

3次元集積回路電極用 Si マイクロ孔内側壁に超臨界流体を利用して Cu を堆積した際の被覆特性の検討

松原正弘^a, 近藤英一^{b,*}

^a 山梨大学 大学院医学工学総合教育部(〒400-8511 山梨県甲府市武田4-3-11)

^b 山梨大学 大学院医学工学総合研究部(〒400-8511 山梨県甲府市武田4-3-11)

Coverage of Copper Thin Films Deposited on the Sidewall of Through-silicon Vias Using Supercritical Fluids

Masahiro MATSUBARA^a and Eiichi KONDOH^{b,*}

^{a,b} Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering, University of Yamanashi(4-3-11, Takeda, Kofu-city, Yamanashi 400-8511)

Supercritical fluids are high-pressure media possessing both high diffusivity and solvent capability. Metal thin films can be deposited in supercritical fluids from an organometallic compound (precursor) through thermochemical reactions. In this study, copper thin films were deposited in silicon microholes of 10 μm diameter and 350 μm depth to the fabricate through-silicon vias (TSVs) used in three-dimensional silicon integrated circuits. The fabrication temperatures and pressures were varied respectively within 180–280 °C and 1–20 MPa, respectively. The maximum coating depth decreased with deposition temperature, although a peak maximum of the depth was observed at around 10 MPa. The dependence of temperature and pressure on the coating depth was discussed using a Thiele model, which describes the balance between diffusive transport and consumption of the precursor. The model results and experimental results showed good agreement. Diffusion constants of the precursor in the silicon microholes were estimated from the observed maximum coating depths.

Keywords : Through-silicon Vias, Supercritical Carbon Dioxide, Copper Thin Films

1. 緒言

大規模集積回路 (large-scaled integrated circuit, LSI) の小型化・高集積化に対する要求はとどまることがないが、近年微細化コストの低減ならびに多機能化への要求に対応するため、LSI を三次元化する技術の開発が進んでいる¹⁾。単一基板上にデバイス層を積層する手法は技術的に極めて困難であるので、ここでいう三次元化技術は薄化した Si チップ間を配線で接続しながら積層していくものである。チップを積層してボンディングワイヤーにより接続する技術はすでに実用化されているが、配線長が著しく大きいと信号の遅延が生じ高速の動作は不可能である。実用化に近い三次元化技術は、チップの周縁部にチップを貫通する電極を配置しバンプ電極で相互に接続するものである。将来的には、回路内の任意の位置に貫通電極を配置することが望ましいとされる。電極部分がチップ面積を圧迫することは望ましくなく、また高速動作のためには配線密度を高くとる必要がある。すなわち、チップ内部の配線のように可能な限り細い配線とすることが望ましい。Si チップはハンドリングなど製作上の理由から数十 μm 程度の厚さは確保しなければならない。したがって、要求される貫通電極は径が 5–10 μm で長さ(深さ)が数十 μm 程度の高アスペクト体となる。将来的に配線と同等の 100 nm ~

1 μm 程度の径が必要になると想定されるから、アスペクト比はさらに厳しくなる。

貫通電極は、あらかじめエッチングした開孔に配線金属を充填して形成する。金属としては低抵抗の Cu が望ましい。めっき法単独では高アスペクトの埋め込みには限界があり、特に電解めっき前のシード層の形成技術がない。そこで我々は超臨界 CO₂ 流体を利用した Cu 薄膜堆積技術の適用を検討することにした。この堆積技術は、超臨界 CO₂ 中で有機金属錯体を還元し薄膜を堆積するもので、Cu の他に Pd, Au, Ni, Pt, Rh などの堆積も試みられている^{2)~12)}。超臨界 CO₂ は液体に近い密度と溶媒力に加え、気体なみの高い拡散性と低粘度をもち、しかも表面張力ゼロであるために、狭い構造の内部へも浸透していく特異な流体である。このため、薄膜堆積の媒体として用いると、埋め込み性、段差被覆性に極めて優れていると期待され、微細配線や貫通電極用の開孔への金属の埋め込みや内部被覆には極めて適しているといえる。また、有機物質を溶解する作用があり、試料表面の付着物をクリーニングする効果がある他、工程が簡単化でき、CO₂、原料、溶剤などが回収できるので環境に優しい技術として期待されている。

以上の観点から、超臨界流体中薄膜堆積法における、三次元集積回路用 Si 貫通電極用テスト Si マイクロ孔内への Cu 堆積の特性を検討したので報告する。

* E-mail : kondoh@ccn.yamanashi.ac.jp

2. 実験

図1に装置の概略図を示す。原料の金属錯体には copper(II) bis-diisobutylmethanate, $\text{Cu}(\text{dibm})_2$ を使用し、これを補助溶剤(アセトン)に溶解しポンプにより連続的に CO_2 に注入した。反応容器内の温度分布の均一化を図るために 150°C に設定されたプレヒート(予熱)容器を反応容器の手前に配置し、流通する CO_2 を予備加熱した。プレヒート容器と反応容器はいずれもステンレス製高圧容器で、それぞれヒータで加熱した。反応容器の内部寸法は $6 \times 10 \times 1.5 \text{ mm}$ で、基板面は水平下向き(フェースダウン)で固定した。 H_2 はガス混合ユニットを用いてやはり CO_2 中に連続的に添加した。プレヒートシステム、反応容器、ガス混合ユニットは超臨界状態を維持するため 40°C に設定された恒温槽内に配置した。金属錯体の $\text{Cu}(\text{dibm})_2$ は高純度化学研究所(株)より購入し、そのまま使用した。

実験に使用した試料は、ドライエッチングで開孔した径 $10 \mu\text{m}$ 、深さ約 $350 \mu\text{m}$ のマイクロ孔を持つシリコン基板で、これを $38 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ にカットして特別な洗浄・前処理を施さずにそのまま(as-received)で使用した。Si マイクロ孔は

貫通電極プロセス検討用のテスト構造であるので実際には基板貫通していない。 Cu 膜堆積後の膜厚は表面形状測定器(Dektak)を使用してマイクロ孔パターンの無い箇所の表面膜厚を測定した。マイクロ孔断面は、樹脂包埋、研磨後、JEOL JSM6500 電界放射型走査型二次電子顕微鏡(SEM)や光学顕微鏡で観察した。

堆積の標準条件は、 CO_2 流量 $3.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ ($7.75 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$)、圧力 10 MPa 、温度 220°C とし、温度依存性を調べる場合には $180^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ に、圧力依存性を調べる場合には $1 \text{ MPa} \sim 20 \text{ MPa}$ とした。いずれの場合も堆積時間は 60 min である。なお、 CO_2 に対する H_2 、 $\text{Cu}(\text{dibm})_2$ 、アセトンのモル比はそれぞれ 1.53% 、 0.0292% 、 5.29% である。

3. 結果

3.1 マイクロ孔内 Cu 堆積の温度・圧力依存性

図2は試料断面の光学顕微鏡写真で、マイクロ孔内部の堆積の様子を示すものである。堆積時の圧力は 10 MPa である。矢印で Cu が被覆されている範囲を概略示した。基板の厚さ($420 \mu\text{m}$)を基準として最大堆積到達深さ(以下堆積深さ)を求め図3に示す。温度の低下とともに堆積深さが増加してい

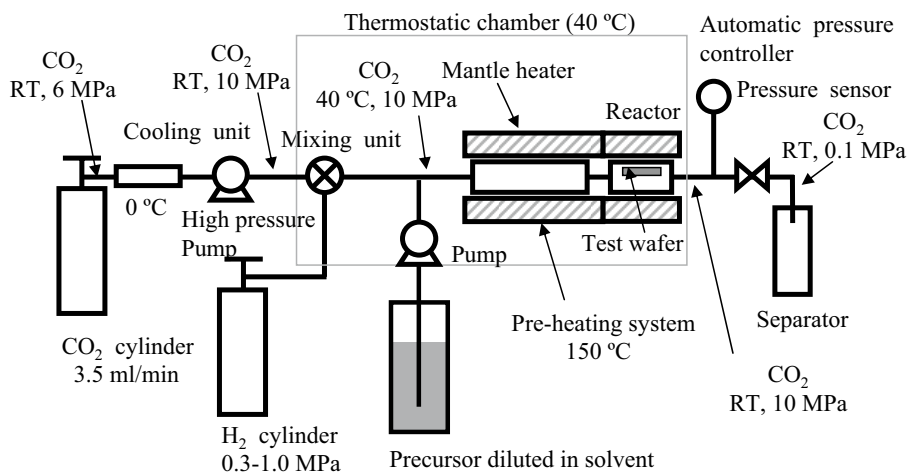


Fig.1 Schematic diagram of deposition apparatus.

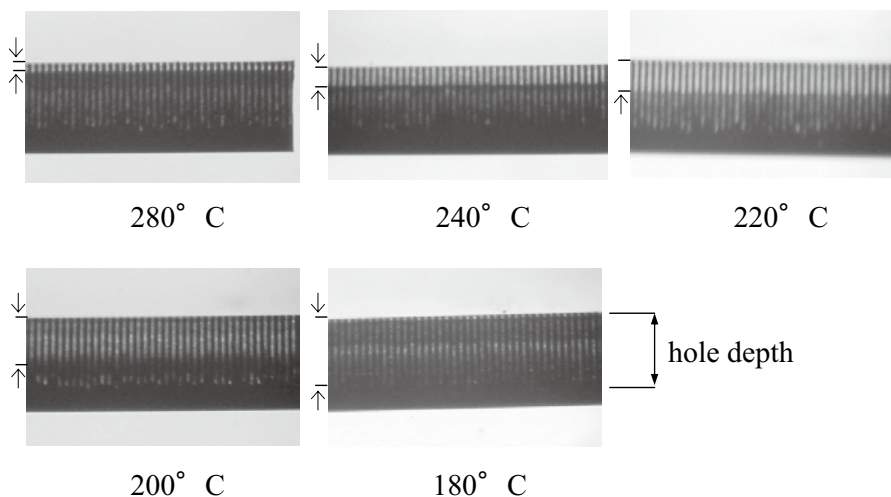


Fig.2 Cross-sectional optical micrographs of specimens. Substrate thickness is $420 \mu\text{m}$. Arrows indicate coating thickness.

ることがわかる。

堆積の様子を仔細に観察するため一部について断面 SEM 観察を行った。図 4 に 240°C で堆積した断面 SEM 写真を示す。堆積膜は良い被覆性を示していたが、表面から深部に行くに連れて膜厚が小さくなっていった。図 5 は入口部の SEM 写真を堆積温度ごとに比較するものである。温度が高くなるとともに膜厚が増加し、同時に堆積深さが減少していることがわかる。堆積深さはおおむね光学顕微鏡の観察結果と一致していた。なお、マイクロ孔との隙間は断面を研磨した際に剥離したものであり、200°C の試料の最表面が厚く見えるのは剥離した Cu 膜に研磨粒子が回り込んでいるためである(矢印部)。

堆積深さの圧力依存性を図 6 に示す。堆積深さは CO₂ の臨界点(7.38MPa)付近で急峻に増加し 13MPa 付近でピークをとりその後緩やかに減少した。

3.2 平坦部での堆積の温度・圧力依存性

堆積深さと平坦部の膜厚の相関を調べるため、平坦部膜厚

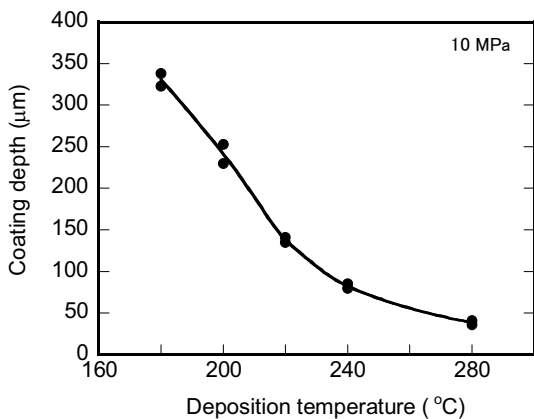


Fig.3 Temperature dependence of coating thickness.

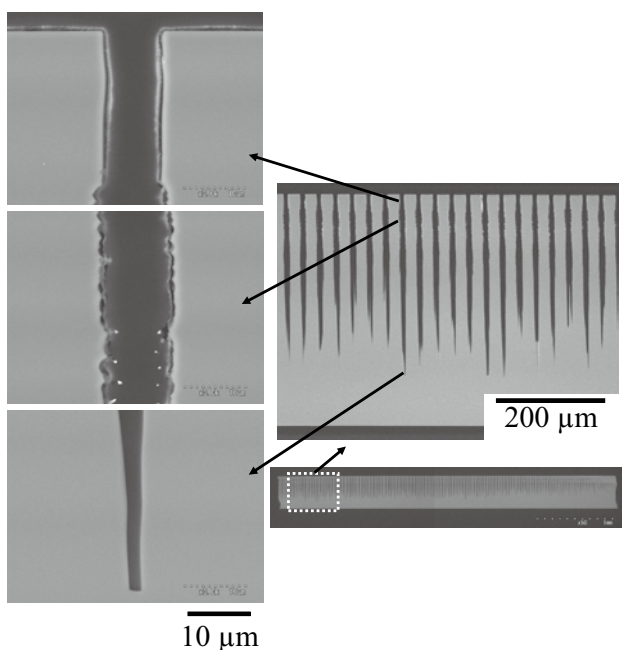


Fig.4 Cross-sectional SEM images of a specimen processed at 10 MPa and 240°C.

を段差計で測定して温度、圧力との関係を整理した。Cu の堆積速度の温度依存性を図 7 (a) に(圧力は 10 MPa 固定)、圧力依存性を図 7 (b) に(温度は 220°C に固定)それぞれ示す。堆積の温度依存性については、図 3 に示す温度依存性と明瞭な逆相関が認められたが、圧力についてみると実験範囲内では成長速度との間に非常に良好な直線関係が成立しており、極大ないし飽和を示す図 6 とは異なる結果となった。

3.3 堆積 Cu の EDX 分析結果

堆積特性を議論するうえで膜質について確認を行うことは重要であるので、参考までに SEM を用いたエネルギー分散型特性 X 線解析による定性分析を行った結果を述べる。

図 8 は 10 MPa, 240°C で堆積を行ったサンプルの孔入口部ならびに底部の EDX 分析結果である。底部にはまったく Cu が見られず基板の Si からのスペクトルのみが見られる。底部における分析結果からもわかるとおり C, O は埋め込み樹脂に由来するものである。入口部では強い Cu のスペクトルが得られた。Cu 部でも特に C や O が多いわけではなく、またその他の元素はまったくみられないことから、堆積した Cu は良好な膜質を有していると考えられる。なお、この膜の比抵抗は約 2.0 μΩ・cm であった。

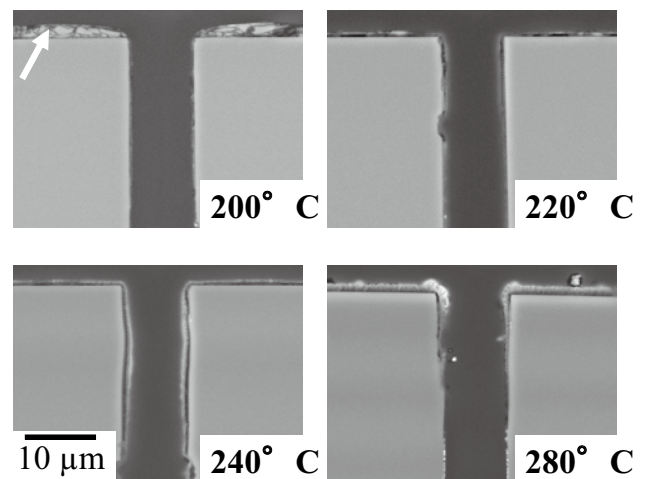


Fig.5 Comparison of cross-sectional SEM images of hole entrances for specimens processed at 10 MPa. Arrow indicates abrasives.

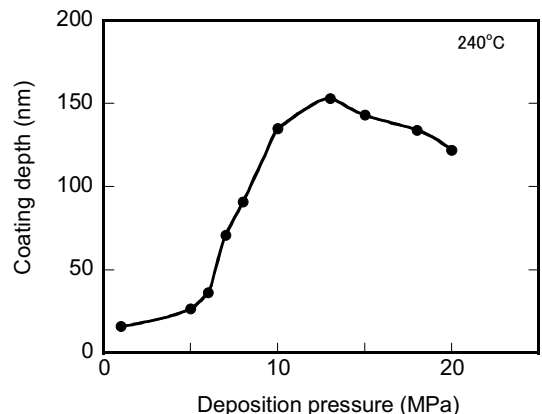


Fig.6 Pressure dependence of coating thickness.

4. 考察

マイクロ孔内における堆積の深さ限界(堆積深さ)の存在は、マイクロ孔の入口部分と内部とでは膜厚が異なり、深いほど膜厚が減少することを示している。マイクロ孔内における膜厚の分布は、入口部における原料の流入と内部における消費のバランスにより定まると考えられる。そこで、堆積深さに及ぼす実験パラメータの影響について、マイクロ孔内における膜厚分布モデル計算を行い、モデルにおいてある一定値までに膜厚が減少する距離と実験の堆積深さを比較し、モデルの適用可能性について検討することにした。

4.1 膜厚分布のモデル化

4.1.1 Thiele モデル式

反応容器を流通するCO₂の流速に対して、Siマイクロ孔の入口径を代表長としてPeclet数を見積もると10⁰オーダーとなり、孔内への移流による物質輸送は考えなくて良い。すなわちマイクロ孔内部における原料物質のバランスは、入口からの拡散と内部に堆積による消費により決まり、Thiele型のモデル¹³⁾が適用できる。

半径Rの円筒管内における物質バランスを考えると、半径方向の原料濃度が均一であるとして、軸方向の微小要素

dxに拡散で流入する原料の量は、拡散係数をDとして単位時間当たり

$$-\pi R^2 D \frac{dC}{dx} \Big|_x \dots\dots\dots (4.1)$$

である。ここでxは軸方向の距離で入口はx=0、Cは原料の体積濃度である。流出量は

$$-\pi R^2 D \frac{dC}{dx} \Big|_{x+dx} = \pi R^2 D \left(\frac{dC}{dx} \Big|_x + \frac{d^2C}{dx^2} dx \right) \dots\dots\dots (4.2)$$

である。一方後ほど示すように成長速度は濃度の関数で、これをG(C)とおくと、微小要素の管壁に堆積する物質質量Sは

$$S = 2\pi R \rho_{\text{film}} G(C) dx \dots\dots\dots (4.3)$$

である。ここでρ_{film}は堆積物質の体積モル密度である。Cをモル分率でとり、流体の体積モル密度をρ_{fluid}として、微小要素あたりの発散を0ととると(定常状態)、

$$R \rho_{\text{fluid}} D \frac{d^2C}{dx^2} - 2 \rho_{\text{film}} G(C) = 0 \dots\dots\dots (4.4)$$

が成立する。入口x=0における原料濃度をC₀、底部x=350μmで対称境界条件のもとでこれを解いて円筒管内の濃度分布と各位置における成長速度を求めた。拡散係数は、Chapman-Enskogの式¹⁴⁾から原料であるCu(dibm)₂がCO₂の中を拡散する場合の値を推算して用い、密度ρ_{fluid}は各圧力におけるCO₂の値を用いた。

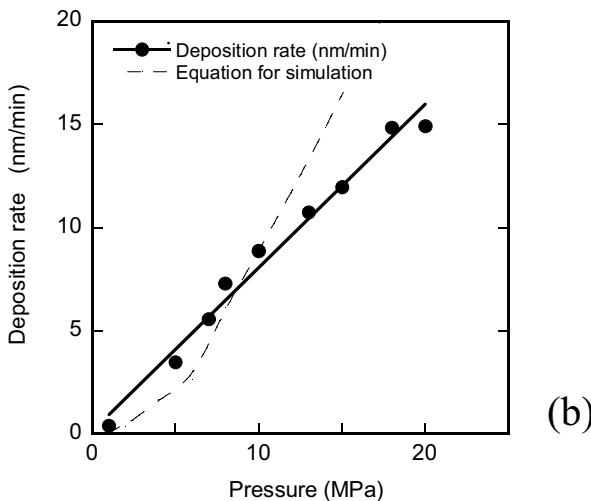
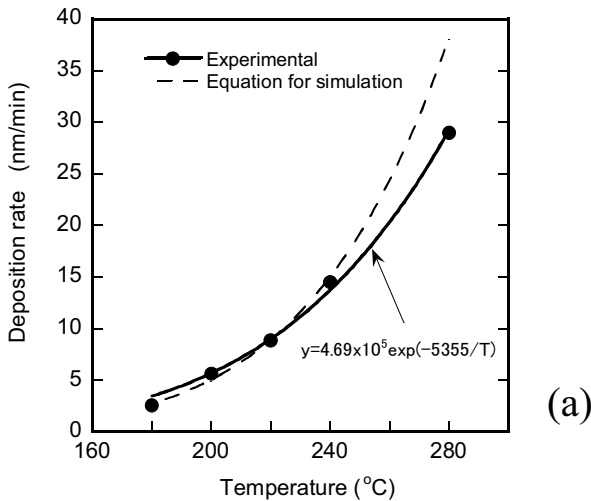


Fig.7 Temperature (a) and pressure (b) dependences of deposition rate for blanket Cu films.

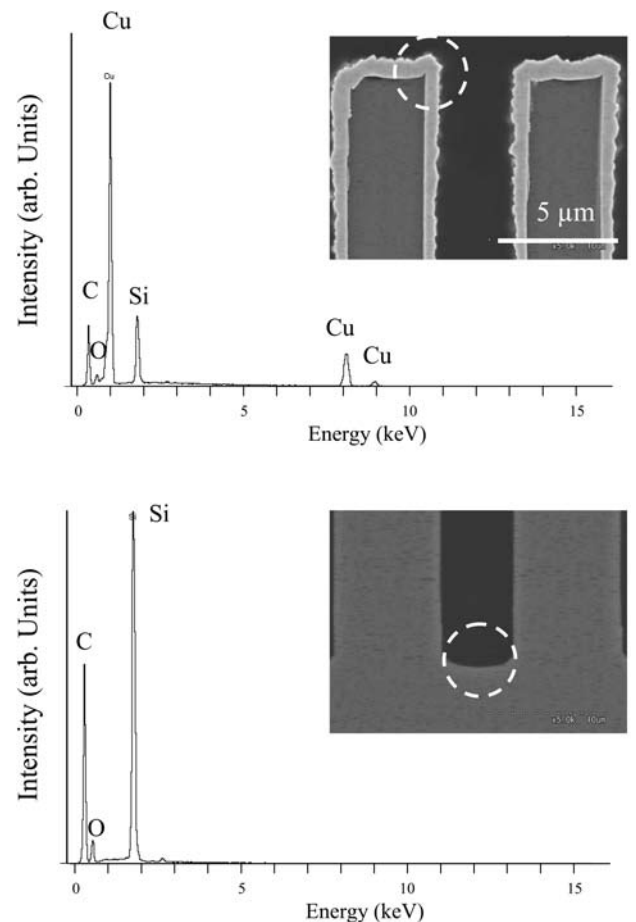


Fig.8 EDX analysis of a deposited film.

4. 1. 2 反応速度式

成長速度の濃度依存性 $G(C)$ は原料濃度 C に対して複雑な形をとることが多く (4.4) 式を解析的に解くことは一般に困難である。本研究では、Cu の堆積速度 $G(C)$ には次式を使用して数値的に解いた。

$$G(C) = 8.26 \times 10^6 \exp\left(-\frac{3990}{T}\right) \frac{\left(63.4 \exp\left(\frac{1850}{T}\right) C\right) \sqrt{4040 \exp\left(-\frac{6250}{T}\right) C_{H_2}}}{\left(1 + 63.4 \exp\left(\frac{1850}{T}\right) C + \sqrt{4040 \exp\left(-\frac{6250}{T}\right) C_{H_2}}\right)^2}$$

(nm/min) ... (4.5)

この式は Langmuir-Hinshelwood 型の表面反応速度式で、式中の各係数は本研究と同じ実験系において堆積温度 180 ~ 280 °C、 H_2 濃度 $C_{H_2} = 5.63 \times 10^{-3} - 1.53 \times 10^{-2}$ 、Cu(dibm)₂ 濃度 $C = 6.1 \times 10^{-6} - 2.9 \times 10^{-4}$ という広い範囲で得られた 43 データを非線形回帰して得られたものである¹⁵⁾。特定の試験系列では若干のずれも生じるので、(4.5) 式を今回のモデル計算に用いるにあたっては、本研究における標準の温度・圧力条件 10 MPa、220 °C の堆積速度を基準として式中の前指数項を調整した。この式の与える曲線を図 7 各グラフ中に破線で示す。本研究では、深さ方向の膜厚分布を直接測定せず堆積深さにより膜厚不均一性を代表させている。膜厚分布と計算結果の一致の程度を比較するわけではないので、大まかな傾向の検討を行ううえでは十分であると考えている。この式は 10 MPa で得られたものであるため、堆積速度の圧力依存性を考える場合には式中の濃度項を分圧に変換した。

4. 2 堆積深さの温度依存性

図 3 との対応を図るべく各温度におけるマイクロ孔内膜厚分布を計算した結果を図 9 (a) に示す。温度の低下とともに膜厚は減少するが、マイクロ孔内部まで堆積が生じていることがわかる。これは原料の Cu(dibm)₂ の拡散輸送とマイクロ孔内側面に堆積する反応による消費の程度の違いに起因する。温度が高い場合には反応速度が大きくなるため入口付近で原料が多量に消費され膜は厚くなるが、深部では原料濃度が低くなるため堆積される膜は薄くなる。逆に、温度が低い場合には反応速度が小さくなるので相対的に拡散の寄与が大きくなり、マイクロ孔の深部まで原料が到達できるが膜厚は小さくなるためである。しかし単に両者の競合だけでは低温で膜厚分布が平坦となる傾向は説明できない。式(4.5)は C が十分に大きな場合には C に対する依存性が小さくなる特性を有している。したがって、マイクロ孔内に被覆性よく堆積するためにはこのように濃度に対して依存性がなくなる反応特性領域(0 次反応領域)を利用することが望ましい。

図 3 の堆積深さは光学顕微鏡観察により概略決定したものである。金属の薄膜色は膜厚に依存する。600 nm における Cu の消衰係数は約 4 で¹⁶⁾、表皮深さは 11.9 nm となる。すなわち、連続膜としても 10 nm 程度以上でないと Cu 色を呈さないと考えられる。不連続膜であればさらに多くの堆積量が必要となるが、仮に 10 nm とし図 9 (a) の縦軸を対数化して堆積深さを読み取ると、280, 240, 220, 200, 180 °C の場合についてそれぞれ 116, 146, 168, 193, 221 μm になる。これは図 3 の実験結果よりも温度依存性が小さくなるが、傾向やオーダーとしては一致している。

計算の温度依存性が実際よりも小さくなったのは、主に拡散定数や $G(C)$ (式(4.5)) の温度依存性の予測精度の不足に由来すると考えている。式(4.5)は、指数項を含む重回帰分析式であるので、データ数の多い系列以外では実験結果と数割~数倍程度は異なることがある。また、核発生から島の合体に至る初期成長過程の温度依存性、加えてマイクロ孔側壁の下地状態も被覆状態に大きく影響し、堆積深さを変動させる要因となるであろう。

以上のように、実験結果とモデル計算結果は傾向としては一致しており、不一致の詳細を明らかにするにはさらに検討を要するものの、超臨界流体中における薄膜堆積においても、原料の拡散と消費のバランスを記述した Thiele 型モデルはある程度有効であるといえる。

4. 3 堆積深さの圧力依存性

図 7 (b) に示したように堆積速度は圧力に比例する。温度は一定であるので(4.5)式の頻度因子をこの結果に適合するように調節して、4.2 節と同様のモデル計算を行った。圧力 1, 5, 10, 15, 20 MPa について行った計算の結果を図 9 (b) に示す。圧力の増加とともに堆積深さが増加していることがわかる。膜厚が 10 nm である堆積深さを読み取ると、5, 10, 15, 20 MPa についてそれぞれ、208, 222, 147, 133 μm であり、約 10 MPa 以上で圧力とともに減少する傾向は図 6 とよく一致していた。堆積深さは拡散と膜厚の競合で決まり、圧力が高いと成膜量が増えるのに対し、Chapman-Enskog 式では拡散係

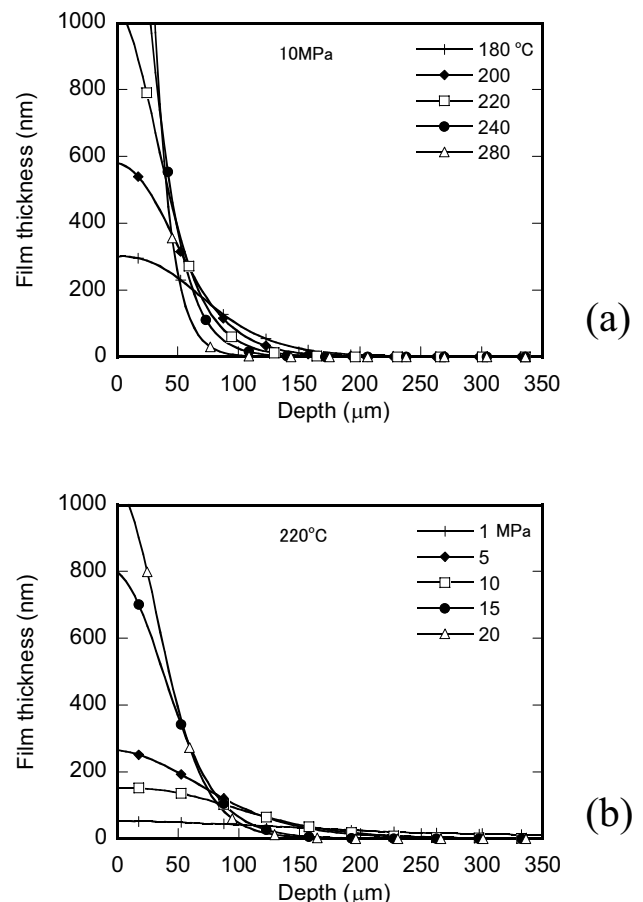


Fig.9 Temperature (a) and pressure (b) dependences of calculated film thickness.

数が圧力に反比例するので圧力が高い領域では拡散が支配的となって被覆深さは減少し、ピークが発生する。しかし 10 MPa 未満における急激な堆積深さの低下は説明できない。

実験で得られた堆積深さ(図6)から拡散係数をモデル計算により推定した結果を図10に示す。約 10 MPa 以上では Chapman-Enskog 式と良い一致が見られるが、低圧力では不一致が大きい。図10の拡散係数の傾向、すなわち臨界点(7.38 MPa)付近で急峻に増加し 13 MPa 付近でピークをとったのち後緩やかに減少する特徴は、CO₂ 中でのナフタレンの圧力に対する物質移動係数で観察されている¹⁷⁾。これは、臨界点以下の低圧では気相液相が分離して輸送係数が小さく、また超臨界点付近では密度揺らぎにより拡散輸送が活発化し、高圧の超臨界相では分子間相互作用により拡散が抑制されるためであると理解されている。ただしここで述べたナフタレンの物質移動係数は、臨界温度(31.1℃)に近い 35℃ で測定された値であるが、本研究の実験温度 220℃ でもこのような機構が作用している可能性がある。

220℃ で 10^{-9} m²/s 台の拡散係数は、液体の拡散係数に相当する。実際の系は CO₂ と Cu(dibm)₂ に加え H₂ とアセトンを含む 4 成分系であるから、圧力が低い場合には液化している可能性が高い。H₂ と CO₂ は完全に混和し¹⁸⁾、Cu(dibm)₂ 濃度は十分低いので、ここでは最も濃度が高い(5.29%)アセトンの影響について考察する。CO₂-アセトンの状態図については CO₂ の臨界温度近傍で多くの研究例がある^{19)~25)}。室温付近では CO₂ とアセトンは液体と気体にそれぞれ二相分離しているが、40℃ では 8MPa 以上で均一相となる。温度上昇とともに臨界点圧力は上昇し、またアセトンの溶解度は上昇していく。本研究のような高温についての研究は行われていないようであるが、我々は窓付き光学セルを利用して少なくとも 8MPa、150℃ 以上では均一相であることを確認している。仮にさらに低圧では二相分離していたとしても、基板は水平下向きに設置されているから気相が接触すると考えられる。Cu(dibm)₂ の CO₂ 中への溶解度は小さいから Cu(dibm)₂ はアセトン濃化相側に分配され、CO₂ 中の Cu(dibm)₂ 濃度は低くなって成膜速度が小さくなるはずである。しかし、図7(b)に示すように試料の平坦部については広い圧力範囲にわたって良好な直線関係が成立しているから、低圧でも同じ成膜メ

カニズムが作用していると考えている。

以上、堆積深さの圧力依存性について議論した。高圧側での減少は拡散係数の低下によるもので、実験結果から推定した拡散係数は Chapman-Enskog の理論と良く一致した。ピークの発生は、低圧では堆積速度が減少するためと考えても良いが、ピーク位置は計算による推定とは大きな差異がある。低圧で(Si マイクロ孔内での)拡散係数が液体並みに低下すると考えることもできるが、状態図²⁵⁾からは液体の発生は予測できないといえる。

5. 結 言

本研究では、フロー方式による超臨界薄膜堆積装置を用いてシリコン基板に設けられた径 10 μm 深さ約 350 μm のマイクロ孔内へ Cu 薄膜を堆積し内部の被覆が可能であることを示し、さらに堆積深さに及ぼす温度および圧力の影響を調べた。温度ならびに圧力の範囲は 180 ~ 280℃、1 ~ 20 MPa である。

マイクロ孔への Cu の堆積深さは温度が高くなるにつれて減少した。最大の堆積深さは約 330 μm で、堆積温度 180℃ で得られた。圧力依存性についてみると、約 13 MPa で堆積深さが最大となった。

細孔内の拡散と原料消費のバランスを記述する Thiele モデルを用いてマイクロ孔内の膜厚分布と堆積深さを推定した。堆積量の推定には Langmuir-Hinshelwood 型の経験的堆積速度式を用いた。堆積深さのオーダーを含め、傾向としては推定値は実験結果に近い値となり、Thiele モデルが有効であることがわかった。温度または圧力が高くなると堆積速度が大きくなるため、原料の消費が大きくなり、原料が孔深部まで到達しにくくなる。堆積深さを大とし被覆性を良好とするためには堆積速度が原料濃度に依存しない領域を利用すれば良いことがわかった。マイクロ孔内の膜厚分布計算には、Chaman-Enskog の式から推算した拡散係数を用いた。実験結果と良く一致したが、圧力 10 MPa 未満では大きな差異がみられた。仮に低圧側で堆積深さの減少が拡散起因と考えての拡散係数を推定すると $\sim 10^{-9}$ m²/s で液体なみに低いと考えられるがその原因は不明である。

謝 辞

Si マイクロ孔サンプルはオムロン(株)からご提供いただきました。ここに謝辞を表します。

(Received March 5, 2009; Accepted June 17, 2009)

文 献

- 1) J. U. Knickerbocker, P. S. Andry, B. Dang, R. R. Horton, M. J. Interrante, C. S. Patel, R. J. Polastre, K. Sakuma, R. Sirdeshmukh, E. J. Sprogis, S. M. Sri-Jayantha, A. M. Stephens, A. W. Topol, C. K. Tsang, B. C. Webb and S. L. Wright; *IBM J. Res. Development*, **62**, 556 (2008).
- 2) E. Kondoh and K. Shigama; *Thin Solid Films*, **491**, 228 (2005).
- 3) E. Kondoh; *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**, 3928 (2004).
- 4) E. Kondoh and J. Fukuda; *Journal of Supercritical Fluids*, **44**, 466 (2008).
- 5) J. M. Blackburn, D. P. Long and J. J. Watkins; *Chem. Mater.*, **12**,

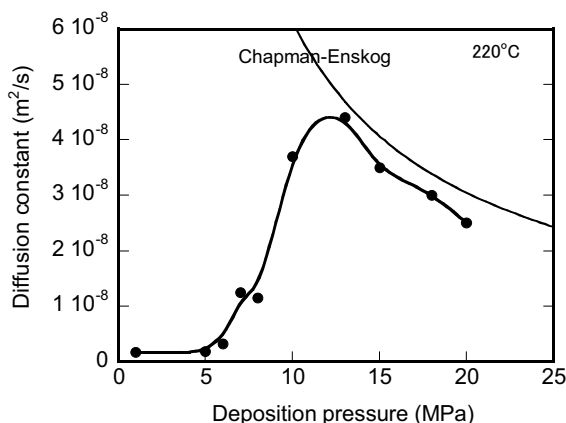


Fig.10 Numerical estimation of diffusion coefficient as a function of pressure.

- 2625 (2000).
- 6) J. M. Blackburn, D. P. Long, A. Cabañas and J. J. Watkins ; *Science*, **294**, 141 (2001).
- 7) A. Cabañas, J. M. Blackburn and J. J. Watkins ; *Microelectronic Engineering*, **64**, 53 (2002).
- 8) A. Cabañas, X. Shan and J. J. Watkins ; *Chem.Mater.*, **15**, 2910 (2003).
- 9) E. Kondoh ; *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, 5799 (2005).
- 10) E. T. Hunde and J. J. Watkins ; *Chem.Mater.*, **16**, 498 (2004).
- 11) A. Cabañas, D. P. Long and J. J. Watkins ; *Chem.Mater.*, **16**, 2028 (2004).
- 12) Y. Zong and J. J. Watkins ; *Chem.Mater.*, **17**, 560 (2005).
- 13) O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, second ed., p. 472 (John Wiley & Sons, 1972).
- 14) 吉田文武 ; 化学機械の理論と計算, 第2版, 第4章, 龜井三郎編, p. 128 (産業図書, 1975).
- 15) M. Matsubara, M. Hirose, K. Tamai, Y. Shimogaki and E. Kondoh ; *J. Electrochem. Soc.*, **156**, H443 (2009).
- 16) M. Wataki, K. Kudo and T. Shibuya ; *Physical Properties and Data of Optical Materials*, p. 122 (CRC Press, 2007).
- 17) G.-B. Lin, G. D. Holder and Y. T. Shah ; *Supercritical Fluid Science and Technology*, eds. K. P. Johnston, J. M. L. Penninger, p. 379 (American Chemical Society, 1989).
- 18) C. Y. Tsang and W. B. Streett ; *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 993 (1981).
- 19) T. Katayama, K. Ohgaki, G. Maekawa, M. Goto and T. Nagano ; *J. Chem. Eng. Jpn.*, **8**, 89 (1975).
- 20) M. Kato, K. Aizawa, T. Kanahira and T. Ozawa ; *J. Chem. Eng. Jpn.*, **24**, 767 (1991).
- 21) C. J. Chang, C.-Y. Day, C.-M. Ko and K.-L. Chiu ; *Fluid Phase Equilibria*, **131**, 243 (1997).
- 22) C. J. Chang, K.-L. Chiu and Y.-C. Day ; *J. Supercritical Fluids*, **12**, 223 (1998).
- 23) A. Bamberger and G. Maurer ; *J. Chem. Thermodynamics*, **32**, 685 (2000).
- 24) M. Stievano and N. Elvassore ; *J. Supercritical Fluids*, **33**, 7 (2005).
- 25) F. Han, Y. Xue, Y. Tian, X. Zhao and L. Chen ; *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 36 (2005).
-