

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

氮化鎵基板表面化學拋光製成之研究

Chemical mechanical polish of freestanding

GaN substrate

研究生：劉凱翔

指導教授：李威儀博士

中華民國九十八年七月

氮化鎵基板表面化學拋光製成之研究
Chemical mechanical polish of freestanding
GaN substrate

研 究 生：劉凱翔

Student : kai-hsiang Liu

指 導 教 授：李威儀 博士

Advisor : Dr. Wei-I Lee

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

A Thesis

Submitted to department of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirement

For the Degree of Master of Physics

In

Electrophysics

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

氮化鎵基板表面化學拋光製成之研究

研究生:劉凱翔

指導教授:李威儀 博士

國立交通大學電子物理研究所

中文摘要



本論文為研究氮化鎵表面超拋光之製成與其表面粗糙度之變化，其目標在於製作一個可供再成長用之氮化鎵基板。再使用雷射剝離系統製作獨立式氮化鎵基板後，利用機械研磨使其表面平坦化，讓表面粗糙度將至2nm並測其移除率，接著我們利用化學機械研磨，使用二氧化矽的奈米顆粒之懸浮液作為拋光液搭配檸檬酸跟次氯酸鈉或者氫氧化鈉跟次氯酸鈉，藉由改變製程參數，以歸納出最佳化的製程條件，最後利用細微化學機械研磨，使表面粗糙度能夠降至1nm以下，在 $3 \times 3 \text{ um}^2$ 更可達0.5nm，透過AFM、PL、XRD的量測，我們對於獨立式氮化鎵基板的晶格品質更有信心。

Chemical mechanical polish of freestanding GaN substrate

Student : kai-hsiang Liu

Advisor:Dr. Wei-I Lee

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

In this work , the relation between the process of polish and the micro-roughness on the surface of GaN substrate was the purpose we studied. The major purpose of this study is to develop the process of fabricating the GaN substrate suitable for epitaxial purpose for industrial applications. After we fabricated free-standing GaN thick film using laser lift-off technique, we planarized GaN with mechanical polish. The polished surface produced a root-mean-square surface roughness of 2 nm and we got removal rate. We made use of the technology of the chemical mechanical polish, which taking the colloidal silica solution with Slurries of $C_6H_8O_7$ and $NaOCl$ (or KOH and $NaOCl$) as the polishing solution, and then summed up the optimum process condition by changing the process parameters. Finally, with fine chemical mechanical polish step, the RMS roughness less than 1nm, and roughness of 0.5 nm on a $3 \times 3 \text{ um}^2$ scan area. Therefore, we are more confident with the quality of free-standing GaN substrate which is verified by AFM、PL and XRD.

誌謝

離開大學生活進入交大兩年的研究生生活轉眼已經要到達終點，也代表了我即將脫離學生生涯。當初剛上研究所時，第一件事就是先找指導教授，當時李威儀教授告訴我：你問我問題，我不會告訴你答案，我什麼都不知道，但是我問你問題，你要給我答案。就這麼不安地加入了李老師俱樂部這個大家庭，在老師身上學到了不少，感謝老師對我們的寬容，在我們遇到困難時也會以談諧的口氣給我們許多建議，在研究進度落後後時，老師也總是很寬容的給我們時間和建議，適時的給我們推力，讓我們自己順利的解決問題，另外，感謝信雄、奎銘、振豪、彥顯、尹豪各位博班學長，給了我許多研究上的幫助和建議，讓我能夠順利的完成論文，希望各位還在學的能夠在研究上有著豐碩的成果，就業的能夠一帆風順。

在研究室的兩年，要感謝宏璋、志華、佩倫學長姐的帶領跟幫助，讓我能從什麼都不懂的死大學生，漸漸了解實驗室的方向和解決課業上許多的困難，也因為各位讓我在碩一這一年增添了許多回憶，諸如球場上的較勁以及茶餘飯後的閒聊，特別是那些經典的回憶，更要感謝你們對實驗室的付出及貢獻，因為有你們使得李老師俱樂部有更豐富的元素，祝福各位在職場上能繼續有出色的表現，期待再聚的未來。

在這更要感謝陪伴了碩班生活的夥伴雞雞白定儒、雞雞胖偉誠、高博仲山、仲葳，在交大的聚首的光陰裡，謝謝大家包容和幫忙，大夥從新生到現在一起完成了學業，碩一時課業上的互相支援，COS七龍珠，一起為了部落，以及做實驗的期間你們都給了我許多的幫助和建議，如今畢業之後大家就要各奔前程，相信你們一定能有更耀眼的表現，希望大家能夠繼續保持連絡。

即將升上碩二的學弟妹—red 哥洪文、阿龐奎佑、文章、瑩珈，希望你們要好好努力，接下來桌球桌就交給你們了，回顧這一年的許多回憶，謝謝你們的一些輔助，接著希望各位接下來好好在實驗上努力了，讓老師能夠真的吃了十年，繼續延續 NOD 俱樂部的歡樂帶領下一屆的學弟妹，讓大家繼續以實驗室為榮，很開心可以認識各位！

最後要感謝家人的養育跟支持，我因為你們付出許多才能讓我無憂無慮的一路讀上來，也感謝我所有朋友對我的關懷和鼓勵，讓我可以去面對困難和解決它。還有在實驗量測上幫忙許多的浩然學長及那些曾經幫助過我的人，謝謝各位了！

目錄

中文摘要	I
------	---

英文摘要	II
------	----

誌謝	III
----	-----

目錄	IV
----	----

表目錄	VI
-----	----

圖目錄	VII
-----	-----

第一章 導論與研究動機

1-1 目的	1
1-2 背景與動機	1

第二章 材料介紹與文獻回顧

2-1 材料介紹	
2-1-1 材料特性	3
2-1-2 GaN 單晶製造方式	5
2-2 文獻回顧	7

第三章 實驗方法與儀器介紹

3-1 樣品製備	
3-1-1 磊晶機台介紹	10
3-1-2 氮化物氣相磊晶成長原理	11
3-1-3 獨立式氮化鎵基板製作流程	12
3-2 實驗步驟	
3-2-1 實驗流程圖	13
3-2-2 實驗參數	14
3-2-3 研磨拋光材料	14
3-3 化學機械拋光法	
3-3-1 化學機械拋光原理	15
3-3-2 研磨拋光機台介紹	16
3-4 分析儀器介紹	

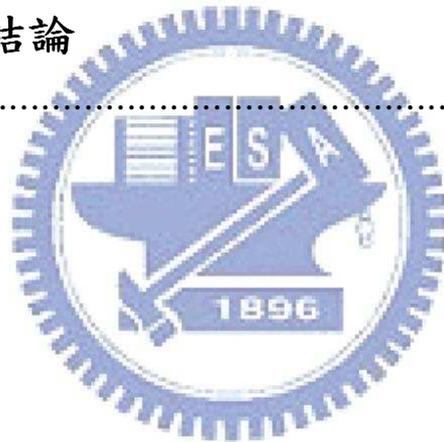
3-4-1	原子力顯微鏡(AFM).....	18
3-4-2	光激發螢光光譜儀(PL)	21
3-4-3	X 光繞射分析儀(XRD).....	23

第四章 實驗結果與討論

4-1	移除率(Remove rate)的量測	27
4-2	機械研磨之結果與討論	
4-2-1	各項研磨後表面形貌之影響	30
4-2-2	時間及壓力對研磨表面之影響	37
4-2-3	在完成機械研磨後的討論與比較	41
4-3	化學機械研磨之結果與討論	
4-3-1	CMP 酸鹼性對拋光表面影響討論	45
4-3-2	FCMP 對拋光表面改善之討論.....	49
4-4	化學機械研磨後的比較及應用	55

第五章 結論 61

參考文獻.....	62
-----------	----



表目錄

表 4-1 粗磨下 Sample 1 在不同轉速下之變化	27
表 4-2 Sample 2 在不同壓重下之變化	28
表 4-3 中磨 Sample 2 在不同壓重下之變化	29
表 4-4 Sample 3 粗磨的時間及參數	32
表 4-5 Sample 4 粗磨及中磨的時間及參數	34
表 4-5 Sample 5 粗磨、中磨及細拋的時間及參數	36
表 4-6 Sample 6 粗磨、中磨及細拋的時間及參數	38
表 4-7 Sample 6、7 經過粗中磨後的 RMS 比較	39
表 4-8 中磨隨時間變化其 RMS 比較	39
表 4-9 調變壓重跟時間參數比較	41
表 4-10 Sample 8 未經 CMP 直接 FMP 參數	45
表 4-11 Sample 9、10、11 經 CMP 參數	47
表 4-12 Sample 9、10、11 CMP 拋光液	47
表 4-13 三種 CMP 配方其表面粗糙度比較	49
表 4-14 Sample 12 進行 FCMP 參數	50
表 4-15 Sample 13 進行 FCMP 參數	51
表 4-16 Sample 14 進行 FCMP 參數	53
表 4-17 交大彰師 AFM 比較	55

圖目錄

圖 2-1 過去 LED 發光效率發展趨勢圖	4
圖 2-2 常見 LED 材料的能隙與晶格常數間的關係	4
圖 3-1 HVPE 磊晶機台簡圖	11
圖 3-2 化學機械研磨機示意圖	15
圖 3-3 加工物-軟質粒子間的接觸模式	16
圖 3-4 研磨拋光機台裝置示意圖	17
圖 3-5 研磨拋光機台照片	17
圖 3-6 AFM 動作示意圖	18
圖 3-7 探針與樣品距離之關係圖	20
圖 3-8 偵測懸臂變形量基本原理示意圖	20
圖 3-9 三種 AFM 掃描模式	21
圖 3-10 電子躍遷圖	22
圖 3-11 PL 系統示意圖	23
圖 3-12 單晶繞射的示意簡圖	25
圖 4-1 粗磨下 Sample 1 在 20 分鐘內不同轉速下之移除率	28
圖 4-2 20rpm 下 Sample 2 在 10 分鐘內不同壓重下之磨去厚度	29
圖 4-3 30rpm 下 Sample 2 在 10 分鐘內不同壓重下之磨去厚度	29
圖 4-4 中磨下 Sample 2 在 10 分鐘內不同壓重之移除率	30
圖 4-5 Sample 3 AFM 圖	32
圖 4-6 粗磨前後 PL 比較	33
圖 4-7 Sample 4 AFM 圖	35
圖 4-8 Sample 5 AFM 圖	36
圖 4-9 粗中拋 RMS 比較圖	37
圖 4-10 Sample 6 10X10um 2D 及粗糙度 AFM 圖	38
圖 4-11 Sample 7 10X10um 2D 及粗糙度 AFM 圖	39
圖 4-12 中磨隨時間變化其 RMS 比較	40
圖 4-13 磨屑殘留造成新刮痕及新的機械損傷層	40
圖 4-14 各階段機械研磨 XRD 圖	43
圖 4-15 能對 GaN 蝕刻之酸鹼液	44
圖 4-16 Sample 8 AFM 10X10um 2D 圖及粗糙度	45
圖 4-17 酸鹼性強度對粗糙度影響	46
圖 4-18 Sample 9、10、11 AFM 比較圖	48
圖 4-19 Sample 12 AFM 圖	51
圖 4-20 Sample 13 AFM	52
圖 4-21 Sample 14 AFM	54

圖 4-22 Sample 12 AFM	54
圖 4-23 完成 FCMP 之後之 XRD	56
圖 4-24 研磨拋光後三分之一的 1.2 inch GaN 試片	57
圖 4-25 研磨拋光後二分之一的 1.2 inch GaN 試片	57
圖 4-26 試片清潔前後比較	58
圖 4-27 乾淨的氮化鎵表面 EDS 量測	59
圖 4-28 氮化鎵表面 pit EDS 量測	59
圖 4-29 CMP 之後做表面處理後所成長之 LED	60



第一章 導論與研究動機

1-1 目的

本實驗之目的為研究氮化鎵(GaN)表面超拋光之製成與其表面粗糙度(roughness)之變化。其目標在於製作一個可供再成長用之氮化鎵基板，在氫化物氣相磊晶(Hydride Vapor Phase Epitaxy- HVPE)成長之後，利用化學機械研磨(Chemical Mechanical Polishing- CMP)使其表面之微粗糙度在1 nm 以下，以期表面無機械變形損傷。

1-2 背景與動機



氮化鎵(GaN)為目前藍光發光二極體(Light Emitting Diode-LED)及未來藍光雷射重要的光電材料，在磊晶成長方面我們利用基板(substrate)來幫助磊晶，但因為缺乏晶格匹配的同質性基板，現階段大多利用異質磊晶，諸如在藍寶石基板上成長氮化物，但由於基板與膜間雙方晶格數不匹配，常常會造成缺陷密度過高，以及散熱不良的問題，此外當磊晶層較厚時，也會有因為熱膨脹係數不同造成晶體彎曲[1]甚至破裂的問題，而在長晶的過程中常常生成許多位錯(dislocation)延伸進入膜中，導致膜的缺陷過大以致於品質不佳，進而造成元件效率降低。為了避免異質磊晶時基板對後續製程之影響，所以發展製作獨立式(free-standing)氮化鎵基板[2, 3]有其必要性。

氮化鎵之硬度與藍寶石相仿，遠高於矽晶圓，所以一般矽晶圓之化學機械研磨技術及玻璃之表面超拋光製程，無法全部應用於氮化鎵拋光研究上，所以初期參考藍寶石之拋光方法[4]對實驗擬定初步方向。

以未來光電及儲存裝置之發展，製作氮化鎵基板，其發展有其必要。研磨方法：本實驗先使用微米等級鑽石顆粒研磨液搭配研銅磨盤進行粗磨，接著利用更小微米鑽石顆粒研磨液搭配研膠磨盤進行中磨，然後參考Namba & Tsuwa [5]所發展之方法，利用奈米等級之二氧化矽懸浮液作為研磨顆粒，二氧化矽於研磨之階段與氮化鎵表面作用，逐漸去除較突出之表面，並參考Hader & Weis [6,7]發展的研磨法。由參考文獻知在藍寶石拋光方面利用二氧化矽懸浮液作為研磨料研磨藍寶石晶圓已有多年之歷史，並且1965年已有美國專利[8,9]。

最後利用二氧化矽懸浮液搭配不同酸鹼液及純粹利用酸鹼液對氮化鎵表面做化學機械研磨(Chemical mechanical polish - CMP)[10,11]及細微化學機械研磨(Fine Chemical mechanical polish - FCMP)[12]，此部份之研究空間頗大，還有許多可以研究及探討的。

在結果分析方面，首先使用光學顯微鏡(Optical Microscopy-OM)及原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy-AFM)等測量表面微粗糙度，接著使用能量散佈光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer-EDS)觀察其拋光後表面是否有污染的殘餘拋光液，再利用光激發螢光光譜儀(PL)和X光繞射分析儀(XRD)觀察試片整體拋光後的品質，最後利HVPE再成長觀察拋光後的成長結果。

第二章 材料介紹與文獻回顧

2-1 材料介紹

2-1-1 材料特性

自 1968 年第一個發光二極體(LED)被研發出來後，到現在 LED 已廣泛被利用在各種照明顯示上，例如 LCD 顯示器背光板、各種交通號誌、手機背光源、以及汽車照明燈、手電筒等照明設備。由於 LED 具有壽命長、省電、體積小，在目前全球提倡節能省炭及環保概念下，LED 取代傳統白熾日光燈已是預見的，但現階段 LED 的發光效率與功率比起一般照明燈炮還是有段差距。

三族氮化物半導體材料 (InN, GaN, AlN) 的二元和三元以及四元化合物都是屬於直接能隙的材料 (Direct Band Gap)，發光效率較高，並且其能隙所涵蓋的範圍大，從紅外光到紫外光都包含在內，因此被視為相當有前景的光電材料，此方面的研究持續不斷。

在三族氮化物半導體材料中，氮化鎵具有 3.4eV 的能隙，其能隙屬於紫外光的發光波段，在加入不同的參雜材料如銦 (In)，便可調變其波段使其發出藍綠光，因而可應用在藍綠光波段的發光或是吸光元件，例如藍光的發光二極體 (Light Emitting Diode, LED)，雷射元件 (Laser Diode, LD)，光檢測器 (Photo Detector) 等等。若是加入鋁 (Al)，則波長變為深紫外光的波段，此波段在照明和醫療方面有很廣泛的用途。此外在電性方面，氮化鎵具有高崩潰電壓與飽和電流的特性，所以具有高電子傳輸速度和低雜訊，並且能夠在高溫之下操作，也被視為一大用途。

圖 2-1 是過去 LED 發光效率發展趨勢圖。1960 年代紅光的 LED 已經持續且穩定的發展，1990 年代藍綠光 LED 才迅速的發展起來，這是因為一直找不到適當的基板。因為 GaAs、GaP 等基板可以使用在紅光 LED，因此

基板的選擇就已經克服，只要在元件結構上做改善以達到增加發光效率等性能。

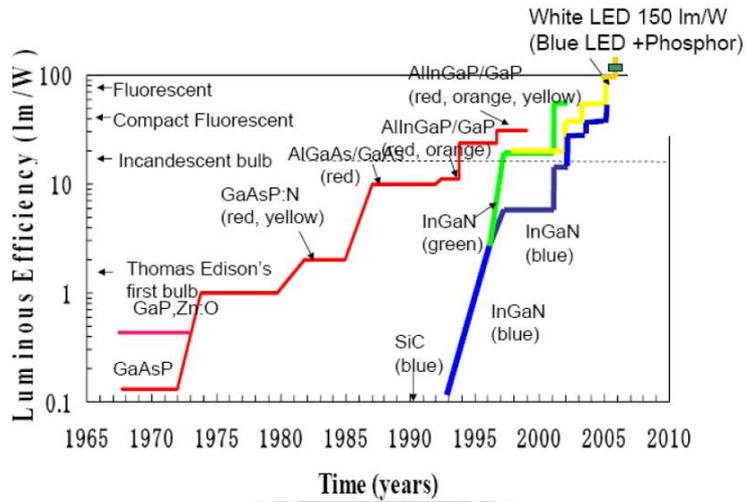


圖 2-1 過去 LED 發光效率發展趨勢圖

下圖 2-2 是常見 LED 材料的能隙與晶格常數間的關係。以往藍光 LED 的材料以 ZnS、ZnSe 為主，因為它能用品格常數差距差很小的基板來成長 (如 GaAs)，因而減少了許多與基板晶格不匹配的問題。而氮化物則無適當基板來長晶，常造成磊晶上的失敗。

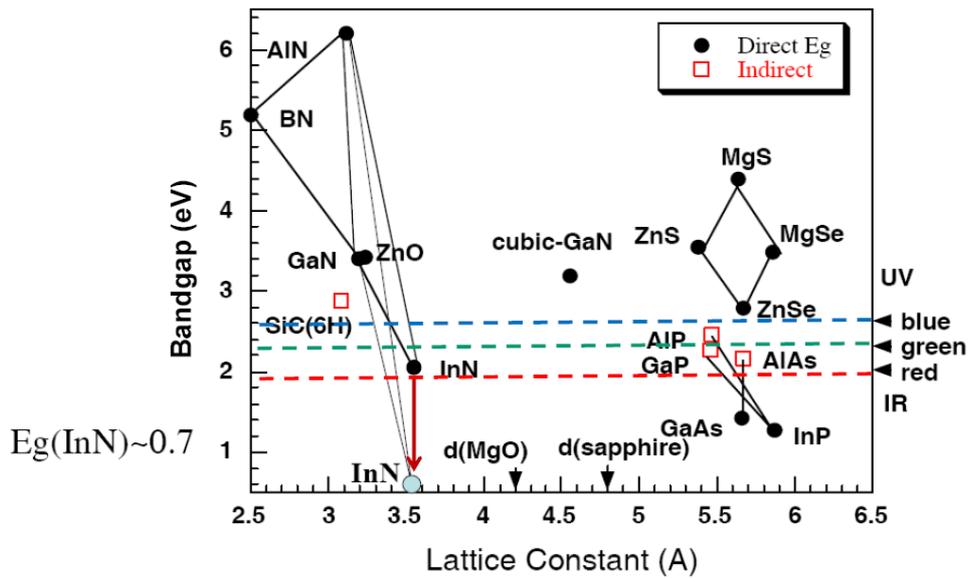


圖 2-2 常見 LED 材料的能隙與晶格常數間的關係

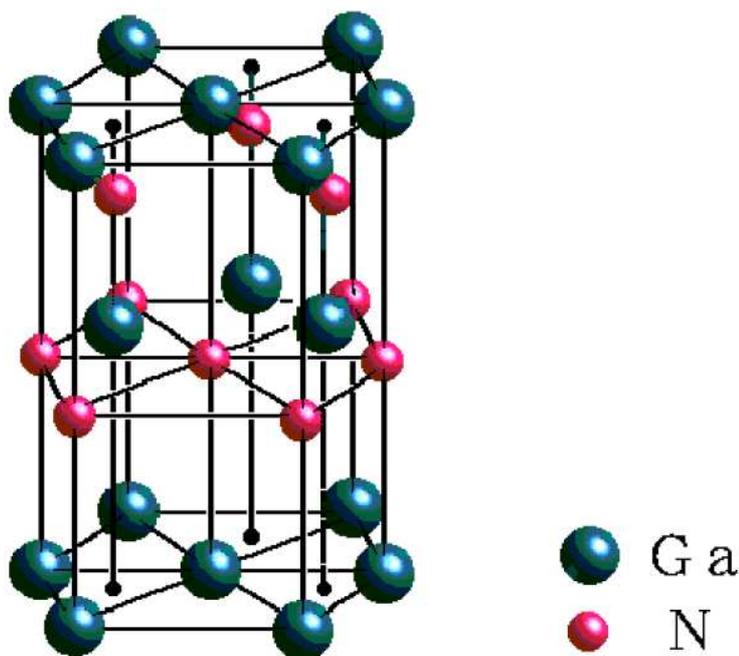
由上圖中可以發現若要成長氮化鎵以 SiC 當作基板最為恰當，但由於 SiC 的價格不低，所以現階段成長氮化鎵大多還是以藍寶石(sapphire)為主。但由於兩者晶格常數差距仍然很大，後來發現改變其成長的方法可改善晶格不匹配所造成的問題。

1983年時Yoshida et al.，他們先在藍寶石基板上高溫成長一層與sapphire 晶格較匹配的AlN當緩衝層(buffer layer)，然後在其上成長的氮化鎵薄膜會有較好的品質，用這方法所得的氮化鎵薄膜的室溫遷移率(mobility)約在 $34\text{cm}^2/\text{s}\cdot\text{V}$ [13]。然後1991年Nakamura et al. 使用兩階段成長方式，先在低溫長一層品質較不好的GaN當緩衝層，然後再拉到高溫成長高品質GaN薄膜，大約在緩衝層20nm左右，載子濃度可提升到 $4\times 10^{16}/\text{cm}^3$ 、而其遷移率可達 $600\text{cm}^2/\text{s}\cdot\text{V}$ [14]。最初自然長晶下氮化鎵薄膜均是n-type，是因為長晶品質不好控制，所以在成長p-type氮化鎵方面有很高的難度，直到1988年才由Amano et al. 摻雜鎂(Mg)原子，成功成長出p-type氮化鎵[15]。1991年Nakamura先是把p-type氮化鎵的電洞濃度提高，降低電阻率(resistivity)並提高遷移率[16]，隨後做出全世界第一顆高功率藍光LED。外部量子效應(external quantum efficiency)達0.18%，當驅動電流為20mA時其正向偏壓(forward voltage)大約為4V，當驅動電流為10mA，其電激發光(Electroluminescence -EL)強度的半高寬(full width half-maximum, FWHM)為55nm，當驅動電流為4mA，其功率為20uW，功率比當年SANYO公司的LED大十倍。[17]

2-1-2 氮化鎵單晶製造方式

氮化鎵在常溫壓下的穩定態為纖維鋅礦(wurtzite)結構為一六方晶

系(hexagonal)結構，其單位晶胞(primitive unit cell)如圖2-3所示，結構包含兩顆鎵原子及兩顆氮原子，當鎵原子其位置為 $[0, 0, 0]$ 及 $[1/3, 1/3, 1/2]$ 時，對應的氮原子的位置則為 $[0, 0, 3/8]$ 及 $[1/3, 1/3, 7/8]$ 。由另一個角度來看，氮原子與鎵原子分別以六方最密堆積(hcp)的形式排列，彼此在c 軸方向上位移 $3/8$ 交錯排列。



由於氮化鎵其離解壓較高，所以很難得到大尺寸的氮化鎵單晶材料，到目前為止，氮化鎵主要是採用藍寶石做為成長基板，通過異質磊晶方法製作。

高壓氮氣溶液法 (HNPSG) [18, 19]

在極高氮氣壓力下，使鎵在高溫下溶入氮，然後通過降溫或在低溫區的鎵溶液中使氮過飽和，造成氮化鎵的單晶成長。一般成長溫度大約為 $1300\sim 1700^{\circ}\text{C}$ ，氮氣壓力為 $0.5\sim 2.0\text{GPa}$ 。這種方法的成長溫度高，所以成長出來的單晶品質很高。

因為成長所需條件為高溫高壓，所以實驗上相對危險，在溫度、壓力的控制上複雜，加上目前大多只能生長出小面積的薄片狀單晶，對於增大

晶體尺寸困難。

助溶劑法[20]

又稱熔鹽法，在鎔中摻入一些鈉、鋰、鉀、錫等金屬或金屬化合物以增加氮的溶解度，實現在較低的氮氣壓力下成長氮化鎔晶體。

一般成長溫度為 600~800°C，氮氣壓力約 6~8 MPa，時間 200 小時但其成核密度大，很難長出大塊單晶，而且成長速率太低，其氮氣壓力仍偏高而長出之晶體一般偏黑色。

後來藉著採用氮氣作氮的來源，使壓力得以降低，而且採用混合助溶劑，可得到較高透明度的氮化晶體，但所成長晶體尺寸還是太小，品質也較差。

HVPE法

在一個多溫區的熱壁反應系統內進行，將鎔金屬放在 850°C 的溫區，HCl 氣體從上方其通過，與其發生反應生成的 GaCl 傳送到藍寶石基板(1000~1100°C)，與氮氣反應從而在藍寶石基板上成長出氮化鎔單晶。本實驗室所採的方法為 HVPE 法在後面章節有更細部的介紹跟討論。

2-2 文獻回顧

1980 年代初期，國際商業儀器公司(IBM) 首先提出的化學機械研磨 (Chemical Mechanical Polish，簡稱 CMP) 或稱為化學機械平坦化 (Chemical Mechanical Planarization，亦簡稱 CMP) 在積體電路 (Integrated Circuit，IC) 製程上進行平坦化。

化學機械研磨的原理主要是利用一個拋光平台，透過適當的參數設定，配合可以跟試片作用的適當研磨液及配合不同的研磨盤，將試片的表

面高低起伏不一的形貌加以拋光磨平。2003年，Xueping Xu et al. 利用鑽石顆粒、SiC 和鋁粉等研磨顆粒，不同的顆粒大小對氮化鎵做表面的研磨測試，同時提出不同顆粒大小搭配銅盤跟鑄盤對氮化鎵表面形貌有不同影響，比較機械研磨跟做完化學機械研磨之後的 TEM 側像圖觀察研磨氮化鎵所造成傷害層[21]。2007年，Drew Hanser et al. 利用化學拋光研磨對 c-plane 做研磨，成功的除去前面製程所造成的傷害層(damage layer)，並對 c-plane、a-plane 及 m-plane 做 CMP 之後粗糙度及其 removal rates 的比較[22]。2007年 S. Hayashi et al. 較具體的提出化學機械研磨及細微化學機械研磨(FCMP)的配方，並利用氫氟酸做清潔後，其氮化鎵表面粗糙度可降達 0.9 nm，並利用 TAD 觀察研磨前後的半高寬[23]。

由於對於氮化鎵的拋光研磨，文獻上所提供的參數跟配方所透露的甚少，很多嘗試的條件我們皆以硬度跟氮化鎵接近藍寶石做完參考，以藍寶石的拋光經驗，對氮化鎵設定初步的相關參數，以下稍微介紹藍寶石的研磨拋光文獻，1977~1978年，Namba et al. 使用二氧化矽溶液搭配錫盤，對藍寶石表面進行超拋光的實驗，成功將藍寶石的表面粗糙度降到了 1 nm。按照常理若以二氧化矽(Mohs hardness = 7) 當研磨粒，跟藍寶石(Mohs hardness = 9)相比較，二氧化矽的硬度值較小，照理說應當不具有磨耗的能力，但經過實驗卻證明二氧化矽拋光液仍然可以有效去除藍寶石表面的原子。所以他們提出解釋，假設在超拋光過程中，拋光液中直徑 7 nm 的膠羽狀二氧化矽轟擊的藍寶石材料表面，造成藍寶石材料表面原子被去除。所以根據這個機制後來發展出浮法拋光法(Float Polishing)[24，25]，所謂的浮法拋光法是將拋光盤與待研磨物一起浸到拋光液中，而且避免兩者直接接觸，在兩者間有一層數微米厚度，穩定流動的液態薄膜。利用這種方法可以得到更佳的殘餘粗糙度，但是這種方法有嚴格的技術要求。而且，拋光盤在每個階段使用前，都需要使用修整環來做修整，使得

整個拋光盤的盤面平坦度在 1 微米的範圍內，而溫度變化必須控制在 1 °C 之內，而且實驗需要在無塵室的環境下進行，而且實驗時間需長達 40 小時。

1978 年，Gutsche et al. 針對其結果提出假設，認為二氧化矽能移除藍寶石表面的原子，是屬於化學反應，而反應的動力來自於拋光過程所產生的熱，其化學反應式如下：



反應式右邊的反應生成物可利用拋光液流動的特性其移除。

1986 年，Prochnow et al. 證實藍寶石的超拋光可使用直接接觸法，搭配瀝青拋光盤，達到均方根粗糙度值為 0.2~0.3 nm 的結果。



第三章 實驗方法與儀器介紹

本實驗主要研究氮化鎵表面之粗糙度，以期製作出能夠提供氮化鎵成長之基板，對後續的光電製程研究有所貢獻，在利用 HVPE 成長後之氮化鎵，經由雷射剝離後，由於 HVPE 成長完其表面會有厚度差及魚鱗紋出現，所以希望藉由機械研磨法改善氮化鎵的表面平整度與利用化學機械拋光法 (Chemical Mechanical Polishing-CMP) 改善其表面粗糙度，再將經過細微化學機械研磨 (Fine Chemical mechanical polishing - FCMP) 後，預計達到 0.5 nm 以下。利光學顯微鏡 (Optical Microscopy-OM) 及原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy-AFM) 等測量表面微粗糙度，接著使用能量散佈光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer-EDS) 觀察其拋光後表面是否有污染的殘餘拋光液，再利用光激發螢光光譜儀 (PL) 和 X 光繞射分析儀 (XRD) 觀察試片整體拋光後的品質，最後利 HVPE 再成長觀察拋光後的成長結果。

3-1 樣品製備

3-1-1 磊晶機台介紹

圖 3-1 是 HVPE 磊晶機台簡圖，基本上包括六大系統架構：高溫爐主體、手動溫控系統、雜質過濾器、抽氣幫浦、質流控制器 (mass flow controller)、水循環冷卻系統。

爐管本身採用水平形式，相較於垂直式其溫度比較得以控制，而加熱爐本身分割成多重加熱區有利於溫度的穩定。對於以 HVPE 成長氮化鎵而言，要求的真空品質並不需要那麼嚴苛，待機時維持 20mBar 即可，故使用機械幫浦幫忙維持。由於整個長晶過程會產生大量氯化銨白色粉末，故需要在幫浦與爐管間加裝雜質過濾器，來收集殘留物。至於氣體部分則由

質流控制器(MFC)來控制各氣體流量，為了避免管路水氣凝結而破壞長晶條件，在待機時仍不斷通入氮氣來維持機台。

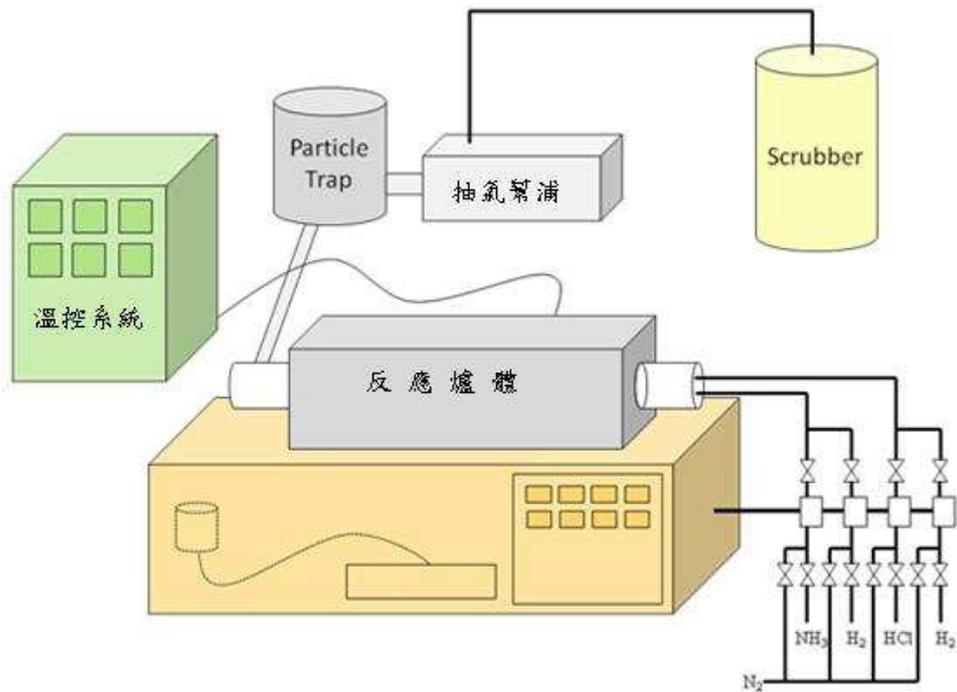
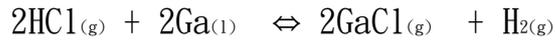


圖 3-1 HVPE 機台周邊系統設備

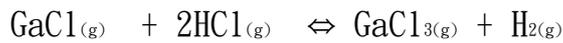
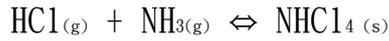
3-1-2 氮化物氣相磊晶成長原理

氮化物氣相磊晶原理為利用鹵化物分子-氯化鎵(GaCl)及氮化物分子-氨氣(NH₃)，分別做為三族及五族元素的前驅物(precursor)，用以反應生成氮化鎵。因為鎵(Ga)與氨氣是沒有辦法直接反應成氮化鎵，所以使用氯化氨(HCl)氣體在高溫時流過位於反應爐(reactor)前端之液態金屬鎵，形成氯化鎵分子。然後氯化鎵分子會隨氣流被帶至位於反應爐中央的基板的位置，並與氨氣進行反應，而形成氮化鎵分子沉積在基板上。

其主要化學反應方程式如下：



在氮化鎵磊晶過程當中，氯化銨(NH₄Cl)及三氯化鎵(GaCl₃)等副產物也會伴隨之產生，以下為副產物之化學反應方程式：



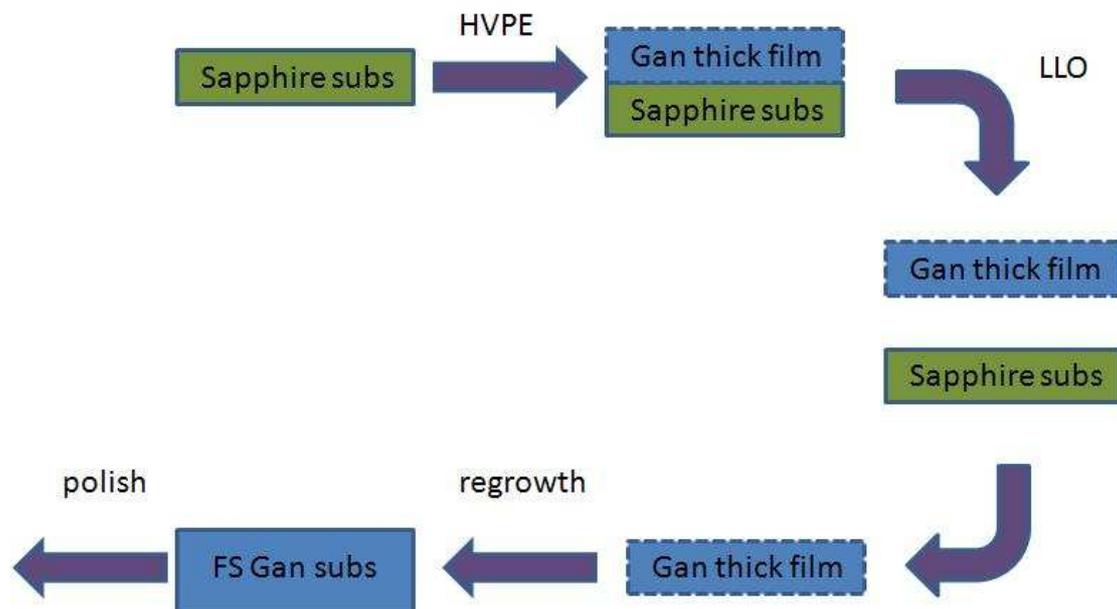
雖然經由以下反應式



三氯化鎵也會與氨氣進行反應形成氮化鎵，但因為三氯化鎵在高溫下極為不穩定，故非形成氮化鎵的主要途徑。



3-1-3 獨立式氮化鎵基板製作流程



3-2 實驗步驟

3-2-1 實驗流程圖



3-2-2 實驗參數

在實驗進行中，有許多參數，當我們改變時常帶來表面粗糙度的變化，經不同參數的調變，利用粗糙度找出其趨勢，進而找出有利實驗的最佳化，使表面粗糙度降至理想值。

可調變之影響實驗結果參數包括：

磨盤材質

研磨拋光顆粒材質

研磨拋光顆粒尺寸

研磨拋光時間

施加的重量

磨盤轉速



3-2-3 研磨拋光材料

(1)在研磨過程中，我們所使用的材料包含：

(A) 研磨盤:銅盤、塑膠盤。

(B) 研磨液: 鑽石懸浮液(Diamond suspension) 為正越公司產品;

磨粒大小(particle size): $6\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 。

(2)在細拋過程中，我們所使用的材料包含：

(A) 拋光盤: 皮盤。(為不鏽鋼盤貼附拋光皮，白拋光皮)

(B) 拋光液: 二氧化矽拋光液 (SiO_2 slurry)

磨粒大小(particle size):150 nm

(3)在CMP過程中，我們所使用的材料包含：

(A) 拋光盤: 皮盤。(為不鏽鋼盤貼附拋光皮，白拋光皮)

(B) 拋光液: 二氧化矽拋光液 + 酸鹼液($\text{KOH}+\text{NaOCl}$ 或者 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7+\text{NaOCl}$)

磨粒大小(particle size):150 nm

(4)在FCMP過程中，我們所使用的材料包含：

(A) 拋光盤：皮盤。(為不鏽鋼盤貼附拋光皮，黑拋光皮)

(B) 拋光液：KOH+NaOCl 或者 $C_6H_8O_7+NaOCl$

3-3 化學機械研磨

3-3-1 化學機械研磨原理

所謂化學機械拋光，是使用與待磨物會產生化學反應的研磨粒子和液體進行研磨拋光，圖 3-2 為化學機械研磨機示意圖。

過程中這些反應，將研磨粒子以摻和加工液，進行拋光加工，當試片與研磨粒子的接觸點，局部因摩擦能量發生高溫、高壓，在接觸時間內，隨著兩者之間的相互影響產生反應。然後，這個反應部位由於摩擦力，而漸漸以微小單位量被去除，而進行作用。此刻研磨粒子和受拋物之間的接觸區域模式如圖3-3。

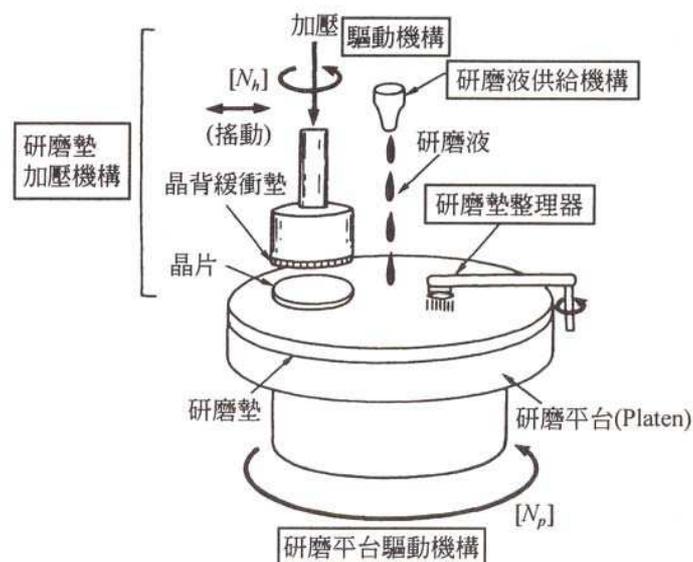


圖 3-2 化學機械拋光機平台構造示意圖[26]

使用各種研磨粒子。在使用較高硬度研磨粒子的場合，可以發現是較有效率的拋光加工。在對力學作用依存的拋光加工情況下，硬度小的研磨粒子加工時，其有效率地加工較低。然而 SiO_2 和酸鹼液之間化學反應，在使用研磨粒子的場合，對研磨粒子的硬度就沒有依存性存在，可以得到特別高的效率。

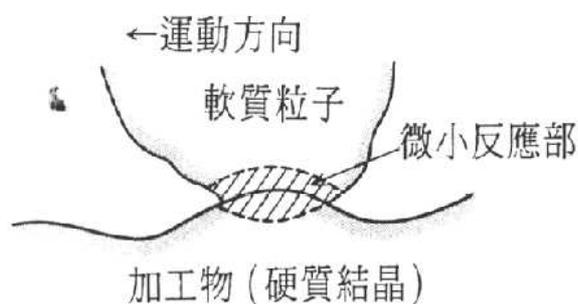


圖3-2 加工物-軟質粒子間的接觸模式

因此，在反應拋光做作用中，是可以使用比受拋物材料軟的研磨粒子。由於在接觸點研磨粒子側會變形，因此由於粒子的壓入、拉伸作用，所以不會造成刮痕或機械損傷層。另外，化學機械拋光法的主要特徵，是研磨粒子介於受拋物表面與拋光盤之間，施與表面過大的能量使研磨粒子變形破壞，而吸收能量，所以，不一定需要使用軟質的拋光盤。

3-3-2 研磨拋光機台介紹

本實驗使用之研磨機台為向正越公司購買之M-15機型，配有鑽石液噴灑系統、拋光液控制系統，搭配四種磨盤及真空治具和空壓機。

裝置簡單示意圖如圖3-4，各項實照如圖3-5所示。

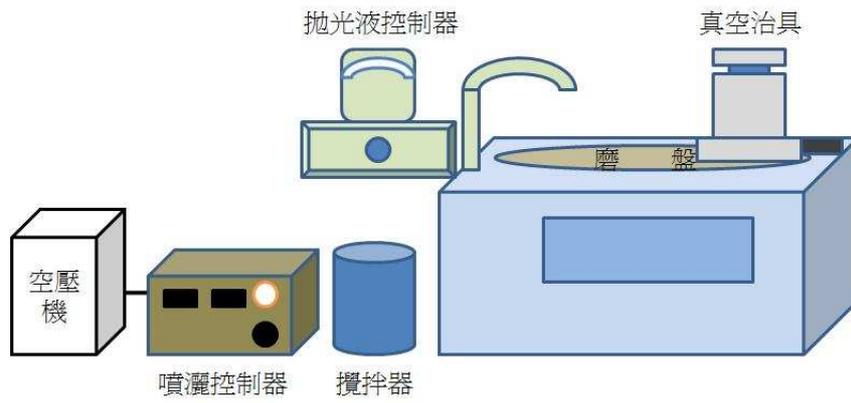


圖 3-4 研磨拋光機台裝置示意圖



圖 3-5(a)研磨拋光機主機台 (b)真空治具 (c)噴灑控制器 (d)拋光液控制系統

3-4 分析儀器介紹

3-4-1 原子力顯微鏡(AFM)

本實驗最主要用來判斷和觀察研磨拋光成果的量測機台，利用原子力顯微鏡去觀察試片的 2D 和 3D 形貌，及表面粗糙度，用來去初步判斷我們的實驗方向是否正確，因為我們對氮化鎵做研磨拋光最主要的目的，便是得到一個良好平整度的氮化鎵基板，以便接下來的後續製程。

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，原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)是由Binnig、Quate及Gerber於1986所發明，具有原子級解像能力，可應用於多種材料表面檢測，並能在真空、氣體或液體環境中操作，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。

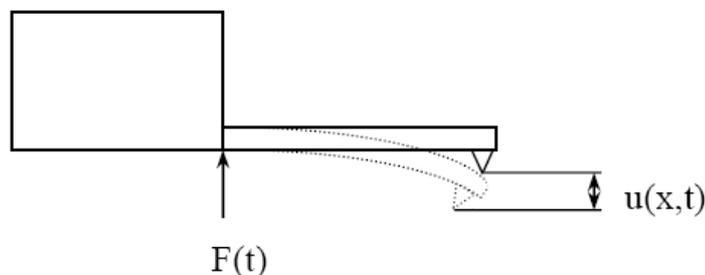


圖 3-6 AFM 動作示意圖

其探針是由針尖附在懸臂梁前端所組成，當探針尖端與樣品表面接觸

時，由於懸梁臂的彈性係數與原子間的作用力常數相當，因此針尖原子與樣品表面原子的作用力便會使探針在垂直方向移動，簡單的說就是樣品表面的高低起伏使探針做上下偏移，而藉著調整探針與樣品距離，便可在掃描過程中維持固定的原子力，此垂直微調距離，或簡稱為高度，便可當作二維函數儲存起來，也就是掃描區域的等原子力圖像，這通常對應於樣品的表面地形(surface topography)，一般稱為高度影像(height image)。

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

微懸臂樑振動的振幅較大，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，微懸臂樑的振幅會增加或衰減，利用壓電掃瞄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。

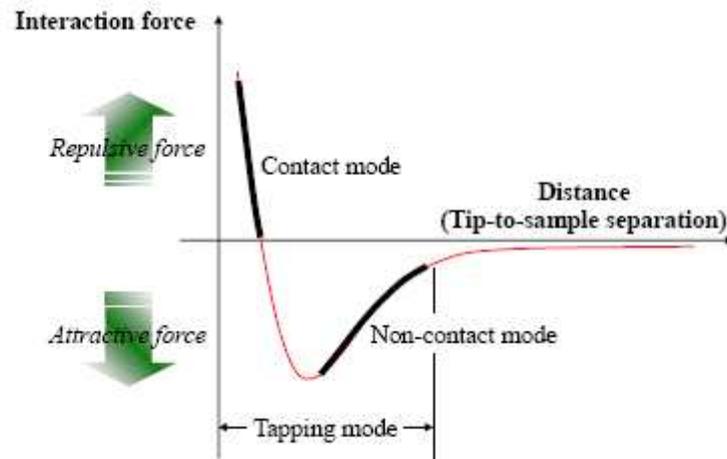


圖 3-7 探針與樣品距離之關係圖

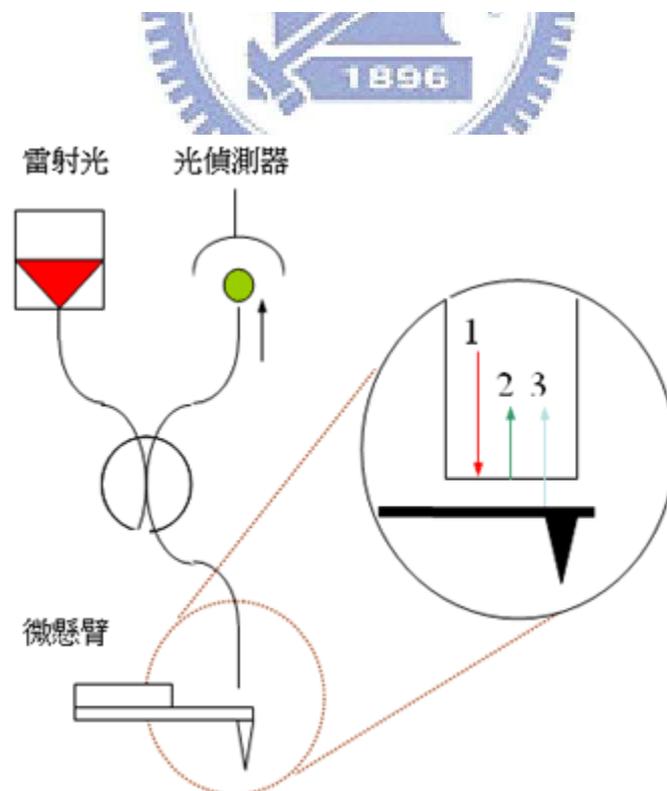


圖 3-8 偵測懸臂變形量基本原理示意圖

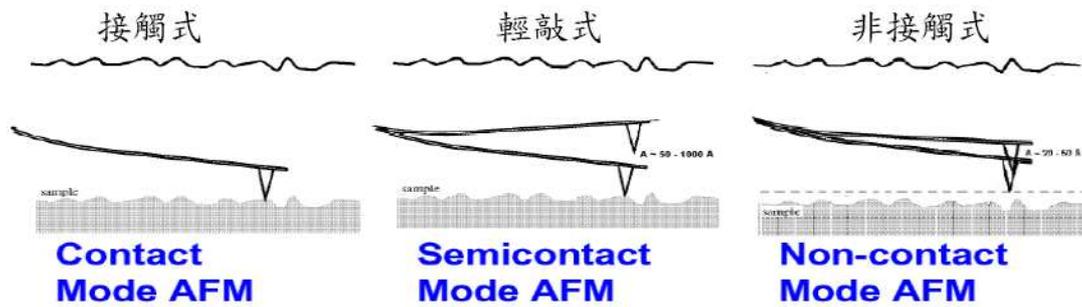


圖 3-9 三種 AFM 掃描模式

在此順便介紹，粗糙度(roughness)之定義

一般原子力顯微鏡所給出的表面粗糙度值，有以下3 ~ 4 個數值(在我們實驗數據中所討論的值皆以 R_q 表示之)：

- (1) 峰谷值 (peak-to-valley) PV 值或寫作 R_t 或 R_v ；

$$PV = R_t = R_v = h_{\max} - h_{\min}$$

其中， h_{\max} 、 h_{\min} 為最大峰高和最大谷深。

- (2) 均方差值 (root-mean-square) RMS 值或 R_q ；

$$rms = R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h_i^2}$$

其中， n 是在一個評定長度內取樣個數， $i = 1, 2, \dots, n$ 。

- (3) 算術平均值(average roughness) R_a ；

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |h_i|$$

3-4-2 光激發螢光光譜儀(PL)

藉由 PL 所量測結果，觀察 Yellow band 的變化，去推估試片受到研磨後表面的狀況，依照我們的推估 yellow band 在經過 FCMP 之後應當會跟未受到研磨拋光的情況差不多。

光激發螢光(Photoluminescence, PL) 光譜對於檢測發光半導體材料

的光特性是一個有力又無破壞的技術，而且藉由分析光激發螢光資料，可以由光譜中的特徵可以得知摻雜雜質種類、能隙大小、雜質活化能等等。從發光譜峰能量可以估算出化合物中的組成成分。光激發螢光，牽涉到一個由電磁(Electro-Magnetic) 輻射激發的系統，在分類上是屬於光學發光的技術。當入射光照射在試片上時，電子被升高至激發態，描繪如圖 3-11，典型的能帶躍遷過程。自從雷射可用來提供「足夠的功率激發適當的訊號」後，入射光典型地來自於雷射光源。當激態電子返回初始能態時，它會產生一個光子，也可能產生許多的聲子。由能量守恆，可將其表示下式。

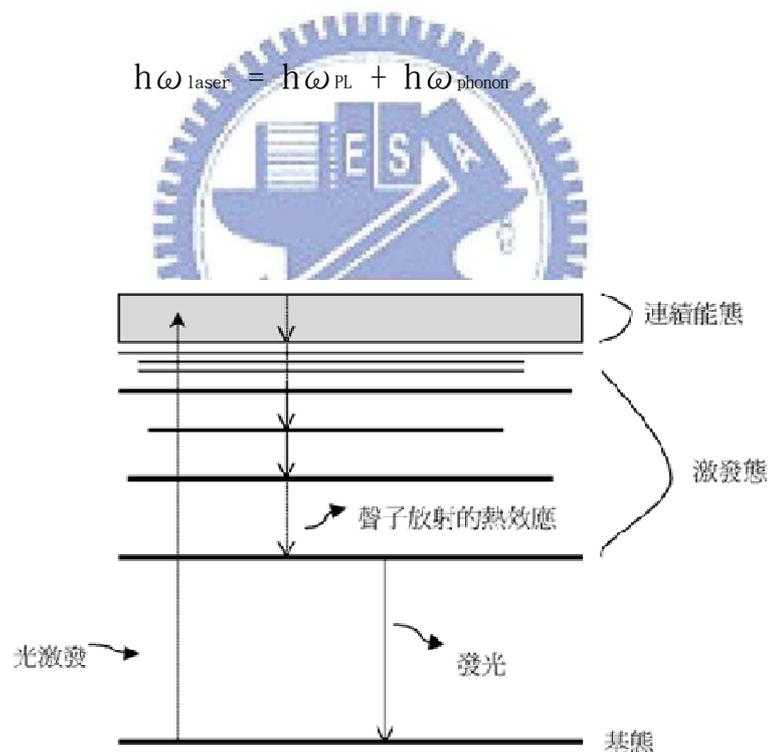


圖 3-10 電子躍遷圖

常見的光激發螢光系統，如圖3-11所示，所使用的激發光源為連續藍光氦鎘雷射(He-Cd Laser)，主要波長為325nm，為一無特殊極化方向之多模態雷射，平均輸出功率為30mW，雷射光經由三面雷射反射鏡的反射後，以焦距為5公分的聚焦透鏡，正向聚焦到樣品上，經聚焦後的光點直徑約

為0.3mm，樣品表面的功率密度可達 $21\text{W}/\text{cm}^2$ ，樣品被激發出的螢光同樣藉著此聚焦透鏡收光，與光譜儀入光口前的另一個焦距為15公分的聚焦透鏡，形成共焦的光學路徑。收光所使用的光譜儀內含三種光柵，其每毫米上的條紋密度分別為1200、1800、300 條，由於條紋密度為1200 的光柵較適用於藍光的量測範圍，所以在此採用條紋密度1200 的光柵來量測實驗。為避免雷射被透鏡反射後的反射光直接入射到光譜儀中，並在光譜儀入光口處放置一濾鏡，將波長為360nm 以下的光全部濾除，而光譜儀的出光口處採用電荷耦合元件(Charge Couple Device, CCD) 來當光偵測器。

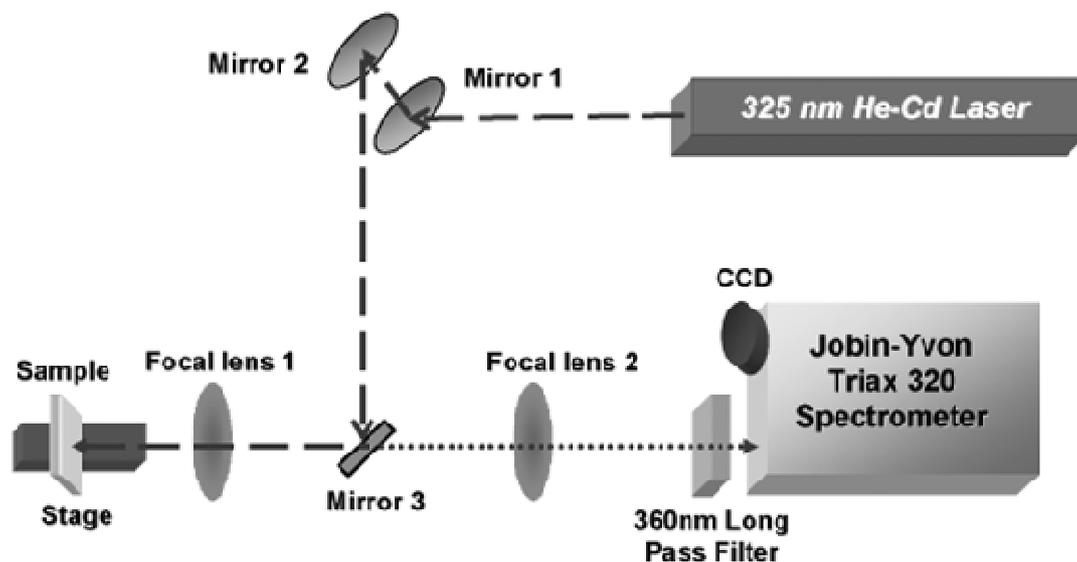


圖 3-11 PL 系統示意圖

3-4-3 X 光繞射分析儀(XRD)

藉由 XRD 的分析，我們去觀察試片受到研磨拋光前後的半高寬變化，如果做完 FCMP 之後的半高寬能夠和未做研磨拋光之前差異不大，那麼表示我們對試片表面的晶格破壞已降到最低。

單晶繞射分析儀的構造大致上可分為 X 光光源、電源產生器、測向旋轉裝置、X 光射線偵測器及電腦自動控制等部份。側向旋轉裝置主要有三軸旋轉機制，可以利用三個方向的旋轉到各晶格面(hkl)的法線向量(n_{hkl})是與入射光及繞射光在同一平面上(滿足第一個條件)。X 光射線偵測器的位置，必須設計一個與 ω 軸共圓心的 2θ 環。每當 ω 軸旋轉 θ 角時，偵測器就必須旋轉 2θ 的角度。電荷偶極偵測器 (CCD) 是利用金屬氧化半導體電容物質造成電荷儲存的能力，X 光光子經由鈹窗進入，經由尖錐光纖聚焦而傳送到 CCD 晶片中。在 CCD 晶片中，光子就轉換成電子訊號儲存起來。最後的曝光過程中，CCD 晶片區域內的電荷就會被依序讀出、處理，並顯示出來，其好處是收集數據速度快，且測向裝置不再需要三個軸，單軸或是雙軸均可。

X 射線的波長在 10^{-8} cm (1\AA) 附近，穿透力大，空間解析度高。利用此光源可以做各種的分析，小至分子中原子的距離、鍵結型態，大至人體各部位的透視，可廣泛應用於材料結晶構造鑑定、醫學及非破壞檢測實務上。由於在材料晶體中，各結晶面間的距離與 X 光的波長的數量級相當，當 X 光源照射在一組平行結晶面 (hkl) 上時，兩鄰近面在入射及繞射光之光程差為波長的整數倍時，會呈現加乘效應，即符合布拉格公式 (Bragg's law)

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

的關係；其中， d 為鄰近平行結晶面 (hkl) 兩平行面間的距離， θ 為入射光與平面的夾角， λ 為 X 光源的波長， n 為任意整數。圖 3-12 是一個單晶繞射的示意簡圖。當光程差是 λ 的整數倍時，呈現加成效應；而若光程差非 λ 之整數倍時，視為削減效應。由此，可預期繞射峰另在特定的 θ 產生。為滿足 Bragg 繞射公式，必須滿足下列兩個條件。第一、入射光、繞射光

與晶體平行面之法線這三個向量需在同一平面。第二、欲測面的法線平分入射光與繞射光的夾角。

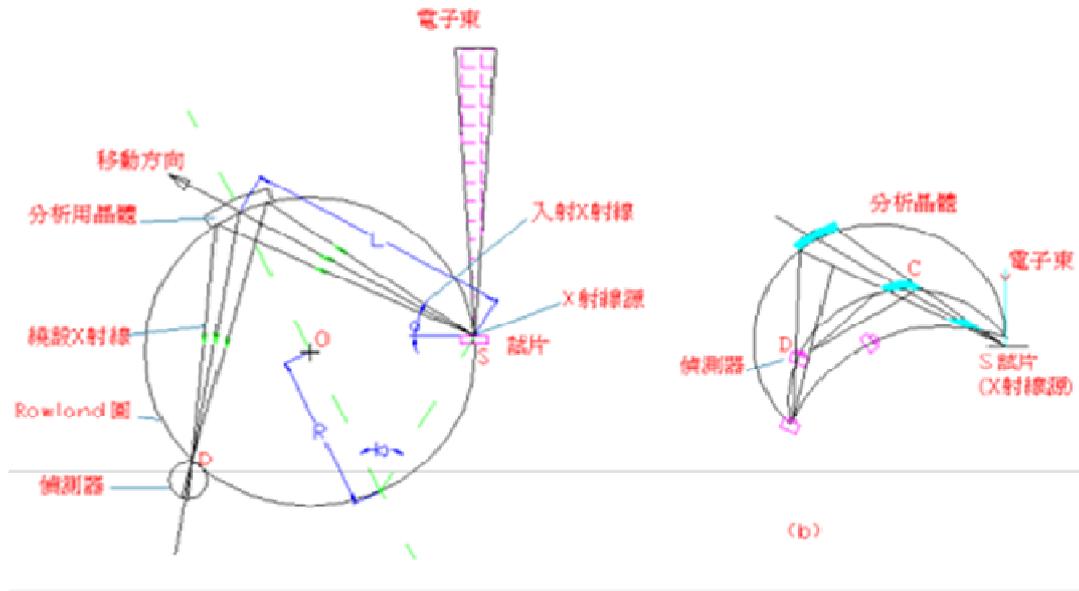


圖 3-12 單晶繞射的示意簡圖

近年來，薄膜材料的應用更為廣泛，對其性質之要求也日益嚴格，如何在製造過程中即能精確控制薄膜成長的條件，以保持薄膜性質的穩定與可靠，成為薄膜製程技術上努力的目標。此外，在界面化學的研究方面，要瞭解界面上的化學反應機構，亦須探討界面薄層在反應過程中的結構變化。由於 X 光繞射分析的條件幾乎不受到環境的限制，可以在各種不同的環境下進行測試工作，因此，結合低掠角 X 光繞射技術，在薄膜製造或是界面反應過程中即時進行分析測試的方式，乃逐漸受到重視。另一方面，由於同步輻射技術的發展與應用，使能獲得具有極佳平行性與高強度的 X 光光源，以及其波長的多重選擇性，使得在進行低掠角 X 光繞射測試時，能更精確地控制光源之入射角，獲得更清晰的繞射訊號，進而提高測量結

果的準確性。總之，在薄膜結構的分析方面，低掠角 X 光入射法的應用實為一簡單有力的分析利器。



第四章 實驗結果與討論

4-1 移除率(Remove rate)的量測

由於本實驗最終的目的是要製作出可以提供未來再 MOCVD 上磊晶之獨立式氮化鎵基板，而本實驗室之磊晶機台 HVPE 所成長出之氮化鎵厚膜及獨立式氮化鎵在厚度方面有著明顯的差距，且表面會產生魚鱗狀之紋路，因此首先我們先預估在研磨過程(粗磨、中磨)中，研磨機台對樣本在這兩階段之移除率，以便消除在 HVPE 成長過程中所產生之厚度差，且進而推估所對應產生應變層的厚度，以便在後續步驟如化學機械拋光的過程中，將應變層移除。

在本實驗中，各步驟中之氮化鎵厚膜厚度變化以粗磨及中磨變化較為顯著，因此搭配膜厚計來推估在不同的轉速及不同壓重下，我們在這兩步驟中的移除率。

首先，我們利用 Sample 1，在粗磨中利用不同轉速，在固定時間、壓重下，使用膜厚計觀察粗磨前後的厚度變化，推估粗磨中在不同轉速下，粗磨對氮化鎵之移除率(remove rate)，結果如表 4-1、圖 4-1 所示。

轉速(rpm)	15	20	25	30	35	40
時間(min)	20	20	20	20	20	20
壓重(kg)	0	0	0	0	0	0
平均磨去厚度(um)	8	9.3	13	17.7	20.3	21.5
移除率(um/h)	24	27.9	39	53.1	60.9	64.5

表 4-1 粗磨下 Sample 1 在不同轉速下之變化

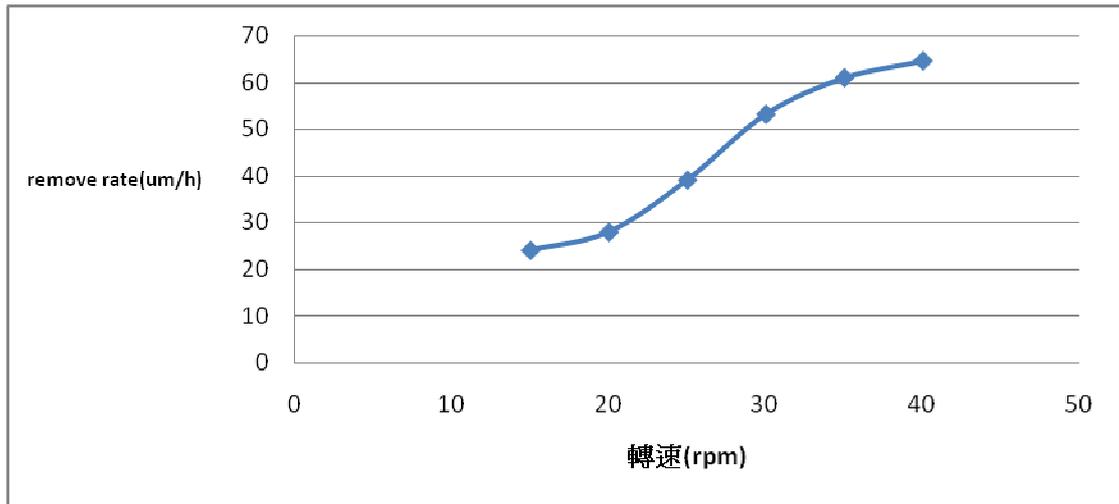


圖 4-1 粗磨下 Sample 1 在 20 分鐘內不同轉速下之移除率

利用 Sample 2 在經過粗磨後，因為中磨之移除率估計遠比出磨來得低，所以這部分多增加了壓重部分做討論，在固定時間下討論不同轉速同壓重下的兩種情況，配合膜厚計觀察兩種情況下的厚度變化，進而推估這兩種狀況下的移除率：

(a) 固定轉速 20rpm 下不同壓重，結果如表 4-2 及圖 4-2 所示。

轉速(rpm)	20	20	20
時間(min)	20	20	20
壓重(kg)	0	2	3
平均磨去厚度(um)	0.8	1.1	1.3
Remove rate(um/hr)	2.4	3.3	3.9

表 4-2 中磨 Sample 2 在不同壓重下之變化

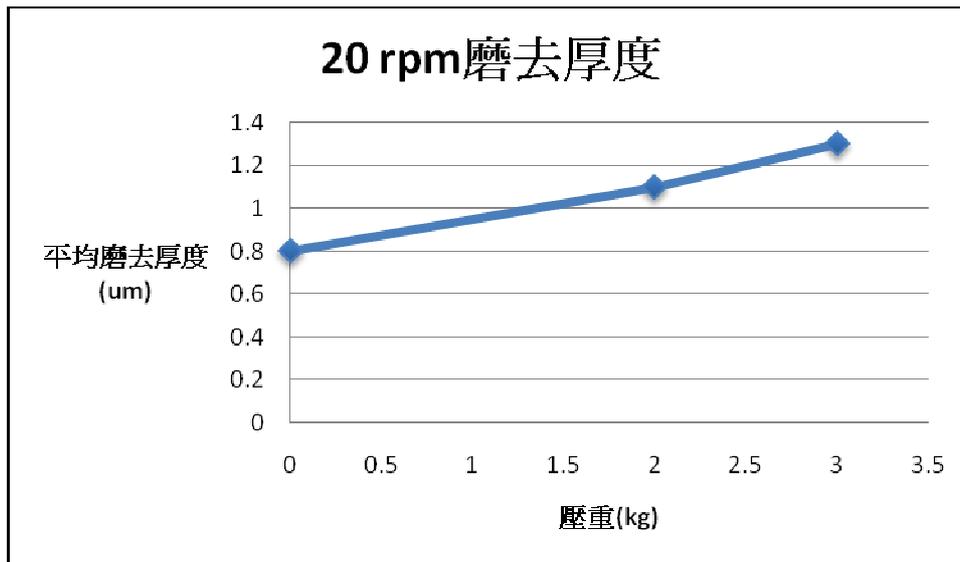


圖 4-2 20rpm 下 Sample 2 在 10 分鐘內不同壓重下之磨去厚度

(b) 固定轉速 30rpm 下不同壓重，結果如表 4-3 及圖 4-3 所示。

轉速(rpm)	30	30	30
時間(min)	20	20	20
壓重(kg)	0	2	3
平均磨去厚度(um)	1.1	2.8	3.3
Remove rate(um/hr)	3.3	8.4	9.9

表 4-3 中磨 Sample 2 在不同壓重下之變化

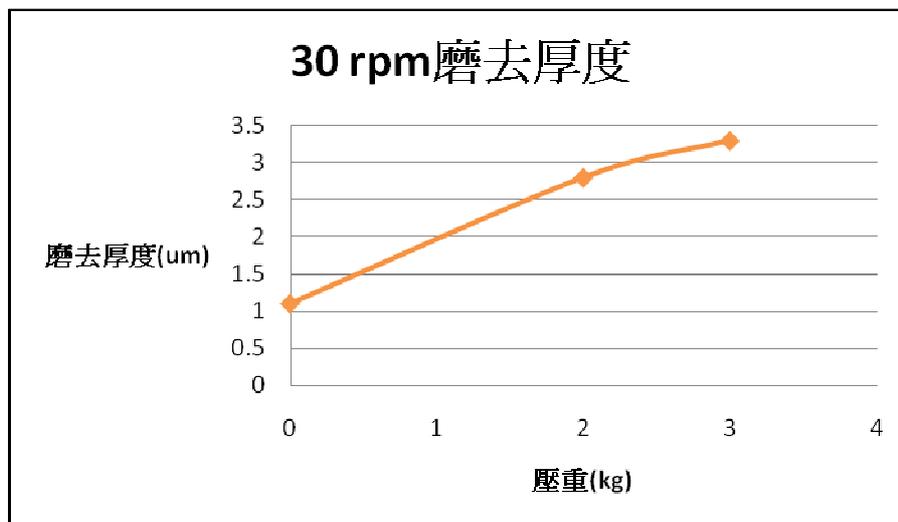


圖 4-3 30rpm 下 Sample 2 在 10 分鐘內不同壓重下之磨去厚度

將(a)(b)成果整合之後比較其移除率，統計中磨對氮化鎳移除之成效，以做後續步驟之參考。結果如圖 4-4 所示。

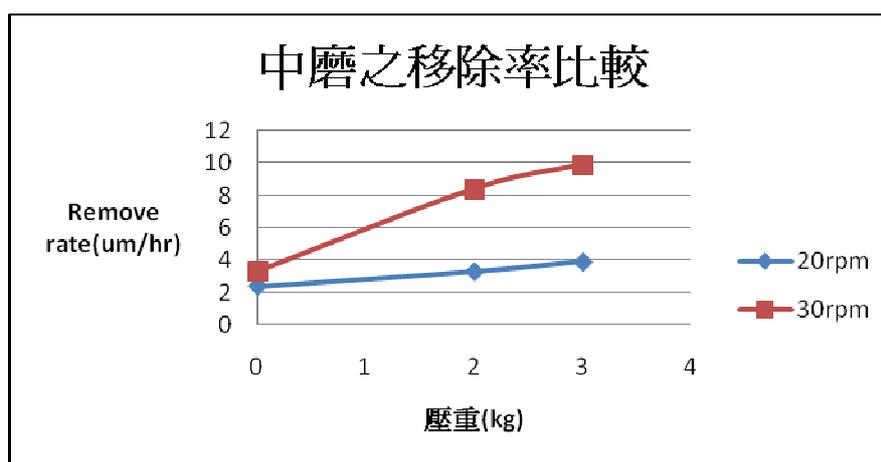


圖 4-4 中磨下 Sample 2 在 10 分鐘內不同壓重之移除率

4-2 機械研磨之結果與討論

在介紹完整個對氮化鎳表面研磨拋光實驗的流程及參數後，接著將不同的步驟及實驗參數，及其所得的實驗結果做討論及分析：

4-2-1 各項研磨後表面形貌之影響

由於由本實驗室 HVPE 機台所成長的氮化鎳厚膜會出現許多不利於後續製程成長的狀況例如：有魚鱗紋路、厚度不均、再成長時的邊緣效應及

翹曲效應等。首先我們便先利用粗磨對氮化鎵表面進行初步的改善，因此利用移除率來推測粗磨所需要的時間，便可以方便吾人對第一步驟粗磨的時間掌控，接著利用肉眼觀察是否已將氮化鎵表面的魚鱗紋全數移除，亦可利用來判斷在粗磨部分是否已進行完畢。

實驗初期，我們常會發現在粗磨這步驟經常會使我們的試片產生破裂，由其是當試片其邊緣效應及翹曲狀況嚴重時，粗磨部分常會因此而造成試片受到破壞，其中邊緣效應會因為在研磨剛開始時，只有小面積會接觸到磨盤而造成試片小面積受到極大壓力，而使得試片由那些小面積的邊緣效應處產生缺陷進而造成試片的破裂，而翹曲情況則會使得我們將試片固定在石英板時或者在利用真空治具進行研磨時因為重量因素而使得試片斷裂，經由不斷多方的嘗試我們已可以初步克服這兩個狀況造成的問題以保試片的完整性，以便後續接下來的實驗進行，也對製做整片性的氮化鎵基板有了好的起步。

在整個實驗過程中，我們利用原子力顯微鏡作為測量氮化鎵表面粗糙度的工具，做為初步判斷研磨拋光的依據，因此在每個步驟跟調變不同參數時，我們皆會使用原子力顯微鏡來觀察氮化鎵的表面形貌及其粗糙度，觀察每步驟的變化用以調整我們在各步驟中的一些參數，以求有較好的結果。

首先我們利用 6 μ m 鑽石顆粒研磨液配合銅磨盤進行粗磨，起初先以低轉速進行研磨，避免表面受力過大造成試片的損壞或破裂，經過一段時間後，我們將轉速固定在 30rpm，先經過我們所推估的所需時間的研磨後，觀察其表面是否達到我們所需標準，如未達成果將再延長粗磨的時間，因為粗磨這個步驟我們主要目的是為了初步拋平氮化鎵的表面，所以在時間的掌握上，多以計算能夠拋平表面為基準。

Sample 3 在經過粗磨的平整化後，我們利用原子力顯微鏡去觀察表面

形貌及粗糙度，並且拍 PL 去觀察研磨後的狀況。參數如表 4-4 結果如圖 4-5(a)(b)、圖 4-6 所示。由 AFM 得知經過粗磨之後，表面的粗糙度大約為 41.75nm(10um X 10um)、92.62nm(30um X 30um)，在 PL 圖中可觀察到經過粗磨之後，Yellow band 跟一般未粗磨之前比較有顯著的變大。

	粗磨(6um diamond + copper plate)		
轉速(rpm)	20	25	30
時間(min)	5	5	60
壓重(kg)	0	0	0

表 4-4 Sample 3 粗磨的時間及參數

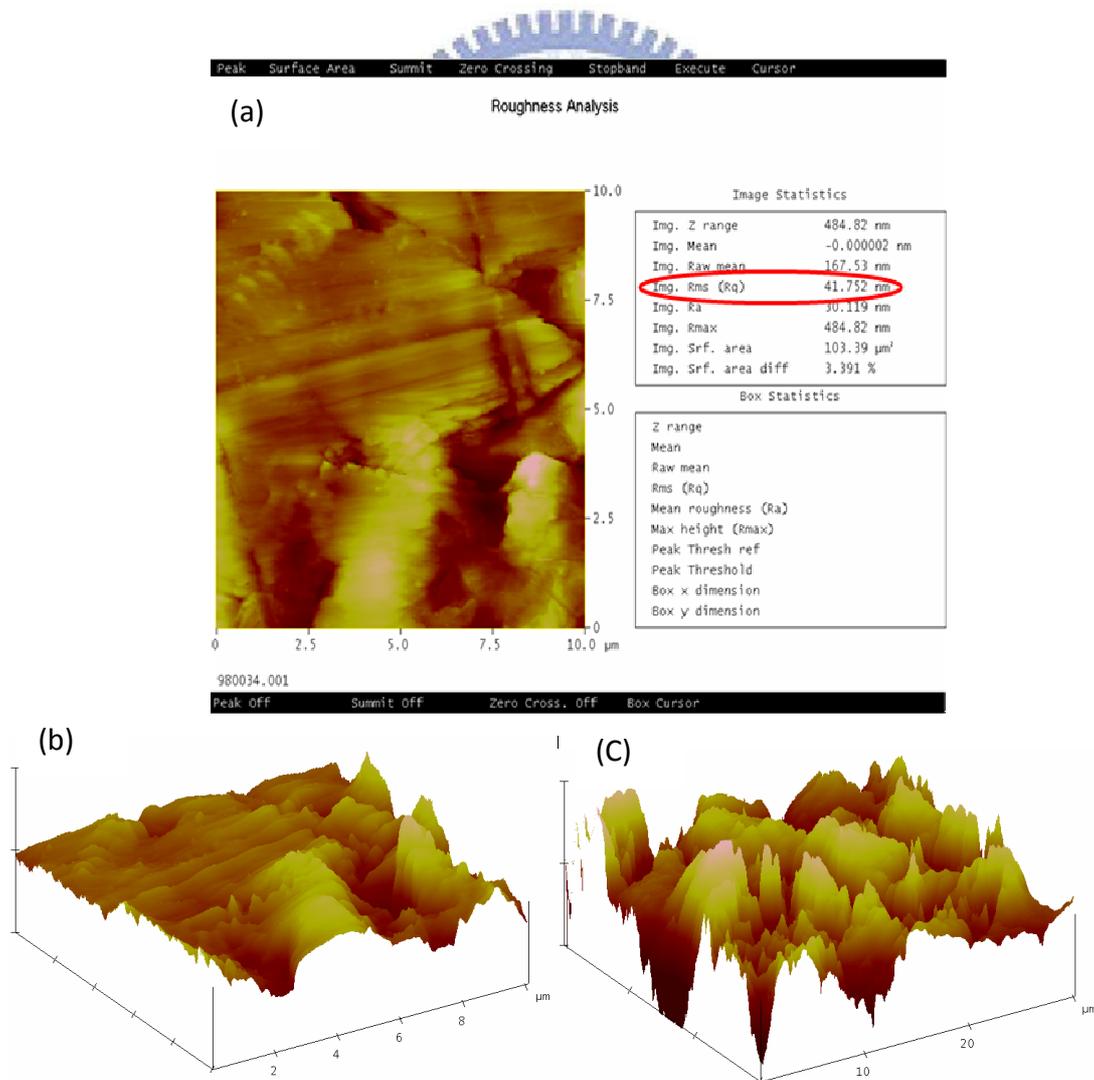


圖 4-5 AFM 圖(a) 10X10um 2D 及粗糙度(b) 10X10um 3D 圖(c) 30X30um 3D 圖

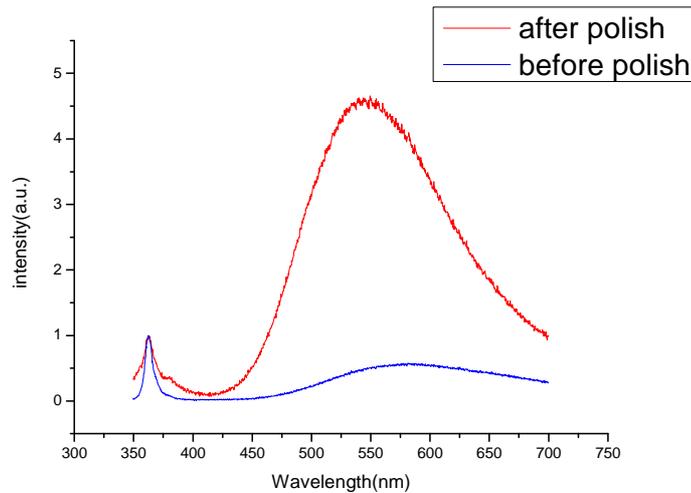


圖 4-6 粗磨前後 PL 比較

在經過粗磨研磨後，雖然可以成功的將氮化鎵表面的厚度差去除，或者為再成長之後的氮化鎵除去邊緣效應，且成功的將表面的魚鱗紋去除掉，也可以初步改善因為膨脹系數不同造成的翹曲像現，但觀察原子力顯微鏡及 PL 可發現，試片在經由粗磨之後它的表面形貌非常的糟糕，可以觀察到鑽石顆粒跟銅磨盤在研磨時對氮化鎵表面造成的破壞，表面形貌平整度非常的粗糙，Yellow band 也非常的明顯，所以我們需要利用後面步驟來改善氮化鎵的表面。

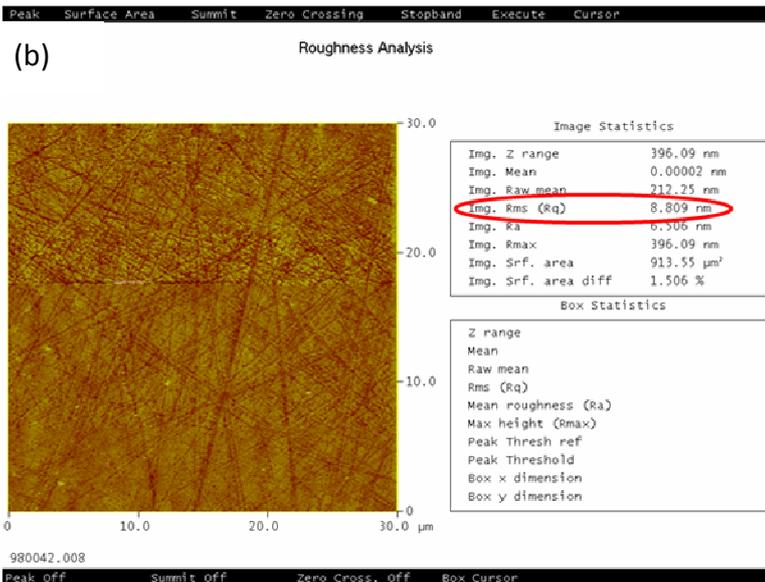
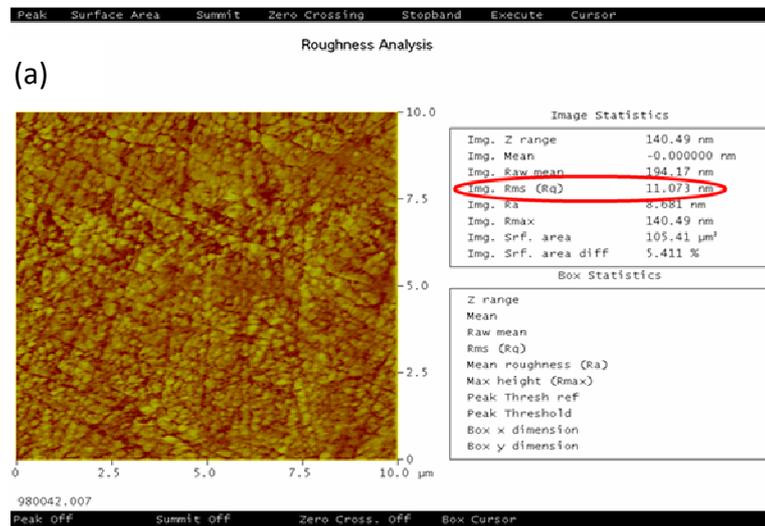
經過粗磨後我們利用 2 μ m 鑽石顆粒研磨液配上膠盤進行中磨，由原子力顯微鏡觀察得知，經過粗磨後我們的試片表面的粗糙程度其實還蠻大的，所以在中磨這步驟我們起步還是先採用低轉速來進行，在維持試片完整度方面會有比較好的效果，一樣在經過一段時間後，我們將轉速固定在 30rpm 到中磨這個步驟完成。

Sample 4 在經過粗磨的平整化後，接著進行中磨，最後我們利用原子力顯微鏡去觀察表面形貌及粗糙度，去觀察研磨後的狀況。參數如表 4-5 結果如圖 4-7(a)(b)(c)(d)所示，表面的粗糙度為 11.07nm(10X 10 μ m)、

8.8nm(30 X 30um)

	粗磨(6um diamond + copper plate)			中磨(2um diamond + 膠盤)			
轉速(rpm)	20	25	30	20	25	30	30
時間(min)	5	5	60	5	5	30	10
壓重(kg)	0	0	0	0	0	0	0

表 4-5 Sample 4 粗磨及中磨的時間及參數



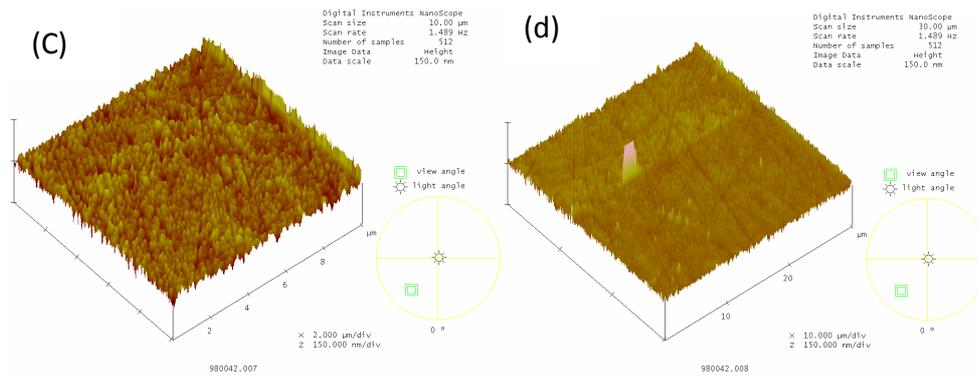


圖 4-7 AFM 圖(a)10X10um 2D 及粗糙度(b) 30X30um 2D 及粗糙度
(c)10X10um 3D 圖(c)30X30um 3D 圖

我們觀察中磨之後的成果後發現，在 AFM 圖中 30 X 30um 的 RMS 8.8nm 較 10X 10um 的 11.07nm 來的小，推測大概原因來自於利用上列參數的中磨的對表面的 RMS 結果大約就在這數值附近了，在做較小面積時卻因為剛好該處較為粗糙所以所得知數值較大，同時我們利用 AFM 觀察刮痕的深度大約在 10 nm 左右。

經過粗磨跟中磨後，我們接著進行 MP 的最後一個步驟，細拋。利用 150nm 顆粒大小的 SiO₂ 拋光液加上皮盤，在進行此步驟我們起步依然先採用低轉速來進行，在維持試片完整度方面會有比較好的效果，一樣在經過一段時間後，我們將轉速固定在 30rpm 到細拋這個步驟完成，不過值得注意的是，在細拋這個這個步驟中，我們還需要注意拋光液的流速跟磨盤轉速以及所壓重量之間的控制，我們曾經因為參數沒控制好而導致試片脫落造成實驗失敗。

Sample 5 在經過粗磨及中磨的平整化後，接著進行細拋步驟，然後我們利用原子力顯微鏡去觀察表面形貌及粗糙度，去了解研磨後的狀況。參數如表 4-6 結果如圖 4-8(a)(b)(c)所示。由 AFM 得知經過粗磨之後，表面的粗糙度大約為 2.47nm(10X 10um)、5.07nm(30 X 30um)

	粗磨	中磨	細拋(150nm SiO ₂ + 皮盤)		
轉速(rpm)			20	25	30
時間(min)	70	50	10	30	80
壓重(kg)	0	0	0	0	0

表 4-5 Sample 5 粗磨、中磨及細拋的時間及參數

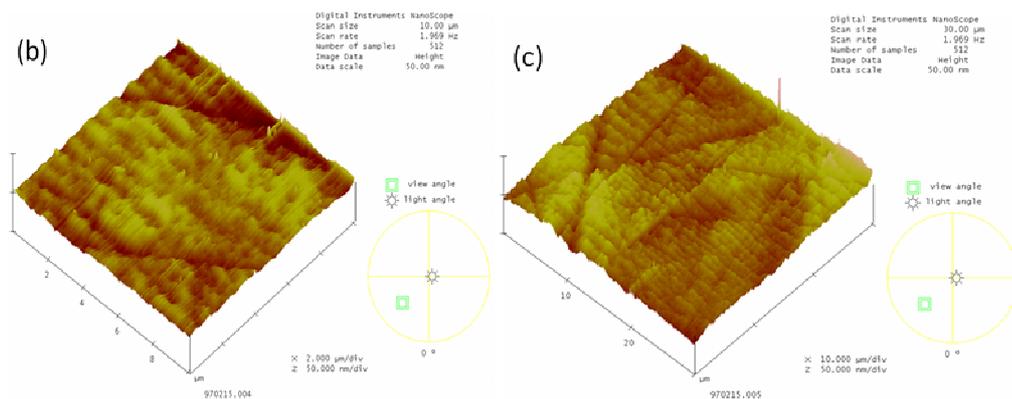
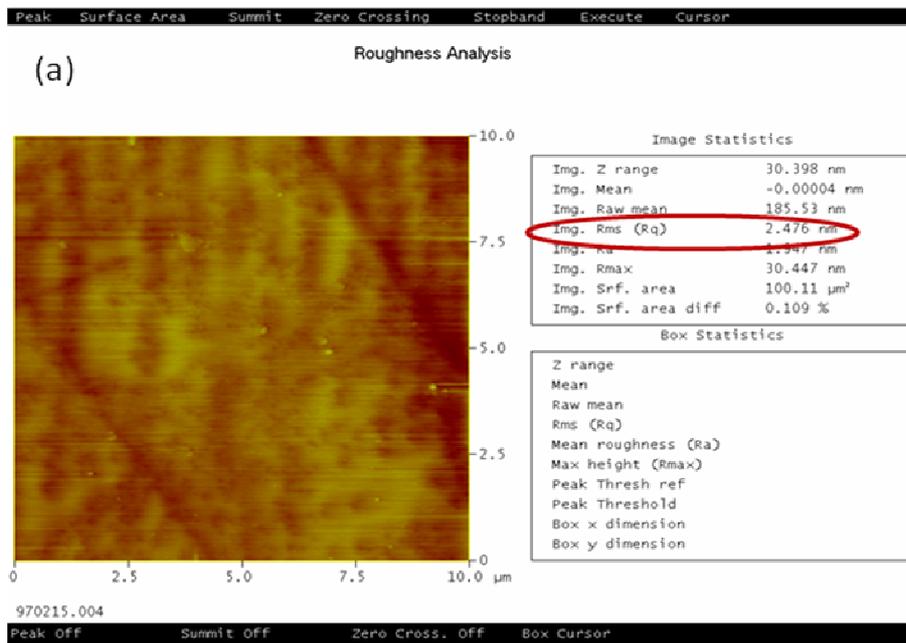


圖 4-8 AFM 圖(a) 10X10um 2D 及粗糙度(b) 10X10um 3D 圖
(c) 30X30um 3D 圖

觀察細拋之後的成果後發現，10X 10um 的由中磨的 RMS 8.8nm 降到

了 2.47nm，經過這些步驟推測粗磨 RMS~50nm 經過中磨之後 RMS~10nm 細拋之後 RMS~3nm，結果如圖 4-9 所示，而利用 AFM 觀察做完細拋後刮痕的深度大約在 2~3 nm 左右。這結果我們並不滿意，加上觀察其表面形貌，可以發現刮痕可區分成較深的跟較淺的兩部分，而 RMS 沒辦法往下降，較深的部分刮痕，推測來自於粗磨及中磨所造成的刮痕沒辦法消除，而較淺的部份則是在細拋時形成的，所以我們將針對這個部分在下個章節進行討論與改善。

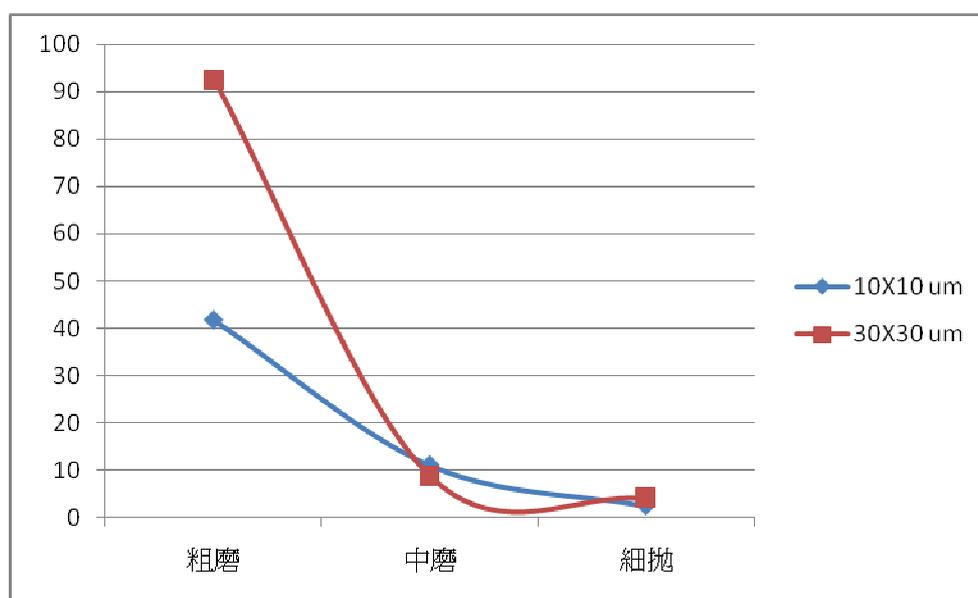


圖 4-9 粗中拋 RMS 比較圖

4-2-2 壓力及時間對研磨表面之影響

在上個章節中，我們粗略地進行了在 MP 部分的整個流程，發現結果並尚未達到我們理想需求，所以首先我們先試著只拉長細拋的時間，希望藉此最後的 RMS 能夠稍微改善，但結果並不如預其中得到改善，參數結果如表 4-6、圖 4-10 所示。

	粗磨	中磨	細拋
時間(min)	70	50	240
壓重(kg)	0	0	0

表 4-6 Sample 6 粗磨、中磨及細拋的時間及參數

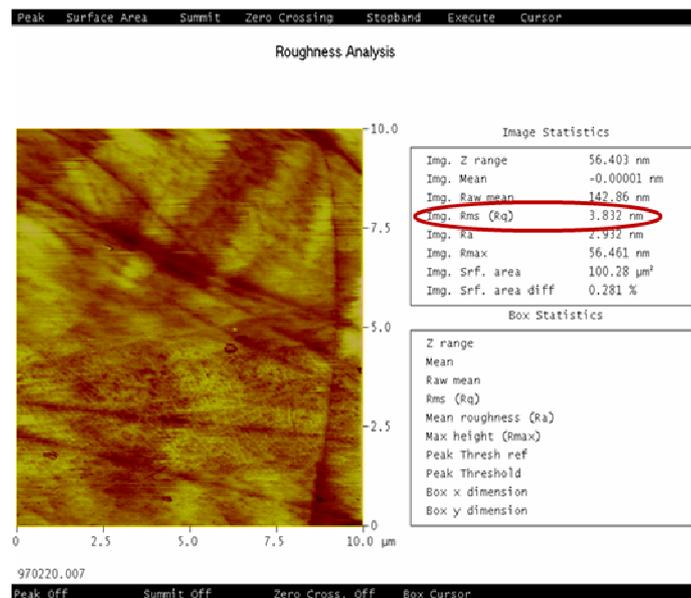


圖 4-10 10X10um 2D 及粗糙度 AFM 圖

由上面 Sample 6 結果得知光只是在細拋部分拉長細拋時間，對於氮化鎵的表面 RMS 並沒有很明顯的改善，相反的還可能因為細拋部分拉長時間反而造成 SiO₂ 顆粒在表面上留下更多的小刮痕，而在之前的粗中兩步驟所造成較深的刮痕也沒有多大的消除。

為了得到更好的結果，探討之前 Sample 3-5 的結果，由 AFM 圖我們發現氮化鎵表面 RMS 在中磨步驟有很大的改善，因此，所以我們又針對中磨部分做較佳化的處理，希望粗磨跟中磨所造成的刮痕能夠先受到較好的改善，而這部分我們選擇利用加重來加強中磨的拋移速率藉以改善氮化鎵的表面狀況，首先我們利用 Sample 7 在經過粗磨後在中磨部分加重 2kg 來測試是否有改善的現象並跟之前 Sample 4 做比較，我們在 Sample 7 發現

參數的改變能有效的將 RMS 在中磨這部分再往下降，所以也導致我們進行後面步驟時都會進行類似的程序。結果如圖 4-11、表 4-7 所示。

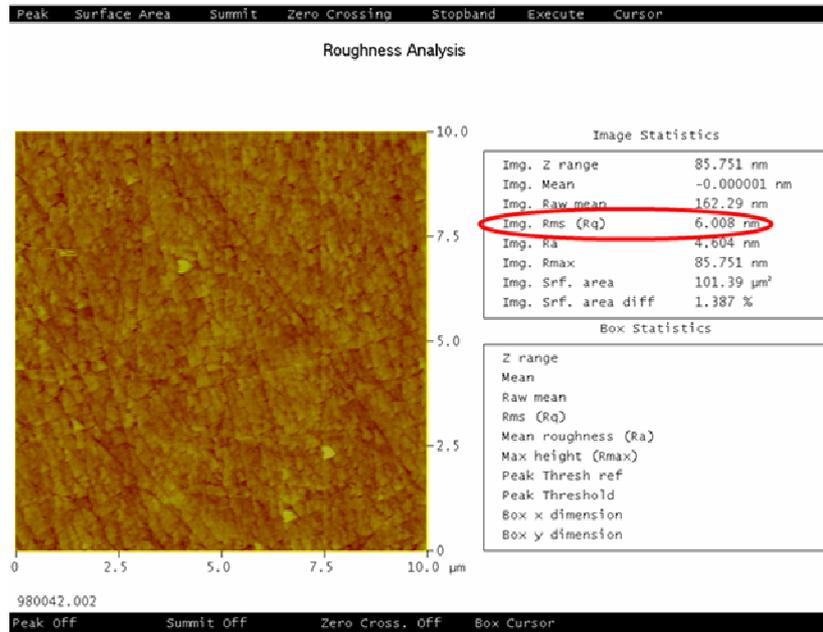


圖 4-11 Sample 7 10X10um 2D 及粗糙度 AFM 圖

	Sample 4	Sample 7
10X10um RMS(nm)	11.07	6.0
30X30um RMS(nm)	8.8	7.74

表 4-7 Sample 6、7 經過粗中磨後的 RMS 比較

接著我們利用中磨在研磨不同時間下，而壓重同是 2 kg 轉速固定在 30rpm 下，利用原子力顯微鏡去觀察氮化鎳表面粗糙度和表面形貌的變化，結果如表 4-8 及圖 4-12 所示。由結果明顯可以觀察出在做完粗磨時 10X10um RMS 為 41 nm 隨著時間，降到了 5.8 nm。

時間(min)	0	30	45	60
加重(kg)		2	2	2
10X10um RMS(nm)	41.75	20.61	7.31	5.8

表 4-8 中磨隨時間變化其 RMS 比較

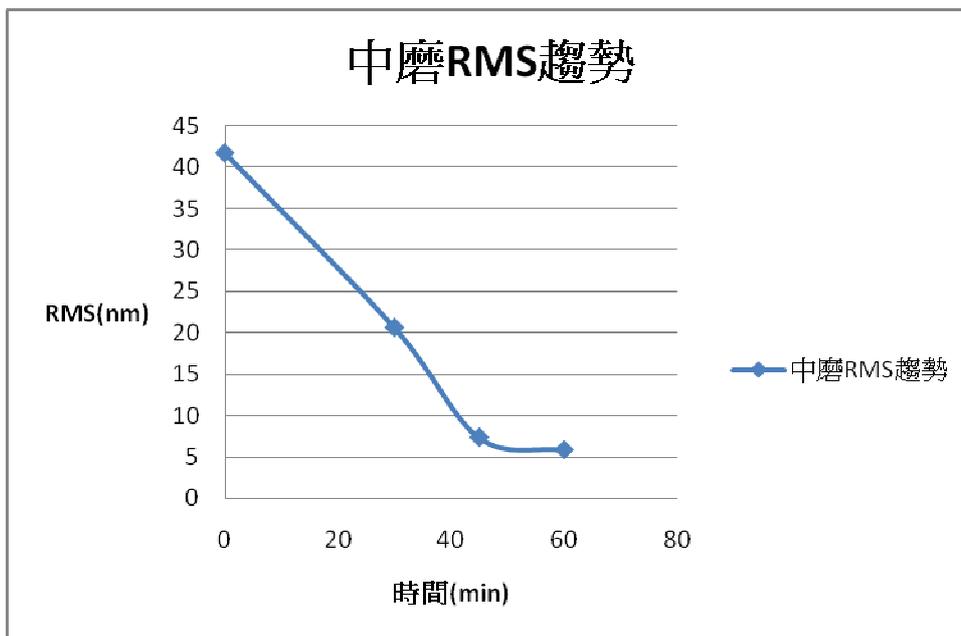


圖 4-12 中磨隨時間變化其 RMS 比較

由上列結果得知加重中磨在經過四十五分鐘～六十分鐘這區段有很明顯的趨緩現象，我們覺得這意味著中磨在這階段上已經階段性的達到了一定的效果，加上由文獻得知在研磨藍寶石基板石，他們發現過多時間的研磨會使得粗糙度再度變差，因為在超過時間後會再造成新的破壞層如圖 4-13 所示[4]，所以為了避免對試片造成不必要的傷害，所以我們後續實驗在中磨這部分後來大多都抓在六十分鐘這個階段。

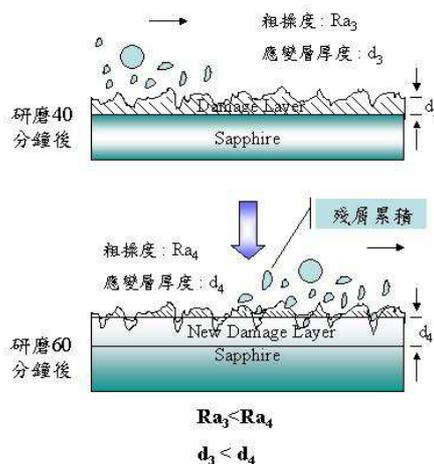


圖4-13磨屑殘留，造成新刮痕及新的機械損傷層

資料來源：李志宏，「磊晶用藍寶石晶圓表面超拋光製程之研究」

後來我們也試著做一系列的比較，去驗證壓重對我們整個表面的影響，例如在做完粗磨，加重中磨後，細拋壓不壓重對氮化鎳表面 RMS 有沒有影響，結果如我們所預測，在細拋部分做壓重有比較好的粗糙度，然後討論在這系列比較如表 4-9 所示。

	粗磨		中磨		細拋		30X30um RMS	10X10um RMS
時間	40	30	15	40	75		7.7	5.9
壓重	0	2	0	2	0			
時間	150	10	50		120		5.07	2.4
壓重	0	2	0		0			
時間	40	30	50		240		5.47	3.82
壓重	0	2	0		0			
時間	40	30	15	40	15	60	4.5	2.7
壓重	0	2	0	2	0	2		
時間	120		100		180	40	3.4	2.2
壓重	0		0		0	2		

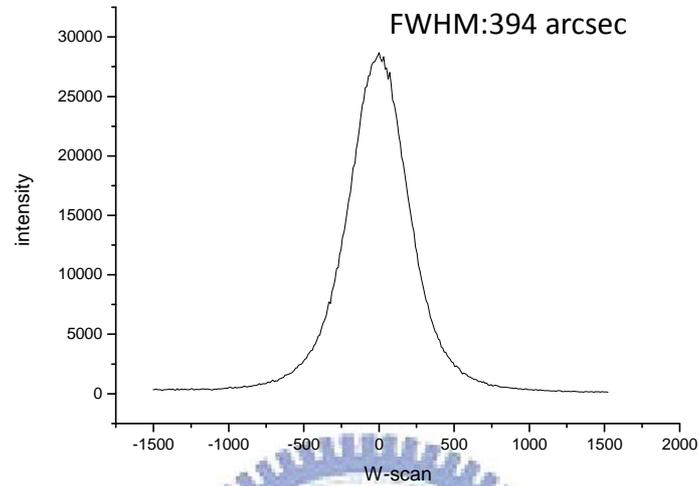
表 4-9 調變壓重跟時間參數比較

由這章節各實驗可發現，在沒壓重下需要較長的時間來改善氮化鎳表面的 RMS，若是利用壓重可以有效的縮短實驗的所需時間，一方面較省時，另一方面也可以減少我們的研磨液和拋光液的消耗，在這系列步驟中，我們預估在做完細拋部分降 RMS 降到大約 2~3 nm 接著就可以進行後續的步驟了。

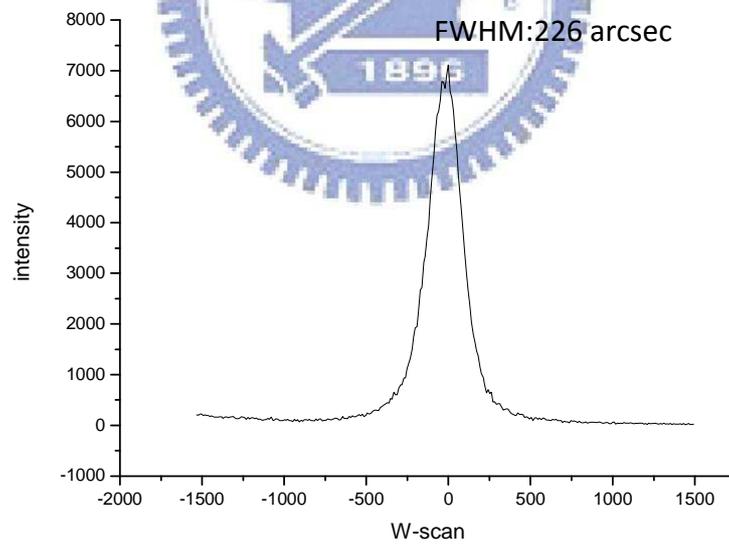
4-2-3 在完成機械研磨後的討論與比較

在經過粗磨、中磨跟細拋後，我們預期表面的粗糙度能夠降到 2 nm 左右，利用光學顯微鏡去觀察機械研磨部分的表面形貌，我們仍可觀察到因為這些步驟對表面造成的傷害，例如刮痕之類的，觀察 XRD 的半高寬我

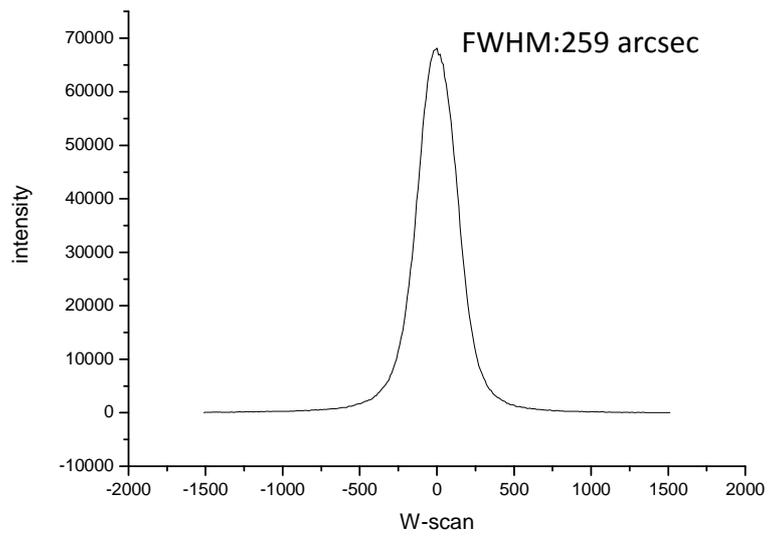
們也可大略得到一個趨勢，當同一個試片來源時隨著實驗的進行，氮化鎳的表面粗糙度改善時，我們得到的 XRD 半高寬直也會隨著縮小，如圖 4-14(a)(b)(c)所示，



(a)經過粗磨之後的 W-scan



(b)經過中磨之後的 W-scan



(C) 經過細拋之後的 W-scan

圖 4-14 各階段機械研磨 XRD 圖



4-3 化學機械研磨之結果與討論

在上個章節我們進行完機械研磨的步驟：粗磨、中磨及細拋，在這些步驟中，我們可以初步消除了因為 HVPE 機台進行再成長時，所出現的魚鱗紋、邊緣效應及翹曲效應等，而在經過最後一個步驟—細拋後，我們的氮化鎵表面粗糙度大約可以降為 2~3 nm，但對於能再長晶還有一段差距，於是我們接著進行化學機械研磨 (Chemical mechanical polishing - CMP) 及細微化學機械研磨 (Fine Chemical mechanical polishing - FCMP)，以希求有更好的粗糙度。

在所搭配的化學液中除了 $C_6H_8O_7$ 加上 $NaOCl$ [23] 之外，對於能夠對氮化鎵產生蝕刻能力的化學液如圖 4-15 所示 [27]，也在我們的考慮範圍之內，由圖表我們可以看到許多能對氮化鎵蝕刻的酸鹼液，其中包含濃度、反應溫度及其蝕刻面，因為我們在研磨過程中有施與壓力所以在反應上或許我們不需要那麼高的溫度及溶度，但是在選擇溶液上我們盡量避過會對氮化鎵蝕刻出固定的穩定面酸鹼液，我們比較需要的是沒有方向性的蝕刻能力，後來我們嘗試使用 KOH 來跟 $NaOCl$ 。

Chemical	Temperature (°C)	Etch rate ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Etching planes observed
Acetic acid (CH_3COOH)	30	<0.001	None
Hydrochloric acid (HCl)	50	<0.001	None
Nitric acid (HNO_3)	81	<0.001	None
Phosphoric acid (H_3PO_4)	108-195	0.013-3.2	$\{10\bar{1}2\}, \{10\bar{1}3\}$
Sulphuric acid (H_2SO_4)	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_2O	83	<0.001	None
10%-50% KOH in ethylene glycol ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$)	90-182	0.0015-1.3	$\{10\bar{1}0\}$
50% NaOH in H_2O	100	<0.001	None
20% NaOH in ethylene glycol	178	0.67-1.0	None

圖 4-15 能對 GaN 蝕刻之酸鹼液

4-3-1 CMP 對拋光表面影響討論

在進行完細拋之後，我們嘗試接著進行只用酸鹼液當做拋光液對 Sample 8 試片進行後續的實驗，但發現效果並不如我們想像中好，這個步驟中我們選用的液體是 $C_6H_8O_7$ 配上 $NaOCl$ 其中 $NaOCl$ 在這邊扮演的角色是強氧化劑用來提高 $C_6H_8O_7$ 對氮化鎳表面的作用。其結果如表 4-10 及圖 4-16 所示。

	粗磨		中磨		細拋		FCMP
時間(min)	40	30	15	40	15	60	60
壓重(kg)	0	2	0	2	0	2	0

表 4-10 Sample 8 未經 CMP 直接 FMP 參數

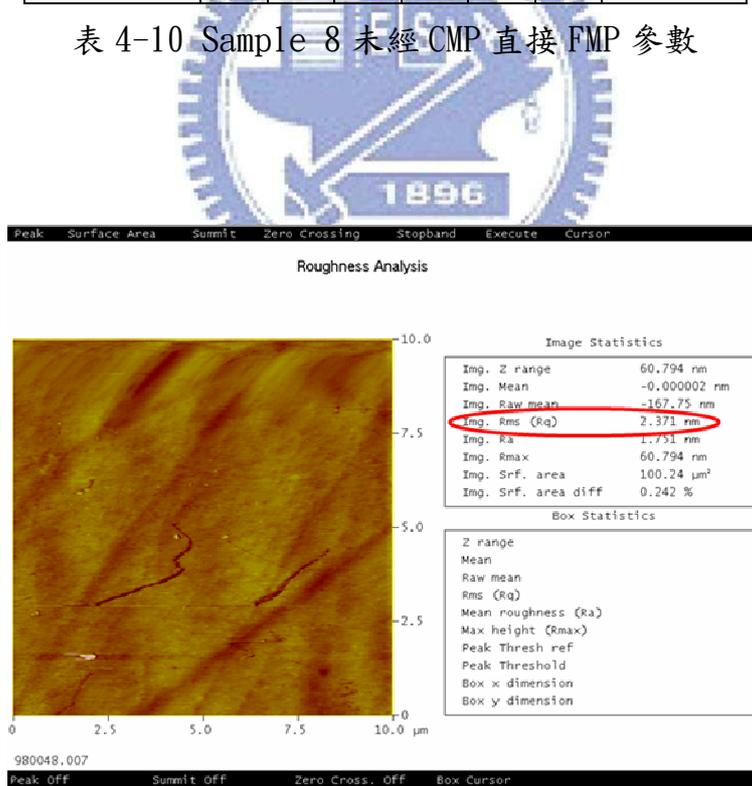


圖 4-16 Sample 8 AFM 10X10um 2D 圖及粗糙度

由原子力顯微鏡觀察 Sample 8 的表面狀況，我們得知 10X10um RMS

為 2.37 nm 而 30X30um RMS 為 2.79 nm 雖然較進行完細拋後有改善其表面粗糙度但距離我們原訂設立的目標有一段很大的差距，所以我們決定在中間加一到 CMP 的步驟。

在進入到 CMP 及 FCMP 製程時，我們可考慮之溶液有很多種配法，目前我們嘗試可用之配方多採用 KOH 配 NaOCl 或者 $C_6H_8O_7$ 配 NaOCl 而其中溶度的搭配，亦會影響到我們的成果。

由文獻得知 CMP 的酸鹼度會影響我們的表面粗糙度結果[28]，所以我們在這方面先做了測試一下，首先以 6% KOH+NaOCl 搭配 SiO_2 拋光液和 1% KOH +NaOCl 搭配 SiO_2 拋光液及 $C_6H_8O_7$ +NaOCl 搭配 SiO_2 拋光液，這三組 CMP 溶液組合做比較，去觀察在不同酸鹼度下對氮化鎵表面粗糙度的影響及變化，順便找出較適合我們進行 CMP 之參數，以便後續的 FCMP 能有更佳的效果及參數。

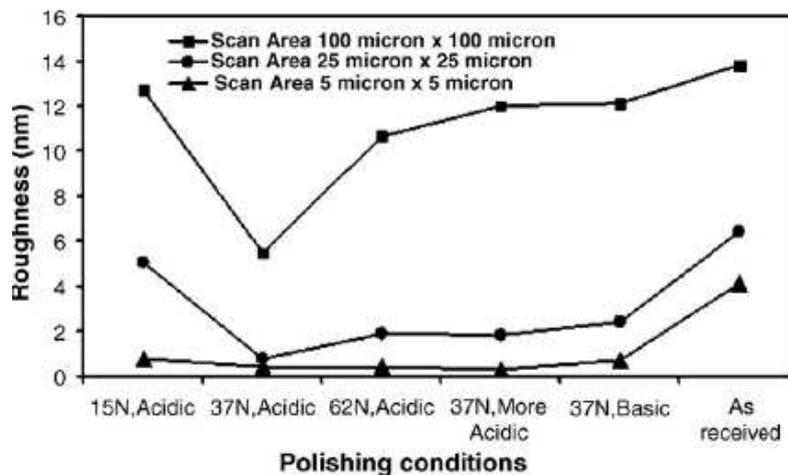


圖 4-17 酸鹼性強度對粗糙度影響[28]

接下來我們設計一組實驗分別為 Sample 9、Sample 10 及 Sample 11，其研磨參數皆如表 4-11 所示，根據前面章節之介紹，機械研磨：粗磨、中磨、細拋方面均採加重效果，唯一不同的是三個試片在 CMP 過程中所搭配的拋光液，分別為 6% KOH+NaOCl、1% KOH+NaOCl 和 0.5M $C_6H_8O_7$ +NaOCl

這三種酸鹼液搭配 SiO₂ 拋光液，如表 4-12 所示。

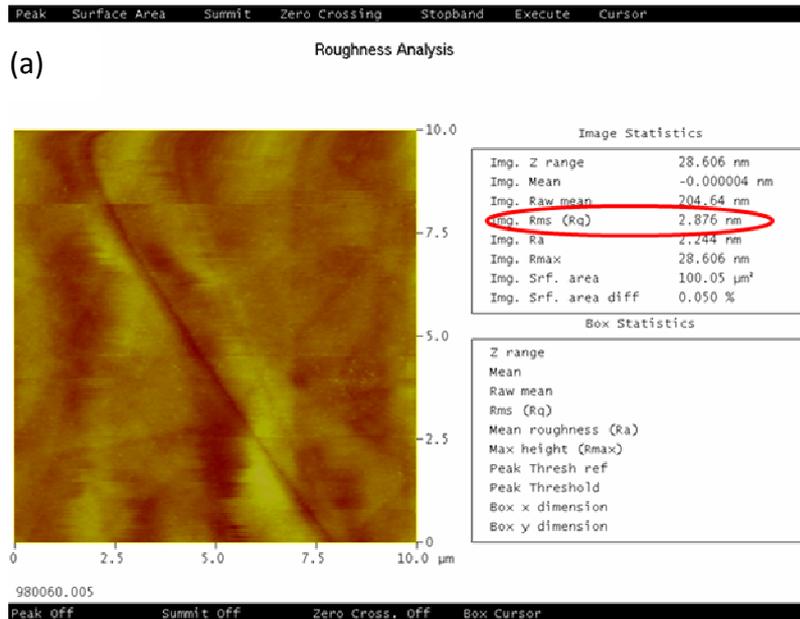
	粗磨		中磨		細拋		CMP
時間(min)	40	30	15	40	15	60	60
壓重(kg)	0	2	0	2	0	2	0

表 4-11 Sample 9、10、11 經 CMP 參數

	CMP 拋光液
Sample 9	6% KOH+NaOCl+SiO ₂ 拋光液
Sample 10	1% KOH+NaOCl+SiO ₂ 拋光液
Sample 11	0.5M C ₆ H ₈ O ₇ +NaOCl+SiO ₂ 拋光液

表 4-12 Sample 9、10、11 CMP 拋光液

Sample 9 做後續的 CMP 處理其拋光液為 6% KOH+NaOCl 搭配 SiO₂ 拋光液在 CMP 中扮演強鹼特性，Sample 10 的 1% KOH+NaOCl 搭配 SiO₂ 拋光液在 CMP 中扮演弱鹼特性，原子力顯微鏡結果如圖 4-18(a)(b)(c)所示。



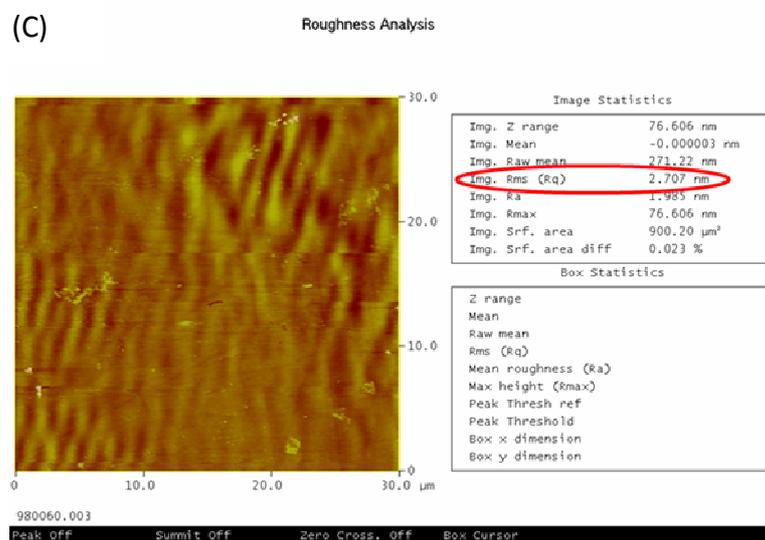
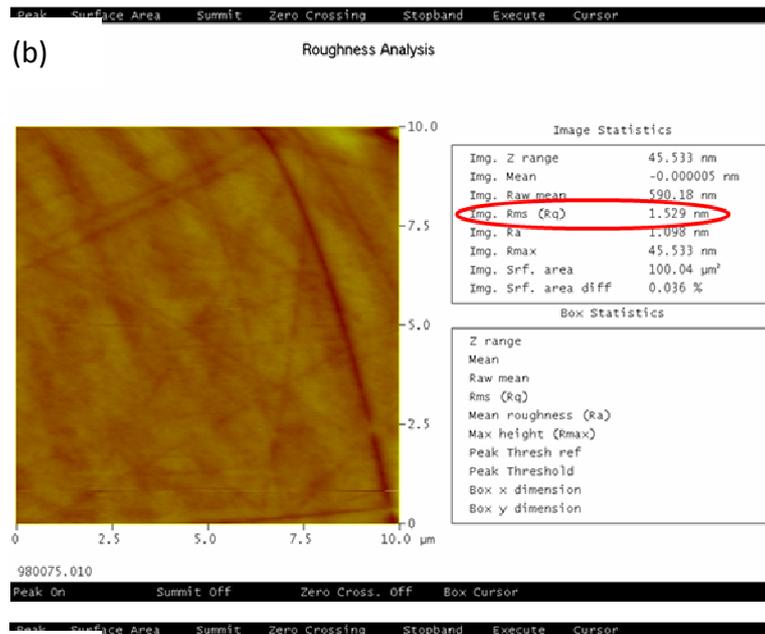


圖 4-18 (a)Sample 9 AFM 10X10um 2D 圖及粗糙度(b)Sample 10 AFM 10X10um 2D 圖及粗糙度(c)Sample 11 AFM 30X30um 2D 圖及粗糙度

由原子力顯微鏡觀察 Sample 9 的表面狀況，我們得知 10X10um RMS 為 2.87 nm 而 30X30um RMS 為 2.87 nm 雖然在大面積觀察下感覺較進行完細拋後改善其表面粗糙度，但能不足以代表這個配方能夠在這步驟被使用，我們期許在這步驟中有更好的結果。觀察 Sample 10 的表面狀況，我們得知 10X10um RMS 為 1.52 nm 而 30X30um RMS 為 2.8 nm，利用 AFM 觀

察下感覺較進行完細拋後改善其表面粗糙度。由原子力顯微鏡觀察 Sample 11 的表面狀況，10X10um RMS 為 1.59 nm 而 30X30um RMS 為 2.7 nm，利用 AFM 觀察下很明顯感覺較在進行完細拋後有改善其表面粗糙度，而成果與 Sample 10 的表面狀況相去無幾。

這三個系列比較如表 4-13 所示，除了 Sample 9 效果比較差之外，Sample 10 和 Sample 11 效果差不多，不過 Sample 11 效果似乎略好一點點，所以接下來我們 CMP 的配方多採用 0.5M C₆H₈O₇+NaOCl 搭配 SiO₂ 拋光液進行實驗。

	Sample 9	Sample 10	Sample 11
10X10um RMS(nm)	2.87	1.52	1.59
30X30um RMS(nm)	2.87	2.8	2.7

表 4-13 三種 CMP 配方其表面粗糙度比較

4-3-2 FCMP 對拋光表面改善之討論

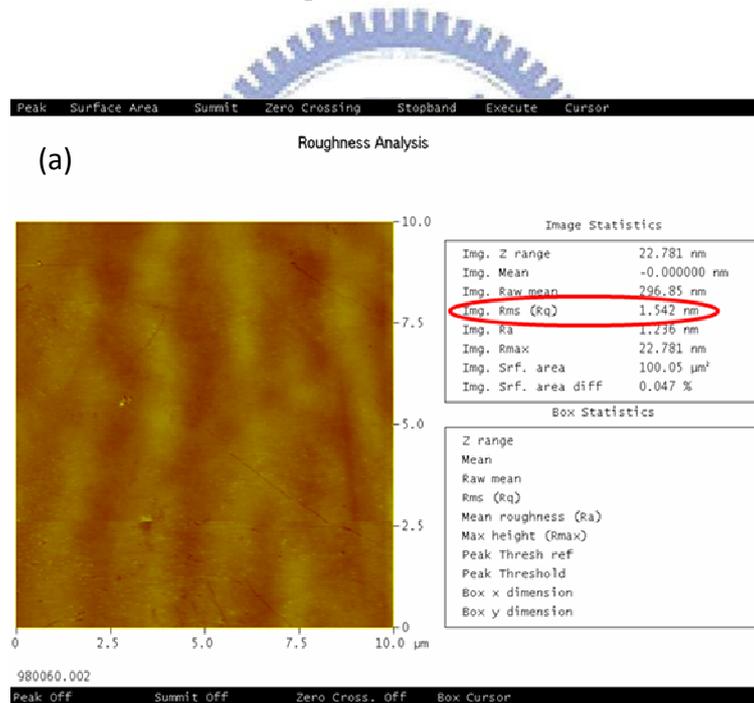
在進行完化學機械研磨(CMP)步驟後我們在氮化鎵表面粗糙度大約可以降到 1~2 nm，接著我們將進行細微化學機械研磨(FCMP)，在這個步驟我們預期將表面粗糙度將到 1 nm 以下，而在溶液配方方面我們選擇仿照 CMP 步驟只是不參雜 SiO₂ 拋光液，進行所謂純粹的酸鹼液對氮化鎵表面作用，利用酸鹼液對鎵鍵結面做反應搭配 NaOCl 的強氧化力，藉以將之前步驟造成的刮痕跟傷害層去除，同時製作出可以再成長之磊晶面。

將進行完化學機械研磨的氮化鎵 Sample 12 接著進行 FCMP 動做，利

用 1 M $C_6H_8O_7$ + 6% NaOCl 當做拋光液，在這步驟我們採用較 CMP 步驟軟的拋光皮面，以求盡量在這步驟不要再對表面產生不必要的刮痕，以降低表面的粗糙度及有效去除前面製程所產生的傷害層，參數如表 4-14 所示，結果如圖 4-19(a)(b)所示。

	粗磨		中磨		細拋		CMP	FCMP
時間(min)	40	30	15	40	15	60	60	120
壓重(kg)	0	2	0	2	0	2	0	0

表 4-14 Sample 12 進行 FCMP 參數



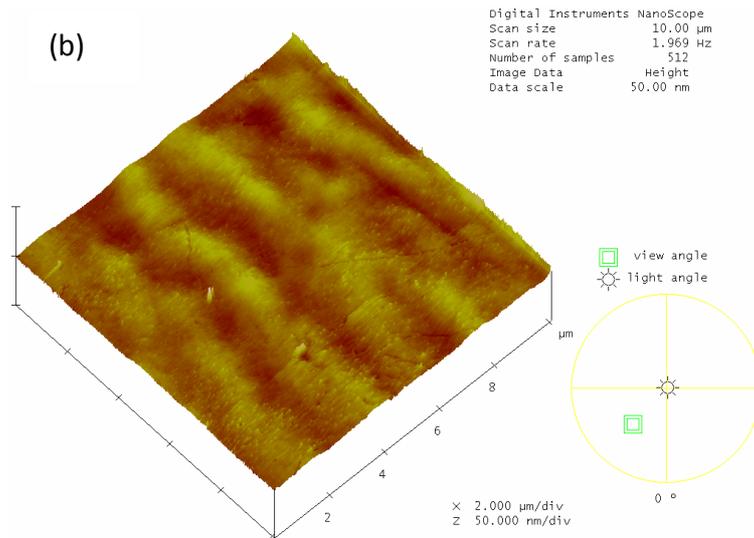


圖 4-19 Sample 12 AFM(a) 10X10um 2D 及粗糙度(b)10X10um 3D 圖

由原子力顯微鏡觀察 Sample 12 的表面狀況，我們得知 10X10um RMS 為 1.54 nm 而 30X30um RMS 為 2.41 nm，在 10 X10um 下不管由 2D 或 3D 圖觀察，我們可以觀察到其刮痕已經幾乎不法看見，不過其表面粗糙度仍未降到 1 nm 以下，於是我們試著依照本次試驗改變其他參數以求有更好的結果。

接著我們試著參照文獻[29]將 Sample 13 進行 FCMP 的時間拉長到四個小時，試驗能不能將表面狀況改善，而前面步驟皆採原訂方式，參數如表 4-15 所示，結果如圖 4-20(a)(b)所示。

	粗磨	中磨		細拋		CMP	FCMP
時間(min)	70	15	40	15	60	60	240
壓重(kg)	0	0	2	0	2	0	0

表 4-15 Sample 13 進行 FCMP 參數

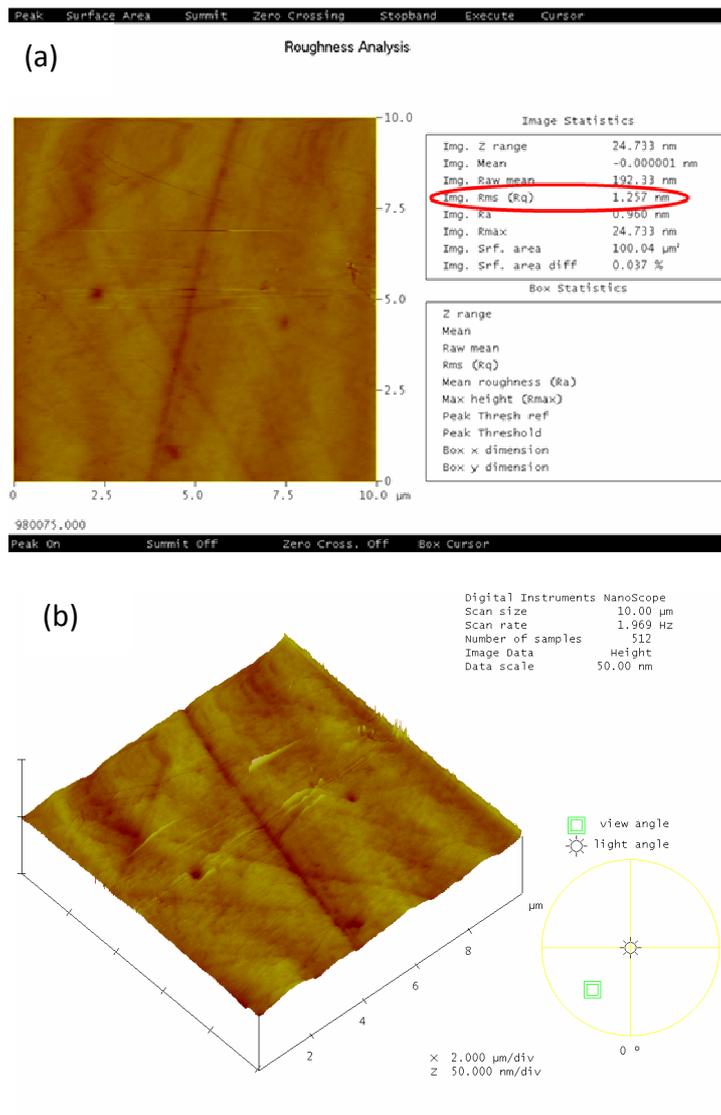


圖 4-20 Sample 13 AFM(a) 10X10um 2D 及粗糙度(b)10X10um 3D 圖

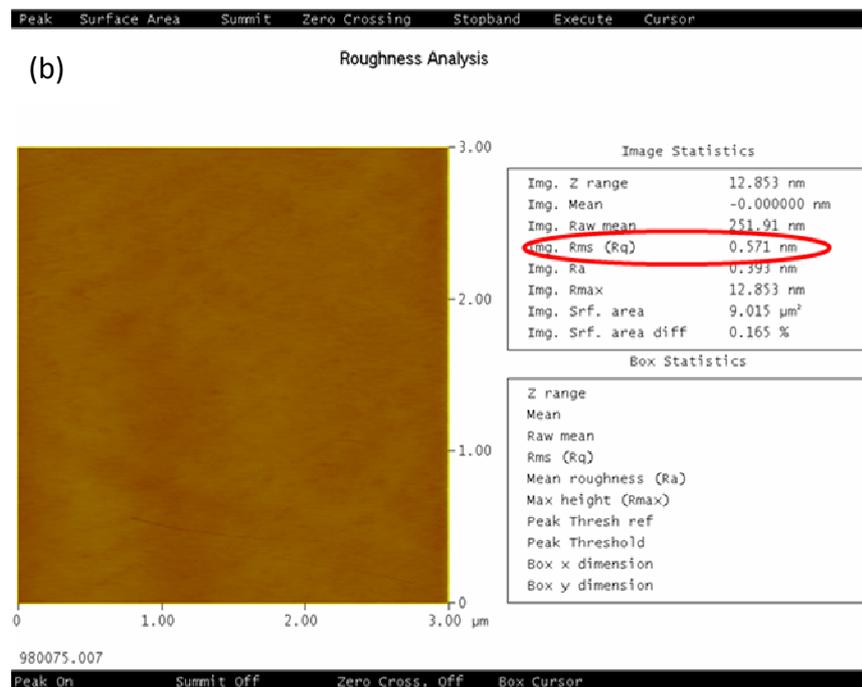
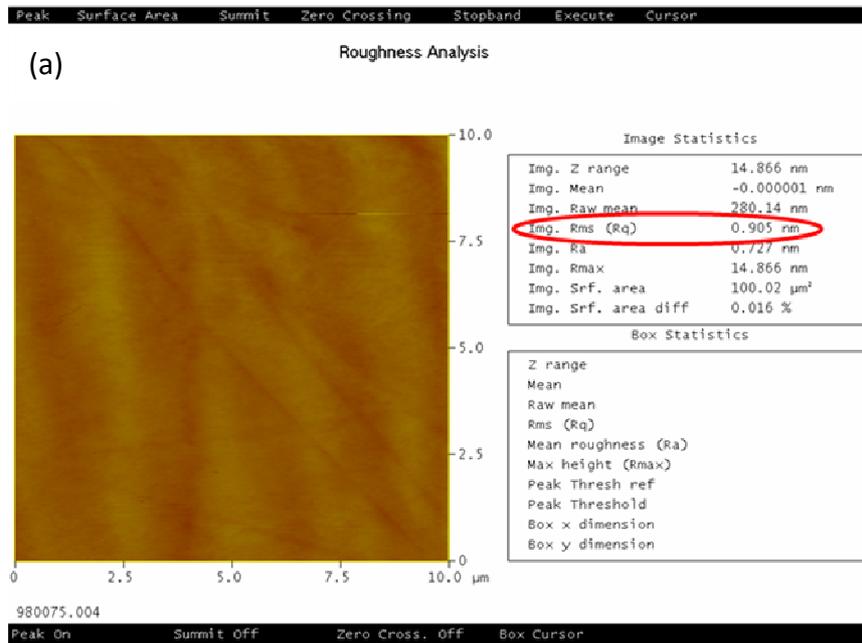
由原子力顯微微鏡觀察結果，發現能然有許多較深的刮痕沒有去除的很徹底，我們推估可能是因為面積較大所以在壓重部分需要做些加強，好使得前面步驟就能將粗中磨所造成的刮痕去除，但本試片因為面積較大（大約較其他試片大兩到三倍）卻沒在壓重或時間上做調變，使得效果沒有較其他試片來的好，Sample 13 的 10X10um RMS 為 1.25 nm 而 30X30um RMS 為 2.3 nm。

然後我們試著 Sample 14 進行 FCMP 的時間固定回兩個小時，在 CMP 部分也加入壓重，試驗能不能將表面狀況改善，而前面剩餘步驟皆採原訂

方式，參數如表 4-16 所示，結果如圖 4-21(a)(b)(c)(d)所示。

	粗磨	中磨		細拋		CMP	FCMP
時間(min)	70	15	40	15	60	60	120
壓重(kg)	0	0	2	0	2	2	0

表 4-16 Sample 14 進行 FCMP 參數



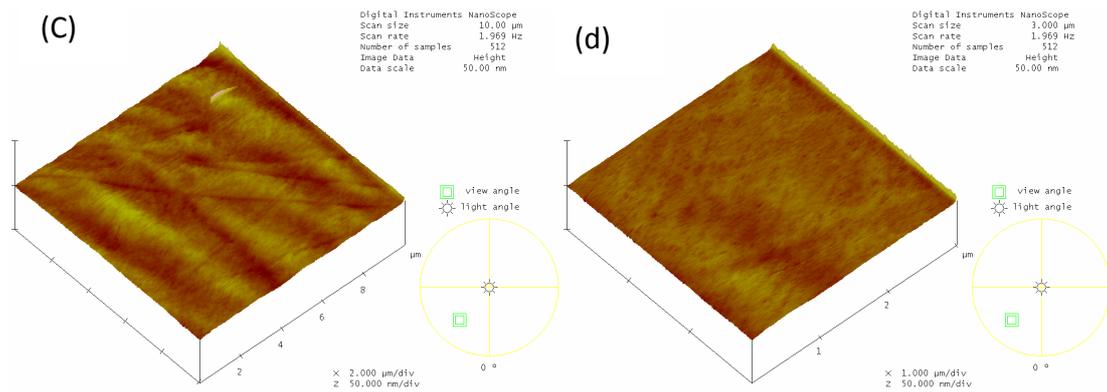


圖 4-21 Sample 14 AFM(a) 10X10um 2D 及粗糙度(b)3X3um 2D 及粗糙度(c) 10X10um 3D 圖 (d) 3X3um 3D 圖

由原子力顯微鏡觀察 Sample 14 的表面狀況，我們得知 10X10um RMS 為 0.9 nm 而 3X3um RMS 已經降到了為 0.57nm，在 10 X10um 下不管由 2D 或 3D 圖觀察，我們可以觀察到其刮痕已經幾乎不法看見，而在 3 X3um 下不管由 2D 或 3D 圖觀察，我們幾乎已經觀察不到刮痕。

經過這一系列的測試，我們已經大底抓到氮化鎳表面拋光研磨的參數，但是由原子力顯微鏡觀察，我們發現這一系列試片很明顯有一種水波紋的趨勢，同時我們思考表面粗糙度如此難以下降是不是和這水波紋相關，於是另外請學長幫忙使用 Sample 12 在其它的原子力顯微鏡上做量測，所得結果如圖 4-22 所示，比較如表 4-17 所示

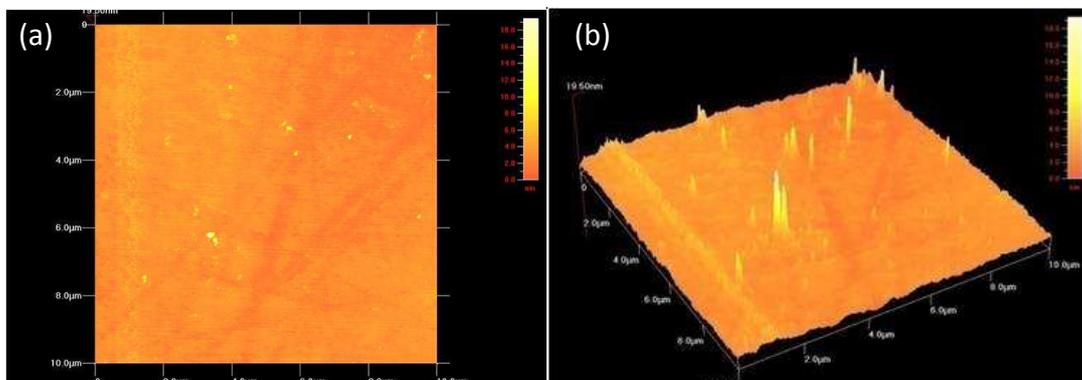


圖 4-22 Sample 12 AFM(a) 10X10um 2D (b)10X10um 3D 圖

Sample 12	10X10um RMS(nm)
交大貴儀 AFM	1.54
彰師 AFM	0.74

表 4-17 交大彰師 AFM 比較

其實不只 Sample 12，加上之前我們幾個測試用的試片，在這一台沒有水波紋的狀況下，氮化鎵的表面粗糙度都很明顯的得到了下降及改善，所以我們推估我們最後的結果，在其他試片也會有更好的結果。

4-4 化學機械研磨後的比較及應用

經過多次的試驗，我們發現當氮化鎵厚度低於 200 um 時，在我們的研磨過程中很容易會因為真空治具重量的關係，造成試片開始容易在表面或邊緣產生小裂縫，進而造成整個試片的損傷及破壞，所以有時候雖然在 AFM 的量測下粗糙度很低但是去觀察 XRD 時後發現，出現不規則的波包如圖 4-23(a)所示，所以我們需要盡量將厚度控制在 250 um 以上，以確保氮化鎵表面的完整度。但有時在完成 FCMP 我們去比較磨之前跟磨之後的 XRD 會發現波型變漂亮了如圖 4-23(b)(c)，推估可能是在未研磨拋光前氮化鎵試片表面有細微的裂痕(crack)，造成 XRD 有數個 peak，而在做完研磨拋光時，我們幸運的將那些缺陷移除了。

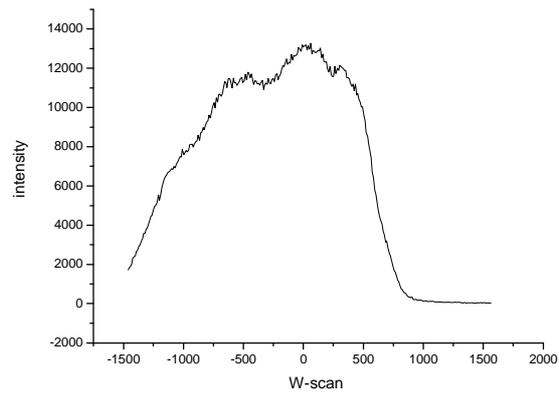


圖 4-23(a) 厚度太薄造成拋光時對表面產生傷害

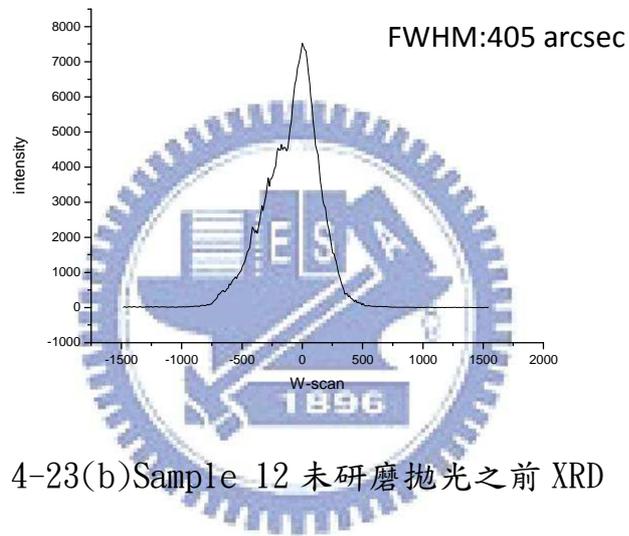


圖 4-23(b) Sample 12 未研磨拋光之前 XRD

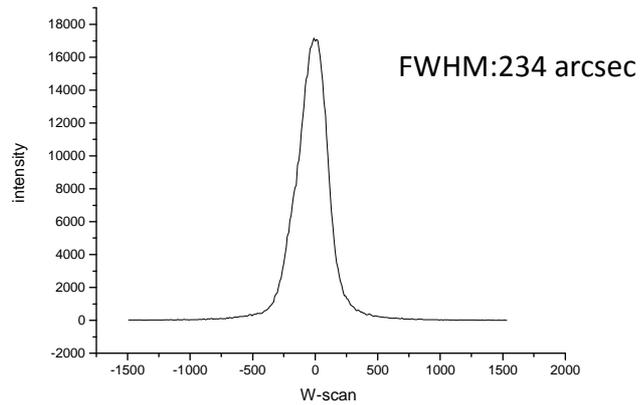


圖 4-23(c) Sample 12 做完研磨拋光之後 XRD

圖 4-24 為我們初期研磨拋光後三分之一的 1.2 inch GaN 試片照片，右上角的缺角為研磨邊緣效應時所造成之損傷，目前這項問題已經解決，如圖 4-25(a)(b)所示由照片我們可以很清楚看到邊緣效應的問題，(c)(d) 研磨拋光後二分之一的 1.2 inch GaN 仍然保存的相當完整，證明我們已經克服了這個問題。



圖 4-24 研磨拋光後三分之一的 1.2 inch GaN 試片

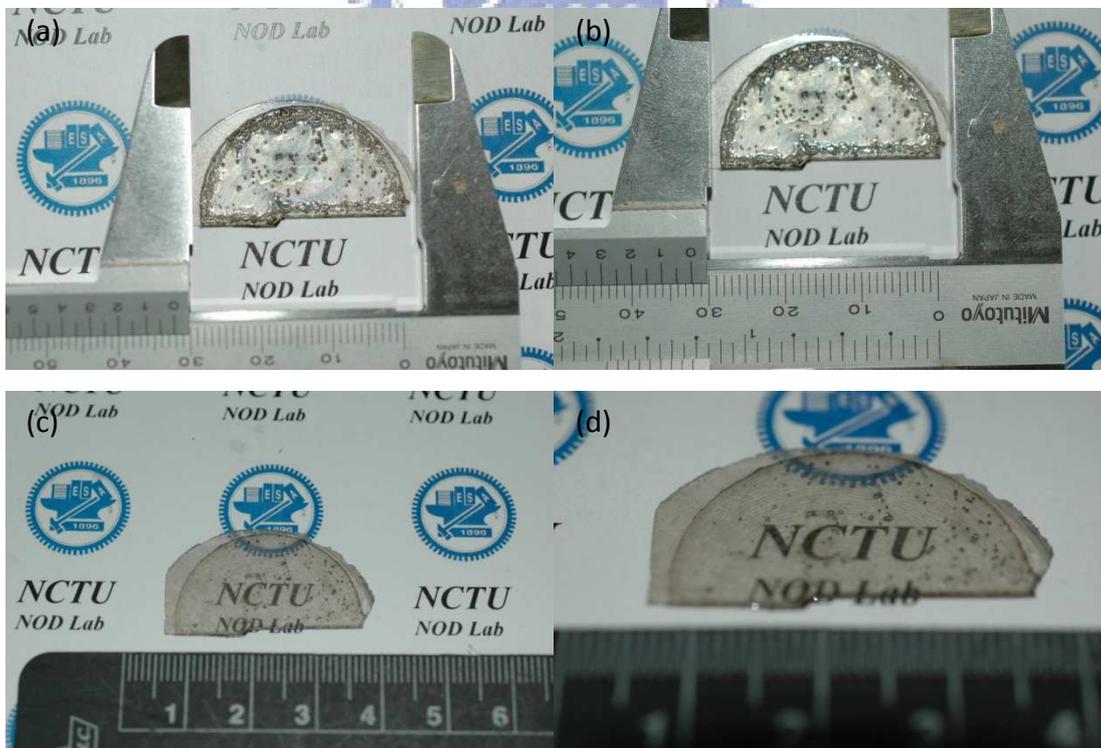


圖 4-25 二分之一的 1.2 inch GaN 試片研磨拋光前後比較

由於研磨拋光有些階段採用含有 SiO_2 的拋光液，所以在清潔方面是值得注意的，如果沒有處理乾淨由光學顯微鏡就可以很明顯的觀察到表面含有許多雜質，如果有做好清潔的步驟可以觀察到跟未清潔好有許多的差異，如圖 4-26(a)(b)(c)(d)。

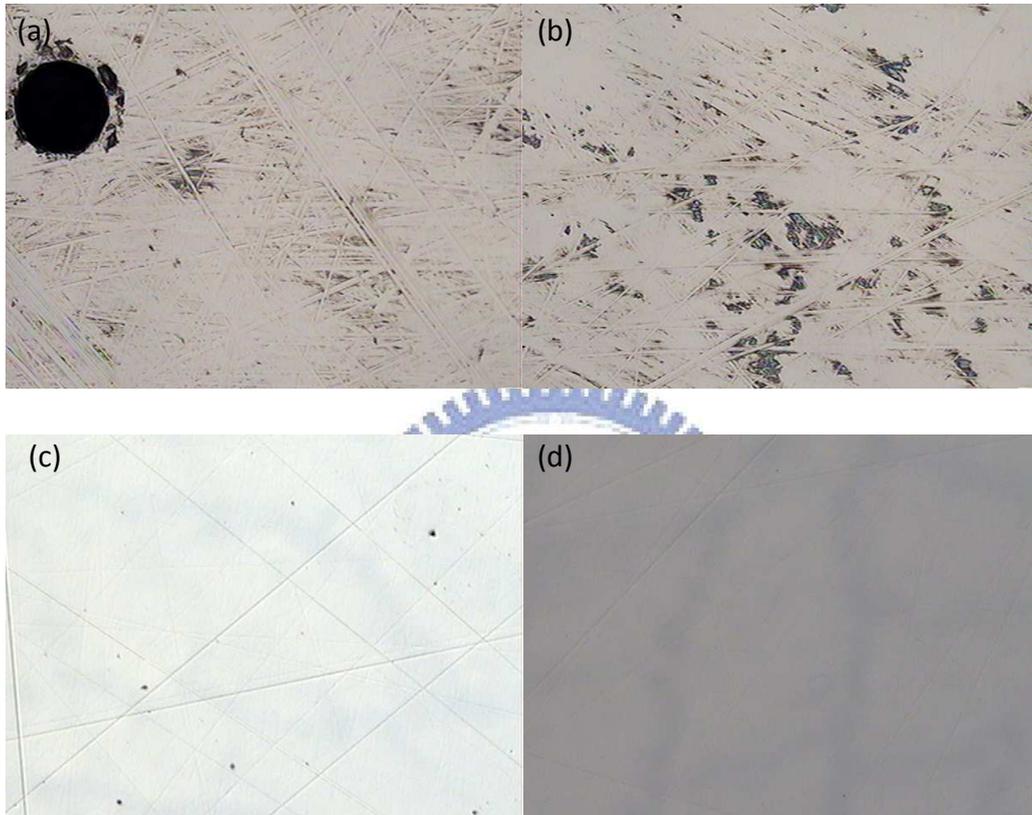
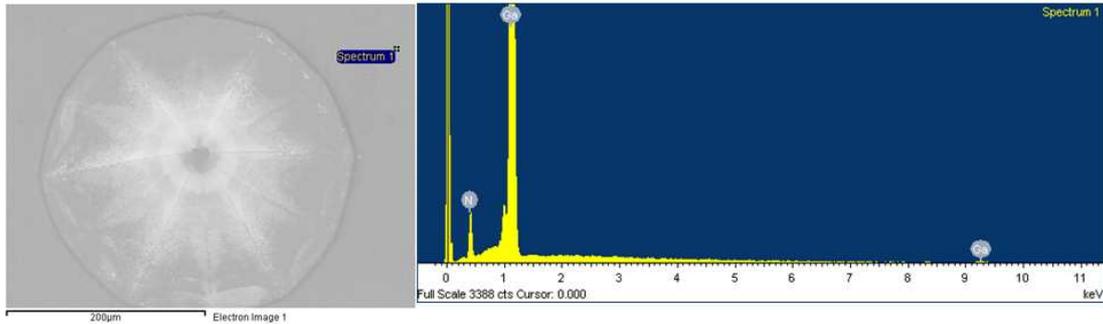


圖 4-26(a)(b)光學顯微鏡觀察未清潔前試片(c)(d) 光學顯微鏡觀察清潔完畢後試片
(a)圖中左上角可以很明顯觀察到氯化鎂表面的一個 pit

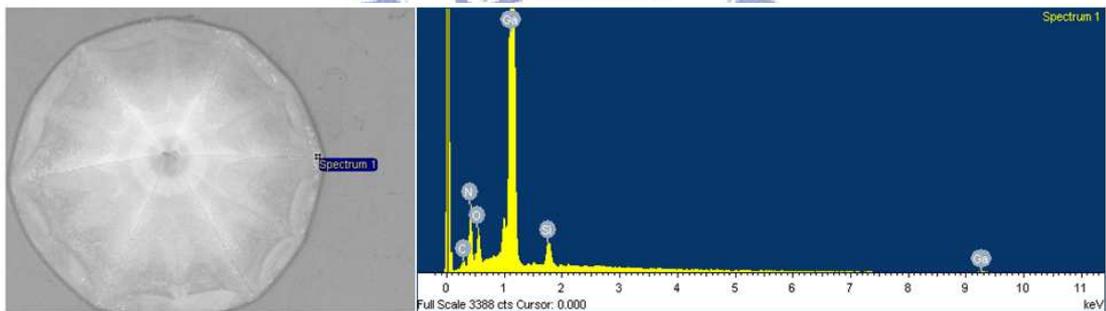
清洗完畢後除了利用光學顯微鏡觀察表面是否還有殘留物之外，我們還利用能量散佈光譜儀，觀察一些可能因為光學顯微鏡無法觀察到的污染物，進一步分析這些為何種污染物。圖4-27所觀察為乾淨表面，由結果來看我們觀察譜圖中只含有鎂跟氮的訊號，和我們預期的相符。



Element	Weight%	Atomic%
NK	18.93	53.75
GaL	81.07	46.25
Totals	100.00	

圖4-27 乾淨的氮化鎵表面EDS量測

除此之外我們對於樣品缺陷在表面造成的孔洞，是否會使我們在研磨拋光時，造成污染物殘留在孔洞內，使得樣品受到污染所以我們也針對一些樣品做孔洞的EDS，如圖4-28所示，會發現有些孔洞確實受到一些污染，這些污染物我們推估為二氧化矽及鑽石顆粒，這兩樣都是我們研磨拋光時的研磨拋光粒子，但由於在孔洞內造成我們不易清洗。



Element	Weight%	Atomic%
CK	2.94	7.75
NK	20.66	46.77
OK	6.00	11.89
SiK	2.33	2.63
GaL	68.07	30.95
Totals	100.00	

圖4-28 氮化鎵表面pit EDS量測

我們將經過化學拋光研磨的氮化鎵基板，利用 MOCVD 成長 LED 結構，因為在研磨的過程中，會對氮化鎵表面造成 damage layer，為了確保能夠再成長，所以使用了兩種方法來消除 damage layer：(a)使用 $H_2SO_4:H_3PO_4=1:3$ 在 $220^\circ C$ 中做

蝕刻；(b)使用 RIE 做蝕刻，希冀將 damage layer 去除，再利用 MOCVD 成長 LED。

兩種表面處理的 GaN 基板所成長的藍光 LED，經過 PL 量測，發光波長大約是 416.5nm、416nm，而 FWHM 兩者分別是 21.8nm 和 16nm，經過 RIE 處理過的半高寬比較好。而 LED 的 turn on voltage 大約是 3.5V 左右。



圖 4-29 CMP 之後做表面處理後所成長之 LED



第五章 結論

化學機械研磨製程因牽涉到化學及機械之交互作用，在研磨拋光的過程中，研磨液中所含研磨顆粒大小、研磨液之pH值、拋光液的種類、研磨速率、研磨盤的材質等均對化學機械研磨製程有所影響。目前氮化鎵化學機械研磨的仍停留在憑經驗實證的階段，整個研磨拋光的領域很偏向經驗導向，需要不斷的試誤跟修正，而且可改變的參數太多，因此過程中常常會走了許多冤枉路，若是有數據和前人經驗可以參考，如我們從文獻上得知，一些配方跟參數，算是有蠻大的幫助，但是氮化鎵化學機械研磨的文獻本來就不多了，而有透露參數跟配方的更是少之又少，所以大部分的參數還是由我們一步一步測試出來的。

由實驗中我們得到幾個關鍵的結論，目前幾乎可以確定我們可以克服有邊緣效應現象氮化鎵厚膜，能夠成功的研磨拋光而不會產生裂痕跟破壞，並且在特定的厚度限制下，有相當高的的成功率，而在CMP跟FCMP條件測試下而發現較適合的溶液及溶度參數，其實我覺得我們的表面粗糙度有可以再往下降的潛力，但是也需要HVPE磊晶能力的同步配合，同時透過不同壓重跟轉速條件下完成整個製程，去抓出對氮化鎵研磨拋光最有利的參數，希望能夠在時間上能夠有更有效的利用。

氮化鎵的化學機械研磨除了可以改善 HVPE 成長時造成的魚鱗紋路、厚度不均、再成長時的邊緣效應及翹曲效應等之外，也有團隊利用 CMP 來製作非極性氮化鎵，但這方面需要由磊晶端支援，將厚磨長到一定厚度後，經由切割再使用於研磨機台上，然後製做出非極性氮化鎵基板。

參考文獻

- [1] T. Paskova, L. Becker¹, T. Böttcher¹, D. Hommel, P. P. Paskov², and B. Monemar” Bending in HVPE grown GaN films:origin and reduction possibilities” *phys. stat. sol. (c)* 4, No. 7, 2256 – 2259 (2007)
- [2] D. J. Rogers, F. Hosseini Teherani, A. Ougazzaden, S. Gautier, L. Divay, A. Lusson, O. Durand, F. Wyczisk, G. Garry, T. Monteiro, M. R. Correia, M. Peres, A. Neves, D. McGrouther, J. N. Chapman, M. Razeghi, “Use of ZnO thin films as sacrificial templates for metal organic vapor phase epitaxy and chemical lift-off of GaN” , *Appl. Phys. Lett.* 91, 071120, 2007.
- [3] Jun-Seok Ha, S. W. Lee, Hyun-Jae Lee, Hyo-Jong Lee, S. H. Lee, H. Goto, T. Kato, Katsushi Fujii, M. W. Cho, T. Yao, “The Fabrication of Vertical Light-Emitting Diodes Using Chemical Lift-Off Process” , *IEEE PHOTONIC TECHNOLOGY LETTERS*, 20, pp. 175-177, 2008.
- [4] 李志宏 , 「磊晶用藍寶石晶圓表面超拋光製程之研究」, 國立清華大學, 碩士論文, 民國 92 年
- [5] J.B. Bennet et al, *Appl. Opt.* 26(1987)696.
- [6] B. Hader and O. Weis, *Surf. Sci.* 220(1989)118.
- [7] O. Weis, *Appl. Opt.* 31(1992)4355
- [8] J. Walsh and A. H. Herzog, US patent 3170273 (1965).
- [9] H. W. Gutsche and J. W. Moody, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978)
- [10] X. Xu, R. P. Vaudo, G. R. Brandes, *Opt. Mater.* 23 (2003) 1.
- [11] J. L. Weyher, S. Müller, I. Grzegory, S. Porowski, *J. Crystal Growth* 182 (1997) 17.
- [12] S. Hayashi, z T. Koga, and M. S. Goorsky” Chemical Mechanical Polishing of GaN” *Journal of The Electrochemical Society*, 155 _2_ H113-H116 2008
- [13] S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 1, No. 2, 250 (1983)
- [14] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, No. 10A, L1705 (1991)
- [15] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 28, No. 12, L2112 (1989)
- [16] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, No. 10A, L1708 (1991)
- [17] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, No. 12A, L1888 (1991)
- [18] S. Porowski, I. Grzegory, *J. Cryst. Growth* 178 (1997) 174.
- [19] T. Inoue, Y. Seki, O. Oda, S. Kurai, Y. Yamada, T. Taguchi, *J. Cryst.*

Growth 229 (2001) 35.

- [20] X.L. Chen, "Growth of bulk GaN single crystals by flux method" *J. Cryst. Growth* (2005)
- [21] Xueping Xu, R.P. Vaudo, G.R. Brandes "Fabrication of GaN wafers for electronic and optoelectronic devices" *Optical Materials* 23 (2003)
- [22] Drew Hanser, Mike Tutor, Ed Preble, Mark Williams, Xueping Xu, Denis Tsvetkov, Lianghong Liu "Surface preparation of substrates from bulk GaN crystals" *Journal of Crystal Growth* 305 (2007) 372 - 376
- [23] S. Hayashi, T. Koga, and M. S. Goorsky "Chemical Mechanical Polishing of GaN" *Journal of The Electrochemical Society*, 155 _2_ H113-H116 2008
- [24] J. M. Bennett, *Applied Optics*, 26 (4), 696 (1987).
- [25] 高宏剛等, 浮法拋光原理裝置及初步實驗, *光學機密工程*, 3(1), 57(1995)
- [26] 土肥俊郎等著, 王建榮, 林必窈, 林慶福等編譯, "半導體平坦化 CMP 技術", 全華(89)
- [27] D. A. Stocker and E. F. Schubert, "Crystallographic wet chemical etching of GaN" *Appl. Phys. Lett.* 73, 2654 (1998).
- [28] Arul Chakkaravarthi Arjunan, Deepika Singh, H.T. Wang, F. Ren, Purushottam Kumar, R.K. Singh, S.J. Pearton "Improved free-standing GaN Schottky diode characteristics using chemical mechanical polishing" *Applied Surface Science* (2008)
- [29] Yan Huaiyue, Xiu Xiangqian, Liu Zhanhui, Zhang Rong, Hua Xuemei, Xie Zili, Han Ping, Shi Yi, and Zheng Youdou "Chemical mechanical polishing of freestanding GaN substrates" *Journal of Semiconductors* 2009