

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 :



氏 名 : 朱 家慶

論 文 名 : 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

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

化学的機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing: CMP) プロセスにおいて、研磨に使用される CMP スラリーの状態を管理することは、研磨工程の歩留まり改善や生産性向上に重要であると考えられる。一般的に、CMP スラリー中の砥粒ナノ粒子は単分散粒子であるが、スラリーとして貯蔵タンクに保存される際に、保存期間や保存状態によって、粒子の凝集を引き起こし、粒径が変化する可能性がある。砥粒粒子の平均粒径は、研磨加工の除去率に関わると考えられており、また、凝集体により形成される大きな二次粒子は、半導体基板の欠陥となるスクラッチ傷の要因となるとされている。従って、CMP スラリーの状態を管理するには、砥粒の平均粒径と粒度分布をスラリー中に分散した砥粒の状態を保ったまま評価することが重要である。

本研究では、CMP スラリーに対して、簡便かつ信頼性が高い粒度分布評価技術を新たに提案しており、スラリー中の単分散粒子、および、凝集二次粒子のサイズと個数を評価し、粒子の個数頻度分布を可視化し、多分散粒子の粒度分布を評価できる計測手法を開発することを目指している。本論文では、提案手法を用いた CMP スラリーの粒度分布評価を行う場合の妥当性について検証した結果、および、粒度分布の測定精度や不確かさの評価について調査した結果を報告している。さらに、ナノ粒子の個数濃度と粒度分布を同時にグラフ化できるモル濃度スペクトルを用いた粒度分布評価に関する新たな提案を行っており、従来の粒度分布評価と比べて、モル濃度スペクトルを利用した粒度分布評価を行う場合の利点と工業利用の可能性について検討した結果を報告している。

本論文は、7 章から構成されておりその内容を以下にまとめられる。

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。

最初に、本論文で測定する粒径および粒度分布の定義と評価方法について説明し、次に従来技術である動的光散乱法、画像解析法やその他の粒度分布評価技術の特徴についてまとめた。さらに、本研究で提案する手法では、従来技術と比較して、溶媒中の一次粒子 (単分散粒子) と二次粒子 (凝集粒子) の粒径および個数の測定が可能で、かつ、測定の手順が簡便で信頼性の高い粒度分布情報が計測できる可能性について説明し、提案技術の開発意義についてまとめた。

第 2 章では、CMP スラリー中に存在する砥粒ナノ粒子のような多分散粒子を測定する際の技術課題についてまとめ、新たに提案するナノ粒子チップを用いた粒度分布計測技術の特徴および従来技術と比較した利点についてまとめた。

現状判明している技術課題として、単分散粒子の粒度分布評価に一般的に用いられる動的光散乱法 (Dynamic Light Scattering: DLS) では、一次粒子と二次粒子が混在する多分散粒子を測定した場合、測定した平均粒径と一次粒子の平均粒径を区別することが困難である。また、画像解析法を用いて多分散粒子の粒度分布評価を行う場合では、測定される粒子がスラリーから抽出され観察

用に固定化される際、粒子を多数含む溶媒が蒸発するため、液中に存在する粒子が凝集し、粒度分布や平均粒径が、スラリー中に分散する砥粒の状態に対して変化することがあげられる。

これらの問題を解決するため、本研究では新たにナノ粒子チップを用いた粒度分布評価技術を提案している。提案手法では、画像解析法による粒度分布評価を行う際の準備に、ナノ粒子チップとして観察基板上に高密度に規則的に配列されたサンプルを作成し、測定粒子の粒径を、効率良く、正確に測定し、一次粒子の粒度分布、平均粒径と、凝集体である多分散粒子の個数および代表径を把握する方法について説明した。

提案技術を利用すれば、粒子を個別に抽出し、基板上に配列できるので、複数の粒子が同時に抽出され基板上で凝集し、測定時の粒度分布と液中の粒度分布に差異が生じることを防ぎ、粒度分布を正確に計測することが可能になる点が、従来と異なる提案手法の特徴である。

第3章では、ナノ粒子チップを作製するための実験装置の構成と、作成された装置を用いてナノ粒子チップを作成し、液中の粒子を個別に抽出し、粒径を測定する方法について説明している。ナノ粒子チップの各測定点で、ナノ粒子の抽出数を確認した結果や基板上での凝集の有無について確認した結果を示し、提案手法によりナノ粒子が基板上に個別抽出され、規則的に配列できる事を示し、粒度分布評価のためのナノ粒子チップが実際に作成可能であることを確認した。

第4章では、単分散の一次粒子および一次粒子と単分散粒子が凝集した二次粒子が混合された多分散粒子を対象として、ナノ粒子チップを用いて粒度分布を評価し、DLSを用いた粒度分布測定結果と比較し、従来の粒度分布計測技術に対する提案手法の優位性の検証を行った。提案手法を用いて、ナノ粒子チップ上にそれぞれ固定された一次粒子および二次粒子の粒径を測定し、個数基準の粒径分布を評価することにより、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ことを実験的に示し、多分散粒子の粒度分布評価に提案手法が有効であることを確認した。

第5章では、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) を用いて直径 200nm 以下の粒子の粒径を測定する際、多分散粒子の粒度分布計測の誤差要因を調査し、その誤差を減らすため、新たに適切な粒径 (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。AFM ダイナミックフォースモードを用いた個別粒子の粒径評価では、測定時間および測定効率の観点から、多数のサンプルの粒径を測定することが困難であったが、提案手法では、規則的に配列された粒子の各観測点における粒径測定と観測点の移動を自動化することにより測定を簡便化し、1000 点以上の測定を行うことを実現しており、提案した手法を用いて AFM で測定可能な 100nm 以下の多分散ナノ粒子についても粒度分布計測が可能である可能性を示唆した。

第6章では、CMP スラリーの品質管理のため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表記手段を新たに提案した。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の有用性を検証するため、二種類の平均粒径の異なる単分散粒子を用いて、二種類の粒子を混合した擬似的な多分散粒子を標準試料とし、従来技術で混合前の単分散粒子をそれぞれ測定した結果と、提案技術を用いて混合後の多分散粒子を測定した場合の粒度分布を比較し、多分散粒子の粒度分布および粒子濃度が正しく測定できていることを確認した。その結果に基づきモル濃度スペクトラムを利用した粒度分布表記について、スラリーの品質管理を行う際の優位性を示した。

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。