

ナノ粒子チップを用いた液中の多分散ナノ粒子の高精度粒度分布計測に関する研究

朱, 家慶

<https://hdl.handle.net/2324/6787600>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



令和 4 年度博士論文

ナノ粒子チップを用いた液中の多分散ナノ粒子の
高精度粒度分布計測に関する研究

Study on particle size distribution measurement for
nanoparticles in suspension with poly-dispersed condition
using nanoparticle chip

九州大学 工学府 機械工学専攻
朱 家慶

指導教員 黒河 周平 教授
林 照剛 准教授

目 次

第 1 章 序論.....	1
1.1 ナノ粒子の特徴と応用.....	1
1.2 粒径・粒度分布の定義.....	3
1.2.1 粒径の定義.....	3
1.2.2 粒度分布の定義.....	6
1.2.3 代表粒子径.....	9
1.2.4 多分散粒子の粒度分布	12
1.3 粒度分布計測技術の現状.....	13
1.3.1 動的光散乱法（DLS）	14
1.3.2 画像解析法.....	18
1.3.3 その他の計測技術.....	21
1.4 本研究の内容.....	23
1.4.1 CMP 研磨におけるナノ粒子	23
1.4.2 本研究の目的.....	25
1.5 本論文の構成.....	26
参考文献.....	29
第 2 章 液中の多分散粒子の粒度分布評価技術の確立.....	33
2.1 緒言.....	33
2.2 CMP スラリーの粒度分布評価	33
2.2.1 CMP スラリーの粒度分布評価の要素	33
2.2.2 液中に分散する粒子の粒度分布測定.....	36
2.3 ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術の提案.....	39
2.3.1 ナノ粒子チップのコンセプト.....	39
2.3.2 液中の多分散粒子の粒度分布の測定法.....	40

2.3.3	画像解析法の粒径測定範囲.....	41
2.3.4	高さ相当径に基づいた粒度分布の測定方法.....	43
2.4	結言.....	47
	参考文献.....	48
第3章 液中の分散状態の粒子の個別抽出および配列法.....		50
3.1	緒言.....	50
3.2	実験装置の構築.....	50
3.3	ナノ粒子チップの試作.....	53
3.3.1	実験概要.....	53
3.3.2	ナノ粒子チップと従来のサンプリング方法の比較.....	56
3.4	液中の粒子の個別抽出手法の検証.....	60
3.4.1	抽出粒子数の頻度分布の調査.....	60
3.4.2	粒子濃度と抽出粒子数の関係の調査.....	71
3.5	結言.....	73
	参考文献.....	74
第4章 ナノ粒子チップを用いた粒度分布計測の評価.....		75
4.1	緒言.....	75
4.2	単分散ナノ粒子の粒度分布計測.....	75
4.2.1	実験概要.....	75
4.2.2	単峰性粒度分布の測定結果.....	78
4.2.3	DLS とナノ粒子チップの粒度分布計測の比較.....	80
4.2.4	二次粒子を含んだ粒度分布の評価.....	84
4.3	多分散ナノ粒子の粒度分布計測.....	85
4.3.1	実験概要.....	85

4.3.2	多峰性粒度分布の測定結果.....	86
4.3.3	DLS とナノ粒子チップの粒度分布計測の比較	88
4.4	結言	90
	参考文献.....	91
第 5 章 粒径 100nm 以下の粒子の粒度分布計測法		92
5.1	緒言.....	92
5.2	AFM を用いた粒度分布測定 of 検討.....	93
5.2.1	高さ相当径の定義と測定方法.....	93
5.2.2	従来の手法を用いた粒度分布測定 of 誤差要因.....	94
5.3	高さ相当径の測定実験.....	96
5.3.1	実験概要.....	96
5.3.2	ナノ粒子チップを用いた高さ相当径測定 of 特徴.....	99
5.3.3	粒度分布 of 測定精度 of 考察.....	107
5.3.4	一次粒子と二次粒子 of 区別および粒径評価方法.....	111
5.4	結言.....	114
第 6 章 多分散粒子 of 液中 of 個数濃度評価システム of 確立.....		115
6.1	緒言.....	115
6.2	モル濃度スペクトラムを用いた濃度評価方法.....	116
6.2.1	モル濃度スペクトラム of 定義.....	116
6.2.2	質量濃度と個数濃度 of 比較.....	118
6.2.3	多峰性粒度分布 of 特徴を有する粒子 of 濃度評価 of 問題点.....	121
6.2.4	モル濃度スペクトラム of 測定方法.....	123
6.3	モル濃度スペクトラム of 検証.....	124
6.3.1	実験概要.....	124

6.3.2 実験結果.....	125
6.2.3 モル濃度スペクトラムと粒度分布の比較.....	129
6.4 結言.....	131
参考文献.....	132
第7章 結論.....	133
謝辞.....	138
関連論文リスト.....	139

第1章 序 論

1.1 ナノ粒子の特徴と応用

ナノ粒子とは、1nm～100nm のサイズ範囲の外径を持ち、個数濃度サイズ分布に 50%以上のものがその粒径範囲内に占められている材料である[1]。ナノ粒子は、サイズが非常に小さいため、通常の物質と異なった光学的特性、機械的特性や磁気的特性を持っている[2-4]。例えば、特定の粒径の粒子は特定な波長の光が吸収・反射できる。30nm 金粒子の場合、波長が短い青い光を吸収し、波長が長い赤い光を反射できる[5]。ほかに、磁性を示す粒子は、粒径がある程度小さくなると、超常磁性を示す。超常磁性とは、自発磁化の回転を束縛する磁気異方性エネルギーが熱エネルギーと同等またはそれ以下になると、安定であった自発磁化の向きが、熱的なゆらぎにより不安定となり、あたかも大きな磁気モーメントをもった常磁性的な振る舞いを示す現象である[6]。これらの特徴を利用して、ナノ粒子は、塗料着色、医療診断や電気デバイスの開発などに応用される。そのほか、ナノ粒子の機械的特性を利用し、ナノ粒子は半導体材料の加工・製造にも応用される。

現在、ナノ粒子は、化粧品、家電・電気電子製品、塗料・インク、食品や医薬品など幅広い分野で用いられている。その使用量において、日本では、厚生労働省の資料において、材料ごとにより年間数十トンから数十万トンのナノマテリアルが消費されると報告されている。そのなか、最も消耗されているナノ粒子はカーボンブラックとシリカである。Fig.1.1 は 2006 年に日本が消耗されたナノマテリアルの総質量と材料のサイズ（粒径）を示す。Table 1.1 は各分野のナノマテリアルの利用状況を示す[7]。ナノ粒子は現代社会に多く応用されているが、現状、人に対する有害性が明らかでない物質も多くある[8,9]。したがって、ナノ粒子が人へ与える傷害のリスクや環境への影響を減らすため、生産や製造におけるナノ粒子の品質管理が必要である。

ナノ粒子の機械工学分野での主要な用途の一つに、半導体材料の平坦化に利用される研磨スラリーに含まれる研磨砥粒が挙げられる。研磨砥粒として利用されるナノ粒子は、微小な切れ刃の役割を持ち、その品質管理を行う場合、粒径は切れ刃の特性に影響する。したがって、粒子の粒径を定義し、粒子の粒度分布を評価するために、粒子の数、平均粒径や粒径のばらつきなどを効率的に評価することは工業的に重要な課題であるとされている。

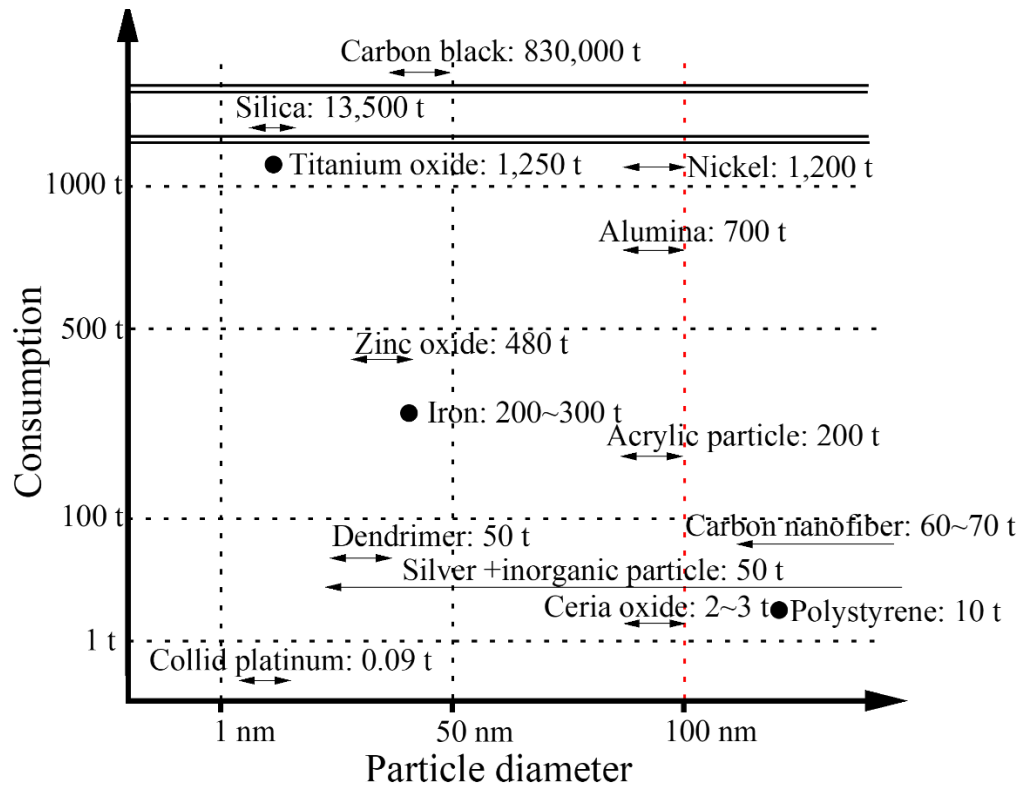


Fig.1.1 Consumption and particle diameter for nanomaterial (2006) [7].

Table 1.1 The status for application of nanomaterial classified by the fields [7]

	Medication	Food	Cosmetics	Electronic device	Paint/ink
Carbon black			○	○	○
Silica	○	○	○	○	○
Titanium oxide			○	○	○
Nickel				○	
Alumina				○	
Zinc oxide	○		○		○
Iron				○	
Acrylic particle			○	○	○
Carbon nanofiber				○	
Polystyrene			○	○	○
Cerium oxide				○	
Colloidal platinum		○	○		

1.2 粒径・粒度分布の定義

1.2.1 粒径の定義

ナノ粒子の大きさは粒径というパラメータで評価する。粒子が球状の場合、球の幾何学直径を粒径として定義できるが、現状、球状以外、ナノ粒子は立方体、円柱体などの規則形状に限らず、不規則な形状の場合もある。この場合、ナノ粒子は粒径に異方性が示される。粒径を評価する際、異なる測定方向により、異なる粒径の大きさが測定されてしまうため、ナノ粒子の大きさを評価する際、明確な粒径を定義する必要がある。

ナノ粒子の粒径は幾何学的粒径と相当径に分けられる。幾何学的粒径は、三軸径、投影面積径や球相当径に分けられる [10]。相当径とは、粒子の拡散運動のような物理現象を計測して、測定粒子と同等の運動をする標準粒子と比較することで定義される粒径である。

以下に、幾何学的粒径の定義についてまとめる。

幾何学的粒径はナノ粒子の形状をもとに定義されている。そのなか、最もよく用いられる粒径は投影径である。面積相当径は投影径であるが、粒子の周長などの情報が含まれていないため、粒子の周長に関連する現象に対するには、Feret 径が意味をもつことがある。球状でない粒子は、測定部位によって粒径の異方性があるため、異なる投影形状を持つ粒子では、幾何学的粒径の間に偏差が生じる。

● 投影径 (projected diameter)

顕微鏡を用いて粒径を測定するには、平面上に並んだ粒子の投影図に基づいて粒径を測定しなければならない。測定上の制約や便宜から次のような定義に基づく粒径が用いられる。Fig.1.2 は各投影径の定義を示す。

- ① Feret 径：粒子の投影像を一定方向の 2 本の平行線ではさみ、その平行線の間の距離は粒径とする (Fig.1.2(a))。
- ② 定方向最大径：定方向に各粒子の最大幅を粒径とする。Krummbein 径とも呼ばれる (Fig.1.2(b))。
- ③ Martin 径：定方向に粒子の投影面積を 2 等分する線分の長さで粒径を定義する (Fig.1.2(c))。
- ④ 面積相当径：粒子の投影面積と同じ面積を持つ円の直径で粒径を定義する (Fig.1.2(d))。

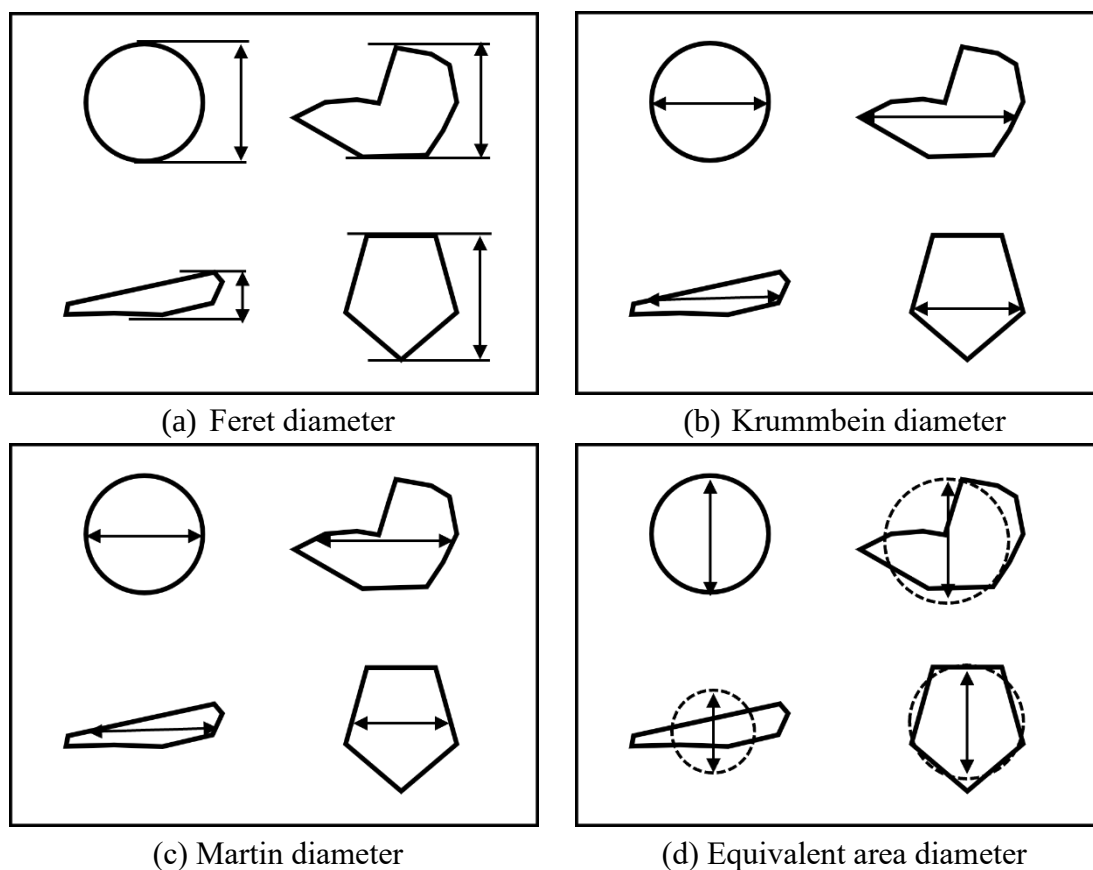


Fig.1.2 Definition of projected diameter.

Table 1.2 は、楕円投影面積を持つ粒子に対して、長短軸径の比が異なる場合について、面積相当径に対する Feret 径および Martin 径の偏差値を示す。Table 1.2 から、長短径比（長軸径/短軸径）が小さければ、Martin 径を面積相当径の代わりに用いても偏差値が小さいが、長短径比が大きくなると、Martin 径と比べて、Feret 径のほうの偏差値が小さくなる。したがって、ナノ粒子の大きさを評価する際に、適切に定義された粒径の評価方法を選択する必要がある。

Table 1.2 A comparison of deviation between Feret diameter and Martin diameter for particle with an ellipse [10].

Long/short axis diameter ratio	Feret diameter	Martin diameter
1	0	0
2	-2.83	+9.83
3	-7.04	+22.8
4	-10.8	+36.5
10	-25.7	+104.5

投影径以外の幾何学的粒径として、球相当径および三軸径が挙げられる。

- 球相当径

幾何学的にも物理的にも最も単純で扱いやすい球に還元して粒子径を定義する。粒子と同じ体積の球の直径で粒径を表示する場合、等体積球相当径 (Equivalent volume diameter) と呼ぶ。粒子と同じ表面積の球の直径で粒径を表示する場合、等表面積球相当径 (Equivalent surface diameter) と呼ぶ。粒子と同じ比表面積の球の直径で粒径を表示する場合、等比表面積球相当径 (Equivalent specific surface diameter) と呼ぶ。

- 三軸径(diameter of the three dimensions)

粒子が不規則な形状を持つ場合、Fig.1.3 のように、1 個の粒子がちょうど納まるような直方体を考える。この直方体の長さ l 、幅 b 、高さ（厚み） t をもって粒子の寸法を定義する。三軸平均径はこの直方体の長さ l 、幅 b 、高さ t の算術平均として定義される。

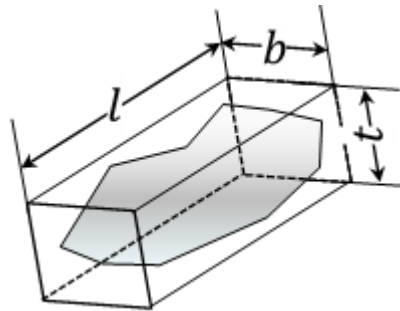


Fig.1.3 Definition of diameter of the three dimensions.

次に、幾何学的粒径とともに、粒度分布評価に主に用いられる相当径について説明する。

- 相当径

相当径は、粒子を球状の剛体としてモデル化し、測定対象となる球の運動、例えば、流体中のある粒子が沈降するときの運動について、粒子の移動速度を計測評価し、同じ速度で移動する球の運動を物理的にモデル化し、その直径を粒径と定義する。

例えば、流体中のある粒子が沈降するときの速度と同様な沈降速度を有する

球の直径で表示する場合，これを沈降速度球相当径または Stokes 径と呼ぶ．そのほか，粒子が起こした光散乱現象に関連する Mie 散乱相当径や Rayleigh 散乱相当径があり，動的光散乱法（Dynamic Light Scattering: DLS）などで評価される流体中の粒子の拡散現象に関連する拡散係数相当径は，ナノ粒子の粒度分布評価に一般的に利用されている．

1.2.2 粒度分布の定義

工業に応用されたナノ粒子は多数の粒子の集合体であり，一般的に各粒子の大きさは均一ではない．すなわち，ナノ粒子の大きさには分布がある．その分布は粒度分布という．粒度分布は表，グラフまたは数式で表現する方法と，適切な代表値を用いる方法がある[11]．そのなか，グラフは一般的な粒度分布を表示する方法である．

粒度分布を表示するには，頻度分布と積算分布の二つのかたちがある．あるナノ粒子の母集団の粒径 d は分布を持つ．その大きさは x で表すとき， x の最大値を x_{max} ，最小値を x_{min} ，粒径の大きさが x の粒子の個数を $y(x)$ であるとするとき，粒径が x より小さい粒子の総数 $Y(x)$ は式(1.1)のように表すことができる．

$$Y(x) = \int_{x_{min}}^x y(x) dx \quad (1.1)$$

したがって，粒径が x より小さい粒子の総数が粒子全体に対して占める割合 $Q(x)$ は式(1.2)のように表すことができる．

$$Q(x) = Y(x)/Y(x_{max}) = \int_{x_{min}}^x y(x) dx / \int_{x_{min}}^{x_{max}} y(x) dx \quad (1.2)$$

式(1.2)は粒度分布の積算分布である．この積算分布は Fig.1.4 のグラフでも表示できる．積算分布の単位は無次元[-]であるが，一般的に[%]で表す．ここで，粒度分布の積算分布から， $Q(x)$ は 0.5 対する粒径が中位径(median diameter)と呼ぶ．一方，粒度分布の頻度分布は式(1.3)のように表すことができる．

$$q(x) = \frac{dQ(x)}{dx} \quad (1.3)$$

同様に，粒度分布の頻度分布は Fig.1.5 のグラフで表示できる．

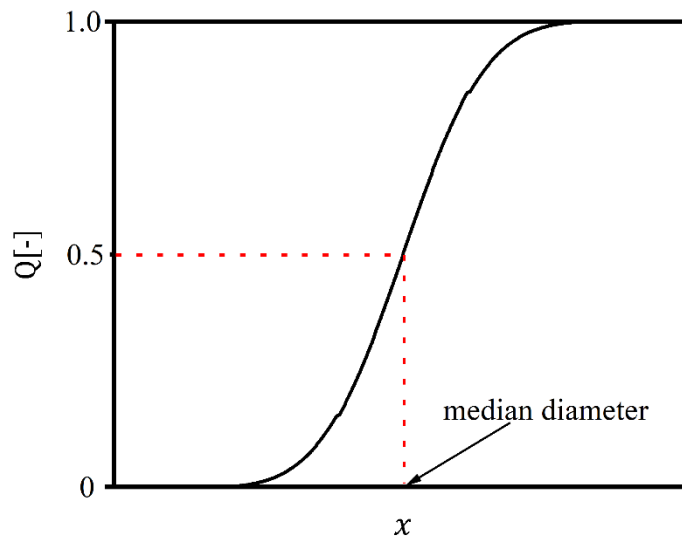


Fig.1.4 Definition of particle size distribution (cumulative size distribution).

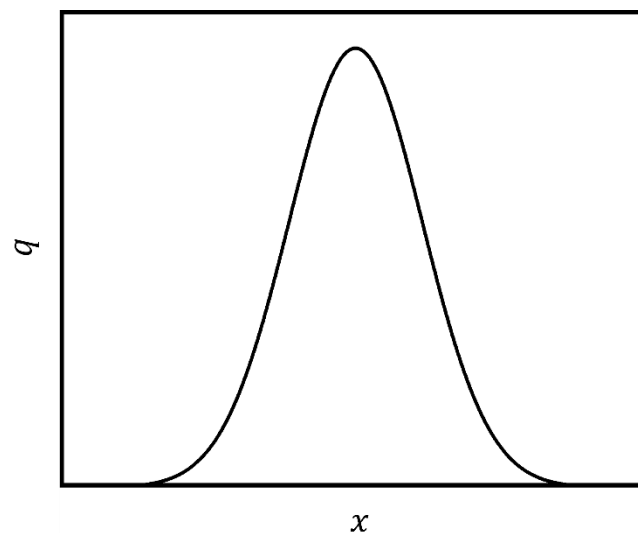


Fig.1.5 Definition of particle size distribution (frequency distribution).

粒度分布を評価する際、式(1.1)の粒子の数 $y(x)$ および総数 $Y(x)$ は何を用いているかを明確にしなければならない。例えば、「粒径 x の粒子が y 個ある」のように、測定された対象が粒子の個数である場合、個数基準粒度分布と呼ぶ。一方、測定された対象は粒子の質量の場合、質量基準の粒度分布と呼ぶ。粒度分布の基準が粒子数である場合と質量である場合のように、同じ粒子であっても粒度分布の結果が異なることがある。そのため、粒度分布を表すときは、測定した粒子の粒度分布の基準を明示しないといけない。

ISO および JIS 標準では、粒度分布 $q(x)$ または $Q(x)$ はグラフで表すとき、粒度分布を $q_r(x)$ または $Q_r(x)$ で表す。ここで、 r は粒度分布の基準を表す記号である。

粒度分布の基準が個数基準の場合、 r は $r = 0$ で表示する．それ以外、長さ基準、面積基準、体積（質量）基準の場合は、 r がそれぞれ 1, 2, 3 で区別する[12, 13].

ここから、同じ粒子は、個数基準と体積基準で粒度分布を表すとき、粒度分布の違いを説明する．粒子の個数および体積は、それぞれ個数基準 $y_0(x)$ および体積基準 $y_3(x)$ で表すと、 $y_0(x)$ と $y_3(x)$ の関係は式(1.4)で表せる．

$$y_3(x) = \frac{\pi x^3}{6} \times y_0(x) \quad (1.4)$$

したがって、体積基準粒度分布 $q_3(x)$ は個数基準粒度分布 $q_0(x)$ から計算できる．その計算式を式(1.5)に示す．

$$q_3(x) = \frac{x^3 q_0(x)}{\int_{x_{min}}^{x_{max}} x^3 q_0(x) dx} \quad (1.5)$$

粒子の個数基準と体積基準粒度分布を比較してみよう．粒径の大きさ x は正規分布に従うことを仮定すると、個数基準粒度分布 $q_0(x)$ と体積基準粒度分布 $q_3(x)$ を Fig.1.6 に示す．体積基準では個数基準に対して粒径の 3 乗に比例する重みがかかっているため、粒径の大きい方の頻度が大きくなる．個数基準と体積基準の粒度分布の間に重心のズレが生じる．体積基準粒度分布のみではなく、長さ基準や面積基準など、評価する基準が異なると、粒度分布のかたちや重心も異なる．したがって、粒度分布を測定する際には評価する基準に応じる記号を明記する必要がある．

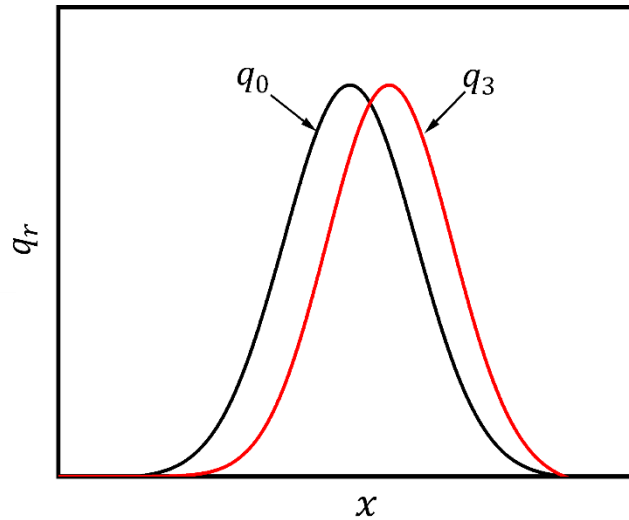


Fig.1.6 Difference between number-weighted q_0 and volume-weighted particle size distribution q_3 .

1.2.3 代表粒子径

ナノ粒子の粒度分布を評価するにはいくつかの代表値がある．例えば，前節に紹介した中位径は粒子の粒径の中央値を意味する．ほかには，平均粒径(mean diameter)，最頻径(mode diameter)などが挙げられる．そのなか，平均粒径は最もよく用いられる粒径値である．

● 平均粒径(mean diameter)

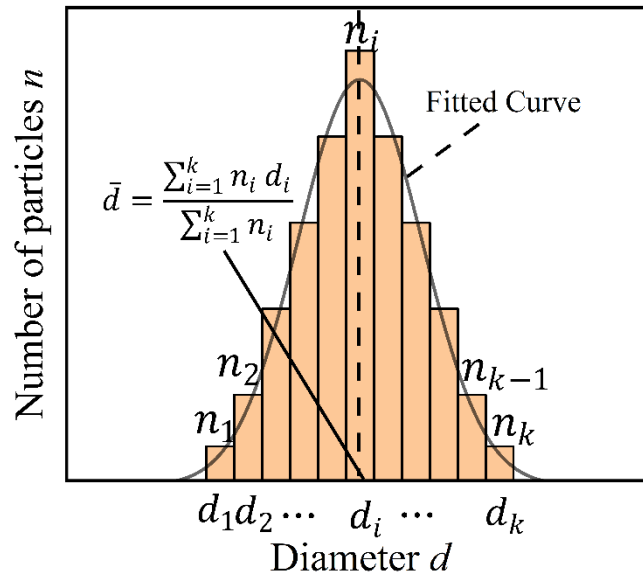
あるナノ粒子の母集団から合計 N 個の粒子サンプルを抽出したとき，このサンプルの粒子の粒径は $d_1, d_2 \dots d_k$ であり， $d_1, d_2 \dots d_k$ の粒子の数はそれぞれ $n_1, n_2 \dots n_k$ とすると，各粒径の粒子の数は Fig.1.7 のヒストグラムで表示できる．粒子の個数基準の平均粒径（個数平均径） $\bar{d}$ は，

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i d_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (1.6)$$

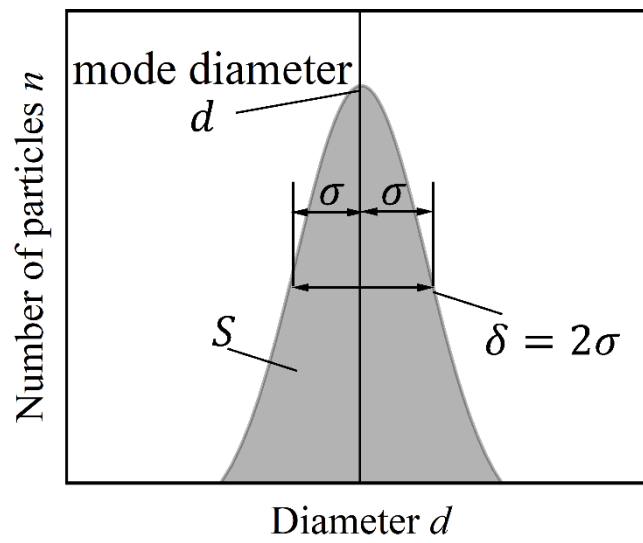
と定義される．

母集団から抽出した粒子サンプルの数が十分大きい場合，Fig.1.7(a)のヒストグラムを適切な関数でフィッティングすれば，その分布は粒子の母集団の粒度分布としてみなせる（Fig.1.7(b)）．1.2.2 節で紹介した JIZ/ISO 標準に規定した粒度分布の表示法では，縦軸は粒子の確率密度で表示するが，実際に粒度分布を測定する際，縦軸は粒子の個数で表す場合がある．前者の場合，縦軸はある粒径に対して粒子の個数と全体の粒子の個数の割合を意味する．後者の場合，縦軸はある粒径に対して粒子の個数を表す．また，粒度分布の面積は粒子の総数を意味する．Fig.1.7(b)の場合，面積 S は母集団から抽出したサンプルにある粒子数 $N = \sum_{i=1}^k n_i$ を意味する．

Fig.1.7 のように，個数基準粒度分布に基づいた平均粒径は個数平均径と呼ぶが，粒度分布の基準によって，そのほか，長さ平均径，面積平均径や質量平均径などがある．Table 1.3 は一部の平均粒径とその計算式をまとめる[11, 14]．



(a) Number-weighted particle size distribution.



(b) Definition of characteristic diameter.

Fig.1.7 Characteristic parameter of particle size distribution.

Table 1.3 Calculated equation of mean diameter

Name	Calculated equation
Arithmetic mean diameter	$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i d_i}{\sum_{i=1}^k n_i}$
Length mean diameter	$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i d_i^2}{\sum_{i=1}^k n_i d_i}$
Area mean diameter	$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^k n_i d_i^2}$
Mass mean diameter/ Volume moment mean diameter	$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i d_i^4}{\sum_{i=1}^k n_i d_i^3}$

● **最頻径(mode diameter)**

ある粒度分布において、分布密度の最大値（数または確率密度の最大値）を示す粒径は最頻径または **mode 径** と呼ぶ。Fig.1.7 のように、ある粒子の粒径分布が正規分布に従う場合、粒子の **mode 径** は粒度分布の中央値となり、平均粒径や中位径と一致する。

● **粒径のばらつき (diameter variance)**

粒径の大きさの広がりには粒径のばらつきと呼ぶ。ばらつきの大きさを表すために、最も多く使われるパラメータは粒径の標準偏差または変動係数(CV: Coefficient of Variation)がある。

Fig1.7(a)に示した粒子において、抽出した粒子サンプルの標準偏差 s は

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^k n_i (d_i - \bar{d})^2} \quad (1.7)$$

で表す。ここで、抽出した粒子の総数 N が十分に大きい場合、粒子の母集団の標準偏差 σ は

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^k n_i (d_i - \bar{d})^2} \quad (1.8)$$

としてみなせる。このとき、粒径が $\bar{d} \pm \sigma$ にある粒子の数の統計的な確率は 0.683 である。粒子の半数以上は平均粒径 $\bar{d}$ に対して 2σ の広がりには分布される。したがって、本論文では、粒度分布のばらつき δ を

$$\delta = 2\sigma \quad (1.9)$$

で定義する。

ばらつき δ は粒度分布の広がり、の絶対的な大きさを示すが、サイズが大きく異なる二つ以上粒子群の粒径のばらつきを比較する際、粒度分布の広がり、の絶対値でばらつきを評価するには不適切である。このとき、異なるサイズの粒子を比較するため、変動係数を用いられる。変動係数 CV は

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{d}} \quad (1.10)$$

で定義される。CV は平均粒径に対する粒径変動の量であり、平均粒径に対するばらつきの相対値を意味する。

1.2.4 多分散粒子の粒度分布

ナノ粒子を応用する際、粒子を溶媒に分散する場合が多い。ナノ粒子は通常、材料と比べ、粒径が小さいため、比表面積が大きい特徴があり、粒径が小さいほど、溶媒中のナノ粒子は凝集しやすい特徴がある。溶媒中の粒子の分散・凝集の特性を評価するため、分散性または分散安定性という概念が用いられる。分散性とは、液中に分散する粒子の凝集状態を示す指標である。ナノ粒子の分散安定性は分散状態が時間の経過とともに変化しないこと、あるいは変化に対する抵抗が大きいことである[15]。

粒子が独立した状態で溶媒中に分散した場合、その独立粒子が一次粒子(primary particle)と呼ぶ。分散性、のいい粒子は時間の経過とともに粒子の凝集状態が変化しない。ある粒径が揃った一次粒子の粒子群に対して、その平均粒径 $\bar{d}_p$ に対する CV 値が 10%未満の場合、これらの粒子は単分散粒子と呼ぶ[16]。単分散粒子の場合、その粒度分布は単一の分布ピークを持ち、その分布中心が平均粒径 $\bar{d}_p$ 付近にある単峰性分布である (Fig.1.8(a))。

一方、ある粒子群に対して、平均粒径に対する CV 値が 10%以上の場合、これらの粒子は多分散粒子と呼ぶ。Fig.1.8 は単分散粒子と多分散粒子の違いを示す。分散性が悪い粒子の場合、時間経過により、一次粒子同士が凝集し、凝集体になる。その凝集体は二次粒子(secondary particle)と呼ぶ。ナノ粒子は粒子の凝集に伴い、粒径が変化する。このとき、多分散粒子の粒度分布を Fig.1.8(b)に示す。平均粒径 $\bar{d}_p$ が一次粒子の分布ピーク以外、少量の粒径が大きい二次粒子も存在する。その粒度分布は複数の分布ピークを持つ多峰性分布である。

定義により、粒径の CV 値が 10%以上の粒子は多分散粒子に分類されるため、粒径にばらつきが大きい一次粒子群の場合、粒度分布が単峰性粒度分布になるが、実際、多分散粒子は粒度分布が多峰性分布の場合も多い。

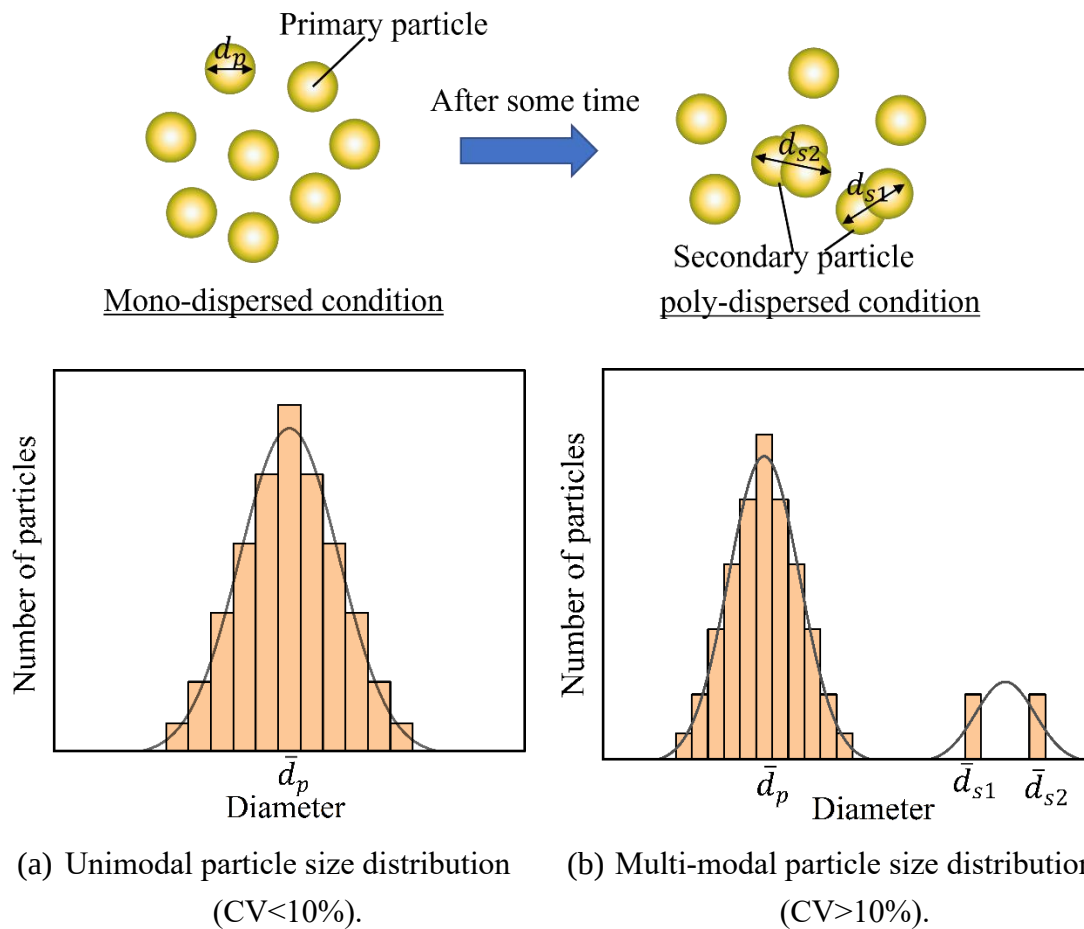


Fig.1.8 Particle size distribution for mono-dispersed and poly-dispersed particle.

1.3 粒度分布計測技術の現状

現在、ナノ粒子の粒度分布測定には、多くの測定技術がある。粒径の物理の意味から、これらの測定技術は直接測定法と間接測定法に分けられる。

直接測定法を代表する画像解析法は、電子顕微鏡などを用いて、粒子の二次元画像を取得し、粒子の画像から粒子の大きさ（Ferret 径、面積相当径）を直接に測定できる。間接測定法は、粒子が起こした物理現象に関する各種の相当径を評価する方法である。例えば、粒子の拡散相当径を測定するには、動的光散乱法 (DLS: Dynamic Light Scattering) や蛍光光子相関法がある。Stokes 径を測定するには、遠心沈降法や流動場分離法などがある。そのなか、最も汎用的な粒度分布測定法は動的光散乱法である。

1.3.1 動的光散乱法 (DLS)

溶媒に分散するナノ粒子はブラウン運動をしており、その動きは粒子の大きさに依存する。粒径が大きいほど、動きが遅く、粒径が小さくなるほど、動きが速くなる。このとき、粒子にレーザ光を照射すると、ブラウン運動の速度に応じる散乱光のゆらぎが検出できる。DLS はそのゆらぎを検出し、ナノ粒子の粒度分布を測定する[17]。その測定原理は以下に示す。

<原理>

ナノ粒子のブラウン運動の揺らぎを測定するためには自己相関関数を用いられる。以下は自己相関関数の概念を紹介する[18]。粒子は、ある時間帯に $t = 0$ から τ_n までの間のブラウン運動の軌跡を Fig.1.9(a)に示すと、自己相関関数はある基準時間の時の粒子の位置から $\tau_1, \tau_2 \dots \tau_n$ の間の粒子の重なり合いの度合いを時間の関数として表す。自己相関関数のグラフを Fig.1.9(b)に示す。時間の経過に伴い、粒子の重なり合いは少なくなるため、自己相関関数は時間とともに減衰する関数となる。また、粒子のブラウン運動の激しさは粒径の大きさに依存するため、粒径が小さくなるほど、粒子の拡散速度（拡散係数）が速くなる。自己相関関数からみると、粒子の重なり合いの変化が速くなり、自己相関関数の傾きが大きくなる。したがって、自己相関関数の傾きは粒子の拡散係数を意味する。そのため、粒子の自己相関関数を測定できれば、ストークス—アインシュタイン理論から、粒子の拡散係数と粒径の関係から粒径を測定できる。

DLS は粒子の自己相関関数を測定することにより、粒度分布を測定する[19]。Fig.1.10 は DLS の測定光学系を示す。レーザ光はある方向 k_i に粒子試料を照射すると、粒子のブラウン運動により、光の散乱が発生する。入射光とある角度 θ の方向 k_s に検出器を設置すると、一定時間に検出器に集光する散乱光は、散乱体積中のすべての粒子が方向 k_s に発する散乱光の和となる。自己相関関数は、散乱光強度と異なる時間における散乱光強度の積の平均として表す。その式を以下に示す[20-22]。

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I_s(t)I_s(t + \tau) \rangle \quad (1.11)$$

式(1.11)において、 $G^{(2)}(\tau)$ は散乱光の自己相関関数、 τ は相関時間、 $\langle I_s(t)I_s(t + \tau) \rangle$ は時間 t における散乱光強度 $I_s(t)$ と時間 $t + \tau$ における散乱光強度 $I_s(t + \tau)$ の積のアンサンブル平均である。

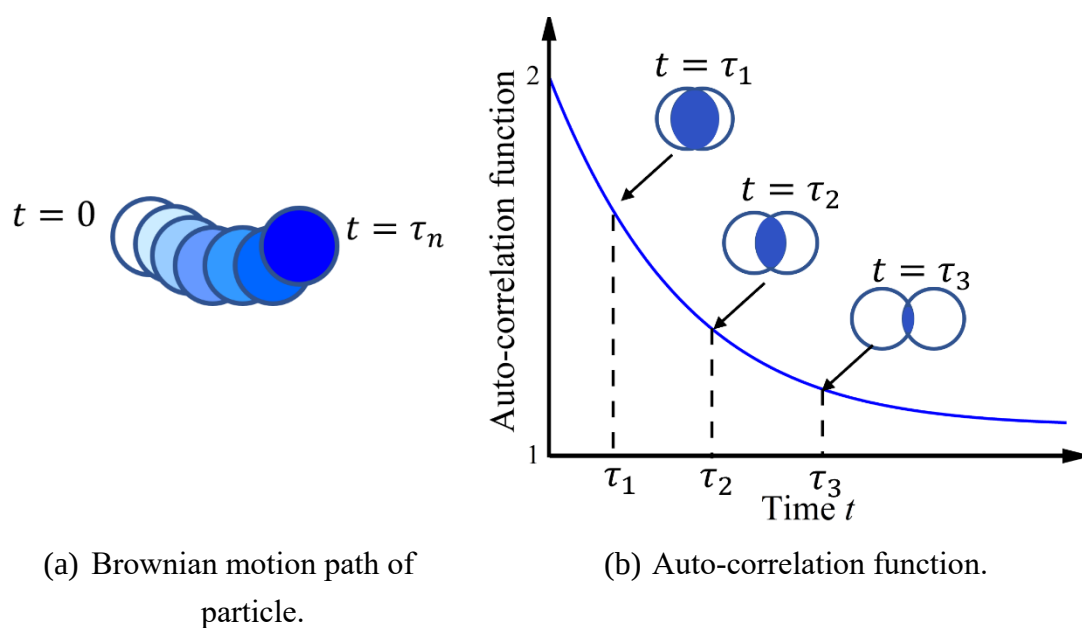


Fig.1.9 Concept of auto-correlation function.

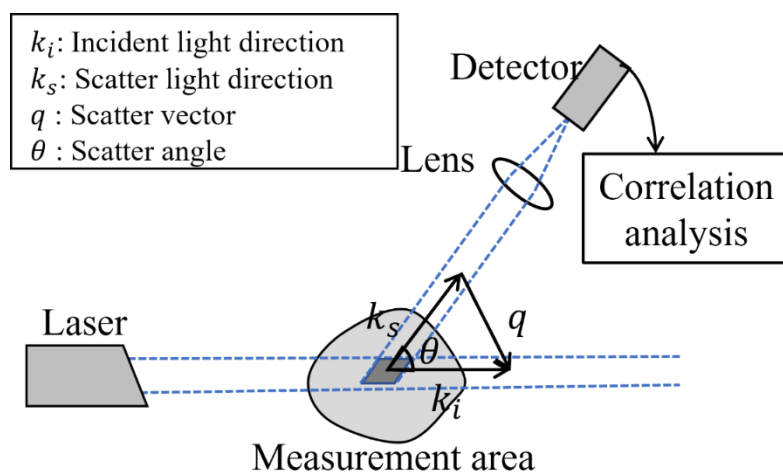


Fig.1.10 Optical system of DLS.

DLS は検出した自己相関関数をキュムラント解析で粒径を評価する．以下はキュムラント解析法を紹介する．散乱光強度と振幅の自己相関関数の間に，散乱振幅は複数のガウスランダムに仮定すると，散乱光強度の自己相関関数 $G^{(2)}(\tau)$ と散乱光の電場の相関関数 $G^{(1)}(\tau)$ は式(1.12)の関係に付けられる[23,24].

$$G^{(2)}(\tau) = A[1 + B|G^{(1)}(\tau)|^2] \quad (1.12)$$

式(1.12)は Siegert 式と呼ぶ．ここで， A と B は測定データのフィードバックにおける定数パラメータである．粒子の粒径が均一の場合，散乱光の電場の相関関数 $G^{(1)}(\tau)$ は，

$$|G^1(\tau)| = \exp(-\Gamma\tau) \quad (1.13)$$

としてよい．ここで， Γ は減衰定数である．散乱光の電場の相関が単一指数関数的に減衰し，その減衰定数 Γ から拡散係数が求める．

粒子が球状であり，粒径が均一の場合，減衰定数 Γ と拡散係数 D の関係を式(1.14)に示す．

$$\Gamma = Dq^2 \quad (1.14)$$

ここで，散乱ベクトル q は

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.15)$$

となる． θ は散乱角度， n は溶媒屈折率， λ_0 は真空中のレーザの波長である．拡散係数 D は，ナノ粒子の平均粒径（拡散係数相当径）を算出するために必要な測定パラメータである．減衰定数 Γ は， $G^{(1)}(\tau)$ のグラフに，後に示す式(1.17)で近似される関数から求められ，測定装置の構成によって定まる q を用いて，拡散係数 D が算出される．

拡散係数 D と，粒子が分散するスラリーの溶媒粘度 η が分かれば，ストークス—アインシュタイン式[25]

$$d = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad (1.16)$$

から粒子の拡散相当径を測定できる．ここで， k_B はボルツマン定数， T は溶媒の絶対温度である．

粒径は一般的に分布を持つことから，減衰定数 Γ も分布を持つ．この場合， $G^{(1)}(\tau)$ から Γ を求めるために，以下のようにキュムラント展開を行う[26]．

$$\ln|G^1(\tau)| = -\Gamma\tau + \frac{1}{2!}u_2\tau^2 - \dots \quad (1.17)$$

通常は，式(1.17)の3次項以後を切り捨てる．ここで， u_2 はキュムラント展開式の2次項の係数である． Γ は平均減衰速度を意味する． u_2/Γ^2 は粒径の分布を反映する．

測定したナノ粒子の粒径のばらつきを評価する際には， $G^1(\tau)$ に対して，式(1.17)の近似を行い， Γ の平均値である $\bar{\Gamma}$ を求めて，さらに， $G^1(\tau)$ の微分を行うことにより， u_2 が定められる．

キュムラント解析では，粒径のばらつきは多分散指数(polydispersity index, PI)で表す．多分散指数は

$$PI = \frac{2u_2}{\bar{\Gamma}^2} \quad (1.18)$$

で定義される[20]．ここで，展開式の2次項の係数 u_2 は

$$u_2 = (\overline{r} - \bar{r})^2 \quad (1.19)$$

である。

キュムラント解析法による平均粒径は，粒子系を単分散の粒度分布とみなして導出したものである．粒子系が単分散に近いほど，PI が小さくなり，散乱光強度から導出した粒度分布の平均粒径と等しくなる．ISO の規定より，DLS で粒度分布を評価する際，粒子系の PI が 0.1 以下でなければならない[20,27]．PI が 0.1 以上の場合，粒子の粒度分布幅が広く，DLS による粒径測定には適していない[28]．

<利点>

- ① 簡便かつ短時間で粒度分布を測定できる．測定装置の操作は高度な技能が必要なく，数分間で粒度分布を測定できる[29]．
- ② 単分散に近い粒度分布測定の場合，精密な測定が実現できる．
- ③ 溶液中に分散する粒子，例えば，スラリーなどを直接測定できる．

<欠点>

- ① 正確な溶媒の粘度や溶媒の屈折率の情報が必要である．拡散係数相当径は式(1.16)のストークス—アインシュタイン式から算出されるため，スラリーの溶媒情報が必要である．現在，多くの粒度分布装置は溶媒の粘度と屈折率を直接に測定せず，標準溶媒の粘度や屈折率などの情報を入力して，粒径を解析している．測定したいスラリーの粘度と標準溶媒の粘度の違いが生じる場合，粒径測定結果に誤差を与える．
- ② 測定スラリーの濃度に制限がある．スラリーに含まれる粒子の濃度が低い場合，散乱光が微弱になり，検出できなくなる問題がある．また，粒子の濃度が高い場合，散乱した光が検出器までの光路中の粒子で再び散乱し，いわゆる多重散乱が発生するため[30, 31]，実測した相関関数は式(1.13)でモデル化できなくなる．
- ③ 多分散粒子の測定が困難である．粒子による散乱光が粒径の 6 乗に比例するため[32]，スラリーに含まれる粒子の粒径のばらつきが大きい場合，粒径が大きい粒子による散乱光が強くなり，粒径が小さい粒子による散乱光が少なく検出され，または検出できなくなり，正しい粒子数が測定できなくなる．したがって，粒度分布の測定が困難になる．DLS では，一次粒子と二次粒子が含まれる様なスラリーは，式 (1.17) のキュムラント解析で近似できないため，多分散粒子の粒度分布の測定が難しい．

1.3.2 画像解析法

画像解析法は、古くから検討されてきた粉体の粒径測定方法である。その代表的な粒径測定装置は電子顕微鏡である。電子顕微鏡は、レーザの代わりに、電子線を「光源」として用いられる。電子線が光より波長が短いため、電子顕微鏡は光学顕微鏡より高い分解能を持ち、サイズがサブミクロンからナノメートルオーダーの粒子の粒径を測定できる。電子顕微鏡は、一般的に走査電子顕微鏡 (SEM: scanning electron microscopy) と透過型電子顕微鏡 (TEM: transmission electron microscopy) 二種類がある。以下は SEM および TEM の原理を説明する。

<原理>

Fig.1.11 は SEM および TEM の構造図を示す。SEM の場合、光の代わりに電子銃から数 kV から数十 kV の加速電圧の電子束を発射し、その電子束が集束レンズ、複数の偏向コイルや対物レンズの調整により絞られる。絞られた電子束は電子ビームと呼ぶ。電子ビームは、試料表面に照射した際、電子が試料表面の数 nm の領域に侵入する。侵入した電子は、領域内の原子と衝突し、原子から二次電子が放出される。SEM は、電子ビームが照射した領域内の二次電子を検出し、試料表面の二次電子像を取得できる[33]。

一方、SEM と違い、TEM は、電子ビームが試料を照射する際、試料を透過した透過電子を検出し、透過電子像を取得する。Fig.1.11(b)のように、電子銃から数十 kV から数百 kV の電子束を発射する。その電子束を集束レンズで絞って、試料表面を照射する。電子を試料に透過するため、TEM は、高い加速電圧が必要であり、試料も数百 nm 程度までに薄く作る必要がある。試料を透過する電子は、対物レンズ、中間レンズや投影レンズによって調整された電子ビームを蛍光板に照射する。TEM は、蛍光板に照射された透過電子の電子像を検出し、試料の二次元電子像を取得できる[34]。

通常、SEM は、数 nm の分解能を持ち、数百 nm から数百 μm の粒子が観察できる。一方、TEM は、SEM より加速電圧が高く、電子ビームの波長が小さいため、分解能が高く、数十 nm の粒子が観察できる。SEM や TEM を用いた粒子の電子画像から、粒子の幾何学径 (Ferret 径, 面積相当径) を多数測定することにより、ナノ粒子の個数基準粒度分布を評価できる。

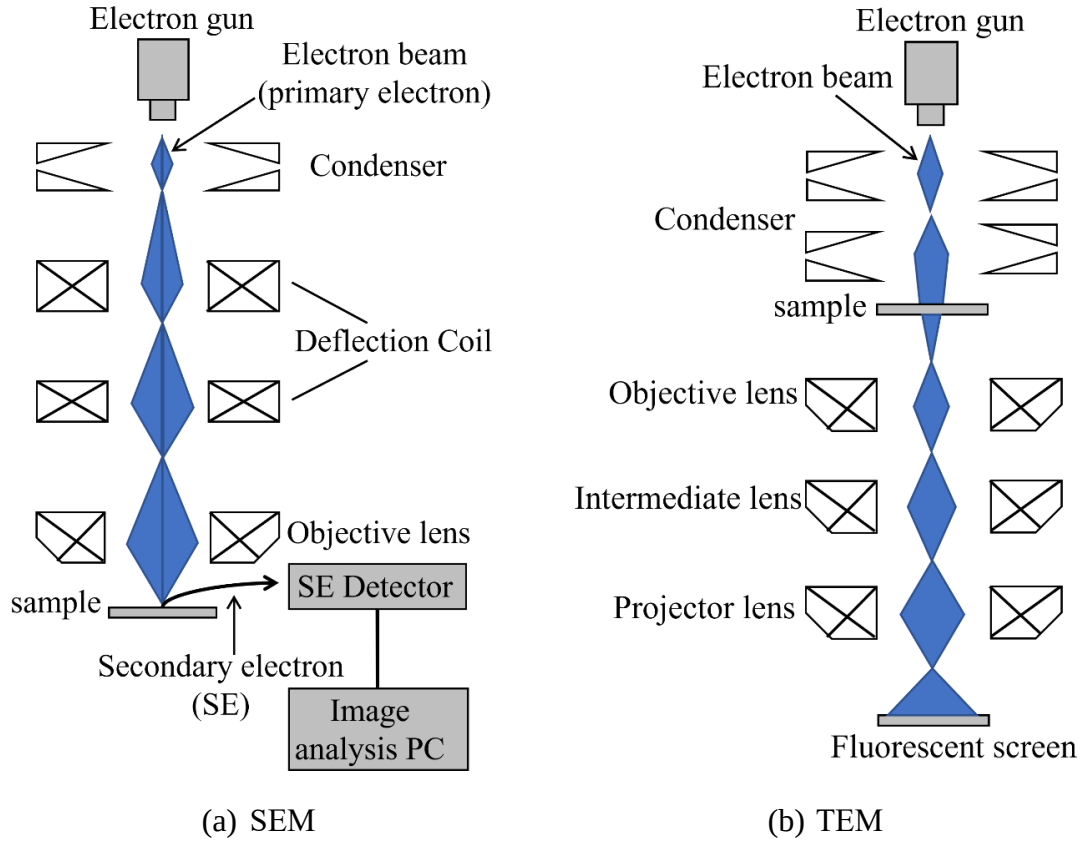


Fig.1.11 System of electron microscopy.

<粒子の数と粒度分布の偏り>[35-41]

画像解析法で測定された粒子の数は、ほかの測定法と比べると、粒子サンプル数が少ないため、粒径の測定値の分布と母集団の分布との間に統計的な偏りの問題がある。したがって、測定粒子数と測定精度との関係を見積もる必要がある。この問題は平均値（平均粒径）の区間推定の問題になる。

ある粒子の粒径は正規分布に従うとすると、統計学の知識から、一般に正規母集団 $N_p(\mu, \sigma^2)$ からサンプル n 個の粒子を抽出したとき、測定した平均粒径 $\bar{d}$ と母平均 μ との相対誤差 $\varepsilon = (\bar{d} - \mu)/\mu$ は正規分布 $N_p(0, \sigma^2/n\mu)$ に従う。信頼水準 $(1 - \alpha)$ のもとで測定値の誤差を ε_0 以内に抑えるために必要な最小サンプル数 N は以下の式で与えられる。

$$\log N = -2 \log \varepsilon_0 + \log K \quad (1.20)$$

$$K = u_0 \sigma / \mu \quad (1.21)$$

ここで、 u_0 は信頼水準 $(1 - \alpha)$ に対する標準正規分布の値である。そこで、粒子径 x は対数正規分布をとる粒子($\ln x \in N_p(\mu, \sigma_0^2)$)について、粒径基準 x^j ($j = 0$ は個数基準, $j = 3$ は質量基準を表す)での粒径の平均 $\bar{d}_j = \sum n_x x^{j+1} / \sum n_x x^j$ に対して、式(1.21)は以下の式で与えられる。

$$K^j = u_0^2 \sigma_0^2 \{2(j + 1/2)^2 \sigma_0^2 + 1\} \quad (1.22)$$

ここで、個数基準平均粒径 $\bar{d}_0(j=0)$ と質量平均粒径 $\bar{d}_3(j=3)$ に対して、 K^j はそれぞれ、

$$K^0 = u_0^2 \sigma_0^2 \{\sigma_0^2/2 + 1\} \quad (1.23)$$

$$K^3 = u_0^2 \sigma_0^2 \{49 \sigma_0^2/2 + 1\} \quad (1.24)$$

である。

例えば、幾何標準偏差 σ_g が 1.5 の球状粒子を画像解析法で測定したとき、95%の信頼水準で相対誤差 ε を 5%以下に抑えたいときの最小測定粒子数を求めている。幾何標準偏差 σ_g と標準偏差 σ_0 の関係式：

$$\sigma_0 = \ln \sigma_g \quad (1.25)$$

から、標準偏差 σ_0 は 0.405 である。式(1.23)と式(1.24)から、 K^0 と K^3 はそれぞれ $0.1774u_0^2$ と $0.8229u_0^2$ である。また、正規分布表により、 $u_0=1.96$ であるから $\varepsilon_0=0.05$ として、式(1.20)に代入すると、個数基準平均粒径と質量平均粒径を評価するために必要な粒子数 N はそれぞれ、 $N^0=273$ 、 $N^3=1270$ である。

粒子のばらつきが大きくなると、ある信頼水準での推定に必要な粒子数 N は多くなる。また、質量基準による測定の方が統計的な偏りが大きいことも式(1.20)～式 (1.24) からわかる。さらに、粒子形状の影響を考えると、非球状粒子の場合、球状粒子よりさらに多くの粒子数が必要である。Table 1.4 は球状粒子の個数平均粒径と質量平均径を評価するために必要な粒子数をまとめる。例えば、幾何学標準偏差 $\sigma_g=1.40$ (標準偏差 $\sigma=0.336$) の粒子の個数平均粒径を評価する際、95%の信頼基準で 5%以下の誤差を抑えるためには 184 個の粒子が必要である。また、質量平均径の場合は 657 個が必要である。

Table 1.4 Number of particles required N^0 , N^3 for arithmetic mean diameter and mass mean diameter measurement ($P=0.95$, $u_0=1.96$).

ε	σ_g	σ	N^0	N^3
0.05	1.10	0.095	14	17
	1.20	0.182	52	93
	1.30	0.262	109	284
	1.40	0.336	184	657
	1.50	0.405	273	1270
	1.60	0.470	377	2177
	1.70	0.531	494	3417
	1.80	0.588	623	5025
	1.90	0.642	763	7023
	2.00	0.693	916	9429

<利点>

- ① 高精度の幾何学径が測定できる．画像解析法は粒子の二次元画像を直接に反映できるため，粒子の幾何学径をそのまま測定できる．粒子の形状や溶媒情報などの条件が必要ないため，相当径などの間接測定法より精度が高い．
- ② 多分散粒子の測定が可能である．画像解析法は粒子の凝集状態を直接に確認できるため，一次粒子と二次粒子の区別ができる．そのため，一次粒子と二次粒子の平均粒径をそれぞれ測定したうえ，多分散粒子の多峰性粒度分布の評価が可能である．
- ③ 測定範囲が広い．画像解析法では，測定装置によって，粒径の測定範囲が異なるが，数 nm～数十 μm の粒径の測定が可能である．光学顕微鏡の場合は $1\mu\text{m}$ 以上の粒子が測定できる．SEM/TEM の場合は数十 nm～数 μm の粒径が測定できる．近年は，分解能が電子顕微鏡より高い原子間力顕微鏡 (AFM: atomic force microscopy) もナノ粒子の粒径測定に用いられる例がある [42, 43]. AFM は， 0.1nm 以下の分解能を持ち，数 nm までの粒径が測定できる．

<欠点>

- ① 測定時間が長く，測定効率が低い．画像解析法では，粒度分布を評価するため，数百～数万個の粒子を測定する必要がある．そのため，手間や時間を要する．
- ② 装置の操作に技能が必要である．また，SEM/TEM で粒径を測定する場合，粒子を真空中に観察する必要がある．測定条件に要求が高い．

1.3.3 その他の計測技術

DLS や画像解析法以外にもたくさんの粒度分布評価技術がある．例えば，Stokes 径を測定する遠心沈降法(AUC: analytical ultracentrifugation)では，溶媒中の粒子を重力や遠心力を加えて，粒子がその大きさに依存した速度で沈降する．粒子濃度は粒径の分布に依存して時間的，空間的に変化するため，ある位置の粒子濃度の経時変化を観測することにより，粒度分布を評価できる[44, 45]．濃度の観測集団により，遠心沈降光透過法，X 線透過法や遠心沈降重力法などに分類される．そのほか，粒子の大きさに依存した光の回折・散乱光の強度パターンを観測し，粒度分布を評価するレーザ回折散乱法(LD: laser diffraction)がある[46]．電解質溶媒などの電気伝導性のある液中に粒子を懸濁させてその体積と個数を電

氣的に検知する電氣的検知法がある[47, 48]. 代表的な電氣的検知法は TRPS 法 (TRPS: tunable resistive pulse sensing)である[49, 50]. また, 液体の流れ場に粒子を投入し, 層流に速度分布が存在することを利用して粒子を大きさ別に取り出し, その濃度を光透過法などで測定するクロマトグラフィー法もある[51]. 流動場分離(FFF: field flow fractionation)は典型的なクロマトグラフィー法である[52, 53]. しかし, これらの粒度分布評価技術は各自の利点と欠点がある. Table 1.5 はそれらの利点と欠点をまとめる[54-56].

Table 1.5 Advantage and disadvantage for particle sizing methods [57].

Methods	Advantage	Disadvantage
DLS	Convenient	Low precision for poly-dispersed particles
Image analysis	High precision	Time-consuming
AUC	High resolution	Time-consuming
LD	Convenient	Liquid conditions are necessary
TRPS	High precision	Small diameter range for measurement
FFF	High precision for poly-dispersed particles	Difficulty deciding measurement conditions for different sample

1.4 本研究の内容

本研究では，ナノ粒子を用いた超精密加工である化学的機械研磨（CMP: chemical mechanical polishing/planarization）に注目し，研磨用スラリーに含まれる砥粒ナノ粒子の平均粒径と粒度分布を精密に測定することを目標としている．1.4 節では，CMP スラリーの粒度分布測定の要求と現在の粒度分布測定技術の問題についてまとめ，本研究の目的として，生産現場における CMP スラリーの粒度分布計測技術を開発するに至る経緯についてまとめる．

1.4.1 CMP 研磨におけるナノ粒子

CMP は，ポリシングの機械的作用に化学的作用を付加させた超精密加工技術であり，半導体基板の平坦化処理に用いられている[58, 59]. Fig.1.12 は CMP プロセスの概略図を示す．CMP の加工手法は，化学薬剤を用いて，それによる化学作用でウェハ表面を軟質化し，それに加えて砥粒としたナノ粒子を懸濁させたスラリーをパッド上に滴下・分散させ，ウェハを回転するパッドを押し付けて，機械的に除去する加工である．

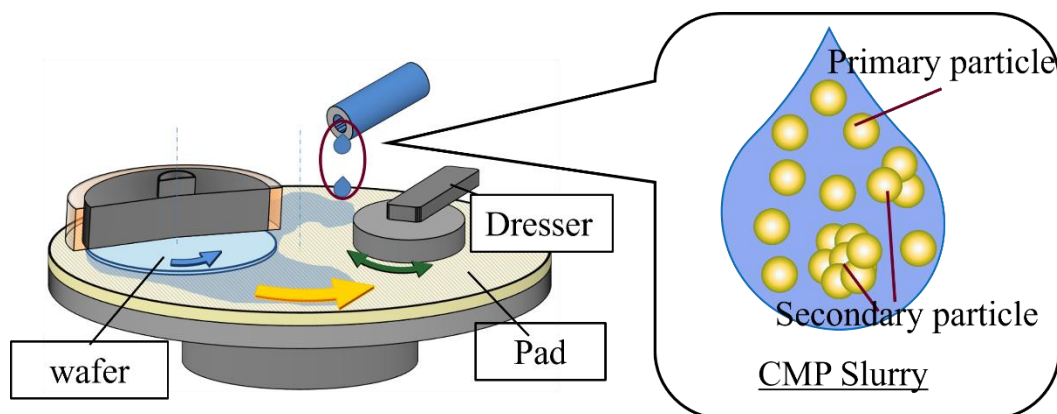


Fig.1.12 CMP process.

CMP プロセスにおいて，砥粒の粒径が加工の除去率に関わるため[60]，スラリーを品質管理するには，その平均粒径と粒度分布の評価が重要である．一般的に，研磨用ナノ粒子は，粒径が 10nm～数百 μm の単分散粒子であるが，CMP スラリーは，貯蔵タンクの保存期間や保存状態によって，粒子の凝集を引き起こし，その分散性を多分散に変化する場合がある[61]．スラリー中の凝集粒子は，被加工材料表面のスクラッチなどの損傷に繋がると思われる[62]．そのため，凝集粒子のサイズと数を確認する必要がある．したがって，CMP スラリーの品質管理の

ためには、多分散粒子の粒度分布を評価できる粒度分布測定技術が求められる。以下は、CMP に求められる粒度分布計測の特徴を示す。

<CMP に求められる粒径計測の特徴>

- ① 測定粒径範囲：10nm～数 μm ；一次粒子の粒径は一般的に 10nm～数百 nm であるが、凝集した二次粒子を考えると、10nm～数 μm の測定範囲を有することが重要である。
- ② 測定精度： $\pm 1\text{nm}$
- ③ 溶媒中の一次・二次粒子の測定（一次粒子：平均粒径，粒度分布計測；二次粒子：平均粒径，代表径，個数濃度）
- ④ 素早く簡便な測定；CMP を行う前に、使用するスラリーを毎回測定することが理想であるため、素早く簡便な測定が求められる。

<CMP スラリーの粒度分布測定の問題点>

CMP スラリーの粒度分布測定に最も多く用いられるのは DLS である。しかし、DLS は、一次粒子と二次粒子を区別することが困難であるため、多分散粒子の粒度分布を測定することが困難である[63]。

Fig.1.3 は DLS で多分散粒子の粒度分布の測定にある問題点を示す。ある成分が単分散粒子の CMP スラリーは保存条件により、少量の凝集体（二次粒子）が形成される場合、そのスラリーの粒度分布は Fig.1.13(a)に示される。その粒度分布には、一次粒子の平均粒径 $\bar{d}$ とばらつき δ を持つ粒度分布以外、数が $n_1, n_2 \dots n_k$ 、粒径が $d_1, d_2 \dots d_k$ の二次粒子がある。スラリーの粒度分布評価には、その一次粒子の粒度分布以外、二次粒子の代表径 $d_1, d_2 \dots d_k$ および数 $n_1, n_2 \dots n_k$ も測定する必要がある。このとき、DLS を用いた場合の粒度分布測定結果を Fig.1.13(b)に示す。DLS は、測定した粒度分布には二次粒子の大きさの成分が含まれるため、測定した平均粒径の値は一次粒子の平均粒径との間に誤差が生じる。また、一次粒子と二次粒子を区別することが難しいため、DLS は二次粒子の粒子数基準の濃度と形成されたそれぞれの二次粒子の代表径などが測定できない。したがって、DLS は、単分散粒子の分散条件が変化する場合、または砥粒が多分散粒子の場合、CMP スラリーの粒度分布の評価に適していない。

DLS 以外にも、1.3 節で紹介された粒度分布評価技術には、CMP スラリーの粒度分布評価に応用する場合に、それぞれの技術課題があり、例えば、画像解析法や遠心沈降法は、高精度な粒度分布を測定できるが、測定効率が低い問題がある。TRPS 法は測定範囲が狭い問題点がある。FFF 法は多分散粒子の粒度分布測定をできるが、その装置の汎用性が低くかつ高価であるため、CMP プロセスにおける粒度分布測定には適していない。したがって、CMP スラリーに対して、

利用できる簡便かつ信頼性が高い粒度分布評価技術が求められている。

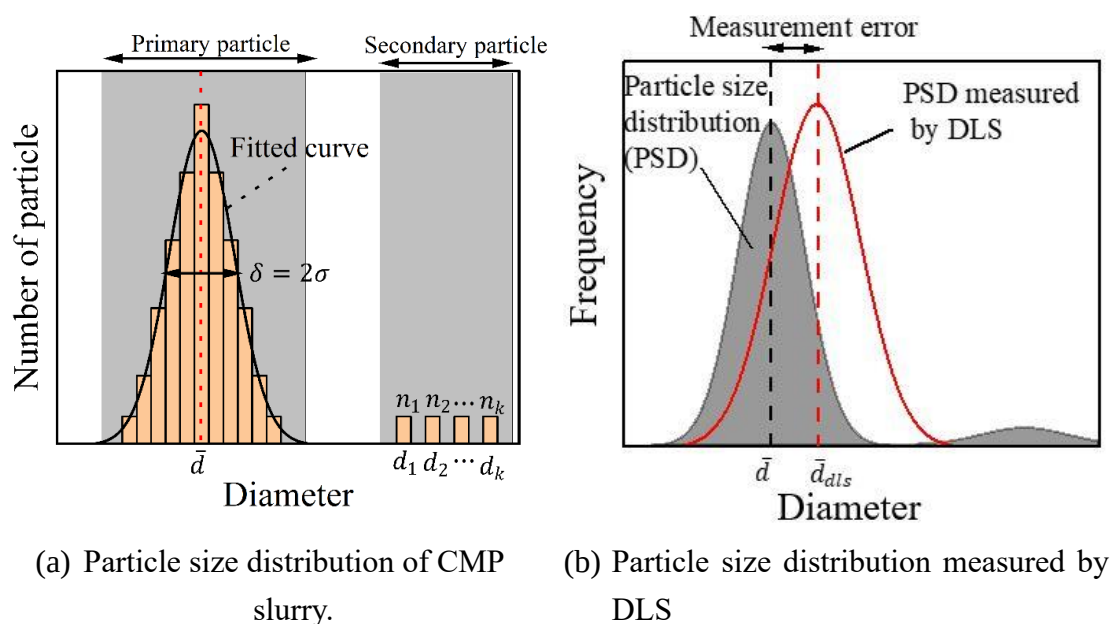


Fig.1.13 Difficulties of particle size distribution measurement using DLS.

1.4.2 本研究の目的

本研究の目的は、生産現場（CMP プロセスなど）において、一次粒子だけでなく二次粒子も含む広い範囲の粒度分布を持つナノ粒子に対して、一次粒子の粒度分布測定を行い、また、二次粒子の粒子数とその代表径を測定できる粒度分布計測技術を提案し、確立することである。

現状、多分散粒子の粒度分布を測定できる計測手法において、測定データの信頼性が最も高いのは画像解析法である。ただし、画像解析法による粒度分布評価は、非常に測定に時間がかかり、一般的には普及していない。一方、主に簡便な粒度分布評価技術として利用される DLS では、多分散粒子である CMP スラリーの粒度分布評価を行う場合に、測定データは個数基準の粒度分布ではないため、測定データの信頼性の観点で、画像解析法に劣る。

本研究は、従来、DLS などを用いて粒度分布を評価する場合に困難とされた個数基準の粒度分布評価において、ナノ粒子チップを利用した画像解析法を用いて、個数基準の粒度分布評価を行うことを提案している。

CMP スラリーの粒度分布評価に、従来の画像解析法を応用する場合に課題となる測定効率については、砥粒粒子を観察用に基板に固定する方法として、筆者らが提案するナノ粒子チップを利用する場合、測定の自動化や効率化が可能となり、改善が可能になると考えられる。また、従来の画像解析法では、粒子を基

板に固定する際、粒子の分散状態が液中の状態に対して変化してしまう課題があるが、筆者が提案するナノ粒子チップを用いることで、液中の砥粒の粒度分布をその状態を変えずに計測できると考えられる。

したがって、本研究を遂行することにより、簡便でかつ信頼性が高い粒度分布測定を行える技術が開発できると考えられる。最終的には、多分散粒子である CMP スラリーを計測評価する技術を確立し、工業用途での CMP スラリーの粒度分布評価を実現することを目指している。

1.5 本論文の構成

本論文は、7 章から構成されておりその内容を以下に示す。また、Fig.1.14 は本論文の構成図を示す。

第 1 章では、ナノ粒子の粒径・粒度分布の定義と粒度分布測定技術の現状を紹介し、CMP スラリーの粒度分布測定の現状と問題点から、本研究の目的と概要を述べた。

第 2 章では、従来の画像解析法が CMP スラリーの粒度分布を測定する際に生じる問題点を挙げた。重要な問題点を以下に示す。

1. 従来の粒子のサンプリングによる液中の粒子の分散状態の変化、また、その分散状態の変化による液中の粒子の粒度分布測定の困難という問題
2. 多分散粒子の粒度分布計測における一次粒子の粒度分布・二次粒子の個代表径および個数を同時に測定することが難しい問題
3. 従来、SEM を用いた画像解析法は、10nm~100nm 粒子の粒径計測において、測定精度が落ちる問題

これらの問題を解決するため、第 2 章では、ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術を提案した。提案手法では、以下の手段を用いて、上記の問題点をそれぞれ解決する。

1. 単一粒子のハンドリングの手法を確立し、液中から単一粒子の抽出により、粒子が基板上での凝集による分散状態の変化を防ぐ。これにより、粒子が基板上で粒子の粒度分布測定による液中の粒度分布を評価する。
2. 提案手法を用いて、粒子の液中の分散を保ったままに固定された一次・二次粒子の数をカウントし、それぞれの粒径を測定することにより、液中の

多分散粒子の一次粒子の粒度分布と二次粒子の代表径および数を同時に評価できる。

3. 提案手法では、粒子を個別に抽出し、基板上での固定を実現できるため、粒子が基板上での凝集を防ぐことが可能であり、AFM を用いた粒子高さに相当する粒径の測定の誤差を減らすことができる。AFM が CMP スラリーの粒度分布への応用を実現することにより、粒径の測定範囲を広げる。

第 3 章では、ナノ粒子チップを作製するための実験装置を構築し、ナノ粒子チップの試作を行い、液中の単一粒子のハンドリング手法を検証した。

第 4 章では、単分散粒子および多分散粒子に対して、それぞれ対象として、ナノ粒子チップを用いて粒度分布を評価した。また、測定結果と DLS を用いた粒度分布測定結果と比較し、提案手法の優位性を検討した。

第 5 章では、AFM を用いて粒径を測定する際、多分散粒子の粒度分布測定の誤差要因を調査し、その誤差を減らすため、適切な粒径（高さ相当径）を定義した。また、ナノ粒子チップを用いた粒子の高さ相当径を測定し、従来の手法と比較し、提案手法の優位性を検討した。

第 6 章では、CMP スラリーの品質管理に評価が必要である一次・二次粒子の平均粒径・ばらつきおよび一次・二次粒子の個数濃度比などのパラメータに対して、既存の粒度分布表記法や濃度表記法の問題点を議論し、粒子の平均粒径・ばらつきや一次・二次粒子の個数を同時に表せるモル濃度スペクトラムを用いた粒度分布により表記を行うことを提案した。また、ナノ粒子チップを用いて、定義したモル濃度スペクトラムを実験的に測定し、測定した結果は多峰性粒度分布測定結果との比較を行い、モル濃度スペクトラムの優位性を検討した。

第 7 章では、第 2 章から第 6 章で得られた知見をまとめて本論文の結論とした。

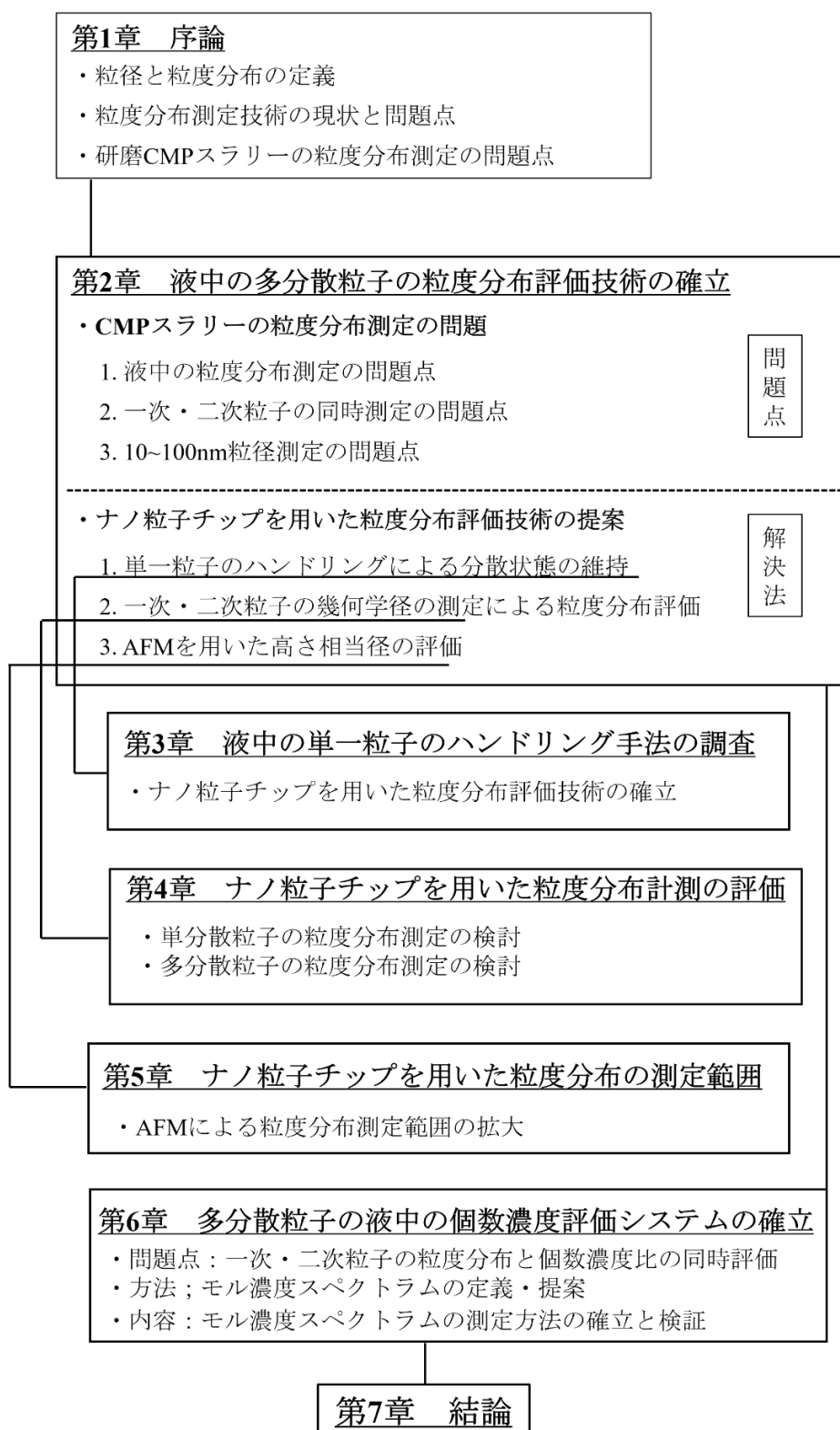


Fig.1.14 Structure diagram of this study.

参考文献

- [1] Chemicals: Commission revises the definition of nanomaterials, European Commission, https://environment.ec.europa.eu/news/chemicals-commission-revises-definition-nanomaterials-2022-06-10_en, accessed 15 Sept, 2022.
- [2] 谷武晴, 銀ナノ粒子の光散乱制御技術とその応用, 光散乱制のためのニューテクノロジー, 43, 11(2014), pp.505-509.
- [3] T. Asahi and H. Masuhara, Microspectroscopy of single nanoparticles, Single organic nanoparticles, Springer, 2003, pp.94-108.
- [4] 内藤牧男 他, ナノ粒子プロセスとその応用, 表面技術, 56, 12(2005), pp.748-753.
- [5] 立間徹, 金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴を利用した電荷分離とその応用, 表面科学, 29, 6(2008), pp.350-355.
- [6] 粉体工学会 編, 粉体工学用語辞典, 日刊工業新聞社, 2000
- [7] 平成 20 年度ナノ材料環境影響基礎調査検討会 (第 1 回), ナノ材料の用途、使用量、開発状況, <https://www.env.go.jp/chemi/nanomaterial/eibs-conf/01.html>, accessed 15 Sept, 2022.
- [8] 森本泰夫 他, ナノ粒子の有害性評価, 産衛誌, 50(2008), pp.37-48.
- [9] 奥山喜久夫 他, ナノ粒子のかたち・空孔構造の制御とその応用, 特集/ナノパーティクルテクノロジーの構築と実用化への展開, 粉砕, 55(2012), pp.3-11.
- [10] 粉体工学会 編, 粉体工学便覧, 日刊工業新聞社, 1986, pp.1-4.
- [11] 粉体工学会 編, 粒子径計測技術, 日刊工業新聞社, 1994, pp.8-18.
- [12] JIS Z 8819-2:2019 ; 粒子径測定結果の表現—第 2 部 : 粒子径分布からの平均粒子径又は平均粒子直径及びモーメントの計算.
- [13] ISO 9276-2:2014; Representation of results of particle size analysis — Part 2: Calculation of average particle sizes/diameters and moments from particle size distributions. <https://www.iso.org/standard/57641.html>, accessed 16 Sept. 2022.
- [14] An introduction to particle characterization, AZO Material web, <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=18502>, accessed 20 Sept. 2022.
- [15] ISO/TR 13097:2013; Guidelines for the characterization of dispersed stability.
- [16] 杉本忠夫, 単分散微粒子, 日本結晶学会誌, 34(1992), pp.244-248.
- [17] R. Pecora, Doppler shifts in light scattering from pure liquids and polymer solutions, J. Chem. Phys., 40(1964), pp.1604-1614.
- [18] 【入門】微粒子の粒子径 (粒径) 測定, 大塚電子株式会社 web, <https://www.otsuka-el.jp/weblearn/chapter/learnid/65/page/3>, accessed 21 Sept. 2022.
- [19] R. Xu, Particle Characterization: Light Scattering methods, Kluwer Academic

Publishers. pp.397.

[20] JIS Z 8828:2013; 粒子径解析—動的光散乱法.

[21] S.B. Dubin et al., Observation of the spectrum of light scattered by solutions of biological macromolecules, PNAS, 57,5(1967), pp.1164-1171.

[22] J. Stetefeld et al., Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences, Biophys. Rev., 8(2016), pp.409-427.

[23] B.J. Berne and R. Pecora, Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology, and physics, Dover Publications, 2000.

[24] 高橋かより, 静的及び動的光散乱法による液中微粒子計測, 分析化学, 68, 10(2019), pp.733-742.

[25] A. Einstein, Investigations on the theory of the Brownian movement, R. Fürth editor, A.D. Cowper, Translator, Dover Publications, 1956.

[26] K. Takahashi et al., Precise measurement of the size of nanoparticles by dynamic light scattering with uncertainty analysis. Part. Part. Syst. Charact. 25(2008), pp.31-38.

[27] E. Gulari et al., Photon correlation spectroscopy of particle distributions, J. Chem. Phys., 70(1979), pp.3965-3972.

[28] M. Danaei et al., Impact of particle size and polydispersity index on the clinical applications of lipidic nanocarrier systems, Pharmaceutics, 10, 57(2018), pp.1-17.

[29] 大塚電子株式会社 web, <https://www.otsuka-el.jp/>, accessed 22 Sept. 2022.

[30] K. Schatzel, Suppression of multiple scattering by photon cross-correlation techniques, J. Mod. Optic., 38, 9(1991), pp.1849-1865.

[31] 石井勝弘, 動的光散乱法の多重散乱特性と高濃度懸濁液の微粒子計測, 日本光学会会誌, 34, 11(2005), pp.568-574.

[32] J. Yguerabide et al., Light-scattering submicroscopic particles as highly fluorescent analogs and their use as tracer labels in clinical and biological applications, Anal. Biochem., 262(1998), pp.157-176.

[33] 走査電子顕微鏡 (SEM), 日本電子株式会社 web, <https://www.jeol.co.jp/science/sem.html>, accessed 26 Sept. 2022.

[34] 平野寛 他, よくわかる電子顕微鏡技術, 朝倉書店, 1992.

[35] 粉体工学会 編, 粒子径計測技術, 日刊工業新聞社, 1994, pp.224-226.

[36] H. Masuda et al., Theoretical study of the scatter of experimental data due to particle-size-distribution, J. Chem. Eng., Japan, 4, 60 (1971), pp.60-66.

[37] JIS Z 8827-1:2018 ; 粒子径解析—画像解析法—第 1 部 : 静的画像解析法.

[38] G. Jimbo and M. Ishii, Simulation calculation of the effect of the counted number of particles on the accuracy and reliability of size distribution measurements. Proceedings of POWTECH 71.

- [39] H. Yoshida et al., Particle size measurement of standard reference particle candidates and theoretical estimation of uncertainty region, *Adv. Powder. Technol.*, 20 (2009), pp.145-149.
- [40] H. Masuda and K. Gotoh, Study on the sample size required for the estimation of mean particle diameter, *Adv. Powder. Technol.*, 10, 2(1999), pp.159-173.
- [41] 椿淳一郎 他, Feret 径による粒度解析に粒子形状が及ぼす影響について, 化学工学論文集, 4, 3(1978), pp.232-237.
- [42] P. Klapetek et al., Atomic force microscopy analysis of nanoparticles in non-ideal conditions, *Nanoscale Res. Lett.* 6:514(2011),
<http://www.nanoscalereslett.com/content/6/1/514>.
- [43] G. Kollensperger et al., Application of atomic force microscopy to particle sizing, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363(1999), pp.323-332.
- [44] J. Walter et al., Multidimensional analysis of nanoparticles with highly disperse properties using multiwavelength analytical ultracentrifugation, *ACS Nano*, 8, 9(2014), pp.8871-8886.
- [45] R.P. Carney et al., Determination of nanoparticle size distribution together with density or molecular weight by 2D analytical ultracentrifugation, *Nat. Commun.*, 2: 335 (2011). <https://www.nature.com/articles/ncomms1338>.
- [46] H. Li et al., Experimental methods in chemical engineering: particle size distribution by laser diffraction-PSD, *Can. J. Chem. Eng.*, 97 (2019), pp.1974-1981.
- [47] Y. Mori et al., Characterization of reference particles of transparent glass by laser diffraction method, *Part. Part. Syst. Charact.* 24 (2007), pp.91-96.
- [48] 稲葉敬三 他, 電気的検知帯法およびレーザ回折法による粒度分布測定に及ぼす粒子形状の影響, 粉体工学会誌, 32, 10(1995), pp.722-730.
- [49] JIS Z 8832: 2010; 粒子径分布測定方法—電気的検知帯法.
- [50] G.R. Willmott, Tunable resistive pulse sensing: better size and charge measurement for submicrometer colloids, *Anal. Chem.*, 90, 5(2018), pp.2987-2995.
- [51] Y. Pei et al., Tunable resistive pulse sensing (TRPS), *Characterization of nanoparticles*, Elsevier, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00009-2>.
- [52] 香川信之, 高速液体クロマトグラフィーを用いた高分子の分析, ネットワークポリマー, 32, 5(2011), pp.283-289.
- [53] S. Kim et al., Field-flow fractionation: addressing the nano challenge, *Anal. Chem.*, 83, 3(2011), pp.634-642.
- [54] D. Muller et al., Nanoparticle separation with a miniaturized asymmetrical flow field-flow fractionation cartridge, *Front. Chem.*, 3: 45(2015),
<https://doi.org/10.3389/fchem.2015.00045>.

- [55] 平成 23 年度環境対応技術開発等（ナノ物質の計測等技術課題等に関する調査）報告書,
https://www.meti.go.jp/policy/tech_evaluation/e00/01/h23/ei_h23.htm.
- [56] 加藤晴久, ナノ粒子粒径分布標準物質に関する調査研究, 産総研計量標準報告, 6, 4(2007), pp.185-200.
- [57] F. Varenne et al., Multimodal dispersion of nanoparticles: a comprehensive evaluation of size distribution with 9 size measurement methods, *Pharm. Res.*, 33(2016), pp.1220-1234.
- [58] 土肥俊郎, 超精密研磨／CMP 技術がもたらすイノベーション—旧きを温ねて革新的な光部品づくりを一, 光技術コンタクト, 48, 1(2011), pp.16-23.
- [59] CMP 用語辞典, 精密工学会「プラナリゼーション加工／CMP 技術専門委員会」編.
- [60] J. Luo et al., Material removal regions in chemical mechanical planarization for submicron integrated circuit fabrication: coupling effects of slurry chemicals, abrasive size distribution, and wafer-pad contact area, *IEEE T. Semiconduct. M.*, 16, 1(2003), pp.45-56.
- [61] A.J. Khanna et al., Method for determining stability of CMP slurry, *ECS J. Solid. State. Sc.*, 7, 8(2018), pp.423-428.
- [62] G.B. Basim et al., Effect of particle size of chemical mechanical polishing slurries for enhanced polishing with minimal defects, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 9(2000), pp.3523-3528.
- [63] R.D. Boyd et al., New approach to inter-technique comparisons for nanoparticle size measurements; using atomic force microscopy, nanoparticle tracking analysis and dynamic light scattering, *Colloid. Surface. A.*, 387(2011), pp.35-42.

第2章 液中の多分散粒子の粒度分布評価技術の確立

2.1 緒言

CMP プロセスに使用される研磨スラリーは一般的に単分散粒子として製造されるが、その保存期間や保存状態、または応用場面などにより、粒子が多分散状態である場合がある[64]。スラリーの粒度分布や分散状態は CMP プロセスにおける加工効率、被加工材料の表面品質に繋がりが深い[65]。したがって、CMP スラリーの品質管理のためには、単分散粒子の粒度分布評価だけでなく、多分散粒子の粒度分布を正確に測定する必要がある。

現状、単分散粒子の粒度分布評価には、DLS が優れた性能を持ち、CMP スラリーの粒度分布評価に用いられるが、1.4 節に述べたように、多分散粒子の粒度分布を評価する場合、DLS は、一次粒子・二次粒子を区別することが困難であり、正しい粒度分布の測定が難しいため、CMP スラリーの粒度分布評価に適していない[66]。ほかに、AUC 法、TRPS 法や FFF 法など、多分散粒子の粒度分布を評価できる粒度分布評価技術は、低い測定効率あるいは狭い測定粒径範囲などの欠点がある[67-69]。したがって、CMP スラリーの評価のためには、多分散粒子の粒度分布を正確かつ簡便に測定できる新たな粒度分布評価技術が必要である。

2.2 節以降に、上述の粒度分布評価を実現するために、新たに提案したナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術の概要についてまとめる。2.2 節では、CMP スラリーの粒度分布評価技術の技術課題をまとめる。2.3 節では、ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術の特徴について述べる。

2.2 CMP スラリーの粒度分布評価

2.2.1 CMP スラリーの粒度分布評価の要素

CMP スラリーは、通常その成分が一次粒子であり、その粒度分布が単峰性粒度分布であるが、スラリーの保存条件により、一部粒子が凝集し、スラリーの分散状態が変化する場合がある[70]。CMP スラリーの品質管理のための粒度分布評価では一次粒子の粒度分布と二次粒子の数およびその代表径の評価も必要である。CMP プロセスにおいて、材料の加工は特定な pH、温度、圧力やイオン強度の条件下で行うため、その加工条件により、加工における研磨砥粒が局所の粒子濃度やイオン濃度により凝集し、スラリー中に弱凝集体が生成し、その分散状態が変化する場合がある[71]。特に、近年では、CMP スラリーの砥粒の凝集より

生成された弱凝集体を用いた CMP 加工もある[72]. したがって, 加工現場では, CMP スラリーの分散性が多分散である場合が多い. CMP スラリーに多数の凝集体が存在する場合, スラリーの粒度分布は Fig.2.1 に示す分布となる. Fig.2.1 は, 一次粒子の単峰性分布が主として, 少量の二次粒子または大きい凝集体も同時に表す分布である. CMP プロセスにおいて, 一次粒子の大きさは加工の材料除去率に関わるため, 一次粒子の平均粒径とその分布を測定する必要がある. また, 二次粒子は, 被加工材料の表面損傷に与える可能性があるため, その数や代表寸法を測定する必要がある. したがって, スラリーの粒度分布評価に必要とされる測定項目は以下にまとめる

<測定項目>

- 一次粒子の平均粒径 : $\bar{d}_p$
- 一次粒子の粒径分布の広がり (ばらつき) : δ
- 二次粒子の数 : $n_{s1}, n_{s2} \dots$
- 二次粒子の代表径 : $\bar{d}_{s1}, \bar{d}_{s2} \dots$

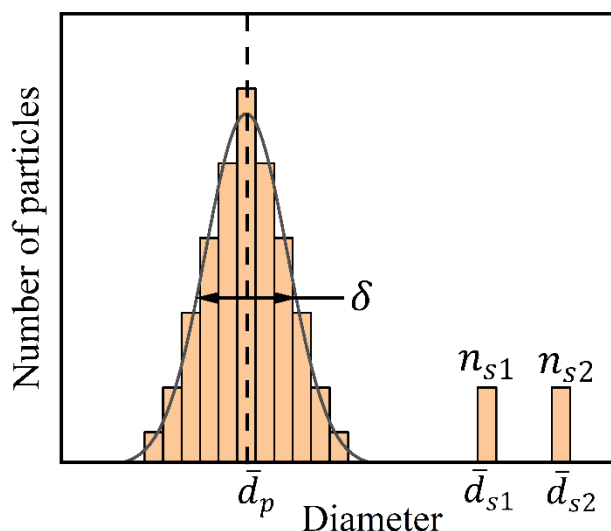


Fig.2.1 Particle size distribution of CMP slurry contains several secondary particles

次に, スラリーの粒度分布が複数のピークを持つ多峰性分布となる場合, 例えば, 粒径が異なる粒子混在するスラリーを開発して利用する場合, その粒度分布は Fig.2.2 に示す粒度分布となる. Fig.2.2 は, k 種類の平均粒径がそれぞれ, $\bar{d}_1, \bar{d}_2 \dots \bar{d}_k$ の粒子が混在するスラリーの粒度分布である. この様な特殊な CMP スラリーの粒度分布評価は従来行われていないが, 多峰性分布となる粒度分布を測定する場合, その測定項目は以下となる.

<多峰性粒度分布の測定項目>

- 平均粒径の異なる単分散粒子の混合スラリーのそれぞれのピークに分類される粒子群の平均粒径： $\bar{d}_1, \bar{d}_2 \dots \bar{d}_k$
- 平均粒径の異なる単分散粒子の混合スラリーのそれぞれのピークに分類される粒子群の粒径のばらつき： $\delta_1, \delta_2 \dots \delta_k$
- 平均粒径の異なる単分散粒子の混合スラリーのそれぞれのピークに分類される粒子群の数（粒度分布の面積）： $S_1, S_2 \dots S_k$

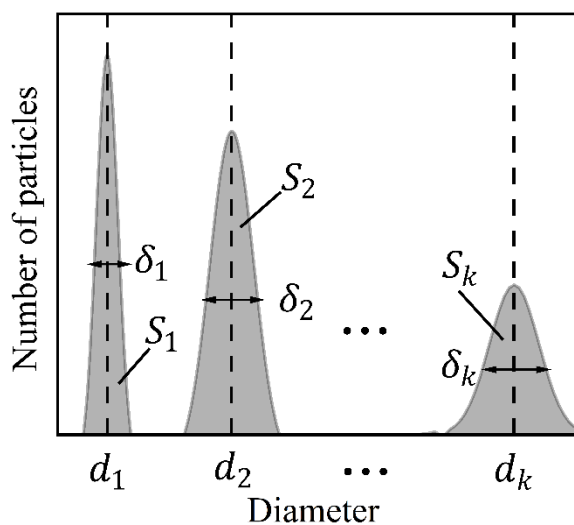


Fig.2.2 Multi-modal particle size distribution for CMP slurry.

2.2.2 液中に分散する粒子の粒度分布測定

1.4 節に述べたように、DLS を代表した簡便な粒度分布測定技術は CMP スラリーの多峰性粒度分布評価に適していない。現在、画像解析法以外の粒度分布評価技術は、一次粒子・二次粒子を区別し、多分散粒子の高精度の幾何学的粒径に基づいた粒度分布を評価することが困難である[73]。本研究では、画像解析法が CMP スラリーの粒度分布評価への応用を目指した。

画像解析法は、液中の粒子の粒度分布を評価する際、粒子を液中から平坦な基板に固定する必要がある[74, 75]。CMP スラリーにおける研磨砥粒は液中に分散されるため、画像解析法でその粒度分布を評価するには、粒子が液中からサンプリングする過程中、粒子の分散状態を留意する必要がある。通常、液中の粒子のサンプリングは、マイクロピペットを用いて、数 μL 程度の粒子溶液を基板に滴下し、粒子溶液を乾燥させる。Fig.2.3 はその過程を示す。マイクロピペットで粒子溶液を抽出する際、液滴中に多数の粒子が存在するため、粒子溶液を基板 (Fig.2.3 の 1. Transferring large volume droplet contains several particles における正方形の基板) に滴下した後、溶媒の蒸発によって、粒子間距離が小さくなり、粒子同士の凝集が発生する。ここで、粒子の凝集により、基板上的粒子の分散状態 (粒径や数など) は液中の状態から変化してしまい、粒度分布測定の不確かさ要因になる。つまり、液中には一次粒子のみ存在しているが、基板では、二次粒子も観測される。

Fig.2.4 は単分散粒子の液中の粒度分布と基板上的粒子の粒度分布を示す。粒子が液中に均一かつ単独に分散する場合、液中に一次粒子の平均粒径が $\bar{d}_1$ とすると、その粒度分布を Fig.2.4(a) に示す。一方、基板上で粒子の凝集が発生する場合、Fig.2.3 に示す基板上的二量体 (Fig.2.3(3. Particle aggregation) 中の粒子番号 4) の平均粒径が $\bar{d}_2$ 、多量体 (Fig.2.3(3. Particle aggregation) 中の粒子番号 1) の平均粒径が $\bar{d}_3$ とすると、基板上での粒子の粒度分布は、Fig.2.4(b) のように、平均粒径が $\bar{d}_1$ の一次粒子の粒度分布以外、粒径を表す横軸における $\bar{d}_2$ 、 $\bar{d}_3$ のところに二量体や多量体の粒径ヒストグラムが現れる。

一方、Fig.2.5 のように、スラリー中に一次粒子や凝集体である二次粒子が混在する場合、液中の粒度分布では、Fig.2.3 のケースと異なり、二次粒子を含んだ粒度分布となる。さらに、Fig.2.5 に示すように、基板上では、溶液の乾燥によって、追加の凝集が発生し、もともと液中に存在する二次粒子 (Fig.2.5 の 1. Transferring large volume droplet contains several particles の液滴中の粒子番号 7 と 8) と新たに基板上で形成される二次粒子 (Fig.2.5 の 1. Transferring large volume droplet contains several particles の基板上的粒子番号 1 と 4) の区別がつかなくなる。その結果、粒度分布が正しく測定できなくなる。

この場合、一次粒子の平均粒径が $\bar{d}_1$ 、二量体の平均粒径が $\bar{d}_2$ 、N 個粒子が構成した N 量体の平均粒径が $\bar{d}_n$ と仮定すると、液滴中の粒子数基準の粒度分布は Fig.2.6(a)のように示される。また、基板上の分布では、Fig.2.6(b)のように、粒径が $\bar{d}_3$ 、 $\bar{d}_4$ のところに多量体のヒストグラムが現れ、基板上で測定した粒度分布と液中の粒度分布が一致しないことから、従来の画像解析法は液中に二次粒子が含まれる多分散粒子の粒度分布を評価することが困難である。

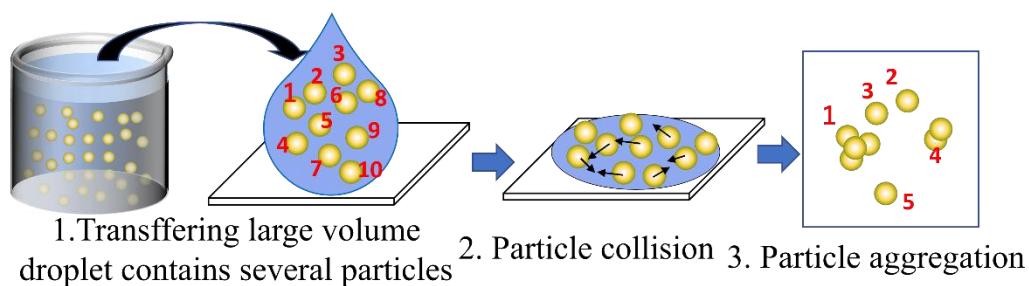


Fig.2.3 Conventional particle sampling method for mono-dispersed particles.

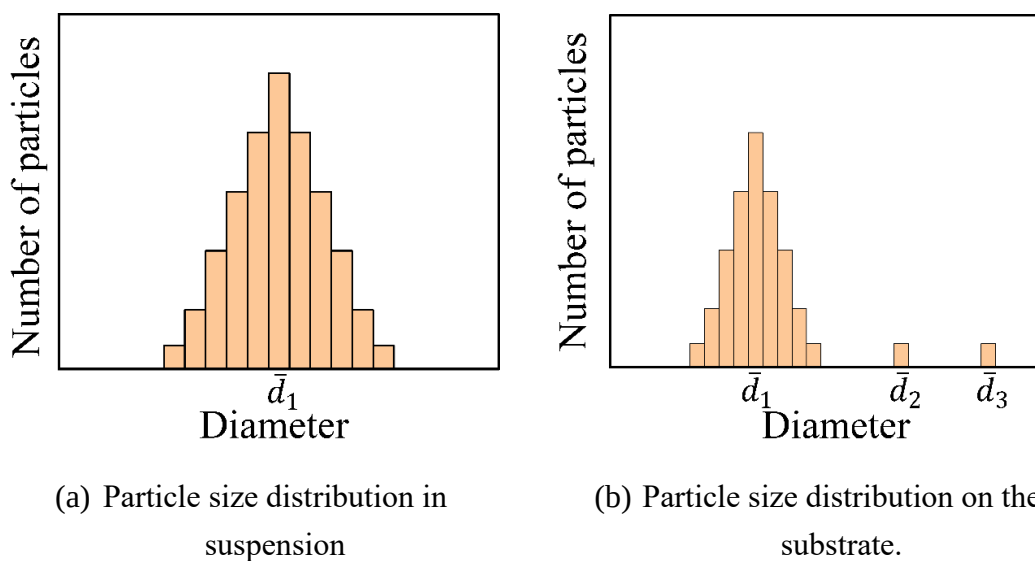


Fig.2.4 Comparison of particle size distribution between that in suspension and on the substrate for unimodal distribution.

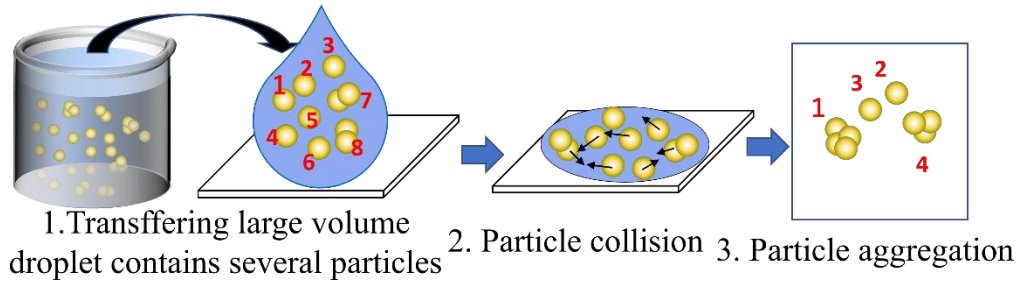
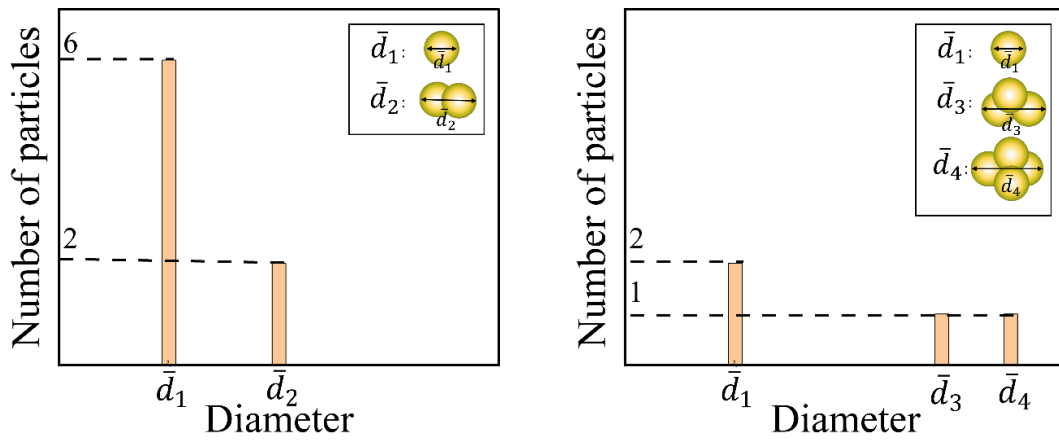


Fig.2.5 Conventional particle sampling method for poly-dispersed particles.



(a) Number of particles in suspension. (b) Number of particles on the substrate.
Fig.2.6 Comparison of particle size distribution between that in suspension and on the substrate for multi-modal distribution.

2.3 ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術の提案

2.3.1 ナノ粒子チップのコンセプト

画像解析法を CMP スラリーの粒度分布評価に使用するためには、2.2 節に述べた問題を解決する必要がある。これらの問題を解決するため、本研究では、ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術を提案した。ナノ粒子チップとは、液中に分散したナノ粒子を個別に抽出し、基板に配列する方法であり、粒子の液中の分散状態を保ったまま、基板に固定することが可能である。

Fig.2.7 はナノ粒子チップのコンセプトを示す。まず、ナノ粒子を液中に均一に分散させる。液中の粒子を仮想にナンバーを付けるとすると、これらの粒子を含む粒子溶液を数 pL 程度の体積で抽出し、各部分の溶液内に 1 個粒子のみ存在する状態で各ナンバーの溶液の液滴を、順次で基板上の規定位置に配置する。基板上の粒子溶液が乾燥させて、粒子を基板に固定すると、粒子が基板の所定位置に配置される。本研究では、粒子がこのような高集積化に配置されたサンプルをナノ粒子チップと呼ぶ。ナノ粒子チップでは、基板における各位置に粒子が 1 個のみ存在するため、粒子が基板上での凝集を防ぐことが可能であり、粒子の液中の分散状態を保ったまま、基板に固定することが可能である。SEM を用いて、ナノ粒子チップにおける各位置の粒子の粒径を多数に測定すれば、液中の粒子の粒度分布が評価できる。

Fig.2.7 のようなナノ粒子チップを作製するには、最も重要なことは、液中の粒子の個別の抽出法である。液中の粒子は完全に均一に分散されていると仮定すると、粒子溶液を一定体積で均一に分割された場合、各部分の溶液に内包された粒子の数と粒子溶液の個数濃度の関係を式(2.1)に表す。

$$\bar{N} = C \times N_A \times \bar{V} \quad (2.1)$$

ここで、 $\bar{V}$ は分割された溶液または抽出された液滴の平均体積、 C は粒子のモル濃度、 $\bar{N}$ は各部分の溶液（液滴）に内包した粒子数の期待値、 N_A はアボガドロ定数である。式(2.1)から、抽出した液滴の体積が一定であるとき、抽出された液滴に内包した粒子数の期待値 $\bar{N}$ とモル濃度 C は線形な関係にあり、モル濃度を調節することによって、抽出する粒子の数を選択できると考えられる。すなわち、粒子溶液のモル濃度の調整により、 $\bar{N}$ が 1 未満の範囲で、 $\bar{N}$ が 0.5 の場合、抽出された粒子数が 0 か 1 となり、 $\bar{N}$ の値が 1 に近づくと、抽出される粒子数が 0 の割合が減少し、高確率で 1 個、もしくは 2 個の粒子を抽出できる。

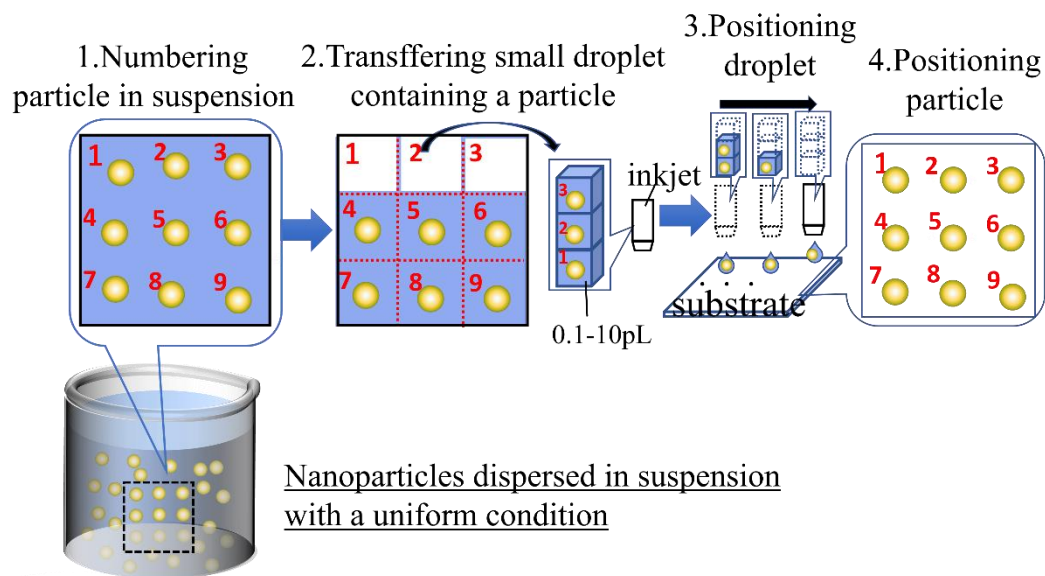


Fig.2.7 Concept of nanoparticle chip.

2.3.2 液中の多分散粒子の粒度分布の測定法

ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術は、液中の多分散粒子の粒度分布の測定が可能であり、従来の液滴滴下法を用いた画像解析法より優れていると考えられる。本節では、ナノ粒子チップを用いて、液中の分散状態を持つ粒子の粒度分布を測定する仕組みについて述べる。

まず、Fig.2.5 に示した多分散ナノ粒子はナノ粒子チップを用いて粒子を基板に固定することを考えてみると、液中から粒子のサンプリングの過程を Fig.2.8 に示す。ナノ粒子チップは、液中に分散する一次粒子または二次粒子を小容量の液滴で個別に選択できるため、基板上の各粒子が各液滴に分けられて、粒子同士の凝集を防ぐことができる。ここで、抽出された一次粒子の平均粒径が $\bar{d}_1$ 、二量体の平均粒径を $\bar{d}_2$ 、N 個の粒子が構成した N 量体の平均粒径が $\bar{d}_n$ と仮定すると、抽出された液滴内の粒子の個数基準の粒度分布を Fig.2.9(a)に示す。同様、粒子が基板上での凝集が発生していないため、基板上の粒子の個数基準の粒度分布を Fig.2.9(b)に示す。Fig.2.9(a)と Fig.2.9(b)は個数基準の粒度分布が一致するため、ナノ粒子チップは、液中にある粒子の分散状態を保ったまま、粒子を基板上に固定できる。故に、SEM を用いて、基板上の粒子の粒径を多数測定すれば、多分散ナノ粒子の粒度分布を測定できて、液中にある粒子の分散状態（粒子の凝集状態、一次・二次粒子の割合）を確認できる。

Fig.2.8 と Fig.2.9 は、それぞれ、Fig.2.5 と Fig.2.6 と比較すると、ナノ粒子チッ

プは従来の液滴滴下法より優れることがわかる。

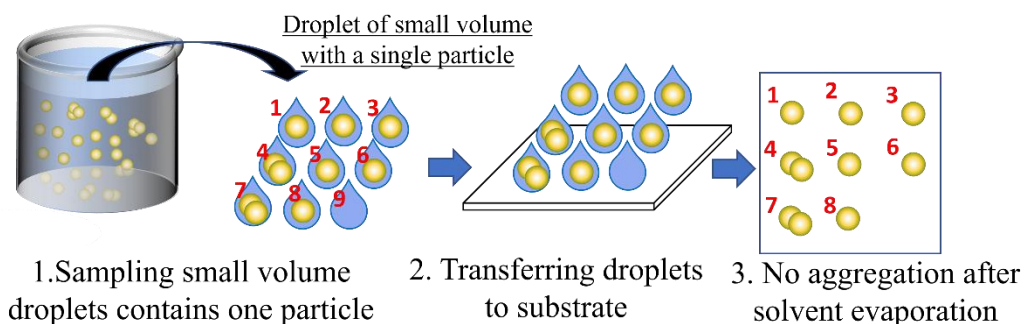


Fig.2.8 Nanoparticle chip for particle sampling with poly-dispersed condition.

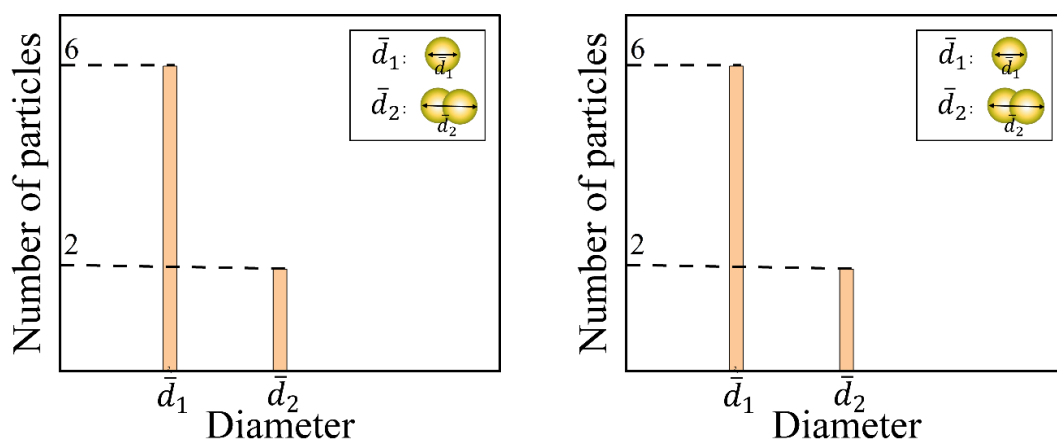


Fig.2.9 Comparison of particle size distribution between that in suspension and on the substrate for multi-modal distribution.

2.3.3 画像解析法の粒径測定範囲

ナノ粒子の粒径測定において、画像解析法に用いられる測定装置は SEM と TEM があげられる。TEM は、SEM と比べ、分解能が高く、数 nm～数百 nm の粒子の観察が可能である。TEM は試料に電子ビームを照射し、試料から透過した電子の検出により粒子画像を取得する。電子が試料を透過するためには、測定サンプルを数百 nm 程度の薄い「基板」に固定する必要がある[76]。通常、TEM 観察用の粒子サンプルは特殊なカーボン支持膜を使用する。したがって TEM では、ナノ粒子の粒径評価のためにはサンプルの作製に要求が高く、CMP 加工環境に適しない。

一方、SEM は、TEM より分解能が低いですが、TEM と比べ、サンプルの作製が便

利であり、数百 nm～数百 μm の粒子の観察に優れた画像生成能力を持っている。しかし、CMP スラリーの品質管理のためには 10nm～数 μm 程度までの粒子の粒度分布を測定する必要がある。SEM は、100nm 以上の粒子に対して、粒子の二次電子像を鮮明に取れて、その幾何学径を測定できるが、100nm 以下の場合、特に 50nm 以下の粒子に対して、SEM は、鮮明な粒子画像を取ることが難しい問題がある。

Fig.2.10 は、粒径が 50nm、150nm および 500nm の粒子の SEM 画像を示す。これらの粒子画像は、分解能が最も高い電界放出型 SEM（日立 SU8000；1.0kV の場合の分解能：1.3nm）で取られた画像である。粒径が大きい 500nm 粒子(Fig.2.10 (a))と 150nm 粒子(Fig.2.10(b))に対しては、粒子の SEM 画像から粒子の境界線が綺麗に確認できるが、粒径が小さい 50nm 粒子(Fig.2.10(c))に対しては、粒子画像の解像度が落ち、粒子がぼけて見える。このことにより、粒子の輪郭線の判断が難しくなり、粒径・粒度分布測定に誤差が与えられる。したがって、粒径が数十 nm の粒子に対して、SEM は粒度分布測定の信頼度が落ちる問題がある。

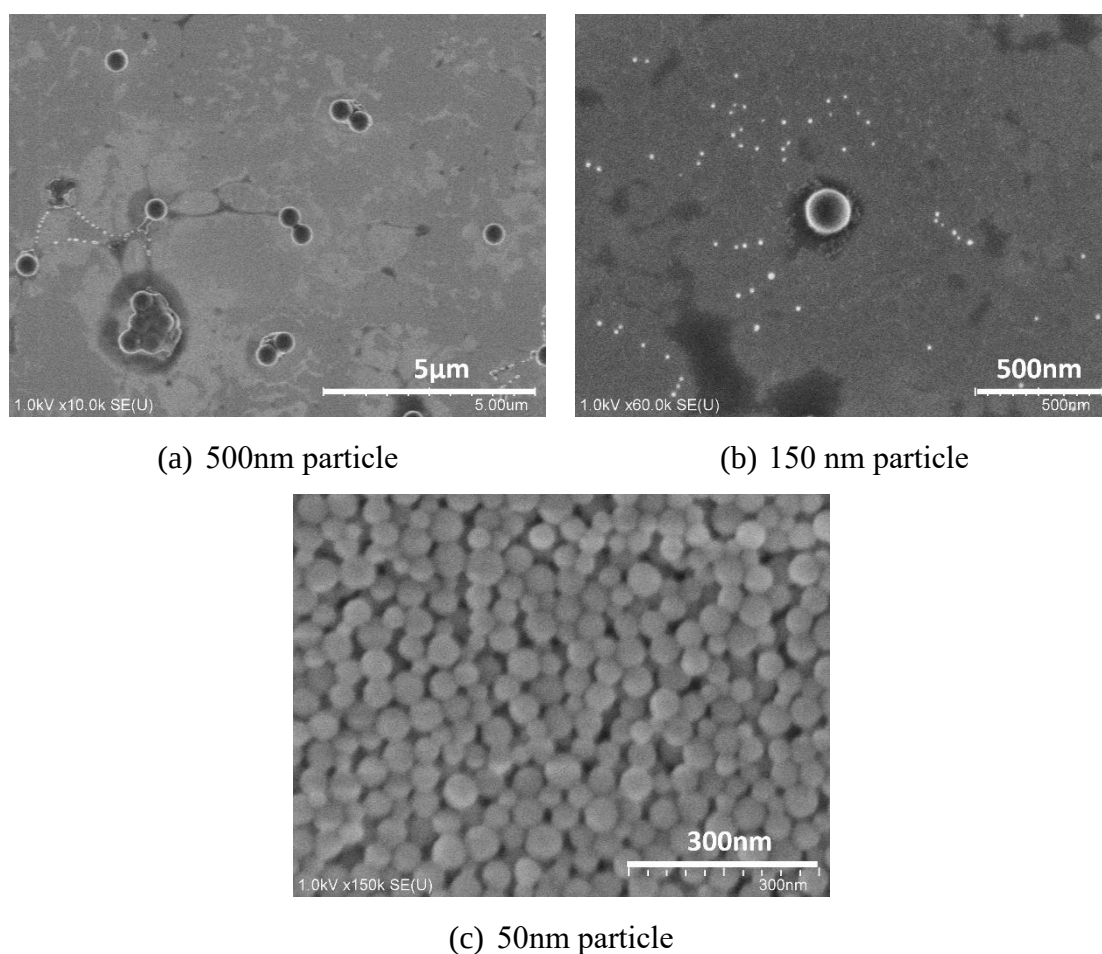


Fig.2.10 Comparison of SEM image for 500nm, 150nm and 50nm standard particles.

2.3.4 高さ相当径に基づいた粒度分布の測定方法

前節では、SEM や TEM を用いた画像解析法について述べたが、SEM や TEM 以外の計測器を利用する場合、AFM を利用するナノ粒子の粒径計測が行われている[77-79]。AFM は、先端が鋭いプローブを持つ探針を用いて、探針と試料表面間に働く原子間力を利用し、物質表面の微小部分の磁氣的・電氣的性質の計測を行うことで、試料表面の形状情報を取得する。AFM は、0.1nm 程度の分解能を持つ、数 nm 程度の表面凹凸を計測できる。したがって、AFM を利用した粒径計測は 100nm 以下の粒子の粒径を計測することが可能である。

Fig.2.11 は、AFM の表面分析の概要図を示す。AFM の探針はカンチレバーと呼ばれる小さな板バネの先端に取り付けられており、探針と試料の間に働く力はカンチレバーのたわみ（変位）を通じて検出される。探針が斥力を受けるとカンチレバーは試料反対側に変位し、引力を受けると試料側に変位する。カンチレバーの背面に斜めからレーザを照射し、その反射光の位置変化を二分割したフォトダイオードに入射する。カンチレバーの変位に比例して、反射光がフォトダイオードに入射する位置が上下するので、二分割されたフォトダイオードの光量差を変化し、その光量差の変化を検出することにより、カンチレバーの変位を検出できる。探針を試料表面に走査しながら各ピクセル位置でのカンチレバーの変位を記録すれば、試料表面の凹凸構造の情報が得られる[80]。

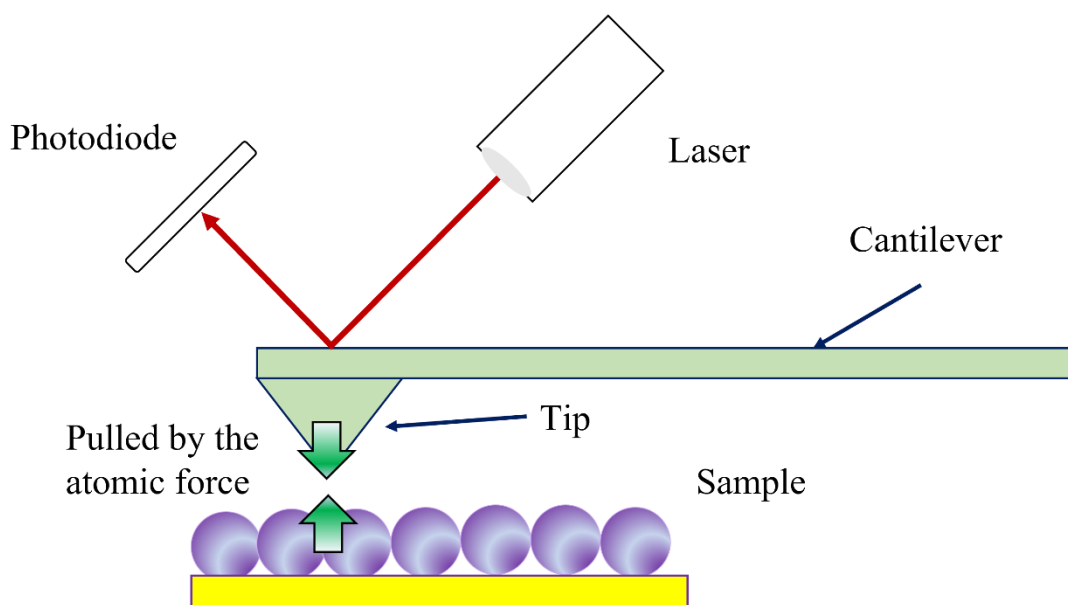


Fig.2.11 Surface analysis of particle sample using AFM.

ナノ粒子の粒径評価において, SEM の場合, JIZ や ISO は粒度分布評価を Feret 径と面積相当径で評価することと明確に記載しているが, AFM は, SEM と違い, 粒度分布評価システムが確立していない. 現在, AFM でナノ粒子を測定する場合, 一般的に粒子の横方向粒径または高さ方向粒径で粒子のサイズを評価する [81].

Fig.2.12 は横方向粒径と高さ方向粒径の定義を示す. 粒子の横方向粒径はくっついた二つの粒子の重心の距離を粒径として定義される [82]. 粒子の横方向粒径を測定するためには, 粒子をナノ粒子テンプレートの状態で基板に配置する必要がある [83].

ナノ粒子テンプレートは, Fig.2.12(a)のように, ほぼ同一サイズの粒子を粒子同士の間に隙間がなく, 単層膜の状態で基板に並べる. 高さ方向粒径は単一の粒子の高さ, または単層の粒子膜の厚さを粒径とみなす. 単一の粒子の場合, Fig.2.12(b)のように, 基板上の粒子のトップから基板表面までの高さを粒径として定義される [84].

本研究は, その高さ方向粒径を高さ相当径(Equivalent height diameter)と呼ぶ. AFM で高さ相当径を測定する場合, 粒子を単一の粒子またはナノ粒子テンプレートの状態で基板に固定する必要がある.

ナノ粒子テンプレートの作製は粒子の粒径が十分均一であることが必要である. 一方, CMP スラリーは, 粒径が一定のばらつきを持ち, また二次粒子も混在するため, ナノ粒子テンプレートの作製が困難である. Fig.2.13(a)のように, 粒子をナノ粒子テンプレート状態に固定されていない場合, 粒子同士が重なり, 粒子の重心を定義することが困難であるため, AFM で横方向粒径を測定することが難しい. また, 2.2.2 節に述べたように, 従来の粒子サンプリング方法では, 粒子が基板上での凝集を防ぐことが困難である. 粒子が凝集し, Fig.2.13(b)のような大きい凝集体が生成された場合, 粒子のトップから基板表面までの高さは一次粒子の粒径と等しくないため, AFM で測定した高さ相当径に誤差が生じる. そのため, 一部のケースでは, AFM は正しい粒度分布を測定することが困難である.

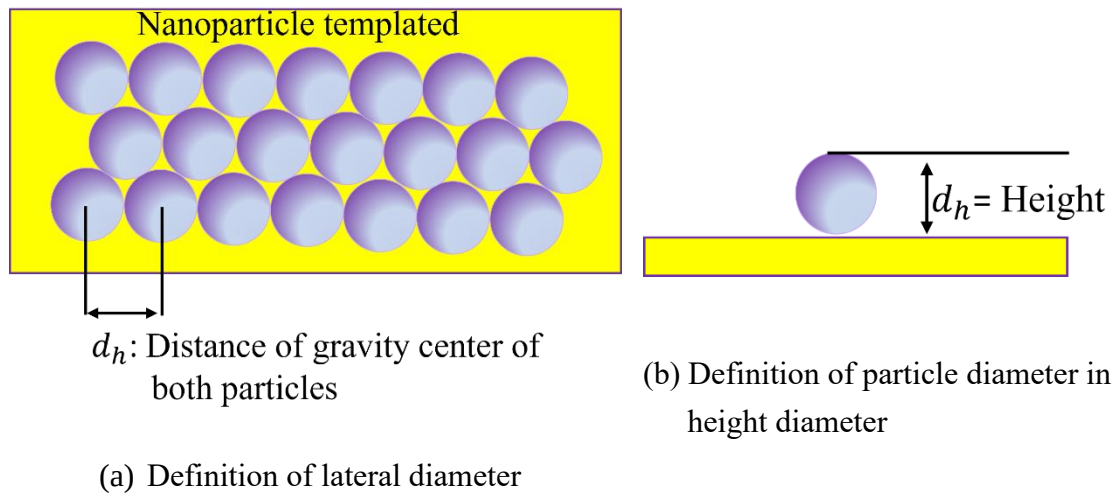


Fig.2.12 Particle diameter measurement using AFM.

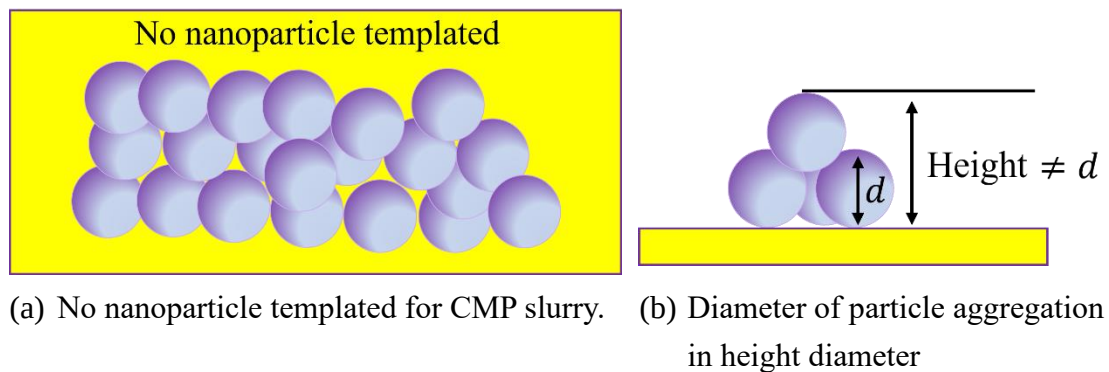


Fig.2.13 Difficulty of diameter measurement using AFM.

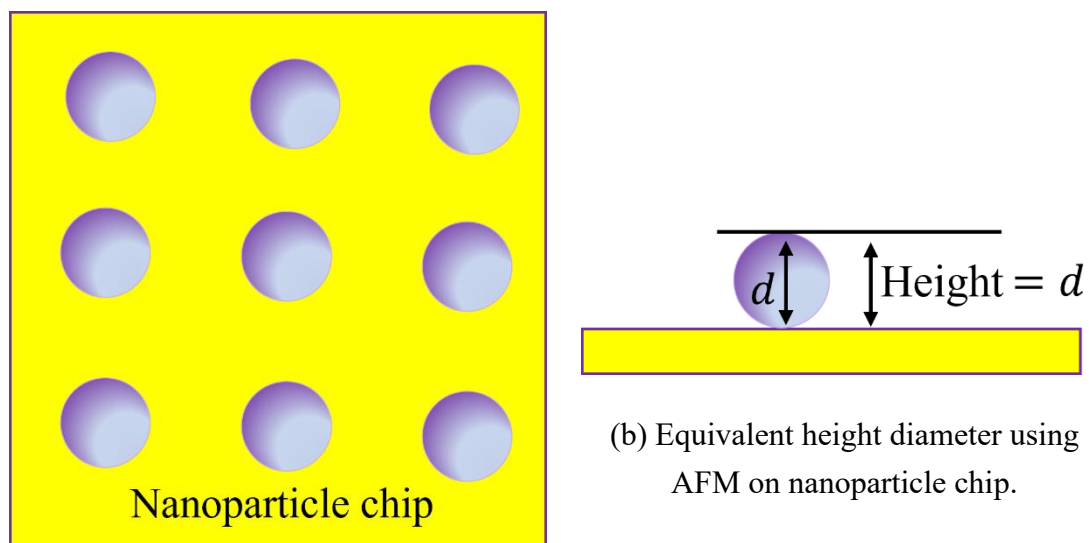
従来の AFM を用いた粒度分布測定では、粒径測定にナノ粒子テンプレートの作製または単独の粒子の固定が必要であるため、CMP スラリーの粒度分布評価に向いていない。

一方、ナノ粒子チップは、粒子が基板上での凝集を防ぐことが可能であり、一次粒子を個別に独立して、基板上の所定の粒径測定点に固定できる。したがって、凝集による高さ相当径の測定誤差を解消できると考えられる。

したがって、本研究で、100nm 以下の粒子の粒度分布を評価する場合には AFM を利用することを提案する。

Fig.2.14(a)のように、液中に分散した一次粒子はナノ粒子チップを用いて基板上に固定された場合、粒子の粒径が高さ相当径で評価できる。粒子の凝集が発生しないため、Fig.2.14(b)のように、粒子の粒径は基板にある粒子のトップから基板表面までの高さと同じ。Fig.2.14 と Fig.2.13 と比較すると、ナノ粒子チップを用いた高さ相当径の測定は従来の液滴滴下法を用いた高さ相当径の測定より

優れることがわかる.



(a) Particle on nanoparticle chip.

Fig.2.14 Particle diameter measurement using nanoparticle chip for small particle below 100 nm diameter.

2.4 結言

本章では、CMP スラリーの品質管理に求められる粒度分布の評価に必要なとされる測定項目について述べ、CMP スラリーの粒度分布評価における技術課題をまとめた。

＜粒度分布測定に必要な測定項目＞

- CMP スラリーにおける、ナノ粒子の分散状態として、少量の二次粒子が混在する多数の単分散粒子が含まれている状態と考えられる。その場合、粒度分布の測定に必要な項目は：①一次粒子の平均粒径と粒度分布のばらつき、②二次粒子の代表径と数である。
- CMP スラリーとして、研磨効率を改善するために、平均粒径が異なる複数の単分散粒子を混合して利用する場合、その粒度分布は、分布の中に複数のピークを持つ多峰性粒度分布となると考えられる。その場合、粒度分布の測定に必要な項目は：各ピークに代表される粒子群の①平均粒径、②粒径のばらつき、③各粒子群に属する粒子の数の割合である。

＜画像解析法の問題点＞

- 従来の画像計測法を用いて粒度分布を測定するために、液中から粒子を基板に固定する際、粒子が基板上で凝集が発生する場合があるため、基板上粒子の粒径評価により、液中の分散状態にある粒子の粒度分布の測定が困難であること。

上記の問題を解決するために、本研究はナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術を提案した。以下はナノ粒子チップの特徴をまとめる。

＜ナノ粒子チップの特徴＞

- 液中にある粒子の分散状態を保ったまま、粒子を基板に固定できる。基板上の粒子の粒度分布測定により、液中の分散状態にある粒子の粒度分布の測定が可能である。
- 粒子が基板での凝集を防ぐことができるため、球状の粒子を測定する場合、基板上の粒子の高さの測定により、粒子の粒径を評価することが可能であると考えられる。

参考文献

- [64] N. Brahma et al., Effects of CMP slurry additives on the agglomeration of alumina nanoparticles 1: general aggregation rate behavior, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 419 (2014), pp. 56-60.
- [65] S. Hong et al., Influence of abrasive morphology and size dispersity of Cu barrier metal slurry on removal rates and wafer surface quality in chemical mechanical planarization, *Microelectron. Eng.*, 232(2020), 111417.
- [66] C. Shin et al., Evaluation of size distribution measurement methods for sub-100 nm colloidal silica nanoparticles and its application to CMP slurry, *ECS J. Solid. State. Sc.*, 8, 5(2019), pp.3195-3200.
- [67] M. Arakawa et al., Comparative data of particle size distribution on flake like particles by various methods, *KONA*, 3(1985), pp.10-16.
- [68] S.F. Islam et al., Evaluation of different particle size distribution and morphology characterization techniques, *Additive Manufacturing Letter*, 3(2022), 100077.
- [69] M. Baalousha et al., Rationalizing nanomaterial sizes measured by atomic force microscopy, flow field-flow fractionation, and dynamic light scattering: sample preparation, polydispersity, and particle structure, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 11(2012), pp.6134-6142.
- [70] J. Liu et al., Nanoparticle dispersion and aggregation in polymer nanocomposites: insights from molecular dynamics simulation, *Langmuir*, 27, 12(2011), pp.7926-7933.
- [71] G.B. Basim et al., Effect of soft agglomerates on CMP slurry performance, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 256 (2002), pp.137-142.
- [72] K. Wakamatsu et al., CMP slurry characteristics of quartz glass substrate by aggregated colloid ceria slurry, *Prec. Eng.*, 60 (2019), pp.458-464.
- [73] D. Mehn et al., Larger or more? Nanoparticle characterization methods for recognition of dimers, *RSC Adv.*, 7(2017), pp.27747-27754.
- [74] JIS Z 8824:2004; 粒子径測定のための試料調製—粉体の液中の分散方法.
- [75] ISO 14887. Sample preparation – Dispersing procedures for powders in liquids. 2000. <https://www.iso.org/standard/25861.html>. accessed 1 August 2022.
- [76] 透過電子顕微鏡用試料作製法と問題点（非生物試料編），九州大学超高压電子顕微鏡室資料，2010年11月改定版。
- [77] K. Sakai-Kato et al., Robust nanoparticle morphology and size analysis by atomic force microscopy for standardization, *Chem. Pharm. Bull.*, 68(2020), pp.791-796.
- [78] R. Bellotti et al., AFM measurements and tip characterization of nanoparticles with different shapes, *Nanomanufacturing and Metrology*, 5(2022), pp.127-138.

- [79] H.G. Kashani et al., Experimental and numerical investigation of nanoparticle releasing in AFM nanomanipulation using high voltage electrostatic forces, *J. Appl. Phys.*, 122(2017), 034305.
- [80] 原子間力顕微鏡法(Atomic Force Microscopy: AFM), 公益社団法人高分子学会 web, https://www.spsj.or.jp/equipment/news/news_detail_65.html, accessed 7 Oct. 2022.
- [81] I. Misumi et al., Size measurements of standard nanoparticles using metrological atomic force microscope and evaluation of their uncertainties, *Prec. Eng.*, 51(2018), pp.691-701.
- [82] J. Garnaes, Diameter measurements of polystyrene particles with atomic force microscopy, *Meas. Sci. Technol.*, 22(2011), 094001.
- [83] I. Misumi et al., Nanometric lateral scale development with Si/SiO₂ multilayer thin-film structures and improvement of uncertainty evaluation using analysis of variance, *Meas. Sci. Technol.*, 19(2008), 045101.
- [84] J. Grobelny et al., Size measurement of nanoparticles using atomic force microscopy, Characterization of nanoparticles intended for drug delivery, pp.71-82.
<https://doi.org/10.1007/978-1-60327-198-1>.

第3章 液中の分散状態の粒子の個別抽出および配列法

3.1 緒言

液中の分散状態にある粒子の粒度分布を評価するために、2章では、ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術を提案した。ナノ粒子チップ手法に最も重要なポイントは液中の分散状態の粒子を個別に抽出する方法である。2.3.1節には、定量な小容量の粒子溶液の液滴を抽出することにより、粒子の個別抽出方法を提案した。抽出した液滴に内包する粒子の数は、粒子溶液のモル濃度の調整により選択できる。理論上、濃度調整により、式(2.1)における抽出した粒子数 $\bar{N}$ が1になれば、液滴に内包する粒子の数は1であるが、この理論の前提は、粒子が液中に静的に存在し、粒子が均一に溶媒に分散することである。しかし、液中に分散する粒子は常にブラウン運動をして、溶媒に動的に分散している[85, 86]。一方、抽出した液滴の容量にばらつきがある場合、抽出した液滴に内包する粒子の数にもばらつきが生じる。これらの原因で、実際に液中の粒子の抽出状況はまた明確していない。したがって、提案した粒子の個別抽出技術の有効性を検討する必要がある。

3.2節以後では、液中に分散する粒子の個別抽出の状況を調査し、提案手法の有効性を実験的に検討した。3.2節では、液中に分散する粒子を個別に抽出し、ナノ粒子の粒径評価を行うための基板（ナノ粒子チップ）に、高密度に配列し、固定化するための実験装置を構築した。3.3節では、構築した実験装置を用いてナノ粒子チップを試作し、ナノ粒子チップと従来の液滴滴下法と比較し、提案手法の優位性を検討した。3.4節では、粒子溶液の濃度変化により、抽出した粒子数の分布変化を調査し、液中にある粒子の個別抽出手法を検討した。

3.2 実験装置の構築

ナノ粒子チップの作製には、数 pL 程度の体積の液滴を抽出することにより、ナノ粒子を液中から抽出し、基板の規定位置に配置する。Fig.3.1 は本論文に用いられるナノ粒子チップの作製のための実験系の概略図を示す：

微小液滴の作成および吐出は圧電式ピエゾインクジェット(PIJ: Piezoelectric inkjet)を用いた。本実験で使用した PIJ(Cluster Technology 社)は体積 6pL~40pL の液滴を吐出することが可能で、内部流路最小直径が 15 μ m であり、流路内部に 5 μ m の穴径を持つフィルターを内蔵しているため、理論上、粒径が 5 μ m 以下の粒子が吐出可能である。

PIJ の動作は信号入力装置(wave builder)から発生した電気信号で駆動される。

PIJ から吐出される液滴の体積は、信号入力装置から発生した電圧の大きさで決まる。PIJ へ入力した電圧が大きくなると、吐出した液滴の体積が大きくなる。信号入力装置から発生した電圧の大きさの調整により、PIJ から吐出した液滴の大きさを調整できる。信号入力装置から発生した電気信号は $0.1\text{Hz}\sim 20\text{kHz}$ の繰り返し周波数がある。電気信号の繰り返し周波数は PIJ の液滴吐出頻度と一致する。例えば、 1000Hz の信号が発生する場合、1 秒間に PIJ から 1000 個の液滴が吐出される。故に、PIJ から吐出する液滴の頻度は電気信号の繰り返し周波数の調整で調整できる。

PIJ の側面には CCD カメラを搭載する光学顕微鏡を設置する。PIJ から吐出した液滴の様子は光学顕微鏡で観察できる。液滴の体積は CCD カメラで取られた液滴の画像から計算できる。

サンプル基板は PIJ の下方に設置される。基板は二つの自動ステージに設置される。自動ステージは PC に繋がるステージコントローラによって駆動できる。基板は自動ステージの駆動により、位置を調整できる。自動ステージの位置決め精度を以下に示す。x 軸（下方のステージ）：位置決め精度： $15\mu\text{m}$ ，繰り返し位置決め精度： $\pm 1\mu\text{m}$ ；y 軸（情報のステージ）：位置決め精度： $10\mu\text{m}$ ，繰り返し位置決め精度： $\pm 5\mu\text{m}$ 。

本実験系において、PIJ の位置が固定され、基板の位置調整により、液滴の決めた位置に配置する。実験では、基板の連続的な移動で、PIJ を基板上方にスキャンし、液滴を特定の配置パターンで配列する。

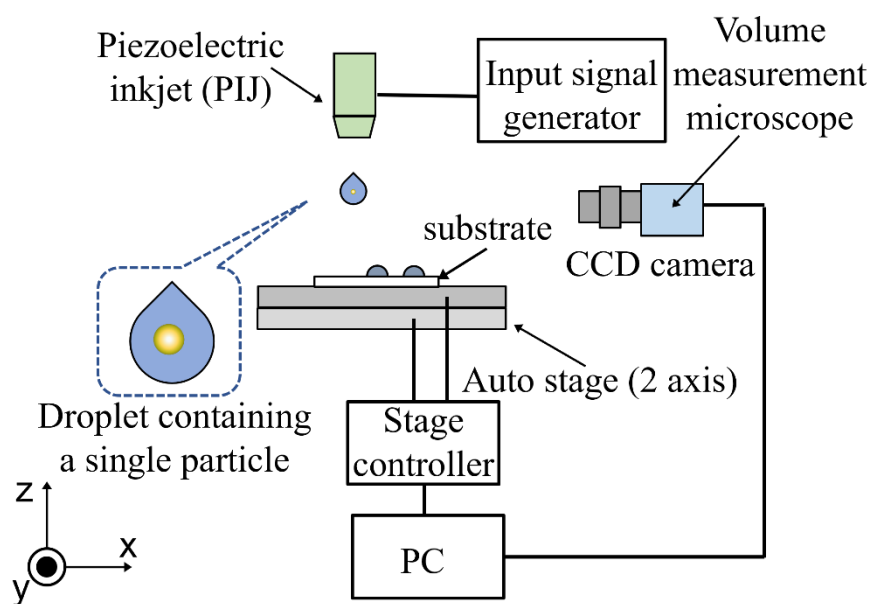


Fig.3.1 Diagram of experimental setup for nanoparticle chip.

Fig.3.2 はナノ粒子チップを作製する際の液滴の配列順序を示す。PIJ は一定の時間間隔で粒子を含む液滴を吐出し、下方の基板に液滴を固定する。自動ステージの駆動により、基板を一定の間隔で連続に移動させて、PIJ から吐出された液滴を順次に配置する。また、実験では、PIJ は、基板上方に 1mm 以内の位置で、基板表面にスキャンする。これは、PIJ から基板までの距離が長くなると、空気の流の影響で、液滴の配置位置にばらつきを与える。

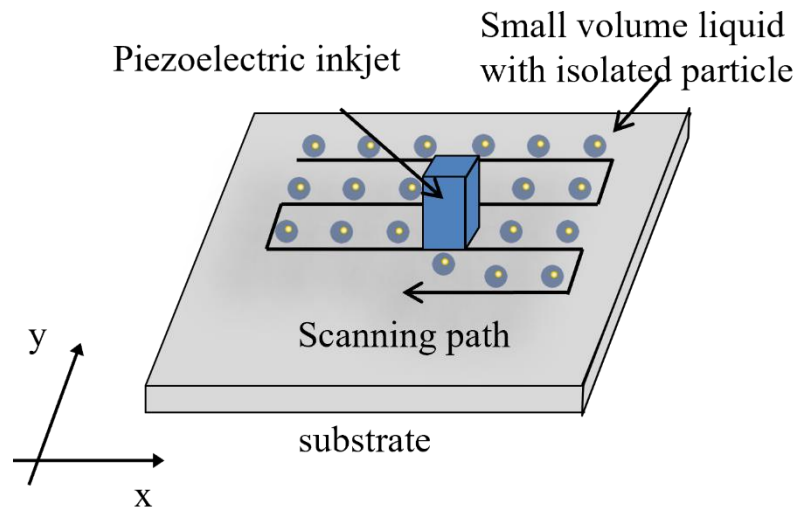


Fig.3.2 Scanning path of piezoelectric inkjet.

3.3 ナノ粒子チップの試作

3.3.1 実験概要

3.2 節に構築した実験装置の有効性を確認するため、ナノ粒子チップの試作実験を行った。ナノ粒子チップは、筆者らが提案する粒度分布計測に利用する測定サンプルの呼称である。ここで、ナノ粒子チップを、測定するナノ粒子を $15\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の間隔で高密度に平坦な基板上に固定化したナノ粒子の粒度分布評価用に作製する測定サンプルであると定める。ナノ粒子チップとなる基板には、粒子の位置が等間隔に固定され、各固定位置で個別に抽出された単一粒子の粒径の自動計測が簡便に行える。したがって、従来の画像計測で困難であった多数の粒子の粒径測定結果に基づく、個数基準の粒度分布計測プロセスを、自動化、効率化することが可能となると考えられる。

ナノ粒子チップを作製する必要性を確認するために、従来の液滴滴下法を用いて作製したサンプルによる粒径測定プロセスと測定サンプルとしてナノ粒子チップを用いた粒径測定プロセスを比較した。

＜ナノ粒子チップの作製＞

基板上で配列された粒子の位置を確認するため、ナノ粒子チップの試作実験には、平坦基板上の粒子位置をレーザ顕微鏡で容易に観察できる平均粒径が $1\mu\text{m}$ の標準粒子(JSR Life Sciences 社)を、粒子サンプルとして使用した。標準粒子の仕様を以下に示す。

- 平均粒径： $1.005\mu\text{m}$ （測定方法：TEM）
- 拡張不確かさ： $0.021\mu\text{m}$ （包含係数 $k=2$ の場合）
- CV 値：2.31%
- 固形分：1.0%
- 粒子の材質：ポリスチレン

ナノ粒子チップの作製条件を以下に示す：

① 液滴吐出用粒子溶液の濃度： 0.20pmol/L

粒子を個別に抽出するためには、標準粒子の濃度を調整する必要がある。実験用サンプルの濃度は抽出する液滴の体積に依存する。実験前に、純水を用いて、PIJ からの液滴の吐出の予備実験を行ったところ、実験系では、安定で連続に吐出できる液滴の最小体積は $7\sim 8\text{pL}$ である。したがって、ナノ粒子チップの試作

実験では、吐出液滴体積を 8pL と想定し、実験用粒子溶液の濃度を調整した．式(2.1)による定められる、吐出した液滴に内包した粒子数の期待値 $\bar{N}$ が 0.95～1 の範囲になると、高確率で粒子を個別に抽出できる．吐出液滴の体積が 8pL の場合、粒子のモル濃度が 0.20pmol/L とすると、液滴に内包した粒子数の期待値 $\bar{N}$ が 0.96 となる．そのため、本実験では、0.20pmol/L の粒子濃度を設定した．

実験前、粒子を溶液中に均一に分散させるため、粒子溶液を超音波で 50 分間に分散させた．

② 液滴の体積：8.1pL

吐出液滴を 8pL と想定し、PIJ へ入力した電圧を 4.08V に調整した．この吐出条件において、光学顕微鏡で観察された液滴の様子を Fig.3.3 に示す．Fig.3.3 から、円形の液滴の投影を確認された．液滴の投影画像から PIJ からの吐出体積が算出できる．算出方法を以下に示す．投影形状が円の場合、液滴の直径 d_{dro} は式(3.1)から算出できる．

$$d_{dro} = \sqrt{4\pi S} \quad (3.1)$$

ここで、 S は液滴の投影面積である．液滴が規則な球である場合、液滴の体積 V は式(3.2)で算出できる．

$$V = \frac{\pi d_{dro}^3}{6} \quad (3.2)$$

Fig.3.3 において、式(3.1)で算出された投影円の直径は 26 μm である．合計 20 枚の液滴画像から、8.1pL の平均体積（液滴径は 25 μm ）が算出された．

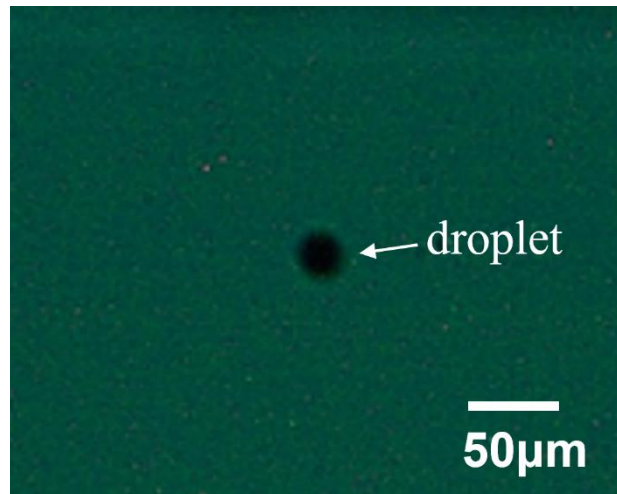


Fig.3.3 Droplet image in a 4.08V input voltage of PIJ.

③ 液滴配置間隔：50 μ m

液滴の間の距離が液滴の直径より小さくなると、液滴同士は基板上で融合し、粒子が分離できなくなる。そのため、液滴配置間隔は液滴の直径より大きく設定する必要がある。また、基板の位置決め精度を考えたらうえ、本実験では、50 μ mの配置間隔を設置し、合計 8100 点（30 $\times$ 30 点の配置パターンで 9 箇所）に液滴をグリッド状に配置した。

④ 基板の種類：Si wafer

<液滴滴下法>

ナノ粒子チップと比較するため、上記と同様な標準粒子をマイクロピペットで粒子溶液を抽出し、Si ウェハに滴下した。粒子濃度は 0.20pmol/L であり、滴下体積は 10 μ L である。

ナノ粒子の粒度分布の評価のために、作製したナノ粒子チップと、比較のために作製した従来の画像計測法で用いられている液滴滴下法で作った粒径計測用サンプルをそれぞれ共焦点レーザ顕微鏡(OLYMPUS 社 OLS4100)で観察した。Fig.3.4 は使用した共焦点レーザ顕微鏡の外観図を示した。



Fig.3.4 Confocal laser scanning microscopy OLS4100.

3.3.2 ナノ粒子チップと従来のサンプリング方法の比較

Fig.3.5 はナノ粒子チップのレーザ顕微鏡の観察結果を示す。Fig.3.5 から、粒子は基板上で $50\mu\text{m}$ の間隔でグリッド状に配列されていることが確認できた。また、Fig.3.5 における白い破線の範囲内の 10×10 箇所の粒子測定点を見てみると、合計 81 箇所に粒子が固定されることが確認できた。粒子位置は、粒子と基板間に働く吸着力により安定して維持される。そのうち、固定された粒子の数が 1 の粒子測定点は 60 箇所があり、2 個以上の一次粒子または二次粒子の数は 21 箇所である。このことから、構築された実験装置では、8 割以上の確率で粒子を液中から抽出できて、そのうち 75% (60 箇所/ 81 箇所) の確率で粒子を個別に抽出できた。

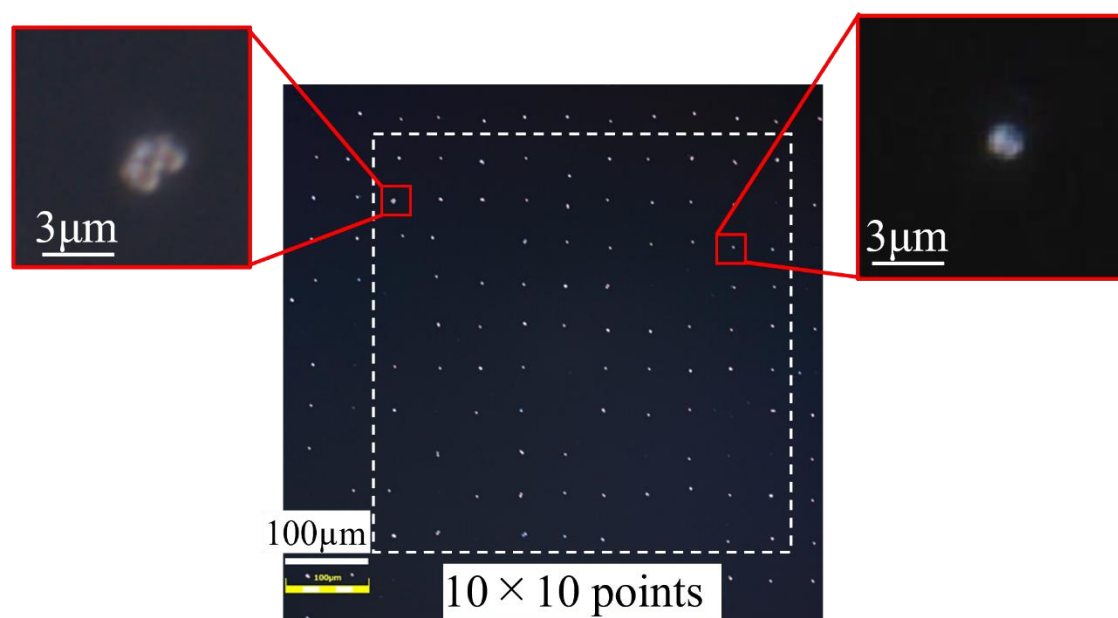


Fig.3.5 Nanoparticle chip

Fig.3.6 はナノ粒子チップと液滴滴下法で作った粒子サンプルの比較結果を示す。Fig.3.6(a)は液滴滴下法で作製したサンプルのレーザ顕微鏡写真である。粒子サンプルを作製する前、スラリーが 50 分間の超音波分散を行ったため、粒子が液中に分散する状態が単分散であり、一次粒子の数が二次粒子より多いと考えられるが、Fig.3.6(a)から、二次粒子の数と比べ、一次粒子の数が少ないことが確認できた。本来、スラリーの粒度分布測定に主な測定対象とする一次粒子は、Fig.3.6(a)から確認することが難しいことが分かった。また、ナノ粒子の粒度分布測定には、数百～数千個の粒子の粒径を測定することが必要であるが[87],

Fig.3.6(a)から、数百～数千個の一次粒子を観測するには時間を要する。

一方、Fig.3.6(b)は試作したナノ粒子チップを Fig.3.6(a)と同様な観察条件で撮られたレーザ顕微鏡写真を示す。Fig.3.6(b)から、確認された粒子はほとんど一次粒子であることが確認された。Fig.3.6(a)と比べ、Fig.3.6(b)は一次粒子の観測が容易であることが分かる。さらに、Fig.3.5 と Fig.3.6(b)から、粒子が規則的に配列されていることが確認された。粒子が規則的に配列できた場合、基板上の特定位置を観測すれば、一次粒子の粒径を測定することが可能であり、複数の特定位置を自動的に観測すれば、一次粒子の粒度分布を効率化に測定することができると考えられる。

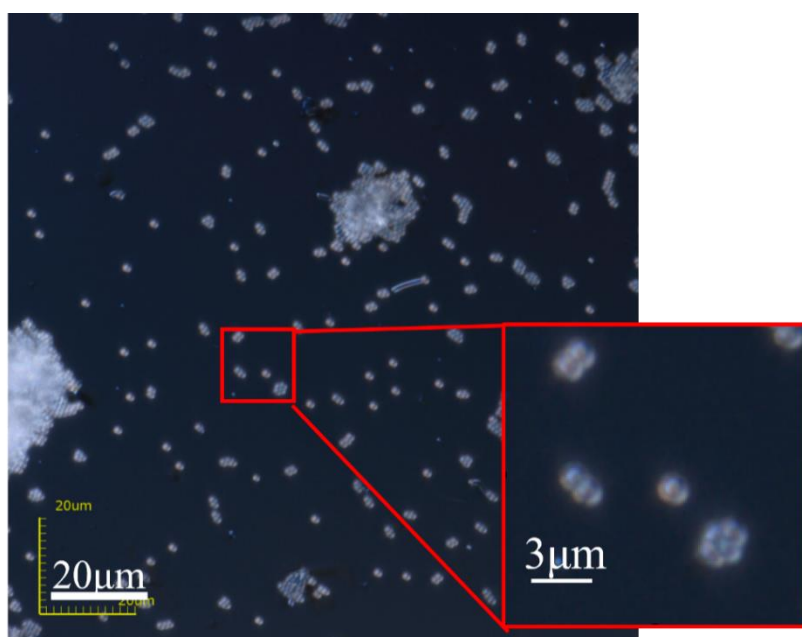
以下に、Fig.3.5 に配列した粒子の位置誤差を検討した結果をまとめる。位置誤差の定義を Fig.3.7 に示す。粒子から粒子の配列する方向の最小二乗法による近似直線までの距離は粒子の位置誤差として定義される。相隣の二つの粒子が最小二乗法による近似直線方向の距離は粒子間のピッチとして定義される。粒子の位置誤差および粒子間ピッチを求める方法を以下に示す。

- 1) ナノ粒子チップの画像において、原点を選択し、横方向と縦方向をそれぞれ x 方向と y 方向として、座標系を定める。
- 2) 配置した一行（列）の粒子の位置座標を取る。
- 3) 粒子座標から最小二乗法による近似直線を計測する。
- 4) 各粒子の位置から最小二乗法による近似直線までの距離を算出し、位置誤差を求める。
- 5) 最小二乗法による近似直線方向における相隣の二つの粒子位置から粒子間ピッチを求める。

合計 3 列（1 列に 10 個の粒子）の粒子から、粒子の位置誤差と粒子間のピッチを求めた。Table 3.1 は各列の粒子の平均位置誤差と、各列の粒子間のピッチの平均値をまとめている。Table 3.1 から、各列の粒子の平均位置誤差から計算した平均値は $1.3\mu\text{m}$ であり、粒子の位置誤差の平均値はステージの繰り返し位置決め精度 ($1.0\mu\text{m}$) と近い値が確認された。また、Table 3.1 から、各列の粒子間のピッチのデータから計算した平均値は $49.8\mu\text{m}$ である。粒子間のピッチ間隔の平均値は、配列した液滴の間隔と同じ値が確認された。

以上のことから、ナノ粒子チップでは、粒子の規則配置ができていることが確認された。したがって、規則配置した各粒子の位置を観測すれば、各粒子の粒径を測定できると考えられる。また、AFM で 100nm 粒子の高さ相当径を測定する場合、基板上の測定範囲は $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 、またはそれ以下に設定する必要がある。粒子の位置誤差は $2\mu\text{m}$ 以下に抑えることができたため、この測定範囲を用いて

基板に各粒子が配列した位置を測定する場合，高い確率で粒子を観測できて，粒径の測定ができると考えられる．さらに，各位置の座標を記録し，それらの位置座標を取り組んだスクリプトを用いれば，粒子の粒径測定の自動化も可能であり，粒度分布測定の効率化が期待できる．



(a) Particle sample using droplet deposition (conventional method).



(b) Particle sample using nanoparticle chip.

Fig.3.6 A particle sample comparison of droplet deposition and nanoparticle chip.

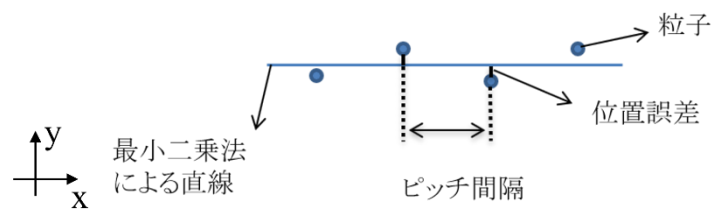


Fig.3.7 Definition of position error of particle on nanoparticle chip.

Table 3.1 Position error and position pitch for particle on nanoparticle chip.

Group	1	2	3
Mean error	1.2 μm	1.5 μm	1.2 μm
Mean pitch	49.7 μm	49.8 μm	50.0 μm

3.4 液中の粒子の個別抽出手法の検証

3.3 節では、 $1\mu\text{m}$ の標準粒子を用いてナノ粒子チップを成功に試作できたが、CMP スラリーにおいて、一次粒子の粒径は一般的に数十 nm $\sim$ 200nm、二次粒子の粒径は数百 nm であるため、ナノ粒子チップを用いて CMP スラリーの粒度分布を評価するには、数十 nm $\sim$ 数百 nm の粒子に対して、液滴にある粒子の個別抽出手法をさらに検証する必要がある。ナノ粒子チップは CMP スラリーへの適用性を調査するため、3.4.1 節では、CMP スラリーの一次粒子の粒径と相当する 150nm の標準粒子と二次粒子の粒径と相当する 500nm の標準粒子を用いて、ナノ粒子チップを作製し、粒子の抽出状況を調査した。

そのほか、ナノ粒子チップを用い、粒子の分散状態を維持し、基板上に粒子を固定化するには、スラリーの粒子濃度や抽出体積などを最適化し、高い確率で一次粒子を抽出する方法を検討する必要がある。3.4.2 節では、抽出する液滴に内包する粒子数の平均値 $\bar{N}$ が 0.5 $\sim$ 1.4 の範囲で、粒子濃度を調整し、粒子濃度と抽出粒子数の関係を調査した。

3.4.1 抽出粒子数の頻度分布の調査

本節では、CMP スラリーの粒径と相当する標準粒子に対して、濃度の調節により、ナノ粒子チップにおける一粒径測定点あたりで固定化される一次粒子数の平均値 $\bar{N}$ と平均値の揺らぎ δ が変化するかどうかについて調べた。ここで、粒子数 N は、粒子数の平均値 $\bar{N}$ とすると、 $\bar{N} \pm \delta$ で示される。ここで、 $\bar{N}$ は、一粒径測定点あたりに含まれる粒子数の期待値に一致すると考えられる。また、平均値の揺らぎ δ とは、ナノ粒子のハンドリングのために、抽出される液滴に含まれる粒子数の平均値を基準とした平均粒子数の変動幅のことであり、その変動の要因として、ナノ粒子のブラウン運動が考えられる。

ナノ粒子チップを用いて、ナノ粒子の粒度分布を測定する場合に、スラリー中の分散状態を保ったまま粒度分布を計測するには、高確率で抽出液滴に含まれる粒子数が 1 であることが望ましい。抽出した液滴に含まれる粒子の数を評価方法については、液滴が基板に配置した位置を SEM で観測し、その位置からカウントされた粒子の数が抽出した液滴に含まれる粒子の数である。本論文では、基板上の各液滴が配置した位置を粒径測定点と呼ぶ。本実験では、平均粒径が 150nm の標準粒子と平均粒径が 500nm の標準粒子(JSR Life Sciences 社)を用いて、ナノ粒子チップを作製し、各粒子測定点に固定される粒子数を調査し、一粒径測定点あたり固定化される粒子数ごとに、その粒径測定点の現れる粒子数の頻度分布を調べた。

ナノ粒子チップの作製の実験条件について、液滴の抽出および配置条件は 3.3.1 節と同様である。二種類の粒子について、粒子濃度は、 $0.29\text{pmol/L}(\bar{N}=1.40)$, $0.26\text{pmol/L}(\bar{N}=1.25)$, $0.23\text{pmol/L}(\bar{N}=1.10)$ および $0.20\text{pmol/L}(\bar{N}=0.96)$ である。使用した粒子の仕様を Table 3.2 に示す。粒子の材料はポリスチレンである。ナノ粒子チップの作製条件の詳細を Table 3.3 に示す。ナノ粒子チップの各粒子測定点に固定された粒子は FE-SEM（日立ハイテクノロジーズ社 SU8000, Fig.3.8）を用いて観察した。

Table 3.2 Standard particles specification for nanoparticle chip.

Type	150nm particle	500nm particle
Mean diameter (nm)	152 (TEM)	498 (TEM)
Uncertainty (k=2, nm)	7	3
CV (%)	2.46	1.15

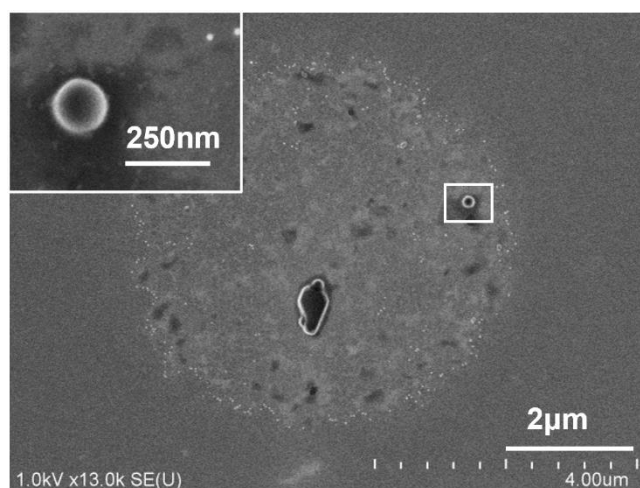
Table 3.3 Experimental condition for nanoparticle chip

Droplet volume	Droplet distance	Particle concentration	Substrate
8.1pL	50 μm	$0.20\text{pmol/L}(\bar{N}=0.96)$	Si wafer
		$0.23\text{pmol/L}(\bar{N}=1.10)$	
		$0.26\text{pmol/L}(\bar{N}=1.25)$	
		$0.29\text{pmol/L}(\bar{N}=1.40)$	

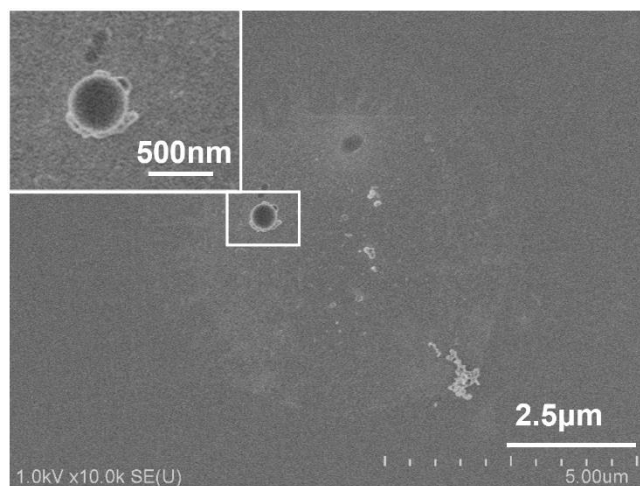


Fig.3.8 Scanning Electron Microscopy SU8000.

Fig.3.9 はナノ粒子チップにおける粒径測定点で観察された一部の一次粒子の写真を示す. Fig.3.9(a)は 150nm の一次粒子の SEM 画像である. Fig.3.9(b)は 500nm の一次粒子の SEM 画像である. Fig.3.9(a)および Fig.3.9(b)から, CMP スラリーの粒径と相当するナノ粒子に対しても, 狙った粒径測定点に単一の粒子を選択し, 配置できることを確認できた.



(a) 150nm particle.



(b) 500nm particle.

Fig.3.9 Single primary particle on measurement point.

粒径測定点に配置される一次粒子の数の分布を評価するために, 各実験組において, 粒径測定点を合計 100 箇所計測し, 粒径測定点に配置された粒子数を評価した.

粒子測定点の粒子数の計上方法として、一次粒子は各粒子を 1 個、二次粒子は、ひとまとまりになった凝集体を 1 個として計上する。一次粒子と二次粒子が合計 2 個含まれる場合、一次粒子を 1 個、二次粒子を 1 個としてそれぞれ計上する。Fig.3.10 は、各粒径測定点において、計上した粒子のから、二次粒子の数を除ぎ、横軸に一つの測定点に含まれる一次粒子の数をとり、縦軸に、その測定点が見れる頻度を取り、粒径測定点に含まれる粒子数が 0~4 の範囲で、各粒子数が含まれる測定点の頻度分布を示している。Fig.3.10(a)と Fig.3.10(b)はそれぞれ 150nm 粒子と 500nm 粒子の結果を示す。

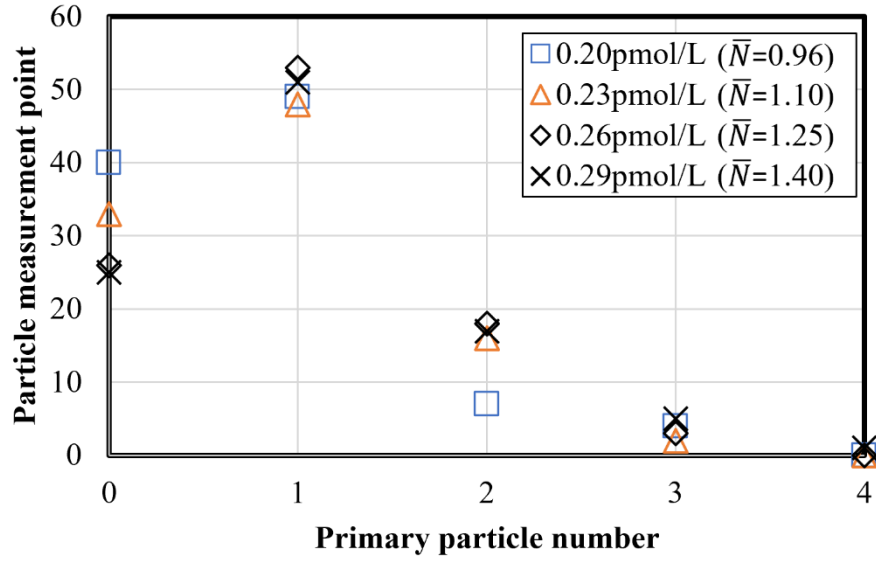
Fig.3.10(a)により、150nm 粒子に対して、0.26pmol/L($\bar{N}=1.25$)のスラリーから最も多くの単一の一次粒子が抽出できることがわかる。また、濃度が 0.26pmol/L($\bar{N}=1.25$)に対して、濃度が低くなるほど、粒子が 1 個も抽出されなかった測定点の数が多くなり、逆に濃度が高くなるほど、複数の粒子を抽出した測定点の数が多くなる。さらに、すべての濃度に対して、5 割近くの確率で単一の一次粒子が抽出されていることがわかる。また、どの濃度に対しても、2 割近くは 2 個以上の一次粒子が一つの測定点に固定化されていることも確認できている。濃度が低いほど、一つの測定点で 2 個の一次粒子が固定化される頻度が小さくなる。これは、一つの液滴に含まれる粒子の平均値が 1 である場合に、その平均値の揺らぎ δ が、スラリーの粒子濃度によって、調整できる可能性を示唆している。したがって、単一のナノ粒子を選択的に粒径測定点に固定化するために、式(2.1)の関係に基づき、スラリー濃度を調整する手法が有効であると考えられる。

ナノ粒子チップの作製のための最適スラリー濃度は、抽出した液滴に含まれる粒子の数が 1 の確率が最も高く、かつ粒子数が 0 の確率および粒子数が 2 以上の確率が低い場合の実験条件の濃度である。抽出した液滴に 2 個以上の場合は、粒子同士が凝集し、粒子の分散状態が変化してしまう可能性がある。一方、抽出した液滴に含まれる粒子の数が 0 になる場合、その液滴が配置された粒径測定点から、粒径の測定が評価できなくなる。Fig.3.10(a)において、0.26pmol/L のスラリーの場合、抽出した液滴に含まれる粒子の数が 1 の確率が最も高く、スラリーの最適濃度は 0.20pmol/L であるが、0.20pmol/L のスラリーの場合、抽出した液滴に含まれる粒子の数は 0.26pmol/L のスラリーの場合と同様に 5 割近くあり、抽出した液滴に含まれる粒子の数が 2 以上の確率は 0.26pmol/L のスラリーの場合により低いため、150nm 粒子に対して、ナノ粒子チップの作製の最適スラリー濃度は 0.20pmol/L である。

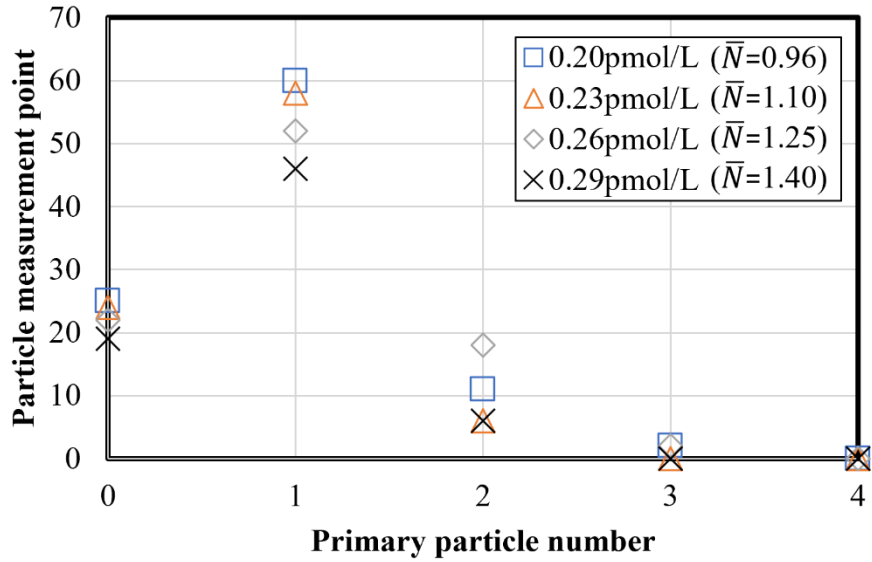
一方、500 nm 粒子に対して、Fig.3.11(b)により、0.20pmol/L ($\bar{N}=0.96$) のスラリーを用いた場合に、最も多くの単一の一次粒子を、ナノ粒子チップ上の測定点に固定化できた。また、Fig.3.10(a)と比較すると、粒子が 1 個も抽出されなかった測定点と粒子が 2 個以上抽出された測定点が少ない。したがって、抽出され

た粒子数の平均値 $\bar{N}$ に対して、その揺らぎ δ は、150 nm 粒子と比べ、500nm 粒子のほうが小さい。しかし、Fig.3.10(b)の分布は Fig.3.10(a)と同じ分布の特徴を持ち、抽出粒子数が 0 個、1 個と 2 個の範囲に主に分布しており、分布の最頻値は 1 であり、平均値に対する揺らぎ δ が 1 以下であることについて、違いは見られなかった。

以上の結果から、スラリーの粒径が 150nm から 500nm の範囲で、適切な濃度調整を行うことで、単一の一次粒子を基板上に固定して計測できる可能性を示した。



(a) 150nm particle. (Total particle measurement points: 100)



(b) 500nm particle. (Total particle measurement points: 100)

Fig.3.10 The frequency distribution for primary particle versus the number of particles at a particle measurement point.

画像解析法を用いて粒度分布を評価する場合、抽出した液滴に 2 個以上の粒子が含まれると、凝集するリスクがあるために、ナノ粒子チップを用いた測定では、抽出された粒子数が 1 個の液滴が高い割合を占め、抽出した粒子数が 0 個または 2 個以上の液滴数の割合が低くなることが望ましい。

本実験では、一つの粒径測定点において、単一の一次粒子、2 個以上の一次粒子、および、二次粒子の数をそれぞれカウントし、各測定点で観測される一次粒子および二次粒子の数が全粒子数に占める割合を調査した。

Fig.3.11 は、150nm 粒子に対して、一測定点あたりに 1 個の一次粒子が観測される場合、2 個以上の一次粒子が観測される場合、および二次粒子が観測される場合について、各観測点でカウントされた粒子数の合計に対するそれぞれの粒子数の占める割合を示している。一つの測定点に二つの一次粒子が固定化された例は、Fig.3.12 のような形で確認できる。Fig.3.12 は粒径測定点に 2 個の 150nm 粒子が固定された場合の画像である。Fig.3.12 において、粒子以外、形状が非規則的（非球状）な異物が確認された。これは溶媒中の分散剤と考えられる。標準粒子が球状であるため、粒子と分散剤のサイズが近い場合、粒子と分散剤の区別が形状から区別できる。例えば、真円度が 0.95 以上の場合には粒子とみなし、真円度が 0.95 未満の場合には分散剤とみなす。

Fig.3.11 から、粒子濃度が 0.20pmol/L ($\bar{N}=0.96$) の場合、1 個の一次粒子が占める割合は 65%であり、2 個以上の一次粒子が占める割合は 35%である。濃度が 0.23pmol/L ($\bar{N}=1.10$) の場合、1 個の一次粒子が占める割合は 55%であり、2 個以上の一次粒子が占める割合は 44%であり、二次粒子が占める割合は 1%である。濃度が 0.26pmol/L ($\bar{N}=1.25$) の場合、1 個の一次粒子が占める割合は 54%であり、2 個以上の一次粒子が占める割合は 46%である。濃度が 0.29pmol/L ($\bar{N}=1.40$) の場合、1 個の一次粒子が占める割合は 48%であり、2 個以上の一次粒子が占める割合は 51%であり、二次粒子が占める割合は 1%である。

ナノ粒子チップを用いた粒径計測では、粒子の分散状態を維持して計測する場合、一つの観測点には 1 個の一次粒子を固定化することを想定しているが、Fig.3.12 により、抽出した液滴に 2 個以上の粒子が含まれる場合でも、粒子間の距離が溶媒の乾燥中に近接しない範囲まで広がっている場合、粒子が凝集せずに、基板上の一つの観測箇所それぞれ単一の一次粒子の状態で固定化されるケースが確認される。

この場合、ナノ粒子チップ上で、粒度分布測定に用いることができる一次粒子の割合はそれぞれ、100% (0.20pmol/L, $\bar{N}=0.96$)、99% (0.23pmol/L, $\bar{N}=1.10$)、100% (0.26pmol/L, $\bar{N}=1.25$) および 99% (0.29pmol/L, $\bar{N}=1.40$) となり、基板上の観測点に粒子が固定化されない観測点を除いて、ほぼすべての観測点で一次

粒子の粒径の評価が行えることから、計測効率が想定する以上に向上することが期待できる。

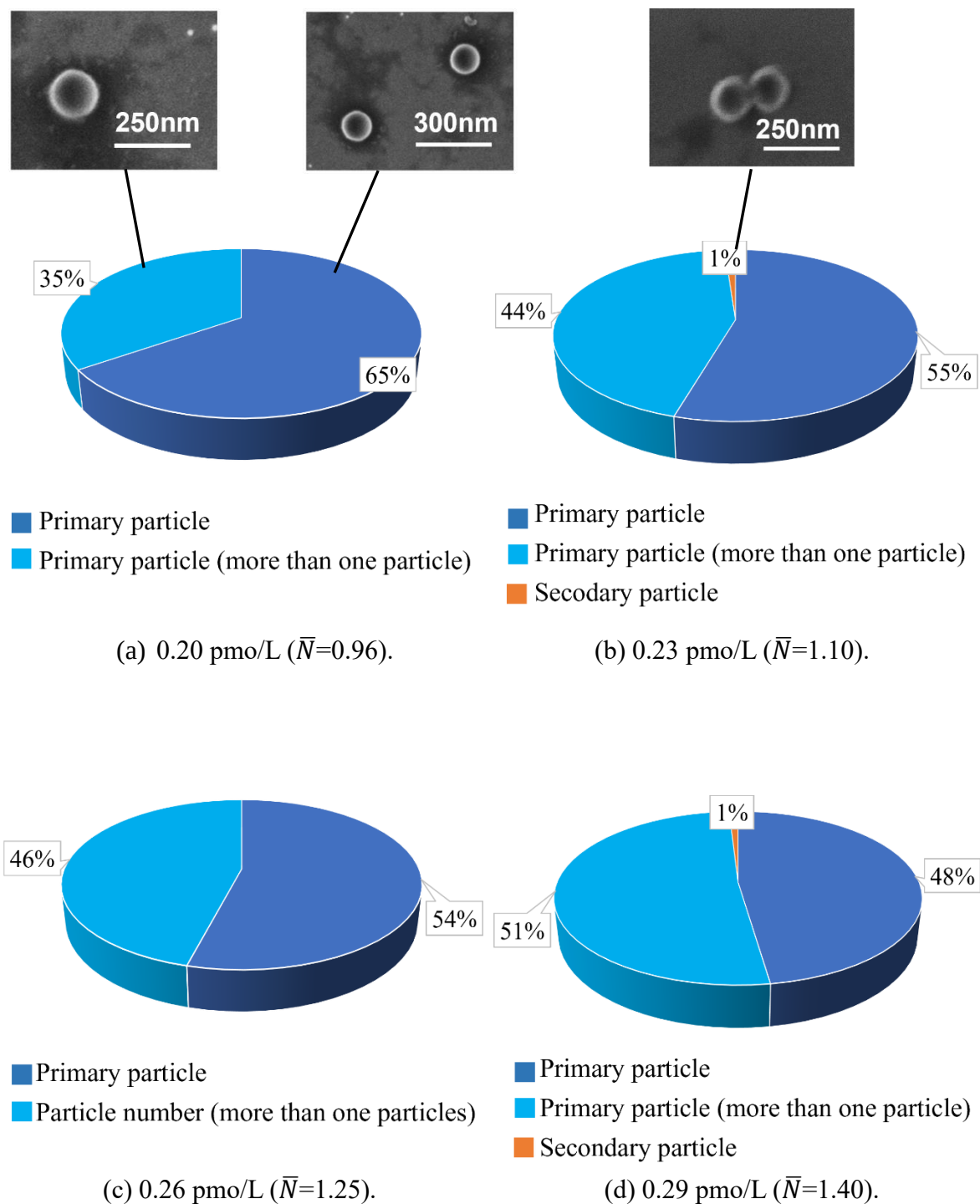


Fig.3.11 The ratio of primary particle and secondary particle on nanoparticle chip for 150nm particle.

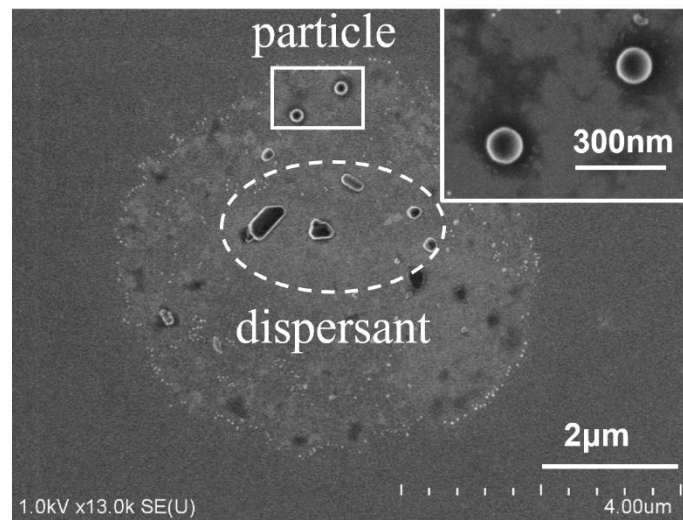


Fig.3.12 Two particles on the measurement point (150nm particle).

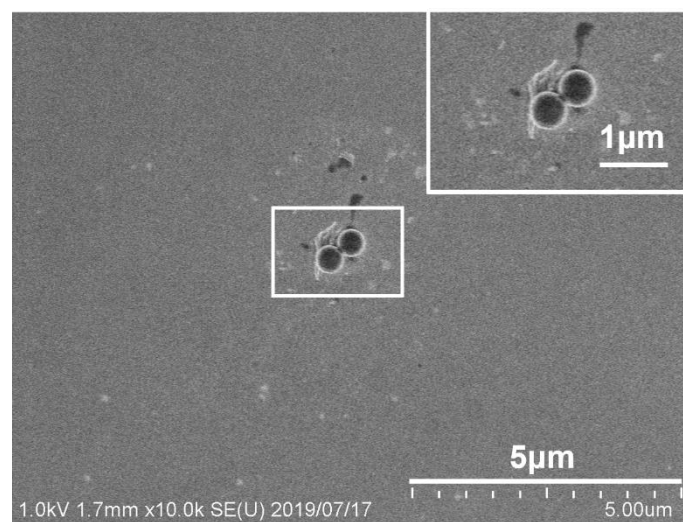
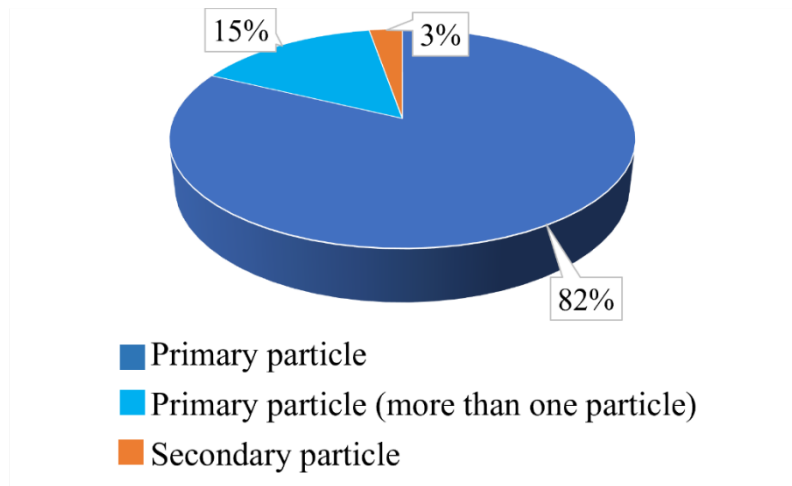


Fig.3.13 Particle aggregation on measurement point (500nm particle).

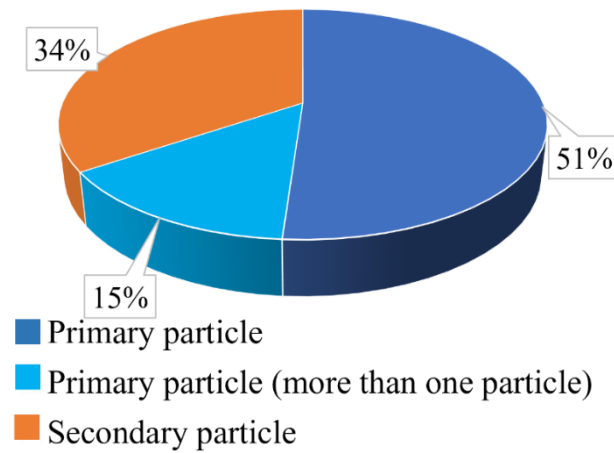
一方、500nm 粒子の場合、一部の粒径測定点で二次粒子が確認された。Fig.3.13 は、二次粒子が粒径測定点に固定された場合の SEM 画像を示す。また、500nm 粒子に対しても、ナノ粒子チップにおける粒径測定点にある一次粒子および二次粒子の数をカウントした。Fig.3.14 は、粒径測定点において、一観測点あたりに 1 個の一次粒子が観測される場合、2 個以上の一次粒子が観測される場合、および二次粒子が観測される場合について、各観測点でカウントされた粒子数の合計に対するそれぞれの粒子数の占める割合を示している。

Fig.3.14 から、濃度が 0.20pmol/L ($\bar{N}=0.96$) の場合、1 個の一次粒子がカウントされた場合の粒子数の占める割合は 82%であり、2 個以上の一次粒子がカウントされた場合の粒子数の占める割合は 15%であり、二次粒子がカウントされた場合の粒子数の占める割合は 3%である。

ここで、ナノ粒子チップ上で抽出された粒子が凝集する現象の有無について検討するために、濃度が 0.29pmol/L ($\bar{N}=1.40$) の場合について、ナノ粒子チップ上に固定化された粒子の種別を評価した。この条件では、Fig.3.14(a)に示す粒子濃度 0.20 pmol/L のスラリーと比較して、ナノ粒子チップ上の一つの観測点に、2 個以上の粒子が抽出される確率が高くなる。この場合、これらの粒径測定点は本来粒度分布の測定に利用できない測定点である。0.20pmol/L の場合、その数の割合は、0.29 pmol/L の場合より小さいため、測定の効率が改善されと考えられる。



(a) 0.20 pmo/L ($\bar{N}=0.96$).



(b) 0.29 pmo/L ($\bar{N}=1.40$).

Fig.3.14 The ratio of primary particle and secondary particle on measurement point (500nm particle).

3.4.2 粒子濃度と抽出粒子数の関係の調査

本節では、3.4.1 節の実験に基づいて、測定した粒子の濃度範囲をさらに広げて、抽出する液滴に内包する粒子数の平均値 $\bar{N}$ が 0.5~1.4 の範囲で、粒子濃度と抽出粒子数の関係を調査した。本実験では、500nm 粒子を用いて、3.4.1 節の実験条件で、粒子濃度が 0.11pmol/L($\bar{N}=0.54$)、0.14pmol/L($\bar{N}=0.67$)、および、0.17pmol/L($\bar{N}=0.82$)の粒子溶液を追加し、ナノ粒子チップを作製した。追加して作製したナノ粒子チップから、同様に、測定点を合計 100 箇所計測し、合計 100 箇所の粒径測定点から抽出された粒子の総数を統計した。

Fig.3.15 は、各粒子濃度において、抽出した粒子の数を示している。横軸は粒子のモル濃度、縦軸は、100 箇所の粒径測定点からカウントされた粒子の総数である。また、赤い線は、プロットした粒子数の線形的なフィッティング結果を示す。黒い線は、式(2.1)を用いて算出した各濃度のスラリーを用いてナノ粒子チップを作製した場合、100 箇所の粒径測定点からカウントされた粒子の総数の期待値の直線である。Fig.3.15 から、粒子濃度の増加に伴い、抽出した粒子数も線形的に増加することが確認された。一方、式(2.1)からも、抽出した液滴の体積 $\bar{V}$ が一定したとき、抽出粒子数 $\bar{N}$ は一定の比例で増加することがわかる。その比例は体積 $\bar{V}$ とアボガドロ定数 N_A の積であり、実験結果のフィッティング直線の傾きを意味している。以上のことから、Fig3.15 で示した実験結果は式(2.1)の物理意味と一致することがわかる。

しかし、Fig.3.15 において、フィッティング直線は 7.3 の切片がある(赤い線)。式(2.1)により、理論上では、濃度が 0 である場合、抽出粒子数も 0 であり、切片が 0 である(黒い線)。実験結果に 7.3 の切片が生じる原因として、以下のことが考えられる。粒子濃度が高くなると、抽出した液滴に複数の粒子が内包する確率が高くなり、その際、粒子の凝集確率も高くなる。したがって、濃度が高い場合は濃度が小さい場合より、凝集の発生が多い。Fig3.15 では、1 つの二次粒子が 1 個の粒子としてカウントされたため、凝集の発生が多くなるほど、基板からカウントされた粒子の数は式(2.1)による算出した期待値との差が大きくなる。すなわち、基板からカウントされた粒子の数のフィッティング結果の直線の傾きは式(2.1)による算出した期待値の直線の傾きとの差が大きくなる。

一方、Table 3.4 は、各粒子濃度において、1 個粒径測定点あたりの粒子数の平均値の結果をまとめている。Table 3.4 から、0.29pmol/L のスラリーの場合、抽出した粒子の数の平均値の実験値(1.26)と理論の期待値($\bar{N}=1.40$)との差が最も大きい。理論値と実験値の差は 10%である。それ以外の各濃度の場合、理論値と実験値の差は 10%以下となるため、抽出した粒子数の平均値は式(2.1)から計算した期待値と一致していることがわかる。

以上のことから、粒子の濃度を調整することにより、抽出した平均粒子数が調整できて、粒子の個別抽出が実現できることが確認された。

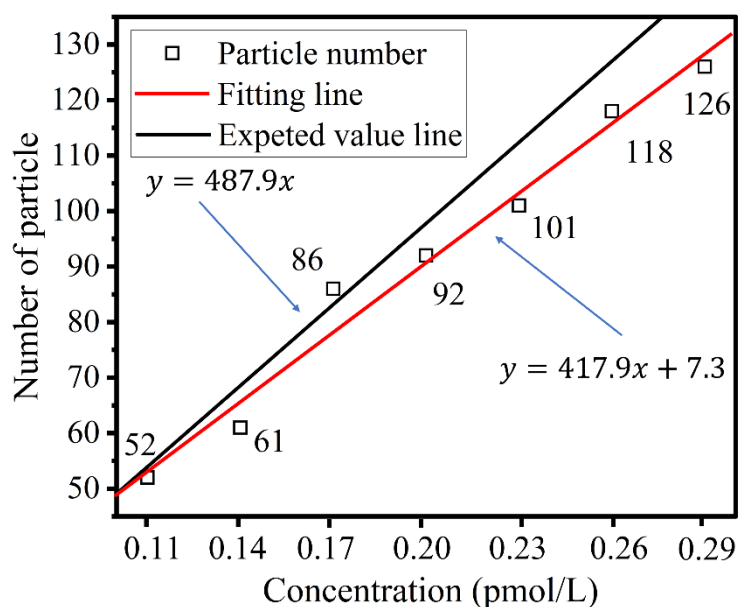


Fig.3.15 Number distribution of particles on measurement point for different concentration (measurement points: 100).

Table 3.4 Average number of sampled particles in measurement point.

Concentration	0.11pmol/L ($\bar{N}=0.54$)	0.14pmol/L ($\bar{N}=0.67$)	0.17pmol/L ($\bar{N}=0.82$)	0.20pmol/L ($\bar{N}=0.96$)
Particle number	0.52	0.61	0.86	0.92
Concentration	0.23pmol/L ($\bar{N}=1.10$)	0.26pmol/L ($\bar{N}=1.25$)	0.29pmol/L ($\bar{N}=1.40$)	
Particle number	1.01	1.18	1.26	

3.5 結言

本章では、ナノ粒子チップの作製の実験装置を構築し、ナノ粒子チップの試作実験を行い、液中にある粒子の個別抽出手法を検討した。

3.3 節では、ナノ粒子チップと従来の液滴滴下法の比較実験から、ナノ粒子チップは、液滴滴下法と比べ、基板上に固定化された一次粒子が粒子の分散状態を保ったまま固定される割合が高くなることが確認された。

さらに、ナノ粒子チップでは、液中から抽出した粒子を基板に規則的に配列できた。粒子の配列の位置誤差の平均値が $2\mu\text{m}$ 以下に抑えられたため、AFM で 100nm 粒子の高さ相当径を測定する場合、基板上の測定範囲は $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ に設定し、粒度分布の評価を行うとき、各粒子が配列した位置を測定する場合、高い確率で粒子を観測できて、粒径の測定ができると考えられる。さらに、各位置の座標を記録し、それらの位置座標を取り組んだスクリプトを用いれば、粒子の粒径測定の自動化も可能であり、粒度分布測定の効率化が期待できる。

3.4 節では、CMP スラリーの粒径と相当する $150\text{nm}\sim 500\text{nm}$ の粒子を用いて、粒子濃度を調整し、粒子の抽出状況を調査した。その結果、ナノ粒子チップでは、この粒径範囲内において、高確率で液中に分散する粒子をその分散状態を維持したまま基板上に固定可能であることが確認された。

さらに、抽出粒子数の期待値が $0.5\sim 1.40$ の範囲で、粒子濃度と抽出粒子数の関係を調査し、その結果、粒子の濃度を調整することにより、抽出した平均粒子数が調整できて、粒子の個別抽出が実現できることが確認された。

参考文献

- [85] E.E. Michaelides, Brownian movement and thermophoresis of nanoparticles in liquids, *Int. J. Heat. Mass. Trans.*, 81(2015), pp.179-187.
- [86] B. Uma et al., Nanoparticle Brownian motion and hydrodynamic interactions in the presence of flow fields, *Phys. Fluids.*, 23 (2011), 073602.
- [87] JIS Z 8827-1:2018 ; 粒子径解析—画像解析法—第 1 部：静的画像解析法.

第4章 ナノ粒子チップを用いた粒度分布計測の評価

4.1 緒言

3章において、ナノ粒子チップは、液中にある粒子の分散状態を保ったまま、高確率で粒子を液中から基板に固定化できたことが確認された。そこで、SEMを用いて、基板上にある粒子の粒径を多数計測し、その平均粒径と粒径のばらつきを評価すれば、液中の分散状態にある粒子の粒度分布を評価することが可能と考えられる。

4.2節以後では、ナノ粒子チップは、液中に分散する粒子の粒度分布評価への適用性を実験的に検証した。4.2節では、粒径が均一の標準ナノ粒子を対象とし、ナノ粒子チップを用いて、その粒度分布を計測した。また、計測結果の信頼性を評価するため、ナノ粒子チップを用いて測定した粒度分布結果はDLSを用いて測定した粒度分布と比較し、測定結果の正確性を評価した。4.3節では、複数の平均粒径とばらつきを持つ粒子を対象とし、ナノ粒子チップを用いて、その多峰性粒度分布を計測した。また、ナノ粒子チップを用いて測定した粒度分布は、DLSを用いて測定した粒度分布と比較し、DLSと比べ、ナノ粒子チップの優位性を検討した。

4.2 単分散ナノ粒子の粒度分布計測

4.2.1 実験概要

ナノ粒子チップは液中に分散する粒子の粒度分布計測の有用性を検討するため、本節では、平均粒径が150nmと500nmの標準粒子を用いて、ナノ粒子チップを作製し、その単峰性粒度分布を測定した。また、測定結果の信頼性を評価するため、単峰性粒度分布の測定に有効であるDLSを用いて、二種類の粒子の平均粒径および粒度分布を計測し、ナノ粒子チップでの測定結果とDLSでの測定結果を比較した。以下は、実験条件と実験内容の詳細を示す。

＜ナノ粒子チップを用いた粒度分布計測＞

本実験では、3.4節の実験と同様な標準粒子を用いた。使用した粒子の仕様をTable 3.1に参照する。150nmの粒子に対して、3.4節の実験から、モル濃度が0.26pmol/Lの場合、抽出された一次粒子の割合が最も高いため、本実験では、150nm粒子の濃度を0.26pmol/Lに調整した。また、比較のため、500nm粒子に対しては、本来抽出された一次粒子の割合が最も高い0.20pmol/Lを選択するは

ずであるが、比較のために、150nm 粒子と同様な濃度を選択した．ナノ粒子チップの作製条件を以下に示す．

- 粒子濃度：0.26pmol/L
- 液滴体積：8.1pL
- 液滴配置間隔：50μm
- 基板：Si ウェハ
- そのほか、単分散粒子サンプルを作るため、ナノ粒子チップを作製する前、粒子溶液をフィルターでフィルタリングし、大きい凝集体を除去した．使用フィルターの穴径について、150nm の場合、穴径は 0.22μm である．500nm の場合、穴径は 1μm である

上記の条件で作製したナノ粒子チップから、SEM を用いて、各粒径測定点における一次粒子の面積を算出し、その面積から一次粒子の面積相当径を計測した．面積相当径の算出方法を以下に示す[88, 89]．Fig.4.1 は 150nm 粒子の一次粒子の画像である．Fig.4.1 から、画像解析ソフト ImageJ で粒子の面積 A (Fig.4.1 赤い円内の面積) を算出し、面積相当径 d は面積 A から算出できる．面積相当径 d は

$$d = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (4.1)$$

で算出する．

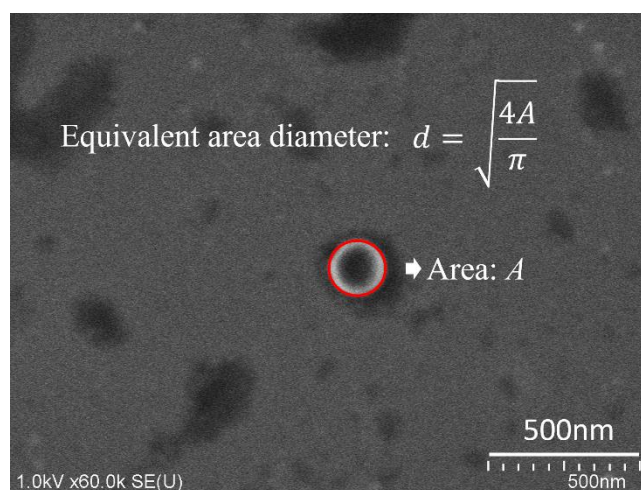


Fig.4.1 Measurement method for equivalent area diameter (150nm particle).

<DLS を用いた粒度分布計測>

ナノ粒子チップを用いた粒度分布計測と比較するため、単分散粒子溶液は、ナノ粒子チップを作製する前、DLS で粒度分布を測定した。DLS での測定は室温 25℃に行い、溶媒の条件（粘度・屈折率など）は 25℃における水の各物理量に設定した。詳細の測定条件を Table 4.1 に示す。DLS の測定装置は大塚電子株式会社のゼータ電位・粒径測定システム ELS-Z シリーズである。Fig.4.2 は測定装置の外観図および仕様を示す。

Table 4.1 Measurement condition for DLS.

測定温度	25℃
溶媒粘度(cP)	0.8878
屈折率	1.3328
誘電率	78.3
繰り返し数	3



ELS-Z の仕様

測定濃度範囲	0.00001%~40% (粒子径測定) 0.001%~40% (Zeta 電位測定)
Zeta 電位	-200mv~200mv
電気移動度	$-20 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
粒子径	0.6nm~10000nm

Fig.4.2 Specification for ELS-Z

4.2.2 単峰性粒度分布の測定結果

150nm 粒子に対して、ナノ粒子チップから 201 個の粒子の面積相当径を測定し、個数基準の粒度分布を評価した。面積相当径の測定結果、粒子の個数基準粒径の平均値は 154nm である。この結果は 150nm 標準粒子の平均粒径の認証値 152nm と一致する。

Fig.4.3 は測定した 150nm 粒子の個数基準粒度分布である。Fig.4.3 において、横軸は粒径、縦軸は粒子の数頻度である。各粒径に対して、カウントされた粒子数がヒストグラムで表示され、Fig.4.3 における赤線は粒子数分布のヒストグラムのガウス分布のフィッティングを行った結果を示している。フィッティングに用いられたパラメータ式を以下に示す。

$$y = ae^{-\frac{(x-x_c)^2}{2w^2}} \quad (4.2)$$

ここで、 a は分布の高さ、 x_c は分布の中心値、 w は分布の半値幅である。 x は粒径のデータ、 y は粒子の個数のデータである。

フィッティング曲線から、粒子のモード径は 155nm であることが確認された。この計測結果において、粒度分布のモード径は個数平均粒径と一致する。このことから、150nm 粒子の粒度分布はガウス分布に従うことが分かる。また、粒度分布のばらつきについて、粒径の標準偏差は 6nm であり、個数平均粒径に対する粒度分布の標準偏差の割合を示す CV 値は 3.4% である。ここで、CV 値の測定結果は標準粒子の CV 値の認証値 2.46% と一致する。また、CV 値が 10% 以下であるため、粒子が単分散粒子であると判断できる[90]。以上のことから、150nm の単分散粒子に対して、ナノ粒子チップを用いて、その粒度分布を正確に測定できた。

500nm 粒子に対して、ナノ粒子チップから 212 個の粒子の面積相当径を測定し、個数基準の粒度分布を評価した。その結果、粒子の個数基準粒径の平均値は 491nm である。この結果も 500nm 標準粒子の平均粒径の認証値 498nm と一致する。

Fig.4.4 は測定した 500nm 粒子の個数基準粒度分布である。Fig.4.4 において、粒径のヒストグラムのフィッティング曲線から、492nm のモード径が確認された。モード径の測定結果は粒子の個数基準平均粒径と一致する。また、粒度分布のばらつきについて、粒子の標準偏差は 12nm、CV 値は 2.5% である。CV 値の測定結果は標準粒子の CV 値の認証値 1.15% と一致する。以上のことから、500nm の単分散粒子に対しても、ナノ粒子チップを用いて、その粒度分布を正確に測定できた。

以上，標準粒子の粒度分布測定結果から，ナノ粒子チップは，単分散粒子の粒度分布評価に対して，有効であることが確認された。

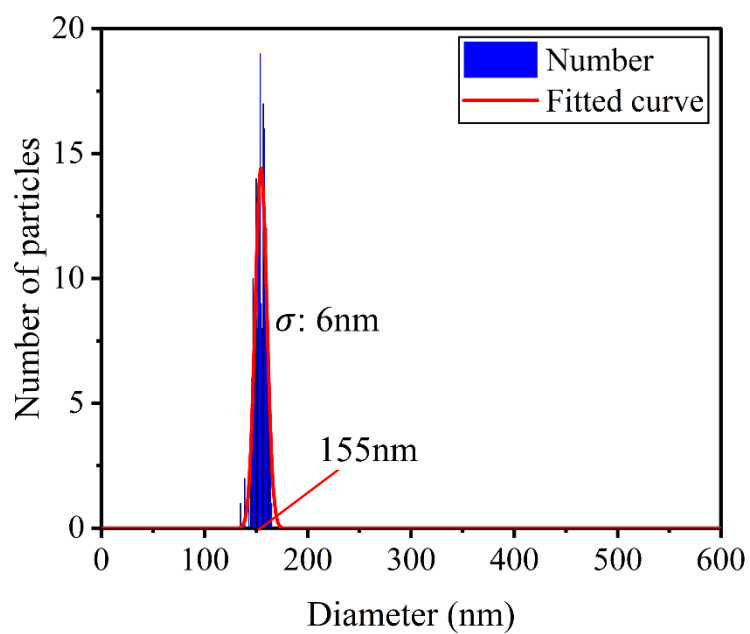


Fig.4.3 Number-weighted particle size distribution using nanoparticle chip (150nm particle).

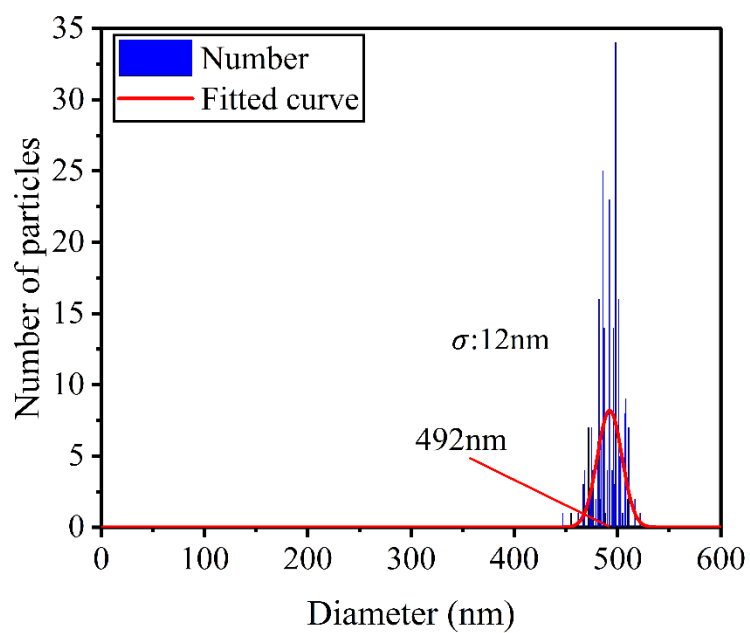


Fig.4.4 Number-weighted particle size distribution using nanoparticle chip (500nm particle).

4.2.3 DLS とナノ粒子チップの粒度分布計測の比較

ナノ粒子チップを用いた粒度分布測定信頼性を評価するため、ナノ粒子チップを用いた単分散粒子の粒度分布測定結果は DLS を用いた粒度分布測定結果と比較した。DLS を用いた粒度分布測定結果を以下に示す。

150nm 粒子に対して、DLS でキュムラント径を 3 回測定し、その平均値を求めた結果は 156nm である。また、粒度分布の広がり示す多分散指数 PI の平均値は 0.086 である。JIS Z8828:2019 により、粒子の多分散指数 PI が 0.1 未満の場合、粒子が単分散粒子とみなす[91]。

Fig.4.5 は DLS で測定した 150nm 粒子の光強度基準の粒度分布を示す。Fig.4.5 において、横軸は粒径であり、縦軸は、粒子を粒径で分類し、各種類の粒子による発生した散乱光強度が粒子全体による散乱光強度に対する頻度である。Fig.4.5 から、粒度分布のモード径は 178nm であり、平均粒径より大きくなることが確認された。その原因について、粒子による散乱光の強度は粒径の 6 乗に比例するため、粒径が大きい粒子による散乱光強度が多く検出され、粒度分布のモード径は平均粒径より大きいほうにシフトする傾向がある[92]。

500nm 粒子に対して、DLS でキュムラント径を 3 回測定し、その平均値を求めた結果は 490nm である。粒径のばらつきについて、多分散指数 PI は 0.076 であり、粒子の分散性は単分散である。Fig.4.6 は 500nm 粒子の光強度基準の粒度分布を示す。Fig.4.6 から、粒度分布のモード径は 551nm である。150nm 粒子と同様に、モード径は平均粒径より大きくなるほうにシフトした。

一方、DLS で測定した粒度分布とナノ粒子チップを用いた粒度分布の比較結果を以下に示す。Table 4.2 は、DLS で測定した平均粒径、ナノ粒子チップを用いて測定した平均粒径、および、標準粒子の平均粒径の認証値の比較を示している。本実験で使用したナノ粒子は粒径が均一のポリスチレン標準粒子であり、その平均粒径の認証値の CV 値が 5% 以下であるため、粒径の測定結果は標準粒子の平均粒径の認証値との差が 5% 以内の場合、粒径が正しく測定できていると判断している。Table 4.2 から、二種類の粒子に対して、ナノ粒子チップを用いて測定した平均粒径は DLS で測定した平均粒径と一致し、両方の平均粒径の測定結果は標準粒子の認証値との差が 5% 以内であるため、両方の測定技術は平均粒径を正しく測定できている。また、粒径のばらつきについて、両方の測定技術の結果は、粒子の分散性が単分散であることを示した。

Table 4.2 Comparison of mean diameter measured using DLS, nanoparticle chip and certified value.

Particle type	DLS	Nanoparticle chip	Certified value
150nm particle	156 nm	154 nm	152 nm
500nm particle	490 nm	491 nm	498 nm

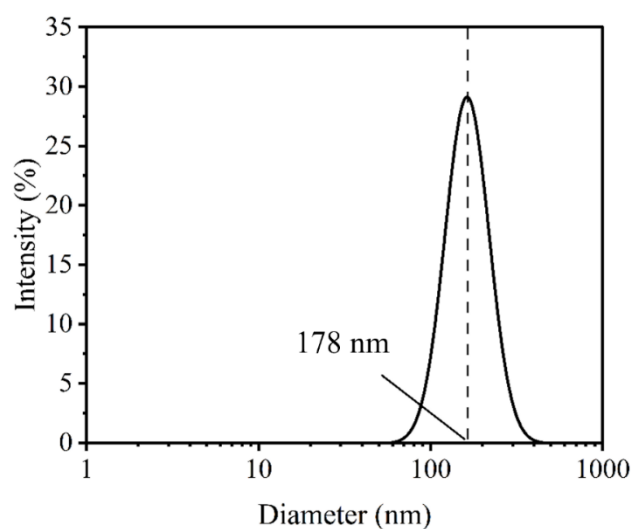


Fig.4.5 Intensity-weighted particle size distribution using DLS (150nm particle).

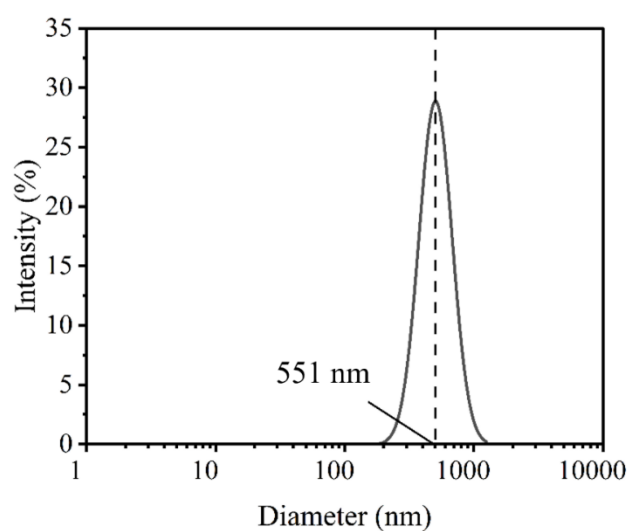


Fig.4.6 Intensity-weighted particle size distribution using DLS (500nm particle).

粒度分布の評価を DLS で行う場合、その測定値は、粒子による散乱光強度を取得して粒度分布を測定するため、粒度分布の縦軸は光強度の頻度である。粒子による散乱光強度は粒径の 6 乗に比例するため、ある粒子群に対して、粒径が $d_1, d_2 \dots d_k$ の粒子の数は、それぞれ、 $n_1, n_2 \dots n_k$ とすると、粒径が d_i の粒子による光強度の頻度 I_i は

$$I_i = \frac{n_i d_i^6}{\sum_{i=1}^k n_i d_i^6} \quad (4.3)$$

である。

一方、個数基準の粒度分布の場合、縦軸は粒子の個数頻度である。同様な粒子群に対して、各粒径の粒子を粒子全体に占める個数頻度 q_0 は

$$q_0 = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (4.4)$$

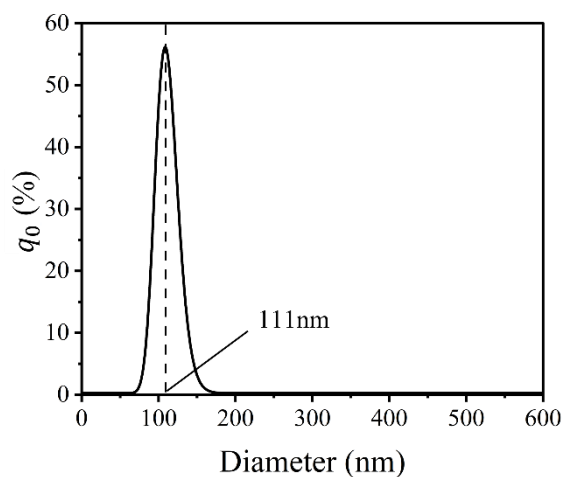
である。したがって、DLS で測定した粒度分布とナノ粒子チップを用いて測定した粒度分布を比較するためには、光強度基準の粒度分布を個数基準の粒度分布を変換する必要がある[93]。

Fig.4.7 は、DLS での光強度基準粒度分布から変換した個数基準粒度分布とナノ粒子チップを用いて測定した粒度分布の比較を示した。Fig.4.7 において、横軸は粒径、縦軸は粒子の個数頻度 q_0 である。Fig.4.7(a)および Fig.4.7(b)は、それぞれ、光強度基準粒度分布から補正した 150nm 粒子および 500nm 粒子の個数基準の粒度分布である。その補正方法について、光強度の確率密度値を粒径の 6 乗に相当する係数で補正した。Fig.4.7(a)から、粒度分布は非対称分布であるため、モード径は 111nm であり、キュムラント径の平均値と一致しない。Fig.4.7(b)から、500nm 粒子に対しても、同様に、モード径は 345nm であり、キュムラント径の平均値と一致しない。一方、Fig.4.7(c)および Fig.4.7(d)はナノ粒子チップを用いた 150nm 粒子と 500nm 粒子の粒度分布結果である。Fig.4.7(c)および Fig.4.7(d)から、150nm 粒子と 500nm 粒子のモード径はそれぞれ 155nm と 492nm であり、粒子の個数平均粒径と一致する。

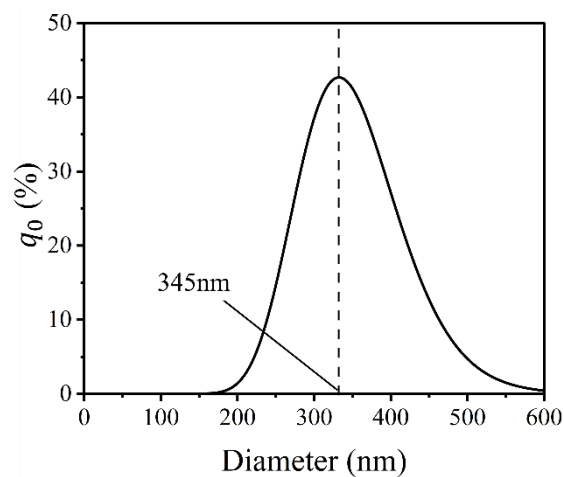
DLS の測定結果において、変換した個数基準粒度分布の形状がガウス分布と異なる点については、粒度分布の算出時にその近似に利用する関数がキュムラント母関数であり、対数関数と似た特徴を有し、非対称であるためと考えられる[94-96]。したがって、ナノ粒子チップを用いて計測された個数基準粒度分布の形状と DLS を用いて測定された個数基準粒度分布の形状を直接比較するのは適切ではない。

ただし、単分散粒子の測定では、ナノ粒子チップを用いて測定した個数平均粒径と DLS で測定したキュムラント径の平均値は、良く一致しており、単分散粒

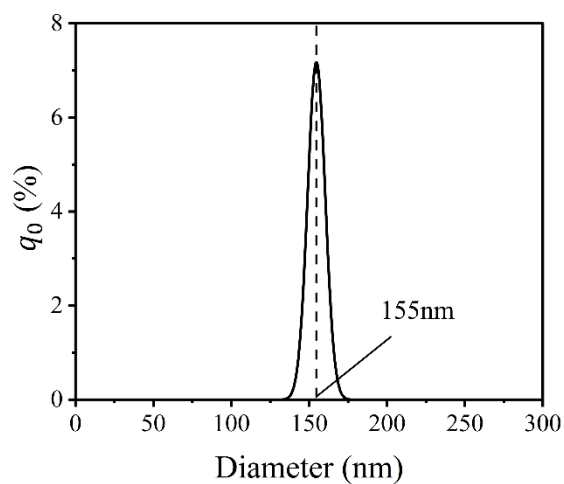
子の測定結果に限り，DLS で求めた粒子の平均粒径は，ナノ粒子チップを用いて測定した平均粒径に対して，測定結果の比較の基準となりうると考えられる。



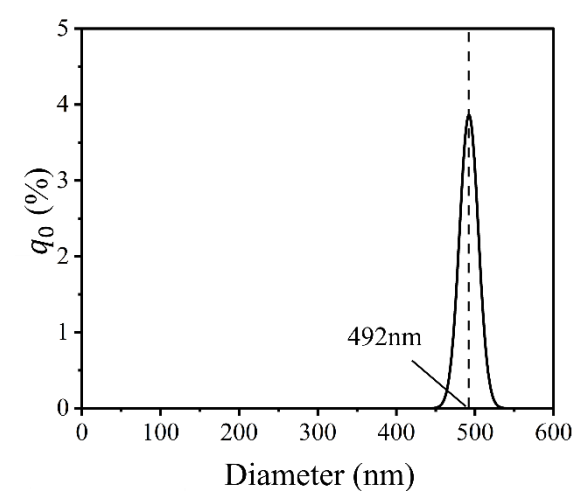
(a) 150nm particle; DLS.



(b) 500nm particle; DLS.



(c) 150nm particle; Nanoparticle chip.



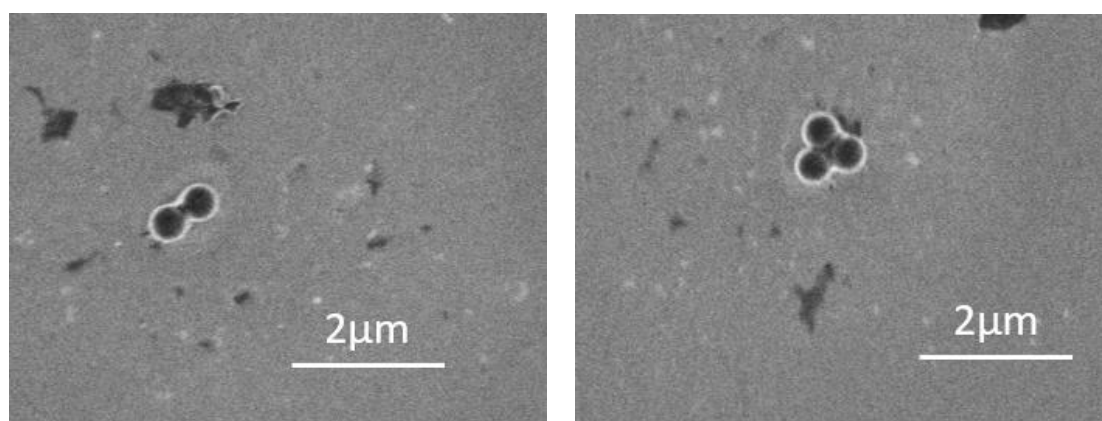
(d) 500nm particle; Nanoparticle chip.

Fig.4.7 Comparison of number-weighted particle size distribution using DLS and nanoparticle chip.

4.2.4 二次粒子を含んだ粒度分布の評価

2.2.1 節に述べたように、通常、CMP スラリー中の砥粒は単分散であり、スラリーの保存中に、その分散状態が変化し、少量の二次粒子を生成することがある。その場合、Fig.2.1 のような一次粒子の分布を主として、少量の二次粒子の分布が付属される分布となる。ただし、CMP プロセスにおいては、少量の二次粒子でも、加工に悪影響に与える可能性があるため、その平均粒径として代表径を測定し、また、形成された二次粒子の数を把握する必要がある。

ナノ粒子チップを用いた粒度分布計測では、単分散粒子は少量の二次粒子が含む場合でも、二次粒子の数と代表径を評価することが可能である。本節でのナノ粒子チップを用いた粒度分布計測実験において、500nm 粒子に対して、一部の二次粒子が確認された。合計 200 箇所の粒径測定点から、22 個の二次粒子が確認できた。そのうち、二量体の数は 18 個、三量体の数は 4 個である。二量体と三量体の画像をそれぞれ Fig.4.8(a)と Fig.4.8(b)に示す。これらの二次粒子に対して、一次粒子と同様な方法で面積相当径を測定した。その結果、二量体の平均粒径は 702nm、三量体の平均粒径は 835nm である。粒度分布について、二次粒子の数は少ないため、粒度分布は評価しなかった。また、ナノ粒子チップは、高確率で粒子の分散状態を保ったまま、粒子を固定化できたため、二次粒子の面積相当径を測定することにより、CMP スラリーにある少量の二次粒子に対して、その代表径と数を評価することが可能と考えられる。



(a) Dimer.

(b) Trimer.

Fig.4.8 Secondary particle on nanoparticle chip.

4.3 多分散ナノ粒子の粒度分布計測

4.3.1 実験概要

2.2.1 節に述べたように、通常、CMP スラリーは、主な成分が一次粒子であり、少量の成分が二次粒子である。二次粒子の数が少ない場合、スラリーは単分散粒子であるが、二次粒子が多い場合、その分散性が多分散であることもある。また、CMP プロセスにおいて、一部の材料に対して、材料の除去率を向上するため、異なる平均粒径のスラリーを混合して、加工を行う場合がある。このような混合スラリーの粒度分布は、複数の平均粒径異なるスラリーの粒度分布を持つ多峰性粒度分布である。このような多峰性粒度分布を持つ混合スラリーも多分散粒子である。本節では、このような多峰性粒度分布を持つ多分散粒子に対して、ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術の有効性を検討している。

本節の実験では、粒径 150nm の標準粒子と粒径 500nm の標準粒子を混合し、多峰性粒度分布の特徴を有するスラリーを疑似的に再現した。ナノ粒子チップを用いて、そのスラリーの粒度分布を測定した。また、同様なスラリーに対して、DLS を用いて粒度分布を測定した。ナノ粒子チップを用いた粒度分布測定結果は DLS で測定した粒度分布の結果と比較し、多峰性粒度分布測定に対する両手法の優位性を評価した。

以下は、実験内容と実験条件の詳細を示す。

＜ナノ粒子チップを用いた粒度分布測定＞

本実験では、4.2 節と同様な標準粒子を用いて、粒子の個数基準の同濃度 (0.26pmol/L) の 150nm 粒子の溶液と 500nm 粒子の溶液を 1 : 1 の割合で混合した。作製したスラリーに対して、4.2 節と同様な実験条件でナノ粒子チップを作製した。実験条件の詳細を 4.2 節に参照する。また、4.2 節と同様な方法で、ナノ粒子チップに固定された一次粒子の面積相当径を測定し、スラリーの粒度分布を測定した。

通常、スラリーの二次粒子の粒径はその分布が未知となるが、作製したスラリーでは、多峰性粒度分布のそれぞれの分布ピークの近傍で、その粒度分布が正規分布となるため、スラリーの粒度分布の評価を行う際の標準サンプルとして利用できると考えられる。ナノ粒子チップ手法で多峰性粒度分布を測定した場合、その粒度分布が正しく測定できれば、スラリーに含まれる平均粒径が異なる二つの粒子のモード径または個数平均粒径がそれぞれ正確に測定できると考えられる。

＜DLS を用いた粒度分布計測＞

ナノ粒子チップを用いた粒度分布計測と比較するため、スラリーは、ナノ粒子チップを作製する前、DLS で粒度分布を測定した。測定条件は 4.2 節と同様である。詳細の測定条件を Table 4.1 に参照する。

4.3.2 多峰性粒度分布の測定結果

ナノ粒子チップから合計 159 個の粒子の面積相当径を測定し、個数基準の粒度分布を評価した。そのうち、150nm の粒子は 63 個あり、500nm の粒子は 96 個ある。測定した結果、粒子の個数平均粒径は 353nm である。

Fig.4.9 は測定した粒度分布を示す。Fig.4.9 において、各粒径に対して、カウントされた粒子数がヒストグラムで表示される。黒い曲線は粒度分布のフィッティング曲線である。赤い曲線は、混合前の単分散粒子の粒度分布測定結果である。

Fig.4.9 から、混合スラリーの個数基準の粒度分布は多峰性粒度分布であることが確認された。多峰性粒度分布の左側のピーク近傍の粒子について、粒子の個数平均粒径は 153nm であり、ガウス分布の曲線から求めたモード径は 153nm である。左側の分布ピークにおいて、赤い曲線と黒い曲線を比較すると、両者の曲線の分布の中心と広がりが一致していることがわかる。混合スラリーの粒度分布において、左側の分布の平均粒径と粒径のばらつき（分布の広がり）は、それぞれ、単分散 150nm 粒子の平均粒径と粒径のばらつきと一致することが確認された。

一方、多峰性粒度分布の右側のピーク近傍の粒子について、粒子の個数平均粒径は 485nm であり、ガウス分布の曲線から求めたモード径は 485nm である。赤い曲線と黒い曲線と比較すると、混合スラリーの粒度分布において、右側の分布の平均粒径と粒径のばらつきは、それぞれ、単分散 500nm 粒子の平均粒径と粒径のばらつきと一致することがわかる。

以上の結果から、疑似的に多峰性粒度分布を再現したスラリーに対して、平均粒径が異なる 150nm 粒子と 500nm 粒子の粒度分布のピークがそれぞれ正確に測定されたことが確認され、ナノ粒子チップを用いて、多峰性粒度分布を測定できる可能性を示した。

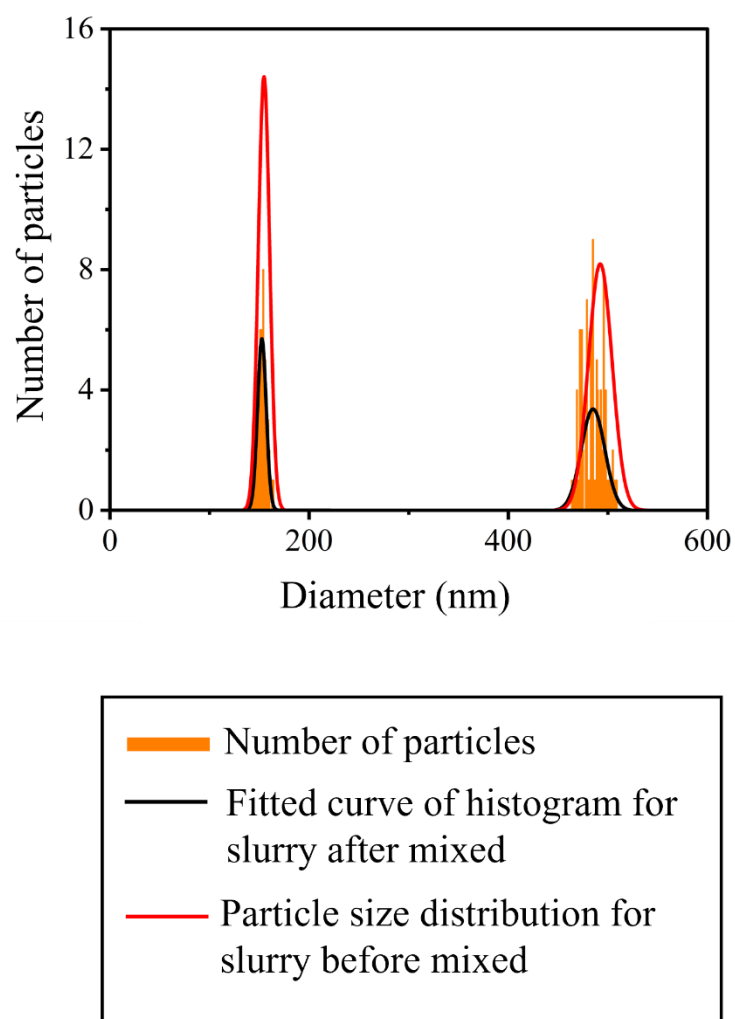


Fig.4.9 Number-weighted particle size distribution using nanoparticle chip.

4.3.3 DLS とナノ粒子チップの粒度分布計測の比較

多峰性粒度分布に対して、ナノ粒子を用いた粒度分布計測手法と DLS の優位性を評価するため、DLS を用いて測定した結果とナノ粒子チップの粒度分布結果を比較した。以下は、DLS を用いた混合スラリーの粒度分布測定結果を示す。

キュムラント径を 3 回測定した結果、平均粒径は 378nm であり、多分散指数 PI の平均値は 0.218 である。Fig.4.10 は DLS で測定した混合スラリーの粒度分布結果を示す。Fig.4.10 に示すヒストグラムは混合スラリーの光強度基準の粒度分布である。また、単分散 150nm 粒子と単分散 500nm 粒子の光強度基準の粒度分布を比較基準に、記載している。

Fig.4.10 から、混合スラリーの光強度粒度分布は、本来、二つの平均粒径の異なる単分散粒子の分布が重畳した分布をとるべきであるが、DLS による測定結果では、単分散粒子の分布に近い特徴を持ち、複数のピークが確認できない。

このことから、DLS は、疑似的に多峰性分布（二つのピークを持つ分布）を再現した標準粒子に対して、その粒度分布を正しく測定できなかったことがわかる。一方、4.3.2 節の Fig.4.9 に示す粒度分布の測定結果から、ナノ粒子チップを用いることで、多峰性分布を持つ粒子に対して、その分布に含まれる二つの単分散粒子の粒度分布のピークをそれぞれ区別し、測定できることがわかる。したがって、複数のピークを持つ多峰性粒度分布を持つ粒子に対して、ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術が有効であることが確認された。

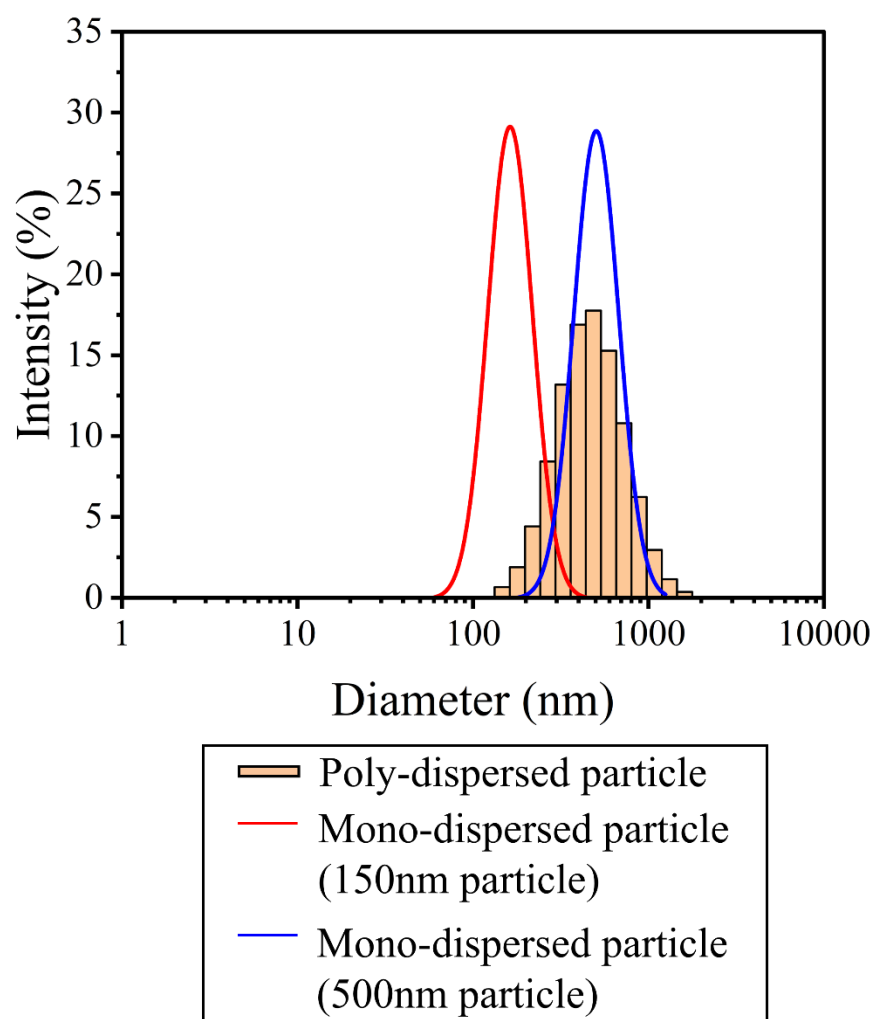


Fig.4.10 Intensity-weighted particle size distribution using DLS

4.4 結言

本章では、ナノ粒子チップは、液中に分散する粒子の粒度分布評価への適用性を実験的に検証した。4.2 節は、粒径が均一の標準ナノ粒子を対象とし、ナノ粒子チップを用いて、その粒度分布を計測した。測定結果は DLS を用いた粒度分布測定結果と比較し、ナノ粒子チップによる粒度分布測定結果の信頼性を評価した。その結果、以下のことが分かった。

ナノ粒子チップを用いた平均粒径の測定結果は、DLS を用いた平均粒径の測定結果と一致し、単分散粒子の平均粒径が正しく測定できている。単分散粒子に対して、DLS とナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術は、両方ともその平均粒径とばらつきを評価できる。また、ナノ粒子チップは、高確率で粒子の分散状態を保ったまま、粒子を基板に固定化できるため、基板にある二次粒子の平均粒径を測定することにより、スラリー中に分散する少量の二次粒子に対して、その代表径と数进行评估できる。

4.3 節では、粒度分布に複数の異なる平均粒径と粒径のばらつきのピークを有する多分散粒子に対して、ナノ粒子チップを用いた粒度分布測定技術の有効性を検討した。実験では、粒径が異なる二種類の粒子を用いて、多峰性粒度分布を疑似的に再現したスラリーを作製し、その粒度分布を、ナノ粒子チップおよび DLS を用いて測定し、多峰性粒度分布計測に対して、両手法の優位性を評価した。その結果、以下のことが分かった。

DLS は、平均粒径が異なる粒子群の分布ピークを区別できず、多峰性粒子の粒度分布評価に適していない。一方、ナノ粒子チップでは、平均粒径が異なる粒子群の分布ピークを区別でき、それぞれの粒子群の分布ピークから、各粒子群の平均粒径とばらつきを評価できたため、多峰性粒度分布の評価に対しては、DLS より優れることが確認できた。

参考文献

- [88] 粉体工学会 編, 粒子径計測技術, 日刊工業新聞社, 1994, pp.8-18.
- [89] JIS Z8900-1-2008; 標準粒子—第一部：粒子径測定装置検定用粒子.
- [90] 杉本忠夫, 単分散微粒子, 日本結晶学会誌, 34(1992), pp.244-248.
- [91] JIS Z8828:2019; 粒子径解析—動的光散乱法.
- [92] J. Yguerabide et al., Light-Scattering submicroscopic particles as highly fluorescent analogs and their use as tracer labels in clinical and biological application, *Anal. Biochem.*, 262 (1998), pp.157-176.
- [93] 粒子径基準, HORIBA Scientific web,
<https://www.horiba.com/jp/scientific/products-jp/particle-characterization/the-basis-of-particle/the-basis-of-particle/particle-size-standard/>, accessed 12 Oct. 2022.
- [94] C.D. Vos et al., Quantitative assessment of the conditioning of the inversion of quasi-elastic and static light scattering data for particle size distributions, *Langmuir*, 12(1996), pp.2630-2636.
- [95] A.G. Mailer et al., Particle sizing by dynamic light scattering: non-linear cumulant analysis, *J. Phys-Condens. Mat.*, 27(2015), 145102.
- [96] K. Franks et al., Non-equivalence of different evaluation algorithms to derive mean particle size from dynamic light scattering data, *J. Nanopart. Res.*, 21(2019), 195.

第5章 粒径100nm以下の粒子の粒度分布計測法

5.1 緒言

CMP スラリーの品質管理のためには、10nm～数 μm 程度までの砥粒の粒度分布を測定する必要がある。2.3.3 節に述べたように、粒径が100nm以下の粒子の粒度分布を測定する場合、SEMは、鮮明な粒子画像を取れず、SEM画像から粒子の輪郭線を判断することが難しくなり、粒径・粒度分布の測定に誤差が生じるため、粒度分布測定の信頼度が落ちる問題がある。一方、AFMを用いて、球状の単分散粒子を測定する場合は、ナノ粒子を平坦な基板上に層状に配列したナノ粒子テンプレートを作製し、その隣接する粒子同士の重心のピッチを測定し、粒径の評価を行う。しかし、CMP スラリーは、液中に大きい二次粒子が混在する場合があるため、ナノ粒子テンプレートの作製が困難である。したがって、従来の粒子配列法を用いる場合、AFMはCMP スラリーの粒子の粒度分布計測に適していない。

一方、2.3.4 節に述べたように、ナノ粒子チップは、単一の粒子が、測定用の基板に配列され、固定されているので、粒子間のピッチではなく、高さ相当径を測定し、粒径を評価できる。粒子の形状が球状である場合、粒子の高さ相当径を測定すれば、粒子の粒度分布評価が可能となる。

粒子の形状が球状ではなく、異方性がある場合、粒径の定義は困難となり、高さ相当径による評価が適切ではないケースがあると考えられるが、そのような粒子については、重量基準の累積頻度分布による粒度分布評価のような方法が用いられる。

5.2 節以後では、ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術は、AFMによる高さ相当径の計測により、100nm以下の粒子の粒度分布評価への適用性を検討した。5.2 節では、ナノ粒子チップを用いた粒子の高さ相当径の定義および測定方法を述べ、高さ相当径の計測において、ナノ粒子チップと従来のサンプリング手法の違いを検討した。5.3 節では、ナノ粒子チップを用いた粒子測定サンプルの作製方法と従来の液滴滴下法による作製した方法の違いについてまとめた。

次に、平均粒径が50nmと100nmの標準粒子の高さ相当径をそれぞれ測定し、提案手法で測定した粒度分布の測定値の信頼性について実験的に検証した。

5.2 AFM を用いた粒度分布測定の見査

5.2.1 高さ相当径の定義と測定方法

2.3.4 節に述べたように、一次粒子は、周りの粒子との凝集がなく、単独に基板に固定された場合、粒子の高さが粒径と等しいため、その高さに相当する粒径を高さ相当径として定義する。

Fig.5.1 は AFM を用いた一次粒子の高さ相当径の測定方法を示す。AFM は、プローブを試料表面にスキャンすることにより、試料表面 3 次元情報を得られる。球状ナノ粒子に対して、プローブが粒子表面をスキャンする際、粒子のトップ位置に経過するスキャンニングパスから粒子の高さを測定できる。ここで、スキャンニングパスのピークの両側に基板の基準位置（高さ）を決めて、スキャンニングパスのピークからその基準位置までの高さの値(Height)は高さ相当径の値(d_h)である。粒子と基板の間に隙間がなく、かつ粒子が変形しない場合、高さ相当径 d_h は一次粒子の粒径 d となる。

二次粒子に対して、同様な方法で測定した高さ相当径の図例を Fig.5.2 に示す。Fig.5.2 のような大きい凝集体の場合、高さ相当径 d_h は二次粒子の代表径として用いられることが可能であるが、二量体または三量体などの小さい凝集体の場合、その高さ相当径の大きさは一次粒子の高さ相当径の大きさに差がつかなくなる可能性がある。この場合、高さ相当径で二次粒子の代表径として用いることが不適切となる。このとき、高さ相当径以外の粒径を選択する。

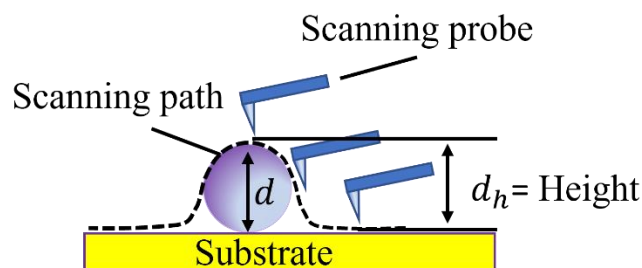


Fig.5.1 Equivalent height diameter measurement for primary particle using AFM.

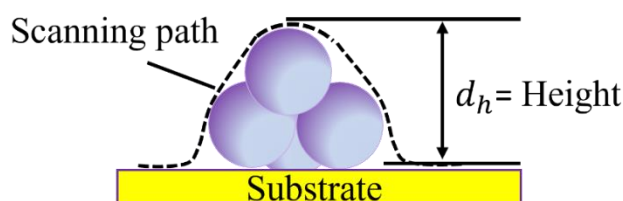


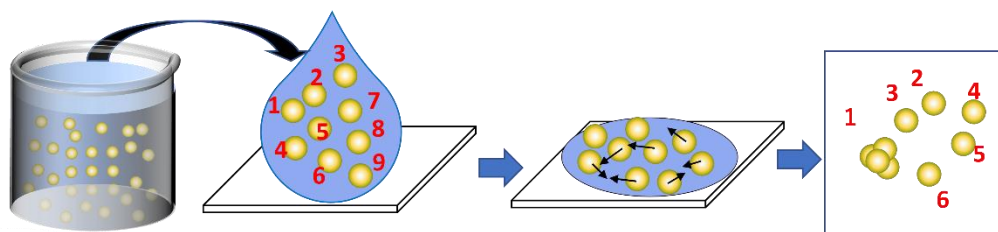
Fig.5.2 Equivalent height diameter measurement for secondary particle using AFM.

5.2.2 従来の手法を用いた粒度分布の誤差要因

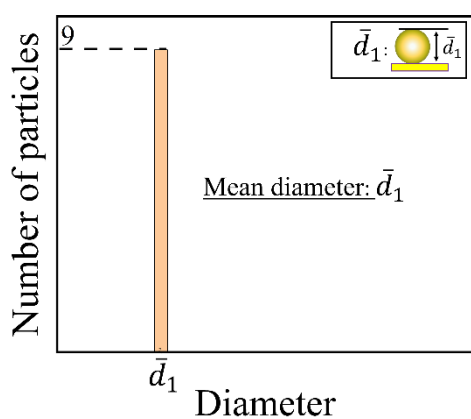
粒子の高さ相当径の測定により液中の粒子の粒度分布を評価する際、従来の液滴滴下法では、粒子が基板上での凝集により、粒子の高さ相当径を変化してしまう問題がある。Fig.5.3 は従来の手法を用いて高さ相当径を測定する際、粒子の凝集による粒度分布測定誤差の要因を示している。

Fig.5.3(a)のように、ある粒子を従来の手法を用いて、粒子を基板上に固定し、粒子の高さ相当径を測定する場合、その粒子は粒径が均一な単分散粒子であり、平均粒径が $\bar{d}_1$ とすると、液中にある粒子の粒度分布を Fig.5.3(b)に示す。ここで、粒子が基板上で凝集し、大きな凝集体が生成した場合、その凝集体の高さ相当径を $\bar{d}_2$ とすると、 $\bar{d}_2$ は一次粒子の粒径 $\bar{d}_1$ との差があり、その差は粒度分布の誤差となる。そのとき、Fig.5.3(a)において、基板上での粒子の高さ相当径の粒度分布を Fig.5.3(c)に示す。液中にある粒子の平均粒径 $\bar{d}_1$ に対して、測定した高さ相当径の平均粒径は $(5\bar{d}_1 + \bar{d}_2)/6$ である。測定した高さ相当径には二次粒子の成分が含まれるため、平均粒径の測定に誤差が与えられる。ここで、二次粒子を除いて、一次粒子のみを測定すれば、正しい平均粒径が測定できるが、CMP スラリーのように、液中にある粒子の分散性が未知の場合、二次粒子を除いて粒度分布を評価するには不適切である。

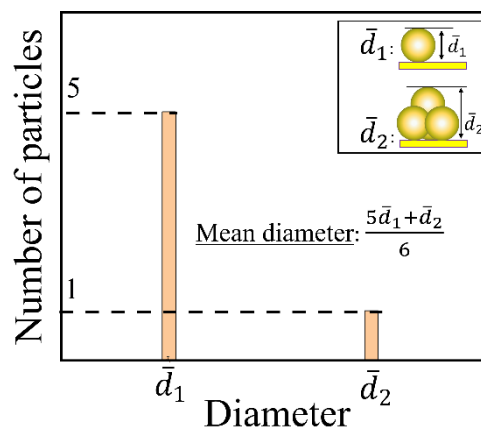
一方、同様な粒子はナノ粒子チップを用いて高さ相当径を評価する場合、Fig.5.4(a)のように、ナノ粒子チップは、液中にある粒子の分散状態を保ったまま、粒子を基板に固定化できる。このとき、液中にある粒子と基板にある粒子の粒度分布をそれぞれ Fig.5.4(b)と Fig.5.4(c)に示す。ここで、液中にある粒子の平均粒径 $\bar{d}_1$ に対して、基板にある粒子の粒度分布には二次粒子の成分が含まれないため、その平均粒径も $\bar{d}_1$ となる。したがって、粒子の分散性が未知な粒子に対して、粒子の高さ相当径を測定することにより、液中にある粒子の粒度分布を評価する場合は、ナノ粒子チップは従来の手法より優れると考えられる。



(a) Conventional particle sampling method.

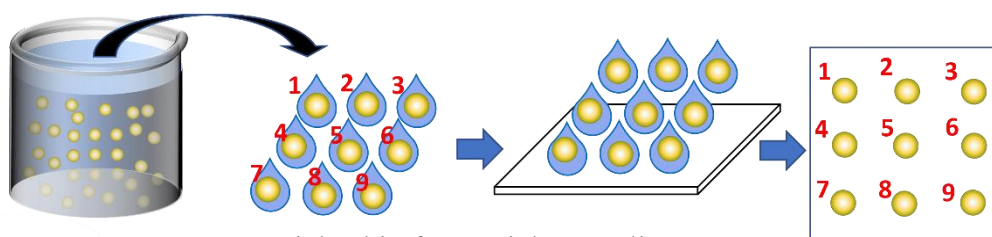


(b) Particle distribution in suspension.

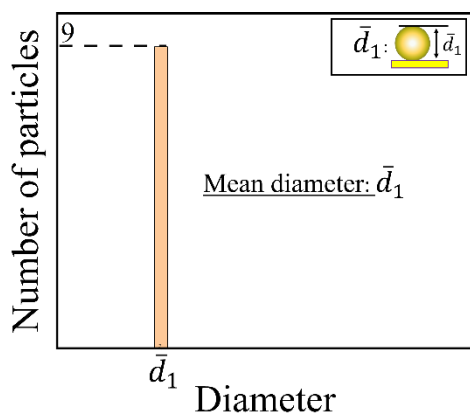


(c) Particle distribution on the substrate.

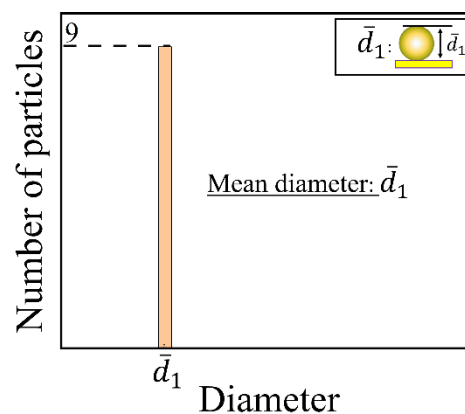
Fig.5.3 Measurement error of equivalent height diameter using conventional method.



(a) Nanoparticle chip for particle sampling process.



(b) Particle distribution in suspension.



(c) Particle distribution on the substrate.

Fig.5.4 No measurement error of equivalent height diameter using nanoparticle chip.

5.3 高さ相当径の測定実験

5.3.1 実験概要

ナノ粒子チップは、粒子の高さ相当径の測定により、液中の分散状態にある粒子の粒度分布評価への適用性を検討するため、本節は、標準ナノ粒子を対象とし、ナノ粒子チップを用いて、その高さ相当径を測定し、粒度分布を評価した。また、ナノ粒子チップを用いた高さ相当径の測定結果は、従来の液滴滴下法を用いて測定した高さ相当径の結果と比較し、ナノ粒子チップ手法の優位性を検討した。そのほか、ナノ粒子チップを用いた粒度分布技術は、粒径 100nm 以下の粒子の粒度分布評価への有効性を検討するため、粒径 100nm 以下の標準ナノ粒子の高さ相当径を測定し、粒度分布を評価した。その測定結果は DLS を用いて測定した粒度分布結果と比較し、ナノ粒子チップ手法の粒度分布の測定精度を評価した。以下、各実験の詳細と実験条件を示す。

<ナノ粒子チップを用いた高さ相当径の計測>

ナノ粒子チップは 100nm 以下の粒子の高さ相当径の評価の有効性を検討するため、粒径 50nm の標準粒子と 100nm の標準粒子(Polysciences 社)を使用し、高さ相当径を評価した。また、従来の液滴滴下法との比較をしやすいため、粒径 200nm の標準粒子(Polysciences 社)と 500nm の標準粒子 (JSR Life Sciences 社)を使用した。Polysciences 社の標準粒子の仕様を Table 5.1 に示す。500nm の標準粒子の仕様を Table 3.1 に参照する。すべての粒子はポリスチレン粒子である。ナノ粒子チップの作製条件を以下に示す。

- 粒子濃度 : 0.20pmol/L
- 液滴体積 : 8.3pL (合計 8100 点配置)
- 液滴配置間隔 : 50 μ m
- 基板 : Si ウェハ

Table 5.1 Standard particles specification for nanoparticle chip.

Type	50nm particle	100nm particle	200nm particle
Mean diameter (nm)	50.1	100.2	197.6
Uncertainty (nm)	0.6	1.3	2.5
CV(%)	10.18	7.50	3.69
Method	Disc Centrifuge		

各サンプルに対しては、AFM を用いてナノ粒子チップの表面を分析し、ナノ粒子チップに固定された各粒径測定点のナノ粒子の高さ相当径を測定した。測定用の AFM は、Nanosurf 社の Nanite AFM C3000 を使用した。Fig.5.5 は AFM の外観図を示す。AFM の測定条件を Table 5.2 にまとめる。200nm 粒子および 500nm 粒子に対して、測定の範囲を $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 、測定範囲をスキャンするパスが 200×200 ラインと設定した。測定範囲とスキャン密度から、スキャンニングピッチを 50nm となる。同じく、100nm 粒子に対して、スキャンをするパスを 250×250 と設定し、スキャンニングピッチを 40nm となる。50nm 粒子を観察するためには、測定範囲を $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ に設定し、スキャンニングピッチを 20nm となる。すべての粒子に対して、AFM の測定方式は非接触測定方式 (DFM: Dynamic Force Mode) である。測定に使用したカンチレバーの仕様を以下に示す。カンチレバーの共振周波数は 190kHz、ばね定数は 48N/m、プローブの先端半径は 10nm である。

100nm 粒子、200nm 粒子および 500nm 粒子に対して、高さ相当径の測定は、ナノ粒子チップにおける粒子が配列した各粒径測定点の位置を記録し、それらの粒径測定点の位置座標を取り組んだスクリプトで、各粒径測定点の自動計測を行った。測定粒子数について、それぞれ、200 箇所の粒径測定点を測定した。1 箇所あたりの測定範囲は $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ である。AFM による測定範囲は、 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ であるため、1 箇所の粒径測定点を測定するために、4 箇所を測定し、 $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ の測定範囲を計測した。

また、50nm 粒子に対しては、測定時の粒子の検出率が低い問題があり、今回の実験では、暫定的に 20 箇所の粒子が確認されて粒径測定点において、粒径を測定した。

Table 5.2 Measurement condition of AFM

Particle type	50nm	100nm	200nm	500nm
Image size	5μm×5μm	10μm×10μm		
Pixel number	250×250		200×200	
Scanning pitch	20nm	40nm	50nm	
Imaging method	Dynamic force mode			

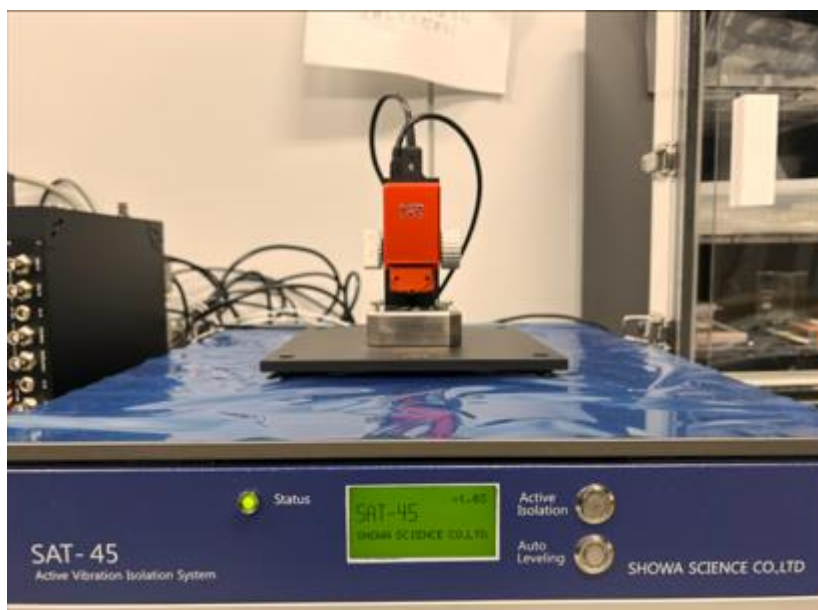


Fig5.5 Nanite AFM C3000.

<AFM のキャリブレーション>

ナノ粒子チップを測定する前、AFM の測定精度の評価およびプローブの校正を行った。AFM の測定精度の評価は、高さ校正標準サンプル(HS-100MG ; Budget Sensor 社)を使用した。使用した標準サンプルについて、段差構造の平均高さは 114nm, 許容誤差は $\pm 3\%$ である。段差のピッチ間隔は $5\mu\text{m}$ である。プローブの校正は、標準サンプルを用いて合計 5 回を測定した。AFM の測定条件は 100nm 粒子の高さ相当径の測定条件と同様である。

Fig.5.6 は標準サンプルの AFM の画像とその画像中央位置の断面プロファイルを示した。Fig.5.6 のプロファイルから、段差構造の高さは 116.3nm であることが確認された。合計 5 回測定した平均高さは 115.6nm であり、標準偏差は 1.0nm である。ここで、測定した平均高さと標準偏差の値はすべて標準サンプルの高さの許容誤差範囲内であるため、AFM のプローブは正確に校正されていることが確認された。

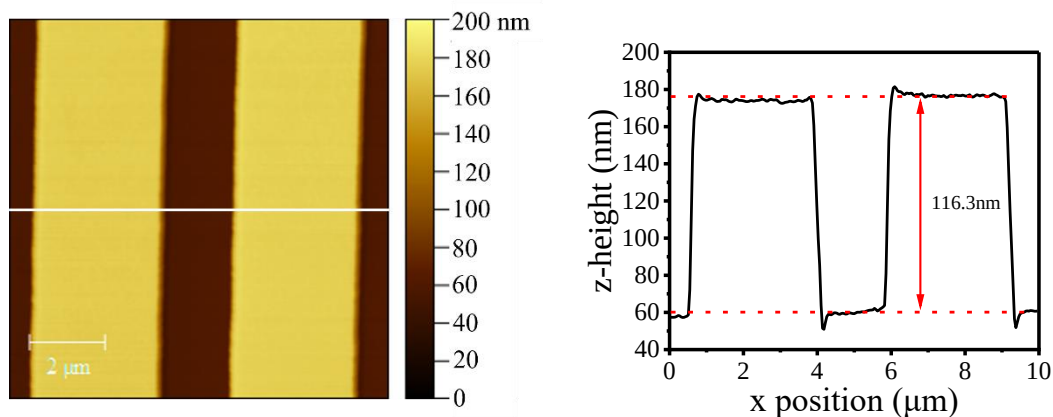


Fig.5.6 Height calibration standard for AFM probe calibration. AFM image for height calibration standard (left) and profile on the center of height calibration standard sample.

<液滴滴下法を用いた高さ相当径の測定>

高さ相当径の測定に対して、ナノ粒子チップ手法の優位性を検証するため、各粒径の粒子溶液を $0.1\mu\text{L}$ の体積で Si ウェハに滴下し、サンプルが乾燥後、Table 5.2 の実験条件で Si ウェハに固定された粒子の高さ相当径を測定した。その測定結果はナノ粒子チップを用いて測定した高さ相当径と比較した。滴下した粒子溶液の濃度は 0.20pmol/L である。

<DLS を用いた平均粒径の計測>

ナノ粒子チップを用いた粒度分布測定の精度を評価するため、ナノ粒子チップを作製する前、各粒子溶液は DLS を用いて平均粒径を測定した。測定環境と測定条件について、測定温度は 25°C であり、測定の溶媒条件は 25°C における純水の各物理量を設定した。詳細を前章の Table 4.1 に参照する。

5.3.2 ナノ粒子チップを用いた高さ相当径測定の特徴

Fig.5.7 は、液滴滴下法を用いて測定した高さ相当径とナノ粒子チップを用いて測定した高さ相当径の比較結果を示す。Fig.5.7(a), Fig.5.7 (c)および Fig.5.7 (e) は、それぞれ、液滴滴下法を用いた 500nm 粒子、 200nm 粒子および 100nm 粒子の AFM 画像である。Fig.5.7(b), Fig.5.7 (d)および Fig.5.7 (f)は、それぞれ、ナノ粒子チップを用いた 500nm 粒子、 200nm 粒子および 100nm 粒子の AFM 画像である。

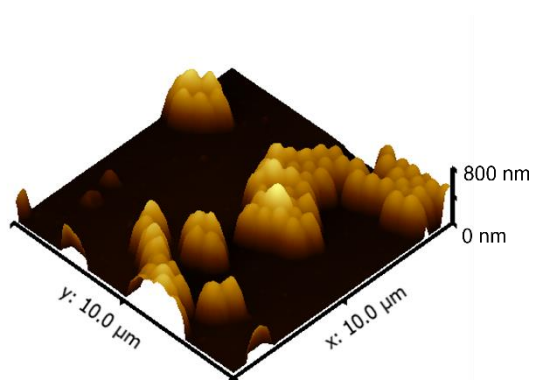
500nm 粒子に対して、Fig.5.7(a)から、液滴滴下法の場合、基板に固定された粒子はすべて凝集体であることが確認された。実験前、すべての粒子溶液は超音波

で 50 分間に分散したことから、粒子が液中における状態は単分散状態であり、粒子の凝集が基板上に発生すると考えられる。一方、Fig.5.7(b)から、粒子が単独に基板上に固定されたことが確認された。ナノ粒子チップの場合、多数の粒子は Fig.5.7(b)のように、一次粒子の状態で基板上に固定されて、粒子の単分散状態が保っていると考えられる。

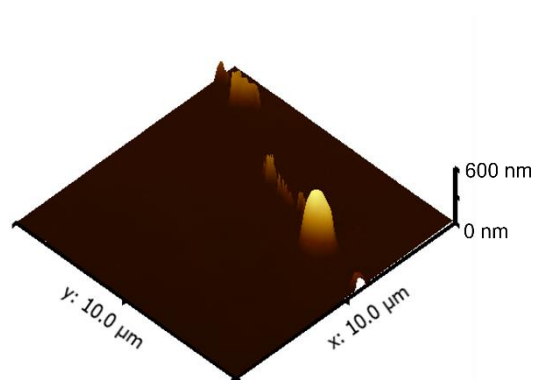
200nm 粒子に対して、Fig.5.7 (c)から、液滴滴下法の場合、基板上でのほとんどの粒子は凝集されたことが確認された。画像の中央部では、粒子同士が重なっていることも確認された。一方、ナノ粒子チップの場合、500nm 粒子と同様に、粒子が単独に基板上に固定されたことが確認された。

100nm 粒子に対して、Fig.5.7 (e)から、液滴滴下法の場合、一部の粒子は一次粒子の状態で基板上に固定されたことが確認されるが、画像の左側に大きな凝集体が観察された。一方、ナノ粒子チップの場合、粒子は一次粒子の状態で基板に固定されている。

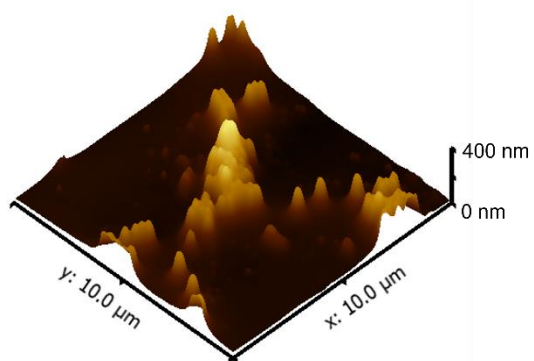
以上のことから、液滴滴下法では、粒子が基板上で凝集し、液中の単分散状態を維持することが困難である。一方、ナノ粒子チップでは、多数の粒子を一次粒子の状態で基板上に固定できて、粒子の液中における単分散状態を保つことが可能である。



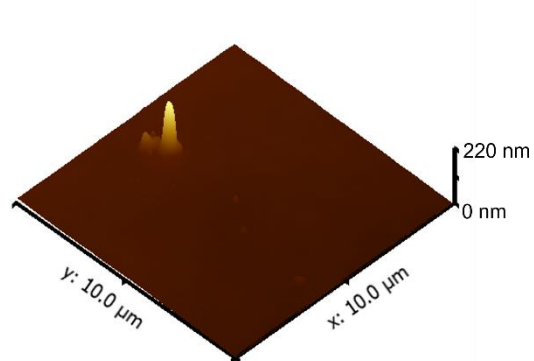
(a) 3-Dimensional image for 500 nm particles using drop deposition (0.1 μL).



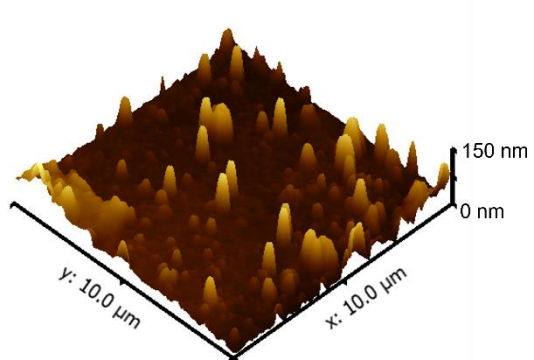
(b) 3-Dimensional image for 500 nm particle using nanoparticle chip (8.3 pL).



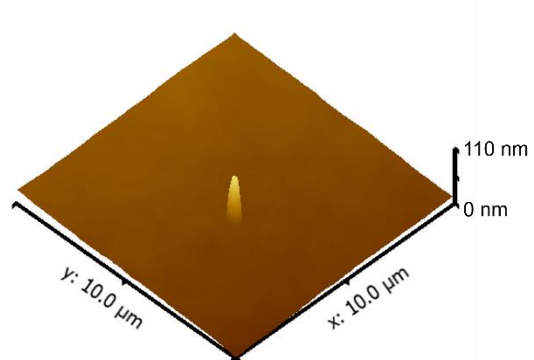
(c) 3-Dimensional image for 200 nm particles using drop deposition (0.1 μL).



(d) 3-Dimensional image for 200 nm particle using nanoparticle chip (8.3 pL).



(e) 3-Dimensional image for 100 nm particles using drop deposition (0.1 μL).



(f) 3-Dimensional image for 100 nm particle using nanoparticle chip (8.3 pL).

Fig.5.7 Comparison of particle AFM image using conventional method and nanoparticle chip. (Concentration: 0.20pmol/L)

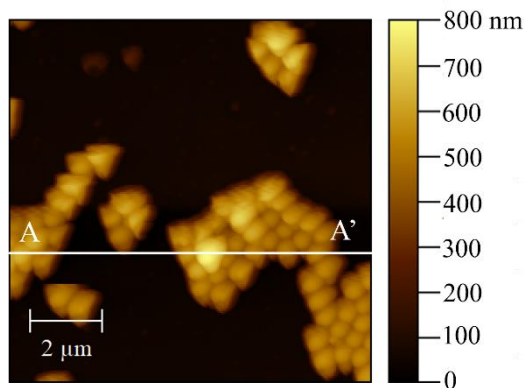
高さ相当径の測定において、粒子の凝集により、粒子同士が重なっている場合、高さ相当径の測定に誤差を与える可能性がある。ナノ粒子チップは、粒子の凝集を防ぐことが可能であるため、従来の液滴滴下法よりもっと正確な高さ相当径を測定できると考えられる。この点を検証するため、次は、ナノ粒子チップを用いて測定した高さ相当径と液滴滴下法を用いて測定した高さ相当径と比較した。

Fig.5.8 は、ナノ粒子チップおよび液滴滴下法を用いて測定した 500nm 粒子の高さ相当径の比較結果を示す。Fig.5.8(a)は液滴滴下法を用いて測定した 500nm 粒子の AFM 画像である。Fig.5.8(c)は、Fig.5.8(a)における A-A'の位置の断面プロファイルである。Fig.5.8(c)から、断面プロファイルに複数の粒子のピークが確認され、最も高い粒子ピークから、粒子の高さ相当径は 772.6nm である。Fig.5.8(b)はナノ粒子チップを用いて測定した 500nm 粒子の AFM 画像である。Fig.5.8(d)は、Fig.5.8(b)における B-B'の位置の断面プロファイルである。Fig.5.8(d)から、断面プロファイルに単一の粒子のピークが確認され、粒子の高さ相当径は 498.7nm である。

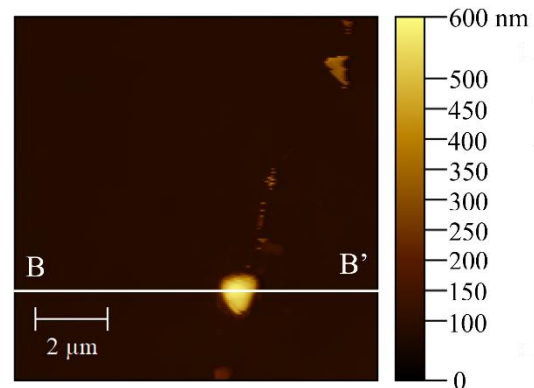
500nm 粒子に対して、液滴滴下法を用いて測定した高さ相当径は明らかに一次粒子の粒径より大きい。この原因は、粒子の凝集により、測定した粒子が周りの粒子と重なって、粒子と基板の間に隙間が生じるためである。このことから、粒子が凝集すると、AFM を用いて高さ相当径を正確に測定できない場合があることがわかる。一方、ナノ粒子チップは、基板における粒子の凝集を防ぐことができ、一次粒子の高さ相当径を容易に測定できる。ここで、一次粒子を直接に基板に固定できるため、測定された高さ相当径は、粒子の凝集による誤差成分が含まれないため、測定結果の値は粒径の大きさに相当する。

Fig.5.9 は、ナノ粒子チップおよび液滴滴下法を用いて測定した 200nm 粒子の高さ相当径の比較結果を示す。Fig.5.9(a)は液滴滴下法を用いて測定した 200nm 粒子の AFM 画像である。Fig.5.9(c)は、Fig.5.9(a)における C-C'の位置の断面プロファイルである。Fig.5.9(c)では、断面プロファイルからすべての一次粒子のピークを区別できなく、粒子の高さ相当径は 326.8nm である。Fig.5.9(b)はナノ粒子チップを用いて測定した 200nm 粒子の AFM 画像である。Fig.5.9(d)は、Fig.5.9(b)における D-D'の位置の断面プロファイルである。Fig.5.9(d)から、高さ相当径は 208.4nm であることが確認された。

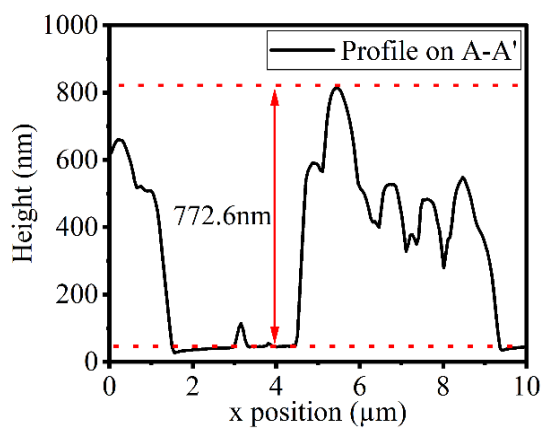
200nm 粒子に対して、液滴滴下法の場合、高さ相当径は粒径より大きく測定され、その誤差は 100nm 以上であることがわかる。一方、ナノ粒子チップの場合、高さ相当径の測定結果は粒径の値と相当することがわかる。



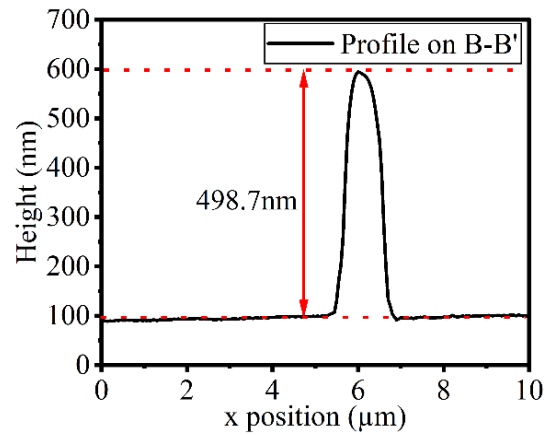
(a) 500 nm particle using conventional method.



(b) 500 nm particle using nanoparticle chip.

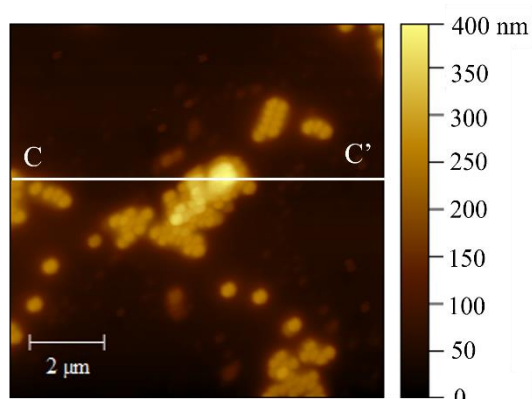


(c) Profile on A-A'.

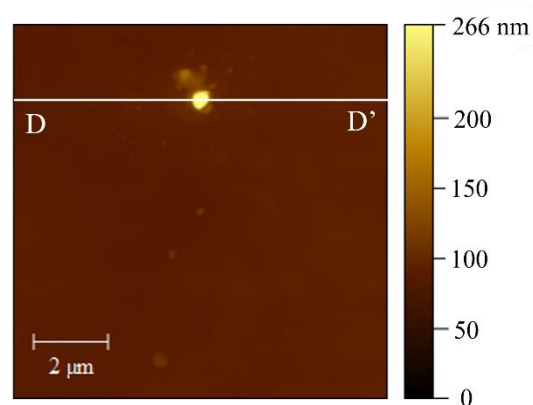


(d) Profile on B-B'.

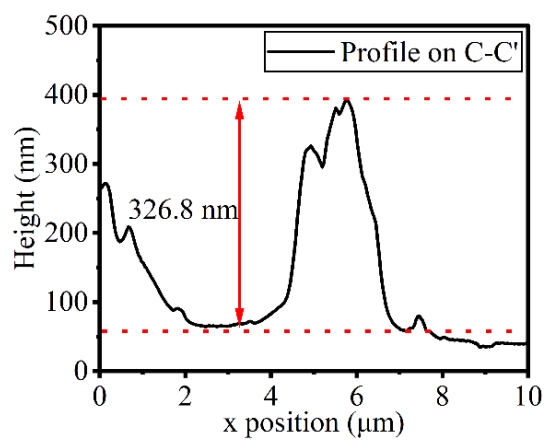
Fig.5.8 Comparison of equivalent height diameter for 500nm particle using conventional method and nanoparticle chip (0.20pmol/L).



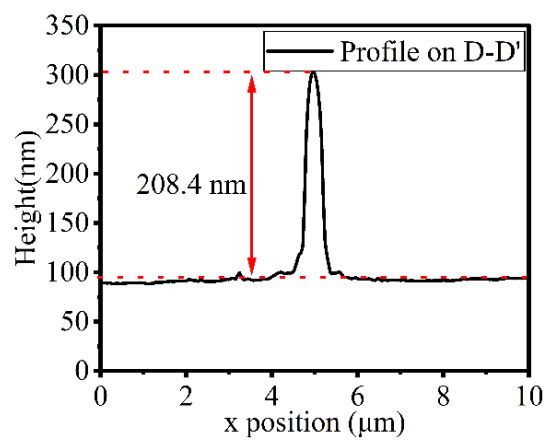
(a) 200 nm particle using conventional method.



(b) 200 nm particle using nanoparticle chip.



(c) Profile on C-C'.



(d) Profile on D-D'.

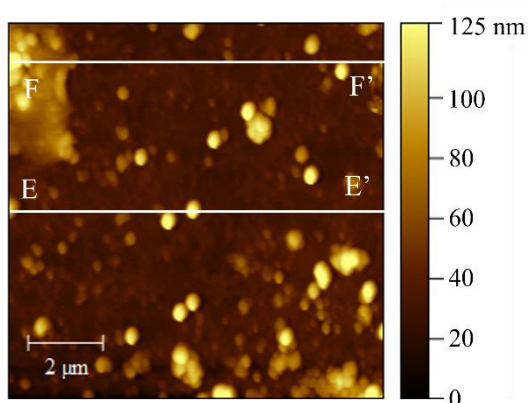
Fig.5.9 Comparison of equivalent height diameter for 200nm particle using conventional method and nanoparticle chip (0.20pmol/L).

Fig.5.10 は、ナノ粒子チップおよび液滴滴下法を用いて測定した 100nm 粒子の高さ相当径の比較結果を示す。Fig.5.10(a)は液滴滴下法を用いて測定した 100nm 粒子の AFM 画像である。Fig.5.10(a)から、一部の一次粒子が確認されたが、画像の左上と右下のところに多くの凝集体が確認された。全体に 40 個の粒子に対して、一次粒子は 12 個のみである。Fig.5.10(c)は、Fig.5.10(a)における E-E'の位置の断面プロファイルである。Fig.5.10(e)は、Fig.5.10(a)における F-F'の位置の断面プロファイルである。Fig.5.10(c)から、98.1nm の高さ相当径が確認されたが、Fig.5.10(e)から確認された高さ相当径は 130.2nm であった。

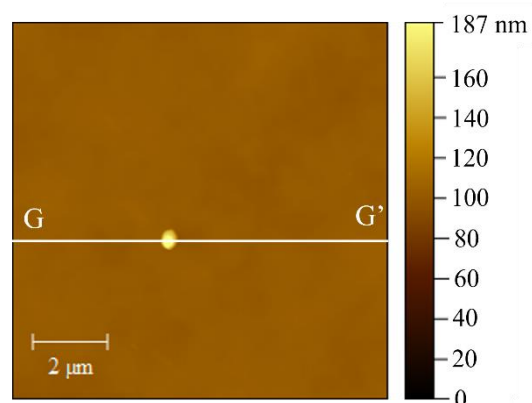
Fig.5.10(b)は、ナノ粒子チップを用いて測定した 100nm 粒子の AFM 画像である。ナノ粒子チップの場合、多くの粒子は、Fig.5.10(b)のように、一次粒子の状態で基板に固定されている。粒子が観察できる合計 36 箇所の粒径測定点から、二次粒子（凝集体）を確認された粒径測定点は 2 箇所のみである。Fig.5.10(d)は、Fig.5.10(b)における G-G'の位置の断面プロファイルである。Fig.5.10(d)から、粒子の高さ相当径は 100.9nm である。

100nm 粒子に対して、液滴滴下法の場合、一部の粒子は一次粒子の状態で基板に固定できて、その高さ相当径が正確に測定されるが、一部の粒子は大きい凝集体の状態で基板に固定されたこともあり、その場合、高さ相当径の測定結果に大きい測定誤差が含まれることもわかる。ここで、基板に固定された一次粒子の高さ相当径のみを測定すれば、粒子の粒度分布を評価できるが、CMP スラリーのように、元々液中に二次粒子が存在する場合、従来の方法では、スラリー中の二次粒子の数とその代表寸法を評価することが困難である。そのため、従来の液滴滴下法を用いた画像解析法は、CMP スラリーの粒度分布評価に適していない。

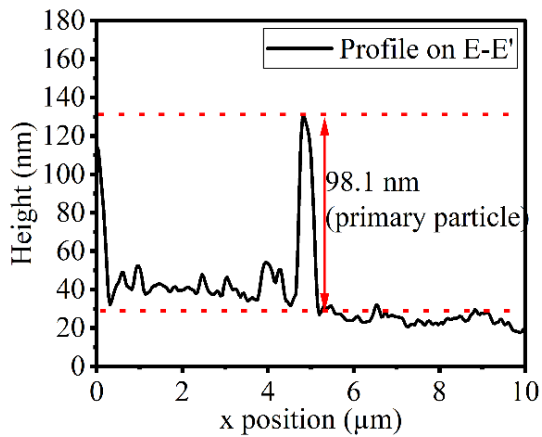
一方、ナノ粒子チップの場合、多数の粒子は一次粒子の状態で基板に固定できて、その高さ相当径が正確に測定できている。そのほか、液中にある一次粒子の分散状態が維持されたため、基板上の一次粒子と二次粒子の数をカウントすれば、液中にある一次粒子と二次粒子の数の割合を評価することが可能である。以上のことから、ナノ粒子チップを用いた画像解析法は、二次粒子が混在する CMP スラリーの粒度分布評価に対して、従来の液滴滴下法を用いた画像解析法と比較して、凝集した二次粒子の混入により生じる平均粒径の偏りや粒度分布の誤差を取り除くことが可能と考えられる。



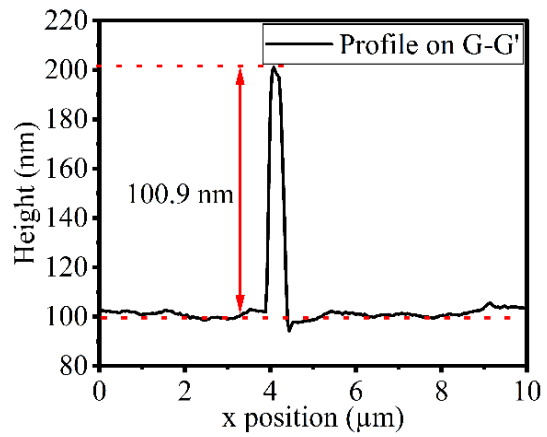
(a) 100 nm particle using conventional method.



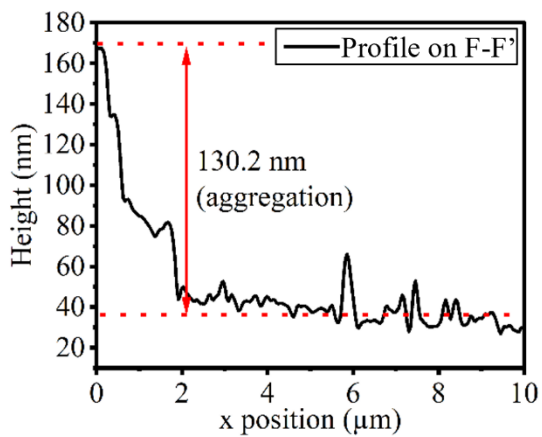
(b) 100 nm particle using nanoparticle chip.



(c) Profile on E-E' for 100 nm particle using conventional method.



(d) Profile on G-G' for 100 nm particle using nanoparticle chip.



(e) Profile on F-F' for 100 nm particle using conventional method.

Fig.5.10 Comparison of equivalent height diameter for 100nm particle using conventional method and nanoparticle chip.

5.3.3 粒度分布の測定精度の考察

ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術は、粒径 100nm 以下の粒子の粒度分布評価への有効性を検討するため、50nm 粒子および 100nm 粒子の高さ相当径を測定し、粒度分布を評価した。また、比較のため、200nm 粒子および 500nm 粒子の粒度分布も評価した。

Fig.5.11 は 50nm 粒子の高さ相当径の測定結果である。Fig.5.11(a)は、ナノ粒子チップを用いて測定した 50nm 粒子の AFM 画像である。Fig.5.11(b)は、Fig.5.11(a)における A-A'の位置の断面プロファイルである。Fig.5.11(b)から、粒子の高さ相当径は 56.9nm である。ナノ粒子チップにおける合計 10 個の一次粒子の高さ相当径を測定した結果、50nm 粒子の平均粒径は 51.9nm である。

粒度分布の測定について、100nm 粒子、200nm 粒子および 500nm 粒子に対して、それぞれ、110 個、105 個および 90 個の粒子の高さ相当径を測定し、粒度分布を評価した。また、各粒径の粒子の測定データを 10 組として分けて、各組の平均粒径を求め、10 組の平均粒径のデータから、粒子の母集団の平均粒径とその不確かさを評価した。50nm 粒子に対して、粒度分布を評価せず、平均粒径のみを評価した。

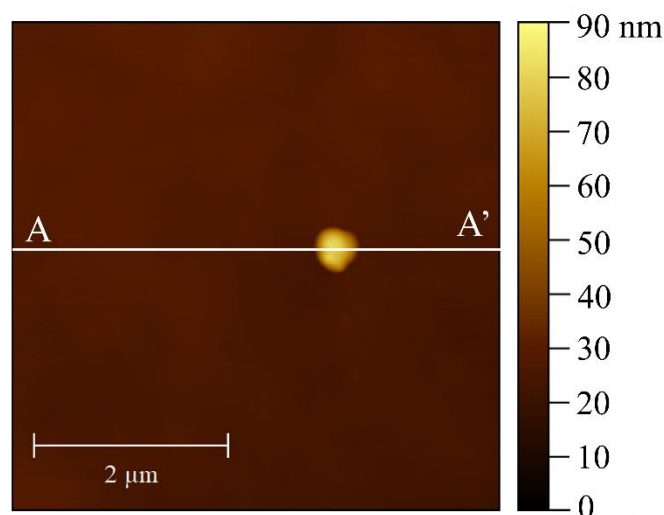
50nm 粒子の高さ相当径を測定するために、AFM の測定の際、スキャンピッチを 20nm に設定した。その場合、1 回の測定における測定範囲 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ となる。その結果、100nm 粒子、200nm 粒子および 500nm 粒子の測定と比べて、 $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ の測定範囲を計測する場合、4 倍の時間が必要であり、測定効率が低いため、50nm 粒子は平均粒径のみを評価した。

Fig.5.12, Fig.5.13 および Fig.5.14 は、それぞれ、100nm 粒子、200nm 粒子および 500nm 粒子の粒度分布測定結果である。粒度分布の測定結果において、横軸は高さ相当径、縦軸は粒子の数、ヒストグラムは、各粒径に対する粒子の数である。赤い曲線は、ヒストグラムのガウスフィッティング曲線であり、粒度分布のモード径およびばらつきの評価に用いられる。ここで、曲線のピークに対する粒径はモード径である。曲線の幅は粒径のばらつきを示し、 2σ で定義する。 σ は粒度分布の標準偏差である。

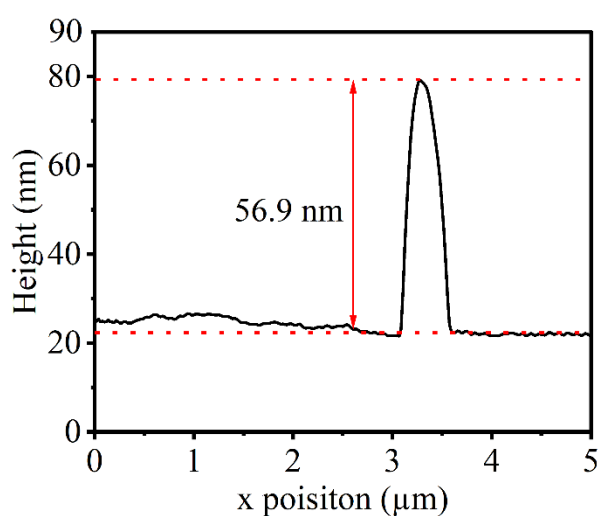
100nm 粒子の粒度分布測定結果において、Fig.5.12 から、モード径は 97.8nm、ばらつきは 18.2nm である。また、粒子の母集団の平均粒径の測定結果、10 組の平均粒径のデータの平均値は 97.3nm、標準偏差は 3.4nm である。包含係数 $k=2$ の場合、平均粒径の不確かさは 6.9nm である。粒度分布のモード径は平均粒径の値と一致することから、粒子の粒度分布はガウス分布に従うと考えられる。また、以上の結果から、100nm 粒子に対して、ナノ粒子チップを用いた粒度分布評

価技術では、高さ相当径の評価により、粒子の粒度分布を評価できることが確認されている。

Fig.5.13 における 200nm 粒子の粒度分布曲線から、モード径は 206.4nm, ばらつきは 10.5nm である。また、母集団の平均粒径について、平均値は 206.6nm, 不確かさは 5.5nm である。Fig.5.14 における 500nm 粒子の粒度分布曲線から、モード径は 497.7nm, ばらつきは 36.8nm である。また母集団の平均粒径について、平均値は 499.9nm, 不確かさは 12.5nm である。以上の結果から、200nm 粒子および 500nm 粒子に対して、高さ相当径の評価により、粒子の粒度分布を測定できていることがわかる。



(a) AFM image for 50 nm particle.



(b) Profile on A-A'.

Fig.5.11 Equivalent height diameter of 50nm particle using nanoparticle chip.

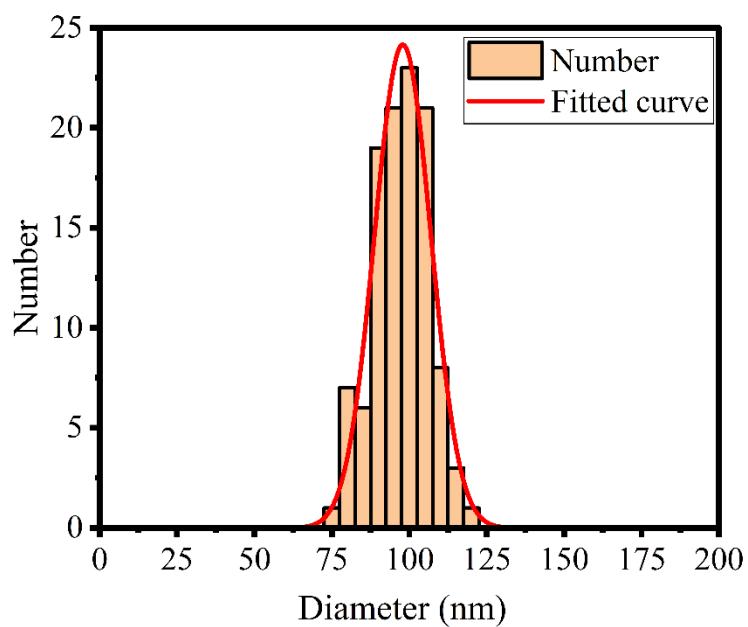


Fig.5.12 Particle size distribution of 100nm particle using nanoparticle chip.

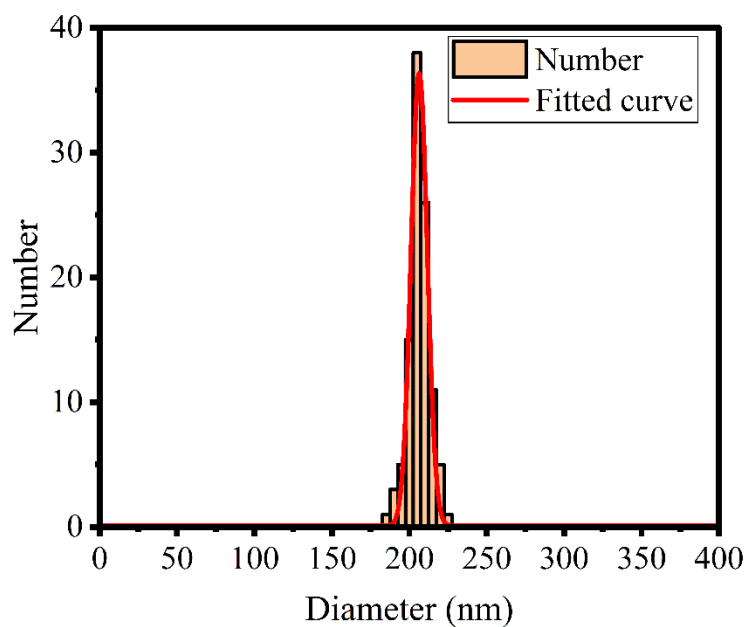


Fig.5.13 Particle size distribution of 200nm particle using nanoparticle chip.

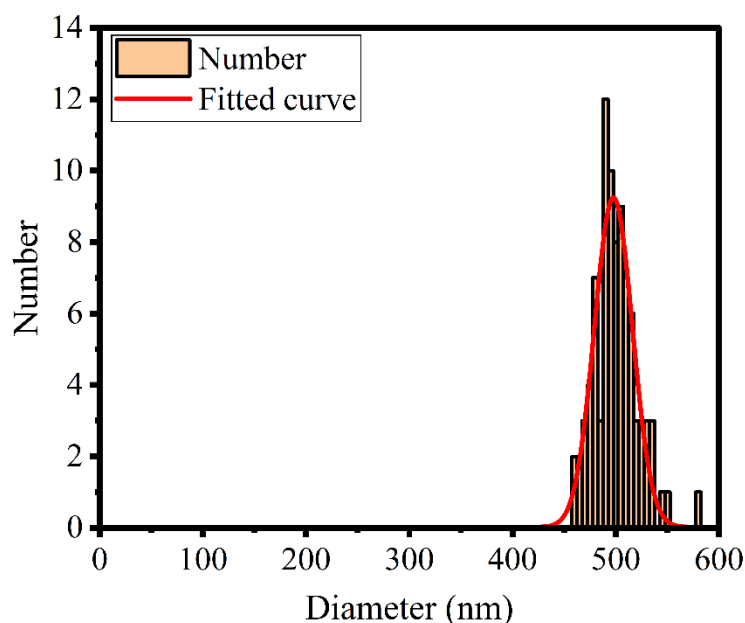


Fig.5.14 Particle size distribution of 500nm particle using nanoparticle chip.

ナノ粒子チップを用いた粒度分布測定の精度を検討するため、以上の平均粒径の測定結果は DLS を用いて測定した平均粒径の結果と比較した。Table 5.3 は高さ相当径の平均粒径の測定結果、DLS で測定したキュムラント径の平均値の結果および NIST による標準粒子の平均粒径の認証値をまとめている。DLS の測定結果について、各粒子の平均粒径を 3 回測定した結果を以下に示す。50nm 粒子の平均粒径は 52.6nm, PI 値は 0.035 である。100nm 粒子の平均粒径は 105.8nm, PI 値は 0.015 である。200nm 粒子の平均粒径は 216.9nm, PI 値は 0.017 である。500nm 粒子の平均粒径は 506.9nm, PI 値は 0.028 である。また、標準粒子の平均粒径の認証値について、50nm 粒子の認証値は 50.1nm, 不確かさは 0.6nm である。100nm 粒子の認証値は 100.2nm, 不確かさは 1.3nm である。200nm 粒子の認証値は 197.6nm, 不確かさは 2.5nm である。500nm 粒子の認証値は 506.9nm, 不確かさは 3.0nm である。

Table 5.3 から、50nm 粒子に対して、ナノ粒子チップを用いて測定した結果は、DLS で測定した平均粒径および平均粒径の認証値との差が 5%以下となるため、ナノ粒子チップを用いて、50nm 粒子の平均粒径を正確に測定できている。100nm 粒子および 500nm 粒子に対して、ナノ粒子チップを用いて測定した結果は、平均粒径の認証値と一致するが、DLS で測定した平均粒径より小さくなる。200nm 粒子に対して、ナノ粒子チップを用いて測定した結果は、認証値より大きい、DLS で測定した平均粒径より小さい。ただし、いずれの粒子に対しても、

ナノ粒子チップを用いて測定した平均粒径は、ほかの平均粒径との差が5%以下となるため、すべての粒子の平均粒径が正しく測定されていると考えられる。また、不確かさの結果について、ナノ粒子チップの場合、すべての粒子の平均粒径の不確かさは認証値より大きい。これは、本実験において、ナノ粒子チップを用いて高さ相当径を測定する際、測定サンプル数は100個程度であり、粒子の全体の数と比べて非常に少ないためである。測定サンプル数を増やせば、平均粒径の不確かさを抑えることができると考えられる。

以上の結果から、提案手法を用いて、粒径が100nmの粒子の粒度分布を高さ相当径の測定から得ることができた。また、50nmの粒子に対し、高さ相当径の測定が可能であることを確認し、平均粒径の評価が行えることを示した。現状では、50nmの粒径の粒子の測定を行う場合、AFMのスキャンピッチを粒径の値よりも十分に小さく設定する必要があるため、測定時間が長くなる問題を確認した。測定効率を向上させ、粒度分布を評価するには、ナノ粒子チップ上に固定される粒子の位置決め精度を改善し、1測定点あたりの計測範囲を縮小することなどの新たな技術課題の克服が必要になると考えられる。

Table 5.3 A comparison of mean diameter using nanoparticle chip and DLS with the certified value.

Particle type	50 nm	100 nm	200 nm	500 nm
DLS	52.6 nm	105.8 nm	216.9 nm	506.9 nm
Nanoparticle chip	51.9 nm	97.3±6.9 nm	206.6±5.5 nm	499.9±12.5 nm
Certified value	50.1±0.6 nm	100.2±1.3 nm	197.6±2.5 nm	498.0±3.0 nm

5.3.4 一次粒子と二次粒子の区別および評価方法

ナノ粒子の高さ相当径を測定する際、ナノ粒子チップの測定点で二次粒子が確認された。二次粒子の検出された割合は、50nm粒子に対して、20箇所 of 粒径測定点から1個（二量体）であった。二量体は、2個の粒子が凝集した二次粒子である。ほかに、100nm粒子、200nm粒子および500nm粒子に対して、200箇所 of 粒径測定点から、それぞれ、9個、13個および20個の二次粒子が確認された。一次粒子と比べ、二次粒子の数が少ないため、5.3.3節における粒度分布評価では、二次粒子の粒度分布が検討してなかった。本節では、ナノ粒子チップにおける一次粒子・二次粒子を区別する方法を検討した。

Fig.5.15は、ナノ粒子チップから確認された50nm粒子の一次粒子と二量体の測定結果の比較を示している。Fig.5.15(a)と Fig.5.15(b)は、それぞれ、一次粒子

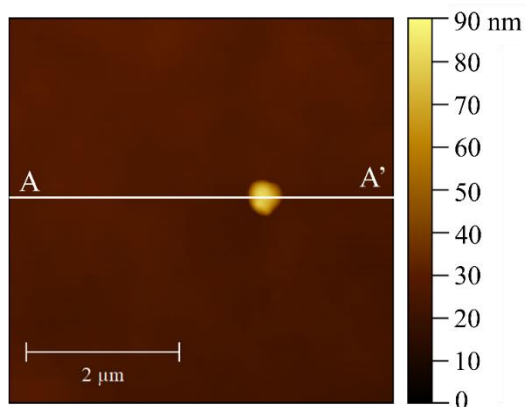
と二量体の AFM 画像である。Fig.5.15(c)は、Fig.5.15(a)における A-A'の位置の断面プロファイルである。Fig.5.15(c)から、一次粒子の高さ相当径は 56.9nm である。Fig.5.15(d)と Fig.5.15(e)は、それぞれ、Fig.5.15(b)における B-B'位置と C-C'位置の断面プロファイルである。Fig.5.15(d)および Fig.5.15(e)から、それぞれ測定した二次粒子の高さ相当径は、47.9nm および 49.5nm である。一次粒子と二次粒子を比較すると、両者の高さ相当径に大きな差が確認できなかった。このことから、二次粒子は、二量体または三量体のような小さな凝集体である場合、高さ相当径を代表径として、二次粒子の粒径を評価するには不適切と考えられる。

このとき、高さ相当径以外の粒径評価方法で一次粒子と二次粒子を区別する。例えば、Fig.5.15 のような場合、粒子の面積や形状を評価することにより、一次粒子と二次粒子を区別することになる。

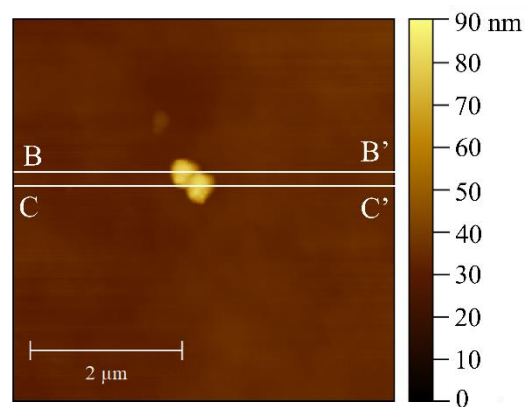
本実験において、画像解析ソフト ImageJ を用いて、Fig.5.15(a)における一次粒子および Fig.5.15(b)における二量体の面積および真円度を測定した。その結果を以下に示す。一次粒子の場合、粒子の面積は $0.138\mu\text{m}^2$ 、真円度は 0.94 である。二次粒子の場合、粒子の面積は $0.190\mu\text{m}^2$ 、真円度は 0.77 である。

一次粒子と二次粒子の真円度を比較すると、一次粒子は、投影面積の真円度が 0.94 であり、形状が円に近い形状である。二次粒子は、投影面積の真円度が 0.77 であり、Fig.5.15(b)から、形状が楕円または棒状に近い形状である。このことから、一次粒子と二次粒子は、粒子の形状から区別できることが確認された。

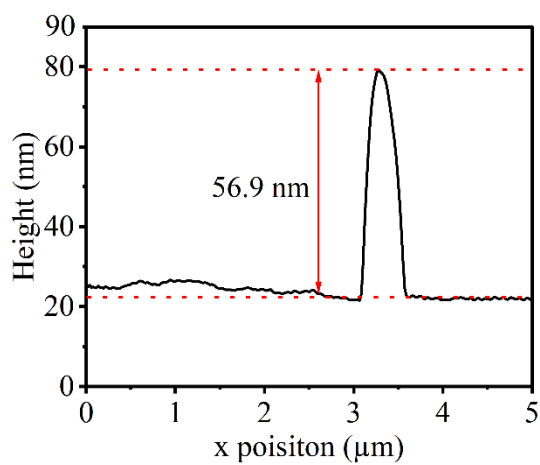
以上の結果から、二次粒子は、二量体または三量体のような小さな凝集体である場合、高さ相当径は、代表径として、二次粒子の寸法を評価するには不適切である。そのとき、高さ相当径の代わりに、粒子の投影面積を用いて、一次粒子と二次粒子の大きさを評価することができる。ナノ粒子チップでは、基板にある粒子の形状から、一次粒子と二次粒子を区別することが可能であり、二次粒子の面積を評価することにより、一次粒子と二次粒子の大きさを評価することが可能である。



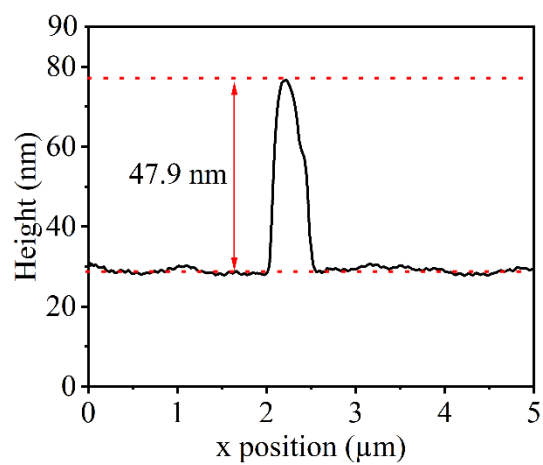
(a) AFM image of primary particle.



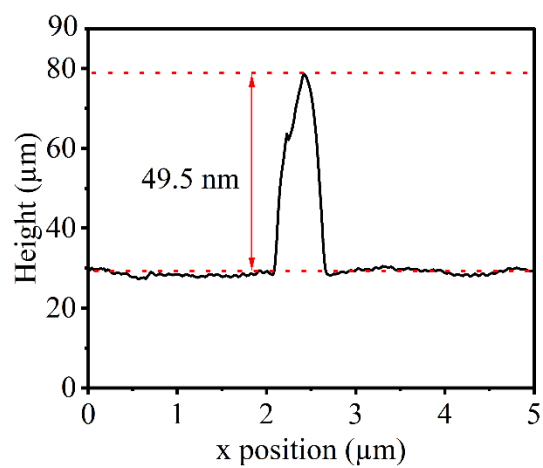
(b) AFM image of secondary particle.



(c) Profile on A-A'.



(d) Profile on B-B'.



(e) Profile on C-C'.

Fig.5.15 Comparison of primary particle and secondary particle on nanoparticle chip.

5.4 結言

ナノ粒子チップを用いた粒度分布技術の粒径評価範囲を広げるため、本章では、粒径が 100nm 以下の粒子に対して、AFM を導入し、その高さ相当径を測定することにより、粒子の粒度分布を評価する方法を検討した。5.2 節では、ナノ粒子チップにおける粒子の高さ相当径の測定方法を検討し、従来の手法を用いた高さ相当径の測定の誤差要因を検討した。5.3.2 節では、従来の手法とナノ粒子チップを用いた高さ相当径の測定を比較し、両者の優位性を検討した。その結果、以下のことが分かった。

液滴滴下法の場合、粒子が基板上で凝集し、液中の単分散状態を維持することが困難であり、基板上に大きな凝集体が生成した場合、粒子の高さ相当径の測定結果に大きな誤差があり、正しい粒度分布を測定することが困難であることが確認された。

一方、ナノ粒子チップの場合、多数の粒子を一次粒子の状態で基板上に固定できて、粒子の液中における単分散状態を保つことが可能であり、粒子の高さ相当径を正確に測定できていることが確認された。したがって、ナノ粒子チップを用いた画像解析法は、従来の液滴滴下法を用いた画像解析法より優れることがわかる。

5.3.3 節では、ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術は、粒径が 100nm 以下の粒子の粒度分布評価への有効性を検討した。その結果、以下のことが分かった。

ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術は、AFM を用いて、粒子の高さ相当径を測定できて、100nm 粒子、200nm 粒子および 500nm 粒子の粒度分布を正確に測定できていることが確認された、また、50nm 粒子に対して、高さ相当径の測定が可能であることを確認し、平均粒径の評価を行えることを示した。

一方、現状では、50nm の粒径の粒子の測定を行う場合、AFM のスキャンピッチを粒径の値よりも十分に小さく設定する必要がある、測定時間が長くなる問題を確認した。測定効率を向上させ、粒度分布を評価するには、ナノ粒子チップ上に固定される粒子の位置決め精度を改善し、1 測定点あたりの計測範囲を縮小することなどの新たな技術課題の克服が必要になると考えられる。

第6章 多分散粒子の液中の個数濃度評価システムの確立

6.1 緒言

2章に述べたように、CMP プロセスにおいて、スラリー中の一次粒子および二次粒子は、両方とも加工の品質や効率に影響を及ぼすため[97-99]、CMP スラリーの品質管理のための多分散粒子の粒度分布を評価するためには、液中にある一次粒子と二次粒子の平均粒径とばらつき以外、両方の数の割合を評価する必要がある。また、単位体積にある砥粒粒子の数は加工効率に影響を及ぼすため[100, 101]、一次粒子および二次粒子の濃度をそれぞれ評価する必要がある。

通常、CMP スラリーの濃度表記や濃度評価は、質量濃度（固形分濃度）を用いられる。質量濃度は、粒子溶液の分散性に関わらず、砥粒であるナノ粒子全体の質量をスラリーの体積で割ったものと定義される。そのため、質量濃度は、多分散粒子における一次粒子と二次粒子の個数をそれぞれ評価することが難しい。

一方、モル濃度（個数濃度）は、スラリーにある粒子の数をスラリーの体積で割ったものと定義される。ここで、スラリーの個数基準の多峰性粒度分布を測定できれば、一次粒子および二次粒子に対して、それぞれの粒径分布範囲と粒子の数の評価が可能であり、粒度分布を測定したスラリーの体積が分かれば、単位体積にある一次粒子と二次粒子の個数をそれぞれ評価することが可能である。すなわち、スラリーの個数基準の多峰性粒度分布が分かれば、モル濃度は、多分散粒子における一次粒子と二次粒子の個数をそれぞれ評価することができる。

現状、液中の粒子の個数濃度を評価する方法が少なく、個々の粒子を計測することによって、液中の粒子を個別に評価するパーティクルカウンタ方法(LPC: Liquid-borne Particle Counter)があるが、多数の粒子を含む集合体に対して、粒子の数濃度を絶対的に測定できる方法は確立していない[102-104]。一方、本研究において、ナノ粒子チップ手法では、一定体積の小液滴を抽出することにより、粒子を個別に抽出し、基板に固定できる。ここで、基板にある粒径測定点に固定された粒子の数をカウントすれば、粒子の個数濃度を評価できる。また、ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術は、液中にある分散状態の粒子の多峰性粒度分布を測定できるため、CMP スラリー中の平均粒径の異なる粒子群に対して、その粒度分布と各粒子群の粒子の個数濃度を同時に評価できる。

6.2 節以後では、ナノ粒子チップを用いた多分散粒子の液中の個数濃度評価システムを確立した。6.2 節では、モル濃度スペクトラムを用いた濃度表記方法を提案した。6.3 節では、ナノ粒子チップを用いて、多峰性粒度分布を持つスラリーのモル濃度スペクトラムを測定し、提案したモル濃度評価技術を検証した。

6.2 モル濃度スペクトラムを用いた濃度評価方法

本節では、多峰性粒度分布を持つナノ粒子に対して、各分布を持つ粒子の平均粒径、粒径のばらつきおよび個数濃度を同時に表せるモル濃度スペクトラムを提案した。6.2.1 節では、モル濃度スペクトラムの定義を述べた。6.2.2 節では、質量濃度と個数濃度を比較し、質量濃度の問題点を検討した。6.2.3 節では、個数基準の粒度分布表記方法とモル濃度スペクトラムの表記方法と比較し、個数基準の粒度分布を用いた多分散粒子の濃度評価の問題点を検討し、モル濃度スペクトラムの表記方法の利点を述べた。6.2.4 節では、ナノ粒子チップを用いたモル濃度スペクトラムの測定方法を検討した。

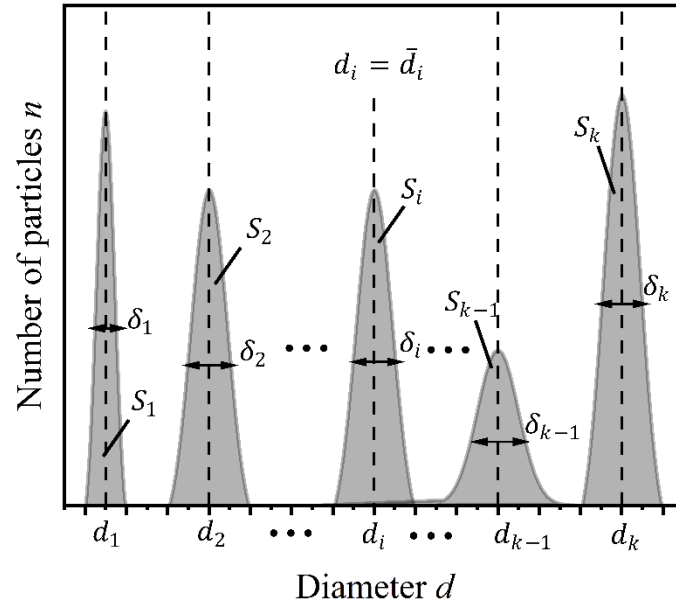
6.2.1 モル濃度スペクトラムの定義

ある多峰性粒度分布を持つ粒子に対して、CMP スラリーの品質管理のためには、各分布の粒子の平均粒径、粒径のばらつきおよび粒子の個数濃度を同時に評価できることが求められる。ある体積が V の粒子溶液に対して、粒子溶液に k 組の異なる平均粒径および粒径のばらつきを持つ粒子が混在するとすると、その粒度分布は Fig.6.1(a) のような多峰性粒度分布である。Fig.6.1(a)において、 i 組目の粒子に対して、その平均粒径は $\bar{d}_i$ 、粒径のばらつきは δ_i 、粒子の数は S_i である。ここで、多峰性粒度分布の各パラメータから、粒子の平均粒径、粒径のばらつきと粒子の数が示されているが、各組の粒子は異なる粒径のばらつきを持つため、粒度分布から、各面積 S_i の大きさを直接に比較することが困難である。

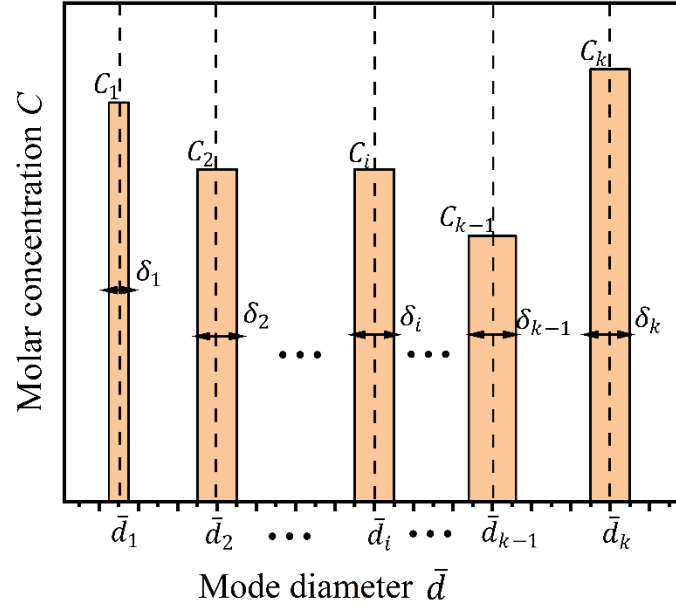
各組の粒子の平均粒径、粒径のばらつきと粒子の個数濃度を同時に比較できるため、本研究では、Fig.6.1(b) のようなモル濃度スペクトラムを定義した。Fig.6.1(b)において、横軸は粒径、縦軸は粒子のモル濃度である。 i 番目のヒストグラムにおいて、その高さは i 番目の粒子群のモル濃度 C_i 、その中心は i 番目の粒子群の平均粒径またはモード径 $\bar{d}_i$ 、その幅は i 番目の粒子群の粒径のばらつき δ_i である。ここで、 i 番目の粒子群のモル濃度 C_i は、式(6.1)に定義できる。

$$C_i = \frac{S_i}{VN_A} \quad (6.1)$$

ここで、 S_i は粒度分布における i 番目の粒子群の合計粒子数、 V は粒度分布を測定した粒子溶液サンプルの体積、 N_A はアボガドロ定数である。



(a) Multi-modal particle size distribution for poly-dispersed particle.



(b) Molar concentration spectra.

Fig.6.1 Definition of molar concentration spectra.

6.2.2 質量濃度と個数濃度の比較

モル濃度スペクトラムは、個数濃度で単位体積内にある各平均粒径を持つ粒子の個数を表している。ナノ粒子の濃度評価において、個数濃度は粒子の粒度分布に関わる、一方、質量濃度は、粒子の全体質量を粒子溶液の体積で割ったものであり、粒子の分散性に関わらず、粒子の質量分率に関わる。そのため、粒径に分布がある粒子に対して、溶液内の粒子の個数を評価するには、モル濃度スペクトラムは、従来の質量濃度より優れる。以下は、質量濃度と個数濃度を比較する。

Fig.6.2 は、質量基準の粒度分布と個数基準の粒度分布の比較を示している。ある粒子溶液に N 個の粒子が含まれ、これらの粒子の粒径は、それぞれ、 $d_1, d_2 \dots d_n$ とすると、すべての粒子が均一の粒径を持ち、 $d_1, d_2 \dots d_n$ は平均粒径 $\bar{d}$ と等しい場合、この粒子溶液の個数基準の粒度分布を Fig.6.2(a)に示す。粒子の質量分率を表した粒度分布と粒子の個数分率を表した粒度分布を、それぞれ Fig.6.2(b)および Fig.6.2(c)に示す、Fig.6.2(b)において、縦軸はある粒径 d の粒子の質量 w が粒子全体の質量 W_0 に対する質量分率 w/W_0 である。Fig.6.3(c)において、縦軸はある粒径 d の粒子の数 n が粒子全体の数 N に対する個数分率 n/N である。このとき、Fig.6.2(b)および Fig.6.2(c)から、それぞれのモード径は、 d_w および d_c である。 d_w および d_c は粒子の代表径である平均粒径 $\bar{d}$ と等しい。そのため、粒径に分布がない場合、粒子の粒度分布評価において、質量基準の粒度分布と個数基準の粒度分布は両方とも適している、粒子濃度評価において、質量濃度と個数濃度は両方とも適している。

通常、ナノ粒子の粒径は、均一ではなく、あるばらつきの範囲内に分布する。Fig.6.2(d)は、平均粒径が $\bar{d}$ 、ばらつきが δ の粒子の個数基準の粒度分布を示す。ここで、分布の面積 S は溶液内の合計粒子数 N を意味する。粒径がばらつきを持つ場合、粒子の質量分率を表した粒度分布と粒子の個数分率を表した粒度分布を、それぞれ Fig.6.2(e)および Fig.6.2(f)に示す。Fig.6.2(e)において、実線は粒子の質量基準の粒度分布、点線は粒子の個数基準の粒度分布である。Fig.6.2(e)から、質量基準の粒度分布のモード径 d_w と個数基準の粒度分布のモード径 $\bar{d}$ の間、 δ_w の偏差が生じる。その理由を以下に示す。Fig.6.2(d)の粒度分布を持つ粒子に対して、粒径が $d_1, d_2 \dots d_k$ の粒子の数は、それぞれ、 $n_1, n \dots n_k$ とすると、粒子の総数は $\sum_{i=1}^k n_i = N$ である。粒子の個数平均粒径 $\bar{d}$ は

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i d_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (6.2)$$

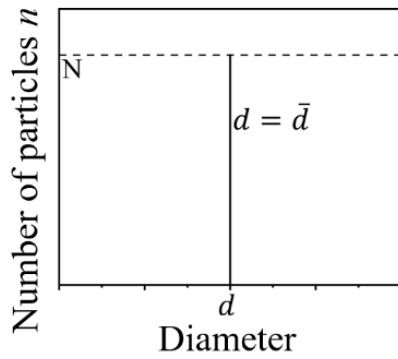
である[105]。単個の粒子の質量は $w_i = \frac{\pi}{6} d_i^3 \rho$ である。ここで、 ρ は粒子の材料密度である。粒子の質量は d_i^3 に比例するため、粒子の質量平均粒径 d_w は

$$d_w = \frac{\sum_{i=1}^k n_i d_i^4}{\sum_{i=1}^k n_i d_i^3} \quad (6.3)$$

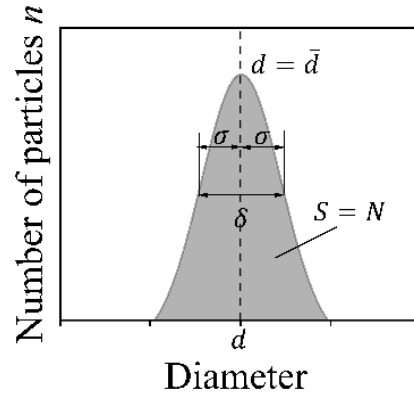
である[106]. 式(6.2)と式(6.3)の差は Fig.6.2(e)におけるモード径の偏差 δ_w である.

一方, 粒子の粒度分布が正規分布である場合, 粒子の個数基準の粒度分布を Fig.6.2(f)に示す. 粒度分布のモード径 d_c は粒子の平均粒径 $\bar{d}$ と等しくなる.

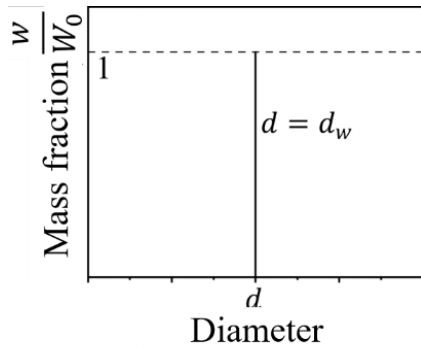
以上のことから, ナノ粒子の粒径はばらつきを持つ場合, 個数基準の粒度分布は, 質量基準の粒度分布より正確に粒子の粒度分布を評価できる. モル濃度スペクトラムによる粒度分布表記は質量濃度による粒度分布表記と比較して, 溶媒中の粒子数濃度が複数の平均粒径の異なる粒子群に対して, それぞれ可視化できるため, スラリーの品質管理のためには, モル濃度スペクトラムによる粒度分布表記を行う利点があると考えられる.



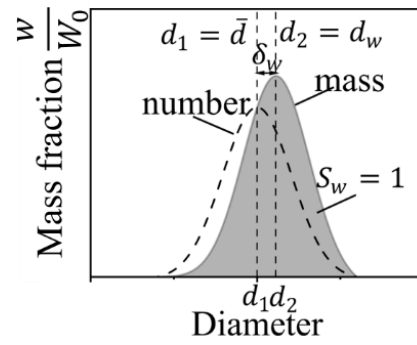
(a) Experimental data for particle with a uniform diameter.



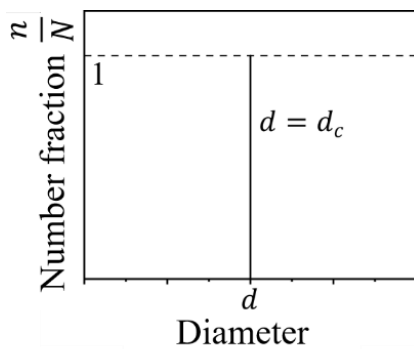
(d) Experimental data for particle with a distribution in diameter.



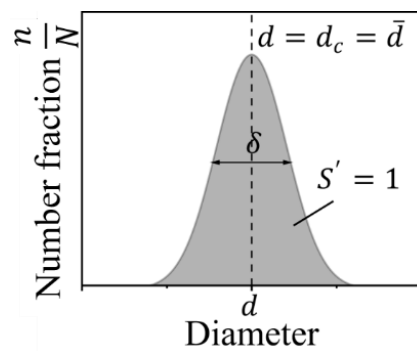
(b) Mass-weighted particle size distribution for particle with a uniform diameter.



(e) Mass-weighted particle size distribution for particle with a distribution in diameter.



(c) Number-weighted particle size distribution for particle with a uniform diameter



(f) Number-weighted particle size distribution for particle with a distribution in diameter.

Fig.6.2 Difference between mass-weighted particle size distribution and number-weighted particle size distribution.

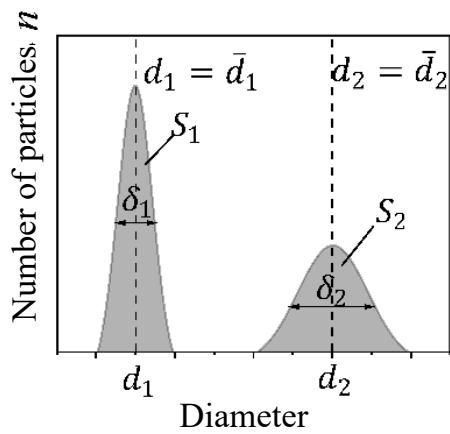
6.2.3 多峰性粒度分布の特徴を有する粒子の濃度評価の問題点

本節では、多分散粒子の粒度分布が多峰性粒度分布である場合、スラリーの各平均粒径の粒子群の濃度評価に対して、個数基準粒度分布の問題点とモル濃度スペクトラムの利点について述べる。

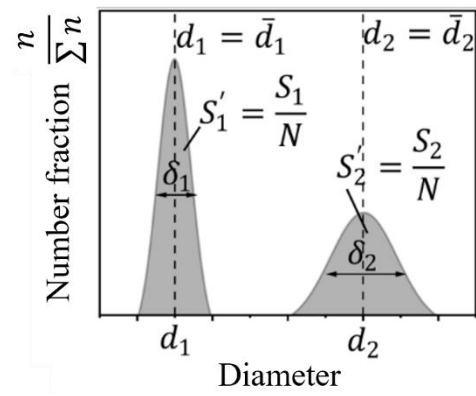
Fig.6.3 は個数基準の多峰性粒度分布とモル濃度スペクトラムの比較を示している。ある粒子溶液は平均粒径が異なる二つの粒子群が混在するとすると、その個数基準の粒度分布のデータを Fig.6.3(a)に示す。ここで、二つの粒子群のモード径は $\bar{d}_1$ と $\bar{d}_2$ 、ばらつきは δ_1 と δ_2 、粒子の数は S_1 と S_2 である。この粒子の個数基準の粒度分布を Fig.6.3(b)に示す。ここで、縦軸は各粒径の粒子の数が粒子全体の数に対する個数分率であり、分布の面積 S'_1 、 S'_2 は各分布ピーク付近の粒子の数 S_1 、 S_2 が全体の数 $N(N=S_1+S_2)$ に対する割合である。Fig.6.3(b)から、個数基準の多峰性粒度分布は、各粒子群のモード粒径 $\bar{d}_1$ 、 $\bar{d}_2$ 、およびばらつき δ_1 、 δ_2 を直接に比較できるが、各粒子群は異なるばらつきを持つため、各分布の面積の大きさを直接に比較することが困難であり、各粒子群の個数濃度を比較することが難しい。一方、Fig.6.3(c)のように、個数基準の粒度分布の縦軸は粒子の個数分率から、粒子群の濃度の割合に変換すると、各粒子群の個数濃度を比較できるが、逆に粒径のばらつき情報が失われる。

同様な粒子のモル濃度スペクトラムを Fig.6.3(d)に示す。モル濃度スペクトラムにおいて、各ヒストグラムの中心は、各粒子群の平均粒径（モード径） $\bar{d}_1$ 、 $\bar{d}_2$ であり、各ヒストグラムの幅は、各粒子群の粒径のばらつき δ_1 、 δ_2 である。また、各ヒストグラムの高さは、単位体積内の各粒子群の粒子数、すなわち、モル濃度 C_1 、 C_2 である。モル濃度スペクトラムは、各ヒストグラムの中心位置、幅および高さを比較することにより、各粒子群の粒子の平均粒径、ばらつきおよび個数濃度を直接に評価できる。

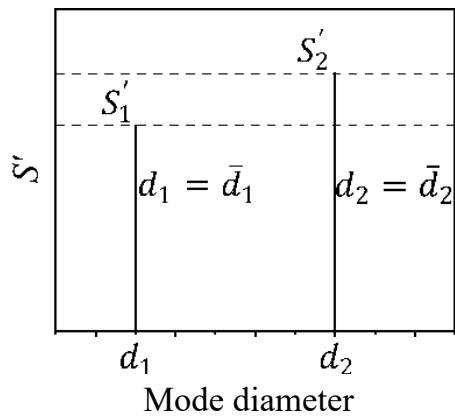
以上のことから、個数基準の粒度分布は、各粒子群の平均粒径、ばらつきおよび個数割合など、すべての粒子情報を直接に評価することが困難である。それに対して、モル濃度スペクトラムは、平均粒径、ばらつきおよび個数濃度の情報をすべて直接に評価できる。CMP スラリーの品質管理に対しては、平均粒径、ばらつきおよび個数濃度の情報をすべて把握できるため、モル濃度スペクトラムは、有効な粒径評価指標となりうると考えられる。



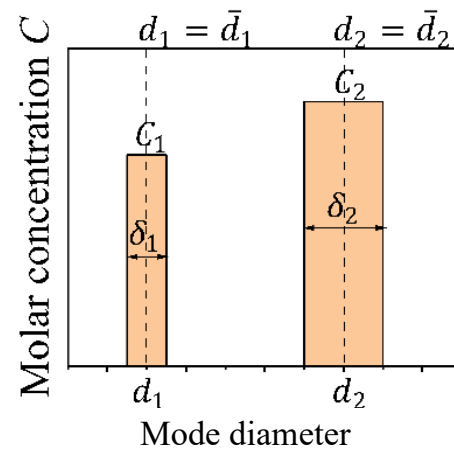
(a) Experimental data for particle size distribution.



(b) Number-weighted particle size distribution.



(c) Number ratio of particle with different mode diameter.



(d) Molar concentration spectra.

Fig.6.3 Comparison of number-weighted particle size distribution and molar concentration spectra for poly-dispersed particle with a multi-modal distribution.

6.2.4 モル濃度スペクトラムの測定方法

モル濃度スペクトラムを測定するためには，多峰性粒度分布における各粒子群の平均粒径（モード径），ばらつきとモル濃度を評価する必要がある．ナノ粒子チップ手法では，液中の多分散状態を持つ粒子の粒度分布を測定でき，各粒子群の平均粒径，ばらつきと個数の割合を評価できるため，モル濃度スペクトラムを測定できる．以下は，ナノ粒子チップを用いて，モル濃度スペクトラムの測定方法を示す．

ナノ粒子チップの作製において，液滴を基板における m 箇所の粒径測定点に配置し，これら m 個の液滴の体積は， $V_1, V_2 \dots V_m$ ，液滴内に含まれる粒子数は $N_1, N_2 \dots N_m$ とすると，液滴の平均体積 $\bar{V}$ は

$$\bar{V} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m V_i \quad (6.4)$$

である．液滴内に含まれる粒子数の平均値は

$$\bar{N} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m N_i \quad (6.5)$$

である．

ここで，基板上における m 箇所の粒径測定点から，粒子の幾何学粒径を計測し，Fig.6.1(a)のような多峰性粒度分布を測定すると，Fig.6.1(a)における i 番目の分布ピーク付近の粒子群のモル濃度 C_i は

$$C_i = \frac{S_i}{mN_A\bar{V}} \quad (6.6)$$

である．ここで， S_i は， m 箇所の粒径測定点からカウントされた粒径が $(\bar{d}_i \pm \frac{\delta_i}{2})$ 範囲内の粒子数である．モル濃度 C_i は，Fig.6.1(b)におけるモル濃度スペクトラムの i 番目のヒストグラムの高さを決定する．また，測定された多峰性粒度分布から， i 番目の分布におけるモード径 $\bar{d}_i$ とばらつき δ_i は，それぞれ，モル濃度スペクトラムの i 番目のヒストグラムの中心位置と幅を決定する．

6.3 モル濃度スペクトラムの検証

6.3.1 実験概要

ナノ粒子チップは、濃度スペクトラムの測定への適用性を検討するため、本節では、平均粒径が異なる標準ナノ粒子を用いて、多峰性粒度分布を疑似的に再現したスラリーを作製し、ナノ粒子チップを用いて、そのスラリーのモル濃度スペクトラムを測定した。また、モル濃度スペクトラムと個数基準の粒度分布の結果を比較して、両者の優位性を検討した。

モル濃度スペクトラムを定義するためには、液中における各粒子群の平均粒径、ばらつきおよび粒子の数を測定する必要がある。そのため、モル濃度スペクトラムを測定するには、液中における多峰性粒度分布を測定する必要がある。本実験において、まず、ナノ粒子チップを用いて、スラリーの個数基準の多峰性粒度分布を測定した。実験内容と実験条件の詳細を、以下に示す。

3種類の粒径が異なる標準粒子を用いて、多峰性粒度分布を持つ粒子溶液を疑似的に再現した。これらの標準粒子の平均粒径は、それぞれ、150nm、200nmと500nmである。150nmおよび500nmの標準粒子の仕様を、Table 3.1に参照し、200nmの標準粒子の仕様をTable 5.1に参照する。150nm粒子、200nm粒子および500nm粒子に対して、それらの粒子溶液の固形分濃度を、それぞれ、 $(3.0 \times 10^{-5})\%$ 、 $(6.6 \times 10^{-5})\%$ および $(1.1 \times 10^{-3})\%$ に調整した。ここで、すべての標準粒子が球状であると仮定すると、3種類の粒子溶液のモル濃度はすべて0.26pmol/Lである。3種類の粒子溶液は1:1:1の体積比で混合され、三つの平均粒径を持つスラリーを作製した。ここで、粒子溶液内の大きい凝集体を除去するため、すべての標準粒子をフィルターでフィルタリングした。使用したフィルターの穴径について、150nm粒子の場合、穴径は0.22 μm 、200nm粒子の場合、穴径は0.45 μm 、500nm粒子の場合、穴径は1.0 μm である。

作製したスラリーの粒度分布はナノ粒子チップを用いて測定した。ナノ粒子チップの作製条件を以下に示す。PIJへの入力電圧は4.08Vに設定した。PIJから吐出した200点液滴の画像を計測した結果、液滴の平均体積 $\bar{V}$ は8.0pLであった。吐出した液滴はSiウェハに配置した。液滴の配置間隔は50 μm であった。また、スラリーの粒度分布の測定結果の正確度を評価するため、混合前の各標準粒子に対して、同様な条件で、ナノ粒子チップを用いて、その粒度分布を測定した。

6.2.4節の方法で、ナノ粒子チップを用いて測定した多峰性粒度分布から、各粒子群の平均粒径、ばらつきおよびモル濃度を定義し、混合スラリーのモル濃度スペクトラムを計測した。また、測定したモル濃度スペクトラムは個数基準の粒

度分布と比較した.

6.3.2 実験結果

＜混合前の単分散粒子の粒度分布測定結果＞

混合前の各標準粒子に対して、ナノ粒子チップにおける 60 個の一次粒子の面積相当径を計測し、粒度分布を評価した. Fig.6.4～Fig.6.6 は、それぞれ、150nm の標準粒子、200nm の標準粒子および 500nm の標準粒子の粒度分布測定結果である. ここで、横軸は粒径、縦軸は粒子の数、ヒストグラムは各粒径に対する粒子の数である. 赤い曲線は、ヒストグラムのガウスフィッティング曲線であり、粒度分布のモード径および粒径のばらつきの評価に用いられる.

Fig.6.4 から、混合前の 150nm 粒子に対して、粒度分布のモード径 (平均粒径) は 155nm, 標準偏差は 6nm である. Fig.6.5 から、混合前の 200nm 粒子に対して、粒度分布のモード径は 200nm, 標準偏差は 7nm である. Fig.6.6 から、混合前の 500nm 粒子に対して、粒度分布のモード径は 491nm, 標準偏差は 12nm である. ここで、Fig.6.4 の粒度分布測定結果は 4.2 節に示した 150nm 粒子の粒度分布測定結果(Fig.4.3)と一致し、Fig.6.6 の粒度分布測定結果は 4.2 節に示した 500nm 粒子の粒度分布測定結果(Fig.4.4)と一致し、Fig.6.5 の粒度分布測定結果は 5.3 節に示した 200nm 粒子の粒度分布測定結果(Fig.5.13)と一致する. 以上のことから、粒径が異なる単分散粒子の粒度分布はそれぞれ正確に測定できたことがわかる.

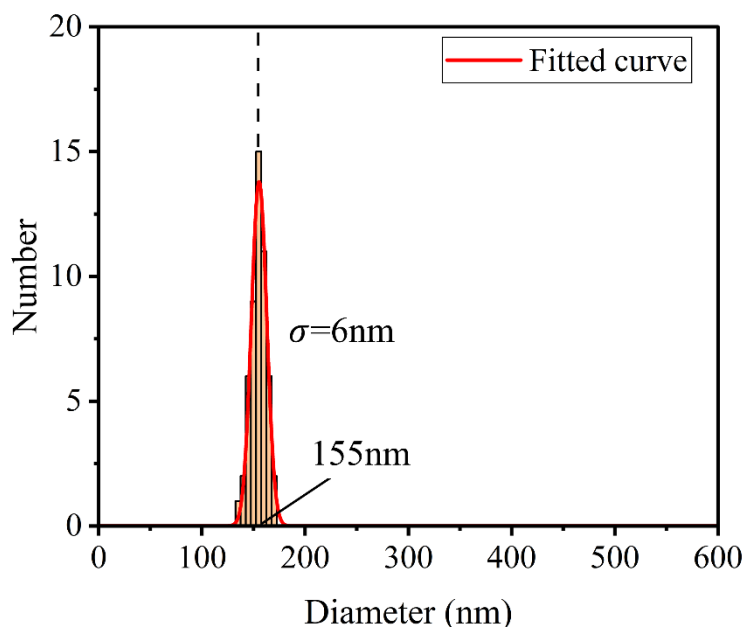


Fig.6.4 Number-weighted particle size distribution of 150nm particle (before mixed).

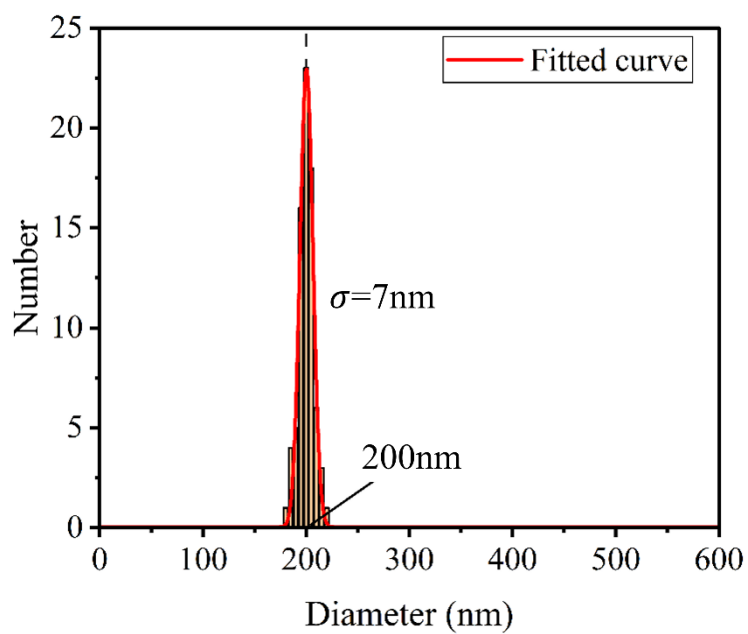


Fig.6.5 Number-weighted particle size distribution of 200nm particle (before mixed).

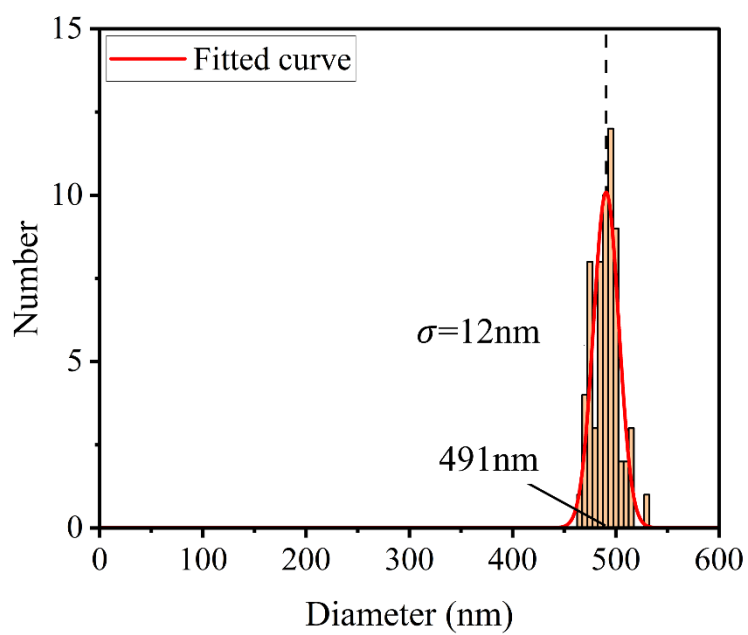


Fig. 6.6 Number-weighted particle size distribution of 500nm particle (before mixed).

＜混合後のスラリーの粒度分布測定結果＞

平均粒径の異なる単分散粒子のスラリーを混合した多分散粒子は、多峰性粒度分布を有すると考えられる。このような多分散粒子に対して、ナノ粒子チップから、合計 200 箇所($m=200$)の粒径測定点に固定された合計 193 個の一次粒子の面積相当径を測定し、個数基準の粒度分布を評価した。

Fig.6.7 は混合後のスラリーの粒度分布測定結果である。Fig.6.7 から、混合後の粒子の粒度分布は、多峰性粒度分布であり、三つの粒子群の粒度分布は、それぞれ分けられて測定できていることが確認された。ここで、左側の分布ピークから、粒子のモード径は 152nm、標準偏差は 7nm である。中央の分布ピークから、粒子のモード径は 200nm、標準偏差は 7nm である。右側の分布ピークから、粒子のモード径は 492nm、標準偏差は 14nm である。また、各分布ピーク付近に確認された粒子の数 S_1 、 S_2 および S_3 は、それぞれ、53、77 および 63 である。 S_1 、 S_2 および S_3 はモル濃度スペクトラムにおけるヒストグラムの高さの計測に用いられる。

混合スラリーの粒度分布測定結果の正確度を評価するため、Fig.6.7 における各分布ピークのモード径と標準偏差は、混合前の各単分散粒子のモード径と標準偏差と比較した。その結果を Table 6.1 にまとめた。Table 6.1 から、混合スラリーの多峰性粒度分布において、左から右までの各分布ピークのモード径と標準偏差は、それぞれ、単分散 150nm 粒子、単分散 200nm 粒子および単分散 500nm 粒子の粒度分布のモード径と標準偏差と一致することが確認された。この結果から、混合後のスラリーの粒度分布は正確に測定できていることがわかる。

Table 6.1 A comparison of mode diameter $\bar{d}$ and standard deviation σ on PSD between mono-dispersed particles and poly-dispersed particles.

Sample	150 nm		200 nm		500 nm	
	$\bar{d}$	σ	$\bar{d}$	σ	$\bar{d}$	σ
Mono-dispersed particles	155 nm	6 nm	200 nm	7 nm	491 nm	12 nm
Poly-dispersed particles	152 nm	7 nm	200 nm	7 nm	492 nm	14 nm

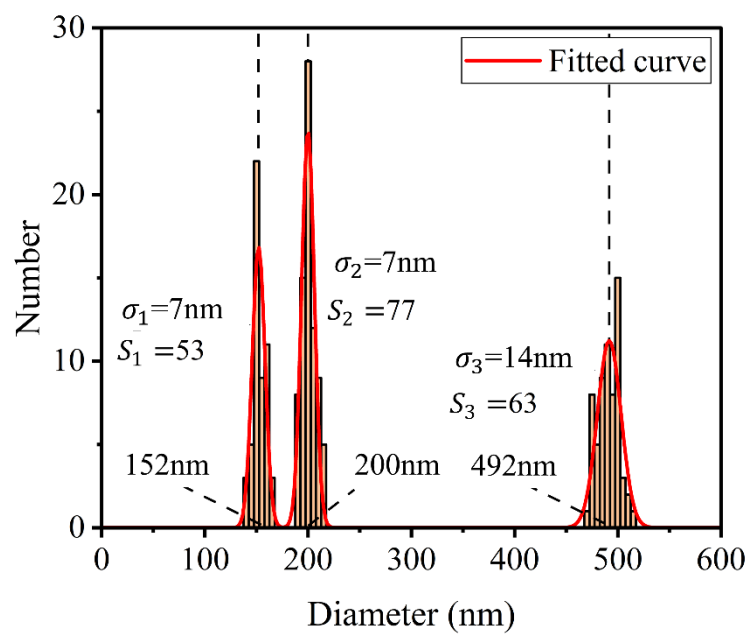


Fig.6.7 Multi-modal number-weighted particle size distribution of poly-dispersed particles (after mixed).

6.3.3 モル濃度スペクトラムと粒度分布の比較

本節では、6.3.2 節に測定された多峰性粒度分布に基づいて、混合スラリーのモル濃度スペクトラムを測定した。測定したモル濃度スペクトラムは粒度分布と比較し、両者の優位性を評価した。

Fig.6.8 はモル濃度スペクトラムの測定結果を示した。Fig.6.8 における各ヒストグラムのパラメータの決定方法を以下に示す。左側から右側までの各ヒストグラムの中心位置は、Fig.6.7 の各モード径で決定され、それぞれの値は、152nm, 200nm と 492nm である。各ヒストグラムの幅は、Fig.6.7 の各分布のばらつき ($\delta=2\sigma$) で決定され、それぞれの値は、14nm, 14nm と 28nm である。各ヒストグラムの高さは、Fig.6.7 における各分布ピーク付近でカウントされた粒子数 S_1 , S_2 および S_3 で決定され、 S_1 , S_2 および S_3 を式(6.6)へ代入し、計算される。各ヒストグラムの高さの値 C_1 , C_2 と C_3 は、それぞれ、0.055pmol/L, 0.080pmol/L と 0.065pmol/L である。

ここで、測定した 200nm 粒子のモル濃度について、粒子溶液が混合前の濃度は 0.24pmol/L と考えられ、この値は質量濃度から換算されたモル濃度 0.26pmol/L と一致する。このことから、モル濃度スペクトラムは、200nm 粒子のモル濃度を正確に測定できていると考えられる。また、測定した 500nm 粒子のモル濃度は 0.065pmol/L であり、200nm 粒子のモル濃度より小さくなることが確認された。その原因は、Fig.6.7 における粒度分布を測定する際、ナノ粒子チップから 9 個の二量体を確認され、これらの二量体はすべて粒径 500nm の一次粒子で構成され、粒度分布測定の評価に用いられなかったためである。これらの二量体は、一次粒子が基板で凝集することによって生成されると考えると、ナノ粒子チップからカウントされた元々液中の 500nm 粒子の数は 81 であり、この値は、カウントされた 200nm 粒子の数 ($S_2=77$) と一致する。このことから、500nm 粒子のモル濃度も正確に測定できていると考えられる。一方、150nm 粒子について、測定したモル濃度は 200nm 粒子のモル濃度より小さいことが確認された。その原因を以下に示す。実験前、粒子溶液はフィルタリングされて、150nm 粒子の粒径に対して、穴径が小さいフィルター(0.22 μ m)が選択されたため、一部の大きい粒子が除去されたと考えられる。ただし、200nm 粒子と 500nm 粒子のモル濃度が正確に測定できていることから、ナノ粒子チップは、多峰性粒度分布における各分布ピーク付近の粒子のモル濃度を測定でき、混合スラリーのモル濃度スペクトラムを評価できることがわかる。

一方、粒度分布の測定結果とモル濃度ヒストグラムの測定結果と比較してみると、Fig.6.7 において、左側の分布ピークの高さは右側の分布ピークの高さより高いことから、一見、150nm 粒子の粒子数は 500nm 粒子の粒子数より多いが、

Fig.6.8 におけるモル濃度スペクトラムの各ヒストグラムの高さを比較すると、左側のヒストグラムの高さは右側のヒストグラムの高さより高いことから、500nm 粒子の溶液濃度は 150nm 粒子のほうより高いことがわかる。このことから、モル濃度スペクトラムは、多峰性粒度分布の各粒子群の粒度分布のモード径とばらつきを示したうえ、各分布付近の粒子の個数濃度を直接評価できることが確認された。

以上の結果から、多峰性粒度分布の特徴を有する CMP スラリーに対して、モル濃度スペクトラムを用いた粒度分布表記法は、個数基準粒度分布表記法と比べて、各分布の代表径、ばらつき、および個数濃度を同時に評価できて、スラリーの品質管理に有効であると考えられる。

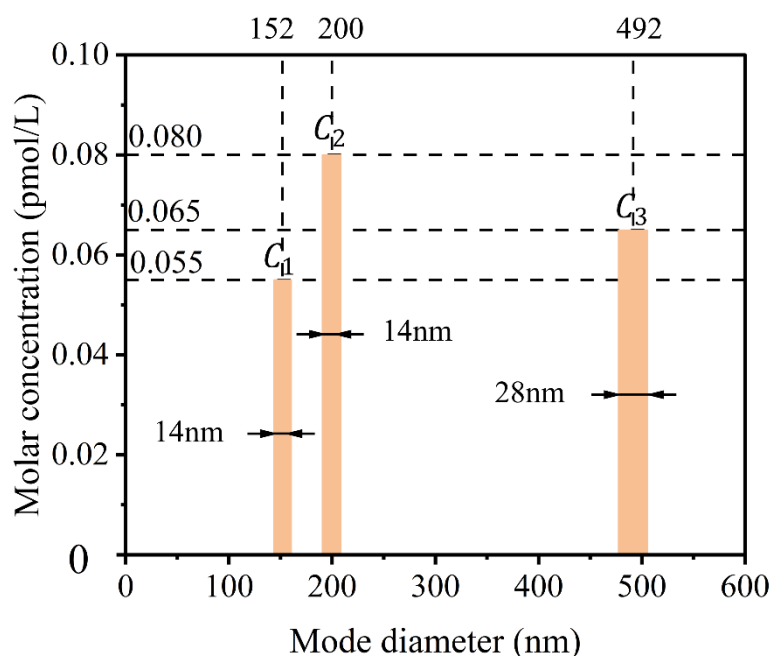


Fig.6.8 Molar concentration spectra of poly-dispersed particles.

6.4 結言

多峰性粒度分布を持つナノ粒子における各平均粒径を持つ粒子群に対して、それぞれの平均粒径、ばらつきおよび個数濃度を評価するため、本章では、個数基準の粒度分布表記方法であるモル濃度スペクトラムを用いた粒度分布評価についてまとめた。

6.2 節では、質量濃度と個数濃度を用いた濃度評価方法を比較し、個数濃度を用いた濃度評価方法の優位性を明らかにし、現在、個数濃度評価に用いられる多峰性粒度分布の問題点を検討した。多峰性粒度分布を持つ粒子溶液の個数濃度評価するため、モル濃度スペクトラムを定義し、ナノ粒子チップを用いたモル濃度スペクトラムの測定方法を提案した。

6.3 節では、平均粒径が異なる標準ナノ粒子を用いて、多峰性粒度分布を疑似的に再現した多分散粒子を作製し、ナノ粒子チップを用いて、その多分散粒子のモル濃度スペクトラムを測定した。ナノ粒子チップを用いて、モル濃度スペクトラムを測定する可能性について検討した結果、以下のことが分かった。

①ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術では、多峰性粒度分布の粒子における平均粒径の異なる複数の粒子群に対して、それぞれ粒子群の粒度分布を個別に測定して、一覧で表記できる。得られたモル濃度スペクトラムから、従来の個数基準の粒度分布から求められる平均粒径（モード径）、粒径のばらつきおよび粒子数が確認できる。

②ナノ粒子チップを使用する場合、測定点数に滴下した微小液滴の体積を乗算することにより、ナノ粒子の含まれるスラリーの体積とそこに含まれる粒子数を調べることができ、測定する粒子を平均粒径ごとに分級したうえで、複数存在する粒度分布のピークに属する粒子群のモル濃度を個別に測定できる。したがって、従来測定が困難であったナノ粒子の個数濃度を各平均粒径ごとに分けて評価できる。

参考文献

- [97] F. Chang et al., Effects of stress-induced particle agglomeration on defectivity during CMP of Low-k Dielectrics, *J. Electrochem. Soc.*, 156, 1(2009), H39.
- [98] F. Chang et al., Role of interparticle forces during stress-induced agglomeration of CMP slurries, *Colloid. Surface. A.*, 389(2011), pp.33-37.
- [99] T. Gopal et al., Use of slurry colloidal behavior in modeling of material removal rates for copper CMP, *J. Electrochem. Soc.*, 154, 6(2007), H507.
- [100] H. Lee et al., Analysis of removal mechanism on oxide CMP using mixed abrasive slurry, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, 16(2015), pp.603-607.
- [101] D. Tamboli et al., Novel interpretations of CMP removal rate dependencies on slurry particle size and concentration, *Electrochem. Solid. St.*, 7, 10(2004), F62.
- [102] 車裕輝, 液中粒子数濃度の測定技術と標準に関する研究, 産総研計量標準報告, 10, 2(2020), pp.179-205.
- [103] J. Shang et al, Nanoparticle counting: towards accurate determination of the molar concentration, *Chem. Soc. Rev.*, 43(2014), pp.7267-7278.
- [104] B. Liu et al., Measurement of nanoparticles on parts: figures of merit of a liquid-borne particle counter, 27th Annual SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference, 2016, pp.176-179.
- [105] M. Alderliesten, Mean particle diameters Part II: standardization of nomenclature, *Part. Part. Syst. Charact.*, 8(1991), pp.237-241.
- [106] Horiba Ltd. <https://www.horiba.com/int/static-light-scattering-sls-partic%20le-size-distribution-%20calculations/>. Accessed 20 Oct. 2022.

第7章 結 論

本論文では、半導体基板の平坦化加工に応用される研磨ナノ粒子である CMP スラリーを着目し、生産現場に適する簡便かつ高精度な粒度分布評価技術の開発を目指した。

生産現場における CMP スラリーは、一次粒子だけではなく、二次粒子も含み、粒径範囲が 10nm～数 μm の多分散粒子である。その品質管理のためには、液中に分散する研磨砥粒の粒度分布を測定し、一次粒子の粒度分布だけではなく、二次粒子の個数濃度と代表寸法を測定できる粒度分布評価技術が求められている。そこで、本研究では、ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術を開発した。本論文では、ナノ粒子チップのコンセプトを提案した。さらに、提案手法を用いた液中の多分散粒子の粒度分布を評価するための技術課題を明確し、各技術課題の解決法を検討し、検討した解決法の有用性を実験的に検証した。本節では、これらの検証結果をまとめた。

以下、本論文の各章で得られた結論を示す。

<まとめ>

第 1 章では、ナノ粒子の粒度分布測定技術の現状を記述し、本研究の背景と目的を述べた。

第 2 章では、CMP スラリーの品質管理に求められる粒度分布の評価に必要なとされる測定項目について述べ、液中にある粒子の粒度分布を評価する際、画像解析法を用いた粒度分布評価技術の技術課題を明らかにした。以下、CMP スラリーの粒度分布の評価に必要なとされる測定項目と画像解析法の問題点をまとめた。

● 粒度分布測定に必要な測定項目

- ① CMP スラリーにおける、ナノ粒子の分散状態として、少量の二次粒子が混在する多数の単分散粒子が含まれている状態と考えられる。その場合、粒度分布の測定に必要な項目は：①一次粒子の平均粒径と粒度分布のばらつき、②二次粒子の代表径と数である。
- ② CMP スラリーとして、研磨効率を改善するために、平均粒径が異なる複数の単分散粒子を混合して利用する場合、その粒度分布は、分布の中に複数のピークを持つ多峰性粒度分布となると考えられる。その場合、粒度分布の測定に必要な項目は：各ピークに代表される粒子群の①平均粒径、②粒径のばらつき、③各粒子群に属する粒子の数の割合である。

- 画像解析法の技術課題

- ① スラリーの粒度分布を評価するには、粒子を液中から基板に固定する必要がある。従来のサンプルリング方法では、粒子の液中の分散状態を保ったまま、粒子を液中から基板に固定することが困難であるため、液中の粒子の粒度分布を評価することが困難である。そこで、粒子の液中の分散状態を保ったまま、粒子を液中から基板に固定できる手法の開発が必要であることを明らかにした。
- ② 粒径が 100nm 以下の粒子の粒度分布を評価する際、SEM は分解能の制限により、測定精度が落ちる問題がある。AFM は、高精度な粒径データを得られるが、粒径を測定するため、特殊なナノ粒子テンプレートを作る必要がある。そこで、AFM で粒度分布を評価するためには、簡便で粒径データを測定できる手法が必要であることを明らかにした。

これらの技術課題を解決できる手法はナノ粒子チップである。ナノ粒子チップは、小容量の粒子溶液を抽出することにより、粒子を個別に液中から抽出し、基板の規定位置に配置できる手法である。ナノ粒子チップの特徴を以下に示す。

- ナノ粒子チップの特徴

- ① 液中にある粒子の分散状態を保ったまま、粒子を基板に固定できる。基板上の粒子の粒度分布測定により、液中の分散状態にある粒子の粒度分布の測定が可能である。
- ② 粒子が基板での凝集を防ぐことができるため、球状の粒子を測定する場合、基板上の粒子の高さの測定により、粒子の粒径を評価することが可能であると考えられる。

以上の内容から、第 2 章では、ナノ粒子チップを用いた液中の粒子の粒度分布を評価できる手法を確立した。

第 3 章では、ナノ粒子チップの作製の実験装置を構築し、ナノ粒子チップの試作実験を行い、液中にある粒子の個別抽出手法を検討した。その結果、以下のことを明らかにした。

- ① ナノ粒子チップは、液滴滴下法と比べ、基板上に固定化された一次粒子が粒子の分散状態を保ったまま固定される割合が高くなることが確認された。

- ② ナノ粒子チップでは、液中から抽出した粒子を基板に規則的に配列できた。AFM で 100nm の粒子の高さ相当径を測定する場合、測定ピッチの関係で基板上の測定範囲は $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 、またはそれ以下に設定する必要がある。ナノ粒子チップでは、基板上に配列した粒子の位置誤差は $\pm 2\mu\text{m}$ 以下に抑えられたため、上記の測定範囲で、粒子が配列した粒径測定点から、粒子を観測する場合、高確率で粒子を観測できると考えられる。さらに、各粒径測定点の位置座標を記録し、各粒径測定点を順次に自動的に観測すれば、粒径測定の自動化が可能であり、粒度分布測定の効率化が可能と考えられる。
- ③ 粒子濃度を調整し、粒子の抽出状況を調査した結果、ナノ粒子チップでは、粒径が 100nm～500nm の範囲内の粒子に対して、高確率で液中に分散する粒子をその分散状態を維持したまま基板上に固定可能であることが確認された。粒子の濃度を調整することにより、抽出した平均粒子数が調整できて、粒子の個別抽出が実現できることが確認された。

第 4 章では、ナノ粒子チップを用いた粒度分布測定結果と DLS を用いた粒度分布測定結果を比較し、ナノ粒子チップは、液中に分散する粒子の粒度分布評価への適用性を実験的に検証した。その結果、以下のことを明らかにした。

- ① 単分散粒子に対して、DLS とナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術は、両方ともその平均粒径とばらつきを評価できる。また、ナノ粒子チップは、高確率で粒子の分散状態を保ったまま、粒子を基板に固定化できるため、基板にある二次粒子の平均粒径を測定することにより、スラリー中に分散する少量な二次粒子に対して、その代表径と数を評価できる。
- ② 粒度分布に複数の異なる平均粒径と粒径のばらつきのピークを有する多分散粒子に対して、DLS は、平均粒径が異なる粒子群の分布ピークを区別できず、多峰性粒子の粒度分布評価に適していない。一方、ナノ粒子チップでは、平均粒径が異なる粒子群の分布ピークを区別でき、それぞれの粒子群の分布ピークから、各粒子群の平均粒径とばらつきを評価できたため、多峰性粒度分布の評価に対しては、DLS より優れることが確認できた。

第 5 章では、粒径が 100nm 以下の粒子に対して、AFM を導入し、その高さ相当径を測定することにより、ナノ粒子の粒度分布を評価する方法を検討した。その結果、以下のことを明らかにした。

- ① 従来の手法とナノ粒子チップを用いた高さ相当径の測定を比較し、両者の優位性を検討した結果、液滴滴下法の場合、粒子が基板上で凝集し、液中の単分散状態を維持することが困難であり、基板上に大きな凝集体が生成した場合、粒子の高さ相当径の測定結果に大きな誤差があり、正しい粒度分布を測定することが困難であることが確認された。一方、ナノ粒子チップの場合、多数の粒子を一次粒子の状態で基板上に固定できて、粒子の液中における単分散状態を保つことが可能であり、粒子の高さ相当径が正確に測定できていることが確認された。したがって、ナノ粒子チップを用いた画像解析法は、従来の液滴滴下法を用いた画像解析法より優れることが確認された。
- ② 粒径が 100nm 以下の粒子の粒度分布の測定を行った結果、ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術は、AFM を用いて、粒子の高さ相当径を測定できて、100nm 粒子、200nm 粒子および 500nm 粒子の粒度分布を正確に測定できていることが確認され、50nm 粒子の平均粒径を正確に測定できていることが確認された。現状では、50nm の粒径の粒子の測定を行う場合、AFM のスキャンピッチを粒径の値よりも十分に小さく設定する必要がある、測定時間が長くなる問題を確認した。測定効率を向上させ、粒度分布を評価するには、ナノ粒子チップ上に固定される粒子の位置決め精度を改善し、1 測定点あたりの計測範囲を縮小するなどの新たな技術課題の克服が必要になると考えられる。

第 6 章では、多峰性粒度分布を持つナノ粒子に対して、各粒子群の平均粒径、ばらつきおよび個数濃度を評価できるモル濃度スペクトラムを提案し、多分散粒子の液中の個数濃度評価システムを確立した。また、ナノ粒子チップは、モル濃度スペクトラムの測定への適用性を検討した。その結果、以下のことを明らかにした。

- ① ナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術では、多峰性粒度分布の粒子における各代表径を持つ粒子群の粒子数基準の粒度分布が測定できて、測定した粒度分布から、各粒子群の平均粒径（モード径）、粒径のばらつきおよび粒子数が確認できる。ナノ粒子チップを使用する場合、測定点数に滴下した微小液滴の体積を乗算することにより、ナノ粒子の含まれるスラリーの体積とそこに含まれる粒子数を調べることができ、従来測定が困難であったナノ粒子の個数濃度を各平均粒径ごとに分けて評価できる。
- ② 個数基準の多峰性粒度分布を持つ粒子群に対して、モル濃度スペクトラムは、各粒子群の代表径、粒径のばらつきおよび粒子の個数濃度を同時に表

示できる利点がある．分級された粒子のスラリーに対するモル濃度の情報を従来の粒度分布に加えて表記できれば，スラリー中に含まれる粒子数の情報と粒子の粒度分布の情報が同時に確認できて，スラリーの品質管理に有用であると考えられる．

謝辞

本論文、筆者の九州大学大学院 工学府 機械工学専攻 精密加工学研究室における研究活動での成果をまとめたものである。

本研究を行う機会を与えていただき、ご指導をいただきました九州大学大学院 機械工学部門 精密加工学研究室 黒河周平 教授 および 林照剛 准教授に心により感謝申し上げます。

黒河教授には、研究の方針に関する助言をいただき、多くの国内・国際学会に発表する機会をいただきました。さらに、本論文をまとめるにあたり、主査として様々なご指導をいただき、誠に感謝しております。

林准教授には、研究の方針に関する助言をいただき、実験方針や実験内容・考察に対する鋭いご指摘やアドバイスをいただき、本論文および各学会誌への研究論文を執筆するにあたり、多大なるご支援、ご指導をいただきました。その他、公私にわたる数々のサポートをいただき、厚く感謝申し上げます。

その他、九州大学大学院 機械工学部門 材料加工学研究室 品川一成 教授、ならびに九州大学大学院 水素エネルギーシステム専攻 先進水素システム研究室 林灯 教授には、本論文をまとめるあたり、副査として多岐にわたるご指導をいただき、ここに深謝いたします。

九州大学大学院 工学府 機械工学専攻 精密加工学研究室におきましては、日頃より多くのご支援、ご協力をいただきました技術職員 松川洋二様、黒河教授秘書 松尾玲香様、卒業生、学生、研究生に深く感謝の意を表します。

本研究の一部は JST 次世代挑戦的研究プログラム JPMJSP2136 の支援を受けて行われました。ここに謝意を表します。

令和5年 1月
朱 家慶

関連論文リスト

学術論文

- [1] Jiaqing Zhu, Terutake Hayashi, Syuhei Kurokawa, Measurement of molar concentration spectra for nanoparticle with multi-modal nanoparticle size distribution using nanoparticle chip, *Prec. Eng.*, 74(2022), pp.460-468, 2021.08.
- [2] 朱家慶, 林照剛, 黒河周平, 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, 日本機械学会論文集, Vol.86, No.892, 2020.
- [3] Jiaqing Zhu, Terutake Hayashi, Syuhei Kurokawa, Measurement of number-weighted particle size distribution for CMP slurry using nanoparticle chip, *Prec. Eng.* 【投稿中】

国際学会論文

- [1] Jiaqing Zhu, Terutake Hayashi, Syuhei Kurokawa, Measurement of molar concentration spectrum based on number-weighted particle size distribution for poly-dispersed particles using nanoparticle chip, XIII International Measurement Confederation (IMEKO) World Congress “Measurement: sparking tomorrow’s smart revolution”, TC-14-2-01, Japan, Aug.30-Sep.3, 2021.
- [2] Jiaqing Zhu, Terutake Hayashi, Syuhei Kurokawa, Nanoparticle sizing for CMP slurry using nanoparticle chip, The 10th International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century (LEM21), 024, Japan, Nov.14-18, 2021.
- [3] Jiaqing Zhu, Terutake Hayashi, Syuhei Kurokawa, Measurement of number-weighted particle size distribution for poly-dispersed particles using nanoparticle chip, 19th International Conference on Precision Engineering (ICPE2022), C065, Japan, Nov.28-Dec.1, 2022.
- [4] Jiaqing Zhu, Terutake Hayashi, Syuhei Kurokawa, Measurement of molar concentration spectrum for nanoparticle with multi-modal nanoparticle size distribution using nanoparticle chip, 18th International Conference on precision Engineering (ICPE2020), D-1-1, Japan, Nov.23-27, 2020.
- [5] Jiaqing Zhu, Terutake Hayashi, Syuhei Kurokawa, Measurement of number based particle sizing distribution using nanoparticle micro array, The 14th International Symposium of Measurement Technology and Intelligent Instruments (ISMTII), 64, Japan, Sep.1-4, 2019.
- [6] Terutake Hayashi, Syuhei Kurokawa, Jiaqing Zhu, A novel nanoparticle characterizing

method using nanoparticle micro array, 17th International Conference on precision Engineering (ICPE2018), D-1-8, Japan, Nov.13, 2018.

国内学会論文

- [1] 朱家慶, 林照剛, 黒河周平, 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に関する研究 (第 4 報) —粒子の高さ相当径の評価—, 2022 年度精密工学会秋季大会, C07, 2022.09.
- [2] 朱家慶, 林照剛, 黒河周平, 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に関する研究 (第 3 報) —AFM を用いた高さ相当径の評価—, 2022 年度精密工学会春季大会, D18, 2022.03.
- [3] 朱家慶, 林照剛, 黒河周平, 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に関する研究 (第 2 報) —AFM を用いた一次粒子の粒径評価および誤差分析—, 2021 年度精密工学会中国四国・九州支部岡山地方講演会, 405, 2021.11.
- [4] 朱家慶, 林照剛, 黒河周平, 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に関する研究 (第 1 報) —AFM を用いた一次粒子の粒度分布評価—, 2021 年度精密工学会春季大会, D0214, 2021.03.
- [5] 朱家慶, 林照剛, 黒河周平, ナノ粒子チップを用いた多分散粒子のモル濃度分布計測, 2020 年度砥粒加工工学会学術講演会, A10, 2021.09.
- [6] 朱家慶, 林照剛, 黒河周平, ナノパーティクルマイクロアレイを用いたナノ粒子粒度分布計測 (第 3 報) —CMP スラリーの個別抽出および粒度分布計測—, 2020 年度精密工学会春季大会, G09, 2020.03.
- [7] 朱家慶, 林照剛, 黒河周平, ナノパーティクルマイクロアレイを用いたナノ粒子粒度分布計測 (第 2 報) —粒子の個数ベースサイズ分布と DLS 測定結果の比較—, 2019 年度精密工学会九州支部・中国四国支部佐世保地方講演会, 104, 2019.12.
- [8] 朱家慶, 林照剛, 黒河周平, 高集積化ナノ粒子チップを用いた一次粒子の粒径分布計測—未知濃度の粒子溶液のモル濃度の計測—, 日本機械学会第 13 回生産加工・工作機械部門講演会, D19, 2019.10.
- [9] 朱家慶, 林照剛, 黒河周平, ナノパーティクルマイクロアレイを用いたナノ粒子粒度分布計測 (第 1 報) —1 次粒子の個別抽出技術の検討—, 2019 年度精密工学会春季大会, F33, 2019.03.
- [10] 朱家慶, 林照剛, 黒河周平, ナノパーティクルマイクロアレイによるナノ粒子幾何学径の評価, 2018 年度精密工学会九州支部北九州地方講演会, 305, 2018.12.

論文賞

[1] Best Paper Award, 18th International Conference on Precision Engineering (ICPE2020), 2020.11.