

九州大学中央分析センター

79

センター
ニュース

平成 15 年 1 月

目 次

分析機器解説シリーズ (77)	1
角閃石族鉱物の赤外OH伸縮振動バンドの微細構造	
トピックス.....	12
ナノクラスター制御プラズマCVDによる光安定 a-Si:H 薄膜 作成と膜質評価	
お知らせ.....	21

分析機器解説シリーズ (77)

角閃石族鉱物の赤外OH伸縮振動バンドの微細構造

Fine structure of infrared OH-stretching bands for amphiboles

比較社会文化研究院 環境変動部門 石田 清 隆

比較社会文化学府 国際社会文化専攻 千田 加 菜

ニューヨーク州立大学 (ビンガムトン校) David M. Jenkins

マニトバ大学 (カナダ) Frank C. Hawthorne

1. はじめに

角閃石の構造には (OH) 基を含むことが必須である。このことが認識されたのはトレモラ閃石という種類の熱重量分析によってである (Schaller 1916)。その後、X線による当鉱物の結晶構造解析が行われ (Warren 1930)、角閃石はSi(Al)-O四面体複鎖を骨格とし、大小様々なイオンを収容できるサイト (席) を持った構造をしていることが明らかになった。また、角閃石は様々な岩石にたいいてい多量に含まれ、含まれる岩石の生成条件を反映した結晶構造と化学組成—各陽イオン席を占める元素種とその秩序・無秩序度も含む—をもつため、逆に、岩石の生成条件を解析するのに重要な鉱物の1つである。現在、70種以上の種類が天然に産し、単結晶構造解析例は合成物を含めると300を超える。例えば、前述のトレモラ閃石—フェロアクチノ閃石系角閃石は、 $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_6\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ と表され、Mgと Fe^{2+} が連続して置換したもの、すなわち固溶体をなしている。このシリーズの北部九州地方の産地は、たとえば石灰岩に花コウ岩が貫入して熱変成をあたえた田川の香春岳や、篠栗の熱変成や広域変成を受けた蛇紋石岩体のまわり、やや西に離れて低温高圧型広域変成帯の長崎県西彼杵半島にその美晶が見られる。

化学式量当り2個の(OH)基を含むが、水に換算しても約2.5重量%と、雲母類が約5重量%程度、リョクデイ石や大抵の粘土鉱物が8~15重量%程度含むのに較べてその量は少ない。ところが、この(OH)基の結晶構造上の位置はおおよそ6この四面体の真ん中に沿う方向であり、その赤外(OH)伸縮振動バンドは結晶化学上の多くの情報を含む(図1、水素イオンは、小さな赤い球で示す)。すなわち、2このM1サイトと1このM3とでHイオンが三角錐を作り、最近接陽イオンのM1とM3の情報はず得られる。つぎに、6この四面体のつくる大きな空間にあるA席アルカリイオン(種類によってはアルカリイオンの入らない空席のものもある)、T1(四面体Siを置換するAlはT2席には入りやすく、また、距離が遠いので影響は少ない)、M2、M4、さらに

ンドが消失して低波数がわにシフトしたバンドEが出現する。すなわち八面体層中のM1とM3のうちの一つのFe²⁺が酸化してFe³⁺となり、同時に一つのOHが脱水素してO²⁻-(MgMgFe³⁺)-OH (Ishida 1999) の配列のバンドが出現する。また、チョクセン石ではA~Dのすべてのバンドが分裂して出現している。この分裂は、加熱処理を施しても変わらずに残っているので、チョクセン石構造に本質的な分裂であることが分かる。スペクトル解析プログラムにより、スペクトル解析処理を行った結果を図3に示す。

斜方晶系のホルムキスト閃石とチョクセン石に上記のような微細構造がみられる結晶化学的説明は次のようである。すなわち、斜方晶系の角閃石には八面体を囲む四面体に正六角形により近いA-チェーンと、大きく回転しているB-チェーンの2種類がある。そのため、A-チェーン側にあるO3AH1とB-チェーン側にあるO3BH2の水素イオンは異なる環境にある(表1)。水素イオンの位置はX線構造解析では正確に決め難いのでそれが結合しているO3との距離で示せば、O3-O6(O7-O7が対称面であるので、O3-O6のペアは一つの六角形に同じ距離で2本ある)とO3-O7の短い方をそれぞれA-, B-チェーンで較べると、ホルムキスト閃石ではB-チェーン側の方が0.04~0.05Å短く、チョクセン石ではホルムキスト閃石より大きく0.1~0.2Å程度短くなっている。それで八面体層の上下がおなじチェーンからなる単斜晶系の角閃石に較べ斜方晶系の角閃石の水素イオンには2種類の配位環境があることになる。前述のように、角閃石の(OH)基は水素結合の要素があまりないが、O3-H・O6、O7と、HとO6およびO7が近づくと、それに応じて水素結合の要素が増してくる。水素結合の要素が増すと、そのOH伸縮振動の振動数は一般に減少していくので吸収バンドは低波数側にずれることになる。それで、ホルムキスト閃石の場合はA、Bの2つのバンドが分裂して出現し、チョクセン石の場合は、A~Dのすべてのバンドが分裂して出現するものと考えられる。

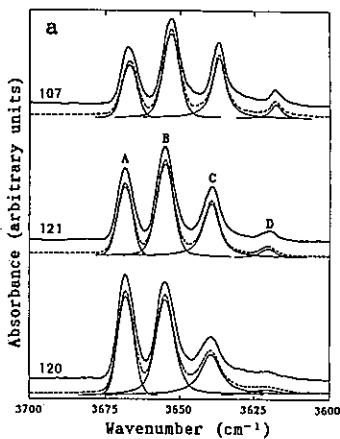


図3a 単斜角閃石の赤外吸収スペクトル解析 解析した各バンド(細い実線)とその和(波線)はずらして示す(以下、同様)

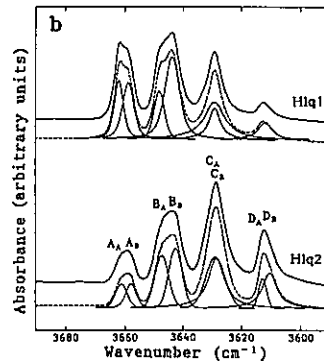


図3b 斜方角閃石ホルムキスト閃石の赤外吸収スペクトル解析

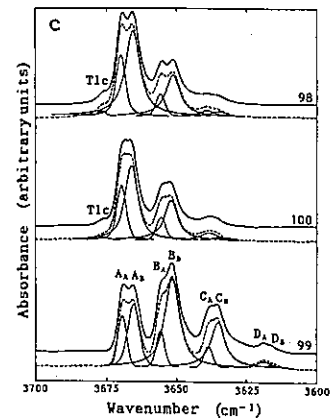


図3c 斜方角閃石チョクセン石の赤外吸収スペクトル解析 Tlc:カッ石(滑石)

表1 ホルムキスト閃石とチョコセン石の結晶構造解析による元素間距離 (Å)
および元素結合角度 (°)

Sample	A-chain		B-chain	
Holm: Brand*	O3A-T1A	3.392	O3B-T1B	3.397
	O3A-T1A	3.505	O3B-T1B	3.496
	O3A-O5A	3.610	O3B-O5B	3.626
	O3A-O6A	3.182	O3B-O6B	3.139
	O3A-O7A	3.278	O3B-O7B	3.230
	O3A-O7A	3.373	O3B-O7B	3.422
	O5A-O6A-O5A	166.0	O5B-O6B-O5B	163.0
	O5A-O7A-O6A	166.5	O5B-O7B-O6B	163.0
Ath: USNM117227†	O3A-T1A	3.492	O3B-T1B	3.442
	O3A-T1A	3.500	O3B-T1B	3.463
	O3A-O5A	3.577	O3B-O5B	3.671
	O3A-O6A	3.292	O3B-O6B	3.174
	O3A-O7A	3.329	O3B-O7B	3.182
	O3A-O7A	3.465	O3B-O7B	3.603
	O5A-O6A-O5A	169.2	O5B-O6B-O5B	157.5
	O5A-O7A-O6A	169.5	O5B-O7B-O6B	157.7
Ath: Q544-PA#	O3A-T1A	3.423	O3B-T1B	3.452
	O3A-T1A	3.508	O3B-T1B	3.512
	O3A-O5A	3.686	O3B-O5B	3.841
	O3A-O6A	3.212	O3B-O6B	3.063
	O3A-O7A	3.303	O3B-O7B	3.108
	O3A-O7A	3.497	O3B-O7B	3.729
	O5A-O6A-O5A	162.3	O5B-O6B-O5B	147.4
	O5A-O7A-O6A	163.9	O5B-O7B-O6B	146.9

*: Walter, Walitzi and Mereiter (1989).

†: Finger (1970), $Mg_{5.53}Fe_{1.47}Si_6O_{22}(OH)_2$.

#: Unpublished data by Ishida and Hawthorne.

(2) トレモラ閃石-フェロアクチノ閃石系のAとB、Cバンドの微細構造

この系の角閃石は、A、M4席に少量のNaイオン、T1席に少量のAlを含むものが多く、T1席Alが0.5を超える（すなわち、Siが7.5以下）とmagnesiohornblende ($Mg > Fe^{2+}$) /ferrohornblende ($Mg < Fe^{2+}$)という別の系になる。しかし、一般にNaやAlの量は少ないので、主にA~Dのシャープなバンドが観測される。

a. Aバンドの微細構造 M4席の1部をMg、Na、Mn、 Fe^{2+} が置換しているトレモラ閃石 ($Ca_2Mg_5Si_6O_{22}(OH)_2$) に於いては、 3674 cm^{-1} のAバンドの低波数側に弱い吸収バンド (Mg置換の場合は、 3669.1 cm^{-1}) ないレシヨルダ (MnやNaが置換した場合) が見られる (図4)。これは、M4-A-M4の並びで、プロトンとの距離に近い2つのM4のうち一方のCaをこれらの元素が置換して、その影響がいずれも低波数側に現れてきたものである。それらは $^{134}Ca^{134}$ (Mg, Fe^{2+}, Mn, Na): ($MgMgMg$)-OH-Aの配列様式に基づいている。

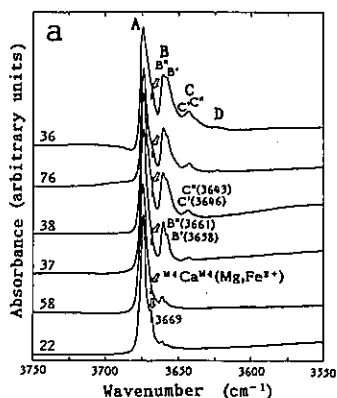


図4a トレモラ閃石-フェロアクチノ閃石系の赤外吸収スペクトル
Mg>Fe²⁺のトレモラ閃石-アクチノ閃石

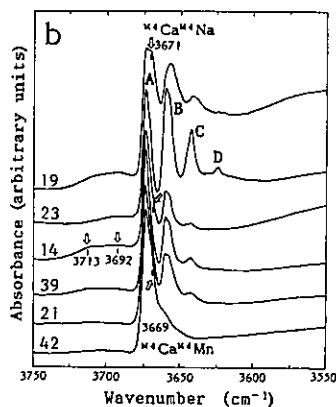


図4b トレモラ閃石-フェロアクチノ閃石系の赤外吸収スペクトル
Mg>Fe²⁺のトレモラ閃石-アクチノ閃石で少量のA席アルカリイオンを含んでくる

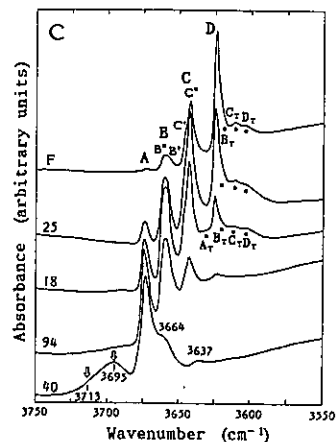


図4c トレモラ閃石-フェロアクチノ閃石系の赤外吸収スペクトル
Mg<Fe²⁺のフェロアクチノ閃石には少量のA席Alによる微細構造 (A_r~D_r) が出現する

b. B と C バンドの微細構造 (M1M1M3)-OHの配置において、水素イオンとM1とM3の距離はトレモラ閃石の場合でそれぞれ2.69Åと2.67Åであり、M3の方が若干短い。また、M1のb軸方向の隣はM1とM4であり、M3の両隣りはM2であるため、両者の環境が異なっている。したがって、2個のM1と1個のM3に入るイオンの組み合わせでBとCのバンドには微細構造が現れることは理論的に示されていた (Strens, 1966) (図5)。

しかし、それらの微細構造は今回トレモラ閃石とアクチノ閃石で初めて観測されたものである。組み合わせから強度比はB"とC"がそれぞれB'とC'の2倍であり、それらの波数はB">B', C">C'となっている (図4a)。

c. T1席Alによる微細構造 T1とT2の2種類ある四面体席のうちSiを置換するAlはT1に選択的に入ることが知られている。この席に入ったAlの影響で、OH伸縮振動バンドが波数の低い方にシフトすることがA席がNaで充填している合成パーガス閃石で研究されている (Della Ventura et al. 1999, Robert et al. 2000)。トレモラ閃石-フェロアクチノ閃石系ではFe²⁺含有量が多いフェロアクチノ閃石寄りの試料で3645~3580cm⁻¹間に四面体Alの影響で低波数側にシフトしたブロードな吸収バンド、A_r~D_r、が観測された (図4c)。

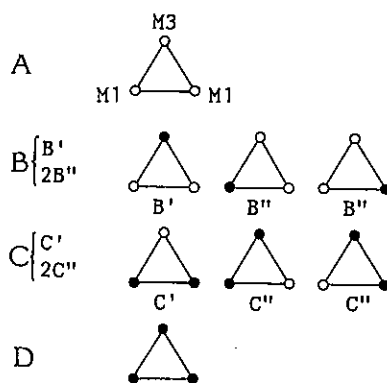


図5 M1とM3席の組み合わせ

(3) 合成トレモラ閃石-含Gaチェルマック閃石

高温高压合成によりOHをFが置換し、M2とT1席に少量のGaが入った系を合成して、それらの試料のスペクトルを図6に示す。OHトレモラ閃石端成分では天然と同じく3674cm⁻¹の強い吸収と3669cm⁻¹の弱いショルダーバンドが観測される。一方、Fトレモラ閃石端成分では微弱な吸収がそれぞれ3670cm⁻¹と3665cm⁻¹に~6cm⁻¹低波数側にシフトして観測される。このことから一方のO3H位置がFで置換したとき、八面体をとうしてもう一方のO3Hが若干の影響を受けることが分かる。また、Ga含有量はOHシリーズよりFシリーズのほうが多く、両シリーズともGaの増加につれてバンドがブロードになりショルダーバンドは不明瞭になってくる。

(4) 合成トレモラ閃石-パーガス閃石系角閃石の微細構造

パーガス閃石NaCa₂(Mg₄Al)Si₆Al₂O₂₂(OH)₂の組成変化は複雑であり、様々なサイト置換が起こる。Mg系でトレモラ閃石との固溶体を高温高压合成して赤外吸収スペクトルを測定した(図7)。A席Naイオンの席占有率、M2/M3席間のAlとMgの分布、T1席Alの席占有率の影響でそのスペクトルは複雑である。パーガス閃石成分の増加につれてA席Naイオンの席占有率が大きくなる。するとO3HはO3-H-Aと繋がっているため、HとNaとの反発力でOH伸縮振動バンドは高波数側にシフトする。一方、T1席のSiをAlが置換していくと、とくにO7との水素結合の要素が強くなり、低波数側にシフトする。また、Mg-パーガス閃石では、M3のMgの1/2をAlが置換して入るので、結局パーガス閃石では、ほぼ同じ強度の2本のブロードなバンドからなりそれらの配列様式は(MgMgMg)-OH-Na:^{IV}Si^{IV}Al、(MgMgAl)-OH-Na:^{IV}Si^{IV}Alと表せる。これらのバンドはさらに、M1M2M3のMg、Al分布とT1のSi/Al分布を反映した微細構造が観測される。

(5) 合成(Ni,Mg,Co)-パーガス閃石の微細構造

パーガス閃石のMg(イオン半径、0.72Å)をNi(0.69Å)、Co(0.745Å)に置換すると、M1、

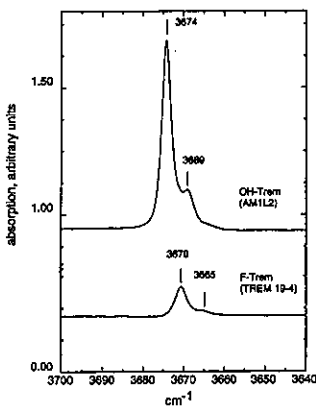


図6a 合成OH-, F-トレモラ閃石の赤外吸収スペクトル

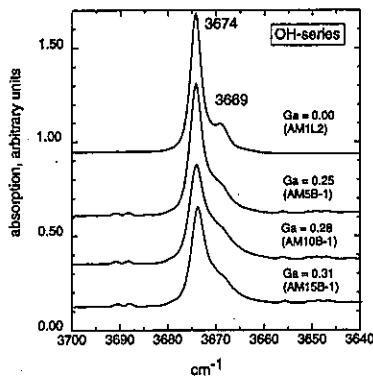


図6b OHシリーズの合成トレモラ閃石-含Gaチェルマック閃石系の赤外吸収スペクトル

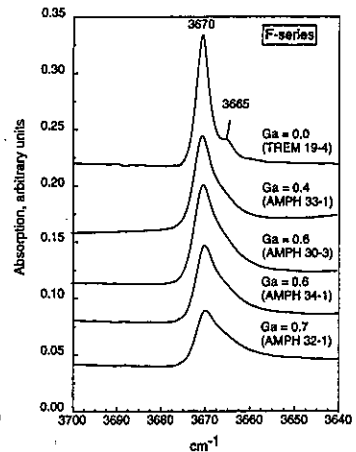


図6c Fシリーズの合成トレモラ閃石-含Gaチェルマック閃石系の赤外吸収スペクトル

M2、M3席において陽イオンの置換が起こる。また、このときA席にはNaが配置し、M4席にはCa、またはCaとNaが配置する。このパーガス閃石のサイト置換は、FTIRによる赤外OH伸縮振動バンドに大きな影響を与える。これまでに、Mgパーガス閃石は赤外スペクトルでほぼ同じ強度の2本のバンドを示し、Co端成分のパーガス閃石 $\text{NaCa}_2(\text{Co}_4\text{Al})\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ では強い1本のバンドを示すことが報告されている (Della Ventura et al. 1998)。これは、Mgパーガス閃石では、八面体に入るAl (^{VI}Al) がM2とM3席にわかれて配置するのに対し、Co端成分では ^{VI}Al がM2席のみに配置するためである。これまでに、Mgパーガス閃石とCo端成分のパーガス閃石についての赤外スペクトルについては報告されているが (Della Ventura et al. 1998)、中間の組成を持つパーガス閃石の赤外スペクトルについては不明である。そこで現在、合成 (Mg,Ni,Co) 系パーガス閃石で赤外スペクトルの解析を行い、陽イオン置換の影響について検討している。

- a. 赤外スペクトル Ni-Mg系とMg-Co系の赤外スペクトルを図8に示す。両者ともほぼ同じスペクトルの変化をしていることより、Ni、Co端成分のパーガス閃石では ^{VI}Al は全てM2席に入

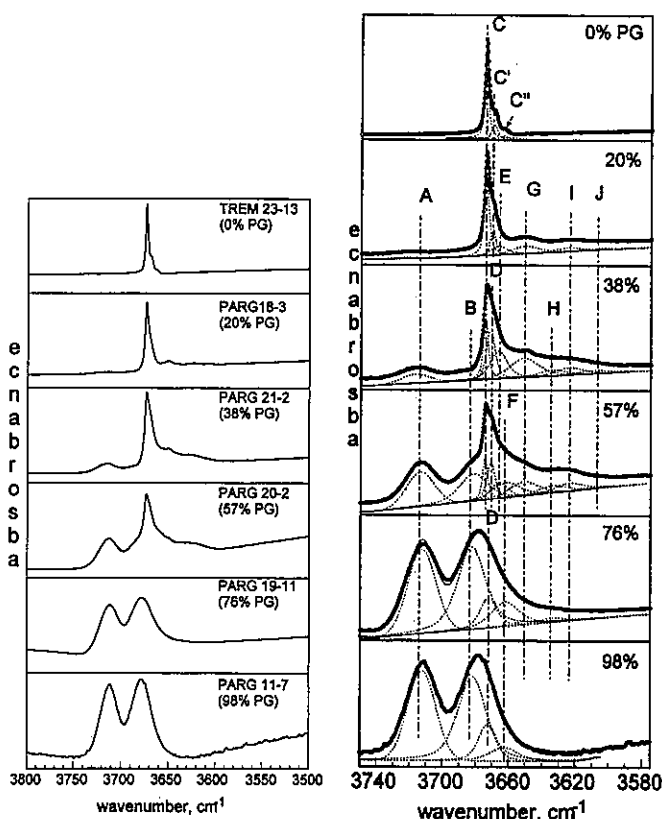


図7a 合成トレモラ閃石-パーガス閃石の赤外吸収スペクトル

図7b 合成トレモラ閃石-パーガス閃石の赤外吸収スペクトル解析

ると考えられる。また、MgとNi、Co端成分の赤外スペクトルに見られる大きなピークが、M1M1M3の組成をほぼ明確に表しているため、それらは前述のようにMgパーガス閃石では高波数側がMgMgMgであり、低波数側がMgMgAlにあたる。また、Ni、Co端成分ではそれぞれNiNiNiとCoCoCoである。これらのバンドは組成変化につれて、徐々に低波数側にシフトしていくと考えられる。また、MgとNi、Co端成分の中間の組成を持つ赤外スペクトルを見ると、非常に複雑なバンドを表している。ここで検討したいのは、¹⁰Alがどの組成からM3席に入らなくなるか、また各M席における陽イオンの配列についてであるが、赤外スペクトルのみから検討するのは困難である。

b. 格子定数の変化 実験より得られた格子定数および体積Vの値を図9に示す。ここで注目するのは、Ni系とCo系では異なる変化を示すことである。Ni置換の割合が減るにつれて、格子定数は徐々に増加しているのに対し、Co系では一旦減少してから増加する傾向が見られる。

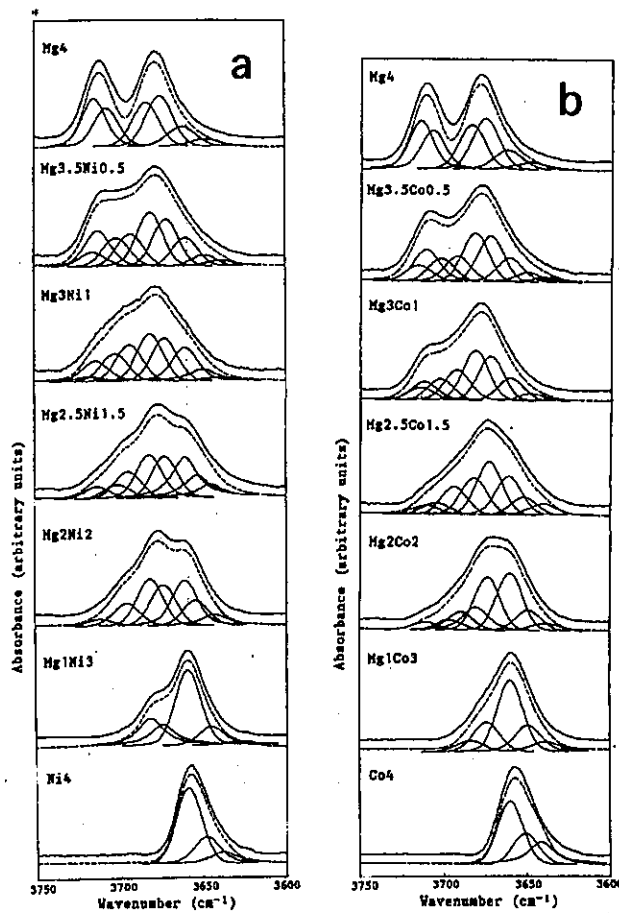


図8 合成(Ni,Mg,Co)-パーガス閃石の赤外吸収スペクトル解析
a: Ni-Mg置換 b: Mg-Co置換

イオン半径は、Ni、Mg、Coの順に大きくなる。単純に考えれば格子定数もその順に徐々に増加していくと考えられるが、Mg-Co系パーガス閃石ではCoの割合が増えてもa、b、Vの値は減少している。これは、Mgパーガス閃石とNi、Co端成分パーガス閃石では、M席の陽イオンの席占有率が違うことにくわえ、b軸の値はM2席に置換する陽イオンの影響が大きく関係することが原因と考えられる。

c. 高分解能結晶構造像 HRTEMによる合成物の高分解能結晶構造像を図10に示す。パーガス閃石の構造はc軸方向に二重鎖を持つ。合成物においては、二重鎖のほかに、5%程度のCMFs(Chain multiplicity faults)を含むことが知られている。本研究の合成パーガス閃石では、CMFsの確認はまだできていないが、c軸方向に配列する約9Å幅の連続した二重鎖が確認できた。

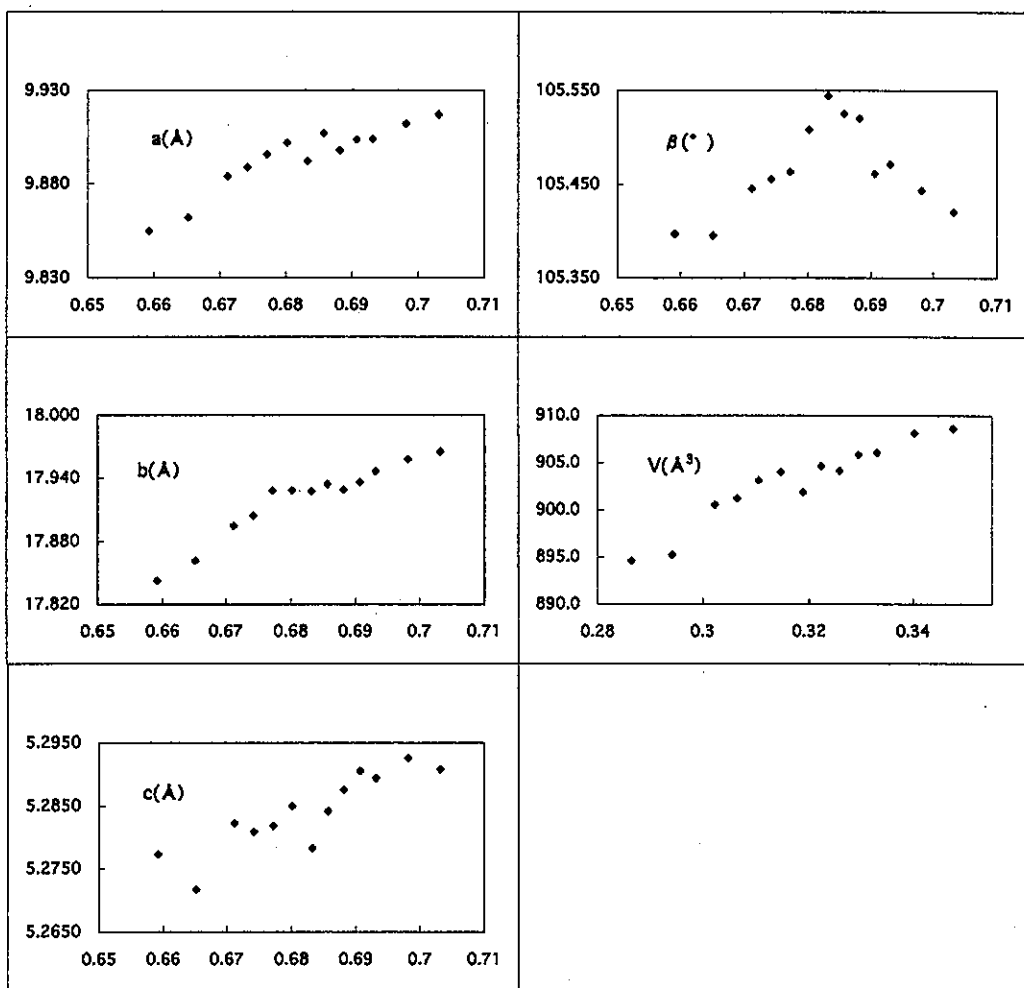


図9 合成(Ni,Mg,Co)-パーガス閃石の格子定数 横軸は平均イオン半径 (Å) , 体積 (Å³)



図10 合成バーガス閃石合成 (Mg-バーガス閃石)の高分解能結晶構造像 (HRTEMイメージ) 縞模様の間隔は約1nm ($b/2$)、電子線はほぼ a^* 方向から入射

謝辞：九州大学大学院理学研究院青木義和教授をはじめ当比較社会文化研究院の進野 勇教授、桑原義博博士には数々の御教示を頂いた。九州大学中央分析センターの渡辺美登里博士、柴田佐和子嬢には実験遂行上種々お世話になり、また、本記事の執筆の機会を頂いた。記してお礼申し上げます。

トピックス

ナノクラスタ制御プラズマCVDによる 光安定a-Si:H薄膜作製と膜質評価

白谷正治、古閑一憲、渡辺征夫 九州大学システム情報科学研究院

siratani@ed.kyushu-u.ac.jp 福岡市東区箱崎6-10-1

1. はじめに

21世紀に電力用太陽電池として主流となることが期待される薄膜Si系太陽電池においては、トップ層に用いられるa-Si:H太陽電池の光劣化が解決すべき最重要課題の一つとなっている。最近、この問題を解決するために2つのアプローチが試みられているが、いずれもシランプラズマ中に発生するサイズが \sim nm以下の非常に小さなパーティクル(ここではクラスタと呼ぶ)が密接に関連している。1番目のアプローチは、アモルファスクラスタのa-Si:H薄膜中への混入を防ぐことにより、膜中のSiH₂結合量を減少させ結果として光劣化を抑制しようとするものである。2番目のアプローチは、逆に結晶のクラスタを積極的にa-Si:H薄膜中へ混入し、膜の歪みを緩和することにより光劣化を抑制しようとするものである。筆者等は、これまで10年以上にわたって明らかにしてきたシランプラズマ中クラスタ成長過程に関する知見をもとに、この両方の観点から研究を進めている。ここでは、まず、クラスタの成長過程を概観した後、アモルファスクラスタとa-Si:H薄膜の膜質との関係について記述し、最後に結晶クラスタの生成について述べる。

2. クラスタの成長過程

筆者等のこれまでの一連の研究により、容量結合型高周波シランプラズマ中のクラスタについて以下の事柄が明らかになっている：
①放電開始直後のクラスタの初期成長は、プラズマとシースの境界領域(以後P/S領域)、特に放電の非対称性が強い場合にはRF電極側のP/S領域で行われる^{6, 7)}；
②クラスタの核形成を含む初期の成長に寄与する粒子種は、長寿命ラジカルSiH₃や負イオンSiH₃⁻ではなく、短寿命ラジカル、特にSiH₂である^{6, 8-10)}；
③クラスタが成長する領域は、P/S付近のラジカル生成領域における短寿命ラジカルの供給(RF電力に比例)、SiH₂とSiH₄の反応速度、

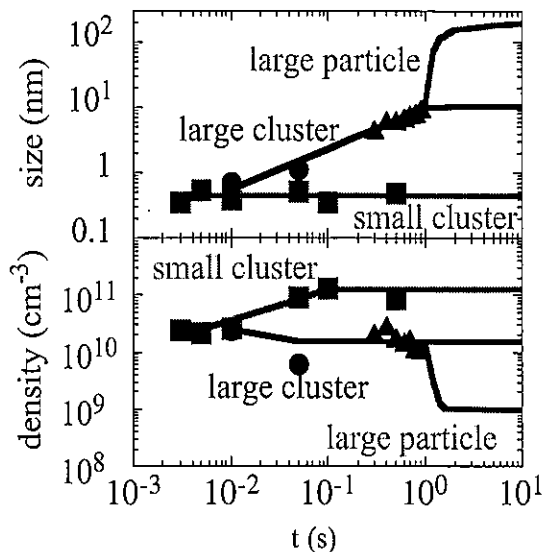


図1 クラスタサイズ・密度の時間推移

SiH₂の拡散速度によって整理することができ、¹¹⁾ 短寿命ラジカルの供給が十分で、SiH₂の反応速度が拡散速度に比べて速い場合には、P/S領域でのみ成長が観測されるのに対し、短寿命ラジカルの供給が不十分か、SiH₂の反応速度が拡散速度に比べて遅ければ、P/S領域のみならずプラズマバルクでも成長が観測される。後者のバルクでも観測される場合のクラスタの成長速度は、前者のそれに比べて1桁程度遅くなり、バルクに輸送されたクラスタの負帯電がその後の成長に必要な。

図1に、クラスタのサイズと密度の典型的な時間推移を示す。放電開始後3ms程度で0.5nm程度の小さいクラスタが、10msで大きいクラスタが、1sで大きいパーティクルが発生し、1s以降ではこれら3種類の気相生成物が共存している（半導体プロセスでのパーティクルは通常数十nm以上のサイズのものを指すことから、本稿では、10nm程度以下をクラスタ、それより大きいものをパーティクルと呼ぶことにする）。プラズマ中の正イオン密度は、 $3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 程度であることと、プラズマの準中性条件から、100nm以上に成長した大きいパーティクルは全て負に帯電していること、10nmの大きいクラスタは殆どが中性であるものの一部負に帯電していること、小さいクラスタは中性であることが分かっている。

図2に、DPD法を用いて測定したクラスタのサイズ・密度から推定した、核形成期におけるクラスタのサイズ分布を放電時間 T_{on} をパラメータとして示す。クラスタは核形成期において2つのサイズグループから形成される。高次シランを表す小さなクラスタは、核形成期全体にわたって定常に存在する。図の放電条件下では、放電開始後約10ms（図中 $T_{\text{on}}=10\text{ms}$ ）でサイズ分布のSi_nH_x ($n \sim 4$)にボトルネックが現れ、大きなクラスタが核発生し狭いサイズ分布で成長する。Si_nH_x ($n \sim 4$)程度からクラスタへの電子付着が盛んとなり、負に帯電したクラスタの寄与によりSi_nH_x ($n \sim 4$)以上のサイズのクラスタが放電領域に静電的に捕捉され滞在時間が長くなる。このことと、ガス滞在時間がクラスタ成長時間に比べて十分長いこと、及びクラスタの壁への付着損失が少ないことが、大きなクラスタの核発生が生じる原因と考えられている。クラスタの体積占有率の時間推移から、核発生後の大きなクラスタの成長は、大きなクラスタ間の凝集とともにモ

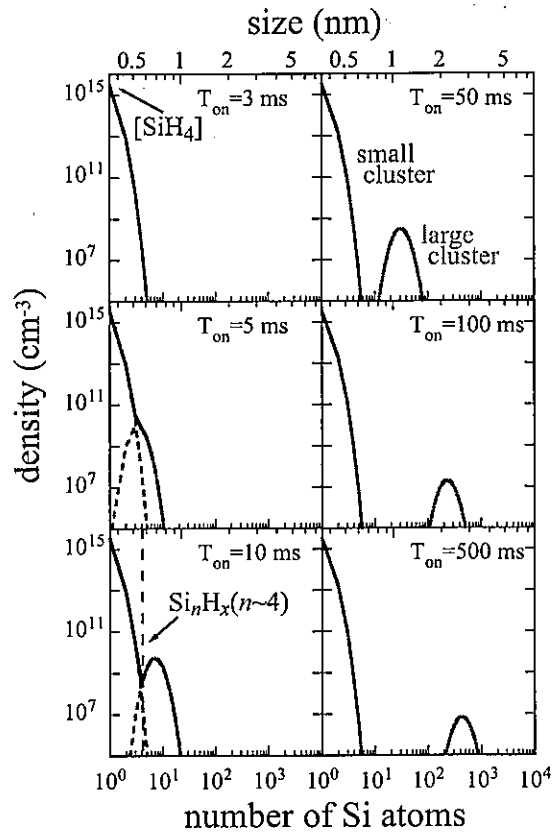


図2 クラスタサイズ分布の時間推移
 実験条件: SiH₄ (100%), 13.3 Pa, 5sccm, 13.56 MHz, 274 V_{pp}, T_{gnd} = RT

ラジカル及び高次シラン分子(小さなクラスタ)の大きなクラスタへの付着が主要な要因であることが明らかになっている。

3. 放電変調によるクラスタ成長抑制と成長モデル

放電変調するとパーティクルの成長が抑制されることが知られているが、¹²⁾ その抑制の機構やクラスタ領域での効果については明らかにはされていない。

図3は、サブnm領域での放電変調の効果を示す。⁹⁾ 横軸は変調の1周期における放電オフ時間 t_{off} 、パラメータは変調の1周期における放電オン時間 t_{on} であり、全放電時間 $T_{on} = \sum t_{on}$ は100ms一定としている。 $t_{off} < \sim 0.1\text{ms}$ の場合には、 t_{on} の値にかかわらず放電変調無し ($T_{on} = t_{on} = 100\text{ms}$) の密度値にほぼ等しいのに対して、放電時間が $t_{on} = 0.5, 1\text{ms}$ と短く、クラスタが小さい場合には、密度は $t_{off} \sim 0.1\text{ms}$ で減少し始め、 $t_{off} = 1 \sim 10\text{ms}$ で顕著に減少し、 $t_{off} > 30\text{ms}$ で一定値となっている。一方、長い $t_{on} (\geq 3\text{ms})$ でクラスタサイズが大きくなると、密度減少が始まる t_{off} が長くなるとともに、その減少も少ない。図4は、放電開始後の最初の変調の1周期のオン期間に成長したクラスタ(電極面に沿った方向は一様と仮定)が、続くオフ期間にラジカル生成領域領域から拡散で消失するとした時の、ラジカル発生領域における最大密度の減衰の計算値である。図3の密度が急激に減少する t_{off} は、図4の最大密度が半分以下に減少する時間と対応している。これらの結果から、放電変調が有効であるためには、短い放電オン期間 t_{on} に対しても、ラジカル発生領域から短寿命ラジカルが顕著に減少する放電オフ期間 t_{off} が必要であることが分かる。図の実験条件では放電変調によってクラスタの密度は1桁程度抑制されている。

これらの放電変調による密度減少の結果、および、2節で述べたクラスタ成長領域の遷移とク

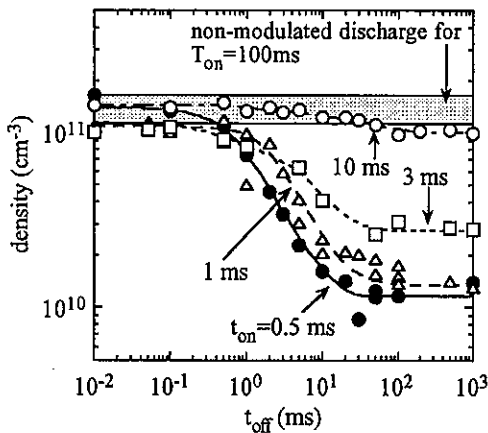


図3 放電変調がクラスタ成長に及ぼす効果 (t_{on} をパラメータ(但し $\sum t_{on} = 100\text{ms}$)とし、 t_{off} を変化した場合のクラスタ密度変化)
実験条件: 100%SiH₄, 13Pa, 5sccm, 13.56MHz, 0.1W/cm²(8W)

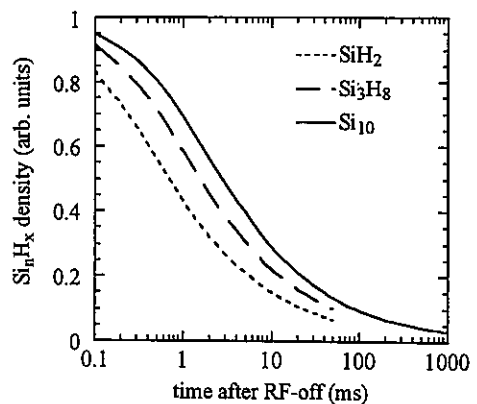


図4 ラジカル生成領域におけるラジカル、クラスタ密度の最大値の放電オフ後の拡散による減少
条件: 100%SiH₄, 13Pa

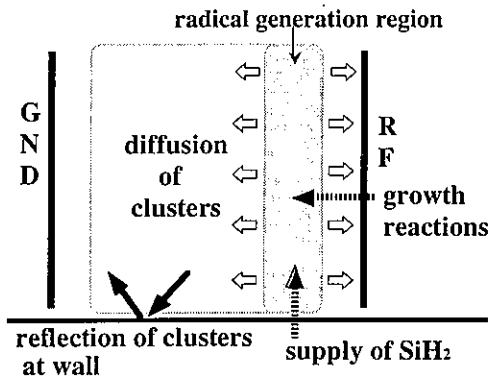


図5 クラスタ成長モデル

ラスタのサイズ・密度の時間推移に関する結果を総合すると、図5のような成長モデルを描くことができる。¹³⁾ すなわち、クラスタはラジカル生成領域で発生し、その成長は、クラスタの核形成に寄与する短寿命ラジカルの供給、クラスタの成長反応(最初の反応として短寿命ラジカル SiH_2 と母ガスとの速い反応が有力であること以外具体的な反

応は明らかではないが、 SiH_2 に関係したクラスタ生成反応と大小クラスタ間の凝集が関与していると考えられる)と拡散、壁での損失(ガス流速が拡散速度に比して無視できなければガス流も影響する¹⁴⁾)で決まる。ただし、壁での大小クラスタの損失確率は1%程度以下と非常に小さく、このことがクラスタ成長を助けている。

4. 電極加熱の効果

基板を置く接地電極の加熱がクラスタの成長に及ぼす効果についても明らかになってきている。図6は、接地電極の温度 T_{GND} を室温、150、300℃とした時の放電時間 $T_{\text{on}}=0.8\text{s}$ 後における電極間のレーザー散乱光強度(クラスタの密度とサイズの関数)の空間分布を示す。¹³⁾ 室温と150℃の場合を比較すると、後者のクラスタ存在領域は狭く、RF電極側にシフトしており、しかも後者の散乱光強度は1桁程度高い。さらに電極を加熱して300℃になると、散乱光強度は150℃の場合よりも2桁程度低くなり、しかもその最大値はP/S付近にある。図7は、放電空間における温度勾配が20、50℃/cmの場合のクラスタに作用する熱泳動力とラジカル生成領域におけるクラスタ粒子の圧力勾配をサイズの関数として計算した結果である。¹³⁾ サイズが2nm程度以上で熱泳動力がクラスタ圧力勾配に比べて大きくなるのが分かる。プラズマバルクの方に拡散によって広がるようにする~nmサイズのクラスタは、熱泳動力によってRF電極側へと押されるために、ラジカル生成領域においてクラスタの損失が減少するような温度勾配(50~150℃)の場合には、ラジ

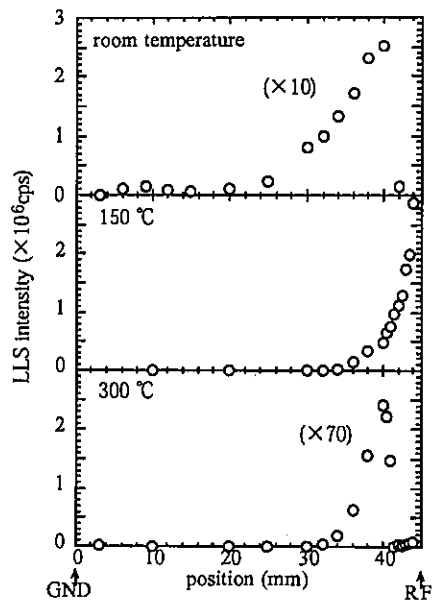


図6 クラスタからのレーザー散乱光強度空間分布の接地電極温度による変化
実験条件: 100% SiH_4 , 13Pa, 5sccm, 0.1W/cm² (8W), $T_{\text{on}}=0.8\text{s}$

カル生成領域におけるクラスタ成長が助長される。この効果は、RF電極からの2次電子放出の割合が多く、クラスタを電離する程高いエネルギーを持つ電子が多く存在し得るステンレス電極表面の場合に顕著になる。さらに T_{GND} を高くして温度勾配が増加($\geq 200^\circ\text{C}$)すると、熱泳動力はRF電極側への損失の増加をもたらし、ラジカル生成領域でのクラスタ成長は抑制される。図6の 300°C の場合にP/S領域に存在するクラスタは、プラズマ正イオン密度と同程度の密度を有している。これは、多量に存在する電氣的に中性のクラスタがRF電極側に輸送されたことにより、負に帯電したものののみが捕捉された結果と考えられる。

図8は、 $t_{\text{on}}=5\text{ms}$ 一定として t_{off} を変化した放電変調における接地電極加熱の効果を示す。縦軸のクラスタ成長特性時間はレーザー散乱光強度が 10^3cps に達するまでに要する時間である。電極を加熱していない場合には、ラジカル生成領域におけるクラスタ密度が顕著に減少する時間 $\sim\text{ms}$ で成長特性時間は長くなり始めるものの、その増加は顕著でないのに対して、 $T_{\text{GND}}=200^\circ\text{C}$ の場合には、 $t_{\text{off}}\sim 3\text{ms}$ (duty cycle $\sim 63\%$)という短い値で既に1時間以上にわたってクラスタが観測されない。¹³⁾

5. ガス流の効果

高品質膜の生成に寄与する SiH_3 ラジカルは、シランガスの電子衝突解離によって生成し、製膜表面へ拡散輸送された後、表面反応で消失する。一方、気相反応の速い SiH_2 ラジカルは、シランガスの電子衝突解離によって生成し、気相反応でクラスタへと成長する。このクラスタの表面反応損失確率が1%以下と小さいために、クラスタの成長速度が 10nm/s 程度であるにもかかわらず、その密度は 10^{10}cm^{-3} 以上と高くなる。このことと、数nmサイズのクラスタは電氣的に中性のものが殆どであることを考慮すると、クラスタ成長抑制にはガス流を用いてクラスタの損失を大きくすることが有効と考えられる。図9は、1次元モデルを用いて計算した、粒子密度のガス流速依

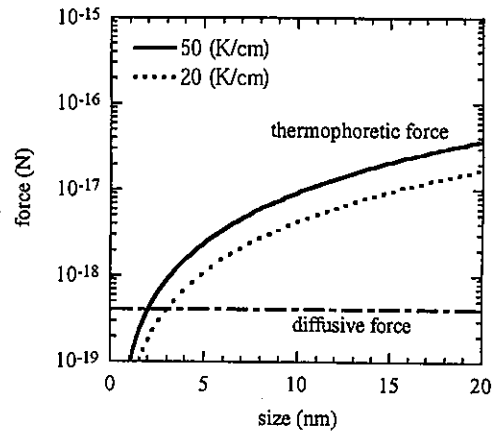


図7 nmサイズ領域での熱泳動力とクラスタ粒子圧力勾配の比較
実線(20 K/cm)と破線(50 K/cm)は熱泳動力を、一点鎖線はクラスタ粒子圧力勾配を示す
クラスタが存在する領域の特性長は1cm

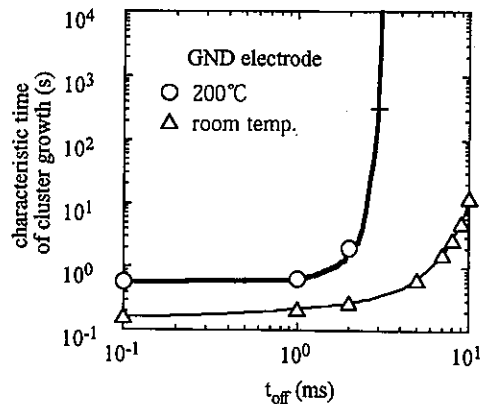


図8 放電変調における接地電極加熱の効果
レーザー散乱光強度が放電開始から 10^3cps に達するまでの時間を示す
実験条件: $100\%\text{SiH}_4$, 13Pa , 5sccm , 13.56MHz , $0.1\text{W/cm}^2(8\text{W})$, $t_{\text{on}}=5\text{ms}$

存性である。数cm/s程度以上のガス流を効果的に用いれば、 SiH_3 密度（即ち製膜速度）を一定に保ったまま、クラスタ密度を激減できることが分かる。この1次元ガス流を実現する反応容器で測定した、クラスタ成長率のガス流速依存性を図10に示す。モデルで推測したように、数cm/s程度以上のガス流速で成長率が著しく遅くなっている。

6. 水素希釈の効果

水素で希釈するとパーティクルが抑制されることが知られている。図11は、水素希釈率80%の条件下で、放電開始後 $T_{\text{on}}=0.8$ 、3sにおける電極間のクラスタ量空間分布を $T_{\text{GND}}=\text{室温}$ 、200℃の場合について示したものである。¹⁹⁾クラスタ量を示すレーザ散乱光強度は、図6と比較すると明らかなように、水素希釈によって大きく減少している。興味ある現象は、室温の場合にRF電極側よりも接地電極側のP/S領域でクラスタ量が多いことである。この現象は、非対称放電ではRF電極側のP/S領域において電子衝突励起が起き易いことから、水素原子または励起水素分子によるクラスタ成長抑制の効果を示唆している。このことは、水素ラジカル源を付加することによってクラスタの成長がさらに抑制できる可能性があることを示している。 T_{GND} が上昇して200℃になると熱泳動効果によりクラスタはRF電極側に局在化するようになるが、放電期間とともにその量は増加する。¹⁹⁾

7. アモルファスクラスタ制御プラズマCVD法による高品質膜作製

微細構造パラメータ R_a (a-Si:H薄膜中のSi-H₂とSi-H結合の比)が小さいほど光劣化が小さくなる。最近、産総研の松田等により発見された。従来法では $R_a=0.1$ 程度が下限であるのに対して、図12に示すように、筆者等の開発したクラスタ制御プラズマCVD法を用い、0.2 nm/sの成膜速度ながら、 $R_a<0.003$ という高品質膜を実現した。また、クラスタ量の減少とともに R_a が小さくなることを明らかにした。この成果は、筆者等が開発したクラスタ成長制御法とクラスタに関

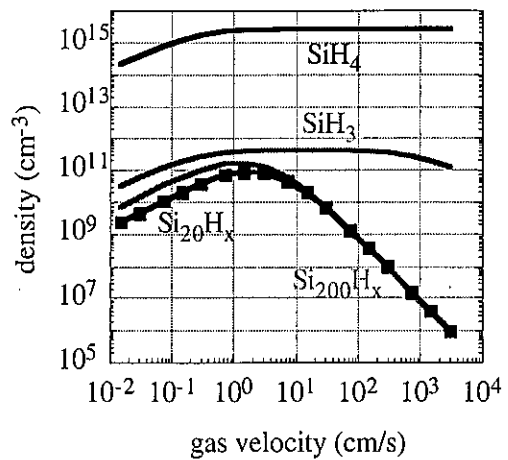


図9 粒子密度のガス流速依存性
条件: 100% SiH_4 , 13Pa

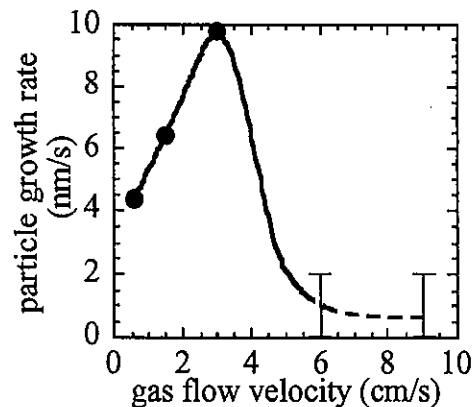


図10 クラスタ成長率のガス流速依存性
実験条件: He+5% SiH_4 , 80Pa, 2-30sccm,
6.5MHz, 1.4W/cm² (80W)

する高感度その場計測法の両者があって初めて得られたものである。

ショットキー型太陽電池の特性から膜質を評価した予備的な結果を図13に示す。¹⁵⁾ クラスタ反応制御により作製したものは、初期および安定化後の曲線因子がそれぞれ、0.57と0.53と、比較のために示した従来の最高品質膜のものより高い値を示している。 R_a のさらに小さい膜を用いることにより光劣化を激的に抑制できると期待される。

8. 結晶ナノクラスタの形成

純シラン放電ではアモルファスのナノクラスタしか形成されないが、ArやH₂でかなり高い希釈を行ったシラン放電ではガスが室温でも気相中で結晶のナノクラスタが形成される。このように、作製条件により構造が変化する機構については明確になっていないが、図14に示すように、中心サイズ4nmでサイズ分散が1nm程度のサイズのそろったナノクラスタが結晶化率62%以上で作製できることが分かっている。

9. まとめ

サイズが10nm程度以下のクラスタのサイズ・密度の時間推移のその場観測が可能となり、容量結合型高周波シランガス放電中のパーティクルの成長機構は核形成期から明らかになった。放電変調、電極加熱、ガス流、水素ラジカルの効果を組み合わせると、クラスタ成長が大幅に抑制される可能性が示唆された。また、クラスタの構造は、アモルファスと結晶があり、いずれになるかは作製条件に依存することが分かった。今後は核形成期の化学反応過程、及び構造形成過程の解明が重要な課題である。

さらに、クラスタ制御プラズマCVD法により、従来実現できなかったレベルの高品質アモルファスシリコン薄膜を作製することに成功した。また、クラスタ量と膜質の間に明確な相関関係を見出し、クラスタ抑制が膜質向上の鍵となることを示した。この結果は、クラスタ抑制が太陽

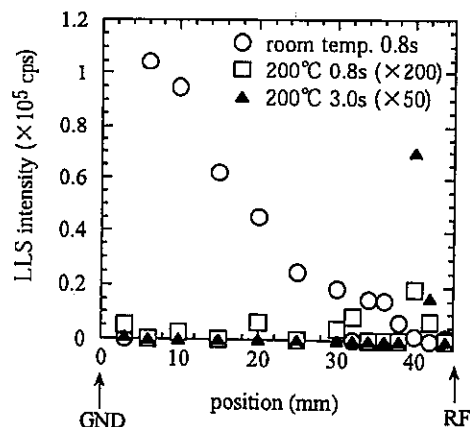


図11 クラスタ成長に及ぼす水素希釈の効果
実験条件: 80%H₂+20%SiH₄, 67Pa,
25sccm, 13.56MHz, 0.1W/cm²(8W)

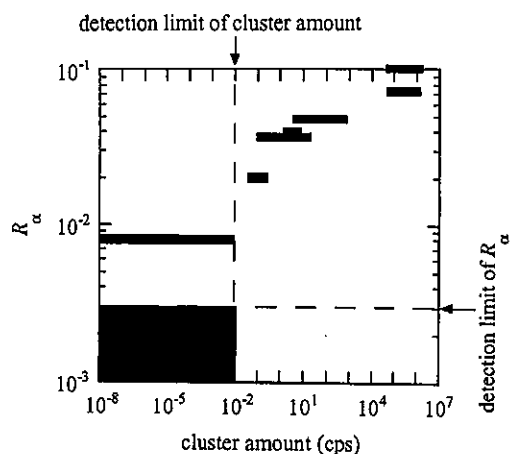


図12 微細構造パラメータRaのクラスタ量
依存性
実験条件: 100%SiH₄, 9.3 Pa, 30 sccm, 13.56-
60MHz, 0.018-0.054 W/cm²(2-6W), T_{GND}=250°C

お知らせ

(1) 第6回国立大学機器・分析センター会議（豊橋科学技術大学主催）が平成14年11月15日に豊橋市で開催され、各大学の機器・分析センターの現状と将来について広く議論・意見交換が行われました。

(2) 新規設備に対する希望調査中間報告

学内研究支援体制の強化のため、学内でどのような分析装置・設備が要望されているかの調査を行いました。いくつかの部局からアンケートが届きましたので掲載します。

理学研究院

- ・ 時間分解蛍光分光測定装置（ピコ秒） 約3000万円
- ・ 時間分解吸収スペクトロメーター（ナノ秒、ピコ秒） 約3000万円
- ・ 赤外顕微鏡（オリンパスB51-IR1） 約330.0万円
- ・ 顕微鏡用冷却加熱装置（リンカムLK-600PS） 約2800万円
- ・ 電子プローブマイクロアナライザー 1億7千万円
- ・ 大気圧イオン化質量分析装置（Applied Biosystems API QSTAR） 約6000万円

農学研究院

- ・ 遺伝子解析システム（ABI PRISM 310 ジェネチックアナライザ） 約1千万円
- ・ MALDI-TOF MS（Proteomics Solution 1 with DE PRO） 5000万円
- ・ プロテインシーケンサ（Procise Model 492） 2000万円
- ・ LC-MC/MS 6000万円
- ・ 高速原子衝撃質量分析装置（FAB-MS） 1億円
- ・ 共焦点レーザー走査蛍光顕微鏡 4000万円
- ・ 多波長蛍光プレートリーダー（大日本製薬 フルオロスキャンアセント） 600万円
- ・ リアルタイムPRC（Roter-Gene RG-2000） 2000万円

工学研究院

- ・ 飛行時間型二次イオン質量分析計 1億2千万円
- ・ 質量分析計（EI-FAB磁場型、MALDI-TOF）
- ・ DSC（～1500℃まで測定可能）
- ・ 高温XRD
- ・ 共焦点レーザー走査蛍光顕微鏡（米国バイオラッド社製 R2100 AG-2QST、ニコン製

TE-2000-U) 2415万円

- ・走査型共焦点レーザー顕微鏡 (オリンパス OLS1200、カールツァイス LSM-410)
約1000万円
- ・高感度・高濃度粒子径測定装置 (Sysmex(HPP5002)) 1000万円

システム情報科学研究所

- ・AES
- ・SIMS
- ・XPS
- ・ESR 1500万円

比較社会文化研究所

- ・全真空顕微鏡システム (真空FT-IRと真空対応顕微鏡の組合せ)
890万円 (顕微鏡のみ)、1500万円 (システム一式)

(3) 「第1回分析センター・ワークショップ」のご報告

下記の日程で開催されたワークショップは、11研究室の参加がありました。今後も定期的
に開催する予定です。デモ機として見学したい、サンプル測定を行いたいという装置がありまし
たら分析センターまで随時ご連絡下さい。

装置名：走査型レーザー顕微鏡 SLM700

メーカー：レーザーテック (株) / 大熊商会

日時：2002年11月8日 (金) 10:00～16:00

場所：中央分析センター工学分室120号室

(4) 「第1回分析センター・セミナー」のご報告

下記の日程で開催されたセミナー「水の基礎知識」は、45名の参加がありました。内容は
「純水・超純水製造の基礎、超純水の精製方法、超純水の汚染要因とその防止法」等でした。
セミナーテキストが必要な方は、分析センターまでご連絡下さい。

テーマ：「水の基礎知識」

講師：日本ミリポア・ラボラトリーウォーター事業本部

場所：21世紀交流プラザ (工学部) 2階講義室

日程：2002年12月4日 (水) 13:30～17:00