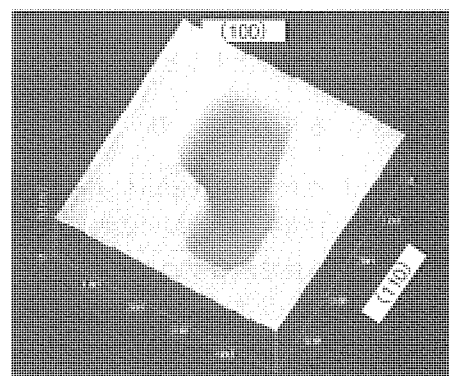


(a) 鳥かん図

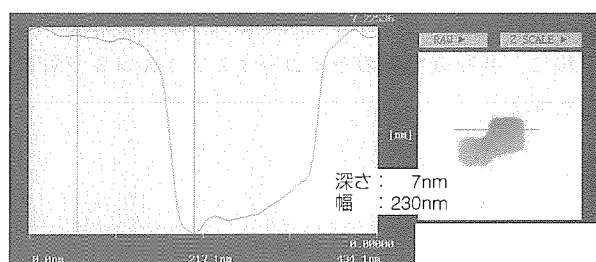


(b) 高さプロファイル

図6. 0.1 μ mクラスのピット状COPのAFM像



(a) 鳥かん図



(b) 高さプロファイル

図8. ピット化進行過程のCOPのAFM像

部が詰まっているのか、又は空洞であるのかの判断は困難である。そこで、凸形状のCOPがSC1洗浄によって凹形状(又はピット状)に変化する瞬間の観察を試みた。

図7は凸形状から凹形状に変化しようとする瞬間の

AFM像である。周辺は3nmの高さで盛り上がり、中央は(110)方向と平行に連なる二個のくぼ(窪)みから構成されている典型的なツインピット状COPである。なお、窪みの底部はウェーハ表面と同じ高さで、かつフラットな

(100)面から形成されている。これより、観察したCOPの中央部がピット状に変化する以前から空洞を形成していたとは到底考えられない。

図8はSC1洗浄によって更にエッチングが進行した同位置のCOPのAFM像である。ピットの深さは7nmであり、底部が(100)面であることから、このCOPの中央部にエッチング以前の初期段階で空洞があったとはやはり考えられない。

以上の観察結果より、凸形状のCOPの内部は8面体空洞ではなく、何らかの実体を持っていると考えられる。なお、ここで詳細は述べないが、生成当初のCOPが凸形状であることに加えて、熱酸化に伴って生成するCOPが体積膨脹を伴いウェーハ表面に隆起生成することや、凸形状のCOPはふっ酸浸漬によって(110)方向と平行な結晶性のピットに変化するという複数の実験結果⁽¹⁰⁾から、COPの内部構成物はシリコン酸化物であると推定している。

COP起因のゲート酸化膜耐圧劣化について以下の要因が考えられる。COPは、結晶中の極微小な点欠陥を起点とする局所的な増速酸化によって生成する。局部酸化に伴う体積膨脹により、COPとシリコンとの界面には強い圧縮応力が発生している。ゲート酸化膜近傍にCOPが存在すると、圧縮応力によるひずみ場がゲート酸化膜に誘起され、電気的な耐圧特性が劣化すると考えられる。

5. む す び

ウェーハ表面上に点在する0.04 μ mサイズの異物解析が可能な位置決め機能付きAFM装置の基本原則を述べ、この装置の最も優れた特長であるプロセス前後における同位点観察技術を利用して、シリコン結晶起因表面欠陥(COP)の実態が空洞欠陥ではなくシリコン酸化物であると考えられることを述べた。

位置決め機能付きAFMで用いた異物検出及び位置決めの方法は、AFM以外の微小領域分析装置にも容易に適用可能であり、将来更に応用範囲の拡大が期待されている。

最後に、共同開発先のセイコーインスツルメンツ社に謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) 藤野直彦, 小林淳二, 大森寿朗, 大森雅司, 安武正敏: AFMを用いたTEOS-CVD膜形成に与える微小異物の影響評価, 第44回応用物理学関係連合講演会予稿集, No.1, 30p-D-3, 773 (1997)
- (2) 藤野直彦, 狩野 勇, 大森雅司, 堀 浩一郎, 安武正敏, 脇山 茂: 異物検査装置と分析装置の高精度座標リネージュ(1), 第42回応用物理学関係連合講演会予稿集, No.2, 28p-X-1, 703 (1995)
- (3) Ryuta, J., Morita, E., Tanaka, T., Shimanuki, Y.: Crystal-originated Singularities on Si Wafer Surface after SC1 Cleaning, Jpn. J. Appl. Phys., **29**, L1947 (1990)
- (4) 服部 毅, 小谷田作男: ウエハ付着パーティクルの分析評価, 高性能半導体プロセス用分析・評価技術, リアライズ社, 137 (1992)
- (5) 米良朋洋, Jaroslaw Jablonski, 永井清司, 渡辺正晴: シリコン結晶中の成長時導入欠陥と酸化膜耐圧劣化, 応用物理, **66**, 728 (1997)
- (6) Itsumi, M.: The Origin of Defects in SiO₂ Thermally-grown on Czochralski Silicon Substrates, J. Appl. Phys., **78**, 1940 (1995)
- (7) 藤野直彦, 狩野 勇, 大森雅司, 安武正敏, 脇山茂: 位置決め機能付き原子間力顕微鏡装置の開発と半導体材料・プロセスへの適用, 日本工業技術振興協会走査型プローブ顕微鏡利用研究委員会, 第19回定例研究会用資料 (1995)
- (8) Kern, W., Puotinen, D.A.: Cleaning Solution based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology, RCA Review, **31**, No.2, 187 (1970)
- (9) Fujino, N., Karino, I., Kobayashi J., Kuramoto, K.: First Observation of 0.1 μ m Size Particles on Si Wafers using Atomic Force Microscopy and Optical Scattering, J. Electrochem. Soc. **143**, 4125 (1996)
- (10) 藤野直彦, 狩野 勇, 倉本一雄, 小林淳二, 脇山 茂, 大森雅司: シリコン結晶起因表面欠陥の原子間力顕微鏡観察と生成機構, 応用物理, **66**, 732 (1997)

光通信デバイス用導波路グレーティング技術

吉新喜市* 前川武之*
 高林正和** 宮下章志*
 竹谷 元* 内川英興**

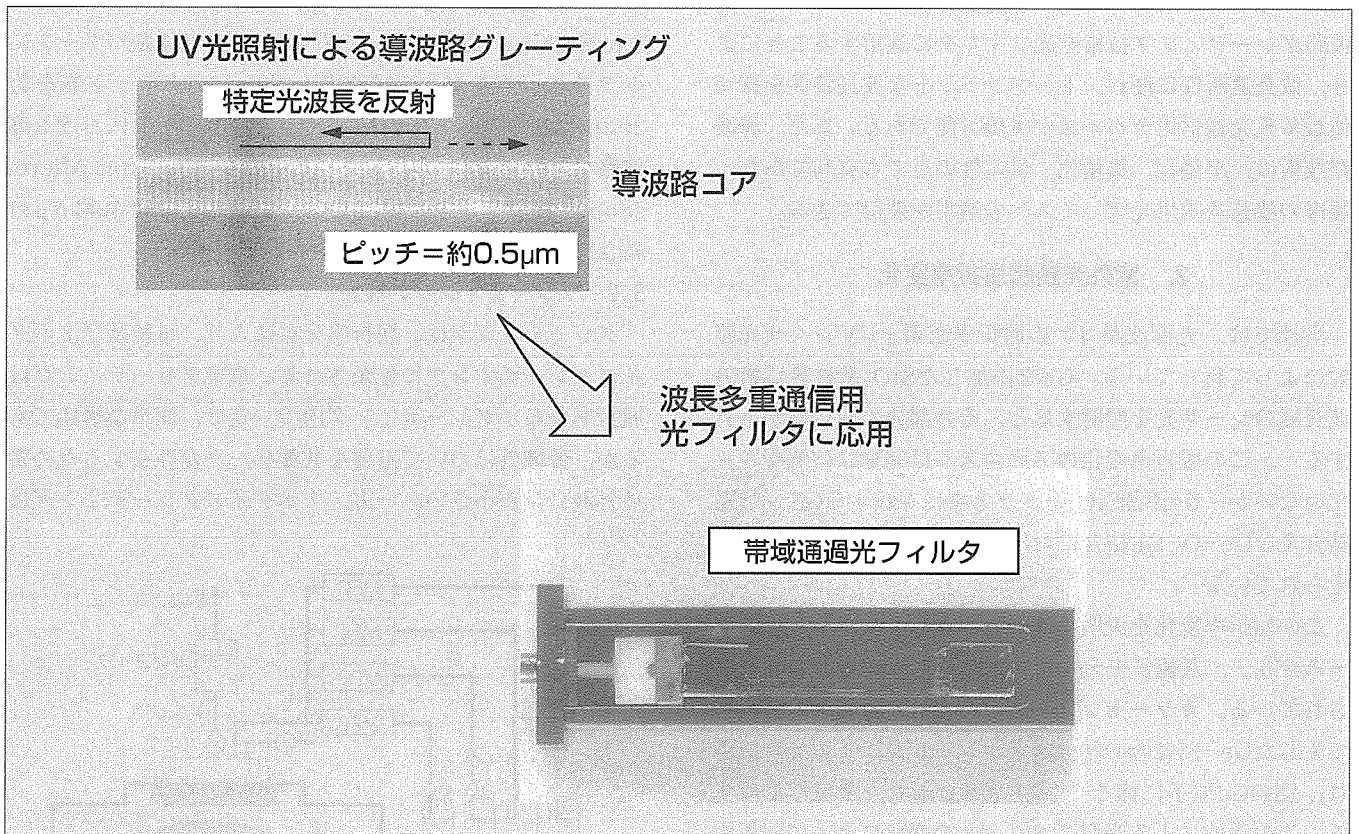
要 旨

近年、インターネットの利用増などにより、通信需要が大幅に増加している。これに対応するため、波長多重光通信技術を使った大容量・高速光伝送システムの開発が進められている。波長多重によって伝送容量を増やすには、多重する波長間隔を狭め、隣り合う波長間でのクロストークを低減することなどが必要となり、従来の誘電体多層膜方式の光フィルタでは十分対応できない点も出てきている。

導波路グレーティング技術は、光ファイバと同じ原理の光導波路を基板上に平面形成(Planar Lightwave Circuit: PLC)し、紫外(UV)光照射による屈折率変調型グレーティングをその導波路コアに形成する技術である。導波路膜は、

シリコンアルコキシド材料を主原料としたCVD (Chemical Vapor Deposition)法によって基板上に成膜する。グレーティングは、位相マスクを介してKrFエキシマレーザを導波路コアに照射して作製する。

この導波路グレーティングは、挿入損失やクロストークが低く、波長遮断性に優れ、トップフラットな波長特性を持っている。そのため、単なる反射フィルタだけではなく、波長分波用の帯域通過フィルタ、波長多重用のADM (Add Drop Multiplexing) フィルタなど広い範囲での応用が期待できる。



導波路グレーティング

Ge(ゲルマニウム)を添加したSiO₂系導波路コアに波長248nmのKrFレーザを照射して、屈折率変調型グレーティングを作製した。この導波路グレーティングは、帯域内のフラットな波長特性と良好な波長遮断特性により、波長多重通信向けの高性能光フィルタとして期待できる。

1. ま え が き

近年、コンピュータを使ったインターネットの利用増により、通信需要が大幅に伸びてきている。特にコンピュータ通信では、音声データや画像データなど大容量の情報を伝送することから、通信回線の高速・大容量化が求められている。この高速・大容量通信システムとして現在開発が進められているのが波長多重光通信技術である。この技術は、異なる光波長を多重して光ファイバ中を伝送させるものであり、従来と同じ光ファイバを使用しても、多重する波長数倍だけ伝送量を増やすことができる利点がある。しかし、光ファイバアンプの増幅帯域幅に制限があることから、多重できる波長帯域幅は限られている。そのため、伝送容量を増やすためには、多重する波長間隔を狭める技術、隣り合う波長間でのクロストークを低減する技術などが必要となる。また、光ネットワークでの使用を考慮すると、低挿入損失、光ファイバとの整合性、集積化、量産性なども重要となる。

これらを解決する重要な技術の一つとして導波路グレーティング技術がある。導波路グレーティングとは、基板上に形成した光導波路コアの屈折率を $0.5\mu\text{m}$ 程度の間隔で周期的に変化させたものであり、導波路コアを伝搬する特定波長の光だけを反射するという特徴を持っている。この導波路グレーティング技術を光フィルタに適用することにより、波長遮断性に優れ、トップフラットな波長特性を持つ波長多重光通信用デバイスが実現可能である。また、導波路技術は、小型化、集積化、量産性の点でも有利であり、将来の波長多重用光デバイスへの適用が期待できる。

2. 紫外光誘起屈折率変化

当社では、光導波路コアの屈折率変調をUVレーザ照射によって行っている。Geを添加した SiO_2 系材料に紫外波長域のレーザ光を照射すると、その部分の屈折率が上昇する⁽¹⁾。この屈折率変化のメカニズムは完全には解明されていないが、Ge添加 SiO_2 系ガラス中に存在するGe-O-Si結合及びGe-O-Ge結合における酸素欠陥が主な原因と考えられている。

この屈折率変化を説明するモデルとして、カラーセンターモデル⁽²⁾、双極子モデル⁽³⁾、圧縮モデル⁽⁴⁾等が現在提案されている。カラーセンターモデルでは、酸素欠陥によって生じたGe-Si結合の結合電子がレーザ光によって解放され、別のGe原子に捕そく(捉)されて新たな準位を形成する。この準位による吸収スペクトルの変化によって屈折率が変化する(クラマース・クローニッヒの関係)と解釈されている。双極子モデルでは、前述の捕捉電子によって双極子モーメントがガラス中に形成される。この双極子モーメントが光電場によって配向することにより、ガラス内に

新たな電場が発生し、電気光学効果によって屈折率が変化すると解釈されている。また、圧縮モデルでは、光照射によってガラス構造が破壊されて密度が増大し、屈折率が変化すると解釈されている。いずれにしても、UVレーザ光照射による屈折率変調により、導波路コアに安定なグレーティングを形成することが可能である。

3. 導波路グレーティング

導波路グレーティングは、CVD法による SiO_2 系光導波路と紫外光照射による屈折率変調型グレーティングによって構成する。

3.1 SiO_2 系導波路の作製

導波路膜は、シリコン基板又は石英基板上に、Si, Ge, P, B等のアルコキシド材料を原料として、CVD法により、光が導波する高屈折率のコア膜と低屈折率のクラッド膜を形成する。クラッド膜とコア膜の屈折率は、両者の屈折率差が約0.7%になるようにGeの添加量を調整して制御した。図1に、使用したCVD装置の概略図を示す。アルコキシド原料は、マスフローコントローラによって精密流量制御され、反応チャンバ内でオゾンガス又はプラズマで酸化され、基板上にたい(堆)積する。

導波路は、基板上にアンダークラッド膜(約 $20\mu\text{m}$ 厚)とコア膜(約 $6\mu\text{m}$ 厚)を形成後、コア膜をRIE(Reactive Ion Etching)装置によって約 $6\mu\text{m}$ 幅の導波路パターンにドライエッチングし、その後、オーバークラッド層を約 $20\mu\text{m}$ 程度形成して作製した。図2に、カプラにおける導波路コアの結合部分のSEM(Scanning Electron Microscope)写真を示す。コアの幅、高さはそれぞれ約 $6\mu\text{m}$ 、結合部分の間隔(ギャップ)は約 $3\mu\text{m}$ である。

3.2 グレーティングの設計

グレーティングは、屈折率分布により、単純及びアポダイズグレーティングに分類される。単純グレーティングは、屈折率分布がグレーティング内で一定で、簡単な構造であるが、帯域外において不要な共振ピークが存在するため帯域外減衰量が小さい。一方、アポダイズグレーティングは、

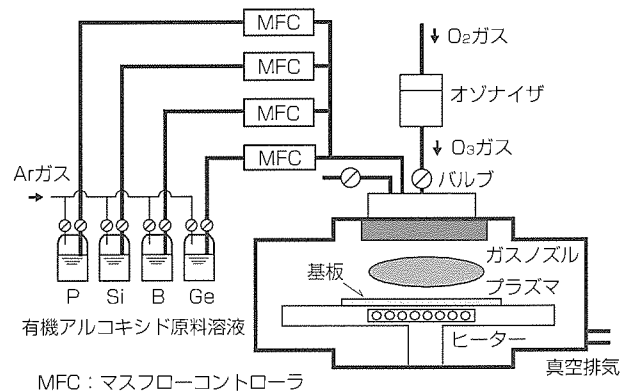


図1. 導波路膜作製用CVD装置

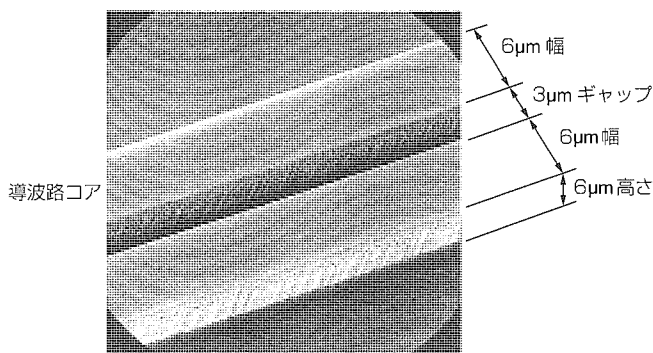


図2. 3 dBカプラの結合部分のSEM写真

屈折率分布がグレーティング内でガウス分布し、不要な共振ピークが抑えられているため、帯域外減衰量を大きくすることができる。図3に、単純グレーティングとアポダイズグレーティングの波長特性のシミュレーション結果を示す。図より、単純グレーティングでの帯域外減衰量は、中心波長から約1 nm離れた波長で約7 dBであるが、アポダイズグレーティングでは、30dB以上と大幅に低減できることが分かる。

3.3 グレーティングの作製

グレーティングは、波長248nmのKrFエキシマレーザービームを位相マスクを介して導波路コアに照射して形成した。レーザー照射条件は、エネルギー密度：80mJ/cm²、周波数：50Hz、照射時間：数十分程度とした。図4に、グレーティング書き込み時の導波路、位相マスク、レーザービームのアライメント概略図を示す。位相マスクは表面に微細な凹凸構造が形成され、その凹凸間の光路長差による干渉によって導波路コア上にエキシマレーザーの回折パターンを形成する。グレーティング周期は、位相マスクにおける凹凸構造の周期の半分となる。

屈折率変化を大きくするため⁽⁵⁾、150気圧の高圧重水素中で導波路を10日間から14日間保持し、重水素分子(D₂)を導波路コア内に拡散させた後にエキシマレーザーを照射した。

4. 導波路グレーティングの特性

高圧重水素処理により、屈折率変化は大きくなった。高圧重水素処理なしの場合、前節の光照射条件での屈折率変化は、0.0002から0.0004であったが、高圧重水素処理を行った場合、0.001から0.002と5倍程度大きくなった。重水素分子は、ガラス中でSi-O-Ge結合と反応し、Si-O-D結合又はGe-O-D結合の生成とこれによって引き起こされる新たなSi-Ge結合を生成する。したがって、高圧重水素処理により、屈折率変化のオリジンであるSi-Ge結合の濃度が高くなり、屈折率変化が増大すると考えられる。

また、水素分子(H₂)でも同様の屈折率変化を向上させる働きがあるが、水素分子を使用すると、Si-O-H結合又

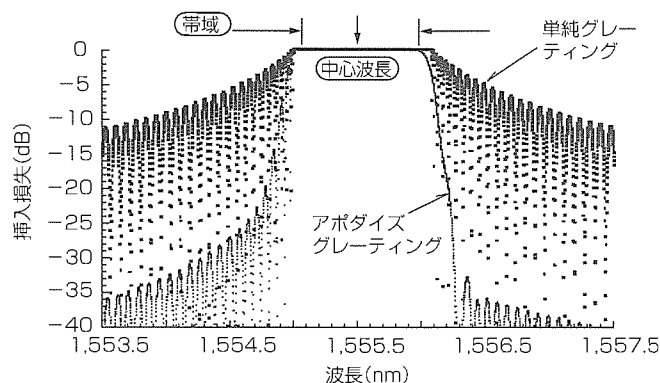


図3. 単純グレーティングとアポダイズグレーティングのシミュレーション結果

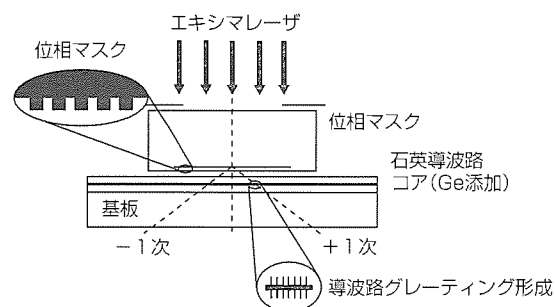


図4. 導波路グレーティング形成プロセス

はGe-O-H結合の吸収が1.4μm近傍に存在するため、1.55μm帯の光信号に対して損失となる。重水素分子の場合、1.55μm帯よりも長波長に吸収帯が存在するため、損失は発生しない。

図5(a)(b)に、導波路の直線部分に作製した単純及びアポダイズグレーティングの反射波長特性を示す。単純グレーティングの波長特性は、中心波長1,566.4nm、帯域1.2nm、中心波長から1 nm以上離れた波長での帯域外減衰量8 dB、アポダイズグレーティングは、中心波長1,553.6nm、帯域0.8nm、中心波長から1 nm以上離れた波長での帯域外減衰量20dB、等の結果が得られた。これらの測定結果は、前節のシミュレーション結果と比較的よく一致している。

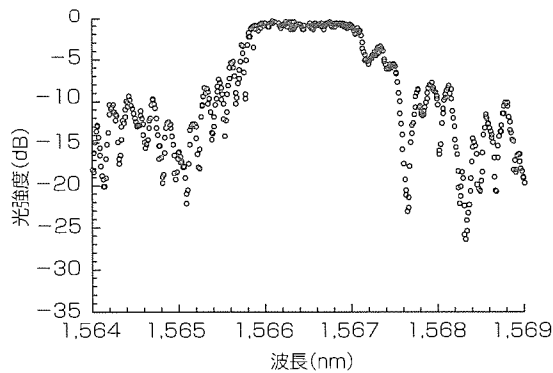
隣り合う波長間のクロストーク低減のためには、大きな帯域外減衰量が必要であるが、アポダイズグレーティング構造によって達成できることが分かった。

5. 導波路グレーティングの応用

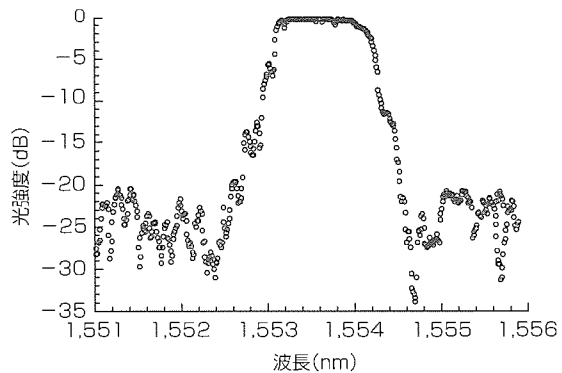
導波路グレーティングは、挿入損失やクロストークが低く、波長遮断性に優れたスペクトル特性を持つので、単なる反射フィルタだけではなく、波長分波用の帯域通過フィルタ、波長多重用のADMフィルタなど広い範囲での応用が期待される。

5.1 ADMフィルタ

図6に、試作したADMフィルタを示す⁽⁶⁾。このADMフ



(a) 単純グレーティングの波長特性



(b) アポダイズグレーティングの波長特性

図5. 導波路の直線部分におけるグレーティングの波長特性

フィルタは、二つの3dBカプラとそれに挟まれた2本の直線導波路グレーティングで構成した(マッハツエンダ構造)。波長多重光信号を入力ポート1に入力すると、導波路の直線部分のグレーティングでピッチに応じた特定波長の光信号のみが反射し、出力ポート1から出力(Drop機能)される。導波路グレーティングを透過した波長光は、導波路の直線部分のグレーティングを通過し、出力ポート2から出力される。入力ポート2から入力した特定波長の光信号は、導波路の直線部分のグレーティングで反射し、出力ポート2から出力(Add機能)され、入力ポート1からの通過光信号と合波される。試作したADMフィルタは、中心波長1.566.4nm、帯域1.2nmであった。

5.2 帯域通過フィルタ

帯域通過フィルタ(要旨のページの写真参照)は、3dBカプラと2本の直線導波路グレーティングで構成した。グレーティングは、アポダイズグレーティング構造を使用した。光を入力ポートに入力すると、導波路の直線部分のグレーティングでピッチに応じた特定波長のみが反射し、出力ポートから出力される。導波路グレーティングを透過した波長光は、導波路の直線部分のグレーティングの端部で損失となり、信号光と分離される。試作した帯域通過フィルタ特性は、中心波長1.558.4nm、反射波長帯域0.7nm、帯域外減衰量20dB以上、等であった。

6. むすび

高速・大容量伝送が可能な波長多重光通信システム向け光フィルタの開発を目指した導波路グレーティング技術の現状を紹介した。

アポダイズグレーティングにより、帯域外減衰量20dB以上の反射波長特性が得られることが分かった。これをADMフィルタや帯域通過フィルタに応用した場合、良好な反射波長特性を持つ光フィルタが期待できる。

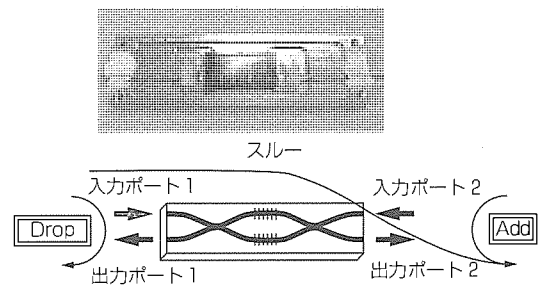


図6. ADMフィルタ

参考文献

- (1) Hill, K. O., Fujii, Y., Johnson, D. C., Kawasaki, B. S. : Photosensitivity in Optical Waveguides ; Application to Reflection Filter Fabrication, Appl. Phys. Lett., **32**, 647 (1978)
- (2) Hand, D. P., Russel, P. St. J. : Photoinduced Refractive-index Changes in Germanosilicate Fibers, Opt. Lett., **15**, 102 (1990)
- (3) Bernardin, J. P., Lawandy, N. M. : Dynamics of the Formation of Bragg Gratings in Germanosilicate Optical Fibers, Opt. Commun., **79**, 194 (1990)
- (4) Fiori, C., Devine, R. A. B. : Ultraviolet Irradiation induced Compaction and Photoetching in Amorphous Thermal SiO₂, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **61**, 187 (1986)
- (5) Lemaire, P. J., Atkins, R. M., Mizrahi, V., Reed, W. A. : High Pressure H₂ Loading as a Technique for Achieving Ultrahigh UV Photosensitivity and Thermal Sensitivity in GeO₂ doped Optical Fibers, Electron Lett., **29**, 1191 (1993)
- (6) 吉新喜市, 今田勝大, 内川英興, 上村有朋, 水落隆司, 北山忠善 : 石英導波路型グレーティングの作製及び評価, 電子情報通信学会春季全国大会, SB-11-5 (1996)

携帯電話機用バルク超音波方式 バンドパスフィルタ

山田 朗* 三須幸一郎***
前田智佐子* 和高修三+
内川英興**

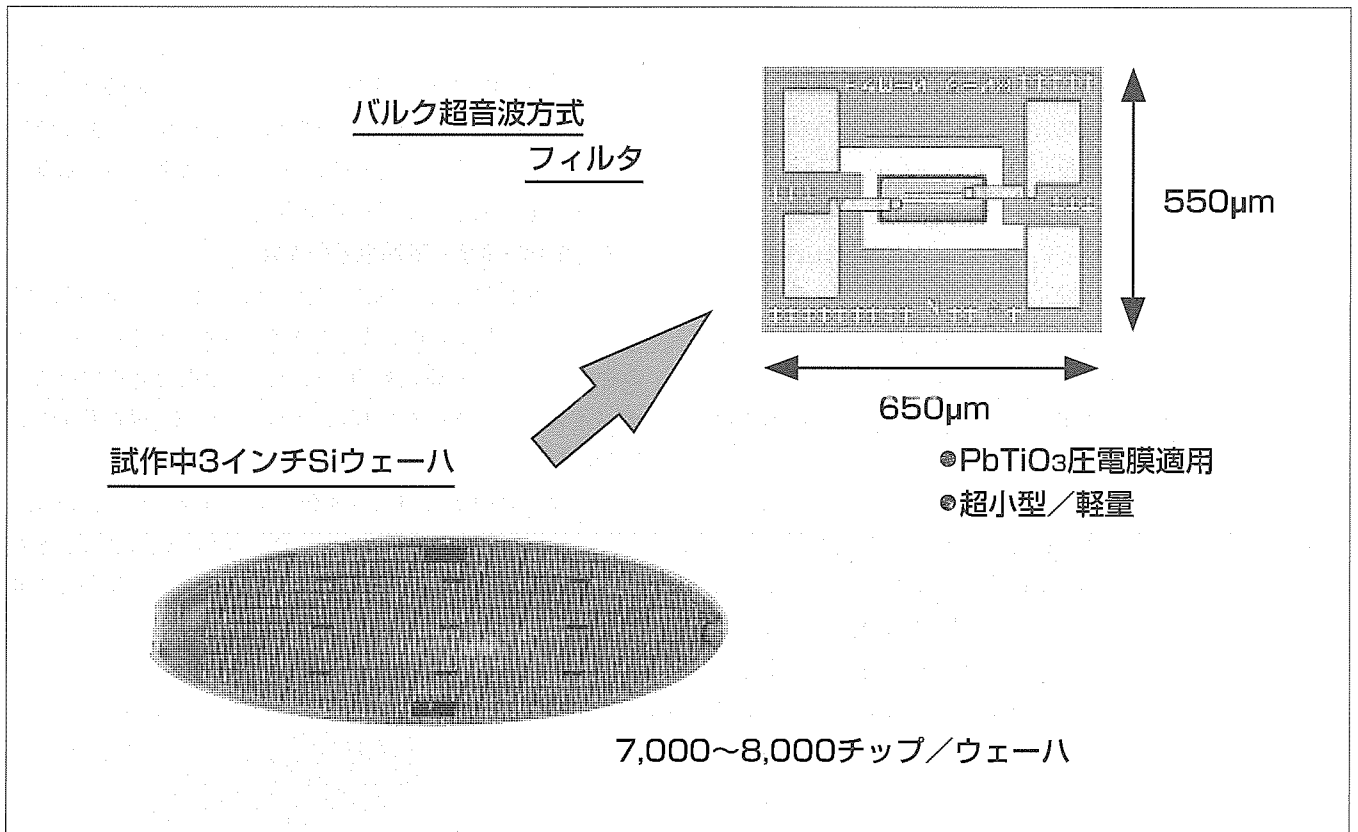
要 旨

圧電薄膜の体積振動を用いたバルク超音波方式フィルタは、小型・軽量性、周辺回路との集積性に優れ、超小型高周波フィルタとして期待されている。RFマグネトロンスパッタ法によって形成した高い電気機械結合係数が期待されるチタン酸鉛(PbTiO₃)圧電薄膜とシリコン異方性エッチングにより、共振部が浮き構造を持つ上記方式フィルタの試作を行った。

作製した素子サイズは約650μm×550μm×200μmであり、従来型フィルタに比べて小さいものである。下部電極をPt/Pt+(Ti-O)/Ti構成とすることで優れた結晶性を得

たPbTiO₃圧電薄膜を用いた試作フィルタは、1.5GHz帯にフィルタ動作が確認され、通過損失は14dBであった。現状では通過損失は大きいですが、超小型高周波フィルタとしての可能性を示すものである。また、PbTiO₃膜の1.5GHzでの等価電気機械結合係数は31%で、ZnO又はAlN圧電薄膜に比べて優れた値を示した。

今後、圧電膜質の改善を進め、圧電膜のQ値向上による低損失化を推進することにより、広帯域特性を持つ超小型フィルタの実現が期待される。



バルク超音波方式フィルタの製造から応用

バルク超音波方式を採用することにより、チップサイズは極めて小さくなり、3インチウェーハからでも8,000個近いチップを得ることが可能となる。高結合係数を持つ圧電薄膜を用いることによって広帯域特性を持つフィルタも実現可能であり、今後の情報量の多い通信方式への対応も容易である。

1. ま え が き

移動体通信の急速な展開により、今や携帯電話機は特殊なものではなく、必需品の一つと言っても過言ではないまでの普及を見た。社会的ニーズもさることながら、技術革新による通信品質の向上、電話機の小型・高性能化とが通信需要を掘り起こし、情報通信を一般ユーザーにおいても身近なものとしたことがその一因であろう。携帯用電話機においては、いまだ継続する小型・軽量化傾向に加え、通話機能のみならず、電子メール等データ通信機能を備えた携帯型多機能情報端末として展開されつつある。多機能化に伴い、通信機器の構成部品には、従来以上の小型化と部品点数の削減、集積化の推進が求められている。このような中で、圧電薄膜の体積振動を利用したバルク超音波方式フィルタは、小型・軽量であること、高周波動作が容易であること、周辺回路との集積化に有利であること等と多くの長持ち、携帯通信機器用超小型フィルタとしての応用が期待されている。

本稿では、高い電気機械結合係数を期待し得る PbTiO_3 を圧電薄膜としてSi基板上に形成し、GHz帯で動作する上記方式フィルタの試作と評価を行ったので、その結果について報告を行う。

2. バルク超音波方式フィルタ

圧電体を応用したフィルタとしては、圧電体上にくし(櫛)形電極を設け、これによって励振された圧電体表面を伝搬する弾性表面波を利用したSAW(Surface Acoustic Wave)フィルタが広く産業機器に多用されている。これに対し、バルク超音波(Bulk Acoustic Wave: BAW)フィルタは、圧電体内部を伝搬する弾性波を用いる。基本的に圧電体を上下の電極で挟み込んだ構成を採り、この部分で弾性波を励振させ、共振を起こす。弾性波の基板部分への散逸による損失増大を防止するため、共振領域下の基板は除去された構造(空洞)が採られる。

概して、圧電体薄膜を用いたBAWフィルタは、同一の共振周波数を実現する場合には、電極形成精度が緩く、デバイスサイズは圧電膜容量等の素子インピーダンスによって主に決定されるため、表面波伝搬路を必要とするSAWフィルタに比べて大幅な縮小が可能と想定される。また、基板は単なる共振領域の保持機能を持つに過ぎないため基板種に限定はなく、Si又はGaAs基板上へも形成可能であるため周辺回路との集積化を考慮した場合には有利である。一方、SAWフィルタでは、単結晶圧電性基板を用いるため特性安定性に優れており、また、櫛形電極の形成が主要な素子作製プロセスであり、工程が簡略であるという利点を持っている。

BAW方式は、比較的低周波数においては、水晶を用い

たフィルタとして商用化されている。しかし、高周波域への応用は $\text{ZnO}^{(1)}$ 、 $\text{AlN}^{(2)}$ の圧電薄膜を用いたGHz帯で動作する共振器とフィルタが報告されたにとどまっている。

3. デバイスの作製と評価

3.1 素子構造

作製したバルク超音波方式フィルタの1/4カットモデル図を図1に示す。フィルタは、圧電薄膜とこれを挟んで構成された上下の励振電極、共振構造に対する支持膜、上部電極と電気的接続を形成するエアブリッジ配線、そして基板で構成される。共振領域はダイヤフラム構造によって形成されており、圧電薄膜の共振による弾性波エネルギーの基板部への漏出を最小としている。また、エアブリッジによる電気接続を行うことにより、上部電極から基板部までを高段差を介して配線するための信頼性を高めるとともに、ダイヤフラム構造の補強とを実現している。支持膜としてはシリコン窒化膜100nm、基板としてはSi(100)単結晶基板を用いている。

このデバイスの製造プロセスを図2に示す。高抵抗Si基板上にプラズマCVD(Cheical Vapor Deposition)によって支持膜となるSiN膜を形成し、その上に、下部電極膜、 PbTiO_3 圧電膜を積層する。上部電極をリフトオフプロセスを用いて形成した後、混酸による湿式エッチングで圧電膜のパターンニング、ミリングによる下部電極膜のパターンニングを順次行う。さらに、エアブリッジ配線を形成し、上部構造の完成後、基板を約 $200\mu\text{m}$ の厚さまで研磨し、KOHを用いたSi異方性エッチングによって共振部分下の基板を除去し、素子構造を得る。

3.2 PbTiO_3 薄膜と下部電極の作製

圧電薄膜材料としては PbTiO_3 を用いた。 PbTiO_3 は、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ と並ぶ優れた圧電特性を持つ材料であり、厚み振動に対する不要振動の少なさ、適度な比誘電率はこのデバイスへの適用の上で利点となる。 PbTiO_3 膜の作製は、RFマグネトロンスパッタ法によって行った。ターゲットとしては、膜中からの鉛の蒸発による組成ずれの補償とターゲットのち(緻)密化のため、 Pb 50mol%過剰の $\text{Pb}_{1.5}\text{TiO}_{3.5}$ 組成による焼結体を用いている。成膜条件を表

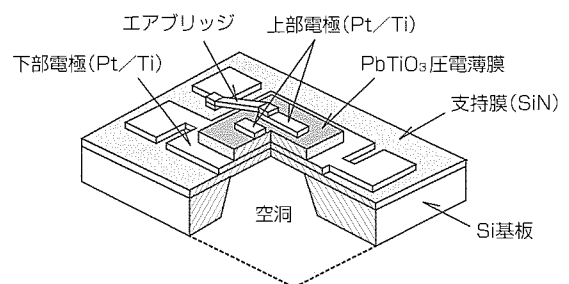


図1. バルク超音波方式フィルタ試作品1/4カットモデル図

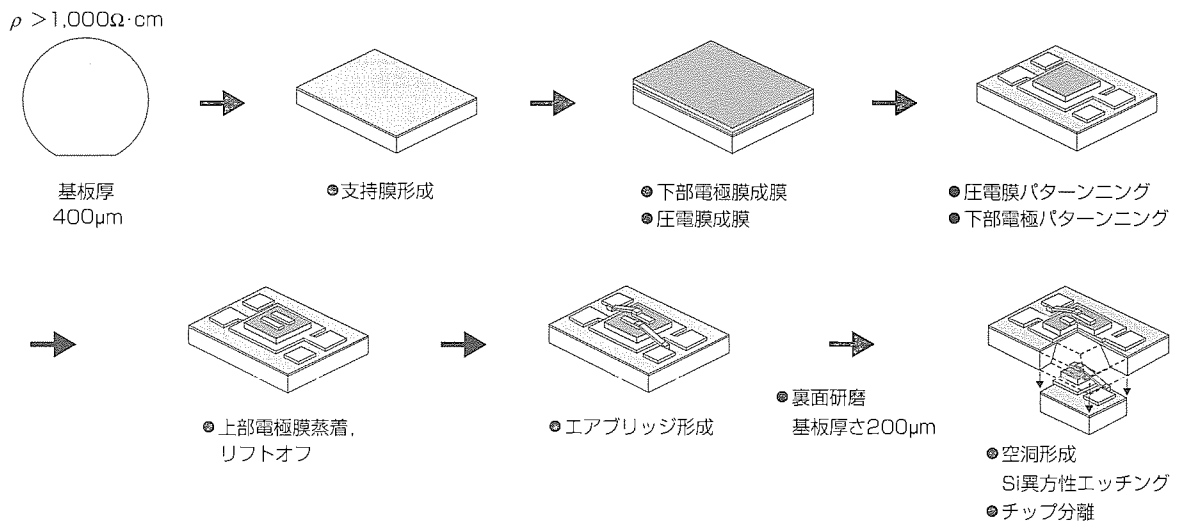


図2. バルク超音波方式フィルタ作製プロセスフロー

1に示す。圧電膜組成は蛍光X線分析によってモニタし、Pb/Ti比が1.0となるように成膜条件を随時調整した。PbTiO₃膜の膜厚は1,200nmである。PbTiO₃膜は、200℃で1.5×10⁷V/cmの電界を30分間印加することによって分極処理を行った。

下部電極はPt/Pt+(Ti-O)/Ti構成とし、RFマグネトロンスパッタ法によって形成したものである。Pt+(Ti-O)からなる中間層を形成することにより、圧電膜の特性の劣化を招く電極最表面層へのTi拡散を防止することができる。

4. デバイス試作結果

試作したフィルタの写真を図3に示す。素子サイズは約650μm×550μm×200μmであり、1.5GHz帯用RFフィルタとしての従来のSAW又は誘電体フィルタと比較した場合、体積比で約1/50以下となっており、十分に小型を構成し得る。

このデバイスの特性には圧電薄膜の特性が直接影響するため、優れた特性を得るためには高品質なPbTiO₃膜の作製が重要である。優れたPbTiO₃膜の形成のためには、圧電膜に対する検討のみならず、圧電膜の成長に大きく影響する下地電極膜の改質が極めて重要である。

図4に、下部電極構成がPt/Pt+(Ti-O)/Ti構成である場合と、一般的なPt/Ti構成である場合のPbTiO₃膜のラマンスペクトルを比較して示した。新構成電極膜の適用により、ラマンラインは非常にシャープとなっており、PbTiO₃膜の結晶性が大きく向上していることが確認された。

図5に、新電極上に成長したPbTiO₃膜部の断面TEM写真を示した。電極は3層に構成され、電極表面は極めて平滑であり、圧電膜/電極界面部においてもスムーズな成長が観察される。

表1. PbTiO₃膜の形成条件

成膜方法	RFマグネトロンスパッタ法
ターゲット組成	Pb _{1.5} TiO _{3.5}
RFパワー	100W
基板温度	600℃
成膜ガス	Ar(90%) + O ₂ (10%)
成膜圧力	1Pa
膜厚	1,200nm

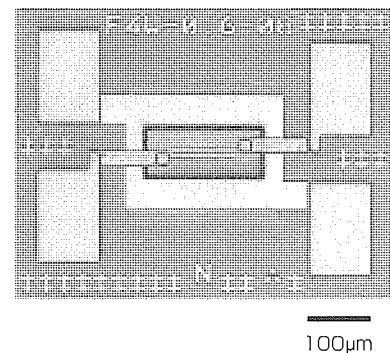


図3. バルク超音波方式フィルタ試作品

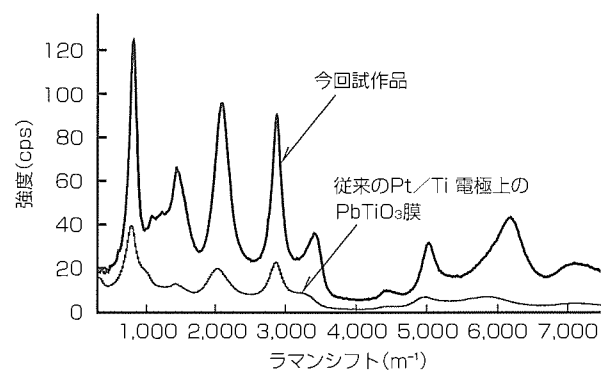


図4. PbTiO₃膜のラマンスペクトル

二次イオン質量分析法によって同電極の深さ方向の元素プロファイルを測定したところ、表面Pt層とTi層の間

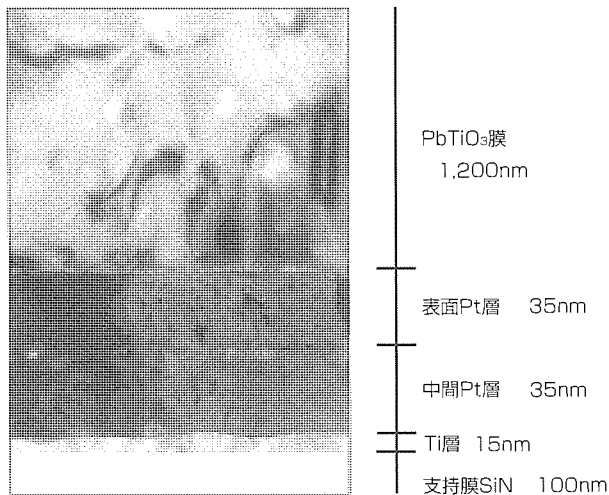


図5. PbTiO₃/Pt/Pt+(Ti-O)/Ti構成部の断面TEM写真

にPt, Ti, Oからなる層が存在しており, 中間層よりも表面側ではTiの存在は極めて少なく, 電極表面近傍は純Ptに近い組成であることが判明した。PbTiO₃膜の高い結晶性は, 電極表面がTi拡散の極めて少ない純Pt層に近い状態であることと, 平滑表面が形成されていることによってもたらされたと考えられる。

表2に, PbTiO₃膜の誘電特性を焼結体と比較して示す。同等の特性が得られていることが分かる。

作製したフィルタの周波数特性を図6に示す。フィルタは1.5GHz近傍に通過域を示しており, フィルタ動作を確認することができた。このときの挿入損失は約14dBであった。共振特性から等価回路へのフィッティングによって回路パラメータを求め, これから算出した1.5GHzでの等価電気機械結合係数 k_t は31%, Q値は50であり, k_t においては, ZnO及びAlN圧電膜における28%及び17%に比べて優れた値である。より低損失なフィルタを実現するためには, 高Q値を得るため, 一層の圧電体膜質の改善が必要である。PbTiO₃膜の断面には膜中に直径100nmほどの小孔の存在が観察され, このような組織的欠陥が弾性波の散乱を生じ, 低Q値と損失増大に対して大きく影響していると予想される。Q値と通過損失の改善のためには更に緻密な膜の形成が重要と考えられ, 今後, 添加物等の検討により, 高密度膜の形成を試みていく予定である。

5. むすび

PbTiO₃圧電薄膜とPt/Pt+(Ti-O)/Ti電極とを用いてバルク超音波方式フィルタの作製を行った。作製した素子サイズは約650 μ m \times 550 μ m \times 200 μ mであり, 従来型フィルタに比べて小さいものである。1.5GHz帯にフィルタ動作が確認され, 通過損失は14dBであった。現状では通過損

表2. 作製したPbTiO₃膜の誘電特性

	試作品	焼結体
比誘電率 ϵ_r	210	200
$\tan \delta$	0.010	0.008
焦電係数 ($\times 10^{-4} \text{C} / \text{m}^2 \cdot \text{C}$)	2.2	1.8
体積抵抗率($\Omega \cdot \text{m}$)	$10^9 \sim 10^{10}$	10^{10}

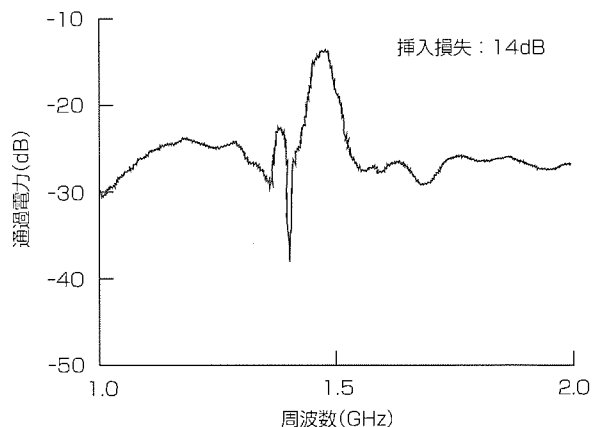


図6. フィルタの周波数特性

失は大きいものの, 超小型高周波フィルタとしての可能性が示された。また, PbTiO₃膜の1.5GHzでの等価電気機械結合係数 k_t は31%, Q値は50であり, k_t においては従来の圧電薄膜に比べて優れた値を持つが, Q値において改善余地が大きい。今後, Q値の向上による低損失化を推進することにより, 広帯域特性を持つ超小型フィルタの実現が期待される。

参考文献

- (1) Krishnaswamy, S. V. : Film Bulk Acoustic Wave Resonator Technology, IEEE MTT-S Newsletter, Fall, 21 (1991)
- (2) Cushman, D., Lau, K. F., Garber, E. M., Mai, K. A., Oki, A. K., Kobayashi, K. W. : SBAR Filter Monolithically Integrated with HBT Amplifier, Proc. IEEE Ultrasonics Symp., 519 (1990)
- (3) Maeda, C., Yamada, A., Honda, T., Misu, K., Ito, K. : Bulk Acoustic Wave Resonator using Lead Titanate Thin Film, Proc. 7th US-Jpn Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, 117 (1995)
- (4) Yamada, A., Maeda, C., Umemura, T., Uchikawa, F., Misu, K., Wadaka, S., Ishikawa, T. : Preparation and Piezoelectric Property of Lead Titanate Thin Films for GHz-band Resonators, Jpn. J. Appl. Phys., **36**, 6073 (1997)

携帯情報機器における 外装筐体薄肉軽量化材料

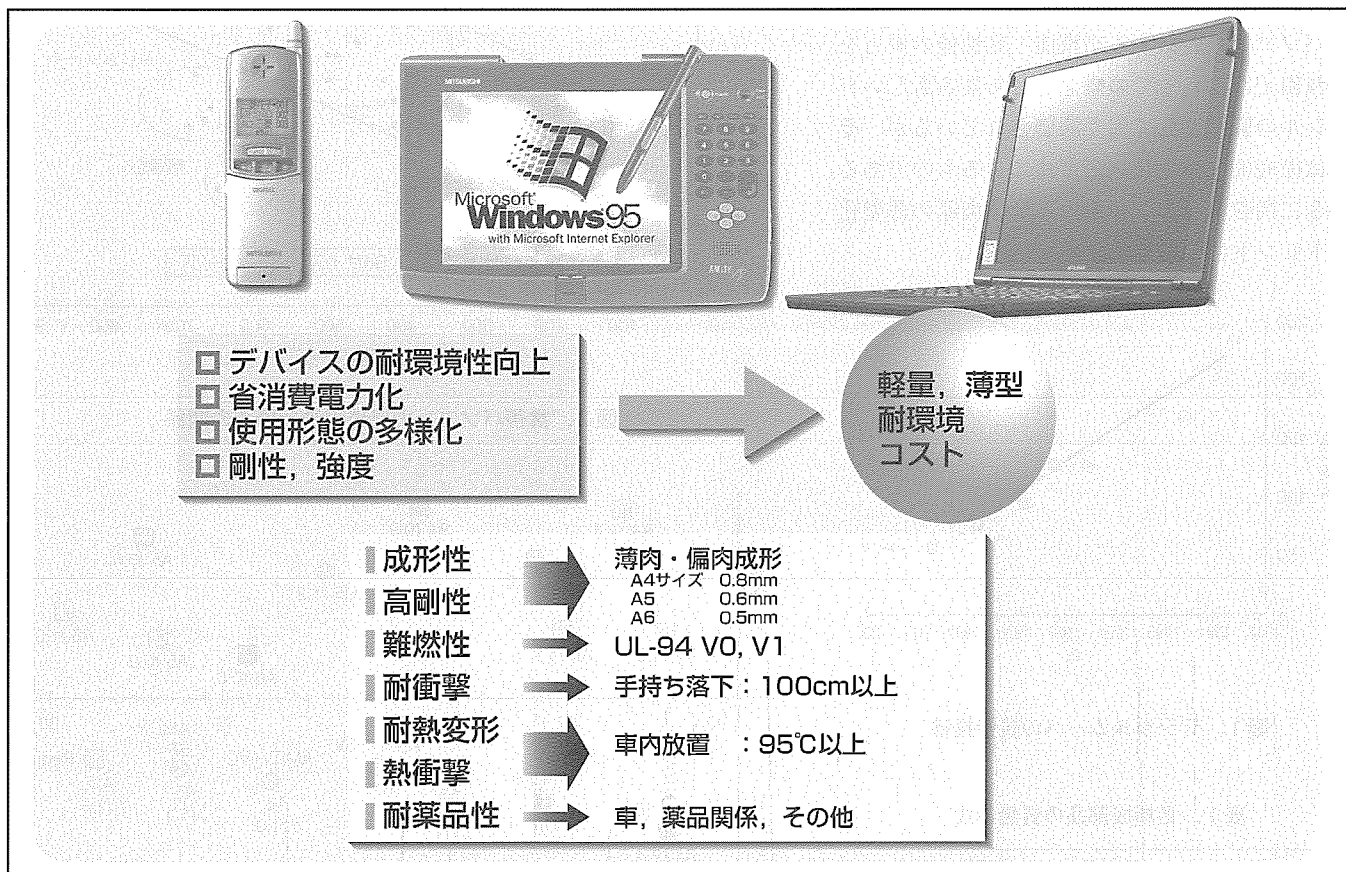
山田 祥* 立野宏明+
藤田章洋**
鈴木 渉***

要 旨

近年、携帯情報機器は急速に普及拡大している。特に携帯電話では、小型軽量化の競争が激化している。携帯パソコンにおいても、超小型のパソコンが製品化され、三菱電機の“Pedion”を契機に、携帯性と使い勝手を重視した大型かつ薄型の製品が増加している。携帯情報機器の使用環境は多様で、軽量化に加えて、外装きょう(筐)体に求められる特性は一般の据置型機器と比較して厳しい。そのため、外装筐体の薄肉軽量化は、材料技術と構造設計の最適化によって達成されている。

小型軽量化に対しては、外装筐体の薄肉化・高剛性が必ず(須)であり、コスト低減、意匠性、生産性からプラスチックが多く使用されている。小型で軽量の携帯電話では、

ポリカーボネート樹脂とABS樹脂又は両者のアロイ材を使用し、低比重材料の適用を前提に剛性の向上と薄肉成形性に開発の重点を置き、耐衝撃性・耐熱性等のバランスを図った材料を開発し適用した。携帯パソコンのような大型になるとプラスチック単独では剛性が不足する場合もあり、樹脂単独から強化材を含んだプラスチックまで要求に合わせた材料を適用している。また、プラスチックでは薄肉高剛性化に限界があるため、剛性が10倍以上高い金属の適用も進めている。特に実用金属の中で最も比重の小さいマグネシウム合金(1.81)は、比剛性の点から薄肉軽量化が可能である。さらに電磁波シールド性、放熱性にも優れており、今後の携帯情報機器外装筐体材料として展開が期待できる。



外装筐体軽量化材料の要求特性

低比重材料の開発適用を基本とする中で、高剛性化と薄肉成形性を両立させ、さらに使用形態の多様化に伴い、耐熱性・難燃性・耐衝撃性の確保など種々の物性のバランスを図ることが重要となる。

1. ま え が き

携帯情報機器は急速に普及拡大している。その普及の要因は機器の機能向上、通信の規制緩和等が挙げられるが、機器の小型軽量化による携帯性の向上が大きく寄与している。これら携帯機器では外装筐体の持つ役割も大きく、軽量化・低価格競争が激化している。また、普及とともに個人のライフスタイルも変化しつつあると言える。

本稿では、代表的な携帯情報機器である携帯電話と携帯パソコンにおける筐体軽量化材料について述べる。

2. 携帯情報機器の軽量化動向

国内における携帯電話とPHSの加入者は、3,000万人を超え、今後更に拡大していくものと考えられる。携帯電話機の質量は図1のように減少してきており、小型軽量化が進んでいる。また、主要構成部品別(表1)に見ると構成割合に大きな変化はなく、筐体等の機構部品が約30%の割合を占め、軽量化の大きなターゲットとなる。

また、図2のように、パソコンにおいても携帯性が重視され、B5サイズ、サブノート型パソコンと拡大してきている。当社Pedionは雑誌一冊程度(A4サイズ)の携帯性とデスクトップパソコンに匹敵する高機能・高性能の両方を兼ね備えたこれまでの概念を打ち破る新しいジャンルの製品として高く評価されているが、それは徹底的な軽量化・薄型化によるものである。図3に携帯パソコンにおける筐体肉厚の薄型化のトレンドについて示す。

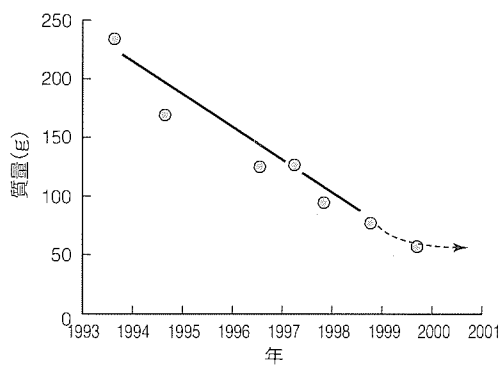


図1. デジタルムーバの質量推移

表1. 各構成部品の質量構成

	'96年モデル	'97年モデル
機構部品	28%	32%
電気機構部品	20%	20%
基板実装関連	26%	20%
電池	26%	28%
質量(g)	120	93

3. 外装筐体への要求

携帯機器としての持ちやすさ、使い勝手等を考えると、小型化に関してはほぼ最適サイズに近づいていると考えられ、今後は一層軽量化競争が激化するものと考えられる。例えば、携帯電話では、現状の外径寸法の高さ123mm×幅40mmはほぼ変化しない状況になってきている。また、携帯機器では、従来の据置型機器と異なり使用環境が多様化し、筐体への耐熱性(熱変形温度>95℃)、耐候性等の要求性能が厳しくなっている。軽量化のためには、低比重材料の適用又は剛性の高い材料の開発と薄肉成形技術の開発が課題となる。特に当社携帯電話機はフリップを採用しソフトな外観を特長としており、筐体の質量構成比は大きく、材料選定とその軽量化は重要である。また手持ち機器ということで、筐体各部での落下衝撃強度、ひねり強度等の強度面のほか、筐体合わせ面でのきしみ音対策も材料開発上重要となっている。

携帯パソコンもLCD部の狭額縁化が進み、画面サイズ

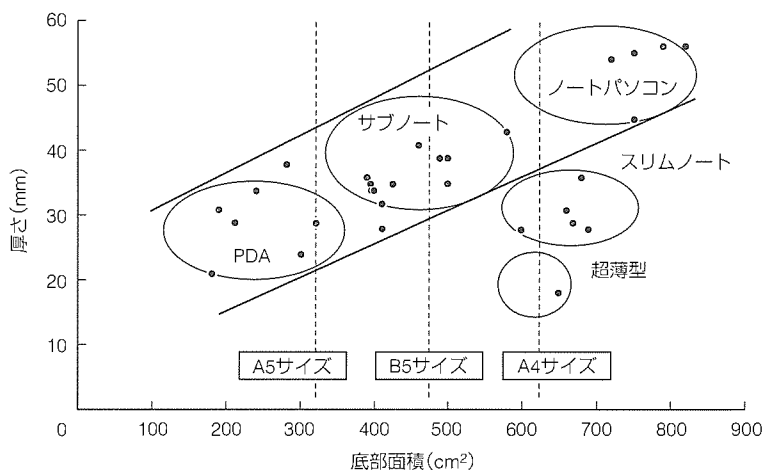


図2. 携帯パソコンの底部面積と厚さの関係

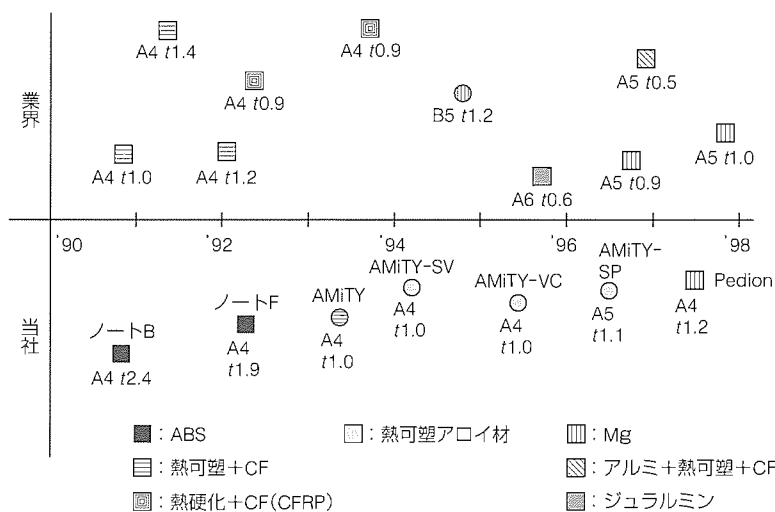


図3. 携帯パソコンの薄肉化トレンド

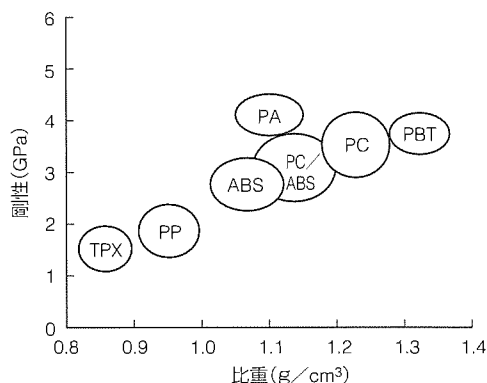


図4. 筐体用プラスチックの比重と剛性の関係

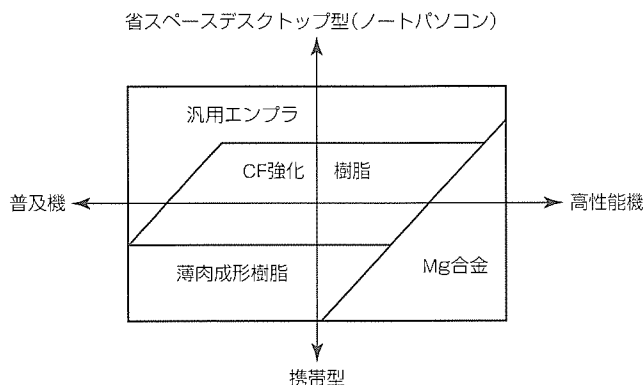


図5. 携帯パソコン用材料の住み分け

によって外形寸法がほぼ決定している。携帯パソコンの筐体材料では、薄肉化対応のほかに、携帯機器特有の落下等の外部衝撃への抵抗性、直射日光に直接さらされる場合もあることからの耐熱変形性、局部荷重でのたわみ性、

CPUの高速化と基板実装の高密度化に対応した発熱対策(放熱、発熱抑制)が必要となってくる。更に厳しい環境での使用を考えた場合は、耐薬品性や堅ろう(牢)仕様も必要となる。このように、携帯情報機器筐体で使用される材料には、据置型機器と比較して厳しい要求がなされることになる。

また、筐体の設計として応力集中の小さい形状の採用と、成形におけるウェルド発生位置を構造的なウイークポイントから外す金型構造にするなどの構造強度解析を含めた設計が重要となる。材料とともに筐体構造面での最適化検討も重要であり、リブ構造と薄肉化構造設計との最適化により、トータルとして軽量化を達成している。

4. 筐体軽量化材料

図4に、筐体を使用される代表的なプラスチックの比重と剛性の関係について示す。ポリメチルペンテン(TPX)は比重の最も小さいプラスチックである。軽量化のために低比重の樹脂を採用することによって剛性が低下する傾向にあり、軽量化に当たっては低比重樹脂の高剛性化が課題となる。特に、薄肉化とともにウェルド部の強度が低下するため、樹脂流動解析を駆使した金型設計を行いゲート配置の最適化が必要である。また携帯機器では、自動車内放置や手持ち落下等の点から熱変形温度、衝撃強度も材料開発の重要な要因となり、衝撃強度、熱変形温度等の物性バランスが大切となる。

携帯電話は、単機能機から複合機、業務用まで広範囲にわたり、筐体材料としてポリカーボネート(PC)、ABS(ア

表2. 携帯パソコン筐体材料

機種	AMiTY(Pen)	AMiTY(Pen)	AMiTY(Note)	Pedion(Note)
材料	ABS/PBT+CF	ABS/PC+タルク	ABS	マグネシウム
比重	1.26	1.25	1.22	1.81
曲げ弾性率(MPa)	8,400	4,000	2,400	45,000
難燃性(UL-94)	V0(1/32)	V0(1/24)	V0(1/16)	
適用年度	1993	1994	1990	1997
課題	もろ(脆)さ	耐熱性	剛性	コスト

クリロニトリル-ブタジエン-スチレン)、PC/ABSアロイを使用している。特に、製品としての比重が1.0を境界として実際に感じる“軽さ”は質量以上のものがあり、筐体材料の比重は重要である。

PCは、比重が1.2で剛性、衝撃強度、熱変形温度等が高く、また物性のバランスの良い材料であるが、流動性がやや劣るため薄肉成形性に限界があって軽量化には不利であり、堅牢性の要求の高い業務用を中心に使用している。

ABSは、比重が1.06と小さく流動性も良好で軽量化に対する寄与は大きく、薄肉軽量化の点で有利である。また三元共重合体であり、組成最適化による物性の変化幅も大きく自由度が高い。他の物性では剛性、衝撃強度はPCと比較して低く、また熱変形温度もPCに比較して低いため、樹脂の流動性を含めた材料物性のバランスを改良するとともに、構造設計の最適化が薄肉を実現するためのポイントとなっている。

PC/ABSは、その比率によって物性をコントロール可能であるが、薄肉成形の場合、相分離樹脂のため、ウェルド部の強度、充てん(填)材の種類によって衝撃強度が低下することがあり、組成、充填材の最適化を行っている。

単機能機、複合機と呼ばれる電話機ではこれらの材料を主に使用している。また携帯電話の1996年度モデル(D203HYPER)では、筐体(ABS樹脂)側面に熱可塑性エラストマを2色成形することにより、グリップ性と防水機能を付加するとともに部品点数と組立時間を大幅に削減した。

パソコン筐体では、図5に示すように、筐体材料の住み分けが進んでいる。炭素繊維(CF)強化樹脂を中心に、そ

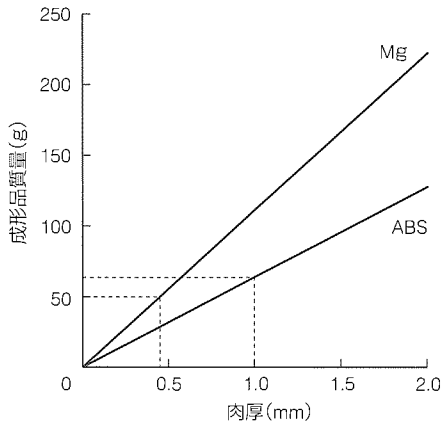


図6. 筐体肉厚と成形品質量の関係(A4)

の用途と機能によって汎用エンブレから薄肉成形を重視したポリマアロイまで幅広く使用している。表2に携帯パソコンの場合の代表的な筐体材料を示した。軽量化もさることながら製品落下に対する堅牢性の向上が重要であり、樹脂筐体では、いずれも強化充填材を添加し、比重は1.2以上と高くなるが強度アップを図っている。比較的CPUの発熱が少なく、携帯性とデザインを重視した携帯パソコンでは、ポリマアロイ系の薄肉成形樹脂を使用しているが、更に高機能CPUを搭載したりA4サイズの薄型パソコンになると、剛性のほかに放熱性の要求も大きく、マグネシウム合金の適用を開始した。

マグネシウム合金は、比重が1.8で実用金属中最軽量(アルミニウムの2/3, 鉄の1/4)であり、剛性はプラスチックの約10倍で、薄肉高剛性筐体材料として注目されている。携帯パソコンでは、'97年に発売したPedionの筐体で初めてマグネシウム合金の射出成形であるチクソモールド成形を採用し、薄型化(18mm)・軽量化(1.45kg)に大きく貢献した。チクソモールド成形は、通常のダイカストと比較して高速射出するため薄肉化が可能であり、作業環境が清潔、安全、鑄造欠陥が少なく、寸法精度が高い等の利点がある。さらにプラスチックに比べてリサイクルが容易であり、ダイカストと比較してSF₆ガスを使用しないことから環境に優しい材料と言える。

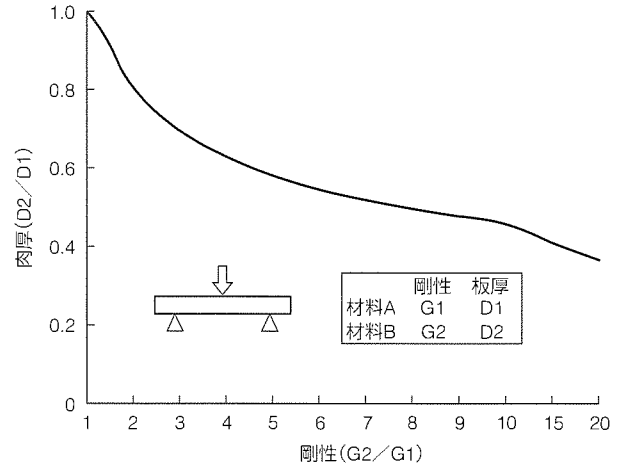


図7. 剛性と肉厚の関係(両端支持ばり)

図6にA4サイズ平板の肉厚と成形品質量の関係を示す。また、図7に両端支持ばりの曲げ変形から求めた剛性と肉厚の関係を示す。剛性を10倍にすると等価肉厚は0.46倍となることが分かる。つまり、1mm厚の筐体の場合、剛性を10倍にすると0.46mmの肉厚で剛性が等価となる。図6から0.46mmの場合の成形品質量は約50gであり、樹脂の場合よりも軽量化が可能となる。Pedionでは、マグネシウム合金を使用することにより、樹脂では1.5mm以上の肉厚が必要であるところを肉厚1.0~1.2mmにすることができた。

5. むすび

携帯情報機器は、使用形態の多様化が更に進み、筐体材料への要求も厳しくなると考えられる。更なる軽量化実現のためには、低比重高剛性材料、薄肉成形性を可能にする高流動性材料、多様な使用環境に耐える物性のバランス(耐熱性、耐衝撃性、耐薬品性など)に優れた材料、塗装レス化を可能にする材料等の開発や、量産性に優れた成形加工プロセスの開発も重要である。

また今後は、環境保護の観点からリサイクルを意識した材料選定と開発も必要となると考えられ、携帯情報機器の用途に合った材料開発を追求していく所存である。

ピッチ系CFRPによる衛星構体及び 搭載アンテナの寸法安定性の向上

尾崎毅志*
樺島重憲**

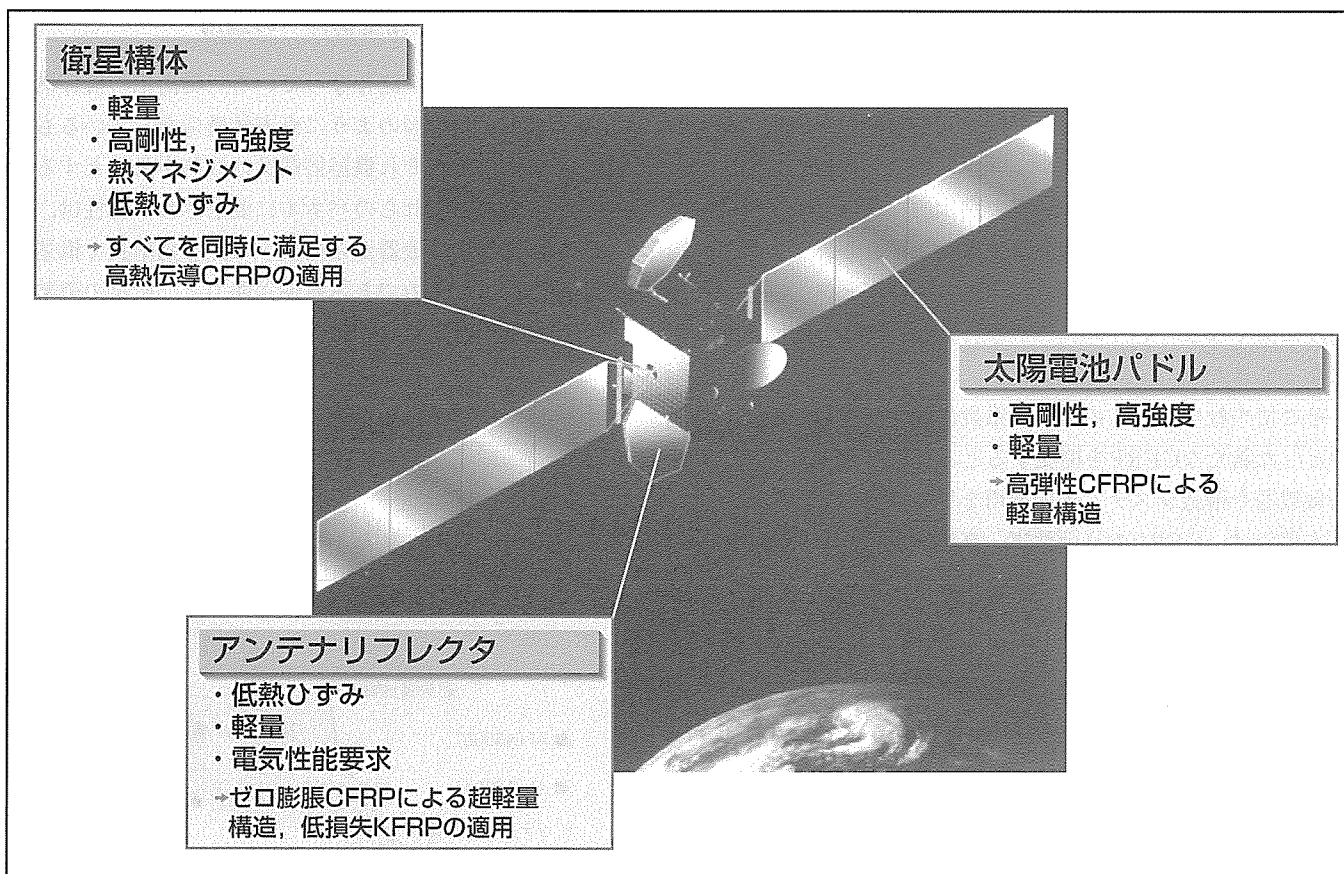
要旨

CFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastics：炭素繊維強化プラスチック)は、比強度と比剛性が高く熱ひずみが小さいことから衛星用の主要な構造材料として適用されてきたが、これまで金属材料に比べて熱伝導特性が悪いという問題があった。三菱電機は、最近実用化されたピッチ系炭素繊維を強化材とした新しいCFRPを開発した。特長は、弾性率が約50%高くできることに加え、これまで数十W/(m・K)程度であった熱伝導率を最大で500W/(m・K)レベルにまで高められることである。この値は、これまでの高熱伝導対応のアルミ合金の160W/(m・K)はもとより、高熱伝導金属である純銅の393W/(m・K)をもしの

ぐものである。

この結果、宇宙の真空空間において搭載機器の発熱を拡散させる必要から従来のCFRPでは適用の難しかった機器パネルや放熱パネル等の衛星構体パネルへの適用が可能となり、低熱ひずみで、かつ高熱伝導材料による熱的に極めて寸法安定性の高い衛星構体システムが実現された。

また、衛星搭載アンテナリフレクタに適用することにより、指向精度が一層向上するとともに、材料自身の熱ひずみが無視できることから、構造の簡略化が可能になり、リフレクタ質量を従来の1/2以下に軽減することもできた。



衛星システム/コンポーネントへの先進複合材料の適用

衛星構造に要求される高比強度・高剛性かつ低熱ひずみ要求にこたえるため、CFRPを始めとする先進複合材料がシステム及び搭載機器に適用されている。新たな高熱伝導CFRPの開発成果により、衛星構造システムの高度な熱マネジメントが可能になり、搭載機器を含む熱的寸法安定性が向上した。

1. ま え が き

衛星用構造材料に要求される特性は、まず軽量で強度が高いことと同時に、打上げ時の大きな振動負荷に対して共振を起こさないための十分な剛性を持つことである。CFRPは、主要な金属材料に比べて一けた以上大きい比強度と比剛性を持つことから、衛星の構体主構造や太陽電池パドル等に積極的に適用されてきた。

金属材料との比較において挙げられるCFRPの今一つの長は、熱ひずみが小さいことである。衛星の置かれている宇宙空間は真空環境であるために、衛星構造の温度は日照日陰の差や搭載機器からの発熱の影響を受けやすく、一つの構造システムの中で100℃を超えるような大きな温度差が発生することもある。こうした厳しい温度環境下でも常に一定の指向精度を保って通信や観測のサービスを行わなければならない衛星の材料には、耐熱性はもちろんであるが、温度変化に対する高い寸法安定性が極めて重要である。中でもアンテナリフレクタのような指向精度要求の厳しい搭載機器では、金属材料よりも一けた小さい熱膨脹特性を持つCFRPなど複合材料の適用が必ず(須)である。

このように衛星用構造材料として優れた長を持つCFRPであるが、熱伝導特性については金属に比べて見劣りのするものであった。このため、数多くの高発熱機器を実装する機器パネルや衛星内部の熱を宇宙空間に放出するためのラジエータパネルなどでは、寸法安定性を犠牲にしても熱伝導性に優れたアルミニウム合金を適用していた。

近年、石油や石炭の精製過程で副次的に得られるピッチを原料とする新たな炭素繊維が実用化されたが、この新しい炭素繊維が従来の炭素繊維に比べて弾性率と熱伝導率が格段に高くなるというユニークな長を持つことが明らかになってきた。

そこで当社では、このピッチ系炭素繊維を強化材とした新たなCFRPを開発するとともに、衛星搭載機器や構造システムへの適用を行ってきた。

本稿では、CFRPの高弾性率・高熱伝導化によって実現した衛星機器/システムの高性能化について事例を紹介する。

2. ピッチ系炭素繊維強化プラスチックの特性

図1に今回開発したピッチ系CFRPの弾性率と熱伝導率の分布を示す。従来の炭素繊維は、ポリアクリロニトリル(Polyacrylonitrile: PAN)を原料としてこれを焼成することによって得られた、PAN系炭素繊維と呼ばれるものである。CFRPに占める炭素繊維の体積含有率を一般的な値である約60%とした二次元等方積層材の熱伝導率は、汎

用グレードの炭素繊維を用いたものでせいぜい数W/(m・K)、最も弾性率の高い繊維を用いても50W/(m・K)程度であった。構造用に用いられる2024アルミ合金の熱伝導率は約160W/(m・K)であることから、これまでCFRPはアルミ合金に対して1/3以下の熱輸送能力しか持たなかったことになる。

これに対してピッチ系炭素繊維は、PAN系炭素繊維に比べて横軸の弾性率も50%以上向上していることに加え、熱伝導率が擬似等方性材で最大で約250W/(m・K)とアルミ合金をも上回る。

CFRPは、金属材料と異なり、強化繊維の方向を調整することによって特定の方向に特性を集中的に配分することができる。このことを繊維配向設計と言うが、これを最も極端にしたのが、すべての繊維を同一方向に配向させた、いわゆる一方向強化材である。今回、これらのピッチ系炭素繊維を用いた一方向強化CFRPを実際に試作し、レーザーフラッシュ法による評価を行った。図の右側に示す一方向強化材のプロットはこの評価結果を記入したもので、最大で弾性率が560GPa、熱伝導率が480W/(m・K)となり、高熱伝導の金属として知られている純銅の393W/(m・K)をもしのぐ高熱伝導材料であることが分かった。

3. 衛星構体への適用

最近の通信衛星の主流となっている三軸衛星の構体構造は、要旨のページの図のように直方体構造をしているものが多く、各面はそれぞれ機器搭載又は放熱を目的とする構造パネルである。これらのパネルに要求される特性は、強度や剛性のほかに、機器から発生する熱を効率良く構造全体に拡散させることのできる熱輸送能力と、衛星の姿勢安定や搭載機器の指向精度を確保するための寸法安定性である。

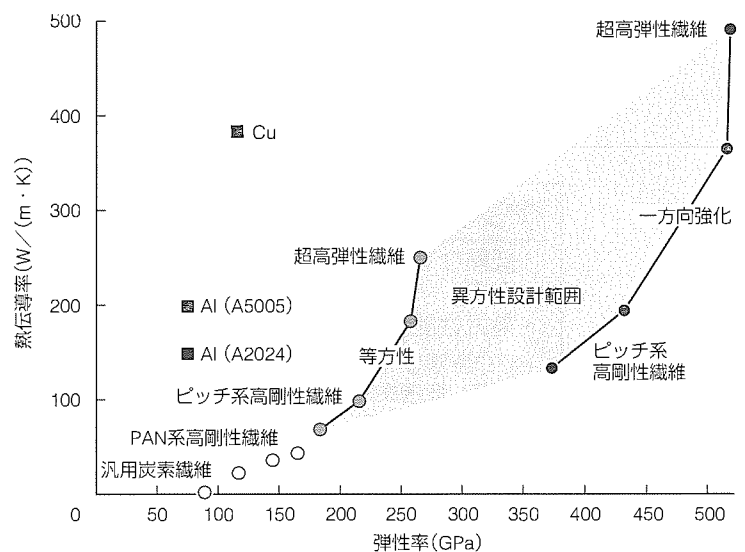


図1. CFRPの弾性率と熱伝導率

熱輸送能力については、前章で述べたようにアルミ以上の特性が得られるようになったため、衛星構体へのCFRPの適用がこの観点からも考えられるようになった。構体パネルでは、パネル内又はパネル間の熱輸送能力を高める手段として、ヒートパイプを用いることが多い。この場合、従来のアルミ表皮材をCFRP材料へ単に置き換えるのではなく、CFRPの配向設計を積極的に活用すればパネル全体の熱輸送能力を更に向上させることが可能となる。図2にこの例を示す。搭載機器から発生する熱はまずヒートパイプに沿って流れるが、これと直交する方向には500W/(m・K)レベルの超高熱伝導配向設計を行ったCFRP表皮が熱経路となっており、これら二つの熱伝達経路の組合せによって効率良く熱を拡散させることができる。

次に、構体パネルの熱ひずみ制御について、ピッチ系CFRP適用の利点を述べる。構体パネルは、より高い剛性を確保するために2枚のCFRPの薄板を表皮としてアルミハニカムコアを挟むサンドイッチパネルとして用いるのが一般的であるので、パネルの熱変形は、CFRP単体としてではなく、熱ひずみの大きいアルミハニカムコアと組み合わせて考える必要がある。図3は衛星構体用のハニカムサンドイッチパネルの線膨脹係数を比較したものである。アルミ表皮/アルミハニカムコアのパネルの場合、線膨脹係数はアルミの $23 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ そのものとなる。汎用グレードのPAN系CFRPを表皮とした場合、値は $4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 前後である。同じPAN系でも、高剛性の炭素繊維を用いれば、

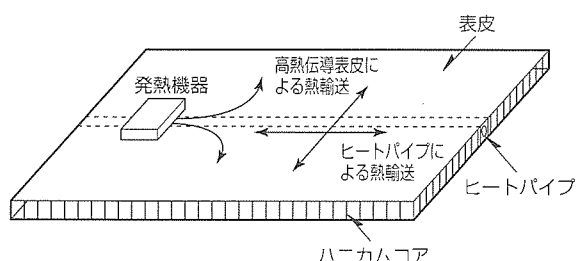


図2. CFRP表皮ヒートパイプパネルによる熱輸送

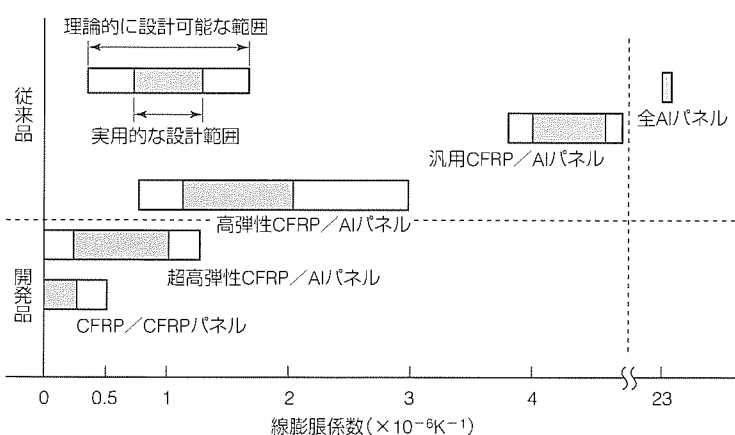


図3. CFRPハニカムサンドイッチパネルの線膨脹係数

表皮自体の線膨脹係数はほぼゼロとなるが、アルミハニカムコアの影響により、せいぜい $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ を多少割り込む程度が限界である。これに対して、超高弾性率のピッチ系炭素繊維を表皮材として用いれば、自身の線膨脹係数が $-1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下のマイナス膨脹となる超高剛性表皮となるため、アルミハニカムと組み合わせたサンドイッチパネルとしてほぼゼロ膨脹が達成される⁽¹⁾。このピッチ系炭素繊維を素材としたハニカムコアも開発されており、ゼロ膨脹のCFRP表皮と低熱膨脹のハニカムコアとを組み合わせた超低熱膨脹の構体パネルも実現した。図4に試作品の一例を示す。このようなピッチ系炭素繊維を用いた低熱膨脹構体パネルは高熱伝導でもあるので、衛星構造システムでは、その温度分布を均一化することができ、相乗的な熱的寸法安定効果が得られる。

このような衛星構造システムが最も有効に適用されるのが観測衛星で、光学センサシステムの指向精度が向上し、メートル単位の高い地上分解能を得ることが可能となった。

4. アンテナリフレクタへの適用

ピッチ系炭素繊維の持つ高熱伝導・低熱膨脹特性は、アンテナリフレクタの性能向上にも大きく寄与している。最近の商用衛星に搭載されるアンテナリフレクタは、反射面に幾何学的な修整を施すことにより、電波の放射効率を上げる鏡面修整リフレクタが主流となっている。図5に鏡面修整による放射パターンの例を示す。放射領域の面積の積算値はパターンによらず概して一定であるので、通信サービスを行いたい地域の形状に合わせて電波を絞り込んで供給すればより効率の良いサービスが提供できる。このようなリフレクタでは、従来のパラボラ鏡面のリフレクタと異なり、わずかな熱ひずみによって放射領域が変わってしまうことから、寸法安定性への要求はより厳しいものとなるが、高熱伝導で低熱ひずみのピッチ系CFRPは正しくこの要求に合致する。

CFRP材料の寸法安定性の向上は、リフレクタの構造設計そのものにも大きな影響を与えた。CFRPはもともと熱ひずみの小さい材料ではあったが、それ

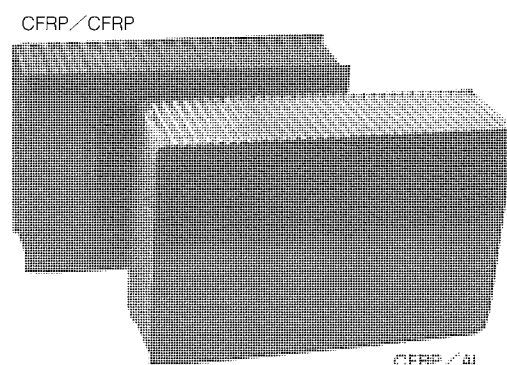
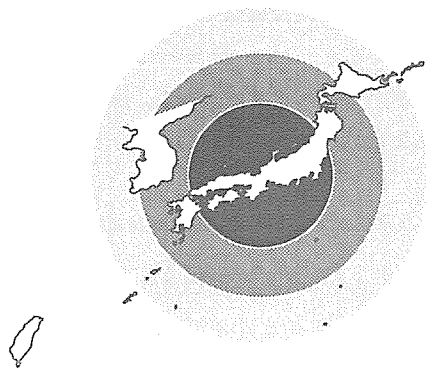


図4. ピッチ系CFRPハニカムサンドイッチパネル



(a) パラボラ鏡面



(b) 修整鏡面

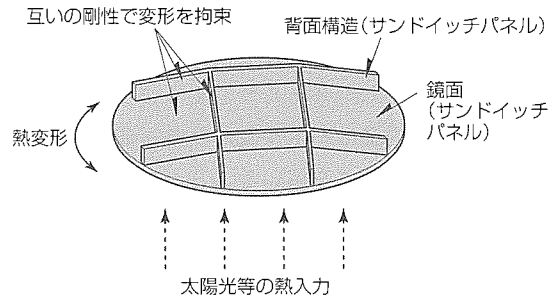
図5. リフレクタ鏡面修整による放射パターン

でも多少の熱変形が避けられなかったため、この変形を構造的にも拘束する必要があった。このため、図6の(a)に模式的に示すように、鏡面自体を剛性の高いハニカムサンドイッチパネルで構成するとともに、背面構造として鏡面に垂直なハニカムサンドイッチパネルを立てるリブ構造とし、互いの熱変形を構造的な剛性によって拘束し合う設計となっていた。

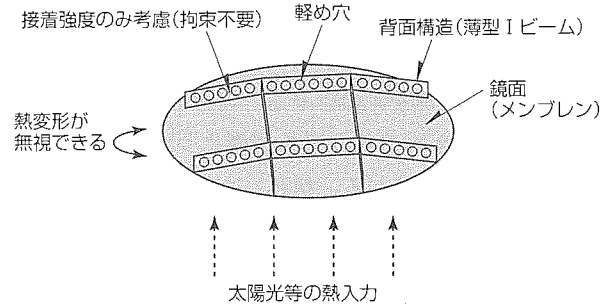
高熱伝導で低熱ひずみのピッチ系CFRPの適用により、鏡面自体の変形が小さくなったため、まず鏡面が剛性を持たない薄いメンブレン構造で構成できるようになった。そして、図6の(b)に示すように、これを構造的な拘束なしに、軽め穴で軽量化された薄型の背面構造で支えるだけのシンプルな構造が可能となった。この新しい材料／構造設計に基づいて設計し試作されたリフレクタを図7に示す。このリフレクタは、開口径2.4mに対して質量がわずかに6.1kgであり、従来構造に比べて質量が1/2以下に軽減された⁽²⁾。

5. むすび

ピッチ系炭素繊維を強化材とした新しいCFRPの特長と、衛星機器及びシステムの高性能化・軽量化について概説した。この高熱伝導特性を構体パネルのみならず衛星システ



(a) 従来型リブ構造リフレクタ



(b) 超軽量メンブレン鏡面リフレクタ

図6. リフレクタ構造方式の比較

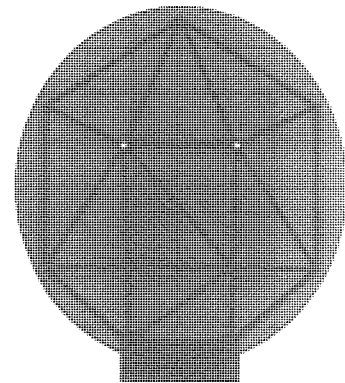


図7. 超軽量メンブレンリフレクタ

ムの各構成要素に積極的に適用することにより、システムとして高度な熱制御性能を持った衛星が実現する。現在、通信衛星を中心とする衛星システムの大電力容量化に対応する技術として適用を展開中である。

参考文献

- (1) Kabashima, S.: Accurate Prediction of Thermal Deformation of Sandwich Panels Considering the Effect of Adhesive, Proc. ICCM11, VI, 762~769 (1997)
- (2) 三菱電機(株): 超軽量アンテナリフレクタ構造の開発, 平成7年度(株)日本航空宇宙工業会委託開発成果報告書, (1995)

縮小型避雷器用新酸化亜鉛素子

高田良雄* 小林正洋***
 加東智明* 古瀬直美***
 和田 理**

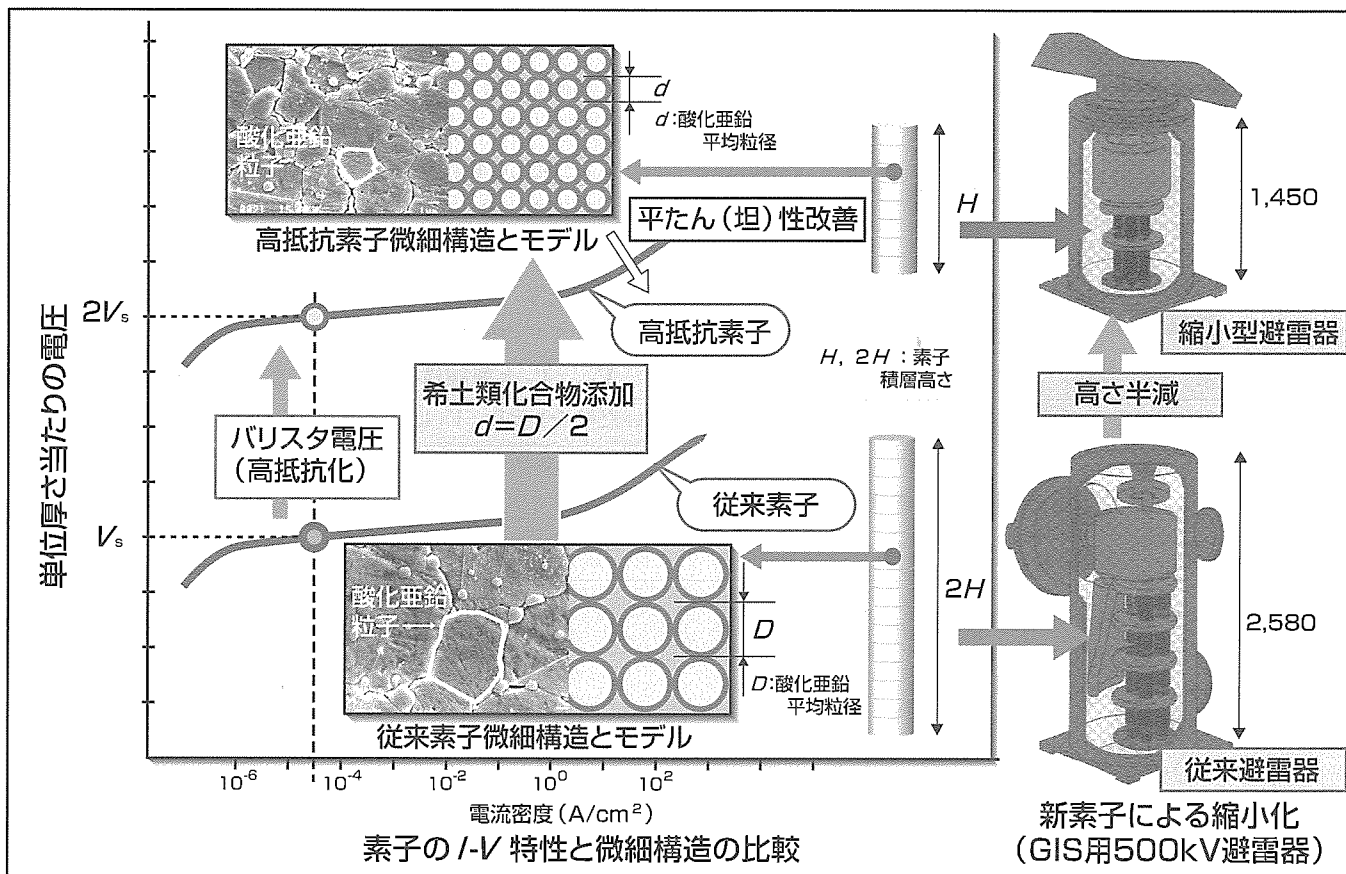
要 旨

新規な材料開発や従来の材料特性の大幅な改善によってそれを使用する機器のスケールが大きく変化するケースの一つとして、避雷器の大幅な小型化に寄与する新酸化亜鉛素子について述べる。

近年、更なるGISの小型化、設計の合理化の流れの中で、絶縁協調のかなめ(要)であるGIS用避雷器についても新規な設計コンセプトに基づく新素子(単位長さ当たり従来の2倍のバリスタ電圧、すなわち約200V/mmから約400V/mmへ、以下“高抵抗素子”という。)の開発が強く要請された。この高抵抗素子の開発には大きく二つのポイントがあり、①高抵抗化のための新添加物を含めた配合の選択、②全電流領域で優れた電圧非直線性を確保するための素子

作製プロセスの改善であるが、これらの課題のブレークスルーによって誕生した高抵抗素子は、積層枚数が半減し大きさも約半分の縮小型GIS用避雷器に結実した。66~500kVクラスがシリーズ化され、現在鋭意生産が進められている。

本稿は、主に希土類化合物の添加効果と、その高抵抗化メカニズムを材料分析技術を駆使して追求した結果をまとめたものである。その結果、素子の高抵抗化は、従来の酸化ビスマス配合系に希土類化合物を同時添加し焼成することで、新規な微結晶粒子(~1μm)が粒界部(酸化亜鉛粒子間の境界領域)に析出し、酸化亜鉛粒子を小径化したためであると結論した。



高抵抗酸化亜鉛素子とその適用による避雷器の縮小化

GIS用避雷器の革新的縮小化(高さ、容積は従来比約1/2)を他社に先駆けて実現した。機能素子である酸化亜鉛素子(セラミックス)の微細構造を希土類化合物添加で制御し、酸化亜鉛粒子を小径化することで、従来の約2倍の動作開始電圧(バリスタ電圧)を持つ素子を開発した。この新規素子の適用による積層枚数半減効果のためコンパクト化が可能となった。

1. ま え が き

サージから電力機器を保護するMOA (Metal Oxide Surge Arrester) は、円板状や円柱状酸化亜鉛バリスタ (電圧非直線抵抗体) を電氣的に直並列接続した集合体からなっている。バリスタとは、低電圧下では高抵抗で、しきい値電圧以上で低抵抗化する抵抗体をいい、酸化亜鉛を主成分とするセラミックス (焼結体) が主流である。MOAの諸特性は、構成単位であるバリスタ (以下“酸化亜鉛素子”又は“素子”という。) の特性によって決まるといってよい。さらに、これらの素子のしきい値電圧や電圧非直線性はセラミックスの微細構造に大きく依存するため、組成や製法の制御が重要となる。

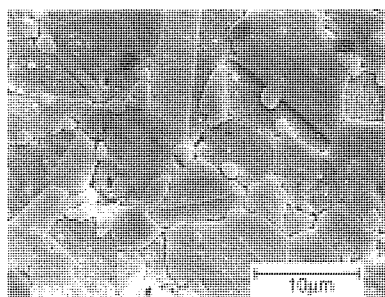
縮小型MOAに要求される高抵抗素子 (単位厚み当たりのバリスタ電圧の高い素子) の開発もこれらの視点で進め、希土類化合物添加や焼成条件の最適化等で素子の完成に至った。

本稿では、バリスタ特性と微細構造を関連付け、高抵抗素子とその高抵抗化メカニズムを中心に述べる。

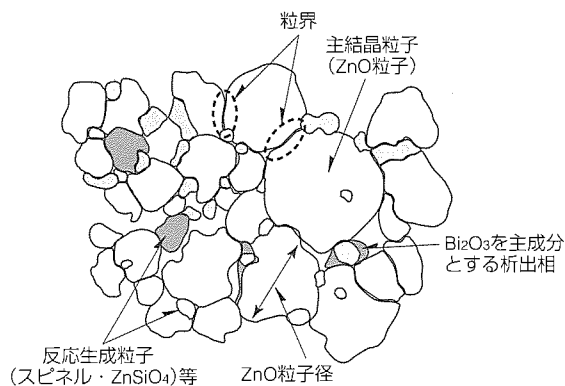
2. 酸化亜鉛素子の概要

2.1 素子の微細構造

図1(a)にSEM写真を示す。図(b)はこの模式図で、大部分を占める10 μ m前後の酸化亜鉛粒子 (単結晶)、その他の



(a) 素子微細構造の電子顕微鏡像



(b) 素子微細構造の模式図

図1. 代表的素子の微細構造

微結晶粒子 (スピネル等)、粒子間相 (主成分は析出した酸化ビスマス) 及びポア (空孔) からなっている。粒子間の境界を粒界と呼ぶが、図(b)中に破線円で示す酸化亜鉛同士

2.2 素子の製造方法

一般的ファインセラミックス作製法を適用し、酸化亜鉛や酸化ビスマスなど約10種にも及ぶ添加物をよく混合して円板状などに成形し、1,000 $^{\circ}$ C以上の高温で焼結した後、電極を付加して完成する。

2.3 素子の電気特性と微細構造との関連

電流が急増し始めるしきい値電圧 (V_s) はバリスタ電圧又は動作開始電圧と呼ばれ、素子電流が数mAとなるとき単位厚み当たりの電圧とするのが一般的である。図2に従来と高抵抗素子の大略な $I-V$ 特性を示すが、三つの基本的特性指標を含んでいる。 μ Aオーダーの小電流域には I_L , V_L で示される絶縁性を表す指標があり、漏れ電流の目安になる。 V_s はMOA設計時に素子積層枚数を決める指標であり、高抵抗素子の開発はこの指標をクリアするための努力であるとも言える。大電流領域の指標 V_H は、kAレベルの電流 I_H 通電時の素子両端電圧である。素子の $I-V$ 特性に望まれるのは適正な V_s 値と小さな傾きで、 V_s/V_L と V_H/V_s は小さいほどよい。

V_s と酸化亜鉛粒子径 D との間には

$$V_s = k/D \dots\dots\dots (1)$$

の関係が成立すると報告されている⁽¹⁾。 k は一粒界当たりの電圧で、各粒界ごとに分布を持つが、素子全体の平均で2~3Vの値である。

V_L , V_H と微細構造との間には V_s ほど直接的関係は見いだせないが、 V_L は、粒界抵抗すなわち粒界の電氣的バリア (ショットキー型) に関連し、一方、 V_H は、高電界下でのトンネル現象のため、酸化亜鉛粒子自体の抵抗値で決まると言われている。

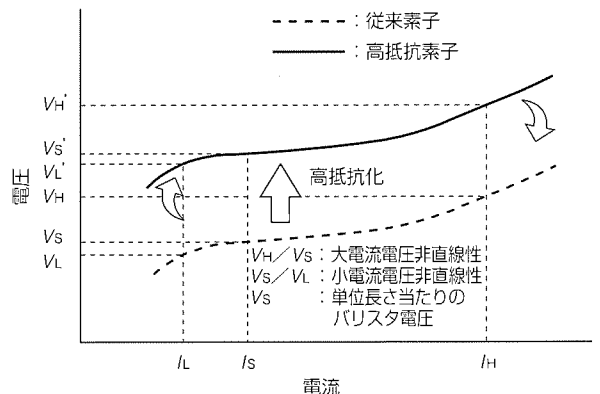


図2. 素子の $I-V$ 特性

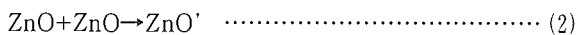
3. 高抵抗素子の開発

設計コンセプトから要求される高抵抗素子には、従来の素子に対し、 V_s が2倍程度でかつ V_s/V_L 及び V_H/V_s が小さいことが要求された。以下本稿では、素子開発の流れを特に V_s の検討を中心に述べる。

3.1 素子高抵抗化(酸化亜鉛粒子の小径化)

素子の高抵抗化(V_s の増大)には式(1)から酸化亜鉛の粒径 D を小さくすればよいことが分かるが、この方法論については(紆)余曲折があった。

原料の酸化亜鉛粒子は約 $0.5\mu\text{m}$ で、これが焼成過程で最終的に数十 μm の大きさまで粒子成長する。



式(2)が粒子成長を表す式であるが、右向き反応を抑えれば小径化が可能となる。低焼成温度化以外に式(2)の右向き進行を抑えるために、

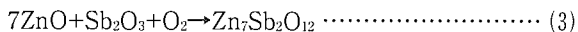
(a) 酸化亜鉛とより反応性の高い添加物を加えて式(2)の反応を起こしにくくするとともに、反応生成相の量や数を増加させる。

(b) 粒子成長を促進する液相酸化ビスマスの活性度(表面張力など)の低減や酸化ビスマスと容易に反応する添加物を導入する。

などを考え、これらを基に検討した。

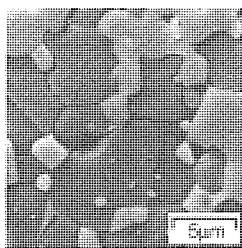
3.2 酸化アンチモンの添加

3.1節の(a)で、酸化亜鉛と反応性が高く高抵抗化用材料として周知のため、増量添加することでアンチモン酸亜鉛(スピネル)の生成量を増やし酸化亜鉛の粒子成長を抑えようとした。主反応は

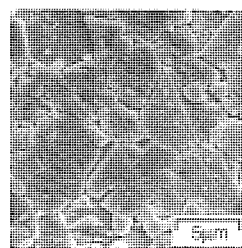


で、生成するスピネル粒子(全反応過程は式(5)参照)の効果は大きく、図3(a)には微細構造及び添加量と V_s 、酸化亜鉛粒径との関係を示した。写真中数 μm のやや白いスピネル粒子数は添加量増加とともに増え、粒子自体も大きくなる。同図では V_s は高くなるが、酸化亜鉛粒径はほとんど変化せず、式(1)の関係は成立しない(図5も参照)。また、 V_s のばらつきも大きく、エネルギー耐量(サージエネルギーの吸収能力)も大きく低下した。

3.3 希土類^(注1)化合物の添加



Sb₂O₃添加素子



Y₂O₃添加素子

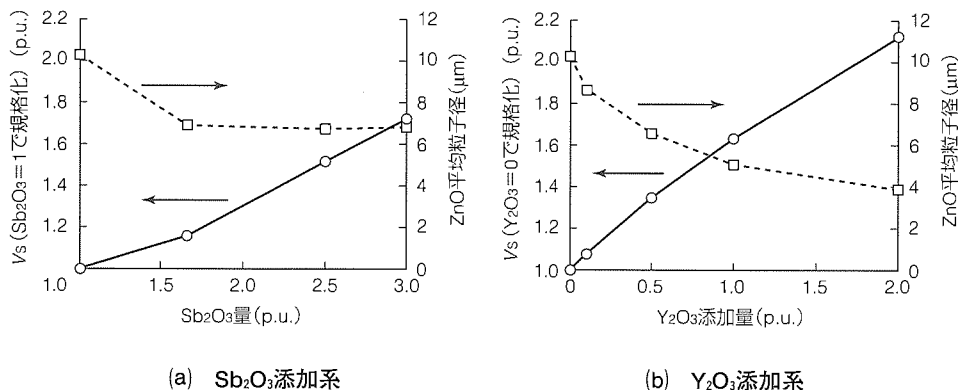


図3. 添加物によるバリスタ電圧の制御と酸化亜鉛平均粒径

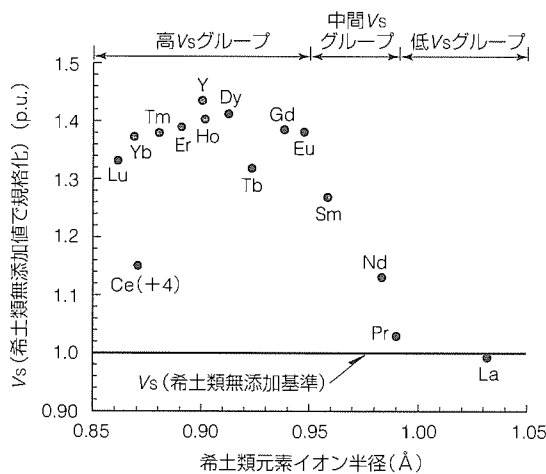
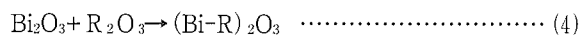


図4. V_s と希土類イオン半径との関係

3.1節の(b)に対応し、固体電解質の研究⁽²⁾での酸化ビスマスと希土類酸化物(R_2O_3)との反応に注目した。



この固溶反応で酸化ビスマスが変性しないかと考え、酸化イットリウムを選び酸化ビスマスと共添加したところ、無添加配合に対し V_s の増加(図3(b))を確認した。そこでSc, Pm(プロメチウム)を除く15種の希土類酸化物を同一量添加し、焼成条件も同一として V_s を評価したところ興味深い結果を得た。

イオン半径(+3価, 6配位として)⁽³⁾と V_s の値を無添加系を基準に整理した結果を図4に示す。イオン半径で

(注1) 周期表の3A属Sc(スカンジウム:原子番号21), Y(イットリウム:原子番号39), 及びランタノイド(原子番号57~71)の17元素の総称

V_s は三つに分類でき、Eu(ユーロピウム)からLu(ルテチウム)までの小イオン半径(<0.95Å)グループでは高い V_s 値を示したが、イオン半径の大きい(>0.98Å)La(ランタン)、Pr(プラセオジウム)で同等かやや小さくなる。0.95~0.98ÅのSm(サマリウム)からNd(ネオジウム)では中間の V_s 値を持つ。

次に、小イオン半径グループの一例としてYを選び各種実験に供した。

図3(b)は、同一焼成条件下での添加量と V_s との関係を示したものである。添加量の増加とともに酸化亜鉛粒径は減少し、 V_s 値は増大する。これを V_s と酸化亜鉛粒径との関係で見ると、図5から、イットリウム添加系は式(1)を満足するが、アンチモン系では成り立たないことが分かる。この結果から高抵抗化には希土類添加系を採用し、以下、イットリウム添加系で議論を進める。

4. 高抵抗素子の微細構造解析と高抵抗化メカニズム

高抵抗素子を高倍率で観察したのが図6(a)で、ここから、新しい知見として、粒界に数 μm の微結晶相(R相と呼ぶ。)の存在が確認できる。式(4)での単なる $(\text{Bi}-\text{R})_2\text{O}_3$ の生成反応ではなく酸化亜鉛粒成長にかかわる新粒子の生成と判断し、この相を中心に分析を行った。

4.1 R相の分析

4.1.1 高分解能観察と組成

全体的に見ると、R相は、スピネル粒子よりも小さく、粒界に広く分布しているのが特徴である。分解能を上げてエネルギー分散型検出器付き透過電子顕微鏡(TEM-EDS)で観察すると、図6(a)から長軸方向に約1 μm 、短軸方向に0.3 μm 前後の柱状構造を持つことが分かる。EDSによる組成分析結果を図の(b)に示すが、数箇所での定量分析結果は、Y:Bi:Sb:Zn:Mn=13:3:13:8:1のほぼ一定比率のためこれをR相の組成とし、この比率の組成物を1,000°C以上で反応させて単相のR相を得た。

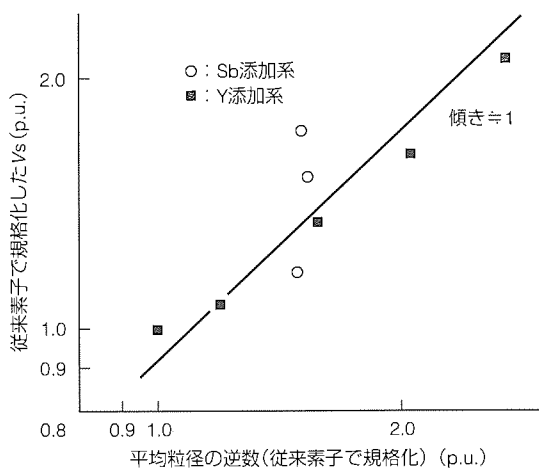
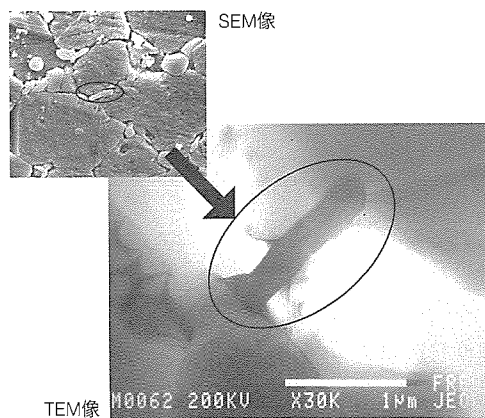


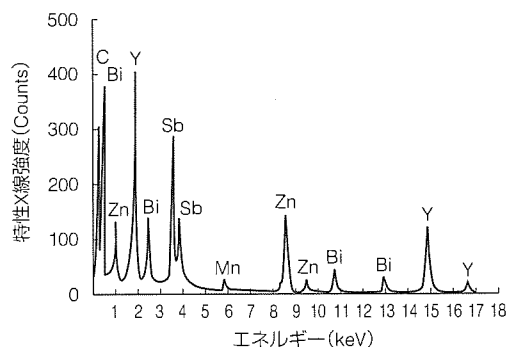
図5. V_s と平均粒径の逆数との関係

4.1.2 結晶構造

結晶構造はX線回折法(XRD)、電子線回折法(ED)によって検討した。図7に示す(a)は希土類無添加素子、(b)は酸化イットリウム添加素子、(c)(d)は過塩素酸水溶液でエッチングし酸化亜鉛を溶解除去したもの(R相とスピネル相)(d)は4.1.1項の合成材であり、この4種についてXRDを実施した。前者三つの比較で素子に生成したR相の回折パターン



(a) R相のSEM像とTEM像



(b) R相のEDS測定結果

図6. R相微細構造

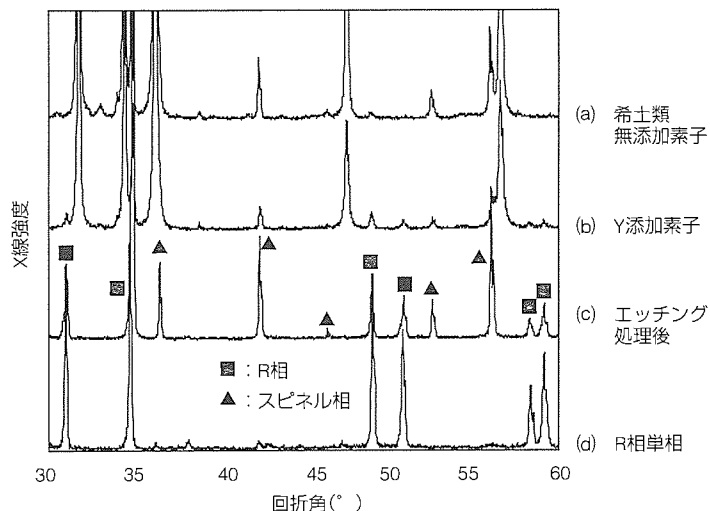
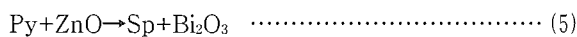


図7. 合成したR相単相と素子のZnOエッチング後のXRD回折パターン

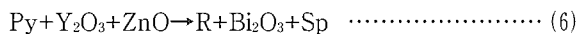
ーンを求め、これが(d)のパターンと一致したので(d)を基に結晶構造を検討した。(d)はTEMを用いた収束電子線回折から正方晶であること、XRDによる回折ピークの帰属から軸比 $c/a \approx 1.51$, $a = b \approx 10.45 \text{ \AA}$ の結晶構造が妥当であるとした。なおこの相は図4に示したすべての小イオン半径グループ添加時にも生成していることを確認している。

4.1.3 生成機構

R相の生成過程の明確化は粒子成長抑制機構を検討する上で重要である。600℃以上の焼結体のXRDを行った。図8は、同定された主要相(Sp(スピネル)^(注2), Py(パイロクロア)相^(注3), R相^(注4)及び酸化イットリウムの回折ピーク強度と焼成温度との関係を示している。Py相は800℃付近で生成する中間体で、これが900℃付近で式(5)の反応を起こし、粒界に液相の酸化ビスマスとSp相が生成することを示す。



酸化イットリウムは900℃付近で消滅する一方、R相が新たに生成する。図8の結果とPy, R相配合にかかわる合成実験を考慮し、Zn, Bi, Sb, Yの4元素の反応過程を図9に示した。R相のかかわる主反応は式(6)であるが、



式(5)も一部並行して起きていると思われる。

4.1.4 酸化亜鉛粒子成長抑制機構

R相は900℃以上で生成し、酸化亜鉛粒子成長の活発な1,000℃以上でも結晶として存在(高温XRD)している。一方、反応速度論から粒子成長の抑制を説明するため“ピン止め効果”が提出されている。相互に反応せずかつ一方の粒子が粒子成長しない2粒子系で、成長しない一方の粒子が他の粒子成長を妨害する(粒界移動をピン止めし、式(2)の反応を抑える。)ことをいい、この系ではR相がピン止め粒子で酸化亜鉛粒子成長を抑制する。

この理論では結果だけ示すと、 d をR相の粒径、 D を酸化亜鉛粒径、 b を酸化イットリウム添加量として、

前提として、

$$d = \text{一定} (b \text{ 依存性なし}) \quad \dots\dots (7)$$

を満足し、Zenerの関係⁽⁴⁾から式(8)が成立する。

$$D \approx (1/b)^p \quad (p \text{ は定数}) \quad \dots\dots (8)$$

SEM写真の粒径解析から式(7), 式(8)の関係が成り立つことを確認した。理論の詳細吟味の余地はあるが、高温XRD結果も踏まえR相のピン止め効果によって酸化亜鉛粒子が小径化したと結論付けた。

(注2) Spinel 基本組成 $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

(注3) Pyrochlore 基本組成 $\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Bi}_3\text{O}_{14}$

(注4) R-phase 基本組成 $\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Y}_3\text{O}_{14}$

4.2 高抵抗素子の粒界構造

バリスタ特性は粒界構造と強く相関する。したがって、希土類元素の添加で粒界構造が変化するかどうかを知ることは電気(バリヤ)特性に関連しても意義がある。

酸化亜鉛の粒界を高分解能TEM(HREM)で観察したのが図10の(a)である。格子像は図中両矢印間で密接しており、原子レベルの分解能でも粒界層の存在は認められない。図(a)に示す分析位置で、酸化亜鉛粒子の接した粒界“2”及びその粒界から1nm離れた酸化亜鉛粒内“1”と“3”に対し、約0.7nm経に収束した電子線を照射してEDS分析を行った。“2”の粒界部は図の(b)に示すようにZn, Bi, O, C(コンタミネーション)のみが検出されており、Y始めその他の添加元素も検出感度限界内(検出下限は0.1~1 at.%)では検出されなかった。Yは粒界へ偏析せず、基本的に従来の粒界と同じ成分であることを意味する。両者のバリヤ特性にほとんど差がないこともこの分析結果を支持する。一方、粒子内“1”“3”にはBiは検出されず、組成的に“2”とは大きく異なっている。

図の(a)で厚みを持った粒界層が検出されないにもかかわらず、粒界部“2”には約9 at.%のBiの存在がEDS分析に

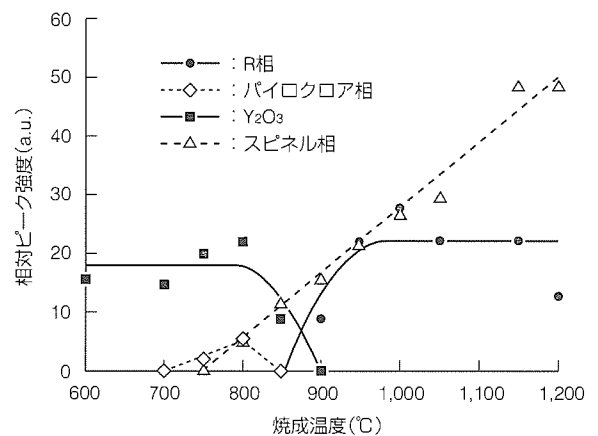


図8. 焼成温度と生成相の変化

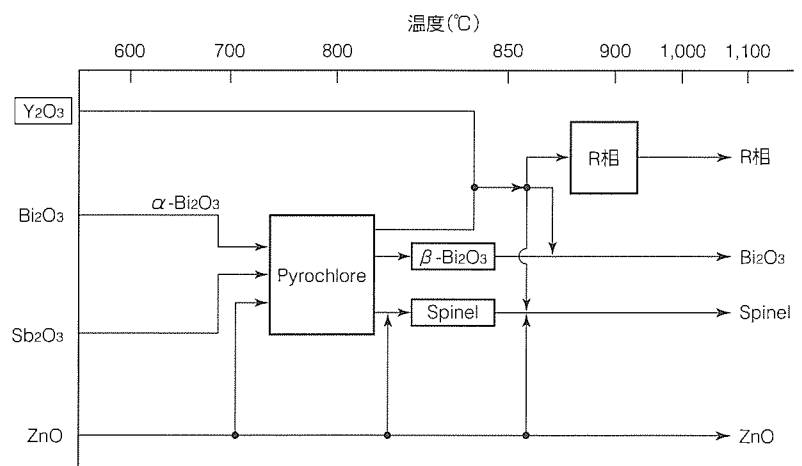
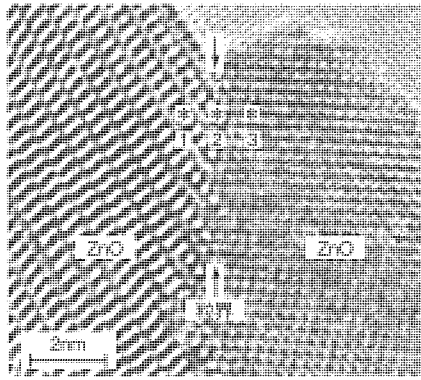
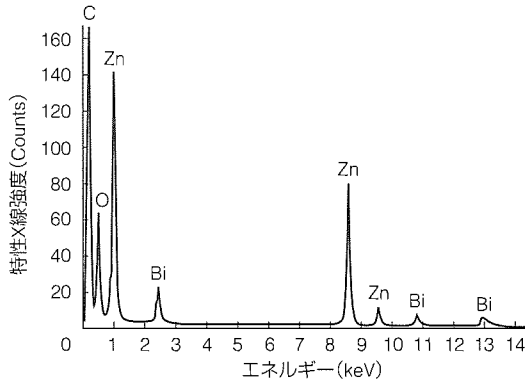


図9. R相の生成過程



(a) HREM像



(b) (a)の粒界(矢印部)のEDS分析

図10. 素子の超微細構造解析

よって確認された。高精度、高分解能分析の結果、当社が世界的にも初めてこれらの知見を得た⁽⁵⁾。

5. む す び

GIS用避雷器の縮小化のために新しく開発した高抵抗酸化亜鉛素子について述べた。イオン半径の小さな希土類酸化物を酸化ビスマス等と共に添加することにより、バリスタ電圧を従来の約2倍として高抵抗化を達成した。また、高度な材料及び分析技術の適用により、この素子の高抵抗化メカニズム、粒界構造等を明らかにした。

参 考 文 献

- (1) Levinson, L. M., Philipp, H. R. : The Physics of Metal Oxide Varistors, J. Appl. Phys., 46, No.3, 1332~1341 (1975)
- (2) Takahashi, T., Iwahara, H., Arao, T. : High Ion Conduction in Sintered Oxide of the System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, J. Appl. Electrochem., 5, 187~195 (1975)
- (3) コットン/ウィルキンソン共著：無機化学，第4版，培風館 (1991)
- (4) 松原秀彰：セラミックス系材料の焼結と粒成長の理論的研究，セラミックス，30, No.8, 385~394 (1995)
- (5) Kobayashi, K., Wada, O., Kobayashi, M., Takada, Y. : Continuous Existence of Bismuth at Grain Boundaries of Zinc Oxide Varistor without Intergranular Phase, J. Am. Ceram. Soc., 81, No.8, 2071~2076 (1998)

フレームレス中小型 モータ用モールド樹脂

伊藤浩美* 八代長生**
三村研史* 鈴木睦治**
藤岡弘文*

要旨

近年、サーボモータは、高性能・高機能用途からステップモータのような簡易位置決め用途など、幅広い用途への対応が望まれてきた。さらに、産業機械装置の設置面積効率の向上、軽量化のために、サーボモータの更なる小型コンパクト化への要求が高くなっている。

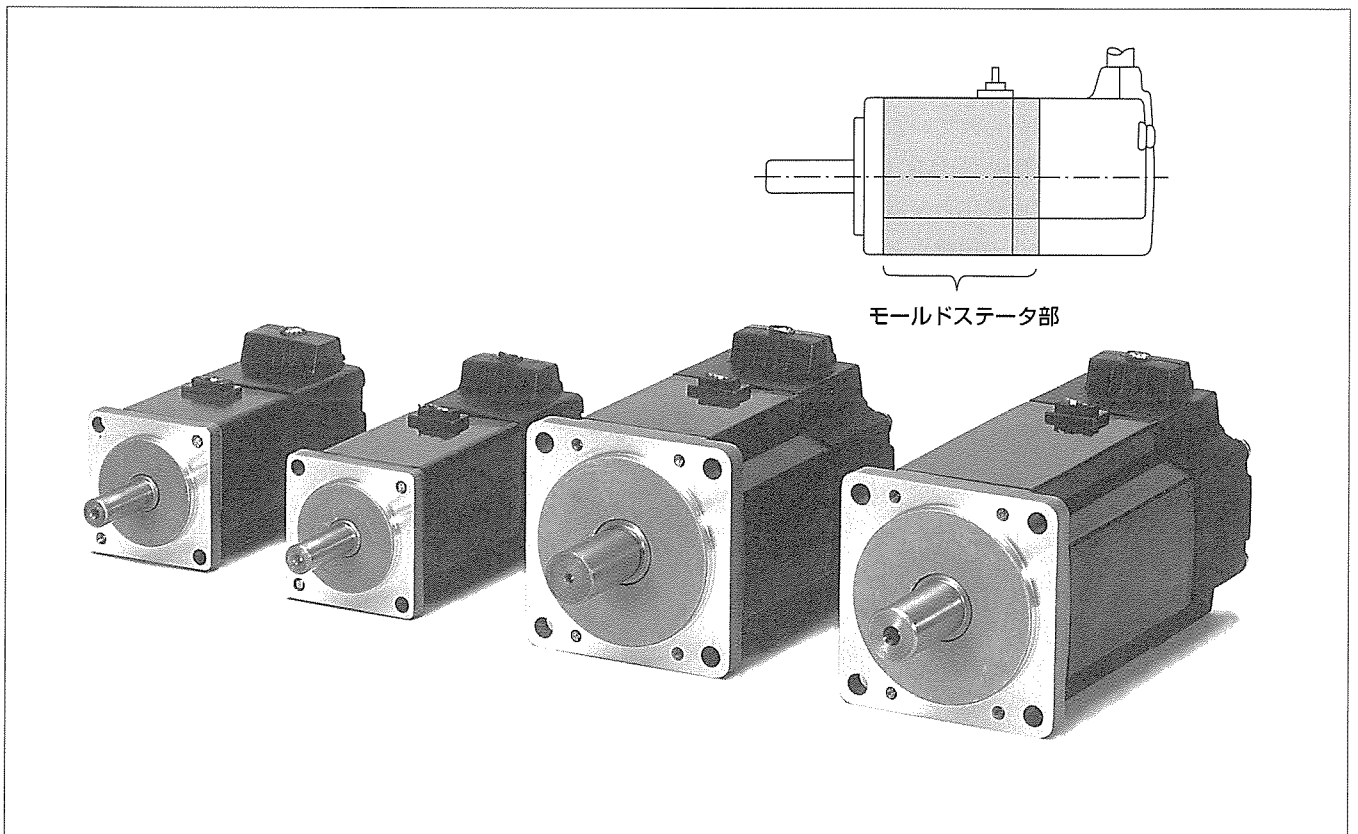
これらの要求に対して、三菱電機では、EN規格、UL規格など海外規格に対応できる汎用ACサーボモータ“MELSERVO-J2”シリーズを開発し、好評を得ている。

特に750W以下の超小型サーボモータでは、新規開発の熱硬化エポキシ系モールド樹脂を用いてフレームレス構造を可能にすることで、更なる小型化を達成した。

このモールド樹脂は、モールドモータの軽量化・コンパクト化に必ず(須)特性である高熱伝導性と耐クラック性を兼ね備えた高性能熱硬化性モールド樹脂であり、以下の特長を持っている。

(1) 粒度分布制御技術によって無機充填(填)材を最密充填し、 $1.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上の熱伝導率を達成した。これにより、高密度巻線されたモータの冷却効率を大幅に改善させた。

(2) ポリマアロイ化技術を応用することによって強じん(靱)化し、耐クラック性を向上させることにより、最小樹脂厚み0.6mmの薄肉化を可能にした。



新形汎用超小型ACサーボモータ“HCシリーズ”

薄肉連結鉄心構造によって高密度整列巻線された高性能ステータを、新規開発の高熱伝導性モールド樹脂でフレームレス成形することにより、従来容積比2/3の超小型汎用サーボモータを製品化した。

1. ま え が き

近年、サーボモータの汎用化とともに、産業機械装置の軽量化・低コスト化・多軸駆動化への要求に対応して、小型・コンパクト化が進められてきた。これまで部品材料、特に磁石の高性能化によって小型化されてきたが、現在では、最適な磁気回路設計技術や製造プロセス技術、材料技術の面での技術開発により、小型・高性能化が進められている。

特に当社のサーボモータでは、鉄心構造を従来の円筒状から直線状として整列集中巻きした後に円筒状に折り曲げて溶接する方法を採用した薄肉連結鉄心(ポキポキ方式)により、高密度巻線化(コイル占有率 80%以上)を可能にした¹⁾。この薄肉連結鉄心は高密度巻線が容易にできるというメリットがあるが、コア剛性が若干低いため、樹脂によるフレームレス一体モールドによる外皮構造材としての役割が必要である(図1)。また、ステータ小型化に伴うコイルの温度上昇を低減するためには、モールド樹脂の高放熱化(高熱伝導性)が必要であり、さらにワニスに代わるコイル間への高流動性(成形性)や絶縁性が大きな課題となる。したがって、これらを実現するため、モールド樹脂には以下の特性が求められる。

- 高放熱化 : 高熱伝導性
- フレームレス化 : 耐クラック性
- 高生産(成形)化 : 高流動性

一般にモールドモータに用いられているモールド樹脂としては不飽和ポリエステル樹脂系のBMC(Bulk Molding Compounds)樹脂があるが、成形圧力が高くコイルへの影響が大きいことや、高熱伝導性が困難などの問題点がある。また、サーボモータは、各種産業用機器として用いられるため、過酷な耐環境性が要求される。このため、これに用いられるモールド樹脂としては耐湿性・接着性など耐環境性に優れたエポキシ樹脂を採用し、モールド技術としては当社独自の液状エポキシ樹脂の高速成形方法である低圧成形技術を適用することにより、より信頼性の高いモールド

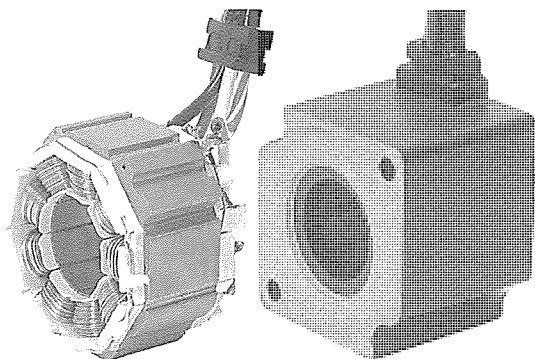


図1. サーボモータの構造

サーボモータを実現した。

本稿では、フレームレスサーボモータにおける高性能モールド樹脂材料技術について紹介する。

2. 高性能モールド樹脂

2.1 高熱伝導性

モールド樹脂は、一般に、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤及び無機充填材で構成される。このうち無機充填材には、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウムなどいろいろあり、要求特性に応じて選択が必要である。さらに、無機充填材は、組成や結晶状態が同じであっても、①形状、②粒径サイズ、③粒度分布、④表面状態や凝集状態、⑤充填率などによって、硬化物の熱伝導率、熱膨脹率、機械的強度、及び組成物の粘度が大きく異なる。したがって、個々の無機充填材の持つ化学的・物理的性質を考慮しながら、目的とする特性を満足できる樹脂組成を設計することが重要である。

例えば、図2はフィラー充填率一定で平均粒径を変化させたときの硬化物の熱伝導率を測定した結果であるが、無機充填材の平均粒径が大きくなるほど硬化物の熱伝導率が高くなることを示している。これは、粒径の大きい無機充填材の方が分散した粒子間の接触距離が小さくなるためである。

このことから、組成物の熱伝導率を向上させるためには、粒径の大きな無機充填材を用いることがポイントであり、さらに比較的熱伝導率の高い無機充填材を高充填させることが必要である。

2.2 耐クラック性

モールド樹脂の耐クラック性を向上させるためには、モールド樹脂の熱膨脹率をインサート材(ステータやコイル)の熱膨脹率に合わせる(低熱膨脹化)、及び強靱化と高強度化が必要である。

図3に耐クラック性に対するモールド樹脂の熱膨脹率の

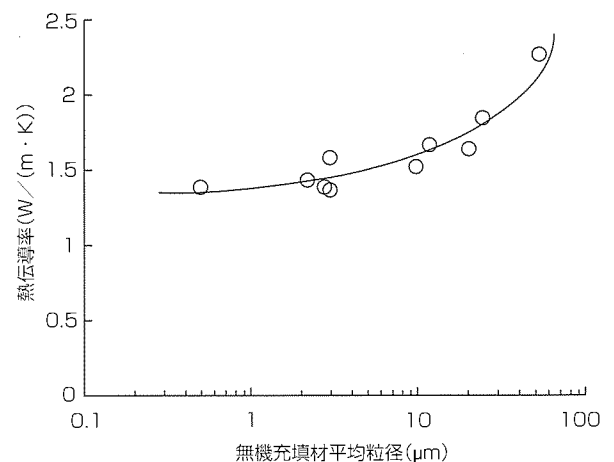


図2. 熱伝導性に対する無機充填材の平均粒径の効果

効果を示すが、熱膨脹率が小さいほどクラック指数が大きくなり耐クラック性が向上することが分かる。

さらに、微細エラストマをモールド樹脂のマトリックス中に高分散化(ポリマアロイ化)させて強靱化することにより、同じ熱膨脹率を持つエラストマ無添加系のモールド樹脂に比較して耐クラック性を飛躍的に向上させることが可能となった。

また、図4に無機充填材の平均粒径に対するモールド樹脂の曲げ強度の関係を示すが、粒径サイズが大きくなるほど機械的強度が低下しており、高強度化のためにはできるだけ小さい粒子を用いる必要がある。

2.3 高流動性

このモールド樹脂の開発上の課題は、コイル細部への充填性を確保するための組成物の高流動性(低粘度化)と、硬化物の高熱伝導性と低熱膨脹性を実現するための無機充填材の高充填化という相反する特性をバランスよく達成させることであった。

図5にフィラー充填率が一定で平均粒径を変化させたときの組成物粘度を示すが、粒径サイズが大きいほど低粘度

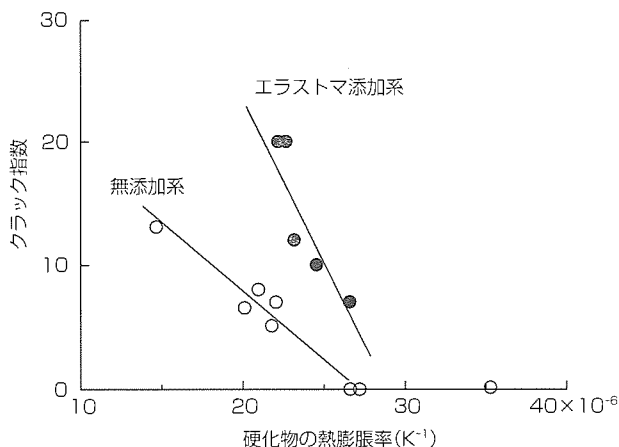


図3. クラック指数に対する微細エラストマの添加効果

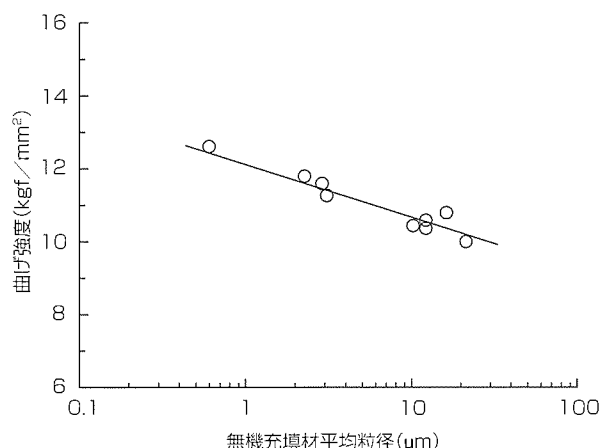


図4. 機械的強度に対する無機充填材の平均粒径の効果

化が可能であることが分かる。しかしながら、図4に示したように、粒径サイズが大きくなるほど機械的強度が低下する。したがって、機械的強度の低下を抑制しながら高流動性と高充填化による高熱伝導性と低熱膨脹性を同時に実現するためには、比較的大きい粒径サイズに高熱伝導性の無機充填材を用い、小さいサイズに低熱膨脹性の無機充填材を用いて、これらの無機充填材の粒度分布をコントロールしながら樹脂中へ複合させることが重要なポイントである。

無機充填材の粒度分布式としては下記のRosin-Rammler式が有用である。式中の均等数 n は粒度分布の広がりを出すパラメータであり、 n 値が小さいほど粒度分布が広いことを表す。

$$R_{(D_p)} = 100 \cdot \exp(-b \cdot D_p^n)$$

$R_{(D_p)}$: 積算ふるい上質量%, D_p : 粒径,
 n : 均等数, b : 定数

粒度分布を調整した無機充填材の n 値に対する組成物粘度測定の結果(図6)から、組成物の低粘度化には n 値をできるだけ小さくすることが有効である。このように無機充填材の粒度分布をコントロールすることにより、組成物の流動性を保持しながら無機充填材の高充填化を達成した。

2.4 特性及び信頼性

以上の検討結果を基に、モータ特性と信頼性を十分確保し得る高熱伝導性・耐クラック性・成形性に優れた液状エポキシ樹脂系高性能モールド樹脂を開発した。その特性を表1に示す。

このモールド樹脂の特長は、無機充填材の組合せや各々充填材の持つ粒径サイズをコントロールすることにより、 $1.5W/(m \cdot K)$ 以上という高い熱伝導率、 $15kgf/mm^2$ 以上の高い機械的強度、さらに $21 \times 10^{-6} K^{-1}$ 以下という低い熱膨脹率を実現したことである。さらに、無機充填材の配合比率 82wt%という高いフィラー充填率にもかかわらず $3 \times 10^4 mPa \cdot s / 60^\circ C$ という低い組成物粘度を両立させた。

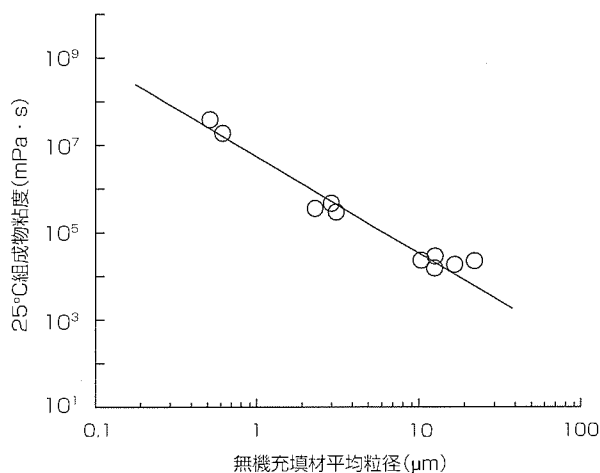


図5. 組成物粘度に対する無機充填材の平均粒径の効果

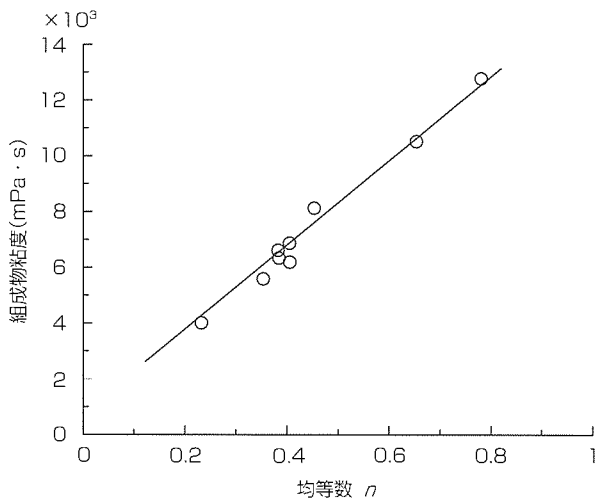


図6. 組成物粘度における均等数 n の効果

モータの成形に当たっては、当社独自の成形技術である主材(エポキシ樹脂/硬化剤/無機充填材)と触媒を2液分離させる低圧成形技術を適用した⁽¹⁾。この低圧成形技術は、各種モータや電装品などに適用されている信頼性の高い生産技術であり、2液分離方式で金型注入の直前に活性の高い触媒を任意の配合比率で均一混合できるため、樹脂のポットライフを確保しながら高速成形が実現できる。この低圧成形技術の特長としては、①高速絶縁処理、②アフターキュアレス、③低ダメージ、④インラインなどが挙げられる。この低圧成形技術を用いたモールドモータは次の利点がある。

- コイル内部への樹脂の高充填⇒高放熱化の実現
絶縁処理の省略

- コイル、ステータの一体成形⇒低振動・騒音化
耐環境性の向上
自動インライン化

- 成形機による短時間成形⇒タクトタイムの短時間化
この高性能モールド樹脂を低圧成形技術に適用し、 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下という低い成形圧力を可能にすることによってコイル損傷を抑制し、コイル細部への充填を可能にしたことで良好なコイル-アース間耐圧及び相間耐電圧を確保した。

また、図7に示すように、汎用樹脂と比較し、約2倍以上の熱伝導率を持つ開発樹脂を適用することにより、モータの大幅な小型化にもかかわらず、コイル温度上昇を規格値(B種絶縁：750W以下の小容量サーボモータの例)以内に納めている。さらに、このモールド樹脂でモールドされた最小樹脂厚み0.6mmのモータは、 $-70^\circ\text{C} \leftrightarrow 130^\circ\text{C}$ のヒートサイクル試験100サイクル後もクラックフリーであり、優れた耐クラック性を確認している。

表1. 高性能モールド樹脂の性能

項目	試験条件	特性値
組成物粘土	60℃	$3 \times 10^4 \text{mPa} \cdot \text{s}$
熱伝導率	JIS C 2141	$\geq 1.5 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
熱膨脹率	TMA法	$\leq 21 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
ガラス転移温度	TMA法	125~132℃
曲げ強度	JIS K 6911	$\geq 15 \text{kgf}/\text{mm}^2$
難燃性	UL-94	V-0

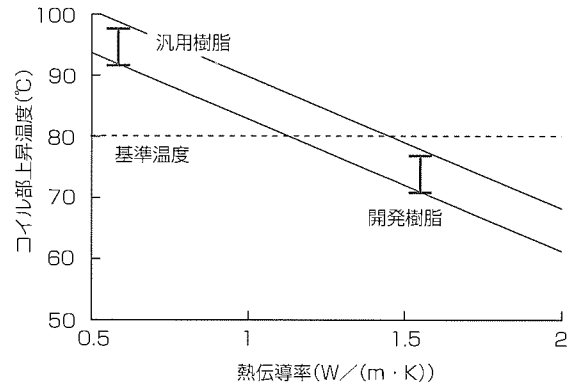


図7. 成形樹脂による放熱効果

タの大幅な小型化にもかかわらず、コイル温度上昇を規格値(B種絶縁：750W以下の小容量サーボモータの例)以内に納めている。さらに、このモールド樹脂でモールドされた最小樹脂厚み0.6mmのモータは、 $-70^\circ\text{C} \leftrightarrow 130^\circ\text{C}$ のヒートサイクル試験100サイクル後もクラックフリーであり、優れた耐クラック性を確認している。

3. むすび

以上紹介した高性能モールド樹脂は、現在、当社の新形ACモールドサーボモータ“HCシリーズ”に幅広く展開されている。今後、この高性能モールド樹脂の適用により、各種モールドモータの小型コンパクト化、低コスト化、高効率化が実現されるものと期待する。

参考文献

- (1) 池田洋一, 中原裕治, 伊藤浩美, 齊藤直文: 新形汎用ACサーボモータの生産技術, 三菱電機技報, 72, No.4, 303~306 (1998)

HFC対応冷凍・空調機の高信頼化技術

外山 悟*
榎本順三*
三木伸介*

要 旨

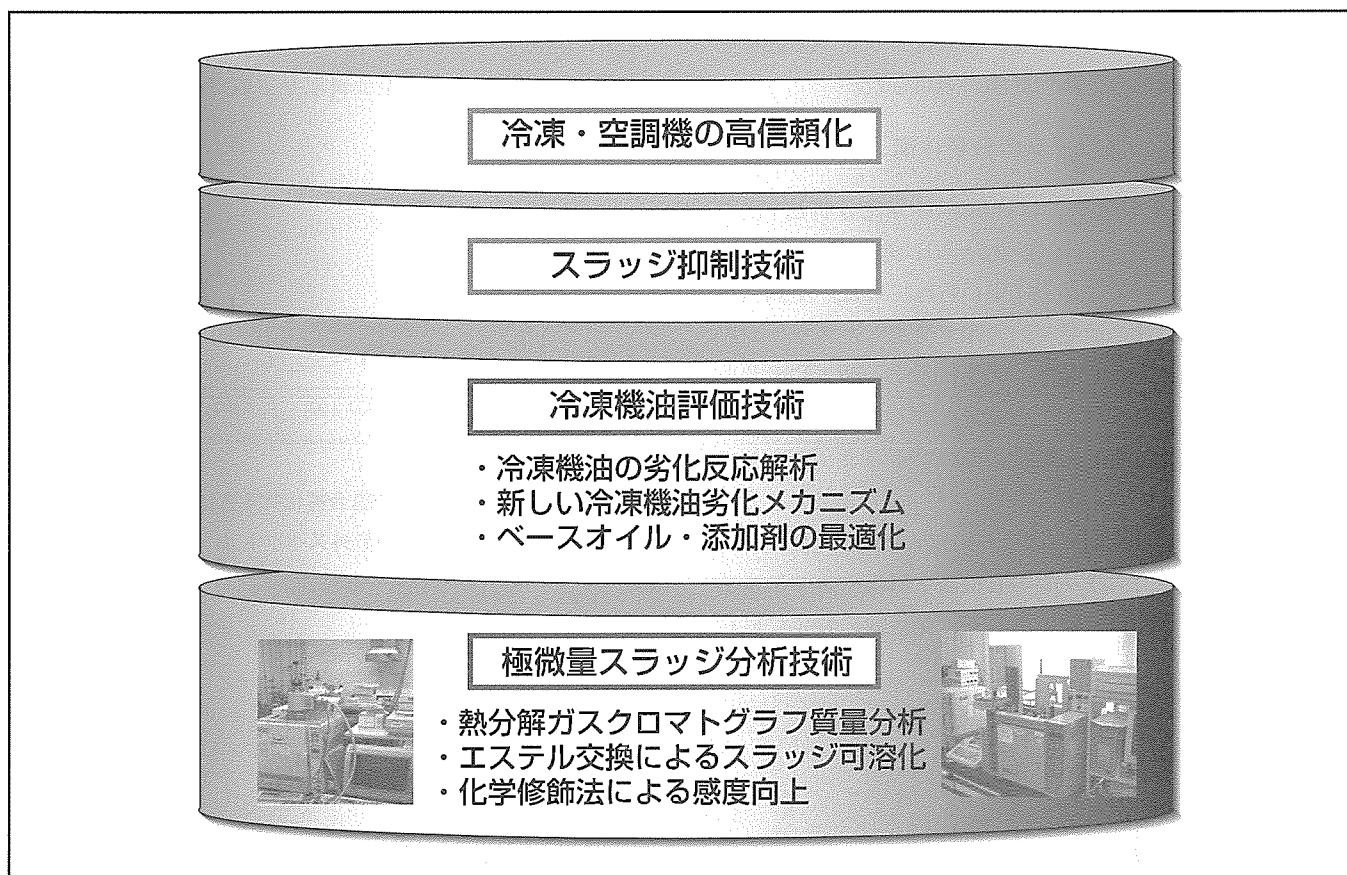
地球環境問題に対する国内外の関心が高まる中で、この問題への対応が企業にも求められている。三菱電機では、オゾン層保護に向けた脱CFC及びHCFC技術の開発に当初から積極的に取り組み、オゾン層に与える影響が特に大きな特定フロン(CFCs)の1995年全廃を実現した。現在は、空調機用冷媒HCFC22のHFC系冷媒への代替化を進めている。

HFC系冷媒は、従来冷媒と比べて極性が高く、鉱油等の従来冷媒対応冷凍機油との相溶性が極めて乏しい。このため、冷媒の代替化に伴い、HFC系冷媒に適した冷凍機

油を新たに開発する必要がある。大型空調機用冷凍機油としてエステル系冷凍機油を中心に検討しているが、この冷凍機油は、鉱油等と比べて化学的安定性に少し劣るため、スラッジを生成しやすい。このため、冷凍・空調機の長期信頼性の向上には、スラッジの生成抑制が最重要技術課題の一つである。

本稿では、スラッジの抑制技術の基盤となるスラッジの分析技術と、冷凍機油の安定性評価技術について述べる。

HFC：Hydro Fluoro Carbon, CFC：Chloto Fluoro Carbon,
HCFC：Hydro Chloro Fluoro Carbon



冷凍・空調機の高信頼化

冷凍・空調機の高信頼化に不可欠なスラッジ抑制技術は、極微量スラッジの分析技術と冷凍機油の劣化メカニズムを正確に再現した冷凍機油の評価技術によって構成されている。

1. ま え が き

空調機用冷媒HCFC22の代替において、冷凍機油の開発は最重要課題の一つである。大型空調機用冷凍機油としてエステル系冷凍機油を中心に検討しているが、この冷凍機油は、鉱油などと比べて化学的安定性に少し劣るため、スラッジを生成しやすい。スラッジは冷凍機油の劣化物、絶縁フィルムやワニス等の冷凍回路内有機材料劣化物と摩耗粉等の複雑な混合物であるため、その成分と量を正確に知るには以下の分析上の課題を解決しなければならない。

- (1) 冷凍機油劣化物、回路内有機材料劣化物、コンタミネーション、摩耗粉等の非常に複雑な混合物である。
- (2) 発生量が数百 μg から多くても数 mg と微量である。また、実機による冷凍機油の評価期間を短縮するためにも、可能な限り微量のスラッジを分析できることが望ましい。
- (3) 一般的に溶剤に不溶である。このため、混合物の分析に適した手法である高速液体クロマトグラフ(High Performance Liquid Chromatography : HPLC)やガスクロマトグラフ(Gas Chromatography : GC)等の分離分析が適用できない。

今回、熱分解ガスクロマトグラフ/質量分析法(熱分解GC/MS法 : Gas Chromatography/Mass Spectrometry)やエステル交換法の適用により、極微量スラッジの分析を可能にし、冷凍機油の信頼性評価に適用した。

2. スラッジの分析技術

従来、スラッジの分析には顕微赤外分光分析法(顕微FT-IR法 : Fourier Transform Infrared Spectroscopy)などの分光学的な分析手法が主に用いられていた。空調機用エステル系冷凍機油の開発初期段階で発生したスラッジの顕微FT-IRスペクトルを図1、図2に示す。図1に示したスラッジは、有機酸金属塩を主成分とするスラッジで、エステル系冷凍機油を用いた場合に発生するスラッジとしては最も報告例⁽¹⁾が多く、典型的なスラッジである。また、図2は、エステルの重合劣化物が主成分である。これらの分光学的手法では、スラッジの有機酸金属塩やエステル重合劣化物などの分類は可能であるが、発生源の特定に直結

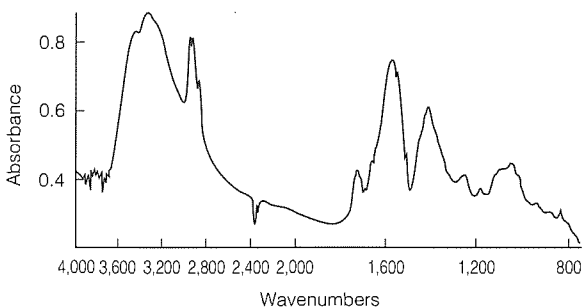


図1. 有機酸金属塩を主成分とするスラッジの赤外スペクトル

する情報を得ることは困難である。有機酸金属塩の発生原因である有機酸は、エステル系冷凍機油の加水分解で発生する以外に、モータに使用されるポリエステルフィルム(PET)の加水分解やコンタミネーションとして残留している加工油にも含まれている。また、エステルも、冷凍機油、冷凍回路内材料、加工油成分として用いられている。そこで、スラッジの発生原因を特定するために、新しい分離分析法の導入を検討した。

3. 新分離分析法のスラッジ分析への適用

3.1 熱分解GC/MSによるスラッジの分析

スラッジの分析に一般的な分離分析手法を適用することはできないため、GCへの導入段階でスラッジを分解する熱分解GC/MSの適用を検討した。今回の検討で用いた熱分解装置はPyroprobe2000(CDS Analytical Inc.製)である。GC/MSはQP1100EX(島津製作所製)である。数百 μg のスラッジを石英チューブ管にひょう(秤)量し、コイルフィラメント型熱分解装置でスラッジを分解・気化する。気化したスラッジの分解成分を、熱分解装置に直結したGCで分離し、質量分析装置で定性/定量する。スラッジの主成分がエステルや有機酸金属塩の場合は、熱分解時にTMAH(Trimethylanilium Hydroxide)を用いて発生する有機酸をメチルエステル化した。

図3は、図1の有機酸金属塩を主成分とするスラッジの

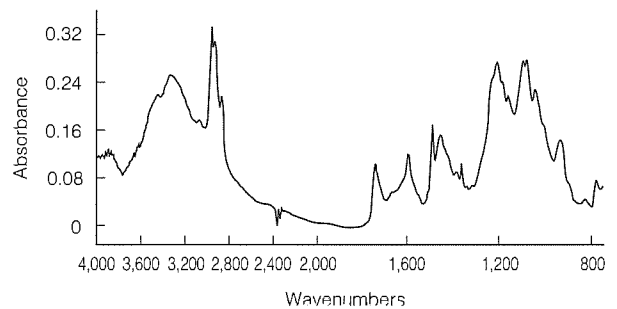


図2. エステルの重合劣化物を主成分とするスラッジの赤外スペクトル

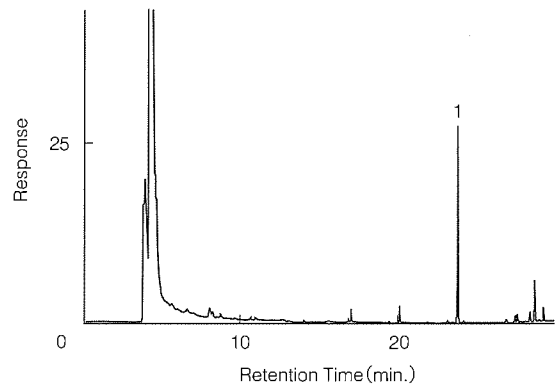


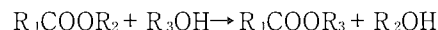
図3. 脂肪酸金属塩を主成分とするスラッジのクロマトグラム

クロマトグラムである。ピーク1はテレフタル酸メチルのピークである。これは、テレフタル酸とTMAHが熱分解時に反応した生成物であり、PET劣化物がスラッジの成分であることを示している。図4に示したエステル重合劣化物のクロマトグラムのピーク1, 5, 6はエステル油を構成する有機酸のピークであることから、スラッジには基油劣化物が含まれていることが分かる。ピーク2, 3, 4, 7は冷凍機油添加剤の劣化物に起因する。その他のピークの大部分は炭化水素であり、加工油残留物であると推定される。以上の分析結果から、図1に赤外スペクトルを示したスラッジは絶縁材料の劣化物、図2に示したスラッジは、基油劣化物、添加剤劣化物と炭化水素系加工油残留物の混合物であることが分かる。このように、熱分解GC/MSを用いることで、エステル劣化物や有機酸金属塩の原因となる冷凍回路内材料を特定することができる。

3.2 エステル交換反応を利用したスラッジの分析

図2に示したエステル劣化物は、ほとんどすべての溶剤に不溶であることから、高分子化合物であると推定される。このため、エステル劣化物を低分子量化しスラッジを可溶化した後の分析が有効である。エステル油のアルコール成分は一般的に2~4価であるため、1価のアルコールに置換することで分子量を1/2~1/4にすることが可能である。GCによる分析が可能な分子量は上限が約500である。この手法によって最大で2,000程度の分子量まで分析が可

能となる。アルコールの置換は、次式で表されるエステル交換反応で行った。



エステル交換反応は、エステルに大過剰の低分子量アルコールを加え、硫酸とともに加熱することで容易に進行させることができる。今回の検討では、低分子量アルコールとしてトリフルオロエタノールを用いた。トリフルオロエタノールによってふっ素を導入することで、ハロゲンに選択的な感度を持つ検出器の使用が可能になる。この検出器を用いた場合、炭化水素などの加工油残留物の影響を排除し、スラッジ中の有機酸成分を選択的に検出できる。ハロゲンに選択的な検出器としてHALL-2000型HECD (Hall Electrolytic Conductivity Detector, Tremetrix社製)を用いた。この分析手法による検出下限は1ppb以下であり、スラッジが数μg以下の微量であっても分析が可能である。

エステル油を用いた場合に発生したスラッジのクロマトグラムを図5に示す。図中ピークAとBは、冷凍機油を構成する2種類の有機酸である。ピークC~Hは、冷凍機油を構成する有機酸よりも保持時間が長く、より高分子量の有機酸であると推定される。このため、エステル系冷凍機油のスラッジ化に際しては、有機酸での重合が関与していると考えられる。

4. 冷凍機油劣化評価技術

4.1 冷凍機油劣化試験装置

従来、冷凍機油の劣化評価は、シールドガラスチューブテスト(S.G.T.T.)で実施されてきた。CFC12等の従来冷媒系での冷凍機油の劣化反応は、特殊な熱劣化反応、いわゆるSpauschus反応で進行する⁽²⁾。この劣化反応は塩素の存在が不可欠であり、HFC系冷媒下では進行しないと考えられている。実際、エステル油とHFC系冷媒の組合せによるS.G.T.T.では、加工油残留物や水分が存在しない場合は冷媒/冷凍機油共にほとんど劣化しない。

エステル油の劣化反応としてしゅう(摺)動部におけるトライボケミカル反応に着目し、図6に示すような構造を持つ冷凍機油評価装置をいままでに開発した⁽³⁾。

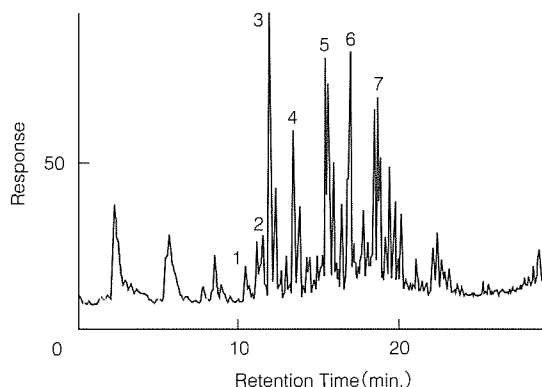


図4. エステルの重合劣化物を主成分とするスラッジのクロマトグラム

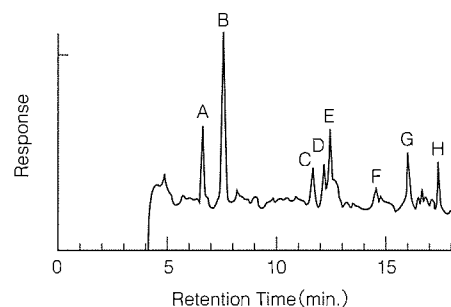


図5. エステル交換法によるスラッジの分析結果

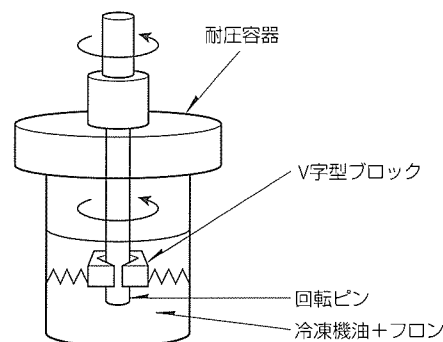


図6. 冷凍機油評価装置

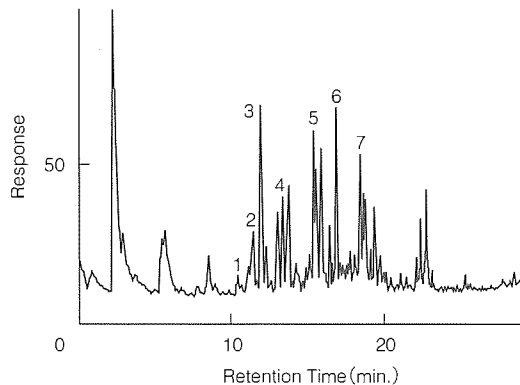


図7. 冷凍機油評価装置で発生したスラッジのクロマトグラム

この装置を用いてエステル系冷凍機油を評価した結果、図7に示すような熱分解GC/MSクロマトグラムを持つスラッジが得られた。このクロマトグラムは、図4に示した実機スラッジのクロマトグラムとほぼ一致した。このことから、この評価装置で発生したスラッジは、ほぼ実機スラッジと同等の構造を持つと考えられる。また、摺動部を持つ冷凍機油評価装置でスラッジの再現が可能であることは、エステル系冷凍機油のスラッジが冷凍機の摺動部におけるトライボケミカル反応で発生することを示している。

4.2 摩耗防止剤の影響評価

スラッジは摺動部におけるトライボケミカル反応で発生するため、摩耗防止剤の添加はスラッジの低減に極めて有効である。ヒンダードエステルを基油として、摩耗防止剤量がスラッジ量に及ぼす影響を評価した⁽³⁾。評価結果を図8に示す。摩耗防止剤量が0~2.5%の範囲内でスラッジ量、摩耗量ともに極小となることが分かった。

この実験で発生したスラッジを前述の熱分解GC/MS法で分析した結果、次のことが分かった。エステル劣化物量は、摩耗防止剤量の添加がない場合に極めて多く、摩耗防止剤を添加することで減少した。これは、摩耗防止剤がない場合の摺動は極めて過酷であり、生成した新生金属面による触媒効果や摺動部の温度上昇により、エステル劣化が促進されたためであると考えられる。摩耗防止剤が多い場合にエステル劣化物量が減少するのは、摩耗防止剤の添加によって新生金属面が覆われて不活性化したこと、及び摺動条件が良好になり摺動部温度が低下したことによると思われる。酸・水捕獲剤の劣化物量は、摩耗防止剤量にかかわらずほぼ一定値となった。摩耗防止剤の劣化物は、摩耗防止剤の添加量の増大に伴い増加した。無機物量は当然ながら摩耗量の変化に伴い増減した。

5. 冷凍・空調機のスラッジ抑制

スラッジの分析結果と冷凍機油評価から、スラッジの抑制対策として、①エステル系冷凍機油のトライボケミカル重合劣化対策、②摩耗防止剤の最適化、③炭化水素系加工油

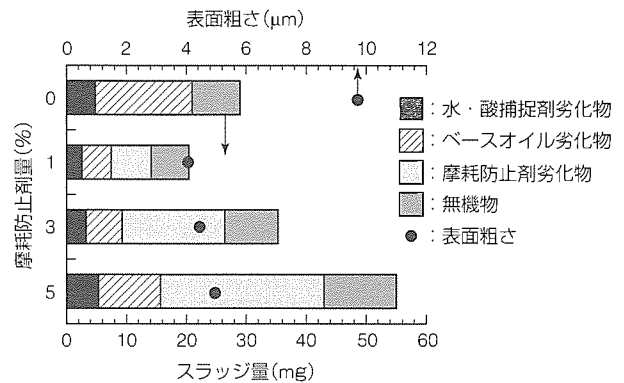


図8. 摩耗防止剤量とスラッジ量の関係

の残留対策、④水分管理などのPETの劣化対策、が有効であることが分かった。これらの対策などにより、実機発生スラッジ量をHCFC22/鉱油を用いた現行空調機以下に抑制することが可能である。

6. むすび

代替冷媒対応空調機の長期信頼性を確保するには、スラッジの低減対策が不可欠である。代替冷媒は塩素を含まないため、スラッジは、塩素による劣化を基礎とした従来冷媒のスラッジ発生メカニズムとは異なる劣化反応で発生していると考えられる。このため、スラッジの詳細分析を基礎とした新たなスラッジ発生メカニズムの解明がスラッジ対策では重要となる。スラッジ分析への新しい分離分析技術の適用例として熱分解GC/MS法とエステル交換法について述べ、スラッジがエステル油の重合劣化物、PET劣化物や加工油残留物の混合物であることを明らかにした。しかし、これらの精密な分析手法を用いても、現段階ではスラッジ発生メカニズムの完全解明に至っていない。今後も、分析手法の高度化によってスラッジ発生メカニズムの解明とメカニズムに適合した冷凍機油の評価手法を確立し、冷凍空調機の高信頼化を進める。

参考文献

- (1) Sunami, M., Saito, M., Takigawa, K., Suda, S., Shimomura, Y., Okada, M.: Stability and Durability of POE Type Refrigerating Lubricant, Proc. of Int. Compr. Eng. Conf. at Purdue, 361~366 (1998)
- (2) Spauschus, H. O., Doder, G. C.: Reaction of Refrigerant 12 with Petroleum Oils, ASHRAE Journal, 65~69 (1961-2)
- (3) Miki, S., Toyama, S.: The Effects of Triboconditions and Antiwear Additives on the Degradation of an Ester Oil and Analyses of Degradation Products, Proc. of Int. Compr. Eng. Conf. at Purdue, 147~152 (1998)

電気機器用材料における最新の微小分析技術

和田 理* 黒川博志**
黒木洋志**
三木伸介**

要 旨

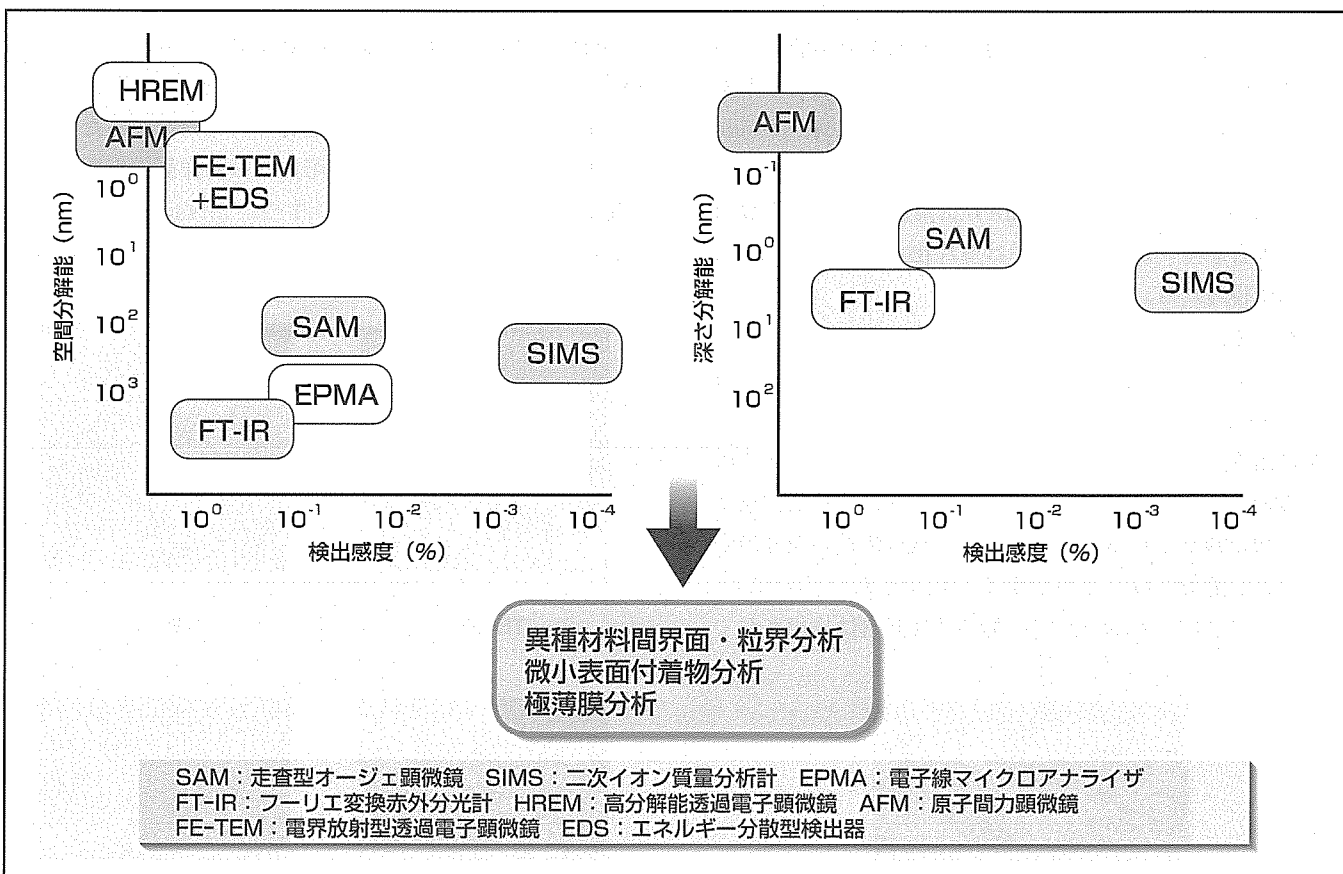
総合電機メーカーである三菱電機の製品群は、半導体デバイスから電力機器に至るまで多種多様なものとなっている。製品の高性能化に伴い、半導体に限らず、いずれの製品分野においてもナノメータ (nm) レベルの微小領域の分析が必要となってきている。例えば材料中の微小な界面や表面における組成・構造は材料全体の特性を左右し、製品の性能に大きな影響を与える。

微小領域分析法としては、二次イオン質量分析 (SIMS)、オージェ電子分光 (AES) を用いることにより、サブミクロン以下の空間分解能で組成分析が可能である。最近では、nm レベルの分析が電界放射型透過電子顕微鏡 (FE-TEM) によって可能となり、材料分析に必ず (須) の技術となりつ

つある。

これらの分析技術の向上に対し、一方では、対象材料が有機物、金属、セラミックス等の多種材料で形成され、試料前処理及び分析法に一層の工夫が必要となっている。

本稿では、微小領域の分析例として、FE-TEMを用いた避雷器用酸化亜鉛素子の 1 nm 幅の粒界に連続分布する Bi の解析、試料前処理法の開発によって達成した FRP の nm レベルでの構造解析、ガスクロマトグラフィ質量分析と他の分析法の組合せによる 10 ng の表面付着物の微量分析、SIMS と組成分布シミュレーションを用いたデバイス配線側壁の組成分布解析について示し、最新の分析法及びその周辺技術について述べる。



最新分析手法の空間分解能と検出感度の関係

微小領域の分析において、空間分解能(面内、深さ)が高いほど元素検出感度は低くなる。また、有機、無機等の材料の違いによって最適の分析法も異なる。したがって、個々の分析法の特長を把握し、分析対象と目的に応じた分析を実施することが重要である。

1. ま え が き

電気機器の高性能化を実現するためには、表面・界面等の微小領域における材料の構造・組成を高精度で制御することが求められる。原子レベルの微小領域における材料特性が製品機能を決定するため、最近では、空間分解能として1 nmの分析や、表面を覆う1 ngの微量物質の分析が必要となってきている。一方、製品を構成する材料は多様化し、必要な分析情報を得るには、単一の分析法だけでなく、目的に合わせて分析法を選択し、組み合わせる必要がある。

本稿では、最近の微小分析技術の事例を紹介し、試料前処理、分析法の選択と組合せ、シミュレーション等の重要性について述べる。

2. 透過電子顕微鏡による酸化亜鉛素子の組成分布分析

酸化亜鉛(ZnO)素子は、高電圧下で急激に電流が流れるバリスタ特性を持つため、避雷器に用いられている。バリスタ特性の発現にはBiの添加が必須であり、発現場所は1 nm以下の微小粒界であるため、素子性能の向上には1 nm以下の微小領域における元素分布分析が必要である。

微小領域の組成分析にはAES(Auger Electron Spectroscopy: オージェ電子分光)が有効であるが、近年、TEM(Transmission Electron Microscope: 透過電子顕微鏡)に電界放射型電子銃を備えたFE-TEM(Field Emission TEM)の開発により、1 nm以下の微小領域での組成分析が可能となっている。通常TEM分析用薄片試料の作製は困難な場合が多いが、ZnO素子は薄片化が容易で、十分に分解能が得られる。

図1はZnO素子のSEM(Scanning Electron Microscope: 走査電子顕微鏡)像である。ZnO結晶の粒径は数 μm であり、この結晶間の粒界をTEMによって分析した。図2にZnO-ZnO粒界を含む50nm角領域のTEM像とこの領域での二次元元素分布を示す。ZnO粒内には結晶性を示す格子像が観察されるが、粒界では非晶質構造の粒界層が幅1 nmで存在することが分かる。検出された元素はZn, Bi, O, C(コンタミ成分)で、他の添加元素は検出されて

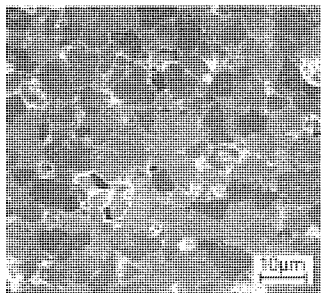


図1. 酸化亜鉛素子のSEM像

いない。Biはこの1 nm粒界に連続して存在し、Znは粒界で減少していることが明らかとなった。以上の結果は、バリスタ特性の発現には粒界にBiが連続的に存在することが必要なことを示している。また、非晶質粒界層に含まれるBiは15at.%以下で主成分はZnとOであることから、焼結後の冷却過程で粒界層中のBiが残存してZnOの化学量論比がずれ、粒界が非晶質化するという焼成プロセスメカニズムが分かった。

以上のように、1 nm以下の領域において微細構造と組成分布を同一領域で解析できることがFE-TEMの特長で、特にマッピング法は二次元元素分布が分かる。これにより、従来のTEMによる点分析結果⁽¹⁾やAESによる破断面分析⁽²⁾では明確にされていなかった粒界でのBiの連続分布が初めて明らかになった。

3. 高分解能電子顕微鏡によるFRPの界面観察

近年、FRP(Fiber Reinforced Plastics: 繊維強化プラスチック)が広範な用途で使用されている。FRPは、機械的強度、絶縁性、耐電圧性に優れ、高電界における絶縁材料として電気機器に欠かせなくなっている。その特性は基材であるプラスチックとガラス繊維の個々の物性だけでなくガラス繊維/プラスチック界面にも大きく影響され、界面の密着性やマイクロボイドの問題がクローズアップされている⁽³⁾。しかし、試料作製の困難さなどにより、nmレベルでの界面構造解析はほとんど行われていなかった。そこで今回、界面微細構造解析が可能な試料作製法を開発し、HREM(High Resolution Transmission Electron Microscope: 高分解能電子顕微鏡)を用いたガラス繊維/

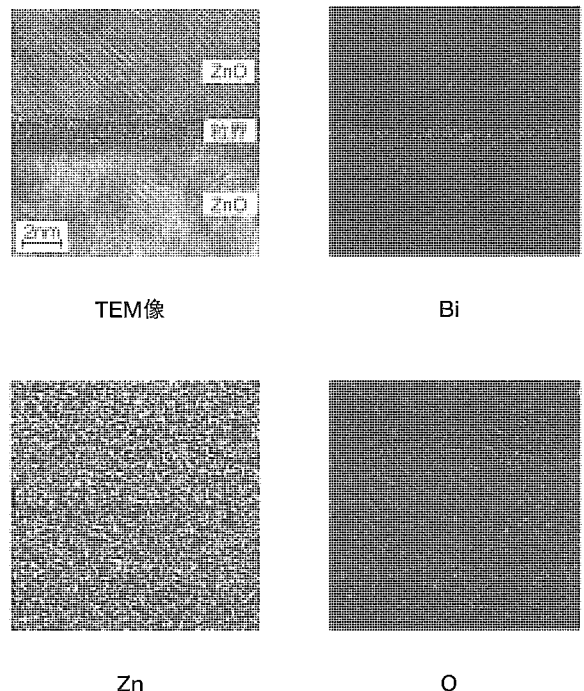


図2. 酸化亜鉛素子粒界のTEM及び特性X線像

プラスチック界面の微細構造解析を行った。

HREM観察用試料は厚さ数十nm以下に薄片化する必要があるが、一般的にはAr⁺イオンを照射して試料を薄片化するイオンミリング法を用いる。しかし、FRPの場合、ガラス繊維とプラスチックのエッチング速度が大きく異なるため、界面を含む薄片試料の作製が困難である。そこで、イオンミリング処理の前に行う機械研磨で段階的に研磨剤を細かくし、20μm以下の厚さとした後、イオンミリングを実行することにより、界面の薄片化に成功した。さらに、観察時に電子を照射することによるチャージアップ防止のための導電性処理には間接カーボン蒸着法を用いてカーボンによるHREM観察の妨害を極力減少した結果、ガラス及び有機材料をnmレベルの高分解能で観察できるようになった。

図3にFRPの低倍SEM像を示す。ガラス繊維は垂直方向に織り込まれるため、繊維に平行及び垂直な断面が見られる。このFRPのガラス繊維/エポキシ界面のHREM像を図4に示す。エポキシ層には規則的な原子配列は見られず、ランダムな非晶質特有の構造が認められ、ガラスとの界面まで達している。界面に見えるラインは界面凹凸によるHREM特有の像である。したがって、ガラス繊維/エポキシ界面はnmレベルで密着しており、界面近傍のエポキシ層にマイクロボイドは存在しないことが明らかで、微細構造はFRPの高絶縁性や高強度などの特性に対応している。

現状では比較的大きなマイクロボイドによる絶縁性など性能への影響が議論されている段階で⁽³⁾、nmレベルでの

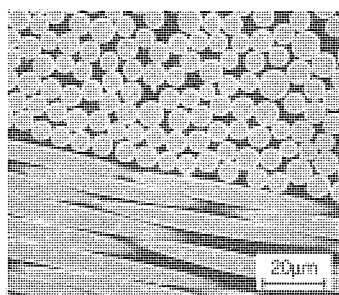


図3. FRPのSEM像

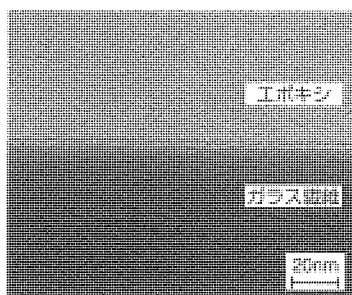


図4. FRPガラス/エポキシ界面のTEM像

微細構造と特性との関連性評価は今後の課題である。また、FRPに限らず異種界面を持つ複合材料は今後もますます使用され、その特性を左右する界面の微細構造解析も一層重要となってくるであろう。

4. 接点材料表面の微量有機物分析

接点表面の付着物は接触不良の原因となるが、微小接点においては表面の極微量の付着物が特に問題となる。そこで、実験室中に放置して付着する接点の微量表面付着物の同定を試み、ngオーダーの付着物の同定法を確立したので以下に述べる。

分析は、有機系付着物を同定するために、顕微FT-IR法 (Fourier Transform-Infrared Spectroscopy: 赤外分光法) を用いた。さらに、揮発性物質に対しては溶媒抽出GC/MS (Gas Chromatography/Mass Spectrometry: ガスクロマトグラフィ質量分析法) による分析、難揮発性物質についてはFD/MS (Field Desorption/Mass Spectrometry: 電界脱離質量分析法) による分析によって高精度の同定を実施した。

顕微FT-IRの面内分解能は10μmであり、かつ厚さ10nmの微量有機物の同定が可能である。図5は付着物のFT-IR吸収スペクトルで、フタル酸エステル (DOP) と脂肪族炭化水素を示すピークが認められた。DOPについては、接点表面の有機付着物約10ngを溶媒抽出し、GC/MS分析によって検証した (図6)。脂肪族炭化水素については、FD/MS分析によって分子量に着目して調べた。質量数600~1,200にピークが見られることから、分子量の大きい

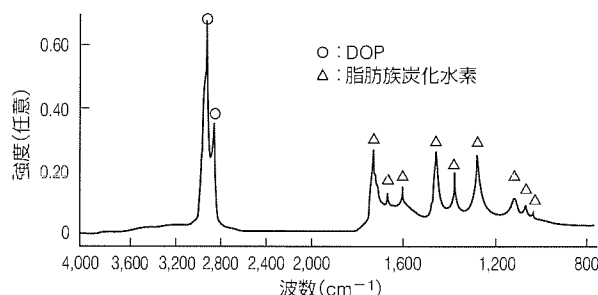


図5. 表面付着物のFT-IRスペクトル

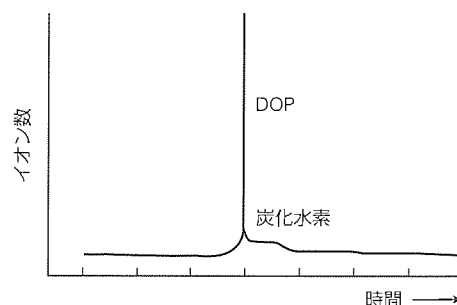


図6. 表面付着物のGC/MSクロマトグラム

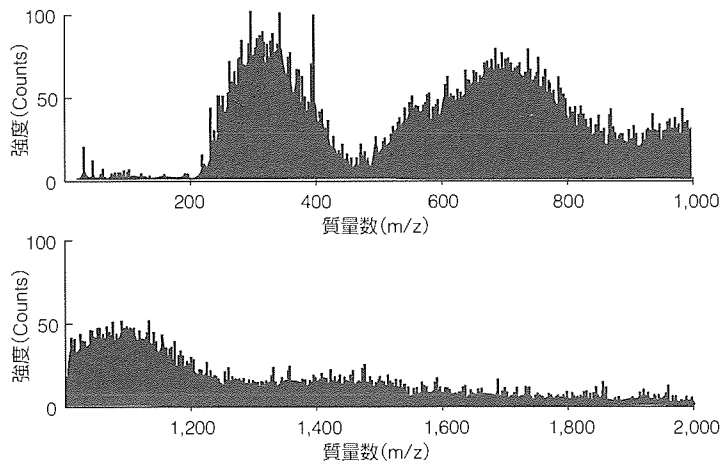


図7. 表面付着物のFD/MSクロマトグラフ

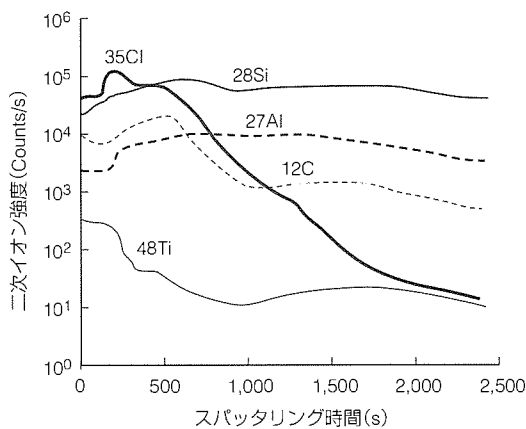


図8. Al配線側壁のSIMSによる深さ方向元素分析

鉱油成分であると同等した(図7)。

以上のように、微量表面付着物についてFT-IR, GC/MS, FD/MSを組み合わせ、ngオーダーの有機物を同定した。この方法は、その他様々な材料表面の微量分析に用い、適用できる。

5. SIMSによるAl配線側壁デポ膜の元素分布解析

半導体デバイスは、微細化が進むにつれて、ますます複雑な三次元構造となってきた。デバイス作製プロセスの開発には元素分布の解明が重要であるが、従来の表面分析法では、分析試料の加工を伴うため、側壁の分析は難しい。この問題を解決するため、イオンビームの照射角度を変えてSIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry: 二次イオン質量分析法)プロファイル測定し、その結果を基に元素分布をシミュレーションすることによる側壁デポ膜の三次元元素分布解析技術を確認し、Al配線試料に適用した。

Cl₂エッチング時に成膜されたデポ膜の元素分布を調べるために、AlCu配線と平行及び垂直な方向からCsイオン

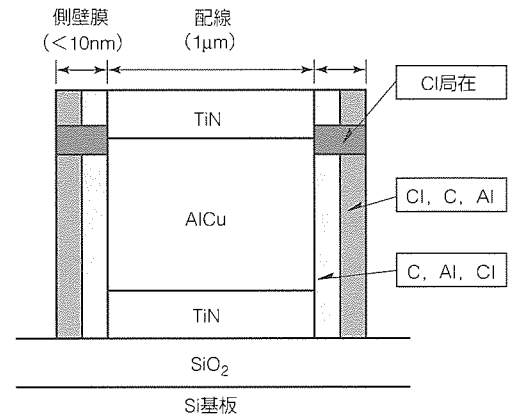


図9. 側壁デポ膜の元素分布

ビームを照射してSIMSプロファイルを得た。次に特定の元素分布モデルを仮定し、シミュレーションを行った。

図8にSIMSプロファイル、図9にシミュレーション結果を示す。TiN/AlCu界面側壁にClが偏析するとしたモデルでのシミュレーション結果にSIMSプロファイルの特徴が再現された。この結果から、側壁デポ膜の主成分はAl, C, Clであり、表層とTi/AlCu界面付近にClが多く存在していることを明らかにした。

以上のように、特定箇所の側壁における1nmの分解能での三次元元素分布解析技術を開発した。今後、様々なデバイス構造の分析に展開していく。

6. むすび

分析事例を基に最近の微小分析技術について紹介した。装置の高度化による分析技術の向上はもちろんであるが、材料と分析目的に応じた分析技術の組合せ、試料前処理法、シミュレーション技術の開発・適用により、一層高度な分析が可能である。今後も、分析技術だけでなく、周辺技術の向上にも注力し、技術の高度化を図っていく。

参考文献

- (1) Kingery, W. D., Vander Sande, J. B., Mitamura, T.: A Scanning Transmission Electron Microscopy Investigation of Grain-Boundary Segregation in a ZnO-Bi₂O₃ Varistor, Journal of The American Ceramic Society, **62**, 221 (1979)
- (2) Stucki, F., Bruesch, P., Greuter, F.: Electron Spectroscopic Studies of Electrically Active Grain Boundaries in ZnO, Surface Science, **189/190**, 294 (1987)
- (3) 市川健二, 本山建雄: FRPの絶縁破壊特性に及ぼす内部マイクロ界面の影響, 電気学会論文集A, **116**, 886 (1996)



特許と新案***

三菱電機は全ての特許及び新案を有償開放しております

有償開放についてのお問合せは
三菱電機株式会社 知的財産渉外部
電話(03)3218-9192(ダイヤルイン)

イオン交換樹脂による水のpH制御方法

(特許 第2102450号, 特公平8-9030号)

発明者 松永義弘, 西森忠雄, 松岡宏昌

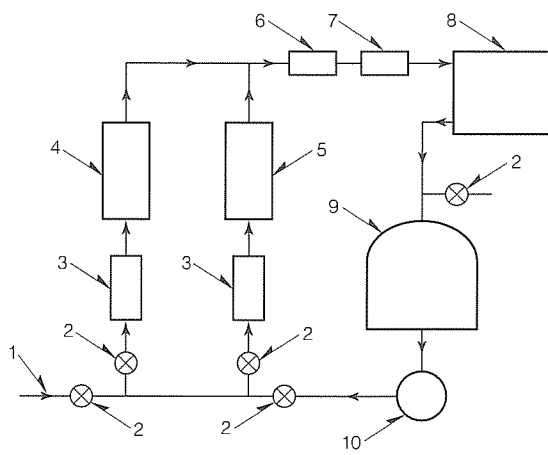
この発明は、高純度水を熱媒体とする冷却機器の構成金属を防食するために、イオン交換樹脂を用いて水のpHを制御する方法に関するものである。

従来の水のpH制御方法は、か(苛)性ソーダ等の薬剤を添加することによって行われるため、適度な添加量を超えると水の電導度が上昇し、金属の腐食を促進させる問題があった。

この発明は、上記の問題点を解決するためになされたものである。図にこの発明による実施例を示す。水循環冷却系において、原水である水道水(1)をカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂からなる混合ベッド(4)とカチオン交換樹脂又はアニオン交換樹脂からなる単独ベッド(5)に一定の流量比で通水することによって、pHを制御した高純度水が生成される。この水を防食対象の冷却機器(8)に通水する。例えば冷却機器の構成金属が銅の場合には、pHが9の水を使用することによって腐食を抑制できるため、単独ベッド(5)としてアニオン交換樹脂を用いる。

この発明により、水の電導度を低く維持した状態でpH

を制御できるので、冷却機器の構成金属を確実に防食できる。



- 1: 水道水
- 2: バルブ
- 3: 流量計
- 4: 混合ベッド
- 5: 単独ベッド
- 6: 電導度計
- 7: pH計
- 8: 冷却機器
- 9: 水タンク
- 10: ポンプ

高周波用誘電体磁器

(特許 第2600421号)

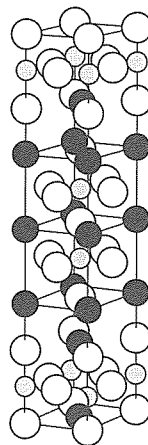
発明者 山田 朗, 本多俊久, 渡井久男

この発明は、携帯電話機等の通信機器用分波器又はフィルタ等を小型化し得る高周波特性に優れた誘電体磁器の材料組成に関するものである。

通信機器の急速な小型化の進展により、誘電体を用いたこれらデバイスにおいても一層の小型化が求められている。デバイスの小型化のためには誘電体材料の高誘電率化が有効であるが、一般に誘電率が高くなると材料の損失が増大する傾向にあり、高誘電率と低損失とを兼ね備えた材料、特に比誘電率80以上の誘電体材料は少なく、また、高価な希土類金属を使う必要があった。

この発明による誘電体材料は、ストロンチウム、カルシウム、チタンの酸化物で構成される。これらを所定組成にて混合、加熱反応させた後、焼結することによって緻密な誘電体磁器を得る。この誘電体系は基本結晶構造として $Sr_3Ti_2O_7$ 型構造を持ち、9 GHzにおいて80~100以上の高い比誘電率と1,000以上の優れたQを持つ。また、希土

類元素等の高価な原料は必要としないために、誘電体を安価に得ることができる。この誘電体系磁器の適用により、誘電体応用部品/装置の小型化が可能となるとともに、低コスト化が推進され得る。



誘電体磁器組成：
 $Sr_{3(1-x)}Ca_xTi_2O_7$ $0.66 < x \leq 0.84$

- : Sr, Ca位置
- : Ti位置
- : O位置



特許と新案

三菱電機は全ての特許及び新案を有償開放しております

有償開放についてのお問合せは
三菱電機株式会社 知的財産渉外部
電話(03)3218-9192(ダイヤルイン)

高強度銅合金の製造方法 (特許 第2072383号, 特公平7-113143号)

発明者 橋爪公男, 中西輝雄, 岩瀬正純

この発明は、特にスイッチやリレー等の繰返し応力が負荷される用途に適した、疲れ特性が良好な高強度銅合金の製造方法に関するものである。

従来の代表的な高強度銅合金のベリリウム銅合金は、高価なBeを含有するためコストに問題があった。また比較的安価なりん青銅(Cu-Sn-P)系合金は、加工性の点から、ばね材料としてはSn含有量が約9重量%以下に制限され、強度及びばね特性が不十分という欠点があった。

この発明は、従来の問題点を解消するためになされたもので、りん青銅系の組織の改善を図り、ばね材料として十分な特性を持つ高強度合金の製造を可能にしたものである。この発明の方法は、重量%で12%を超え20%以下のSnと0.01~0.5%のPを含有し残部Cuからなる熔融金属(溶湯)を、10²℃/s以上10⁵℃/s未満の冷却速度で急冷凝固させて鑄塊を製造するもので、この過程で、生成化合物相が微細かつ均一に生地中に分散される結果、加工性が改善され、ばね

特性・疲れ特性が向上した高強度合金が得られる。

この発明の実施例を比較例とともに表に示す。従来の実用合金よりも多量のSnを含有するCu-Sn-P系合金をこの発明の方法で製造することにより、従来のりん青銅系合金(比較例1)よりも、ばね特性・疲れ特性に優れた、安価な高強度銅合金が得られる。また、この発明では、Sn、Pのほか少量のMn、Zn、Bの添加は脱酸効果があり、少量のNi、Fe、Co、Ti、Zrの添加は結晶粒微細化作用によって強度の向上、特に疲れ特性の向上に効果がある(実施例2)。

	組成(重量%)				引張り強さ (N/mm ²)	ばね限界値 (N/mm ²)	疲れ強さ at N=10 ⁷ (N/mm ²)
	Sn	P	その他	Cu			
実施例 1	12.4	0.10	—	残	776	671	298
実施例 2	17.0	0.10	Ni0.3, Mn0.2, Zn0.1	残	961	840	324
比較例 1	8.1	0.13	—	残	648	402	257
比較例 2	Be2.0, Co0.25 (C1720合金)			残	1,325	1,039	368

<次号予定> 三菱電機技報 Vol.73 No.3 特集“システムLSI”

特集論文

- “システムLSI”特集に寄せて
- システムLSIの現状と展望
- 4MバイトDRAM内蔵32ビット RISCマイクロコントローラ“M32R×1/D”
- 単一電源フラッシュメモリ内蔵16ビットマイコン “M3792QFGMHP/CGP”
- 人工網膜モジュール
- システム開発環境
- 微細化・高速メモリ設計による128MS DRAM, 64MS DRAM

- 2.7V単一電源動作の70ns 16MビットBGO機能付きフラッシュメモリ
- 高速メモリバス対応モジュール
- 高性能16ビットマイコンM16Cシリーズ
- フリップチップBGAを採用した高速ECA ASIC
- 165GOPS MPEG2 対応広範囲、全探索動主検出LSI
- プリント及びPPC用パルス幅変調LSI
- 高速システムLSI対応Cu配線技術
- ディープサブミクロン対応トランジスタモデルパラメータ技術
- 2000ピン級超多ピンパッケージ技術

<p>三菱電機技報編集委員</p> <p>委員長 鈴木 新</p> <p>委員 山田英世 河内浩明 宇治資正 永峰 隆 植木恵介 内藤明彦 奥山雅和 石川孝治 小林保雄 津金常夫 畑谷正雄 才田敏和 野沢俊治 猪熊 章 井上誠也</p> <p>幹事 鈴木隆二</p> <p>2月号特集担当 菅原 宏 黒川博志</p>	<p>三菱電機技報 73巻2号</p> <p>(無断転載・複製を禁ず)</p> <p>編集人 鈴木 新</p> <p>発行人 鈴木隆二</p> <p>発行所 三菱電機エンジニアリング株式会社 ドキュメント事業部 〒105-0004 東京都港区新橋六丁目4番地9号 北海ビル新橋 電話 (03) 3437局2692</p> <p>印刷所 菱電印刷株式会社</p> <p>発売元 株式会社 オーム社 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町三丁目1番地 電話 (03) 3233局0641</p> <p>定 価 1部735円(本体700円) 送料別</p>	<p>1999年2月22日 印刷</p> <p>1999年2月25日 発行</p>
	お問い合わせ先 giho@hon.melco.co.jp	

市場は、パソコン及びその関連機器、個人情報端末、各種電子機器、ICカード等の情報関連機器を中心に製品の小型化・高密度化が進んでいます。“RP-1A”は、微小化する部品の搬送、組立て、検査作業を行う製造設備についても小型化を望むユーザーニーズにこたえ、当社の最新技術を駆使し、マイクロ作業への適用を意図した小型産業用ロボットです。

RP-1Aは、5節閉リンク構造(5角形の閉じたアーム構造)を採用し、省スペース性と微小部品の各種作業に要求される高速性と高精度を実現しました。また、コントローラは64ビットRISCプロセッサを採用し、従来機では困難であったリアルタイムでの制御性の向上を図り、高精度で高速作業へのロボットの導入を可能にしました。

ロボットの市場ニーズは、“高生産性と高付加価値化”に加え、省エネルギー・省資源化等の“環境配慮型”への高まりを見せつつあります。組立て、加工、検査、ハンドリング、シーリング、箱詰め、はんだ付け作業など、多種多様な作業に対する要求はもちろん、今後は、経済性のみならず、社会性が要求される傾向にあります。RP-1Aは、こうした新しいニーズに対応するマイクロ作業用ロボットです。

特 長

1. 軽量・コンパクト

ロボット本体は、約10kgで持ち運びも可能な重さで、据付け、交換作業が容易です。また、設置面積はA5サイズですので、製造現場の省スペース化が図れます。また、組立てや検査専用装置の内部に組み込むことも可能となり、専用機の置き換え又は一部分として使用することもできます。従来の小型ロボットに比べると、約1/2～1/3の設置スペースとなります。

2. クラス最高の高速、高精度を実現

本体は業界初の5節閉リンク構造を採用し、アーム部の軽量化・高剛性化を実現しました。また、コントローラのメインCPUには64ビットRISCプロセッサを搭載し、最適加減速制御機能を組み込みなど、制御面でも高速処理化を図りました。これにより、従来機に比べ約3倍となるサイクルタイム0.28sの高速性と位置繰り返し精度±0.005mmの高精度を実現しました。

3. コンパクトで高機能なロボットコントローラ

コントローラは、イーサネットやCC-Link等の充実した通信機能、最大で入力256点、出力256点の周辺機器との入出力機能、用途によって各種センサを使用できる外部センサ機能などを備えており、コンパクトサイズながら高機能を実現しました。

4. 使いやすさを追求

操作面は、従来機の簡易型のティーチングボックスに加えて、ヒューマンインタフェース機能を充実した高機能型を用意し、現場で容易にプログラムの作成やデバッグ作業ができるようにしました。また、ロボット言語“MELFA-BASIC”を強化し、オフラインでのプログラミングやプログラミング支援ソフトを充実させ、より使いやすくしました。



小型産業用ロボット“RP-1A”

コントローラの仕様

項目	仕様
機種 型式	CR2-532
経路制御方式	PTP制御、CP制御
制御軸数	同時4
C P U	メインCPU(64ビットRISC) サーボCPU(DSP)
主 な 機 能	関節補間、直接補間、三次元円弧補間、 パレタイジング、割り込みコントロール、 条件分岐サブルーチン
プログラム容量	計5,000点(20,000ステップ)
プログラム本数	最大128本
プログラム作成	パソコン又はティーチングボックス
外部入出力	汎用
	専用
入力	入力32点、出力32点 (最大増設：入力256点、出力256点)
出力	汎用入出力にユーザーで割り付け
インタフェース	RS-232C 1ポート(パソコン用) RS-422 1ポート(ティーチングボックス用)
周囲温度	0～40℃
周囲湿度	45～85%
電源	三相AC200 230V±10%

ロボット本体の仕様

項目	単位	仕様
形 式		RP-1A
構 造		5節閉リンク型
動作自由度		4
駆 動 方 式		ACサーボ(全軸ブレーキ付き)
位置検出方式		アブソリュートエンコーダ
アーム長(上腕+前腕)	mm	100+120
作 業 領 域 (動作範囲)	幅×奥行き	mm 150×105(A6サイズ)を内接する半円形状
	上下	mm 30
	手首回転	度 ±200
サイクルタイム	s	0.28 ^(注1)
定格負荷	N kgf	4.9 [0.5]
最大負荷	N kgf	9.8 [1]
位置繰り返し精度	mm	±0.005
本体質量	kg	約10

(注1) 上下方向25mm、水平方向100mmのピックアップ動作の往復に要する時間