

# 亲疏水处理度对于 GaAs/GaN 键合 界面透光性的影响\*

郭 晶<sup>†</sup> 郭 霞 梁 庭 顾晓玲 林巧明 沈光地

(北京工业大学电控学院 北京市光电子技术实验室, 北京 100022)

**摘要:** 采用亲疏水两种不同的处理方法,在氮气保护、600℃热处理 1h 条件下,成功实现了 GaN 和 GaAs 异质材料的键合,两种处理方法均可满足器件对于键合强度及键合面积的要求.从亲疏水键合机理的不同出发,研究了两种处理方法对于界面透光性的影响,对键合样品进行了可见光透射谱测试,实验结果表明疏水键合界面对于垂直入射的 630nm 的光可以获得高达 94.7% 的透过率,并将键合样品加工成器件进行电致发光(EL)谱测试,实验结果与透射谱测试结果一致.

**关键词:** 键合; 亲疏水处理; GaAs/GaN; 透过率

**PACC:** 3520G

**中图分类号:** TN405.96

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)07-1092-05

## 1 引言

近年来,随着键合技术的不断发展,晶格失配半导体材料的键合技术在制备异质结构器件方面取得了很大的成果,而使用这种技术制备器件的优越性是很难通过其他传统方法(如外延生长)来实现的<sup>[1~4]</sup>.随着 Si 材料键合技术的成熟,III-V 族化合物半导体材料的键合技术也逐步发展起来<sup>[5~7]</sup>.在这些 III-V 族化合物半导体材料中,GaAs 和 GaN 是两种典型的半导体材料,具有不同的物理化学性质.GaAs 和 GaN 二者均为直接带隙材料.室温下 GaAs 的禁带宽度为 1.424eV,其合金材料的发光范围在红光到红外范围,而且载流子迁移率高;而 GaN 的禁带宽度为 3.45eV,其合金材料的发光范围从紫外到绿光范围,而且耐高温,反向击穿电压高.两种材料均具有非常优越的性质,因此,将两者结合则为制造新型微电子、光电子器件开辟了新思路.

目前对于键合界面的微结构、化学成分的研究已经取得了一定的进展<sup>[8~10]</sup>,但是对于键合界面的透光特性,尤其是对采用不同处理方法的键合界面透光特性的讨论和研究几乎没有展开.同时鉴于 GaAs, GaN 材料在微电子及光电子领域的广泛应用前景,键合界面的特性又将直接影响各种新型器

件的性能,因此,对于界面光特性的研究是十分有意义的.本文通过亲水和疏水两种不同的预处理方法,对 GaAs/GaN 键合界面的透光性进行了分析和研究.通过对样品进行透射谱及 EL 谱测试,证明疏水键合界面由于其键合机理,可获得更高的光透过率.

## 2 实验

实验采用的 GaAs 及 GaN 外延片都是通过金属有机物化学气相淀积(MOCVD)技术生长得到的,样品结构如图 1 所示. GaAs 样品是在(100) GaAs 衬底上生长一 GaInP 腐蚀停止层以及 80nm p<sup>+</sup> GaAs 层得到的. GaN 样品是在(0001)蓝宝石衬底上生长 2μm 的未掺杂 GaN 和 1μm 的 p GaN 得到的.为了更好的辨别样品的晶格方向,键合样品尺寸均取为 7.5mm×8mm.将待键合的两晶片首先经过丙酮、乙醇煮沸,去离子水清洗.对于亲水处理的样品,吹干之后经过 O 等离子体表面活化处理 8min,再经过浓氨水的浸泡 5min 去除表面碳氢污染物,清洗后将两晶片面对面地在甲醇中贴合,放入特定的夹具中;对于疏水处理的样品,将清洗后的样品先放入浓氨水中浸泡 5min 去除表面碳氢污染物,后经过 HF 酸溶液浸泡 15min,清洗吹干后同样放入相同的夹具中.将承载待键合样品的夹具(压力

\* 国家高技术研究发展计划(批准号:2006AA03A121),国家重点基础研究发展规划(批准号:2006CB604902),国家自然科学基金(批准号:60506012),霍英东基金(批准号:2003BA316A01-01-08),北京市人才强教计划(批准号:KZ200510005003,05002015200504)和优秀博士论文基金(批准号:200542)资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: maggiejingjing@gmail.com

2007-01-25 收到,2007-03-07 定稿

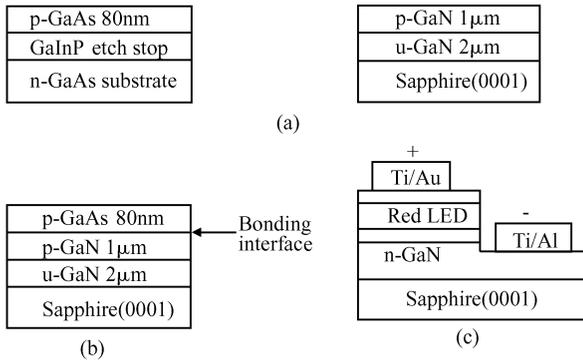


图 1 样品结构 (a)键合样品原片结构;(b)键合后腐蚀掉 GaAs 衬底的结构;(c)用于 EL 测试的器件结构

Fig. 1 (a)Schematic drawing of the starting materials;(b)Structure after bonding and GaAs substrate removal; (c)Structure of fabricated device for EL spectrum measurement

约为 10MPa),置于 N<sub>2</sub> 环境中 600℃ 条件下加热 1h.

键合结束后,将 GaAs 衬底用选择腐蚀的方法(HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:2:1)去掉,至腐蚀停止层为止,然后利用 HCl:H<sub>2</sub>O=3:1 溶液去掉 GaInP 腐蚀停层,最终样品的结构如图 1(b)所示,自上而下为 80nm GaAs/3μm GaN/蓝宝石衬底.同样结构和工艺样品,用 SiO<sub>2</sub> 作掩膜,ICP 刻蚀,用 Ti/Au 作为 p GaAs 的欧姆接触,Ti/Al 作为 n GaN 的欧姆接触,形成如图 1(c)的器件结构.

对键合样品进行透射谱测试,测试采用的是日立 U-4100 分光光度计;对器件进行 EL 谱测试,测试采用远方 PMS-45 系统.

### 3 结果与讨论

实验结果证明,两种处理方法都实现了 GaAs/GaN 的成功键合.如图 2 所示,亲水键合样品经拉力测试后,样品完全从 GaAs 外延片体内断开,因此键合强度要高于 GaAs 体材料的强度.拉力测试结果显示为 545.6N,对于 100%的键合面积,该值相当于 9.1MPa.相比疏水键合,键合强度略低,为 7.9MPa.但是,对于亲水处理和疏水处理的加温加压键合工艺,均能实现晶片较大的键合面积及足够的键合强度,经超声清洗、GaAs 衬底或蓝宝石衬底减薄抛光、解理等工艺不会导致解键合.

导致亲、疏水键合样品键合强度不一样的原因,还要从预处理工艺本身进行分析.根据浸润平衡方程知道,判定固体表面为亲水还是疏水的依据为比较  $\gamma_s$  和  $\gamma_L$  的关系, $\gamma_s$  和  $\gamma_L$  分别为固体和水的表面自由能.通常,水的表面自由能被认定为常数 72.8mJ/m<sup>2</sup>[11],高于理想固体的表面自由能.亲水处理的过程就是通过一系列工艺提高固体的表面自

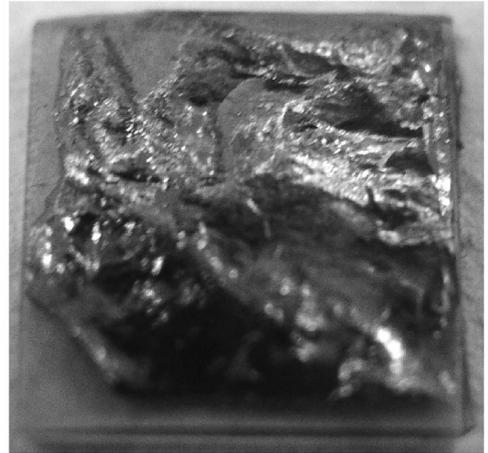


图 2 亲水键合样品经拉力测试后断裂面

Fig. 2 Separated sample of hydrophilic bonding after pull test

由能,使  $\gamma_s$  大于  $\gamma_L$ ,易于吸附极性水分子形成亲水表面,而疏水处理的过程则是通过一系列工艺使固体表面附着一层非极性分子,不易吸附极性水分子,从而形成疏水表面,也对应着  $\gamma_s$  小于  $\gamma_L$ .

根据吸附理论,无论对于亲水还是疏水键合,将键合界面分开需要的能量均为  $G_0$ [11]:

$$G_0 = \gamma_{sa} + \gamma_{sb} - \gamma_{sab} \quad (1)$$

其中  $\gamma_{sa}$  和  $\gamma_{sb}$  分别表征两晶片的表面自由能,可通过表面处理使之改变,即可以通过亲水或疏水处理使之改变; $\gamma_{sab}$  表征两晶片的相互作用能,由两晶片材料本身的物理化学性质决定,用  $G_0$  来衡量键合强度.因为亲水键合经过一系列表面处理,获得的是高能表面,所以不难解释亲水键合可获得较高的键合强度.

为了研究键合界面的透光性,对键合样品进行了透射谱测试分析,这里只考虑垂直入射的情况.测得的可见光透射谱如图 3 所示,样品 1 留有键合的 80nm 厚的 GaAs 层在 GaN 外延片上,透射率为  $T_1$ ;样品 2 腐蚀去掉 GaAs,只留 GaN 外延片,透射率为  $T_2$ . $T_1, T_2$  满足方程[12]:

$$\begin{cases} T_1 = T_{i1} T_{GaAs} T_0 T_{GaN} T_{i3} \\ T_2 = T_{i2} T_{GaN} T_{i3} \end{cases} \quad (2)$$

其中  $T_0$  为键合界面的透射率; $T_{i1}$  为 GaAs/空气界面的透射率; $T_{i2}$  为 GaN/空气界面的透射率; $T_{i3}$  为蓝宝石/空气界面的透射率; $T_{GaAs}$  为 GaN 外延片上键合的 80nm 厚的 GaAs 层的透射率; $T_{GaN}$  为 GaN 外延片的透射率.

由图 3 的透射谱测试结果可知,对于波长为 630nm 的光,亲水键合样品 1 的透射率  $T_1 = 28.8\%$ , $T_2 = 66.6\%$ .根据以上媒质和界面的透射率计算公式[12],同时对应 630nm 波长,GaAs 的消

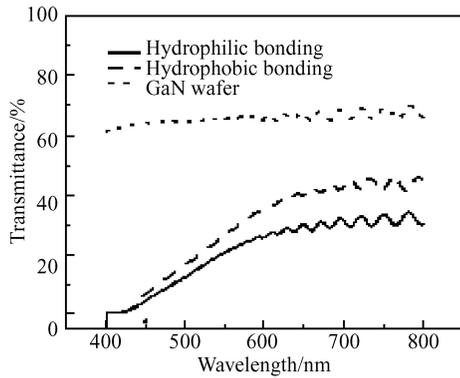


图 3 键合样品的可见光透射谱

Fig. 3 Visible light transmission spectra of the sample after bonding

光系数为  $k_{\text{GaAs}} = 0.19$ , 可得,  $T_{\text{GaAs}} = 73.8\%$ . 空气, GaAs, GaN 的折射率分别为  $n_{\text{空气}} = 1$ ,  $n_{\text{GaAs}} = 3.83$ ,  $n_{\text{GaN}} = 2.51$ , 根据菲涅耳反射透射公式,  $T_{i1} = 65.7\%$ ,  $T_{i2} = 81.5\%$ . 解方程(2)得键合界面的透射率  $T_0 = 72.68\%$ .

对于疏水键合的样品, 由图 3 的透射谱测试结果可知, 在 630nm 处疏水键合样品的透射率  $T_1 = 38.6\%$ ,  $T_2 = 66.6\%$ .  $T_{\text{GaAs}}$ ,  $T_{i1}$  和  $T_{i2}$  仍为 73.8%, 65.7% 和 81.5%, 再解方程(2)得键合界面的透射率  $T_0 = 97.4\%$ .

按照这一计算结果, 疏水键合界面对 630nm 波长光的透射率为 97.4%, 而亲水键合的透射率为 72.68%, 其中, 亲水键合样品的测试结果与文献 [12] 中结果 74% 非常接近. 很明显, 对于这一波长, 疏水键合界面的透光性要明显优于亲水键合, 而事实上也并不仅仅对应这一波长, 在整个测试范围内, 都可以观察到这一现象. 造成这一现象的主要原因是因为疏水键合与亲水键合本身机理的不同. 亲水和疏水键合是指在键合实验的表面处理过程中, 经过一系列工艺, 使得样品表面呈亲水或疏水性. 通常, 亲水的半导体表面覆盖有化学或热的氧化物, 在氧化物的最外层是极性的氢氧根离子, 以吸附极性水分子形成亲水表面. 吸附在样品表面的水分子对键合的两样品表面起到桥接的作用, 并在随后的退火过程中与周围的氧化物反应或沿界面扩散出以促使两样品间形成共价键. 因此, 亲水键合的样品界面处多可观察到薄层氧化物的存在 [8,9]. 相比亲水键合, 疏水键合的样品表面经过一系列工艺处理后不含或含少量的氧化物, 样品最外层多是非极性的氢等分子, 也正是由于没有或基本没有氧化物的存在, 疏水键合的界面多为直接的晶体-晶体键合 [13], 因此, 光在透过键合界面时的损失小, 即可获得更高的透射率.

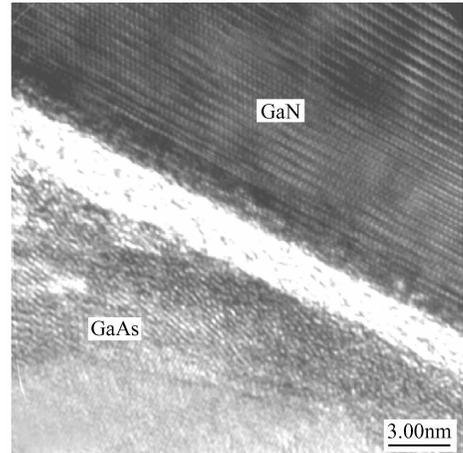


图 4 亲水键合样品的 TEM 测试剖面图

Fig. 4 TEM cross-view of the hydrophilic bonding sample

在王惠等人 [12] 的工作中已经提到, GaAs/GaN 的理想光学界面的透射率约为 95%, 按照这一数值, 不难发现疏水键合样品的测试结果基本吻合, 而亲水键合样品的测试结果数值偏差较大. 为了解释这一现象, 我们对亲水键合的样品进行了透射电子显微镜 (TEM) 测试. 结果如图 4 所示, 发现 GaAs/GaN 键合界面处确实存在着其他工作中所提到的界面氧化物 [8~9]. 不仅如此, 更加值得注意的是, 在部分界面区域处观察到了如图 5 所示的凸起, 该凸起主要存在于 GaAs 材料一侧, 经测试时鉴定主要成分仍为 Ga, As, 尺寸在 30~50nm 范围. 尽管凸起的形成目前还没有得到确切的解释, 但是, 它的存在势必对界面处的透射率产生极大的影响. 由于 GaAs, GaN 材料差异导致 TEM 样品制备的难度较大, 目前对于疏水键合样品的 TEM 测试还在不断

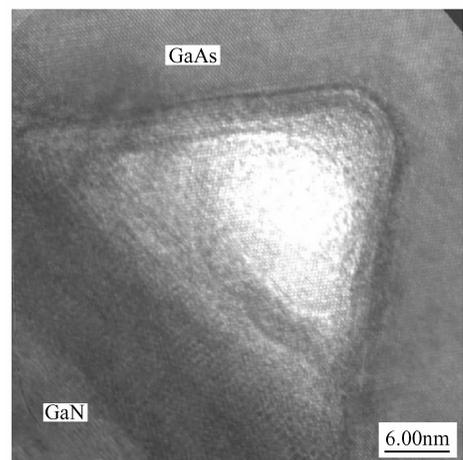


图 5 亲水键合样品的 TEM 测试剖面图

Fig. 5 Another TEM cross-view of the hydrophilic bonding sample

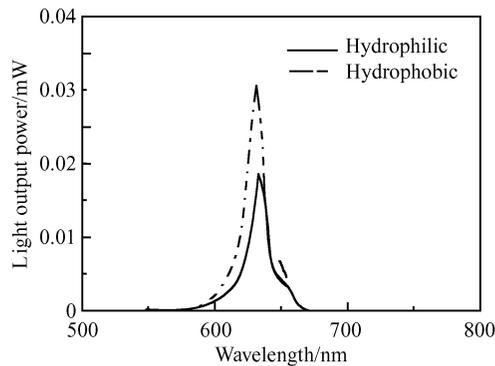


图6 亲疏水键合样品的光谱测试结果

Fig.6 Spectrogram of the device with hydrophilic and hydrophobic bonding

尝试中,两种样品的界面微结构和透射率的关系将是下一步工作的重点。

为了在器件结构中验证这一理论计算结果,将 GaAs 基红光 LED 与 n-GaN 外延片分别采用亲水和疏水工艺键合并制备出器件,进行 EL 谱测试。图 6 分别为亲、疏水键合后制备器件的 EL 谱测试结果,将 566~800nm 波长区域内的光功率求积分,可以得到在 20mA 的直流注入下,疏水键合的光功率为 0.60mW,亲水键合光功率为 0.45mW。从二者的数值可以看出,亲、疏水键合器件的光功率之比与之前理论计算的界面对于 630nm 的透过率结果相吻合。再一次从器件的角度证明了疏水键合界面可以获得更高的光透过率。

## 4 结论

晶片表面分别经过亲、疏水处理,在氮气保护下 600°C 热处理 1h,成功实现了 GaAs 与 GaN 材料的直接键合,两种处理方法均可满足器件对于键合强度及键合面积的要求。拉力测试结果表明,亲水键合可以获得相对更高的键合强度,这是由于亲水表面处理过程中在样品表面引入的亲水基团,使得样品表面张力较大,表面自由能较高。透射谱的测试结果表明,疏水键合具有更高的光透过率,这是由于其界面不含亲水键合过程中界面处的氧化物过渡层,而

是形成的直接的晶体-晶体键合,从而降低了光在界面处的损耗。

## 参考文献

- [1] Floyd P D, Treat D W, Bour D P, et al. Heterogeneous integration of visible AlGaInP and infrared AlInGaAs lasers with GaN based light sources. *Electron Lett*, 1999, 35(24): 2120
- [2] Kang Y, Mages P, Lo Y H, et al. Fused InGaAs-Si avalanche photodiodes with low-noise performances. *IEEE Photonics Technol Lett*, 2002, 14(11): 1593
- [3] Raburn M, Liu B, Okuno Y, et al. InP-InGaAsP wafer-bonded vertically coupled X-crossing multiple channel optical add-drop multiplexer. *IEEE Photonics Technol Lett*, 2001, 13(6): 579
- [4] Jayaraman V, Mehta M, Jackson A W, et al. High-power 1320-nm wafer-bonded VCSELs with tunnel junctions. *IEEE Photonics Technol Lett*, 2003, 15(11): 1495
- [5] Estrada S, Xing H, Stonas A, et al. Wafer-fused AlGaAs/GaAs/GaN heterojunction bipolar transistor. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(5): 820
- [6] Estrada S, Huntington A, Stonas A, et al. n-AlGaAs/p-GaAs/n-GaN heterojunction bipolar transistor wafer-fused at 550~750°C. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(3): 560
- [7] Shi F, MacLaren S, Xu C, et al. Hybrid-integrated GaAs/GaAs and InP/GaAs semiconductors through wafer bonding technology: interface adhesion and mechanical strength. *J Appl Phys*, 2003, 93(9): 5750
- [8] Jasinski J, Liliental-Weber Z, Estrada S, et al. Microstructure of GaAs/GaN interfaces produced by direct wafer fusion. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(17): 3152
- [9] Jasinski J, Liliental-Weber Z, Estrada S, et al. Transmission electron microscopy studies of electrical active GaAs/GaN interface obtained by wafer bonding. *Mater Res Soc Symp Proc*, 2002, 722: K7. 15. 1
- [10] Estrada S M. GaAs-GaN wafer fusion and the n-AlGaAs/p-GaAs/n-GaN double heterojunction bipolar transistor. PhD Dissertation, University of California Santa Barara, 2004
- [11] Zhu Lübing, Bao Xing. Surface and interface physics. Tianjin: Tianjin University Press, 1992 (in Chinese) [朱履冰, 包兴. 表面与界面物理. 天津: 天津大学出版社, 1992]
- [12] Wang Hui, Guo Xia, Liang Ting, et al. GaAs/GaN direct wafer bonding based on hydrophilic surface treatment. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27(6): 1042 (in Chinese) [王惠, 郭霞, 梁庭, 等. 基于亲水表面处理的 GaAs/GaN 晶片直接键合. 半导体学报, 2006, 27(6): 1042]
- [13] Pasquariello D, Hjort K. Plasma-assisted InP-to-Si low temperature wafer bonding. *IEEE J Sel Topics Quantum Electron*, 2002, 8(1): 118

## Effect of Hydrophilic and Hydrophobic Processes on the Transmittance of a GaAs/GaN Bonding Interface\*

Guo Jing<sup>†</sup>, Guo Xia, Liang Ting, Gu Xiaoling, Lin Qiaoming, and Shen Guangdi

(*Beijing Optoelectronic Technology Laboratory, Institute of Electronic Information and Engineering,  
Beijing University of Technology, Beijing 100022, China*)

**Abstract:** Bonding of GaAs/GaN was successfully achieved at 600°C in N<sub>2</sub> atmosphere for 1h, with two different chemical pretreatments of hydrophilic and hydrophobic processes. Both methods can achieve high bonding strength and large bonding area. Based on the mechanics of the two different pretreatments, the transmittance of the bonding interface with different pretreatments was studied. Results of the transmission spectrum indicate that the hydrophobic process can yield a higher transmittance of 94.7% at 630nm. Devices were fabricated to execute the EL spectrum measurement, the results of which are consistent with the transmission spectrum.

**Key words:** bonding; hydrophilic; hydrophobic; GaAs/GaN; transmittance

**PACC:** 3520G

**Article ID:** 0253-4177(2007)07-1092-05

---

\* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2006AA03A121), the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2006CB604902), the National Natural Science Foundation of China (No. 60506012), the Fok Yingtong Foundation (No. 2003BA316A01-01-08), the Beijing Municipal Commission of Education (Nos. KZ200510005003.05002015200504), and the Excellent PhD Thesis Foundation (No. 200542)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email, maggiejingjing@gmail.com

Received 25 January 2007, revised manuscript received 7 March 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics