

令和 4 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02043

研究課題名（和文）アトグラム質点系のブラウン運動解析にもとづく高精度ナノ粒子粒度分布計測

研究課題名（英文）Nano particle sizing method based on Brownian motion analysis for the system of atto gram particles

研究代表者

林 照剛（Hayashi, Terutake）

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：00334011

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、高精度な半導体加工技術に用いられるCMPスラリーに含まれる砥粒ナノ粒子の粒度分布計測技術の高度化を目指して研究を遂行している。CMPスラリー中に含まれる10nmから500nm程度の直径を持つ粒子は、その質量がアトグラムオーダーであることから、砥粒ナノ粒子をアトグラム質点とみなし、CMPスラリー溶液中で観測される回転ブラウン運動および並進ブラウン運動を観測し、粒子運度の変化を解析した結果と溶媒温度や溶媒粘度の対応関係を明らかにすることにより、従来技術に比べて、より信頼性の高い高精度ナノ粒子粒度分布計測技術を確立することを目的とし研究を遂行している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

提案課題では、半導体製造技術に用いられるCMPスラリー中に含まれる砥粒ナノ粒子の粒度分布計測技術を高度化することを目指している。

CMPスラリー中の砥粒ナノ粒子は、半導体の加工中に砥粒同士の凝集がおきたり、また、スラリーの再利用時に凝集粒子が混入すると、基板加工時にスクラッチなどの加工欠陥を発生させる要因となりうる。

そのため、提案する研究でCMPスラリー中の砥粒ナノ粒子のブラウン運動を可視化し、CMPスラリー中に含まれる砥粒ナノ粒子の運動評価を行い、凝集粒子の有無を判別したり、凝集粒子の生成過程を観測できる可能性を有する技術を開発することができれば、半導体産業の発展に寄与できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Nanoparticle size distribution (PSD) analysis and particle concentration measurement are important for quality management of slurry, that used in chemical mechanical polishing (CMP) process. In this study, we suggested a novel particle sizing method using nanoparticle chip (NPC) for molar concentration spectrum measurement. In this paper, it is reported the fundamental experiment to measure the molar concentration spectrum for poly-dispersed particles using NPC.

研究分野：光応用計測，精密加工

キーワード：ナノ粒子 ブラウン運動 回転ブラウン運動 並進ブラウン運動 粒度分布計測 CMPスラリー 蛍光光子相関法

### 1. 研究開始当初の背景

近年、ナノ粒子は、スラリー砥粒、単電子デバイスなど様々な用途に用いられている。バルク材料と異なり、ナノ粒子材料は、その粒径や凝集の有無によって、材料の性質が変化することから、ナノ粒子の平均粒径とその粒度分布を評価する技術はその重要性を増してきている。例えば、ナノ粒子の機能を考えると、ナノ粒子を砥粒として用いる場合は、研磨レートなど砥粒の機械的研磨作用を決定する要因となり、単粒子電子デバイスに用いる場合は、そのサイズが電気容量を決定する。

しかし、ナノ粒子の粒度分布は、溶媒の粘度、pH、イオン濃度などの環境や溶媒の種類(組成)により凝集が生じることにより、大きく変化し、凝集していない単分散状態のナノ粒子の粒径(一次粒子)と凝集粒子(二次粒子)の粒径を区別して、粒子個数ベースの粒度分布評価を行うことが困難となる。

ナノ粒子を用いたデバイスの製造、ナノ粒子を利用した加工プロセスでは、その品質管理(平均粒径、粒度分布)のため、凝集前の一次粒子の粒度分布を管理する必要があり、信頼性の高い一次粒子の平均粒径・粒度分布計測技術の確立が不可欠である。

そこで、研究代表者は、ナノ粒子(一次粒子)の正確な粒度分布(幾何学径の粒子個数分布)を推定するための新たな手法を提案する。さらに、ナノ粒子分散溶液中で、一次粒子の拡散ブラウン運動を詳細に解析し、上述の方法で得られた一次粒子(幾何学径)の粒度分布情報に基づく評価を行うことで、液中ナノ粒子の一次粒子粒度分布および凝集粒子の平均粒径(拡散係数相当径)を簡便に、かつ、高い信頼性を保証して計測する方法を確立することを目指す。

### 2. 研究の目的

本研究計画では、2つの定義の異なる粒径(幾何学径と拡散係数相当径)について、ナノ粒子の粒度分布をそれぞれ計測し、信頼性が高く、効率の良いナノ粒子の粒度分布評価を行う技術を確立することを目的としている。本計画では、粒子個数ベースの粒度分布を計測したうえで、その粒度分布情報に基づいて、拡散係数相当径の解析データを校正する方法を提案し、簡便で、信頼性の高い、一次粒子の粒度分布評価を実現することを目指す。

そのため、(a)ナノパーティクルチップを用いたナノ粒子幾何学径評価に基づく粒度分布推定技術および(b)ナノ粒子ブラウン運動解析に基づくナノ粒子拡散係数相当径の高精度計測に関する提案を行い、(a)、(b)を統合することで、従来手法と比べて高い信頼性を有するナノ粒子粒度分布評価を実現することを目指す。

### 3. 研究の方法

ナノ粒子の評価に最も広く利用されている動的光散乱法(DLS)を用いたナノ粒子計測では、溶液中のナノ粒子の並進ブラウン運動における拡散速度を計測し、その速度分布に基づいて拡散係数相当径(平均粒径とばらつき)を計測する。しかしながら、動的光散乱法で得られる粒度分布情報は、ナノ粒子で散乱する光散乱強度に基づく頻度分布となるため、個数ベースの粒度分布情報がえられず、また、そのため、一次粒子と二次粒子が混在する系においては、二次粒子から発生する散乱光強度が大きくなり、粒子個数ベースに基づく平均粒径とそのばらつきの情報をえることが困難になる問題が生じる。

そこで、本計画では、粒子個数ベースの粒度分布を計測したうえで、その粒度分布情報に基づいて、拡散係数相当径の解析データを校正する方法を提案し、簡便で、信頼性の高い、一次粒子の粒度分布評価を実現することを目指す。

そのため、(a)ナノパーティクルチップを用いたナノ粒子幾何学径評価に基づく粒度分布推

定技術および(b)ナノ粒子ブラウン運動解析に基づくナノ粒子拡散係数相当径の高精度計測に関する提案を行い、(a)、(b)を統合することで、従来手法と比べて高い信頼性を有するナノ粒子粒度分布評価を実現することを目指す。

- (a) では、平坦な基板の上にナノ粒子をひとつずつ規則的に配列したナノ粒子チップを作成し、ナノ粒子の幾何学径とその粒度分布の評価を行う。上述したが、ナノ粒子の原子間力顕微鏡による観察や電子顕微鏡による観察では、ナノ粒子のサンプリングと固定化の手法が標準化されていないことから、本計画では、ナノ粒子のサンプリングと固定化を自動化し、また、ナノ粒子を平坦な基板の上に高密度に配列化する技術を確立することで、ナノ粒子の幾何学径評価を効率化する点が従来手法と異なる。(ナノ粒子分析用の基板、ナノ粒子分析システム、及びナノ粒子の分析方法、林 照剛、特願 2018-177506)
- (b) また、(b)では、従来の DLS 法に基づく並進拡散運動評価に加えて、ナノ粒子に蛍光色素を標識し、ナノプローブとし、ナノプローブの回転拡散運動評価(式 2 の回転拡散係数を計測する)を行う。式(1)と式(2)の関係から、 $D_t$  と  $D_r$  を温度  $T$  が既知の状態では計測すれば、ナノ粒子の拡散係数相当径とともに溶媒の粘性が求められると考えられ、ナノ粒子の拡散係数相当径を評価する際の不確定要素となる溶媒粘性に由来する不確かさを低減できる。それに加え、(a)で推定した幾何学径評価に基づく個数ベースの一次粒子粒度分布を、拡散係数相当径を求める際に利用することで、光強度に由来する頻度情報で計測される一次粒子の粒度分布(拡散係数相当径)ではなく、個数ベースの頻度分布情報に基づく拡散係数相当径を得る点が従来手法と異なる。

#### 4. 研究成果

提案された手法にもとづき本研究では、ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価と、溶媒中の標準粒子の並進および回転ブラウン運動解析を行った。

ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価では、横軸に粒径、縦軸に粒子数をプロットした粒度分布のグラフにおいて単一の平均粒径のピークを持つ標準ナノ粒子について、粒径 100nm~1 $\mu$ m の範囲で粒度分布計測を行い、その幾何学相当径の粒度分布が正しく測定できることを測定した。さらに、上述の粒子を複数混合して、2つの平均粒径のピークを持つ多峰性粒度分布のスラリーを標準試料として作成し、2つの平均粒径のピークを持つ粒度分布が測定できていることを実験的に確認し、提案手法の有効性を示した。図 1 は平均粒径 500nm と 700nm の 2つの粒子を有するナノ粒子を混合して作成した試料をナノ粒子チップを用いて測定し、得られた粒度分布の測定結果である。従来、スラリー中の粒子の粒度分布評価に用いられる DLS などの方法では、このような多峰性分布の粒子の粒度分布を計測し、それぞれのピーク粒径を正確に測定することは困難であり、図 1 の結果は、提案手法の有効性を示す一例であると考えられる。

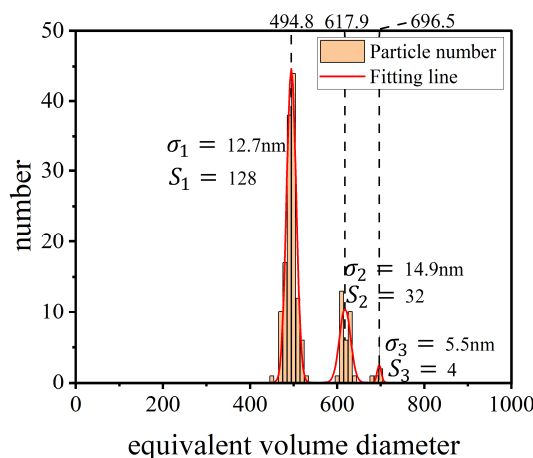


図 1 ナノ粒子を用いた多峰性粒子(2つのピークを持つ混合粒子溶液)の粒度分布計測結果

また、ナノ粒子のブラウン運動評価においては、蛍光光子相関法を用いてナノ粒子の溶媒中の並進拡散運動の変化および、回転拡散運動の変化を計測することを試みた。

図2に溶媒中のナノ粒子の拡散運動（回転ブラウン運動および並進ブラウン運動）を計測するために開発した蛍光光子相関法による拡散運動計測システムを示す。装置の詳細な説明については割愛するが、下図の装置のサンプルの位置に対物レンズ（Objective lens）で集光された蛍光励起光が照射され、直径 $1\mu\text{m}$ 以下の範囲に設定された照明領域中を、蛍光標識されたナノ粒子が横切の際に生じる蛍光信号を2つの蛍光信号検出器（Single Photon Detector）で検出する仕組みになっている。

単一の検出器を用いる場合、蛍光励起光のスポットをナノ粒子が横切る時間が光子の検出時間となり、光子検出信号の自己相関を取ることで、溶媒中の粒子が、蛍光励起光の集光スポットを横切るのに要する時間（並進相関時間）が測定できる。さらに、2つの検出器（Single Photon Detector AとSingle Photon Detector B）を用いて、直線偏光照明で励起されたナノ粒子から発生する蛍光信号を検出すると、2つの検出器の前にそれぞれ直行する偏光面の光を透過するように検光子を配置する場合、ナノ粒子が蛍光励起光の集光スポット中で回転する運動を、2つの検出器で検出される蛍光信号の強度比から求めることができる。

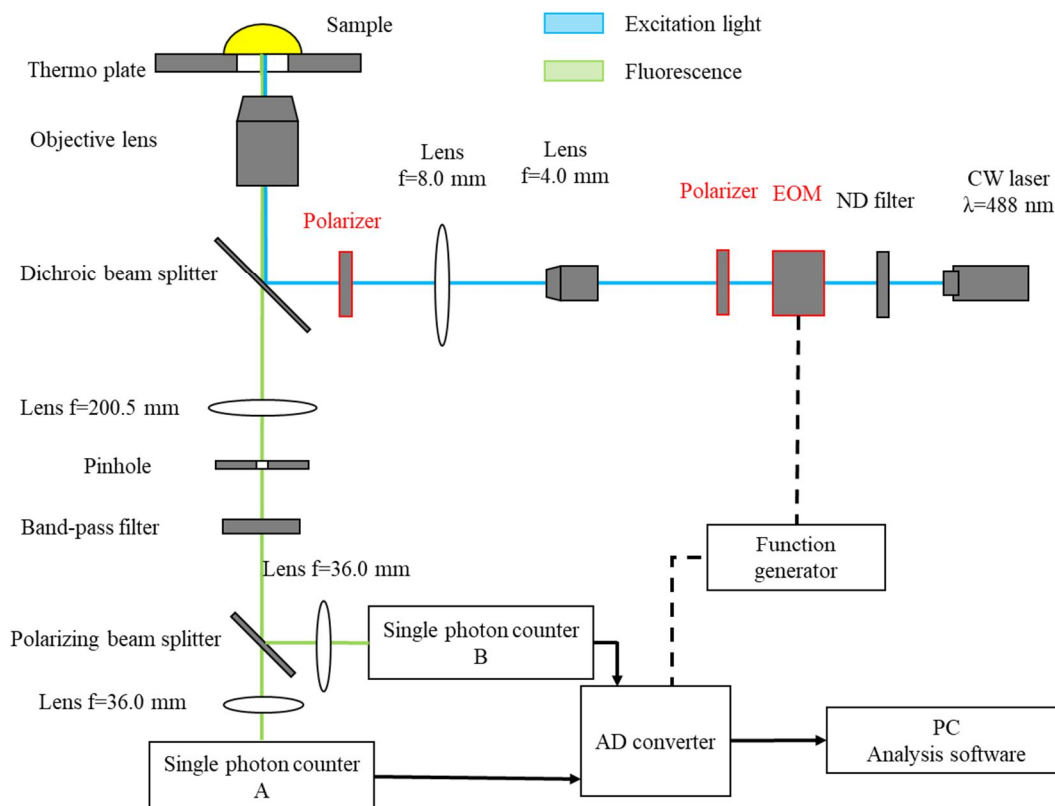


図2 光子相関法を用いたナノ粒子の拡散運動計測システム

図3に上述の実験装置を用いて、ナノ粒子の回転ブラウン運動および並進ブラウン運動を同時計測した例を示す。図の左の信号の強度の自己相関の振動振幅の大きい部分がナノ粒子の回転ブラウン運動の様子を示し、右側の滑らかに信号強度の自己相関が低下している部分が並進ブラウン運動の計測結果を意味している。

ナノ粒子のブラウン運動の変化については、標準ナノ粒子（シリカ粒子）を用いて、ナノ粒子を分散させる溶媒の溶媒粘度を変化させながら回転ブラウン運動および並進ブラウン運動の評価を行った。

実験結果の詳細については割愛するが、並進ブラウン運動については、ナノ粒子の並進拡散速度と溶媒粘度の関係が、アインシュタインストークスの式でモデル化された溶媒粘度と拡散係数の関係に従うことが確認された。

回転ブラウン運動と溶媒粘度の関係についても同様に調査したが、こちらについては、現段階では測定誤差が大きく、溶媒粘度と回転拡散係数の関係が定性的にデバイアインシュタインストークスの式でモデル化された溶媒粘度と拡散係数の関係に従うことは確認したものの、測定

誤差が大きく、当初目標としていた並進拡散係数と回転拡散係数の同時計測により、溶媒粘度とナノ粒子の平均粒径を同時に計測評価することについては成功しなかった。

上記の回転拡散運動の計測時にあらわれる誤差については、ナノ粒子の回転拡散時間がナノ秒からマイクロ秒のオーダーであり、並進運動はマイクロ秒からミリ秒であることが原因と考えられるので、回転拡散運動については、光子相関法による計測に加えて、周波数領域蛍光法を用いて、より時間分解能の高い蛍光信号計測を行うことで、今後解決が可能であると考えている。

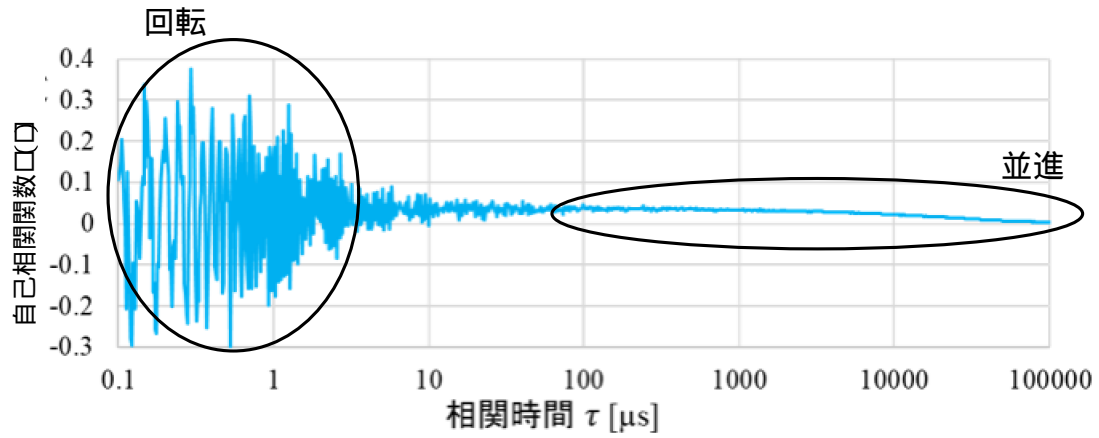


図3 並進拡散運動および並進拡散運動の検出結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 朱 家慶, 林 照剛, 黒河 周平	4. 巻 86
2. 論文標題 ナノ粒子チップを用いた多分散ナノ粒子の粒度分布計測	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本機械学会論文集, 論文ID 20-00220	6. 最初と最後の頁 20-00220
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1299/transjsme.20-00220	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jiaqing Zhu, Terutake Hayashi, Syuhei Kurokawa	4. 巻 1
2. 論文標題 Measurement of number based particle sizing distribution using nanoparticle micro array	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of 14th International Symposium on Measurement Technology and Intelligent Instruments (ISMTII 2019)	6. 最初と最後の頁 USB-Paper ID 64
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Jiaqing ZHU, Terutake HAYASHI and Syuhei KUROKAWA
2. 発表標題 Measurement of molar concentration spectrum for nanoparticle with multi-modal nanoparticle size distribution using nanoparticle chip
3. 学会等名 The 18th International Conference on Precision Engineering (ICPE2020 in Kobe) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Jiaqing Zhu
2. 発表標題 Measurement of number based particle sizing distribution using nanoparticle micro array
3. 学会等名 14th International Symposium on Measurement Technology and Intelligent Instruments (ISMTII 2019), Niigata, Japan, Sep. 1-4 (2019). (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 粒子分析用の基板、粒子分析システム、及び粒子の分析方法	発明者 林 照剛, 黒河周平	権利者 九州大学
産業財産権の種類、番号 特許、特開2020-52043	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	黒河 周平  (Kurokawa Syuhei)  (90243899)	九州大学・工学研究院・教授    (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------