

以光電化學氧化法成長砷化鎵氧化層之特性研究

李欣縈

國立成功大學電機資訊學院光電工程學系

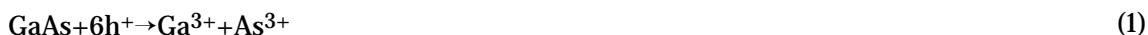
hylee@ee.ncku.edu.tw

J. Electrochem. Soci., vol. 155, pp. G141-G143 (2008)

傳統的半導體元件材料，大部份是以矽為最主要的製造材料，矽有相當多的優點，但矽在某些方面並不是最佳的選擇，例如砷化鎵(GaAs)的電子遷移率(electron mobility)比矽大了六倍，這可以直接轉換成電晶體速度的增加，而且矽是一種間接能隙(indirect bandgap)材料，矽沒有辦法應用在光電材料上。所以砷化鎵晶片目前仍被廣泛應用於微波通訊積體電路上，因為和矽比較起來，砷化鎵材料具傳輸速度快、能隙寬、良好異質介面及高崩潰電壓等優點。但砷化鎵無法像矽材料一樣，具有高穩定的矽氧化物，直接作為金氧半場效電晶體之閘極絕緣層。所以於本文章中，以光電化學氧化法(PEC)直接於n型砷化鎵的表面成長氧化層，並對氧化層做不同溫度的熱處理，使氧化層的表面更為緻密，以表面輪廓分析儀分析氧化層的厚度變化，以能量散佈光譜儀(EDS)判定氧化層的元素組成，以低掠角X光繞射分析儀(GIXRD)分析氧化層的結晶特性，並以X射線光電子能譜(XPS)分析氧化層之元素之鍵結方式，以獲得最佳氧化層之成長條件及熱處理條件。



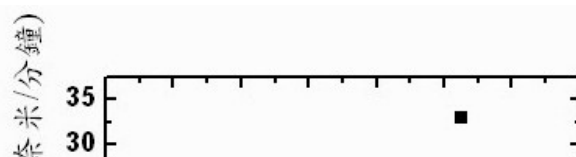
早期許多文獻利用光電化學方法蝕刻砷化鎵[1]，此種方法對砷化鎵具有較快的蝕刻速率，且對於n型及p型之間具有良好的選擇性蝕刻。而蝕刻砷化鎵的過程可分為兩個化學反應的過程，即是先將砷化鎵氧化，再利用酸鹼溶液將砷化鎵氧化層溶解，達到蝕刻砷化鎵的效果。而所謂光電化學氧化法的機制，可由能帶圖瞭解，而氧化與蝕刻主要發生在液體/半導體界面，一般文獻是利用蕭特基介面(Schottky contact)的模型描述液體/半導體界面(electrolyte/semiconductor interface)的能帶變化，所以會在半導體表面形成一空乏區，當對砷化鎵照射一能量大於其能隙的光源，會於砷化鎵表面空乏區產生電子電洞對，對n型砷化鎵而言，其表面空乏區的電子(e⁻)-電洞(h⁺)對，受到空乏區內建電場的作用，會驅使電洞往液體/半導體界面移動，而電子會往半導體內部移動，移往液體/半導體界面的電洞會與半導體產生氧化反應，其化學半反應式如下所示[2]:



由上述成長砷化鎵氧化層的化學半反應式中，了解電洞(h⁺)在氧化的過程中扮演關鍵的角色，其氧化速率可以由電解液中的酸鹼值或由氬-氖雷射的光強度所控制。

光電化學氧化法直接於半導體表面氧化之實驗架構，是以鉑(Pt)當作電極，而其中連接半導體的部份為陽極，與電解液接觸的則是陰極，所使用的光源為波長632.8nm的氬-氖雷射(He-Ne laser)，其光強度為6.8mW/cm²，並使酸鹼溶液檢測器量測稀釋酸鹼溶液的pH值，實驗中所採用的試片，先在其邊緣蒸鍍上金鍍鎳/金(AuGeNi/Au)金屬與鉑電極接觸，有利於化學反應電流之傳導，另外由於被金屬電極披覆的區域並沒有與電解液接觸，因此氧化反應只會發生在無金屬電極處，因此可藉由金屬電極為量測的標準，量測砷化鎵氧化層之成長厚度。

首先研究以不同的化學溶液作為電解液，探討其對氧化層成長速率之影響，圖1為n型砷化鎵試片在不同的pH值電解液中的氧化層在直徑為200 μm的圓區域之



成長速率與蝕刻速率，其中使用稀釋鹽酸及稀釋氨水分別作為pH<7.0及>7.0的電解液，於實驗結果發現當pH<3.5及pH>9.0皆是氧化層蝕刻速率等於或大於氧化層成長速率，故無氧化層形成，唯有pH=3.5時，其氧化成長速率大於蝕刻速率，故本研究中使用pH=3.5的電解液成長氧化層。在實驗中我們對n型砷化鎵做不同時間的氧化層成長厚度測試，圖2為n型砷化鎵的氧化層厚度及成長速率與成長時間關係圖，由實驗結果發現當成長時間越長，這兩種半導體利用光電化學氧化法直接於其上沉積氧化層的速率會隨著成長的時間變長而有變慢的趨勢，這是因為當成長時間變長時，直接於半導體表面成長的氧化層越來越厚，而導致電解液較難與電洞產生反應而形成氧化層，故其氧化層的成長速率會變慢，此現象與利用熱氧化法於矽上成長二氧化矽之情況相似。為使氧化層的緻密度提升，將對氧化層進行熱處理；在氧氣環境下，分別以溫度為200、300及400 熱處理，處理時間分別為10、20、30及40分鐘，圖3以表面輪廓分析儀為n-GaAs氧化層進行熱處理後的厚度變化量測，由結果得知，氧化層經熱處理後，其厚度變薄，緻密性提升，在經過熱處理30分鐘後，氧化層的厚度變化趨於穩定狀態。在材料分析方面，為確認氧化層之成份，故將以能量散佈光譜儀(EDS)分析不同溫度熱處理氧化層30分鐘後之成份組成；我們可以很明顯地量測到Ga與As與O的訊號，O/(Ga+As)的原子百分比分別為1.39, 1.43, 1.51 and 1.52。利用以X射線光電子能譜(XPS)分析氧化層之元素之鍵結方式，將對Ga3d及As3d軌域分析其化學態及鍵結，其結果分別如圖4(a)及(b)所示，於圖4(a)之Ga3d軌域能譜圖中，在未經熱處理之光電子訊號中，分別於21eV及19.4eV得到三氧化二鎵(Ga₂O₃)與砷化鎵之訊號，而砷化鎵氧化層各別經200、300與400 之氧氣熱處理30分鐘後，分別於21.6eV、21.8eV與22.1eV得到三氧化二鎵之訊號。於圖4(b)之As3d軌域能譜圖中，在未經熱處理之光電子訊號中，分別於44.9eV及41eV得到三氧化二砷(As₂O₃)與砷化鎵之訊號，而砷化鎵氧化層經200、300與400°C之氧氣熱處理30分鐘後，分別於45.5eV、46.3eV與46.9eV得到三氧化二砷之訊號。經由X光光電子能譜分析砷化鎵氧化層亦是由三氧化二鎵與三氧化二砷所組成，此結果與X光繞射量測可相互驗證。因此，於化學半反應式(1)可改寫成如下的式子：



另經過熱處理的n型砷化鎵氧化層由以低掠角X光繞射分析儀(GIXRD)量測其結晶性，其結果如圖5所示，經溫度300及400 熱處理的氧化層具有(401)三氧化二鎵、(111) β -三氧化二鎵及(210)三氧化二砷之訊號，而未經熱處理的氧化層無訊號。

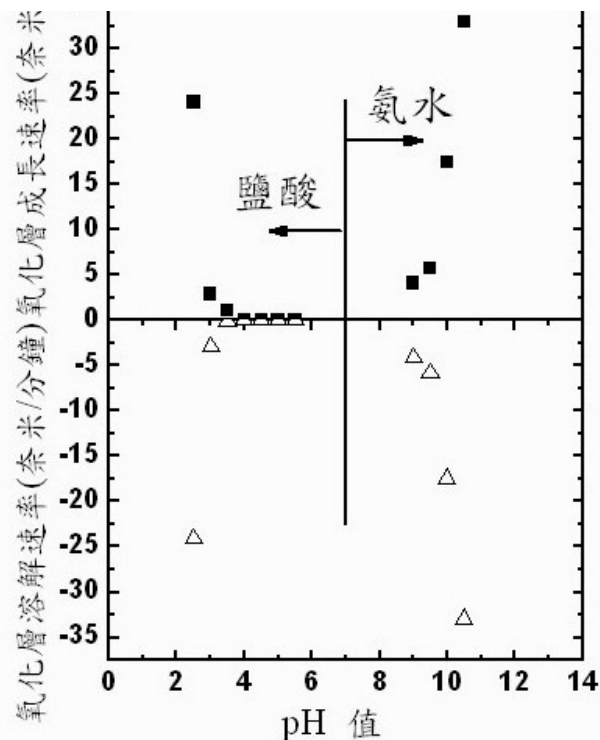
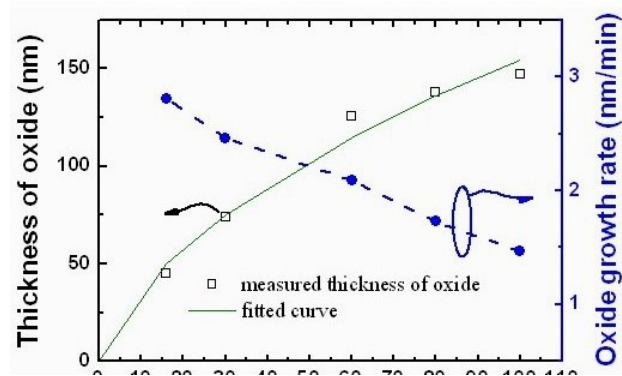


圖1 n型砷化鎵試片在不同的pH值電解液中的氧化層在直徑為200 μm 的圓區域之成長速率與蝕刻速率。

圖3以表面輪廓分析儀為n-GaAs氧化層進行熱處理後的厚度變化量測，由結果得知，氧化層經熱處理後，其厚度變薄，緻密性提升，在經過熱處理30分鐘後，氧化層的厚度變化趨於穩定狀態。在材料分析方面，為確認氧化層之成份，故將以能量散佈光譜儀(EDS)分析不同溫度熱處理氧化層30分鐘後之成份組成；我們可以很明顯地量測到Ga與As與O的訊號，O/(Ga+As)的原子百分比分別為1.39, 1.43, 1.51 and 1.52。利用以X射線光電子能譜(XPS)分析氧化層之元素之鍵結方式，將對Ga3d及As3d軌域分析其化學態及鍵結，其結果分別如圖4(a)及(b)所示，於圖4(a)之Ga3d軌域能譜圖中，在未經熱處理之光電子訊號中，分別於21eV及19.4eV得到三氧化二鎵(Ga₂O₃)與砷化鎵之訊號，而砷化鎵氧化層各別經200、300與400 之氧氣熱處理30分鐘後，分別於21.6eV、21.8eV與22.1eV得到三氧化二鎵之訊號。於圖4(b)之As3d軌域能譜圖中，在未經熱處理之光電子訊號中，分別於44.9eV及41eV得到三氧化二砷(As₂O₃)與砷化鎵之訊號，而砷化鎵氧化層經200、300與400°C之氧氣熱處理30分鐘後，分別於45.5eV、46.3eV與46.9eV得到三氧化二砷之訊號。經由X光光電子能譜分析砷化鎵氧化層亦是由三氧化二鎵與三氧化二砷所組成，此結果與X光繞射量測可相互驗證。因此，於化學半反應式(1)可改寫成如下的式子：

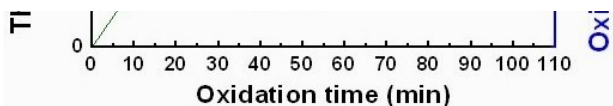


圖2 n型砷化鎵使用光電化學氧化法的氧化層成長速率，其光強度為6.8mW/cm²。

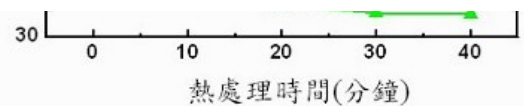


圖3 n型砷化鎵氧化層進行不同溫度熱處理後的厚度變化圖。

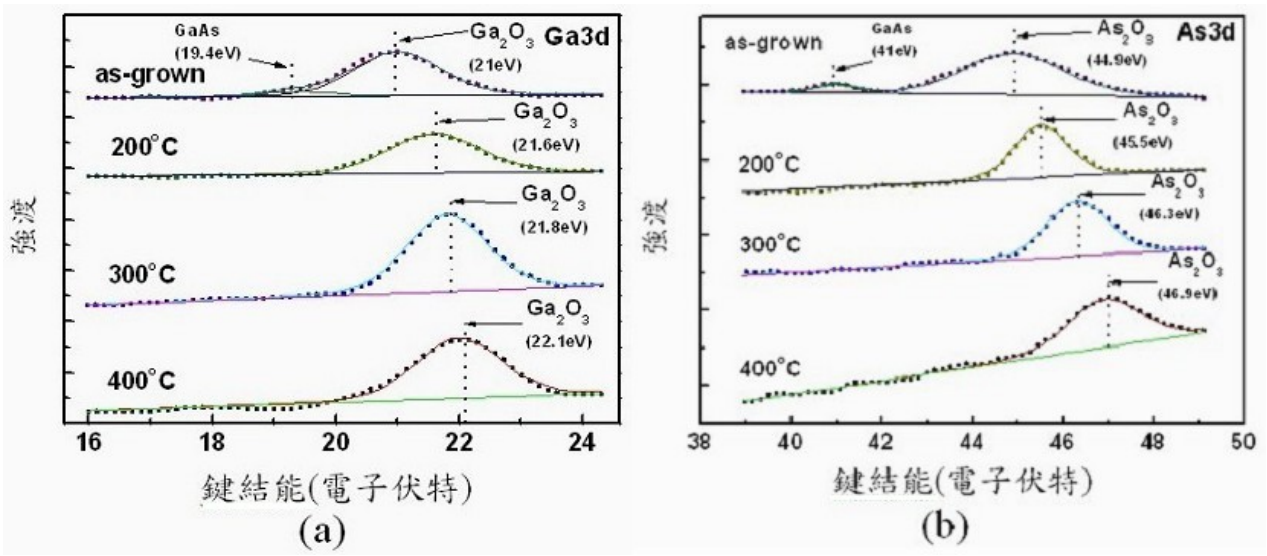


圖4 n型砷化鎵氧化層未經熱處理與熱處理後之(a)Ga3d及(b)As3d軌域之X光光電子能譜圖。

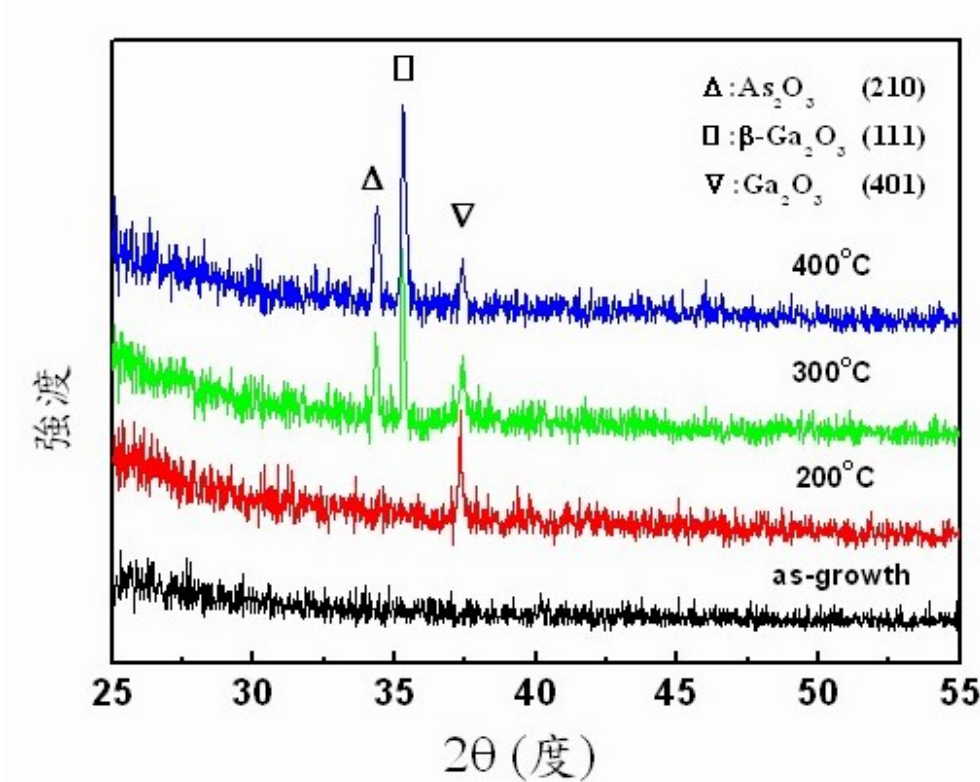


圖5 n型砷化鎵氧化層未經熱處理與經過熱處理後之X光繞射圖。

本研究的目的是利用光電化學氧化法直接於n-砷化鎵表面成長氧化層，其成長氧化層之條件為利用光強度為6.8W/cm²之氬-氟雷射，電解液為稀釋之鹽酸pH=3.5。並對氧化層進行熱處理，經熱處理後，其厚度變薄，緻密性提升，於經過熱處理30分鐘後，氧化層的厚度變化趨於穩定狀態。由能量散佈光譜儀、X射線光電子能譜儀及低掠角X光繞射分析儀的量測結果，可得n-砷化鎵氧化層的成份有三氧化二鎵及三氧化二砷所組成，

本氧化層將可應用於金氧半場效電晶體中，作為元件之閘極氧化層。

[1]E. H. Chen, D. T. McInturff, T. P. Chin, M. R. Melloch and J. M. Woodall, "Use of annealed low-temperature grown GaAs as a selective photoetch-stop layer", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, pp. 1678-1680 (1996). [2]J. van de Ven and H. J. P. Nabben, "Anisotropic Photoetching of III-V Semiconductors", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, pp. 144-152 (1991).

Copyright 2009 National Cheng Kung University