

### 1-1: 氮化鎵材料的簡介與發展:

GaN 晶體的成長，最早是在1940 年Juza 跟Hahn 在高溫高壓下，將NH<sub>3</sub> 通過液態Ga 成長出針狀的GaN 【1】；在1969 年Maruska 與 Tietjen 用化學器相沈積（Chemical Vapor Deposition: CVD）來成長GaN，相對的增加了成長的面積，並且成長出非故意參雜的N-type GaN 【1】；1982 年S. Porowski 在高溫高壓 (~1600°C、15kbar)下，將N<sub>2</sub> 通入金屬Ga 使用昇華法長晶，將面積進步到1cm×1cm 大小，並且僅有很低的缺陷濃度( $10^6 \text{ cm}^{-2}$ ) 【1】。1983 年日本Yoshida 【2】在氧化鋁(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)上成長高溫AlN緩衝層，發現在其上成長的GaN 結晶較好。之後，名古屋大學I. Akasaki【3】教授採用低溫AlN 緩衝層隨後再採用高溫(~1000°C)成長GaN 得到像鏡面一樣的材料。1991 年日亞公司(Nichia Co.)研究員S. Nakamura【4】採用低溫GaN 緩衝層，再拉高溫成長同樣得到了高品質的GaN，至今仍為目前最常見的緩衝層成長方式。雖然用緩衝層的技術使得GaN磊晶品質提升，但是與直接在GaN 基板上面成長的GaN元件相比，還是有一定的差距存在。

在近十年來各研究團體積極發展高亮度藍光及綠光發光二極體，而在眾多的半導體材料中，三族氮化物材料具備了直接能隙、寬能帶、強勁之化學鍵結與良好之熱傳導性等優點，氮化鋁(AlN)、氮化鎵(GaN)、氮化銦 (InN)在室溫下其能隙分別為6.2 eV、3.4 eV 與1.9 eV。將此系列之氮化物製成三元合金材料時，可以藉由調變合金中的組成而得到所需之發光波長，其發光光譜幾乎可涵蓋所有可見光範圍，並延伸至紫外光區域。其中半導體材料氮化鎵(GaN)屬於直接能帶，所以有可發光的特性，又因為擁有較寬的能隙(band gap)，因此被廣泛的應用在紫外光到藍綠光等波段的發光或吸光元件，像是發光二極體(Light Emitting Diode: LED)、雷射元件(Laser Diode: LD)、和光檢測器(Photo Detector)等等。成為近年來最具潛力之光電半導體材料。在電性方面，GaN 的高崩潰電壓與飽和電流，用來製作元件有高速、低雜訊且可在高溫下操作的特性，這些優於傳統半導體材料矽(Si)的特性，使其成為眾所矚目的研究課題。但是，GaN 受限於物理特性，熔點的分解壓力大於 $10^5 \text{ Bar}$ ，如此高的壓力，使其無法如Si 一般直接由液相拉晶的方式成長大尺寸以及高厚度可量產的基板(substrate)。所以在成本的考量上無法成為半導體量產的主流。同時在長晶的技術上也有不少的問題有待克服：一般而言，GaN成長由於無法利用拉晶的方式拉出大面積的晶體做為基板用，只能採用

異質磊晶的方式，利用其他能隙、晶格常數(lattice constant)相近的材料來做晶種成長，常見的基板有氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、碳化矽(6H-SiC(0001))、矽(Si(111))、砷化鎵(GaAs(100)；GaAs(111))等材料。在異質磊晶基板選擇上有兩項重要考量因素，其中之一為晶格常數是否匹配，另一項為熱膨脹係數是否相近。由於缺乏與氮化鎵晶格匹配之基板，因此只能從晶格常數相近之材料當中做選擇。其中碳化矽(6H-SiC)材料與氮化鎵的晶格常數差異最小，僅3.5%；而藍寶石基板與氮化鎵的晶格常數有16%的差異，但因碳化矽基板價格昂貴，因此目前在氮化鎵的磊晶上仍以藍寶石基板最為普遍。因為是異質磊晶，所以基板與成長的材料在晶格常數、熱膨脹係數(thermal expansion coefficient)的不同而有很大的差異。由於晶格常數的差異，造成成長的GaN 的晶格錯位(lattice mismatch)，以及隨後延伸到表面的缺陷(defect)，影響了元件的操作性。異質磊晶中，在降溫的時候會因為兩介面有不同的熱膨脹係數，收縮的程度不同造成介面之間拱起(bowing)甚至介面間的應力(stress)使材料崩裂(cracking)，嚴重的限制了GaN 成長的品質跟厚度，並增加了晶體成長的困難度。

## 1-2: 實驗動機及目的:

我們知道，如果將異質磊晶變成同質磊晶，上述的晶格常數不同及熱膨脹係數不同所造成的後續成長晶格錯位及拱起甚至崩裂等等問題即可解決。因此製作氮化鎵基板是一個必然的方向。本實驗室在之前學長姐的努力之下，克服了異質磊晶所帶來的問題，將氮化鎵厚膜成長在氧化鋁板上，並且取得厚度及崩裂之間的平衡，再利用雷射剝離技術將氮化鎵從氧化鋁板上面剝離下來，成為獨立式氮化鎵基板。但是這樣的基板還是稍嫌太薄(約200um)，因此在本篇論文中最大的目的就是希望能夠在氮化鎵基板上面再成長上去，來達到品質更好、厚度更厚、缺陷更少的氮化鎵基板。但是很無奈的，氮化鎵基板在經過雷射剝離這道程序時，表面已經出現變化而造成後續再成長失敗。因此本人將在此論文中提供一些表面處理的方法來提高再成長成功的機率。本實驗是利用自行組裝的氫化物氣相磊晶機台來做GaN成長，第二章詳述HVPE的原理、機台，實驗流程以及樣品的製作；第三章介紹所用到的量測儀器，如光學顯微鏡(Optical Microscopy:OM)、掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope:SEM)、陰極激發光譜儀(Cathodoluminescence:CL)、光激發螢光光譜儀(Photoluminescence:PL)、原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)、蝕刻缺陷密度量測(Etching Pit

Density: EPD)、X光繞射儀(X-ray Diffractometer:XRD)等分析儀器及其原理。

第四章分為三大主題，分別是：

- 1、探討不同的熱退火條件對於氮化鎵基板表面的變化，並且用掃描式電子顯微鏡(SEM)去觀察氮化鎵表面變化。
- 2、探討不同熱退火條件對於後續相同磊晶條件再成長氮化鎵厚膜的比較。
- 3、探討相同熱退火條件不同長晶條件再成長氮化鎵厚膜。從氯化氫流量、壓力、溫度、載子氣體等等成長參數調變。

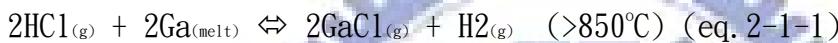
利用上述量測儀器來分析GaN 材料在HVPE 成長的特性。最後在第五章做最後的總結，將歸納出以上所調變各種變因來做出結論，並對未來後續的實驗做評估。



## 第二章 實驗流程與儀器簡介及樣品製作

### 2-1: 氮化物氣相磊晶原理:

我們知道在氮化鎵單晶薄膜的應用上，氮化鎵(GaN)無法由鎵(Ga)與氨氣(NH<sub>3</sub>)直接形成，因此本實驗室內的氮化物氣相磊晶(Hydride Vapor Phase Epitaxy)機台之原理是在上管通入氯化氫(HCl)與爐管的鎵源區(Ga source area)在850度時反應形成氯化鎵(GaCl)，做為三族的來(source)。此時，下管也通入氨氣(NH<sub>3</sub>)做為五族的來源(source)。上下兩管也會通入載子氣體(carrier gas)，使得反應氣體被推進到反應區。反應區溫度>1000度，氯化鎵與氨氣在反應區內形成氮化鎵而沉積在基板上方。其主要的反應式如下：



反應區簡圖如圖 2-1. 所示為一水平式反應腔體，相對垂直式反應腔體的最大優點在於生長過程中不易有微粒(particle)沉積至晶片上。

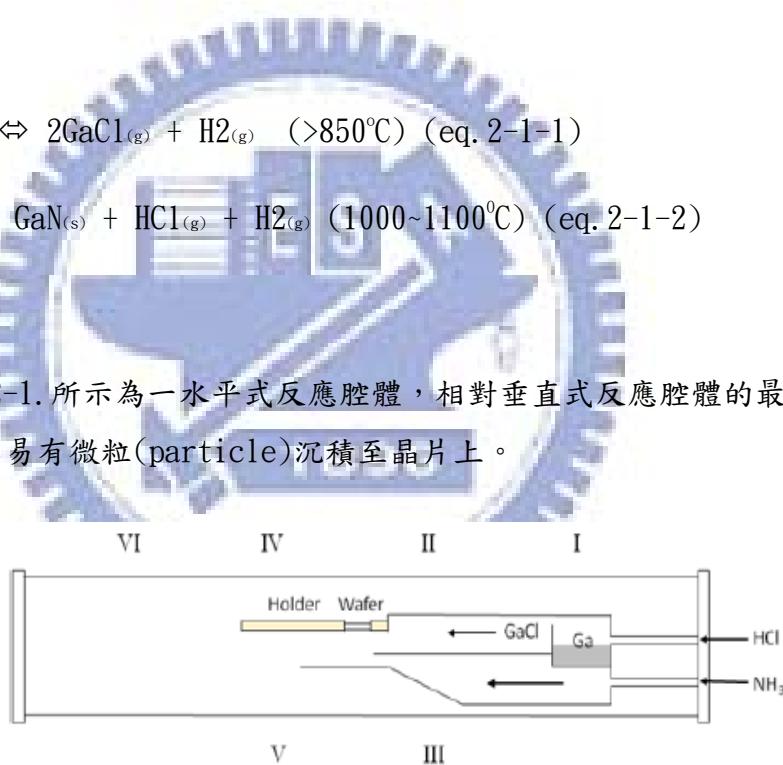
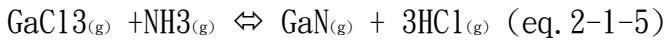


圖 2-1. 簡易水平式反應腔體

上述反應式主要產物為氮化鎵，但 HVPE 成長過程中亦會有許多副產物產生：例如 NH<sub>4</sub>Cl、GaCl<sub>3</sub> · NH<sub>3</sub>。其中氯化銨為白色粉末【5】，容易大量沉積在反應爐的末端管壁或是管口上，而造成腔體真空度下降或是微塵吸附器(particle trap)堵塞等副作用。其副反應式如下：



從上式副反應式(eq. 2-1-4)可以看出  $\text{GaCl}_3$  為  $\text{HCl}$  與  $\text{GaCl}$  形成的產物。



也可從上式得知(eq. 2-1-5)，三氯化鎵( $\text{GaCl}_3$ )雖可以與氨氣( $\text{NH}_3$ )反應形成氮化鎵，但是三氯化鎵在高溫下呈現極度不穩定的狀態，所以可得知這並不是主導形成氮化鎵的形式。

## 2-2: 氮化物氣相磊晶機台簡介:

本實驗採用的磊晶基台為自行組裝水平式 HVPE，磊晶基台主要架構可分為五大項：溫控系統、真空系統、爐管、氣體管路、冷卻水管路。整個系統架構可看圖 2-1-1。

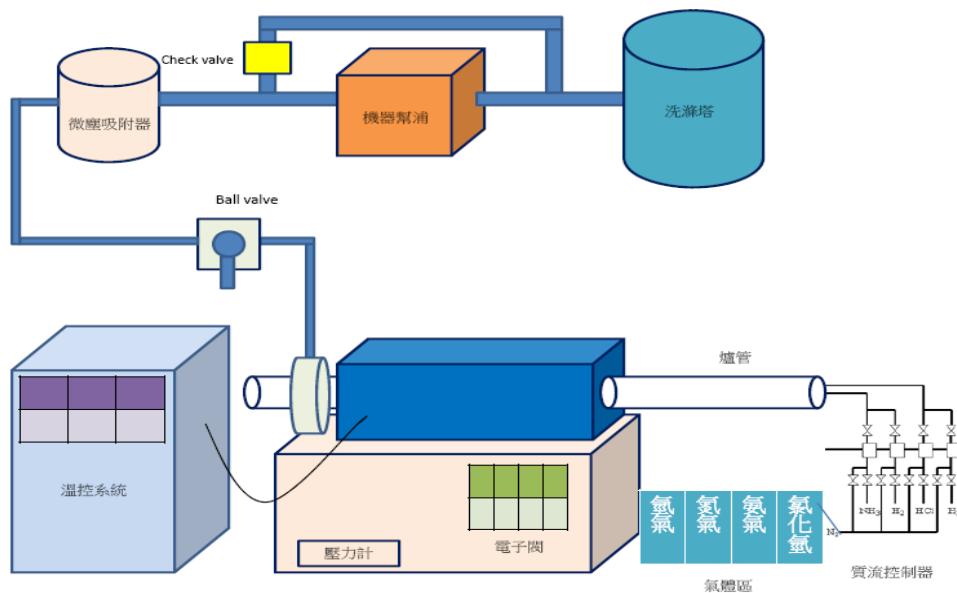


圖 2-2-1. HVPE 整個系統架構

### (1) 溫控系統：

本爐管使用 SiC 加熱棒來加熱，升溫速率極高，最高溫度也可達到  $1200^{\circ}\text{C}$ ，此溫度已達到該機台操作溫度範圍。加熱區共分為六個溫控區如圖 2-2-2 所示，爐管之溫度由六支白金探頭之 K 型熱電偶(k-type thermal couple)來偵測。第 I 區為金屬鎵源區，溫度通常操作在  $850^{\circ}\text{C}$ ，好讓金屬鎵與氯化氫反應成氯化鎵；第 II、III、IV、V 區為成長反應區，操作溫度約在  $950^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，分為四個溫控區是希望能夠有效地將溫度均勻控制；第 VI 區為銜接石英爐管與不鏽鋼部分為非反應區且靠近抽氣區，故溫度僅操作在  $950^{\circ}\text{C}$ ，各區的溫控器誤差值約在  $5^{\circ}\text{C}$  左右。

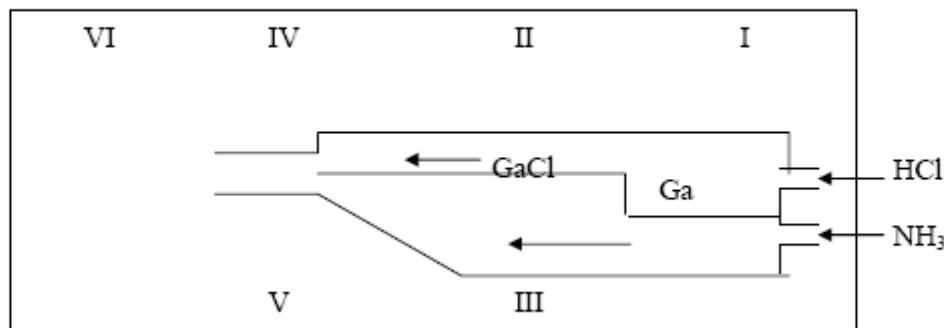


圖 2-2-2. 簡易爐管內溫控分布圖

### (2) 真空系統：

因氫化物氣相磊晶成長氮化鎵之真空度要求不高，通常待機下能維持在  $10\text{mBar}$  以下即可，故使用一台機械幫浦(mechanical pump)進行抽氣；長晶的溫度大約為  $950^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，需要利用冷卻吸附器(cold trap)來降低氣體溫度；成長氮化鎵時會產生大量的副產物氯化銨，所以在爐管至機械幫浦間加裝微塵吸附器(particle trap)來收集長晶所留下的副產物；爐管壓力的調整則藉由節流閥(throttle valve)控制閥開度準確控制壓力。封真空用 O 型環(O-ring)均使用氟化橡膠(viton)材質(可抗酸耐高溫)。但是 Viton 材質遇火會產生致命的氫氟酸(HF)，因此在接觸 viton o-ring 時需穿戴手套處理。

### (3) 爐管：

本實驗機台使用之爐管採用水平式設計，與垂直式設計相較起來，水平式溫度分佈會比垂直式來個更好控制。爐管材料為石英管，其兩端與不鏽鋼端蓋(endcap)接合處使用抗酸、耐高溫之氟化橡膠(viton)材質O型環(o-ring)以利於封真空。

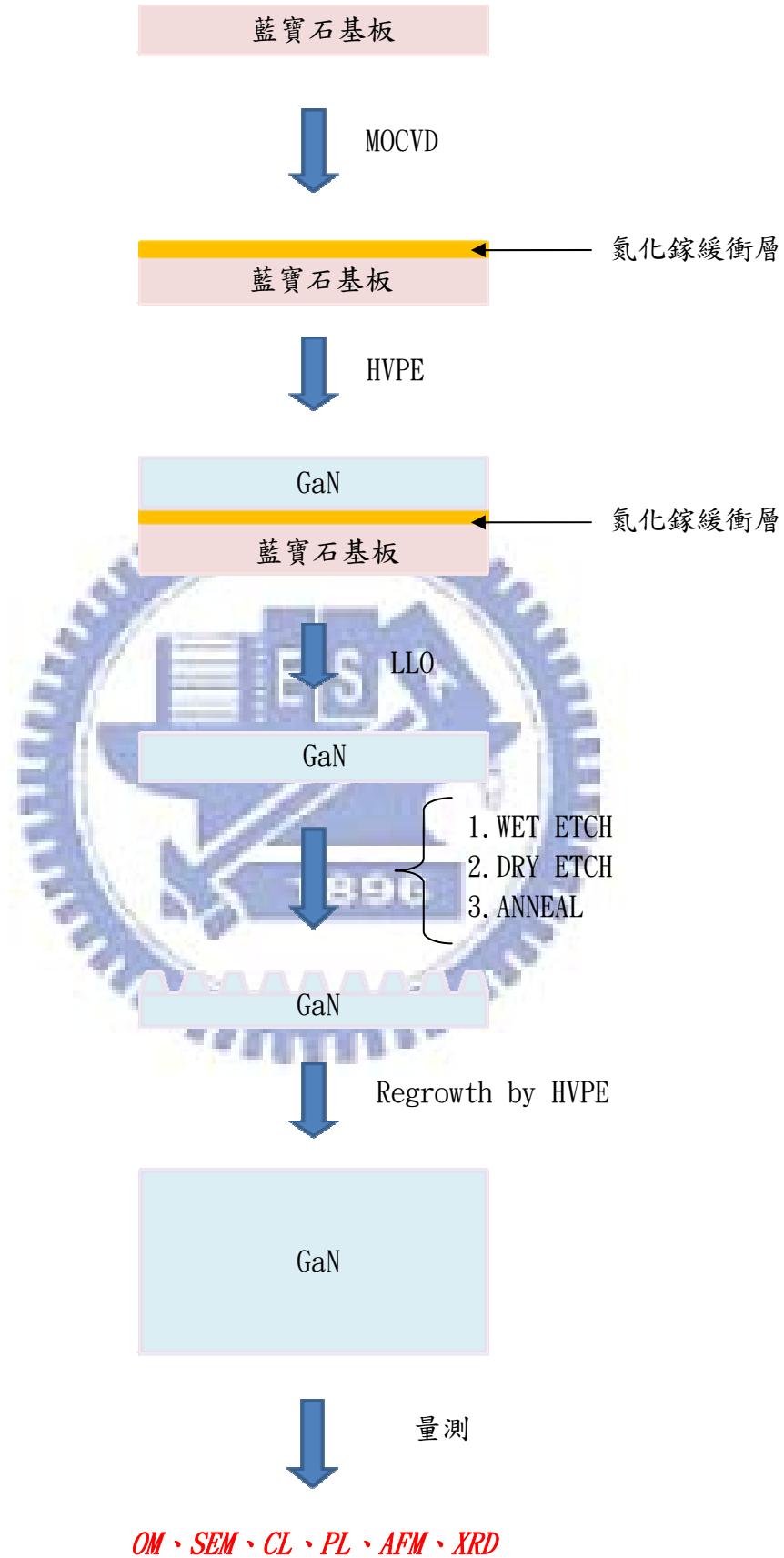
### (4) 氣體管路：

在此實驗機台中，輸入爐管內的有三條管路，分別分為外管、上管、下管。外管是直接通入石英爐管，通常外管都通入氮氣來讓爐管內氣體流場能夠平順。上管跟下管都直接通入反應爐中。長晶時，上管通入氯化氫氣體與載子氣體(如純氮氣或純氫氣)送入與液態鎵反應生成氯化鎵；而下管則是將氮氣與載子氣體送入後在反應區，兩管氣體反應生成氯化鎵。待機狀態時，皆通入氮氣以避免管路水氣凝結污染氣體管路，也可讓爐管潔淨(purge)。氣體流量則使用質量流量控制器(Mass Flow Controller: MFC)來準確控制氣體流量。

### (5) 冷卻水管路：

長晶溫度高約  $950^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，石英爐管雖然可以承受此高溫，但是石英管與不鏽鋼銜接的零組件則需要靠冷卻水管路冷卻。還有冷卻吸附器及微塵吸附器亦會通入高溫氣體，也必須使用冷卻水進行冷卻。

2-3: 實驗流程：



在這邊說明一下自己所做的實驗流程。在 LL0 之後到送進去機台再成長這段製程，有經過三種表面處理的方式，分別為乾式蝕刻(dry etching，如 RIE、ICP)、濕式蝕刻(wet etching，如硫酸加磷酸 3:1、雙氧水加鐵、氫氧化鉀、氫氧化鉀加氫氧化納等等)、高溫熱退火(後面會證明熱退火是有蝕刻效果的)。後來發現其實經過三種表面處理的樣品都有機會長出氮化鎵厚膜出來，且表面形貌差異不大，加上我們希望能在 HVPE 裡面完成所有的步驟而成長出氮化鎵基板，而不用再另外做一個製程(濕蝕刻或乾蝕刻)。所以在此論文中我們所要探討的表面處理主軸放在高溫熱退火處理上面。

#### 2-4: 樣品製作：

本實驗樣品是先利用 2 英吋藍寶石基板(sapphire)送進 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 先長一層緩衝層(buffer layer)，再送進去自組 HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy)機台成長氮化鎵厚膜，接著再利用雷射剝離(Laser Lift Off)的技術將藍寶石基板與氮化鎵分離，變成獨立式氮化鎵基板。在本論文中的每個樣品都是由這樣的製程製作出來的，因為樣品得來不易且之後做實驗的載具都是圓形的，所以利用鑽石筆將整片獨立式氮化鎵基板切割成面積大小相似的六塊扇形面積，來作為之後實驗的樣品。在做實驗之前，都會將樣品進行一套清潔(clean)的步驟。如下：

1. 氯化氫加去離子水(HCl:DI Water=1:1) => 1 分鐘
2. 沖泡去離子水(DI Water) => 1 分鐘
3. 丙酮(acetone) => 1 分鐘
4. 沖泡去離子水(DI Water) => 1 分鐘
5. 異丙醇(isopropyl , IPA) => 1 分鐘
6. 沖泡去離子水(DI Water) => 1 分鐘
7. 利用氮氣槍將樣品上的殘餘的水分及微粒子吹乾淨

最後再將樣品放在載具上面，送入機台。

### 第三章 量測儀器簡介

#### 3-1:掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope)

實驗中需要觀察樣品表面形貌，尤其在經過熱退火處理前後，需要看到倍率達到30000倍的影像圖，而一般光學顯微鏡最高倍率只能達到1500倍，本實驗室光學顯微鏡也只能達到200倍而已，且景深小是最大的缺點，並無法滿足我們所需求。掃描式電子顯微鏡具有高放大倍率、高解析度、景深大、樣品製備容易等優點，為最常用來觀察樣品微結構之工具。由於其景深大，因此可以在高倍率下清晰觀察到物質表面的三度空間立體影像。其操作原理為利用高壓使電子槍產生一高能電子束，電子束之能量可從數電子伏特至100k 電子伏特。電子槍產生之電子束經由一或二組電磁聚焦透鏡聚焦，再經過一組物鏡形成微束斑打在試片上，電子束形成之微束斑如同探針一般，可對樣品進行掃描。其掃描原理為一組掃描線圈(scanning coil)，利用磁場的反覆變化來改變電子束的偏折方向，使電子束在試片上做二維的掃描。高能電子束與物質之交互作用，即彈性碰撞與非彈性碰撞，結果產生歐傑電子(Auger electron)、二次電子(secondary electron)、散射電子(backscattered electron)、特徵x 光(characteristic x-ray)等訊號，如圖3-1-1. 所示，而電子顯微鏡主要利用之訊號為二次電子。二次電子的來源為樣品導電帶之電子，當電子束與樣品作用後，部分電子束之能量轉移至樣品之導電帶電子，使其得到足夠能量脫離樣品表面，即為產生之二次電子。二次電子為低能電子，其能量通常小於50eV，因此只有距離試片表面數奈米(50~500Å)所產生之二次電子才能脫離試片表面並由偵測器所偵測。二次電子由偵測器接收後，經放大器放大，再由顯像管成像。當電子束進行二維掃描時，產生之二次電子的二維強度分佈，轉換至顯像管的螢光屏上，即為我們所看到的電子顯微影像。

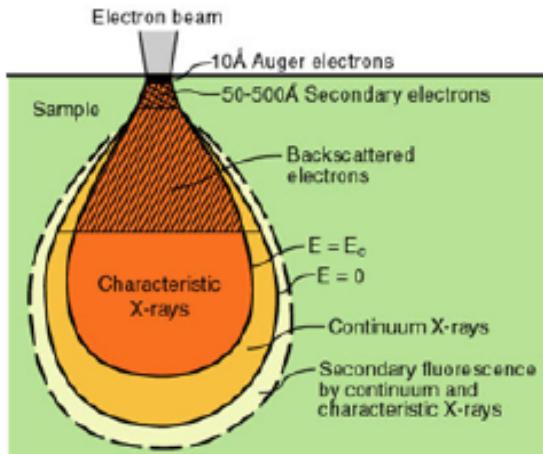


圖 3-1-1. 電子槍撞擊試片所產生的各種訊號範圍及空間解析度



3-2:陰極激發光譜儀(Cathodoluminescence)

實驗中需要了解不同的磊晶參數所產生的應力為多少，以及經過熱退火之後應力有無釋放，因此需要從樣品側面打CL所得知的主峰位置變化來換算應力。以室溫CL來算氮化鎗無應力狀態(stain-free)，主峰值對應到的波長為365nm【6】，如果打側面CL量測到的值比365nm大的話，代表是張應力(tensile stress)；反之則是壓應力(compressive stress)，波長換算成應力為壓電光譜儀器大小係數(the magnitude of the piezospectroscopic coefficient)  $\Pi = 1.35 \pm 0.01 \text{ nm/GPa}$ ，因此後面實驗討論中將利用到此應力換算。CL 之偵測裝置主要加裝在SEM之試片腔周圍，由於在SEM 中產生之CL訊號並不多，為增加收集效益，會有一個半橢圓形的反射鏡將材料受激發而在各方向產生之CL 反射至準直透鏡中使產生平行的光，平行的光再經由光纖傳導至單色器(Monochromator)中進行分光處理，然後再傳至光電倍增管(Photomultiplier Tube; PMT)轉換成電子脈衝放大訊號，以產生全色、單色CL 影像或CL波長光譜。此外，在進行CL分析時，溫度為影響CL光譜強

度與解析度的一個重要因素，在低溫時可以得到較佳的訊號強度與解析能力，因此在CL 分析時，通常會加裝低溫試片座(Cold Stage)對試片降溫，以降低溫度對CL波峰造成的熱寬化效應。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3-2-1. 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  $\lambda (\text{nm})=1243.1/\text{Eg}(\text{ev})$  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150~1250nm 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。

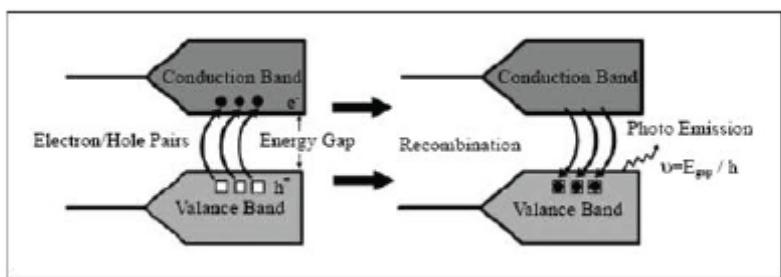


圖 3-2-1. 陰極激發光譜儀產生之示意圖

### 3-3: 光激發螢光光譜儀(Photoluminescence)

實驗中必須了解到磊晶出來氮化鎵的光性、主峰值與黃能帶(yellow band)的比值，所以必須藉由光激發螢光光譜儀。螢光(Luminescence)是物理系統由於過度熱輻射或白熱化後產生電磁輻射放射的一種現象。對於發光半導體而言，入射光子的能量等於或是超過能隙時，會激發價帶電子跨過能隙到達導帶，然後當半導體由激發狀態回復到基態時便會產生輻射放射。吸收的現象同樣會發生在一個電子從中性的受子能階激發到更高的能態，亦可從價帶，遷至離子化的施子能階或是從離子化的受子能階躍遷至導帶。這些現象可以很有成效地反映出半導體中的能帶或是雜質的現象。發光過程典型包含三個步驟：(1) 激發，(2) 熱平衡，(3) 再復合。入射光產生的電子電洞對(electron-hole pairs)，經由熱平衡分布後會再結合然後產生光子。雜質與缺陷會在能隙之中形成各種能階，而其對應的能量會由輻射再復合過程產生放射或者是經由非輻射再復合過程產生吸收。當入射光(電磁輻射)照射在試片上時，導致電子被升高至激發態，如圖3-3-1.，典型的能帶躍遷過程。

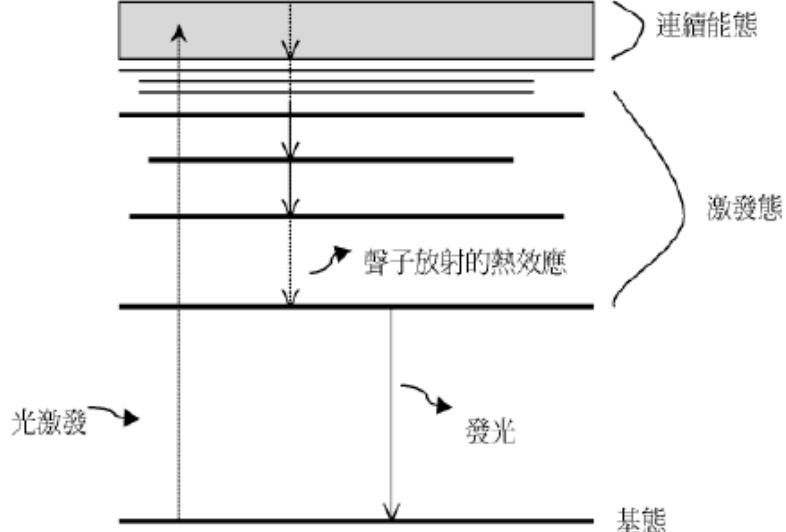


圖 3-3-1. 電子躍遷圖

光激發螢光可用來觀察較塊狀半導體複雜成份結構的試片。它可用來研究試片成長的好壞，及證實成長的成份。這是因為藉由光激發螢光量測變化可知雜質與結構上不同的能量差異，比如一些可能的發光轉換，包含由缺陷所造成的，如圖3-3-2所示，雜質層可能造成一些defect level在能隙之間，這些defect level可能會是電子從價帶到導帶的跳板，也有可能因為電子吸收的激發光能量不夠強，使

得電子停留在這些defect level上，當電子電洞復合時，defect level跳躍到價帶所放出的能量不及材料本身所放射的能量，所以藉此可以研究塊材的晶體品質。

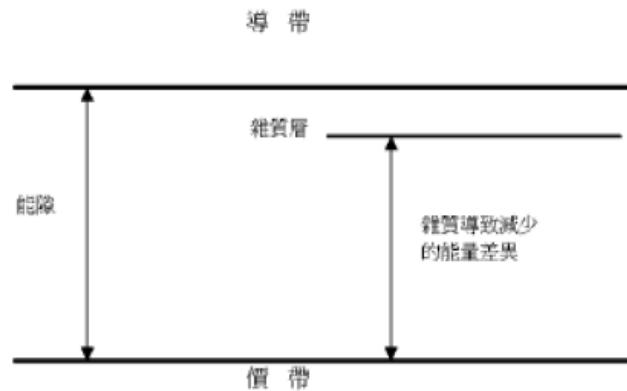


圖 3-3-2. 雜質導致減少的能量差異

常見的光激發螢光系統，如圖3-3-3.，所使用的激發光源為連續藍光氫鎘雷(He-Cd Laser)，其主要波長為325nm，無特殊極化方向的多模態雷射，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 $21\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，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。

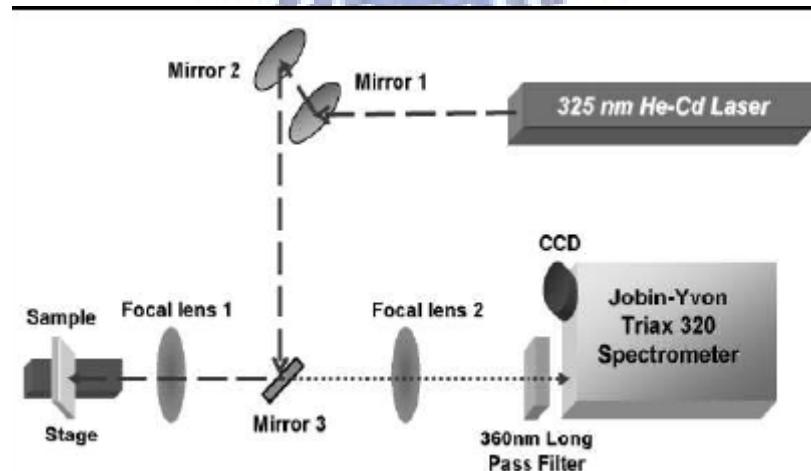


圖 3-3-3. 光激發螢光光譜儀系統示意圖

### 3-4: 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope)

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。

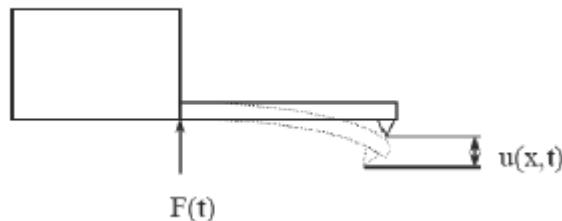


圖 3-4-1. AFM 動作示意圖

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：

#### 1. 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。

#### 2. 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。

### 3.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。

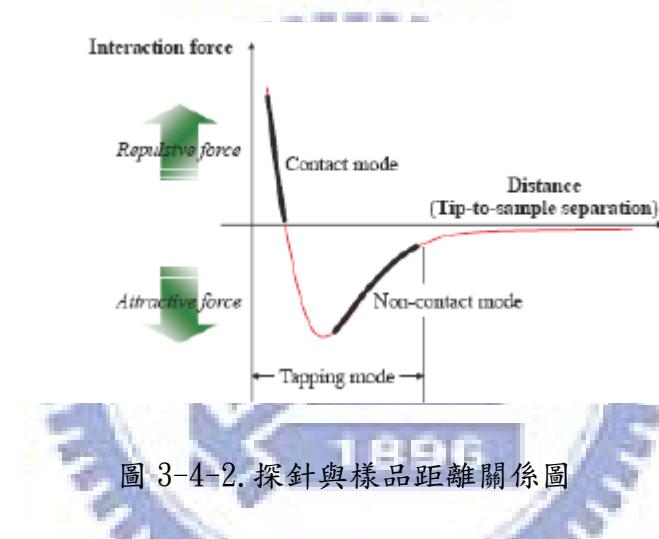


圖 3-4-2. 探針與樣品距離關係圖

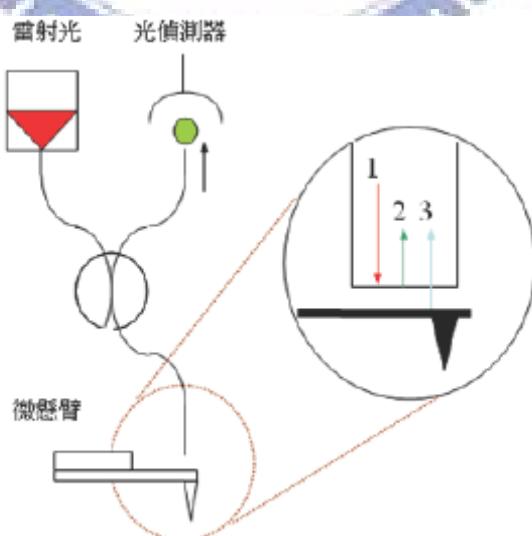


圖 3-4-3. 偵測懸臂變形量基本原理示意圖

### 3-5:EPD(Etching Pit Density)

在此實驗中須了解不同磊晶條件造成後續再成長的缺陷密度多寡，因此我將使用化學蝕刻的方式來了解。用來判斷GaN 缺陷的方式有數種，有穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)、蝕刻缺陷密度量測(Etching Pit Density:EPD)、成長缺陷密度量測(Growth Pit Density: GPD)等方式。EPD 為一種利用濕式蝕刻的方法，缺陷由藍寶石基板與氮化鎵界面處延伸至表面，經由蝕刻液的蝕刻後，有缺陷的表面會被蝕出洞(pit)，利用AFM 觀察其表面，計算出洞的數量後，即可推算出缺陷濃度值。而蝕刻液的種類也有分為很多種，一般使用多為純磷酸( $H_3PO_4$ )【7】、融解的氫氧化鉀(molten KOH)【8-9】或是磷酸與濃硫酸以不同比例混合的混和液( $H_3PO_4+H_2SO_4$ )【10】。然而在本實驗所用到的蝕刻液為磷酸與濃硫酸，其比例為 $H_3PO_4 : H_2SO_4 = 1 : 3$ ，並加熱至 $220^{\circ}C$ ，再將樣品置入蝕刻液約二十分鐘，由AFM 即可清楚觀察到延伸至表面的缺陷被蝕刻出洞來，將所觀察到的數量( $pits/\mu cm^2$ )換算成單位為每平方公分的洞數( $pits/cm^2$ )，此為缺陷密度。如圖3-5-1. 所示，經過蝕刻液浸泡之後，氮化鎵表面會出現六角形的V-defect，在之前我們稱之為洞(pit)。

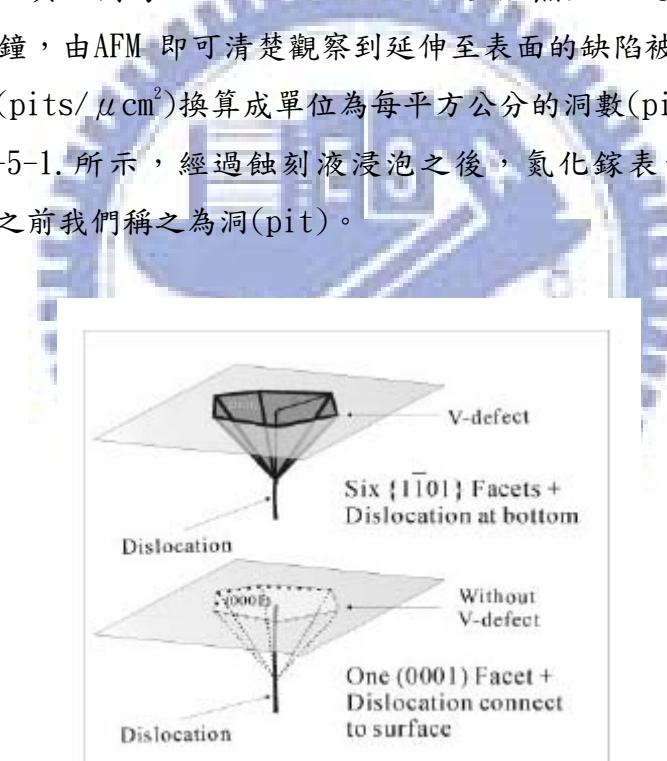


圖3-5-1. V 形缺陷圖形【11】

### 3-6: X 光繞射儀(X-Ray Diffraction)

本實驗中須了解不同磊晶條件所長出來的氮化鎵品質為何，品質的好壞會大大的影響之後光電元件的優劣，因此利用X光繞射儀來看磊晶的品質是在本篇論文中最重要的一環。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 (detector) 及電腦自動控制等部份。測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 ( $nhkl$ ) 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  $\omega$  軸共圓心的  $2\theta$  環。每當  $\omega$  軸旋轉  $\theta$  角時，偵測器就必須旋轉  $2\theta$  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光光子經由鍍窗進入，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  $10^{-8}\text{cm}$  ( $1\text{\AA}$ ) 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) 的關係；

$$2dsin\theta = n\lambda$$

其中， $d$  為鄰近平行結晶面 ( $hkl$ ) 兩平行面間的距離， $\theta$  為入射光與平面的夾角， $\lambda$  為X光源的波長， $n$  為任意整數。圖3-6-1. 是一個單晶繞射的示意圖。當光程差是  $\lambda$  的整數倍時，呈現加成效應；而若光程差非  $\lambda$  之整數倍時，視為削減效應。由此，可預期繞射峰另在特定的  $\theta$  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。

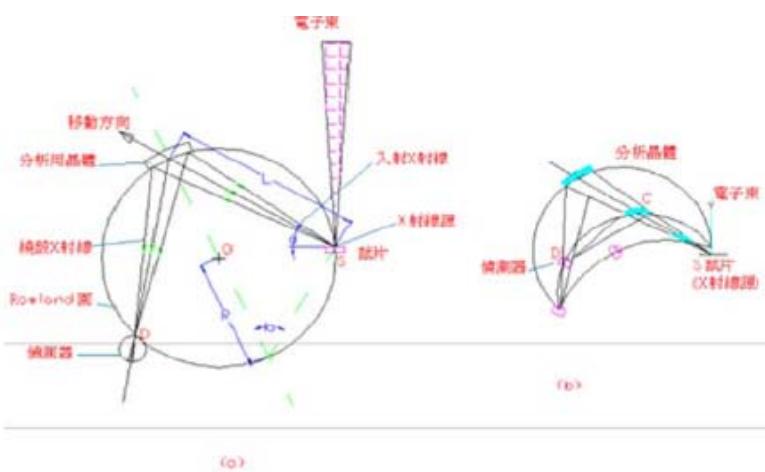


圖 3-6-1. 單晶繞射示意圖



## 第四章 實驗結果與討論

4-1:直接在氮化鎵厚膜上面再成長之探討:

實驗流程簡介與目的:

在本實驗中，最重要的目的就是如何在獨立式氮化鎵基板上再成長氮化鎵厚膜，使得氮化鎵基板能夠更厚，品質更好。初始的想法就是利用本實驗室已成熟的磊晶參數，直接在氮化鎵基板上面再成長，中間沒有經過任何的處理樣品過程。因此做此實驗來了解這想法到底可不可行。首先將獨立式氮化鎵基板最後一層的參數來嘗試此實驗，磊晶參數分別為壓力 700 torr、溫度 1050 度、氯化氫流量 75sccm、載子氣體為氮氫混合，送入磊晶機台前會將樣品做一次清潔步驟，清潔過程如 2-4 所示。

實驗分析與結論:

從圖 4-1-1. 及 4-1-2. 來看，可以很明顯的發現，此樣品有成長中微裂痕(micro crack)。製作光電元件基板最忌諱的就是成長中微裂痕，因為這些微裂痕會導致基板導電性下降以及日後製造的光電元件壽命簡短。因此這樣的基板是不能用的。從圖 4-1-3. 側面 CL 量測可知道，在原本基板與再成長氮化鎵厚膜之間，應力增加約 0.978Pa 可能是造成微裂痕的一個主因；還有另外一種可能，在製作獨立式氮化鎵基板時，須將氮化鎵基板放在雷射剝離系統的加熱爐內，加熱到約 950 度左右，在剝離的過程中，加熱爐內只通入氮氣，而氮化物氣相磊晶機台是通入氮氣加氬氣，相形之下加熱爐方面抑制氮化鎵的熱分解這樣是不夠的，再加上加熱爐不是密閉腔體，在高溫時，會造成熱對流的影響，使得空氣中的雜質很容易跑進去加熱爐內，上述兩點因素造成了氮化鎵表面的傷害以及摻雜雜質進去，使得經過雷射剝離之後的氮化鎵表面，形成了損害層(damage layer)，這也有可能造成微裂痕，甚至會出現層狀剝離的情形發生。從圖 4-1-4. PL 的量測可知道，主峰值相較於黃能帶比值為 0.729，顯示黃能帶很大，也代表著摻雜的雜質濃度很高，也印證了在氮化鎵表面有一層損害層。因此，直接在氮化鎵基板上面再成長氮化鎵厚膜會面臨到兩個問題:1. 基板與再成長的介面應力過大、2. 氮化鎵基板表面的損害層，造成無法完全再成長。這兩個因素使得後續再成長產生微裂痕，甚至層狀剝離。在下面的章節將會去探討如何解決這兩個問題。

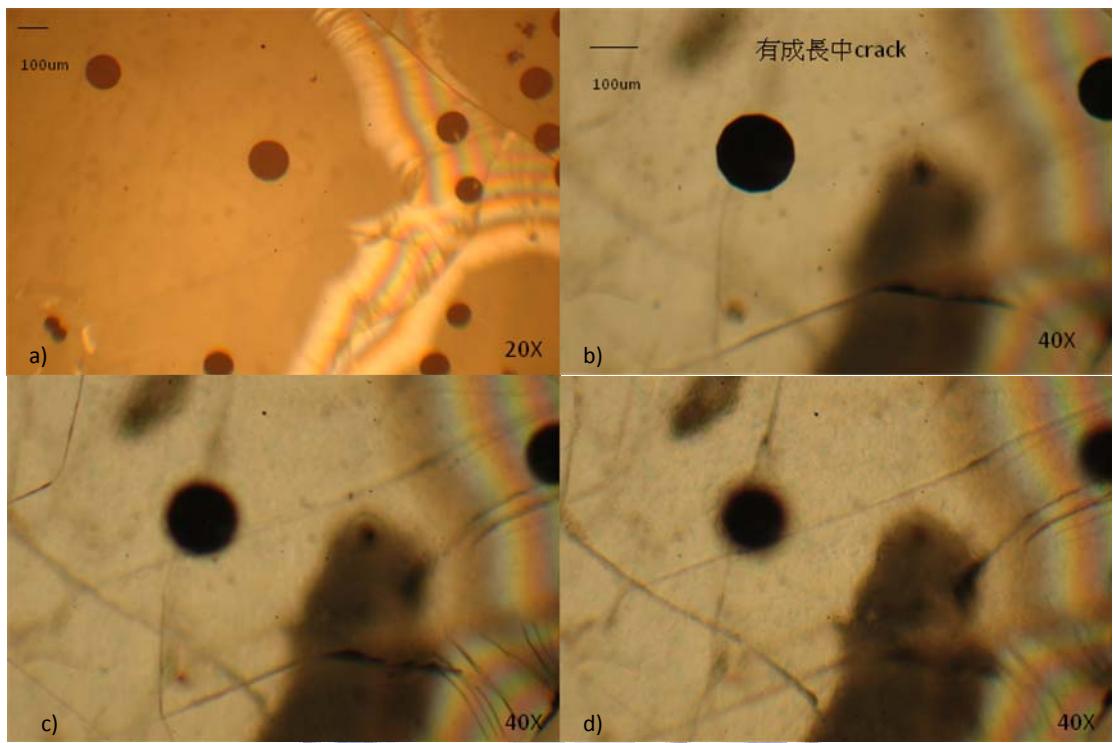


圖 4-1-1. 直接成長 OM 圖。a)20X 正向光源，聚焦點在樣品表面、b)40X 背向光源，聚焦點在樣品表面、c)聚焦點在樣品中間、d)聚焦點在樣品內部。

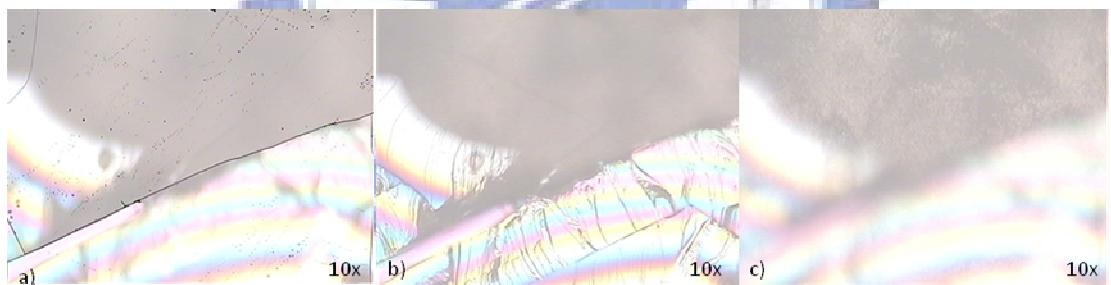


圖 4-1-2. 直接成長之 Nomarski(10x)圖。a)聚焦點在表面、b)聚焦點在中間、c)聚焦點在內部。

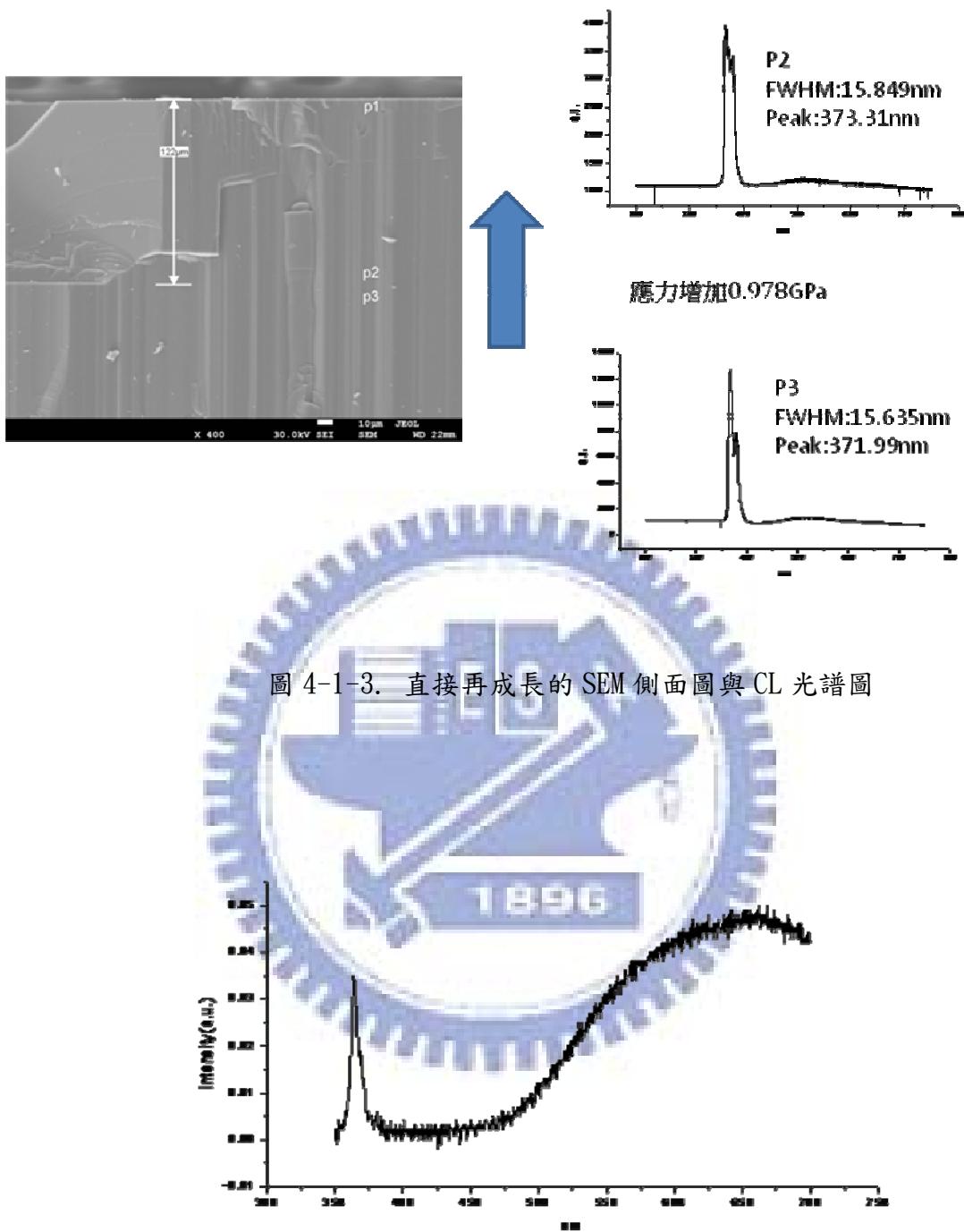
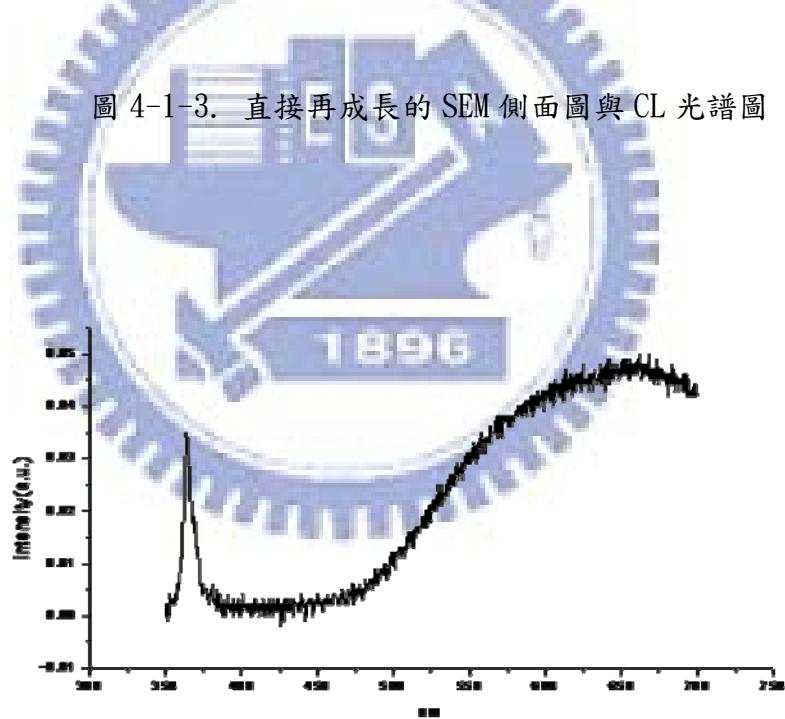


圖 4-1-3. 直接再成長的 SEM 側面圖與 CL 光譜圖



主峰值(P)/黃能帶主峰值(Y)=0.729

圖 4-1-4. 直接再成長的 PL 光譜圖

4-2:探討不同熱退火條件對於氮化鎵基板表面形貌的變化：

實驗流程簡介與目的：

從上個章節了解，需要解決應力跟損害層才有可能再成長氮化鎵厚膜。我先從去除損害層這個問題下手。我試了濕式蝕刻，如磷酸加硫酸的混合液( $H_3PO_4+H_2SO_4$ )、融解的氫氧化鉀(molten KOH)、融解的氫氧化鉀加氫氧化納(molten KOH+NaOH)混合液等化學性酸洗的方式來去除表面損害層；也試了乾式蝕刻，如反應性離子蝕刻(Reactive Ion Etching；RIE)、電感耦和電漿蝕刻(Inductively Coupled Plasma；ICP)等物理性轟擊的方式來去除表面損害層；以及參考研究團隊T. Paskova et al. 【12】以及T. H. Myers et al. 【13】所提出的熱退火(Thermal Anneal)想法與結論，做改良過的熱退火表面處理來去除表面損害層。試了這三大類的表面處理程序，接著將樣品送入磊晶機台內成長，發現到這三大類樣品的表面形貌大同小異，並且沒有微裂痕的情形出現。這樣的結果代表著，這三大類的表面處理對於後續再成長氮化鎵是可行的。我們知道能在機台內完成所有長晶的步驟是最好的，比較這三大類表面處理，除了熱退火處理是直接在機台內完成，其他兩類都必須額外再花一個製程才可送入機台內成長。因此我選定熱退火來做表面處理。所以這節的主要實驗目的將要去探討不同熱退火條件對於氮化鎵表面形貌的影響。

在樣品送入機台熱退火之前，我們必須先了解到樣品的表面形貌如何，如圖4-2-1. 可以看得出來，樣品表面受到加熱爐加熱的影響，導致表面已經有呈現顆粒狀的分布，這就是熱分解的證明。接著我將樣品送入機台做載子氣體、溫度、時間調變，並利用SEM來探討，不同熱退火的條件造成氮化鎵表面的變化。

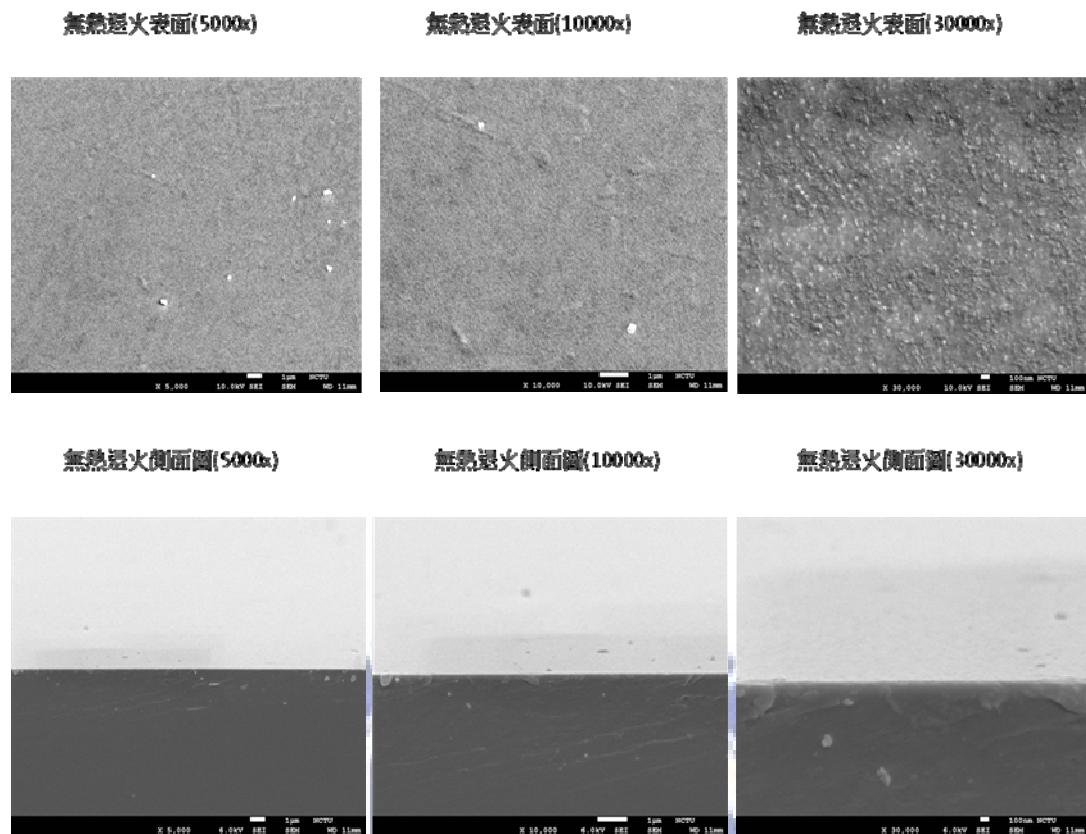


圖 4-2-1. 無熱退火之表面 SEM 圖

4-2-1: 載子氣體變化:

實驗目的:

首先將熱退火參數先設定在溫度 1100 度、壓力 700torr、時間 30 分鐘，所調變的參數是載子氣體，分別為氮氣加氮氣、氮氣加氬氣、純氮氣這三種不同條件，來做第一個系列的比較。

實驗結果討論:

做第一個系列比較之前，必須先知道熱退火的機制是甚麼，我們知道氮氣具有蝕刻的作用，而氬氣則具有抑制氮化鎵分解的作用。但是如果把兩樣氣體混合在一起會是甚麼樣的機制呢??在這裡我先做一個實驗，去交大科二館 MS 氣相層析質譜儀(GC-MS)貴儀中心內有一台精密電子秤，重量精密度達到 10 微克。將樣品放入機台，用氮氣加氬氣混合的載子氣體，熱退火 1 小時。從圖 4-2-1-1. 知道，

熱退火之後的重量變輕了，也算出熱退火的蝕刻速率，每分鐘蝕刻約 7.2896 奈米 / 每分鐘。這也證明了熱退火是有蝕刻效果的。

從圖 4-2-1-2. 看到，由左至右以透明度來看，氮氣加氮氣的透明度最高，純氮氣是最低的，意味著表面粗糙度會有不同，可以預期到氮氣加氮氣的粗糙度會是最低，而純氮氣的粗糙度會是最高。再從 SEM 圖來看，圖 4-2-1-3. 及圖 4-2-1-4. 可以看到不同載子氣體去做熱退火處理後的氮化鎵表面形貌。以(a)、(b)這兩組來比較，(a)的熱退火較無方向性跟均勻性蝕刻；(b)的熱退火較有方向性跟均勻性蝕刻。告訴我們加了氮氣之後，會較有方向性跟均勻性的蝕刻。(b)、(c)兩組比較，(b)明顯蝕刻區域較多(黑點區域較多)且呈現六角錐狀、蝕刻深度較深、蝕刻面的角度約 50~55 度，在 c 方向(0001)會有小平台；而(c)蝕刻區域較少(黑點區域較少)且呈現山丘狀、蝕刻深度較淺、蝕刻面的角度約 20~25 度，在 c 方向沒有小平台。

這三種不同載子氣體的熱退火條件，從 SEM 圖 4-2-1-3. 與圖 4-2-1-4. 得知，(b)系列最後的表面形貌類似像六角錐狀的圖案氮化鎵(pattern GaN)。從 SEM 圖來看，期許熱退火造成的圖案氮化鎵在後續長晶上會有應力降低及缺陷密度降低的效果，至於結果如何，將會在 4-3 節來做討論。經過這節的討論，將選擇氮氣加氮氣的載子氣體來做為後續熱退火的條件，並繼續在下一節去探討不同溫度下的表面形貌變化。



圖 4-2-1-1. 比較熱退火前後的重量差異



圖 4-2-1-2. 不同條件熱退火之樣品表面形貌 SEM 圖

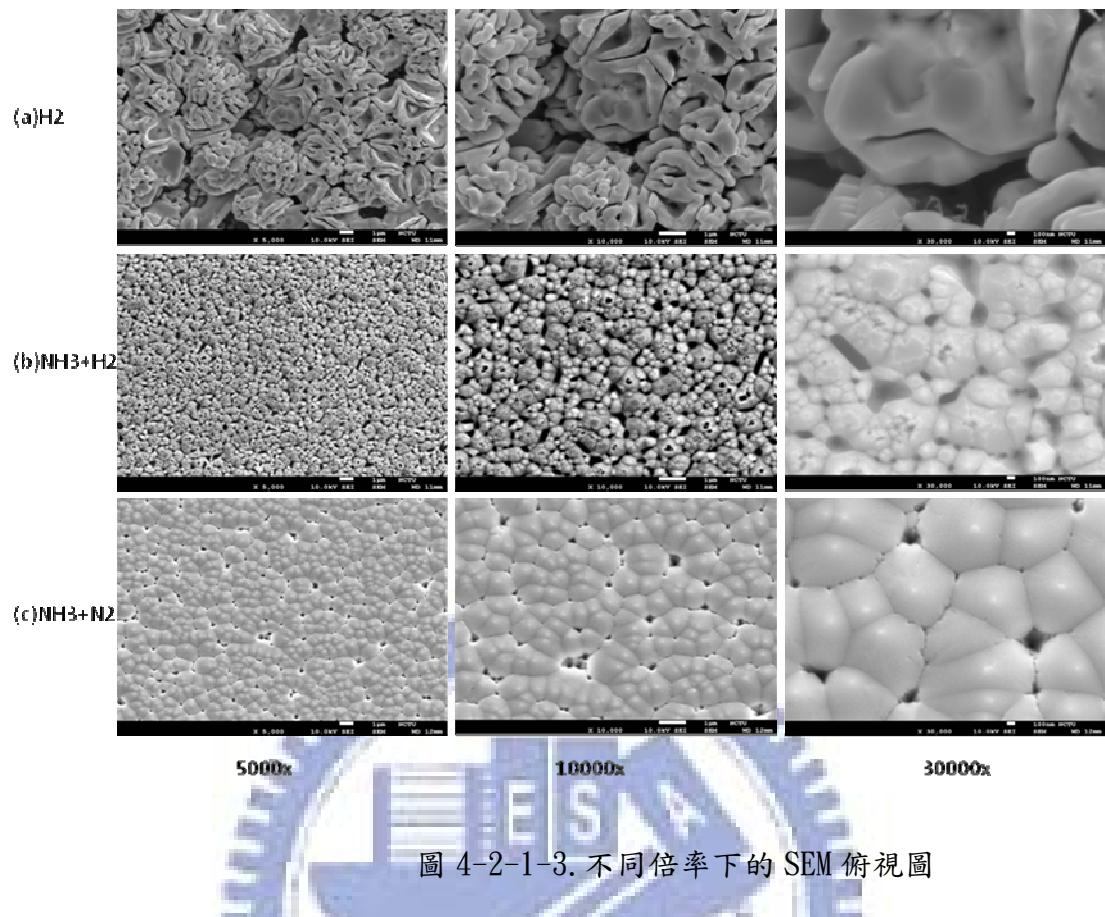


圖 4-2-1-3. 不同倍率下的 SEM 俯視圖

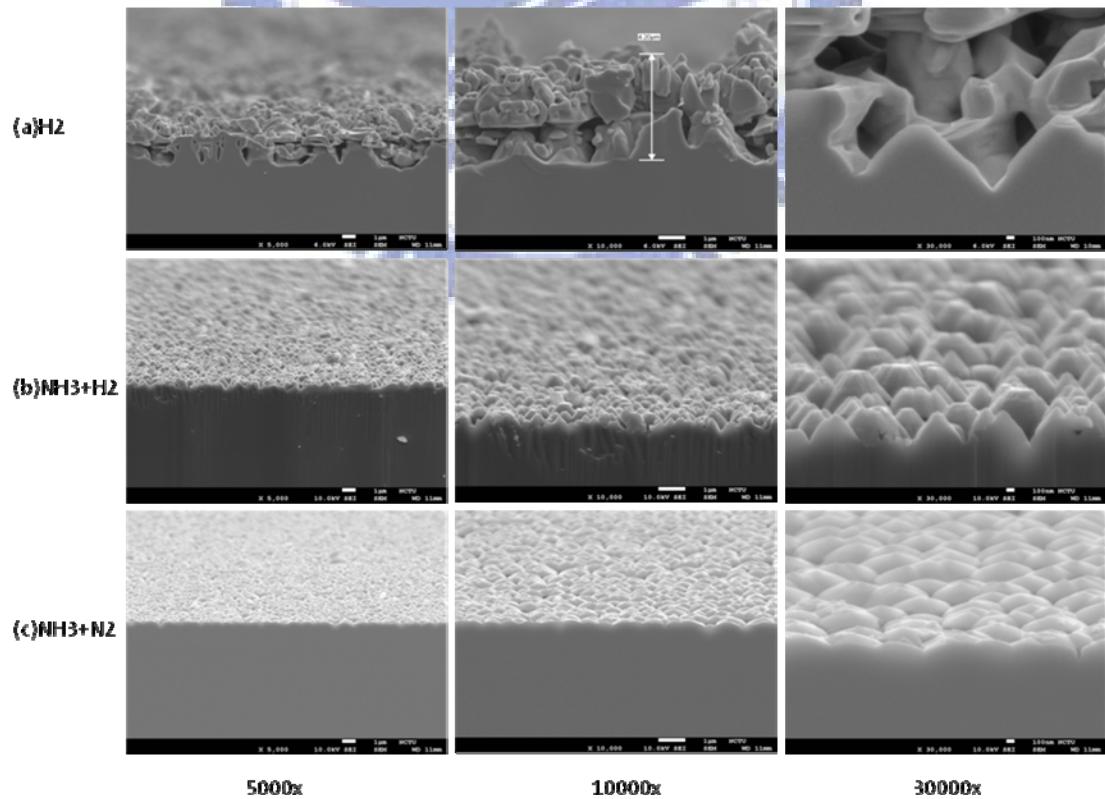


圖 4-2-1-4. 不同倍率下的側面 SEM 圖

#### 4-2-2:溫度調變：

實驗目的：

在這個系列的實驗當中，我們要固定的參數為：壓力 700torr、載子氣體為氫氣加氮氣、熱退火時間為 30 分鐘；而改變的參數為溫度，分別為 950 度、1000 度、1050 度、1100 度。並且從 SEM 圖來了解氮化鎵表面出現甚麼樣的變化。

實驗結果與討論：

從圖 4-2-2-1. 樣品形貌知道，950 度(a)、1000 度(b)、1050 度(c)的樣品似乎都只有一小區塊呈現灰色的，也就是明顯熱退火的現象，就只有 1100 度(d)這塊樣品有很明顯的灰色區塊。

從 SEM 圖 4-2-2-2. 及圖 4-2-2-3. 來看，很明顯的分兩塊區域。第一塊區域是 950 度跟 1000 度，可以看得出來表面形貌沒有特殊的變化，只有像是經過熱解離的表面形貌，並沒有太強的蝕刻效果；第二區塊為 1050 度及 1100 度，表面形貌已經有出現規則性的排列，看起來像是很多珠子串連起來。比較 1050 度與 1100 度的樣品，很明顯的在同樣的比例尺之下，從圖 4-2-2-2. 來看，1100 度樣品的氮化鎵圖形比較大且有六角形狀的出現；而 1050 度樣品的氮化鎵圖形比較小且偏向於點狀。從圖 4-2-2-3. 來看，1100 度樣品的圖案偏向六角錐狀且蝕刻深度深；1050 度樣品的圖案偏向球狀且蝕刻深度較淺。所以經由上述比較之後可以發現，溫度在熱退火這一環占了一個相當大的因素，這也與論文敘述【23】氮化鎵表面鍵結能力相當強，大約需要 1027 度以上比較容易斷鍵的理論相符合。對於想減少後續再成長厚膜界面的應力及缺陷密度還有蝕刻掉損害層，以 1100 度的表面形貌似乎最有可能。因此我將選定 1100 度為熱退火的溫度來嘗試下一個實驗。下一節將來探討熱退火時間長短的差別。



圖 4-2-2-1. 不同溫度下所拍攝的樣品圖

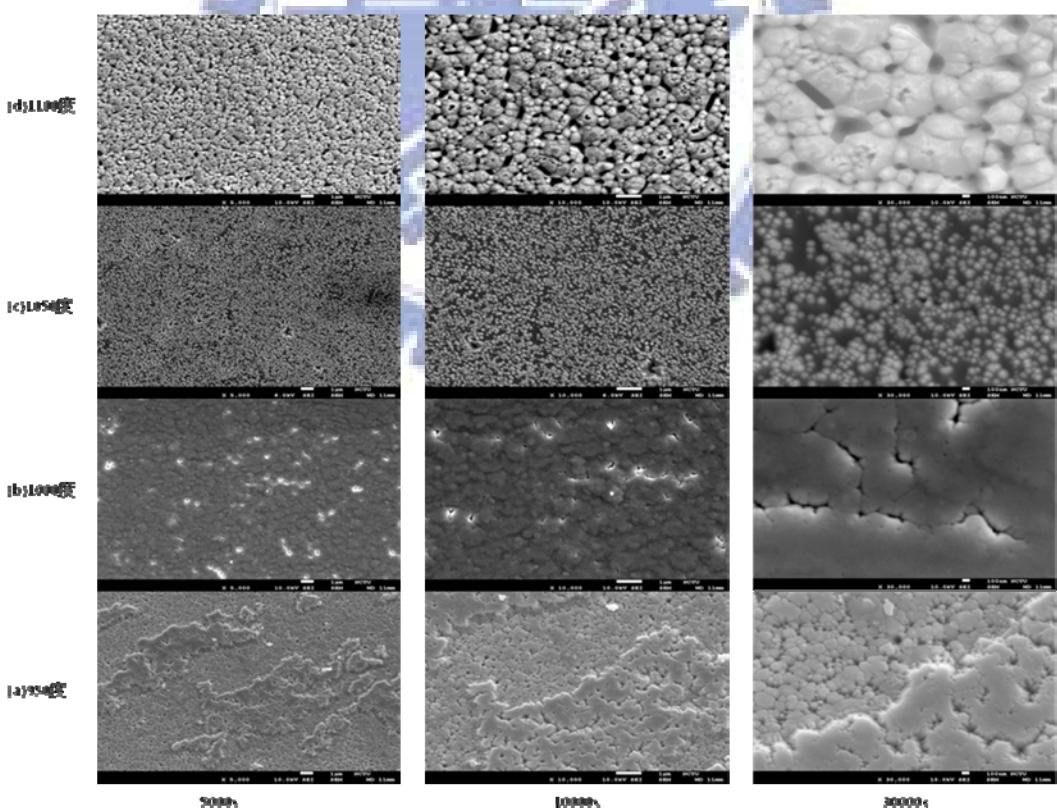


圖 4-2-2-2. 不同溫度下的 SEM 俯視圖

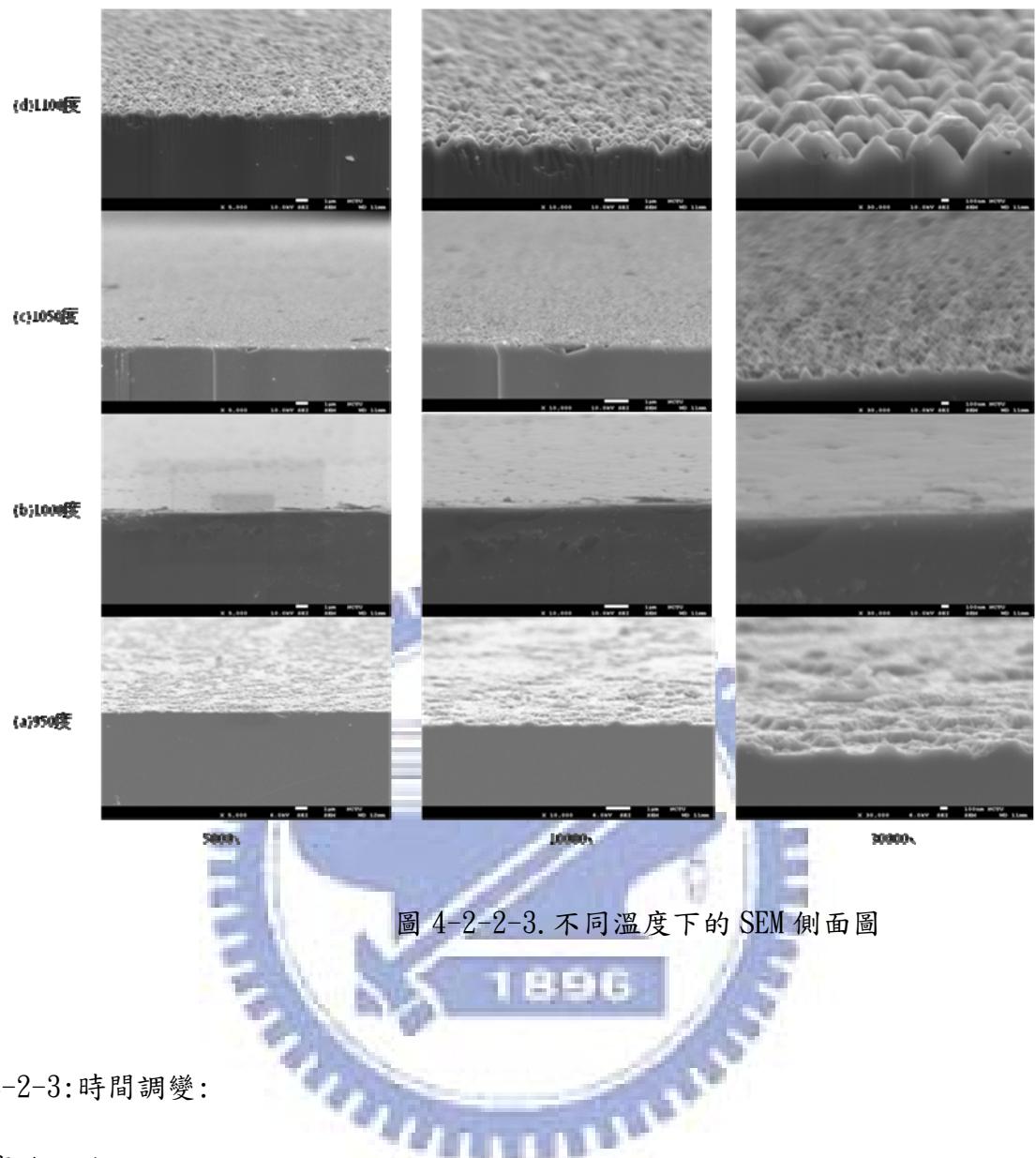


圖 4-2-2-3. 不同溫度下的 SEM 側面圖

4-2-3: 時間調變：

實驗目的：

在本系列的實驗中，我將固定壓力 700torr、載子氣體為氮氣加氫氣、溫度為 1100 度、時間長短變化分別為 10 分鐘、30 分鐘、60 分鐘。目的是要了解熱退火時間長短對於氮化鎢表面形貌的差異。

實驗結果與討論：

從圖 4-2-3-1. 來看，熱退火 30 分鐘及 60 分鐘的樣品表面透明度比熱退火 10 分鐘的樣品透明度差，這似乎告訴著我們，10 分鐘的樣品表面粗糙度會比 30 及 60 分鐘的來的低。這系列的比較，可以看出熱退火蝕刻處理的演進。從圖 4-2-3-2. 圖 4-2-3-3. 可以看出，熱退火 10 分鐘的時候，表面已經出現三角錐型圖案的氮化

鎵，直徑大小約為 100nm~500nm 左右，蝕刻深度也是三者中最淺的；經過 30 分鐘，表面出現較大顆粒且為六角錐狀的氮化鎵，我想這應該與氮化鎵是六角形晶體(hexagonal)有關，六角錐大小直徑約為 1um 左右；到了 60 分鐘，表面與 10 分鐘的情形相當類似，也蝕刻出來三角錐狀的氮化鎵顆粒，差別在於熱退火 60 分鐘所蝕刻出來的氮化鎵顆粒較為明顯、密度較高且蝕刻深度較深；再從側面圖 5000 倍系列來看，熱退火 60 分鐘也蝕刻出許多較大六角形狀的洞(pit)。這樣來說，10 分鐘與 60 分鐘可以歸為同一類型，表面形貌偏向三角錐狀，蝕刻面的角度約為 40~45 度；而熱退火 30 分鐘表面形貌偏向六角錐狀，蝕刻面的角度約為 50~55 度。從這樣的蝕刻演化來看(圖 4-2-3-4.)，半極性(semipolar)的面，蝕刻速率較快；而極性面(polar)，蝕刻速率較慢。從以上的實驗知道，載子氣體氮氣加氬氣，溫度 1100 度所退火的氮化鎵表面，對於後續再成長似乎會有較好的結果，只是在時間長短方面，似乎還無法完全了解哪一種情形是最好的，因此在下一小節中，將去探討同樣長晶條件在不同熱退火條件下，哪一種熱退火條件會符合後續再成長所需要的。



圖 4-2-3-1. 不同熱退火時間樣品的表面形貌差異

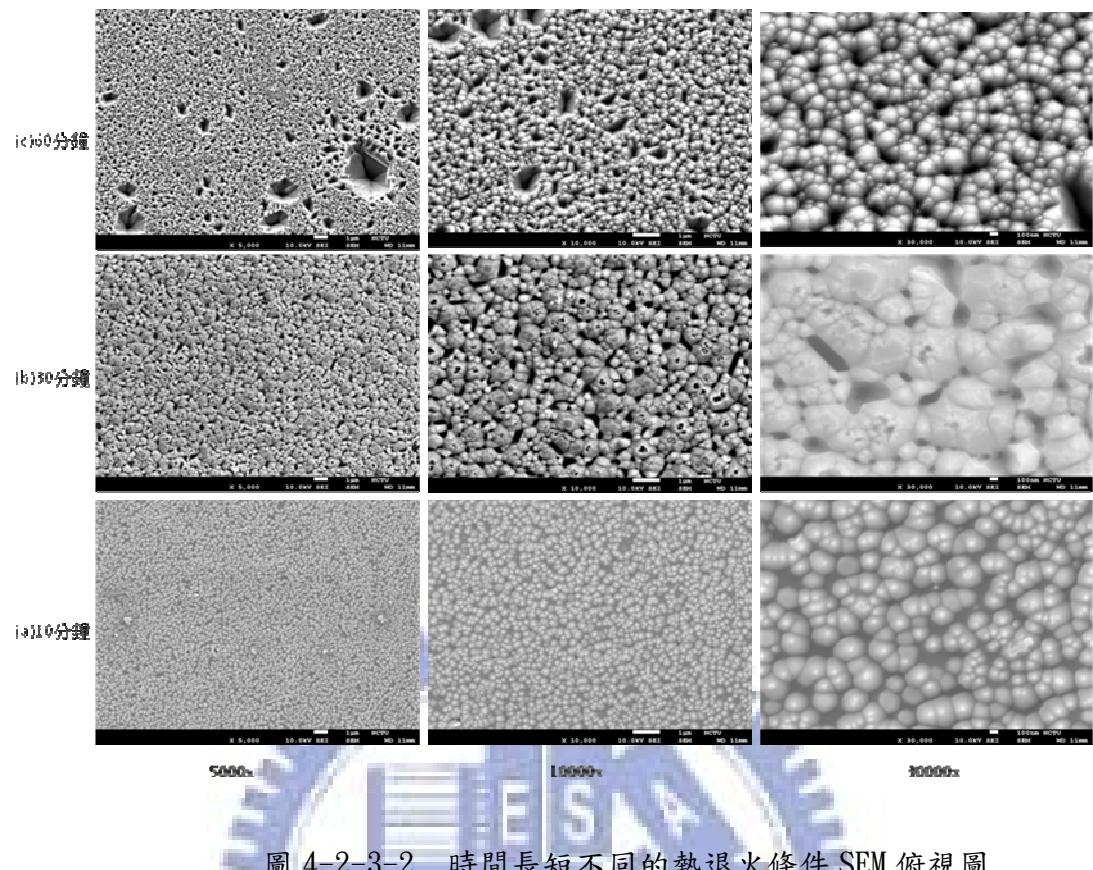


圖 4-2-3-2. 時間長短不同的熱退火條件 SEM 俯視圖

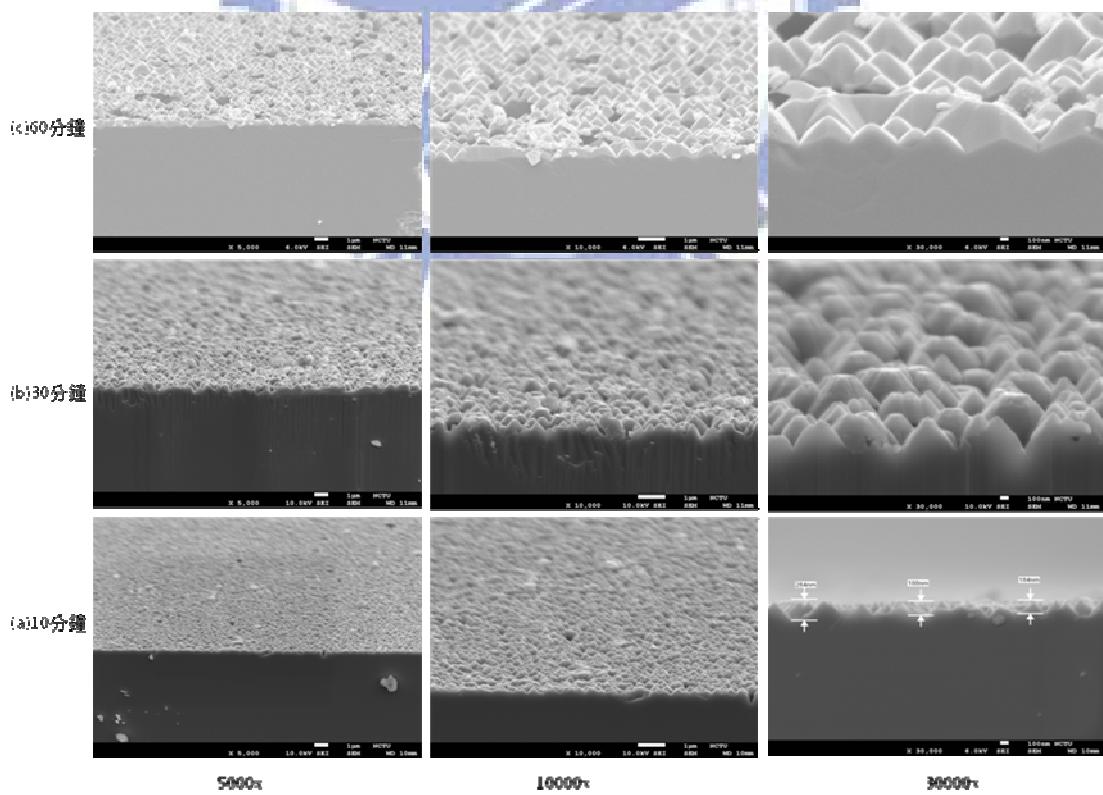


圖 4-2-3-3. 時間長短不同的熱退火條件 SEM 側面圖

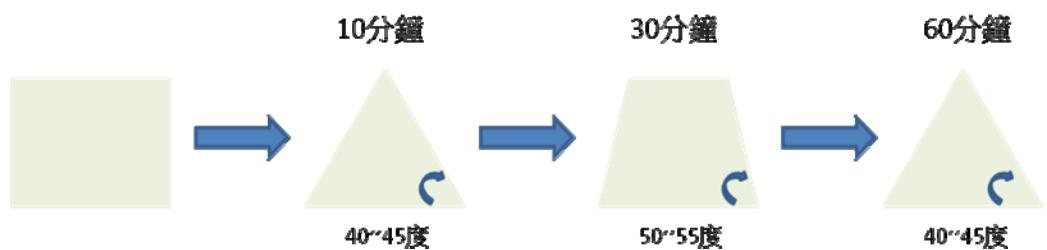


圖 4-2-3-4. 热退火時間長短機制演化圖



### 4-3: 热退火時間長短對於再成長氮化鎵厚膜影響之探討:

#### 實驗簡介與目的:

在前面一節的討論中我們了解到，熱退火時間不同會造成表面形貌上有所差異，但是相同的是，這些熱退火動作已經將氮化鎵表面變成圖案氮化鎵(pattern GaN)，10 分鐘與 60 分鐘的樣品為三角錐狀的圖案；而 30 分鐘則是六角錐的圖案。依據一些在 MOCVD 上面所做的側向成長的結構參考文獻中【14】【15】【16】【17】【18】【19】，在表面做結構會有效地降低缺陷密度。類比這些文獻，熱退火造成的這些圖案有可能造成後續再成長的應力及缺陷密度降低。因此在此節探討的重點為 1. CL 量測界面應力是否降低?2. PL 量測再成長表面黃能帶相對於主峰值是否提高?3. AFM 量測缺陷密度是否降低?利用這些量測數值來決定哪一個熱退火時間對於後續再成長助益最大。

#### 實驗流程簡介與目的:

在這一小節中，我將選擇這系列實驗中所得到的最佳參數來做這一系列的實驗。固定壓力 700torr、溫度 1100 度、五三比、HCl 流量 65sccm、載子氣體為氮氣，將最後長晶的厚度固定在  $44 \pm 5\mu\text{m}$ 。比較無熱退火、熱退火 10 分鐘、30 分鐘、60 分鐘四種樣品條件對於後續長晶的影響，利用 CL、PL、AFM、OM、Nomarski 等量測儀器來判斷並選擇出固定的熱退火時間來做後續再成長氮化鎵厚膜的參數實驗討論。

#### 實驗結果與討論:

##### (1) 表面形貌:

圖 4-3-1. 四個樣品的表面形貌並沒有太大差異，透光度也差不多。

##### (2) 光學顯微鏡:

圖 4-3-2. 利用背光源，放大倍率 40 倍所拍攝的，可以發現無熱退火的樣品表面有一條明顯的微裂痕，而其他樣品表面並沒有。

##### (3) Nomarski 顯微鏡:

放大倍率為 10 倍，聚焦點由樣品表面、中間到內部，來觀看有無生長中裂痕

發生。這一系列看起來與 OM 得到結果相同，只有無熱退火的樣品有生長中裂痕(圖 4-3-3.)，其他樣品並沒有發現成長中裂痕，但是另外發現熱退火 10 分鐘樣品在邊緣地方有發現生長中裂痕(圖 4-3-4.)。這告訴我們這兩種條件是無法長出我們所要的氮化鎵基板。

#### (4)陰極激發光譜儀：

將常溫 CL 電子束打在樣品側面，得到所打位置的波長，再利用常溫 CL 換算應力參考文獻【6】所給的換算公式  $\Pi=1.35\pm0.01\text{nm/GPa}$  來求得應力值以及室溫 CL 對應到無應力波長為 365nm。在此實驗討論中，由於  $0.01\text{nm/GPa}$  是誤差值，且最後算出來的值太小，所以我並沒有列入計算。利用此觀念，將 CL 電子束打在獨立式氮化鎵基板及再成長氮化鎵厚膜的介面上下各 5um，得到相對應的波長並換算應力值，來得知經過表面熱退火處理，應力是否會有變化？如圖 4-3-6. 所顯示的，沒有經過熱退火處理的樣品，波長變化呈現紅移的現象，介面應力增加約 0.037GPa，其他樣品波長變化都呈現藍移現象，介面應力分別釋放了約 0.474GPa(10 分鐘)、0.755GPa(30 分鐘)、0.163GPa(60 分鐘)。從圖 4-3-5. 可以明顯的看出在熱退火之後再成長氮化鎵厚膜與氮化鎵基板介面有一些空隙(void)，這也是應力釋放的最主要原因。表 4-3-1. 可以看出有一個趨勢，熱退火時間越長，釋放應力越多，但是到了 60 分鐘，應力釋放減少了，我想應該是因為表面形貌影響了應力釋放的大小，從圖 4-2-3-1.、圖 4-2-3-2.、圖 4-2-3-4. 可以知道 30 分鐘的表面形貌是六角錐狀，在 c 方向有平台且蝕刻面的角度為 50~55 度，代表著相鄰六角錐的角度約 70~80 度；而 60 分鐘的表面是三角錐狀，c 方向沒有平台且蝕刻面角度為 40~45 度，相鄰三角錐角度約 90~100 度。以熱退火 30 分鐘的樣品來說，有 c 方向平台會快速沉積，而相鄰角度較小，使得磊晶過程中，蝕刻面上方部分會沉積，蝕刻面下方較不易沉積，因此會有較多的空隙出現來釋放應力；而 60 分鐘的樣品，沒有 c 方向平台，代表著會先從蝕刻面沉積，加上相鄰角度較大，蝕刻面上方與下方沉積的機率差不多，使得產生空隙的地方較少，因此 60 分鐘釋放應力效果會比 30 分鐘來的少。

#### (5)光激發螢光光譜儀：

在此實驗系列中，觀看 PL 重點在於黃能帶相對於主峰值的比值，簡稱 P/Y 值。P/Y 值越高代表雜質濃度越低，在這裡也代表著損害層帶來的影響越少。在尚未再成長之前，獨立式氮化鎵基板的 P/Y 值為 0.729(圖 4-1-4.)，再成長之後，得到

的 P/Y 值從圖 4-3-7. 知道，不管有無熱退火都會使得 P/Y 值提升，我想這應該是後續再成長的關係。隨著熱退火時間增加，P/Y 值也有逐漸增加的趨勢(見表 4-3-2.)，到了熱退火 30 分鐘達到最高點，但是到了熱退火 60 分鐘，P/Y 值卻降低了。我想主要原因是 HVPE 機台雖然會經過熱烤清洗的動作，但是爐管管壁上還是會有一些雜質粒子殘留，再加上基板在 HVPE 爐管內做高溫熱退火時間太長了，導致爐管內雜質粒子有機會摻雜，而導致熱退火 60 分鐘的樣品所量測到的 P/Y 值偏低。

#### (6)原子力顯微鏡之蝕刻缺陷密度：

在這個系列的量測中，利用 3-5 節所提到的蝕刻方式來吃出樣品上的缺陷，利用 AFM 量測儀器，將樣品上所吃出來的缺陷顯現出來，AFM 掃的面積大小為  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ，在這面積上所顯示出的缺陷數目再乘上  $10^6$  就變成每平方公分上有多少缺陷存在。從圖 4-3-8. EPD 的圖知道，無熱退火的缺陷密度為  $1.54 \times 10^8$  個/平方公分，熱退火 10 分鐘 EPD 值與無熱退火差不多，熱退火 30 分鐘的 EPD 值比無熱退火 EPD 值少了一次方，熱退火 60 分鐘的 EPD 值只有無熱退火 EPD 值的五分之一。與無熱退火 EPD 值相比，除了熱退火 10 分鐘無變化之外，其餘兩種樣品都有明顯缺陷密度降低的趨勢(表 4-3-3.)。熱退火 10 分鐘無變化的原因在於表面三角錐的圖案較小且較淺，意即蝕刻深度較淺，所以在磊晶的時候，會直接覆蓋過去，使得缺陷來不及轉彎而繼續延伸上去，才會造成與無熱退火的 EPD 值差不多。

#### 實驗結論：

在這系列的實驗中，利用 CL 量測的應力變化值、PL 量測的 P/Y 值、AFM 量測的 EPD 值，驗證了當初所推測的氮化鎵基板經過熱退火後再成長氮化鎵厚膜，在介面之間會有應力釋放及缺陷密度下降的想法是合理的。綜合這些數據，我們可以得到熱退火 30 分鐘這個時間值，不論是應力釋放、去除損害層還有降低缺陷密度都有一定的效果，這對於之後再成長氮化鎵厚膜是最有幫助的。我將利用熱退火 30 分鐘做為氮化鎵基板表面處理的時間，並在下一節討論再成長氮化鎵厚膜在氮化鎵基板上的磊晶參數變化探討。



圖 4-3-1. 不同熱退火時間的再成長氮化鎂厚膜之表面形貌

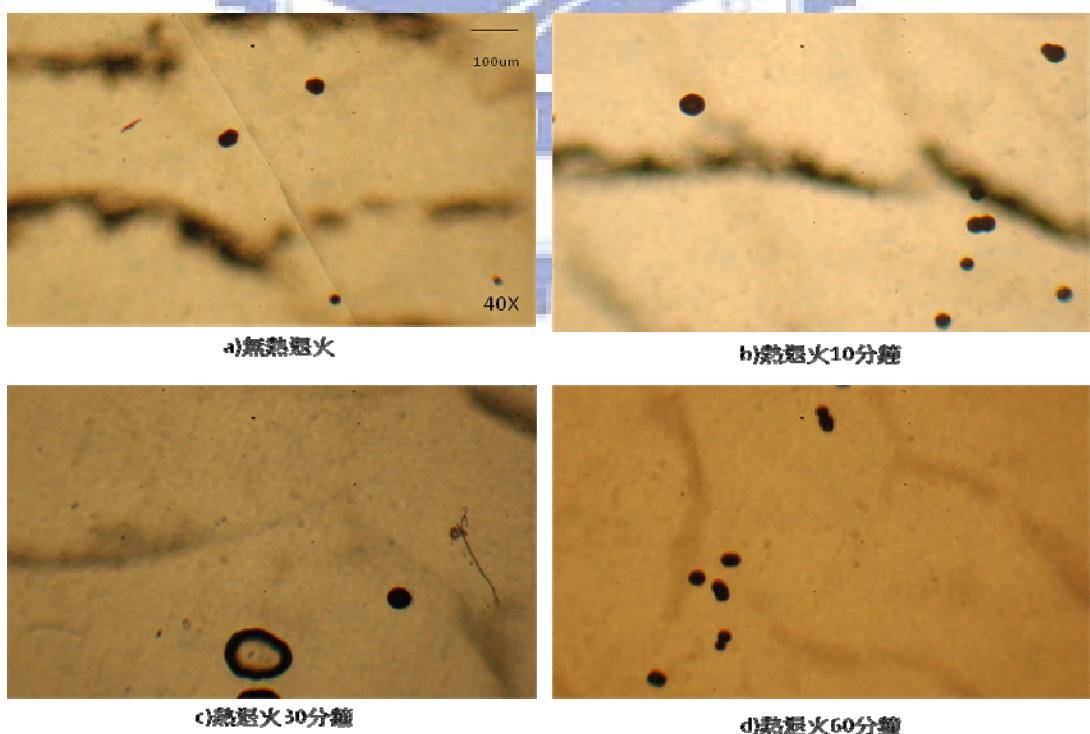


圖 4-3-2. 不同熱退火時間的再成長氮化鎂厚膜之 OM 圖

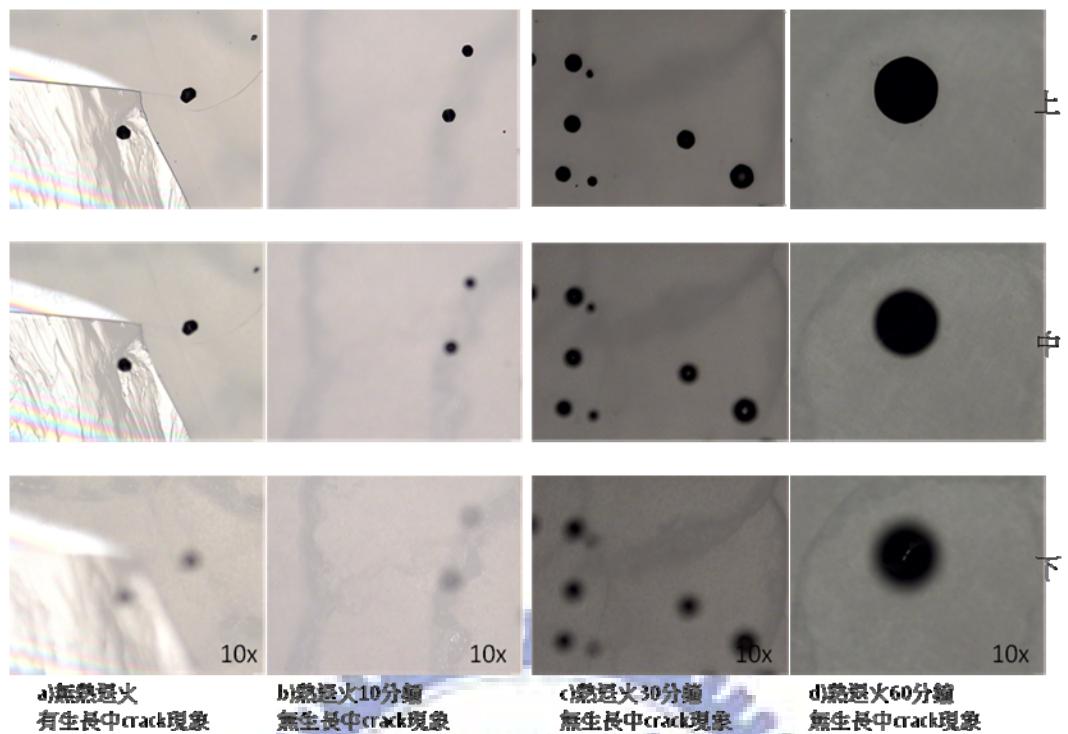


圖 4-3-3. 不同熱退火時間的再成長氮化鎗厚膜之 Nomarski 圖



圖 4-3-4. 热退火 10 分鐘邊緣裂痕之 Nomarski 圖

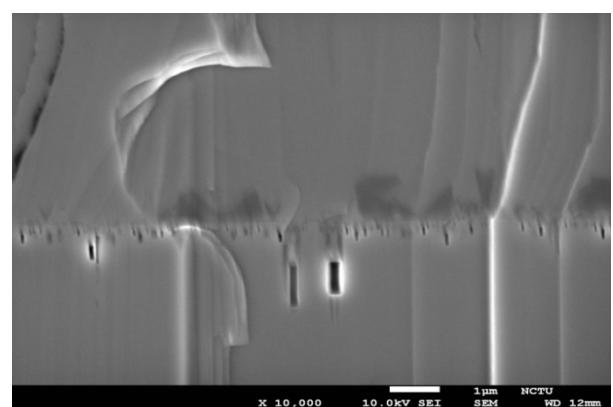


圖 4-3-5. 热退火後再成長之介面孔洞 SEM 圖

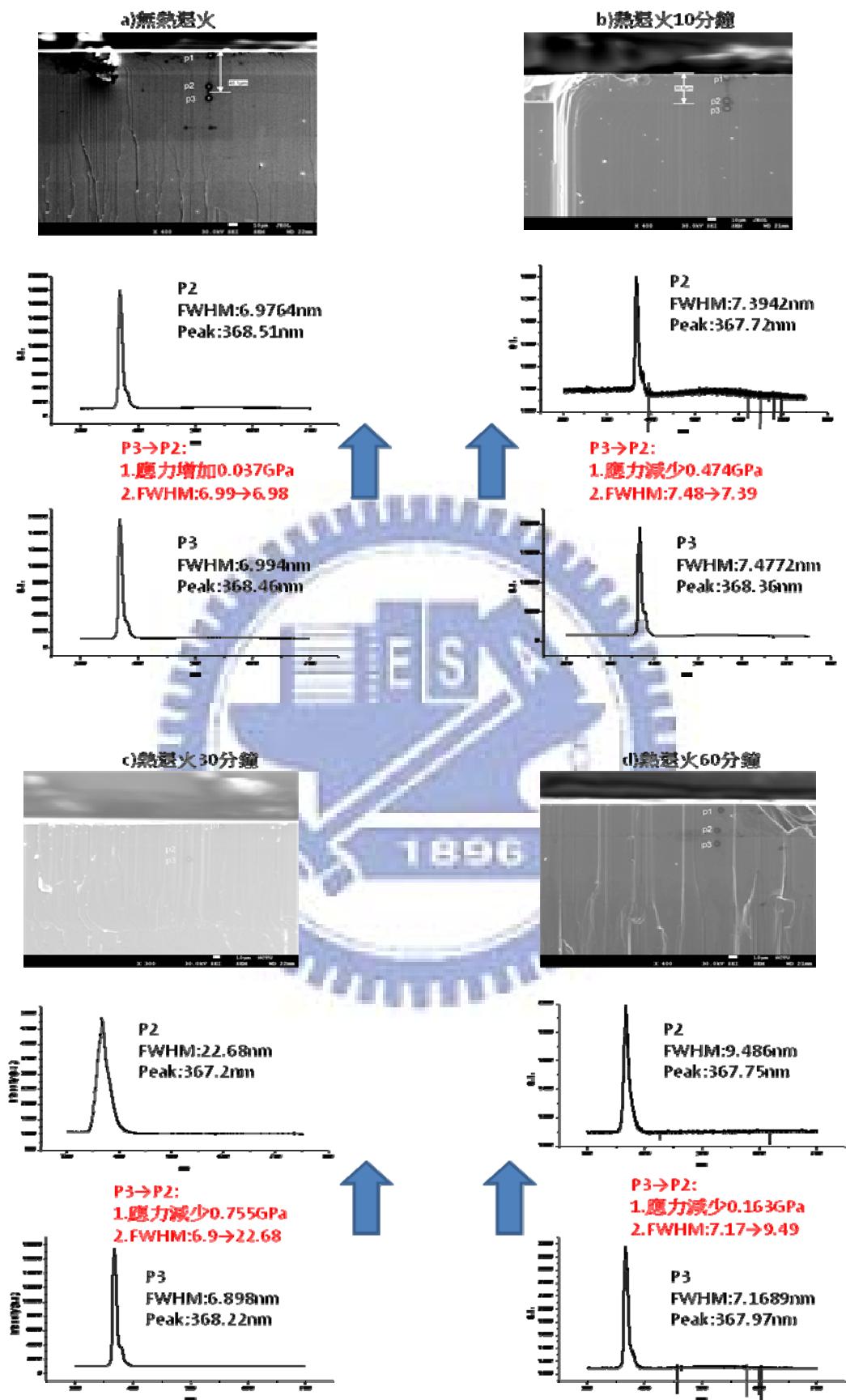


圖 4-3-6. 不同熱退火時間的再成長氮化鎂厚膜之 CL 換算應力圖

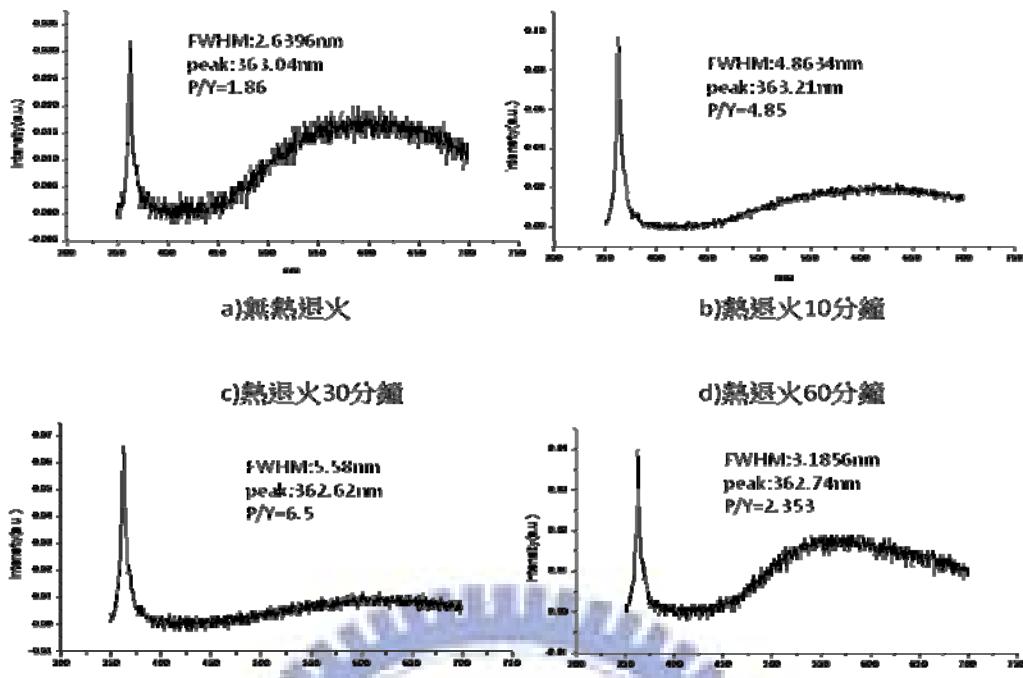


圖 4-3-7. 不同熱退火時間的再成長氮化鎂薄膜之 PL 圖

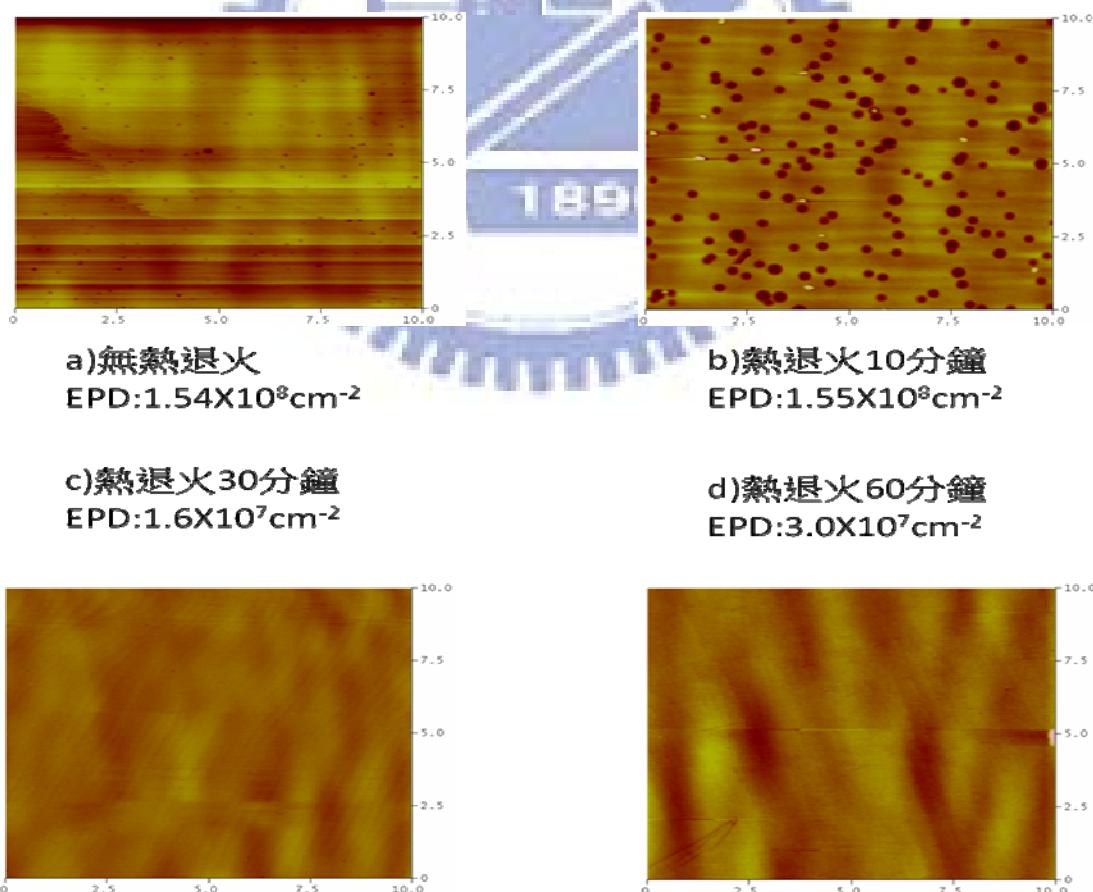


圖 4-3-8. 不同熱退火時間的再成長氮化鎂薄膜之 EPD 圖

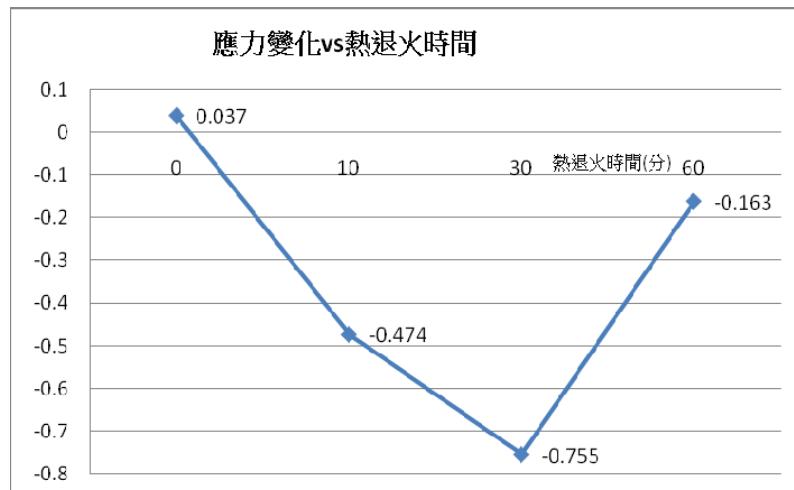


表 4-3-1. 應力變化 vs 热退火時間

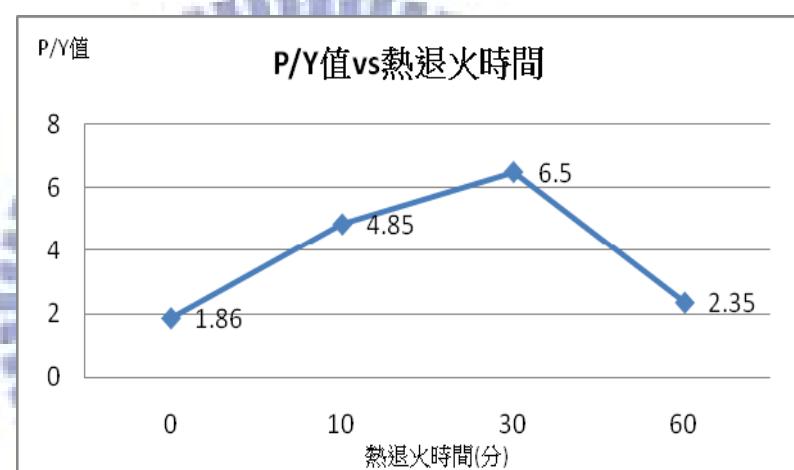


表 4-3-2. P/Y 值 vs 热退火時間

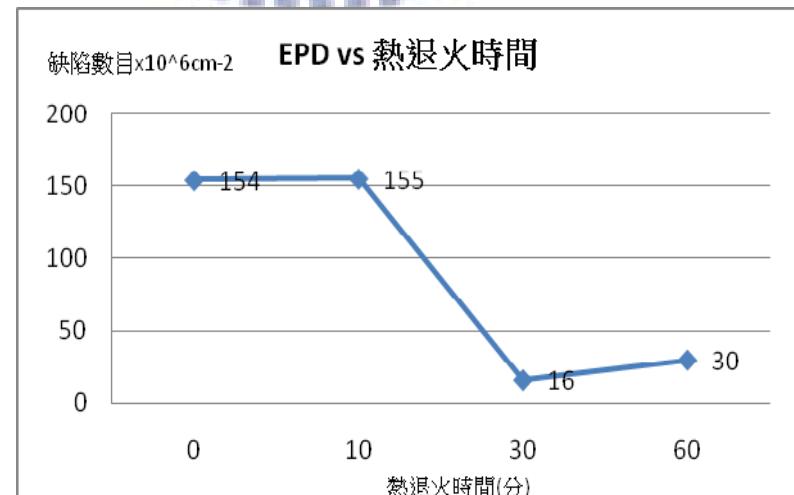


表 4-3-3. EPD vs 热退火時間

#### 4-4: 再成長氮化鎵厚膜參數比較探討

在上節最後結論選定了熱退火條件，分別為載子氣體氨氣加氬氣、壓力 700torr、溫度 1100 度、時間 30 分鐘做為這系列再成長氮化鎵厚膜實驗之前的表面處理。在這節的實驗中，將去探討再成長氮化鎵厚膜的成長參數。在此節實驗之前，我們必須先了解獨立式氮化鎵基板的一些量測數據，如 PL(圖 4-4-1-1(a))、XRD(圖 4-4-1-1(b))、EPD(圖 4-4-1-1(c))。我將選定壓力 700torr、溫度 1100 度、HCl 流量為 65sccm、載子氣體為氬氣做為再成長氮化鎵厚膜的磊晶參數基準值(這組參數會在後續實驗中驗證出來是最佳磊晶參數值)，分別就氯化氫流量(固定五三比)、壓力、溫度、載子氣體這四個磊晶參數做調變，再從 XRD、PL、CL、EPD 等量測數據中去做分析討論並與獨立式氮化鎵基板做比較，來得知後續再成長氮化鎵厚膜是否更好。

4-4-1：氯化氫流量調變控制成長速率實驗：(固定五三比)

##### 實驗目的與流程簡介：

在 HVPE 成長中，通常都是調變 HCl 流量來控制成長速率，但是怎樣的 HCl 流量造成成長速率才會是再成長氮化鎵厚膜的最佳值呢？因此這小節的實驗將會去探討這個問題的答案。磊晶參數如開頭所述，所要調整比較的參數為 HCl 流量，分別為 35sccm、50sccm、65sccm。之所以不選擇更高(80sccm)的流量是因為礙於五三比固定及爐管內流場考量。如果調高 HCl 流量，則五族流量(NH<sub>3</sub>)也要變大，但是又不能超過爐管內流場的設定值，所以我不將 HCl 為 80sccm 列入實驗討論；而不選更低(20sccm)的流量是因為在 HVPE 的系統內，優勢在於高成長速率，如果調到那麼低的流量，相對的成长速率慢，那麼研究的價值也就沒那麼高了。在厚度量測上，我們使用膜厚計在樣品中心點成長前後相同位置取值。量測分析從成長速率、XRD 半高寬、PL 半高寬、P/Y 值、EPD 等量測數據中了解，HCl 流量與各量測數據之間的關係。

##### 實驗結果與討論：

在此實驗中，我將各樣品的厚度控制在 41um，誤差值在 5um 左右，這樣一

來才能降低厚度不同所造成的實驗誤差。

#### (1) 膜厚計:

利用膜厚計量測厚度的結果，從表 4-4-1-1. 可以知道，成長速率隨著 HCl 流量增加而增加，在 HCl 流量為 65sccm 時，成長速率可以達到每小時 184um，這也是 HVPE 在成長厚膜上的一個優勢。

#### (2) X-Ray 繞射儀:

在 XRD 的量測上，扣除掉厚度所造成的影響，表 4-4-1-2. XRD 半高寬對應成長速率的趨勢圖中，HCl 流量越高，成長速率越快，XRD 半高寬越低，也代表著成長品質越好。但是也不能在此下定論說高成長速率就會與高成長品質成正比。因為在後續的實驗中，這個結論是沒有一定趨勢的，這牽扯到許多成長參數的影響。

#### (3) 原子力顯微鏡之蝕刻缺陷密度:

在 4-3 節知道，熱退火處理是能夠有效降低缺陷密度。在這組實驗數據中，HCl 流量的增加，缺陷密度也有效的降低(見表 4-4-1-3. )，尤其以 HCl 流量 65sccm 降低的最多，這也與我們理論所說長得快卻不易填平有相反的趨勢。

#### (4) 光激發螢光光譜儀:

從圖 4-4-1-2. 可以知道三種樣品所量測到的 PL 量測數據圖。從 P/Y 值來看，隨著 HCl 流量的增加，P/Y 值也跟著增加(見表 4-4-1-5. )，也代表著黃能帶相對的減少，摻雜的雜質濃度也較低。但是從 PL 的半高寬來看，並沒有這樣的趨勢(見表 4-4-1-4. )，也就是說，光性的品質好壞與摻雜的雜質濃度高低是沒有線性關係的。

#### 小節結論:

在這系列實驗中，HCl 流量越高，會有成長速率較高，XRD 半高寬較小，成長品質較好，缺陷密度降低，摻雜雜質濃度較低的趨勢存在。也就是說，固定五三比，選擇 HCl 流量 65sccm 對於後續再成長會有較好的結果出現。

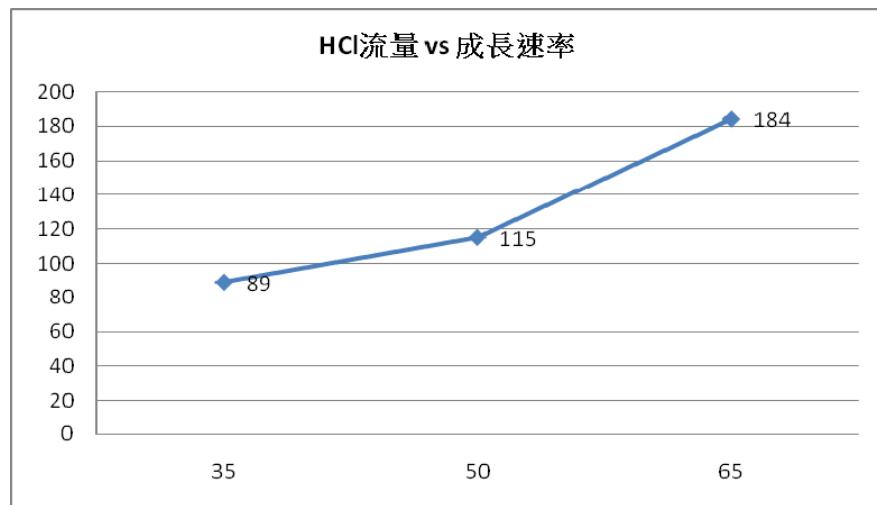


表 4-4-1-1. HCl 流量 vs 成長速率

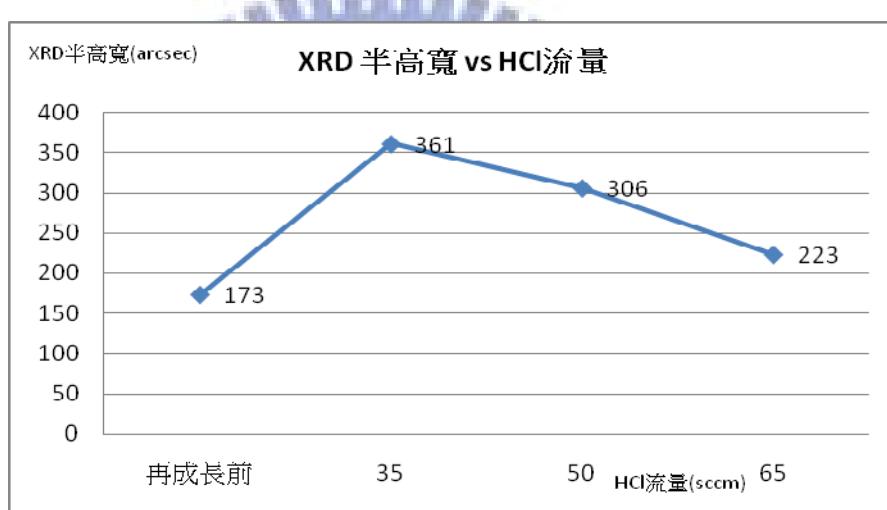


表 4-4-1-2. HCl 流量 vs XRD 半高寬

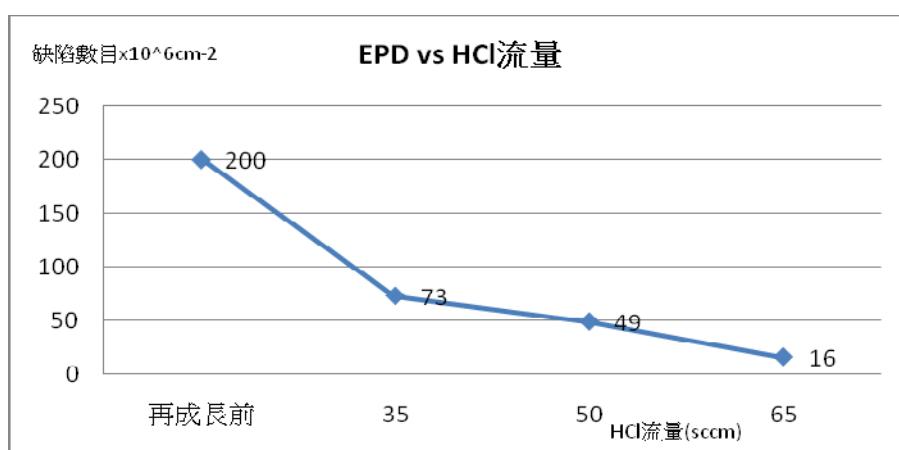


表 4-4-1-3. HCl 流量 vs EPD

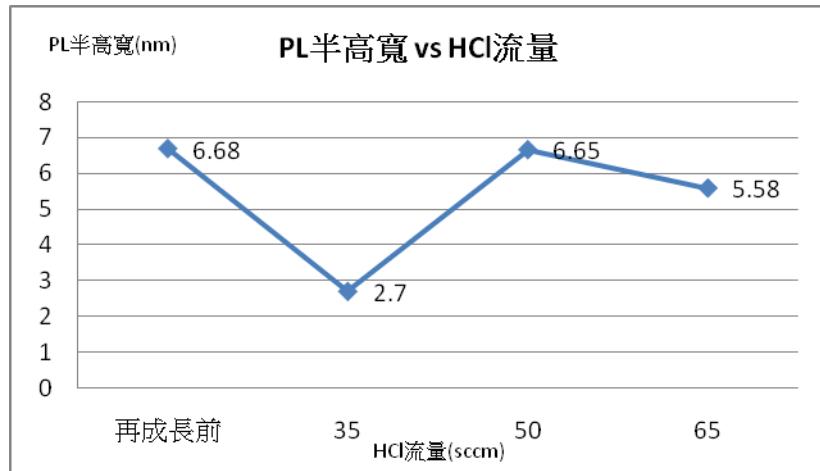


表 4-4-1-4. HCl 流量 vs PL 半高寬

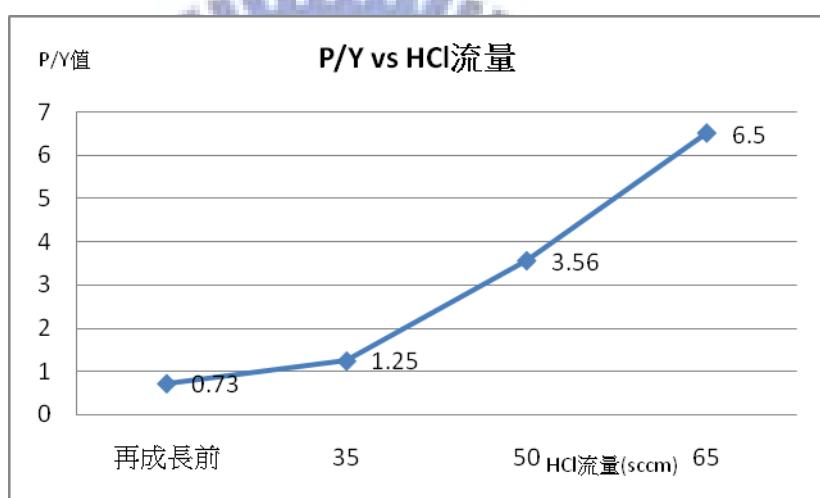


表 4-4-1-5. HCl 流量 vs P/Y 值

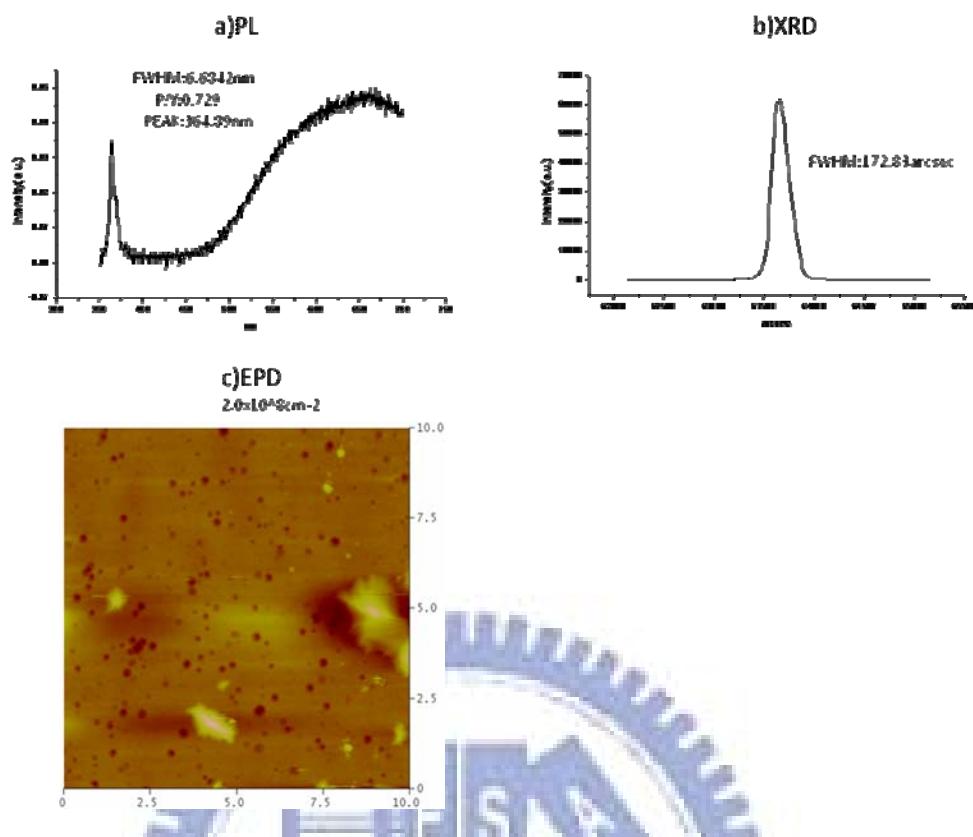


圖 4-4-1-1. 獨立式氮化鎂基板各量測數據

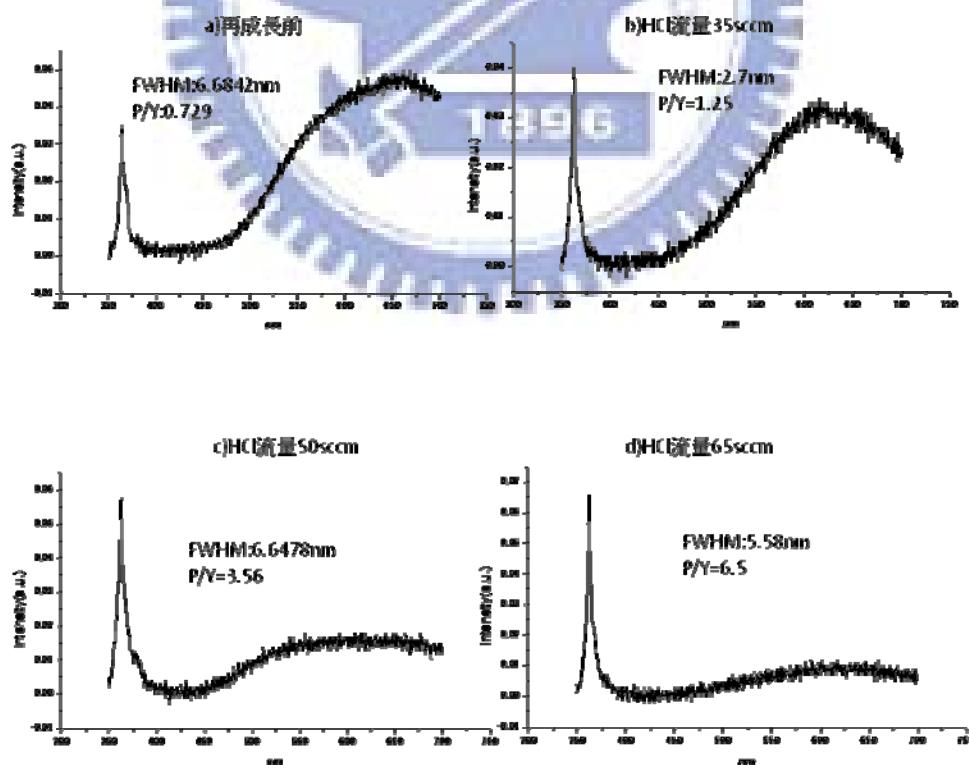


圖 4-4-1-2. 不同 HCl 流量所對應的 PL 光譜圖

#### 4-4-2：壓力調變：

##### 實驗目的與流程簡介：

在上個小節中，我們知道固定五三比， $\text{HCl}$  流量為  $65\text{sccm}$  為較好的成長參數。在這一小節的實驗中，我將調變壓力這項成長參數，分別為  $100\text{torr}$ 、 $300\text{torr}$ 、 $700\text{torr}$  來進行探討，其餘參數固定五三比、 $\text{HCl}$  流量  $65\text{sccm}$ 、溫度  $1100$  度、載子氣體為氮氣，量測分析為成長速率、側面 CL 量測相對應力值、PL 半高寬、P/Y 值、XRD 半高寬、EPD，來對應不同的壓力所造成的影响。

##### 實驗結果與討論：

###### (1) 膜厚計：

不同的壓力造成不同的成長速率(見表 4-4-2-1)，壓力越大，成長速率越快，代表著壓力越大，五族與三族的反應氣體流速較慢，反應較完全，所以成長速率會較快。

###### (2) 陰極激發光譜儀：

利用側面 CL 打在熱退火介面上  $5\mu\text{m}$  及表面下  $5\mu\text{m}$  所量測的波長，來換算應力值，得到如圖 4-4-2-1.。在磊晶壓力參數調變之下，得到應力變化值分別約為  $0.763\text{GPa}$ 、 $0.696\text{GPa}$ 、 $0.259\text{GPa}$ 。由表 4-4-2-2. 可以知道，磊晶壓力越小，增加的應力越大；磊晶壓力越大，增加的應力越小。

###### (3) 光激發螢光光譜儀：

在探討 PL 量測，我們著重的重點在於兩點：第一是 PL 半高寬，第二是 P/Y 值。先從 PL 半高寬圖(圖 4-4-2-2.)來看，再成長前與再成長後的 PL 半高寬比較，其實沒有相差太多，代表著再成長前後，光性並沒有相差太多；再從趨勢表來看(表 4-4-2-3.)，磊晶壓力大小與 PL 半高寬並沒有一個絕對的關係，也就是說以 PL 半高寬來看，不管用甚麼磊晶壓力參數，長出來的光性品質與再成長前的光性品質差不多。接著從 PL 的 P/Y 值(圖 4-4-2-2.)與趨勢表(表 4-4-2-4.)來看，再成長後的 P/Y 質會有提升的趨勢，但是在磊晶壓力為  $100\text{torr}$  及  $300\text{torr}$  時，P/Y 值並沒有明顯提升，代表著磊晶壓力偏低時，所成長樣品的雜質濃度無法有效降低。在磊晶壓力  $700\text{torr}$  時，P/Y 值相對於其他樣品有相當大的改善，也代表著摻雜雜

質濃度可以有效的降低。

#### (4)X-Ray 繞射儀：

從 XRD 的量測(圖 4-4-2-3.)可以知道，在 100torr 所長的品質較差，而 300torr 與 700torr 所長出來的品質較好。從趨勢圖來看(表 4-4-2-5.)，磊晶壓力較大，會得到較好的磊晶品質。雖然這與獨立式氮化鎗基板有些差距，但我想這應該是經過熱退火處理之後所長的厚度還不夠，所以 XRD 半高寬還沒有達到一定水準。

#### (5)原子力顯微鏡之蝕刻缺陷密度：

原子力顯微鏡所量測樣品的範圍為  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ，從圖 4-4-2-3. 所顯示的 EPD 及趨勢表(表 4-4-2-6.)可以發現，隨著磊晶壓力越高，缺陷密度會有越低的趨勢，而再成長前與再成長後的缺陷密度也有明顯的改善。

#### 小節結論：

從這一系列的實驗數據分析，可以發現隨著磊晶壓力的升高，伴隨著成長速率變快、應力釋放較大、P/Y 值變大(摻雜雜質濃度較小)、XRD 半高寬變小(磊晶品質較好)、缺陷密度降低等這些趨勢發生，也意味著在這組磊晶壓力參數調整中，磊晶壓力 700torr 會有助於後續的再成長氮化鎗厚膜。

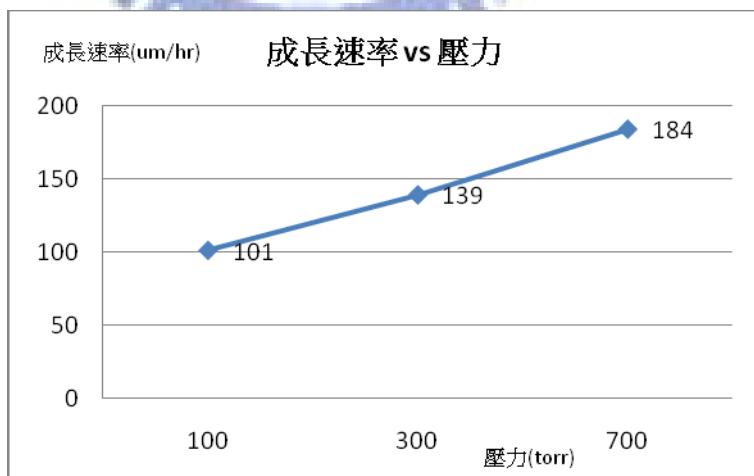


表 4-4-2-1. 壓力 vs 成長速率

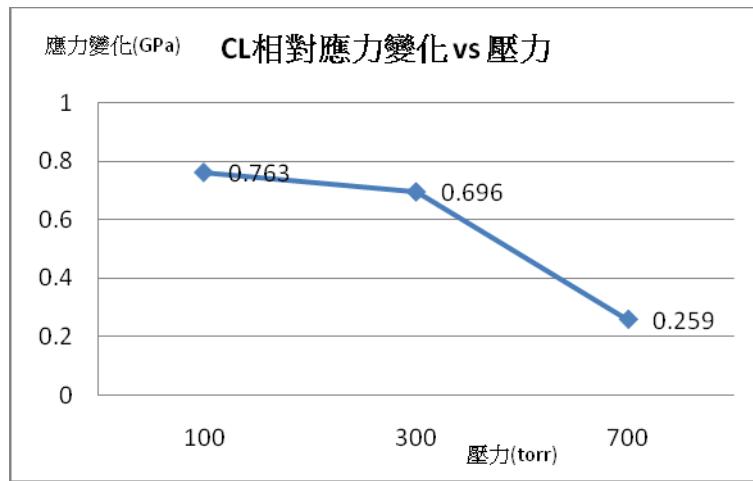


表 4-4-2-2. 壓力 vs 應力變化

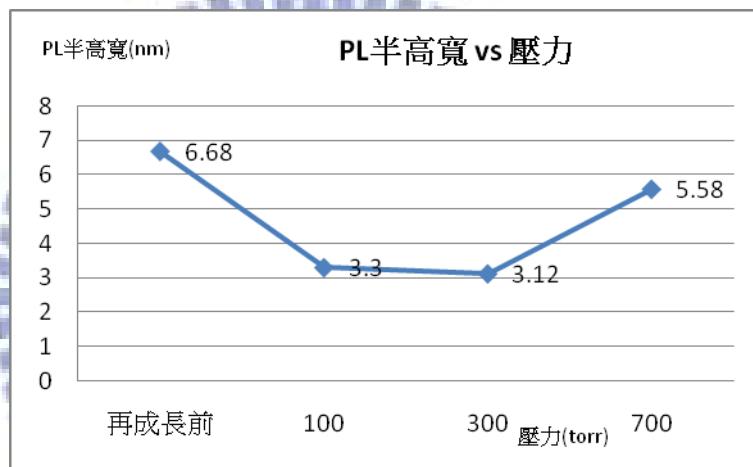


表 4-4-2-3. 壓力 vs PL 半高寬

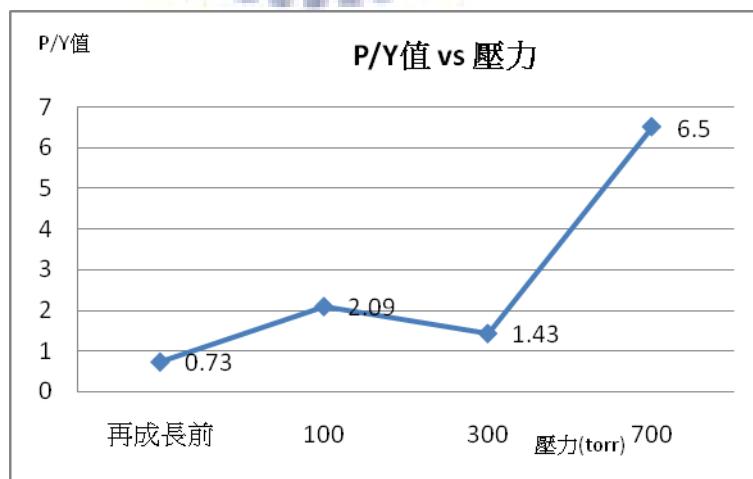


表 4-4-2-4. 壓力 vs P/Y 值

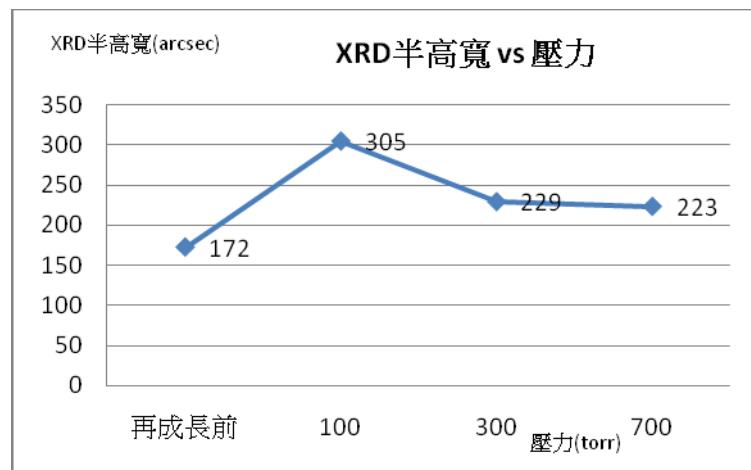


表 4-4-2-5. 壓力 vs XRD 半高寬

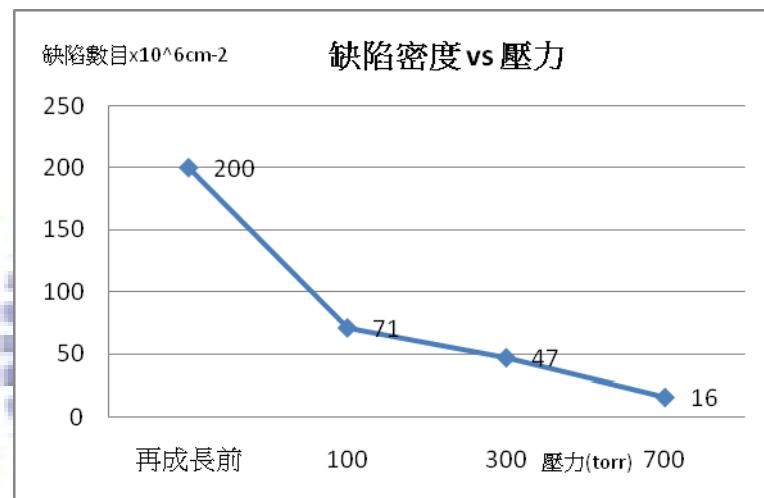


表 4-4-2-6. 壓力 vs 缺陷密度

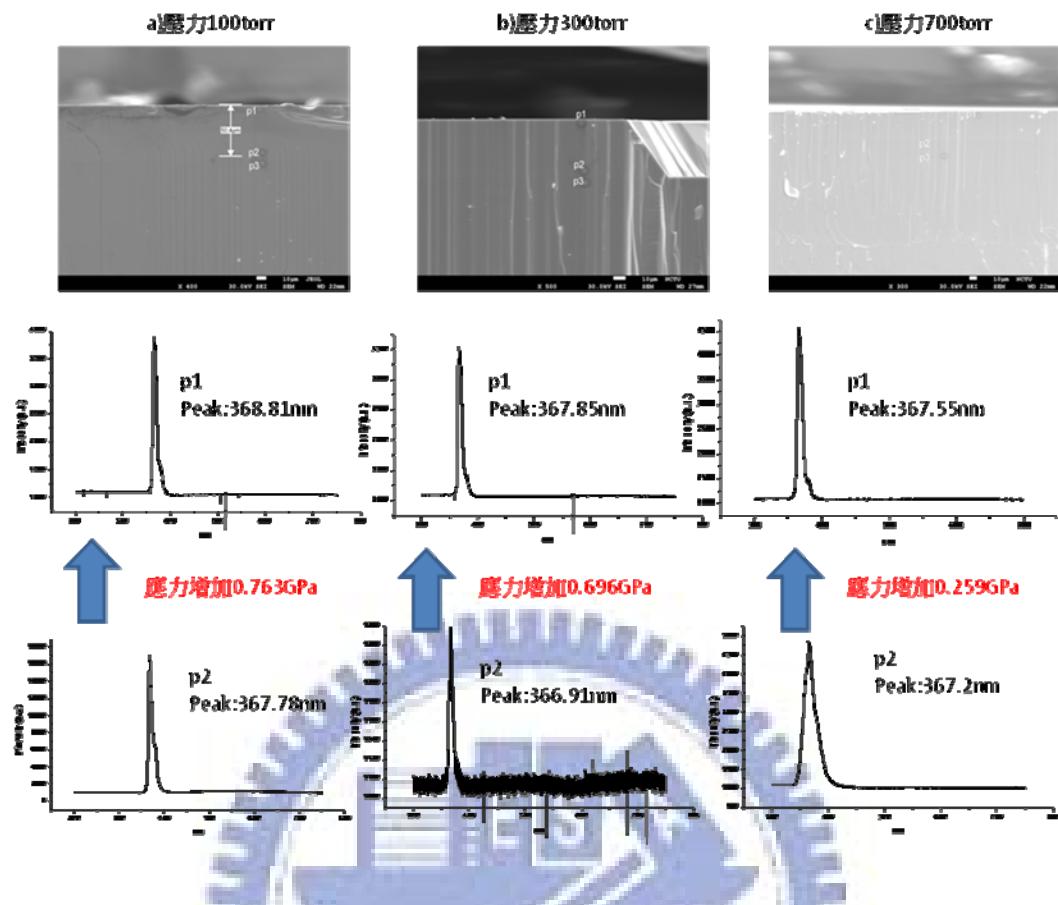


圖 4-4-2-1. 再成長厚膜側面 CL 所對應的波長

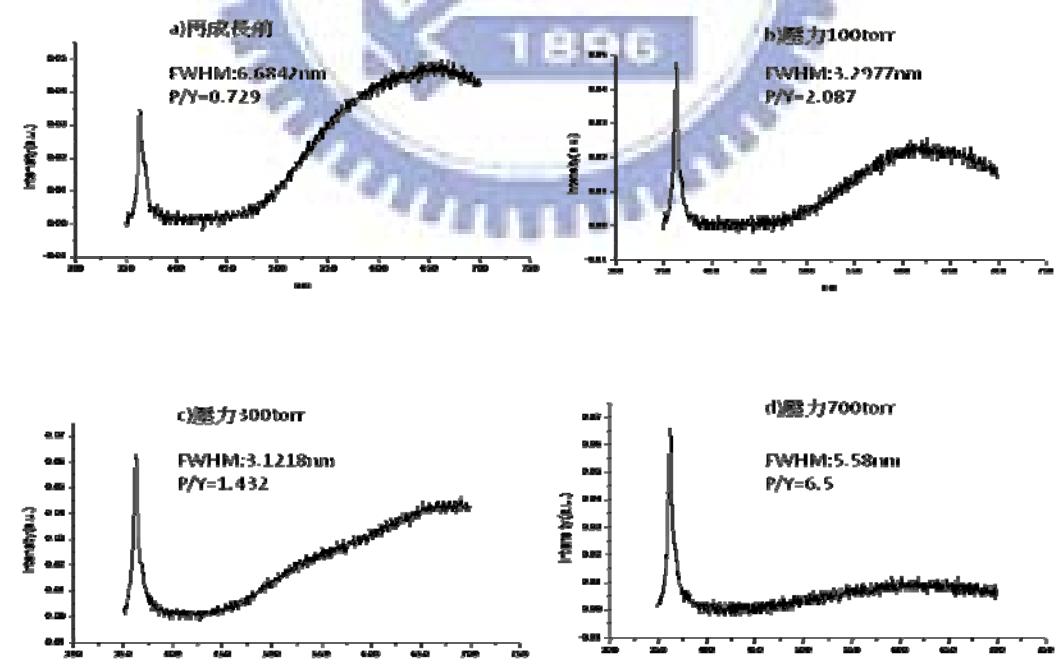


圖 4-4-2-2. 不同壓力條件的 PL 圖

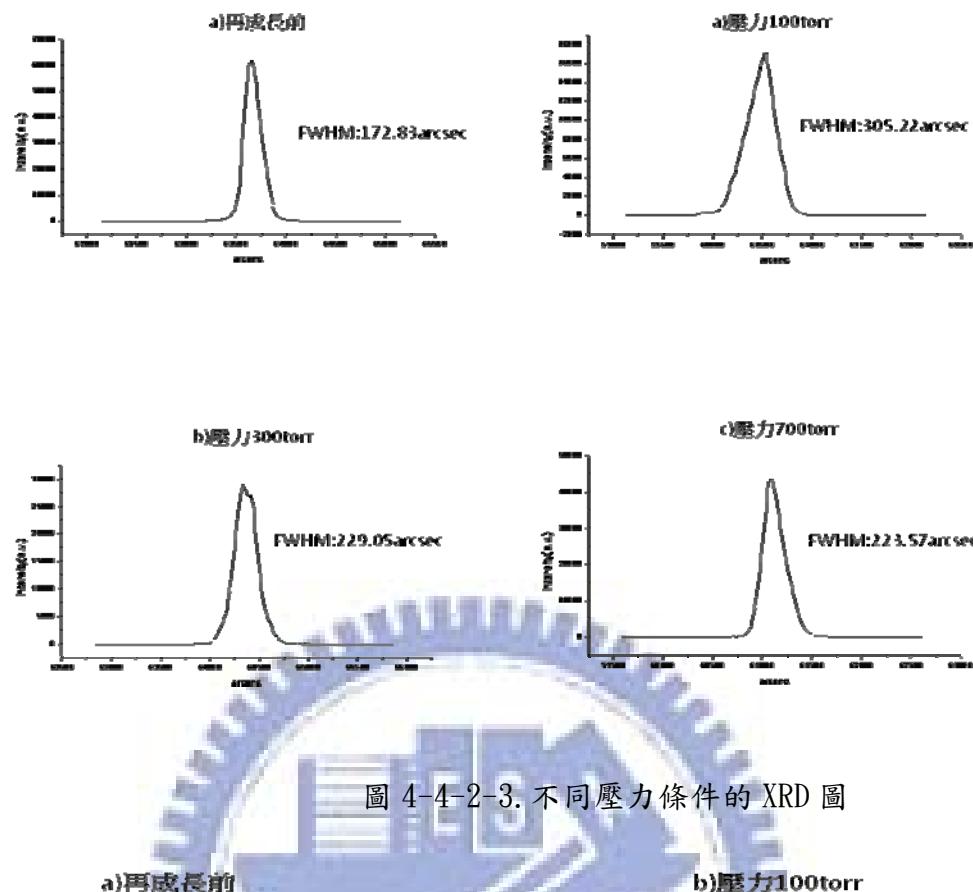


圖 4-4-2-3. 不同壓力條件的 XRD 圖

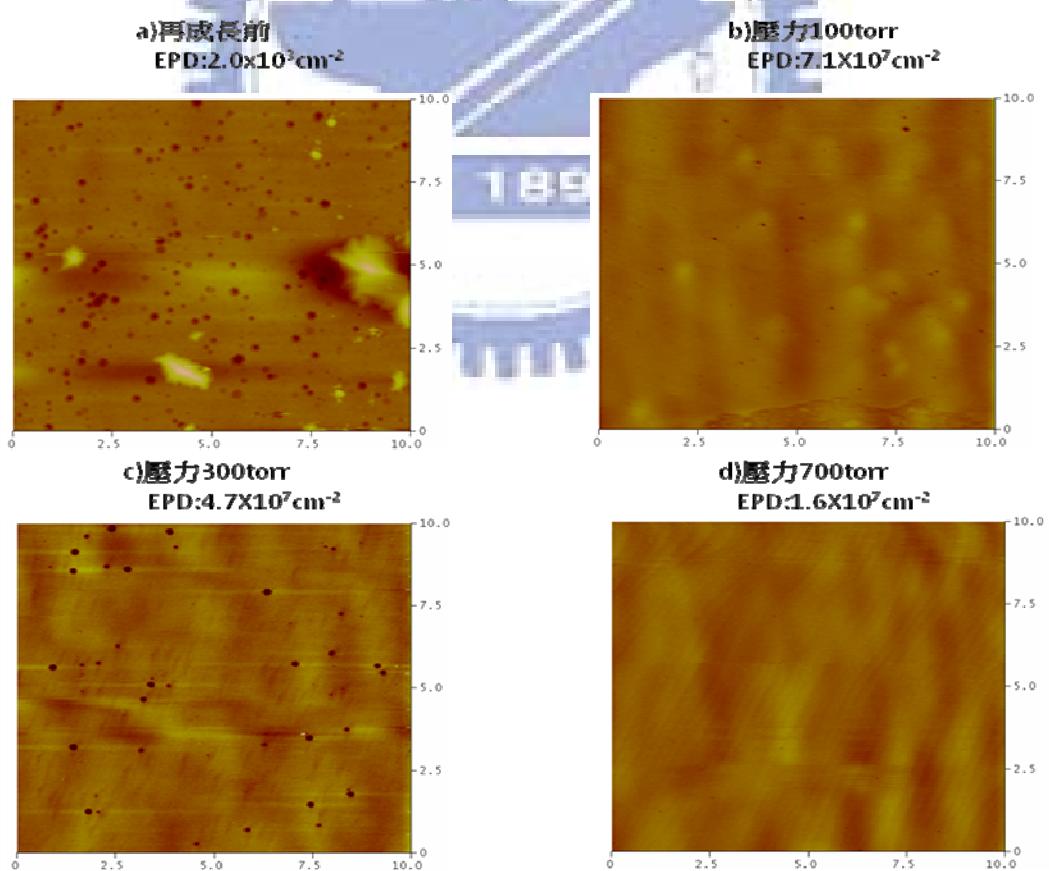


圖 4-4-2-4. 不同壓力條件的 EPD 圖

#### 4-4-3：溫度調變：

##### 實驗目的與流程簡介：

從前兩節我們知道 HCl 流量與磊晶壓力最佳值後，接著我將要去討論磊晶溫度對於磊晶結果有無關係。因此我在此節將探討磊晶溫度對於磊晶品質的關係。我將固定長晶參數為：壓力 700torr、HCl 流量為 65sccm(固定五三比)、載子氣體為氰氣。所要變更的參數為磊晶溫度，分別為 1050 度、1050~1100 度、1100 度這三組。之所以不選擇 1050 度以下的磊晶溫度是因為從之前的論文【20】及實驗室之前的磊晶經驗知道，磊晶溫度與磊晶品質相關，溫度越高，磊晶品質越好。在本論文中是希望長出高品質的氮化鎵基板，因此將不考慮低於 1050 度的溫度來磊晶。在 1050~1100 度這段是選擇了程式升溫的方式，升溫速率為每分鐘五度。至於不選擇 1100 以上的溫度是因為石英爐管的熔點為 1200 度左右，提升太高會造成石英爐管脆化，因此不予考慮。接著利用量測儀器如膜厚計、PL、XRD、AFM 來得知數據，並從數據中分析了解哪一個溫度才是再成長氮化鎵厚膜的最佳值。

##### 實驗結果與討論：

###### (1) 膜厚計：

在膜厚計的量測上，可從表 4-4-3-1. 得知，隨著磊晶溫度的增加，成長速率會越慢。在成長溫度 1050 度時，成長速率可以達到每小時 242um。這也是 HVPE 比其他長晶機台更具有長厚膜優勢的地方。

###### (2) 光激發螢光光譜儀：

從圖 4-4-3-1. PL 量測可以得知不同磊晶溫度下的樣品數據。先從 PL 量測的光性來看，從再成長前的 6.68nm 到不同溫度再成長之後的 3.5~5.5nm，雖然有下降，但是下降幅度並不大，再從光性與磊晶溫度的趨勢表來看(見表 4-4-3-2.)，光性似乎跟磊晶溫度沒有絕對的關係，這也說明了磊晶溫度不會影響到再成長後的光性。再從 P/Y 值來看，從再成長前的 0.73 到再成長後的值，可以發現有明顯的提升，也證明了再成長是有機會可以改善雜質濃度。再從 P/Y 值與磊晶溫度的趨勢表來看，隨著磊晶溫度的提升，P/Y 值也會跟著增加。在 1050 度與 ramp 這段的 P/Y 值雖然比再成長前有增加，但是與純粹在 1100 度所成長的 P/Y 值低的太多，我想在相同磊晶的條件之下，溫度 1100 度較能有效的降低雜質濃度。

### (3)X-Ray 繞射儀:

在後續磊晶中，我們最在意的就是磊晶品質，而 XRD 的半高寬所代表著就是磊晶品質。從 XRD 量測出來的數據(見圖 4-4-3-2.)，可以發現在成長前的半高寬值為 172arcsec，經過再成長之後為 220~290arcsec 的範圍，我想半高寬提升的原因是經過熱退火表面處理後，介面處還需要重新排列生長上去，再加上所長上去的厚膜厚度還不夠，因此會有半高寬提升的現象。再從半高寬與磊晶溫度的趨勢表(表 4-4-3-4.)來看，隨著磊晶溫度增加，XRD 半高寬會降低。至於為什麼在 ramp 與 1100 度的半高寬值是差不多的現象，這我想應該與 XRD 所打的深度在磊晶溫度比較高的磊晶層，所以量測出來的 XRD 半高寬值會與 1100 度差不多。

### (4)原子力顯微鏡之蝕刻缺陷密度:

在 EPD 的量測(圖 4-4-3-3.)及 EPD 與磊晶溫度的趨勢表(表 4-4-3-5.)中，可以知道在後續成長的缺陷密度比再成長前來的低。隨著磊晶溫度的提高，缺陷密度也會隨之降低，又以 1100 度所成長的缺陷密度為最低。

### 小節結論:

在這一系列的磊晶溫度實驗中，隨著溫度的增加，會有 P/Y 值的增加(雜質濃度降低)、XRD 半高寬的降低(晶格品質提升)、缺陷密度的降低等線性關係出現。雖然在 1050 度時，成長速率可以達到 242um，但是在 PL、XRD、EPD 的量測結果上都與另外兩個樣品稍差，所以我不將 1050 度這個樣品列入考慮。在 1050 度升溫到 1100 度這個樣品中，在晶格品質的量測上雖然與 1100 度所呈現的結果差不多，且成長速率比 1100 度的樣品還快，但是在 PL 與 EPD 的量測上還是比 1100 度的樣品稍差，尤其在 EPD 這個部分，1050 度升溫到 1100 度的樣品比 1100 度樣品多上 3 倍之多，所以我會選擇 1100 度做為我後續再成長的磊晶溫度。

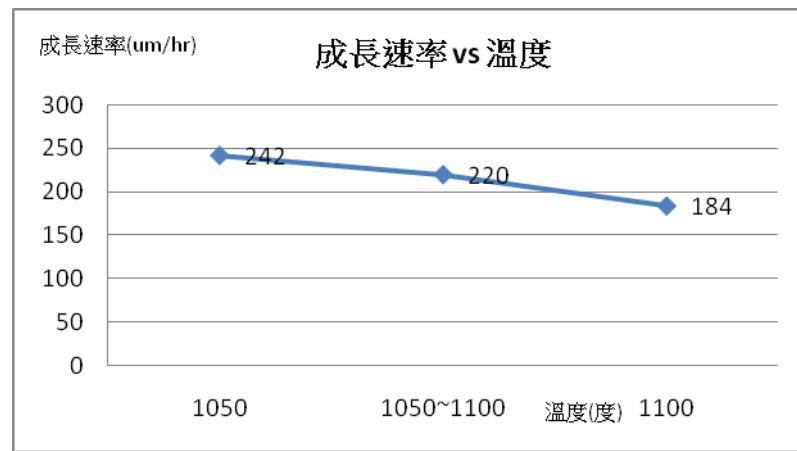


表 4-4-3-1. 溫度 vs 成長速率

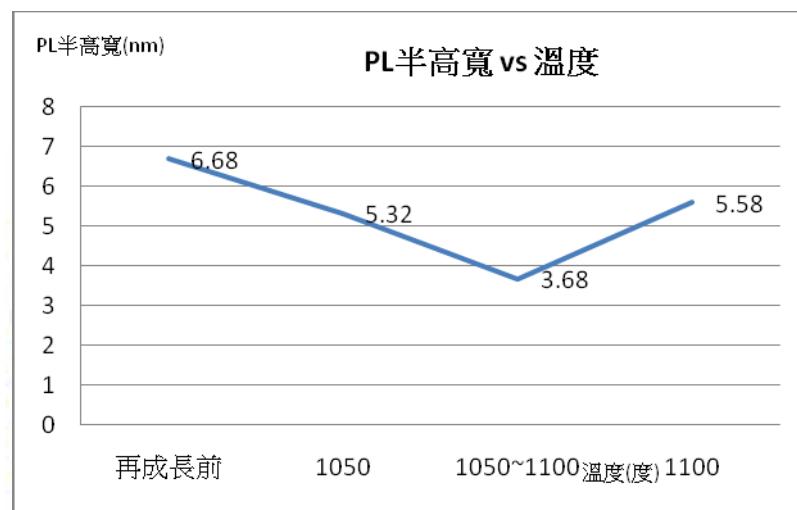


表 4-4-3-2. 溫度 vs PL 半高寬

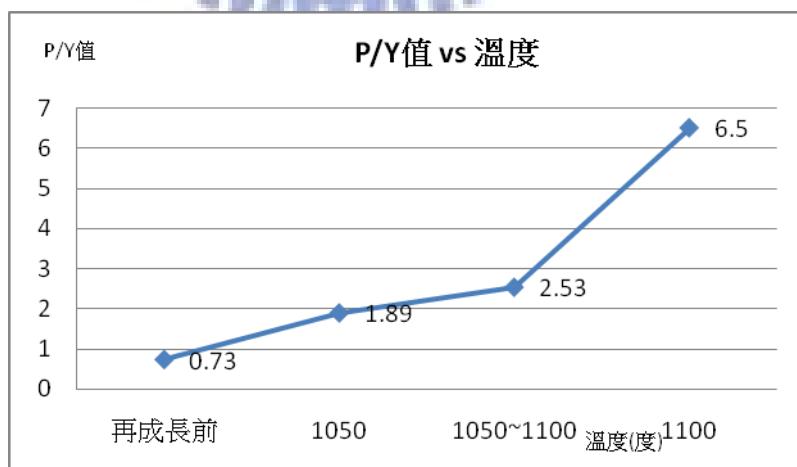


圖 4-4-3-3. 溫度 vs P/Y 值

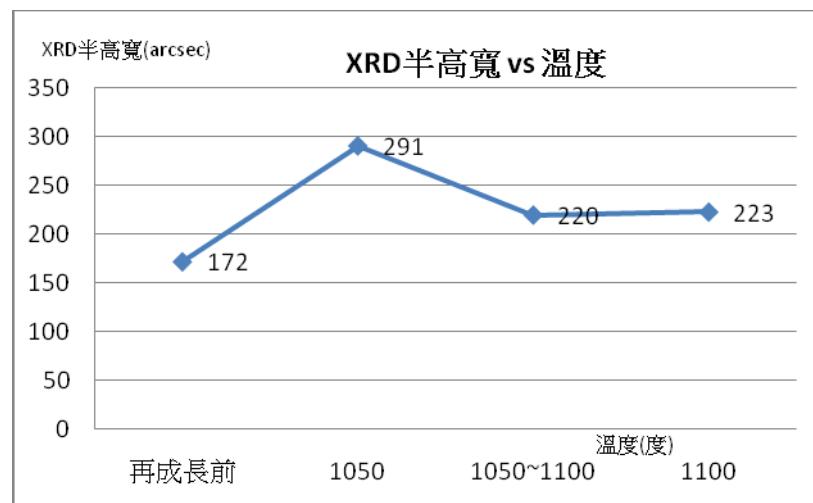


表 4-4-3-4. 溫度 vs XRD 半高寬

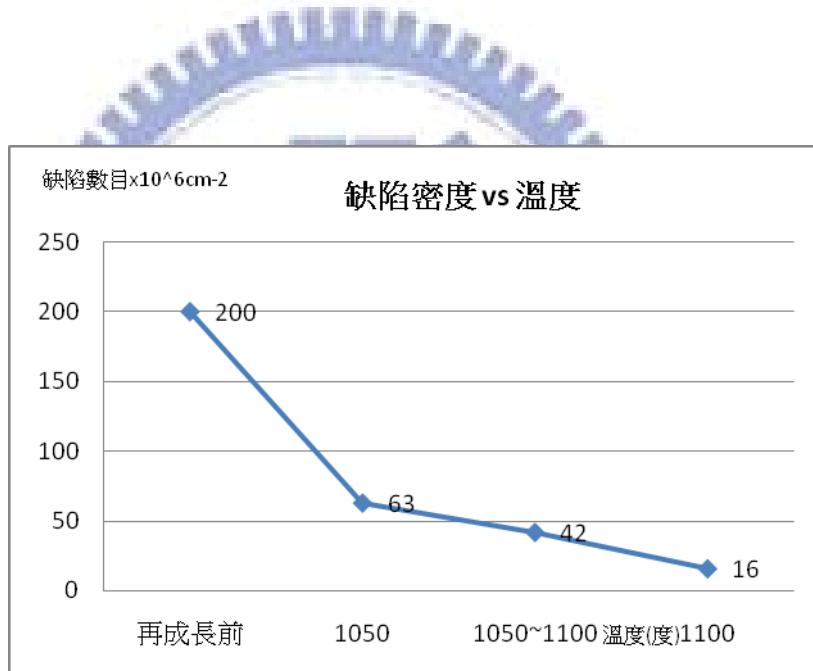


表 4-4-3-5. 溫度 vs 缺陷密度

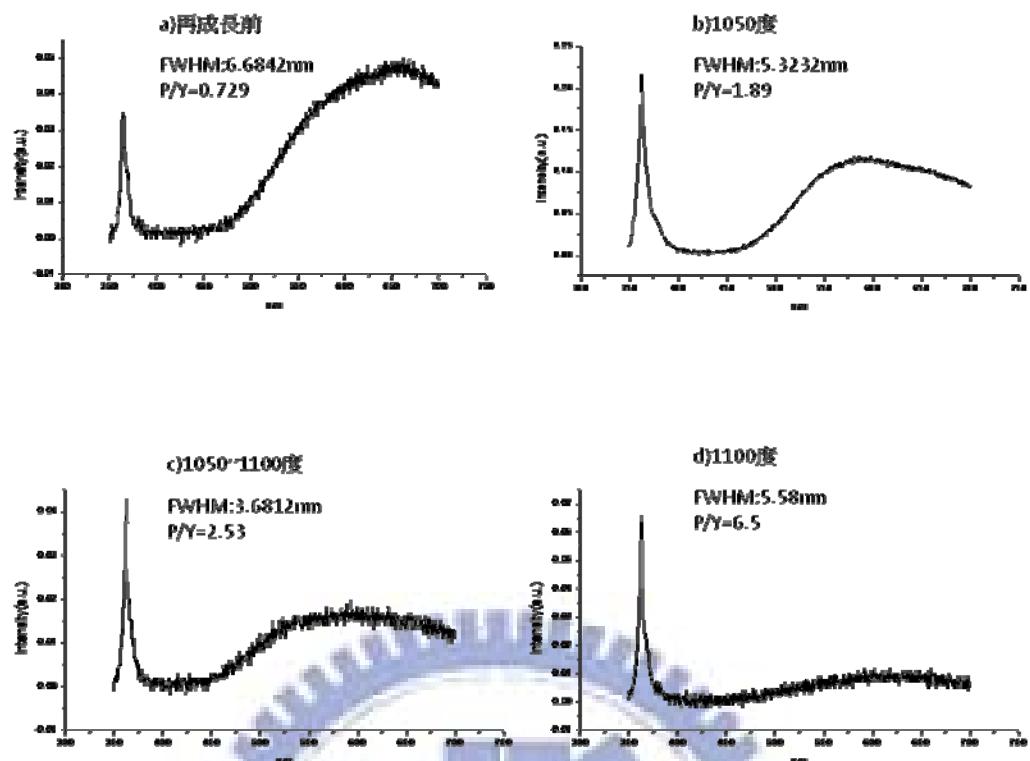


圖 4-4-3-1. 不同磊晶溫度的 PL 圖

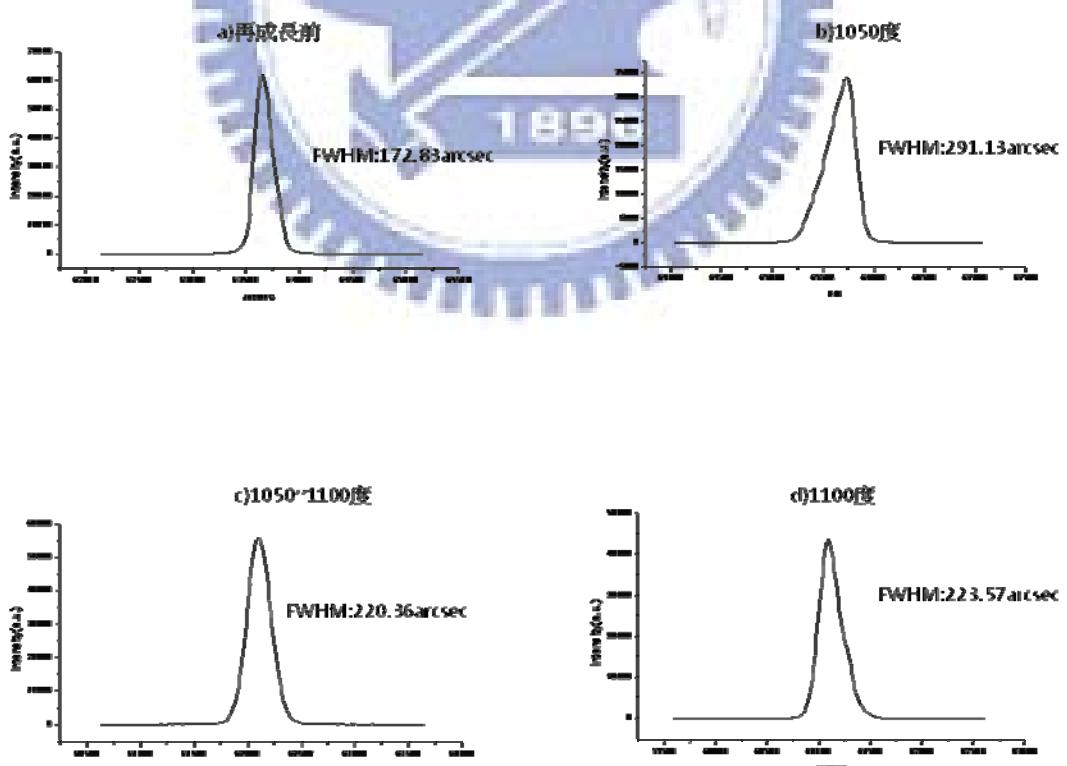


圖 4-4-3-2. 不同磊晶溫度的 XRD 圖

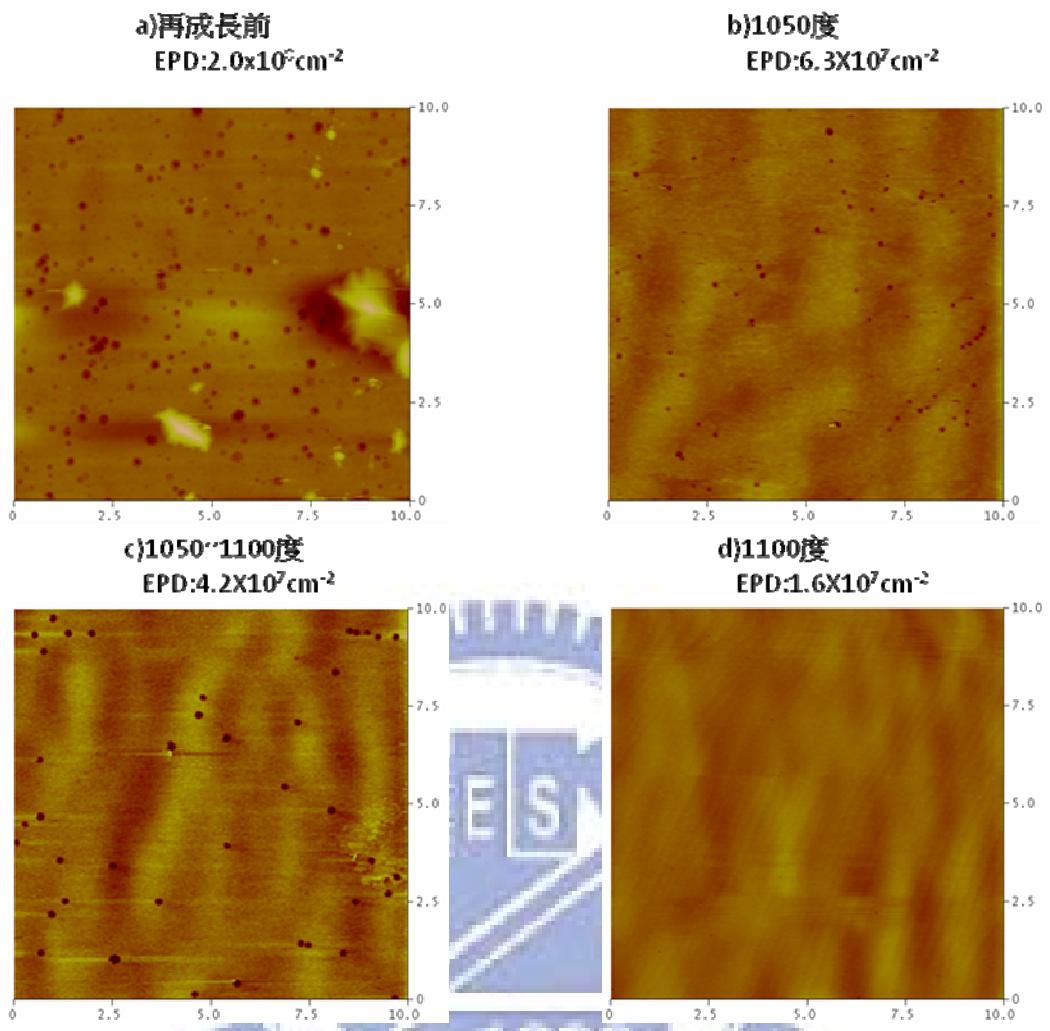
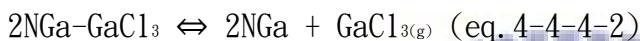


圖 4-4-3-3. 不同磊晶溫度的 EPD 圖

#### 4-4-4：載子氣體調變：

在上述三個磊晶條件確定之後，我們將嘗試調變第四個磊晶參數：載子氣體。從之前的論文知道【21】【22】，載子氣體會與磊晶的成長機制相關。在動力學的觀點載子氣體的不同而造成了不同的成長機制【20】，在使用N<sub>2</sub>當作載氣爐管內沒有H<sub>2</sub>的時候，成長取決於GaCl<sub>3</sub>氯化物吸附機制(eq. 4-4-4-1、eq. 4-4-4-2)(GaCl<sub>3</sub> chlorine desorption mechanism)



在管內混有H<sub>2</sub> 或是利用H<sub>2</sub> 當作載子氣體，成長受制於H<sub>2</sub>氯化物吸附機制(eq. 4-4-4-3、eq. 4-4-4-4)(H<sub>2</sub> chlorine desorption mechanism)



這兩種機制的反應牽涉到GaN的成長速率。在本節實驗中，利用三種不同氣體做為載子氣體，分別為純氮氣、純氫氣、氮氫混合。固定磊晶參數為壓力700torr、HCl流量65sccm、固定五三比、溫度1100度來進行再成長，並且利用各種不同的量測儀器來分析不同環境所成長出的差異。

#### 實驗討論與分析：

##### (1)膜厚計：

在膜厚計的量測上，將數據建立為成長速率對載子氣體的關係表(表

4-4-4-1.)，可以知道，在純氮環境成長的時候，成長速率是最慢的，每小時只有 90um；在氮氫混合的環境則是每小時 110um；在純氫環境的時候，卻有每小時 184um 的成長速率，足足比純氮氣的成長速率快上兩倍，這也驗證了前面動力學理論所提到成長速率與載子氣體是有關係的。

#### (2)光激發螢光光譜儀：

從 PL 的 P/Y 值來看(圖 4-4-4-1.)，可以很明顯的看出在不同載子氣體下再成長氮化鎵厚膜，P/Y 值都有下降的情形。尤其是在純氮氣成長，P/Y 值達到 8.63，代表著有相當低的雜質濃度，這是實驗目前以來所量測到的最高值。在 PL 半高寬的量測中，純氮氣卻有極差的光性，半高寬達到了 10nm。這也是目前為止所量測到的最高值。這結果告訴我們成長的光性與雜質濃度是沒有關係的。

#### (3)X-Ray 繞射儀：

將 XRD 所量測出來的數據整理成趨勢表(表 4-4-4-4.)，可以發現在不同載子氣體下成長出來的 XRD 半高寬在 220~265arcsec 之間，其中氮氫混合與純氮氣成長的半高寬算是比較好的。雖然這些值與再成長前相比有提高，但我想主要原因還是在於前面 4-4-3 節所提到的，並不是後續磊晶條件所產生的。

#### (4)原子力顯微鏡之缺陷密度量測

從圖 4-4-4-2. EPD 的圖可以看出來，在純氮氣與氮氫混合的環境下生長，所量測出來的 EPD 值都在  $10^8 \text{cm}^{-2}$  左右，這與再成長前的 order 是一樣的，意即在這兩個載子氣體中成長並無法有效的降低缺陷密度。

#### 小節結論：

在這個系列的實驗中，從各種量測的數據下我們知道，除了載子氣體純氮氣在光性量測上明顯較差以及成長速率較慢之外，其餘像 P/Y 值、XRD 的半高寬量測上，三種載子氣體所得到的數據好壞是不相上下的。在後續在成長中，不只是成長品質我們必須考慮，就連缺陷密度也要有效的降低，否則將會影響後續成長光電元件的壽命。但是在 EPD 的量測上，純氮氣與氮氫混合所成長出的氮化鎵厚膜，並無法有效的降低缺陷密度，而純氫氣成長的厚膜卻可以有效降低。這項數據的結果也告訴我們，較佳的磊晶參數載子氣體為純氫氣環境。

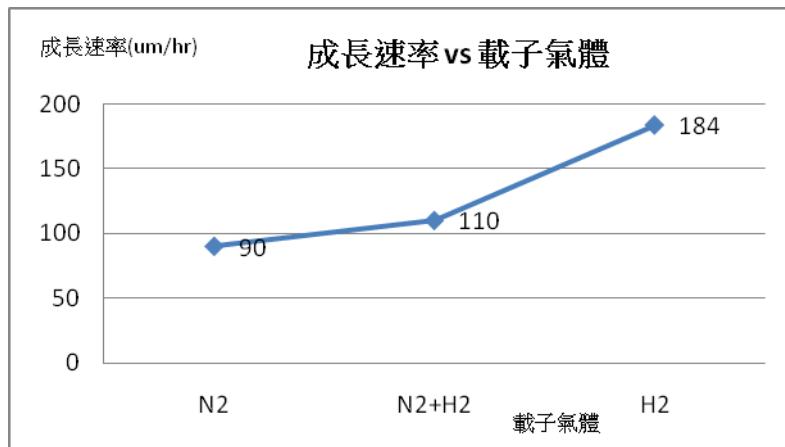


表 4-4-4-1. 輽子氣體 vs 成長速率

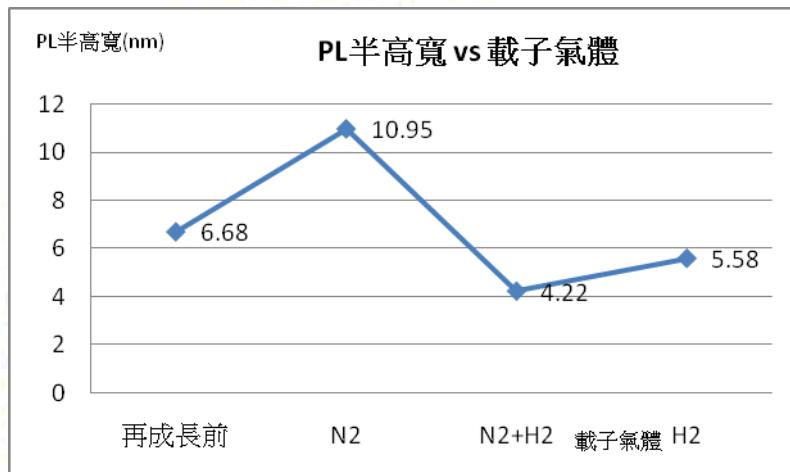


表 4-4-4-2. 輽子氣體 vs PL 半高寬

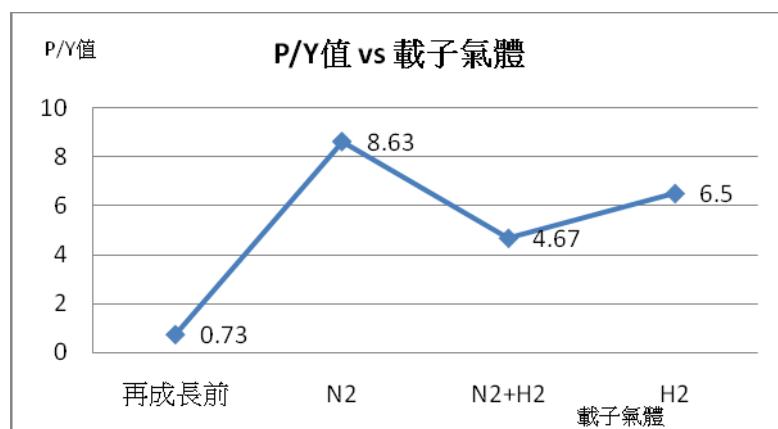


表 4-4-4-3. 輽子氣體 vs P/Y 值

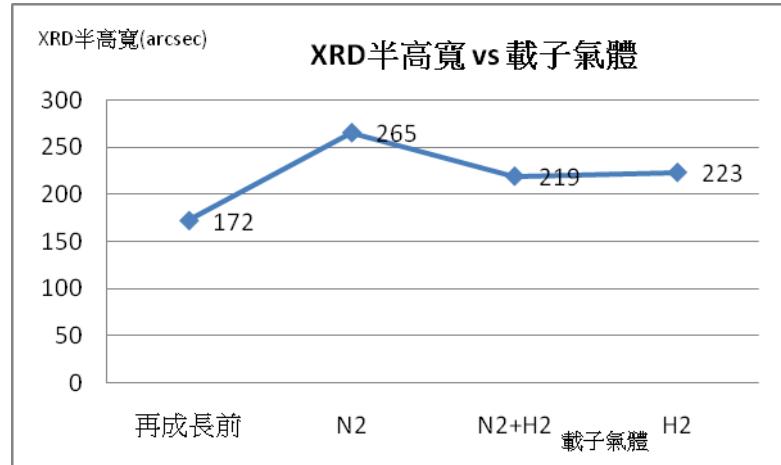


表 4-4-4-4. 輽子氣體 vs XRD 半高寬

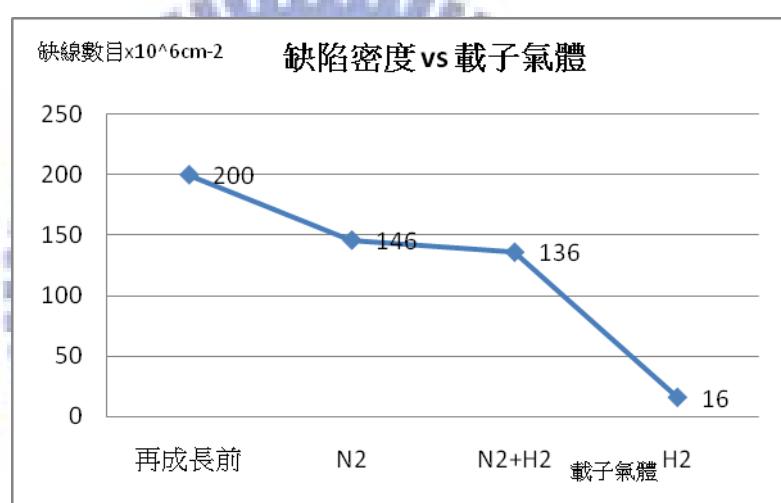


表 4-4-4-5. 輽子氣體 vs 缺陷密度

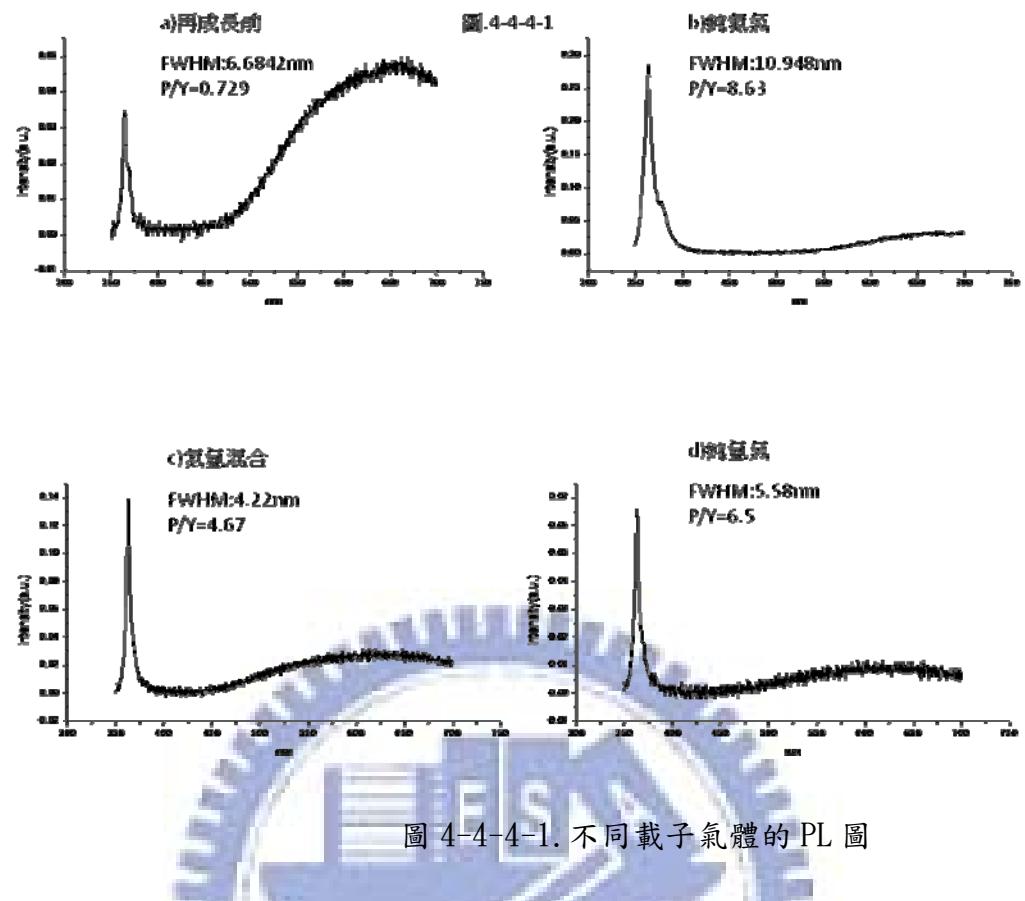


圖 4-4-4-1. 不同載子氣體的 PL 圖

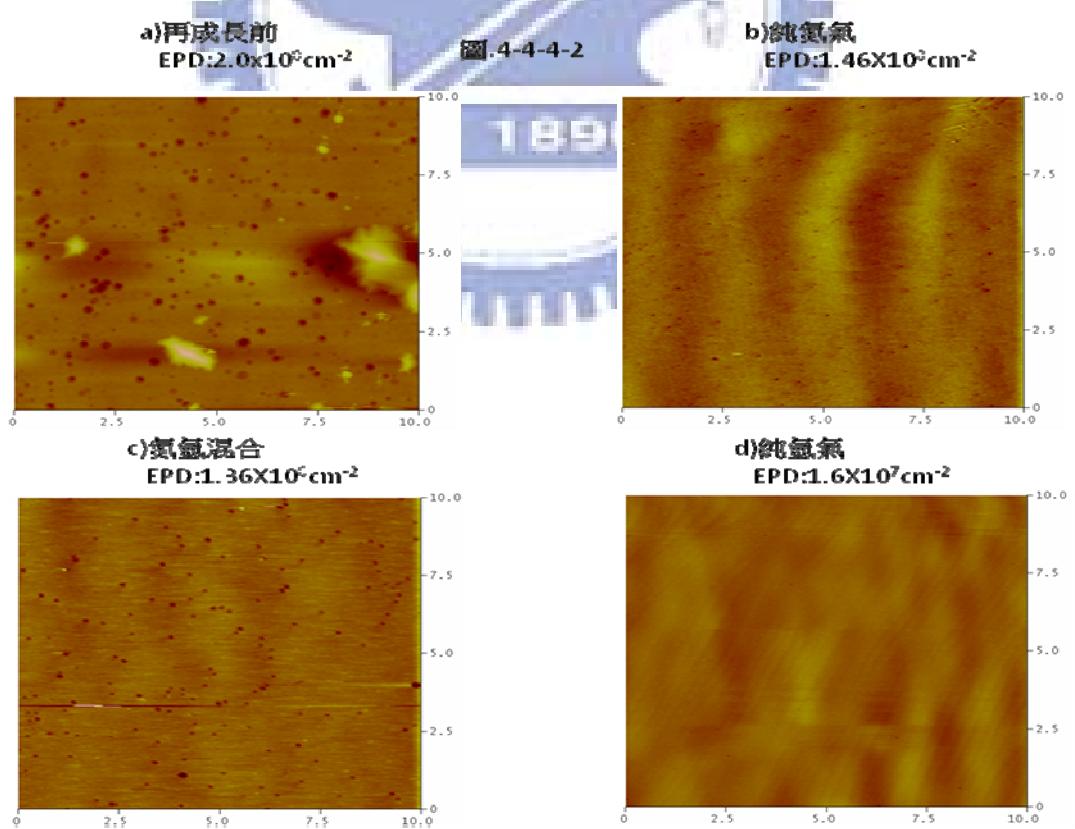


圖 4-4-4-2. 不同載子氣體的 EPD 圖

## 第五章 結論

本論文主要目的為利用氮化物氣相磊晶技術在獨立式氮化鎗基板上再成長氮化鎗厚膜。剛開始選擇在氮化鎗厚膜上直接成長氮化鎗厚膜，卻發生了微裂痕的情形。利用陰極激發光譜儀及光激發螢光光譜儀得知微裂痕的主因為再成長介面應力過大及氮化鎗基板表面雜質濃度過高而形成損害層。要解決這兩個問題，首先要注意的地方是在於介面的處理。因此本論文重點有兩點，第一點為獨立式氮化鎗基板與再成長氮化鎗厚膜之間的界面處理。第二點為再成長氮化鎗厚膜的磊晶參數探討。

從第一點來看，為了解決再成長介面應力過大及損害層，我嘗試了許多表面處理的方法，譬如濕式蝕刻(如磷酸加硫酸、融解的氫氧化鉀、融解的氫氧化鉀加氫氧化納)及乾式蝕刻(如反應性離子蝕刻、電感耦合電漿蝕刻)還有熱退火等方法，再利用這些方法處理完的樣品送進機台再成長，發現熱退火樣品表面形貌與其他兩種相比，表面形貌相差不多，重要的是三種方法都可以再成長出氮化鎗厚膜。既然三種方法都可以在成長，那我將選擇熱退火表面處理，因為他的最大優勢在於比乾濕式蝕刻少了一個在機台外部的一個製程。當確定選用熱退火來做表面處理的方法之後，接著我去探討不同的熱退火條件，調變熱退火參數如載子氣體、溫度、時間。利用 OM、Nomarski、SEM、CL、PL、AFM 等量測儀器，得到熱退火最佳參數為載子氣體:氨氣加氫氣、溫度:1100 度、時間:30 分鐘，再利用電子天平秤得到重量得知熱退火效應會有蝕刻的作用，將熱退火前後所減少的重量換算成蝕刻速率為每分鐘 7.3 奈米。最後熱退火實驗證明:經過熱退火處理後，後續再成長的厚膜會有應力釋放及損害層減少的結果。

從第二點來看，有了熱退火介面處理的方法，接著將討論後續再成長氮化鎗厚膜的磊晶參數，在這實驗中，要調變的磊晶參數為 HCl 流量、壓力、溫度及載子氣體。以下就所調變參數，配合膜厚計、PL、XRD、AFM、CL 量測儀器，來做一些整理與分析結果。

### 1. HCl 流量調變：

在流量調變上，我選擇了 35sccm、50sccm、65sccm，並固定了五三比。所得到結果為隨著流量增加，會有成長速率較高，XRD 半高寬較小，成長品質較好，缺陷密度降低，摻雜雜質濃度較低的趨勢存在。

## 2. 壓力調變：

在壓力調變上，我選擇了 100torr、300torr、700torr 三種條件。所得到的結果為隨著磊晶壓力的升高，伴隨著成長速率變快、應力釋放較大、P/Y 值變大(摻雜雜質濃度較小)、XRD 半高寬變小(磊晶品質較好)、缺陷密度降低等這些趨勢發生。

## 3. 溫度調變：

在溫度的調變上，我選擇了 1050 度、1050 升溫到 1100 度、1100 度三種條件。所得到的結果為隨著溫度的增加，會有 P/Y 值的增加(雜質濃度降低)、XRD 半高寬的降低(晶格品質提升)、缺陷密度的降低等線性關係出現。雖然在 1050 度時，成長速率可以達到 242um，但是在 PL、XRD、EPD 的量測結果上都與另外兩個樣品稍差，所以我會將其他兩樣品列入考慮。在 1050 度升溫到 1100 度這個樣品中，在晶格品質的量測上雖然與 1100 度所呈現的結果差不多，且成長速率比 1100 度的樣品還快，但是在 PL 與 EPD 的量測上還是比 1100 度的樣品稍差。尤其在 EPD 這個部分，1050 度升溫到 1100 度的樣品比 1100 度這個樣品多上 3 倍之多，所以我會選擇 1100 度來做為後續再成長的磊晶溫度。

## 4. 輽子氣體調變：

在載子氣體的調變上，我選擇了純氮氣、氮氫混合、純氫氣三種條件。所得到的結果為除了載子氣體純氮氣在光性量測上明顯較差以及成長速率較慢之外，其餘像 P/Y 值、XRD 的半高寬量測上，三種載子氣體所得到的數據好壞是不相上下的。但是在 EPD 的量測上，純氮氣與氮氫混合所成長出的氮化鎵厚膜，並無法有效的降低缺陷密度，而純氫氣成長的厚膜卻可以有效降低。

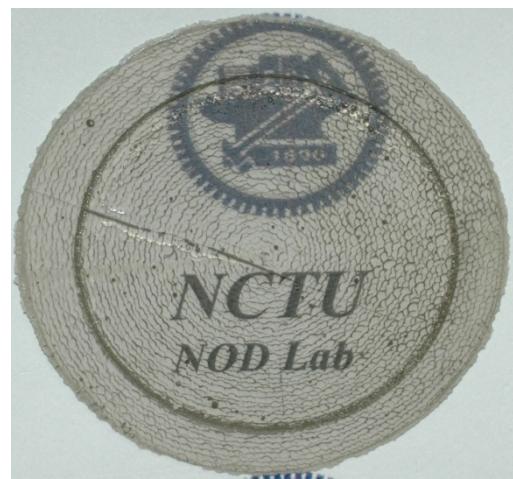


圖 5-1. 第一次再成長 1.2 吋整片氮化鎵基板(中心厚度 480 $\mu\text{m}$ )



圖 5-2. 第二次再成長 1.2 吋整片氮化鎵基板(中心總厚度 520 $\mu\text{m}$ )



圖 5-3. 第一次再成長 1.2 吋半片氮化鎵基板(中心總厚度 705 $\mu\text{m}$ )

因此最後量測出來後續再成長磊晶最佳參數為壓力 700torr、溫度 1100 度、HCl 流量 65sccm、載子氣體純氫環境。利用此磊晶條件，我嘗試了三次大面積氮化鎵基板再成長厚膜的實驗。第一次嘗試整片 1.2 吋再成長氮化鎵厚膜(圖 5-1.)，這片再成長的厚度為 250um，中心總厚度為 480um。再成長之前，原樣品左上方就有一條小裂痕，剛開始預期它會破，但是等到長晶完發現並沒有破，裂痕會隨著後續長晶再成長上來至表面，並沒有破裂，這似乎代表著縱使原本氮化鎵基板有裂痕也可以再成長而不會破裂。第二次嘗試整片 1.2 吋再成長氮化鎵厚膜(圖 5-2.)，這片再成長的厚度為 310um，中心總厚度為 520um。再成長之前，原本基板並沒有裂痕發生，但是在升溫的過程中，就已經裂成一大一小片，這應該是原本樣品沒有裂痕讓應力釋放而造成破裂。長完之後，在裂掉的邊緣有相當多的 pits，這應該與裂掉的區域造成流場變化有關，這片量測到的 XRD 半高寬值達到 189arcsec。代表著這個參數再成長的厚膜可以將品質提高。第三次嘗試半片 1.2 寸基板(圖 5-3.)，這片再成長厚度為 485um，中心總厚度為 705um。這片可以很明顯的看出來，在邊緣部分有相當多的 pits 且相當的厚，主要原因是流場所造成的邊緣效應，這也是後續再成長厚膜一個很大的問題。但是就基板中心位置透明度觀察，這實驗所得到的磊晶參數是可以被使用的。利用 PL 所量測到的 P/Y 值為 25，這也代表著利用這磊晶參數可以將雜質濃度大幅降低。

綜合來看，這三塊樣品從肉眼看上去是透明的，後續再成長也可長到 700um 以上單晶氮化鎵。從 XRD 量測半高寬也可達到 189arcsec，這代表著磊晶品質是不錯的；再從 PL 量測得到 P/Y 值為 25，這代表著雜質濃度已經相當低。上述的數據明顯告訴我們，這個磊晶參數對於後續再成長氮化鎵厚膜是可行的。

雖然磊晶參數上是可行的，但是對於後續再成長氮化鎵厚膜的部分，我還是覺得有些地方可以改進，例如邊緣效應所造成的邊緣太厚及 pits 太多、原氮化鎵基板的應力太大造成升溫過程中裂掉成兩半、載具附著非晶物質太多而造成成長速率在長晶後期會快速下降等等的缺點。這些問題都是需要後面實驗室學弟妹們花時間及精神去改善的地方。我相信如果這些問題都可以解決，而生產出整片高品質的氮化鎵基板的話，那麼 NOD 實驗室以及 HVPE 將可以在光電元件競爭平台上，更上一層樓。

## 参考文献

- [1]. J. I. Pankove, “Gallium Nitride (GaN) I”(Academic press, San Diego, 1998)
- [2]. S. Yoshida et al. “Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates” Appl. Phy. Lett. 42, 427 (1983).
- [3]. H. Amano et al. “Stimulated Emission Near Ultraviolet at Room Temperature from a GaN Film Grown on Sapphire by MOVPE Using an AlN Buffer Layer” Jpn. J. Appl. Phys. 29, L205 (1990).
- [4]. S. Nakamura, “GaN Growth Using GaN Buffer Layer” Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1705 (1991).
- [5]. R.J. Molnar et al. “Growth of gallium nitride by hydride vapor-phase epitaxy” Journal of Crystal Growth 178, pp.147~156(1997)
- [6]. Alessandro Alan Porporati et al.: J. Appl. Phys. 100 (2006) 083515
- [7]. Hong, S.K et al. “Evaluation of nanopipes in MOCVD grown (0001) GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by wet chemical etching” J. Cryst. Growth 191, 275 (1998)
- [8]. Y. Kensaku et al. “EBIC observation of n-GaN grown on sapphire substrates by MOCVD” J. Cryst. Growth 189/190, 575 (1998)
- [9]. T. Kozawa, T. Kaxhi, T. Ohwaki, Y. Taga, N. Koide, and M. Koike, J. Electrochem. Soc. 143, L17 (1996)
- [10]. Y. Ono et al. “Reduction of etch pit density on GaN by InGaN-strained SQW” J. Cryst. Growth 189/190, 133 (1998)

- [11]. 林沛彥，「氮化鎵V型缺陷成長機制與新氮化鎵磊晶層轉移技術」，國立交通大學，碩士論文，民國91年。
- [12]. T. Paskova et al.:Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 141909.
- [13]. T. H. Myers et al.: J. Cryst. Growth 246 (2002) 244-251
- [14]. Robert F. Davis at el, “Pendo epitaxial growth and characterization of GaN and related materials on 6H-SiC and Si(111) substrates”
- [15]. Robert F. Davis at el. “Pendo epitaxial Growth and Characterization of Gallium Nitride and Related Materials” Proc. Int Workshop on Nitride Semiconductors IPAP conf. Series 1 pp. 267~271
- [16]. Tsvetanka S. Zheleva “Pendo epitaxy- a new approach for lateral growth of gallium nitride structures” MRS internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1,G3.38 (1999)
- [17]. Yoshiaki Honda et al.”Crystal Orientation Fluctuation of Epitaxial-Lateral-Overgrown GaN with W Mask Observed by Transmission Electron Diffraction and X-Ray Rocking curves”, Japan Journal of Applied Physics Vol.38 pp. L1299~L1302 (1999)
- [18]. H. Sone et al. “Optical and Crystalline Properties of Epitaxial-Lateral-Overgrown-GaN Using Tungsten Mask by Hydride Vapor Phase Epitaxy” Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) L356.
- [19]. Isao KIDOGUCHI et al.“Improvement of Crystalline Quality in GaN Films by Air-Bridged Lateral Epitaxial Growth”, Japan Journal of Applied Physics Vol. 39

pp. L453~L456 (2000)

- [20]. 趙偉清，「氫化物氣相磊晶法成長氮化鎵」，國立交通大學，碩士論文，民國 90 年。
- [21]. V. Wagner et al. : J. Appl. Phys., Vol. 92, No. 3, 1 August 2002. 1307-1316
- [22]. H. P. Liu et al. : Journal of Crystal Growth 260 (2004) 79–84
- [23]. S. Porowski et al. :Physica B 265 (1999) 295-299

