

四、利用晶圓接合實現磊晶層轉移與大晶格不配之異質磊晶

4.1. 研究背景及回顧

4.1.1. 磊晶層轉移 (Layer transfer) 的方法及重要性

晶圓接合一項重要的應用是磊晶層轉移，磊晶層轉移概略來說就是將兩片晶圓進行接合再將其中一片的基材去除，最後，留下的就是轉移的磊晶層，這技術被廣泛的應用於發光二極體及雷射二極體元件 [1-2]，而且已經有不錯的結果。以下將更詳細的介紹是這技術方法，這種技術會使用兩種晶片，其中之一為主動晶片(Active wafer)，主動晶片需利用磊晶技術成長具物理意義的元件結構，又稱為施予晶片(Donor wafer)；另一片是被動基座晶片(Passive base wafer)，這晶片是晶圓接合後接收磊晶層的晶片，又被稱做受予晶片(Accept wafer)，圖4.1指出了磊晶層接合轉移的方法，將主動晶片和被動晶片接合後再將主動晶片的基材去除，最後，就是轉移完的結構。事實上這種磊晶層轉移的方法有幾種比較常被應用的一種是接合-回蝕法 (Bonding and etch back)另一種是常運用於矽晶圓的 Smart cut[®]方法。



1. 接合-回蝕法

這方法是將晶圓接合後的晶片利用選擇性蝕刻(Selective etching)法將主動晶片的基材去除，這步驟就是屬於前圖 4.1 的蝕刻步驟，最後留下被轉移的單晶元件結構被結合於被基座作晶片，接著即能進行元件的製作，這種方式在目前被應用在製作高亮度的發光二極體和雷射二極體 [3-5]，這些論文介紹的流程一樣是先將主動層元件結構製作完成，再轉移至基座被動基板上。這些被動基板是具有一些功能性的，在高亮度發光二極體應用中，因為 AlGaInP 發光二極體只能成長於砷化鎵吸光基板上，激發光被吸收了一部分，因此，這實驗於被動矽晶片上鍍了一些反射金屬層再進行接合，借這些金屬來提高發光二極體亮度。另一方面，雷射二極體的被動基座基板大部分都是為提供一個良好的共振腔，因為晶格匹配的關係 InGaAsP/InP 只能成長在磷化銦(InP)基板上，但是 GaAs/AlAs 這種布拉格反射層(Distributed Bragg reflectors; DBRs)只能在砷化鎵基板上成長，為了結合兩種材料所以必須利用晶圓接合-回蝕法來進行元件製作，下圖 4.2 就是兩者的結構。

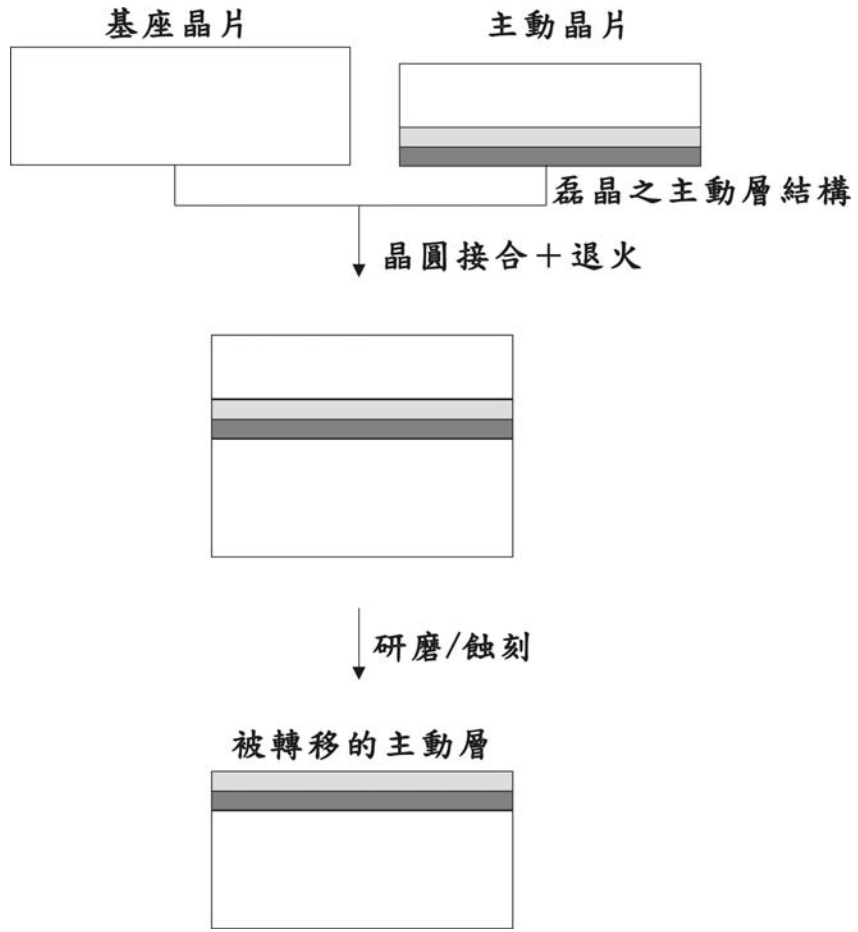


圖 4.1 一般晶圓接合及磊晶層轉移之流程圖

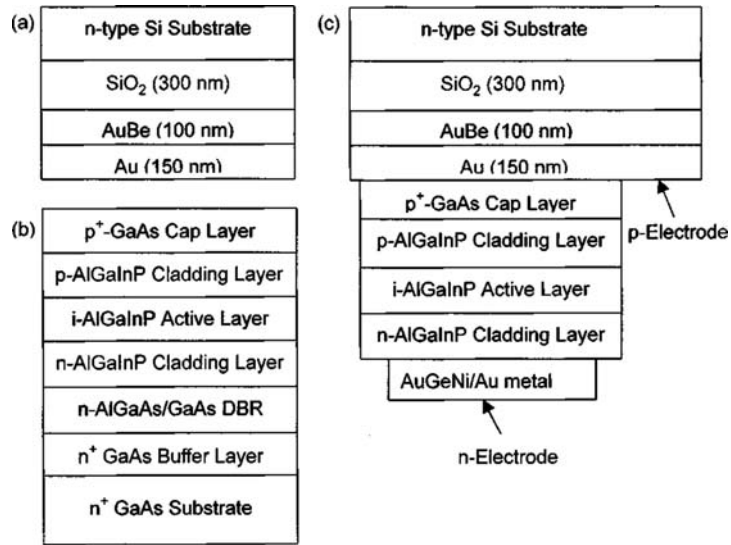


圖4.2(a) 鏡面基板發光二極體之接合結構 [3]

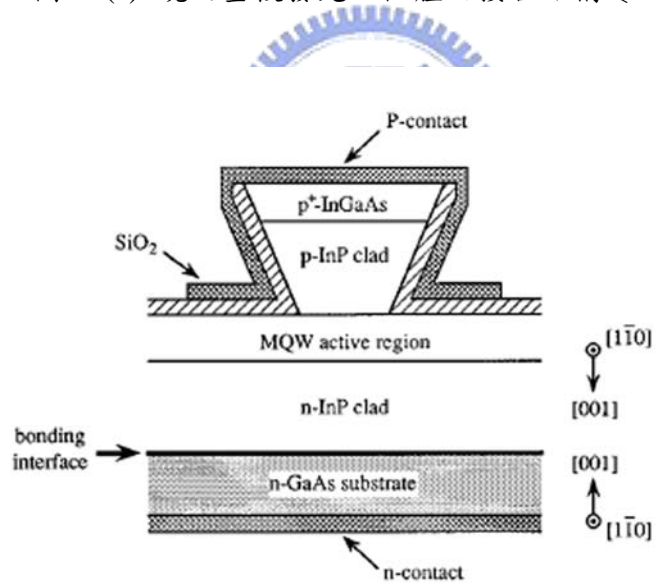


圖4.2(b) 晶圓接合之面射型雷射 [4]

2. Smart cut

這種轉移技術較常應用於矽製程，技術的產生是為了製作絕緣層晶片(SOI wafer)，比起其他製作 SOI 的技術，這方法可以有效控制 SOI 晶片矽主動層的深度、厚度以及其厚度的均勻性，亦可獲得品質佳的矽主動層，以下是其基本的製作流程，Smart cut 的製程可分為四個主要步驟，如圖 4.3。〔6〕而在現今，這項技術亦被運用於矽鍺半導體和具有應變的矽單晶之轉移。以下列出的四個步驟即是轉移的程序：

- (1) 將氫離子利用離子佈植法打入已經有長熱氧化層的 A 晶片中，其離子佈植濃度大約在 3.5×10^{16} 到 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 之間。
- (2) 將 A 與 B 試片經過 RCA 清洗後，將兩者利用親水性接合方式在室溫下接觸，親水性接合的理由是為了稍微降低接合的溫度並且保留氧化層的存在。
- (3) 兩段式退火將晶片接合起來，第一段退火 ($400 \sim 600^\circ\text{C}$) 將晶片 A 分成兩部分：第其中有一部份就是單晶薄薄的矽的，這一部份的矽會被接合在 B 晶片上，接著再將這接合的部分升溫到 1100°C ，使其產生強的化學鍵結。
- (4) 最後再將 SOI 晶圓化學機械研磨 (CMP) 進行拋光，最後即是絕緣層晶片，另一方面，被剝離後的矽晶片將可以再繼續使用以節省資源。

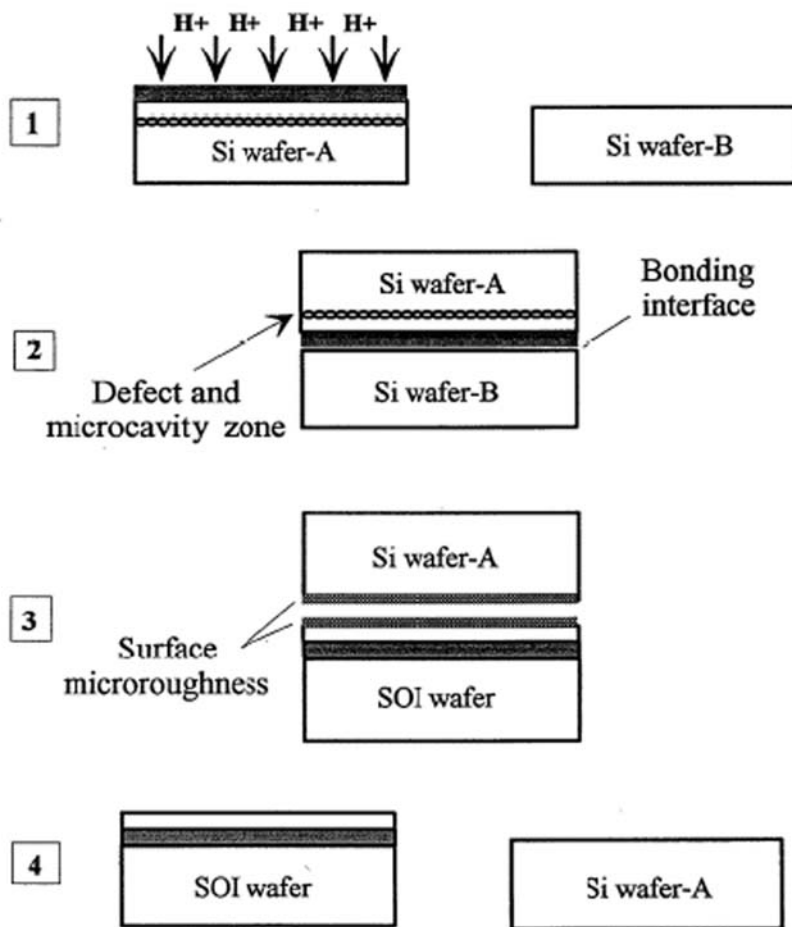


圖 4.3 Smart cut 執行矽磊晶層轉移之方法 [6]

4.1.2. 大晶格不匹配之異質磊晶之介紹

1. 利用緩衝層與絕緣層晶片(SOI)執行異質磊晶

除了一般的晶圓接合方式來解決晶格不匹配的方式外，一般傳統的異質磊晶也有一些技巧來克服這種問題，例如：現在研究最為廣泛的氮化鎵磊晶，到目前為止其晶格完全匹配的基板還是很難找到，因此，必須藉由一些晶體結構和晶格常數相仿的材料來進行異質磊晶，但磊晶前必須先在基板上沈積一些緩衝層(Buffer layer)來磊晶，例如將氮化鎵成長在矽基板上，一般都會在磊晶之前沈積一些非晶質層再進行磊晶，〔7-9〕這方法不只用於氮化鎵磊晶還被應用於矽鍺合金之磊晶成長。〔10,11〕一種方式是利用絕緣層晶片(SOI)來做異質磊晶，〔12,13〕這方法是將SOI中的氧化層添加一些硼和磷，添加於二氧化矽中的這些元素會增加氧化層在高溫時的流動性，因此，高溫磊晶時可以將晶格常數差異所造成的應力釋放，並且會引導晶格失配差排往二氧化矽以下延伸，〔14〕差排往下延伸的吸引力主要是由磊晶層和在二氧化矽層上的映像力(Image force)差所造成，這種映像力是給晶格失配差排來感受的，映像力的大小與材料的剪切模數(shear module)還有磊晶層和二氧化矽上的薄矽厚度比有關係，〔14〕通常磊晶層的厚遠大於在二氧化矽上的矽，而材料厚度與映像力又成反比，因此在磊晶層下的映像力會遠大於磊晶層表面的映像力。〔14〕



$$F = \frac{-kGb^2}{4\pi(1-\nu)d}$$

薄矽層的映像力 (4.1)

$$F^* = \frac{-Gb^2}{4\pi(1-\nu)h}$$

磊晶層的映像力 (4.2)

: shear module
 : Burgers vector
 : Poisson ratio
 : Thickness of Si on SiO₂
 : Thickness of epilayer
 >>d → F>>F*

誠如上面描述的，差排受此力量就會往下移動，如圖4.4，藉著這種效應具晶格常數差異的矽鍺合金將可以磊晶在SOI上面，利用這效應來執行異質磊晶其SOI基材稱為順從基材 (Compliant substrate)，這種基材亦可利用(Twist bonding)旋轉晶圓接合法來製作。

2. 旋轉晶圓接合之基板製作異質磊晶

順從基材的基本意義是可以允許大晶格不匹配之異質磊晶層在此基材執行磊晶的基材，異質磊晶過程中通常可以容許大於 10~15% 晶格常數差，解決大晶格不匹配之異質磊晶，而不會產生所謂的晶格失配差排以及穿透磊晶層的穿透差排。利用旋轉晶圓接合亦可以形成順從基材，這方法最早是由 Y. H. Lo 大約在 1996 年提出的一個技術 [15]，並且已有美國專利於 1999 年提出 [16]，這研究是將兩片表面方向 (Surface orientation) 相同砷化鎵晶片相對旋轉一個角度然後接合在一起，製作流程與基本原理如下圖 4.5 所示。晶圓接合工作是將一片已經具有砷化鎵接合層(10-20 nm) 以及蝕刻停止層砷化鎵晶片接合在另一個砷化鎵晶片，但是，在接合前必須相對旋轉一個角度，接合後將原來具有磊晶層的砷化鎵基材和蝕刻停止層去除，留下一層薄薄砷化鎵接合層在另一片砷化鎵基板上，就是所謂的順從基材，再執行異質磊晶。

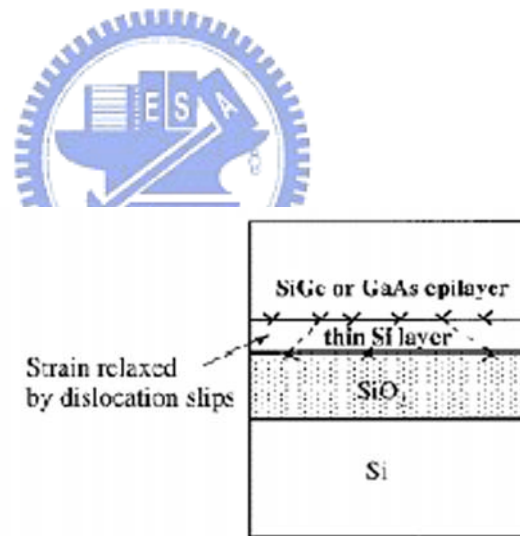


圖 4.4 差排受到映像力往下延伸傳遞之示意圖 [14]

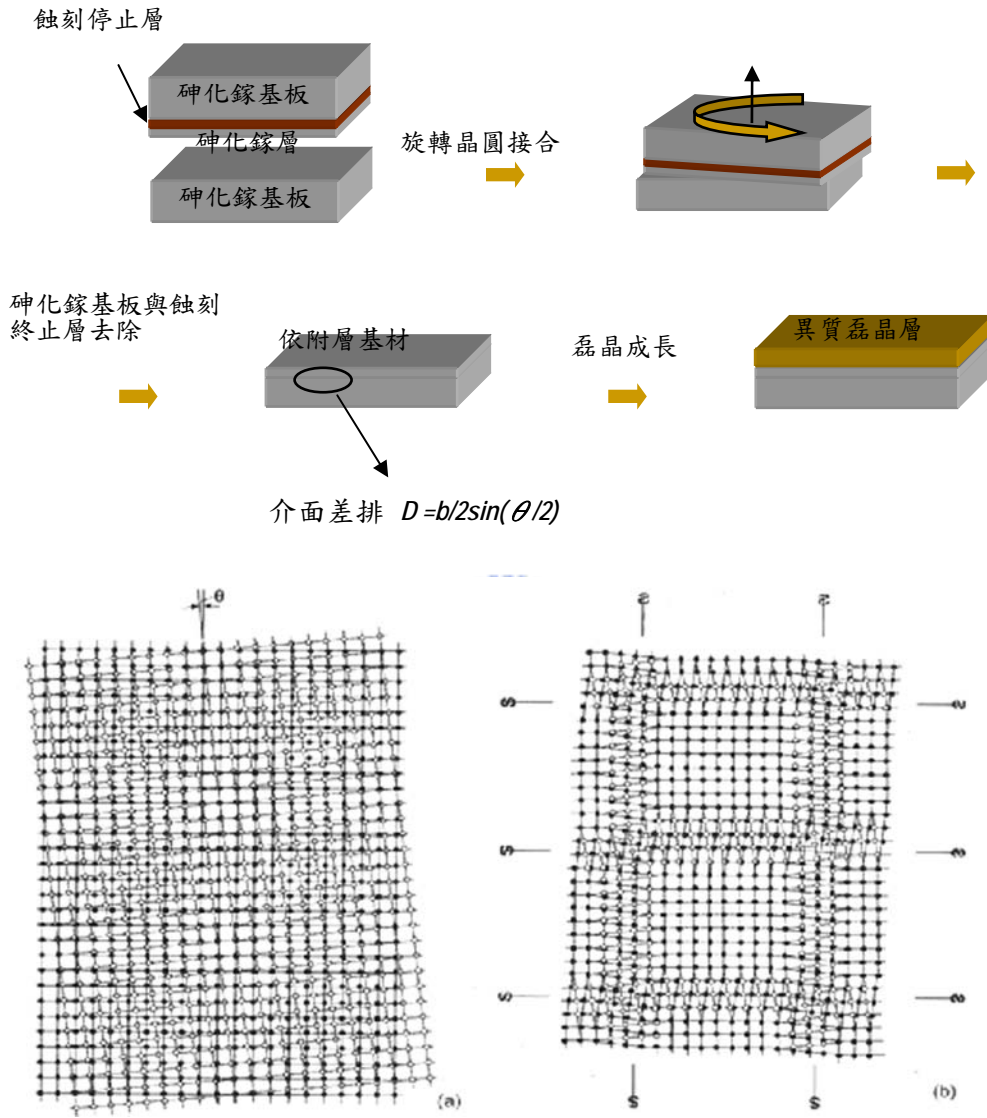


圖 4.5 晶圓旋轉接合製作順從基材之流程

旋轉晶片接合之順從基材是利用差排的概念來解決大晶格不匹配之異質磊晶，於圖4.5中可以看出旋轉角度晶圓接合介面會產生二維陣列 (2-D array) 螺旋差排網，差排網的間距和旋轉的角度有關，這關係可以用Frank's rule來解釋：〔 17〕

$$d = |b| / 2 \sin(\theta/2) \approx b / \theta \quad (4.3)$$

差排網會降低薄砷化鎵整體的接合能 (Bonding energy)，此現象可使薄接合層能隨著異質磊晶層的晶格常數做少量的塑性變性，增加了異質磊晶時晶格調整的可能性，並且，接合能減小也可以讓映像力讓失配差排往下延伸，因此，異質磊晶層可以成長在此基材上面而不會有高密度穿透差排產生。〔 16,18〕這項技術已經被應用於砷化銦鎵 (InGaAs) 的磊晶上。砷化銦鎵與砷化鎵基材是晶格不匹配的，但是使用這項技術可將晶格常數差異約3.7%的砷化銦鎵成功的磊晶在砷化鎵順從基材上，〔 19,20〕砷化銦鎵製作是1.3 μm雷射的主動層材料，這技術不僅成功的將三元合金磊晶在砷化鎵基材上，並且在元件製作後也有不錯的元件表現，而為了比較作者亦將砷化銦鎵異質磊晶在砷化鎵基材上，如圖4.6砷化鎵基材上的磊晶層有高密度的差排，但在順從基材上卻沒有這現象發生，另外，雷射二極體元件特性的表現上順從基材確實較好，因此，這方法是近年來異質磊晶技術的一項突破。

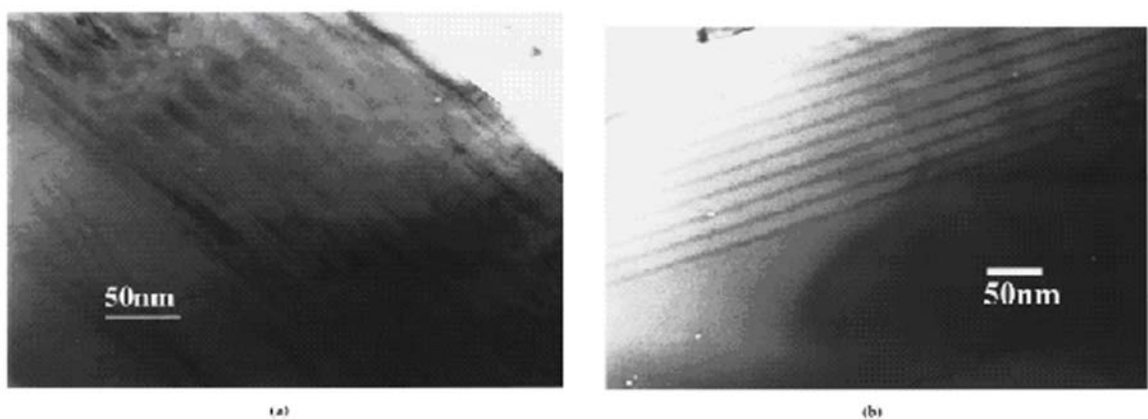


圖4.6 (a) 砷化鎵基材上的磊晶層有高密度的差排; (b) 順從基材上卻沒有高密度差排衍生在磊晶層中〔 19〕

4.2. 利用磊晶層轉移執行大晶格不匹配之 AlGaInP 高亮度發光二極體異質磊晶之研究動機

磊晶成長技術已經能夠很顯著的提升發光二極體的亮度及效率，〔1,21〕磷化鋁鎵發光二極體結構經常成長在晶格匹配的砷化鎵基材上來降低缺陷密度，但是，砷化鎵基材對於此四元合金發出來的紅光來說是吸光基材(absorbing substrate)，吸光基材通常會限制光取出 (Light extraction) 和外部量子效率 (External quantum efficiency)。〔3,5〕晶圓接合技術可以解決上述的一些問題，〔1, 3, 5, 21〕但在光電與發光二極體晶圓元件接合中，發光二極體元件結構要先成長在晶格匹配的基材上，接著在接合至另一試片上，當然接合過程中需要高溫及高壓，這些製程會直接影響到光電元件結構的品質和摻雜的濃度，〔22〕使的元件特性衰退。然而，這些問題可以利用上述的晶圓旋轉接合之順從基材來解決，〔15,16,18,19〕話雖如此，這製程會產生一些接合介面的缺陷 (析出物/孔)，這接合層又特別薄，所以這些缺陷經常往上延伸，造成一些針孔衍生在薄接合層上，後續的異質磊晶時將會讓缺陷延伸到磊晶層。〔23〕如圖 4.7 是將砷化鎵異質磊晶到旋轉接合的砷化鎵順從基材上，黑色部分就是薄砷化鎵接合層剝落區域，這區域會產生高缺陷密度之異質磊晶層。另外，這順從基材有一些限制，即是晶圓接合的強度太強就沒有順從基材效應，相反的若是接合強度太低異質磊晶完必畢後異質磊晶層將會因為薄膜應力剝落。〔24〕因此，為解決磷化鋁鎵 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 異質磊晶及發光效率的問題，這實驗將討論晶圓接合較厚(50 nm)磷化鎵 ($\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$) 異質磊晶種子層 (Seed layer) 於磷化鎵 (GaP) 透明基材再進行異質磊晶。

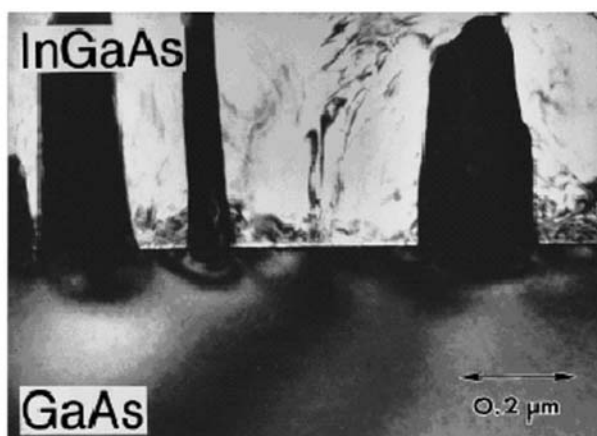



圖 4.7 以砷化鎵晶片製作的順從基材接合後的缺陷(黑色區域)〔23〕

4.3. 晶圓接合以及磊晶層轉移實驗方法及流程

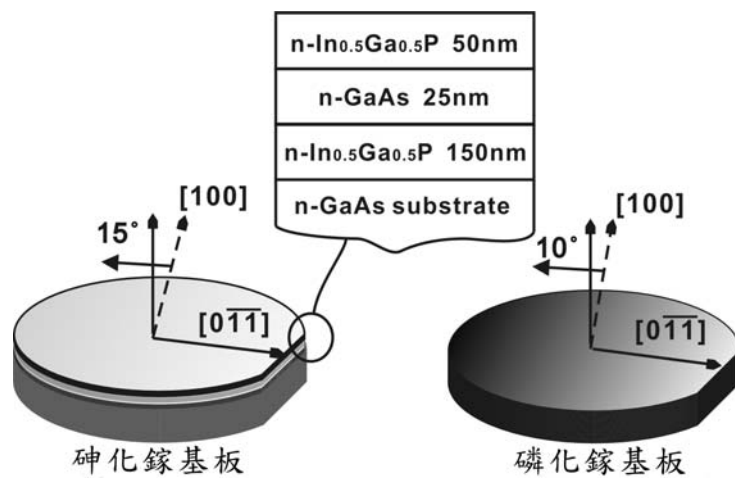
4.3.1. 試片準備

這實驗使用的晶片有兩種：分別是 2 吋的 n 型砷化鎵以及磷化鎵晶片，晶片方向以及晶片的結構如圖 4.8(a)，砷化鎵晶片的晶片表面方向是(100) +15°往(011)方向，目的是為了利用這偏移+15°以增加發光二極體結構的輸出功率 (Output power)，在 Y. Yu 的論文中說明了磊晶基板偏移 15°能有效的增加了紅外光發光二極體的發光功率，〔25〕以此觀念，這偏移 15°的基板將被使用來執行磊晶。圖 4.8(a)中最上層的是厚度 50 nm 的 n-磷化銦鎵是晶圓接合層，另外，25 nm n-砷化鎵/ 150nm n-磷化銦鎵為蝕刻停止層，而在砷化鎵晶片上所有的磊晶層皆是由金屬有機氣相沈積 (Metalorganic chemical vapor deposition; MOCVD) 執行成長，另一方面，磷化鎵晶片的表面方向是(100) +10°往(011)方向。接著利用黃光微影技術(Photolithographically) 製作直線圖形在磷化銦鎵接合層表面上，如圖 4.8(b)，線寬是 20 μ m，線的深度是 25nm 而線的間距是 500 μ m。

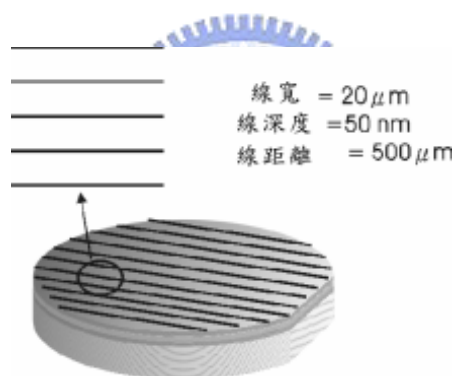
4.3.2. 晶圓接合與磊晶層轉移



晶片備置完成後接著執行晶圓接合工作，但在此之前，晶片需經過清洗工作，首先，利用丙酮以及異丙醇配合超音波震盪去除有機髒污，沖去離子純水之後，再利用硫酸、雙養水和水的混和液去除原生氧化層，再次沖完去離子純水後，短暫的浸泡稀釋過的氫氟酸，最後沖水完去離子純水並利用氮氣吹乾，將砷化鎵及磷化鎵兩晶片在室溫下接觸，圖 4.9 是晶片清洗流程圖。為了得到良好的電性兩晶片接觸時即相對旋轉 180°，最後放進熱膨脹係數差夾具升溫接合，接合溫度為 700°C 時間為 1 個小時，接合是在氫氣保護氣氛中，晶圓接合工作完成之後，去除砷化鎵基材以及雙蝕刻中止層，最後留下的就是具有直線圖案 (50 nm) 磷化銦鎵磊晶種子層，如圖 4.10，為了做比較，晶片表面沒有直線圖案的砷化鎵磊晶片亦被用來做接合。



(a)



(b)

圖 4.8(a)實驗所使用的晶片結構 (b)砷化鎵晶片上的線圖形

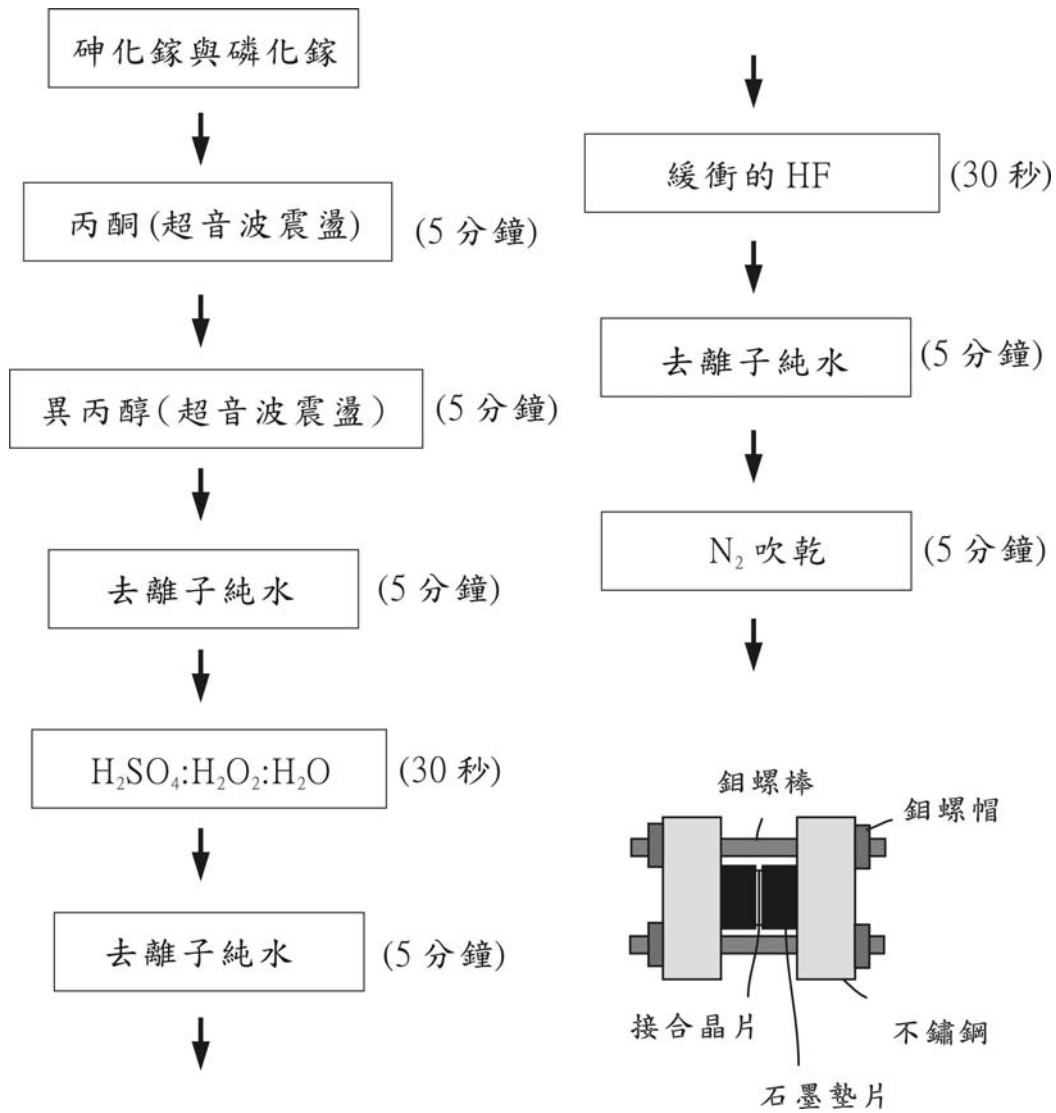


圖 4.9 晶圓清洗程序與接合工作

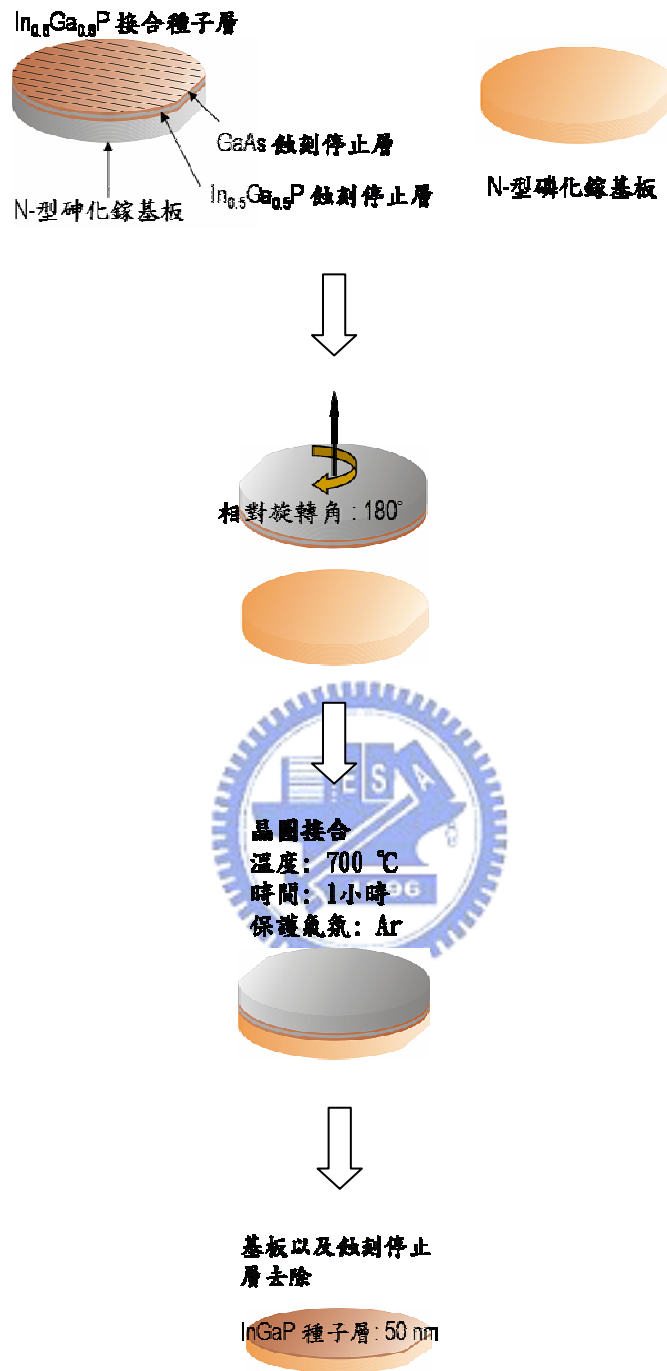


圖 4.10 晶圓接合程序以及磊晶種子層轉移程序

4.3.3. 磊晶層轉移後之分析

1. 轉移層之巨觀分析－紅外線影像觀察

界面的觀察是利用一般的光學顯微鏡配合紅外線 (IR) 穿透光源來觀察，圖 4.11 是實驗裝置，紅外線會穿透試片並被 CCD 偵測器感應，這訊號能夠傳到電腦成像。觀察原理試片如下：當紅外線穿過接合試片介面時，若是介面存在缺陷，紅外線會因為通過不同的介質會產生反射現象，因此成像在缺陷處會有較暗的對比，但是，在無缺陷的區域就會呈現較亮的對比，藉由此原理就能鑑別介面缺陷。

2. 磷化銦鎵轉移層的微觀結構觀察－穿透式電子顯微鏡分析

觀察介面磷化銦鎵及磷化鎵接合介面微觀結構，以瞭解介面的型態亦即缺陷的分佈，並了解其與物理性質的關係。

3. 殘留應力鑑定－光子激光(Photo Luminescence; PL)能譜圖

接合轉移層的殘留應力是由光子激光能譜(簡稱 PL)鑑定，PL 的基本原理是利用光子源(一般為雷射)射入材料中，材料吸收此光子能量後價電帶 (Valence band) 的電子被轉換導電帶 (Conductive band) 上，再來，材料導電帶的電子會再度掉回到價電帶因而發光，而發光的波長與能隙(Band gap)的關係如下：

$$E_g = hv = h \frac{c}{\lambda} \quad (4.3)$$

E_g : 能隙 (band gap) (eV)

h : 普蘭克常數 (Planck constant) (eV.s)

c : 光速 (cm/s)

λ : 波長 (nm)

本實驗是量測磷化銦鎵轉移前後的 PL 能譜來分析應力的殘留量，首先，應力對磷化銦鎵的影響必須瞭解，下圖 4.12 的能帶圖說明了能隙和應力的關係，如圖 4.12 所示，當半導體光電材料受壓應力 (Compressive stress) 時會造成原子間距變小，原子間的排斥力變大，因此，能隙就會變大，造成 PL 波長會變短，這就是一般所謂的藍位移 (Blue shift)，相反的當材料受拉應力 (Tensile stress) 能隙會變小，PL 波長會變長，也就是紅位移 (Red shift)。

4. 接合介面電阻分析

接合介面電阻往往影響到整體的半導體元件應用，因此，它亦是一項重要的因素，試片接合後將整面的金屬利用電子束蒸鍍鍍附上，金屬種共有三層分別是 Ni/Ge/Au (30/70/200 nm)，鍍完之後經過快速退火，最後利用快速鑽石切割機將試片切成 $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ ，最後再進行電性量測，為了瞭解電性與接合角度的關係。

4.3.4. 磷化鋁銦鎵($(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$) 異質磊晶

1. 磷化鋁銦鎵異質磊晶製程

將磷化鋁銦鎵 (以 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 表示) 利用金屬有機氣相沈積成長於有直線圖形的磷化銦鎵基材上，另外，為了做比較亦將此四元合金成長在晶格匹配的砷化鎵以及晶格不匹配的磷化鎵基材上，如圖 4.13，其成長的順序先成長一層厚度為 120nm 的磷化鋁($\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$)，成長溫度為 730°C ，接著成長厚度為 750 nm $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 四元合金，其成長溫度為 820°C ，兩種磊晶層成長速率大約都是 0.46 nm/sec。

2. 異質磊晶層分析

- (1) 表面缺陷觀察—原子力顯微鏡 (Atomic force microscope; AFM)
- (2) 異質磊晶層之缺陷觀察以及成分鑑定—穿透是電子顯微鏡與能量散佈 X 光分析(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy; EDX)分析成分
- (3) 光子激光(Photo Luminescence; PL)能譜圖
- (4) 快速退火對異質磊晶層的影響

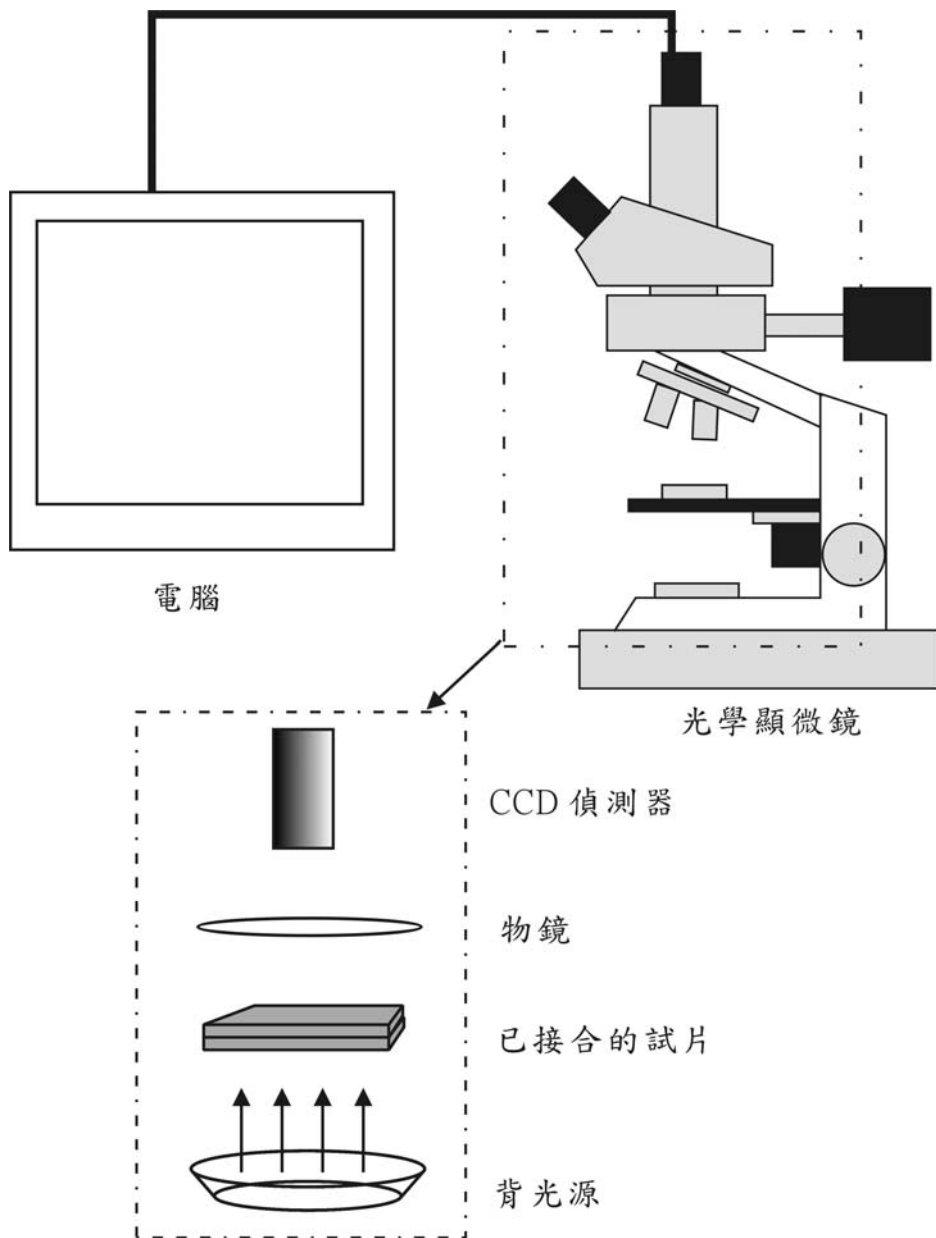


圖 4.11 紅外線光學穿透顯微鏡示意圖

Biaxial Strain Induced Energy Bandgap Splitting

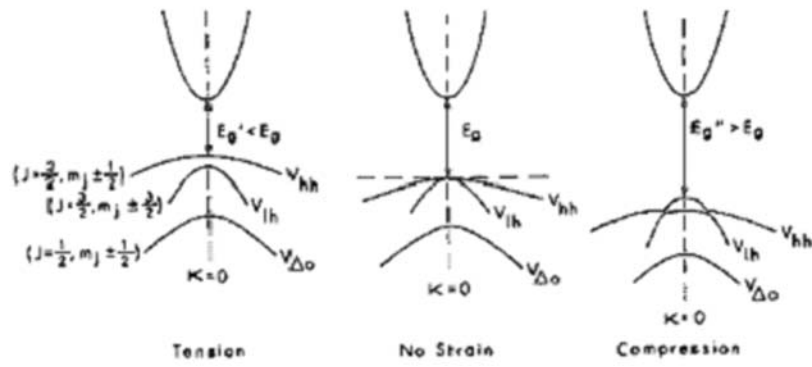


圖 4.12 磷化銦鎵有無受到拉伸或壓縮應力的能帶變化 [26]

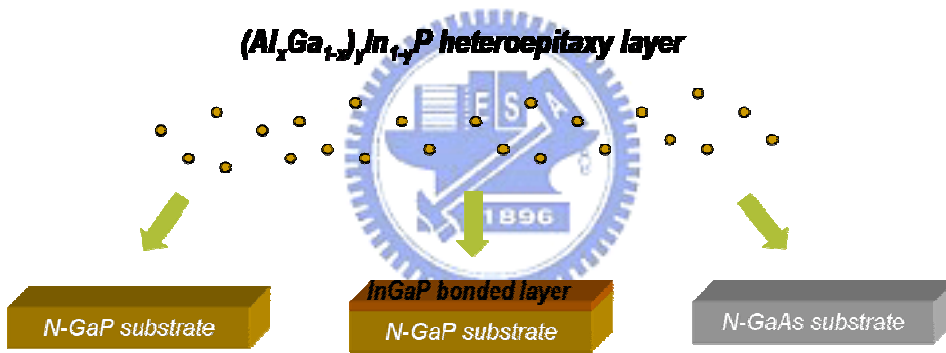


圖 4.13 磷化鋁銦鎵分別沈積在三種不同的材料