

InP/ GaAs 材料和器件的直接键合

谢 生¹, 陈松岩¹, 王水菊², 何国荣¹, 林爱清¹, 陈 朝¹

(厦门大学 1. 物理系; 2. 分析测试中心, 福建 厦门 361005)

摘 要: 采用三步法在 GaAs 衬底上实现 InP 材料的键合, 通过 X-射线光电子谱 (XPS) 对样品键合界面进行化学价态和深度分布分析。结果表明, 键合温度小于 450 °C 时, 样品界面主要由三维氢键网络组成; 大于 450 °C 时界面处发生互扩散, 族元素主要在界面处富集, 而 族元素具有较深的扩散。因此提出界面层以 InGaAs、InGaP 为主, 这种界面化学态的变化对样品的 $I-V$ 特性和键合强度都具有实质意义的影响, 同时由于异质结带阶的存在, 要获得良好的电学性质和强度, 键合温度并不是越高越好, 而是存在一个最佳温度。最后, 在 GaAs 衬底上成功地键合了 InGaAs/InP 光电探测器。

关键词: 直接键合; X-射线光电子谱; $I-V$ 特性; 键合强度; 探测器

中图分类号: TN305 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001 - 5868(2004)06 - 0426 - 04

Direct Wafer Bond of GaAs/ InP Materials and Devices

XIE Sheng¹, CHEN Song-yan¹, WANG Shui-ju², HE Guo-rong¹, LIN Ai-qing¹, CHEN Chao¹

(1. Department of Physics; 2. Analytical and Testing Center, Xiamen University, Xiamen 361005, CHN)

Abstract: GaAs/InP materials are successfully bonded at 350 °C by three-step method. The chemical states and depth profile of bonded InP/GaAs interface are analyzed by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the bonded interface is made from the networks of hydrogen when the annealing temperature below 450 °C, but the interdiffusion at InGaAs (or/and InGaP) interface is carried out when the temperature above 450 °C, and the $I-V$ characteristics and bonding strengths depend strongly on the change of chemical states. To obtain excellent $I-V$ characteristics and bonding energy, the annealing temperature should be optimized. Based on our experimental results and the discussions, the mechanism of GaAs/InP direct bonding is proposed. In the end, InGaAs/InP detectors are successfully bonded on the GaAs substrate at 450 °C.

Key words: direct bonding; XPS; $I-V$ characteristic; bonding strength; detector

1 引言

晶片直接键合技术是继平面工艺之后的又一次技术革新,它是通过分子间或原子间的相互作用力而使两片分立的晶片成为一体化的新技术。自从 1990 年 Z. L. Liao 等^[1]首次将该技术用于 III-V 族化合物半导体之后,就被广泛应用到制备高性能的光电器件^[2]和光电集成电路(OEIC)中^[3]。目前

该技术已成为集成光电子领域的一项重要技术。

由于不同半导体材料晶格常数、热膨胀系数的差异以及晶向偏转等因素的存在,在键合界面处产生了释放应变的过渡层。过渡层不仅影响键合强度,而且也会影响电学特性。目前对过渡层的研究多集中在界面“空洞”、电学性质、界面形貌和键合强度等方面,而对过渡层更深层次元素分布和化学价态以及对界面电学特性和机械特性的影响等报道较少。

本文采用三步法在 GaAs 衬底上实现 InP 材料

收稿日期:2004 - 04 - 22.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(60006004)。

的键合,用 X 射线光电子谱(XPS)对过渡层的化学组分和元素分布进行了研究,结果表明,键合温度小于 450 时,样品界面主要由三维氢键网络组成;大于 450 时界面处发生互扩散,族元素主要在界面处富集,而族元素具有较深的扩散。因此我们提出界面层以 InGaAs、InGaP 为主,这种界面化学态的变化对样品的 I-V 特性和键合强度都具有实质意义的影响,同时由于异质结带阶的存在,要获得良好的电学性质和强度,键合温度并不是越高越好,而是存在一个最佳温度。结合界面表征,我们给出了 GaAs/ InP 异质键合的键合机理。最后,我们在 GaAs 衬底上成功地键合了 InGaAs/ InP PIN 光电探测器。

2 实验

实验用的 InP、GaAs 晶片是镜面抛光的(100)晶向、掺杂浓度为 $(1 \sim 2) \times 10^{19}$ 的 n 型晶片。键合之前先用甲苯、丙酮、乙醇溶液对晶片超声清洗,去除表面沾污,再用 $5\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 溶液刻蚀 GaAs、InP 表面的氧化层和金属沾污,之后用去离子水反复冲洗晶片,最后将 GaAs、InP 晶片在稀 HF 溶液中贴合,采用三步法(关于本方法的详细叙述见文献[4])抽取界面多余的水分,放入键合设备进行加压热处理,退火 3 h。

为了测量电学性质,分别用 AuIn 合金和 In 做 n-GaAs 和 n-InP 的欧姆接触,在 320 的高纯 N_2 气氛中合金 10 min。I-V 曲线的实验数据是通过 XI4810 半导体晶体管特性图示仪测得的。另外,用环氧树脂将样品粘在铁块上,用拉力测试仪进行测试。样品强迫拉开之后,立即放入 XPS 的分析室。XPS 实验数据是通过美国 PHI 公司的 PHI Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe X 射线光电子能谱仪采集得到的。其基础真空优于 1×10^{-7} Pa,X 射线源为带单色器的 Al K 射线(1486.6 eV),激发功率为 25 W,分析器通过能为 29.35 eV,光电子出射角为 45° ,X-ray 束斑为 $100 \mu\text{m}$, Ar^+ 离子枪电压为 4 kV,溅射区域为 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。

3 界面特性

图 1 是 450 退火 InP/ GaAs 材料的 XPS 全扫描谱,其中图 1(a)是 GaAs 侧表面的谱图,从图中可以看到样品表面除了 Ga、As 元素以及扩散过来的

In 外,还有微量 O 元素。

图 1(b)是 InP 侧表面的谱图,和图 1(a)类似,InP 侧表面除了本底元素 In 和 P 以及扩散到界面附近的 Ga、As 外,也有微量的 O 元素存在。O 的存在是由于测试样品在拉伸劈裂后,在大气环境中装入分析室,表面氧化引入的。虽然样品在 HF 溶液中贴合,但在 InP/ GaAs 键合界面全谱图及 F1s 精细谱中并没有观测到 F 的特征谱线,这和 Si、InP 进行疏水处理后键合样品的 XPS 分析是一致的[5],我们认为 F 在样品退火过程中从界面脱附,逃逸出去了。由于 XPS 自身的限制,无法对 H 元素进行研究,但由 As 和 P 的烷类裂解温度可知,在 450 温度下界面很少有 H 存在的可能性。因此,我们认为 InP/ GaAs 样品中的 H 在热处理过程中和 F 一样,也从界面逃逸了[6]。这说明采用三步贴合法不仅可以去除界面多余水分,减少退火过程中“气泡”的影响,从而提高键合成功率,而且避免了其他杂质的沾污,保证高的键合质量。

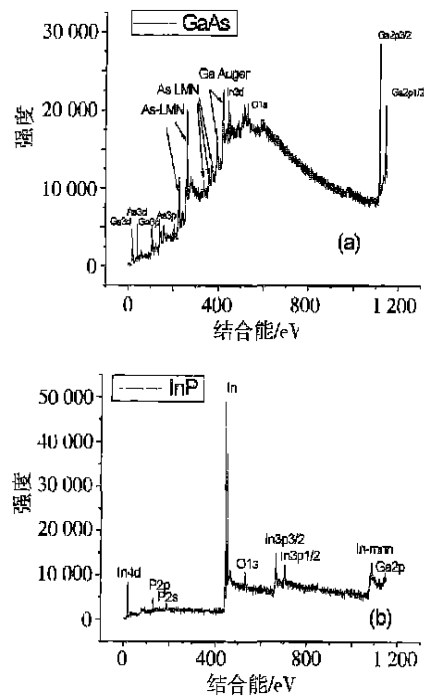


图 1 InP/ GaAs 异质键合界面的 XPS 全扫描谱

通过对采集元素精细谱作谱线面积的积分,将各元素经灵敏度校正后的谱线面积对溅射深度作图,如图 2 所示,展示了 In、Ga、As、P 四元素沿纵深方向的相对变化。从图中可以看到,除 P 元素外,Ga、As、In 发生相互扩散,界面附近形成 InGaAs(和/或 InGaP)过渡层。随着扩散深度的增加,Ga、As 在 InP 界面及 In 在 GaAs 界面的含量逐渐降低。当

溅射刻蚀 3 nm 后, Ga、As 和 In、P 基本趋于各自的化学计量比, 由此可以推断出过渡层的厚度约为 6 nm。从图中还可以看到, P 在 InP 表面的浓度高于本底浓度, 即出现表面富集, 但没有扩散到 GaAs 中, As 在 InP 侧表面附近的含量高于 Ga。一般解释认为由于 As 和 P 具有挥发性, 当键合温度大于 350 时, As 和 P 便从各自的化合物中分离出来, 在界面富集。随着温度的升高和退火时间的增长, GaAs、InP 化合物中原子的扩散系数增大, 开始相互扩散进入对方。在 InP 侧表面附近 As 含量高于 Ga, 而 Ga 的扩散深度大于 As, 这是因为直接键合界面附近 Ga 的扩散系数大于 As, 使得 As 在表面附近积累引起的。P 只在表面富集而没有扩散进 GaAs 中未见文献报道, 我们的定量分析表明, 界面处族元素的扩散深度很小, 仅仅是微量的互扩散, 而族元素扩散比较多, 具有一定计量的化学比, 这样界面层主要从 InGaP 或 InGaAs 三元系组分材料为主。

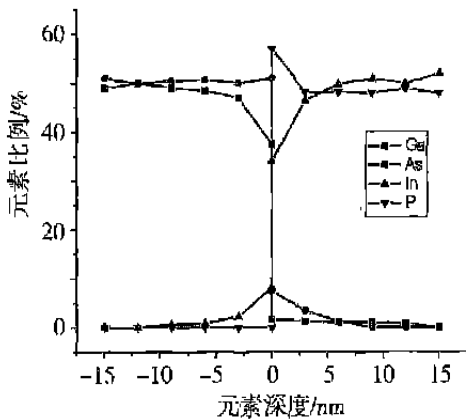


图 2 元素深度分布曲线

图 3 给出了不同退火温度的 n-InP/n-GaAs 直接键合样品的 I-V 特性曲线, 从图中可以看出, 350 样品的 I-V 曲线基本呈线性, 电阻很小, 而 380

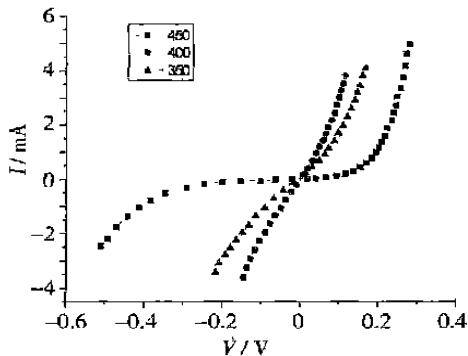


图 3 n-InP/n-GaAs 异质键合的 I-V 特性

和 450 样品的 I-V 曲线则呈现不同程度的整流特性, 在外加电压很小时, 电流上升缓慢, 当超过一定的电压以后, 电流迅速上升。从图中还可以看到不同温度键合样品的 I-V 曲线差别很大, 450 样品具有较大的结电压, 且正反向阈值电压明显不同, 反向阈值电压比正向阈值电压大得多, 而 380 样品结电压很小, 正反向阈值电压基本相同。

图 4 给出了键合强度随退火温度变化的关系曲线, 从图中可以看出, 平均键合强度强烈依赖于键合温度。350 的键合强度很小, 只有 1.20×10^6 Pa, 随着温度的上升, 键合强度迅速增加, 到 500 键合强度增加为 2.50×10^6 Pa。

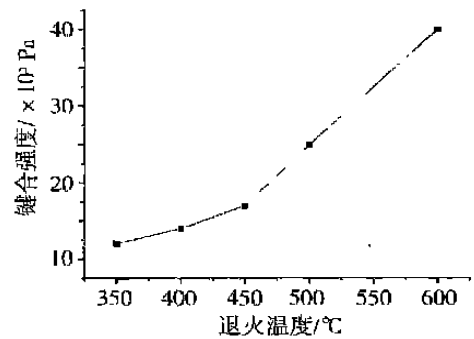


图 4 n-InP/n-GaAs 异质键合的键合强度

根据 I-V 曲线和键合强度随温度变化的曲线, 我们提出了 InP/n-GaAs 异质键合的物理模型。首先晶片在稀 HF 溶液中浸泡后, 表面的悬挂键被 H 终止, 如图 5(a) 所示。当 GaAs、InP 晶片在稀 HF 中相互贴合后, 两片晶片借助晶片间吸附 HF 的氢键彼此键合在一起。当用三步法抽取界面多余水分后, 界面的水分和 HF 大大减少, 界面通过几个分子层厚度的氢键结合。随着退火温度的升高, 界面多余的 HF 挥发出去, 界面的氢键网络只有两个氢原子层的厚度, 界面形成三维氢键网络, 如图 5(b) 所示, 350 的 XPS 分析没有发现 GaAs、InP 互扩散, 证明了界面只有三维氢键网络。由于此时晶片主要依靠氢键实现键合, 因此键合强度不高, 正如 350 的键合强度所示, 只有 1.20×10^6 Pa。由于此时的氢键网络过渡层只有两个氢原子层的厚度, 界面电子主要以隧穿方式通过界面, 因此 350 样品的 I-V 曲线呈线性, 电阻很小。当温度大于 350 后, 疏水表面开始发生如下的化学反应^[7]: $M-H + H-N$
 $M-N + H_2$ (其中 M、N 是电负性比较强的族金属), 同时 As、P 开始挥发, GaAs 和 InP 发生互扩散, 使界面附近形成三维氢键网络和 InGaP、InGaAs

薄层的过渡层,如图 5(c)所示。由于界面价键有部分共价键,键合强度大于 350 样品。 $I-V$ 曲线也由于 InGaAs、InGaP 过渡层的存在而出现一定的结电压。当温度超过 450 后,化学反应变得更强烈,产生大量的 H_2 脱离界面逃逸,同时随着 III 族元素的挥发,产生空位,In 在空位下产生熔融态,使得具有高迁移率的 In 离开原来的位置,填补界面微坑,部分越过界面填充了 GaAs 一边的空隙,形成新的键合界面,如图 5(d)所示。450 的 XPS 分析正好说明这一点。根据键合能公式: $E_b = N E_b / 2$ (其中, N 为成键密度, E_b 为每根键的键能)。由于此时界面价键由 H-H 转化为键能更大的 InP、GaAs 之间的共价键,同时键合面积增大,成键密度提高。因此键合强度明显上升。由于界面 InGaAs、InGaP 层变厚,界面电子不再以隧穿方式通过,而是以热电子发射方式跃过界面。另外由于熔融而迁移到界面 GaAs 表面的 In 和 GaAs 的接触为肖特基接触,因此结电压较 380 的大很多。450 样品正反向阈值电压的不同是由于 InGaAs、InGaP 层与两侧 InP 和 GaAs 的异质结不连续带阶不同造成的。

综合 $I-V$ 特性和键合强度的分析可知,受界面气泡和过渡层的影响,GaAs/ InP 异质键合并非温度越高越好,而是存在一个最佳值。

利用上述工艺条件,在 450 将 $d = 1.3 \mu m$,光敏直径 $d_s = 75 \mu m$,光响应度 $S = 0.8 A/W$,反向漏电流 $I_s = 0.3 nA$ ($V_R = 5 V$),正面入射的 $P^+ - InP / i - InP / i - InGaAs / Buffer - InP / N^+ - InP$ 异质结光电探测器成功地键合在 GaAs 衬底材料上。测试结果发现,键合在 GaAs 衬底上的 InP/ InGaAs PIN 光电探测器性能下降不多,光响应度由原来的 $0.8 A/W$ 降为 $0.7 A/W$,在 5 V 偏压下,漏电流 I_s 上升为 10 nA,其他各项指标变化不大。

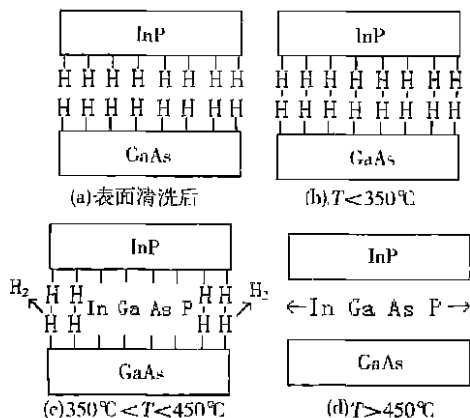


图 5 GaAs/ InP 键合机理

4 结论

本文利用三步法在 GaAs 衬底上成功地键合了 InP 材料。通过 XPS、 $I-V$ 特性和拉力强度等对键合界面进行了详细的分析。结果表明:(1)随着退火温度的增加,界面层由三维氢键网络过渡成 InGaAs、InGaP 三元化合物;(2)由于化合物共价键的键能高于氢键键能,同时由于键合面积大大增加,因此键合强度随着退火温度迅速上升;(3)随着退火温度的升高,薄的三维氢键网络转变为较厚的化合物过渡层,界面电子只能以热电子发射方式通过界面,另外由于异质结带阶的存在,使得 $I-V$ 特性强烈地依赖于退火温度;(4)为了同时获得好的电学性质和大的键合强度,必须选择合适的键合温度。根据实验结果和以上的分析,我们提出了 GaAs/ InP 异质键合的物理模型。最后在 450 的 GaAs 衬底上成功地键合了 InGaAs/ InP PIN 光电探测器,工艺流程可以满足 OEIC 的需要。

参考文献:

- [1] Liao Z L, Mull D E. Wafer fusion: A novel technique for optoelectronic device fabrication and monolithic integration[J]. Appl. Phys. Lett., 1990, 56 (8): 737-739.
- [2] Okuno Y L, Geske J, Gan K G, et al. 1.3 μm wavelength vertical cavity surface emitting laser fabricated by orientation-mismatched wafer bonding: A prospect for polarization control[J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 82 (15): 2377-2379.
- [3] Nakahara T, Tsuda H, Ishihara N, et al. High-sensitivity 1 Gb/s CMOS receiver integrated with GaAs or InGaAs-photodiode by wafer bonding[J]. Electron. Lett., 2001, 37(12): 781-783.
- [4] 谢 生,陈松岩,何国荣,等. InP/ GaAs 低温键合的新方法[J]. 功能材料,待发表.
- [5] 何国荣. Si/ Si₃N₄/ Si/ InP 键合的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2003.
- [6] 陈松岩,谢 生,王水菊,等. InP/ GaAs 异质键合界面的 XPS 研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版),待发表.
- [7] Tong Q Y. Wafer bonding for integrated materials[J]. Materials Science and Engineering B., 2001, 87: 323-328.

作者简介:

谢 生(1978 -),男,博士生,主要从事 III-V 族化合物半导体的单片集成及准单片集成研究。

E-mail : xie-sheng96 @163.com