

利用快速熱熔磊晶法及表面鈍化製作金屬—鍺—金屬光偵測器

Metal-Ge-Metal Photodetector Fabricated by Rapid-Melting-Growth Method with Surface Passivation

曾治國、吳庭孝、洪偉誠、田仲達、那允中、李明昌

Chih-Kuo Tseng, Ting-Hsiao Wu, Wei-Cheng Hung, Jhong-Da Tian, Neil Na, Ming-Chang Lee

幾十年來，矽半導體產業擴展迅速，由於先進的 CMOS 製程技術、矽材料性能穩定以及材料成本相對較低，因此矽基光電子學在近期得到相當多的關注。關鍵應用之一是高速光偵測器於光通訊或光連接產業。然而，光通訊所使用的紅外線波長對於矽而言是透明的，應結合其他材料並整合在矽光電元件來偵測紅外光信號。鍺是一種長波長吸收的理想材料。同時，鍺元件的製作過程與 CMOS 製程相容，表示它具有量產的能力。鍺基光偵測器製作於矽基板上已經被許多研究團隊所研究。最關鍵的問題是如何克服矽與鍺在磊晶過程當中晶格不匹配的問題。在這篇論文中，我們提出低熱預算的快速熱熔磊晶方法 (rapid melting growth) 來成長高品質的金屬—單晶鍺—金屬光偵測器於矽基板上，同時藉由適當的金屬接觸及鍺的表面鈍化使得元件的暗電流顯著減少三個數量級。

Over decades, silicon semiconductor industry grew rapidly due to the advancement of CMOS fabrication technology, as well as the relatively low cost and good material stability. Recently, silicon-based optoelectronics that is capable of being integrated with modern IC receives a lot of attention. One of the key applications is high-speed photodetector for telecommunication and optical interconnect. However, Si is transparent at infrared wavelengths that are usually used in optical communication. Other materials should be used in adjunction with Si substrate to detect infrared signals. Ge is an ideal material for long wavelength absorption; moreover, Ge process is CMOS process-compatible, indicating the possibility of mass production. Ge-based photodetectors on silicon substrate have been studied by several research groups. One of the key issues is the difficulty in epitaxy growth of Ge on silicon due to lattice mismatch (4%). In this paper, we apply rapid melting growth method to grow high-quality single-crystal metal-semiconductor-metal Ge photodetectors on oxide with low thermal budget. By carefully selecting the metal contact and Ge passivation, the device dark current is significantly reduced by three orders of magnitude compared to the state-of-art literature data.

一、前言

半導體產業多以矽晶圓作為主要材料，其優點有成本低、可以大量生產與良好的電子特性，對於先進積體電路有強大的整合能力。另一方面，由於光纖通訊與寬頻資料傳輸市場的蓬勃發展，積體化高速光電元件的需求迅速提升，如何提供高效能、合理價錢及能量產的光電元件為未來 IT 產業 (如雲端伺服器、大型資料中心) 發展的基礎，著因於此，近幾年來利用矽半導體及 CMOS 製程技術來開發高速光電元件被視為是一項相當重要的研究課題。然而光通訊的波段多半在紅外光波長，而矽的能帶約為 1.12 eV，對紅外光波段 (1310 至 1550 nm) 的吸收率不足，無法製作光接收器。

為了解決光吸收的問題，人們導入了另一個在 CMOS 製程中常被使用的元素—銻，銻的能帶約為 0.66 eV，其對應在紅外光波長的吸收係數相當大，銻材料比矽材料更適用於紅外光光接收器。而且銻對於矽半導體整合與應用層面上比三五族元素來得高，除了與矽元素都是四族元素外，銻先天具有的高速載子電子特性也受到矚目。在紅外光光子偵測器的研究上，已有許多文獻被提出⁽¹⁻³⁾，其中金屬—銻—金屬結構的光偵測器具有製程簡易、低溫製程和高速操作的優點，但是金屬與銻之間的缺陷密度 (trap density) 以及銻表面的載子複合效率高，會產生費米能階釘扎 (Fermi level pinning) 問題和相當大的漏電流。文獻上指出，通常在共價帶的能位障較低，較低的能位障易造成較大的漏電流，於是具有相當多的文獻針對此問題提出見解與方法，試圖降低漏電流的影響，例如：接面摻雜 (doping)、非對稱的金屬電極和表面鈍化 (passivation) 等⁽⁴⁻⁶⁾。

銻材料應用於光偵測器的傳統備製方法是直接將銻晶於矽基板上，由於銻的晶格常數較矽高約 4%，因此在磊晶過程中容易造成錯位的現象 (dislocation mismatch)，使得銻的品質 (quality) 下降並且在矽銻界面上產生許多的缺陷 (defect)，而光偵測器僅能容許少量的缺陷生成，否則將產生大量的漏電流，降低光偵測器的反應度 (responsivity) 和敏感度 (signal/noise ratio)。因此，如何在元件製

作上有效地降低漏電流成了相當重要的課題。普遍的處理方式是採用兩階段磊晶將單晶銻製作在矽晶圓上，先在低溫 (約 320 至 360 °C) 下沉積矽銻層 (約 30 至 60 nm) 以釋放因晶格不匹配所產生的應力，降低島狀結構產生，接著在高溫下 (> 600 °C) 磊晶高品質的銻。但通常此類方法都需要相當厚度的應力緩衝層，整體的製程熱預算 (thermal budget) 相當高。

在考量銻材料與矽晶圓的製程整合性，尤其是將來與矽基光電、電子元件的整合，本研究提出利用快速熱熔磊晶法將銻製備於矽基元件上，該方法的最大優勢就是低熱預算與成長高品質的單晶銻。此方法最早由 Y. Liu 在 2004 年提出⁽⁹⁾，它利用了矽晶種 (seed) 當作銻磊晶的晶種，在高溫 (> 937 °C) 快速退火下，可側向成長出數十微米以上的單晶銻，經由穿透式高解析電子顯微鏡 (HRTEM) 的量測下，可觀察到整齊排列的晶格和繞射圖案 (SAD)。相較於傳統上直接沉積銻在矽上產生表面大量缺陷，此方法避免主動區與矽材料直接接觸，藉著絕緣層的隔離並沿著側向磊晶 (lateral growth)，使其大量缺陷會被截止 (termination) 在主動區以外，主動區內部的單晶銻幾乎沒有因晶格不匹配所造成的缺陷。回顧文獻中，在 2010 年時，IBM 公司在 Nature Photonics 發表一篇利用快速熱熔磊晶製作波導式 (waveguide-based) 銻光偵測器的文章⁽¹⁰⁾，其利用這種低熱預算與高品質銻的方法，研製出高效能的光接收器，與 CMOS 製程有相當高的相容性，然而唯一的缺點就是該元件的暗電流頗大，推測其原因應該是來自銻表面的漏電流。

文獻上有許多降低銻表面漏電流的方法^(4, 5)，包括表面鈍化 (surface passivation) 和能位障的增加 (barrier enhancement) 等方式皆可用來降低暗電流。表面鈍化方式已經被證實可用在矽銻光偵測器上^(7, 8)，M. Morse 等人於 2006 年發表一篇論文⁽⁸⁾，文中利用非晶矽 (a-Si) 來鈍化銻的表面，降低元件的漏電流，由於懸浮鍵 (dangling bond) 容易對載子捕捉造成漏電流增加，故非晶矽確實可以改善銻的表面複合效率。因此在本研究當中，除了利用快速熱熔磊晶法成長高品質的銻光學吸收層，並結合非晶矽薄膜的表面鈍化，探討金屬—銻—金屬光偵測

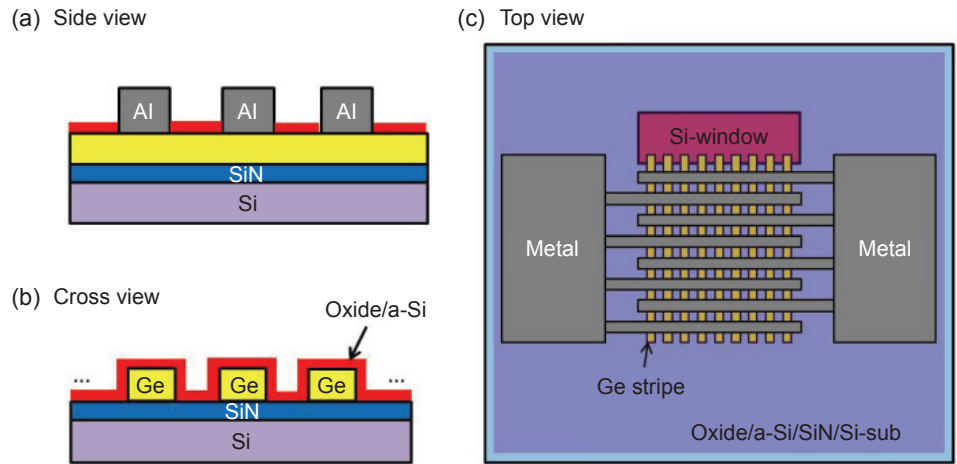


圖 1. 鍺光偵測器示意圖。(a) 側視圖，(b) 截面圖，(c) 上視圖。

器的光電流特性，預期可以降低漏電流密度以提升元件效能。未來希望這種低熱預算及低成本的快速熱熔磊晶鍺技術，能夠與應用在 CMOS 製程中，提高紅外光偵測器在矽基板上的整合性。

二、實驗設計與步驟

圖 1 說明面收型金-鍺-金紅外光光偵測器結構，由於快速熱熔磊晶法經過高溫退火時材料會產生液相表面張力，固化過程中鍺會聚集並破壞覆蓋氧化層 (cap oxide)，因此只適合於長條狀結構 (strip)，無法成為大面積鍺收光區域。所以應用上必須藉由密集排列鍺長條狀結構，並在上方連結金

屬電極。圖 1(a) 顯示金屬排列方式，金屬 (鋁) 的寬度為 $1\ \mu\text{m}$ ，金屬間距為 $1\ \mu\text{m}$ ，正負極為指叉型 (interdigitated finger) 設計；底層的氮化矽 (SiN) 和鍺分別為 $100\ \text{nm}$ 與 $300\ \text{nm}$ 。從圖 1(b) 中可看見條狀鍺彼此並聯在一起，增加鍺吸收面積以提高光電流，鍺長條寬度為 $1\ \mu\text{m}$ ，間距為 $1\ \mu\text{m}$ 。圖 1(c) 所顯示的主動區面積為 100 至 $1600\ \mu\text{m}^2$ 。

圖 2 為利用快速熱熔磊晶法將鍺材料形成於矽基板的方法與元件流程圖。首先，於圖 2 左半部，先利用低壓水平化學氣相沉積 (LPCVD) 沉積出 $150\ \text{nm}$ 氮化矽 (SiN_x) 與 $500\ \text{nm}$ 二氧化矽硬遮蔽層 (hard mask)，利用二氧化矽緩衝蝕刻液 (BOE) 與磷酸 (H₃PO₄) 溶液蝕刻，並露出矽基板的窗口

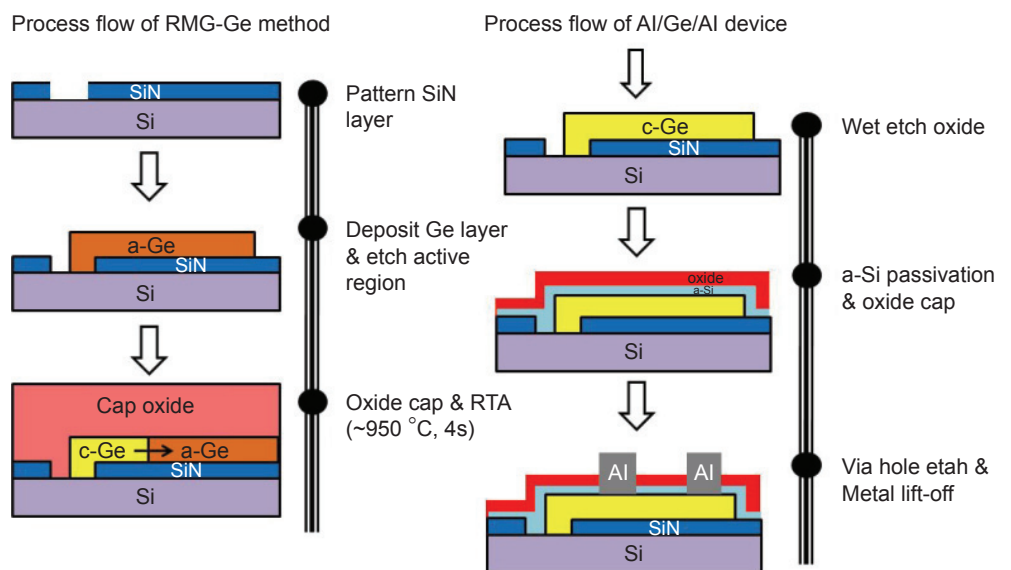


圖 2. 快速熱熔磊晶鍺材料之方法與元件流程圖。

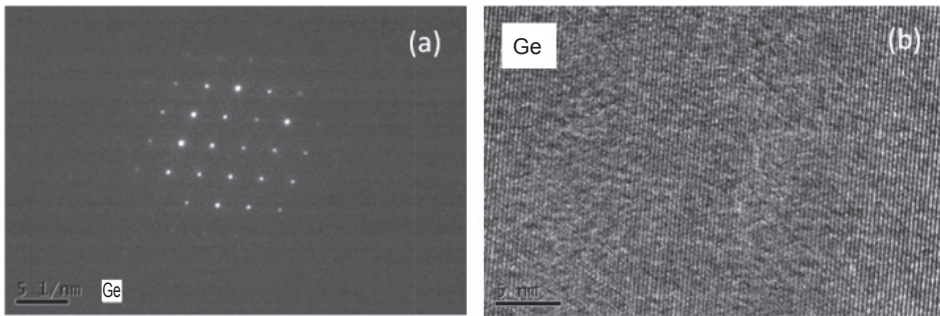


圖 3. 快速熱熔磊晶銻的 (a) 選區繞射圖與 (b) 高解析穿透式顯微鏡照片。

(window) 圖形。沉積銻之前還必須經過稀釋氫氟酸 (HF) 的清洗，此步驟是保證原生化層 (native oxide) 及二氧化矽硬遮蔽層已經被去除。接著執行銻薄膜沉積，其沉積的方式為電子束蒸鍍，厚度約為 300 nm，並利用氯氣 (Cl_2) 與溴化氫 (HBr) 當作蝕刻氣體定義出長條狀主動區。去除掉阻擋層光阻後，利用電漿輔助化學氣相沉積 (PECVD) 沉積 TEOS 氧化層約 1 μm 厚度，接著透過快速升溫退火機台的加熱方式，以 950 度約 4 秒的條件來進行銻的快速熱熔磊晶。圖 2 右半部屬於元件製作部分，首先選擇二氧化矽緩衝蝕刻液溶液選擇性蝕刻 1 μm 的氧化層，保留底部的銻和氮化矽材料，為了解決銻材料的表面漏電流問題，30 nm 的非晶矽層被用來鈍化銻的表面，並覆蓋二氧化矽當做金屬絕緣層。最後是金屬連線的步驟，採用 lift-off 的製程來形成指叉型的鋁金屬電極，完成鋁/銻/鋁的光偵測器。

在光學模擬上採用 FullWave (Rsoft Inc.) 軟體模擬出銻材料在單位區域 (unit cell) 的光吸收率，其中利用週期性邊界條件 (boundary condition) 模擬主動區實際光學反射穿透行為，扣除掉穿透率 (transmission)、反射率 (reflection) 以及金屬吸收率 (absorption)，元件在 1.31 μm 下的光吸收率約為 6.7%。

三、實驗結果與討論

第一階段的實驗針對快速熱熔磊晶法所製作出的銻結構進行材料分析。相較於傳統直接磊晶銻在矽晶圓上所產生的大量界面缺陷，此方法藉著氮化矽絕緣層的隔離及台階狀的結構設計，使其晶格缺

陷被侷限於晶種窗口 (seed window)，銻主動層上幾乎沒有因矽銻晶格不匹配所造成的缺陷。圖 3 為快速熱熔磊晶銻的電子繞射圖譜與高解析穿透式電子顯微鏡照片，透過繞射圖可以確認磊晶出來的結晶品質相當高，並由圖 3(b) 顯示相當一致的銻結晶晶相。

另外，可由圖 4 的拉曼頻譜中看出經過快速熱熔磊晶退火後的銻結晶性相當高，半高寬與拉曼位移量分別為 4 ± 0.2 與 299 ± 0.2 (cm^{-1})，相較於單晶銻基板 (c-Ge) 的數值 (3.2 與 298 cm^{-1}) 僅有非常少的差異，至於沒有經過快速高溫退火後的結果呈現非晶銻的相態。製作過程中除了非晶銻的沉積需要相當高純度以外，氮化矽與氧化矽絕緣層所組成的微型坩鍋 (micro crucible) 必須有相當好的熱穩定性與機械性質以承受高溫退火製程。

圖 5 為快速熱熔磊晶銻在退火前及退火後之原子力顯微鏡 (AFM) 影像。其中圖 5(b) 是在 0.5 μm

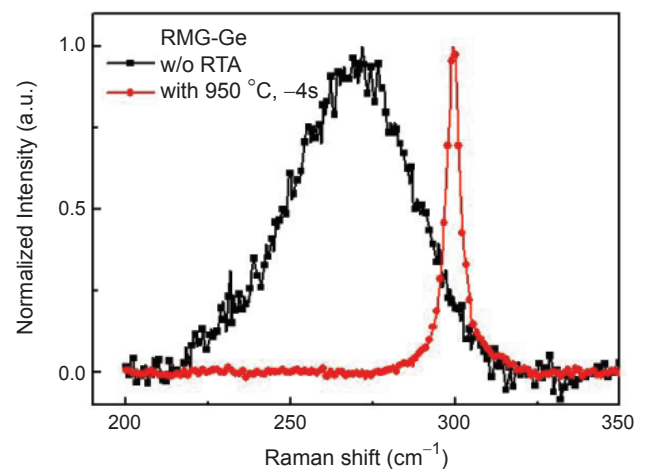
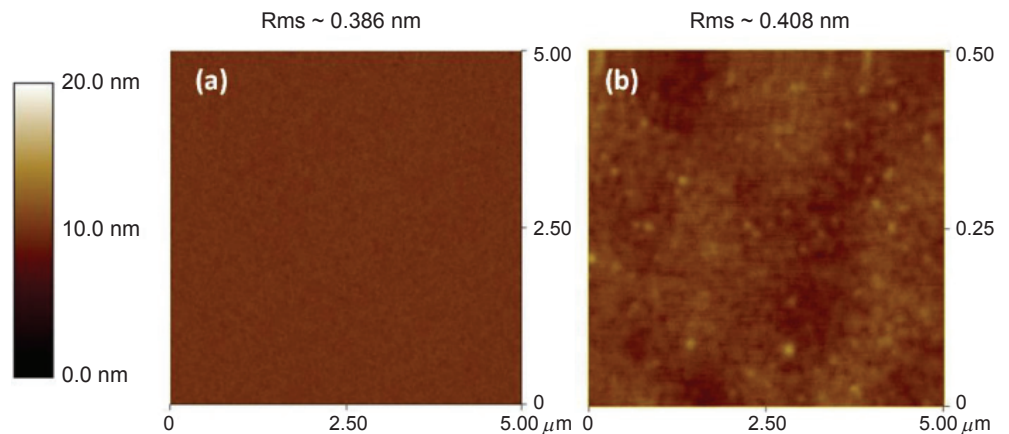


圖 4. 快速熱熔磊晶銻的拉曼位移圖 (Ramann shift) 沒有/有快速升溫退火之結果。

圖 5. 快速熱熔磊晶銻的原子力顯微鏡 (a) 退火前 (b) 退火後之結果，其中 (b) 是 $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ 的區域內得到之結果 (銻的寬度 = $1 \mu\text{m}$)。



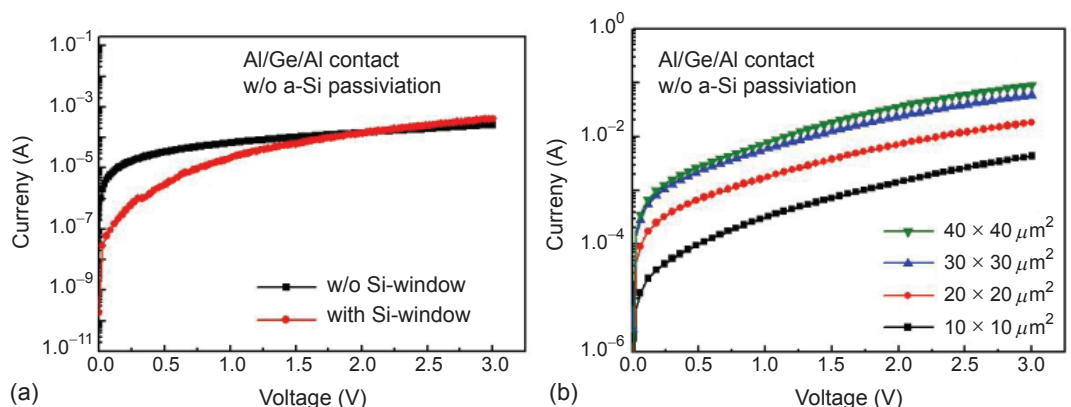
$\times 0.5 \mu\text{m}$ 的區域內所量測到的結果 (主動區的銻的寬度為 $1 \mu\text{m}$)，退火前後的粗糙度分別為 0.386 nm 與 0.408 nm ，顯示元件表面十分平滑，其粗糙度主要取決於銻沉積過程中的平整度以及微型坩鍋的穩定性，藉由高溫後的極短時間內，由矽窗口處往遠離窗口區進行側向磊晶，達到穩定且均勻的磊晶行為。經過快速磊晶後的表面粗糙度仍相當平坦，且銻的品質相當好，未來可以應用在異質結構的磊晶。

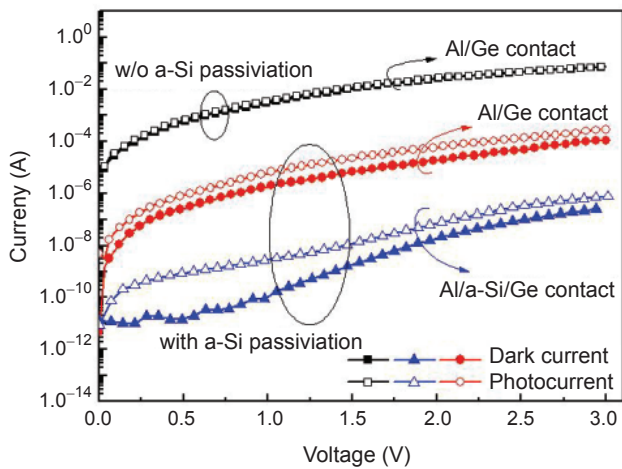
接下來針對銻光偵測器元件的部分作一探討。圖 6(a) 比較在有無矽晶種窗口條件下，經過快速熱熔磊晶法後鋁/銻/鋁的電流電壓曲線。在圖 2 中曾提到本方法是利用底層矽基板之結晶形態提供一磊晶晶種，因此可推測在無晶種窗口條件下所形成之銻並無單一晶相，屬於多晶結構 (poly-Ge)。基本上鋁金屬與單晶銻的能位障 (ϕ_{Bn}/ϕ_{Bp}) 大約為 0.55 eV 與 0.11 eV ，屬於蕭特基界面。而從電流電壓曲線來看，因為多晶銻的材料缺陷密度比單晶銻

多，在能隙 (bandgap) 中會有 trap state，而從實驗結果也可驗證多晶銻樣本在小電壓 ($< 0.5 \text{ V}$) 的電流大於單晶銻樣本兩個數量級，呈現近乎歐姆接觸的趨勢，並無蕭特基界面的現象。圖 6(b) 顯示出銻收光面積大小對於電流的影響。銻收光面積愈大，其銻的長條形結構愈多。但即使面積減少至 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 時，在偏壓 1 V 下仍然大於 10^{-4} 安培，歸咎原因是銻表面未做鈍化所造成表面大量漏電流所致。接下來本研究的重心是結合非晶矽薄膜對銻的表面作鈍化處理，預期可以降低漏電流並提升元件的特性。

我們比較三種元件結構及其光電流 (波長為 $1.31 \mu\text{m}$ ，照光強度為 1.42 mW) 與暗電流之特徵曲線。第一種是沒有作過表面非晶矽鈍化處理的元件，另兩種是有作過表面鈍化處理，但又分為在電極下方是否保留該鈍化層，實驗結果及結構說明如圖 7 所示。首先，從圖中得到鋁/銻接觸 (Al/Ge contact) 在沒有非晶矽鈍化 (w/o a-Si passivation)

圖 6. 元件結構為鋁/銻/鋁的電流電壓曲線對於 (a) 矽窗口的以及 (b) 面積大小的影響。





時呈現相當高的漏電流，在 1 V 下，暗電流 (dark current) 與光電流 (photocurrent) 皆為 3.35 毫安培 (mA)，過大的表面漏電路徑 (leakage path) 造成光電流無法被有效偵測。本文所採用非晶矽的表面鈍化，是利用電漿增強化學氣相沉積方式沉積約 30 nm 的非晶矽於鍺的表面，降低表面復合並解決漏電流之問題。此外，若電極下方仍保留此鈍化層，無論是光電流或暗電流將受到非晶矽的高能位障之影響 (非晶矽能隙為 1.8 eV)，電流值大幅降低，因此最佳的結構是採用非晶矽表面鈍化，但在金屬下方去除該鈍化層，所得到的光電流大約是數個微安培 (μA)。

圖 8 為快速熱熔磊晶鍺經過非晶矽鈍化後界面的高解析穿透電子顯微鏡影像，高品質的單晶鍺表面被非晶矽層所覆蓋。最佳的元件結構為鋁/鍺直接接觸 (Al/Ge contact) 且有非晶矽的表面鈍化，如圖 7 之說明。量測過後之暗電流和光電流在 -1 伏特下分別為 1.76 與 5.47 微安培 (μA)。和 IBM 公司發表利用快速熱熔磊晶製作波導式的鍺光偵測器⁽¹⁰⁾ 作比較，其暗電流因表面未經鈍化處理，在 -1 伏特時量得為 $6 \times 10^{-6} \text{ (A}/\mu\text{m}^2)$ ，本研究經表面鈍化處理後在 -1 伏特時暗電流密度為 $2.5 \times 10^{-9} \text{ (A}/\mu\text{m}^2)$ ，相較之下降低約三個數量級，足以看出表面鈍化對鍺基光偵測器有明顯的效果。換算成光偵測器的反應度 (responsivity, A/W) 在 -1 伏特下大約為 $5.9 \times 10^{-4} \text{ (A/W)}$ ，其中較低的光反應度主要來

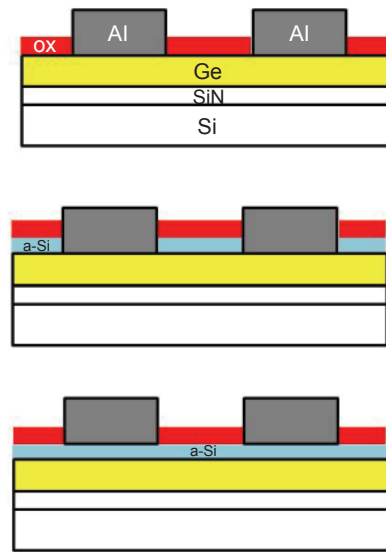


圖 7. 元件結構為鋁/鍺/鋁的電流電壓曲線對於非晶矽鈍化後的影響。

自於光學損耗。為了探討鍺實際吸收效率，我們可根據下方公式 (1)：

$$\eta_{ex} = \eta_{coll}\eta_i\eta_{in} = \eta_{coll}(1 - R)T_h(1 - e^{-\alpha W}) \quad (1)$$

其中，第一項 η_{coll} 為光產生載子的收集效率；第二項 $(1 - R)T_h$ 為考慮反射率 R 和穿透率 T 的部分；第三部分 $(1 - e^{-\alpha W})$ 為實際被吸收之部分。如果考慮光損耗和單純鍺材料吸收的影響，主動層鍺只有吸收約 6.7% 的光強度，扣除光學損耗及吸收層太薄的影響，經修正後的光反應度如圖 9 所示，因為反應度同時受到電壓的影響，在施加 3 伏特電壓時所量測到的光反應度為 0.27 (A/W)。

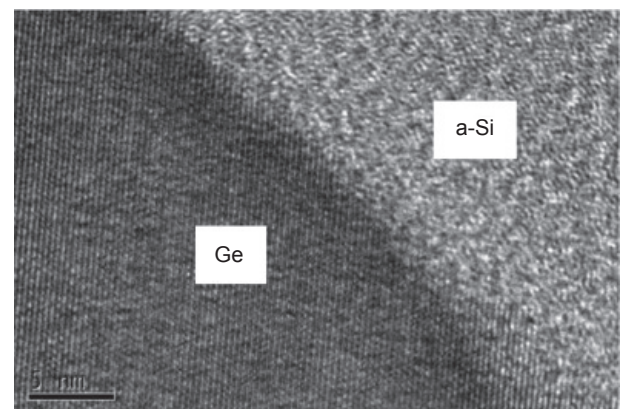


圖 8. 快速熱熔磊晶鍺經過非晶矽鈍化後的高解析穿透式顯微鏡照片。

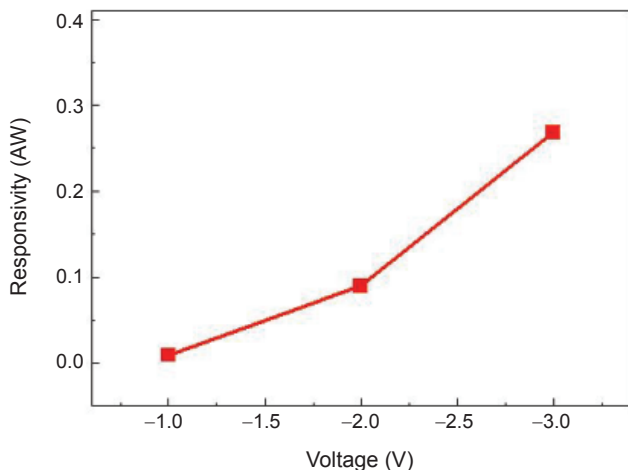


圖 9. 元件結構為鋁／鍺／鋁的反應度隨電壓變化的影響。

四、結論

快速熱熔磊晶法是一個製程簡易、低成本的磊晶方法，在低熱預算限制下可形成高品質單晶鍺於矽基板，主動區沒有因矽鍺晶格不匹配所產生的大量缺陷，透過拉曼和高解析穿透式顯微鏡照片分析，驗證此方法所製成鍺結構的單晶性質。藉由此方法可實現整合紅外光偵測器的主動層材料於矽光電元件上。在元件製作方面，藉由非晶矽薄膜的表面鈍化，可以降低鍺表面漏電流大約三個數量級，非晶矽鈍化鍺的表面經本研究實驗證實可以有效降低元件的漏電流，改善鍺材料的表面複合效率。在扣除掉光學損耗後，該面收型鋁－鍺－鋁光偵測器光反應度在 3 V 下為 0.27 (A/W)，未來可進一步增加鍺吸收層厚度及表面微結構以降低光學損耗，提升元件效能。

參考文獻

1. J. Liu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 103501 (2005).
2. J. Osmond *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 151116 (2009).
3. L. Chen *et al.*, *Opt. Express*, **17**, 7901 (2007).
4. K. W. Ang *et al.*, *IEEE Trans. Electron Devices*, **45** (9), 708 (1998).
5. C. O. Chui *et al.*, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **15** (11), (2003).
6. M. Takenaka *et al.*, *Opt. Express*, **20**, 8718 (2012).
7. M. Mose *et al.*, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **18**, 23 (2006).
8. J. D. Hwang *et al.*, *Thin Solid films*, **519**, 3819 (2011).
9. Y. Liu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 14 (2009).
10. S. Assfa *et al.*, *Opt. Express*, **18**, 5 (2010).



曾治國先生現為國立清華大學光電工程研究所博士班學生

Chih-Kuo Tseng is currently a Ph.D. student in the Institute of Photonics Technologies at National Tsing Hua

University.



吳庭孝先生為國立清華大學光電工程研究所碩士。

Ting-Hsiao Wu received his M.S. in photonics technologies from National Tsing Hua University.



洪偉誠先生為國立清華大學光電工程研究所碩士班學生。

Wei-Cheng Hung is currently a M.S. student in the Institute of Photonics Technologies at National Tsing Hua

University.



田仲達先生為國立清華大學光電工程研究所碩士班學生。

Jhong-Da Tian is currently a M.S. student in the Institute of Photonics Technologies at National Tsing Hua

University.



那允中先生為美國史丹福大學博士，現任國立清華大學光電工程研究所助理教授。

Neil Na received his Ph.D. from Stanford University, USA. He is currently an assistant professor in the Institute of Photonics Technologies at National Tsing Hua University.



李明昌先生為美國加州大學洛杉磯分校博士，現任國立清華大學光電工程研究所副教授

Ming-Chang Lee received his Ph.D. in electrical engineering from the University of California, Los Angeles, USA. He is currently an associate professor in the Institute of Photonics Technologies at National Tsing Hua University.