

集成电子薄膜材料研究进展

李言荣, 张万里, 刘兴钊, 朱俊, 闫裔超

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)



李言荣

摘要: 首先分析了当前我国电子信息产业的现状, 特别是电子材料与元器件行业的状况, 结合国际上电子信息技术的发展趋势, 阐述了研究集成电子材料的重要意义。文章结合作者的工作主要介绍了介电/GaN 集成电子薄膜生长控制与性能研究情况, 采用 TiO_2 (诱导层)/ MgO (阻挡层) 组合缓冲层的方法控制介电/GaN 集成薄膜生长取向、界面扩散, 保护 GaN 基半导体材料的性能, 降低介电/GaN 集成薄膜界面态密度, 建立界面可控的相容性生长方法。通过集成结构的设计与加工, 研制出介电增强型 GaN HEMT 器件、高耐压 GaN 功率器件原型以及一体化集成的微波电容、变容管、压控振荡器、混频器等新型元器件。

关键词: 薄膜技术; 电子材料; 电子器件

中图分类号: O484.1 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2013)02-0102-05

Recent Progress on Integrated Electronic Thin Films Materials

LI Yanrong, ZHANG Wanli, LIU Xingzhao, ZHU Jun, YAN Yichao

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronics Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: The significance of electronic materials was discussed in this paper. The status of the electronic materials and device industry status in China and the trend of development in the world was introduced. The studies of growth and properties of dielectric/GaN integrated films by our group were presented. The compatibility growth method was established by using TiO_2 /MgO bi-layer buffer, in which TiO_2 induces the epitaxial growth and MgO acts as diffusion barrier. It was found that the method can prevent the performance degradation of semiconductor and decrease the interface state density. Various new devices, including enhancement-mode GaN HEMT, high off-state breakdown voltage GaN HEMT, microwave capacitors, varactors, voltage controlled oscillators and mixers have been developed.

Key words: thin film technology; electronic materials; electronic devices

1 前言

电子材料与元器件是电子信息技术的基础和先导, 在国民经济和国防工业中具有重要战略地位。2011年, 我国电子信息产业产值已超过9万亿元, 是名符其实的中国第一大产业, 全年生产电子产品20多亿台, 包括11亿部手机、3亿台笔记本电脑和1亿多台彩电, 很多产品的产量位居世界第一。现在我国每年生产的整机电子产品仍在快速增长, 但在终端产品增长的同时, 我们每年都花费大量财力进口系统配套的关键元器件。2011年, 我国进口新型电子元器件花费了2000多亿美元,

超过了进口2.5亿t原油所花费的1900多亿美元。虽然我国元器件产业相当庞大, 有7800多家元器件制造企业, 2011年生产的各种元器件就达上万亿只, 但大都处于全球产业链的中端和低端。

目前, 我国需要进口的高附加值元器件主要有三大类: 片式器件、多功能器件和集成器件。在这3种高附加值元器件中, 片式器件和多功能器件近几年取得了较大进步。目前差距最大的应该是集成器件, 在国际上已经逐渐开始淘汰分立器件生产的现状下, 我国目前主要还是以分立器件的生产为主。阻碍我国集成器件发展的根本原因是电子材料的自主创新能力不足, 虽然国外在简单集成器件方面走在了前面, 但在全单片集成技术方面, 国外也是近些年才开始全力推进, 创新空间还很大, 因此, 我国应该抓住这一发展机遇期。全单片集成是指尽可能地把信息的获取、存储、传输、执行等功能

收稿日期: 2012-12-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50932002)

第一作者及通信作者: 李言荣, 男, 1962年生, 中国工程院院士

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.02.05

单元分区集成到同一个芯片上, 这种全单片集成技术将使电子信息系统体积更小, 速度更快, 功耗更低, 其材料基础为: 电子信息功能材料的薄膜化以及与其它半导体的集成化。

介电功能材料和半导体材料是当前最具代表性的两类电子信息材料, 长期以来, 它们各自独立发展, 自成体系。以半导体材料为基础的有源器件和以介电功能材料为基础的无源器件构成了信息获取、传输、存储、处理、执行等功能的基石。随着微电子技术的发展, 半导体有源器件的尺寸持续缩小并高度集成化, 但以介电功能材料为基础的无源器件(如 LC 滤波器、谐振器、电容器、电感器、隔离器、多种传感器)大多仍为分立元件, 而这些无源器件在系统中的数量却占多数(约为有源器件的 6 倍), 所占体积/面积的比例大(60% ~ 80%), 从而制约了电子信息系统的小型化、片式化和多功能化, 因此, 将各种有源器件和无源器件进行单片集成尤为重要和迫切。虽然, 电子材料的薄膜化可以促进电子器件的片式化和电子信息系统的微型化, 但仅靠单一功能的薄膜材料仍难以推进高性能集成器件的发展。如果将具有电、磁、声、光、热等多种功能特性的极性介电功能材料与半导体通过薄膜的形式生长在一起, 形成介电/半导体人工复合结构, 它将具有“一体化”和“调制耦合”两大特性。既可使信息的探测、处理、传输、执行和存储等多功能单片集成成为可能, 又可使长期以来人们从追求单一材料极限性能转移到追求异质结构的复合效应上来, 为高性能电子器件研制提供新的思路。

2 国外研发情况

开始于 1980 年代的 HK(高介电常数)栅是介电/半导体集成薄膜的早期典型应用, Intel 公司 2007 年成功将 HfO_2 薄膜应用于 45 nm 工艺, 采用 HK 栅, 可以使用物理厚度更大的介电层来降低栅泄漏电流密度, 提高晶体管的性能, 摩尔定律创始人 Gordon Moore 描述此进展为“自 60 年代多晶硅栅极 MOS 晶体管被引入以来的最重大改变”。利用介电极化调控半导体特性的思想始于 1960 年代, 1957 年, 美国科学家 Looney 就提出了利用铁电体极化调制半导体表面电导的思想^[1]。然而由于技术水平的限制, 以铁电随机存储器为代表的集成铁电学长期以来走的都是“一体化集成”路线, 即利用铁电电容控制晶体管特性, 而以铁电薄膜作为栅介质的铁电场效应晶体管研究长期进展不大。2000 年左右, 随着氧化物分子束外延技术的进步^[2-3], 为解决铁电/半导

体界面问题提供了契机。2004 年 Yale 大学的 Ahn 等人预测: 极性氧化物与半导体的复合将可能产生新的效应和新的器件^[4]。2005 年, Michigan 大学的研究人员进一步从理论上探索了介电/半导体异质结特性, 并提出了其可能的器件应用原理^[5]。

GaN 作为第三代半导体的典型代表, 它具有禁带宽度大、击穿电场高、热导率大、载流子迁移率高、抗辐射能力强等优点, 特别是 AlGaIn/GaN 异质结界面具有高浓度的二维电子气(2DEG), 是高频、高功率、高温器件研制的重要候选材料。更为重要的是: GaN 也具有压电极化特性, 且 AlGaIn/GaN 异质结 2DEG 与其极化特性密切相关, 这为研究极性氧化物与半导体的集成带来了良好机会。为此, 国外已有多个研究小组尝试了在 GaN 上生长氧化物功能薄膜, 虽然, 也能成功在 GaN 上外延生长出多元氧化物功能薄膜^[6-7], 但整体来看, 仍未解决多元氧化物/GaN 界面特性, 且利用铁电极化调控半导体载流子方面鲜有正面效应报道^[8], 究其原因还是控制异质界面的难度问题。

3 主要研究进展

我们实验室从 2004 年开始对介电与半导体集成的两个方面共性基础问题开展研究。一是如何实现其协同生长, 首先, 介电与半导体薄膜的生长条件、生长方法以及生长机制都存在巨大差异, 介电薄膜一般都是在有氧气氛下生长, 而绝大多数半导体却是在无氧的气氛下生长, 且生长温度差异极大, 同时, 因介电功能氧化物与半导体材料失配度大, 介电/半导体集成薄膜的界面缺陷、界面态密度都较大, 因此, 如何兼顾各自的生长要求, 建立起彼此相容的集成生长方法是研究和利用介电/半导体集成电子薄膜应首先解决的问题。二是其相互作用机制, 介电功能氧化物和半导体很有可能通过异质界面相互影响、相互调制, 因此, 如何对介电/半导体界面特性进行有效调控, 通过其界面间的耦合作用, 实现新的性能。

3.1 介电/半导体集成电子薄膜的生长控制

在大失配体系集成薄膜的相容性生长方面, 通过离子束辅助的分子束外延生长实验平台的构建和 STO 薄膜在 GaN 表面的生长行为研究, 掌握了大失配条件下的界面应力释放规律; 利用弹性应变的 TiO_2 模板层引入, 降低了 STO 与 GaN 之间的晶格失配和 STO 薄膜的外延生长温度, 并通过 TiO_2 厚度调控了应变释放所产生的失配位错密度, 提高了 STO 薄膜的外延质量; 通过低温外延 MgO 阻挡层的引入, 不仅构造了稳定的氧化物/GaN 界面, 而且减弱了后续高温生长导致的界面互

扩散。在此基础上,提出并采用了 TiO_2/MgO 组合缓冲层技术,研究表明,这样不仅控制了 STO/GaN 集成薄膜的生长取向,而且抑制了界面互扩散,如图 1 所示;还降低了介电/ GaN 集成薄膜界面态密度,如图 2 所示,有效保护了 GaN 的半导体特性,所建立的界面可控的相容性生长方法奠定了集成器件研发的材料基础^[9-13]。

在建立介电/半导体异质界面特性的表征方面,建立了扫描探针显微镜与多种激励源联机测试界面特性的表征实验平台,突破了极弱电容信号的检测技术,微区电容分辨率达到 10 aF。建立了介电/半导体异质界面微区电容-电压特性检测方法,横向分辨率达到 100 nm。建立了界面陷阱态分布的定量表征方法,可检测的界面态密度范围达到 $10^{10} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ 。

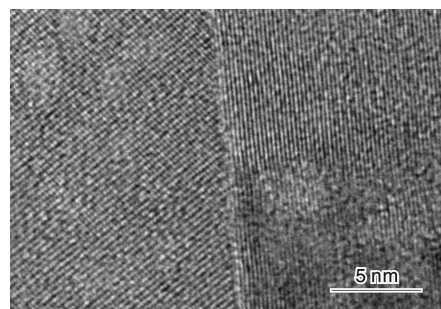


图 1 采用组合缓冲层生长的 STO/GaN 集成薄膜界面高分辨电子显微结构

Fig. 1 High resolution electron microscopy structure of integrated STO/GaN thin-film interface prepared by using combination buffer layer growth

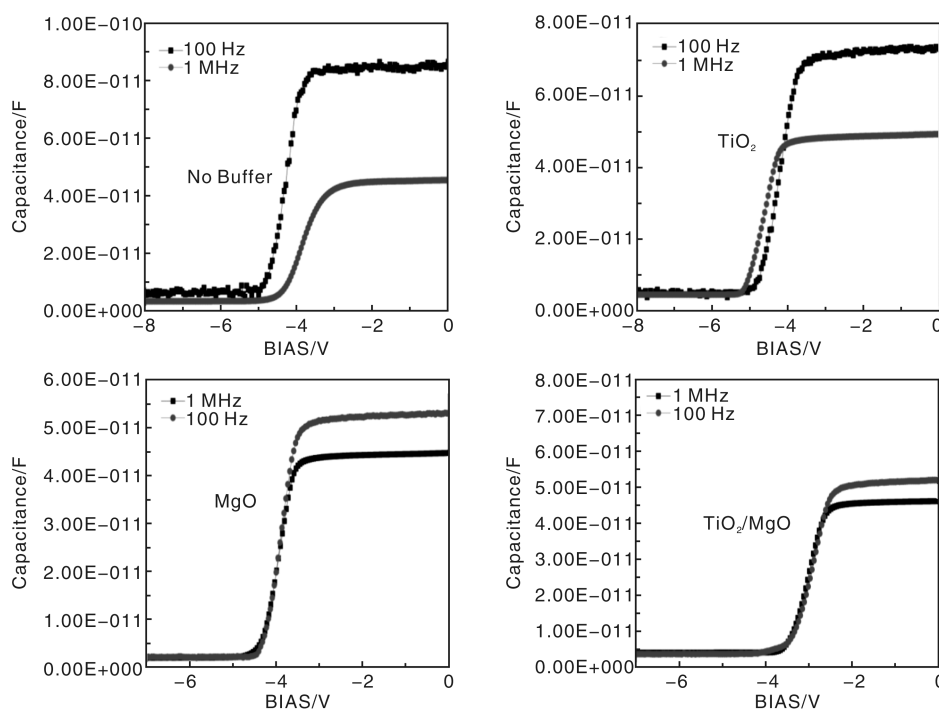


图 2 不同缓冲层对介电/ GaN 集成薄膜态密度的影响

Fig. 2 Effects of different buffer layers on the dielectric/ GaN integrated thin-film density of states

3.2 介电/半导体集成电子薄膜调制机理与性能演变

在介电/半导体调制耦合效应方面,通过介电/半导体集成结构的调制耦合模型的建立,研究了应变、极化对 AlGaIn/GaN 异质结 2DEG 密度、迁移率等的影响规律。预测了介电/半导体集成结构中的极化调制效应、应变调制效应、介电场板效应以及栅介质的介电非线性对器件特性的影响规律,图 3 是不同介电极化(强度、方向)对 2DEG 密度的影响曲线,这些规律对介电/半导体集成薄膜的调制耦合效应和器件研究具有重要指导作用^[14-15]。

在增强型 GaN HEMT(高电子迁移率器件)研制方

面,通过铁电/半导体集成结构中铁电极化对半导体载流子浓度、能带结构的影响研究,利用铁电薄膜的反向极化对 AlGaIn/GaN 异质结二维电子气的耗尽作用,以 LiNbO_3 铁电薄膜为栅介质,研制出一种全新结构的增强型 GaN HEMT 器件,解决了材料制备、结构设计、器件工艺等技术问题^[16-18]。此外,将反向极化的耗尽效应进行延伸,以氟化处理的介质薄膜($\text{F}: \text{Al}_2\text{O}_3$)为栅介质,如图 4 所示,在栅介质中引入固定负电荷以耗尽二维电子气,研制出阈值电压高、正向栅压高、输出特性好、抗辐照能力强的增强型 GaN HEMT 器件^[19-21]。

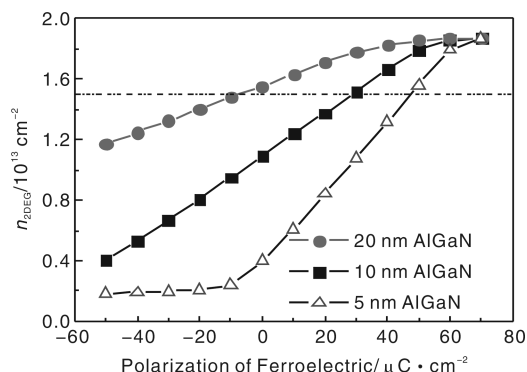


图3 不同介电极化对2DEG密度的影响

Fig. 3 Effects of different dielectric polarization on 2DEG density

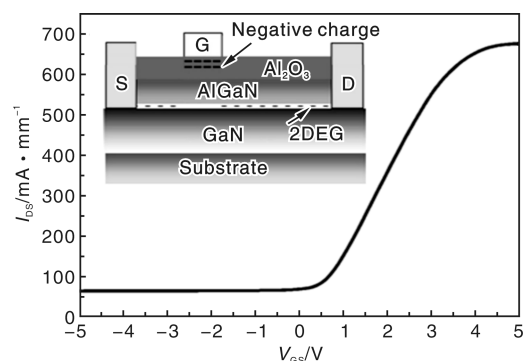


图4 采用荷电栅介质研制的 GaN 增强型 MISHEMTs(金属-绝缘体半导体高电子迁移率器件)转移特性

Fig. 4 Transfer characteristics of GaN enhanced MISHEMTs developed by using charged gate dielectric

在提升 GaN HEMT 器件性能的技术途径探索方面, 利用应变调制效应提高了 AlGaIn/GaN 界面二维电子气的迁移率, 与常规耗尽型器件相比, 显著提高了基于应变调制效应的耗尽型 GaN HEMT 器件源-漏饱和电流密度。利用高介电常数薄膜的分场效应显著降低了沟道峰值电场, 大幅提高了 GaN HEMT 器件的耐压能力, 如图 5 所示, 为改善 GaN 功率器件的可靠性提供了新的技

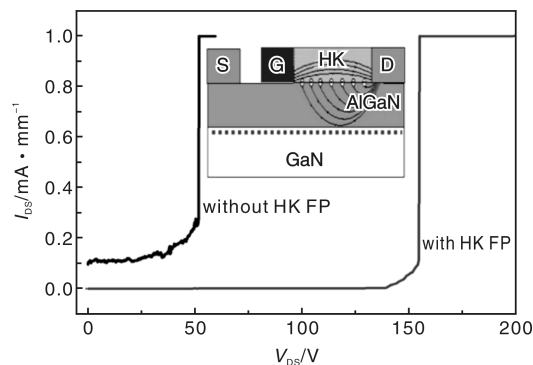


图5 具有 HK 场板结构的 GaN HEMT 关态击穿特性

Fig. 5 Off-state breakdown characteristics of GaN HEMT with HK field plate structure

术方法。发现了因介电非线性导致的 HEMT 器件跨导双峰现象, 为高线性度器件和电路研制提供了一种新的技术途径。这些基于“介质工程”的典型结构和方法为 GaN HEMT 器件性能的提升开辟了新的技术途径, 具有重要应用价值。

4 结 语

通过本文的分析, 结合我们的初步工作, 有 3 点结论:

(1) 集成电子薄膜是单片、微型化器件的材料基础, 从块体材料到薄膜材料再到多层异质结构是电子材料的发展方向。

(2) 界面控制是决定集成薄膜电磁性能的关键, 组合缓冲层是一种有效的界面控制方法, 这种方法可延伸到 Si, GaAs, SiC 等的集成技术中。

(3) 设计和制造出各种集成结构会产生一大批新型电子器件、模块和组件。

参考文献 References

- [1] Duncan H L, Summit N J. *Semiconductive Translating Device*: USA, 2791758[P]. 1957-05-01.
- [2] Doolittle W A, Alexander G C, Henderson W. Molecular Beam Epitaxy of Complex Metal-Oxides; Where have We Come, Where are We Going, and How are We Going to Get There? [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2005, 23(3): 1 272-1 276.
- [3] Gibbons B J, Hawley M E, Troler-McKinstry S, et al. Real-Time Spectroscopic Ellipsometry as a Characterization Tool for Oxide Molecular Beam Epitaxy [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2001, 19(2): 584-590.
- [4] Ahn C H, Rabe K M, Triscone J M. Ferroelectricity at the Nanoscale: Local Polarization in Oxide Thin Films and Heterostructures [J]. *Science*, 2004, 303: 488-491.
- [5] Wu Yuhren, Jasprit Singh. Polar Heterostructure for Multifunction Devices: Theoretical Studies [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2005, 52: 284-293.
- [6] Posadas A, Yau J B, Ahn C H, et al. Epitaxial Growth of Multi-Ferroc YmnO₃ on GaN [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87: 171 915-1/3.
- [7] Chye Y, Liu T, Li D, et al. Molecular Beam Epitaxy of YmnO₃ on c-Plane GaN [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88: 132 903-1/3.
- [8] Shen B, Li W P, Someya T, et al. Influence of Ferroelectric Polarization on the Properties of Two-Dimensional Electron Gas in Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃/Al_xGa_{1-x}/GaN Structures [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2002, 41: 2 528-2 530.
- [9] Li Yanrong(李言荣), Zhu Jun(朱俊), Luo Wenbo(罗文)

- 博), *et al.* 介电/半导体复合薄膜生长控制[J]. *Chinese Science Bulletin*(科学通报), 2009, 54(11): 1 600–1 605.
- [10] Li Yanrong(李言荣), Zhu Jun(朱俊), Luo Wenbo(罗文博), *et al.* GaN 基底上集成介电薄膜材料的生长方法研究[J]. *Materials China*(中国材料进展), 2012, 31(2): 45–53.
- [11] Luo Wenbo, Zhu Jun, Chen Hong, *et al.* Improved Crystalline Properties of Laser Molecular Beam Epitaxy Grown SrTiO₃ by Rutile TiO₂ Layer on Hexagonal GaN[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106: 104 120.
- [12] Li Yanrong, Zhu Jun, Luo Wenbo, *et al.* Controllable Growth of Dielectric/Semiconductor Integrated Films[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(15): 2 681–2 687.
- [13] Li Yanrong, Zhu Jun, Luo Wenbo, *et al.* Study of the Integrated Growth of Dielectric Films on GaN Semiconductor Substrates[J]. *IEEE Transaction on Ultrasonic, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2010, 57(10): 2 190–2 197.
- [14] Zhang Jihua, Yang Chuanren, Liu Ying, *et al.* Can We Enhance Two-Dimensional Electron Gas from Ferroelectrics/GaN Heterostructures? [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108: 084 501.
- [15] Zhang Jihua, Yang Chuanren, Wu Song, *et al.* Theoretical Design of GaN/ferroelectric Heterostructure: Toward a Strained Semiconductor on Ferroelectrics [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95: 122 101.
- [16] Hao Lanzhong, Zhu Jun, Luo Wenbo, *et al.* Electron Trap Memory Characteristics of LiNbO₃ Film/AlGaIn/GaN Heterostructure [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96: 032 103.
- [17] Hao Lanzhong, Zhu Jun, Luo Wenbo, *et al.* Epitaxial Fabrication and Memory Effect of Ferroelectric LiNbO₃ Film/AlGaIn/GaN Heterostructure [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95: 232 907.
- [18] Hao Lanzhong, Zhu Jun, Liu Yunjie, *et al.* Integration and Electrical Properties of Epitaxial LiNbO₃ Ferroelectric Film on n-Type GaN Semiconductor [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(7): 3 035–3 038.
- [19] Chen Chao, Liu Xingzhao, Tian Benlang, *et al.* Fabrication of Enhancement-Mode AlGaIn/GaN MISHEMTs by Using Fluorinated Al₂O₃ as Gate Dielectrics[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2011, 32(10): 1 373–1 375.
- [20] Tian Benlang, Chen Chao, Zhang Jihua, *et al.* Structure and Electrical Characteristics of AlGaIn/GaN MISHFET with Al₂O₃ Thin Film as Both Surface Passivation and Gate Dielectric [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2011, 26: 085 023.
- [21] Chen Chao, Liu Xingzhao, Zhang Jihua, *et al.* Threshold Voltage Modulation Mechanism of AlGaIn/GaN Metal-Insulator-Semiconductor High-Electron Mobility Transistors with Fluorinated Al₂O₃ as Gate Dielectrics [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100: 133 507.

两院院士评出中国和世界十大科技进展

由两院院士评选的 2012 年中国十大科技进展和世界十大科技进展 1 月 19 日在北京揭晓。“神九”与天宫一号交会对接、“蛟龙”号下潜、“好奇”号火星着陆、科学家发现“疑似”上帝粒子等分别入选。

入选 2012 年中国十大科技进展的是：“神九”载人飞船与天宫一号成功对接、“蛟龙”号下潜突破 7 000 米、世界首条高寒地区高速铁路突破三大技术难题、嫦娥二号 7 米分辨率全月影像图发布、首台国产 CPU 千万亿次高效能计算机系统通过验收、戊肝疫苗研制成功、新一代大推力火箭发动机研制成功、可扩展量子信息处理获重大突破、大亚湾实验发现中微子新的振荡模式、亚洲第一射电望远镜建成。

入选 2012 年世界十大科技进展的是：“好奇”号在火星成功着陆、加拿大科学家开发出人造大脑、科学家设计出世界上最细的纳米导线、癌症干细胞研究获新证据、科学家发现“疑似”上帝粒子、日本科学家首次用“人造”卵子产下小鼠、英国研究发现一种高速磁存储原理、天文学家发现质量是太阳 170 亿倍的黑洞、德国首次从皮肤细胞中培养出成体干细胞、首个“超电子”电路问世。

本次评选活动由中国科学院、中国工程院主办，中科院院士工作局、中国工程院办公厅、中国科学报社承办。

(来源：中国科技网)