

最近の技術から

赤外反射吸収分光法による a-Si:H 膜成長のその場観察

豊島 安健

電子技術総合研究所 〒305 つくば市梅園 1-1-4

1. はじめに

プラズマ CVD のような気相から固体薄膜を形成する場合、そこでの反応過程は気相と固相(表面)の二つに大別されるが、膜形成に直接かかわる後者のほうが膜質により大きな影響を与えると考えられる。とくに、水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)の場合、成長表面を覆う結合水素の挙動は、良質な膜の成長に深く関与しており、これをその場 (*in-situ*) 観察することは製膜過程を解明する上で重要である。本稿では、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) を用いて、この目的のために開発した、a-Si:H 膜成長の実時間その場観察システムを紹介する。

2. その場観察の手法

a-Si:H 膜中の結合水素を調べるには、赤外吸収による Si-H_n ($n=1\sim 3$) の振動モードの測定が用いられている。成長表面の結合水素の観測にも、赤外吸収を用いることが原理的に可能である。しかし、通常数千 Å 以上の厚さで行う膜のバルク部分の測定と異なり、単分子層程度の厚さしかない表面結合水素の検出を行うためには、分光系の高感度化が必須である。

また、膜成長をその場で実時間的に観測するためには、気相に存在する原料ガスの SiH₄ の吸収と、膜の吸収とを分離して検出しなければならない。この点に関しては、偏光に対する吸収の表面選択律^{1,2)} を利用することができる。金属のように反射率が大きい基板を用い、大きな入射角で外部反射を測定すると、基板上的薄膜の吸収は、P 偏光だけに現れ、S 偏光には現れない。したがって S、P 双方の反射吸収スペクトルの差を測定することにより、成長中の薄膜のみの吸収を、気相の等方的吸収から分離して観測することができる³⁾。

3. 偏光の変調方式

S、P それぞれの偏光スペクトルを得るため、測定光の偏光変調を行う。赤外域で直線偏光を得るのに用いられるワイヤーグリッド (WG) 偏光子を、機械的に回転

させることにより、S、P の偏光を変調することができる。機械的振動の歪みによる複屈折を利用した位相変調素子 (光弾性変調器, photo elastic modulator (PEM) の名称で商品化されている) を、WG 偏光子に組み合わせると 100 kHz 程度の高速の変調が得られる。WG 偏光子は波長依存性が少ないのに対し、PEM では光の位相変化量が波長に依存するため、加える機械的歪みの強度を、使用する波長に同調させる必要がある。

FTIR で用いられるマイケルソン干渉計は、光の波長分散を周波数分散に変換する周波数変調器の一種であり、その出力は通常数 kHz 前後の交流信号である。したがって、偏光変調には、この周波数帯域から十分離れた周波数を使う必要が生じる。偏光変調を FTIR の変調より高周波にするほうが有利になるのは、バックグラウンドが時間的にドリフトするなどの理由で、S、P 両方のスペクトルの同時測定が要求される場合であり、PEM による高速偏光変調が用いられる^{4,5)}。ただしその場合、S、P に対応する 2 系列の信号 (実際は S、P の和と差) を同時に扱うため、FTIR の信号処理系を大幅に改造する必要がある。また偏光変調の復調信号出力の帯域が、FTIR の変調周波数帯を含まなければならない。さらに PEM の変調量の波長依存性のため、同調させた波長以外でスペクトルがゆがむなどの欠点がある。

一方、時間的ドリフトが小さい場合は、S、P それぞれのスペクトルを、積算中は WG 偏光子を動かさずに、交互に測定するので十分である。とくに、定常的な膜成長下では気相の吸収はほとんど変動しないため、膜厚が薄く表面選択律が成立している範囲では、S 偏光スペクトルの時間変化は無視できる (ただし放電開始直後には、原料ガスの分解に伴う気相の吸収の変化が生じる)。したがって、この場合の時間分解能は、P 偏光スペクトルの積算時間で制限され、高速変調を用いた場合と実質的に変わらないことになる。PEM を使用しないため、光学系以外の改造もとくに必要がなく、FTIR 本来の利点を活用しやすいのが、この時系列方式の長所であろう。

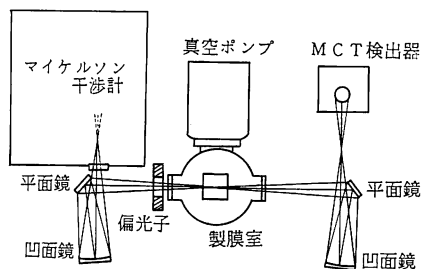


図1 その場観察装置の光学系の平面図. 光路は乾燥窒素でパージし, 製膜室には KBr の窓を用いた.

4. 実験装置⁶⁻⁹⁾

図1にわれわれが開発した観測システムの光学系の概要を示す. マイケルソン干渉計から外部に導いた干渉光を, 製膜室内のアルミニウム基板に入射角 80 度で集光させ, そこからの反射光を検出器に導く. ここで用いた FTIR (Bomem, DA 3) は, ベースラインのノイズレベルを 0.003% まで抑えるポテンシャルをもっており, その場観察用の光学系改造後も, この性能が保持できるか否かが実験の成否を決めるといってよい. したがって, 光学系的设计にあたっては, 観測光の不要な損失を極力避けるため, (1) f 値を正確に合わせる (これは迷光の低減にも有効), (2) 凹面鏡への入射角を垂直に近づける, などに注意を払った. 将来における, 放電開始直後などの過渡現象測定のための PEM の併用や, 発光測定の便宜を考え, WG 偏光子は製膜室の直前に設置した. 検出器に到達する光強度は改造前に比べ 1/10 以下になったが, 実際の測定条件 (分解能 10 cm^{-1} , 積算 100 回程度) で, 0.01% 程度の良好なノイズレベルが得られている⁶⁾.

5. その場観察の例⁶⁻⁹⁾

図2に SiH_4 のプラズマ中で成長している a-Si:H 膜の観察を行った結果を示す. S, P 両偏光スペクトルは, WG 偏光子のみで時系列に測定し, その差から基板の薄膜のスペクトルを求めた. なお a-Si:H はバンドギャップ 1.7 eV 程度の半導体であり, 基本的に赤外光に対して透明である. このため観測光はおもに金属基板面で反射されるので, ここで得られた薄膜のスペクトルは, 透過吸収スペクトルとほぼ一致すると考えてよい. a-Si:H は屈折率が 3.4 と大きいため, 入射角を大きくしても膜中では法線入射に近くなり, 膜のバルク部分における検出感度は, 通常の透過法の場合に比べ

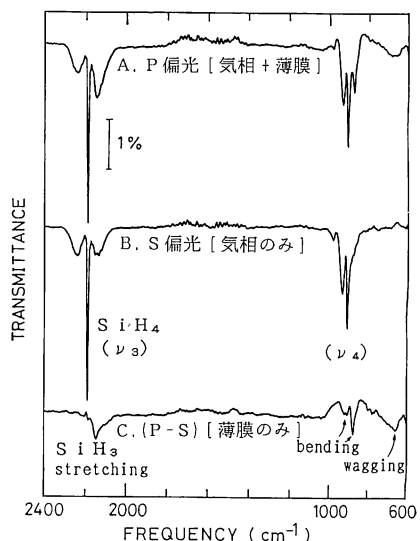


図2 a-Si:H 膜成長中の, P, S 偏光の反射吸収スペクトルとその差 (実際は商) から得られた膜の吸収スペクトル. 分解能 10 cm^{-1} , 膜厚約 40 \AA , 基板温度 25°C .

約半分に減少する⁷⁾. ところが, 図2Cでは強い SiH_3 の吸収が認められる. 重水素置換を用いた膜の表面とバルクの分離の実験⁷⁻⁹⁾から, この SiH_3 は成長表面にあることがわかっており, 大きな入射角で通常得られる高感度化^{1,2)}が, 膜の表面にかぎって生じているものと考えられる.

6. おわりに

赤外反射吸収分光法を, a-Si:H 膜成長のその場観察への適用について, 偏光の変調方式を中心に紹介した. 紙面の都合で割愛した原理的背景や実験の詳細は, 文献8)とその引用文献で補っていただければ幸いである.

文 献

- 1) R. G. Greenler: J. Chem. Phys., **44** (1966) 310-315.
- 2) D. M. Kolb and J. D. E. McIntyre: Surface Sci., **28** (1971) 321-334.
- 3) T. Wadayama, W. Suētaka and A. Sekiguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) 501-505.
- 4) W. G. Golden and D. D. Saperstein: J. Electron. Spectrosc., **30** (1983) 43-50.
- 5) W. G. Golden, D. D. Saperstein, M. W. Severson and J. Overend: J. Phys. Chem., **88** (1984) 574-580.
- 6) Y. Toyoshima, K. Arai, A. Matsuda and K. Tanaka: Appl. Phys. Lett., **56** (1990) 1540-1542.
- 7) Y. Toyoshima, K. Arai, A. Matsuda and K. Tanaka: Appl. Phys. Lett., **57** (1990) 1028-1030.
- 8) 豊島安健: 応用物理, **59** (1990) 1340-1345.
- 9) 豊島安健, 荒井和雄, 松田彰久, 田中一宜: 第51回応用物理学会学術講演会予稿集 28a-MD-8 (1990) p. 722.

(1990年9月4日受理)