

化学束外延 (CBE) 的研究现状及其应用

河北大学电子系 宋登元

摘要: 化学束外延 (CBE) 是近三、四年才发展起来的一种新的外延生长技术。本文较系统地评述了 CBE 的研究现状, 并在把 CBE 技术与 MOCVD 和 MBE 技术比较的基础上, 着重介绍了 CBE 的原理和特点。最后介绍了它在制备化合物半导体薄膜和光电器件方面的应用和最新进展。

一、引言

随着微电子学和光电子学的发展, 高质量的半导体材料和高性能的半导体器件频频推出。在超高速集成电路和光电子器件方面, 已成功地开发了各种三维、超晶格、异质结、量子阱和选择掺杂等新型结构, 使器件的性能大幅度地提高。同时, 为制备这些具有新型结构和性能的器件, 要求外延技术具有生长超薄层、突变结、梯度层和选择外延生长的能力。这样也促使了新的外延技术的不断涌现。到目前为止已开发了液相外延 (LPE), 金属有机物化学气相淀积 (MOCVD) 和分子束外延 (MBE) 等外延生长技术。虽然自七十年代发展起来的 MOCVD 和 MBE 外延技术基本满足了上述要求, 但它们都存在有自身难以克服的某些缺点。自 1984 年以来, 美国贝尔电话实验室的研究者在 MOCVD 和 MBE 的基础上, 研究发展了一种新的外延生长技术——化学束外延 (CBE) [1]。由于它集中了 MOCVD 的精密气流控制能力和 MBE 生长超薄突变异质结、精密厚度监控及现场测量等优点, 并克服了这两种技术在生长某些化合物薄膜方面的困难, 所以 CBE 技术近几年得到了飞速发展。为 CBE 技术发展作出重大贡献的贝尔电话实验室半导体电子学研究部主任 W. T. Tsang 博士预期, CBE 将是超过 MBE 和 MOCVD 的最有

希望的技术, 在今后制备光电器件、微波器件、超高速集成电路和光电集成电路方面将有广泛的应用前景。

本文根据近几年来国外发表的 latest 资料, 较系统地评述了 CBE 的发展现状, 并在把 CBE 与 MBE 和 MOCVD 技术比较的基础上, 着重介绍了 CBE 的原理和特点, 最后介绍了它在制备化合物半导体薄膜和光电器件方面的最新进展。

二、化学束外延的基本原理及特点

CBE 是在吸收了 MOCVD 的精密气体的控制能力和 MBE 生长超薄突变异质结及精密厚度监控优点的基础上而发展起来的一种新型外延技术。图 1 (a) 给出了典型的 CBE 系统的示意图 [2]。为便于比较, 图 1 (b) 给出了 MOCVD 系统反应室的示意图。从图可以看出, CBE 系统主要由与 MOCVD 类似的气态源气体的精密控制部分和与 MBE 类似的生长室两部分组成。在气态源气体的控制系统中, 用精密的电子质量流量计控制进入生长室的各种源气体, 而不是象 MBE 那样通过蒸发固体源获得所需要的元素分子。如用 CBE 在生长 III-V 族化合物时, 源气体采用 III 族的烷基化合物和 V 族的氢化物, 并在 V 族的氢化物形成

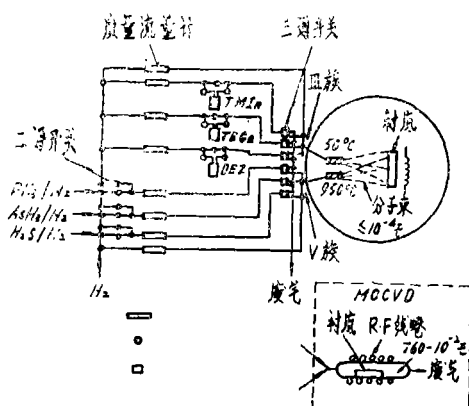


图 1 CBE的生长系统

分子束之前，将它 在 900°C 的裂解炉中分解。在CBE的生长室中，由于具有 很高的真空度 ($<10^{-4}$ 托)，使源气体分子的平均自由程大于它的出口与衬底间的距离。这样当源气体进

入生长室后，以分子束的形式直接碰撞在加热衬底的表面，从而在其上面形成外延层。称这种全部采用气态源并以分子束的形式进行外延的过程为化学束外延 (CBE)。也有人把它称之为气态源分子束外延 (GSMBE) 或金属有机物分子束外延 (MOMBE)。

这里需要指出的是，有时 GSMBE 和 MOMBE 并不完全等同于 CBE，它们在分子束中的元素分子的来源上是有区别的。根据 W. T. Tsang 博士对这三种技术作的定义^[2]，如果由固态源的蒸发形成 III 族分子束，而用氢化物气态源的热分解形成 V 族分子束，这种技术称为 GSMBE。如果用金属有机化合物气态源形成 III 族分子束，而 V 族分子束却来自固态元素的蒸发，这种外延技术称为 MOMBE。表1给出了上述几种外延技术的基本特征。

表1 几种外延技术的基本特征

方 法	源的形式	生长室内的压强 (托)	到达衬底表面源气体形式
ATM-CVD	III、V 族元素均为气态源	760	粘 滞 流
LP-CVD	同 上	$300\sim 10^{-1}$	同 上
CBE	同 上	$< 10^{-4}$	分 子 束
MOMBE	III 族元素来自气态源 V 族元素来自固态源	$< 10^{-5}$	同 上
GSMBE	III 族元素来自固态源 V 族元素来自气态源	$< 10^{-5}$	同 上
MBE	III、V 族元素均为固态源	$< 10^{-9}$	同 上

由于CBE是MOCVD和MBE 技术的有机结合，所以它与MOCVD和 MBE 相比，具有以下特点：

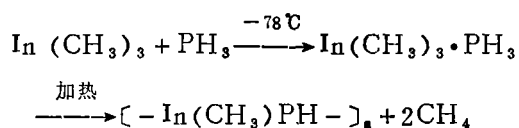
1. 由于CBE是一高真空的物理淀积过程，即不需要考虑中间化学反应，又不受质量传输的影响，并且能利用快门对生长和中断进行瞬时控制，从而可生长很陡的组分层。如果利用掩膜技术还可以把特定的材料和组分选择生长

在特定的位置上。另外，MBE 的某些现场测量和诊断技术也能用于CBE过程。

2. 克服了MOCVD和 MBE 外延生长某些化合物的困难。用MBE生长GaInAsP时，一般用红磷为固态源。这样它以 P_4 形式蒸发而凝成白磷。由于白磷有较高的蒸气压，使在整个生长过程内分子束中的 As/P 比难于控制。如果用InP为源，从InP溶液中蒸发P，当 P_2 凝

结为红磷时, In 也同时从溶液中升华, 导致分子束流变成富 In 。另一方面, 即使能控制 As/P 比, 蒸发产生的分子束也会随喷射池中源量的消耗而发生变化。由于这些原因, 使在生长含磷的三元或四元合金时, 要保证均匀的组分是困难的。用 CBE 技术很容易解决这一问题。由于 CBE 是用氢化物 PH_3 和 AsH_3 作为气态源, 并用高温裂解炉预先将 PH_3 和 AsH_3 分解为 P_2 和 As_2 , 用质量流量计精确地控制 PH_3 和 AsH_3 流量, 使制备组分均匀的含 P 化合物相当容易, 已成功生长出 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, 等含磷的三元或四元合金。

另外, 用 MOCVD 生长含铟的化合物时也遇到了困难。因为用 MOCVD 生长含铟的化合物用 TMIIn ($\text{In}(\text{CH}_3)_3$) 和 PH_3 为源, 并以混合气体的方式通入反应室。 TMIIn 和 PH_3 会发生如下寄生反应:



反应产生的 $[-\text{In}(\text{CH}_3)\text{PH}-]_n$ 是一种非挥发性聚合物, 从而在基片表面形成白色沉淀物, 使 InP 外延层的电性能和表面特性受到影响。在 CBE 外延中, 由于不同族元素各自形成独立的分子束, 因此避免了它们在喷射到衬底表面之前在气体源间的寄生反应。例如在生长含铟的化合物时, PH_3 和 AsH_3 被混合后通入裂解炉中, 氢化物分解成 P_2 和 As_2 形成一分子束。与此同时, 全部 III 族元素的有机金属化合物也预先混合通入 50°C 的石英喷射池中, 形成另一分子束。如果需要掺杂, 则掺杂剂也预先混合形成一分子束。由于氢化物已被预先分解, 并且分子束刚好在衬底表面混合, 因此不会产生气态源间的寄生反应。

3. 适合于多片的批量生产外延片。由于 CBE 采用气体源通入高真空的生长室中, 这样就避免了 MBE 中的加源和冷却炉子的过程, 因此 CBE 有与 MOCVD 相媲美的高生产效率。

三、化学束外延技术的应用和最新进展

由于 CBE 技术具有以上优异的特点, 在发展完善 CBE 工艺设备的同时, 它的应用研究的发展也异常迅速。到目前为止, 用 CBE 技术已成功地完成了 III-V 族和 II-VI 化合物的异质结、超晶格和量子阱等结构的生长^[3] 及各种薄膜的制备。应用 CBE 生长薄膜最早的贝尔电话实验室的 W. T. Tsang 等人^[4] 采用 CBE 实现了其光学特性可与衬底比拟的 InP 和 GaAs 的生长, 生长速率为 $3\sim 5\mu\text{m}/\text{h}$ 。用 CBE 在 InP 衬底上制备高质量的 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, 是非常合适的, 在整个组分范围内 ($y\sim 2.2x$, $1\geq y\geq 0$), 制得外延层的 $\Delta a/a < 5\times 10^{-4}$ 。它们在 InP 衬底上制成了极高质量的 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$, 其 n 型掺杂浓度为 $5\times 10^{14}\sim 5\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$, 在 300K 和 77K 下的载流子迁移率分别为 $10000\sim 12000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 和 $40000\sim 67000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ^[5,6]。用 CBE 也实现了选择外延, 贝尔电话实验室用 Si 掩蔽技术, 实现了 GaAs 和 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 的选择面积生长, 制备出 $2\mu\text{m}$ 的外延条^[7]。

为提高 CBE 的生长速率和进一步降低衬底温度, V. M. Donnelly 等人^[8] 将激光引入了 CBE 中。它们由 TEGa/As_4 系统, 利用 193nm 的准分子激光器照射衬底, 在较低的衬底温度下 ($< 450^\circ\text{C}$), 选择生长 GaAs , 其生长速率为 $3\text{\AA}/\text{s}$ 。最近 Shin-ichi Motoyama 等人^[9] 用 CBE 由 $\text{SiHCl}_3/\text{C}_2\text{H}_2$ 系统, 在 1000°C 的衬底温度下, 生长出了能制备耐高温器件的材料 3C-SiC , 并具有良好的结晶态。

用 CBE 制备 II-VI 族化合物半导体薄膜和超晶格方面也非常活跃。日本的 H. Oniyama 等人^[10] 由 $\text{H}_2\text{Se}/\text{DMZn}/\text{H}_2$ 系统, 在 $200\sim 270^\circ\text{C}$ 的衬底温度下, 用 CBE 在 GaAs 衬底上, 生长出了高质量的 ZnSe 膜。H. Ando 及其合作者^[11,12] 用 DEZn 和 DESe 在 CBE 系统上也生长出了 ZnSe 。用 CBE 生长 II-VI 族

超晶格方面也取得了重大进展, Nobuaki 等人^[13], 由DETe/DESe/DES/DEZn系统, 用CBE生长出了ZnS-ZnSe和ZnS-ZnTe的形变超晶格(SLS)。

在器件的制备方面, 由于CBE能制备高质量的化合物半导体构成的量子阱, 异质结和超晶格结构, 所以通过CBE生长已制备出具有各种优异性能的光电子器件。其中包括GaInAsPIN光电二极管, 雪崩光电二极管(APD), 光电三极管, GaAs双异质结激光器(DHLD), 波长为1.3 μ m和1.5 μ m的GaInAsP DHLD, GaInAs/InP高迁移率二维电子气FETs, GaInAs/InP MIS-FETs, 超薄基区(150Å)的双极晶体管和隧道二极管等。下面主要介绍贝尔电话实验室用CBE技术制备的三种有代表意义的光电和微波器件。

1. InP/InGaAsP/InGaAs雪崩光电二极管(APD)^[2]

APD是长波光纤通信系统(1.3~1.6 μ m)中的重要光电器件。然而制备高性能的APD(具有低噪声, 高速响应和低的暗电流)的困难在于难以精确控制倍增层和光吸收层的厚度与载流子浓度的允许误差。例如, 如果倍增层载流子浓度为 $5.5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, 它的厚度必须是 $0.55 \pm 0.03 \mu\text{m}$, 这样高的精度和均匀性用LPE制备是困难的。贝尔电话实验室用CBE制成了台面结构的分离吸收和梯度倍增式(Separate-absorption-graded-multiplication)雪崩光电二极管(SAGM-APD), 图2给出了这种结构的剖面图。它是由InP的倍增层和被一层或多层Ga_xIn_{1-x}As, P_{1-y}隔开的Ga_{0.47}In_{0.53}As吸收层组成。这种台面结构的InP/InGaAsP/InGaAs SAGM-APD在90%击穿电压下的暗电流<150 μ A, 在1.3 μ m处的量子效率大于90%, 倍增因子 $M_0 = 40$, 最高频率宽度为8GHz。

2. GaInAs/GaInAsP/InP异质结双极晶体管(HBT)

HBT的主要优点是可以获得很高的电流和功率增益, 提高频率和降低开关时间。另外

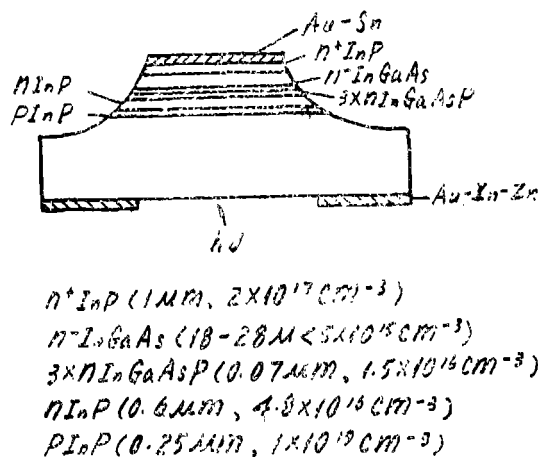


图2 SAGM-APD的结构图

HBT与半导体光电器件有较好的兼容性, 使HBT成为光电集成电路的研究中很重要的电子器件。虽然在1957年Kroemer就阐明了双极晶体管采用宽禁带发射极可以提高注入效率和传输系数, 但直到1970年有了MOCVD和MBE技术之后才实现了HBT。最近贝尔电话实验室的研究者用CBE首次制备出了超薄基区(150Å)的DHBT, 其能带图如图3所示。

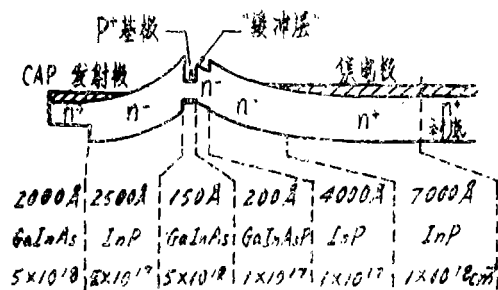


图3 GaInAs/GaInAsP/InP DHBT的能带图

它的特点是具有150Å的GaInAs基区及在基区和集电区之间生长了200Å的GaInAsP ($E_g = 0.94 \text{eV}$)的缓冲层。由于缓冲层去掉了在异质结界界面处导带的尖峰(图3), 所以极大的改善了DHBT的电流增益和最大电流驱动能力。图4给出了这种DHBT的共发射极的输出特性。从图看出, 虽然基区的掺杂浓度高达 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 但 β 值为2500, $I_c > 350 \text{mA}$ ($> 4.5 \text{kA/cm}^2$)。

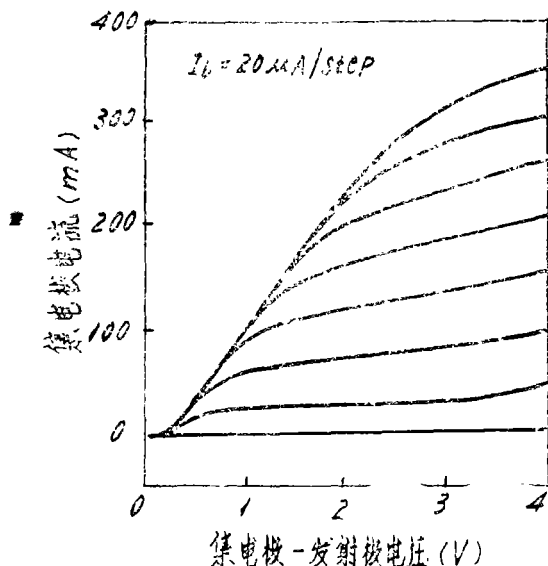


图4 GaInAs/GaInAsP/InP DHBT
的共发射极输出特性

3. 高跨导异质结 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{InP}$ 金属绝缘半导体场效应晶体管 (MISFET)

MISFET 结构的栅压摆幅大, 又能同时制造耗尽/增强型器件, 便于制作 LSI。所以各种化合物半导体的 MISFET 成为当前微波毫米波器件研究的重要领域。在这个家族中, GaInAs/InP MISFET 是最受重视的。这是由于除 SiO_2 - InP 界面密度很低外, GaInAs 具有高电子迁移率、高电子饱和漂移速度和高过冲速度、有效质量小及导带不连续间隙大等优良特性, 所以由 GaInAs 作有源沟道的器件具有极好的参数。贝尔电话实验室的 E.F. Schubert 等人^[14] 用 CBE 技术制成了高跨导异质结 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{InP}$ MISFET。图5给出了这种器件的结构图。它是制作在掺 Fe 的

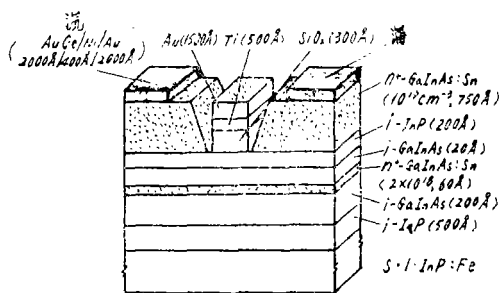


图5 GaInAs/InP MISFET 的结构图

InP 衬底上。上面依次生长有 500 Å 非掺杂 InP , 200 Å 非掺杂 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$, 60 Å 的掺杂 Sn n 型 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ 层和 200 Å 的非掺杂 InP 层。为形成欧姆接触, 最上面一层是 n^+ $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ ($N_D = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)。生长非常薄的 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ (20 Å) 层是为了降低 Sn 扩散或分凝进入非掺杂的 InP 层中。图6给出了这种器件的源-漏极电流电压特

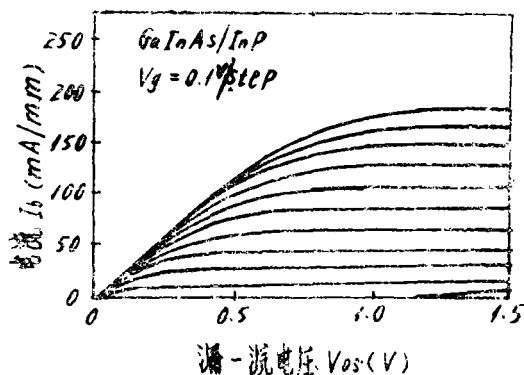


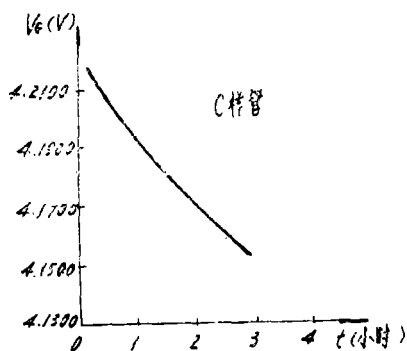
图6 漏源电流-电压特性

性。从图上可以看出它有优良的饱和及线性状态。在栅长为 $1.2 \mu\text{m}$ 下, 跨导高达 330 mS/mm , 而在 $V_g = \pm 2.0 \text{ V}$ 条件下, 栅极漏电流为 $\pm 10 \text{ nA}$ 。截止频率为 $f_t = 22.2 \text{ GHz}$, 最高振荡频率为 $f_{\text{max}} = 27 \text{ GHz}$ 。

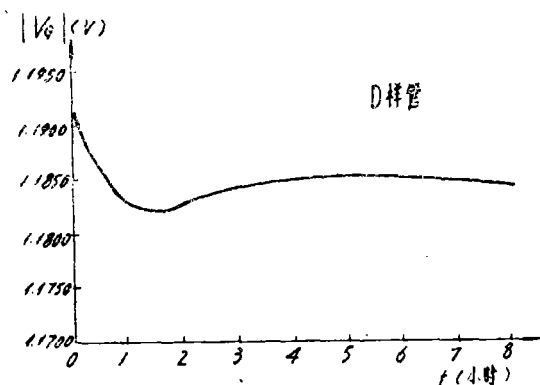
四、结束语

本文较系统地评述了 CBE 技术的发展现状, 着重介绍了 CBE 技术的原理、特点和应用。笔者认为初露头角的 CBE 技术已经向人们展示了美好的应用前景, 利用 CBE 制备超晶格、量子阱和异质结等结构光电和微波器件已成为当前 CBE 应用研究的重点, 并逐渐由研究阶段向成熟阶段过渡。可以预期, 随着 CBE 技术在制备高性能的光电器件、微波器件、超高速和光电集成电路应用的进一步增加, CBE 技术将作为一种主要的外延技术在半导体器件的制备中起到越来越重要的作用。

(下转14页)



c 样管C长时间漂移曲线



d 样管D长时间漂移曲线

图 4

图4是根据表3中所给数据做出的四种样管长时间漂移特性曲线。由曲线看出, D样管稳定性

最好, A样管较好, C样管较差, B样管最差。这种结果不难解释, 因为D样管采用了多层结构, 其中 Ta_2O_5 有较高的灵敏度, Si_3N_4 掩蔽作用极好, 而NAS膜起缓变和保护作用, 材料俱佳工艺合理, 故取得了满意结果。A样管所用膜的材料和结构是目前使用最多的一种结构, 选料合适工艺成熟, 所以也有较好的结果; B样管所用膜材料中, 虽然 Ta_2O_5 有较好的选择性和较高的灵敏度, 但由于 Ta_2O_5 和 SiO_2 两种材料的掩蔽作用太差, 使FET器件本身的稳定性也难保证, 当然传感器就更不会有好结果。C样管就其膜材料而言, 应当给出满意的结果。而实验事实却恰恰相反, 这说明介质膜之间搭配不当, 或工艺条件尚不成熟, 结果成了细粮粗做, 没有获得理想结果。可见欲研制成性能良好的 H^+ -ISFET传感器, 不仅需要有良好的膜材料, 而且还要在膜的结构和成膜工艺上大做文章。

参 考 资 料

[1] Clifford D. Fung, et al., IEEE Trans Electron Devices., Vol. ED-33, No. 1, p. 8, 1986

(上接第5页)

参 考 资 料

- [1] W. T. Tsang et al., Appl. Phys. Letters, 45(1984) 1234
- [2] W. T. Tsang, IEEE Circuits and Devices, 5(1988) 18
- [3] W. T. Tsang et al., Appl. Phys. Letters 49(1986) 220
- [4] W. T. Tsang et al., J. Vac. Sci. Tech. B, (1985) 666
- [5] W. T. Tsang et al., Appl. Phys. Letters, 46(1985) 742
- [6] W. T. Tsang et al., Appl. Phys. Letters, 48(1985) 145

- [7] W. T. Tsang et al., Appl. Phys. Letters, 46(1985) 742
- [8] V. M. Donnelly et al., Appl. Phys. Letters, 52(1988) 1065
- [9] Shin-ichi Motoyama et al., Appl. Phys. Letters, 54(1989) 242
- [10] H. Oniyama et al., J. Crystal Growth 93(1988) 679
- [11] H. Ando et al., Japan. J. Appl. Phys., 25(1986) L278
- [12] H. Ando et al., J. Appl. Phys. 62(1987) 1251
- [13] Nobuaki et al., J. Crystal Growth 93(1988) 720
- [14] E. F. Schubert et al., IEEE Electron Device Lett., EDL-9(1988) 145