

# 以五族有機金屬源取代五族氫化物 應用在MOCVD磊晶成長

鄒文正、蘇炎坤

## 一、前言

以往利用有機金屬化學氣相沈積法(MOCVD)成長三五族半導體材料，所使用的五族源料均是氫化物，例如砷化氫( $\text{AsH}_3$ )、磷化氫( $\text{PH}_3$ )，這些氫化物均具有劇毒危險及不易熱分解的特性。為了確保MOCVD磊晶成長的絕對安全性，必須花費昂貴的費用裝設安全系統及廢氣處理設備，這將阻礙MOCVD的發展。

目前，世界上研究人員正尋求以五族有機金屬源來取代氫化物，因為此源料毒性較氫化物來得低，而且較氫化物易熱分解。在衆多的五族有機金屬源中，以第三丁基砷化氫(tertiary butylarsine, TBA)及第三丁基磷化氫(tertiary butylphosphine, TBP)是最有希望取代氫化物的五族源料。在本文中，作者首先將介紹五族氫化物及五族有機金屬源之優缺點，接著介紹本實驗室所新設立的MOCVD系統。

## 二、五族氫化物之缺點

五族氫化物除了具有高毒性外，這些源料應用在MOCVD磊晶成長時，還有其它的缺點。其磊晶溫度約在 $650^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ 之間，在如此高溫的環境下，各種雜質在晶格內擴散的速率已開始揚昇，此雜質的擴散作用將使磊晶品質降低且影響元件的設計結構，不僅增加製程的困擾，元件效能也會降低。五族氫化物的熱分解速率(pyrolysis rate)較慢<sup>(2)</sup>，所以必須通入大量的五族氫化物於反應腔(reactor)中進行磊晶成長，如此才能避免因五族元素(例如：As或P)不足，導致磊晶層表面變差。

五族氫化物的另一項缺點是有“前反應(pre-reaction)”現象產生<sup>(3)</sup>。所謂前反應是三族源料與五族源料先進行化學反應形成非揮發性聚合物原子團沈積在晶片表面或反應腔壁上，這將嚴重破壞磊晶品質，降低成長效率。例如利用TEIn(其分子式為 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{In}$ )與 $\text{PH}_3$ 當反應源料，成長InP磊晶層，若有前反應現象產生，則形成非揮發性聚合物 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{In} : \text{PH}_3]$ 。如果前反應所產生的中間產物在氣相中發生不可逆聚合反應，則輸入之反應分子將因此大量消耗，使成長率減小。

綜合以上探討，五族氫化物主要有四個缺點，如下所述：

- (1) 毒性高，對於製程安全和環境造成嚴重威脅。
- (2) 高的磊晶溫度，使雜質產生擴散現象，降低磊晶品質。
- (3) 低的熱分解速率，需消耗大量源料且提高磊晶溫度。
- (4) 前反應現象產生，破壞磊晶品質及降低成長效率。

## 三、五族有機金屬源之優點

一些含有烷基的砷化氫，例如三甲基砷化氫(TMA)、二乙基砷化氫(DEA)及第三丁基砷化氫(TBA)<sup>(4)</sup>，均已被用於成長有關砷的半導體材料。至於取代磷化氫( $\text{PH}_3$ )的有機金屬源有異丁基磷化氫(IPB)及第三丁基磷化氫<sup>(5)</sup>等等。在這些非氫化物的五族源料中，以第三丁基砷化氫(TBA)及第三丁基磷化氫(TBP)最引人注意，而且最有希望取代五族氫化物。表一中為五族氫化物與五族有機金屬源的安全臨界

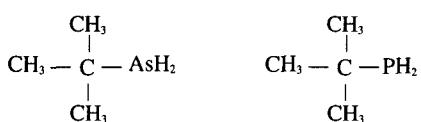
表一 五族原料的安全臨界值

Compound	TLV(ppm)	LC <sub>50</sub> (ppm)
AsH <sub>3</sub>	0.05	5-40
PH <sub>3</sub>	0.3	11
TBA	*	70-90
TBP	*	>1100

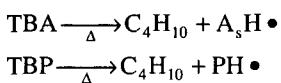
LC<sub>50</sub> = The value' which is the exposure concentration lethal for 50% of the test animals during a 4hr inhalation test

值，由此表中可明顯看出TBA與TBP的毒性的確較AsH<sub>3</sub>及PH<sub>3</sub>來得低。

TBA和TBP是由一個五族原子(As或P)結合二個氫原子及一個第三丁基所形成的化學物質。它們的化學結構式如下所示：



在中心五族原子周圍的原子團釋去的活化能越低的情況下，其分解溫度越低。以化學的觀點而言，第三丁基的 $\alpha$ 碳(配位基上與中心原子相接的碳原子)所接的烷基愈多，則 $\alpha$ 碳和五族原子間鍵結的活化能愈小，分解溫也愈低。TBA與TBP要達50%熱分解所需溫度是425°C與450°C，然而AsH<sub>3</sub>與PH<sub>3</sub>要達到50%熱分解所需溫度是575°C與850°C。由以上的實驗結果可知TBA與TBP較易熱分解，亦即熱分解速率較快。TBA受熱分解，主要產生丁烷及帶有單一氫原子的砷，TBP與TBA的情況相同，只是受熱分解產生帶有單一氫原子的磷。下列分別是TBA及TBP的熱分解反應式<sup>(6)</sup>。



以上所述的熱分解機構，將可以降低砷化鎵(GaAs)或磷化鎢(InP)磊晶成長時的碳污染現象。主要原因是，TBA與TBP在較低磊晶溫度之下就可受熱分解產生AsH<sub>3</sub>或PH<sub>3</sub>基，它們將迅速擴散到反應基板的表面。此時AsH<sub>3</sub>或PH<sub>3</sub>基將會釋出氫原子與三族分子受熱脫離的烷基(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)結合，形成烷類

(C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>)，這些烷類容易脫附磊晶層揮發離去，所以大量降低碳污染現象。相反地，若使用五族氫化物，則因熱分解較慢，所產生的AsH<sub>3</sub>或PH<sub>3</sub>基較自三族原料脫附的烷基來得少，因此造成碳污染的情況增加，這將不利於磊晶成長。

歸納五族有機金屬源(TBA和TBP)的優點如下：

- (1) 毒性低，提高MOCVD磊晶成長的安全性。
- (2) 低的熱分解溫度，產生較多的AsH<sub>3</sub>及PH<sub>3</sub>反應前導物，有利於磊晶品質的提升。
- (3) 因低的熱分解溫度，可考慮在較低溫度下進行磊晶成長，減少雜質因溫度過高產生擴散現象。
- (4) 可在較低五三比(V / III)之下進行磊晶成長，如此可減少原料的消耗。
- (5) 低的碳汙染現象，改善磊晶層的品質。

#### 四、MOCVD系統之介紹

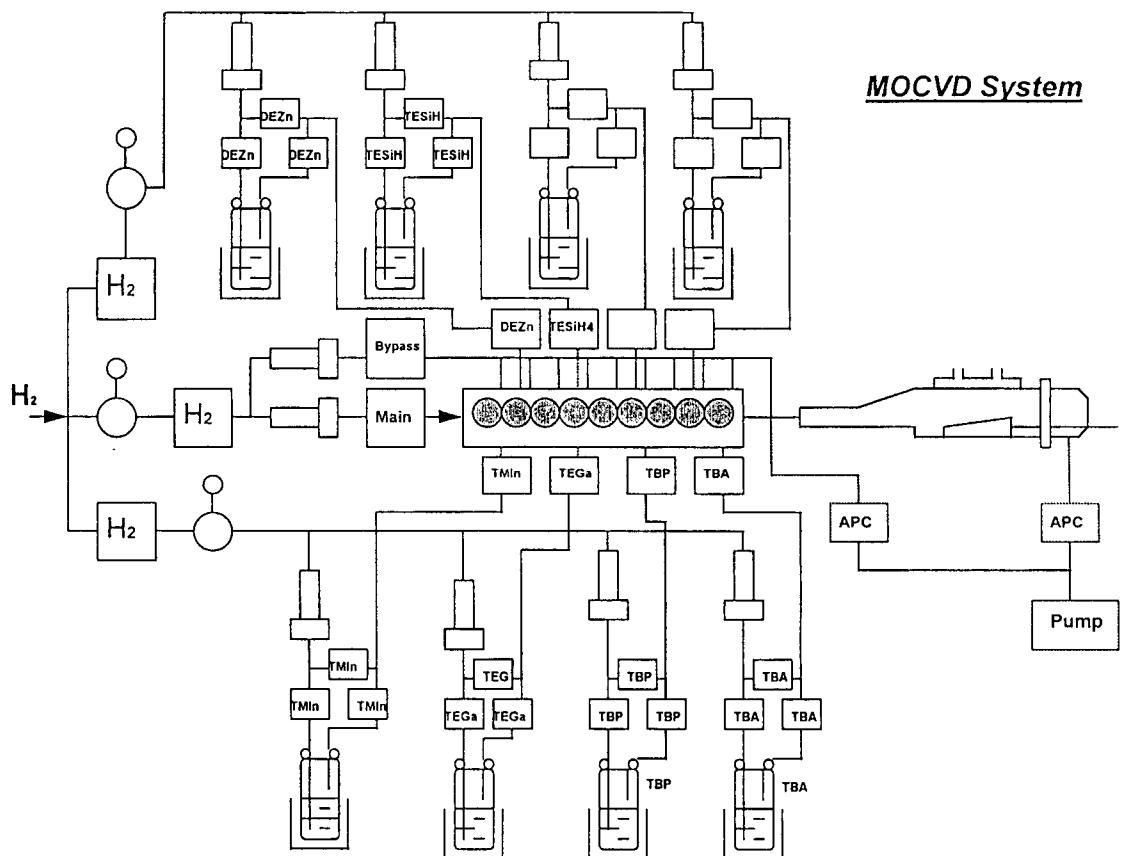
本實驗室新設立一套MOCVD系統，其特色是不論三族或五族反應物，均使用有機金屬源料。另外，基於控制靈活和操作人員安全上的考量，系統由電腦進行控制，也可以成長一些較複雜的結構，以進行元件的研製。本套MOCVD系統的裝備主要分為四個部份：氣體處理系統、反應腔、自動壓力控制系統及排氣處理系統。圖一中是MOCVD氣體管路系統圖。

##### (一) 氣體處理系統

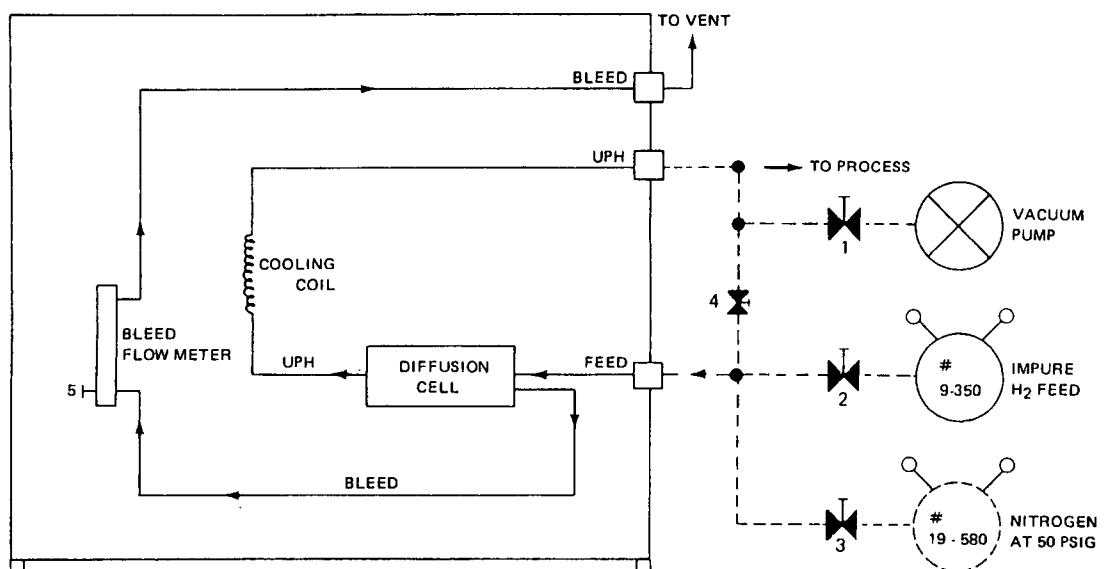
為了消除管路中的死角及降低切換時間，一個含有8路三通螺旋形電導管閥(3-way solenoid valves)的EPIFOLD裝置被裝在靠近反應腔，藉著電腦介面控制EPIFOLD的電磁閥，以達到控制反應物進入反應腔的工作。由於電腦精確控制EPIFOLD，可使磊晶成長達到再現性及可靠性。

本系統利用通過鈀金屬擴散的氬氣，做為載流及清淨管路的氣體。圖二是氬氣純化器管路盤面圖。當氬氣從高壓鋼瓶送出後，通過0.5mm粒子過濾器(particle filter)，再通過去水氣的過濾器，最後送入含有鈀金屬的氬氣純化器，此時氬氣純度可高達99.9999%。因為系統中很多零件所能承受的壓力有限，所以在氬氣進入系統之前必須降壓至30psig以下。在MOCVD系統中，氬氣純化器是一個重要設備，系統操作者必須知道正確操作方法，以維持其壽命。氬氣純化器操作溫度範圍在370~400°C，而通入的氬

MOCVD System



圖一 MOCVD氣體管路系統圖



圖二 氢氣純化器管路盤面圖

氣壓力不要超過200psig。

## (二) 反應腔

一般而言，有二種典型的CVD反應腔--水平式與垂直式的反應腔。為了使氣體在反應腔內的流動是多層流(laminar flow)形式，我們使用水平式反應腔，如圖一所示。在反應腔上方有冷卻水循環流動，以使反應腔內由上而下形成一個良好的溫度梯度，及達到氣體的流動是多層流形式。

## (三) 自動壓力控制系統(APC)

為了使MOCVD系統維持在穩定的成長狀態，我們採用自動壓力控制系統(簡稱APC)，以消除因切換氣體所造成的壓力變動。此APC系統可細分為四個部份，分別是壓力偵測器(pressure sensor)、壓力顯示器(pressure display)、壓力控制器(pressure-controller)及排氣節流閥(exhaust throttle valve)，如圖三所示。APC系統的工作原理是，壓力控制器使用步進馬達(step motor)去驅動節流閥。當反應腔內的壓力與設定的壓力不同時，則兩者間的誤差值經由回授效應會傳回壓力控制器，然後藉著步進馬達驅動節流閥，以達到所設定的壓力值。

## (四) 排氣處理系統

在本套MOCVD系統，有一台迴轉式幫浦(rotary pump)及一台渦輪式幫浦(turbo pump)。迴轉式幫浦是用來帶動氣流淨化管路及磊晶成長時用的。另外，為了要改善磊晶品質，使用渦輪式幫浦來輔助

迴轉式幫浦的不足。因渦輪式幫浦有較大的抽氣速率，所以系統真真空度可高達 $10^{-6}$ torr，降低系統管路的雜質，可大大增進磊晶品質。

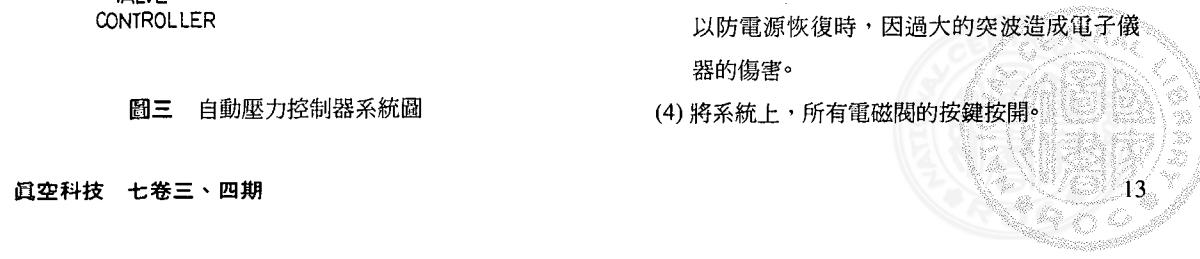
## 五、安全性考量及緊急處理步驟

因為有機金屬源料均具有毒性，且易燃的化學物質，所以在MOCVD實驗室中，安全性的考量是非常的重要。為了避免不當的人為操作，我們建立一套正確的操作步驟，無論新手或老手都必需確實遵守。當操作MOCVD系統時，必須有二個以上的人員在實驗室，除了彼此照應外，預防在突發狀況時，能夠緊急處理，使傷害減至最低。此外，對系統做週期性的檢查與維修是必要的，除了能夠維持系統正常運作外，還可確保實驗室的安全性。在本實驗室，有幾項安全的措施，如下所述：

- 1.在MOCVD系統中，所有的氣動閥或電磁閥均處於常閉狀態(normally off)。
- 2.對實驗室的外界而言，實驗室的空間是處於負壓狀態。
- 3.實驗室內嚴禁煙火，以防爆炸。
- 4.實驗室內備有氯氣防護罩以備不時之需。另外，在實驗室門口張貼毒物標幟，以提高警覺。

當遭遇突發事件時，例如在磊晶成長時電源中斷，或供應冷卻所需循環水中斷，或者有不正常的磊晶成長發生時，此時系統操作者首要步驟是關掉源料的開關，停止供應反應物。一些緊急處理方法如下所述：

- 1.發生循環水中斷時：
  - (1) 停止磊晶成長。
  - (2) 關掉源料的開關，停止供應反應物。
  - (3) 關掉供應成長溫度的加熱器。
  - (4) 打開排氣節流閥，使系統處於淨化(purge)的狀態。
- 2.電源中斷時：
  - (1) 關掉源料的開關，停止供應反應物。
  - (2) 關掉氯氣。
  - (3) 將系統上，所有電子儀器的開關按鈕按開，以防電源恢復時，因過大的突波造成電子儀器的傷害。
  - (4) 將系統上，所有電磁閥的按鍵按開。



圖三 自動壓力控制器系統圖

### 3.反應物洩漏：

- (1) 立即穿戴氣氛防護罩。
- (2) 立即關掉源料的開關。
- (3) 人員迅速撤離。
- (4) 通知相關單位處理。

## 六、結論

在許多磊晶成長技術中，MOCVD因其磊晶品質不錯且產量高，適合於工業界發展，在未來MOCVD將成為成長化合物半導體材料的主流。另外，為了提高MOCVD安全性，國內外許多研究人員正致力尋求取代五族氫化物的源料，目前以TBA及TBP是取代氫化物的最佳化學物質，它們的優點主要是毒性低，易熱分解且能夠減少磊晶時的碳污染，改善磊晶層的品質。基於環境保護與人員安全的考量，在未來極可能以TBA及TBP全面取代AsH<sub>3</sub>及PH<sub>3</sub>，成為MOCVD磊晶成長時的五族源料。

## 參考資料：

1. G. B. Stringfellow, J.Electron.Mater., Vol.17, P327 (1988)
2. G. B. Stringfellow, J.Crystal Growth, vol.68, P111 (1984)
3. G. B. Stringfellow, Semiconductors and Semimetals, vol. 22A, P209 (1985)
4. G. Haacke, S. P. Watkins and H. Burkhard, Appl. Phys. Lett., vol. 56(5), P478(1990)
5. F. G. Kellert, J. S. Whelan and K. T. Chan, J. Electron. Mater., vol. 18, No. 3, P355(1989)
6. C. A. Larsen, N. I. Buchan, S. H. LI and G. B. stringfellow, J. Crystal Growth, vd. 93,P15 (1988)  
(本文作者蘇炎坤教授任教於國立成功大學電機工程研究所，鄒文正先生就讀於成功大學電機所)

