

半导体超薄层外延技术

彭英才

(河北大学电子学系)

摘 要

分子束外延(MBE),金属有机化学气相淀积(MO-CVD),金属有机分子束外延(MO-MBE)以及原子层和分子层外延(ALE和MLE)等超薄层外延技术,是随着集成电路向高密度集成,高工作速度和超小型化方向发展而形成的一种薄膜制备工艺,并在微电子学、低维物理和材料科学等领域中有着重要的应用。利用这种技术,可以制备各类超高速器件,光电器件及其集成电路。由这种工艺制备的优质超晶格结构为人们更加深入地从理论和实验上揭示二维电子体系的物理性质带来了极大便利,而且一维超晶格的实现也将有赖于超薄层外延生长技术。可以预期,用这种技术还可以制备由半导体、金属以及有机材料相结合的多类型、多组元的多层人工超薄材料。

所谓外延,通常是指在半导体衬底上沿其原来的结晶轴方向再生长一层晶态型薄层。1959年前后,由于气相外延技术的出现,使Si器件由合金型晶体管发展到平面结型晶体管,并导致了半导体集成电路的诞生。此后20年,外延技术一直是集成电路发展的技术支柱。随着集成电路向高集成密度,高工作速度和超小型化的方向发展,要求制作厚度更薄和质量更高的外延层结构。但是,这种薄层结构用常规的外延技术是难以实现的。为此,最近十几年人们开发了一系列超薄层外延技术如分子束外延(MBE)、金属有机化学气相淀积(MO-CVD)、金属有机分子束外延(MO-MBE)以及原子层和分子层外延(ALE和MLE)等。采用这些技术,可以在同一衬底上制备由不同材料构成和组分任意变化的各类超薄人造材料。由于这种半导体薄层呈现出一些新的物理特性,从而产生了新一代半导体器件,例如以高电子迁移率晶体管(HEMT)、异质结双极晶体管(HBT)和热电子晶体管(HET)为代表的超高速逻辑器件,具有低阈值电流密度并且能在室温下实现连续振荡的高质量异质结半导体激光器,以及正在研制中的三维集成电路和光电子集成电路(OEIC)等。同时,超薄层外延生长技

术在日渐活跃的低维物理领域的研究中也占据着重要地位。用这种技术制备的优质二维超晶格和量子阱结构,为从理论和实验上对这种二维电子体系进行深入探讨带来了极大便利。如果将这种技术与超精细光刻工艺相结合,还能使H. Sakaki在理论上预言的一维掺杂型超晶格和量子阱结构付诸实现^[1]。在材料科学研究方面,可以预期,利用这种技术能够制作由半导体、金属以及其他有机物质相结合的多类型、多组元的多层人工材料,以使人们能从这些新材料中提取更丰富和更新鲜的物理信息。本文将以外延生长模型为主线,简要介绍目前正在发展的各类超薄层外延技术。

一、半导体超薄层的外延生长

1. 分子束外延(MBE)

迄今,关于从各个角度介绍MBE的文章很多,从基本原理上讲,MBE生长是将所淀积膜诸组分元素的分子束流直接喷射到固体表面,形成外延层的方法^[2]。可以这样说,MBE是随着超高真空工艺的发展,源的设计和控制的进步,以及衬底净化技术和工艺过程的改进而发展起来的真空蒸发技术。实验研究表明,MBE

在衬底表面发生的过程受动力学支配。向衬底喷射的蒸气分子，在距衬底表面几个原子间距范围内将受到表面力场的作用。通常由作用较弱的物理吸附逐渐过渡到作用较强的化学吸附，而粘附于基表面，并进一步沿表面游移，在适当的位置再次释放出潜热，形成点阵或嫁接到点阵上。不过，吸附分子在表面逗留期间，一旦获得较大的能量，也有可能挣脱吸附而回复到气体状态。在一定的温度下吸附与解吸处于动态平衡。目前，对这一点研究的较为充分的是 GaAs 的 MBE 生长。用各种表面分析手段对 Ga-As 的相互作用、生长 GaAs 的表面化学计量比、热解吸过程以及表面重构的研究确认，只要供给足够的 As 射束，则 GaAs 的生长速率取决于 Ga 通量到达的速率。

近年来，对 MBE 研究的热点是利用反射高能电子衍射 (RHEED) 方法，在 MBE 生长的同时对膜层组分和膜层生长速率进行监控分析。关于这方面的研究成果，1986 年的第四届国际分子束外延会议已有系列报道。这里仅以 GaAs 的 MBE 生长为例作一简单介绍。

在 GaAs 的生长过程中，以小角度向 GaAs(100)面投射具有一定强度的电子束。随着 GaAs 的生长，可以观测到衍射电子束的强度发生周期性变化。其原因可以用图 1 的模型加以说明^[1]。开始时，反射电子束的强度在原子级平滑的衬底表面取得最大值 [图 1(a)]。生

长开始后，由于有一部分材料分子粘附于衬底表面，所以反射电子束的强度减弱 [见图 1(b)]。当第一层生长接近完成时，随着表面平滑性的逐渐恢复，电子束强度逐渐加强。在第一层生长完全结束时，电子束强度再一次取得最大值 [图 1(c)]。电子束衍射图形变化的一个周期恰好对应于一个单分子层的生长。利用电子计算机把 RHEED 的监测与源分子束的快门操作联系起来，既可以控制生长层的质量，又可以计量生长的原子层数。对于多元混晶的生长，还可以从 RHEED 测定其组分 x ，这就使得它在超薄层生长和短周期超晶格生长中具有很大的应用潜力。

作为 MBE 的一个新发展，是由文献 [4] 提出的游移增强外延 (MEE) 法，如图 2 所示。这是利用被吸附的原子在生长表面易于移动这种特点，实现了以一个原子层为单位的外延生长。基本原理是，当 GaAs 生长时，在 As 压较小的条件下，Ga 原子到达衬底表面后不能即刻形成 GaAs 分子，而是在衬底表面反复游移，以寻找最合适的机会进行成核生长，从而大大地改善了生长层的平滑度。以往的 MBE，由于 As 压较大，输运到表面的 Ga 由于扩散系数较小，会即刻生成 GaAs 分子，这就不能严格保证每层生长的平滑程度。采用这种方法后，即使生长数万个原子层也不失其平滑性。而且，由于能在 100°C 的低温下生长，因此可以确保陡峭杂质剖面的形成。

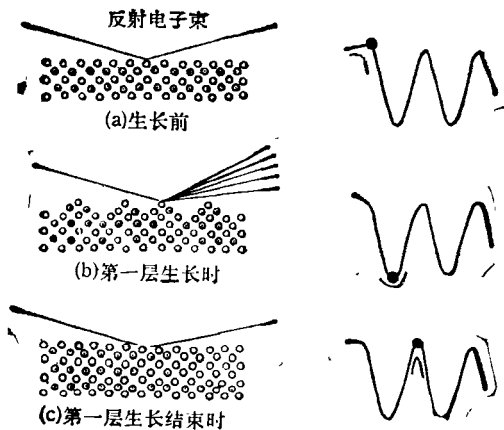


图 1 RHEED 图形的强度振动原理

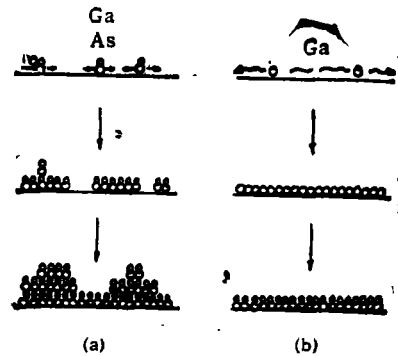


图 2 MEE 法的生长模型
(a) 常规的 MBE 法; (b) MEE 法

2. 金属有机化学气相淀积 (MO-CVD)

MO-CVD 是一种在气相外延 (VPE) 的基础上,采用有机金属化合物作为组分源,利用热解反应进行生长的外延技术^[5]。在 III-V 族化合物半导体 GaAs 的 MO-CVD 生长中,作为 III 族组分源,有 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (TMG 和 TMA)。作为 V 族组分源,有 AsH_3 和 PH_3 等烷系化合物。由于这种工艺的衬底温度比 VPE 低得多,采用的源气体纯度高,生长速率快和易于精确控制生长过程,所以适于超薄层结构的生长。利用这种方法已制备出了各种与 MBE 相媲美的异质结构与超晶格结构。

关于 MO-CVD 的生长机理,由于目前还不能象 MBE 那样采用多种表面分析手段,通过原位检测和控制生长的各基元过程,所以到目前为止尚没有确切的物理模型可以解释。主要原因是 MO-CVD 装置不具有如同 MBE 那样的一个超高真空系统。但是,利用某些光谱方法也可以在一定程度上和一定范围内检测其生长过程。一般认为,关于 GaAs MO-CVD 的生长原理,可以运用流体动力学,质量传输理论,热力学和表面动力学作如下定性描述^[6]。首先,由 H_2 和 N_2 载体运输的金属有机化合物 TMG,与过热的烷系化合物 AsH_3 混合,再传输到加热的衬底表面附近。然后,由它们扩散过加热衬底上的一个复杂的滞流边界层。这一过程包含的基本反应有,利用 TMG 的热解作用以产生 III 族元素 Ga,以及烷系化合物转化为 As_4 分子,最后是 Ga 与 As_4 在衬底表面再一次进行化学结合生成 GaAs 层。由于蒸气分子在通过滞流边界层时,其化学势仅略有下降,所以在蒸气与滞流层界面处形成一种近热力学平衡状态。生长速率在很大的温度范围内保持不变,表明反应过程处于 Ga 的控制之下。

也有人试图从其它角度来解释 MO-CVD 的生长机理,认为金属有机化合物与烷系化合物的衬底表面催化反应制约着 MO-CVD 生长过程。首先是衬底表面迅速吸附 AsH_3 分子,

并使之分解与 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 发生反应。在 AsH_3 过量的条件下,GaAs 的生长速率由 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 的分压和表面反应速率决定。还有人认为,MO-CVD 生长是与热力学平衡过程有较大偏离,而介于 MBE 和 VPE 之间的一种反应。

象低压 CVD (LP CVD) 优于常压 CVD 那样,低压 MO-CVD 在生长膜层质量方面有明显的优点。生长的膜层均匀一致,沾污较小,缺陷密度低等。这显然是与低压 MO-CVD 的高生长速率分不开。

近年来,光用于半导体工艺的研究日趋活跃与成熟,尤其是光-CVD 的研究与应用更为引人注目。将光能引入 MO-CVD 系统形成的光-MO-CVD,是其取得的一个新进展^[7]。它不仅进一步降低衬底加热温度,减少自掺杂以及空穴和填隙原子密度,而且对于多层结构的生长,还能进一步减小横向扩散尺寸。光诱导方式大体可以分为两种,一种是气体分子对光的选择吸收导致电子态激发的光致气相分解;另一种是利用气体分子吸收光能后导致振动激发,而提高反应气体温度的光致热分解。另外,利用聚焦的激光束辐照所实现的衬底局域加热也属于后一种。根据反应类型的不同,合理选择不同类型的激光器,最佳选择和严格控制光功率密度,光辐照时间,衬底加热温度以及反应气体流量等工艺参量,可以预期地生长出各种超薄层结构。

3. 金属有机分子束外延 (MO-MBE)

MO-MBE 是一种在 MBE 和 MO-CVD 基础上发展起来的超薄层外延技术^[8]。因为 MO-MBE 的组分源为金属有机化合物分子束,所以又称其为化学束外延 (CBE)。在常规的 MBE 中,由于采用固态物质作为组分源,所以每更换一次新源都伴随着一次超高真空的获得。这样不仅延长了工艺周期,同时也因易于造成系统沾污而导致表面生长缺陷的增加。将 MO-CVD 生长中的金属有机物源引入 MBE 生长系统,不仅保持了 MBE 的优点,而且能在不改变生长系统超高真空的条件下连续进行外延淀积,因此近两年来已成为超薄层外延生长

中的一项重点开发课题。尽管 MO-MBE 不是一种全新的工艺技术,但其生长机理既不同于 MBE,也不同于 MO-CVD,而且有着二者所没有的一些独特优点。

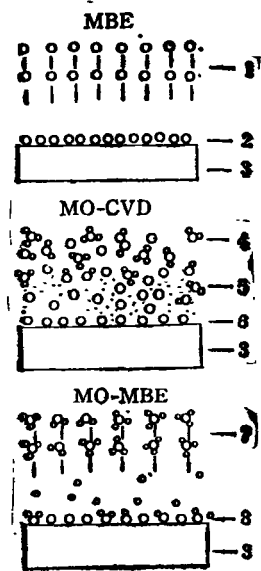


图3 MBE, MO-CVD, MO-MBE 的生长动力学
1—III族原子束; 2—动力学过程; 3—衬底; 4—部分热解的 III族烷基; 5—滞流气体边界层; 6—某些热解; 7—III族烷基束; 8—热解

图3是 MBE, MO-CVD 和 MO-MBE 的生长模型^[9]。如前所述,在 MBE 中是 III族元素的分子束被直接运输到加热的衬底表面,并在有充分的 V族分子束存在的情况下发生外延淀积,如图3(a)所示。在 MO-CVD中,是 H₂ 或 N₂ 气流携带的 III族烷基扩散过加热衬底表面上的滞流层,然后在衬底表面发生热解而生成 III族元素原子,这些原子再迁移到合适的晶格位置,并捕获一个 V族元素原子而淀积,如图3(b)所示。与前两者不同,在 MO-MBE 中是烷基分子束直接根据瞄准方向碰撞到加热的衬底表面,衬底的上方没有滞流层存在,在路途上没有空间飞行的分子相碰撞,因为在 $\lesssim 5 \times 10^{-4}$ Torr 的压强下,分子具有足够长的平均自由程。因而,一个 III族烷基分子碰撞到衬底表面后,它或者从衬底表面获得充分的热能而离解,把 III族元素原子留在衬底上,或者未离解而再次蒸发掉,或者只是部分地离解。这些过程发生的

几率取决于衬底温度和 III族烷基到达表面的速率。在较高的衬底温度下,生长速率由 III族烷基到达的速率决定。在较低的衬底温度下,则受到表面反应速率的影响。在整个生长过程中, V族元素总是处于饱和状态。

与 MBE 相比, MO-MBE 的主要优点是, III族有机金属化合物可以在室温下使用,能够用精确的电子流控制器控制参与反应的 III族烷基分子束和 V族元素分子束,而且束流密度均匀,生长重复性好,即使在高的生长速率下也无卵生缺陷产生。与 MO-CVD 相比, MO-MBE 生长不存在气体流型的设计问题,能方便地实现突变异质结的超薄层生长,并且可以利用 RHEED 等分析手段进行原位检测。同时, MO-MBE 还具有与其它真空薄膜工艺如金属蒸发、离子注入和离子研磨相兼容的特点。

在 MO-MBE 装置中引入激光,以实现选择性外延生长,这是集光-CVD, MBE 和 MO-CVD 三者之长处的最新超薄层生长工艺之一^[10],具有极大的吸引力。这种被称为光-MO-MBE 的方法,是利用不同气体的分子对不同频率的光具有选择吸收这一特点,可以预期地实现多层短周期超晶格结构的生长。例如生长 AlAs/GaAs 超晶格,当照射 λ_1 的光时, Al 气体分子不分解,只有 Ga 的气体分子发生分解,由此可以生长 GaAs。而当照射 λ_2 的光时, Ga 的气体分子不分解,只有 Al 的气体分子发生分解,这样就可以生长 AlAs。至关重要是合理地选择激光的波长,以使反应气体分子具有最佳的吸收效果。

4. 原子层和分子层外延 (ALE 和 MLE)

原子层外延最初是由芬兰的 Suntola 博士提出的。与 MBE 和 MO-CVD 不同, ALE 不是使两种或两种以上的组份物质同时反应生成半导体薄层,而是利用气体分子在衬底表面的吸附原理,一个原子层一个原子层地堆积形成超薄层的外延方法。图4是早期利用 ZnCl₂ 和 H₂S 的 ALE 生长 ZnS 的示意图^[11]。生长开始时,首先只向反应室内引入 ZnCl₂ 气体,在衬底表面吸附一个原子层,然后剩余的 ZnCl₂ 被

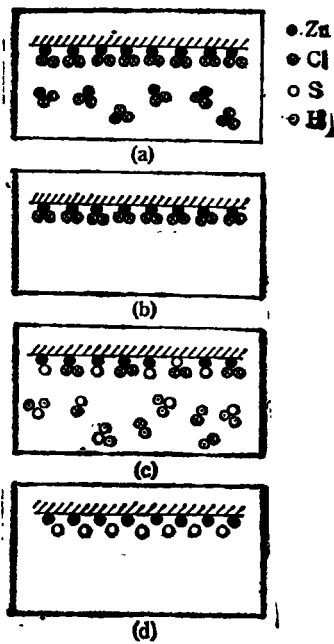


图4 原子层外延生长模型

排出。接着，只向反应室内引入 H_2S 气体，此时 H_2S 将与已被吸附在衬底表面的 $ZnCl$ 反应，由 H_2 和 Cl 形成的 HCl 则被排出室外。反应结束后，便有一个 ZnS 分子层在衬底表面生成。多次重复这种过程，即可制备 ZnS 膜层结构。由于一次反应只生长一个分子层，所以根据反应进行的次数，便可以确定生长的膜层厚度。

前不久，日本东北大学的西澤潤一教授基

于 ALE 和兰米尔-布洛阶托单分子层膜 (LB 膜) 的生长原理，又提出了分子层外延 (MLE) 的方法^[12]。图 5 是 GaAs 的分子层外延的生长模型。

在 MLE 中，衬底表面的吸附、反应和生长过程与平衡蒸气压有关。在平衡蒸气压下，吸附在表面的分子层是稳定的。单位时间内到达表面的分子，一部分被表面吸附，另一部分被蒸发掉。在完成单分子层生长时，同表面碰撞的分子容易被吸附，而一旦被表面吸附则又难以逃逸掉。但在第二层分子形成时，分子难以到达表面被吸附。与此同时，到达表面的分子又容易逃逸掉，其结果将导致反应室内平衡蒸气压逐渐增大。

在某一范围的蒸气压下，表面生长层处于近单分子层状态。若以 N 表示气体分子的密度，以 v 表示分子在垂直于表面方向的平均速度，则每秒内同表面碰撞的分子数为 Nv 。以 S_1 表示表面吸附的比例，以 θ_1 表示表面已被单分子层覆盖的比例，则有

$$NvS_1(1 - \theta_1) = \theta_1e_1, \quad (1)$$

式中 e_1 是吸附分子逸出的比例。同理，对于第二层吸附则有

$$NvS_2(1 - \theta_2) = \theta_2e_2. \quad (2)$$

蒸气压 $P = Nv \times (2Mv)$ 。由于分子的动能与热能相等，所以有

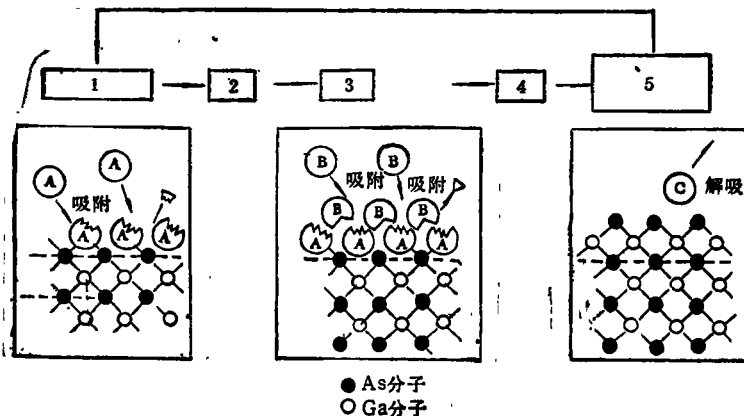


图5 GaAs 分子层外延生长模型

1—输送 TMG; 2—排气; 3—输送 AsH_3 ; 4—排气; 5—表面反应(分子层生长);
A—TMG; B— AsH_3 ; C— C_nH_m

$$\left. \begin{aligned} Mv^2 &= 2kT, \\ P &= 2NMv^2 = 4NkT. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

由(1)–(3)式得

$$P_{s_{1,2}}(1 - \theta_{1,2})/2\sqrt{2MkT} = \theta_{1,2}c_{1,2} \quad (4)$$

当 $\theta_{1,2}$ 接近于 1 时, 由于 P 的急剧增大, 所以与 S_1/c_1 相比, S_2/c_2 非常小, 于是平衡蒸气压同单分子层情形相比显著增大, 如图 6 所示. 若使一定量的分子流同表面碰撞, 逐渐增大 θ 值, 那么气体分子也逐渐地难到达表面. 此时蒸气压随时间的变化从直线变化关系逐渐趋于饱和形式. 当随后引入其它气体时, 蒸气压与衬底表面的吸附、反应和生长过程的关系还要复杂些. MLE 是一项刚刚发展起来的超薄层外延技术, 其生长机理有待于进一步通过物理化学原理加以澄清.

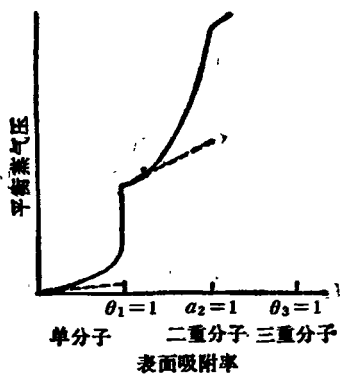


图 6 表面吸附层的形成与平衡蒸气压

同 MO-CVD 和 MO-MBE 一样, 也可以将光能引入 MLE 中, 形成所谓的光分子层外延^[13]. 目前已利用这种方法生长了 GaAs 层. 其方法是, 首先用红外线照射清洗好的 GaAs 衬底, 以使其加热. 然后, 分别向反应室通入 AsH_3 和 TMG 气体, 使其被吸附在衬底表面. 在二者进行反应的过程中, 用低压汞灯或 Ar^+ 激光反复多次进行照射以提高反应速率, 从而形成所期望的外延层. 结果表明, 光分子层外延引入的晶体缺陷少, 即使在低达 $350^\circ C$ 的温度下进行生长, 仍能获得表面形貌良好的外延层, 并且, 掺入的杂质浓度可以比无光照时的改善一个数量级, 电子迁移率提高两倍.

二、超薄层外延的器件应用

纵观半导体技术的发展历史, 我们可以这样说, 每一种新工艺的出现都伴随有新器件的问世. 同时, 工艺自身的不断改进, 又导致器件结构与性能的日趋完善. 气相外延工艺使 Si 平面型晶体管及其集成电路得以实现, 离子注入工艺以其掺杂的灵活性和浅注入的特点, 使各类具有复杂结构的浅结微波器件获得成功. 而超薄层外延生长的崛起, 则是使一系列超高速逻辑器件和光电器件相继登场. 目前, HEMT 已从最初的分立器件和环形振荡器发展到了今天的具有各种实用功能的分频器以及 LSI 阶段. HBT 充分发挥了双极型器件所具有的高速性, 其单管的 f_T 已达 $45GHz$, 而且 HBT 集成电路也正在取得进展^[14]. 用二维电子气作基极的 $n^+-GaAs/i-AlGaAs/i-GaAs$ (TEG 基极)/ $i-AlGaAs/n^+-GaAs$ (TEG 基极) 晶体管, 显示出了高增益 ($\alpha = 0.96$) 和超高速性 ($\sim 1ps$). 用 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 作基极, $In_{0.52}(Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.48}As$ 作发射极和集电结势垒的 HET, 当基区厚度为 1000 \AA 时, 其发射电流增益为 $3.0(77K)$, 比 GaAs/AlGaAs 的 HET 高三倍^[15]. 这些新器件, 很有可能在第六代集成电路的竞争中捷足先登. 另外, 双异质结构 (DH) 和多量子阱结构 (MQW) 半导体激光器在向低阈值电流密度、大输出功率和长波长范围的发展方面正在取得实质性进展. 而光电子集成电路的研制成功, 将为光纤通信技术带来光明的前景.

还值得提一提的是数字外延和电子束诱发选择蚀刻与淀积^[16]. 用前者生长的外延层厚度与生长时间、温度及气压无关. 后者方法则不用任何掩膜技术, 可使铬直接淀积在衬底上, 其线宽仅为 $0.15\mu m$. 限于篇幅, 本文不再赘述.

本文蒙北京大学韩汝琦先生审阅, 同时得到本系李星文先生的具体指导与帮助. 作者对此一并致以谢意.

(下转第 670 页)