

超臨界流体製膜法 (SCFD) のプロセス設計 に向けた基礎物性：原料溶解度と拡散係数

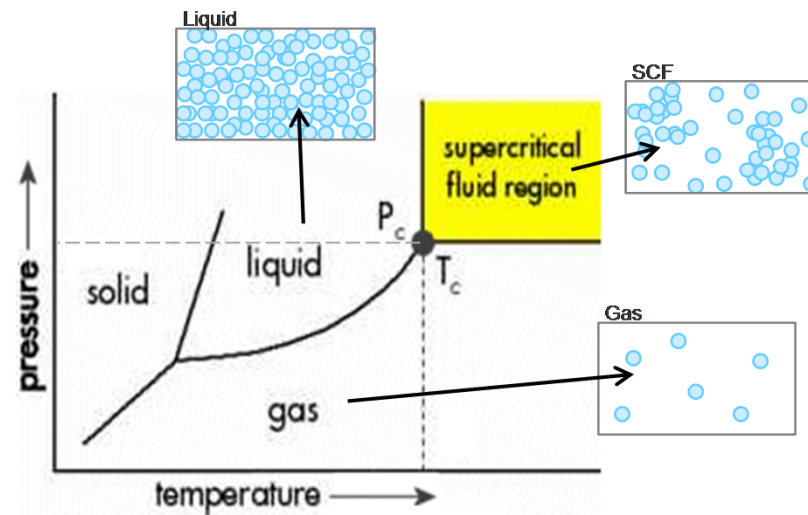
東京大学マテリアル工学専攻
百瀬 健

- ・様々な製膜技術
- ・超臨界流体中で製膜を行う利点
- ・SCFDのデバイス応用

- ・プロセス制御に向けた課題抽出
- ・ H_2/CO_2 混合流体中における原料溶解度
- ・高温環境における拡散係数

様々な製膜技術

- 製膜環境
- 製膜原理

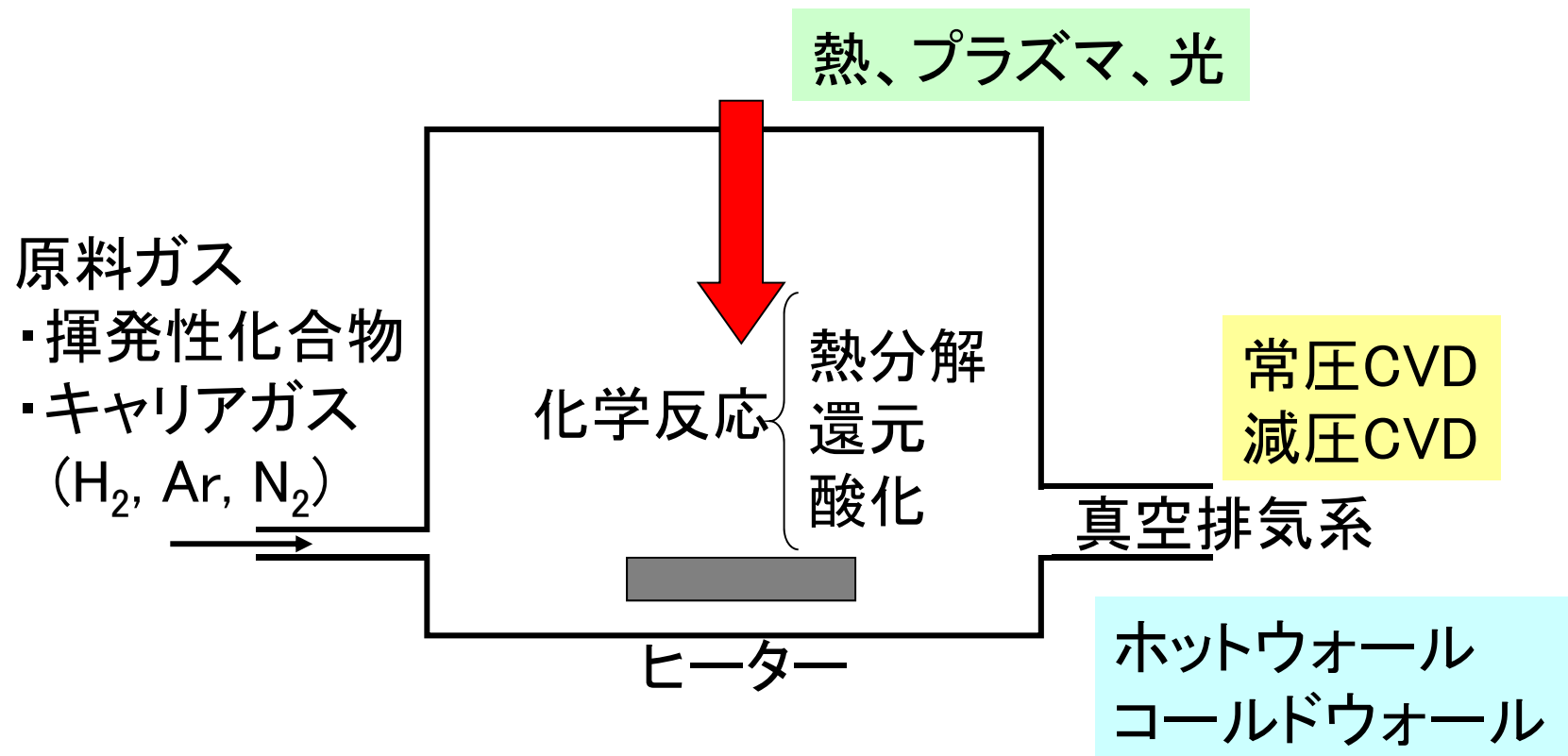


	液体中	気体中	超臨界流体中
物理現象	融掖法 溶液法	PVD (真空蒸着, スパッタリ ング, スピンコーティ ングなど)	RESS
化学反応	電解めっき	CVD	SCFD 電界めっき

- PVD; Physical Vapor Deposition
- CVD; Chemical Vapor Deposition
- RESS; Rapid Expansion of Supercritical Solution
- SCFD; SuperCritical Fluid Deposition

CVD

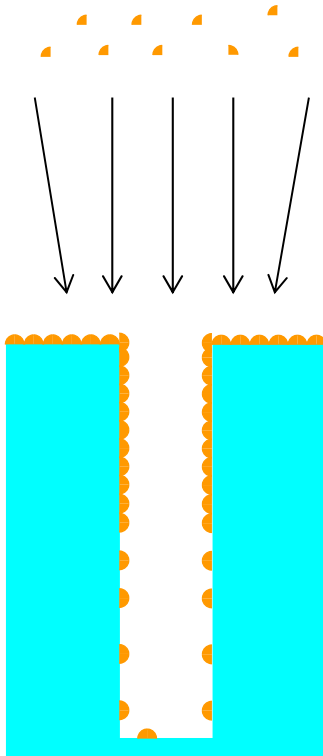
- (1)基板表面への反応ガスの拡散
- (2)反応ガスの基板表面への吸着
- (3)基板表面における化学反応
- (4)副生成ガスの表面からの脱離



特性比較: 物理製膜と化学製膜

・物理製膜

製膜物質 = 堆積物質

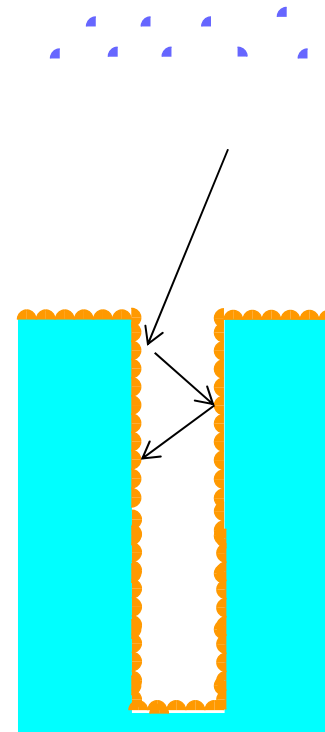


基板に付着した瞬間に膜化
付着確率 = 1

供給粒子の方向バラツキ
⇒ 膜厚不均一

・化学製膜

製膜物質(原料) ≠ 堆積物質



吸着・脱離を繰り返す
ある瞬間に反応し膜化する
付着確率 $\ll 1$

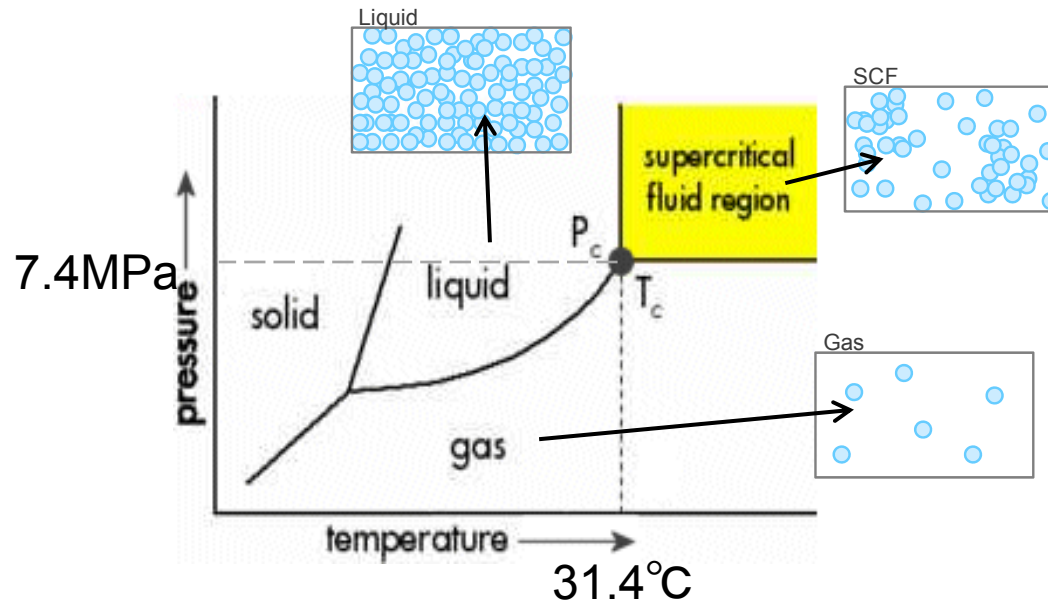
⇒ 膜厚均一

CVDにおける課題

注: 全ての系において起こるわけではない

- ・ 雰囲気: 真空
 - ・ 原料供給
 - ⇒ 原料物質を気化させて供給
 - ⇒ 蒸気圧が低いと十分な原料を供給できない
 - ・ 反応系制御
 - ⇒ 使用できる添加剤も限られている
 - ⇒ 制御の自由度が低い
 - ・ プロセス温度
 - ⇒ 高温となりやすい
 - ⇒ 基板への熱ダメージ
 - ・ 膜純度
 - ⇒ 副生成物が脱離しにくい

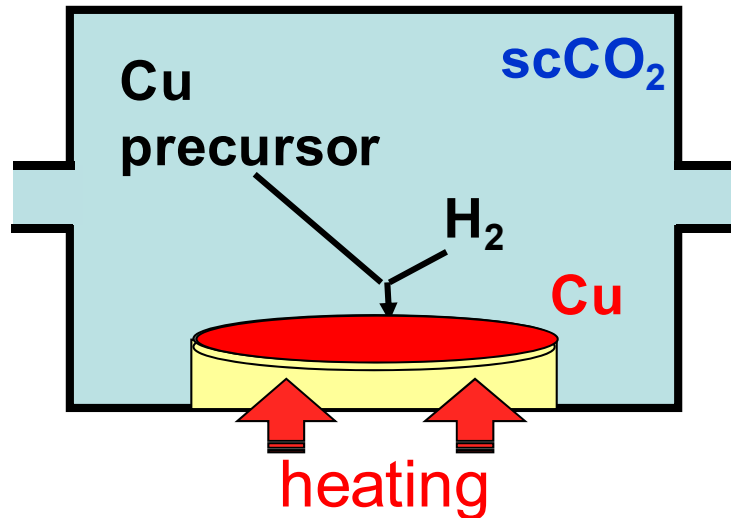
超臨界流体を使う利点



気相プロセス	超臨界プロセス	液相プロセス
<ul style="list-style-type: none"> ・高原料濃度⇒極薄膜, 埋込み性 ・溶媒和⇒低温, 不純物フリー ・反応系設計の自由度が高い (低蒸気圧原料, 反応促進剤) 	<ul style="list-style-type: none"> 配線, 絶縁膜 低耐熱材料の応用 強誘電体 	
	<ul style="list-style-type: none"> ・高拡散性 ・ナノ浸透性 ・微細孔内でも低粘性 	<ul style="list-style-type: none"> タンパク吸着抑制層 有機薄膜太陽電池

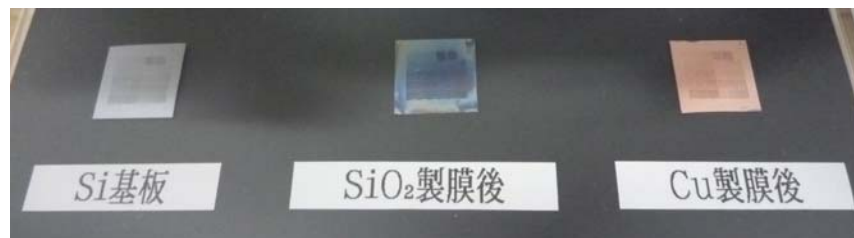
SCFDでの検討例

6

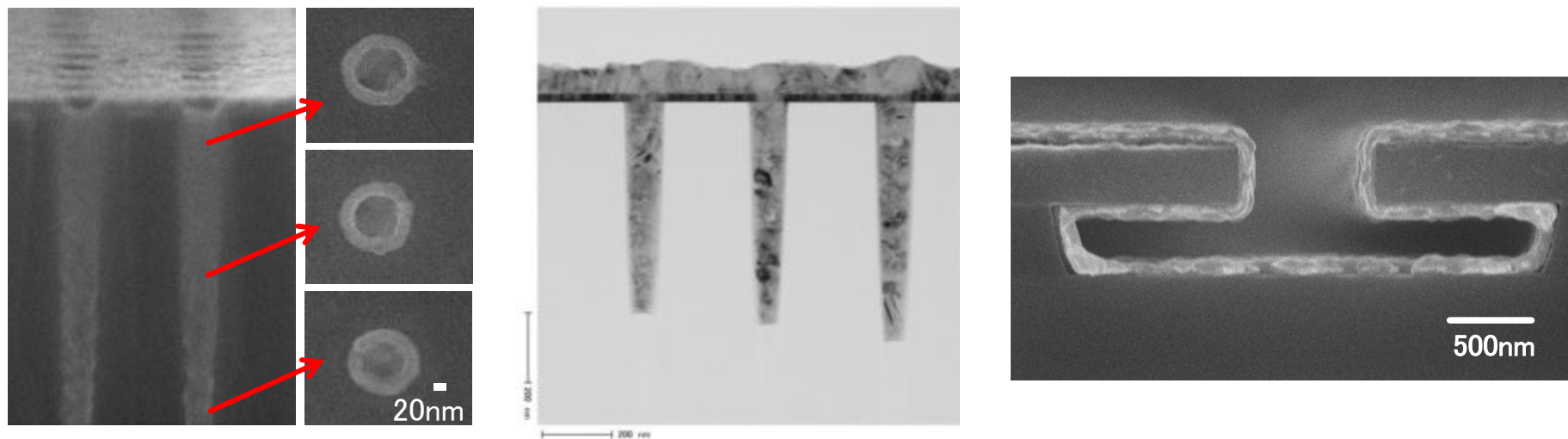


Film Deposition:

- Metal: Cu, Ag, Ni, Co, Pt, Ru
- Metal Alloy: CuAg
- Metal Oxide: SiO₂, TiO₂, Ta₂O₅
- Complex Oxide: SrTiO₃ (STO), SrBi₂Ta₂O₉ (SBT)
- Conductive Oxide: SrRuO₃ (SRO)



SCFDを用いた高アスペクト比構造形成

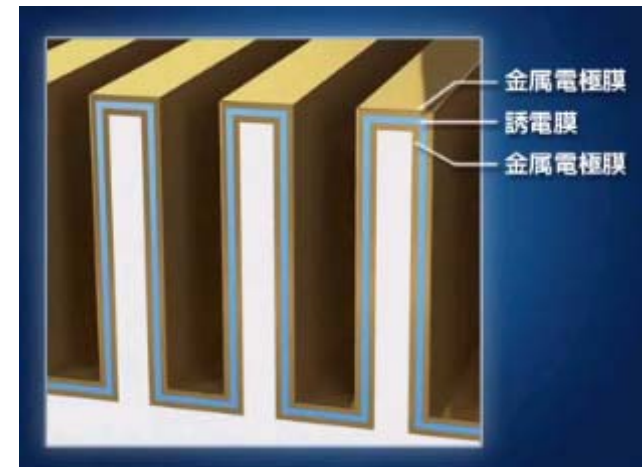
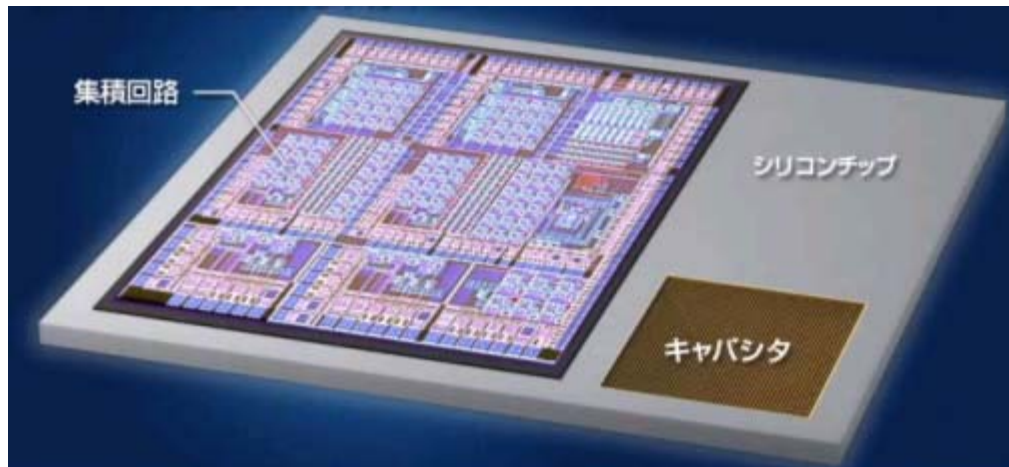
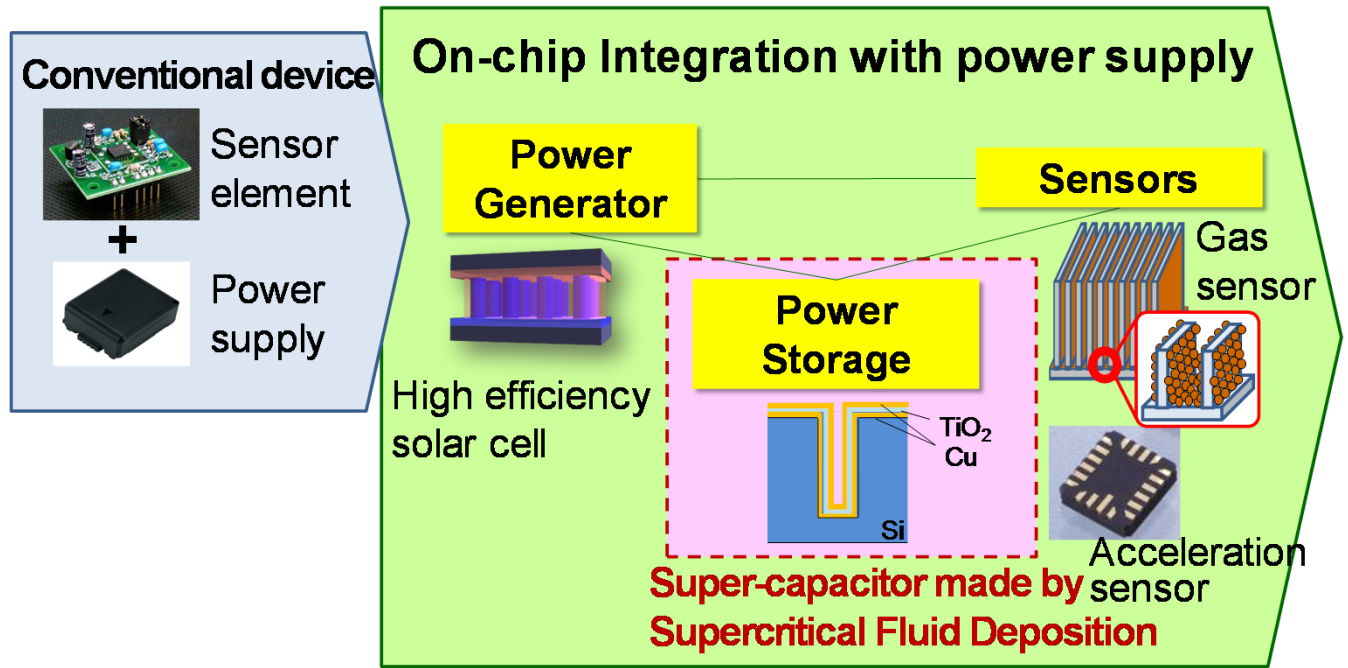


The diagram illustrates the fabrication process of SCFD structures. It starts with a substrate of Si and SiO₂. The process involves Au GFD (Gold Gas-Phase Deposition) to form a layer of Au. This is followed by SiO₂ etching and HF treatment, which removes the SiO₂ and leaves behind Si and SiF₄. The resulting structures are shown in two SEM images: one with a 200 nm scale bar and another with a 500 nm scale bar. The structures are vertical, cylindrical, and highly ordered.

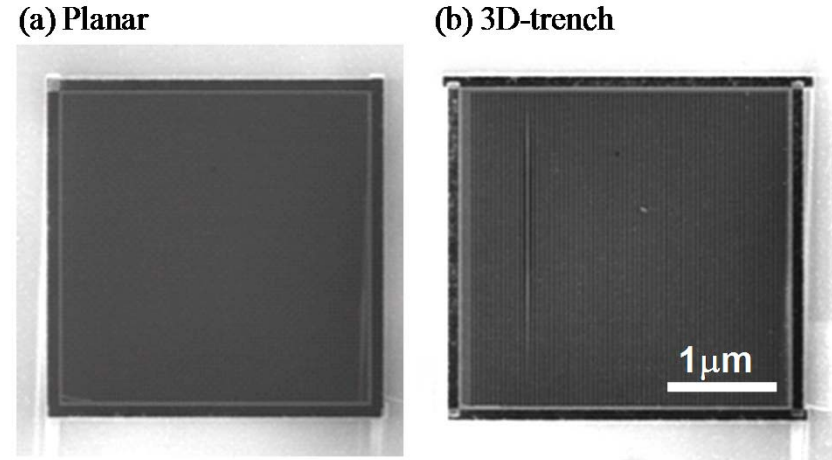
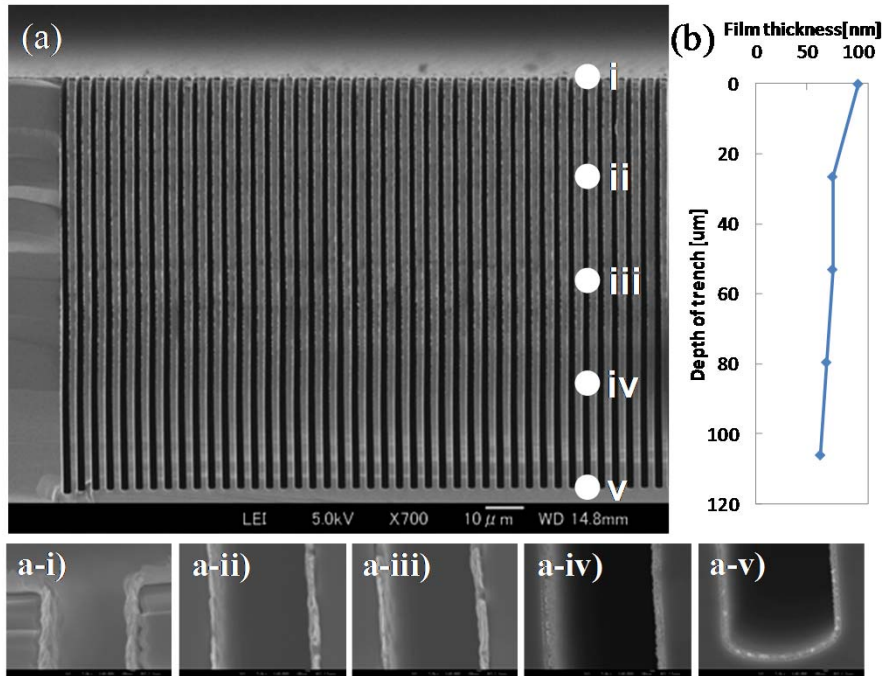
(a) TEM image of Pd/CNT structure with 50 nm scale bar.
(b) TEM image of Pd/CNT structure with 100 nm scale bar and Energy (keV) label.
(c) TEM image of Ni/CNT structure with 25 nm scale bar.
(d) TEM image of Cu/CNT structure with 20 nm scale bar.

*X. R. Ye, Y. Lin, C. Wang, and C. M. Wai, Adv. Mater. 15 (2003) 316
A. Cabanas, D. P. Long, and J. J. Watkins, Chem. Mater. 16 (2004) 2028

3次元高密度キャパシタ



キャパシタ特性

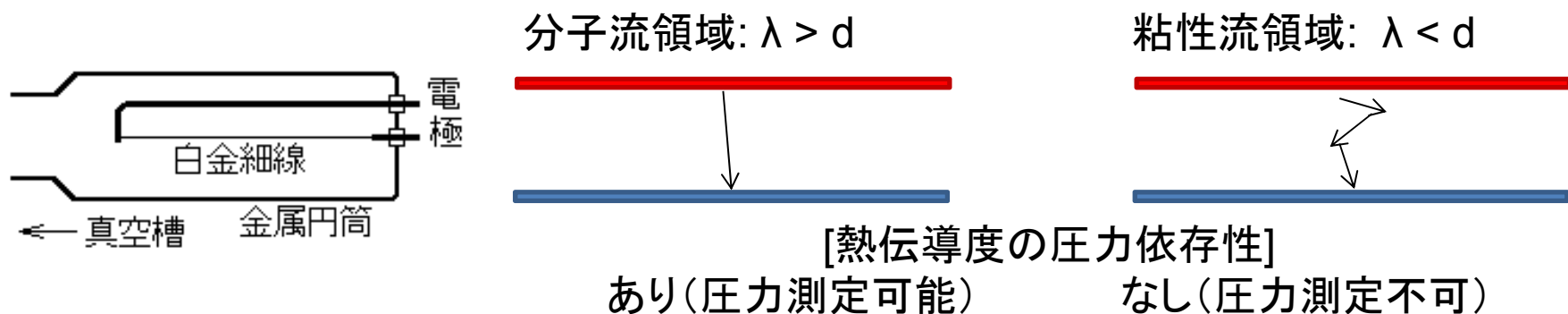


* Width = 2μm, depth = 106 μm

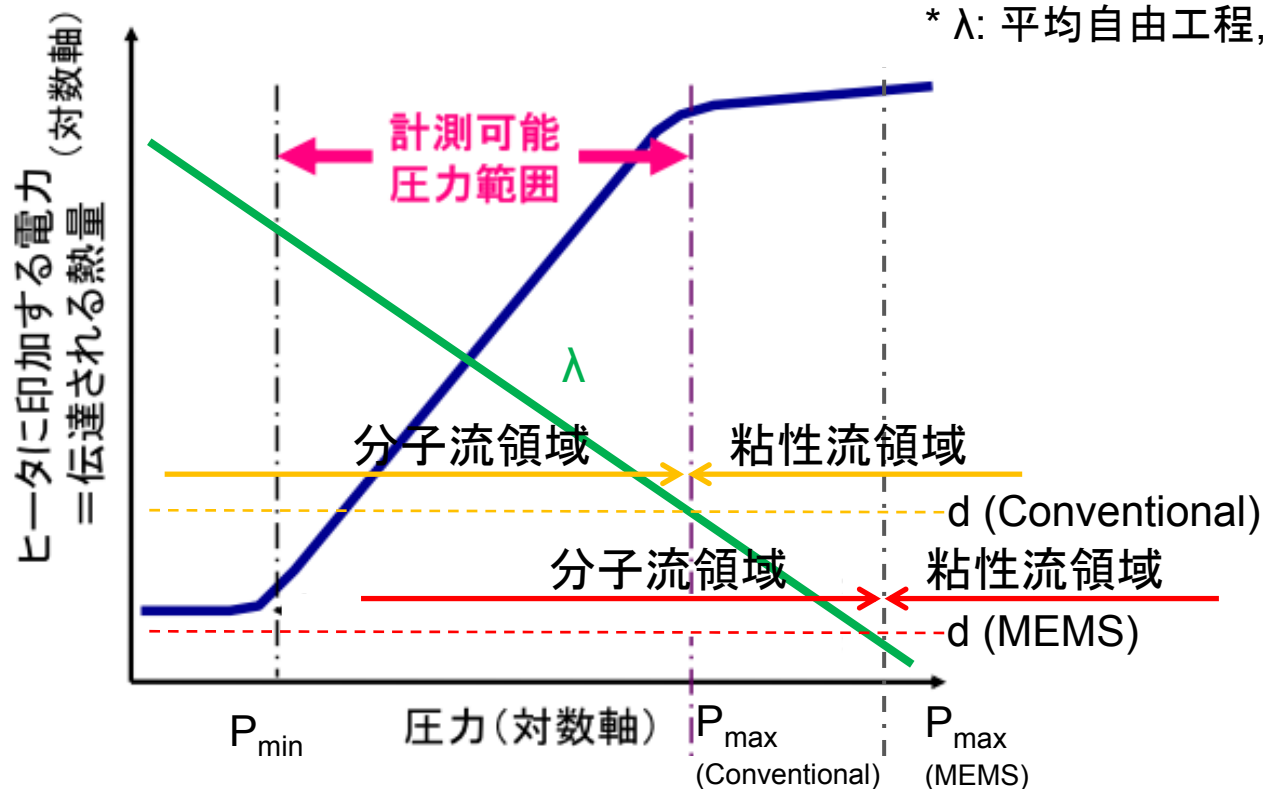
キャパシタ構造	平面	3次元 (Line/Space=2/1.5um, AR=53)
表面積 [cm ²]	9.0x10 ⁻⁴	3.2x10 ⁻² (平面構造の61.6倍)
実測キャパシタンス [pF]	31	2200
算出キャパシタンス [pF]	31.1	2564

x 70

MEMSピラニゲージの設計指針



* λ : 平均自由行程, d : 円筒直径



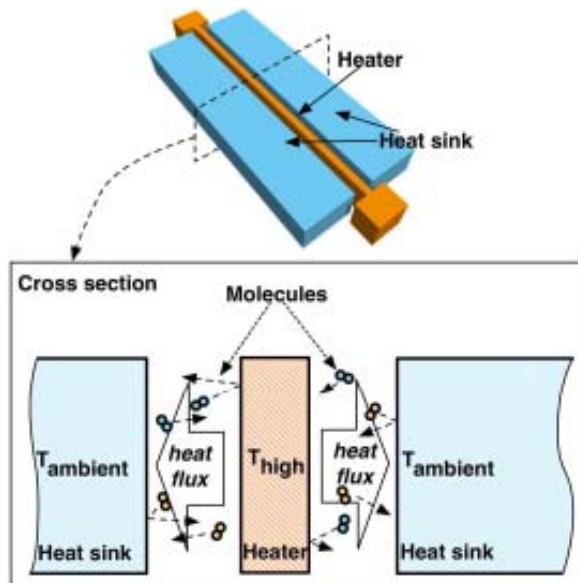
✓ヒータ/シンク距離を50nm以下に微細化できれば大気圧以上の測定が可能

SCFDによるナローイング

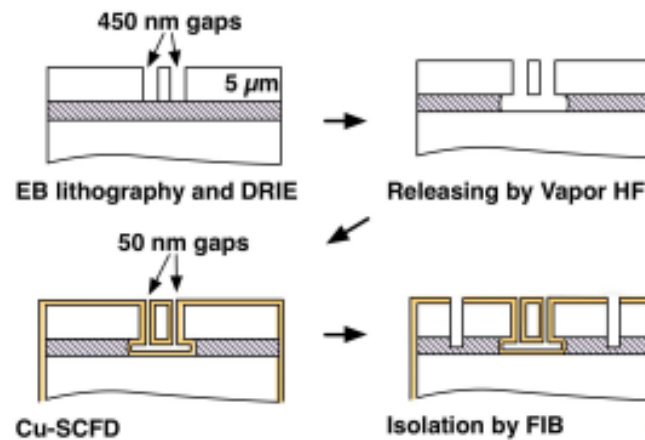
Si基板の表面にヒータ/シンクを形成→MEMSピラニゲージ

- ・課題: ボッシュエッチングの最小溝幅 = 500nm
- ・要求: 溝幅 < 50nm, 溝両壁面の接触なし
- ・SCFDをトレンチナローイング手法として使用
(均一性, 膜平坦性の利用)

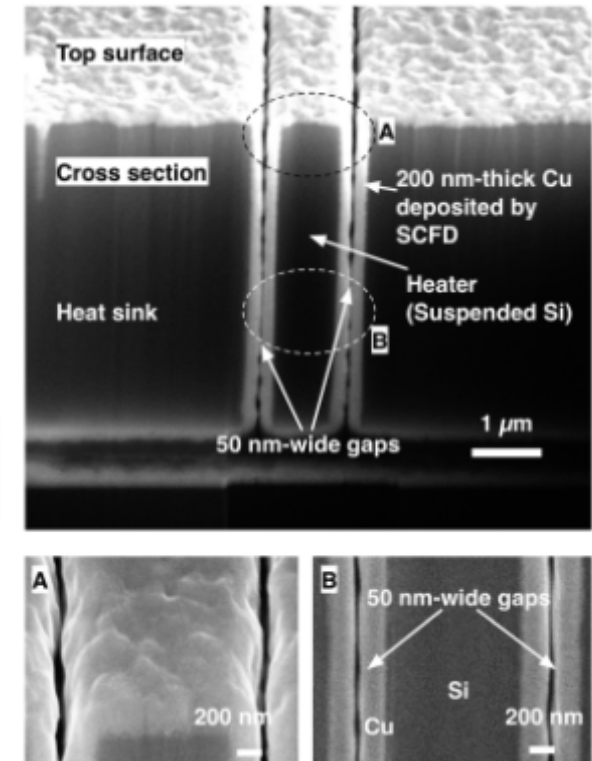
デバイス構造



作成手順



デバイス断面構造



✓60気圧での動作を実現

- 埋め込み性の実証; 完了
- 埋め込み性の基本原理の理解; 完了
- デバイス実証による出口イメージ化; 進行中
- 材料系の拡張(他の技術では製膜出来ないものを可能に); 進行中
- 大型装置化; 進行中
- 狙った特性を具現化できる知識体系; 本発表

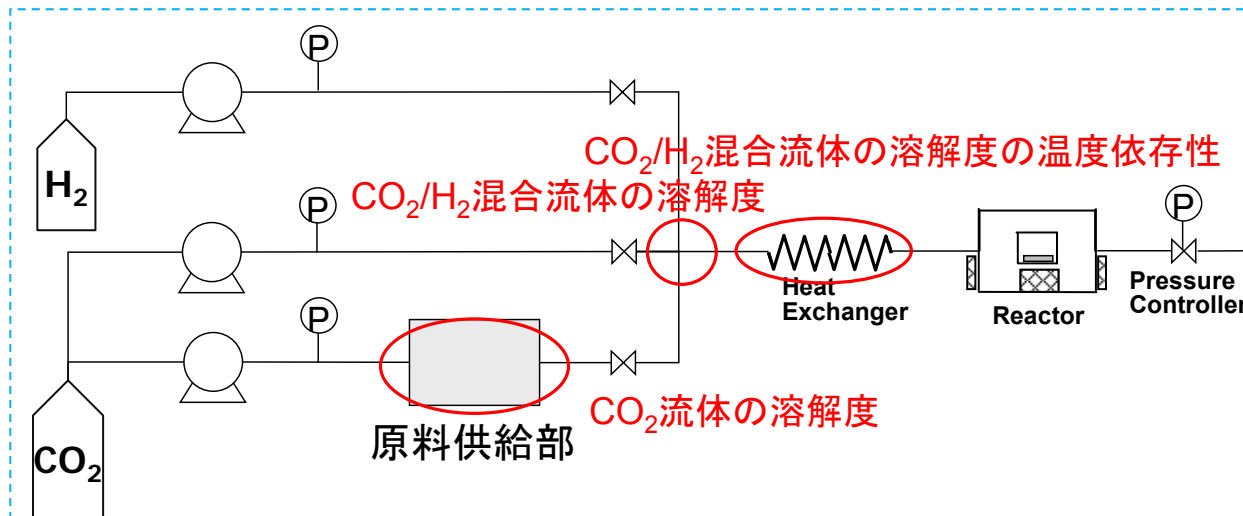
プロセス制御に向けた課題抽出

13

※検討の最も進んでいるCu-SCFDを例として

・原料供給

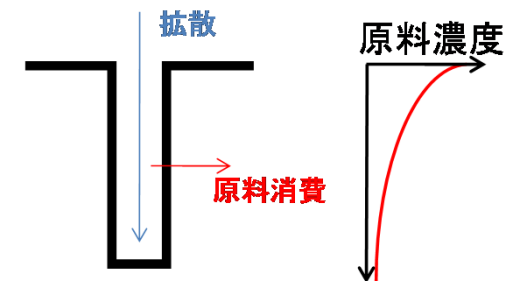
- ・混合, 温度変化に伴う溶解度変化 未検討
- ・混合, 温度変化に伴う体積変化 未検討



・製膜(埋め込み)条件

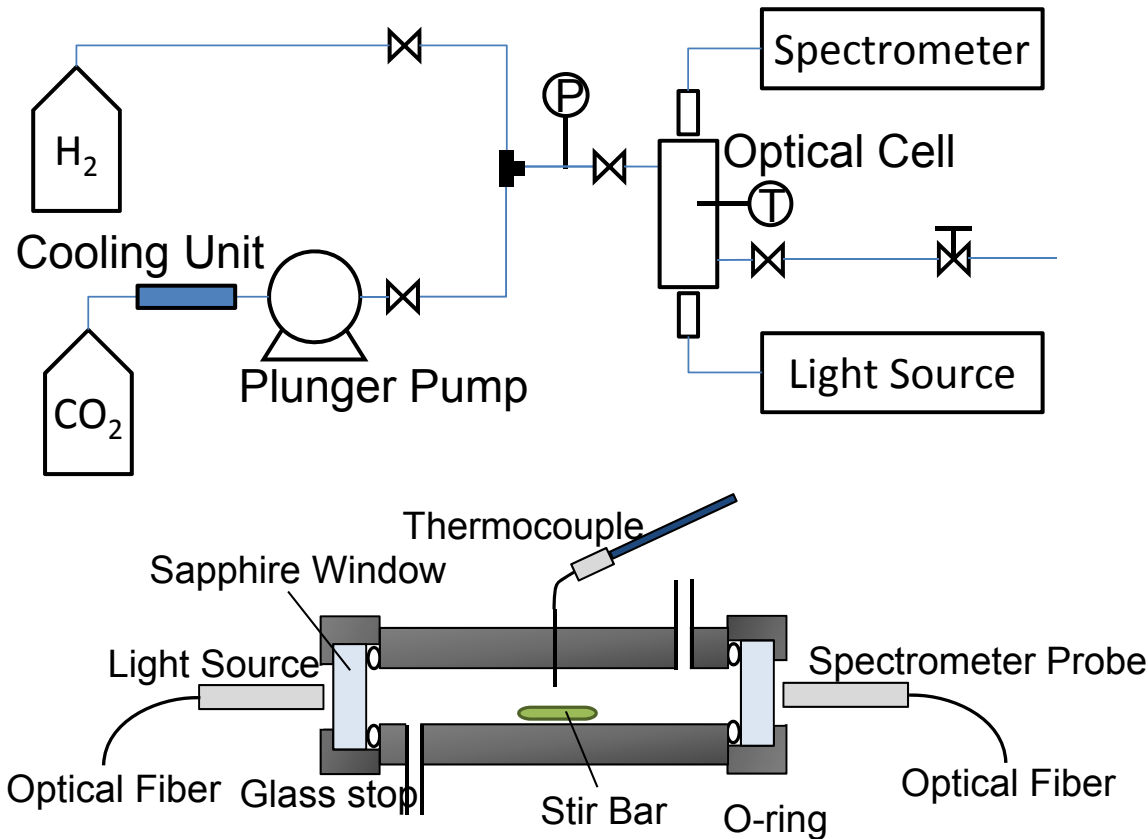
- ・成長速度: 原料濃度, H₂濃度, 温度
低濃度での速度論は報告あり
溶解度を含めた最適条件は未検討
- ・拡散: H₂濃度, 温度, 圧力
未検討
拡散を含めた最適条件は未検討

ピア/トレンチへの埋め込み現象



原料の拡散と消費のバランス
→成長速度(膜厚)分布が決定

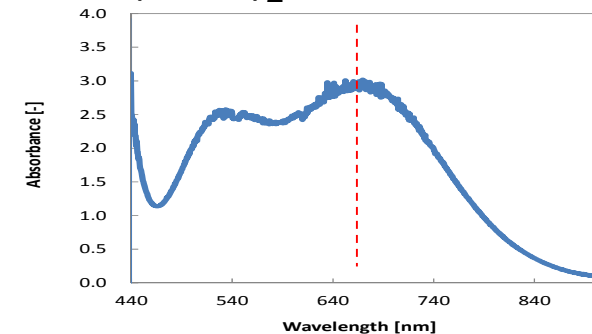
溶解度測定手法



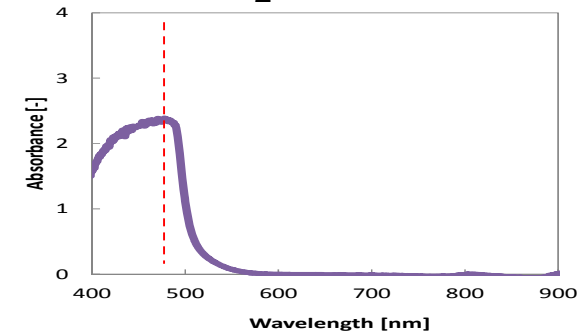
光路長8cm

内容積27.8cc(セル+配管)

$\text{Cu}(\text{tmhd})_2$ 660nm



$\text{Mn}(\text{pmcp})_2$ 465nm



1. 観測セル内に所定量の固体原料, スターラーを封入
2. リファレンスペクトルを測定
3. 所定圧力, 温度まで加圧, 加熱
4. 内部を攪拌した後に停止
5. 吸光スペクトルを測定し, 吸光度へ変換

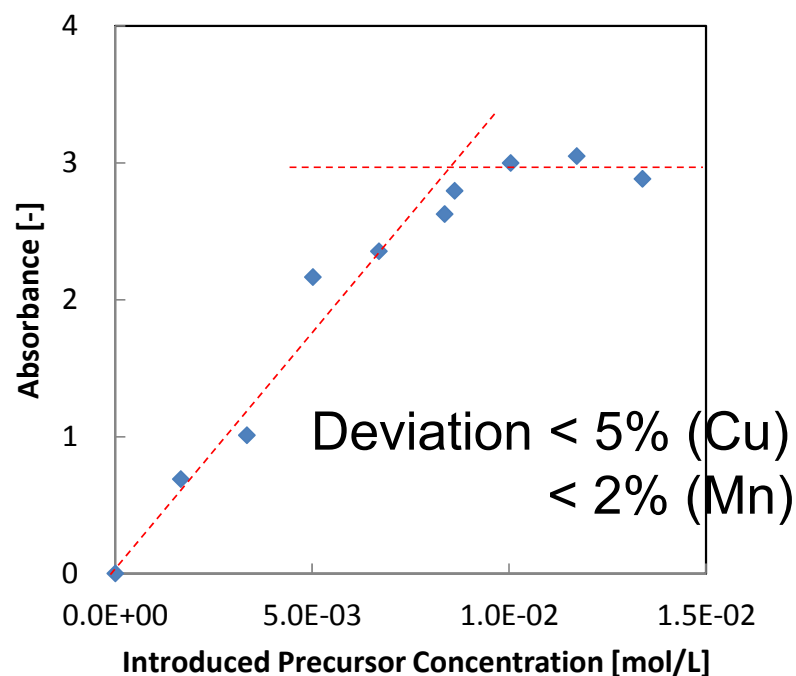
密度計算

CO_2 : Span-Wagner状態方程式

H_2 : NIST Chemistry of WebBook

モル吸光係数の推算

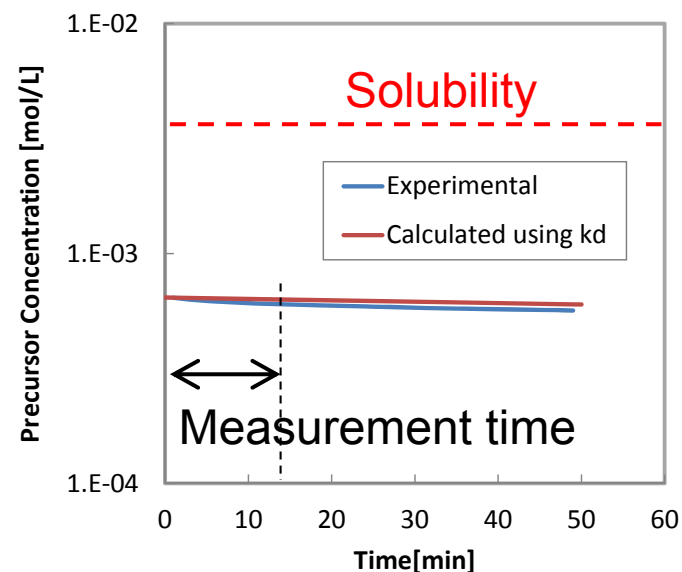
溶媒条件
温度40°C, 圧力15MPa (17.7mol/L)
H₂なし



$\epsilon(\text{Cu}): 43.1 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$
 $\epsilon(\text{Mn}): 311.1 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$

[ref. 吸光度の時間依存性]

Cu(tmhd)₂
T: 100°C, P: 15MPa, w/o H₂
(Most reactive condition in this study
1st order kinetics, $k_d = 2.3 \times 10^{-5} \text{ [s}^{-1}\text{])}$

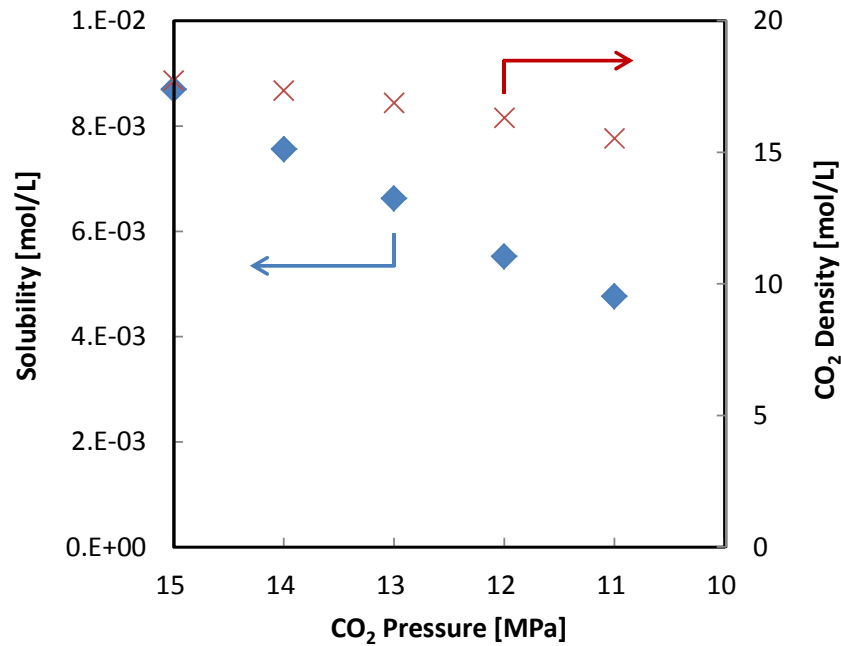


溶解度の時間による変動 = 数%
⇒ 熱分解などの影響は無視できる

scCO₂中でのCu原料溶解度

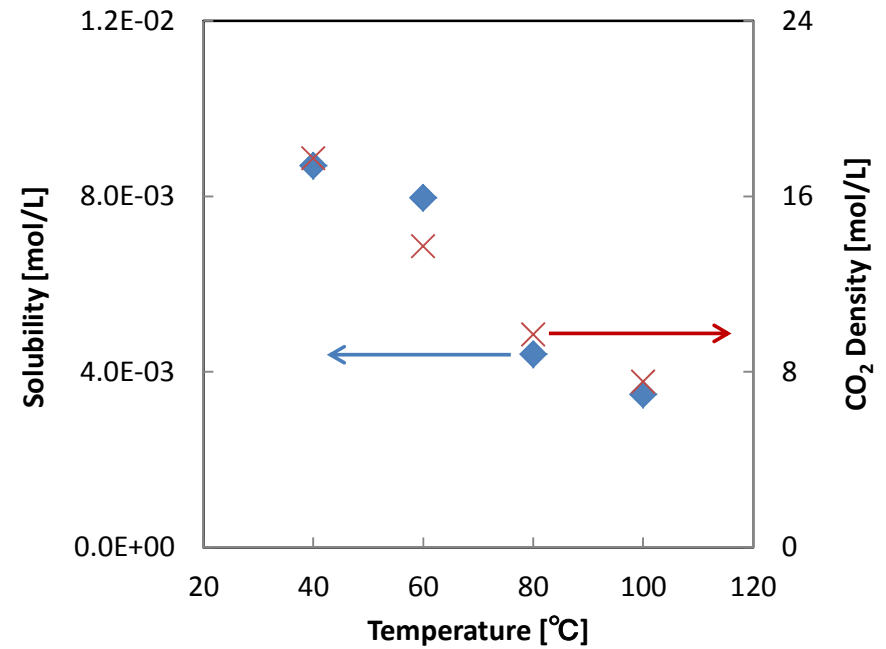
[圧力依存性]

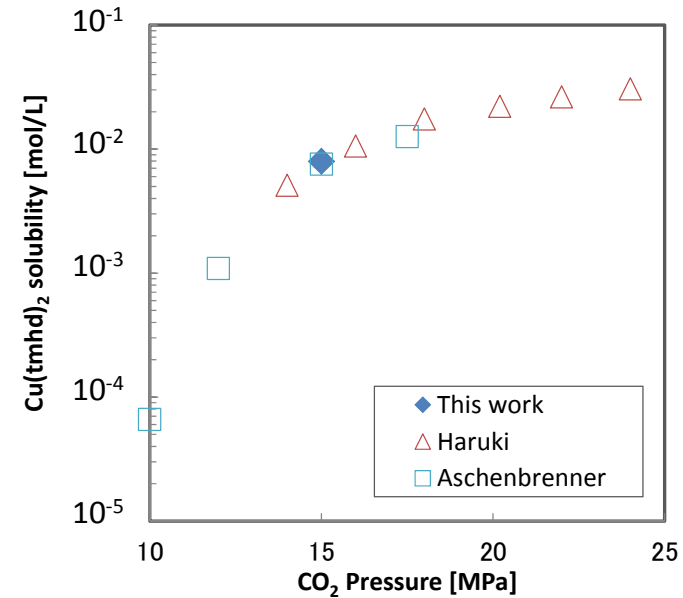
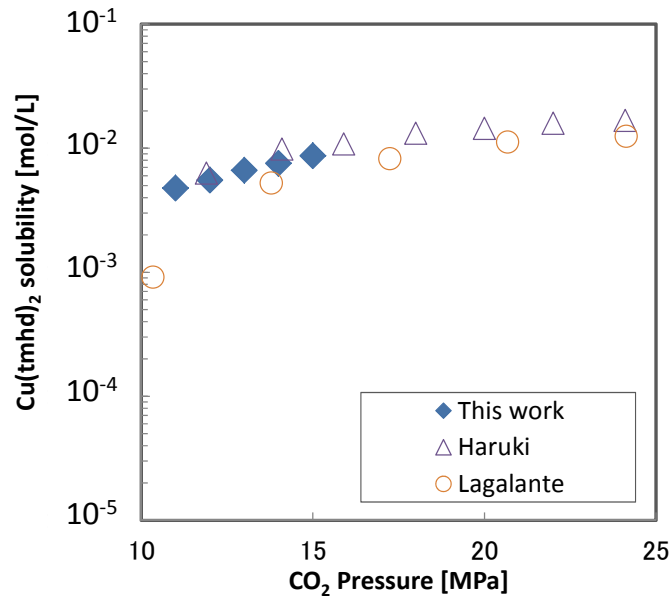
T: 40°C
w/o H₂



[温度依存性]

P: 15MPa
w/o H₂

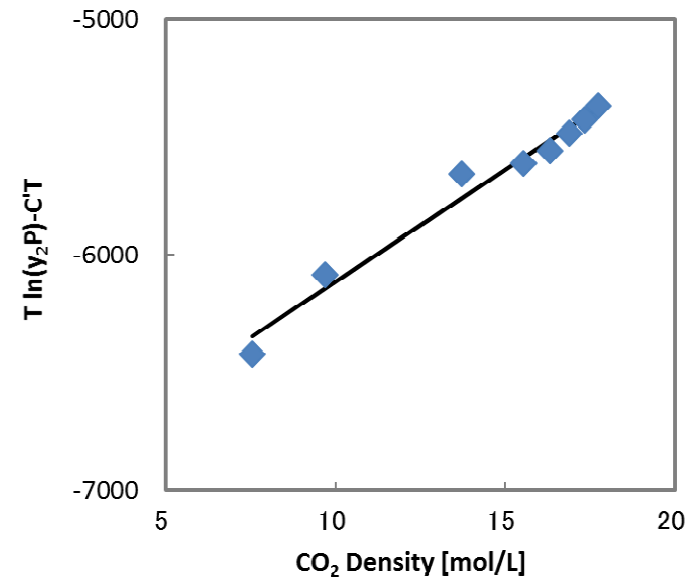




Modified Mendez-Santiago-Teja equation
(MMST equation)

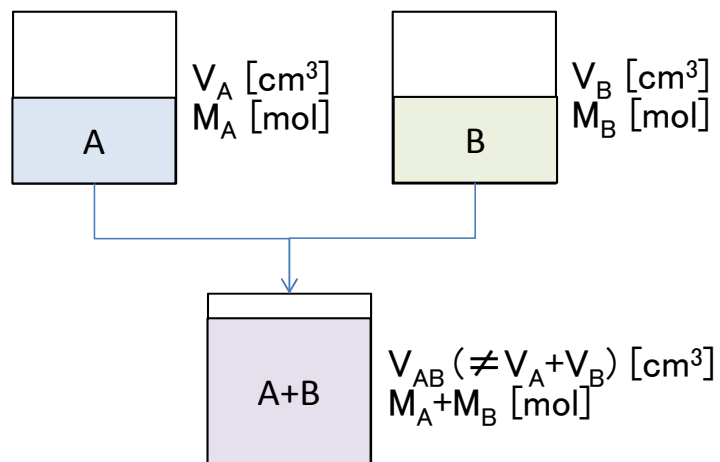
$$T \ln(y_2 P) = A' + B' \rho_1 + C' T$$

[K][mol/mol bar]
[mol/cm³]
[K]

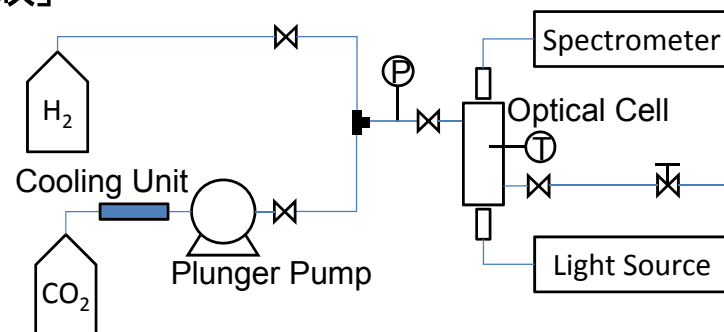


混合流体中における溶解度測定

[部分モル容積]



[手順]



scCO₂/溶質系では部分モル容積 $V_{lm} < 0$

scCO₂/固相系の $V_{lm} \doteq 10 \sim 100$ cc/mol

scCO₂/気相系のデータはない

・密度比率

Cu(tmhd)₂/scCO₂: $< 10^{-4}$

H₂/scCO₂: < 0.1

$\Rightarrow V_{lm} = 0$ (理想気体近似)

セルへの供給順: H₂ → CO₂
H₂密度は保証できる

$V_{lm} < 0$ の場合, CO₂密度は計算値より高い
 \Rightarrow 溶解度が高く測定される可能性あり

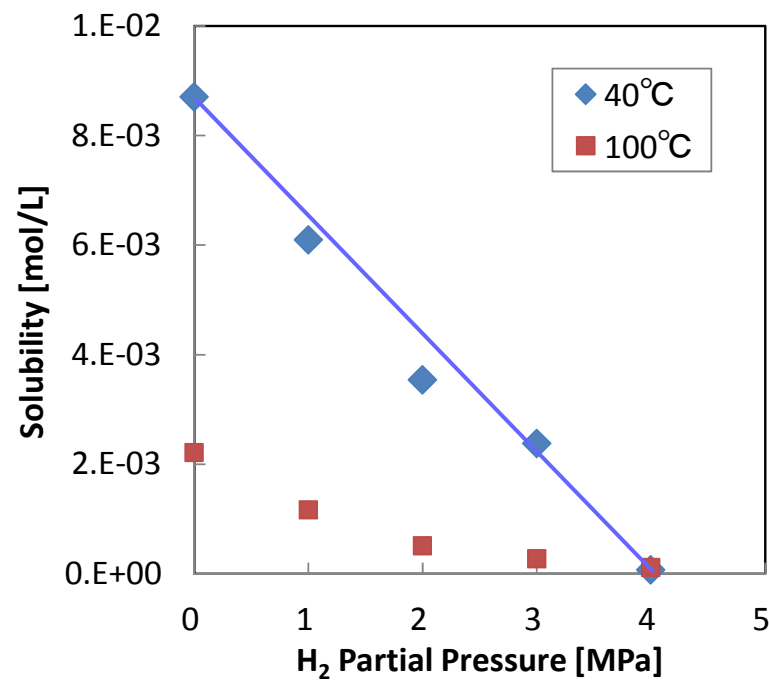
$V_{lm} > 0$ の場合, CO₂密度は計算値より低い
 \Rightarrow 溶解度が低く測定される可能性あり

H₂添加によるCu原料溶解度への影響

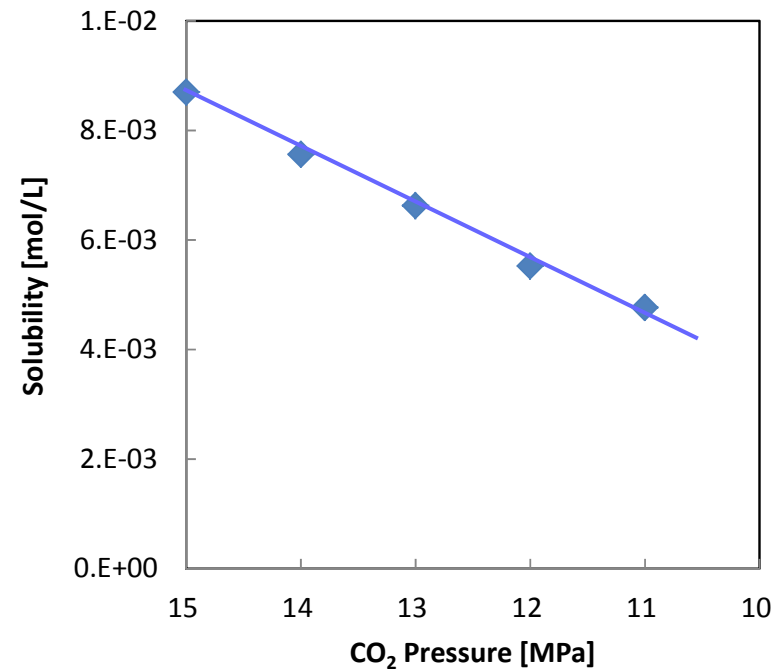
[ref. Press. dependence in pure scCO₂]

T: 40, 100°C

Total press.: 15MPa



T: 40°C, w/o H₂



同一H₂分圧における溶解度を比較
⇒H₂添加により溶解度の低減を確認

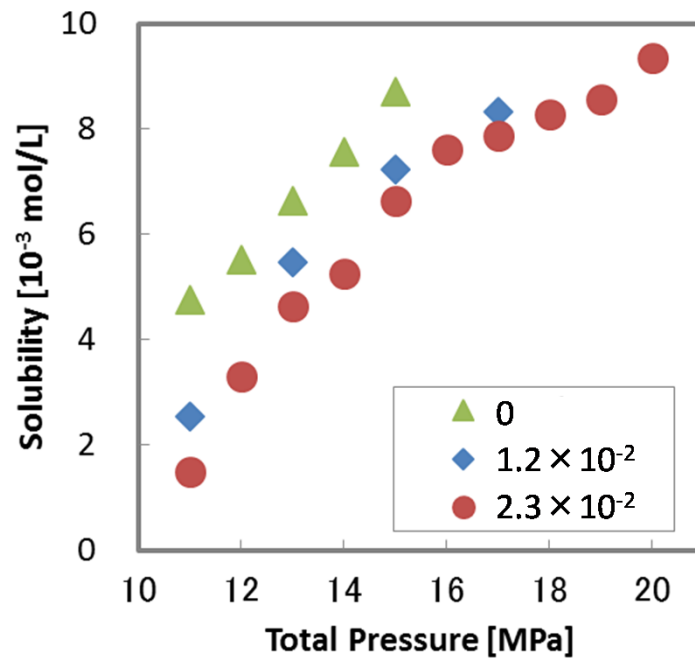
混合流体中でのCu原料溶解度

20

[圧力依存性]

T: 40°C

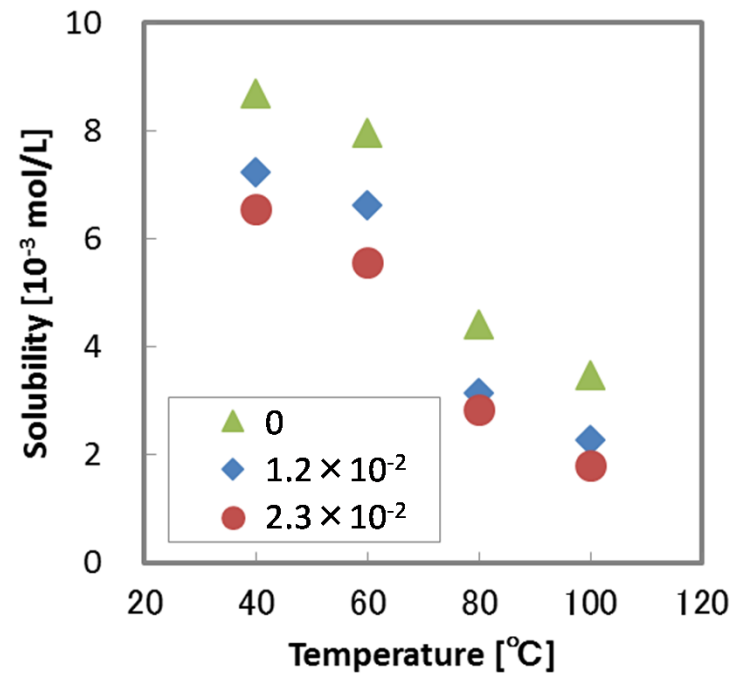
H₂モル分率: 0, 1.2×10⁻², 2.3×10⁻³



[温度依存性]

P: 15MPa

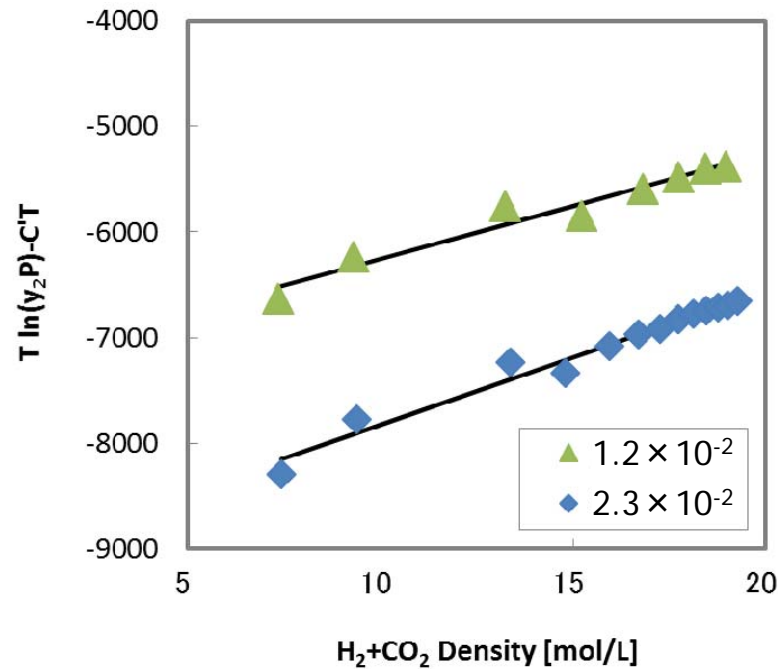
H₂モル分率: 0, 1.2×10⁻², 2.3×10⁻³



[MMST式]

各H₂濃度の流体を
一つの流体として適用

$$T \ln(y_2 P) = A + B\rho_1 + CT$$

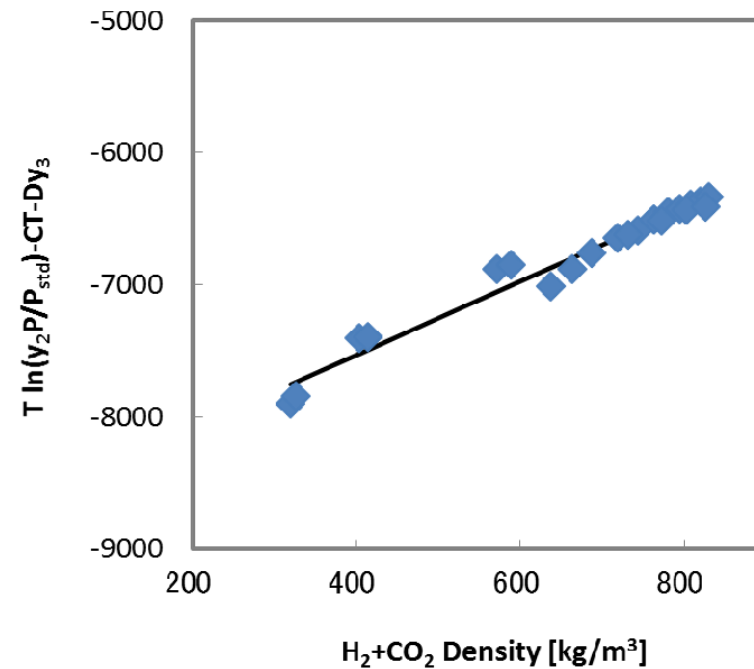


AARD= 19.9, 14.5 %

[Sauceau式]

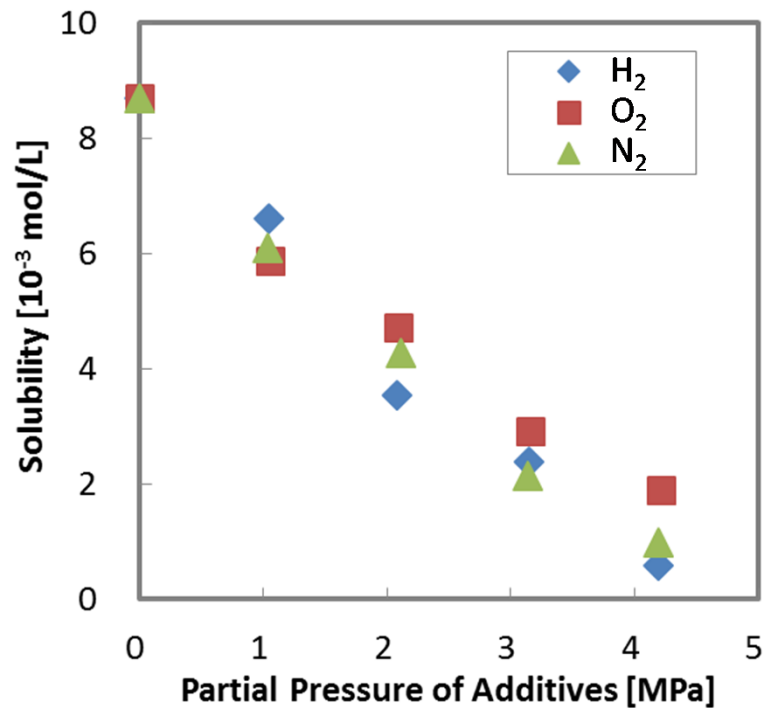
全てのH₂濃度へ適用可能

$$T \ln \left(\frac{y_2 P}{P_{\text{std}}} \right) = A_4 + B_4 \rho_f + C_4 T + D_4 y_3.$$



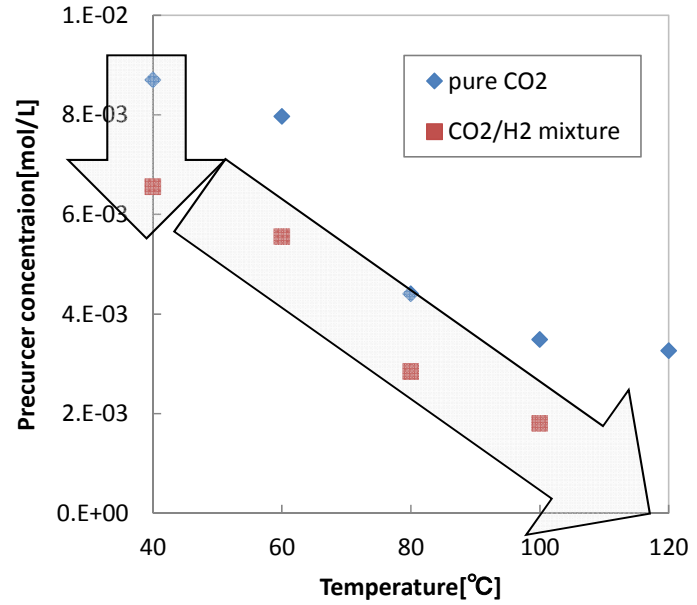
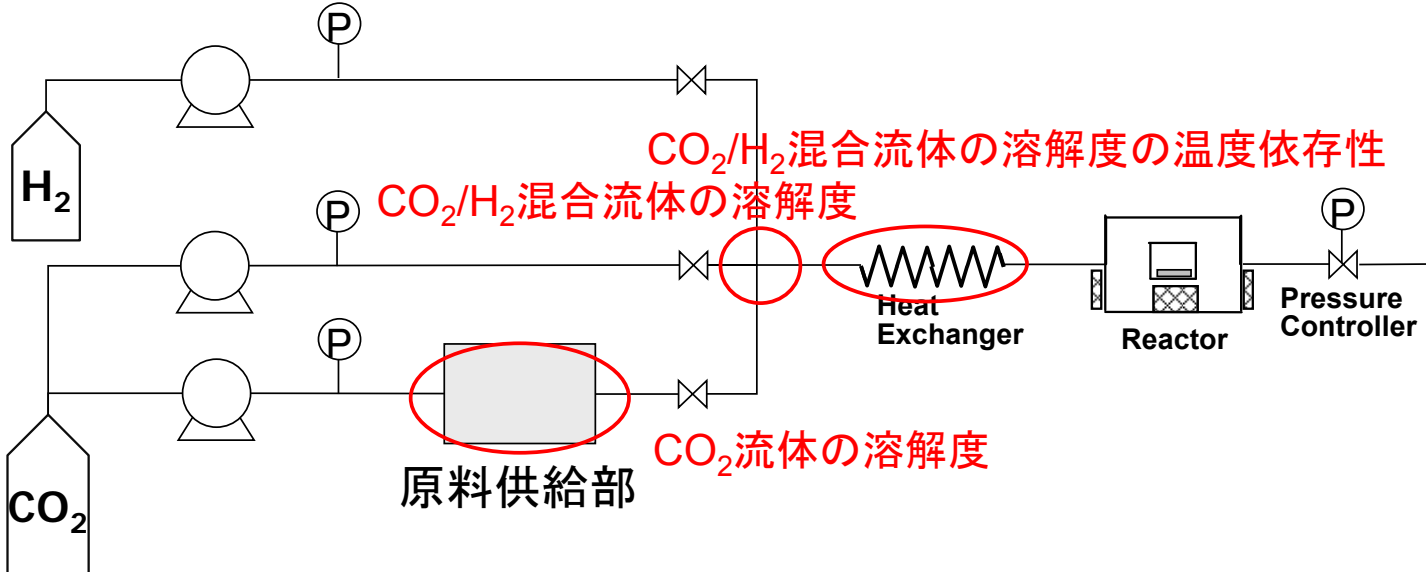
AARD= 17.0 %

[Cu原料]



各物質共に原料溶解度の低下を確認
 O_2 を用いた酸化膜形成などでも注意が必要

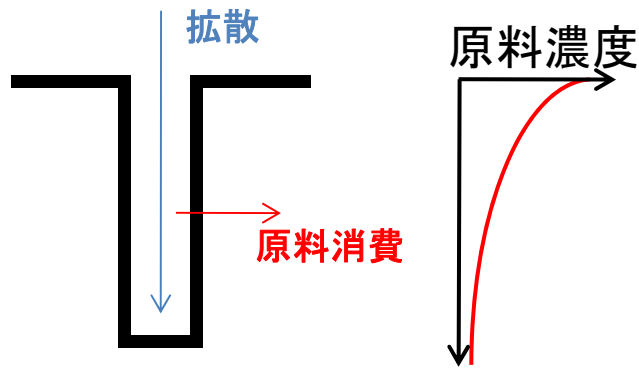
原料供給指針



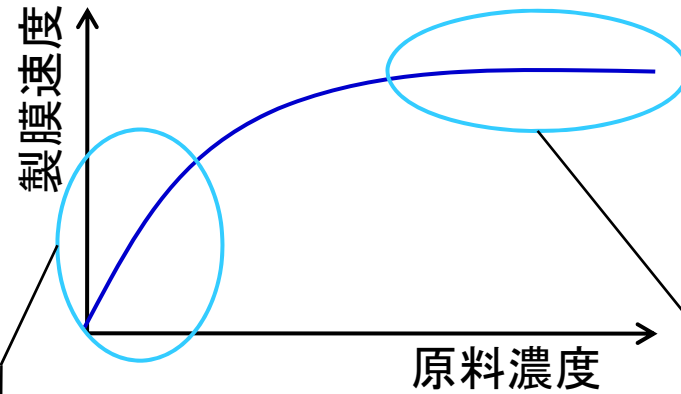
反応次数と埋め込み性

Langmuir Hinshelwood型速度式

ビアトレンチへの埋め込み現象



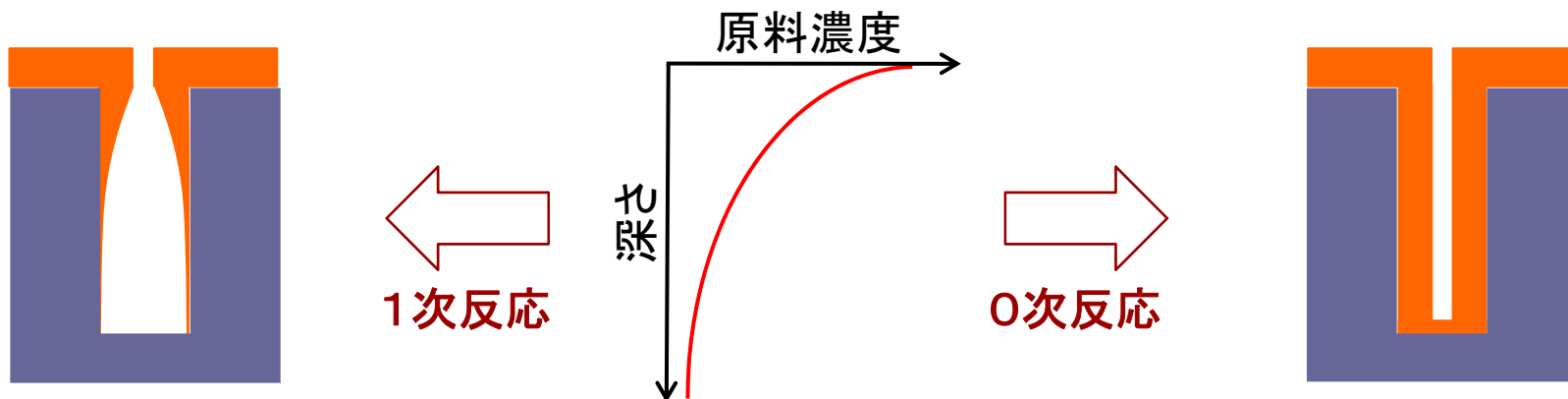
原料の拡散と消費のバランス
→成長速度(膜厚)分布が決定



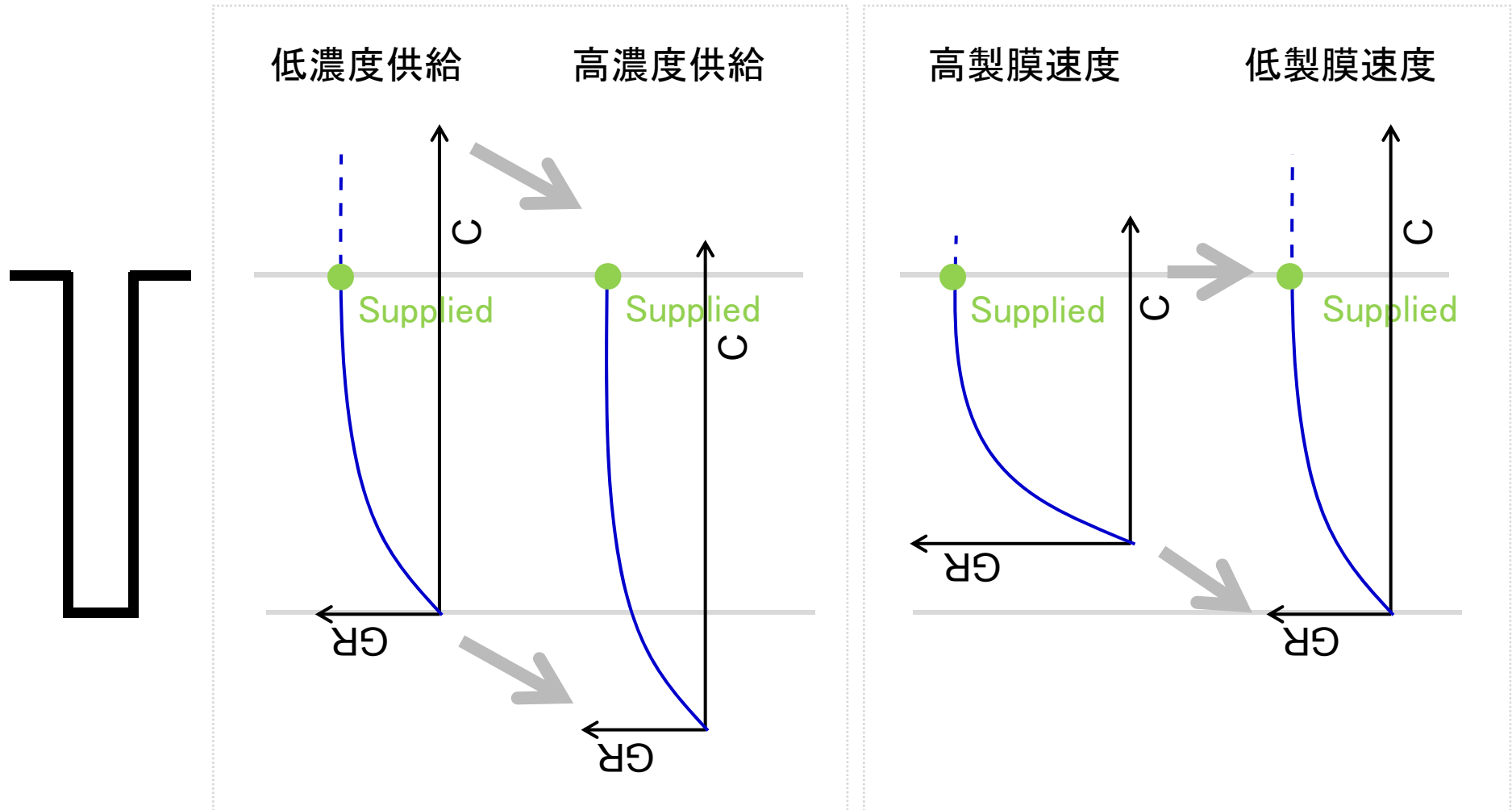
$$G.R. = \frac{k_s KC}{1 + KC}$$

1次反応領域
製膜速度 ∝ 原料濃度

0次反応領域
製膜速度: 原料濃度に依存せず
↓
良好な段差被覆性



0次反応における超高アスペクト比製膜

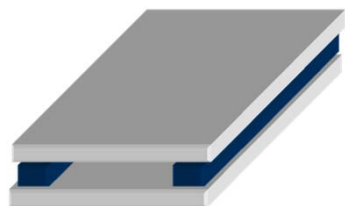


高ステップカバレッジ指針

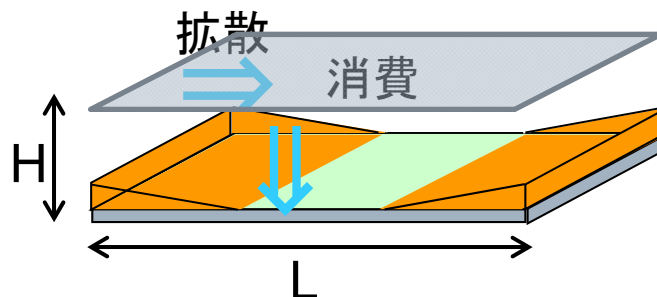
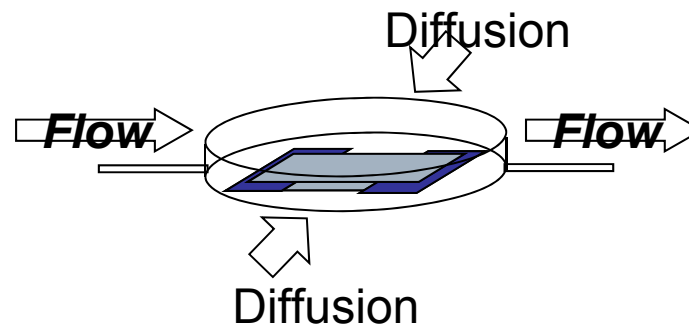
- ・原料の高濃度供給
- ・低製膜速度

マクロキャビティによる拡散係数の同定

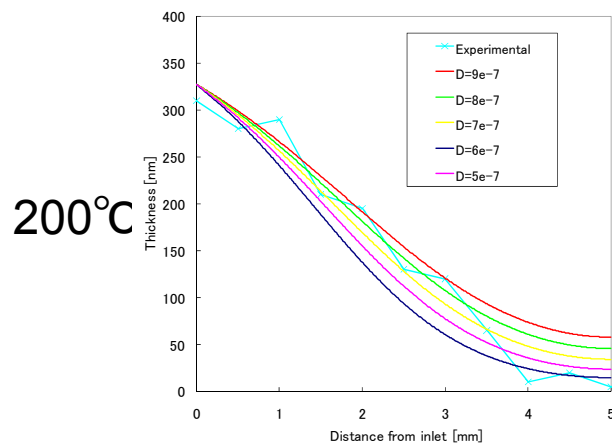
実験条件



スペーサ: SUS板 20x5x0.1 mm
 製膜面: ALD-Ru(20nm) 18 × 10 mm



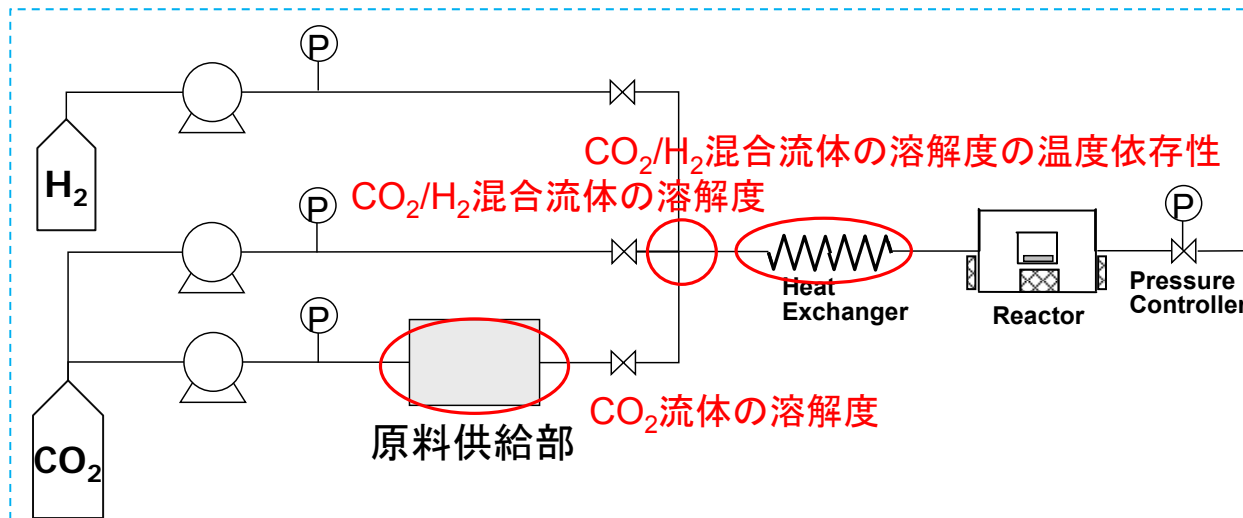
実験結果 (MC内の膜厚分布) をフィッティング
 ⇒ 拡散係数Dの同定



温度 [°C]	D [m ² /s]
220	2 × 10 ⁻⁷
200	8 × 10 ⁻⁷
190	3 × 10 ⁻⁷
180	8 × 10 ⁻⁷

・原料供給

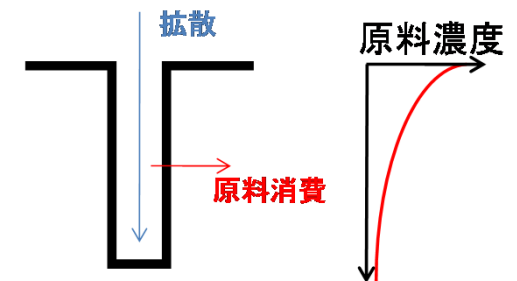
- ・混合, 温度変化に伴う溶解度変化 H_2 混合による溶解度低下に注意
- ・混合, 温度変化に伴う体積変化 要追加検討



・製膜(埋め込み)条件

- ・成長速度: 原料濃度, H_2 濃度, 温度
 H_2 濃度により埋め込み性が大きく左右される
- ・拡散: H_2 濃度, 温度, 圧力
進行中
拡散を含めた統一的な理解へ繋げたい

ビア/トレンチへの埋め込み現象



原料の拡散と消費のバランス
→成長速度(膜厚)分布が決定