

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

以氫化物氣相磊晶

成長非極性氮化鎵厚膜之研究

**The growth of non-polar a-GaN thick film by HVPE**

研究生：曲廷力

指導老師：李威儀

中華民國九十七年七月

以氫化物氣相磊晶  
成長非極性氮化鎵厚膜之研究

研究生：曲廷力

指導教授：李威儀 教授

Student: Ting-Li Chu

Advisor: Dr. Wei-I Li

國立交通大學  
電子物理研究所  
碩士論文

A Thesis  
Submitted to Institute of Electro-Physics  
College of Science  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master of Science  
In  
Electro-Physics  
July 2008  
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月


# 以氫化物氣相磊晶 成長非極性氮化鎵厚膜之研究

研究生：曲廷力

指導教授：李威儀 教授

國立交通大學電子物理研究所

## 摘要



本篇論文的研究重點鎖定在以氫化物氣相磊晶的方式成長非極性氮化鎵厚膜的成長與分析。有別於傳統異質磊晶的方式所成長的極性氮化鎵材料，非極性氮化鎵材料由於有較好的內部量子發光效率與較短的載子發光生命期，而更有本質上的優勢取代以傳統極性氮化鎵為材料的藍光 LED。

然而，成長非極性氮化鎵材料相對於一般極性面的狀況將有更多需要克服的問題，其中包含多種物理量於 in-plane 異相性的特徵，致使成長高品質厚膜的困難度將會更為提升。因此本論文採用方法先改變不同磊晶參數來了解非極性面成長的行為，再進一步開設光罩來降低缺線密度與達到表面平坦度的目標。

# **The growth of non-polar a-GaN thick film by HVPE**

**Student: Ting-Li Chu**

**Advisor: Dr. Wei-I Li**

## **Department of electrophysics National Chiao Tung University**

In this research, we will focus on the growth process and analysis for how to get high quality non-polar GaN thick film by HVPE(hydride vapor phase epitaxy). Rather than the traditional technique to grow polar -GaN through hetero-epitaxy, we want to develop the non-polar GaN material having the potential to replace the original material of blue LED due to its high internal quantum efficiency and lower carriers recombination life time.

However, there are many problems waited for being solved upon non-polar GaN material, such as the anisotropy characteristics of in-plane physical parameters. These problems will cause the difficulties for us to develop high quality thick film. Therefore, we tune the recipe for the first step in order to understand the surface morphology and crystal quality, and then design the mask with different fill factor to get the flat surface and lower threading dislocation density.

# 致 謝

2008年七月仲夏的畢業時刻，碩士班生涯倏眼間感覺一下子又過去了。回想起當初剛從大學畢業的當下時刻，一方面能為自己邁向接下來的人生目標感到高興，但另一方面也為緊接而來的研究所考試而困擾著內心思緒。此刻的執筆心情就如同當初的心境一樣，那樣地矛盾。但唯一不同的是，接下來面對的不再是升學考試的壓力，反而是未來人生方向的現實抉擇。

回顧這兩年的研究生生涯，其實也算是給自己是否有研究興趣的考驗。從研究的過程中的確滿足了很多求知上的慾望，但要在短短兩年間有好的研究結果那更不容易，因此本篇論文得以順利完成要感謝很多人。首先是李威儀老師，在每週 meeting 報告中給我研究方向的指導；實驗室的大學長—信雄學長，感謝他將我從原本碩一時的一個門外漢，一路上不厭其煩地細心指導，有問必答，才能造就我可以往實驗室較具挑戰的新領域發展；感謝先進開發光電的涂博學長抽空幫我量測將近百次的 XRD；感謝教我如何畫光罩的顯示所學長；感謝奎銘學長給我如何撰寫碩論的建議；感謝佩倫幫我量測將近 200 張的 SEM；感謝幫我量測數十次 PL 的威智與俊榮兩位學弟；感謝資訊光學實驗室的晟齊協助我碩論校稿；感謝鄭順仁實驗室的上瑜與盧書楷學長樂意幫助我解答在固態理論上面對的問題。

最後最重要的是感謝我的父母，平時對我生活上的支助與鼓勵，才能全心全力關注在研究上面，這篇論文的心血不僅來自我個人，也來自以上我所提到的每位貢獻，藉由此次研究生的緣分可以將大家綁在一起，希望未來的某一時刻大家也能有機會再次合作，再次激起努力打拼的熱血氣氛。

# 目次

封面.....	I&II
中文摘要.....	III
英文摘要.....	IV
致謝.....	V
目錄.....	VI~VII
圖目錄.....	VII~XI
一 緒論.....	1
二 研究背景與動機	
2-1 非極性氮化鎵材料回顧	
2-1-1 non polar GaN 發展歷史介紹(a-plane ).....	3
2-1-2 研究動機.....	7
2-1-3 a-GaN 相較 c-GaN 的優勢與困難點.....	9
2-1-4 缺陷在 a-GaN 以及 c-GaN 產生機制與種類 (TD & PSFs & BSFs).....	17
2-2 氮化物氣相磊晶簡介	
2-2-1 磊晶基板的選擇與介紹.....	20
2-2-2 磊晶的原理.....	22
2-2-3 a-GaN 與 c-GaN 成長機制的比較:極性與非極性 面.....	23
2-2-4 HVPE 介紹 :各部分設備介紹.....	24
2-2-5 實驗成長流程簡介.....	26
2-2-6 以 85%磷酸或融融態的氫氧化鉀化學液蝕刻 a-GaN 流程 圖.....	28
2-3 量測儀器介紹	
2-3-1 SEM .....	29
2-3-2 AFM .....	30
2-3-3 PL .....	32
2-3-4 CL .....	33
2-3-5 X-ray .....	35
2-3-6 EBSD.....	37
三 ELOG 成長機制	
3-1 ELOG 背景 .....	39
3-2 ELOG 成長原理 .....	42
3-3 ELOG 製做流程 .....	44
3-4 ELOG pattern 方向與成長機制的探討(a-GaN 與 c-GaN)	45
3-5 a-GaN pattern 設計動機與方法.....	45

<b>四</b>	<b>實驗過程與結果</b>	
4-1	調變溫度(950°C、1050°C、1100°C)	48
4-2	調變壓力(133mbar, 300mbar, 700mbar)	
4-2-1	SEM vs. P	49
4-2-2	X-ray vs. P	50
4-3	調變五三比(20, 37.5, 50)	
4-3-1	SEM vs. V/III	53
4-3-2	X-ray vs. V/III	56
4-4	以最適溫壓與 V/III 調變長條型 along (0001)	
	比例(1)(2)(3)(4), 交錯方格 (A)(B)(C)(D)	
4-4-1	SEM vs. 4 ratio 長條型	58
4-4-2	X-ray vs. 4 ratio 長條型	59
4-4-3	SEM vs. 4 ratio 交錯方格	65
4-4-4	X-ray vs. 4 ratio 交錯方格	66
4-5	以不同化學蝕刻液對 a-plane GaN 造成的影響	
4-5-1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 對 a-plane GaN 表面蝕刻的結果	70
4-5-2	KOH 對 a-plane GaN 表面蝕刻的結果	72
4-5-3	綜合比較	74
<b>五</b>	<b>分析討論</b>	
5-1	SEM	
	a-GaN, HLH-AlN, 長條型交錯方格	75
5-2	XRD.	
	a-GaN, HLH-AlN, 長條型交錯方格	76
5-3	LT-PL	
5-3-1	a-GaN, HLH-AlN, 長條型	77
5-3-2	a-GaN, HLH-AlN, 交錯方格	78
5-4	LT-CL	
	a-GaN/sapphire 與 ELOG/r-sapphire	79
<b>六</b>	<b>結論</b>	80
	<b>參考文獻</b>	82

(圖2-1) 氮化鎵:極性與非極性面所造成能帶結構的比較 .....	8
(圖2-2) GaN wurtzite結構各種面的極性現象 .....	9
(圖2-3) in-plane 彈性系數異相性 .....	13
(圖2-4) in-plane 壓縮在a方向的拉伸示意圖 .....	13
(圖2-5) 溫度與熱膨脹係數關係 .....	14
(圖2-6) 厚度增加in-plane 曲率關係 .....	14
(圖2-7) in-plane 彎曲示意圖 .....	15
(圖2-8) Edge TD 示意圖 .....	17
(圖2-9) Screw TD示意圖 .....	17
(圖2-10) Mixed TD示意圖 .....	17
(圖2-11) 面缺陷的分類 .....	18
(圖2-12) 開設ELOG結構的SEM圖 .....	19
(圖2-13) 開設ELOG結構的NBE圖 .....	19
(圖2-14) 開設ELOG結構的BSFsI圖 .....	20
(圖2-15) 開設ELOG結構的PSFs .....	20
(圖2-16) 開設Pendeo結構的SEM圖 .....	19
(圖2-17) 開設 Pendeo結構的全譜圖 .....	19
(圖2-18) 開設Pendeo結構的DAP圖 .....	20
(圖2-19) 開設 Pendeo結構的NBE圖 .....	20
(圖2-20) a-GaN 成長在r-sapphire示意圖 .....	21
(圖2-21) c-GaN 成長在c-sapphire示意圖 .....	21
(圖2-22) c-plane 磊晶示意圖 .....	23
(圖2-23) a-plane 磊晶示意圖 .....	23
(圖2-24) 氮化物氣相磊晶系統的四個主體圖 .....	24
(圖2-25) 傳統a-GaN/r-sapphire模板 .....	26



(圖2-26) HLH-AlN/r-sapphire 模板 .....	27
(圖2-27) 長條紋or交錯方格mask/HLH-AlN/r-sapphire模板 .....	27
(圖2-28) 化學蝕刻a-GaN 的實驗步驟.....	28
(圖2-29) SEM剖面示意圖 .....	29
(圖2-30) AFM 動作示意圖.....	30
(圖2-31) 探針與樣品距離之關係圖.....	31
(圖2-32) PL 裝置 .....	33
(圖2-33) CL 產生機制之示意圖 .....	34
(圖2-34) (a)CL 偵測裝置與訊號處理系統.....	35
(b)半橢圓形反射鏡增加CL收集之示意圖 .....	35
(圖2-35) XRD 裝置示意圖.....	35
(圖2-36) )入射電子束與晶格的交互作用圖 .....	37
(圖2-37) EBSD 於實空間產生繞射干涉示意圖 .....	37
(圖3-1) 開設各種mask 的ELOG 示意圖 .....	40
(圖3-2) ABELOG .....	42
(圖3-3) ABELOG .....	42
(圖3-4) ABELOG(4 min) .....	42
(圖3-5) FACELO(1 min) .....	42
(圖3-6) FACELO(3 min) .....	42
(圖3-7) FACELO(7 min) .....	42
(圖3-8) ABELOG示意圖 .....	43
(圖3-9) FACELO示意圖 .....	43
(圖3-10) ELOG 製做流程圖 .....	44
(圖3-11) 不同光罩開設方向而有的成長比較圖.....	45
(圖3-12) 條型光罩示意圖.....	46

(圖3-13) 方格型光罩示意圖	47
(圖3-14) a-GaN 的長寬比分別是 $c : \sqrt{3}a = 5.18:5.5$	47
(圖4-1) 變溫成長圖	48
(圖4-2) 變溫SEM 的plane view & cross-section	48
(圖4-3) 變壓條件下SEM 的plane view & cross-section	49
(圖4-4) 變壓下平行c 軸的FWHM 原始圖	50
(圖4-5) 變壓下平行m 軸的FWHM 原始圖	51
(圖4-6) 變壓下平行c 與m 軸的FWHM 示意圖	51
(圖4-7) 變五三比條件下SEM 的plane view & cross-section	53
(圖4-8) 變五三比平行c 與m 軸之 $\omega$ -scan	55
(圖4-9) FWHM vs. V/III (a-GaN)	56
(圖4-10) FWHM vs. V/III (HLH-AIN)	56
(圖4-11) 調變四種fill factor 的SEM plane view & cross-section	58
(圖4-12) 四種fill factor 平行c 與m 之 $\omega$ -scan 原始圖	60
(圖4-13) 四種不同比例sample 在 四種方向的 $\omega$ -scan	61
(圖4-14) 四種fill factor sample in-plane FWHM 差異化比較	62
(圖4-15) 圖4-15 總整理	63
(圖4-16) 四種fill factor sample in-plane FWHM 差異化比	64
(圖4-17) 四種交錯方格長寬比的SEM對照圖	65
(圖4-18) 四種長寬比sample 於四個方向之 $\omega$ -scan 原始圖	66
(圖4-19) 四種長寬比sample 在四個方向之 $\omega$ -scan	67
(圖4-20) :四種fill factor(長寬比)的試片其 $\omega$ -scan	68
(圖4-21) 圖4-20整理	69
(圖4-22) 圖4-20整理	70
(圖4-23) 在不同時間下以85%磷酸蝕刻液對a-GaN的SEM圖	71
(圖4-24) 120min N-face 的穩定面	71

(圖4-25) 不同蝕刻液的穩定	71
(圖4-26) 在不同時間下以molten KOH 蝕刻液對a-GaN 的SEM 圖	72
(圖4-27) 45min Ga-face 的穩定面	72
(圖4-28) EBSD kikuchi line	72
(圖4-29) 兩種不同化學蝕刻液對表面影響的SEM 圖	74
(圖5-1) 四種template 的最佳化表面SEM對照圖	75
(圖5-2) 不同template 之 XRD 綜合比較	76
(圖5-3) a-GaN/r-sapphire , HLH-AlN/r-sapphire, 4 種不同fill factor template PL 比較圖	77
(圖5-4) a-GaN/r-sapphire, HLH-AlN/r-sapphire, 4 種不同長寬比 template PL 比較圖	78
(圖5-5) 成長在 a-GaN/sapphire 模板上a-GaN 不同區域之CL 光譜圖	79
(圖5-6) CL image Mask 平行 c 軸	79
(圖5-7) CL image Mask 平行 m 軸	79
(圖5-8) cross-section CL image , Mask 平行m 軸	79



## 第一章 緒論

2008年六月底的最後一週，國際石油價格已狂飆漲到每桶140美元的歷史新高，相較於2005年同期的原油價格為每桶70.8美元幾乎翻漲了一倍。姑且不論美元因次級房貸的影響而走軟造成以美金計價的原油攀升或是石油輸出組織(OPEC)不願因提高石油的增產而破壞國際市場的行情價，以及國際原油投機客的刻意炒作造成石油在期貨市場的飆升。基本上，最根本原始的問題就是能源的供給在長時間開發中或是已開發中國家為了追求經濟發展之下已趨於匱乏，同時連帶也造成全球氣候暖化的變遷，也使得全世界農作物產量比往年的平均水準來的低，因此屬於聯合國糧農組織(FAO)的會員國將對其它各國的農作物出口開始設置上限，以維持自己國家基本的民生需求，相對地將對其他無法自給自足的國家產生重大的民生威脅。綜合以上石油價格與民生物資的高漲，世界各國無不絞盡腦汁開發新的替代性能源，該替代性能源同時兼具省電環保且原料容易取得。以冰島為例，該國因享有地理位置的優勢而擁有取之不盡用之不竭的地熱，島國內的用電70%來自水力發電，30%則是用地熱發電，是全世界公認最成功且環保利用週遭資源發電的國家，因此開發俱備環保條件的新替代性能源將是考驗全世界國家領導人的智慧與努力。

各國除了針對”開源”積極尋找具有環保性的替代性能源之外，同時”節流”也對目前耗電量大，不具環保且較耗資源的產品作進一步改良。”照明與顯示器的改進”將是下一波市場的新革命。光電領域的研究在各個國家中近幾年也因尋找更優質的發光來源而投入大量資金，研究的結果無不著重在固態照明效率的改善，亦即未來最有機會取代傳統含重金屬汞的日光燈管以及發光效率較低的白熾燈泡的產品：LED。目前LED於固態照明上的市場仍未全面性的取代，不過已是目前手機、PDA、各式3C產品的指示燈甚至到NB或LCD背光源中不可或缺的光電元件。

市場逐步滲透的達成無不歸功於 LED 相較傳統的照明有體積小、耗電低、散熱佳、價格低、亮度高、壽命長等優點。然而現在雖然已經有成熟技術可以將開發出的 LED 使用在高階的 3C 產品上，但仍面臨最大市場突破的問題也就是在白光 LED 的開發製作成本上。以製造白光而言只要有光的三原色紅、藍、綠色光混合基本上即可達到接近一般所謂太陽光在可見光對人眼的感受。紅光 LED 目前技術最為成熟，而藍綠光 LED 則礙於磊晶材料上晶格不匹配問題，因此效率上無法有效的提升。所以製造一顆白光 LED 將耗費相對昂貴的成本，因此目前白光 LED 則是採用另一項技術也就是用藍光 LED 激發螢光粉發出互補黃色光來達到白色光的效果，目前技術可達到每瓦一百流明的亮度(100lm/W)。但有礙於螢光粉的使用將牽涉到國際大廠如日亞化學(Nichia)或是住友電工(Sumitomo)於專利上的布局，因此於專利保護上的前提下仍有待新方法來突破。

此外，磊晶基板材料的開發也將有助於改善白光發光效率以及藍光雷射二極體讀寫頭的功率提升。以目前市面上生產 LED 的方式是以磊晶的方式成長在單晶的藍寶石基板上，亦可以使用矽晶圓來取代。其優點是矽晶圓成長技術較純熟，另一方面則是晶圓的取得容易且其價格較低，因此可壓低成本相對地可提升毛利率。不過仍有以下兩個缺點是造成發光效率無法提升的主要原因，其一是矽晶體的晶格常數與一般所使用的藍寶石基板相對氮化鎵晶格常數來的更大，晶格不匹配的結果將造成更多成長的缺陷，這些缺陷將更大幅降低藍光 LED(氮化鎵材料)的發光效率。其二是氮化鎵材料與基板熱膨脹係數的極大差異將導致降溫過程中薄膜的破裂或使發光層受到極大的應力而破裂。因此，若使用材料特性較匹配的鋁酸鋰或氮化鎵…等基板，應可改善目前遇到的瓶頸。

若以藍寶石基板成長氮化鎵 LED 的情況而言，目前已進入可商業應用的價值，但是追求以氮化鎵基板(極性氮化鎵厚膜)成長藍光 LED 所期待的

發光效率將能有更大的突破。不只如此，若能成功成長非極性氮化鎵厚膜當作藍光 LED 的基板，將能再次突破過去文獻上以極性氮化鎵厚膜成長 LED 的發光效率。再者，氮化鎵基板相對於藍寶石基板的優點仍包括有更好的導電性與導熱性。良好導電性的結果將可以使得製作 LED 的電極可以為上下電極而大幅減少一般製程於開設電極時的成本與時間，而較好的導熱性將可以使 LED 能操做在較高功率的環境下運作也不會降低發光亮度。因此本篇論文的研究將是著重在於如何用氫化氣相磊晶成長(hydride vapor phase epitaxy: HVPE)的方式先成長較為平坦的非極性氮化鎵薄膜，接者再調變磊晶參數形成較厚的厚膜，希望這篇碩士論文的研究能為後續高品質非極性氮化鎵厚膜的延續有相當幫助，同時也期望未來能為能源的節流有盡一份心力。

## 第二章 研究背景與動機

### 2-1 非極性氮化鎵發展的文獻

#### 2-1-1 non polar GaN 發展歷史介紹

對於 LED 產業競爭力的優勢主要的關鍵點始終掌握在上遊磊晶品質的好壞，而影響磊晶品質的首要兩個最大的因素就是藍寶石基板(sapphire substrate)與氮化鎵磊晶層(gallium nitride epilayer)的晶格不匹配(lattice mismatch)所造成缺陷密度的提升以及在降溫時因兩者熱膨脹係數(thermal expansion coefficient)差異所產生的破裂。任何一項的原因終將大幅降低發光元件的可利用性以及良率。世界各國的研究團隊無不尋找新的方法來克服這項難題，特別的是，解決該困難點而有的開發——同質磊晶基板的的方向——開始轉移到擁有較高內部量子發光效率的非極性氮化鎵基板研究上。因此藉由以往開發異質極性氮化鎵基板的經驗，相繼也採用以下幾種可行性較高的方法來觀察上述兩項主要的問題：

1. 在成長磊晶層之前先以有機金屬化學氣相層機法(MOCVD)成長一層成核層是叫做緩衝層，可初步降低晶格不匹配所衍生缺陷密度過高的問題。

2002 年美國 UCSB 的 DenBaars 及 Speck 等人開始投入 non-polar 材料的發展，利用 MOCVD 首次成長了 a-plane GaN 薄膜於 r-plane 藍寶石基板，並利用 TEM 及 AFM 分析薄膜品質，發現 a-plane GaN 的螺旋差排 (Treading Dislocations, TDs) 竟高達了  $2.6 \times 10^{10} \text{cm}^{-1}$ ，且亦有大量的疊差產生，而正常成長的 c-plane GaN 則只有  $10^7 \sim 10^8$  數量級的差排數量，此外 AFM 的結果顯示表面十分不平整，由於有大量的差排穿遂至表面造成有許多的坑洞分佈。由於大量的缺陷捕獲可發光的載子，因此這樣子的薄膜品質很難具有良好的發光效率，即使理論上 non-polar 的特性相較 c-plane 而言具有較佳的電子電洞復合率。[1]

另外於 2005 年日本 Fujitsu 等人在 JJAP 發表了利用雙層緩衝層來減少 GaN 與基板晶格不匹配的問題，並比較兩種不同的結構之結果與差異發現雙層緩衝層對與降低 TD 的確有相當的幫助。[2]

接下來於 2006 年 DenBaars 等人提出在 MOCVD 成長過程中時加入一層  $\text{SiN}_x$  的 nanomask 之後再成長 a-plane GaN 可以分別有效減少差排與疊差密度至  $9 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$  及  $3 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ 。並由 AFM 影像可以知道利用  $\text{SiN}_x$  層之後亦可提升表面平整度。[3]

2. 先從低溫層成長的模式再升溫到一般高溫成長，此為常用的兩階段成長模式。該成長模式可緩和高温成長下應力累積所造成的破裂。

Nakamura 博士於 2003 年在 UCSB 和 Speck 及 DenBaars 等人合作研究利用 HVPE 成功成長了約  $50 \mu\text{m}$  的 a-plane GaN，但由 TEM 的進一步分析，發現仍然沒有辦法克服上列問題，差排密度亦高達了  $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 。[4]

同年的 Speck 等人於 Journal of Applied physics 中發表了一篇有關 a-plane GaN 成長在 r-plane 藍寶石基板的文章，文中利用了 SEM, TEM

及會聚電子束繞射技術(convergent beam electron diffraction, CBED)來探討、分析難以成長 a-plane GaN 於 r-plane 藍寶石基板的原因，他們發現 a-plane GaN 在 c 方向及 m 方向成長速率並不同，且在 c 方向上 Ga face 的成長速率又比 N face 端快了將近四倍，因此造成表面難以平整，且差排數量相當多。而典型在 c-plane 所成長的 V-defect，在這個方向也已經改變原有的型態，而變為 V-defect 的側向形狀，主要由兩個斜面 {10-11} 構成。[5]

3. 採用先從低溫層成長，接下來再連續緩慢升溫成長一層 ramping layer，最後再升到一般高溫成長，此為三階段成長。此方法比第二種較有進一步緩和應力所產生的龜裂。

4. 在緩衝層上開設光罩圖形並搭配第兩階段磊晶方式，將可以大幅降低高缺陷密度所造成低品質的厚膜。

UCSB 團隊於 2007 年發表在 PSS 期刊上的文章[6]回顧過去成長在非極性面可以降低 defect 的方式。第一位利用側向成長的方式降低在非極性面成長的缺陷是 Cracén[7] 等人於 2002 年以 MOCVD 方式來達成。

後續於 2003 與 2005 年 Haskell 發表這兩篇在 APL 的文章提出以 HVPE 搭配不同 mask 條紋方向的 LEO 方式成長 a-plane 與 m-plane 的氮化鎵材料，發現在 windows 與 wing 的 TD ( $10^7 \sim 10^9 \text{cm}^{-2}$ ) 與 SFs ( $10^3 \sim 10^5 \text{cm}^{-1}$ ) 密度會因成長方向的變化而有不同，但總體而言缺陷密度比沒有結構的情況 TD ( $>10^9 \text{cm}^{-2}$ ) 與 SFs ( $3 \sim 5 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ ) 仍是可有效降低一至兩個 order。[8][9]

類似 ELOG 的另一種作法為類似 PENDEO 於 2006 UCSB 團隊發表在 APL 期刊上的結果指出用 sidewall ELOG 方式以 MOCVD 成長在 r-sapphire 的非極性氮化鎵薄膜，發現以此種方法成長的效果所產生的 TD  $\sim 10^6 \sim 10^7 \text{cm}^{-2}$ ，SFs 則為  $10^3 \sim 10^4 \text{cm}^{-1}$ ，為目前可以同時降低兩者缺陷濃度至最低的文獻。

[10]



5. 使用已經過微影蝕刻之後帶有圖型設計的基板或是晶表面斜切處理並在其上成長厚膜，這與第四點有異曲同工之妙，不過在製程上將相當麻煩且費時，但同樣有降低缺陷密度的功能。

日本 Fujitsu 等人將 r-plane 藍寶石基板斜切不同角度，並發現 a-plane GaN 在 0.5 度下的斜切角成長會具有較佳的表面粗糙度。而縲旋差排利用雙層緩衝層可以有效抑制達到  $5.5 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ ，且疊差密度也減少至  $2 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ 。[11]

此外，Morkoç[12] 等人亦發現愈高的溫度及愈低的 V/III 比例環境下較有利於 a-plane GaN 在 r-plane 藍寶石基板上的成長。另外一篇，2007 由台灣交通大學光電所郭浩中等人發表在 APL 的文獻指出，使用光罩沿著 r-plane sapphire 的  $\langle 11-20 \rangle$  上開設 windows：mask=6um:1um 比例的圖形，並將其浸入 300°C 磷酸五分鐘而成的 patterned sapphire substrate，以 MOCVD 成長氮化鎵薄膜可將局部的 TD 降低至  $10^7 \text{cm}^{-2}$  [13]

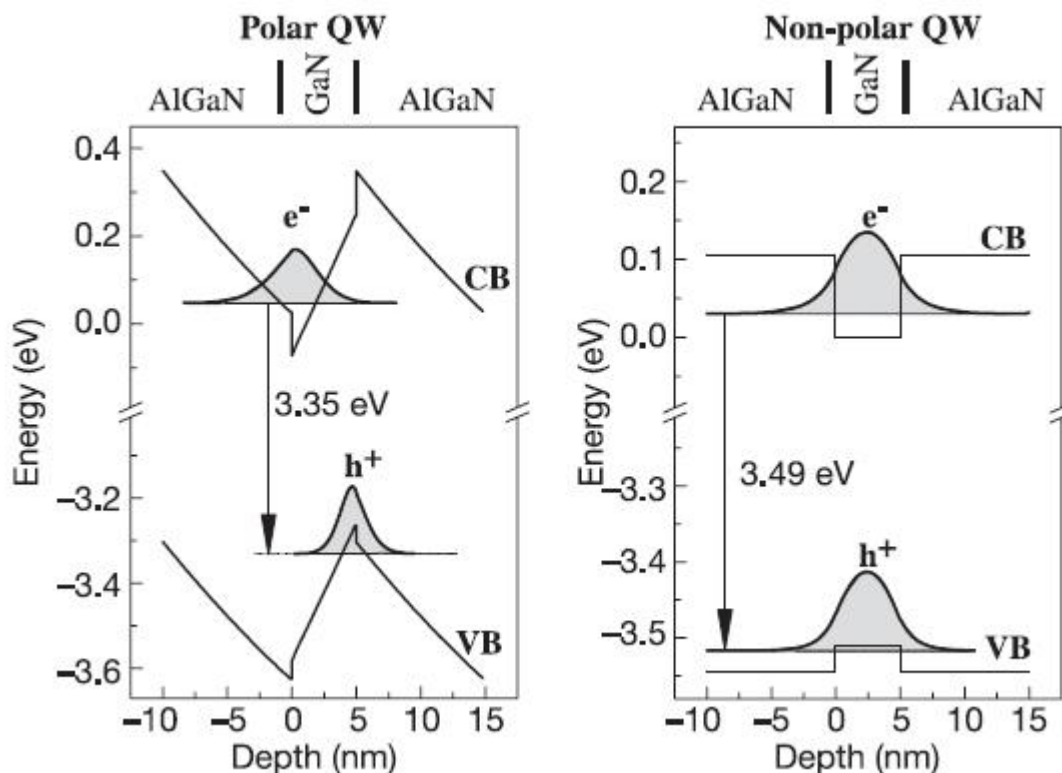
6. 開發有別於上述異質磊晶的方法，也就是具有同質磊晶的氮化鎵基板。以目前商業化的情況來講仍以異質磊晶的方式在生產 LED，不過若能解決開發氮化鎵基板的難題，將不再有異質磊晶所面臨到的晶格不匹配或是熱膨脹係數差異的情況。

2006 德國 Bremen 大學的 T. Paskova 等人與美國 kyma Tech. 合作用 MOCVD 搭配以 SiN 為 mask 的 c-plane sapphire 上成長一層薄膜，再用 HVPE 長厚至 7~8mm，接著沿 a 方向將其切下並量測其 in-plane 的  $\omega$ -scan，發現其 c-axis 與 m-axis 的異相性相差極低，而且 FWHM 幾乎都小於  $0.05^\circ$ ，為目前所知非極性  $\langle 11-20 \rangle$  面有的最高晶格品質。此種方式會相當接近同質磊晶的晶格品質，但是缺點為橫切面面積過小，對於後續元件開發與製程較不符合經濟規模。[14]

## 2-1-2 發展與動機

異質磊晶的目的是為了能開發出具有成長LED元件的氮化鎵基板之厚膜，除了上述面臨到的兩個窘境以及六個可行性的解決方案之外，反觀極性氮化鎵厚膜(c-GaN)對元件的影響仍存在另外一個重要議題，那就是極性的特性。該極性的產生有兩個來源。分別為首要的因素就是藍寶石基板和氮化鎵磊晶層間因晶格不匹配所產生的晶格形變，這個形變將會產生單位晶格內靜電場不等於零而產生誘發性的電場，此為壓電效應所產生的壓電場(piezoelectric field)。另外一個主要原因就是當元件形成時，饋入電流的方向與氮化鎵晶格中氮與鎵原子排列是平行的結果，造成電子流會感受到晶格內額外自發性的電場。該電場將會使得電子電洞對的能帶結構產生扭曲變形，於是將原本具有直接能隙(direct bandgap)的氮化鎵材料變成非直接能隙(indirect band gap)。

以上兩者合稱為內建電場的效應會將傳導帶的電子與價電帶的電洞侷限在各自能帶空間的不同位置而形成所謂的量子侷限斯塔克效應(quantum confinement stark effect: QCSE)。如底下的圖 2-1 為例，以極性或非極性基板成長出來的 AlGaIn/GaN/AlGaIn 量子井結構(multiple quantum well)，可以發現極性層所產生內建電場對於能帶結構的影響會造成不對稱的彎曲(band bending)而形成傾向於非直接能隙的結構，電子電洞對於空間波函數的重疊度將降低，因此在躍遷過程中勢必將釋放一部分動量給於聲子作振動，電子(near bend edge :NBE)躍遷所輻射波長的紅位移因而產生。因此，非極性氮化鎵材料本質上的優點將是啟發這篇文章得以發展的主要動機。

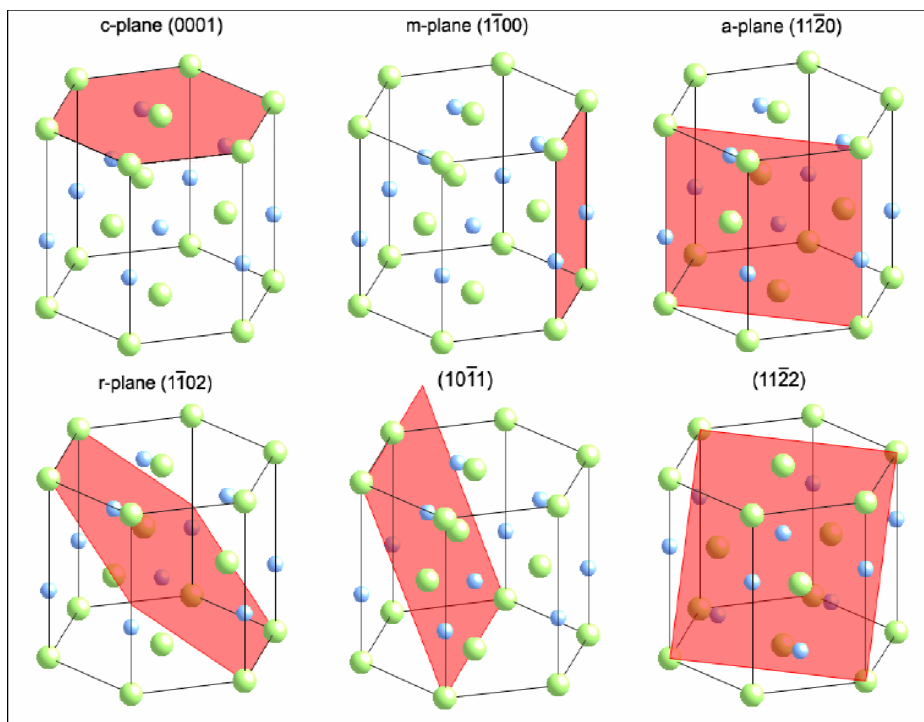


(圖 2-1) 氮化鎵極性與非極性面所造成能帶結構得比較圖[15]

GaN 材料由晶格排列的角度來分析極性的情況將如下圖所示，可以分成極性面(polar face)、半極性面(semi-polar facets)以及非極性面(non-polar facets)三種。對於極性面也就是一般所稱的 c-plane 而言，紅色陰影區域代表擁有 wurtzite structure(=兩個六方最密堆積晶格部分重疊所形成的結構)的氮化鎵晶格每一個橫截面只有同一種原子(譬如說鎵)，下一層橫截面是另外一層原子層(譬如說氮)。因此，c 軸的方向擁有從氮到鎵的極化電場方向(電偶極的極化方向=晶格場方向)，這也是一般最常使用的磊晶面。針對半極性面來說，也有半極化強弱的程度差別。如果說該半極性面的極化方向在 c 軸上的投影量越大的話代表該半極性面是偏向極性的程度較大(譬如說是 $\langle 11\bar{2}2 \rangle$ )，反之如果相反，則半極性面則偏向非極性的程度較多(譬如說是 $\langle 10\bar{1}\bar{1} \rangle$ )。而 r-plane 正好屬於標準介於極性與非極性中間的半極性面。最後對於非極性面來講，有 m-plane 和 a-plane，這兩個平面的共同特徵是在單為晶格內這些面的淨極化率等

於零，也就是說完全沒有內建電場的存在。但差異點則是產生淨極化率等於零所擁有的氮化鎵分子對的數目不一樣，m-plane 的氮化鎵分子對密度相較於 a-plane 來說較低。

在本篇論文當，將用 r-plane 的藍寶石基板以 HVPE 成長 a-plane GaN 的厚膜，目的就是希望能以成長非極性面的天然特性來排除內建電場所造成的結果。如果說可以成長出高品質的非極性氮化鎵厚膜，那麼對於後續針對以氮化物為主的 LED 或是 LD 等發光元件產品的發光效率，勢必將可以有一定效能的提升。



(圖 2-2)GaN wurtzite 結構各種面的極性現象

以下五點是發展非極性氮化鎵材料相對於極性氮化鎵材料的優勢

### (1) 有較高的內部量子結合率

由前述可知非極性面無 QCSE 而不會因能帶結構扭曲使得電子電洞對波函數在空間中的重疊率降低，所以載子的結合率相較極性面的結果較大。由量子力學理論中與時間無關的微擾理論(time independent perturbation theory)可以推求近似出，紅位移的波長偏移量正比於外加

電場的平方，因此因極化產生的紅位移將比非極化所產生的結果還要來得更大。所以，如果以非極性氮化鎵成長的元件，當外加的電壓越高，雖然施予在材料內部的電場也將越大但與晶格排列的內建電場垂直而不具有作用，因而就不會影響能帶在空間結構扭曲的現象。

## (2) 當驅動電壓值升高時，所發出的光不會有紅偏移的現象

紅偏移的現象最主要是因為單位氮化鎵晶格原子密度不均勻所造成的淨極化率不等於零的結果，而終導致內建電場的產生。內建電場效應會破壞原有直接能隙的能帶結構。當電子從導電帶躍遷至非同一個價電帶空間動量位置時，則輻射的產生必需要藉由聲子的振動來達成，因而部分的能量被晶格震盪所消耗，相對地輻射出的電磁波能量也將降低，紅位移於是乎產生。再者由實驗結果也可以確認出隨著外加電壓越大，成長在非極性氮化鎵薄膜上的 LED 發光波長仍維持是定值，這是一個不隨電壓變化而有穩定發光波段的重大優勢。

## (3) 載子結合的時間相對於極性面來說低於十倍以上

2000 年 K. H. Ploog 等人在 Nature 上發表了將 m-plane GaN 成長在 r-LiAlO<sub>2</sub> 的基板，利用了時間解析光致激發光譜(time-resolve PL)來量測 m-plane GaN 的生命期，發現了其復合時間和原先具有內建電場的 c-plane GaN 的 5.8ns 相比，大量減少至 0.45ns。由此可知，輻射載子結合(radiative recombination)的時間越短相對地代表結合的速率越快，越快的情況將可以抑制非輻射結合(non-radiative recombination)的產生，也就是說非輻射載子結合的時間會拉長，結合的效率因而降低。

## (4) 針對 LED 元件有較低的啟動電壓

LED 的啟動電壓與材料的 band gap 大小有關，隨著 band gap 的增加啟動電壓也將呈現線性的成長。由 LED 的 I-V curve 特性曲線可以知道  $I \propto e^{V_b - E_g}$  當順向偏壓( $V_b$ )超過 energy gap( $E_g$ )時會有明顯的電流產生，

此時的順向電壓稱為 LED 的啟動電壓。所以影響啟動電壓的關鍵在於克服能隙障礙，若能帶結構中因某些原因使得電子躍遷機率降低或是能隙為非直接能隙則外加電壓將需克服聲子的能障而需要較高的能量。因此對於成長非極性面就可以消除 QCSE 所造成能帶結構的彎曲，而增加導電帶電子與價電帶電洞波函數的重疊率，因此相對有 QCSE 的極性面而言就不需要較高的外加順向偏壓而可以有足夠多發光載子結合的數量。

#### (5) 針對雷射二極體(LD)有較低的臨界電流

決定雷射二極體發光效率與穩定性的關鍵因素分別為 carrier confinement 與 optical confinement。前者與增益材料的結構有關後者則是與共振腔縱向長度關係較大。而非極性面是對於增益材料的結構有所幫助。由原理可知當外加注入的電流在 active layer 所產生光子數量的淨增加量開始大於零時(淨光子增加量=光子在增益介質增加的數量-光子因在共振腔內的散色或是逃逸出共振腔之外)此時的外加電流值為臨界電流( $I_{th}$ )，而對應臨界電流增益常數為( $g_{th}$ )，output power 會明顯大幅增加。非極性面由於無 QCSE 所以載子結合率的提升會較高，較低的外加電流量即可達到與極性面成長下同一強度的 output power，因此臨界電流值也較低。

#### (6) 有較輕的電洞質量而利於開發高速元件

三五族化合物相較純粹 Si 元素，有一個特殊的性質那就是價電帶的能階劈裂可能會達到三個，分別為 HH、LH 和 SO。其原因與兩種元素各自能階軌域的混成有關，特別的是 LH 等效電洞質量較一般以矽為材料中電子傳輸的等效質量還輕，因此對於 p-type 的元件而言有較高的傳輸速率，因此對於高速元件的開發有較好的優勢。

#### (7) 發出的光具有偏振性

非極性氮化鎵原子的排列雖說在軸的方向上是非極性的，但是在垂直

軸的另外兩個面上，c-plane 和 m-plane 分別為極性和非極性面(c 與 m 軸合起來的面稱為 in-plane)，是不具有均向性的晶格面。特別是在 c 軸方向的極化場或稱晶格場，對電子的價電帶產生劈裂的作用，使得原本連續的價電帶變成三個不連續能帶分別是 Heavy Hole(HH)、Light Hole(LH) 以及 Split Off(SO)。當入射光的偏振方向平行 c-axis 方向時，則電子被激發到導電帶再躍遷到價帶時將有三種可能的模式，然而根據選擇性定裡(selection rule)只有 split off 的能帶是禁止躍遷，其餘兩者皆是允許的。因此，NBE 的波長相對入射光平行 m-axis 時來的短且具有偏振性。該偏振性的效果，是非極性面的另一項重大特徵。此外當有外加應力產生時，HH 與 LH 的能階原本在  $K=0$  時為簡併狀態變為非簡併狀態，因此 NBE 的躍遷將會有兩種明顯分離的波段。由於非極性面發出的光具有偏振的特徵，若以目前市場上 LCD 的背光模組漸漸地將以 LED 來取代，其中內部的偏振板若可被具有偏振性的背光模組來取代，那麼在成本、製做程序以及產品的重量上將可以大幅的降低，這也是另一項非極性材料仍在開發中的潛力。類似研究不同偏振方向得入射光與非極性面交互作用的團隊為日本 Fujitsu 實驗室的 Domen 等人利用 MBE 成長 m-plane GaN 於 SiC 上在不同的偏振片角度量測下的 m-plane GaN PL 光譜及強度對夾角的比較 [16]。

以上描述了許多有關研究非極性氮化鎵厚膜的利基點，然而，在實際上實驗的過程中卻因非極性面擁有許多有別於 c-plane 的物理異相特性，其結果將更提高在實驗上的困難度。此外，另一項比較算是商業因素的困擾就是，由於 a-plane 氮化鎵是成長在 r-plane 的藍寶石基板上，有鑑於國內企業或研究單位對該規格的需求量並不大，因此廠商在考量成本情況下後者在數量和規格上的提供分別較難達到大量以及一致的需求，r-plane 的藍寶石基板的規格差異也就造成另一項磊晶在調變 recipe 的困擾。以下整理五點有關詳細成長非極性 a-plane GaN 所遇到材料在本質

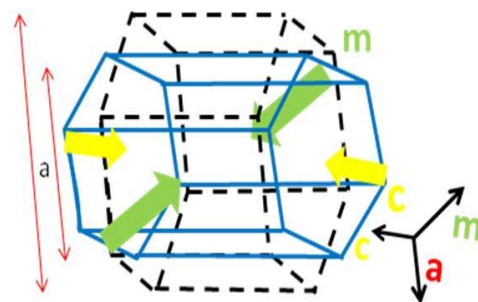
上須面對且可能克服的問題：

### (1) 成長 a-plane GaN 時在 in-plan 的成長速率不同

a-plane GaN 的成長速率有別於 c-plane 的情況在於三軸方向的晶格面皆是不同的結果，因此預期的結果也將會是有三種不同的速率。由實驗可知不同面的依序成長速率大小分別是 a- > c- > m- > c-plane，相較於 c-plane 的成長情況縱向為 c 方向，而側向成長面皆為 m-plane，成長對稱的結果有助於達到較為平坦的表面。因此若要形成較為平坦的非極性面，就要先了解成長速率不均向的原因。而造成該結果的原因有兩點分別是表面自由能(surface energy)、擴散長度(diffusion length)以及不同成長環境下製成氣體吸附與脫附的速率。依 X.Ni,Ü.Özgür[17]所推論的可能因素，磊晶成長速率的快慢取決於氣體吸附與脫附的動態平衡傾向，在較低的氮氣，較高的溫度並且較純的氫氣環境下成長，側向成長的 -c-plane 也就是 N-face 會較 c-plane 也就是 Ga-face 來得不穩定，使得 Ga face 的成長速度較 N-face 快，因而造成成長速率極大的差異。由文獻提供的數據從 4~10 倍的差距都有可能，這也就是為何 a-GaN 無法長得平坦的原因。

### (2) 成長 a-plane GaN 時在 in-plane 的彈性系數不同

	y	z
	$[1\bar{1}00]_{\text{GaN}}$	$[0001]_{\text{GaN}}$
	$[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$[1\bar{1}0\bar{1}]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$
$E_{\text{GaN}}$ (GPa)	306	363
$\nu_{\text{GaN}}$	0.173	0.205
$E_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (GPa)	425	389
$\nu_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	0.198	0.181



(圖 2-3) in-plane 彈性系數異相性 (圖 2-4) in-plane 壓縮在 a 方向拉伸

E 代表不同材料的楊氏系數;  $\nu$  代表不同材料的 poisson ratio [18] 所以由上表的楊氏系數可以得知沿者 m 方向在氮化鎵材料型變單位長度所需要的壓力(306)比藍寶石基板(425)還要小。同樣的結果也適用在 c 方

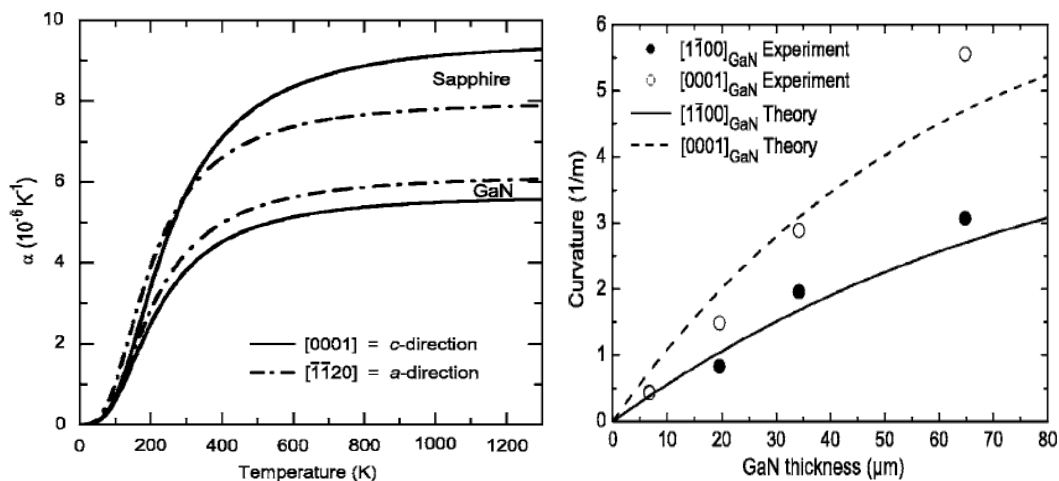


向。所以對於藍寶石基板的材料來說，無論沿著 c 或 m 方向壓縮所需要的壓力都比氮化鎵來的高。

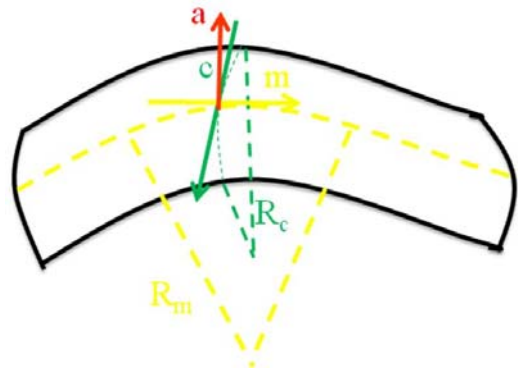
然而應力在界面的累積是取決於兩塊材料的楊氏系數差值。就 m 方向而言其楊氏系數差值為(119)而 c 方向則是(21)。所以 m 方向所能遭受的應力累積而造成型變的量比 c 方向來講還要大。也就是說 m 方向相對 c 方向可以容忍較大的應力累積，但一旦超過容忍度形變量將非常的大。

對於 poisson ratio 來講，若對氮化鎵沿著 c 方向的壓縮(1)所造成在 a 方向長度的增加比例(0.205)而言，m 方向的壓縮(1)所造成在 a 方向增加的比例(0.173)則較少。一般氮化鎵的成長都是在晶格常數較大的緩衝層上，因此晶格的不匹配會使得磊晶層在界面有變形的結果。無論是 c-, a-plane GaN 長在代有緩衝層的藍寶石基板上，其晶格結構都將由 wurtzite( hcp. 交錯而成的晶格)結構變成 orthorhombic 結構( $a \neq b \neq c$ , 角度不變)，實際上在 a-plane 成長當中，界面沿著 c, m 方向是向內壓縮，而在成長的 a 方向則是縱向拉伸。配合瑞典 T. Paskova 等人團隊於 2005 發表在 pss. 的期刊[20]指出，由 RMS 量測推求形變後的氮化鎵三軸的晶格常數相較於原來  $a=3.1893\text{\AA}$   $c=5.1851\text{\AA}$ ，再代入 poisson ratio 公式可以發現分別為(0.21)與(0.14)，都接近上表所顯示的結果。

### (3) 成長 a-plane GaN 時在 in-plane 的熱膨脹系數不同[18] [19]



(圖 2-5) 溫度與熱膨脹係數關係 (圖 2-6) 厚度增加 in-plane 曲率關係  
異質磊晶的熱膨脹係數差異是開發厚  
膜最有待克服的本質物理特性，特別  
針對開發非極性氮化鎵厚膜而言是更  
具挑戰性的問題。由圖顯示，隨著溫  
度的上升藍寶石基板與氮化鎵磊晶層



(圖 2-7) in-plane 彎曲示意圖

在 c 與 a 方向的差異化將戲劇性的提升，並在較高溫的情況維持穩定的  
高差異性，這結果會造成高溫磊晶層兩者晶格間壓縮或拉伸的程度會抬  
生而容易破裂。再由圖 2-7 可知，為了長厚的目的須面對的代價將是厚  
度越大，非極性磊晶層在 in-plane 相較與藍寶石對應方向的熱膨脹係數  
差異為 c-axis > m-axis，而造成厚度增加時曲率的彎曲將是 c-axis  
> m-axis，因此除了異質磊晶的熱膨脹係數異相造成磊晶的困擾之外，磊  
晶材料內非均向性熱膨脹係數的差異無非又將是更加劇成長厚膜的困  
難。

#### (4) 較高的線缺陷密度(threading dislocation :TD)與面缺陷密度 (basal stacking faults :BSFs, prismatic stacking faults: PSFs)

一般而言，TD 的產生主要是源自於磊晶層與基板之間的晶格不匹配  
所造成的結果，磊晶的過程中若有遇到差排、線型空缺或是晶格旋轉排列  
則會造成不同種類的缺陷產生，因此只要是異質磊晶的過程就會產生線缺  
陷的影響，這在非極性氮化鎵薄膜的成長當中也有同樣的情況。然而較特  
別的另外一種在非極性面的磊晶過程中會大量出現的面缺陷，包括  
BSFs(I)、BSF(II)、PSFs 其產生的原因至今相關文獻的說法仍是眾說紛  
紜，沒有一個明確的定論。不過最主要的影響因子仍是指向 in-plane 的

不均向速率成長所導致。[20]

(5) 隨著成長厚度增加的同時在 in-plane 兩個方向(c-axis and m-axis)的晶格品質將會有不對稱的兩極化發展

由實驗發現，改變磊晶的成長條件抑或是開設不同方向的條紋型光罩，都會產生 FWHM 兩極化的結果。UCSB 團隊於 2005 發表在 PSS 期刊上提出，成長在有氮化鋁緩衝層上的 60um a-GaN，其在 M 方向的半高寬會大於 C 方向的值相當多，差異化非常大[21]。但目前明確的原因還不能確定，不過也有相關文獻的推論原因可以歸納兩種狀況。分別是 mosaic size 與 defect density 有關。而這兩個結果的產生皆來自於 in-plane 的不均向速率的成長。前者 mosaic size 體積大小的差異(縱向為生長方向:高，橫向為側向生長的 c-與 m-方向分別為長和寬)使得 Ga face 的 wing 長度大於 N-face 的 wing 長度，表面起伏的差異化也就是平坦度好壞將造成 wing tilt 產生，這是造成 FWHM 上升的第一個最主要的原因。而後者缺陷密度的差異化也由文獻指出，不均向速率的成長將有機會在晶格排列時造成錯位或缺陷的產生，而使得在 c 方向生長的晶格品質因缺陷濃度較低而較好，另一 m 方向則完全相反。目前可以克服 in-plane 晶格異相性的方式為 2006 kyma tech 以 HVPE 成長 C-GaN 達 7-8mm，然後沿<11-20>方向切出 a-GaN，其 in-plane 半高寬異相性平均值約在 0.05 度。 [22]

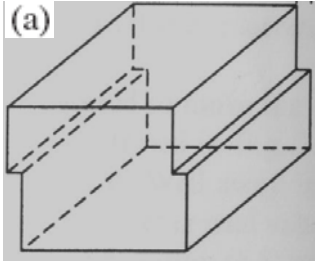
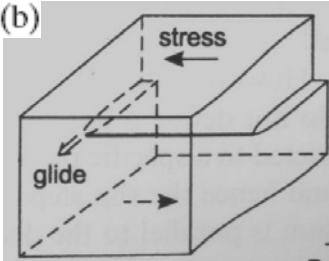
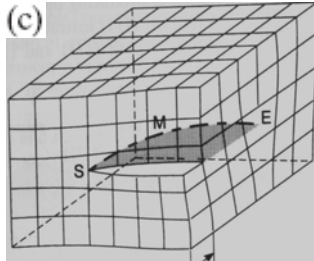
(6) 針對不同化學蝕刻液，在 a-plane GaN 於±C 方向吃出來的形貌截然不同，此結果將在第四章最後一節有比較圖。

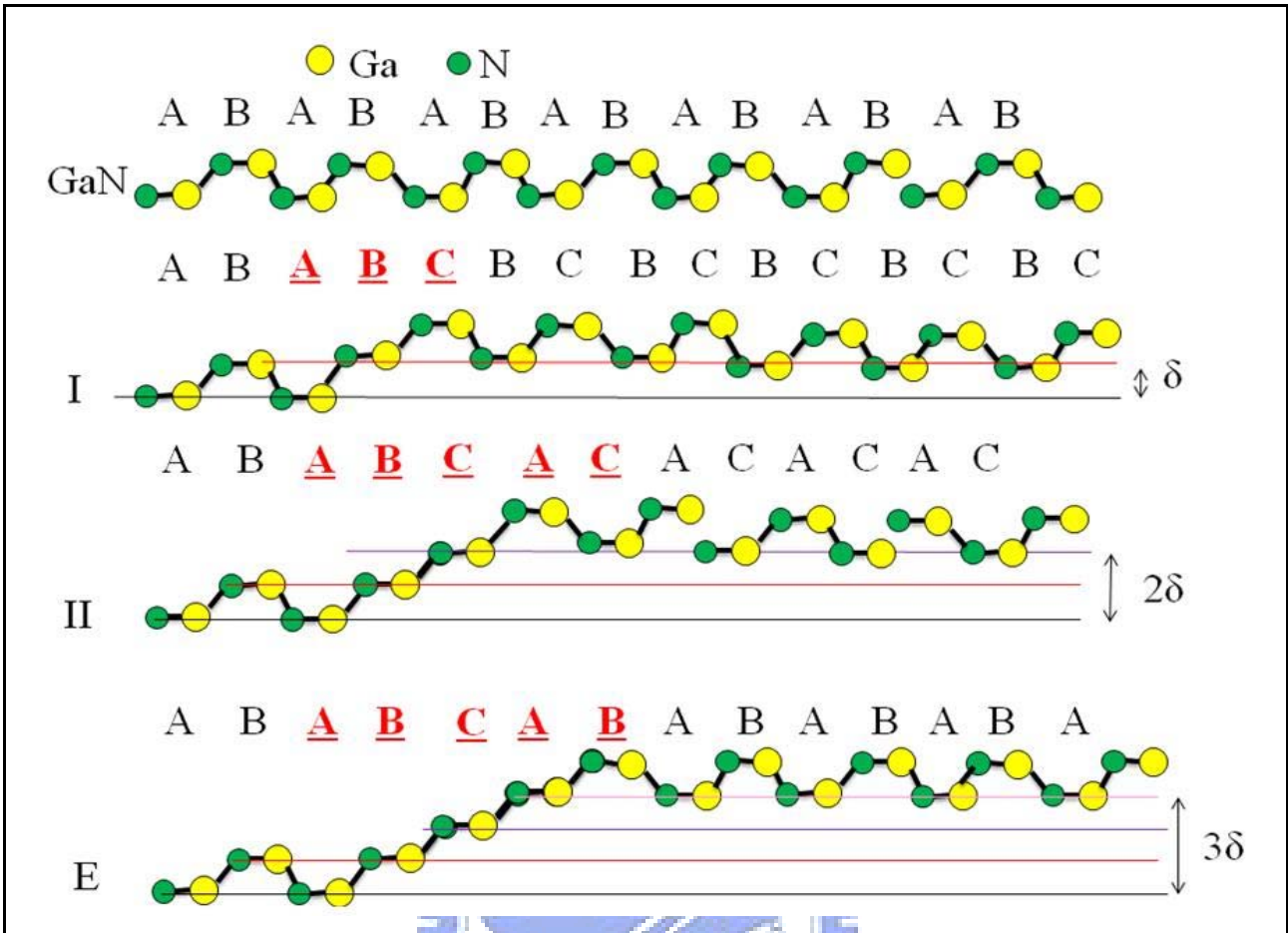
(7) 最適 Multiple quantum well (MQW)厚度的差異

2004 DenBaars 等人對於 c-plane 及 a-plane 的 GaN/AlGaIn 作了一系列變量子井厚度的比較，他們發現了傳統 c-plane GaN/AlGaIn 量子井結構只需 2.8nm 的厚度即可以有最佳的 PL 強度，但是對於 a-plane 而言卻得需要 5.2nm 的厚度，主要是因為 a-plane 本身具有較高的螺旋性差排，造

成較差的表面粗糙度，使得 a-plane 量子井內的介面亦不平整。[23]

### 2-1-3 缺陷在 a-GaN 以及 c-GaN 產生機制與種類(TD & PD & PSFs & BSFs)

	a plane	c plane
Threading dislocation : a. Edge dislocation b. Screw dislocation c. Mixed dislocation	   <p>(圖 2-8) Edge TD (圖 2-9) Screw TD (圖 2-10) Mixed TD[24]                      a. 晶格因外力造成差排使得晶格位移而有的邊緣型缺陷(edge TD)                      b. 因外應力晶格旋轉造成的螺旋型缺陷(screw TD)                      c. 晶格同時兼具兩種不規則排列而有的混合螺旋線缺陷(mixed TD)                      (在磊晶過程中晶格不匹配將是最大造成高缺陷濃度產生的原因)</p>	
Mechanism	Partial Dislocations(PDs) 定義:在完美晶格中於面缺陷邊緣與晶格的交界區域的空間稱為 PD。 機制:因面的滑動而產生 2D 面原子層的消失，留下完美晶格與空隙的邊界。 分類: Frank PDs : 與 basal plane 垂直 Shockley PDs: 與 basal plane 平行 Complete TD = Frank & Shockley PDs 組合	Perfect threading dislocation(TDs) 缺陷沿著成長方向延伸，edge dislocation 因晶格面的滑動或插排造成的缺陷會往傾斜成長方向延伸，而 screw dislocation 因晶格旋轉的原因會使缺陷成螺旋狀往成長方向做延伸
Stacking faults: d. Basal Plane Stacking faults(BSF):與 c-plane 平行的面缺陷 e. Prismatic Plane Stacking faults(PSF):與 a-plane & m-plane 平行的面 (圖 2-11)面缺陷的分類[25]		



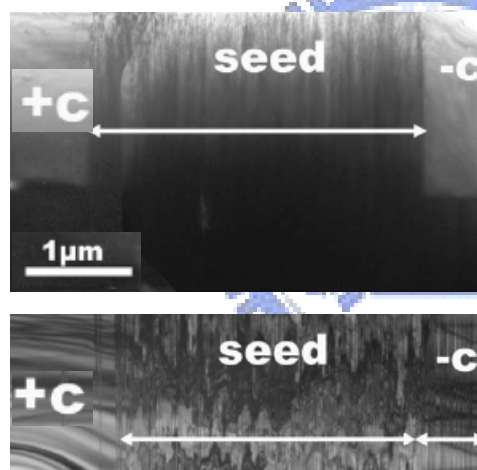
Mechanism

- Stacking faults 為整個二維面原子層的移除(intrinsic)或是插入(extrinsic)而造成晶格週期性排列破壞的面缺陷。
- Stacking faults 產生的地方總是出現在非極性面的成長過程，極性面則是僅出現在基板與磊晶層的界面處，而不會延伸至表面。
- 針對 a-plane 的磊晶成長，其 BSFs 的延伸為接近垂直基板 (r-sapphire) 的方向往上延伸，但不會連續傳播，而是間斷性的面缺陷。而 PSFs 的延伸在 TEM 的觀測下，其傳播方向是與基板夾  $60^\circ$  的方向往側向沿伸，同樣地，此種面缺陷不一定會連續傳播，而可能是間斷性的面缺陷
- Stacking faults 產生機制文獻至今仍無明確的定論，不過推論可能與非極性面成長的過程中，in-plane 物理量的異相性有關。包括成長速率、晶格常數、晶格的彈性與塑性形變量、熱膨脹係數與

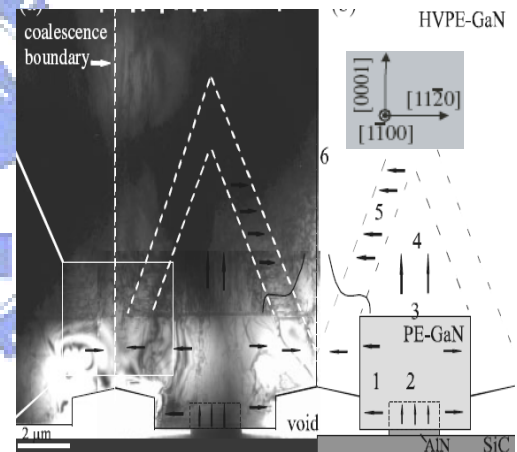
表面對磊晶原子的動態吸附率等。

- 一般缺陷會造成載子補陷而降低發光結合載子中心的數量，然而 stacking faults 的產生由文獻指出，卻會有發光載子的輻射結果。其原因為 stacking fault 會在 wurtzite structure 上產生薄閃鋅結構的量子井(ZB-MQW)會使得電子束縛其中，而且 c-axis 上的晶格場會使得電子價電帶的能帶結構產生劈裂而分成 heavy hole(HH)和 light hole(LH)。前者的效應將會因 stacking fault 的產生而在 PL 量測中有對應的輻射波長，後者將會因入射光的偏振是否平行 c-axis 或是 m-axis 而會躍遷至 HH or LH 而產生不同強度的輻射出現。[27]

Cross-section TEM Picture

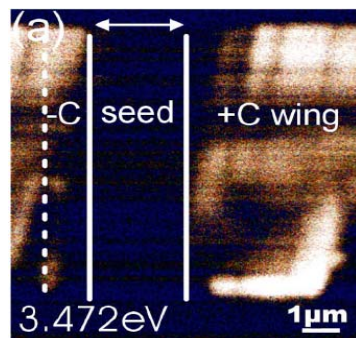


(圖 2-12)ELOG SEM 圖

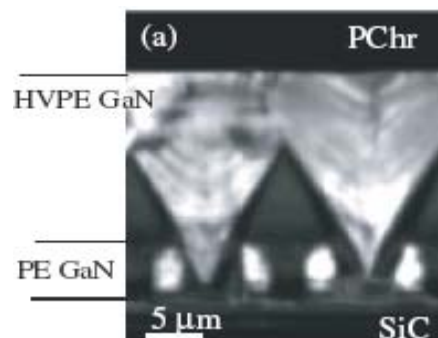


(圖 2-16)Pendeo SEM 圖

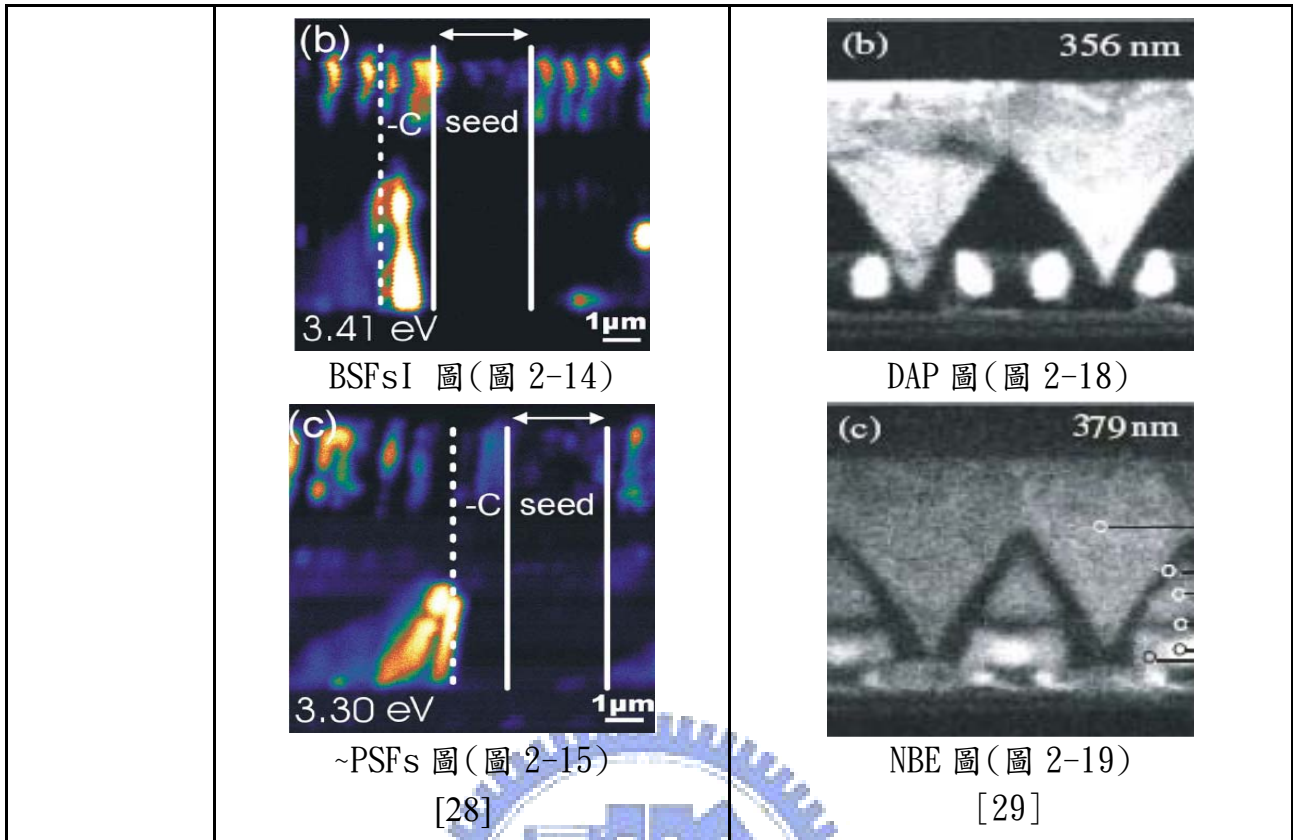
CL-mapping



NBE 圖(圖 2-13)



全譜圖(圖 2-17)

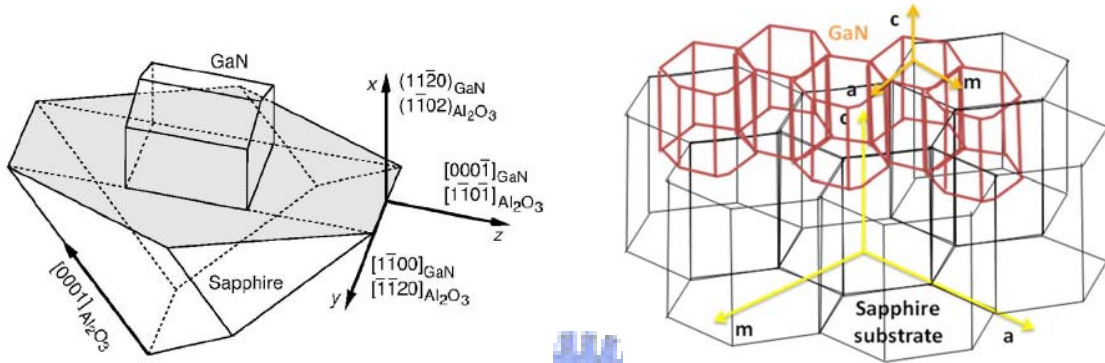


## 2-2-1 基板的選擇

基本上，在選擇磊晶的基板時有兩個最主要的考量因素，分別是磊晶層與基板間晶格不匹配與熱膨脹係數差異的問題。前者造成的影響會導致高密度缺陷的產生，降低晶格排列的完整性，並且延伸的缺陷會隨著磊晶的成長而深入至發光層，進而會增加非螢光發光載子結合的數目，最後因而降低發光效率。後者的問題發生在長晶結束後降溫的過程，由於藍寶石基板的熱膨脹係數大於氮化鎵磊晶層，在降溫的過程中氮化鎵薄膜會往基板彎曲(bending)，彎曲的現象在磊晶層的下表面理論上是屬於壓應力，在上表面則是屬於張應力，這兩種不同應力方向的累積輕則可能導致磊晶層的微結構破裂(micro-crack)，重則基板連同磊晶層全部龜裂。因此，開發厚膜的關鍵首在克服這兩種因素。

以下兩張圖分別是一般以 c-plane sapphire substrate 成長 c-plane GaN epilayer 以及本論文以 r-plane sapphire substrate 成長

a-plane GaN epilayer 的示意圖。由圖形的三軸對應可知，一般成長在 c-plane 藍寶石基板得氮化鎵其晶格排列為旋轉了 30 度，使得氮化鎵與藍寶石晶體的 a 與 m 軸相反。然而，成長在 r-plane 藍寶石基板的 a-plane 氮化鎵三軸的對應將如下圖所示，r-plane 與 a-plane 的晶格不匹配度為最低，因此是相較其他面更容易成長的晶格面。



(圖 2-20) a-GaN 成長在 r-sapphire (圖 2-21) c-GaN 成長在 c-sapphire 示意圖

下圖為所有常用材料相對於氮化鎵晶格常數與熱膨脹係數差異的比較

表一般常用來作為氮化鎵磊晶基板的晶格不匹配度依序為：

**Si > sapphire > 6H-SiC > AlN > ZnO > LiAlO<sub>2</sub> > GaN**

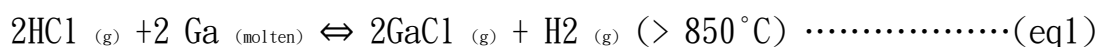
Material name	structure	Lattice constant (a ; c)(Å)	Thermal coefficient (a ; c)( $\times 10^{-6}K^{-1}$ )	Lattice mismatch for GaN %
GaN	W	(3.189;5.185)	(5.59;3.17)	-
GaAs	C	5.6533	6	8.87
AlN	W	(3.112;4.982)	(4.2;5.3)	(2.4, 3.9)
InN	W	(3.53;5.69)	(2.7~3.7; 3.4~5.7)	(10.6, 9.7)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H	(4.785;12.99)	(7.5;8.5)	13
ZnO	W	(3.250;5.213)	(8.25;4.75)	(1.9, 0.54)
6H-SiC	W	(3.08;15.12)	(4.2;4.68)	3.5
Si	C	5.4301	3.59	-16.9
InP	C	5.869	4.5	-8.3
MgO	C	4.216	10.5	-32.2
MgAlO <sub>2</sub>	C	8.083	7.45	-17
LiAlO <sub>2</sub>	T	(5.406;6.26)	(1.5;7.1)	(1.4;0.1)

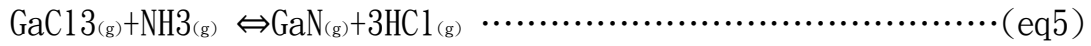
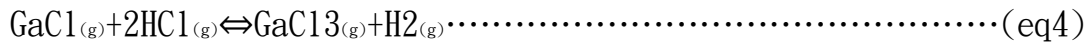
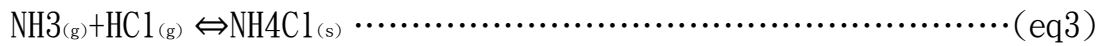


## 2-2-2 氮化物氣相磊晶的原理

在本實驗中，先以MOCVD成長AlN的緩衝層，再以HVPE的方式長厚。成長的機制步驟如下。首先氯化氫氣體與液態鎵金屬在約850°C的溫度下反應生成氯化鎵，source 區域之所以選擇這個溫度是為了要鎵蒸氣壓保持在穩定的供應量才能有效的與氯化氫反應。接下來，在製程區域為1000~1050°C讓通入的氮氣分解出氮原子，氮原子則與氯化鎵產生氮化鎵的分子沉積在藍寶石基板上面。事實上，氮氣在溫度大於500°C就已經開始部分分解，剛開始是為了提供有氮的環境以降低在生溫時緩衝層的分解，直到達到製程溫度之後才是決定氮化鎵分子沉積的堆積模式。基本上，在較高的溫度、較低的五三比以及較低壓力的環境下有利於2D的側向成長；相反的，在較低的溫度、較高的五三比以及較高壓力的環境下有利於3D的縱向成長。


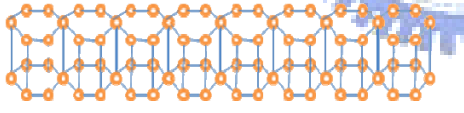
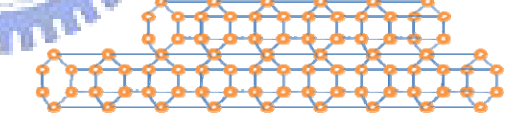
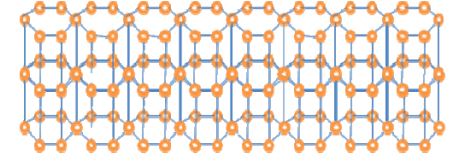
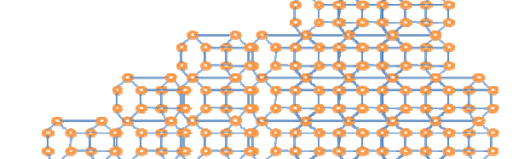
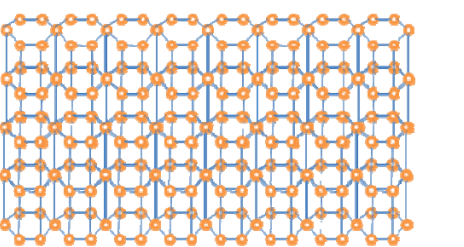
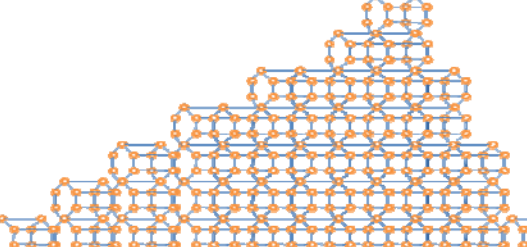
而另一個製程氣體：氫氣，在磊晶的過程中是扮演著控制主反應快慢的角色。任何一個化學反應都是可逆反應，差別只是平衡常數的大小而對應出正逆反應的傾向程度。因此，由以下主反應式可以知道當通入的氫氣越多甚至是在純氫的環境下時，正反應速率較慢，如果是在氮氫混合的環境下成長時，則正反應速率則較快並偏向3D的縱向成長。此外，氫氣也扮演另一個角色就是補償氣流的不足。由於上下石英管分別通入不等量的大小的氯化氫和氮氣，因此會在氣流流動時出現擾流(turbulence)的現象而破壞製程環境，因此上下管各要通入補足的氫氣使得兩管的流量比值接近1，這樣可以讓氣體盡量以層流(laminar)的方式流經基板的周圍以達到較好的磊晶環境。以下(eq1) 與(eq2)是氮化鎵生成的主反應式，(eq3)~(eq5)則是次要的副反應式





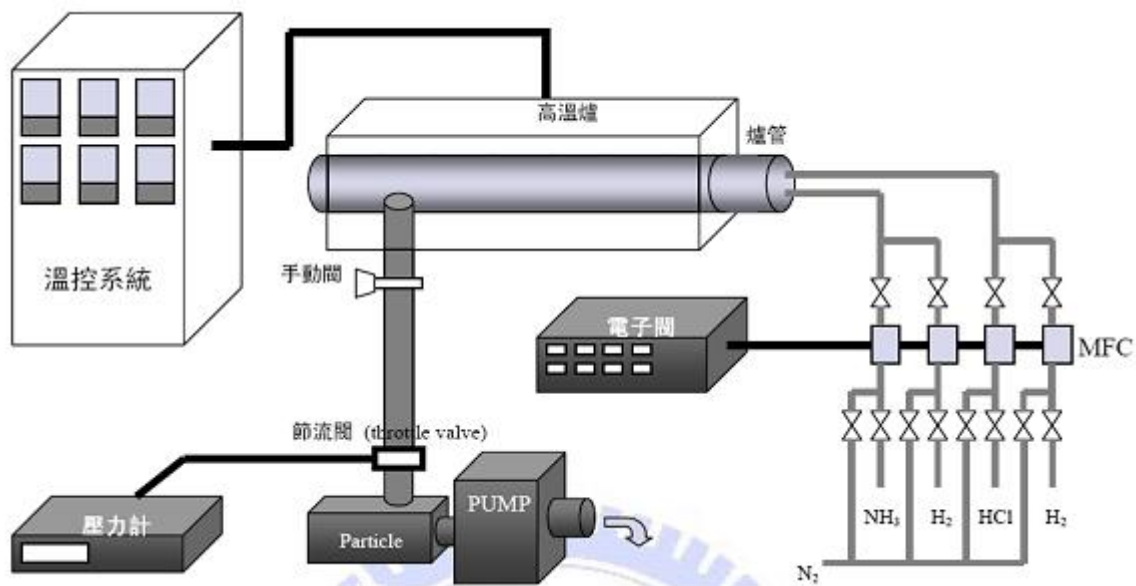
然而，化學反應的副產物在本實驗中也是妨礙製程時潔淨度的問題。當沒有反應完的過多氯化氫與未分解的氨氣結合時就會形成白色氯化銨粉末並沉積在反應爐管的後端，而導致後續過濾裝置以及幫浦壽命的降低，不過將末端區的溫度提升到較高的溫度有助於分解沉積在內壁的氯化銨。副產物的第二與第三條化學反應式其生成的量非常得少，因此並不會影響主反應式的反應速率或是反應方向。

### 2-2-3 a-GaN 與 c-GaN 成長機制的比較 (極性與非極性面)

	c-GaN (↑為 c 方向)	a-GaN (←為 c 方向)
隨著 成長 時間 增加 的表 面形 貌		
		
	 <p>(圖 2-22) c-plane 磊晶示意圖</p>	 <p>(圖 2-23) a-plane 磊晶示意圖</p>
	成長理想完美的 c-plane 晶格如上圖所示，由於該極性面為	成長理想完美的 a-plane 晶格如上圖所示，該非極性面成長與 c-plane

機制	平坦面，因此在週期性的堆疊情況下會保持整齊而不會有太大變化的縱向生長。橫向成長的速率無論調變磊晶 recipe 基本上都會呈現對稱的成長結果，因這項優點極性面一般成長的表面都相當的平坦。	最大的差異在於±c 成長速率差異相當大，此外 a-plane 的成長堆疊有兩個等向 m-plane，因此表面若要長平理論上絕不可能與極性面成長有同樣的 RMS。有效的改善方法將試使用 ELOG 成長，可選擇性的抑制不對稱成長面的狀況來改善不平坦的結果。
----	-----------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

### 2-2-4 HVPE 系統整裡介紹



(圖 2-24) 氮化物氣相磊晶系統的四個主體圖

氮化氣相磊晶成長系統最主要包含五個主要部分，分別是氣體供應系統、加熱控制系統、反應器裝置、冷卻水系統以及真空系統。這五種裝置調控磊晶成長的變數分別為溫度、壓力、五三比流量，冷卻系統則是用來緩衝高溫反應爐與對外連接的不耐熱材料。以下就是五種裝置的詳細說明：

#### 1. 氣體供應系統

氣體供應系統於磊晶中最主要有兩種用途。其一就是提供製程氣體的主要來源，分別為氯化氫、氨氣、氫氣與氮氣。前兩者為磊晶過程中氮化鎵產生的主要反應物；而氫氣在這當中扮演著控制生長速度以及補償上下兩管流量的差異，後著目的即是為了達到層流以利氣流穩定的目的；氮

氣在磊晶過程中的角色為可參與反應或是完全不通入，要看選定的磊晶條件。此外，控制以上所有氣體的裝置為質流控制器(Mass Flow Controller, MFC)，藉由設定通入控制器內的流量，其閥件會依實際流量的大小作回饋控制，誤差範圍為最高上限流量的百分之一。

## 2. 加熱控制系統

加熱控制系統最主要分成六個區域，第一區是 source 的加熱區，二到五則是實際製程時的反應區，而最後一區則是非反應區，最主要是提供高溫爐與周邊不耐熱連接材料的一個緩衝區域。至於在加熱方面，我們使用碳化矽(SiC)當作升溫的加熱源，其最主要的優點是加熱非常快速且可以升到相當高的溫度，不過唯一缺點就是實際上在磊晶的過程中，磊晶的溫度讀值是來自 thermal couple 感熱裝置的輸出，而非實際上反應區內的真實製程溫度，因此誤差值因而產生。不過，對於此種問題的解決我們可以在準備要 run 機之前先穩定製程溫度十分鐘以上將可以降低與實際上溫度落差的結果

## 3. 反應器裝置

反應器也就是我們的高溫爐館可以分成三個部分，分別為內管與外管，而內管又分為上管與下管。外管主要是通較高流量的氮氣，其目的最主要是保護內管並對其內管提供穩定流速的結果。而上管是通入氯化氫氣體，並與融化態的鎵成生氯化鎵分子，接著繼續隨著氣流道磊晶基板附近時與下管來的氮氣作反應，形成氯化鎵分子沉積在基板上。氮氣在這當中的角色則於前面提過，不僅可以抑制氯化鎵生成速率的快慢也同時能彌補上下管流量不足而達到層流反應的目地。

## 4. 冷卻水系統

本實驗裝置的磊晶高溫爐管操作溫度一般都在  $950^{\circ}\text{C}$ ~ $1100^{\circ}\text{C}$ ，因此與爐管相接的不耐熱低熔點材料:氣密 O 型環，不鏽鋼圈管與塑膠冷卻水管等，都將可能遭受到不同程度的破壞，因此冷卻水系統必須持續在閒皆高

溫爐管兩端的不銹光環內持續保持流動，以確保溫度不會上造成周邊裝置受損。此外，冷卻水管內的冷卻水是以每平方公分五公斤的壓力持續流動，以維持穩定較低溫的狀況。

然而對於冷卻系統於後端的冷卻效應會使得製程過程中副產物白色氯化銨沉澱的數量會更多，隨著數量增加漂浮的白色顆粒將有機會沉積在磊晶的表層而污染表面，造成磊晶品值的下降，因此定期清理後端內壁沉澱的氯化銨層狀物將有利於維持較好環境下磊晶品質的提升。

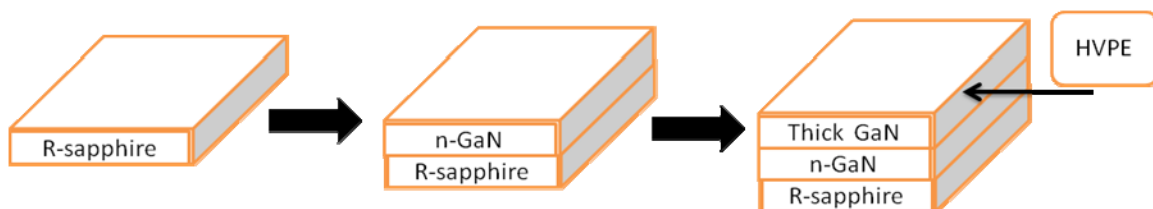
## 5. 真空系統

調變壓力是磊晶製程中一項重要的參數，因此壓力的維持所造成真空度的穩定度將是個重要的關鍵。以本實驗裝置主要是兩個裝置來控制壓力的變化。其一，機械幫浦轉速全開的時候可以將整個腔體壓力降至2 mbar，其二為調控節流閥又稱蝴蝶閥(throttle valve)的開關大小，就可以改變我們想要磊晶的壓力環境。然而磊晶環境下的副產物—氯化銨，卻會因沉積在管壁內側、chiller以及particle trap，因而會影響抽氣速率的效率，使得壓力在長時間磊晶下會無法達到我們設定較低壓力的情況。因此，在每次磊晶過程結束後都一定要清理第六區內管內壁，以延長吸附裝置的壽命以及真空環境。

### 2-2-5 實驗流程圖

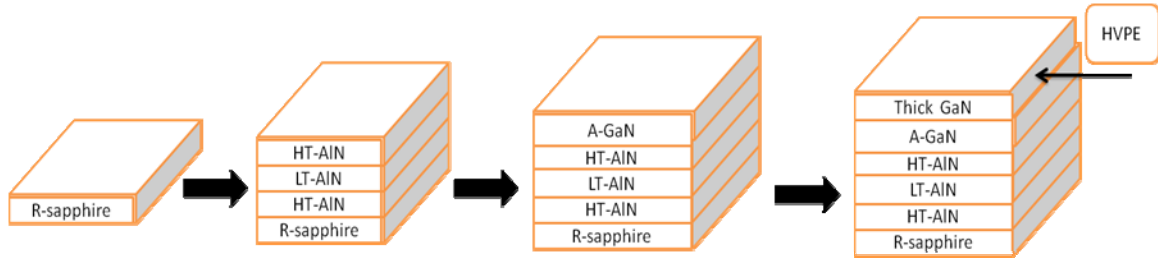
本實驗使用三種不同結構的 template:

1. 以傳統方式先在 r-sapphire 上以 MOCVD 成長 a-GaN 的薄膜，再以 HVPE 長厚。



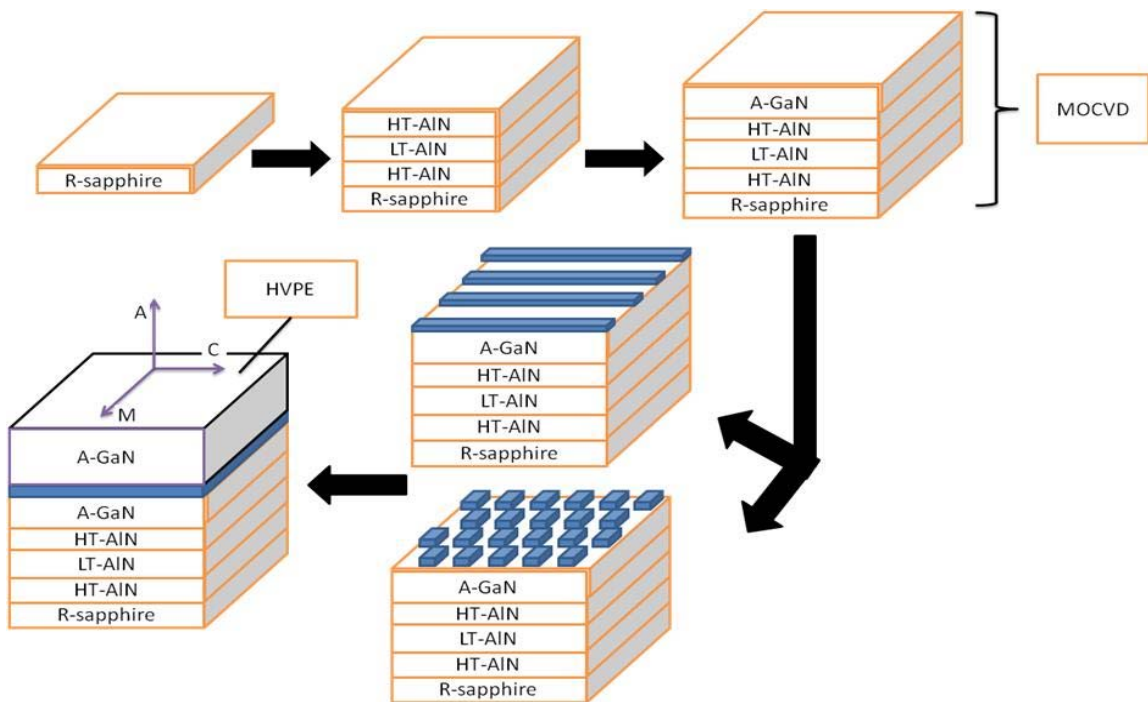
(圖 2-25) 傳統 a-GaN/r-sapphire 模板

2. 先在 r-sapphire 上以 MOCVD 成長 HLH-AlN 的 buffer layer，再以 HVPE 長厚。



(圖 2-26) HLH-AlN/r-sapphire 模板

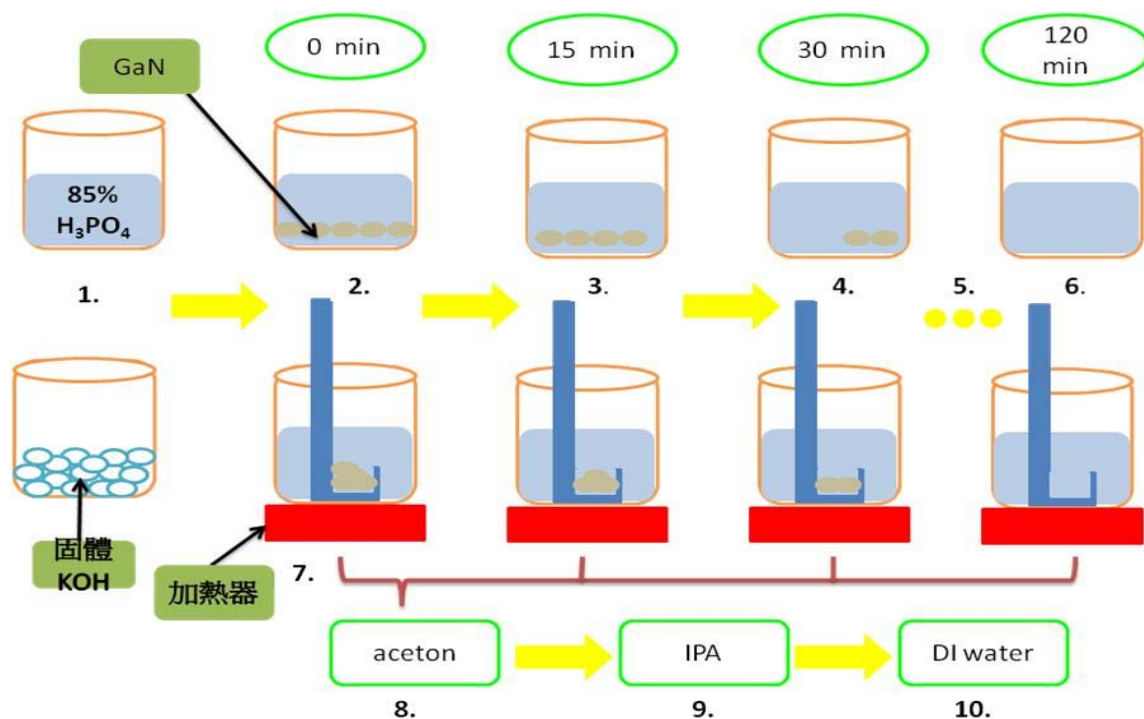
- 先在 r-sapphire 上以 MOCVD 成長 HLH-AlN 的 buffer layer 並且繼續在其上成長數  $\mu\text{m}$  的 a-GaN 薄膜，接著以黃光製程方式其上方開設 stripe pattern，最後再以 HVPE 長厚。



(圖 2-27) 長條紋 or 交錯方格 mask/HLH-AlN/r-sapphire 模板

- 先在 r-sapphire 上以 MOCVD 成長 HLH-AlN 的 buffer layer 並且繼續在其上成長數  $\mu\text{m}$  的 a-GaN 薄膜，接著以黃光製程方式其上方開設 mosaic pattern，最後再以 HVPE 長厚。

## 2-2-6 以 85%磷酸或融化態的 KOH 化學液蝕刻 a-GaN 流程圖



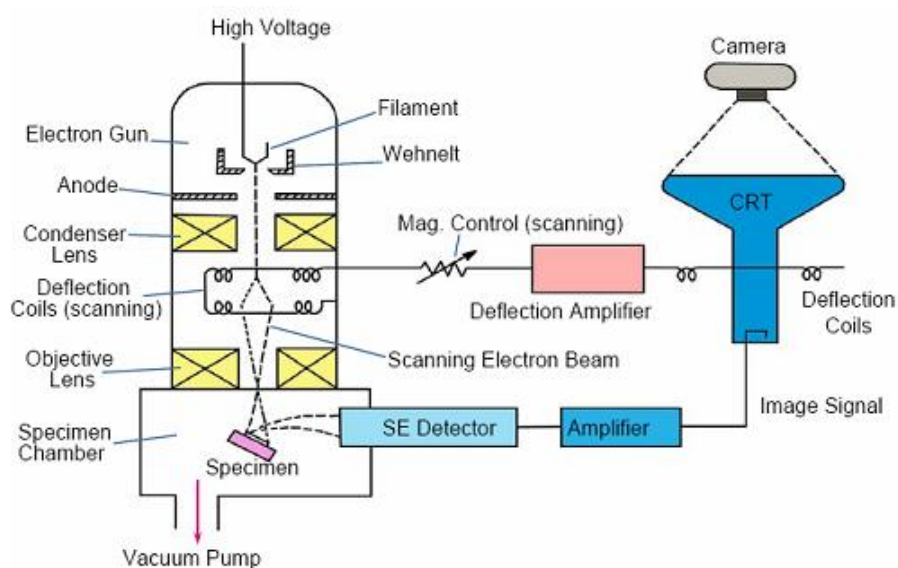
(圖 2-28) 化學蝕刻 a-GaN 的實驗步驟

1. 準備兩個各裝有 85%磷酸溶液與純 KOH 顆粒的燒杯
2. 將預蝕刻的氮化鎵薄膜試片(兩瓶燒杯各放五片)放入磷酸與加熱後形成融化態的氫氧化鉀液體中，圖中的 L 型器具是由鐵氟龍製作而成，耐酸鹼並作成試片的載具
3. 蝕刻 15 分鐘後各從燒杯中拿出一片氮化鎵試片
4. 蝕刻 30 分鐘後各從燒杯中再拿出一片氮化鎵試片
5. 依序蝕刻 45、60 和 120 分鐘並同樣地在各個燒杯中取出剩餘的試片
6. 最後只剩下裝有蝕刻液的燒杯，作後續廢液的處理和清潔
7. 將 3~5 步驟的試片從燒杯中拿出並以 DI water 沖洗過後再用氮氣槍吹乾
8. 以 acetone 清洗去除黏附在試片表面的有機物質
9. 再以 IPA 清洗試片表面
10. 最後以 DI water 清洗完試片並再用氮氣槍吹乾後進行 SEM 量測與 EBSD 的鑑定

## 2-3 量測儀器介紹

### 2-3-1 掃描電子顯微鏡 Scanning Electron Microscop(SEM)

SEM是一般於奈米尺度下廣泛且技術成熟的量測工具，其工作原理是以15keV的高能電子束經過不均勻磁場的磁透鏡組將電子束聚焦並打在試片上，經由電子與材料中原子的碰撞產生散射，散射的電子再與離原子核較遠的電子碰撞而產生二次電子，影像偵測器最主要就是擷取該訊號來產生表面的影像。其電顯裝置的設計則是在該加速電壓與定量的磁透鏡情況下，影像的景深與解析度分別為15mm與1.5nm。而維持高真空環境的裝置主要有三個部分，分別是電子槍與磁透鏡的三組離子幫浦(ion pump)，試片腔體式的擴散幫浦(diffusion pump)，以及試片置入緩衝腔室的旋轉幫浦(rotary pump)。在越高真空環境與導電度越好且無揮發性及磁性的sample表面才有越好的試片影像。因為導電度較差的試片(最主要是白金度的時間不夠長或是碳膠帶沒有貼緊於載具上)會使得其表面累積電荷而影響成像品質，而有揮發性或是磁性的物質則其可能揮發的物質會吸附在腔體內壁進而影響真空度。因此，為了得到較清晰的影像試片的準備與選擇將是很重要的因素。

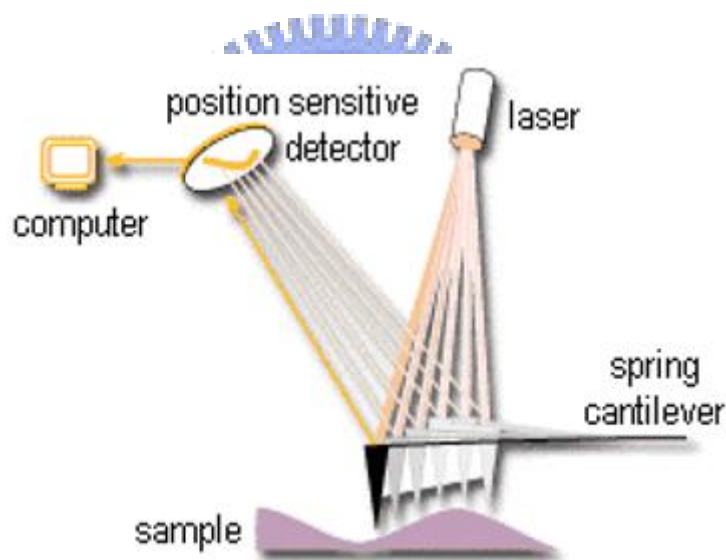


(圖2-29)SEM剖面示意圖



## 2-3-2 原子力顯微鏡(AFM)

最早掃描式顯微技術(STM)使我們能觀察表面原子級影像，但是 STM 的樣品基本上要求為導體，同時表面必須非常平整，而使 STM 使用受到很大的限制。而目前的各種掃描式探針顯微技術中，以原子力顯微鏡(AFM)應用是最為廣泛，AFM 是以針尖與樣品之間的屬於原子級力場作用力，所以又被稱為原子力顯微鏡。AFM 可適用於各種的物品，如金屬材料、高分子聚合物、生物細胞等，並可以操作在大氣、真空、電性及液相等環境，進行不同物性分析，所以它可以用於分辨包括絕緣體在內的各種材料表面上的原子級的解析度，其應用範圍無疑比其他顯微分析技術更加廣闊。



(圖 2-30) AFM 動作示意圖

原子力顯微術可分為接觸模式(Contact Mode)、非接觸模式(Non-Contact Mode)及間歇接觸模式(Tapping Mode)三種。操作特性分述如下：

### 接觸模式(Contact Mode)：

探針與樣品交互作用力為排斥力，利用定力模式(Constant Force Mode)維持探針與樣品間的交互作用力為定值。系統回饋電

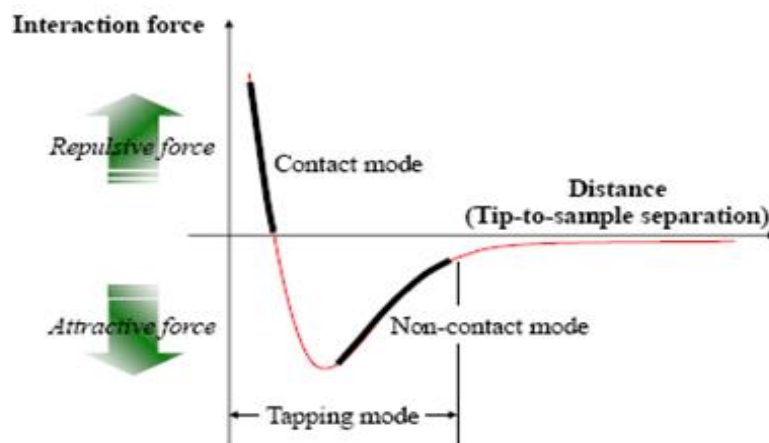
路讓偵測訊號維持在原先的設定值。當偵測訊號大於或小於設定值時，回饋電路會以誤差值訊號轉成驅動掃描器的電壓訊號，掃描器以延展或收縮的動作，使探針與樣品間的作用力維持在設定值。在掃描成像過程中，探針容易刮傷樣品。

### 非接觸模式(Non-Contact Mode)：

探針與樣品交互作用力為吸引力，其操作模式是將探針的懸臂以一振幅振動，當探針與樣品間產生交互作用力時懸臂的振幅會衰減，此振幅衰減的大小與交互作用的梯度有關，即可得到樣品表面形貌。頻率與相位也可做為回饋訊號。在掃描成像過程中，探針不接觸樣品減少對樣品的傷害，在大氣中解析度易受水膜影響。

### 輕敲模式(tapping mode)：

探針和樣品間的距離介於接觸式和非接觸式，即 0.5 至數十奈米之間，探針微懸臂振動的振幅較大，在振幅最低點的位置，探針恰敲擊試件表面。敲擊模式和非接觸模式的操作方式類似，屬於動態量測。其成像模式是採定振幅方式，當探針與樣品間產生交互作用力時，微懸臂的振幅會增加或衰減，利用壓電掃描平台的上下調整可得到定振幅，因此得知樣品表面形像，解析度較非接觸模式的解析度高。



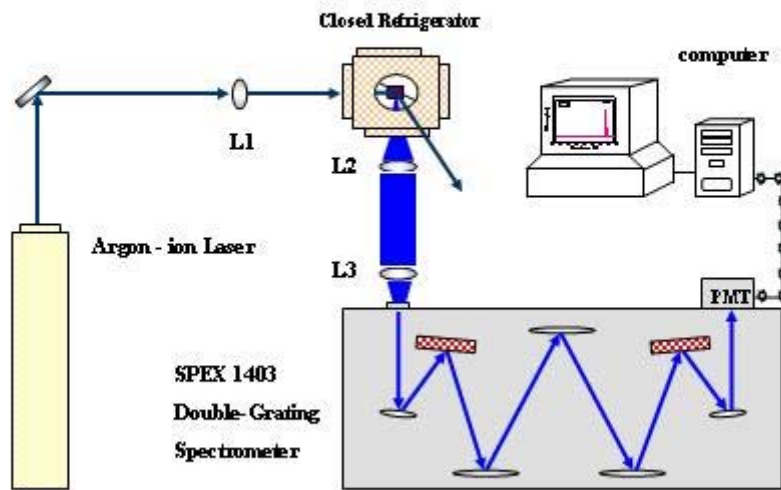
(圖 2-31) 探針與樣品距離之關係圖

### 2-3-3 Photoluminescence (PL)

PL的量測最主要是針對 III-V 或是II-VI的半導體直接能隙材料，藉由量測光譜圖我們就可以知道材料內的一些基本的物理特性其原理為當325波度的氬鎘雷射打在氮化鎵材料上時，會激發電子電洞對的產生並在小於幾個pico second的時間立刻復合而發出螢光，由這道螢光在光譜圖上的強度與半高寬我們就可以知道材料的品質好壞。而在大部分的是室溫PL量測中，大部分都是看到NBE已及yellow band的輻射，不過當溫度降至十幾K下時，一些載子的輻射發光就會出現，譬如常見到的是激子(aceton)輻射，伴隨激子而產生的聲子輻射(phonon replica)和缺陷(defect)或是雜質(impurity)，然而這些現象以傳統成長c-plane 而言是相當常見的結果，但是以本實驗成長非極性氮化鎵的成長，將會有相當戲劇化的差異，特別多了面缺陷所造成的輻射是一般極性面沒有的結果。

而本光激螢光量測的實驗裝置如下圖所示，先將325nm波段的氬鎘雷射先經過一道反射鏡再經聚焦鏡(L1)將光打在已置入真空冷卻裝置的試片，此時發射出來的螢光呈現球狀發散，之後以兩個透鏡將其收集成平行光(L2)再對焦(L3)至光譜儀內。光譜儀內裝有兩道光柵，其原理是用光束打在光柵上有不同的光程差，其建設性干涉的光將會因波長的不同而由不同角度分離出來。該方式可將解析度提升到數個meV，非常適合低溫量測的需求。而分離出不同波段的光將通過Slit之後再藉由光電倍增管來增加訊號強度，將訊號導入電腦的軟體同時畫出PL光譜圖。

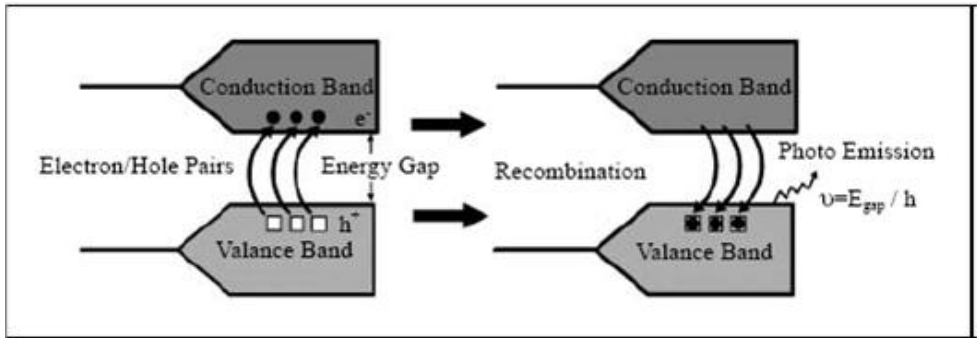
## Photoluminescence (PL)



(圖2-32) PL 裝置

### 2-3-4 陰極發光(Cathodoluminescence，簡稱CL)

CL 泛指非導體材料，即半導體或絕緣體受到高能量電子撞擊後所發出的激發光，光的產生原理可由圖2-33來說明，當電子撞擊這些材料時會將其價電帶(Valance Band)的電子激發到較高能量的傳導帶(Conduction Band)，因而產生了電子- 電洞對(Electron-hole Pair)，當電子- 電洞對再結合時，放出了能量為該材料能帶間(Energy Gap)之光子，其波長可由  $\lambda(\text{nm})=1243.1/E_g(\text{ev})$  之公式求得。由於每種材料的能帶間隙不同，一般半導體到絕導體之能帶間隙約在1~9ev 之間，換算出的波長範圍在150~1250 nm 左右，所以可產生之CL 約在遠紅外光、可見光到紫外光範圍內，因此在SEM 中，若加裝偵測系統將材料所發出的光加以收集及分析，即可對該材料的發光特性進行了解，此即為SEM 中CL 分析技術的主要原理。



(圖 2-33) CL 產生之示意圖

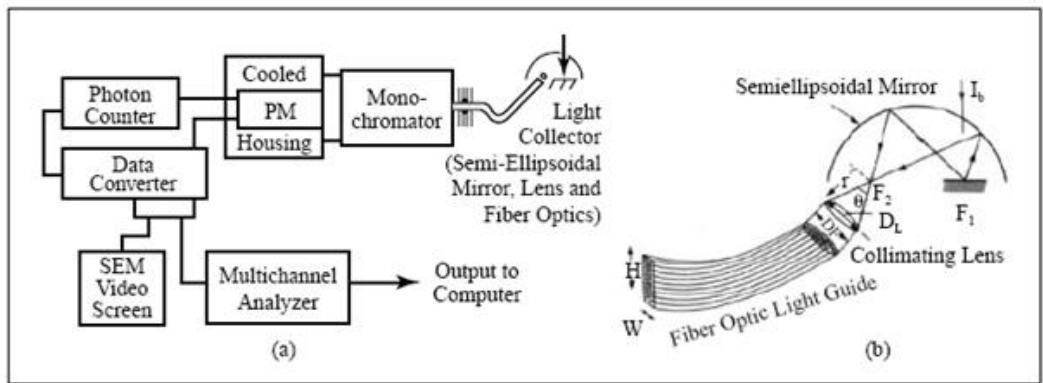
CL分析技術主要是對在SEM 下欲觀察之材料所獲得之兩種訊息：一種為CL光譜圖(CL spectrum)；另一種則為CL 影像(CL image)分析。

**CL 光譜圖(CL spectrum)：**

CL 光譜乃是利用CL之產生與材料的能帶間隙有關，而每種材料之能帶間隙不同，則會有不同波長的CL 產生，因此，可得到橫軸為波長或能量、縱軸為強度的光譜圖。

**CL影像(CL image)：**

與SEM 之二次電子或背向電子影像相似，是利用掃描線圈在作掃描動作時，對掃描的每一區域作CL 的訊號收集，當掃描不同區域有不同強度的CL 產生時，將產生不同的對比，如此即可得到CL 影像。此CL 影像與一般SEM 影像比較，其所擁有的特點為可以分析材料的晶體缺陷及微量雜質濃度分佈區域，這主要是因為當有缺陷存在或雜質摻雜時，會造成能量間隙及CL 強度訊號的改變，因而在CL 影像中顯示出來。



(圖 2-34) (a)CL 偵測裝置與訊號處理系統

(b)半橢圓形反射鏡增加 CL 收集之示意圖

## 2-3-5 X-ray

X-ray 的量測最主要有兩種模式分別為  $\omega-2\theta$  scan 以及  $\omega$ -scan，分別能提供成長材料中每個晶面的晶格常數以及該晶面的成長品質。詳細的實驗量測流程及原理說明如下：

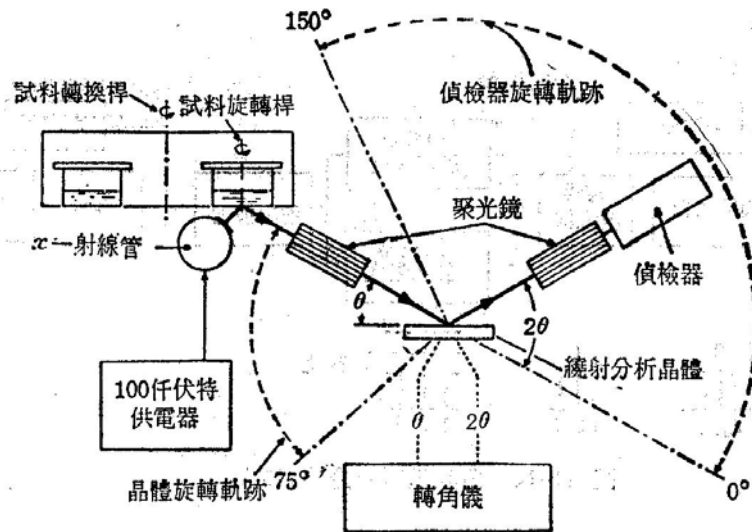


圖 11-11 X-射線螢光儀的構造

(圖 2-35)XRD 裝置示意圖

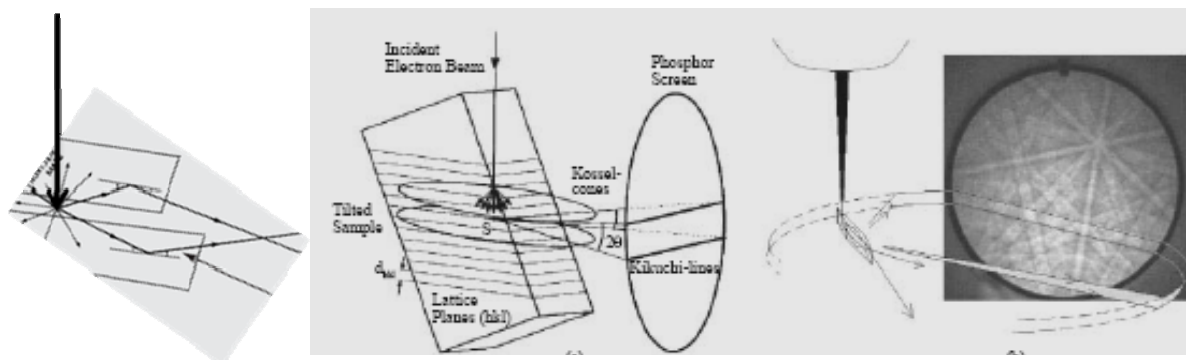
一塊材料我們依序要量測它的晶格常數以及晶格品質。首先擺放 sample 的載具固定，此時入射 x-ray 與偵測器移動得角速率分別為 1:2(此為光槓桿原理)，當入射光與週期性原子層的光程差條件滿足布拉格繞射結果， $2d\sin\theta = n\lambda$ ，則在電腦的螢幕上將因建設性干涉的結果而出現明顯的強度輻射峰值。藉由角度的確認與理論圖形的對照可以推求晶面是屬於哪一類型，順帶一提，對於具有三元以上化合物的材料(ex.  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ )，同樣可以藉由該膜式量測相鄰兩峰值的角度差異而往回推算成分比例。

當我們以  $\omega-2\theta$  scan 確認該晶格面的晶格常數之後，接著以  $\omega$ -scan 來繼續確認該晶格面的磊晶品質。此時，入射光與偵測器皆固定不動，但

是載具輕微的順時鐘以及逆時針於  $\omega$  方向做擺動，理論上若晶格三微週期性晶格堆疊的完整性夠好的話，則偵側器訊號勢必立刻衰減，藉由衰減的強弱也就是對應的半高寬大小將可以確認磊晶品質的結果，也就是晶格排列無傾斜或是錯位，因此半高寬越小代表晶格排列完整性將越區一致，且強度代表有多少一致性排列的晶格數量可以提供建設性，相反的情況則代表半高寬越大，訊號衰減的較慢，晶格排列的傾斜所造成在主鋒值旁的微弱貢獻結果，將可推論成長條件不為最佳化情況。因此，由這種方式將可以間接與材料中因影響排列完整性的缺陷密度以及應力所造成的結果做對比。



## 2-3-6 電子背向散射繞射(Electron Back Scattered Diffraction: EBSD)



(圖 2-36)入射電子束與晶格的交互作用圖 (圖 2-37) EBSD 於實空間產生繞射干涉示意圖

EBSD 的最主要功能是可以鑑定出多晶材料每個局部區域的晶體結構、取向、微區結構與晶粒及晶界的性質。其原理顧名思義即是以偵測器來接受大反射角度的繞射電子訊號。詳細的機制說明如下，當外加高能電子束打在我們於 SEM 螢幕中的目標區域時，電子束將與材料中原子的碰撞而以不同角度散射，其中部分的二次電子則是一般熟悉可得知表面起伏狀態的 SEM 訊號，而背向電子的訊號則是可以得知材料局部晶向的排列。所以 EBSD 搭配在 SEM 的功能將同時可以確認是表面起伏與微結構的特徵。

當這些散射的電子中滿足布拉格繞射條件者，其在空間所構成的曲面將是以半角為  $90-\theta$  的雙圓錐，此上下雙圓錐所掃出的空間圓錐即是滿足布拉格繞射電子移動所構成的曲面，這些電子打在螢光板上就會形成一條擁有一定寬度的線，稱為菊池線(Kikuchi lines)，由日本人菊池發現。

該螢光線的寬度可由布拉格繞射公式反推晶格間兩面的距離。同樣地，散射電子束在其他晶格面也將會滿足不同角度的布拉格繞射公式，也因此會有不同寬度的菊池線出現。由該兩條菊池線的交角將可以逆推算出該角度即是同時滿足布拉格繞射情況下兩個不同角度平面的夾角，從中我們就可以推算出晶格常數以及晶格夾角的兩項結果。

不過在量測 EBSD 中試片傾斜角度高達 70 度的反射角，因此試片表面



的粗糙度和擺放的位置會影響偵測器偵測背向電子的多寡，進而影響訊號的強弱。此外，試片也要盡量避免因製程中(蝕刻，研磨，拋光等)所造成表面的形變或破裂，因為這樣會影響原始表面該有的資訊以及收集訊號的降低。

本實驗是用 EBSD 來鑑定以 85%磷酸水溶液或是融化態的氫氧化鉀來蝕刻 a-plane GaN 表面之後，其穩定面的晶軸方向。該晶軸方向的確定與表面形狀的起伏將可以與長晶後的表面做對照，該對比的結果可以發現在正 c 方向的成長會有長方體柱狀面出現，而負 c 方向則是會有三角狀的穩定面出現，此結果將在後續 4-5 節作進一步討論。



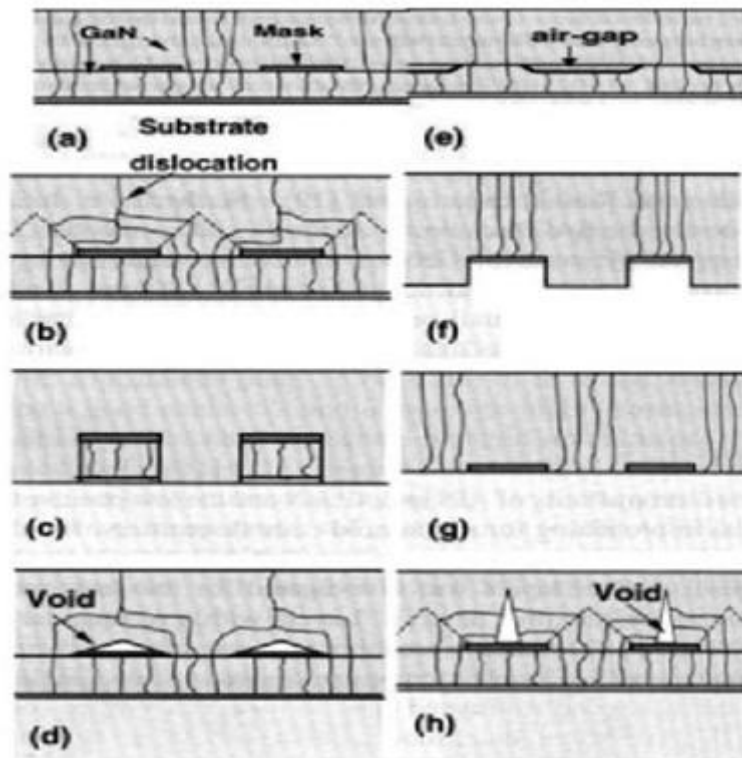
## 第三章 ELOG 成長機制

### 3-1 ELOG (epitaxial lateral overgrowth)背景

如何降低磊晶過程中非輻射載子的數量除了取決於調變的recipe之外，開設光罩結構也是一項最有效的方法。過去利用成長buffer layer 可以降低基板與氮化鎵之間的晶格以及熱膨脹係數的差異，這已經可以使TD降低至 $10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，足夠拿來做LED，但是要生產UVLED 需要使TDs 的密度再降低於 $10^7 \text{ cm}^{-2}$ ，因此ELOG的方式於焉產生，1994年Kato[26]等人是第一位使用ELOG的方式在c-plane sapphire 上先用MOCVD成長一層buffer layer, 再以氮化矽當作mask圖案的材料，後續的氮化鎵成長將可以發現指從孔洞的區域生長，而mask的區域則是初始不成長的狀況此方式是利用所謂選擇性成長(Selective Area Epitaxy: SAE)的方法來達成，這種方式可以有效降低TD於mask下方而降低沿伸至表面的密度。

第一位利用側向成長的方式降低在非極性面成長的缺陷是UCSB團隊Cracen[27]等人於2002年以MOCVD方式來達成，後續於2003與2005年Haskell[28]發表兩篇在APL的文章提出以HVPE搭配不同mask條紋方向的LEO方式成長a-plane與m-plane的氮化鎵材料，發現在windows與wing的TD ( $10^7 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ )與SFs( $10^3 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ )密度會因成長方向的變化而有不同，但總體而言缺陷密度比沒有結構的仍是可有效降低一至兩個order。

對於ELOG的成長方式，有其他多種類似不同的結構，其目的皆是為了降低TD的密度，但有的結構所需要的製程過程過於繁雜且消耗的時間較多，結果並沒有比直接採用傳統簡便的ELOG方式還好，因此目前仍多使用以二氧化矽為材料的長條型mask圖形。以下是8種不同ELOG製程的示意圖。



(圖 3-1) 開設各種 mask 的 ELOG 示意圖[29]

(a) Traditional ELOG:

開設mask方式阻擋TD往上延伸，之後磊晶層在側向接平後繼續縱向成長，此方式可降低TD至 $10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。

(b) Facet-initiated ELO(FIELG):

改變初始磊晶的溫度與carrier gas來達到從 windows成長出來的是三角形結構，TD因而會因氮化鎵與mask之間的界面張力使其彎曲，如此可以因TD的匯聚而降低TD至 $10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。

(c) PENDEO :[30]

將傳統ELOG未覆蓋mask的緩衝層以RIE去去除留下基板表面，後續磊晶的成長將從mask下緩衝層的側壁側向成長，該成長結構方式可降低TD至 $10^6 \text{ cm}^{-2}$ ，此方式也稱為Sidewall ELOG.

(d) Other mask material:

此種ELOG型式只是mask材料做更換，以鎢為例發現成長出來的磊晶層XRD

的FWHM會比較小，且因為有空隙產生所以有助於降低基板與磊晶層的界面應力。

(e) Air-Bridged ELOG(ABELOG):

先成長出一層~um的n-GaN，在其上開設條型光罩並蝕刻出週期性凸起與凹陷部分的區域，接者在凹陷部分鍍上SiN當作mask，之後成長的區域剩下凸起的區域。隨後的磊晶先從seed冒出之後在側向成長皆平，優點是此種方式TD不會轉彎，因而使得雖wing區域的TD密度可以將低至 $10^{-6} \text{ cm}^{-2}$ ，不過seed區域的缺陷密度仍是相當高。

(f) Production of Grooved Striped Structure and Direct Lateral

Epitaxy :

此種方式由Akasaki提出，其實就是製做pattern sapphire substrate(PSS)方式來降低晶格不匹配所造成缺陷密度的提升。類似ABELOG在磊晶層上做週期性凸起與凹陷形狀，這是在基板上來製做同樣手法。凹陷的trench比凸起的terrace成長還慢，因此磊晶成長結果會從terrace往側向填滿且在trench上方形成孔隙，同樣具有降低應力效果。

(g) Directed ELOG:

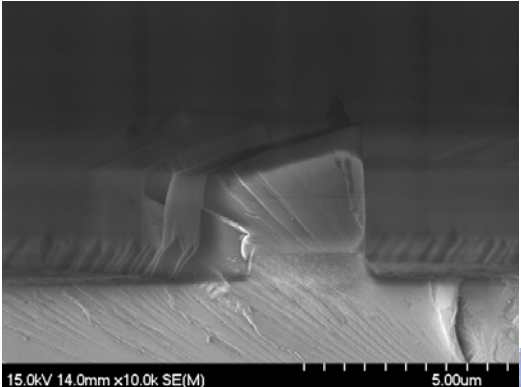
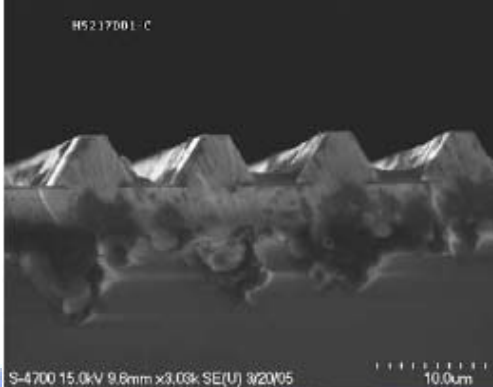
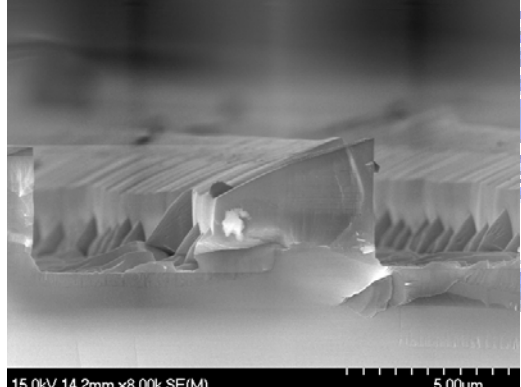
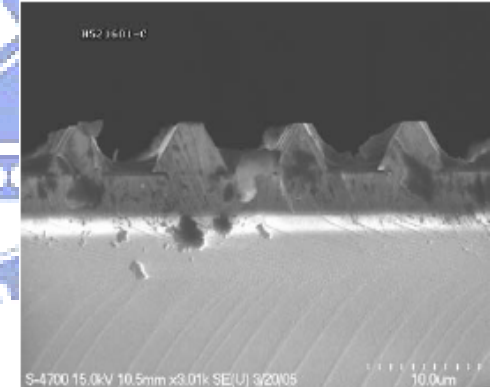
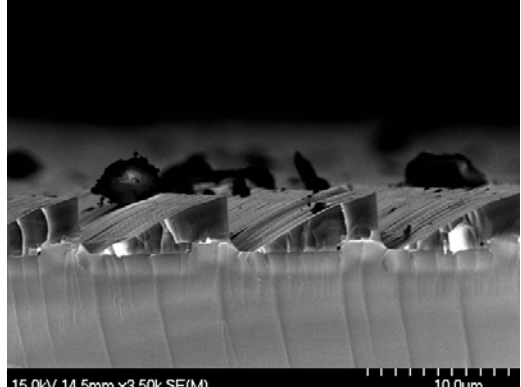
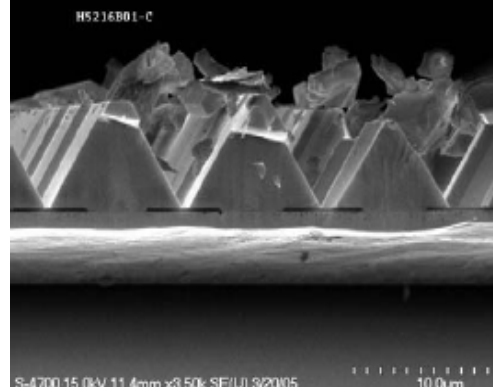
直接將mask開設在基板上面，使得磊晶層與基板間晶格不匹配問題移除，此種效果如同air-bridged ELOG，只不過該種方式並無以乾式蝕刻吃出凹陷區域，此種方式的優點也是不會造成TD bending。

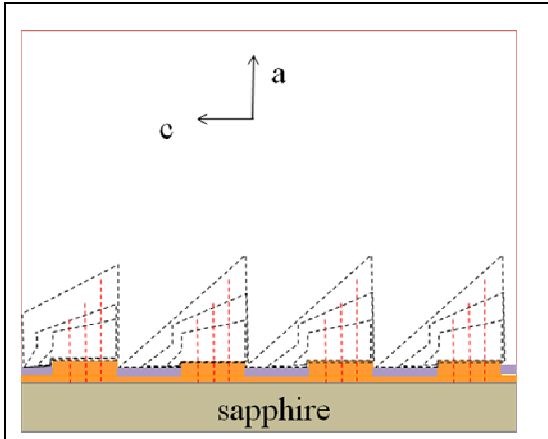
(h) Facet- Controlled ELOG (FACELO):

調變磊晶recipe來成長不同側向晶格面的方法，此方式比起FIELG只要在10um左右的厚度及可達到明顯降低TD的效果。

### 3-2 ELOG 結構於 c-, r-sapphire 上的成長原理

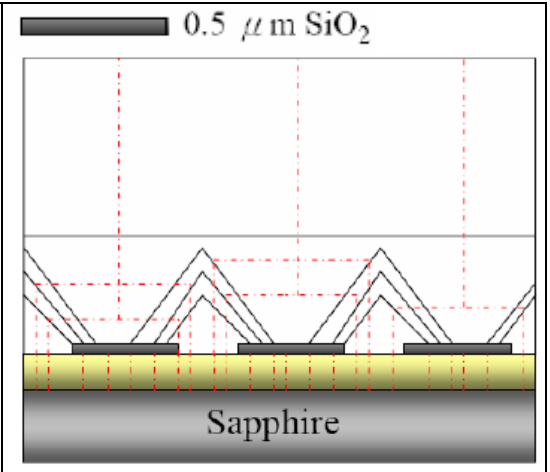
以下兩欄為開設兩種不同 ELOG 結構的初始成長情況，開設 pattern 最主要是可以較為明顯觀察極性面與非極性面的初始成長差異。

a-GaN/ GaN thin film/r-sapphire (ABELOG)	c-GaN/GaN buffer/c-sapphire (FACELO)
	
(圖 3-2) 成長 ABELOG	(圖 3-5) FACELO(1 min)
	
(圖 3-3) ABELOG	(圖 3-6) FACELO(3 min)
	
(圖 3-4) ABELOG(4 min)	(圖 3-7) FACELO(7 min)



(圖 3-8) ABELOG

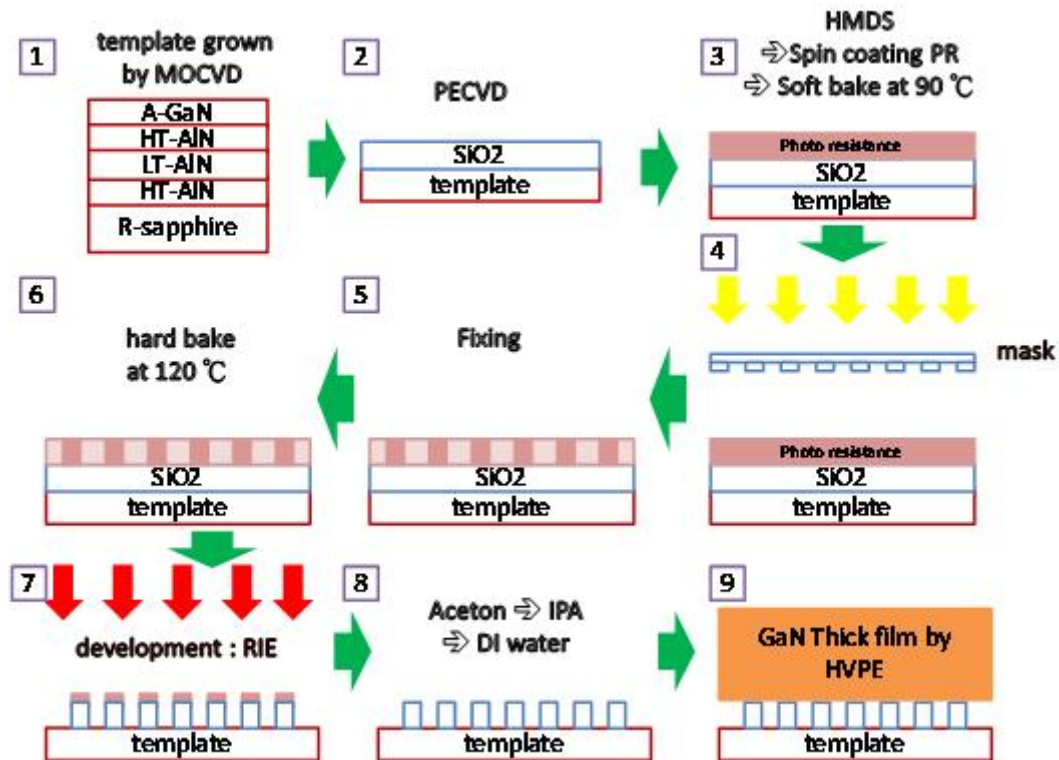
基本上以 PENDEO 成長的情況而言 -C 方向幾乎沒有成長反而都是 +C 方向的側向沿伸，速率差異明顯可以看出來  $C > -C$  且呈現不對稱的成長結果。這種成長型態是典型 a-plane 的表現，無論是否有開設 mask，表面成長的鋸齒狀起伏就是因為成長速率不對稱的結果。紅虛線與黑線的解釋同右所示。



(圖 3-9) FACELO

反觀極性面的成長，基本上都是呈現對稱的趨勢，而無所謂在橫向的不均勻性成長，因此磊晶過程要達到表面平坦的結果將比非極性面來的容易。其中紅虛線式表示 TD 隨者磊晶層的變厚而有的彎曲途徑，黑實線則是代表成長過程中，由 windows 冒出來的氮化鎵三角形表面將越來越大。[31]

### 3-3 ELOG 製做流程





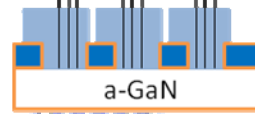



(圖 3-10) ELOG 製做流程圖

1. 在 r-plane sapphire 上以 MOCVD 成長約 200nm H-L-H temperature 的 AlN 緩衝層，接著繼續成長約 1~2um 厚的 a-plane 氮化鎵成核層 (nuclear layer) 當作 template。
2. 以電漿化學蒸鍍的方式在 template 表面鍍上一層二氧化矽的 mask
3. 接下來塗佈 HMDS 以增加光阻對基板的吸附性，以自旋塗佈機上光阻劑至其表面，並以 90°C 作軟烤來固定光阻。
4. 將 template 放入曝光機進行微影製程動作，此時使用紫外光的波段進行曝光
5. 由於塗佈的是正光阻，因此照光的區域會留下而形成定影區
6. 在 120°C 硬烤使得定影區固定
7. 顯影過程: 一般是以濕式蝕刻液 BOE 或是用乾式蝕刻 RIE 進行顯影過

程，本實驗是以 RIE 來進行蝕刻以確保 fill factor 的比例不變。

8. 以丙酮清洗剩餘在表面的光阻劑，並再用 IPA 與去離子水清洗 template
9. 最後以開有圖形的 template 以 HVPE 長厚

### 3-4 ELOG pattern 方向在不同晶格面成長機制的探討

	C	A	M
pictures	<p><b>pattern along a direction</b></p>  <p>c-GaN</p> <p><b>pattern along m direction</b></p>  <p>c-GaN</p>	<p><b>pattern along m direction</b></p>  <p>a-GaN</p> <p><b>pattern along c direction</b></p>  <p>a-GaN</p>	<p><b>pattern along a direction</b></p>  <p>m-GaN</p> <p><b>pattern along c direction</b></p>  <p>m-GaN</p>
Inclined facet	<p><b>&lt;1-101&gt;</b></p> <p><b>&lt;11-22&gt;</b></p>	<p>no</p> <p><b>&lt;1-100&gt;</b></p>	<p>no</p> <p><b>&lt;1-100&gt;</b></p>
TD	<p><b>TD = 4.7~5.6x10<sup>7</sup> cm<sup>-2</sup></b></p>	<p>TD = 10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup> at window</p> <p>TD = 3x10<sup>8</sup> cm<sup>-2</sup> at wing</p> <p>TD = 10<sup>7</sup> cm<sup>-2</sup> at window</p> <p>TD = 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup> at wing</p>	<p>TD = 6x10<sup>8</sup> cm<sup>-2</sup> at window</p> <p>TD &lt; 6x10<sup>8</sup> cm<sup>-2</sup> at wing</p> <p>TD = 10<sup>7</sup> cm<sup>-2</sup> at window</p> <p>TD = 10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup> at wing</p>
PSFs BSFs	<p>BSFs大部分在基板與磊晶層的界片出現。PSFs無文獻指出有產生</p>	<p>SFs on Ga and N face = 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> and 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup></p>	<p>SFs on Ga and N face = 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> and 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup></p> <p>SFs on Ga and N face = 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> and 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup></p>

(圖 3-11) 不同光罩開設方向而有的成長比較圖 [14][32]

### 3-5 設計光罩圖型的動機來源

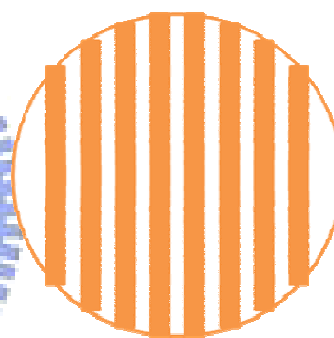
成長在 r-plane 藍寶石基板上的氮化鎵磊晶層因成長面結構有別於 c-plane 的關係，其表面的平坦度和磊晶品質都有相當大的考驗。由相關論文所描述的現象也顯示，用開設光罩的方式在長有 a-GaN 緩衝層上的 template 將有機會可以藉由 HVPE 的磊晶過程使得 a-GaN 成長得較為平坦。然而，開設光罩的圖型以及比例是決定成長結果的關鍵，因為條狀型



mask 的方向可以抑制平行 mask 的磊晶成長，而達到選擇性區域成長 (selective area growth) 的結果。因此本實驗設計了兩種圖形，分別是條狀型的圖案與交錯方格的圖案，並且在每種圖型上設計四種不同的比例來觀察其成長出來的結果。(圖 3-12)與(圖 3-13)分別是兩種光罩的示意圖，而  $x:y$  與  $a:b$  分別是條型 fill factor 與交錯方格的長寬比參數。以本實驗而言， $x:y$  的設計分別是 5:10、5:15、5:20 與 5:25; 而  $a:b$  的設計則分別為 5:5.3、5:10.6、5:16 以及 5:21.2。此外，前者條紋狀開設的方向是沿著  $c$ -axis 的方向，而後者也是沿者  $c$ -axis 方向開設並在  $m$  方向有不同比例的截斷。上述兩項 fill factor 的設計動機分別陳述如下：

#### 長條型條紋：

UCSB 團隊於 2006 年發表在 APL 的文獻指出，當條狀的 mask 沿著  $c$  軸方向開設時，由 windows 成長出來的表面為三角型的形狀。該結果若類似沿用成長  $c$ -plane 時 facet-control 的方式調變磊晶的 recipe，使得原本每個從 windows 成長出來的島狀層往  $m$ -axis 側向等速率成長接平，應

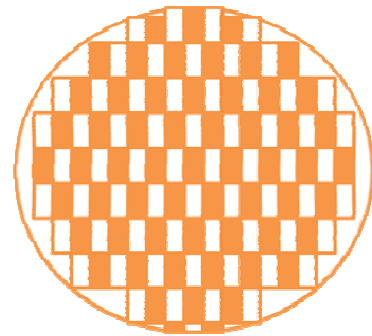


(圖 3-12)條型光罩

該也非常有機會可以得到較為平坦的表面。對於 fill factor 的設計，考慮由於並不確定是否在同樣磊晶環境下哪種比例適合側向接平的條件，因此設計 4 種可能的規格。所以針對  $r$ -plane 藍寶石基板的磊晶，基本上若純粹只使用一層 buffer layer 的話，由於沿者  $c$ -axis 與  $m$ -axis 的成長速率不對等，因而就不容易藉由調變磊晶 recipe 來達到長平的結果。事實上由實驗結果也得知，確實是如此。

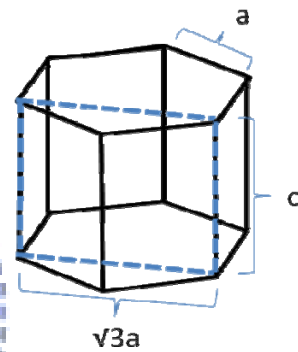
### 交錯方格條紋：

此概念的形成是因為對比於一般開設 c-plane 除了開設長條形 mask 之外，也有針對 Ga-face 為六角形的原因而開設六角形圖案的 mask。藉由此概念我們同樣考慮了氮化鎵 wurtzite 結構中 a-plane 的邊長幾何參數為 c：



$\sqrt{3}a = 5.18:5.5 = 5:5.3$ 。接者有很多文獻提出 (圖 3-13) 方格型光罩有關 c:m 成長速率的比例，但都是在不同環境甚至是不同流場設計的機台下有的結果，因此針對本 HVPE 系統，我們則必須

考慮調變某一方向的 windows 寬度以尋找較適當的比例來達到接平的效果。其考量原理是先尋找 ±c 方向的平均成長速率與 ±m 方向成長速率的差異兩者誰較大，由文獻與實驗可知前者大於後者且後者接近是對稱的生長，因此綜合而言是 ±m 方向



的平均成長速率較快，條紋截斷的方向選擇是 m 方向。再者，仍須考慮 c 或 m 方向成長速率的差異，這將由開設不同 a:b 的比例來達成，也就是

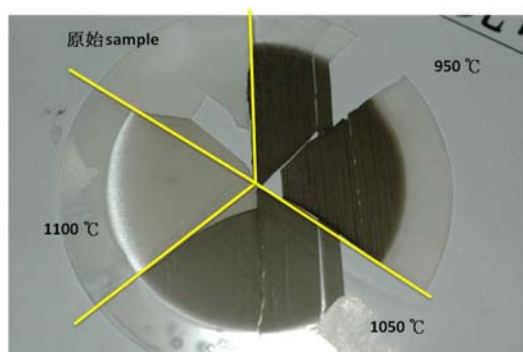
(圖 3-14) a-GaN 的長寬比分別是  $c : \sqrt{3}a = 5.18:5.5$

說確保成長速率較快的一方其 diffusion length 的長度可以相對較慢的一方為長，進而可能在兩個方向能同時接觸另一個側向成長的 grain，而達到長平的結果。

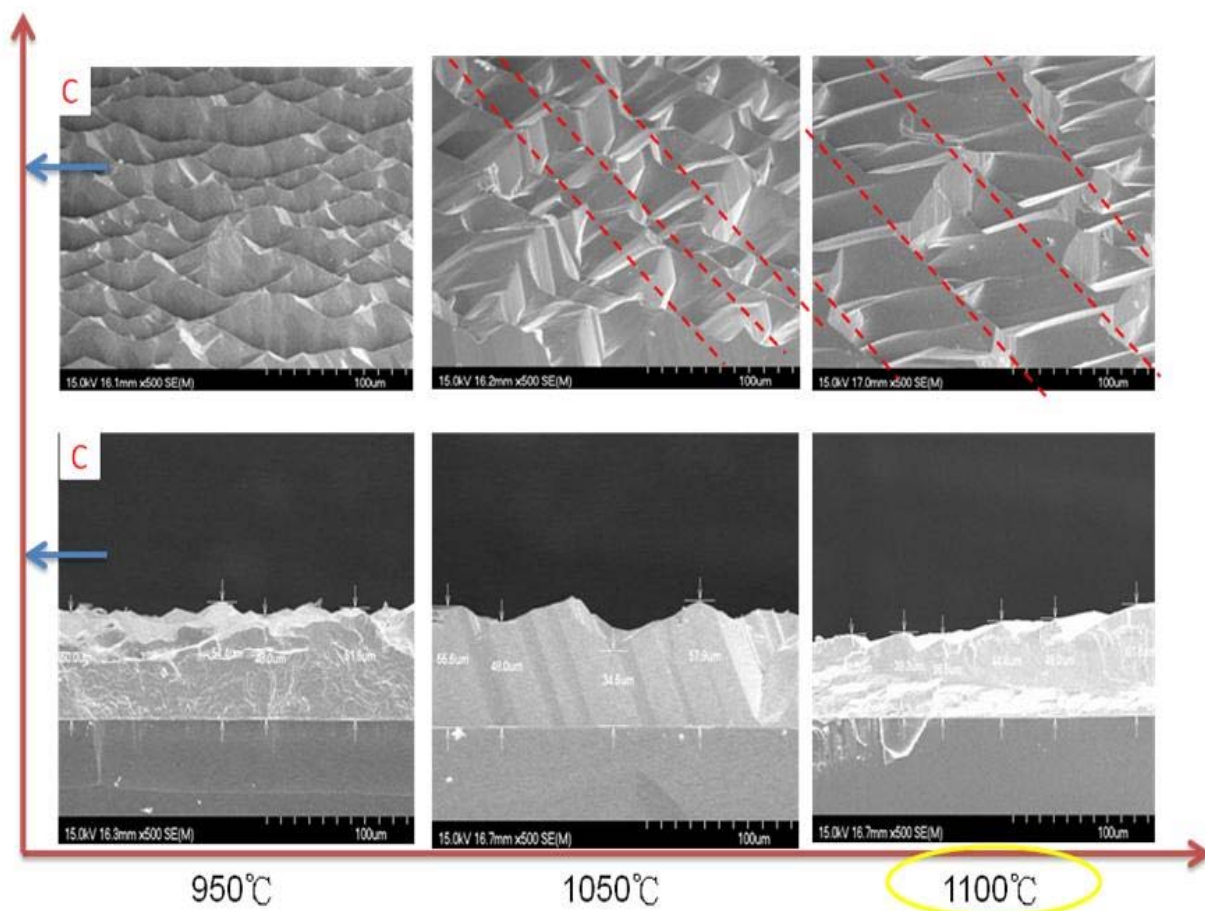
## 第四章 實驗過程與結果

### 4-1 調變溫度(950°C, 1050°C, 1100°C)(P = 300, T, V/III=37.5)

#### 4-1-1 SEM vs.T (a-GaN thin film/r-sapphire)



(圖 4-1) 變溫成長圖

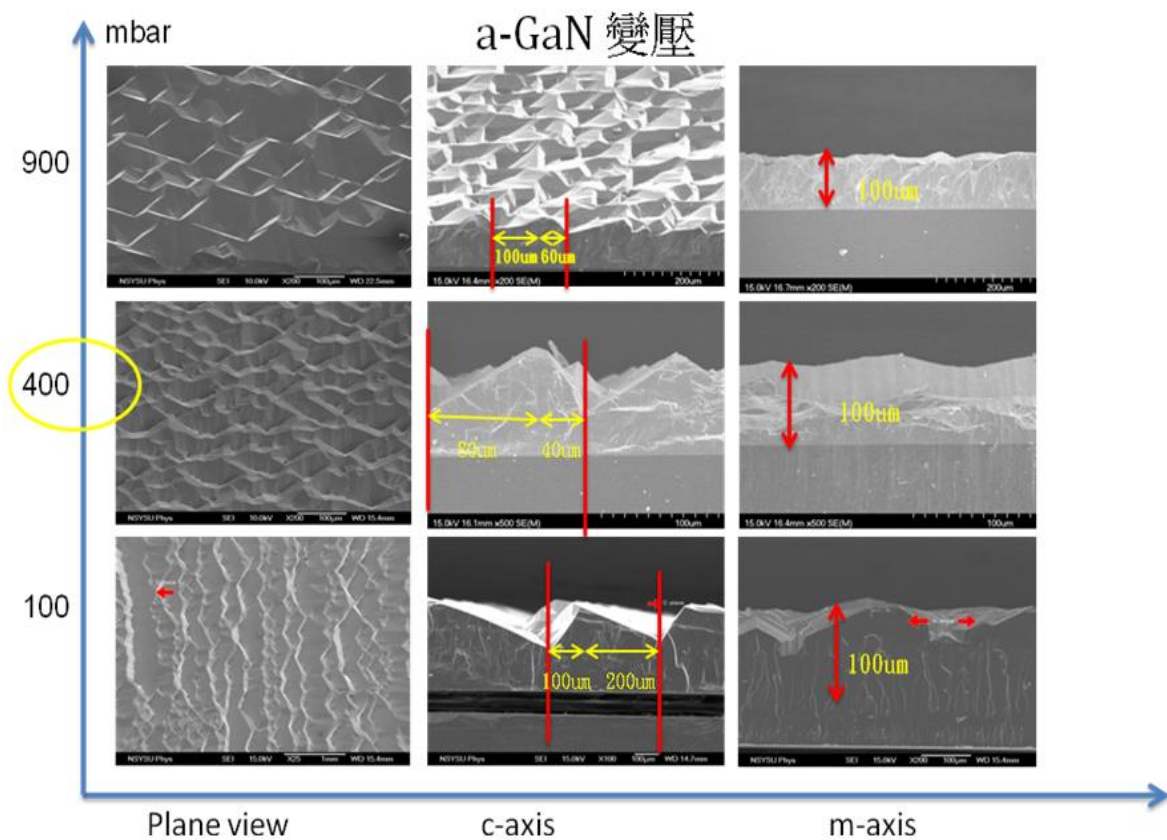


(圖 4-2)變溫 SEM 的 plane view & cross-section

由中村秀二率領的 UCSB 團隊在 2002 年用 HVPE 成長厚度達 50 $\mu\text{m}$  的 a-plane 氮化鎵厚膜發現，表面起伏相較於 c-plane 氮化鎵極為不平坦，其成因是因為 $\pm c$  方向的成長速率不同所致。有鑒於溫度是磊晶過程中可決定 3D 或是 2D 成長的控制參數，期望可以在較高的溫度下相較縱向有較高比例的側向成長，因而較有機會可以讓表面趨於平坦。所以溫度參數的調控由 950 $^{\circ}\text{C}$   $\rightarrow$  1050 $^{\circ}\text{C}$   $\rightarrow$  1100 $^{\circ}\text{C}$ 。由一般相機的拍攝圖發現較低溫成長的氮化鎵呈現完全黑色的結果，在 1100 $^{\circ}\text{C}$  條件成長的結果具有相當好的透明度。然而由 SEM 結果可以知道表面起伏狀況仍是相當大( $\sim\mu\text{m}$  等級)，其餘磊晶參數的調變仍未達到最佳化。

#### 4-2 調變壓力(100, 400, 900mbar)(P, T=1100 $^{\circ}\text{C}$ , V/III=37.5)

##### 4-2-1 SEM vs. P(a-GaN thin film/r-sapphire)



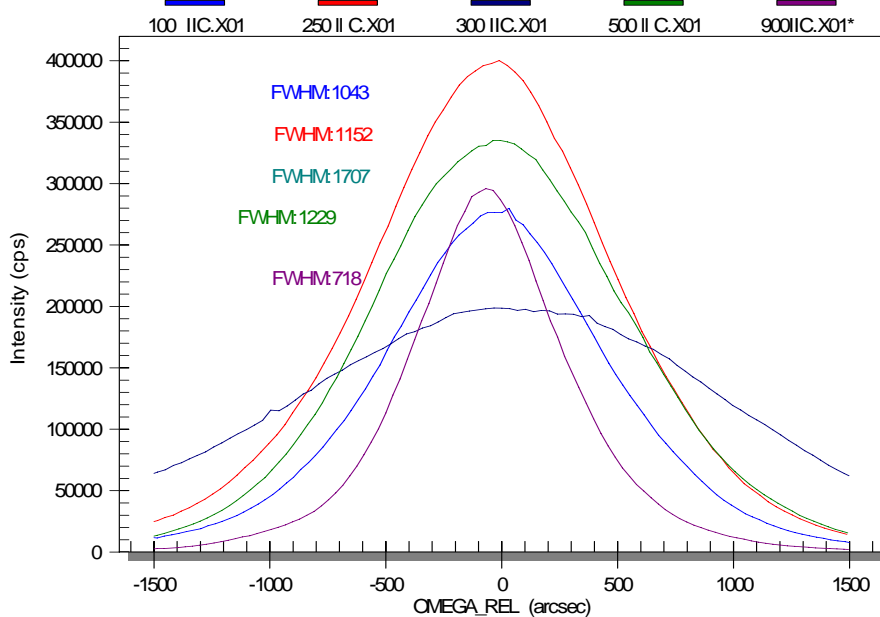
(圖 4-3)變壓條件下 SEM 的 plane view & cross-section

磊晶溫度設定為最佳化的 1100°C，藉由調變壓力來控制生長過程中反應 source 的數量(此與 V/III 不同，V/III 在控制提供反應 source 的比例，總體反應物數量提供是由壓力來決定)，預計較低壓力環境下的成長可以有機會讓側向成長的速率大於縱向成長，而有較平坦的結果。

壓力由 100mbar 升高至 900mbar 時，a-GaN 的表面起伏由 SEM 的 plane view 可知並沒有明顯的改變，也就是標準的非等腰三角的形狀，較長的一邊是 Ga-face，而較短的一邊則是 N-face。而 N-face 的兩翼由後續化學蝕刻可知是 m-plane。對於縱向的成長皆大約為 100um，且橫向成長當中 Ga-face 比 N-face 約為 2:1 皆無明顯隨壓力變化而有的明顯成長。因此推論，壓力對非極性面的側向成長影響的程度不明顯，可能表面分子在側向成長的動態過程中，吸附與脫附的比例並沒有因為壓力的變化而有明顯的改變，所以跟環境的濃度也就是分子濃度較無關係。

#### 4-2-2 X-ray vs. P

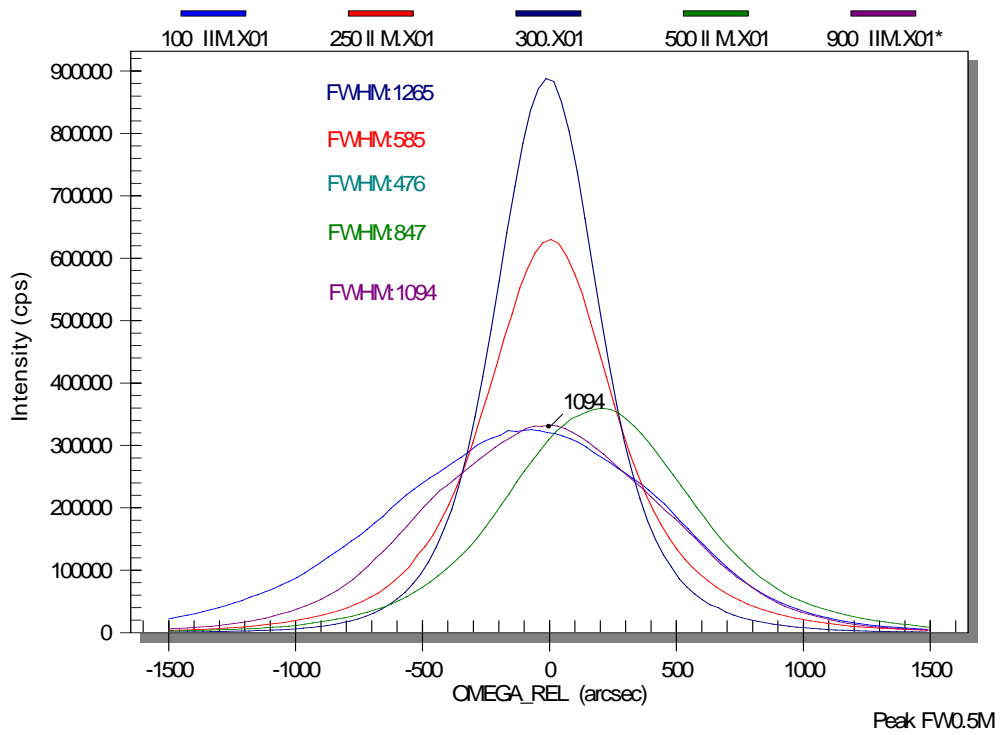
在五種不同成長壓力的環境下，其  $\omega$ -scan 沿著 c 方向的 FWHM 如下所示



(圖 4-4) 變壓下平行 c 軸的 FWHM 原始圖

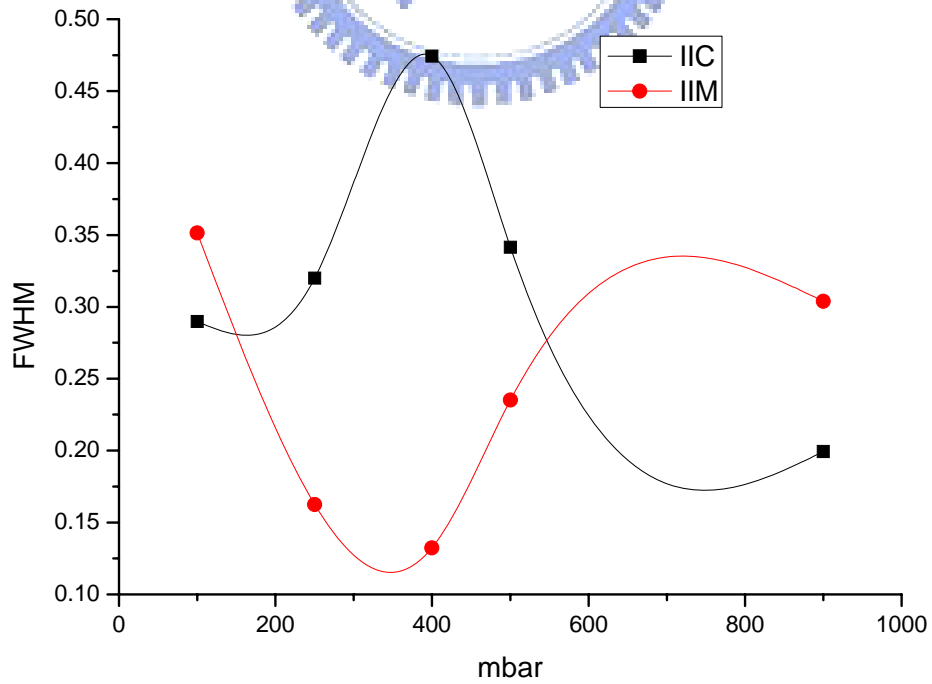
FWHM: 1707(400mb) > 1229(500mb) > 1152(250mb) > 1043(100mb) > 718(900mb)

在五種不同成長壓力的環境下，其 $\omega$ -scan 沿著 m 方向的 FWHM 如下所式



(圖 4-5) 變壓下平行 m 軸的 FWHM 原始圖

FWHM: 1265(100mb) > 1094(900mb) > 847(500mb) > 585(250mb) > 476(400mb)



(圖 4-6) 變壓下平行 c 與 m 軸的 FWHM 示意圖

根據瑞士 N. Grandjean 團隊於 2006 發表在 JCG 期刊[33]的文獻指出，在調變不同壓力的情況下，在 in-plane 方向上的 FWHM 將會有兩級化的趨勢。在 100~200 mbar 環境下以 HVPE 成長的 a-plane GaN，c 軸往 m 軸方向量測的 FWHM 由小變大，然而在 400mbar 的情況下 FWHM 的趨勢正好相反。作者指出，雖然說這種兩極化趨勢的確實原因仍不明，但可以相信變壓成長的結果會改變晶格在 c 與 m 方向不同程度的塑性形變，而造成 FWHM 的差異兩級化。然而這裡我們將藉由 LT-CL(請先跳至 5-4-1)對 BSFs 的分部來解釋 FWHM 於 in-plane 異相性的現象。

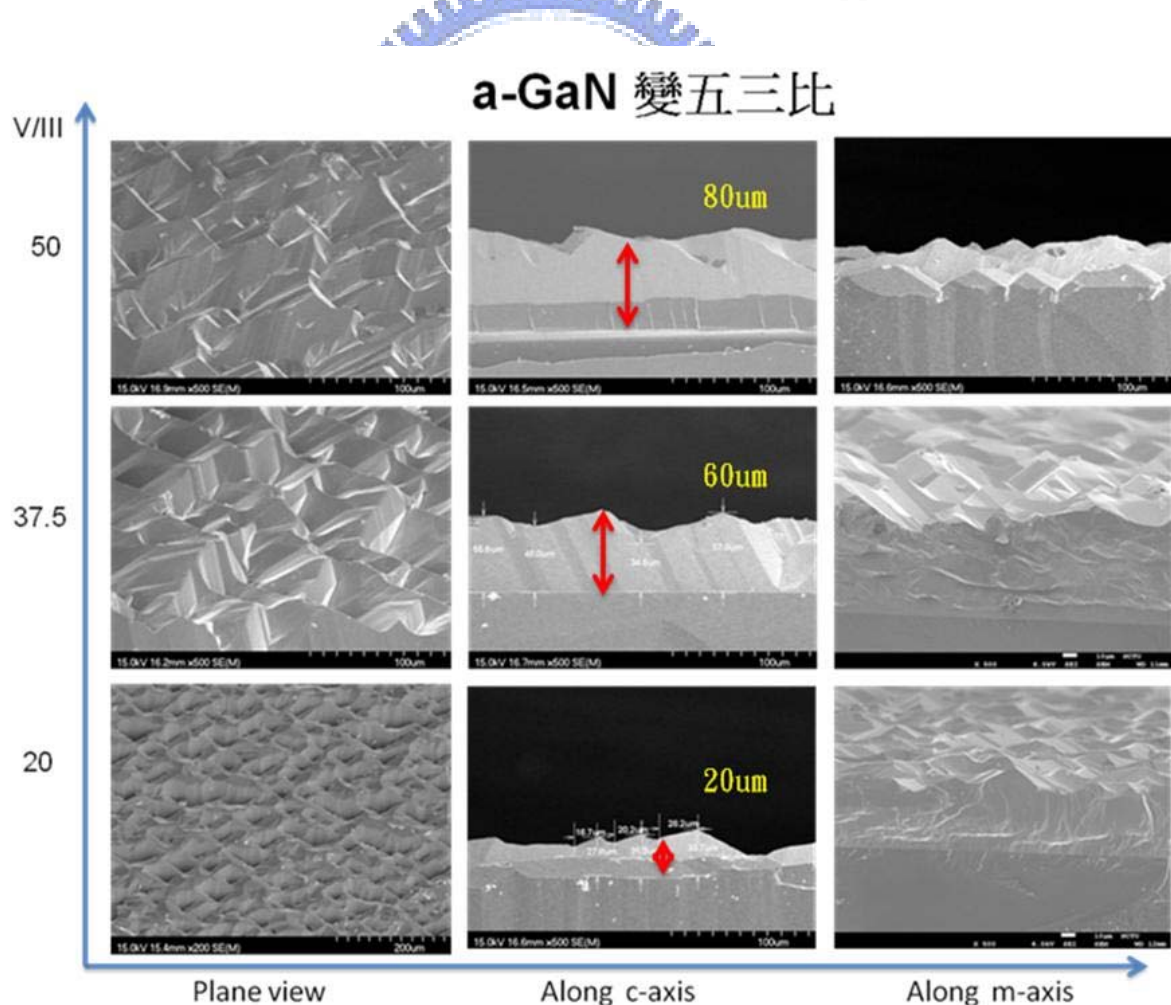
由上圖可知，同樣在調變不同壓力成長的條件下，其 FWHM 的變化也有類似 N. Grandjean[34]團隊做出的結果。沿者 c 與 m 方向分別兩極化的趨勢，特別在 P=400mbar 時，晶格品質異相性的差距最大並且在 in-plane 異相性的趨勢與 P=100mbar 以及 P=900mbar 所呈現的結果相反。此外特別值得注意得一點是在 P=150mbar 與 700mbar 的壓力成長，可能是 FWHM 異相性的反折點，也就是磊晶成長中晶格排列完整性將有反向趨勢的存在。

再仔細推敲圖形的結果我們結合 LT-CL 量測結果發現，基於 BSFs 是平行 c-plane 方向的缺陷，也就是說在 m-軸上會因有空缺的週期性排列原子的關係而造成 FWHM 降低，此外對於  $\omega$ -scan 並無明顯的 wing tilt 產生，也就是橫向的成長皆有達到接合的結果，因而對 FWHM 的增加的貢獻很低。再者我們引用 Soojeong Choi 等人於 2007 年發表在[35]期刊上針對鎵原子在 c 與 m-plane 吸附與脫附的動態速率比較發現，鎵原子在極性面的淨態結果相較非極性面有較好的吸附反應。因此推論，鎵原子與極性面磊晶層有較好的吸附反應的情況。因此考慮 BSFs density 與吸附效果較好的 Ga-face 這兩者因素對 FWHM 的消長趨勢可以發現，若處於低壓環境下，供應反應的 source 較少有助於減緩吸附較好的結果而造成較佳的

晶格排列，但 m 方向在低壓情況可能造成 BSFs 密度較高而使得 FWHM 增加。當壓力繼續提升時，提供的 source 數量增加將加劇反應的狀況而使得原子排列變差，這效果使得 C 方向的晶格品質將比 M 方向差，卻有助於降低 m 方向的面缺陷密度。若再繼續升壓，對於 c 方向的吸附反應可能超過飽和結果而有脫附的產生，因此有機會在動態吸附與託付過程中重新排列原子層而有較好的晶格排列，而在 m 方向的結果則可能在過高壓力下也機更有機會產生 BSFs 而增加 FWHM。因此，最後磊晶的參數選擇以 400mbar 的條件，希望調變五三比將有助於降低 m 方向晶格列不完整的情況。

### 4-3 調變五三比(20 , 37.5, 50)(P=400mbar, T=1100°C, V/III)

#### 4-3-1 SEM vs. V/III (a-GaN thin film/r-sapphire)



(圖 4-7) 變五三比條件下 SEM 的 plane view & cross-section

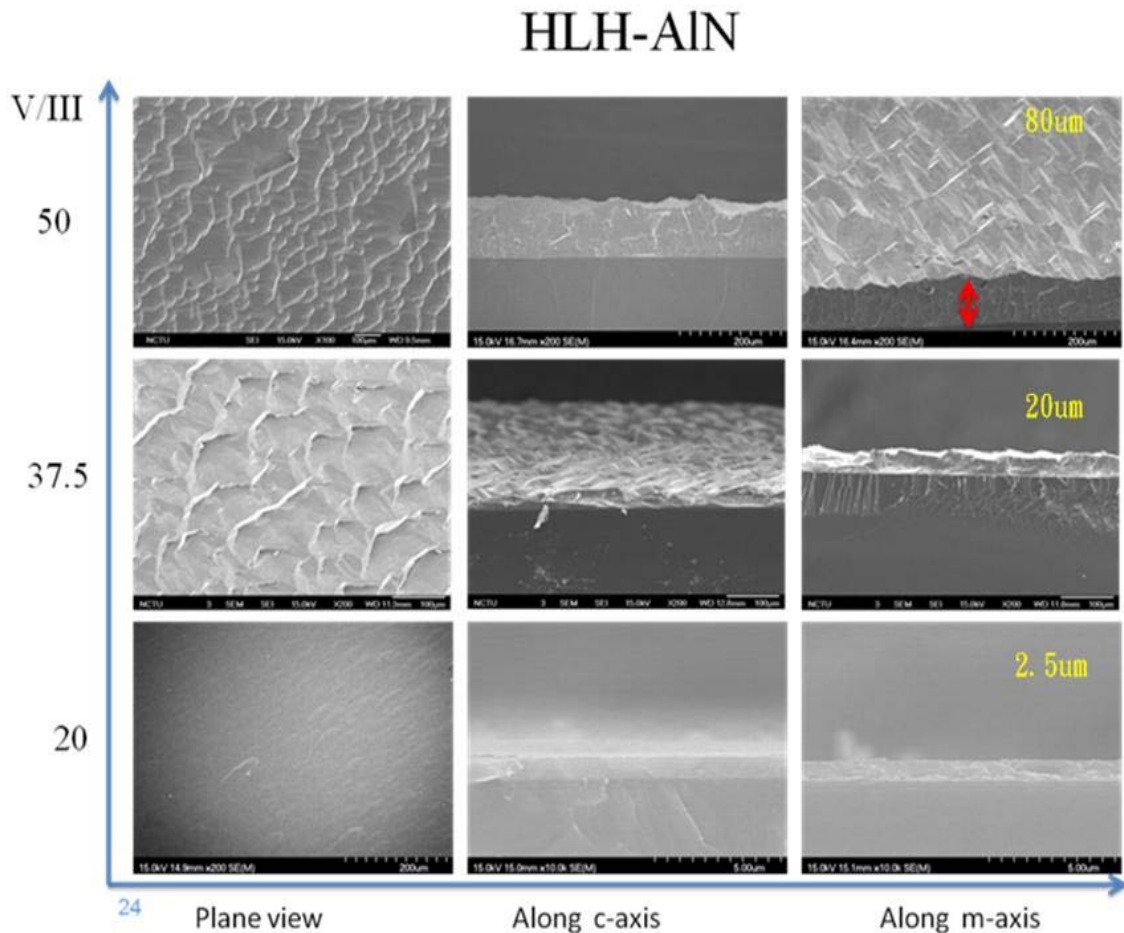


由調變五三比(這裡改變的是五族氮氣的流量)從 20~50 調變的 SEM plane view 可以明顯看出，較低的五三比環境所形成的表面其非等腰三角面較小，相對所形成的高低起伏所造成的峰谷值較小，也就是洞的尺寸較小。當五三比提高的情況，將可以發現開始有較明顯的非等腰三角面出現，且高低起伏的表面形狀皆越來越明顯。此外，側向成長由低五三比到高五三比的環境有明顯增加側向生長的機會，但同時也幫助縱向成長的結果。因此，適當的五三比除了可以往側向成長來達到盡量皆平的結果之外，也不至於因五三比過高而使得縱向成長造成較劇烈的高低起伏的落差。由實驗可知  $V/III=37.5$  的結果較有助於達到這個可能。

由 cross-section SEM 沿著 C 方向將可明顯看出非等腰三角面的變化的確由較小的尺寸逐漸變成較大的結果，而沿著 m 方向則清楚可以看到 m-plane 的局部上半面。由此可知， $\pm c$  方向的成長由於兩種不同極性面而有不對稱的成長速率，但是 m plane 則為對稱的面所以成長速率是一致且對稱的。



(HLH-AlN buffer layer/r-sapphire)



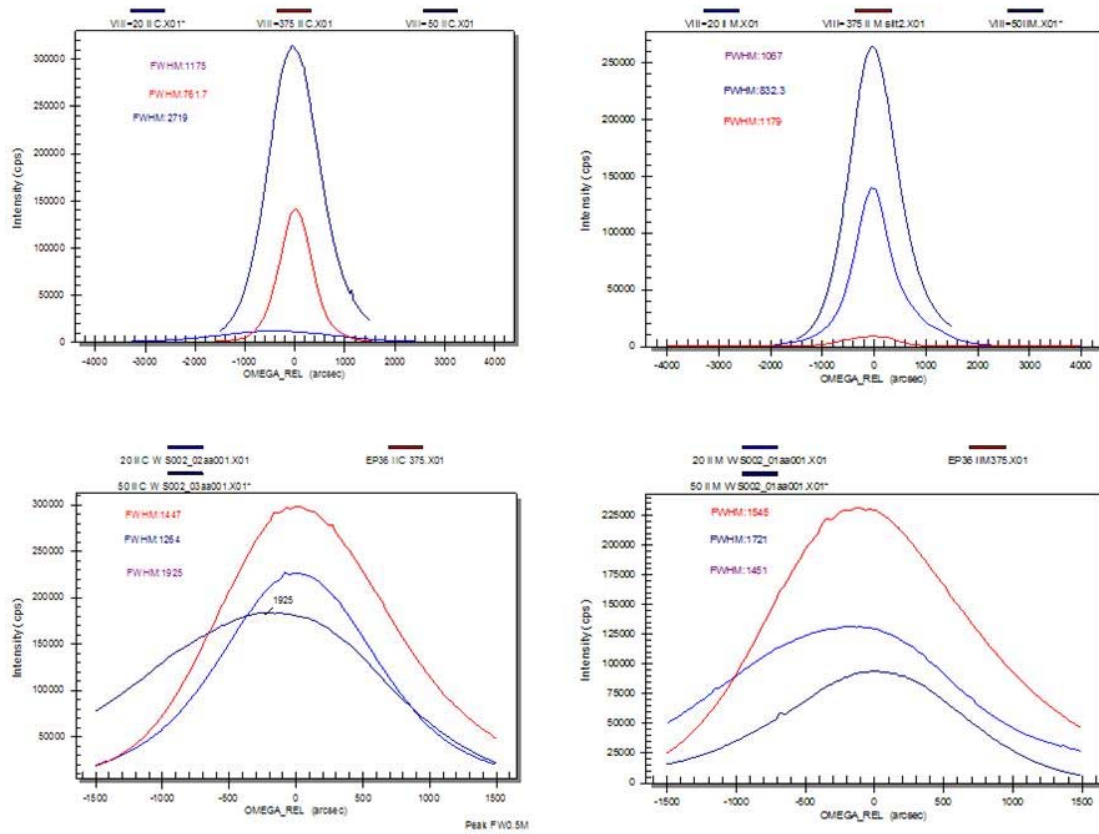
(圖 4-8) 變五三比條件下 SEM 的 plane view & cross-section

接著我們選擇另一種基板 HLH-AlN/r-sapphire，同樣有類似以 a-GaN 薄膜當緩衝層的趨勢，也就是隨著五三比的提高將可以發現開始有較明顯的非等腰三角面出現，且高低起伏的表面形狀也越來越明顯。不過有三點不一樣的結果分述如下。首先，表面非等腰三角面的高低起伏的程度相較成長在以 a-GaN 當緩衝層的結果來的低，並且因峰谷差異所造成洞的尺寸較小也就是較為平坦。再者，發現以五三比為 20 的環境下來成長非極性 a-GaN 有較佳的平坦度，但是縱向成長的速率因低五三比顯得非常的緩慢。

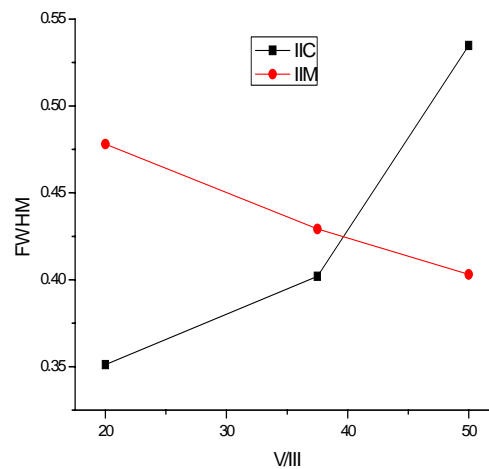
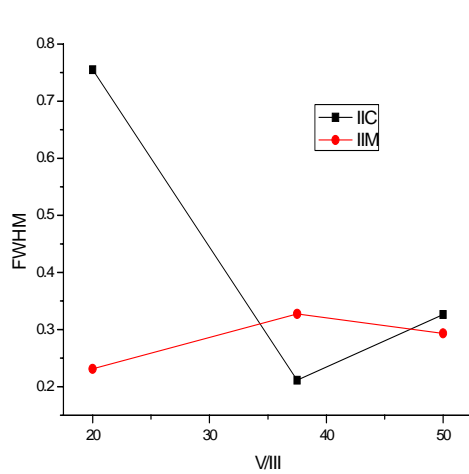
第三，將成長在 HLH-AlN/r-sapphire 的 template 上磊晶層與在 a-GaN thin film/r-sapphire 的 template 表面起伏比較可以發現，以同樣 V/III

比且不同 template plane-view 的照片中將有明顯起伏落差的不同。

### 4-3-2 X-ray vs. V/III



(圖 4-8)上列：變五三比平行 c 與 m 軸之  $\omega$ -scan (a-GaN/r-sapphire)  
 下列：變五三比平行 c 與 m 軸之  $\omega$ -scan (HLH-A1N/r-sapphire)



(圖 4-9)FWHM vs. V/III (a-GaN) (圖 4-10) FWHM vs. V/III (HLH-A1N)

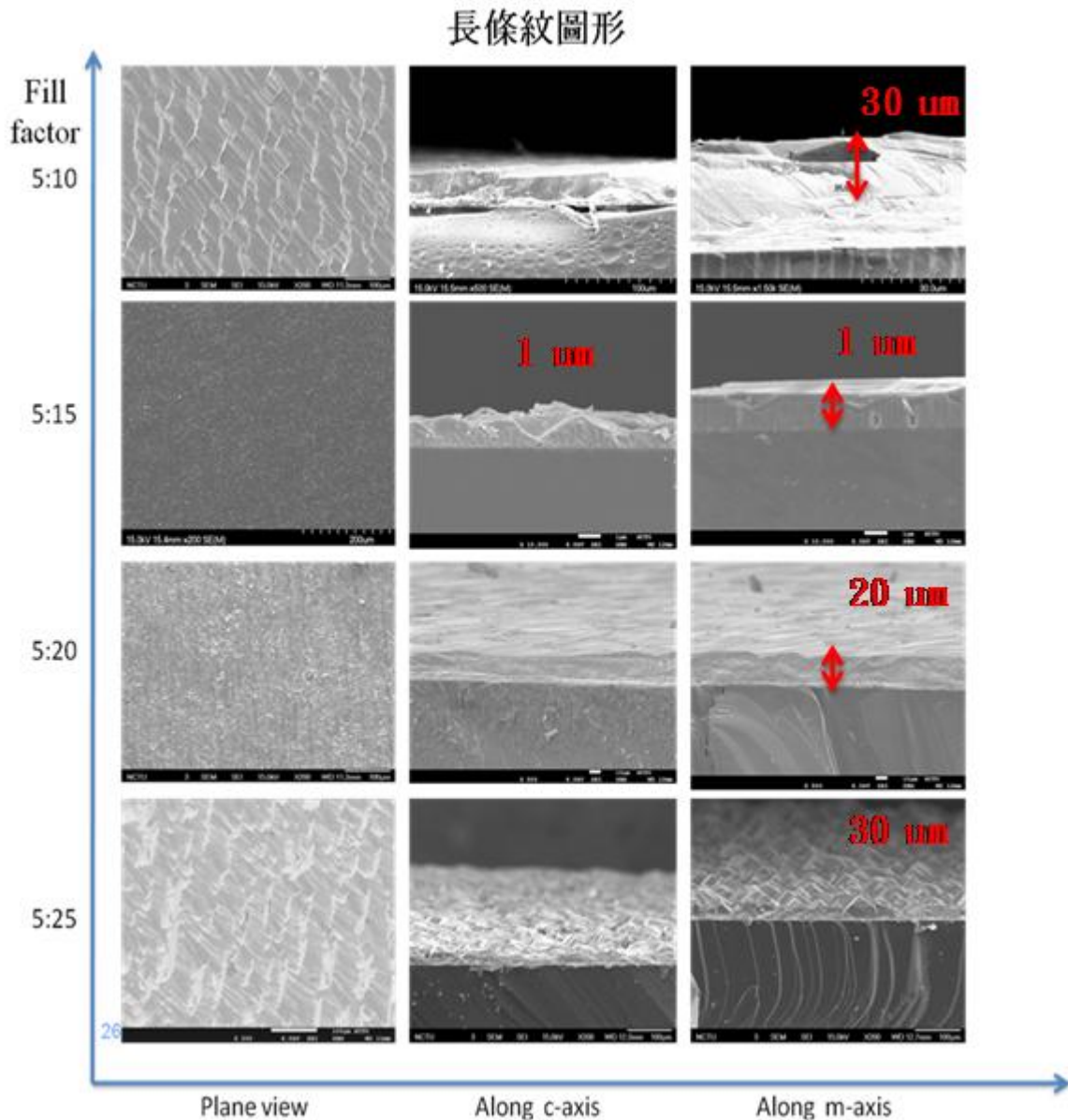
調變五三比條件由前一節已說明過，是改變供應五族( $\text{NH}_3$ )與三族( $\text{GaCl}$ )兩種 source 的比例，此種方式的調變是改變氮氣的流量，進而改變氮與鎵原子數目的比例來達到表面沉積的快慢。一般氮氣通入的比例比氯化鎵高兩個數量級以上，因此實際上的反應是氯化鎵被很高濃度的氮氣所包覆而有機會在藍寶石基板上產生氮化鎵沉積。

對於變化 V/III 與 FWHM 異相性的趨勢，同樣把握兩項原則分別是 BSFs 在 m 方向的 density 由 CL 分析相對 C 方向是比較高，會造成 FWHM 在 m 軸上的提升，而五三比供應比例的提升會加劇 C 方向的成長速率而使得晶格排列相對 m 方向有較差的品質。

由圖 4-9 與圖 4-10 可以比較發現，理論上隨著五三比提升，對 c 方向的磊晶品質會因相對 M 方向有較好吸附率且再加上過高的壓力而使其結果有降低趨勢，也就是 FWHM 會上升。而在低五三比的情況來講，由 SEM 圖形可知以 HLH-AlN/r-sapphire 成長的厚度過薄以至於雖然 c 方向初始晶格品質較佳但因接近磊晶層與基板界面，所以面缺陷密度較高，而使得 FWHM 較寬。反觀以 a-GaN thin film /r-sapphire 為模板且在低五三比的結果，發現 c 方向的晶格品質相當的差，其原因將近一步有待確認與釐清。

#### 4-4 以最適溫壓與 V/III 沿著(0001)調變長條型光罩比例

##### 4-4-1 SEM vs. fill factor (stripe mask/HLH-AlN/r-sapphire)



(圖 4-11)調變四種 fill factor 的 SEM plane view & cross-section

該長條型光罩是沿者 c-axis 的方向開設，最主要的動機就是希望能抑制 c 軸方向的不對稱成長進而達到 m 軸均向成長的結果，之後在均向成長的情況下來調變五三比使得表面成長可以更為平坦化，此外也具有減少

TD & BSFs 的功用。由開設不同比例(fill factor=windows : mask, windows 的寬度不變而 mask 的寬度沿 m 軸加長)的長條圖形可以看出較小比例的 fill factor(=5:10)其 SEM plane view 的表面情況同樣有非等腰三角形的形狀，且 Ga-face 的表面有梯狀的起伏。當 fill factor 逐漸變大也就是 mask 的區域拉長時，發現到在 5:20 的比例無論在 c 軸橫切面或是 m 軸橫切面皆有較好的平坦度，但是當比例增加到 5:25 的結果時，開始又有較大的非等腰斜面的高低起伏。

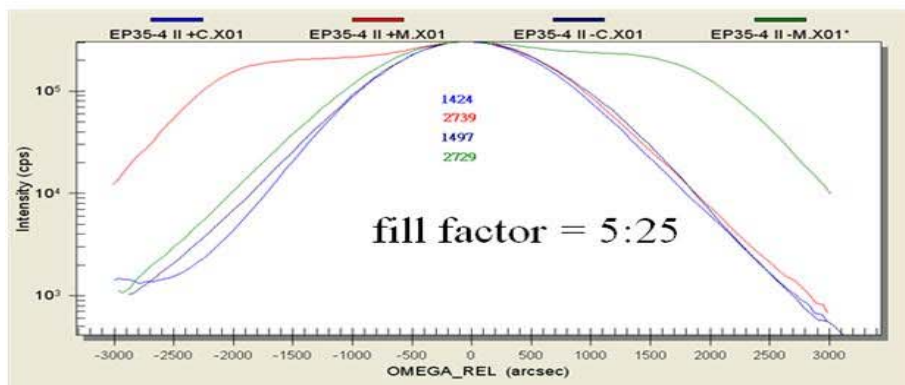
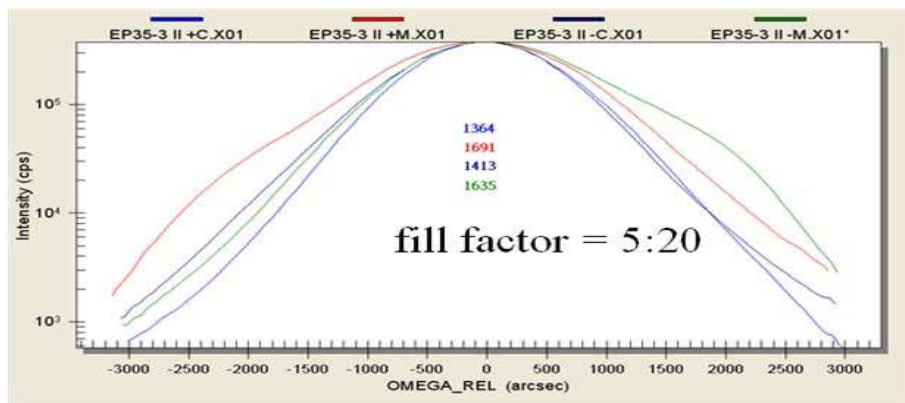
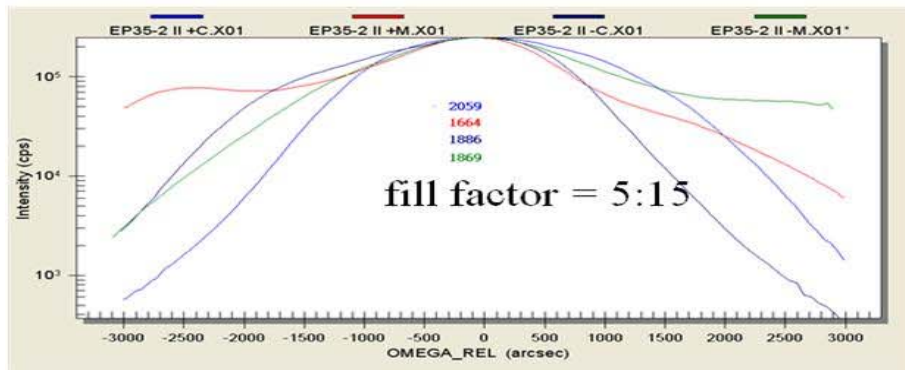
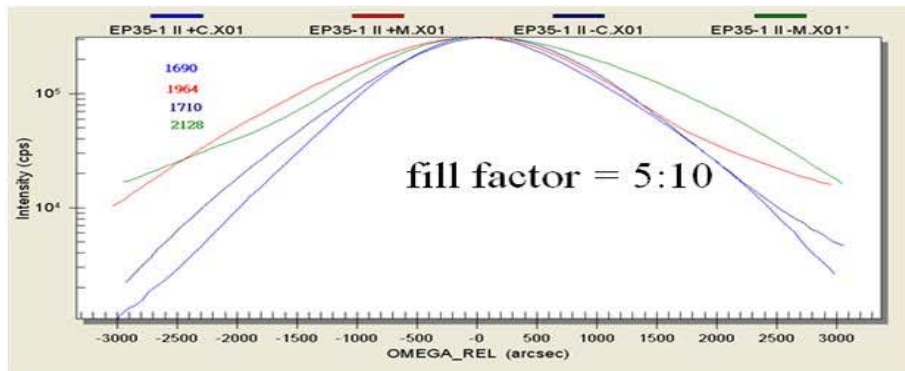
由此推論較小的 fill factor 在較短的 mask 距離下，從 windows 成長出來的初始 grain 往側向生長接觸到鄰近 grain 的時間較短，因而很快就開始有縱向生長的結果而導致較有條紋狀的波浪狀起伏。另一個極端則當 fill factor(=5:25)在較長的 mask 距離下，剛從 windows 冒出來的 grain 往側向生長將因與鄰近 grain 的距離過長而導致高低落差更大。反觀介於兩者間的情況特別是 fill factor(=5:20), 其 mask 距離的寬度與側向成長速率與鄰近 grain 所需要相接合的距離較為匹配，而有助於在傾向縱向成長之前先將有落差高度的側向生長先行填滿。

反觀 5:15 與 5:20 比例的情況，前者的厚度相當的薄只有約 1 $\mu$ m 的厚度，可能是因磊晶成長環境變動所致或是成長不均勻造成的結果，理想上因為 5:20 都已接合，因此應該是可以達到接合的效果。而後者則是表面除了有接合且相較其他表面有平坦的趨勢，因此推論 fill factor 等於 5:20 的設計與 in-plane 成長速率異相性有較好的匹配結果。

#### 4-4-2 X-ray (stripe pattern mask)

以下四張圖分別是四種不同 fill factor 條型光罩沿著 4 種不同方向的  $\omega$ -scan。其目的是為了瞭解由開設 ELOG 光罩成長的 a-plane GaN 因在  $\pm c$  與  $\pm m$  方向的成長速率的差異，所可能造成結構排列上不完整的結果，因此造成有缺陷或是 wing tilt 的產生而使得 FWHM 的增加。以下就是每

塊試片經 XRD 的  $\omega$ -scan 量測結果。其中(+c、+m、-c、-m 的標記，以+c 為例代表 x-ray 由-c 往+c 方向入射，其餘的類推。) 綜合以下四張圖的異同點可以歸納出以下幾種異同點



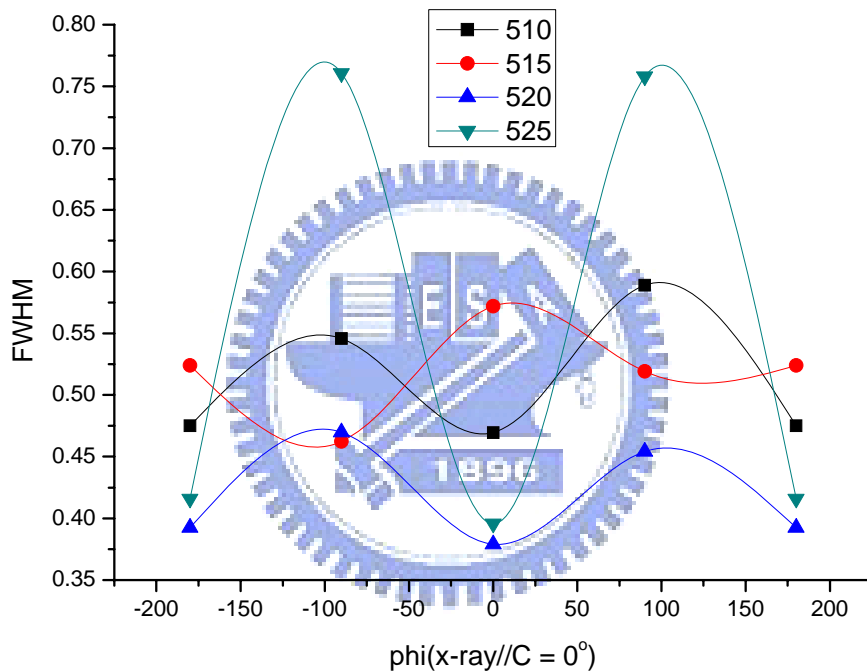
(圖 4-12)四種 fill factor 平行 c 與 m 之  $\omega$ -scan 原始圖

**相同:** (1.) 對於 m 方向的  $\omega$ -scan 都是對稱且 wing tilt 的產生也呈現對稱的趨勢:

(2.) 開設光罩的 sample 都呈現 FWHM 兩極化的異相性結果:

**差異:**

(1.) m 方向的  $\omega$ -scan 其 FWHM 值大於  $\pm c$  方向量測的結果, 5:15 則相反:



(圖 4-13)四種不同比例 sample 在 四種方向的  $\omega$ -scan

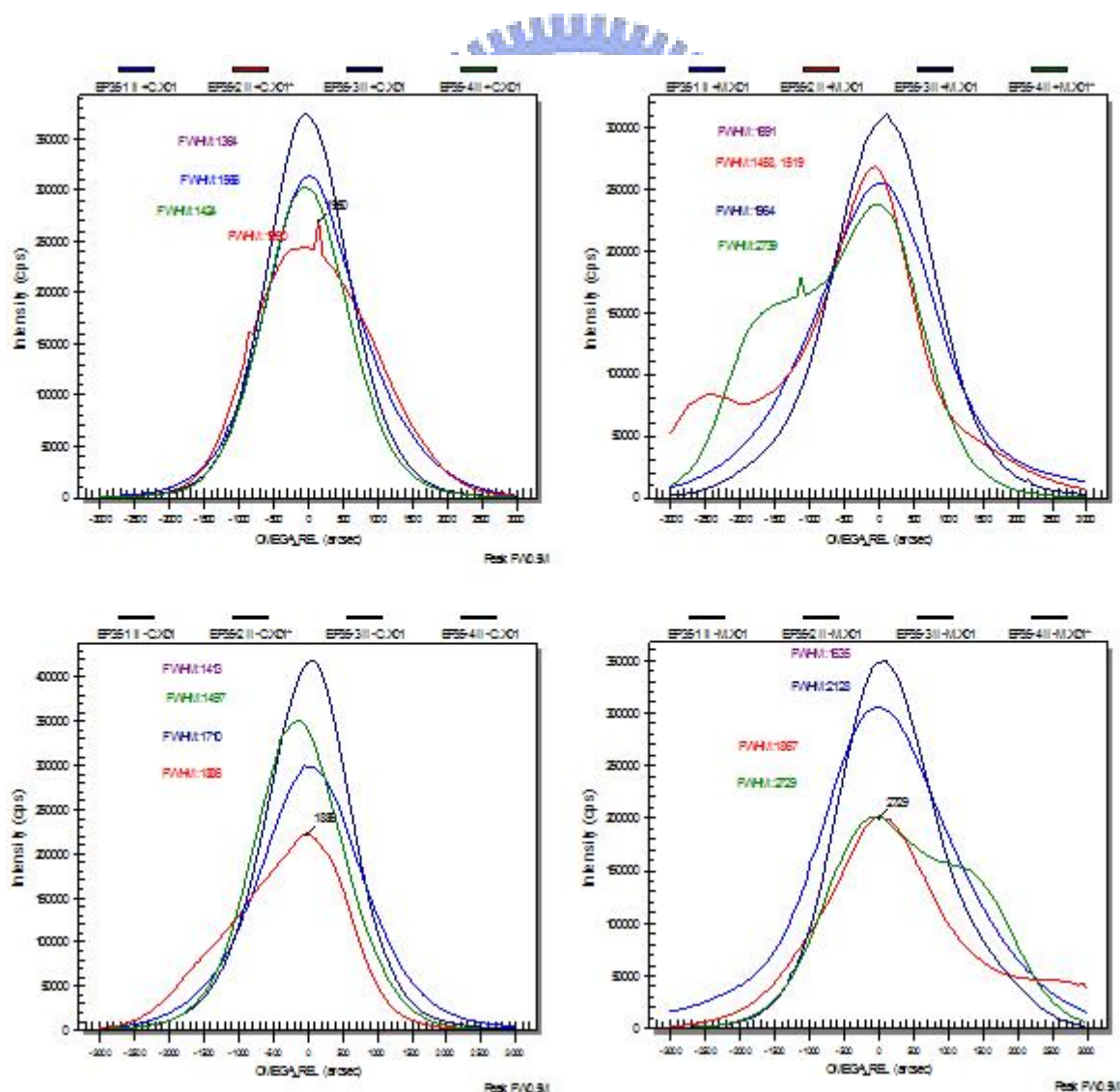
由  $\omega$ -scan 的結果可知晶格排列所遭受應力累積或是缺陷影響將可能造成晶格完整性排列遭受破壞以及晶格擠壓。前者將使得 FWHM 的增加, 後者則是會有 shoulder 甚至是另一個波峰(wing tilt)產生, 然而我們先跳至(5-4 LT-CL)的討論結果可知對於開設 mask 於 c 方向上的模板, BSFs 在 m 軸方向上產生晶格排列的破壞是最主要 FWHM 增加的可能機制。因此在 c 方向若沒有產生未接合而有過大的 wing tilt 產生的結果, 基本上 m



方向因 BSFs 密度較高的關係造成 FWHM 的提升將比 c 方向來得大。然而 5:15 FWHM 則是  $M < C$ ，由 SEM 圖可發現因為 c 方向成長無皆平所導致的 wing tilt 較更大，其效應將超過 m 方向 FWHM 提升的結果。

5:20 FWHM 值相較其它開設比例最低，並對照 SEM 縱向成長達 20um 而側向 c、m 皆有接合，推論該 5:20 比例的成長除了可匹配 in-plane 成長率不均的因素之外，同時也有相對較低的 BSFs 的效果。

(2.) 不同 fill factor sample 沿著 4 種不同方向  $\omega$ -scan 其 FWHM 的差異  
 接下來的量測我們將針對 4 塊不同 sample 以 x-ray 由同一方向入射來比較其 FWHM 大小，此種方式將可以發現不同比例的 fill factor 會大幅影響晶格的品質。



(圖 4-14)左上:四種 fill factor 的試片其  $\omega$ -scan(-c  $\rightarrow$  +c)圖形:

(5:15) > (5:10) > (5:25) > (5:20)

(圖 4-14)左下:四種 fill factor 的試片其  $\omega$ -scan(+c  $\rightarrow$  -c)圖形:

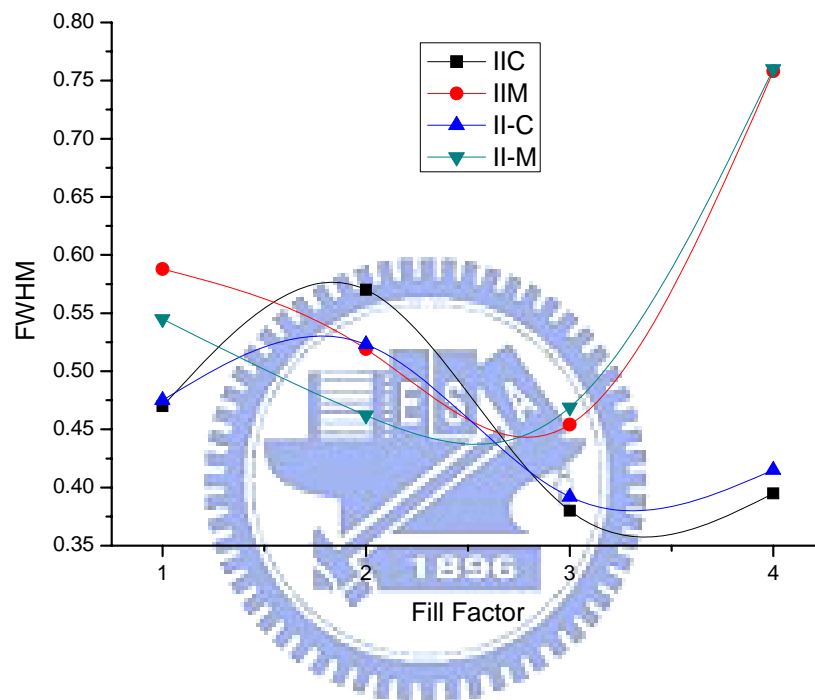
(5:25) > (5:10) > (5:15) > (5:20)

(圖 4-14)右上:四種 fill factor 的試片其  $\omega$ -scan(-m  $\rightarrow$  +m)圖形:

(5:15) > (5:10) > (5:25) > (5:20)

(圖 4-14)右下:四種 fill factor 的試片其  $\omega$ -scan(+m  $\rightarrow$  -m)圖形:

(5:25) > (5:10) > (5:15) > (5:20)



(圖 4-15) 圖 4-14 總整理

	1(5:10)	2(5:15)	3(5:20)	4(5:25)
<b>c</b>	接合	<b>無接合</b>	接合	<b>接合</b>
<b>-c</b>	接合	<b>無接合</b>	接合	<b>接合</b>
<b>m</b>	BSFs	BSFs	BSFs 較低	無接合
<b>-m</b>	BSFs	BSFs	BSFs 較低	無接合

原則:FWHM 差異化由圖 4-15 可知:wing tilt 皆在 m 方向產生, c 方向皆無, 且因 BSFs 於 m 方向面缺陷的產生而有較大的半高寬值, 所以 FWHM:m > c。

**爭議點討論(上表中粗體字):**

**5:15**  $\rightarrow$  由於 5:20 仍有側向接合因此較短的 mask 應該更容易達成, 但由 SEM 圖型發現縱向成長的厚度只有約 1 $\mu$ m, 可能就是 source 不足而未接

平，使得 FWHM:  $m < c$ ，也就是  $c$  方向 wing tilt 產生的結果。

5:25 →  $c$  方向雖然接合，但表面仍具有明顯鋸齒狀起伏

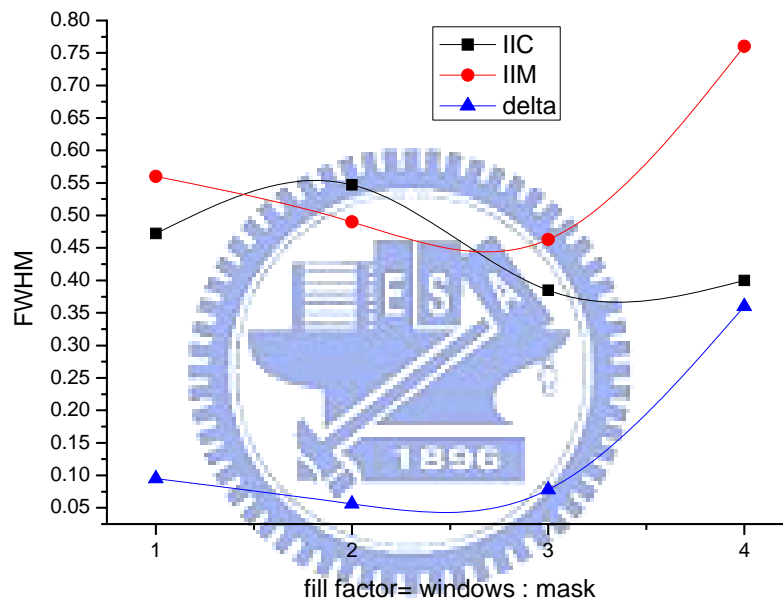
(3.) in-plane FWHM 兩極化差異比較：

1. 5:10 →  $c = 0.472$  ,  $m = 0.56$   $\Delta 1 = 0.095$

2. 5:15 →  $c = 0.547$  ,  $m = 0.49$   $\Delta 2 = 0.056$

3. 5:20 →  $c = 0.385$  ,  $m = 0.463$   $\Delta 3 = 0.078$  , 其中  $\Delta = m - c$

4. 5:25 →  $c = 0.4$  ,  $m = 0.76$   $\Delta 4 = 0.36$



(圖 4-16) 四種 fill factor sample in-plane FWHM 差異化比較

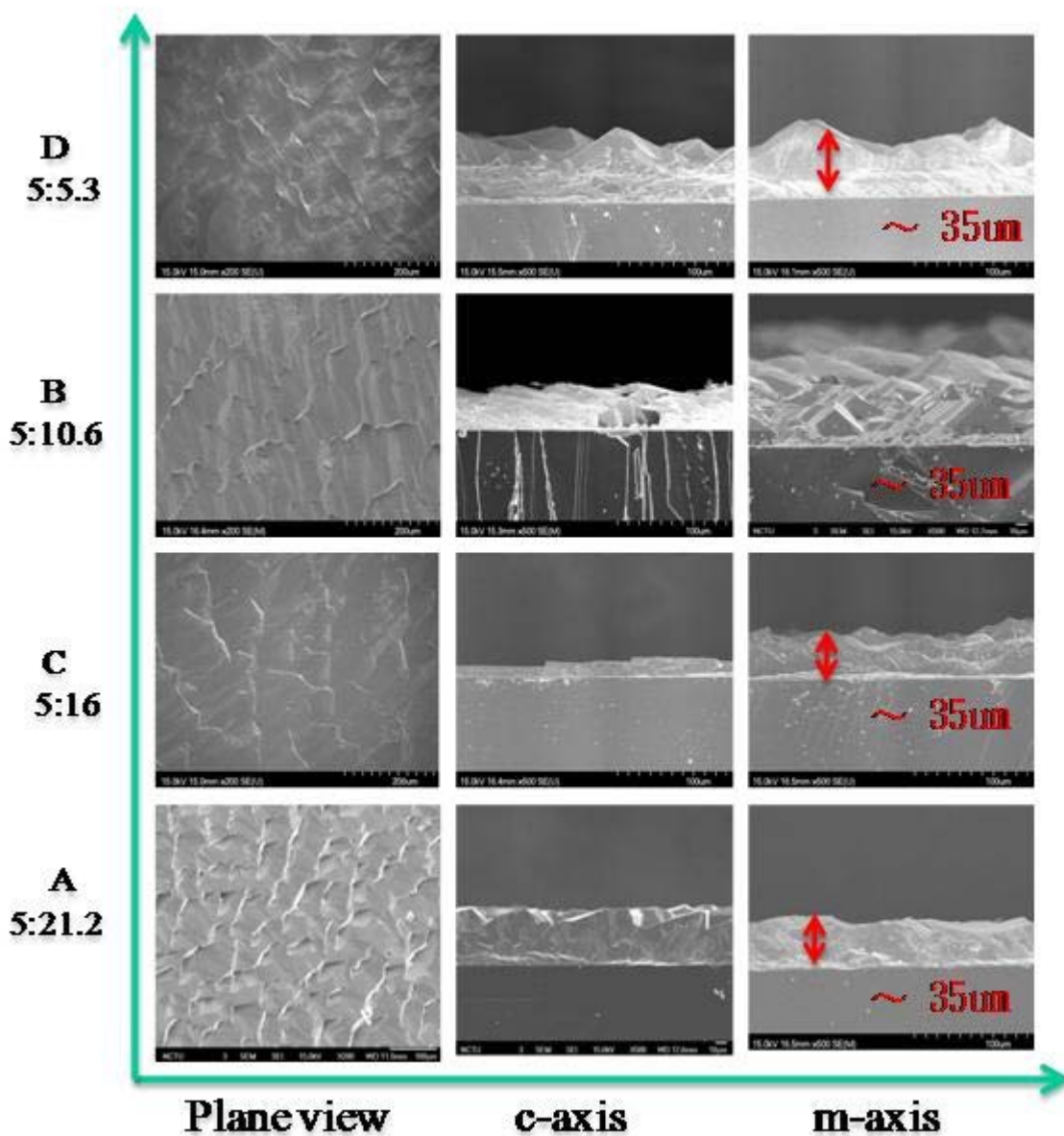
由上圖中我們可以發現，不同比例在 in-plane 兩極化差異的趨勢排列為 (5:25) > (5:10) > (5:20) > (5:15)。這項結果再次肯定 5:20 比例的圖形針對 in-plane 速率成長不均向性有較好的匹配性，也就是說為了達到同時接合目的而有之後縱向成長接平結果，那必須在總速率成長較快的方向以較長的 msak 長度增加其擴散長度來達到較慢接合，而總速率成長較慢的方向以較短的 msak 長度降低其擴散長度。所以， $m$  方向總成長速率推論在  $P=400\text{mb}$ ,  $T=1100^\circ\text{C}$ ,  $V/III=37.5$  的磊晶條件下較  $C$  方向快四倍，因而

需要四倍長的 mask 作較遠的擴散。

(4.) 光罩開設沿著 c 與 m 軸方向其  $\omega$ -scan 的差異

	//C	//M
Wing tilt 方向	//M	//C
Tilt angle	symmetry	C > - C
Mechanism	速率成長相同	速率成長 C > - C

4-4-3 SEM vs. 長寬比 (mosaic pattern/HLH-AlN/r-sapphire)



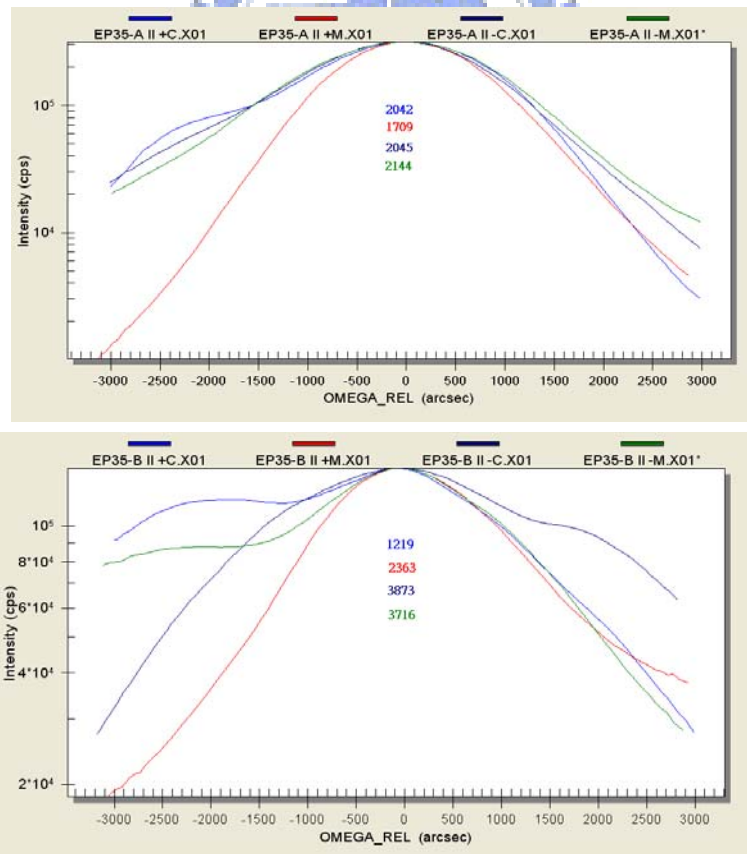
(圖 4-17) 四種交錯方格長寬比的 SEM 對照圖

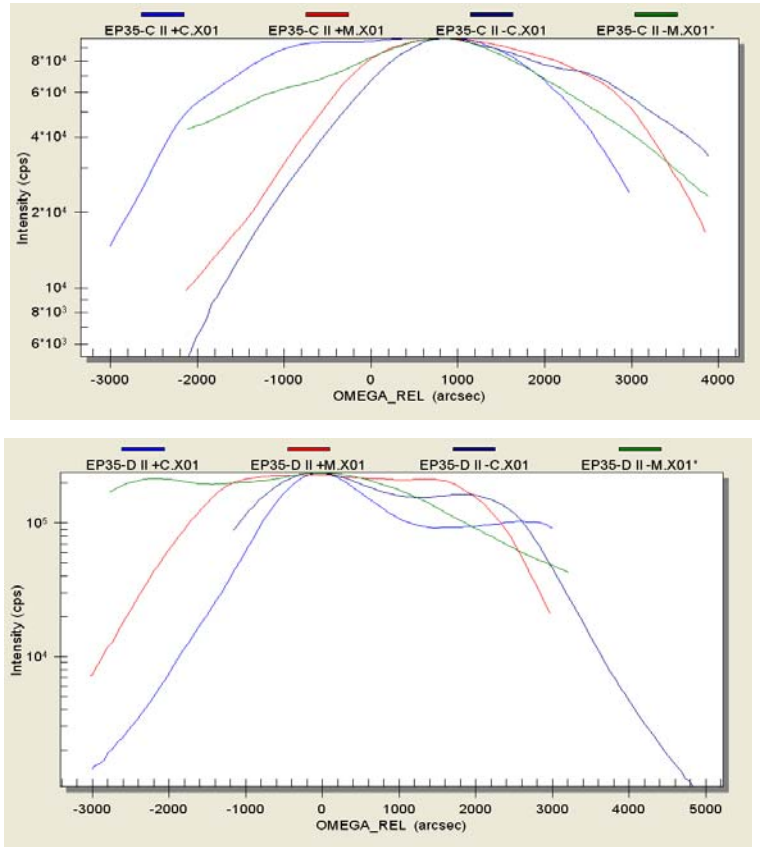
交錯方格的光罩設計原理已在 3-5 節敘述過，其最主要目的仍是希望

藉由開設 mask 來達到長平的需求。首先我們觀察縱向厚度發現大約都是 35um 厚，而橫向成長覆蓋率理論上當 mask 的密度愈低則越高。對於交錯方光罩的 windows 密度雖然比例不同但密度在同一塊面積上是一樣的，但是當有較大比例的 mask 時同樣也對應較大面積的 windows，因而將更有機會可以搶到 source 而成長，且成長越高表面積越大將越有機會成長，雖然符合 XRD  $\omega$ -scan 有嚴重 wing tilt 的結果，但是較高覆蓋率的 sample 卻不一定有較好的表面平整性。

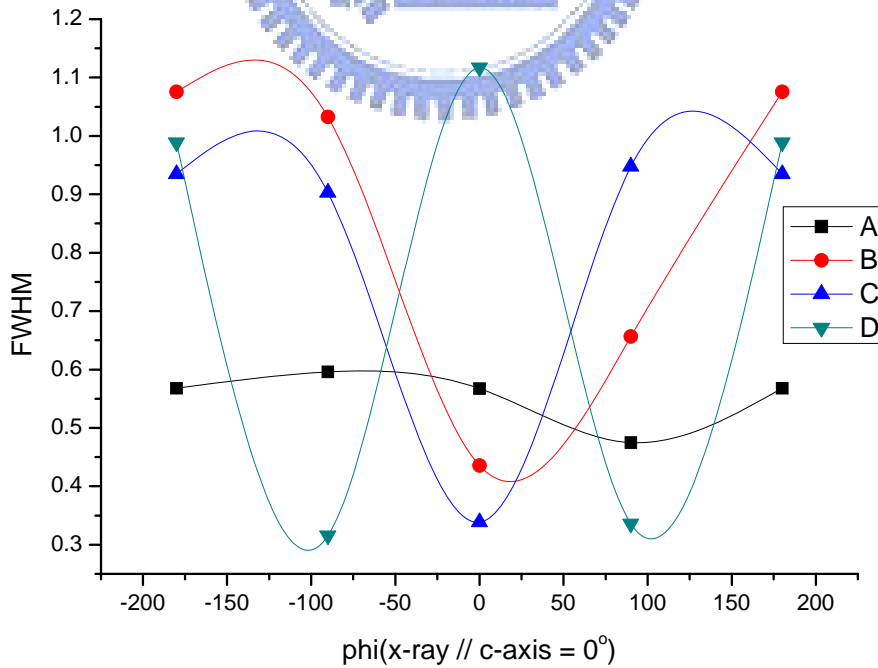
#### 4-4-4 X-ray (mosaic pattern mask)

以下就是每塊試片經 XRD 的  $\omega$ -scan 量測結果。其中(+c、+m、-c、-m 的標記，以+c 為例代表 x-ray 由-c 往+c 方向入射，其餘的類推。) 綜合以下(圖 4-18)四張圖將可以重新整理得到三張我們要分析的圖形。





(圖 4-18)四種長寬比 sample 於四個方向之 $\omega$ -scan 原始圖  
(1.)改變 fill factor 對 FWHM 於不同方向 $\omega$ -scan 量測結果

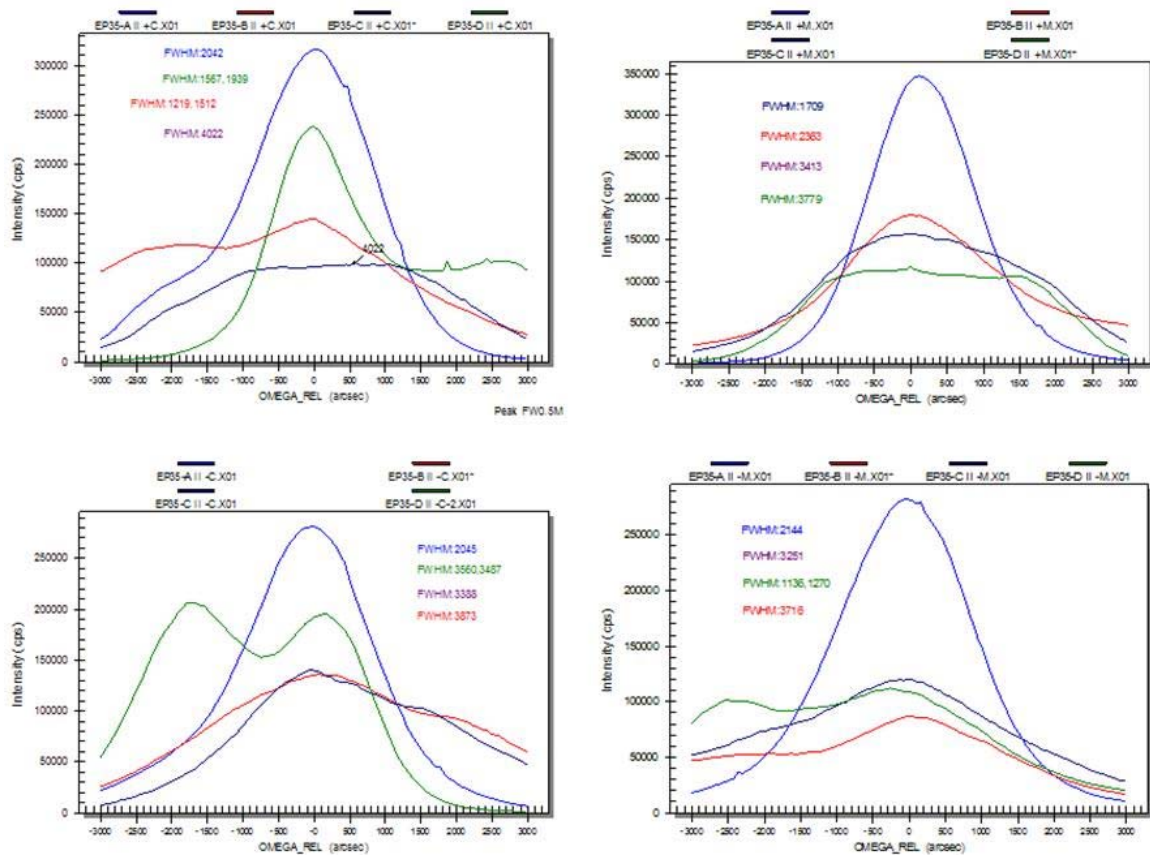


(圖 4-19)四種長寬比 sample 在四個方向之 $\omega$ -scan

由上一小節類似的解釋，in-plane FWHM 極化的差異最主要來自於 wing tilt 與 BSFs 在 m 方向所造成的晶格缺陷這兩種最主要的原因。其中我們發現 5:5.3 比例其所呈現的趨勢與其他相反，c 方向的 wing tilt 相當嚴重，以至於 FWHM 特別大，然而 m 方向的 FWHM 相對其他 sample 卻極為小，推測這可能是 BSFs 密度較低的關係。

(2.) 不同 fill factor sample 沿著 4 種不同方向  $\omega$ -scan 其 FWHM 的差異

## 交錯方格



(圖 4-20) 左上: 四種 fill factor 的試片其  $\omega$ -scan (-c  $\rightarrow$  +c):

(5:16) > (5:21.2) > (5:5.3) > (5:10.6)

(圖 4-20) 左下: 四種 fill factor 的試片其  $\omega$ -scan (+c  $\rightarrow$  -c):

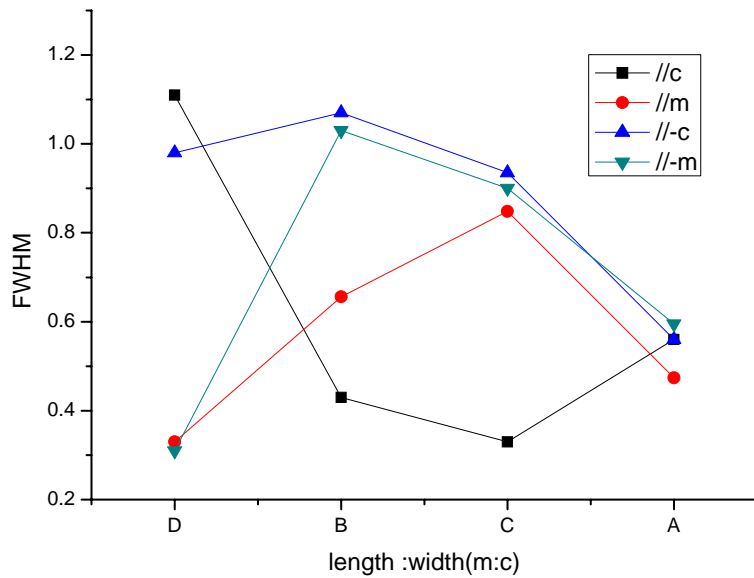
(5:10.6) > (5:5.3) > (5:16) > (5:21.2)

(圖 4-20) 右上: 四種 fill factor 的試片其  $\omega$ -scan (-m  $\rightarrow$  +m):

(5:5.3) > (5:16) > (5:10.6) > (5:21.2)

(圖 4-20) 右下: 四種 fill factor 的試片其  $\omega$ -scan (+m  $\rightarrow$  -m):

(5:10.6) > (5:16) > (5:5.3) > (5:21.2)



(圖 4-21)圖 4-20 整理

	D(5:5.3)	B(5:10.6)	C(5:16)	A(5:21.2)
c	無接合	接合	接合	接合
-c	無接合	無接合	接合	接合
m	BSFs	BSFs	BSFs	無接合
-m	BSFs	BSFs	BSFs	無接合

**爭議點討論:**

**1(5:5.3)**→雖然成長的厚度有達 10 $\mu$ m，但橫向的接合仍未完全，這可能與磊晶過程當中成長不均勻或是反應的 source 不足有關。

**2(5:10.6)**→基本上 $\pm c$ 任一方接合就算兩者皆達到接合標準，但是由開設光罩的 CL 分析發現在 -C 方向的 BSFs 發光強度特別高，也就反應 -C 區域有較高密度的面缺陷，以至於除了在 m 方向原裡的排列缺陷之外，可能也大為影響到在 C 方向的晶格排列完整度。

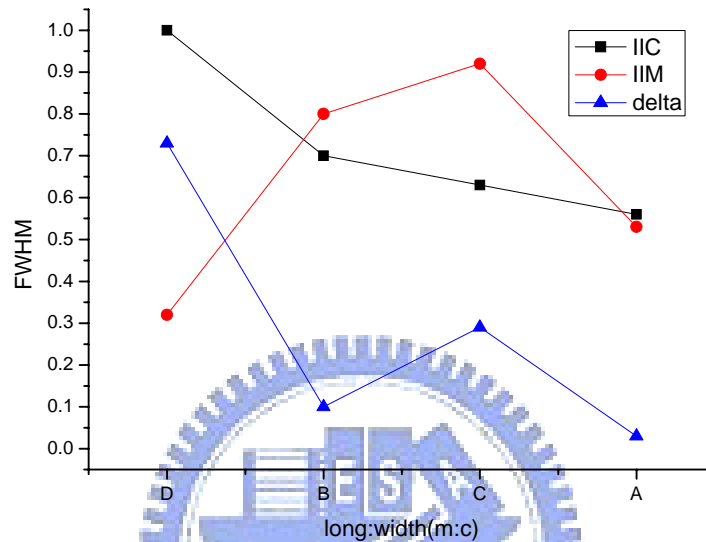
**4(5:21.2)**→ $\pm c$ 方向雖然接合，但表面仍呈現鋸齒狀起伏。最後還有一點值得注意的是，長寬比的增加有助於降低在 m 方向的面缺陷密度，此結果也同樣適用長條型光罩的趨勢，但有一個上限。發現當大約超過 5:20 之後，皆因接不平所導致的 wing tilt 而讓 FWHM 增加，而實際上 BSFs 密



度是否有繼續增加的趨勢，得後續量測 CL 鎖頻 mapping 圖才能以得知。

(3.) in-plane FWHM 兩極化差異比較

- A. 5:21.2 →  $c = 0.56$  ,  $m = 0.53$  ,  $\Delta A = 0.03$
- B. 5:10.6 →  $c = 0.7$  ,  $m = 0.8$  ,  $\Delta B = 0.1$
- C. 5:16 →  $c = 0.63$  ,  $m = 0.92$  ,  $\Delta C = 0.29$  ,  $\Delta = |c - m|$
- D. 5:5.3 →  $c = 1.05$  ,  $m = 0.32$  ,  $\Delta D = 0.73$

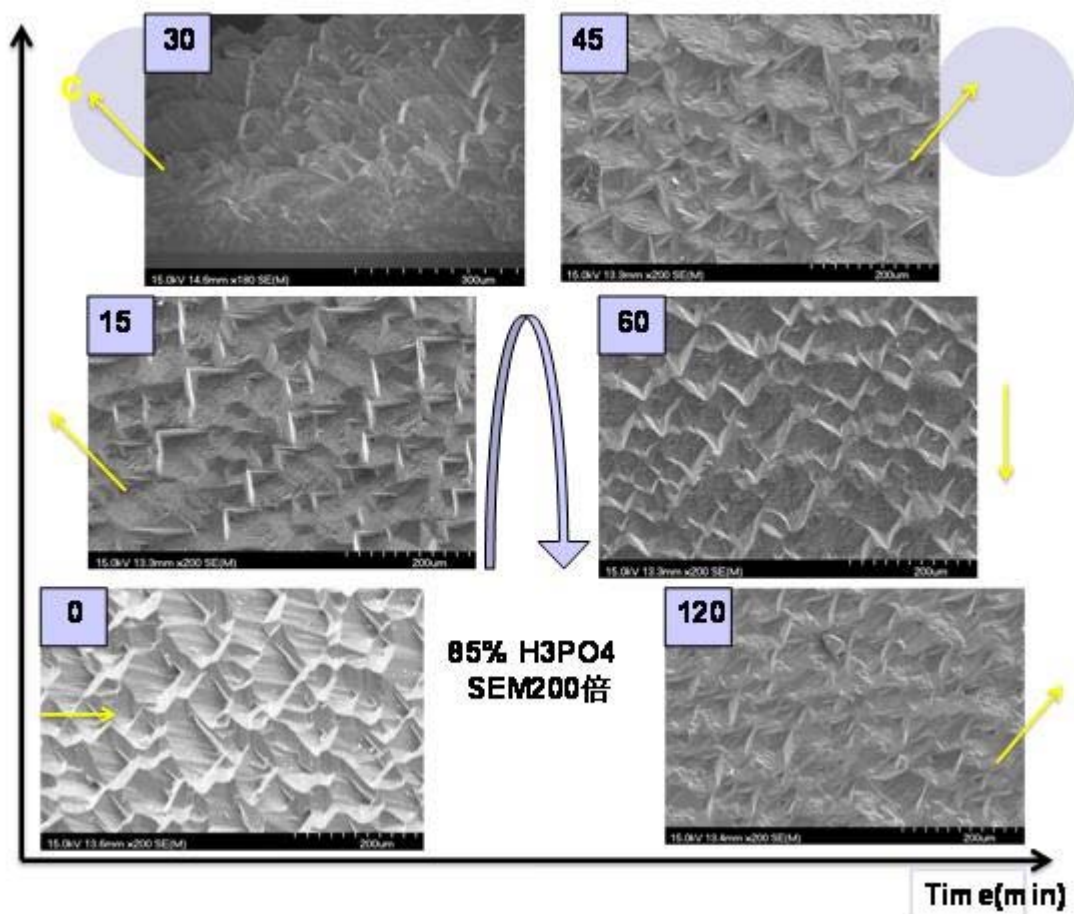


(圖 4-22)圖 4-20 整理

由上圖中我們可以發現，不同比例在 in-plane 兩極化差異的趨勢排列為(5:5.3) > (5:16) > (5:10.6) > (5:21.2)。這項結果顯示 5:21.2 比例的圖形針對 in-plane 速率成長不均向性有較好的匹配性，也就是說為了達到同時接合目的而有之後縱向成長接平結果，那必須在總速率成長較快的方向以較長的 msak 長度來增加其擴散長度以達到較慢接合，而總速率成長較慢的方向則以較短的 msak 長度降低其擴散長度。所以，m 方向總成長速率推論在 P=400mb, T=1100°C, V/III=37.5 的磊晶條件下較 C 方向快約四倍，因而需要四倍長的 mask 作較遠的擴散，此結果與長條型光罩類似，但成長的品質卻較為差。

## 4-5 不同化學蝕刻液對 a-plane GaN 造成的影響

### 4-5-1 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 對 a-plane GaN 表面蝕刻的結果



(圖 4-23) 在不同時間下以 85% 磷酸蝕刻液對 a-GaN 的 SEM 圖

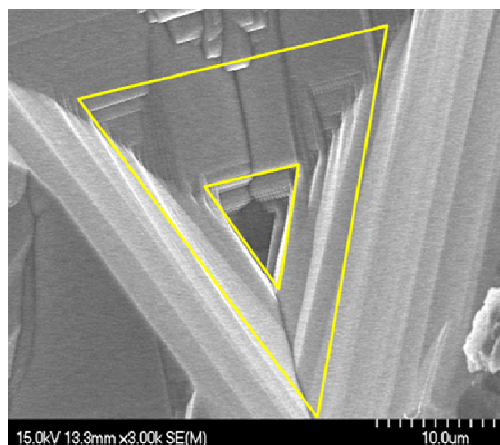


TABLE I. Etch rates and observed etching planes for various chemicals.

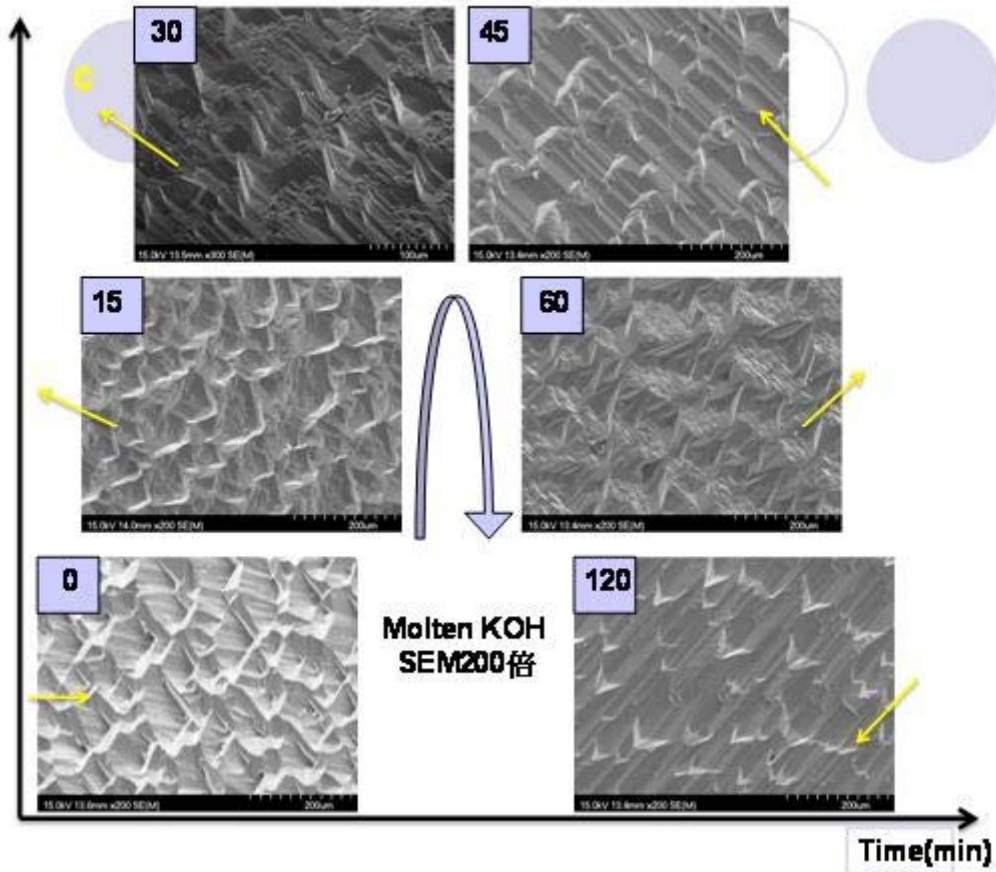
Chemical	Temperature (°C)	Etch rate (μm/min)	Etching planes observed
Acetic acid (CH <sub>3</sub> COOH)	30	<0.001	None
Hydrochloric acid (HCl)	50	<0.001	None
Nitric acid (HNO <sub>3</sub> )	81	<0.001	None
Phosphoric acid (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	108-195	0.013-3.2	{10 $\bar{1}$ 2}, {10 $\bar{1}$ 3}
Sulphuric acid (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	93	<0.001	None
Potassium hydroxide (KOH), molten	150-247	0.003-2.3	{10 $\bar{1}$ 0}, {10 $\bar{1}$ 1}
50% KOH in H <sub>2</sub> O	83	<0.001	None
10%-50% KOH in ethylene glycol (CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> OH)	90-182	0.0015-1.3	{10 $\bar{1}$ 0}
50% NaOH in H <sub>2</sub> O	100	<0.001	None
20% NaOH in ethylene glycol	178	0.67-1.0	None

(圖 4-24) 120min N-face 的穩定面 (圖 4-25) 不同蝕刻液的穩定面 [36]

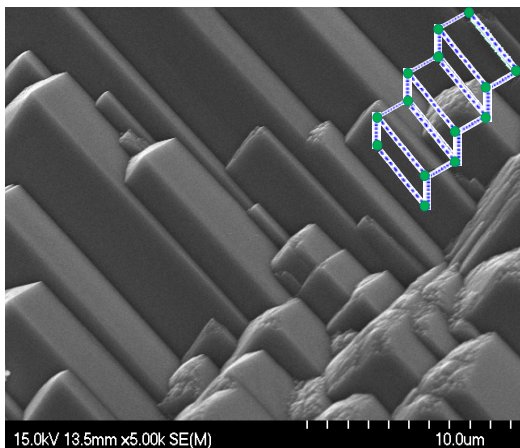
由 D. A. Stocker 於 1998 年發表在 APL 期刊內容提到，由磷酸對 a-GaN 表面

會吃出 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ 與 $\langle 10\bar{1}3 \rangle$ 的穩定晶格面。比較本實驗以  $150^{\circ}\text{C}$  濃度 85% 的磷酸進行 45min 蝕刻後發現在  $-c$  成長面的區域開始出現三角型孔洞，經角度比對可以發現其為 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ 面

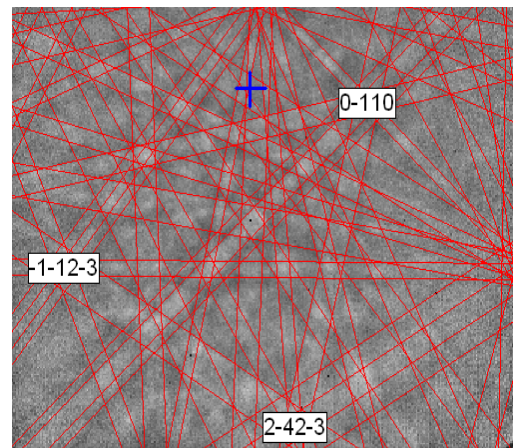
#### 4-5-2 molten KOH 對 a-plane GaN 表面蝕刻的結果



(圖 4-26) 在不同時間下以 molten KOH 蝕刻液對 a-GaN 的 SEM 圖



(圖 4-27) 45min Ga-face 的穩定面



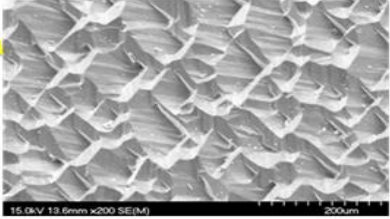
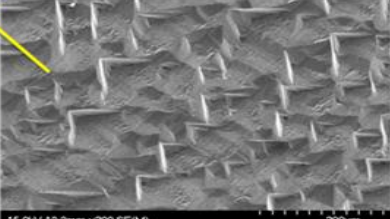
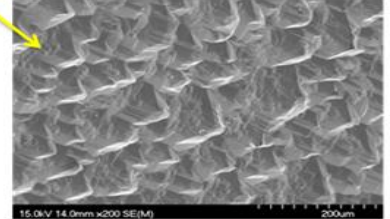
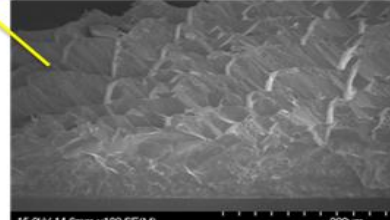
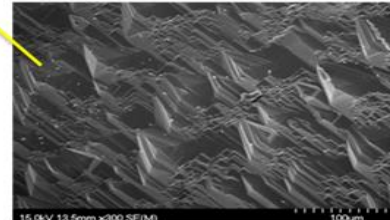
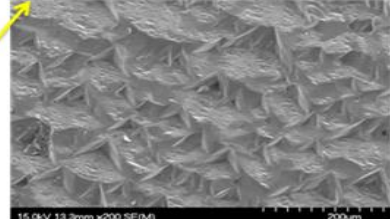
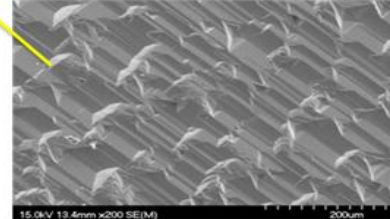
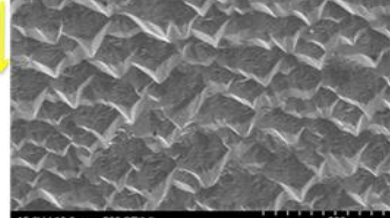
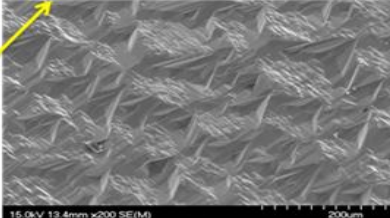
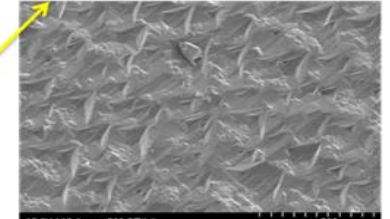
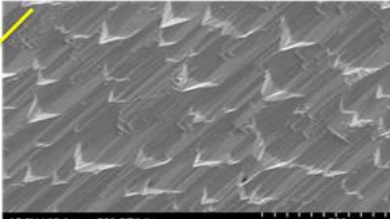
(圖 4-28) EBSD kikuchi line

同樣由 D. A. Stocker 於 1998 年發表在 APL 期刊內容提到以融化態的氫氧化鉀

對 a-GaN 進行蝕刻在初步 15min 以在 c-axis 方向有條形柱狀面產生，此張圖在 30min 時的放大至 5000 倍的 SEM plane-view 可以明顯看出橫向成長晶格面的情況。而右上方則是經 EBSD 量測後鑑定存在的微結構面，由菊池線的交線寬度與相交角度定義出存在的晶格面可能為  $\langle 1-100 \rangle$ 、 $\langle -1-12-3 \rangle$  與  $\langle 2-42-3 \rangle$ 。但後兩者的夾角不符合 SEM 表面圖形角度的量測結果，所以推論應為 m-plane。



4-5-3 兩種化學蝕刻液的 SEM 比較圖

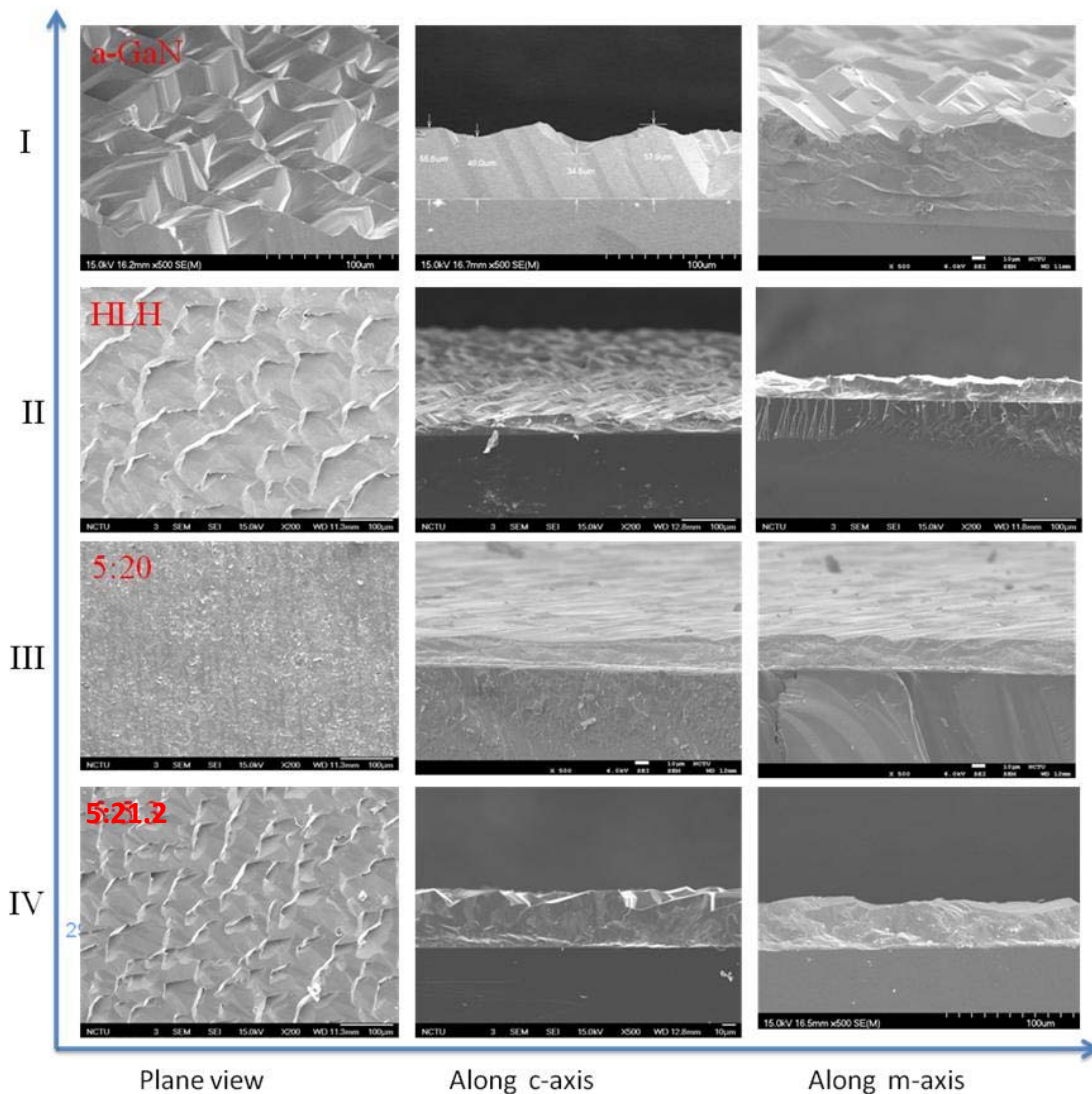
MIN	85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (SEM:200倍)	Molten KOH (SEM:200倍)
0		
15		
30		
45		
60		
120		

(圖 4-29)兩種不同化學蝕刻液對表面影響的 SEM 圖

## 第五章 分析討論

### 5-1 無開設光罩(I、II)與最佳化光罩(III、IV)比例的 SEM 比較圖

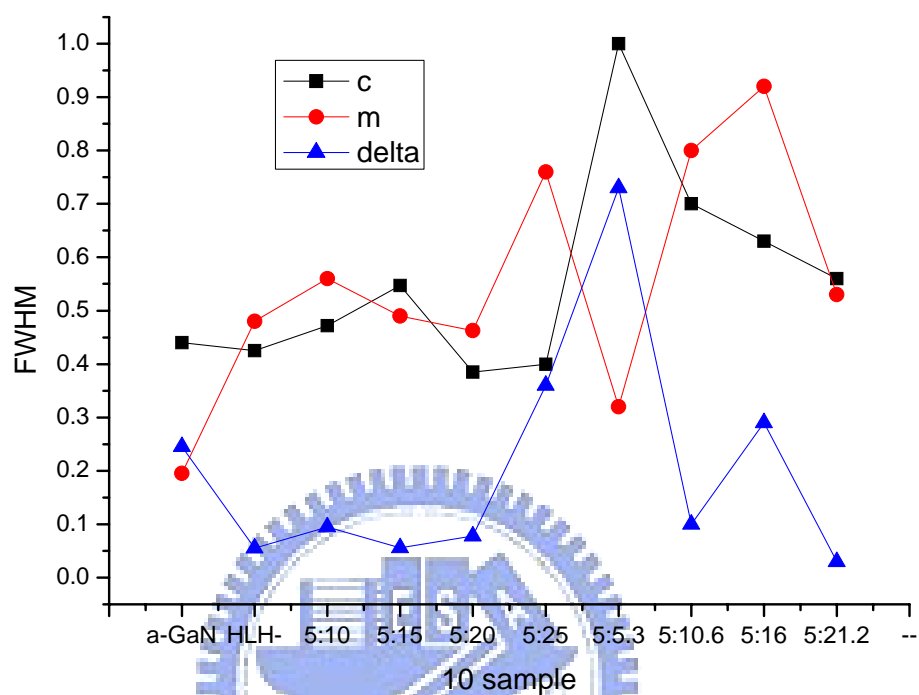
- a-GaN 厚膜/a-GaN 緩衝層/藍寶石基板-----(I)
- a-GaN 厚膜/HLH-A1N 緩衝層/藍寶石基板-----(II)
- a-GaN 厚膜/條形狀 mask/ HLH-A1N 緩衝層/藍寶石基板-----(III)
- a-GaN 厚膜/方格狀 mask/ HLH-A1N 緩衝層/藍寶石基板-----(IV)



(圖 5-1) 四種 template 的最佳化表面對照圖

以上四種 template 是在最適磊晶 recipe 為  $P=400\text{mbar}$ ,  $T=1100^\circ\text{C}$ ,  $V/\text{III}=37.5$  的條件下, 表面的 morphology。沒有開設光罩的 I 與 II 模板表面鋸齒狀起伏相當的嚴重粗糙, 而開設長條形比例最好的 5:20, 相較其他的結果在 in-plane 除了接合, 表面也相對平坦。交錯方格在 c 方向仍有明顯鋸齒狀起伏, 不過 m 方向的平坦度相對比 I 與 II 來的好。

## 5-2 I~IV XRD 比較



(圖 5-2) 不同 template 之 XRD 綜合比較表

由 5-2 圖可以發現所有 template 整體性的比較，以下針對其中四種最佳化 template 作 FWHM 大小與 In-plane FWHM 異相性差異比較。

**FWHM 由大到小排列：**

交錯方格/HLH-AlN/r-sapphire(IV) > HLH-AlN /r-sapphire(II)  
 > 長條型 mask /HLH-AlN /r-sapphire(III) > a-GaN/r-sapphire(I)

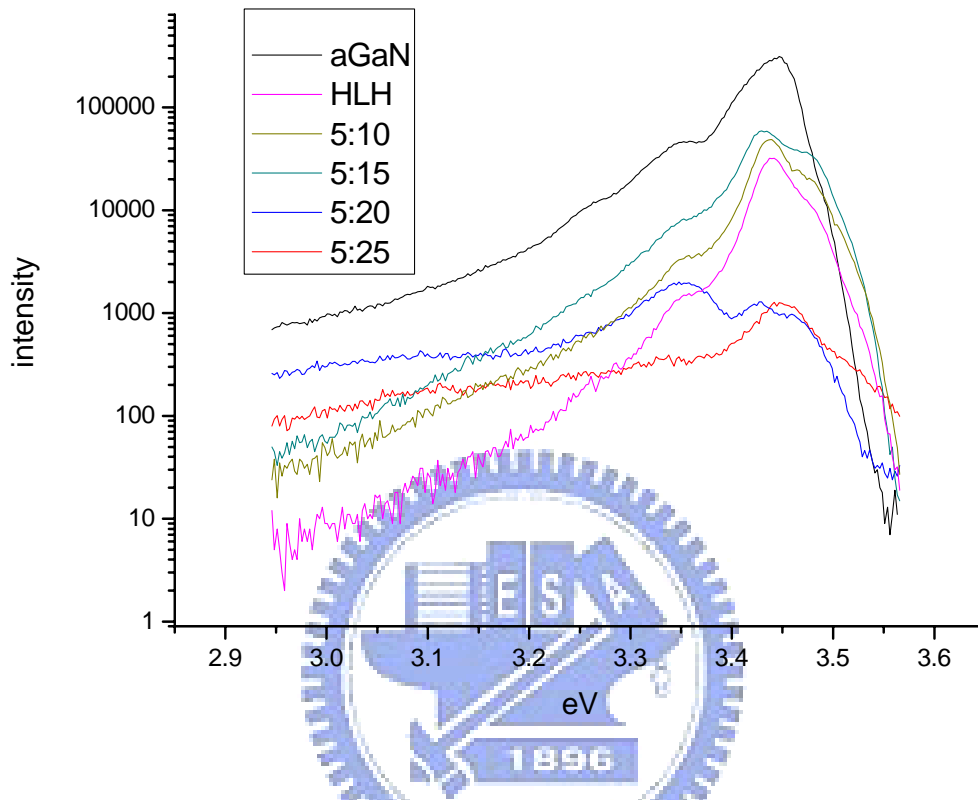
**In-plane FWHM 異相性由大到小排列：**

交錯方格/HLH-AlN/r-sapphire (IV) > a-GaN/r-sapphire(I) >  
HLH-AlN /r-sapphire(II) > 長條型 mask /HLH-AlN / r-sapphire(III)

➔長條型 mask 有較好的晶格品質與較低的 in-plane 晶格異相性(5:20)

## 5-3 LT-PL (@17K)

### 5-3-1 a-GaN (I), HLH-A1N(II), 長條型(III)



(圖 5-3)a-GaN/r-sapphire , HLH-A1N/r-sapphire, 4 種不同 fill factor template PL 比較圖

- \*NBE (3.47-3.48eV include donor-bound and free exciton peak)
- \*BSFs of type I (3.42 eV emission)
- \*BSFs of type II or PSFs (3.35 eV)
- \*Partial dislocations terminating BSFs (3.29 eV)[37]

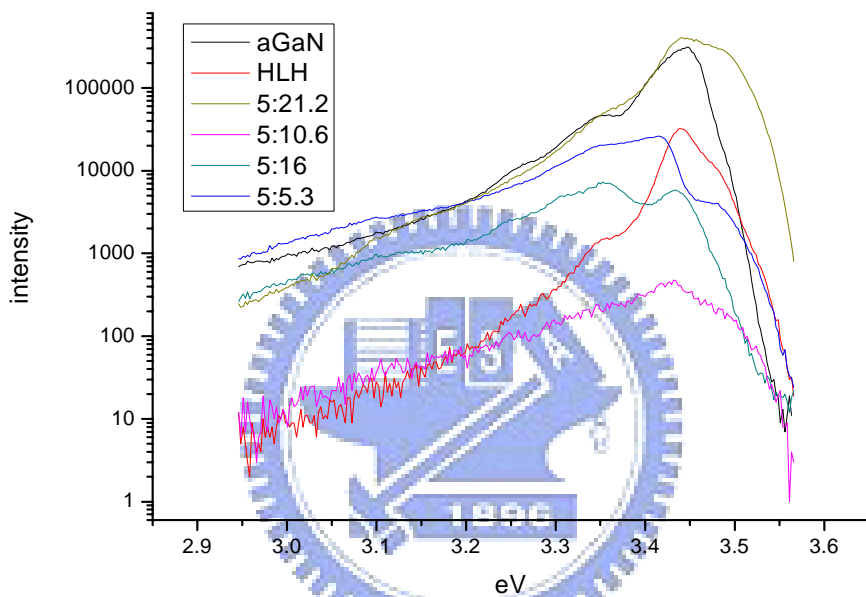
由以下不同 peak 所對應的來源機制可以發現，BSFs I 的強度相對其餘都較強，因而 NBE emission 強度就被壓制降低。而根據文獻指出，BSFs I 除了強度高之外且 peak 的半高寬都相當大。其理由為，一般成長非極性結構的磊晶過程，在 in-plane 牽涉到非均向性的成長而導致較多的面缺陷產生，而有較高的輻射強度。而又由於面缺陷所抽離的二維原子層層數不一，因此就有不同局限電子的 barrier 厚度，因而就會對應出不同輻射



的波長，使得 peak 半高寬增加。

總體而言，BSFs I 在各種 template 當中都有較高的輻射強度，反觀 fill factor=5:20 卻較低，但是 PSFs 的強度卻相對較強，推論 PSFs 所造成的晶格缺陷相對於 BSFs I 而言影響周期性排列的完整性較低，雖然強度較強，但對晶格品質的量測中半高寬仍是屬於最低的。

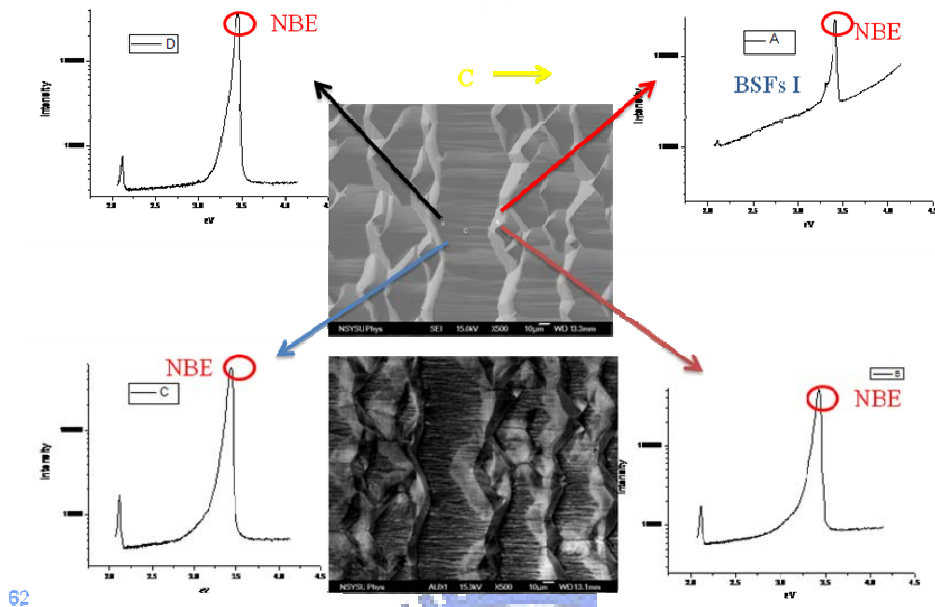
### 5-3-2 a-GaN (I), HLH-AlN(II), 交錯方格(IV)



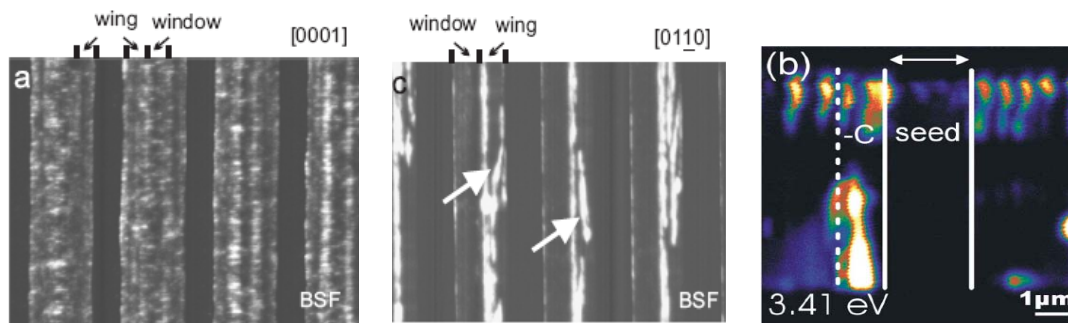
(圖 5-4) a-GaN/r-sapphire, HLH-AlN/r-sapphire, 4 種不同長寬比 template PL 比較圖

由(圖 5-4)同樣可以發現 BSFs I 的輻射強度大部分仍是相對較高的，其中 5:21.2 與 HLH 晶格品質在 in-plane 的半高寬平均值由(圖 5-2)分別為  $0.6^\circ$  與  $0.45^\circ$ ，是相對其他較好的兩個 template，且由 BSFs I 輻射強度得比較得以知道 HLH 有較低的輻射強度，代表著有較低的面缺陷密度，因此會有較好的晶格品質。

## 5-4 CL (a-GaN /sapphire, ELOG/a-GaN/sapphire)



(圖 5-5)成長在 a-GaN/sapphire 模板上 a-GaN 不同區域之 CL 光譜圖  
BSFsI 在常溫下仍然可以看到其鋒值出現，約為 3.42eV 附近。針對 CL 局部量測的結果顯示，Ga-face 的光譜圖比較沒有明顯 BSFs 的峰值，而 N-face 的光譜圖則發現有，這表示 BSFs 在-c 方向有較高密度地集中。並且搭配 CL 全譜圖發現，對於-c 方向的 N-face 有高強度的輻射，可再次確定 BSFs 於-c 方向密度相當高。然而對於開設光罩的 template，也有類似的結果，BSFs 基本上是平行於 c-plane 的面缺陷而且特別出現在 N-face 的 wing 區域，Ga-face 的 wing 區域則是數量相對較低。



(圖 5-6)CL image Mask 平行 c 軸[38]      (圖 5-7) CL image Mask 平行 m 軸[38]      (圖 5-8)cross-section CL image ,Mask 平行 m 軸

## 第六章 結論

本論文的研究目標是希望能找出非極性氮化鎵厚膜的開發過程，相較傳統成長極性氮化鎵材料而言，非極性氮化鎵擁有更多本質上需要克服的問題。從文中實驗流程先調變溫度，接著壓力，五三比，找出此三項影響非極性氮化鎵成長的重要關係，接著以開設光罩的方式來降低 in-plane 橫向成長的速率不均向性問題，期望達到高品質厚膜的結果，最後我們發現以 fill factor 等於 5:20 的比例開設長條型光罩將可以達到最好晶格品質的結果。

以下我們將歸納調變每一個參數對於非極性氮化鎵成長的變化

### 調變溫度(T):

溫度在磊晶的影響反應在縱向與橫向成長比例的快慢，當溫度提升將傾向於橫向成長，因原子有較高能量可以遷移至較遠的距離而有較高的側向生長速率，反之則相反。以上是磊晶中普世皆準的原則。因此對於成長平坦的非極性氮化鎵材料，越高溫的結果將有助於表面平坦區域的增加，但因 $\pm C$ 方向成長速率不一而仍有鋸齒狀起伏。

### 調變壓力(P):

壓力代表著環境中製程氣體的總濃度大小，此時成長快慢的關鍵將取決於淨態(動態吸附與脫附的結果)是吸附會是脫附的結果。在成長非極性材料中壓力的改變對於縱向與橫向成長速率變化而言並不明顯，也就是說環境 source 總濃度大小，對於實際淨吸附效果改變不大。針對 Ga-face 與 N-face 而言，前者淨吸附效果比後者來得高，壓力的提升並不影響各自擁有的吸附速率，因此表面形狀仍是成鋸齒狀起伏。而 in-plane FWHM 異相性在 300~500mb 之間有較大的差異，約為  $0.35^\circ$

### 調變五三比(V/III):

五三比代表提供有效反應的兩種氣體其流量之間體積的比例，對於較低的五三比，也就是提供成長反應的 source 比例濃度較低，則因淨吸附效率

與環境所提供有效 source 濃度降低以至於無論縱向或是橫向都發展的緩慢，其表面形狀縱向較薄，而橫向又無皆平，因此產生很多小洞的表面。反觀較高五三比情況，縱向成長比橫向來的快，較明顯的鋸齒狀起伏又將出現。而 in-plane FWHM 異相性在  $V/III=37.5$  有較低的差值，同時也有相對較低的 FWHM。

#### 調變長條型光罩 Fill factor(F):

開設光罩除了可降低缺線密度的縱向沿伸之外，對於選擇開設方向將有助於抑制性成長。以本文的非極性氮化鎵的成長特性可知，由於  $\pm C$  成長速率不對等，而  $m$  方向是相等的結果，我們就開設  $c$  方向來壓抑初始成長是往  $m$  方向，因而可以得到較平坦且接合的表面。而開設比例選擇將取決成長條件的環境，以本實驗在 400mbar 1100°C  $V/III=37.5$  的結果，windows :mask=5:20 有助於側向接平，進而發現  $c$  比  $m$  方向總成長速率為 1:4 的結論。因而由  $m$  方向的  $\omega$  scan 量測大的 fill factor wing tilt 越嚴重 FWHM 也越寬，5:20 的比例同時兼具 FWHM 與 in-plane FWHM 異相性最低的結果，且由 LT-PL 量測有較低 BSFs 輻射強度，代表著有較低的 BSFs 密度。

#### 調變交錯方格光罩長寬比:

交錯方格光罩概念類似  $c$ -plane 成長時，開設六角形圖案的目的，其結果除了降低 TD 在表面的密度，形狀更匹配氮化鎵六角晶格將有助於表面成長更平坦。同樣基於這個理由並由實驗發現，以長寬比為 21.2:5 的 mask 相較於長條型 5:20 的結果將有更低的 XRD 半高寬在 in-plane 的異相性，

由以上針對非極性氮化物磊晶所調變的 recipe 與設計的光罩結果，希望對後續成長厚膜的幫助有進一步貢獻。雖然以商業眼光的角度來看待本論文研究的價值，其非極性氮化鎵的優點雖有潛力能利用在未來藍光 LED 或是藍光雷射讀寫頭甚至是高亮度的白光 LED 取代現有的照明設備，但這個開發時間可能很難有明確的預期，不過，反觀以學術的研究角度看待非極性氮化

錄已成為光電領域熱門的研究方向，這篇文章的研究價值應該有它一定的貢獻吧。

## 六 參考文獻

- [1] S. Nakamura , S.P.DenBaars, and J.S.Speck,Appl. Phys. Lett., 81, 469, 2002
- [2]K Kawaguchi, A Kuramata , Japanese Journal of Applied Physics,  
Volume 44, Issue 46, pp. L1400-L1402 (2005).
- [3] Arpan Chakraborty, K. C. Kim, F. Wu, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra,Appl. Phys. Lett., 89,041903, 2006
- [4]B.A.Haskell,F.Wu,S.Matsuda ,M.D.Craven,P.T.Fini,S.P.DenBaars,J.S.Speck,an  
d Shuji Nakamura,Appl. Phys. Lett., 83, 1554, 2003
- [5]S. Nakamura , S.P.DenBaars, and J.S.Speck, Appl. Phys.,94,942, 2003
- [6]B.A.Haskell , S.Nakamura ,S.P.DenBaars, and J.S.Speck,phys.stat.sol.(b)  
244,No.8,2847-2858,2007
- [7]M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, Appl. Phys.  
Lett. 81(7), 1201 , 2002.
- [8]B. A. Haskell, F. Wu, M. D. Craven, S. Matsuda, P. T. Fini, T. Fujii,  
K.Fujito, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and Shuji Nakamura, Appl.  
Phys. Lett. 83(4), 644 , 2003.
- [9]B.A.Haskell, T.J.Baker, M.B.McLaurin, F. Wu, P. T. Fini,S. P.DenBarrs  
, J.S.Speck, and S.Nakamura, Appl. Phys. Lett. 86, 111917 , 2005.
- [10]Bilge Imer, Feng Wu, James S. Speck, Steven P. DenBaars, Journal of Crystal  
Growth 306 ,330–338 ,2007
- [11] D. Doppalapudi, E. Iliopoulos, S. N. Basu, and T. D. Moustakas,J. Appl. Phys. 85,  
3582 (1999)
- [12]X.Nia,Y. Fua, Y.T.Moona, N.Biyiklia and H.Morkoça,Journal of Crystal  
Growth 290 (2006) 166–170
- [13]Hou-Guang Chen, Tsung-Shine Ko,Hao-Chung Kuo Yue-Han Wu,Appl.  
Phys. Lett, 83, 1554, 2003
- [14]T. Pascova , R.Kroeger,S.Figge ,D.Hommel,V.Darakchieva,E.Preble ,  
Appl. Phys. Lett., 89, 051914, 2006
- [15] P.Waltereit, O. Brandt,A. Trampert,H.T.Grahn,J.Ramsteiner  
, M.Reiche, and K.H.Ploog, Nature 406,865,2000
- [16]K.Domen, K.Horino, A.Kuramata,and T.Tanahashi ,Appl. Phys. Lett., 71,  
1996, 1997
- [17] X.Ni,Ü.Özgür, Y.Fu, N.Biyikli,J.Xie, A.A.Baski,and H Morkoç, Appl. Phys.  
Lett., 89, 262105, 2006
- [18] C.Roder, S.Einfeldt, S.Figge, P.P.Paskov, U.Behn, B.A.Haskell,JAP

- 100.103511,2006
- [19] C.Roder, S.Einfeldt, S.Figge, *phys.stat.sol*, No 7 1672-1675 , 2006
- [20] T Paskova, V Darakchieva, PP Paskov, J Birch, *phys.stat.sol* No 7 2027-2031 ,2005
- [21] J. Mei, S. Srinivasan, R. Liu, F. A. Ponce, Y. Narukawa and T. Mukai, *APL* 88.141912,2006
- [22]P. Paskov, T.Paskova, V.Darakcheva, *phys.stat.sol.(c)2*,No.8,2027-2031 , 2005
- [23] M.D.Craven, P.Waltereit,J.S. Speck,and S.P.Den Baars*Appl.Phys. Lett*, 84, 496, 2004
- [24]D.Hull and D.J.Bacon, *introduction to dislocations* 4th, 2001
- [25]UCSB group oral contents at ICNS conference in 2007
- [26]E.Valcheva, T.Paskova, B.Monemar1, A.M.Roskowski, and R.F. Davis, *Journal of Applied Physics* 101, 113101, 2007
- [27] P.P. Paskov, T. Paskova, B.Monemar, *Superlattices and Microstructures* 40, 253–261, 2006
- [28] T. Günhe, Z. Bougrioua, P. Vennéguès, and M. Leroux *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **101**, 113101,2007
- [29] Kazumasa Hiramatsu, *Journal of Physics Condensed Matter* 13P.6961 , 2001
- [30] Chung Wang, Chang-Vheng Chuo,Hou-Guand Chen,*Appl. Phys. Lett.*, 89, 251109, 2006
- [31]郭怡麟 “獨立式氮化鎵基板之研發”國立交通大學電子物理所論文，2005
- [32] Wei Zhou,Dawei Ren,P.D.Dapkus, *journal of crystal growth* 283 31-40,2005
- [33]T.Zhu, D.Martin, R.Butte, J.Napierala, N.Grandjean, *journal of crystal growth* 283 186-189,2007
- [34]T. Zhu, D. Martin, R. Butte , J. Napierala, N. Grandjean, *Journal of Crystal Growth* 300 186–189,2007
- [35]Soojeong Choi,Henry O. Everitt,April Brown,Tong-Ho Kim Maria Losurdo and Giovanni Bruno,Akihiro Moto,*J. Vac. Sci. Technol. B* 25, May/Jun ,2007
- [36]D. A. Stocker and E. F. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* 73, 2654 (1998).
- [37]P.P.Paskov, T. Paskova, B.A.Haskell , S.Nakamura , J.S. Speck , *phys.stat.sol (c)3*,No.6,1499-1502,2006
- [38] C. Netzel, T. Wernicke, U. Zeimer, F. Brunner, M. Weyers, M. Kneissl *Journal of Crystal Growth* 310 ,8–12,2008