

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

壓痕負載速率與持壓效應對氮化鎵磊晶薄膜

壓痕量測結果之探討

**The Study of Hold Time and Loading Rate Effect on Hardness
Measurement of C-plane Gallium Nitride Epilayers**

研究生：葉吉修

指導教授：周長彬 教授

中華民國九十九年六月

壓痕負載速率與持壓效應對氮化鎵磊晶薄膜
壓痕量測結果之探討

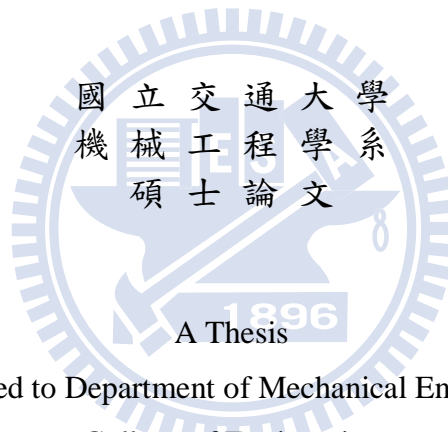
The Study of Hold Time and Loading Rate Effect on Hardness
Measurement of C-plane Gallium Nitride Epilayers

研究生：葉吉修

Student : Chi-Hsiu Yeh

指導教授：周長彬 教授

Advisor : Chang-Pin Chou



Submitted to Department of Mechanical Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
Mechanical Engineering

June 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年六月

壓痕負載速率與持壓效應對氮化鎵磊晶薄膜

壓痕量測結果之探討

學生：葉吉修

指導教授：周長彬

國立交通大學機械工程學系碩士班

摘要

本論文主要探討氮化鎵磊晶薄膜受到壓縮應力破壞後之奈米機械性質與陰極螢光特性。在實驗中，首先使用有機金屬化學氣相磊晶法在C軸(0001)藍寶石基板上成長氮化鎵磊晶層，接著運用奈米壓痕量測技術研究磊晶薄膜在不同持壓時間以及壓痕速率下的彈塑性變形行為，並運用原子力顯微鏡以及陰極螢光量測系統，觀察磊晶薄膜受破壞後的表面形貌與激發光譜特性的變化。

由奈米壓痕實驗結果顯示，氮化鎵磊晶薄膜受到負載的過程中，因潛變效應(Creep)的影響使得壓痕深度隨著持壓時間逐漸加深，而硬度值則呈現下降的趨勢；此外，在相同持壓時間作用下，較快的壓痕速率使得潛變深度變化更為明顯。由陰極螢光分析得知，材料在受到負載破壞後，激發光譜強度則因材料內部差排增生而受到抑制。本研究結果發現藉由不同破壞模式所形成之差排，對於氮化鎵的機械性質與陰極螢光特性都會有不同程度的改變。

關鍵字：氮化鎵、奈米壓痕、潛變、陰極螢光

The Study of Hold Time and Loading Rate Effect on Hardness Measurement of C-plane Gallium Nitride Epilayers

Student: Chi-Hsiu Yeh

Advisor: Chang-Pin Chou

Department of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate the nanomechanical properties and relative cathodoluminescence (CL) characteristics of Gallium nitride (GaN) epilayers which was grown on C-plane (0 0 0 1) sapphire substrate by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) method. The mechanical deformation behaviors in the loading and unloading segments of the load-displacement curves with different hold time and loading rates of GaN epilayers were investigated using nanoindentation with a Berkovich tip. The surface morphology and deformation mechanism of the GaN epilayers were characterized by atomic force microscopy (AFM) and cathodoluminescence microscopy after nanoindentation testing.

It is indicated that the indentation depth increased due to the creep effect from nanoindentation process. The hardness of GaN epilayers decreased as hold time increased. In addition, the creep effect was more obvious as loading rate increased with the same hold time. On the other hand, the analysis of cathodoluminescence revealed that the luminous intensity would be degraded due to the multiplication in dislocation during nanoindentation process. The results exhibited the interaction of nanomechanical properties and relative cathodoluminescence characteristics in the C-axis GaN epilayers.

Keywords: Gallium nitride 、 nanoindentation 、 creep 、 cathodoluminescence

致謝

在碩士生涯的學習中，首先要感謝指導教授周長彬老師這兩年來的教導，給予學生自由的研究空間，讓學生在迷惘中找到努力的目標與方向，不論在學業及待人處世上皆使我獲益良多，特此致上最誠摯的敬意與謝意。

接著感謝博士班孟泓、柏青與明璋學長，在專業知識上給予的協助與啟發，使得研究工作所遇的問題能逐一解決。另外於學習期間，亦感謝研究室的同儕元駿、肇鴻、明良以及貞慈這兩年來的幫忙與鼓勵，沒有你們的幫助，要完成此研究可能就沒有這麼順利了，在此，再次衷心謝謝各位老師、學長以及同學的幫助。同時，還要感謝學弟麟皓、治偉、彥彬、宏信、漢鵬與自勇，研究生涯有著你們的陪伴使我的生活更加的多采多姿，謝謝大家。

最後要感謝我家人的鼓勵與關懷，讓我可以無憂無慮的關注在學業上，有你們無怨無悔的付出與支持，才會成就今天的我。僅以這份論文獻給我愛的父母、兄長、朋友以及研究夥伴們，願將完成本論文的榮耀與你們分享，謝謝你們。

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
致謝	III
目錄	IV
表目錄	VI
圖目錄	VII
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機	2
1.3 論文架構	3
第二章 基礎理論與文獻探討	5
2.1 半導體材料介紹	5
2.2 氮化鎵磊晶薄膜之基板選擇與製備	6
2.2.1 晶格錯配之結構	6
2.2.2 基板的選擇	7
2.2.3 氮化鎵磊晶成長技術	8
2.2.3.1 兩階段式磊晶成長法	9
2.2.3.2 有機金屬化學氣相磊晶法	10
2.3 奈米壓痕量測系統介紹	11
2.3.1 奈米壓痕之原理	11
2.3.2 硬度與彈性模數之理論基礎	13
2.3.3 奈米壓痕量測效應	15
2.4 時間與速度參數對材料影響之理論基礎	17
2.4.1 壓痕實驗中材料的反應	17
2.4.2 持壓效應對材料之影響	18
2.4.3 壓痕速率效應對材料之影響	19
2.5 陰極螢光分析之理論基礎	20
第三章 實驗方法與設備	28
3.1 實驗流程	28
3.2 實驗與分析儀器	28
3.2.1 實驗材料	28
3.2.2 實驗儀器	29
3.2.3 分析儀器	29
3.2.3.1 原子力顯微鏡	29
3.2.3.2 奈米壓痕量測系統	30

3.2.3.3 低溫陰極螢光系統.....	30
3.3 實驗步驟.....	31
3.3.1 試片準備.....	31
3.3.2 奈米壓痕量測分析.....	31
3.3.3 薄膜表面形貌分析.....	32
3.3.4 薄膜發光特性分析.....	32
第四章 實驗結果與討論.....	39
4.1 氮化鎳晶薄膜之奈米機械特性.....	39
4.1.1 奈米壓痕量測分析.....	40
4.1.2 壓痕表面形貌分析.....	42
4.2 持壓效應對氮化鎳晶薄膜之影響.....	43
4.2.1 奈米壓痕量測分析.....	44
4.2.2 表面形貌分析.....	45
4.3 壓痕速率效應對氮化鎳薄膜之影響.....	46
4.3.1 奈米壓痕分析.....	47
4.3.2 表面形貌分析.....	47
4.4 不同壓痕速率在持壓效應下之探討.....	48
4.4.1 奈米壓痕分析.....	49
4.4.2 表面形貌分析.....	49
4.5 三種破壞機制之奈米機械特性探討.....	50
4.6 陰極螢光分析.....	52
第五章 結論.....	68
第六章 後續研究工作.....	70
參考文獻.....	71

表目錄

表 3-1 原子力顯微鏡規格表.....	33
表 3-2 奈米壓痕量測系統規格表.....	33
表 3-3 低溫陰極螢光系統規格表.....	34
表 4-1 氮化鎵磊晶薄膜在壓痕實驗各參數下之深度變化.....	54
表 4-2 氮化鎵磊晶薄膜在各壓痕參數下之硬度值統計.....	54
表 4-3 氮化鎵磊晶薄膜在壓痕速率 4mN/s 作用下，配合不同持壓時間之壓痕殘留深度與隆起現象影響計算表.....	55
表 4-4 氮化鎵磊晶薄膜分別在持壓時間 0 秒與 100 秒作用下，配合不同壓痕速率之壓痕殘留深度與隆起現象影響計算表.....	55



圖目錄

圖 2-1 (a)間接能隙；(b)直接能隙之能量-波向量關係.....	22
圖 2-2 氮化鋁、氮化鎵、氮化銦之間能帶、波長與晶格常數關係圖	23
圖 2-3 (0001)氮化鎵薄膜與(0001)面藍寶石基板彼此間方位之關係.....	23
圖 2-4 二階段磊晶成長示意圖	23
圖 2-5 (a)有機金屬化學氣相沉積法之雙氣流式反應槽；(b)二流路氣體流向示意圖.....	24
圖 2-6 (a)負載-位移曲線圖；(b)薄膜經負載及卸載時壓痕圖	25
圖 2-7 試片表面隆起和沉陷效應	26
圖 2-8 壓痕試驗參數控制示意圖	26
圖 2-9 電子束轟擊試片表面所產生的訊號種類示意圖	27
圖 3-1 實驗規劃流程圖	35
圖 3-2 原子力顯微鏡	36
圖 3-3 電子顯微鏡下錐形鑽石(Berkovitch)探針示意圖	36
圖 3-4 奈米壓痕儀	37
圖 3-5 低溫陰極螢光系統.....	37
圖 3-6 陰極螢光試驗示意圖	38
圖 4-1 氮化鎵磊晶薄膜之電子顯微鏡側視圖	56
圖 4-2 氮化鎵磊晶薄膜在穿透深度 200 nm 之連續勁度量測	56
圖 4-3 氮化鎵磊晶薄膜在穿透深度(a)15nm、(b)30nm 之連續勁度量測.....	57
圖 4-4 氮化鎵在壓痕速率(a)8.5mN/s、(b)4mN/s、(c)1mN/s 下，做持壓時間 0s、50s、100s、 150 s、200 s、300 s 之負載-位移曲線圖.....	58
圖 4-5 氮化鎵磊晶薄膜在固定壓痕速率 4mN/s 下，做持壓時間(a) 0s、(b) 50s、(c) 100s、 (d) 150s、(e) 200s、(f) 300s 之表面形貌分析	61
圖 4-6 氮化鎵磊晶薄膜在不同壓痕速率下之負載-位移曲線圖.....	62
圖 4-7 氮化鎵磊晶薄膜在壓痕速率效應下之硬度與最大壓痕深度	62
圖 4-8 氮化鎵磊晶薄膜在壓痕速率(a) 8.5mN/s、(b)1mN/s 下，做無持壓效應之表面形貌 分析	63
圖 4-9 氮化鎵在壓痕速率 8.5mN/s、4mN/s、1mN/s 下分別做持壓時間(a) 50s、(b) 100s、 (c) 150s、(d) 200s、(e) 300s 之負載-位移曲線圖	64
圖 4-10 氮化鎵磊晶薄膜在壓痕速率(a) 8.5mN/s、(b) 1mN/s 下，做持壓時間 100s 之表面 形貌分析.....	65
圖 4-11 氮化鎵磊晶薄膜在各壓痕參數下之硬度曲線圖	66
圖 4-12 氮化鎵磊晶薄膜在各壓痕參數下之潛變深度曲線圖	66
圖 4-13 氮化鎵磊晶薄膜在固定壓痕速率 4mN/s 下，做持壓時間(a) 0s、(b)50s、(c)100s、 (d)150s、(e)200s、(f)300s 之陰極螢光分析.....	67

第一章 緒論

1.1 前言

發光二極體(Light Emitting Diodes, LED)的問世是節能技術的一大進步，因為發光二極體可以有效的將電能轉換為光，進而達到省電的功效。相對於傳統白熾燈與日光燈來說，在同樣照明效果下，發光二極體耗電量是白熾燈的八分之一、日光燈的二分之一。而且其元件的驅動電壓低、反應速率快、體積小、穩定性強，再加上能提供足夠的亮度與使用壽命等特性，可應用的範圍相當的多元化，故投入發光二極體的發展與研究越來越多。

週期表中的III-V族化合物，是近年來半導體材料中做為光源、光偵測材料的主流，在光電產業的需求已廣泛受到學術界與產業界的重視。而其中的氮化鎵(Gallium Nitride)化合物由於在材料特性上適合於製作藍光發光二極體(Blue Light Emitting Diode)與藍光雷射二極體(Blue Laser Diode)等元件，現已成為當今最熱門的研究材料之一。

本研究選用的氮化鎵材料是一種人工合成的化合物，其相關研究可追溯至西元1940年代，但自從1998年Nakamura^[1]宣布做成波長400 nm、強度2 mW之氮化鎵藍紫光雷射二極體，並且可以在室溫下連續操作1萬小時以後，不論是學術界還是產業界都開始積極研究藍光雷射二極體之發展。

1.2 研究動機

由於近年來發光二極體科技的迅速發展，使得 III-V 族半導體化合物受到學術界與產業界的重視，其中以在藍寶石基材上成長之氮化鎵磊晶層最被廣泛應用。藍寶石基材為六方最密堆積(Hexagonal)的晶格結構，目前產業界以 C 軸作為主要元件化的成長方向^[2]，因為以此軸向成長可以大量生產並且製作出高品質之氮化鎵磊晶層。而在發光二極體元件的製備、封裝與運送過程中，難免會受到潛變效應與輕微衝擊應力之影響，這些微小的應力作用往往會造成元件光電轉換效能的降低。根據學者的研究指出，潛變效應會對磊晶層內部產生大量的差排以及塑性變形，進一步造成氮化鎵在物理特性的變化^[3-4]；衝擊應力則會因壓痕速率的快慢而影響內部原子的能量傳遞，造成不同的差排形成機制^[5-6]。因此本論文主要探討在 C 軸氮化鎵磊晶層之潛變性質與負載速率效應，對於磊晶層彈塑性變形與激發光譜之影響。

本論文之動機如下所述：

1. 在發光二極體元件的製備與封裝過程中，元件可能會受到持續的應力作用以及輕微的碰撞。因此本研究運用奈米壓痕量測系統，探討氮化鎵磊晶薄膜在持壓與壓痕速率效應下之破壞情形。

2. 根據持壓與壓痕速率效應的相關文獻指出^[7-8]，材料在受到壓痕負載破壞後，會產生相異的差排形成機制與機械特性變化。
3. 對光二極體元件而言，內部差排的產生會直接影響元件的光電轉換效能^[9]。因此本研究藉由陰極螢光系統分析氮化鎵磊晶薄膜受不同破壞模式下之激發光譜，探討微觀力學所造成的差排增生行為對陰極螢光特性之影響。
4. 得知磊晶薄膜在壓縮應力破壞後之彈塑性變形機制與機械特性變化，將有助於在封裝或在製程中避免造成內部差排的產生，提升氮化鎵在半導體發光元件之光電轉換效能。

1.3 論文架構

第一章 緒論：介紹半導體材料的發展與應用範圍，並說明本研究的實驗動機。

第二章 基本理論與文獻探討：介紹相關的半導體材料特性、氮化鎵磊晶薄膜的製備方法、基板種類的選擇與影響、另外介紹奈米壓痕量測與陰極螢光之相關文獻探討。

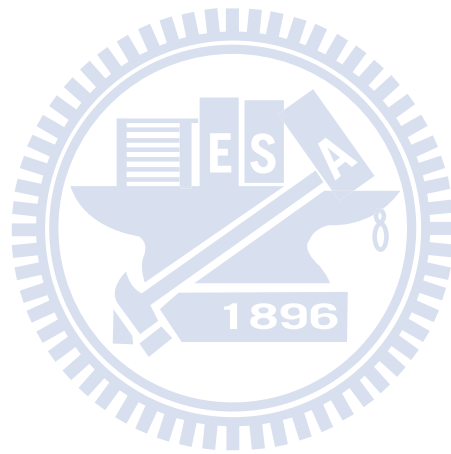
第三章 實驗方法與設備：對本研究所使用的設備作一簡單介紹並說明實驗的規畫流程。

第四章 實驗結果與討論：利用奈米壓痕系統量測氮化鎵磊晶薄膜之機械特

性變化，並且搭配原子力顯微鏡與陰極螢光系統做更進一步的分析。

第五章 結論：將本文所得到的結果做一總結。

第六章 後續研究工作：探討本論文可改進之地方與未來方向。



第二章 基礎理論與文獻探討

2.1 半導體材料介紹

近年來發光二極體(Light Emitting Diode, LED)經由產學界積極的創新與研究，使得發光二極體的元件化技術更加成熟，並對於新一代照明帶來更方便的科技，更低的啟動電壓以及耗電量使得發光二極體相關產業成為近年來發展最快的產業之一。

在發光二極體產業中，選用之半導體材料關係到元件的發光效率，其大致可區分為間接能隙型(Indirect Bandgap)與直接能隙型(Direct Bandgap)兩種。具有間接能隙型的半導體材料，以碳化矽(SiC)為例^[10]，電子由導電帶(Conduction Band)最低點傳輸至價電帶(Valence Band)最高點的發光過程中，必須藉著聲子(phonon)的參與方能滿足動量守恆定律，如圖2-1(a)所示。相較於直接能隙型材料，其發光所需要的時間較長，光電轉換效率較差。再加上碳化矽製備成的發光二極體亮度約只有10-20毫燭光，發光亮度不高無法達到明視的效果，故此種材料較不適合用來製作發光元件。而直接能隙型材料，如本研究選用之氮化鎵(GaN)化合物^[9-10]，電子由導電帶最低點傳輸到價電帶最高點的過程中，均滿足能量和動量之守恆定律，其所需的時間短，不用再考慮額外的效應，發光效率較佳，因此較容易製成高亮度的發光二極體，如圖2-1(b)所示。

除此之外，氮化鎵還具有寬能隙的特點。氮化鎵本身能隙為3.44 eV，

但當和氮化鋁與氮化銦等化合物混合磊晶成長後，其能隙的範圍可從2.0 eV至6.3 eV之間做改變，如圖2-2^[11]所示，可以發出從紫外光到紅、黃光範圍的發光光譜，幾乎涵蓋了所有可見光的波長。因此近年來已被應用在不同顏色的光發光元件，以及大型全彩色電子看板、交通號誌、液晶顯示幕背光源、特殊照射燈源、數位影音光碟(DVD)和半導體雷射讀取頭等各項高科技產品。

2.2 氮化鎵磊晶薄膜之基板選擇與製備

2.2.1 晶格錯配之結構

磊晶薄膜的生長從薄膜和基板的同質性可區分為同質磊晶(homo-epitaxy)和異質磊晶(hetero-epitaxy)二種。同質磊晶指基板和磊晶薄膜均為同一物質，如砷化鎵(GaAs)薄膜生長在砷化鎵的基板上；而異質磊晶則是在基板上生長不同物質的薄膜，如氮化鎵生長在藍寶石基板之上。其中，異質磊晶結構由於基板與薄膜之間的晶格常數差異，因此在磊晶過程中需要考慮晶格不匹配度所造成的影響。

在異質磊晶結構中，晶格的不匹配度往往會造成磊晶製程之困難，在磊晶薄膜厚度未達臨界厚度(critical layer thickness)值之前，還可藉由晶格之彈性應變來避免缺陷之形成；但是當磊晶超過臨界厚度時，晶格為了釋放內部存在應力，則將有缺陷的產生。這些缺陷的存在，會降低整體在異質

介面上的總應變能，是造成元件功能變差主要原因^[9,12-13]。

一般而言，在半導體元件內部主要是藉由載子(carrier)的傳輸來執行元件的功能，一旦載子在傳輸過程中遇到差排缺陷，該元件的光電轉換效率必會受到影響。這是因為差排缺陷的存在使得載子結合不以發光型態釋出能量，大部份以熱能釋出，進而減低半導體元件的壽命。因此想得到品質較好的半導體元件，在其磊晶薄膜製備時必須考慮到基板與薄膜本身的物理與化學性質，並且搭配良好的製程環境，才能有助於進一步提升元件的良率以及光電轉換效能。

2.2.2 基板的選擇

發光二極體的基板除了承載功能之外，基板的選擇亦會影響到元件發光亮度、發光效率與使用壽命等產品特性。因此要獲得高品質的發光二極體元件，基板的選擇是相當基本與重要的課題。一般而言，在基板的選擇中，主要的考量因素為基板晶格常數及熱膨脹係數對磊晶層材料的相似程度。這是因為晶格常數與熱膨脹係數的匹配性好壞會影響晶格不匹配所產生的應力(stress)作用與應變(strain)效應，關係到元件內部缺陷的多寡，進而影響到元件的發光效率與使用壽命^[12]。本研究所使用的氮化鎵化合物，雖然有許多種基板材料可供選擇，如藍寶石(Sapphire)、碳化矽(SiC)、氧化鋅(ZnO)、氮化鎵(GaN)、氮化鋁(AlN)及矽(Si)等，但目前仍以藍寶石與碳化

矽基板最為廣泛使用。

就藍寶石基板而言，通常都選擇在C軸(0001)面藍寶石基板上成長氮化鎵磊晶薄膜，這是因為氮化鎵薄膜之(0001)面平行藍寶石基板(0001)面的關係。然而兩平面之間以C軸為旋轉軸仍有 30° 的角度差異，如圖2-3^[9]所示，根據角度以及晶格常數的差異可以推算出兩平面的晶格不匹配程度約為16%。此外，由於藍寶石基板的熱膨脹係數比氮化鎵大，兩者熱膨脹係數的不匹配度高達34%^[13]，在冷卻過程中容易引起內部的壓應力，所以在藍寶石上磊晶氮化鎵需要先磊晶一層緩衝層來減少它的缺陷^[14]。而碳化矽基板，雖然跟氮化鎵之間的不匹配度只有3.5%^[15]，但是它的熱膨脹係數比氮化鎵小，熱膨脹係數的不匹配度高達25%，在冷卻的過程中內部會誘發張應力，所以亦需要緩衝層來降低缺陷的發生^[16]。然而，若以使用基板的種類來分析，由於藍寶石基材具有好的機械性質且為透明基材，在封裝以及照明上具有相當的方便性與優勢，因此在氮化鎵系發光二極體的生產上，以藍寶石基板應用較為普遍，雖然其晶格不匹配度甚大，但商業化發光二極體及雷射二極體都已成功地利用它研製而成。

2.2.3 氮化鎵磊晶成長技術

在機械、奈米和半導體領域中，若欲增加金屬、合金以及晶圓基板等材料之耐磨、耐熱、耐腐蝕等特性，通常會使用薄膜沈積技術進行表面處理，在材料表面上成長一層同質或異質的材料薄膜以達到表面改質的要

求，此技術的運用非常的多元化^[17]。

薄膜沈積技術從早期的蒸鍍(Evaporation)技術發展到現在，可分為兩個主要方向，分別為物理氣相沈積(Physical Vapor Deposition, PVD)，以及化學氣相沈積(Cheical Vapor Deposition, CVD)。前者主要是藉著物理現象進行沈積，而後者則是藉由化學反應來進行沈積。

一般來說，化學氣相沈積技術是半導體積體電路製程中運用極廣泛的薄膜成長方法，諸如：介電質、半導體、導體等薄膜材料，幾乎都能用化學氣相沈積技術完成。本研究則是運用有機金屬化學氣相磊晶法(metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD)作二階段長晶技術，在C面(0001)藍寶石基板上製作氮化鎵。以下將分別簡述兩階段式磊晶成長法與有機金屬化學氣相磊晶法。

2.2.3.1 兩階段式磊晶成長法

早期由於氮化鎵和藍寶石基板之間的晶格不匹配性以及熱膨脹係數差異等問題，使得製造出的氮化鎵磊晶薄膜品質不佳，間接影響了氮化鎵發光元件的發展。直到兩階段成長法(Two-step growth)^[9]提出後，才獲得結晶品質較佳的氮化鎵單晶材料，是氮化鎵研究上的一個重要突破。

兩階段生長法是氮化鎵發光二極體較常使用的磊晶方法，其製程方式分為低溫成長階段以及高溫成長階段，如圖 2-4^[9]所示。在低溫階段中，首

先在基板上以大約 480°C~550°C 沈積一層低溫緩衝層(Buffer layer)。緩衝層的存在可以限制部分穿透差排延伸到位於其上的高溫磊晶層，促進磊晶層的側向生長(Lateral growth)，減低晶格不匹配與熱膨脹係數差異所產生的缺陷密度，以提高磊晶層的磊晶品質。在氮化鎵磊晶薄膜的製備中，緩衝層一般選擇為氧化鋁(AlN)或氮化鎵等化合物。接著升溫至 950 °C~1120 °C 對緩衝層進行退火，使緩衝層之晶格結構重新排列，由多晶結構演變為單晶結構，不僅能提高緩衝層的晶體品質，還可增進成長之磊晶薄膜品質^[9]。最後則是在高溫的環境中成長氮化鎵磊晶層。

以兩階段式磊晶成長法製備而成之氮化鎵磊晶薄膜，由於其製成的磊晶薄膜具有良好的晶體品質，故此方法已成為有機金屬化學氣相磊晶法生長 III-族氮化物的標準方法。

2.2.3.2 有機金屬化學氣相磊晶法

在一般磊晶法製程中，最常用的方法有三種：一、分子束磊晶法(molecular beam epitaxy, MBE)^[18]；二、鹵化物氣相磊晶法(halide vapor phase epitaxy, HVPE)^[19]；三、有機金屬化學氣相磊晶法^[20-21]等，這些磊晶技術運用真空蒸鍍機制，能精確控制化學組成以及摻雜剖面，製作之元件大小可精確到原子尺度(10^{-10} m)，可以使用原子的層數計算磊晶的厚度。其中，本研究氮化鎵薄膜製作的方法為有機金屬化學氣相磊晶法，故在此將簡述其

基礎的系統原理。

有機金屬化學氣相磊晶法是利用化學反應的方式，使要磊晶的金屬有機物和反應氣體於基板上進行成長。由於磊晶過程中會有許多化學反應發生，因此系統反應槽之設計必須謹慎考慮。圖 2-5(a)^[2]為 Nakamura 發明的兩路流設備，稱之為雙氣流系統(two-flow)。系統分為兩種不同的氣體流，分別為主要氣流(main-flow)和次要氣流(sub-flow)，水平方向氣流為主要氣流，攜帶反應物到達基板，垂直方向氣流為次氣流，功用為使主要氣流中的反應物能集中在基板上進行化學反應。此方法改善了磊晶層不均勻的問題，對於提高磊晶品質以及成長率有著極為重要的影響。圖 2-5(b)中所通入的氣體為三甲基鎵($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$, TMG)、氨氣(NH_3)與氫氣(H_2)，於高溫、低壓的腔體內進行化學反應，使氮化鎵沉積在 C 軸藍寶石基板表面。其中，三甲基化合物氣體很容易和水氣或是氧氣起反應，故在通入反應氣體前腔體需先抽真空。此系統成長之磊晶薄膜具有生產快速以及利於大量生產等優點，因此有機金屬化學氣相磊晶法為目前氮化鎵磊晶薄膜生產之主要方法。

2.3 奈米壓痕量測系統介紹

2.3.1 奈米壓痕之原理

傳統的壓痕測試是利用光學量測壓痕，取得測試後之變形量以推算硬度，拉伸試驗則藉由施加應力於標準試片，記錄應力及應變率之後取得楊

氏模數。但由於近年來材料或元件結構尺寸趨於微小化，傳統的量測方法與理論無法適用於微觀領域上，所以壓痕量測技術不斷的朝奈米尺度發展。因此奈米壓痕量測系統已成為分析薄膜與奈米結構之機械性質中最常用的探測工具，取代以往以大範圍破壞所得到之機械特性，更準確得知薄膜之奈米機械特性，為學術界近年來所重視的物性分析儀器之一^[22-23]。奈米壓痕量測系統主要由奈米鑽石壓頭將極微小之負載作用在待測材料表面，使材料發生變形與破壞^[24]。其後使用位移感測器可測得奈米鑽石壓頭之壓入深度，進而換算出下壓面積，則可得到材料硬度。另一方面紀錄負載與壓痕深度之位移關係，整理後可得到負載-位移曲線，如圖2-6(a)^[25]所示，接著再配合Oliver-Pharr關係式推算材料之楊氏模數^[25-26]。此外，奈米壓痕系統更可以用於壓印與掃描並同時記錄負載與橫向或軸向位移過程隨時間之變化量，可以獲得材料表面形貌、摩擦係數以及刮痕深度，進而探討材料之磨耗特性。

本研究之壓痕試驗分析主要探討Berkovich探針之壓痕量測結果，材料部分一般以單晶類鑽石為主，並且形狀呈正三角錐狀，由於其具有高硬度和彈性模數的特性，可避免探針頭本身的形變導致量測誤差，故為較常被使用的壓痕探針頭。

2.3.2 硬度與彈性模數之理論基礎

奈米壓痕分析儀不但能分析試片的硬度與楊氏模數，更重要的是它能及時的紀錄深度連續量測，並在量測的過程中，得到負載-位移曲線關係圖。當探針壓入試片時，彈性和塑性變形機制會同時發生，並且於探針卸載後，表面所留下殘餘塑性變形痕跡會類似探針的幾何形狀。圖2-6(b)^[25]展示薄膜經負載及卸載時的壓痕形狀。圖中 h_{\max} 表示在最大負載 P_{\max} 時的深度， h_c 定義為壓痕探針在負載下與試片的接觸深度， h_f 是在完全卸載後的最終位移。在奈米壓痕系統中，硬度值定義為最大負載除以壓痕的投影接觸面積，也可解釋為材料在負載下所能支撐的平均壓力。從負載-位移曲線可以得到硬度為(2.1)式：

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2.1)$$

A 為投影接觸面積。另外試片之彈性模數可以從初始卸載斜率，即剛性 $S=dP/dh$ 中得到， S 為卸載曲線上部實驗量測而得的剛性(stiffness)。而 S 可另外由Sneddon^[27]推導的(2.2)公式來表示：

$$S = 2\beta \sqrt{\frac{A}{\pi}} E_r \quad (2.2)$$

β 為跟探針頭幾何形狀有關的常數(Berkovich為1.034)^[28]， E_r 為變形模數(reduced elastic modulus)，由於Tabor和Stillwell較早的的壓痕實驗觀察到，非剛性壓痕器(non-rigid indenter)對於負載-位移行為的影響，可藉由定義一個變形模數，有效地加以考慮，方程式(2.3)為：

$$E_r = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2.3)$$

E和 ν 分別為試片之彈性模數和浦松比(Poisson's ratio)， E_i 和 ν_i 則為壓痕探針頭之彈性係數和浦松比。對於鑽石而言， $E_i=1141\text{GPa}$ 且 $\nu_i=0.07$ ^[28-29]。

從(2.2)和(2.3)式中可得知，為了求出E值，必須要先知道剛性S和投影接觸面積A。Oliver和Pharr^[28]發現卸載曲線通常為Doerner和Nix所述為非線性^[30]，可以用指數形式(2.4)來表示：

$$P = B(h - h_f)^m \quad (2.4)$$

在此B和m為經驗常數。而剛性S可以將(4)式中最大深度 $h=h_{\max}$ 對時h做微分可得到(2.5)式：

$$S = \left(\frac{dP}{dh}\right)_{h=h_{\max}} = Bm(h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad (2.5)$$

另外在已知探針頭幾何形狀的情況下，投影接觸面積可以為壓痕接觸深度的函數。以Berkovich為例：

$$A_c = 24.56h_c^2 \quad (2.6)$$

但探針在實際的奈米壓痕測試使用中，探針尖端將隨著使用的時間及次數的增加而產生磨耗，造成尖端鈍化導致與原來幾何形狀的偏差，因此必須有所修正為(2.7)式：

$$A_c = 24.56h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128} \quad (2.7)$$

C_1 至 C_8 為常數，右式首項表示為完美之Berkovich探針，其它項則為探針鈍化之修飾因子^[28]。

接觸深度可以由(2.8)式得到：

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (2.8)$$

其中， ε 為根據探針幾何形狀而定的常數(Berkovich為0.75)。

2.3.3 奈米壓痕量測效應

在奈米壓痕實驗中，影響實驗量測誤差除了儀器本身所校對調整之參數誤差、人為操作誤差外，待量測之物件本身也是影響量測因素，以下將作進一步解釋。

1. 基材效應

根據薄膜與基材的選擇，一般可分為軟膜硬基材和硬膜軟基材兩種。通常在軟膜硬基材的情況下，薄膜硬度值不易受基材影響，反之硬膜軟基材則需壓痕深度需遠小於膜厚，以避免基材效應的發生。在薄膜量測分析中，為了獲得薄膜的真實硬度值，須避免薄膜之塑性變形延伸至基底材料導致基材效應的發生，使量測出的硬度結果不純粹為薄膜的材料特性，故壓痕的深度不宜太深。目前規定壓痕深度與薄膜厚度之比尚無統一標準，僅整合範圍約為 10~30% 為有效量測範圍^[31-32]。

2. 尺寸效應

壓痕尺寸效應會影響量測值的準確性，而造成此效應可能的原因有：接觸面的不確定性、表面氧化層的生成、試片表面因加工所造成的殘留應

力及應變硬化、或是接觸面積函數的計算誤差等，將會導致實際量測出之值會跟預期的值有所不同。Nix and Gao^[33]以塑性應變硬化的理論，得到硬度隨壓痕深度變化的特徵公式如下 2.9 式

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (2.9)$$

3. 表面粗糙度效應

試片的表面若是非常粗糙，探針尖端與試片表面的接觸便不是單一的接觸，而是多點的接觸。由於多點接觸的面積較小，因此形成負載所造成的位移比單一接觸時還大的誤差，如此會使得接觸面積被高估，連帶使得到的硬度及彈性係數值變小。若要降低表面粗糙度效應對壓痕實驗的影響，除了使試片表面更平坦，壓痕尺寸亦或是壓痕深度相對於表面粗糙度必需非常大，很多文獻都指出表面粗糙度對實驗的影響^[34]。根據粗糙度理論，粗糙度必須小於壓痕深度的 20%，以避免粗糙度對材料機械性質的影響。

4. 隆起和沉陷效應

使用 Oliver 和 Pharr 的理論作實驗，對大多數的材料來說，其精確度可達 10%，但是做壓痕實驗時，常會發生隆起現象(pile-up)與沉陷現象(sink-in)，如圖 2-7^[35]所示。此兩種現象所造成接觸的面積計算誤差，最高可達 50%，導致得到錯誤的機械性質。根據許多分析結果顯示，不論發生隆起現象或沉陷現象，在 $h_f/h_{max} < 0.7$ 時，影響較小， h_f 是最後壓痕的深度，而 h_{max} 為實

驗中探針最大的位移，但若 $h_f / h_{max} > 0.7$ ，且又發生隆起現象，則實驗結果誤差較大^[36]。

5. 黏著效應

部分材料在壓痕過程中，可能會和探針黏著在一起，造成實驗的誤差。為避免探針與試片產生黏著效應，在進行壓痕試驗時，通常會在初始時負載震盪三次，主要是為了消除黏滯性對荷重上升時的影響，其中卸載到最大荷重的 10%，當震盪完三次後保持 10% 的負載，以避免系統熱膨脹影響，之後再增加荷重，在將負載位移資料記錄分析。且實驗時量測不同區域，以避免樣品的區域效應，以及壓痕與壓痕之間的距離大於壓痕大小的 3~5 倍，以避免應變硬化。

2.4 時間與速度參數對材料影響之理論基礎

2.4.1 壓痕實驗中材料的反應

在壓痕實驗過程中，藉由系統所計算得到之負載-位移曲線，進一步取得試片的機械性質，反應出試片受壓痕破壞時的變形行為。在分析上，依照不同接觸應力下變形行為的不同，主要可區分為彈性變形以及塑性變形。當外力不超過彈性限度時，除去外力後，由於反抗力量之作用，原子間的距離變化消失，而恢復原來未受外力時的狀態，即意味著壓痕試驗結束後，不會在試片表面留下壓痕，這種性質叫做彈性(elasticity)，由此引起

的變形叫做彈性變形(elastic deformation)。而當外力超過彈性限度時，就會產生不可逆之變形行為，即使除去外力，變形也不會消失，此種變形叫做永久變形(Permanent deformation)或塑性變形(Plastic deformation)^[37]。

材料試片在壓痕實驗的過程中，並非僅是單純地彈性變形，通常是夾雜著彈性與塑性兩種變形行為的發生，而且其實驗數據與材料之機械性質具有絕對的關係。

2.4.2 持壓效應對材料之影響

在奈米壓痕成形的機制過程中，本研究將針對持壓效應對氮化鎵磊晶薄膜內部的力量變化與彈塑性變形機制來進行相關的探討。在持壓過程中，當力量達設定之最大負載後，探針將不再持續的對基板增加施力，而會以固定的力量持續運作一段時間，經由改變持壓的時間參數，即圖2-8中之Hold Time區域，透過實驗後得到的負載-位移曲線圖探討磊晶薄膜的機械性質變化。

根據Sheng-Rui Jian學者等人的研究顯示^[3]，矽與砷化鎵兩種材料在受到持壓效應的影響下，壓痕深度會隨持壓時間的增加而產生些微加深之現象，而硬度與楊氏模數則會隨著持壓時間的延長而呈現下降的趨勢。同時在其它文獻當中^[4-5]，亦曾對金(Au)以及氧化鋅(ZnO)等不同材料做過持壓效應之測試，結果發現硬度與楊氏模數皆會隨著持壓時間的增加而呈現下降

的趨勢，而且隨著時間的延長，材料的硬度與楊氏模數最終將會趨近一穩定值。

2.4.3 壓痕速率效應對材料之影響

在壓痕速率效應的實驗中，主要是控制下壓探針達到初始設定力量的時間，亦可推算出單位時間內所施加的負載，如圖2-8中之Loading Rate區域所示。當探針接觸到基板的瞬間開始施加至設定的力量，若到達設定力量的時間越短，則代表單位時間內施加的負載越大，下壓過程的速度越快。接著藉由實驗得到的負載-位移曲線圖，探討不同壓痕速率對氮化鎵磊晶薄膜所造成的機械特性變化。

在 Te-Hua Fang 學者等人的研究中^[5]，曾對氧化鋅材料做過壓痕速率效應的測試，其實驗最大負載力為 1000 μN ，藉由控制達最大負載所需的時間來進行比較與分析，分別採用 10s、30s、50s 三種時間參數。從其實驗的負載-位移曲線圖中可發現，曲線斜率會隨著時間的增加而降低，壓痕深度與塑性能則隨之逐漸增加，硬度與楊氏模數亦隨著時間之增加而呈現降低的趨勢。同時，另有研究探討銅薄膜材料在壓痕速率效應下的情形^[6]，並且進一步得知材料的機械性質，如硬度以及楊氏模數等。文獻中發現不論銅表面披覆層的存在與否，在於壓痕速率效應上均有著相同的趨勢，最大壓深會隨著下壓速率的降低而加深，且塑性能也隨之增加。這是因為當壓痕速

率越快，基板反應下壓能量的時間也就越短，因此當基板還不及反應下壓探針所施予的能量時，整個壓痕過程已經完成。

本研究所使用的材料為氮化鎵磊晶薄膜，運用奈米壓痕量測系統觀察磊晶薄膜受到壓痕速率效應後之機械特性以及彈塑性變形機制，探討不同材料在壓痕速率下的機械特性之變化是否相同。

2.5 陰極螢光分析之理論基礎

一般而言，當加速的電子束撞擊材料表面，除了部分能量轉為熱之外，亦能產生如下的反應訊號：非散射穿透電子(uns scattered electron)、彈性散射電子(elastically scattered electron)、非彈性散射電子(inelastically scattered electron)、歐傑(Auger)電子、二次電子(secondary electron)、背向散射電子(backscattered electron)、X-光及陰極螢光(Cathodoluminescence, CL)，如圖 2-9^[38]所示，這些不同的訊號常用以分析材料的各種性質。

陰極螢光是藉由加速電子速撞擊材料表面所放出的光子(Photon)訊號，利用加速的電子束做激發源之好處是加速電壓容易控制，亦即電子束能量或波長易控制，可激發不同能量之激發光，以因應不同需求。但缺點是加速電壓越大，電子束能量太強，容易將一些不耐熱的試片燒焦，因此通常只使用在無機的結晶性材料，不適用於有機物或高分子。對半導體材料來說，當加速電子束撞擊材料，將價帶(valence band)中之電子激發到傳

導帶(conduction band) 中，因而產生電子/電洞(electron/hole) 對；如果沒有偏壓存在，電子電洞會再結合發射出光子，光子能量等於能隙(band gap) 的能量，因此陰極螢光系統可以直接檢測材料的能隙^[38]。



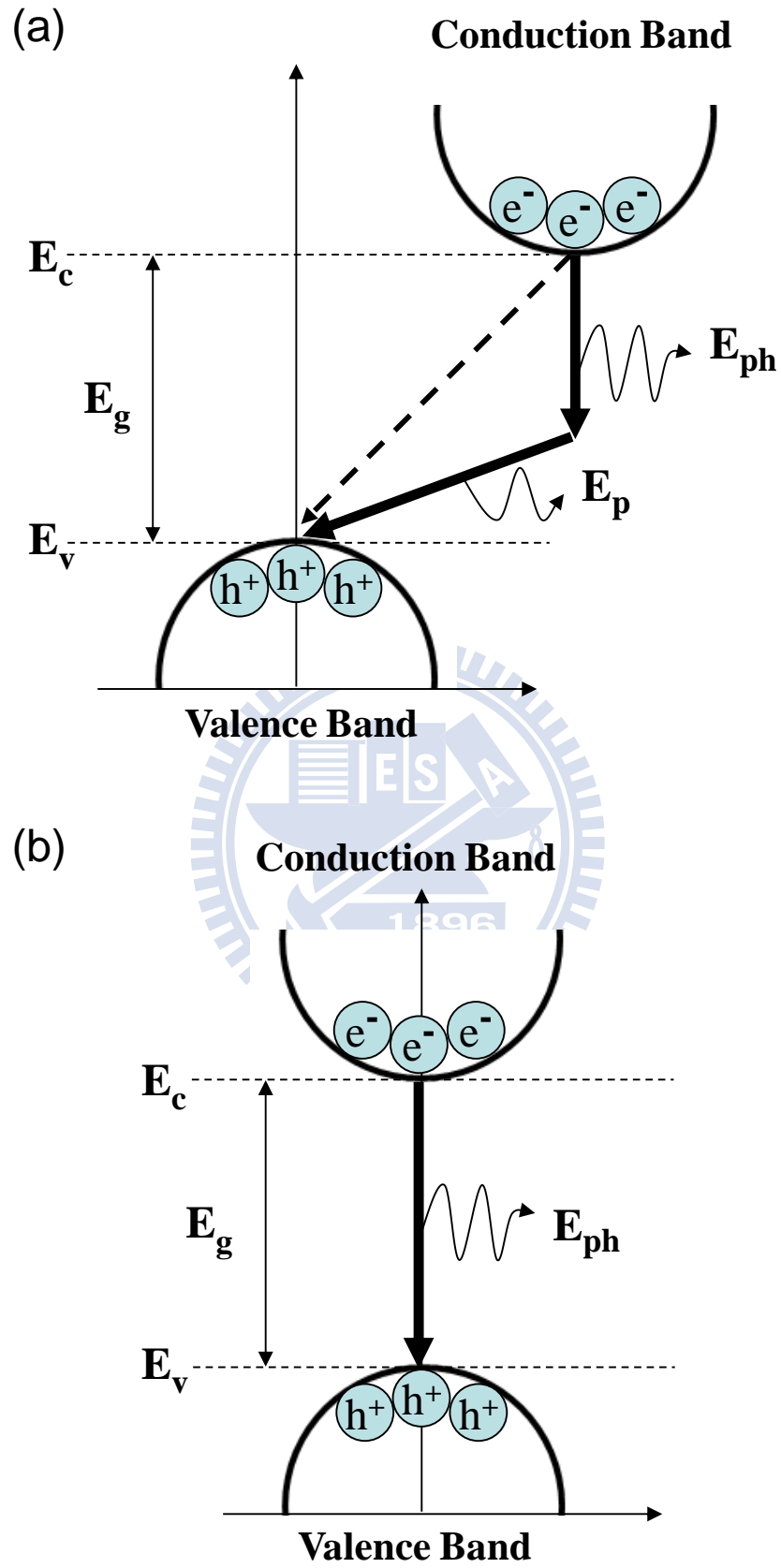


圖 2-1(a)間接能隙；(b)直接能隙之能量-波向量關係

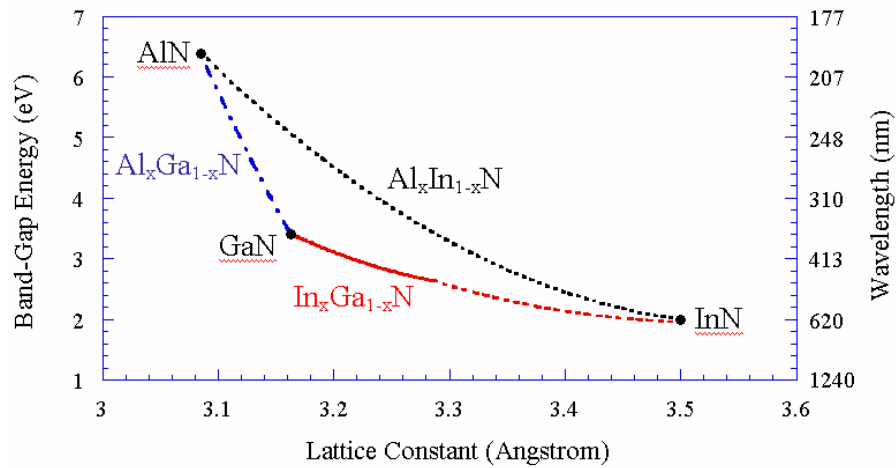


圖 2-2 氮化鋁、氮化鎵、氮化銦之間能帶、波長與晶格常數關係圖^[11]

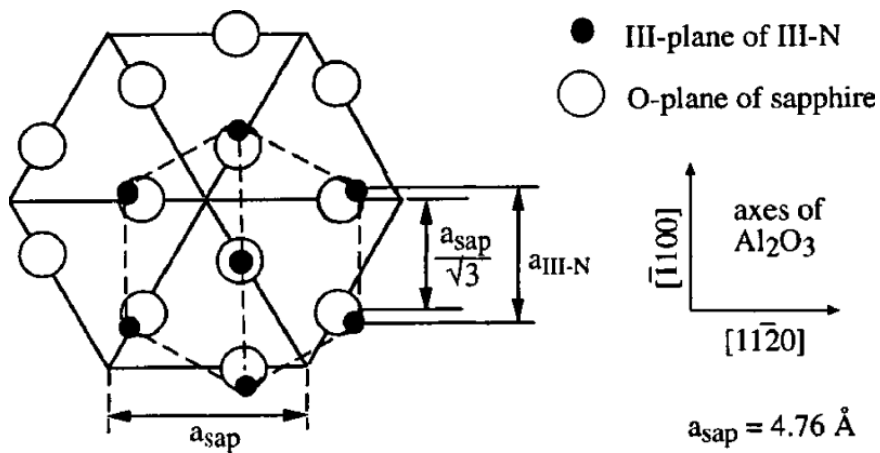
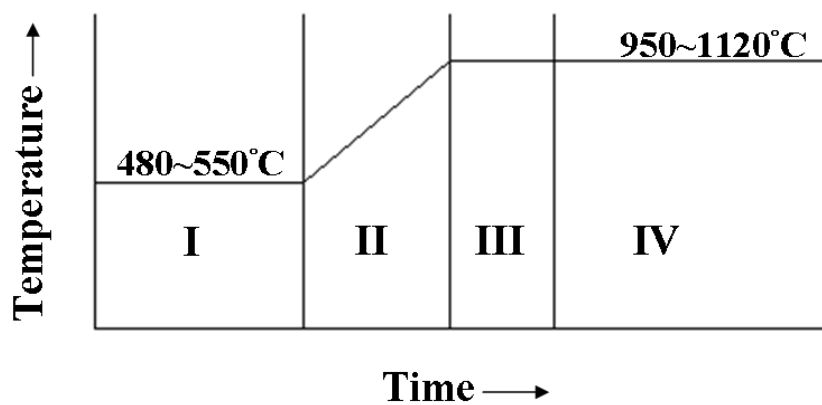


圖 2-3(0001)氮化鎵薄膜與(0001)面藍寶石基板彼此間方位之關係^[9]



- (I) AlN or GaN buffer layer
- (II) Increase temperature
- (III) Anneal buffer
- (IV) Main epilayer growth

圖 2-4 二階段磊晶成長示意圖^[9]

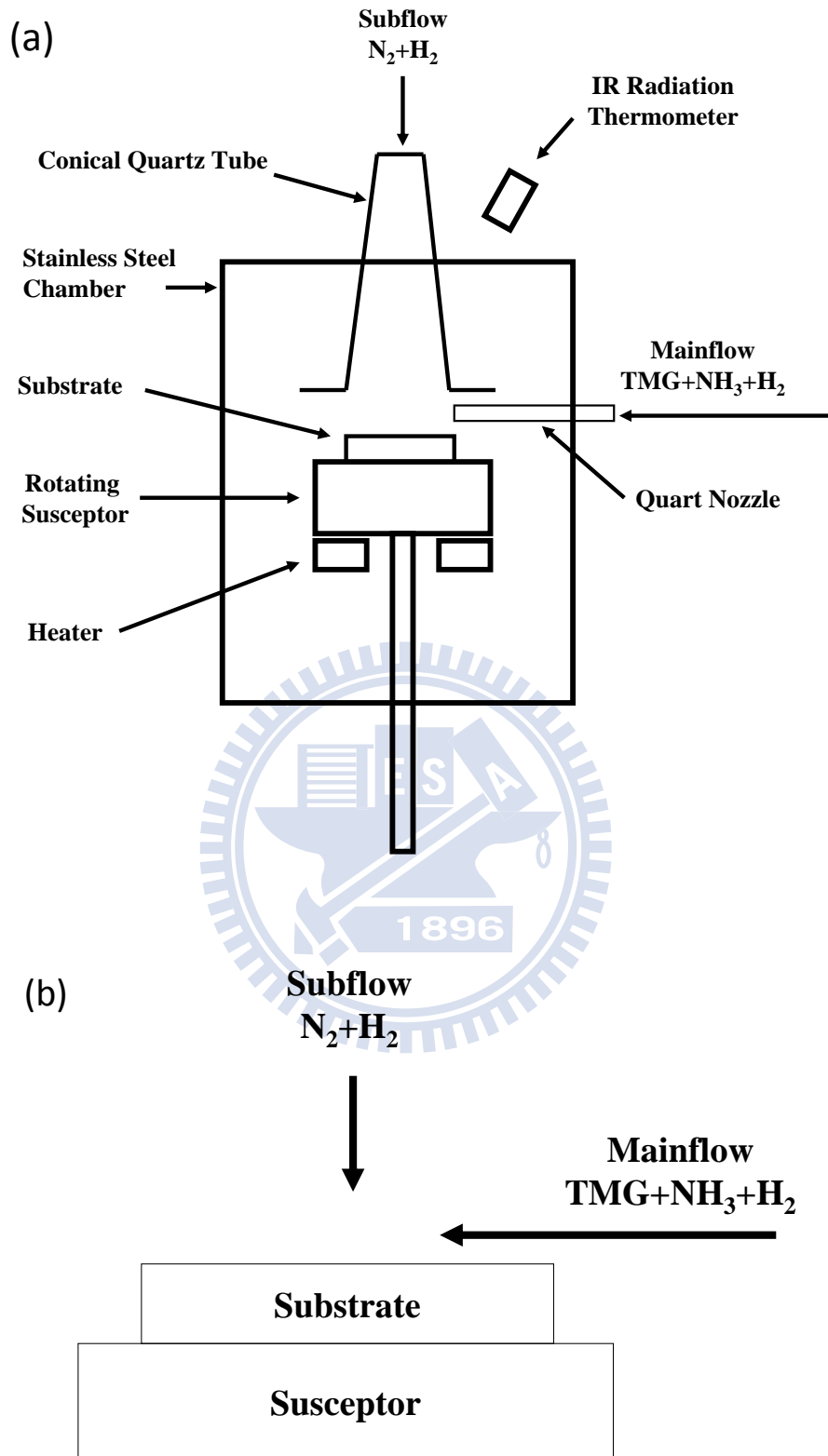


圖 2-5(a)有機金屬化學氣相沉積法之雙氣流式反應槽;(b)二流路氣體流向示意圖^[2]

意圖^[2]

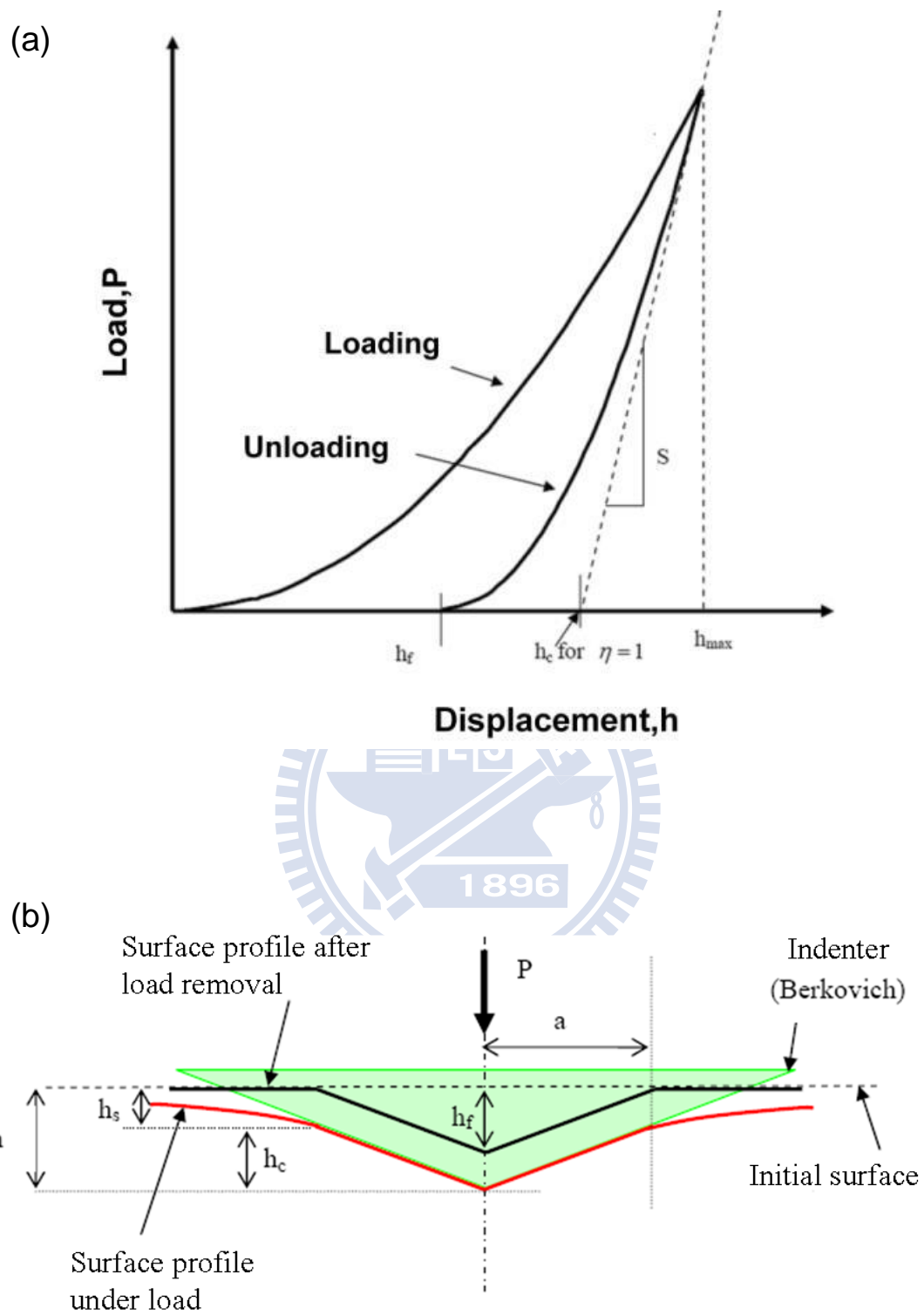


圖 2-6(a)負載-位移曲線圖；(b)薄膜經負載及卸載時壓痕圖^[25]

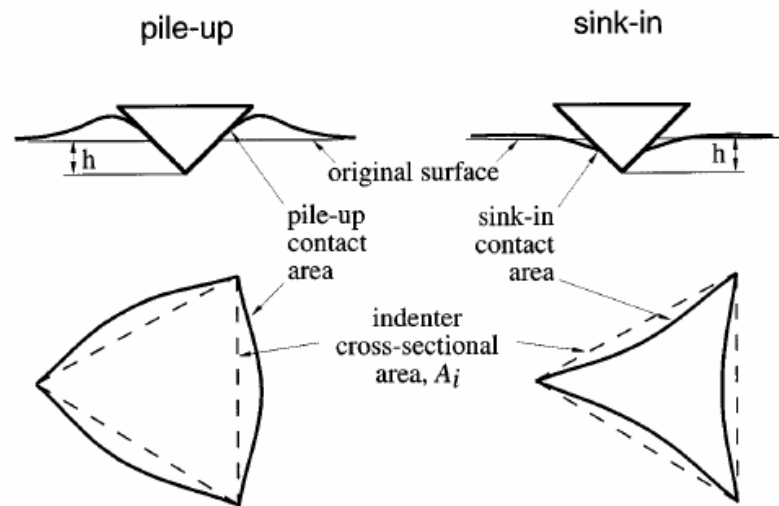


圖 2-7 試片表面隆起和沉陷效應^[35]

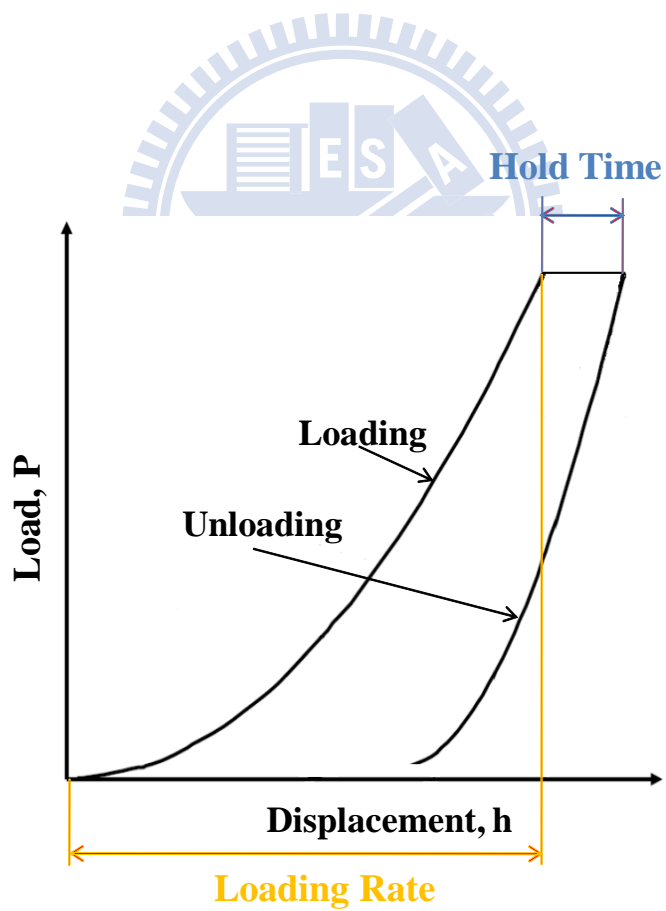


圖 2-8 壓痕試驗參數控制示意圖

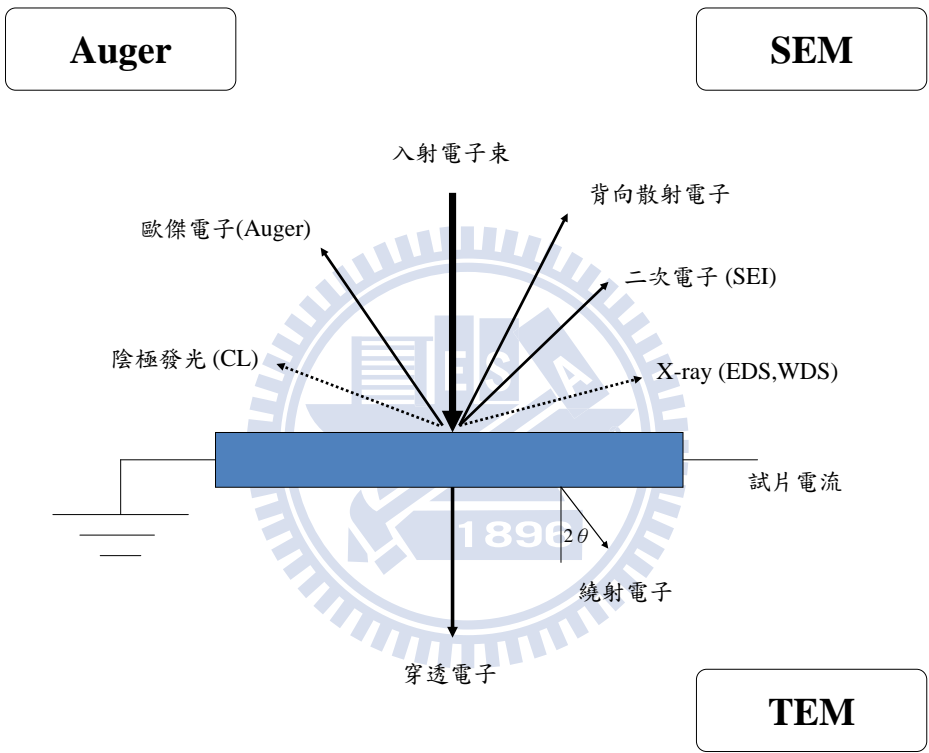


圖 2-9 電子束轟擊試片表面所產生的訊號種類示意圖^[38]

第三章 實驗方法與設備

3.1 實驗流程

本研究重點為探討氮化鎵磊晶薄膜受壓痕破壞後的機械與發光特性之變化機制。首先利用有機金屬化學氣相磊晶法 (Metal-organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) 在藍寶石基板上沉積厚度約 2.5 μm 的氮化鎵磊晶薄膜，接著將以奈米壓痕系統直接對薄膜表面進行奈米壓痕量測實驗。本研究採用力量控制模式 (Force Mode, FM) 來探討整個壓痕機制過程，並藉由負載-位移曲線圖 (Load-Displacement curve) 探討氮化鎵薄膜受持壓效應與壓痕速率效應前後之機械特性變化。最後再搭配原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) 以及陰極螢光光譜 (Cathodoluminescence, CL)，分別探討壓痕實驗後結構受外應力破壞後之表面型態與材料內部缺陷對發光機制的影響，實驗流程如圖 3-1 所示。

3.2 實驗與分析儀器

3.2.1 實驗材料

1. 基材 (Substrate)：C面(0 0 0 1)藍寶石基板
2. 通入氣體：三甲基鋁($(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, trimethylaluminum, TMA)、
三甲基鎵($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$, trimethylgallium, TMG)、
氫氣(H_2)、氨氣(NH_3)

3. 緩衝層：氮化鋁(AlN)

3.2.2 實驗儀器

有機金屬化學氣相沈積系統(MOCVD)為一種非平衡狀(Non-equilibrium)之成長技術，主要利用反應槽中反應物(Precursors)之氣相轉移，然後以II-族或III-族之有機金屬化合物與V-族或VI-族之氫化物(Hydride)在加熱區(Heated zone)進行反應，可隨著反應物的更換，而沉積出不同種類的薄膜，如圖2-5所示。

3.2.3 分析儀器

3.2.3.1 原子力顯微鏡

探針貼近試片表面時，探針與試片之間的作用力大小反應於懸臂的形變上，藉由導入雷射光束並探測懸臂形變量，將訊號送至回饋控制電路處理並輸出至Z掃描器，可以得到等作用力的高度輪廓，加以X-Y掃描器做探針-試片間相對性位移，即描繪出試片微區的表面形貌。經由表面形貌數據的統計，可以萃取出表面粗糙度、粒徑大小等參數。

1. 型號與規格：Digital Instruments DI 5000。參照表3-1^[39]。

2. 儀器功能：提供試片表面3D的圖形、表面粗糙度等。如圖3-2^[39]。

3.2.3.2 奈米壓痕量測系統

儀器為MTS奈米壓痕系統(Nano Indenter XPW SYSTEM)，可針對12吋晶圓以下的試片進行奈米壓痕測試(Nanoindentation)及奈米刮痕測試(Nanoscratch)以及表面形貌量測與磨耗等測試。

- 1.型號與規格：美國MTS公司Nano Indenter XP System，參照表3-2^[39]。
- 2.壓痕探針形式：本研究中，奈米壓痕儀所使用之探針為三角錐狀鑽石(Berkovitch)探針，其探針頭曲率半徑約為100至200 nm，三錐點中線與中心對稱軸夾角為 76.9° ，錐面中線與中心對稱軸夾角為 65.3° ，如圖3-3所示。此三角錐的形狀相較其他多角錐，有接觸面積小、壓入深度深與容易製作等優點，但相較於球形(spherical)探針，有較容易在壓痕角落產生裂隙(crack)的缺點。
- 3.儀器功能：量測薄膜之硬度與楊氏係數、力量與探測薄膜深度之間的變化情形、利用鑽石頭對薄膜施加力量破壞薄膜提供做MENS使用者之破壞薄膜工具。如圖3-4^[39]。

3.2.3.3 低溫陰極螢光系統

以陰極射線(電子束)激發光電材料的螢光後，再以螢光分析儀器分析光電材料的螢光譜以了解光電材料的螢光性質。利用陰極螢光光譜的空間解析能力，針對薄膜材料中之各種微結構進行完整的微觀光學特性量測分

析，除了能釐清各類型的微結構所具有之特殊光電特性，更進一步可利用這些微結構特有的特性發展出性能更優越之奈米尺度元件。

1. 型號與規格：JSM7001F。參照表3-3^[40]。

2. 儀器功能：可以對半導體材料、光電材料、太陽能電池材料、有機半導體材料以及一般凝態材料做室溫、低溫(6K)及變溫之陰極螢光分析，如圖3-5^[40]。

3.3 實驗步驟

3.3.1 試片準備

本研究以C面(0001)藍寶石為基板運用雙氣流有機金屬化學氣相磊晶系統沉積氮化鎵薄膜。首先在磊晶製程之前先徹底清除表面懸浮微粒，接著在基材上通入三甲基鋁(TMA)與氨氣(NH₃)，使其在適當的壓力與溫度下產生化學反應，製備一層氮化鋁緩衝層，其後通入三甲基鎵(TMg)與氨氣(NH₃)在緩衝層上製作出厚度 2.5 μm 之氮化鎵磊晶層薄膜，即完成試片準備。

3.3.2 奈米壓痕量測分析

奈米壓痕量測(Nanoindentation)技術已是當下檢測奈米級材料最可信亦是最有效的方法，可藉由深度感測量測技術，施予負載連續量測所對應的壓痕深度，經由所記錄之壓痕負載與壓痕深度的對應關係計算出材料的硬

度和楊氏模數等機械性質，被認為是下一代奈米技術中最有潛力的技術之一。本研究將採用力量控制模式(Force Mode, FM)來探討整個壓痕機制過程，分析氮化鎵磊晶薄膜在不同持壓時間以及壓痕速率下的彈塑性變形行為，並藉由實驗所量測出的負載-位移曲線圖來分析氮化鎵磊晶薄膜的機械特性變化。

3.3.3 薄膜表面形貌分析

使用原子力顯微鏡進行氮化鎵磊晶薄膜表面形貌之分析，並比較壓痕實驗前後之表面差異。同時，期望能看出壓痕負載速率與持壓效應是否會對磊晶薄膜造成破裂現象之發生，並且利用 2D 剖面圖比較實驗所造成的壓痕深度與隆起(pile-up)高度。最後，根據 Pharr 的理論^[36]，計算 h_f/h_{max} 之比值，查看壓痕實驗數據受隆起現象的影響是否嚴重。

3.3.4 薄膜發光特性分析

本研究在探討氮化鎵磊晶經奈米壓痕實驗所造成之塑性變形區變化機制後，接著再針對破壞區之表面區域施以陰極螢光分析，系統電子束能量為 16 KeV，光閘 2400，掃描光譜範圍於 300 nm 至 500 nm，目的在討論氮化鎵磊晶薄膜在壓痕破壞後其對應之激發光現象，實驗如圖 3-6 所示。

表 3-1 原子力顯微鏡規格表^[39]

系統規格	規格說明
型號名稱	原子力顯微鏡
機型	Digital Instruments DI 5000
掃描面積	100X100 μm^2 (max)
試片尺寸	可接受小於 8inch 晶圓
解析度	XY 平面 2nm，Z 軸 0.01nm

表 3-2 奈米壓痕量測系統規格表^[39]

系統規格	規格說明
型號名稱	奈米壓痕量測系統
機型	MTS Nano Indenter XP System
壓痕器位移解析度	0.1 nm
壓痕器總行進距離	2 mm
壓痕深度	25nm ~ 500 μm
力解析度	小於 500 nN
可用平台面積	75 mm×100 mm
系統背景噪音	小於 50 db

表 3-3 低溫陰極螢光系統規格表^[40]

系統規格	規格說明
型號名稱	低溫陰極螢光系統
機型	JSM7001F
電子槍	場發射型式
加速電壓	0.5 to 30 kV
倍率	25-200,000 倍
樣品最大容許範圍	15mm 直徑×10mm 高
解析力	1.5 nm (15 kV) 、 3.0 nm (1 kV)

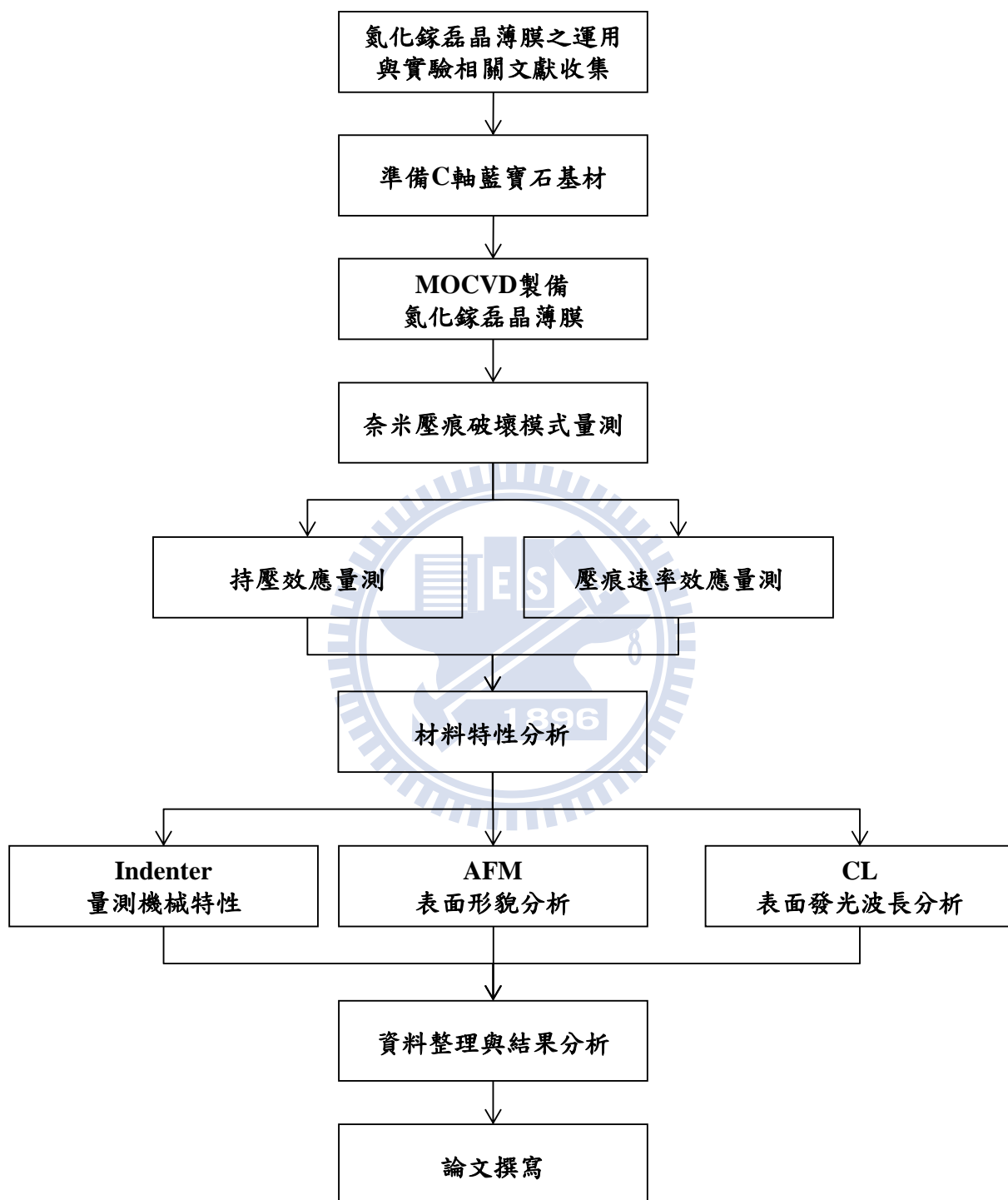


圖 3-1 實驗規劃流程圖

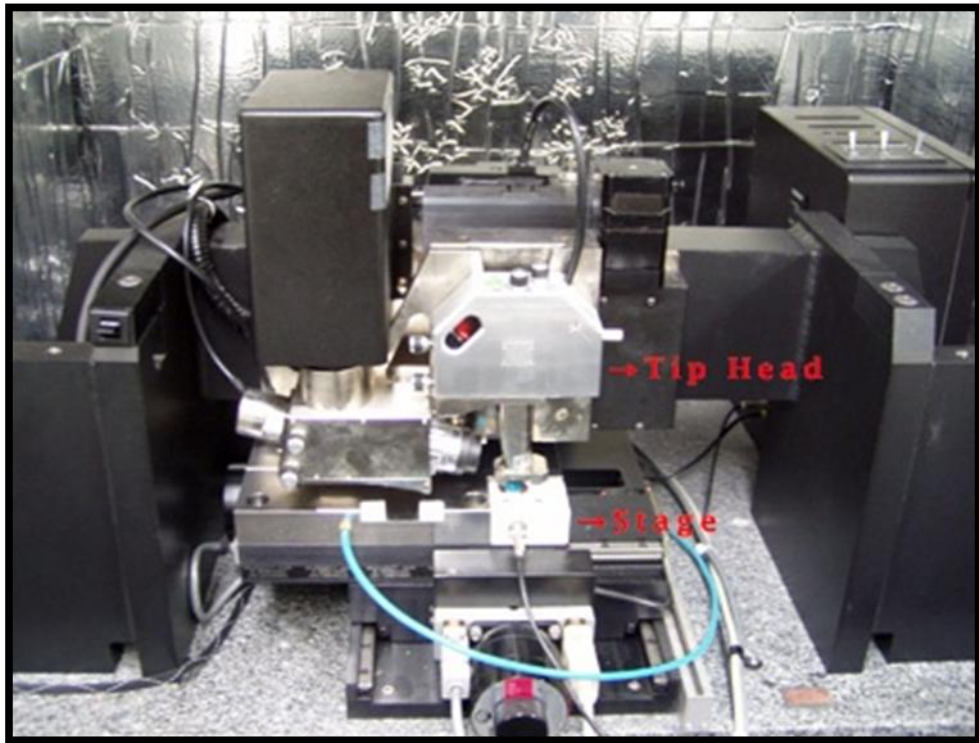


圖 3-2 原子力顯微鏡^[39]

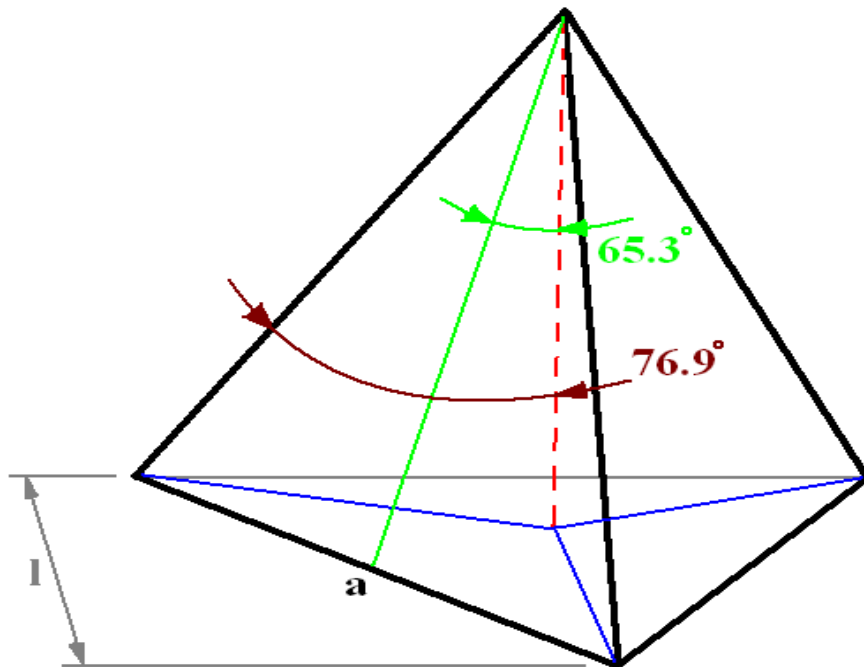


圖 3-3 電子顯微鏡下錐形鑽石(Berkovitch)探針示意圖

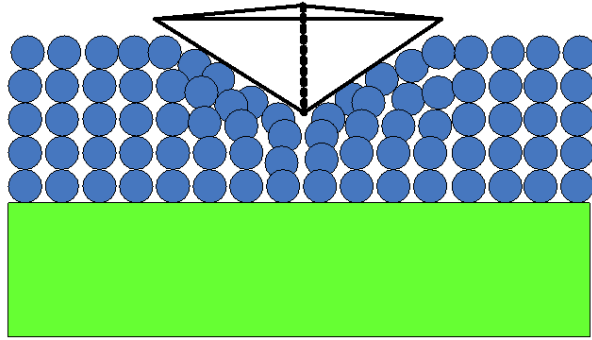


圖 3-4 奈米壓痕儀^[39]



圖 3-5 低溫陰極螢光系統^[40]

Nanoindentation test



Cathodoluminescence test

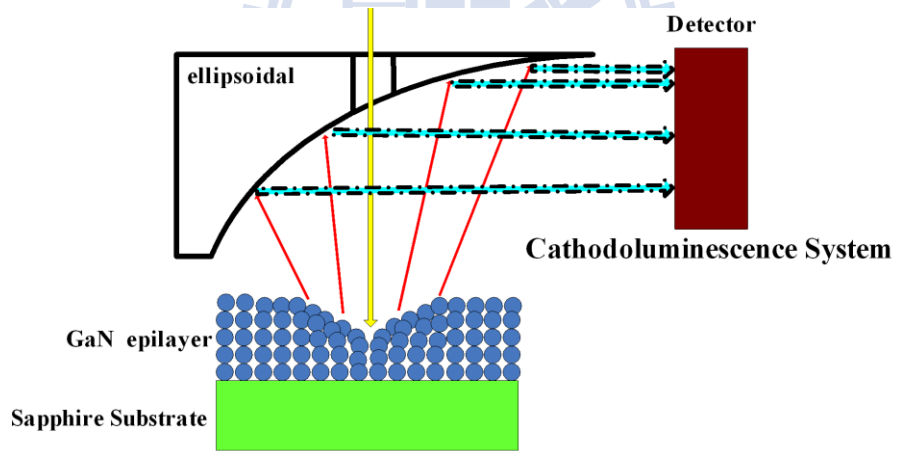


圖 3-6 陰極螢光試驗示意圖

第四章 實驗結果與討論

本研究利用有機金屬化學氣相磊晶法(Metal-organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)在C軸(0 0 0 1)藍寶石基板上沈積氮化鎵磊晶薄膜後，運用奈米量測系統觀察磊晶薄膜受到壓縮應力破壞後之彈塑性變形行為，並進一步藉由實驗取得之負載-位移特性曲線圖(Load-Displacement curve)探討磊晶薄膜的機械性質。在奈米壓痕實驗中，首先進行C軸氮化鎵磊晶層之原始機械特性量測，接著再配合力量控制模式(Force mode, FM)對氮化鎵磊晶薄膜作不同壓痕速率與持壓時間之壓痕破壞，探討材料破壞前後之彈性變形機制以及相關的機械性質。最後，再分別搭配原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)與陰極螢光系統(Cathodoluminescence system, CL)分析磊晶薄膜受破壞後所產生的表面形貌與陰極螢光特性。

4.1 氮化鎵磊晶薄膜之奈米機械特性

在奈米壓痕量測的實驗中，不論是材料之硬度或楊氏係數等機械性質，探針與試片接觸面之投影面積皆為重要的影響參數，然而在實際的量測當中，仍有許多影響壓痕試驗之因素存在。因此為了確保實驗的準確性，在實驗參數的設定上必須考慮代測試片之材質、粗糙度或膜厚等相關背景，有助於減少實驗所造成的誤差，以取得更接近真實的材料之硬度等相關機械特性。

本研究所使用之奈米壓痕量測系統置於防震桌上，可降低外界震動的影響，實驗的進行於室溫 25 °C 以及相對溼度 45 % 的環境中，且設定儀器的量測熱漂移率為 0.35，以降低熱漂移效應之影響。實驗所選用的試片為厚度 2.5 μm 之氮化鎵磊晶薄膜，圖 4-1 為其試片之掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 側視圖。為了確保獲得薄膜的真實機械性質，在壓痕實驗中必須避免薄膜之塑性變形延伸至基底材料導致基材效應的發生，使量測出的硬度結果不純粹為薄膜的材料特性^[31-32]。因此本研究的壓痕深度將以試片厚度的 20 %，即壓痕深度 500 nm 內為有效範圍，來探討材料受破壞後的機械特性變化。

4.1.1 奈米壓痕量測分析

欲探討氮化鎵磊晶薄膜受到破壞後之彈塑性變形機制以及相關奈米機械特性之變化，首先就必須了解磊晶薄膜的基礎機械性質。因此實驗初期將先運用連續勁度量測技術 (Continuous Stiffness Measurement, CSM)，其探針為單一晶體鑽石壓痕探針 (Berkovich indenter tip)，壓痕時系統連續地量測材料的接觸剛性，並配合壓痕器面積函數計算對應的接觸面積，決定氮化鎵磊晶薄膜原始的楊氏模數與硬度等機械特性。相對於力量控制模式來說，連續勁度量測技術的量測速度較慢，並且不受其微結構或塑性變形之影響，因此量測的準確性較高。

圖 4-2 為深度 200 nm 連續勁度量測之負載-位移曲線圖，在負載曲線上可以觀察到許多不連續斷點的存在，即所謂的裂斷(pop-in)現象^[41]。此現象是因為壓痕擠壓應力超過臨界值時，會造成結構內部產生差排(dislocation)，意味著磊晶薄膜開始發生塑性變形。同時，在裂斷(pop-in)現象的描述中，亦有相關文獻^[42-43]指出，壓痕負載曲線上裂斷點的數量會依晶格結構的不同而有所差異。以本研究選用的氮化鎵磊晶薄膜而言，其為六方最密堆積結構(hexagonal structure)，經壓痕破壞後負載曲線上會出現多次的裂斷現象；相對於磷化銦(InP)、砷化鎵(GaAs)等立方結構(cubic structure)材料，負載曲線上皆只會出現一次裂斷現象。最後，觀察圖 4-2 之卸負載曲線部分，亦發現有不連續斷點的存在，即表示有 pop-out 的現象發生^[44]，說明了磊晶薄膜在卸負載過程中，受擠壓的晶格有部分產生回彈，故可得知在整個負載與卸負載的壓痕過程中，氮化鎵磊晶薄膜夾雜著彈性與塑性兩種變形行為的發生。

圖4-2中的插圖為連續勁度量測之深度-硬度曲線圖。觀察後可以發現其初始硬度會隨著壓痕深度之增加而上升，但伴隨著第一個裂斷現象的發生後，即在壓痕深度20 nm處，硬度值會產生猛烈的下降，最終幾乎維持在一穩定值21.3 GPa。曲線初段數值相對偏高的主要原因是來自於尺寸效應，這是因為當壓痕深度很小時，探針接觸材料表面的面積計算會有很大的誤差。再加上發生裂斷現象後，其受力機制由原來的彈性變形轉為塑性變形，

故硬度會呈現高度不穩定之值。此外，在與負載-位移曲線圖相互對照後，發現壓痕深度20 nm後之其餘裂斷現象對材料硬度值之影響並不大，故可得知在奈米壓痕試驗中，第一個裂斷點對材料的機械特性以及彈塑性變形行為之影響最為重要^[41,45]。

為了更進一步了解裂斷現象造成的彈塑性變形行為，本研究分別再進行15 nm與30 nm的連續勁度量測，其負載-位移曲線圖分別如圖4-3 (a)、(b)所示。從圖(a)中可發現氮化鎵薄膜在深度為15 nm時，其負載與卸負載曲線是緊密重疊的，當壓痕力量卸載以後，氮化鎵磊晶薄膜呈現純彈性變形機制，可以完全吸收負載所帶來的破壞，即無塑性變形的產生。由圖(b)得知在穿透深度為30 nm時，負載與卸負載曲線並沒有重疊，並且在深度約為20nm處產生裂斷的現象。此現象說明氮化鎵磊晶薄膜穿透深度達到20 nm時，磊晶層達到彈性變形的臨界深度，當穿透深度超越此一深度，內部結構會產生大量錯位，使得磊晶薄膜開始呈現不可逆的彈塑性變形，更進一步造成氮化鎵機械特性的變化。

4.1.2 壓痕表面形貌分析

本研究在利用奈米壓痕系統量測氮化鎵磊晶薄膜的機械性質後，接著將運用原子力顯微鏡來探討材料在受外力破壞時，其壓痕結構的2D與3D表面破壞情形。從原子力顯微鏡之2D剖面圖中，可以觀察材料在壓痕實驗

下，結構表面任兩點的高低差，探討奈米壓痕對結構所造成壓痕深度以及壓痕造成的表面隆起(pile-up)與沉陷(sink-in)現象。一般而言，薄膜表面形貌亦會受到基板材料性質的影響。以本研究的氮化鎵磊晶薄膜來說，其基板硬度值較薄膜硬高，是為軟薄膜硬基板材料，其受到探針壓痕應力的區域，當內部原子間的變形由原來的彈性變形轉為塑性變形時，軟薄膜會呈現向探針周圍兩邊擴散的趨勢，即在壓痕區域的邊緣處產生隆起現象^[46-47]，故有造成接觸面積計算誤差的可能性。根據 Pharr 的理論^[36]指出，當 $h_f/h_{max} < 0.7$ 時，材料受隆起現象的影響較小，因此在壓痕破壞實驗後還需計算 h_f/h_{max} 之比值，以判斷實驗所得之機械性質是否正確，其中 h_f 與 h_{max} 分別代表殘留深度以及壓痕最大深度。

4.2 持壓效應對氮化鎵磊晶薄膜之影響

本研究經過壓痕連續勁度量測了解氮化鎵磊晶薄膜的原始機械特性後，接著運用力量控制模式針對材料在壓痕系統中受到持壓效應時，其材料內部潛變現象所反映出的機械性質來做進一步的探討。在實驗中設定最大負載為 50 mN，分別用不同持壓時間來進行量測，在此以 0 s、50 s、100 s、150 s、200 s、300 s 等六種持壓時間參數進行比較，以下用實驗數據來分析不同持壓時間下之負載-位移曲線圖與機械特性。

4.2.1 奈米壓痕量測分析

圖4-4分別為氮化鎵磊晶薄膜在最大負載力50 mN作用下，不同持壓時間在壓痕速率(a) 8.5 mN/s、(b) 4 mN/s、(c) 1 mN/s之負載-位移曲線圖。藉由圖4-4中可以明顯的發現，在固定壓痕速率下，最大壓痕深度會隨著持壓時間的增加而隨之加深。此現象說明，當探針於材料內部做持壓時，其內部原子會開始緩慢的吸收探針所附予的能量，導致塑性變形區域逐漸加大，促使塑性變形情況更加明顯，而大量的塑性變形亦造成材料發生潛變(creep)效應，使得壓痕深度產生些微的加深^[7]。潛變是在固定應力影響下材料緩慢永久性的移動或者變形的趨勢，並不會在應力作用下而發生突然斷裂的情形，其受力所產生的應變會在長時間應力作用下逐漸積累，是屬於一種「時間依賴」的變形。

表4-1為氮化鎵磊晶薄膜在壓痕實驗各參數下之深度變化統計。除了顯示不同實驗參數下的壓痕深度變化外，亦可看出不同持壓時間所造成的潛變深度變化。氮化鎵磊晶薄膜在固定壓痕速率條件下，當系統尚未做持壓的那一刻，其壓痕初始深度大致上是相同的，然而隨著持壓效應的作用，使得基板內部塑性變形更加明顯，潛變深度則隨著持壓時間的增加呈現上升的趨勢。

表4-2為不同壓痕速率在持壓時間參數0 s、50 s、100 s、150 s、200 s、300 s下所量測到之硬度統計表。從數據上的整體觀察可以發現，氮化鎵磊

晶薄膜的硬度會隨著持壓時間的增加而逐漸降低。在奈米壓痕實驗中，當探針壓入試片表面時，材料內部原子會吸收探針所施予的能量，若施予的能量達到臨界值則會使其發生塑性變形，內部晶格的差排亦隨之產生。而當探針於磊晶薄膜內部做持壓時，塑性變形便經由剪應力的關係進而產生差排滑移，並且由於潛變效應的影響，使得試片表面與壓痕器之間會產生應力集中以及大量的差排缺陷，因此硬度會隨著持壓時間的增長而逐漸減少^[6]。

由實驗結果可知，氮化鎵磊晶薄膜受到奈米壓痕探針長時間持續不斷的壓縮應力時，會因潛變效應的影響而造成機械性質的改變，而且隨著持壓時間的延長，材料內部差排持續產生造成回彈力的降低，使得磊晶層的硬度逐漸降低並趨近一穩定值。因此得知持壓時間對於材料內部結構而言是非常具有影響性的，不僅會造成材料內部結構嚴重的破壞，更會改變材料的機械特性。

4.2.2 表面形貌分析

在持壓效應的分析中，實驗後發現三種不同的壓痕速率參數皆會呈現相似的變化趨勢，故本節將只針對壓痕速率 4 mN/s 之參數做更進一步的表面形貌分析。圖 4-5 為 C 軸氮化鎵磊晶薄膜在力量模式負載 50 mN 下，以固定壓痕速率 4 mN/s 受不同持壓時間之 3D 與 2D 剖面分析圖。從原子力顯

微鏡之 3D 圖中可以發現磊晶薄膜在受到持壓作用的影響下，不論持壓時間的長短為何，壓痕表面形貌上皆呈現光滑且無破裂面的三角形壓痕形狀，證實為 Berkovich 探針所造成的。

藉由觀察 2D 剖面圖，可得知在固定壓痕速率 4 mN/s 作用下，不同持壓時間所產生之最終殘留深度以及隆起高度，圖中紅標箭頭代表殘餘的壓痕深度，綠標箭頭為隆起高度。在本研究中，持壓時間越長即表示磊晶薄膜有更長的時間持續接受探針的壓縮能量，不僅使得磊晶層內部產生大量的差排以及塑性變形，更進一步降低磊晶層的彈性回復力量，故壓痕的最終殘留深度會隨著持壓時間的增加而上升，如表 4-3 所示。此外，由於氮化鎵磊晶薄膜在持壓效應作用下皆有些微的隆起現象發生，所以還需計算殘留深度(h_f)與壓痕最大深度(h_{max})之比值，以判斷實驗結果的準確性，由表 4-3 可看出 h_f/h_{max} 值均小於 0.7，得知隆起現象對實驗之影響不大。

4.3 壓痕速率效應對氮化鎵薄膜之影響

接下來同樣利用奈米壓痕量測系統，觀察氮化鎵晶薄膜受到壓痕速率效應後，對其機械特性所造成的影響與變化。壓痕速率效應在實驗過程中，主要是控制下壓探針在單位時間內所施加的負載，由探針接觸到基板的瞬間開始施加設定的力量，單位時間內若是施加的負載越大，則下壓過程的速度越快，反之則越慢。實驗同樣選用力量控制模式，最大負載力參數為

50 mN，以不同的壓痕速率來進行量測，在此以壓痕速率8.5 mN/s、4 mN/s、1 mN/s三種參數進行比較，探討壓痕速率對整個壓痕過程所造成的影響。

4.3.1 奈米壓痕分析

圖4-6為最大負載力50 mN下，在不同速率效應下所構成的負載-位移曲線圖。由圖中可以明顯發現，在相同的探針負載下最大壓痕深度會隨著下壓速率的減少而加深，反之則越淺。一般來說，當探針壓入試片表面時，材料的內部結構會受到擠壓而逐漸產生塑性變形，同時結構內部亦會有差排的產生^[8]。而在較快的壓痕速率下，材料內部原子來不及完全吸收壓痕破壞的能量，導致深處的原子鍵結並未完全被打斷，因此原子滑移所造成的差排有愈趨減少的趨勢^[48]。反之，在較低的壓痕速率參數下，材料內部的原子會有足夠的時間讓能量緩慢地吸收與傳遞，此時內部未受到探針下壓影響之原子也會緩慢的吸收能量，並逐漸打斷彼此間的鍵結，因此塑性變形之區域會逐漸加大，硬度值亦隨之呈現降低的趨勢^[6]。圖4-7為氮化鎵磊晶薄膜在壓痕速率8.5 mN/s、4 mN/s、1 mN/s下之硬度與最大壓痕深度曲線圖。

4.3.2 表面形貌分析

圖4-8分別為C軸氮化鎵磊晶薄膜在最大負載力50 mN下，壓痕速率(a)8.5 mN/s以及(b)1 mN/s且無持壓作用之3D與2D剖面分析圖，比照磊晶薄

膜在不同壓痕速率下的表面形貌變化。從原子力顯微鏡之3D圖中觀察可以發現結構在受到不同壓痕速率的影響下，其壓痕表面形貌上亦無明顯的破裂面產生。

經由其2D剖面分析圖，整理後得知不同壓痕速率下之最終殘留深度變化，如表4-4所示。觀察後可以發現氮化鎳晶薄膜在無持壓的情況下，殘留深度會隨著下壓速率的降低而逐漸加深。這是因為在較快的壓痕速率下，材料來不及完全吸收壓痕破壞的能量就已開始發生回彈，於是會有較淺的最終殘留深度。同時，在2D剖面分析圖中亦發現壓痕區域邊緣有些微的隆起現象發生，故需在計算 h_f / h_{max} 之比值，以判斷實驗結果的準確性，結果如表4-4所示，得知隆起效應對實驗的誤差影響並不大。

4.4 不同壓痕速率在持壓效應下之探討

在經過上述的壓痕實驗後，本研究另外再探討不同壓痕速率在持壓效應下對氮化鎳晶薄膜的機械特性變化以及表面形貌分析。在實驗中選用力量控制模式，最大負載參數設為50 mN，分別採用8.5 mN/s、4 mN/s、1 mN/s作為壓痕速率參數，同時搭配持壓時間50 s、100 s、150 s、200 s、300 s五種持壓時間來進行比較。

4.4.1 奈米壓痕分析

圖4-9分別為氮化鎵磊晶薄膜在壓痕速率8.5 mN/s、4 mN/s、1 mN/s下做持壓試驗之負載-位移曲線圖。從圖中可以發現，在磊晶薄膜負載達50 mN且尚未做持壓試驗前，探針下壓速率越快其所得到的壓痕深度值越低，符合前述壓痕速率實驗之結果，但是當磊晶薄膜受到持壓效應的影響後，壓痕速率快的參數反而會得到最大之壓痕深度值，此現象表示較快的壓痕速率參數其受到潛變效應的影響最為嚴重。一般而言，當壓痕速度加快時會對氮化鎵磊晶薄膜產生衝擊效應，但由於反應時間較短，磊晶薄膜無法完全吸收探針瞬間產生的能量，故差排會在結構內部尚淺處累積，壓痕深度因此而較淺^[48]。然而經過持壓效應的作用後，能量可以緩緩的傳遞至結構內部，打斷內部原子間的鍵結，進而造成大量的缺陷變形。因此得知氮化鎵磊晶薄膜在搭配持壓效應的作用下，壓痕深度會隨著探針下壓速率的增加而逐漸加深，硬度值則隨之呈現下降的趨勢，如表4-1及4-2所示。

4.4.2 表面形貌分析

圖 4-10 為 C 軸氮化鎵磊晶薄膜在最大負載力 50 mN，壓痕速率分別為 (a)8.5 mN/s 以及 (b)1 mN/s 下搭配相同持壓時間 100 秒之 3D 與 2D 的剖面分析圖，探討材料受到持壓以及壓痕速率效應下的表面形貌變化。藉由原子力顯微鏡之 3D 圖中觀察可以發現結構在受到持壓時間 100 秒的影響下，其

壓痕表面形貌上皆無明顯的破裂面產生。

藉由 2D 剖面分析圖，整理後得知氮化鎵磊晶薄膜在不同壓痕速率搭配持壓時間 100 秒之最終殘留深度變化，如表 4-4 所示。觀察後可看出在相同持壓時間 100 秒下，壓痕速率越快的參數會有較高的殘留深度值，所得結果與無持壓作用之情況相反。這是因為在持壓時間的搭配下，實驗後發現壓痕速率較快的參數其受到潛變效應的影響最為嚴重，再加上磊晶層內部產生的大量差排會進一步降低磊晶層的彈性回復力量，因此其最終會有較高之殘留深度值。最後，藉由表 4-4 中之 h_f / h_{max} 比值，得知在此壓痕參數下之實驗並不會受到隆起效應的影響而產生錯誤的機械特性。

4.5 三種破壞機制之奈米機械特性探討

在奈米壓痕量測的系統中，最主要的是要藉由下針和負載-位移曲線圖去取得受壓材料之機械特性，其中楊氏模數和硬度更是量測的重點。根據公式 2.1 與 2.6 指出，材料與探針之投影接觸面積換算與壓痕深度有關，進而會影響到材料之硬度值，因此可以推斷出在固定負載力的作用下，硬度值會隨著下壓深度的加大而呈現降低的趨勢。同時，透過本研究上述之奈米壓痕量測結果可以發現，在三種不同破壞模式下，實驗所量測到的機械性質皆不會受到基材或隆起效應等外在因素之影響。而為了方便比較三種破壞模式之機械特性變化，故在此做一簡單的統整與探討。

1. 在持壓效應中，本研究分別選用持壓時間0 s、50 s、100 s、150 s、200 s、300 s等六種時間參數，來探討氮化鎵磊晶薄膜內部潛變現象所反映出的機械性質。將表4-1所得之硬度值繪製成一曲線圖，結果發現隨著持壓時間的增加磊晶薄膜之硬度值會呈現線性下降之趨勢，且其硬度最終將會趨近一穩定的值，如圖4-11所示。同時實驗亦發現，不論壓痕速率的參數為何，其潛變深度變化皆隨著持壓時間之增加而逐漸加大，如圖4-12所示。
2. 在奈米壓痕過程中，速率效應是必須考量的重要因素，因為不同的壓痕速率參數其能量的傳遞、吸收，甚至原子鍵結斷裂所造成的差排現象都會受到影響。在本研究之壓痕速率實驗中，分別探討8.5 mN/s、4 mN/s、1 mN/s三種速率參數之機械特性變化。藉由圖4-7可以發現在無持壓作用的情況下，最大壓痕深度會隨著下壓速率的降低而加深，而磊晶薄膜之硬度值則呈現下降的趨勢。
3. 在個別了解持壓與壓痕速率效應對氮化鎵磊晶薄膜所造成的影響後，接著探討不同壓痕速率在持壓效應下的機械特性變化。觀察圖4-11後發現，在固定持壓時間50 s、100 s、150 s、200 s、300 s等參數下，硬度值會隨著下壓速率的降低而逐漸增加。若與無持壓作用的壓痕速率量測結果相比，如圖4-7所示，兩者之硬度變化趨勢明顯有著很大的差異，得知在本研究的參數設定下，持壓效應對氮化鎵磊晶薄膜產生的機械特性有

著很嚴重的影響。此外，在圖4-12中亦發現在相同持壓時間作用下，壓痕速率較快的參數其潛變深度變化較為明顯。

4.6 陰極螢光分析

在了解氮化鎵磊晶薄膜受壓痕破壞後之機械特性和表面形貌變化後，本研究將運用陰極螢光量測系統，觀測氮化鎵表面受到破壞後之發光行為。經由上述奈米壓痕實驗後發現，持壓效應對氮化鎵磊晶薄膜產生的機械特性影響較為嚴重，故本研究將針對不同持壓時間所造成的發光強度變化來做比較。參數設定為最大負載50 mN，在室溫25 °C環境，以固定4 mN/s的壓痕速率分別探討在持壓時間0 s、50 s、100 s、150 s、200 s、300 s下之陰極螢光分析，如圖4-13所示。左上角之插圖為奈米壓痕系統造成微小尺寸破壞後之掃描式電子顯微鏡示意圖，陰極螢光實驗將分別針對圖中之As-point、Sharp-point 和Center-point 三點來做光譜分析。

圖 4-13 中之 As-point 為氮化鎵磊晶薄膜在未受壓痕破壞前之陰極螢光分析圖。其在 3.44 eV 處出現明顯的特性波峰，確定為氮化鎵結構所發出的激發光譜。相對於圖中不同持壓時間破壞下之陰極螢光分析，可以明顯發現磊晶薄膜受到壓痕破壞後，其發光強度會受到抑制，且隨著持壓時間的增加，發光強度會呈現些微降低的趨勢。這是因為在壓痕破壞的過程中會發生塑性變形，並且在磊晶薄膜表面與探針之間產生大量的缺陷變形和差排累積，隨著持壓的時間越長其內部結構之破壞亦較為嚴重。而這些在內

部產生的差排缺陷和破壞則是造成半導體元件發光強度變差主要原因。差排缺陷的存在會進一步影響電子流動效率，使光譜能量呈現明顯被抑制趨勢，降低元件的發光效能。

除此之外，在圖4-13中亦發現Sharp-point 與Center-point 兩點在相同實驗條件下，發光強度有顯著的差異。Center-point 之激發光譜幾乎被抑制成水平線，這是因為在壓痕破壞的過程中，應力集中在探針尖端，使得局部晶格扭曲變形量較大，不僅造成嚴重凹痕缺陷，激發光譜強度也有明顯被抑制的現象發生。最後，比較材料受壓痕破壞前後的尖峰能量，發現破壞前後其能階均維持在3.44 eV，表示磊晶薄膜並不會受到持壓時間的影響而發生能階偏移的現象。在氮化鎵發光二極體元件中，內部差排的產生都會直接影響元件的光電轉換效能，因此機械特性的探討將有助於在封裝或在製程中避免造成內部差排的產生，更有助於進一步提升元件的良率以及光電轉換效能。

表 4-1 氮化鎵磊晶薄膜在壓痕實驗各參數下之深度變化

Hold Time (sec)	Loading Rate (mN/sec)								
	8.5			4			1		
	最大壓深 (nm)	持壓前之深度 (nm)	潛變深度 (nm)	最大壓深 (nm)	持壓前之深度 (nm)	潛變深度 (nm)	最大壓深 (nm)	持壓前之深度 (nm)	潛變深度 (nm)
50	409.5	389.4	20.1	406.0	393.0	13.0	401.3	395.4	5.9
100	412.5	391.3	21.2	410.3	392.8	17.4	406.0	396.7	9.3
150	415.1	390.1	25.0	412.4	393.2	19.2	408.0	395.7	12.3
200	424.6	391.6	33.0	421.0	392.4	28.6	410.5	396.3	14.2
300	429.1	390.9	38.3	424.4	392.7	31.7	412.6	396.1	16.5

表 4-2 氮化鎵磊晶薄膜在各壓痕參數下之硬度值統計

Loading Rate (mN/sec)	Hold Time (sec)	Average Hardness (GPa)
8.5	0	20.02 ± 0.65
	50	17.55 ± 0.19
	100	17.05 ± 0.17
	150	16.47 ± 0.24
	200	16.33 ± 0.29
	300	16.11 ± 0.58
4	0	19.65 ± 0.32
	50	18.04 ± 0.27
	100	17.40 ± 0.26
	150	16.81 ± 0.35
	200	16.52 ± 0.19
	300	16.28 ± 0.52
1	0	19.27 ± 0.24
	50	18.82 ± 0.37
	100	18.45 ± 0.67
	150	17.93 ± 0.49
	200	17.67 ± 0.41
	300	17.40 ± 0.66

表 4-3 氮化鎵磊晶薄膜在壓痕速率 4mN/s 作用下，配合不同持壓時間之壓

痕殘留深度與隆起現象影響計算表

Hold Time (sec)	h_f (nm)	h_{max} (nm)	h_f / h_{max}
0	162.4	392.9	0.413
50	170.7	406.0	0.420
100	173.1	410.3	0.422
150	175.0	412.4	0.424
200	177.2	421.0	0.421
300	181.1	424.4	0.427

表 4-4 氮化鎵磊晶薄膜分別在持壓時間 0 秒與 100 秒作用下，配合不同壓痕

速率之壓痕殘留深度與隆起現象影響計算表

Hold Time (sec)	Loading Rate (mN/s)	h_f (nm)	h_{max} (nm)	h_f / h_{max}
0	8.5	158.7	390.7	0.406
	4	162.4	392.9	0.413
	1	165.3	396.2	0.417
100	8.5	177.6	412.5	0.431
	4	173.1	410.3	0.422
	1	169.5	406.0	0.417

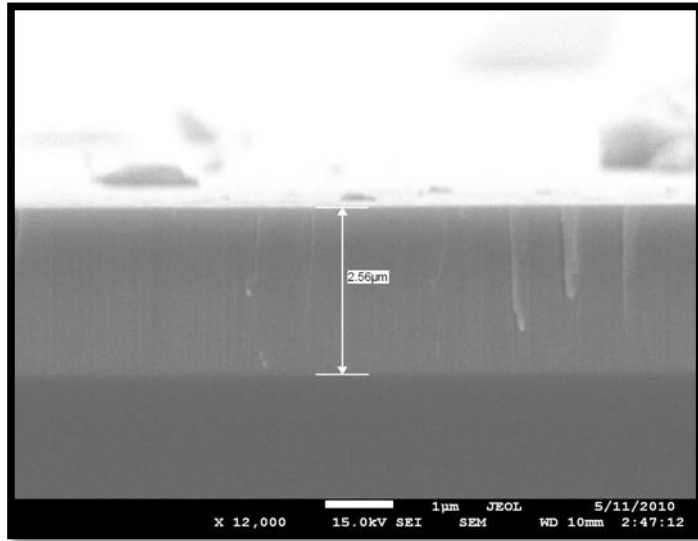


圖 4-1 氮化鎵磊晶薄膜之電子顯微鏡側視圖

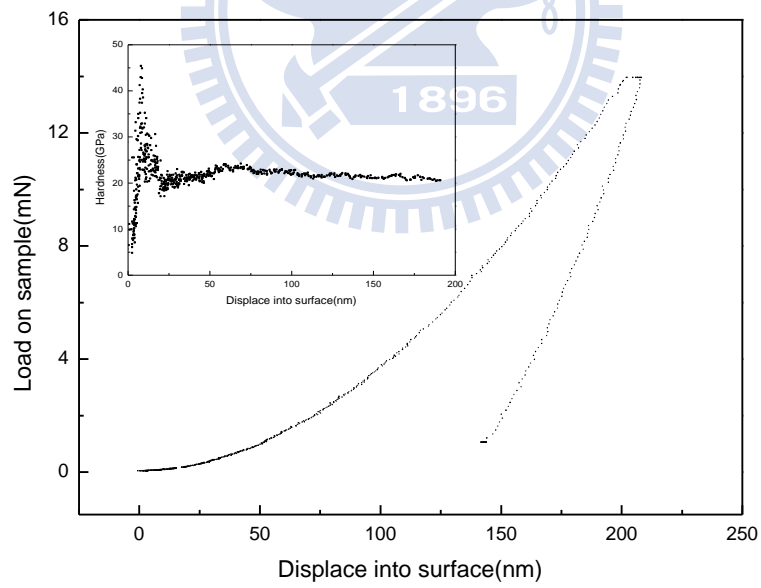


圖 4-2 氮化鎵磊晶薄膜在穿透深度 200 nm 之連續勁度量測

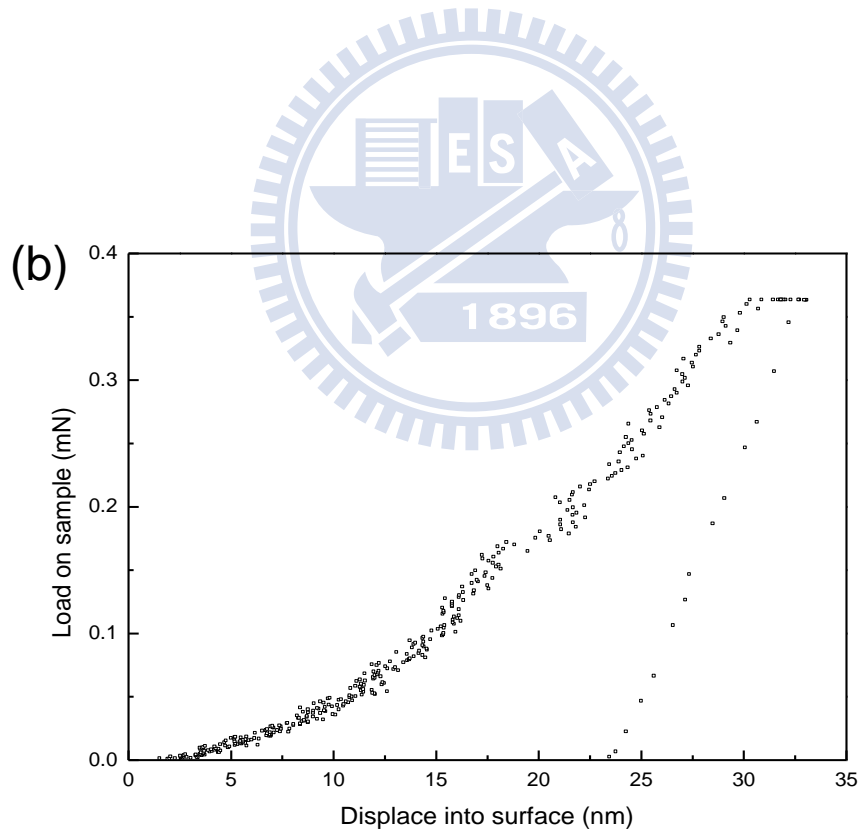
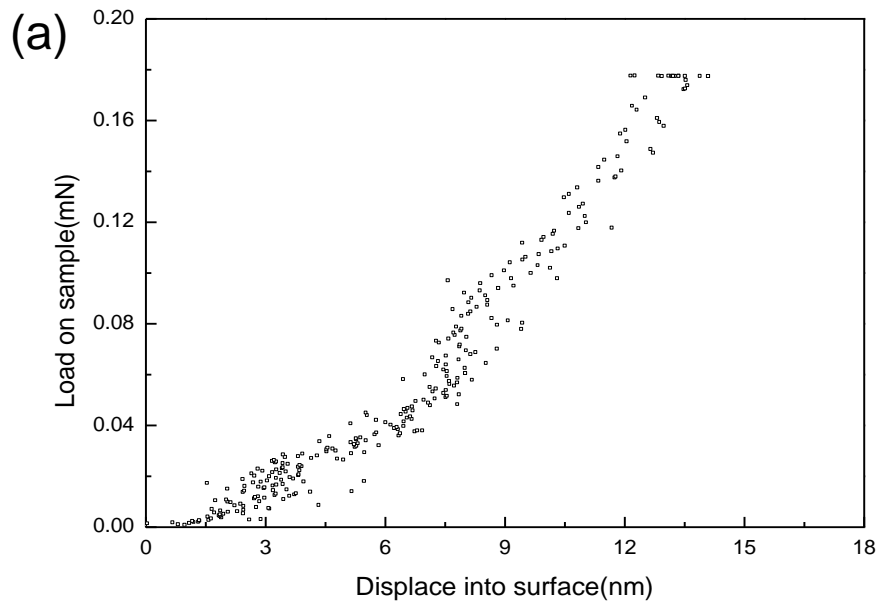


圖 4-3 氮化鎵磊晶薄膜在穿透深度(a)15nm、(b)30nm 之連續勁度量測

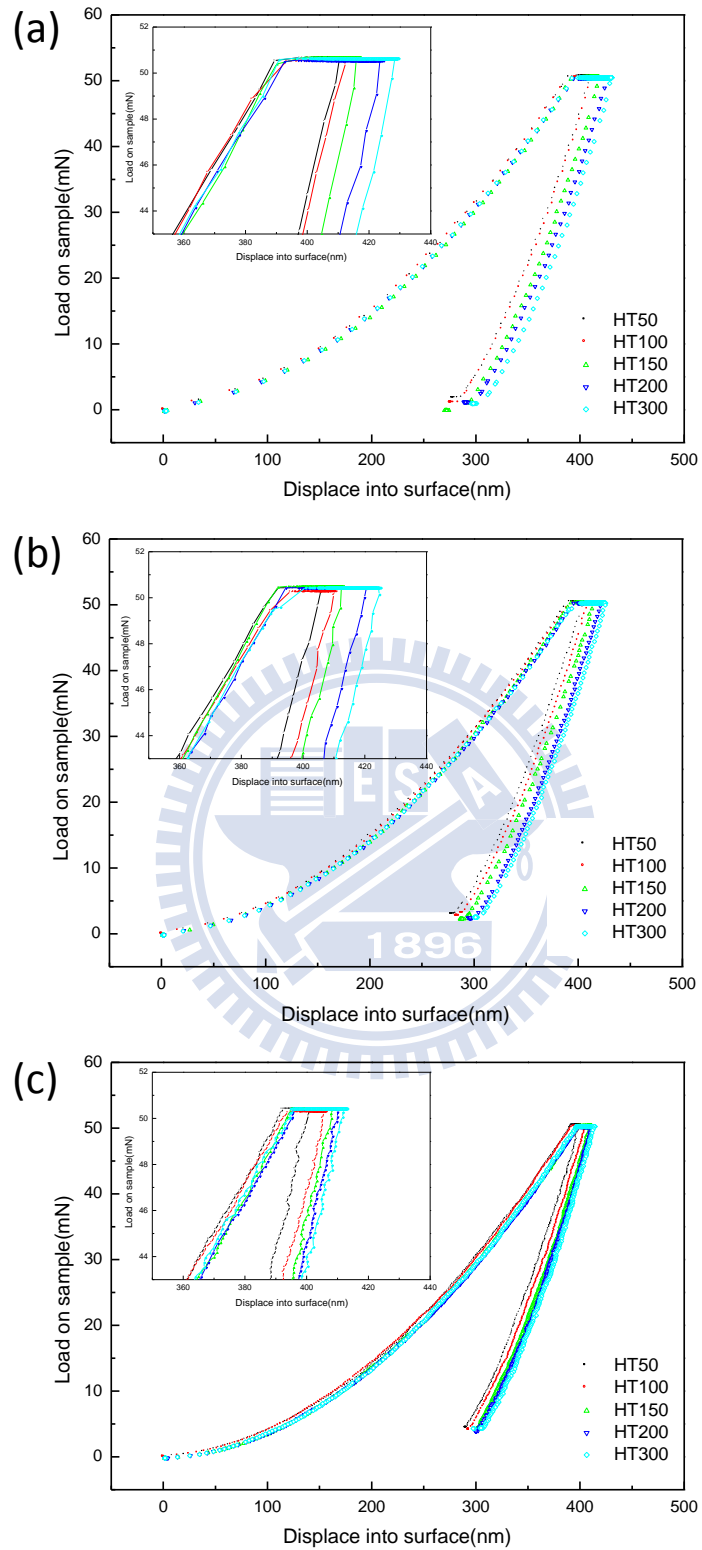
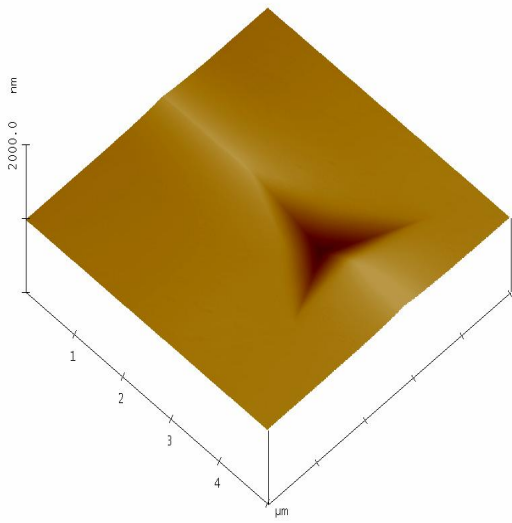


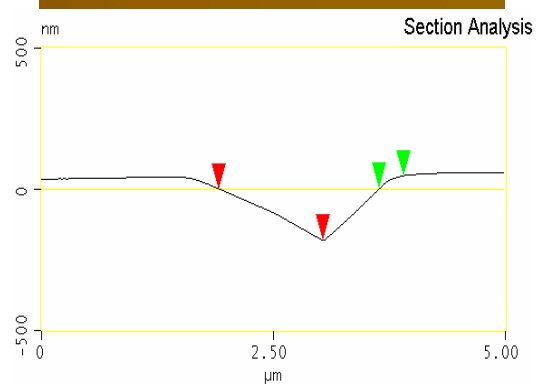
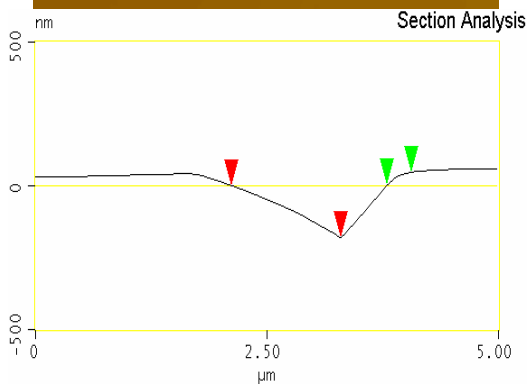
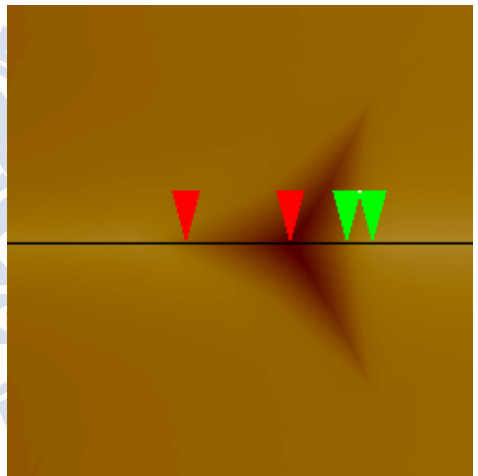
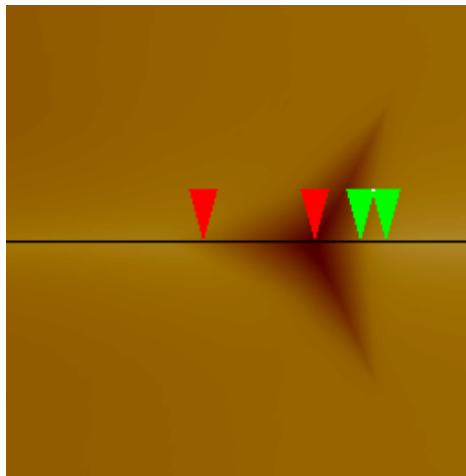
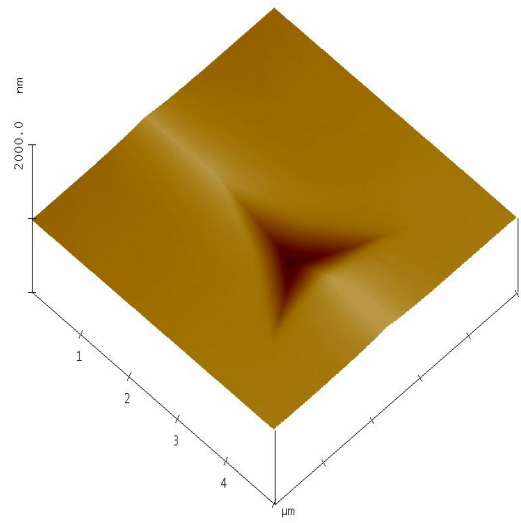
圖 4-4 氮化鎳在壓痕速率(a)8.5mN/s、(b)4mN/s、(c)1mN/s 下，做持壓時間

0s、50s、100s、150 s、200 s、300 s 之負載-位移曲線圖

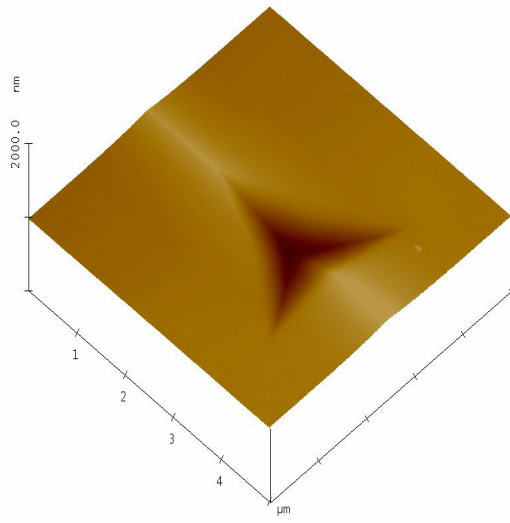
(a)



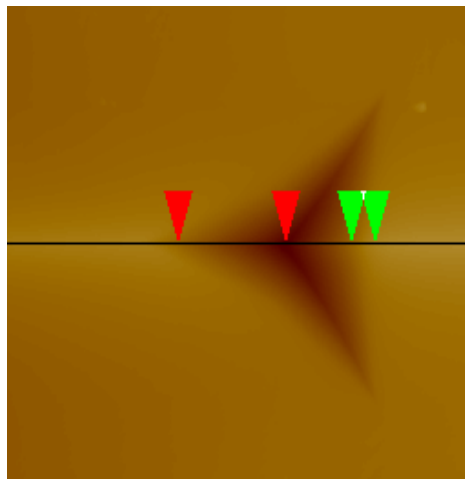
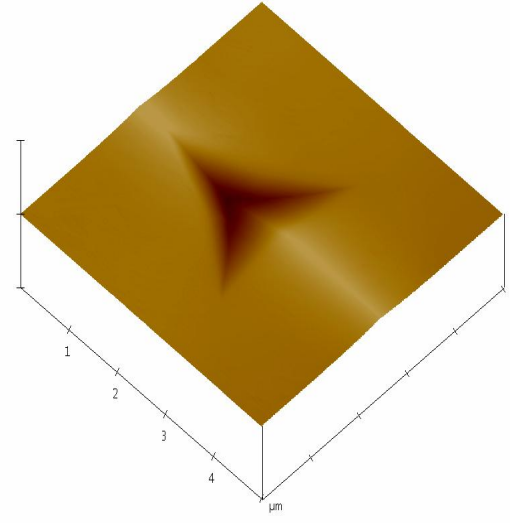
(b)



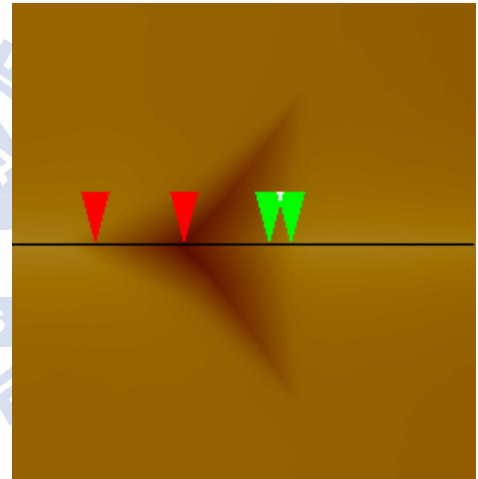
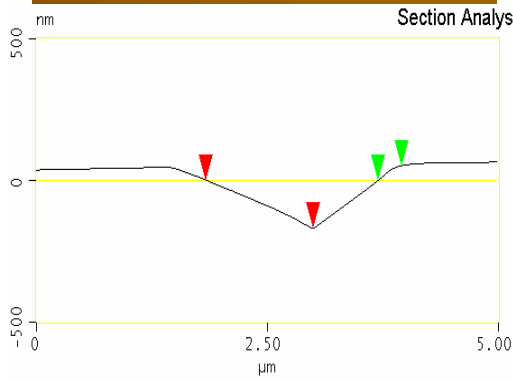
(c)



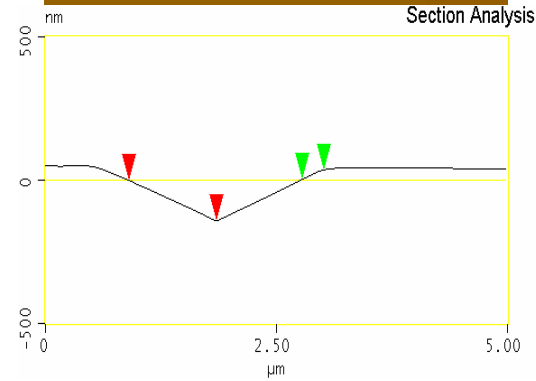
(d)



Section Analysis



Section Analysis



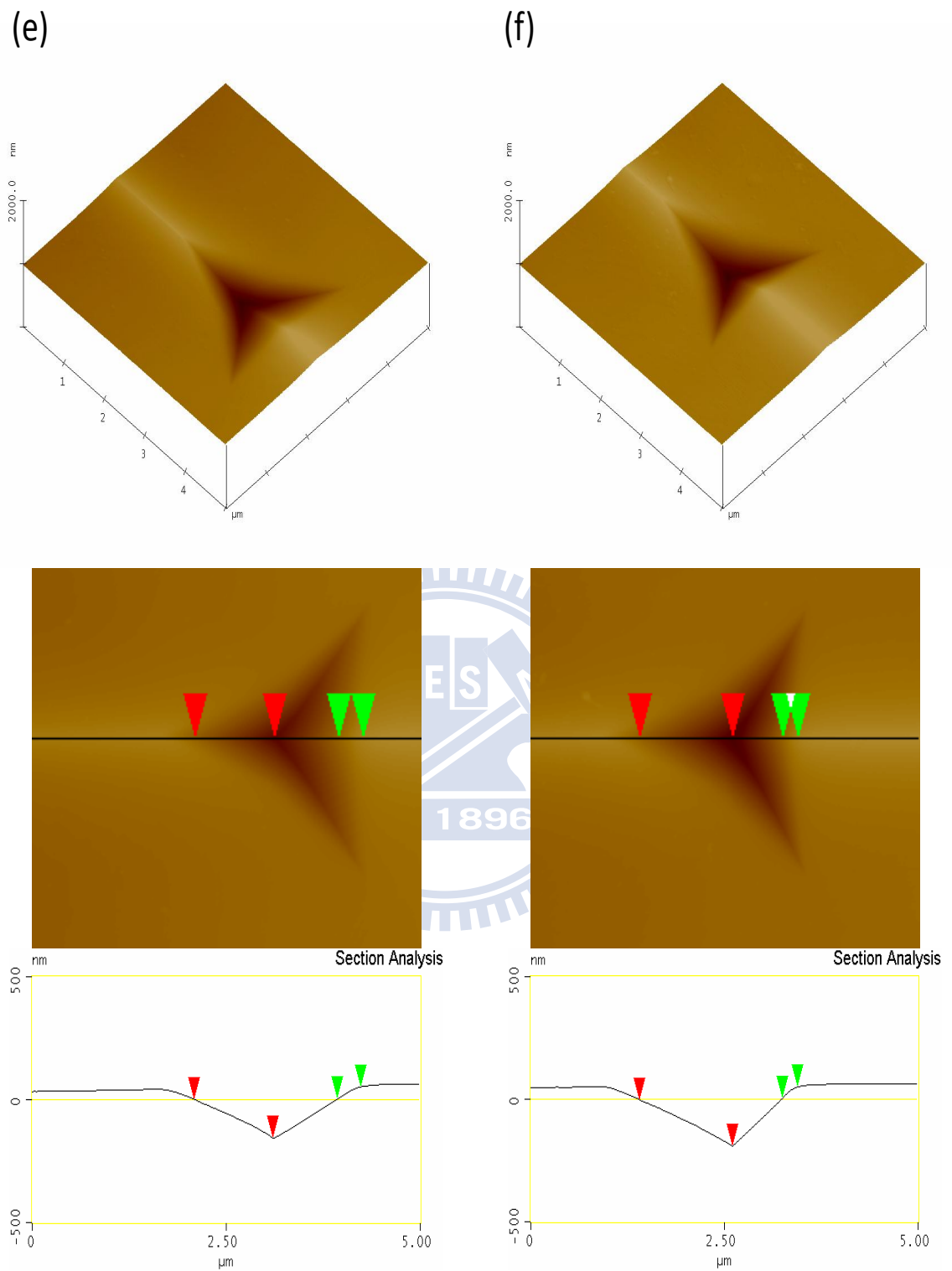


圖 4-5 氮化鎵磊晶薄膜在固定壓痕速率 4mN/s 下，做持壓時間(a) 0s、(b) 50s、(c) 100s、(d) 150s、(e) 200s、(f) 300s 之表面形貌分析

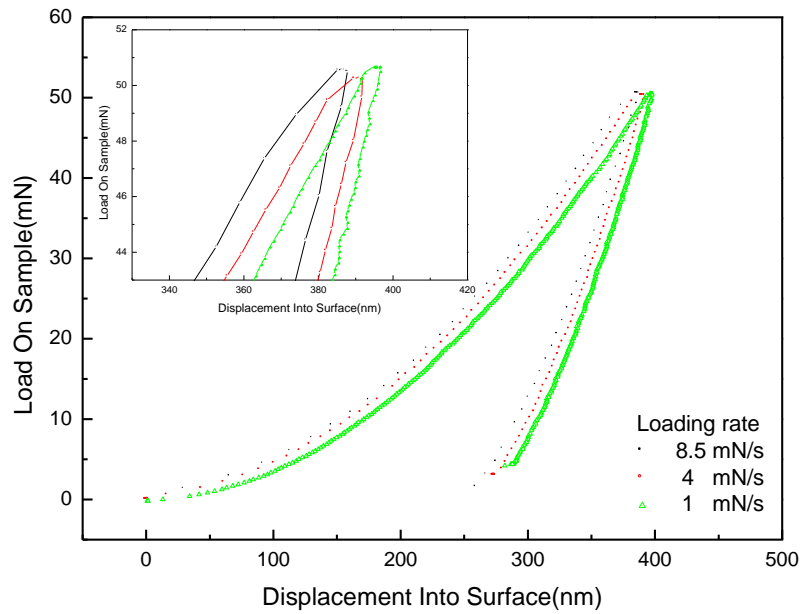


圖 4-6 氮化鎵磊晶薄膜在不同壓痕速率下之負載-位移曲線圖

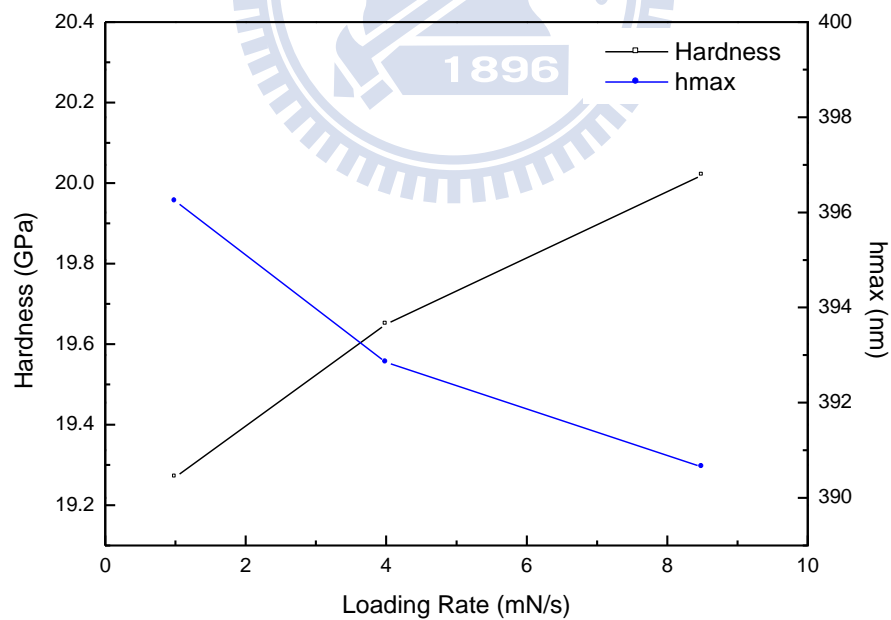


圖 4-7 氮化鎵磊晶薄膜在壓痕速率效應下之硬度與最大壓痕深度

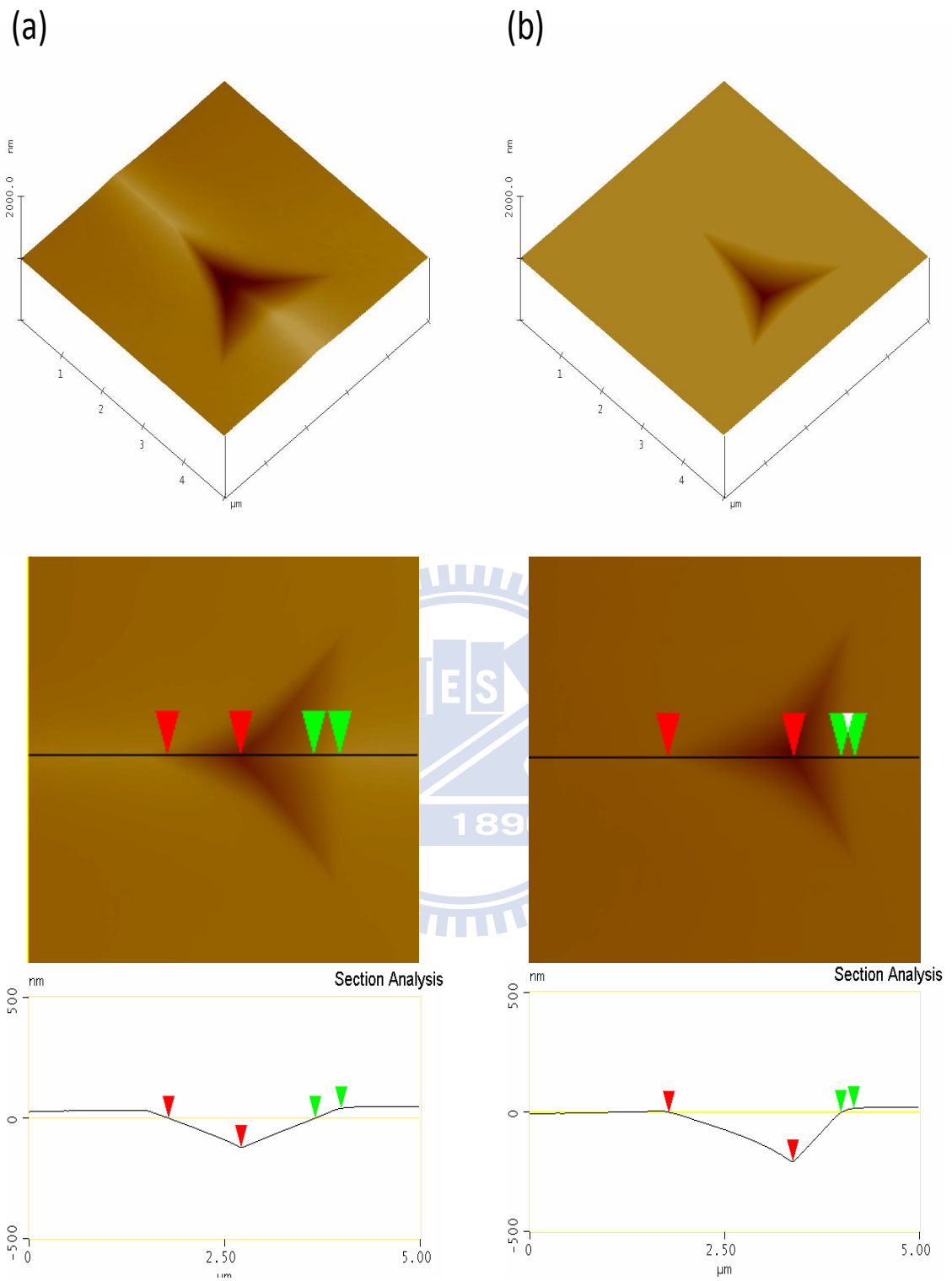


圖 4-8 氮化鎵磊晶薄膜在壓痕速率(a) 8.5mN/s、(b)1mN/s 下，做無持壓效應之表面形貌分析

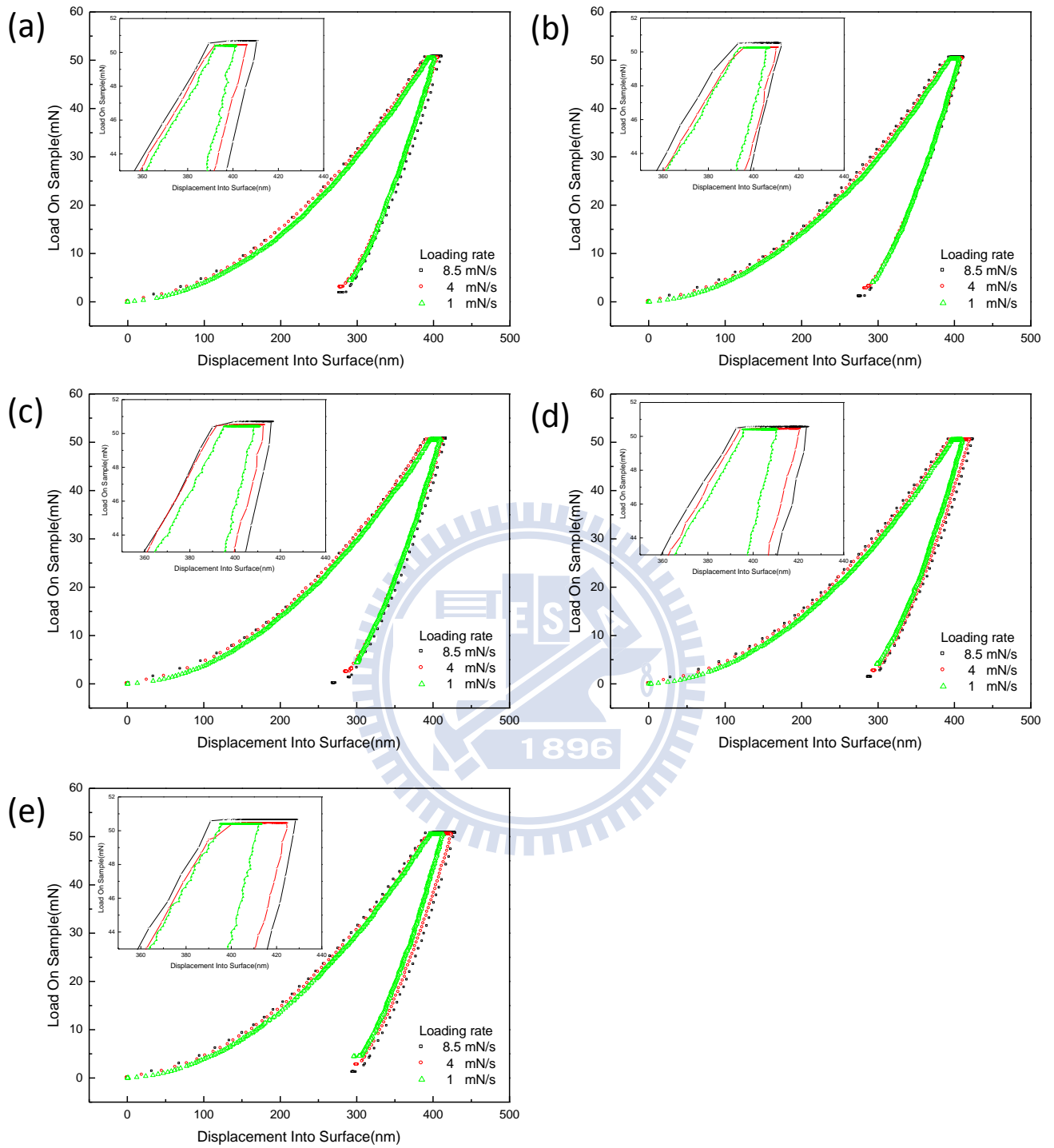


圖 4-9 氮化鎵在壓痕速率 8.5mN/s、4mN/s、1mN/s 下分別做持壓時間(a) 50s、
(b) 100s、(c) 150s、(d) 200s、(e) 300s 之負載-位移曲線圖

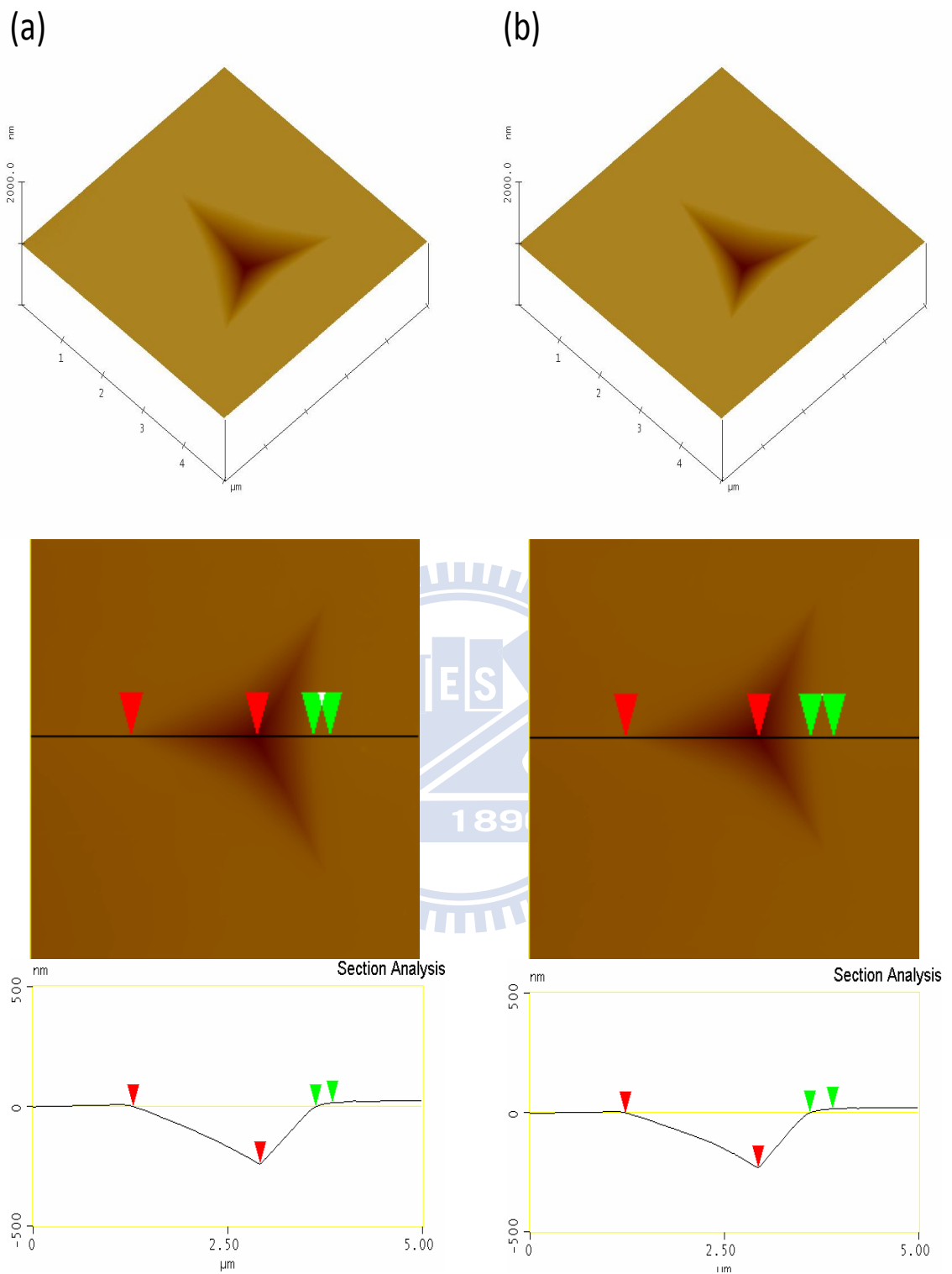


圖 4-10 氮化鎵磊晶薄膜在壓痕速率(a) 8.5mN/s、(b) 1mN/s 下，做持壓時間 100s 之表面形貌分析

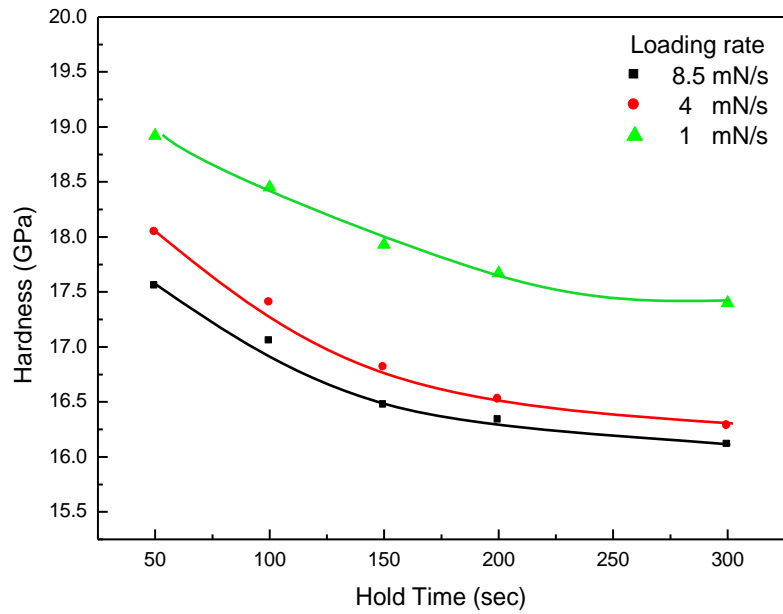


圖 4-11 氮化鎵磊晶薄膜在各壓痕參數下之硬度曲線圖

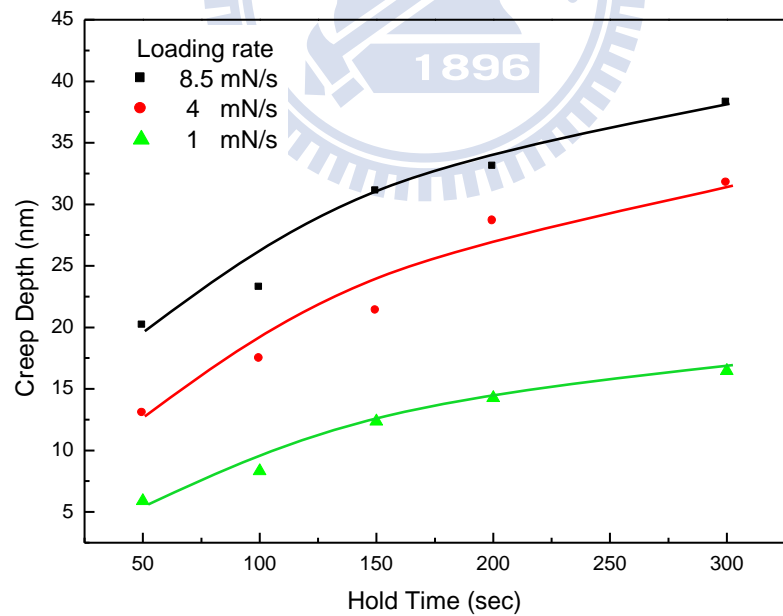


圖 4-12 氮化鎵磊晶薄膜在各壓痕參數下之潛變深度曲線圖

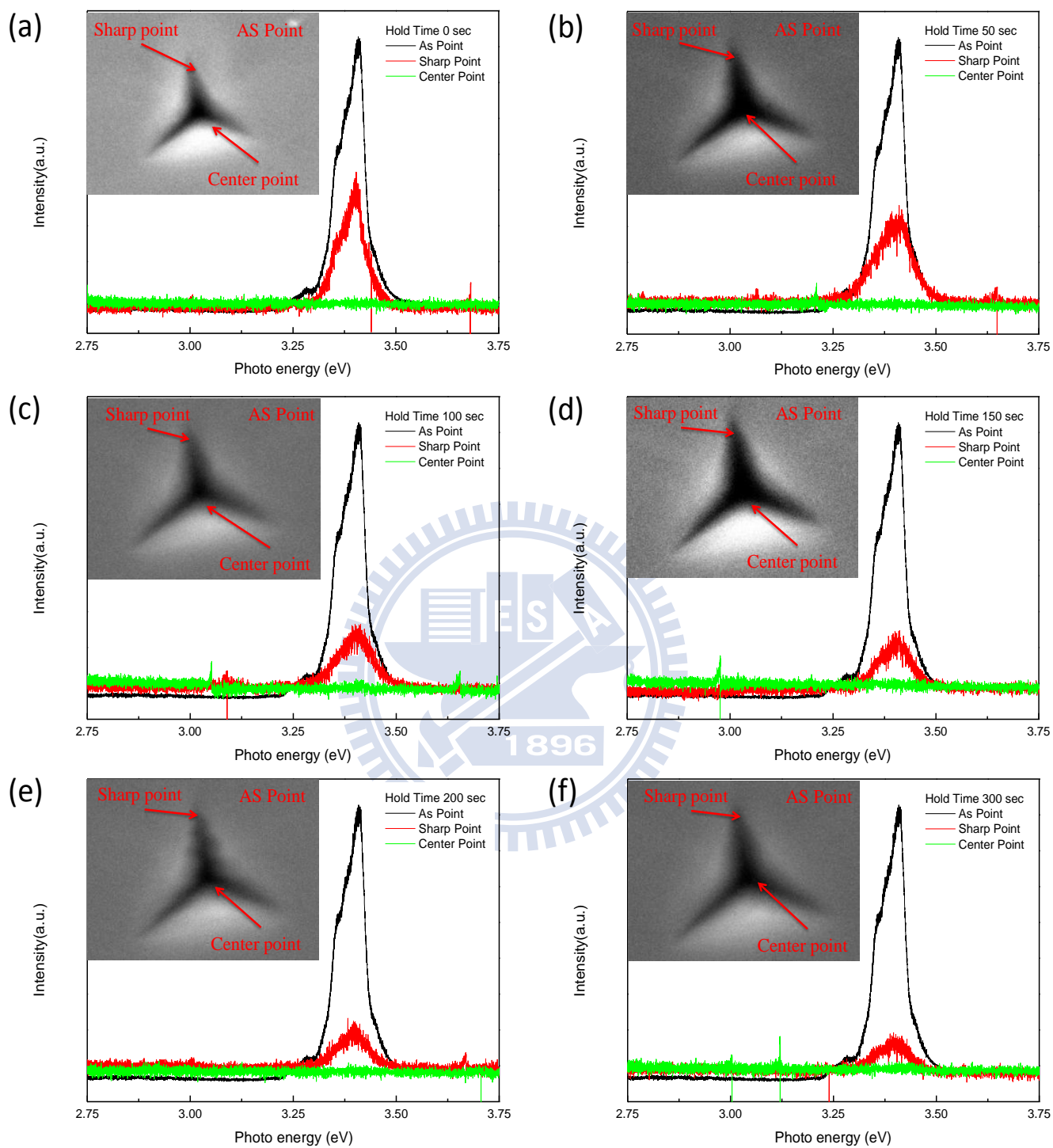


圖 4-13 氮化鎵磊晶薄膜在固定壓痕速率 4mN/s 下，做持壓時間(a) 0s、(b)50s、(c)100s、(d)150s、(e)200s、(f)300s 之陰極螢光分析

第五章 結論

本研究主要探討氮化鎵磊晶薄膜受不同外力破壞模式後的機械特性變化，同時觀察磊晶薄膜經壓痕破壞後之表面形貌以及陰極螢光特性。結果整理可得以下結論：

1. 在持壓效應的研究中，當探針對磊晶薄膜做持壓時，其內部原子會開始緩慢的吸收探針所附予的能量，導致塑性變形區域逐漸加大，並伴隨著潛變效應的產生，此時磊晶薄膜的硬度會隨著持壓時間的延長而逐漸降低，且其最終將會趨近一穩定的值。
2. 壓痕速率試驗方面，研究結果顯示壓痕速率越快，即代表負載達到參數設定值所需的時間越短，在這很短的時間內，原子無法完全吸收探針所施予的能量，因此磊晶薄膜硬度值會隨著下壓速率的增加而逐漸變大。
3. 在奈米壓痕實驗中，當壓痕速度加快時會對氮化鎵磊晶薄膜產生衝擊效應，但由於反應時間較短，磊晶薄膜無法完全吸收探針瞬間產生的能量。然而搭配持壓時間的作用後，由於潛變效應的影響，能量可以緩緩的傳遞至材料內部，進而造成大量的缺陷變形，因此其硬度值則會隨著探針下壓速率的增加而逐漸降低。
4. 當氮化鎵磊晶薄膜受到壓痕破壞後，其試片表面上會有明顯的塑性變形區域產生。經由原子力顯微鏡觀察不同破壞模式下所造成的壓痕塑性區域，可以發現在磊晶薄膜外觀上皆沒有破裂面的產生，同時其內部原子

會因壓縮應力之作用而呈現向探針周圍兩邊擴散的趨勢，在壓痕區域的邊緣處造成些微的隆起現象。

5. 在陰極螢光分析中，磊晶薄膜受到壓痕破壞後，激發光譜強度會因為內部的差排增生而受到抑制，其中在差排密度越高處所受到的抑制現象最為明顯。同時，在本研究的破壞模式中，破壞前後的激發光譜波峰並沒有偏移現象的發生，即表示氮化鎵原子間距在持壓與壓痕速率效應的破壞下並無明顯的改變。



第六章 後續研究工作

在後續研究工作方面，將針對 C 軸藍寶石基板上磊晶的氮化鎵薄膜結構做進一步的量測及分析，其相關研究工作如下：

1. 利用穿透式電子顯微鏡觀察受壓痕破壞後，結構內部缺陷的形成與分佈，並利用陰極螢光光譜分析結構斷面所存在缺陷對發光機制的影響。
2. 發光二極體元件在封裝與運送過程中除了受到壓縮應力的碰撞外，亦會受到些微的摩擦力作用，故未來可利用奈米磨潤系統探討氮化鎵磊晶薄膜受到刮痕與磨擦破壞後之機械性質變化，並配合陰極螢光光譜針對氮化鎵磨潤區分析表面發光波長變異。



參考文獻

- [01]S. Nakamura, et al., “High-Power, Long-Lifetime InGaN/GaN/AlGaN-Based Laser Diodes Grown on Pure GaN Substrates”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, pp. L309, 1998.
- [02]L. Liu and J. H. Edgar, “Substrates for gallium nitride epitaxy,” *Mater. Sci. and Eng. R*, 37, pp.61, 2002.
- [03]T. H. Fang, et al., “Nanoindentation and nanoscratch characteristics of Si and GaAs”, *Microelectron. Eng.*, 77, pp. 389, 2005.
- [04]T. H. Fang, et al., “Nanoindentation and nanomachining characteristics of gold and platinum thin films”, *Mater. Sci. Eng., A*, 430, pp. 332, 2006.
- [05]T. H. Fang, et al., “Nanoindentation characterization of ZnO thin films”, *Mater. Sci. Eng., A*, 452, pp. 715, 2007.
- [06]林彥宏，「奈米壓痕之表面層效應與結構變化探討」，國立中正大學，碩士論文，民國 94 年。
- [07]S. R. Jian, et al., “Nanomechanical characterizations of InGaN thin films”, *Appl. Surf. Sci.*, 252, pp. 3033, 2006.
- [08]S. Dhara, et al., “Recrystallization of epitaxial GaN under indentation”, *Appl. Phys. Lett.*, 92, pp. 143114, 2008.
- [09]S. C. Jain, et al., “III-nitrides : Growth, characterization, and properties”, *J. Appl. Phys.*, 87, pp. 965, 2000.
- [10]H. Morkoc, et al., “Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies”, *J. Appl. Phys.*, 76, pp. 1363, 1994.
- [11]W. W. Lin and Y. K. Kuo, “Band Structures and Bandgap Bowing Parameters of Wurtzite and Zincblende III-Nitrides”, *Semiconductor Lasers and Applications*, 4913, pp. 236, 2002.
- [12]H. Amano, et al. “Heteroepitaxial Growth and the Effect of Strain on the Luminescent Properties of GaN Films on (11 20) and (0001) Sapphire Substrates”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, pp. L1384, 1988.
- [13]I. Ahmad, et al., “Dependence of the stress–temperature coefficient on dislocation density in epitaxial GaN grown on a-Al₂O₃ and 6H–SiC substrates”, *J. Appl. Phys.*, 95, pp. 1692, 2004.
- [14]J. Bai, et al., “A study of dislocations in AlN and GaN films grown on sapphire substrates”, *J. Cryst. Growth*, 282, pp. 290, 2005.
- [15]N. D. Bassim, et al., “Lowered dislocation densities in uniform GaN layers grown on step-free (0001) 4H-SiC mesa surfaces”, *Appl. Phys. Lett.*, 86, pp. 021902-1, 2005.
- [16]I. Nikitina, et al., “Dislocation structure of GaN bulk crystals grown on SiC substrates by HVPE”, *Mater. Sci. Eng., B*, 61-62, pp. 325, 1999.

- [17]柯賢文，表面與薄膜處理技術，全華科技圖書股份有限公司，2005年。
- [18]U. Jahn, et al., “Cathodoluminescence spectroscopy and imaging of GaN/ (Al,Ga)N nanocolumns containing quantum disks”, *Appl. Phys. Lett.*, 90, pp. 161117-1, 2007.
- [19]B. A. Haskell, “Microstructure and Enhanced Morphology of Planar Nonpolar m-Plane GaN Grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy”, *J. Electron. Mater.*, 34, pp. 357, 2005.
- [20]J. Wu, et al., “Metalorganic vapor-phase epitaxy of cubic GaN on GaAs (1 0 0) substrates by inserting an intermediate protection layer”, *J. Cryst. Growth*, 221, pp. 276, 2000.
- [21]C. H. Chiu, et al., “Metal Organic Chemical Vapor Deposition Growth of GaN-Based Light Emitting Diodes With Naturally Formed Nano Pyramids”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47, pp. 2954, 2008.
- [22]S. R. Jian, et al., “Nanoindentation investigation of amorphous hydrogenated carbon thin films deposited by ECR-MPCVD”, *J. Non-Cryst. Solids*, 333, pp. 291, 2004.
- [23]B. D. Beake and S. P. Lau, “Nanotribological and nanomechanical properties of 5–80 nm tetrahedral amorphous carbon films on silicon”, *Diamond Relat. Mater.*, 14, pp. 1535, 2005.
- [24]J. Gong, et al., “Analysis of the nanoindentation data measured with a Berkovich indenter for brittle materials: effect of the residual contact stress”, *Acta Mater.*, 52, pp. 785, 2004.
- [25]W. C. Oliver and G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments”, *J. Materials Res.*, 76, pp. 1564, 1992.
- [26]H. Wen, et al., “Mechanical properties of sol-gel derived BiScO₃–PbTiO₃ thin films by nanoindentation”, *J. Appl. Phys.*, 100, pp. 084315, 2006.
- [27]I. N. Sneddon, “The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile”, *Int. J. Eng. Sci.*, 3, pp. 47, 1965.
- [28]J. B. Pethica, et al., “Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm”, *Philos. Mag. A*, 48, pp. 593, 1983.
- [29]K. Rim, et al., “Fabrication and Analysis of Deep Submicron Strained-Si N-MOSFET’s”, *IEEE Trans. Electr. Dev.*, 47, pp. 1406, 2000.
- [30]M. F. Doerner and W. D. Nix, “A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments”, *J. Mater. Res.*, 1, pp. 601, 1986.
- [31]X. Cai and H. Bangert, “Hardness measurements of thin films-determining the critical ratio of depth to thickness using FEM”, *Thin Solid Films*, 264, pp. 59, 1995.
- [32]S. Dhara, et al., “Recrystallization of epitaxial GaN under indentation”, *Appl. Phys. Lett.*, 92, pp. 143114, 2008.
- [33]W. D. Nix and H. Gao, “Indentation Size Effects in Crystalline Materials: A Law for Strain Gradient Plasticity”, *J. Mech. Phys. Solids*, 46, pp. 411, 1998.
- [34]C. M. Lepienski, et al., “Factors limiting the measurement of residual stresses in thin films by nanoindentation”, *Thin Solid Films*, 447-448, pp. 251, 2004.
- [35]K. W. McElhaney, et al., “Determination of indenter tip geometry and indentation contact

- area for depth-sensing indentation experiments”, *Appl. Phys. Lett.*, 13, pp. 1300, 1998.
- [36]G. M. Pharr, “Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation”, *Mater. Sci. Eng., A*, 253, pp. 151, 1998.
- [37]徐秉業、劉信聲 著，應用彈塑性力學，凡異出版社，1997 年。
- [38]汪建民，材料分析，中國材料科學學會，1998 年。
- [39]國家奈米元件實驗室，<http://www.ndl.org.tw>。
- [40]國立交通大學貴重儀器中心，<http://rdweb.adm.nctu.edu.tw>。
- [41]R. Navamathavan, et al., "Pop-in phenomenon during nanoindentation in epitaxial GaN thin films on c-plane sapphire substrates", *Mater. Chem. Phys.*, 99, pp. 410, 2006.
- [42]J. E. Bradby, et al., "Mechanical deformation of InP and GaAs by spherical indentation", *Appl. Phys. Lett.*, 78 , pp. 21, 2001.
- [43]S. R. Jian, et al., " Berkovich nanoindentation on InP", *J. Alloys Compd.*, 482, pp. 498, 2009.
- [44]S. R. Jian, et al., "Cross-sectional transmission electron microscopy studies for deformation behaviors of AlN thin films under Berkovich nanoindentation", *J. Alloys Compd.*, 2010(in press).
- [45]M. H. Lin, et al., “Nanoindentation characterization of GaN epilayers on A-plane sapphire substrates”, *Appl. Surf. Sci.*, 256, pp. 3464, 2010.
- [46]Y. Cao, et al., “Nanoindentation measurements of the mechanical properties of polycrystalline Au and Ag thin films on silicon substrates: Effects of grain size and film thickness”, *Mater. Sci. Eng., A*, 427, pp. 232, 2006.
- [47]S. J. Bull, “Nanoindentation of coatings”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38, pp. R393, 2005.
- [48]方得華等，「以分子動力學研究含缺陷砷化鎵半導體於奈米壓痕之機械特性」，中國機械工程學會第二十六屆全國學術研討會論文集，民國 98 年。