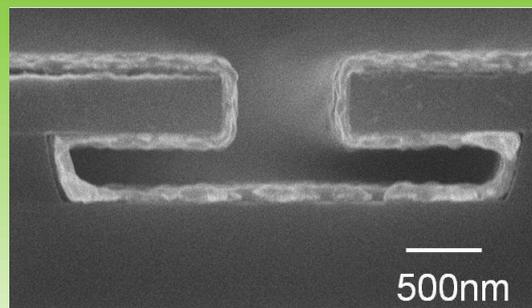
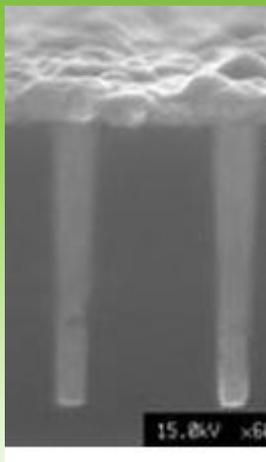


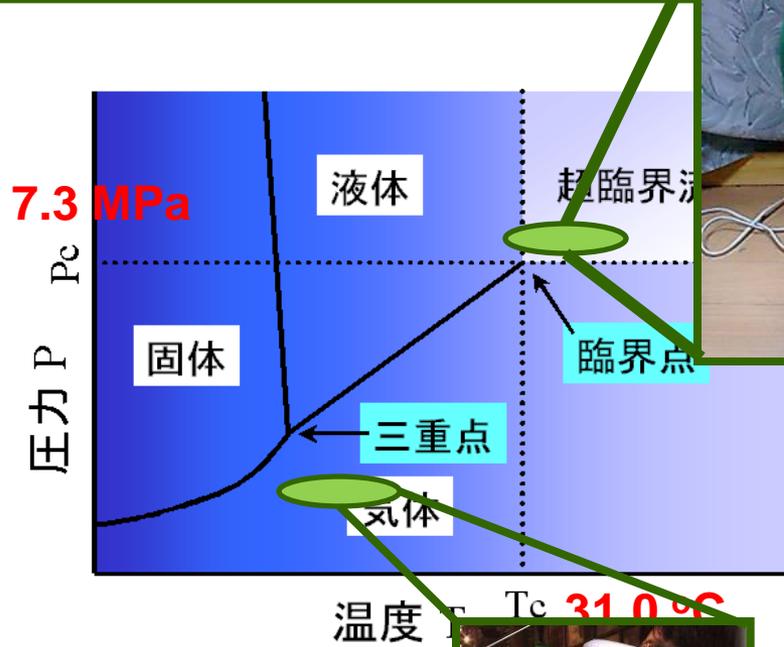
第3回BEANSプロジェクトセミナー・第12回MEMSPCカフェ
～ BEANSが創出する新しいライフスタイル～

ナノギャップを埋める 超臨界製膜技術



3D BEANSセンター・東京大学
杉山 正和
霜垣 幸浩

超臨界流体とは？



	Gas	SCF	Liquid
Density (g/cm^3)	1	100~1000	1000
Diffusivity (m^2/s)	10^{-5}	$10^{-7} \sim 10^{-8}$	10^{-10}

Phase transition

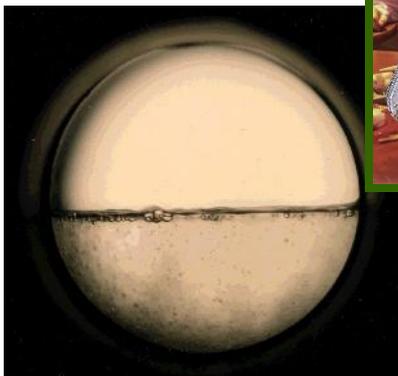
G/L equilibrium



pressurize



SCF



超臨界流体の特徴と用途

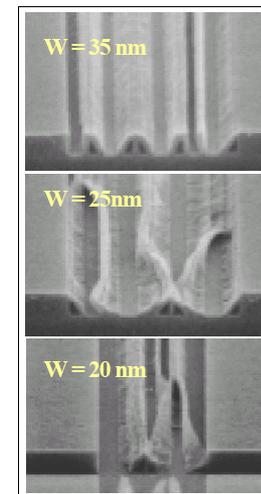


- 密度大、溶解度大→反応速度大
有用物質の抽出、クリーニング(CO_2)
難分解性廃棄物の処理(H_2O)
新しい反応場(有機溶媒の代替)

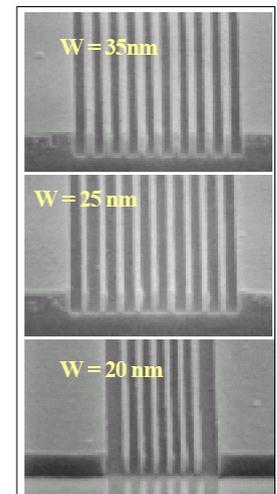


- 界面張力ゼロ
超臨界乾燥
(豆腐を乾燥しても収縮しない!)(CO_2)

- 密度の割に粘度小、拡散係数大
微細孔へのコーティング(CO_2)



通常乾燥



超臨界乾燥

気相製膜法



物理的

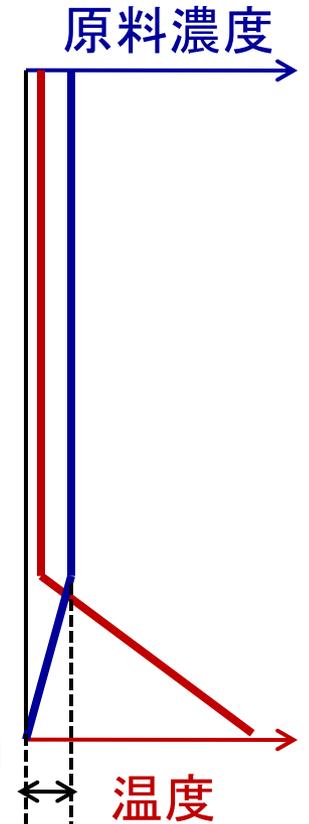
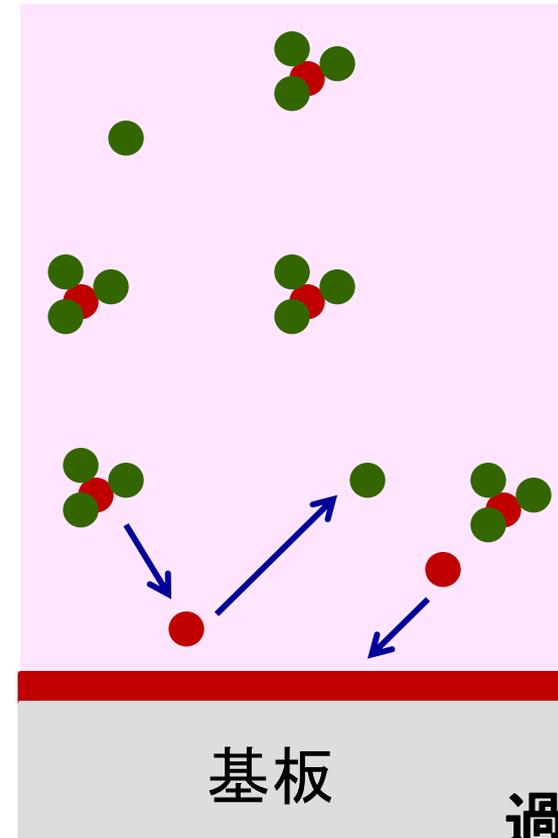
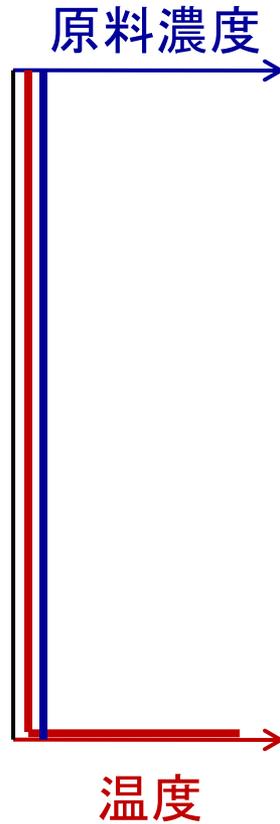
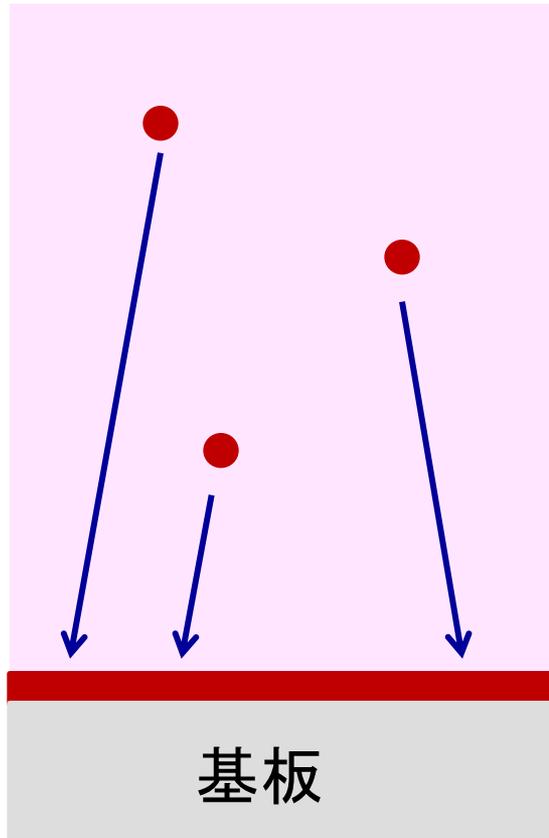
真空蒸着

化学的

CVD

Chemical Vapor Deposition

膜



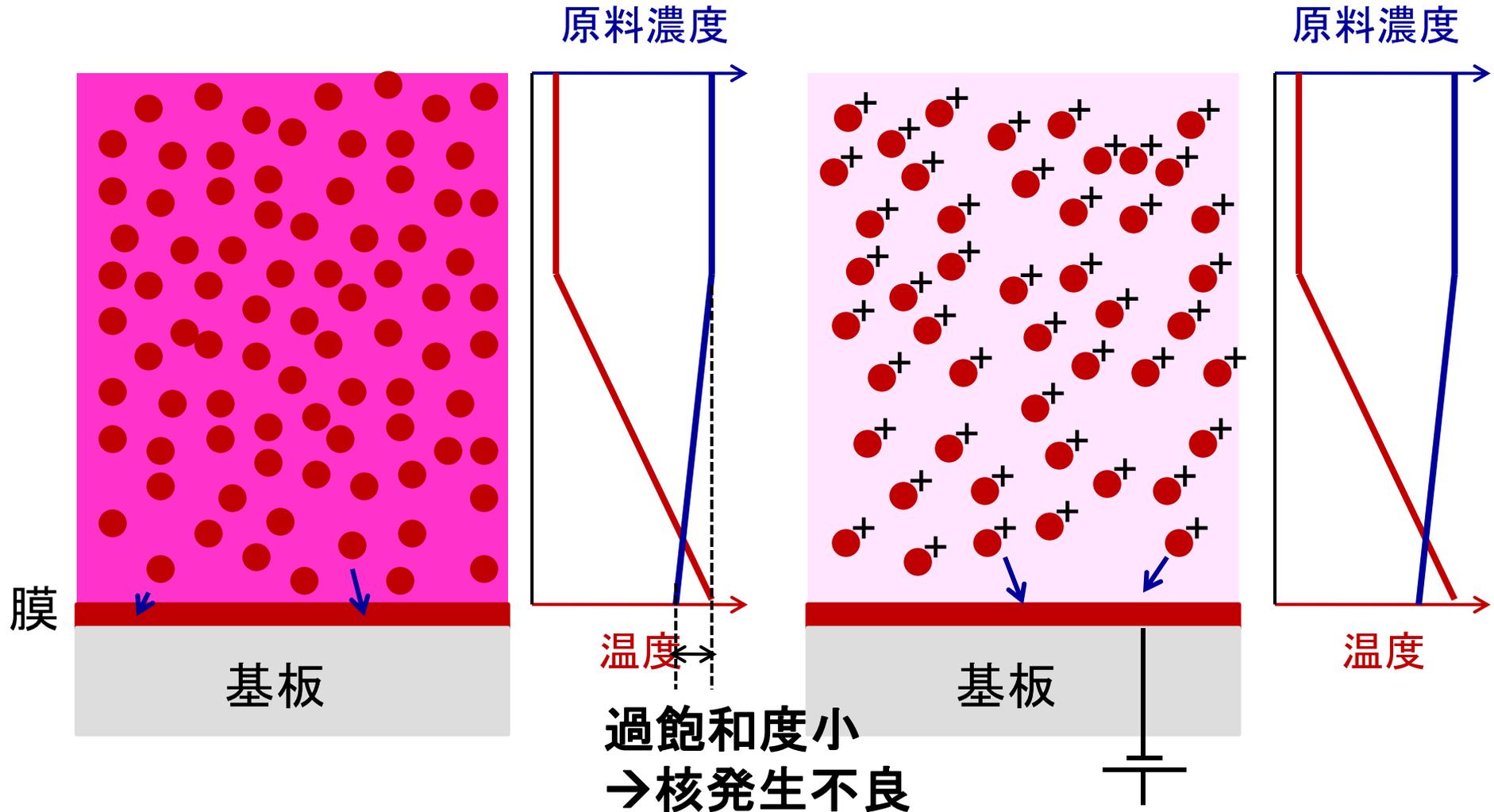
過飽和度小
→核発生不良
→遅い製膜

液相製膜法



物理的 晶析

化学的 めっき



超臨界製膜法

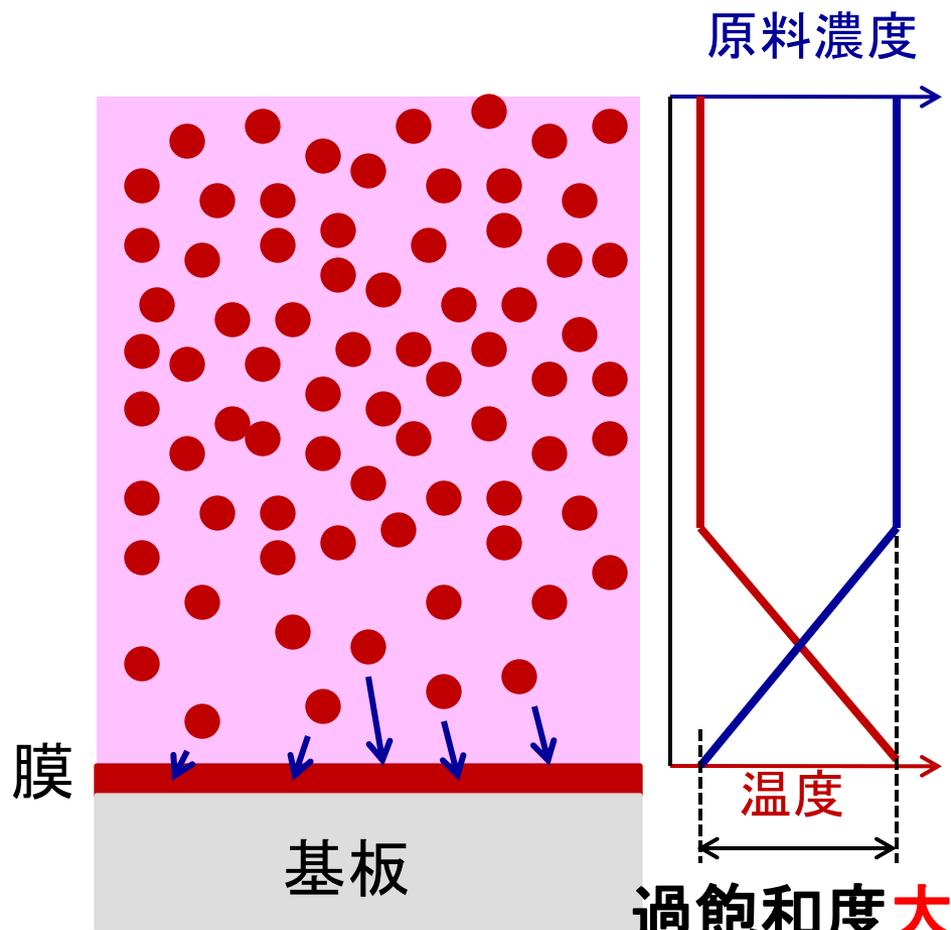


物理的

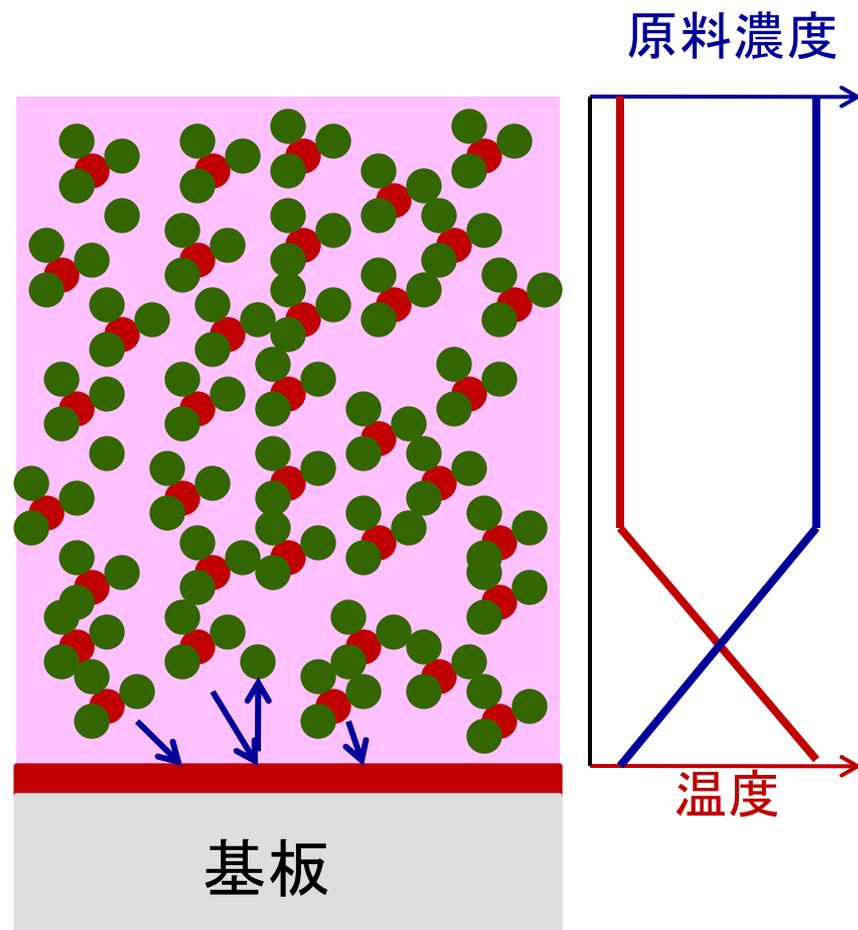
晶析的

化学的

CVD的



過飽和度大
→核發生良
→高速製膜



製膜法によるギャップ埋め込み特性の相違



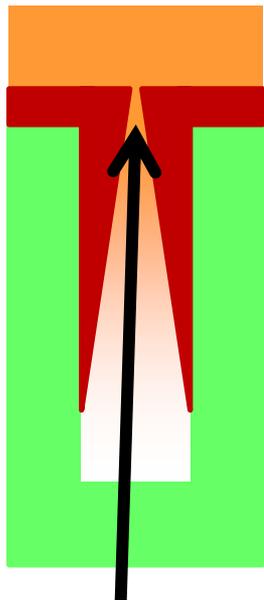
Vapor phase

Rapid diffusion

low concentration

PVD

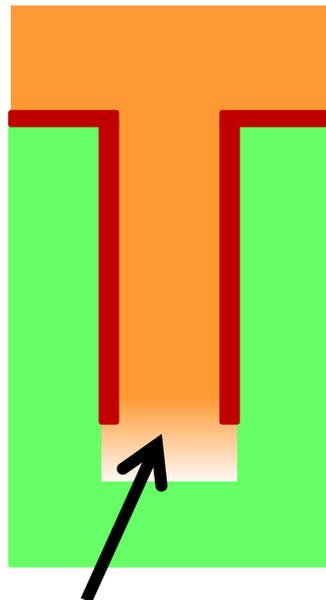
Reactive



Poor coverage
(←reactive)

CVD

Less reactive



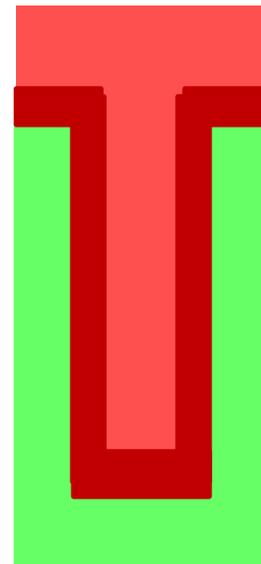
Bad nucleation
(←low conc.)

Supercritical

Rapid diffusion

High concentration

SCFD



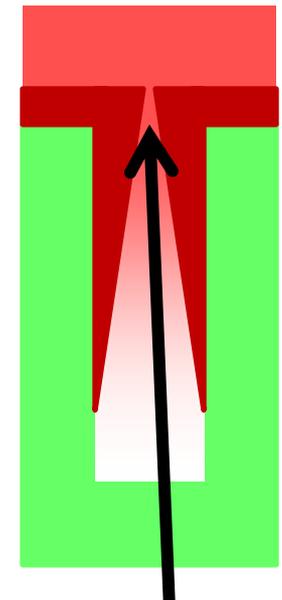
Excellent coverage

Liquid phase

Slow diffusion

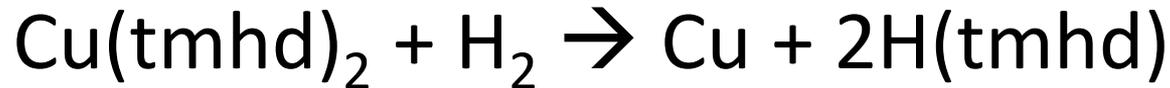
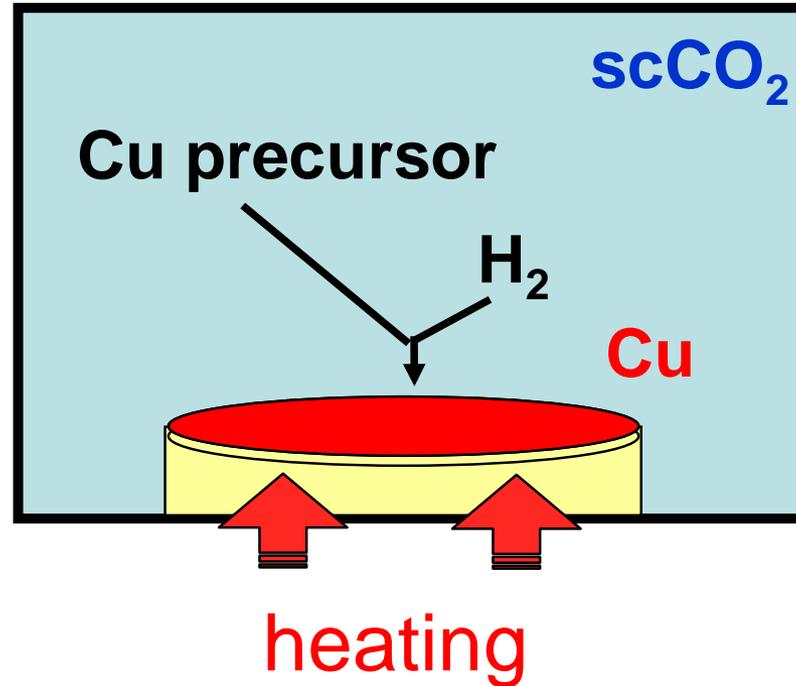
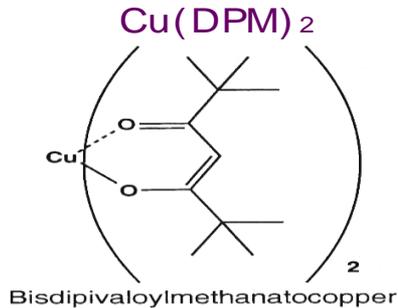
High concentration

Electroplating



Poor coverage
(←Slow diffusion)

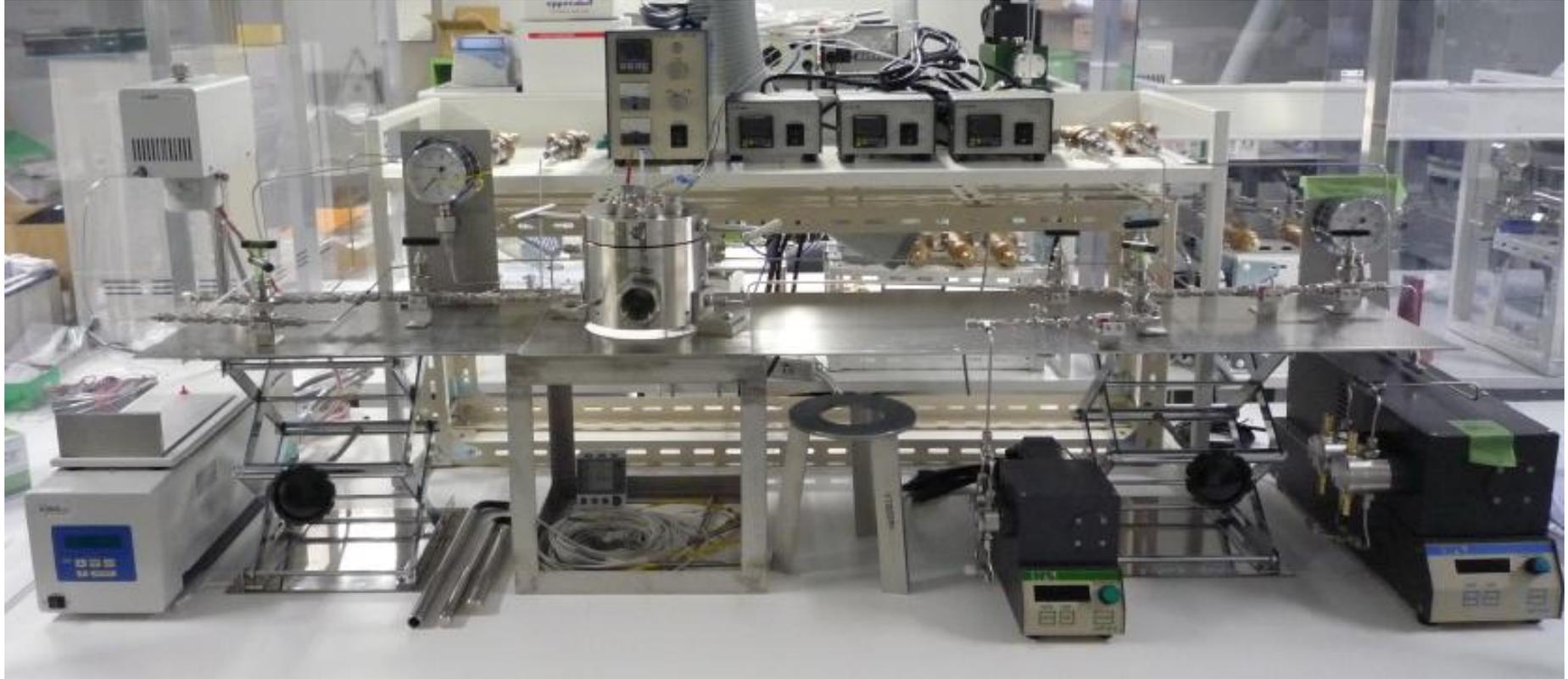
Cuの超臨界製膜



典型的な製膜条件:

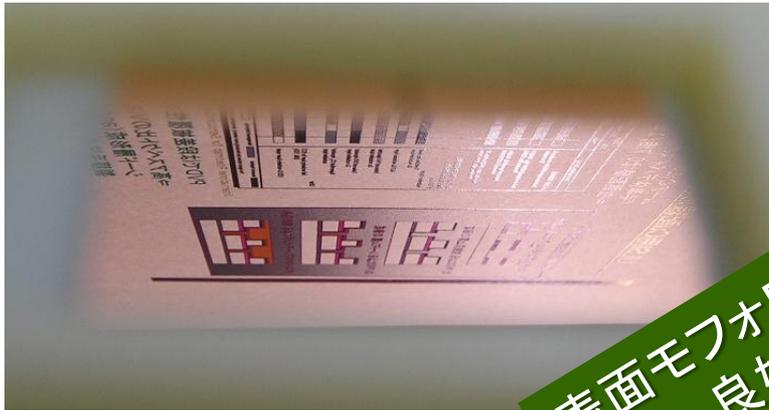
CO₂ (14 MPa) + H₂ (1 MPa), 200°C

製膜裝置



Cu製膜特性

外観図

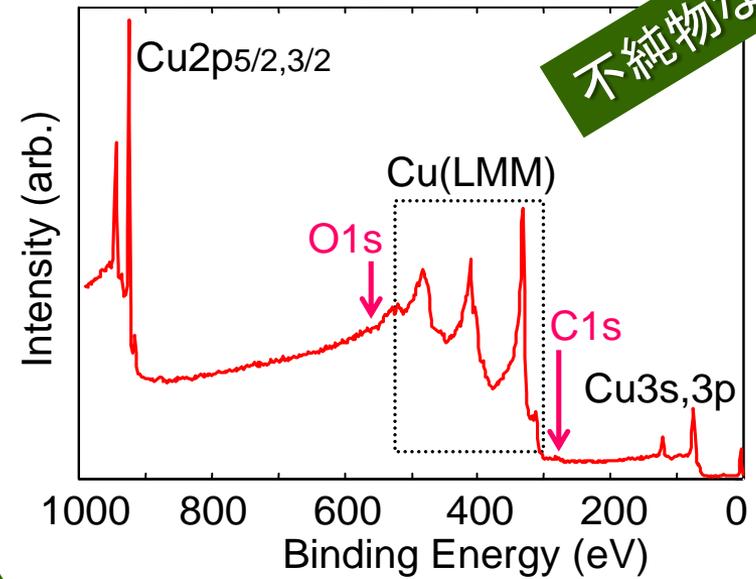


表面モフォロジー
良好

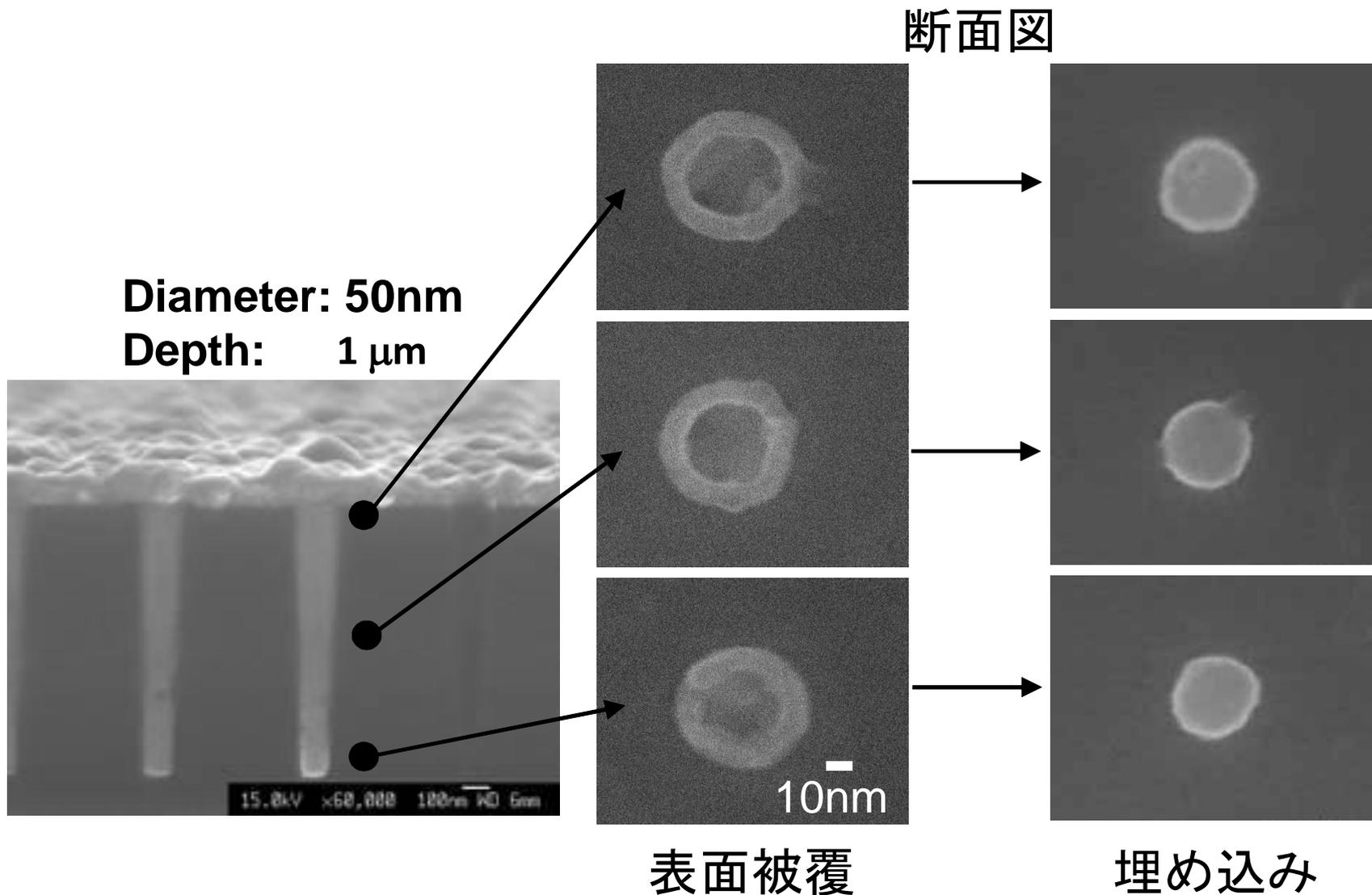
比抵抗
 $2.0 \pm 0.1 \mu\Omega\text{-cm}$
(バルク $1.7 \mu\Omega\text{-cm}$)

バルクに匹敵する
比抵抗

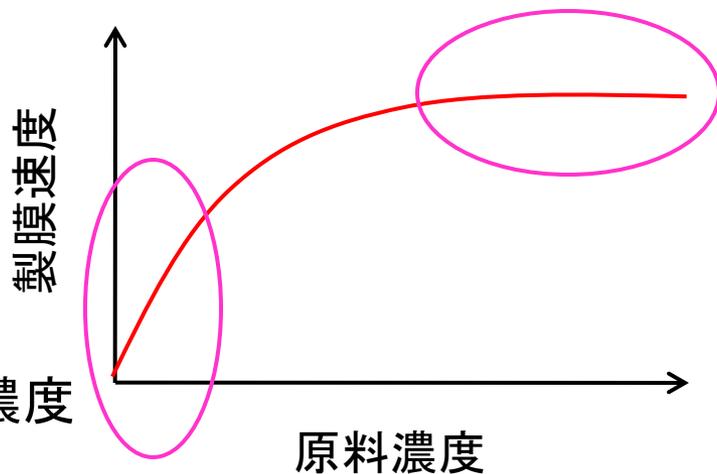
組成分析(XPS)



ナノメートル孔の埋め込み特性の評価



良好な埋め込み特性のメカニズム



1次反応領域

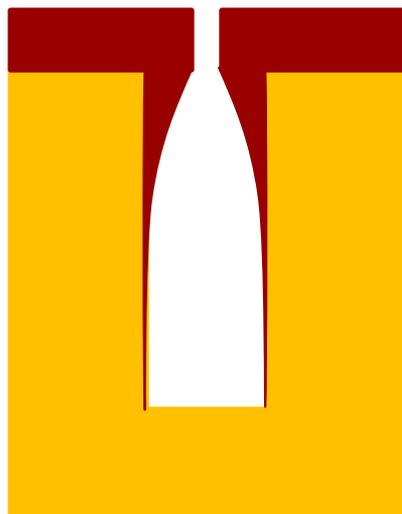
製膜速度 \propto 原料濃度

0次反応領域

製膜速度: 原料濃度に依存せず

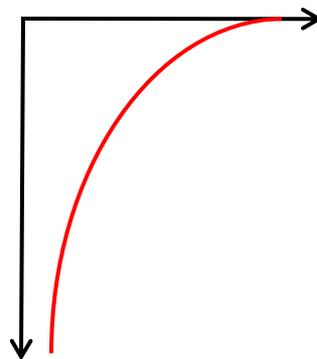


段差被覆性に優れる

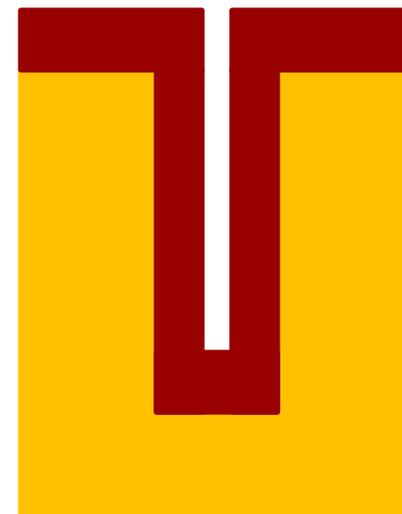


1次反応

原料濃度



0次反応



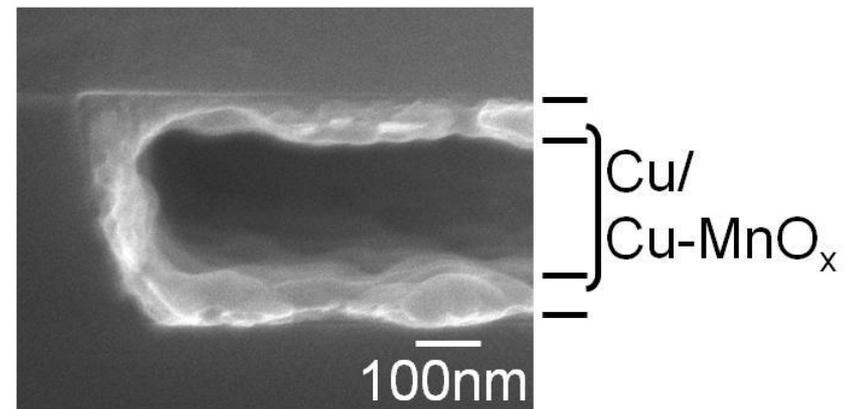
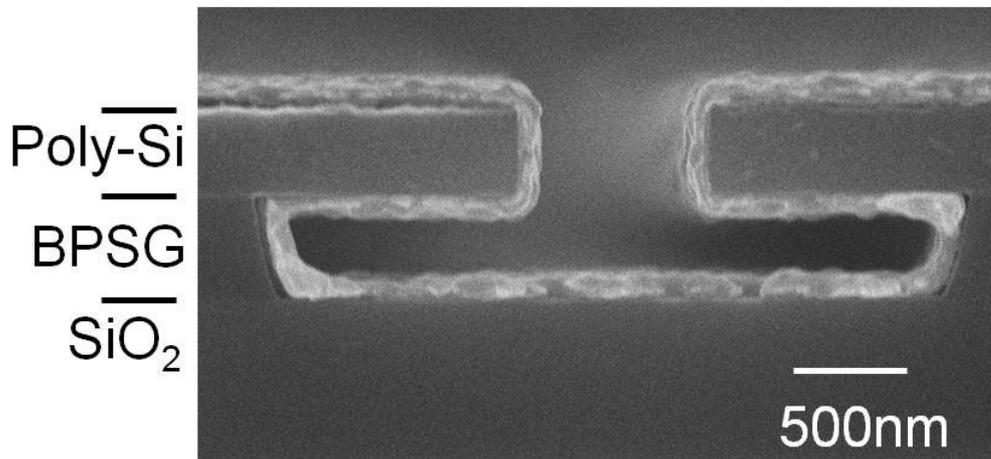
Cu製膜における下地選択性の制御



金属製膜 → 金属上に選択製膜

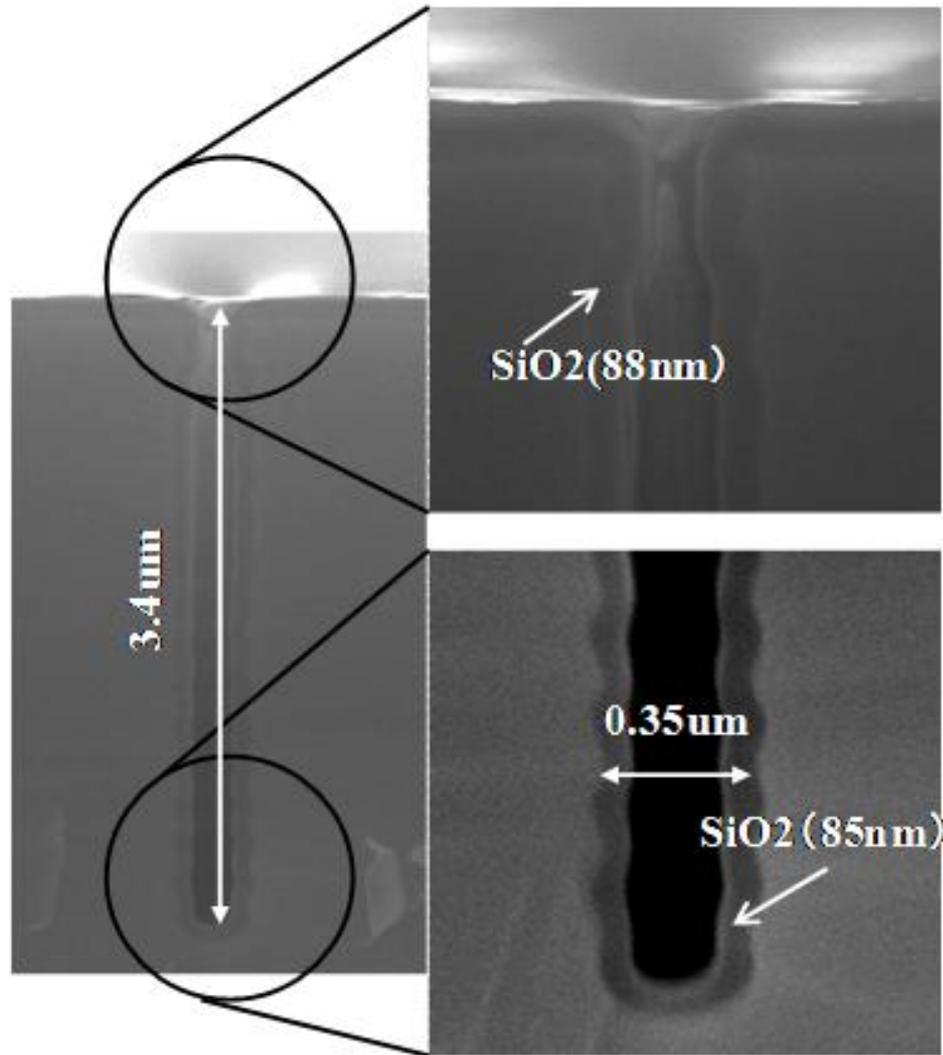
酸化物製膜 → 下地依存性なし

CuMnO_x接着層 → **Cu製膜の下地依存性なし**



**Deposition on flexible polymer
(parylene)**

SiO₂によるナノギャップ埋め込み



原料: TEOS
製膜温度: ~200°C

何が製膜できるか？



- 金属（水素還元が基本）
 - Cu, Co, Pd, Ni, Au, Ru, Ag
- 酸化物
 - RuO_x , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , TaO_x , ZnO , CeO_x , HfO_x
 - 強誘電体
 - ※課題：「偶々できる」から「必ずできる」へ
- 有機物
 - 有機半導体
 - ※課題：超臨界 CO_2 に溶ける原料の開発
 - 各種ポリマー（グラフト重合）

まとめ



- 製膜プロセスの媒体としての超臨界流体
 - 高密度(液体的) & 高浸透性(気体的)
 - 液体と気体, 両方の長所を兼ね備えたプロセスを構築可能
- 現状
 - 金属・酸化膜・有機膜など材料探索のフェーズ
 - ナノギャップの埋め込み
 - 高アスペクト比構造への均一製膜 の実証
- 今後の展開
 - 製膜可能材料の拡大
 - プロセス技術の発展
 - プロセス安定性, 装置技術
 - アプリケーションの探索