

## 多波長表面局在光を用いたポリシング中の浮遊ナノ砥粒挙動の三次元観測

研究報告者 カチョーンルンルアン パナート

### プロフィール



最終学歴 2005年  
大阪大学 大学院  
機械システム専攻 博士後期課程 修了  
専門分野 精密加工計測  
学 位 博士 (工学)  
所属団体 九州工業大学大学院情報工学研究院  
知的システム工学研究系 先進機械部門  
役 職 名 准教授

### 今後の抱負

これまで、被加工表面に局在する近接場光（別名：エバネッセント光）を形成することにより、被加工界面に発生する領域に限定し、表面に寄与する砥粒であるナノ粒子の挙動を光学顕微鏡で可視化して探求してきた。既知の光回折限界より小さい基準粒子で、運動するナノ粒子追跡法の有効性を確認した。これからは、それらの100nm以下の各々の粒子径計測の実証を行い、把握した粒径の変化に伴った高速に起きるナノスケールの現象を3次的に描写して、被加工表面現象の深い探求に貢献することを目指したいと存じる。

## 多波長表面局在光を用いたポリシング中の浮遊ナノ砥粒挙動の三次元観測

### はじめに

近年表面の精密ポリシング加工 (**Fig.1**) が半導体製造分野をはじめ、サファイアや光学部品のガラスレンズである SiC などの難加工材金型のポリシング[1,2]においても注目されてきている。これらの加工工程は、被加工表面と加工工具であるナノ砥粒 (粒子) やパッドとの界面作用で発生するナノ (サブミクロン) スケールの動的現象 (**Fig.1** の拡大図) に基づくものである[3]。このように昨今において、ナノスケール技術の需要が高まっておりが、ナノスケール技術には実態および現象が解明されていないまま活用されているものも少なくない[3-4]。その実態を解明するには、ナノ粒子の静的・動的観察が必要であるが、静的 (基板上に静止した粒子等) 観察には様々な手法が存在するのに対して、動的 (液中における粒子挙動等) 観察は手法が少ない。その動的観察手法として、エバネッセント光と呼ばれる物体表面近傍にのみ現れる特殊な光場を用いてナノ粒子を観察する手法がある。現在、このエバネッセント光を応用した、多波長エバネッセント光によるナノ粒子の三次元位置を我々より提案している。この方法を確立するためには、同じ位置で観察される表面からの絶対距離や高さを他の参照測定方法で確認する必要がある。ナノ粒子の被加工表面壁面近傍における粒子挙動を観測できれば、例えば、接触直前・接触中・接触直後の事象に関する理解を深めることによりポリシング工具としての機能を有するナノ粒子や化学溶液成分の選定等の指針が導き出される。また、ポリシング後に被加工表面に残留してしまうナノ粒子を洗浄するウェット工程[4]も、同様な壁面近傍の現象である。

しかし、液中でのナノ現象の直接的な観測は技術的に困難であり、一般的には流体環境における適用性や、非接触性、時間および空間の高い分解能を可能にする光波を用いるものの、光場の厚み (照射光ビームの幅など) および焦点深度等の理由から、これらの観測は主にナノスケールなのではなく、マイクロスケールで行われる。そこで研究室では、表面局在性 (薄い光場) をもつエバネッセント光を用い、被加工・被洗浄壁面近傍に局在する (無蛍光、ラベル無し) そのもののナノ砥粒の三次元挙動を可視化する観測手法の確立を実施してきている。

本報告では、水に近い屈折率を持つ光学樹脂を、高さ 200 nm より薄い、水中では不可視 (透明な) 傾斜面として形成した。また、この傾斜樹脂の高さを非接触でナノスケールの精度で測定できる光干渉法を利用した小型の干渉光学系を構築した。水中で浮遊する異粒径ポリスチレン標準ナノ粒子 (粒径 100 nm $\pm$  3nm) を、水中で不可視となる傾斜樹脂上に付着させ、多波長エバネッセント場により傾斜樹脂上の各位置における高さの測定精度を検証したので報告する。

## 観測法の概要および測定原理

### エバネッセント光場による被加工面接近ナノ粒子の観測

一般的にナノスケールでの観測は、電子顕微鏡法を用いるが、真空の環境が必要であり、液中や大気中の環境下の条件で観測することが非常に困難である。なぜなら、電子が流体中の原子や分子に衝突して減衰してしまうためである。一方、高校物理で学ぶド・ブロイ波の概念により、電子より波長の長い光子、いわゆる光学顕微鏡法を用いる場合、流体は通過できるが、光子の波長が電子の波長よりはるかに長い分、観測する解像力が低下する欠点を伴う。しかし、光学顕微鏡法では、環境制限が少ないだけでなく、高速（高い時間分解能）で観測することが比較的容易で現実的な利点もある。本研究の主な内容は、ウェット工程における被加工表面に接近するナノ粒子挙動やその現象を直接的に観測する技術である。これまで全反射顕微鏡法において、エバネッセント光を用いたナノスケール加工現象可視化により、観察した平面上の二次元的なナノ砥粒の追跡が可能である[5-13]。Fig.2 は、壁面近傍のナノ粒子観測法に用いられる全反射顕微鏡法の特徴を示す。これらの観測模式図では、上方に対物レンズで光を集め、結像させるとする。

本研究で用いる近接場光（エバネッセント光）を発生させる全反射顕微鏡法では、基板材から屈折率のより低い流体側に向けて光を全反射させるように照射する（Fig.2 の下部）。光が全反射する領域内には、基板材表面から数百ナノメートル程わずかに光が漏れ出る。この漏れ出る光は、基板材の表面上に局在しており、表面に近づいて加工作用に寄与するナノ粒子（洗浄工程の場合、残留または剥離するナノ粒子）のみが必然的に限定されて観測される。このように照明光は、顕微鏡系の対物レンズに進入させず、ナノ粒子より散乱した光のみが対物レンズを通し結像されるため、背景が暗い像になる。回折限界より小さな粒子の存在位置から伝播した散乱光が集光され、点光源として検出される。また、200 nm 程度まで表面に近づいたナノ粒子のみが観測されるため、焦点深度外、いわゆる背景のピントぼけした散乱光が発生せず、表面から離れて作用に関与していないナノ粒子からの光散乱ノイズを発生させないため、高いコントラストでナノ粒子からの散乱光が得られる点である。このように背景が暗い中、粒子の在る位置だけ光って観えるので比較的小さな粒子、無蛍光（ラベル無し）粒子や、非金属（プラズモン共鳴なし）粒子の場合では数十 nm 程度までの粒子を観測することが、条件によるが、可能である（Fig.3）[14,15]。Fig.3 は、シリカスラリーの異なる粒子径がシリカガラス基板表面に接触して留まった際に検出した散乱光であり、Fig.2 の  $t_2$  および  $t_3$  のような形態である。可視化された小さい方のナノ粒子の光強度分布形態は同様な大きさ（幅、直径）であるが、光強度が低いことがわかる。次にスラリーの粒子濃度が異なる場合（KOH ; pH10.5 ; 0.1-5.0 wt%）の観察像を Fig.4 に示し、濃度の増大により、表面に接近してくるナノ粒子数も増加することが確認できる。

しかし、これらの各々の移動ナノ粒子位置情報は、観察平面での二次元情報である。三次

元目の浅深距離の定量的な位置情報を求めるには、被仕上げ面の加工に寄与するナノ粒子の三次元位置を追跡するには、すなわち、平面上の二次元ナノ粒子移動情報の上に三次元目である表面から離れる距離（浅深距離、高さ距離）を得るために、異なる波長である参考エバネッセント光場が必要と考えられる。そこで本成果報告では、多波長のエバネッセント光を用いたナノ粒子の奥行き方向（浅深）位置を測定する手法を提案する。

### 多波長エバネッセント光場による接近ナノ粒子の浅深距離計測法

エバネッセント光は、内部全反射するように入射された光により発生する特殊な光場を指すことを上述した。Fig.5 に示すように、二つの波長の場合からの同一粒子からの散乱光強度  $I_{\lambda_1}, I_{\lambda_2}$  は、粒子の高さ  $z$  によって変化する[16]。なお、散乱効率  $k$  は実験から高さを補正した定数である。これにより、多波長エバネッセント光学系で検知される散乱光量から高さ測定が可能となる。

$$z = \frac{1}{\xi_2 - \xi_1} \ln \left\{ k \frac{I_{02} I_{\lambda_1}}{I_{01} I_{\lambda_2}} \right\} \quad (2.1)$$

ただし、  $\xi_N = 4\pi \sqrt{n_1^2 \sin^2 i_N - n_2^2} / \lambda_N$

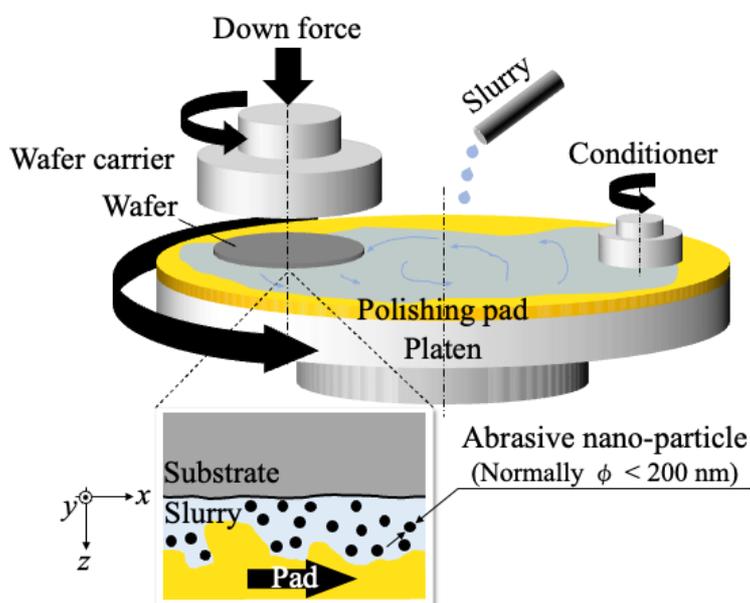


Fig.1 : 超精密ポリッシング加工の模式図

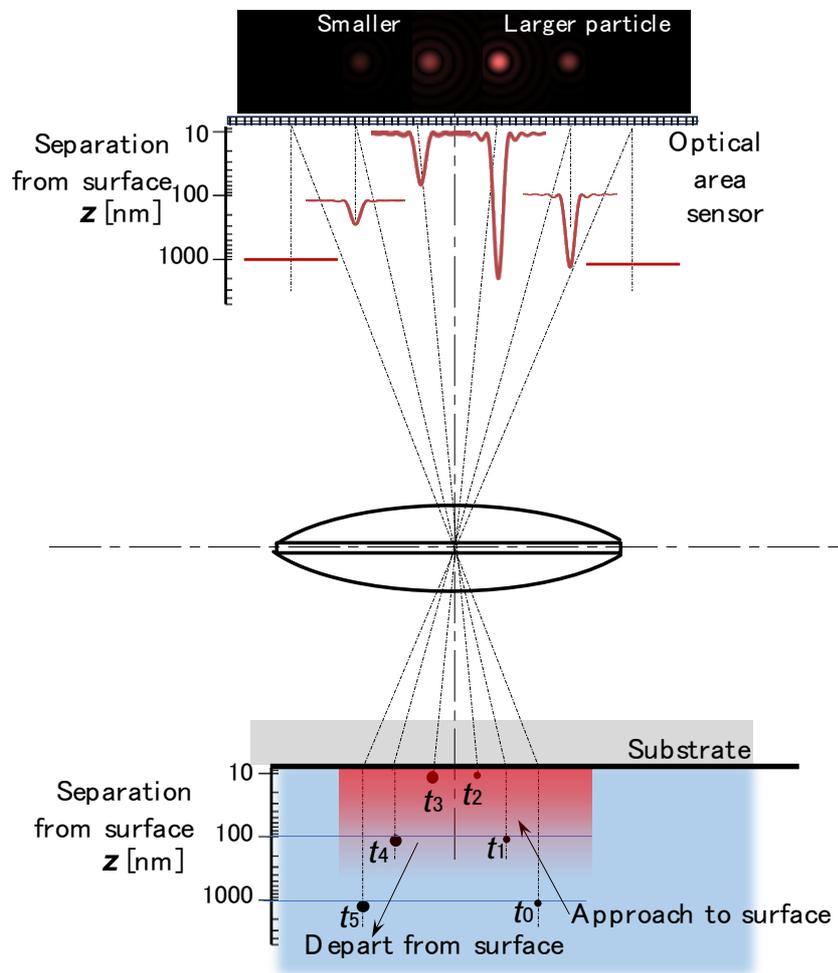
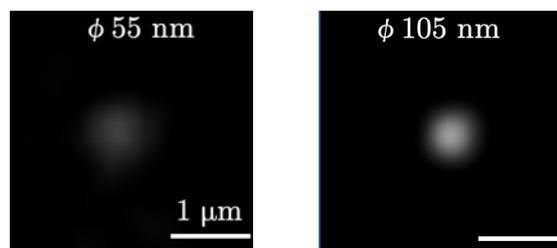


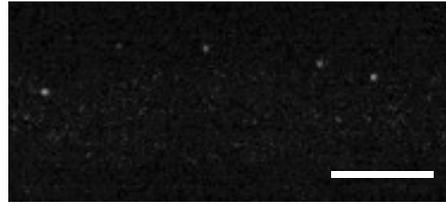
Fig.2 : 近接場光によるナノ粒子可視化形態 (接近していない  $t_0, t_5$  が観測されない)



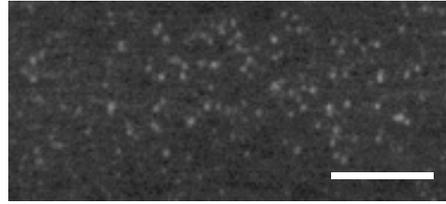
(a) 55 nm シリカ粒子

(b) 105 nm シリカ粒子

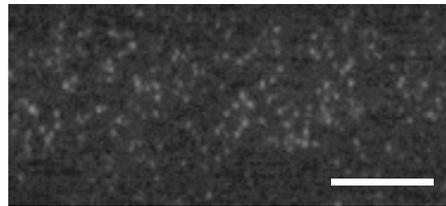
Fig.3 : シリカガラス基板上の単ナノ粒子 (pH10 スラリー中のシリカ粒子) の観測例



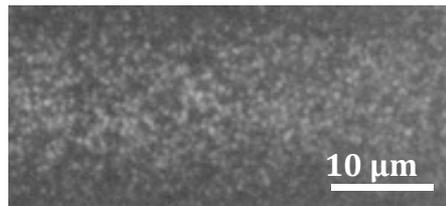
(a) 0.1 wt%



(b) 1.0 wt%



(c) 2.0 wt%



(d) 5.0 wt%

Fig.4 : シリカガラス基板に近づいたナノ粒子の動画撮像の1フレーム  
(105 nm シリカスラリー ; 0.1-5.0 wt%濃度)

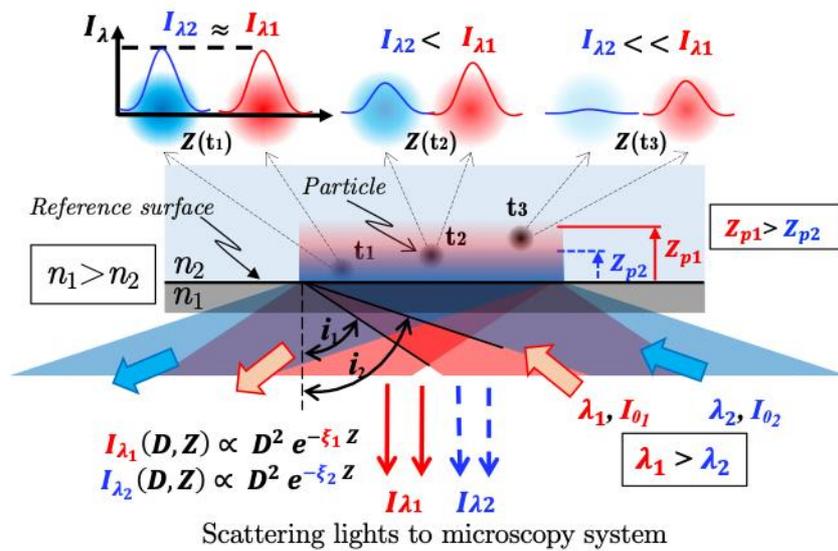
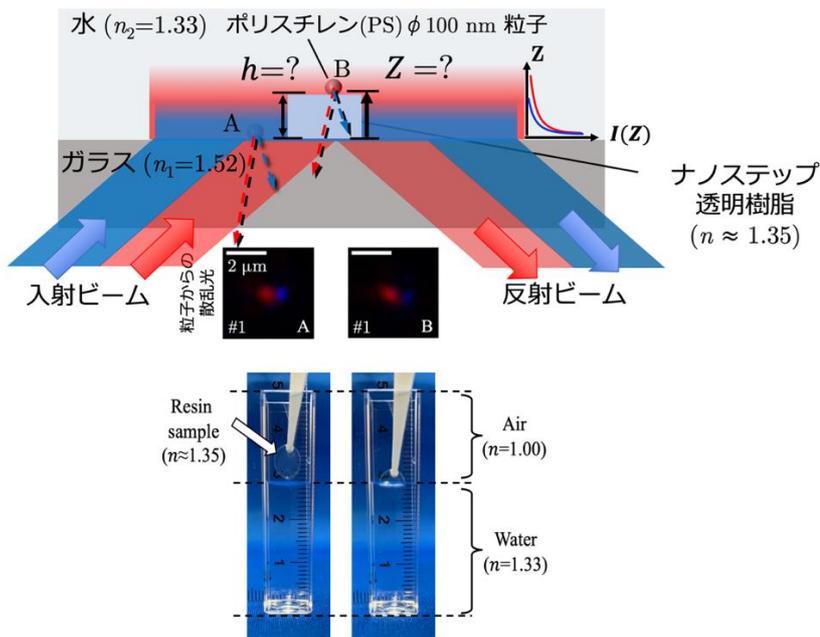


Fig.5 : 多波長エバネッセント光場内における散乱光

### 水中不可視（水中透明）樹脂を用いたナノ粒子の浅深距離計測法

多波長エバネッセント光による三次元粒子位置計測法は、粒子の絶対高さ（三次元目である浅深方向）の測定精度を実証する必要がある。粒子の絶対高さ検証では、**Fig.6**に示すように、水中で不可視となる光学的に透明な樹脂（水と同等の屈折率  $n \approx 1.35$  をもつ樹脂、水の屈折率は 1.33 である）を用いて、200 nm 以下の傾斜形状を作製し、その樹脂上にある粒子は、水中において宙に浮いたように観察される。それらの散乱光強度から、粒子の絶対高さ距離  $Z$  を測定した値と干渉計で求めた不可視樹脂の高さ  $h$  と比較し、測定精度を検証する。



**Fig.6** : 水中不可視（水中透明）樹脂によるナノ粒子の絶対高さ検証

### 構築した検証光学系

多波長エバネッセント光による三次元粒子位置計測の実証に向けて樹脂形状および樹脂上のナノ粒子を測定するには、例えば、走査型電子顕微鏡の真空下での測定が要求されることや原子間力顕微鏡の接触かつ走査型であるといった欠点をもたない、非接触かつ、高精度の手法である光干渉法を採用した。この光干渉法を三次元粒子位置計測の実証に用いるためには、**Fig.7**に示すように多波長エバネッセント光学系と、光干渉法を用いる光学系を併用して測定するような状況が推奨される。また、光学系の仕様を **Table.1**に示す。

Table 1 多波長エバネッセント光学系の実験パラメータ

<b>Laser Illumination</b>		$\lambda_1$	$\lambda_2$
-Wavelength: $\lambda$	nm	637	488
-Power: $I_0$	mW	23	23
-Incident angle: $i_1=i_2$	deg	70	
<b>Refractive index</b>			
- $n_1$ (glass), $n_2$ (water), $n$ (resin)		$n_1=1.52, n_2=1.33, n \approx 1.34$	
<b>Optical microscopy system</b>			
-Total magnification		28x	
-Numerical aperture ( $NA$ )		0.45	
<b>CMOS camera (16-bit mono)</b>			
-Frame rate	fps	20	
-Pixel size	$\mu\text{m}$	4.6 $\times$ 4.6	
-Exposure time	ms	50	

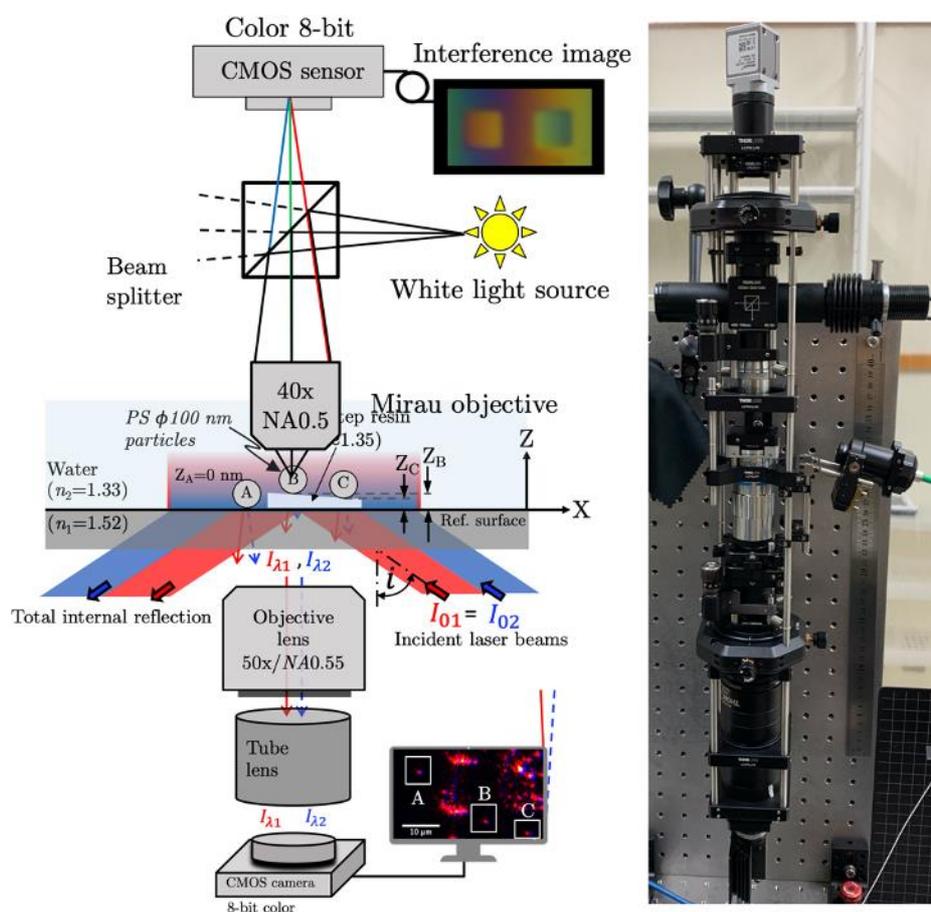


Fig.7 : 併用する白色干渉光学系と多波長エバネッセント光学系

水中不可視樹脂傾斜面上のナノ粒子の高さ検証のために散乱光量を解析する必要がある。

**Fig.8** に示すように画像内の光強度の総和を散乱光量とする。16bit カメラの光強度表現幅の大きさにより、一般的な 8bit の画像よりもダイナミックレンジが大きくとれ、ノイズなどの影響が軽減された。

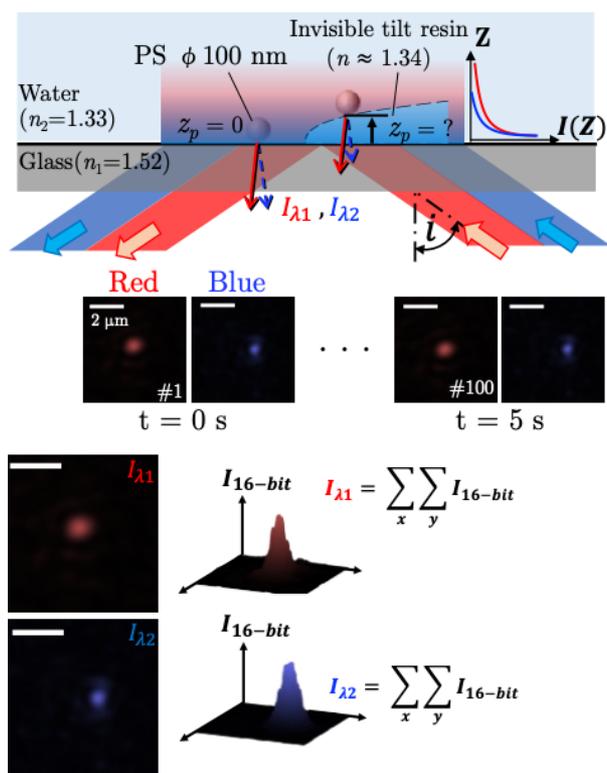
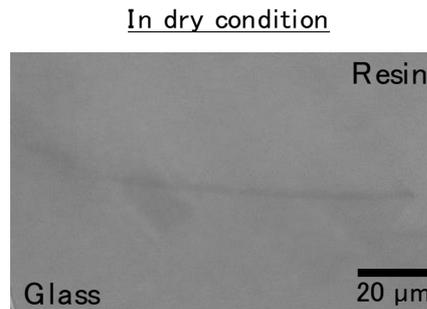


Fig.8 : 多波長エバネッセント光場内に存在するナノ粒子の各フレーム撮像例から得られる散乱光量の解析 (実験では 100 フレーム)

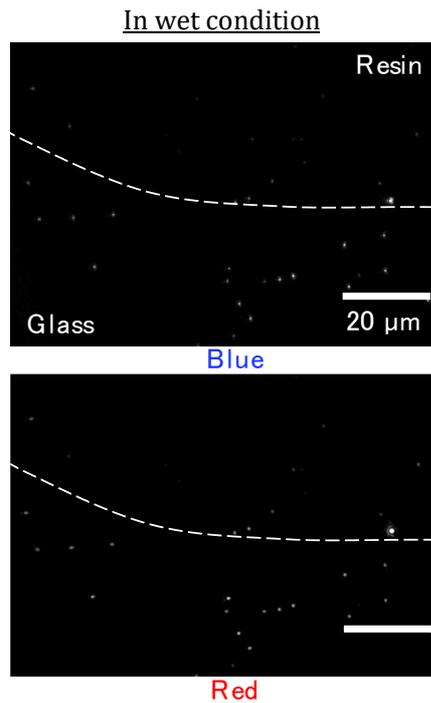
### 単一粒径ナノ粒子高さ距離位置検証[17]

#### 多波長エバネッセント光学系による傾斜面と付着ナノ粒子観察象

多波長エバネッセント光学系を用いて水中不可視傾斜面上に存在するナノ粒子を観察した結果を説明する。まず、**Fig.9(a)**に示すのは、傾斜樹脂とガラス面の境界が存在する明視野観察像である。このように、一見すると境界線のみに見えるが、上部は樹脂、下部はガラス面に分かれている。次に、**Fig.9(b)**に示すのは、同位置における多波長エバネッセント光を用いた液中かつ粒子滴下後の水中不可視傾斜樹脂面とガラスの境界である。スピコートで作製した傾斜樹脂はうねりや粗さが比較的小さかった。



(a) Bright field image



(b) Multi-wavelength evanescent field image

Fig.9 : 明視野観察像と多波長エバネッセント光場内の粒子観察像

#### 白色干渉光学系による透明傾斜樹脂の観察結果

白色干渉光学系を用いて、干渉縞画像から傾斜樹脂の形状を測定するために取得した干渉縞画像の観察結果について説明する。**Fig.10(a)**に示すのは、透明傾斜樹脂とガラス面の境界が存在する明視野観察像である。上述したように上部が樹脂、下部がガラス面に分かれている。次に、**Fig.10(b)**に示すのは、同位置における白色干渉光学系光を用いた乾燥時の透明傾斜面とガラスの境界である。これらの縞模様から、傾斜樹脂の三次元形状が **Fig.13** のように示される。

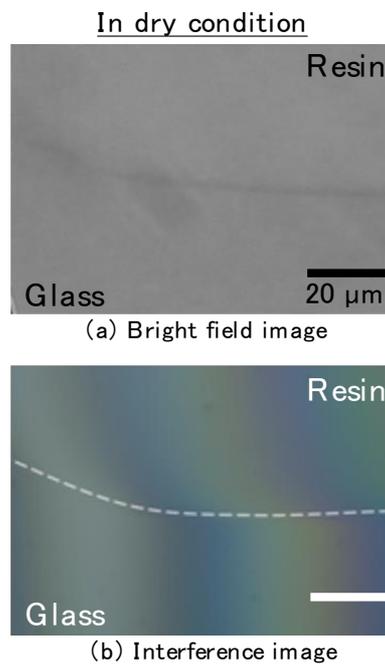


Fig.10 : 明視野観察像と同位置での干渉縞画像

#### ナノ粒子高さと同傾斜樹脂形状の比較による絶対高さ検証

多波長エバネッセント光学系によってナノ粒子の高さを測定し、白色干渉光学系で同位置での傾斜樹脂形状を測定し、その比較によって傾斜面上のナノ粒子の高さがどの程度精度良く測定できているかを検証した結果について説明する。まず、多波長エバネッセント光場内において高さを測定する対象の粒子を **Fig.11** に示す。**Fig.11** 左に示しているのが **Fig.9(b)** にて示した散乱光画像である。**Fig.11** の右側に示しているのがポリスチレン  $\phi$ 100 nm 粒子のみを抽出した画像である。このように、ガラス表面上と透明傾斜面上にいくつか粒子が確認できた。また、対象のナノ粒子の絶対高さを測定した結果が **Fig.12** に示される。

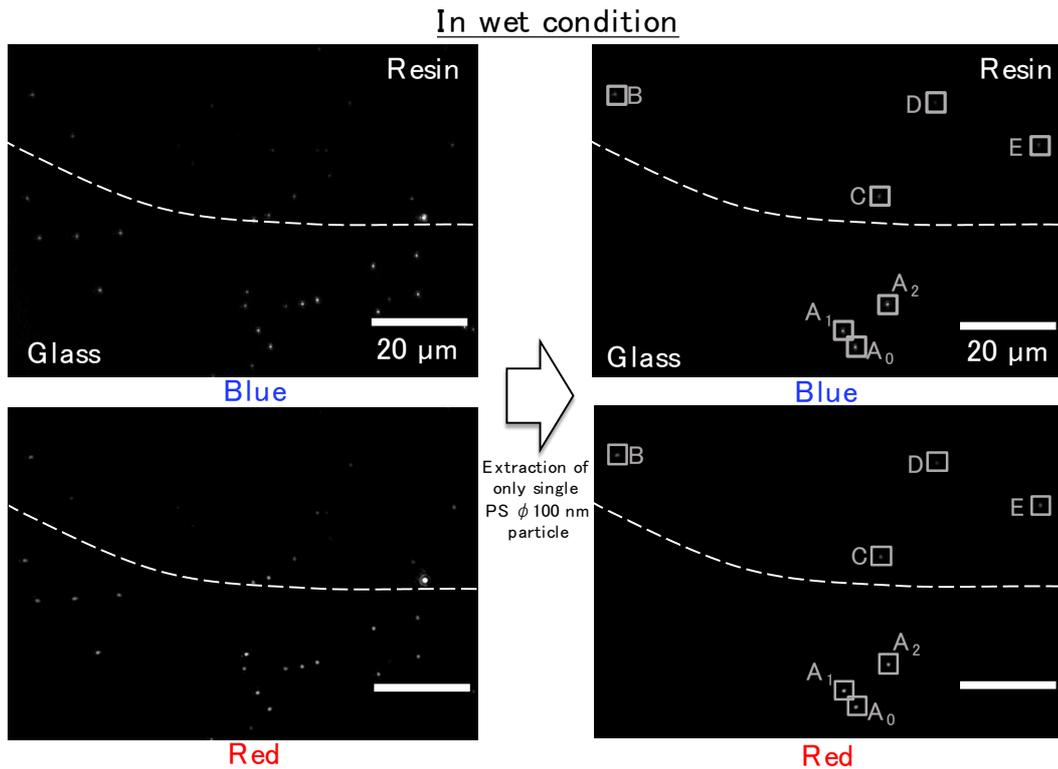


Fig.11 : ナノ粒子絶対高さ（表面からの浅深距離）検証対象粒子の抽出

**Fig.12** に示すように、ナノ粒子の高さを多波長エバネッセント光場内に存在するナノ粒子の散乱光量から測定した。また、白色干渉光学系から得られた干渉縞画像から形状を三次元測定した結果、**Fig.13** のようになった。そして、多波長エバネッセント光学系によるナノ粒子絶対高さ測定結果と白色干渉光学系による傾斜面上ナノ粒子絶対高さ測定結果を視覚的にわかりやすく断面で表示すると、**Fig.14** となり、各測定による相関は **Fig.15** となる。なお、**Fig.14** 中で B', E' としているのは、A, C, D と比較して離れた位置にあるため、樹脂高さがあくまで仮想敵な位置に存在することを示している。

以上のことから、多波長エバネッセント光を用いたナノ粒子の三次元位置計測法の検証のために、水中不可視光学樹脂( $n \approx 1.34$ )で傾斜面を形成し、ガラス表面、傾斜面上の基準ポリスチレン  $\phi 100 \pm 3$  nm 粒子の絶対高さを多波長エバネッセント光と光干渉法を用いて確認、対象とした A<sub>0</sub>~E の 5 つの粒子の多波長エバネッセント光による測定の結果、平均高さは 0, 61, 71, 106, 132 nm で不確かさは  $\pm 5$  nm ( $2\sigma$ ) 以下、光干渉法では平均高さは 0, 66, 73, 108, 117 nm で不確かさは約  $\pm 10$  nm ( $2\sigma$ ) 以下で、高さの傾向が一致していることが確認された。また、約 100 nm までは樹脂形状との誤差が小さいことから、本手法は 100 nm 以下の高さにおける粒子について高精度に測定であることが可能であることが示唆された。

しかし、**Fig.16** に示すように、ガラス表面上のナノ粒子の高さについて多波長エバネッ

セントを用いて測定したところ、ガラス表面に付着する粒子の高さには不意に約 $\pm 40$  nmの差があったが、表面上でなく、水中不可視樹脂上ではその差が見られなかったことから、ナノラフネス表面上の解析が今後の課題になるとともに、本研究の目的である表面近傍での移動ナノ粒子三次元動的挙動に適用可能である。

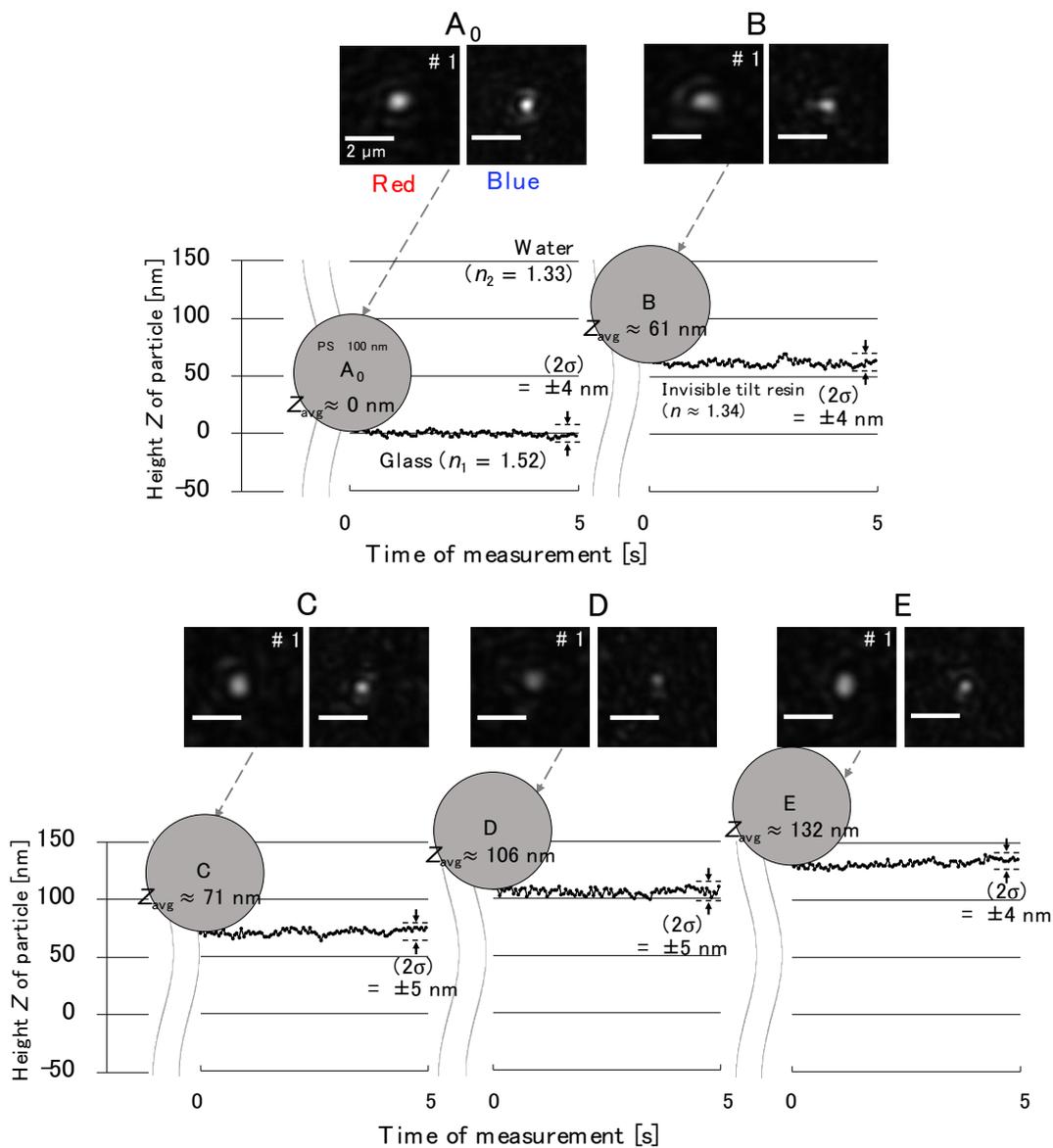


Fig.12 : 多波長エバネッセント光を用いた傾斜面上ナノ粒子絶対高さ測定結果

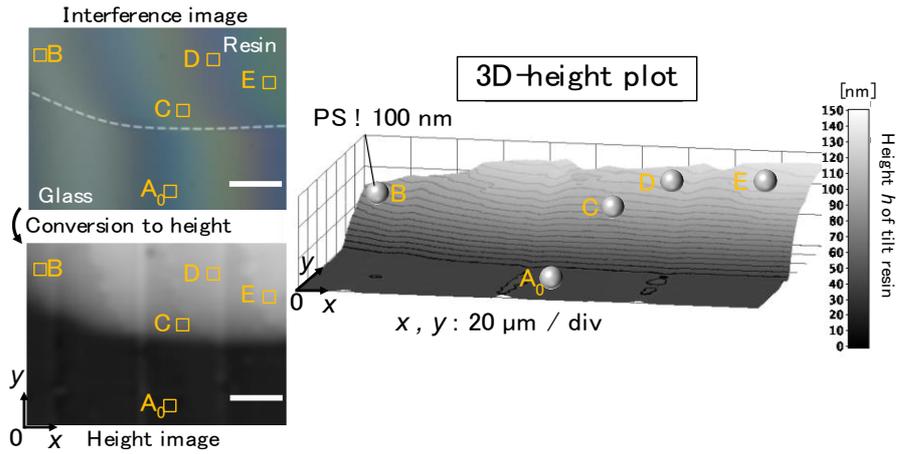


Fig.13 : 白色干渉光学系による傾斜面形状測定結果

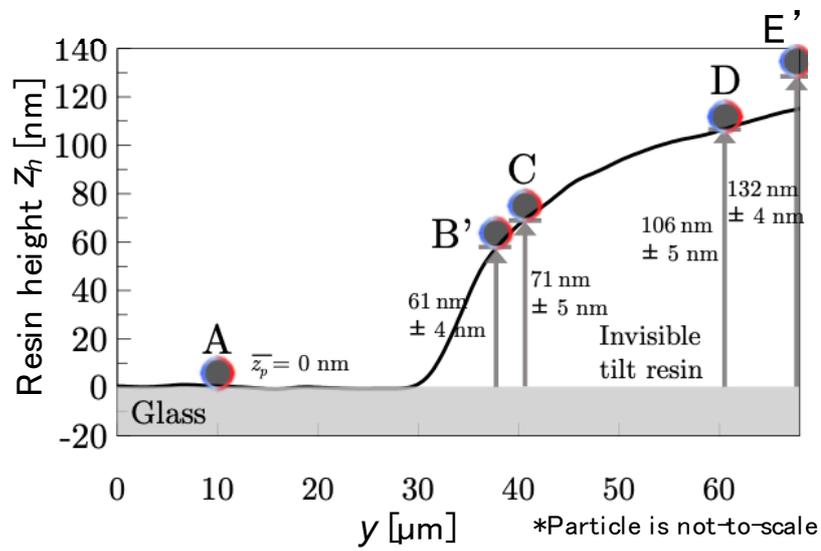


Fig.14 : 透明傾斜面上ナノ粒子絶対高さ検証結果の断面的表示

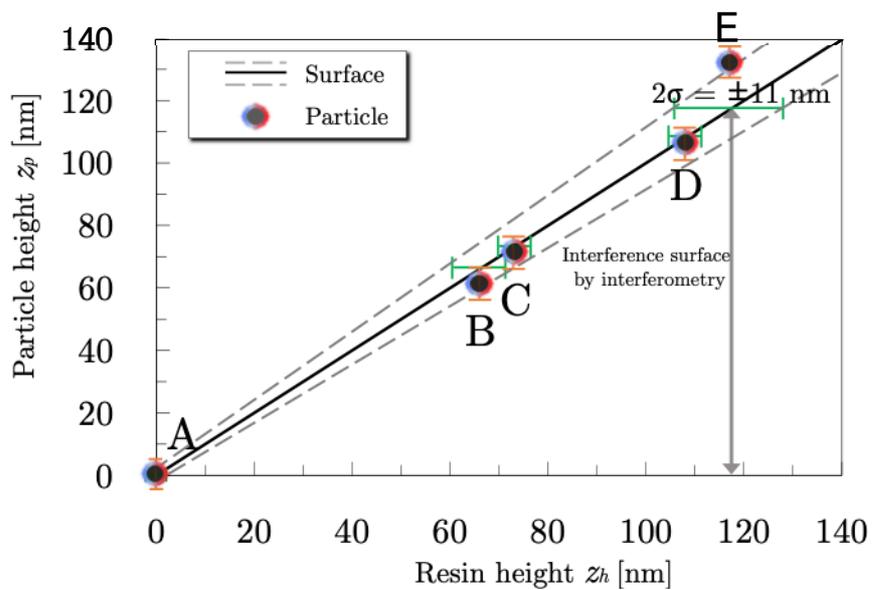


Fig.15 : 水中不可視傾斜樹脂上ナノ粒子の絶対高さ と樹脂形状の相関

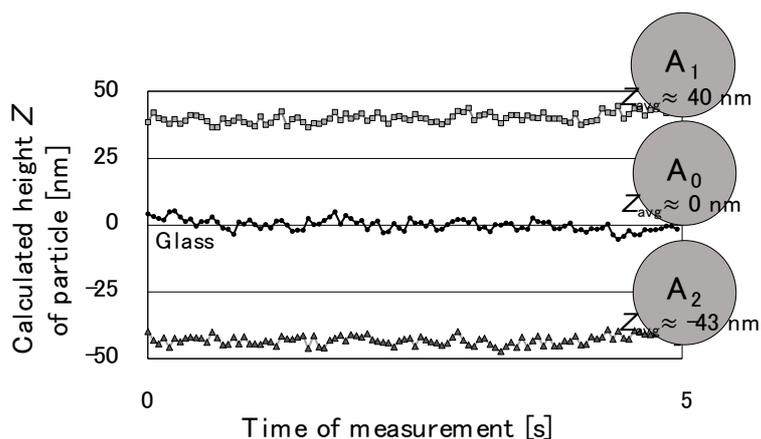


Fig.16 : ガラス表面上の表面性状ナノ粒子高さ位置の不意誤差

### まとめ

被仕上げ加工表面に接近して加工に寄与する移動ナノ粒子の三次元位置計測、いわばナノ砥粒挙動の三次元追跡を実現するために、本研究では、被加工表面を見立てたガラス基板表面に多波長エバネッセント光場を局在させ、その光場に接近したナノ粒子からの発生した散乱光量により、被加工表面からの三次元目である離れる距離（絶対高さ位置または、浅深位置）の測定精度の実証実験を行い、以下のことがわかった。

(1) 加工液中に浮遊するナノ粒子を見立てる付着基底を用意するために、水とほぼ同等な屈折率を有する樹脂薄膜（傾斜形：厚さ 0 から 100 nm 強）を、ガラス基板上に、超高速スピナー（毎分 30,000 回転）が引き起こす遠心力によって形成できた。

(2) 被加工表面とみなされるガラス基板表面に形成した樹脂薄膜の傾斜表面上に付着させた標準ポリスチレン・ナノ粒子（ $100 \pm 3$  nm）の水中における被加工表面からの離れる距離（浅深位置、絶対高さ位置）を多波長エバネッセント光場の散乱光により、被加工表面からおおよそ 100 nm 範囲内に浮遊して位置するナノ粒子の場合、三次元目である離れる距離は、良好（5 nm 程度以内）に干渉計で求めた粒子の位置と一致した。また、そのナノ粒子浅深位置測定の不確かさ（ $2\sigma$ 、 $N=100$ ）も 5 nm 程度であった。

(3) ただし、水中不可視樹脂表面に付着した（いわば、浮遊するとみなされる）ナノ粒子の被加工表面から離れる距離が透明樹脂の表面性状の差異による影響を受けず、高精度に測定できた一方、ガラス基板表面そのものに付着したナノ粒子は、基板自体の表面性状の差異により、数十 nm 程度の測定誤差が不意に発生することがある。

## 付録

### スピコート法による水中不可視（水中透明）傾斜樹脂作製

水中不可視（透明）傾斜樹脂を形成するにあたって用いたスピコート法による形成過程について説明する。**Fig.17** に示すように、スピンのガラス基板の中心から外れた位置に樹脂を滴下する。これにより、ガラス面との結合力が強い樹脂であるため、遠心力によって放射状かつ傾斜するように高さが増していき、様々な高さでの検証を可能とした。

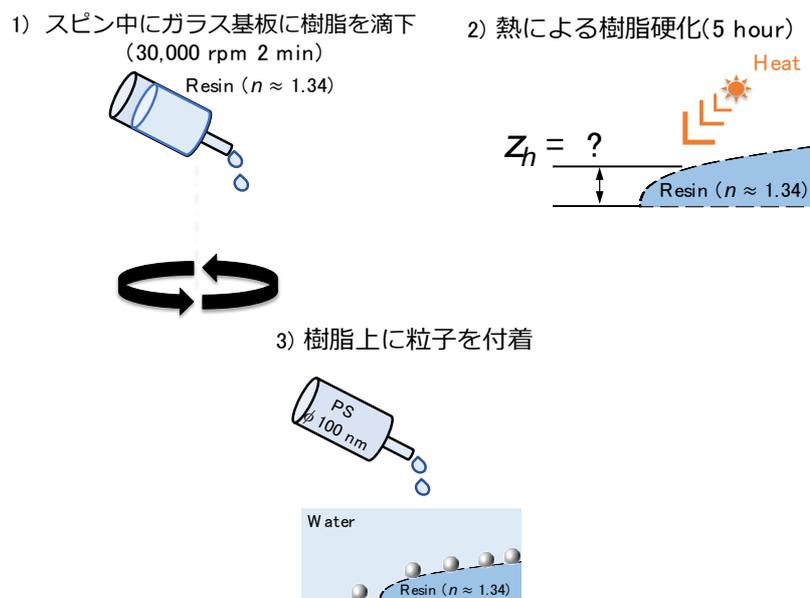


Fig.17：透明傾斜樹脂の作成から粒子滴下までのプロセス

### 水中不可視傾斜樹脂厚さ

水中不可視樹脂は、**Fig.18** に示すように明視野観察では色づいて観察が可能である。これは、樹脂とガラス面で薄膜干渉が発生しているためであり、樹脂厚によって色の変化がカメラで観察可能である。明視野観察像のガラス面色に近い部分から黒色部分は薄いことが推測でき、最小深さは 100 nm 以下の傾斜が発生していると推定できる。



Fig.18：水中不可視傾斜樹脂の明視野観察像

## 参考文献

- [1] 今中治、安永暢男：軟質粒子によるメカのケミカル・ポリシング、生産研究、36 (1984) 41.
- [2] 河西敏雄、土肥俊郎：ナノメートルスケールの研削・研磨技術、精密工学会誌、59 (1993) 559.
- [3] Keiichi Kimura, Yuichi Hashiyama, Panart Khajornrungruang, Hirokuni Hiyama, Yoshihiro Mochizuki : Study on Material Removal Phenomena in CMP Process, Proc. of ICPT 2007 (2007) 201.
- [4] Takeshi Hattori: Most Advanced Semiconductor Surface Cleaning: Current Problems and Future Prospects, Vacuum and Surface Science, Vol. 61, No. 2, pp. 56-63 (2018) (in Japanese).
- [5] H. Chew, D. S. Wang, M. Kerker: Elastic scattering of evanescent electromagnetic waves, Appl. Opt., 18 (1979) 2679.
- [6] P.A. Temple: Total internal reflection microscopy. a surface inspection technique. Applied Optics, 20 (1981) 2656.
- [7] S. Takahashi, R. Nakajima, T. Miyoshi, Y. Takaya, and K. Takamasu, Development of an evanescent light measurement system for Si wafer microdefect detection, Key Engineering Materials, 295 (2005) 15.
- [8] D. Prieve, J. Walz: Scattering of an evanescent surface wave by a microscopic dielectric sphere, Applied Optics, 32 (1993) 1629.
- [9] 出井良和、木村景一、カチオンルンルアン パナート：CMP プロセスにおけるスラリー中の微粒子の挙動の観察、精密工学会九州支部「佐賀地方講演会」講演論文集 (2009) 11.
- [10] 畝田道雄、岡部憲嗣、守屋紀彦、澁谷和孝、石川憲一：ダブリズムを用いた接触画像解析に基づくポリシングパッド表面性状の定量評価手法の開発に関する研究—ドレッサ粒度がパッド表面性状に及ぼす影響—、精密工学会誌、76 (2010) 1276.
- [11] Takayuki Kurihara, Ryuichi Sugimoto, Ryota Kudo, S. Takahashi and K. Takamasu: Height measurement of a particle in evanescent field controlling penetration depth, 10th International Symposium on Measurement and Quality Control 2010, pp. E5-139-1 - E5-139-4. (2010).
- [12] Keiichi Kimura, Keisuke Suzuki and Panart Khajornrungruang : Study on fine particle behavior in slurry flow between wafer and polishing pad as a material removal process in CMP, Proc. of ICPT 2012 (2012) 345.
- [13] カチオンルンルアン パナート, 木村景一, S.V.Babu, 鈴木恵友：ナノスケールにおける加工現象可視化に関する研究 (第1報 装置の開発)、精密工学会秋季大会学術講演論文集 B07 (2015) 85.
- [14] Panart Khajornrungruang, Patrick Dean, S. V. Babu: Study on Dynamic Observation of sub-50 nm Sized Particles in Water using Evanescent Field with a Compact and Mobile Apparatus, Proc.

29th ASPE Annu. Meet., 29 (2014) 73.

[15] P. Khajornrungruang, S. Korkmaz, P. Angshuman, K. Suzuki, K. Kimura, S. V. Babu: Light scattering model for individual sub-100-nm particle size determination in an evanescent field, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55 (2016) 06JG02.

[16] カチョーンルンルアン パナート, 白川裕晃、鈴木恵友、堺航也: ナノスケールにおける加工現象可視化に関する研究 (第 2 報 ナノ単粒子の三次元空間追跡法の提案)、精密工学会春季大会学術講演論文集 B07 (2015) 85.

[17] Daiki Goto, Panart Khajornrungruang, Aran Blattler, Yutaka Terayama, Yuki Ota: Verification of nano-particle absolute height position measurement from a surface with invisible reference measurement from a surface with invisible reference tilt resin by multi-wavelength evanescent fields, *J. Adv. Mech. Design, Sys., and Manuf.*, 18, 2024, to be published.