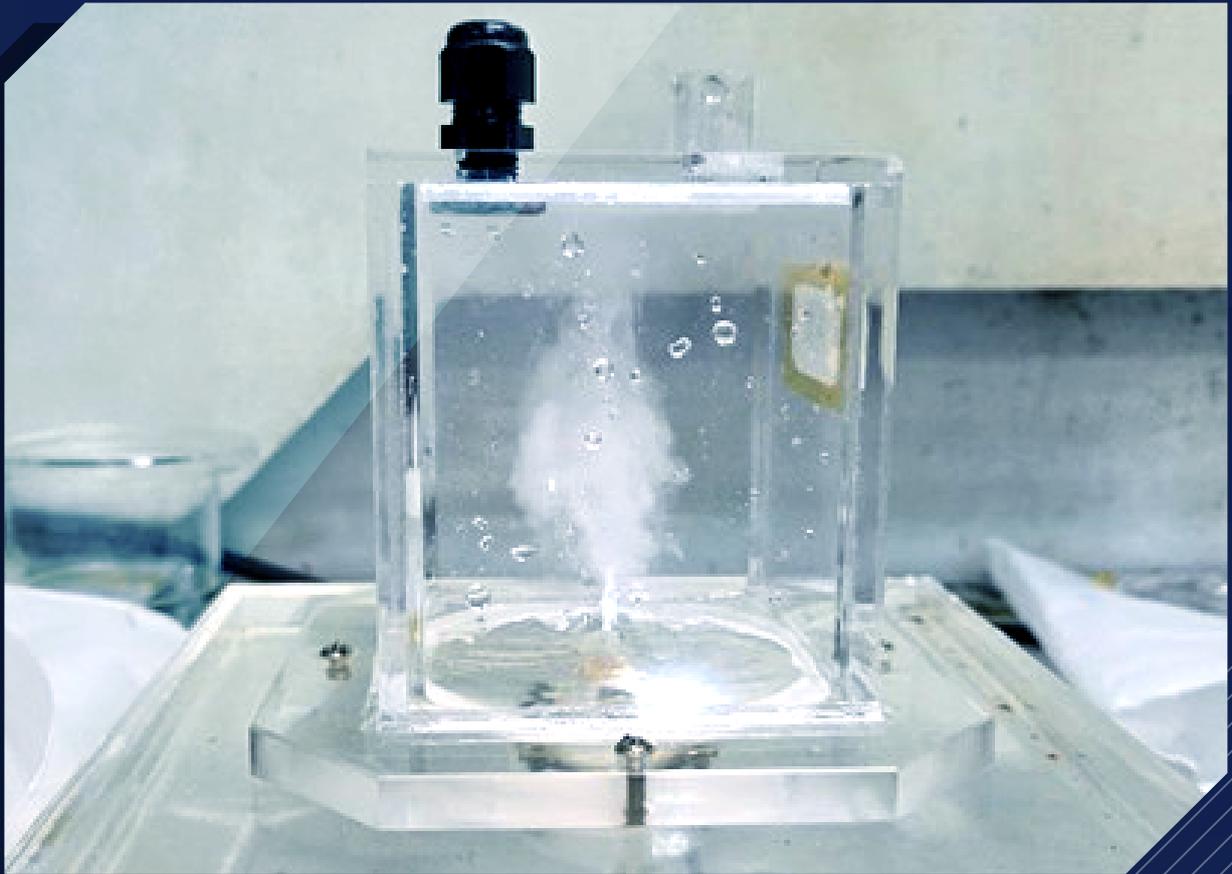


Instruments Today 2025 Q3

# 科儀新知



## 化合物半導體驅動材料新革命

*Compound Semiconductors Driving  
New Materials Revolution*

【人物專訪】

國立成功大學電機工程學系

王永和 特聘教授

244

ISSN 1019-5440

# Mitutoyo

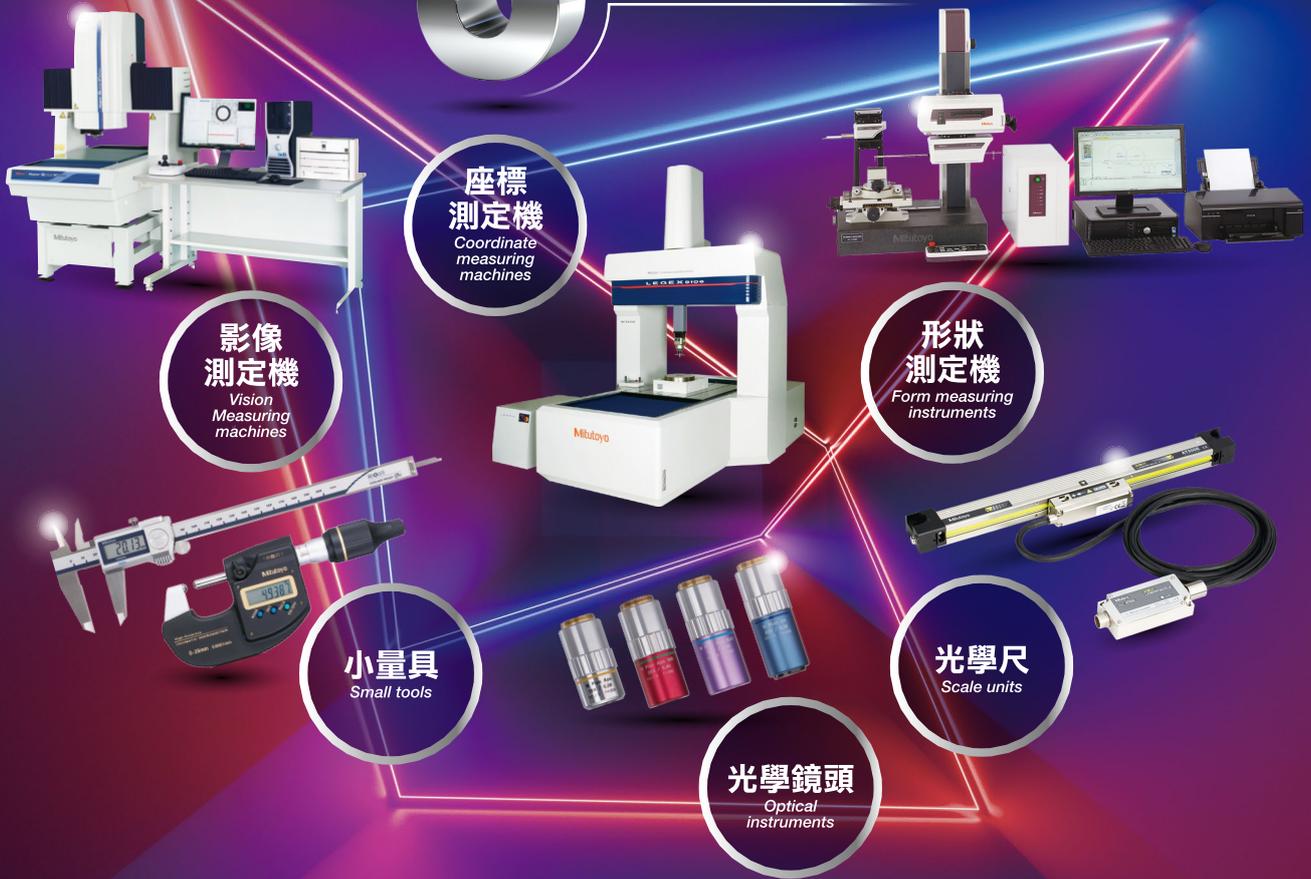
## 以精密量測技術貢獻社會

1987年正式在台成立，除了銷售精密量測儀器的業務，並且建構以技術服務為主軸的量測技術支援中心。提供最好的售前與售後服務體系，為快速提供客戶所需要的服務，台灣三豐分別於台北、台中、高雄設立營業所，包括量測技術支援中心(M3SC)以及技術服務部門，就近迅速提供客戶所需要的量測DEMO、各種量測Solution、與售後服務。

# 6

Product Lineup

## 大產品種類



承蒙惠顧，三豐已由測微器、游標卡尺之類的小量具，發展成為一個運用電腦驅動的FA關連機器—三次元座標量測儀、畫像測定機、顯微鏡、投影機、表面粗度、真圓度測定機、輪廓測定機、硬度機、雷射測定機等，已成為世界第一大精密儀器的綜合製造商。

服務據點

台北總公司 / 台北量測技術支援中心

114台北市內湖區洲子街71號4樓  
營業部代表號：(02)5573-5900  
技術部代表號：(02)5573-5901  
管理部代表號：(02)5573-5902  
FAX：(02)8752-3267  
營業部：sales@mitutoyo.com.tw  
技術部：technical@mitutoyo.com.tw  
校正實驗室：lab@mitutoyo.com.tw



台中辦事處 / 台中量測技術支援中心

414台中市烏日區高鐵一路299號1樓  
TEL：(04)2338-6822  
FAX：(04)2338-6722

高雄辦事處 / 高雄量測技術支援中心

802高雄市苓雅區海邊路31-1號1樓  
TEL：(07)334-6168  
FAX：(07)334-6160

# GMM

## 均華精密工業股份有限公司

### Gallant Micro. Machining Co., Ltd.

(股票代號：6640)

## 2010

總部成立於土城工業區內

主要從事半導體相關生產設備及模具之研發、製造及銷售。  
主力產品>>精密取放技術之晶粒挑揀機與黏晶機、精密加工技術之沖切成型機與自動封膠機、光電整合技術之雷射刻印機與光學檢測機等。

## 2018

正式掛牌上櫃(6640)

均華不斷致力新製程需求的設備研發，深受客戶肯定。開發先進的封裝設備關鍵技術，也結合國外關鍵模組廠商技術優勢，以優異的整合能力憑藉有限資源發揮最大研發成果，因而建立良好的獲利基礎。更因長年的技術積累，相關核心技術亦居於國內相關產業之領先地位。

## 主要商品/服務項目

## 半導體先進封裝、異質整合

半導體先進封裝精密取放設備設計、製造、銷售

自動雷射刻印機、自動沖切成型機設計、製造、銷售

精密模具及機械設備之設計、製造、銷售

## 歡迎各界菁英加入 共創產業未來



### ★完善的獎勵

年終獎金、員工分紅(視公司年度營運狀況、個人績效表現分發) / 三節禮金 / 生日禮金

### ★完善教育訓練

新進人員基礎訓練(師徒制) / 強化研發技術能量(內部教育訓練課程) / 個人潛能提升課程

### ★完整的保險福利

勞工保險 / 勞工退休金(新制) / 全民健康保險 / 公司團體保險(壽險、意外傷害險、意外醫療險、住院醫療險、癌症醫療險) / 員工及眷屬保險(提供優惠方案給予眷屬納保)

### ★休假

有薪病假3天 / 生理假 / 產檢假 / 陪產假

### ★職工福利

公司及福委會提供結婚禮金、生育禮金、喪葬補助金 / 員工家庭日 / 部門聚餐、歲末尾牙餐會 / 員工健康檢查 / 哺乳室 / 職工福利委員會特約廠商優惠 / 員工子女獎助學金 / 提供書刊及雜誌借閱 / 國內外旅遊



# GMM

236 新北市土城區民生街2-1號  
TEL : 02-2268-2216 FAX : 02-2268-0665

302 新竹縣竹北市台元一街8號7樓之9  
TEL : 03-5601222 FAX : 03-5601292



高科技領導廠商

# CONTREL

## 東捷科技



### 專注研發核心技術

自動化整廠規劃與製程設備

雷射應用設備

光學檢測設備

物流規劃與設備

真空製程設備

巨量轉移/巨量修補設備

以研發為主的設備製造商

專注於新型雷射應用與雷射微加工技術

擅長LCD製程設備整合整廠自動化

近年將技術應用擴展至 ( micro ) LED及半導體產業

為國內高科技領導廠商!

完善服務網絡·服務據點在地化  
維修保養、定期設備調校、客戶問題即時對應!

[WWW.CONTREL.COM.TW](http://WWW.CONTREL.COM.TW)

06-5051188(台南總公司)

服務據點:新竹.台中.台南.高雄

關注東捷



# CNC控制器·自動化控制器· 機械手臂·雲端 整合方案



ONE FOR ALL  
ALL IN SYNTEC

最值得信任的電控夥伴

新代科技股份有限公司  
SYNTEC Technology Co.,Ltd.

台灣新竹市東區研發二路25號

☎ 886-3-6663553  
☎ 886-3-6663505

✉ sales@syntecclub.com.tw



SYNTEC



LEANTEC



LINE

HIWIN®

# 實現您的智慧工廠

HIWIN 為工業 4.0 提供高附加價值的整體解決方案  
全方位系列產品，實現您的智慧工廠。



關節式機器手臂  
Articulated Robot



史卡拉機器手臂  
SCARA Robot



晶圓機器人  
Wafer Robot



晶圓移載系統  
EFEM



智慧型滾珠螺桿  
Intelligent 4.0 Ballscrew  
智慧型線性滑軌  
Intelligent 4.0 Guideway



諧波減速機  
DATORKER® Strain Wave Gear

旋轉致動器

DATORKER® Strain Wave Gear System



RCH系列



RCV系列



RAS系列



RAB系列

Torque Motor 迴轉工作台  
Torque Motor Rotary Table



了解更多  
HIWIN產品



## 全球營運總部

上銀科技股份有限公司  
HIWIN TECHNOLOGIES CORP.  
台中市40852精密機械園區精科路7號  
Tel : (04) 2359-4510  
www.hiwin.tw  
business@hiwin.tw

## 關係企業

大銀微系統股份有限公司  
HIWIN MIKROSYSTEM CORP.  
台中市40852精密機械園區精科中路6號  
Tel : (04) 2355-0110  
www.hiwinmikro.tw  
business@hiwinmikro.tw

## 全球銷售暨服務據點

德國 www.hiwin.de	日本 www.hiwin.co.jp	美國 www.hiwin.us	義大利 www.hiwin.it
瑞士 www.hiwin.ch	捷克 www.hiwin.cz	法國 www.hiwin.fr	新加坡 www.hiwin.sg
韓國 www.hiwin.kr	中國 www.hiwin.cn	以色列 www.mega-fabs.com	

# TILTdot 無線傾斜儀

TILTdot 為一款具有 NB-IoT 無線傳輸功能之無線傾斜儀，同時提供雙軸向角度及溫度量測功能。

TILTdot 具有堅固的防水外箱及低耗電量的設計，使用2顆 18650 鋰電池可提供長時間量測記錄及資料上傳至 dot雲端網頁服務，其內建 32 GB Micro SD卡可備份儲存一佰萬筆以上資料。

- 大樓結構物傾斜監測
- 捷運、高鐵、橋梁等墩柱傾斜監測
- 捷運、高鐵等隧道結構傾斜監測
- 邊坡擋土牆傾斜監測
- 地表滑動監測



都市土木新建工程



河川水利工程



橋梁工程



邊坡安全



# pALERT F330 一體化力平衡式地震儀

擁有高精度的三軸力平衡加速度計，擁有早期警報技術和先進功能，用於全面的地震防備。提供三種觸發邏輯 (Pd, PGA, STA/LTA) 和過濾選項，包括高通濾波器和低通濾波器，以減少非自然地震噪音。

- 地震預警系統(EEWS)
- 結構健康監測(SHM)
- 工業風險管理增強
- 生產線地震安全停機機制



住宅建築



工業基礎設施



製造廠



公共設施





應用奈米科技股份有限公司  
APPLIED NANO TECHNOLOGY SCIENCE, INC.



in 公司專頁

我們矢志成為光電及半導體產業中，  
真空設備核心技術提供者。

我們目標是整合高科技產業真空設備  
元件，提供有信賴感的產品，登上全  
球領導品牌。

### 磁流液軸封



#### 特點

- 台灣設計/製造
- 高度密封性與高潔淨度
- 可依需求進行客製化設計
- 可提供維修服務
- [選配] 軸封洩漏檢知系統

### 接觸角影像分析儀



#### 應用領域

- 生物相容性研究
- 奈米抗潑水表面驗證
- 玻璃基板潔淨度驗證
- 晶圓潔淨度管制
- HMDS製程管制
- 光阻與顯影製程開發
- BGA接合點潔淨度驗證
- 封裝接合面前處理



IN SEARCH OF EXCELLENCE

快速升溫/退火爐  
(RTP/RTCVD)



AS-One 100



直接液體注入  
(DLI)模組

VAPBOX 300

KEMSTREAM  
ADVANCED VAPORIZERS

# 科儀新知

INSTRUMENTS TODAY 季刊

中華民國 114 年 9 月 30 日出版



## 封面說明

本期封面圖展示了自製「噴霧式化學氣相沉積」(mist chemical vapor deposition, Mist CVD) 系統啟動的瞬間。該技術屬於非真空、低成本且製程時間短的沉積方法，使用水溶液型前驅液即可獲得具備化學氣相沉積品質的金屬氧化物薄膜。在製程過程中，超音波震盪器將前驅物溶液霧化為微米級霧滴，並藉由載流氣體輸送至沉積腔體，經由加熱器裂解後沉積於基板表面形成金屬氧化物薄膜。此方法具有高度可調控性，前驅物種類、載流氣體組成、加熱溫度以及傳輸距離等參數皆可靈活調整，以控制最終薄膜的結構與特性。因此，Mist CVD 不僅展現出卓越的工藝潛力，更為金屬氧化物薄膜的材料設計與新世代電子元件開發提供了一條兼具彈性與成本效益的途徑。( 圖片為國立成功大學智慧半導體及永續製造學院許渭州副院長團隊所提供 )

---

• 發行人：潘正堂

• 客座主編：洪瑞華

• 執行編輯：林麗娥、陳柏荔、魏崇倫

• E-mail：ncir-editor@niar.org.tw

• 網址：<https://www.ncir.niar.org.tw/Publication/InstTdy>

• 地址：新竹市科學園區研發六路 20 號

中華民國 68 年元月創刊

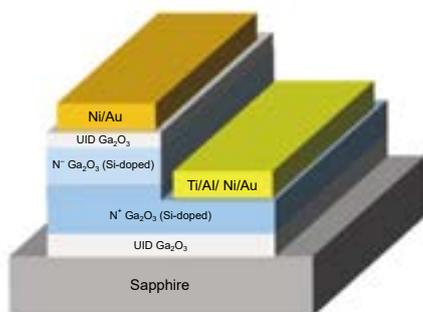
• 電話：(03) 5779911 轉 304, 313

• 傳真：(03) 5789343

• 設計排版：宇豐廣告實業社

• 電話：(03) 5306633

中華民國 114 年 9 月



18

## 人物專訪

- 4 國立成功大學電機工程學系－王永和特聘教授  
挫折是變強的磚石

林麗娥

## 化合物半導體驅動材料新革命

- 8 「化合物半導體驅動材料新革命」專題介紹

洪瑞華

- 10 P 型氧化鎵磊晶膜及功率二極體應用之研究

蔡欣穎、李承翰、洪瑞華

- 23 利用非真空噴霧式化學氣相沉積法製作具有  $\delta$ -摻雜通道之  $\beta$ -氧化鎵金屬－氧化物－半導體場效應電晶體

洪皓君、劉漢胤、許渭州

- 34 氮化鎵基金氧半高電子遷移率電晶體及積體電路的製作及特性研究

李清庭

- 45 探索材料的微觀世界：用第一原理計算打造更靈敏的氣體感測「電子鼻子」

郭益均、陳冠宇、林彥丞、張生沅、傅景督、游鎮隆、劉柏良

- 55 氧化鎵基半導體材料於非酶性生醫感測器之應用探索

周鑫佑、江維翔、張耀錡、吳耕宏、江榮隆、武東星

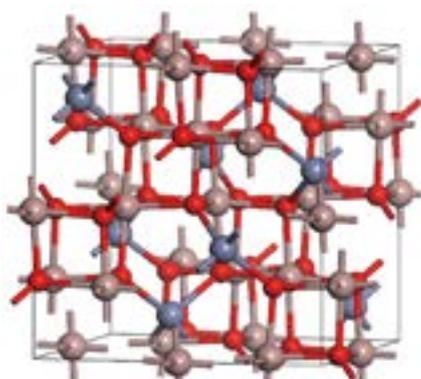
- 73 新穎準二維半導體製備與特性調控

陳怡誠、王詠鈞、朱英豪

## 科儀專欄

- 84 邁向及超越十萬瓦級的高亮度連續波雷射系統與技術

吳小華



46

# INSTRUMENTS TODAY

September 2025

## People

- 4** **Dr. Yeong-Her Wang, Distinguished Professor of the Department of Electrical Engineering at National Cheng Kung University**  
**Failure is a Stepping Stone to Success.**

Claire Lin

## Special Issue: Compound Semiconductors Driving New Materials Revolution

- 8** **Special Issue Introduction of "Compound Semiconductors Driving New Materials Revolution"**

Ray-Hua Horng

- 10** **Study on the P-type Gallium Oxide Epitaxial Films and the Applications in Power Diodes**

Xin-Ying Tsai, Cheng-Han Lee, Ray-Hua Horng

- 23** **Fabrication of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Metal-oxide-semiconductor Field-effect Transistors with  $\delta$ -doped Channel via Non-vacuum Mist Chemical Vapor Deposition**

Hao-Chun Hung, Han-Yin Liu, Wei-Chou Hsu

- 34** **Investigation of Fabrication and Characteristics of GaN-based Metal-oxidesemiconductor High-electron Mobility Transistors and Integrated Circuits**

Ching-Ting Lee

- 45** **Exploring the Microscopic World of Materials: Building a More Sensitive Electronic Nose by First-principles Calculations**

Yi-Jun Guo, Guan-Yu Chen, Yan-Cheng Lin, Sheng-Yuan Jhang, Jine-Du Fu, Cheng-Lung Yu, Po-Liang Liu

- 55** **Exploration of Gallium Oxide-based Semiconductors for Nonenzymatic Biomedical Sensor Applications**

Hsin-Yu Chou, Wei-Hsiang Chiang, Yao-Chi Chang, Keng-Hung Wu, Jung-Lung Chiang and Dong-Sing Wu

- 73** **Fabrication and Engineering of Novel Quasi Two-dimensional Semiconductors**

Yi-Cheng Chen, Yong-Jyun Wang, Ying-Hao Chu

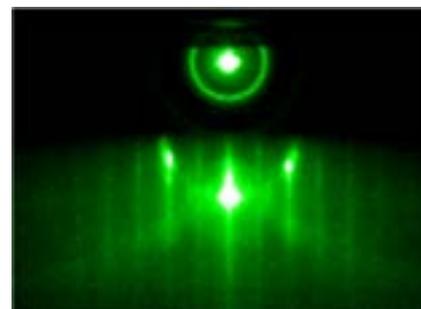
## Column

- 84** **High Brightness Continuous Wave Laser Systems and Technologies Toward and Beyond 100 kW**

Hsiao-Hua Wu



71



76



國立成功大學電機工程學系

**王永和** 特聘教授

## 挫折是變強的磚石

Failure is a Stepping Stone to Success.

撰文：林麗娥

摩爾定律 (Moore's Law) 預測矽基半導體的積體電路上可容納的電晶體數量，每隔約兩年會增加一倍，但隨著技術達到物理極限，其放緩成為趨勢。化合物半導體因其耐高壓、高頻、高溫特性，展現出矽基技術無法取代的優勢，並在「超越摩爾定律」(More than Moore) 的新時代中成為關鍵推手，透過異質整合等技術提升晶片效能與功能。<sup>1</sup>為此《科儀新知》244 期特別推出「化合物半導體驅動材料新革命」專題。外界對國立成功大學電機工程學系王永和特聘教授的印象，除了最廣為人知的國家實驗研究院前院長身分外，他同時也是臺灣化合物半導體研究的先驅。本期我們邀請王教授擔任「人物專訪」的受訪嘉賓，一同瞭解王永和教授如何走過求學的挑戰與研究的磨練，以及深厚累積的學術底蘊；肩負國研院院長重任時，他更在行政管理上展現不凡的遠見與魄力。在這場專訪中，他將帶領讀者一同回顧這段精彩旅程，分享其中的甘苦與心得，並透過真切的體會，啟發我們對科研與領導的另一種想像。

## 師承名師奠定深厚研究基礎

王教授在國立成功大學電機工程學系攻讀碩士學位時遇見了生涯中的第一位啟蒙恩師—前國立交通大學校長、美國國家工程院外籍院士—張俊彥教授，開啟了他對於半導體元件及物理、化合物半導體工程等相關的研究。回憶當年，有段時間在辛苦摸索製作電晶體，每一步都要靠雙手實作，連光罩都與同學「土法煉鋼」，在實驗室架起相機，用照相成影的方式刻畫電路圖樣。好不容易製作出來，滿心期待拿給指導教授看，張老師回說：「這個我以前早就做出來了。」張教授嚴謹治學、用心教學，對學生的要求從不寬鬆。雖然當時讓他感到挫折，卻也因此老師的帶領下，獲得了難得的實作磨練，為他未來的研究之路奠定紮實基礎。

碩士班畢業後，成大電機系正在擴班，學生愈來愈多、苦無師資，於是張俊彥教授鼓勵他繼續留在成大攻讀博士，讓他一邊擔任講師教課、一邊唸書作研究。在張俊彥教授的帶領下，建立了臺灣第一台分子束磊晶 (molecular beam epitaxy, MBE) 系統。實驗室草創時期，事事皆需從零開始。王教授笑說，一開始沒有實驗衣，他就去跟當醫生的朋友要幾件綠色手術袍來充當。就連純水，也要靠自己用蒸餾塔酸鹼中和來製造，所有配電也是自己拉，不像現在做實驗這麼方便，很多器材都可以買到現成的。一開始也不知道怎麼操作 MBE 系統進行磊晶。幸得在與 MBE 技術創始人卓以和 (Alfred Y. Cho) 教授亦師亦友關係的鄭克勇教授 (前國立清華大學電資學院院長) 指導協助下，成功掌握 MBE 技術，並成長高品質砷化鎵 (GaAs) 半導體元件，開啟臺灣相關研究的新局。

除了張俊彥教授的引領入門外，王教授亦受到成大電機系「通訊組」的創立推動者李肇嚴教授的啟發，帶領他們首次接觸電腦輔助設計 (computer aided design, CAD)。李教授自美歸國後首度將此技術引進臺灣，不僅教導學生如何運用 CAD 軟體進行電路設計，還會將完成的設計送往美國，檢驗學生的成果是否正確。王教授笑說：『為了拼設計，常常連續兩三天不睡，交完卷一碰到床就像被按下關機鍵，連作夢的時間都省了。』CAD 的設計課程，讓他們了解如何將現有的電路板或產品拆解進行反向工程，從其物理結構和功能中推導出設計原理、電路圖和佈局，最終創建其 CAD 模型檔案，以達到仿製、改進、優化或技術創新的目的。

博士學成後，王教授有幸赴美國貝爾實驗室深造，而最令人難以置信的幸運，是能夠進入「分子束磊晶之父」—卓以和教授，這位傳奇人物的實驗室實習。卓教授對他謙虛表示：「你已經是學校的老師了，甚至很多學科都比我熟，所以我不會教你微積分、也不會教什麼其他的，但是你可以看我是如何成功。」王教授表示，從卓教授準備演講的過程就可以看出其謹慎踏實、專心致志的處世態度。受邀演講前，卓教授就會把自己關在房裡，不斷地練習、錄音，講給自己聽然後再改進練習，甚至請外國同事聽聽看他哪個地方講得不好，需要改進的。也因為這樣，卓教授的演講內容精煉流暢，全程幾乎沒有多餘的字句，分秒精彩並在預定時間內圓滿結束。成功者正是利用這些看似無關緊要的瑣事，培養對小事堅持、大事謹慎的態度，並將這樣的信念擴展到研究上。由於開創和奠基了 MBE 技術，為半導體材料的成長與應用帶來革命性進展，讓卓教授獲得了多項學術榮譽，如美國國家科學院院士、美國工程院院士、中央研究院院士等。

---

1. Mart Graef, "More Than Moore White Paper", 2021 IEEE International Roadmap for Devices and Systems Outbriefs, Nov. 30-30, (2021). 徐碩鴻, "從手機到電動車都靠它！什麼是次世代化合物半導體？" 科技大觀園, (2022). <https://scitechvista.nat.gov.tw/Article/c000003/detail?ID=f74c7b49-0dfc-425f-bc48-521a2b51ba6f>

## 遇到研究挫折，其實是在幫自己變強

在碩博士階段的研究歷程中，總會遇到數不清的挑戰和失敗，王永和教授回憶，自己常徹夜留在實驗室，甚至抱著設備入睡。實驗設備不足，讓他靈活運用替代工具；數據不如預期，則訓練他更嚴謹地規劃實驗。年輕時的王教授，身處資源有限卻充滿機會的年代。那正是臺灣技術正在發展起飛的階段，也讓他逐漸培養出系統化的思維，面對任何挑戰，都能冷靜尋找出路。

王教授任教後，開始帶領學生投入研究，並經常勉勵他們要勇於創新、不怕失敗。其中最令人印象深刻的，是他與一名碩士生共同開發出臺灣最早的金屬氧化物半導體場效電晶體 (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOSFET) 製造技術。起初，僅是一個「不妨試試」的想法，卻在實驗過程中遇到重重困難。學生一度反映製作相當艱難。王教授原本不願學生過度辛苦，考慮暫緩計畫，卻意外得到學生主動回應：「老師，我想再試試看。」於是師生持續往返討論、反覆修正與測試，最終獲得突破。這位學生後來取得博士學位，並在王教授的引薦下進入產業，表現深受肯定，甚至讓公司主管直言：「王老師，您所培育的學生實在太優秀了，以後您有這樣的學生通通都介紹到我們公司上班。」

王教授相信，有時挫折如同時光贈予的磚石，一塊塊靜靜堆疊。當歲月沉澱，會發現那些看似沉重的片刻，其實早已築成一堵堅實的牆，守護著你的夢與路。王教授與學生一起築夢踏實，創造出不少亮眼的成績，像是美國 IEEE Microwave and Wireless Components Letters 2007-2009 年幾乎全年的期刊，有好幾篇都是出自他們實驗室。

## 連任院長帶領國研院克服挑戰、開創新局

王教授於 2016 年 10 月 17 日就任國研院第六任院長，2019 年 10 月續任第七任院長，是國研院創院至今唯一獲聘續任的院長。期間帶領國研院克服困難、開創不少嶄新格局。像是福衛五號、七號相繼發射營運，超級電腦「台灣杉」啟用、與成功大學合作設立半導體中心…等等，皆為臺灣科研重要的里程碑。

王永和在訪談中，回憶起任內處理「勵進號」研究船建造案的驚險時刻，語氣中仍帶著一絲謹慎。當時，造船廠的新加坡母公司深陷財務危機，連帶影響到「勵進號」的建造進度。最大的挑戰是，如果按照原計畫在越南進行驗收，勵進號很可能成為母公司的債務抵押品，進而影響國家海洋研究的重大資產。「那時候壓力真的很大，我們必須在保障國家權益的前提下，找到一個既能確保船隻安全，又能避免風險的解方。」於是他當機立斷，與造船公司重新協商，將驗收地點從越南改為臺灣。儘管這是一個前所未有的決定，但國研院團隊在不變更任何驗收標準的前提下，確保了「勵進號」所有船體設備都符合法規並通過檢驗。隨後，由造船公司派員將船隻開回臺灣，並在返台過程中，嚴格遵守交通部航港局的相關規範。而最關鍵的是，即使船隻回到臺灣，造船公司仍需履行所有合約義務，直到最終驗收完成。

談及領導經驗，王教授分享核心方法是「會前溝通」。他表示，許多人習慣在正式會議上才提出想法或異議，但這往往會讓會議變得冗長與效率不彰。王院長的做法是「遇到重要的決策變革，我會事先了解每個人的立場、考量和潛在的疑慮，並盡力在會前就達成共識。」這種方式不僅能有效解決歧見，也能讓所有人在會議開始前就對決策方向有初步的了解。因此，當正式會議登場時，與會者要做的可能就只是「敲板定案」或者針對執行細節與

方式進行討論交流，而非從頭開始爭論。這不僅大大提升了決策效率，也讓會議過程更為順暢，避免了不必要的衝突。

## 從神山到長青，半導體的永續之路

臺灣的半導體產業被譽為「護國神山」，其成功基石主要來自以矽 (Si) 為主的第一類半導體。然而，隨著科技不斷進步，矽晶圓的物理極限逐漸浮現，為了讓這座「神山」持續屹立不搖，尋找下一個技術突破成了當務之急。被譽為臺灣研究化合物半導體先驅之一的王教授指出，從「神山」到「長青」，化合物半導體正是臺灣應掌握的關鍵方向之一。

半導體材料是現代電子產品的核心，第一類半導體主要是指矽和鍺 (Ge) 這類單一元素的半導體。矽在地球上儲量豐富，提煉技術成熟且成本低廉，電腦、手機、晶片幾乎都離不開它。除了矽之外，還有其他類型的半導體材料，如第二類半導體是由兩個或多個不同族的化學元素組成的化合物，像是砷化鎵和磷化銦 (InP)，在電子移動速度和發光效率上表現優異，因此廣泛應用於無線通訊、光纖網路和 LED 照明等領域。而第三類半導體同樣是化合物，但通常是由氮、碳、鎵等元素組成，像是氮化鎵 (GaN) 和碳化矽 (SiC)。它們最大的特點是耐高溫、耐高壓、高頻率，能讓電子產品更小、更輕、更省電。這使得它們在電動車、5G 基地台、快速充電器和太陽能發電等領域大放異彩。第三類半導體發展得如火如荼之際，氧化鎵 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )、氮化鋁 (AlN)、鑽石等第四類半導體材料也開始受到關注。其中，氧化鎵是國際普遍被關注並認可進行產業化的半導體材料。王教授強調，各類半導體各有優勢，彼此間互補而非取代關係，共同推動半導體技術發展。透過發展化合物半導體，臺灣的半導體產業將能觸及更多高階應用，確保在未來科技競賽中持續保持領先地位。

## 對國儀中心的期待

王教授表示，在學校進行研究時，最令人憂心的就是設備損壞。由於學校經費有限，很多貴重儀器的管理、維護與保養，常因研究經費不足而面臨營運困難。再加上研究生流動頻繁，缺乏專職技術人員照護，導致設備陷入維運困境。他以自身經驗為例，深知學術界進行研究時維運設備的困難，強調「要喝牛奶，不必養一頭牛」，與其耗費龐大經費養護儀器，不如將資源專注於後續的應用研究上。因此，王教授接任國研院院長時，延續推動國研院四大任務：「建構研發平台、支援學術研究、推動前瞻科技、培育科技人才」。致力於提供先進的研發平台和技術能量，協助國內產官學研界進行前沿研究，發展具有競爭力的科技成果，並透過推廣科學教育來培養未來的科技人才，以支持國家整體的科技發展。

王教授過去曾代理國研院國儀中心主任，這次受邀回到「娘家」接受專訪，特別參觀了核心實驗室，並聽取中心在真空與光學技術領域的最新成果。他在訪談中高度肯定國儀中心近年的努力，認為其在多項技術上皆有長足進展。正因中心致力於打造穩定的儀器科技基礎與服務體系，並提供尖端科學研究所需的客製化儀器設備研發支持，才讓學術研究擁有堅實而可靠的後盾。

# 「化合物半導體驅動材料新革命」專題介紹

## Special Issue Introduction of “Compound Semiconductors Driving New Materials Revolution”

客座主編－洪瑞華 博士

國立陽明交通大學電子研究所講座教授

化合物半導體在近十年來被視為推動新世代電子與光電產業的重要關鍵材料。相較於傳統矽基半導體，化合物半導體具備高頻率、高功率、高效率與耐高溫的優勢，已廣泛應用於高速通訊、車用電子、再生能源、5G/6G、人工智慧以及先進感測器等領域。隨著全球能源轉型與永續發展需求加劇，如何突破材料侷限、實現高效能與低能耗的元件與系統，成為當代學術研究與產業應用的焦點。承蒙《科儀新知》邀請，本人擔任「化合物半導體驅動材料新革命」專題之客座主編。此次專題特別集結該領域的學者專家，分享其在化合物半導體領域的重要成果與研究心得，期望藉此促進學術與應用的交流與整合，並為臺灣在全球半導體研發版圖上注入更多前瞻能量。

本期人物專訪，我們榮幸邀請到臺灣化合物半導體研究先驅——國立成功大學電機工程學系 王永和特聘教授。專訪內容將帶領讀者回顧王教授的求學歷程與研究挑戰，展現其深厚的學術底蘊；同時分享他在出任國研院院長時，如何以遠見與魄力推動行政與科研。

專題內容首先由國立陽明交通大學電子研究所－洪瑞華講座教授團隊為讀者介紹「P 型氧化鎵磊晶膜及功率二極體應用之研究」，採用磷離子佈植技術成功實現 P 型氧化鎵之研製，為未來高效能氧化鎵功率元件開發奠定基礎。國立成功大學智慧半導體及永續製造學院－許渭州院長團隊「利用非真空噴霧式化學氣相沉積法製作具有  $\delta$ -摻雜通道之  $\beta$ -氧化鎵金屬－氧化物－半導體場效應電晶體」，以非真空製程的噴霧式化學氣相沉積 (Mist-CVD) 技術，於 c 面藍寶石基板上異質磊晶生長單晶  $\beta$ -氧化鎵，並首次導入錫  $\delta$  摻雜技術，成功製作出金氧半場效電晶體。國立成功大學及元智大學－李清庭名譽講座教授，對於「氮化鎵基金氧半高電子遷移率電晶體及積體電路的製作及特性研究」以創新的低溫氣相冷凝系統及光電化學氧化／蝕刻系統製作高性能的空乏型及增強型氮化鎵基金氧半高速電子遷移率場效電晶體，並整合此兩種型態的電晶體完成互補式金氧半場效電晶體積體電路。

其後國立中興大學精密工程研究所－劉柏良教授團隊透過「探索材料的微觀世界：用第一原理計算打造更靈敏的氣體感測『電子鼻子』」以第一原理計算研究 ZnO 與 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在

吸附  $\text{NO}_x$  分子後的表面電子特性，並發現銀修飾能顯著提升  $\text{ZnO}$  電子轉移能力，為高靈敏度氣體感測器設計提供理論依據。國立暨南大學武東星校長針對「氧化鎵基半導體材料於非酶性生醫感測器之應用探索」，利用多種製程技術製備高品質氧化鎵及其衍生複合薄膜，並系統性探討其於非酵素型生醫感測器的應用潛力。國立清華大學材料科學工程學系－朱英豪講座教授團隊：「新穎準二維半導體製備與特性調控」一文，主要介紹探討準二維半導體－ $\text{BOSe}$  於材料成長、元件整合與特性調控的可行性與發展，該團隊利用脈衝雷射沉積法成功開發出  $\text{BOSe}$  薄膜，可迅速調控準二維材料的組成與結構。

展望未來，臺灣不僅肩負「護國產業」矽基半導體的領導地位，更應在化合物半導體的浪潮中展現前瞻眼光與研發實力。期盼透過本期作者群深入淺出的介紹，能激發讀者與產業夥伴對半導體材料的關注與創新思維，共同推動材料創新研究與跨域應用。

# P 型氧化鎵磊晶膜及功率二極體 應用之研究

## Study on the P-type Gallium Oxide Epitaxial Films and the Applications in Power Diodes

蔡欣穎、李承翰、洪瑞華

Xin-Ying Tsai, Cheng-Han Lee, Ray-Hua Horng

本研究針對 P 型氧化鎵難以製備的問題，採用磷離子佈植技術成功實現 P 型氧化鎵之研製，並應用於同質 PN 二極體製作。實驗結果顯示，經高溫退火活化後的磷摻雜氧化鎵具有正值霍爾電壓，證實其為 P 型半導體，且電阻率可降至  $1.01 \Omega \cdot \text{cm}$ ，較未摻雜者下降約 9 個數量級。利用磷摻雜之 P 型氧化鎵與矽摻雜 N 型氧化鎵製作同質 PN 氧化鎵二極體，為避免 P-side up 結構中因為高溫活化磷之製程產生矽擴散，進而造成的高漏電問題，本研究改採 N-side up 結構並使用 Re-growth 技術，有效抑制矽擴散，顯著改善整流特性，並將崩潰電壓提升至 979 V。此外，本研究亦製作氧化鎳／氧化鎵異質 PN 二極體，與同質二極體進行比較，發現同質二極體在可靠度與穩定性上表現更佳。本研究成果不僅證實 P 型磷摻雜氧化鎵的可行性，也為未來高效能氧化鎵功率元件開發奠定基礎。

This study addressed the difficulty in fabricating p-type gallium oxide ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ). Using phosphorus ion implantation, this research successfully developed P-type  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  and applied it to the fabrication of homogeneous PN diodes. Experimental results showed that after high-temperature annealing and activation, the P-doped  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  exhibited a positive Hall voltage, confirming its P-type semiconductor properties. The resistivity was reduced to  $1.01 \Omega \cdot \text{cm}$ , approximately nine orders of magnitude lower than that of the undoped  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . A homogeneous PN  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  diode was fabricated using P-doped P-type  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  and silicon-doped N-type  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . To avoid the high leakage caused by silicon diffusion during the high-temperature phosphorus activation process in the P-side-up structure, this study employed an N-side-up structure and re-growth technology to effectively suppress silicon diffusion, significantly improving rectification characteristics and increasing the breakdown voltage to 979 V. Furthermore, this study fabricated a nickel oxide/gallium oxide heterojunction PN diode. Comparisons with the homogeneous diode revealed that the homogeneous diode exhibited superior reliability and stability. This research result not only confirms the feasibility of P-type phosphorus-doped gallium oxide, but also lays the foundation for the future development of high-efficiency gallium oxide power devices.

## 一、簡介

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  被稱為超寬能隙 (ultra-wide bandgap, UWB) 材料， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的能隙高達 4.6–5 eV<sup>(2-4)</sup>，因此臨界崩潰電場 (critical electric field,  $E_c$ ) 可達 8 MV/cm<sup>(5, 6)</sup>，此外， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  元件可以使用較短的漂移區 (drift region)，進而  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  元件具有較低的開態電阻 (on-resistance) 與能源損耗。從理論上與其他半導體材料比較，在相同設計電壓下， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  元件具有較低的開態電阻；在相同開態電阻， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  元件具有較高的崩潰電壓<sup>(9)</sup>，如圖 1。不僅如此， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的理論電子遷移率 (electron mobility,  $\mu_n$ ) 為  $300 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ <sup>(7)</sup>，且具有高電子飽和速度 (saturation electron velocity,  $V_{\text{sat}} = 2 \times 10^7 \text{ cm/s}$ )<sup>(6)</sup>，以上此些特性說明  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  元件可以使用在大電流、大功率之元件，是下一世代功率半導體元件的熱門材料。在功率元件領域，常使用 Baliga figure of merit ( $\text{BFOM} = \epsilon\mu_n E_c^3$ ) 評斷各種半導體材料， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的 BFOM 指標之值為 Si 的 3444 倍<sup>(8)</sup>，是 GaN 與 SiC 之 4 倍與 10 倍<sup>(8)</sup>，如表 1，說明  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  適合作為功率元件。

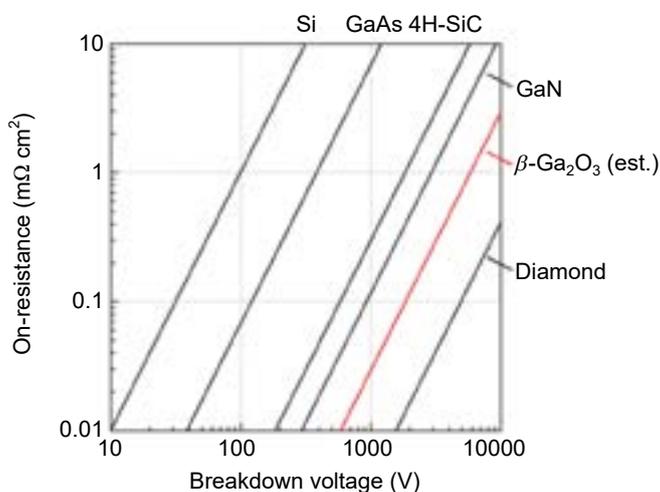


圖 1. 各種半導體材料的理論開態電阻與崩潰電壓之關係圖<sup>(9)</sup>。

表 1. 各種半導體的材料性質比較圖<sup>(8)</sup>。

	Si	GaAs	4H-SiC	GaN	Diamond	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
$E_G$ (eV)	1.1	1.4	3.3	3.4	5.5	4.9
$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	1400	8000	1000	1200	2000	300
$E_c$ (MV/cm)	0.3	0.4	2.5	3.3	10	8
$\epsilon_{\text{REL}}$	11.8	12.9	9.7	9	5.5	10
$V_{\text{SAT}}$ ( $10^7 \text{ cm/s}$ )	1.0	1.2	2.0	2.5	1.0	1.1
$\lambda$ (W/m·K)	150	50	370	130	2000	10, 30
BFOM ( $\mu\epsilon E_c^3$ )	1	15	340	870	24661	3444
JFOM ( $V_{\text{SAT}}E_c$ )	1	2	17	28	33	29
HMFOM ( $E_c/\mu$ )	1	3	7	10	40	12
HCAFOM ( $E_c\sqrt{\mu}E_c^2$ )	1	5	48	85	619	279
HTFOM ( $\lambda\epsilon^{-1}E_c^{-1}$ )	1	0.23	0.36	0.10	0.86	0.01

雖然  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  可在大功率下操作，但相較於 GaN、GaAs、InP 等 III-V 化合物半導體， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的電子遷移率較低，導致  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  元件的切換速度較慢，因此  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  元件常用於 1 GHz 以下的領域。

根據表 1 詳細的半導體材料性質比較表， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  材料最大的劣勢是其熱導率 (thermal conductivity)，最高僅有  $30 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，約為 Si 的五分之一<sup>(8)</sup>。功率元件在大電流操作時會產生大量的熱，若基板無法有效散熱，將導致元件快速升溫，儘管如此，此一部份可以透過基板減薄、基板置換、異質磊晶於高導熱率基板等方式解決。

目前已有許多  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  磊晶技術相關的研究，有多種方式可以成長  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜，包括分子束磊晶 (molecular beam epitaxy, MBE)<sup>(17)</sup>、脈衝雷射沉積 (pulsed laser deposition, PLD)<sup>(18)</sup>、氫化物氣相磊晶法 (hydride vapor phase epitaxy, HVPE)<sup>(19)</sup>、霧化化學氣相沉積 (mist chemical vapor deposition, Mist-CVD)<sup>(20)</sup>、有機金屬化學氣相沉積法 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)<sup>(19)</sup>，然而在氧化鎵之研究中最大之挑戰為 P 型材料理論上無法製作而得，全球對於 P 型  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的研究也相對較少。P 型  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  不易製備理論上有以下幾個原因；高活化能，使得電洞不易產生，且原生缺陷之氧空缺 (Oxygen vacancy) 導致電洞被補償掉，使得可移動的電洞減少，並且  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的價帶頂端非常平坦，因此有效電洞質量大，導致電洞遷移率低、電阻率高，種種因素使得高導電性 P 型  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  理論上難以製備。缺少 P 型  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  將導致功率元件結構設計受到限制，使得材料的優勢無法完全發揮。本研究為解決此一問題，特別採用磷離子植入技術，將磷植入 MOCVD 磊晶成長之  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜，並以快速升溫退火製程用以活化磷離子，希望藉此得以製作而得 P 型  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ，研究並以製作 PN  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  二極體，用以評估 P 型  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  之可行性。

## 二、研究方法

### 2.1 離子佈植參數設計

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  為 III-VI 族化合物，當五族元素取代六族的氧，會產生電洞，形成 P 型  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ，本研究以離子佈植方式將 P 引入  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。首先利用 SRIM 模擬在各種植入能量下 P 離子佈植於  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的濃度分佈，結果如圖 2(a) 所示，濃度分佈呈現高斯分布 (Gaussian distribution)，並隨著植入能量增加，植入深度隨之增加，而在相同能量下，植入元素的原子量越大，植入深度越淺。

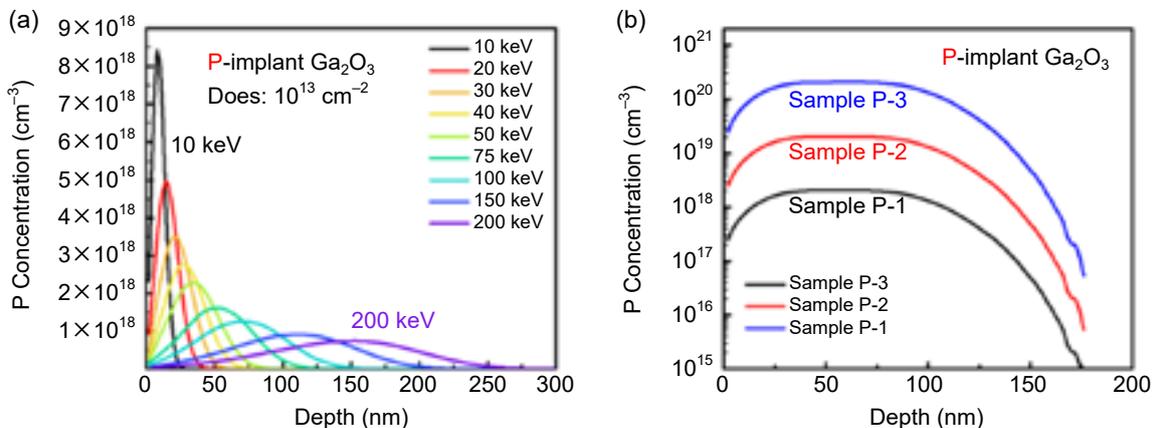


圖 2. (a) P 離子佈植在不同佈植能量下的 SRIM 模擬結果圖 (b) P 多次離子佈植樣品之 SRIM 模擬結果圖。

藉由多次離子佈植的方式，達到約 100 nm 的均勻摻雜，每種元素皆設計三種總佈植劑量各差 10 倍的參數，詳細樣品與參數對照表請見表 2，其 SRIM 模擬請見圖 2(b)。

表 2. P 多次離子佈植樣品之離子佈植參數表。

Type	Sample name	Step	Energy (keV)	Dose (cm <sup>-2</sup> )
P-implant Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sample P-1	1	100	1.6 × 10 <sup>13</sup>
		2	50	1.0 × 10 <sup>12</sup>
		3	40	2.5 × 10 <sup>12</sup>
	Sample P-2	1	100	1.6 × 10 <sup>14</sup>
		2	50	1.0 × 10 <sup>13</sup>
		3	40	2.5 × 10 <sup>13</sup>
	Sample P-3	1	100	1.6 × 10 <sup>15</sup>
		2	50	1.0 × 10 <sup>14</sup>
		3	40	2.5 × 10 <sup>14</sup>

本研究依照以上之模擬，使用高溫 RTA 機台對 P 離子佈植樣品，並在氮氣的環境下以 1000 °C 1 分鐘進行退火活化。X 光繞射 (X-ray diffractometer, XRD) 2θ 量測結果證實植入後樣品之 XRD 的半高寬都明顯增大、峰值位置 (peak position) 相較於 UID β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有略為降低，顯示晶格受創並且植入的離子位於間隙位置 (interstitial site)，使得平面間距 (d-spacing) 增加；退火可有效修復缺陷。P 摻雜樣品退火後半高寬仍可以回復到未摻雜膜 (UID β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的水準，而峰值位置相較 UID β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微幅右移則歸因於高溫下藍寶石基板 Al 擴散<sup>(10)</sup>，Al 的原子半徑小於 Ga，導致 d-spacing 稍微降低。

離子佈植樣品經過 1000 °C 1 分鐘退火活化之後，使用四點探針、高阻計進行電阻量測後，UID β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之片電阻約 6.65 × 10<sup>13</sup> Ω/□；P 摻雜 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 樣品，片電阻相比於 UID β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 大幅降低 7 個數量級至 1.57 × 10<sup>6</sup> Ω/□，說明 P 非常適合作為 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 受體摻雜物。

進一步利用 SIMS 進行縱深分析，量測結果顯示，低 (P-1)、中 (P-2)、高 (P-3) 三種摻雜劑量的 P 濃度依序為 2 × 10<sup>18</sup>、2 × 10<sup>19</sup>、2 × 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>，如圖 3，與圖 2(b) SRIM 模擬結果相比較，在均勻摻雜區中的模擬與實際量測 P 濃度相近，但因通道效應 (channeling effect)，導致 P 分布範圍擴展至藍寶石基板中。霍爾量測 (Hall measurement) 進一步驗證其 P 型特性：中、高劑量摻雜之樣品呈正霍爾電壓，電洞濃度分別為 3.3 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> 與 6.4 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>，對應活化率 1.65% 與 0.32%。β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的能隙約為 4.9 eV，紫外光電子能譜 (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) 能帶分析請參考 (Materials Today Advanced 20 (2023) 100436)<sup>(21)</sup> 圖 6(a)(b)(c)，低劑量摻雜之樣品 EF-EV 為 3.82 eV，高於半帶隙一半，仍屬 n 型；而中、高劑量摻雜之樣品之 EF-EV 分別為 1.99、1.84 eV，小於二分之一能隙，為 P 型 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，與霍爾量測結果吻合。

## 2.2 P 離子佈植於氧化鎵之參數優化

針對先前 P 離子佈植 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，中、高劑量摻雜之樣品對應活化率僅有 1.65% 與 0.32% 的瓶頸，因此我們系統性地優化退火溫度、退火時間與 P 離子佈植劑量。

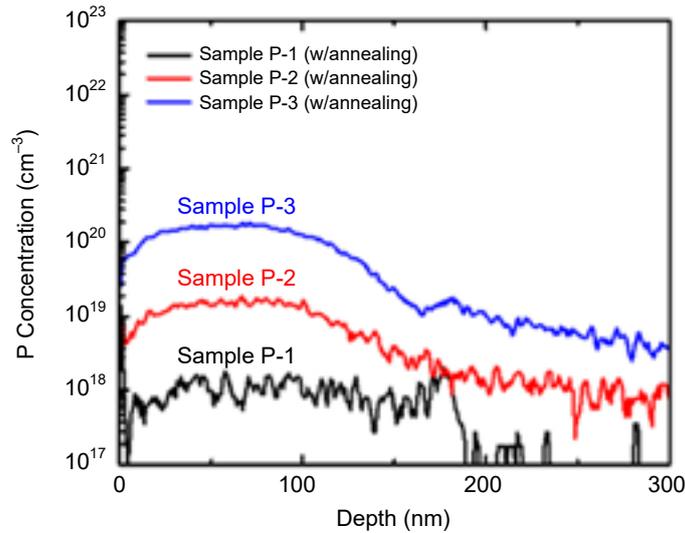


圖 3. 三個樣品 P 摻雜濃度 SIMS 圖。

- 退火溫度的影響：**將中劑量摻雜之樣品 (P-2) 於  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  10 s 快速熱退火後，XRD  $2\theta$  量測結果顯示，經過離子佈植後， $(\bar{2}01)$  的峰值位置從  $18.899^{\circ}$  往左移動至  $18.801^{\circ}$ ，而經過高溫退火後峰值位置逐漸往右回復，說明 d-spacing 會隨著退火溫度增加而降低；然而超過  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，Al 擴散至  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  層，並且  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  裂解<sup>(11)</sup>，使得電阻值快速上升，如圖 4(a) 所示。經過 UPS 分析，UID  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的 EF-EV 為  $3.51\text{ eV}$ ，大於二分之一能隙，為 N 型； $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  退火樣品的 EF-EV 分別為  $1.93$ 、 $1.15\text{ eV}$ ，小於二分之一能隙，為 P 型。而  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  退火樣品的 EF-EV 為  $2.85\text{ eV}$ ，表示其 EF 非常接近 Intrinsic fermi level (Ei)，所以其阻值非常高。 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  退火樣品的 EF-EV 最低，表示其電洞濃度最高，所以其電阻率最低，為最佳條件。
- 退火時間的影響：**將 P 離子佈植  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  樣品 (P-2) 在氮氣環境下以  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  進行不同時間的退火處理，退火時間分別為 2、5、10、15、30、60 秒。由 XRD  $2\theta$  量測結果，退火時間增加可以改善其結晶性，降低半高寬，但超過 10 s 後 Al 擴散顯著， $(\bar{2}01)$  半高寬輕微回升且電阻率由最低  $1\ \Omega\cdot\text{cm}$  反彈至  $300\ \Omega\cdot\text{cm}$  等級，如圖 4(b) 所示。綜合以上，退火 10 s 為最適時間。

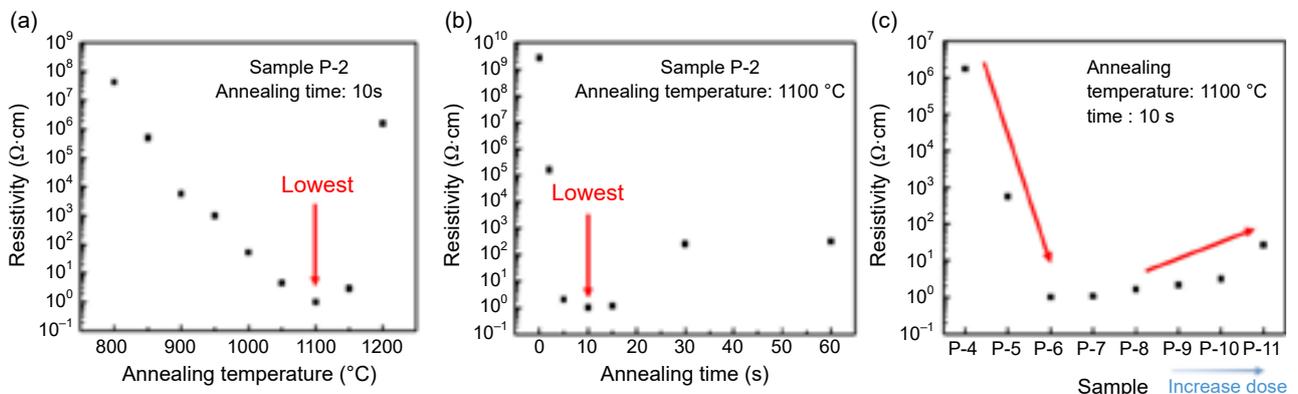


圖 4. Sample P-2 (a) 不同退火溫度 (b) 不同退火時間 與電阻率之關係圖 (c) 不同 P 離子佈植劑量與電阻率之關係圖 (Sample P-4 至 P-11)。

3. 磷離子佈植劑量之影響：Sample P-4 至 P-11 的劑量分別為 Sample P-1 的 1、5、10、20、40、80、100、200 倍。根據前述結果使用最佳的退火參數，8 個樣品皆以 1100 °C 10 秒進行退火處理。離子佈植破壞造成峰值位置左移與半高寬增加；經退火後，結構大致恢復，但高劑量樣 (P-8 至 P-11) 仍殘留顯著缺陷。電性方面，隨著植入劑量增加，電洞濃度增加，使得電阻值下降，但劑量過高時電阻率又會上升，如圖 4(c) 所示。經霍爾量測發現，隨著植入劑量增加 (P-6 至 P-11)，雜質散射 (impurity scattering) 影響程度增加，導致遷移率下降，而電洞的等效質量較大，使得 P 摻雜  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  之遷移率皆僅有不到  $2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，如圖 5(a) 所示。另外，根據圖 5(b)，過高的離子佈植劑量 (P-10、P-11)，可能因為薄膜中 P 的含量增加，導致相鄰 P 原子的距離降低，因此在退火時容易兩個或多個 P 原子相互聚積，造成 P 無法有效取代 O 的位置，使得載子濃度降低<sup>(11, 12)</sup>。根據 P 濃度與電洞濃度計算活化率，Sample P-6、P-7 活化率可達  $\approx 18\%$ ，對應電阻率  $1 \Omega\cdot\text{cm}$ 。

最後，對 Sample P-6 進行變溫電阻量測，並繪製阿瑞尼斯圖 (Arrhenius plot)，如圖 5(c) 所示，其活化能為 67.3 meV，如表 3 所示，相較於其中之各種摻雜物之活化能，雖然略高於 Si、Ge 施體摻雜物，但遠低於 N、Fe、Mg 等摻雜物，表示 P 非常適合作為  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  之受體摻雜物。

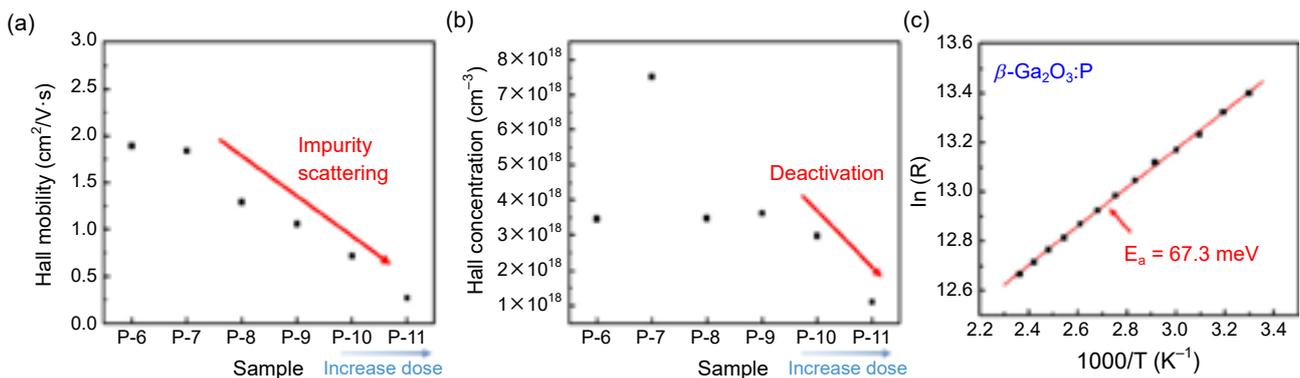


圖 5. 不同 P 離子佈植劑量與 (a) 遷移率、(b) 載子濃度之關係圖 (c) P 摻雜  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  之阿瑞尼斯圖。

表 3. 各種  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  摻雜物的活化能整理表。

	Activation energy (meV)	Type	Reference
Si-doped $\text{Ga}_2\text{O}_3$	15 – 31	N-type	(12)
Ge-doped $\text{Ga}_2\text{O}_3$	18 – 29	N-type	(12)
N-doped $\text{Ga}_2\text{O}_3$	355	P-type	(13)
Fe-doped $\text{Ga}_2\text{O}_3$	750 – 820	semi-insulator	(14)
Mg-doped $\text{Ga}_2\text{O}_3$	860	semi-insulator	(15)
P-doped $\text{Ga}_2\text{O}_3$ (this work)	67.3	P-type	-

## 2.3 不同結構氧化鎵 PN 同質二極體之分析與比較

利用 P 離子佈植 P 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  與 Si 摻雜 N 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  製作水平同質二極體，並分別製作「P-side up」與「N-side up」兩種同質 PN 二極體進行電性與材料分析。

1. 製程差異：P-side up (Sample Diode-1) 先成長 N 型 Si 摻雜層，再將 P 植入上層的 UID  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  並以  $1100^\circ\text{C}$  退火活化；N-side up (Sample Diode-2) 則先完成 P 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  佈植與高溫活化，再使用 MOCVD 在樣品上 Re-growth N 型  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 。後者流程能避免 P 離子佈植後高溫活化造成 Si 擴散，結構如圖 6(a) 及圖 7(a)。
2. 電特性比較：Sample Diode-1 在  $\pm 2\text{ V}$  下僅得 24.7 的開關比，導通電壓  $V_F$  僅  $0.702\text{ V}$ ，且逆偏  $-8.6\text{ V}$  即達量測極限；由 SIMS 縱深分析驗證表面處 Si 擴散濃度高達  $4.7 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ ，遠高於 P 濃度，如圖 6(c)，嚴重補償摻雜所產生的電洞，使元件性質接近蕭特基二極體。根據相關 Si 摻雜  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  文獻，當退火溫度超過  $950^\circ\text{C}$ ，就會發生 Si 擴散的現象<sup>(11)</sup>，但根據 2.2 節之結果，以  $1000^\circ\text{C}$  以下無法有效活化 P 摻雜物，因此需要更改 PN 二極體的結構。Sample Diode-2 則相較 Sample Diode-1 有較佳之整流特性，其於  $\pm 10\text{ V}$  實現  $10^4$  的開關比 ( $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ )、 $4.394\text{ V}$  導通電壓 (forward voltage,  $V_F$ ) 與  $979\text{ V}$  的崩潰電壓 (breakdown voltage,  $V_{\text{BD}}$ )；然而其理想因子  $\eta \approx 2.136$ ，顯示缺陷導致的漏電流與串聯電阻 ( $0.533\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 仍待優化。P-side up 與 N-side up Diode 比較表如表 4。

表 4. P-side up 與 N-side up Diode 電性比較表。

Sample	$I_{\text{on}}\ (\text{A}/\text{cm}^2)$	$I_{\text{off}}\ (\text{A}/\text{cm}^2)$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	$V_F\ (\text{V})$	$\eta$	$V_{\text{BD}}\ (\text{V})$
Sample Diode-1 (P-side up)	$8.612 \times 10^4$ (@+2V)	$3.480 \times 10^3$ (@-2V)	24.7	0.702	2.246	< 10
Sample Diode-2 (N-side up)	$8.434 \times 10^0$ (@+10V)	$8.107 \times 10^{-4}$ (@-10V)	$1.04 \times 10^4$	4.394	2.136	979

3. 材料分析：透過 SIMS 進行縱深分析，Sample Diode-1 經過  $1100^\circ\text{C}$  高溫退火活化摻雜物後，不僅 Al 擴散至  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  磊晶層中，N 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  區的 Si 也擴散至 P 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  區，如圖 6(c)。Sample Diode-2 透過 SIMS 仍發現 Re-growth 介面存在 Si 污染，如圖 7(c)，推測係因製程污染所致。由 XRD 搖擺曲線之結果，請參考 (Materials Today Advances 22 (2024) 100499)<sup>(22)</sup> Fig 5.(a)，UID  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、P 離子佈植後、退火活化後與 Re-growth 後其半高寬依序為  $2.343^\circ$ 、 $1.683^\circ$ 、 $2.407^\circ$ 、 $2.262^\circ$ ，顯示 P 離子佈植並未惡化晶格，反而可能填補點缺陷而略降半高寬。AFM 量測結果，請參考 (Materials Today Advances 22 (2024) 100499)<sup>(22)</sup> Fig 6.(a)-(d)，UID  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、P 離子佈植後、退火活化後與 Re-growth 後的表面粗糙度分別為  $4.85$ 、 $6.58$ 、 $6.89$ 、 $10.80\text{ nm}$ ，離子佈植時會破壞表面，導致粗糙度上升，而退火時可能因為再結晶，使得粗糙度稍微提升，Re-growth 最表層為了降低接觸電阻而採用重摻雜之  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ，這造成表面粗糙度又進一步提升至  $10.80\text{ nm}$ 。觀察 Re-growth 後的表面 SEM，請參考 (Materials Today Advances 22 (2024) 100499)<sup>(22)</sup> Fig 6.(e)，其表面形貌仍為  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的單斜結構。

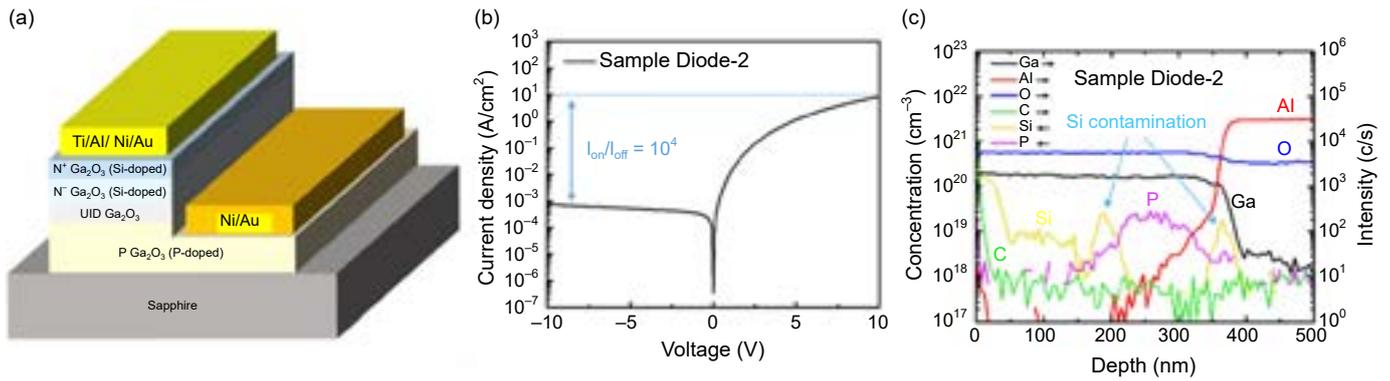


圖 6. Sample Diode-1 (a) 結構圖、(b) 半對數軸 I-V 特性圖、(c) SIMS 分析圖。

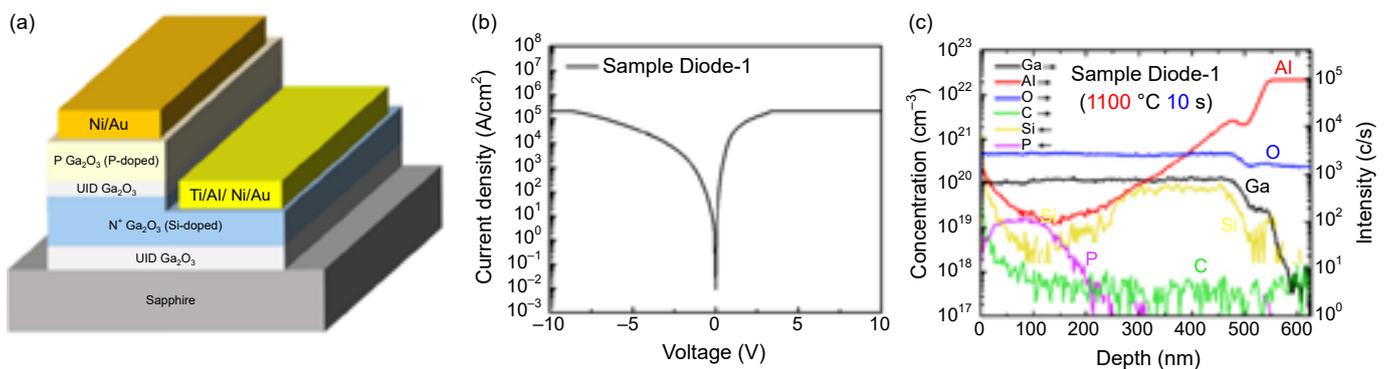


圖 7. Sample Diode-2 (a) 結構圖、(b) 半對數軸 I-V 特性圖、(c) SIMS 分析圖。

## 2.4 不同退火溫度氧化鎳／氧化鎵 PN 異質二極體之分析

NiO 為 P 型半導體材料，使用濺鍍的方式沉積 NiO 於 N 型 Si 摻雜  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ，即可製作 PN 異質二極體，然而，濺鍍 NiO 的品質不佳，需要經過退火，以提升薄膜與介面品質，本節將討論不同退火溫度 NiO/ $\text{Ga}_2\text{O}_3$  PN 異質二極體的特性。

1. 基本電性分析：單純  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  蕭特基二極體 (Sample Diode-3，結構如圖 8(b)) 因缺乏 NiO 層而逆偏漏電極高，開關比僅 1.96；在界面引入 NiO 後 (Sample Diode-4，結構如圖 8(a))，接面能障提升使漏電流下降約兩個數量級，開關比攀升至 22.55。進一步分別在 700 °C、800 °C、900 °C、1000 °C 退火 (Sample Diode-5~8) 可進一步大幅抑制漏電流，導致開關比分別飆升至  $1.39 \times 10^5$ 、 $4.03 \times 10^4$ 、 $2.69 \times 10^6$ 、 $2.42 \times 10^6$ ；開啟電壓隨溫度由 3.012 V 遞增至 4.129 V，顯示薄膜及介面品質隨退火優化而提升勢壘高度。高溫退火也大幅改變元件的開態特性，每個元件特徵導通電阻值 ( $R_{\text{on, sp}}$ ) 整理於圖 9(a)，隨著退火溫度增加，電阻值先上升後下降，與 N 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  區的 TLM 之量測結果有相同趨勢，如圖 9(b)，因此可以推測是 N 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的阻值改變，造成元件的開態電流改變。
2. 崩潰電壓分析：功率元件非常注重崩潰電壓，崩潰電壓越高的元件可以應用在更高電壓的領域。改變元件之電極間距，當元件的電極間距增加，雖然會增加串聯電阻，但是在高逆偏電壓下，其電場下降，能有效提升元件的崩潰電壓。退火 700 °C 與 800 °C 樣品因高阻值因而能承受更大之跨壓，於 10  $\mu\text{m}$  電極距離即取得 > 500 V 崩潰電壓，20  $\mu\text{m}$  距離

更分別達 1096 V 與 932 V；反之，900 °C 與 1000 °C 樣品雖導通電阻較低，但因 N 型層電阻不足以承受大電壓，於 20  $\mu\text{m}$  電極距離崩潰電壓降至約 250 V。

3. 材料分析：為進一步了解電阻值在退火溫度 900 °C 與 1000 °C 時下降的原因。首先使用無沉積 NiO 的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  磊晶片進行一分鐘不同溫度的退火處理，發現 800 °C 至 1000 °C 的電阻值差異不大，代表阻值大幅變動是受到 NiO 的影響。進一步在 SIMS 分析中，發現 Ni 在退火時擴散至  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  層中，如圖 10(a)，因此對 800 °C 與 1000 °C 樣品的 N 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  區進行 XPS 分析，如圖 10(b) (c)。XPS 分析顯示，800 °C 樣品中 Ni 主要以  $\text{NiSi}_2$  (85.5%) 存在，說明 Ni 與 Si 結合，造成 N 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的電子濃度下降，並顯著提高電阻；1000 °C 樣品則以  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (64.3%) 及金屬 Ni 為主， $\text{NiSi}_2$  比例驟降至 6.5%，解釋其電阻回落與載流子濃度回升。

在本節中發現退火會導致 Ni 擴散，未來可以增加 UID  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  層厚度或是調整退火時間，以避免 Ni 擴散至 N 型  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  中，而影響其電子濃度。

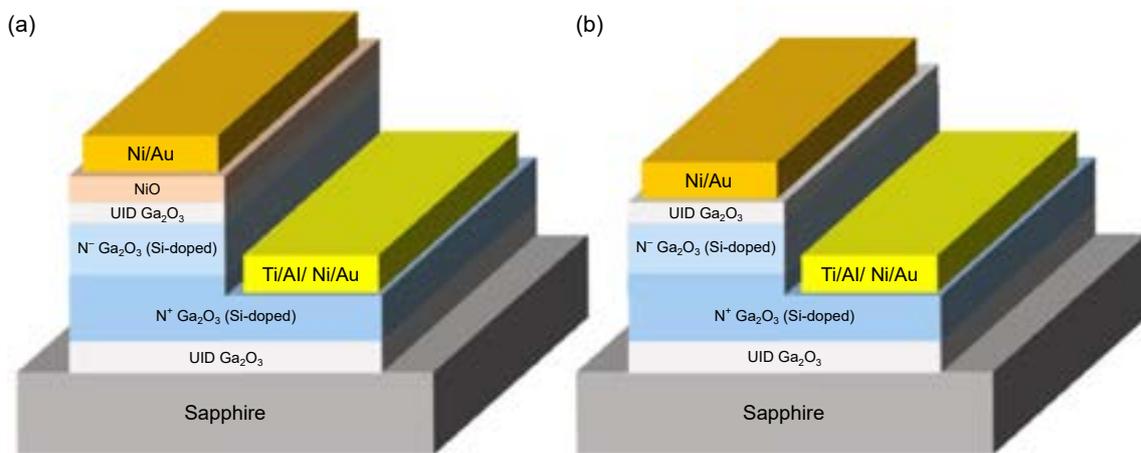


圖 8. (a) NiO/ $\text{Ga}_2\text{O}_3$  異質 PN 二極體 (Sample Diode-4~8) 結構示意圖、(b)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  SBD (Sample Diode-3) 結構示意圖。

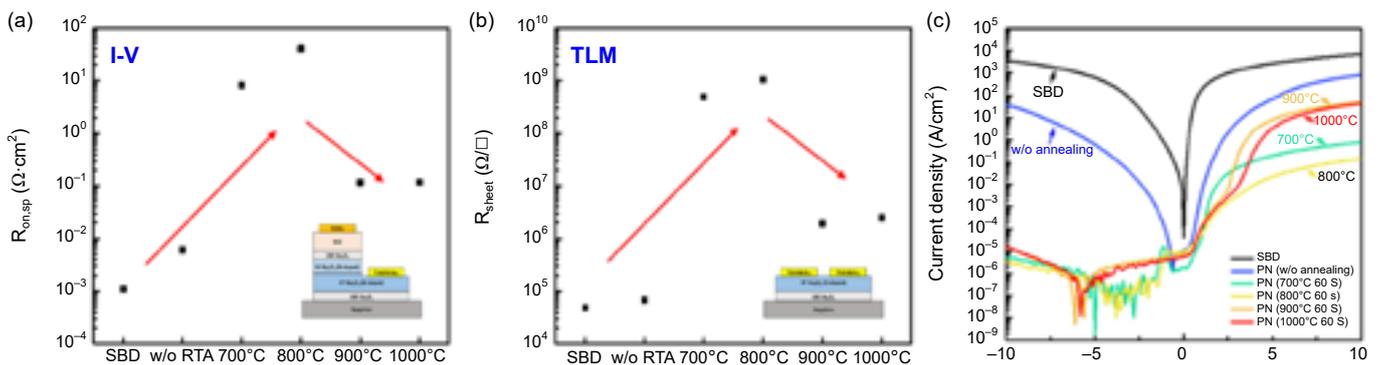
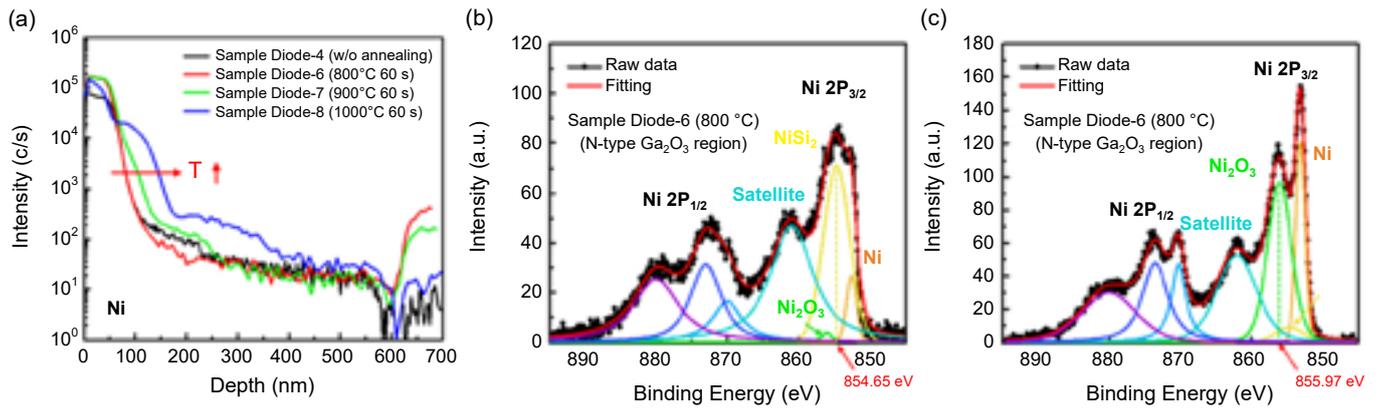


圖 9. (a) 各元件的特徵導通電阻比較圖、(b) 各元件  $\text{N}^+$   $\text{Ga}_2\text{O}_3$  區之片電阻量測結果圖、(c) 不同二極體元件之半對數軸 I-V 特性圖。



體元件之半對數軸 I-V 特性圖

圖 10. (a) 不同退火溫度 NiO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 樣品 SIMS 分析之 Ni 濃度分布圖經過 (b) 800 °C、(c) 1000 °C 退火樣品之 N 型 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 區 Ni 2p XPS 分析圖。

## 2.5 氧化鎵同質與異質 PN 二極體之比較

本節比較 N-side up 同質 PN 二極體 (Sample Diode-2) 以及分別經過 700 °C、800 °C、900 °C、1000 °C 1 分鐘退火處理之 NiO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 異質 PN 二極體 (Sample Diode-5 至 Diode-8)，並且固定電極間距為 10 μm。

1. 基本電性比較：開態電流方面，未退火的同質二極體在 +10 V 時輸出電流 8.43 A，理想因子  $\eta = 2.136$ ；異質二極體因 Ni 擴散抑制 n 型載子濃度，導致導通電阻大幅飆升，700 °C 退火樣品電流 1.23 A/ $\eta = 4.58$ ，但 800 °C 退火樣品電流僅 0.216 A、 $\eta = 11.76$ ，雖然開態電流較低，但可藉由採用指插電極之設計，降低開態電阻。逆偏漏電流方面，異質二極體 Sample Diode-5 至 Diode-8 的逆偏漏電流都很低 (10<sup>-5</sup>~10<sup>-6</sup> A)，同質 PN 二極體因 Re-growth 介面有較高的 Si 濃度，導致其漏電流偏大 (10-4A)。崩潰電壓方面，異質二極體 900 °C/1000 °C 退火樣品雖然開關比較高，但其崩潰電壓分別僅有 184、185 V，700 °C/800 °C 退火樣品可達 500 V 以上；同質 PN 二極體因  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能隙略高於 NiO，具有高達 979 V 的崩潰電壓。
2. 暫態特性分析與比較：脈衝量測之波形示意圖如圖 11。首先對異質二極體 800 °C/1000 °C 退火樣品 (Diode-6/Diode-8) 及同質二極體 (Diode-2) 進行不同 Duty cycle 的脈衝量測，Vbase 為 0 V，三種元件量測結果如圖 12(a) 所示。因 Vbase 為 0 V，在 0 V 時無電流流經元件，不會提升元件的溫度，所以 Duty cycle 越大，0 V 佔比越小，越容易有熱累積，導致元件升溫，進而造成開態電流增加，由 Diode-6 及 Diode-8 量測結果可觀察出此趨勢；然而對於 Diode-2，在不同 Duty cycle 下的開態電流幾乎無變化，推測是因為同質介面，熱穩定性較佳。另外，在 10% Duty cycle 下，對三種元件其進行不同 Vbase 的脈衝量測，以進一步了解暫態特性，如圖 12(b) 所示。對於 Diode-8，在量測中有 90% 的時間都是對元件施加 Vbase 的偏壓，因此隨著 Vbase 越大，代表元件產生越多的熱，元件溫度隨之提升，使得在 Vbase 大於 3 V 時開態電流快速增加；然而對於 Diode-2 及 Diode-6，超過 3 V 後開態電流有逐漸下降，推測可能跟缺陷、載子捕獲有關。整體而言，同質 PN 二極體在暫態量測的穩定性較異質 PN 二極體高。
3. 可靠度測試與比較：由先前脈衝量測發現在大 Vbase 下 Diode-2 與 Diode-6 有元件劣化之

現象，因此利用長時間的應力測試 (stress)，一樣對異質二極體 800 °C/1000 °C 退火樣品 (Diode-6/Diode-8) 及同質二極體 (Diode-2) 三種樣品進行可靠度量測，元件分別會進行 +3 V 與 +10 V 的 1000 秒應力測試，並且在測試前與經過 1 秒、10 秒、100 秒、1000 秒後進行直流 I-V 量測。整體而言，在 10 V 的 Stress 下元件特性 (開態電流/開啟電壓) 有明顯變化，如圖 12(d)、(f)，Diode-8 因元件電流最大，受熱累積的影響大，因此開態電流在 Stress 後大幅提升 22.7%，與圖 12(a)(b) 脈衝量測結果吻合；Diode-6 在 Stress 後電流降低 28.6%，開啟電壓增加 2.233 V，表示載子捕獲現象嚴重，異質介面與 NiO 品質不如 1000 °C 退火樣品，與圖 12(b) 脈衝量測結果吻合；Diode-2 在 10 V 的 Stress 下，不論開態電流或開啟電壓的變化量皆最少，表示同質二極體的可靠度最佳。

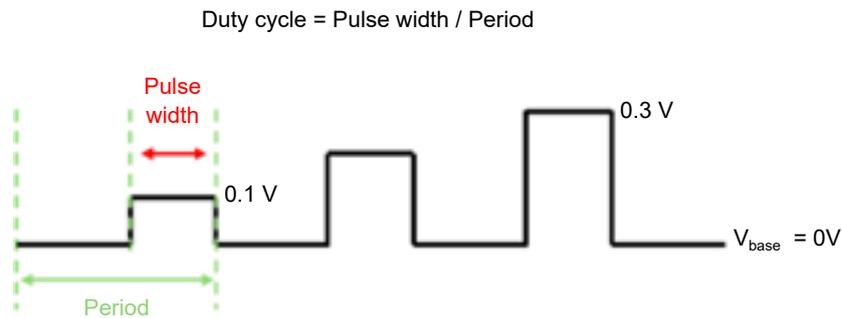


圖 11. 脈衝量測波形示意圖。

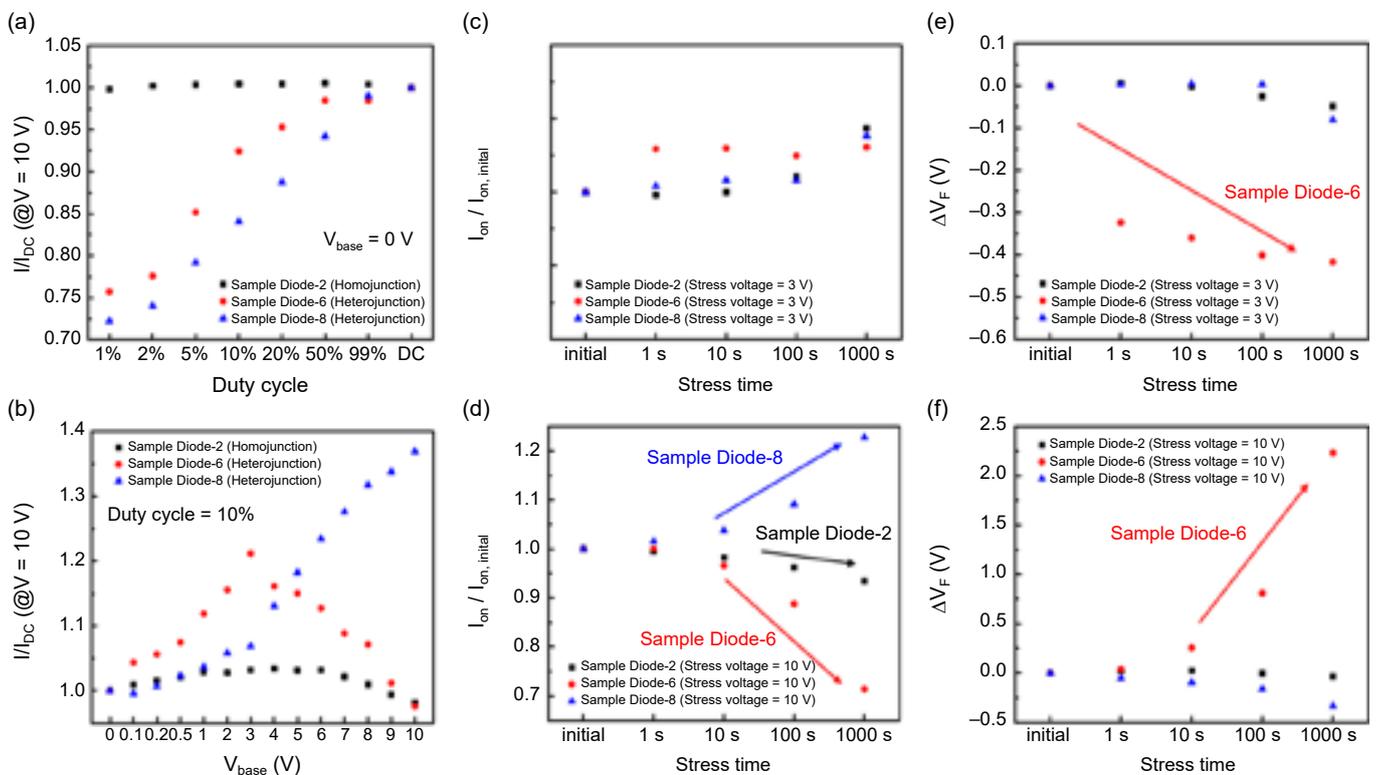


圖 12. (a) 不同 Duty cycle、(b) 不同  $V_{base}$  脈衝量測下開態電流與 DC 模式下開態電流之比值之整理圖、元件在 (c)  $V_{stress} = 3\text{ V}$ 、(d)  $V_{stress} = 10\text{ V}$  下之 Stress 時間與開態電流的關係圖、元件在 (e)  $V_{stress} = 3\text{ V}$ 、(f)  $V_{stress} = 10\text{ V}$  下之 Stress 時間與開啟電壓的關係圖。

### 三、總結

本研究首度以磷離子佈植結合高溫退火與再成長技術，實現電阻率  $1.01 \Omega \cdot \text{cm}$  之 P 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ，相較於未摻雜之氧化鎵，電阻率下降約 9 個數量級。而後製作崩潰電壓 979 V 的 N-side-up 同質 PN 二極體，因其同質接面無應力、晶格不匹配等問題，且氧化鎵的能隙與熱穩定性皆高於氧化鎳 (NiO)，展現優異的可靠度及穩定性。另比較 P-side-up 同質 PN 因退火後 Si 擴散漏電偏高，整流特性不佳。本研究突破  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  長期無 P 型之困境，並提供磷摻雜製程參數與可靠度評估路徑，為高性能氧化鎵功率元件奠定基礎。

### 誌謝

感謝國科會 (計畫編號 113-2221-E-A49-052-MY3)、教育部 UAAT-UIUC 與 UAAT-TAM、力晶積成電子製造股份有限公司與閱康科技經費補助。

### 參考文獻

1. 本文章內容主要來自 蔡欣穎.2024. P 型氧化鎵磊晶膜及功率二極體應用之研究. 國立陽明交通大學電子研究所碩士論文.
2. M. Mohamed *et al.*, *Journal of Physics: Conference Series*, **286**, 012027, (2011).
3. Jincheng Zhang, Pengfei Dong, Kui Dang, Yanni Zhang, Qinglong Yan, Hu Xiang, Jie Su, Zhihong Liu, Mengwei Si, Jiacheng Gao, Moufu Kong, Hong Zhou & Yue Hao, *Nature Communications*, **13** (1), 3900 (2022).
4. H. Altuntas, I. Donmez, C. Ozgit-Akgun, and N. Biyikli, *Journal of Alloys and Compounds*, **593**, 190 (2014).
5. M. Baldini, Z. Galazka, and G. Wagner, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **78**, 132 (2018).
6. M. A. Mastro, A. Kuramata, J. Calkins, J. Kim, F. Ren, and S. J. Pearton, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **6** (5), 356 (2017).
7. An-Chen Liu, Chi-Hsiang Hsieh, Catherine Langpoklakpam, Konthoujam James, SinghWen-Chung Lee, Yi-Kai Hsiao, Ray-Hua Horng, Hao-Chung Kuo, Chang-Ching Tu, *ACS Omega*, **7** (41), 36070 (2022).
8. Gregg Jessen, Kelson Chabak, Andy Green, Jonathan McCandless, Steve Tetlak, Kevin Leedy, "Toward realization of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  for power electronics applications," 75th Annual Device Research Conference (DRC), South Bend, IN, USA, June 25-28, (2017).
9. M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, *Physica. Status Solidi A*, **211** (1), 21 (2014).
10. Hui Li, Shuo-Huang Yuan, Tsun-Min Huang, Hsuan-Jen Chen, Fu-Hsing Lu, Sam Zhang, Dong-Sing Wu, *Journal of Alloys and Compounds*, **823**, 153755 (2020).
11. Katie R. Gann, Naomi Pieczulewski, Cameron A. Gorsak, Karen Heinselman, Thaddeus J. Asel, Brenton A. Noesges, Kathleen T. Smith, Daniel M. Dryden, Huili Grace Xing, Hari P. Nair, David Michael O. Thompson, *Journal of Applied Physics*, **135** (1), 015302 (2024).
12. Kunihiro Suzuki, Yoko Tada, Yuji Kataoka, Kazuo Kawamura, Tsutomu Nagayama, Susumu Nagayama, *IEEE Trans. Electron Devices*, **54** (8), 1985 (2007).
13. Ribhu Sharma, Mark E. Law, Fan Ren, Alexander Y. Polyakov, Stephen J. Pearton, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **39** (6), 060801 (2021).
14. Congcong Ma, Zhengyuan Wu, Zhuoxun Jiang, Ying Chen, Wei Ruan, Hao Zhang, Heyuan Zhu, Guoqi Zhang, Junyong Kang, Tong-Yi Zhang, Junhao Chub and Zhilai Fang, *Journal of Materials Chemistry C*, **10** (19), 6673 (2022).
15. A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, V. Schemerov, A. V. Chernykh, E. B. Yakimov, A. I. Kochkova, A. N. Tereshchenko, and S. J. Pearton, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **8** (7) Q3091 (2019).
16. Leila Ghadbeigi, Rujun Sun, Jani Jesenovec, Arkka Bhattacharyya, John McCloy, Sriram Krishnamoorthy, Michael A. Scarpulla, Berardi Sensale-Rodriguez, *Journal of Applied Physics*, **131** (8), 085102 (2022).
17. K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, E. G. Villora, K. Shimamura, and S. Yamakoshi, *Applied Physics Express*, **5** (3), 035502 (2012).

18. Jianguo Zhang, Wei Wang, Simiao Wu, Zhiming Geng, Jinfu Zhang, Li Chen, Ningtao Liu, Xuejun Yan, Wenrui Zhang, Jichun Ye, *Journal of Alloys and Compounds*, **935**, 168123 (2023).
19. M. Higashiwaki, *AAPPS Bulletin*, **32** (1), 3 (2022).
20. Hitoshi Takane<sup>1</sup>, Yuji Ando, Hidemasa Takahashi, Ryutaro Makisako, Hikaru Ikeda, Tetsuzo Ueda, Jun Suda, Katsuhisa Tanaka<sup>1</sup>, Shizuo Fujita, and Hidetaka Sugaya, *Applied Physics Express*, **16** (8), 081004 (2023).
21. Ray Hua Horng, Xin-Ying Tsai, Fu-Gow Tarntair, Jia-Min Shieh, Shao-Hui Hsu, Jitendra Pratap Singh, Guan-Cheng Su, Po-Liang Liu, *Materials Today Advances*, **20**, (2023).
22. Chih-Yang Huang, Xin-Ying Tsai, Fu-Gow Tarntair, Catherine Langpoklakpam, Thien Sao Ngo, Pei-Jung Wang, Yu-Cheng Kao, Yi-Kai Hsiao, Niall Tumilty, Hao-Chung Kuo, Tian-Li Wu, Ching-Lien Hsiao, Ray-Hua Horng, *Materials Today Advances*, **22**, (2024).

## 作者簡介

蔡欣穎先生為國立陽明交通大學電子研究所碩士，現為台積電工程師。

Xin-Ying Tsai received his M.S. from the Institute of Electronics of National Chiao Tung University. He is currently an Engineer of Taiwan Semiconductor Manufacturing Company, Ltd.

李承翰先生現為國立陽明交通大學前瞻半導體研究所博士生。

Cheng-Han Lee is currently a Ph.D. student at the Institute of Pioneer Semiconductor Innovation of National Chiao Tung University.

洪瑞華女士為國立中山大學電機工程研究所博士，現為國立陽明交通大學電子研究所講座教授。

Ray-Hua Horng received her Ph.D. in the Department of Electrical Engineering from National Sun Yat-Sen University. She is currently a Chair Professor at the Institute of Electronics of National Chiao Tung University.

# 利用非真空噴霧式化學氣相沉積法製作具有 $\delta$ -摻雜通道之 $\beta$ -氧化鎵金屬-氧化物-半導體場效應電晶體

## Fabrication of $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Metal-oxide-semiconductor Field-effect Transistors with $\delta$ -doped Channel via Non-vacuum Mist Chemical Vapor Deposition

洪皓君、劉漢胤、許渭州

Hao-Chun Hung, Han-Yin Liu, Wei-Chou Hsu

本研究利用非真空製程的噴霧式化學氣相沉積 (mist chemical vapor deposition, Mist-CVD) 技術，於 c 面藍寶石基板上異質磊晶生長單晶  $\beta$ -氧化鎵 ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，並首次導入錫 (Sn)  $\delta$  摻雜技術製作金氧半場效應電晶體 (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOSFET)。所製備之 Sn  $\delta$  摻雜  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOSFET 展現優異性能，包括最大汲極電流 2.38 mA/mm、閾值電壓 -8.1 V、次臨界擺幅 394.5 mV/dec、特徵導通電阻 1.49  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、關態崩潰電壓 1270 V，並具備功率性能指標 (power figure of merit, PFOM) 1.08 MW/cm<sup>2</sup>。透過 X 光繞射 (X-ray diffractometer, XRD)、二次離子質譜儀 (secondary ion mass spectrometer, SIMS)、電壓-電容分析 (capacitance-voltage, C-V) 與電性分析證實，本研究不僅實現了高品質 Sn  $\delta$  摻雜層之異質磊晶結構，亦展示噴霧式 CVD 於高功率  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 元件開發之潛力。

This study demonstrates, for the first time, the successful integration of tin (Sn)  $\delta$ -doping into the channel layer of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal-oxide-semiconductor field-effect transistors (MOSFETs) using a non-vacuum mist chemical vapor deposition (Mist CVD) technique. The fabricated Sn  $\delta$ -doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOSFET exhibited excellent characteristics, including a maximum drain current of 2.38 mA/mm, a threshold voltage of -8.1 V, a subthreshold swing of 394.5 mV/dec, a specific on-resistance of 1.49  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , and an off-state breakdown voltage of 1270 V, corresponding to a power figure of merit (PFOM) of 1.08 MW/cm<sup>2</sup>. Comprehensive material and electrical analyses, including XRD, SIMS, and CV measurements, confirm the successful realization of a high-quality  $\delta$ -doped heteroepitaxial structure. These results highlight the potential of Mist CVD as a cost-effective and scalable method for developing high-performance  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> power devices.

## 一、研究背景介紹

噴霧熱解 (spray pyrolysis) 是一種經濟又實惠的製備方法。與溶膠－凝膠法類似，其具有前驅物為水溶液的特性且不需要在真空環境下進行操作，透過利用金屬鹽類 (硝酸鹽、醋酸鹽、氯化物) 溶解於溶劑 (如水與有機溶液) 調製而成。在準備好前驅物溶液後，即透過霧化裝置形成微小霧滴，並透過載流氣體輸送至基板表面。理想情況下，微小霧滴在快要到加熱的基板前會經過的蒸散溶劑、縮小、聚合、裂解為氣相態的過程，並於加熱的基板表面進行化學氣相沉積金屬氧化物或其他化合物的固態薄膜，最終抽風設備將副產物排出，由於這個過程也牽涉到化學氣相沉積，因此這個技術也被稱作噴霧式化學氣相沉積。

其中根據霧化裝置又能分為三種，分別是氣動式霧化裝置、靜電式霧化裝置以及超音波霧化裝置。本研究所採用的是超音波霧化裝置，裝置示意圖如圖 1，利用超音波震盪器 (2.4 MHz)，以水與 PP 膜作為介質，將超音波傳遞至震盪腔體中的前驅物溶液，此時在液體表面將會受到劇烈震動產生具有孔洞的微氣泡，最終因氣泡內外壓力差而導致氣泡破裂產生衝擊波並形成細小霧滴，如圖 2。

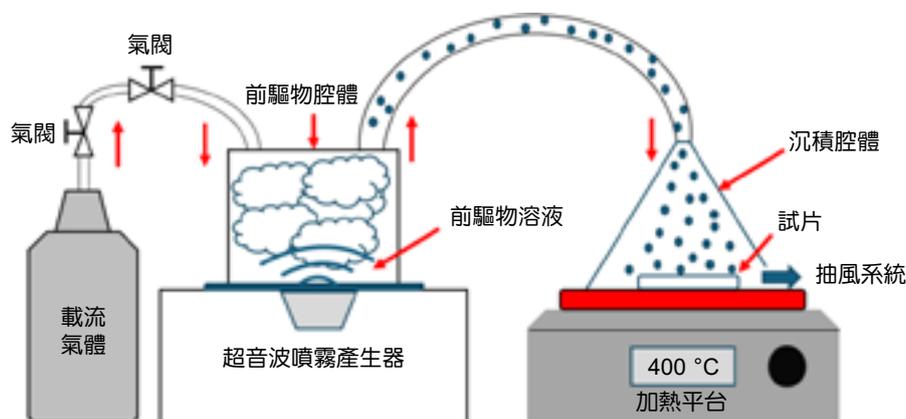


圖 1. 超音波霧化裝置示意圖。

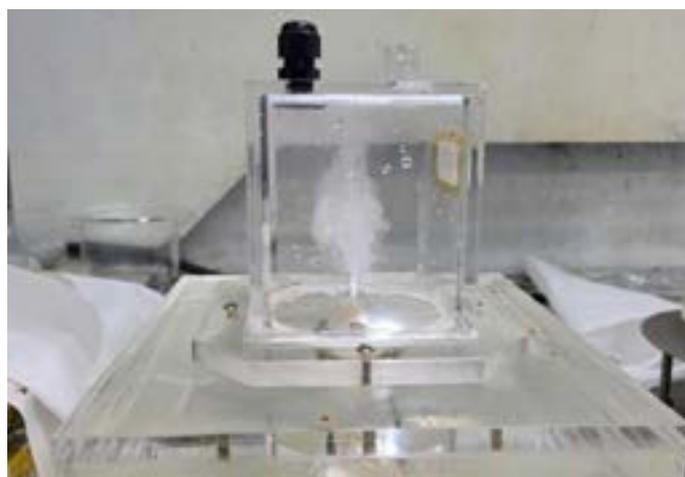


圖 2. 透過超音波震盪器形成的小霧滴示意圖。

目前已經有許多研究團隊開始探討使用噴霧式化學氣相沉積法磊晶成長氧化鎵，其中日本的 FLOSFIA 公司也使用這個方法成長氧化鎵磊晶膜，並開始有相關的商品。氧化鎵 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) 作為第四代功率半導體，具有相當多的同素異形體，其中  $\beta$  相的氧化鎵具有以下幾個優點：(1) 可以使用熔融法大量生產高品質及大尺寸的  $\beta$ -氧化鎵基板<sup>(1)</sup>；(2)  $\beta$ -氧化鎵具有超寬能隙 (4.5–4.9 eV) 使其具有約 8 MV/cm 的高臨界電場<sup>(2)</sup>，使其功率性能指標達到 Si 的 3000 倍，也是 GaN 與 SiC 的數倍；(3) 具有相對成熟的磊晶及元件製造技術。

近期的文獻表示，無論是在同質磊晶還是異質磊晶基板上， $\beta$ -氧化鎵電晶體最常見的摻雜技術為均勻的原位摻雜<sup>(3, 4)</sup>。為了實現高輸出電流及低特徵導通電阻，在通道層使用更高的摻雜濃度與較厚的通道層厚度將導致閾值電負移和次臨界擺幅劣化。與均勻原位摻雜相比， $\delta$  摻雜所形成的位能井結構能夠提供高電子濃度極高電子移動率的效果，且電子的分布集中於位能井附近，從而降低漏電流的生成，提高元件的崩潰電壓<sup>(5)</sup>。

目前已經有利用  $\delta$  摻雜技術實現氧化鎵功率元件，如 Krishnamoorthy 等人<sup>(6)</sup> 利用電漿輔助分子束磊晶法在鐵摻雜的氧化鎵基板上製備了矽  $\delta$  摻雜的 MOSFET 元件。這個元件具有多層矽  $\delta$  摻雜歐姆接觸 (Ohmic contact) 和溝槽閘極設計，表現出  $2.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  的高電子濃度、 $4.3 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}^2$  的低接觸電阻率和 236 mA/mm 的高輸出電流。但開關電流比僅有  $10^3$  左右，崩潰電壓也僅達到 51 V。Xia 等人<sup>(7)</sup> 同樣採用分子束磊晶法在鐵摻雜的氧化鎵基板上製作了單層矽  $\delta$  摻雜 MOSFET 元件。包括使用再生長的歐姆接觸，用於進一步降低特徵接觸電阻。這樣的 MOSFET 元件表現出  $9.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  的電子密度、 $0.1 \Omega\text{-mm}$  的優異接觸電阻、140 mA/mm 的輸出電流、閾值電壓約為  $-3.5 \text{ V}$ 、開/關電流比為  $10^5$  以及 170 V 崩潰電壓。在 Xia 等人的研究基礎上，Joishi 等人<sup>(8)</sup> 增加了場板，並使用相對較低的電漿功率進行溝槽結構蝕刻製程。他們採用  $600^\circ\text{C}$  的真空退火來避免額外的元件損壞，這使得崩潰電壓增加到 300 V，功率性能指標達到  $118 \text{ MW/cm}^2$ 。

然而，前面提到的  $\delta$  摻雜元件都是在同質磊晶基板上進行研究的。由於氧化鎵在功率元件應用中面臨了包括基板成本高和熱管理問題的挑戰，因此異質磊晶研究仍然是必要的。 $\beta$ -氧化鎵的磊晶生長可以透過多種磊晶技術實現，例如分子束磊晶<sup>(9)</sup>、金屬有機化學氣相沉積<sup>(10)</sup>、鹵化物氣相磊晶<sup>(11)</sup> 和噴霧式化學氣相沉積<sup>(12)</sup>。與基於昂貴真空設備的分子束磊晶、金屬有機化學氣相沉積及鹵化物氣相磊晶等方法相比，噴霧式化學氣相沉積具有非真空性質，設備成本低、製程時間較短、前驅物溶液可調性高等獨特優勢，成為材料研究的一種有用的方法。Xu 等人<sup>(14)</sup> 是第一個利用噴霧式化學氣相沉積製備  $\beta$ -氧化鎵異質磊晶 MOSFET 的團隊。該團隊採用氮化鎵緩衝層在藍寶石基板上使晶格失配度降低為 4.7%，獲得了優異的元件特性<sup>(13, 14)</sup>，並證明了非真空製程的可能性。然而，該團隊採用原位摻雜技術，導致元件的閾值電壓值較負。

在本研究中，我們首次使用非真空的噴霧式化學氣相沉積技術，在 c 面藍寶石上異質磊晶生長單晶  $\beta$ -氧化鎵，同時採用了錫  $\delta$  摻雜技術，展示了空乏型 MOSFET。最終，本實驗所完成的  $\beta$ -氧化鎵 MOSFET 經錫  $\delta$  摻雜其輸出電流為 2.38 mA/mm、閾值電壓為  $-8.1 \text{ V}$ 、次臨界擺幅為 394.5 mV/dec，崩潰電壓超過 1200 V。

## 二、材料成長與元件製作

圖 3 為本研究製備的錫  $\delta$  摻雜  $\beta$ -氧化鎵 MOSFET 的結構示意圖。利用噴霧式化學氣相沉積技術達成在 c 面藍寶石基板上異質磊晶生長  $\beta$ -氧化鎵、錫  $\delta$  摻雜層和氧化鋁介電層薄膜<sup>(15)</sup>。

噴霧式化學氣相沉積製程所使用的三種前驅物溶液的製備如下：

1. 將 0.02 M 乙醯丙酮鎂溶於含 1% 鹽酸的去離子水中，得到前驅物溶液，以製備未摻雜一氧化鎂緩衝層和蓋層。
2. 將 0.02 M 四氯化錫五水合物溶於含有 1% 鹽酸和 3% 過氧化氫的去離子水中，製成前驅物溶液，用於製備錫  $\delta$  摻雜層。
3. 將 0.025 M 乙醯丙酮鋁溶於甲醇中，以作為氧化鋁介電層的前驅物溶液。

使用磁力攪拌器攪拌所有前驅溶液直至其變得清澈。並使用去離子水、丙酮、鹽酸和去離子水清洗 c 面藍寶石基板，使用超音波清洗器，每個溶液清洗 15 分鐘。

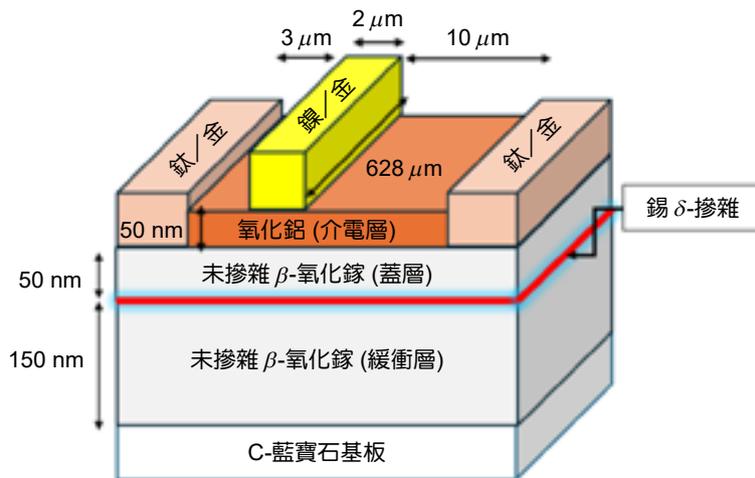


圖 3. 本研究所提出的錫  $\delta$  摻雜  $\beta$ -氧化鎂 MOSFET 結構示意圖。

在噴霧式化學氣相沉積法的磊晶生長過程中，首先將基板加熱到  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。啟動振盪器將未摻雜一氧化鎂前驅物溶液霧化，以氮氣作為載流氣體，流速為  $4.5\text{ L/min}$  的推進至磊晶腔體。在生長約  $150\text{ nm}$  厚的未摻雜一氧化鎂緩衝層後，關閉未摻雜一氧化鎂源。接下來啟動錫  $\delta$  摻雜溶液的振盪器對前驅物溶液進行霧化，同樣以氮氣為載流氣體，流速為  $4.5\text{ L/min}$ 。將基板暴露在錫  $\delta$  摻雜的霧氣中  $80\text{ s}$ 。隨後，關閉錫  $\delta$  摻雜源，重新開啟未摻雜一氧化鎂源，生長  $50\text{ nm}$  厚的未摻雜一氧化鎂覆蓋層。最後讓基板自然冷卻至室溫，完成磊晶生長過程。磊晶時序圖如圖 4 所示。

在完成未摻雜一氧化鎂緩衝層、錫  $\delta$  摻雜、未摻雜一氧化鎂蓋層的磊晶基板結構後，接著透過半導體製程進一步加工製作 MOSFET 元件。首先，使用黃光微影技術和感應式耦合電漿離子蝕刻技術 (inductively coupled plasma-reactive ion etching, ICP-RIE) 進行平台隔離。使用黃光微影技術定義源極/汲極區域，然後使用熱蒸鍍系統沉積鈦 ( $20\text{ nm}$ ) / 金 ( $80\text{ nm}$ )。隨後，將元件以  $5 \times 10^{-2}\text{ Torr}$  的壓力，在  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  的氮氣環境中退火  $5\text{ min}$ ，以達成歐姆接觸。採用噴霧式化學氣相沉積法沉積厚度為  $50\text{ nm}$  的氧化鋁介電層，以氮氣為載氣，流速為  $4.5\text{ L/min}$ ，沉積溫度為  $385\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。最後，再次利用黃光微影技術確定閘極金屬區域，並利用熱蒸鍍製程沉積鎳 ( $30\text{ nm}$ ) / 金 ( $80\text{ nm}$ ) 以完成元件。其中，所有裝置均具有相同的尺寸，閘極寬度 ( $W_G$ ) 為  $628\text{ }\mu\text{m}$ ，閘極長度 ( $L_G$ ) 為  $2\text{ }\mu\text{m}$ ，閘極和汲極之間的長度 ( $L_{GD}$ ) 為  $10\text{ }\mu\text{m}$ ，閘極和源極之間的長度 ( $L_{GS}$ ) 為  $3\text{ }\mu\text{m}$ 。

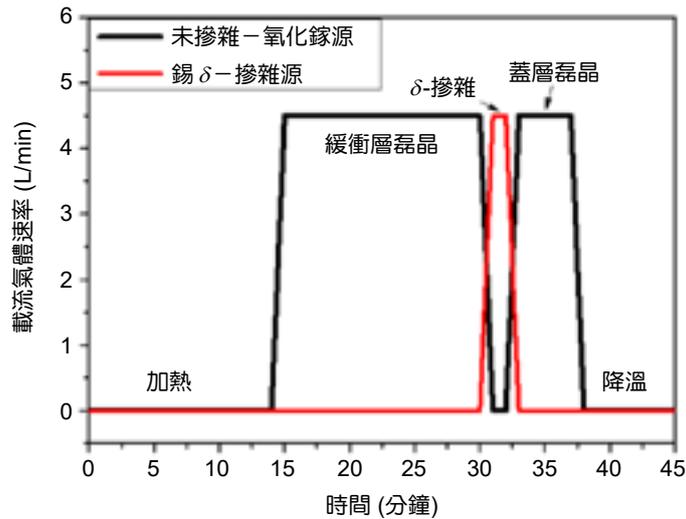


圖 4. 未摻雜-氧化鎵和錫  $\delta$  摻雜層的磊晶生長時序圖。

本研究將透過 X 光繞射獲得了未摻雜  $\beta$ -氧化鎵和錫  $\delta$  摻雜  $\beta$ -氧化鎵的結晶狀態。透過二次離子質譜儀分析並確認了錫摻雜的分佈。以及進一步利用電容-電壓量測驗證載子分佈。在本研究中使用 Agilent 4156B 半導體參數分析儀進行電性測試，並使用 B1505A 分析儀測量崩潰特性。

### 三、結果與討論

圖 5(a) 顯示了使用噴霧式化學氣相沉積法在  $700^\circ\text{C}$  下生長的未摻雜-氧化鎵緩衝層和具有未摻雜-氧化鎵蓋層/錫  $\delta$  摻雜層/未摻雜-氧化鎵緩衝層的完整磊晶結構所獲得的 XRD 圖案。兩個樣品均在  $2\theta$  約  $18.9^\circ$ 、 $38.4^\circ$ 、 $59.1^\circ$  處出現明顯的  $(\bar{2}01)$ 、 $(\bar{4}02)$ 、 $(\bar{6}03)$  繞射峰，根據 JCPDF 卡號 01-087-1901<sup>(16)</sup> 可知，這兩個樣品的結晶相均可判定為  $\beta$  相氧化鎵的單晶結構。如圖 5(b) 和圖 5(c) 所示，兩層磊晶膜之  $(\bar{2}01)$  峰的搖擺曲線 (Rocking curve) 全峰半高寬 (FWHM) 分別為  $0.87^\circ$  和  $0.64^\circ$ 。與其他磊晶技術相比，採用噴霧式化學氣相沉積磊晶生長的單晶  $\beta$ -氧化鎵薄膜也表現出了優異的結晶品質<sup>(17-19)</sup>。

圖 6 是透過二次離子質譜儀分析獲得的鎵與錫的分佈。在距  $\beta$ -氧化鎵蓋層表面約 52 nm 處可見錫的最高峰，其全峰半高寬約為 20 nm。擴散距離呈現非對稱高斯分佈，這是由於錫摻雜與蓋層磊晶均在高溫下進行所致。然而，二次離子質譜儀結果顯示，錫的分佈仍呈現高斯分佈。未來我們計劃調整蓋層磊晶和  $\delta$  摻雜過程中的溫度來抑制錫的擴散。然而，在錫  $\delta$  摻雜  $\beta$ -氧化鎵同質磊晶薄膜的生長中未發現錫的表面偏析效應<sup>(20)</sup>。由於在局部和高濃度摻雜方面的成功，因此  $\delta$  摻雜在噴霧式化學氣相沉積技術中被認為是可行的。

圖 7 顯示了電容-電壓 (C-V) 曲線，其中插圖顯示了深度與載子濃度的關係曲線。金-氧-半元件是在二次離子質譜儀分析的相同磊晶結構上製作的。此元件具有厚度約 50 nm 的氧化鋁介電層，分別以鎳/金和鈦/金作為陽極和陰極。電容-電壓測量的頻率為 1 MHz。電容-電壓曲線顯示載子累增從 -20 V 開始，在 0 V 之後急劇增加，這可能是由於較薄的通道使閘極金屬更容易空乏通道。為了得到深度與載子濃度分佈的圖，我們參考了

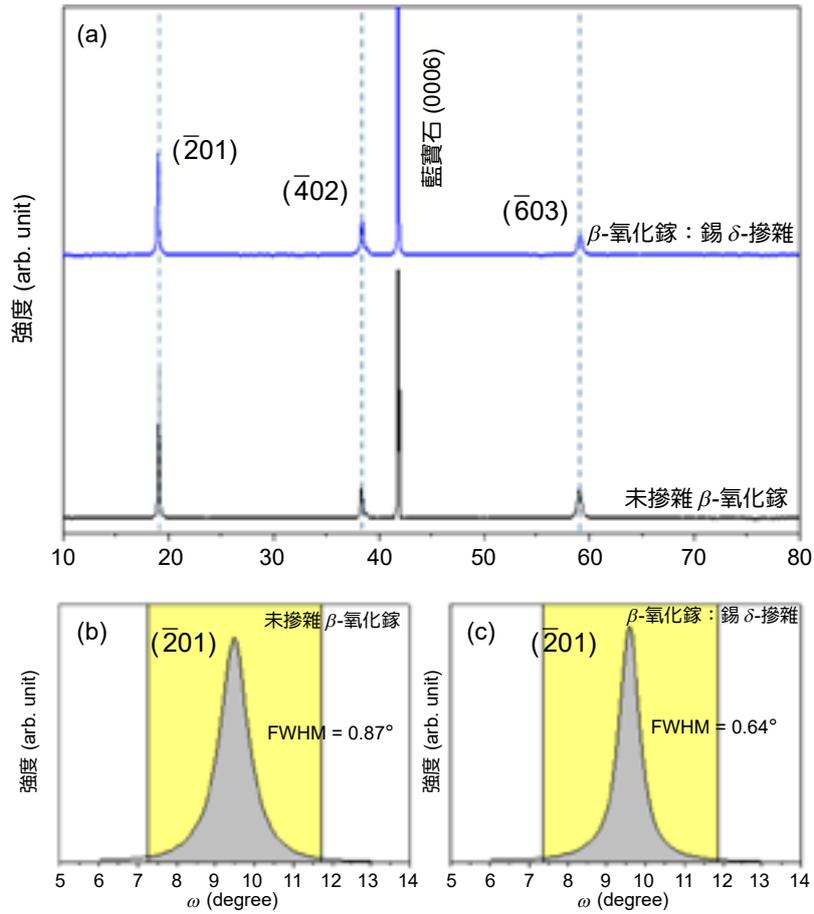


圖 5. (a) 未摻雜一氧化鎵和錫  $\delta$  摻雜氧化鎵薄膜的 X 光繞射圖案。(b) 未摻雜一氧化鎵和 (c) 錫  $\delta$  摻雜氧化鎵的 (201) 之搖擺曲線全峰半高寬。

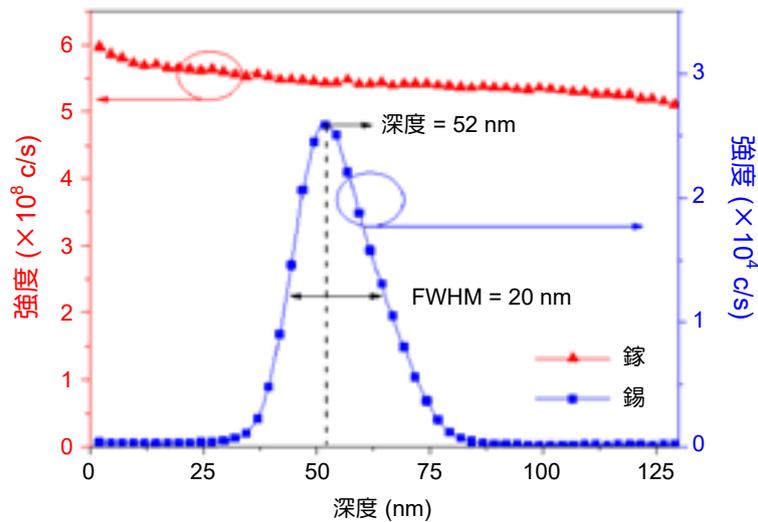


圖 6. 使用噴霧式化學氣相沉積在 700 °C 下生長的  $\beta$ -氧化鎵蓋層 / 錫  $\delta$  摻雜層 /  $\beta$ -氧化鎵緩衝層所獲得的錫的二次離子質譜縱深分析。

(21)，使用了公式 (1)：

$$n(W) = \frac{2}{q\epsilon_s\epsilon_0 A^2 \left( \frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV} \right)} \quad (1)$$

其中， $n$  表示電子濃度， $W$  表示空乏區深度， $q$  表示電子電荷量， $\epsilon_s$  表示相對介電常數， $\epsilon_0$  表示真空介電常數， $A$  表示電極面積。利用公式 (1) 可以得到電子濃度與電容的關係。

$$W = \frac{\epsilon_s\epsilon_0 A}{c} \quad (2)$$

利用公式 (2) 可以得到空乏區深度和電容的關係。最後，結合兩個公式，我們可以繪製深度與載子濃度的曲線。在圖 7 的插圖中，觀察到載子濃度最高的區域距離表面約 97.8 nm。扣除 50 nm 介電層後，此深度與二次離子質譜儀之分析結果大致相符。其中，載子濃度最高約為  $2.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，隨著與表面距離的增加而急劇下降，證明了  $\delta$  摻雜元件的預期特性。

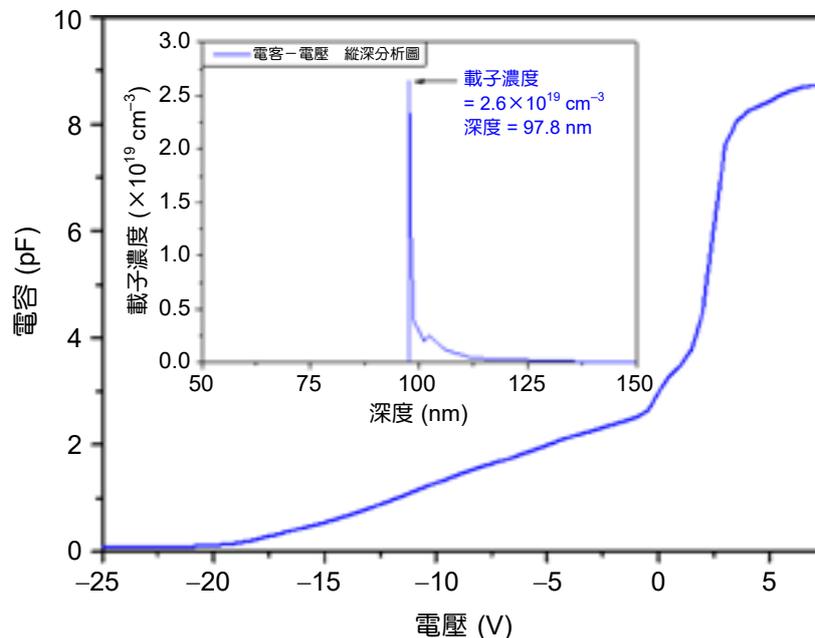


圖 7. 金-氧-半元件結構的電容-電壓曲線和深度與載子濃度分佈圖 (插圖)。

圖 8(a) 顯示了錫  $\delta$  摻雜  $\beta$ -氧化鋁 MOSFET 的汲極電流-汲極電壓輸出特性，參數設定為閘極電壓設定為 -20 至 12 V (間距為 2 V) 和汲極電壓壓設定為 0 至 20 V (間距為 0.1 V)。在低汲極偏壓下，元件觀察到很少的蕭特基偏移 (Schottky offset) 特性，呈現了成功的

歐姆接觸，這表明源／汲極後退火的成功。表現出的電性之最大汲極輸出電流（閘極偏壓為 12 V 時），為 2.38 mA/mm，低的特徵導通電阻 ( $R_{on, sp}$ )，為  $1.49 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。其中特徵導通電阻使用公式 (3) 計算：

$$R_{on, sp} = R_{on} \times W_G \times L_{SD} \quad (3)$$

錫  $\delta$  摻雜  $\beta$ -氧化鎵 MOSFET 的汲極電流－閘極電壓轉移特性如圖 8(b) 所示，其中汲極電壓保持在 20 V，閘極電壓設定從 -12 V 掃描至 12 V (間格為 0.1 V)。實驗結果表明，其開關電流為  $1.95 \times 10^8$ ，次臨界擺幅為 394.5 mV/dec，閾值電壓為 -8.1 V。

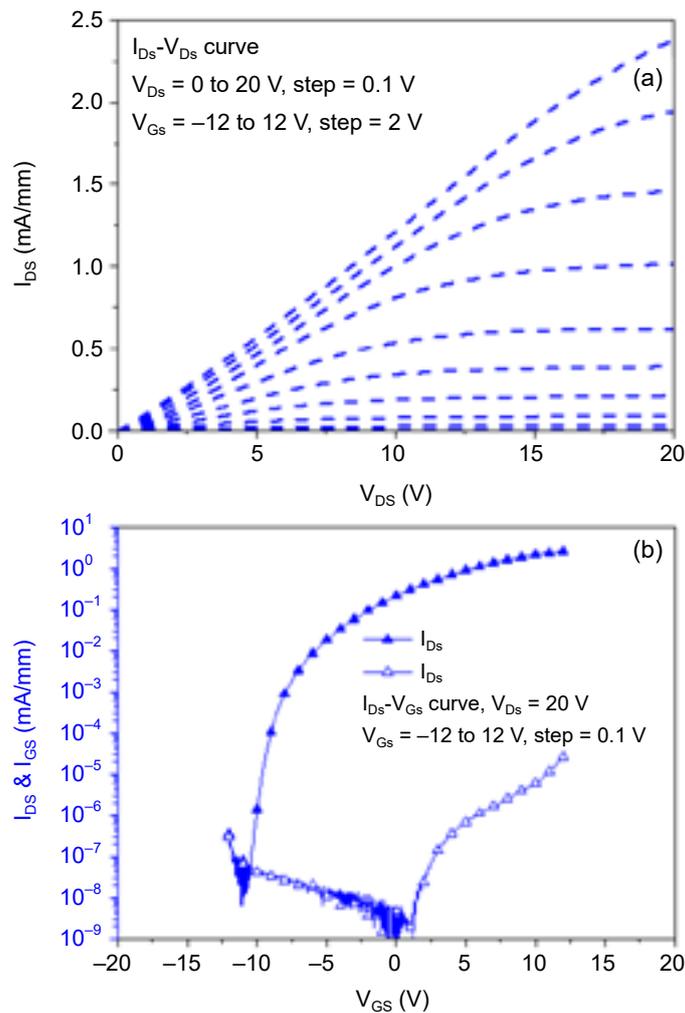


圖 8. 本文所提出的氧化鎵 MOSFET 的電性。(a) 汲極電流－汲極電壓輸出特性。(b) 汲極電流－閘極電壓傳輸特性。

為了探討目前錫  $\delta$  摻雜  $\beta$ -氧化鎵基板的特性，我們也使用霍爾測量系統分析了載子濃度以及其霍爾遷移率。根據霍爾測量結果，該基板之載子濃度為  $4.34 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，霍爾遷移率為  $4.07 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，該載子濃度與電容－電壓縱深分析所獲得之數值接近。

此外，我們分析了錫  $\delta$  摻雜  $\beta$ -氧化鋁 MOSFET 的關態崩潰電壓，如圖 9 所示，實現了 1270 V 的崩潰電壓。其中的功率性能指標為  $1.08 \text{ MW/cm}^2$ ，功率性能指標為公式 (4) 計算得出：

$$PFOM = \frac{V_{br}^2}{R_{on, sp}} \quad (4)$$

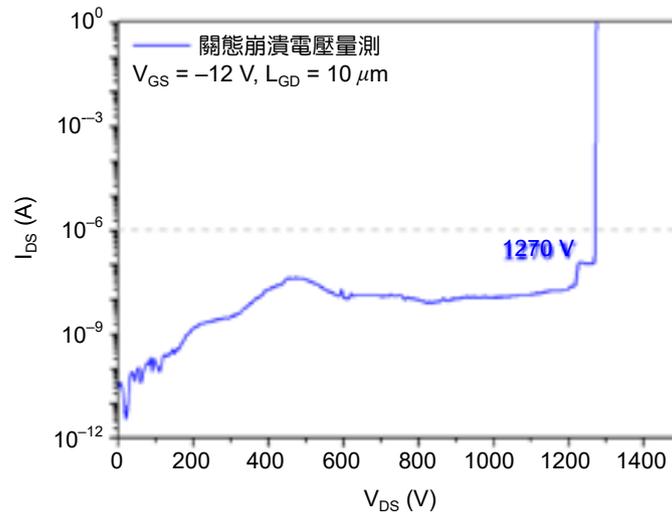


圖 9. 關態崩潰電壓分析。

表 1 總結了本研究提出的錫  $\delta$  摻雜  $\beta$ -氧化鋁 MOSFET 的實驗結果與最近文獻進行比較。Jeong 等人利用鹵化物氣相沉積技術進行  $\beta$ -氧化鋁薄膜的異質磊晶生長。除了矽摻雜外，他們還採用低能四氟化碳電漿注入氟離子來增強薄膜的導電性<sup>(22)</sup>。Xu 等人採用噴霧式化學氣相沉積和氮化鎵緩衝層製作氧化鋁 MOSFET<sup>(14)</sup>。Ngo 等人成功利用金屬有機化學氣相沉積技術和正矽酸乙酯 (TEOS) 進行原位矽摻雜，實現了高達  $3.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  的載子濃度

表 1. 本文所提出的 Sn  $\delta$  摻雜  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOSFET 以及最近文獻中電性進行比較。

方法	閾值電壓 (V)	最大汲極電流 (mA/mm)	開關電流比 (A/A)	特徵導通電阻 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	崩潰電壓 (V)	文獻
脈衝雷射沉積	-3.8	0.0025	$1.2 \times 10^5$	38	85	(25)
金屬有機化學氣相沉積	-0.4	0.14	$\sim 10^6$	13.8	650	(24)
金屬有機化學氣相沉積	-8.1	0.044	$\sim 10^4$	N/A	487	(23)
氟電漿鹵化物氣相沉積	-17.7	0.095	$\sim 10^6$	82.53	155	(22)
氮化鎵緩衝層噴霧式化學氣相沉積	-14.0	0.12	$10^5$	N/A	1220	(14)
錫 $\delta$ -摻雜噴霧式化學氣相沉積	-8.1	2.38	$1.95 \times 10^8$	1.49	1270	本文

(23)。Lu 等人在 c 面藍寶石上蝕刻金屬有機化學氣相沉積技術生長的  $\beta$ -氧化鎵通道。表 1 中的參考元件為蝕刻之前的元件<sup>(24)</sup>。Khandelwal 等人採用脈衝雷射沉積技術和閘極溝槽蝕刻在藍寶石上成功製作了空乏型和增強型  $\beta$ -氧化鎵 MOSFET。他們透過結合空乏型和增強型裝置實現了 NMOS 積體電路<sup>(25)</sup>。可以觀察到，在相似的閾值電壓下，本研究採用噴霧式化學氣相沉積製備的 Sn  $\delta$  摻雜  $\beta$ -氧化鎵 MOSFET 表現出最高的汲極電流和最佳的開關電流比。此外，它還顯示出特徵導通電阻的優勢。本研究提出的元件具有優異的電性，證實了使用噴霧式化學氣相沉積技術可以實現高品質的單晶  $\beta$ -氧化鎵和錫  $\delta$  摻雜層。

## 四、結論

我們首次成功展示了基於噴霧式化學氣相沉積生長的錫  $\delta$  摻雜  $\beta$ -氧化鎵的磊晶基板。並透過利用半導體製程技術將該基板轉化為高性能 MOSFET 元件。利用 X 光繞射儀、二次離子質譜儀、電壓－電容分析和電性分析來確認晶體的品質、錫  $\delta$  摻雜的狀況。所製備的  $\beta$ -氧化鎵 MOSFET 經錫  $\delta$  摻雜 80 秒表現出優異的性能，其中閾值電壓為  $-8.1$  V，最大汲極電流為  $2.38$  mA/mm，次臨界擺幅為  $394.5$  mV/dec，特徵導通電阻為  $1.49$   $\Omega$ -cm<sup>2</sup>，關態崩潰電壓為  $1270$  V，且功率性能指標為  $1.08$  MW/cm<sup>2</sup>，推測我們所提出的錫  $\delta$  摻雜  $\beta$ -氧化鎵 金氧半場效電晶體有潛力促進  $\beta$ -氧化鎵功率元件的應用。

## 參考文獻

1. A. Karjalainen, I. Makkonen, J. Etula, K. Goto, H. Murakami, Y. Kumagai, and F. Tuomisto, *Applied Physics Letters*, **118** (7), (2021).
2. and Y. S. Rim, *Materials Today Physics*, **27**, (2022).
3. J. H. Park, R. McClintock, A. Jaud, A. Dehzangi, and M. Razeghi, *Applied Physics Express*, **12** (9), (2019).
4. A. Hernandez, M. M. Islam, P. Saddatkia, C. Coddling, P. Dulal, S. Agarwal, A. Janover, S. Novak, M. B. Huang, T. Dang, M. Snure, and F. A. Selim, *Results in Physics*, **25**, (2021).
5. E. F. Schubert, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, **8** (3), 2980 (1990).
6. S. Krishnamoorthy, Z. B. Xia, S. Bajaj, M. Brenner, and S. Rajan, *Applied Physics Express*, **10** (5), (2017).
7. Z. B. Xia, C. Joishi, S. Krishnamoorthy, S. Bajaj, Y. W. Zhang, M. Brenner, S. Lodha, and S. Rajan, *IEEE Electron Device Letters*, **39** (4), 568 (2018).
8. C. Joishi, Z. B. Xia, J. S. Jamison, S. H. Sohel, R. C. Myers, S. Lodha, and S. Rajan, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **67** (11), 4813 (2020).
9. P. Mazzolini, A. Falkenstein, C. Wouters, R. Schewski, T. Markut, Z. Galazka, M. Martin, M. Albrecht, and O. Bierwagen, *APL Materials*, **8** (1), (2020).
10. D. Gogova, G. Wagner, M. Baldini, M. Schmidbauer, K. Irmischer, R. Schewski, Z. Galazka, M. Albrecht, and R. Fornari, *Journal of Crystal Growth*, **401**, 665 (2014).
11. T. Oshima, and Y. Oshima, *Applied Physics Express*, **15** (7), (2022).
12. H. Nishinaka, T. Nagaoka, Y. Kajita, and M. Yoshimoto, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **128**, (2021).
13. M. M. Muhammed, M. Peres, Y. Yamashita, Y. Morishima, S. Sato, N. Franco, K. Lorenz, A. Kuramata, and I. S. Roqan, *Applied Physics Letters*, **105** (4), (2014).
14. Y. Xu, C. F. Zhang, P. R. Yan, Z. Li, Z. Q. Feng, Y. C. Zhang, D. Z. Chen, W. D. Zhu, Q. Feng, S. R. Xu, J. C. Zhang, and Y. Hao, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **69** (3), 1196 (2022).
15. H. C. Hung, H. C. Chang, F. Y. Chang, H. Y. Liu, and W. C. Hsu, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **71** (3) 1913 (2024).
16. R. H. Horng, D. S. Wu, P. L. Liu, A. Sood, F. G. Tarntair, Y. H. Chen, S. J. Pratap, and C. L. Hsiao, *Materials Today Advances*, **16**, (2022).
17. Z. Wu, Y. F. Wang, Y. H. Song, S. H. Fu, W. Z. Cui, C. Gao, D. Y. Xia, Y. R. Han, B. S. Li, A. D. Shen, and Y. C. Liu, *Journal of Alloys and Compounds*, **1005**, 176156, (2024).

18. C. Wang, S. W. Li, W. H. Fan, Y. C. Zhang, X. Y. Zhang, R. R. Guo, H. J. Lin, S. Y. Lien, and W. Z. Zhu, *Ceramics International*, **47** (21), 29748 (2021).
19. V. Patil, B. T. Lee, and S. H. Jeong, *Journal of Alloys and Compounds*, 894, (2022).
20. K. Sasaki, S. Yamakoshi, and A. Kuramata, "Gallium oxide: materials properties, crystal growth, and devices," Springer Series in Materials Science, 293. Springer, Cham, pp. 123-140. (2020).
21. Y. Jia, K. Zeng, J. S. Wallace, J. A. Gardella, and U. Singisetti, *Applied Physics Letters*, **106** (10), (2015).
22. Y. J. Jeong, J. Y. Yang, C. H. Lee, R. Park, G. Lee, R. B. K. Chung, and G. Yoo, *Applied Surface Science*, **558**, (2021).
23. S. Ngo, C. H. Lu, F. G. Tarntair, S. T. Chung, T. L. Wu, and R. H. Horng, *Discover Nano*, **18** (1), (2023).
24. C. H. Lu, F. G. Tarntair, Y. C. Kao, N. Tumilty, J. M. Shieh, S. H. Hsu, C. L. Hsiao, and R. H. Horng, *Discover Nano*, **18** (1), (2023).
25. V. Khandelwal, S. Yuvaraja, G. I. M. Garcia, C. J. Wang, Y. Lu, F. AlQatari, and X. H. Li, *Applied Physics Letters*, **122** (14), (2023).

## 作者簡介

洪皓君先生現為國立成功大學微電子所博士生。

Hao-Chun Hung is currently a Ph.D. student at the Institute of Microelectronics of National Cheng Kung University.

劉漢胤先生為國立成功大學微電子所博士，現為國立中山大學電機系副教授。

Han-Yin Liu received his Ph.D. at the Institute of Microelectronics from National Cheng Kung University. He is currently an Associate Professor in the Department of Electrical Engineering at National Sun Yat-Sen University.

許渭州先生為國立成功大電機所博士，現為國立成功大學智慧半導體及永續製造學院副院長。

Wei-Chou Hsu received his Ph.D. in Electrical Engineering from National Cheng Kung University. He is currently a Vice Dean in the Academy of Innovative Semiconductor and Sustainable Manufacturing at National Cheng Kung University.

# 氮化鎵基金氧半高電子遷移率電 晶體及積體電路的製作及特性研 究

## Investigation of Fabrication and Characteristics of GaN-based Metal-oxide- semiconductor High-electron Mobility Transistors and Integrated Circuits

李清庭

Ching-Ting Lee

利用創新的低溫氣相冷凝系統及光電化學氧化／蝕刻系統製作高性能的空乏型及增強型氮化鎵基金氧半高速電子遷移率場效電晶體，並整合此兩種型態的電晶體完成互補式金氧半場效電晶體積體電路，並將其應於共源極反相器電路。實現以氧化鎵基系列的材料完成高功率及高頻金氧半高速電子遷移率場效電晶體開發，並將其應用於數位邏輯電路中。

The novel vapor cooling condensation system and the photoelectrochemical oxidation/etching systems were used to fabricate high performance depletion mode and enhancement mode gallium nitride (GaN)-based metal-oxide-semiconductor high-electron mobility transistors (MOSHEMTs). The complementary MOSHEMT integrated circuits were fabricated by monolithically integrated the depletion mode and enhancement mode devices and applied in inverter circuits. In this work, high-power and high frequency MOSHEMTs were realized by using the GaN-based semiconductors and used in logic circuits.

### 一、氮化鎵基高電子遷移率電晶體簡介

氮化鎵半導體 (GaN) 是一直接寬能隙半導體，其能隙約為 3.4 eV，相較於傳統的矽半導體 (Si)，氮化鎵擁有極高的臨界電場 (約 3.3 MV/cm)，以致其所製造的元件能在高溫及高電壓操作而不致崩潰<sup>(1)</sup>。此外，氮化鎵基半導體具有高電子飽和漂移速率 (約為  $2.5 \times 10^7$  cm/s)，其有助於提高元件的高頻性能<sup>(1)</sup>。此外，氮化鎵基半導體具有高電子遷移率 (室溫下約

1500–2000  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ), 因此可以進一步降低元件的導通電阻來提高元件的輸出功率<sup>(2)</sup>。整體而言, 因為氮化鎵半導體具有寬能隙、高飽和速率、高崩潰電場等特性, 因此展現出在高功率及高頻應用上的巨大潛力。基於上述的優異特點, 因此氮化鎵基半導體已經廣泛地應用於日常生活的照明及顯示器的發光二極體 (light-emitting diodes, LEDs) 中, 亦被製作成高電子遷移率電晶體 (high-electron mobility transistors, HEMTs), 並成功地應用在 5G 行動通訊基地台、智能手機及平板電腦與電動汽車充電器、資料中心電源及雷達發射/接收模組、太陽能微型逆變器及醫療成像設備等高頻與功率電子中, 如圖 1 所示。



圖 1. 氮化鎵基元件的應用。

氮化鎵基高電子遷移率電晶體通常採用氮化鋁鎵/氮化鎵 (AlGaIn/GaN) 異質結構作為電晶體的載子通道, 主要是由氮化鋁鎵與氮化鎵間的自發極化與壓電極化效應在界面處自然形成高密度的二維電子氣 (two-dimensional electron gas, 2DEG), 如圖 2 所示, 因此二維電子氣無需外界摻雜即可產生, 故在室溫下其遷移率可達  $\sim 2000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , 由此高密度及高遷移率的二維電子氣提供氮化鎵基高電子遷移率電晶體的優異導電通道, 因此可以實現大電流和低導通阻抗的元件特性。氮化鎵基高電子遷移率電晶體的高頻性能亦非常突出, 其展現出優良的最大振盪頻率  $f_{\text{max}}$  (可達數百 GHz)<sup>(3)</sup>。綜合而言, 氮化鋁鎵/氮化鎵異質結構帶來的高濃度二維電子氣是氮化鎵基高電子遷移率電晶體優異性能的核心, 使其兼具高功率、高頻與高溫工作能力及功能。

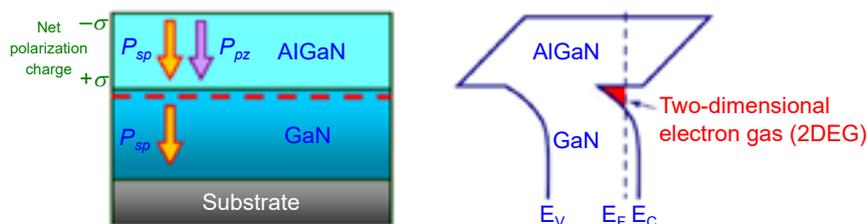


圖 2. 氮化鋁鎵/氮化鎵異質結構之二維電子氣產生示意圖。

## 二、氮化鋁鎵／氮化鎵金氧半高電子遷移率電晶體的製作與特性分析

雖然蕭特基結構 (Schottky structure) 之氮化鋁鎵／氮化鎵金半高電子遷移率電晶體 (AlGaIn/GaN MESHEMTs) 得到高度重視且應用於諸多領域，但隨著高性能系統應用的需求，對元件電性表現的要求也與日俱增，在傳統蕭特基結構的金半電晶體中，其元件特性會受限於由金屬與半導體接觸所形成的低位能障壁及界面缺陷的蕭特基結構，因此會引起高閘極漏電流及低崩潰電場等不可避免的問題，因此為提高元件於高頻、低雜訊及高功率系統的應用，在氮化鋁鎵及金屬閘極中置入氧化層，開發氮化鋁鎵／氮化鎵金氧半高電子遷移率電晶體 (AlGaIn/GaN metal-oxide-semiconductor high-electron mobility transistors, MOSHEMTs)，並依其電晶體的操作型態可分為空乏型 (depletion mode, D-mode) 及增強型 (enhancement mode, E-mode) 金氧半高電子遷移率電晶體，本文分別針對空乏型及增強型介紹幾種不同閘極絕緣層之金氧半高電子遷移率電晶體的特性，並將空乏型及增強型電晶體整合完成製作互補式金氧半積體電路 (complementary metal-oxide-semiconductor integrated circuits)，應用於共源極反相器電路，並對其特性進行分析探討。

### 1. 不同閘極氧化層之空乏型氮化鋁鎵／氮化鎵金氧半高電子遷移率電晶體

在製作金氧半電晶體的閘極氧化層需具備有高絕緣性、高崩潰電場、高化學穩定性及低界面缺陷等特性，在諸多的應用閘極氧化層薄膜中，其中以金屬氧化物如氧化鋅 (ZnO) 及氧化鎵 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) 薄膜備受矚目，究其原因為寬能隙氧化鋅介電材料與氮化鎵基半導體皆為纖鋅礦結構，兩者具有幾乎相同的晶格常數，匹配的晶格結構可以有效地降低界面缺陷，然而在大多數的沉積方式下，氧化鋅內存在一定數量的氧空缺及鋅間隙，因此使其呈現一種具導電性的 n 型材料；此外，氧化鎵介電材料具高抗輻射性、高崩潰電場、高介電係數及高化學穩定性等優勢，但仍然與氧化鋅薄膜存在有相同問題，在多數研究利用濺鍍、脈衝雷射沉積、原子層沉積及化學氣相沉積時，由於氧空缺和缺陷的存在，沉積之氧化鎵薄膜多為 n 型薄膜，然而具導電性的 n 型薄膜並不適合作為閘極氧化層。因此本實驗室成功開發一種低成本的低溫氣相冷凝系統 (vapor cooling condensation system)，該系統示意圖如圖 3 所示，在此系統中，將樣品置於利用液態氮冷卻的夾具上，並將所欲蒸鍍的氧化鋅粉末及氧化鎵粉末分別置於鎢鉗鍋中，加熱鎢鉗鍋使粉末揮發，此揮發的氧化鋅或氧化鎵材料將蒸鍍於樣品，此樣品受液態氮冷卻，所以此揮發的材料於鍍上樣品時會突然受快速冷卻，此現象猶如鐵匠打鐵

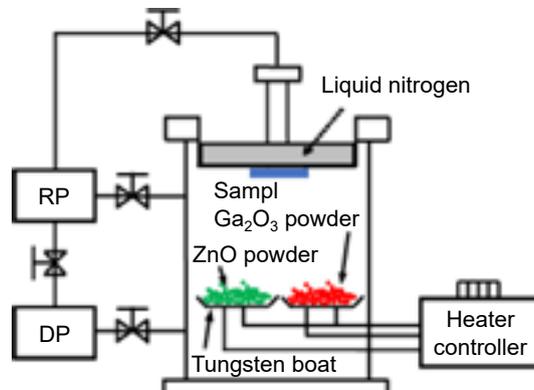


圖 3. 低溫氣相冷凝系統示意圖。

時，將鐵放入高溫鍛燒再突然放入水中冷卻的效果，除可以避免蒸鍍於樣品上的氧化鋅或氧化鎵中的氧再輻射而產生氧缺陷，其氧缺陷低於  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，因此具有高絕緣特性適於作為閘極氧化層，基於先前發表之研究發現利用低溫氣相冷凝系統在約 80 K 的低溫下沉積的氧化鋅薄膜及氧化鎵薄膜可以有效的抑制氧空缺及缺陷<sup>(4)</sup>，且已將其應用於氮化鎵異質結構發光二極體<sup>(5)</sup>。本研究使用低溫氣相冷凝系統成長出高品質及低缺陷之氧化鋅<sup>(6, 7)</sup> 和氧化鎵薄膜<sup>(8)</sup> 作為氮化鋁鎵／氮化鎵金氧半高電子遷移率電晶體的閘極氧化層，其示意圖如圖 4 所示，其在低雜訊及高頻特性均呈現優良的特性成果<sup>(6-8)</sup>。

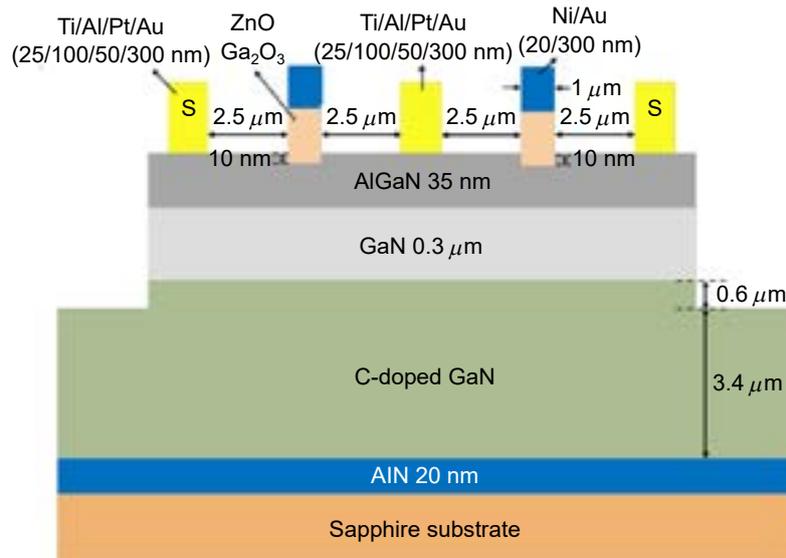


圖 4. 具氧化鋅或氧化鎵閘極氧化層之氮化鋁鎵／氮化鎵金氧半高電子遷移率電晶體結構示意圖<sup>(6-8)</sup>。

電子元件的缺陷及界面狀況對於元件的特性均有重大的影響，其來源有分別由元件磊晶層結構及製程所造成者，因此為提升電子元件的功能，必須優化磊晶層的設計及成長磊晶條件，並在製程避免外部的汙染及界面缺陷，此外，為提高電子元件的崩潰電壓以提高輸出功率，因此必須平滑通道的電場分佈，並避免出現突出的電場現象，其一般的解決方法是在閘極下方挖掘適當的深度作為閘極掘入區域 (gate-recessed region)，然而在利用電漿製作閘極掘入區域時，氧化鎵基材料會受電漿所衝擊而損壞，此外，在蒸鍍閘極氧化層時，其界面會受外部汙染所影響而提高界面缺陷密度，有見於矽基積體電路的製程優點，在於能夠利用濕式及高溫氧化法直接在矽材料直接成長高品質的二氧化矽氧化層，此直接成長氧化層的方法可以大量降低界面的缺陷密度，因此若有方法能在氮化鎵基半導體上直接成長氧化層，必能有效地降低外部汙染及界面缺陷密度，並可預期提昇電子元件的功能，因此設計及發展光電化學氧化法 (photoelectrochemical oxide method, PEC oxide method) 直接於氮化鋁鎵半導體上生長出高品質低界面缺陷密度的金屬氧化層薄膜<sup>(9)</sup>，其系統架構如圖 5 所示，將氧化鎵基磊晶層樣品置於 PH 值為 3.5 的磷酸溶液中，照射 He-Cd 雷射 (波長為 325 奈米) 於溶液與氮化鎵基材料界面，此雷射的光子能量大於氮化鋁鎵的能隙，因此可以在界面產生電子－電洞對，所產生的電洞將會與氮化鋁鎵產生氧化鎵及氧化鋁混合金屬氧化物層，在 PH 值為 3.5

時，其產生金屬氧化層的速度高於受磷酸溶液溶解的速度，因此可以直接成長金屬氧化物層作為氮化鋁鎵／氮化鎵金氧半高電子遷移率電晶體的閘極氧化層，採用光輔助電容－電壓量測法量測電容值，並利用分析計算氧化層與半導體表面的界面態密度，其量測光源是使用波長為 325 nm 的氦燈進行照射，其界面態密度 ( $D_{it}$ ) 為  $5.1 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ，由量測結果顯示，光電化學氧化法能夠在氮化鋁鎵半導體上直接成長具有高品質與低界面態密度的氧化層薄膜<sup>(9)</sup>。在不破壞氮化鋁鎵／氮化鎵異質結構為前提，使閘極更接近二維電子氣通道，以此提升閘極控制能力，並使電場分佈更為緩和以提高崩潰電壓，因此利用光電化學蝕刻法進行閘極掘入製程，當磷酸溶液的 PH 值為 1 時，其蝕刻速度高於氧化層成長速度，因此可以直接製作閘極掘入區域，並可精確控制掘入深度，具有閘極掘入結構及閘極氧化層之氮化鋁鎵／氮化鎵金氧半高電子遷移率電晶體示意圖如圖 6<sup>(10)</sup>，在直流量測部分，利用光電化學氧化法直接成長閘極氧化層，比較有無閘極掘入之氮化鋁鎵／氮化鎵空乏型金氧半高電子遷移率電晶體，研究結果發現以光電化學蝕刻法製作閘極掘入區域及以光電化學氧化法直接成長閘極氧化層的空乏型電晶體具有優良的低頻雜訊特性及高崩潰電壓特性，因此可以得知原先存在於試片表面的損傷及缺陷能夠經由光電化學法所製作的閘極掘入去除，進而提升元件低頻雜訊特性，此外，利用直接成長閘極氧化層亦可如同在矽材料直接成長二氧化矽的功能，提昇金氧半電子元件的功能。

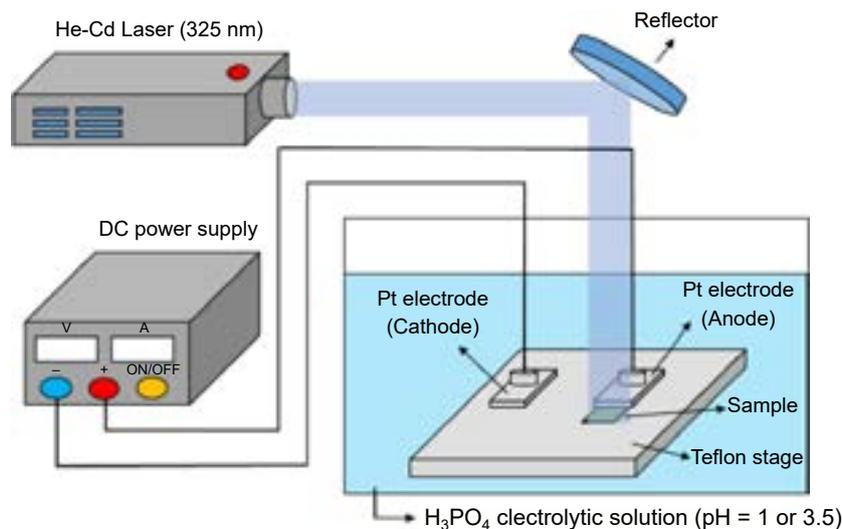


圖 5. 光電化學氧化／蝕刻系統架構圖。

## 2. 不同閘極氧化層之增強型氮化鋁鎵／氮化鎵金氧半高電子遷移率電晶體

在實際的積體電路應用中，增強型金氧半高電子遷移率電晶體具有設計簡單與降低多餘功耗等優勢，在互補式金氧半高電子遷移率電晶體 (CMOS HEMTs) 中是不可或缺的元件，過去已有提出多種方法並實現製作氮化鋁鎵／氮化鎵增強型金氧半高電子遷移率電晶體，其中包括有氟化物電漿 (fluoride-based plasma)、閘極掘入、鐵電閘極氧化層 (ferroelectric gate oxide layer) 及 p 型氮化鎵等方法，惟氟化物電漿會導致氮化鋁鎵表面造成嚴重損傷，此外，氟離子在氮化鎵材料中會造成臨界電壓的不穩定，進而增加閘極漏電流及特性不穩定；閘極掘入必須精確控制掘入深度，若蝕刻深度控制不當，可能破壞二維電子氣通道並降低電子遷

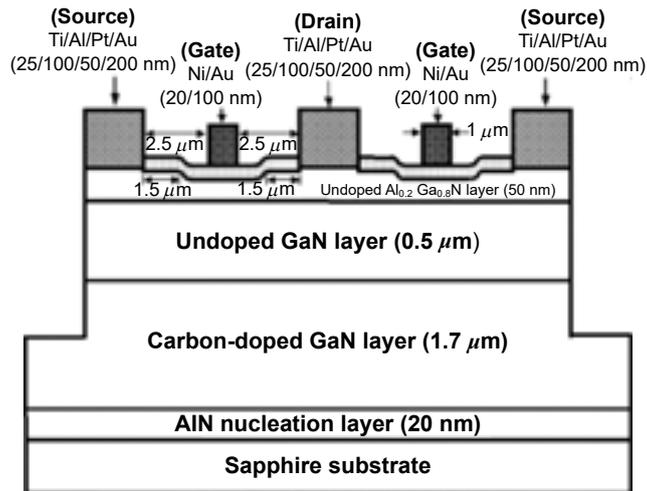


圖 6. 具閘極掘入結構及直接成長閘極氧化層之氮化鋁鎵／氮化鎵金氧半高電子遷移率電晶體結構示意圖<sup>(10)</sup>。

移率或無法完全空乏二維電子氣；鐵電閘極氧化層必須要具有極為優良極化功能，方能完全空乏二維電子氣，利用 p 型氮化鎵則需要相當高的 p 型摻雜濃度，在氮化鋁鎵／氮化鎵金氧半高電子遷移率電晶體的二維電子氣通道是由氮化鋁鎵／氮化鎵異質接面向下方向的極化現象所產生者，若能產生向上方向的極化現象，則可以抵銷產生二維電子氣的極化現象，進而空乏二維電子氣，由於具有  $C^+$  範疇 (domain) 的鈮酸鋰  $LiNbO_3$  薄膜具有向上方向的極化現象，因此為改善上述的缺點，研究結合閘極掘入與鐵電閘極氧化層兩種技術，藉由鐵電閘極氧化層的極化方向與氮化鋁鎵／氮化鎵的極化方向相反以空乏一部份的二維電子氣，因此不需要具有高極化的鐵電氧化層，此外，尚未被空乏的二維電子氣則藉由閘極掘入加以空乏，因此不需要精確的控制閘極掘入深度，降低破壞二維電子氣通道的風險。本研究利用脈衝雷射沉積系統 (pulsed laser deposition, PLD) 沉積鈮酸鋰 ( $LiNbO_3$ ) 薄膜，並利用在氧氣環境的退火製程將鈮酸鋰薄膜的極化方向轉換成與氧化鋁鎵／氮化鎵完全相反的極化方向，並應用此具有極化特性之鈮酸鋰薄膜作為增強型金氧半高電子遷移率電晶體元件之閘極氧化層，再

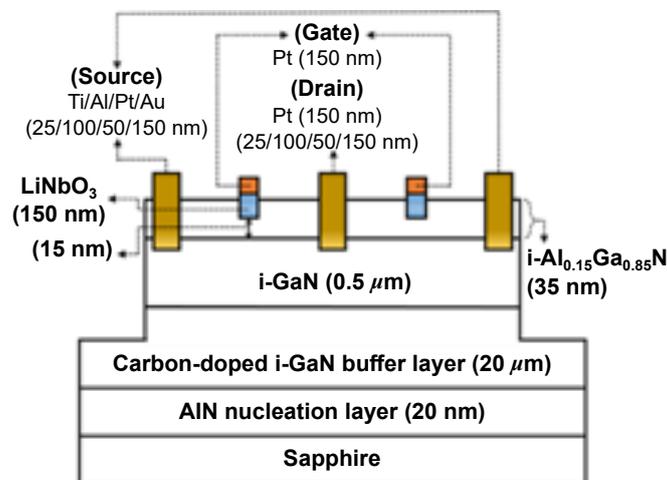


圖 7. 單層鈮酸鋰閘極氧化層的金氧半高電子遷移率電晶體結構示意圖<sup>(11)</sup>。

結合光電化學蝕刻法進行閘極掘入，圖 7 為具有單層鈮酸鋰閘極氧化層的金氧半高電子遷移率電晶體結構示意圖，整合閘極掘入及鈮酸鋰氧化層的製程，不但可以具有在製程的容忍度，而且可以有效提升元件之臨界電壓及最大轉導，達到高穩定性之增強型金氧半高電子遷移率電晶體<sup>(11)</sup>。結合上述對鈮酸鋰鐵電薄膜的最佳退火溫度 600 °C 及時間 30 分鐘與利用光電化學蝕刻法的最佳掘入蝕刻深度以製作具有閘極掘入之鈮酸鋰閘極氧化層的金氧半高電子遷移率電晶體，並對其進行電性量測及分析，其臨界電壓為 +0.4 V，最大轉導為 56.0 mS/mm，次臨界擺幅 (SS) 為 424.7 mV/decade，在頻率為 10 Hz 的雜訊功率密度約為  $8.1 \times 10^{-11} \text{ Hz}^{-1}$ 。由實驗結果可知，整合閘極掘入與鈮酸鋰閘極氧化層的製程技術可使臨界電壓正偏移，達到增強型元件操作之目的。

為進一步提升增強型金氧半高電子遷移率電晶體的功能，本研究開發堆疊式閘極氧化層的結構，圖 8 為具有鈮酸鋰／氧化鉛 (HfO<sub>2</sub>)／氧化鋁 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 堆疊式閘極氧化層的金氧半高電子遷移率電晶體之結構示意圖<sup>(12)</sup>，其堆疊式閘極氧化層依序為利用原子層沉積系統 (atomic layer deposition, ALD) 在以光電化學蝕刻法掘入的閘極區域上沉積厚度為 10 奈米的氧化鋁與厚度為 4 奈米的氧化鉛薄膜，分別作為電子穿隧層與電荷捕捉層，接著利用脈衝雷射沉積系統成長最上層的 40 奈米厚度之鈮酸鋰薄膜作為電荷阻擋層。欲使此結構能達成增強型元件須先進行初始化 (initialization)，對閘極施加一正偏壓以吸引二維電子氣通道內部的電子經氧化鋁穿隧層至氧化鉛電荷捕捉層，藉由此初始化功能空乏二維電子氣通道，圖 9(a) 及 (b) 分別表示初始化時及初始化後的堆疊式閘極氧化層的能帶圖<sup>(12)</sup>。此具有極化特性的鈮酸鋰薄膜除可以空乏一部份的二維電子氣以提高臨界電壓外，由於鈮酸鋰薄膜具有高絕緣及高崩潰電場的特性，並與氧化鉛電荷捕捉層具有異質介面，因此尚可以阻止捕捉在氧化鉛層的電子流向閘極金屬層，以致除可以降低閘極漏電流外，亦可以使元件之臨界電壓獲得大幅度之正偏移，以完成更優良的增強型元件功能。由此實驗可得知堆疊式閘極氧化層結構能在不影響最大轉導值的情況下，有效地將臨界電壓大幅度正偏移完成增強型操作。圖 10 比較利用各種方法製作增強型氮化鋁鎵／氮化鎵高電子遷移率電晶體的最大轉導與臨界電壓特性<sup>(12)</sup>。

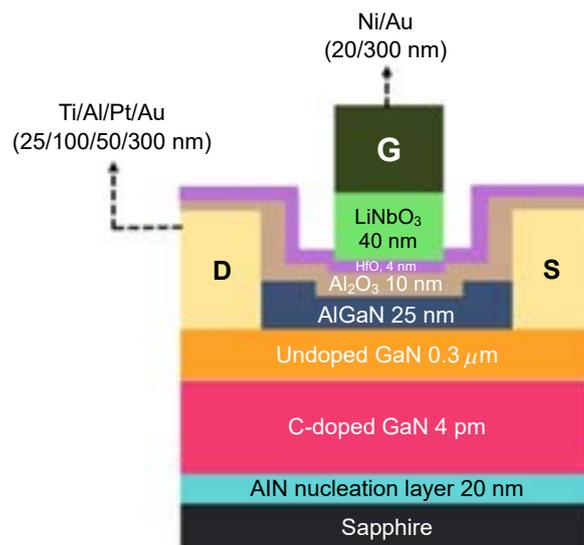


圖 8. 具鈮酸鋰／氧化鉛／氧化鋁堆疊式閘極氧化層的金氧半高電子遷移率電晶體結構示意圖<sup>(12)</sup>。

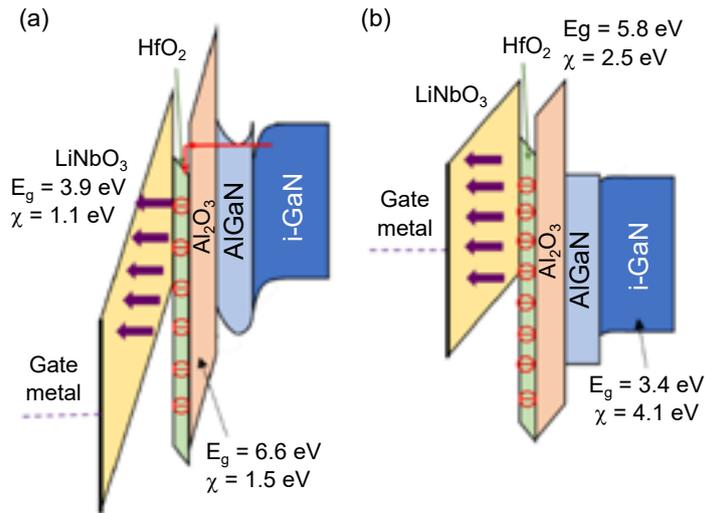


圖 9. 堆疊式閘極氧化層在 (a) 初始化時及 (b) 初始化後的能帶圖<sup>(12)</sup>。

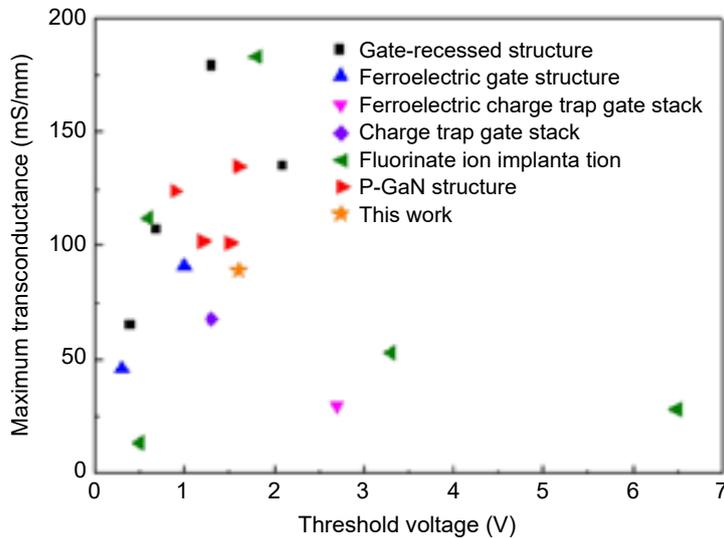


圖 10. 利用各種方法製作增強型氮化鋁鎵／氮化鎵高電子遷移率電晶體的特性比較<sup>(12)</sup>。

### 三、互補式氮化鋁鎵／氮化鎵金氧半高電子遷移率電晶體積體電路

隨著摩爾定律的推進，電子元件的微縮已然成為各大廠商研發積體電路的重點，其中又以互補式金氧半場效電晶體 (complementary metal-oxide-semiconductor, CMOS) 為現今積體電路晶片中的核心基本結構。目前互補式金氧半場效電晶體的積體電路廣泛應用於各類數位電路中，例如反相器、中央處理器、記憶體及感測系統等方面。傳統的矽基及 III-V 族基互補式場效電晶體皆以整合 n 型通道及 p 型通道金氧半場效電晶體所製作者，不過隨著低雜訊、高功率及高頻系統應用的需要，氮化鎵憑藉其高電子遷移率、寬能隙與高崩潰電壓等優勢，成為現今製作金氧半場效電晶體及其積體電路的重要半導體材料，然而不易在氮化鎵基材料摻雜高濃度的 p 型雜質以獲得高電洞濃度，此外，電洞在氮化鎵基材料的遷移率相當低，且

目前尚無法產生二維電洞氣，因此目前製作高品質及高功能 p 型通道金氧半場效電晶體的困難程度相當高，故尚無法製作整合 n 型及 p 型通道的高功能互補式氮化鎵基金氧半場效電晶體結構。本研究整合空乏型與增強型氮化鎵基金氧半高電子遷移率電晶體，利用調控空乏型元件之氮化鋁鎵厚度以達到增強型元件與空乏型元件之電流匹配的互補式氮化鋁鎵／氮化鎵金氧半高電子遷移率電晶體積體電路。

本研究設計之共源極反相器電路，如圖 11 所示，整合空乏型元件作為負載端與增強型元件作為輸入控制元件<sup>(13)</sup>。利用空乏型元件對輸出端進行充電，增強型元件則依據輸入電壓的高低進行導通或關閉，控制輸出端的放電行為，藉此實現輸出隨輸入反相變化的特性，達到反相器的功能，其中利用堆疊式閘極氧化層及光電化學蝕刻法掘入閘極區域來製作增強型元件，並搭配光電化學蝕刻法及光電化學氧化法製作空乏型元件，完成增強型與空乏型整合的互補式金氧半高電子遷移率電晶體的製作，其三維結構示意圖如圖 12 所示，堆疊式閘極氧化層採用具極化特性的鈦酸鋁鐵電薄膜作為堆疊式閘極氧化層最上層，並搭配中間層的氧化鈣薄膜作為電子捕捉層以捕捉儲存電子，以及最下層的氧化鋁作為電子穿隧層，使電子穿隧氧化鋁層並捕捉儲存於氧化鈣層中，進而有效達到空乏二維電子氣通道之目的，同時搭配光電化學蝕刻進行閘極掘入結構的製作，可進一步使閘極更接近通道並提升閘極對通道的控制能力，完成增強型金氧半高電子遷移率電晶體的製作。空乏型金氧半高電子遷移率電晶體採用光電化學氧化法直接在氮化鋁鎵層生成金屬氧化層，不僅能夠顯著降低氮化鋁鎵與氧化層之間的界面態密度，亦可改善元件界面品質。相較於以往藉由調整場效電晶體的閘極寬長比 (W/L) 來控制電流的設計方式，本研究採用光電化學蝕刻法，調控空乏型元件之氮化鋁鎵厚度，進而精確調整增強型與空乏型元件間的電流比值 ( $\beta = I_{DSE}/I_{DSD}$ )，其中  $I_{DSE}$  為增強型元件汲源極飽和電流， $I_{DSD}$  為空乏型元件汲源極飽和電流，除有助於提升整體電路設計靈活性與實用性外，尚可以達到最佳的電路特性。

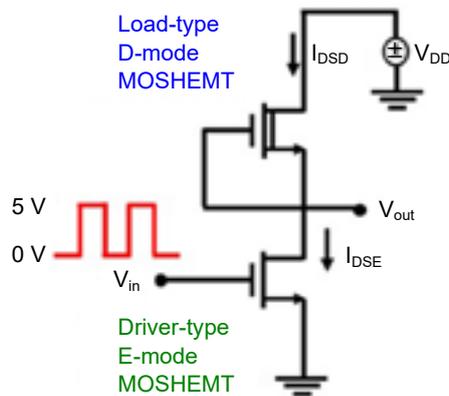


圖 11. 共源極反相器電路結構示意圖<sup>(13)</sup>。

空乏型元件利用光電化學法蝕刻不同厚度的氮化鋁鎵薄膜，藉此調變電流大小，在剩餘不同厚度之氮化鋁鎵薄膜 (12 nm、10 nm、8 nm) 的空乏型元件進行分析，當閘源極電壓為 0 V、汲源極電壓為 5 V 的操作條件下，其汲源極飽和電流分別為 52.6 mA/mm、32.5 mA/mm 與 11.8 mA/mm，可見隨著氮化鋁鎵薄膜厚度減少，飽和電流也會隨之下降，表示空乏型金氧半高電子遷移率電晶體的飽和電流大小可藉由光電化學蝕刻法調控氮化鋁鎵薄膜厚度



閘極氧化層，由此等製程所製作的空乏型金氧半場效電晶體均具有良好的直流與交流特性。在增強型氮化鋁鎵／氮化鎵金氧半高電子移動率場效電晶體的開發部分，利用光電化學蝕刻法先直接蝕刻部分的氮化鋁鎵，使其達到閘極掘入的效果，再利用原子層沉積系統依序沉積氧化鋁及氧化鉛薄膜作為電子穿隧層與電荷捕捉層，接著利用脈衝雷射沉積系統在其上成長具有極化的銻酸鋰薄膜作為電荷阻擋層，利用此堆疊式閘極氧化層可以製作具有優良直流、交流與低雜訊特性的增強型氮化鋁鎵／氮化鎵金氧半高電子移動率場效電晶體。此外，亦將所開發的空乏型與增強型氮化鋁鎵／氮化鎵金氧半高電子移動率場效電晶體的技術整合完成互補式金氧半積體電路之開發，由此所設計及製作的共源極反相器具有優良的控制特性及功能。

## 參考文獻

1. C. Langpoklakpam, Y. K. Hsiao, E. Y. Chang, C. H. Lin, and H. C. Kuo, *Solid-State Electronics*, **216**, 108930 (2024).
2. F. Yang, C. Xu, and B. Akin, *IEEE Trans. Power Electronics*, **34**, 10121 (2019).
3. P. Cui and Y. P. Zeng, *Sci. Rep.*, **12**, 16683 (2022).
4. H. Y. Lee, S. D. Xia, W. P. Zhang, L. R. Lou, J. T. Yan and C. T. Lee, *Journal of Applied Physics*, **108**, 073119 (2010).
5. R. W. Chuang, R. X. Wu, L. W. Lai and C. T. Lee, *Applied Physics Letters*, **91**, 231113 (2007).
6. C. T. Lee, Y. L. Chiou and C. S. Lee, *IEEE Electron Device Letters*, **31**, 1220 (2010).
7. Y. L. Chiou, C. S. Lee, and C. T. Lee, *Applied Physics Letters*, **97**, 032107, (2010).
8. H. Y. Lee, T. W. Chang and C. T. Lee, *Journal of Electronic Materials*, **50**, 3748 (2021).
9. L. H. Huang, and C. T. Lee, *Journal of The Electrochemical Society*, **154**, H862 (2007).
10. Y. L. Chiou, L. H. Huang, and C. T. Lee, *IEEE Electron Device Letters*, **31**, 183 (2010).
11. C. T. Lee, C. L. Yang, C. Y. Tseng, J. H. Chang, and R. H. Horng, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **62**, 2481 (2015).
12. H. Y. Lee, C. H. Lin, C. C. Wei, J. C. Yang, E. Y. Chang, and C. T. Lee, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **68**, 3768 (2021).
13. H. J. Hsieh, H. Y. Lee, C. T. Lee, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **169**, 107908 (2024).

## 作者簡介

李清庭先生為美國卡內基美隆大學電機工程博士，現為成功大學及元智大學名譽講座教授。

Ching-Ting Lee received his Ph.D. from the Electrical Engineering Department of the Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA. He is the Emeritus Chair Professor at the National Cheng Kung University and Yuan Ze University.

# 探索材料的微觀世界：用第一原理計算打造更靈敏的氣體感測「電子鼻子」

## Exploring the Microscopic World of Materials: Building a More Sensitive Electronic Nose by First-principles Calculations

郭益均、陳冠宇、林彥丞、張生沅、傅景督、游鎮隆、劉柏良

Yi-Jun Guo, Guan-Yu Chen, Yan-Cheng Lin, Sheng-Yuan Jhang, Jine-Du Fu, Cheng-Lung Yu, Po-Liang Liu

空氣品質備受重視之際，發展高靈敏度感測材料成為關鍵技術。為探討金屬氧化物是否有效偵測氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ )，本研究以第一原理計算分析  $\text{ZnO}$  及  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  表面吸附  $\text{NO}_x$  分子後對功函數的影響，研究結果顯示銀修飾可增強  $\text{ZnO}$  電子轉移能力，使其吸附  $\text{NO}_2$  時的功函數變化量相較潔淨  $\text{ZnO}$  提高 1.7 倍。 $\text{NO}$  及  $\text{NO}_2$  吸附於  $\text{Ga-Zn-O}$  混合原子結尾的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  產生功函數變化量分別為 +4.97 eV 及 +1.82 eV，此結果展現出極高靈敏度可為高性能感測器設計提供理論依據。

With increasing attention to air quality, the development of highly sensitive sensing materials has become a key technology. To evaluate the potential of metal oxides for detecting nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ), this study employed first-principles calculations to investigate the work function changes of  $\text{ZnO}$  and  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  surfaces upon  $\text{NO}_x$  adsorption. The results reveal that Ag decoration significantly enhances the electron transfer capability of  $\text{ZnO}$ , leading to a 1.7-fold increase in the work function shift upon  $\text{NO}_2$  adsorption compared to pristine  $\text{ZnO}$ . Moreover, adsorption of  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$  on the  $\text{Ga-Zn-O}$ -terminated surface of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  induces work function changes of +4.97 eV and +1.82 eV, respectively. These findings demonstrate the exceptional sensitivity of these surfaces and provide theoretical insights for the design of high-performance gas sensors.

## 一、前言

隨著環境污染和健康風險問題越來越受到關注，科學家積極開發新型氣體感測技術，希望打造像「電子鼻子」一樣靈敏且可靠的感測元件。在這場研發競賽中，氧化物半導體材料成為熱門選擇，氧化物半導體材料因表面具有豐富的活性位點 (active site)，其導電率對氣體分子的吸附反應極為敏感，且氧化物半導體材料同時具備良好的穩定性與耐用性，成為氣體感測應用中的理想材料。氧化物半導體材料種類繁多如氧化鋅 (ZnO)、氧化錫 (SnO<sub>2</sub>)、氧化鐵 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化鎵 (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 及氧化鋅鎵 (ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 等被廣泛應用於氣體感測元件中<sup>(1-5)</sup>，圖 1 例舉六方烏采 (wurtzite) 結構的氧化鋅與立方尖晶石 (cubic spinel) 結構的氧化鋅鎵晶體結構示意圖，感測材料要「聞」得準的關鍵是材料表面原子排列、表面缺陷以及氣體分子是怎麼「黏」上去，材料微觀層次細節都會直接影響「電子鼻子」的靈敏度與穩定性，因此本文從原子尺度探索氣體分子在表面的吸附過程，進一步分析氣體吸附後材料電子結構變化，為開發具有高靈敏度與高選擇性的氣體感測元件提供堅實的理論依據，進一步朝向實現更聰明及更可靠的「電子鼻子」。本研究引用之第一原理計算 (first-principles calculations) 模擬資料皆基於密度泛函理論 (density functional theory, DFT)<sup>(6-9)</sup>，計算流程包括建立具有不同終端面 (termination) 的 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 或 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面模型、設定氣體分子吸附型態、計算總能與電子態密度分佈、並進一步取得功函數 (work function) 變化 ( $\Delta\Phi$ ) 以推估氣體分子感測行為，功函數代表「把一顆電子從材料表面拉出來需要的最小能量」，功函數數值越高，表示電子越不容易跑出去；功函數數值越低，表示電子很容易就能離開表面，完整計算細節與模型參數可參見參考文獻<sup>(10)</sup> 與<sup>(11)</sup>。

在本研究中，我們所採用的第一原理模擬主要針對 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 與 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 兩種理想化表面進行計算，以釐清氣體分子吸附行為與表面電子結構變化的物理本質。雖然此為微觀尺度的理論計算，但其結果可作為「介觀」層次上的重要參考，有助於推估實際巨觀氣體感測元件的電子行為。實際上，材料製備過程常伴隨表面缺陷與不完美結構，而氧空缺、摻雜原子或表面粗糙度等不完美因素將影響氧化物半導體材料功函數與感測靈敏度。在此基礎上，若欲模擬材料製備過程中常見的真實變異，則需進一步引入如表面缺陷或摻雜因子，作為探討其對功函數與感測靈敏度影響之延伸，唯有當研究目的在於重現實際應用條件時，故需進一步考慮引入表面缺陷與摻雜因子進行建模，作為建構微觀—介觀—巨觀理論鏈結之延伸，以提升模擬結果與實際應用之對應性與準確度。

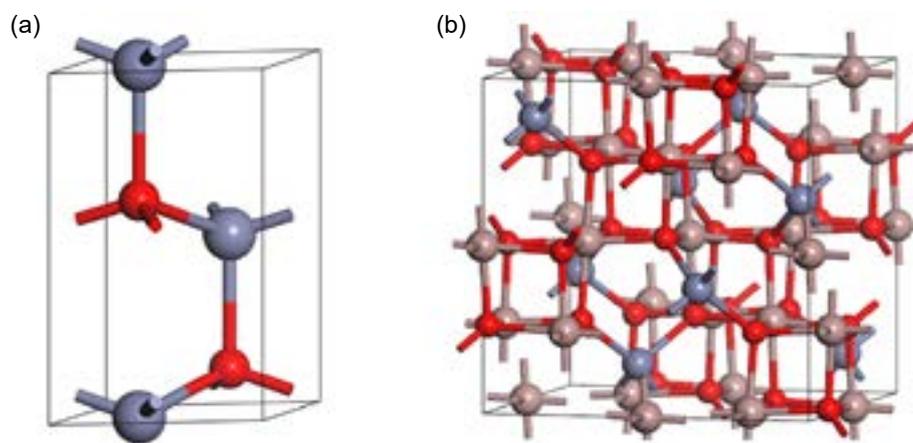


圖 1. 氧化鋅 (a) 與氧化鋅鎵 (b) 晶體結構，球體表示鎵 (棕色)、鋅 (灰色) 與氧 (紅色) 原子。

## 二、讓氧化鋅幫忙「聞」出空氣裡的有害氣體

隨著工業化進程加速，工業區大量排放廢氣、有毒氣體及廢水，已對環境造成日益嚴重的衝擊，而硫化氫 (H<sub>2</sub>S)、二氧化氮 (NO<sub>2</sub>)、氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 與碳氧化物 (CO<sub>x</sub>) 等有害氣體的排放，被認為是造成酸雨、空氣混濁 (霧霾) 及臭氧層耗損的主要原因。NO<sub>2</sub> 為一種毒性強且對環境與人體健康危害極大的氣體，其濃度變化需被即時且準確地監控。因此，開發對 NO<sub>2</sub> 高選擇性與高靈敏度的氣體感元件已成為當前環境監測領域的重要課題。ZnO 能夠從室溫一路運作到高達 300 °C 感測氣體使成為氣體感測領域中最受歡迎的「電子鼻」之一<sup>(12-14)</sup>。在空氣中，ZnO 未摻雜的情況下表現出明顯的 *n* 型半導體特性，主要源自於晶體中的本徵缺陷 (intrinsic defect)，而 ZnO 表面會吸附氧分子 (O<sub>2</sub>)，這些氧分子受 ZnO 表面原子懸鍵 (dangling bonds) 影響形成氧陰離子如 O<sup>-</sup> 或 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 形成耗盡層 (depletion layer)<sup>(15, 16)</sup>。當 NO<sub>2</sub> 分子接觸 ZnO 表面時，NO<sub>2</sub> 本身為強氧化型氣體，NO<sub>2</sub> 會與 ZnO 表面原子反應進一步擷取電子，使耗盡層加深導致電阻上升。本文我們將利用第一原理計算分析 ZnO 「電子鼻子」與 NO<sub>2</sub> 氣體分子之間微妙的互動探討感測行為的影響，研究結果為優化 ZnO 基感測器的材料設計與表面工程提供理論依據，進一步提升其在實際氣體感測應用中的效能。

首先，我們建立 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面模型<sup>(10)</sup>，(2 $\bar{1}$ 10) 表面是在實驗中常見 ZnO 相對穩定的結晶平面，透過模擬 NO<sub>2</sub> 分子以不同方式靠近 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面，看看 NO<sub>2</sub> 分子會選擇黏在表面鋅 (Zn) 原子或是氧 (O) 原子上，圖 2 顯示 NO<sub>2</sub> 分子若是黏在鋅原子上 (模型 NO<sub>2</sub>-ZnO-Zn)，NO<sub>2</sub> 分子與表面鋅原子的鍵長為 2.85 Å；NO<sub>2</sub> 分子若是黏在氧原子上 (模型 NO<sub>2</sub>-ZnO-O)，NO<sub>2</sub> 分子與表面氧原子的鍵長為 3.06 Å，距離的差異告訴我們 NO<sub>2</sub> 和鋅原子之間的互動更強形成了比較類似化學鍵的結合，也就是所謂的「化學吸附」，這對感測反應來說是非常關鍵的，化學吸附 (chemisorption) 代表氣體分子與感測材料間存在較強的電子交互作用，這通常會伴隨電子密度的重新分布，進而明顯改變材料表面區域的電性如載子濃度或表面功函數。在 NO<sub>2</sub> 感測情境中，這種強吸附行為能有效擷取 ZnO 表面電子，使得感測材料電阻顯著上升，產生清晰的電訊號輸出或說是感測靈敏度提升。相較之下，NO<sub>2</sub> 若僅與表面氧原子進行較弱的物理吸附 (physisorption)，由於鍵長較長 (3.06 Å)，電子交互作用薄弱，對電導變化的影響也相對有限。因此，NO<sub>2</sub> 與 Zn 原子之間的化學吸附行為不僅顯示其為主要的感測反應機制，也強化了 ZnO 對 NO<sub>2</sub> 氣體的選擇性與靈敏度。這類原子尺度的鍵結差異對於設計高效能氣體感測材料具有指導意義。接著，我們在 ZnO 表面修飾 (decorate) 銀

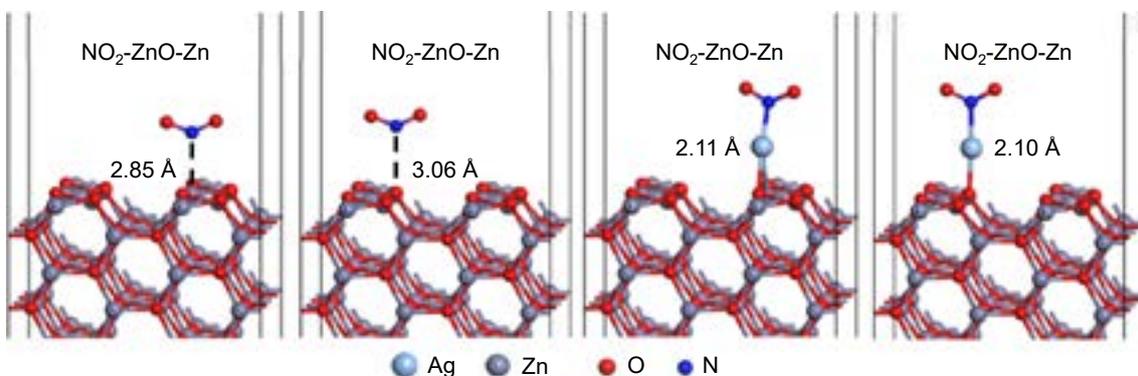


圖 2. NO<sub>2</sub> 分子吸附在 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面與 Ag 修飾 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面模型圖<sup>(10)</sup>。

(Ag) 來了解提升氣體感測效能的潛力，我們讓銀原子先黏在 ZnO 表面之鋅及氧原子上，再讓 NO<sub>2</sub> 分子吸附在被銀修飾過的 ZnO 表面 (模型 NO<sub>2</sub>-Ag-ZnO-Zn 及模型 NO<sub>2</sub>-Ag-ZnO-O)。研究結果發現，NO<sub>2</sub> 與黏在表面鋅原子的 Ag 距離縮短到 2.11 Å，而 NO<sub>2</sub> 與黏在表面氧原子的 Ag 距離亦縮短到 2.10 Å，這代表 NO<sub>2</sub> 分子與經銀修飾後的 ZnO 表面之間產生了更強的交互作用。相較於未修飾時 NO<sub>2</sub> 與 ZnO 表面原子的鍵長 (2.85 Å 和 3.06 Å)，NO<sub>2</sub> 與 Ag 修飾位點的距離顯著縮短至約 2.10 Å，顯示吸附行為從較弱的物理吸附趨近於更強的化學吸附特徵。

原子間距離只是故事的一部分，更重要的是氣體分子的吸附對材料電子性質所造成的影響。圖 3 顯示 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面未修飾原始 ZnO 表面與 NO<sub>2</sub> 吸附於經銀修飾 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 後的能帶結構圖<sup>(10)</sup>，圖 3(a) 可見 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 的表面能隙為 1.095 eV，費米能階 (Fermi level) 為圖中紅色虛線，位能隙中央略偏向價電帶一側的位置，顯示該表面電子結構近似於本徵 (intrinsic-like) 狀態，這歸因於真空層、表面重構及晶體中無本徵缺陷等，而在圖 3(b) 顯示當 NO<sub>2</sub> 分子吸附於經銀修飾的 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面後，能隙略為增大至 1.140 eV，但更關鍵是費米能階明顯下移，遠離導帶底部，朝向價帶方向靠近，這種趨勢顯示表面自由電子濃度顯著降低，反映出 NO<sub>2</sub> 分子的強氧化性質導致電子轉移至氣體分子，而銀修飾亦改變了表面電子態，影響電子的累積與轉移效率，使得整體的載子行為出現顯著變化，這一現象同時也意味著材料的功函數增加。功函數定義為費米能階到真空能階之間的能量差，當費米能階下移時，功函數相對上升。功函數的增加代表材料表面更難釋放電子，這不僅符合 NO<sub>2</sub> 吸附造成電子抽取的結果，也強化了感測層對氣體分子電子交互作用的靈敏度，功函數增加是提升 ZnO 基感測器性能的核心物理機制之一。表 1 呈現最關鍵的 NO<sub>2</sub> 分子吸附後造成的功函數變化數據，未修飾的 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面，NO<sub>2</sub> 的吸附只會讓功函數下降最多 -0.51 eV；ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面加上 Ag 修飾，功函數變化變得非常明顯，例如模型 NO<sub>2</sub>-Ag-ZnO-O，NO<sub>2</sub> 吸附於經銀修飾的 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面後使功函數下降至 -0.87 eV，幾乎是未修飾情況下的 1.7 倍，代表感測效果更為敏感。這背後的原理是，NO<sub>2</sub> 吸附在 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面時會發生電子轉移—ZnO 把電子「送」給 NO<sub>2</sub>，造成 ZnO 表面電子濃度下降，並且產生一個由 NO<sub>2</sub> 分子

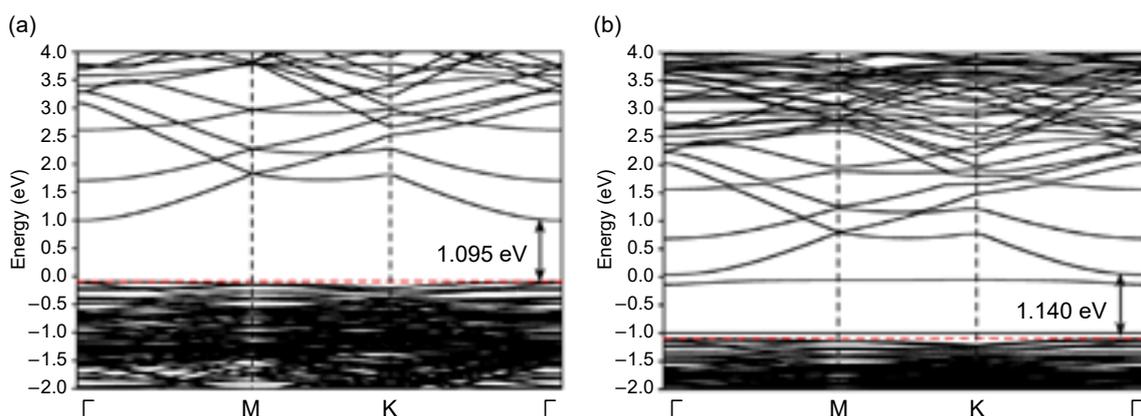


圖 3. (a) 未修飾 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面的能帶結構圖，顯示其表面能隙為 1.095 eV，費米能階 (紅色虛線) 位於能隙中央偏向價帶位置，顯示近似本徵態；(b) NO<sub>2</sub> 分子吸附於經 Ag 修飾的 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面後的能帶結構圖，能隙微幅增加至 1.140 eV，且費米能階明顯下移，說明 NO<sub>2</sub> 吸附與 Ag 修飾導致電子轉移與表面態變化，反映出表面電子濃度下降及功函數提升的感測行為<sup>(10)</sup>。

指向表面銀原子電偶極矩向量 (electric dipole moment vector)，這個偶極矩會改變表面附近的電勢環境，讓 ZnO 將電子轉移給 NO<sub>2</sub> 分子，造成表面電子濃度下降，使費米能階下移及功函數增加，這個現象不僅可以用來偵測 NO<sub>2</sub> 的存在，也能用來解釋為何加銀之後效果會變好，因為銀改變了表面的電子結構，讓這種電子轉移與偶極矩更明顯。透過這些資訊，我們不只知道該如何讓氣體感測器更敏銳，也為未來開發新一代的環保與健康監測設備提供了清楚的方向。

表 1. 氣體分子 NO 及 NO<sub>2</sub> 吸附於 ZnO (2̄1̄1̄0) 及 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面所得功函數變化量 (ΔΦ)，表中亦列出真空能階 (E<sub>VAC</sub>)、費米能階 (E<sub>F</sub>)、純淨 ZnO (2̄1̄1̄0) 及 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面功函數 (Φ<sub>S</sub>) 以及氣體吸附後的功函數 (Φ<sub>S, gas</sub>)。所有能量皆以電子伏特 (eV) 為單位表示，其數值可用以評估氣體分子與材料表面之間的電子交互作用強度<sup>(10, 11)</sup>。

Models	E <sub>VAC</sub> (eV)	E <sub>F</sub> (eV)	Φ <sub>S, gas</sub> (eV)	Φ <sub>S</sub> (eV)	ΔΦ (eV)
ZnO	2.28	-3.81	-	6.09	-
NO <sub>2</sub> -ZnO-O	2.18	-3.40	5.58	-	-0.51
NO <sub>2</sub> -ZnO-Zn	2.23	-3.78	6.01	-	-0.08
Ag-ZnO-O	2.66	-2.51	-	5.22	-
Ag-ZnO-Zn	2.63	-2.64	-	5.35	-
NO <sub>2</sub> -Ag-ZnO-O	1.56	-2.79	4.35	-	-0.87
NO <sub>2</sub> -Ag-ZnO-Zn	1.59	-2.87	4.46	-	-0.89
O-terminated ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (111)	4.35	3.87	-	0.48	-
Ga-terminated ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (111)	3.91	2.54	-	6.36	-
Ga-Zn-O-terminated ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (111)	0.31	3.39	-	3.70	-
O-NO ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (111)	4.54	2.36	6.90	-	6.42
Ga-NO ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (111)	6.25	1.53	7.78	-	1.42
Ga-Zn-O-NO ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (111)	7.63	1.04	8.67	-	4.97
O-NO <sub>2</sub> ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (111)	7.46	5.21	2.25	-	1.77
Ga-NO <sub>2</sub> ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (111)	3.02	1.71	4.73	-	1.63
Ga-Zn-O-NO <sub>2</sub> ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (111)	3.33	2.19	5.52	-	1.82

### 三、「感測新利器」氧化鋅鎵鎖定空氣中的有害氣體

為了讓氣體感測更準確及更靈敏，科學家們一直在尋找新的材料來偵測像一氧化氮 (NO) 或 NO<sub>2</sub> 這些對人體與環境有害的氣體，氧化鋅鎵就是這類新候選材料之一，氧化鋅鎵 (Zinc gallate) 是一種擁有尖晶石結構的氧化物半導體材料，由鋅 (Zn)、鎵 (Ga) 和氧 (O) 三種元素組成。ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 具有穩定的晶體結構和優異的電子特性，特別適合應用在環境監測與工業安全中，用來感測空氣中的有毒氣體。ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 最特別的地方在於它的表面可以跟氣體分子產生電子交換，這種互動會改變材料表面的電性如電阻或功函數，我們就可以根據這些變化來判斷空氣中是否有特定氣體存在，由於 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 對氧化性氣體如 NO<sub>2</sub> 或還原性氣體如 H<sub>2</sub>S 都有不同的反應<sup>(17, 18)</sup>，因此 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 被認為是一種具有雙向選擇性與高靈敏度的氣體感測材料。除了感測應用外，ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 也被研究用於光觸媒如水分解產氫或紫外

光學材料領域<sup>(19, 20)</sup>。ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的應用潛力非常廣泛，本文將透過模擬 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面的原子排列，深入探討其在感測 NO 與 NO<sub>2</sub> 氣體時的反應機制，藉以發掘提升感測效率與穩定性的設計策略。理解 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在原子層級與氣體分子的交互作用，是開發高效能氣體感測元件的關鍵。當我們想要開發一種新的氣體感測材料時，第一件事情就是要知道它的表面結構在各種環境條件下穩定與否，因為感測材料要長時間暴露在空氣中，一個氣體感測材料要真正實用，不只要能夠靈敏偵測，更需要在變動的環境中保持穩定，否則再好的感測性能也無法持久發揮作用，所以這項研究裡，我們透過電腦模擬的方式建構 Ga 原子結尾 (Ga-terminated)、O 原子結尾 (O-terminated)，還有 Ga-Zn-O 混合原子結尾 (Ga-Zn-O-terminated) 的 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面如圖 4 所示<sup>(11)</sup>，想找出哪一種表面結構最穩定，這樣才能作為後續氣體吸附與感測的基礎。圖 5 就是我們用來評估表面結構穩定性的關鍵結果，橫軸代表氣氛的化學環境，也就是材料暴露在富含氧或富含鎵的情況，縱軸則是表面能，也可以理解為表面越穩定則能量就越低，在廣大化學氣氛變化環境條件下，Ga-Zn-O-terminated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面是能量最低也就是最穩定的，而在氧充足 (O-rich) 的環境下，O-terminated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 明顯優於另外兩種，Ga-terminated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面僅在極端鎵充足 (Ga-rich) 的環境才能存在，這個結果代表 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 氣體感測材料能在實際應用中維持長時間穩定運作的表面結構為 Ga-Zn-O 混合原子結尾，故氣體吸附造成材料功函數變化模擬都會特別關注 Ga-Zn-O-terminated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面。

接著我們模擬讓 NO 和 NO<sub>2</sub> 氣體分子分別黏在這些 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面上，看它們會怎麼改變材料的導電行為，表 1 可看出 Ga-terminated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面具有最高功函數 6.36 eV，亦即 Ga-terminated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面「抓住電子很緊」，而 O-terminated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面具有最低功函數 0.48 eV，意思是電子很容易從 O-terminated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面跳出來，也就是這個表面「對電子沒那麼黏」，這樣的表面比較容易吸附氣體分子。而 Ga-Zn-O-terminated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面功函數介於前兩者之間，特性也會在前兩者之間取得平衡。NO 黏在 O-terminated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面功函數飆高至 6.90 eV，功函數變化量高達 +6.42 eV 是所有情況中最大的，顯示 NO 是一種強電子接受者 (electron acceptor)，由於 NO 具有較高的電子親和力，它會從材料表面擷取電子，導致表面失去電子進而產生正電性，從而大幅提升功函數。這一顯著的功函數上升表明 O 終端表面對 NO 的反應非常強烈，有助於高靈敏度地偵測 NO 氣體，展現其作為氣體感測材料的潛力。而 Ga-Zn-O 表面黏上 NO 也有 +4.97 eV 的功函數變化量明顯變化，但如果 NO 黏在 Ga 表面上，功函數只增加了 1.42 eV，代表反應性較弱；換成 NO<sub>2</sub> 時，情況有點不同，O 表面和 Ga-Zn-O 表面對 NO<sub>2</sub> 都有不錯的反應，功函數變化量分別為 +1.77 eV 和 +1.82 eV，但 Ga 表面卻出現功函數變化量下降 -1.63 eV，這樣的結果乍看之下似乎與 NO<sub>2</sub> 的高電子親和力不符，因為 NO<sub>2</sub> 通常會作為電子的接受者，使得功函數上升。但在這個特定表面上，NO<sub>2</sub> 的行為顯示出不尋常的電子互動。這種負變化其實可以從表面電子結構與材料電性來解釋。Ga 電負度或陰電性 (electronegativity) 較低，表示它對電子的吸引能力相對較弱，因此當 NO<sub>2</sub> 接近 Ga 終端表面時，表面不會像 O 終端那樣緊緊抓住電子，反而釋放電子給 NO<sub>2</sub>。Ga 終端表面較弱的電子束縛能力，以及可能存在的內建電場，降低了電子逸出的能障，因此導致功函數反而下降。當氣體分子 NO<sub>2</sub> 吸附在 Ga-terminated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面上，會導致表面電子雲重新分佈，形成一個界面偶極層 (interface dipole layer) 產生一個內建電場 (built-in electric field)。這個電場的方向決定於偶極的正負電荷分佈。電偶極矩方向為由帶負電離子指向帶正電離子，而內

建電場方向則是由帶正電離子指向帶負電離子，也就是與偶極方向呈現相反，這樣的電場會將真空能階往下推及費米能階上移導致功函數下降，使得 Ga-terminated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面反而「成功地」取得了電子，這樣的現象說明表面結構變化會導致相同氣體呈現截然不同的吸附特性與電性反應，這也是半導體氣體感測器設計中一個極具關鍵性的物理基礎。

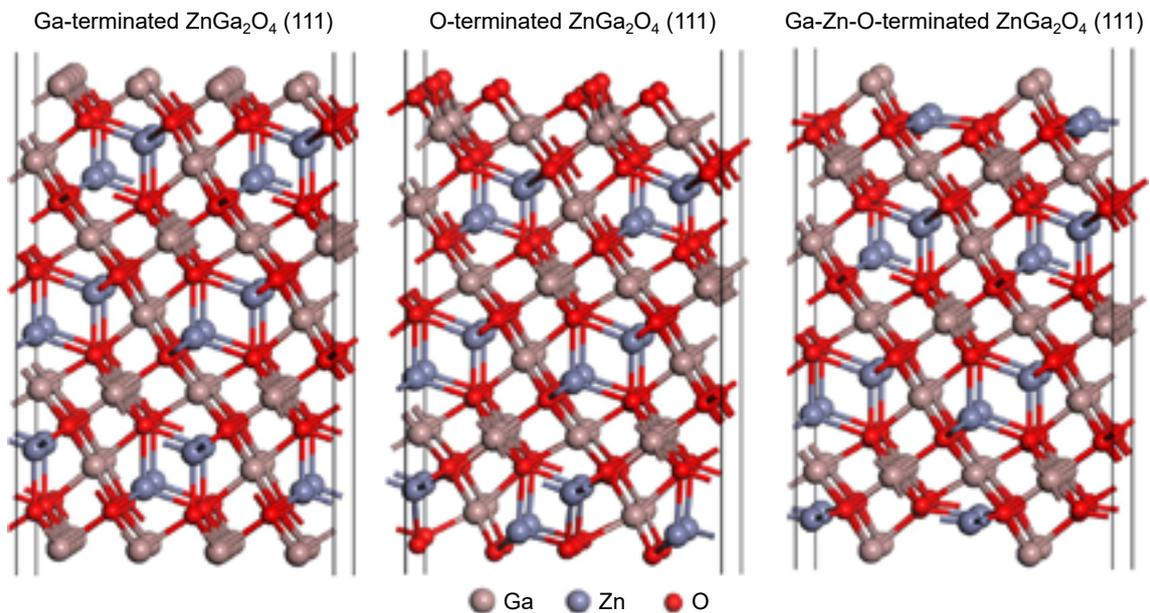


圖 4. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面模型的原子結構示意圖：左為 Ga-terminated 表面，中為 O-terminated 表面，右為 Ga-Zn-O-terminated 表面。圖中棕色球代表鎵原子 (Ga)，藍色球代表鋅原子 (Zn)，紅色球代表氧原子 (O)<sup>(11)</sup>。

值得說明的是，第一原理模擬本質上是從極少數原子數目構建的量子力學模型，藉由解釋原子結構與電子態之間的交互作用，進而推導出整體材料的宏觀性質。巨觀製程中，實際材料由無數微區域組成，而這些區域中必定存在與理論模型相符之原子構型，因此理論模擬雖無法直接量化宏觀製程誤差的百分比，但其所揭示的吸附機制與電子結構調變可視為巨觀行為的微觀成因之一。本研究中圖 5 揭示 Ga-Zn-O-terminated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面具熱力學穩定性之優勢，此結果亦與實驗觀察一致，證實理論預測的可信度。因此，第一原理方法在於提供性質發生的解釋與定性趨勢預測，而非作為製程誤差的定量工具，應與巨觀實驗結果互為印證。

本研究團隊所發展之 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 氣體感測器，其偵測原理與材料反應機制除了透過第一原理模擬探討氣體分子與 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面之反應行為外，亦透過實驗手段進行詳細驗證與對應性確認，展現理論與實證之互補性。首先，在 *Nanomaterials* 期刊於 2022 發表 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 氣體感測器用於偵測 NO 分子<sup>(21)</sup>，我們研究團隊採用 X 光繞射 (X-ray diffraction, XRD)、掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM)、穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 及 X 光光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 等檢驗技術，驗證 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面薄膜的晶體結構、表面形貌及化學成分，確立模擬所建構的模型基礎與實驗材料條件一致。此外，透過不同感測器尺寸之設計

變異 (長 × 寬參數)，觀察電阻變化對 NO 濃度的反應靈敏度與結構依賴性，進一步以實驗數據佐證第一原理模擬對吸附行為的預測。而在 *Applied Surface Science* 2023 的後續研究中<sup>(22)</sup>，我們研究團隊透過氬 (Ar) 離子處理調控 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面能態，並藉由 XPS 測得處理前後的鍵結能變化，佐證第一原理模擬中所預測的氧鈍化的 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面具有更強的吸引 NO 分子的能力，從而導致功函數的顯著變化或感測器響應的增強。該實驗結果顯示在 5 ppm NO 氣氛下，表面處理後之感測器反應增強超過 8 倍，偵測極限 (limit of detection) 達 2.4 ppb，驗證模擬所得 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 對 NO 高選擇性吸附的物理機制。又如 *Sensors and Actuators B: Chemical* 期刊於 2025 年發表銀 (Ag) 修飾 ZnO 表面改質效應用於偵測 NO<sub>2</sub> 分子<sup>(23)</sup>，研究實驗顯示銀修飾可顯著改變 ZnO(2̄1̄1̄0) 表面能態並提升感測靈敏度，我們研究團隊進行第一原理模擬 Ag 金屬修飾 ZnO (2̄1̄1̄0) 表面，其能帶結構與氣體吸附功函數變化趨勢獲得一致驗證。

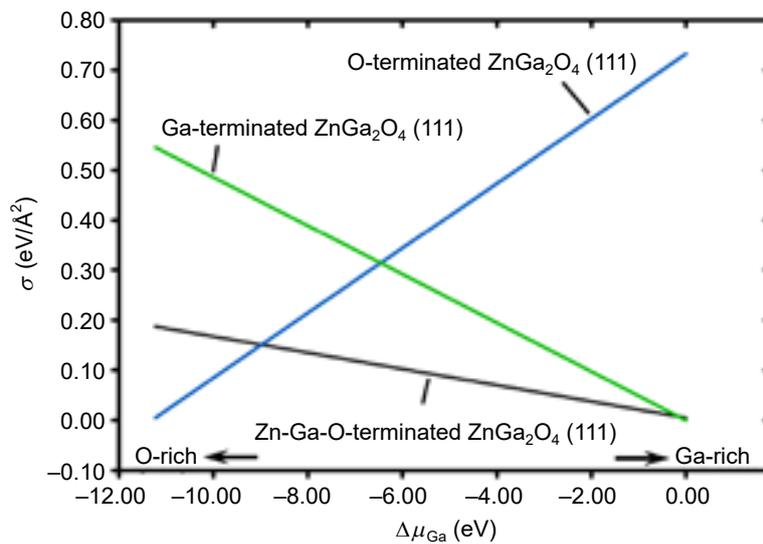


圖 5. O-terminated、Ga-terminated 及 Zn-Ga-O-terminated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面能隨 Ga 化學勢變化之關係。橫軸表示從富含氧 (O-rich) 到富含鎵 (Ga-rich) 的化學環境條件，縱軸為表面自由能，其中 Zn-Ga-O-terminated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 在廣大區域具熱力學穩定性<sup>(11)</sup>。

#### 四、結論

本研究透過第一原理模擬深入剖析 ZnO 與 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面在吸附 NO 與 NO<sub>2</sub> 等氣體分子後的微觀交互行為，揭示了氣體分子吸附位置、鍵長差異與功函數變化之間的密切關聯。模擬結果顯示 ZnO 在未修飾與經 Ag 修飾下對 NO<sub>2</sub> 表現出顯著不同的感測性，Ag 修飾能有效增強表面與 NO<sub>2</sub> 間的化學吸附與電子轉移，進一步提升感測靈敏度。對於 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 而言，不同終端面的穩定性與電子性質對其感測性能具有關鍵影響，尤其 Zn-Ga-O-terminated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111) 表面在廣泛化學環境中表現出最佳穩定性是進行氣體感測的理想基礎。NO 與 NO<sub>2</sub> 在不同表面上的吸附行為也展現出截然不同的功函數響應，其中 NO 在 O-terminated 表

面造成最大程度的功函數上升，反映其強烈的電子接受特性，而 NO<sub>2</sub> 在 Ga-terminated 表面反而引起功函數下降，揭示表面電子結構重排與界面偶極作用複雜性。綜上分析，我們不僅從原子尺度建立起氣體分子吸附與材料感測性能之間的物理圖像，更為高靈敏度、高選擇性的感測材料設計提供了理論依據。透過模擬與材料工程的結合，未來將能打造出更聰明及更穩定的氣體感測器，有效應對空氣品質監測與環境安全等挑戰。

## 參考文獻

1. M.-C. Zhu, G.-L. Chen, K. Song, J.-J. Xin, and X.-M. Huang, *Applied Surface Science*, **701**, 163322 (2025).
2. S. Kundu, M. Sarkar, J. Shaji, and R. Ghosh, *Sensors and Actuators A: Physical*, **391**, 116635 (2025).
3. M. Ma, L. Peng, J. Li, Y. Zhang, Z. Wang, J. Bi, D. Gao, and J. Wu, *Sensors Actuators B Chem.*, **339**, 129907 (2021).
4. J. Zhu, Z. Xu, S. Ha, D. Li, K. Zhang, H. Zhang, and J. Feng, *Materials*, **15**, 7339 (2022).
5. L. Satyanarayana, C.V. Gopal Reddy, S.V. Manorama and V.J. Rao, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **46**, 1 (1998).
6. G. Kresse and J. Furthmüller, *Computational Materials Science*, **6**, 15 (1996).
7. G. Kresse and J. Furthmüller, *Physical Review B*, **54**, 11169 (1996).
8. G. Kresse and J. Hafner, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **6**, 8245 (1994).
9. J. P. Perdew and Y. Wang, *Physical Review B*, **33**, 8800 (1986).
10. C.-L. Yu, G.-Y. Chen, C. T. S. Ching, and P.-L. Liu, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2949**, 012020 (2025).
11. C.-L. Yu, Y.-C. Lin, S.-Y. Jhang, J.-D. Fu, Y.-C. Chen, and P.-L. Liu, *Sensors*, **25**, 548 (2025).
12. T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, N. Pinna, N. Donato, A. Bonavita, G. Micali, and G. Neri, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **143**, 198 (2009).
13. S. K. Lim, S. H. Hwang, S. Kim, and H. Park, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **160**, 94 (2011).
14. A. Z. Sadek, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, S. Choojun, *IEEE Sensors*, 1326 (2005).
15. I. Ayoub, V. Kumar, R. Abolhassani, R. Sehgal, V. Sharma, R. Sehgal, H. C. Swart, Y. K. Mishra, *Nanotechnology Reviews*, **11**, 575 (2022).
16. Y. Li, S. Sun, Y. Wang, F. Liu, H. Wang, J. Bai, M. Lu, and G. Lu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **368**, 132189 (2022).
17. J.-C. Tung, D.-Y. Wang, Y.-H. Chen, and P.-L. Liu, *Applied Sciences*, **11**, 5259 (2021).
18. J.-C. Tung, Y.-H. Chiang, D.-Y. Wang, and P.-L. Liu, *Applied Sciences*, **10**, 8822 (2020).
19. T. Zheng, Y. Xia, X. Jiao, T. Wang, and D. Chen, *Nanoscale*, **9**, 3206 (2017).
20. J. Yang, X. Sun, W. Yang, M. Zhu, and J. Shi, *Catalysts*, **10**, 221 (2020).
21. R.-H. Horng, S.-H. Lin, D.-R. Hung, P.-H. Chao, P.-K. Fu, C.-H. Chen, Y.-C. Chen, J.-H. Shao, C.-Y. Huang, F.-G. Tarntair, P.-L. Liu, and C.-L. Hsiao, *Nanomaterials*, **12**, 3759 (2022).
22. T. Y. Chang, A. K. Singh, J. H. Shao, C. Y. Huang, J. M. Shieh, D. S. Wu, P. L. Liu, and R. H. Horng, *Applied Surface Science*, **637**, 157929 (2023).
23. Z. Y. Shen, J. T. Wang, W. H. Chiang, C. N. Hsiao, D. S. Wu, G. Y. Chen, T. W. Wang, P. L. Liu, J. P. Chu, and R. H. Horng, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **438**, 137803 (2025).

## 作者簡介

郭益均先生現為國立中興大學精密工程研究所碩士生。

Yi-Jun Guo is currently an M.S. student in the Graduate Institute of Precision Engineering at National Chung Hsing University.

陳冠宇先生現為國立中興大學精密工程研究所碩士生。

Guan-Yu Chen is currently an M.S. student in the Graduate Institute of Precision Engineering at National Chung Hsing University.

林彥丞先生為國立中興大學精密工程研究所碩士。

Yan-Cheng Lin received his M.S. in Precision Engineering from National Chung Hsing University.

張生沅先生為國立中興大學精密工程研究所碩士。

Sheng-Yuan Jhang received his M.S. in Precision Engineering from National Chung Hsing University.

傅景督先生為國立中興大學精密工程研究所碩士。

Jine-Du Fu received his M.S. in Precision Engineering from National Chung Hsing University.

游鎮隆先生現為國立中興大學精密工程研究所博士生。

Cheng-Lung Yu is currently a Ph.D. student in the Graduate Institute of Precision Engineering at National Chung Hsing University.

劉柏良先生為國立臺灣科技大學機械工程博士，現為國立中興大學精密工程研究所教授。

Po-Liang Liu received his Ph.D. in Mechanical Engineering from National Taiwan University of Science and Technology. He is currently a Professor in the Graduate Institute of Precision Engineering at National Chung Hsing University.

# 氧化鎵基半導體材料於非酶性生醫感測器之應用探索

## Exploration of Gallium Oxide-based Semiconductors for Nonenzymatic Biomedical Sensor Applications

周鑫佑、江維翔、張耀錡、吳耕宏、江榮隆、武東星

Hsin-Yu Chou, Wei-Hsiang Chiang, Yao-Chi Chang, Keng-Hung Wu, Jung-Lung Chiang, Dong-Sing Wu

本研究以多種製程技術於各類基板沉積氧化鎵基薄膜，並整合延伸閘極場效電晶體 (extended-gate field-effect transistor, EGFET) 架構，開發多功能非酵素型生理感測器。利用薄膜對化合物的選擇性吸附與高穩定性，實現對 pH、葡萄糖、氨氮與細胞活性之高靈敏檢測。感測器不需酵素修飾，具低成本與長期保存優勢。生物相容性評估顯示無細胞毒性，適用於長期生醫監控。結果顯示氧化鎵基半導體為具潛力之多功能生醫與環境感測材料。

This study employed various deposition techniques to fabricate gallium oxide-based thin films on multiple substrates and integrated them into extended-gate field-effect transistor (EGFET) structures for multifunctional, nonenzymatic physiological sensing. Leveraging the films' high stability and selective compound adsorption, the sensors achieve sensitive detection of pH, glucose, ammonia nitrogen (NH<sub>3</sub>-N), and cell viability. Enzyme-free design reduces cost and extends storage life. Biocompatibility tests confirm noncytotoxicity, making the devices suitable for long-term biomedical monitoring. The results demonstrate gallium oxide-based semiconductors as promising materials for multifunctional biosensors in healthcare and environmental applications.

### 一、前言

隨著高齡化社會來臨與慢性疾病盛行，如何即時且精準監控身體健康狀況，已成為智慧醫療發展的關鍵目標<sup>(1)</sup>。酸鹼值、血糖濃度、氨氮等生理參數，與人體代謝、疾病風險與治療反應密切相關，為疾病預警與長期照護的重要指標<sup>(2-4)</sup>。傳統感測技術多仰賴酵素修飾，受限於穩定性與保存期限，且製程成本較高，限制其實際應用推廣。

近年來，寬能隙氧半導體材料在生醫感測領域逐漸受到重視。氧化鎵 (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 及其衍生物如氧化鋅鎵 (ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 具備高化學穩定性、優異的導電與表面活性，可望取代酵素材料，用於開發高靈敏、低成本、可長期操作的非酵素型感測器。本研究即整合多種氧化鎵基薄

膜製程，搭配延伸閘極場效電晶體架構，發展一系列具 pH、葡萄糖、氨氮與細胞活性偵測功能的多參數感測平台。藉由材料工程與微縮封裝技術的結合，可望推動次世代智慧醫療晶片在生理監測、環境檢測及疾病預防上的實質應用。

## 二、氧化鎵基薄膜製程與材料分析

### 2.1 薄膜製程

本研究針對氧化鎵基薄膜材料進行系統性製備與特性評估，採用不同之製程技術：水浴法 (chemical bath deposition)、水熱法 (hydrothermal synthesis) 與金屬有機化學氣相沉積法 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)，以比較其對材料結構、結晶性與應用穩定性的影響。水浴法與水熱法具備低溫、低成本與易操作之優勢，適用於基礎材料篩選與快速製程參數優化；然在薄膜均勻性與結晶控制方面存在一定限制<sup>(4)</sup>。相較之下，MOCVD 技術則可在高溫條件下進行高品質氧化鎵薄膜成長，具備優異的厚度控制、結晶一致性與大面積製程可行性，特別適合應用於需高穩定性與重現性之生醫感測平台<sup>(5)</sup>。

首先是水浴法製程，水浴法是一種低溫、無需外加電場的液相薄膜製程，藉由錯合反應與氧化還原機制，將金屬離子沉積於基材表面形成薄膜。其製程簡單、成本低，適合大面積製備，廣泛應用於金屬氧化物感測材料的初步成長與材料篩選。本研究使用水浴法製備前驅物氫氧化鎵奈米晶體 (GaOOH)，接著通過高溫退火將氫氧化鎵奈米晶體轉變為氧化鎵奈米晶體。我們利用化學水浴法，通過調整水溶液中不同的硝酸鎵濃度 (Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/HMT 溶液比例 1:1、1:2、2:1)，觀察氫氧化鎵奈米晶體在玻璃基板上的成長情形，並分析其晶體結構。接著薄膜經封裝處理以降低干擾與污染風險。水熱法製程則使用高壓釜於 140 °C 下反應 30 分鐘。先以去離子水清洗薄膜，120 °C 烘乾後用銀膠接上導線並固化，最後以環氧樹脂封裝，僅保留 1×1 mm<sup>2</sup> 感測窗口以暴露活性區域，提升穩定性與重現性。並應用於後續 pH、葡萄糖與氨氮等生醫參數之偵測 (圖 1)。

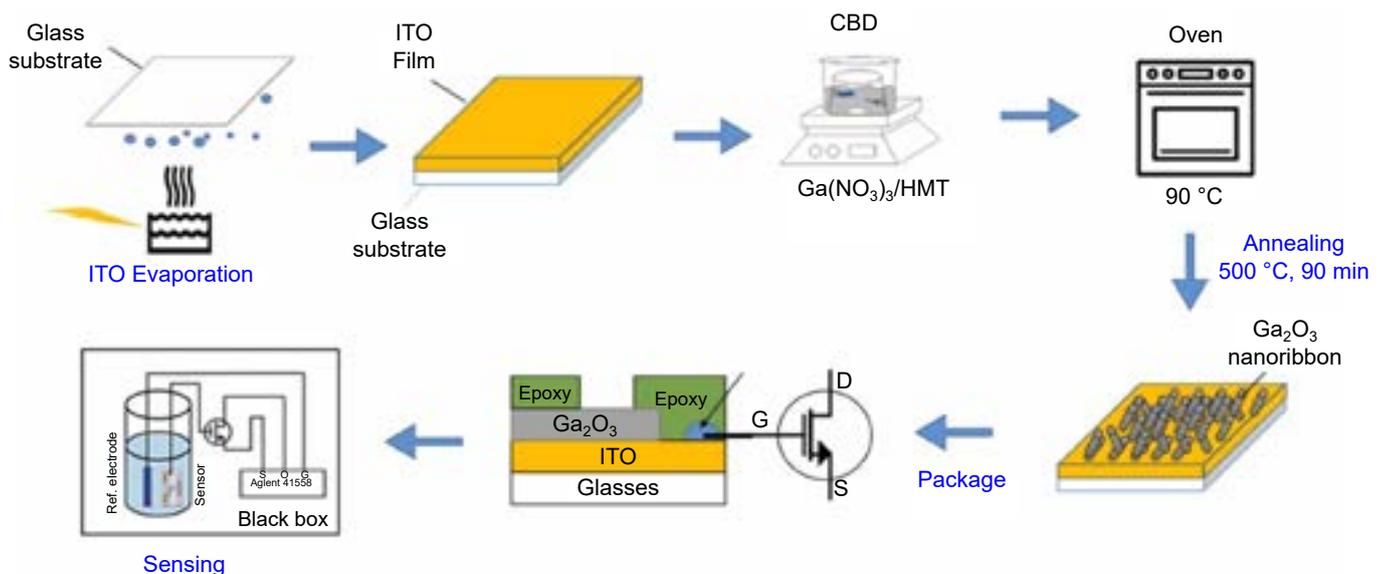


圖 1. 感測器製作流程。先將 GaOOH 薄膜沉積於玻璃基板上，經退火處理後轉化為氧化鎵 (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，並進一步整合至生醫感測器架構中。

在金屬有機化學氣相沉積法中<sup>(6)</sup>，薄膜沉積之前所有基板皆依照標準化程序進行清潔，並在氮氣 (N<sub>2</sub>) 環境中乾燥，以去除表面殘留水分。氧化鎵薄膜係利用 MOCVD 系統沉積於基板上。前驅氣體為 TEGa 與超高純氧氣，其流量分別為 80 與 800 sccm，並以氬氣作為載氣。沉積過程中，內區與外區的溫度分別設為 560 °C 與 600 °C，反應時間為 176 分鐘。在此高溫低壓 (15 Torr) 條件下，氣態前驅物能充分分解並結晶形成薄膜。後續依相同工藝進行封裝 (圖 2)。

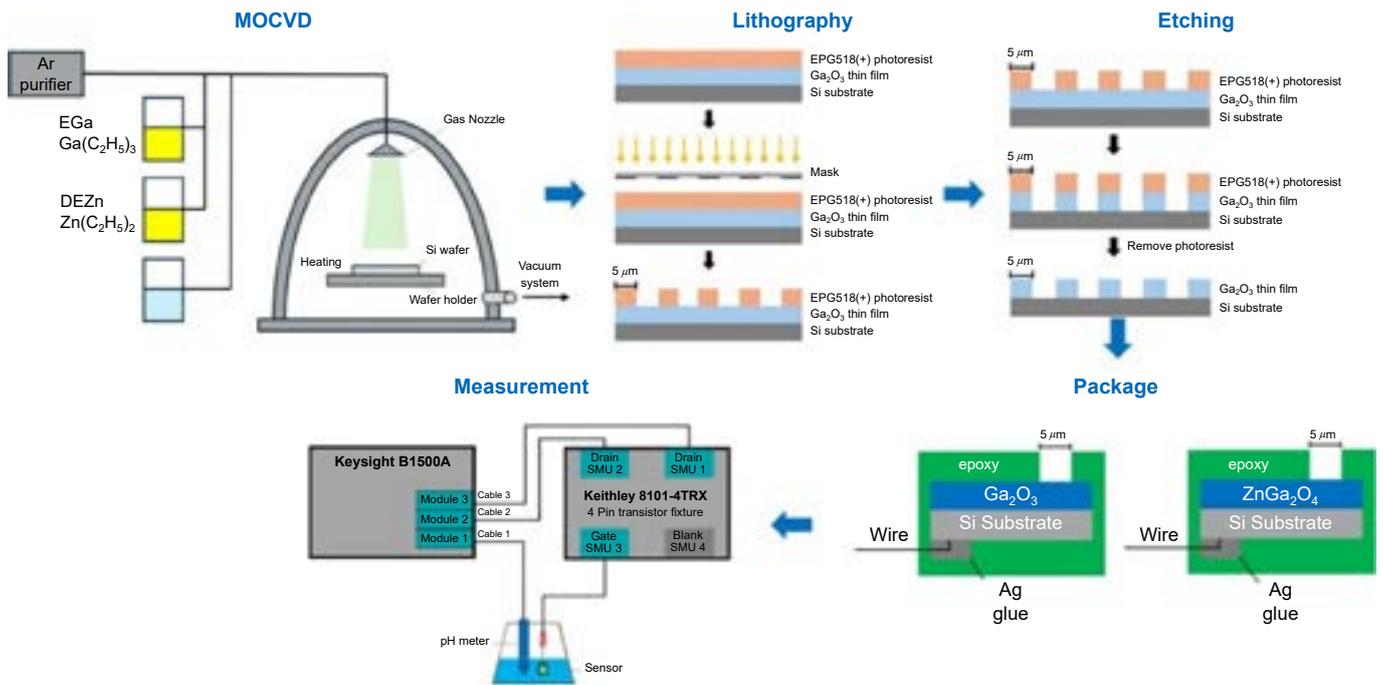


圖 2. 製程流程，在基板上成長 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜，接著進行退火處理，以製作 EGFET 生醫感測裝置。

## 2.2 水浴法及水熱法之奈米柱結構性質分析

本研究中，我們利用水浴法以及高壓水熱法成功在玻璃基板上，以不同 pH 值條件和不同預攪拌溫度下，沉積了具有多種形態的氧化鎵結晶，包括堆疊的片狀微棒、均勻的菱形棒狀、菱形立方體和菱形稜柱。這些 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 顆粒使用 X 射線衍射 (X-ray diffractometer, XRD)、掃描電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)、傅立葉變換紅外光譜儀 (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR) 和拉曼光譜儀 (Raman spectrometer) 進行了材料特性的研究。結果顯示，在不同預攪拌溫度下以 pH = 3.15 的溶液製備的氧化鎵奈米柱，在經過 600 和 800 °C 的退火 4 小時後，具有多個晶向 ([−401]、[002]、[403])。FTIR 和拉曼光譜測量證實了 Ga–O–Ga 和 Ga–OH 彎曲模式的存在。此外，通過製作延伸閘極場效應電晶體感測器，測量了氧化鎵奈米柱的 pH 感測特性。

一般而言，α-GaOOH 粒子的形態和大小主要取決於溶液的 pH 值、水熱反應的溫度以及生長時間<sup>(7)</sup>。GaOOH 粒子的形態可能會受到添加劑或表面活性劑對鎵前驅物的添加影響，也可能取決於水熱反應前的老化時間。如圖 3 所示，形態主要取決於溶液的 pH 值。在我們的實驗中，我們改變了兩個合成參數 (即溶液的 pH 值和預攪拌溫度)。一般而言，介質的 pH 值決定了溶液中金屬氧化物和氫氧化物的晶體生長方向。酸性條件有利於形成沿 [001] 方向延長的棒狀 GaOOH 粒子。在溶液 pH 值為 3.15 時，即高酸性條件下，室溫和 60

°C 攪拌所產生的形態顯示出類似的堆疊片狀微棒 (圖 3(a) 及 (b))。在攪拌溫度為 95 °C 並隨後水熱反應溫度為 140 °C 的條件下，這些片狀結構被破壞，並且形成了均勻的菱形棒，同時混合存在。這些破碎的片狀結構也形成了圖 3(c) 中所示大小為 0.71 微米的奈米花。當溶液的 pH 值增加到 5 時，由於 OH<sup>-</sup>離子的充分供應，形成了均勻的菱形棒 (圖 3(d)-3(f))，且隨著先前攪拌溫度的增加，棒的大小和長度也增加。在 pH 值為 7 和 9 的條件下，在室溫下攪拌 (圖 3(g) 及 3(j)) 和 60 °C 攪拌 (圖 3(h) 及 3(k)) 時， $\alpha$ -GaOOH 的形態為菱形立方體，而在 95 °C 攪拌時 (圖 3(i) 及 3(l))，顆粒呈現出增加的長度，並且基礎面不清晰。在將原位沉積的樣品退火 600 °C 4 小時後，所有樣品保持了  $\alpha$ -GaOOH 的形態，但轉化為  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。圖 4 顯示了所有退火樣品的 SEM 形態。所有退火樣品都具有固有的多孔性。

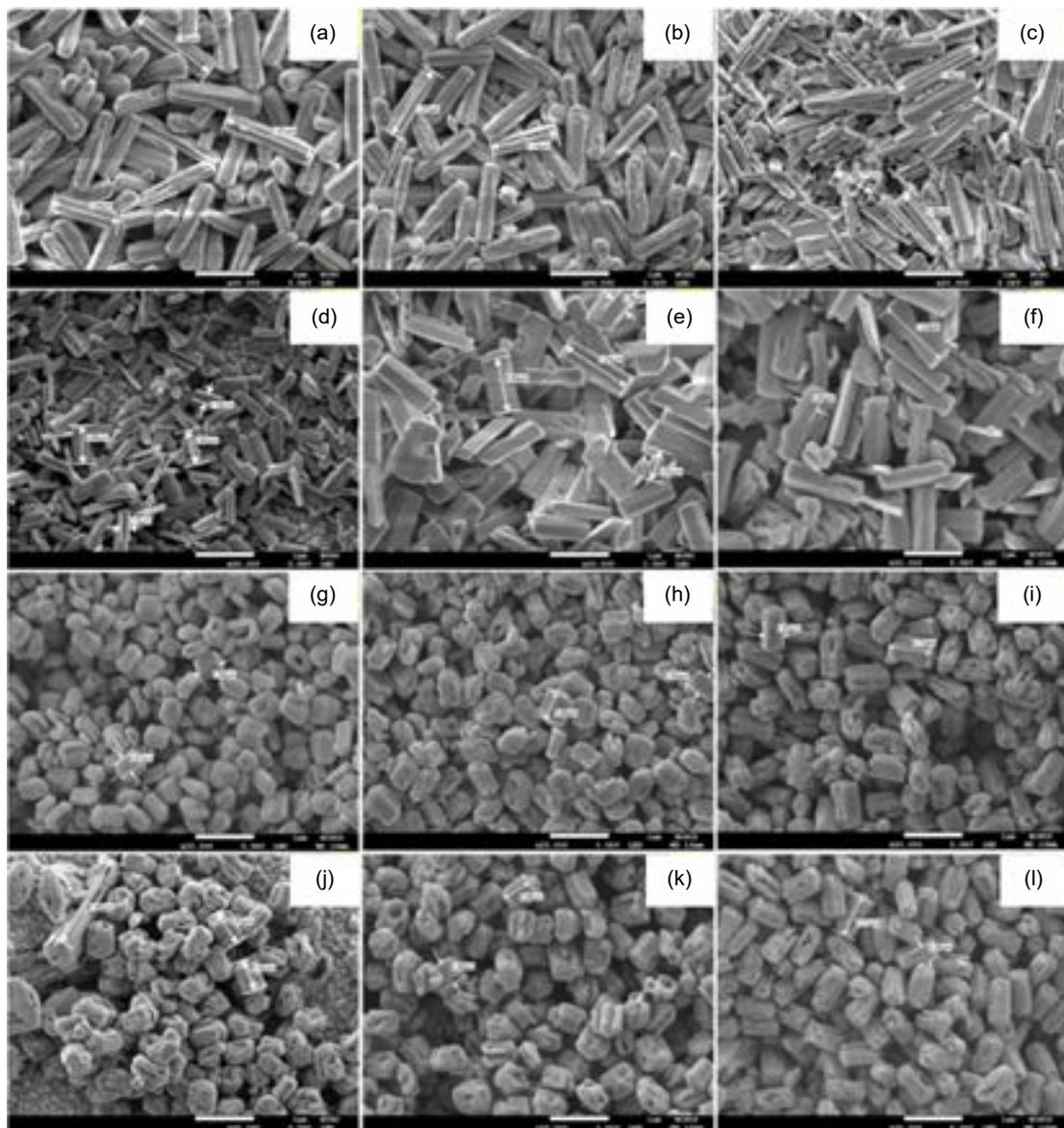


圖 3. 沉積態 GaOOH 樣品的 SEM 圖。(a-c) 為溶液 pH 值為 3.15 時分別在 20 °C，60 °C 以及 90 °C 下反應之奈米結晶。(d-f) 為溶液 pH 值為 5 時分別在 20 °C，60 °C 以及 90 °C 下反應之奈米結晶。(g-i) 為溶液 pH 值為 7 時分別在 20 °C，60 °C 以及 90 °C 下反應之奈米結晶。(j-l) 為溶液 pH 值為 9 時分別在 20 °C，60 °C 以及 90 °C 下反應之奈米結晶。

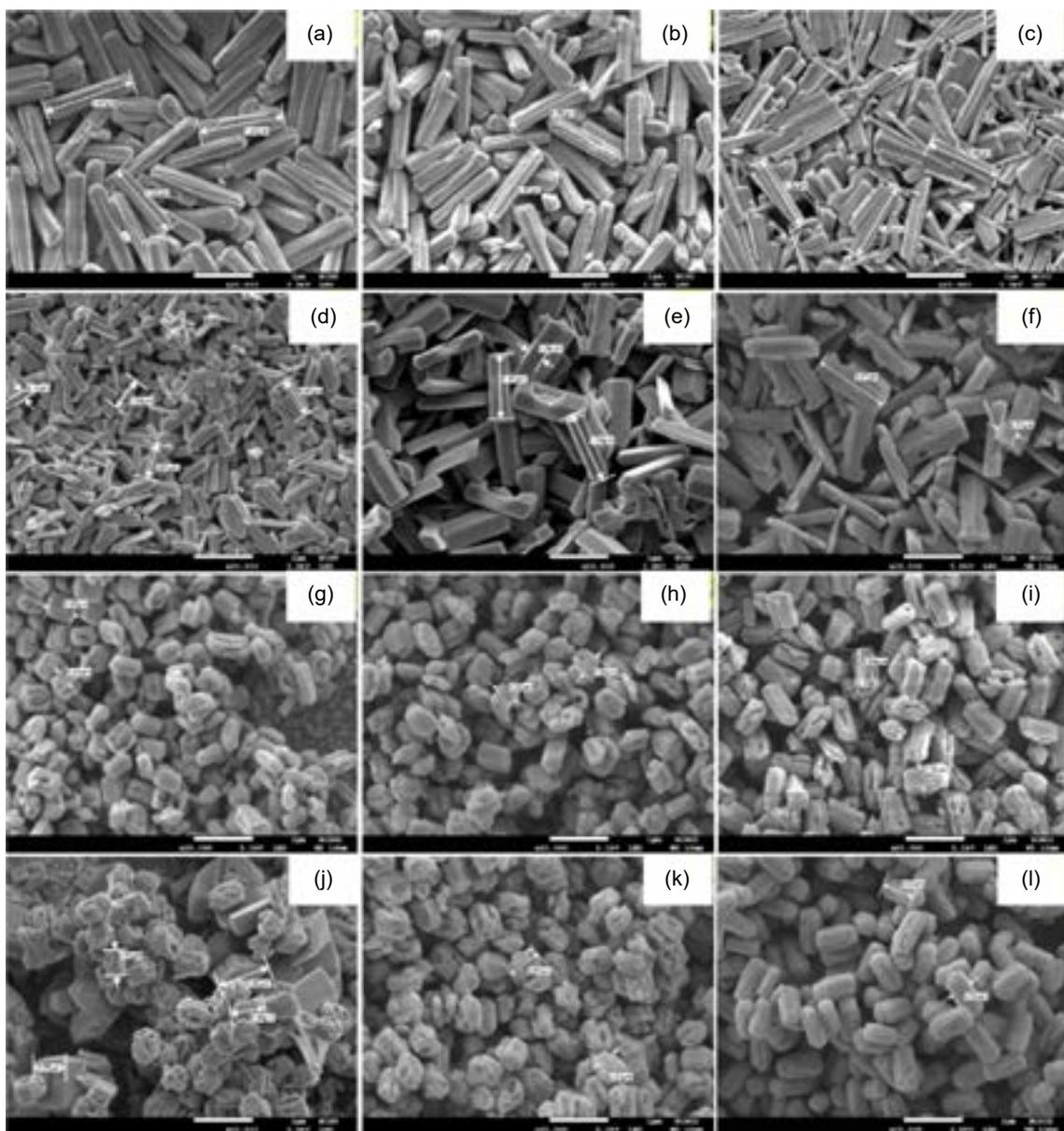


圖 4. 沉積態樣品在  $600^{\circ}\text{C}$  退火 4 h 所獲得的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  樣品的 SEM。(a-c) 溶液 pH 值為 3.15 時分別在  $20^{\circ}\text{C}$ ， $60^{\circ}\text{C}$  以及  $90^{\circ}\text{C}$  下反應之奈米結晶。(d-f) 為溶液 pH 值為 5 時分別在  $20^{\circ}\text{C}$ ， $60^{\circ}\text{C}$  以及  $90^{\circ}\text{C}$  下反應之奈米結晶。(g-i) 為溶液 pH 值為 7 時分別在  $20^{\circ}\text{C}$ ， $60^{\circ}\text{C}$  以及  $90^{\circ}\text{C}$  下反應之奈米結晶。(j-l) 為溶液 pH 值為 9 時分別在  $20^{\circ}\text{C}$ ， $60^{\circ}\text{C}$  以及  $90^{\circ}\text{C}$  下反應之奈米結晶。

### 2.3 薄膜表面奈米結構與元素組成分析

為了更好的控制奈米結構與元件穩定性，我們 MOCVD 製程使用進行深入研究，圖 5(a) 顯示了透過 SEM 對  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜在轉化為  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  前後的表面形貌所進行的分析結果。未摻雜的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜展現出均勻分布、緻密且具高度取向性的晶粒結構，顯示出其在 Si 基板上具有高度結晶性與可控制的外延成長特性。其表面平滑連續，晶粒邊界清晰明確，反映出極佳的薄膜均勻性。

在 MOCVD 成長過程中引入 DEZn 作為 Zn 前驅物後，可觀察到表面形貌出現明顯變化 (圖 5(b))。摻雜 Zn 的薄膜展現出更鮮明的晶粒邊界對比與更佳的面解析度，暗示其晶體品質可能有所提升。晶粒尺寸略為增大且更加明顯，可能是由於 Zn 原子促進橫向晶粒成長或在沉積過程中增進結晶行為所致。這種形貌上的改善有助於增強電荷載子通道並減少晶粒邊界散射，進而可能提升材料的電導率。

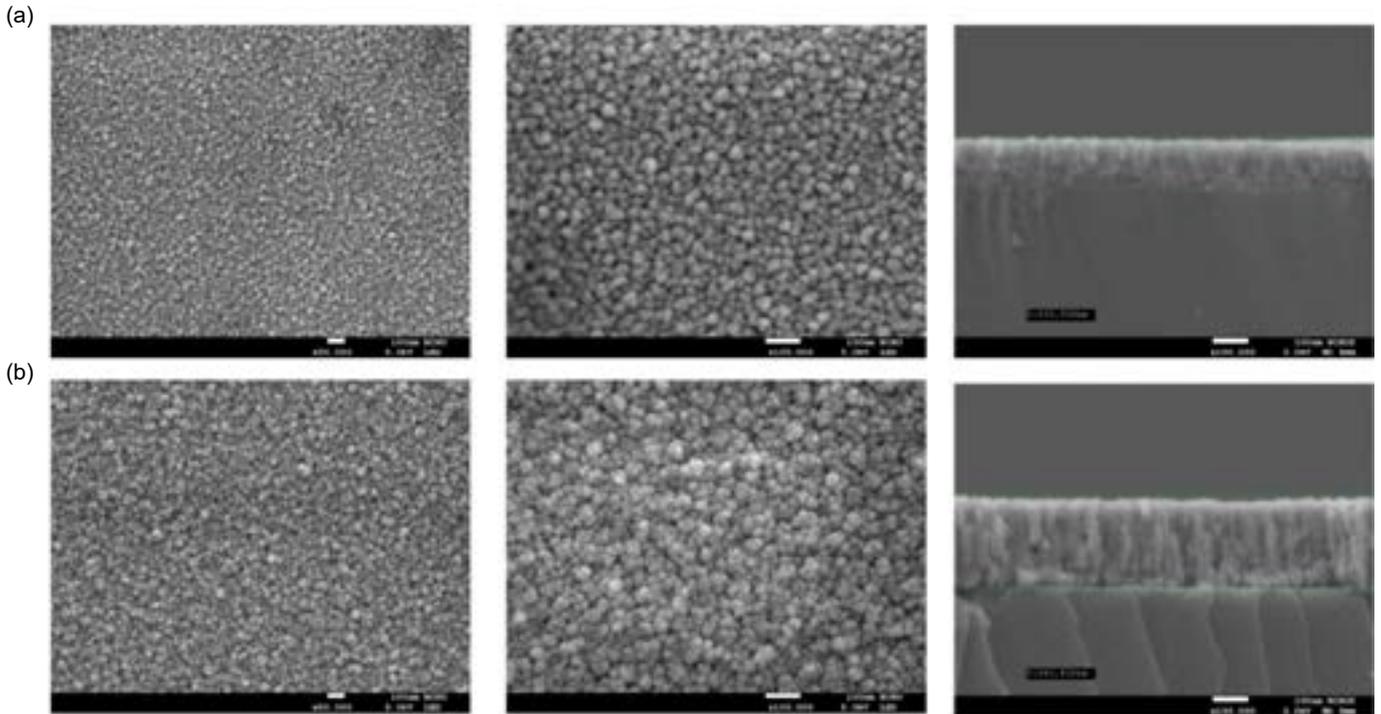


圖 5. (a)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  與 (b)  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  薄膜的掃描式電子顯微鏡影像。由左至右依序為表面結構 (放大倍率  $\times 50,000$  與  $\times 100,000$ )，以及橫截面影像。

此外， $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的薄膜其厚度明顯高於未摻雜樣品。此發現顯示 Zn 的引入改變了薄膜的微結構，並可能影響成長動力學，推測可能是透過改變 MOCVD 製程中的表面擴散速率或成核密度所致<sup>(8)</sup>。整體而言， $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  薄膜所觀察到的微結構改善特徵，包括表面清晰度提升、晶粒尺寸增大且邊界更明確，以及厚度增加，皆顯示出這些有利的變化對於需高品質且具導電性的氧化物半導體薄膜之光電元件應用具有潛在優勢。

圖 6 顯示了能量散射 X 光光譜 (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 分析結果，用以探討  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜以及  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的元素組成。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的 EDS 光譜確認了 Ga 和 O 元素以近乎化學計量比例存在，顯示  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  已成功沉積於基板上 (圖 6(a))。結果顯示，在 MOCVD 製程中引入 DEZn 後，出現了明顯的鋅峰 (圖 6(b))，證實 Zn 已有效摻入  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  晶格中。定量元素分析顯示，Zn 含量隨著 DEZn 流量的增加而成比例上升，說明透過前驅物流量的調控可精確控制 Zn 摻雜濃度。在摻雜與未摻雜樣品的光譜中均可觀察到鎵與氧峰，然而其相對強度略有變化，這可能與 Zn 原子引起的基質效應或局部鍵結環境改變有關。Zn 成功取代  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  晶格中可能會導致 Zn 相關的施主能階或缺陷態的形成，進而增加自由載子濃度。值

值得注意的是，未偵測到任何非預期的元素雜質，顯示沉積環境具有高度純淨性，且前驅物選擇性良好。此外，空間解析的 EDS 映射顯示 Zn 在膜表面均勻分布，表明結構均勻且無明顯聚集或相分離現象。這與透過 SEM 觀察到的結構與形貌改善相互呼應，共同促進了材料在光電應用潛力上的整體提升。

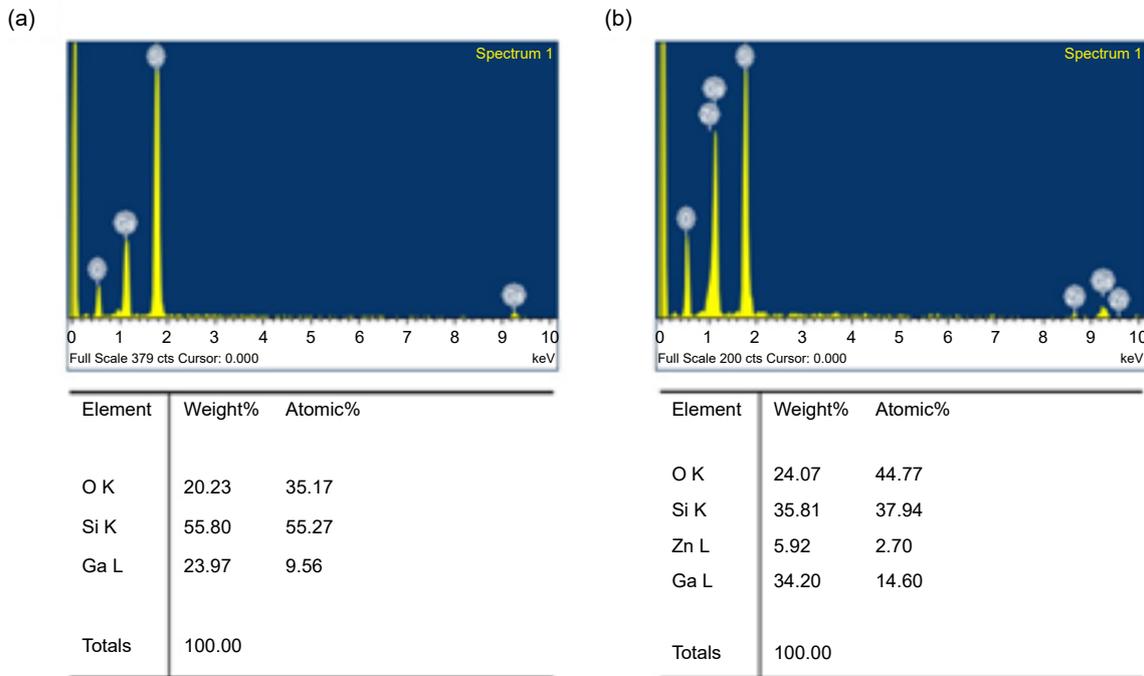


圖 6. (a)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  與 (b)  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  薄膜的元素成分分析。

為了進一步確認氧化鎵的新生成晶相，本研究利用高解析場發射穿透式電子顯微鏡 (field emission transmission electron microscope, FE-TEM) 分析經由 MOCVD 製備之  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  與  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  薄膜的微觀結構特徵 (圖 7)，並結合後續 X 光繞射分析進行交叉驗證 (圖 8)。

如圖 7(a) 所示， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜在高倍 FE-TEM 下可觀察到排列規則且清晰的晶格條紋，其中 (400) 晶面尤為明顯，量測的晶面間距為 0.296 nm，與標準 JCPDS #41-1103<sup>(9)</sup> 資料相符，證實薄膜為  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶相。選區電子繞射 (selected area electron diffraction, SAED) 進一步驗證了此結果，可清楚辨識出與 XRD 繞射峰對應的 (400)、(-201)、(111) 與 (401) 晶面，其位置與 XRD 圖譜中的主要峰吻合，顯示所成長的薄膜具高結晶性且為單相純淨結構，並驗證了本研究所採 MOCVD 製程參數的適用性。綜合 TEM 與 XRD 結果，確認本研究成功利用 MOCVD 製備出高品質、晶格排列有序的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜。

在  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  薄膜部分 (圖 7(b))，高倍 FE-TEM 同樣顯示了排列整齊且清晰的晶格條紋，其中 (311) 晶面的晶面間距量測值為 0.251 nm，與 JCPDS No. 38-1240<sup>(10)</sup> 標準值一致，證實  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  相的形成。SAED 分析辨識出對應 (111)、(220)、(311) 與 (400) 晶面的繞射環，與 XRD 的主要繞射峰相符，顯示該薄膜具高結晶性與相純度，且無次相生成。這些結果表明，本研究的 MOCVD 製程能有效控制相生成並提升材料的結構均勻性與純淨度。

圖 8 顯示了  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  生成前後的薄膜 XRD 分析結果，以檢視其晶體結構與相純度。未反應的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜在 (-201)、(002) 與 (400) 晶面處呈現明顯繞射峰，對應單斜晶系  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

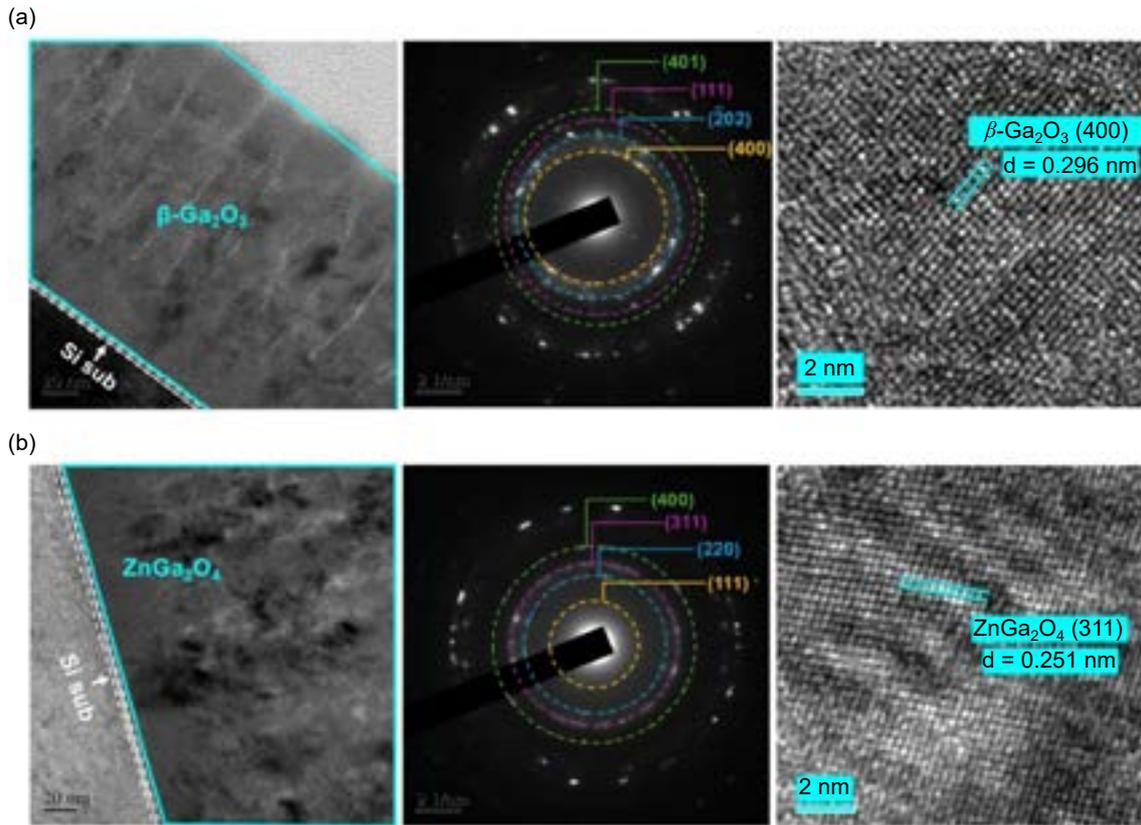


圖 7. 高解析度結構特性分析：(a)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  與 (b)  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  薄膜於 Si (111) 基板上成長之結果。左側影像為薄膜的截面 TEM 圖，可清楚觀察到與基板之間的界面；中間影像為選區電子繞射圖案，清晰的繞射環對應多個晶面，證實薄膜具有多晶性；右側影像為高解析度 TEM 圖，可見排列有序的晶格條紋。

相 (空間群  $C2/m$ )，且峰形尖銳、強度高，顯示薄膜具高結晶性且幾乎無次相 (圖 8(a))。在調整 MOCVD 製程條件以促進  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  相生成後，XRD 圖譜呈現明顯變化 (圖 8(b))：原本的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  繞射峰顯著減弱或消失，取而代之的是屬於尖晶石結構  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  相的新繞射峰，且峰強度提升、半高寬 (full width at half maximum, FWHM) 縮小，顯示結晶性進一步改善。

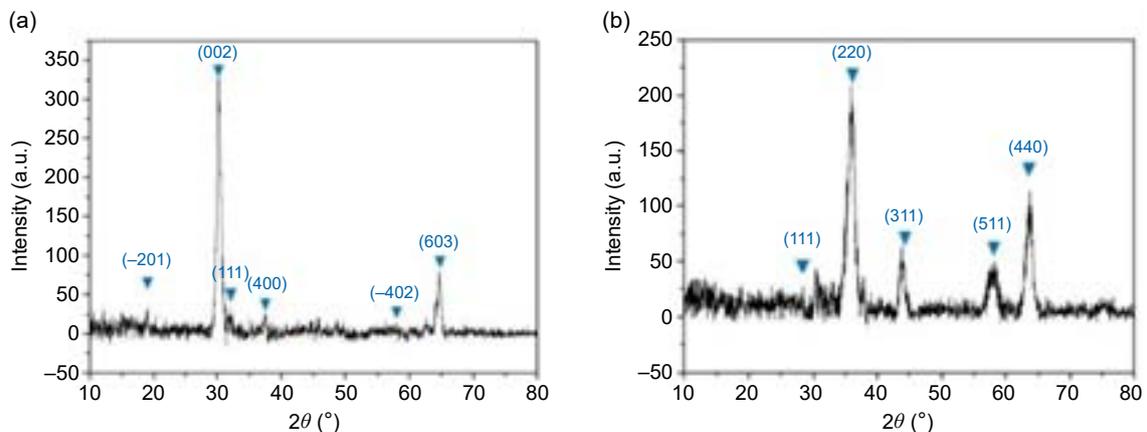


圖 8. (a)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  與 (b)  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  薄膜的 XRD 繞射圖譜。

在儀器靈敏度範圍內，未偵測到  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  或  $\text{ZnO}$  的殘留峰，證明在所設定的沉積條件下，已實現完全相轉換為單相  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ 。此相純特性確保其結構與光電性質僅由  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  支配，不受未反應或次相成分干擾。綜合 XRD、SEM、EDS 與 TEM 分析結果，本研究成功製備出結晶性佳且微結構品質提升的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  薄膜，展現所採相轉換製程的有效性。

### 三、生醫感測特性

#### 3.1 pH 值感測

本分析評估了基於氧化鎵薄膜的 EGFET 對不同 pH 值的響應行為。感測薄膜暴露於不同 pH 值的測試溶液中，並透過將閘極接至商用 MOSFET (2N7000) 來進行測量。參考電極浸入溶液中，提供固定的閘極－源極電壓 3V，同時掃描汲極－源極電壓 ( $V_{DS}$ ) 從 0 至 3V，以測量其輸出特性。如圖 9 所示，EGFET 的  $I_{DS}$ - $V_{DS}$  曲線呈現典型的 MOSFET 行為，即電流隨  $V_{DS}$  增加而上升，並在超過 0.6V 後進入飽和狀態。值得注意的是，當測試溶液的 pH 值從酸性變化至鹼性 (pH 1 至 pH 11) 時，轉移曲線出現一致性的偏移。具體而言，較高的 pH 值會導致較低的飽和汲極電流，顯示出因氫離子濃度變化而導致感測表面附近閘極電位的變化。電流隨 pH 升高而下降的現象，表示氫離子數量減少，使得產生相同通道導通所需的閘極電壓上升。

商用的 2N7000 MOSFET 表現出相對穩定性，顯示出平滑的  $I_{DS}$ - $V_{DS}$  曲線。藉由這項穩定性，我們得以最小化非穩定因素的影響，將分析焦點集中於感測薄膜在 pH 感測與細胞量測上的優化表現。當 pH 濃度升高時，跨導特性會向負方向偏移，導致  $I_{DS}$ - $V_{DS}$  曲線逐漸變平。在飽和區中，我們根據飽和電流來判定氫離子的靈敏度。當氫離子濃度增加時，飽和電流會下降，呈現出線性關係。飽和電流變化的靈敏度可透過以下公式計算：

$$\text{pH current sensitivity} = \Delta I_{DS} / \Delta \text{pH}. \quad (1)$$

圖 9 顯示了整合以 MOCVD 成長的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  與  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  薄膜之 EGFET 裝置的 pH 感測反應。如圖 9(a) 所示，基於  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的感測器在 pH 值範圍 1–11 間展現出良好的線性關係，顯示出 6.31 mA/pH 的高電流靈敏度以及 98.9% 的線性度。這種優異的靈敏度可歸因於  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  材料本身所具有的氧空缺與寬能隙特性，這些特性有助於氫離子在薄膜表面的吸附，並強化閘極電位對通道電流的調控效果。此外，透過 MOCVD 成長所獲得的高結晶性與低缺陷密度也有助於穩定的電荷傳輸行為，進一步強化了器件的高 pH 靈敏度。

相比之下，如圖 9(b) 所示， $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  基感測器的電流靈敏度略低，為 4.31 mA/pH，但其線性度達到 99.6%，顯示其整體的 pH 反應更為穩定。 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  材料擁有尖晶石結構，在摻雜 Zn 後能形成更緻密且穩定的晶格，可能會降低表面活性位點的密度，從而略微降低氫離子的反應活性。然而，這種結構穩定性可減少外部干擾所造成的訊號波動，產生更平滑且可預測的輸出電流曲線。

相較之下， $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  感測薄膜在  $I_{DS}$ - $V_{GS}$  曲線中展現出更明顯的電壓位移，其靈敏度達 57.2 mV/pH， $R^2$  值高達 99.0%，如圖 10 所示。這表明  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  結構在捕捉氫離子及閘極控制方面的反應能力大幅提升，可能歸因於 Zn 雜後表面反應性增強與表面態分布更為理想。因此， $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  感測器在高靈敏度 pH 偵測方面展現出顯著潛力，適用於需偵測微弱訊號與高解析度量測的應用。

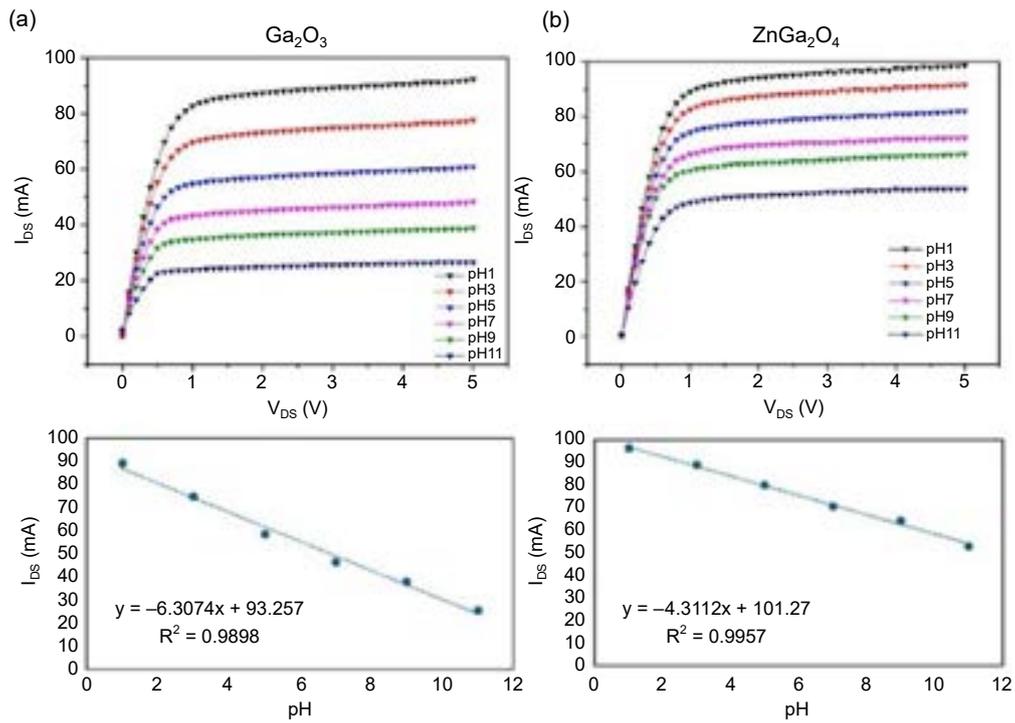


圖 9. (a)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  與 (b)  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  EGFET 感測器在不同濃度 pH 溶液中的飽和值感測曲線與劑量依賴特性之線性分析。

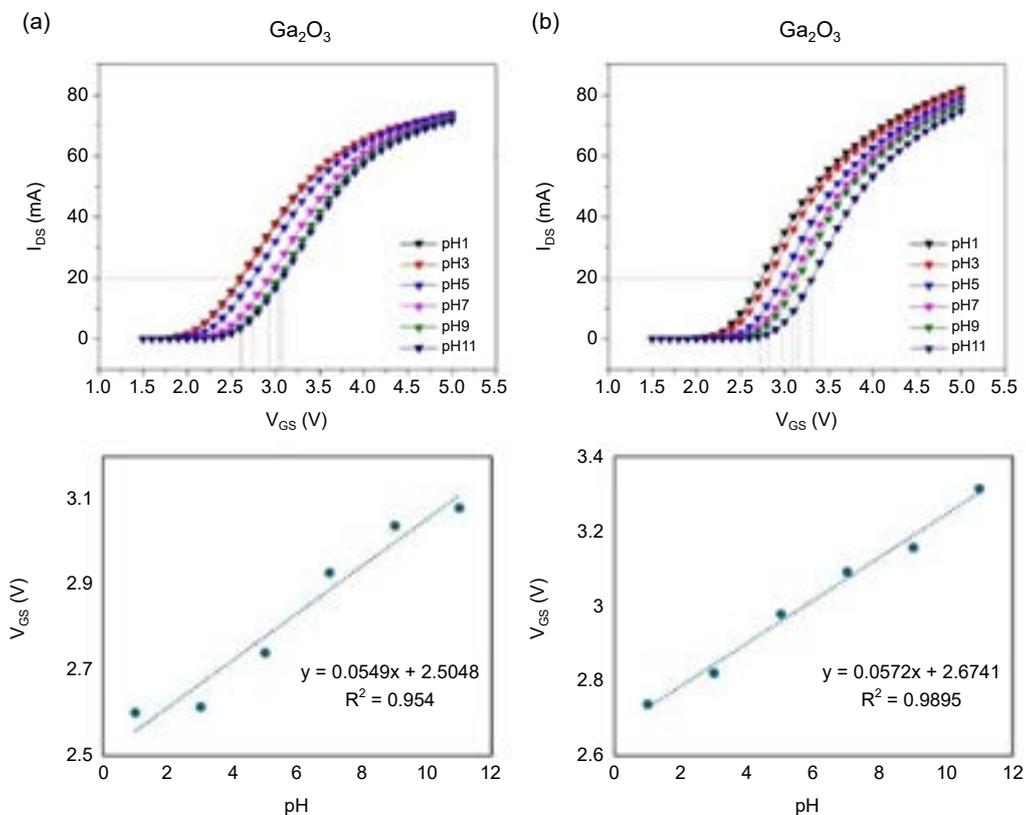


圖 10. (A)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  與 (B)  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  EGFET 感測器在不同濃度 pH 溶液中的轉移曲線與劑量依賴特性之線性分析。

### 3.2 葡萄糖感測

圖 11 展示了以不同感測材料製成之 EGFET 感測器裝置的葡萄糖感測性能。在 0–20 mg/mL 的葡萄糖濃度範圍內進行評估時， $\text{Ga}_2\text{O}_3$  為基礎的感測器展現出較高的靈敏度。其電流反應靈敏度為  $0.73 \text{ mA/mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，線性度達 95.6%；此外， $I_{\text{DS}}\text{-}V_{\text{GS}}$  電壓位移靈敏度為  $12.7 \text{ mV/mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，具有 94.9% 的線性相關係數。這些結果表明， $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜能有效進行閘極調控，並對葡萄糖濃度的變化提供穩定且可量測的電性響應。

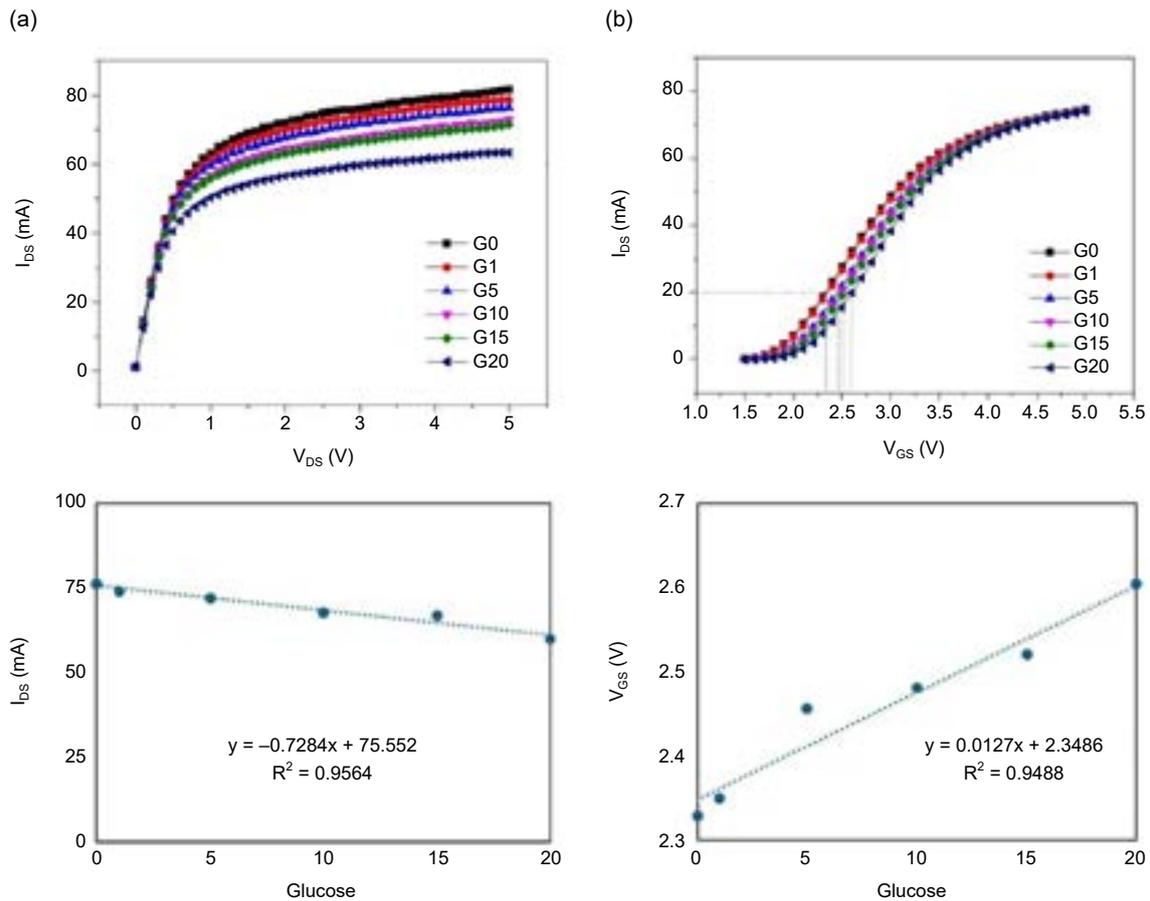


圖 11.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  EGFET 感測器在不同濃度葡萄糖溶液中的 (a) 飽和曲線與 (b) 轉移曲線及其劑量依賴特性之線性分析。

此外，採用  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  作為感測層的裝置在相同濃度範圍內也展現出優異的偵測能力。其電流反應靈敏度為  $0.92 \text{ mA/mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，線性度為 97.2%；電壓靈敏度則達  $25.3 \text{ mV/mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，相關係數為 96.6%。 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  感測器具有較高的電壓反應能力，可能歸因於其增強的表面電荷交互作用與電子傳輸特性，對於偵測低濃度變化特別有利 (圖 12)。

總體而言，這兩種感測薄膜皆對葡萄糖展現出穩定且線性的電性反應。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  提供較高的電流靈敏度，而  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  則展現出較高的電壓反應性。這些不同的特性顯示，感測材料的選擇可依據特定應用需求進行最佳化。

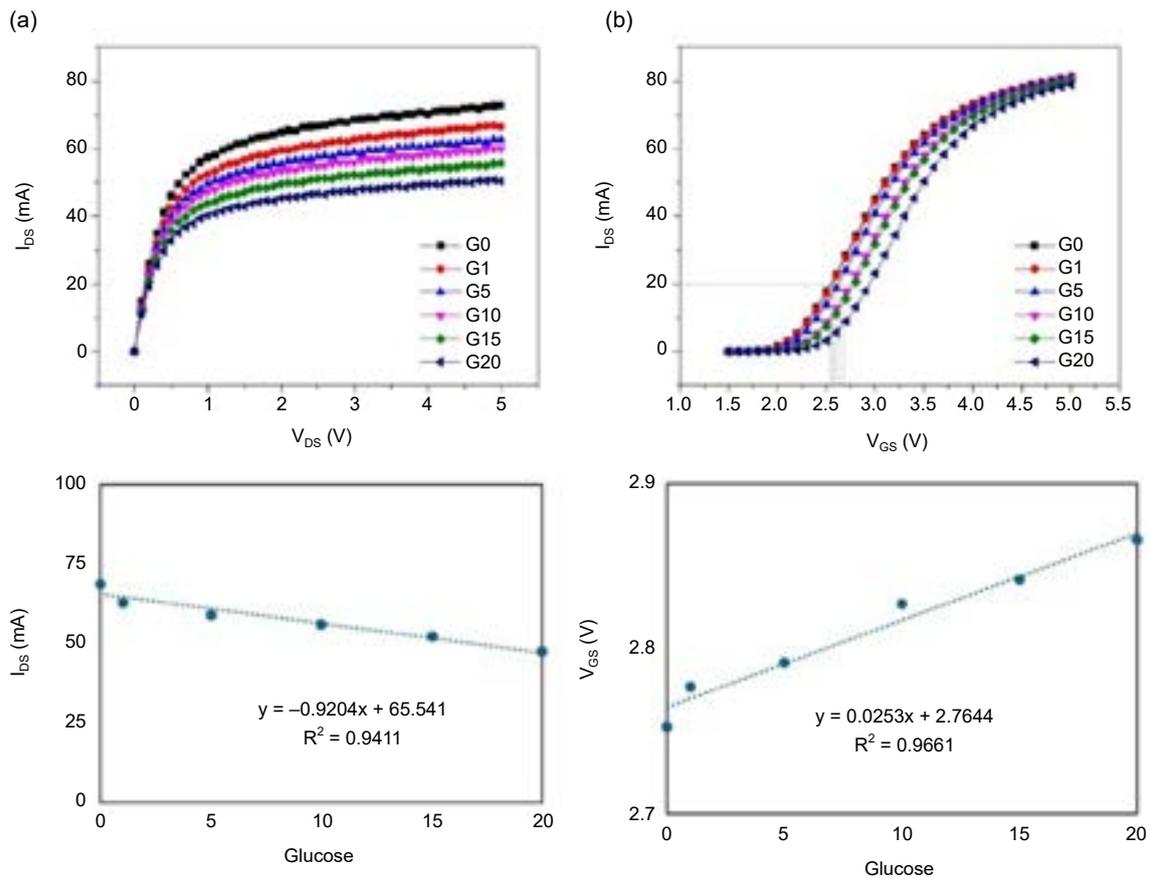


圖 12.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  EGFET 感測器在不同濃度葡萄糖溶液中的 (a) 飽和曲線與 (b) 轉移曲線及其劑量依賴特性之線性分析。

### 3.3 氨氮感測

本感測器為氧化鎵/石墨烯複合材料結構，其中氧化鎵提供高化學穩定性與選擇性吸附特性，石墨烯則具備高載子遷移率與優異導電性，能有效放大界面電荷變化的電性響應<sup>(11)</sup>。氨氮在水溶液中會與水反應生成氨與銨離子，此過程會伴隨  $\text{OH}^-$  濃度改變，進而影響複合薄膜表面之電荷佈局與功函數。氨分子及其離子可與氧化鎵表面的氧缺陷或羥基位點作用，同時在石墨烯層上引起電荷轉移效應，造成通道載子濃度與導通電流的變化，氨氮感測器的電流響應靈敏度定義為每單位氨氮濃度對應之閘極電壓變化量，量測時利用電流-電壓系統記錄閘極電壓與汲極電流之關係，並取接近 0.02 A 線性區段所對應之電壓差計算靈敏度。本研究針對 1000、700、500、300、100 及 1 mg/L 等不同濃度進行量測 (圖 13)，評估元件在不同濃度下的電性變化與靈敏度，以驗證其在環境監測與生醫應用上的可行性。

### 3.4 細胞活性感測

為驗證本研究製作之氧化鎵感測薄膜可應用於活細胞監測，選用人類非小細胞肺癌 A549 細胞株進行實驗。細胞培養至約 80% 融合後，以胰蛋白酶剝離並分裝，每組 10 萬個細胞，部分細胞經  $90^\circ\text{C}$  加熱 30 分鐘製成死細胞，再與活細胞依比例混合，製備 10%、25%、50% 及 100% 存活率之細胞群。培養兩日後，顯微觀察可清楚分辨懸浮的死細胞與貼

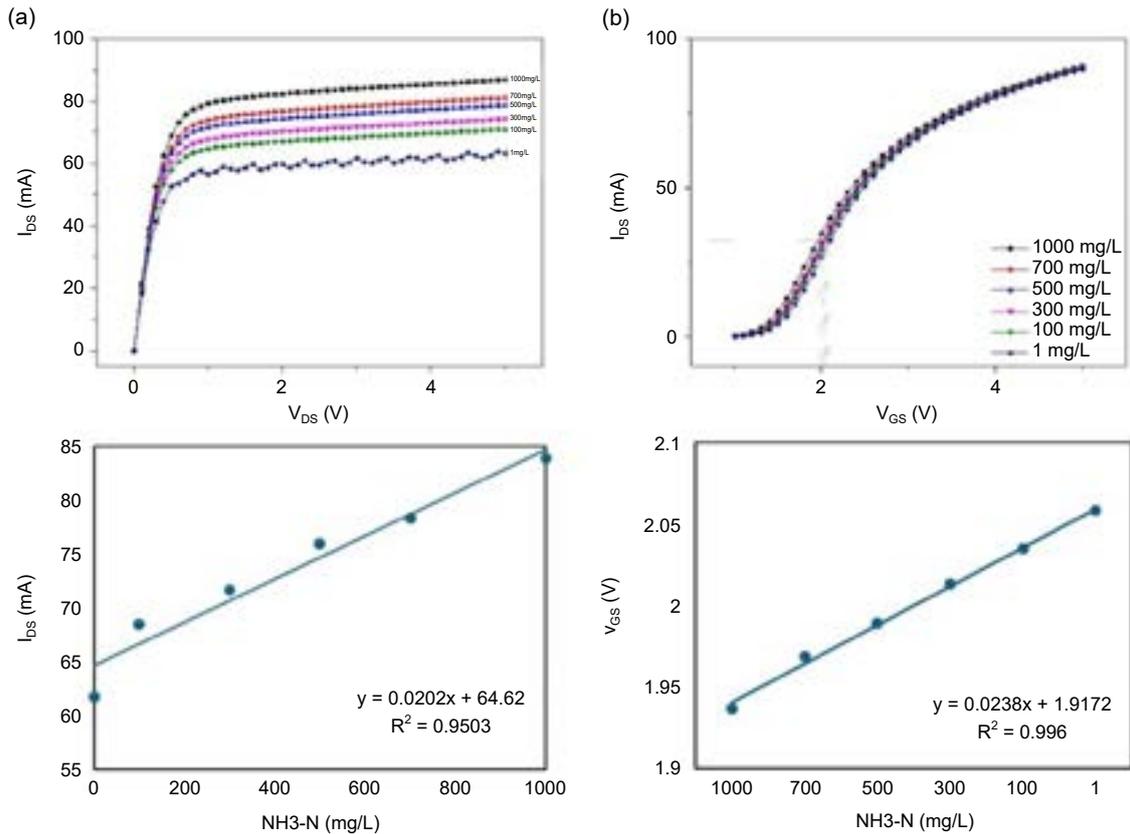


圖 13. 使用石墨烯－氧化鋅複合材料感測器在不同濃度葡萄糖溶液中的 (a) 飽和曲線與 (b) 轉移曲線及其劑量依賴特性之線性分析。

附的活細胞。利用本研究所製感測探頭進行分析，結果顯示細胞存活率與感測器之飽和曲線及轉換曲線呈線性關係，證實氧化鋅薄膜具檢測細胞活性的可行性，並可應用於後續生醫監測 (圖 14)。

### 3.5 生醫感測之文獻比較與分析

本研究針對不同金屬氧化物材料在 pH、葡萄糖及氨氮感測領域的應用進行系統性文獻比較，藉此凸顯本研究之技術突破與價值。在 pH 感測方面，氧化鋅與鋅鎵氧化物材料展現了優異的性能表現。本研究中， $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜型感測器具有 54.90 mV/pH 的靈敏度與  $R^2 = 0.954$  的線性度，而  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  感測器則達到 57.20 mV/pH 的靈敏度與  $R^2 = 0.990$ ，幾乎接近理想的 Nernstian 響應。與文獻中常見的  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{InGaO}$  等氧化物感測材料相比，本研究所開發之氧化鋅基材料不僅展現更高的靈敏度與穩定性，亦能提供最佳的訊號線性度 (表 1)。其優異性能的主要機制來自於寬能隙半導體特性與表面缺陷態，能有效感知氫離子濃度變化，並藉由能障高度調控通道載子濃度，產生明顯的電性響應。

在葡萄糖感測領域，氧化鋅基感測器展現了優異的非酵素型檢測特性。本研究中 EGFET 感測器表現出良好線性度，並具有快速響應與穩定訊號的特性。與文獻中常見的  $\text{ZnO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{NiO}$  等非酵素型材料相比，氧化鋅基材料具有更佳的穩定性與選擇性，尤其在長時間測試下仍能保持靈敏度，不易因酵素失活或環境因素而衰退。其感測機制主要來自於

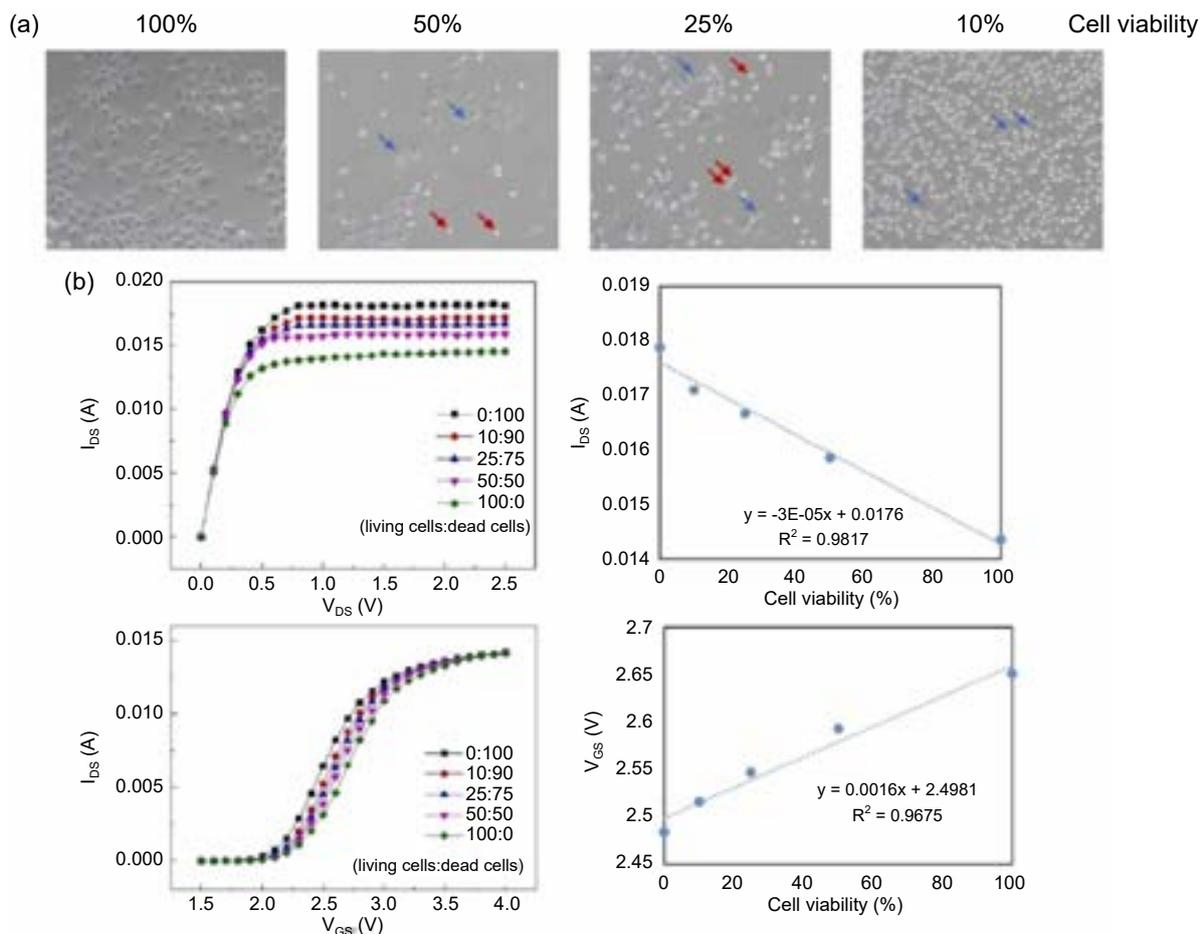


圖 14. 以  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  EGFET 感測器進行細胞活性檢測。(a) 不同細胞活性條件下 A549 細胞的形態，紅色箭頭為死亡細胞，藍色箭頭為存活細胞。(b) 不同細胞活性溶液 (0–100%) 下感測器的  $I_{DS}$ - $V_{DS}$  曲線。(c) 不同細胞活性溶液下感測器的轉移特性曲線。

表 1. 不同元件材料之 pH 靈敏度文獻比較。

Sensing Material	Preparation Method	Structure	Sensitivity (mV/pH)	Reference
$\text{TiO}_2$	E-gun	Nano rod	37.73	(12)
$\text{ZnO}$	RF Sputtering	Nano Film	34.82	(13)
$\text{InGaO}$	RF Sputtering	Thin film	43.70	(14)
$\text{MoO}_3$	Sol-gel	Thin film	53.21	(15)
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	MOCVD	Thin film	54.90	(6)
$\text{ZnGa}_2\text{O}_4$	MOCVD	Thin film	57.20	(6)

氧化鎵表面缺陷與氧吸附能力，能促進葡萄糖分子氧化反應，產生電子轉移並調控通道載子濃度，進而引發明顯的電流變化 (表 2)。

表 2. 不同元件材料之葡萄糖靈敏度文獻比較。

Sensing Material	Preparation Method	Structure	Sensitivity (mV/mg ml <sup>-1</sup> )	Reference
CuO	Solution processing	Nano wire	16.82	(16)
SnO <sub>2</sub> /ITO	RF Sputtering	Thin film	25.60	(17)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RF Sputtering	Thin film	15.82	(18)
β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MOCVD	Thin film	5.30	(6)
ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MOCVD	Thin film	19.10	(6)

氨氮濃度是水質檢測與環境監控的重要指標，傳統的檢測方式多依賴於比色法、滴定法或離子選擇電極 (ion selective electrodes, ISE)，雖然準確度高，但通常需要繁複前處理，且難以實現即時連續監測。近年來，半導體式感測器因具備高靈敏度、快速響應及小型化的優勢，逐漸成為氨氮檢測的研究重點。本研究中，以 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 石墨烯複合材料為感測層之 EGFET 元件其展現穩定的電流響應，相較於過去報導 SnO<sub>2</sub>、ZnO 與 WO<sub>3</sub> 等材料，Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基感測器具有更高的化學穩定性與耐蝕性，適合長期應用於環境水質監測、生化製程管控與臨床檢測 (表 3)。

表 3. 不同元件材料之氨氮靈敏度文獻比較。

Sensing Material	Preparation Method	Structure	Sensitivity (mV/mg ml <sup>-1</sup> )	Reference
La <sub>10</sub> Si <sub>3</sub> MgO <sub>26</sub> -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hydrothermal	Soild electrolyte	6.55	(19)
PANI/POPD/Ag	Electropolymerization	All-solid-state electrode	6.19	(20)
Inkjet-printed graphene/ISM	Inkjet printing, drop-casting	Flexible solid-contact ISE	6.4	(21)
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @Sn/GO	Hydrothermal	nano rod	23.8	(7)

## 四、生物相容性與薄膜穩定性

### 4.1 穩定性測試

先前的實驗已證明，使用兩種製程所製作的感測器對不同 pH 值具有優異的測量靈敏度。然而，對於設計用於液體浸泡環境的感測器而言，其對環境變化的靈敏度是一項關鍵因素。為評估其短期環境反應，我們進行了遲滯效應量測，從 pH 7 開始，每 5 分鐘變更一次 pH 值。pH 循環順序為：pH 7 → pH 5 → pH 7 → pH 9 → pH 7，整個循環在 25 分鐘內完成。首先，檢測 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的遲滯特性。由圖 15(a) 可見，當 pH 降至酸性值 5 時的反應為 -0.128 V，而當 pH 上升至 9 時則為 0.187 V，且在完成一個循環並返回至 pH 7 後，未觀察到明顯偏離初始值的情形。圖 15(b) 顯示 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 製程下的遲滯效應，其表現與 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 製程類似，在循環結束後亦展現良好的穩定性。

在微環境研究中，長期穩定性是關鍵。因此，感測器壽命的穩定性測試具有重要意義。為了評估長期穩定性，我們分析了漂移特性。在漂移特性量測模組中使用 AD620 作為訊號

放大器。結果如圖 15(c) 所示。在 DMEM 培養基中  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的預估漂移速率分別為 0.2 mV/h； $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的漂移速率為 0.3 mV/h。結果顯示，在 pH 7 緩衝液中， $\text{Ga}_2\text{O}_3$  以及  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  材料在短期與長期測試中均展現良好穩定性。

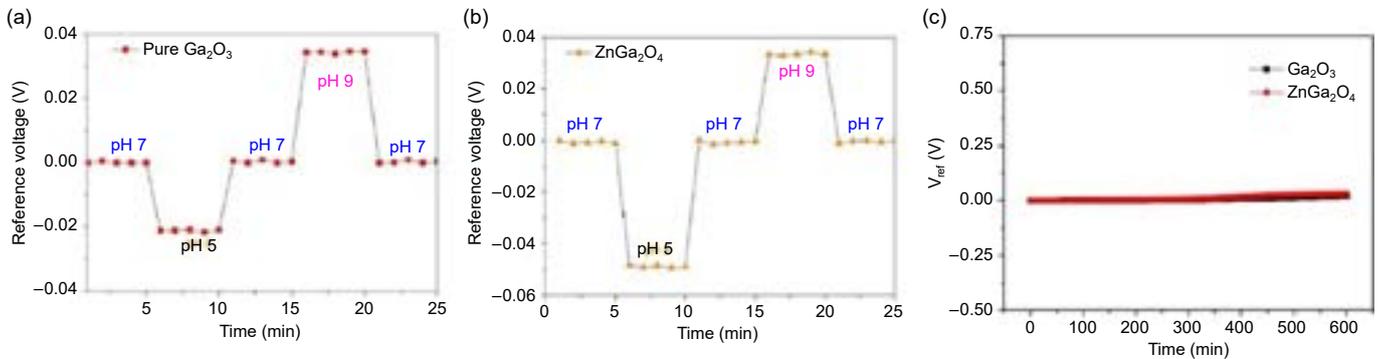


圖 15. (a)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  以及 (b)  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  EGFET 感測器在遲滯效應之量測情況。(c)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  以及  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  感測器之漂移特性。

## 4.2 生物相容性

為進一步開發可用於微環境中葡萄糖變化監測的裝置，必須評估其對細胞的影響。我們透過細胞形態觀察與 MTT 測試進行了初步驗證，以評估感測探針對細胞代謝的影響。首先，將感測探針浸入培養基中。由圖 16(a) 可見，第零天時的細胞尚未完全貼附，但整體形態呈圓形且完整。圖 16(b) 顯示與感測裝置共培養三天後的細胞形態：細胞排列整齊且完全貼附，顯示其生長狀況良好，至少在三天內未產生細胞毒性。此外，感測晶片周圍亦未觀察到有毒性空洞，這對後續測試相當有利。未來可進一步探討透過晶體表面改質來防止細胞附著於感測區，以最大程度降低干擾因素。為從另一個角度評估細胞代謝與活性，我們使用 MTT 測試。其機制是透過粒線體將 MTT 代謝產生紫色的 formazan，該物質可被 DMSO 溶解，進一步透過比色分析估算細胞數量。此測試使用 Hs68 皮膚纖維母細胞作為正常細胞進行毒性分析，培養條件僅需 DMEM 與 FBS，無須額外添加劑，因此具高度實用價值。圖 16(c) 的結果顯示，無論何種感測器對細胞活性的影響皆極小。綜合細胞形態與代謝分析結果，證實所開發之裝置對細胞代謝影響甚微，顯示其在微環境監測上的應用具有高度潛力。

## 五、結論

本研究成功利用多種製程技術製備高品質氧化鎵及其衍生複合薄膜，並系統性探討其於非酵素型生醫感測器的應用潛力。藉由調控制程參數與材料結構，實現了對酸鹼值、葡萄糖與氨氮等多項生理與環境指標的高靈敏檢測。結果顯示，氧化鎵基薄膜具有優異的化學穩定性、生物相容性及長期操作穩定性，能在無需酵素修飾的情況下維持高靈敏度與快速響應，降低成本並延長使用壽命。特別是 MOCVD 製備的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  薄膜，具高結晶性與單相純度，進一步提升了感測器的穩定性與重現性。此外，本研究亦證實此平台可應用於 A549 細胞株之存活率監測，顯示其在即時細胞狀態分析上的可行性。綜合而言，氧化鎵基半導體材料具備作為多功能、低成本、高可靠度生醫感測平台的巨大潛力，未來可望推廣至臨床監測、疾病預防及水質檢測等領域，為跨域整合之感測技術發展奠定基礎。

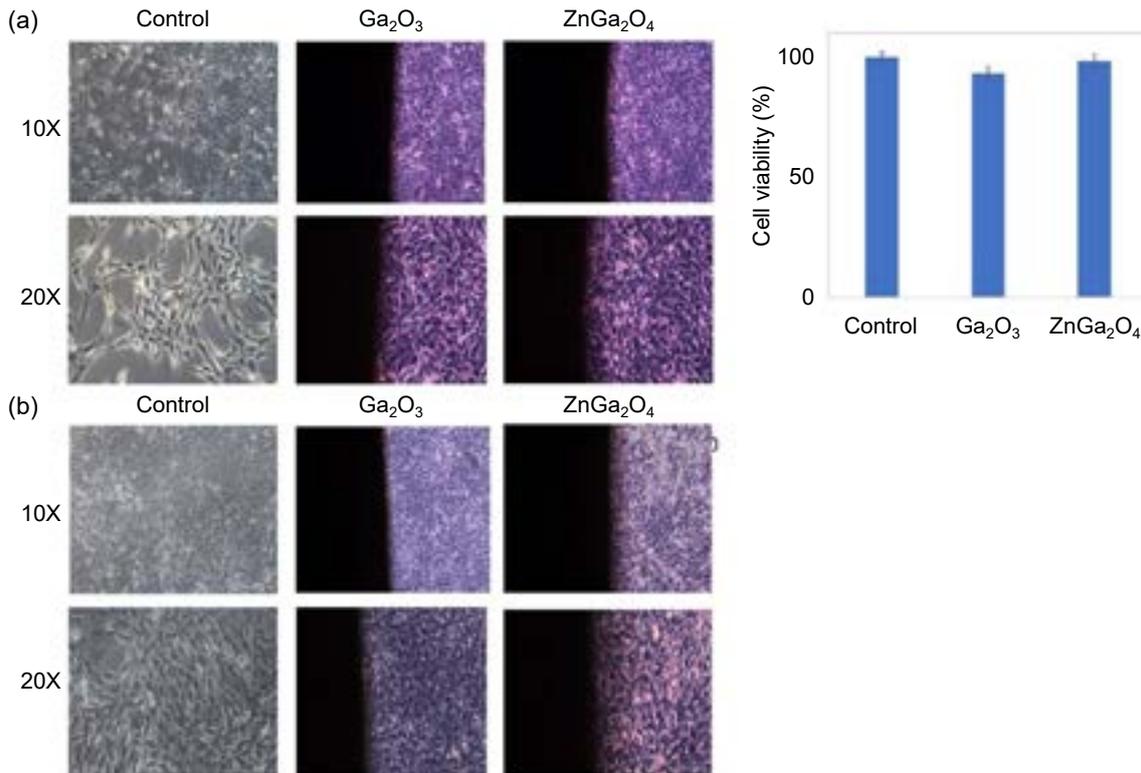


圖 16. 與人類正常纖維母細胞 HS68 cell line 共培養的探針之細胞毒性評估。(a) 第 0 天與 (b) 第 3 天的共培養情況。(c) 細胞毒性之量化分析。

## 參考文獻

1. Timothy C Dunn, Yongjin Xu, Richard M Bergenstal, Wataru Ogawa & Ramzi A Ajjan, *Diabetes Technology & Therapeutics*, **25**, S-65-S-74 (2023).
2. Connie W Tsao, *et al.*, *Circulation*, **147**, e93-e621 (2023).
3. Keren Papier, Anika Knuppel, Nandana Syam, Susan A Jebb & Tim J Key, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **63**, 426 (2023).
4. Hsin-Yu Chou, Jung-Lung Chiang, Chang-Tze Ricky Yu, Jo-Mei Maureen Chen & Dong-Sing Wu, *Sensors and Actuators A: Physical*, **349**, 114071 (2023).
5. Anoop Kumar Singh, *et al.*, *ACS Applied Electronic Materials*, **7**, 512 (2025).
6. 張耀錡, 以氧化鎵與氧化鎵鋅薄膜研製酸鹼與葡萄糖感測器與其特性研究, 國立中興大學, 台中, (2025).
7. Rekha Pilliadugula & N Gopala Krishnan, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **112**, 105007 (2020).
8. Xianghu Wang, Fabi Zhang, Katsuhiko SAITO, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio & Qixin Xini Guo, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **75**, 1201 (2014).
9. Tae Jong Hwang & Jong Su Kim, *Journal of the Korean Physical Society*, **1** (2025).
10. Jong Su Kim, Jin Su Kim & Hong Lee Park, *Solid State Communications*, **131**, 735 (2004).
11. 吳耕宏, 氧化鎵摻錫/氧化石墨烯複合材料之研製及其在水體氨氮感測器之應用, 國立中興大學, 台中, (2025).
12. Jung-Chuan Chou & Cheng-Wei Chen, *IEEE Sensors Journal*, **9**, 277 (2009).
13. Sheng-Joue Young, Lin-Tzu Lai & Wei-Lun Tang, *IEEE Sensors Journal*, **19**, 10972 (2019).
14. Chia-Hsun Chen, Shu-Bai Liu & Sheng-Po Chang, *Coatings*, **11**, 929 (2021).
15. Tingke Rao, Jialin Li, Wen Cai, Min Wu, Jie Jiang, Peng Yang *et al.*, *ACS Omega*, **6**, 32297 (2021).
16. Ashwini Kumar Mishra, Deepak Kumar Jarwal, Bratindranath Mukherjee, Amit Kumar, Smrity Ratan & Satyabrata Jit, *IEEE Sensors Journal*, **20**, 5039 (2020).

17. Cheng-Wei Liao, Jung-Chuan Chou, Tai-Ping Sun, Shen-Kan Hsiung & Jui-Hsiang Hsieh, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **123**, 720 (2007).
18. Chun Fu Lin, Chyuan Haur Kao, Chan Yu Lin, Chia Shao Liu & Yi Wen Liu, *Scientific Reports*, **9**, 3078 (2019).
19. Lei Dai, Yongguang Liu, Wei Meng, Guixia Yang, Huizhu Zhou, Zhangxing He *et al.*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **228**, 716 (2016).
20. Yating Kan, Chenhua Han, Ying Ye, Xiao Zhang, Yuanfeng Huang, Liang Xing *et al.*, *International Journal of Electrochemical Science*, **11**, 9928 (2016).
21. Sara Kriva i , Željka Bo ek, Marko Zubak, Vedran Koji & Petar Kassal, *Talanta*, **279**, 126614 (2024).

## 作者簡介

周鑫佑先生為國立中興大學組織工程與再生醫學博士學程博士，現為國立中興大學材料系博士後研究員。

Dr. Hsin-Yu Chou received his Ph.D. in Ph.D. Program Tissue Engineering and Regenerative Medicine from National Chung Hsing University. He is currently a Postdoctoral Researcher in the Department of Materials Science and Engineering at National Chung Hsing University.

江維翔先生為國立陽明交通大學光電工程博士，現為國立中興大學材料系博士後研究員。

Dr. Wei-Hsiang Chiang received his Ph.D. in the Department of Photonics from National Yang Ming Chiao Tung University. He is currently a Postdoctoral Researcher in the Department of Materials Science and Engineering at National Chung Hsing University.

張耀錡先生現為國立中興大學材料系碩士生。

Mr. Wei-Hsiang Chiang is currently a M.S. student in the Department of Materials Science and Engineering at National Chung Hsing University.

吳耕宏先生現為國立中興大學材料系碩士生。

Mr. Keng-Hung Wu is currently a M.S. student in the Department of Materials Science and Engineering at National Chung Hsing University.

江榮隆先生為國立中山大學電機工程博士，現為國立勤益科技大學前瞻電資科技研究所副教授。

Dr. Jung-Lung Chiang received his Ph.D. in Electrical Engineering from National Sun Yat-sen University. He is currently an Associate Professor in the Graduate Institute, Prospective Technology of Electrical Engineering and Computer Science at National Chin-Yi University of Technology.

武東星先生為國立中山大學電機工程博士，現為國立暨南大學校長兼應用材料及光電工程學系講座教授。

Dr. Dong-Sing Wu received his Ph.D. in Electrical Engineering from National Sun Yat-sen University. He is currently a Chair Professor in the Department of Applied Materials and Optoelectronic Engineering and the President of National Chi Nan University.

# 新穎準二維半導體製備與特性調控

## Fabrication and Engineering of Novel Quasi Two-dimensional Semiconductors

陳怡誠、王詠鈞、朱英豪

Yi-Cheng Chen, Yong-Jyun Wang, Ying-Hao Chu

隨著現代微電子技術的快速發展，矽因其適中的能隙、穩定的物理與化學性質，以及與高品質原生氧化層的界面特性，長期以來一直是半導體元件的核心材料，然而，當製程節點縮小至 10 奈米以下，矽材料逐漸面臨諸如載子遷移率下降、短通道效應與界面缺陷等挑戰，促使研究人員積極尋求具備高性能與新穎物理特性的替代材料，其中，準二維半導體  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  因其高電子遷移率、環境穩定性及可自發生成高介電常數原生氧化層  $\text{Bi}_2\text{SeO}_5$ ，在次世代元件中展現極大潛力， $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  可透過多種製程方法合成，如化學氣相沉積 (chemical vapor deposition, CVD)、分子束磊晶 (molecular beam epitaxy, MBE) 與脈衝雷射沉積 (pulsed laser deposition, PLD)，並能實現異質整合與極限尺寸電晶體架構 (如鱗式場效電晶體 (fin field-effect transistor, FinFET) 與環繞閘極場效電晶體 (gate all around field effect transistor, GAAFET))，此外，其材料本身亦具備鐵電性、熱電性與量子效應等多樣物理特性，使其在邏輯、記憶、感測與能源元件中具備應用潛力，本文探討  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  於材料成長、元件整合與特性調控的可行性與發展。

With the rapid advancement of modern microelectronics, silicon has long served as the core material for semiconductor devices due to its moderate bandgap, stable physical and chemical properties, and high-quality interface with its native oxide layer. However, as process node scales down to below 10 nm, silicon increasingly faces challenges such as reduced carrier mobility, short-channel effects, and interface defects. This has driven researchers to actively seek alternative materials with superior performance and novel physical properties. Among them, quasi-two-dimensional semiconductor  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  has shown great potential for next-generation devices, owing to its high electron mobility, environmental stability, and ability to spontaneously form a high-k native oxide layer ( $\text{Bi}_2\text{SeO}_5$ ).  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  can be synthesized using various fabrication techniques, including chemical vapor deposition (CVD), molecular beam epitaxy (MBE), and pulsed laser deposition (PLD), and can be integrated into advanced transistor architectures. Furthermore, the material exhibits diverse physical properties, making it a promising candidate for applications in logic, memory, sensing, and energy devices. This article explores the development and research prospects of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  in material growth, device integration, and property engineering.

## 一、簡介

矽自 1950 年代末積體電路 (integrated circuit, IC) 問世以來，一直是主導微電子領域的半導體材料，主要是因為其適中的能隙 (約 1.1 eV)、優異的化學穩定性，以及在地殼中的豐富含量，這些特性使得矽能夠承載複雜的製程並推動半導體產業的持續發展，此外，矽的原生氧化物 (二氧化矽) 不僅能作為保護層使矽免於污染，也因其介電特性以及與矽之間優異的介面品質，而被大量運用在矽基場效電晶體 (field-effect transistor, FET) 中的閘極介電層，然而，隨著摩爾定律的推進，當 IC 尺寸縮小至 10 奈米以下節點時，矽基製程面臨多項挑戰，如界面缺陷、短通道效應、載子遷移率下降與厚度不均等問題，因此，為了延續摩爾定律，研究人員投入大量的資源探索新穎半導體材料，包含：矽鍺 (SiGe)、鍺 (Ge)、III-V 族半導體、氧化物半導體以及二維材料 (2D materials) 等，其中原子級厚度的二維材料出現，為探索奈米尺度的低維物理及設計創新功能元件開啟了全新的平台，早期研究主要集中於「經典」二維材料，例如石墨烯、過渡金屬二硫族化合物 (TMDs, 如  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$ )、黑磷、拓撲絕緣體 (如  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )，以及單層元素 (矽烯、錫烯、鍺烯、銻烯和砷烯) 等，這些層狀材料可被視為本質二維材料，因為其相鄰層間的作用力是弱的凡德瓦力 (van der Waals force, vdW)，而非強共價鍵，因此層與層之間形成了凡德瓦爾間隙，另一類層狀材料則是由帶有正電或負電的原子層組成，這些層由具電荷的陽離子或陰離子隔開，因此，這些層是由弱的靜電作用力維繫，並可被定義為層狀準二維 (quasi-2D) 材料，然而，這些材料不像矽一樣具有高穩定的原生氧化層，使其難以撼動矽的主導地位，儘管已有許多研究致力於改善氧化層，但相較於矽/二氧化矽的界面，這些材料的氧化層往往具有非化學計量比與高度缺陷，為尋找可行替代材料，自 2017 年以來，科學家發現了一種具備高電子遷移率且具空氣穩定性的準二維半導體-  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  (BOSe)。

BOSe 為正方晶 (tetragonal) 結構 ( $a = b = 3.891 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.213 \text{ \AA}$ )，因其有趣的基礎物理性質及在元件應用上的表現而受到矚目，BOSe 可透過多種製程方法製備低維度材料，包括化學氣相沉積、分子束磊晶、脈衝雷射沉積，以及溶液輔助法，這些多樣的合成方法，結合 BOSe 高度對稱的晶體結構，使得研究人員能夠獲得各種形貌的材料，例如在雲母上的凡德瓦磊晶、生長在氧化物單晶  $\text{SrTiO}_3$  上磊晶，以及在  $\text{SiO}_2$  的多晶沉積和自支撐二維晶體，除優異的電子特性外，BOSe 經由熱氧化、紫外輔助插層氧化與氧電漿氧化等方式可形成原生氧化層  $\text{Bi}_2\text{SeO}_5$  (BSO)，其具有原子級平坦的介面，BSO 具備高介電常數 ( $\epsilon = 15 - 20$ )，可作為理想的閘極介電層應用於 BOSe/BSO 自組裝場效電晶體中，BOSe 擁有獨特的缺陷結構，在低溫 1.9 K 下，載子遷移率可達約  $28,900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  在室溫下遷移率約為  $450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，以及優異的次臨界擺幅 ( $SS \sim 65 \text{ mV/dec}$ ) 利用這個特性，科學家已經能利用這個材料開發出超越矽基的次世代半導體元件。

利用 BOSe/BSO 系統的獨特優勢，研究人員已成功開發出多種先進電晶體架構 (圖 1)：

- (1) 鰭式場效電晶體：相關研究已實現有效的鰭狀通道長度縮至 1.8 nm 的 3D FinFET<sup>(1)</sup>，近期更透過磊晶技術，利用絕緣基板上的原子級階梯來控制 BOSe 鰭狀結構的成核位置與平面上的軸向，成功製備出高密度、單一軸向的二維 BOSe 多鰭場效電晶體 (multi-FinFET)<sup>(2)</sup>，這種基於磊晶整合的 BOSe/BSO 鰭-氧化層異質結構所製作的 2D multi-FET，展現出高效能與優異的元件穩定性，透過離子束蝕刻等技術，預期可藉由改善基板階梯結構，實現更高階、有序排列的 BOSe 鰭狀陣列；
- (2) 環繞式閘極場效電晶體：透過磊晶單晶三維

整合 (M3D) 技術，可將 BOSe/BSO 系統與多層石墨烯等材料交替堆疊應用於多層堆疊的 GAAFET 結構<sup>(3)</sup>，突破了矽基技術在功耗微縮上的限制，透過原子級平坦介面與超薄的等效氧化層厚度 (equivalent oxide thickness, EOT)，所製備的 2D BOSe/BSO GAAFET 展現出優異的閘極控制效率、優異的電性表現以及元件穩定性。

此外 BOSe 材料本身的高載子遷移率，使得該系統中具有多種新穎物理現象，例如磁阻效應、強烈的量子振盪 (shubnikov-de haas effect, SdH) 以及強烈的自旋軌道耦合，除了特殊的電子與電荷傳輸特性外，BOSe 還具有多種功能以及物理特性，例如鐵電性<sup>(4)</sup>、鐵彈性<sup>(5)</sup>及熱電性<sup>(6)</sup>，因此，BOSe 在電子學、光電子學、感測器及能源技術等領域展現出強大的應用潛力。



圖 1. 準二維 BOSe 特性與發展<sup>(1-3, 7-10)</sup>。

## 二、研究成果

### 2.1 製備 BOSe 薄膜

在先進電子與光學領域中，對材料的尺寸、厚度與晶體品質有著極高的要求，因此，材料的合成往往是研究後續材料特性的第一步，在不同的應用需求中，研究人員提出了各種合成方式來成長高品質且具高結晶性 BOSe，包括化學氣相沉積<sup>(11)</sup>、分子束磊晶<sup>(12)</sup>、機械剝離<sup>(13)</sup> 以及脈衝雷射沉積<sup>(14)</sup>，此外，由不同合成方法製得的材料在結構與性質上會存在差異，在二維材料的成長過程中，選擇適當的基板是一個關鍵步驟，BOSe 具有獨特的層狀結構與強的鍵結特性以及層間靜電作用力，這些特性使得在氣相沉積過程中能夠製備出超薄的 BOSe 層，尤其是雲母基板因其化學惰性，且與 BOSe 之間有相對較弱的相互作用，成為 BOSe 成長的一個平台，這使得可以精確控制 BOSe 在雲母上沿著 [001] 晶軸方向的自組裝成長，然而，BOSe 與雲母 [001] 面存在晶格不匹配，導致合成出的 BOSe 晶體在內平面方向上呈隨機軸向排列，而 SrTiO<sub>3</sub> (a = b = 3.905 Å) 則與 BOSe 有極佳的晶格匹配為高品質、大面積 BOSe 薄膜的生長提供了良好的成長平台，最常使用的是化學氣相沉積是一種控制氣相反應在基板表面沉積薄膜的製程，具有高形貌與結晶性可控性，因此廣泛應用於大面積高品質二維材料的製備，由於 BOSe 的層狀結構，在化學氣相沉積成長過程中易形成超薄且側向尺寸大的二維晶體，常用的前驅物為高純度的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>，成長機制主要包括前驅物的蒸發、氣相傳輸與在基板表面的沉積，在部分條件下，還需引入氧氣以進一步控制膜層的厚度與組成，確保薄膜品質與穩定性。

本研究採用脈衝雷射沉積法成長高品質的 BOSe 薄膜，脈衝雷射沉積法是一種用於開發特定組成之先進材料的技術 (圖 2(A))，可用於快速驗證該材料是否可以合成與應用，利用

脈衝雷射轟擊靶材，可精確地將材料轉移至薄膜中，雷射剝蝕是一種基於雷射光與材料之間強烈交互作用的技術，能以化學計量比準確地轉移材料組成，具有沉積速率快、可成長高品質晶體薄膜、成分轉移準確，並且能成長各類複雜材料等優勢，可以在單一腔體內，製備多層結構，且脈衝雷射沉積法成長速率約為化學氣相沉積的十倍，為製備 BOSe 元件開發提供一個有效平台，本研究利用脈衝雷射沉積法成功開發出 BOSe 薄膜，X 光繞射 (X-ray diffractometer, XRD) 技術驗證磊晶薄膜的結構資訊，繞射峰結果顯示，BOSe 薄膜沿 (00L) 方向在單晶基板上生長，且未觀察到任何雜相，如圖 2(b) 所示，並且透過 RSM 的量測 (圖 2(c))，可清楚的觀察 BOSe 薄膜是磊晶生長在 STO 單晶基板上，我們進一步透過 TEM 清楚看到原子級的影像 (圖 2(d))，說明薄膜品質不錯，另外，表面平整度對整合元件特性與製造上會有相當的影響，RHEED 是一種用來實時監控材料成長的技術圖 2(e)，成長前，先定義出 STO 基板晶軸方向 [100] (圖 2(f))，並實時監控成長時繞射條紋的變化，成長後的 BOSe 具有條狀繞射條紋 (圖 2(g-h))，證實所生長之 BOSe 薄膜亦具原子級平整度，有利於後續元件的製作與整合。

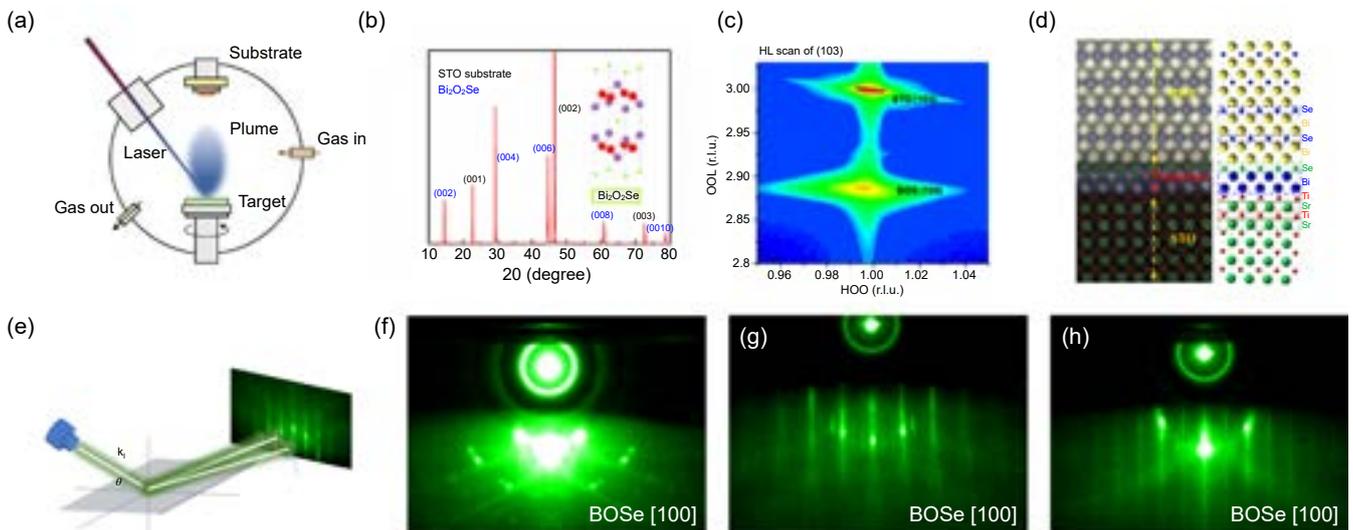


圖 2. BOSe 薄膜結構鑑定 (a) 脈衝雷射製程示意圖、(b) XRD 繞射、(c) RSM、(d) TEM、(e) RHEED 示意圖和 (f-h) RHEED 繞射結果

## 2.2 原生高介電氧化層 (Native high k dielectric oxide layer)

為了在二維 BOSe 材料上形成高品質的原生介電層，目前已開發出三種主要氧化技術：(1) 透過熱退火處理，可將 BOSe 氧化為結晶態 BSO，形成具有原子級銳利介面與可控厚度的氧化層，類似傳統 Si/SiO<sub>2</sub> 系統，且缺陷密度較低，有助於提升元件的穩定性與性能；(2) 其次，氧氣電漿氧化可快速將 BOSe 表面轉化為非晶態 Bi<sub>2</sub>SeO<sub>5</sub>，此方法加工速度快且製作出的場效電晶體具有優異的開關電流比；(3) 紫外線輔助插層氧化，則以 185 nm 紫外光激發臭氧產生活性自由基，在較低溫 (120 °C)、短時間 (3.5 分鐘) 條件下，促進 Se 層插層氧化，同時保留 BOSe 層狀骨架結構，生成層狀且單晶的 BSO 磊晶層，並合成與 BOSe 鱗狀結構晶格匹配的原子級平坦介面，此法不僅適合溫度敏感的元件應用，亦有助於精確整合高介電常數氧化層至通道中，並進一步提升二維電晶體的可靠性與性能。

本研究採用熱退火技術將 BOSe 磊晶薄膜成功氧化，形成原生的 BSO 高介電常數 (high-k) 介電層 (如圖 3(a) 所示)，為驗證氧化效果與結構品質，我們進行了 X 光繞射分析，如圖 3(b) 所示，針對在 STO 基板上形成的 BOSe/BSO 異質結構進行  $\theta$ - $2\theta$  掃描，結果清晰地顯示了來自 BOSe、BSO 的 (00L) 系列繞射峰以及 STO 基板的 (00L) 訊號，且並無其他雜相存在，此結果證實 BOSe 薄膜可透過適當的熱退火製程，將 BOSe 磊晶層氧化成高品質、具特定結晶取向的 BSO 介電層，同時與 STO 基板維持良好的磊晶關係，在此原生 BSO 介電層上，亦可再次磊晶成長 BOSe 半導體層，這對於設計的多層二維材料元件結構是重要的。在介電特性方面，此 BSO 層其等效氧化物厚度可低至 0.95 nm 圖 3(b)，展現出優異的介電性能，具有作為閘極介電層的應用潛力。為進一步確認化學價態的轉變，我們採用了 X 光光電子能譜 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 分析 (圖 3(d) 和圖 3(e))，分析結果明確指出，硒 (Se) 元素的價態在氧化前後，從 BOSe 中的 -2 價 (對應圖中紅色光譜線所示) 轉變為 BSO 中的 +4 價 (對應圖中藍色光譜線所示)，此價態的轉變說明 BOSe 已完全氧化成 BSO 介電層，並且確認氧化層中無明顯殘留的半導體相，這些結果說明了熱退火法是製備高品質 BOSe/BSO 異質結構的有效方式。

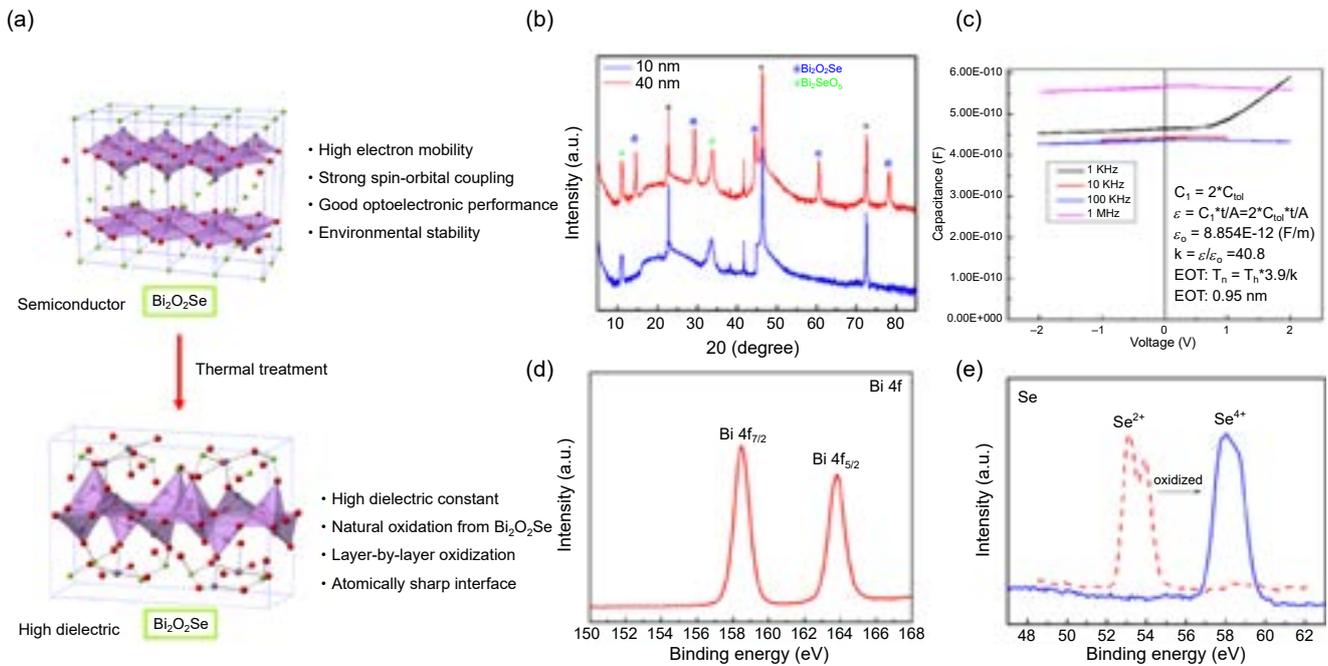


圖 3. 原生氧化層結構、成分與特性分析：(a) 氧化示意圖、(b) XRD 繞射結果、(c) 介電特性、(d) Bi 能譜和 (e) Se 能譜變化。

### 2.3 P 型半導體調控

對於潛在的半導體材料，能夠有效調控其載子濃度與導電類型 (N 型或 P 型) 是應用於半導體元件的重要材料特性，針對 BOSe 材料，本研究透過摻雜實現 P 型導電特性，利用缺陷化學原理，將二價的鋅離子 (Zn<sup>2+</sup>) 引入晶格中取代三價的鉍離子 (Bi<sup>3+</sup>)，預期將會產生電洞作為多數載子，進而獲得 P 型半導體。為此，我們採用了脈衝雷射摻雜 (pulsed laser doping) 技術將 Zn 摻入 BOSe 薄膜中，為了評估 Zn 摻雜的可行性與穩定性，我們進行了第一原理

理論計算，計算模擬了 Zn 原子在 BOSe 晶格中不同位置的可能性，包括取代 Bi、O、Se 原子，以及佔據晶格間隙位置，生成能 (formation energy) 的計算模擬結果顯示於圖 4(a)，Zn 取代 Bi、O 與 Se 時的形成能分別為  $-0.25$  eV、 $5.33$  eV 與  $2.63$  eV，顯示 Zn 取代 Bi 原子構型最為穩定，對應了最低的生成能。此外，Zn 佔據晶格間隙位置的構型在計算中難以收斂，在熱力學上極不穩定，綜合計算結果，Zn 取代 Bi 是能量最低且最穩定的摻雜方式。基於此，我們進一步繪製了純 BOSe 與 Zn 摻雜 BOSe 薄膜 (Zn 取代 Bi 位置) 的能帶結構 (圖 4(b))，透過能量色散光譜 (energy-dispersive spectroscopy, EDS) 對摻雜後的樣品進行了成分分析與空間分佈檢測，如圖 4(c) 所示的 EDS mapping，清楚地解析了各元素的分佈，圖中 Zn 與 Bi 的訊號分佈呈現高度重疊，這驗證了 Zn 原子是以取代 (substitutional) 的方式佔據了原本 Bi 原子的位置，與理論計算預測最穩定的構型一致。

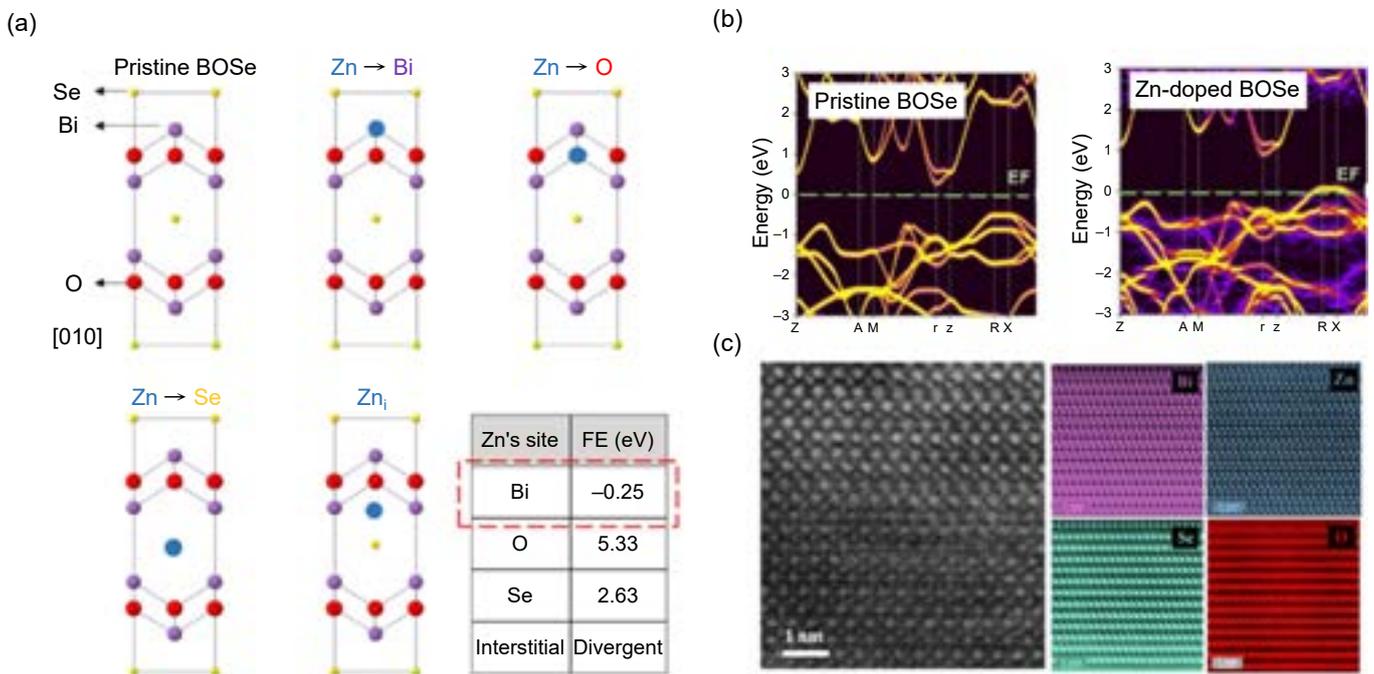


圖 4. (a) Zn 參雜位置能量計算、(b) 能帶比較圖和 (c) TEM 成分分析<sup>(15)</sup>。

## 2.4 互補式金屬氧化物半導體 (complementary metal-oxide-semiconductor, CMOS) 邏輯元件的製備

經摻雜的平面式 BOSe/BOSe PN 同質接面，可利用基礎的 BOSe/STO 樣品，結合 DLP 無光罩曝光系統與脈衝雷射摻雜製程，在 BOSe 層上定義出 P 型區域，在此同質接面施加偏壓，可以得到典型的 PN junction 整流的特性，利用表面電位顯微鏡 (Kelvin probe force microscopy, KPFM) 量測，可觀察到 P 型區與 N 型區有清晰的對比差異，說明 PN 區域表面電位差約為  $0.35$  eV，對於能隙約  $0.8$  eV 的 BOSe 而言， $0.35$  eV 的電位差足以改變費米能階 (Fermi level)，在能隙中的相對位置 (圖 5(a))，從而導致載子極性的轉變 (由 N 型變為 P 型)，同時這也說明，透過選擇合適的摻雜元素，可以調整材料的導電特性。為探索此材料系統帶來了更多可能性，利用前述所提出雷射摻雜技術搭配微影製程，有助於製作 BOSe/BSO/Nb:STO 異質結構的場效電晶體，N 型電晶體的轉移曲線呈現出典型的 n 型行為 (圖

5(b))，其開關電流比約為  $4 \times 10^5$ ，且汲極電流在閾值以下具有陡升的變化，其次臨界斜率約為 68 mV/dec，接近 300 K 熱力學極限 60 mV/dec，另一方面，P 型電晶體的轉移曲線 (圖 5(c)) 在不同 VDS 條件下均觀察到汲極電流的明顯上升，其開關比約為  $5 \times 10^3$ ，場效電洞遷移率達  $34 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，根據結果，合成之 P 型電晶體的最大場效遷移率約為  $83 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，且閾值電壓保持在約  $-0.8 \text{ V}$ ，藉由極性調控的優勢，展示 CMOS 反相器電路 (圖 5(d)) 其操作電壓介於 0 V (邏輯狀態 0) 與 1 V (邏輯狀態 1) 之間，圖 5(e) 將本元件的開關電流比以及電洞遷移率，與其他 P-FET 進行比較，以 BOSe 為基礎的 P 型電晶體不僅具有更高的電洞遷移率，且仍能維持適中的開關比，透過這些設計與製程，元件特性可以調控以滿足更多元的應用需求。

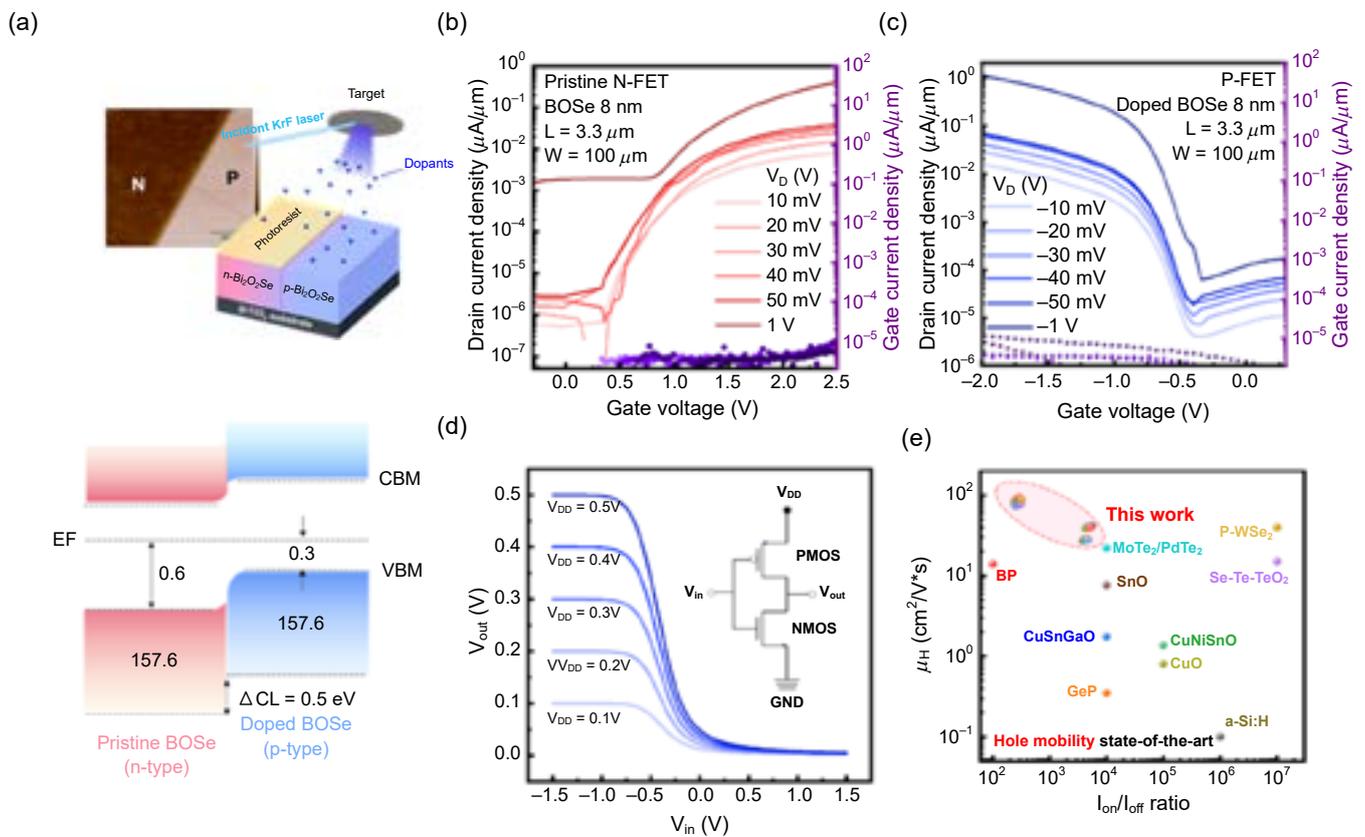


圖 5. (a) 雷射參雜與 CMOS inverter 示意圖、(b) N-FET 轉移曲線、(c) P-FET 轉移曲線、(d) CMOS inverter 電壓轉移曲線和 (e) 場效電洞遷移率比較<sup>(15)</sup>。

## 2.5 矽基元件整合

矽基板由於與標準黃光製程的高度相容性，在二維材料領域中被廣泛應用，前述的成果中，成功地將 BOSe 及其原生高介電常數氧化層整合成先進電子元件，展現了鉍氧化合物的獨特物理特性，為進一步拓展其應用的可能，團隊進一步採用自支撐技術 (圖 6(a)) 將 BOSe 薄膜轉移至矽基板，成長時在 BOSe 薄膜與單晶基板之間，插入一層可被溶解的犧牲層，在 BOSe 薄膜表面表面旋塗高分子聚合物聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 作為機械支撐層，隨後將樣品浸泡在蝕刻液 (HCl + KCl) 中，待犧牲層溶解完畢後，可將附

著 PMMA 上的 BOSe 薄膜轉移至目標矽基板，最後以丙酮跟 IPA 移除 PMMA 支撐層，即可成功將 BOSe 磊晶薄膜轉移至矽基板上，透過 X 光繞射 (圖 6(b))、拉曼光譜 (圖 6(c)) 以及穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) (圖 6(d)) 等結構分析量測，證實了轉移後薄膜仍維持了良好的結晶品質，說明此轉移技術具備於矽基元件上應用的可行性，為後續在矽平台上進行 BOSe 相關研究發展的可能性。

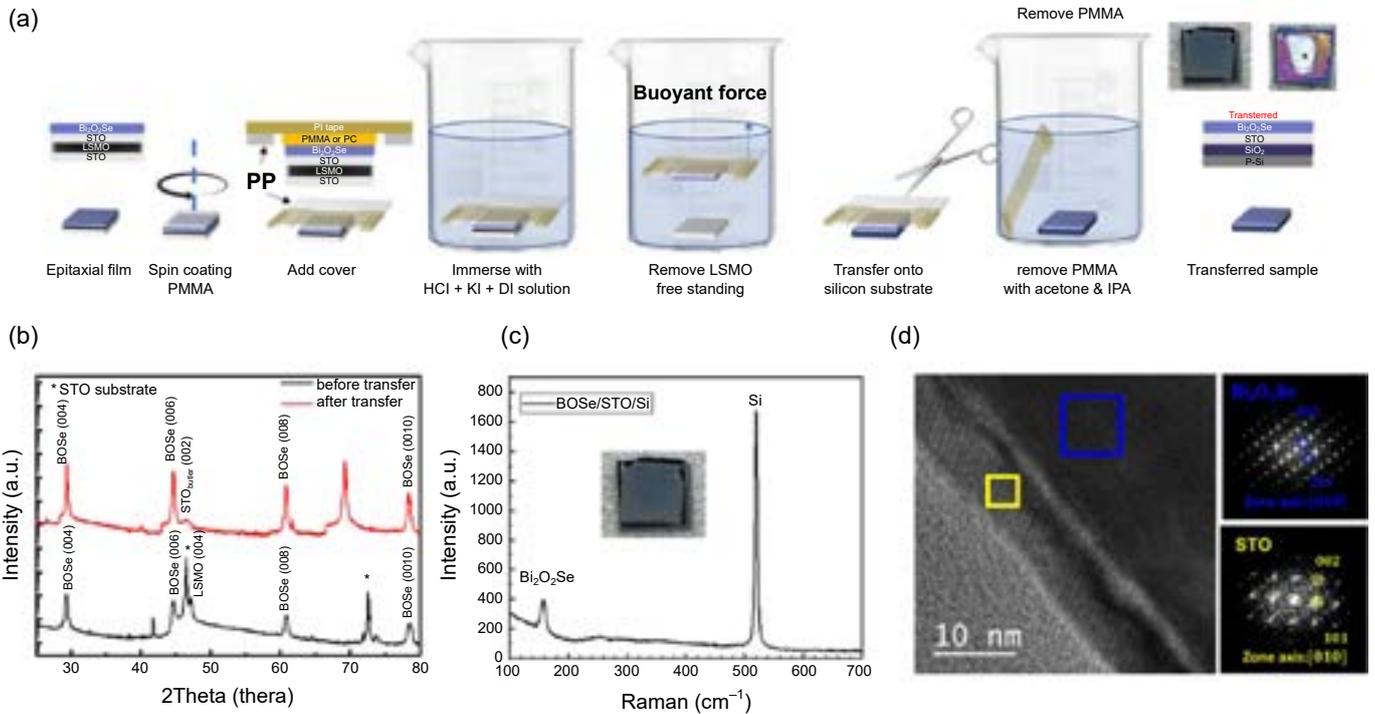


圖 6. 自支撐 BOSe 薄膜/Si 基板 (a)自支撐 BOSe 薄膜轉移流程、(b) XRD 繞射、(c) 拉曼光譜量測和 (d) TEM 繞射圖。

## 2.6 異質結構整合

隨著 AI 與邊緣運算需求增加，鐵電電晶體 (ferroelectric field-effect transistor, FeFET) 成為關鍵元件，利用鐵電材料極化特性，即使在無通電的情況下仍能保有資料狀態，解決傳統記憶體揮發性限制，並能有效改變半導體的物理特性，以實現低功耗與高速運算 (圖 7(a))。近期研究指出 BOSe 在特定條件下可能具有鐵電性，但鐵電材料對 BOSe 的調控尚無深入探討，利用誘導鐵電性與表面電荷靜電效應，調控 BOSe 的導電性與能帶結構，可實現非揮發且可逆的控制，提升 BOSe 系統於記憶體與運算元件的應用潛力。由於 BOSe 與鈣鈦礦材料具有良好晶格匹配，我們在 BOSe 之下加入一層鐵電  $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  (PZT) 層形成 BOSe/PZT/SrRuO<sub>3</sub>(SRO)/SrTiO<sub>3</sub><sup>(16)</sup> 異質磊晶結構，利用 PZT 提供的極化場來調控能帶結構，進而實現非揮發性與可逆性的能力，選擇 PZT ( $a = b = 3.954 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.089 \text{ \AA}$ , 正方晶系)作為鐵電層，不僅是 PZT 具有優異的極化能力，且其 a 軸的晶格常數與 BOSe ( $a = b = 3.891 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.213 \text{ \AA}$ , 正方晶系) 高度匹配，高解析 STEM 與 FFT 繞射圖 (圖 7(b)) 顯示各層具銳利介面及良好磊晶關係。

BOSE 層中的費米能階位置可利用鐵電極化被有效調控，不同極化狀態  $P_{up}$  和  $P_{down}$  將於介面處產生內建電場，使能帶彎曲與改變載子濃度，有助於 FeFET 元件的開發，結合 BOSe 的高場效遷移率以促進高速資料運算。透過導電 AFM 於 PZT 表面施加 +8V / -8V 寫入 box-in-box 極化圖案 (圖 7(c))，利用 PFM 觀察局部極化方向翻轉，KPFM 測得  $P_{up}$  與  $P_{down}$  區域表面電位差  $\sim 0.2$  eV，說明 PZT 不同極化狀態對 BOSe 表面電子位能的調控。進一步以同步輻射中心的高解析 XPS 進行 Bi 4f 能階量測 (圖 7(d))，發現  $P_{up}$  與  $P_{down}$  區域束縛能分別為 158.89 eV 與 158.67 eV，相差約 0.22 eV，與 KPFM 結果吻合。對於 N 型 BOSe， $P_{down}$  使能帶向上彎曲，形成電子空乏層降低導電性； $P_{up}$  使能帶向下彎曲，形成電子累積提升導電性，驗證了利用 PZT 鐵電層的非揮發性極化狀態，可有效且可逆地調控上方 BOSe 半導體層的電子位能、能帶結構及載子濃度，此結果不僅展示了以鐵電閘極調控二維半導體的可行性，也為開發新型非揮發性記憶體元件開啟了新的研究方向與應用可能。

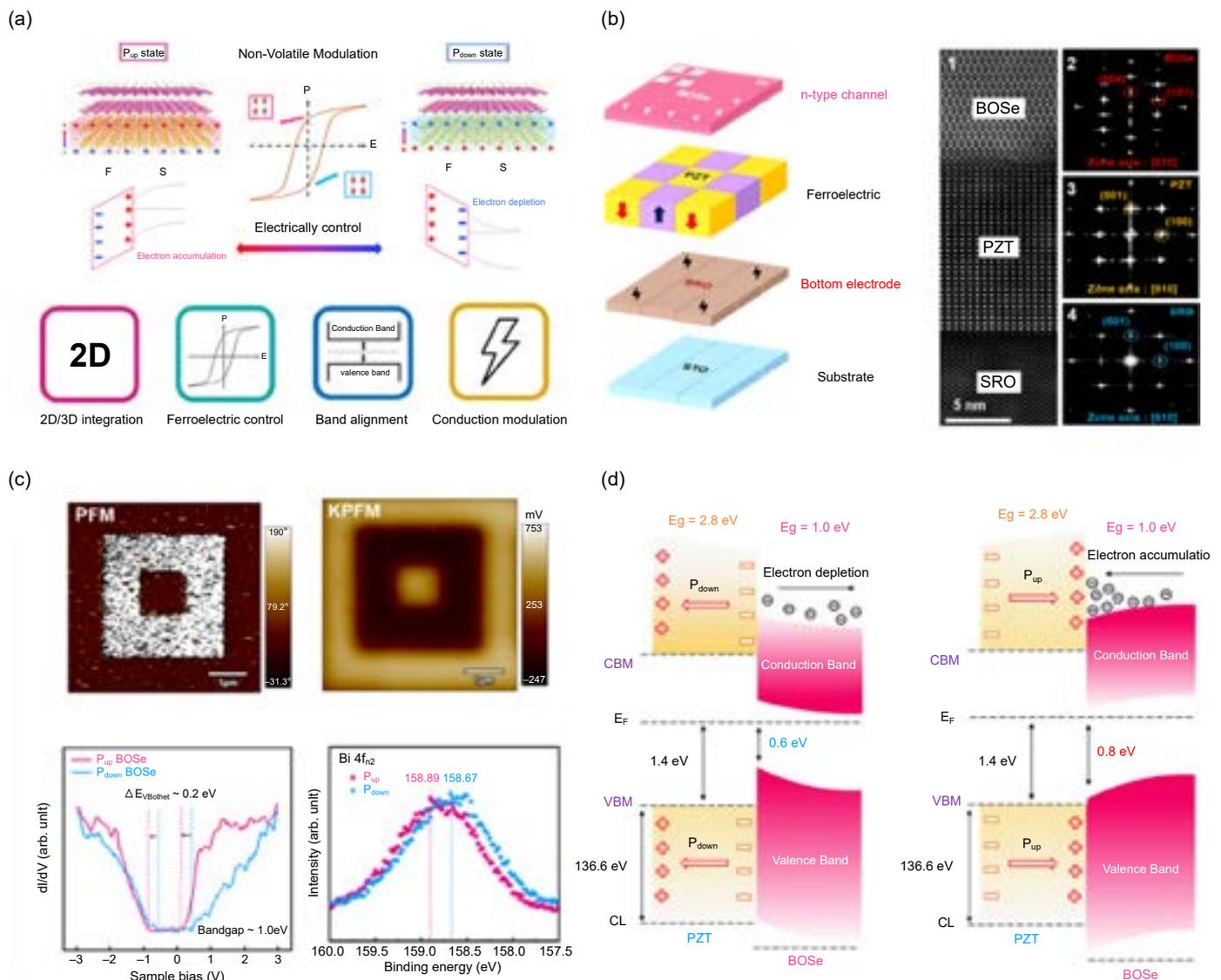


圖 7. (a) 鐵電調控極化示意圖、(b) TEM 繞射分析、(c) 表面電位與能階分析和 (d) 不同極化方向能帶示意圖<sup>(16)</sup>。

### 三、總結

綜合本研究結果，BOSe 展現出優異的物理特性，且其原生氧化層可自然形成高介電常數的介電層，進而有效整合於高效能電晶體結構中，透過脈衝雷射沉積技術的優勢，可迅速調控準二維材料的組成與結構，例如本研究中所展示的極化控制與異質結構設計，此外，藉由針對硫族元素的取代與成分調控，能進一步調整材料性質，拓展 BOSe 及其相關化合物半導體材料的應用潛力，本研究提供了一個有效的平台，促進此類準二維層狀氧化物半導體材料的成長與應用開發。

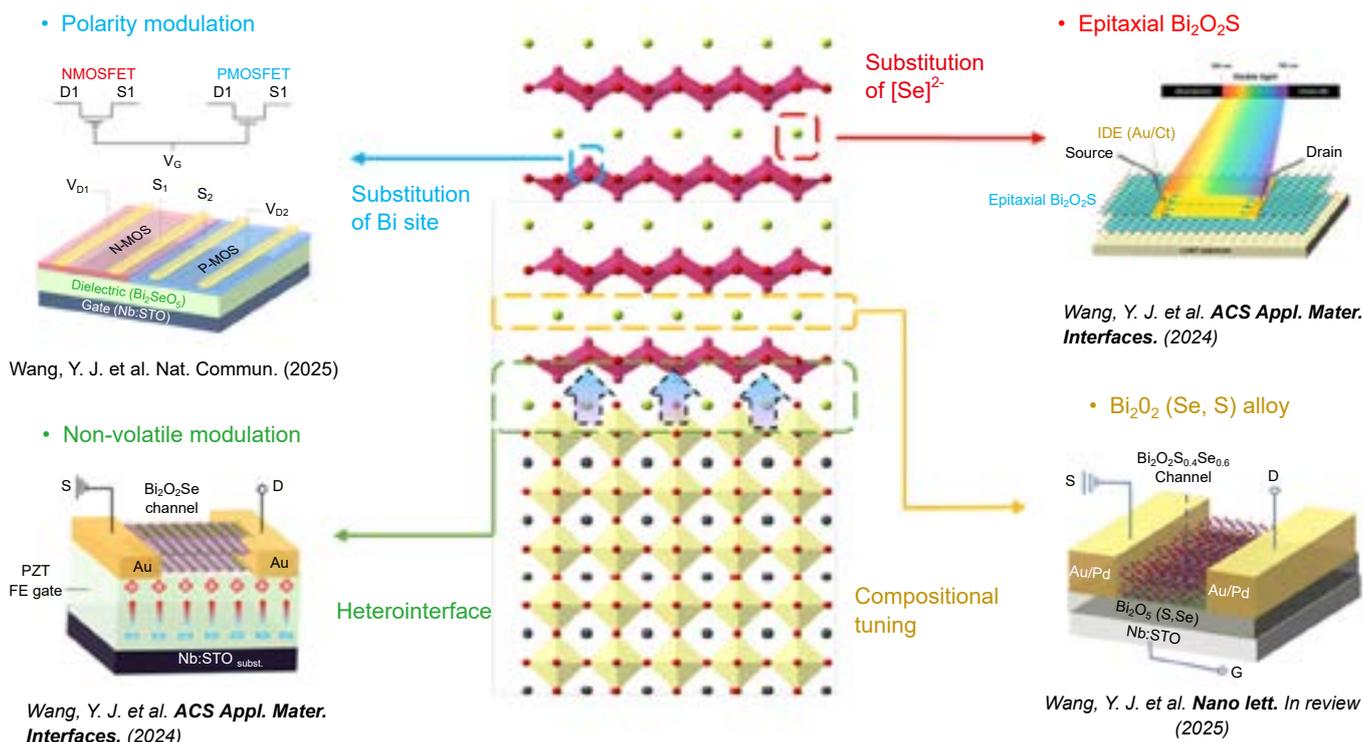


圖 8. 準二維半導體特性調控與製備<sup>(15-17)</sup>。

### 參考文獻

1. Tan, C. et al., *Nature*, **616**, 66 (2023).
2. Yu, M. et al., *Nature Communications*, **15**, 3622 (2024).
3. Tang, J. et al., *Nature Materials*, **24**, 519 (2025).
4. Wang, W. et al., *Advanced Materials* **35**, 2210854 (2023).
5. Wu, M. & Zeng, X. C. *Nano letters*, **17**, 6309 (2017).
6. Ruleova, P. et al., *Materials Chemistry and Physics*, **119**, 299 (2010).
7. Li, T. & Peng, H., *Accounts of Materials Research*, **2**, 842 (2021).
8. Wu, J. et al., *Nature Nanotechnology*, **12**, 530 (2017).
9. Li, T. et al., *Nature Electronics*, **3**, 473 (2020).
10. Tan, C. et al., *Nano Letters*, **22**, 3770 (2022).
11. Kang, M. et al., *ACS nano*, **15**, 8715 (2021).
12. Liang, Y. et al., *Advanced Materials*, **31**, 1901964 (2019).
13. Pan, L. et al., *ACS applied materials & interfaces*, **11**, 21603 (2019).

14. Song, Y. *et al.*, *Nanotechnology*, **31**, 165704 (2020).
15. Wang, Y.-J. *et al.*, *Nature Communications*, **16**, 1 (2025).
16. Wang, Y.-J. *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **16**, 27523 (2024).
17. Wang, Y.-J. *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **17** (14), (2025).

## 作者簡介

陳怡誠先生為國立陽明交通大學材料與科學工程學系博士，現為國立臺灣師範大學物理學系助理教授。

Yi-Cheng Chen received his Ph.D. in Materials Science and Engineering from National Yang Ming Chiao Tung University. He is currently an Assistant Professor in the Department of Physics at National Taiwan Normal University.

王詠鈞先生為國立清華大學材料科學工程學系博士。

Yong-Jyun Wang received his Ph.D. in the Department of Materials Science and Engineering from National Tsing Hua University.

朱英豪先生為國立清華大學材料科學工程學系博士，現為國立清華大學材料科學工程學系講座教授。

Ying-Hao Chu received his Ph.D. in the Department of Materials Science and Engineering from National Tsing Hua University. He is a Chair Professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.

# 邁向及超越十萬瓦級的高亮度連續波雷射系統與技術

## High-brightness Continuous-wave Laser Systems and Technologies Toward and Beyond 100 kW

吳小華

Hsiao-Hua Wu

本文介紹可望達成及超越十萬瓦級的高亮度連續波雷射系統與技術。包括頻譜合束光纖雷射、同調合束光纖雷射、分散式增益固態雷射、及二極體雷射泵浦鹼金屬蒸氣雷射。十萬瓦級以上的雷射系統可應用於火箭、火炮、無人機、或甚至飛彈等侵入威脅時的防禦與反制。亦可作為車輛、船艦、飛行器之結構板材的鑽孔、切割、與焊接等加工用途。期盼透過本文高功率與高亮度連續波雷射系統與技術研發的工作能引起政府與各界人士更多關注與支持並在不久的未來可以看到國人自製十萬瓦級雷射出現在臺灣。也期許本文在誘發更多相關文章的報導中扮演拋磚引玉的作用。

This article reviews systems and technologies with the potential to achieve—and surpass—the 100-kW class in high-brightness continuous-wave (CW) lasers. The approaches considered include spectral and coherent beam combining of fiber lasers, distributed-gain solid-state architectures, and diode-pumped alkali vapor lasers. Such 100-kW-class systems have prospective applications in defense against rockets, artillery, unmanned aerial vehicles, and missiles, as well as in industrial processing tasks such as drilling, cutting, and welding of structural panels for vehicles, ships, and aircraft. The aim is to encourage greater attention and support from government and industry for research and development on high-brightness, high-power CW lasers in Taiwan, with the goal of realizing domestically produced 100-kW-class systems in the near future. The article also seeks to catalyze further technical reporting and discourse in this field.

### 一、前言

自 1960 年雷射首度問世<sup>(1)</sup>之後，與其相關的課題即不斷地推陳出新，包含新的雷射系統與技術、新的衍生科技、與新的應用。由於雷射光迥異於傳統光的某些性質—如極佳的方向性、相對高的譜亮度 (單位頻寬，單位立體角，及單位面積的功率)、與特有的同調性—雷射甚至以極富想像力的形像出現在科幻電影<sup>(2, 3)</sup> 中。然而，在雷射科技不斷地進展之下，部

分電影中的情節正越來越可能出現在真實的世界裡。例如，以極高功率與高亮度的雷射來摧毀飛行載具或對厚金屬進行鑽孔及切割。本文將選擇四種可望達成及超越十萬瓦級的雷射系統與技術做簡單的介紹。這些系統與技術包括頻譜合束光纖雷射<sup>(4)</sup>、同調合束光纖雷射<sup>(5)</sup>、分散式增益固態雷射<sup>(6)</sup>、及二極體雷射泵浦鹼金屬蒸氣雷射<sup>(7)</sup>。美國洛克希德馬丁公司、nLight Photonic 及諾斯羅普格魯曼公司、通用原子及波音公司、與勞倫斯利佛摩國家實驗室已分別利用上述系統與技術，研發邁向及超越十萬瓦級的雷射光源。

## 二、功率與亮度

以雷射光對金屬進行鑽孔及切割時，需具有足夠的強度（單位面積的功率）。如此，才能夠提升照射區域的溫度並將其溶解。一功率為  $P$ ，光腰半徑為  $r$ ，遠場發散半角為  $\theta$  的準直雷射光束，『由於雷射光束經光學系統轉換後光腰半徑（此處為  $\omega_0$ ）與遠場發散半角（此處為  $\phi$ ）的乘積「亦稱為光束參數乘積（beam propagation product, BPP）」為不變量即  $BPP = r \times \theta = \omega_0 \times \phi$ 』，經透鏡（焦距為  $f$ ，近軸聚焦半角  $\phi \approx r/f$ ）聚焦後的光強度  $I \propto P/\omega_0^2 = P/((BPP)^2/\phi^2) \propto B\phi^2$ ，其中  $B \propto P/(BPP)^2$  定義為雷射光束的亮度。因此，一給定聚焦角的光學系統聚焦後的光強度與準直雷射光束的亮度成正比。也就是說光源的亮度（不只是功率）決定雷射光束經光學系統聚焦後可達成的強度。而亮度與功率成正比，與光束參數乘積的平方成反比。所以，讓光束參數乘積變小即可提高雷射光束的亮度。基橫模雷射所產生的高斯光束（Gaussian beam），可達到接近繞射極限的光束品質，且具有最小的光束參數乘積  $BPP = \lambda/\pi$ ，其中  $\lambda$  為波長。也是提高雷射功率外，另一個雷射研製時所追求的目標與挑戰。

## 三、頻譜合束光纖雷射<sup>(8)</sup>

光纖雷射具有好的光束品質，高的增益與轉換效率以及長的熱負載分佈等優質特性，故常被列入高功率與高亮度雷射系統選擇時的優先考量名單。惟當光纖雷射的輸出功率，邁向萬瓦級的過程中，許多物理效應所產生的限制即陸續出現。這些效應約略可分為四類：非線性效應、散熱問題、光學損壞、與泵浦功率極限。其中，非線性效應包括受激布理淵散射（Brillouin scattering）、受激拉曼散射（Stimulated Raman Scattering, SRS）、自我相位調變、自我聚焦、四波混頻、橫模不穩定等效應。在連續波光纖雷射中，受激布理淵散射、受激拉曼散射、及橫模不穩定為造成功率上限及光束品質惡化最主要的效應。而緩解受激布理淵散射效應的主要方法，為藉由外部相位調變來增加雷射頻譜線寬<sup>(9, 10)</sup>。縮短光纖長度與增加有效光纖模場面積<sup>(11)</sup> 則為壓制受激拉曼散射的常用方法。橫模不穩定可以降低增益光纖摻鏡濃度、增長光纖長度、及減少光纖數值孔徑<sup>(12)</sup> 來緩解。事實上早期單纖光纖雷射的輸出功率受限於泵浦雷射的亮度與功率，只能操作在數瓦等級。高亮度雷射二極體及雙纖光纖的引用，推昇 2013 年連續波多模光纖雷射系統的輸出功率達十萬瓦<sup>(13)</sup>，及 2021 年連續波單模光纖雷射的輸出功率達六千瓦<sup>(14)</sup>。此外，2013 年報導了利用 1018 奈米波長的光纖雷射對摻鏡光纖進行同帶協力泵浦（tandem pumping）<sup>(15)</sup>，在連續波單模光纖雷射產生兩萬瓦的輸出功率。理論分析<sup>(16)</sup> 預測，由於非線性效應和散熱問題的限制，使得雷射二極體泵浦連續波單模光纖雷射的輸出功率上限約為二萬八千至三萬八千瓦。而協力泵浦連續波單模光纖雷射的輸出功率上限約為三萬五千至五萬二千瓦。無論如何，目前單一連續波單模光纖雷射的輸

出功率尚難達到十萬瓦等級。利用多個單模光纖雷射合束，便成為在連續波操作下達成及超越十萬瓦級高亮度及高輸出功率的解方。

合束技術可分為非同調合束及同調合束兩類技術。非同調雷射合束包含空間並排合束，被動元件合束，與頻譜合束等技術。因前兩種技術難以同時達成高功率與高光束品質，本文將著重於後一種技術的介紹。頻譜合束技術，其基本構思是把原本不同波長且在空間中分開的多道光束以不同角度入射到分波元件，再利用分波元件使這些光束在近場與遠場皆重合為一道光束 (相當於反向分波多工)，而達到提昇雷射輸出功率，同時保有接近單一雷射光束品質的效果。常用的分波元件包括：色散元件 (如繞射光柵與稜鏡) 與振幅分割元件 (如雙色片、邊緣濾波器、以及體積布拉格光柵 (volume Bragg gratings, VBG's))。圖 1 為利用繞射光柵作為分波元件的合束系統示意圖。頻譜合束技術，分為開迴路與閉迴路兩種實施方式。圖 1 所示為開迴路方式。此方式須先將各個雷射鎖定在適當波長，再經繞射光柵進行合束。閉迴路方式則利用光束轉換元件、繞射光柵、外加輸出耦合鏡組成雷射外共振腔，可同時完成波長鎖定與合束的工作。

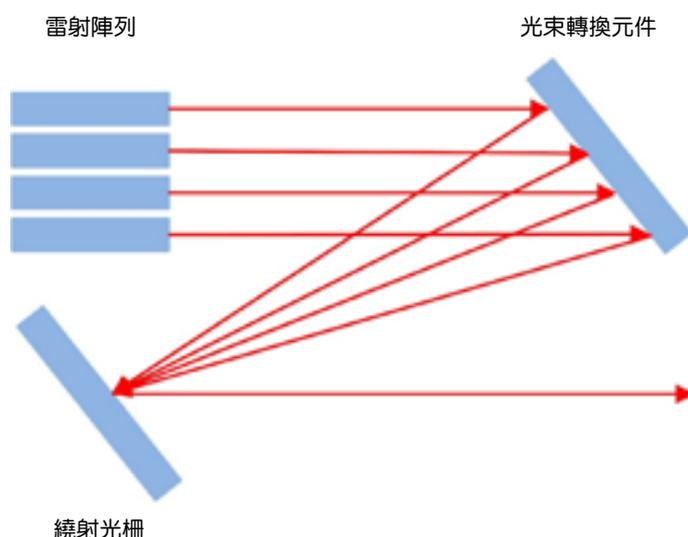


圖 1. 利用反射式繞射光柵作為分波元件的合束系統示意圖。

頻譜合束技術通過增加合束雷射的數目來提高系統的功率與亮度。其優點為結構簡單，不會產生同調合束的旁瓣現象，同時光束主瓣效率高。缺點為對參與合束的雷射波長及譜線寬有嚴格的要求。另外，受到頻帶寬度的限制，存在功率放大的上限。2016 年，洛克希德馬丁公司實現了 96 路的密集頻譜合束，達成總功率三萬瓦<sup>(17)</sup> 的雷射輸出。2017 年驗證了六萬瓦的光纖雷射樣機<sup>(18)</sup>。2018 年取得發展十萬瓦級雷射系統的合約<sup>(19)</sup>。

#### 四、同調合束光纖雷射<sup>(20)</sup>

同調合束技術意味著參與合束的所有雷射放大器之間須保持極佳的同調 (相位) 關係。其中，相位關係的維持可分為被動與主動方式。被動方式在合束數目增加時相位關係會隨之越來越難以維持，導致合束後的光束品質惡化。因此本文只討論主動相位控制方式。此方式

通常使用同一種子雷射源。以分光器將其輸出分成數道光束。每道光束形成一通道。每路通道含有可變光學延遲器、相位調變器以及放大器。再經由合束器進行合束。並在適當位置監測合束結果。此結果回饋至控制系統以控制每一通道的光學延遲量與相位。直到獲得最佳合束結果。圖 2 為同調合束系統示意圖。

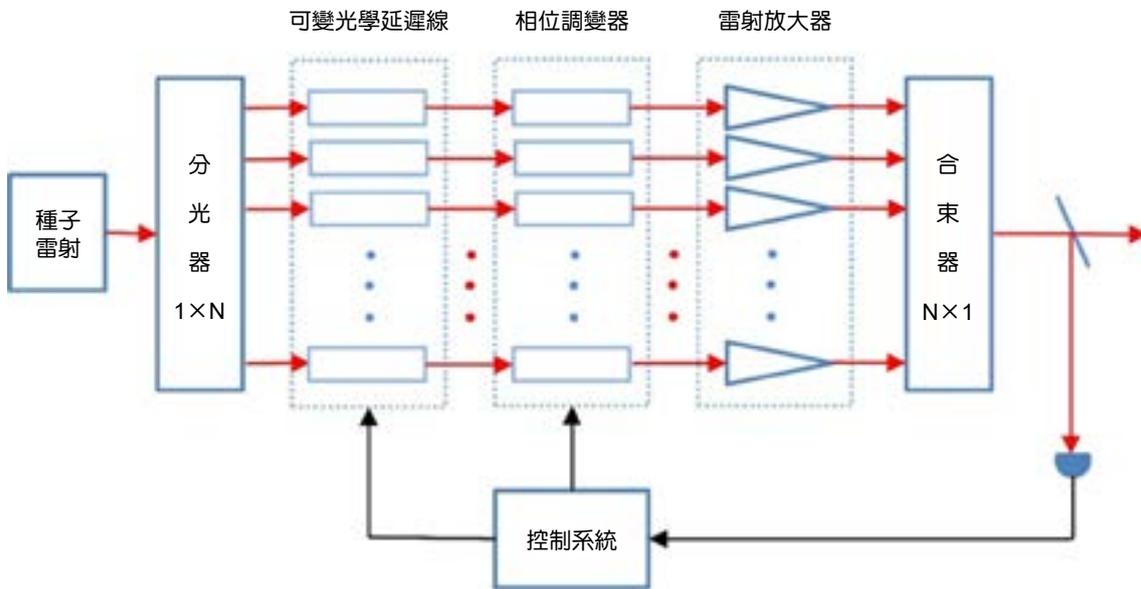


圖 2. 同調合束系統示意圖。

同調合束技術依其合束方式的不同可分為分孔徑 (tiled aperture) 合束與共孔徑 (filled aperture) 合束。分孔徑合束中，各別雷射光束由不同孔徑輸出。在近場各路光束不重疊。在遠場則合成一道光束。優點為不須合束元件，且遠場強度分佈圖案中主瓣直徑可能小於單一雷射遠場光束直徑。缺點為合束效率 (合束功率與參與合束的各個雷射功率和的比值) 受孔徑填充因子 (合束光束總面積與各個雷射光束面積和的比值) 的影響。共孔徑合束中，各個雷射光束由相同孔徑輸出。在近場及遠場皆重疊為一道光束。優點為合束效率不受孔徑填充因子的影響。缺點為須利用合束元件進行合束，合束元件可承受的功率限制其所能輸出的最大功率。常見的合束元件包括強度分光鏡、偏振分光鏡、薄膜偏振片、繞射光學元件、與分段反射率面鏡。同調合束的關鍵技術為主動相位控制方法。主要的方法包括 Hansch-Couillaud (HC) 探測法<sup>(21)</sup>、目標優化演算法<sup>(22)</sup>、光學外差探測法<sup>(23)</sup>、頻率抖動法<sup>(24)</sup>、相位強度映射法<sup>(25)</sup> 等。

同調合束技術的特點為可藉由增加合束雷射的數目來提高系統的功率，同時維持光束品質，理論上無功率上限。惟同調合束需精確控制參與合束雷射之相位、線寬、與偏振。在參與合束數目增加時，相位控制的複雜度與調節難度隨之增加。其主瓣合束效率與功率還受孔徑填充因子 (分孔徑合束) 或合束元件之最大可承受功率 (共孔徑合束) 等因素的影響或限制。因此，雖然同調合束數目雖在 2021 年已達 100 個光束<sup>(26)</sup>，2023 年達 1000 個光束<sup>(27)</sup>。但見諸於科學文獻的同調合束功率，於相同期間仍止步於兩萬瓦內<sup>(28)</sup>。惟網頁及新聞報導中，已分別實現或驗證了利用同調合束技術達成十二萬瓦<sup>(29)</sup> 及三十萬瓦<sup>(30)</sup> 的輸出功率。其發展前景仍值得期待。

## 五、分散式增益固態雷射<sup>(6)</sup>

高功率連續波固態雷射所面臨的一個重大的挑戰就是熱效應的問題。分散式增益固態雷射將多個增益介質並排置於折射率匹配的冷卻液體當中，雷射光束則串聯通過每一個增益介質。如此相當於具有一個相當厚的增益介質，同時又有很短的熱傳導路徑。因此可以大幅改善散熱效果同時提升輸出功率。

分散式增益固態雷射具有較其他雷射系統低的體積功率比 (產生單位功率所需的體積)。但是適當的折射率匹配冷卻液體很難調配製作。設計維持穩定光學性能的冷卻液體循環系統也是極具挑戰的工作。

美國通用原子公司於 2019 年 10 月演示了以分散式增益固態雷射產生十萬瓦的輸出，並於 2020 年 4 月獲得開發三十萬瓦級原型雷射的合約<sup>(31, 32)</sup>。值得一提的是，尚有其他方法可以改善固態雷射的散熱問題。如數百微米厚度的薄片固態雷射<sup>(33)</sup>，亦提供很短的熱傳導路徑。結合多重路徑泵浦光學模組及多重路徑雷射共振腔，可有效提升吸收長度與增益體積，進而獲得高輸出功率。

## 六、二極體雷射泵浦鹼金屬蒸氣雷射<sup>(34)</sup>

氣體雷射具有接近繞射極限的絕佳光束品質，因此成為高功率與高亮度連續波雷射的熱門選項。而鹼金屬蒸氣雷射更有低量子虧損 (泵浦光子與雷射光子的能量差與泵浦光子能量的百分比值，見表 1) 的優點。傳統氣體雷射由於吸收頻譜線寬極窄，通常不會採用光學方式泵浦。近年來，利用體積布拉格光柵對高功率二極體雷射進行波長鎖定與線寬窄化，使得高效率、高功率、高亮度的二極體雷射泵浦鹼金屬蒸氣雷射得以實現。

表 1. 鹼金屬原子雙線結構躍遷波長比較。

鹼金屬原子	雷射波長	泵浦波長	量子虧損
鈉	590 奈米	589 奈米	0.1%
鉀	770 奈米	767 奈米	0.4%
銣	795 奈米	780 奈米	1.8%
銻	895 奈米	852 奈米	4.7%

圖 3 為二極體雷射泵浦鹼金屬蒸氣雷射的示意圖。其組成包括增益介質、光學共振腔、與泵浦雷射。圖中增益介質為鹼金屬 (如鈉、鉀、銣、銻) 蒸氣，這些元素可藉由加熱到 100 °C 至 200 °C 使其蒸發。另外加入約一大氣壓的氦作為緩衝氣體。它扮演了兩種角色，其一為藉由碰撞增寬作用，使鹼金屬原子的吸收譜線變寬，以匹配泵浦二極體雷射的譜線寬度。另一為使鹼金屬原子的兩個上能階易於藉由碰撞能量交換進行狀態移轉 (混波)。但是，對於銣與銻原子而言氦所造成的混波效果較差。在此情況下，可將輕的碳氫氣體如甲烷加入緩衝氣體中。

大部分的泵浦光是沿著軸向進入增益介質，使其能量分佈與共振腔模盡可能重疊。對於具有大量二極體雷射模組的大型系統，也可以採用側向泵浦。由於二極體雷射約數奈米的寬振盪頻寬，通常無法用來泵浦氣體雷射。但藉由特殊共振腔的設計，可使二極體雷射的振盪

頻寬縮減為零點一奈米或更窄。其中以體積布拉格光柵為反射器，將其結合至二極體雷射模組中，可有效地降低頻寬。體積布拉格光柵耦合二極體雷射已成為當前鹼金屬蒸氣雷射最常見的泵浦光源。

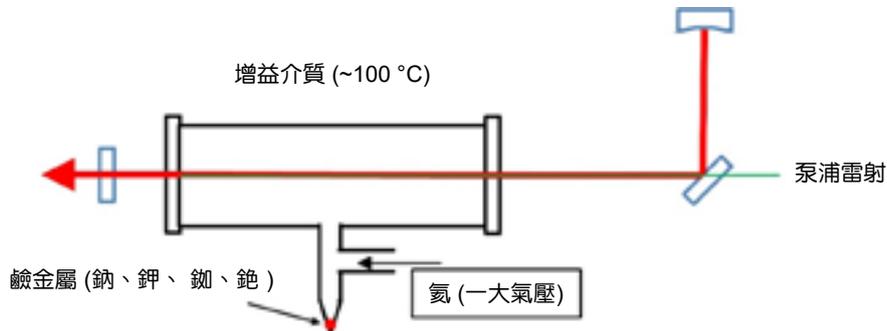


圖 3. 鹼金屬蒸氣雷射示意圖。

2003 年 Krupke 等人報導了第一個鹼金屬鉀蒸氣雷射<sup>(35)</sup>。泵浦源為連續波摻鈦藍寶石雷射，輸出功率僅 30 毫瓦。由於相關研究迅速進展，在 2010 年，輸出功率已達 140 瓦。自此開始，一些國家的國防當局開始考慮以二極體雷射泵浦鹼金屬蒸氣雷射作為直接能量武器的可能性。目前，美國勞倫斯利佛摩國家實驗室已發展出輸出功率高達 3 萬瓦的二極體雷射泵浦鹼金屬蒸氣雷射<sup>(36)</sup>。

最後，要特別說明的是本文所介紹的雷射系統皆以半導體雷射為泵浦源。半導體雷射具有體積小、效率高、可大量製造、成本低等優點。目前，一些研發單位已具備製造千瓦等級半導體雷射模組的能力。惟半導體雷射最大的缺點為比其他雷射相對差的光束品質。因此，直接半導體雷射系統雖可獲得極高功率，其光束品質仍無法和其他雷射比擬。雖然有面射型半導體雷射等新發展的技術可提升光束品質，然而其輸出功率仍有待提升。本文所介紹的高亮度高功率雷射系統皆以半導體雷射為泵浦源，藉由該雷射系統的特性轉換為高光束品質的雷射光。臺灣具有世界頂尖的半導體製造技術與能力。因而具備製造高功率半導體雷射與發展本文所述高亮度高功率雷射系統與技術的潛力。

## 七、結語

本文簡略的介紹包含頻譜合束光纖雷射、同調合束光纖雷射、分散式增益固態雷射、及二極體雷射泵浦鹼金屬蒸氣雷射等，可望達成及超越十萬瓦級的高亮度連續波雷射系統與技術。綜觀世界各國在這些雷射系統與技術的研發工作，幾乎都是在獲得國家大力資助之下，才有所進展。目前，我國尚未能自主研發出可達成及超越萬瓦級的高亮度連續波雷射系統與技術。因此，欲自主研發十萬瓦級的高亮度連續波雷射系統與技術，有賴國內產官學研各界通力合作，並在政府鼎力支持之下或有所進展，這也是發表本文的初衷與期盼。

## 參考文獻

1. T. H. Maiman, *Nature*, **187** (4736), 493 (1960).
2. Please refer to the James Bond movie: *Goldfinger* (1964).
3. Please refer to the American science fiction comedy film: *Real Genius* (1985).

4. C.C. Cook and T.Y. Fan, "Spectral Beam Combining of Yb Doped Fiber Lasers in an External Cavity," OSA Trends in Optics and Photonics Series, *Advanced Solid State Lasers*, **26**, M.M. Fejer, H. Injeyan, and U. Keller, eds. Washington, D.C.: Optical Society of America (1999).
5. C.X. Yu, S.J. Augst, S.M. Redmond, K.C. Goldizen, D.V. Murphy, A. Sanchez-Rubio, and T.Y. Fan, *Optics Letters*, **36** (14), 2686 (2011).
6. Michael D. Perry, Paul S. Banks, Jason Zweiback, Robert W. Schleicher, Jr., "Laser containing a distributed gain medium," US6937629 (2005).
7. J. Zweiback, A. Komashko and W. F. Krupke, **7581**, Proc. SPIE, High Energy/Average Power Lasers and Intense Beam Applications IV, 75810G (2010).
8. Man Jiang, Pengfei Ma, Rongtao Su, Can Li, *Infrared and Laser Engineering*, **49** (12), 20201053 (2020).
9. Angel Flores, Craig Robin, Ann Lanari, and Iyad Dajani, *Optics Express*, **22** (15), 17735 (2014).
10. Yifeng Yang, Binglin Li, Meizhong Liu, Xuchen Huang, Yutong Feng, Dan Cheng, Bing He, Jun Zhou, and Johan Nilsson, *Optics Express*, **29** (11), 16781 (2021).
11. F. Beier, C. Hupel, S. Kuhn, S. Hein, J. Nold, F. Proske, B. Sattler, A. Liem, C. Jauregui, J. Limpert, N. Haarlammer, T. Schreiber, R. Eberhardt, and A. Tünnermann, *Optics Express*, **25** (13), 14892 (2017).
12. F. Beier, C. Hupel, J. Nold, S. Kuhn, S. Hein, J. Ihring, B. Sattler, N. Haarlammer, T. Schreiber, R. Eberhardt, and A. Tünnermann, *Optics Express*, **24** (6), 6011 (2016).
13. E.A. Shcherbakov, V.V. Fomin, A.A. Abramov, A.A. Ferin, D.V. Mochalov, V.P. Gapontsev, Industrial Grade 100 kW Power CW Fiber Laser. In Proceedings of the Advanced Solid-State Lasers Congress, OSA, Paris, France, 5, ATH4A.2 (2013).
14. B. Yang, P. Wang, H. Zhang, X. Xi, C. Shi, X. Wang, X. Xu, *Optics Express*, **29** (17), 26366 (2021).
15. B. Shiner, The Impact of Fiber Laser Technology on the World Wide Material Processing Market. In Proceedings of the CLEO, OSA, San Jose, CA, USA, AF2J.1 (2013).
16. Michalis N. Zervas, *Optics Express*, **27** (13), 19019 (2019).
17. Eric Honea, Robert S. Afzal, Matthias Savage-Leuchs, Jason Henrie, Khush Brar, Nathan Kurz, Don Jander, Neil Gitkind, Dan Hu, Craig Robin, Andrew M. Jones, Ravi Kasinadhuni, and Richard Humphreys, *Proc. SPIE*, 9730, Components and Packaging for Laser Systems II, 97300Y (2016).
18. Lockheed Martin to Deliver World Record-Setting 60kW Laser to U.S. Army. (2017). Please refer to the website: <https://news.lockheedmartin.com/2017-03-16-Lockheed-Martin-to-Deliver-World-Record-Setting-60kW-Laser-to-U-S-Army>.
19. Team Dynetics Receives Contract for Next Phase of 100 KW-Class Laser Weapon System for U.S. Army (2018). Please refer to the website: <https://news.lockheedmartin.com/2018-08-06-Team-Dynetics-Receives-Contract-for-Next-Phase-of-100-kW-Class-Laser-Weapon-System-for-U-S-Army>.
20. H. Fathi, M. Nārhi, and R. Gumenyuk, *Photonics*, **8** (12), 566 (2021).
21. Hansch, T.W.; Couillaud, B., *Optics Communications*, **35** (3), 441 (1980).
22. P. Zhou, Z. Liu, X. Wang, Y. Ma, H. Ma, X. Xu, S. Guo, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **15** (2), 248 (2009).
23. Anderegg, J., Brosnan, S., Cheung, E., Epp, P., Hammons, D., Komine, H., Weber, M., and Wickham, M. Coherently coupled high-power fiber arrays, in *Fiber Lasers III: Technology, Systems, and Applications*, Proceedings of SPIE (eds A.J. Brown, J. Nilsson, D.J. Harter, and A. Tünnermann), Society of Photo Optical, 61020U-1 (2006).
24. X. Tang, Z. Huang, D. Zhang, X. Wang, J. Li, C. Liu, *Optics Communications*, **321**, 198 (2014).
25. D. Kabeya, V. Kermene, M. Fabert, J. Benoist, A. Desfarges-Berthelemot, *Optics Express*, **23**, 31059 (2015).
26. H. Chang, Q. Chang, T. Hou, R. Su, P. Ma, J. Wu, Y. Ma, and P. Zhou, "Coherent beam combining of more than 100 fiber lasers," in *Laser Congress (2020) (ASSL, LAC)*, P. Schunemann, C. Saraceno, S. Mirov, S. Taccheo, J. Nilsson, A. Petersen, D. Mordaunt, and J. Trbola, eds., OSA Technical Digest (Optica Publishing Group, 2020), paper ATu4A.7.
27. 常琦, 高志強, 鄧宇, 任帥, 馬鵬飛, 粟榮濤, 馬閻星, 周樸, 中國鐳射, **50** (6), 0616001-1 (2023).
28. 吳堅, 馬閻星, 馬鵬飛, 粟榮濤, 李燦, 董曼, 常洪祥, 任帥, 常琦, 王濤, 任博, 周樸, 紅外與鐳射工程, **50** (9), 20210621-1 (2021).
29. Civan, Data Sheet, DBL 12 120kW. DBL 12 120kW data sheet Aug 2024.pdf.
30. Boost for nLight with big defense order. (2023-04-08). Please refer to the website: <https://optics.org/news/14/5/1>
31. Karr, Thomas, and James Trebes, *Physics Today*, **77** (1), 32 (2024).
32. Please refer to the website: <https://www.ga.com/GA-EMS> and Boeing Team to Develop 300kW-class HELWS Prototype for US Army | General Atomics

33. Simon Nagel, Bernd Metzger, Dominik Bauer, Johanna Dominik, Tina Gottwald, Vincent Kuhn, Alexander Killi, Thomas Dekorsy, and Sven-Silvius Schad, *Optics Letters*, **46**, 965 (2021).
34. Masamori Endo, Hiroki Nagaoka & Fumio Wani, *Optical and Quantum Electronics*, **54**, 363 (2022).
35. Krupke, W.F., Beach, R.J., Kanz, V.K., Payne, S.A., *Optics Letters*, **28** (23), 2336 (2003).
36. Approaches for technology transfer of diode pumped alkali laser (DPAL) technology to industry [EB/OL]. [2023-05-05]. Please refer to the website: <https://govtribe.com/opportunity/federal-contract-opportunity/approaches-for-technology-transfer-of-diode-pumped-alkali-laser-dpal-technology-to-industry-ousdrandededpalrfi2020>.

## 作者簡介

吳小華為國立陽明交通大學光電工程研究所博士，2022年自東海大學應用物理學系退休，現為騰鏡鐳射股份有限公司顧問。

Hsiao-Hua Wu received his Ph.D. in Electro-Optical Engineering from National Yang Ming Chiao Tung University. He retired from Department of Applied Physics, Tunghai University in 2022 and is currently a Consultant in Turning Point Laser Corp.