

局在光を用いた酸化膜上における残留したナノ粒子の挙動観察に関する研究

九州工業大学 情報工学部 機械情報工学科 ○中野 亜沙人, 寺山 裕, ◎K. パナート, 鈴木 恵友
荏原製作所 濱田 聡美, 和田 雄高, 檜山 浩國

要旨

LSIは計算性能向上のため、回路の多層配線化・微細化が進んでいる。近年、微細化された50 nm以下の配線幅では多層配線間に残留する数十 nmの粒子が配線不良を起こす。しかし、従来の光学的暗視野観察手法では、それらの残留したナノ粒子の挙動を十分な精度で動的に観察できていない。本研究では、残微粒子問題の解決方法を検討するため、局在光を用いた半導体基板に残留したナノ粒子の挙動観察法を提案している。本稿では、多層配線間の酸化膜上に残留する55 nmシリカ粒子挙動を観察したので報告する。

1. 諸論

近年 PC やスマートフォン等の電子機器に用いられる CPU や RAM, フラッシュメモリ等のLSIは、計算性能を向上させるために回路の多層配線化・微細化が進んでいる。多層配線構造において、絶縁膜として用いる酸化膜などを平坦化するために、ポリシング加工が用いられる。ここで、50 nm以下に微細化された配線では、加工後にポリシング粒子(粒径100 nm以下)が多層配線間に残留してしまうことがある。それにより、半導体製造プロセス時のエッチング不良、またプロセス後の通電時に短絡欠陥といった問題が発生する。

しかし、従来の光学的暗視野動的観察手法では、製造プロセス中に数十 nmの粒子は十分な精度で観察されておらず¹⁾、残粒子離着挙動を実時間観測できていない。また、一般的にナノ粒子の検出に用いられる、レーザスポット光による基板表面走査は静的な手法であるため、微粒子の離着する現象の観察ができない。そこで本研究では、局在光(エバネッセント光)と呼ばれる特殊な光を用いて残粒子離着挙動を観察する手法の確立を目的としている。本稿では、半導体素子内に多く利用される基板上的酸化膜(SiO₂)表面近傍に存在するナノ粒子挙動を観察したので報告する。

2. 酸化膜上のナノ粒子挙動の実時間観察原理

レーザ光を屈折率の異なる境界面に当てると屈折する。レーザ光が屈折する際、入射角がある一定の角度を超えると全反射を起こす。Fig. 1のように、屈折率 $n_1 > n_2$ の境界面にレーザ光を入射して全反射する際、低屈折率側にレーザ光ビームの回折限界幅よりも染み出し深さの薄い、数百 nmの光を発生させることができる。この染み出した光をエバネッセント光という。エバネッセント光の強度は表面から指数関数的に減少する特徴がある。このため、ナノ粒子がこの局在光の範囲に入ったとき、散乱光強度の増減によって粒子の離着現象を観察することができる。各ナノ粒子からの散乱光の変化を、光学顕微鏡系を通しカメラにて撮影することで、表面近傍ナノ粒子の挙動を観察できる²⁾。

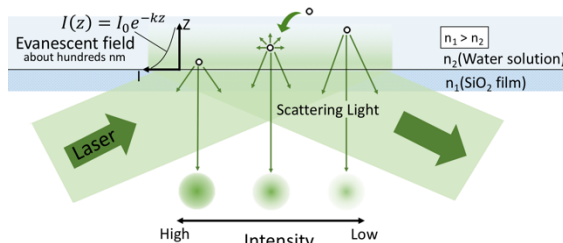


Fig.1 Evanescent field applied for observing nanoparticle near a surface

3. ナノ粒子挙動の観察装置構成

Fig. 2に示すような実験装置を構築した。この実験装置では、半導体製造プロセスに用いられる酸化膜表面近傍の現象を実験的に再現するために、酸化膜(今回はプラズマCVDによる蒸着、膜厚約20~30 nm、屈折率1.46)を蒸着したAF45ガラス板を平凸レンズ上に設置した。膜上にナノ粒子懸濁液のサンプルを滴下し、残留する可能性のあるナノ粒子の挙動をエバネッセント光により観察し、動画として記録した後、酸化膜上での粒子の様子を解析した。また、構築した光学実験装置の理論解像度は $k\lambda / NA \approx 500$ nm ($k \approx 0.6$, $\lambda = 532$ nm, $NA \approx 1.5 \times 0.45$)であった。

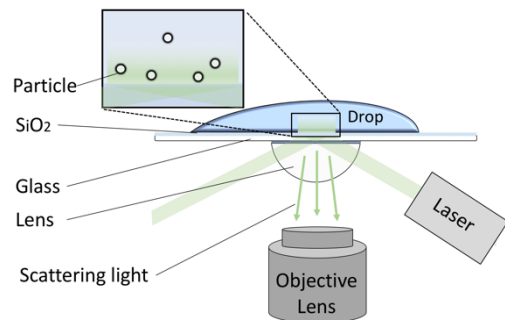


Fig.2 Experimental set up for observing nanoparticle motion near plasma-CVD-SiO₂ surface

Table.1 Conditions of experimental set up

polystyrene latex			Laser source		
- diameter	nm	50 ± 1	- wavelength	nm	532
- concentration	wt%	0.001	- power	mW	15
- refractive index		1.59	- incident angle	deg	70
silica particle			8-bit CMOS camera		
- average diameter	nm	55	- pixel size	μm ²	6.5 × 6.5
- concentration	wt%	0.001	Microscopy system		
- refractive index@λ 532 nm		1.46	- total magnification		70x
CVD-SiO ₂ film			- numerical aperture (NA)		0.45
- thickness	nm	25 ~ 30			
- refractive index		1.46			

4. ナノ粒子挙動の実時間観察

4.1 PSL 標準粒子挙動の実時間観察

Polystyrene Latex (PSL)標準粒子懸濁液(φ50±1 nm, 屈折率1.59, 0.001 wt%)の挙動を観察し、定常的な背景除去, contrast stretching: 32倍, bandpass filterによるカメラの暗電流ノイズ除去処理を施した結果をFig.3に示す。観察時の撮影露光時間は8 ms, フレームレートは毎秒120枚であった。Fig.3(a), (b)を比べると、懸濁液を

滴下した場合のみ光を検出した。Fig.3(a)では光を検出しないため、Fig.3(b)に示される光の強度と広がり幅から、検出された光は局在光領域に侵入した PSL 粒子の散乱光と考えられる。また Fig.3(c)より、酸化膜上においても PSL 標準粒子の散乱光を実時間観察できた。

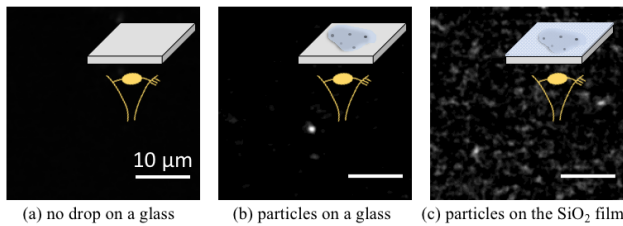


Fig.3 Behavior observation (120 fps) of the 50nm polystyrene latex (PSL) standard particles

4.2 実験装置の光学顕微鏡系解像度の検証

次に、光学顕微鏡系の性能評価を行った。Fig.3(c)と同様の条件で酸化膜上の 50 nm PSL 粒子を観察すると、Fig.4 に示すように、粒子散乱光分布幅が約 500 nm の大きさで検出された。また、粒子間距離が 500 nm 以上であれば、個々の 50 nm 粒子を識別可能であった。

ここで、Fig.4(b)における粒子の挙動に注目する。観察された粒子の様子を Fig.5 に 1 フレーム毎に展開した。観察可能な領域に粒子 A が残留していた。粒子 B が表面に近づいた後、粒子 A とぶつかり、表面近傍から離れていき、観察可能な領域から外へと動いたとみられる。

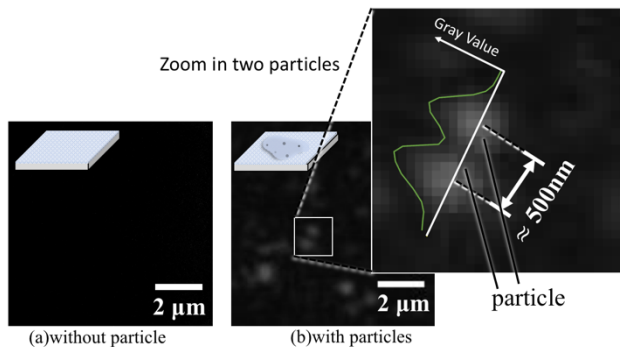


Fig.4 Verification of optical systems resolving power on the SiO₂ film ($0.6\lambda / NA \approx 500$ nm)

4.3 pH の違いによる酸化膜上での Silica 粒子挙動変化の観察

次に酸化膜上で一般的に平坦化させるポリシング工程に用いられる Silica 粒子を含むスラリー液 ($\phi 55$ nm, 屈折率 1.55, 0.001 wt% に希釈, pH 7) の観察を行なった。溶液中のナノ粒子のゼータ電位は凝集に大きく関わるとされている。実際に、Fig.6 のグラフに示すように溶液の pH が小さくなるにつれ、酸化膜と Silica 粒子である SiO₂ のゼータ電位は大きな負の値から小さな正の値に変わる³⁾。そこで、ゼータ電位の違いが膜表面の粒子の残留挙動に及ぼす影響を調べた。

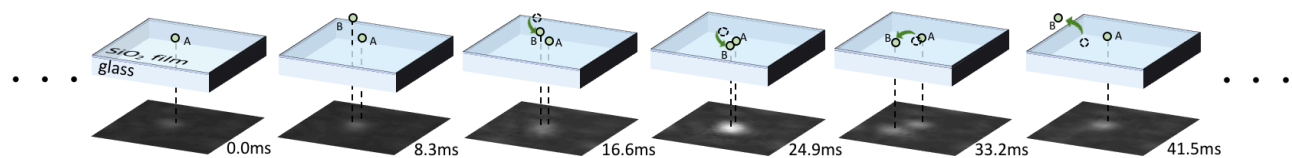


Fig.5 The behavior of two 50nm particles on the SiO₂ film (A is stopping, B is moving)

Silica 粒子懸濁液の pH の値を pH 7, pH 5, pH 4.5 と変化させ、粒子の挙動を実時間観察した結果をそれぞれ Fig.6 中の(i), (ii), (iii)に示す(撮影・動画処理条件は 4.1 と同様である。ただし、contrast stretching : 4 倍)。Fig.6 中の(i)の観察結果からゼータ電位の絶対値が大きいと、共に SiO₂ である膜と粒子に斥力が働き、エバネッセント光領域に粒子が侵入しにくく、散乱光を観察できなかった。Fig.6 中の(ii)ではゼータ電位の絶対値が小さくなり、斥力が弱まったため、表面近傍の Silica 粒子挙動を観察できた。その後 pH3 の Silica 粒子懸濁液を加えると約 pH4.5 になり、ゼータ電位の絶対値が 0 へと近づき、斥力がさらに小さくなったため、Fig.6 中の(iii)に示すように粒子が表面に残留したと考えられる。

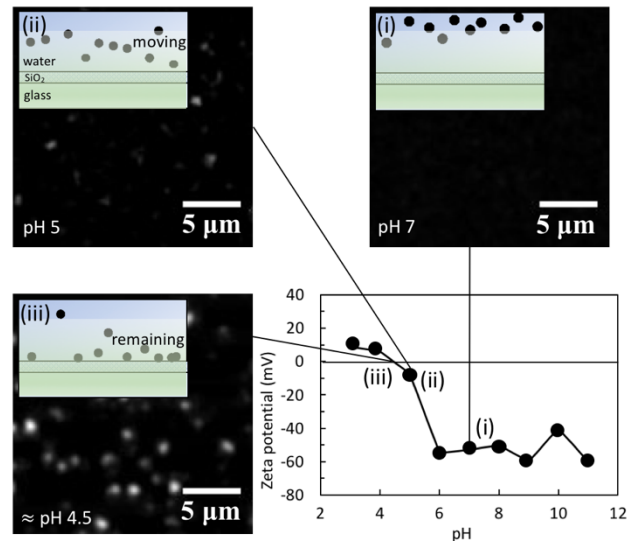


Fig.6 SiO₂ particles (55 nm) adhering to CVD-SiO₂ surface due to not-strong zeta potential at low pH

5. 結論

構築した実験装置で局在光を用いて酸化膜上のナノ粒子挙動を実時間観察した結果、以下のことを確認した。

- 50±1 nm PSL 標準粒子挙動を実時間観察できた
- 実験装置の光学系の解像度である 500 nm 以上粒子が離れた場合、粒子の位置の識別ができた
- 55 nm Silica 粒子は、ゼータ電位の絶対値が小さい pH 5 以下の懸濁液では酸化膜表面に残留しやすい傾向にあった

参考文献

- 1) 飯田健次郎, 液中粒子数濃度の計測および校正技術に関する調査研究, 産総研計量標準報告 Vol.8, No.2, (2011)
- 2) P Khajornrungruang, S Korkmaz, P Angshuman, K Suzuki, K Kimura, S.V., Light scattering model for individual sub-100nm particle size determination in an evanescent field, Japanese Journal of Applied Physics 55, 06JG02(2016)
- 3) 菅野至, ウェハ洗浄技術, jstage Vol50, No.10, (1999)
- 4) José Antonio Alves Júnior, João Baptista Baldo, The Behavior of Zeta Potential of Silica Suspensions(2014)