

# 高分辨電子顯微鏡技術在三五族化合物半導體工業上的應用

## The Industrial Applications of High Resolution Transmission Electron Microscopy on the III-V Compound Semiconductors

郭行健

Xing Jian Guo

三五族化合物半導體在當前電子工業中主要立足於超高速電子系統及光與光電子系統，並以各種磊晶技術所成長出之異質界面來調控元件的性能。本文簡介電子顯微鏡學中的高分辨技術，並對其在一三五族半導體異質界面觀察上的應用擇要舉例說明。此外，也提到了一些與高分辨相關的週邊電子顯微鏡技術以彌補其在分析上的不足之處，並指出實際工作上常遭遇的困難及其解決之道。

III-V compound semiconductor device structures developed nowadays have generally been intended for the applications in very high speed electronic systems and in optical or opto-electronic systems. III-V compound semiconductor devices can obtain enhanced performance by combining two or more of these semiconductor compounds to form hetero-junctions or hetero-interfaces which are achievable by various type of epitaxial growth. In this paper, the fundamentals of high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) are briefly given. Then several industrial applications of HRTEM on the III-V compound hetero-interface are illustrated. Furthermore, some TEM techniques related to HRTEM and the difficulties in III-V compound HRTEM investigations are discussed.

### 一、前言

半導體材料種類繁多，從無機材料到有機材料、從晶態到非晶態、從單一元素材料到化合物及其相關固溶體材料，有自然界形成的晶體，也有人工製成的晶體，到處都能找出半導體家族的重要成

員，若要計算其種類，可能達幾千種之多。而對半導體材料的分類可以有種種不同的考量，有人依照其功能和特性來進行分類，因此常可見到光電材料、微波材料、微電子材料等稱呼。而如果按照材料的化學成分和結構特徵來分類，則可大略分為元素半導體和化合物半導體二大類。

在元素半導體家族中，除了大家所熟知的矽 (Si) 之外，尚有鍺 (Ge)、硒 (Se) 等成員。但由於矽的物理性質極優越，製備方法較容易而成熟，同時在地球上的礦藏量也比較豐富 (矽佔地殼中的資源含量約 27%)，因而成為目前應用最為廣泛的元素半導體。自 50 年代末開始，由於精煉提純和拉晶技術及其他相關工藝的發展，矽很快就在半導體工業中取代了鍺的地位。到目前為止，以矽為基材的半導體元件在半導體工業上佔有龐大的分量，不論在數量和產值方面都大於所有其他半導體元件的總和，這給一般人形成了一種印象，以為半導體就是指矽而已。

實際上，化合物半導體的研究和發展早在 50 年代初期就開始了，但是由於化合物材料的提純和製備比一般元素材料困難得多，因而有關化合物半導體的進展較遲緩。直到 1962 年砷化鎵 (GaAs) 雷射研製成功，其後又陸續發現砷化鎵半導體的其他重要特性，如具有負的微分遷移率效應等，這個情況才有所改變。受到這股砷化鎵研究的活躍氣氛影響和推動，應用在其他各種典型化合物半導體上的理論和製備技術才迅速發展起來。目前，已得到商業應用的化合物半導體主要是三五族化合物半導體 (III-V compound semiconductors) 與二六族化合物半導體 (II-VI compound semiconductors)，而其中三五族更是化合物半導體中最重要的一個家族，工業技術較為成熟<sup>(1)</sup>。

三五族化合物半導體是由週期表第三族元素中的硼 (B)、鋁 (Al)、鎵 (Ga)、銦 (In)，和第五族元素氮 (N)、磷 (P)、砷 (As)、銻 (Sb) 交相化合而成，其能帶寬度大、載流子遷移率高，其中有些成員如砷化鎵還具有直接躍遷和雙能谷能帶結構，使得它們在用於製造微波和各種光電元件上，有比矽、鍺等元素半導體更優越的性質。此外，還可以將兩種或多種的三五族化合物組合形成固溶體，調整組合的成分，可以得到各式各樣晶格匹配 (lattice-matched) 或具有應變 (strained) 的化合物半導體異質界面 (hetero-junction or hetero-interface)，其能帶結構和寬度則隨組合的成分而變化，這就導致了所謂的能帶工程 (band gap engineering) 技術<sup>(1,2)</sup>。

化合物半導體科技進步的另一個重要里程碑是

超晶格 (super lattice) 半導體研究的興起。超晶格這個概念是由美國 IBM 公司的日裔科學家江崎和另一位華裔科學家朱兆祥於 1970 年所提出來的。超晶格理論和技術的出現，使我們不但可以經由雜質或成分來控制半導體材料的電導率和少數載子壽命，還可以透過材料尺寸的控制來「剪裁」半導體的能帶結構。能帶工程和超晶格技術在異質界面元件和量子阱元件方面的應用，大大地改變了元件的工作特性，豐富並擴大了三五族半導體材料的應用<sup>(1)</sup>。

然而異質界面和量子阱及超晶格元件之所以能具體實現，則應當歸功於近 30 年來各種磊晶技術的發展和改進，這些磊晶的技術包括有分子束磊晶 (MBE)，金屬有機氣相磊晶 (MOVPE) 和液相磊晶 (LPE) 等等<sup>(2-4)</sup>。在磊晶過程中，溫度、壓力等成長條件均受嚴密控制，然後將薄膜的組成原子沉積到平整的單晶基板上，沉積的原子經由成核、凝聚等過程形成平滑的單晶層，此單晶層薄膜的晶格常數和基板可以是匹配的，也有可能是呈應變狀態的。應變狀態的大小隨晶格失配 (lattice-mismatch) 的情形而定。此外，磊晶層的生長模式除受晶格匹配程度影響外，也和磊晶層的表面張力 (表面能) 有關。近年來日益受到重視的自組成量子點 (self-assemble quantum dots) 納米結構，就是以異質界面上晶格失配的累積應變，配合生長條件的控制而在磊晶層上形成自動排列的點狀陣列<sup>(5,6)</sup>。

除了磊晶技術外，還有一種辦法可以將不同材質的半導體接合在一起來形成異質界面，那就是晶片鍵合技術 (wafer bonding)，大多用在性質差異甚大的兩種材料間接合，這種異質界面，完全不受晶格匹配的限制，也不必顧慮兩個晶體之間的位向 (orientation) 關係，因此頗受矚目<sup>(7)</sup>。

但是不論以何種方法形成的界面，人們總是關心界面品質對元件所造成的影響，因此界面的檢測不可避免地成為三五族化合物半導體工業上的重大課題。更進一來說，在三五族異質界面上的檢測往往是原子尺度上的檢測，尤其是在薄層結構如量子阱或超晶格上，些許結構或成分的變化就可能嚴重影響該層材料的光電特性。

毫無疑問地，穿透式電子顯微鏡技術 (transmission electron microscopy, TEM)，特別是在高分辨

(high resolution) 成像模式 (或稱之為晶格影像模式) 下, 能夠提供 0.1 - 0.2 nm 左右的空間解析度, 因此已成為探索界面結構或界面檢測的標準工具了。

關於高分辨電子顯微鏡技術 (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM), 在本刊歷年來已有許多專文介紹, 讀者可以自行查考。但本文在此仍願不揣譾陋, 再對之做一番簡略的介紹, 以便初學者對之有初步認識。然後將舉出一些目前在三 - 五族半導體工業上的應用實例, 並討論實際工作上的難點所在與解決之道, 同時也觸及一些其他相關的電鏡技術。

## 二、穿透式電子顯微鏡學中的高分辨技術

所謂的高分辨電子顯微鏡 (HRTEM), 在中文的語意裡可能有兩種意思, 一是指某種具有高分辨率的電子顯微鏡; 另一種意思則是指穿透式電子顯微鏡中的一種工作模式。隨著科技的進步, 目前一般商業化的穿透式電子顯微鏡, 其分辨率大約都能到達 0.2 nm 左右, 可以說幾乎都具有高分辨的能力了, 不再如以往為追求高分辨率而需特別設置專用的電子顯微鏡。因此在一台現代的穿透式電子顯微鏡上, 只要試片製備得當, 且按照電鏡的高分辨成像模式來操作, 要獲得高分辨影像並非難事。

那麼, 穿透式電鏡的高分辨工作模式又是什麼樣的工作情況呢?

穿透式電鏡中的成像原理, 可以將之理解為一個光學透鏡 (物鏡) 的成像<sup>(8)</sup>, 如圖 1 所示。和光學成像所不同的是在電子顯微鏡中, 照明的「光束」是具有一定波長  $\lambda$  的平行電子束 (單色電子波), 若

樣品為晶體, 且晶面間距為  $d$ , 則在滿足 Bragg 條件:  $2d\sin\theta = n\lambda$  的特定角度  $2\theta$  處, 將會產生繞射波。這一束繞射波和穿透的電子波依高斯光學原理都將在物鏡的後焦面上會聚成小點, 形成繞射點和直射點。在穿透式電鏡中, 物鏡後焦面上由入射電子波和晶體繞射所產生的規則花樣, 可以利用其後方的透鏡 (通常叫繞射鏡或第一中間鏡) 將之呈現在螢光屏上, 這時就是電鏡工作中的電子繞射模式, 所得到的規則光點花樣叫電子繞射花樣 (diffraction pattern)。

會聚於後焦面上形成小點的繞射波和直射波繼續往前傳遞, 並相互疊加, 最後在像平面上形成放大的像, 這就是電子顯微像。通常把產生繞射花樣的後焦面其上的空間叫「倒空間」(reciprocal space), 而樣品所在的位置和成像的平面叫「實空間」(real space)。在物理學上, 從樣品到後焦面上的電子繞射是一種波的傳遞現象, 這種從實空間到倒空間的變換過程, 數學上稱之為傅利葉變換 (Fourier transform, FT)。實際操作電鏡時, 只要切換物鏡後方透鏡即繞射鏡或第一中間鏡的強度, 就可以選擇要觀察的是電子顯微像 (在實空間的訊息) 或者是繞射花樣 (在倒空間的訊息), 分別稱之為電鏡工作中的影像模式 (image mode) 和繞射模式 (diffraction mode)。一般在觀察時, 先從影像模式中找到要研究的區域, 從像平面處放入選區光圈, 再切換到繞射模式, 就能得到試片上特定區域的繞射花樣, 這種方法叫做「選區繞射」(selected-area diffraction, SAD)。

另一方面, 也可以在後焦面上放入較小的物鏡光圈, 選擇一束所要的電子束來成像, 一般用在晶體缺陷的觀察。如圖 2(a) 所示, 用一個小的物鏡光圈選擇直射束來成像, 這種方式叫明場 (bright

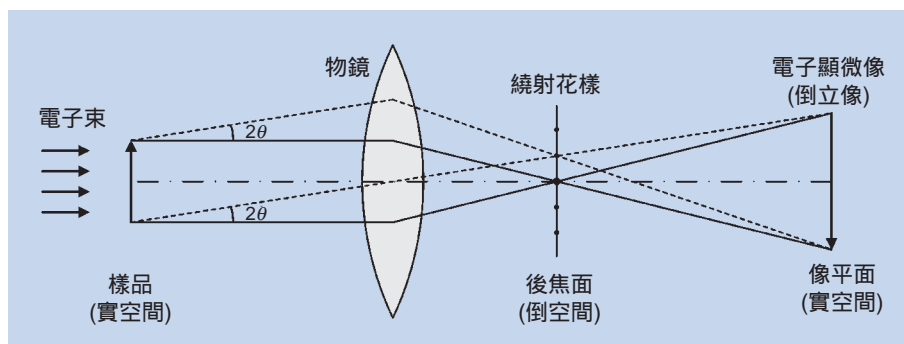


圖 1. 以光學透鏡來類比電子顯微鏡成像過程的光路圖<sup>(8)</sup>。

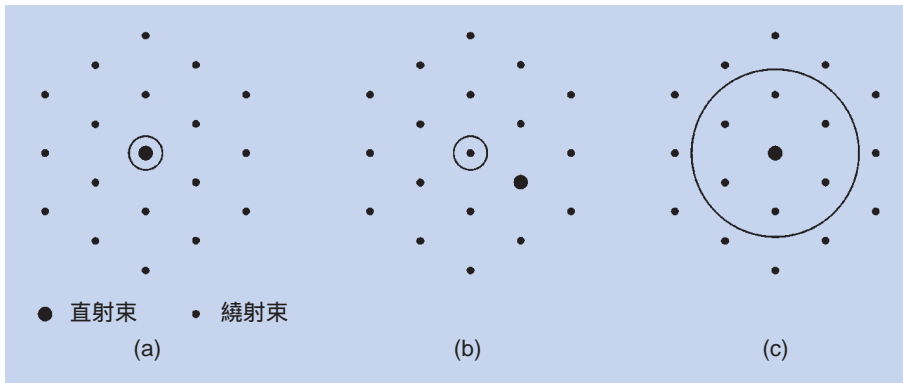


圖 2. 各種電子顯微鏡觀察模式中，後焦面上物鏡光圈的大小和位置。(a) 明場方式、(b) 暗場方式、(c) 高分辨方式<sup>(8)</sup>。

field, BF) 方法，所得到的像叫明場像 (BF image)。而如圖 2(b) 所示，選取的是一束繞射束，則稱之為暗場方法 (dark field, DF)，所獲得的像叫暗場像 (DF image)。不論明場或暗場方法，由於每次只選取了一束電子來成像，故也稱之為單束像 (single-beam image)。這種成像的方式，排除了電子束間相互干涉的作用，其影像對比的來源，係由於試片中各處不同的吸收和散射 (或繞射) 效應所造成的，這種像對比叫振幅對比 (amplitude contrast) 或繞射對比 (diffraction contrast)。

如果依圖 2(c) 所示，在後焦面上放入的是一個較大的物鏡光圈，就可以同時選取較多的電子束，各電子束之間 (尤其是直射束和繞射束間) 可以相互干涉而成像，形成所謂的多束像 (multiple-beam image)。這種成像的模式稱之為高分辨成像模式，或稱之為晶格影像模式 (lattice image mode)，所得的電子顯微像，一般簡稱為高分辨像。高分辨像的對比是由合成的直射束和繞射束之間的波相位差所形成的，因此稱為相位對比 (phase contrast)<sup>(8,9)</sup>。

形成高分辨像時，入射的電子波和試片交互作用，散射的結果使得電子波的振幅和相位發生改變，接著又受到物鏡球差的影響，最後才在像平面上干涉成像。對晶體試片而言，直射束和各方向上的繞射束由於干涉而形成一組組平行的干涉條紋，各方向平行條紋交錯的結果，在像平面便可得到所謂的晶格像 (lattice image)。然而對這種像的解釋卻不可以建立在直觀的基礎上，以為照片上的黑點或者白點就代表了某一種原子。原因是電子波的振幅和相位會隨晶體厚度發生改變；而物鏡的球差更會

扭曲電子波的相位，使電子顯微像不再是單純的晶體結構投影。要明白，只有在「適當」的試片厚度和物鏡聚焦量下，高分辨像才能具體呈現晶體結構的投影，此時的影像稱為結構像 (structural image)<sup>(8-12)</sup>。為獲得試片正確的結構訊息，通常要靠電腦模擬來輔助，而且目前也有商業化的軟體可用了<sup>(8,12,13)</sup>。至於一般不在嚴格成像條件下所拍攝的高分辨像，雖然不能直接解釋為晶體結構的投影，但仍然呈現出試片中晶體的週期，因此被稱之為週期像 (periodical image)<sup>(8-12)</sup>。在週期像中，依然包含有晶體單位晶胞的尺度訊息，對一般工業應用上所關注的界面平整度、量子阱及超晶格厚度等均足以明白呈現，因此除非特別要求，在大多數情況下拍攝的都是週期像。

### 三、高分辨電子顯微鏡技術應用在三五族半導體分析的實例

#### 1. 以 MOVPE 方法在藍寶石上生長氮化鎵磊晶層

氮化鎵 (GaN) 屬三五族化合物中的氮化物家族，是近年來備受重視的材料，原因是其能帶較寬，達到 3.4 eV，可以用來製作藍光二極體和雷射元件。GaN 在常溫常壓下的穩定形態為纖鋅礦 (wurtzite) 結構，屬於六方晶體系。有許多種單晶基板曾被嘗試用來生長 GaN，但由於晶格匹配的問題，目前使用得最廣泛的仍是單晶藍寶石 ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，或稱之為 sapphire)，而且大都只在 (0001) 面上生長。生長時由於晶格匹配的問題，其磊晶方向關係一般為 (0001)<sub>sap</sub> // (0001)<sub>GaN</sub> 及 [11-20]<sub>GaN</sub> //

[10-10]<sub>sap</sub>。但即使在這種方向關係生長下，晶格失配仍高達 15%，因而導致磊晶層中往往存在有較高密度的晶體缺陷，如差排 (dislocations)、和疊差 (stacking faults) 等<sup>(14-16)</sup>。

圖 3 顯示出在單晶藍寶石 (0001) 面上以 MOVPE 方式生長 GaN 的橫截面高分辨影像，電子束的入射方向平行於 GaN 薄膜的 [11-20] 方向。圖中可發現在界面處有一層極薄的中間層，大概只有幾個原子層的厚度，單從高分辨像無法判斷其詳細的化學組成，因此需做更進一步的微區成分分析才能判斷其成因。

## 2. 以分子束磊晶方式在 GaAs 上生長的 InGaAs 應變層

InGaAs 系列的材料，是長波長 (1.3 - 1.6  $\mu\text{m}$ ) 最有希望的光電元件材料，如果控制 In 和 Ga 的組成，可以在 InP 上生長晶格匹配的磊晶層，利用其高電子遷移率，在高頻元件的應用上極為重要。但

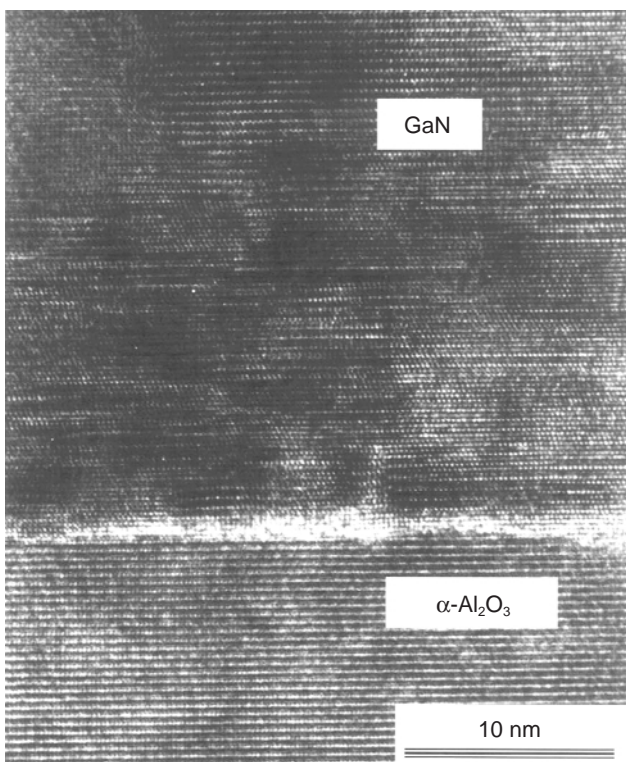
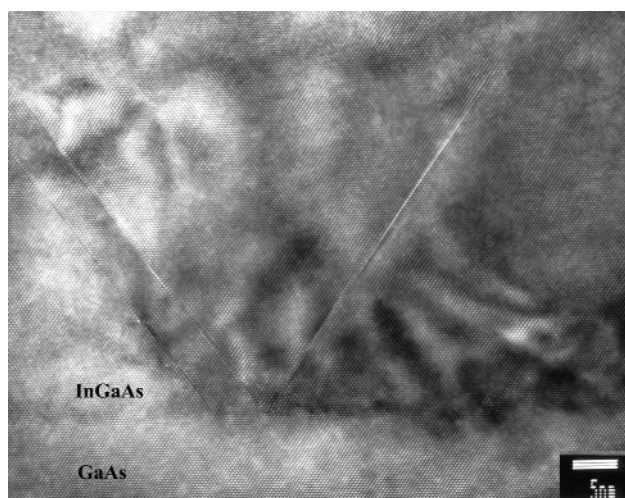


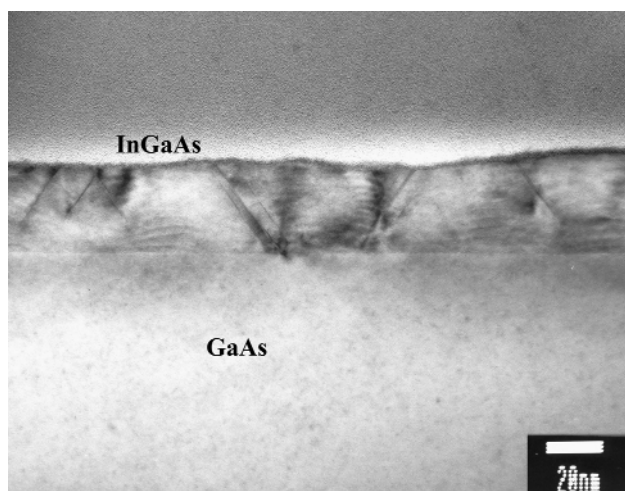
圖 3. 在單晶藍寶石 (0001) 面上以 MOVPE 方式生長 GaN 的橫截面高分辨影像，電子束的入射方向平行於 GaN 薄膜的 [11 - 20] 方向。

是若在 GaAs 上生長，由於晶格常數不能匹配，只能以應變層結構存在。近年來，利用生長條件和組成控制，還可以藉其應變及表面張力的效應在 GaAs 生長出量子點結構 (quantum dots)，已成為三五族半導體研究中的一個熱門領域<sup>(6,17,18)</sup>。

圖 4(a) 是 GaAs (001) 基板上以 MBE 磊晶生長 InGaAs 的橫截面高分辨像，由於生長條件掌握得不是很好，而 InGaAs 的晶格常數又比 GaAs 顯著



(a)



(b)

圖 4. (a) 在 GaAs (001) 基板上磊晶生長 InGaAs 的橫截面高分辨像。由於 InGaAs 的晶格常數比 GaAs 大，因此累積的應變造成了界面附近出現各種晶體缺陷，如微孿晶、疊差、和差排等。(b) 以較低倍率拍攝圖 (a) 的明場像，可以看到晶體缺陷密度頗高，磊晶品質不佳。

地大，因此累積的應變造成了界面附近出現了各種晶體缺陷，如微孿晶 (microtwins)、疊差、和差排等。這些晶體缺陷的出現，雖然有助於緩和晶格失配的應變，但也使磊晶層的各種電性、光性變差。圖 4(b) 是以較低倍率拍攝的明場像，可以看到晶體缺陷密度頗高，磊晶品質不佳。

### 3. PHEMT 結構中 InGaP 阻擋層

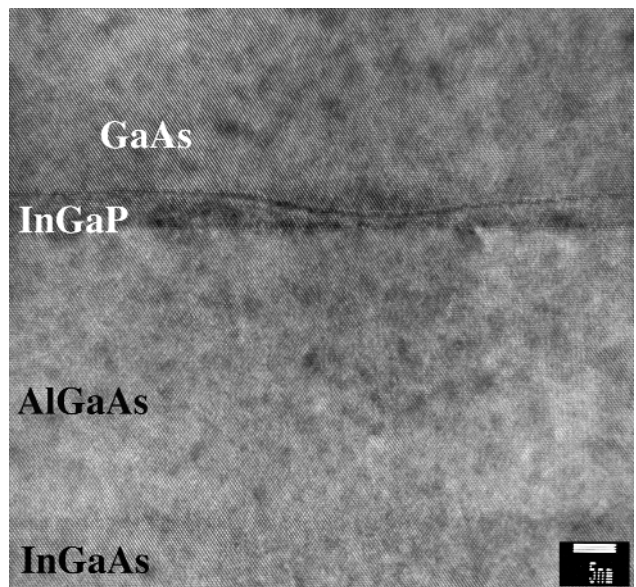
PHEMT (pseudomorphic high electron mobility transistor) 通常稱之為贗晶高電子遷移率電晶體，它的工作原理和 HEMT (high electron mobility transistor) 相似，要生長 PHEMT 結構，可以用 MBE 或 MOVPE 的方式<sup>(19)</sup>。生長這一類元件結構時，通常涉及到一組因晶格失配而有應變存在的 AlGaAs/InGaAs/AlGaAs 三明治結構層，層中的應變大小則視 InGaAs 中含銻 (In) 的量而定，也和該層生長厚度有關，pseudomorphic 一詞即來自於此。而為了後續元件製程的需要，在此三明治層的上方，要生長一層 InGaP，做為蝕刻步驟的阻擋層 (stopping layer)，一般只有 3 - 4 nm 厚。如仔細調整 InGaP 中的成分比例，可以得到晶格匹配的 InGaP/AlGaAs 界面。但實際生長時，由於此阻擋層非常薄，要精確地控制厚度及成分比例並不容易。圖 5(a) 顯示了一組由 MOVPE 生長的 InGaP/AlGaAs 界面結構，可以看出由於長晶條件漂移，使得 InGaP 阻擋層的厚度發生明顯變化。推測其原因，可能是由於成分比例失調，使得 InGaP/AlGaAs 界面發生晶格失配應變，由於表面張力作用的結果，這個 InGaP 薄層便產生了起伏，局部地方厚度不足，便有可能使得後續元件製程中的蝕刻步驟失敗。圖 5(b) 是同一試片在較低倍率下所拍攝的明場像，顯示出較大範圍內的贗晶結構和其上方的阻擋層，可以看出阻擋層呈波浪狀厚度起伏。

### 4. AlAs/GaAs 超晶格結構

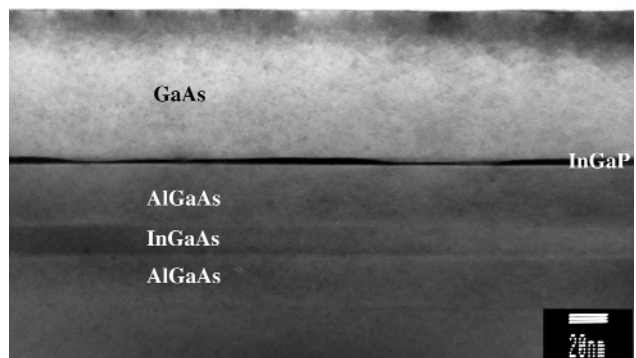
AlAs/GaAs 異質界面可說是高分辨電子顯鏡技術中最具挑戰性的材料系統。進行這類界面的分析時，常見的要求是評估其原子尺度的界面平坦度及超晶格厚度，由此獲得的資訊則可供磊晶系統做精確的生長條件校正，因此並非罕見的分析工作。問

題是，如果以常用的 [110] 軸向投影來觀察，所獲得的高分辨像中卻看不出明顯的界面特徵，這是由於高分辨像的對比是來自入射電子波和彈性散射作用後所產生的繞射波之間的相位干涉。而彈性散射後的繞射波並不攜帶有材料的化學成分訊息，只有結構訊息。

因此，由具有相同晶格常數材料所構成的異質結構界面，就算其化學成分不同，也無法靠高分辨



(a)



(b)

圖 5. (a) 由 MOVPE 生長的 InGaP/AlGaAs 界面結構，可以看出 InGaP 阻擋層厚度發生明顯的變化。(b) 和圖 (a) 同一試片在較低倍下所拍攝的明場像，顯示出較大範圍內的贗晶結構和其上方的阻擋層，可以看出阻擋層呈波浪狀的厚度起伏。

像而識別出來。高分辨像所能提供的結構訊息充其量只不過是晶格的幾何投影罷了。有時候，AlAs/GaAs 異質界面在 [110] 方向投影的高分辨像看起來和單晶的試片結構沒兩樣(圖 6(a))。

但是如果選擇適當的晶體投影方向，並利用成分敏感繞射束來成高分辨像，則試片上各區域的成分變化就能導致對應區域影像對比發生明顯的變化<sup>(20)</sup>；而所謂成分敏感繞射束是指那些振幅會隨著成分而改變的繞射束。

圖 6(b) 是電子沿晶體的 [001] 方向射入時，分別對 AlAs 及 GaAs 晶體所計算出的 (200) 和 (220) 繞射束強度隨試片厚度變化的曲線。由圖中可以看出 (220) 束的強度是對成分不敏感的，即 AlAs 的 (220) 和 GaAs 的 (220) 隨著厚度同時起伏，因此如果用 (220) 束來形成晶格像，是無法區分 AlAs 和

GaAs 的。反之，(200) 則是成分敏感束，在試片厚度約為 15 - 20 nm 時，AlAs 的 (200) 束達到最強而 GaAs 的 (200) 束卻很弱，且幾乎不隨厚度而變化。

由上述可知，對 AlAs/GaAs 異質界面，應當以 [001] 方向為觀察方向，並要利用適當大小的物鏡光圈選擇 (200) 繞射束來干涉成像，才能顯示出此種界面在化學成分上的差異(圖 6(c))。

### 5. 以晶片鍵合方式構成的 InSb/GaAs 界面

晶片鍵合 (wafer bonding) 是一種以直接加壓接合晶片的方法，對於晶格常數有很大差異的兩種晶體間的接合特別有用<sup>(7)</sup>。如果以傳統的磊晶方式如 MBE、MOVPE 等方法來生長晶格失配嚴重的異質界面，不但生長條件不易控制，而且長出的磊晶層品質也不好。這是由於界面上的應變會隨磊晶層厚

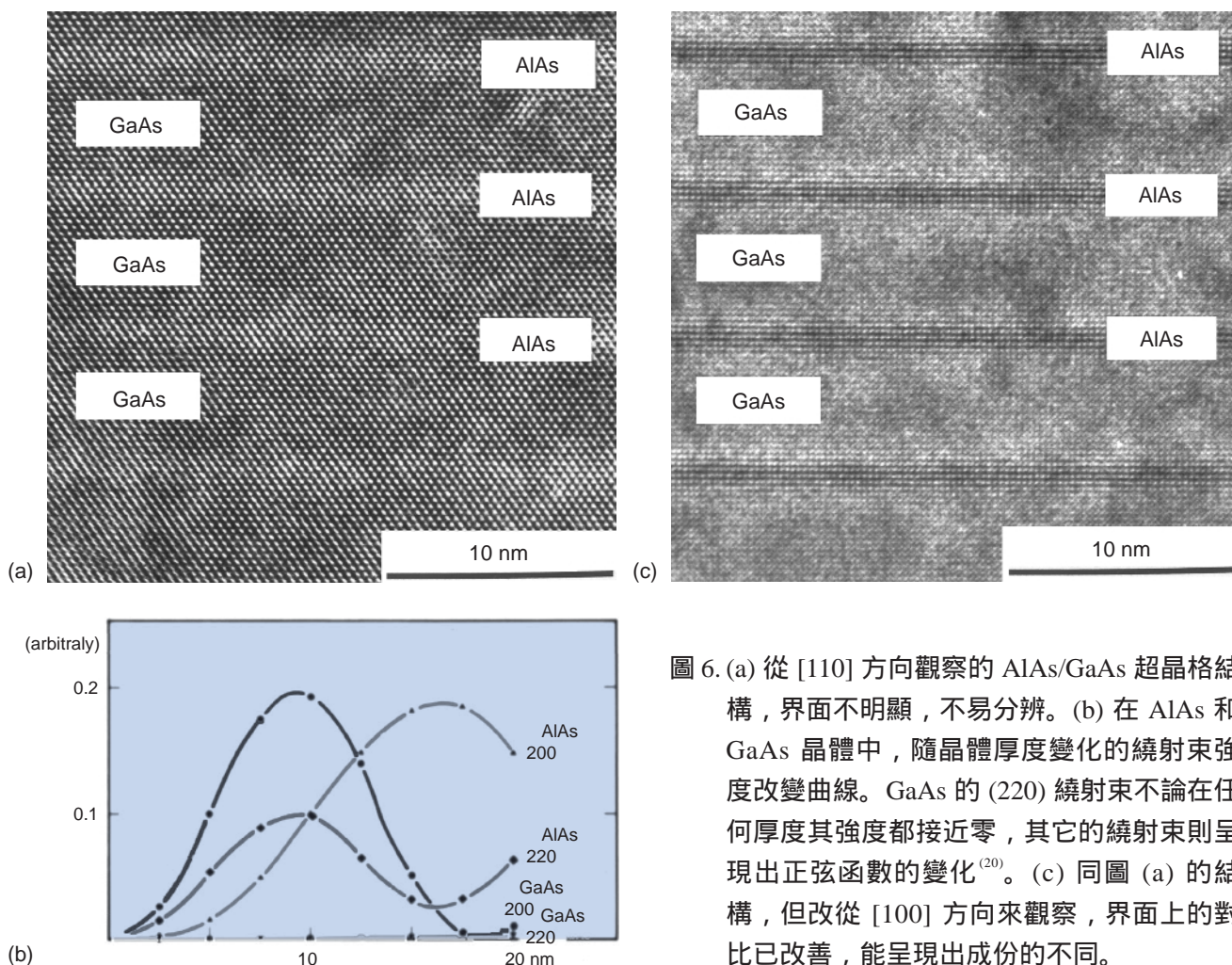


圖 6. (a) 從 [110] 方向觀察的 AlAs/GaAs 超晶格結構，界面不明顯，不易分辨。(b) 在 AlAs 和 GaAs 晶體中，隨晶體厚度變化的繞射束強度改變曲線。GaAs 的 (220) 繞射束不論在任何厚度其強度都接近零，其它的繞射束則呈現出正弦函數的變化<sup>(20)</sup>。(c) 同圖 (a) 的結構，但改從 [100] 方向來觀察，界面上的對比已改善，能呈現出成份的不同。

度增加而增加，當超過了某一臨界厚度時，各種晶體缺陷就會出現，以降低應變能，前述 GaAs 上生長 InGaAs 就是一例。這些在生長中產生的缺陷，例如差排，會在磊晶過程中滑移、擴展，因此不會只限制在界面附近出現，甚至會貫穿整個磊晶層厚度。

相反的，在以晶片鍵合的異質界面上，雖然因晶格失配一定會存在有失配差排，但這些差排往往被限制在界面附近，不會延伸到界面上下的晶體中。圖 7 是沿 [110] 方向觀察 GaAs/GaSb 以晶片鍵合方式構成異質界面所獲得的高分辨像<sup>(21)</sup>。界面上有呈現波紋狀的過渡區，約 15 nm 厚。這兩種材料的晶格常數相差頗大 (GaAs 為 0.5654 nm，GaSb 為 0.6995 nm)，因此界面上有失配差排，不過只侷限在界面附近，沒有向上下延伸、擴展。

#### 四、其他週邊技術

所謂「尺有所短，寸有所長」，高分辨電子顯鏡技術雖是原子尺度的觀察技術，但也受到較多的限制，例如試片要夠薄、只能在低指數晶軸方向投影成像等等；而且對界面上化學成分的變化也不一定形成足夠的影像對比。因此對三五族化合物的應用分析而言，高分辨技術並不能完全滿足所有的需求，必須配合其他的電鏡技術，才能彌補其不足。這些相關的技術，有屬於電子繞射領域的，有和成分分析有關的，還有各式其他的電鏡成像技術<sup>(12,13)</sup>，當然也包含現在越來越發達的電子計算機影像模擬和處理。限於篇幅，以下僅介紹兩種較簡單但有用的技術。

##### 1. 影像處理

對高分辨顯微像進行影像處理，基本上可能來自以下幾種需求：

- 調整像的對比，使像更加鮮明或柔和。
- 去除影像中的雜訊。
- 為獲得像中定量的結構訊息。

在以往，影像處理的工作大多依賴繁瑣的暗房技術及光學繞射變換。但隨著電子計算機的快速發展以及各種影像輸入、輸出裝置品質的提高，現在

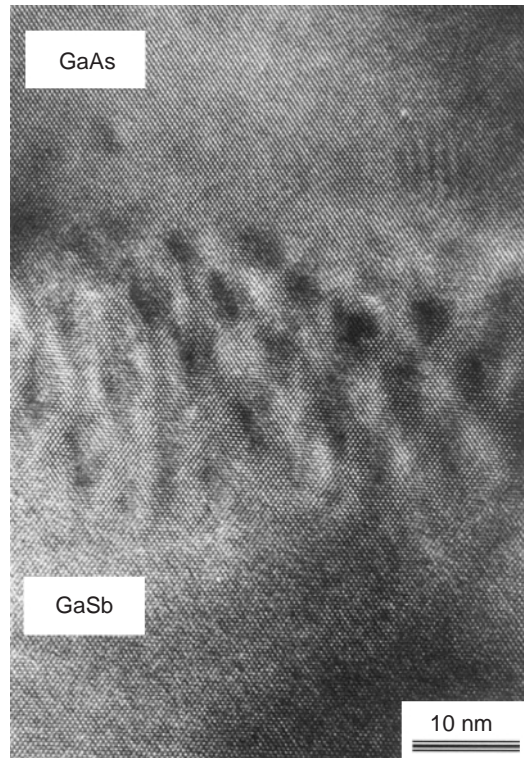


圖 7. 以晶片鍵合方式形成的 GaAs/GaSb 界面，觀察方向為 [110]。界面由於應變存在而呈現波紋狀。

以個人電腦或工作站進行影像處理已十分普及且方便了。

要進行電腦上的影像處理，除了電腦設備和輸出、輸入裝置外，適當的電腦軟體更是不可或缺。目前市面上已有可供電子顯微影像使用的商業軟體<sup>(13)</sup>，如美國 Gatan 公司出版的 Digital Micrograph 或瑞典的 Calidris 公司所出版的 CRISP。

下面介紹一種影像處理中常用的傅利葉過濾 (Fourier filtering) 處理。如圖 8(a) 是 GaSb/GaAs 的界面高分辨像<sup>(22)</sup>，投影方向延著 [110]。圖的左下角是以影像處理軟體對原高分辨像做光學傅利葉變換 (optical Fourier transform) 所得的光學繞射圖 (diffractogram)，在界面處依箭頭所示的區域存在著失配差排 (misfit dislocations)，而且在差排核心處可以看得出晶格有些畸變，差排的 Burgers 向量以圖中的虛線所形成的迴路定義出來。除非沿著圖中 (1-11) 或 (-111) 晶面，並且從圖側面斜著看晶格條紋，一般單從圖上方正視，並不容易確認在箭



頭方向存在一個多出來的原子平面，即所謂的多餘半平面 (extra half-plane)。

圖 8(b) 是為了更清楚明白地顯示差排的核心結構，進行了傅利葉過濾處理後的逆變換再生像。獲得這種過濾像的辦法，是在前述原始照片的光學繞射圖中，利用遮罩 (mask) 選出直射波及 (1-11) 和 (-11-1) 兩束繞射波，再做逆變換成像，如此就能清晰的看到箭頭處平行於 (1-11) 面的插入半原子面。如果做更進一步的分析，還可以求得差排附近應變場的大小<sup>(22)</sup>。

## 2. 表現出化學成分對比的明場成像方法

高分辨顯微方法雖然可以提供原子尺度的結構訊息，但並非所有的電鏡分析工作都需要高倍率、高分辨的觀察。有時較低倍率、大範圍的影像反而更能呈現試片上的一般狀況，因此傳統電鏡中的明場、暗場技術便要派上用場。

有別於高分辨像中利用多束電子干涉成像的方法，明場像是以一較小的物鏡光圈在後焦面上選取直射電子束來成像。由於只選一束直射束成像，明場像基本上排除了相位干涉，像對比的來源是電子和物質作用後的散射與吸收效應所造成直射電子束的振幅變化，因此稱為振幅對比。

對薄晶體的電鏡試片而言，電子的散射大多是彈性的。除了一些少數的高角彈性散射電子外，散射角不太大的彈性散射電子是相干的 (coherent)，相干的彈性散射電子便形成繞射電子束<sup>(12)</sup>。所以晶體的明場像，其對比 (振幅對比) 由繞射條件和吸收來決定。

在傳統電鏡的明場操作模式下，藉由試片的傾轉，可將晶體中的某一組平面調整到 Bragg 條件，在直射束之外形成一強繞射束 (即雙束條件)。若利用菊池線 (Kikuchi lines) 輔助來調節繞射條件的偏移參數 (deviation parameter,  $s$ )，可以獲得適當的繞射對比，對晶體進行各種缺陷的觀察和分析<sup>(23)</sup>。

但在三五族磊晶層的橫截面觀察時，有時重點並不單是晶體缺陷，而是各磊晶層的厚度變化。當繞射形成的對比太強時，反而會將由成分不同所貢獻出的磊晶層厚度訊息掩蓋掉，因此上述的雙束明場操作模式就不一定管用，必須將試片傾轉到偏離雙束條件稍遠的情況，以降低繞射對比，彰顯成分的差異。此外，由於橫截面的觀察重點在各層的厚度，因此界面必須嚴格平行電子束方向，以保證不會產生投影誤差。如此一來，試片的傾轉只剩下一個自由度，即僅能以界面的法線為轉軸來傾轉<sup>(24)</sup>。

以常用的 [110] 方向投影橫截面觀察為例，若

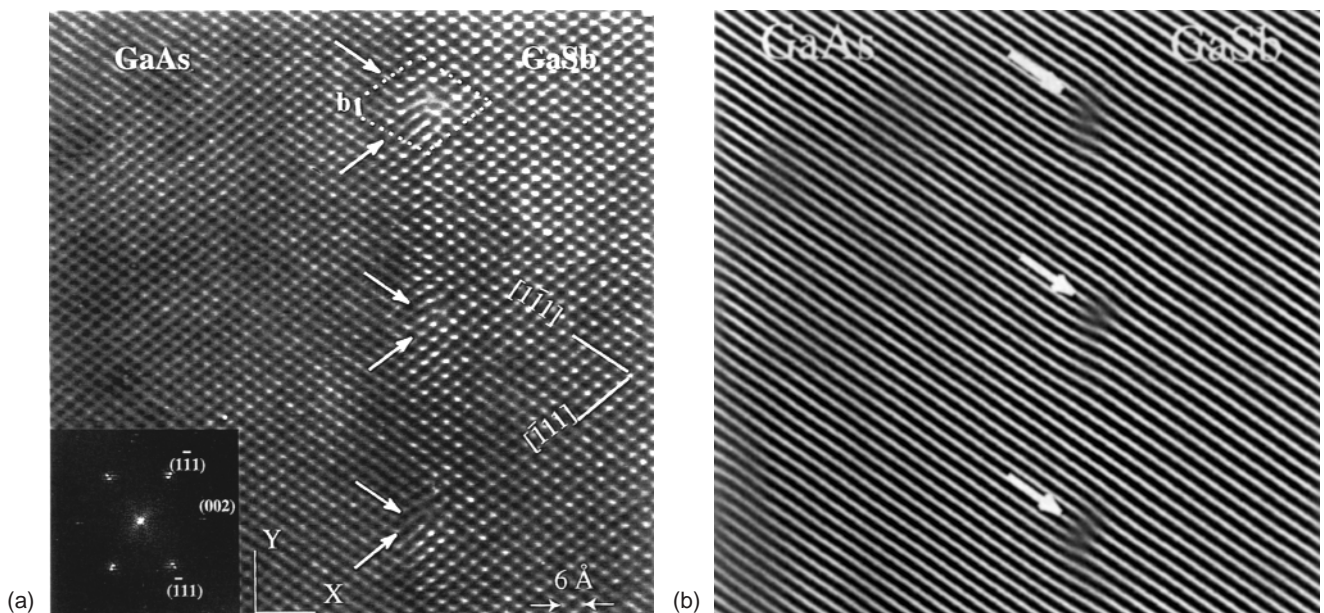


圖 8. (a) 沿 [110] 方向投影的 GaSb/GaAs 界面高分辨像，左下角為其光學繞射圖<sup>(22)</sup>。(b) 圖 (a) 中光學繞射圖上選取 (1-11) 和 (-11-1) 兩繞射束及直射束的逆變換再生像。可以明白看出多餘的 (1-11) 平面<sup>(22)</sup>。

要避免繞射對比干擾並凸顯化學成分差異，較適當的繞射條件應當如圖 9 所示。此時試片以界面法線 [004] 方向為軸傾轉，並讓 ( $\pm 400$ ) 的繞射束保持相等強度 (此時  $s < 0$ )。

## 五、應用上常見的難題

材料電子顯微分析的工作，本來就比一般的分析工作瑣碎且複雜，不但需要有一定程度的電鏡常識，也要對材料科學有所瞭解。而三五族化合物半導體的種類繁多，為適合元件特性的要求，必須利用各種製程生長各式不同組成的磊晶結構。因此在進行三五族化合物半導體的電子顯微分析時，所遭遇的困難經常因個案而不同，不過大體上歸納起來，仍是材料特性使然，以下提出兩項來討論。

### 1. 試片製作困難

電子顯微鏡的分析結果和試片準備得當與否關係密切。回顧整個穿透式電子顯微鏡技術發展的歷史，許多重大的突破都和試片製備的改進有關，但由於試片準備困難，使許多人對電鏡工作裹足不前。在現代的電子工業中，由於實際製程上迫切需要依賴電鏡的優越解析能力，同時也由於許多先驅者做了大量的努力和改進，把生長有各種複雜電路元件的矽晶片製成可供電鏡觀察的試片已成為現代積體電路工業中例行的工作<sup>(25,26)</sup>。製備試片的方法基本上可分成兩大類。一種是比較傳統的辦法，先用各種粗細不同的砂紙做機械式的研磨減薄，再以離子束研磨機 (ion mill) 來做試片表面的清潔和修整，得到電子束透明的薄區。另一種方法則使用聚焦離子束 (focused ion beam, FIB)，直接將要觀察的局部元件結構自晶片上切割出來<sup>(27-29)</sup>。

但是這兩種在矽晶片上已經很成熟的試片製備方式對三五族化合物半導體材料卻不一定管用，尤其是在高分辨的應用工作上。

三五族材料由於鍵結特性，其機械強度一般比矽要小。以磷化銦 (InP) 而言，其諾氏 (Knoop) 硬度為  $430 \text{ kg/mm}^2$ ，大概只有矽的一半<sup>(2,7)</sup>。此外，有些三五族化合物由於組成元素的陰電性 (electronegativity) 差異較大，鍵結特性帶有離子鍵傾向，

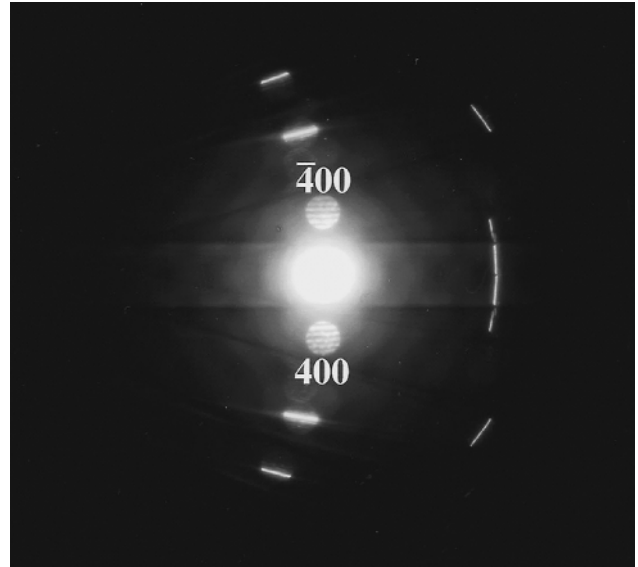


圖 9. [011] 方向橫截面明場像觀察時，可降低繞射對比而凸顯化學成份差異的繞射條件<sup>(24)</sup>。

因而顯得較脆，機械研磨時較容易碎裂，同時試片表面的損傷層也較深，如果拋光時沒有小心將之去除，觀察時殘留的製樣傷痕容易導致錯誤的判斷。

另外，有些三五族的氮化物是生長在藍寶石 (sapphire) 的基板上的，而藍寶石的硬度高達  $2100 \text{ kg/mm}^2$ ，也對機械研磨造成極大的困難。儘管現在已有商業販售的鑽石砂紙 (diamond lapping films) 可用，其磨削能力也相當強，但遇到這一類的試片，硬碰硬的結果往往是「傷敵一千，自損八百」，很快就鈍化而失去磨削能力，使得砂紙的消耗量很大，可說是既勞民又傷財。

至於以離子束來處理試片也有很大的問題存在。以一般常用的氬氣離子束來減薄試片時，經常會在三五族化合物上形成許多假像 (artifacts)，不可不慎<sup>(30,31)</sup>。常見的假像之一是出現非晶質 (amorphous) 區域，非晶質區的出現是由於高能的氬離子 (約 5 kV) 碰撞試片的結果，如果離子束的入射角較大，情況會更嚴重。為改善此現象，應把入射角調低，並使用液氮冷卻試片，而在離子束研磨的最後階段，更要把操作電壓調低一些 (約 2 到 3 kV)。

另一種假像是由於試片受離子束照射而分解所形成的。有一些三五族的化合物其組成元素在離子研磨時離開試片的速率並不相同，形成了選擇性的

侵蝕 (selective etching)。一般而言，五族的元素由於蒸氣壓較高，較易脫離表面，使得試片上留有過量的三族元素，嚴重時會形成大量的斑點狀金屬顆粒。這種現象尤其特別容易發生在含磷的三五族材料上。解決之道，可以將碘蒸氣通入氫氣中，利用碘離子和三族的金屬元素化合而成為揮發性的氣體分子，然後被真空幫浦帶走。

最後再談以 FIB 切取三五族試片的問題。一般的 FIB 都使用鎵 (Ga) 做為離子源，且操作的電壓和離子研磨機相比很高，大約在 30 kV 左右。可以預見，前述非晶質化和三族金屬殘留的問題會更加明顯、嚴重。尤其以高分辨電鏡的工作言，對試片的要求更加嚴苛，因而到目前為止雖有 FIB 應用在傳統電鏡上的三五族化合物半導體分析例子<sup>(32-34)</sup>，但在三五族的高分辨電鏡分析工作方面，尚未見到有成功的案例。

## 2. 電子束照射下的輻射損傷

如果依照海森堡的不確定原理 (Heisenberg uncertainty principle)，任何觀測的動作都不可避免地會改變被測物體的狀態<sup>(12)</sup>。所謂的「觀察就是干擾 (To observe is to disturb.)」在從事高分辨電鏡工作時更應時時牢記在心。我們用電子來對試片成像，電子也同時在改變 (或摧毀) 試片。進行高分辨實驗觀察時，為了避免試片漂移 (drifting)，拍攝取像的時間不能太長，一般大約在 2 至 3 秒內。在短時間內曝光取像即意味著要有大劑量的電子束流照射在試片上 (每平方公分約有數十安培) 以保證成像的品質。也因此，電子束造成的輻射損傷往往無法避免。

在電鏡中，輻射損傷以兩類不同的機制進行：直接擊出 (knock-on) 和輻射分解 (radiolysis)。如果入射的電子動能夠大，試片晶格中的原子有可能因動量交換而被敲離原來的正常位置，此即所謂的直接擊出。發生直接擊出時，入射電子的能量必須高過某一低限門檻值，此門檻值隨材料不同而異，一般在一、兩百 kV 到上千 kV 不等<sup>(10)</sup>。而輻射分解則是入射電子與試片原子的核外電子起交互作用，化學鍵結因而受到破壞，隨之而來的則是成分或結構的改變。

在一般商業化的電鏡中，加速電壓大約在 100 kV 到 400 kV 之間，而工業上常規使用的機型更是集中在 200 kV 和 300 kV 兩類，除非刻意把試片施以長時間的照射，直接擊出的損傷並不是主要的作用機制。而輻射分解則因涉及化學鍵的破壞，一些鍵結較弱的物質無疑易受影響，典型的例子是靠凡得瓦鍵結合高分子材料；另外有一些離子晶體，也極易受電子束的照射而解離。

半導體材料一般為共價固體，而三五族化合物除了具有共價特性外，往往還有部份的離子鍵特性，因此在做電鏡觀察時，要比同屬於半導體家族的矽容易發生輻射分解。

此外，三五族化合物組成元素中的五族元素 (N、P、As 等) 一般具有較高的蒸氣壓，因此在電子束照射一陣時間後，材料的成分開始改變，五族元素揮發掉後，殘留在試片上的是一些三族的金屬 (如 In、Ga 等)，而形成斑點，不但影響影像的美觀，也造成影像解釋上的困難或導致誤判。

值得一提的是，依照 Bethe 的高能電子與物質作用理論，電子束導致輻射分解的機率和其加速電壓呈現反比關係。所以如果要減低輻射分解的影響，高電壓的電鏡無疑是一個較佳的選擇，不過這也要付出另一項代價——影像對比變差<sup>(10,11)</sup>。

## 六、結語

高分辨電子顯微鏡技術是一種在原子尺度下直接觀察材料微觀結構的實驗和檢測技術。如果試片厚度和聚焦量適當，不但可以得知材料中單位晶胞排列的訊息，還可能確定晶胞中原子的位置，因此對三五族化合物半導體工業上的磊晶界面分析特別有用。

本文大略地介紹了電子顯微鏡中高分辨成像的原理，並列舉了一些分析上的實例和工作上常遭遇的困難，也介紹了兩種輔助的週邊技術。但限於篇幅，仍有許多案例與近年來的高分辨重大發展無法一一詳述。

高分辨電子顯微技術雖然已是發展十分成熟的技術，但三五族化合物半導體多樣化的材料結構與成分上的變化，使得這項工作變得格外有趣並兼具

挑戰性。近年來，三五族化合物半導體不但新材料不斷開發，新的結構也大量出現，因此實驗和檢測的技術也必須與之俱進。本文在介紹了高分辨電子顯微鏡技術在三五族化合物半導體的應用之外，也期待能引起更多讀者的興趣，讓這個領域更加蓬勃發展。

## 誌謝

感謝工研院電子所品保工程服務組 TEM 部門同仁的熱情相助，使本文得以完成。特別感謝陳素梅小姐在試片製作、鍾怡娟小姐在圖片資料蒐集整理、及范嘉雯小姐在文稿繕打編輯上的幫助，使本文增色不少。

## 參考文獻

1. 陳治明, 王建農, 半導體器件的材料物理學基礎, 初版, 北京: 科學出版社 (1999).
2. 王季陶, 劉明登主編, 半導體材料, 初版, 北京: 高等教育出版社 (1990).
3. G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy Theory and Practice*, 2nd ed., San Diego: Academic Press (1999).
4. M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, 2nd ed., Springer-Verlag (1996).
5. J. A. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Process*, 1st ed., Cambridge: Cambridge University Press, 146 (2000).
6. D. Bimberg *et al.*, *Quantum Dot Heterostructures*, 1st ed., Chichester, England: Wiley, 61 (1999).
7. Q. -Y. Tong and U. Gösele, *Semiconductor Wafer Bonding Science and Technology*, 1st ed., New York: Wiley (1999).
8. D. Shindo and K. Hiraga, *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science*, 1st ed., Tokyo: Springer-Verlag Tokyo (1998).
9. Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1153 (2000).
10. P. R. Buseck, J. M. Cowley, and L. Eyring, Ed., *High-Resolution Electron Microscopy and Associated Techniques*, 1st ed., New York: Oxford University Press (1988).
11. J. C. Spence, *Experimental High-Resolution Electron Microscopy*, 2nd ed., New York: Oxford University Press (1988).
12. D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science*, 1st ed., New York: Plenum Press (1996).
13. 進藤大輔, 及川哲夫, 材料評價 分析電子顯微鏡法, 初版, 東京: 共立出版株式會社, 174 (1999).
14. F. A. Ponce, D. P. Bour, W. Gotz, and P. J. Wright, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 57 (1996).
15. W. Qian, M. Skowronski, M. Skowronski, M. De Graef, K. Doverspike, L. B. Rowland, and D. K. Gaskill, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1252 (1995).
16. P. Vennegues, B. Beaumont, and P. Gibart, *J. Mater. Sci. Eng. B*, **43**, 274 (1997).
17. C.-A. Chang, C.-Z. Wu, P.-Y. Wang, X.-J. Guo, Y.-T. Wu, C.-Y. Liang, F.-C. Hwang, W.-C. Jiang, F.-J. Lay, L.-W. Sung, and H.-H. Lin, *Journal of Crystal Growth*, **225** (2-4), 550 (2001).
18. C.-A. Chang, C.-Z. Wu, P.-Y. Wang, C.-Y. Liang, F.-C. Hwang, and X.-J. Guo, *Journal of Crystal Growth*, **223** (1-2), 92 (2001).
19. 李效白編著, 砷化鎵微波功率場效應晶體管及其集成電路, 初版, 北京: 科學出版社, 479 (1998).
20. H. Ichinose, *Science and Technology of Advanced Materials*, **1**, 11 (2000).
21. C. -Y. Wen, X. J. Guo, J. H. Huang, H. C. Shih, *Journal of Crystal Growth*, **213** (1-2), 150 (2000).
22. E. Snoeck, B. Warot, H. Arduin, A. Rocher, M. J. Casanove, R. Kilaas, and M. J. Hÿtch, *Thin Solid Films*, **319**, 157 (1998).
23. Peter Hirsch *et al.*, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, 2nd ed., New York: Krieger, Huntington (1977).
24. K. T. Moore, E. A. Stach, J. M. Howe, D. C. Elbert, and D. R. Veblen, *Micron*, **33**, 39 (2002).
25. R. B. Marcus and T. T. Sheng, *Transmission Electron Microscopy of Silicon VLSI Devices and Structures*, 1st ed., New York: Wiley (1983).
26. H. Zhang, *Micron*, **33**, 515 (2002).
27. R. Krueger, *Micron*, **30**, 221 (1999).
28. D. M. Schraub and R. S. Rai, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, **36**, (1-2), 99 (1999).
29. L. A. Giannuzzi and F. A. Stevie, *Micron*, **30**, 197 (1999).
30. A. C. Wright, *Ultramicroscopy*, **83**, 1 (2000).
31. Á. Barna, B. Pécz, and M. Menyhard, *Micron*, **30**, 267 (1999).
32. A. Yamaguchi, M. Shibata, and T. Hashinaga, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B11** (6), 2016 (1993).
33. R. Hull, F. A. Stevie, and D. Bahnck, *Appl. Phys. Lett.*, **66** (3), 341 (1995).
34. M. Vanzia, A. Bonfiglio, F. Magistrali, and G. Salmini, *Micron*, **31**, 259 (2000).

郭行健先生為國立清華大學材料科學與工程博士，現任國立清華大學化學系博士後研究員。

Xing Jian Guo received his Ph.D. in materials science and engineering from National Tsing Hua University. He is currently a post-doc researcher in the department of chemistry at National Tsing Hua University.