

令和元年9月12日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06015

研究課題名(和文) ナノスケール加工現象における作用単粒子の三次元空間追跡法及び粒径計測法の確立

研究課題名(英文) Study on 3 Dimension Trajectory and Size Measurement of Each Operating Particle in Nano-Scale Processing Phenomena

研究代表者

カチョーンルンルアン パナート (Khajornrungruang, Panart)

九州工業大学・大学院情報工学研究院・准教授

研究者番号：60404092

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：半導体製造分野、ドラッグデリバリー、バイオマーカー等のナノスケール分野では、ナノ粒子が多様に用いられている。これらの生の作用現象の効果を検討するために、(光学的かつ動的に)遠隔から直接に観測する必要がある。確立しつつある(比較的簡易な)観測法尚且、携帯型光学系により、一例としてこれまで半導体製造でのポリシング加工現象を直接に観察した例が本研究グループ以外他になかった。本研究は新たに被観測表面に作用するナノ粒子の奥行き(3次元目の位置)計測法を提案し、実験的検証を行った。現状では作用表面から250nm範囲内で移動中の100nm基準粒子の3次元位置を±20nm程度のばらつきで測定する可能性を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

画素センサや携帯電話などといった製品の製造、今後の薬開発、細胞学の基礎研究は、ナノスケールでの作用で行われている。ナノスケール(1ナノメートルは10億分の1メートル)の極微小な空間での現象を実時間で3次元的に観測できれば、上述の微小な作用やそのメカニズムを解明することができ、飛躍的な技術の進歩につながります。本研究では、作用する表面近傍の領域を限定した光の場を生成し、その領域内に入ったウイルスの大きさ程度(100ナノメートル)の作用粒子を3次元の動きを準定量的に可視化に成功した。今後可視化した粒子の粒径も見出す予定である。なお、開発している手法は比較的簡易なため、携帯可能な装置を実現している。

研究成果の概要(英文)：Nano-particles have been using in nanoscale technologies such as semiconductor manufacturing, drug delivery, bio-marker, etc. The directly optical remote observation methods are required to investigate these live dynamic nanoscale phenomena, not in vacuum environment as electron microscopy. Although, there has been no any observation result by another research group, our group could directly observe the polishing phenomenon with our proposed observation method and mobile optical system that have been establishing. This research proposes a new extended method to measure the third dimension, namely, the depth or height or distance from an operating surface or reference surface to be observed. According to the experiments for verifying the proposed method, the method would be able to measure the third dimension position of the moving standard 100 nm particle with the approximated deviation of +/- 20 nm in the range of 250 nm distant from the operating surface.

研究分野：光計測、半導体製造、ナノスケール現象、可視化、生産工学

キーワード：ナノ粒子 散乱光 可視化 エバネッセント光 全反射顕微鏡法 ブラウン運動 三次元位置計測 多波長

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

半導体製造分野、ドラッグデリバリー、バイオマーカーなどの分野では、ナノ粒子が多様に用いられている。その中で、例えば半導体製造工程にポリシング加工があり、被ポリシング表面においてナノスケールの加工現象である。具体的に半導体デバイスは平滑平坦に仕上げられたウェハ上に集積回路の素子が構成されている。平坦化プロセスとして、CMP (Chemical Mechanical Polishing; 化学的機械的ポリシング) 技術が採用されている。このポリシングの材料除去現象は、スラリー中の化学溶液成分により軟弱化したウェハ表面の材料が化学反応膜に凝着した微粒子 (粒径数 100nm 以下) および回転機構で発生したスラリー流れの機械的運動により、取り除かれることで進行すると考えられている。CMP に一般的に用いられるシリカ粒子は軟質であり、被ポリシング面に形成された水和分子層に微粒子が凝着した後離れることにより、材料除去が進行すると考えられている^[1-2]。それらの現象が微粒子とスラリー流れがポリシングの微視的挙動に直接影響するが、それらの現象が十分に解明されているとは言い難い。

2. 研究の目的

ポリシング加工現象を観察した例が本研究の協力者ら以外他になく、ポリシングの実機におけるポリシング現象を観察する手法の確立を主な目的とする。しかし、一波長のエバネッセント光を用いたナノスケール加工現象可視化により、観察した平面上の二次元 (2D) 的な追跡が可能^[3]であるが、作用する任意サイズのナノ粒子の三次元 (3D) 位置を追跡するためには、異なる波長である参考エバネッセント光場が必要である。そこで我々では、多波長のエバネッセント光を用いたナノ粒子の奥行き方向 (深さ) 位置を測定する手法を提案し、提案手法の理論的・実験的検討を行った。

3. 研究の方法

(1) エバネッセント光によるナノ粒子観測原理: 被観測表面近傍の現象を可視化する手法は Fig 1 に示す。近接場光 (別名; エバネッセント光) を利用する。エバネッセント光は通常、屈折率の大きい媒質 (本研究では、主に被加工物) から小さい媒質 (本研究では、加工溶液) に光が入射する際、入射角が臨界角を超えると全反射が生じる。この全反射発生面において、自由空間伝搬をしない表面近傍 (表面からポリシング液領域内の数百ナノメートル) のみに局在する光が生じる^[4-5]。エバネッセント光は発生面垂直方向 (ポリシング溶液) へは指数関数的に減衰するが、そこに微小散乱体 (本研究では、ポリシング液中微粒子、原薬粒子など、ポリシングの場合によっては、ポリシング布アスペリティも含める) が存在すると、伝搬光に変換されるため、その散乱体 (微粒子) の挙動が観察可能となる。すなわち、ナノ粒子が被加工界面領域に入るとき (加工に関わるナノ粒子) だけ、散乱光を発生させ、被加工面近傍のみの現象観察が可能になる。ナノ粒子が被加工面に接触する際、粒子からの光散乱強度が最大となる。 Fig1 Scattering light from moving

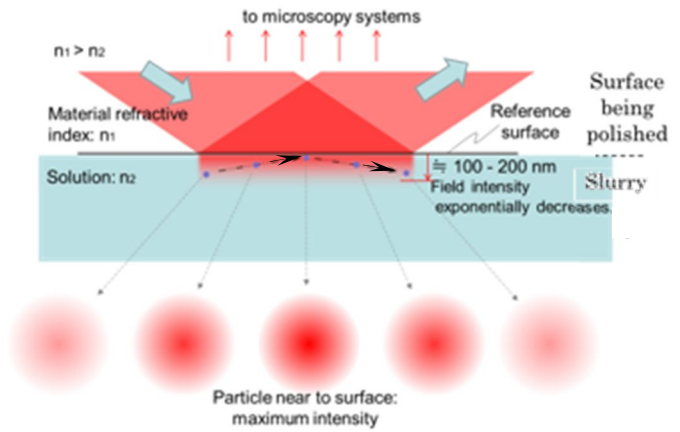


Fig1 Scattering light from moving nano-particles near to the surface to be observed

(2) ナノ単粒子の三次元空間追跡法の提案: 作用表面上に在るナノ粒子からの散乱光強度に関して、Fig.2 は作用表面上に在る単ナノ粒子からの散乱光量を求めるモデルを示す^[6]。各々の表面からの $z_0(\theta)$ の位置からの散乱光量; $\int_{\theta=\arccos NA}^{\theta=\pi/2} I_\lambda [z_0(\theta)] \times \pi D \cos \theta \times \frac{D}{2} d\theta = I_{0,\lambda} \frac{\pi D}{\xi}$ は上部にある開口数 NA の対物レンズにより、集めた量は、積分式(1)で示される。式(2)は、単ナノ粒子からの散乱光分布を検出した際の最大値 I_{peak} は直径の二乗に比例することを意味する。ただし、 i は照射光の入射角で、 I_0 は、照射光強度であり、入射条件は次式で表される。また、 $z_0(\theta)$ も式に表すことができる。

$$\xi = \frac{4\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2 i - n_2^2}}{\lambda}, \quad z_0(\theta) = \frac{D}{2} \times (1 - \sin \theta) \quad \dots(0)$$

$$I_{\omega,\lambda}(D) = \int_{\theta=\arccos NA}^{\theta=\pi/2} I_\lambda [z_0(\theta)] \times \pi D \cos \theta \times \frac{D}{2} d\theta = I_{0,\lambda} \frac{\pi D}{\xi} \left\{ 1 - \exp \left[-\xi \frac{(1 - \sqrt{1 - NA^2}) D}{2} \right] \right\} \quad \dots(1)$$

$$I(z_0) = I_0 \times \exp \left[-\frac{4\pi z_0 \sqrt{n_1^2 \sin^2 i - n_2^2}}{\lambda} \right] = I_0 \exp(-\xi z_0) = I_0 \exp \left[-\xi \frac{D}{2} (1 - \sin \theta) \right]$$

$$= I_{0,\lambda} \frac{\pi D}{\xi} \left\{ 1 - \left[1 + \left(-\xi \frac{(1 - \sqrt{1 - NA^2}) D}{2} \right) + \frac{\left(-\xi \frac{(1 - \sqrt{1 - NA^2}) D}{2} \right)^2}{2!} \right] \right\}$$

$$= I_{0,\lambda} \frac{\pi D}{\xi} \left[\xi \frac{(1 - \sqrt{1 - NA^2}) D}{2} \right] = I_{0,\lambda} \frac{(1 - \sqrt{1 - NA^2}) \pi}{2} D^2 \quad \dots(2)$$

簡略にすれば、 $I_{ac}(D) = k_1 D [1 - \exp(-k_2 D)] \approx k_1 k_2 D^2$ 、いわば、 $I_{ac}(D) \propto D^2$ 検出した散乱光量が約粒径の二乗に比例するということが提唱できる。

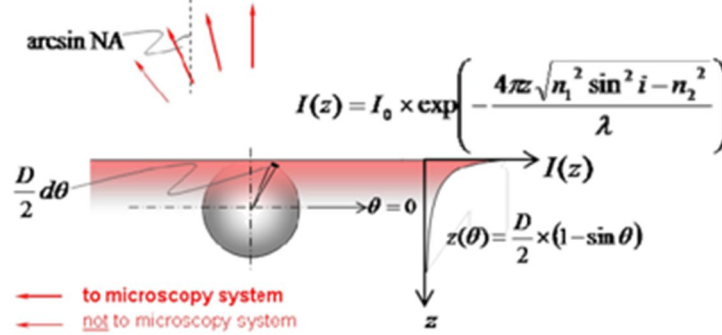


Fig.2: An analysis of scattering light from a nanoparticle on a surface in evanescent field.

(3) 任意深さ位置におけるナノ粒子からの散乱光強度：式(1)を任意の深さ z に拡張すると式(3)のように展開して示すことができる。式(4)は任意の深さに在るナノ粒子の散乱光強度と粒径との関係を示す。

$$I_{ac,\lambda}(z, D) = \int_{\theta=\arcsin NA}^{\theta=\pi/2} I_{\lambda} \left[z_0(\theta) + \frac{D}{2} \times (1 - \sin \theta) \right] \times \pi D \cos \theta \times \frac{D}{2} d\theta \quad \dots (3)$$

$$= I_{0,\lambda} \exp(-\xi z) \frac{\pi D}{\xi} \left\{ 1 - \exp \left[-\xi \frac{(1 - \sqrt{1 - NA^2}) D}{2} \right] \right\}$$

$$\approx I_{0,\lambda} \frac{(1 - \sqrt{1 - NA^2}) \pi}{2} \exp(-\xi z) D^2 \quad \dots (4)$$

簡略にすれば、 $I_{ac}(z, D) = \exp(-k_3 z) \times k_1 D [1 - \exp(-k_2 D)] \approx k_1 k_2 D^2 \exp(-k_3 z)$ $\times D^2$ 散乱光量が約粒径の二乗に比例し、深さ方向に指数関数的に減衰するということが見いだせる。

(4) 多波長エバネッセント光による粒子の深さ位置測定：Fig.3 に多波長のエバネッセント光を発生させた際に異なる深さ位置における二波長それぞれの強度分布の形態を示す。式(5)、式(6)はそれらの関係式を示す。実際の現象では、同一で未知のナノ粒子径 D の作用表面近傍の挙動を観察する場合について考慮し、式(5)と式(6)の比を取ると、入射光強度 $I_{0,1}$ 、 $I_{0,2}$ および入射条件定数 ξ_1 、 ξ_2 が既知であるため、多波長散乱光強度分布の最大値の比 I_{11} / I_{12} を式(7)に代入すれば、ナノ粒子深さ z を求めることが可能になる。これにより、従来では平面上の二次元的な追跡に深さの位置情報が加わることにより、ナノ単粒子の三次元空間追跡が実現される。以上より、ナノスケールにおける粒子深さ位置を求めるため、多波長エバネッセント光を用い、理論的検討を行った。その結果、測定量であるそれぞれのナノ粒子からの二波長散乱光量の比 I_{11} / I_{12} により、求められることを提唱し、ナノ単粒子の三次元空間追跡の実現が期待できることがわかった。

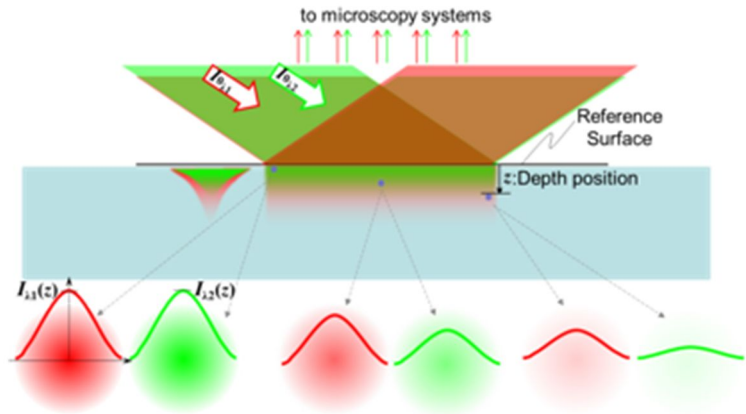


Fig.3: Two scattering light intensities of different depth position nanoparticle in multi wavelength evanescent fields

$$I_{ac,\lambda 1}(z, D) \propto I_{0,\lambda 1} \exp(-\xi_1 z) D^2 \quad \dots (5) \quad I_{ac,\lambda 2}(z, D) \propto I_{0,\lambda 2} \exp(-\xi_2 z) D^2 \quad \dots (6)$$

$$z = \frac{\ln \left(k \cdot \frac{I_{0,\lambda 2} \cdot I_{ac,\lambda 1}}{I_{0,\lambda 1} \cdot I_{ac,\lambda 2}} \right)}{\xi_2 - \xi_1} \quad \dots (7)$$

(5) ナノ粒子深さ位置測定の検証：Fig.4(a)の光学系を構築した。Table.1 に実験パラメータを示す。観測面表面上に純水で希釈した 100 nm のダイヤモンド粒子を置き、ナノ単粒子の散乱光強度を観測した。光学系の合計拡大率は 70 倍であり、8 ビットカラー-CMOS カメラを使用した。

(6) ポリシング現象を観測する装置開発：ポリシング現象をエバネッセント光で観察する装置の設計・製作を行った。Fig.5 に示すように、ミニポリシング機に設置した。高さ約 320 mm、長さ約 300 mm、幅約 200 mm であった。

Table.1 Developed apparatus parameter

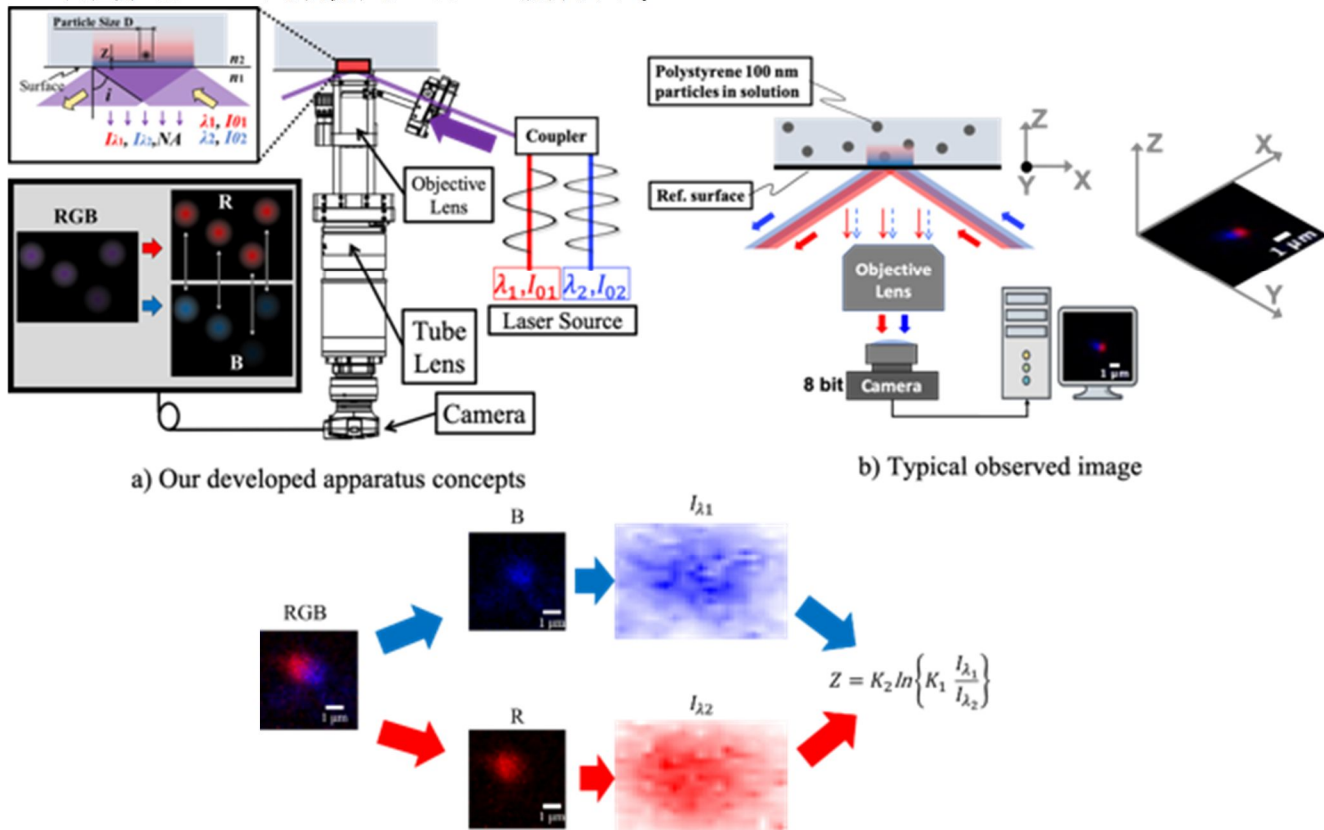
Laser Illumination			
-Wavelength	λ_1, λ_2	[nm]	640 450
-Power	I_{01}, I_{02}	[mW]	8.5 8.5
-Incident angle	i	[deg]	70
CMOS Camera			
-Frame rate		[fps]	20
-Pixel size		[μm^2]	3.6×3.6
-Bit Depth			8

4. 研究成果

(1) 光学系の光学的性能：ライン&スペースパターンを観察した結果 (Fig.6)、光学顕微鏡系の解像度 (結像系としての解像限界又は横分解能) が約 400 nm であった。これは、粒径 400 nm 以下のナノ粒子を観察できないということではなく、ナノ粒子同士が 400 nm 以上離れば、個々に識別可能と意味する。

(2) 作用表面上に移動する 100 nm ナノ粒子三次元目の観測検証および三次元追跡結果：観測面表面上に純水で希少した 100 nm のダイヤモンド粒子を置き、単粒子の散乱光強度を Fig.4(c)のように識別し、それぞれの波長でカメラのピクセルサイズ $3.6 \times 3.6 \mu\text{m}^2$ で検出した。観測した単粒子 1 個からの散乱光強度比より式 (7) を用いて深さ位置 z を求めた。三次元目である深さ位置 z を 2 秒間追跡した結果を Fig.7 に示す。また、 x - y 軸を追加して三次元追跡した結果を Fig.8 に示す。 x - y 軸のブラウン運動の移動距離に比べ、深さ (奥行き) z 方向移動の方が小さかった。それは、界面近傍の拡散係数 (表面の垂直方向の拡散 (ブラウン運動) が小さい) で説明ができる^[7]。次に式 (5)、式 (6) を用いて、散乱光強度の積と、深さ位置 z の関係を見出し、Fig.9 に示す。近似式より、求めた z は 0.02 であった。これは、入射角、波長、屈折率で決定するエバネッセント光場の侵入深さ係数、いわば、観測可能な深さが 200-300 nm であることを意味する。このように今回の検証実験で、多波長の深さ位置測定法が準定量的に有効と示唆された。そして、近似曲線との差は、比較的作用表面から離れている 200 nm を除き、約 ± 20 nm であった。提案手法の縦分解能が現状 (8 ビットカメラ) では、20 nm 程度と見込まれる。

(3) 作用表面上における加工 (サファイア CMP) 中の散乱光観察の試み：製作した Fig.5 に示した装置を用い、サファイア CMP 実験を再現した。使用したポリシング液 2 種類は、シリカ粒子を含まれ、小さい粒子 4 nm と比較的大きな粒子 105 nm、で近接場の散乱光を調べた。この条件を採用したのは、どちらも同様な加工レートを得られているためである。4 nm slurryの方が高い散乱強度を示した。それは、4 nm の小さなシリカ粒子が大きな粒子 (105 nm) と比べ、作用表面に近づきやすい可能性を示唆し、同程度の加工レートを実現することが一つ説明された。



c) Scattering light of multi-wavelength to calculate the nanoparticle depth z
 Fig.4 Developed apparatus and calculation for verifying depth position of nanoparticle

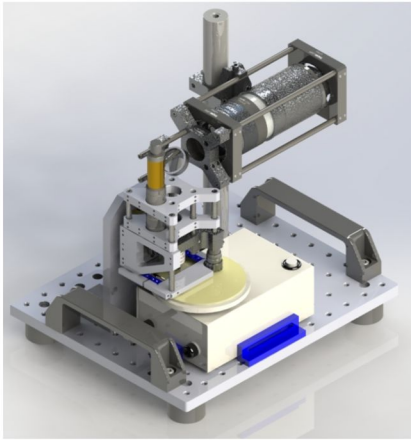


Fig 5 Developed polishing phenomenon observation apparatus on mini polishing platen

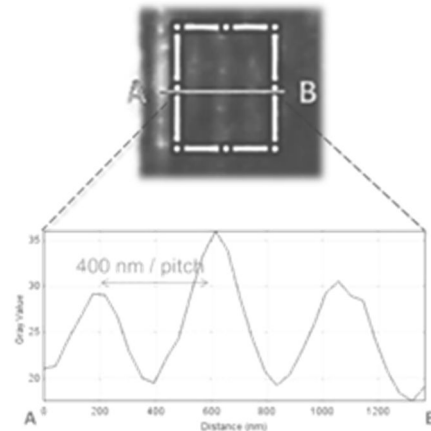


Fig. 6 Line and space pattern observed image with the developed apparatus

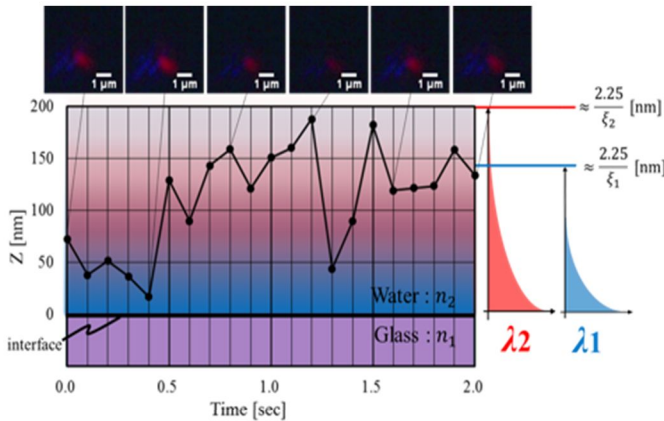


Fig.7 Calculated the depth z of moving 100 nm particle in 2 second

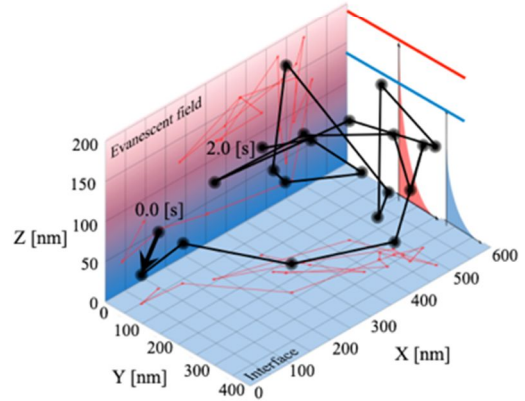


Fig.8 Measured three dimensional trajectory of the nanoparticle

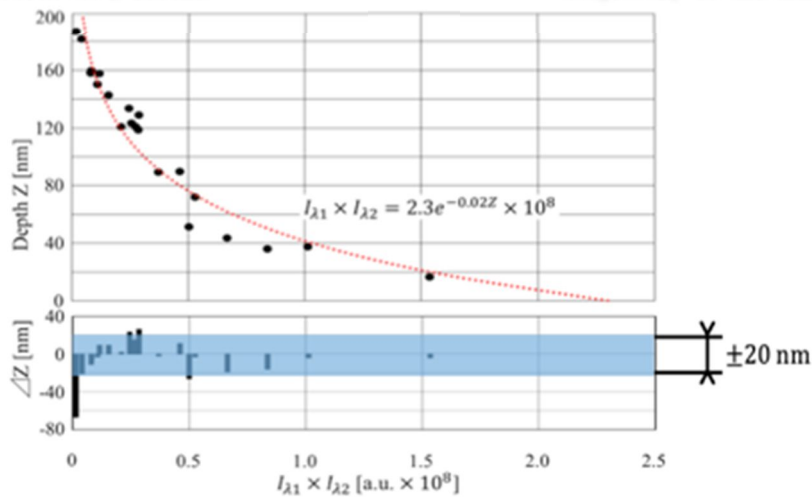


Fig. 9 Fitting curve relation between the depth z and detected scattering light intensity

以上より、多波長エバネッセント光を用いたナノ単粒子の散乱光量比より、観測表面上に単粒子(粒径 100 nm)の追跡実験を行い、以下のことがわかった。

作用表面近傍(250nm 程度の範囲内)で粒子の観測が可能であり、市販の工業 8 ビットカラーカメラで、ナノスケールにおける三次元の追跡をすることが可能であった。

現段階では、深さ位置の正確性は未検証であるが、散乱光量と深さ位置が指数関数の関係にあり、20 nm 程度の縦分解能が見込まれる。

現状のポリシング実験では、単波長を用いているが、4 nm のシリカ粒子が大きな粒子と比べ、小さな粒子にも関わらず作用表面に近づきやすくなり、同程度の加工レートを実現することが説明された。

今後の研究では、ポリシングの加工、ドラッグデリバリー効果などの支配因子とそのメカニズムの関係を微粒子挙動から明らかにすることを目指す。

< 引用文献 >

- [1] K. Kimura, K. Suzuki and P. Khajornrungruang, Study on fine particle behavior in slurry flow between wafer and polishing pad as a material removal process in CMP, Proc. of ICPT 2012 (2012) pp. 345-350.
- [2] E. Matijevic, S. V. Babu, Colloid aspects of chemical-mechanical planarization, J. of Colloid and Interface

- Science 320 (2008) pp. 219-237.
- [3] カチオンルンルアン パナート, 木村景一, S. V. Babu, 鈴木恵友, ナノスケールにおける加工現象可視化に関する研究: 装置の開発, 2015年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集(2015) pp. 85-86.
 - [4] P. A. Temple, Total internal reflection microscopy. a surface inspection technique. Applied Optics, 20 (1981) pp. 2656-2664.
 - [5] S. Takahashi, R. Nakajima, T. Miyoshi, Y. Takaya and K. Takamasu, Development of an evanescent light measurement system for Si wafer microdefect detection, Key Engineering Materials, 295 (2005) pp.15-20.
 - [6] Panart Khajornrungruang, Sevim Korkmas, Angshuman Pal, Keisuke Suzuki, Keiichi Kimura and S. V. Babu, Determination of Individual Sub 100 nm Nano-Particle Size in an Evanescent Field using Scattering Light Intensity, Proc. of ADMETA plus 2015 (2015) pp.134-135.
 - [7] A. J. Goldman, R. G. Cox, H. Brenner, Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall, Chem. Eng. Sci., 22, 4 (1967) pp.637-651.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件のうち 2 件)

Panart Khajornrungruang, Hiroaki Shirakawa, Keisuke Suzuki, Ryo Takemoto: Proposal of Individual Sub 100 nm Nano-Particle 3D-Tracking Method in Multi Wavelength Evanescent Fields, Proc. of Advanced Metallization Conference 2017(2017), P-LN3. (査読有り)

Aran Blattler, Panart Khajornrungruang, Keisuke Suzuki, Thitipat Permpatdechakul: High-Speed Three-dimensional Tracking of Individual 100-nm Polystyrene Standard Particles in Multi-wavelength Evanescent Fields, The 14th International Symposium of Measurement Technology and Intelligent Instruments(2019), B11 (査読有り)

〔学会発表〕(計 13 件のうち 2 件)

Panart Khajornrungruang, Hiroaki Shirakawa, Keisuke Suzuki, Koya Sakai: Proposal of Optical Measurement Method for 3D Single Nanoparticle Position Near a Surface, 21st International Symposium on Chemical-Mechanical Planarization, 2018年8月, Lake Placid, New York, 米国
ブラッドラー アラン, カチオンルンルアン パナート, 鈴木恵友, パームパッデーチャークン ティティパット: ナノスケールにおける加工現象の可視化に関する研究(第5報: Investigation on 3D Motion of Standard Particle), 2019年度精密工学会春季大会学術講演会, 2019年3月, 東京電機大学, 東京都

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 微粒子の3D位置特定装置および特定方法

発明者: カチオンルンルアン パナート、鈴木恵友、白川裕晃、堺航也

権利者: 国立大学法人 九州工業大学

種類: 方法の発明

番号: 特開 2017-161436

出願年: 2016

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

https://jstore.jst.go.jp/nationalPatentDetail.html?pat_id=36655

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 鈴木恵友

ローマ字氏名: (SUZUKI, Keisuke)

所属研究機関名: 九州工業大学

部局名: 大学院情報工学研究院

職名: 教授

研究者番号(8桁): 50585156

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 白川 裕晃

ローマ字氏名: (SHIRAKAWA, Hiroaki)

研究協力者氏名: ブラッドラー アラン

ローマ字氏名: (BLATLER, Aran)

研究協力者氏名: パームパッデーチャークン ティティパット

ローマ字氏名: (PERMPATDECHAKUL, Thitipat)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。