

化学束外延介绍

李 松 法

摘 要

化学束外延 (Chemical Beam Epitaxy, 简称CBE) 是一种由分子束外延 (MBE) 和金属有机物化学汽相淀积 (MOCVD) 发展而来的新技术, 它结合了MBE的束的属性 and MOCVD的控制和采用全汽相源的特点, 它综合了两者的优点而使各自的缺点得到弥补。最近用化学束外延得到的结果表明CBE具有超过MBE和MOCVD的潜力而成为一种非常重要的新的外延技术。本文主要通过和MBE和MOCVD的对比, 对CBE作了简单的介绍。

An Introduction to Chemical Beam Epitaxy

Li Songfa

Abstract

Chemical Beam Epitaxy (CBE) represents a new offspring from MBE and MOCVD. It combines the beam nature of MBE and the control and use of an all-vapor source as in MOCVD. Recent results with CBE show that CBE holds the potential as an important new epitaxial technique that goes beyond both MBE and MOCVD. A brief introduction to CBE comparing with MBE and MOCVD is presented in this paper.

一、引 言

分子束外延 (MBE) 和金属有机物化学汽相淀积 (MOCVD, 有时亦被人们称之为MOVPE, 即金属有机物汽相外延) 都是在1968年首次开发成功的。二十年来, 这两种技术都取得了令人瞩目的进展, 成为制备化合物半导体异质结构的两种非常重要而成熟的技术。但是, 正如下面所述的, 它们具有各自的优点和缺点, 这些优缺点有好些方面实际上是互相补充的。而化学束外延 (CBE) 就是由此而发

展的一种新的外延技术, 它结合了MBE的束特性和MOCVD采用全汽相源的特点: 在CBE中, 束特性使得它可以制备半导体异质结构, 其单层之间的陡变分布和厚度控制可以做得像MBE那样好, 而汽相源的采用则明显地有利于实现多片生长并且能在瞬间精确而可重复地控制流量。

从MOCVD的角度来考察CBE, 可以对它的工艺过程理解得最深, 对它的重要性也可以看得最清楚。图1表示的是MOCVD系统的原理图, 此系统由气路系统和反应室两部分组

成。在大多数CVD系统中，反应室内的气压典型值高于 10^{-2} Torr，反应室内的气态反应剂是粘性的，参加化学反应的物质通过扩散才能到达衬底表面，如图2(a)所示。但是，如果反应室内的压强降得足够低(例如 $\leq 10^{-4}$ Torr)，则分子碰撞之间的平均自由程将变得大于入口到衬底之间的距离，此时反应室内的气体的传输变得是无碰撞的，如图1中的插图所示。人们称此时的薄膜淀积过程为化学束淀积。如果此薄膜为外延层，则称这种过程为化学束外延(CBE)。

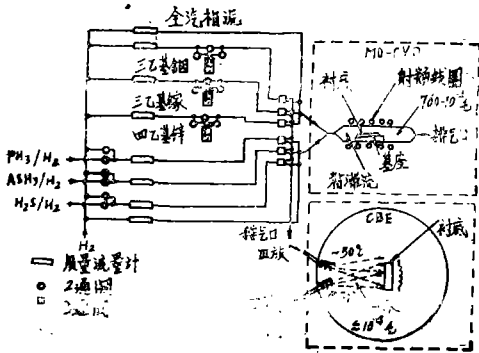


图1 MOCVD系统的原理图。它由气路和生长室组成。图中反应室下方的插图所表示的是一个CBE生长室，注意Ⅲ族束和Ⅴ族束气体的入口是分开的

在Ⅲ-V族半导体的生长中，Ⅲ族元素是靠金属有机化合物，例如三甲基镓、三乙基镓等在加热的衬底表面上裂解来提供的，而Ⅴ族元素则是由砷烷，磷烷这样一些氢化物在900℃左右的温度下裂解得到的：AsH₃和PH₃裂解成为As₂、P₂和H₂(图2(c))。对于Ⅳ族半导体可采用无机化合物束，例如对于硅，采用乙硅烷，对于锗可用锗烷。这样，金属有机化合物和无机化合物均可用在这一工艺技术中。

因此，化学束外延与分子束外延不同，在分子束外延中所采用的原子束(例如Al, Ga和In等)和分子束(例如As₄和P₄)是在高温下从固态元素源蒸发出来的，而在化学束外延中所有的源在室温下都是汽相的。化学束外延与MOCVD也不同，在MOCVD中，化学物质是靠粘滞流运输的，并且通过扩散穿过衬底上

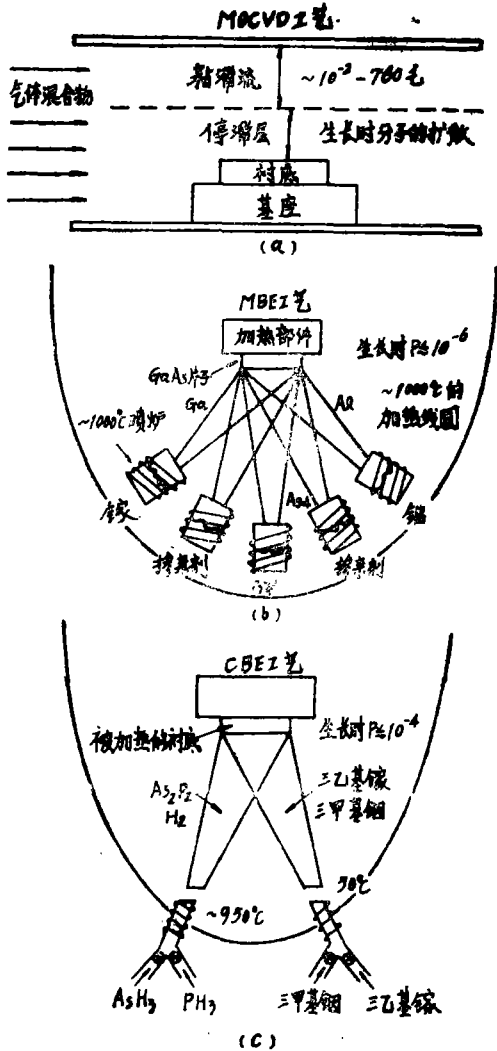


图2 生长室内的基本过程:a.MOCVD b.MBE c.CBE

面的粘滞层边界到达衬底表面的。而在CBE中，化学物质是以束的形式进入到高真空生长室内的。在图2中对这三种不同的过程作了比较。

对于CBE的特点与属性，本文将继续通过与MBE和MOCVD的对照分析，对生长动力源、系统的优缺点、厚度控制、安全考虑及其在器件中的应用等等给出同时的分析与介绍。

二、MBE、MOCVD和CBE的生长动力学

化学束外延的生长动力学与MBE和MO-CVD的不同。

在分子束外延中, III族原子束撞击加热衬底的表面, 并徙动到适当的晶格位置上, 在有过剩的V族分子束(通常为二聚物或四聚物)存在的情况下, 实现外延淀积。由于在生长温度下III族原子在衬底表面上的粘附系数实际上是一致的, 生长速率由III族原子束到达衬底的速率决定。从固态元素源热蒸发产生III族原子束到衬底表面长出III族原子为止, 中间没有发生化学反应。

在常压和低压MOCVD中, 氢气流中的III族烷基是已经部分游离的, 然后, 它们通过扩散穿过加热衬底上面的粘滞边界层, 进一步离解产生原子态的III族元素。这些原子徙动到适当的晶格位置, 在加热衬底的表面, 或者在气体流中被V族原子俘获而实现外延淀积。在通常的生长温度下, 生长速率受III族烷基穿过边界层的扩散速率限制。在MOCVD中, 在一些选定的反应剂之间还可能发生汽相反应, 而且实际上也已经观察到这种反应。

在化学束外延中, III族烷基分子束直接撞击(从源入口到衬底表面呈直线)在加热的衬底表面, 这与MBE是一样的。在衬底表面没有边界层, 由于在低于 5×10^{-4} Torr压强时, 分子的平均自由程很长, 在反应室内空间飞行的分子束不发生任何撞击。于是在III族烷基分子撞击衬底表面之后, 它可能从加热的衬底获得足够的热能, 使它的三个游离基完全分解, 而在表面留下III族元素的原子, 也可能不分解重新蒸发或者部分离解, 每一种过程发生的几率取决于衬底的温度和金属有机物到达衬底表面时的速度。在衬底温度足够高时, 生长速率取决于III族烷基到达时的速率, 而当衬底温度较低时, 生长速率则受表面热解速率的限制。

三、三种系统的比较

对于源的组合, 可以有两种不同的选择, 如图3所示。一些技术术语在不断地演变中,

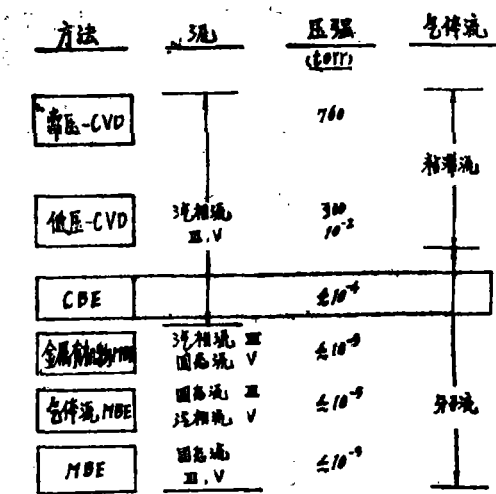


图3 各种外延技术之间的关系。注意只有化学束外延(CBE)同时具有束的特性和全汽相源的特点

为了清楚地说明问题, 提出了下面的这些定义。早已用气体源分子束外延(GSMBE)来标志下述这种特定的分子束外延技术, 其中III族元素束是靠固态元素源的蒸发来提供的, 而V族束则来自于氢化物的热解。由于在分子束外延中, 衬底表面上的生长动力学主要是由III族元素控制的, 而与V族元素的依赖关系相对较弱, 因此, GSMBE的生长动力学基本上与标准的MBE是一样的。在金属有机物MBE(MOMBE)中, III族元素是靠金属有机化合物在加热衬底表面上的热解来提供的, 而V族元素束则来自于固态元素源的蒸发。在图3中可以看出, 在所有这些生长方法中, 只有化学束外延同时结合了既采用汽相源, 而又具有束的性质。从这种组合的情况可以得出下述的优缺点比较。

1. CBE与MBE比较

与MBE相比, 在CBE中III族和V族元素都采用了室温汽相源, 它们都可以用电子质量流量控制器来精确稳定而且可重复地控制流量。业已证明, 对于像InP上生长 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 这种晶格匹配的材料来说, 这一特征是非常重要的。如果用分子束外延的方法从蒸发的元素源来实现这种材料结构的可重复的生长, 就要求喷射单元的温度控制高度精确稳

定,而且重复性极好。而实际上,实践已经证明用普通的MBE来生长同时包含有As和P的化合物半导体材料是特别困难的。当采用元素状态的As源和P源时,由于同时有好几个扩散因素在起作用,在束流中要精确控制As和P的比例并在整个生长周期内维持这种比例是非常困难的。因为很难获得为此目的而必须精确的而且可重复的温度控制,即使这样的温度控制实现了,由于固态的As和P具有不规则的表面,随着源的消耗,固态块的表面面积不断变化,使蒸发的源流量随着变化。此外,元素态的P源还带来额外的困难。红磷包含有各种同素异形体的混合物,而这些同素异形体的蒸汽压又各不相同,外延生长时当源经历热循环时,每一种同素异形体的量都在变。结果,从P泡喷射出来的总的P束流量随源的热处理历史而不断变化。实际上,在MBE和GSMBE中,为了精确地控制晶格匹配,Ⅲ族元素(即Ga和In)的束流必须长期保持稳定,这也是很困难的。因为随着源的消耗,液体表面面积和喷射单元的温度分布都是变化的。然而,对于光纤通信用的电子器件和光电子器件来说, $Ga_{1-x}In_xAs_yP_{1-y}$ 是极重要的材料,因而也就显示出CBE的重要性和优越性。

在分子束外延中,每一种元素都有它自己的束喷射单元,并且以不同的角度撞击衬底表面,为了获得层厚度和组分的均匀性,就要求衬底能够旋转。对于直径为3in的单片系统来说,已获得良好的结果。但对于多片系统来说,虽然已经论证了可行性,然而需要很大的喷射单元,散热成了技术设计上的一大难题。对GSMBE,情况也一样。

在CBE中,只有Ⅲ族和V族束, AsH_3 和 PH_3 气流预先在一个简单的裂化器中混合,它使氢化物分解并形成单一的束。所有Ⅲ族金属有机物也是预先在一个石英喷射单元中在50℃左右的温度下形成单一的束,掺杂剂气体可以同时预混合在主气流中。结果,在两个源单元的喷口处插入一个适当的扩散器极板,就可以相当容易地实现高度精确的材料组分和厚度

均匀性。在多片生长的情况下,这一特点将特别引人注意。一个很简单的办法就是建立一组这种Ⅲ族和V族元素喷射单元的阵列,并且所有这些喷射单元都有同一个源进料。

在CBE中,用质量流量控制器可以实现快速的流量响应,而在分子束外延中,由于喷射单元的热容量很大,热响应就很慢。此外,对于GaAs IC的应用来说,表面缺陷是有害的。然而用MBE生长的外延层往往总有一种椭圆形的“卵形缺陷”,其直径从1~10μm不等,密度在 $10^2 \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 范围内变化。这种缺陷的密度随系统而异,同一系统亦随时间而变,其产生的原因可能有几种,包括表面沾污,Ga或In的微滴以及其它可能的原因。在CBE中,由于采用了汽相源,这种缺陷被减轻到最低的程度。

2. CBE与MOCVD比较

与MOCVD相比,CBE的束特性消除了MOCVD反应器中存在的气流图形。这种气流图形可能引起厚度和组分的不均匀性。虽然MOCVD更适合于多片生长,但是这种气流图形和湍流的存在仍然是一个问题,而且,气流图形依赖于反应器的几何结构、气流、温度和衬底支座的转速。采用CBE可以解决这一问题,即使在多片系统也行。在CBE中,束的属性加上Ⅲ族和V族束是分离的,使得它们在撞击衬底表面之前相互之间的反应减至最小,而在MOCVD中则存在着一些汽相反应。还有,CBE的束特性使得它像MBE一样,可以非常方便地生长单分子层突变的一定厚度的异质结构。虽然用MOCVD生长这种结构也可以得到很好的结果,但要控制精确,而且取得好的重复性可能就不如MBE和CBE那么容易实现。与MOCVD相比,CBE最重要的优点是掺杂记忆效应明显减轻,此外CBE也是一种真空工艺过程,在MBE生长中采用的原位检测分析技术同样可以在CBE生长过程中采用。

3. 安全考虑

MBE比CBE和MOCVD有一个明显的优点,那就是安全。它不使用因而也就用不着存

有毒的物质。在MBE中,不使用像 AsH_3 和 PH_3 这样一些有毒的气体,所有的源都是固态的,并且装在超高真空的腔室内。在大多数MOCVD系统中,为了维持正常运转,经常使用几公斤在高压(大约2000Psi)下用 H_2 混合的氢化物。在生长晶体时,一部分源材料可能未经使用或在反应中未用尽而被排出系统,源的利用率低同时也就对中和有毒尾气提出了安全要求。在CBE或GSMBE中,虽然也使用有毒气体,但是消耗量很少。在典型情况下,工作几个月只需消耗100~200g AsH_3 和 PH_3 ,由于它们处于液体状态,它们的室温分压相当低(220~400Psi),CBE在生长外延层时,只使用很少的 AsH_3 和 PH_3 ,可以关闭通主源的阀门,只需瞬时开启主源阀,在它和压力调节器之间的一段一英尺长,1/4in粗的不锈钢管道内充填的这一点气体源就足以用来生长几微米厚的材料,而且 AsH_3 和 PH_3 实际上已经完全分解成为As、P和 H_2 ,排出的尾气处理变得非常简单。这样,从安全的角度看,CBE比MOCVD有明显的改进。

4. 单分子层厚度控制

在MBE生长Ⅲ-V族和Ⅳ族半导体材料时,反射高能电子衍射(RHEED)强度摆动的测量已成了研究外延晶体生长的基本过程和提高MBE生长的控制精度和重复性的强有力的工具。这些摆动的频率响应于二元或四元化合物单分子层的淀积速率。这里所说的单分子层指的是沿(100)方向一层Ga原子加一层As原子。现在这种摆动效应通常是与一层一层的生长过程,也就是二维成核相联系的。图4是美国贝尔实验室的Won T. Tsang测量的RHEED强度摆动曲线,它是通过监测主衍射斑点的强度随时间的变化得到的,图中曲线的每一个周期相应于生长一层Ga原子加一层As原子。曲线还表明CBE是可以以亚单分子层的精度接通和断开气源的。在接通和断开三乙基镓后,曲线摆幅的陡然开始和结束表明了这一点(根据曲线估计控制精度可达0.05单分子层)。

CBE系统中的RHEED振荡还可以对生长

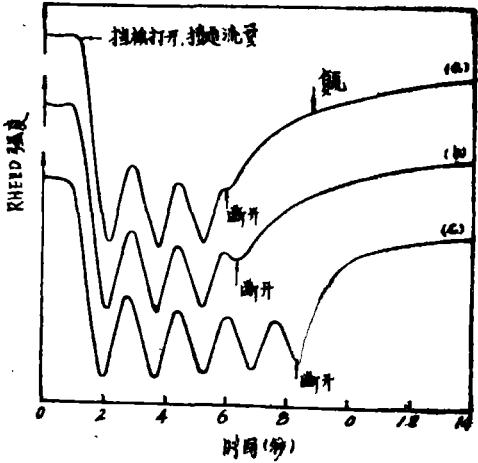


图4 (a), (b), (c) 是RHEED振荡摆动的曲线, 它证明CBE可以以亚单分子层(<0.05单分子层)的分流率开始或结束生长(接通或断开气源), 每一个振荡周期相应于淀积一层(Ga+As)单分子层

速率与生长工艺参量(例如三乙基镓的流量、衬底温度等)之间的关系进行非常迅速而且精确的原位测量,并可由此对生长机理提供有用的信息。这种能力是MOCVD技术所没有的。此外,CBE还可以与其它的真空工艺过程,例如干法腐蚀、离子束铣和注入等结合起来,开发出多功能的综合工艺加工系统。

CBE具有精确控制厚度的能力,这一点在生长GaAs/AlGaAs和GaInAs/InP量子阱和超晶格结构中显示出来。用CBE系统已可生长出厚度一直降至6Å的 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ 单量子阱。在贝尔实验室人们还用CBE生长出100个周期的GaInAs(110Å)/InP(130Å)的超晶格结构,发表的透射电镜照片清楚地显示出突变而且光滑的界面。

四、器件应用

用CBE技术已经可以重复地生长出晶格匹配极好的 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ 外延材料,晶格失配率 $\Delta a/a \leq 5 \times 10^{-4}$,组分范围 $y \sim 2.2x$, $1 \geq y \geq 0$ 。用 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ 与InP晶格匹配,生长2~5μm厚的外延层,这

是一种在器件应用中非常重要的材料（例如对于FET、双极晶体管、PIN和雪崩光电探测器等），它的载流子浓度范围为 $5 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ，在300和77K时的电子迁移率分别为1000~12000和40000~67000 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。在器件应用中，厚外延在深度方向上组分的均匀性是非常重要的。从外延层发射的窄线宽光荧光测量和用俄歇深度分布所作的直接组分测量都证实了优良的组分均匀性，这些结果都表明用质量流量控制器控制流量是极稳定的。用MBE和GSMBE要获得相类似的稳定性，则Ga和In喷射单元的温度必须稳定在 0.1°C 以内，用MOCVD要在异质结界面处获得类似的结果，就必须极小心地平衡生长室和排气道之间的压强差，而用CBE技术，这是容易实现的，因为生长室和排气道都处在高真空（ $<10^{-4}$ Torr）。

用CBE生长的高质量外延材料已用于制作许多重要的光电子器件和电子器件。这些器件包括GaInAs PIN光电二极管、APD、光电晶体管、GaAs双异质结（DH）激光器、 $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 长波长GaInAsP DH激光器、GaInAs/InP高迁移率二维电子气FET、GaInAs/InP MIS-FET、极薄基区（150Å）双极晶体管以及隧道二极管等。下面以异质结双极晶体管为例说明CBE的具体应用。

对于微波和高速开关应用来说，用I-V族化合物半导体制造的异质结双极晶体管（HBT）是一种很重要的器件。对光电集成来说，GaInAs/InP HBT是特别吸引人的，因为它与 $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 范围内的长波长光源和探测器的材料是兼容的。与GaAlAs/GaAs HBT相比，由于GaInAs的电子迁移率较高，InP在高场下漂移速度比GaAs更高，因此预期它的超高频性能会更好。GaInAs/InP的表面复合速度较低还有助于保证它在收集电流密度较低时有很好的电流增益，使这种器件在模拟应用中很吸引人。

到目前为止研究的大多数HBT的GaInAs基区厚度在 $0.1 \sim 0.2\mu\text{m}$ 范围内，p型掺杂浓度

为 $\sim 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ，选择这样的参量旨在获得较高的电流增益：基区掺杂浓度较低，提高了少数载流子的扩散长度，从而提高了增益，而相对较厚的基极层正是降低基极电阻所需要的。从微波性能看，则要求有一个很薄的基极层，以降低基区渡越时间。为了保持很低的基区薄层电阻（从而降低基区充电时间），要求提高基区掺杂浓度到 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 左右。但是在这样高的基区掺杂水平下，由于少数载流子的寿命降低，限制了基区输运效率，进而限制了电流增益。为了提高这种器件的电流增益，贝尔实验室研究了一种基区非常薄（150Å）而掺杂浓度很高（ $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ）的DHBT，他们在GaInAs/InP基极-收集极之间生长了一层200Å厚的GaInAsP（ $E_g = 0.94\text{eV}$ ）分段层，它消除了异质结界面处出现的导带尖峰（参阅图5），从而改善了注入到基区的电子的收集效率。

器件尺寸降低到这样短的长度，对晶体生

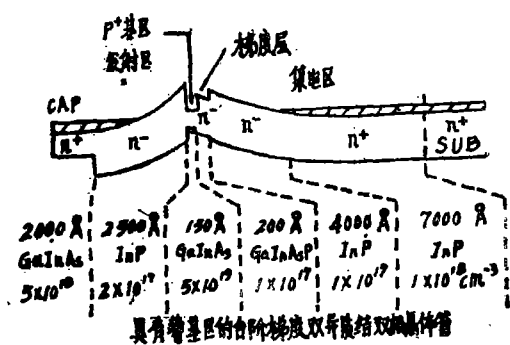


图5 双异质结双极晶体管（DHBT）的能带结构

示意图。图中同时给出了各层的厚度和掺杂浓度长提出了特殊的要求。高质量的EB异质结二极管得益于组分上的原子级的突变分布，以及在异质结界面处浓掺杂pn结的精确的空间位置。CBE是一种适合于制备这类新型的高性能Ga-InAs（P）/InP异质结双极晶体管的技术。

五、结 论

最近几年来，CBE引起人们极大的兴趣并取得了惊人的进展。它结合了MOCVD和（下转9页）

行了测量分析。下一步要研制32×32位乘法器、模糊控制器和多值电子密码锁。

3) 探空仪专用集成电路

这是该项目基础研究的副产品之一,探空仪是用来探测高空气象要素:温度、湿度和气压,同时测定高空的风向和风速的专用测量设备。现已做出探空仪用的专用集成电路芯片,经过三次改版,已改进其性能,提高精度和稳定度。实验结果证明,该专用集成电路通过三点校准,其精度可达到0.2℃。计划今年初完成用于电阻型气象敏感元件的探空仪专用集成片的任务,芯片面积 $4 \times 2.5 \text{ mm}^2$,管芯成品率高,成本低,便于推广应用。

4) 一度假肢控制系统集成化研究

这是实时处理系统集成的一个示范应用。集成片采用CMOS工艺,已进行了版图设计及绘制、制版,在版图中采用了假肢电路中能用上功能块和各种测试图形,整个芯片面积为 $5.1 \times 4.3 \text{ mm}^2$,结合工艺实际,制定了一套n阱CMOS工艺的流程,1988年12月已流出第一批实验片。下一步工作是进行各类功能块电路的测试工作,并进行封装后的测试工作。结合测试结果,一边对电路做进一步的计算机模拟,一边修改完善电路版图,并完成芯片电路优化组合,进行第二次制版并投入流水线。在最后完成后,交实际使用和考验。这项工作对改善残疾人的生活、工作能力很有意义。

(四)

(上接15页)

MBE的优点,解决了这两种技术各自存在的一些最难解决的问题。它作为未来的外延生长技术的潜在重要性已经显示出来,各国从事研究、开发CBE系统的实验室的数目迅速增长(到目前大约已有40余家),它们分属于一些重要的半导体设备制造公司,积极从事商用系统的工艺和生长能力的研究,例如美国的

“系统集成技术的基础研究”是一个非常重要、具有广阔前景的项目。它代表着集成电路发展的一个重要方向,有广泛的应用领域。系统集成技术的研究与发展必然会有更加深刻、更加广泛的影响。

当前我国半导体工业处于比较困难的境地,面对国际上集成电路技术日新月异的发展,我国望尘莫及。但是系统集成技术的研究与发展,有可能为我国半导体工业提供一个转机,摆脱被动局面。如组织得当,在某些方面有可能走出有中国特色的路子来,较快地超过国际先进水平。

自然科学基金委抓住这个课题,并作为重大项目来安排,给予了较大的投资。这是完全正确和必要的,是有远见的。基金委选定的研究单位和科技队伍是适当的,能胜任此项工作。

在基金委关怀和资金资助下,在李志坚等教授带领下,经过全体科研人员的共同努力,该项目已取得较好的进展,特别是在多值逻辑的研究上取得了重大进展,“十值逻辑”处于国际领先地位。

我们希望承担“系统集成技术的基础研究”项目的全体人员再接再厉,为我国在这个新领域中取得更大的成绩,为赶超世界先进水平做出新的更大的贡献。

(校审:张信传)

Varian、法国的RiberISA,英国的VG Semicon和日本的Anelva等。1987年CBE商用系统首次投入市场,其销售量就达到MBE系统的水平。在MBE和MOCVD开发成功二十年后的今天,CBE代表了它们的新的一代,并且综合了它的双亲的主要优点。从这个意义上讲,CBE有希望超过MBE和MOCVD,具有推进外延生长技术的能力。