

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

氮化鎵厚膜翹曲效應分析及其改善之研究

Study on Warping Effect of GaN Thick Films:

Origin and Reduction

研究生：楊定儒

指導教授：李威儀博士

中華民國九十八年七月

氮化鎵厚膜翹曲效應分析及其改善之研究

Study on Warping Effect of GaN Thick Films:

Origin and Reduction

研究生：楊定儒

Student : Din-Ru Yang

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

氮化鎵厚膜翹曲效應分析及其改善之研究

研究生:楊定儒

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

本論文藉由氮化物氣相磊晶技術(HVPE)與雷射剝離(LLO)系統來探討氮化鎵厚膜其曲翹之特性。在 LLO 前，經由不同條件異質磊晶成長氮化鎵厚膜，我們觀察到其曲率會隨成長厚度、基板厚度或高溫層所佔比例等條件的不同而改變。在 LLO 後，曲率會因應力的釋放而大為改善。此外，發現其曲率會隨著基板厚度與高溫層所佔比例的不同而改變。並藉由不同高溫層比例的調變，會有著不同曲翹方向的出現。經計算可得，理論上當高溫層比例達 31.37% 時，其曲率會趨近於零，小於此比例其彎曲方向會呈 convex-bowing，大於此比例則會呈現 concave-bowing 的狀態。我們利用 ICP 蝕刻背面的方式，成功且有效率的將樣品之曲率從 0.675 降至 0.038 m^{-1} ，其 XRD 半高寬也從 192 降至 97 arcsec，幾乎完全的消除因彎曲造成之效應。

Study on Warping Effect of GaN Thick Films:

Origin and Reduction

Student: Din-Ru Yang

Advisor: Dr. Wei-I Lee

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University

Abstract

In this work, we investigated the warping properties of GaN Thick film by HVPE and laser lift-off system. Before LLO, the curvature of hetero-epitaxial GaN varied by different growth conditions, such as the thickness of GaN and substrates, and the percentage of high temperature layer. After LLO, the curvature of free-standing GaN would greatly reduce by the relaxation of stress. Furthermore, the curvature of free-standing GaN varied by different conditions, such as the thickness of substrates and the percentage of high temperature layer. Different directions of warping would emerge by using modulations of the percentage of high temperature layer. Theoretically, the curvature of free-standing GaN would approach zero when the percentage of high temperature layer is 31.37 %. If the percentage is smaller than 31.37 %, the direction of warpage would present convex-bowing. Conversely, the direction of warpage would present concave-bowing if the percentage is greater than 31.37%. We reduce the curvature of GaN from 0.675 to 0.038 m⁻¹ effectively by using ICP etching GaN N-face. Its XRD FWHM also reduced from 192 to 97 arcsec. The warping effect was eliminated through the way completely.

誌謝

當這段文字完成後，代表著兩年的碩士生涯將告一段落，回憶起兩年前剛考上研究所，帶著好奇且緊張的心情，第一次踏入實驗室的場景，那時對什麼事情都一知半解；歲月如梭，經過老師與學長們的照顧與指導，同學們的相處，現在終於畢業，回憶起來好像還是前幾天的事。

這兩年來首先要感謝我的指導老師，李威儀教授，其對於我的研究以開明的態度悉心指導，鼓勵我們要自己主動的去找尋出問題的答案，讓我能夠順利完成論文。這此也要特別感謝博班奎銘學長在實驗與論文上適時給予我建議與幫助，不然我想此論文沒有辦法這麼順利的產生。感謝博班彥顯、尹豪、振豪學長在平時以及實驗的過程中的幫助，感謝那些在磊晶上幫忙我的人。

在此感謝帶我做LL0實驗的宏璋學長，有了你在經驗上的傳承才能讓我在實驗上能夠如此順利。以及治華學長與佩倫學姊在學業以及生活上的指導與幫助，使得我才可以從剛開始的懵懂無知稍微摸索出頭緒來，並且珍惜那段與你們開心歡笑經典的日子，祝福各位未來一帆風順。

實驗室學弟妹們，洪文、奎佑、文章、瑩珈，一年的相處以來，也有許多與你們開心難忘的回憶，接下來實驗室就換你們做主角，也要開始為自己實驗及畢業做努力，希望你們好好加油，有任何問題也歡迎來找我討論。

更感謝一起生活兩年的夥伴，偉誠、凱翔、仲山、仲葳，不論在修課、實驗以及生活上，謝謝你們給予我及時的意見，我們一起經歷過歡笑打鬧甚至奇怪的夜生活，都是我一些難忘的經驗回憶，很高興認識你們，以後也要繼續保持聯絡，祝福你們在往後的發展上順利。

最後要感謝我的家人，在我的求學生涯中，你們一路支持我，讓我毫無後顧之憂。我的求學生涯在此即將劃下句點，一路上所要感謝的人不勝枚舉，我希望能向你們分享我的喜悅，並致上我由衷的謝意。另外希望最近身體不好的爺爺，可以趕快好起來，一起分享我的喜悅。

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 緒論	
1-1 前言	1
1-2 研究動機	2
第二章 文獻回顧	
2-1 氮化鎳材料	4
2-2 氮化物氣相磊晶法	5
2-3 雷射剝離機制	6
2-4 不同方法製造之氮化鎳厚膜曲率回顧	9
第三章 實驗儀器與樣品製備	
3-1 實驗流程	11
3-2 利用氮化物氣相磊晶成長氮化鎳厚膜	
3-2-1 基板準備	14
3-2-2 機台簡介	14
3-2-3 磊晶成長參數調變	17
3-3 利用雷射剝離技術分離氮化鎳厚膜與藍寶石基板	
3-3-1 雷射剝離系統簡介	18
3-3-2 雷射剝離流程及參數	24
3-4 電感耦合電漿蝕刻(ICP)/反應式離子蝕刻(RIE)	
3-4-1 蝕刻原理與機台簡介	27

3-4-2	參數調變	32
3-5	量測分析儀器簡介	
3-5-1	球徑計(Spherometer)	33
3-5-2	X光繞射儀(XRD)	36
3-5-3	微拉曼光譜儀(micro-Raman)	38
3-5-4	光激螢光光譜(PL)	40
3-5-5	掃描式電子顯微鏡(SEM)	43

第四章 實驗結果與量測分析

4-1	LL0 前氮化鎵厚膜曲率探討	
4-1-1	不同氮化鎵厚度對厚膜曲率之影響	46
4-1-2	不同基板厚度對厚膜曲率之影響	53
4-1-3	不同磊晶參數比例對厚膜曲率之影響	58
4-1-4	不同氮化鎵厚膜表面應變分析	61
4-2	LL0 後氮化鎵厚膜曲率探討	
4-2-1	LL0 後曲率變化分析	67
4-2-2	LL0 前後厚膜應變分析	73
4-2-3	LL0 後曲翹方向探討	76
4-3	翹曲程度改善之探討	
4-3-1	ICP/RIE 蝕刻對曲率之影響	81
4-3-2	升降溫與高溫熱退火對曲率之影響	91
4-3-3	HVPE 正面以及背面再成長對曲率之影響	96

第五章 結論

參考文獻	105
------	-----

表目錄

表 2.1 各團隊 LLO or self-separation 後 氮化鎵厚膜曲率半徑比較	9
表 3.1 磊晶氣體流量參數表	18
表 4.1 不同成長時間之氮化鎵厚度	46
表 4.2 不同厚度氮化鎵厚膜之曲率與 XRD 結果	47
表 4.3 Olsen and Ettenberg 應力分布模型參數值表	52
表 4.4 不同基板厚度成長之氮化鎵厚膜	53
表 4.5 不同厚度基板成長之氮化鎵厚膜曲率與 XRD 結果	53
表 4.6 不同參數比例成長之氮化鎵厚膜	58
表 4.7 不同磊晶溫度層比例成長之氮化鎵厚膜曲率與 XRD 結果	58
表 4.8 不同厚度氮化鎵厚膜 LLO 前後之曲率與 XRD 結果	69
表 4.9 不同厚度基板成長氮化鎵厚膜 LLO 前後之曲率與 XRD 結果	70
表 4.10 不同低溫層比例成長之氮化鎵厚膜 LLO 前後之曲率與 XRD 結果	72
表 4.11 LLO 前後氮化鎵厚膜正面 PL 主要峰值波長位置比較	74
表 4.13 不同低溫層比例成長之 1.5 吋氮化鎵厚膜 LLO 後曲翹方向	79
表 4.14 原 convex 樣品經不同 RIE 蝕刻時間前後氮化鎵厚膜曲率與量測結果	82
表 4.15 原 convex 樣品經不同 ICP 蝕刻時間前後氮化鎵厚膜曲率與量測結果	83
表 4.16 不同 ICP 蝕刻時間之背面 PL 峰值波長結果	89
表 4.17 原 concave 樣品經不同 ICP 蝕刻時間前後氮化鎵厚膜曲率量測結果	90
表 4.18 升降溫前後之曲率變化情況	94
表 4.19 HVPE 升降溫以及熱退火過程氣體流量表	95
表 4.20 HVPE 升降溫熱退火前後曲率變化情況	95
表 4.21 HVPE 氮化鎵厚膜正面再成長之氣體流量表	97
表 4.22 HVPE 正面再成長前後之曲率變化情況	98
表 4.23 HVPE 氮化鎵厚膜背面再成長之氣體流量表	99
表 4.24 HVPE 背面再成長前後之曲率變化情況	100

圖目錄

FIG 2.1 雷射剝離製程示意圖	7
FIG 2.2 Nd:YAG 和 KrF excimer 雷射對於 GaN/Sapphire 界面影響比較	8
FIG 3.1 反應爐管示意圖	15
FIG 3.2 氮化物氣相磊晶系統架構簡示	15
FIG 3.3 Nd-YAG laser Nd ³⁺ 離子受激發射能階示意圖	19
FIG 3.4 雷射本體	21
FIG 3.5 雷射主機	21
FIG 3.6 雷射剝離系統光路簡示	22
FIG 3.7 雷射剝離系統光路實照	23
FIG 3.8 移動平台軟體控制程序	24
FIG 3.9 移動平台與加熱爐	24
FIG 3.10 雷射剝離實驗流程圖	25
FIG 3.11 氮化鎵厚膜置入 holder 示意圖	26
FIG 3.12 加熱爐溫控器	26
FIG 3.13 電漿蝕刻示意圖	29
FIG 3.14 電感耦合電漿蝕刻機台腔體結構示意圖	30
FIG 3.15 反應式離子蝕刻機台基本架構	31
FIG 3.16 圓的曲率表示	33
FIG 3.17 曲線曲率表示	34
FIG 3.18 曲率半徑計算	34
FIG 3.19 球徑計	35
FIG 3.20 X 光繞射儀裝置示意圖	37
FIG 3.21 光入射樣品與散射示意圖	39
FIG 3.22 微拉曼光譜儀裝置圖	40
FIG 3.23 電子躍遷示意圖	41
FIG 3.24 五種常見光激螢光結合機制	42
FIG 3.25 光激發螢光系統示意圖	43
FIG 3.26 掃描式電子顯微鏡剖面機構示意圖	44
FIG 3.27 各式電子束穿透深度圖	45
FIG 4.1 Ga-polar face 氮化鎵曲率與厚度關係圖	47
FIG 4.2 N-polar face 氮化鎵曲率與厚度關係圖	47
FIG 4.3 XRD 半高寬與氮化鎵厚度關係圖	49
FIG 4.4 氮化鎵厚膜正反面曲率隨厚度變化趨勢擬合圖	48
FIG 4.5 不同厚度氮化鎵厚膜 X 光繞射之搖擺曲線結果	50
FIG 4.6 藍寶石基板上成長氮化鎵膜其壓應力與張應力分布情形	50

FIG 4.7 各平面應力大小隨氮化鎵成長厚度曲線圖	52
FIG 4.8 Ga-polar face 氮化鎵曲率與基板厚度關係圖	54
FIG 4.9 N-polar face 氮化鎵曲率與基板厚度關係圖	54
FIG 4.10 氮化鎵 XRD 半高寬與基板厚度關係圖	56
FIG 4.11 氮化鎵厚膜正反面曲率隨基板厚度變化趨勢擬合圖	55
FIG 4.12 不同厚度基板成長氮化鎵厚膜 X 光繞射之搖擺曲線結果	57
FIG 4.13 不同厚度基板成長氮化鎵厚膜其曲率隨膜厚變化曲線	57
FIG 4.14 Ga-polar face 不同氮化鎵低溫層比例與曲率關係圖	59
FIG 4.15 N-polar face 不同氮化鎵低溫層比例與曲率關係圖	59
FIG 4.16 不同氮化鎵低溫層比例與 XRD 半高寬關係圖	60
FIG 4.17 不同低溫層比例氮化鎵厚膜 X 光繞射之搖擺曲線結果	61
FIG 4.18 LLO 前正面拉曼光譜	63
FIG 4.19 LLO 前正面拉曼光譜	63
FIG 4.20 LLO 前正面拉曼光譜	64
FIG 4.21 LLO 前正面拉曼光譜	65
FIG 4.22 LLO 前正面拉曼光譜	65
FIG 4.23 LLO 前正面拉曼光譜	66
FIG 4.24 LLO 前正面拉曼光譜	66
FIG 4.25 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果	68
FIG 4.26 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果	68
FIG 4.27 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果	69
FIG 4.28 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果	69
FIG 4.29 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果	71
FIG 4.30 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果	71
FIG 4.31 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果	71
FIG 4.32 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果	72
FIG 4.33 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果	73
FIG 4.34 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果	73
FIG 4.35 LLO 前氮化鎵厚膜正面 PL 光譜	75
FIG 4.36 LLO 後氮化鎵厚膜正面 PL 光譜	75
FIG 4.37 LLO 前氮化鎵厚膜正面 PL 光譜	76
FIG 4.38 LLO 後氮化鎵厚膜正面 PL 光譜	76
FIG 4.39 GaN on sapphire	77
FIG 4.40 Concave-Bowing Freestanding GaN	77
FIG 4.41 Convex-Bowing Freestanding GaN	79
FIG 4.42 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線擬合結果	79
FIG 4.43 LLO 後曲率隨高溫層比例變化趨勢擬合圖	80
FIG 4.44 不同 RIE 蝕刻時間與其曲率關係圖	82

FIG 4.45 不同 ICP 蝕刻時間與其曲率關係圖	84
FIG 4.46 不同 ICP 蝕刻時間與 XRD 半高寬關係圖	84
FIG 4.47 ICP/RIE 一次蝕刻後，氮化鎵厚膜背面 SEM 剖面與 45° 俯視圖	85
FIG 4.48 ICP/RIE 二次蝕刻後，氮化鎵厚膜背面 SEM 剖面與 45° 俯視圖	86
FIG 4.49 ICP/RIE 三次蝕刻後，氮化鎵厚膜背面 SEM 剖面與 45° 俯視圖	86
FIG 4.50 ICP 四/五次蝕刻後，氮化鎵厚膜背面 SEM 剖面與 45° 俯視圖	87
FIG 4.51 ICP 六次/無蝕刻後，氮化鎵厚膜背面 SEM 剖面與 45° 俯視圖	87
FIG 4.52 ICP Etching GaN N-face 改善厚膜曲率示意圖	88
FIG 4.53 經 ICP/RIE 蝕刻後之氮化鎵厚膜實照	88
FIG 4.54 ICP 蝕刻前與 ICP 蝕刻 77mins 後之背面 PL 光譜圖	89
FIG 4.55 樣品經 ICP 蝕刻後之正面背面實照	90
FIG 4.56 不同 ICP 蝕刻時間與其曲率關係圖	90
FIG 4.57 HVPE 再成長前後樣品實照-升溫過程產生裂痕	93
FIG 4.58 HVPE 再成長前後樣品實照-升溫過程即迸裂	93
FIG 4.59 升降溫前後樣品實照	94
FIG 4.60 升降溫熱退火前後樣品實照	95
FIG 4.61 Regrowth Ga-face 前後之樣品實照	97
FIG 4.62 Regrowth 後 normaski 光學顯微鏡圖	98
FIG 4.63 原concave-bowing樣品經 Regrowth N-face前後實照	100
FIG 4.64 原convex-bowing樣品經 Regrowth N-face前後實照	101
FIG 4.65 直接成長高溫層與含低溫層樣品之側面拉曼光譜比較圖	102
FIG 4.66 Regrowth N-face 前後 X 光繞射之搖擺曲線結果	102

第一章 緒 論

1-1 前言

自能源危機後，如何有效的節約能源，已是目前各方關注之焦點。各國不對目前耗電量大且不具環保且較耗資源的產品作進一步改良。”照明與顯示器的改進”即是目前追求研究改善的重點項目之一。

半導體發光材料已有三十多年歷史，紅光、黃光等發光二極體(Light Emitting Diode: LED)均有高亮度商業產品。而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、寬能隙、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。利用高亮度之藍光發光二極體，配合紅黃綠光二極體，將藍光混合互補色黃光或是混合紅綠光可形成白光，運用於各種顯示器及照明設備有其極大之用途。另外發光二極體具有體積小、耗電量小、壽命長、反應速率高、無汞污染環保問題與發熱量低等優勢，除了目前少量運用在液晶螢幕上作為背光源外，未來非常有機會取代傳統含重金屬汞的日光燈管以及發光效率較低的白熾燈泡等傳統光源。

氮化鎵(GaN)是現階段藍光發光二極體(Light Emitting Diode- LED)甚至未來藍光雷射最重要的材料，此材料(GaN)受限於物理特性，熔點的分解壓力大於105 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)。於是在成長上需要基板來幫助磊晶，但基板與磊晶材料間的交互作用極大，如雙方

晶格常數不匹配，或是熱膨脹係數之差距，在長晶的過程中常常生成許多位錯 (dislocation) 延伸至材料中，而導致缺陷過大以致於磊晶品質不佳，甚至在降溫過程即崩裂，進而增加生產成本以及造成元件效率之下降。為了避免基板所帶來的影響，於是現階段磊晶發展傾向於製作獨立式 (free-standing) 氮化鎵基板，以提升元件之光電轉換效率。

1-2 研究動機

在根本上，要增加半導體元件光電轉換效率最主要的關鍵點，決定於材料磊晶品質的好壞，而影響磊晶品質的兩個最大的因素就是因藍寶石基板 (sapphire substrate) 與氮化鎵磊晶層 (GaN epilayer) 之晶格不匹配 (lattice mismatch) 所造成缺陷密度以及在降溫時因兩者熱膨脹係數差異所產生之崩裂。

如前文所提，為了解決以上兩個磊晶上的主要問題，於是利用單晶氮化鎵基板來進行同質磊晶想必是最好的方法之一。這也是目前本實驗室為何致力於研究製造製作獨立式 (free-standing) 氮化鎵基板之緣由。而製造磊晶基板最後需要將其與氮化鎵厚膜做分離，才能繼續完成氮化鎵基板的製作。在本實驗中，是使用雷射剝離技術來製作氮化鎵基板，在磊晶過程中氮化鎵與基板因為晶格常數與熱膨脹係數差異，GaN 成長溫度介於 950~1100 °C 之間，使得成長過程結束後，降溫時收縮程度的差異造成介面處彎曲拱起 (bowing)，甚至介面間的應力過大使得材料崩裂。這種彎曲的情形，是造成” 初步在異質基板上磊晶與其雷射剝離以及後續再成長製造氮化鎵基板” (semi-bulk GaN substrate) 成功與否的最大變因，甚至成為之後在氮化鎵基板上的一些元件製程之變數。

在本實驗中，由於初步磊晶時，因為異質磊晶基板與氮化鎵材料晶格常數與熱膨脹係數之差異，造成長晶完成後會有彎曲的現象。而甚至在長

晶降溫過程或降至室溫放置一段時間即崩裂，這都跟其彎曲(bowing)程度有著極大的關係。於是首先在本論文，會先討論一些影響我們在異質基板上磊晶其彎曲程度之因素。

再來，利用雷射將氮化鎵厚膜剝離後，雖然因為其過程應力的釋放，厚膜彎曲的程度會大有改善，但還是會因為當初磊晶方式不同或是剝離過程造成之小裂痕(cracks)，厚膜還是會有不同程度方式之曲翹。這種彎曲的情形，會造成後續送入 HVPE 在成長以及接著化學機械研磨 CMP 製程上的困難，於是限制了製作面積的大小，就算將 GaN semi-bulk 成長至 3 mm 以上，再利用精密切割的方式將前後不平整的面切除，且拋光製成 GaN 基板。如果不能消除此彎曲現象再進行拋光，可能造成的結果是，所拋光出來的 GaN 基板在同一個拋光面上會存在有不同的 GaN 晶面，造成後續製程應用上的影響。於是研究如何減小甚至消除 GaN semi-bulk 之彎曲情形顯的更為重要，也是本論文研究的重點。



第二章 文獻回顧

2-1 氮化鎵材料

早在 1940 年，Juza 與 Hahn[1] 希望能有系統的研究各種化合物的結晶構造與晶格常數，在高溫和高壓下將 NH_3 與液態 Ga 合成呈針狀 (needles) 與小片狀 (platelets) 的氮化鎵 (GaN)。1958 年 Grimmeiss et al. [2] 為了量測氮化鎵的光激發光光譜 (Photoluminescence) 也利用相同的方法合成氮化鎵。在 1969 年，Maruska 和 Tietjen[3] 利用化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 成長大面積氮化鎵，當時未摻雜的氮化鎵都是呈現 n-type 的反應，其原因普遍被認為是氮 (N) 的空位所造成的 [1]。1982 年，波蘭科學家 S. Porowski 在高溫與高壓下 ($\sim 1600^\circ\text{C}$ & $\sim 15\text{kBar}$) 下將氮氣通入金屬 Ga 使用合成與昇華的方式成長單晶，此方法可得到面積 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的塊狀晶體 (bulk)，且缺陷濃度低於 10^6cm^{-2} [1]，但由於面積小且高成本的考量，終究無法得到業界青睞。

1983 年 Yoshida et al. 利用分子束磊晶 (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 在 (0001) 面氧化鋁機板上先以高溫生長一層氮化鋁 (AlN) 緩衝層 (Buffer layer) 並在其上成長出較高品質的氮化鎵薄膜，其電子濃度為 10^{19}cm^{-3} ，電子遷移率為 $30\sim 40\text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ 之間。

有機金屬化學氣相沉積 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD) 異質磊晶成長 GaN 在近二十年來慢慢地開始發展，由於一直沒有晶格常數相互匹配的基板，晶體的成長品質不佳，且不易形成 p-type，直到 1986 年日本名古屋大學的 I. Akasaki 教授利用 MOCVD 成功生長出高品質的氮化鎵薄膜 [5]，成功方法在於利用二段式磊晶於氧化鋁基板上低溫成長一層氮化鋁緩衝層，並在 1050°C 的高溫成長氮化鎵薄膜，其薄膜品質因而增加。接著 Akasaki 在 1988 年提出摻雜鎂 (Mg) 並且以低能量電子束照射 (Low Energy Electron Beam Irradiation: LEEBI) 成功地活化 p

型氮化鎵材料[6]。

1991 年日亞化學(Nichia Co.) 研究員 S. Nakamura 博士利用雙噴流有機金屬化學氣相沉積(Two-Flow MOCVD)研製出第一顆 PN 同質接面的發光二極體，更大幅提昇氮化鎵薄膜的品質[7]，並提出在氮氣氣氛下以熱退火的方式有效地活化 p 型氮化鎵材料[8]，得到比 Akasaki 品質更佳之 p 型氮化鎵。

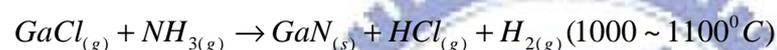
GaN 屬於直接寬能隙材料，其能隙於室溫下為 3.4 eV，可與氮化銦 (InN ; $E_g = 0.7 \text{ eV}$) 及氮化鋁 (AlN ; $E_g = 6.3 \text{ eV}$) 形成三元化合物半導體 ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 及 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$)，經由元素含量比 (x 值) 的調配，其能隙可於 0.7 eV 至 6.3 eV 間變化，亦即可得到紅外光到紫外光發光波段。若以 GaN 與 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 或 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 搭配作為發光二極體 (light emitting diodes; LED) 的基礎材料來研製高亮度的藍光及綠光發光體，再配合已發展成熟的紅光發光二極體，則可達全彩顯示器之目標。其導帶 (conduction band; E_c) 允許高的飽和速度 (約 $3 \times 10^7 \text{ cm/sec}$)，且可承受更高的外加電場而不崩潰。GaN 除了擁有此些特性，並具備了良好的發光效率，因而能在電子元件方面受到廣泛的應用，例如藍光及紫外光波段發光二極體、雷射二極體 (laser diode; LD)、異質結構場效電晶體 (heterostructure field effect transistors; HFET)、紫外光檢測器 (ultraviolet photovoltaic detector) 以及異質結構雙極性電晶體 (hetero-junction bipolar transistor; HBT) 等。

2-2 氮化物氣相磊晶法

氮化物氣相磊晶法 (Hydride Vapor Phase Epitaxy: HVPE) 最早應用在大量生產磷化鎵 (GaP)、磷化砷鎵 (GaAsP) 等結晶曾作為發光二極體用，

但也同樣的是最早被應用來成長氮化鎵的一種磊晶方法[9]。此方法擁有極高的成長速($\sim 100 \mu\text{m/h}$)適合用於成長塊材(bulk)，且氮化物氣相磊晶法生長之氮化鎵材料具有無碳(carbon free)污染的特質，比有機金屬氣相沈積法(MOCVD)更容易得到高純度的氮化鎵磊晶層。擁有較快的磊晶層生長速率和穩定的晶體品質具有厚膜生長獲得氮化鎵單晶基板的優勢，配合雷射剝離法(Laser Lift Off: LLO)即可製作獨立式氮化鎵基板，對於異質磊晶所產生缺陷濃度過高的問題將可以獲得解決。目前尚無量產型商業機台問世，也是目前各方積極研發之方向。

其主要反應式為：



2-3 雷射剝離機制

目前最有效率將氮化鎵與藍寶石基板分離的方法為雷射剝離法(Laser Lift -Off: LLO)，利用藍寶石基板可被高能量脈衝雷射穿透，不被吸收，而穿透的高能量脈衝雷射能被氮化鎵吸收後造成快速的熱分解，使藍寶石基板界面處的氮化鎵完全分解為鎵金屬與氣體狀的氮氣。

1986年，J.Bohandy et al.首先發現雷射會產生順向轉移的情形[10]，直到1998年才由M.Kelly et al.和 W.S.Wong et al.等人開始應用在光電元件上，他們利用雷射由藍寶石(Sapphire)面入射，而大部分的雷射能量被吸收於氮化鎵緩衝層 (GaN Buffer Layer)與藍寶石之界面上，最後此界面於雷射能量的照射下，溫度可高達 1000°C ，在此熱能之作用下，氮化鎵將被分解為氮氣及金屬鎵[11]，其化學式為：

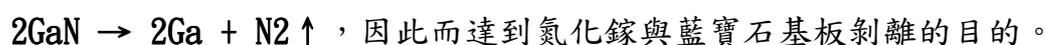


圖2.1為雷射剝離過程示意圖。

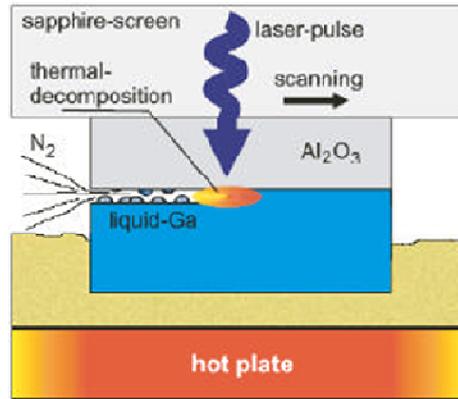


FIG2.1 雷射剝離製程示意圖

詳細來說明，雷射剝離又可分為短波雷射剝離以及長波雷射剝離兩種。在短波長雷射剝離之過程中，因雷射能量 $E >$ 氮化鎵能隙 E_g ，又稱為超能隙雷射剝離 (intraband laser lift off)[12]。而長波長雷射剝離之過程中，因雷射能量 $E <$ 氮化鎵能隙 E_g ，故又稱為能隙間雷射剝離 (interband laser lift off)[13]。

1. 短波長雷射剝離機制：短波長雷射剝離機制有二種分別說明如下：第一種是介面缺陷吸收雷射熱能產生熱解，此為短波長雷射剝離機制之一屬於 thermal process。第二種剝離機制為雷射的光子能量 $E >$ 氮化鎵能隙 E_g ，此作用打斷鍵結屬於 non-thermal process，當氮化鎵緩衝層/藍寶石界面材料吸收雷射能量以後，其鍵結會快速地斷裂，並使局部區域的體積迅速膨脹而將碎片經由「爆炸」離開其表面。因整個過程的時間短（約 20ns）熱傳時間不足，以致熱能所導致的熱影響區極小，故對元件的熱損傷極微。

2. 長波長雷射剝離機制：由於能量被自由載子吸收，而吸收係數取決於電子電洞對之濃度，然而氮化鎵材料性質類似於氮離子材料，因此在導電價上有許多電子，受到光激發後激發至較高能階在掉回原來的能階中，藉由電子與聲子轉換能量到晶格中，因而晶格被加熱。而可移動的電子電洞對增加，因此增加了溫度吸收速度。因長波長雷射剝離機制以熱作用為主要，所以此熱作用區域相較於短波長雷射剝離為廣，其雷射的光子能量 E 小於氮化鎵能隙 E_g ，此現象稱之為能隙間 (interband) 轉移，以此種雷

射能量進行剝離，則稱之為能隙間雷射剝離 (interband laser lift off)，而經由此種雷射剝離後，晶格由六方晶體轉變成立方晶體[13]。

由此看來，短波長雷射剝離機制對材料或元件之破壞相較於另外一種機制較來的小，是故我們通常會選擇使用短波長雷射來做為剝離工具。接著就是雷射的選取，考慮到氮化鎵的能隙在 363nm 左右，所以需要選擇波長大於能隙且在附近的雷射作為光源才能有效吸收使氮化鎵分解，故有兩個選擇：Q-Switch Nd: YAG laser 與準分子雷射(KrF excimer laser)。Nd: YAG 為參雜 Nd^{3+} 的鈮鋁石榴石晶體，其波長為 1064nm 經由二倍頻與三倍頻混頻成 355nm 波長。C. R. Miskys et al. [14] 比較兩種雷射在氮化鎵與藍寶石基板界面處的影響如圖 2.2，左圖為 Nd:YAG 雷射，波長 355nm，脈衝寬度(pulse length)為 6ns，脈衝強度(pulse intensity)為 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ ；右圖為 KrF excimer 雷射，波長 248nm，其脈衝寬度為 38ns，脈衝強度為 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。由於 KrF excimer 雷射需要較大的脈衝強度與較長的脈衝時間(pulse duration)才能足以加熱氮化鎵以達到熱分解臨界點，使用 Nd: YAG 雷射對於氮化鎵晶體的破壞較小，所以 Nd: YAG 雷射用來剝離氮化鎵厚膜為最佳選擇。

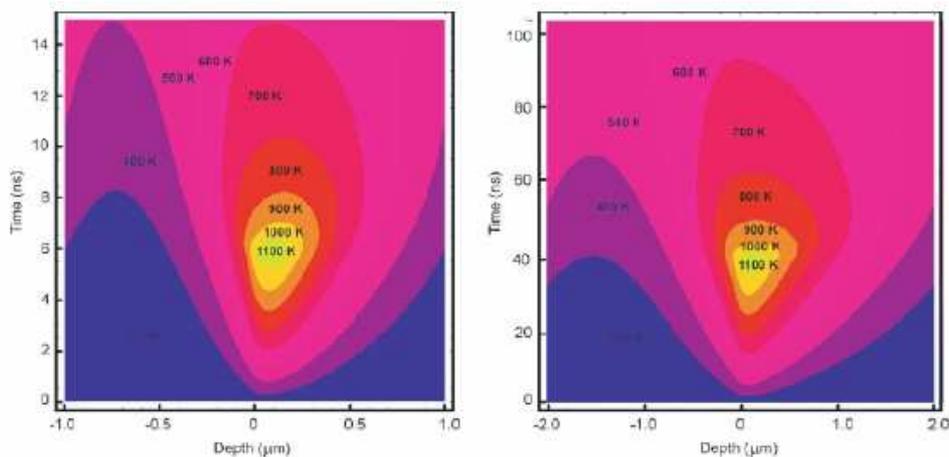


FIG2. 2 Nd:YAG和KrF excimer雷射對於GaN/Sapphire界面影響比較

2-4 不同方法製造之氮化鎳厚膜曲率回顧

何謂翹曲效應(Warping Effect)？不同材料之堆疊，因為各材料間成長溫度差距、晶格常數或是熱膨脹係數之不同所造成生長降溫過後會有彎曲之現象。或是同質材料間因為不同成長溫度範圍產生晶格品質上的差異而造成之彎曲翹起。以及經過(雷射或其他方法)剝離過後，產生之殘留應力造成晶圓之翹曲現象，可稱之為翹曲效應(Warping Effect)。

表 2.1 為不同團隊使用不同方法製作獨立式氮化鎳厚膜，其曲率半徑之比較。[15]. [16]. [17]. [18].

來源	研究團隊	size	thickness	FS or on sapphire	lift-of type	bowing(R)
Journal of Crystal Growth, Volume 310, Issue 1, 4 January 2008, Pages 5-7	Hitachi Cable	3 inch	600um	Free-Standing	self-separation (TiN)	~3m
Journal of Crystal Growth, Volume 310, Issue 5, 1 March 2008, Pages 911-915	Ferdinand-Braun-Institut für Hochfrequenztechnik, Germany	2 inch	400&500 um	Free-Standing	self-separation (WSiN)	~0.61m
Japanese Journal of Applied Physics 44 (2005) pp. 1181-1185 :	Linköping University	2 inch	250um	Free-Standing	LLO	~1.51m
Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) pp. L217-L219	Walter Schottky Institut, Technische University München, Am Coulombwall, 85748 Garching, Germany	2 inch	275um	Free-Standing	LLO	~4.0m
	NOD LAB, Department of Electrophysic, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan, ROC	1.5 inch	200um	Free-Standing	LLO	1.6~2.0m

表 2.1 各團隊 LLO or self-separation 後 氮化鎳厚膜曲率半徑比較

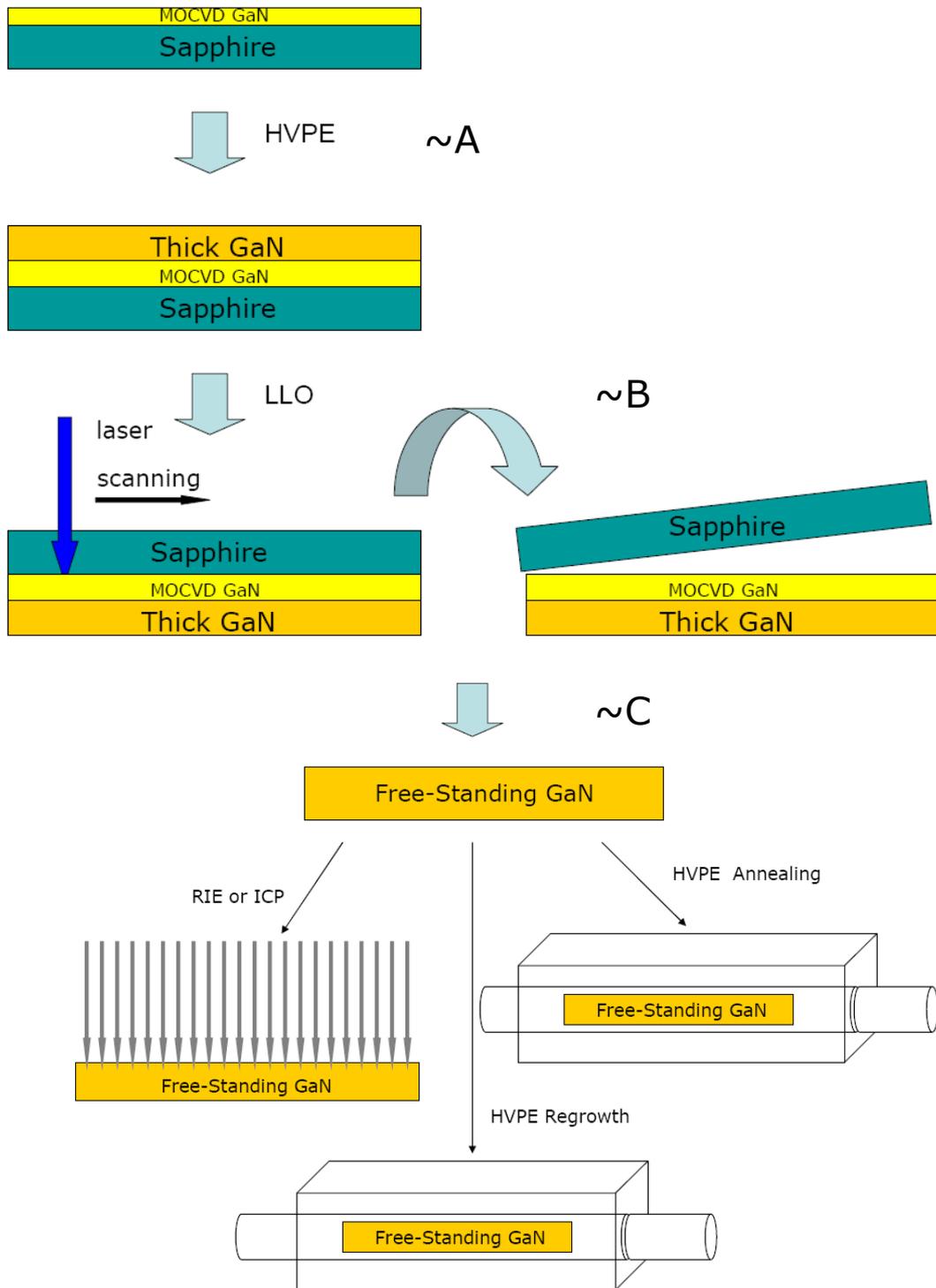
表 2.1 所示的第一個團隊，使用間隙形成剝離法(Void Assisted Separation Method)，首先在藍寶石襯底上生長 GaN 薄膜，接著在 GaN 薄膜上沉積氮化鈦薄膜(TiN)，將其放在混合氣體中加熱，使 GaN 分解，此時 GaN 薄膜與金屬膜的接觸面產生了間隙，然後利用氫化物氣相磊晶法(HVPE)在上面生長氮化鎵厚膜，當厚度達至某程度在冷卻過程中厚膜便會自我剝離。表中的第二個團隊，是使用氮化矽鎢(WSiN)作為磊晶側向成長之遮罩(mask)，一樣利用 HVPE 在上面成長氮化鎵厚膜，在降溫冷卻過程中便會自行剝離。而第三以及第四個團隊，都是使用 HVPE 在 GaN template 上成長氮化鎵厚膜，再利用雷射剝離技術使之分離。第五則是本實驗室成長之一般獨立式氮化鎵厚膜，製作方式與第三跟四團隊雷同。

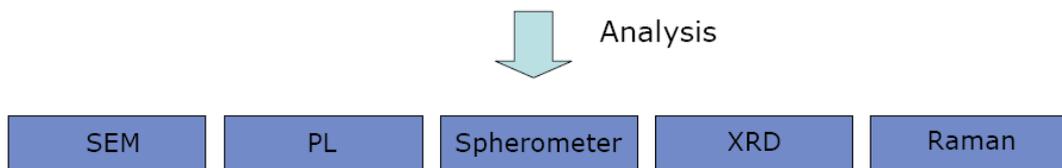
從這些歸納(表最右邊)來看，同樣尺寸為兩英寸(2-inch)之獨立式氮化鎵厚膜(free-standing GaN)其不同製造方式做比較，使用雷射剝離法(LL0)製造之獨立式厚膜比起利用自我分離技術(self-separation)產生之厚膜，其曲率半徑較自我分離來的大。

而使用同樣技術製造之不同尺寸大小氮化鎵厚膜，似乎可看出尺寸越大其曲率半徑有越大之趨勢，但其中一些機台或是長晶參數不盡相同，於是才知道尚有許多影響氮化鎵厚膜彎曲程度的因素需要我們來釐清，也是本論文探討的重點之一。

第三章 實驗儀器與樣品製備

3-1 實驗流程





首先利用有機金屬氣相沉積法在(0001)藍寶石基板上成長一層 n 型氮化鎵薄膜，約莫 $2\sim 4\ \mu\text{m}$ ，製造這磊晶層的用途是作為之後成長氮化鎵厚膜與藍寶石基板之緩衝層(Buffer Layer)，稱之為 GaN Template。

實驗主要分為三個部份:A(藍寶石基板上成長氮化鎵厚膜)、B(藉由雷射剝離後之獨立式氮化鎵厚膜)、C(氮化鎵彎曲程度改善實驗)。實驗的順序大致上是 A \rightarrow B \rightarrow C。

(A)

第一部份實驗是使用藉由有機金屬氣相沉積法(MOCVD)成長之氮化鎵薄膜(GaN Templates)，將其送入氮化物氣相磊晶機台(HVPE)內當作成長氮化鎵厚膜之基板。A 實驗大約可分成四個實驗:(a)在同樣成長條件下，調變氮化鎵厚膜之厚度(整體成長時間)，比較其彎曲程度變化情況。(b)改變其原生藍寶石基板厚度，厚度分別為 $340\ \mu\text{m}$ 、 $440\ \mu\text{m}$ 、 $580\ \mu\text{m}$ 、 $640\ \mu\text{m}$ ，並在同樣厚度氮化鎵薄膜上(GaN Templates)成長，固定其他成長條件，比較其彎曲程度變化情況。(c)固定整體成長時間(厚度)以及其他成長條件，調變低溫層(LT-GaN)/溫度緩升磊晶層(Temp. Ramping GaN)/高溫層(HT-GaN)之比例，比較其彎曲程度變化情況。(d)在相同成長條件下成長之不同尺寸之氮化鎵厚膜，比較其彎曲程度變化情況。

(B)

第二部份實驗是使用雷射剝離系統(LL0 System)，在相同參數下將氮化鎵厚膜從藍寶石基板上剝離下來，接著比較其彎曲程度改善情形及其曲率變化之趨勢。

(C)

最後這部份實驗是在雷射剝離後:(a)利用乾式蝕刻:電感耦合電漿蝕刻(ICP)或反應式離子蝕刻(RIE)轟擊獨立式氮化鎵厚膜背面(N-Face)，藉以改善其彎曲程度。(b)將剝離下來之獨立式氮化鎵厚膜送入氫化物氣相磊晶機台(HVPE)內做高溫熱退火(High-Temperature Annealing)，觀察是否對其彎曲現象有所改善。(c)將獨立式氮化鎵厚膜送入氫化物氣相磊晶機台(HVPE)內做正面或背面之再成長(Ga/N-Face Regrowth)，看是否可以藉此改善其彎曲程度。(d)或是，當做完(a)系列蝕刻轟擊實驗後，緊接著送入 HVPE 作高溫熱退火(b系列)或是正面/背面(c系列)之再成長，與之做結合，看是否有更進一步改善之效果。

A、B、C 系列做完後皆會作一些量測來作為其分析的基礎及判斷。

3-2 利用氫化物氣相磊晶成長氮化鎵厚膜

3-2-1 基板準備

放入氫化物氣相磊晶機台(HVPE)磊晶之原生基板有兩種，一種是利用有機金屬氣相沉積法(MOCVD)在藍寶石基板上成長一層n型氮化鎵薄膜，並以此層作為成長氮化鎵厚膜之緩衝層，此為初始基板之一。另外一種則是以有機金屬氣相沉積法成長之發光二極體結構(Abort LED)。且在放入氫化物氣相磊晶機台成長之前，基板先後置入丙酮(Acetone)、異丙醇(Isopropyl Alcohol, IPA)、去離子水(DI Water)中，並用超音波震盪器各震盪五分鐘進行前置清潔動作，最後用氮氣槍吹乾，於是基板準備完成。

3-2-2 機台簡介

氫化物氣相磊晶法(Hydride Vapor Phase Epitaxy: HVPE)成長氮化鎵材料時，由於鎵(Ga)與氨氣(NH₃)無法直接反應形成氮化鎵，主要是利用氯化氫(HCl)氣體在高溫時通過液態鎵金屬反應生成氯化鎵(GaCl)，氯化鎵再與氨氣反應生成氮化鎵後沉積至基板上。主要反應式如下：



其爐體反應區如圖3.1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。

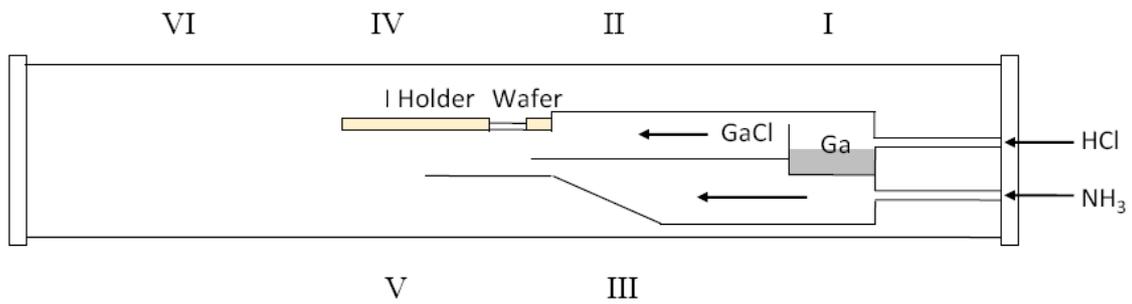


FIG3.1 反應爐管示意圖

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部分：溫控系統、真空系統、爐管、氣體管路、冷卻水管路。自組式(home-made)磊晶基台優點在於花費不高，且更改設計有著較大的空間；較大的缺點在於時常會發生不可預期的故障問題，零件故障後等待維修的時間較長，需要較多耐心處理。整個系統架構如圖3.2 所示：

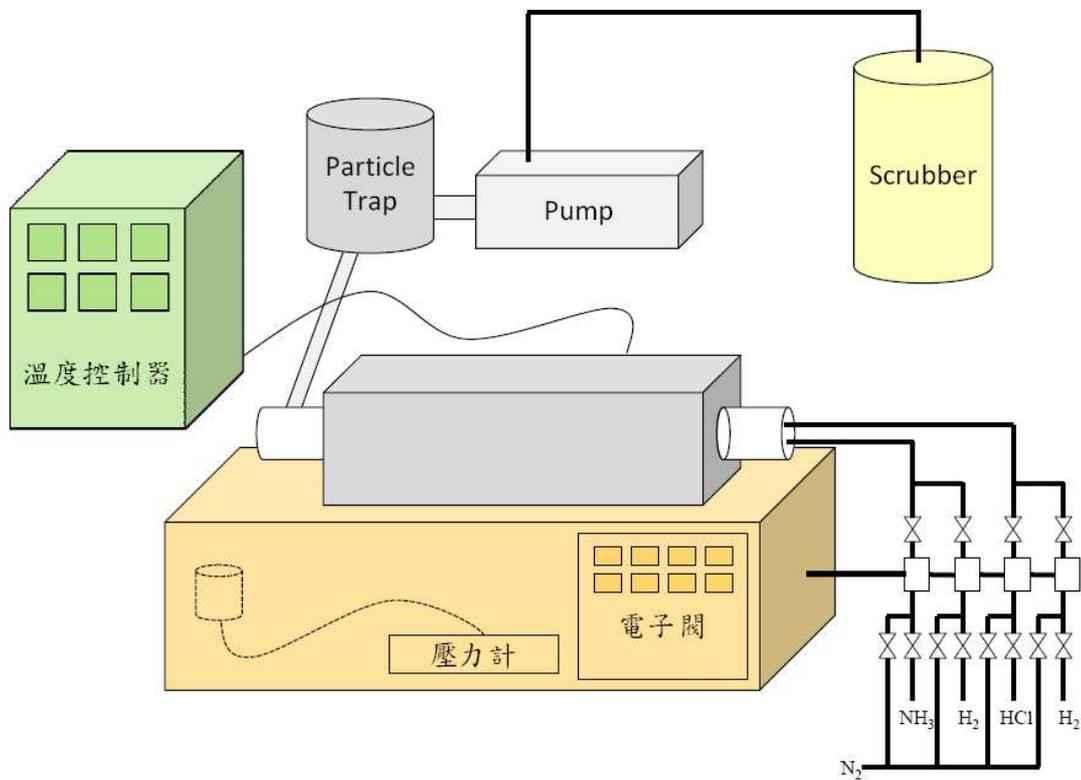


FIG3.2 氮化物氣相磊晶系統架構簡示

(1) 溫控系統:

使用SiC 加熱棒，雖然壽命較短，但是升溫速率極高，最高溫度也可達到1200°C，此溫度已符合該機台操作溫度範圍，加熱區共分為六個溫控區如圖3.1所示，第I區為金屬鎵與氯化氫反應區，溫度通常操作在850°C；第II、III、IV、V 區為成長反應區，操作溫度約在1050°C 分為四個溫控區最大原因是希望能夠有效地將溫度均勻控制在成長溫度；第VI 區為銜接石英爐管與不銹鋼部分為非反應區，故溫度僅操作在950°C，各區的溫控器誤差值約在5°C 左右。待機狀態下，各區的溫度皆控制在500°C，以避免水氣滲入反應腔體中。

(2) 真空系統:

由於HVPE 成長氯化鎵材料對於高真空度的需求較低，通常待機下能維持在20mBar 即可，故使用機械幫浦(mechanical pump)；另外，成長溫度1050°C，利用冷卻過濾器(cold trap)可降低氣體溫度；成長氯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雜質過濾器(particle trap)來收集殘留物；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)均使用可以抗酸耐高溫的氟化橡膠(viton)材質，特別注意的是Viton 材質遇火會產生致命的氫氟酸(HF)，需穿戴手套處理。

(3) 爐管:

爐管採用水平式設計，溫度分布相對於垂直式較容易控制。石英爐管與不銹鋼(stainless)界面處使用耐高溫材質的氟化橡膠O型環來做接合以利於封真空。高溫爐管可以分成三個部分，分別為內管與外管，而內管又分為上管與下管。外管主要是通較高流量的氮氣，其目的最主要是保護內管並對其內管提供穩定流速的結果。而上管是通入氯化氫氣體，並與融

化態的鎵生成氯化鎵分子，接著繼續隨著氣流道磊晶基板附近時與下管來的氮氣作反應，形成氮化鎵分子沉積在基板上。氮氣不僅可以抑制氮化鎵生成速率的快慢也同時能彌補上下管流量不足而達到層流反應的目的地。

(4) 氣體管路:

此系統中輸入爐管外管的為N₂，其主要目的為平衡整個氣體流場；輸入內管則有兩條管路，一條為上管，將氯化氫氣體與載氣(carrier gas)送入與液態鎵反應生成氯化鎵(GaCl)，另一條則為下管，將氮氣載氣送入後在反應區與上管氣體反應生成氮化鎵，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。氣體流量則使用質流控制器(Mass Flow Controller: MFC)來準確控制氣體流量。

(5) 冷卻水管路:

由於成長溫度高約1050°C，石英爐管可以承受此高溫，但不銹鋼(stainless)則需要靠冷卻水管路冷卻，冷卻水為一般自來水非去離子水(DI-water)，水壓維持4kg/cm²以提供五個區域的冷卻水系統。冷卻水由源頭流入後經過20 μm 的濾芯以過濾水中漂浮物，避免冷卻水路堵塞。

3-2-3 磊晶成長參數調變

實驗參數設定如下:

磊晶壓力:700 torr

磊晶溫度:950°C~1050°C

五三比(V/III ratio)=33.3

載流氣體:氮氣/氫氣(1:1) ; 各氣體流量參數如表3.1所示

各系列實驗(LT/Ramping/HT Layer)成長時間比例:(min)

a: (1)15/30/15 (2)23.5/47/23.5 (3)30/60/30 (4)37/74/37

b: (1)30/60/30 (2)60/60/0 (3)20/60/40 (4)10/60/50

c: 340/440/580/640um sapphire(30/60/30)

外管			下管			下管							
N2	7	slm	H2	0.3	slm	NH3	2.5	slm					
上管			下管			前管			上管				
H2	1.4	slm	N2	0.3	slm	N2	60	sccm	HCl	75	sccm		
						上管			下管				
						N2	1.4	slm	HCl	--	sccm		

950	950~1000	850	

933.1	mbar

表 3.1 磊晶氣體流量參數表

3-3 利用雷射剝離技術分離氮化鎵厚膜與藍寶石基板

3-3-1 雷射剝離系統簡介

關於雷射的選取，考慮到氮化鎵的能隙在 363nm 左右，所以需要選擇波長大於能隙且在附近的雷射光源才能有效吸收使氮化鎵分解，一般來說有種兩選擇：Q-Switch Nd: YAG laser (355nm) 與準分子雷射 (248nm) (KrF excimer laser)。文獻[14]提到關於剝離氮化鎵所需要之能量比較：Nd:YAG 雷射，脈衝寬度為 6ns，所需脈衝強度為 300mJ/cm²；KrF excimer 雷射，脈衝寬度為 38ns，所需脈衝強度為 600mJ/cm²。由於 KrF excimer 雷射需要較大的脈衝強度與較長的脈衝時間(pulse duration)才能足以加熱氮化鎵以達到熱分解臨界點，使用 Nd: YAG 雷射對於氮化鎵晶體的破壞較小，故在本實驗使用 Nd: YAG laser 作為雷射光源。

(a) Nd-YAG 雷射:

Nd: YAG 為參雜 Nd³⁺的鈮鋁石榴石晶體，其波長為 1064nm 經由二倍頻與三倍頻混頻成 355nm 波長。而參鈹鎳鋁石榴石的英文全名為：Neodymium doped yttrium Aluminum Garnet。化學式為 Y₃Al₅O₁₂:Nd³⁺，簡單表示式為 Nd³⁺:YAG。YAG 的空間群為 O_n¹⁰ - I_a3d，屬立方晶系，光學各

向同性(Isotropic)，不存在自然雙折射。在不參雜釹時，晶體為無色透明，參釹後，晶體略呈淡粉紫色。

關於 Nd-YAG 雷射的工作原理，它是採用光學激勵的方法，簡單來說利用普通的光來激勵雷射的工作物質以產生雷射光。普通的光照射到工作物質，引起工作物質內部的粒子數反轉而振盪產生雷射。關於受光泵浦後的能階躍遷過程。實際上，在 YAG 晶體參入 Nd^{3+} 激活離子後，參加雷射躍遷並實現雷射振盪的激活介質是 Nd^{3+} 離子，此構成了 YAG 雷射的工作性質。

釹(Nd)是鑷系稀土元素中的第四個元素(原子序數 60)，其最外層的電子殼層結構的電子組態為： $4d^{10}4f^45s^25p^66s^2$ ，它失去了三個外層電子後形成三價正離子，這三個失去的電子分別為 $6s^2$ 二個電子及 $4f$ 一個電子。這樣 Nd^{3+} 離子的外層電子組態為 $4d^{10}4f^35s^25p^6$ ，可以簡化寫為 $4f^3$ 電子組態。由於其最外層為 $5s^25p^6$ 滿殼層(為 Xenon 殼層)，而參加躍遷的電子為 $4f^3$ 電子，因此這 3 個 $4f$ 電子處於 $5s^25p^6$ 滿殼層之內，滿殼層對該三個電子起了屏蔽作用，正是這個原因，像 Nd^{3+} 這一類稀土元素離子滲入晶體後的能級結構基本上與相應的自由離子的能級結構相同，也因此 Nd^{3+} 的吸收及發射譜線很窄，是極理想的產生雷射的介質[19]。

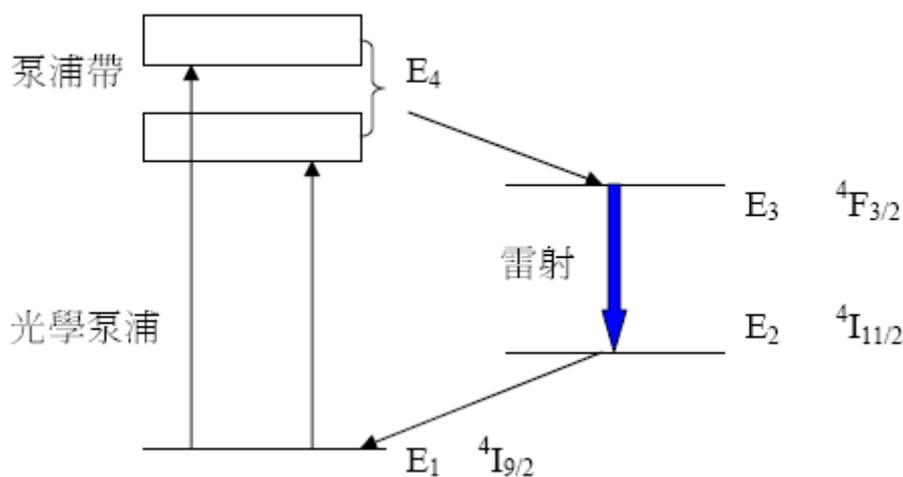


FIG3.3 Nd-YAG laser Nd^{3+} 離子受激發射能階示意圖

如圖 3.3 所示，為 Nd-YAG laser 其 Nd^{3+} 離子振盪躍遷情形。雷射躍遷產生是典型的四能階系統。與雷射躍遷有關的能級是：基態 E_1 為 $^4I_{9/2}$ ，第二個能階 E_2 是 $^4I_{11/2}$ ，它是參加雷射躍遷的下能級。第三個能級 E_3 是 $^4F_{3/2}$ ，是參加雷射躍遷的上能級，第四個能級 E_4 實際上由許多能帶組成，它是 Nd^{3+} : YAG 的吸收譜帶。

本實驗使用的 Nd-YAG laser 為 EKSPLA 的 NL311 Pulsed laser，使用晶體倍頻的方式，可輸出 1064/532/355/266 四個波段，本實驗所使用是經由二倍頻與三倍頻混頻而成的 355nm 波段。關於 NL311 的輸出參數如下：

Pulse energy:	
1064 nm:	1300/1000 mJ.
532 nm	600/440 mJ.
355 nm	390/290 mJ.
266 nm	130/120 mJ.
Pulse duration:	3 – 6 ns (FWHM).
Pulse energy stability at 1064 nm:	1.0 % (StDev, after 2 minutes warm-up time).
Long term energy drift:	≤ 1.6 % (StDev, 8 hours after 2 minutes warm-up time)
Beam profile:	“Top Hat” in near field, near Gaussian in far field.
Beam divergence:	< 0.5 mrad (Full angle at $1/e^2$).
Beam pointing stability at 1064 nm:	± 50 μ rad.
Pulse repetition rate:	10 Hz (20 Hz optional).
Beam diameter:	~ 10 mm.
Polarization at 1064 nm:	vertical, > 90 %.

圖 3.4 跟圖 3.5 分別 NL311 雷射本體以及其電源與冷卻供應主機之照片

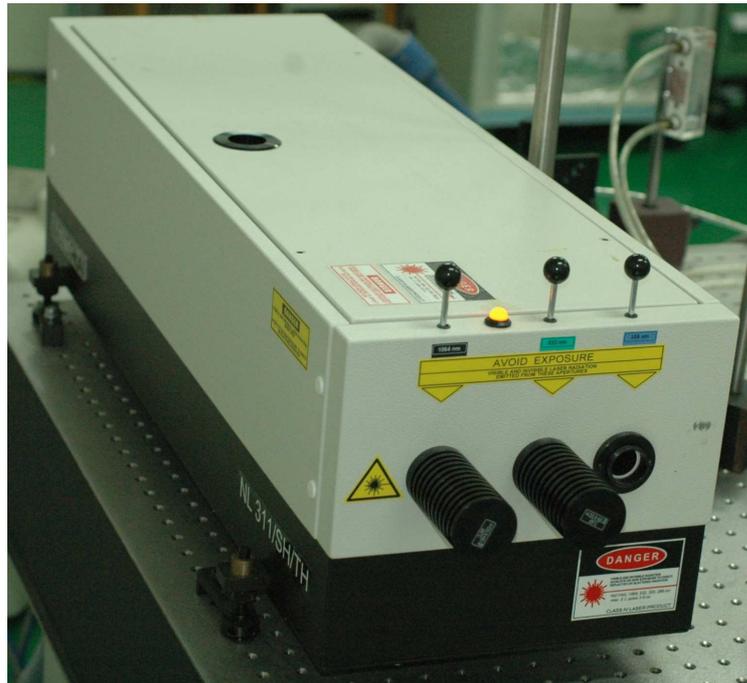


FIG3.4 雷射本體



FIG3.5 雷射主機

(b) 雷射剝離光路系統：

除了雷射本體之外，整個雷射剝離系統還包含著光路系統，圖 3.6 為

整個光路系統的示意圖，光路系統與雷射架設在同個光學桌上，首先利用 Nd-YAG laser 當作雷射光源，但因為原本輸出的光束直徑尺寸約為 10mm，尺寸太大不符合雷射剝離的需求，所以光會先通過第一道鋁板光圈以修飾大小，經過修飾後光點大小約為 1.2mm，再經過反光鏡片依序分別導入極化鏡片、1/2 波長片極化，極化目的是為了使 355nm 的波段更純，再來光會經過一組分光鏡片，其目的是為了偵測雷射的能量，分光鏡片會將光分成兩道，強度比例分別為 1:20，強度較弱的利用專用的能量偵測器來偵測其數值，而較強的光則再經過其他反射鏡片，將光導入加熱爐內的晶片上，進入加熱爐之前會再使用聚焦鏡片來聚焦，以再次調整光點大小至 1mm 和進行強度均化的動作，所以實際打在樣品上的雷射能量就可經由能量偵測器的讀值去換算，一般為偵測器讀值的 20 倍。

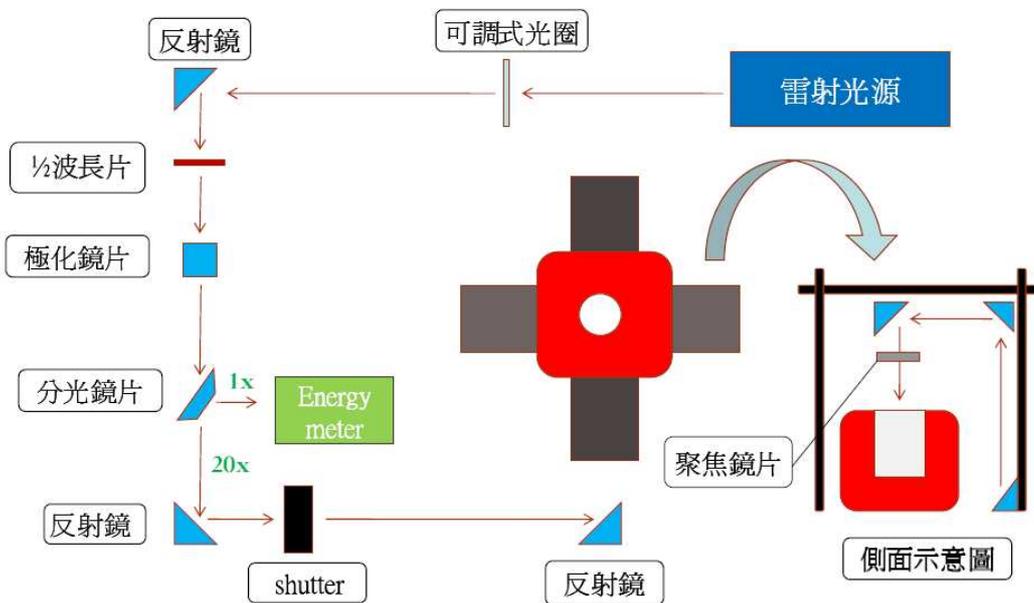


FIG3.6 雷射剝離系統光路簡示

圖 3.7 為實際本實驗室雷射剝離系統的光路照片



FIG3.7 雷射剝離系統光路實照

(c) 可程式控制移動平台:(含加熱爐)

為了雷射剝離系統能夠經由各種軌跡進行剝離的動作，故需要一個可以移動的平台，此平台由一套可程式操控之軌跡移動軟體所控制，所使用的移動平台型號為 PI M-531 stage，搭配由 matlab 撰寫之軟體，操作程序如圖 3.8 所示，透過軟體把要設定的軌跡參數輸入後，就能控制平台按照所要的軌跡移動。當氮化鎵厚膜從成長溫度約攝氏 1000 度降至室溫時，因為藍寶石基板與氮化鎵熱膨脹係數的不同，故晶格收縮量較大之基板會將氮化鎵厚膜往內拉扯，造成整個厚膜往藍寶石基板那面有著彎曲的現象，且會在接面處累積雙軸性的應力，在進行雷射的剝離的過程，已從基板上剝離的氮化鎵厚膜會因為少了基板的支撐和附著，而承受不了彎曲的應力而碎裂，是故直接在室溫下將氮化鎵厚膜做雷射剝離，幾乎不可能成功。為了避免此彎曲應力造成雷射剝離的失敗，並使累積的應力得到釋放，採用的方法就是將厚膜升溫到磊晶的溫度，再採取雷射剝離的動作，

這樣就可以降低基板與氮化鎵因為熱膨脹係數差異造成之熱膨脹差異。所以為了增加雷射剝離之成功率，故需要一個能加熱氮化鎵厚膜並可導入雷射之加熱爐。圖 3.9 為可程式控制平台(含加熱爐體)的實體圖。下方為 X-Y stage，上方為加熱用爐體。



FIG3.8 移動平台軟體控制程序



FIG3.9 移動平台與加熱爐

3-3-2 雷射剝離流程及參數

這此說明整個雷射剝離的實驗流程，首先要做晶片的表面清潔處理，在基板的背面容易在磊晶的過程中沾上一些不知名的附著物，如果背面沒有清潔乾淨，這些阻礙物會影響雷射的入射，造成氮化鎵分解不完全，甚

至會造成剝離失敗，所以在進行雷射剝離前先用有機溶液做清潔是必要的。整個清潔過程為，將氮化鎵厚膜(含基板)先後置入丙酮(Acetone)、異丙醇(IPA)、去離子水(DI Water)中，並用超音波震盪器各震盪五分鐘進行前置清潔動作，最後用氮氣槍吹乾。接著將清潔乾淨的晶片以背面朝上的方向放入鐵製的 substrate holder，如圖 3.11 所示，並將 holder 置入加熱爐中，使得雷射得以從基板背面入射，晶片擺置平穩後，設定加熱爐目標溫度，讓加熱爐開始升溫，並通入氮氣，降低氮化鎵因為高溫而造成表面熱解，接下來設定移動平台的軌跡參數，由軟體中輸入完後，開啟雷射使之暖機，確定雷射功率達到穩定，並等加熱爐升至目標溫度後，便可以啟動平台進行掃描剝離，整個雷射剝離過程約 20~25 分鐘，待整個晶片完成掃描剝離之後，將雷射關閉，然後設定溫控器的降溫程式如圖 3.12 所示，讓晶片於加熱爐中降溫，待晶片降至室溫後便可將晶片取出，整個雷射剝離程序是為完成。最後將得到之獨立式氮化鎵厚膜作清洗，首先置入鹽酸與去離子水一比一混合之溶液中，用以去一些除殘留在表面之鎵顆粒，接著依序在丙酮、異丙醇、去離子水中做清洗，以完成整個清潔的動作。圖 3.10 為整個實驗流程示意圖。

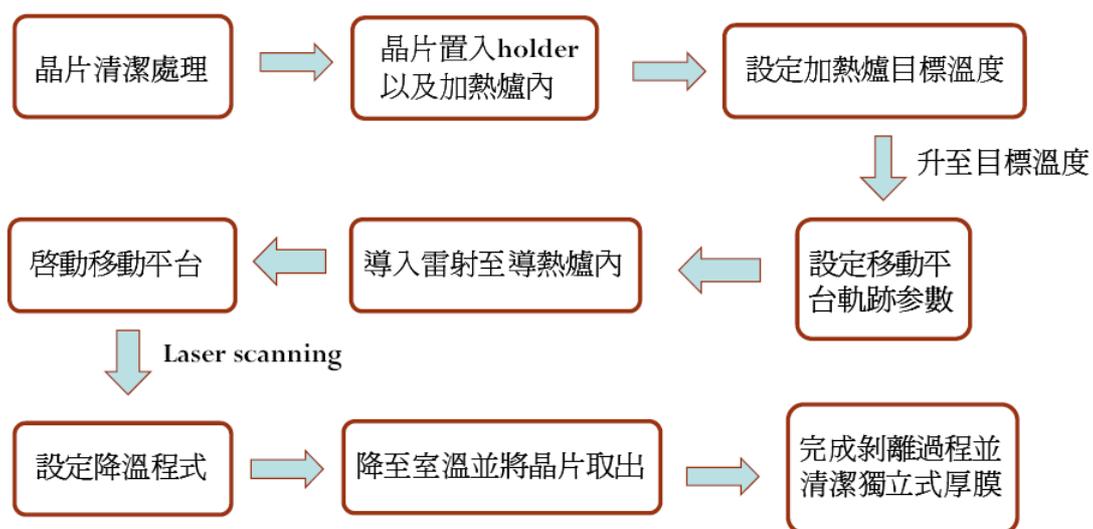


FIG3.10 雷射剝離實驗流程圖

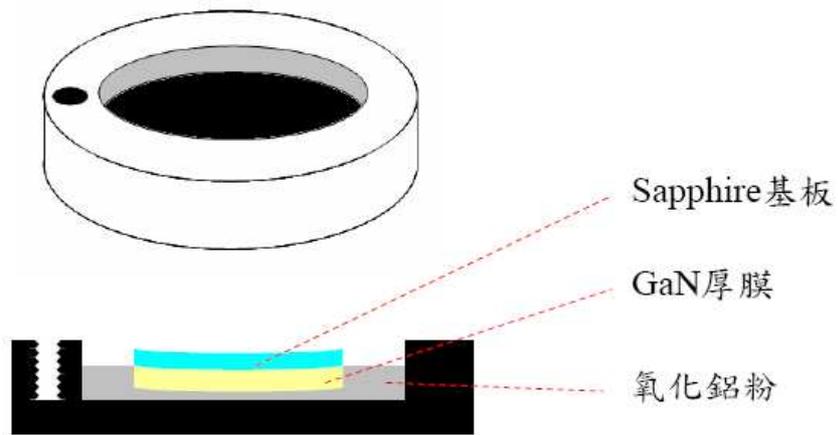


FIG3.11 氮化鎵厚膜置入 holder 示意圖



FIG3.12 加熱爐溫控器

雷射剝離參數設定如下：

掃描能量：290mJ/cm²

掃描速度：4.40 mm/sec

掃描軌跡：圓形

環境溫度：950°C

3-4 電感耦合電漿蝕刻(ICP)/反應式離子蝕刻(RIE)

3-4-1 蝕刻原理與機台簡介

(a) 電感耦合電漿蝕刻:(Inductively Coupled Plasma, ICP)

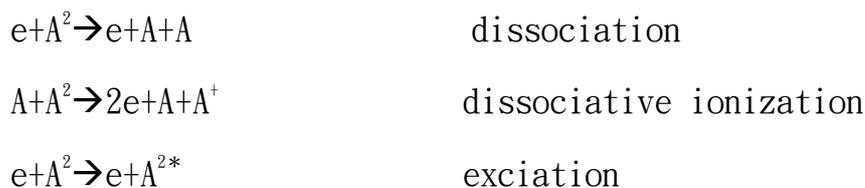
(1) 電漿以及其形成

電漿可稱為物質的第四態，是人類繼物質的三態包括氣態、液態及固態後，所發現物質存在的另一狀態，它是一種由未解離之氣態分子、陰、陽離子及電子、中性自由基(free radical)以及介穩粒子(metastable particles)所組成的物質。簡單來說，電漿即是由這幾種成分所構成的「部分游離氣體」(partly ionized gas)。而日常生活中最常接觸到的電漿為太陽、日光燈、霓虹燈以及閃電…等。就整體而言，電漿是維持電中性的，其本身會存在一些游離的帶電粒子。

當外界給予能量時(如以直流、交流電場、電磁波、雷射等形式)，透過適當的加熱機制(如歐姆加熱、隨機加熱、波與粒子交互作用等)可加速電子，當加速到足夠能量且和中性氣體發生碰撞時，就有可能產生解離(dissociation)、激發(excitation)、游離(ionization)等反應，而當電子與離子或原子團發生碰撞時，會發生再結合(recombination)反應，電子與離子結合後變成中性粒子，或是與電漿腔壁碰撞而消失。若所提供的能量足夠，此激發與游離反應將可連續發生，而使得氣體內的自由電子越來越多，這些自由電子會再經由外加電場的加速而與中性氣體持續發生碰撞與游離反應，產生更多的電子與離子而維持住電漿的產生。

氣體游離化的來源有：光、熱能、電子…等，其中最常使用的是高能電子，其反應如下：





在半導體製程中最普遍的電漿源為射頻(radio frequency, RF) 電漿源，也就是在真空等量的電子與離子，充滿了電漿。由於電子的移動中的兩片平行版之間加上射頻電壓來產生電漿，由於兩個平行電極的構造很像一個電容器，所以也稱之為電容耦合型(Capacitively Coupled)電漿源。此結構中，當氣體在外加交流電場下，自由電子會受到交流電場的影響而被加速，它得到足夠的能量來和反應室中的原子或分子碰撞，產生一個離子或另一個自由電子，如此一連串的連鎖反應下，整個腔體很快就充滿了等量的電子與離子，就是所謂的電漿。

由於電子的移動速度比離子快的多，所以電漿一開始產生後，靠近電漿的電極會帶負電，而負電極會吸引帶正電的離子並且排斥帶負電的電子，因此在電極附近的離子會比電子來的多，因為正負電荷的差值，在電極附近會形成一個電場，在此區中因為電子較少所以發生激發的碰撞也少的多，使得此區的發光沒有像電漿主體般強烈，因而形成一個暗區。此電場會使得離子加速朝向電極移動，並且造成離子轟擊(Ion Bombardment)的效果。離子轟擊式電漿蝕刻的一項非常重要的特性，它會影響蝕刻的速率、選擇性以及輪廓，基本上離子轟擊是屬於偏物理性蝕刻機制，也就是非等向性蝕刻。在電容雙耦型電漿中，增加射頻功率就能增加離子轟擊的通量以及能量，同時也會增加自由基的濃度。

(2) 電漿蝕刻原理

一個化學反應機制的理想蝕刻過程，如圖 3.13 所示，可分為下列幾個步驟：(1)反應氣體進入腔體；(2)產生電漿型態之蝕刻物種，如離子及自由基；接著自由基的反應步驟：(3)蝕刻物種藉由擴散、碰撞移至待蝕

刻物體表面並吸附於表面；(4)蝕刻物種停置在待蝕刻物體表面一段時間；(5)進行化學反應並產生揮發性之生成物；(6)揮發性生成物脫離蝕刻物之表面；(7)脫離表面之生成物擴散至氣體中並且抽出。離子的反應步驟：(a)受偏壓加速(b)轟擊。上述步驟若其中一個步驟停止發生，則整個反應將停滯。而其中更以生成物脫離表面的過程最為重要，大部分的反應物種皆能與待蝕刻物表面產生快速的反應，但當生成物無法順利的脫離晶片表面時，反應將不會發生。

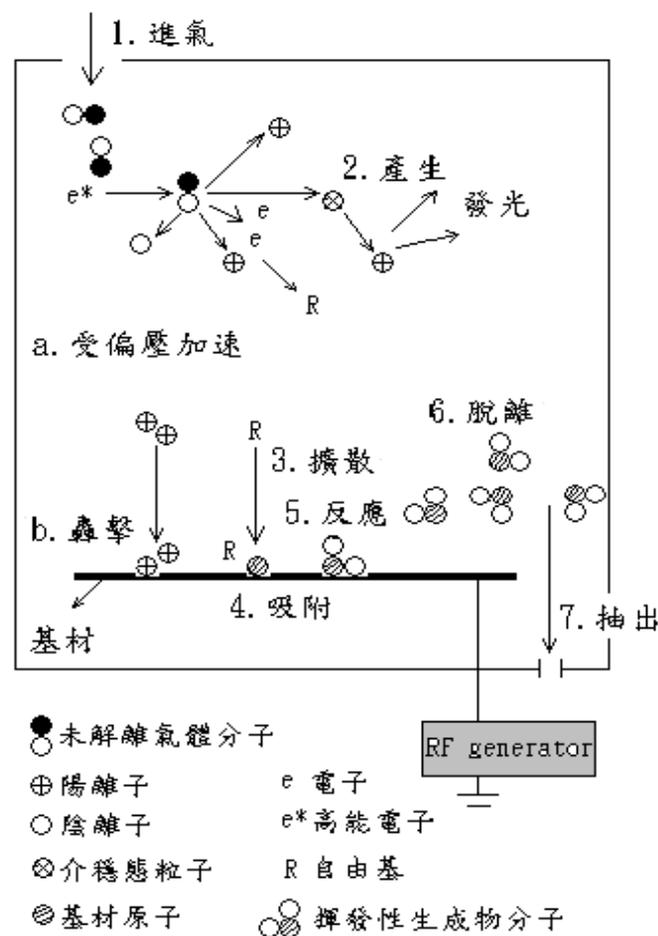


FIG3.13 電漿蝕刻示意圖

(3) 電感耦合電漿蝕刻

所謂電感應耦合式電漿(Inductively-Coupled-Plasma, ICP)，簡單而言係利用 RF 所產生的感應磁場引發足夠的能量使氣體解離。其工作原理，於銅線圈上加上一高頻電源 (RF power supply)，當線圈上之電流

隨時間作變化時，此變動之磁場會感應一反方向之電場，而此電場會加速空氣中游離的電子。被加速的電子隨著電源供應器功率之提昇而能從中獲得足夠的能量與中性氣體分子碰撞發生解離進而產生電漿。圖 3.14 為電感耦合電漿蝕刻機台主要腔體結構示意圖，通常於上下兩電極各串聯一個獨立電容及頻率不同的 RF power，陽極電力的設計頻率較高，一般為 13.56 MHz 或其倍頻，主要作為控制電漿密度之用，一般稱作 source-RF，而陰極電極大部使用頻率較低的 RF power，一般稱作 bias-RF，作為控制離子能量的主要用途，常見的有 2 MHz、4 MHz、13.56 MHz 等，亦有些設計為上下電極使用同頻率的 RF power。

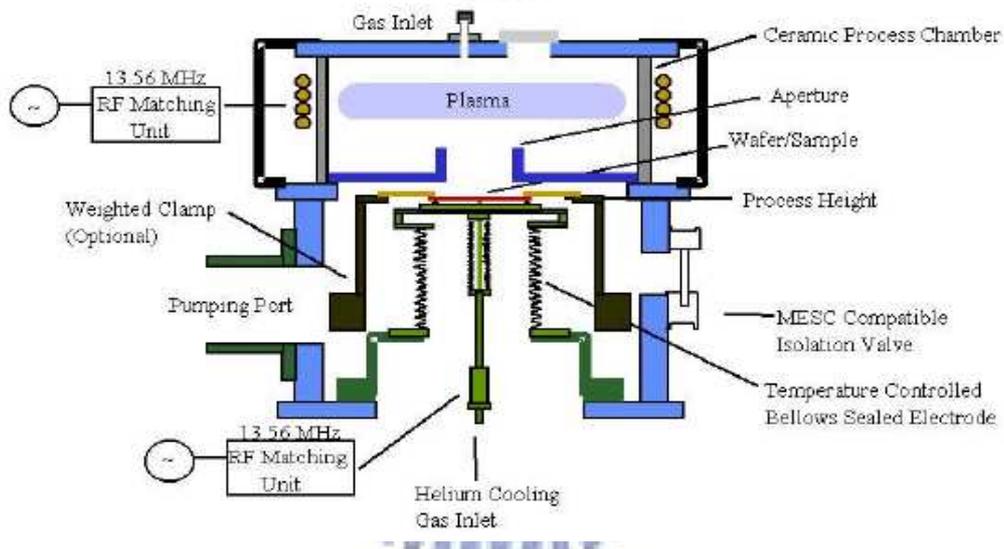


FIG3.14 電感耦合電漿蝕刻機台腔體結構示意圖

(b)反應式離子蝕刻:(Reactive Ion Etching, RIE)

最為各種反應器廣泛使用的方法之一，是結合(1)物理性的離子轟擊與(2)化學反應的蝕刻。物理性轟擊蝕刻是指電漿中帶電荷的離子與電子受電極板所產生的電位差影響而加速朝向薄膜或晶圓上撞擊，然後將表面的原子擊出；此法的優點是擁有極佳的非等向性，蝕刻後的 pattern 邊緣接近 90 度，缺點是過程當中不能只選取一部分範圍來進行反應。化學性蝕刻是指電漿將蝕刻氣體解離成各種離子，然後這些離子對薄膜或晶圓產

生化學反應；此法的優點是我們可以藉由材料的選擇來決定蝕刻的大小、範圍，缺點是不具有非等向性蝕刻的效果。

反應式離子蝕刻兼具非等向性與高蝕刻選擇比等雙重優點，蝕刻的進行主要靠化學反應來達成，以獲得高選擇比。加入離子轟擊的作用有二：一是將被蝕刻材質表面的原子鍵結破壞，以加速反應速率。二是將再沈積於被蝕刻表面的產物或聚合物(Polymer)打掉，以使被蝕刻表面能再與蝕刻氣體接觸。而非等向性蝕刻的達成，則是靠再沈積的產物或聚合物，沈積在蝕刻圖形上，在表面的沈積物可為離子打掉，故蝕刻可繼續進行，而在側壁上的沈積物，因未受離子轟擊而保留下來，阻隔了蝕刻表面與反應氣體的接觸，使得側壁不受蝕刻，而獲得非等向性蝕刻。

其反應機制與電感應耦合式電漿蝕刻雷同，都是由電漿物理、腔體外型和操作的系統壓力所產生的結果。其主要反應機制可以分成三個過程：

1. 在表面上反應分子(自由基)的化學吸附
2. 離子對表面的轟擊
3. 表面上許多反應性副產物的物理分離

圖 3.15 為反應式離子蝕刻的基本架構。其主要結構為兩平行之電極板個別的連接到高頻電源的兩端，藉由兩平行板電極間之電場激發氣體分子中的電子，進而產生電漿。

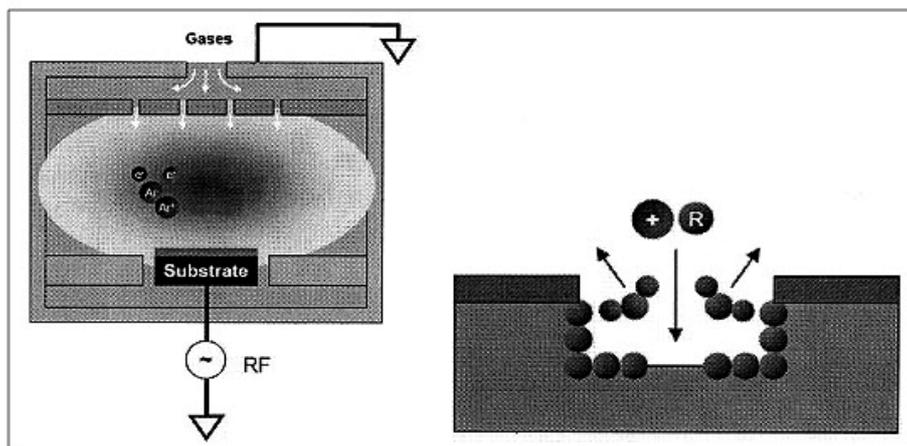


FIG3.15 反應式離子蝕刻機台基本架構

3-4-2 參數調變

本實驗中，利用 ICP 以及 RIE 來轟擊獨立式氮化鎵厚膜背面(N-polar face)，藉以改善其經由 LLO 後因應力釋放所造成之晶圓翹曲之情形。並藉由改變轟擊時間的長短，來控制蝕刻之深度。

實驗參數如下：

ICP:

上/下電極 RF 功率:400/100W

氬氣流量(Ar):5sccm

氯氣流量(Cl₂):15sccm

RIE:

RF 功率:75W

氬氣流量(Ar):70sccm

氯氣流量(Cl₂):5sccm

氬氣流量(H₂):10sccm

氬氣流量(He):15sccm



3-5 量測分析儀器簡介

由於本實驗主要目的是在於研究氮化鎵厚膜彎曲的情形，所以不管是在經由氮化物氣相磊晶在藍寶石基板上成長完氮化鎵厚膜、雷射剝離、一些改善處理過程或是氮化鎵厚膜再成長之後，都需要一些量測儀器來測量或映證其彎曲程度大小及變化。甚至一些氮化鎵厚膜經過處理前後的表面形貌、應力、磊晶品質變化等，都需要經由一些量測來判斷分析。本次實驗用到的分析量測儀器有：(1)球徑計(Spherometer)、(2)X光繞射儀(XRD)、(3)微拉曼光譜儀(micro-Raman)、(4)光激螢光光譜(PL)、(5)掃描式電子

顯微鏡(SEM)。在此逐一介紹這些儀器的工作原理、基本架構以及其在實驗分析上的實際用途。

3-5-1 球徑計(Spherometer)

何謂曲率?

曲線與曲面的特性在其彎曲。在數學上，是要說明彎曲程度？衡量彎曲的程度，在數學上叫做曲率。先說直線，它到處都平直不彎曲，所以曲率到處都是 0。再來討論圓，一個圓的彎曲程度到處都一樣，所以曲率是個常數；但大的圓比小的圓平直些，所以大的圓的曲率要較小的來得小。若大小兩圓的半徑各為 R 及 r ，則同樣繞了一圈(彎曲了一圈)，大圓要花 $2\pi R$ 的弧長，而小圓則為 $2\pi r$ ，所以 $1/R$ 與 $1/r$ 應該可以描述大小兩圓的彎曲程度，圓上各點處的曲率等於半徑的倒數，且半徑越小曲率越大。

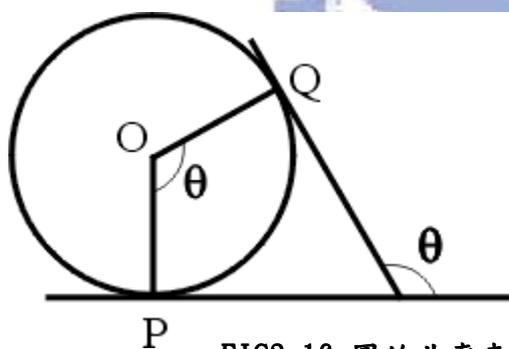


FIG3.16 圓的曲率表示

以上是就整個圓而討論。就局部而言，圓的彎曲可以其切線斜角的變化來衡量。斜角的變化與弧長的變化之商代表曲度的平均變化率，如圖 3.16 所示，假設圓 O 的半徑為 R ，我們很容易看出來：從 P 點到 Q 點切線斜角的變化 θ 正好是 $\angle POQ$ ，而弧長的變化 \widehat{PQ} 正好是 $R\theta$ ，兩者之商

$$\frac{\theta}{\widehat{PQ}} = \frac{\theta}{R\theta} = \frac{1}{R}$$

所以圓的曲率恆為 $1/R$ 。

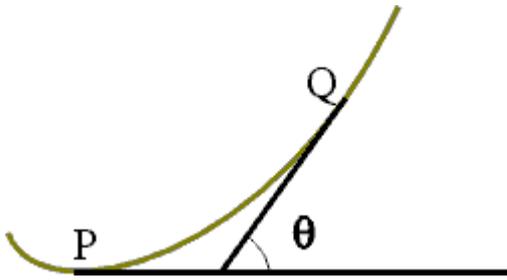


FIG 3.17 曲線曲率表示

推廣到一般的曲線上，如圖 3.17 所示，我們可以考慮曲線從 P 點到 Q 點切線斜角的變化 θ ，將其除以弧長 \widehat{PQ} 然後讓 Q 點逼近 P 點，如此所得的極限值

$$K = \lim_{P \rightarrow Q} \frac{\theta}{\widehat{PQ}}$$

就稱為曲線在 P 點的曲率，顯而易見的是：由此定義求得的直線曲率為 0，而圓的曲率為其半徑的倒數。

球徑計(Spherometer):

為了表示各種氮化鎵厚膜的彎曲程度差異，於是需要一個度量的標準，而球徑計則是一般我們計算一個曲面曲率大小的量測器具。

工作原理

球面曲率半徑：

球徑計係利用四點決定一曲面的原理設計而成的，如圖 3.18、19 所示。球徑計之 A、B、C、D 四腳均與球面接觸，D 腳在 A、B、C 三點所構成的平面上之投影為 E，DE 之距離 h 可由直尺 L 及刻度盤 M 讀出。DE 之延長線通過球心且交球面

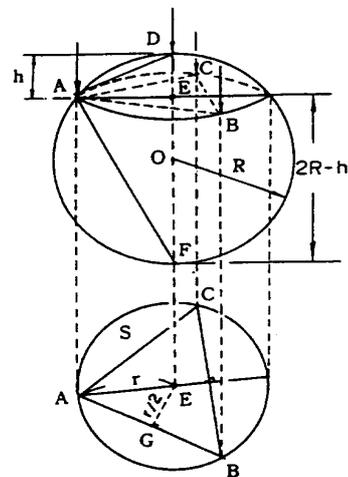


FIG 3.18 曲率半徑計算

於 F。假設球面之球半徑(即待測曲面之曲率半徑)為 R，

因為 $\angle DAF$ 為直角，所以

$$\triangle ADE \sim \triangle FAE$$

$$\therefore DE:AE = AE:EF$$

$$\text{即 } h:r = r:(2R-h) \text{ ----- (1)}$$

$$\text{整理後得到 } R = \frac{h}{2} + \frac{r^2}{2h} \text{ ----- (2)}$$

由直角三角形 AGE 得到

$$AE^2 = AG^2 + EG^2$$

因為 $\triangle ABC$ 為正三角形， $AG = \frac{1}{2}AB = \frac{1}{2}S$ 、 $EG = \frac{1}{2}AE = \frac{1}{2}r$

$$\text{，因此 } r^2 = \left(\frac{S}{2}\right)^2 + \left(\frac{r}{2}\right)^2$$

$$\text{則 } r^2 = \frac{S^2}{3}$$

代入 (2) 式，得到

$$R = \frac{h}{2} + \frac{S^2}{6h} \text{ ----- (3)}$$

其中 S 為三支固定腳的任何兩腳之間距。

其外觀如圖 3.19 所示。

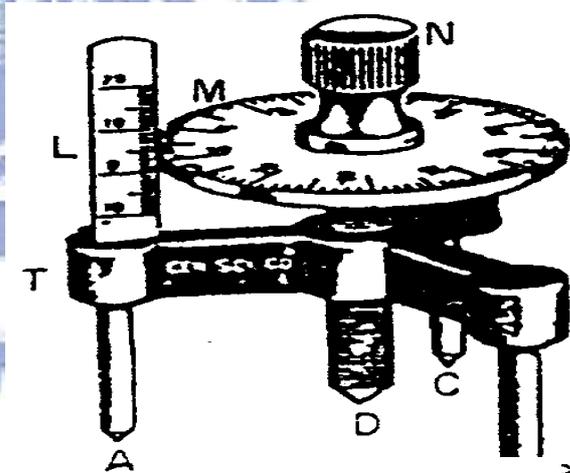


FIG 3.19 球徑計

A、B、C 三足尖構成一等邊三角形。ND 為三角形中心轉軸，連著刻度盤 M 上下移動。L 尺每刻度為 1mm。M 為 100 刻度，其旋轉一周恰好 L 尺上升或下降 1mm，故 M 盤上每一小刻度為 $\frac{1}{100}mm$ ，此亦為儀器精確度。

可得出曲面之曲率為其曲率半徑的倒數： $1/R$

3-5-2 X光繞射儀(X-Ray Diffractometer, XRD)

X光繞射原理

1913年W.L. Bragg父子在晶體結構分析實驗中，從散射X光的分佈情形，他們認為可以將繞射現象視為入射光被晶面反射。此種反射如同鏡面反射，入射角等於反射角。在某些散射角下，從相鄰晶面散射之波彼此相位相同，光程差為波長的整數倍，因而產生建設性干涉。滿足此條件便可產生繞射，稱為布拉格定律(Bragg's law) $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$

不同的晶體結構晶面間距(d)會有所差異，其中hkl是各晶面之指標，因此會有不同組合之繞射角($2\theta_{hkl}$)。繞射的發生除了必須滿足布拉格條件外，也會受晶體對稱性影響。當晶胞內所含原子數目不只一個時，由於這些原子彼此的對稱關係，而限制了某些繞射的發生，稱為消光條件。所以當X光照射晶體時，只有在某些特定的入射角才會出現繞射波，這主要是決定於晶胞的形狀、大小及對稱性。此外，晶胞內組成原子不同時，由於各原子對X光散射能力相異，故雖結構相同也會造成不同的繞射強度。

X光繞射實驗基本上提供兩項重要訊息：一是繞射峰的位置 2θ ，二是繞射峰的強度(I)。第一項訊息提供了晶體之晶胞形狀大小(即晶格常數)的資料；第二項訊息則提供了晶體內部組成原子種類及位置的資料。隨材料之晶體結構與組成變化，每個晶體此兩項資料各不相同，正如同人類的指紋一樣，因此可以利用X光的繞射分析來決定材料是屬於那一種礦物晶體或是結晶材料。材料在X光繞射之下，不同結晶化合物會產生相異的 $\{2\theta_{hkl}, I_{hkl}\}$ 組合，稱為繞射圖譜。利用X光繞射圖譜可以用來作為晶格常數之校正及晶相之鑑定。

XRD量測原理

X-ray的量測最主要有兩種模式分別為 $\omega-2\theta$ scan以及 ω -scan，分別

能提供成長材料中每個晶面的晶格常數以及該晶面的成長品質。一塊材料依序量測它的晶格常數以及晶格品質。如圖3.20所示，首先擺放sample的載具固定，此時入射x-ray 與偵測器移動得角速率分別為1:2(此為光槓桿原理)，當入射光與週期性原子層的光程差條件滿足布拉格繞射結果，因建設性干涉而出現明顯的強度輻射鋒值。藉由角度的確認與理論圖形的對照可以推求晶面是屬於哪一類型。當以 ω - 2θ scan確認該晶格面的晶格常數之後，接著以 ω -scan來繼續確認該晶格面的磊晶品質。此時，入射光與偵測器皆固定不動，但是載具輕微的順時鐘以及逆時針於 ω 方向做擺動，理論上若晶格三維週期性晶格堆疊的完整性夠好的話，則偵測器訊號勢必立刻衰減，藉由衰減的強弱也就是對應的半高寬(FWHM)大小將可以確認磊晶品質的結果，也就是晶格排列無傾斜或是錯位，因此半高寬越小代表晶格排列完整性將越趨向一致。

本實驗使用的是 ω -scan量測方式，亦稱為搖擺曲線(Rocking Curve)，可藉由半高寬來得知晶體的品質，而XRD半高寬從另一角度來看，也代表著晶圓彎曲程度的大小，在同等磊晶品質下，半高寬越大代表著其彎曲拱起程度越大，於是可以用來映證一個晶圓的曲率程度大小。

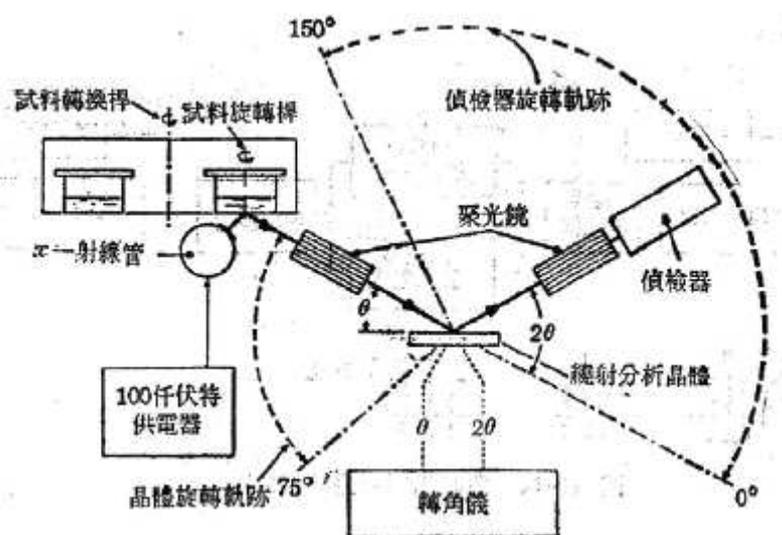


FIG3. 20 X光繞射儀裝置示意圖

3-5-3 微拉曼光譜儀(Microscopes Raman Spectrometer)

隨著氮化鎵厚膜彎曲程度的不同，想必其中內含之應力大小或變化也會有所不同。不論還在藍寶石基板上或是已經雷射剝離過後，甚至是經過一些處理之氮化鎵厚膜，其中應力都應該會有所變化。而拉曼光譜對於晶格間聲子的震動相當敏感，於量測氮化鎵厚膜應力變化方面是一項重要的利器，所以在本實驗使用拉曼光譜儀來觀察樣品的應力變化情況。

拉曼散射(Raman scattering)

1928年時，拉曼(C. V. Raman)觀察到光子的能階躍遷與非彈性散射，將此效應命名為「拉曼散射(Raman scattering)」，主要是利用光散射現象來測量分子振動的光譜學。

拉曼光譜是導源於光的散射而造成的。當入射光被偏折後便造成散射，這是因為入射光的電磁波的電場向量與物質本身的電子相互作用而導致光的散射。此相互作用引起電子的週期性振動，隨伴產生振盪電矩(electric moment)，振盪的電子為放射輻射新的來源，即散射光的來源。散射現象可分為三種：一、彈性散射，其頻率與入射光相等，稱為瑞立散射(Reyleigh scattering)；二、低頻率的非彈性散射，其散射頻率低於入射光，稱為史托克拉曼(Stokes Raman)散射；三、高頻率的非彈性散射，其散射頻率高於入射光，稱為反-史托克拉曼(anti-Stokes Raman)散射。

相對於瑞立散射，拉曼散射在我們日常生活中較不易察覺，可是對科學家來說，它對於研究分子振動和轉動十分有用。拉曼散射涉及兩種能量相異的光子，即入射光子與散射光子，此能量差是因為分子與入射光子相互作用，而使分子的振動或轉動狀態改變。也基於此種特性，拉曼光譜成為研究分子振動光譜的利器之一。

拉曼光譜工作原理

光入射於樣品時如圖 3.21 所示，因為入射光子具有能量，使之讓晶格產生運動，我們可說光子與分子交換了聲子(phonon)而產生晶格震動。而光子與分子碰撞，除了動量有變化，也會有能量交換。前者改變光子進行的方向，後者影響光子能量會使光頻率升高或降低，即為拉曼散射，是一種非彈性碰撞。若入射光與散射光頻率不變，即能量無損失，光子只有動量變化，稱為瑞立散射 (Reyleigh scattering)，為一種彈性碰撞，它發生在當入射光波長遠大於晶格間距(如可見光)。若當入射光波長與晶格間距相當時(如 X 光)，即為所謂的布拉格散射(Bragg scattering)。[20]

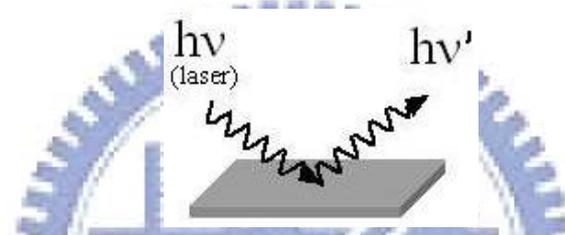


FIG3.21 光入射樣品與散射示意圖

拉曼散射只是量到光子能量改變，而光子的能量變化為 $\Delta E=h(\nu-\nu')$ 。收集散射光可得光譜，包含瑞立散射與拉曼散射。而拉曼散射所測量的光子能量變化以波數 (wave number) 表示，拉曼位移與能量差的關係為：

$$E(\text{雷射光能量})-E(\text{散射光能量})=\Delta E/hc\left[cm^{-1}\right]=\Delta\omega(\text{Raman shift})$$

若光譜中拉曼位移沒有變化，則為瑞立散射光。若散射光子失去能量，也就是說分子得到能量，我們稱史托克拉曼(Stokes Raman)散射，頻率往低頻走向；反之，若散射光子得到能量，我們稱反-史托克拉曼(anti-Stokes Raman)散射，頻率往高頻走。一般把 Rayleigh 散射和 Raman 散射合起來所形成的光譜稱為 Raman 光譜。

微拉曼光譜儀

微拉曼光譜儀主要包含，雷射與光路系統、聚焦透鏡顯微組、照

相螢幕、電腦配備、光譜儀與 CCD(Charge Coupled Device)光譜偵測器。雷射光經過聚焦透過光學顯微鏡入射到試片上，而被散射的光也經過相同的顯微鏡進入光譜儀當中，再經由 CCD 光偵測器形成欲待分析之光譜。對於每次量測時為了確保準確性，可使用校正標準試片，通常為矽(Silicon)，其拉曼光譜峰值為 520cm^{-1} 。實驗裝置如圖.22 所示。

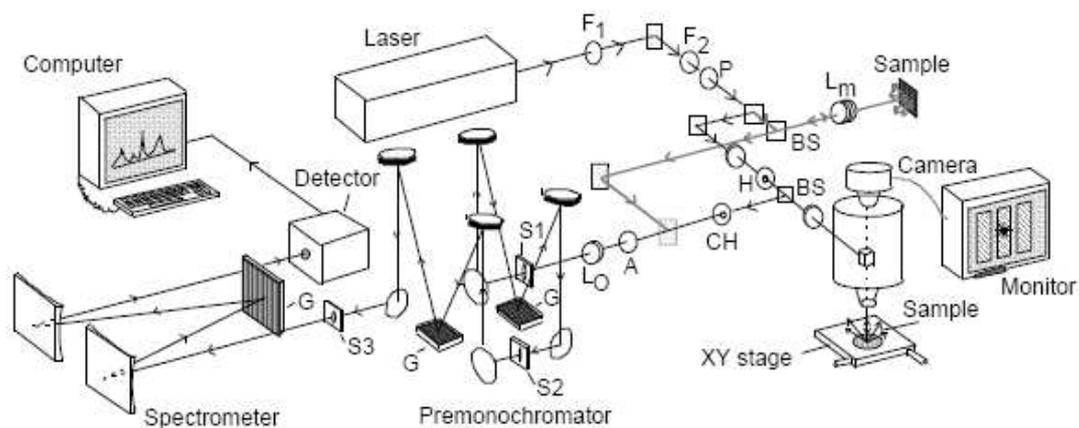


FIG3. 22 微拉曼光譜儀裝置圖

3-5-4 光激發光光譜儀(Photoluminescence Spectrometer, PL)

光激發光量測是測定直接能隙(direct band gap)族半導體材料之光學特性最常用的技術。本研究所使用之光激發光量測，是在室溫下利用氦-鎘雷射(He-Cd laser)發出波長為325nm 的雷射光照射到量測試片上，激發試片內的電子電洞對，將它們再結合所發出的光藉由光偵測器偵測，即可得到材料光激發光光譜，藉由激發光譜(band to band)的半高寬來判斷材料的好壞，以及判斷發光的主峰位置及材料的發光特性。並且在對樣品經過一些實驗處理之後，我們也可以經由主峰位置的一些藍移或紅移的現象，來檢視實驗前後應力之變化情況。

工作原理

光激發螢光，牽涉到一個由電磁輻射激發的系統，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，導致電子被升高至激發態，圖 3.23 為典型的能帶躍遷過程。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。而當電子和電洞被束縛在一起時，可以將他們想成是激子。假如這些是自由載子，之後激子可以穿過材料遷移而被稱為自由激子。如果這些載子被庫倫力束縛成為缺陷，則這些激子稱為束縛激子。激子，是電中性的，無法幫助導電性，但對於激發機制與輻射復合而言可幫助發光。

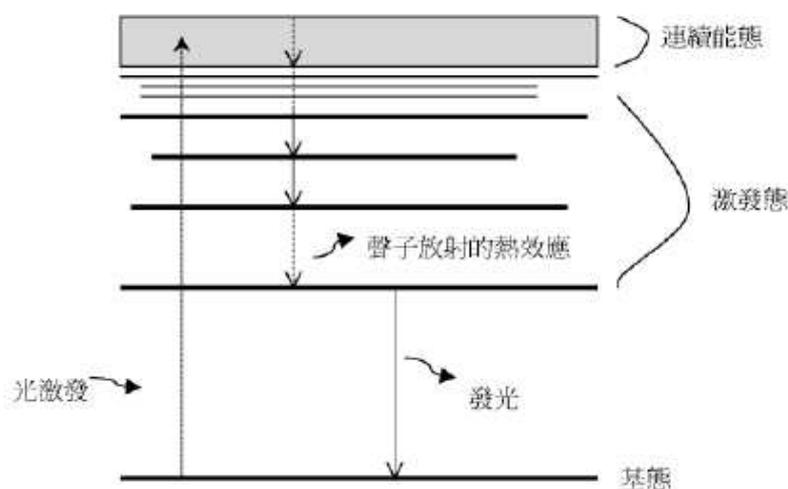


FIG3.23 電子躍遷示意圖

一些可能的發光轉換，如圖 3.24 所示，為五種典型光激發螢光的發光機制。(a) 是為導電帶到價電帶間的復合 (conduction band to valance band recombination)，在完美的半導體中，由於載子的熱分佈作用，會使得導帶電子與價帶電洞復合，此復合主要是在 100 K 以上時才可見到，在較高溫度可忽略庫倫作用，不需考慮激子效應。若半導體為直接能隙 (direct band gap) 材料，此種躍遷所放出的光子能量，為當時溫度下材料的能隙值。(b) 是為自由激子 (free exciton, FE) 的結合。(c) 是為自由電洞與中性施體 (neutral donor) 結合形成的束縛激子 (bound exciton, BE)，因與施體有關所以稱為 donor bound exciton (D0, X)。(d) 為自由電子與中性受體所形成的 acceptor bound exciton (A0, X)。(e) 為中性施

體與中性受體結合所形成的donor acceptor pair(DAP)，也就是當中性施子與中性受子分別與電洞對作用，而其放光的過程稱為DAP躍遷。

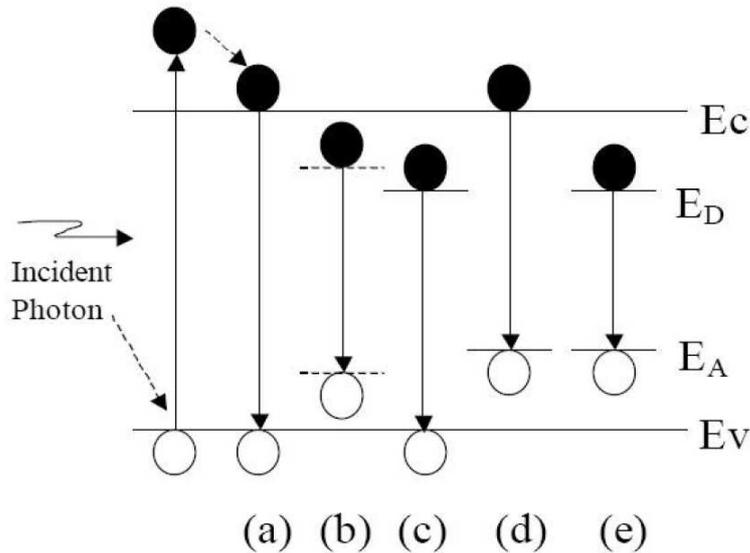


FIG3.24 五種常見光激螢光結合機制

光激螢光光譜系統

典型光激發螢光系統，如圖3.25所示。使用的激發光源為連續藍光氦鎘雷射(Helium-Cadmium Laser)，其主要波長為325nm。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，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。為避免雷射被透鏡反射後的反射光直接入射到光譜儀中，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。

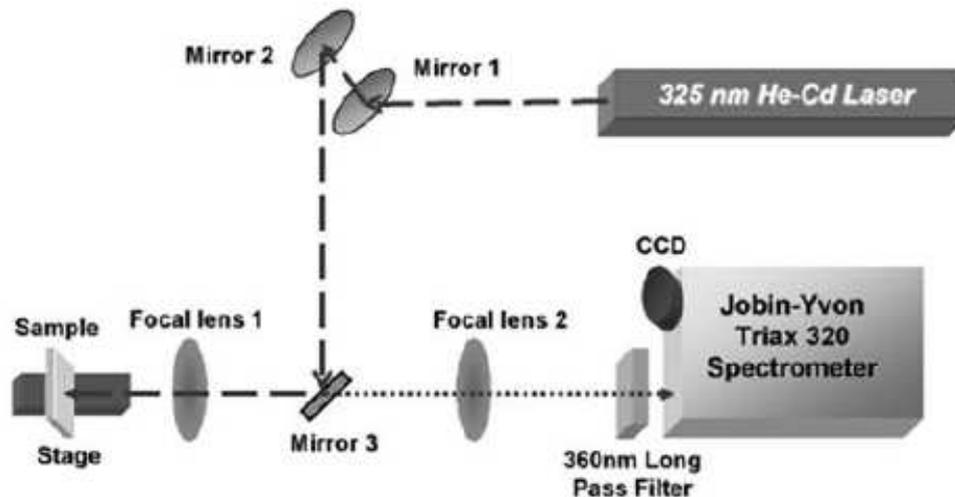


FIG3. 25 光激發螢光系統示意圖

3-5-5 掃瞄式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

SEM 主要是用來觀察物體的表面形態，它的試片製備容易，影像解析器度極高，放大倍率可輕易達到一萬倍以上(而傳統的光學顯微鏡的最高放大倍率只有 1500 倍左右)，並具有景深長的特點，可以清晰的觀察起伏程度較大的物體，如破斷面。在本實驗中對於觀察樣品之表面形貌差異上，為一項重要的觀測儀器。

工作原理

首先將欲觀察的物品經過乾燥，並鍍上導電性原子(通常是金)，使之能吸引電子束。電子束會與標本的電子雲交互作用，釋出低能量電子。這些低能量電子隨即受帶電的二次電子偵測器所吸引，而進入偵測器中；這樣的過程每秒數以百萬次計，每一次的記錄即對應到該物品表面上的一個畫素。串級倍增器會將電子放大，電腦則將之判讀為電流。另外，移動透鏡下方的背向散射偵測器，可辨認標本的組成元素。當電子束通過孔隙並穿透標本時，電子的路徑會因樣本自身原子核種類的不同而產生程度不等的偏折，其中一部份會撞及偵測器背面，產生可資識別的訊號。

電腦將表面掃描所產生的各種訊號，逐點轉換成陰極射線管中對應的影像。標本表面的高點在螢幕上呈現白色，低點則呈深色。如果表面上的點朝向偵測器傾斜，則看起來稍亮；如果傾斜方向為遠離偵測器，看起來較為灰暗。人腦會詮釋影像的明暗，就如同在陽光下詮釋光影一樣。圖 3.26 為一般掃瞄式電子顯微鏡結構。

可供 SEM 偵測之信號：二次電子、背向散射電子、X 光、陰極發光、吸收電子及電子束引起電流(EBIC)等，而最常被 SEM 使用的信號為二次電子和背向散射電子，以下將簡單說明兩者有什麼不同。

二次電子(Secondary Electrons)：電子束和試片作用，可將傳導能帶(conduction band)的電子擊出，此即為二次電子，其能量約 $<50\text{ eV}$ ，擊出深度 $<100\text{ \AA}$ 。

背向散射電子(Backscattered Electrons)：由入射電子反彈回來，其能量約與入射電子相當，大約百分之七十的電子把所有能量消耗在作用體積內，只有百分之三十會被試片原子碰撞出來，此即為背向散射電子，其在 SEM 中提供有用的信號。圖 3.27 為各種電子束之穿透深度。

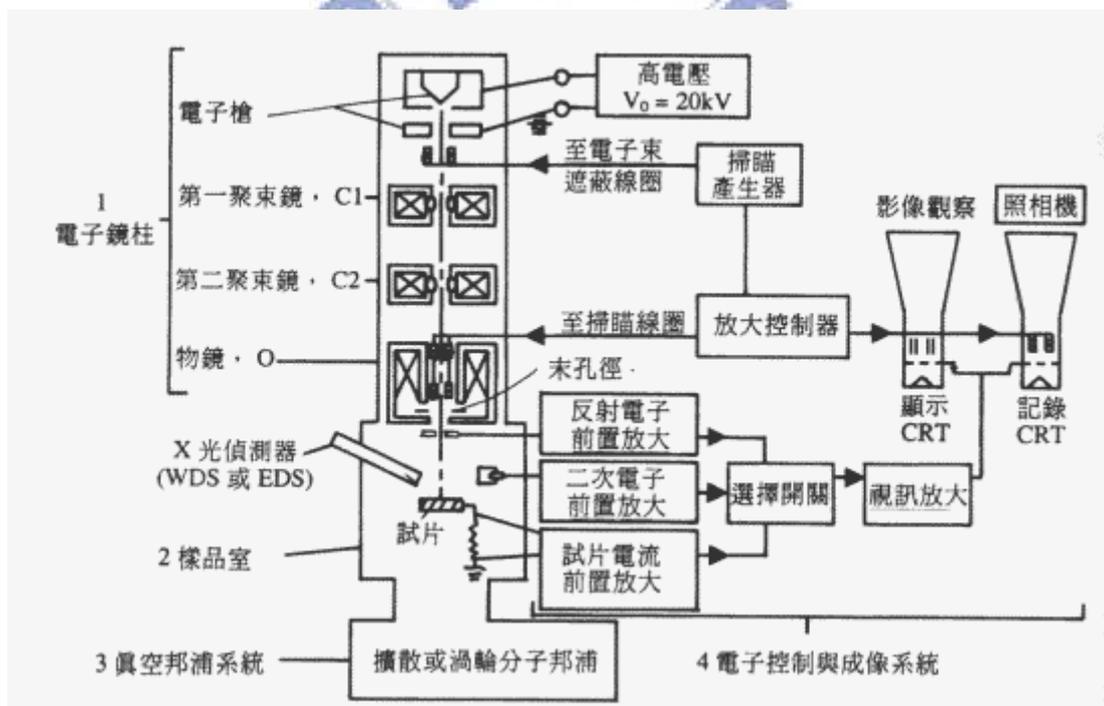


FIG. 3.26 掃瞄式電子顯微鏡剖面機構示意圖

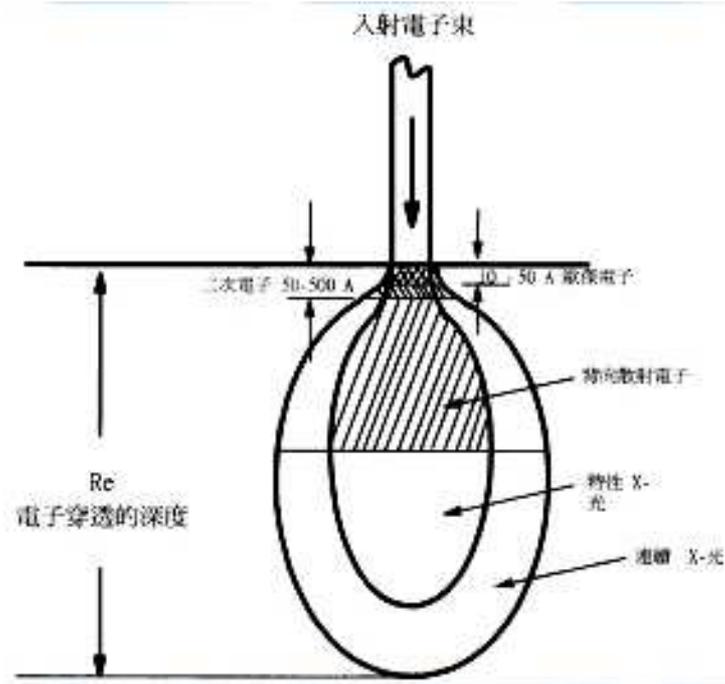


FIG3.27 各式電子束穿透深度圖



第四章 實驗結果與量測分析

4-1 LLO 前氮化鎵厚膜曲率探討

本部份實驗探討以藍寶石做為基板，利用MOCVD 磊晶技術在其上沉積一層氮化鎵薄膜(厚度約2~4 μm 不等)，並使用HVPE在氮化鎵薄膜上成長氮化鎵厚膜。在其他條件固定下，分別調變氮化鎵厚度、基板厚度與低溫層所佔比例，來觀察在藍寶石基板上成長不同變數氮化鎵厚膜之翹曲現象。希望探討在何種條件下，其成長厚膜之曲率會呈現較小的趨勢。

4-1-1 不同氮化鎵厚度對厚膜曲率之影響

如表 4.1 所示，我們利用氮化物氣相磊晶法且相同長晶參數下，在厚度約為 340 μm 之藍寶石基板上，調變不同生長時間，固定厚膜生長結構，低溫(LT)、溫度緩升(Ramping)、高溫層(HT)之比例為 1:2:1，並利用 1.2 吋石英圓板(quartz holder)在兩吋 GaN Templates 上成長 1.2 吋之不同厚度氮化鎵厚膜，接著討論不同成長厚度對曲率之影響。

樣品名稱	厚膜總成長時間(min)	各層所佔時間(min)	成長氮化鎵厚度(μm)
H090212a	60	15/30/15	140
H090517a	94	23.5/47/23.5	175
H090227a	120	30/60/30	205
H090328a	148	37/74/37	280

表 4.1 不同成長時間之氮化鎵厚度

經由 HVPE 成長完不同厚度氮化鎵厚膜後，我們利用球徑計來測量其曲率半徑大小，並利用曲率為曲率半徑倒數之定義，來計算出不同厚膜之曲率，同時藉由 XRD 半高寬(FWHM)之量測結果來驗證其趨勢。實驗結果如表 4.2 所示。將不同氮化鎵厚膜之厚度與其曲率以及 XRD 半高寬關係作圖，如圖 4.1、4.2、4.3 所示，並討論成長厚度與其曲率是否有所關係。

樣品名稱	Ga-face 曲率半徑 (cm)	N-face 曲率半徑 (cm)	Ga-face 曲率 (m ⁻¹)	N-face 曲率 (m ⁻¹)	XRD FWHM (arcsec)
H090212a	33.34	35.10	3.00	2.85	372
H090517a	31.01	32.53	3.22	3.07	394
H090227a	26.68	27.79	3.75	3.60	463
H090328a	25.65	26.68	3.90	3.75	443

表 4.2 不同厚度氮化鎵厚膜之曲率與 XRD 結果

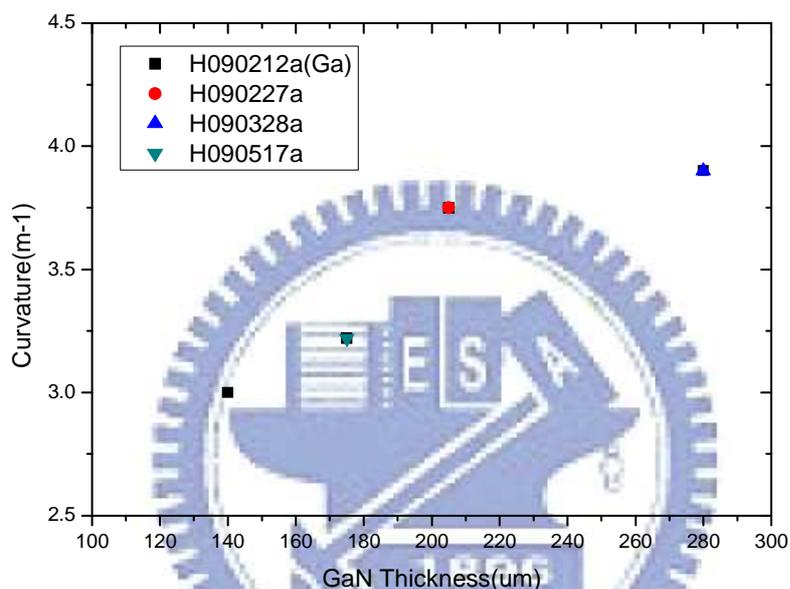


FIG4.1 Ga-polar face 氮化鎵曲率與厚度關係圖

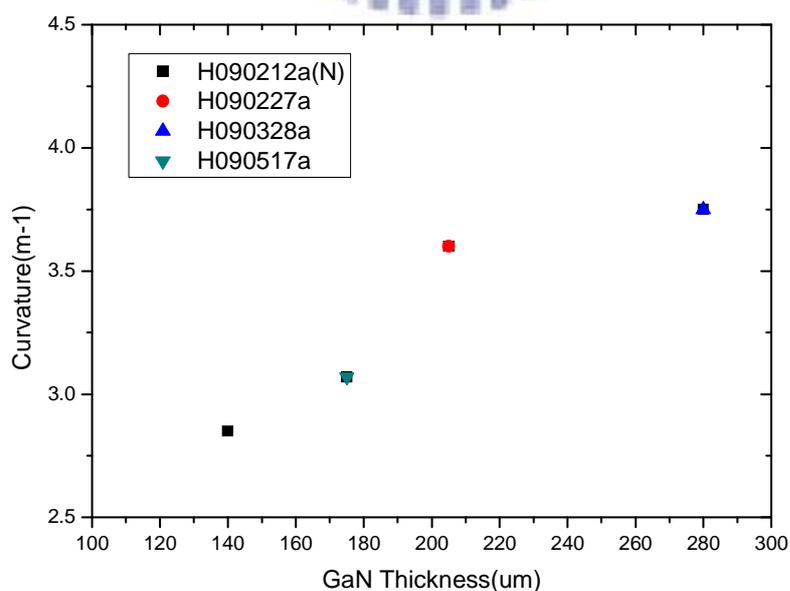


FIG4.2 N-polar face 氮化鎵曲率與厚度關係圖

圖 4.1 與圖 4.2 分別為氮化鎵厚膜正面(Ga-polar face)以及背面(N-polar face)其曲率隨著膜厚變化之趨勢圖。由於利用 HVPE 成長氮化鎵會有厚度不均勻的問題，通常中心部份會比周圍較厚一些，於是在測量正反面曲率時，正面曲率會比背面略大。可以發現，同樣厚度基板成長之氮化鎵基板，隨著厚度增加，其正背面曲率也會跟著增大。但隨著氮化鎵厚度越來越大(越接近原本基板厚度)，其曲率增加的程度也越趨近於和緩，會有飽和的情況。於是利用軟體對曲率隨厚度變化趨勢圖做一階指數衰減擬合(First Order Exponential Decay Fitting)，如圖 4.4 所示，左右邊分別為正面、背面趨勢擬合圖。其擬合結果分別為：

Ga-polar face: $y=y_01+A1*e^{-x/t1}$;

N-polar face: $y=y_02+A2*e^{-x/t2}$

$y_01 : 4.15994 ; A1 : -6.31988 ; t1 : 84.19258$

$y_02 : 4.00994 ; A2 : -6.31988 ; t2 : 84.19258$

y : 曲率(m^{-1})

x : 厚膜厚度(μm)

經過計算預估，當成長厚度約 $310\sim 315\mu m$ 時，氮化鎵厚膜曲率會趨於飽和，達到曲率最大極限值。

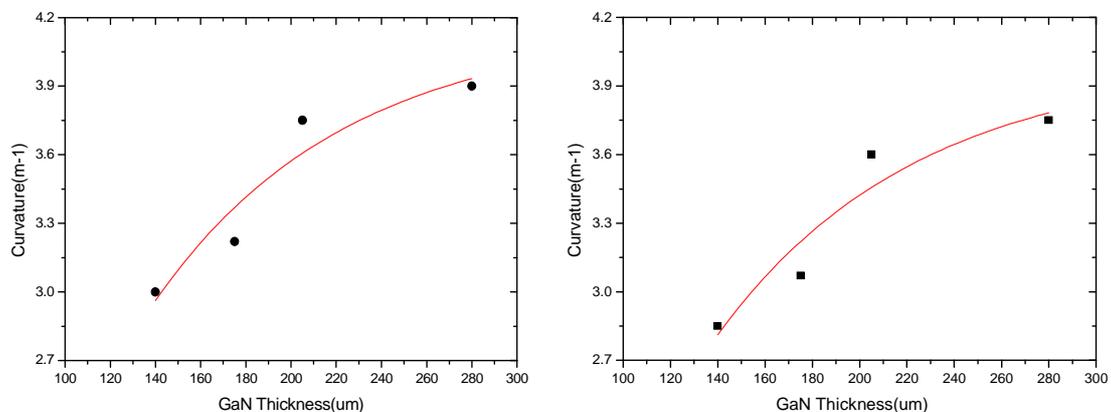


FIG4.4 氮化鎵厚膜正反面曲率隨厚度變化趨勢擬合圖

而圖 4.3 為氮化鎵厚膜正面(0002)其量測所得之 XRD 半高寬隨其厚度變化趨勢圖。可以發現隨著厚度增加，140 μm 、175 μm 到 205 μm 其 XRD 半高寬也會隨著增加，增加的趨勢和程度，與圖 4.1、4.2 所示，其曲率與厚度的關係大致上相符。但可以觀察到，當厚度從 205 μm 變化到 280 μm 時，其 XRD 半高寬反而從 463 arcsec 降至 443 arcsec 與曲率會隨厚度的增加而變大不符。從量測晶體 XRD 所得到之半高寬值，基本上我們可以判斷兩件事情，一是其成長晶體的品質的好壞，半高寬值越小品質越好晶格排列的越好。從另一角度來看，二是代表著晶圓彎曲程度的大小，於是在同等磊晶品質下，半高寬值越小代表著其彎曲拱起程度越小。照理來說隨著厚度從 205 μm 增加到 280 μm 曲率應該相對的有所增加才對，但是因為厚度越大其磊晶品質也會越來越好，於是在此兩種效應疊加下，假設品質變好的效應大於曲率造成之效果，便可解釋此段 XRD 半高寬為何會有著不增反減的現象。所以藉由 XRD 半高寬之趨勢映證我們可以知道，確實隨著氮化鎵厚膜厚度的增加，其呈現之曲率也會隨著變大。圖 4.5 為不同厚度氮化鎵厚膜 X 光繞射搖擺曲線結果。

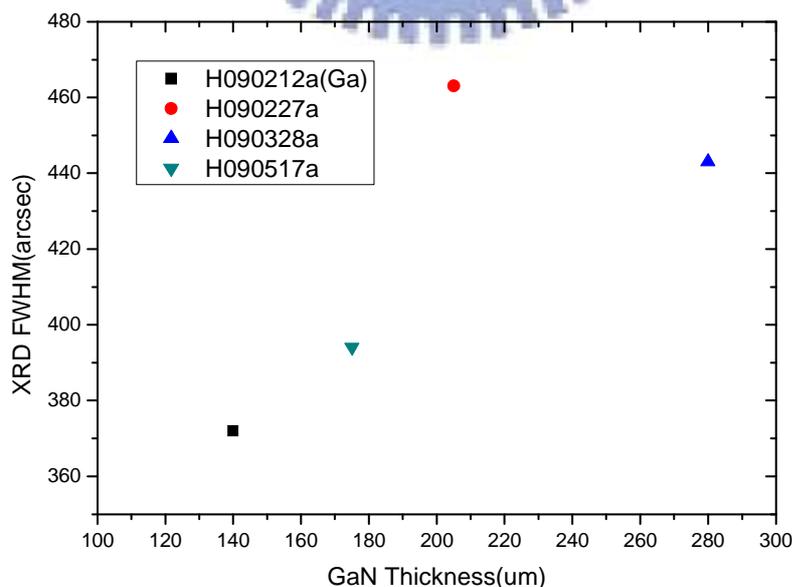


FIG4.3 XRD 半高寬與氮化鎵厚度關係圖

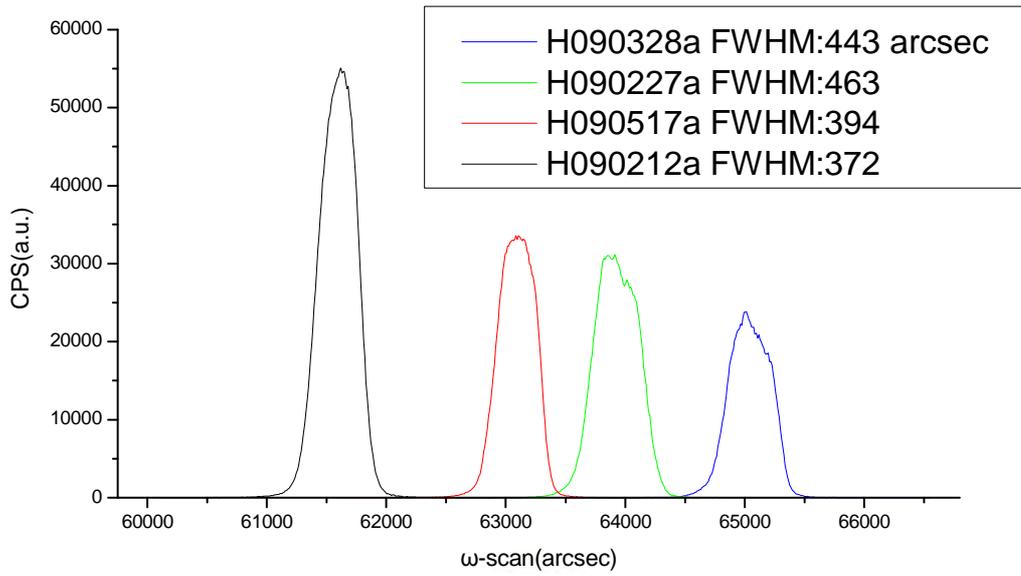


FIG4.5 不同厚度氮化鎵厚膜 X 光繞射之搖擺曲線結果

氮化鎵厚膜磊晶在氮化鎵基板上時，由於因為氮化鎵與藍寶石基板有著熱膨脹係數的差異，藍寶石基板熱膨脹係數比氮化鎵要來的大。而成長氮化鎵必須在 1000°C 左右的高溫，當溫度降至室溫時，其晶格收縮，故降到室溫後因為基板的收縮較多，造成氮化鎵厚膜與往藍寶石基板方向彎曲 (convex bowing)，而此時氮化鎵厚膜會受到藍寶石基板向內拉扯的力，這會使得氮化鎵厚膜上會有一股壓應力 (compressive stress) 存在，其應力在氮化鎵與基板間分佈的情況就如圖 4.6 所示 [21]。

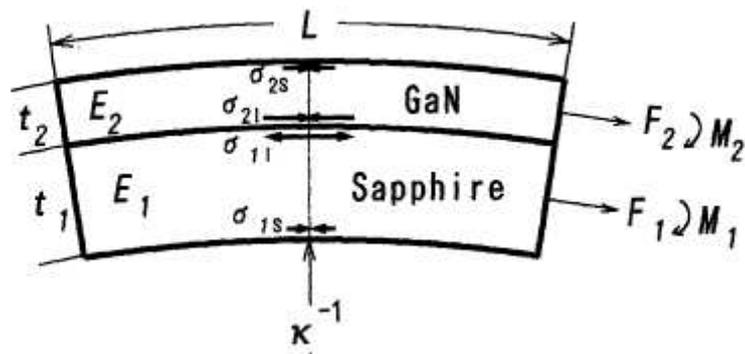


FIG4.6 藍寶石基板上成長氮化鎵膜其壓應力與張應力分布情形

關於氮化鎵厚膜成長在藍寶石基板上時其曲率隨厚度增加的情況，基板厚度 $340\ \mu\text{m}$ ，降溫至室溫由於熱膨脹係數的收縮使得基板會施予厚膜壓應力相對的厚膜也會作用張應力回給基板。當厚膜成長 $150\ \mu\text{m}$ 左右其厚度相對來說小於基板，此時整個厚模結構的應力以及彎曲程度由基板主導，厚膜來說較無抵抗力量，故此時曲率較小。隨著氮化鎵厚度越厚 ($200\ \mu\text{m}$ 左右)，對於基板所施加應力之反抗程度也越來越大，故在介面處之應力會越大，所以此時曲率會變大。而當氮化鎵厚度 ($300\sim 315\ \mu\text{m}$ 左右) 接近其基板時，其應力以及彎曲程度會呈現一個平衡飽和的現象。

參考異質結構之應力分布模型-The model of Olsen and Ettenberg [21][22]，如圖 4.6 所示，在此用來計算藍寶石基板/氮化鎵厚膜異質結構之間的應力值。其假設無外力作用下且模型中作用力與力矩呈平衡狀態，並運用下列理論計算公式：

$$\sum_{i=1}^2 F_i = 0 \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^2 \left[E_i t_i^3 L \kappa / 12 + F_i \left\{ \sum_{j=1}^i (t_j) - t_i / 2 \right\} \right] = 0. \quad (2)$$

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{F_2}{E_2 t_2 L} - \frac{F_1}{E_1 t_1 L} + \frac{(t_1 + t_2) \kappa}{2}. \quad (3)$$

$$\varepsilon_{1,2} = \Delta T \cdot (\alpha_1 - \alpha_2)$$

公式中一些參數說明如下：

E_i 為楊氏模數 (Young's modulus)； t_i 為厚膜厚度

模型長度為 L ，寬度為 W

假設 $L \sim W$ 模型則會趨近於球面彎曲 (Spherical bending)

κ 為曲率； F_i 為其中作用力； M_i 為其中力矩

$i=1, 2$ 分別代表藍寶石基板與氮化鎵

$\varepsilon_{1,2}$ 為氮化鎵與藍寶石基板間介面之應變

ΔT 為厚膜成長溫度與室溫之差距

利用(1), (2)and(3)式可導出 F_1 、 F_2 以及 κ 之近似值。

我們可以得到應力分布函數 $\sigma_i(z) = F_i/t_iW + E_i \kappa (z-t_i/2)$

F_i/t_iW 為作用力貢獻之應力； $E_i \kappa (z-t_i/2)$ 為彎曲作用貢獻之應力

並運用柏松轉換式(Poisson' s relation):

$$\sigma_i(z)|_{2D} = \sigma_i(z)|_{1D}/(1-\nu)$$

最後將這些參數數值(表 4.3)代入上面導出之結果，並作出 Sapphire/GaN

異質結構中，其應力隨氮化鎵厚度關係曲線圖，如圖 4.7 所示。

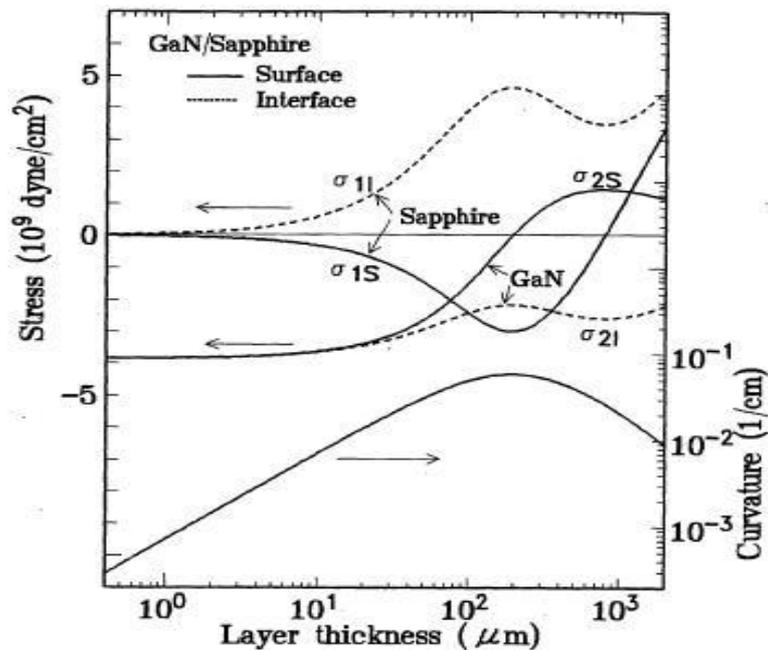


FIG4.7 各平面應力大小隨氮化鎵成長厚度曲線圖，I=interface；S=surface [21]

Parameters		Values used
Thickness (μm)	$t_1^{a)}$	250
	$t_2^{a)}$	variable
Young's modulus (10^{12} dyne/cm 2)	$E_1^{a)}$	3.45
	$E_2^{a)}$	1.26 $^{b)}$
Thermal expansion Coefficient (10^{-6} /deg)	$\alpha_1^{a)}$	7.50
	$\alpha_2^{a)}$	5.45 $^{c)}$
Poisson ratio	ν	0.33
Temperature difference ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT	1000

表 4.3 Olsen and Ettenberg 應力分布模型參數值表[21]

由圖 4.7 可以發現，隨著氮化鎵成長越來越厚，藍寶石基板與氮化鎵介面的應力(基板所受應力)會越來越大，於是其呈現出來的曲率也會愈來愈大，與本實驗之趨勢結果可相佐證。

4-1-2 不同基板厚度對厚膜曲率之影響

如表 4.4 所示，我們利用氫化物氣相磊晶法且相同長晶參數下，在不同厚度之藍寶石基板上，固定生長時間、厚膜生長結構，低溫(LT)、溫度緩升(Ramping)、高溫層(HT)之比例為 1:2:1，並利用 1.2 吋石英圓板 (quartz holder) 在兩吋 GaN Templates 上成長 1.2 吋之氮化鎵厚膜，接著討論不同基板厚度對曲率之影響。

樣品名稱	厚膜總成長時間與比例(min)	基板厚度(μm)	成長氮化鎵厚度(μm)
H090227a	120(30/60/30)	350	205
H090303a	120(30/60/30)	435	230
H090412a	120(30/60/30)	580	200
H090511a	120(30/60/30)	645	220

表 4.4 不同基板厚度成長之氮化鎵厚膜

經 HVPE 在不同厚度基板上成長完厚膜後，我們利用球徑計以及 XRD 量測來探討其曲率變化情況。實驗結果如表 4.5 所示。將不同藍寶石基板厚度與其成長之厚膜曲率以及 XRD 半高寬關係作圖，如圖 4.8、4.9、4.10 所示，並討論基板厚度與其曲率是否有所關係。

樣品名稱	Ga-face 曲率半徑 (cm)	N-face 曲率半徑 (cm)	Ga-face 曲率 (m ⁻¹)	N-face 曲率 (m ⁻¹)	XRD FWHM (arcsec)
H090227a	26.68	27.79	3.75	3.60	463
H090303a	33.34	35.10	3.00	2.85	382
H090412a	37.05	39.22	2.70	2.55	393
H090511a	40.41	41.67	2.47	2.40	332

表 4.5 不同厚度基板成長之氮化鎵厚膜曲率與 XRD 結果

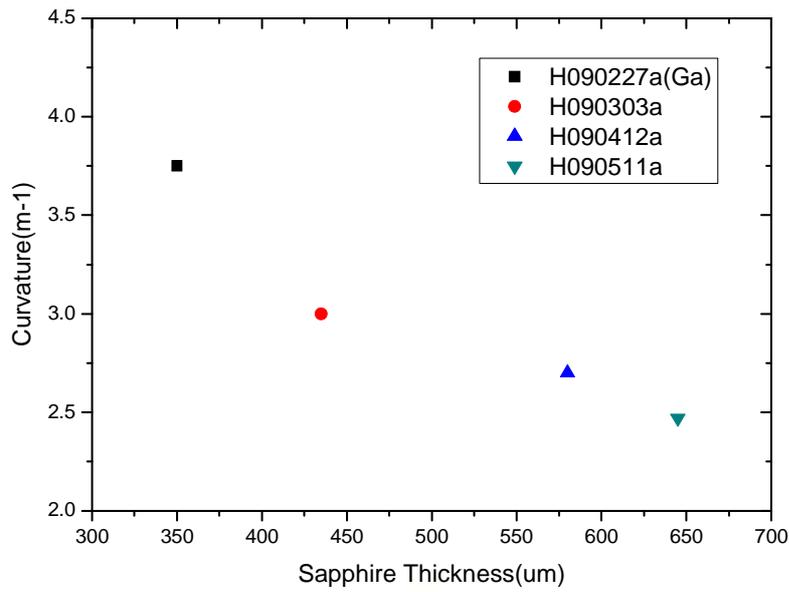


FIG4.8 Ga-polar face 氮化鎵曲率與基板厚度關係圖

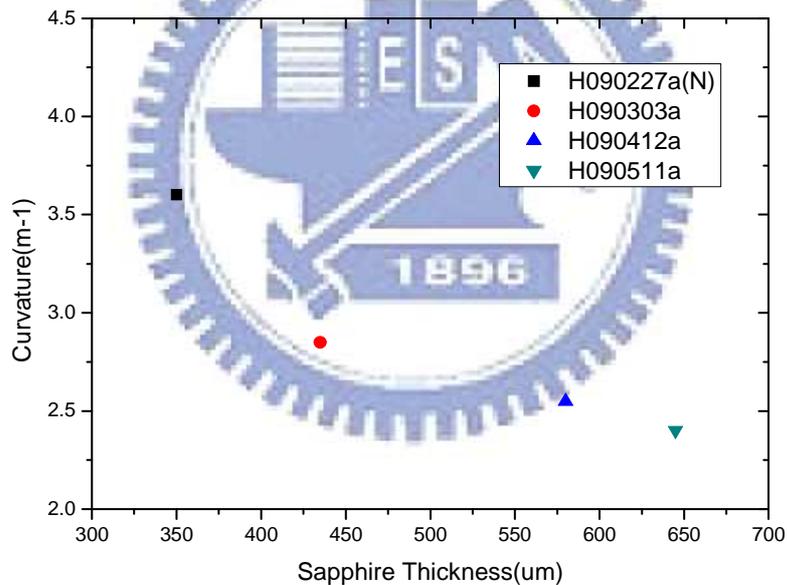


FIG4.9 N-polar face 氮化鎵曲率與基板厚度關係圖

圖 4.8 與圖 4.9 分別為氮化鎵厚膜正面(Ga-polar face)以及背面(N-polar face)其曲率隨藍寶石基板厚度變化之趨勢圖。可以發現，在不同厚度藍寶石基板上成長大約相同厚度之氮化鎵厚膜，隨著基板厚度的增加，氮化鎵其正面以及背面之曲率會跟著變小。而基板從 350 μm 增加至 435 μm 其曲率變化程度最大。又發現，隨著基板厚度越來越大，其曲率減

小的程度會趨近於和緩，有飽和的情況。於是利用軟體對曲率隨基板厚度變化趨勢圖做一階指數衰減擬合，如圖 4.11 所示，左右邊分別為正面、背面趨勢擬合圖。其擬合結果分別為：

$$\text{Ga-polar face: } y=y01+A1*e^{(-x/t1)} ;$$

$$\text{N-polar face: } y=y02+A2*e^{(-x/t2)}$$

$$y01 : 2.46547 ; A1 : 36.70452 ; t1 : 104.22167$$

$$y02 : 2.39928 ; A2 : 57.99025 ; t2 : 90.20144$$

y : 曲率(m^{-1})

x : 基板厚度(μm)

經過計算預估，當基板厚度約 1000~1100 μm 時，氮化鎵厚膜曲率變化會趨近於飽和，達到曲率最小之極限值。

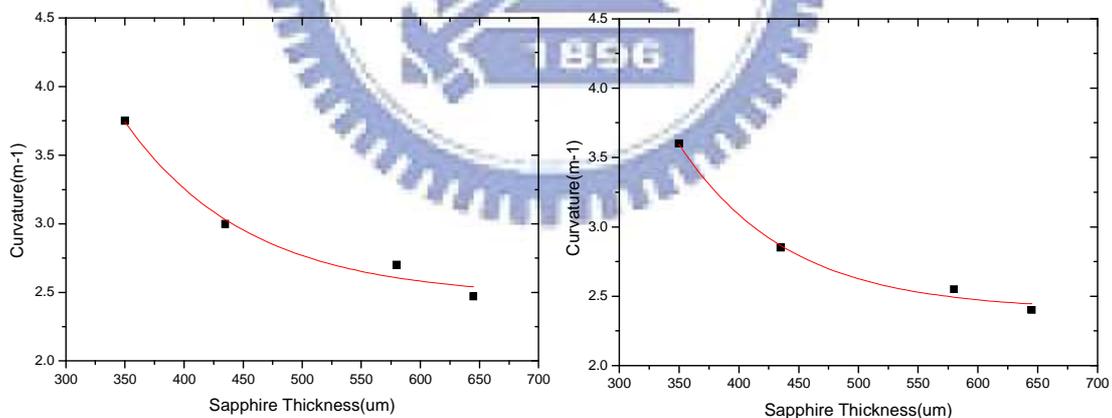


FIG4.11 氮化鎵厚膜正反面曲率隨基板厚度變化趨勢擬合圖

圖 4.10 為氮化鎵厚膜正面(0002)其量測所得之 XRD 半高寬隨基板厚度變化之趨勢圖。大致來說，隨著藍寶石基板厚度的增加所對應之 XRD 半高寬也跟著變小。但是可以發現，當基板厚度從 435 μm 增至 580 μm 時，其 XRD 半高寬卻略為上升，我們知道因為 XRD 半高寬基本上可以代表晶體的

品質以及彎曲程度兩種意義。實驗所得樣品 H090303a 厚度為 $230\ \mu\text{m}$ ，而 H090412a 只有 $200\ \mu\text{m}$ ，當磊晶厚度越大其品質會有越好的趨勢，XRD 半高寬越小；而基板厚度越大曲率會有越小的趨勢，XRD 半高寬越小，在此兩種效應疊加之下，假設品質變好的效應大於曲率造成之效果，便可解釋此段 XRD 半高寬為何會有著不減反增的現象。是故藉由 XRD 半高寬之趨勢映證我們可以知道，確實隨著基板厚度的增加，在其上成長氮化鎵厚膜呈現之曲率也會隨著變小。

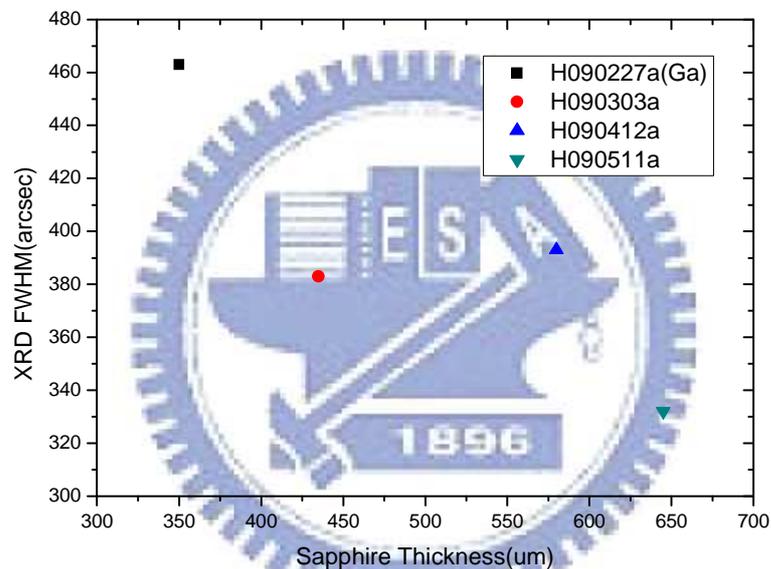


FIG4.10 氮化鎵 XRD 半高寬與基板厚度關係圖

隨著基板厚度越來越厚，氮化鎵厚膜之厚度對於基板來說，也相對顯的越來越小，於是乎氮化鎵對於基板所施加應力之反抗程度也變的越來越小，故在介面處之應力會越小，所以此時曲率會變小。而當基板厚度大到一個數值時，其曲率變化會呈現一個飽和的狀態。圖 4.12 為不同厚度藍寶石基板成長氮化鎵厚膜其 X 光繞射搖擺曲線結果。

T.Paskova. 等人[23]利用 The Olsen and Ettenberg model 分別模擬不同厚度藍寶石基板其曲率隨氮化鎵厚度之趨勢曲線，如圖 4.13 所示。

可以發現，當成長氮化鎵厚膜厚度相同，其基板厚度越大其曲率有越小的趨勢，與本實驗之趨勢相同可相映證。

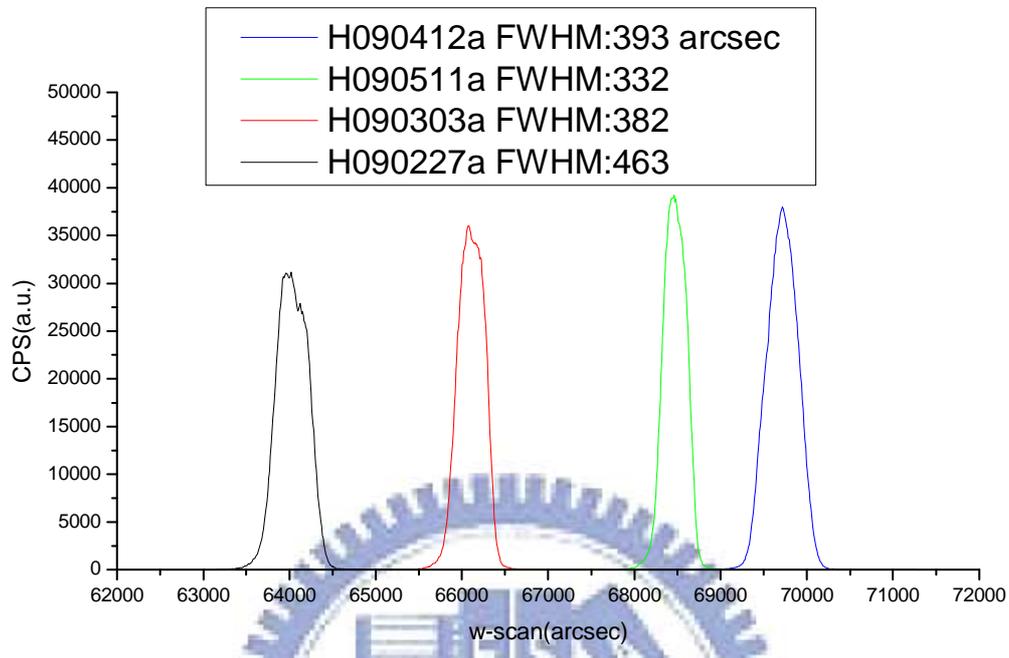


FIG4.12 不同厚度基板成長氮化鎵厚膜 X 光繞射之搖擺曲線結果

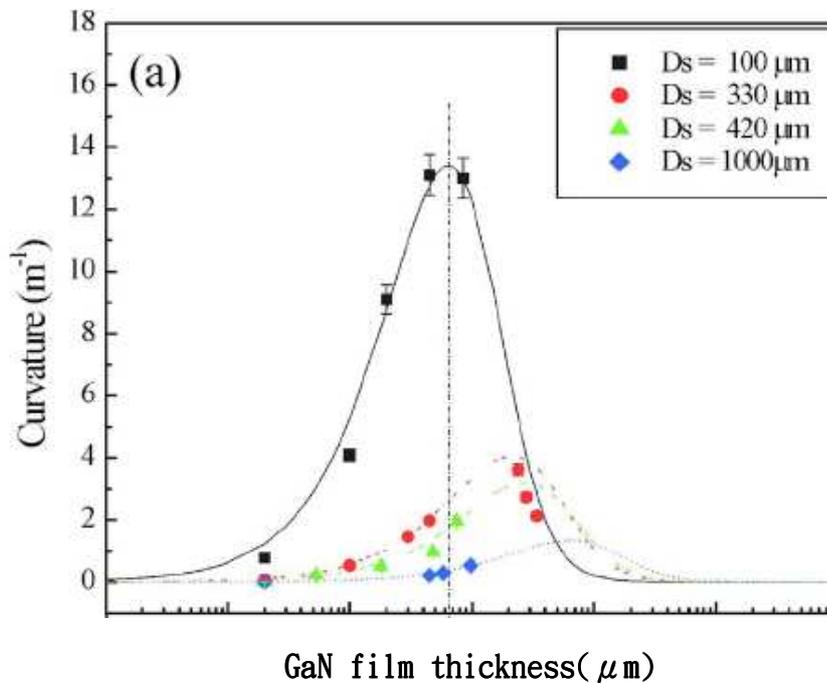


FIG4.13 不同厚度基板成長氮化鎵厚膜其曲率隨膜厚變化曲線[23]

4-1-3 不同磊晶參數比例對厚膜曲率之影響

如表 4.6 所示，我們利用氫化物氣相磊晶法且相同長晶參數下，在相同厚度(440 μm)之藍寶石基板上，固定整體成長時間(厚度)，調變低溫層(LT-GaN)/溫度緩升磊晶層(Temp. Ramping GaN)/高溫層(HT-GaN)之比例，並利用 1.2 吋石英圓板(quartz holder)在兩吋 GaN Templates 上成長 1.2 吋之氮化鎵厚膜，接著討論不同磊晶溫度層比例對曲率之影響。

樣品名稱	厚膜總成長時間與比例 (min)	低溫層所佔比例(%)	成長氮化鎵厚度(μm)
H090309a	120(60/60/0)	50	215
H090303a	120(30/60/30)	25	230
H090506a	120(20/60/40)	17	237
H090316a	120(10/60/50)	8	218

表 4.6 不同參數比例成長之氮化鎵厚膜

經 HVPE 且調變不同磊晶溫度層比例成長氮化鎵厚膜後，利用球徑計以及 XRD 量測來探討其曲率變化情況。實驗結果如表 4.7 所示。將不同低溫層所佔整體成長時間之比例與其成長之厚膜曲率以及 XRD 半高寬關係作圖，如圖 4.14、4.15、4.16 所示，並討論不同磊晶溫度層比例與其曲率是否有所關係。

樣品名稱	Ga-face 曲率半徑 (cm)	N-face 曲率半徑 (cm)	Ga-face 曲率 (m^{-1})	N-face 曲率 (m^{-1})	Ga-face XRD FWHM (arcsec)
H090309a	37.05	39.22	2.70	2.55	352
H090303a	33.34	35.10	3.00	2.85	382
H090506a	30.31	31.02	3.30	3.22	428
H090316a	29.00	30.31	3.45	3.30	443

表 4.7 不同磊晶溫度層比例成長之氮化鎵厚膜曲率與 XRD 結果

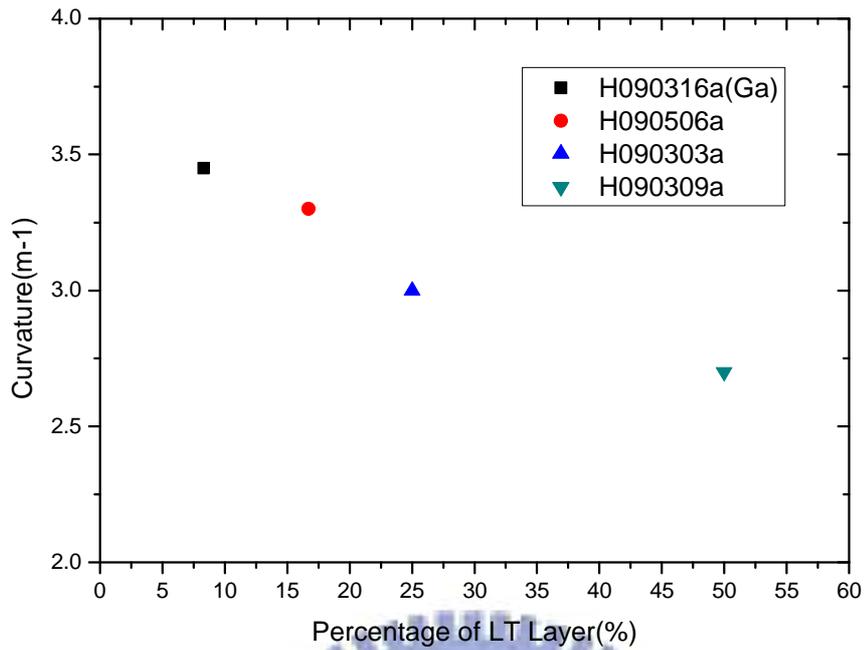


FIG4. 14 Ga-polar face 不同氮化鎵低溫層比例與曲率關係圖

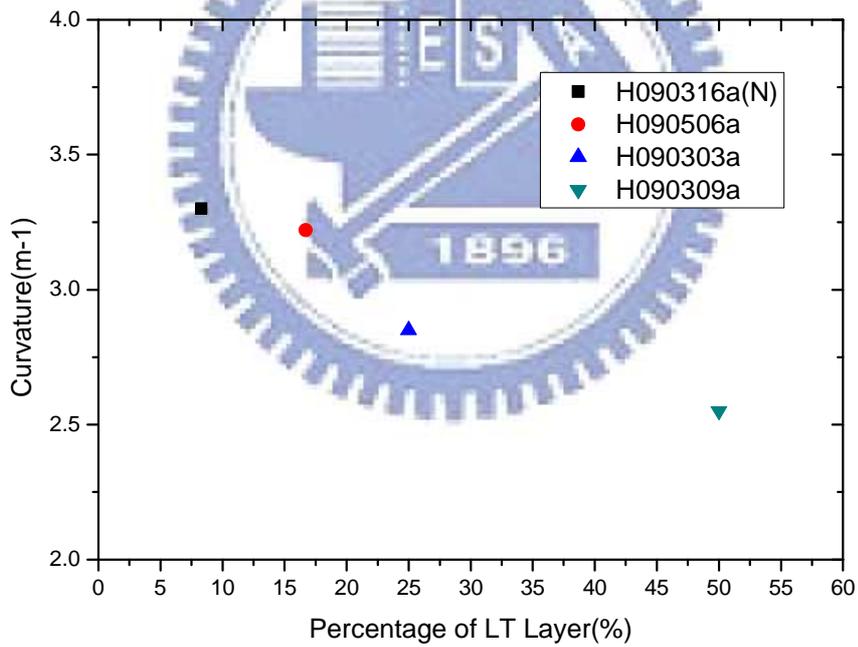


FIG4. 15 N-polar face 不同氮化鎵低溫層比例與曲率關係圖

圖 4.14 與圖 4.15 分別為氮化鎵厚膜正面(Ga-polar face)以及背面(N-polar face)其曲率隨氮化鎵低溫層所佔整體成長時間比例變化之趨勢圖。我們在相同厚度藍寶石基板上成長大約相同厚度之氮化鎵厚膜，固定

溫度緩升磊晶層之所佔比例(固定成長時間)，並調變高、低溫層之百分比比例，隨著低溫層比例的增加可以發現，氮化鎵其正面以及背面之曲率會有跟著變小的趨勢存在。

本實驗在藍寶石基板上成長氮化鎵厚膜主要分為三種結構，分別為低溫層(LT-GaN)/溫度緩升磊晶層(Temp. Ramping GaN)/高溫層(HT-GaN)。我們會在 GaN Template 上先成長一層低溫層(950°C)，其磊晶品質較差，晶格結構較為鬆散，是作為再次緩衝在藍寶石基板上異質成長氮化鎵之晶格不匹配產生之過大應力的作用。接著成長一層其成長過程隨溫度變化之溫度緩升層(950~1050°C)，成長此層的目的是為了連接以及緩衝我們最後要成長之品質較好的高溫層(1050°C)，不至於一下在低溫層上接著成長高溫層，晶格品質差距造成應力過大產生崩裂的現象。可以理解，當低溫層所佔比例越大時，對於異質磊晶氮化鎵厚膜緩衝應力的效果會更為顯著，故氮化鎵厚膜呈現出來之曲率也較為來的小。換個角度想，當低溫層比例增加，高溫層相對的減少，造成之應力累積也會較小，所以曲率較小。

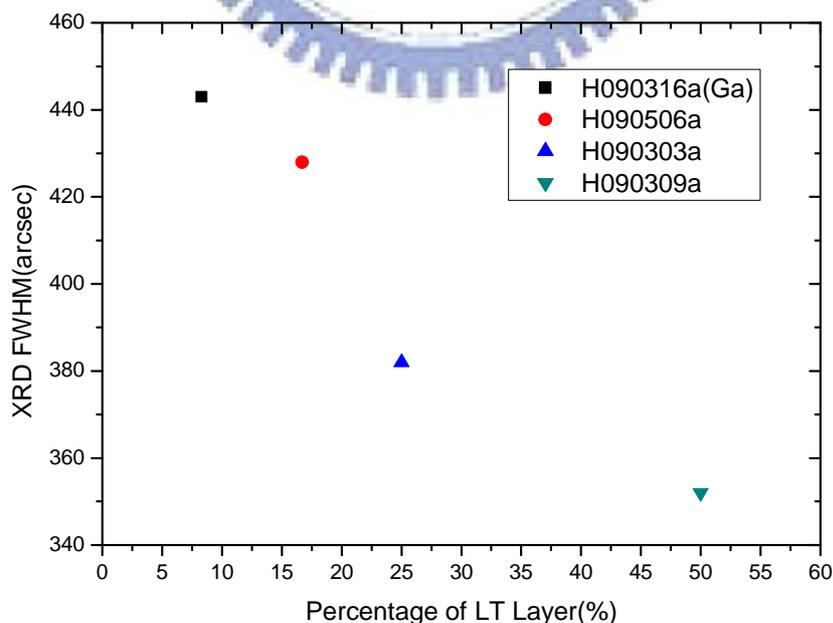


FIG4. 16 不同氮化鎵低溫層比例與 XRD 半高寬關係圖

圖 4.16 為氮化鎵厚膜正面(0002)其量測所得之 XRD 半高寬隨其低溫層所佔比例變化之趨勢圖。我們可以發現隨著低溫層比例的增加，所相對應的 XRD 半高寬值會跟著變小，與圖 4.14、4.15 所示，其曲率隨低溫層比例減小而下降的趨勢相符。於是我們在此可以映證，確實隨著我們調變減小氮化鎵厚膜低溫層之比例，確實其曲率會有跟著變小的效果。圖 4.17 為不同低溫層比例成長氮化鎵厚膜之 X 光繞射搖擺曲線結果。

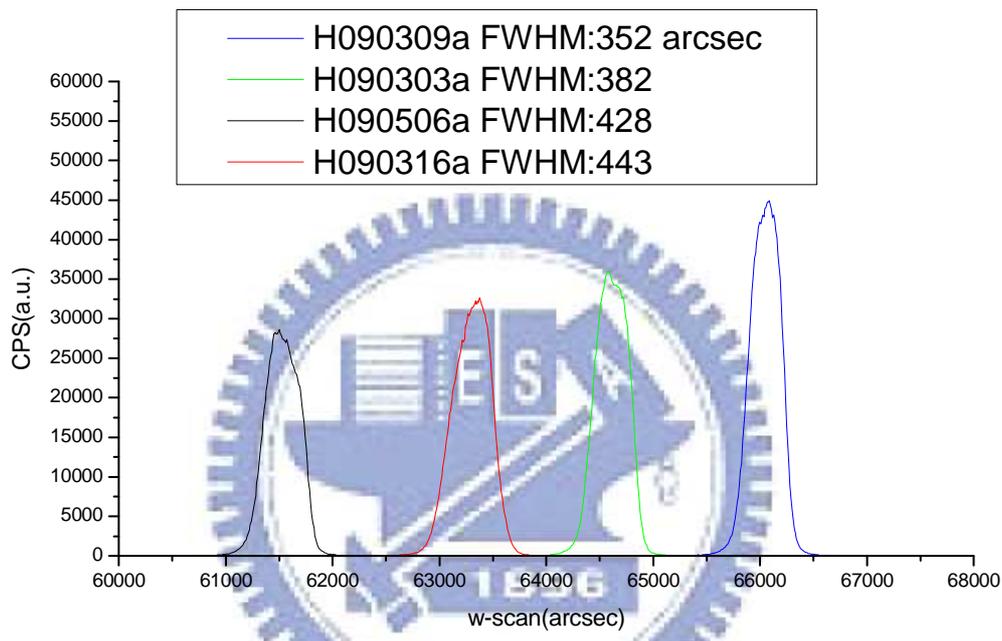


FIG4.17 不同低溫層比例氮化鎵厚膜 X 光繞射之搖擺曲線結果

4-1-4 不同氮化鎵厚膜表面應變分析

在此章節我們使用微拉曼光譜儀來分析不同條件氮化鎵厚膜表面之應力分佈變化情況，一般來說如果要分析C-plane(0001)GaN之應力狀態，我們看的是E2(HIGH)這個mode的值，關於拉曼光譜之量測，主要討論樣品E2(high)光譜線之拉曼位移(Raman shift)值，與不受應力之氮化鎵塊材比較，來探討氮化鎵厚膜殘餘的雙軸應力。而氮化鎵材料的無應力狀態下的E2(HIGH)值，許多研究組織提出了不同的E2(HIGH)值[24][25][26]，我

們所採用的是A. Kasic et al(2004)[26]所提出E2(HIGH)值:567cm⁻¹，因為此團隊氮化鎵材料的作法與本實驗相似，他們先在sapphire上成長350 μm之氮化鎵厚膜，再利用laser lift-off形成的bulk GaN當作無應力作用的材料基準。由於應力不同E2(HIGH)值也會有所不同，於是經由換算可以得到應力值，在計算應力時我們採用 $K_{E2(high)}^R = 4.2 [cm^{-1}GPa^{-1}]$ ，此值是依據A. Kashchner et al. 在1999年所做的研究[27]。故可得到氮化鎵雙軸應力和頻率的關係為4.2 cm⁻¹/GPa，以此可測得不同樣品的應力變化值。

(a) 不同氮化鎵厚度之表面應變分析

在此我們利用拉曼光譜將相同厚度基板(~340 μm)成長之不同厚度氮化鎵厚膜做表面應力變化比較，以E2(HIGH)值567cm⁻¹為無應力狀態基準，圖4.18、19、20分別為厚度140、205、280 μm氮化鎵之拉曼光譜圖，其所對應之E2(HIGH)值分別為568.178、566.507、566.88 cm⁻¹。經由應力換算關係式4.2 cm⁻¹/GPa可得出其對應之應力大小，分別為0.2805、0.1174、0.0286 GPa。可以發現，隨著氮化鎵的厚度越厚其表面應力會有越小的趨勢。與T. Paskova. 等人[23]作出趨勢結果相符。

如果以567cm⁻¹為無應力作用的E2(HIGH)值標準，那麼當氮化鎵材料受到壓應力(compressive stress)時，那麼透過拉曼光譜量測到的E2(HIGH)值會大於567cm⁻¹，相反的當氮化鎵材料受到張應力(tensile stress)時，拉曼光譜量測到的E2(HIGH)值會小於567cm⁻¹。我們知道，一般來說氮化鎵厚膜在尚未脫離基板前，氮化鎵會因熱膨脹係數的不同被基板拉扯而受到壓應力，其實氮化鎵材料基本上在超過約~150 μm後，表面殘留的應力值已經不多，會趨近於無應力狀態甚至呈現張應力的狀態。觀察本實驗樣品，當厚度為140 μm時其E2(HIGH)值為568.178 cm⁻¹，還呈現受壓應力狀態，而厚度為205 μm以及280 μm時，E2(HIGH)值為566.507與566.88 cm⁻¹，

則呈現受張應力狀態，與結果相符合。

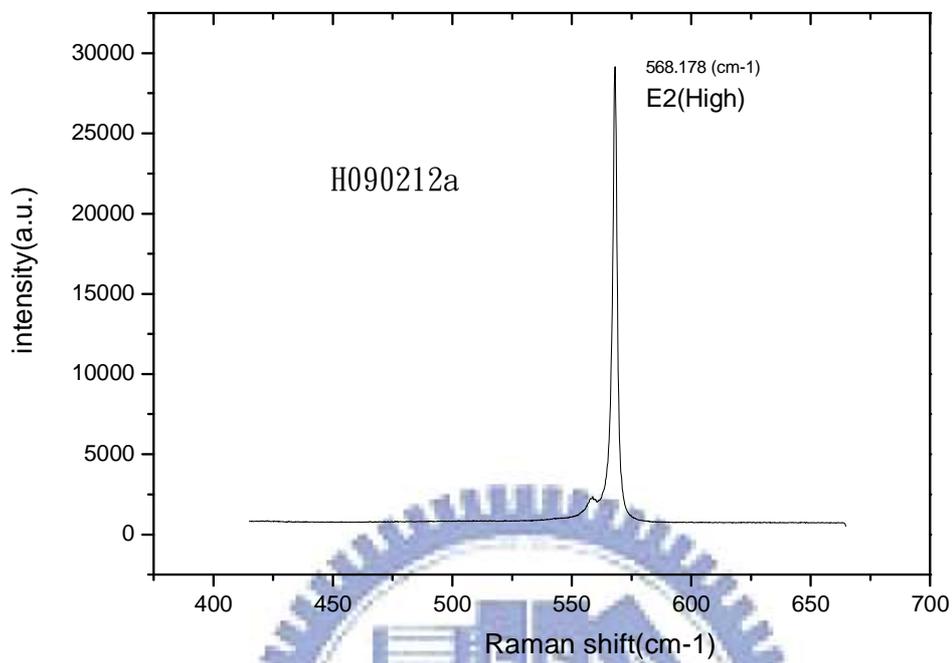


FIG4.18 LLO 前正面拉曼光譜

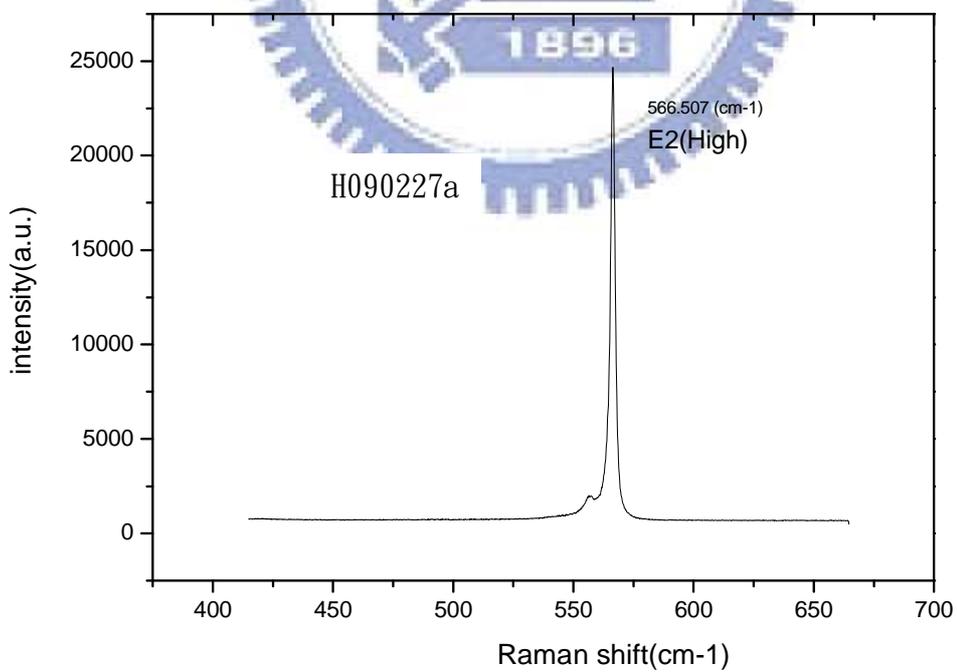


FIG4.19 LLO 前正面拉曼光譜

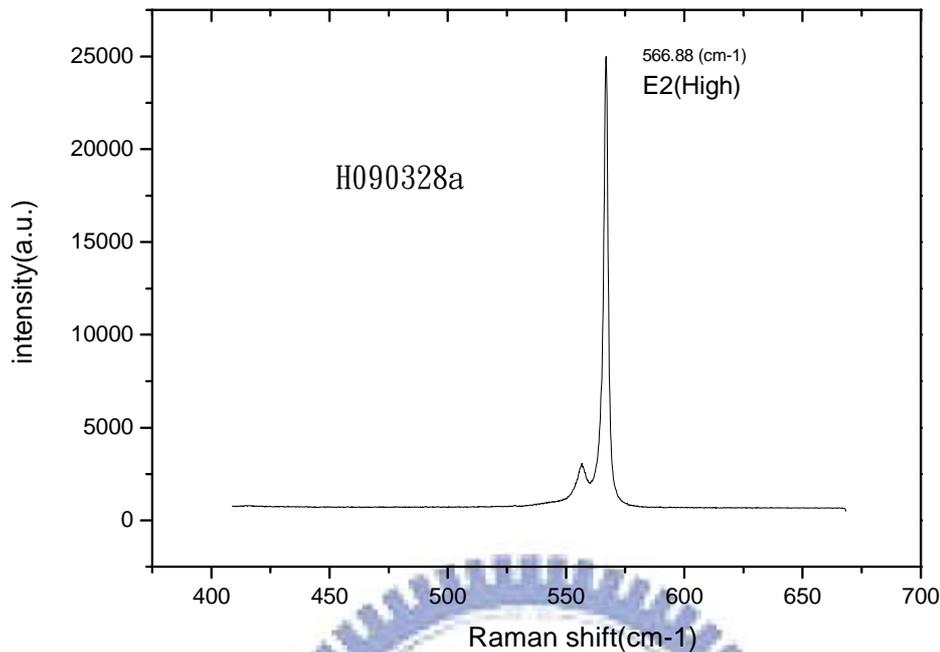


FIG4. 20 LLO 前正面拉曼光譜

(b) 不同基板厚度之氮化鎳厚膜表面應變分析

我們利用拉曼光譜比較不同厚度基板成長之氮化鎳厚膜的表面應力變化，如圖 4. 19、21、22 所示，其基板厚度分別為 350、435、580 μm ，個別對應之 E2(HIGH)值為 566. 507、566. 878、568. 062 cm^{-1} 。經由應力換算得出應力大小，分別為 0. 1174、0. 029、0. 2529 GPa。可發現，從基板厚度從 350 μm 增至 580 μm 時，其表面應力隨著變大。但從 350 μm 至 435 μm 時，表面應力卻變小了，歸咎因為基板 350 μm 的樣品厚度為 205 μm ，而基板為 435 μm 之樣品厚度卻為 230 μm ，氮化鎳厚度較大的因素影響了其表面應力會隨基板厚度增加而增加的趨勢，文獻[23]也指出，不同厚度基板成長相同厚度氮化鎳厚膜，其表面應力會隨基板厚度增加而變大，可相映證。

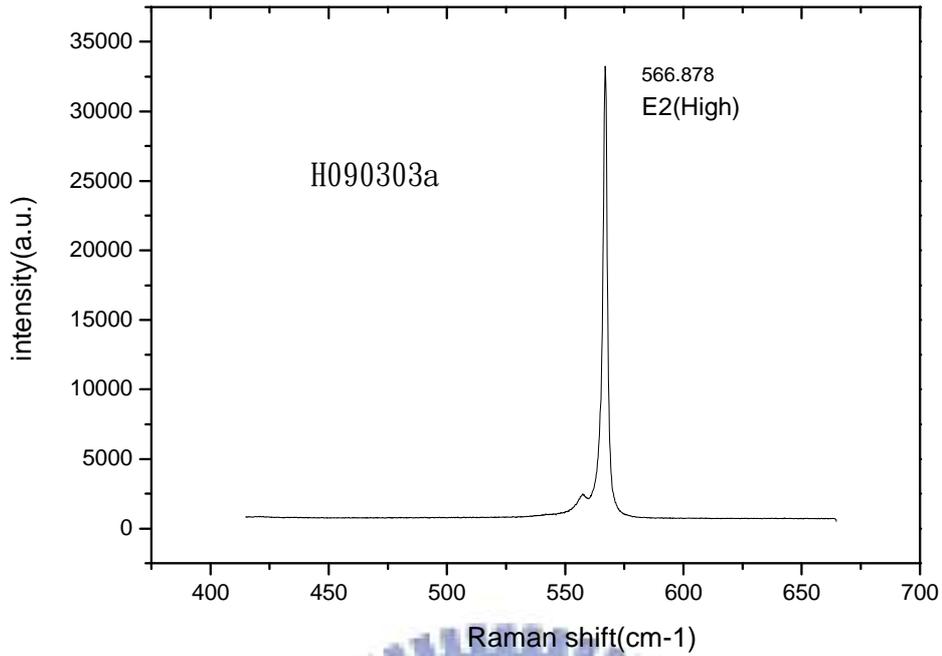


FIG4. 21 LLO 前正面拉曼光譜

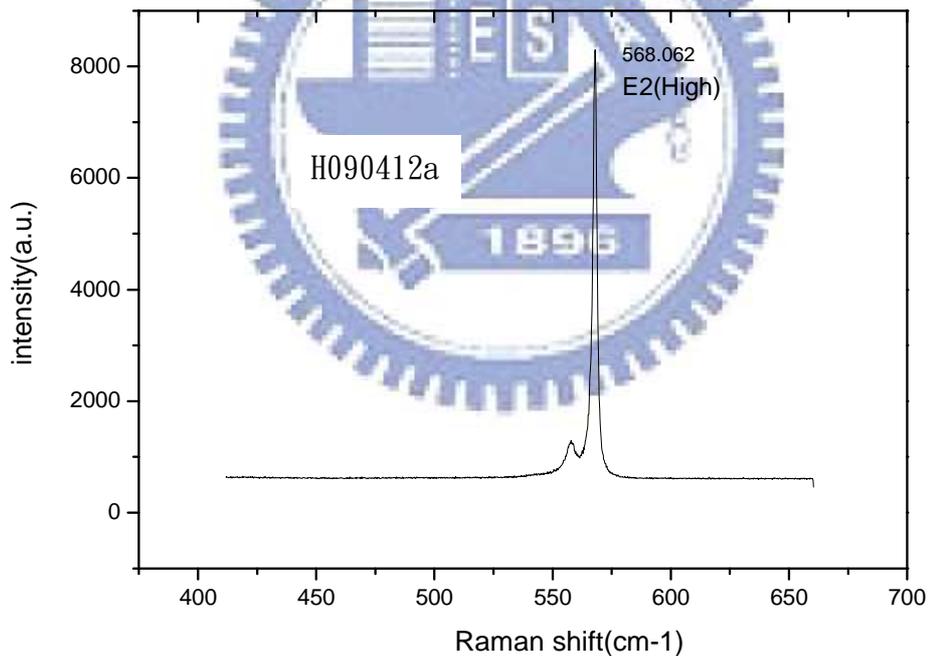


FIG4. 22 LLO 前正面拉曼光譜

(b) 不同低溫層比例成長之氮化鎵厚膜表面應變分析

我們調變低溫層所佔總成長時間之比例，在厚度為 $440\ \mu\text{m}$ 左右之藍寶石基板上成長氮化鎵，並利用拉曼光譜分析其表面應力之變化。如圖

4. 23、21、24 所示，其低溫層所佔整體成長時間比例分別為 16.7%、25%、50%，個別對應之 E2(HIGH) 值為 566.507、566.878、567.064 cm^{-1} 。再經由換算公式而得出應力大小，大小分別為 0.1174、0.029、0.0152 GPa。可以發現，隨著低溫層比例的增加，其表面應力會趨於減小。

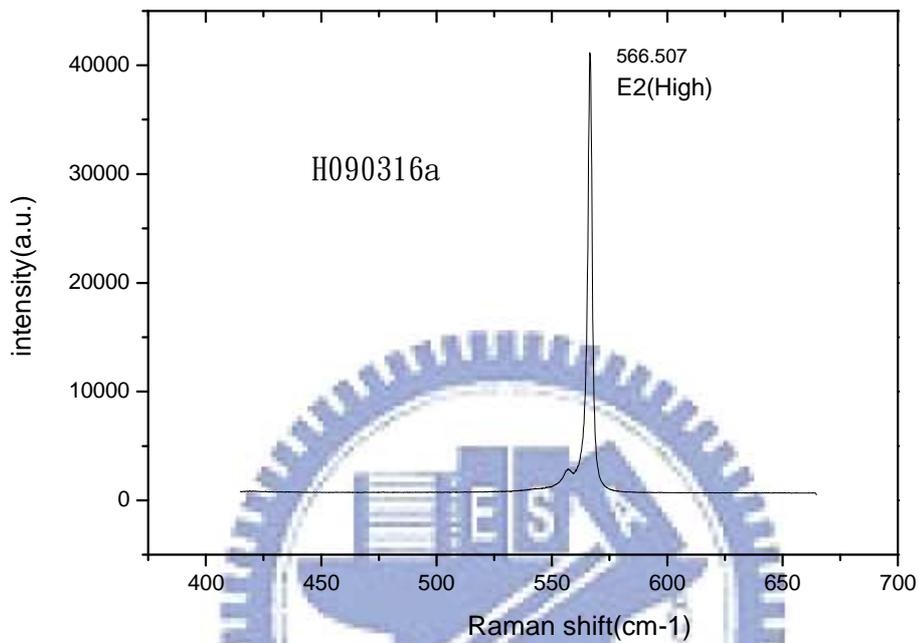


FIG4. 23 LLO 前正面拉曼光譜

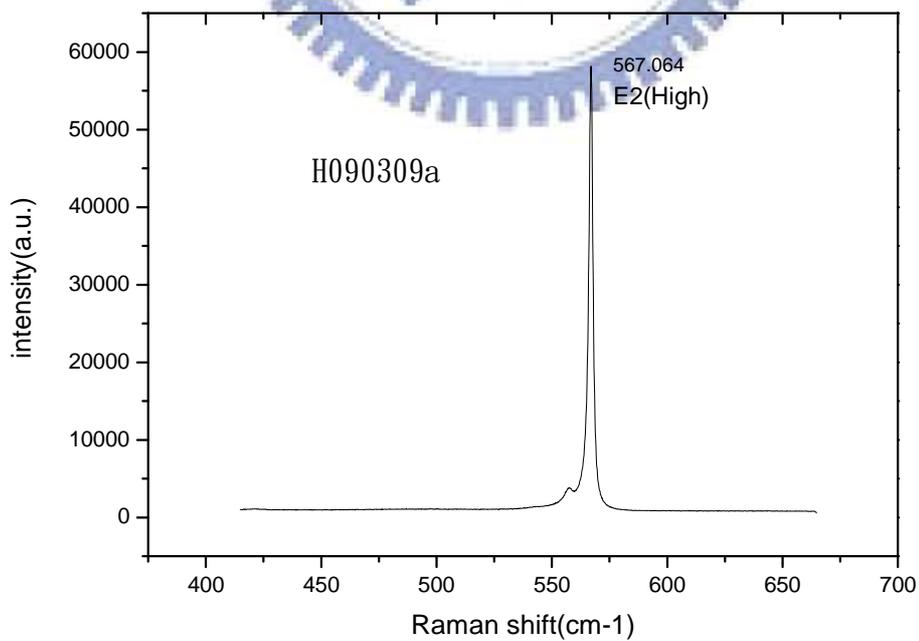


FIG4. 24 LLO 前正面拉曼光譜

4-2 LLO 後氮化鎵厚膜曲率探討

本部份實驗我們利用雷射剝離技術，在相同參數下將氮化鎵厚膜從藍寶石基板上剝離下來。比較不同系列樣品，分別為：調變氮化鎵厚度、基板厚度以及低溫層比例，探討厚膜經雷射剝離過後，其彎曲程度改善情形及其曲率變化之趨勢。分析其 LLO 前後氮化鎵厚膜之應力變化或其釋放情況，並討論其不同成長條件樣品在剝離過後曲翹方向有何不同。希望探討在何種成長條件下，其獨立式氮化鎵厚膜之曲率會呈現較小的趨勢。

4-2-1 LLO 後曲率變化分析

我們利用雷射剝離技術將 4-1 節提到之各系列樣品從其原生基板上分離，並比較 LLO 前後其曲率改善變化情形，並且觀察樣品 LLO 後是否有所趨勢存在？

(a) 相同厚度基板成長不同厚度之氮化鎵厚膜

在經雷射剝離過後，比較此系列之樣品(如表 4.1 所示)其曲率之變化情況。見表 4.8，我們可以發現氮化鎵厚膜從基板上脫離之後，其曲率都有明顯的改善。表示經雷射剝離過後，因為氮化鎵厚膜不再受到藍寶石基板的拉扯，其應力大為釋放，故彎曲的情形明顯的有所改善。LLO 前，其曲率分為 Ga-face 與 N-face 值，而 LLO 後因為我們量測兩面之曲率值幾乎皆相等故取其平均值。接著我們比較其 XRD 半高寬值之變化，也有明顯變小的改善趨勢，可相作映證。不過又發現到，樣品 H090517a 半高寬值從 393 arcsec 至 371 arcsec 只些許下降，而樣品 H090212a 半高寬反而稍微變大，這是因為在雷射剝離過程中，樣品常常會因為承受不住氮化鎵經解離而釋放之氮氣的壓力，或是應力一下釋放太大太快會造成樣品有裂痕(cracks)產生，進而影響 XRD 的量測結果使得其搖擺曲線除了其主要峰

值外，還有一些小峰值(shoulder)的產生並造成半高寬的變大。而從 LLO 後的曲率看來，不同厚度之氮化鎵厚膜在經雷射剝離過後，其曲率並無明顯的趨勢存在。此外發現，LLO 後 H090227a 其曲率比 H090328a 還小，但其 XRD 半高寬卻顯的略大，這是因為 H090227a 其厚度只有 $205\ \mu\text{m}$ 而 H090328 厚度卻達 $280\ \mu\text{m}$ ，隨著磊晶厚度的增加其晶體品質也跟著變好，XRD 半高寬變小，故造成此結果。圖 4.25、26、27、28 各為不同厚度氮化鎵厚膜 LLO 後之 XRD 搖擺曲線結果，而 LLO 前結果則如圖 4.5 所示。

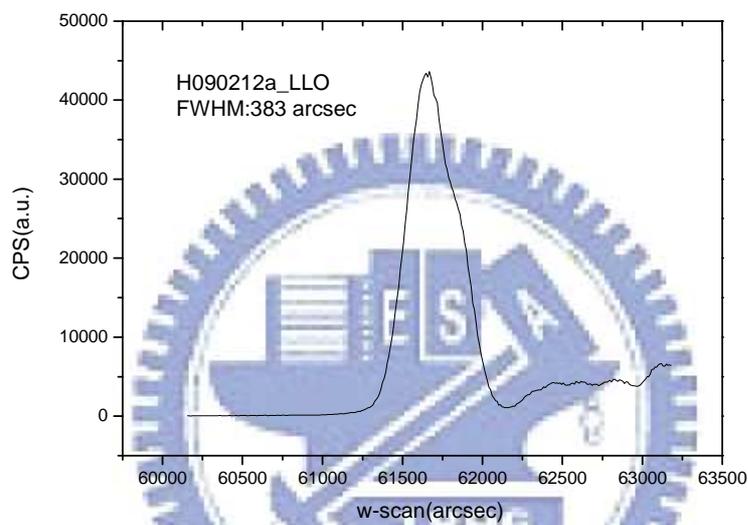


FIG4. 25 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果

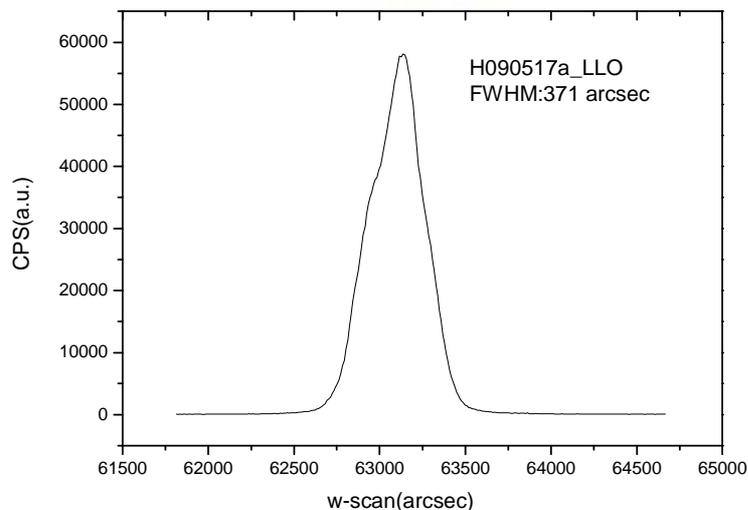


FIG4. 26 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果

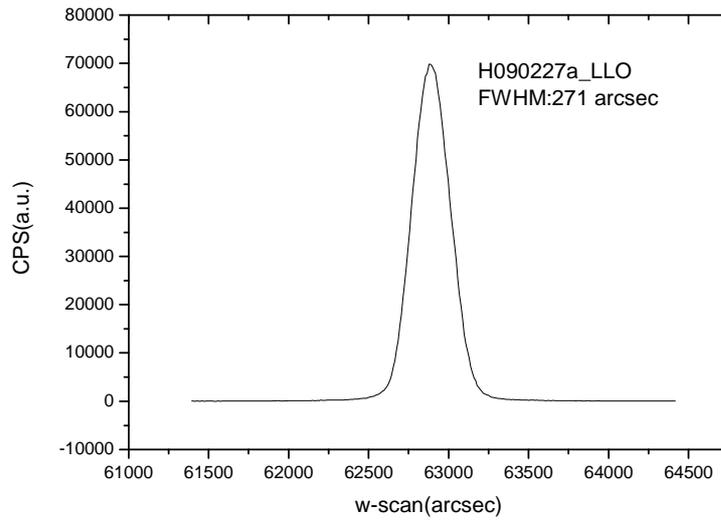


FIG4. 27 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果

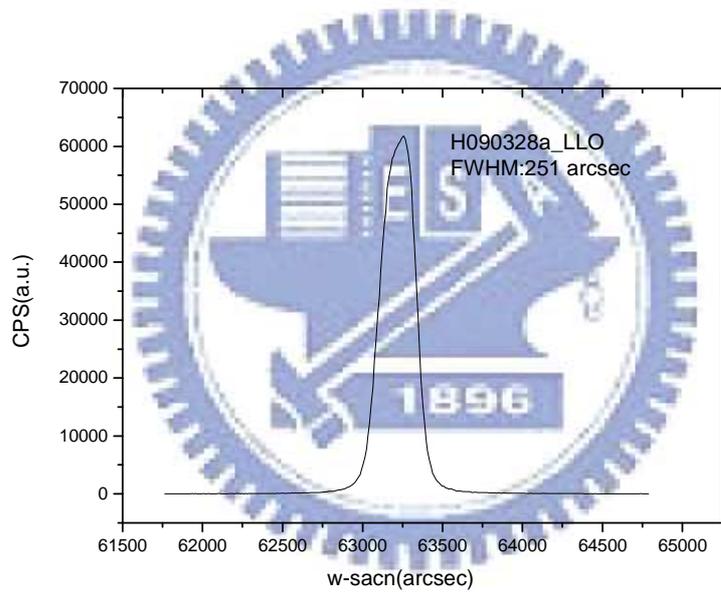


FIG4. 28 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果

樣品名稱	LLO 前曲率(m^{-1})	LLO 後曲率(m^{-1})	LLO 前 XRD FWHM(arcsec)	LLO 後 XRD FWHM(arcsec)
H090212a:	3.00/2.85	1.5	372	383
H090517a:	3.22/3.07	0.94	394	371
H090227a:	3.75/3.60	0.82	463	271
H090328a:	3.90/3.75	0.94	443	251

表 4.8 不同厚度氮化鎳厚膜 LLO 前後之曲率與 XRD 結果

(b) 不同厚度基板成長之相同厚度氮化鎳厚膜

經雷射剝離過後，將此系列之樣品(如表 4.4 所示)其曲率之變化情況做討論比較。見表 4.9，可發現當氮化鎳厚膜從基板上分離之後，曲率明顯的變小其彎曲拱起的現象大為改善。其 XRD 半高寬值皆有明顯變小的趨勢，驗證其曲率有著大幅度的改善。而除了其曲率有所改善之外，我們觀察不同厚度基板成長之氮化鎳厚膜經 LLO 後之曲率，發現隨著基板厚度的增加其曲率會有越小的趨勢，此與我們於 4-1-2 節所提到，LLO 前氮化鎳厚膜在不同厚度基板上之曲率趨勢相同。這代表了，不同厚度基板成長之樣品經相同雷射剝離參數從基板分離後，其曲率(彎曲現象)改善的程度會差不多相同。觀察其 LLO 前後 XRD 半高寬變化的程度也可相作映證。而從表 4.8 中也發現，不同氮化鎳成長厚度樣品 LLO 後其曲率改善之程度也是大同小異，不論從曲率或是 XRD 半寬變化看來都是。而樣品 H090412a 其 LLO 後之曲率量測改善不如預期趨勢，也是因為 LLO 過程造成 cracks 而影響我們曲率量測之結果。在實驗過程中也發現，雖然厚膜原生基板越厚，其曲率不論在 LLO 前或後都會有較小的趨勢，但也因為基板厚度的增加進而會產生一些影響我們雷射剝離的變因，造成剝離成功率的下落，猜測是因為基板厚度的增加造成雷射光束在藍寶石材料中的路徑也跟著增長，產生一些折射或散射而分散雷射光源之集中性或均勻度的影響。圖 4.27、29、30、31 分別為不同厚度基板成長氮化鎳厚膜 LLO 後之 XRD 搖擺曲線結果，而 LLO 前結果如圖 4.12 所示。

樣品名稱	LLO 前曲率(m^{-1})	LLO 後曲率(m^{-1})	LLO 前 XRD FWHM(arcsec)	LLO 後 XRD FWHM(arcsec)
H090227a	3.75/3.60	0.82	463	271
H090303a	3.00/2.85	0.67	382	192
H090412a	2.70/2.55	1.46	393	172
H090511a	2.47/2.40	0.19	332	144

表 4.9 不同厚度基板成長氮化鎳厚膜 LLO 前後之曲率與 XRD 結果

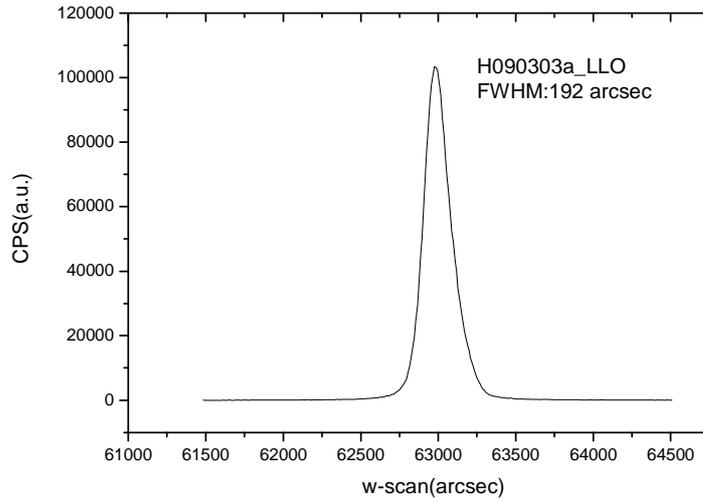


FIG4. 29 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果

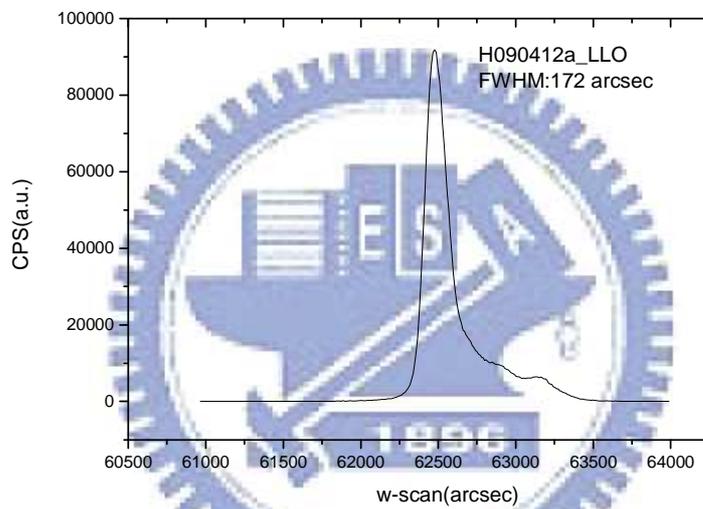


FIG4. 30 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果

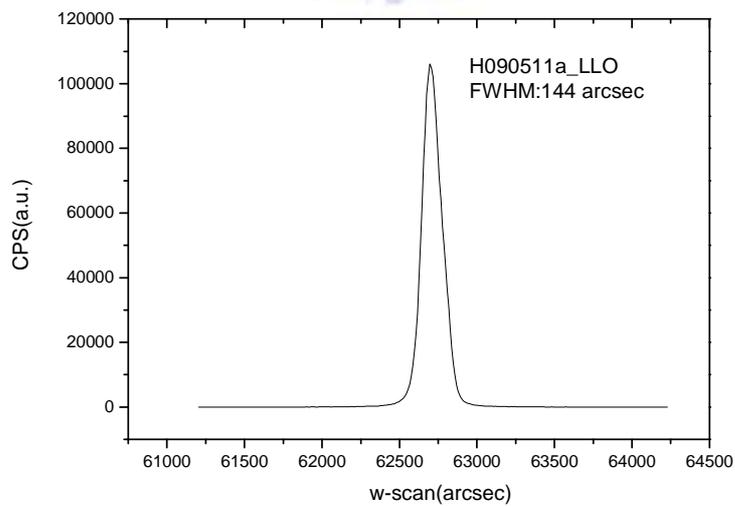


FIG4. 31 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果

(c) 不同低溫層比例成長之氮化鎵厚膜

將不同低溫比例成長系列之樣品(如表 4.6 所示)做雷射剝離,討論 LLO 後其曲率之改善以及變化趨勢。表 4.10 可見,當氮化鎵厚膜從基板上分離之後,曲率明顯變小而彎曲拱起的現象大為改善。其 XRD 半高寬值也明顯的下降,驗證了其曲率確實有著大幅度的改善。並且我們觀察不同低溫比例之樣品經 LLO 後其曲率發現,隨著低溫層比例的減少其曲率會跟著變小,這反而與我們在 4-1-3 小節討論得到之趨勢結果相反。反過來說這代表著,成長氮化鎵厚膜其高溫層比例的多寡對於 LLO 前後之曲率大小變化會有著不同的影響效果,而此種影響 LLO 後曲率的現象也對於接下來我們在 4-2-3 小節所討論的曲翹方向研究作了伏筆。圖 4.32、29、33、34 分別為不同低溫比例成長氮化鎵厚膜其 LLO 後之 XRD 搖擺曲線結果,而 LLO 前結果如圖 4.17 所示。

樣品名稱	LLO 前曲率(m^{-1})	LLO 後曲率(m^{-1})	LLO 前 XRD FWHM(arcsec)	LLO 後 XRD FWHM(arcsec)
H090309a	2.70/2.55	0.86	352	182
H090303a	3.00/2.85	0.67	382	192
H090506a	3.30/3.22	0.52	428	116
H090316a	3.45/3.30	0.23	443	268

表 4.10 不同低溫層比例成長之氮化鎵厚膜 LLO 前後之曲率與 XRD 結果

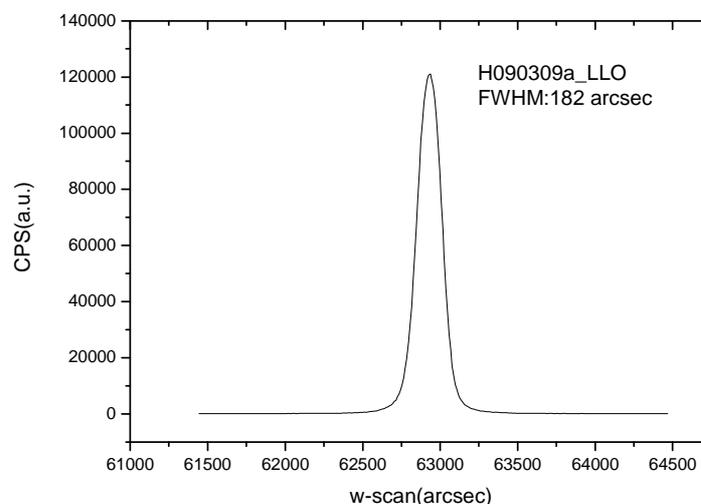


FIG4.32 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果

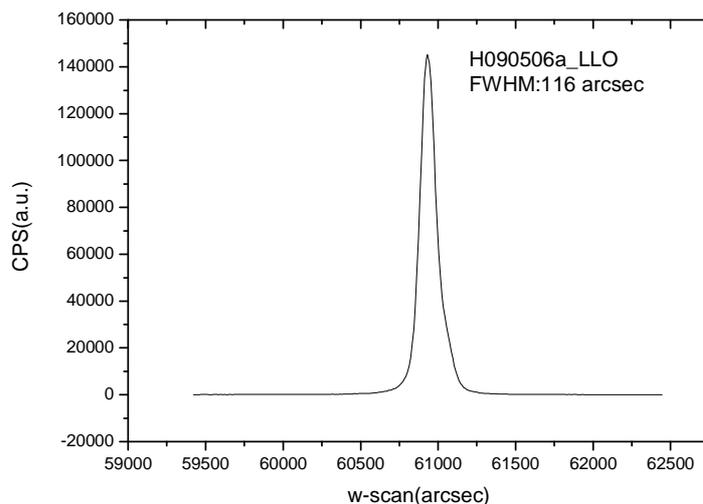


FIG4. 33 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果

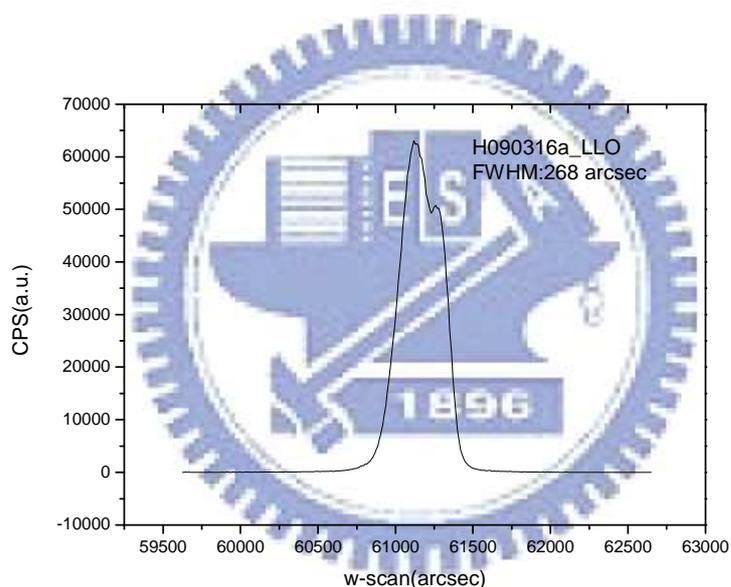


FIG4. 34 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線結果

4-2-2 LLO 前後氮化鎵厚膜應變分析

樣品在經過雷射剝離後，我們發現其曲率皆會有變小的趨勢，顯示了原本在 LLO 前，因厚膜受底下基板應力拉扯而造成之彎曲拱起情況有所改善，這代表其原本的應力得到了釋放。是故在此我們利用樣品 LLO 前後之 PL 光譜量測結果，比較其主要波長峰值的不同來驗證是否經過 LLO 後厚膜

原本所受應力確實有得到釋放。比較各樣品經過雷射剝離之前後的波長峰值之變化，可以發現氮化鎵厚膜在經過雷射而從藍寶石基板剝離之後，量測到的 PL 波長峰值皆明顯有紅移(red shift)的現象，如表 4.11 所示，其原因歸咎於應力的釋放。在氮化鎵厚膜尚未自藍寶石基板剝離前，因為藍寶石基板的熱膨脹係數較大，故磊晶完畢降到室溫後基板收縮程度較氮化鎵厚膜來的大，所以氮化鎵厚膜會受到藍寶石基板的拉扯，使得氮化鎵厚膜會累積壓應力，文獻[28]指出，此壓應力會使氮化鎵厚膜晶格受到壓縮，造成材料能隙帶變寬，所以 PL 量測到的波長會往短波長移動，有藍移(blue shift)的現象，但是經雷射剝離過後之氮化鎵厚膜，其原本受到壓應力的拉扯力量因為基板的移除而消失了，所以晶格會往原來無應力的狀態伸張回來，故能隙帶也會稍微變窄，這就是為什麼氮化鎵在經過雷射剝離基板之後，其 PL 量測到波長峰值會有紅移的現象的原因，換句話說便可利用此紅移的現象來驗證氮化鎵厚膜 LLO 後應力之釋放。圖 4.35、36、37、38 各為不同樣品 LLO 前後之 PL 光譜圖。

PL 峰值 (nm)	Before LLO	After LLO
H090212a:(340um sapphire~140um) 15/30/15	361.8	363.6
H090517a:(330um sapphire~175um) 23.5/47/23.5	362.5	363.1
H090227a:(350um sapphire~205um) 30/60/30	362.3	363.0
H090328a:(340um sapphire~280um) 37/74/37	362.3	362.8
H090309a:(445um sapphire~215um) 60/60/0	362.2	362.8
H090303a:(435um sapphire~230um) 30/60/30	362.8	363.8
H090506a:(445um sapphire~237um) 20/60/40	362.8	363.3
H090316a:(437um sapphire~218um) 10/60/50	362.5	362.8
H090412a:(580um sapphire~200um) 30/60/30	362.0	362.4
H090511a:(645um sapphire~220um) 30/60/30	362.8	363.1

表 4.11 LLO 前後氮化鎵厚膜正面 PL 主要峰值波長位置比較

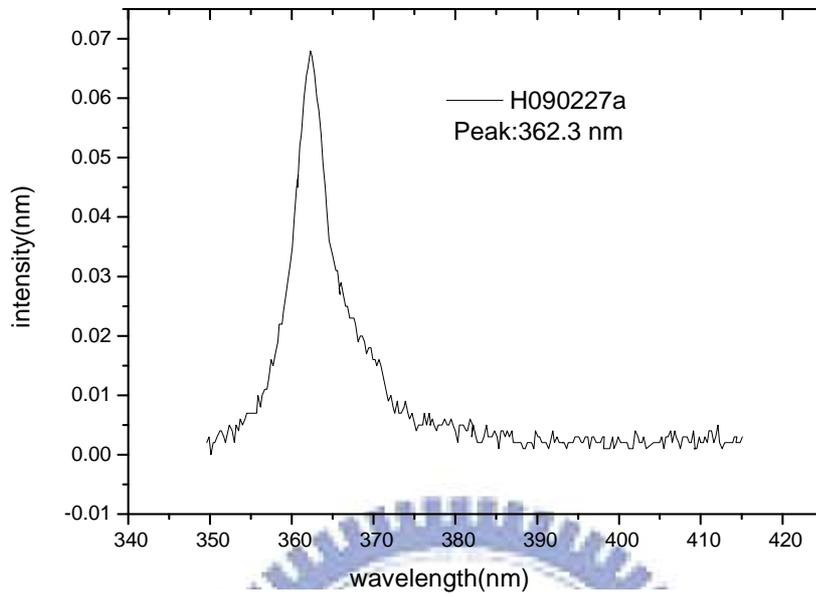


FIG 4.35 LLO 前氮化鎳厚膜正面 PL 光譜

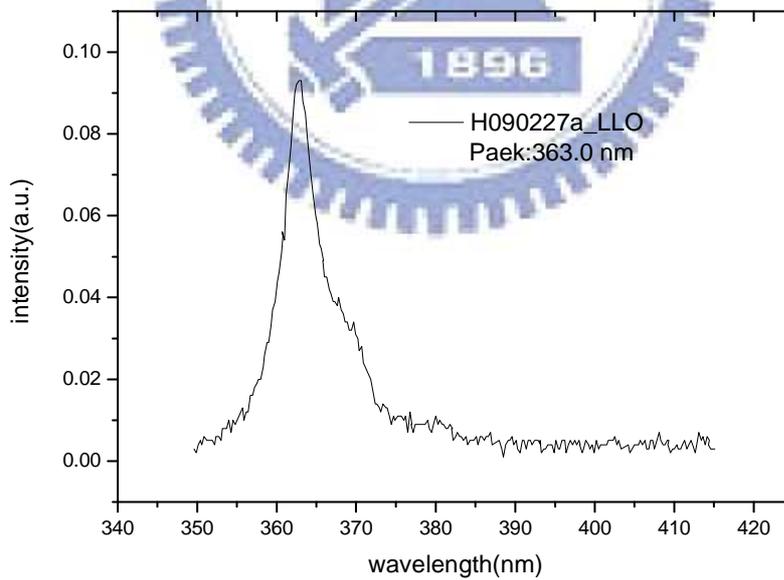


FIG 4.36 LLO 後氮化鎳厚膜正面 PL 光譜

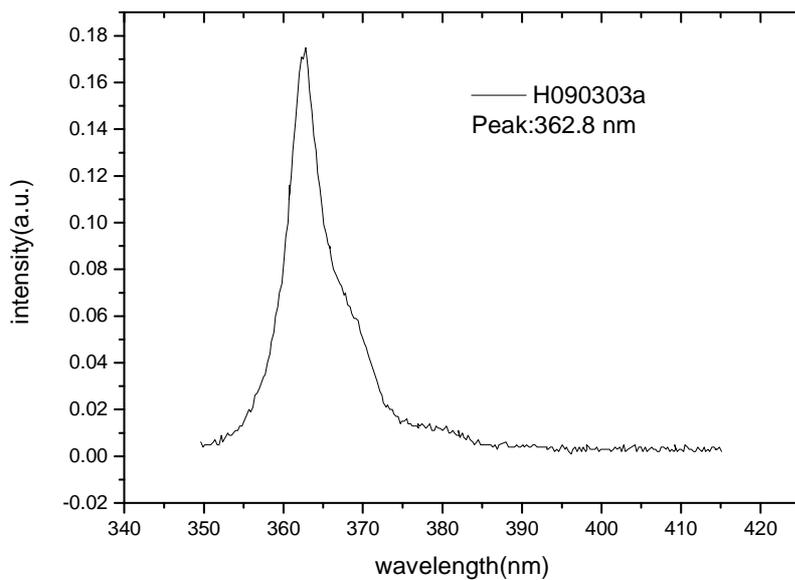


FIG 4.37 LLO 前氮化鎵厚膜正面 PL 光譜

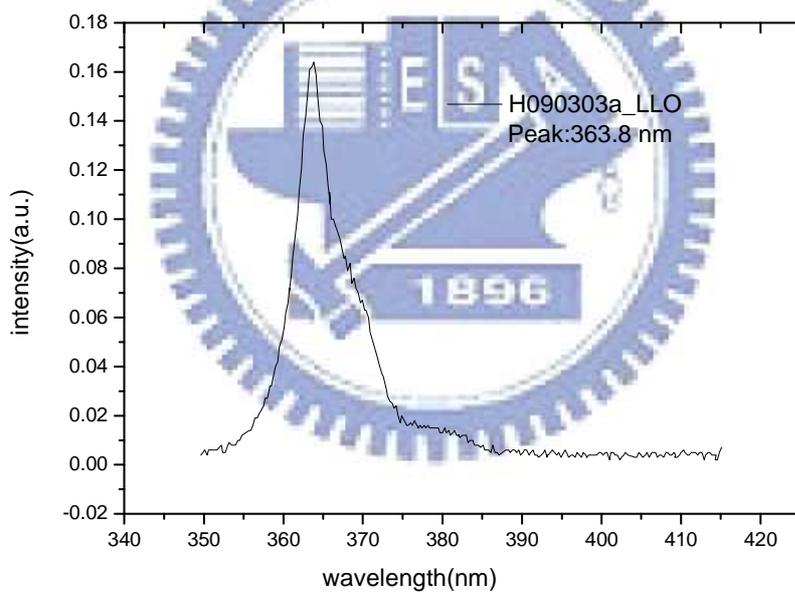


FIG 4.38 LLO 後氮化鎵厚膜正面 PL 光譜

4-2-3 LLO 後曲翹方向探討

在 LLO 之前，由於氮化鎵與藍寶石基板的熱膨脹係數有所差異，藍寶石基板熱膨脹係數 $>$ 氮化鎵熱膨脹係數，造成氮化鎵厚膜成長完成從高溫降回室溫的過程，因為氮化鎵厚膜與藍寶石基板收縮的程度不同，使得

整個厚膜降到室溫時會呈現如碗狀般的彎曲情形，因基板收縮較多造成氮化鎵厚膜會往藍寶石基板的方向彎曲(convex bowing)，如圖 4.39 所示。此時氮化鎵厚膜會受到藍寶石基板向內拉扯的力，使得氮化鎵厚膜上會有一股壓應力(compressive stress)存在。

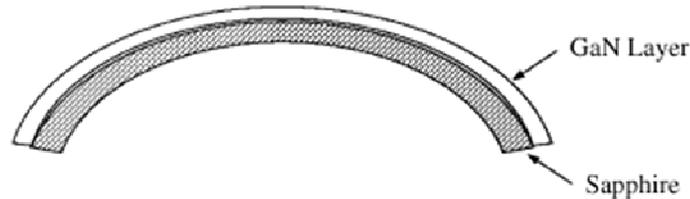


FIG4.39 GaN on sapphire

一般來說，在經過 LLO 之後所得到之獨立式氮化鎵厚膜反而都會有輕微向上彎曲(concave bowing)的情況，如圖 4.40 所示，厚膜彎曲的情形從向下變成向上(convex to concave)，一般猜測造成這種情況的原因是因為厚膜與基板間界面處產生的缺陷(Dislocation)，以及一些微小裂痕(micro-crack)造成界面處氮化鎵晶格的伸張(lattice expansion)，使得整個厚膜向上彎曲。此時在獨立式氮化鎵厚膜背面會有輕微的張應力存在。而目前為止許多有提到關於氮化鎵厚膜 LLO 後曲翹方向之文獻[16]、[17]、[29]、[33]，幾乎都是呈現向上彎曲的狀態(concave-bowing)。

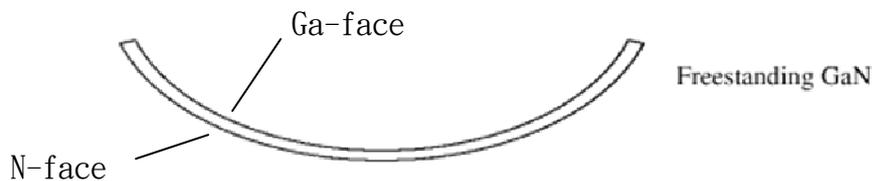


FIG4.40 Concave-Bowing Freestanding GaN

在本實驗中，我們經由調變氮化鎵厚膜之高溫層比例發現，當高溫層所佔到達一定比例，LLO 後會有不同的彎曲方向。當低溫層較多時，本實驗中樣品 LLO 後會呈 convex bowing，如圖 4.41 所示；而當高溫層較多時，會呈 concave bowing。觀察表 4.12 可以發現，不同高溫比例之樣品經 LLO

後其曲率會隨著高溫層比例的增加而跟著變小，從 H090309a、H090303a 到 H090506a，而 LLO 後彎曲方向也從 convex bowing 變成 concave bowing。從 XRD 半高寬值變小的趨勢來看也可以相映證。但發現隨著高溫層比例再次的變大，從 XRD 半高寬顯示出的彎曲程度反而變大，樣品 H090316a 因為 LLO 過程背面產生小裂痕造成曲率量測有誤差較實際來的小，XRD 搖擺曲線也產生出額外的小峰值，是故我們利用 Origin 軟體對各峰值做擬合 (fitting) 以求出個別的半高寬，如圖 4.42 所示，實際半寬約為 183 arcsec 反而較樣品 H090506a 之半寬大，顯示出實際上曲率反而變大了。表示隨著高溫層比例的增加，厚膜會越往 concave 方向彎曲，所以其曲率變大。

於是我們知道，高溫層比例的多寡會影響 LLO 後氮化鎵厚膜的曲翹方向以及大小。當厚膜高溫層比例小於或等於低溫層時，其 LLO 後會呈現 convex bowing，而當高溫層持續增加，會轉而呈 concave bowing 的翹曲方向。如表 4.13 所示，經由一般 LLO 後之 1.5 inch 獨立式氮化鎵厚膜也可證實。由於高溫層比例的不同，會有兩種不同的曲翹方向，是故理論上我們可以找到一個高溫層比例使得 LLO 後曲率呈無限小的情況。於是將高溫層比例與所對應之 LLO 後曲率作圖，假設 convex bowing 之曲率為負而 concave bowing 曲率為正，並且利用軟體對曲率趨勢圖做一階指數遞增擬合 (First Order Exponential Growth Fitting)，如圖 4.43 所示，其擬合結果如下：

$$y = y_0 + A1 * e^{(-x/t1)} ;$$

$$y_0 : -0.86252 ; A1 : 0.00045 ; t1 : 4.14986$$

$$y : \text{LLO Thick GaN 曲率}(m^{-1})$$

$$x : \text{高溫層佔厚膜整體成長時間比例}(\%)$$

於是我們可以算出，當高溫層比例為 31.37% 時，理想上其 LLO 後厚膜曲率會為零。(Temperature Ramping Layer 比例皆固定為 50%)

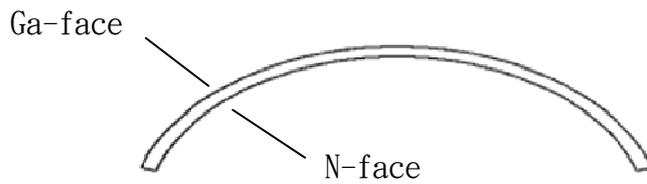


FIG4. 41 Convex-Bowing Freestanding GaN

樣品名稱	LLO 後曲率(m^{-1})	LLO 後 XRD(arcsec)	高溫層所佔比例(%)	LLO 後 Bowing 方向
H090309a	0.86	182	0	convex
H090303a	0.67	192	25.0	convex
H090506a	0.52	116	33.3	concave
H090316a	0.23	183	41.7	concave

表 4.12 不同高溫層比例成長之氮化鎵厚膜 LLO 後之曲率情況與 XRD 結果

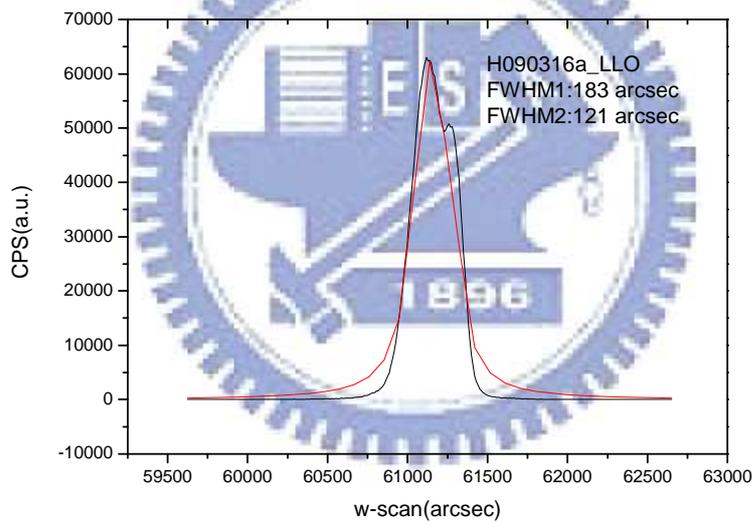


FIG4. 42 LLO 後 X 光繞射之搖擺曲線擬合結果

H090202a:(330um sapphire~210um) 30/60/20	convex
H090214a:(430um sapphire~220um) 30/60/20	convex
H090407a:(330um sapphire~170um) 20/50/20	convex
H090413a:(335um sapphire~190um) 20/60/30	concave
H090625a:(335um sapphire~210um) 20/60/40	concave

表 4.13 不同低溫層比例成長之 1.5 吋氮化鎵厚膜 LLO 後曲翹方向

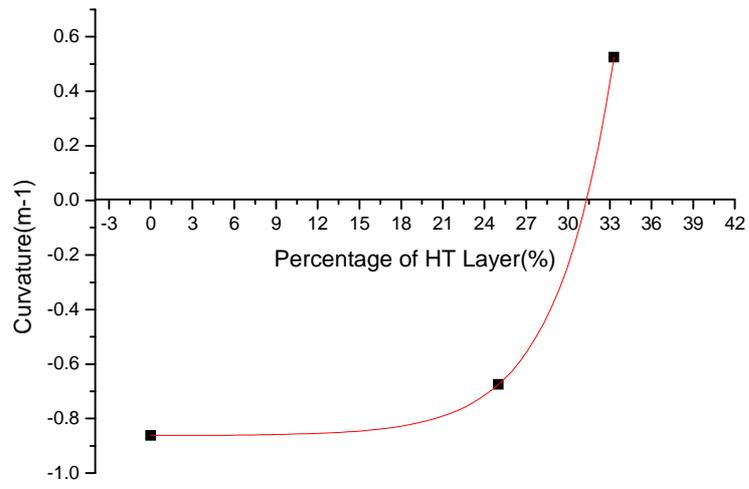


FIG4. 43 LLO 後曲率隨高溫層比例變化趨勢擬合圖



4-3 翹曲程度改善之探討

在利用雷射將氮化鎵厚膜剝離之後，雖然因為其過程應力的釋放，厚膜彎曲的程度大有改善，但還是會因為當初磊晶方式不同或是剝離過程造成之小裂痕(cracks)，厚膜還是會有不同程度方式之曲翹。而這種彎曲的情形，會造成後續送入 HVPE 在成長以及接著化學機械研磨 CMP 製程上的困難，就算將 GaN semi-bulk 成長至幾 mm 以上並利用精密切割的方式，將前後不平整的面切除，再拋光製成 GaN 基板。如果不能消除此彎曲現象再進行拋光，可能造成的結果是，所拋光出來的 GaN 基板在同一個拋光面上會存在有不同的 GaN 晶面，造成後續製程或成長元件應用上的影響。於是研究如何減小甚至消除 GaN semi-bulk 之彎曲情形顯的更為重要，也是本部分章節實驗研究的重點。我們利用乾式蝕刻、高溫熱退火以及 HVPE 再成長等方法來研究其對厚膜曲率之改善是否有所幫助。

4-3-1 ICP/RIE 蝕刻對曲率之影響

在本實驗中，利用反應式離子蝕刻(RIE)以及電感耦合電漿蝕刻(ICP)來轟擊獨立式氮化鎵厚膜背面(N-face)，藉以改善其曲翹情況。我們藉由改變轟擊時間的長短，來控制蝕刻之深度，並探討不同蝕刻深度對厚膜曲率之變化是否有所影響。

(a) RIE 蝕刻 GaN N-face

在此部分我們利用反應離子蝕刻對完整 1.2 inch 無裂痕之獨立式氮化鎵厚膜(樣品 H090328a)背面做整面無遮罩蝕刻轟擊，分別轟擊 15、45、75 mins，並利用此機台 GaN/SiO₂ 之蝕刻比:5mins:1 μ m/400nm，算出預計之蝕刻深度分別為:3 μ m、9 μ m、15 μ m。在每次蝕刻完成後，藉由球徑計量測其曲率是否有所變化，並在每次蝕刻前依序用鹽酸(Hydrochloric

Acid)與去離子水(DI Water)1:1 混合之溶液以及去離子水清洗，再用氮氣槍吹乾。接著配合 XRD 半高寬的量測驗證其曲率變化的正確性，表 4.14 為樣品經 RIE 蝕刻前後之曲率與量測結果，並將蝕刻時間與其對應之曲率作圖，如圖 4.44 所示。可以發現，厚膜經 15mins($\sim 3\mu\text{m}$)蝕刻後曲率明顯的有所改善，而再增加蝕刻至 45mins($\sim 9\mu\text{m}$)後，曲率改善開始趨向飽和，進一步蝕刻至 75mins($\sim 15\mu\text{m}$)其曲率則沒有再變化，顯示改善程度已呈飽和的狀態。觀察其 XRD 半高寬的變小，證明其曲率確實有所改善。

RIE etching depth/time($\mu\text{m}/\text{min}$)	曲率半徑(cm)	曲率(m^{-1})	XRD(0002) FWHM(arcsec)
0 (Before LLO)	26.17	3.821	443
0 (After LLO)	106.9	0.935	251
3 / 15	127.3	0.786	×
9 / 45	133.3	0.750	×
15 / 75	133.3	0.750	222

表 4.14 原 convex 樣品經不同 RIE 蝕刻時間前後氮化鎵厚膜曲率與量測結果

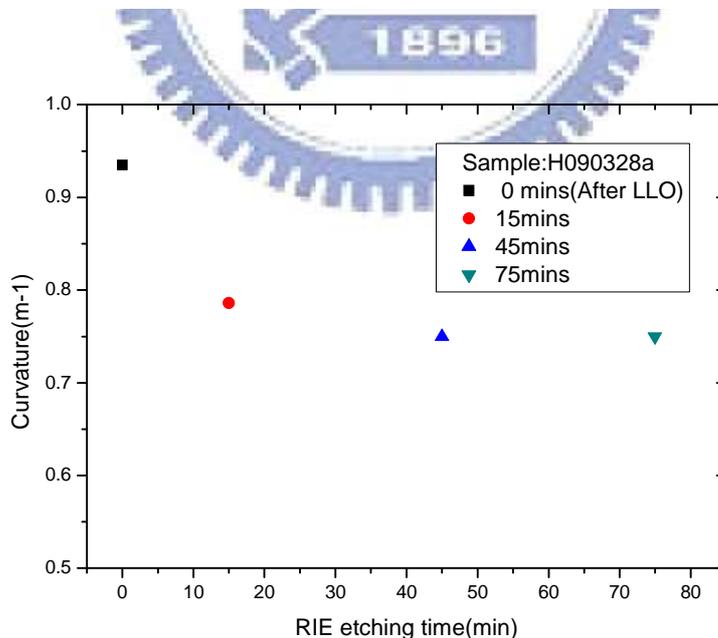


FIG. 4.44 不同 RIE 蝕刻時間與其曲率關係圖

(b) ICP 蝕刻 GaN N-face

此部分實驗我們利用電感耦合電漿蝕刻對 1.2 吋完整無裂痕之獨立式氮化鎵厚膜(樣品 H090303a)背面做整面無遮罩之直接蝕刻轟擊，分別作 7、21、35、49、63、77 mins，並利用機台 GaN/SiO₂ 之蝕刻比:3.5mins:1.4 μm /350nm，算出預計之蝕刻深度各約為:2.8 μm 、8.4 μm 、14 μm 、19.6 μm 、25.2 μm 、30.8 μm 。在每次蝕刻後便做清洗的動作，並觀察其曲率以及所對應之 XRD 半寬之變化關係。表 4.15 為樣品經 ICP 蝕刻前後的一些曲率與量測結果，並且將其蝕刻時間與對應之曲率作圖，見圖 4.45。發現到，隨著 ICP 蝕刻時間(深度)的增加，其所對應之曲率也會跟著變小，兩者幾乎是呈線性關係。而從蝕刻時間與 XRD 半寬之趨勢關係來看可作驗證，如圖 4.46 所示，ICP etching N-face 對於厚膜曲率之改善有著很大的作用，氮化鎵厚膜曲率會隨蝕刻深度一直減小，不像 RIE 蝕刻那樣，似乎沒有所謂改善的飽和極限。甚至發現，當蝕刻時間從 63mins 到 77mins 的過程曲率由正轉負，並對應到圖 4.46 之 XRD 半高寬值有一反曲點存在，代表了厚膜翹曲的方向從 convex bowing 變成 concave bowing (在此假設 concave 曲率為負;convex 曲率為正)，這顯示出 ICP 蝕刻對於厚膜曲率影響的重要程度。

ICP etching depth/time($\mu\text{m}/\text{min}$)	曲率半徑(cm)	曲率(m^{-1})	XRD(0002) FWHM(arcsec)
0 (Before LLO)	34.22	2.922	382
0 (After LLO)	148.2	0.675	192
2.8 / 7	166.7	0.600	×
8.4 / 21	222.2	0.450	×
14.0 / 35	266.7	0.375	163
19.2 / 49	444.4	0.225	117
25.2 / 63	1333	0.075	95
30.8 / 77	2666	- 0.038	97

表 4.15 原 convex 樣品經不同 ICP 蝕刻時間前後氮化鎵厚膜曲率與量測結果

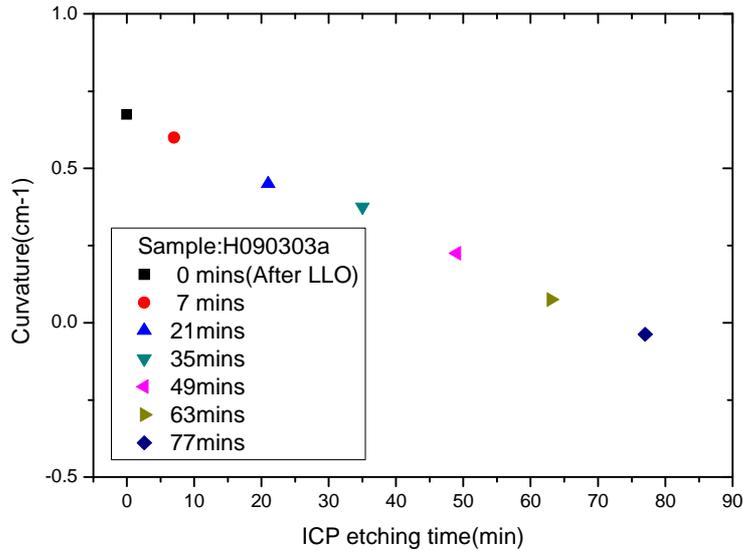


FIG4.45 不同 ICP 蝕刻時間與其曲率關係圖

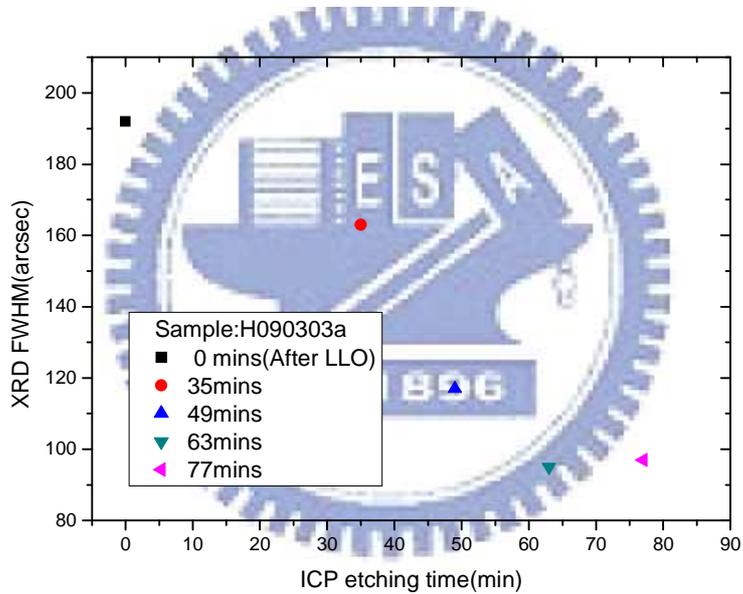


FIG4.46 不同 ICP 蝕刻時間與 XRD 半高寬關係圖

(C) ICP 與 RIE 蝕刻結果比較

比較 ICP 與 RIE 對獨立式氮化鎵厚膜曲率改善之結果，明顯的，ICP 的效果較為顯著，而為何兩種蝕刻方法對曲率影響有著如此大的差異，想必它們對於氮化鎵厚膜背面蝕刻上，其形貌或性質應該會有相當大的不同才對，於是利用掃描式電子顯微鏡(SEM)來觀察它們經背面蝕刻過後，在表面形貌上有什麼不同。見圖 4.47、48、49、50、51，分別為不同時間

ICP 或 RIE 蝕刻氮化鎵背面之俯視及剖面 SEM 圖。從圖 4.47、48 到 49，分別左邊為 ICP，右邊為 RIE 蝕刻結果，可以發現隨著蝕刻時間的增加，經 ICP 蝕刻後之氮化鎵 N-face 表面會有寬度約幾百奈米不等且均勻分布之針狀結構的形成，而蝕刻時間越久其高度(深度)越大。如圖 4.52 所示，猜測是因為此針狀結構的形成而導致氮化鎵厚膜背面應力的釋放，是故厚膜曲率得以改善。接著觀察右邊的圖，發現經 RIE 15mins 蝕刻後會有著高低不平的小丘陵結構出現，應該是導致 RIE 初步造成曲率有所改善的原因，但也有可能是，經 RIE 蝕刻後它將原本 GaN Template 約 $2\mu\text{m}$ 之 MOCVD GaN Buffer Layer 移除所致。持續再增加蝕刻時間至 45、75mins，其表面反而越趨於平緩，此便可對應 ICP etching 有助於持續改善厚膜曲率而 RIE 卻有其飽和極限之原因，從蝕刻產生之兩種全然不同的表面形貌結構可以看出端倪，圖 4.53 則為氮化鎵厚膜經 ICP 以及 RIE 蝕刻過後之實照。

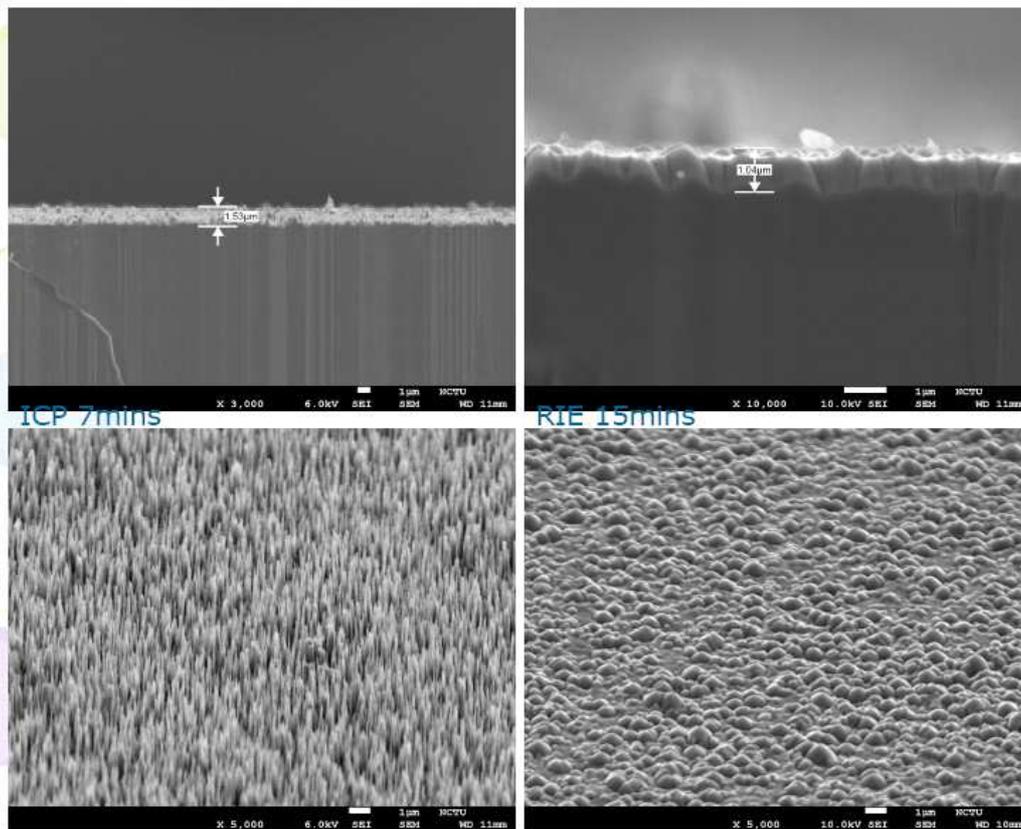


FIG4.47 ICP/RIE 一次蝕刻後，氮化鎵厚膜背面 SEM 剖面與 45° 俯視圖

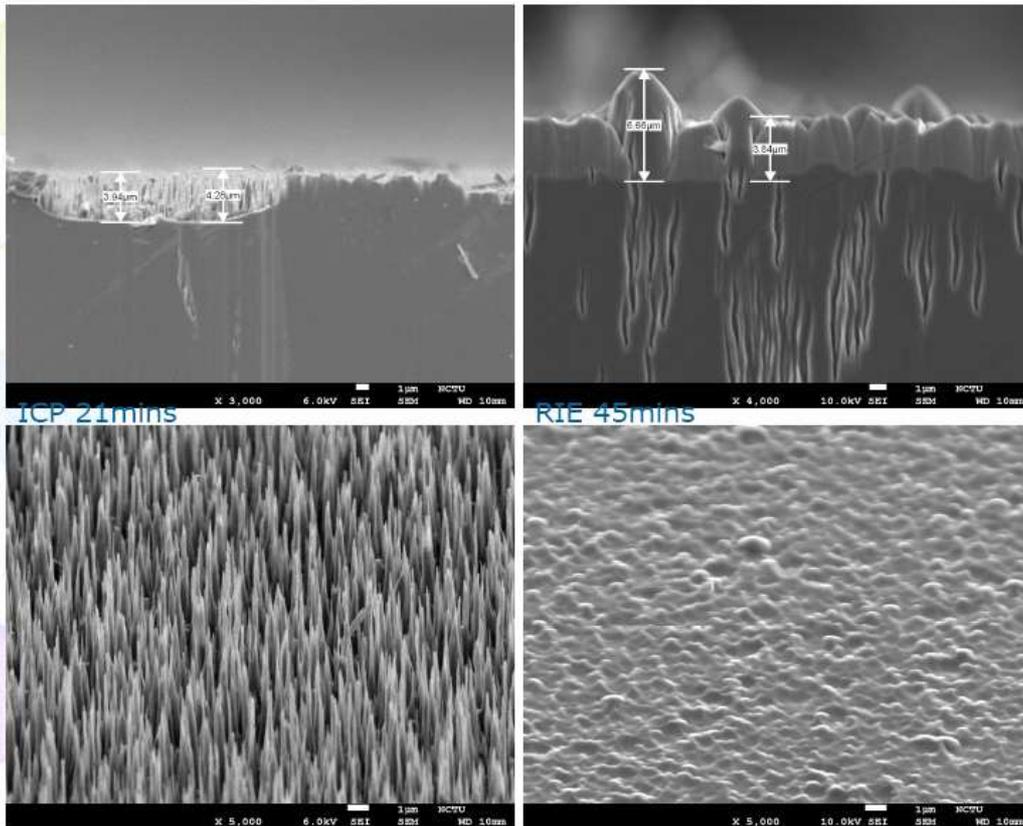


FIG4. 48 ICP/RIE 二次蝕刻後，氮化鎳厚膜背面 SEM 剖面與 45° 俯視圖

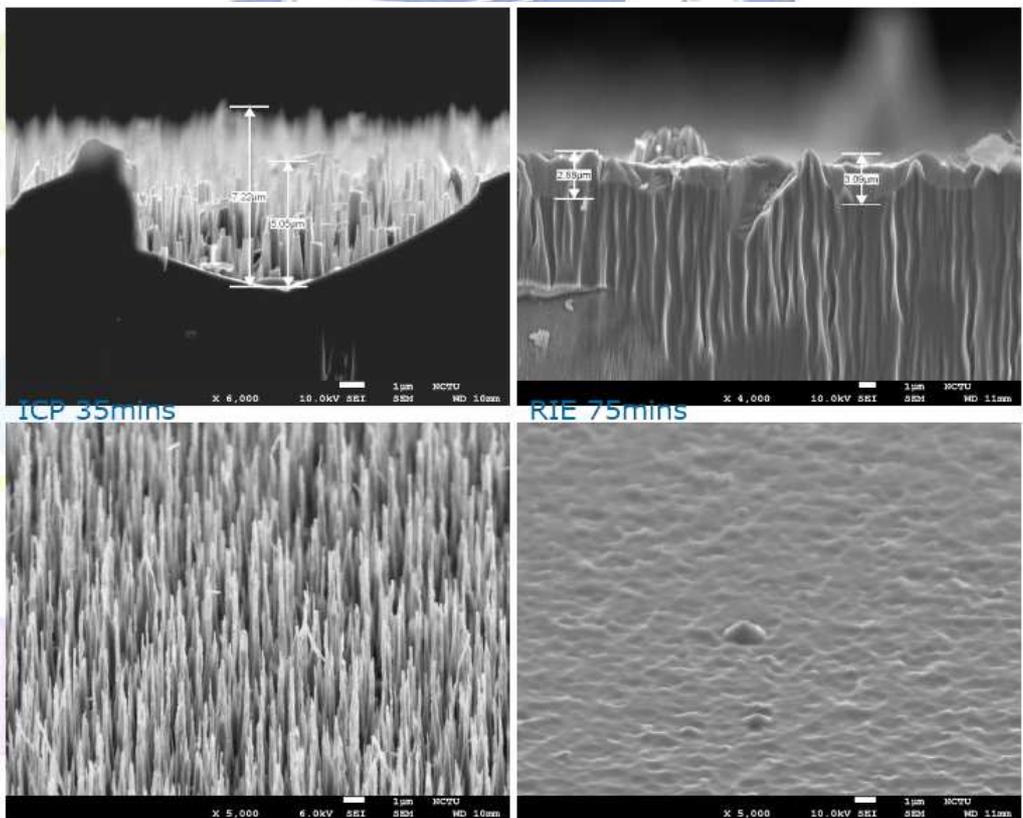


FIG4. 49 ICP/RIE 三次蝕刻後，氮化鎳厚膜背面 SEM 剖面與 45° 俯視圖

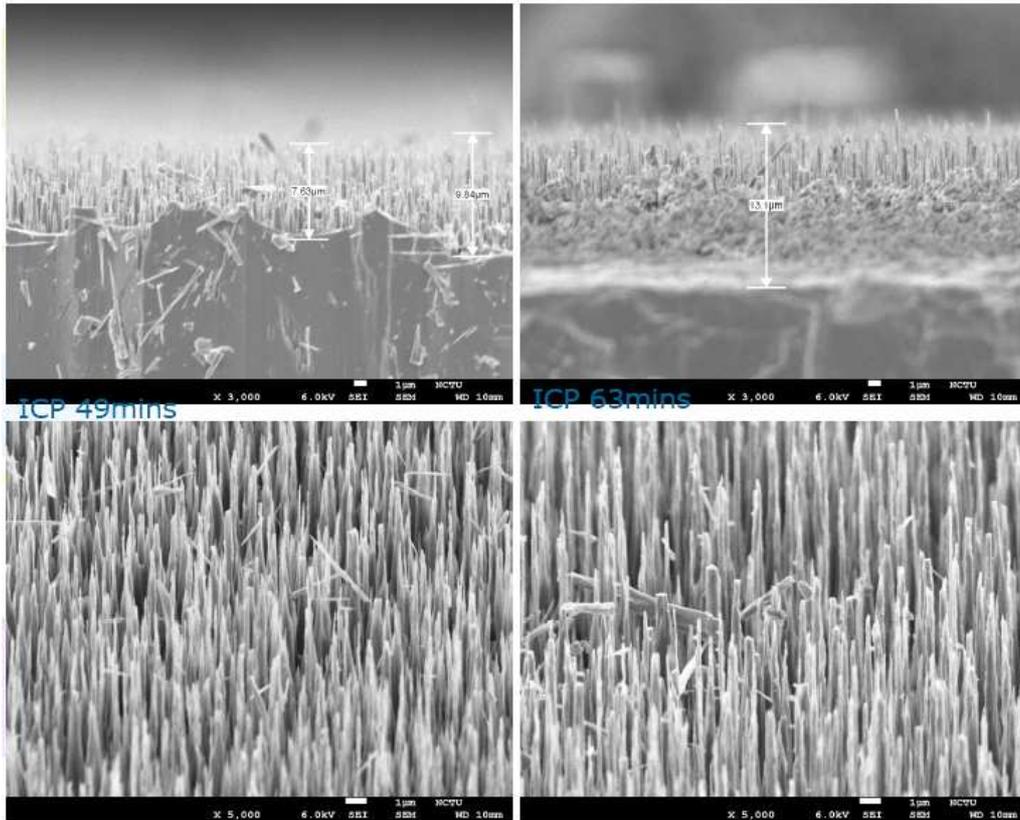


FIG4.50 ICP 四/五次蝕刻後，氮化鎂厚膜背面 SEM 剖面與 45° 俯視圖

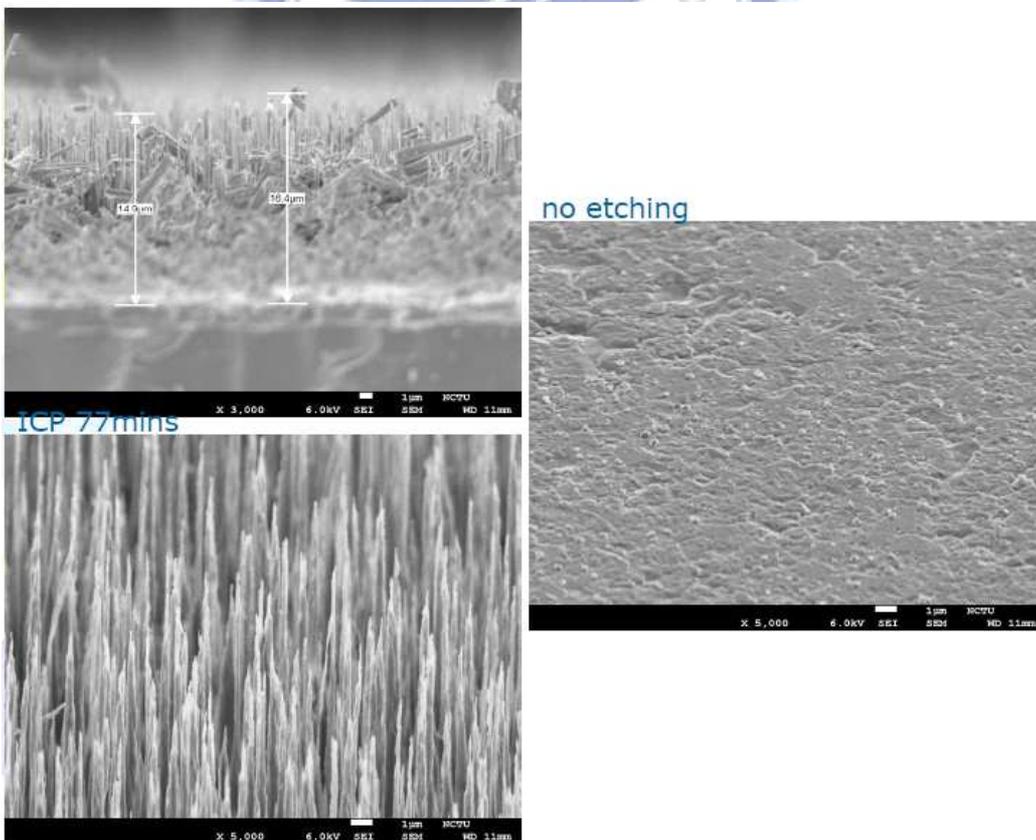


FIG4.51 ICP 六次/無 蝕刻後，氮化鎂厚膜背面 SEM 剖面與 45° 俯視圖

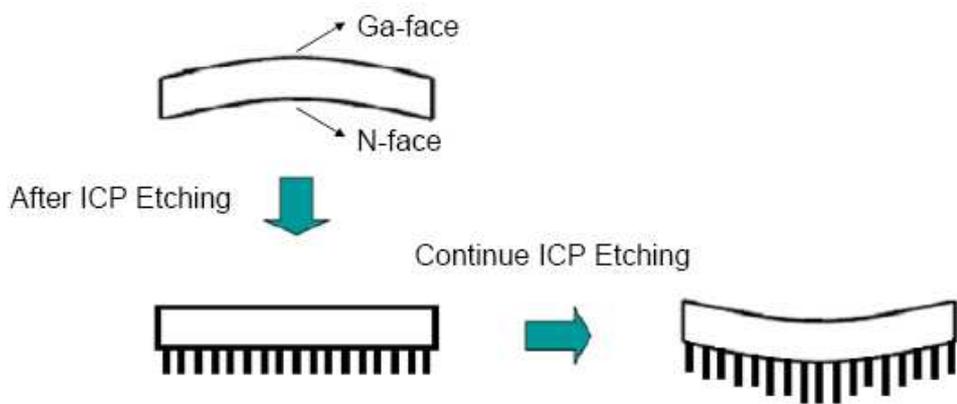


FIG4.52 ICP Etching GaN N-face 改善厚膜曲率示意圖



FIG4.53 經 ICP/RIE 蝕刻後之氮化鎵厚膜實照(左邊為 ICP;右邊為 RIE)

在樣品背面經 ICP 蝕刻之後，發現原本呈 convex-bowing 的樣品會隨著蝕刻時間的增加而越趨於平緩，甚至到最後變成 concave-bowing，表示此動作會造成厚膜背面應力釋放而呈現張應力的狀態，並且發現蝕刻時間越久，厚膜背面應力釋放越大並越往張應力方向移動，使得樣品會有往上彎(concave)的趨勢。如表 4.16 所示，其為樣品 H090303a 經不同時間蝕刻過後之背面 PL 主峰值之波長位置，可以發現蝕刻時間越久，其波長會

有明顯紅移的現象，顯示出其背面應力變化持續往張應力方向移動。圖 4.54 為 ICP 蝕刻前後之背面 PL 光譜圖，發現經 ICP 蝕刻過後不僅主峰波長有著紅移的現象，其黃能帶(Yellow Band)也會有大幅度的改善，一般認為在 LLO 過程會因熱作用而造成一些雜質在厚膜表面產生，亦或是一些缺陷導致 LLO 後黃能帶變大，而 ICP 蝕刻有助於 PL yellow band 之改善。

為了驗證此趨勢的存在，於是我們拿一片 LLO 後為 concave-bowing 之樣品(L090828a)將其背面同樣作 ICP 蝕刻的動作，實驗結果如表 4.17 所示，其曲率取其正反面曲率之平均值。可以發現，經蝕刻過後厚膜曲率會越來越大，顯示出原本 LLO 後向上彎曲的樣品經背面蝕刻後同樣會有朝 concave-bowing 之趨勢存在。圖 4.55 為樣品經 ICP 蝕刻後之正反面實照，圖 4.56 則為厚膜曲率隨 ICP 蝕刻時間變化之趨勢圖，確實其曲率有著隨著蝕刻時間增加而緩慢上升的趨勢，至於其變化程度不如圖 4.45 所示，則是因為樣品 L080828a 厚度達 $310\ \mu\text{m}$ ，而樣品 H090303a 只有 $230\ \mu\text{m}$ ，其厚度上的差距造成曲率變化程度上的不同。

ICP etching time(min)	0	7	21	35	49	63	77
背面 PL 主峰值波長(nm)	363.6	364.1	365.8	366.3	366.0	366.8	367.1

表 4.16 不同 ICP 蝕刻時間之背面 PL 峰值波長結果

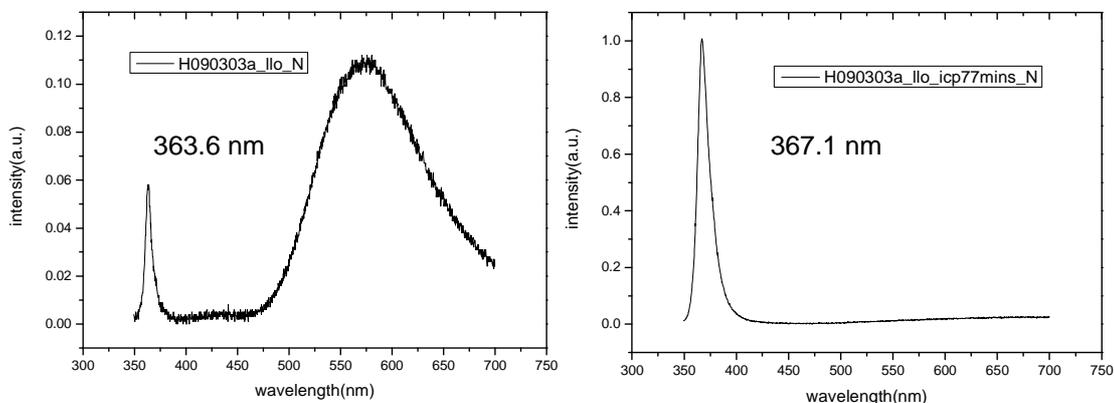


FIG4.54 ICP 蝕刻前與 ICP 蝕刻 77mins 後之背面 PL 光譜圖

ICP etching depth/time($\mu\text{m}/\text{min}$)	曲率半徑(cm)	曲率(m^{-1})	Bowing 方向
0 (Before LLO)	43.7/46	2.230	convex
0 (After LLO)	225.3/204.9	0.465	concave
2.8 / 7	214.6/195.9	0.487	concave
8.4 / 21	195.9/180.3	0.532	concave
14.0 / 35	180.3/166.9	0.576	concave
19.2 / 49	173.3/155.4	0.608	concave
25.2 / 63	155.4/140.8	0.675	concave
30.8 / 77	150.2/132.6	0.707	concave

表 4.17 原 concave 樣品經不同 ICP 蝕刻時間前後氮化鎵厚膜曲率量測結果

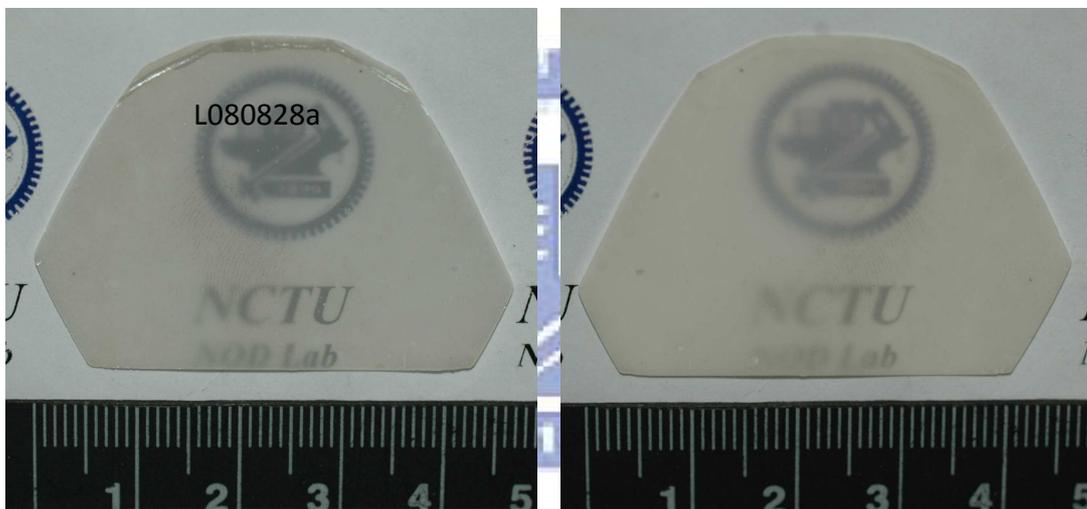


FIG4.55 樣品經 ICP 蝕刻後之正面背面實照

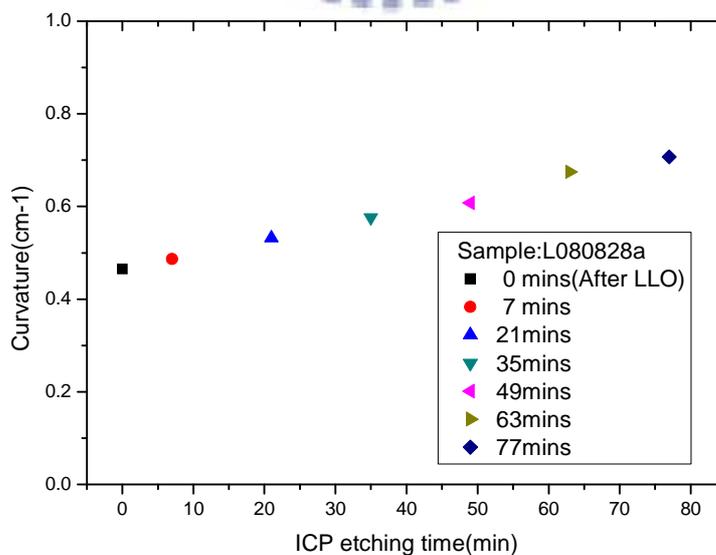


FIG4.56 不同 ICP 蝕刻時間與其曲率關係圖

為何經 ICP 與 RIE 蝕刻後，氮化鎵背面會有如此不同表面形貌結構？

相對於傳統式電漿蝕刻系統(RIE)垂直於電極板的離子加速路徑，高密度電漿蝕刻系統(ICP)中，電子受感應電場之影響而加速是環繞著感應磁力線而行，其運動方向與電極平行，在加速的過程中，離子撞擊到真空腔壁或晶片表面而造成能量損耗的機會相當的低，如此離子便可以週而復始的在腔內迴旋加速，增加粒子間的碰撞機率，因此其產生電漿的效能也提高許多，故蝕刻的速率也相對的升高。由於電漿產生的方式不同，高密度電漿蝕刻系統操作的壓力可低到 1 m-torr 的數量級，而傳統電漿蝕刻系統的操作壓力範圍則在 35 m-torr 以上。操作壓力與蝕刻粒子的平均自由路徑 (mean-free-path) 有著直接的關係：操作壓力高，蝕刻系統內的粒子密度就高，粒子移動時與其他粒子碰撞的機會隨之提高，相對的此粒子的平均自由路徑就會變短。當一個蝕刻離子往晶片方向加速時，碰撞到其他粒子的機會愈低，蝕刻角度會愈接近垂直，蝕刻的異向性跟著提高。所以相較於傳統式電漿蝕刻系統(RIE)，高密度電漿蝕刻系統(ICP)不論在蝕刻速率、電漿效能、蝕刻異向性等方面，都較為出色。這就是為什麼經 ICP 蝕刻後會產生針狀般結構，且深度會越來越深，而經 RIE 蝕刻後表面卻會趨於平坦的原因，以致於兩者在改善厚膜曲率效果方面上有著如此大的差異。

4-3-2 升降溫與高溫熱退火對曲率之影響

經 LLO 後雖然因過程應力釋放，厚膜彎曲的程度大有改善，但是其剝離下來之獨立式氮化鎵厚膜還是會有一些殘留的應力存在，厚膜還是有著一定的彎曲程度。如果要進一步製造氮化鎵基板必須送入 HVPE 做再成長

(Regrowth)，但是由於厚膜還有一定的殘留應力，導致樣品往往在升溫過程即產生裂痕或炸裂。圖 4.57 與 4.58 為利用 HVPE 在 1.5 inch semi-bulk GaN substrate 上再成長 1.2 inch GaN 前後之照片，左為 LLO 後 Regrowth 前樣品實照，右為 Regrowth 後樣品照。在圖 4.57 中，顯示出其升溫過程便造成裂痕然後再接著成長上去，雖然結果是再成長上去了，但是原本產生的那道裂痕依舊存在，無法再利用側向成長接平且裂痕一路延伸至表面，此會造成我們之後製程上的困難。而圖 4.58 中，則顯示出樣品在升溫過程即迸裂的現象，於是生長過程中氣流會從崩裂的空隙流到樣品的背面導致成長上的一些缺陷產生，更別談再成長一片完整的樣品。由於上面這幾個實驗升溫的過程採直接升溫方式，升溫速率遠快於我們一般降溫速率，所以我們會猜想是不是因為升溫過程溫度變化太快造成應力釋放不及而產生裂痕，並探討在升降溫的過程是否會導致一些應力的釋放，而造成升降溫後厚膜曲率上的變化，於是我們做了下列實驗並討論之。

首先為了能觀察升溫過程中有無什麼變化，我們先在 LLO 系統之加熱爐中作此實驗，如圖 3.9 所示，加熱過程可藉由上方透明之石英上蓋做直接觀察，加熱爐為半密閉空間，其過程通入氮氣(流量約 3.78slm)以抑制氮化鎵在高溫下熱解，並在升降溫過程前後測量其曲率是否有所變化，結果如表 4.18 所示，而圖 4.59 為升降溫前後之樣品實照。左為升降溫前，右為升降溫後，樣品表面由肉眼看來似乎無明顯變化且無額外裂痕產生，前後曲率量測也無任何變化。而在實驗過程中可以發現，我們特意在升到最高溫度 950°C 後並停留 30 分鐘，此部分的用意是在做高溫熱退火(High Temperature Annealing)的動作，因為文獻[30][31]提到，T. Paskova 與 D. Hommel 等人實驗發現，經由 HVPE 高溫熱退火有助於改善獨立式氮化鎵厚膜之曲率，且溫度越高效果越好，其溫度變化範圍為:1150-1450°C，壓力則固定處於 10kbars 之高壓環境下。



FIG4. 57 HVPE 再成長前後樣品實照-升溫過程產生裂痕



FIG4. 58 HVPE 再成長前後樣品實照-升溫過程即迸裂

升降溫參數如下：

升溫：

室溫(RT)~950°C : 3 hrs(升溫時間) - 5°C/min(升溫速率)

950°C - wait 30mins

降溫：

950~500°C : 1.5 hrs(降溫時間) - 5°C/min(降溫速率)

500°C 以下自然降溫

1.5 inch (~190um)	曲率半徑(cm)	曲率(m ⁻¹)	Bowing 方向
升降溫前(H090407a)	321.9/321.9	0.311	convex
升降溫後(RT-950°C)	321.9/321.9	0.311	convex

表 4.18 升降溫前後之曲率變化情況

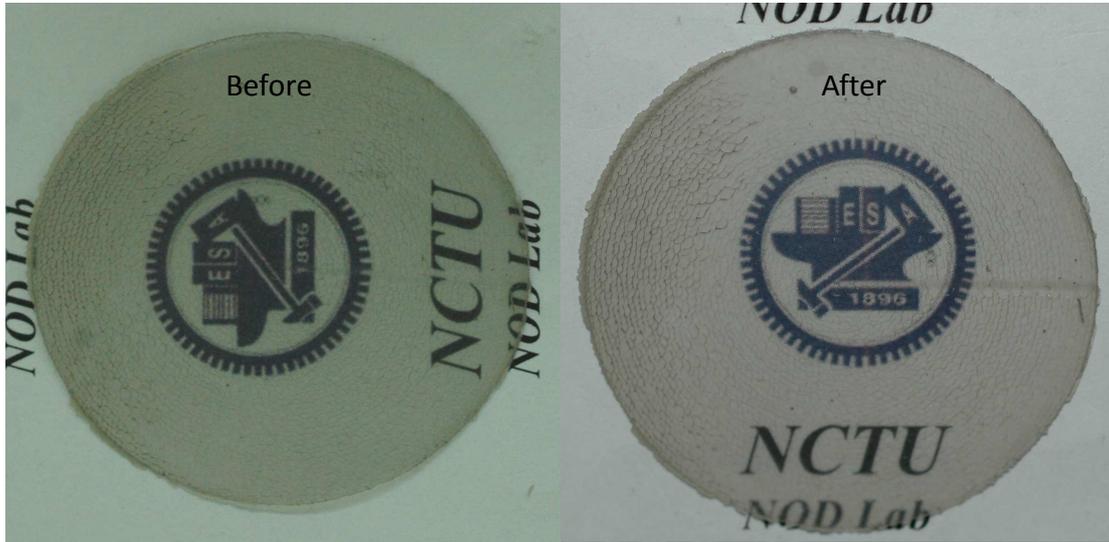


FIG4.59 升降溫前後樣品實照

實驗結果發現，經過升降溫以及 950°C 熱退火 30min 後，對厚膜之曲率並無明顯的影響，猜測可能溫度不夠高故能量不足以讓缺陷重新排列，或應力重新分布釋放。於是我們將同一片樣品置入 HVPE 機台作升降溫以及高溫熱退火的實驗，將熱退火溫度提高至 1100°C 並停留 30mins，升降溫速率同樣固定在 5°C/min，各氣體流量如表 4.19 所示，表 4.20 為實驗之結果，圖 4.60 則為升降溫前後樣品實照。結果發現，經 HVPE 高溫熱退火過後對其曲率也明顯無改善作用，由於本實驗 HVPE 機台爐管是由石英材質所製，其熔點約為 1250°C 左右，為了顧及實驗安全所以通常最高只會升到 1100°C 無法再高，猜想可能是熱退火溫度尚未達到其改善需要之能量所致，另外因為文獻中所採用之熱退火壓力達 10kbars，此為相當高壓之環境，與我們實驗之壓力環境相去甚遠，故也有可能是因此關係造成實驗效果不如我們預期。但可以發現，在我們調整升降溫速率後，便不會有升降溫過程之裂痕及迸裂現象的產生，如圖 4.60 所示，右圖是因為升

降溫過程之高溫環境導致部分熱解因而造成一些表面形貌上的不同。

外管			下管			下管										
N2	5	slm	H2	0.3	slm	NH3	1.5	slm								
上管			下管			前管			上管							
H2	0.3	slm	N2	0.3	slm	N2	60	sccm	--	--	sccm					
						上管			下管							
						N2	0.3	slm	--	--	sccm	500~950	500~1100°C	500~850	933.1	mbar

外管			下管			下管										
N2	7	slm	H2	0.3	slm	NH3	2.5	slm								
上管			下管			前管			上管							
H2	1.4	slm	N2	0.3	slm	N2	60	sccm	--	--	sccm					
						上管			下管							
						N2	1.4	slm	--	--	sccm	950	1100°C	850	933.1	mbar

表 4.19 HVPE 升降溫以及熱退火過程氣體流量表

1.5 inch (~190um)	曲率半徑(cm)	曲率(m ⁻¹)	Bowing 方向
升降溫前(H090407a)	321.9/321.9	0.311	convex
升降溫後(RT-950°C)	321.9/321.9	0.311	convex

表 4.20 HVPE 升降溫熱退火前後曲率變化情況

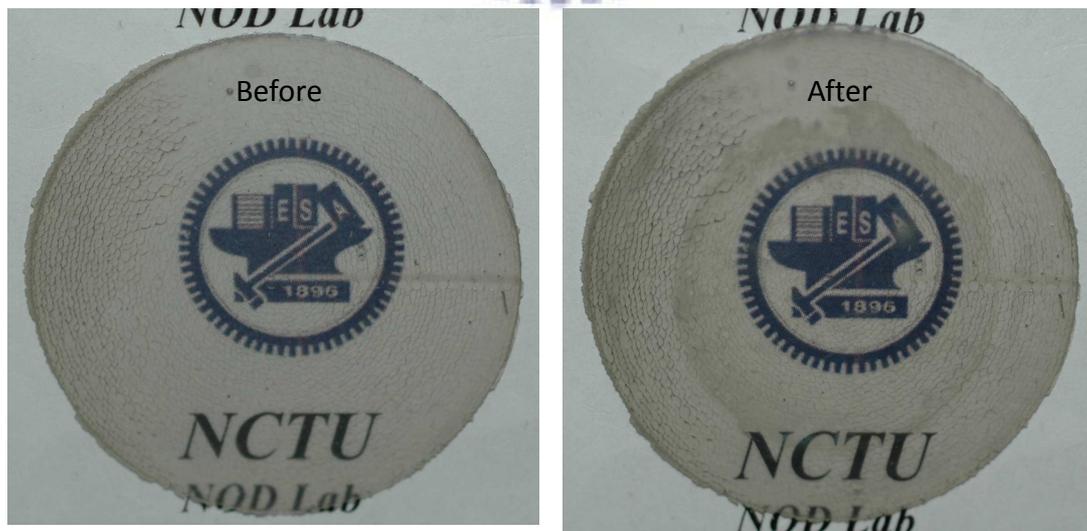


FIG4.60 升降溫熱退火前後樣品實照

4-3-3 HVPE 正面及背面再成長對曲率之影響

本部份實驗我們將 LLO 完之獨立式氮化鎵厚膜送入 HVPE 機台作再成長，分別不同翹曲方向之樣品對其正面(Ga-face)或背面(N-face)作再成長的動作，並討論對其曲率變化之影響。

(a) Regrowth Ga-face

在此我們將一片經 RIE 蝕刻背面過後之樣品送入 HVPE 作再成長，配合 RIE 蝕刻的動作觀察對於氮化鎵厚膜再成長是否有所幫助。

磊晶成長參數設定如下：

磊晶壓力:700 torr ; 磊晶溫度:1050°C

五三比(V/III ratio)=43 ; 磊晶成長時間:2hrs

載流氣體:氫氣 ; 各管氣體流量參數如表4.21所示

此部份 HVPE 再成長與前面 4-1 節在藍寶石基板上成長氮化鎵厚膜，於磊晶成長參數上主要有兩個地方不同，第一部分是在成長之前作高溫熱退火的動作，並在 1050°C 以及氫氣與氮氣混合之載體環境下完成，此熱退火動作帶有一些蝕刻表面的作用，可以去除掉 LLO 過程中因熱作用造成的一些帶有雜質之表面損害層(damage layer)，也因為蝕刻造成表面的一些規則分佈且高低起伏之結構產生，而導致一些應力上的釋放，甚至可以降低缺陷密度。第二部份則是載體氣體從氮氫混合變成純氫環境，因為文獻[32]提到，一般 HVPE 在氫氣環境下會傾向於 2D 成長，是故較有利於側向成長將缺陷接平，且一般氫氣環境成長下品質較好表面會較亮，以上是為做這兩部份變動上的主要原因。而其他像磊晶溫度採取 1050°C，其是為較容易銜接下面原本成長之 1050°C 高溫層的緣故。而五三比也稍微提高至 43，則是為了增加氮原子之來源以利於提高與鎵原子之反應率。此外，在成長前升溫過程之升溫速率固定為 5°C/min，以避免樣品在升溫過程因溫度變化太快而迸裂。

H090525a(原 H090328a)	曲率半徑(cm)	曲率(m ⁻¹)	Bowing 方向
Before	133/133	0.75	convex
After	46.0/44.5	2.21	concave

表 4.22 HVPE 正面再成長前後之曲率變化情況



FIG4. 62 Regrowth 後 normaski 光學顯微鏡圖(對中間聚焦~成長中 crack)

(b) Regrowth N-face

我們將 LLO 後之樣品作背面 HVPE 再成長，並分別對原為 convex 與 concave-bowing 之樣品作比較，討論其曲率經再成長前後之變化情形。

在此磊晶成長參數設定如下：

磊晶壓力:700 torr ; 磊晶溫度:950~1050°C

五三比(V/III ratio)=30.8 ; 磊晶成長時間:30mins

載流氣體:氮氣/氫氣混合(1:1) ; 各氣體流量參數如表4.23所示

於此在磊晶參數上稍作調變，與 Regrowth Ga-face 相比，將五三比

略微調降，載流氣體改成氮氣與氫氣混合，目的是為了將成長速率壓下來，使得背面較為粗糙的表面與較大之缺陷能夠得以填平。雖然一般來說氫氣環境下較偏向 2D 成長，氮氣環境偏向 3D 成長，但是在我們自己實驗經驗中，本機台在氫氣環境下其成長速率較來的快，是故兩者取其平衡，我們選用氮氣與氫氣混合來作為磊晶成長之氣體環境，並且升溫速率皆設為 5°C/min，磊晶成長之前在 1100°C 與 H₂/NH₃ 載氣環境下作高溫熱退火的動作，磊晶則採取(950~1050°C)溫度隨時間緩升成長 30mins。

外管			下管			下管										
N2	7	slm	H2	0.55	slm	NH3	2.0	slm								
上管			下管			前管			上管							
H2	1.4	slm	N2	0.55	slm	N2	60	sccm	HCl	65	sccm				933.1 mbar	
						上管			下管							
						N2	1.4	slm	HCl	--	sccm					
												950	950~1050°C	850		

表 4.23 HVPE 氮化鎵厚膜背面再成長之氣體流量表

比較樣品 H090506a(concave)與 H090309a(convex)其經 HVPE N-face Regrowth 後之曲率變化，結果如表 4.24 所示，可以發現經過背面在成長之後，原本呈 concave-bowing 會變成 convex-bowing，而原本為 convex bowing 還是呈 convex-bowing 的狀態。這顯示出，經背面再成長過後，厚而朝下彎曲的則會越彎曲。由樣品 H090610a 可知，經再成長過後其曲率從 0.86 增加至 1.5 m⁻¹，XRD 半高寬值也從 182 變為 232 arcsec，如圖 4.66 所示，顯示出背面再成長後確實會有朝向 convex-bowing 的現象產生。而從(a)部分實驗我們可以知道，如果是經正面再成長過後，厚膜曲翹方向則會有呈向上(concave)之趨勢，恰與背面再成長結果相反。圖 4.63 為樣品 H090506a 經背面再成長前後實照，可以發現在成長中曲翹方向從向上

轉為向下彎曲的過程，樣品因為折凹的力量無法完全釋放而導致表面裂痕的產生，於此便顯示出，有無先經蝕刻背面釋放應力後再送入成長的動作之重要性。而圖 4.64 則為樣品 H090309a 經背面再成長前後實照。

H090603a (原 H090506a)	曲率半徑(cm)	曲率(m^{-1})	Bowing 方向	XRD FWHM (002) (arcsec)
Before	190.5/190.5	0.52	concave	116
After	333.3/333.3	0.3	convex	241
H090610a (原 H090309a)	曲率半徑 (cm)	曲率(m^{-1})	Bowing 方向	XRD FWHM (002) (arcsec)
Before	121.2/111.1	0.86	convex	182
After	66.67/66.67	1.5	convex	232

表 4.24 HVPE 背面再成長前後之曲率變化情況

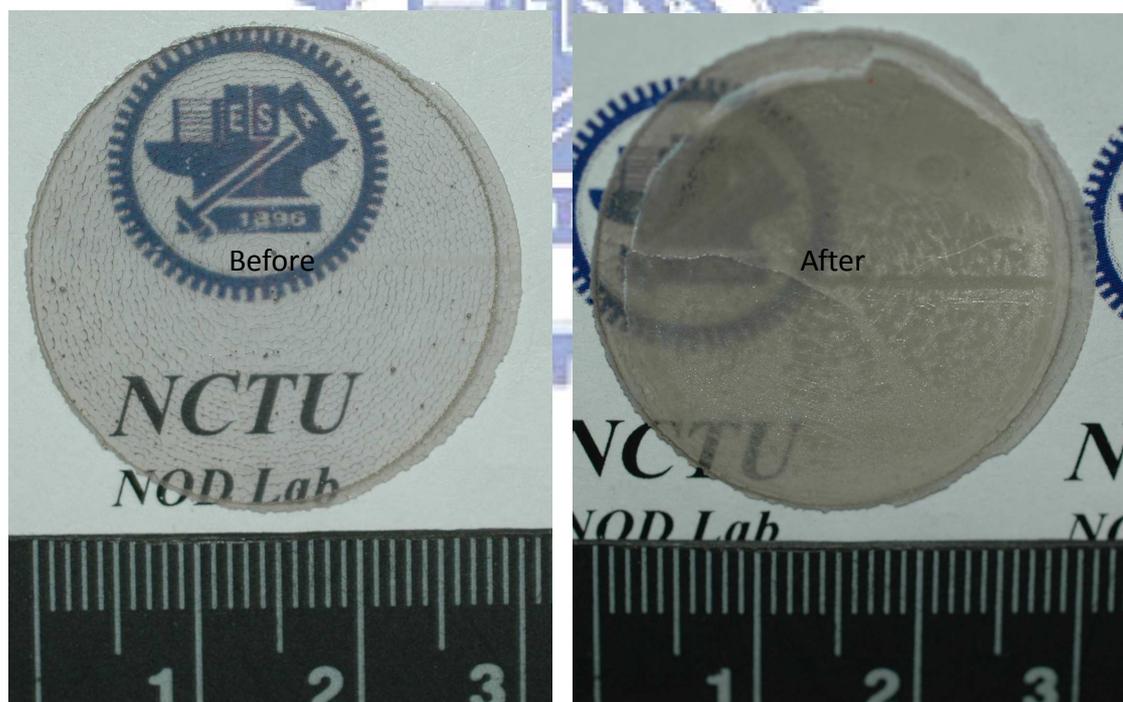


FIG4.63 原 concave-bowing 樣品經 Regrowth N-face 前後實照

歸納(a)(b)兩部份實驗，我們可以得到一些結論：(1)對厚膜正面作再成長後，其曲翹方向會有朝 concave-bowing 之趨勢。(2)對厚膜背面作再

成長後，其曲翹方向則會有朝 convex-bowing 之趨勢。(3)於再成長之前，對厚膜背面或正面作乾式蝕刻的動作，有助於成長中之應力釋放避免裂痕產生，得以完整的在獨立式氮化鎵厚膜上完成再成長之動作。

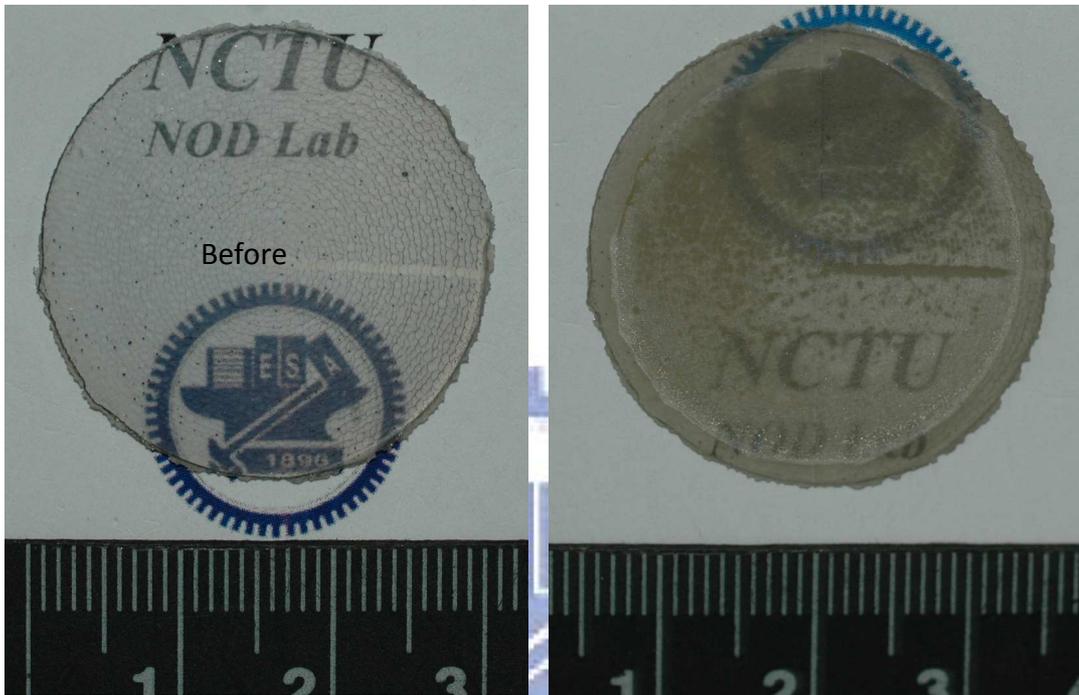


FIG4. 64 原 convex-bowing 樣品經 Regrowth N-face 前後實照

何以對正面或背面作再成長會有兩種全然不同之曲翹方向趨勢，這裡可與 4-2-3 小節所討論” LLO 後厚膜曲翹方向” 稍做連結，我們知道隨著磊晶成長之高溫層所佔比例增加，其 LLO 後彎曲方向有朝 concave-bowing 之趨勢存在，於是可以推測，高溫層對於獨立式厚膜曲翹方向有著相當程度之主導作用。推測是因為，我們成長氮化鎵厚膜會發現，當高溫層比例越高其產生之壓應力會越大，於是會有一股往內壓之力道，造成厚膜會有朝成長方向內彎的情形。所以如果對正面(Ga-face)作再成長的動作，厚膜會有朝 concave-bowing 彎曲的情形，相反的，如果是對背面(N-face)再成長，則會有朝 convex-bowing 的情形。如圖 4. 65 所示，相較之下可以發現，直接在基板上全部成長高溫層之樣品，其壓應力(E2 mode > 567)程度確實比有成長低溫層之 Ramping 樣品大了許多。

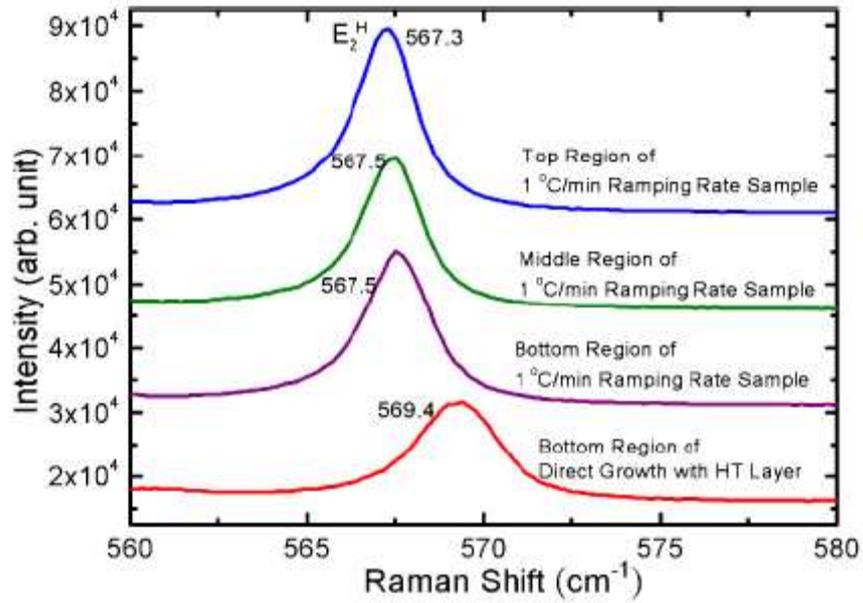


FIG4. 65 直接成長高溫層與含低溫層樣品之側面拉曼光譜比較圖[34]

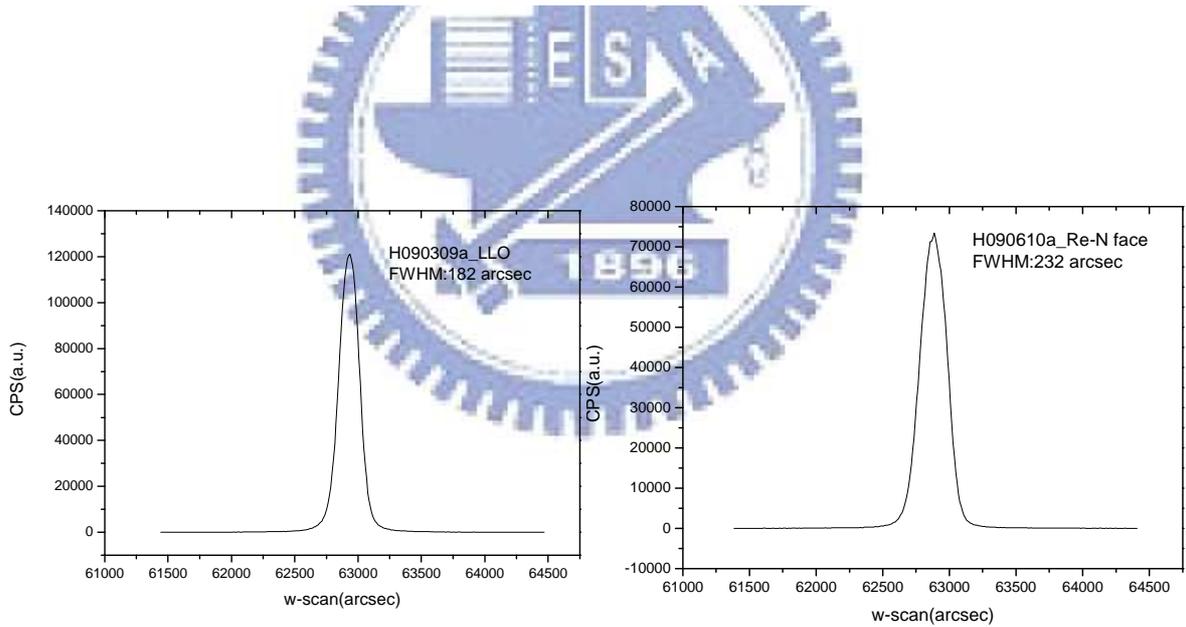


FIG4. 66 Regrowth N-face 前後 X 光繞射之搖擺曲線結果

第五章 結論

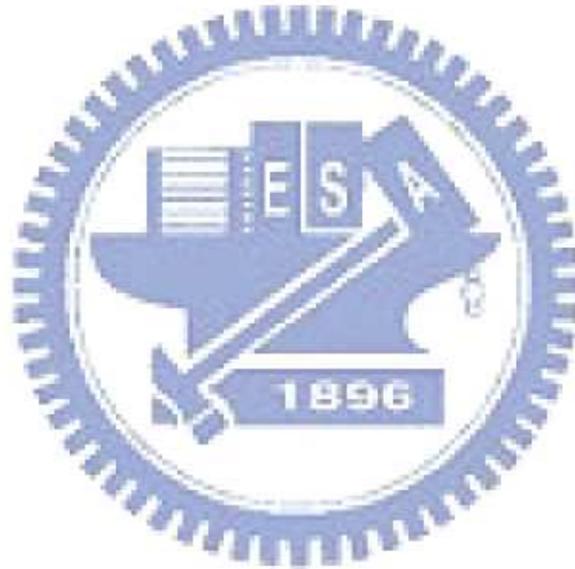
本論文著重於氮化鎵厚膜曲翹現象之探討，主要分為 LLO 前、LLO 後之曲率變化與其改善方法這三部份。經由參數上的調變，我們可以知道到氮化鎵厚膜在異質基板上磊晶成長其曲率變化的特性，接著藉由雷射剝離技術將其與基板分離，更進一步了解不同參數成長之獨立式氮化鎵厚膜其曲率程度或彎曲方向上的趨勢特性，最後我們可以經由乾式蝕刻或 HVPE 再成長等方法，進一步有效率的改善獨立式氮化鎵厚膜彎曲拱起之情形，這使得我們可以進一步的朝製造大面積氮化鎵基板的方向上邁進。

在異質基板磊晶方面，經實驗得知，當成長厚膜厚度越大其曲率會越大，但由於雷射剝離有著約 $200\ \mu\text{m}$ 之最低厚度上的限制，而我們又發現當原生基板厚度越大其曲率會越小，但如果基板厚度太厚又會降低剝離之成功率，於是歸納得到，在約 $430\ \mu\text{m}$ 基板上成長約 $200\ \mu\text{m}$ 之氮化鎵厚膜會有較小之曲率呈現，且有利於我們初步成長氮化鎵厚膜並可成功的將其從基板上分離。也發現，隨著高溫層所佔比例越高，其曲率會越大。

在獨立式氮化鎵厚膜方面，我們發現經 LLO 過後，厚膜曲率皆會有明顯的改善。並發現隨著原生基板厚度越大，其 LLO 後之厚膜曲率越小，與 LLO 前呈相同趨勢。更重要的是，當厚膜中低溫層比例較多時，厚膜經 LLO 後之曲翹方向會呈現 convex-bowing 的狀態，而當高溫層較多時，則會呈 concave-bowing 的狀態。簡單來說，隨著高溫層比例的增加，經 LLO 後之厚膜會朝 concave-bowing 的方向彎曲。由於不同之高溫層比例會導致不同的彎曲方向，是故經由實驗的數據我們可以推算，理想上當厚膜高溫層比例占整體成長時間的 31.37% 時，其曲率會趨近於零，小於此比例其彎

曲方向會呈 convex-bowing，大於則會呈現 concave-bowing 的狀態。

在曲翹程度改善方面，我們利用 ICP 蝕刻背面的方式，成功且有效率的將原本 convex-bowing 之樣品其曲率從 0.675 減至 0.038 m^{-1} ，而 XRD 半寬也從 192 降至 97 arcsec ，幾乎完全的消除因彎曲造成之效應。另外將樣品經 HVPE 正反面再成長發現，當對正面作再成長的動作時，厚膜會朝 concave-bowing 的方向彎曲，相反的，對背面作再成長的動作，則會朝 concave-bowing 的方向。利用此現象我們可以配合乾式蝕刻，在適當調整下，便可改善厚膜在不同方向與曲翹程度上之彎曲拱起的現象。



参考文献

- [1]. J. I. Pankove, "Gallium Nitride (GaN) I" (Academic press, San Diego, 1998)
- [2]. H. G. Grimmeiss and H. Koelmans, Phys. Rev. A 14, 264 (1959)
- [3]. H. P. Maraska, D. A. Stevenson, J. I. Pankove " Violet luminescence of Mg-doped GaN" Appl. Phys. Lett. 22. 303 (1973)
- [4]. 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. Phys. Lett. 42, 427 (1983).
- [5]. 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).
- [6]. H. Amano et al. "P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)" Jpn. J. Appl. Phys. 28, L2112 (1989).
- [7]. S. Nakamura, "GaN Growth Using GaN Buffer Layer" Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1705 (1991).
- [8]. S. Nakamura et al. "Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films" Jpn. J. Appl. Phys. 31, L139 (1992).
- [9]. H. Maruka et al. "The preparation and properties of Vapor-deposited single-crystalline GaN" Applied Physics Letters Vol. 15, pp. 327~329(1969).
- [10]. J. Bohandy et al. "Metal deposition from a supported metal film using an excimer laser," Appl. Phys. Lett., vol. 60, no. 4, pp. 1538-1539 (1986).

- [11]. W. S. WONG, A. B. WENGROW, Y. CHO, A. SALLEO . J. QUITORIANO, N. W. CHEUNG, and T. SANDS “ Integration of GaN Thin Films with Dissimilar Substrate Materials by Pd-In Metal Bonding and Laser Lift off” p. 9~p. 13 Journal of EL. MAT. Vol. No. 12. (1999)
- [12]. T. Sands, W. S. Wong and N. W. Cheung “ LASER LIFT OFF GALLIUM NITRIDE FROM SAPPHIRE SUBSTRATES” Final Report (1999) MICRO Project 98~133
- [13]. T. Detchprohm, H. Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, J. Cryst. Growth 128, 384 (1993)
- [14]. C. R. Miskys et al. “Freestanding GaN-substrates and devices” phys. stat. sol. (c) 0, No. 6, 1627 – 1650 (2003)
- [15]. Takehiro Yoshida , Yuichi Oshima, “Fabrication of 3-in GaN substrates by hydride vapor phase epitaxy using void-assisted separation method” J. Cryst. Growth Volume 310, Issue 1, Pages 5–7, (2008)
- [16]. Ch. Hennig, E. Richter, “Freestanding 2-in GaN layers using lateral overgrowth with HVPE” Journal of Crystal Growth, Volume 310, Issue 5, Pages 911–915, (2008)
- [17]. D. Gogova, H. Larsson, “High-Quality 2’ Bulk-Like Free-Standing GaN Grown by Hydride Vapour Phase Epitaxy on a Si-doped Metal Organic Vapour Phase Epitaxial GaN Template with an Ultra Low Dislocation Density” Jpn. J. Appl. Phys. 44 pp. 1181–1185 (2005)
- [18]. Michael K. Kelly, Robert P. Vaudo “Large Free-Standing GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy and Laser-Induced Lift off” Jpn. J. Appl. Phys. 38 pp. L217–L219 (1999)
- [19]. William T. Silvast ,” Laser Fundamentals” , the Press Syndicate of the University of Cambridge , New York (1996)
- [20]. Willes H. Weber, Roberto Merlin, “Raman Scattering in Materials Science” (2000)

- [21]. K. Hiramatsu, T. Detchprohm, I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, No. 4, 1528 (1993)
- [22]. G. H. Olsen and M. Ettenberg, J. Appl. Phys. 48, 2543 (1977)
- [23]. T. Paskova, L. Becker, T. Bottcher, and D. Hommel, J. Appl. Phys. 102, 123507 (2007)
- [24]. C. Kisielowski, J. Krüger, S. Ruvimov, T. Suski, J. W. Ager III, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E. R. Weber, "Strain-related phenomena in GaN 63 thin films", Phys. Rev. B, 54, pp. 17745-17753, (1996)
- [25]. Piotr Perlin, Claude Jauberthie-Carillon, Jean Paul Itie, Alfonso San Miguel, Izabella Grzegory, Alain Polian, "Raman scattering and x-ray-absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure, Phys. Rev. B, 45, pp. 83 - 89, (1992)
- [26]. A. Kasic, D. Gogova, H. Larsson, C. Hemmingsson, I. Ivanov, B. Monemar, C. Bundesmann, M. Schubert, "Micro-Raman scattering profiling studies on HVPE-grown free-standing GaN", Phys. Stat. Sol. (a), 201, pp. 2773 - 2776, (2004)
- [27]. A. Kaschner, A. Hoffmann, C. Thomsen, F. Bertram, T. Riemann, J. Christen, K. Hiramatsu, T. Shibata, N. Sawaki, Appl. Phys. Lett., Vol. 74, No. 22, 3320 (1999)
- [28]. A. Elgawadi, J. Krasinski, "Strain at the surface of GaN epilayers and at GaN/sapphire interface before and after laser lift-off from the sapphire substrate", J. Appl. Phys. 103, 033519 (2008)
- [29]. B. Monemar, H. Larsson, "Growth of thick GaN layers with hydride vapor phase epitaxy", Journal of Crystal Growth, 281, pp. 17 - 31, (2005)
- [30]. T. Paskova, and D. Hommel, "Effect of high-temperature annealing on the residual strain and bending of freestanding GaN

films grown by hydride vapor phase epitaxy” Appl. Phys. Lett., Vol. 88, 141909-1~ 141909-3 (2006)

[31]. T.Paskova, V.Darakchieva, “Bending in HVPE GaN free-standing films: effects of laser lift-off, polishing and high-pressure annealing”, phys. stat. sol. (c) 3, No. 6, 1475 - 1478 (2006)

[32]. 趙偉清 “氮化物氣相磊晶法成長單晶氮化鎵” 國立交通大學電子物理所碩士論文, (2002)

[33]. T. PASKOVA, V. DARAKCHIEVA, and D. HOMMEL, “Hydride Vapor-Phase Epitaxial GaN Thick Films for Quasi-Substrate Applications: Strain Distribution and Wafer Bending”, Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 33, No. 5, (2004)

[34]. Hsin-Hsiung HUANG, Kuei-Ming CHEN, and Wei-I LEE, “A Novel Technique for Growing Crack-Free GaN Thick Film by Hydride Vapor Phase Epitaxy”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 47, No. 11, pp. 8394 - 8396, (2008)

