

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年3月9日 (09.03.2006)

PCT

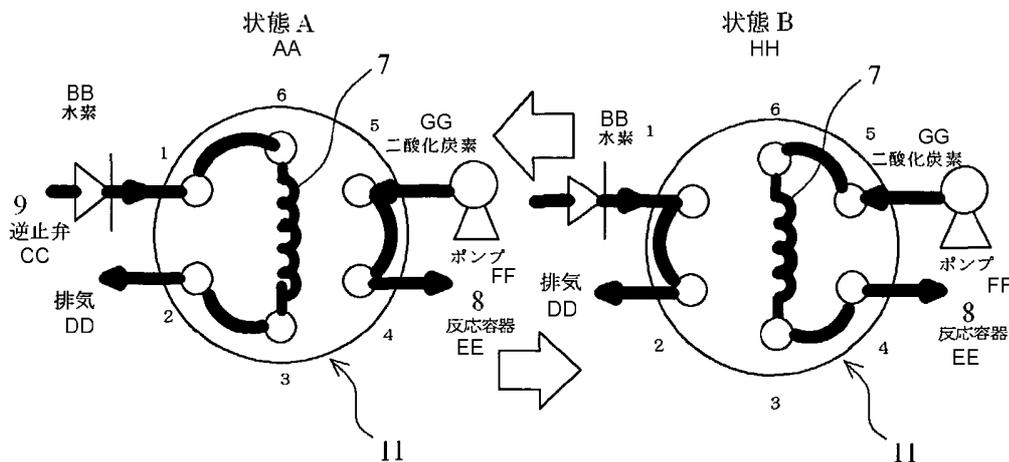
(10) 国際公開番号
WO 2006/025325 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 3/02 (2006.01) B01J 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015660
- (22) 国際出願日: 2005年8月29日 (29.08.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-249487 2004年8月30日 (30.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人山梨大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION UNIVERSITY OF YAMANASHI) [JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府市武田4-4-37 Yamanashi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤 英一 (KONDOH, Eiichi) [JP/JP]; 〒4008511 山梨県甲府市武田4-3-11 国立大学法人山梨大学内 Yamanashi (JP). 福田順平 (FUKUDA, Junpei) [JP/JP]; 〒5291601 滋賀県蒲生郡日野町松尾2-70 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 土橋 博司 (DOBASHI, Hiroshi); 〒400-0062 山梨県甲府市池田3-3-2 4 Yamanashi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: APPARATUS FOR ADDING LOW-PRESSURE GAS TO SUPERCRITICAL FLUID

(54) 発明の名称: 超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加する方法およびそのための装置



AA...STATE A	DD...DISCHARGE	GG...CARBON DIOXIDE
BB...HYDROGEN	EE...REACTION VESSEL	HH...STATE B
CC...CHECK VALVE	FF...PUMP	

(57) Abstract: This invention provides a method and apparatus for continuously adding a low-pressure gas to a high-pressure supercritical fluid, in which a metal complex and a low-pressure additive gas are dissolved in a supercritical fluid and the solution is continuously supplied to a reaction vessel. In this method and apparatus, a gas which should be handled with care, such as a combustible gas, can be added to a supercritical fluid without compression. The method for continuously adding a low-pressure gas to a supercritical fluid comprises repeating, in an alternate manner, the step of storing a reactive gas in a low-pressure state along a pipe in supplying the reactive gas to a supercritical fluid or a subcritical fluid and the step of carrying this reactive gas together with the supercritical fluid or the subcritical fluid toward a reaction vessel to continuously fill the reactive gas into the reaction vessel.

[続葉有]

WO 2006/025325 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受理の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 【課題】 この発明は超臨界流体に金属錯体と低圧の添加ガスを溶解し連続的に反応容器に反応容器に供給するためのものであって、高圧の超臨界流体中に低圧のガスを連続的に添加する方法および装置を提供することを目的し、可燃性ガスなど取り扱いに注意を要するガスを圧縮することなく超臨界流体中に添加することができるようにしたものである。【解決手段】 超臨界流体又は亜臨界流体中に反応ガスを供給する際、配管の途中に反応ガスを低圧状態で貯留する工程と、この反応ガスを超臨界流体又は亜臨界流体により反応容器に向けて搬送する工程とを交互に繰り返すことにより、反応ガスを連続的に反応容器に充填するようにしたことを特徴とする超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加する方法。

明 細 書

超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加する方法およびそのための装置

技術分野

[0001] 本発明は、反応助剤と金属前駆体とを超臨界流体又は亜臨界流体に溶解させ、基板上に薄膜を形成する作業工程等において使用する、超臨界流体中に連続的に反応助剤となる低圧の気体を添加する方法およびそのための装置に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、有機溶媒など環境負荷の大きな物質を用いずに物質合成を行う技術が必要となっている。CO₂などの気体をその臨界点以上に保つ気液の差がなくなった超臨界状態となる。超臨界状態では液体でも気体でもないが流体であり、超臨界流体と呼ぶ。

ところで集積回路の微細化は着実に進行している。従来、集積回路の製造などの超微細加工プロセスは、真空中又は希薄気体雰囲気中、あるいはプラズマ放電雰囲気中等の、ドライプロセス(真空プロセス)で行われるのが一般的である。

[0003] ドライプロセスは、単独の原子や分子あるいはそのイオンを直接加工に利用できる点から、極めて有効な手段としてこれまで発展してきた。しかし、真空プロセスは真空の維持やプラズマ発生が高コスト化の要因となっている。また、メッキや洗浄など液体を使うウェットプロセスでは、大量の廃液が発生し環境上の大きな問題となっている。

[0004] CO₂を媒質とする超臨界流体は、液体と気体の中間の性質を有し、表面張力がゼロの状態であり、また、他の物質を溶解する能力(溶媒能)が高いなど、特異な性質を兼ね備えている。更に、化学的に安定、かつ安価、無害、低コストといった利点も兼ね備えている。これらに加え、気化・再液化により、CO₂そのものの、及びCO₂流体中に溶解している物質のリサイクルも可能という多くの特徴がある。

[0005] 集積回路製造プロセスにおいては、ウェハ洗浄工程を中心に、超臨界CO₂を利用する研究・開発が進められている。例えば、洗浄工程では、超臨界CO₂の溶媒能と安

全性・リサイクル性に着目したプロセスが開発されている。また、超臨界CO₂中では、表面張力がゼロであることに着目し、ナノレベルの配線を形成する微細加工プロセスの研究開発が行われている。

- [0006] 例えば、半導体装置の製造における主要な機能の一つとして薄膜の形成があるが、超臨界流体を利用した薄膜の形成方法としては、急速膨張法 (Rapid Expansion of Supercritical Solution) が知られている。D. Matsonらは、原料物質を溶解した超臨界流体を膨張させ、過飽和となった原料を形成する技術を公表している。また、これを発展させ、超臨界流体中に酸化物錯体を溶解し、加熱された基板に吹き付けて金属酸化物薄膜を得る方法も開示されている (特開2003-213425公報 特許文献1参照)。
- [0007] 発明者らは、超臨界CO₂中に有機金属などの薄膜形成原料を溶解させ、そのまま成膜反応を行わせて薄膜の成膜を行う方法を独自に開発し (E. Kondoh and H. Kato, Microelectron. Eng. 第64巻 (2002) 495頁)、バイアホールやトレンチへのCu埋め込みや、Cuの拡散防止膜の形成など集積回路配線の製造に適用している (特願2003-17948「半導体装置の製造方法」、特願2003-17949「半導体装置の製造方法」)。また、同様の方法が特表2003-514115によっても開示されている。
- [0008] ところで、超臨界流体中での処理に際して、原料物質として気体を添加することが多く行われている。たとえば、超臨界水中の酸化反応を燃焼の代わりに利用しダイオキシンなどの有害有機物質を分解する場合には、超臨界水に酸化剤として酸素や空気などの酸化性気体を併用する。また、急速膨張法において効率的に微粒子のコーティングを行う際に超臨界CO₂中にガスを添加する必要性のあることが指摘されている (特開平11-197494号公報 特許文献1参照)。
- [0009] 超臨界流体中での反応を利用して薄膜を堆積する場合にはガスの添加はさらに重要となる。たとえば発明者らは、金属錯体であるCu(hfac)₂を超臨界流体中に溶解し添加したH₂によって還元反応を生じさせCu薄膜を得る技術を開発し、H₂を添加しない場合には粒子のみが合成され薄膜が形成されないことを確認している (前掲の論文)。薄膜の堆積には、下地表面および成長表面において、不均質反応が連続的に進行することが必要である。下地上で優先的に反応が起こるためには下地が触媒的

に作用する必要がある。Cuの析出の場合には下地金属がH₂の解離を助けている。

[0010] また、発明者らは、金属錯体であるビスシクロペンタジエニルルテニウム(RuCp₂)超臨界流体中に溶解し、同時に添加したオゾンガス(O₃)によって酸化反応を生じさせ酸化ルテニウム(RuO₂)薄膜を得る技術を開発した(特願2004-167782)。オゾンは不安定で下地上で優先的に解離し酸素原子を遊離するため、金属前駆体と容易に反応し酸化ルテニウムが堆積する。

特許文献1:特開2003-213425公報

非特許文献1:J. Mater. Sci. Soc. 第22巻6号1918(1987)

特許文献2:特表2003-514115公報

特許文献3:特開平11-197494号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、高压の超臨界流体にガスを添加するためには、ガスを超臨界流体以上の高压に圧縮する必要がある。たとえば前記超臨界水酸化反応では空気を圧縮機を用いて高压にし、超臨界水中に添加している。このようなガスの圧縮には大規模な装置が必要となって費用がかかるばかりでなく、特に反応性の高いガスや可燃性のガスを添加する場合には極めて危険である。上記ガスとしてはO₂、空気、H₂、O₃のほか、たとえば前記特表2003-514115ではN₂O、NH₃、H₂Sなどが用いられ、その他合成に必要なほとんどすべてのガスが考えられる。

[0012] 他に、超臨界流体を利用した反応プロセスでガスを添加する方法としては、バッチ法によるものが考えられる。すなわち、反応容器にあらかじめ添加ガスを封入し、その後媒質流体を気体ないし液体状態で供給する。次に、反応容器を昇温するかさらに媒質流体を送って昇圧すると臨界点を越え内部が超臨界流状態となる。

[0013] このバッチ法は極めて一般的に行われているが、すべての原料を封じ込めてしまうため、一回の合成量が限られてしまう。薄膜の堆積の場合、膜厚に上限が生じてしまうことになる。また、処理の進行に応じて、反応容器内の材料の濃度などの処理条件が連続的に変化してしまう。たとえば、合成が進むにつれて、反応副生成物が濃縮しこれに起因する不純物が含まれやすくなるため問題である。

[0014] これら諸問題を解決するためには、超臨界流体に金属錯体と低圧の添加ガスとを溶解し連続的に反応容器に反応容器に供給できればよいが、これまでそのような方法はなかった。

この発明は超臨界流体に金属錯体と低圧の添加ガスとを溶解し連続的に反応容器に反応容器に供給するためのものであって、高圧の超臨界流体中に低圧のガスを連続的に添加する方法および装置を提供することを目的し、可燃性ガスなど取り扱いに注意を要するガスを圧縮することなく超臨界流体中に添加することができるようにしたものである。

課題を解決するための手段

[0015] すなわちこの発明の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加する方法は、超臨界流体又は亜臨界流体中に反応ガスを供給する際、配管の途中に反応ガスを低圧状態で貯留する工程と、この反応ガスを超臨界流体又は亜臨界流体により反応容器に向けて搬送する工程とを交互に繰り返すことにより、反応ガスを連続的に反応容器に充填するようにしたことを特徴とするものである。

[0016] この発明の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加する方法は、前記反応ガスを低圧状態で貯留する工程が、超臨界又は亜臨界温度以上に保持して行なわれることをも特徴とするものである。

[0017] 次にこの発明の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加するための装置は、超臨界流体又は亜臨界流体を反応容器に搬送する配管系と、この配管系の途中に反応ガスを添加混合する配管系とを備え、上記添加混合部位には反応ガスを低圧状態で貯留する手段と、貯留された反応ガスを超臨界流体又は亜臨界流体により反応容器に向けて搬送する手段とを設けるとともに、それぞれの手段の切替操作を行なう切替バルブを上記添加混合部位に設けたことを特徴とするものである。

[0018] この発明の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加するための装置は、反応ガスを低圧状態で貯留する手段が、攪拌手段を備えたことをも特徴とするものである。

[0019] この発明の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加するための装置は、反応ガスを低圧状態で貯留する手段と貯留された反応ガスを超臨界流体又は亜臨界流

体により反応容器に向けて搬送する手段の切替操作を行なう切替バルブが、六方弁であることをも特徴とするものである。

[0020] この発明の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加するための装置は、切替バルブが反応ガスを低圧状態で貯留する手段を内蔵していることをも特徴とするものである。

[0021] この発明の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加するための装置は、切替バルブに内蔵させた反応ガスを低圧状態で貯留する手段が、ループ状配管からなり、このループ状配管を通過する際に超臨界流体又は亜臨界流体中と反応ガスからなる流体を攪拌させて混合を促進するようにしてなることをも特徴とするものである。

[0022] この発明の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加するための装置は、切替バルブに内蔵させた反応ガスを低圧状態で貯留する手段が、攪拌手段を備えた耐圧容器からなり、この耐圧容器内において超臨界流体又は亜臨界流体中と反応ガスからなる流体を攪拌させて混合を促進するようにしてなることをも特徴とするものである。

[0023] この発明の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加するための装置は、反応ガスを添加混合する配管系に、超臨界流体又は亜臨界流体の逆止弁を設けたことをも特徴とするものである。

[0024] この発明の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加するための装置は、反応ガスを添加混合する配管系に、反応ガスの閉止弁を設けたことをも特徴とするものである。

[0025] この明細書において超臨界流体とは、CO₂などの気体をその臨界点以上に保つことにより、気液の差がなくなり液体でも気体でもない流体である状態をいう。

また、亜臨界流体とは、臨界値の直下にある流体の状態をいう。

さらに、金属前駆体とは、有機金属化合物、有機金属錯体、ハロゲン化金属、ハロゲン化錯体の総称をいう。

発明の効果

[0026] この発明の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加する方法およびそのための装置は以上のように構成したので、圧縮あるいは温度上昇に危険の伴う可燃性ガ

スなど取り扱いに注意を要するガスを圧縮することなく低圧で超臨界流体又は亜臨界流体中へ添加混合することができるようになった。

したがって安全性に優れ、しかも反応ガスを効率よく超臨界流体又は亜臨界流体中へ添加混合することができるようになった。

発明を実施するための最良の形態

[0027] 以下この発明の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加する方法およびそのための装置の実施の形態を、図面に基いて詳細に説明する。

図1はこの発明を実施するための装置の構成の一例を示す概略図、図2は配管に流れる流体を模式的に示した概略図、図3はこの発明を適用した水素混合器を用いて構成した薄膜堆積装置の一例を示す概略図、図4は実施例1によって得られた結果を示すグラフ、図5は実施例2によって得られた結果を示すグラフ、図6は比較例によって得られた結果を示すグラフ、図7はこの発明を実施するための装置の別の構成を示す概略図、図8は配管に流れる流体を模式的に示した概略図である。

[0028] 上記図1は、六方弁を用いて本発明による低圧ガス添加の方法を構成した例であり、二酸化炭素(CO_2)の超臨界流体に水素(H_2)を添加する場合を例にとりて説明する。

上記六方弁11には二つの配管接続状態があり、これを状態Aと状態Bとする。水素は接続孔1、二酸化炭素は接続孔5に接続され、接続孔2は排気ライン、接続孔4は反応容器に接続されている。ここで用いた配管は、外径1/16インチのステンレス管である。接続孔3と接続孔6は、該配管をループ状にしたもので内部容積は $500\ \mu\text{L}$ あり、六方弁11内部の配管よりも十分容量が大きい。水素の供給圧は 0.3MPa 、二酸化炭素の供給圧は 100MPa である。また六方弁11全体および配管は 40°C に加熱してあるので、二酸化炭素は超臨界状態である(臨界点は 7.4MPa 、 31°C)。

[0029] 状態Aでは、接続孔1-6間、2-3、4-5間が短絡されるので、水素は上記ループ状配管7を満たして排気され、一方二酸化炭素は反応容器8に供給されている。

次に所定の時間後状態Bに切り替えると、接続孔1-2間、3-4、5-6間が短絡されるので、水素は直接排気され、一方二酸化炭素は上記ループ状配管7を経て反応容器8に接続される。すなわち、ループ状配管7の経路が水素側から二酸化炭素

側に切り替わった状態となる。ループ状配管7内に充填していた水素は二酸化炭素に溶解しながら反応容器8に押し出され、ループ状配管7には二酸化炭素のみが流れる。

上記ループ状配管7とは全体がスパイラルないしコイル状(渦巻き)をなしていても、また部分的にループ状(輪)であってもよく、その内部を超臨界流体又は亜臨界流体(例えば二酸化炭素)と反応ガス(例えば水素)からなる流体が通過する際には回転力が与えられ、それらの攪拌・混合が促進されるのである。

なお、攪拌能はループ数、ループ径、配管径、流速などによって決まるため、ループ形状等は実験的に決定することが必要である。ちなみに本実施例ではループ径を約1cmとしている。

[0030] 所定の時間後状態Bから再び状態Aに切り替えると、ループ状配管7内に満たされていた二酸化炭素は急速に膨張するが、水素側の配管には逆止弁9が設けてあるので逆流することなく排気され、ループ状配管7内は水素に置換される。

[0031] 以上の動作の結果、模式的に示せば配管に流れる流体は図2に示すようになり、状態Aにおけるバルブ操作で、状態Bのように配管内の二酸化炭素の一部を水素で置き換えた流体が反応容器に供給されるようになる。配管内の二酸化炭素および水素は超臨界状態であり、水素は無限量の溶解度で二酸化炭素に溶解するので、実際には水素が溶解した状態で反応容器に供給される。また、状態AとBとの切り替え時間を変えることで水素と二酸化炭素の混合比を調整することができる。

水素と二酸化炭素の混合比を水素の爆発限界以下(4%未満)とすれば、爆発性の恐れがなく安全上望ましい。

[0032] 図3にこの発明を適用した水素混合器を用いて構成した薄膜堆積装置の一例を示す。

二酸化炭素ポンプ21から供給した二酸化炭素は冷却器22で液化される。ポンプ23には約6MPaに供給され、10MPaまで昇圧されて、混合器24に接続される。水素ポンプ25から供給した水素は減圧弁26により0.3MPaに減圧され、混合器24に接続される。混合器24の配管接続(状態Aと状態B)は、バルブ制御器27によって一定の時間ごとに切り替えられる。

なお、上記減圧弁26と混合器24の間には水素の流量を制限するための流量調節弁28を設けることが望ましい。流量調節弁28がないと上記状態Bのとき過剰に水素が排気ラインに流出し不経済であり、また安全上も好ましくない。また流量計(図示しない)も設けることができる。あるいは六方弁11の状態に同期して、状態Bのときに全閉ないし流量制限を行うような構成であってもこの発明の目的を達成できる。

混合器24の下段には、水素と二酸化炭素の混合を促すための後混合器29を設けることが望ましい。スパイラル混合器や機械式攪拌装置などを用いることができる。さらに、圧力変動を防止するため緩衝器(ダンパー)30を設けることが望ましい。

原料金属錯体は溶解容器31内に納められており、超臨界流体を内部に流通させると溶解・混合される。溶解量は溶解容器31の温度や圧力、金属錯体の粒度などを変えて調整することができる。

[0033] 各構成部品全体は40℃に保たれた恒温槽32内に納められている。ここで全体を加温しているのは流体を超臨界状態に保つためであり、流体の臨界点以上の温度であればよい。この例では溶解容器31も同じ温度に保たれている。

以上の構成により、流体中には、超臨界二酸化炭素、水素、金属錯体が含まれることとなり、反応容器33に供給される。反応容器33の構成は特願2004-167782に示すものも用いることができる(ただし該文献図面中の18、19は用いず、さらに流出口を設ける)。

反応容器33から出た流体は圧力調節弁34を経て分離器35に到る。分離器35では、二酸化炭素と水素は気化し、未反応原料や低沸点の副生成物が回収される。気化成分は上記水素混合手段の配管系からの排気とともに外部に排気される。

なお、反応容器33および反応容器33に到る配管も40℃に加温し、これらを同じ恒温槽内に収めることもできる。

図において36は圧力計である。

実施例 1

[0034] 図1に繋る装置を用いてCO₂にH₂を添加して反応容器に搬送した場合のH₂の混合の様子を述べる。

二酸化炭素側配管系から、10MPaの超臨界CO₂を10mL/分(40℃換算)の速度

で供給するとともに、水素側配管系からループ状配管7に0.3MPaのH₂ガスを0.3L/分供給した。装置および配管は40°Cに維持したので、CO₂は超臨界状態にある。また、これらの流量は各圧力・温度での値である。

ループ状配管7の容量は500 \cdot とした。六方弁11の状態を状態Aと状態Bに間歇的に切り替えた。バルブの切り替えに要する時間は1秒以内で無視できる。接続される時間はCO₂(状態A)が10~50秒、H₂(状態B)は10秒とし、これを交互に繰り返した。

このとき、超臨界CO₂の密度は0.63g/MLである。T秒間に流れる流体のモル数は式1の通りである。

$$T(\text{秒}) \times \frac{1}{60} \times 0.63(\text{g/ML}) \times 10(\text{ML/分}) \times \frac{1}{44} = 0.00239T \dots \text{式1}$$

溶解するH₂のモル数は気体定数をRとして、式2の通りとなる。

$$5.00 \times 10^{-2}(\text{m}^3) \times 0.3 \times 10^6 \times \frac{1}{R} \times \frac{1}{313} = 5.76 \times 10^{-5} \dots \text{式2}$$

したがってH₂濃度は、式3のようになる。

$$\frac{0.0244}{T} \times 100(\%) \dots \text{式3}$$

装置出口に攪拌器を設け、さらに分析のためその出口で気化器を用いて気化させガスクロマトグラフ装置でCO₂中のH₂を分析した。分析の際のキャリアガスにはArを用いた。

結果を図4に示す。よい一致が見られている。

実施例 2

[0035] 次にこの発明を利用して、集積回路の内部配線に用いられているCuの薄膜の堆積を行った例を述べる。金属錯体としてヘキサフルオロアセチルアセトナート(Cu(hfac)₂)を用いた。基板は窒化タンタル(TaN)を20nm被覆したSi基板である。

まず溶解容器にCu(hfac)₂を150mg封入し、基板を反応容器内に設置・封止した後、二酸化炭素ポンペを半開とし気体二酸化炭素を流路全体に流通させ、内部の空気を二酸化炭素に置換した。このとき六方弁の状態はAである。

[0036] 次に二酸化炭素ポンペを全開として液体二酸化炭素を10mL/分送出し、ポンプで昇圧して全体を10MPaにした。いったん原料溶解容器の出入口弁二箇所を閉じ

、バイパス弁に流体を通じさせた。これは、成膜開始前に原料が流出するのを防ぐためである。六方弁の動作を開始し、水素を0.3L/分送り、バルブの切り替え周期は状態A:状態B=30秒:10秒とした。先の図4より、水素濃度は約0.08%(800ppm)となる。

内容積10mLの反応容器を加熱して250°Cにし、原料溶解容器のバイパス弁を閉じ同時に出入口弁二箇所を開として、反応容器に原料ならびに水素を供給した。なお、このときと同一条件における超臨界二酸化炭素中のCu錯体濃度はほぼ一定(0.3mg/mLCO₂)であることを、発明者らが別途行った吸光度分析によって確認している。

- [0037] 堆積を30分行ったところ、金属光沢のあるCu薄膜が堆積した。厚さは2μmであった。X線光電子分光法により深さ分析を行った結果を図5に示す。Cuの信号強度が強く平坦な部分が膜に相当するが、CやOの不純物は検出限界以下の強度であった。

比較例

- [0038] バッチ方式により、Cuの堆積を行った。基板を設置し反応容器内に反応容器の出口を封じ、0.1MPaの水素とCu錯体とを封入した。Cu錯体の量は110mgで、前記実施例とCu錯体:水素モル濃度比が同一となる。その後液体CO₂を封入し、230°Cで30分間処理を行ったところ、赤銅色の薄膜が得られた。厚さは約700nmであり、前記実施例の約1/3であった。閉鎖系では、Cuの析出反応にともなう副生成物の蓄積によって反応が進行しにくくなる(式4参照)であるためと考えられる。



また、深さ分析を行った結果(図6)、表面近くにCやOなどの不純物が多く含有していることが判明した。これは、系内に蓄積した不純物が混入したためである。

- [0039] 次に図7および図8を用い、この発明を実施するための別の構成について述べる。超臨界流体としてCO₂を、添加ガスとしてH₂を用いた例を挙げる。

この構成では、六方弁を用いる代わりに、8つのバルブを組み合わせることで同一機能を実現している。図7で配管イ〜ニとイ'〜ニ'には計8ヶのバルブが設置されているが、図8では省略している。

イ、イ'、ロ、ロ'を開、ニ、ニ'、ハ、ハ'を閉とする。超臨界CO₂は耐圧容器1に充填されて排出された分は反応容器に供給される。一方耐圧容器2内にはH₂が充填される。これが前記状態Aに相当する(図8状態A)。その後、イ、イ'、ロ、ロ'を閉、ニ、ニ'、ハ、ハ'を開にすると、耐圧容器2内に超臨界流体が充填される。超臨界流体同士は完全に溶解するので、H₂は直ちに他圧容器2内で超臨界CO₂に溶解する。耐圧容器2の混合流体は反応容器に供給され、一方水素は耐圧容器1を通じ排気される。前記状態Bに相当する(図8状態B)。このように、一方の耐圧容器から超臨界流体を供給している間に、別の耐圧容器に水素を充填しておき、これを交互に繰り返すことで、水素と二酸化炭素の混合した超臨界流体を連続的供給できる。

混合比は、耐圧容器1と耐圧容器2の容量および切り替え時間により調整できるが、容器体積が大きすぎると圧力変動の原因となるので、実験的に決定する必要がある。

また、上記耐圧容器1、耐圧容器2には、内部流体の攪拌・混合手段を備えておくことが望ましい。例えば、マグネチックスターラーやプロペラ式攪拌器を使用することができる。

[0040] 上記において、耐圧容器1ないし耐圧容器2の一方を省略し配管で直接接続することもできる。この場合、前記した六方弁を用いた構成において、ループ状配管が該耐圧容器に相当することはいうまでもなく、その動作については原理的に同一である。

[0041] 図9はこの発明を実施するための前記図1および図2の装置をより簡略化した概略図、図10は前記図1および図2の装置の改善策を示すための原理図、図11は図10の装置において配管に流れる流体を模式的に示した概略図、図12はそのタイミングチャートを示す概略図、図13は図10の改善策の別の例を示す概略図、図14は図10の改善策の別の例の配管に流れる流体を模式的に示した概略図、図15は図10の改善策のさらに別の例の配管に流れる流体を模式的に示した概略図である。

[0042] 上記図9は、六方弁を用いて本発明による低压ガス添加の方法を構成した例を、より簡略化して説明したものであり、上記六方弁11の二つの配管接続状態、状態Aと状態Bを示している。水素は接続孔1、二酸化炭素は接続孔5に接続され、接続孔2

は排気ライン、接続孔4は反応容器に接続されている。接続孔3と接続孔6は該配管をループ状にしたもので、六方弁11内部の配管よりも十分容量が大きい。また六方弁11全体および配管は40°Cに加温してあるので、二酸化炭素は超臨界状態である(臨界点は7.4MPa、31°C)。

[0043] 図9の場合の状態Aにおいては、水素(低圧ガス)が常に配管系から流出しており非常に無駄であり、コスト面その他において大きな欠点を有していた。また、このような欠点を解消しようとして水素の排気管等に流量調整弁等を設けて流量を制限すると、状態Bから状態Aに切り替える際に、ループ状配管7内に水素が流入する時間が長くなってしまったり、添加濃度不十分や実効的な水素圧力不足が生じ、水素が二酸化炭素に溶解する濃度にばらつきが起きてしまうという問題があった。

[0044] 図10は本願発明の上記実施例の改善策を示すための原理図で、接続孔2につながる配管系に閉止弁を取り付けたものである。このように接続孔2を閉止可能とすると、状態Aでは、水素は閉容器をなす上記ループ状配管7に確実に充填される。

[0045] ただし図10の実施例においては、水素が上記ループ状配管7に確実に充填される反面、上記ループ状配管7内に充填された高圧の二酸化炭素を逃がす手段が必要となる。

そこで図11の実施例においては、接続孔2につながる配管系に閉止弁11を取り付けた上、接続孔1につながる配管系に排気弁10を設置したものである。もちろん、この排気弁10から反応ガスを還流させ、再利用することもできる。

このように接続孔2を閉止可能とし、接続孔1から排気可能とすると、状態Cでは、水素は閉容器をなす上記ループ状配管7に確実に充填される。

次に状態Dに切り替えると、二酸化炭素は上記ループ状配管7を経て接続孔4から反応容器(図示せず)に接続される。すなわち、ループ状配管7内に充填していた水素は二酸化炭素に溶解しながら超臨界状態の二酸化炭素によって反応容器に押し出され、ループ状配管7には二酸化炭素のみが流れる。

接続孔2につながる配管系内の水素は、逆流して閉止弁11から排気弁10から放出される。

状態Eに切り替えると、上記ループ状配管7内の二酸化炭素は、逆流して排気弁10

から放出され、スタンバイの状態となる。

この場合のタイミングチャートを図12に示す。この例では水素は状態E→状態Cに切り替わる時にのみ流れ、水素は必要量しか流れないので非常に効率的である。もちろん、上記各バルブが必要なことはいうまでもない。

[0046] 図13の実施例においては、接続孔2につながる配管系に閉止弁11を取り付けた上、接続孔1につながる配管系に逆止弁12を設置したものである。

このように接続孔2を閉止可能とし、接続孔1からの排気を調整可能とすると、状態Cでは、水素は閉容器をなす上記ループ状配管7に確実に充填される。

次に状態Dに切り替えると、二酸化炭素は上記ループ状配管7を経て接続孔4から反応容器(図示せず)に接続される。すなわち、ループ状配管7内に充填していた水素は二酸化炭素に溶解しながら超臨界状態の二酸化炭素によって反応容器に押し出され、ループ状配管7には二酸化炭素のみが流れる。

接続孔2につながる配管系内の水素は、逆止弁12によって配管系に保持されたままである。

状態Eに切り替えると、上記ループ状配管7内の二酸化炭素は、逆流して逆止弁12から放出され、スタンバイの状態となる。

[0047] 図14の実施例においては、六方弁に代えて複数のバルブを使用し、水素ガスの貯留手段としてループ状配管以外の貯留容器13その他のものを使用する例を示すものである。この例では流体A流路において貯留容器13の前後に切換弁A-1、A-2を設け、流体B流路において流体A流路との合流前に切換弁B-1を設けてある。また切換弁A-1と貯留容器13との間には、流体B流路との間に切換弁B-2を備えたバイパス管14と、排気弁15とが別々に設けてある。

このような貯留容器と切換弁との構成においては、状態(1)において流体A流路の切換弁A-1と流体B流路の切換弁B-1を開放して水素を貯留容器13に貯留する。

状態(2)において流体A流路の切換弁A-1と流体B流路の切換弁B-1を閉じ、バイパス管14の切換弁B-2と流体B流路の切換弁B-2を開放して二酸化炭素を圧送し、貯留容器13に貯留した水素を二酸化炭素とともに圧力容器に送り込む。

状態(3)においてバイパス管14の切換弁B-2と流体A流路の切換弁A-2を閉じ、排気弁15と流体B流路の切換弁B-1を開放すると、貯留容器13内の二酸化炭素は排気弁15から放出される。

[0048] 図15の実施例においては、複数のバルブを使用し、水素ガスの貯留手段としてループ状配管を使用する例を示すものである。この例では流体A流路においてループ状配管7の前後に切換弁A-1、A-2を設け、流体B流路において流体A流路との合流前に切換弁B-1を設けてある。また切換弁A-1とループ状配管7との間には、流体B流路との間に切換弁B-2を備えたバイパス管14が設けてあり、排気弁15をループ状配管7の下流側に設けてある。

このようなループ状配管と切換弁との構成においては、状態(1)において流体A流路の切換弁A-1と流体B流路の切換弁B-1を開放して水素をループ状配管7に貯留する。

状態(2)において流体A流路の切換弁A-1と流体B流路の切換弁B-1を閉じ、バイパス管14の切換弁B-2と流体A流路の切換弁A-2を開放して二酸化炭素を圧送し、ループ状配管7に貯留した水素を二酸化炭素とともに圧力容器に送り込む。

状態(3)においてバイパス管14の切換弁B-2と流体A流路の切換弁A-2を閉じ、排気弁15と流体B流路の切換弁B-1を開放すると、ループ状配管7内の二酸化炭素は排気弁15から放出される。

[0049] 上記図10ないし図15の実施例においては、状態Aにおいては水素(低圧ガス)が常に配管系から流出することが防止もしくは低減できて水素の有効利用が図れ、また水素(低圧ガス)の添加濃度不十分や実効的な水素圧力不足が解消して、水素が二酸化炭素に溶解する濃度を均一化させることができる。

[0050] 本発明でいう超臨界流体としては、二酸化炭素のほか、水、アルコール類、ケトン類、ハロゲン化炭素・フロン類、アンモニア、希ガス、窒素など当業者に知られている流体を広く用いることができる。

添加ガスは水素に限定されるものでなく、酸素、空気、一酸化窒素、オゾン、アンモニア、一酸化炭素、硫化水素などの硫化物、メタンなどの炭化水素類等、合成反応に必要なものであればよい。

産業上の利用可能性

[0051] この発明は、反応助剤と金属前駆体とを超臨界流体又は亜臨界流体に溶解させ、基板上に薄膜を形成する成膜工程等においてのみならず、各種の集積回路プロセスやMEMSに代表される微細加工プロセス等に利用することができる。

図面の簡単な説明

- [0052] [図1]この発明を実施するための装置の構成の一例を示す概略図である。
[図2]配管に流れる流体を模式的に示した概略図である。
[図3]この発明を適用した水素混合器を用いて構成した薄膜堆積装置の一例を示す概略図である。
[図4]実施例1によって得られた結果を示すグラフである。
[図5]実施例2によって得られた結果を示すグラフである。
[図6]比較例によって得られた結果を示すグラフである。
[図7]この発明を実施するための装置の別の構成を示す概略図である。
[図8]配管に流れる流体を模式的に示した概略図である。
[図9]この発明を実施するための前記図1および図2の装置をより簡略化した概略図である。
[図10]前記図1および図2の装置の改善策を示すための原理図である。
[図11]図10の装置において配管に流れる流体を模式的に示した概略図である。
[図12]そのタイミングチャートを示す概略図である。
[図13]図10の改善策の別の例を示す概略図である。
[図14]図10の改善策の別の例の配管に流れる流体を模式的に示した概略図である。
。
[図15]図10の改善策のさらに別の例の配管に流れる流体を模式的に示した概略図である。

符号の説明

- [0053] 7 ループ状配管
8 反応容器
9 逆止弁

- 11 六方弁
- 21 二酸化炭素ポンベ
- 22 冷却器
- 23 ポンプ
- 24 混合器
- 25 水素ポンベ
- 26 減圧弁
- 27 バルブ制御器
- 28 流量調節弁
- 29 後混合器
- 30 緩衝器(ダンパー)
- 31 溶解容器
- 32 恒温槽
- 34 圧力調節弁
- 35 分離器
- 36 圧力計

請求の範囲

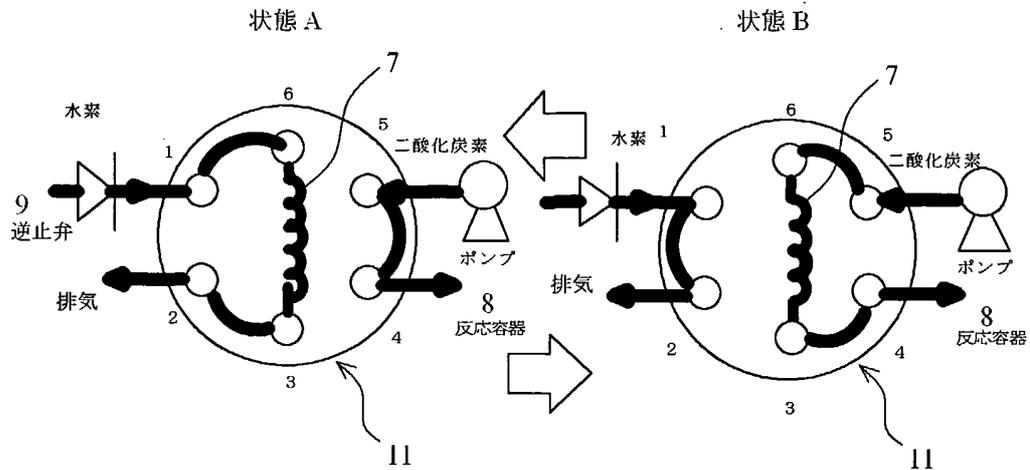
- [1] 超臨界流体又は亜臨界流体中に反応ガスを供給する際、配管の途中に反応ガスを低圧状態で貯留する工程と、この反応ガスを超臨界流体又は亜臨界流体により反応容器に向けて搬送する工程とを交互に繰り返すことにより、反応ガスを連続的に反応容器に充填するようにしたことを特徴とする超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加する方法。
- [2] 前記反応ガスを低圧状態で貯留する工程が、超臨界又は亜臨界温度以上に保持して行なわれることを特徴とする請求項1に記載の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加する方法。
- [3] 超臨界流体又は亜臨界流体を反応容器に搬送する配管系と、この配管系の途中に反応ガスを添加混合する配管系とを備え、上記添加混合部位には反応ガスを低圧状態で貯留する手段と、貯留された反応ガスを超臨界流体又は亜臨界流体により反応容器に向けて搬送する手段とを設けるとともに、それぞれの手段の切替操作を行なう切替バルブを上記添加混合部位に設けたことを特徴とする超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加するための装置。
- [4] 反応ガスを低圧状態で貯留する手段が、攪拌手段を備えてなる請求項3に記載の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加するための装置。
- [5] 反応ガスを低圧状態で貯留する手段と貯留された反応ガスを超臨界流体又は亜臨界流体により反応容器に向けて搬送する手段の切替操作を行なう切替バルブが、六方弁である請求項3に記載の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加するための装置。
- [6] 切替バルブが反応ガスを低圧状態で貯留する手段を内蔵している請求項3に記載の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加するための装置。
- [7] 切替バルブに内蔵させた反応ガスを低圧状態で貯留する手段が、ループ状配管からなり、このループ状配管を通過する際に超臨界流体又は亜臨界流体中と反応ガスからなる流体を攪拌させて混合を促進するようにしてなる請求項6に記載の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加するための装置。
- [8] 切替バルブに内蔵させた反応ガスを低圧状態で貯留する手段が、攪拌手段を備え

た耐圧容器からなり、この耐圧容器内において超臨界流体又は亜臨界流体中と反応ガスからなる流体を攪拌させて混合を促進するようにしてなる請求項6に記載の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加するための装置。

[9] 反応ガスを添加混合する配管系に、超臨界流体又は亜臨界流体の逆止弁を設けてなる請求項3に記載の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加するための装置。

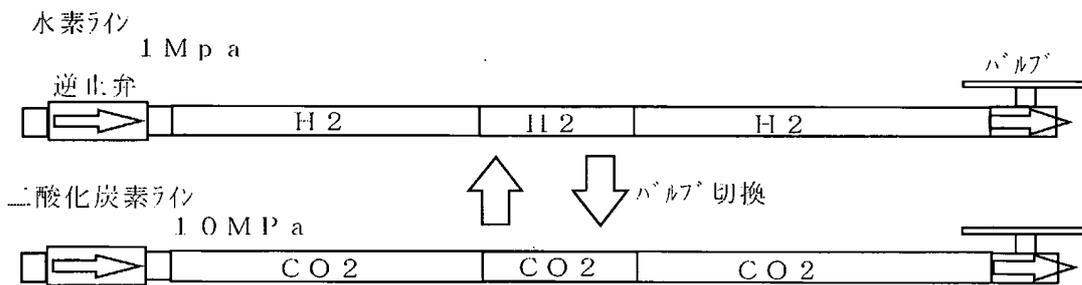
[10] 反応ガスを添加混合する配管系に、反応ガスの閉止弁を設けてなる請求項3に記載の超臨界流体中に連続的に低圧の気体を添加するための装置。

[図 1]

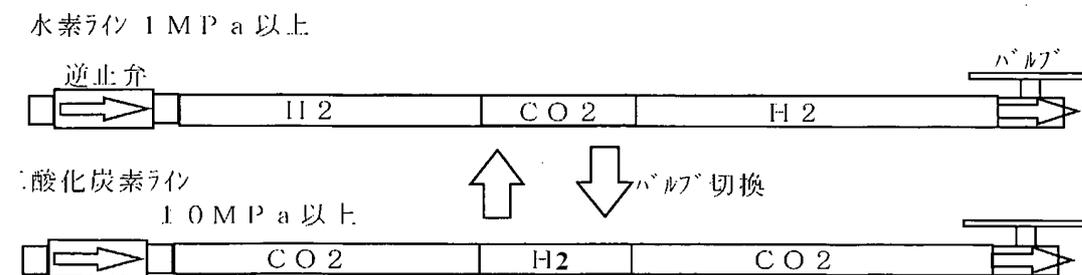


[図 2]

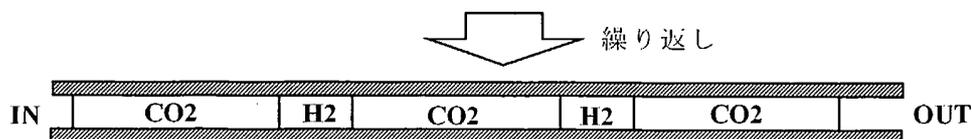
<状態 A>



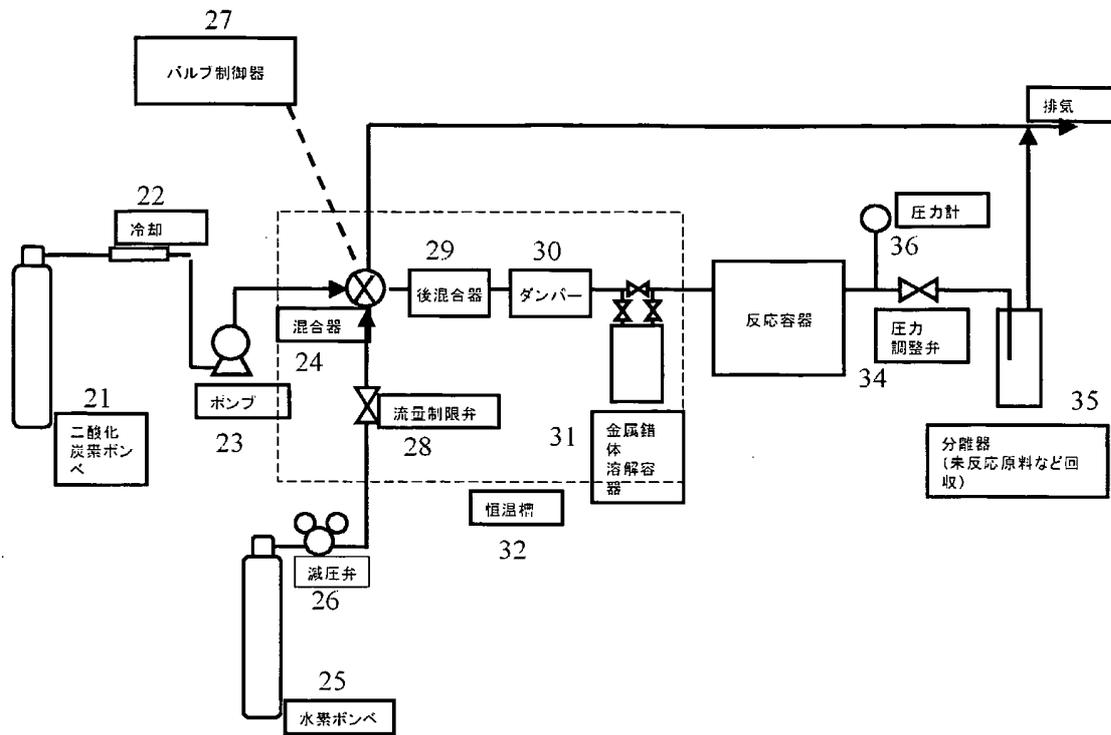
<状態 B>



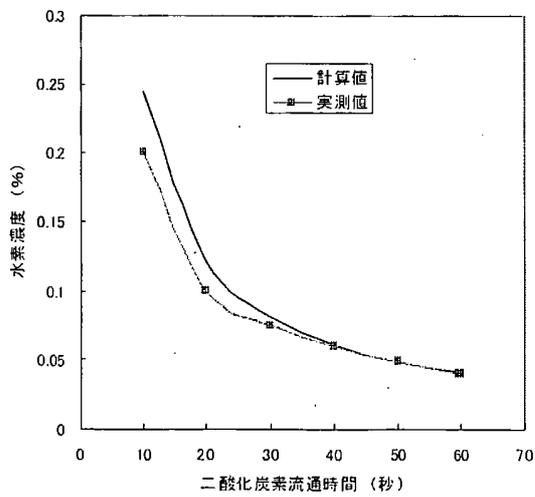
<反応容器に通じる配管>



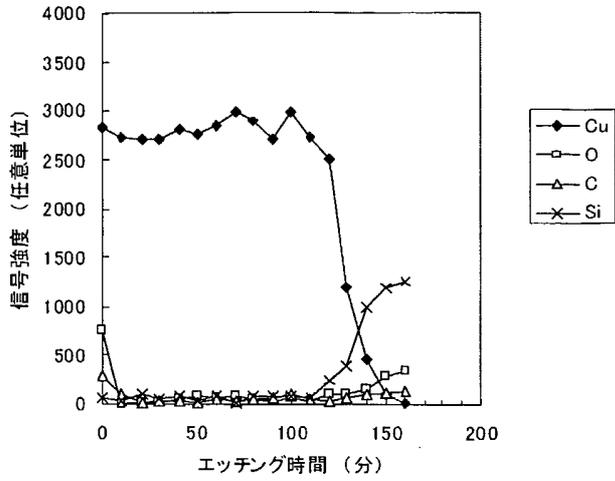
[図 3]



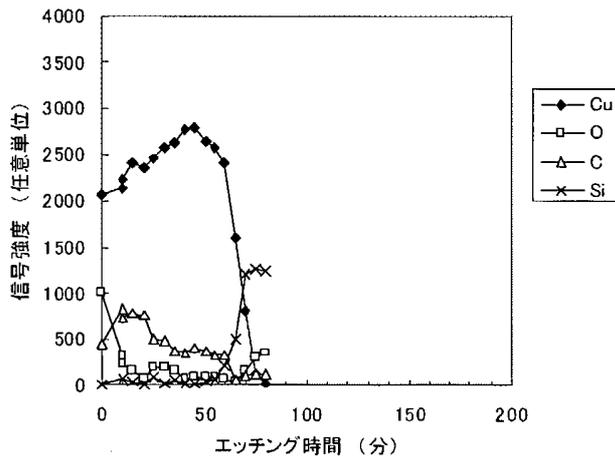
[図 4]



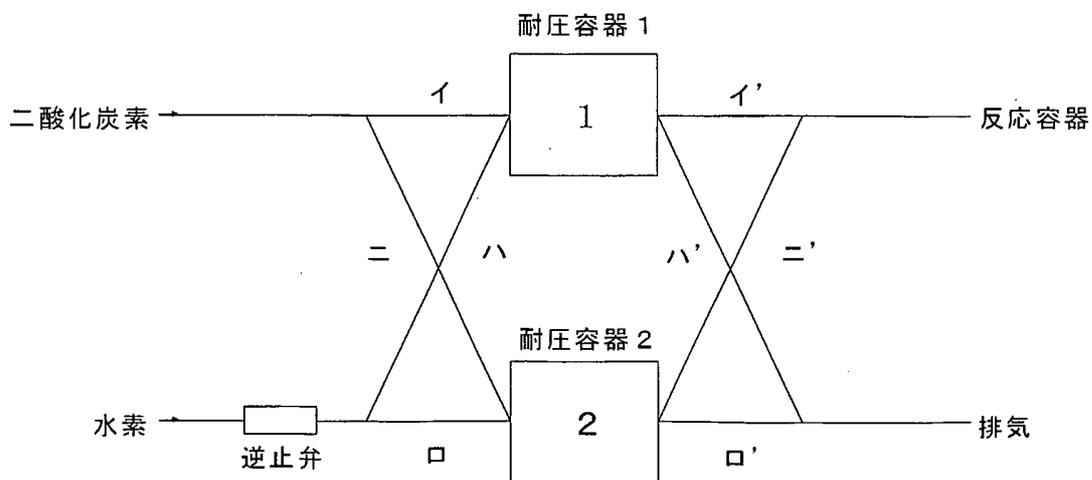
[図 5]



[図 6]

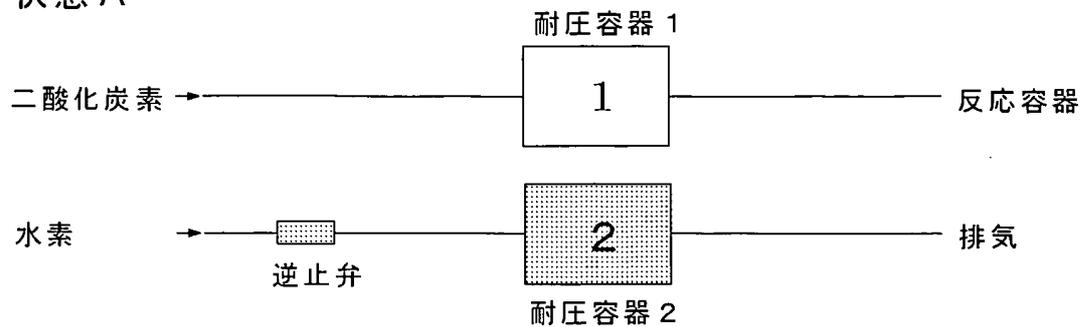


[図 7]

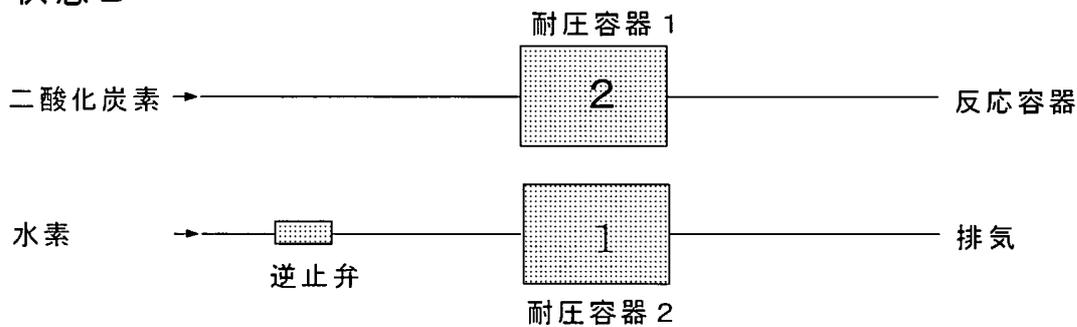


[図 8]

状態 A

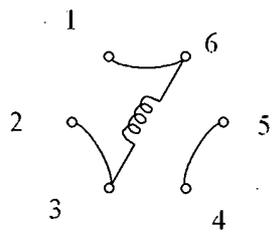


状態 B

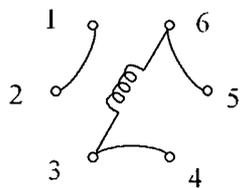


[図 9]

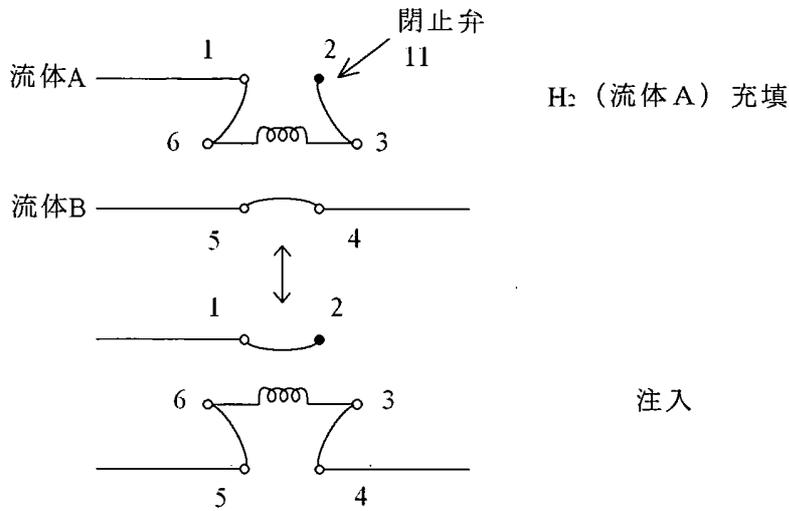
状態 A



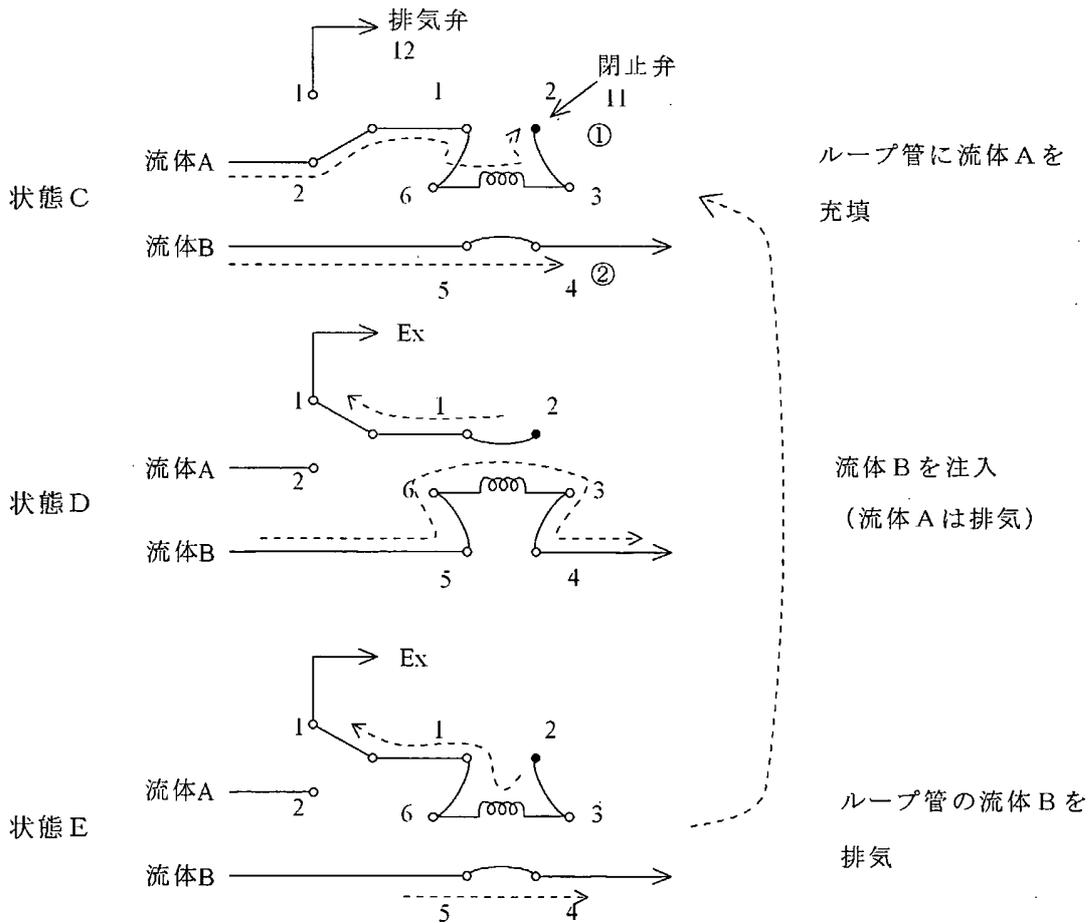
状態 B



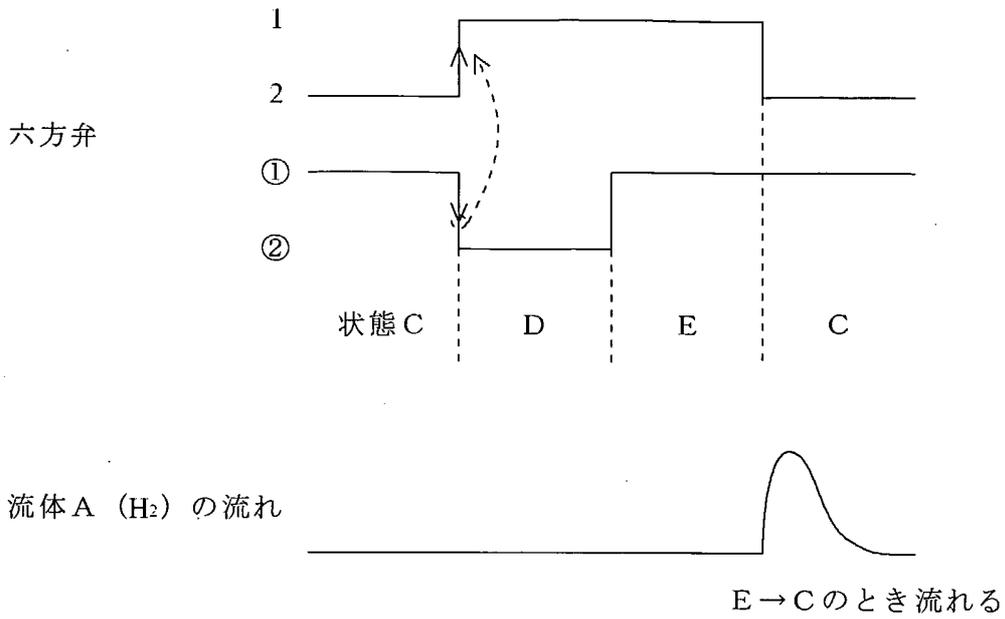
[図 1 0]



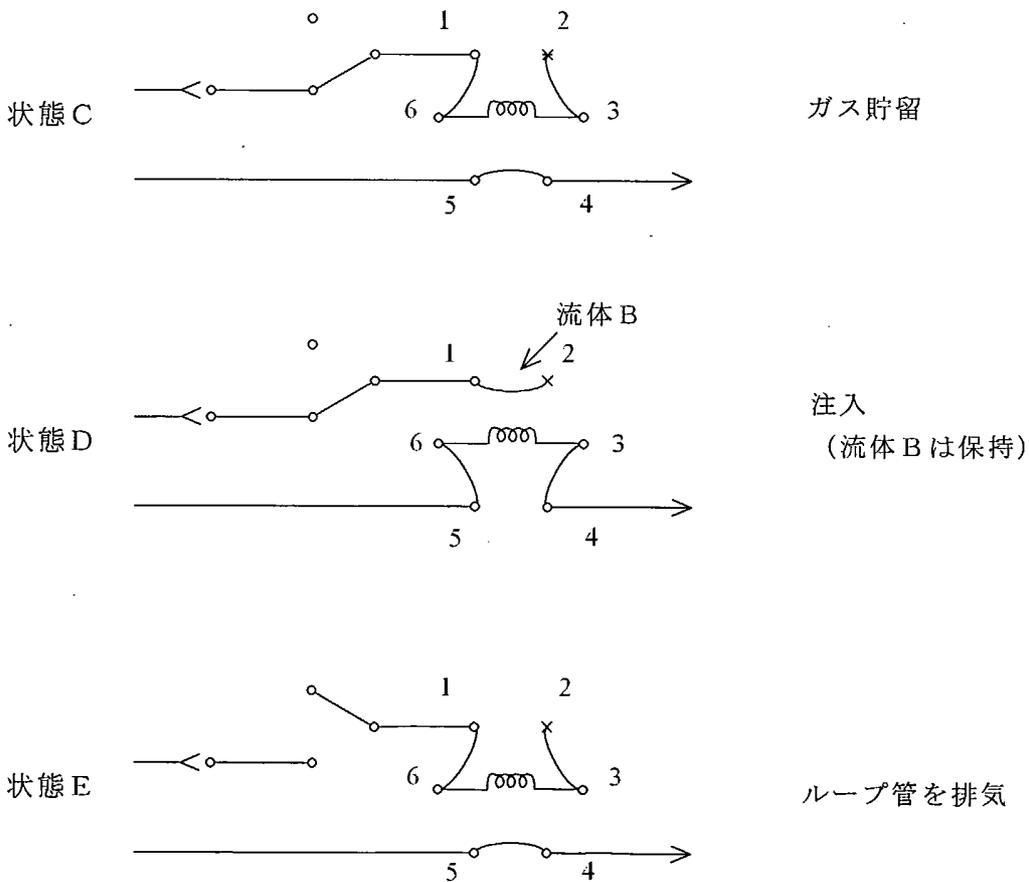
[図 1 1]



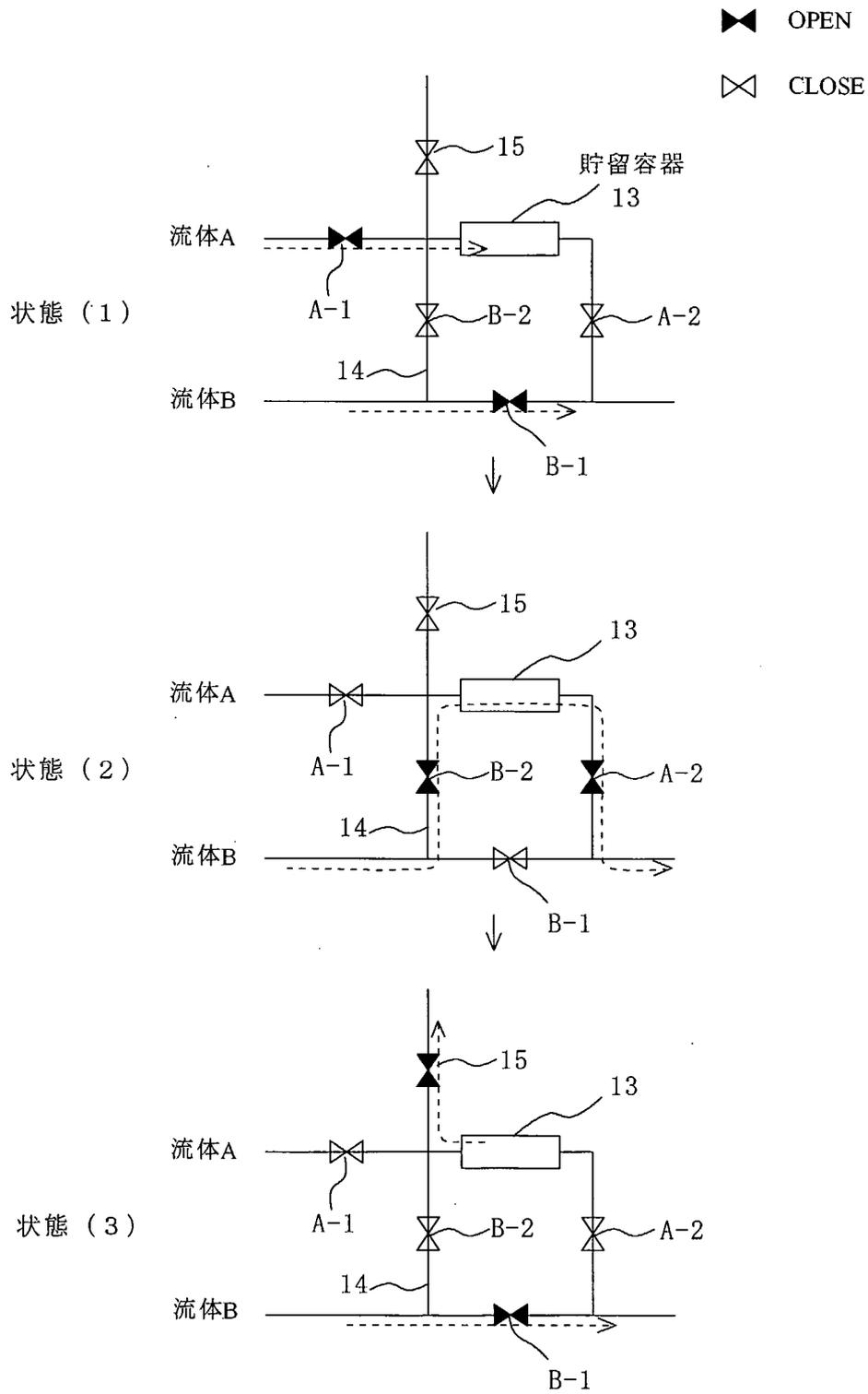
[図 1 2]



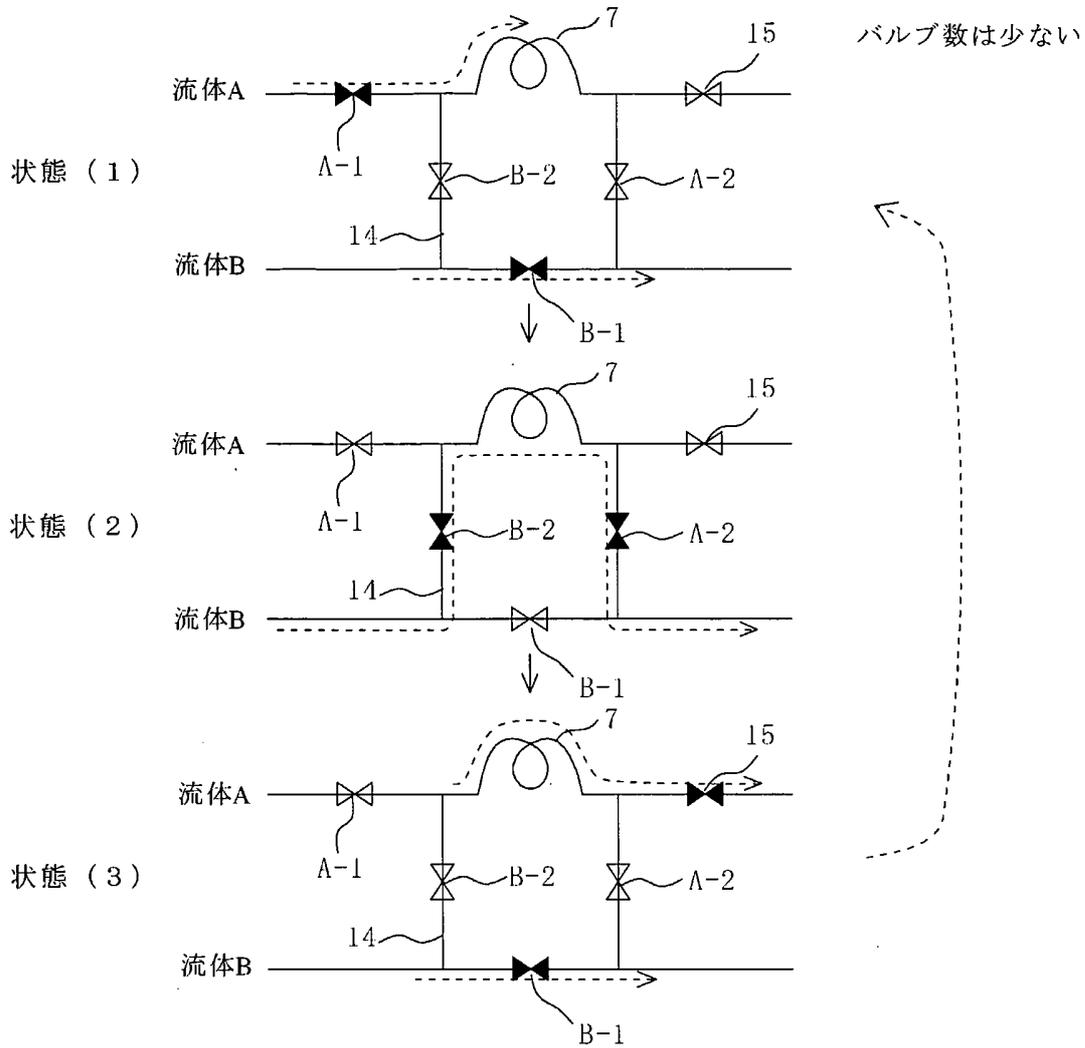
[図 1 3]



[図 1 4]



[図 15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J3/02 (2006.01), **B01J3/00** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J3/02 (2006.01), **B01J3/00** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-24763 A (Nikkiso Co., Ltd.), 28 January, 2003 (28.01.03), Figs. 1 to 3; Par. Nos. [0013] to [0075] (Family: none)	1-10
A	JP 2003-62446 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 04 March, 2003 (04.03.03), Figs. 1, 2; Par. Nos. [0006] to [0017] (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 19 December, 2005 (19.12.05)

Date of mailing of the international search report
 27 December, 2005 (27.12.05)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J3/02 (2006.01), B01J3/00 (2006.01)		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J3/02 (2006.01), B01J3/00 (2006.01)		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-24763 A (日機装株式会社) 2003.01.28, 第1-3図, 段落【0013】 - 【0075】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-62446 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2003.03.04, 第1,2図, 段落【0006】 - 【0017】 (ファミリーなし)	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19.12.2005	国際調査報告の発送日 27.12.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中澤 登 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	4D 8727