

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13968

研究課題名(和文)エバネッセント干渉定在場の光散乱によるナノコンタミネーション検出法の開発

研究課題名(英文)Development of nano-contamination detection using optical scattering of evanescent interference field

研究代表者

梅田 倫弘(UMEDA, Norihiro)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60111803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：半導体製品の製造歩留まりの向上には、ナノコンタミネーションの検出が必須であり、本研究は近接場光を利用した以下の微粒子検出法を提案した。

1) エバネッセント干渉場(EIF)による計測技術：ナノ粒子がEIFを通過するとき、ナノ粒子による散乱光強度は周期的に変調を受けるので、そのコントラスト算出によって粒径サイズを推定できる。この原理実証のため、粒径88及び220nmのラテックス球を用いて散乱光を検出し、コントラストから粒径推定を試みた。2) 開口近接場プローブによるマイクロノズル射出ナノ粒子の検出技術：光ファイバー近接場プローブによってマイクロノズルから射出された蛍光染色ナノ微粒子の検出を試みた。

研究成果の概要(英文)：Detection of nano-particle smaller than the diffraction limit is required in semiconductor manufacturing. To break through the limit, we proposed following two in-line particle detection techniques using near-field light. 1) Particle sizing technique using evanescent interference field (EIF) on a prism. When a nanoparticle passes through EIF, the scattering intensity of nanoparticle is periodically modulated. By calculating contrast of modulated scattering intensity, a particle size can be estimated easily. In this study, we measured EIF scattering from polystyrene particles in diameter 88 nm and 220nm on a prism. 2) Particle detection in the vicinity of micro ejection nozzle technique using apertured near-field probe. We fabricated a near-field probe from optical fiber and micro nozzle from glass pipette. We measured the fluorescence of fluorescent dye and fluorescent bead in the jet ejected from micro nozzle using near-field probe.

研究分野：ナノフォトニクス

キーワード：ナノ粒子 ナノコンタミネーション エバネッセント干渉定在場 光散乱 インライン検出 開口近接場プローブ マイクロ流体ノズル マイクロピペット

1. 研究開始当初の背景

フラッシュメモリをはじめとする半導体素子の高密度化は、露光技術の大きな発展に伴って革新的に進展している。International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)によれば、フラッシュメモリの製造プロセスルールは、2013年の18 nmから2021年には8 nmとなると予想されている。しかしながら、半導体製造装置内の精密配管内で発生するナノサイズのコンタミネーション(ナノコンタミ)は、半導体結晶の欠陥、露光不良や配線間のショートなどの不具合の直接原因となるため、徹底的な清浄化が求められている。このため、現在のところ、コンタミの検出には光散乱式粒子計数器(JIS B 9921、JIS B 9925)が用いられ、直径50 nmの微粒子検出が報告されているが^[1]、2013年の時点で要求される直径18 nm微粒子の検出は実現されていない。これは、光源波長より十分小さい単一粒子の散乱光強度は粒子直径の6乗に比例するため、検出光のSN比が大幅に低下することに起因している。従って、この問題を解決すべく直径20 nm以下のナノコンタミネーションの検出技術が強く求められている^[2]。

申請者らは、以前に空間位相シフトエバネッセント干渉定在場を微粒子で散乱させることで、遠方場光学系によって直径20 nmから250 nmまでの金コロイド粒子、ポリスチレン粒子等の直径計測に成功している^[3]。そこで、申請者は、乾燥空気流路内を流れる、あるいはトラップされた微粒子によりエバネッセント干渉定在場を散乱させ、その散乱光を検出することで微粒子の直径および粒子数を計測するin-line検出装置を開発することで、従来の光散乱式粒子計数器の粒子検出能力が不十分である課題を解決する着想を得た。

2. 研究の目的

本研究では近接場光を用いた100 nm以下

の微粒子のインライン検出法の開発を目的とする。本研究ではこの目的を達成するため、以下の2つの方法を提案した。

- 1) エバネッセント干渉場散乱による微粒子検出
- 2) 開口型近接場プローブによる微粒子検出

本報告ではこれらの方法の実現可能性及び課題について明らかにした。

3. 研究の方法

光がその波長よりも小さな開口に入射すると、微小開口径の半径程度の範囲に近接場光と呼ばれる局在電場が生じる。近接場光内に散乱体が侵入すると、局在電場は散乱され、検出が可能となる。近接場光学顕微鏡では波長よりも小さな開口を設けた近接場プローブを試料近傍に接近させ、プローブ先端に局在した近接場光で試料の散乱もしくは蛍光を励起する。このとき、励起される範囲は近接場領域のみであるため、極めてバックグラウンドノイズの小さな顕微観察が可能になる。

開口型近接場プローブ先端に局在する近接場光は光の波長よりも狭い空間に局在するため、開口型近接場プローブで微粒子のインライン検出を行う場合、微粒子をプローブ先端に局在する近接場領域に導く必要がある。そのため、本研究では図1に示すように先端内径数 μm のマイクロノズルで微粒子のサンプルを射出し、検出対象である微粒子を近接場プローブ先端に導く。マイクロノズルから射出された微粒子が近接場領域を通過

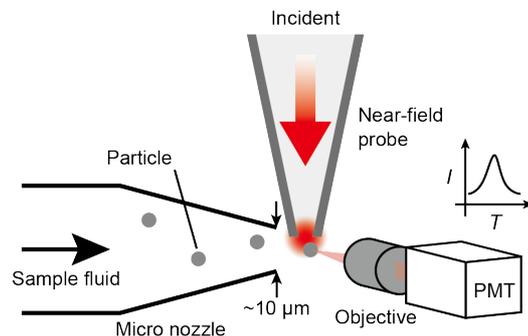


図1 計測原理

すると微粒子が近接場光を散乱し、その散乱光を PMT で検出することで、微粒子の検出を行う。

4. 研究成果

(1) エバネッセント干渉場による微粒子検出

プリズム上の微粒子から EIF 散乱光を測定するために図 2(a)に示す光学系を構築した。波長 633 nm の He-Ne レーザをビームスプリッタ (BS) で分離後、入射角 50 deg でプリズムの同一点に入射し、全反射させることでエバネッセント光を干渉させた。プリズム上にはポリスチレン (PS) 球を散布し、M2 を PZT で移動することによって微粒子に対して EIF の位相を変化させた。このときの EIF 散乱像をプリズム上部の冷却 CCD (BU-51LN, BITRAN Corp.) を用いて 16-bit 階調で取得した。

散乱光の輝度変化を図 2(b)に示す。PS 球からの散乱光はミラーの移動距離に対して正弦的に変化した。また、得られた散乱光強度変化を sin 関数でフィッティングした結果、周期は 278.8 nm となり、入射角 50 deg の時の EIF 周期の理論値である $T=272.2$ nm とほぼ一致した。また、図 2(c)に粒径に対するフィッティング関数から求めた散乱光強度のコントラストを示す。直径 220 nm PS 球の散乱強度変化のコントラストは 0.27 となり、理論値の 0.22 とほぼ一致した。

一方、直径 88 nm の PS 球に対して同様の実験を行ったところ、コントラストは 0.18 となり、理論値である 0.84 と大きな差があった。これは、散布した単離 PS 球からの散乱光ではなく、PS 球の凝集体からの散乱光を取得していたこと、プリズムの表面粗さの散乱光を取得していたこと等が考えられる。これらの問題を解決するためには表面粗さがより小さなプリズムを用いる、蛍光ビーズの蛍光観察による単離微粒子の確認等が必要であると考えられる。

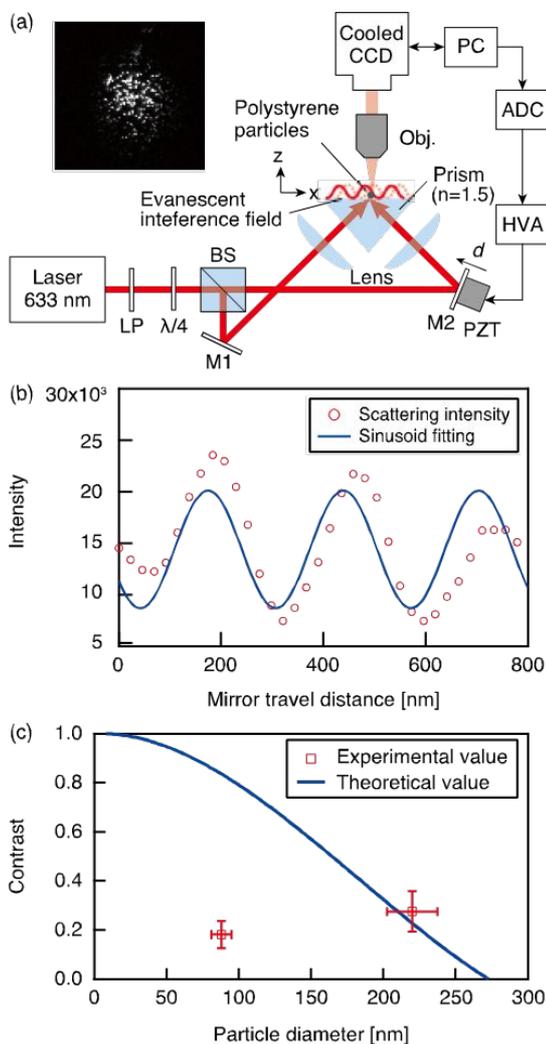


図 2 (a)実験装置 (b)散乱光強度変化 (c) 粒径に対するコントラスト

(2) マイクロ流体射出ノズル近傍の微粒子検出

開口型近接場プローブはマルチモード光ファイバー (FG050UGA, Thorlabs, Inc.) を溶融延伸法によって先鋭化し、先鋭化した光ファイバー先端を金属蒸着法によって Cr 20 nm の接着層を形成したのち、Au をコーティングすることで作製した。Au のコーティング条件は蒸着速度 1.0 Å/s、蒸着膜厚 120 nm とし、表裏 2 面に対して行った。作製した金属コート光ファイバープローブ先端の光学顕微鏡像を図 3(a)に示す。

試料を近接場プローブ先端に導くためのマイクロ流体射出ノズルはガラスピペット (OD-1, Narishige, 外径: 1.0 mm, 内径: 0.6 mm) をピペットブラーで溶融延伸することによって先鋭化した。作製したマイクロピペットノズル先端の光学顕微鏡像を図 3(b)に示す。ガ

ラスピペットは先鋭化した際、先端の外径と内径の比が先鋭化前と変化しないため^[4]、光学顕微鏡像の先端外径から先端内径は 5 μm であることがわかった。また、ノズル先端の円錐角は 20 deg であった。

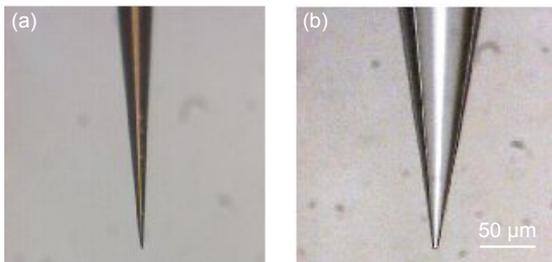


図 3 (a) 光ファイバプローブ (b) マイクロピペットノズル

(3) ファイバプローブによる蛍光色素溶液励起

マイクロ流体射出ノズル近傍の微粒子検出が可能であるかを検証するためにまず、作製したマイクロピペットノズルから射出した蛍光色素溶液をノズル先端に接近させた近接場光ファイバプローブで蛍光励起し、蛍光強度の時間変化を観察した。そのために構築した実験系を図 4(a) に示す。ローダミン 6G (989-38-8, 東京化成工業株式会社) 溶液をシリンジに満たし、シリンジポンプで加圧することでチューブに接続されたマイクロピペットノズルから色素溶液を射出した。このとき、流路に背圧レギュレータを設けることで流路内の圧力を一定に保った。また、波長 532 nm のレーザーを入射した近接場光ファイバプローブは光学顕微鏡下で油圧マニピュレータを用いてノズル先端中央部に接近させ、マイクロピペットノズルから射出された噴流の蛍光を励起した。蛍光色素溶液からの蛍光は励起光カットフィルタを通して PMT で光電検出した。また、背圧レギュレータの圧力を 5, 20, 40 psi とし、それぞれの圧力に対する蛍光の応答を観察した。

それぞれの圧力に対する蛍光強度変化を図 4(b) に示す。本実験では蛍光強度測定開始

後、10 s でシリンジポンプによって試料のポンピングを開始し、100 s 後にポンピングを停止した。図 4(b) よりシリンジポンプによってポンピングを開始すると同時に蛍光強度が上昇し、ポンピング停止後に蛍光強度が減少した。このことから、構築した実験系でマイクロピペットノズルから射出される流体の蛍光をファイバプローブで励起し、蛍光観察が可能であることがわかった。このとき、近接場領域内を通過する蛍光分子量の多いほうが蛍光強度が大きくなると考えられるため、流路内圧力が大きい方が蛍光強度が強くなると予想される。しかし、本実験では流路内圧力 20 psi のとき、蛍光強度が最も小さくなった。これは測定時に光ファイバプローブの位置がずれ、励起強度が小さくなってしまった、もしくは蛍光の消光があったためと考えられる。

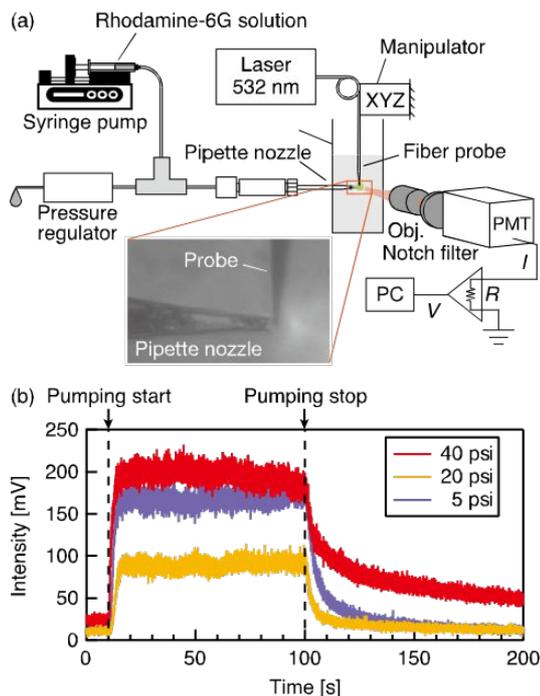


図 4(a) 実験装置, (b) 液圧に対する蛍光強度

(4) ファイバプローブによる蛍光ビーズ励起

次に前述した実験に加え、サンプルを直径 220 nm 蛍光ビーズ (Fluoresbrite

Microsphere 0.20 μm , Polysciences, Inc.) 溶液 (濃度 5.68×10^{14} 個/mL) に変更し, 光ファイバプローブによる蛍光観察を試みた. このとき, 流路内圧力は 5 psi に保ち, ノズルからサンプルを射出した.

まず, 先端を Au コーティングしていない先鋭化光ファイバプローブをマイクロピペットノズル先端に接近させ, ノズルから射出された蛍光ビーズ溶液の蛍光を励起した. その時の蛍光強度変化を図 5 (a) に示す. 図 4(b)と同様な実験の結果, 蛍光強度測定開始後 10 s で試料のポンピングを開始し, 100 s でポンピングを停止した. これより, ポンピング開始後に蛍光強度が上昇し, ポンピング停止後に蛍光強度が減少した. このことから, 作製した実験系で蛍光ビーズの蛍光が取得できることがわかった. このとき, 蛍光強度の上昇に対して蛍光強度のバイアス成分が大きかった. これは蛍光を励起する光ファイバーの金属コーティングをしていないことから励起範囲が広くなり, バックグラウンドが大きくなったためと考えられる.

次に, 金属コーティングした光ファイバプローブを用いて蛍光ビーズ溶液の蛍光を励起した. そのときの蛍光強度変化を図 5 (b) に示す. しかし, 本実験ではサンプルをポンピングしたことによる蛍光の上昇は見られなかった. 原因として, 光ファイバプローブの励起強度が小さく, 使用した検出系の感度では蛍光が観察できなかったことがあげられる.

(5)まとめ

本研究では, 近接場光を用いた微粒子のインライン検出法として 2 つの方法について検証を行った.

微粒子の EIF 散乱による微粒子検出法について以下のことを明らかにした.

- 光ファイバプローブでプリズム上の EIF を測定し, EIF が生成可能であることが分かった.

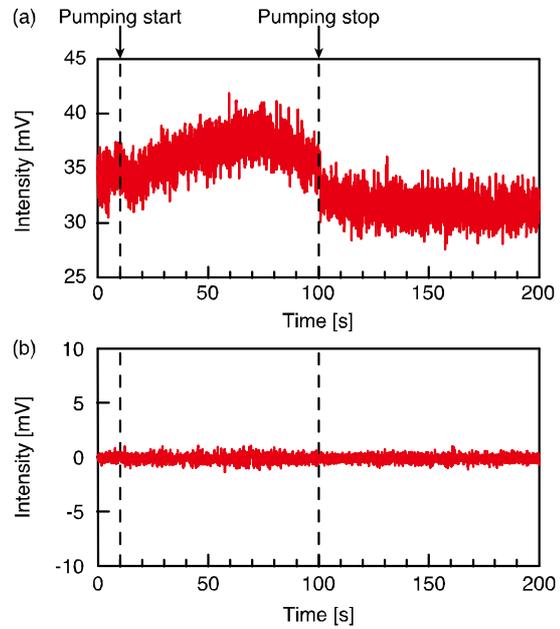


図 5(a) 蛍光強度変化、(b) 光ファイバプローブによる実験結果

- プリズム上に散布した PS 球から EIF 散乱像を取得し, 周期的な散乱光強度変化を得た. しかし, 粒径に対するコントラストは理論値と一致しなかった.
- 今後は, より表面粗さの小さいプリズムを使用し, 確実に微粒子の EIF 散乱を測定していく.

近接場プローブによる微粒子検出法について以下のことを明らかにした.

- 先端内径 $5 \mu\text{m}$ のマイクロピペットノズル先端から射出した蛍光色素溶液を Au コーティング光ファイバプローブで励起し, 溶液の射出による蛍光強度変化の変化を測定した.
- 直径 220 nm 蛍光ビーズ溶液をマイクロピペットノズルから射出し, Au コーティングしていない先鋭化ファイバプローブを用いて蛍光強度変化を測定した.
- 一方で, Au コーティングしたファイバプローブで直径 220 nm の蛍光ビーズ溶液を励起し, 蛍光測定を試みたが, 溶液の射出による蛍光強度変化を得ることはできなかった.

- ・ 今後はより検出感度の高い検出系・高いスループットの近接場プローブを設計，製作し，各粒径の蛍光ビーズ溶液の蛍光観察，微粒子散乱の測定を行う必要がある。

<引用文献>

- [1] 須田匡他、センサ技術、vol. 7(2)、34 (1987)
- [2] Yield Enhancement Summary 2013 Edition, International Technology Roadmap for Semiconductors,
<http://public.itrs.net/>
- [3] Xiang Yu et al., Opt. Lett.,33(23),2794 (2008)
- [4] Kenneth T. Brown, et al., Advanced Micropipette Techniques for Cell Physiology. Wiley, (1987)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計3件)

川島実紗, 迫園創和, 長崎秀昭, 太田善浩, 梅田倫弘, “レーザー加熱されたガラスマイクロピペットによるバイオ試料の熱刺激応答”, 2016.11.2, 筑波大学文京キャンパス(東京, 文京区)

川島実紗, 迫園創和, 長崎秀昭, 岩見健太郎, 太田善浩, 梅田倫弘, “ガラスマイクロピペット先端部におけるサブミクロン熱源の構築”, 第77回応用物理学会秋期学術講演会, 2016.9.13~9.15, 朱鷺メッセ(新潟, 新潟)

M. Kawashima, S. Sakozono, H. Nagasaki, K. Iwami, Y. Ohta, and N.Umeda, “Submicrometer-sized heating source with laser-heated micropipette”, The 14th International Conference on Near-field Optics, Nanophotonics and Related Techniques, 2016.9.5~9.8, アクトシティ(静岡, 浜松)

[その他]

ホームページ等

<http://www.tuat.ac.jp/~umedalab>

6. 研究組織

(1)研究代表者

梅田 倫弘 (UMEDA Norihiro)
東京農工大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 60111803

(2)研究分担者

岩見 健太郎 (IWAMI Kentarou)
東京農工大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 80514710