

熱CVD成膜過程のモデル解析

秋山, 泰伸

<https://doi.org/10.11501/3130971>

出版情報 : 九州大学, 1997, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :

第6章 ミクロトレンチ及びホールの成膜形状制御

6.1 研究の背景

高機能無機分離膜や固体燃料電池電解質の製造に CVD 法を適用する場合、ミクロスケールのホールを持つ多孔質基板上に成膜することが必要になる。

高機能無機分離膜を製造するために開発されるべき基幹技術課題の一つに、多孔質基板上に薄く緻密で所望する大きさの均一な直径の孔を持つ膜の製造技術がある。多孔膜質の孔径を必要とされる径 (nm) あるいはサブ nm) に揃えることができれば、その径の大きさや基材との親和性に依じて、気体の透過性を制御する事ができ高性能分離膜の製造が可能となる。

また、固体燃料電池の電解質膜を CVD で製造する時は、多孔質の電極の表面上に電解質膜を成膜させることになる。膜厚は薄ければ薄いほど内部抵抗が小さくなるが、膜表面は完全に閉塞していないと、燃料と酸化剤の気体分子が自由に膜を透過することになり電池として用をなさない。つまり、固体電解質膜を CVD で製造するときには、電極となる多孔質基板の片面に可能な限り薄い電解質膜を形成し、基板の孔を完全に閉塞しなければならない。

結局のところ、これらの気体分離膜や固体電池用電解質を CVD によって製作するには、細孔内での成膜形状や閉塞状態を制御する技術の開発が必要になる。本章では、まず第2章で製作した SMC 法によるシミュレーションコードを用いて、表面反応速度定数および圧力の操作による閉塞性の制御の有効性について調べる。次に、流れを利用して成膜形状を制御する CVD 法 (流通型 CVD) の有効性について DSMC 法を用いたシミュレーションによって検討する。

6.2 表面反応速度及び圧力の操作による成膜形状の制御

第2、3章に記したようにミクロトレンチ及びホールの成膜形状は表面反応速度および拡散速度によって大きく変化する。図6-1に固体電解質としての応用を考えて、極薄膜閉塞を目的として成膜温度と圧力を変えて ZrO_2 をトレンチ上に厚く成膜させた場合の SMC 法によるシミュレーション結果を示す。反応性付着確率(η)には、第3章で決定した図3-12(あるいは式(3-1))に示される値を使用した。

高温(973K)、低圧(0.53kPa)で成膜させた場合(図6-1-(a))、 η は大きく($\eta=1.0$)トレンチ内部ではあまり成膜せず、表面近傍に多く析出する。膜が成長し厚くなるにつれて、上部の膜はトレンチ上部空間に張

出してくるため、トレンチ上部に残留する溝幅は狭くなっていくが、容易には閉塞しない。これはトレンチ幅が狭くなればなるほど、前駆体がトレンチ内に侵入し難くなるためと考えられる。本シミュレーションではトレンチ幅の2倍の膜厚まで成膜させたが、溝状のギャップは完全には閉塞していない。圧力を高くして (Kn を小さくして)成膜させた場合(図6-1-(b))、前駆体がよりトレンチ内に侵入しにくくなるために、トレンチ内での成膜量は減少する。また、膜厚とトレンチ溝の狭まり具合については、 Kn の影響は殆ど見られず、図6-1-(a)と図6-1-(b)で変化は見られない。低温(873K)で成膜させた場合(図6-1-(c)、(d))、表面反応速度定数が小さい($\eta=0.22$)ためにトレンチ内部での成膜量が増える。しかし、

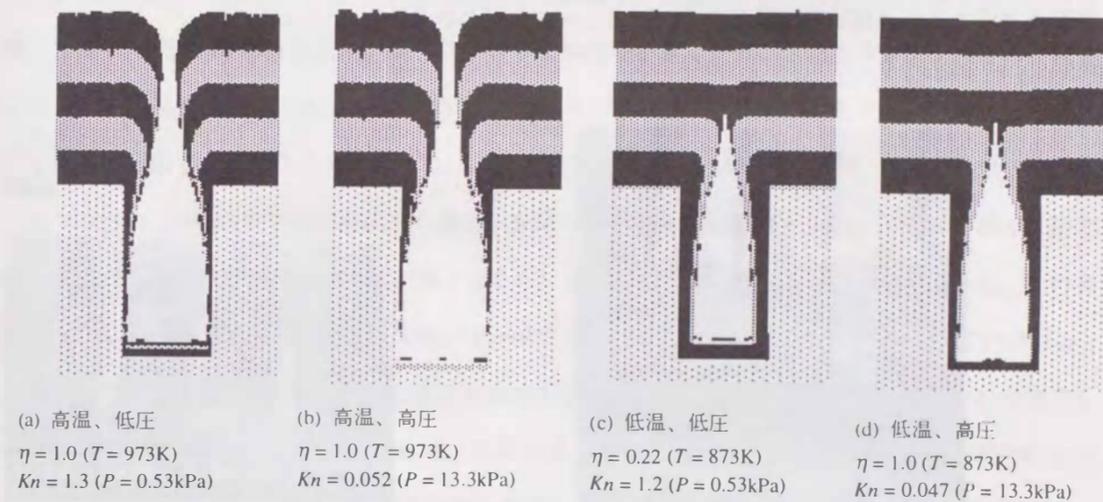


図6-1 ZrO_2 のトレンチカバレッジシミュレーション ($2\mu m \times 4\mu m$ トレンチ、 100×200 セル、 $F_G = 400$)

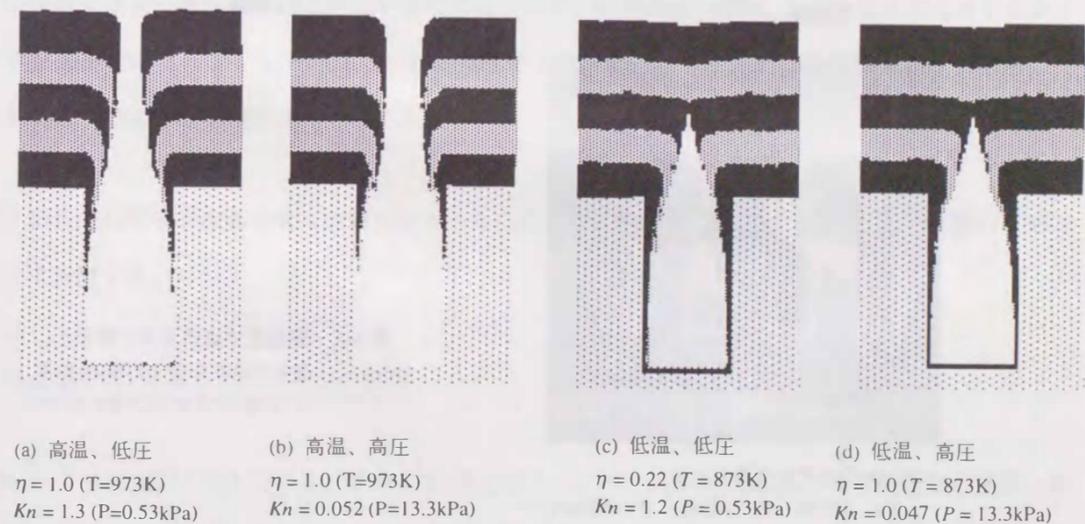
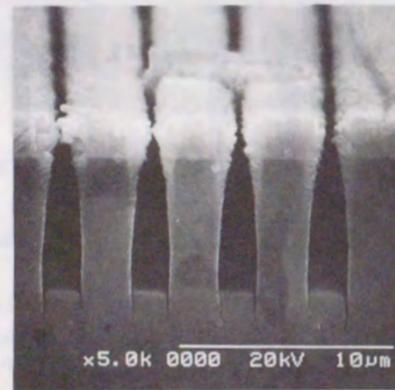


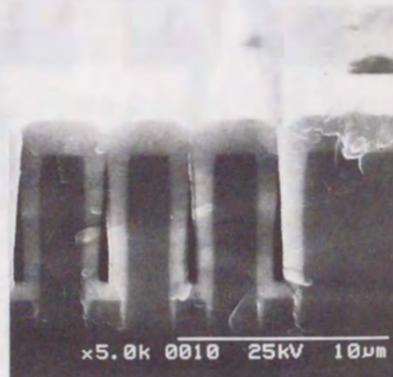
図6-2 ZrO_2 のホールカバレッジシミュレーション ($2\mu m \times 4\mu m$ ホール、 100×200 セル、 $F_G = 40$)

閉塞に必要なトレンチ表面での膜厚は薄いことがわかる。 η が小さいため、前駆体が基板表面に衝突後、気相中に再飛散する確率が高くなり、必然的にトレンチあるいはその上部に残留するギャップの内部に前駆体が侵入し易くなるためである。

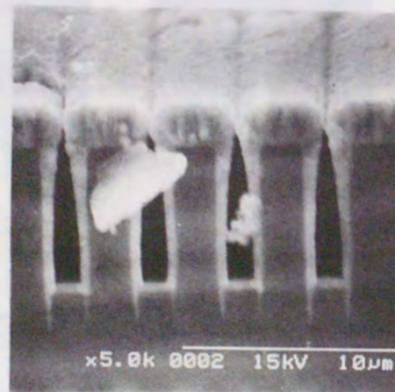
図6-2には図6-1のトレンチの幅と同じ寸法の直径を持つ円筒型ホールに対して3次元SMCコードを用いてシミュレーションしたホールカバレッジの結果を示す。トレンチ上のカバレッジと比較してホールのカバレッジは悪い。これは第2、3章でも考察したようにホールの方が立体角の点で不利であり、また内表面積に対する開孔面積が狭いためである。ホール上での成膜傾向もトレンチの場合とほぼ等しく、ホール内での成膜量を減らすには速い表面反応速度、高圧での操作が望ましい、逆に薄い膜で完全閉塞を達成するには遅い表面反応の方が望ましいことがわかる。



(a) ZrO_2 のステップカバレッジ
 $T = 1023K$, $P = 0.65kPa$
 7時間



(b) ZrO_2 のステップカバレッジ
 $T = 823K$, $P = 0.65kPa$
 12時間



(c) ZrO_2 のステップカバレッジ
 $T = 1023K \rightarrow 823K$, $P = 0.65kPa$
 (5時間) \rightarrow (8時間)

図6-3 一定温度で成膜させた場合と、途中で温度を変えた場合(低温 \rightarrow 高温)のステップカバレッジ

これらのシミュレーション結果から、固体電解質膜の製作に必要な、薄い膜でかつ完全閉塞を実現するためには次の操作法が有効であると推察される。

第1ステップ：高温(大きい η)で、また可能なら高圧(小さい $K\eta$)で成膜させトレンチ、ホールの開孔(溝)面積を狭くする。

第2ステップ：開孔(溝)面積が狭くなったところで低温(小さい η)で一気に閉塞させる。

図6-3に $Zr(DPM)_4$ を原料として、(a)高温(1023K)および(b)低温(823K)でそれぞれ一定温度で成膜させた ZrO_2 の膜形状と、上記のアイデアにもとづき成膜途中で高温から低温に雰囲気温度を変化させて成膜した場合(c)のSEM写真を示す。第一ステップで操作圧を高くすることで、トレンチ内での成膜量を少なくする効果が期待されるが、第3章に記したように、 ZrO_2 のCVDは高圧下では超微粒子生成が著しくなり物質収支が取れなくなるために、この成膜実験では温度のみを2段階に変化させた。

高温(1023K、 $\eta = 1.0$)で7時間析出した膜は、シミュレーションの結果と同様、トレンチ内では殆ど成膜せずに表面で大部分が成膜し、膜が厚くなるのに従って開孔幅が狭くなっている。しかし、この実験での膜厚では、まだトレンチ上部には狭いギャップが存在しており完全閉塞は達成されていない。一方、低温(823K、 $\eta = 0.055$)で析出した膜はトレンチを完全に閉塞させているが、トレンチの内部でも多量に成膜している。図6-3(c)は1023Kで5時間成膜させた後、823Kで8時間成膜させた場合のカバレッジのSEM写真である。トレンチ内でも若干成膜しているが、トレンチ入口は完全に閉塞している。また、図6-3(b)に示した低温の一定温度で成膜させた場合に比較してトレンチ内での成膜量は少ない。

この実験ではまだ操作条件の最適化が完全ではないが、成膜温度や時間、また温度を変化させるタイミングを工夫すれば、トレンチ内外での析出膜厚をより薄く、かつ、基板細孔入口が完全に閉塞した ZrO_2 の薄膜を作る事が可能であると思われる。

次に細孔内に気体を流通させて前駆体をホール内に運び成膜形状を操作する流通型CVD法の有効性について検討する。

6.3 流通型CVDによるカバレッジの制御

Yanら⁸⁰⁾は流通型CVDにより、アルミナ(Al_2O_3)の上にシリカ(SiO_2)を成膜させて高機能の無機分離膜の製造を試みている。流通型CVD法は無機分離膜を生成する場合や触媒担持などの手法として開発

された方法で、その概念図を図 6-4 に示す。すなわち、多孔質基板の上下に圧力差を設けて細孔内に流れを起こし、成膜前駆体を孔の奥深くまで引き込み、深いところで成膜させて膜孔径が均一で強固な膜を築くことを目指すものである。

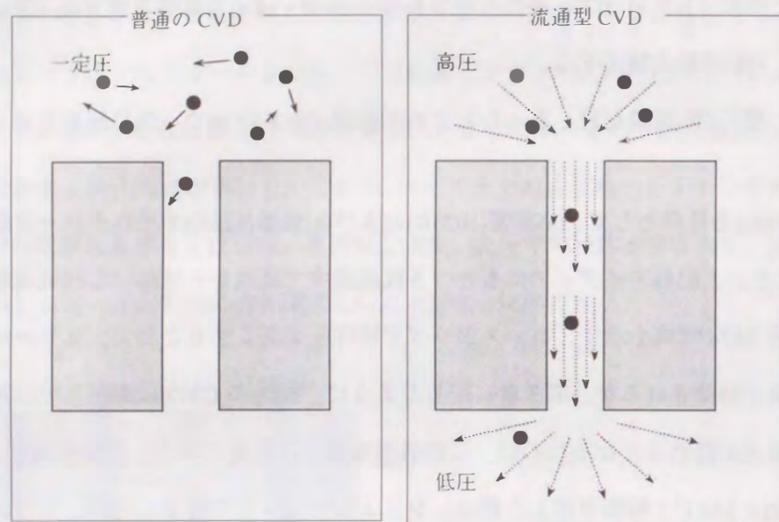


図 6-4 流通型 CVD の概念図

本研究では、流通型 CVD の有効性について数値シミュレーションによって検討することにした。しかし、第 2 章で制作した 2 次元及び 3 次元の SMC 法は高速計算が可能であるが、計算領域内では、一定圧、一定温度で、分子速度には平均流速が 0 となる Maxwell の速度分布が全ての場所で成立すると仮定しているために、流通型 CVD 法に適用することはできない。

そこでまず、最初に、流通型 CVD のシミュレーションを行なうためのダイレクトモンテカルロシミュレーション(DSMC)法によるカバレッジシミュレーションのプログラムコードを開発した。

6.3.1 ダイレクトモンテカルロシミュレーション(DSMC)法による流通型 CVD のシミュレーション

DSMC 法は Boltzmann 方程式を直接解く解法の一つである。本研究で使用した DSMC 法の骨子は Bird の手法³⁶⁾に基づく Ikegawa ら³⁵⁾の方法と同じである。以下に計算法の概要を記す。計算領域を図 6-5 のように多数のセル(数十×数十)に分割する。また、各々のセルは(数個×数個)のサブセルに分割している。DSMC 法の計算で、「セル」はその内で圧力、温度などの統計計算を行い、気相での分子衝突等の処理を行なうために使用される。また、「サブセル」は 2 章に記した SMC 法と同様な方法、つまり、セルモデルで膜成長を記述するためと衝突ペアを選ぶために導入したものである。計算フローチャートを

図 6-6 に示す。以下、トレンチカバレッジの計算方法を例題に、簡単に本研究で採用した DSMC 法の計算手順について説明する。

本研究での DSMC 法は 2 次元-SMC と同じく、3 次元空間内の分子運動を、X 座標に関しては常に 0 とする 2 次元計算である。

DSMC 法では実際の分子のかわりに、数千～数万の仮想分子を使用して気相中の分子運動を記述する。本計算では、ステップカバレッジのシミュレーションの場合は、上部計算領域の外では平均分子速度は V_x, V_y 共に 0 の Maxwell の速度式に従っているものと仮定している。

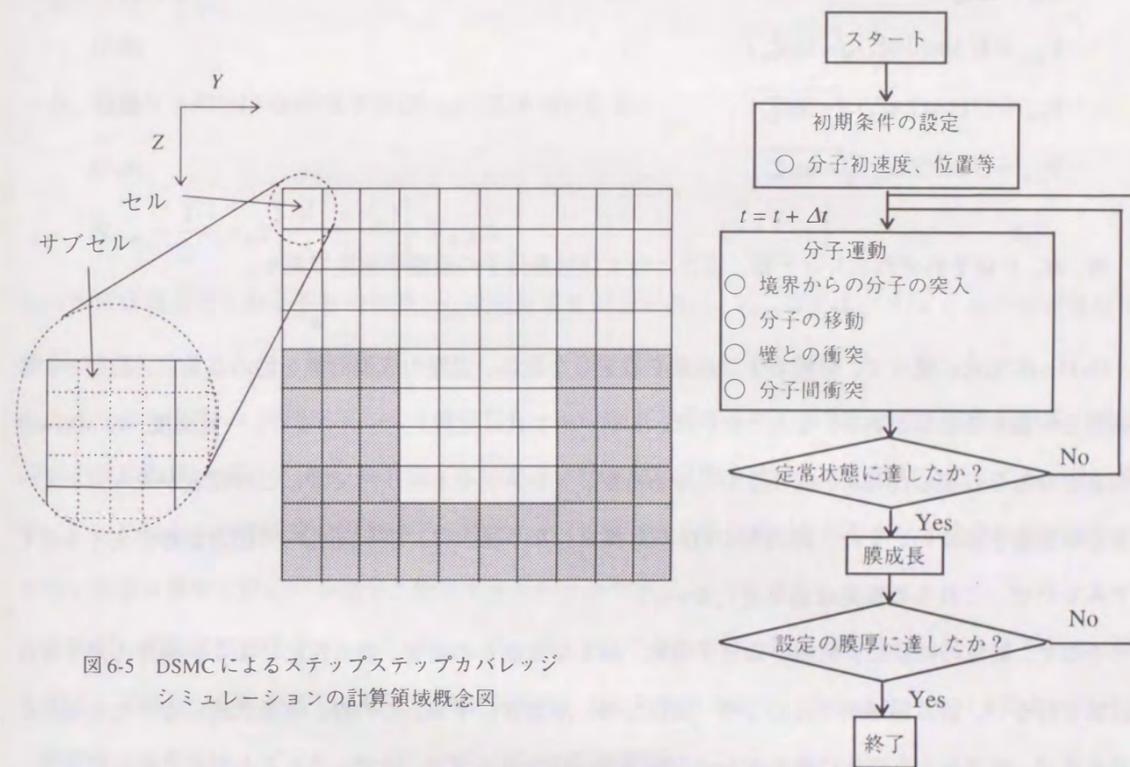


図 6-5 DSMC によるステップステップカバレッジシミュレーションの計算領域概念図

図 6-6 DSMC によるステップステップカバレッジシミュレーションのフローチャート

初期条件として計算領域内に仮想分子を配置する。一個の仮想分子によって N_d 個の実分子数を代表させるとすれば、総体積(V_0)の一定圧力(P)、一定温度(T)の計算領域内に存在している仮想分子の総数は (M)、理想気体の法則から、

$$M = \frac{P}{RT} V_0 \frac{A_v}{N_d} \quad (6-1)$$

であらわされる。ただし R 、 A_v は気体定数、アボガドロ数である。

本計算では、 N_d の値を調整して M の値を数千個程度に設定する。この M 個の仮想分子の初期位置 (X_{i0} , Y_{i0} , Z_{i0}) および初期速度 (V_{xi0} , V_{yi0} , V_{zi0}) を乱数 (ξ) を使って発生させる。

$$X_{i0} = 0.0 \quad (6-2)$$

$$Y_{i0} = W\xi_1 \quad (6-3)$$

$$Z_{i0} = H\xi_2 \quad (6-4)$$

$$V_{xi0} = U \sin(2\pi\xi_3) \sqrt{-\ln(\xi_4)} \quad (6-5)$$

$$V_{yi0} = U \cos(2\pi\xi_3) \sqrt{-\ln(\xi_4)} \quad (6-6)$$

$$V_{zi0} = U \sin(2\pi\xi_5) \sqrt{-\ln(\xi_6)} \quad (6-7)$$

W 、 H 、 U はそれぞれトレンチ幅、深さ、および対象分子の最確率速度である。

(6-1)~(6-7)式に従って、位置および速度を設定した後に、実際の成膜計算を始める前に、初期の定常状態を作製する必要がある。なんとなれば、(6-1)~(6-7)式は定温、定圧 (つまり、一定濃度) の Maxwell の速度分布を仮定した時に、成り立つ式であるが、トレンチやホール内で常にこの仮定が成り立っているとは保証されない。また、流通型 CVD の計算を行なう場合は、当然細孔内で圧力分布が生じるはずであるので、これらの仮定は成り立たない。

そこで、計算の初期に、気相中の分子運動、および表面との衝突、表面反応による前駆体の消失等の計算を行ない、計算領域内の圧力分布 (濃度分布) を定常にする。この際、定常状態になったと判断されるまで、サブセルを固体に変えるという膜成長は行なわずに、定常に達したと判断された時点で、膜成長計算を開始する。

次に、気相での分子運動の手続きについて記す。気相での運動は、初期状態を時刻 (t) と設定し、微小時間 (Δt) の間に起る分子の移動、衝突および計算領域境界からの分子の流入を統計的に処理し、時刻を t から Δt 刻みで進めていくことで表現される。 Δt は一個の仮想分子が他の仮想分子と一回衝突する平均時間より、短く設定する必要がある。

具体的手順としては、まず時刻 t から Δt 時間が経過したとして、各々の仮想分子の座標を移動させ

る。計算領域の左右の境界は周期境界を設定しており、右から飛び出た仮想分子は左から、左から飛び出た仮想分子は右から再突入させる。また、計算領域上部から飛び出た仮想分子は計算対象から外す。

次に、分子衝突の処理を行なう。 Δt 時間の中に、単位体積の空間内で起る同種の実分子同士の衝突数 (N_{CA}) は、

$$N_{CA} = \frac{1}{2} n_A^2 \pi d_A^2 V_{RAA} \Delta t \quad (6-8)$$

となる。

ただし、 n_A は単位体積当たりの実分子 A の個数、 d_A は実分子 A の分子直径、 V_{RAA} は衝突ペア (A と A) の相対速度である。

一方、異種分子同士 (A-B) の衝突数 (N_{CAB}) は式 (6-9) となる。

$$N_{CAB} = \frac{1}{2} n_A n_B \pi \left\{ \frac{(d_A + d_B)}{2} \right\}^2 V_{RAB} \Delta t \quad (6-9)$$

n_B は単位体積当たりの分子 B の個数、 d_B は実分子 B の分子直径、 V_{RAB} は衝突ペア (A と B) の相対速度である。

各々のセル中で Δt 時間内で起る衝突数を、その時点で存在している実分子数 (実際の計算では仮想分子数に換算) を基に式 (6-8、9) に従って計算し、確率的に乱数を使って分子衝突処理をする。分子衝突についてはセル内の任意の仮想分子を抽出し、同じサブセル内に適当な相手がいる場合はその相手と、いない場合は最も近傍にいる相手と衝突するものとみなす。

それぞれの衝突前速度が (V_{xi} , V_{yi} , Y_{zi})、(V_{xj} , V_{yj} , Y_{zj}) である 2 個の剛体球分子 i , j 間の分子衝突に際しては、運動量保存を考慮し、任意方向から衝突したとみなすことで、次式 (6-10)~(6-15) によって i , j の衝突後の速度 $\{(V_{xi}^*$, V_{yi}^* , Y_{zi}^*)、(V_{xj}^* , V_{yj}^* , Y_{zj}^*)} を決定する。

$$V_{xi}^* = V_{mx} - \frac{m_i}{m_i + m_j} V_{Rij} (2\pi\xi_7 - 1) \quad (6-10)$$

$$V_{yi}^* = V_{my} - \frac{m_i}{m_i + m_j} V_{Rij} \sqrt{1 - (2\xi_7 - 1)^2} \sin(2\pi\xi_8) \quad (6-11)$$

$$V_{zi}^* = V_{mz} - \frac{m_i}{m_i + m_j} V_{Rij} \sqrt{1 - (2\xi_7 - 1)^2} \cos(2\pi\xi_8) \quad (6-12)$$

$$V_{X,j}^* = V_{mX} + \frac{m_j}{m_i + m_j} V_{Rij} (2\pi\xi_7 - 1) \quad (6-13)$$

$$V_{Y,j}^* = V_{mY} + \frac{m_j}{m_i + m_j} V_{Rij} \sqrt{1 - (2\xi_7 - 1)^2} \sin(2\pi\xi_8) \quad (6-14)$$

$$V_{Z,j}^* = V_{mZ} + \frac{m_j}{m_i + m_j} V_{Rij} \sqrt{1 - (2\xi_7 - 1)^2} \cos(2\pi\xi_8) \quad (6-15)$$

ただし、 m_i 、 m_j は仮想分子 i 、 j の質量、 V_{nk} は衝突する二つの仮想分子の重心の速度成分、また、 V_{Rij} は衝突する二つの仮想分子の相対速度である。

$$V_{nk} = \frac{m_i}{m_i + m_j} V_{k,i} + \frac{m_j}{m_i + m_j} V_{k,j}, \quad k = X, Y, Z \quad (6-16)$$

$$V_{Rij} = \sqrt{(V_{X,i} - V_{X,j})^2 + (V_{Y,i} - V_{Y,j})^2 + (V_{Z,i} - V_{Z,j})^2} \quad (6-17)$$

次に、計算領域境界からの仮想分子の流入を処理する。

Δt 間の計算上部境界から流入する仮想分子 i の個数(N_d)は、次の式で計算できる。

$$M_{di} = \frac{1}{4} \frac{P}{RT} V_i \Delta t S A_v \frac{1}{N_d} \quad (6-18)$$

S は境界の面積である。

つまり、一ステップ(Δt 時間)当たり、 M_{di} 個の仮想分子を上部境界から計算領域内に侵入させる。

以上の方法で、所定の厚さに膜が成長するまで、時間を Δt ずつ進めて気相の分子運動を処理する。

本論文では、DSMC 法での気相の分子運動については、その計算手順の骨子を簡単に説明するに止める。DSMC 法による分子シミュレーションの詳細については Bird の文献³⁶⁾を参照されたい。

表面反応については 2 章に記した SMC 法で用いた方法と同じく、付着確率(η)を用いて化学反応過程を確率過程に置き換えることで表現した。成膜すると仮定した分子 i が表面と衝突した時には、まずサブセル内に設置したカウンターにその数を積算する。次に、乱数 ξ_9 を発生させ、 $\xi_9 < \eta$ の時は表面反

応を起こして固体に変化したとみなして、分子 i を気相中から消滅させる。一方、 $\xi_9 \geq \eta$ の場合は表面反応しなかったものとしてコサイン則を使って気相中に再飛散させる。再飛散の際には SMC 法の時と全く同等の速度式(2-18)~(2-20)を使用する。

膜の成長についても SMC 法と同じアルゴリズムを採用した。各サブセルのカウンターの積算値は表面への成膜種(i)の衝突頻度、つまり、 $\frac{1}{4} V_i C_i$ に比例する量であり、計算領域内では場所によらず反応性付着確率(η)の値が一定(一次表面反応系を仮定)であるので、各サブセルの積算値に比例させて膜を成長させれば、その場所の表面反応速度に対応した速度で膜が成長することになる。各サブセルの積算値が予め設定した値(F_G)に達したところでサブセルを固体化させた。

トレンチ上部の成膜量が設定膜厚に達したところでプログラムを終了させた。

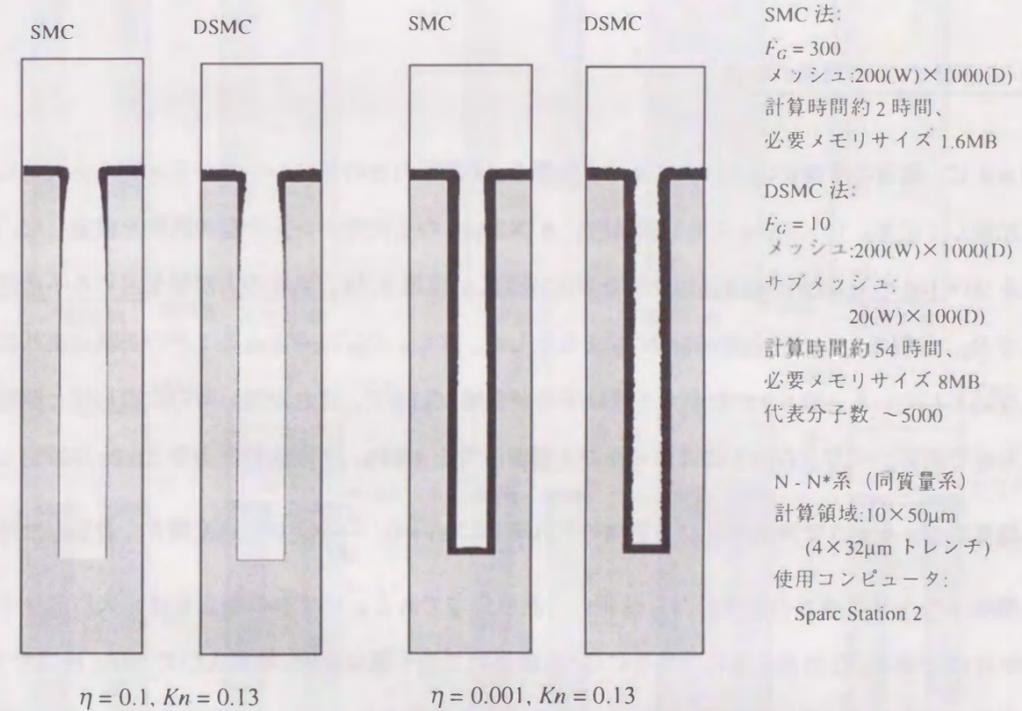


図 6-8 DSMC と SMC の結果の比較

図 6-8 に DSMC 法による計算結果と SMC 法による計算結果の例を示す。本計算例では、気相は大部分不活性ガス窒素(N_2)で占められ、窒素と同じ質量を持つ成膜前駆体(N_2^*)が存在すると仮定した。また、前駆体は極めて希薄であり、前駆体同士の衝突は無視できるとした。全圧として 40kPa を想定して、二種類の付着確率($\eta = 0.1$ 、 $\eta = 0.001$)で計算を行なった。両計算条件で SMC 法と DSMC 法の計算結果は

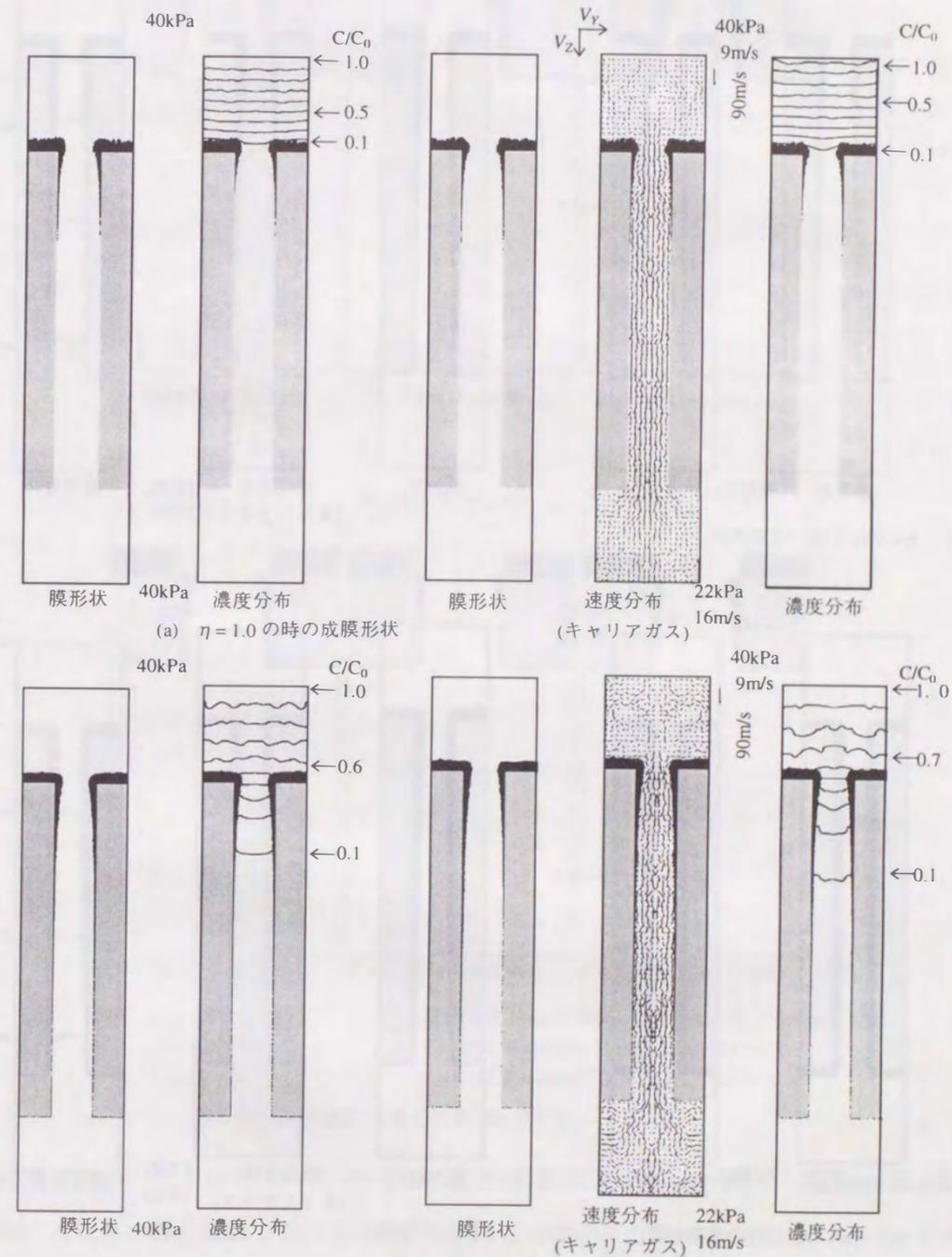
良く一致している。DSMC法での成膜面がSMC法の結果と比較して、若干荒いのはDSMC法の場合長時間の計算時間を要するため、 F_G (積算値がこの値に達したところでセルを膜に変えるかという設定値)の値をSMC法に比べ、小さく設定しているためである。両計算結果は定量的に一致しているが、要求される計算機資源は全く異なっている。本計算では(Sparc Station 2を使用)、SMC法は1.6MBのメモリを必要とし、2時間程度で計算が終了するのに対して、DSMC法ではメモリで5倍、計算時間は25倍程度必要とする。 F_G の値が30倍程度異なることを考慮すればDSMC法は1000倍近い計算時間を要することがわかる。DSMC法の要求メモリや計算時間は代表分子数に大きく依存するので、一概に議論することは難しいが、SMC法に比較してメモリ容量で数倍、計算時間に関しては数十倍から数百倍要すると思われる。付録2にDSMC法とSMC法の計算結果や適用範囲について詳細に議論している。

次に、DSMC法のプログラムを用いて、流通型CVDの効果を検討する。

6.3.2 流通型CVDの効果の検討

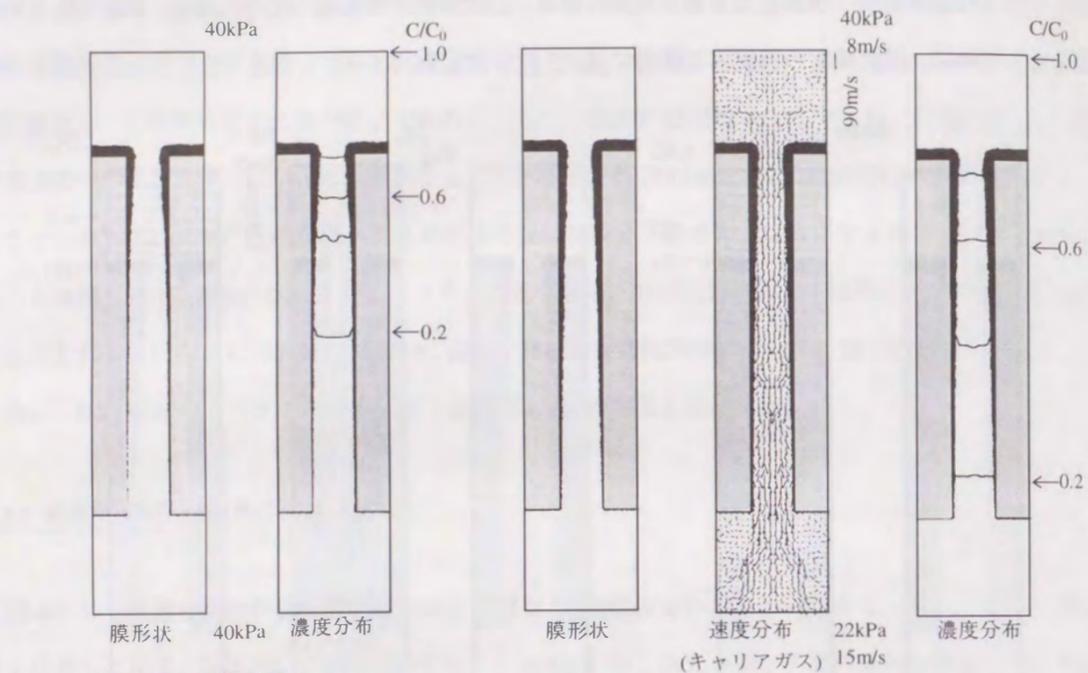
図6-9に、流通の有無が成膜形状に及ぼす影響を、4種類の η の値についてシミュレーションした結果を比較して示す。10×50 μm の計算領域内に4×32 μm の2次元トレンチ型の流路を仮定した。計算領域を20×100のセル(200×1000のサブセル)に分割し、温度973K、気相の大部分を占める不活性ガスとして N_2 、前駆体としては仮想的分子 N_2^* を仮定した。また、 N_2^* は希薄なのでその去就は流れには影響しないとしている。図6-9の左から2枚は圧力が全域40kPaで、流れが無い時の成膜形状と前駆体の濃度分布である。一方、右の3枚はホールの上端面圧力を40kPa、下端面の圧力を22kPaに設定し、上下の境界面で、キャリアガスおよび前駆体のそれぞれに $v_y=0$ 、 $\frac{dv_z}{dz}=0$ の速度境界を設定した時の、成膜形状、キャリアガスの速度分布、前駆体の濃度分布である。いずれの場合も流路入口部分では、 $Kn \approx 0.13$ である。圧力差を付けた場合には、成膜形状で若干異なるが、境界入口で9m/s、出口で16m/s程度の流れが生じている。図のa~dは、 η の値を変えた結果である。 $\eta=1.0$ の場合(図6-9(a))、膜形状は流れの影響は殆ど受けずに、ホール入口付近でのみ成膜しホール内では殆ど成膜しない。前駆体濃度はホール入口付近で既にほぼ0になっている。 η が0.1になっても流れがある場合と無い場合で成膜形状に大きな変化は見られない。濃度分布図からは、流れがある方が若干ホール深部まで前駆体が侵入しているのがわかるが、流れが無い場合と大差ない。 η が0.01の場合、図6-9に示した計算結果のなかで、流動によるホール内への引き込み効果が最も顕著に現れており、ホール深部での前駆体濃度および成膜

量が増えている。一方、 η が0.001の場合、図6-9(d)の左二枚に示すように、流れが無い場合にはホール底までほぼ均一な厚さの膜が析出する。しかし、ホール上下に圧力差を設けて流れを生じさせると、ホール内での膜厚の均一性が悪化することがわかる。この膜厚分布不均一化の原因は、下面の圧力を減少させたために、下流域での前駆体の濃度が減少したことによる。

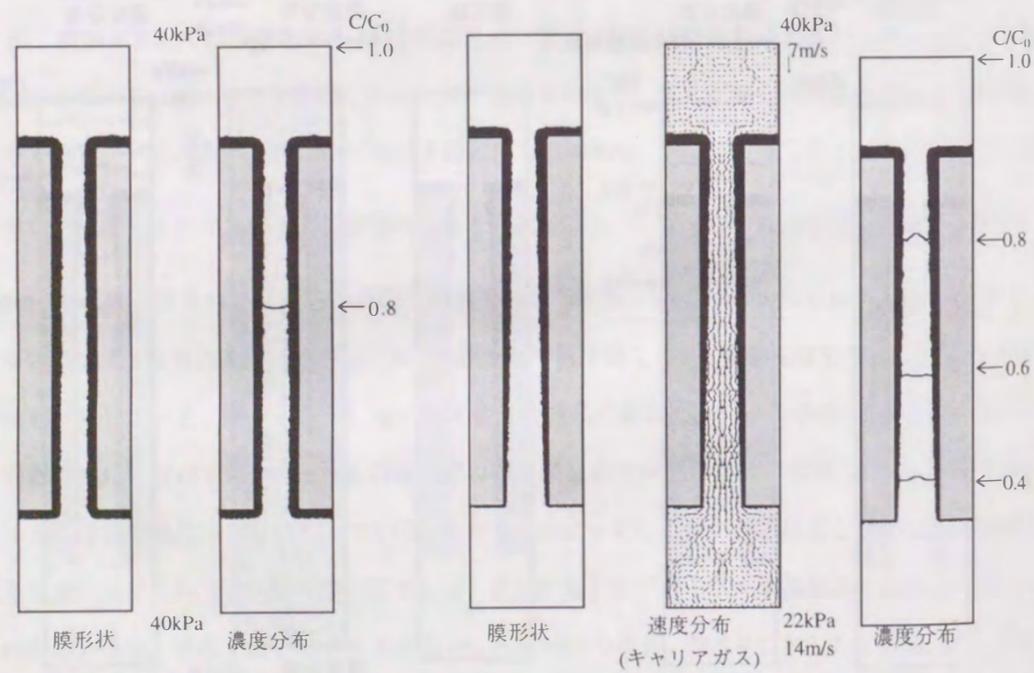


(b) $\eta=0.1$ の時の成膜形状

図6-9 流動型CVDの効果 (η 依存性)

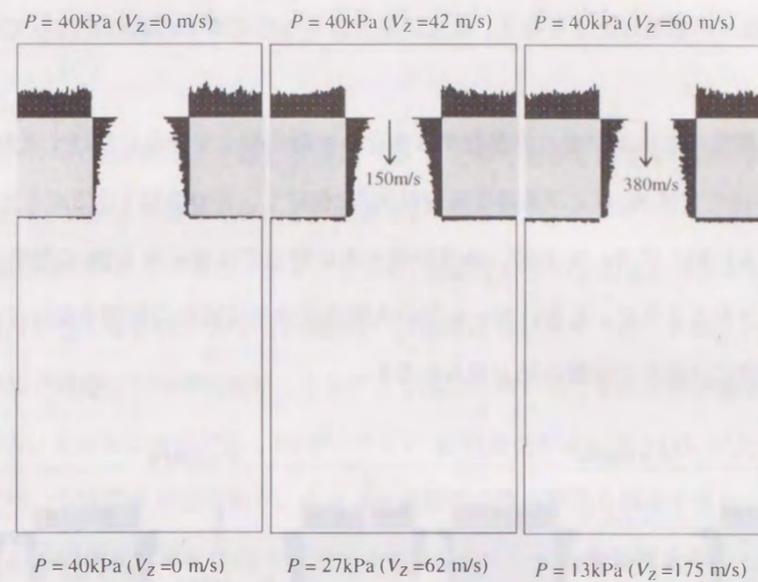


(c) $\eta = 0.01$ の時の成膜形状

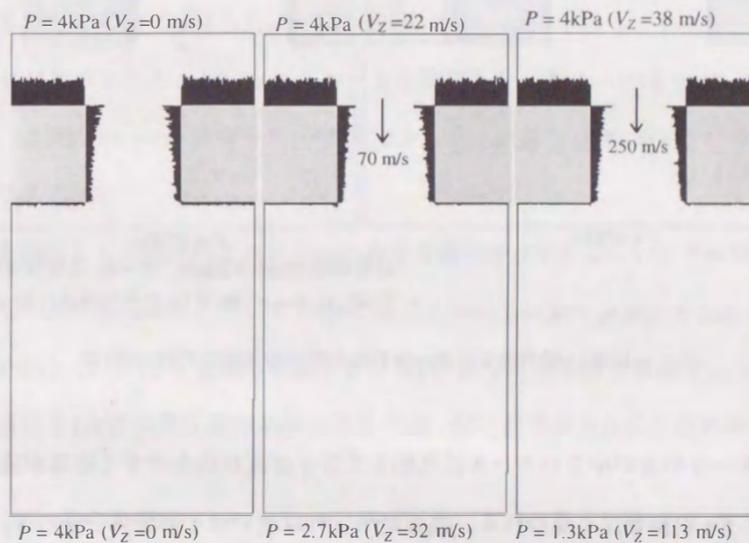


(d) $\eta = 0.001$ の時の成膜形状

図 6-9 流動型 CVD の効果 (η 依存性) (つづき)



$P = 40\text{kPa} (V_z = 0 \text{ m/s})$ $P = 40\text{kPa} (V_z = 42 \text{ m/s})$ $P = 40\text{kPa} (V_z = 60 \text{ m/s})$



$P = 4\text{kPa} (V_z = 0 \text{ m/s})$ $P = 4\text{kPa} (V_z = 22 \text{ m/s})$ $P = 4\text{kPa} (V_z = 38 \text{ m/s})$

計算領域 $10\text{mm} \times 20\mu\text{m}$ 、ホール 2次元 $4 \times 4\mu\text{m}$
 $T = 973\text{K}$, $P = 40\text{kPa}$ で $\lambda = 5.5\mu\text{m}$, $Kn \sim 0.1$
 $T = 973\text{K}$, $P = 4\text{kPa}$ で $\lambda = 5.5\mu\text{m}$, $Kn \sim 1.0$

図 6-10 流動型 CVD の効果 (Kn 依存性)

図 6-10 に $\eta = 1.0$ で、不活性の N_2 ガス中での希薄な前駆体 N_2^* を仮定した場合の、初期の成膜速度の分布状態に及ぼす、絶対圧および圧力差の影響を示す。上流部の圧力が 40kPa の時は、 $Kn \approx 0.1$ で遷移領域となり比較的流れの影響を受け易く、圧力差が大きくなり流速が速くなるにつれてホール内に流入

してくる前駆体が多くなりホール内での成膜量も増える。しかし、絶対圧が小さい場合(4kPa)、 $Kn \approx 1.0$ になりホール内での分子は、分子同士の衝突と壁との衝突を同じ程度の割合で繰り返し拡散していく、そのために、ガス流れの影響は小さくなる。ゆえに圧力差をつけてガスの流れを作っても成膜形状には殆ど影響しない。

図6-11に大小二種類のホールが並んで存在する場合の初期成膜速度分布に及ぼす流れの影響を示す。図6-10と同様、不活性ガス N_2 および希薄な前駆体 N_2^+ を仮定し、 η の値は 1.0 であるとしている。

大きい方のホールに対して $Kn \approx 0.07$ 、小さいホールに対しては $Kn \approx 0.28$ に設定した。シミュレーション結果に示されるように、大きいホール内の成膜速度分布は流れの影響を受けているが、小さいホール内の成膜速度には流れの影響は殆ど見られない。

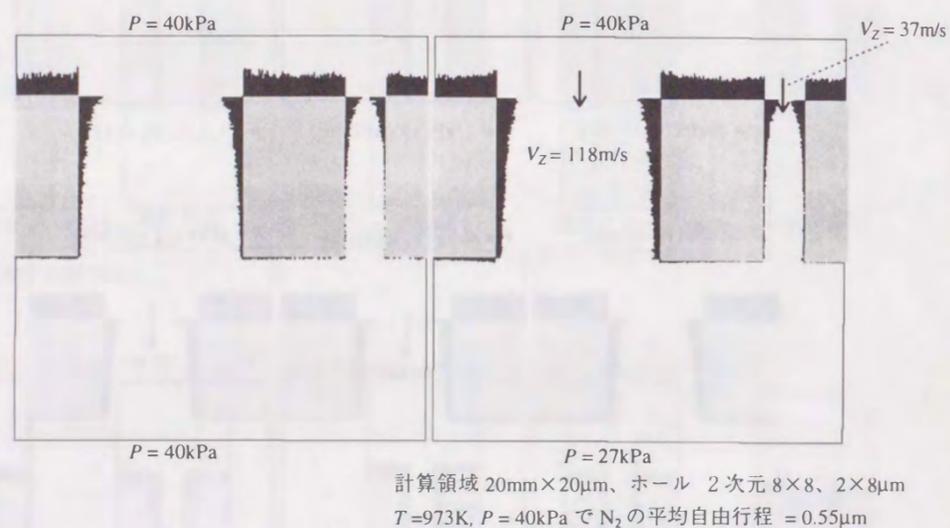


図6-11 径の異なるホールがある場合の流動型CVDの効果

これは、大きいホールの方が小さいホールに比較して分子が流れ込みやすく流速が速くなることおよび図6-10で示した Kn の影響だと思われる。流速が早ければ速いほど前駆体分子の V_z が速くなるために、ホール奥深くへ入り込む効果が大きくなり、ホール奥深いところで成膜し易くなる。また、大きいホールは、 Kn も小さいくホール内での分子の運動は分子拡散(分子同士の衝突による拡散)が支配的になり、分子衝突によってホール深くまで流れによって運ばれる効果が大きくなり、ホール奥くでの成膜量が増えると思われる。

このことから、孔径の異なるホールが存在する多孔質基板に対して、流動型CVD法により成膜を行

なうと、直径の大きい孔ほど流れの影響を受けやすく内部での成膜量が増えるために、結果的に基板全体の孔径の均一化が起ることが予想される。

6.4 まとめ

トレンチ・ホールの成膜形状は付着確率(η)や Kn によって大きく影響を受け、表面反応速度と物質移動速度の兼ね合いで決定される考えることができる。

- ① SMC法に基づいたシミュレーションにより、前駆体分子の表面反応速度が速く(η が大きく)、拡散速度が遅い場合(Kn が小さい場合)、前駆体はトレンチ・ホールの入口付近で成膜し、内側では殆ど成膜しないが同時に、トレンチ上部に空隙が残りなかなか閉塞しないことを見出した。一方、表面反応速度が遅く(η が小さく)、拡散速度が速い場合(Kn が大きい場合)、場所によらず均一な成膜が可能であり、トレンチ上部の空隙の閉塞も容易であることが判明した。このことから固体電解質を作成する時に必要な極薄かつ完全閉塞膜を作る手段として成膜途中で反応温度を変える(高温から低温)、温度スィング型の操作を提案した。また、この方法が有効であることを実験で確認した。
- ② DSMC法に基づくシミュレーションコードを開発した。本コードはSMC法の仮定(分子速度は定圧、定温のMaxwell速度分布)が適用できない、流通型CVD系などに有力なシミュレーション法である。
- ③ 圧力差を利用して成膜形状をコントロールする流通型CVDについてその効果を検証するために、いくつかの操作条件に対してDSMC法によるシミュレーションを行なった。流通型CVDは Kn が小さく、また η もある程度小さいCVD系では効果的に機能することがわかった。また、流通型のCVDは多孔質の基板の孔径の均一化に効果があることがわかった。

第7章 総括

本論文では、酸化物薄膜のCVDを取り上げ単成分および複成分膜について反応のモデル化を行い、シミュレーションを併用することで反応速度、組成の説明を行なった。また、ステップおよびホールカバレッジの高速シミュレーション法を開発しミクロスケールの成膜形状におよぼす様々なCVDの操作因子について検討した。

第2章では、CVD反応中の成膜速度を決める過程、つまり律速になる過程のみを考慮した簡単な反応スキームを組み立てた。その反応スキームを用いて、表面反応の速度過程を解析するために、従来の計算手法の長所を取り入れ、かつ飛躍的に高速化できるアルゴリズムを考案し、プログラムコードを開発した。また、気相での速度過程を解析するために、熱移動、物質移動および反応を考慮した円管式ホットウォールCVD装置内の成膜速度分布をシミュレーションできるプログラムの作製を行なった。

第3章では β ジケトン錯体である $Zr(DPM)_4$ 、 $Y(DPM)_3$ を原料として ZrO_2 、 Y_2O_3 の熱CVD実験を行ない、その膜組織、構造等に及ぼすCVDの操作因子の影響について調べるとともに、第2章で開発したマイクロトレンチ上の形状シミュレーションコードおよび円管式ホットウォールCVD装置内の成膜速度シミュレーションコードを使用して、反応のモデル解析を行なった。

ZrO_2 および Y_2O_3 のそれぞれ単成分膜についてマクロスケール(管型反応管内)、ミクロスケール(マイクロトレンチおよびホール上)の成膜速度分布の説明を行なうことができた。その際の、反応スキームとしては、原料が一次の気相反応を経て成膜前駆体になり、成膜前駆体が基板面上に移動して一次の表面反応を経て膜になるというモデルが適当であることを示した。実験結果とシミュレーション結果の比較により、それぞれのCVD系の気相および表面反応速度定数を独立に決定した。

比較的低温(<850K)では Y_2O_3 の気相・表面反応速度定数は ZrO_2 の反応速度定数より大きいことが示された。また、高温になると反応速度が速くなるために、円管式反応器内の成膜速度は物質移動(拡散)により律速されることがわかった。

第2章で開発したシミュレーションプログラム、およびこの章の研究で決定した反応モデル、速度定数を併用すれば実際に実験することなく、 ZrO_2 、 Y_2O_3 のミクロスケールおよびマクロスケールでの成膜速度を予測することが可能となる。

第4章では ZrO_2 、 Y_2O_3 の固溶体であるYSZのCVDを対象にその反応解析を行なった。

YSZは全組成領域で固溶体である。ゆえに、その固体組成によって、つまり単成分であるかYSZであるかが表面反応速度過程に与える影響は少ないであろうという予測のもとに、単純な ZrO_2 、 Y_2O_3 の成膜過程の重ねあわせでミクロおよびマクロの成膜速度、組成の分布の説明を試みた。そのために、第2章で開発したカバレッジのシミュレーションコード、反応管内成膜速度のシミュレーションコードを、多成分系にも対応できるように拡張した。モデル解析の結果、単成分成膜過程の重ねあわせで、反応管内の成膜速度および組成の分布に関してはほぼ定量的に、またカバレッジ形状および組成についても定性的には実験結果を説明することができた。つまり、第一次近似としては単成分成膜過程の重ねあわせが成り立つことがわかった。しかし、カバレッジのシミュレーション結果と実験結果に定量的な不一致が見られることから、表面反応速度定数が単成分膜成膜時とYSZ成膜時では若干異なっている可能性が示唆された。また、トレンチ内で組成分布が生じる事実より、気相中で成膜前駆体同士のアダクトが生成しそれが主たる成膜前駆体になっているという可能性は低いことがわかった。

第5章では非線型表面反応に対応できるカバレッジのシミュレーションコードの開発を行い、Langmuir-Hinshelwood型(L-H)型表面反応を例にとりシミュレーションを行なった。一次表面反応とL-H型表面反応の場合のカバレッジ形状の違いについて、いくつかのケースについてシミュレーションを行なった。また、L-H型の表面反応過程であると推測される $TiCl_4$ と NH_3 からのTiNのCVDについて、トレンチ内の成膜形状と析出した膜中の残留塩素濃度の関係についてシミュレーションを行なった。カバレッジの良い膜は残留塩素濃度が高く、カバレッジの悪い膜は塩素濃度が低い、つまり目的に応じて成膜条件を選択する必要があることが示唆された。

第6章では、CVDの操作条件と、ホールおよびトレンチ上のカバレッジ形状の関係について研究を行なった。

YSZの固体燃料電池用の電解質としての応用を考慮して、可能な限り薄い膜で完全閉塞かつ孔内での少成膜を達成するための操作条件の探索を目的としてシミュレーションを行なった。その操作法としては、最初に高温で成膜させることで孔内に殆ど成膜させずに入口付近のみに成膜させ溝幅を狭くし、次に低温にして一気に入口を閉塞させるという、成膜途中で温度を変える方法が、効果的であることが予想された。また、この操作法が効果的であることを実験で確認した。

次に、流れを利用して成膜形状を制御する流通型CVDについて、その有効性を確認すべくDSMC法

を用いたカバレッジシミュレーションのコードを開発した。流通型 CVD の操作は、付着確率およびクヌッセン数がある程度小さい方が、前駆体が細孔内に運ばれる効果が大きく有効であることが示された。また流通型 CVD を多孔質基板に対して行なえば、大きい直径の孔の方が小さい直径の孔より効果的に径が小さくなるので、孔の直径を一定に揃える効果があることが示唆された。

本論文の第一の目的は、第 1 章に記したように、CVD 反応解析手法とその装置設計への応用手法の確立にある。第 3 章、第 4 章で行なった解析は、本論文で対象にした限られた酸化物 CVD 反応だけにしか適用できないものでなく、その他の既存の CVD 系や今後開発される新材料を用いた系などに対しても有効な、モデル解析手法であると思われる。また、もう一つの目的であるカバレッジの問題については、線形、非線形どちらでも解析可能な高速シミュレーションアルゴリズムの提案およびコードの開発を行い、表面反応の解析および形状の予測に、このコードが非常に有効であることを示すとともに、従来からある DSMC 法も併用することで、様々な CVD 操作条件 (温度(表面反応速度定数に関係)、圧力(Kn に関係)、濃度(非線形型の場合速度定数に関係)、流れの速度)の膜形状に及ぼす影響について実験およびシミュレーションで検討し、様々な知見を得ることができた。

本論文に記した成果の大部分は既に発表済みである^{38, 40, 80-89)}。

付録.1 クヌッセン数とステップカバレッジについて

クヌッセン数は平均自由行程(λ)を代表長さで除した無次元数で、その系の流体の運動状況を表す。一般に $Kn < 0.01$ では流体の挙動は連続流となり、 $Kn > 100$ では分子流領域であるといわれている。また $0.01 < Kn < 100$ の領域ではその中間域間の遷移領域であるとされる。SMC 法にしろ、DSMC 法にしろモンテカルロ法は遷移域での分子の挙動を記述するのに非常に有効であり、また、当然の事ながら分子流領域、連続流領域にも適用可能である。連続流領域におけるステップカバレッジに関しては、本論文に記しているように拡散モデルでシミュレーション可能であるし、分子流領域では分子衝突を無視してより簡単に解を得ることもできる。

しかし、この Kn による流体の挙動の分類が実際の系の状態を正確に反映しない場合もあり得る。以下、本報で取り上げた $Zr(DPM)_4$ からの ZrO_2 の CVD を題材に Kn と気相中の分子運動の挙動およびステップカバレッジの関係について説明する。

まず、本論文で使用している、多成分気体中の Kn の定義について説明する。

クヌッセン数 (Kn) は前述のごとく平均自由行程(λ)を代表長さ(W)で規格化した無次元数であり、次式で定義される。

$$Kn = \frac{\lambda}{W} \quad (\text{付 1-1})$$

単成分の気体、および多成分気体中での A 成分分子の平均自由行程(λ_A)は以下の様に定義される。ただし、 k : ボルツマン定数、 T : 温度、 m_i : 分子種 i の質量、 d_i : 分子種 i の衝突直径、 n_i : 分子種 i の個数濃度とする。

○単成分気体(成分 A のみ) の場合:

$$\lambda_A = \frac{V_A}{Z_{AA}} \quad (\text{付 1-2})$$

但し、

$$V_A \equiv \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A}} : \text{熱平均速度}$$

$$Z_{AA} = 4d_A^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m_A}} n_{iA} : \text{一個の A 種の分子が単位時間当たり別の A 分子と衝突する回数}$$

○多成分系(A,B,C,...)の場合

$$\lambda_A = \frac{V_A}{Z_{AA} + Z_{AB} + Z_{AC} + \dots} \quad (\text{付 1-3})$$

但し、

$$Z_{ij} = 2d_{ij}^2 \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu_{ij}}} n_{ij} : \text{単位時間当たり一個の分子 i が分子 j と衝突する回数}$$

$$(\mu_{ij} \equiv \frac{m_i m_j}{m_i + m_j} : i, j \text{ 分子の換算質量}, d_{ij} = \frac{d_i + d_j}{2} : i, j \text{ 間の衝突直径})$$

となる。

本報で扱っている CVD 系のように希薄原料を使用した場合、前駆体(A)が多量のキャリアガス(B)で希釈されているので、 $N_A \ll N_B$ ということになり

前駆体(A)の単位時間当りの総衝突数は、

$$Z_{AA} + Z_{AB} \doteq Z_{AB} \quad (\text{付 1-4})$$

キャリアガス(B)の単位時間当りの総衝突数は、

$$Z_{BB} + Z_{AB} \doteq Z_{BB} \quad (\text{付 1-5})$$

と近似できる。

そこで、前駆体(A)、キャリアガス(B)の平均自由行程(λ)はそれぞれ

$$\lambda_A = \frac{V_A}{Z_{AB}}, \lambda_B = \frac{V_B}{Z_{BB}} \quad (\text{付 1-6})$$

と近似可能で、各分子種ごとのクヌーセン数 Kn_i が定義される。

$$Kn_A = \frac{\lambda_A}{W}, Kn_B = \frac{\lambda_B}{W} \quad (\text{付 1-7})$$

本報中の SMC 法で使用している Kn は、ここで定めた Kn_A (前駆体と不活性ガスとの衝突のみを考慮して定義した Kn) を使用している。

次に、本論文で解析した $Zr(DPM)_4$ からの ZrO_2 の成膜を題材にして、 Kn とカバレッジの関係について考察する。

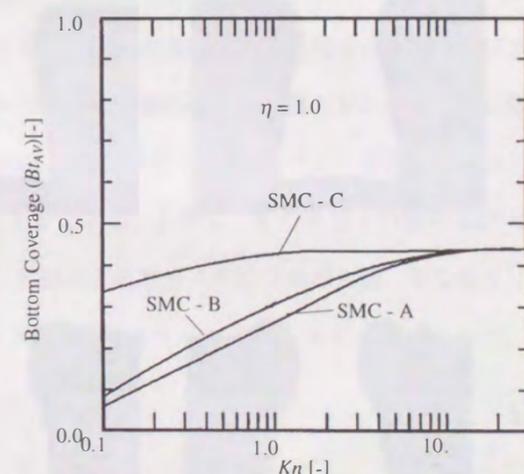
$Zr(DPM)_4$ を原料とした ZrO_2 の CVD の場合、第 3 章で詳述したように成膜前駆体は、その拡散係数の大きさから、 $Zr(DPM)_4^*$ であると仮定している。また、キャリアーガス(または、希釈用ガス)は窒素 (N_2)(+酸素)を使用している。 $Zr(DPM)_4^*$ の分子量 824 に対して、 N_2 の分子量は 28 しかない。この二つの分子衝突挙動を考えると単純に Kn による分子挙動の分類が当てはまらない。なんとなれば、 $Zr(DPM)_4^*$ に N_2 が衝突しても分子量で約 40 倍の差(但し、分子速度は N_2 の方が 7 倍程度速い)があるために $Zr(DPM)_4^*$ の速度は衝突前とさほど変わらない。衝突にさいして全運動量(質量×速度)が保存されるが、 $Zr(DPM)_4^*$ の運動量の方が、平均して 6 倍程度、 N_2 より大きいので、衝突後の全運動量も基本的に衝突前の $Zr(DPM)_4^*$ の運動量の影響が支配的となる。

つまり、 $Zr(DPM)_4^*$ と N_2 の衝突を考えた場合、単純に Kn を目安に $Zr(DPM)_4^*$ の分子の運動(拡散挙動)を判断するのは、危険性があると思われる。そこで、分子量の差がカバレッジにどのような影響を及ぼすかを検討した。

図付 1-1 に、第 2 章で記述した、分子衝突に 360 度等確率散乱アルゴリズムを採用した SMC 法(便宜的に以下 SMC-A とする)と、希釈ガスとして N_2 、反応前駆体として N_2 と同じ大きさ分子量を持つ前駆体を仮定し運動量保存を考慮した SMC 法(SMC-B)、および第 3 章で使用した希釈ガスとして N_2 、

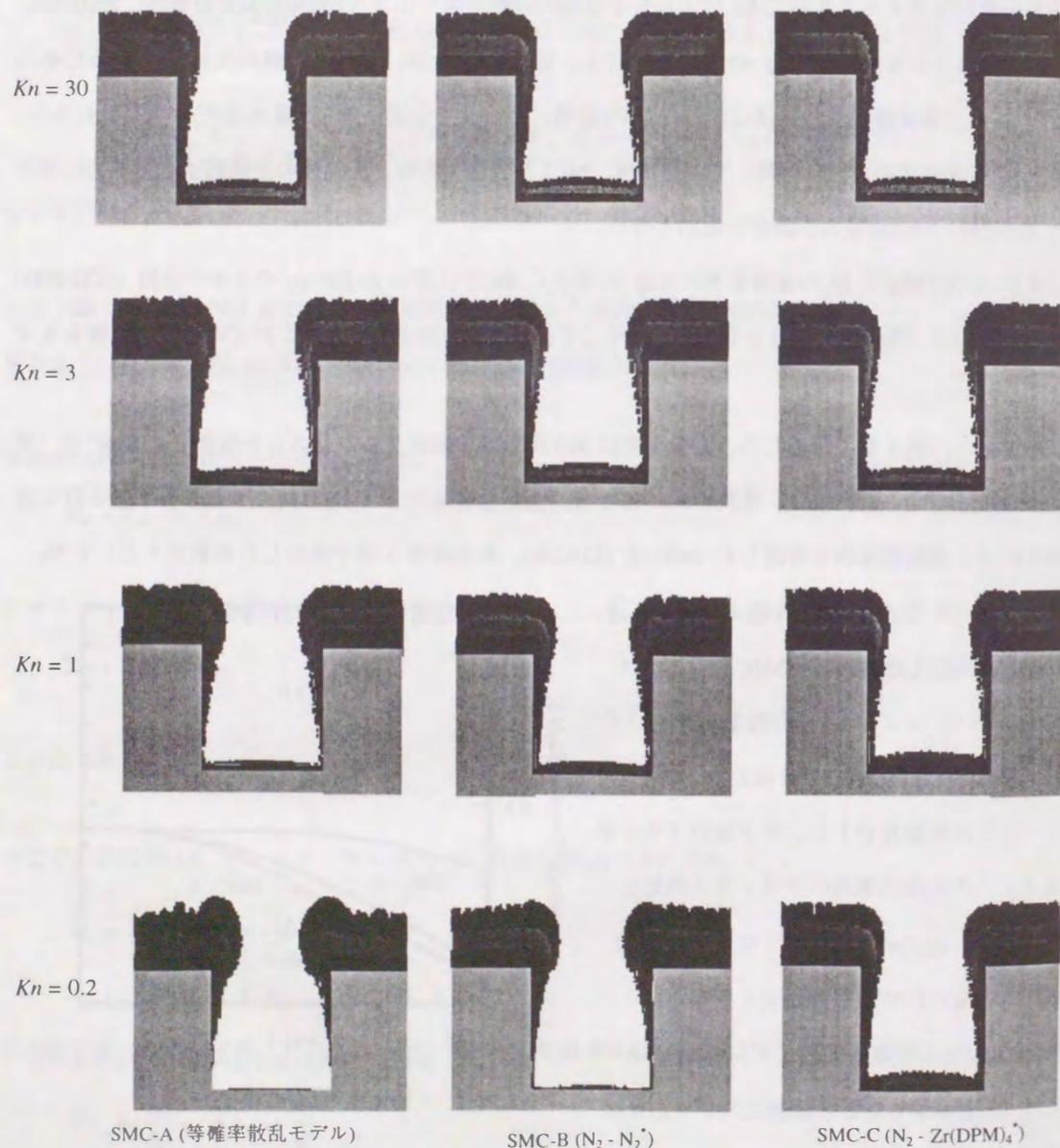
反応前駆体として $Zr(DPM)_4^*$ を仮定し同じく運動量保存を考慮した SMC 法(SMC-C)、で求めたボトムカバレッジの Kn 依存性を示す。いずれの計算においても $\eta = 1.0$ を仮定し、ボトムカバレッジは無成長でトレンチ上部のフラックスとトレンチ底面の平均のフラックスの比として求めた。図に示されるように、SMC-B と SMC-C は Kn に対する挙動が全く異なる。

SMC-B は 360 度等確率拡散モデルの SMC-A に近く Kn が小さくなると急激にステップカバ



図付 1-1 モデル、衝突対象の違いによるボトムカバレッジの Kn 依存性の違い

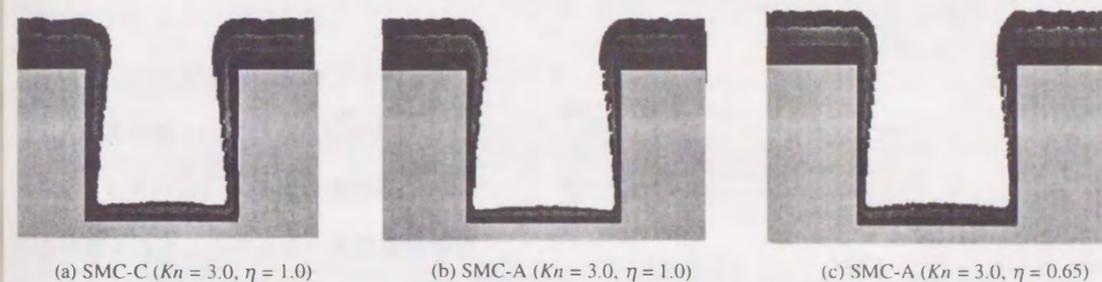
レッジが悪くなっている。一方、SMC-Cは Kn が小さくとも緩やかにステップカバレッジが悪くなる傾向を示し、 $Kn=0.1$ での両者の違いは約4倍にもなっている。これは、SMC-Bは同質量の分子同士の衝突であるので衝突後の速度は衝突前と比較して大幅に変化するのに対して、SMC-Cでは重い前駆体が軽い分子との衝突する過程を繰り返し、前駆体が拡散していくために、前駆体の運動方向および速度は衝突前後でさほど大きく変化しないためである。SMC-Cでも、 Kn が小さくなるに連れて分子衝突頻度は増えるが、軽分子との衝突で前駆体(重分子)が散乱する効果がSMC-Bほど顕著に現れないため



図付1-2 同じ Kn 、 η における衝突モデルの違いによるステップカバレッジの差

底部まで前駆体が到達する確率は高く、さほどカバレッジは悪化しない。SMC-Bの結果はSMC-Aの結果とかなり似通っているが、完全には一致していない。同質量の衝突では衝突後の速度は衝突前の速度とかなり異なるが、運動量が保存されるために衝突前の速度の影響が残り、等確率な散乱が生じないためである。

図付1-2に、実際に上記の3種のSMC法を使って様々な Kn で成膜させた場合のステップカバレッジのシミュレーション結果を示す。いずれも前駆体の $\eta=1.0$ としている。 $Kn=30$ では分子同士の衝突がトレンチ内ではほとんど起らないために3種のシミュレーションはいずれも同じ形状を与える。 $Kn=3$ になると、SMC-A、Bのステップカバレッジは若干悪くなっているがSMC-Cでは殆ど変化していない。この差は Kn が小さくなるにつれて顕著になる。 Kn が0.2の時はSMC-A、B共にトレンチ底では殆ど成膜していないが、SMC-Cでは $Kn=30$ の時より若干ステップカバレッジは悪くなる程度で、トレンチ底でも多量に成膜しているのがわかる。



図付1-3 計算方法によるステップカバレッジの違い

図付1-3にSMC-C、およびSMC-Aで、 $Kn=3.0$ 、 $\eta=1.0$ の条件に対して得られたステップカバレッジ((a)、(b))と、SMC-Aを用い η を任意パラメータとしてSMC-Cと同じ膜形状になるように最適化した場合の膜形状を(c)に比較して示した。 η を0.65とする事でSMC-A、つまり等確率散乱モデルでもSMC-Cとほぼ同じステップカバレッジを得ることができる。しかし、その場合 η の値が0.65となり、実際の $\eta=1.0$ より小さくなっている。つまり、前駆体と希釈ガスの分子量が大幅に異なる系に対してSMC-A(等確率散乱モデル)でステップカバレッジの形状フィッティングを行って η を求めると、誤った値を得る可能性があることが示される。

本報で議論しているような $Zr(DPM)_4$ や $Y(DPM)_3$ を原料とするCVD系の場合、成膜前駆体と希釈ガスの N_2 および O_2 との分子量が大幅に異なるために、単純に Kn のみから判断してその前駆体の拡散挙

動を分類することはできない。なんとなれば、分子量の大きな前駆体に軽い希釈用の不活性分子が衝突しても、前駆体の速度は殆ど衝突前と変化しないためである。また、この様な CVD 系で、カバレッジのシミュレーションを行なうためには、運動量の保存を考慮した SMC 法を使用する必要がある。一方、前駆体と希釈ガスの分子量があまり変わらない系では 360 度等確率散乱モデルの SMC(第 2 章に示したように基礎式が簡単なために計算速度が速い)でも、若干定量的に問題が生じるが、近似的なシミュレーション法としては用いることができる。

付録 2 ダイレクトシミュレーションモンテカルロ法とシンプルモンテカルロ法の結果の比較

本論文の 6 章において、DSMC 法を使用したカバレッジシミュレーションのコードを開発しその結果と SMC 法の結果と比較した。その結果、前駆体が極めて希薄であり、計算領域内で Maxwell の速度分布が成り立っているような条件を満たしている場合、DSMC 法と SMC 法は同じ結果を与え、SMC 法は非常に有効なシミュレーション法であるという結果を得た。

しかし、前駆体が希薄ではなくその去就がトレンチ近傍の流れに影響を及ぼすぐらい大量に存在し、かつ壁面上での気相反応速度が速い場合、壁面近傍で圧力差が生じ、定圧、定温の Maxwell 近似が成り立たなくなる可能性がある。そこで、SMC 法の適用範囲および Maxwell の速度分布の過程の妥当性を確認するために、気相中に成膜前駆体のみが存在すると仮定し(第 2 章～第 6 章までの議論はいずれも希薄な前駆体を仮定)、付着確率を様々に変化させた場合の壁面近傍の速度分布がどのようになるかを DSMC 法によって検討した。

図 付 2-1 に計算領域のモデル図を示す。計算領域下部に表面反応が起きる面を配置しその面から平均自由行程(λ)の 10 倍離れたところに上部の計算領域境界を設定した。左右境界は周期境界としている。速度境界条件として Z 方向の速度勾配一定、Y 方向の速度 0 を仮定した。境界面で前駆体の速度分布が Maxwell の速度分布(式(付 2-1))に従うように乱数を使って前駆体の速度を決定し、計算領域内に入射した。

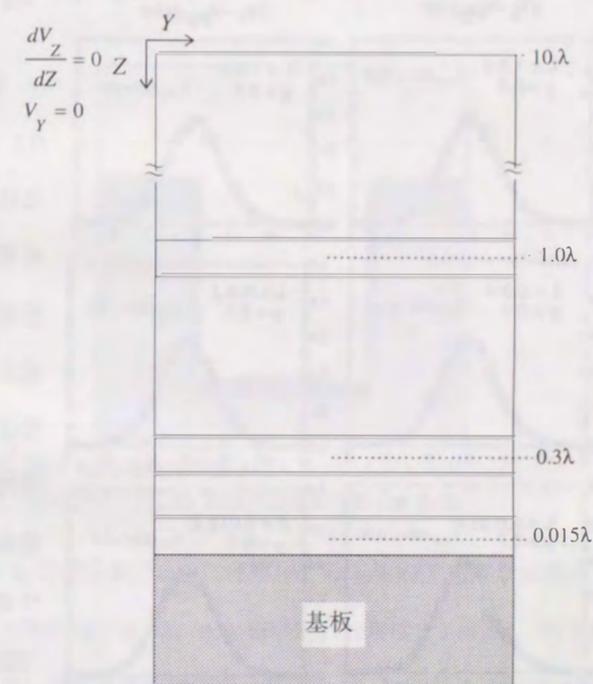
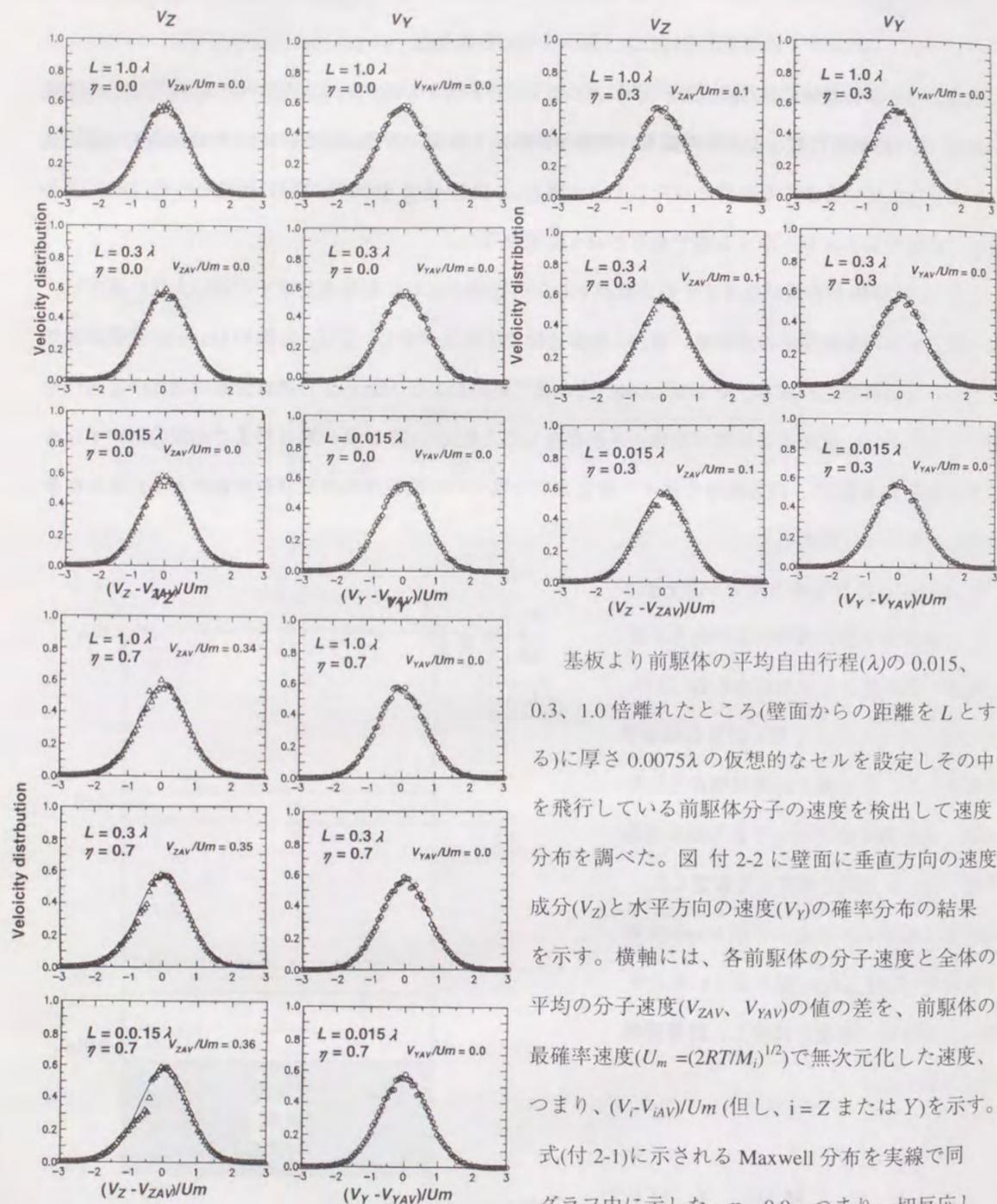


図 付 2-1 DSMC 計算領域モデル図

$$P(V_i)dV_i = \left(\frac{M_i}{2RT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{M_i V_i^2}{2RT}\right) dV_i \quad (\text{付 2-1})$$

($i = X, Y, Z$)

$P(V_i)$ は速度成分が V_i から $V_i + dV_i$ にある確率。 R は気体定数、 M_i は前駆体の分子量。



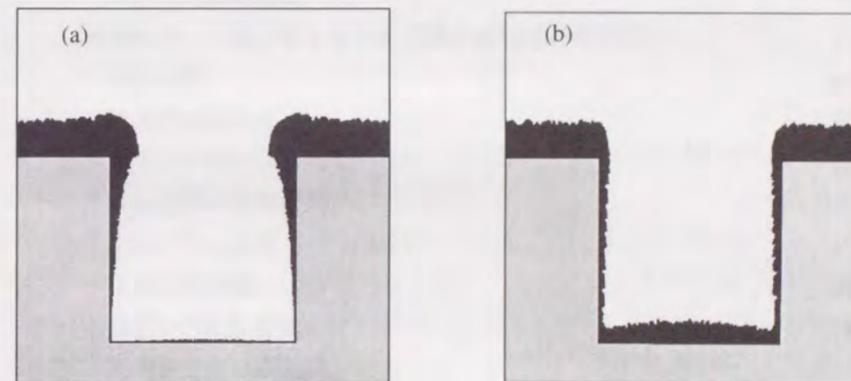
図付 2-2 反応速度の違いによる Maxwell 速度分布からのずれ

の距離に関わらず完全に実線に一致している。つまり、表面反応しない気体で気相が満たされている

基板より前駆体の平均自由行程(λ)の 0.015、0.3、1.0 倍離れたところ(壁面からの距離を L とする)に厚さ 0.0075λ の仮想的なセルを設定しその中を飛行している前駆体分子の速度を検出して速度分布を調べた。図付 2-2 に壁面に垂直方向の速度成分(V_z)と水平方向の速度(V_y)の確率分布の結果を示す。横軸には、各前駆体の分子速度と全体の平均の分子速度(V_{ZAV} 、 V_{YAV})の値の差を、前駆体の最確率速度($U_m = (2RT/M_i)^{1/2}$)で無次元化した速度、つまり、 $(V_i - V_{iAV})/U_m$ (但し、 $i = Z$ または Y)を示す。式(付 2-1)に示される Maxwell 分布を実線で同グラフ中に示した。 $\eta = 0.0$ 、つまり一切反応しない時 Z 方向、 Y 方向の速度成分とも壁面から

場合は壁面が存在しても気相中の分子速度分布には一切影響しないことが分かる。 $\eta = 0.3$ の時、つまり壁面で 3 割の前駆体は再飛散せずに壁面に取り込まれる場合、壁面方向に向かって分子速度の 1/10 程度の流れが生じている。これは、壁面に衝突した前駆体の一部が取り込まれることで密度差 (圧力分布)が生じ、壁面に向かって前駆体が流れているためである。また、壁面近傍($L = 0.015\lambda$)での V_z 方向の速度分布は単に Maxwell 分布に一定方向の速度が加わったのではなく、分布形状自体が乱れていることがわかる。これは壁面から気相中に再飛散する前駆体数が減っているためと考えられる。しかし、 λ 程度、壁面より離れると速度は Maxwell の分布則とはほぼ一致している。 $\eta = 0.7$ になるとこの速度の乱れはますます強くなる。気体は壁面に向かって分子速度の 3 割以上もの高速で流れ込んでいる。また、壁面近傍での Maxwell 速度分布からの乱れも大きい。しかし、この場合でも壁より λ 程度か、もう少し離れば分子速度の分布は Maxwell の速度に流れ込みの平均速度を加えたものとはほぼ等しくなる。

本論文で研究対象にしている YSZCVD のように、非常に希薄な原料を使用した CVD の場合、前駆体が衝突する相手は、殆ど 100%キャリアーガス(希釈用のガス)と考えることができ、キャリアーガスの速度分布は特定方向に流れていない Maxwell の分布則に従う。よって、SMC 法の適用は妥当だと考えられる。



図付 2-3 $\eta = 1.0$ で希薄前駆体の場合、及び 100%前駆体の場合のステップカバレッジ ($T = 973\text{K}$ 、 $P = 40\text{kPa}$ 、但し、(b)については T 、 P は上部境界近傍での条件)

図付 2-3 は、気相を占めるキャリアーガスとして窒素分子(N_2)、前駆体として極めて希薄な仮想分子 N_2^* を仮定して、計算域全域で $P = 40\text{kPa}$ 、 $T = 973\text{K}$ ($Kn = 0.11$)、 $\eta = 1.0$ の場合(図付 2-3-(a))と、計算域全域が 100%前駆体 N_2^* で占められている場合で、上部境界近傍で $P = 40\text{kPa}$ 、 $T = 973\text{K}$ 、 $\eta = 1.0$ の場合(図付 2-3-(b))の DSMC 法によるシミュレーション結果の比較図である。図付 2-3-(a)では Kn はどこでも 0.11 であり前駆体は多数の分子衝突を繰り返しながら拡散していき、トレンチ入口で成膜し易い。一

方、前駆体だけしか存在しない(b)の場合、壁表面で反応により前駆体が消失することによりトレンチ底に近づけば近づくほど圧力が低下し、トレンチ内部への流れ込みが生じる。ゆえに、(a)と比較してステップカバレッジが良くなる。実際のCVD系では図付 2-3-(b)のように、高圧でかつ気相が全て $\eta=1.0$ の前駆体で占められることはありえないと考えられるが、高濃度の原料が存在しかつ表面反応速度が速い場合や、やはり高濃度で表面反応時に多量の複生成物が生じたりする場合は、分子速度の Maxwell 則の過程が成り立たなくなる可能性があり、そのような系への SMC 法の適用には注意が必要である。

使用記号

A	分子 A	[-]
A*	成膜前駆体(反応中間体)A*	[-]
A _S	アスペクト比 = W/H	[-]
A _V	アボガドロ数	[-]
Bt	ボトムカバレッジ = トレンチ(ホール)の底中心での膜厚/トレンチ(ホール)の上部表面での膜厚	[-]
Bt _{AV}	トレンチ(ホール)の底中心での膜厚の代わりに、底での平均の膜厚で計算した Bt	[-]
C _A	分子 A の濃度	[mol/m ³]
C _{Am}	分子 A の反応管入口濃度	[mol/m ³]
C _{A*}	成膜前駆体(反応中間体)A*の濃度	[mol/m ³]
C _i	分子 i の濃度	[mol/m ³]
C _i *	分子 i のトレンチ内無次元濃度	[-]
C _{i,b}	SMC 計算領域上部境界での i 分子の濃度	[mol/m ³]
C _{i,s}	トレンチ表面での i 分子の濃度	[mol/m ³]
C _{i,0}	トレンチ上部表面での i 分子の濃度	[mol/m ³]
C _p	空気の熱容量	[J/(mol·K)]
d _i	i 分子種の衝突直径	[m]
D _i	分子 i の拡散係数	[m ² /s]
F _G	セルを一つ膜に変えるのに必要な前駆体の衝突数	[-]
Gr	成膜速度	[mol/(m ² ·s)]
Gr*	無次元成膜速度	[-]
H	トレンチ(ホール)の深さ	[m]
J _S	重量換算の成膜速度	[kg/(m ² ·s)]
k	ボルツマン定数 (= 1.380658)	[J/K]
k _a	吸着速度定数	[m/s]
k _{ad,i}	分子 i の吸着速度定数	[m/s]
k _a *	無次元吸着速度定数	[-]
k _d	脱着速度定数	[mol/(m ² ·s)]
k _d *	無次元脱着速度定数	[-]
k _G	気相反応速度定数	[1/s]
k _{GO}	気相反応速度定数の頻度因子	[1/s]
k _{G,i}	成分 i を成膜する時の気相反応速度定数	[1/s]
Kn	クヌッセン数 = λ/W	[-]
Kn _i	分子種 i の Kn	[-]
k _r	膜化速度定数	[mol/(m ² ·s)]
k _r *	無次元膜化速度定数	[-]
k _S	表面反応速度定数	[m/s]

$k_{S,i}$	成分 i を成膜する時の表面反応速度定数	[m/s]
l	自由行程(分子が衝突無しで飛行する距離)	[m]
l_x, l_y, l_z	前駆体の飛行方向の X 、 Y 、 Z 成分	[-]
l_x^*, l_y^*, l_z^*	衝突後の前駆体の飛行方向の X 、 Y 、 Z 成分	[-]
$l_{ ,1}, l_{ ,2}$	衝突後の前駆体の壁に平行方向な飛行方向成分	[-]
l_{\perp}	衝突後の前駆体の壁に垂直方向な飛行方向成分	[-]
L_d	SMC 法で入射後又は衝突後の前駆体の飛行距離	[m]
m	前駆体の質量	[kg]
m_a	前駆体の衝突相手の質量	[kg]
M	DSMC 法での仮想分子の総数	[-]
M_{di}	DSMC 法で Δt 間に上部境界から侵入してくる分子 i の個数	[-]
M_i	i 分子種の分子量	[kg/mol]
n_i	単位体積当たりの分子種 i の個数	[-]
n_{ii}	分子種 i の個数濃度	[1/m ³]
N_d	一個の仮想分子が代表する実分子の個数	[-]
N_{CA}	DSMC 法での Δt 時間間の A 分子種同士の衝突数	[-]
N_{CAB}	DSMC 法での Δt 時間間の A 分子種と B 分子種の衝突数	[-]
N_i	SMC 法での計算上部境界への i 分子種の突入頻度	[mol/m ² ·s]
N_x	SMC 法での計算領域の X 軸方向の分割数	[-]
N_y	SMC 法での計算領域の Y 軸方向の分割数	[-]
N_z	SMC 法での計算領域の Z 軸方向の分割数	[-]
P	圧力	[Pa]
Q	流量	[SCCM]
r	円管式反応管の管軸からの距離	[m]
r_a	吸着速度	[mol/(m ² ·s)]
r_G	気相反応速度	[mol/(m ³ ·s)]
r_H	円管型反応器の内半径	[m]
r_r	脱着速度	[mol/(m ² ·s)]
r_S	表面反応速度	[mol/(m ² ·s)]
r_{Sl}	高濃度の時の表面反応速度	[mol/(m ² ·s)]
r_T	膜化速度	[mol/(m ² ·s)]
R	気体定数 (= 8.314510)	[J/(mol·K)]
R_b	前駆体 $Zr(DPM)_4$ の入射頻度/前駆体 $(Y(DPM)_3)_2^*$ の入射頻度	[-]
R_D	幾何学モデルの仮想的半円柱(半球)の半径	[m]
Re	レイノルズ数 = $\frac{2\rho ur_H}{\mu}$	[-]
S_f	分子の衝突頻度	[mol/(m ² ·s)]
Sh	シャウツド数	[-]
St	ステップカバレッジ = トレンチ(ホール)の底の中心膜厚/トレンチ外	

	部表面膜厚	[-]
St_{AV}	トレンチ(ホール)の底の平均膜厚で求めた St	[-]
t	時刻	[s]
T	温度	[K]
T_{AV}	反応管内平均温度	[K]
T_H	反応管管壁温度	[K]
T_{in}	反応器入口気体温度	[K]
u	反応管内軸方向の流速	[m/s]
u_{AV}	反応管内軸方向の平均流速	[m/s]
U	前駆体の最確率分子速度 ($= \sqrt{\frac{2kT}{m}}$)	[m/s]
U_a	前駆体の衝突相手の最確率分子速度 ($= \sqrt{\frac{2kT}{m_a}}$)	[m/s]
V_0	計算領域の総体積	[m ³]
V_A	前駆体 A の熱平均速度 ($= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$)	[m/s]
V_{ax}, V_{ay}, V_{az}	前駆体の衝突相手の X 、 Y 、 Z 方向の速度成分	[m/s]
V_{mX}, V_{mY}, V_{mZ}	衝突ペアの重心の X 、 Y 、 Z 方向の速度成分	[m/s]
V_i	前駆体 i の熱平均速度 ($= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_i}}$)	[m/s]
V_R	衝突ペアの相対速度	[m/s]
V_{Rij}	衝突ペア(分子種 i と j)の相対速度	[m/s]
V_x, V_y, V_z	前駆体の X 、 Y 、 Z 方向の速度成分	[m/s]
V_{x0}, V_{y0}, V_{z0}	DSMC 法での仮想分子の X 、 Y 、 Z 方向の初期速度成分	[m/s]
V_x^*, V_y^*, V_z^*	前駆体の X 、 Y 、 Z 方向の衝突後の速度成分	[m/s]
$V_{x,i}, V_{y,i}, V_{z,i}$	分子 i の X 、 Y 、 Z 方向の速度成分	[m/s]
$V_{x,i}^*, V_{y,i}^*, V_{z,i}^*$	分子 i の X 、 Y 、 Z 方向の衝突後の速度成分	[m/s]
$V_{x,j}, V_{y,j}, V_{z,j}$	分子 j の X 、 Y 、 Z 方向の速度成分	[m/s]
$V_{x,j}^*, V_{y,j}^*, V_{z,j}^*$	分子 j の X 、 Y 、 Z 方向の衝突後の速度成分	[m/s]
V_{yAV}, V_{zAV}	DSMC 法での Y 、 Z 方向の気体の計算領域内の平均速度	[m/s]
$V_{ ,1}, V_{ ,2}$	壁から再飛散した前駆体の壁に平行方向の速度成分	[m/s]
V_{\perp}	壁から再飛散した前駆体の壁に垂直方向の速度成分	[m/s]
W	トレンチの幅、円筒ホールの直径、正方形ホールの一辺の長さ	[m]
x	反応管管軸方向の反応器入口からの距離	[m]
X	トレンチ奥行き方向(溝に沿った方向)の軸	[-]
X_0, Y_0, Z_0	SMC 法で計算領域へ入射する時の前駆体の X 、 Y 、 Z 初期座標	[m]
X_{i0}, Y_{i0}, Z_{i0}	DSMC 法で計算領域内での仮想分子の X 、 Y 、 Z 初期座標	[m]
Y	トレンチ幅方向の軸	[-]
y_A	分子 A のモル分率	[-]
Z	トレンチ深さ方向の軸	[-]

Z_{ij}	分子種 i が単位時間当たりに分子種 j と衝突する回数	[-]
δ	トレンチ上部表面から計算領域上部境界までの距離	[m]
ϕ	トレンチ(ホール)の拡散速度と表面反応速度の割合を表す無次元数	[-]
η	反応性付着確率	[-]
η_Y	前駆体 $\{Y(DPM)_3\}_2^*$ の反応性付着確率	[-]
η_Z	前駆体 $Zr(DPM)_4^*$ の反応性付着確率	[-]
η^*	みかけの上の反応性付着確率	[-]
Δ	SMC 計算領域を分割する正方(立方)セルの一辺の長さ	[m]
ΔE_0	気相反応速度の活性化エネルギー	[J/mol]
Δt	DSMC 法での時間刻み	[s]
κ	空気の温度伝導度 ($= \frac{\lambda}{\rho C_p}$)	[m ² /s]
λ	平均自由行程	[m]
λ_i	分子種 i の平均自由行程	[m]
λ_G	空気の熱伝導度	[W/(m·K)]
μ	空気の粘度	[μ Pa·s]
μ_{ij}	分子 i と j の換算質量	[kg]
θ	吸着面の被覆率	[-]
ρ	空気のモル濃度	[mol/m ³]
ξ_i	0~1 までの一様乱数	[-]

参考文献

- 1) de Lodyguime, USP 575002 (1893).
- 2) Van Arkel and de Boer, Z. Anorg Allgem. Chem, 148, 345 (1925).
- 3) W. Ruppert et al, USP 2962388 (1954).
- 4) J.M. Blocher and J. H. Oxley, Am Ceram. Soc. Bull., 41, 81 (1962).
- 5) H. C. Theuer, J. Electrochem. Soc., 108, 649 (1961)
- 6) K. Sugawara, R. Takahashi, H. Tochikubo and Y. Koga, Proc. 2nd Int. Conf CVD, 713 (1970).
- 7) S. R. Bhole et al., RCA Rev., 24, 511 (1963).
- 8) E.L. Jordan, J. Electrochem. Soc., 108, 478 (1961).
- 9) R. Greth and W. Scherber, J. Electrochem Soc., 119, 1249 (1972).
- 10) K. Hayakawa, M. Kimura and Y Chiba, Proc Conf. ULSI 11th Mat. Res. Soc., 497 (1996).
- 11) M. J. Cooke, R. A. Heinecke, R. C. Stern and J. W. C. Maes, Solid State Technol., 25, 62(1982).
- 12) M. E. Coltrin, R. J. Kee and J. A. Miller, J. Electrochem Soc., 131, 425 (1984).
- 13) M. E. Coltrin, R. J. Kee and J. A. Miller, J. Electrochem Soc., 133, 1206 (1986).
- 14) T. R. Hogness, T. L. Wilson and W. C. Johnson, J. Amer. Chem Soc., 58, 108 (1936).
- 15) J. H. Purnell and R. Walsh, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 293, 543 (1966).
- 16) P. John and J.H. Purnell, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, 69, 1455 (1973).
- 17) C.G. Newman, H. E. O'Neal, M. A. Ring, F. Leska and N. Shipley, Int. J. Chemical Kinetics, 11, 5949 (1979).
- 18) R.T. White, R. L. Espino^Riso, D. S. Rogers, M. A. Ring and H. E. O'Neal, Int. J. Chemical Kinetics, 17, 1029 (1985).
- 19) J. H. Koh and S. I. Woo, J. Electrochem.Soc., 137, 2215 (1990).
- 20) T. J. Mountziaris and K. F. Jensen, J. Electrochem Soc., 138, 2426 (1991).
- 21) E.J. Kim and W. N. Gill, J. Electrochem. Soc., 141, 3462 (1994).
- 22) Y. Shimogaki and H. Komiyama, Proc. 11th Int. Conf. On CVD, 304 (1990).
- 23) 稲垣隆之, 小宮山 宏, 化学工学論文集, 15, 851 (1989).
- 24) 佐藤恒之, 今石宣之, 化学工学論文集, 16, 483 (1990).
- 25) K. Hasimoto, K.Miura, T. Masuda, M. Tama, H. Sawai and M. Kawase, J Electrochem. Soc., 137, 1000 (1990).
- 26) Q. Zhang and G. L. Griffin, Thin Solids Films, 263, 65 (1995).
- 27) S.C.Jung N. Imaishi and H.-C. Park, Jpn J Appl. Phys., 34, L775 (1995).
- 28) 鄭 相鐵, 今石宣之, 朴 興喆, 化学工学論文集, 21, 143 (1995).
- 29) 鄭 相鐵, 今石宣之, 朴 興喆, 化学工学論文集, 21, 385 (1995).
- 30) S. Chatterjee and C. M. McConia, J. Electrochem Soc., 137, 328 (1990).
- 31) H. J. Kim, Y. Egashira and H. Komiyama, Appl. Phys. Lett., 59, 2521 (1991).
- 32) Y. Tsai and S. B. Desu, J. Electrochem Soc., 140, 2128 (1993).
- 33) I. A. Blech and H. A. Vander Plas, J. Appl. Phys., 54, 3489 (1983).
- 34) R. C. Ross and J. L. Vossen, Appl. Phys. Lett., 45, 239 (1984).

- 35) M. Ikegawa and J. Kobayashi, *J. Electrochem Soc.*, 136, 2982 (1989).
- 36) G.A. Bird, 'Molecular Gas Dynamics', Oxford University Press, Oxford (1976).
- 37) D.G. Coronell and K. F. Jensen, *J. Electrochem Soc.*, 141, 2545 (1994).
- 38) 秋山泰伸, 今石宣之, 化学工学論文集, 18, 212 (1992).
- 39) T. Saito, Y. Shimogaki, Y. Egashira, H. Komiyama, Y. Yuyama, and K. Sugawara, *Appl. Phys. Lett.*, 61, 764 (1992).
- 40) Y. Akiyama and N. Imaishi: *Jpn J. Appl. Phys.*, 34, 6171 (1995).
- 41) Tatsuta, Y. Sato, M. Tamaoki, Y. Egashira and H. Komiyama, *Proc. 13th Int. Conf. CVD*, 53 (1996).
- 42) T.S. Cale, G. B. Raupp and T. H. Gandy, *J. Appl. Phys.*, 68, 3645 (1990).
- 43) 秋山泰伸, 今石宣之, 化工第29回秋季大会, T102 (1996).
- 44) J. C. Rey, L. Y. Cheng, J. P. McVittie and K. C. Saraswat, *J. Vac. Sci. Technol.*, A9, 1083 (1991).
- 45) T. Kawahara, A. Yuuki and Y. Matsui, *Jpn J. Appl. Phys.*, 30, 431 (1991).
- 46) H. Wille, E. Burte and H. Ryssel, *J. Appl. Phys.*, 71, 3532 (1992).
- 47) Y. Egashira, S. Shiga, T. Takahashi and H. Komiyama, *J. Electrochem. Soc. Sprong Meeting '93*, Ext. Abs. 93, 1807, (1993).
- 48) A. Yuuki, Y. Matsui and K. Tachibana, *Jap. J Appl. Phys.*, 28, 212 (1989).
- 49) J. G. Shaw and C. C. Tsai, *J. Appl. Phys.*, 64, 699 (1988).
- 50) J. Perrin and T. Broekhuizen, *Appl. Phys. Lett.*, 50, 433 (1987).
- 51) D. A. Doughty, J. R. Doyle, G. H. Lin and A. Gallagher, *J. Appl. Phys.*, 67, 6220 (1990).
- 52) Y. Okada, J. Chen, I. H. Champbell, P. M. Fauchet and S. Wagner, *J. Appl. Phys.*, 67, 1757 (1990).
- 53) H. Yabe, A. Yuuki and Y. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 2873 (1991).
- 54) K. Watanabe and H. Komiyama, *J. Electrochem Soc.*, 137, 1222 (1990).
- 55) L.-S. Hong, Y. Shimogaki, Y. Egashira and H. Komiyama, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 3652 (1992).
- 56) T. Sorita, S. Shiga, K. Ikuta, Y. Egashira and H. Komiyama, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1952 (1993).
- 57) T. Sorita, T. Satake, H. Adachi, T. Ogata and K. Kobayashi, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 3505 (1994).
- 58) Y. Nishimoto, K. Fujino, N. Tokumasu and K. Maeda, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 2883 (1990).
- 59) R. M. Revin and K. Evans-Luterodt, *J. Vac. Sci. Technol.*, B1 (1), Ja.-Mar., 54 (1983).
- 60) E. W. Thiele, *Ind. Eng. Chem*, 31, 916 (1939).
- 61) 大野 豊, 磯田和男 監修, 新版数值計算ハンドブック, (株)オーム社 1990.
- 62) Q.R. Neureuther et al., *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-27, 1449 (1980).
- 63) R. J. Ruka and J. Weissbart, *J Electrochem. Soc.*, 109, 723 (1962).
- 64) W. Feduska and A. O. Isenberg, *J. Power Sources*, 10, 89 (1983).
- 65) M. Balog, M. Schieber, M. Michman and S. Patai, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1203 (1979).
- 66) M. Balog, M. Schieber, M. Michman and S. Patai, *Thin Solid Film*, 47, 109 (1977).
- 67) L. Ben Dor, A. Elshtein and J. Shappir, *Proc. 4th Euro. Conf. CVD*, 444 (1983).
- 68) 鎌田喜一郎, 松本茂樹, 柴田吉茂, 窯業協会誌, 90, 46 (1982).
- 69) Y. Takahashi, T. Kawae and M. Nasu, *J Cryst. Growth*, 74, 409 (1986).
- 70) R. C. Raied, J. M. Prausnitz and B. E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids 4th ed.", McGraw-Hill, New York 1985.

- 71) H. J. Kim Y. Egashira and H. Komiyama, *J. Chem. Vap. Dep.*, 1, 20 (1992).
- 72) 今下勝博, 舟窪 浩, 木枝暢夫, 加藤誠軌, 水谷惟恭, 日本化学会誌, 12, 1395 (1990).
- 73) L.W. Coughanour, R. S. Roth and V. A. DeProse, *J. Research. Null Bur. Standards*, 52, 2470 (1954).
- 74) S. C. Jung, N. Imaishi and H.-C. Park, *Proc. 13th Int. Conf. CVD*, 253 (1996).
- 75) A. C. Greenwald, N.M. Kalkhoran, F. Namavar, A. E. Kaloyeros and I. Stathakos, *Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of Electronic Ceramics Symp.*, 123, xi+366 (1994).
- 76) G. B. Raupp, F. A. Shemansky and T.S. Cale, *J. Vac Sci. Technol.*, 10, 2422 (1992).
- 77) C. M. McConia and K. Krishnamani, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 2542 (1986).
- 78) J. J. Hasieh, *J. Vac. Sci. Technol. A11*, 78 (1993).
- 79) Y. Shimogaki, T. Okubo, T. Saito, Y. Egashira, K. Sugawara and H. Komiyama, *Proc. 13th VLSI multilevel interconnection conference*, 572, Santa Clara, CA (1996).
- 80) S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe and S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 616 (1994).
- 81) 秋山 泰伸, 中野克之, 佐藤恒之, 今石宣之, 化学工学論文集, 18, 840 (1992).
- 82) Y. Akiyama, T. Sato and N. Imaishi, *Proc. 12th Int. Conf. CVD*, 300, (1993).
- 83) S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooka and Y. Akiyama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2097 (1994).
- 84) Y. Akiyama, T. Sato and N. Imaishi, *J. Cryst. Growth*, 147, 130 (1995).
- 85) Y. Akiyama, T. Sato and N. Imaishi, *Proc. ASME/JSME Therm. Engng. Joint Conf.*, 2, 447 (1995).
- 86) S. Morooka, S. Yan, K. Kusakabe and Y. Akiyama, *J. Memb. Sci.*, 101, 89 (1995).
- 87) Y. Akiyama and N. Imaishi, *Appl. Phys. Letts.*, 67, 620 (1995).
- 88) Y. Shimogaki, Y. Akiyama, T. Ohkubo, T. Saito, Y. Egashira, K. Sugawara, N. Imaishi and H. Komiyama, *Proc. Adv. Metalization and Interconnect Systems for ULSI Applications in 1996*, in press (1997).
- 89) N. Imaishi, T. Sato, M. Kimura and Y. Akiyama, *J. Cryst Growth*, in press (1997).

謝辞

本研究を行なうに当たり、多大な御指導・御鞭撻を賜りました九州大学機能物質科学研究所 今石宣之教授に深く感謝いたします。

また、本論文を作成するに当たり、お忙しい中査読して頂き有用な助言をいただきました九州大学機能物質科学研究所 尾添紘之教授、ならびに、査読のみならず研究に当たり多様なご助言を与えてくださいました九州大学工学部応用物質化学科 諸岡成治教授に心からお礼申し上げます。

本研究を行なうに際して、実際の研究内容のみならず、物事の考え方から研究者としての日常生活まで御助言を与えてくださいました機能物質科学研究所 佐藤恒之助教授に心から感謝いたします。

その他の九州大学機能物質科学研究所の諸先生方、職員の方々および関係者の皆様方、九州大学総合理工学研究科熱エネルギーシステム工学専攻の関係者の皆様方にも大変お世話になりました。ここに併せて深く感謝させていただきます。

九州大学理学部在学中に、科学的問題への取り組み方から解決への探索法など、研究を行なう上での基礎を教授して頂きました九州大学理学部化学科 田中武彦教授に深く感謝いたします。また、同大学在学中、実験の方法から、文献の調査法など実動的面を指導下さいました九州大学理学部化学科 田中桂一助教授に心からお礼申し上げます。実験および学生生活の両面で多様な助言を与えてくださった九州大学理学部化学科 原田賢介、今城尚志 両助手に深く感謝いたします。充実した学生生活を送れるようにご尽力下さりました、九州大学理学部化学科の事務を担当されています山口美喜様に心からお礼申し上げます。また、個々の御名前は失礼ながら略させていただきますが、その他の九州大学理学部化学科の諸先生方並びに先輩、後輩および関係者の方々にも公私共に色々とお世話になりました。

本研究を行なうに当たり、今石研究室の皆様には大変お世話になりました。

助手として今石研に着任した当時に今石研の秘書をなされていた中村恵子様、その後を引き継がれた高尾玖美様、また、現秘書の大津朋子様には、日常の研究上の雑事等で多大なお世話をおかけしました。改めてここにお礼申し上げます。

また、今石研に在学されていた卒業生や現在在校生、研究員、研究生、その他の関係者の皆様方にも公私共に大変お世話になりました。

最後に、私事で誠に恐縮ですが、今日の私があるのも、私の家族の多大な苦勞および協力のおかげであり、改めてここに感謝させていただきます。

