

分子束外延技术的若干问题

王 春 香 编译

分子束外延是Ⅲ-V族二元化合物和多元合金薄膜的制备技术,十多年来已倍受人们的重视。分子束外延是一种精密的真空蒸发过程。它是在超高真空条件下将定向的原子或分子束凝聚在基底上。其优点是薄膜可以在厚度、组分以及掺杂水平的精确控制下生长。组分和杂质浓度可以在几个埃以内突然或连续地改变。因而在许多方面获得了重要的应用。

为了进一步发展分子束外延技术,日本“真空”杂志编辑部约请了九位知名的,从事分子束外延技术的专家进行座谈。时间虽已过去一年多,但座谈会上各位学者所阐述的发展分子束外延技术的意见是有一定借鉴作用的。这次座谈会的召开日期是1981年11月16日,参加座谈会的知名学者有:河津璋、小宫宗治、确田俊一、白木靖宽、高桥请、永沼充、林义孝、冷水佐寿、八百隆文和中山胜矢,确田俊一主持了这次座谈会。

1. 日本的现状

座谈会一开始,各自介绍了所在单位研制分子束外延的历史和现状。鉴于参加会议的代表所在的单位是日本主要从事分子束外延工作的单位,因而基本上反映了日本目前的现状。

东京工业大学从1970年开始研究这个问题,开展这个工作的原因是由于采用普通的真空蒸发镀膜方法难以制成符合要求的GaAs薄膜。后来采用分子束外延方法解决了这个问题。目前该校的设备尚是十年前研制成功的,没有更新。材料的研制已从GaAs、GaAlAs薄膜转向ZnTe。ZnTe属于Ⅱ-V族化合物半导体,能否用分子束外延方法实现p-n结的均匀接合,目前尚未成功。

东京大学的分子束外延方法的研究源自对于CdS薄膜的研究。为提高CdS薄膜的质量,考虑了在超高真空的条件下在单晶衬底上生长单晶的问题,从而开始了对分子束外延方法的研究,开始的时间与东京工业大学大致相同。近年来,他们对表面结构以及在此基础上研究薄膜的性能产生了很大的兴趣。今后准备采用表面分析的方法来研究薄膜形成的机理,希望在任意的基底材料上形成任意结晶的薄膜,以此作为未来的分子束外延技术的发展方向。

日本真空株式会社主要研制分子束外延的有关设备。这类设备用作离子镀膜的一个部件时,他们尽可能采用低能离子使硅板表面轻微离化,然后再来检查外延温度是否下降。他们还制作了原子吸收光谱变速监测器。从1978年开始,由工业技术部资助,开始从事以Ⅲ-V族为对象的分子束外延的研究。

富士通用技术研究所从1974年开始研究分子束外延技术。起初主要制备GaAs薄膜,一段时间研制InGaAs薄膜,后来停止了。当美国的贝尔实验室的掺杂技术发表后,该所立即采用掺杂技术研制霍尔效应倍增器元件。从1980年开始,为适应光电检测控制系统的大型产品研制的需要,研制和生产了优质而均匀的GaAs、AlGaAs外延薄膜。

日立中心研究所从1976年开始研究分子束外延技术。主要应用于半导体激光器的研制,

用的是Si的分子束外延。他们深深感到：在分子束外延中，表面和界面问题十分重要。分子束外延的研究使结晶生长和表面分析结合了起来。从1980年开始研制均匀的GaAs外延膜，效果还很好。

武藏野通用技术研究所从1975年开始研究分子束外延技术。主要研究Ⅲ-V族化合物和Si的外延，设备大部分是日电分析仪器厂生产的。他们的体会是真空度的维持对外延生长至关重要。研制成功了GaAs/AlAs、CaSb/AlSb外延膜。

日电分析仪器厂从1974年开始生产分子束外延装置。至今已生产25台，第1台出售给通用技术研究所。该厂长期从事表面分析和四极质谱计的研制，有丰富的超高真空的获得和测量的经验。在分子束外延装置的研制过程中，解决了元件和衬底的加热、温度的控制、污染处理等一系列问题。并采用了反射高能电子衍射仪和二次离子谱仪进行分析和观测工作。该厂有信心和决心成为第一流的分子束外延装置的生产厂家。

日本电总研稍后于日本东京工业大学开展了分子束外延技术的研究工作。主要研究Ⅲ-V族化合物的外延生长。还进口了美国瓦里昂公司的设备进行研究。也在考虑AlN、GaN、SiC薄膜的外延生长是否采用分子束外延技术的问题。

2. 分子束外延设备

到目前为止，日本总共约有50台（包括进口的）分子束外延设备。参加座谈会的人就分子束外延设备的特点、发展方向进行了探讨。

典型的分子束外延设备由超高真空室、真空抽气系统、分子束源、分析与检测系统、样品传送机构组成。分子束外延技术与传统的真空蒸镀技术的不同之处在于超高真空条件以及分子束源的液氮低温屏蔽。在低温屏蔽的条件下，蒸发后形成的分子或原子不会四向扩散而保持定向流动。从这两个特点来看，分子束外延技术决不是真空蒸镀技术向超高真空领域的简单的延伸，也不同于其它镀膜技术。分子束源可以旋转，产生束所用的源材料可以是Ⅲ族和V族的元素，也可以是Ⅲ-V族化合物本身。掺杂剂的束总是由元素源产生的。现在使用Sn、Si、Ge、Mg、Mn、Be来制造n型和p型膜已经获得不同程度的成功。

分子束外延技术的困难之一是束源的获得。在这个方面，尤以Si的束源的获得更为困难。再加上分子束在衬底上的粘着系数不为1（这是与蒸发镀膜、溅射镀膜决然不同的），薄膜的外延生长的控制和检测相当困难。这也是此项技术未能普及的根本原因之一。

参加座谈会的专家们一致认为：虽然这项新技术在短期内还难以普及，现有设备的继续改进的潜力仍然是很大的。可以在半导体器件的生产、表面科学中发挥更大的作用。发展的方向是把化学气相沉积法与分子束外延技术结合起来；进一步实现微型计算机的全面的有效的控制。在改进的同时积极开拓新的应用，力争早日结束目前业已出现的低潮时期。

3. 元件

关于铝制元件是否使用的问题意见不一。有的人认为应当不用；有的人认为还可以继续使用；有的人建议开始进行代用材料的研制。不同意用铝的观点是：铝的熔点低、焊接处易漏气、出气速率又较高。在升温后，质谱图中有质量数为28的峰值出现还令人不解。因而在操作的过程中，好不容易达到最佳状态又必须更换新的元件；有时候还必须将坩埚和加热器一起更换。实验费用相应增加。用As和Sb代替也有问题，因为As和Sb的蒸汽压较高。

同意继续采用铝制元件的专家的观点是：为什么进口设备中这个问题并不严重？出气速率也很低。可见，仍然是一个技术上的问题。建议从各种途径对现有设备进行改进。

有的专家建议用AlN,也有人建议改用电子束蒸发源。鉴于尚无先例,可以考虑先进行摸索和探讨。

4. 衬底

重点座谈了衬底加热中所存在的问题。对于Si衬底来说,高于1200℃的高温净化是不可能的,也不能采用直接的电加热方法。在各种各样的加热方法中,净化温度无论如何也得高于900℃。在这样高的温度下加热,加热线造成的污染是主要的。对于Mo来说,这还是一个主要的问题。在GaAs外延生长膜的制备中,也存在着对衬底的加热净化问题。衬底的加热净化对使用单位和生产厂家来说都是感到十分烦恼的问题。

对于是否能把加热方式改为像液相外延那样的外部加热进行了探讨。介绍了外部加热方法的失败原因。建议在专用的分子束外延设备上增设加热窗。有人采用过激光外加热法,也没有取得成功。

鉴于外部加热法还不成熟,目前衬底加热净化仍以内部加热为主。为了克服加热净化中所存在的问题,采用了降低加热功率,提高加热效率的方法。也可以考虑结合采用电子轰击的方法来进行加热净化。在加热净化大尺寸的衬底方面还存在一定的困难。因为这时加热源的功率还须加大,否则难以达到均匀加热的要求。

5. 衬底温度的测量

衬底温度的准确测量也是具体使用过程中存在的问题之一。在同样的加热功率情况下,随着外延薄膜的掺杂元素的不同,温度的测量有一定的误差。早期的装置中,热电偶是埋放在衬底中,而现在大多采用电极夹,使温度的测量产生了一定的误差。与会者认为应当直接测量衬底的温度并建议采用红外温度计。在座谈过程中,大家认为小宫宗治先生采用的将热电偶与辐射计互校的方法较好。不但测量的次数减少,而且可靠性提高了。

6. 衬底的传送问题

衬底的自动连续传送装置的性能不好是分子束外延装置中所存在的问题之一。一旦发生卡死,就得进行检修,使用者感到不方便。对于半导体器生产厂家来说,目前要求每天每台设备在30~40块Si衬底上生长出合格的外延薄膜,并希望达到100。传送装置的自动化迫切希望早日解决,否则会影响竞争能力。

有的设备之中增添了一个衬底旋转装置,这又给衬底温度的准确测量带来了困难,如何正确的运用热电偶又发生了困难。美国瓦里昂公司的产品中,测量的是参考温度,不是测量其绝对值;西德雷暴—海拉斯公司的产品中,加热器装在夹具上,夹具又插入样品架中,组装较好,旋转自如。存在的问题是测量的再现性不好。

目前还难以完满的解决精密测量的问题。如果衬底增宽3英寸,又会出现挠曲现象,问题就大了。因而生产厂家没有解决这个问题,但用户的意见很大。为了使衬底和夹具更好的吻合,既要升温均匀,又要不卡死。可以在衬底上涂In。若不涂In升温难以达到700℃,但也存在衬底容易损坏的问题。

另外,由于As对设备的污染也是造成测量不准确的因素之一,必须随时清除设备中的污染物。

7. 与测量有关的问题

重点座谈了用四极质谱计来测量分子束强度的问题。

分子束强度的测量与温度的测量在分子束外延技术中是同样重要的。这两个问题不解决

好,自动控制程序再好,也不能保证外延薄膜的质量。

一般情况下,是用四极质谱计来测量分子束强度的。电总研在研制Ⅱ-Ⅵ族化合物的分子束外延技术时,放弃了用四极质谱计来控制束强度的想法。例如,在测量ZnSe时,对Se的峰值显示不出;只测量Se束时,测量值也不准确。对Si也没有采用四极质谱计。

在检漏时,采用四极质谱计是很方便的。

在控制InGaAs的外延膜的结晶生长时,只用四极质谱计来控制束流强度更为困难。四极质谱计的稳定性和再现性也是一个问题。即使采用在8小时内有1%的稳定性的最好的四极质谱计有时也不可靠。

对于第Ⅲ族的元素,采用石英晶体振荡器来控制束流强度效果最好。但对Ga的测量效果各位使用者说法不一。有的说好,也有说不好的。座谈者认为采用石英晶体振荡器和原子吸收光谱的分析法可以基本上解决束流强度的测量问题。

8. 反射高能电子衍射仪和俄歇电子谱仪

反射高能电子衍射仪在分子束外延装置中主要用于监测外延膜的结晶性能。在使用中不方便的地方也较多。当衬底水平放置时,不能进行监测。在外延生长以前,可以用来监测衬底表面是否已达到净化要求。

俄歇电子谱仪也用于衬底表面的检测,检查经过热处理以后的衬底是否达到了要求。例如,可以测出衬底中不需要有的杂质元素是否已经完全清除了。

与会者还讨论了外延生长时的原位和瞬时观测的问题。一致认为原位观测时会中止结晶膜的生长,影响生长膜的质量。

在采用反射高能电子衍射仪进行观测时,应当注意光对电子束的影响。

当分子束外延技术用于其它领域时,有时还需要采用原子吸收光谱计和椭圆计对结晶生长的初期状况进行观测。

在分子束外延装置的使用过程中,还曾发现在间断蒸发时,所形成的GaAs的膜层间含有未能形成结晶生成物的分子,其原因尚不清楚。对于进行分析和检测时是否一定不要破坏真空度的问题有人提出了一些新的设想。

9. 公害问题

由于分子束外延技术中大量使用了As、P这一类有毒的元素。所以既会污染装置的内部和真空系统,还会对现场操作人员产生一定的中毒危险。在拆开装置进行检修时危害性更大。在使用或检修时,有时会闻到难闻的气味。

由于必须添加公害处理装置,所以分子束外延技术的耗费是相当可观的。按照日本的规定,分子束外延设备一旦投入使用,厂方就不再负责进行维修。与会者鉴于这个情况,认为在设备的每一个零部件上都注明“分子束外延”的字样。维修后拆下的零部件都应预先进行专用的清洗处理以后才决定是否再用或作废品处理。与会者认为各个使用单位和生产厂家一定要认真考虑分子束外延装置所产生的公害问题。对于开盖时所造成的污染可以用局部抽气集中处理的方法;维修时的清洗问题至今也没有很好的解决。

10. 发展的方向

与会者认为尽快普及这项技术是今后若干年之内的重要任务。从生产厂家来说,降低成本、减少公害、使用方便是生产这类设备的当务之急。由于时间的关系,这次座谈会没有涉及具体的理论问题和外延膜的性能问题,也没有具体讨论这项技术的新应用。主要从设备的使用角度出发提出了各自的意见和看法。这些意见和看法无疑对分子束外延技术的发展是有益的。