

化学气相淀积与无机新材料

孟广耀 编著

8.13

科学出版社

化学气相淀积与无机新材料

孟广耀 编著

科学出版社

1984

内 容 简 介

化学气相淀积是一种制备无机材料的新技术。本书详细叙述了化学气相淀积的基本原理和制造工艺,讨论了淀积过程热力学、动力学、表面过程机理以及生长层质量与淀积参数的关系等问题。此外,本书还介绍了化学气相淀积法在新材料、新技术领域中的应用。

本书可供从事无机材料研究的科技工作者和高等院校师生参考。

化学气相淀积与无机新材料

孟广耀 编著

责任编辑 顾锦梗 童安齐

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984年4月第一版 开本:787×1092 1/32

1984年4月第一次印刷 印张:7 1/2

印数:0001—4,800 字数:167,000

统一书号:15031·556

本社书号:3486·15—2

定 价: 1.20 元

前 言

化学气相淀积作为一种制备无机材料的新技术，从实验室的探索性研究到用于大规模的工业生产，从单纯作为材料制备方法到成为新技术领域各种功能器件的制作工艺，都已取得了重大成就。这门新技术，既涉及到无机化学、物理化学、结晶化学、固体表面化学和固体物理等一系列基础学科，又与普通无机制备和冶金工艺有所不同，它特别注重于所制材料结构的完善性和特定的物理功能，这使得化学气相淀积的原理和技术作为材料科学的一个重要组成部分而得到人们的广泛重视和研究。

化学气相淀积的实现需要通过实践才能鉴别，具有高度的工艺性。任何一个淀积反应必须通过适当的装置系统和操作去完成，因而工艺上的任何改进或疏忽，都可能导致材料研制的成功或失败。然而，一个合理的淀积反应的选定，也往往能决定整个工艺路线的实施，使得材料性能的研究出现突破性的进展。任何一个有效的工艺改革或一组较好淀积参数的选定，其关键就在于是否顺应了淀积过程的内在规律。为了不断提高材料研制的水平，必须重视和加强材料制备过程的基础研究，力求把技艺和经验上升为科学。就化学气相淀积而言，应重在探索淀积过程的物理化学实质，把握各淀积参量对淀积过程和淀积物物理性能的影响，并找出其规律和机理，以达到淀积状况的最佳化，获得高质量的材料或器件。只有这样，我们才有可能不断发展和丰富材料科学的内容，发现更多的新材料。综上所述，本书侧重于论述化学气相淀积领域所

包含的一些基本科学问题的现状，希望能对从事化学气相沉积研究的科技工作者有所裨益。

在本书编写过程中，曾得到中国科学技术大学研究生院的柴璋同志、中国科学技术大学的彭定坤同志和中国科学院化工冶金研究所的肖骅昭同志的热情支持和帮助，特在此表示感谢。

由于作者水平有限，书中不足之处在所难免，欢迎读者批评指正。

目 录

前言	v
第一章 一般化学原理和技术	1
一、热解反应	2
二、化学合成反应	5
三、化学输运反应	7
四、技术	13
1. 开管气流法	13
2. 封管法	17
3. 近间距法	19
4. 热丝法	20
五、源物质	21
1. 气态源	21
2. 液态源	22
3. 固态源或低蒸气压液态源	23
第二章 气态物种的输运	25
一、气体的一些性质	25
1. 气态方程	25
2. 输运性质	26
二、开管气流系统中的质量输运	31
1. 水平反应管中的气流状态	31
2. 气态组分向生长表面的转移	35
三、封管系统中的质量输运	39
1. 系统总压和输运机制	40
2. 反应速率	42
3. 输运速率的计算	43

第三章 化学气相淀积系统的热力学	49
一、一般考虑	49
1. 热力学分析的前提和步骤	49
2. 热力学资料	54
3. 固体的活度	55
二、开管气流系统	56
三、封管系统	64
四、实验研究技术	67
第四章 淀积过程动力学	72
一、化学气相淀积过程动力学概述	72
二、淀积速率的实验研究	75
三、实验参量对过程控制机制的作用	78
1. 淀积温度	78
2. 气体流速	83
3. 结晶学取向	85
4. 衬底的几何取向	87
5. 反应剂分压	87
6. 表面积	88
四、气-固反应动力学和生长机理	88
1. 动力学分析的一般考虑	89
2. 表面气-固反应动力学模型	90
五、实际体系举例	98
1. GaAs 的外延生长	98
2. GaN 的淀积	102
第五章 表面过程机理	107
一、固体表面的结构状况 ^[93]	107
1. 固体的表面形貌	107
2. 表面晶体结构	109
3. 气体分子在表面上的吸附	112
二、成核及其控制	114

1. 成核现象	114
2. 气相过饱和度和均相成核	116
3. 异相成核及其影响因素	120
4. 成核控制的实验方法	123
三、表面过程机理	127
1. 最大凝聚或气化速率	127
2. 表面迁徙	128
3. 晶体生长模型	129
4. 气-液-固 (VLS) 生长机制	135
第六章 影响淀积层质量的因素	140
一、淀积参数对淀积层质量的影响	140
1. 反应混合物的供应	140
2. 淀积温度	143
3. 衬底材料	146
4. 系统内总压和气体总流速	148
5. 反应系统装置的因素	149
6. 源材料的纯度	150
二、表面形貌和生长动力学	150
三、衬底材料和外延层的结构完善性	157
1. 外延关系	157
2. 线位错	159
3. 取向缺陷	162
4. 双晶和堆垛缺陷	162
5. 点缺陷	163
6. 结面状况	163
7. 弯曲和纹裂	164
四、化学气相淀积中的掺杂行为	164
1. 概述	164
2. 掺杂过程的热力学	166
3. 掺杂生长的动力学和机理	173

第七章 化学气相淀积和新材料、新技术	178
一、化学气相淀积和无机新材料	178
1. 物质的制备和纯化	178
2. 制备无机新晶体	181
3. 单晶薄膜的外延生长	189
4. 晶须的制备	191
5. 多晶材料膜	194
6. 玻璃态或无定形材料	202
二、化学气相淀积和新技术	202
1. 微电子学工艺	203
2. 半导体光电技术	203
3. 太阳能利用	207
4. 光纤通讯 ^[217]	208
5. 超导电技术	212
6. 保护涂层	213
参考文献	217

第一章 一般化学原理和技术

现代科学和技术需要使用大量功能各异的无机新材料，这些功能材料必须是高纯的，或者是在高纯材料中有意地掺入某种杂质形成的掺杂材料。但是，我们过去所熟悉的许多制备方法如高温熔炼、水溶液中沉淀和结晶等往往难以满足这些要求，也难以保证得到高纯度的产品。因此，无机新材料的合成就成为现代材料科学中的主要课题。

化学气相淀积是近一、二十年发展起来的制备无机材料的新技术。化学气相淀积法已经广泛用于提纯物质、研制新晶体、淀积各种单晶、多晶或玻璃态无机薄膜材料。这些材料可以是氧化物、硫化物、氮化物、碳化物，也可以是 III-V、II-VI、IV-VI 族中的二元或多元的元素间化合物，而且它们的物理功能可以通过气相掺杂的淀积过程精确控制。目前，化学气相淀积已成为无机合成化学的一个新领域。

国际上，该领域的研究工作十分活跃，每年发表的文章可达数百篇。由美国电化学学会和原子核学会轮流主持的国际化学气相淀积会议，从 1967 年到 1981 年就举行了八次^[1-8]；国际气相单晶生长和外延会议，从 1971 年到 1981 年也召开了五次^[9-13]。由此可见化学气相淀积技术的研究和应用蓬勃发展的现状。

化学气相淀积这一新技术正处于技艺上不断创新和基础理论上日益深入的阶段。为了掌握这一领域的基础知识，首先要着重了解它的基本原理和技术。

化学气相淀积是利用气态物质在一固体表面上进行化学

反应,生成固态淀积物的过程。化学气相淀积所用的反应体系要符合下面一些基本要求:

(1) 能够形成所需要的材料淀积层或材料层的组合,其它反应产物均易挥发;

(2) 反应剂在室温下最好是气态,或在不太高的温度下有相当的蒸气压,且容易获得高纯品;

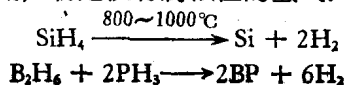
(3) 淀积装置简单,操作方便。工艺上具有重现性,适于批量生产,成本低廉。

根据这些要求,在实际应用上形成了许多种反应体系和相应的技术。

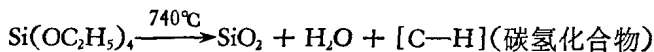
一、热解反应

最简单的淀积反应是化合物的热分解。热解法一般在简单的单温区炉中,于真空或惰性气氛下加热衬底至所需温度后,导入反应剂气体使之发生热分解,最后在衬底上淀积出固体材料层。热解法已用于制备金属、半导体、绝缘体等各种材料。这类反应体系的主要问题是源物质和热解温度的选择。在选择源物质时,既要考虑其蒸气压与温度的关系,又要特别注意在不同热解温度下的分解产物,保证固相仅仅为所需要的淀积物质,而没有其它夹杂物。比如,用金属有机化合物淀积半导体材料时,就不应夹杂碳的淀积。因此,化合物中各元素间有关键强度的资料(离解能 D° 或键能 E) 往往是需要考虑的。目前,已有多种类型的化合物用于热解法实现。

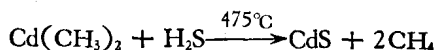
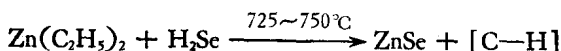
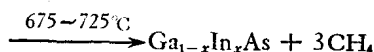
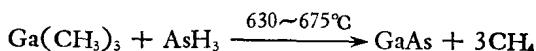
氢化物 氢化物 $M-H$ 键的离解能、键能都比较小,热解温度低,唯一副产物是没有腐蚀性的氢气。例如



金属有机化合物 金属的烷基化合物,其 $M-C$ 键能一般小于 $C-C$ 键能 [$E(M-C) < E(C-C)$],可广泛用于淀积高附着性的金属膜。如用三丁基铝和三异丙基苯铬($Cr[C_6H_4CH(CH_3)_2]_3$)热解,则分别得到金属铝膜和铬膜。至于元素的氧烷,由于 $E(M-O) > E(O-C)$,所以可用来淀积氧化物。例如



氢化物和金属有机化合物体系 利用这类热解体系可在各种半导体或绝缘衬底上制备化合物半导体。这方面的工作相当活跃。从表1可见,热解金属有机化合物和氢化物已成功地制备出许多种 III-V 族和 II-VI 族化合物。例如



据文献报道,利用这类热解体系制得的 GaAs 外延层的电学参数接近 $Ga-AsCl_3-H_2$ 体系的一般水平,其碳含量也并不高(两种体系都为 $10^{18}/\text{厘米}^3$ 量级),这可能是由于反应温度下气相产物甲烷很稳定的缘故。

其它气态络合物、复合物 这一类化合物中的羰基化物和羰基氯化物多用于贵金属(铂族)和其它过渡金属的淀积。如

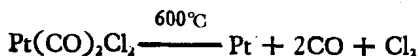


表 1 热解有机金属和氢化物制备半导体材料¹⁾

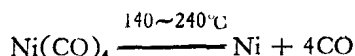
化合物材料	衬底材料	源化合物	淀积温度 (°C)	文献 年代
GaAs	$\begin{cases} \text{GaAs, Al}_2\text{O}_3, \text{BeO} \\ \text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{ThO}_2 \end{cases}$	TMG ²⁾ -AsH ₃	650~750 710, 700	1968 1969 1972
GaP	$\begin{cases} \text{GaAs, GaP} \\ \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgAl}_2\text{O}_4 \end{cases}$	TMG-PH ₃	700~725 800, 700	1969 1972
GaAs _{1-x} P _x ($x = 0.1 \sim 0.6$)	$\begin{cases} \text{Al}_2\text{O}_3, \text{GaAs} \\ \text{MgAl}_2\text{O}_4 \end{cases}$	TMG-AsH ₃ -PH ₃	700~725	1969
GaAs _{1-x} Sb _x ($x = 0.1 \sim 0.3$)	Al ₂ O ₃	TMG-AsH ₃ -SbH ₃ TMG-AsH ₃ -TMSb	725	1969
AlAs	Al ₂ O ₃	TMA-AsH ₃	700	1969 1971
Ga _{1-x} Al _x As	Al ₂ O ₃	TMG-TMA-AsH ₃	700	1969 1970
AlN	Al ₂ O ₃ , α -SiC	TMA-NH ₃	1250	1971
GaN	Al ₂ O ₃ , α -SiC	TMG-NH ₃	925~975	1971
InAs	Al ₂ O ₃	TEI ³⁾ -AsH ₃	650~700	1971
InP	Al ₂ O ₃	TEI-PH ₃	725	1971
Ga _{1-x} In _x As	Al ₂ O ₃	TMI-TMG-AsH ₃	675~725	1971
ZnSe	Al ₂ O ₃ , BeO, MgAl ₂ O ₄	DEZ ⁴⁾ -H ₂ Se	725~750	
ZnS	Al ₂ O ₃ , BeO, MgAl ₂ O ₄	DEZ-H ₂ S	750	
ZnTe	Al ₂ O ₃	DEZ-DMT	500	
CdSe	Al ₂ O ₃	DMCd-H ₂ Se	600	
CdS	Al ₂ O ₃	DMCd-H ₂ S	475	
CdTe	Al ₂ O ₃	DMCd-DMT	500	

1) 表中资料大部分引自文献[14];

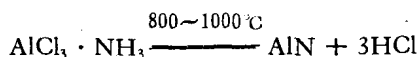
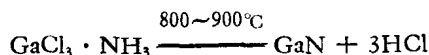
2) TMG——三甲基镓;

3) TEI——三乙基镓;

4) DEZ——二乙基锌;余类推。

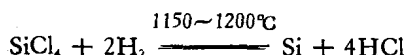


单氨络合物已用于热解制备氮化物。如



二、化学合成反应

绝大多数淀积过程都涉及到两种或多种气态反应物在一热衬底上相互反应，这类反应称为化学合成反应。其中最普遍的一种类型是用氢气还原卤化物来淀积各种金属和半导体，以及选用合适的氢化物、卤化物或金属有机化合物淀积绝缘膜。这里，举一个很普通的例子，如电子工业中应用四氯化硅氢还原法生长硅外延片。反应为



该反应与硅烷热分解不同，在反应温度下其平衡常数接近于1。因此，如果调整反应器内气流的组成，例如加大氯化氢浓度，则反应就会逆向进行。在硅外延工艺中，一般应用这个逆反应进行外延生长前的气相腐蚀清洗。在腐蚀过的新鲜单晶表面上外延生长，则可以得到缺陷少、纯度高的外延层。另外，如果在混合气体中加入象三氯化磷或三溴化硼这样的卤化物，它们也能为氢所还原，这样磷或硼则可分别做为N型和P型杂质进入硅外延层，这就是所谓的掺杂过程。同一种材料可以用不同的源物质以及多种不同的化学合成反应来制备。例如，合成氮化镓材料可用图1-1所示的各种反应体系。

与热解法比较，化学合成反应的应用更为广泛。因为可用

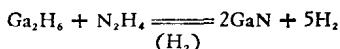
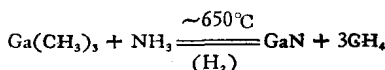
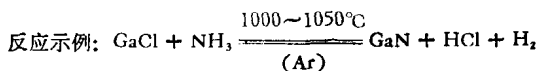
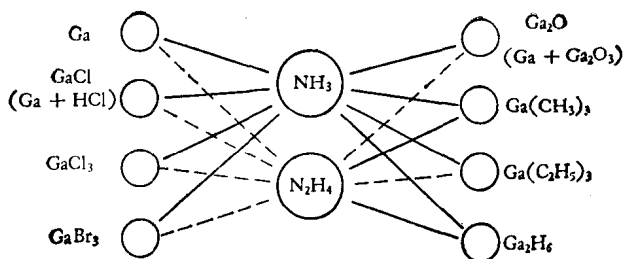
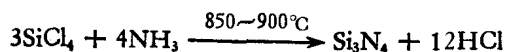
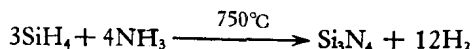
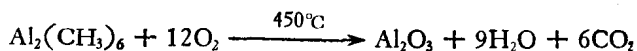
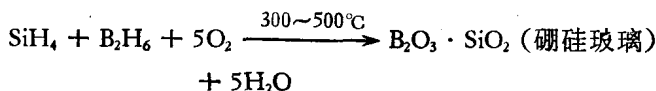
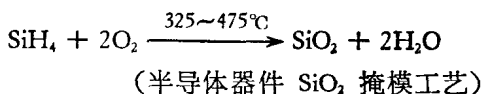
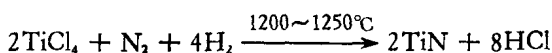
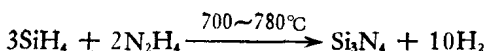


图 1-1 合成 GaN 的反应体系(虚线表示尚未见文献报道)

于热解淀积的化合物并不很多，而任意一种无机材料原则上都可以通过合适的反应合成出来。除了制备各种单晶薄膜以外，化学合成反应还可用来制备多晶态和玻璃态的淀积层。如二氧化硅、氧化铝、氮化硅、硼硅玻璃、磷硅玻璃及各种金属氧化物、氮化物和其它元素间化合物等。下面是一些代表性的反应体系

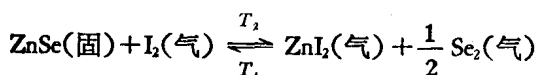
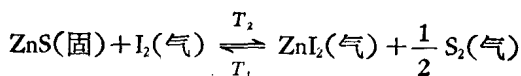




这些淀积层在新技术中均有重要的应用价值。例如，氮化硅用于晶体管和集成电路的钝化处理，它的特点是不易透过金属离子，只要数百埃的厚度就可完全阻挡 Na^+ 、 K^+ 等离子的穿透；而这些离子穿透二氧化硅层则很容易。再如，在硬质合金刀具表面淀积一层很薄的氮化钛材料，能使这种刀具既有非常耐磨的表层，又有较高强度的基体，其使用寿命可以提高几倍至十几倍。

三、化学输运反应

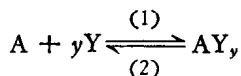
把所需要的物质当做源物质，借助于适当气体介质与之反应而形成一种气态化合物，这种气态化合物经化学迁移或物理载带(用载气)输运到与源区温度不同的淀积区，再发生逆向反应，使得源物质重新淀积出来，这样的反应过程称为化学输运反应。上述气体介质叫做输运剂，所形成的气态化合物叫输运形式。例如



在源区(温度为 T_2) 发生输运反应(向右进行)，源物质 ZnS 或 ZnSe 与 I_2 作用生成气态的 ZnI_2 ；在淀积区(温度为 T_1) 则发生淀积反应(向左进行)， ZnS 或 ZnSe 重新淀积出来。其中 I_2 是输运剂，在反应过程中没有消耗，只是对 ZnS 、 ZnSe 起一种反复运输的作用， ZnI_2 则称为输运形式。随输运剂(一

般为各种卤素、卤化物和水气,最常用的是碘)和反应装置的不同,输运反应体系可以是多种多样的。Schäfer 曾收集了1964年以前的上百种元素和化合物的数百个输运反应,这十多年来又有了更为广泛的发展和应用。表2列举了一部分输运反应体系。

选择输运反应体系及其条件(温度、输运剂用量等)时必须应用化学热力学的知识^[15-17]。考虑一可逆的多相化学反应



其中, A 是固体,其它皆为气体,反应平衡常数为

$$K_p = \frac{P_{AY_y}}{[P_Y]^y} \quad (1.1)$$

这里, P_{AY_y} 及 P_Y 分别为 AY_y 及 Y 的气体分压,用以近似地表示逸度,并取 A 的活度为 1。在源区 (T_2) 希望按(1)的方向进行输运反应,尽可能多的形成 AY_y 向淀积区输运;在淀积区 (T_1),则希望尽可能多地淀积出 A,而使 P_{AY_y} 尽量低。为了使可逆反应易于随温度的不同而改向(即所需的 $\Delta T = T_2 - T_1$ 不太大),平衡常数 K 值接近于 1 为好。在标准状况下,反应自由能 ΔG° 与平衡常数的关系为

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2.303RT \log K \quad (1.2)$$

往往一个有用的反应其 ΔG° 值较小,即相当于 $\log K$ 的绝对值接近于零。对于大多数反应 ΔG° 值有表可查或者可以通过其它热力学函数计算;化学输运体系一般压力不高,其气体分压可以相当好的代替逸度,所以根据热力学选择化学输运反应体系及粗略估计输运温度往往是可行的。一般方法是:求出 $\log K(T)$ 的温度表达式,则在 $\log K \approx 0$ 的温度下, $K \approx 1$;取 $\log K > 0$ 的温度为源区温度,取 $\log K < 0$ 的温度为淀积温度。在这样选定的温度梯度下,一般可以得到有效