

# 液相外延空白区现象的观察

周 伯 駿

(中国科学院半导体研究所)

1985年1月8日收到

在某些衬底上生长薄外延层时发现有局部未长外延层的区域——“外延空白区”，它会影响外延层的均匀性。由于这类空白区中心附近总有凹的破损区域或有异样结构，这必然会产生应力，可推断“外延空白区”与晶格缺陷产生的应力有关。用故意在衬底表面的局部区域产生划痕，或进行离子注入，或产生离解等办法造成晶格缺陷，产生应力，同样得到了“外延空白区”，证明了我们推断的正确。由此提示我们为得到高质量的薄外延层需要注意选择无局部应力集中区域的衬底。

## 一、引言

砷化镓薄外延层的均匀性会直接影响器件的性能，尤其是对砷化镓集成电路的发展前景至关重要。生长条件和衬底取向对外延层的影响曾有过不少报道，但是对衬底本身的质量，尤其是其晶格完整性对外延层的影响往往欠加考虑。本文介绍在某些衬底上生长薄外延层时出现的局部未长外延层的区域——“外延空白区”，由于其中心附近总有凹损或有异样结构，可推断外延空白区与晶格缺陷产生的应力有关。我们用下列各种实验也可得到外延空白区的事实来证明推断的正确。

## 二、实验

所用衬底为 $\langle 100 \rangle$ 取向的掺铬高阻衬底，外延生长前用  $H_2SO_4:H_2O_2 = 5:2$  的溶液抛光。生长温度选择在  $623^\circ C$  到  $738^\circ C$  之间，过冷度约  $5^\circ C$ 。

### 1. 液相外延空白区现象的发现

在薄外延层上有时偶然会出现在衬底的局部区域未生长外延层，如图 1(a), 1(b) 和 1(c) 所示(见图版 I)，本文称这些区域为“外延空白区”。在图 1(a) 和 1(b) 中，虽然外延层还未铺满衬底表面，但未长外延层的盆地状区域明显可见。在 1(a) 的空白区中有明显破损凹陷区域，在 1(b) 空白区中有异样结构，而在 1(c) 空白区中有一小点凹迹。由此排除了因油污产生上述现象的可能性。我们还观察到类似的情况，但是它们都有一个共同点：空白区中间都不是完全平整光亮的。对图 1(a) 和 1(b) 两个空白区做过放大倍数一千倍的扫描电镜相，还对它们用杂质灵敏度为  $3 \times 10^{-3} cm^{-3}$  光斑直径为  $10 \mu m$  的激光

探针检测，均未发现异物，由此推断外延空白区的产生可能和应力有关，故而做下列一系列实验来证明。

### 2. 衬底表面划痕两侧都出现“外延空白区”

由实验发现，只要在衬底上有划痕，对薄外延层来说，划痕两旁一定会出现外延空白区，如图 2 所示（见图版 I）。照片右上部光亮区域为未外延生长的衬底表面。此划痕是装片前产生的，接触生长液前衬底在含砷氢气氛中在 626°C 处理近半个小时。我们在装片后衬底刚推入生长液时产生的划痕情况下，也同样发现划痕两旁出现空白区（图略）。

### 3. 离子注入区域出现“外延空白区”

用有长方形小孔的掩膜盖在抛光好的衬底上，对衬底进行氮离子轰击（能量为 70 keV，剂量为  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ ，估计深度约  $0.1\mu\text{m}$ ），然后将衬底用有机溶液清洗后立即进行外延生长，降温速率为  $0.2^\circ\text{C}/\text{分}$ ，得到了形状类似掩膜小孔的“外延空白区”，如图 3 所示（见图版 I）。

另外还用有“十”字形缝隙的掩膜做了类似实验，但是提高了降温速率，达  $0.7^\circ\text{C}/\text{分}$ ，结果在十字形离子轰击区内生长了多晶层，但是其边缘的外延空白区仍明显可见（图略）。

### 4. 衬底表面局部离解区域出现“外延空白区”

将衬底用两片砷化镓片盖住，此两盖片之间有很细的直线缝隙，再在  $5 \times 10^{-7}$  托真空和  $658^\circ\text{C}-651^\circ\text{C}$  一起处理 13 分钟，使两盖片接缝处的衬底表面上产生 As 的离解以造成晶格缺陷。然后即将衬底推入生长液进行真空生长，用 38 分钟降温  $37^\circ\text{C}$ ，得到图 4 所示长条“外延空白区”（见图版 I），它正处在两盖片之间的缝隙处，边缘呈直角锯齿状结构。

## 三、讨 论

本文实验所用衬底皆为方形，边长大于液槽直径，取片时镊子只夹衬底需要外延生长区域外的尖角部位，故而所列现象与镊子取片无关。衬底用化学抛光，而图 1 中各空白区中部不是有凹损现象就是有异样结构，从而排除了空白区由油污造成可能性，因此推断“外延空白区”是由于晶格缺陷和畸变所产生的应力造成的。

为了验证推断是否正确，可以用尖锥压痕法来制造晶格缺陷作比较。但是这样得到的图形可能会与图 1(a) 或 1(c) 相似，将会难以肯定空白区是衬底本身质量造成的还是压痕产生的。为此我们采用了划痕的办法，图形特殊易于区别。由于划痕造成严重晶格损伤，其两侧一定范围内发生晶格畸变，产生了应力，使该区域成核能量高于其它区域，从而造成划痕两侧的“外延空白区”。由图 2 可知这种应力不会因生长前约半小时  $626^\circ\text{C}$  的热处理而消除掉。

从图 3 可见由离子注入造成衬底表面晶格畸变区域会产生外延空白区。对于“十”形离子注入区（图略）边缘部分有空白区而中间大部分区域为多晶层现象的原因是生长降温

速率快造成的，平均生长速率  $0.57\mu\text{m}/\text{分}$ 。降温时溶液中离子注入区边缘的砷化镓可依靠扩散在注入区外衬底上晶格正常区域成核和生长而不在成核能量较高的注入区边界以内。可是在离子注入区远离边界的区域，因降温速率快，过冷严重，而邻近又无成核能量较低的区域，再加上该处衬底表面的晶格又被打乱，快速结晶的结果自然就形成了多晶层。

造成实验 4 现象的原因是由于砷的离解使镓砷配比发生变化影响晶格正常排列所致。图 4 中空白区两旁的外延层边缘呈直角锯齿状结构的原因是结晶学问题。图中锯齿长边沿  $[0\bar{1}1]$  方向，短边沿  $[01\bar{1}]$  方向。若细缝方向与  $[0\bar{1}1]$  方向夹角超过  $45^\circ$ ，则  $[0\bar{1}1]$  方向锯齿边会短于  $[01\bar{1}]$  方向锯齿边。该实验虽然降温速率快到接近  $1^\circ\text{C}/\text{分}$ ，但是由于是真空生长，砷从液面蒸发，故实际生长速率仅  $0.26\mu\text{m}/\text{分}$ ，因此没有出现空白区中生长多晶的情况。用真空生长的原因是便于在真空处理带盖片的衬底后进行连贯性操作。

综上所述，外延空白区的出现是和晶格排列不完整所产生的应力有关，它影响薄外延层的质量。即使对较厚的外延层来说也会有一定影响，因为空白区虽然会随着外延层的长厚而被“填满”，但该部分与衬底上同一水平高度的其它外延层相比，其浓度，甚至晶格完整性都有差别。由此提示我们为了制备高均匀性的外延层，必须发展一种检测方法来选择无局部应力集中区的均匀衬底。

本文有关工作曾受到林兰英教授的指导，还得到吴让元、虞嘉峰、葛玉茹、唐革非和吕惠云等同志的帮助，在此一并致谢。

## Observation on the Phenomena of “Liquid Phase Epitaxy-free Region”

Zhou Bojun

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

### Abstract

Epitaxy-free region, a region short of epitaxial growth, is found to have an effect in the layer's homogeneity during the growth of thin epitaxial layers on certain substrates. Due to the stress resulting from the concave faulty region or anomaly around the centre of such epitaxy-free region, it is inferred that the epitaxy-free region is related to the stress from the lattice defects. “Epitaxy-free region” can be obtained purposely in different ways such as through scratches, ion implantation or dissociation on certain parts of the substrate surface leading to lattice defects and stress. It indicates the correctness of our inference and this calls our attention to selecting substrates without any part of concentrated stresses in order to obtain high quality thin epitaxial layers.