

一、緒論

1.1 前言：

光電半導體元件常因晶格不匹配 (lattice mismatch)限制了元件的特性與其應用的廣泛程度，其主要原因是異質磊晶(Heteroepitaxy)會產生高密度的穿透差排^[1,2,3](threading dislocation)，為了解決此問題，晶圓接合技術(wafer bonding technique)經常被運用來結合兩種不同晶格常數的材料以整合無法直接用異質磊晶法來實現的元件結構^[4]。另外，晶圓接合技術亦可製作具有薄依附層之基材(Compliant Substrate)^[5,6,7]以大大降低異質磊晶所衍生的高密度缺陷。而晶圓接合技術的另一優點是將具有不同功能性之材料整合，來滿足工業應用上的需求，例如：光電整合電路 (optoelectronic integrated circuits OEICs)、高亮度發光二極體 (high brightness LEDs)^[8]、垂直共振腔面射型雷射(VCSEL)^[9]、異質接合電晶體 (HBT)^[10,11,12]、非線性光學元件(nonlinear optics)^[13]以及微機電(MEMS)的應用等等。因此，透過晶圓接合的相關技術均能夠達到設計結構的需求，並且可以提高多重元件的整合度，進而製造出更多功能的商品。

由於三五族化合物半導體在光電元件上的應用性，使得晶圓鍵合技術在這個領域上佔有相當重要的地位，為了獲得良好的元件特性完備的基礎實驗是必須的，目前，已經完整且成功被接合異質材料鍵合技術包含了砷化鎵與砷化鎵 GaAs/GaAs^[14,15]、磷化銦與矽 InP/Si^[16]、磷化銦與砷化鎵 InP/GaAs^[17]的鍵合等等。在這些研究都是使用鏡面拋光、平坦且乾淨的晶圓，並在乾淨的環境下進行接觸動作(contact)後再依需求置入不同之環境產生鍵合(bonding)的效應。此時，在接合界面會產生原子級的化學鍵結，而這個接合之界面的性質扮演了重要的角色，它影響了鍵合的強度、電性。間接影響後續元件的表現。這些研究都針對各種材料的接合作詳細的研究，包括接合機制、接合界面微結構、接合製程、電性及光學性質分析等。

這些研究確立了一些化合物半導體晶圓接合的基礎，對於未來每一種光電元件應用上皆有很大的且正面的益助。同樣的，實驗亦是在確定砷化鎵接合之介面及其物理性質之關係，為未來的應用上建立一些基礎。

1.2 研究動機：

晶圓鍵合是將兩鏡面拋光的單晶晶圓面對面接合而後令其產生鍵合效應，而不同材質的單晶晶圓本身具有其獨特的晶格結構，以砷化鎵為例，砷化鎵在晶體學上為閃鋅礦結構 (Zincblende structure)，砷原子佔據面心立方的位置，鎵原子也佔據面心立方的位置但相對砷原子平移了 $1/4 a + 1/4 b + 1/4 c$ ，如圖 2.1 所示。

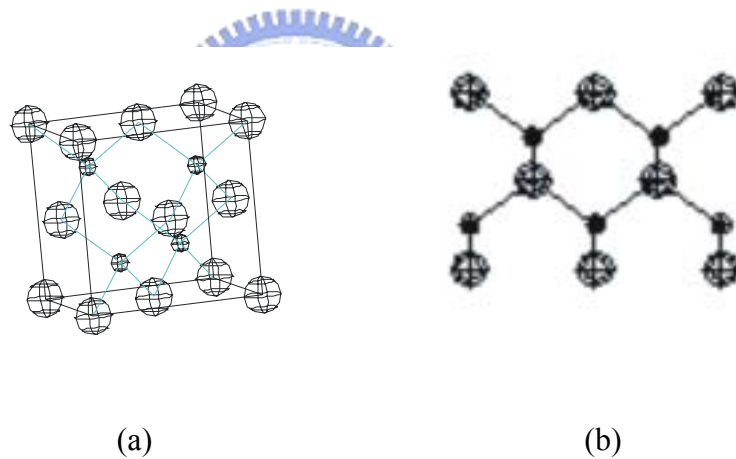


圖 1.1 (a) 閃鋅礦結構 (b) (110)剖視圖

晶圓經過翻轉準備接合之前，若是將晶圓的 $\langle 110 \rangle$ 方向的大平邊切邊相互對齊，則在剖視圖中能夠得到如圖 1.2(a)的反相介面結構，相反的，若旋轉其中一片晶圓 $\langle 110 \rangle$ 方向的大平邊切邊 90° 使兩晶圓具有相互旋轉 90° 的接合狀態，則在剖視圖中會得到如圖 1.2(b)的同相介面結構。

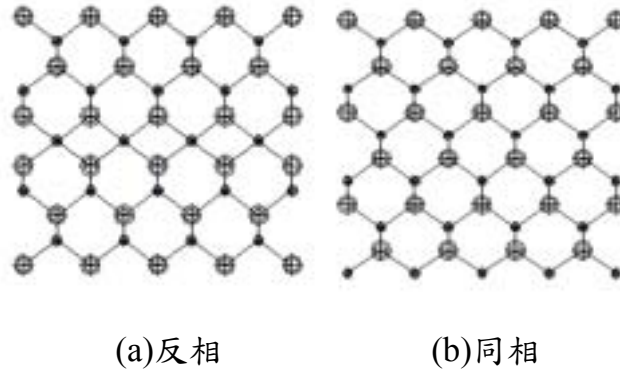


圖 1.2 同相與反相結構

針對 N 型砷化鎵晶圓接合(N-GaAs bonded wafers)的一些研究當中，在不同溫度之條件下，以砷化鎵晶片的大平邊為基準，在晶片相互旋轉 90 度(同相;in-phase)以及晶片相互旋轉 180 度(反相;anti-phase)之晶圓接合的研究上已初步對短時間退火做接合介面電性與強度討論^[14,15,18]。該研究發現鍵合強度會受到鍵合時同相與反相的不同而有所影響，此外，晶片上的殘留物及原生氧化層亦是一個討論的重點。一般傳統晶圓接合前的清洗步驟大多含有硫酸：雙氧水以及氫氟酸的浸蝕 (HF dipping)，目的在於去除試片表面的原生氧化層 (native oxide)，根據前人實驗結果發現經過此清洗步驟介面仍有少量氧化物存在^[15]，有鑑於此，本實驗室曾刻意在清洗步驟當中只利用有機溶液清潔步驟，目的在於保留氧化層用以觀察較厚之氧化層對於電性之影響的趨勢，此實驗已有顯著的結果與趨勢^[37]。而介在同相與反相之間的其餘較大旋轉角度的研究則是未曾提及，當中包含了特殊的共位晶界角。

想像兩個存在於二維空間的晶格，當兩晶格相疊時以兩平面晶格的法線為軸旋轉，會發現在某些特定角度之下，兩晶格的原子會在某些位置完全的重合此重合的位置稱之為共位晶格點 (Coincidence Site)，此特定角度即為共位晶界角，在共位晶界角條件下構成的晶界稱之為共位晶界 (Coincidence Site Boundary)。當我們嘗試劃線連接共位晶格點可以得到一個新的晶格，稱之為共位晶格 (Coincidence Site Lattice) 一般簡稱 CSL。

有關共位晶格較為嚴謹的細部理論則要追溯到 O-lattice 的觀念，在此不多做說明。簡單扼要的說，共位晶格包含四個基本要素，第一是旋轉軸

[hkl]，第二是旋轉角 θ ，第三是共位點在旋轉軸垂直面 (hkl) 上的座標，第四則是共位點密度的倒數，以符號 Σ 表示之，愈大的 Σ 值代表單位面積內愈少的共位晶格。式 1.1 到式 1.3 可看出這些基本要素的相互關係^[19]。

$$\theta = (2 \tan^{-1} (y/x)) (N^{1/2}) \quad 1.1$$

$$\Sigma = x^2 + y^2 N \quad 1.2$$

$$\text{其中 } N = h^2 + k^2 + l^2 \quad 1.3$$

由於座標 x, y 必須落在共位點上，透過 1.1 式中可以知道旋轉角 θ 必須為特定的角度才能滿足定義。因此，對於各種不同晶系或是各晶系內各不同面向的旋轉軸來說，其共位晶界角都是不一樣的。以本實驗為例，由於閃鋅礦結構為簡單立方晶系統，能夠滿足其定義的共位晶界角將其部分列在表 1.1 中。表中 Σ 值的大小與共位晶格點密度成反比。

表 1.1 滿足簡單立方晶系中不同晶軸之共位晶界角

θ	Σ	θ	Σ	θ	Σ	θ	Σ
$\langle 100 \rangle$		$\langle 110 \rangle$		$\langle 111 \rangle$		$\langle 210 \rangle$	
22.62	13a	26.53	19a	27.80	13b	48.19	15
28.07	17a	38.94	9	38.21	7	73.4	7
36.87	5	50.48	11	46.83	19b	96.38	9
53.13	5	70.53	3	60.0	3	131.81	3
61.93	17a	86.63	17b	73.17	19b	180.0	5
67.38	13a	93.37	17b	81.79	7		
112.62	13a	109.47	3	92.2	13b		
118.07	17a	129.52	11	147.8	13b		
126.87	5	141.06	9	158.21	7		
143.13	5	153.47	19a	166.83	19b		
151.93	17a			180	3		
157.38	13a						

本研究主要探討砷化鎵晶圓接合 (GaAs bonded wafers)在不同的退火溫度與不同旋轉角度下(其中包含共位晶界角) 所呈現出的不同接合界面型態 (interface morphology)、以及電性 (electrical characteristic)之變化與各不同條件相互的關係。在本實驗當中，仍然採用傳統的晶圓清洗流程，旨在控制最少量的氧化層殘留，避開過多氧化層對數據所產生的額外影響，期望能夠單純找出旋轉角度對於實驗數據影響的趨勢，並且控制溫度變數使之與先前本實驗室所作過未清除表面氧化層的條件相同，藉以用來作對照與比較。在大旋轉角度方面，亦仍根據前人的研究方式，以砷化鎵晶圓(110)面為基準，相互旋轉 90 度與 180 度以及其餘所需要之旋轉角度在不同溫度下執行不同角度的鍵合動作。由於介面的型態電性的好壞有很大相關性，因此，於本實驗當中相當倚重穿透式電子顯微鏡(TEM)的分析。實驗方法在第四章會有詳細的介紹。



二、晶圓鍵合技術簡介

2.1 晶圓鍵合

一般而言，晶圓鍵合指的是利用各種方法，其目的是使兩片同質或異質、同向或異向的晶圓達成之間的鍵結型態。

2.2 鍵合技術

廣義而言，鍵合技術可分為五大類^[38]：

1. 直接鍵合法(direct bonding)
2. 中間介質層鍵合法 (Intermediate Layer Bonding)
3. 陽極接合法(anodic Bonding)
4. 黏接鍵合法(Adhesive Bonding)
5. 低溫鍵合法 (Low Temperature Bonding)

於本實驗中所採用的是第一種較一般大眾所認知的直接鍵合法，也可稱之為晶圓融合法 (Wafer fusion)。

所謂直接鍵合法，簡單來說，就是將欲接合的兩片晶圓經清洗、旋乾後在微潔淨室內直接面對面接觸。利用二晶圓間的凡得瓦力或氫鍵的力量自然接合在一起，再放置氣氛爐中作退火處理，使二試片間產生鍵結，以期界面強度能達到如塊材般的水準。此外，根據接觸前的表面狀態，可分為親水性及疏水性二大類，此二類的接合特性有明顯不同^[20]，在此不多做敘述。

2.3 技術基本要求

晶圓接合需要乾淨和鏡面拋光的表面，因為表面的不平坦在接合過程後在界面會留下孔洞。若孔洞延伸過大超過臨界值，會造成未接合的區域^[21]，所以晶圓表面的粗糙度要在一定程度以下。若表面不乾淨接合後用光學顯微鏡觀察會出現牛頓環。另外表面要盡量清潔，不允許雜質顆粒或油污存在表面，因為微粒會造成晶圓無法完美接合。通常未接合區域的大小比微粒本身還要大許多，而界面若有氣體被捕捉住會造成未接合的區域增加，故接合品質也會大大受影響。

2.4 鍵合參數

除了上述基本要求外，其他影響接合品質的關鍵因素有下列幾項：



1. 接合環境

目前所採用的環境有空氣、水、真空及有機溶液。在空氣中接合要注意晶圓間滑動及雜質的可能性，一般而言，若能在真空下接合所得到的接合品質較佳^[22]，則需要一個密合的腔體(chamber)及真空設備。本實驗都在有機溶液中接合，相較於水，其不易被捕捉在界面。常用的有機溶液有甲醇(methanol)、異丙醇(IPA)等。

2. 退火溫度

一般而言，退火溫度希望越低越好，但必須和接合強度作一個平衡取捨。溫度太高所產生的熱應力會導致接合失敗，且高溫會導致參雜濃度的改變和界面間的交互擴散問題，因此表面活化配合真空環境的低溫接合是目前的趨勢^[20]。

3. 退火氣氛

退火氣氛可以依據試片種類及要求的特性來加以選擇。實驗上採用的氣氛有空氣、氮氣、氫氣、氬氣^[23]及還原性氣氛(10% H₂ + 90% N₂)等。因空氣含有氧，可能會氧化試片。為了得到較佳的接合品質，一般會用不活潑性的氣體(N₂ or Ar)，或者是還原性氣氛來防氧化層產生。

4. 施加壓力

在初步接合後，會施加一壓力於試片上，使試片表面的原子相互接觸面積增加。經熱與壓力的幫助而增加反應，形成較強的共價鍵結而完成接合目的。壓力的大小必須適中，若壓力太大，則試片將無法承受而破裂；太小則無助於接合的完成。另外壓力的均勻施給也很重要，不均勻的壓力會導致接合失敗或不預期的結果。壓力的來源有數種形式，例如熱膨脹係數所造成的壓力差，本實驗亦採用此法。也有利用彈簧的壓力來加壓^[24]，此法可以改變不同的壓力來觀察對接合性質的影響。國外也有專門針對晶圓接合所設計的接合機台(Bonder)^[25]，從清洗、接合、加壓等步驟都在腔室內進行。其中，機台壓力的來源為油壓或氣壓式，可精確控制壓力變數。

2.5 晶圓鍵合優點

1. 使晶格不匹配(**lattice mismatch**)所產生的差排 (**dislocation**)和缺陷 (**defect**)僅限於接合界面區域，而不會延伸至元件活性層而影響元件特性
2. 接合面牢固，接合的材料像單一的晶體材料一樣完全適合於切割、研磨以及拋光等機械加工技術。
3. 直接接合晶片,可以實現低電阻歐姆性質的導電特性及高透明度的光學性質，滿足了光電元件的要求。
4. 增加了元件設計的自由度。
5. 簡化了現有的技術，降低了光電元件集成的難度。
6. 設備簡單、價格便宜



三 . 實驗方法

3.1 實驗架構:

本實驗主要程序大致可分為室溫接合、高溫鍵合，室溫接合包含了試片的清洗與在有機溶液中的接合。高溫鍵合則是本實驗溫度變數控制的主要階段，2.4 節所述鍵合參數的後三項之影響都是在此階段開始。以下將其分別依各個單元作詳細介紹。

3.1.1 室溫接合：

本實驗所使用的晶片為 $\langle 100 \rangle$ 偏移縱軸兩度 ($\text{Off } 2^\circ$) 3 吋 N 型砷化鎵晶圓，摻雜物為矽 (Si)，摻雜濃度為 $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。在清洗之前，首先沿晶片 $\langle 110 \rangle$ 大平邊方向量取各種不同所需之角度並將其劃線標註，利用晶圓切割機切割出 1cm x 1cm 見方的小試片如圖 3.1 所示，該試片即為本實驗的工作試片。清洗流程如本單元最後的圖 3.5 所示:

完成圖 3.5 所描述的清洗流程之後，試片即將進行接合的動作，試片在接合時通常會選擇溶液的環境下作接合，此目的之一在於利用液體與試片表面間的表面張力來確保試片的密合度與兩試片間方向的準確性，避免在後續上夾具時造成滑移的現象產生。本實驗所選擇的溶液為甲醇有機溶液，目的在於甲醇對接合強度加強的助益較佳^[26]。

在甲醇溶液中接合之後，試片會迅速的置入本實驗室所設計的夾具中，如圖 3.2 所示 wafer pair 即為本實驗試片所置入之位置:

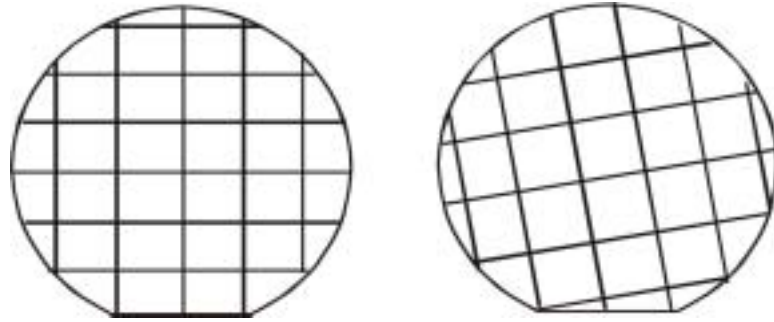


圖 3.1 切割後的實驗試片

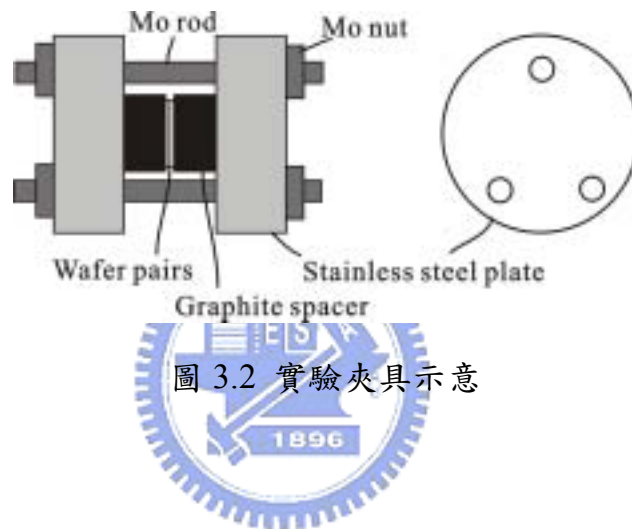


圖 3.2 實驗夾具示意

3.1.2 高溫鍵合：

試片置入夾具後即將進行中段的高溫鍵合步驟，該夾具設計的理念為利用石墨(Graphite)與鉬螺棒 (Mo rod) 以及鉬螺帽 (Mo nut) 之間明顯的熱膨脹係數差異，在高溫時熱膨脹係數較低的鉬會抑制石墨的膨脹進而使夾在石墨間的試片高溫退火過程中承受石墨膨脹時所產生的壓應力，此壓力可以達到數十個 MPa，進而完成鍵合的步驟。不鏽鋼 (304) 與鉬在各溫度下的熱膨脹係數差異如圖 3.3 所示。

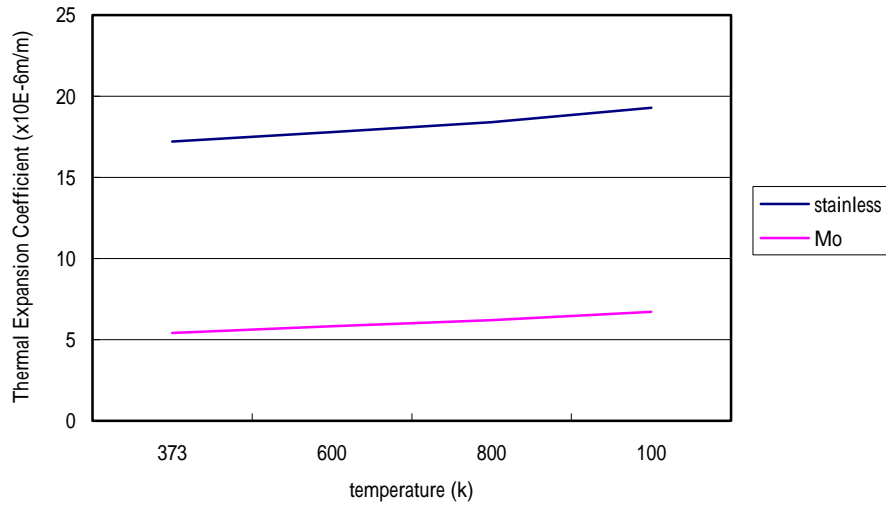


圖 3.3 鉬與不銹鋼之熱膨脹係數差異

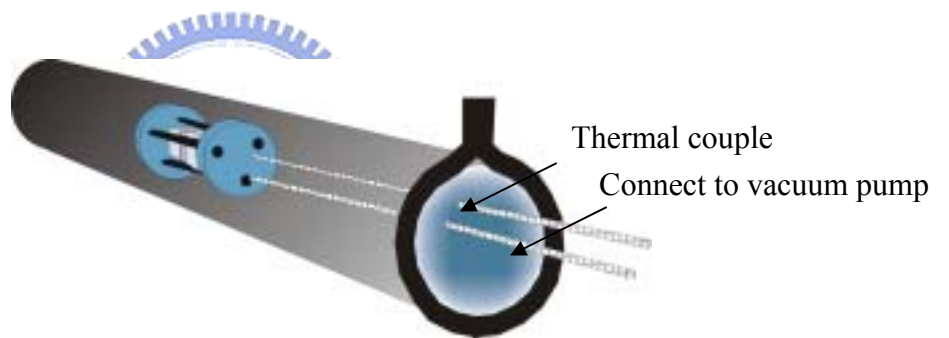


圖 3.4 長型爐示意

晶圓鍵合之升溫以及持溫均在如圖 3.4 所示的長型爐中進行，進行升溫前先將管內空氣抽出再注入高純度氬氣，反覆此步驟三次以確保管內的氧化性氣體量降至最低。最後注入的氬氣壓力必須高於大氣壓以避免在持溫過程中空氣沿接縫處擴散置管內。表 3.1 為本實驗參數表

表 3.1 接合參數表

試片組合	退火時間	退火溫度	旋轉角度
nGaAs/nGaAs	1 hour	500 600 700	0 ⁰ (anti-phase)
			10 ⁰
			22.62 ⁰ (C.S.L)
			28.07 ⁰ (C.S.L)
			30 ⁰
			36.87 ⁰ (C.S.L)
			40 ⁰
			50 ⁰
			53.13 ⁰ (C.S.L)
			60 ⁰
			61.93 ⁰ (C.S.L)
			67.38 ⁰ (C.S.L)
			80 ⁰
90 ⁰ (in-phase)			

3.2 數據量測與分析：

數據量測與分析主要在於對經過高溫退火後並且完成鍵合的試片進行電性的觀察取得跨越鍵合介面的電流-電壓曲線 (I-V curve)，比較在各種不同條件下所量測得到的不同現象。實驗數據取得之後則進入最後的分析階段，於本實驗當中較常用到的分析工具為穿透式電子顯微鏡 (TEM)。

3.2.1 電性量測：

為了觀察完成鍵合過後試片之鍵合表面對電性(I-V Curve)的影響，電流必須有效的通過鍵合表面，因此，試片的背面必須鍍附上金屬薄膜，以提供探針接觸面的歐姆接觸效應(Ohmic contact)，如此才能有效的從 I-V Curve 判斷鍵合介面對電性的影響。

方法為將 3-1 節處理過之試片的兩面拋光，而後利用 E-Gun 將 Ni-Ge-Au (300Å /700Å /1500Å) 逐層鍍上，隨後進行快速退火處理(Rapid Thermal Annealing)使其表面金屬層與半導體層達成歐米接觸(Ohmic contact)，快速退火處理是在一分鐘半的時間內急速升溫至 400 並持溫 30 秒。經過退火處理的試片，我們利用晶圓切割機將原本 1 cm x 1 cm 的試片切割出 2 mm x 2 mm 的大小，隨後量測其電性求取其 I-V Curve。

3.2.2 介面分析方法：

經過前述單元的實驗流程與步驟之後，彙整其實驗數據，可以得到不同的電性分布趨勢，由於實驗流程當中所控制的變因均侷限在鍵合介面上，因此鍵合介面型態的差異將會是影響量測數據的主要因素。目前，鍵合介面上可以確定展現的型態會有氧化物的聚集與分布^[15]，而在分析前的推測當中包含了缺陷的存在或介面的滑移等等。不論在其他文獻中確定會存在的氧化物之影響或是推測中缺陷以及介面的影響，其型態都必須藉由穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy；TEM)的觀察來作確

認。

利用高能量電子束撞擊經減薄後的試片，具波粒二相性的電子束將穿透試片並產生繞射作用以及彈性和非彈性散射現象，最後於試片下方的螢光板呈像，透過光學成像的技巧，可以選擇呈現型態圖樣 (Image) 與繞射圖樣 (Diffraction Pattern) 於螢光板呈像。利用繞射束的特性更可以進一步定義介面缺陷的種類。本實驗使用材料系 JEOL STEM 與 NDL JEOL TEM 機台，影像處理軟體使用 Digital Micrograph(Gatan ,U.S.A.)、Photoshop(Adobe)等。

單從 TEM 的成像是無法判斷試片中未知析出物的化學組成，因此，其成分必須藉由能量散佈光譜儀(Energy Dispersion Spectrum；EDS)及電子能量損失能譜儀(ELLS)作進一步的判斷，前者可以對材料作化學組成分析，後者可以作更精確的化學成分定量分析。



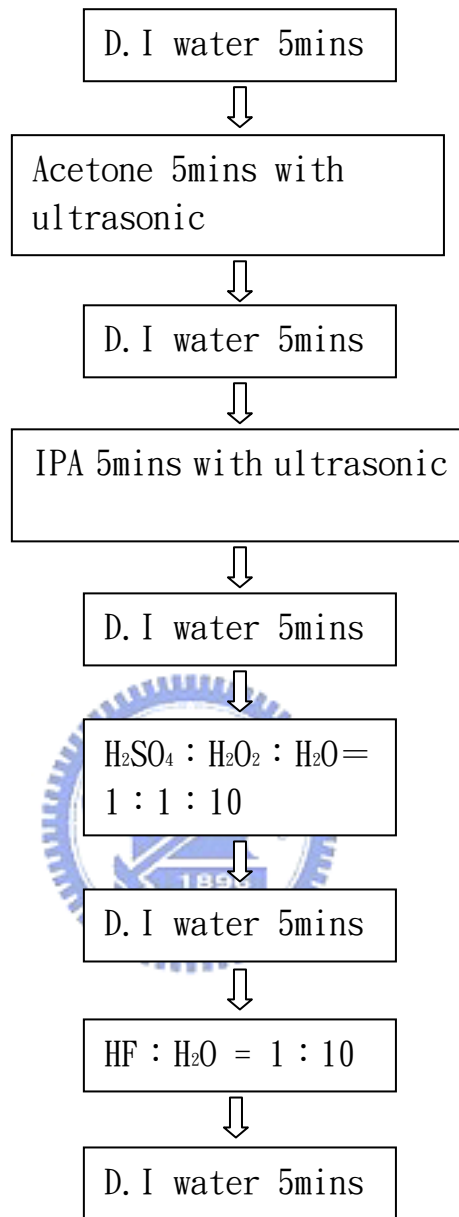


圖 3.5 試片清洗流程圖

四 結果與討論

前人對同相與反相砷化鎵晶圓鍵合的研究，在低溫時的砷化鎵晶圓鍵合介面處通常均勻的分布著非晶系的氧化層^[15]，此氧化層的厚度與晶片清洗後的氧化層殘留量有很大關係。此實驗使用了未除去表面殘留氧化層的砷化鎵晶圓針對同相與反相兩個特定角度做二小時退火時間的晶圓鍵合，然後再進行電性與介面研究，這篇論文先將主題放在同相與反相這兩個特定角度介面氧化物殘留量在不同溫度下對電性影響的比較，然後再針對其餘各不角度之間電性的變化以及其與溫度的關係作探討。

然而，本實驗使用除去表面殘留氧化層的砷化鎵晶圓的鍵合，然後再執行電性與介面研究，控制的變數在於兩鍵合晶片之間不同的相對旋轉角度以及不同的鍵合溫度，因此，在電性以及介面分析中，除了依不同旋轉角度做比較之外，也對不同退火溫度做比較。而在溫度方面我們所控制的條件分別為 500 °C，600 °C，700 °C，持溫時間統一均為一小時。在角度方面，為了比較殘留氧化層的影響，先進行了同相與反相兩角度的實驗。除此之外，也分別選擇了六個整數角度以及六個共位晶界角來作比較。

4.1 氧化層殘留量之比較:

在此條件之下，本實驗室在先前的研究當中刻意保留晶圓表面的殘留氧化層作鍵合所得到的結果證明了該非晶系氧化層之存在量以及氧化物分布形態對電性的負面影響已經有顯著趨勢^[37]。如 3.1 節所述，在本實驗的清洗程序當中有刻意的將殘留氧化層去除，藉此，我們可以與較早之前的研究作比較，比較氧化層殘留量多寡對電性所造成影響之差異。

4.1.1 電性

圖 4.1 (a) 以及 4.1 (b) 分別為去除氧化層之後與之前同相與反相鍵合分別在 500 、600 、700 三個溫度下電性的比較，圖中所標示 OX 為未將氧化層去除的條件，標示 D 者為在清洗過程中將氧化層去除的條件。其中有幾點現象可在圖中觀察到：

1. 在此實驗當中，不論同相或反相皆能夠量得歐姆接觸(Ohmic Contact)的電性
2. 在同相的條件下，不論什麼溫度下，本實驗所得的電性大多皆優於先前實驗條件下的電性
3. 在反相的條件下，本實驗所得的電性有隨溫度升高而阻值下降的趨勢，且皆優於先前實驗所做出的結果。

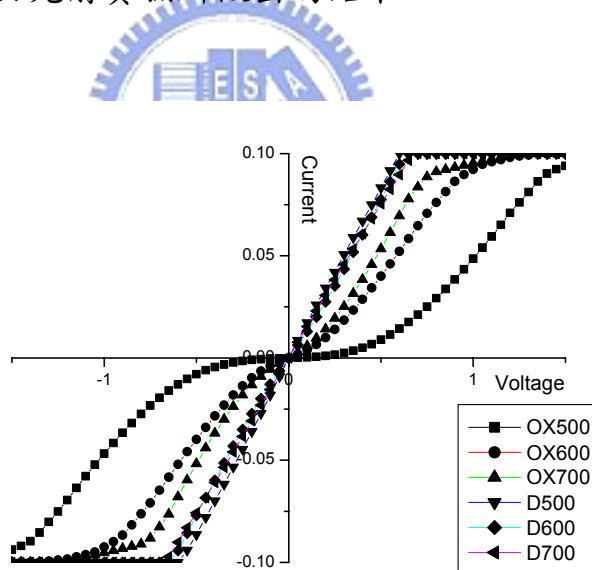


圖 4.1 (a) 同相鍵合之電性比較

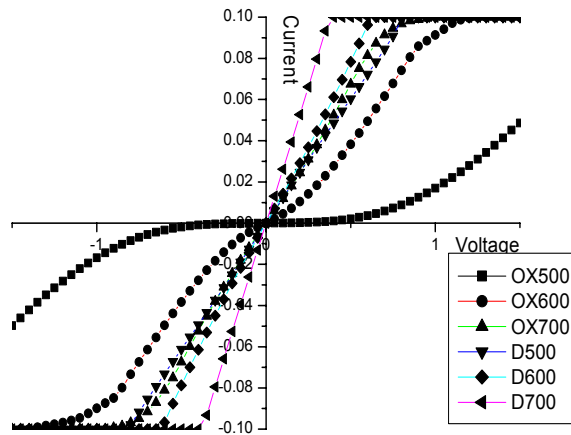


圖 4.1 (b) 反相鍵合之電性比較

4.1.2 介面形態

由於在晶圓鍵合實驗當中，兩個晶圓表面經一連串的程序會鍵合成一個或一個以上的介面，因此鍵合的介面形態將會是影響電性最直接的變因所在。

圖 4.2 (a) ~ (c) 分別為 500 反相、600 反相、700 反相鍵合之介面形態，

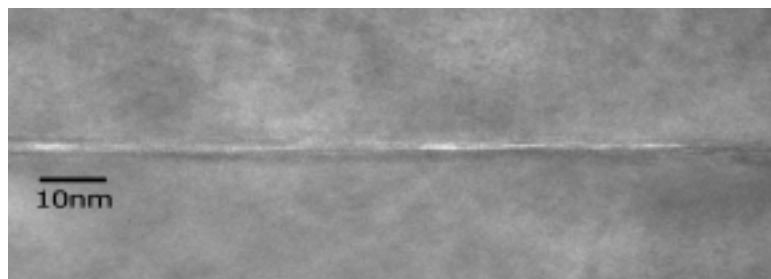


圖 4.2 (a) 500 反相鍵合之介面形態

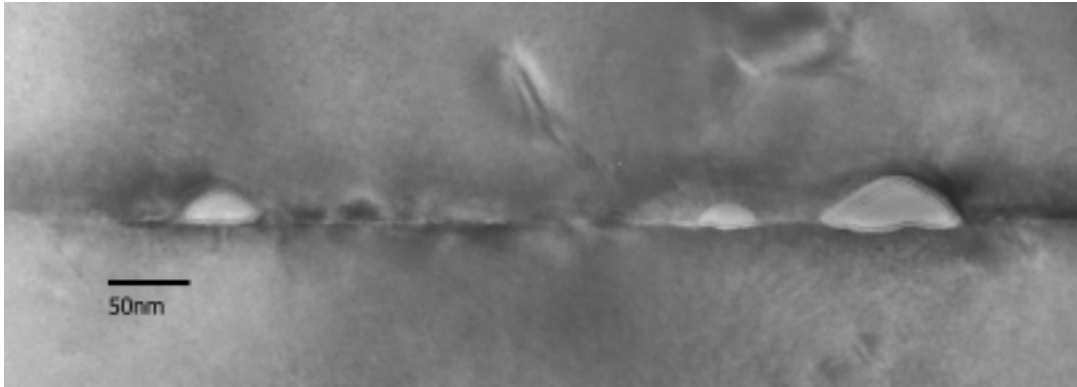


圖 4.2 (b) 600 反相鍵合之介面形態

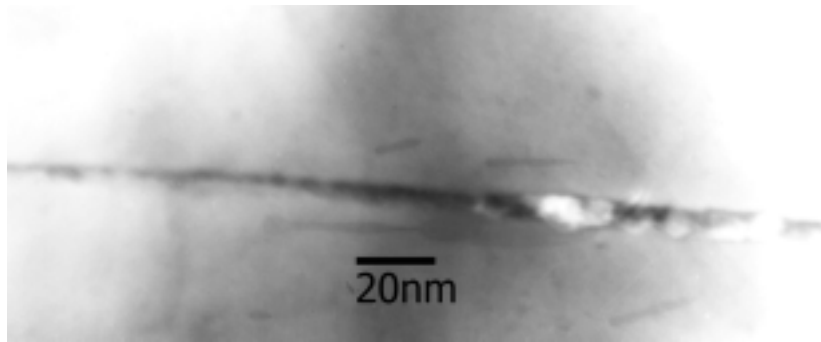


圖 4.2 (c) 700 反相鍵合之介面形態

由 TEM 的照片中可以看到在 500 °C 反相的條件下均勻且連續的分布著一層非晶系的介面，在 600 °C 反相的條件可看到不連續且成橢圓狀聚集的非晶系介面，700 °C 反相的條件也是看到類似橢圓狀的聚集。在此觀察到的現象與期刊中所示的現象類似^[15]，雖然在本實驗的清洗程序中有對氧化層進行清除的動作，但在整個實驗當中仍舊無法完全避免原生氧化層（native oxide）的形成，因此，不論在已發表之期刊或是在本實驗當中，均將其視為氧化鎵（ Ga_2O_3 ）的殘留。當我們進一步比較先前未除去氧化物以及除去氧化物後的鍵合介面型態，比較高倍率電子顯微鏡影像，可以發現在 500°C 未去除氧化層時的介面氧化層厚度約為 5nm 的連續分布(圖 4.3)^[37]，而在除去氧化層後的介面平均厚度約為不到 1nm 的厚度(圖 4.2 (a))。其中亦針對介面做能量散佈光譜儀分析(圖 4.4)，並藉由電腦軟體作定量分析，發現氧的百分比為 32.30%、鎵的百分比為 32.65%、砷的百分比為 19.23%、矽的

百分比為 15.83%。由於氧的濃度偏高，由此可以證明介面殘留的非晶系層為氧化鎵的殘留。

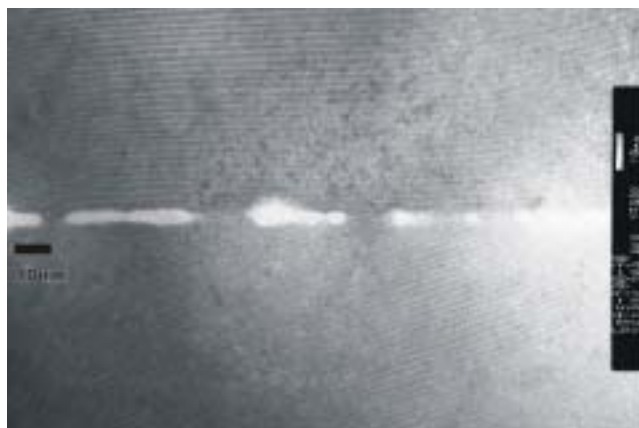


圖 4.3 未清除氧化層之 500 正相鍵合介面

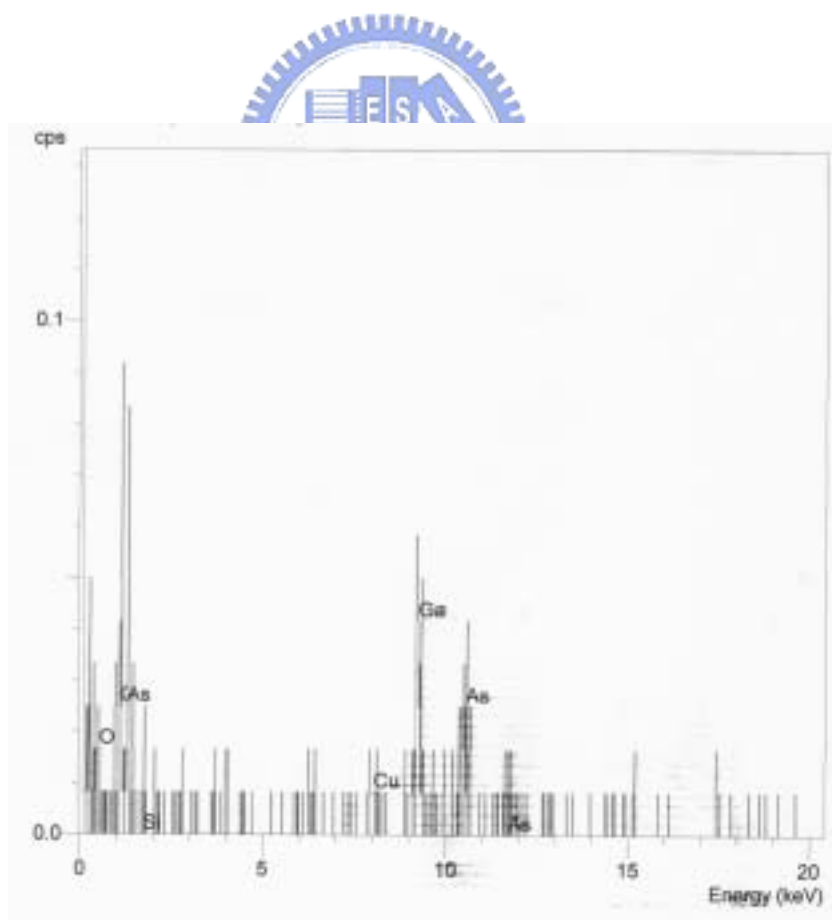


圖 4.4 介面析出區域能量散佈光譜儀

4.1.3 討論：

單純以同相與反相兩個角度對電性所造成的影響在相關的研究中認為對於二重對稱的系統(2-fold symmetry system)沒有太大的影響^[26]，因此本單元將以介面型態的影響做討論。

綜合前述電性以及介面型態的探討，在 600 以及 700 時由於高溫促使氧化層藉由介面的擴散產生聚集的現象，進而使大部分區域完成單晶的鍵合，愈多單晶區域的鍵合將使電流流過高阻值氧化物的機率愈低，因此在高溫時的電性普遍較佳，這種現象在先前未清除氧化層的實驗中就已得到了證明，雖然相同的現象在本實驗也被發現，但由於本實驗殘留氧化層的量相當的少，因此，當介面氧化層聚集開始發生時，相同時間內在較少量氧化層的條件下將能夠快速的消耗島狀聚集處周邊的氧化物，使得更多的單晶鍵合區域在相同時間內完成，如圖 4.5 所示。

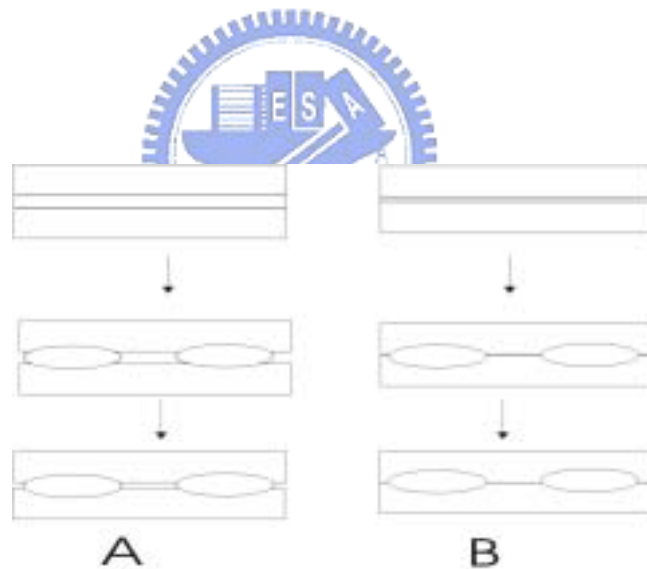


圖 4.5 兩種不同狀況氧化物聚集情形之示意

(A) 未清除氧化層 (B) 清除氧化層

4.1.4 穿隧效應

有別於高溫的狀況，在 500 時介面氧化層的分布兩者都是屬於均勻的連續分布，然而在連續分布氧化層的條件下電流勢必通過該氧化層，由於該氧化層的崩潰電場 (Breakdown Voltage) 約為 $5 \times 10^6 \text{V/cm}^{[15]}$ ，因此勢必在介面造成能障 (Energy Barrier)，從圖 4.1 中可發現在未去除氧化物 500 鍵合條件下的電流-電壓曲線就有了很明顯的能障出現，計算該能障所產生的電阻約為 $24.41 \Omega^{[37]}$ 。在此同時產生了很大的疑惑，同樣為均勻連續分布的氧化層，在氧化層分布的較薄狀況下卻能夠得到歐姆接觸的效應，似乎無視於介面能障的存在，在此可藉用穿隧效應來解釋這種現象。

由於電子在晶體內部的傳輸行為可用波函數來描述，如圖 4.6 所示， Ψ_{before} 為載子在能障之前的波函數表示， Ψ_{after} 為載子在能障之後的波函數表示， Ψ_{barrier} 為載子在能障之間的波函數表示， E_{in} 為碰到能障之前的載子能量， V 為能障的能量。

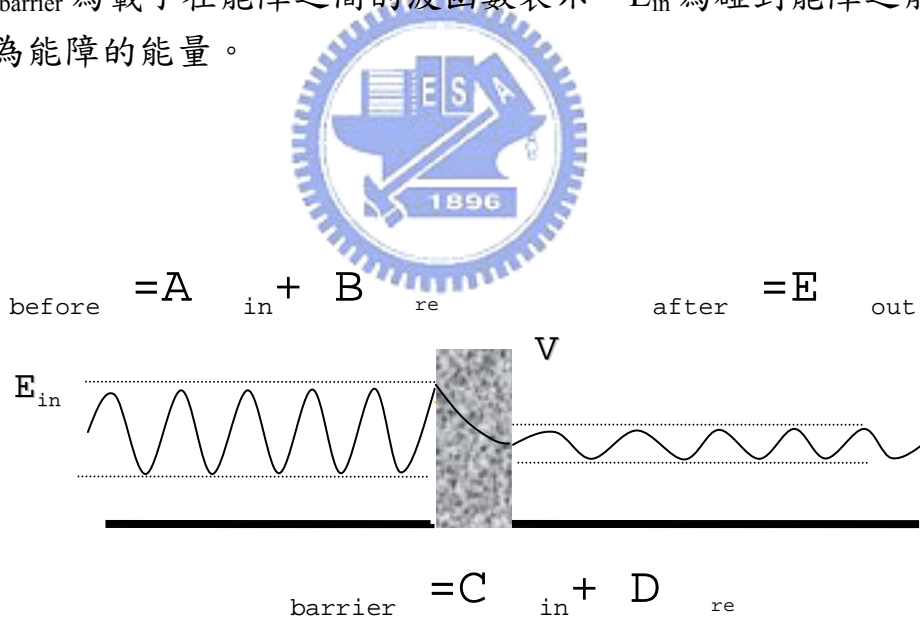


圖 4.6 電子傳輸穿隧現象示意

有別於古典物理，在量子效應下穿隧效應的細部理論^[27]在此不多做解釋。簡單的說，在一定的條件之下，載子將能夠穿越能量高於載子本身的障礙，如 4.1 式所示^[27]，穿隧率正比於雙曲正弦函數的平方倒數並同時正比於穿隧後波函數振幅平方與穿隧前波函數振幅平方的比值，而電流密度也與成正比(式 4.3)，因此理論上單片塊材 500°C 退火後的電流密度與鍵合試片 500 °C 退火後的電流密度之比即為穿隧率(式 4.4)。

$$T = \frac{1}{1 + \frac{V^2}{4E(V-E)} \text{Sinh}^2(2ka)} = E^2/A^2 \quad 4.1$$

$$k = \frac{\sqrt{2m^*(V-E)}}{\hbar} \quad 4.2$$

$$J \propto \phi^2 \propto A^2 \quad 4.3$$



$$J_{\text{single}}/J_{\text{experiment}} = T \quad 4.4$$

$$E_c - E_f = 0.026 \times \ln(N_c/N_d) \quad 4.5$$

我們可透過計算來驗證實驗與理論的差距，查閱參考書籍可查得砷化鎵的態密度 (Density of State) 為 $2.52 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ，而實驗試片的參雜濃度 (Donor Concentration) 為 $4 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ，藉由式 4.5 可以計算得費米能階的位置，約在導帶下方 0.047eV，此時可繪出砷化鎵單晶與氧化層之間的能帶關係圖，其中氧化鎵的能隙為 4.8eV^[28]，如圖 4.7 所示。

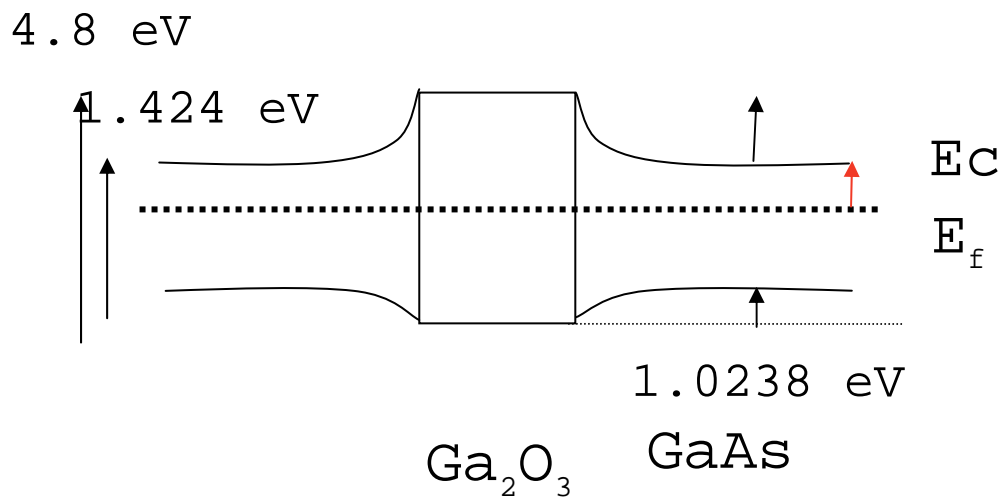


圖 4.7 單晶砷化鎵與氧化層之間的能帶關係圖

透過圖 4.7 可以得知接合時位在導帶處單晶砷化鎵與氧化鎵兩者之間的能量差(V-E)為 2.3522eV，將此值帶入 4.2 式可得到波向量 k 值，最後將 k 值與 TEM 照片量取的厚度帶入式 4.1 運算可得到穿隧率 T。

圖 4-8 為圖 4-2 (a) 的局部放大，分別計算局部區域的厚度算得 T 值再將其平均可得到理論上應有的穿隧率為 $T_{\text{theory}}=0.493$ 。為驗證理論值，我們對單片單晶砷化鎵晶片做相同 500 的退火處理，並量測其電性，比較單片晶片與實驗試片兩者斜率的比值 $T_{\text{exp}}=0.422$ 並將其與理論值做比較，其比值誤差為 0.862。理論值與實驗值的電流-電壓圖一同標示於圖 4.9。

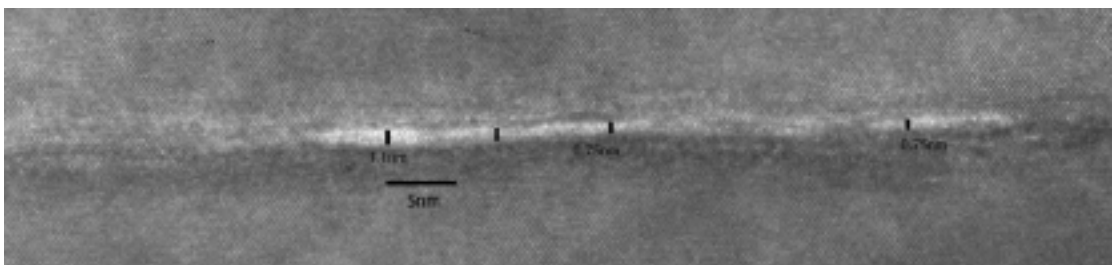


圖 4.8 500 反相局部放大介面

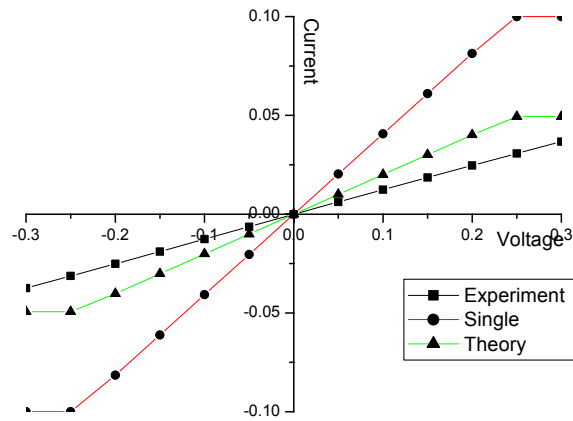


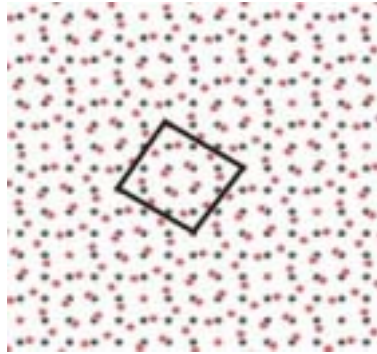
圖 4.9 單片、實驗試片以及穿隧理論值的電流-電壓圖

最後，我們可以確定，進行氧化層清除程序後的電性提升現象可以歸因於介面氧化層數量減少造成。而氧化層數量減少的狀況下，在

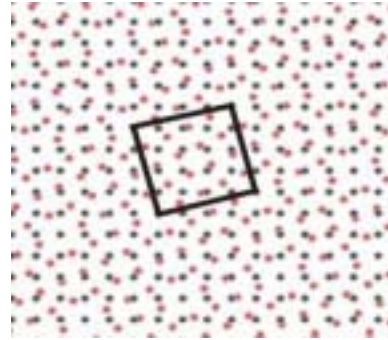
1. 高溫時，在一定時間內會有較多的單晶區域產生鍵結，使得電流流過高電阻氧化層的機率降低。
2. 在低溫時氧化層的厚度較薄，致使穿隧現象產生，因此電壓不需大到崩潰電壓即可導通，並且能夠測得歐姆接觸效應。

4.2 大角度及共位晶界角鍵合

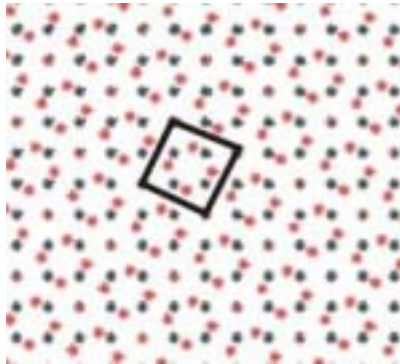
在針對同相與反相的比較之後，接下來要比較的就是介在 0° 與 90° 之間其餘角度對電性造成的影響。在這些角度中，整數角我們選擇了 10° 、 30° 、 40° 、 50° 、 60° 、 80° ，較特殊的共位晶界角我們則選擇了立方晶系所特有的共位晶界角度分別為， 22.62° 、 28.07° 、 36.87° 、 53.13° 、 61.93° 、 67.38° 共六個共位晶界角。圖 4.10 為共位晶格的圖示。參考表 2.1，其中 22.62° 與 67.38° ($\Sigma 13a$)， 28.07° 與 61.93° ($\Sigma 17a$)， 53.13° 與 36.87° ($\Sigma 5$) 分別屬同一型態之共位晶格。從以上的歸類中不難看出對於立方晶系的晶格其共位晶格具有 45° 角為分界的對稱性。



22.62, 67.38 ($\Sigma 13a$)



28.07, 61.93 ($\Sigma 17a$)



36.87, 53.13 ($\Sigma 5$)

圖 4.10 立方晶系共位晶格圖示

由於在大角度的條件下我們選擇了有 6 個整數角，6 個共位晶界角，一共有 12 個角度，在砷化鎵相關的文獻中亦尚未有過大角度旋轉晶界相關性的主題，因此，在電性上面，先在一般大角度與共位晶界角的不同電性趨勢作分別的觀察，找出其相異之處，最後再配合介面影像做進一步的解釋。

4.2.1 大角度鍵合電性

圖 4.11(a)-(c) 分別為 500 -700 各個整數角下呈現的電性，比較這三種條件能發現：

1. 在非同相或反相的角度下，都有能障現象的產生。
2. 在三個不同溫度下的電性都趨於分散，顯示出不同角度的條件下會對電性造成不同程度的影響。
3. 在三個不同溫度下電性隨角度變化的趨勢均不盡相同，因此在討論時必須按不同溫度的條件下分開討論之。

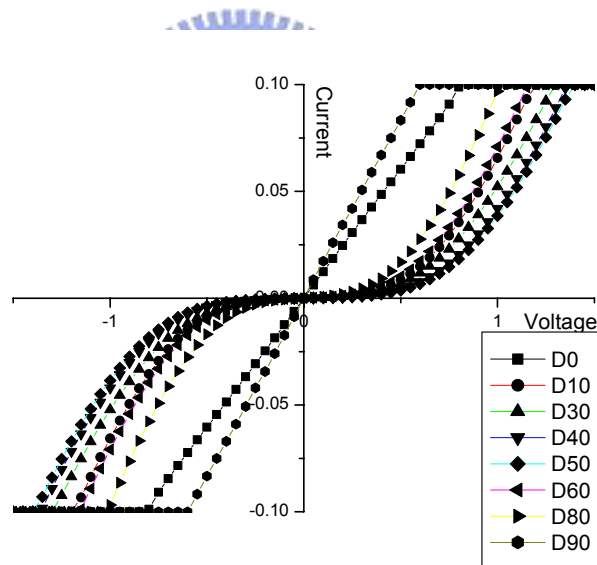


圖 4.11 (a) 500 整數角之電性比較

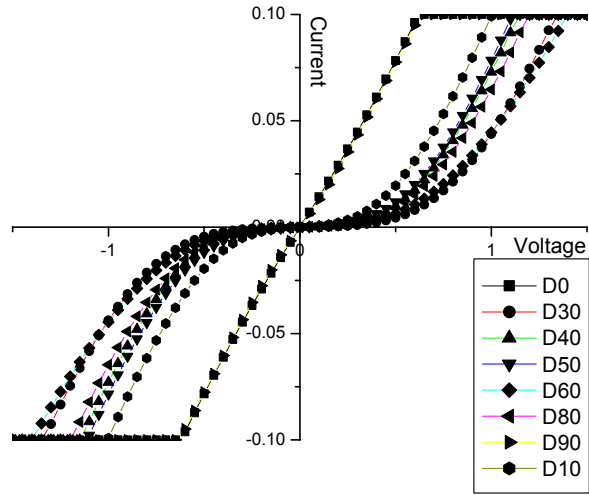


圖 4.11 (b) 600 整數角之電性比較

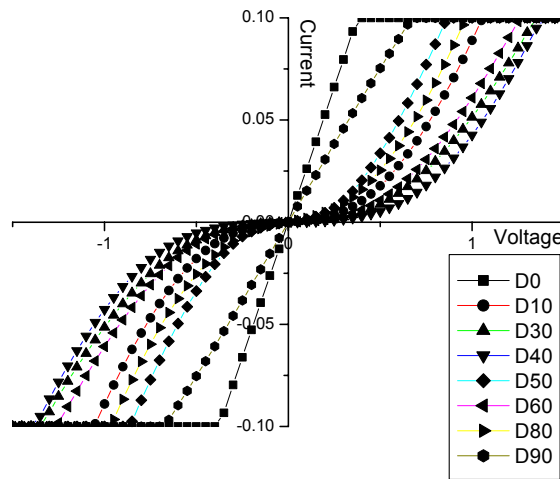


圖 4.11 (c) 700 整數角之電性比較

4.2.2 共位晶界角鍵合電性

圖 4.12(a)-(c) 分別為 500 -700 各個共位晶界角下呈現的電性，比較這三種條件能發現：

1. 在共位晶界角的條件下同樣會有能障出現。
2. 除了 700°C 的曲線較為分散外，500 與 600 的曲線均相當集中，顯示了在這兩溫度下的電性並不會隨共位晶界角的變化而有所改變。
3. 700 的曲線變化趨勢完全按照共位晶界角的變化而隨之改變。

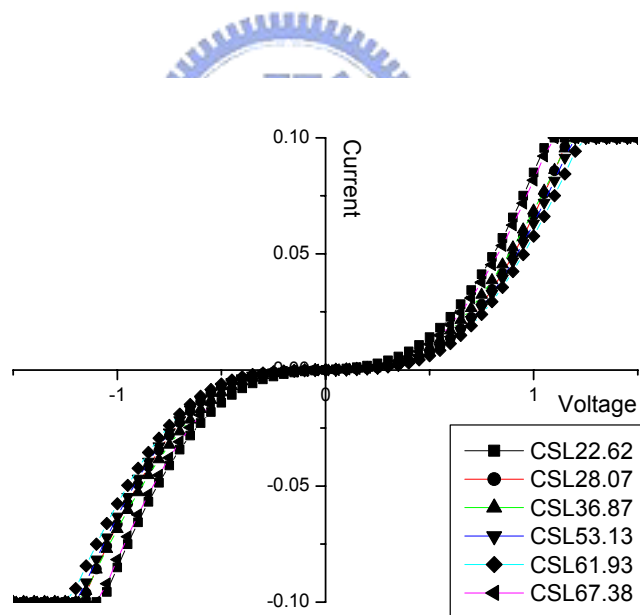


圖 4.12 (a) 500 共位晶界角之電性比較

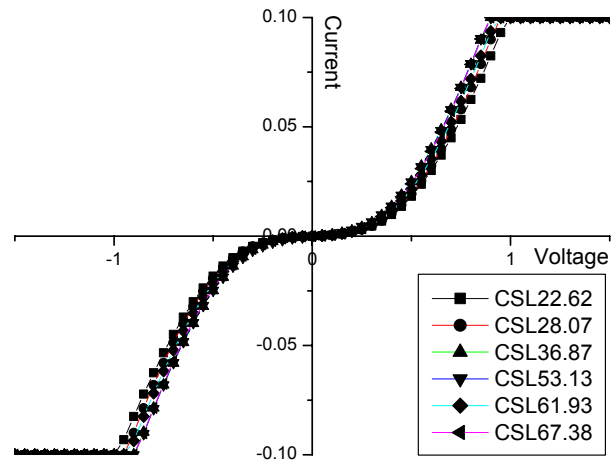


圖 4.12 (b) 600 共位晶界角之電性比較

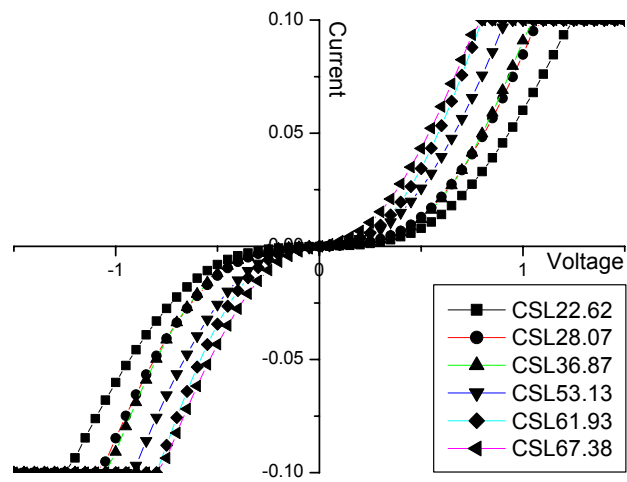


圖 4.12 (c) 700 共位晶界角之電性比較

4.2.3 電性綜合討論

為了能夠一目了然的觀察相互之間的變化，圖 4.13 將所有的電性換算成在電壓 1V 以下的平均電阻做比較。橫軸為不同旋轉角度，縱軸為所求得之平均阻值。其中實線部分為 500°C，虛線為 600°C，陰影粗線為 700°C。

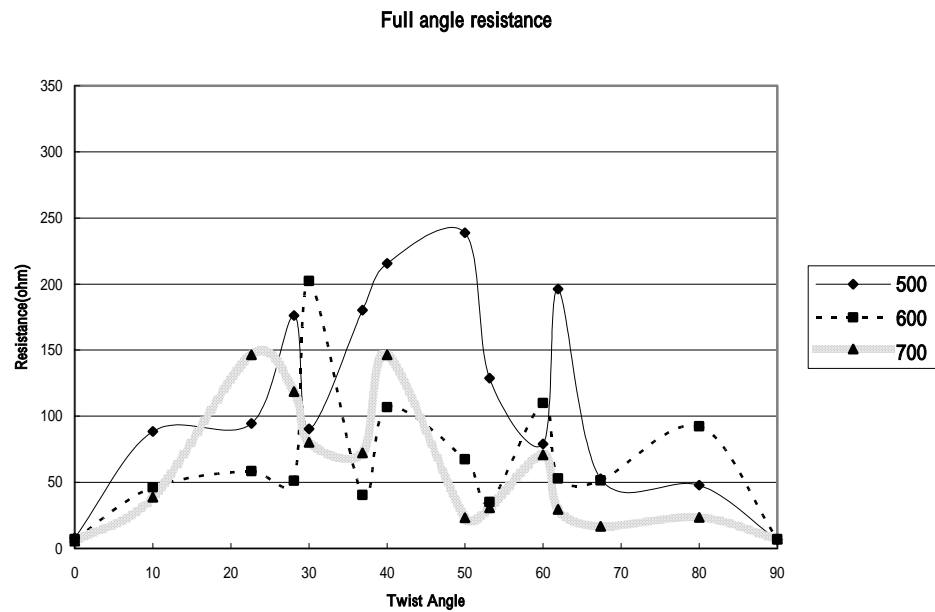


圖 4.13 在各角度與溫度下阻值之比較

根據圖 4.13 進一步的比較之後，可以發現：

1. 觀察橫軸，在 500 與 600 條件下，可以發現，以 45 度角為中心，電阻具有對稱性。
2. 在 28.07°與 30°以及 60°與 61.93°之間 500 與 600 兩條件下的阻值有較大的反差，600°C 下 28.07°、61.93°與 500°C 下 30°、60°的阻值較佳。600°C 下 30°、60°與 500°C 下 28.07°、61.93°的阻值較差。
3. 600 時，在所有共位晶界角條件下的阻值均較佳。

4.700 時較無明顯之趨勢，但在共位晶界角條件下，阻值隨角度增加而變小。

4.2.3.1 固定溫度（600 °C）之討論：

在以上諸多資料裡頭，我們發現了 600 °C 電性的表現不但較好，而且較具有對稱性，更重要的是，在這個溫度條件下的各個共位晶界角的電性表現都相當的不錯，這些特質引起了我們很大的興趣，在此將針對 600°C 做進一步的討論。

基於原先對共位晶界的興趣，相當期待會在這個條件之下會有新的發現，因此我們首先挑選了 61.93° 這個角度作 TEM 的介面分析，影像中發現介面分佈著一層連續且非晶系的區域，少部分區域也因介面擴散而聚集球狀（圖 4.13 (a)），而透過高解析度影像量出介面厚度約 7.5-8nm（圖 4.14 (b)），然而，這是個比較令人訝異的發現。

根據先前的實驗，當氧化物未清除時 600 °C 鍵合情況下所拍攝到的介面是為少部分連續分佈的介面，且厚度約為 1-2nm，而本實驗的流程包含了清除氧化層的動作，若觀察 600°C 反相（圖 4.2 (b)）以及 600°C 同相（圖 4.14）更發現到介面的氧化層都已經開始聚集，並使得某些區域產生鍵結。再者，在先前實驗中 500 °C 條件下未清除氧化物時所量到的氧化物厚度約為 5nm，而本實驗 500°C 條件下所量到的氧化物厚度更小於 1nm，這表示了在理論上若按照本實驗清洗流程在 600 °C 鍵合時，氧化層的厚度至少不應該大於 1nm，但實際上我們卻發現了 7.5-8nm 厚的非晶質區域，因此我們懷疑這層非晶質區域的組成是否為氧化物的可能性，針對這層非晶系區域與單晶區域做能量散佈光譜儀分析比較發現在介面所析出區域圖(4.15 (a))的砷含量為 39.77%，鎘含量為 37.36%，氧含量為 3.19%，矽含量為 19.68%。在單晶塊材區域的砷含量為 40.72%，鎘含量為 40.73%，氧含量為 -1.2%，矽含量為 20.25%（圖 4.15 (b)）。其中矽的百分比幾乎一樣，而此處矽的含量應為 N 形砷化鎘的受體，氧的含量與先前的氧化層分析（圖 4.4）中的量比較起來算是相當的少。因此，我們推測這層非晶質區域是消耗塊材單晶區域的砷化鎘所形成的非晶系砷化鎘。因此這層非晶系介面將會是影響電性最主要的因素。

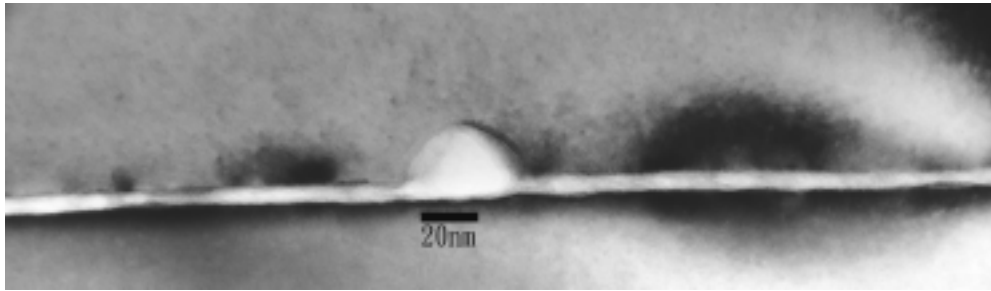


圖 4.13 (a) 600 旋轉 61.93° 較大範圍之介面型態

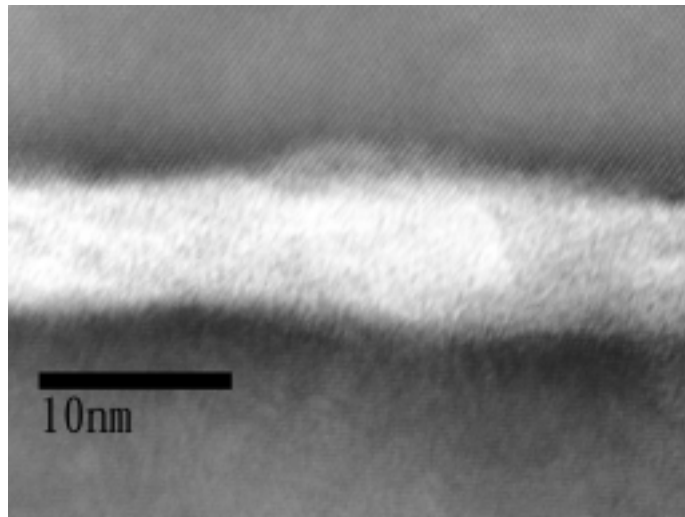


圖 4.13 (b) 600 旋轉 61.93° 局部放大之介面型態



圖 4.14 600 反相較大範圍之介面型態

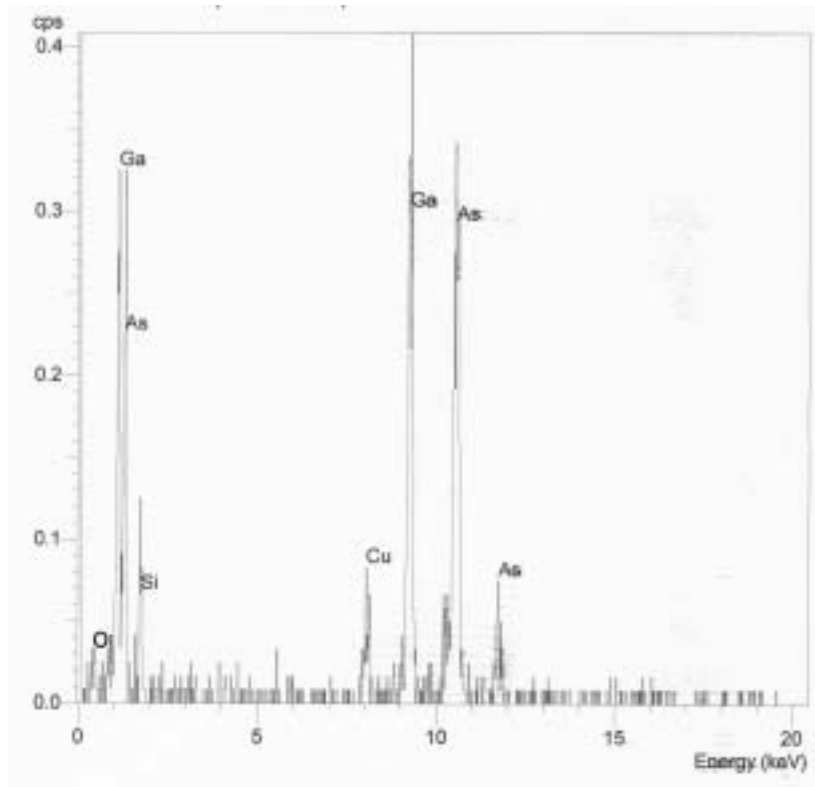


圖 4.15 (a) 介面析出區域能量散佈光譜儀分析

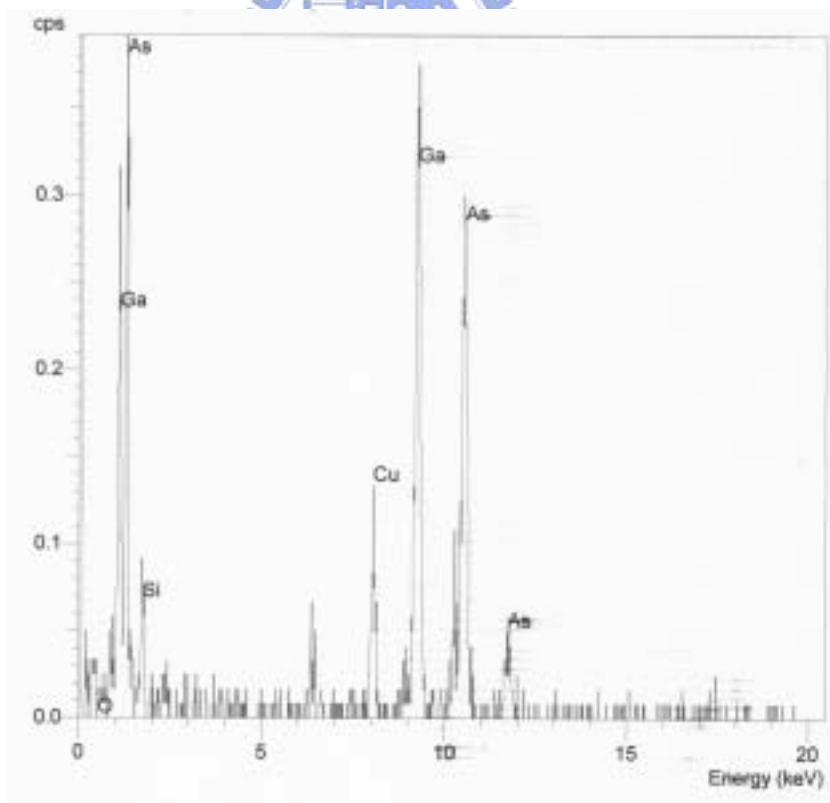


圖 4.15 (b) 單晶塊材區域能量散佈光譜儀分析

由於在 600 條件之下， 60° 與 61.93° 之間的電性有很大的差異，在此將其電性曲線單獨作比較如圖 4.16 所示，圖 4.17 (a)(b) 為 600 旋轉 60° 的 TEM 介面型態，從圖中可量到非晶質區域介面的厚度約為 12nm，與 600 旋轉 61.93° 的介面厚度相比之下相差不會太大，大概只有 3-4nm 的差異，然而事實上，其電性卻有著明顯的差距，因此介面非晶質區域的物理性質在此時必須要有更進一步的了解。

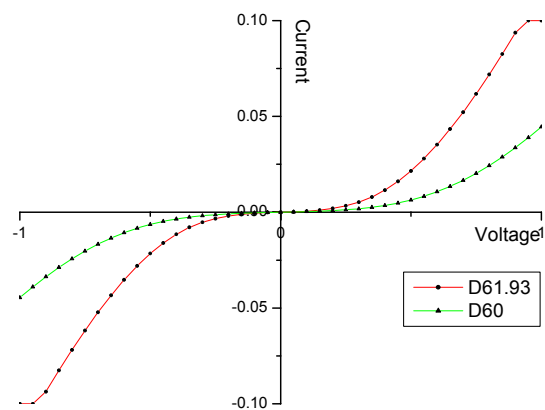


圖 4.16 600 條件下 60° 與 61.93° 之間電性比較

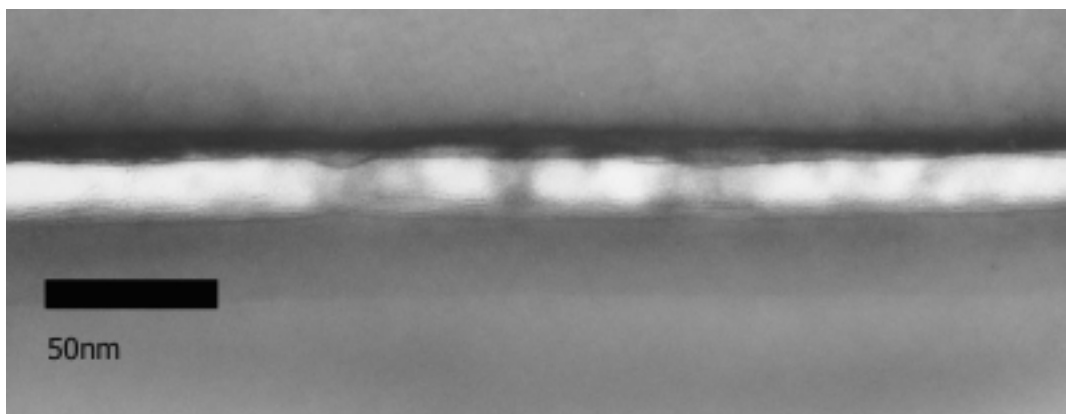


圖 4.17 (a) 600 旋轉 60° 較大範圍之介面型態

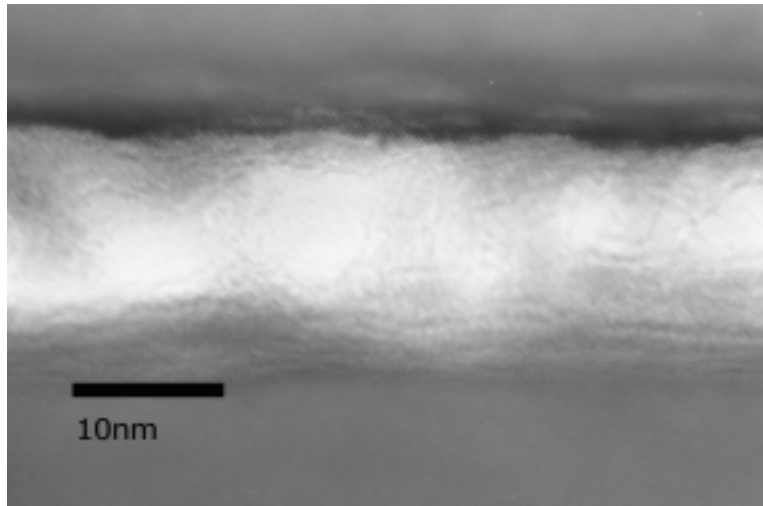


圖 4.17 (b) 600 旋轉 60° 局部放大之介面型態

由於非晶系材料品質的好壞對該材料的物理性質（如：電阻、極化率、能障……等等）會有一定程度的影響。以一般非晶系的二氧化矽來說，在應用於製作半導體元件時需仰賴其絕緣的特性，但有時品質較差的絕緣二氧化矽會部分導通造成漏電流的情形。同樣的情形也有可能發生在非晶系砷化鎵材料上。由於非晶系砷化鎵仍屬於半導體材料，但其能隙（energy gap）的範圍卻會隨不同的製程而有所改變，其範圍根據研究小從 0.61eV 大至 1.45eV 這個範圍，但不論何種情形，其能隙都不會大於單晶砷化鎵的能隙（約為 1.55eV ）^[29]。

關於非晶系砷化鎵能階變窄現象的解釋，在文獻中是將其視為能帶收縮（Band Tail）的效應造成^[30]，圖 4.18 為能帶收縮效應的示意圖，形成收縮效應的原因是材料內部缺陷形成的高態密度集中在能帶邊界所造成。在非晶系砷化鎵材料內部存在有兩種最主要的缺陷，分別為錯誤鍵（wrong bond），以及斷鍵（dangling bond）。

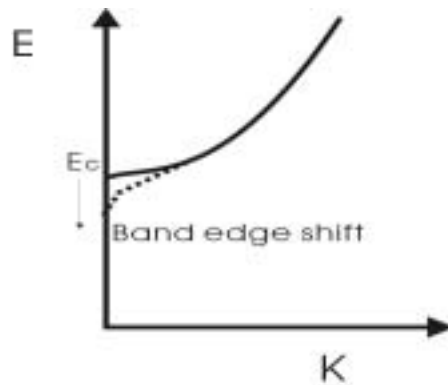


圖 4.18 能帶收縮效應示意圖

所謂錯誤鍵指的是材料內部同質性原子相互之間的鍵結，在非晶系砷化鎵中指的是砷與砷形成的陰離子錯誤鍵 (anion-anion wrong bond) 以及鎵與鎵形成的陽離子錯誤鍵 (cation-cation wrong bond)，通常陰離子錯誤鍵會在能帶中提供出一個接近導帶的予體能態 (donor state)，相反的，陽離子錯誤鍵會提供出一個接近價帶的受體能態 (acceptor state)。在三五族半導體中，此種缺陷所占的比例仍然還未有較確定的估算方法^[30]，因此被視為非本質 (extrinsic) 的缺陷。

至於斷鍵則是周圍多出未鍵結電子之單獨砷原子或鎵原子的缺陷型態。在砷化鎵中分別存在有砷原子型態的陰離子斷鍵以及鎵原子型態的陽離子斷鍵，與錯誤鍵相反的是，通常陰離子斷鍵會在能帶中提供出一個接近價帶的受體能態 (acceptor state)，而陽離子斷鍵會提供出一個接近導帶的予體能態 (donor state)。在材料中的斷鍵有可能進行重組 (reconstruction) 或是鬆弛 (relax) 的過程，所謂重組指的是砷與鎵重新鍵結或是鍵結成錯誤鍵的型態，而鬆弛是指填滿斷鍵砷的外層軌域或是取走斷鍵鎵外層軌域的電子，讓砷或鎵原子的斷鍵角度釋放到一個更穩定的狀態。根據研究推論發現，砷與鎵的斷鍵通常傾向於鬆弛而不會傾向於重組^[30]，因此，在缺陷當中斷鍵是屬於較穩定的狀態。故此種缺陷在影響非晶系砷化鎵能階收縮效應上被視為較重要的一種^[30]，因此被視為本質 (intrinsic) 的缺陷。

受缺陷形成的高能態密度集中效應造成能階收縮的影響，在鍵合介面所形成的非晶系區域實際上是能隙小於單晶砷化鎵的半導體材料，因此在試片經過高溫鍵合之後，是形成 N-N'-N 的介面 (N-N'-N junction)，不同條件的材料，其費米能階高低會有所不同，接合後的介面能隙型態也各有所

差異^[31]。因此必須找出本實驗條件下費米能階的位置才能繪出正確的接合介面能隙型態示意圖。

參考 4.5 式，愈得知室溫下費米能階位置必須先知道導帶的能態密度 (N_c) 以及參雜濃度 (N_d)，比較單晶塊材內部與介面的能量散佈光譜儀訊號 (圖 4.15 (a) (b)) 也發現到矽的訊號，由於介面之非晶系區域是從單晶塊材中所析出，因此在介面區域的參雜濃度與塊材區域的差異應不會太大。由於非晶系砷化鎵的能隙與能態密度與其化學性質的雜亂程度 (chemical disorder) 有關^[29]，愈雜亂的化學性質，會導致能隙愈窄、能態密度愈少，因此，從 4.5 式可以知道在非晶系區域的費米能階與其導帶位置的能量差異與單晶區域相比起來會比較小，並且隨著雜亂程度的增加，其費米能接會愈接近導帶，故可以依據這些條件繪出 N-N-N 型接合的能帶位置關係圖如圖 4.19 所示。圖中所繪的介面能障高低除了與介面兩側材料的電子親合力 (electron affinity) 有關之外，其接觸介面的缺陷所形成的介面能態也對介面能障高低有著很大的影響。排列愈雜亂的非晶系砷化鎵由於內部存在的缺陷愈多，因此其能隙收縮效應愈明顯，在此種情況下的電子親合力就愈大因此會形成更大的介面能障，相同的情形之下，接觸介面的缺陷能態也會隨之增多。故在圖 4.19 中分別為較雜亂非晶質區域所形成之接合情形以及較不雜亂非晶質區域所形成之接合情形。較雜亂非晶質區域的能階較小，所形成之介面能障較大，反之，較不雜亂非晶質區域的能階較大，所形成之介面能障較小。

由以上所述可以知道在非晶系砷化鎵內部的缺陷數量對能障的大小有著很大的影響力，而除了其在接觸面所形成的能障之外，在非晶系砷化鎵內部存在的電阻也不能忽視，觀察 4.6 式可以知道電導率正比於有效載子質量，而 4.7 式說明了有效載子質量正比於導帶曲率之倒數，有關導帶曲率之研究，有研究針對非晶系鍺與非晶系砷化鎵作了退火的處理比較之後發現非晶系鍺在能帶邊界的曲率有變小的趨勢，而非晶系砷化鎵能帶邊界的曲率卻不會改變^[32]，因此我們推論有效載子質量是不會有太大的改變，在這種情況下，電導率僅與載子濃度以及遲滯時間 (T) 有關，其中遲滯時間與缺陷有很大的相關性。因此當非晶系介面的品質愈差時，通過此介面的電阻也愈高。

$$J = \sigma E = (ne^2/2m^*) TE \quad 4.6$$

其中 $\sigma = (ne^2/2m^*) T$

$$m^* = \left(\frac{1}{\hbar (d^2E/dk^2)} \right) \quad 4.7$$

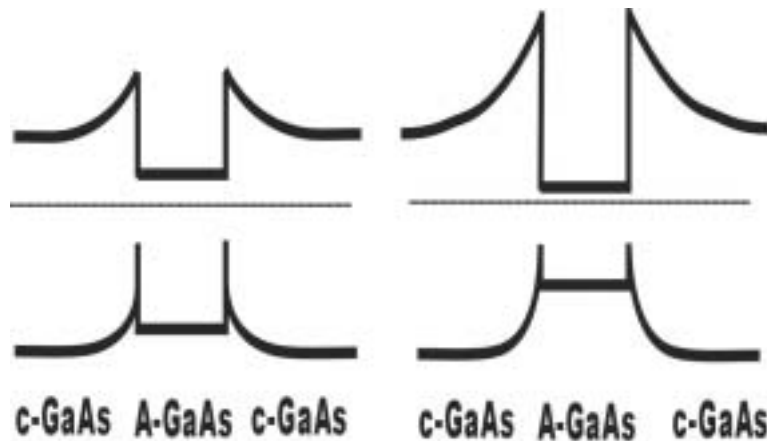


圖 4.19 N-N'-N 型接合能帶關係圖

根據以上的推論，可以知道在量測電性時所遭遇到能障是由於非晶系介面的非晶系砷化鎵與單晶塊材之間能隙差異所引起的介面能障，然而，介面能障的大小與該非晶系介面的品質有很大的關係，愈差的非晶系介面品質會產生愈大的介面能障，相反的，品質較好的非晶系介面會產生愈小的介面能障。

此時我們可以定性的解釋為何在大旋轉角度時電性量測時會有能障出現的原因。從量測得到電性的表現中我們推論由於共位晶界的特殊性質使得析出的非晶系砷化鎵介面在 600 條件下的品質較佳、能隙較寬，才会有如此一至且較佳的電性。至於其餘角度，特別是愈接近 45° 角的範圍的情形，我們認為是鍵合時的上下晶格對應性不佳致使所析出的非晶系介面品質較差，致使能隙較窄因而提升了介面的能障。

若單純從電性的推論來說明介面非晶系區域的品質好壞似乎稍嫌不足，接下來要從熱力學角度來探討。參考圖 1.2，同相為正常的原子排列介面，而反相為雙晶(twin)介面，在這兩種條件下的原子都較容易形成鍵結，鍵結後的介面能也比較低，反之，在大角度狀態下隨角度的變化原子間的相對位移也產生了變化(圖 4.20)，若欲形成一個大旋轉角的介面，該介面能勢必相對的大，因此較不易形成鍵結。

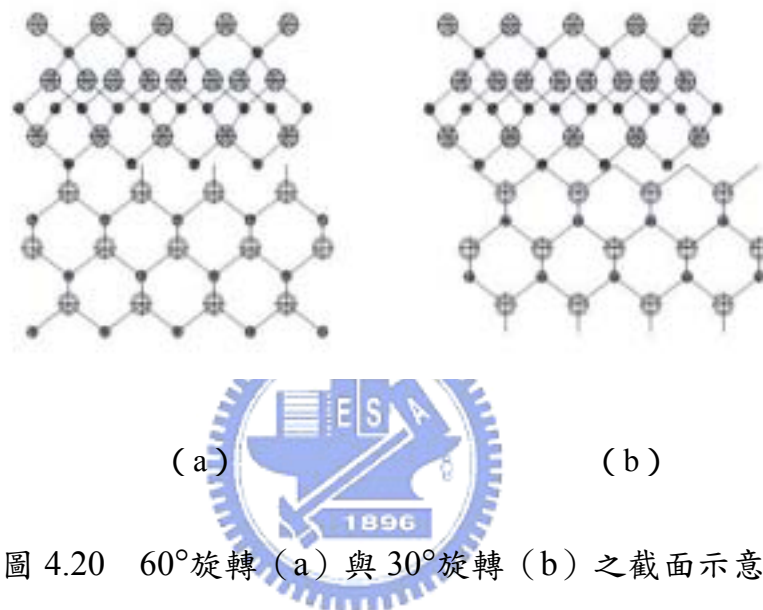


圖 4.20 60°旋轉 (a) 與 30°旋轉 (b) 之截面示意

然而，在這些不穩定的大角度介面當中仍有些特定角度是相對比較穩定的介面，這些介面是允許某些原子的位置能夠產生相對應的型態，這些角度即為共位晶界角，亦即，在共位晶界角條件之下的介面型態會比較不同，在本實驗所選擇的共位晶界角下共位晶格之對應情形可參考圖 4.10。

若從熱力學角度來看，在晶圓表面尚未接合之前各自都擁有相同的自由表面能 (free surface energy)，一但接合後隨著退火時間增加，由於不穩定的大角度介面能會導致單晶塊材中必須析出一定體積的非晶質區域才得以平衡大角度介面的高能量，使得原先初態的兩個自由表面能由一個非晶質的體積能加上兩個非晶質區與單晶區域的介面能來取而帶之(如圖 4.21 所示)。若將上述觀念用公式表示，可寫成公式 4.8 的形式。首先暫時忽略單晶和非晶系介面在不同角度之下的介面能差異，此時能夠將式子簡化為 4.9 式的形式。當大角度介面能能量過高時，為了能夠釋放介面所帶來的高能

量，除了會析出較多非晶質區域之外（增加厚度 h ），所析出非晶質區域的亂度也會相對增加（增加亂度 ΔS ）才能維持平衡。相反的，當大角度介面能能量相對較低時，則析出的非晶質區域會較少之外（降低厚度 h ），所析出的非晶質區域的亂度也會相對降低（降低亂度 ΔS ）。

$$-\eta A \Gamma_{\text{rot}}(\theta) = \Delta G(\theta) = A(2\Gamma_{\text{a/c}} - 2\Gamma_{\text{surface}}) + Ah [\Delta H_0 - T\Delta S(\theta)] \quad 4.8$$

其中 $\Gamma_{\text{rot}}(\theta)$ ：大角度表面能

$\Gamma_{\text{a/c}}$ ：單晶和非晶系介面的介面能

Γ_{surface} ：鍵合之前的晶圓表面能

h ：非晶系區域厚度

A ：試片面積

η ：結構因子



$$\eta \Gamma_{\text{rot}}(\theta) = h\Delta S(\theta) \quad 4.9$$

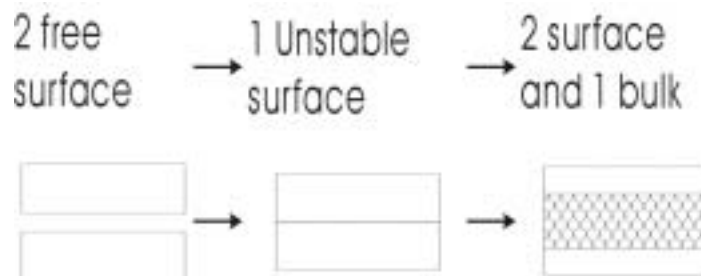


圖 4.21 介面型態示意

因此我們可以瞭解到，在非共位晶界角下的介面由於介面能較高，因此所析出的非晶系介面會較厚且較為雜亂 (disorder)。相反的，在共位晶界角下的介面由於介面能較低，因此所析出的非晶系介面會較薄且較為有秩 (order)。由以上一系列的討論中可知，電性好壞與介面狀況有關，而晶格旋轉角度也影響著介面狀況，因此所旋轉角度的大小跟電性的確有很直接的關係。

600 較規則的趨勢幫助了我們在介面上的分析，透過前面的討論可以知道介面非晶系區域的品質對整體的電性有著很大的影響，由圖 4.13 中不難發現在三個溫度當中以 500 的狀況來說普遍較差，電性趨勢和 600 的狀況有些類似，因此對於這個溫度並不作太深入的討論，在此選擇了一個電性與 600 條件下相似的試片做比較。由於 500 旋轉 80° 的電性與 600 旋轉 61.93° 的電性很接近，因此被選來作 TEM 的剖面觀察，並和上述的結論做比較。如圖 4.22 (a) (b) 所示，在 500 旋轉 80° 條件下所得到的介面為較不平整的分布，部分較厚的非晶質區域厚度約為 7nm，而某些區域則是僅僅不到 1nm 的厚度，甚至接近鍵結的情況，在這些較薄區域中，穿隧效應應該成立，因此產生的能障是由較厚的非晶質區域所貢獻，由於單從外觀的分析僅僅能透露出其型態而其物理方面的特性卻無從得知，所以對於 500 這個條件，我們推論在低溫時所析出的非晶質介面品質通常較差，因此在大部分角度條件下，500 鍵合時所得到的電性普遍不佳。

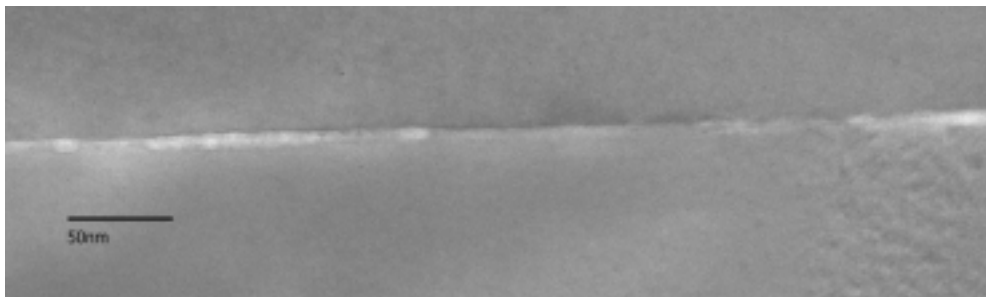


圖 4.22 (a) 500 旋轉 80° 較大範圍之介面型態

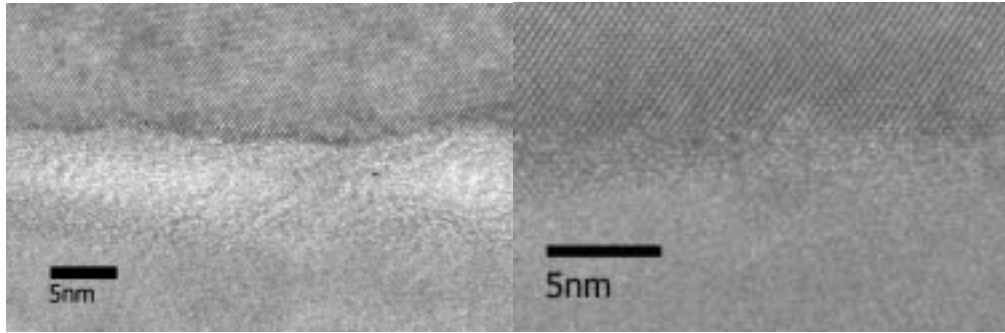


圖 4.22 (b) 500 旋轉 80°局部範圍之介面型態

4.2.3.2 固定溫度 (700) 之討論：

在 700 的條件下，從圖 4.13 中可以觀察到該條件下所呈現的電性有較不規則的變化，僅僅在共位晶界角的條件下其電性有隨角度愈大（愈趨於同相條件）而變好的趨勢。在此分別選擇了 67.38° (4.23 (a) ~ (d)) 與 60° (4.24 (a) ~ (b)) 兩個不同角度作 TEM 的截面分析，圖中可以發現有不少區域已經是上下單晶塊材相互鍵合的情形，特別是在旋轉 60° 角的條件下，僅僅只有少部分區域是橢圓狀的非晶系區域而其餘部分則是產生了單晶塊材相互鍵合的情形。

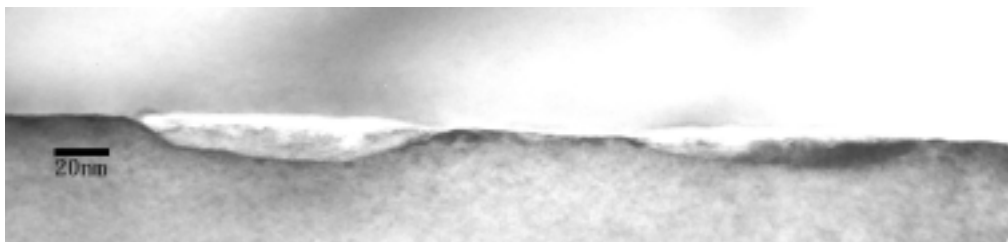


圖 4.23 (a) 700 旋轉 67.38°較大範圍之析出物介面型態

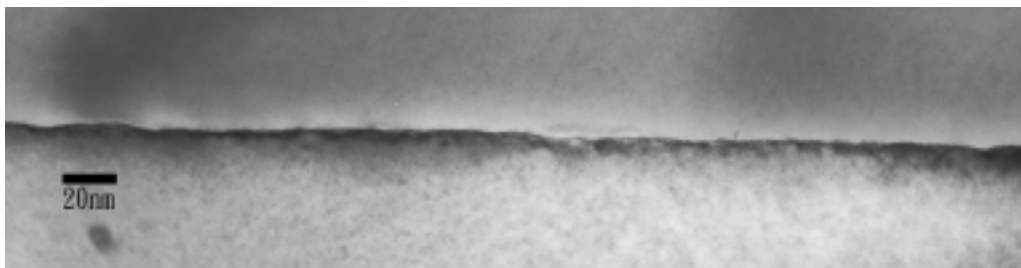


圖 4.23 (b) 700 旋轉 67.38°較大範圍之單晶鍵合區域介面型態

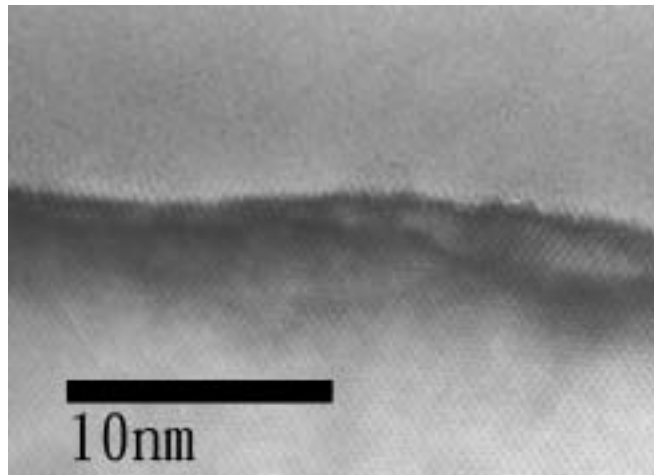


圖 4.23 (c) 700 旋轉 67.38° 單晶鍵合區域局部放大之介面型態

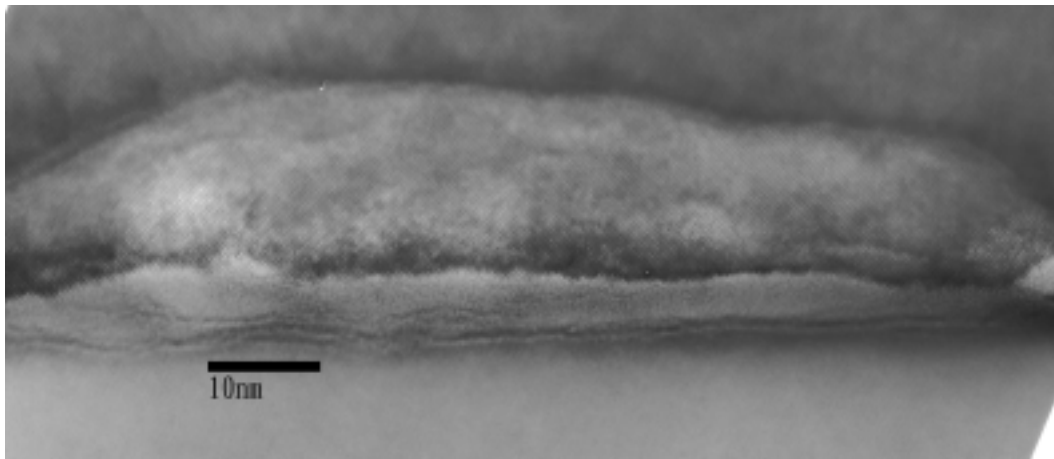


圖 4.23 (d) 700 旋轉 67.38° 局部析出區域之介面型態



圖 4.24 (a) 700 旋轉 60° 大範圍區域之介面型態

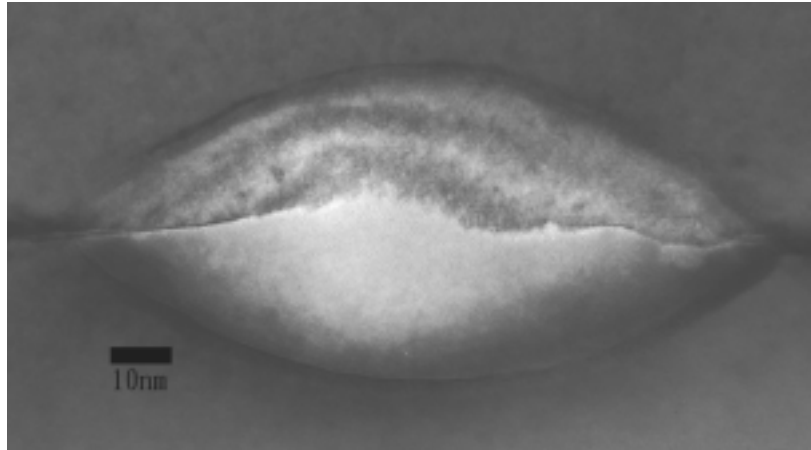


圖 4.24 (b) 700 旋轉 60° 局部析出區域之介面型態

除了同向與反向之外，在 500 與 600 兩種溫度條件下大部分都是存在著非晶系區域作為鍵合的介面，因此在 700 條件之下控制電性的變因就不一定全然是非晶質區域的影響了，在於單晶塊材相互鍵合的介面必然也存在著某些特性會影響電性的表現，在這一部分單從 TEM 的影像是比較不亦獲得足夠的資訊，因此在此將其分成幾個可能的部分來討論。

首先，再次參考圖 4.10，雖然於立方晶系中，其共位晶格的型態是以 45°角相互對稱，雖然在兩個相對稱的角度之下晶格位置看來都一樣但這僅是晶格在位置上的對稱，在實際的原子鍵結時，不同的角度下會有不同的扭轉現象，由圖 4.25 中 67.38°旋轉 (a) 與 22.62°旋轉 (b) 之截面示意可以看出即使是共位晶界角的條件下，在截面上仍有些鍵是有偏移的現象。而且若仔細觀察圖中所標示出的鍵結位置就可看出在角度愈大時，由於愈接近同相的型態，相對之下介面鍵結的扭轉程度就愈小，因此能夠推論，若欲產生單晶間互相的鍵結，當旋轉角度愈低時，由於是比較接近反相的型態，介面的鍵結扭轉角度會比較大，當角度愈靠近 90°角時會愈接近同相的狀態，因此介面間鍵結的扭轉角度會比較小。當介面鍵結的扭轉角度愈大之時將較有可能產生較大的阻礙影響載子的運動。

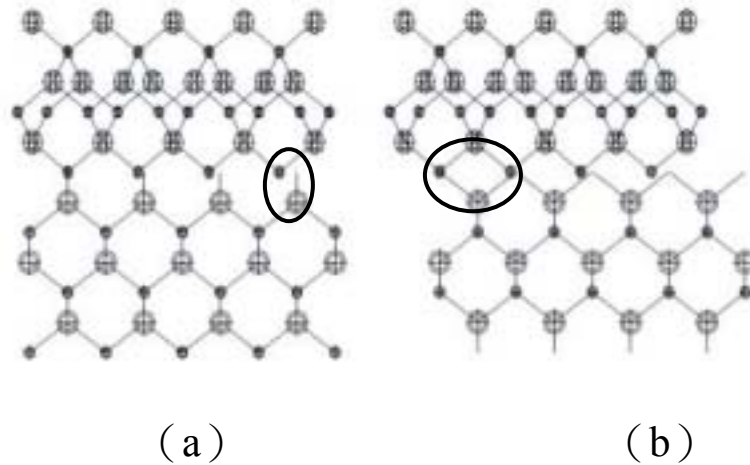
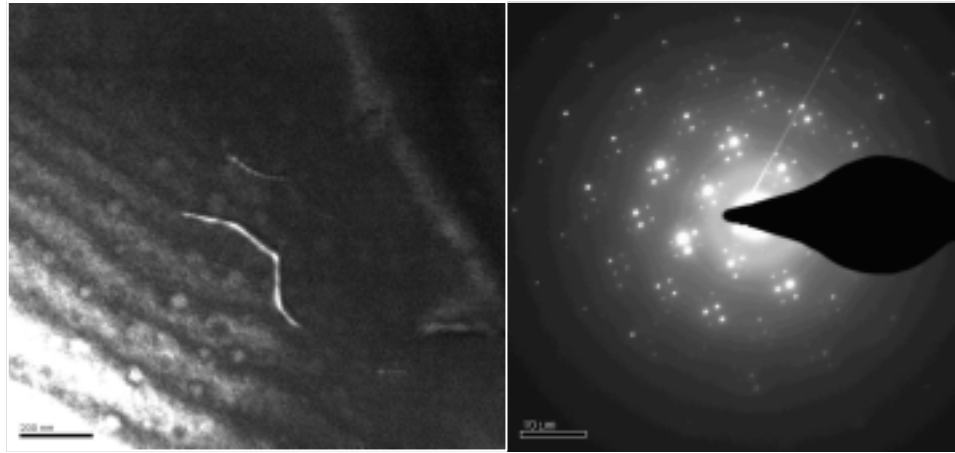


圖 4.25 67.38°旋轉 (a) 與 22.62°旋轉 (b) 之截面示意

由於上下兩單晶塊材的角度經過大角度旋轉，在鍵結的時候除了上述鍵結受扭轉的可能性之外，另外就是產生在介面的缺陷。根據磊晶的理論，磊晶層往往會依照基板 (substrate) 的晶體方位以及晶格常數成長，若是遭遇到晶格常數不匹配的基版時，通常會在磊晶層衍生出穿透式差排藉以釋放應力。相同的道理，當兩鍵合晶圓塊材相互有旋轉角度時在晶體學上已經是不穩定的狀態，因此在介面上很容易會產生缺陷。相關的研究是屬於小角度的鍵合，其目的是藉由鍵合一層極薄的小旋轉角度薄膜與單晶塊材，而後在鍵合之後的薄膜層上面作異質磊晶，利用在介面產生的旋差排來吸收異質磊晶所產生的應力以避免缺陷在磊晶層中產生。在小角度鍵合時所形成的旋差排密度可以利用簡單的公式推算^[33]，但在本實驗條件下的角度均屬大角度，因此無法很明確的藉由公式推估旋差排密度。透過圖 4.27 的 TEM 暗場 (Dark filed) 俯視 (Plane view) 影像可以觀測到差排的出現，並且於該處作繞射圖案發現繞射點周圍有出現規則對稱的次繞射點，證明該差排是出現於兩相互有旋轉角度的晶體處。



(a)

(b)

圖 4.26 (a) 暗場俯視影像觀察到的差排 (b) 該位置的繞射圖案

雖在此 TEM 照片中發現差排的存在，但僅能證明差排確實存在於介面處。由於觀察差排的難易程度跟試片厚度有關，然而俯視 TEM 試片製作不易，試片薄區不易做到較大範圍的控制，因此僅能在部分區域觀察到局部的差排。另外，在觀察時亦會受到摩爾條紋 (Moire fringes) 的影響，使得在觀察上更加困難。因此在此只能證明差排確實存在於介面，但卻無法明確的定義出在介面上主要的差排型態以及其密度。

除了在介面上產生的鍵結狀況以及缺陷以外，當我們欲解決電子在傳輸方面的問題時，我們可能也需要考慮載子在晶體內部遷移的現象，根據固態理論，載子在晶體內部傳輸時必須遵守布拉格波函數 (Bloch wave function) 的運動模式^[34]，如公式 4.10~4.12 所示，

$$\Psi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad \text{式 4.10}$$

其中

$$u(\mathbf{r}) = u(x+y+z) = u[(x+a) + (y+a) + (z+a)] \quad \text{式 4.11}$$

$$\exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \exp[i(\mathbf{k}_x + \mathbf{k}_y + \mathbf{k}_z) \cdot (x+y+z)] \quad \text{式 4.12}$$

如圖 4.27 所示，上下兩晶體均屬相同的晶格，當載子欲通過兩不同方位晶格的介面時唯一遭遇到相位變化的位置就是在介面處。

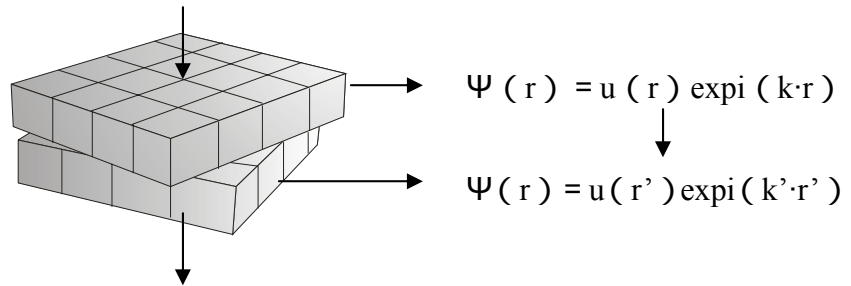


圖 4.27 旋轉晶格示意圖

因此，當載子通過介面時為了滿足 4.10~4.12 式的描述，載子必須轉換其相位以利其通過介面，當我們從圖 4.28 (a)^[35](b)^[36] 的砷化鎵能帶結構與閃鋅礦結構的布魯勞林區 (Brillouin Zone) 來看，當載子尚未通過介面時，4.8 式完全依照圖 4.28(a) 的 k_x 、 k_y 、 k_z 三個倒晶格向量方向，若晶格開始旋轉，在介面的區域， k_z 方向不變，而 k_x 、 k_y 必須隨晶格旋轉的角度而有所改變，當角度從 0° 旋轉到 45° 角時，相當於載子的 k_x 向量必須從布魯勞林區的 X 位置旋轉到 K 位置。參考圖 4.28(b) 的能帶結構圖，在 K 向量移動的過程當中，由於不同的 K 值必須對應到不同的能量，伴隨 K 值的改變，在 k_x 、 k_y 兩個倒晶格向量必須提昇其導帶能量，當載子來到介面時，此時載子必須額外獲得更大的動能才能維持在導帶的能階，故，我們猜測在這可能是旋轉晶界的介面能障產生的原因之一。由於對稱性的緣故，在 45° 到 90° 時相當於從 K 回到 X，因此在這個角度變化的範圍會使其能量降低。

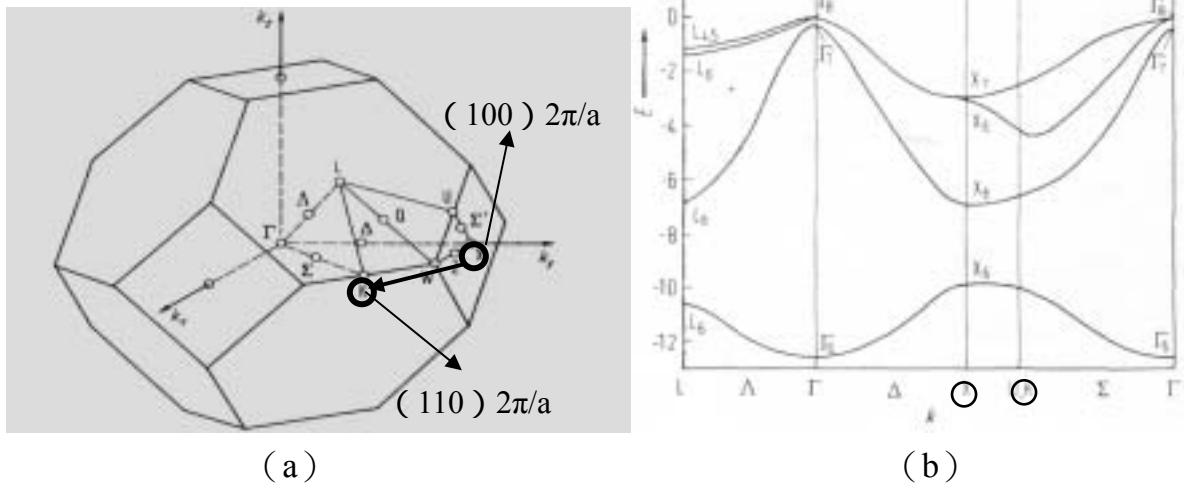


圖 4.28 (a) 閃鋅礦結構的布魯勞林區 與 (b) 砷化鎵能帶結構

在 700 這個溫度條件下，由於電性對角度的變化呈現較不穩定的變化，而介面型態上除了分佈著有部分非晶系的區域，另外還有不少單晶塊材的鍵合區域，因此，在單晶塊材鍵合區域被視為一個對電性造成不穩定變化影響主的重要因素。然而單從現有資訊無法針對真正的原因進行確認，在此只有將可能性列出。因此，除了析出的非晶系介面的影響之外，另外可能還有鍵結的扭轉、介面缺陷、相位變化等共四種可能的因素影響著電性，而這四個因素也有可能在各不同角度下分別扮演著其不同的重要性，因此呈現出了較不穩定的電性變化趨勢。

4.3 固定角度之討論：

角度方面，在前面已經發現，由於 60° 與 61.93° 僅僅差了 1.93° 但這一點的差距卻造成 600 與 500 兩個溫度在電性上很大的落差，因此則選定 60° 角作為討論。圖 4.29 (a) (b) 分別為 500 旋轉 60° 大範圍與局部區域放大的 TEM 截面圖，在先前也已分別列出圖 4.17 (600 旋轉 60°) 與圖 4.24 (700 旋轉 60°) 的截面圖。若將此三個條件作比較，可以明顯的看出在 500 與 600 的條件下，介面非晶質區域一直都存在，僅僅只有 700 的條件才觀察的到單晶塊材鍵合的區域。也就是說，在一小時的退火時間內，單純比較此三個溫度條件，只有 700 這個溫度能夠避免非晶系區域的析出，其餘兩個溫度條件則是傾向於析出介面的非晶質區域來降低兩介面的介面能。

而電性的差異仍屬高溫 700 的表現較佳，令人意外的是在這個條件之下，低溫 500 的表現竟優於 600 的表現，這兩個條件下 TEM 的截面圖示上同樣也顯示出了有非晶系區域之析出，因此仍被視之為在此角度條件下，500 時介面非晶系析出物品質較差，而 600 時介面非晶系析出物品質較佳所致。然而在 61.93° 時兩者之間電性兩極化的反轉差異現象也同樣被認為是介面非晶系析出物品質差異的現象造成。

由各個角度電性的比較來看，各角度之下其溫度的趨勢都不盡相同，主要是因為 700 在各角度條件下的表現差異太大，因此在大旋轉角度的情況之下，溫度的趨勢必須要依照各個角度所呈現出的不同狀況來分開討論，無法做統一的結論。



圖 4.29 (a) 500 旋轉 60° 大範圍與 (b) 局部區域放大

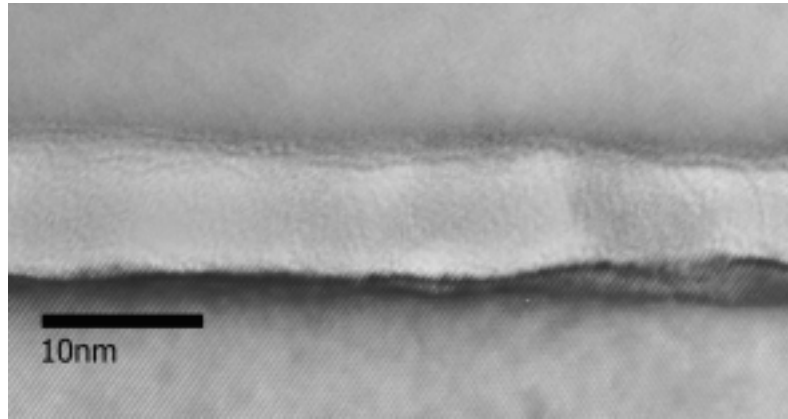


圖 4.29 (b) 500 旋轉 60° 局部區域放大



5. 結論：

除了對清除氧化層之後同相與反相鍵合後電性之差異，本實驗還對介於同相與反相之間其餘角度作鍵合後電性的量測與分析。分析的工具主要仰賴穿透式電子顯微鏡來觀察介面型態與其他各參數之間變化的關係。一部功能完善的穿透式電子顯微鏡所能提供的分析功能非常之廣泛，比較可惜的是目前所能利用的功能較少，因此所獲得的資訊相對之下就較顯不足。在分析的過程當中也就只能盡量藉由理論的論述來推論實驗結果，因此許多推論過程的假設缺少了進一步的實驗量測數據來佐證，推論結果也就不容易以定量的方式作結論。儘管如此，對實驗上所呈現的數據仍然做了定性的探討。

由於在本實驗中所控制的變因較多，若要將所有的參數統一作比較是比較複雜且困難的。因此在此只能將各條件分開討論之，以下將其分別作結論。

首先，比較晶圓表面氧化層殘留量對同相與反相接合後電性的影響當中，發現清除化層之後的電性普遍都比較好，並且全部都能夠得到歐姆接觸的效應。當中觀察了 500 鍵合條件的介面狀況，發現在該狀況下穿隧現象應該能夠成立，經由實驗數據的估算發現與理論的誤差並不會太大。

在其餘旋轉角度中是以各別的溫度條件分開作討論，最後選取一個特定的角度作單獨討論。

在三個溫度條件下其中以 600 的電性表現最具趨勢且最令人感興趣，在此條件下所呈現的電性趨勢，被認為是介面所析出非晶系區域之能隙大小在不同旋轉角度下會有所差異，因此形成各種不同階面能障之 N-N-N 接合型態。根據電性量測的數據，在共位晶界所析出的非晶系介面其能隙受缺陷影響造成的收縮最少，因此有較低的能障。

500 的介面型態與 600 的介面形態極為相似，但大部分的電性表現較差，因此在推論上是被認為在低溫環境下所析出非晶系介面的能隙較窄。致使載子在傳輸時所遭遇到較大的介面能障。

在 700 K 條件下，除了電性呈現較不穩的變化之外，其介面型態也與其他兩個溫度條件不同，在這個溫度條件下的介面型態中有不少的區域已被發現不少單晶塊材區域相互鍵合的現象，載子通過該鍵合區域所可能遭遇到的狀況被認為是造成電性不穩定的主要因素，當中預測了其鍵結型態、缺陷型態。而該鍵結區域的鍵結型態不容易單從穿透式電子顯微鏡下觀察並作確認，缺陷型態可藉由穿透式電子顯微鏡觀察，但完善的試片製作不易，更增加了對介面缺陷分析上的困難。除了推測在實際上有可能發生的現象，載子傳輸現象的固態理論也在這個主題下做了討論，在此實空間旋轉的介面讓倒晶格空間也產生座標的移動，迫使載子傳輸上產生相位的變化造成能障的出現。

最後在固定角度的討論上面，由於各個角度下溫度的趨勢不盡然相同，主要是因為 700 K 在各角度條件下的表現差異太大，因此在大旋轉角度的情況之下，溫度的趨勢必須要依照各個角度來分開討論。在此，只有 60° 角的三個溫度被選定作討論，透過穿透式電子顯微鏡的觀察，介面非晶系析出物的能隙差異所造成的能障仍是用來解釋電性差異的主要理由。



六. 未來工作：

非晶系砷化鎵屬於半導體材料，其品質會隨製程的不同而有所改變，在本文中所提及的非晶系砷化鎵介面之品質好壞、能隙大小，僅能參考電流-電壓曲線下能障的差異來作定性的推論，並無法求得一個定量的值。

在未來，首要的工作就是要藉由電子能量損失圖譜 (Electron Energy-Loss spectrometers (EELS)) 來估算該非晶質介面的電子組態與能隙大小，期望能用定量的計算來驗證本文的推論。另外，由於俯視 TEM 試片製作不易，因此鍵合介面的缺陷相當不易觀察，未來也將利用聚焦離子束 (Focus Ion Beam (FIB)) 儀器來製作俯視的 TEM 試片，期望能夠明確的判斷及定義在介面存在的缺陷型態。

參考文獻

1. A.E. Romanov, W. Pompe, S. Mathis, G. E. Beltz, and J. S. Speck *J. Appl. Phys.* **85** 182 (1999)
2. J. de la Figuera, K. Pohl, O. Rodriguez de la Fuente, A. K. Schmid, N. C. Bartelt, C. B. Carter and R. Q. Hwang *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3819 (2001)
3. E. Koppensteiner, A. Schuh, G. Bauer, V. Holy, G. P. Watson and E. A. Fitzgerald, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** (1995)
4. Yae Okuno , *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2855 (1996)
5. P.Kopperschmidt, St.Senz, R.Scholz, and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 374 (1999)
6. F. E. Ejeckam, Y. H. Lo, S. Subramanian, H. Q. Hou and B. E. Hammons, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1685 (1997)
7. G. Kästner, U.Gösele, T.Y.Tan, *Appl. Phys. A* **66**, 13 (1998).
8. G. E. Hofler, D. A. Vanderwater, D. C. DeFevere , F. A. Kish ,M. D. Camras , F. M. Steranka , and I.-H. Tan , *Appl. Phys. Lett.* **69**, 803 (1996)
9. H. C. Lin, K. L. Chang, K. C. Hsieh, K. Y. Cheng, and W. H. Wang , *J. Appl. Phys.* **92**, 4132 (2002)
10. J Jasinski, Z. Liliental-Weber, S. Estrada, and E. Hu, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 722, K7.15 (2002)
11. J Jasinski and Z. Liliental-Weber, S. Estrada, and E. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3152 (2002)

12. S. Estrada, H. Xing, A. Stonas, A. Huntigton, U. Mishra, S. DenBaars L. Coldren and E. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 820 (2003)
13. L. Gordon, G. L. Woods, R. C. Eckhardt, R. R. Route, R. S. Feigelson, M. M. Fejer, and R. L. Byer, *Electron. Lett.* **29**, 1942 (1993)
14. Frank Shi, Scott MacLaren, Chaofeng Xu, K. Y. Cheng, and K. C. Hsieh J. *Appl. Phys.* **93**, 5750 (2003)
15. Frank Shi, Kuo-Lih Chang, John Epple, Chao-Feng Xu, K. Y. Cheng, and K. C. Hsieh, *J. Appl. Phys.* **92**, 7544 (2002)
16. Q.-Y. Tong, Q. Gan, G. Hudson, G. Fountain, and P. Enquist, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 732(2004)
17. Hiroshi Wada, Yoh Ogawa, and Takeshi Kamijoh, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 738(1992)
18. Yae Okuno, Kazuhisa Uomi, Masahiro Aoki, and Tomonobu Tsuchiya, *IEEE J. Quantum Electronics* **33**, 959(1997)
19. Robert E. Reed-Hill Reza Abbaschian, *Physical Metalurgy Principles*, 3rd edition, Thomson
20. Q.-Y. Tong U. Gösele, *Semiconductor Wafer Bonding : Science and Technology*, John Wiley & Sons, INC
21. M. Shimbo, K. Furukawa, K. Gukuda, and K. Tanzawa, *J. Appl. Phys.* **60**, 2987 (1986)
22. Q.-Y. Tong, W. J. Kim, T.-H. Lee, and U. Gösele, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **1**, 52 (1998)
23. I.V. Antonova, O.V. Naumova, V.P. Popov and J. Stano, V.A. Skuratov J.

Appl. Phys. **93** 426 (2003)

24. Y. S. Wu , R.S.Feigelson , R.K.Route , D. Zheng , L.A.Gordon , M. M.Fejer , and R. L. Byer , J.Electrochem.Soc.,**145**,No.1 (1998)
25. United States Patent , Gösele et al. Patent number 4883215
26. G. N. Yushin and Z. Sitar Appl. Phys. Lett. **84**, 3993(2004)
27. Richard L. Liboff, “Introductory Quantum mechanics” Chapter 7, 4th Edition, Addison Wesley
28. D. J. Fu, Y. H. Kwon, T. W. Kang, C. J. Park, K. H. Baek, H. Y. Cho, and D. H. Shin; C. H. Lee and K. S. Chung, Appl. Phys. Lett. **80**, 446(2002)
29. Hyangsuk Seong and Laurent J. Lewis, Phys. Rev. B **53**, 4408(1996)
30. E. P. O’Reilly, J. Robertson Phys. Rev. B **34**, 8684(1986)
31. A. G. Milnes and D. L. Feucht, “Heterojunctions and metal-semiconductor junctions”, p.94-114
32. M. L. Theye, A. Gheorghiu, K. Driss-Khodja and C.Boccaro, J. Non-Crystalline Solids **77**, 1293(1985)
33. D. Hull and D.J. Bacon, Introduction to dislocations p.161-168
34. Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics; Wiley, 7th Edition
35. http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/Append/figs/fmd11_2.gif
36. Data in Science and Technology : Semiconductors Group IV Elements and III-V Compounds, Edited by O. Madelung p.102

37. 盧正倫，砷化鎵晶圓接合的介面型態及電性探討 國立交通大學碩士論文
38. 李天錫，林澤勝，彭成鑑，呂冠良，潘信宏，工業材料雜誌 170

