

组合材料芯片技术及其应用*

徐文兰[†] 陆卫

(中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室 上海 200083)

摘要 组合材料芯片技术是用一系列掩膜在同一块基片上获得含不同参数单元样品面阵的方法. 文章介绍了它在量子阱特性、碲镉汞零偏电阻值、三元合金制备、半导体深能级捕获截面的研究以及在波分复用器件、滤光片式分光元件制作方面的一些新应用. 作为一种新的材料功能操控或制备技术,它在研究材料性质变化规律、建立材料性能数据库、筛选优良材料和制作面阵型元件等方面表现出高效、快捷等特点.

关键词 芯片技术 掩膜 材料

Combinatorial material chip technology and its applications

XU Wen-Lan[†] LU Wei

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract Combinatorial material chip technology provides a new way to fabricate multi-element arrays with different parameters on the same substrate by using a series of masks. Its applications in studies of the properties of quantum wells, the zero bias resistance of HgCdTe, the preparation of semiconductor alloys and the carrier capture cross-section as well as the manufacture of wavelength division multiplexing devices and super-narrow filters are presented. The technology can provide a highly efficient and systematic way to investigate the properties of materials, establish data libraries, select material and fabricate array cells.

Key words chip technology, mask, material

1 引言

材料的设计和优化是开发新材料以及拓展已有材料新性能的必由之路. 总体上, 材料设计有理论预言和实验探索两大部分. 由于面临对象的复杂性, 在很多场合, 材料的理论设计有着相当多的不准确性和局限性. 目前, 在统计性实验结果基础上提炼出经验规律, 并进行归纳仍然是材料设计中极为常用的方法. 无疑, 在大量样品上的实验是获取经验规律的根本保证. 为了保证实验规律随某些参数的变化有相当的可信度, 我们希望所研究的材料样品系列有一定程度的可比性. 显然, 对生长条件不同的单个样品一一测试的传统模式就有悖于上述原则. 1995

年, 美国项晓东博士等创造了一种材料芯片技术. 用组合掩膜进行溅射的方法, 通过 N 次组合合成, 在基片上形成了 2^N 个棋盘状分布的特征单元面阵, 对这些单元顺序扫描和并行检测, 从而快速筛选出了高性能的超导材料^[1]. 这种方法随后被迅速推广到荧光材料、磁阻材料、介电材料、铁电材料、催化剂和聚合物的应用研究^[2-4], 并发表在 *Science* 这样的期刊上. 基于这种材料芯片技术以及相应的检测方法已经形成了一个崭新的研究领域——组合材料学. 材料的芯片技术可以当仁不让地被称为芯片上的实

* 国家自然科学基金(批准号: 10074068, 60244002)、国家重点基础研究发展计划(批准号: G1998061404)资助项目

2003-07-08 收到初稿, 2003-08-26 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: wlxu@mail.sitp.ac.cn

验室(lab on chip).

研究掺杂或缺陷对半导体材料性质的影响,是半导体材料设计的重要内容.在半导体材料掺杂的工艺中,离子注入因其简单、可控性高以及可以与其他半导体工艺兼容而引人注目.与热扩散的热平衡掺杂方法不同,离子注入是将大动能的掺杂离子强行驱入固体.通过注入离子的能量和剂量,能精确地控制掺杂的深度和浓度分布.掺杂的均匀性高,重复性强,不受晶体内位错及缺陷的影响.除掺杂外,通过高剂量离子注入制备三元合金功能材料,有着与薄膜生长技术相抗衡的实用价值.但是,离子注入,尤其是高剂量的离子($>10^{15} \text{ cm}^{-2}$)注入将会对半导体的晶格产生一定的损伤.热退火虽然可以部分地恢复材料的晶格特性,然而,高温热退火本身也会引入成分分解、表面氧化等.再者,热退火往往只能使材料从非晶态演变到多晶态,难以达到完全单晶状态.因此,实际上很难仅仅通过热退火使材料的结晶性能有大幅度的提高.在注入化合物半导体所需的离子后,再注入质子,是优化合成材料晶体特性的一个途径.因此,摸索离子注入工艺的多种参数对半导体材料性能的影响就面临着大量实验的问题.可以预料,如果把有优良选区功能的离子注入工艺和芯片技术相结合,必然会提供一种高效率的、可比性好的样品阵列,满足大量实验的需求.

2 材料芯片的形成

为了将一个样品划分为不同的小区,需要制作一系列的掩模板,对样品的不同部位进行遮挡.图1所示的是一组可以得到 8×8 不同离子注入剂量区域的掩模板.白色表示空隙部分.掩模板A中均匀分布着64个孔,而掩模板B的下部四行镂空,C为第三、四和第七、八两行镂空,D则镂空了二、四、六、八行.在注入过程中,始终将掩模板A贴紧样品表面,样品表面呈现出64个待注入单元区.将掩模板B置于A上,注入浓度为 n_1 的离子,这样,样品下部的第5到第8行内的所有区域都被注入了浓度为 n_1 的离子.再将掩模板B转 90° ,空隙部分靠向样品右侧,注入浓度为 n_2 的离子.经过这样的两次注入后,样品已经有4个不同的离子注入区:左上角16个单元,离子注入浓度为零,左下角16个单元注入浓度为 n_1 ,右上角为 n_2 ,而右下角为 $n_1 + n_2$.按照类似方法,依次将掩模C、D以及它们转向后放到样品上.通过6次离子注入,就可以得到从左上角第一个单

元注入浓度为零,其他63个单元注入浓度都不一样的分布.在注入过程中要保持掩模的位置不动.在许多场合,可以用光刻胶代替掩模板A.显然,通过每块掩模空隙位置以及每次注入剂量的合理设计,可以得到64个小区域中,不同离子注入浓度按一定规律的分布.例如,为了得到自左到右,自上到下每个单元按 n 递增的均匀分布,可以在加掩模B、 B^+ 、C、 C^+ 、D和 D^+ 时分别注入 $32n$ 、 $4n$ 、 $16n$ 、 $2n$ 、 $8n$ 和 n 浓度的离子.这里,上标 $+$ 代表相应的模板作 90° 转置.当然,有时为了探求某些离子注入特定范围内性质,也需要不均匀的离子注入分布.

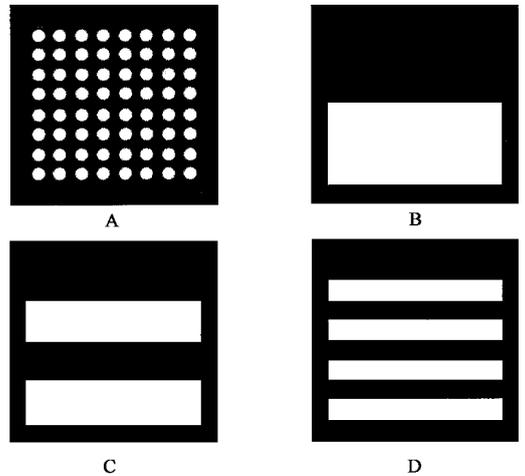


图1 掩模图样

显而易见,如果将工作量设为 x ,则采用传统方法得到的不同样品数量 y 正比于 x ;而利用上述材料芯片技术方法则可实现 $y \propto 2^x$.样品的制备符合“多、快、好、省”的原则.

3 实际应用举例

3.1 量子阱材料界面修饰

基于量子阱子带间光跃迁的光电器件如长波长红外探测器、激光器、波导器件等近年来发展十分迅速.在量子阱材料从分子束外延生长室取出后,对其进行后处理是修饰这类器件性能的重要手段.通过界面混合的方法可以调节已有量子阱材料的能带结构,从而改变材料的性能.离子注入是实现界面混合的有效技术手段.

对于目前应用比较广泛的GaAs/AlGaAs量子阱体系,选取As和H作为注入离子源.这是因为As在GaAs/AlGaAs量子阱中不会成为具有电学活

性的掺杂剂,而H的原子半径小,能快速扩散,引入的缺陷也比较少。离子注入引起的界面互扩散可以改变原来量子阱与势垒材料之间的较陡直界面,从而改变量子阱中载流子感受到的限制势形状,最终改变能带结构。文献[5]详细地报道了用质子注入结合快速热退火的方法,使GaAs/AlGaAs量子阱红外探测器的探测波段向长波红外方向扩展。摸索质子注入的剂量和快速热退火的条件,可以使GaAs/AlGaAs的界面得到最佳的铝原子扩散。对GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As量子阱,在质子注入剂量为 $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、快速热退火条件为950℃、30s时,峰值探测波长移动2μm。显然,如果用离子注入的芯片技术,就可以比较系统地研究离子注入对探测波长移动的影响,从而使长波长量子阱探测器的研制多了一个可以考虑的方向。

近年来,非对称耦合双量子阱(ACDQW)引起人们浓厚研究兴趣。当两个阱宽或阱高不一样的量子阱间的势垒层厚度接近或小于德布罗意波长的时候,可以观察到单个对称量子阱中禁戒的子能带间跃迁,并形成较强非线性光学特性。通过芯片技术得到了离子注入浓度不同,从而界面形状不同的ACDQW阵列[6]。先分别单独注入质子和As⁺离子,然后再同时注入两种离子,观察荧光谱随不同离子种类和浓度的变化。图2为同时注入质子和As⁺离子后样品的荧光谱随注入剂量的变化。从图2可以清楚地看到,随着离子注入浓度的增加,荧光峰发生淬灭。由于As⁺离子半径比质子半径大,在相同剂量的注入过程中会带来比较多的缺陷,使参与发光的自由激子数量急剧减少,所以有比较快的淬灭趋势。如果在As⁺离子注入后,再注入质子,就可以部分地修复As⁺离子带来的缺陷,导致相应峰积分强度的增加。文献[7]对此做了进一步研究。

3.2 碲镉汞 p-n 结零偏电阻

HgCdTe(MCT)探测器在红外探测中处于绝对重要的地位。但由于Hg相关的化学键较弱,导致了涉及MCT材料的物理参量表现出较大的无规离散性,从而出现了对物理机理探讨的不同学术观点。这些观点往往局限于某个特殊的场合,缺乏普遍的规律性。鉴于目前人们对这类材料操控能力还较弱的现状,进行系统的统计性研究势在必行。然而,材料的昂贵和对工艺的高敏感性使得采用常规的方法难以进行这样的研究。求助于材料芯片技术成了很自然的举措。

MCT 光伏器件的 p-n 结涉及到材料导电类型的

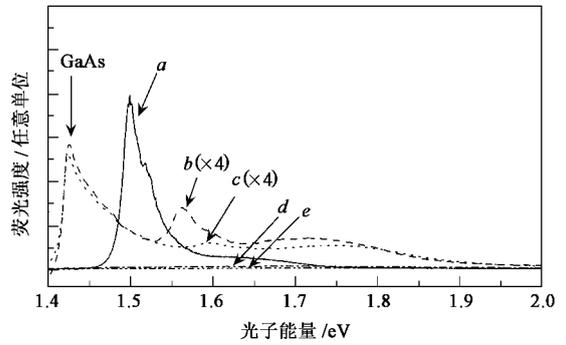


图2 不同离子注入浓度下 ACDQW 的荧光谱(图中 a 为没有离子注入时, b、c、d、e 表示注入浓度分别为 5×10^9 、 5×10^{11} 、 5×10^{13} 、 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)

转换。可以通过离子注入掺杂来实现这种转换。如硼离子能将 p 型 HgCdTe 材料的部分区域转换成 n 型,从而获得所需要的 p-n 结。

为了摸索硼离子注入浓度 n 对 p-n 结性能的影响,用芯片组合技术制备出不同硼离子注入剂量的 p-n 结系列探测器单元[8]。通过冷探针系统测量这些单元的电压-电流($I-V$)特性,就可以获得反映 p-n 结性能的重要特性参数:零偏电阻值 R_0 ,从而为探测器焦平面工艺的优化提供参考依据。图3表达了 Cd 组分 $x=0.291$ 时 MCT 不同单元的零偏电阻值 R_0 随硼离子浓度 n 的变化(n 的单位为 $10^{13}/\text{cm}^2$),可见注入剂量较高的 $120n-140n$ 范围时表现出 p-n 结性能最佳。

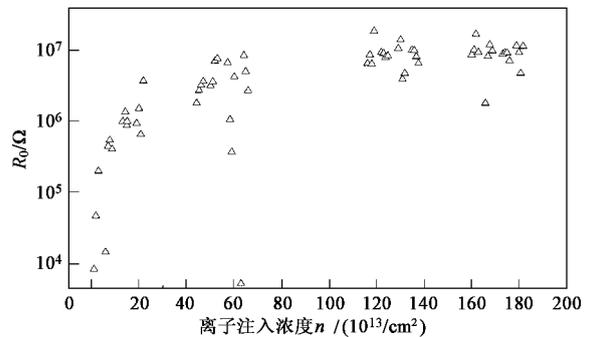


图3 不同单元的零偏微分电阻与离子注入剂量的关系

3.3 高剂量离子注入制备三元合金

在引言中提到,除了对材料进行掺杂外,离子注入还可以用来制备三元合金。在常规的半导体电学掺杂中,注入的离子剂量一般不超过 10^{15} cm^{-2} ,这种低剂量束流对材料的损伤较小,一般辐照后的热退火可以基本恢复主晶格的晶体特征。然而在离子注入制备的三元合金中,注入剂量可大于 10^{16} cm^{-2} 。在如此高剂量的辐照下,晶格受到了很大的损伤,单晶

基体材料会变成了非晶. 从实用角度讲, 非常需要高剂量注入条件下材料结晶性能优劣的详细参考数据.

GaNAs 是利用 N^+ 离子注入制备的一种三元半导体功能材料. 由于禁带宽度随组分变化的性质在长波长器件中的应用前景, 目前成为一个研究热点. 对因大剂量注入 N^+ 离子引起的晶格损伤, 可以用质子注入来补偿. 质子注入在材料中产生的空位型点缺陷可以促进损伤区内原子的重排列, 对材料的主晶格结构有着相当的恢复作用. 这个过程称为离子束诱导的固相外延结晶(IBIC). 当然, 质子的注入不可避免地也会引起材料的损伤. 这样, 质子注入的效果就是非晶化和点缺陷辅助重结晶双重作用的相互竞争过程.

为了系统地探求用离子注入法制备 GaNAs 三元合金的最佳注入条件, 我们采用了组合芯片技术. 可以把测量到的拉曼谱归结为材料中三种独立分支结构声子的叠加: 未损伤晶体的拉曼激活的纵光学声子(LO)模、重结晶后偏离原晶体取向的横光学声子(TO)模以及非晶相(a)部分. 图 4 表示了上述三种声子在能谱中所占比重随 N^+ 离子注入剂量增加的变化趋势. 研究还表明, 在 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 的 N^+ 离子注入后 $(4.7\text{—}8.1) \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 浓度质子注入得到的晶体品质优于只有 N^+ 离子注入的样品^[9].

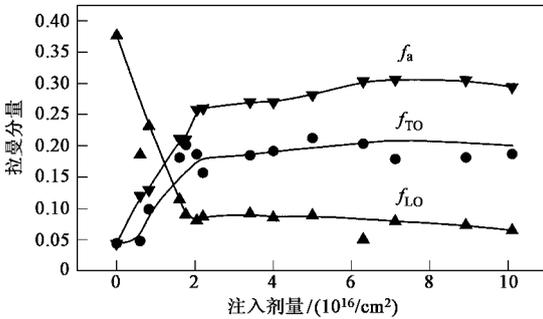


图4 三种拉曼分支, 纵光学声子(LO)、横光学声子(TO)以及非晶态(a)部分随 N^+ 注入剂量的变化趋势

3.4 半导体深能级的捕获截面

半导体的深能级杂质在很多场合下对器件如光电池、激光器的应用是不利的. 这是因为深能级杂质起了捕获电子的陷阱作用, 影响了载流子的寿命. 文献[10]研究了质子注入 GaAs 诱发深能级的俘获半径. 为了探讨质子注入浓度对深能级的影响, 需要不同质子剂量的样品. 在 $1\text{cm} \times 1\text{cm} [100]$ 取向的 GaAs 片上, 用芯片技术得到 $1.25 \times 10^{12}\text{—}8.0 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ 范围内注入剂量线性递增的64个单元.

图5 是这 64 个单元的荧光峰强. 随着注入质子剂量的线性增加, 光强在总体上却并不是线性递减的. 当质子注入浓度较小即诱发的深能级杂质比较少时, 有一段线性区域(a—b 段), 而当注入浓度较大时, 光强经过一段非线性区后(b—c 段), 基本保持不变(c—d 段). 图5 右上角的插图表明了荧光峰的半高宽(FWHM)有类似的变化趋势. 荧光峰的强度反映了光激发电子、空穴对的辐射复合几率. 这个几率会因为电子空穴对被缺陷捕获产生无辐射复合而下降. 因此荧光峰的强度直接与缺陷密度有关. 图中曲线的非线性演变趋势表明: 当质子注入浓度较小时, 随着质子注入浓度的线性增加, 诱发的深能级杂质浓度也线性增加(a—b 段), 但当杂质浓度继续增加时, 相邻的杂质间发生了相互作用(c—d 段). 如果假设两个杂质之间的距离小于 $2r$ 时, 等同于一个杂质陷阱, 这就解释了荧光峰减少趋势变缓的现象. 可以把 r 当作有效杂质半径, 这时, 反映捕获能力的杂质的捕获截面就为 πr^2 . 而杂质到达一定浓度后, 所有的电子、空穴对都被杂质捕获, 达到饱和. 根据图5 的实验结果, 用超原胞的从头计算法获得深能级杂质的位型后, 再用蒙特卡罗法计算, 得到的杂质捕获截面为 $1.1 \times 10^{-12}\text{cm}^2$.

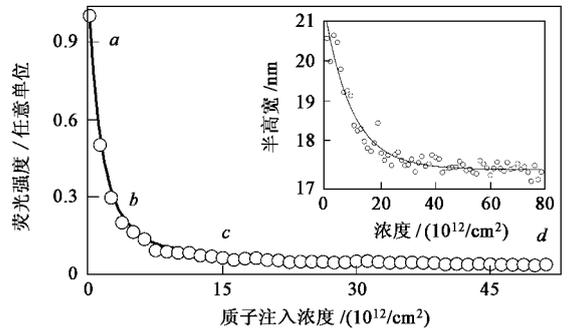


图5 拉曼峰强随质子浓度的变化(圆点是实验数据, 实线为拟合曲线, 右上角插图为半峰宽随浓度的变化)

3.5 波分复用发光器件和滤光片式分光元件的制作

以上研究都是采用芯片技术得到不同离子注入浓度的单元. 因为这些单元是在同一块衬底上获得的, 研究结果真实地反映了离子注入浓度的影响, 各单元可比性强, 由它们测试结果可以组成极有参考价值的数据库, 所以在筛选材料等方面起到了事半功倍的效果. 其实, 芯片技术还可以用来制作面阵式元器件. 例如用于制备波分复用发光器件和滤光片式集成分光元件.

高速发展的通信技术迫切要求对光纤扩容. “波分复用”技术(wavelength division multiplexing ,

简称 WDM)正在替代以往价格高、色散影响大的“时分复用”(TDM)技术。在 WDM 技术中,要将不同发光波长的单元集成在一块芯片上。这就是我们用组合离子注入法制备 GaAs/AlGaAs 单量子阱多波长发光集成芯片的初衷。组合方法大大简化了样品的制备工艺。研究结果表明,芯片上各单元有波长差别较大的发光,满足了波分复用的光纤中同时传输几束光的波长差别足够大的要求。芯片技术得到的不同参数的量子阱单元集成还可在多色探测的焦平面红外探测器中得到应用^[11,12]。

文献[13]用芯片技术设计了 9—15 μm 空间应用波段的滤光片式分光元件集成片。在研究空间闪电光谱探测器的过程中,作者首先用二氧化硅(SiO_2)和五氧化二钽(Ta_2O_5)两种材料交替镀制得到的膜系做成了对闪电光谱单个波长具有高透过率的超窄带通滤光片。由谐振腔的基本特性可知,滤光片透射峰的位置随膜系谐振腔层厚度的增大线性地增大。因此可以通过改变谐振腔层厚来得到一系列对不同波长具有高透过率的超窄带通滤光片。材料芯片技术可将不同波长超窄带通滤光片集成在一起。具体的做法是:首先在衬底上按设计参数交替镀制两种材料,一直到谐振腔层。谐振层的厚度为所有设计单元中最厚的厚度(相应于最大的透射波长)。随后,采用图 1 的掩膜以及相应的叠加顺序,对不同单元进行离子刻蚀,用芯片模板控制不同单元刻蚀深度,也就形成了谐振层厚度不同的凹槽面阵。然后,把滤光片的其余交替层镀好。最后就得到了在 9—15 μm 波段内包含 64 个不同谐振腔层、具有不同透射波长的超窄带滤光片面阵。

4 结论

以上讨论说明,芯片技术不但在材料性能的摸索、筛选、优化上有相当的长处,而且在制作面阵类元件方面也有用武之地。通过芯片技术制作出的样

品可比性好,可信度高,并行式的研究大大降低了研究成本和减少了研究时间。而芯片技术制作面阵式元件更是一种集成度高、工艺简单的方法。通过掩膜形状、图案的设计以及离子注入浓度的(或刻蚀深度)控制,可以按需要制作出性能变化均匀(或不均匀)、参数变化范围或大或小的阵列。当然,要获得面阵中每个单元的信息,扫描功能强、空间分辨率高的光谱仪是不可或缺的,如 Dilor LabRam - INFINITY 显微拉曼光谱仪等。

参 考 文 献

[1] Xiang X D , Sun X D , Briceno G *et al.* Science , 1995 , 268 : 1738
 [2] Wang J S , Yoo Y , Gao C *et al.* Science , 1998 , 279 : 1712
 [3] G Briceno , Chang H , Sun X D *et al.* Science , 1995 , 270 : 273
 [4] Chang H , Gao C , Takeuchi *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1998 , 72 : 2185
 [5] 李娜,陆卫,李宁等. 红外毫米波学报, 2000, 19 : 25[Li N , Lu W , Li N *et al.* J. Infrared Millim. Waves , 2000 , 19 : 25(in Chinese)]
 [6] 缪中林,陈平平,蔡炜颖等. 物理学报, 2001, 50 : 116[Miao Z L , Chen P P , Cai W Y *et al.* Acta Physica Sinica , 2001 , 50 : 116(in Chinese)]
 [7] 陈贵宾,陆卫,缪中林等. 物理学报, 2002, 51 : 183[Chen G B , Lu W , Miao Z L *et al.* Acta Physica Sinica , 2002 , 51 : 183(in Chinese)]
 [8] 陈贵宾,李志峰,蔡炜颖等. 物理学报, 2003, 52 : 580[Chen G B , Li Z F , Cai W Y *et al.* Acta Physica Sinica , 2003 , 52 : 580(in Chinese)]
 [9] Wang J Q , Li Z F , Xu W L *et al.* Appl. Phys. A , 2003 , DOI : 10.1007/s00339-003-2173-x
 [10] Guo X G , Lu W , Chen X S *et al.* submitted Appl. Phys. Lett.
 [11] 李志峰,刘兴权,陈昌明等. 红外与毫米波学报, 2000, 19 : 181[Li Z F , Liu X Q , Chen C M *et al.* J. Infrared Millim. Waves , 2000 , 19 : 181(in Chinese)]
 [12] Liu X Q , Li Z F , Lu W *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1999 , 75 : 2611
 [13] 王少伟. 博士论文. 上海:中国科学院上海技术物理研究所, 2003. 79[Wan S W. Doctoral Dissertation. Shanghai : Shanghai Institute of Technical Physics , Chinese Academy of Sciences , 2003. 79(in Chinese)]

封 面 说 明

金属-氧化物-半导体场效应晶体管(MOSFET)是微处理器和半导体存储器等超大规模集成电路中最重要的器件之一。MOSFET 利用半导体表面的电场效应进行工作,也称为表面场效应器件。封面图为一典型的 N 型 MOSFET 三维剖面结构图:不同区域以及掺杂高低用颜色来进行标识。左端和右端的两个深红色区域为磷高掺杂,作为源漏区;源漏区之间的绿色区域为硼掺杂,作为沟道区;灰色部分为二氧化硅,其位于源漏之间沟道上方的区域为栅介质区;底部的黄色区域以及侧面的蓝色区域为硼低掺杂,为衬底区。源漏上方的二氧化硅开口区用来作源漏电极引出。(出处来自于软件 ISE8.0。)

(北京大学微电子学研究院)