

# 半导体薄层、超薄层异质外延技术新进展

王 占 国

张 泽 华

(中国科学院半导体所)

(国家自然科学基金委员会)

**[摘要]** 近 20 年来,半导体薄层、超薄层异质外延技术如分子束外延、金属有机物化学汽相淀积等得到了巨大发展,用这种技术生长的 AlGaAs / GaAs, InGaAsP / InP 材料和异质结构已成功地制备出了高性能的电子和光电子器件,引起了世界上物理学家和工程技术专家们的极大兴趣。本文将简要地综述近几年来半导体材料异质外延技术的新进展。并对目前存在的问题及其进一步发展做初步讨论。

半导体薄膜材料可简单地分为薄层和超薄层微结构两大类。薄层半导体材料其厚度为几微米到亚微米之间,可用常规的建立在接近热力学平衡条件下的液相外延(LPE)和化学汽相淀积成汽相外延(CVD 或 VPE)方法制备。这种材料生长技术在 80 年代中期已经发展得相当成熟,除在产量、异质界面控制和大面积均匀性方面仍需进一步提高外,基本上可以满足传统微电子、光电子器件等的需要。大直径( $\phi > 12.5\text{cm}$ )的硅薄层外延片已经用于双极型超大规模集成电路;高纯 GaAs 薄层材料本底杂质浓度已降低到  $10^{14}\text{cm}^{-3}$  以下,77K 下电子迁移率可高达  $2.3 \times 10^5 \text{cm}^2 / \text{v} \cdot \text{s}$ ; InGaAsP / InP 体系异质外延材料已成功地应用于激光器和探测器,并在光纤通讯中获得实际应用。

超薄层微结构材料(超晶格、量子阱、异质结构)是指这种微结构材料中的势阱宽度等一些特征尺度已缩短到小于电子平均自由程或可和电子德布罗意波长相比的程度,这时整个电子体系将进入一个维度缩小而具有近于理想异质界面的量子状态。它只能用薄膜淀积设备中最先进的具有较低生长温度的外延技术如分子束外延(MBE)、(金属有机物化学汽相淀积(MOCVD)和化学束外延(CBE)等来实现。

MBE<sup>[1-3]</sup>是在超高真空下,对蒸发束源和衬底温度加以控制的薄膜生长技术,通常认为 MBE 晶体生长机理与 LPE 和 CVD 完全不同,是发生在远离热力学平衡条件下的表面动力学过程。但从调制分子束质谱技术和反射式高能电子衍射研究其机理表明,MBE 外延生长过程是一个具有热力学和动力学同时并存、互相关联的系统。即在衬底固体晶体与气态分子束之间存在一个近表面过渡层和局域平衡态,由束源产生的分子束(原子束),喷射到洁净的衬底表面,或吸附于表面,或通过反射(脱附)过程离开表面,在气态分子束和固态衬底表面之间建立一个平衡区。对于 600℃ 的 GaAs 衬底,由于 MBE 生长速率很慢,吸附于衬底表面的原子并不立即结合到衬底晶格中去,而是有足够的时间(约 1 秒)在表面作扩散运动(或称表面迁移),若表面扩散激活能为 1eV,则一个吸附的 Ga 原子在结合到衬底晶格中去之前,将约有  $10^6$  个位置变化,这样多的移动为选择一个自由能最低的位置提供了许多机会。因此,如何增强吸附原子的迁移运动,使晶体生长过程接近于热力学平衡条件,并使每个结合到晶格中的原子都

能选择一个自由能最低的格点位置,是提高 MBE 外延层材料质量的关键。

因为 MBE 是在高真空系统中进行的,故与其它传统技术相比有许多优点:在系统中配置必要的仪器,如四极质谱计、做表面清洁处理用离子枪、反射高能电子衍射、俄歇电子谱仪、二次离子质谱仪、X 射线光电子能谱等,使可对外延生长表面情况、外延层电学和结晶学性质等进行原位检测和质量评估;对喷射束源的精确控制、低的生长速度和低的生长温度,有利于精确控制外延层厚度,以获得超薄层和界面突变的异质结构;逐层生长机理排除了任何成核过程,从而可生长原子级平滑的外延表面;通过对合金组分和杂质浓度的精确控制,实现对其能带结构和光电性质的“人工剪裁”,而制备出各种复杂势能轮廓和杂质分布的超薄层微结构材料。

MBE 还有利于同其它微细加工技术相结合,在高真空条件下进行新型器件结构的选择外延生长和加工。近年来很受重视的量子线和量子点材料生长很有可能用这种复合技术实现。

目前,用 MBE 生长的高纯 GaAs、GaAlAs/GaAs 已达很高水平。如 GaAlAs/GaAs 调制掺杂异质结的低温电子迁移率高达  $10^7 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ ,用此材料成功地制备出了高电子迁移率晶体管 (HEMT)、异质结双极晶体管 (HBT) 以及量子阱激光器和光双稳开关等,并逐步进入实用阶段。最近美国 Rock Well 公司报道了 23 级环形振荡器,单级延迟时间小于 12.5ps; 美国 Bell Lab. 的超晶格光双稳开关器件构成的光学逻辑电路上升时间达 1.5ps, 下降时间 100ps, 开启功率仅为 pJ 量级,有希望用于光计算机;调制掺杂 InGaAs/AlGaAs 异质结构材料已制备出性能优越、工作频率在亚毫米波段的 P-HEMT,其栅长为  $0.1 \mu\text{m}$ ,截止频率 = 205GHz,最高工作频率 = 290GHz<sup>[4]</sup>;法国 Picogiga 公司最近宣称<sup>[5]</sup>,用 MBE 制备的具有缓冲层的 InGaAs/InAlAs 调制掺杂结构,300K 时,电子迁移率  $\mu_e = 10^4 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ ,电子面密度  $n_s = 3 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ,用其研制的 HEMT,工作频率已超过 150GHz,已可提供使用。

MBE 也有自身的弱点,如外延层中出现与 Ga 相关的椭圆形缺陷,组分梯度生长困难,横向组分均匀性欠佳,有限源和两种以上 V 族元素控制困难,不利于大规模生产等。但据英国 VG Semicon 和法国 Riber 公司报告,他们已研制出新一代 MBE,一次可装 As 料 2kg,每次可生长  $\phi 5\text{cm}$  七片或  $\phi 7.5\text{cm}$  五片或  $\phi 10\text{cm}$  三片,缺陷密度可控制小于  $10 \text{个 cm}^{-2}$ ,杂质、组分、厚度均匀性可小于 1%。这就是说,MBE 所固有的弱点,已不同程度地得到克服,正在走向高产量,低成本的工业时代<sup>[6]</sup>。

MOCVD 是和 MBE 同时发展起来的另一种先进的薄膜生长技术<sup>[7,8]</sup>。MOCVD 是用氢气把有机金属化合物蒸汽和气态非金属氢化物经过开关网络送入反应室内加热的衬底上,发生热分解反应,最终在热衬底上生长出外延层。它的生长过程涉及流体动力学、气相及固体表面反应动力学的复杂过程,二者的耦合效应更增加了生长过程的复杂性。一般来说,为了得到较好质量的外延层,生长条件选择在生长速度的扩散控制区进行,也就是说,外延生长是在近平衡条件下进行的。

MOCVD 的主要优点是适合于生长各种化合物和单质半导体材料(包括磷化物、高转变温度  $T_c$  超导体氧化物和金属膜等,也适合于异质结构和超薄层微结构材料。由于 MOCVD 易于实现批量生产,因此已成为生长新型电子和光电子器件结构材料不可缺少的手段。目前商用 MOCVD 容量已经可以做到同时生长  $\phi 10\text{cm}$  五片,  $\phi 7.5\text{cm}$  十片的规模,并已生长出掺

杂和组分均匀性优于1%的高质量Ⅲ—V族(GaAs, InP)及其固溶体材料。

为发展 MOCVD 技术,目前国内外集中主要力量研究以下几个问题:(1)探索新的源材料。源的化学物理性质很大程度上决定了反应室内的反应过程。有机合成、化学分析、材料生长和材料物理工作者密切合作,正在探索合成、检验和提纯低分解温度、低化学污染和低毒性的新源;(2)用原位检测和计算机模拟计算的方法,研究反应室内的流场、物质传输、汽体成分以及化学反应等,目的在于研制更合理的反应器和生长工艺,以进一步改进薄膜厚度、组分、掺杂均匀性,改善对异质结界面的控制,提高片与片和批与批间的重复性;(3)发展新型外延工艺。如图形化外延(选择性外延)生长以及生长量子线、量子点和光电子集成电路(OEIC)等器件的特种结构材料;(4)研究新材料体系。目前 GaAs/GaAlAs, InP/InGaAs(P)等虽然仍是研究重点,但 InGaAlP 可见光波段材料和 InGaAlAs 长波长(近红外约 1—2 $\mu\text{m}$ )以及以 Sb 为基的材料体系如 InGaAsSb, InAsSb 和 AlGaSb 等,也日益受到重视,在Ⅱ—Ⅲ族方面, ZnSe 和 CdHgTe 仍是注意的焦点。

MOCVD 的一个弱点是生长温度高(Ⅲ—V族 650—700 $^{\circ}\text{C}$ , GaN 900—925 $^{\circ}\text{C}$ ),高的生长温度可以使表面形貌变好,但纯度和界面质量将变差。用紫外增强 MOCVD 和等离子体增强 MOCVD 技术可以实现低温生长,从而降低组份和掺杂分布的展宽,提高生长速率,但这些都还处于研究阶段。MOCVD 的另一个弱点是批与批之间重复性的提高有待于原位监控系统的发展。

近 20 年来,随着超晶格概念和异质结理论的提出和发展以及超高真空设备商品化的实现,超薄层微结构材料生长技术得到了巨大发展,除 MBE, MOCVD 技术不断完善外,还发展了一些新技术,如化学束外延(CBE),离子束淀积(IBE)和原子层外延(ALE)等。

CBE 是集 MBE 和 MOCVD 二者优点发展起来的新型外延生长技术<sup>[9, 10]</sup>。外延同样是在高真空系统中进行的。预先已热裂解的 MO 源和非金属氢化物等气体反应剂通过几个喷口,形成分子束流,进入真空生长室,直接喷向加热的衬底表面,经过吸附、表面迁移、分解和脱附等一系列物理化学过程,组成外延膜的分子便在衬底上有序地排列起来形成单晶薄膜。

类似的技术有金属有机化合物分子束外延(MOMBE)和气态源分子束外延(GSMBE)。这两者与全气态源的 CBE 不同,都使用部分固态源。

在 CBE 中,使用汽态源的优点是:可以精确控制束流,也可以将几种源先混合后再形成分子束,以利于获得组分准确而又均匀的外延层以及多片生产;CBE 使用挡板来开关束流,易于获得超薄层和突变的异质结;高真空生长环境不但易于获得清洁的衬底表面,提高外延纯度,而且易于与晶体生长过程的原位检测技术(如 RHEED)和其它高真空薄膜加工工艺(如离子注入、电子束曝光、刻蚀等)相结合。

近几年 CBE 技术发展很快,已制备出高质量的超薄层微结构材料。如纯度 GaInAs/InP,电子迁移率  $\mu_e = 1.2 \times 10^4 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  (300K) 和  $6.7 \times 10^4 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  (77K),电子浓度  $n = 5 \times 10^{14} - 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ;合金的光致发光(PL)谱线半宽为 1.2meV(2K),是至今激子跃迁线最窄的! InP 外延层也已达到  $n = 2 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu_e = 1.5 \times 10^5 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ ,光致发光谱线半宽  $\text{FWHM} / \text{PL} = 1 \text{meV}$ ;适用于最新器件的 GaInAsP/InP 已可用 CBE 常规技术生长;用高纯 Al-Mo 源生长的 AlGaAs/GaAs,碳沾污很低,其调制掺杂场效应晶体管(FET)性能为 ( $\mu_e = 8.86 \times 10^4 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ ,  $n_s = 5.6 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  (300K);  $\mu_e = 9.34 \times 10^4 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ ,

$n_s = 4.6 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  (77K)<sup>[10]</sup>, 可与 MBE 技术制备的相媲美。

GBE 技术在原子层厚度控制、外延层均匀性和多片生长技术等方面都取得了很大进展, 如用 CBE 在  $\phi 2.5 \text{cm}$  InP 衬底上生长的 InGaAsP 双异质结 Laser 结构, 其均匀性优于  $\pm 1\%$ ; GaAs/AlGaAs 单、多量子阱材料, 其界面粗糙度小于晶格常数/2; 矩形阱 = 144 Å; CBESi- $\delta$  掺杂技术测量表明, 电容-电压法测得的浓度分布的半宽度为 22 Å (300K), 18 Å (77K, 浓度  $N_D < 10^{13} \text{cm}^{-2}$  ( $\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ )). 用 CBE 技术生长的 GaInAs/InP 材料研制的异质结双极晶体管 HBT, 其开关速度达到每秒  $1.4 \times 10^{11}$  次, 比目前超级计算机中用的开关管速度快 12 倍, 其工作频率高达 100GHz, 最高工作频率 > 200GHz, 在 60Hz 下输出功率达 45mW; HBT 环形振荡器, 每门延迟时间为 1.9ps<sup>[10]</sup>。

用 CBE 生长技术, 使一直困扰着 MBE 技术的与 Ga 相关的椭圆形缺陷大大降低, 实际上只剩下来自衬底的沾污或衬底本身的缺陷。CBE 作为新一代技术, 已受到世界各重要实验室重视, 并已开始对其表面化学和反应动力学理论进行研究。

IBE 是在薄膜生长过程中引入一定数量的荷能离子, 以影响薄膜的淀积和合成过程<sup>[11, 12]</sup>。该技术与通常的等离子体技术不同之处在于离子产生区域或薄膜生长区域是分开的。离子在离子源中产生后, 被数千伏的加速电压拉出离子源, 形在束流, 经磁分析器进行质量分离以选出需要的离子种类, 然后将其引入装有精密薄膜表面性能监测仪器的超高真空室, 在此室中离子束被减速透镜将能量降低到几十至几百电子伏特, 最后在衬底上生长出薄膜。

低能离子束淀积具有促进薄膜生长的作用, 可在较低温度下生长单晶薄膜, 所以又称离子束外延。用该技术可以得到在通常热平衡条件下难以生长的具有亚稳态结构的新材料。此外, 该技术还具有原材料提纯和薄膜淀积在同一过程中完成的特点, 可以使用较低纯度的原材料直接生长出高纯度薄膜, 从而扩大了可探索的新材料范围。该技术目前仍处于实验室研究阶段。

ALE 技术有利于平面单原子层掺杂(用控制化学气相源的脉冲来实现)<sup>[13]</sup>。因为生长温度很低, 掺杂剂的扩散可以忽略不计, 所以可获得很陡的掺杂分布。ALE 技术在 II-VI 族材料生长方面取得了很好的结果, 并在 ZnS 电萤光显示屏方面得到了商业应用, 但在 III-V 族材料制备各方面仍需做更多的研究工作。激光辅助 ALE 技术具有选择性生长优势, 可望在量子线、量子点的生长上发挥作用。

近 20 年来, 薄膜生长技术得到了迅速发展, 这与基础理论研究、高真空技术、新型 Mo 源的发展和新型电子、光电子器件的强烈应用背景密切相关, 目前尚处于不断更新和逐步完善的阶段。薄膜生长技术的发展必将使半导体科学迈进一个新阶段。

作者感谢陆大成, 孔梅影, 陈宗主, 秦复光和孙殿照等所提供的信息和有益的讨论。

## 参 考 文 献

- [1] J.R.Arthur, *J.Appl.Phys.*, **39**(1968), 4032.
- [2] A-Y Chao and J.R.Arthur, *Progr.Solid State Chem.*, **10**, (1975) 157.
- [3] W.T.Tswang, in : *Semiconductors and Semimetals*, Vol.22A, (Academic Press, N.Y.1985).
- [4] Dwight C.Streit et al., *IEEE Electron Device Letter*, **12**(1991), 149.
- [5] Picogiga Lta. *III-Vs Review*, Vol.4, No.3 (1991), 12.

- [6] Tom Kerr. *III-Vs Review*, Vol.4, No.3 (1991), 20.
- [7] H.M.Manasevil, *Appl.Phys.Lett.*, **12**(1968)156.
- [8] M.J.Ludowise, *J.Appl.Physics*, 58 R31 (1985).
- [9] M.B.Panish, *J.Electrochem.Soc.*, **127**(1980), 2730.
- [10] W.T.Tswang, *J.of Crystal Growth*, **105**(1990), 1.
- [11] J.H.Freeman et al., *Nucl.Instrum.and Methods*, **135**(1976), 1.
- [12] D.G.Armour et al., *Vaccum*, **36**(1986), 769.
- [13] C.H.L.Goodman and M.V.Pessa, *J.Appl.Phys.*, **60**(1986), R65.

## NEW PROGRESS OF MATERIALS HETEROEPITAXIAL GROWTH TECHNIQUE IN THE FIELD OF THIN AND ULTRATHIN SEMICONDUCTOR

Wang Zhanguo

Zhang Zehua

(*Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences*) (*National Natural Science Foundation, China*)

Within the past 20 Years, rapid progress in semiconductor materials heteroepitaxial growth techniques, such as molecular beam epitaxy, metalorganic chemical vapor deposition, etc. has been made and electronic and photonic devices with the best state-of-art performance have been successfully prepared by using GaAlAs / GaAs, InGaAsP / InP materials of high quality and heterostructures derived by the very technique, thus attract arousing great interest of physicists and engineers all over the world. In this paper, This article will describe the new progress in semiconductor materials heteroepitaxial growth techniques in recent few years. and explore existing problems and their development in the future.