

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

利用多道次奈米壓痕與陰極螢光量測法
對 A 軸氮化鎵磊晶薄膜機械特性之研究

**The Study of multi-Nanoindentation and Catho-
doluminescence measurement on A-axis GaN
epilayers mechanical characteristics**

研究生：蕭元駿

指導教授：周長彬 教授

中華民國九十九年六月

利用多道次奈米壓痕與陰極螢光量測法

對 A 軸氮化鎵磊晶薄膜機械特性之研究

The Study of multi-Nanoindentation and Cathodoluminescence measurement
on A-axis GaN epilayers mechanical characteristics

研 究 生：蕭元駿

Student: Yuan-Chun Hsiao

指 導 教 授：周長彬 教授

Advisor: Chang-Ping Chou



碩 士 論 文

A Thesis

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

利用多道次奈米壓痕與陰極螢光量測法對 A 軸氮化鎵磊晶薄膜

機械特性之研究

學生：蕭元駿

指導教授：周長彬

國立交通大學機械工程學系碩士班

摘要

本論文主要研究 A 軸 ($11\bar{2}0$) 氮化鎵磊晶結構之奈米機械性質與相對應陰極螢光性質分析，實驗中，首先使用有機金屬化學氣相磊晶系統，在藍寶石基板上生長高品質氮化鎵磊晶層，使用奈米壓痕量測系統分析機械特性，並運用兩種不同的負載破壞方法探討氮化鎵磊晶層的彈塑性變形行為以及奈米機械性質之變化，配合原子力顯微鏡探討表面形貌變化，最後透過陰極螢光光譜分析塑性區之破壞機制。

由奈米壓痕研究結果可知，藉由不同的壓痕模式產生相異的晶格滑動與差排形成機制，可得到相對應變化之材料的彈塑性變形行為；另一方面，由陰極螢光分析結果顯示，壓痕測試後激發光譜產生強度降低與波峰偏移。此激發光譜的改變在於氮化鎵內部產生大量差排以及原子間距改變所引起。

關鍵字：氮化鎵、奈米壓痕、機械性質、陰極螢光

The Study of multi-Nanoindentation and Cathodoluminescence measurement on A-axis GaN epilayers mechanical characteristics

Student: Yuan-Chun Hsiao

Advisor: Chang-Pin Chou

Department of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

The purpose of this study is to investigate the effect of nanomechanical properties and relative cathodoluminescence characteristics on A-plane gallium nitride (GaN) epilayers. In the experiment procedure, the high quality GaN epilayers was synthesized by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) on prismatic A-planes ($11\bar{2}0$) of sapphire substrate. Two different loading modes were utilized to observe plastic deformation behavior and the nanomechanical properties of GaN epilayers in nanoindentation process. After that, the surface morphologies and failure mechanism of indentation-induced deformed area were analyzed by using Atomic Force Microscopy (AFM) and cathodoluminescence system, respectively.

The varied elastoplastic deformation behaviors were obtained by using different loading modes which cause different lattice sliding and dislocation nucleation mechanisms in GaN epilayers. Besides, the degradation of peak intensity and shift of peak wavelength were observed from cathodoluminescence analyses. These variations were due to the generation of large dislocations and changed lattice constant through loading process.

Key words : Gallium nitride 、 nanoindentation 、 mechanical properties 、 Cathodoluminescence

致 謝

首先要感謝我的指導教授周長彬老師，讓我有機會接觸這個領域的研究，在老師的大力支持與鼓勵下，到國家奈米研究中心學習一些儀器的操作，對於實驗設備與學習方面不虞匱乏，另外在做人處事上也給予學生許多引導，讓學生建立正確的人生經驗，也體會到在追求知識下還有許多的處事的智慧是學生該學習的。

同時感謝博士班林孟泓、何柏青、吳明璋學長，從學長身上學到許多材料分析相關的知識，以及實驗時要注意的細節與技巧，使我能很快在錯誤中找到正確的方向，研究進度的掌控更加順暢。在兩年的時間中，感謝四位同窗好友朱貞慈、葉吉修、徐肇鴻、陳明良在研究室一起努力及互相幫助，在寫作論文過程中互相給予建議，還有學弟麟皓、治偉、彥彬、宏信、漢鵬、自勇，感謝你們讓我的碩二研究生涯更多采多姿，謝謝大家。最後要感謝我的家人老爸老媽，求學的過程很支持我，最後將這份論文獻給你們，謝謝你們。

目 錄

中文摘要	I
英文摘要	II
致謝	III
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 研究架構	3
第二章 基礎理論與文獻探討	4
2.1 半導體的發光原理	4
2.2 氮化鎵元件應用與生長合成方法	4
2.3 氮化物薄膜特性	6
2.3.1 氮化鎵磊晶薄膜之基材種類	7
2.3.2 六方最密堆積之滑移機制	9
2.4 貫穿式差排的形成機制及影響	10
2.4.1 貫穿式差排的形成	10
2.4.2 貫穿式差排對元件的影響	11
2.5 奈米壓痕量測原理	11
2.5.1 硬度與彈性模數之理論基礎	13
2.5.2 奈米壓痕量測效應	15
2.5.3 奈米壓痕量測方法	18
2.5.3.1 連續勁度量測模式	18
2.5.3.2 力量控制量測模式	19
2.5.4 奈米壓痕對晶體破壞之探討	19
2.6 陰極螢光之發光原理	20
第三章 實驗方法與分析	27
3.1 實驗流程	27
3.2 實驗與分析儀器	27
3.2.1 實驗材料	27
3.2.2 實驗儀器	28
3.2.3 分析儀器	28
3.2.3.1 奈米壓印測試系統	28
3.2.3.2 原子力顯微鏡	29
3.2.3.2 低溫陰極螢光系統	29
3.3 實驗步驟	30

3.3.1	試片準備.....	30
3.3.2	磊晶製程.....	31
3.3.3	奈米壓痕破壞性測試.....	31
3.3.4	陰極螢光光譜掃描.....	32
3.3.5	試片分析.....	32
第四章	實驗結果與討論.....	39
4.1	氮化鎵磊晶薄膜之奈米機械特性探討.....	39
4.1.1	負載與位移曲線之分析.....	40
4.1.2	楊式模數與硬度-位移曲線之分析.....	40
4.1.3	壓痕表面形貌之討論.....	42
4.2	多次負載-卸負載模式下之氮化鎵磊晶薄膜機械特性.....	43
4.2.1	以不同負載-卸負載次數觀察機械特性之探討.....	44
4.2.2	以不同負載力觀察機械特性之探討.....	45
4.2.3	原子力顯微鏡圖觀察.....	45
4.2.4	陰極螢光光譜檢測.....	46
4.2.5	受多次負載-卸負載模式下之分析探討.....	47
4.3	多次循環負載模式下之氮化鎵磊晶薄膜機械特性探討.....	49
4.3.1	以不同循環週期次數觀察機械性質之探討.....	50
4.3.2	以不同負載力觀察機械特性之探討.....	50
4.3.3	原子力顯微鏡圖觀察.....	51
4.3.4	陰極螢光光譜檢測.....	52
4.3.5	受多次循環負載模式下之分析探討.....	53
4.4	兩種破壞機制探討.....	54
第五章	結論.....	77
第六章	後續研究工作.....	79
	參考文獻.....	80

表目錄

表 3-1	有機金屬化學氣相沉積系統規格表.....	33
表 3-2	奈米壓痕量測系統規格表.....	33
表 3-3	原子力顯微鏡系統規格表.....	34
表 3-4	低溫陰極螢光系統規格表.....	34
表 4-1	氮化鎵磊晶薄膜結構於 50 mN與 100 mN負載力作用下，配合不同負載—卸負載次數之楊式模數 (Modulus) 與硬度 (Hardness) 比較表	57
表 4-2	氮化鎵磊晶薄膜結構於 50 mN與 100 mN負載力作用下，配合不同循環週期次數之楊式模數 (Modulus) 與硬度 (Hardness) 比較表	57
表 4-3	氮化鎵磊晶薄膜結構於 50 mN與 100 mN負載力作用下，配合不同負載—卸負載次數之壓陷深度與隆起高度比較表	58
表 4-4	氮化鎵磊晶薄膜結構於 50 mN與 100 mN負載力作用下，配合不同循環週期次數之壓陷深度與隆起高度比較表	58



圖目錄

圖 2-1	直接能隙材料之能量-波向量關係	22
圖 2-2	間接能隙材料之能量-波向量關係	22
圖 2-3	藍寶石晶體之六方最密堆積結構圖	23
圖 2-4	矽晶體之面心立方結構圖	23
圖 2-5	磊晶層與貫穿式差排示意圖	24
圖 2-6	典型的負載-位移曲線圖	24
圖 2-7	薄膜經負載及卸載時壓痕形狀剖面圖	25
圖 2-8	試片表面突起和陷入效應	25
圖 2-9	電子束轟擊試片表面所產生的訊號種類示意圖	26
圖 3-1	實驗規劃流程圖	35
圖 3-2	有機金屬化學氣相沉積系統之雙流式氣體供應示意圖	36
圖 3-3	有機金屬化學氣相沉積系統之反應槽示意圖	36
圖 3-4	奈米壓痕量測系統	37
圖 3-5	奈米壓痕器示意圖 (三角錐形鑽石探針, Berkovich)	37
圖 3-6	原子力顯微鏡系統	38
圖 3-7	低溫陰極螢光系統	38
圖 4-1	氮化鎵磊晶薄膜結構, 透過奈米壓痕之連續剛性量測 (a) 在深度 20 nm 之負載-位移曲線圖 (b) 在深度 200 nm 之負載-位移曲線圖 (c) 楊式模數-位移曲線圖 (d) 硬度-位移曲線圖	59
圖 4-2	(a) 氮化鎵磊晶薄膜之厚度剖視圖 (b) 掃描表面尺寸 10×10 μm 之原子力顯微鏡圖觀察圖	60
圖 4-3	氮化鎵磊晶薄膜表面 (a) 掃描尺寸 3×3 μm 之原子力顯微鏡觀察圖 (b) 壓痕剖視圖	61
圖 4-4	氮化鎵磊晶薄膜結構受 50 mN 負載力, 並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次不同負載-卸負載次數下之負載-深度曲線圖、(e) 整合分析圖 ...	62
圖 4-5	氮化鎵磊晶薄膜結構受 100 mN 負載力, 並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次不同負載-卸負載次數下之負載-深度曲線圖、(e) 整合分析圖 ...	63
圖 4-6	氮化鎵磊晶薄膜結構受 50mN 負載力, 並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次不同負載-卸負載次數下之表面形貌 3D 圖與表面剖視圖	64
圖 4-7	氮化鎵磊晶薄膜結構受 100 mN 負載力, 並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次不同負載-卸負載次數下之表面形貌 3D 圖與表面剖視圖	66
圖 4-8	氮化鎵磊晶薄膜結構 50 mN 負載力, 並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次不同負載-卸負載次數下之陰極螢光光譜圖	68
圖 4-9	氮化鎵磊晶薄膜結構 100 mN 負載力, 並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次不同負載-卸負載次數下之陰極螢光光譜圖	69

圖 4-10	氮化鎵磊晶薄膜結構分別受 (a) 50 mN、(b) 100 mN 二種不同負載力作用下，配合不同循環週期次數之負載-位移曲線圖.....	70
圖 4-11	氮化鎵磊晶薄膜結構受 50 mN 負載力，並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次週期負載下之表面形貌 3D 圖與表面剖示圖.....	71
圖 4-12	氮化鎵磊晶薄膜結構受 100 mN 負載力，並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次週期負載下之表面形貌 3D 圖與表面剖示圖.....	73
圖 4-13	氮化鎵磊晶薄膜結構 50 mN 負載力，並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次週期負載下之陰極螢光光譜圖.....	75
圖 4-14	氮化鎵磊晶薄膜結構 100 mN 負載力，並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次週期負載下之陰極螢光光譜圖.....	76



第一章 緒論

1.1 前言

近年來由於發光二極體（Light Emitting Diode, LED）的蓬勃發展，其相關的 II-VI 族及 III-V 族發光材料^[1-4] 也興起一股研究風潮。而發光原理皆是利用半導體材料中，電子在傳導帶躍遷至價帶的過程中，能量轉換以光的形式釋放出，其中以 III-V 族的氮化鎵化合物具有寬能隙（1.9~6.2eV）與直接能隙（在室溫下 3.4eV）的特性，其波長範圍包含可見光至紫外光波段，而且發光二極體最大的特點是尺寸小、壽命長、驅動電壓低、反應速率快、耐震性特佳、良好的光電轉換效率，因此成為短波長發光元件中最主要的材料^[3-4]，其應用範圍包含一般照明、LED TV 背光源、戶外大型看板、交通號誌、通訊產品、一般消費性產品。

發光二極體在製作的過程中，要考量選用的基板與薄膜材料之間的晶格常數及熱膨脹係數是否互相匹配，如果彼此間晶格差異過大會導致交界面的微結構處存在缺陷，而磊晶製程中當薄膜到達一定的臨界厚度，會有機械應力的產生。另一方面在製程或是封裝過程中受到外力的接觸，也會因受到局部破壞造成表面塑性變形，不僅使內部存在差排缺陷（Dislocation），嚴重則表面出現裂痕（Cracks），這些問題都會影響到二極體的發光效率及穩定性。因此，為了降低製程中發光效率不佳的二極體，材料的機械性質是相當值得深入研究的題材。

1.2 研究動機

近年來 III-V 族氮化鎵化合物的應用範圍相當廣泛，加上奈米量測技術的迅速發展，得知材料性質在奈米尺度下與巨觀尺度下有很大的不同，因此要了解奈米尺度下微結構的機械性質就顯得非常重要，有關這方面的研究文獻也非常豐富，目前最常使用 C 軸 (0001) 藍寶石基板生長氮化鎵磊晶結構，但有更多學者研究指出在 A 軸 ($11\bar{2}0$) 藍寶石上生長氮化鎵磊晶結構，具有更好的晶格匹配度 (Lattice mismatch) 能有效減少磊晶層與基材間的缺陷^[5]，更進一步提升光電轉換之效能。另一方面，運用奈米壓痕量測系統對氮化鎵磊晶層做局部微小的塑性破壞，不但可以得到磊晶層的奈米機械特性外，更可以分析塑性破壞區域的陰極螢光光譜，更深入的探討彈塑性變形破壞與發光機制之間的關連性^[6]。

本論文研究動機如下所述：

- (1) 探討 A 軸 ($11\bar{2}0$) 氮化鎵磊晶層之基礎機械性質，與其他薄膜材料之差異性^[7-9]。
- (2) 運用奈米壓痕量測系統探討氮化鎵磊晶層之彈塑性變形機制，觀察表面奈米結構經由壓痕負載後之破壞情形，分析在不同應力振幅變化以及重複負載次數的破壞下，對於機械性質之影響^[6,10]。
- (3) 運用陰極螢光系統量測氮化鎵磊晶塑性破壞區域之激發光譜，探討

殘留壓痕的中心點與邊緣區域，光譜波峰受到抑制和偏移現象，與晶格的滑移機制造成局部扭曲或是隆起堆疊現象是否有其關聯性，因此結合了機械性質與光學性質來探討內部缺陷的形成與發光效率之影響^[6,11,12]。

(4) 研究結果可用來解釋二極體元件的運送與封裝製程中，受到微小外力的碰撞對機械與光學特性的改變，提供具有可靠度之研究改善。

1.3 研究架構

第一章 緒論：介紹材料的應用範圍，並以奈米壓痕試驗做為研究的基礎並訂出實驗目的與動機。

第二章 基本理論：介紹氮化鎵結構生長與合成方法、相關的III-V族氮化物的材料特性、貫穿式差排（Threading Dislocation）的形成機制及影響；另外對奈米壓痕量測有相關之文獻探討。

第三章 實驗流程：介紹實驗規劃流程以及所使用之儀器。

第四章 實驗結果與討論：說明第三章實驗所得的結果，並且加以討論。

第五章 結論：研究結果依條列式說明。

第六章 後續研究工作：研究項目依條列式說明。

第二章 基礎理論與文獻探討

2.1 半導體的發光原理

半導體材料的發光機制是藉由電子從高能階的導電帶跳躍至低能階的價電帶，使電子與電洞結合釋放出光子現象，而發光二極體則是以外加偏壓驅動電子和電洞，在二極體之 P-N 界面處結合而釋放出光子之元件^[4,13]。其中發光原理又可分為直接能隙與間接能隙兩種差別，在直接能隙的部分，如圖 2-1 所示，說明電子在導電帶的最低點傳輸到價電帶的最高點，其過程當中能量與動量皆可滿足守恆定律，所釋放出來的光能量等於電子在傳輸前後兩個能量狀態之能量差，以理論而言它的發光效率會較佳，其中 III-V 族半導體化合物包含氮化鎵 (GaN)、氮化銦鎵 (GaInN)、硒化鋅 (ZnSe) 皆屬於直接能隙化合物^[14]；另外在間接能隙的部分，如圖 2-2 所示，說明了電子在導電帶最低點傳輸至價電帶最高點，必須藉著聲子 (phonon) 的參與才能滿足動量守恆，因此光電轉換效率會較差，其代表之化合物有矽鍺 (SiGe)。

2.2 氮化鎵元件應用與生長合成方法

氮化鎵元件為直接能隙半導體材料，具有較寬的能隙為 3.44eV，所發出可見光波長範圍為 380 nm 至 560 nm 之間，於人類可見光中偏屬藍、紫色，在實際的製程上會參雜其他不同 III-V 族元素，如氮化銦鎵

(InGaN)、氮化鋁鎵(AIGaN) ，利用不同的元素混合比例可以改變結構的能隙範圍，進一步得到不同的發出波長^[15]，除此之外目前市面上部分利用螢光粉的搭配，利用短波長二極體分別激發紅色、藍色以及綠色螢光粉，接著透過色彩三原色的原理，可按照不同的比例相加合成出更多不同顏色的二極體元件，因此元件的實際應用範圍會更加的廣泛，例如：手機、PDA 產品的背光源、資訊與消費性電子產品的指示燈、工業儀表設備、汽車用儀表指示燈與煞車燈、大型廣告看板、交通號誌等。

發光二極體最大的優點在於能有效地將電能轉換成光能，進而達到省電的效果，因此許多學者紛紛投入研究與開發，期待在製程上的改善可使元件具有更高光電轉換效率與穩定性，到目前為止氮化鎵結構生長與合成方法到目前為止磊晶結構最常見的方法有三種：一.分子束磊晶法 (Molecular Beam Epitaxy, MBE)^[16]；二.有機金屬化學氣相磊晶法 (Metal-organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)^[2]；三.鹵化物氣相磊晶法 (Halide Vapor Phase Epitaxy, HVPE)^[14]，利用以上不同方式藉以得到高品質磊晶結構。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。當磊晶層厚度薄到達 100 Å 時，傳統分析電子運動的方式將不再適用，必須考慮到量子效應所造成的特性，而這些特性都是在傳統元件中所無法展現的。例如量子井雷射，其

起振電流和量子效率均比傳統的半導體雷射強許多，其他像共振穿透元件，所具備的負電阻效應是純粹電子運動量子化後的結果，也是一般傳統元件無法達到，因此，磊晶製程被廣泛運用在製作 III-V 族及 II-VI 族發光薄膜材料。

2.3 氮化物薄膜特性

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) 兩大類，同質磊晶是基板與磊晶薄膜均為同一物質，例如：砷化鎵 (GaAs) 薄膜磊晶在砷化鎵的基板上；而異質磊晶則是在基板上生長其他不同物質的薄膜，例如：氮化鎵 (GaN) 生長在藍寶石 (Sapphire) 基板上。另外在異質磊晶部分又可細分為兩種，第一種是薄膜硬度值較基底硬度值高的磊晶結構，第二種是基底硬度值較薄膜硬度值高的磊晶結構，兩種差別會影響薄膜的延展性，例如前者受到負載破壞時，硬薄膜只能往底下基材方向變形，造成壓痕塑性區域局部有明顯裂縫產生，影響材料判定材質為脆性材料^[17]，而後者軟薄膜只能在表面方向變形，造成擠出現象^[18]，因此判定為延性材料。

以大部分半導體材料而言，幾乎都屬於異質磊晶結構，其相關 III-V 族氮化物磊晶之研究，最大的癥結仍在於基板選擇的問題。如果想得到品質較高的磊晶薄膜，則必須考慮到基板與薄膜本身的晶格匹配度

(lattice mismatch) 與熱膨脹係數 (thermal expansion coefficient) 是否互相匹配，並且需搭配良好的製程環境，才能得到較高品質的氮化鎵磊晶薄膜結構。以下將列出各基材的晶格常數與熱膨脹係數並探討之間的關係。

2.3.1 氮化鎵磊晶薄膜之基材種類

在磊晶氮化鎵薄膜結構最常用的基板大致有藍寶石 (sapphire)、矽 (Si)、碳化矽 (SiC) 和砷化鎵 (GaAs) 這四種基板，其中以藍寶石基板在學術研究與業界是最廣泛被使用之基板^[5,19]。

(1) 藍寶石基板 (Al_2O_3 , Sapphire)

藍寶石基板其結構的堆積方式為六方最密堆積 (Hexagonal) 結構，空間群 (Space group) 是 R_{3c} ，單位晶格由 12 個 Al^{3+} 與 18 個 O^{2-} 組成，單位晶格體積為 254.792 \AA^3 ，晶格常數 $a=4.765 \text{ \AA}$ ，晶格常數 $c=12.982 \text{ \AA}$ ，如圖 2-3^[5] 所示。先前學者研究 A 面 ($11\bar{2}0$) 藍寶石基板和氮化鎵薄膜之間的晶格不匹配度為 2%，相較於磊晶在 C 面 (0001) 藍寶石基板的晶格不匹配度 13.9% 好^[5]，也就是說使用 A 面藍寶石基板會具有更好的磊晶品質，但目前在製程方面，已經使用兩階段磊晶製程，利用緩衝層來改善晶格匹配度的問題，所以商品化發光二極體及雷射二極體都已成功地在 C 面藍寶石基板上製成。

(2) 矽基板

Si 簡稱矽基板，晶格堆積屬於面心立方 (FCC) 結構，晶格常數為 0.357 nm，如圖 2-4^[5]。矽的價格較低、尺寸也比較大並且擁有好的導熱性和導電性，但是缺點是矽基板與氮化鎵之間晶格不匹配數為 16.9%^[5]，導致薄膜與基材的交界面上有缺陷的產生(defect)，進一步影響其磊晶品質。為了降低缺陷的形成，在磊晶製作過程也採用兩階段磊晶製程，首先磊晶一層氮化鋁 (AlN) 作為緩衝層，其主要目的在於降低薄膜與基材之間的晶格不匹配度，接著再生長氮化鎵薄膜結構。另外也有學者研究指出矽是屬於立方體 (Cubic) 結構，氮化鎵與氮化鋁皆屬於六方最密堆積 (Hexagonal) 結構，而就結構的晶格常數而言在矽基板的 (111) 面上會比較適合磊晶氮化鎵和氮化鋁^[20,21]。

(3) 碳化矽基板

碳化矽是一種人工合成的材料，它並不自然存在於大自然中，碳化矽擁有多種結晶相屬於立方體結構 (Cubic)，晶格常數分別有：

- (a) 3C 結晶相 = 0.357 nm；
- (b) 2H 結晶相 a = 0.30753 nm, c = 0.50480 nm；
- (c) 4H 結晶相 a = 0.30730 nm, c = 1.00530 nm；
- (d) 6H 結晶相 a = 0.30806 nm, c = 1.51173 nm；

而造成其不同相的主要原因為製程溫度^[19]；碳化矽擁有一些非常好的特性，如高硬度、高溫強度、低膨脹係數並且有好的導熱跟導電性，它跟

氮化鎵之間的晶格不匹配數只有 3.5%^[22,23]，但是它的熱膨脹係數比氮化鎵小，熱膨脹係數的不匹配數高達 25%。因此在冷卻的過程中內部會誘發張應力，所以需要緩衝層來降低缺陷的發生^[24]。此外，6H-碳化矽 (SiC) 基板，它和氮化鎵薄膜之間的晶格錯配度亦有 3.4%。

(4) 砷化鎵基板

砷化鎵是穩定的六方體結構(hexagonal)所構成的 zincblende 結構，晶格常數為 0.56536 nm^[5]。相較於碳化矽 (SiC) 與藍寶石 (Sapphire) 基板則穩定性較差，與磊晶的氮化鎵屬於相同 zincblende 結構，所以具有較高的電子遷移速率與較高的光電轉換效率，但是因生產上困難所以沒有量產。

2.3.2 六方最密堆積之滑移機制^[25]

材料的塑性變形行為，是由於原子最密堆積層面的差排受到剪應力，使晶格逐漸滑動而造成的剪切變形。換句話說，塑性變形機制為差排沿著原子堆積最密面上的方向滑動，因為沿著最密排列方向移動最短的距離，可使材料造成永久變形。

要產生滑移現象，至少必須有一組滑移面與一組滑移方向才能組成「滑動系統」。而滑動系統數目的多寡會影響材料的延脆性，例如金屬滑動系統愈多，則其延性愈佳。而氧化鋁基板是屬於六方最密堆積 (Hexagonal) 結構，具有一組滑動面 {0001} 與三個滑動方向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ，

$\langle 1\bar{2}10 \rangle$ ， $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ ，總共有 3 組滑動系統，相較於面心立方(FCC)結構的四組滑動面 $\{111\}$ 、三組 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 滑動方向所構成 12 組滑動系統，與體心立方 (BCC) 結構六組滑動面 $\{110\}$ 、二組 $\langle 11\bar{1} \rangle$ 滑動方向所構成 12 組滑動系統，由晶格的滑動系統理論更可說明六方最密堆積 (Hexagonal) 結構發生塑性變形機率相對較低，因此具有較好的機械特性，例如：硬度與彈性模數。

2.4 貫穿式差排的形成機制及影響

在大部分之半導體材料而言，要找到基材與薄膜結構相輔的晶格常數並不容易，所以在一般晶格常數不同的基板上磊晶薄膜可歸類為異質磊晶。而晶格的不匹配度往往造成磊晶製程之困難，在有機金屬化學氣相磊晶 (MOCVD) 製程中，初期磊晶薄膜厚度未達臨界厚度 (critical layer thickness) 值之前，可藉由晶格之彈性應變 (strain) 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^[26]。

2.4.1 貫穿式差排的形成

根據差排理論，差排線不可能終止於晶體內部^[26]，差排必須形成一差排環、分支到其他差排處或者延伸至晶界處及晶體的表面。因此在異質結構交界面產生的錯位 (misfit)，會隨著磊晶薄膜厚度持續增加，促

使錯位差排由基板與薄膜的交界面延伸至薄膜表面，以上差排活動行為被稱之為貫穿式差排，如圖 2-5^[26]。

2.4.2 貫穿式差排對元件的影響

在一般的異質結構中，由於晶格不匹配度與熱膨脹係數等的物理與化學性質之差異，異質結構的交界面產生的缺陷是造成元件退化之主要原因。在氧化鋁基板 C 面 (0001) 上磊晶的氮化鎵薄膜，晶格不匹配度為 13.9%，熱膨脹係數的不匹配數 34%，相較於在磊晶氧化鋁基板 A 面 ($11\bar{2}0$) 晶格不匹配度 2%^[5]。因此透過晶格常數的匹配度可判斷由基板 C 面 (0001) 在磊晶的過程中，受貫穿式差排的影響會產生較高密度的缺陷。在半導體元件內載子 (carriers) 是負責電流的傳輸，一旦載子在傳輸過程中遇到內部存在之缺陷，對於元件效能必有負面影響，因此差排缺陷的存在將大幅減低載子 (minority carrier) 壽命，對於發光元件而言，差排的存在會降低元件之發光效率，所以由晶格的匹配度可知氧化鋁基板 A 面 ($11\bar{2}0$) 相較於 C 面 (0001) 有較好的發光效率。

2.5 奈米壓痕量測原理

壓痕技術由於能夠容易且迅速地操作故已經被廣泛地運用在材料的機械性質量測。在 20 世紀初 Brinell 就利用球狀探針對材料的塑性做壓痕測試^[27]。在發展出各種不同的壓痕及微壓痕測試之後，Brinell 測試方法

就迅速地被業界採納運用^[27]。傳統的壓痕測試是利用光學量測壓痕。在過去二十幾年的時間，壓痕領域已經延伸到奈米的尺度範圍，其已經可以發展出能夠在壓痕過程中連續量測負載和位移的關係^[28]。現今負載可以小至奈米牛頓以及最小位移趨近 0.1 奈米的尺度且可以被精確地量測。另一方面，楊氏係數 (elastic modulus) 於 1970 年代被發現可以經由負載一位移曲線中得到^[29]，因此大大地推進壓痕測試方法。在最近幾年，材料於奈米尺度下擁有尺寸效應 (size-dependent)^[30,31]，其機械性質研究開始引起注意。其部分原因在於奈米複合材料的發展和奈米厚度薄膜於微小化工程的應用^[32]，另外部分原因在於小體積下新穎的探測機械性質方法的發展。奈米壓痕機已成熟為探測小體積材料機械性質的探測工具。壓痕負載一位移資料包含了大量的資訊例如硬度和彈性係數等機械性質，不用傳統的光學量測方法就可獲得。奈米壓痕機也可以去估計傳統壓痕所量測不出的超薄膜之破裂韌性。在擁有切向力感測器下，奈米刮痕和磨耗測試可以在漸增負載下執行^[33-37]。鑽石由於高硬度和彈性模數故是最常被用在壓痕探針頭，進而避免探針頭本身的形變導致量測誤差。對於在最小尺寸下探測如硬度和彈性模數等性質，Berkovich 三角錐壓痕探針相對於 Vickers 和 Koop 探針是較被廣泛使用的，其因在於三角錐形狀較利於磨成尖端。

2.5.1 硬度與彈性模數之理論基礎

在壓痕技術下最常量測的機械性質就是硬度 (Hardness) 和彈性模數 (Elastic)。當壓痕器壓入試片時，材料的彈性和塑性變形機制會同時發生，並且於壓痕器卸載後，表面所留下殘餘塑性變形痕跡會類似壓痕器的幾何形狀。當壓痕器抬針時，只有彈性位移的部份會恢復^[38,39]。圖 2-6 展示典型的負載-位移曲線圖以及圖 2-7 薄膜經負載及卸載時的壓痕形狀剖面圖。圖中 h_{\max} 表示在最大負載 P_{\max} 時的深度， h_c 定義為壓痕器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。 S 為卸載曲線上部實驗量測而得的剛性 (stiffness)。奈米壓痕硬度是最大負載除以壓痕的投影接觸面積，也就是說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。而 S 可另外由 Sneddon^[38] 推導的 (2.2) 公式來表示：

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

β 為壓痕探針頭幾何形狀有關的常數 (Berkovich 為 1.034)^[38]， Er 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

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

E 和 ν 分別為試片之彈性模數和浦松比 (Poisson 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 $\nu_i=0.07$ ^[30]。

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^[30] 發現卸載曲線通常為 Doerner 和 Nix 所述為非線性^[39]，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：

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

但實際上探針頭並非是完美的形狀，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，其他項則為探針鈍化之修飾因子^[30]。

接觸深度可以由 (2.8) 式得到：

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

ε 為根據探針幾何形狀而定的常數 (Berkovich 為 0.75)。

2.5.2 奈米壓痕量測效應

由於壓痕量測是屬於在奈米尺度下，探針對材料做局部壓痕的微硬度測試，而以下有六種情況將導致實驗數據量測上有所誤差。

(1) 基材效應

一般薄膜材料可分為軟膜硬基底和硬膜軟基底兩種，通常在軟膜硬基底的情況下，薄膜硬度值不易受基材影響，反之硬膜軟基底則需壓痕深度需遠小於膜厚，以避免基底效應的發生。至於避開此效應的膜厚比例為多少，許多文獻所提之範圍無一定值，目前尚無統一標準，僅整合範圍約為 10%~30%^[40,41]。

(2) 尺寸效應

在作壓痕試驗時，一般都預期施以不同的荷重或壓入不同的深度會得到相同的硬度值，但實際量測時卻發現不是如此，此即壓痕大小效應。有一些原因可解釋此現象，如接觸面的不確定性、表面氧化層的生成所致、試片表面因加工所造成的殘留應力和應變硬化、或是接觸面積函數的計算誤差等。Nix and Gao^[42]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

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

(3) 表面粗糙度效應

試片的表面若是非常粗糙時，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，因此形成荷重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^[43]。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) 熱漂移效應

在奈米壓痕量測系統中，造成熱漂移（thermal drift）效應的原因有兩種，一為材料塑性流動造成的潛變（creep）效應，另一為環境的溫度與儀器本身因操作時發熱，這兩種原因都可能使系統的組件產生熱膨脹，熱膨脹將在數據中被放大，成為試件中明顯的位移，造成誤差，但操作時間越久，儀器溫度會趨於穩定，而且實驗室有空調設備，所以熱漂移現象會減少。通常實驗儀器可在每次壓痕實驗時，在施加荷重前，可設定儀器量測熱漂移率 D_{rift} ，通常漂移距離與時間呈現線性的情形，故修正修正熱漂移位移公式如下

$$D = D_0 \pm D_{rift} t \quad (2.10)$$

其中 t 為經過時間， D_0 為未經過熱漂移修正之位移， D 為經熱漂移修正後之位移，一般儀器都可以設定熱漂移率，若超過所預設的值則儀器不做動，以確保實驗的準確性，等到熱漂移率低於預設值才開始實驗。如不考慮熱漂移效應，許多儀器也提供設定等待時間，在等待時間過後才開始實驗。

(5) 隆起和凹陷效應

使用 Oliver 和 Pharr^[27] 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) 與凹陷現象 (sink-in)，如圖 2-8^[44] 所示，此兩種現象所造成接觸的面積計算誤差，最高可達 50%。在 Oliver 和 Pharr 的理論中描述純彈性接觸，只包含壓痕器卸載後之殘留塑性深度，也就是凹陷深度，並不包含因擠壓所造成的隆起高度之現象，由於過多的隆起現象會影響壓痕器與待測物之間的實際接觸面積，導致得到錯的機械性質，但是實際的材料為彈塑性的接觸，不論隆起現象或凹陷現象都會影響實驗所得的機械性質。透過分析結果顯示，不論發生隆起或凹陷現象，只要在 $h_f / h_{max} < 0.7$ 時 (h_f 是最後壓痕的深度，而 h_{max} 為實驗中探針最大的位移)，量測的誤差範圍會較小，若是 $h_f / h_{max} > 0.7$ ，且又發生大量擠出現象，則實驗結果誤差會較大。

(6) 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。

2.5.3 奈米壓痕量測方法

2.5.3.1 連續勁度量測模式

基本的卸負載壓痕試驗是建立在彈性理論基礎上，即使在負載的過程材料產生塑性變形時，是沒有公式可以適用，只有在卸載過程可是為彈性反應，因此根據 1992 年 Oliver and Pharr 提出的理論只要利用卸載瞬間定義載重與位移曲線之導數為接觸彈性勁度 S (elastic stiffness)，在負載過程中，持續在壓痕尖端增加一微小擾動力 $F(t)$ ，透過連續微小的簡諧振動由電腦持續記錄整個負載過程，可以得到負載力量與壓痕深度的關係曲線圖，並透過公式 (2.5) 與 (2.1) 換算後可以得到硬度與壓痕深度的關係曲線圖，另外透過公式 (2.2) 與 (2.3) 換算後可以得到楊式模數與壓痕深度的關係曲線圖。

2.5.3.2 力量控制量測模式

以上連續勁度量測試的控制參數是深度的變化，而力量控制模式顧名思義則是控制壓痕的破壞模式，控制參數包含最大負載力量、負載速率、持壓時間與卸負載次數，在壓痕與試片接觸過程中由電腦記錄整個卸負載過程，得到負載力量與壓痕深度的關係曲線圖，並透過公式 (2.1)、(2.2) 與 (2.3) 換算後可以得到待測物的硬度、楊式模數等機械性質。

2.5.4 奈米壓痕對晶體破壞之探討

近十年來，許多學者研究薄膜與光電材料都會選用奈米壓痕做為量測工具，針對不同塊材與薄膜微結構做維硬度測試，探討在奈米尺寸下的材料機械效應^[45-46]，研究過程發現選擇不同的基材與薄膜材料^[47]，會影響所組成之異質結構的基本機械性質。有部分學者使用奈米壓痕量測系統配合連續勁度量測方法，得到氧化鋁基板上所磊晶的氮化鎵結構，在 18 nm ~ 25 nm 的深度產生第一個塑性變化點，楊式模數與硬度數值分別為 300 GPa 與 18 GPa 的機械性質^[7]；配合力量控制量測方法對氮化鎵薄膜做更進一步的破壞，並超越第一個塑性點深度，發現當壓痕器接觸薄膜表面後，氮化鎵晶格受到壓痕尖端的擠壓過程，會具有彈性與彈塑性變形兩種狀態^[7]，在壓痕器離開表面則留下部分的壓痕殘餘深度。研究中使用掃描式電子顯微鏡 (SEM)、原子力顯微鏡 (AFM)，觀

察微結構表面是否龜裂或是有明顯隆起與凹入的現象，並證實晶格受到壓痕擠壓所留下的表面形貌。有學者透過穿隧式電子顯微鏡 (TEM) 進一步觀察內部結構所產生的缺陷，觀察受奈米壓痕破壞的鄰近區域，局部應力造成附近的晶格有扭曲變形情況，並且在應力波分佈的範圍下，晶格結構產生一條一條的差排線^[6]，並觀察到差排現象由薄膜表面往下延伸至底部基材，力量的傳遞使結構內部產生更多的缺陷，並且發現原本存在的差排線阻擋了往下傳遞之應力，所累積的局部應力超過一定限制，使那區域產生更多的高密度差排現象，在彈性模數與硬度數據則呈現上升的趨勢，證實了在奈米微結構的尺度下材料受外力破壞也有類似加工硬化現象，因此近年來材料的機械特性也日漸受到注目。

2.6 陰極螢光之發光原理

發光原理大致可分為光激發光與電激發光兩大種類，其中光激發光 (Photoluminescence, PL) 在實驗上皆以雷射進行，利用高能量的雷射光打向試片，再接收試片所放射出的光子訊號，但其中唯一的缺點是雷射光的波長變化有限，與電激發光比較所激發的選擇性相對較少。而另一種電激發光是利用加速的電子束撞擊材料表面，除了部分能量轉為熱能之外，能產生如下的反應訊號，如圖 2-9^[48] 所示，包含了非散射穿透電子 (unscattered 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光及陰極激發光(Cathodoluminescence, CL)等多種訊號，因此可以利用不同訊號來分析材料各種性質。

陰極激發光 (CL) 是藉由加速電子速撞擊材料表面所放出的光子 (Photon)訊號，而且利用加速的電子束做為激發源，有一個最大好處就是加速電壓容易控制，換句話說就是入射的電子束能量或波長容易控制，並且激發出不同能量之激發光以應不同需求，但加速電壓越大，電子束能量越強，優點為所能激發的光子波長越短，缺點則是容易將一些不耐熱的試片燒焦，例如高分子材料。當加速的電子束撞擊到材料，將價帶中的電子激發到傳導帶，因而產生電子電洞對。當外加偏壓不存在，電子電洞會再結合放出光子，光子能量等於能帶間隙(band gap)的能量，所以陰極螢光系統通常用於檢測具能帶間隙的半導體材料。

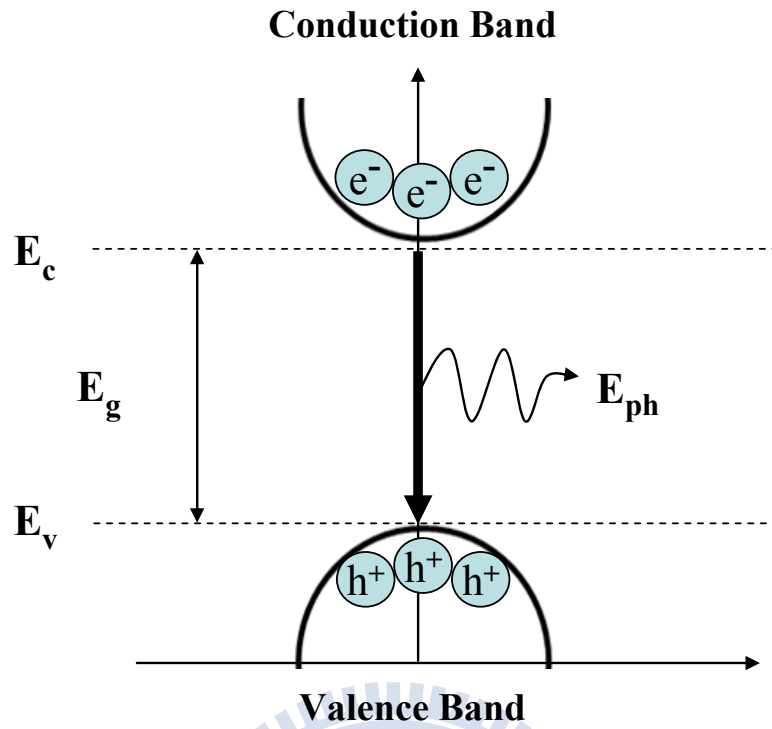


圖 2-1 直接能隙材料之能量-波向量關係

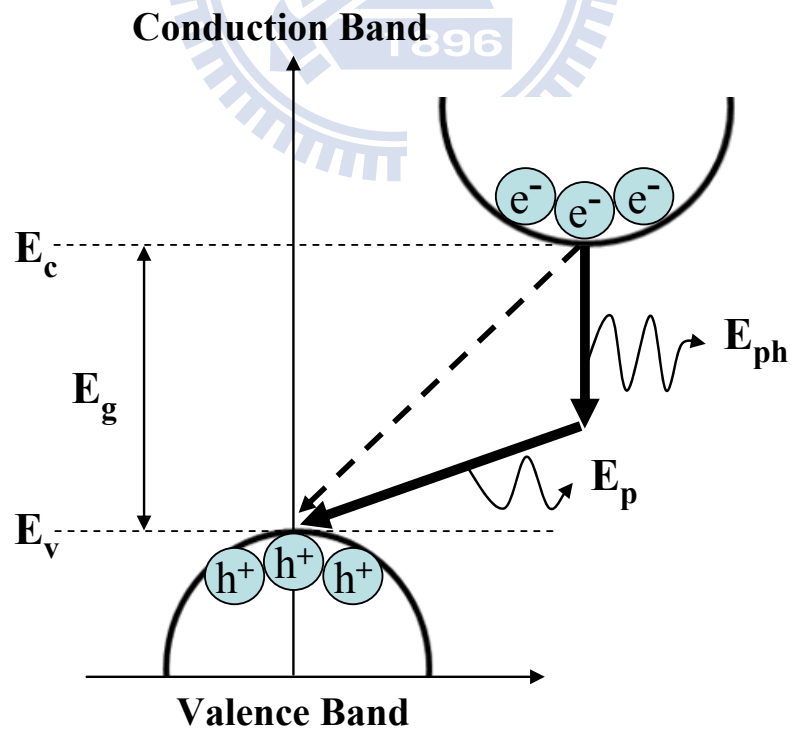


圖 2-2 間接能隙材料之能量-波向量關係



圖 2-3 藍寶石晶體之六方最密堆積結構圖^[5]

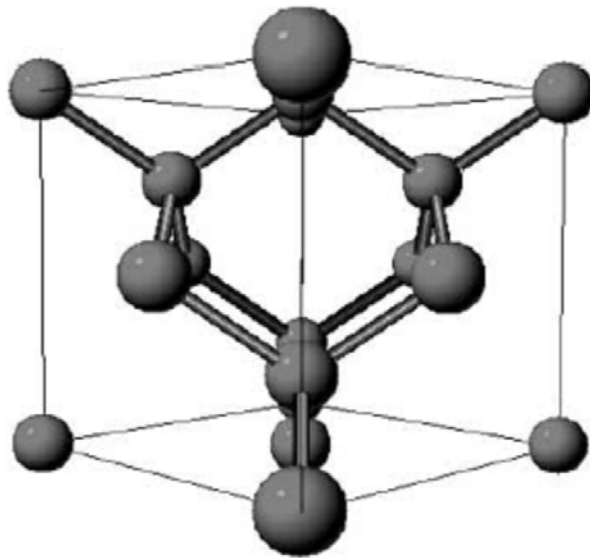


圖 2-4 矽晶體之面心立方結構圖^[5]

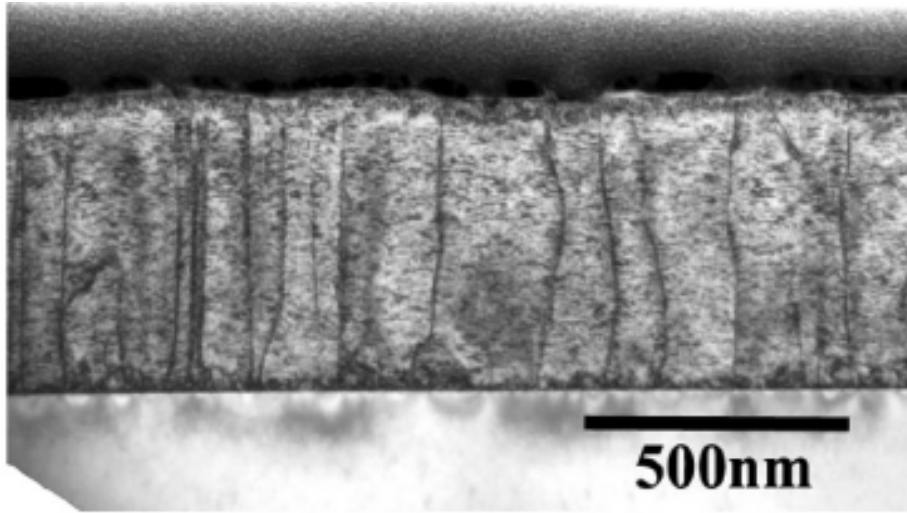


圖 2-5 磊晶層與貫穿式差排示意圖^[26]

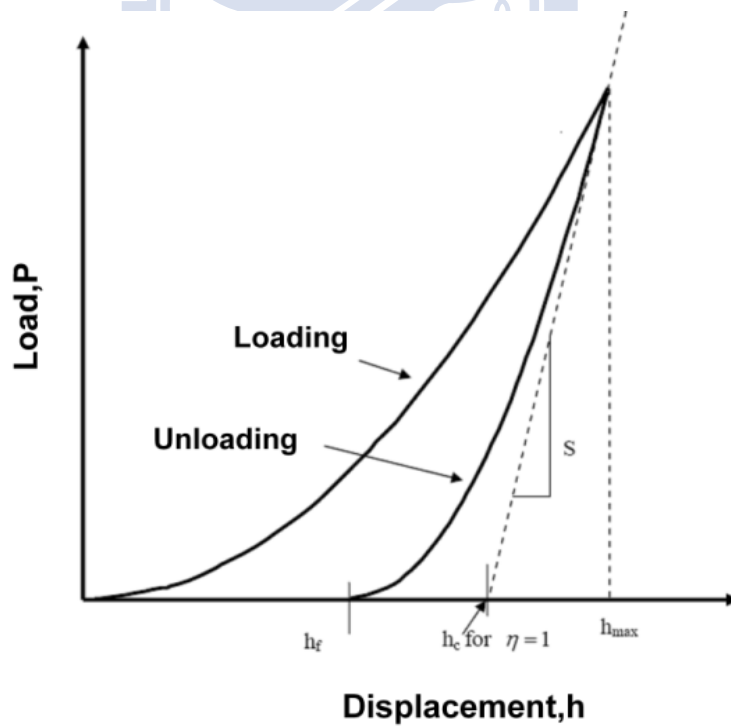


圖 2-6 典型的負載-位移曲線圖^[30]

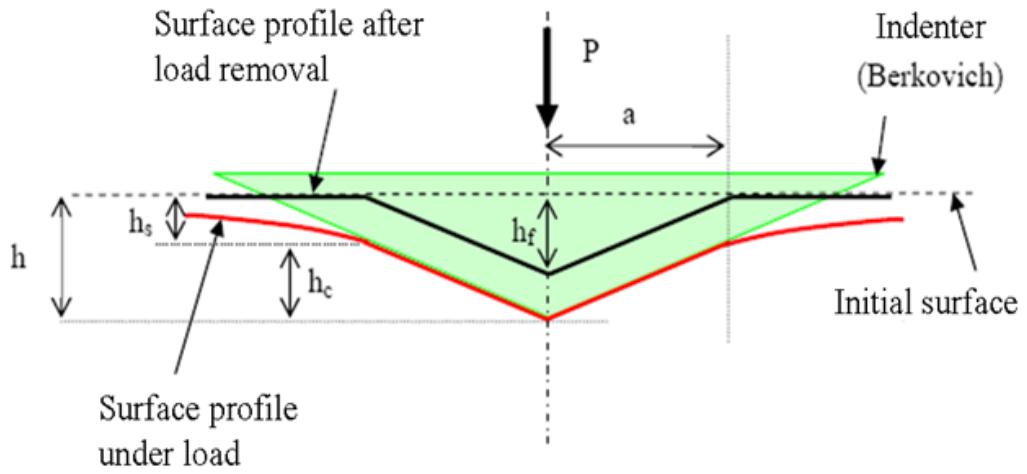


圖 2-7 薄膜經負載及卸載時壓痕形狀剖面圖^[30]

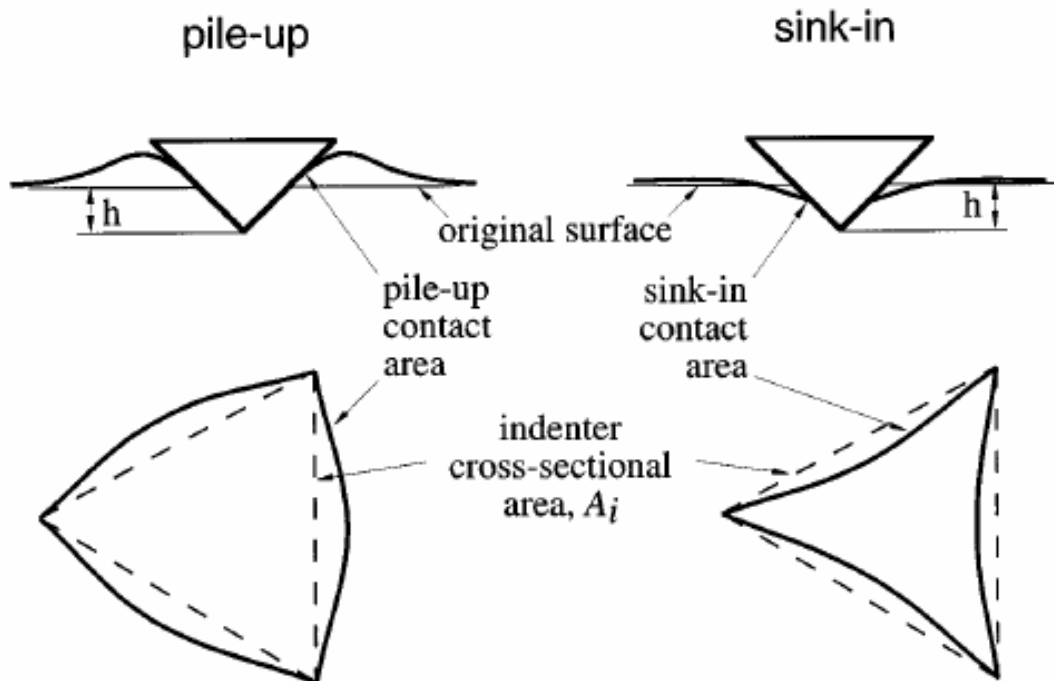
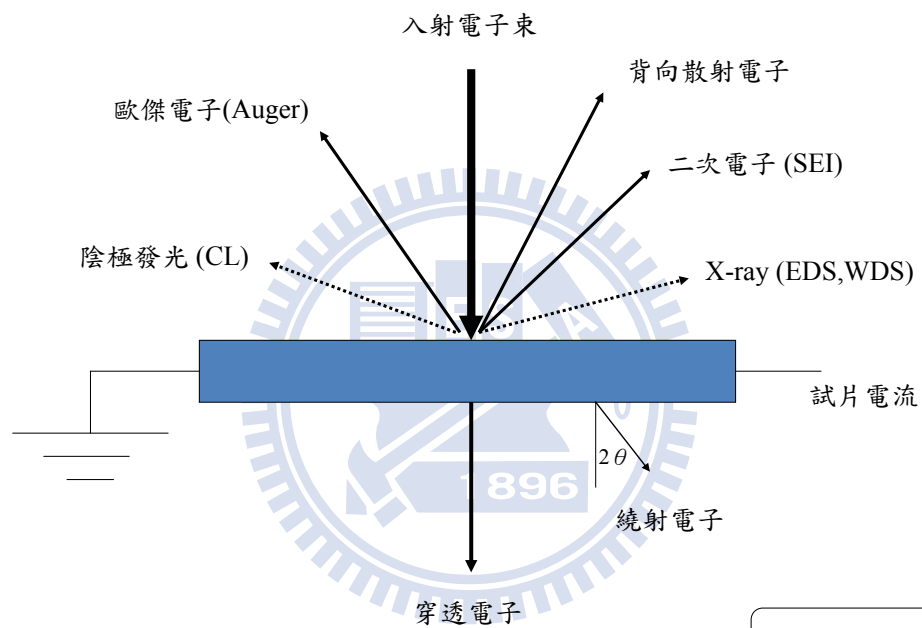


圖 2-8 試片表面突起和陷入效應^[44]

Auger

SEM



TEM

圖 2-9 電子束轟擊試片表面所產生的訊號種類示意圖^[48]

第三章 實驗方法與分析

3.1 實驗流程

本實驗為探討氮化鎵薄膜奈米機械性質與光學特性之研究，實驗過程如圖 3-1 所示。首先為試片準備階段，在此利用有機金屬化學氣相磊晶法（Metal-organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD）於 A 軸（ $11\bar{2}0$ ）藍寶石基板上磊晶 $0.2\ \mu\text{m}$ 的氮化鋁（AlN）作為緩衝層，目的為降低氮化鎵薄膜與藍寶石基板之間的晶格不匹配度，接著再繼續磊晶 $2.5\ \mu\text{m}$ 厚度的氮化鎵結構，即完成試片準備。接著為奈米壓痕量測階段，首先利用連續勁度量測模式測得氮化鎵磊晶結構的基本機械特性，之後利用力量控制模式，分別使用多次負載-卸負載模式（multi-loading-unloading method）以及多次循環負載模式（multi-repetition load method）兩種不同破壞方式，對氮化鎵薄膜結構表面進行微小且精準的外力破壞，透過系統量測得到楊式模數與硬度數據。最後藉由原子力顯微鏡原子力顯微鏡（Atomic Force Microscopy, AFM）分析壓痕的表面形貌，與低溫陰極螢光系統（Cathodoluminescence, CL）進一步地證實奈米微結構受壓痕破壞前與破壞後，內部存在缺陷對發光機制的改變。

3.2 實驗與分析儀器

3.2.1 實驗材料

(1) 基板 (Substrate)：選用藍寶石 A 軸（ $11\bar{2}0$ ）做為基板。

(2) 清洗基板材料：丙酮、甲醇、去離子水、氨氣、超音波震洗機、烘箱。

3.2.2 實驗儀器

磊晶製程所選用的儀器為有機金屬化學氣相磊晶法 (MOCVD)，主要功能在於沉積高介電常數薄膜，此系統除了可更換攜帶氣體，而沉積出不同種類的薄膜，最大的優點在於採用雙流式 (Two-flow) 氣體供應，第一個是主流 (main-flow)，快速通過石英管，使反應氣流平行於石英管，第二個是次流 (sub-flow)，氣流是垂直的方向，其主要目的是要改變主流的方向，使提高反應氣體與基板間的磊晶速率，如圖 3-2^[49] 所示，其規格說明如表 3-1 所示。在實驗中所通入氣體為三甲基鋁((CH₃)₃Al, TMAI)、三甲基鎵((CH₃)₃Ga, TMGa)、氨氣 (NH₃) 與氫氣 (H₂) 於高溫、低壓的腔體內進行化學反應，使氮化鎵沉積在 A 軸藍寶石基板表面，如圖 3-3^[49]。

3.2.3 分析儀器

3.2.3.1 奈米壓印測試系統

奈米壓痕系統，如圖 3-4^[50] 所示，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測試。

(1) 儀器功能：此系統利用 Berkovich 做為壓痕器，如圖 3-5 所示，對薄

膜施加力量以便進行材料多種物理特性之破壞性量測，如硬度、彈性模數、斷裂韌性、試片表面摩擦係數、刮痕臨界負載及量化的試片表面形貌，功能可用於微電子元件檢測、半導體檢測、鍍層檢測、相片膠捲檢測、醫療儀器檢測、磁性儲藏介質檢測等。

(2) 量測參數：參照表3-2。

3.2.3.2 原子力顯微鏡

探針是由針尖附在懸臂樑前端所組成，並且以高頻連續敲擊試片表面，藉由探針與試片之間的作用力大小反應於懸臂的形變上，並由導入雷射光束探測懸臂的形變量，將訊號送至回饋控制電路處理並輸出至Z軸掃描器，可以得到等作用力的高度輪廓，另外透過掃描器做探針與試片間的X軸-Y軸水平方向位移，便可將二維函數儲存起來，再透過電腦運算後可得到掃描區域的原子力圖像，並且描繪出試片微小區域的表面形貌。經由表面形貌數據的統計，可以萃取出表面粗糙度與粒徑大小等參數，如圖3-6^[50]。

(1) 型號與規格：參照表3-3

(2) 儀器功能：提供試片表面3D的圖形、表面粗糙度等。

3.2.3.3 低溫陰極螢光系統

此系統涵蓋掃描式電子顯微鏡與低溫載台螢光分析兩種功能，目前已成材料科學研究上極有效的工具之一，如圖3-7^[51]所示。原理為利用電

子束轟擊試片的表面，從試片產生許多信號，其中所產生的二次電子（secondary electrons）可用來呈現微結構的表面顯微影像，另外有部分電子則被試片吸收，並激發出螢光，透過光閘由接收器偵測，最後經電腦運算可得到光譜特性曲線。

- (1) 儀器功能：提供試片的表面形貌與收集所激發出的光譜。
- (2) 型號與規格：參照表 3-4。

3.3 實驗步驟

3.3.1 試片準備

選用氧化鋁 A 軸（11 $\bar{2}$ 0）面做為基板，為了提升磊晶氮化鎵薄膜品質，在有機金屬化學氣相磊晶製程之前必須先徹底清除表面懸浮微粒，以下為清洗步驟：

- (1) 基板置入丙酮溶液，以超音波震洗機震洗 10 分鐘，目的是清除基板表面的雜質與油性物質，取出後用去離子水將基板清洗乾淨。
- (2) 基板置入甲醇溶液，以超音波震洗機震洗 10 分鐘，目的是清除基板表面的殘留的丙酮溶液，取出後用去離子水將基板清洗乾淨，最後使用氮氣（ NH_4 ）將基板吹乾。
- (3) 基板置入 150°C 的烘箱中約 10 分鐘，目的清除表面殘留之水分，即完成試片準備。

3.3.2 磊晶製程

首先將清洗好的藍寶石基材放入腔體載台上，如圖 3-3^[49]所示，關閉反應室門並且抽真空至 1.0×10^{-5} Pa。接著磊晶製程分為兩階段磊晶，在低溫 520 °C 成長氮化鋁緩衝層，厚度約 0.2 μm ，緩衝層成長後，接著提高反應槽溫度至 1000 °C 溫度磊晶 2.5 μm 氮化鎵薄膜；其中在晶體成長時分別以三甲基鋁($(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ ，TMAI)、三甲基鎵($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ ，TMGa)與氨氣(NH_3)作為鋁(Al)、鎵(Ga)與氮(N)之來源，利用高純度的氫氣(H_2)作為攜帶氣體(Carrier gas)，而氨氣與三甲基鎵之流量分別為 0.01 mol/min 以及 40 $\mu\text{mol}/\text{min}$ ，氮化鎵磊晶層成長率約為 0.5 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 。當磊晶完成時，將試片取出，即完成磊晶製程。

3.3.3 奈米壓痕破壞性測試

奈米壓痕量測系統採用 Berkovich 鑽石探針，開角約 130 度之三角錐壓痕器(如圖 3-6)，楊式模數為 1140 GPa，波松比為 0.07，在實驗溫度 25 °C，相對溼度 45% 下，熱漂移率設定 0.35。首先配合連續勁度量測模式，負載深度設定為 200 nm，量測得到氮化鎵磊晶結構之基本機械性質。之後配合力量控制方法，負載力設定為 50 mN、100 mN，負載方式分別為多次負載-卸負載模式(multi-loading-unloading method)以及多次循環負載模式(multi-repetition load method)這兩種破壞模式。在多次負載-卸負載模式中，參數設定則分別為 1、3、6 以及 9 次數之負載破壞，此

方法差別在於力量為一次加到最大，或分多次緩慢的增加到最大；另外在多次循環負載模式中，參數設定分別為 1、3、6 以及 9 次之負載破壞，用連續接觸表面方式在同一壓痕區域下做重覆破壞的動作，量測得到負載與位移曲線、硬度與楊式模數等機械性質。

3.3.4 陰極螢光光譜掃描

氮化鎵磊晶薄膜，經過奈米壓痕多次負載-卸負載模式與多次循環負載模式兩種破壞方式後，下一步則進行陰極螢光光譜掃描，系統電子束能量為 16 KeV，光閘 2400，掃描光譜於 300 nm ~ 500 nm 的波長範圍，轉換能量範圍在 3 ~ 4 eV 之間，分別對壓痕的中心點、邊緣、外側三個點進行光譜掃描，並且利用掃描式電子顯微鏡觀察每個壓痕參數並標示出光譜線的位置。

3.3.5 試片分析

利用奈米壓痕系統所量測到的楊式模數與硬度數據進行分析，針對比較兩種破壞模式的機械特性，並且透過負載與深度曲線圖觀察塑性點的發生，同時運用原子力顯微 (AFM) 觀察所破壞的表面是否產生裂痕，並且利用斷面比較兩種破壞模式所造成的壓痕深度與隆起高度之分析。最後利用陰極螢光光譜檢測受壓痕破壞後，與破壞模式對局部塑性區域與發光效率之分析。

表 3-1 有機金屬化學氣相沉積系統規格表

系統規格	規格說明
機型	Veeco Dimension 5000 Scanning Probe Microscope (D5000)
最大平面掃描範圍	$80 \times 80 \mu\text{m}^2$
最大高度掃描範圍	$\sim 6 \mu\text{m}$
最小解析度	$\sim 1.5 \text{ nm}$ in X-Y
雜訊	RMS $\sim 0.5 \text{ \AA}$
試片尺寸	$250 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ ，厚度 $< 12 \text{ mm}$
OM最高分辨率	$\sim 2 \mu\text{m}$

表 3-2 奈米壓痕量測系統規格表

系統規格	規格說明
機型	美國MTS公司 Nano Indenter XP System
壓痕器	Berkovich Tip (三角錐狀鑽石探針)
壓痕器位移 解析度	0.1 nm
壓痕深度範圍	$25 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$
力解析度	小於 500 nm
平台面機	$75 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$
試片規格	$5 \times 5 \text{ mm}^2 \sim 10 \times 10 \text{ mm}^2$
系統背景噪音	小於 50 db

表 3-3 原子力顯微鏡系統規格表

系統規格	規格說明
型號	低溫陰極螢光系統
機型	JEOL JSM7001F
電子槍	場發射型式
加速電壓	0.5 ~ 30 kV
倍率	25 ~ 200,000 倍
樣品尺寸	15 mm (直徑) × 10 mm (高)
光譜範圍	2000 nm (紅外) ~ 180 nm (紫外光)
溫度變化	4 K ~ 室溫

表 3-4 低溫陰極螢光系統規格表

系統規格	規格說明
機型	金屬有機化學氣相沉積系統
大宗氣體	N ₂ 、Ar、O ₂ 、He
特殊氣體	N ₂ O
瓶裝化學品	金屬有機化合物 (Octane)
反應腔真空 度範圍	1 ~ 9 mbar
尾氣排放物種	C、N、O
試片尺寸	6, 8 inch
沉積速率	~ 0.45 Å /sec

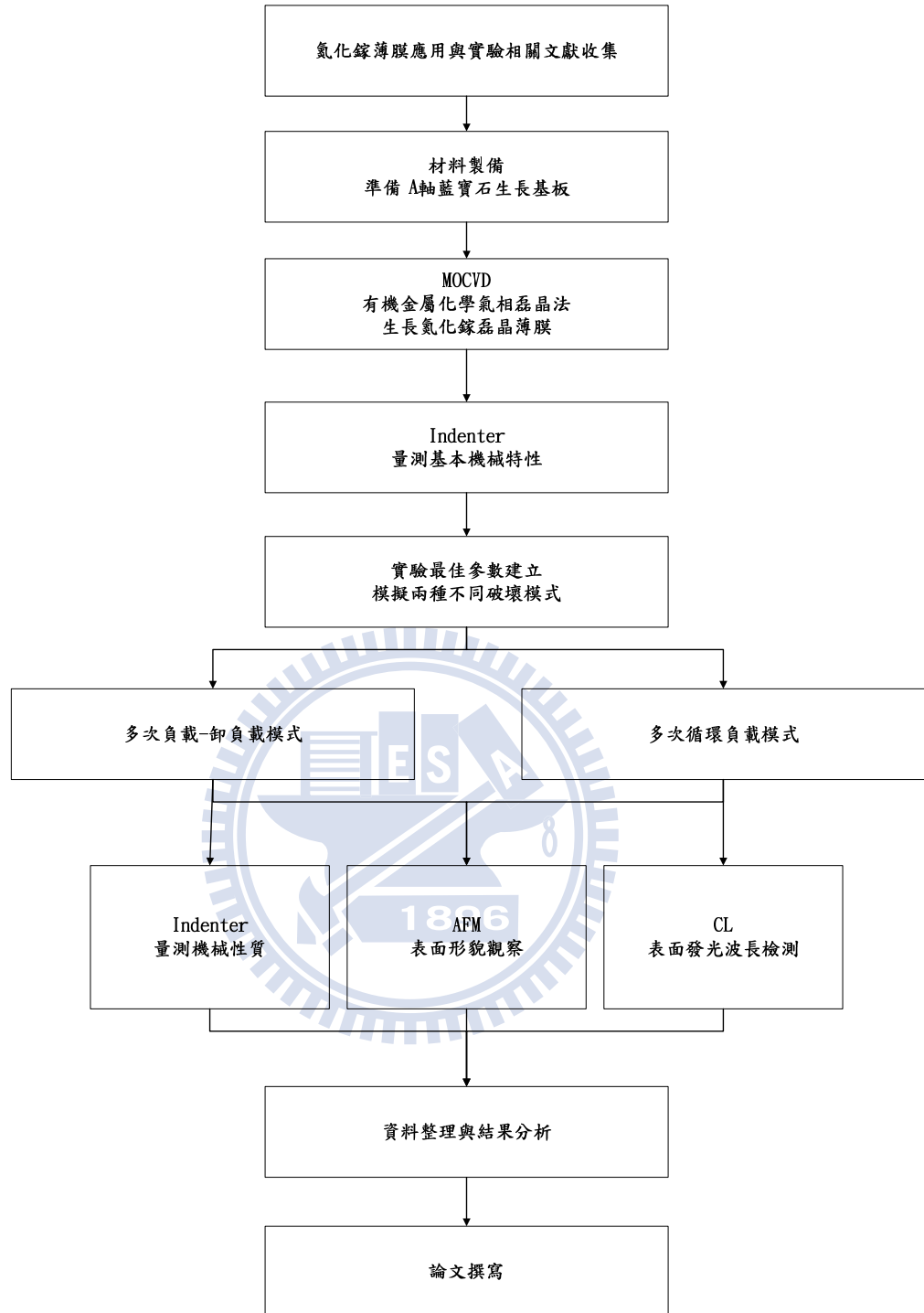


圖 3-1 實驗規劃流程圖

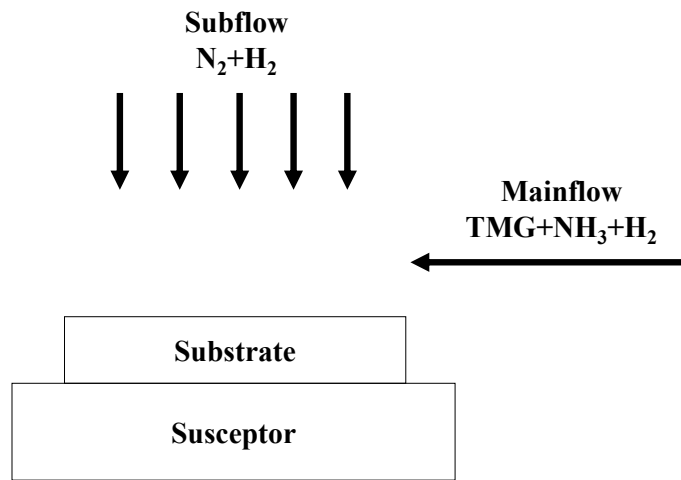


圖 3-2 有機金屬化學氣相沉積系統之雙流式氣體供應示意圖^[49]

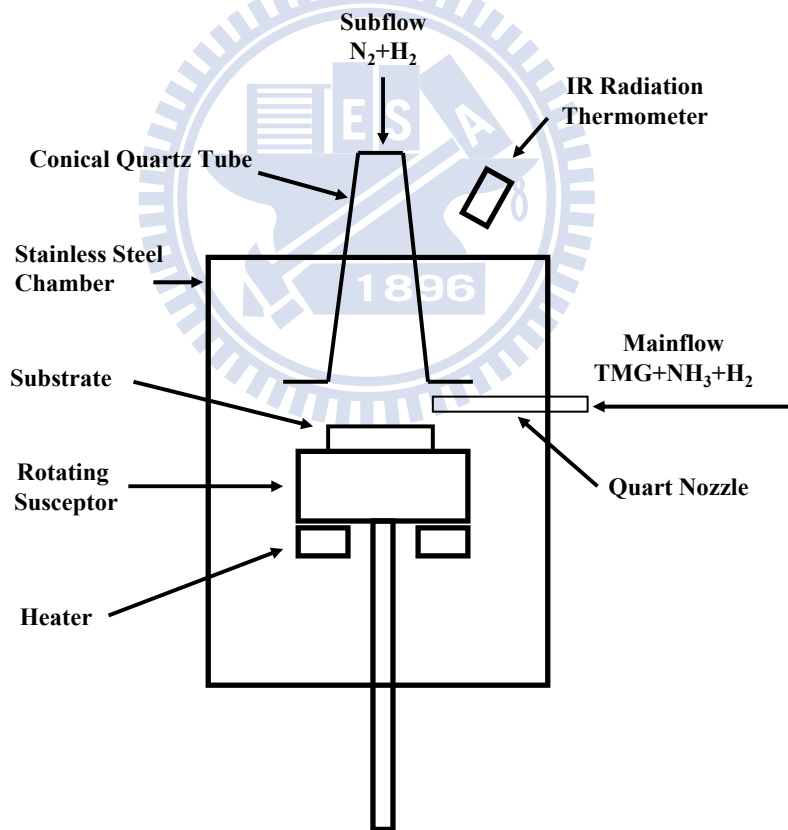


圖 3-3 有機金屬化學氣相沉積系統之反應槽示意圖^[49]



圖 3-4 奈米壓痕量測系統^[50]

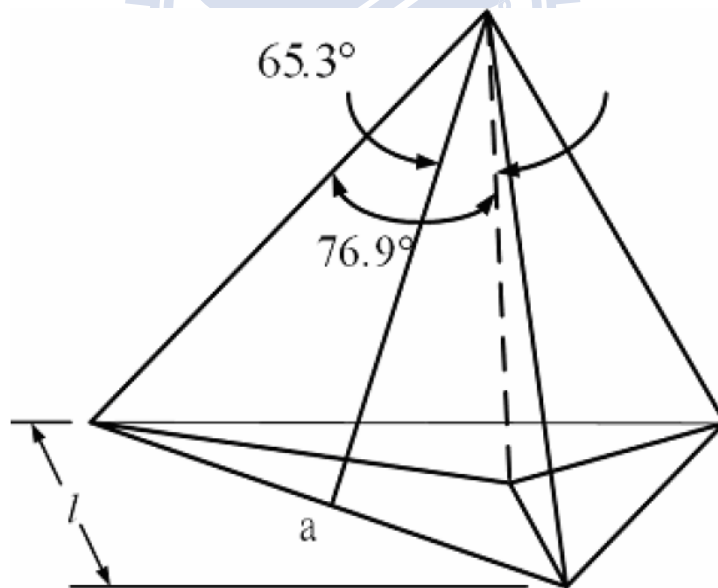


圖 3-5 奈米壓痕器示意圖（三角錐形鑽石探針，Berkovich）

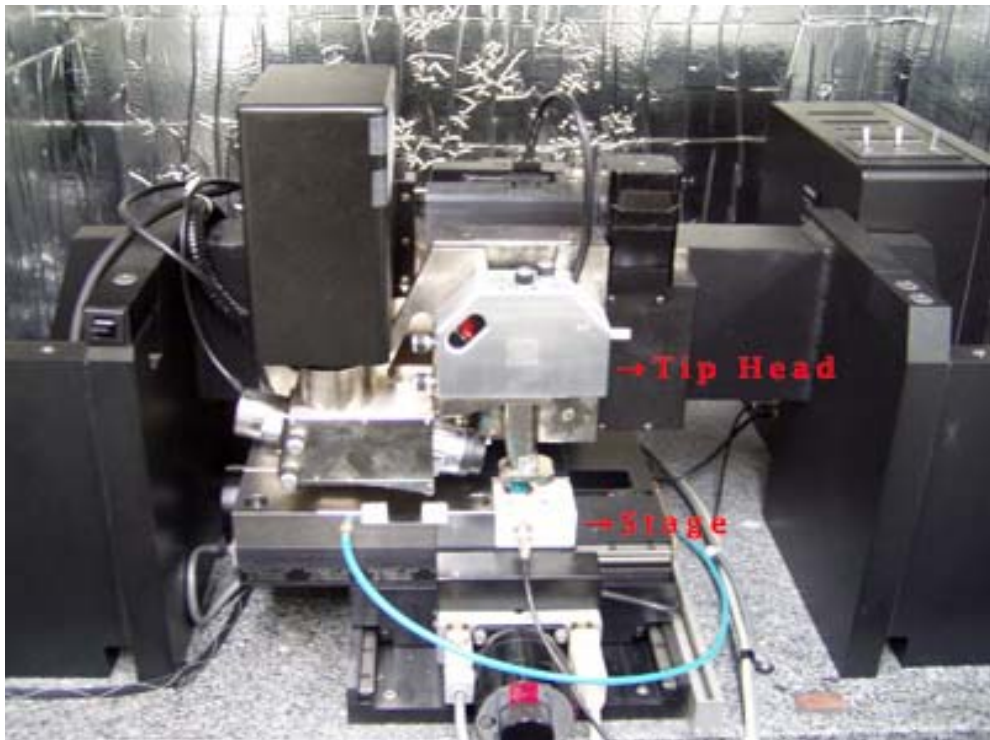


圖 3-6 原子力顯微鏡系統^[50]



圖 3-7 低溫陰極螢光系統^[51]

第四章 實驗結果與討論

研究中主要探討 A 軸 ($11\bar{2}0$) 氮化鎵磊晶薄膜之奈米機械性質，在實驗中藉由奈米壓痕量測系統 (Nano Indenter XP System) 得到磊晶層之機械性質，並分別使用連續勁度量測方法 (Continuous Stiffness Measurement, CSM) 與力量控制量測方法 (Force Control Measurement, FM) 取得之負載-位移特性曲線 (Load-Displacement curve)，進一步分析氮化鎵磊晶薄膜結構之機械性質。在研究中首先運用連續勁度量測方法 (CSM) 探討氮化鎵磊晶薄膜之彈性塑變形行為，接著使用力量控制方法 (FM) 對氮化鎵磊晶層分別施予不同負載力，並且配合多次負載-卸負載模式 (multi-loading-unloading method) 以及多次循環負載模式 (multi-repetition load method) 兩種不同負載破壞方法，用以探討氮化鎵磊晶薄膜在不同的負載破壞模式下其機械性質、表面殘餘塑性區與陰極螢光激發特性 (Cathodoluminescence, CL) 之影響。

4.1 氮化鎵磊晶薄膜之奈米機械特性探討

實驗中首先要了解氮化鎵磊晶層之基礎機械性質，採用奈米壓痕量測系統與 Berkovich 鑽石探針為壓痕器，使用連續勁度量測方法 (CSM)，對深度 20 nm、200 nm 進行量測，從負載-位移特性曲線 (Load-Displacement curve) 上觀察材料的彈性與彈塑性變化情形，最後

透過平均硬度與楊式模數來分析結構之機械特性。

4.1.1 負載與位移曲線之分析

圖 4-1 (b) 為深度 200 nm 之負載-位移曲線圖，當磊晶薄膜受奈米壓痕做破壞性之量測，觀察在臨界深度 22 nm 與負載力為 0.32 mN 的地方，出現第一個不連續點，在此稱為裂斷 (pop-in) 現象^[7]，其現象的發生是由於結構受壓痕擠壓，當力量超過一個臨界值，使材料結構瞬間壓縮體積增加，這意味著是材料發生第一個塑性變形之變化點。隨後在圖 4-1 (a) 深度 20 nm 之負載-位移曲線圖上，發現在塑性點發生之前材料成完全回彈狀態。以上現象，有學者另在 C 面藍寶石機板磊晶氮化鎵薄膜做過研究類似的研究^[7]，並提出在臨界深度 23nm 與負載力 0.48 mN 處發生第一個裂斷 (pop-in) 現象，說明在塑性點發生前，材料屬於完全彈性行為 (pure elastic behavior)，當第一個塑性點產生後，便屬於彈塑性行為 (elastoplastic behavior)，說明了磊晶薄膜便開始有彈性變形與塑性變形兩種機制相互發生。

4.1.2 楊式模數與硬度-位移曲線之分析

圖 4-1 (c) (d) 分別為楊式模數與硬度-位移曲線圖，由圖中可觀察在 22 nm 深度發生不連續現象，在塑性行為發生前所量測的硬度數值高達 63 GPa，此現象發生有部分原因來自於尺寸效應，因為在量測過程中，當壓痕器與表面接觸的那一瞬間，由於壓痕器在較淺的壓痕深度下，

與表面接觸面積小於真實壓痕器的表面接觸面積，因此造成量測方面產生極高的機械性質。另一方面來自於基材效應，由於藍寶石與氮化鎵薄膜是屬於硬基板與軟薄膜所組合的異質磊晶結構，當受到壓痕的擠壓，表面所產生的擠出現象會使壓痕器與薄膜間的接觸面積減少，並導致量測出不穩定的機械性質。另外比較磷化銦 (InP)、砷化鎵 (GaAs) 所組成的立方體 (cubic) 結構^[8,9]，由於藍寶石基板與氮化鎵磊晶薄膜是屬於六方最密堆積所構成的結構，相較於裂斷 (pop-in) 現象發生前，硬度數值會產生劇烈的跳動，所以有部分原因是來自結構所組成之因素。

當壓痕器持續的擠壓結構表面使接觸深度持續增加，其之間的實際接觸面積到達原先預測面積後，若不考慮其他因素影響下，則機械性質會隨壓痕深度加大將趨近穩定數值，量測得到平均楊式模數與硬度分別為 414.6 ± 12 GPa 與 15.9 ± 0.8 GPa。最後在圖 4-1 (b) 卸負載曲線上觀察到不連續點，在此稱為回彈 (pop-out) 現象^[11]，說明了在卸負載過程中，受擠壓的晶格有部分回彈情形證實為應力的釋放，因此在整個負載與卸負載的壓印過程中，材料夾雜著彈性與塑性兩種變形行為的發生。最後觀察整個卸負載曲線出現多次裂斷 (pop-in) 現象證實此現象為六方最密堆積晶體所影響，相對磷化銦 (InP)、砷化鎵 (GaAs) 所組成的立方體 (cubic) 結構，只會出現一次裂斷現象^[8,9]，硬度分別為 7.1 ± 0.2 GPa 與 5.1 GPa，比較結果得知氮化鎵磊晶薄膜相較於其他材料，具有特別高

的硬度與延展性等機械特性。

4.1.3 壓痕表面形貌之討論

圖 4-2 (a) 經過有機金屬化學氣相磊晶法 (Metal-organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) 沉積出 2.53 μm 厚度的氮化鎵結構。圖 4-2 (b) 為氮化鎵磊晶薄膜表面，掃描尺寸為 10 \times 10 μm 之原子力顯微鏡圖，得到平均粗糙度為 4.7 nm，可見經過有機金屬化學氣相磊晶過後是屬於很平坦的表面，由於以下所量測最大壓痕深度的 20% 皆大於表面粗糙度，因此可避免表面粗糙度對材料機械性質的影響。圖 4-3 (a) 為磊晶薄膜結構經奈米壓痕針對 200 nm 的深度進行壓痕塑性破壞後之原子力顯微鏡圖，由此圖可觀察表面殘留著明顯的三角形塑性區域，證實為 berkovich 所造成，圖 4-3 (b) 為壓痕剖面圖可觀察到壓痕周圍產生了擠出 (pile-up) 現象，此現象在先前第二章有提到，由於藍寶石基板與氮化鎵薄膜是屬於基底與軟基材的組合，在則受到壓痕破壞的同時，軟薄膜只能在表面方向變形，而容易造成擠出現象^[18]。

以上研究運用奈米壓痕連續勁度量測方法 (CSM)，分析探討氮化鎵磊晶薄膜之彈性塑變形行為，在氮化鎵磊晶薄膜施予負載過程時，量測結構的基礎機械性質，得知材料在奈米尺度下的彈塑性變形行為，並得知六方最密堆積所構成的結構之機械性質會優於其他不同材料所構成的結構，此外由原子力顯微鏡 (AFM) 量測出壓痕的擠出現象，判定結

構是屬於軟薄膜與硬基材所構成的延性材料。

4.2 多次負載-卸負載模式下之氮化鎵磊晶薄膜機械特性

本論文經過壓痕連續勁度量測 (CSM) 得知原本機械特性，隨後進行力量控制量測方法 (FM)，配合多次負載-卸負載模式 (multi-loading-unloading method) 對氮化鎵磊晶薄膜結構進行量測，此方法藉由漸進增加力量的方式對磊晶薄膜進行破壞，換句話說，壓痕所施予的負載力以多次倍數般的速度增加至最大負載力，如圖 4-4 所示，此破壞模式在於所施予的負載力為一次到達或分多次逐步漸增到最大負載力量之差別，探討其應力振幅的增加，對磊晶薄膜結構之壓痕深度或機械性質使否有相對之影響，在研究中更進一步分別給予以不同負載力做探討，並在後續分析中使用原子力顯微鏡 (AFM) 與陰極螢光系統 (CL) 分別探討破壞後所造成的表面形貌之影響與發光特性之差別。

此階段實驗參數分為 50 mN 與 100 mN 負載力，皆是利用奈米壓痕量測系統，配合力量控制模式 (FM) 針對氮化鎵磊晶薄膜進行一、三、六、九次不同負載-卸負載次數下之負載進行量測。圖 4-4(a) (b) (c) (d) 為 50 mN 條件下、不同次數的壓痕深度與負載曲線圖，圖 4-4 (e) 結合了四種不同次數所組合而成的整合分析圖。圖 4-5(a) (b) (c) (d) 為 100 mN 條件下、不同次數的壓痕深度與負載曲線圖，圖 4-4 (e) 結合了四種不

同次數所組合而成的整合分析圖。

4.2.1 以不同負載-卸負載次數觀察機械特性之探討

由圖 4-4 可觀察在受壓痕破壞的同時，氮化鎵磊晶薄膜呈現不可逆之彈塑性破壞變形^[7]，並且在負載與卸負載的曲線上，觀察到許多不連續點，證實磊晶薄膜塑性與彈性變形兩種機制是同時存在的情況。由圖 4-4

(e) 整合分析圖上觀察到四條負載-位移特性曲線，發現經歷越多次的負載-卸負載次數會對磊晶結構造成較嚴重之破壞，由左上角的放大插圖可清楚看見最後到達 50 mN 最大負載力卸載後，不僅出現較深的最大壓痕深度且在卸載後也留下較深的殘餘深度；此結果的發生可說明經歷多次的負載-卸負載次數破壞，實際上是壓痕表面需承受夠更多小振幅負載次數的破壞，若以應力與時間的關係曲線圖去思考，便可發現經歷越多負載-卸負載次數破壞，會使磊晶薄膜承受更多的壓痕破壞能量，另外也與 A 軸氮化鎵的晶格排列有密切關係，由於所構成的一組滑動面 $\{1000\}$ 與三個滑動方向 $\langle 011\bar{2} \rangle$ ， $\langle 01\bar{2}1 \rangle$ ， $\langle 02\bar{1}\bar{1} \rangle$ ，3 組滑動系統垂直於表面，所以此種破壞模式隨著次數的增加，在造成每次受壓痕破壞後，磊晶結構慢慢的產生差排滑移，在結構內部留下大量差排，最後在卸載時便留下較深的永久塑性變形。

由量測所得到的硬度與楊式模數，參照表 4-1，可觀察出數據呈現穩定的狀態，最終分別到達 16.47 GPa 以及 421.90 GPa，由此結果可以說明

薄膜材料符合原本的機械特性，並可證實壓痕深度未達到磊晶薄膜厚度的 30% 以上是不會有基材效應的影響，另外也可說明經過九次的負載-卸負載模式破壞後，內部晶格滑移與塑性行為的發生是持續增加的。

4.2.2 以不同負載力觀察機械特性之探討

圖 4-5 (e) 為 100 mN 負載力量下之整合分析圖，從四條曲線上觀察並發現經歷越多次的負載-卸負載次數破壞，在壓痕器對薄膜加壓過程中，會提早到達較深的壓痕塑性深度，但不一樣的是由左上角的放大插圖可清楚看見在最後到達 100 mN 最大負載力與卸載後，四條曲線的最大壓痕深度與卸載後的殘留深度是幾乎重疊再一起的；此結果的發生，說明在一至九次之負載-卸負載壓痕過程中，使磊晶結構最後產生相當的差排密度，並造成類似的塑性能力。

由量測所得到的硬度與楊式模數，參照表 4-1，可觀察出數據皆呈現穩定的狀態，最終分別到達 16.53 GPa 以及 425.57 GPa，由此結果一樣可以說明薄膜材料符合原本的機械特性，也就是說受到壓痕外力破壞，晶格滑移產生的差排與塑性變形是持續發生，但還不至於到達表面加工硬化程度。

4.2.3 原子力顯微鏡圖觀察

實驗經過壓痕測試後，隨後對進行原子力顯微鏡觀察奈米壓痕所造成的塑性區域，圖 4-6(a) (b) (c) (d) 與圖 4-7(a) (b) (c) (d) 分別為 50 mN 與

100 mN 負載條件下，不同負載-卸負載次數之表面形貌 3D 圖與表面剖視圖。

其中圖 4-6 是以較大面積掃描 $5 \times 5 \mu\text{m}$ ，從圖中清晰可見受壓痕破壞後，產生塑性變形所留下的三角形狀壓印痕跡為三角錐探針 (Berkovich) 所影響，表面形貌皆呈現光滑並沒有其他裂紋的成長。剖面圖紅標箭頭代表殘餘壓痕的凹陷深度，綠標箭頭為隆起高度，透過表 4-3 對照佐證，觀察所受壓痕卸負載次數增多，殘留的塑性變形深度也相對較深。另外在圖 4-7 掃描尺寸為 $8 \times 8 \mu\text{m}$ ，由剖面圖觀察壓痕的凹陷深度與隆起高度，透過表 4-3 對照佐證，除了所受壓痕卸負載次數增多，殘留的塑性變形深度也相對較深，最後比較兩部分之數據可見所受負載力量的增大，不僅造成殘留壓痕深度增加，而壓痕邊緣也有明顯的隆起現象，並且發現負載-卸負載次數的增加所產生的差排與塑性行為大都往壓痕深度發展擴散，對隆起高度不會有太大影響。

4.2.4 陰極螢光光譜檢測

實驗經過壓痕測試後，最後透過陰極螢光光譜觀察壓痕造成的表面缺陷做更進一步的分析，圖 4-8(a) (b) (c) (d) 與圖 4-9(a) (b) (c) (d) 分別為 50 mN 與 100 mN 條件下，不同負載-卸負載次數之陰極螢光光譜圖，每張圖中的左上角，分別插入每個壓痕參數表面的掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察圖，且標示出針對壓痕的中心點、邊緣、外側三個點進行

光譜掃描。

透過圖 4-8(a) (b) 觀察到受壓痕破壞的中心點光譜能量幾乎被抑制成水平線，而外側未受到壓痕破壞的地方，在 3.44 eV 出現明顯的特性波峰，確定為氮化鎵結構所發出的光譜，而在壓痕邊緣的地方受較多次負載-卸負載次數下之壓痕破壞，光譜波峰能量呈現降低且有位移的趨勢，隨後觀察圖 4-8(c) (d) 壓痕邊緣的地方光譜波峰能量被抑制成水平線。在 100 mN 條件下圖 4-9(a) 觀察壓痕邊緣的地方，光譜波峰能量呈現降低且有位移的趨勢，隨後觀察圖 4-9(b) (c) (d) 壓痕邊緣的地方，受較多次負載-卸負載次數下之壓痕破壞，光譜波峰能量被抑制成水平線。

最後比較兩部分之實驗參數，可發現共同點在壓痕中心點因受較多次負載-卸負載次數光譜幾乎被抑制成水平線；其原因在壓痕破壞過程中，應力大都集中在壓痕尖端，使破壞的薄膜表面由於晶格扭曲變形量較大，造成嚴重凹痕缺陷，因此產生局部不發光現象，另外在壓痕邊緣地方，受較多次負載-卸負載次數破壞，使內部差排滑移行為持續增加，並進一步影響電子流動效率，因此在光譜量測上發現呈明顯被抑制趨勢。

4.2.5 受多次負載-卸負載模式下之分析探討

(1) 在奈米壓痕量測當中，發現此種破壞方式會隨著卸負載次數的增多，使最大壓痕深度與殘留深度皆會遠比其他曲線還要早到達較嚴重的塑性破壞，由於壓痕深度都還在磊晶薄膜的厚度範圍內，沒有受到底

下基材之影響，並且楊式模數與硬度係數還保有原本的機械特性。2008年由 J. Chen and S. J. Bull 提出氧化鋅 (ZnO)、二氧化錫 (SnO₂) 與二氧化鈦 (TiO₂)，三種不同材料經由此破壞模式後，會出現遲滯迴圈 (hysteresis loop) 現象^[10]，說明材料隨著多次負載-卸負載次數的增加，累計的塑性應變量也不斷地增加，但是每次的塑性應變量卻是逐漸減少，直到塑性應變增量趨於零，使材料越來越接近彈性體。反之比較氮化鎵薄膜發現沒有遲滯迴圈現象發生，並且隨多次負載-卸負載次數的提升，每次的塑性應變量也逐漸的增加，參照圖 4-4(d)，此現象發生與 A 軸氮化鎵的晶格排列有密切關係，由於所構成的 3 組滑動系統垂直於表面，造成每次受壓痕破壞後，磊晶結構內部持續增加貫穿式差排密度。

(2) 在原子力顯微鏡觀測當中，受較大負載力 100mN 相較於負載力 50mN 的壓痕剖面圖，有明顯的壓痕深度與邊緣隆起現象，證實受越大壓痕負載破壞，除了壓痕尖端所分部的應力較為集中，使壓痕中心點晶格產生更大的扭曲變形，並且負載力量的大小是影響造成表面隆起與凹陷的最大原因，與次數的變化無直接關係。

(3) 在陰極螢光光譜量測當中，觀察圖 4-8 (a) (b) 與圖 4-9 (a) 受到壓痕破壞，在邊緣的地方光譜有部分減弱也有位移趨勢，是因為受到壓痕器的擠壓，能量的釋放是透過晶格滑移來達成結構之最低能態，但在表面接觸的地方有部分原子因被受擠壓，改變其原子間的間隙，所以進

一步影響發出來的光譜有位移且相對減弱的趨勢。另外在壓痕中心點由於晶格受到嚴重扭曲變形，幾乎完全抑制了光譜，而壓痕邊緣地方不管受負載力量的大小，最後發現受較多次負載-卸負載次數破壞，結構內部因累積過多的差排缺陷都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。

4.3 多次循環負載模式下之氮化鎵磊晶薄膜機械特性探討

本論文經過壓痕連續勁度量測 (CSM) 得知基礎機械性質後，進行力量控制量測方法 (FM)，配合多次循環負載模式 (multi-repetition load method) 對氮化鎵磊晶薄膜結構進行量測，探討其中負載次數的變化與持續相同大小之應力振幅，對磊晶薄膜結構之壓痕深度或機械性質使否有相對影響，在研究中更進一步分別給予以不同負載力做探討，並在後續分析中使用原子力顯微鏡 (AFM) 與陰極螢光系統 (CL) 分別探討破壞後所造成的表面形貌與發光特性之影響。

此階段實驗參數分為 50 mN 與 100 mN 兩種負載力，皆是利用奈米壓痕量測系統，配合力量控制模式 (FM) 針對氮化鎵磊晶薄膜進行一、三、六、九次之負載進行量測。圖 4-10 (a) 與圖 4-10 (b) 分別為 50 mN 與 100 mN 條件下，不同循環次數之負載-位移特性曲線圖。

4.3.1 以不同循環週期次數觀察機械性質之探討

由圖 4-10 (a) 可觀察在受第一次壓痕破壞的同時，氮化鎳晶薄膜呈現不可逆之彈塑性破壞變形^[7]，並且在負載-卸負載曲線上存在許多不連續點，證實薄膜塑性與回彈兩種機制是同時存在且呈現隨機出現的情況，隨著周期次數的增加，可觀察氮化鎳晶薄膜在第三次及第六次周期負載下，卸負載曲線幾乎沿著負載曲線回彈回來，材料幾乎呈現完全彈性變形行為，最後到第九次周期的負載破壞下，晶薄膜逐漸由彈性變形變轉變為彈塑性變形機制。

參照表 4-2 為 50 mN 負載力所量測出的機械性質，比較原本平均楊式模數與平均硬度數值發現皆有明顯的上升趨勢，說明此種破壞方式，在壓痕過程中，一開始會產生足夠的差排缺陷，間接影響後續負載時應力場往下擴散的範圍，阻擋晶格滑移系統，使晶薄膜有加工硬化現象，因此導致所量測出機械特性有明顯的變化。由第九次周期負載破壞下，觀察負載-位移曲線的斜率變化^[52]，判斷為晶薄膜再次出現塑性行為，並推論出結構局部區域因多次循環的負載破壞，使累積應力到達臨界值並出現穿越差排 (TD)^[26]現象，使結構再一次產生大量塑性反應。

4.3.2 以不同負載力觀察機械特性之探討

圖 4-10 (b) 為 100 mN 負載力，配合一、三、六、九次不同循環負載下之負載-位移曲線圖，由圖觀察在第一次壓痕破壞時，依然呈現不可

逆之彈塑性破壞變形，但歷經多次數的周期負載後幾乎呈現完全彈性變形機制。參照表 4-2 為 100 mN 負載力所量測出的平均楊式模數與平均硬度數值，結果依然隨循環週期次數的增加，機械性質呈明顯的提升，此結果的發生原因在於第一次壓痕塑性破壞下，在內部晶格堆積面上鍵結較弱的方向產生大量晶格滑移，造成了磊晶薄膜結構內部產生大量差排，預先形成的差排缺陷阻止了後續循環週期應力波往下傳遞擴散的範圍，阻止了塑性行為再次發生，透過公式可知應力正比於楊式模數和應變，因此最後產生加工硬化，導致機械性質有明顯提升是合理的。

4.3.3 原子力顯微鏡圖觀察

實驗經過壓痕測試後，隨後對進行原子力顯微鏡觀察奈米壓痕所造成的塑性區域，圖 4-11(a) (b) (c) (d)與圖 4-12(a) (b) (c) (d)分別為 50 mN 與 100 mN 負載條件下，不同循環週期次數之表面形貌 3D 圖與表面剖視圖。

其中圖 4-11 是以較大面積掃描 $5 \times 5 \mu\text{m}$ ，從圖中清晰可見受壓痕破壞後，產生殘留的塑性變形痕跡確定為三角錐探針 (Berkovich) 所影響，表面形貌皆呈現光滑並沒有其他裂紋的成長。剖面圖紅標箭頭代表殘餘壓痕的凹陷深度，綠標箭頭為隆起高度，並且透過表 4-4 對照佐證，觀察受壓痕循環週期次數增多，殘留的塑性變形深度也相對較深。

另外在圖 4-12 掃描尺寸為 $8 \times 8 \mu\text{m}$ ，由剖面圖觀察壓痕的凹陷深度與

隆起高度，並透過表 4-4 對照佐證，除了所受壓痕卸負載次數增多，殘留的塑性變形深度也相對較深，並且相對於第一組數據發現所受負載力量的增大，不僅造成殘留壓痕深度增加，而壓痕邊緣也有明顯的隆起現象。

4.3.4 陰極螢光光譜檢測

實驗經過壓痕測試後，最後透過陰極螢光光譜觀察壓痕造成的表面缺陷做更進一步的分析，圖 4-13(a) (b) (c) (d) 與圖 4-14(a) (b) (c) (d) 分別為 50 mN 與 100 mN 負載條件下，不同循環週期次數之陰極螢光光譜圖，每張圖中的左上角，分別插入每個壓痕參數表面的掃描式電子顯微鏡(SEM) 觀察圖，且標示出針對壓痕的中心點、邊緣、外側三個點進行光譜掃描。

由圖 4-13 觀察 50 mN 參數條件下，觀察到受壓痕破壞的中心點光譜能量幾乎被抑制成水平線，而外側未受到壓痕破壞的地方，在 3.44 eV 出現明顯的特性波峰，確定為氮化鎳結構所發出的光譜。觀察圖 4-13(a) (b) (c) 壓痕邊緣的地方受不同循環週期次數下之壓痕破壞，光譜波峰能量呈現降低且有位移的趨勢，但光譜強度還保有受第一次壓痕破壞之大小。隨後第九次壓痕破壞圖 4-13(d)，光譜波峰能量才有稍微再被抑制反應。在圖 4-14 觀察到壓痕邊緣的地方，光譜波峰能量呈現降低且有位移的趨勢，但和先前不一樣的是受過 100 mN 負載力破壞後，光譜在第一次壓痕破壞後圖 4-14 (a) 就被抑制到一定的光譜強度，並且不隨循環週期次數增加有減弱趨勢。

最後比較兩部分之實驗參數，可發現共同點在於壓痕中心點光譜幾乎被抑制成水平線，在不同循環週期次數下壓痕邊緣地方光譜呈現位移與減弱現象。其中壓痕中心點光譜幾乎被抑制成水平線是由於破壞過程中，應力集中在壓痕尖端，使局部晶格扭曲變形量較大，不僅造成嚴重凹痕缺陷，使光譜也有明顯被抑制現象。另外在壓痕邊緣地方，因受到不同循環週期次數破壞，磊晶薄膜表面呈現加工硬化現象，這個階段不但停止差排滑移的增加，並且在循環負載的擠壓下，壓痕周圍的晶格變得更加緊密，當原子間間距被迫改變會進一步影響能隙結構，已致光譜強度呈現部分位移與減弱現象。

4.3.5 受多次循環負載模式下之分析探討

(1) 此種破壞方式是持續相同的應力振幅，並且做多次重複週期模式的破壞，在奈米壓痕量測當中，經歷過第一次壓痕破壞後，就產生足夠差排密度，影響後續循環負載下應力波往下傳遞的範圍，阻止結構持續塑性變形的能力，並且因循環週期次數增加使表面有加工硬化現象，楊式模數與硬度數據則呈現明顯上升趨勢。

另外在 50 mN 負載條件下，圖 4-10 (a) 可觀察出受到壓痕九次週期負載下，應力波持續向結構內部傳遞，當累積應力到達臨界狀態並突破底下差排，造成穿越差排的現象，使結構再次產生塑性變形反應。

(2) 在原子力顯微鏡觀測當中，受較大負載力 100mN 相較於 50mN

負載力，其壓痕剖面圖有明顯的壓痕深度與邊緣隆起現象，證實受越大壓痕負載破壞，除了壓痕尖端所分部的應力較為集中，再加上基材效應，使壓痕中心點晶格產生更大的扭曲變形，因此造成表面有明顯的隆起與凹入現象。

(3) 在陰極螢光光譜量測當中，發現壓痕中心點晶格嚴重的扭曲變形幾乎抑制了光譜強度，在壓痕邊緣地方受多次循環負載下，使磊晶薄膜表面呈現加工硬化現象，這個階段不但差排滑移停止增加，並且透過多次不斷的推擠，使壓痕周圍的晶格變得更加緊密，部分受扭曲的晶格改變其能隙結構，使部分發出的光譜有位移趨勢，並且結構內部存在的缺陷間接影響電子流動效率，使光譜波峰能量光譜能量則呈現部分位移與減弱現象現象。

4.4 兩種破壞機制探討

(1) 透過奈米壓痕量測，由不同破壞模式中發現，在不同負載-卸負載次數破壞模式，會經過較多次數小振幅負載的慢慢擠壓，使差排累積密度持續增加中，雖然保有原先機械特性，但塑性破壞變形是持續產生的。另外在多次循環負載模式下，則經過大振幅應力且多次循環的破壞後，發現塑性變形能力不如上一個模式來的嚴重，因為在第一次大振幅負載破壞就使內部產生足夠的差排，進一步影響後續差排本身和缺

陷的相互作用，使差排滑移越來越不容易移動，呈現加工硬化現象，由以上分析可推論出多次負載-卸負載模式具有較嚴重的破壞能力。

(2) 透過原子力顯微鏡觀察，壓痕塑性區域皆是呈光滑且漂亮的三角形壓痕，周圍沒有裂痕但有受到擠壓的隆起反應，透過表 4-3 表 4-4 觀察壓痕的隆起高度，發現兩種破壞模式對外觀沒有明顯的差別。比較 2002 年 H. Lei and H. S. Leipner 的研究^[12]，用 Vickers 鑽石探針，外力為 2 N 較大的負載破壞，與 1996 年 R. Nowak and T. Sekino 的研究^[53]，用球形探針 (spherical indentation)，外力為 500 mN 較大的負載破壞，外觀上不僅留下永久塑性區域，壓痕周圍出現明顯隆起高度，並且沿著壓痕在晶格滑移方向上產生明顯的脆裂痕跡。由以上的分析比較得知，隆起高度與負載外力大小成正比。

(3) 透過陰極螢光光譜觀察，由不同破壞模式中發現，不同負載-卸負載次數模式破壞，能完全抑制光譜強度的現象，而多次重複週期模式，則呈現光譜強度減弱且部分位移現象，此現象的發生由先前提到的材料塑性能力有關，在不同負載-卸負載次數破壞模式，具有較多的差排滑移產生，進一步影響光譜特性波峰呈現完全被抑制現象。另外在多次重複週期破壞模式，在第一次大振幅度負載破壞就使內部產生足夠的差排，影響後續多次循環負載破壞中晶格滑移越來越不容易移動，由於差排的停止產生，使壓痕邊緣地方發現光譜呈現部分減弱現象。經由光譜

分析後，可以發現材料的差排與塑性能力會影響光譜強度，另外再次驗證不同負載-卸負載次數模式對磊晶結構具有較嚴重之破壞。



表 4-1 氮化鎵磊晶薄膜結構於 50 mN 與 100 mN 負載力作用下，配合不同負載一卸負載次數之楊式模數（Modulus）與硬度（Hardness）比較表

負載力	50				100			
負載一卸負載 次數	1	3	6	9	1	3	6	9
平均硬度 (GPa)	16.75 ±0.32	17.41 ±0.59	16.79 ±0.38	16.47 ±0.43	16.80 ±0.46	16.31 ±0.34	16.00 ±0.48	16.53 ±0.39
平均 楊式模數 (GPa)	394.50 ±6.98	416.06 ±14.81	424.78 ±11.73	421.90 ±8.45	427.55 ±8.83	421.33 ±14.41	404.53 ±9.04	425.57 ±13.38

表 4-2 氮化鎵磊晶薄膜結構於 50 mN 與 100 mN 負載力作用下，配合不同循環週期次數之楊式模數（Modulus）與硬度（Hardness）比較表

負載力	50				100			
循環週期 次數	1	3	6	9	1	3	6	9
平均硬度 (GPa)	16.91 ±0.56	131.03 ±2.73	130.10 ±7.34	96.80 ±6.83	16.66 ±0.43	135.26 ±5.85	139.06 ±8.71	164.18 ±4.86
平均 楊式模數 (GPa)	404.99 ±7.46	6100.09 ±288.39	6675.95 ±473.51	5612.25 ±446.94	411.96 ±4.97	6424.03 ±392.32	7393.66 ±472.23	7574.62 ±214.56

表 4-3 氮化鎵磊晶薄膜結構於 50 mN 與 100 mN 負載力作用下，配合不同負載一卸負載次數之壓陷深度與隆起高度比較表

負載力	50				100			
負載一卸負載次數	1	3	6	9	1	3	6	9
紅標 凹陷深度 (nm)	212	216	218	226	236	239	244	246
綠標 隆起高度 (nm)	79	83	86	88	141	144	147	148

表 4-4 氮化鎵磊晶薄膜結構於 50 mN 與 100 mN 負載力作用下，配合不同循環週期次數之壓陷深度與隆起高度比較表

負載力	50				100			
循環週期次數	1	3	6	9	1	3	6	9
紅標 凹陷深度 (nm)	214	217	219	239	230	233	237	238
綠標 隆起高度 (nm)	77	79	83	85	131	135	137	140

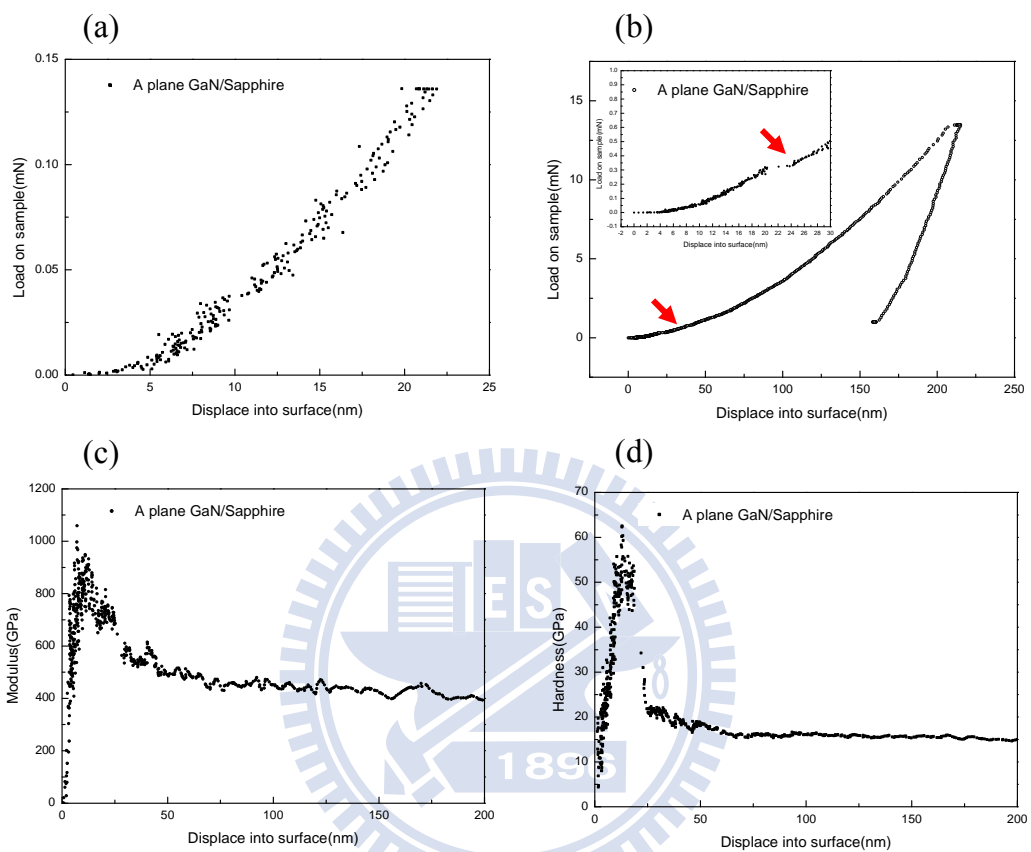
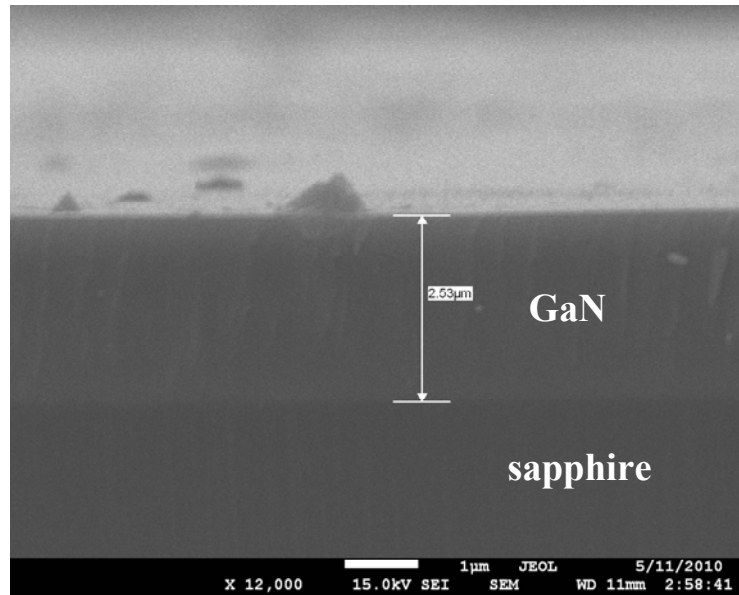


圖 4-1 氮化鎵磊晶薄膜結構，透過奈米壓痕之連續剛性量測 (a) 在深度 20 nm 之負載-位移曲線圖 (b) 在深度 200 nm 之負載-位移曲線圖 (c) 楊式模數-位移曲線圖 (d) 硬度-位移曲線圖

(a)



(b)

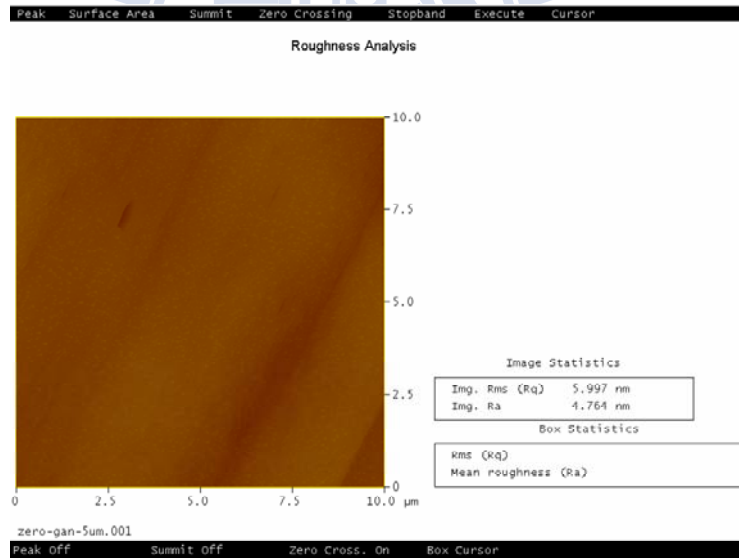
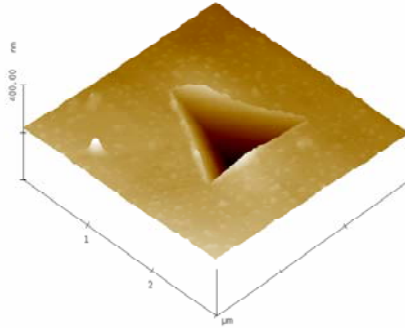


圖 4-2 (a) 氮化鎵磊晶薄膜之厚度剖視圖 (b) 掃描表面尺寸 10×10 μm 之原子力顯微鏡圖觀察圖

(a)



(b)

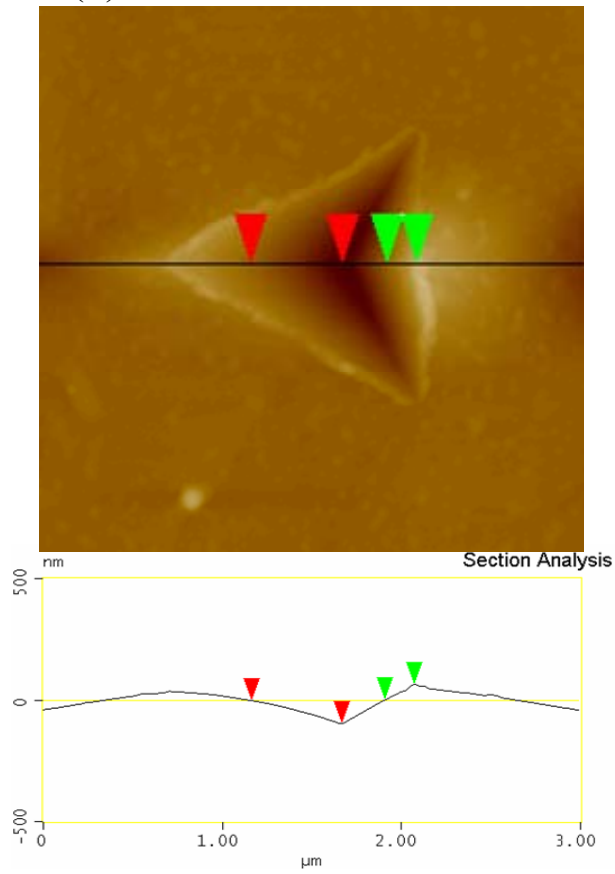


圖 4-3 氮化鎵磊晶薄膜表面 (a) 掃描尺寸 $3 \times 3 \mu\text{m}$ 之原子力顯微鏡觀察
圖 (b) 壓痕剖視圖

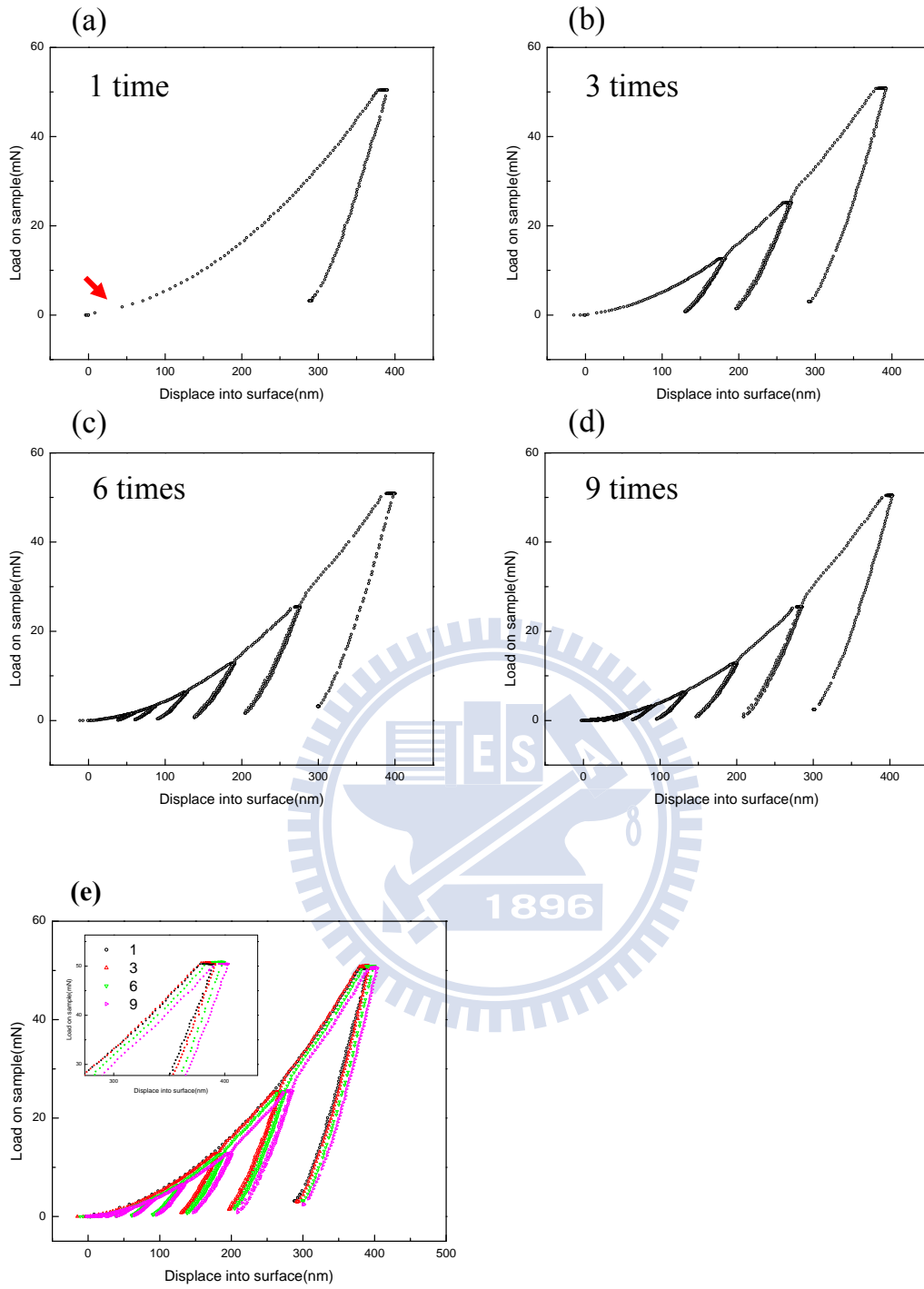


圖 4-4 氮化鎵磊晶薄膜結構受 50 mN 負載力，並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次不同負載-卸負載次數下之負載-深度曲線圖、(e) 整合分析圖

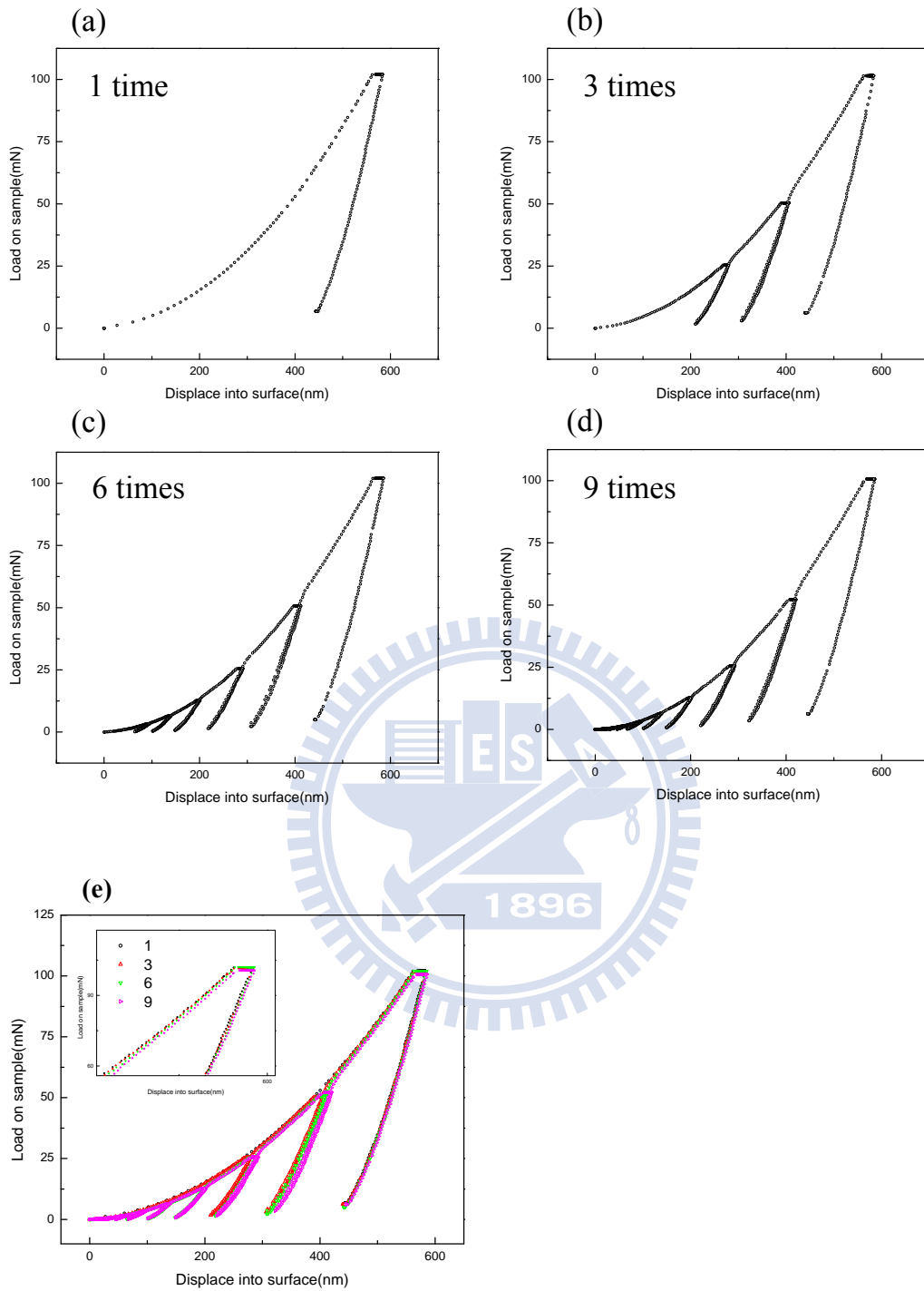


圖 4-5 氮化鎵磊晶薄膜結構受 100 mN 負載力，並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次不同負載-卸負載次數下之負載-深度曲線圖、(e) 整合分析圖

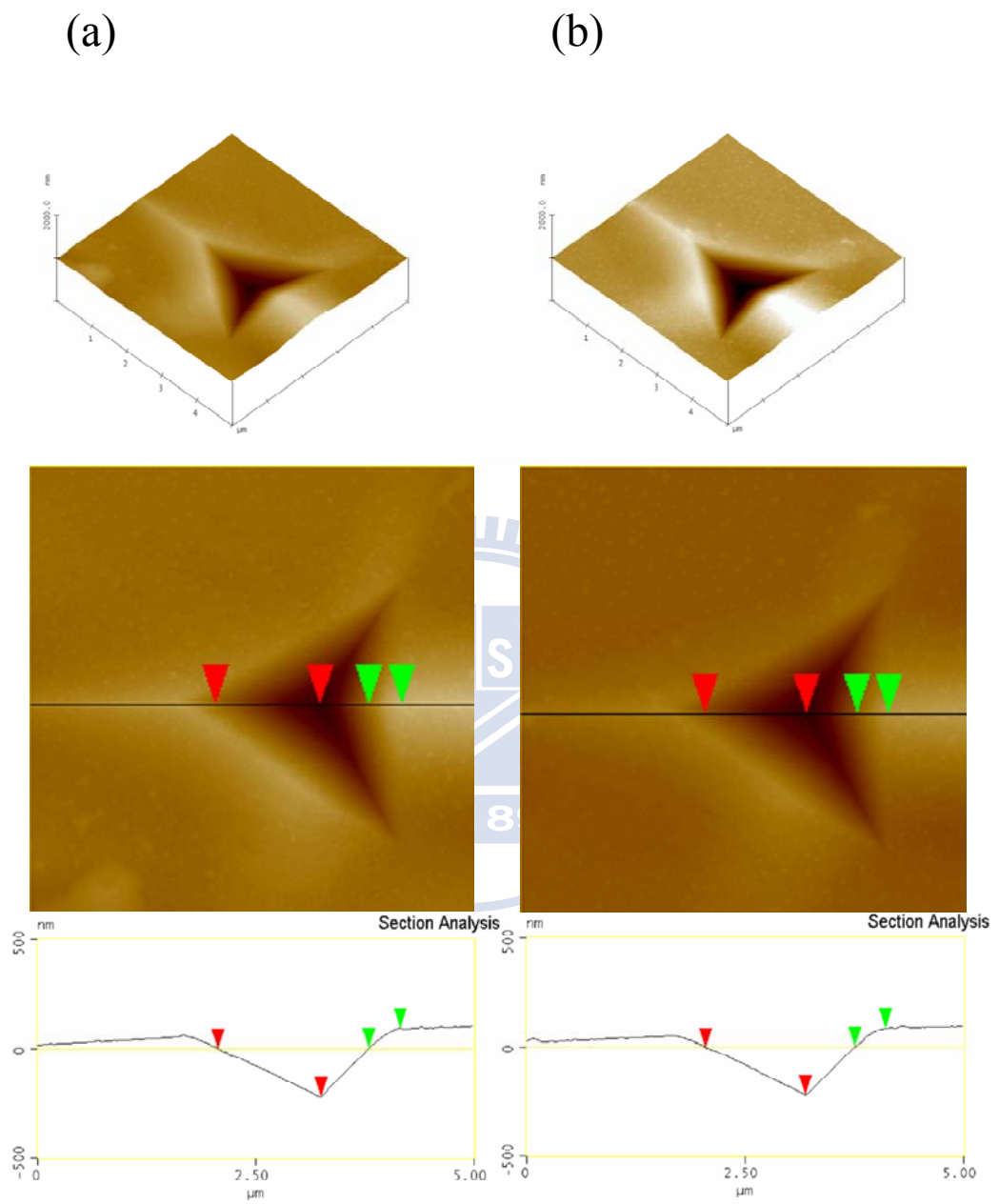


圖 4-6 氮化鎵磊晶薄膜結構受 50mN 負載力，並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次不同負載-卸負載次數下之表面形貌 3D 圖與表面剖視圖

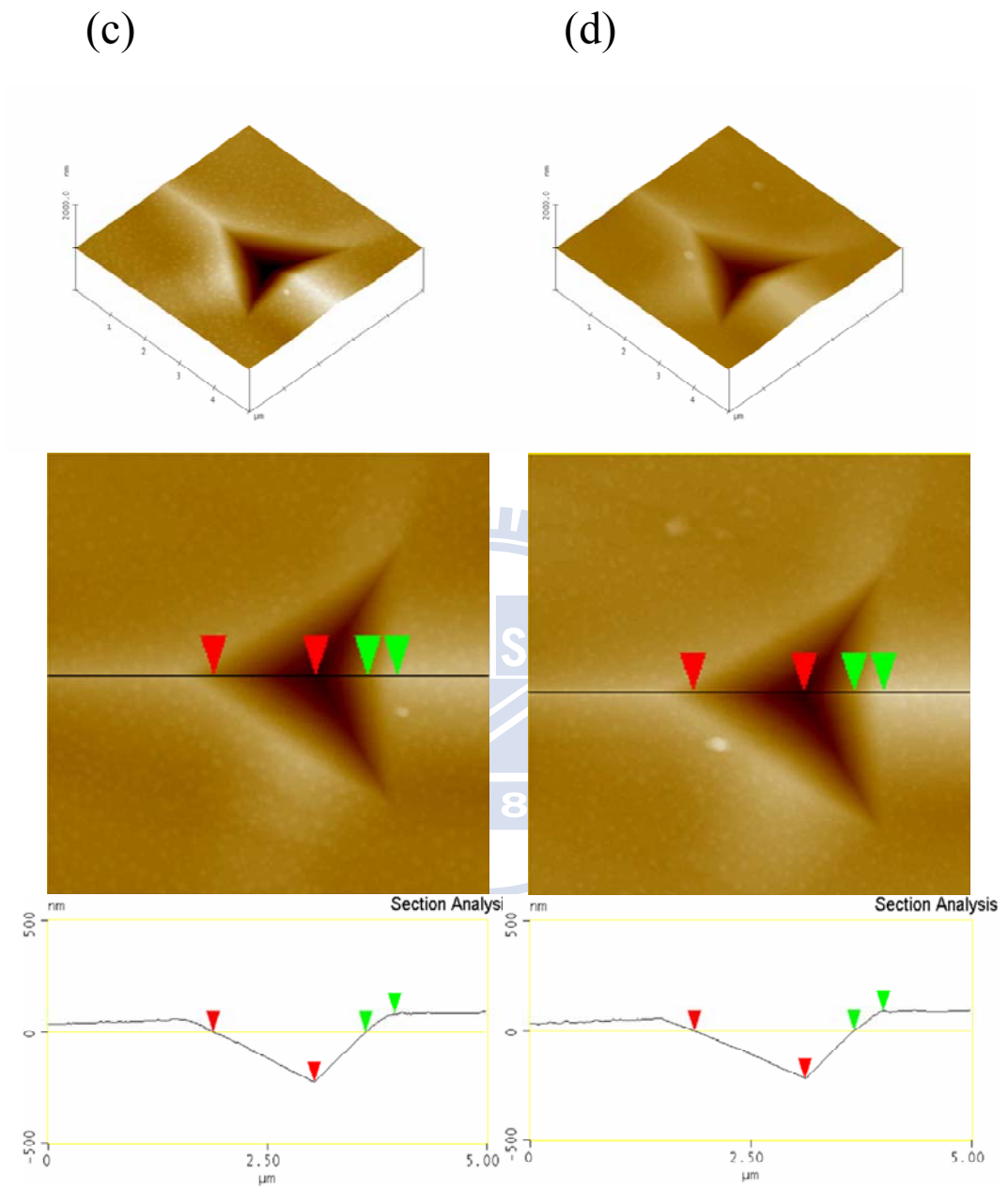


圖 4-6 氮化鎵磊晶薄膜結構受 50mN 負載力，並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次不同負載-卸負載次數下之表面形貌 3D 圖與表面剖視圖

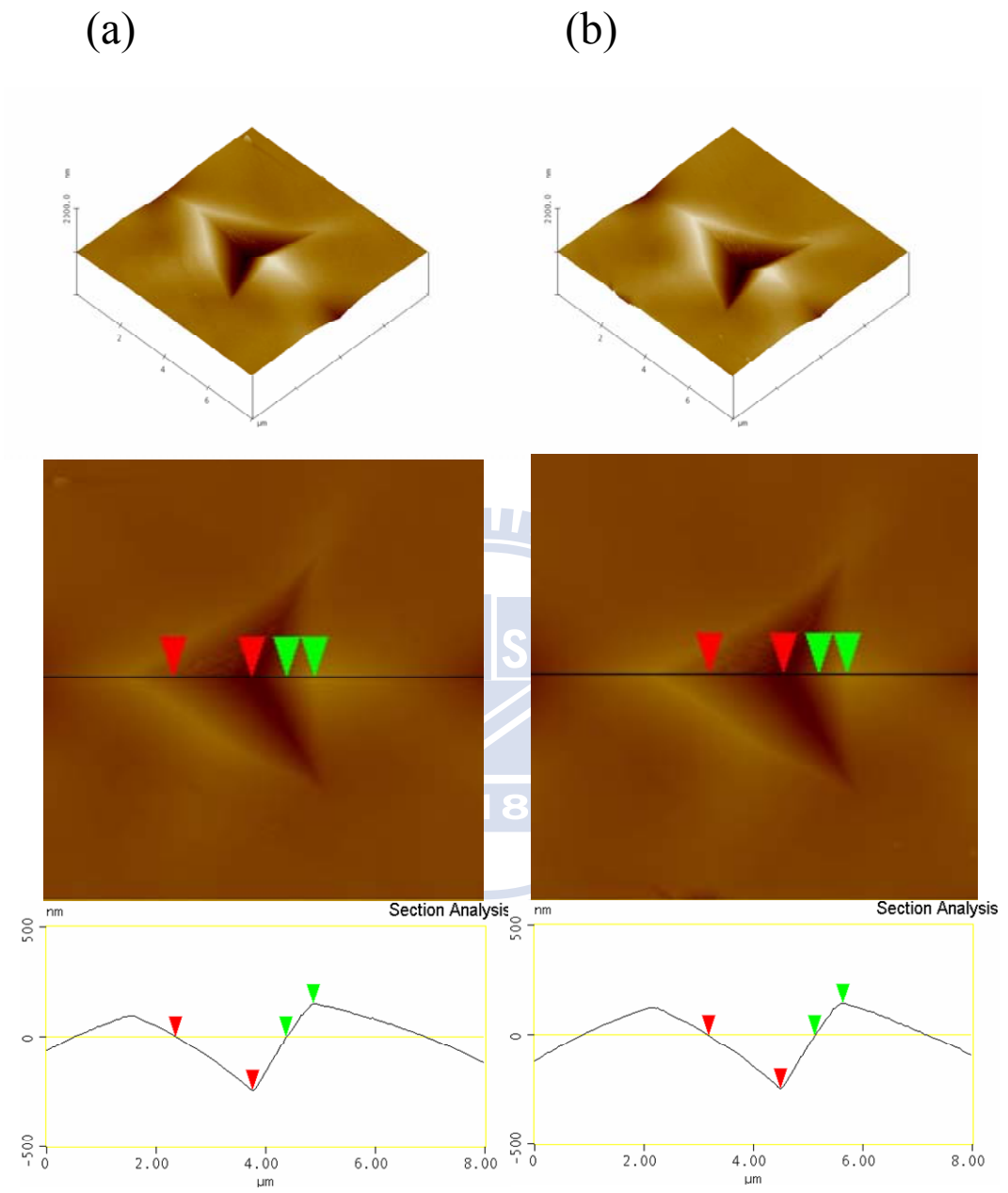


圖 4-7 氮化鎵磊晶薄膜結構受 100 mN 負載力，並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次不同負載-卸負載次數下之表面形貌 3D 圖與表面剖視圖

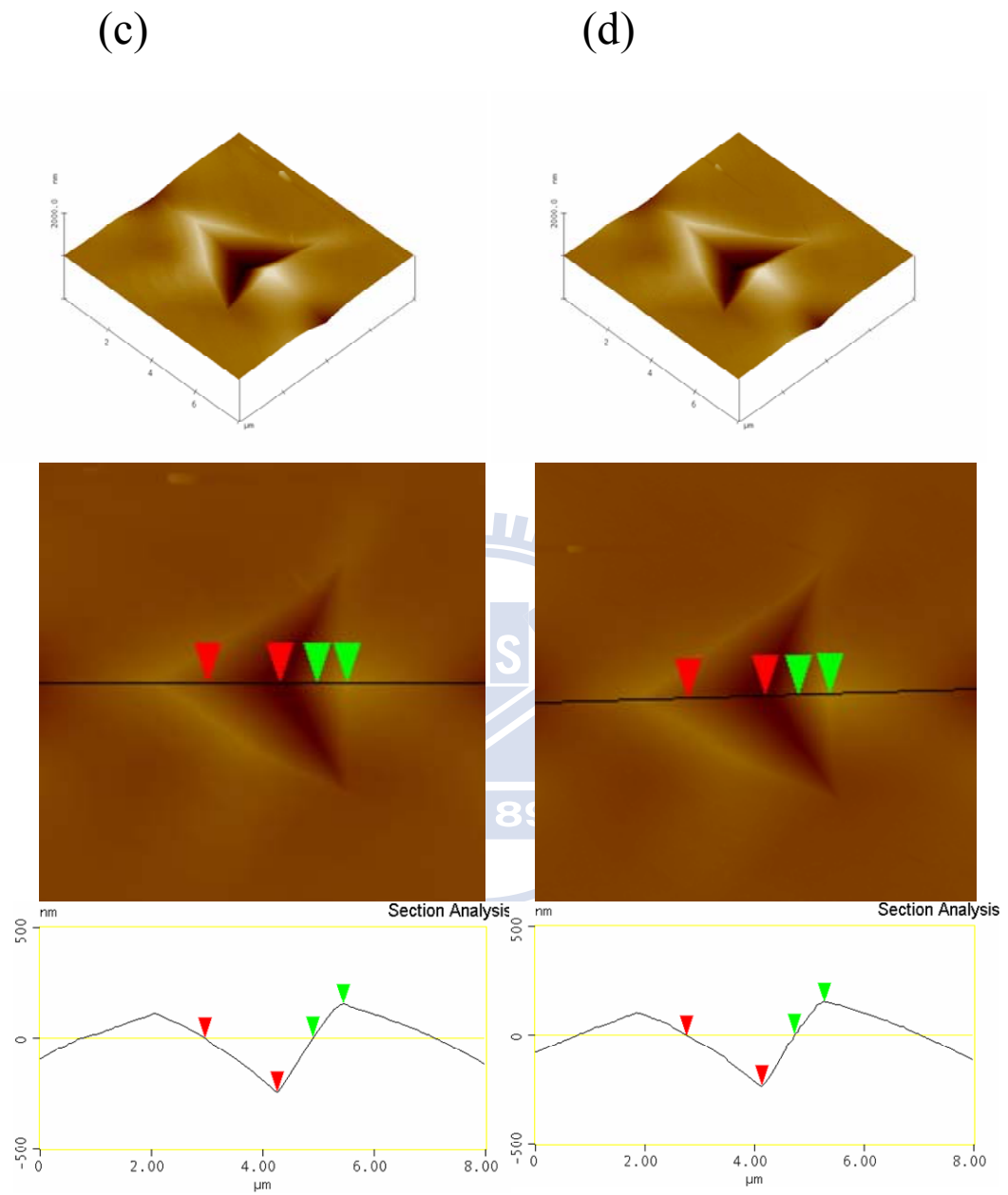


圖 4-7 氮化鎵磊晶薄膜結構受 100 mN 負載力，並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次不同負載-卸負載次數下之表面形貌 3D 圖與表面剖視圖

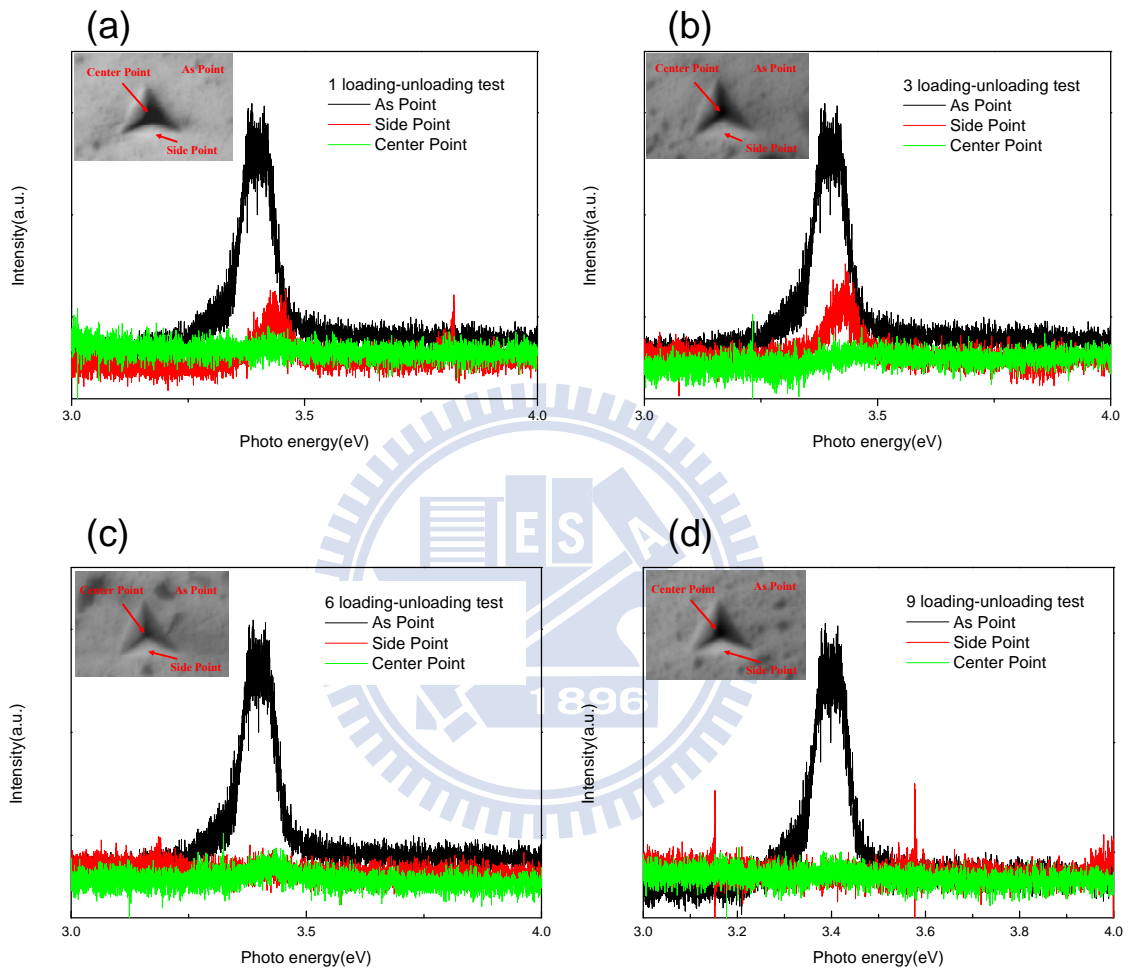


圖 4-8 氮化鎵磊晶薄膜結構 50 mN 負載力，並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次不同負載-卸負載次數下之陰極螢光光譜圖

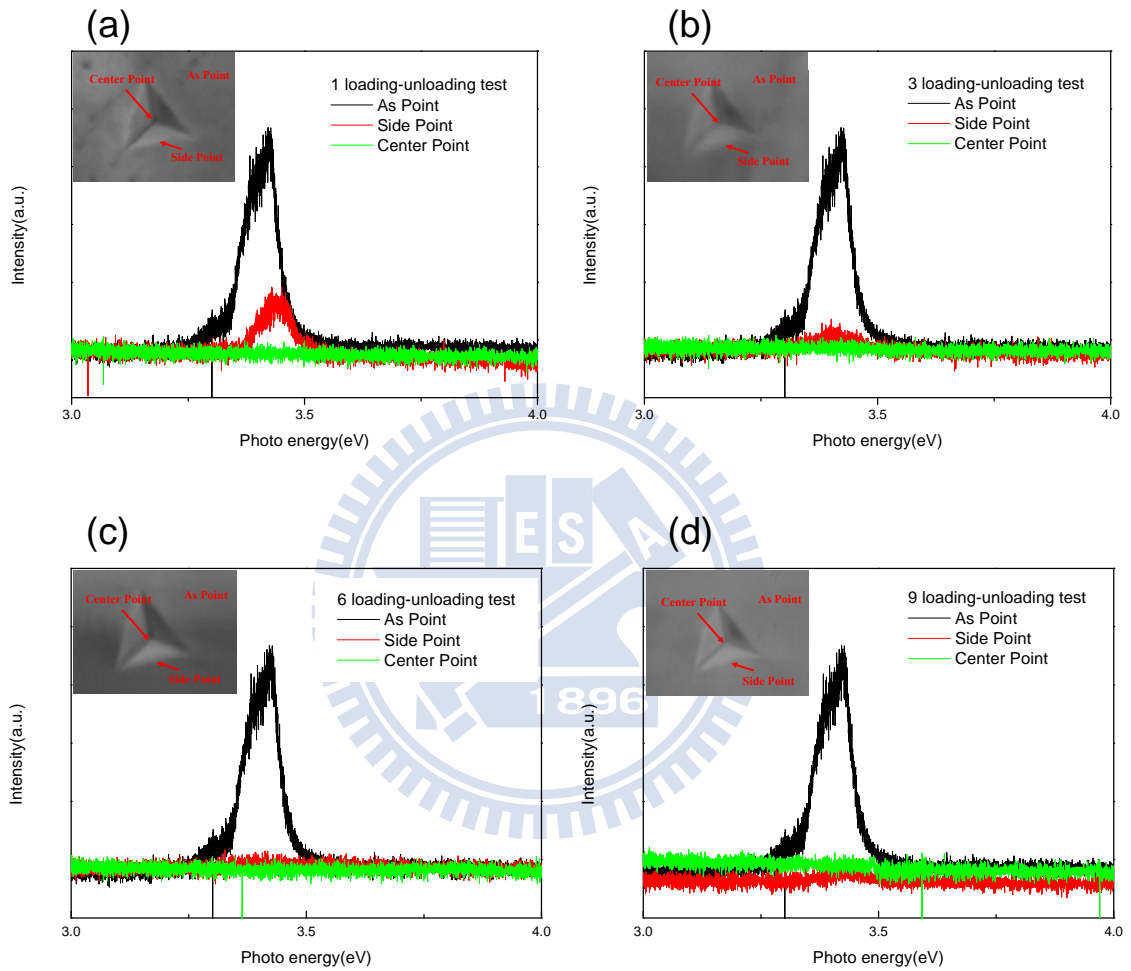


圖 4-9 氮化鎵磊晶薄膜結構 100 mN 負載力，並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次不同負載-卸負載次數下之陰極螢光光譜圖

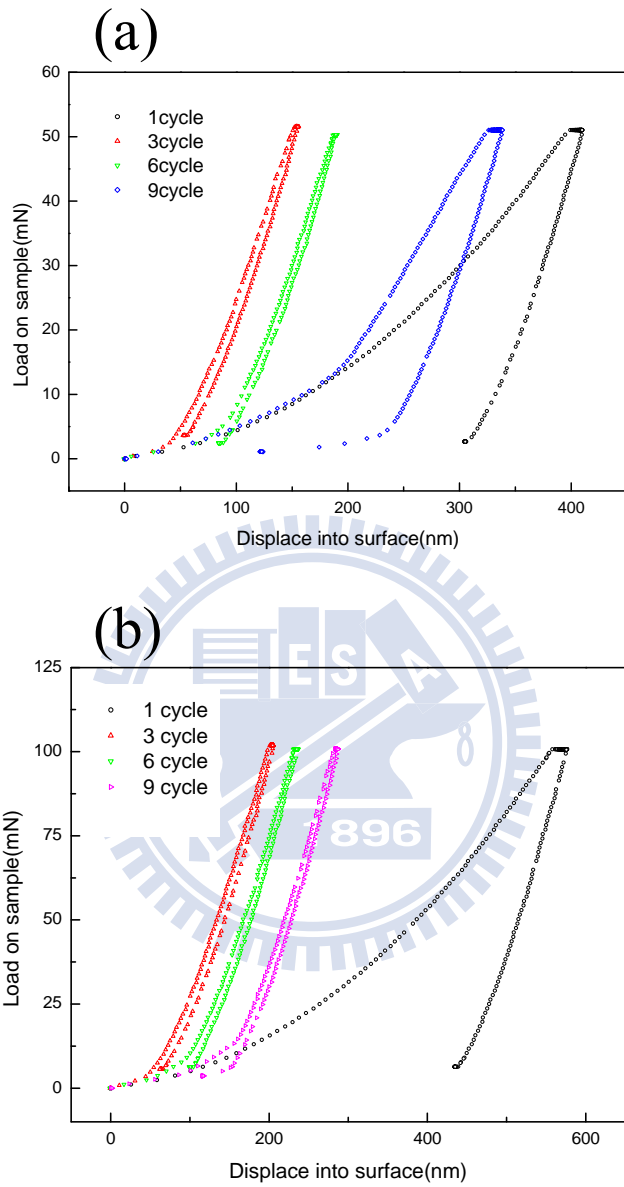


圖 4-10 氮化鎵磊晶薄膜結構分別受 (a) 50 mN、(b) 100 mN 二種不同負載力作用下，配合不同循環週期次數之負載-位移曲線圖

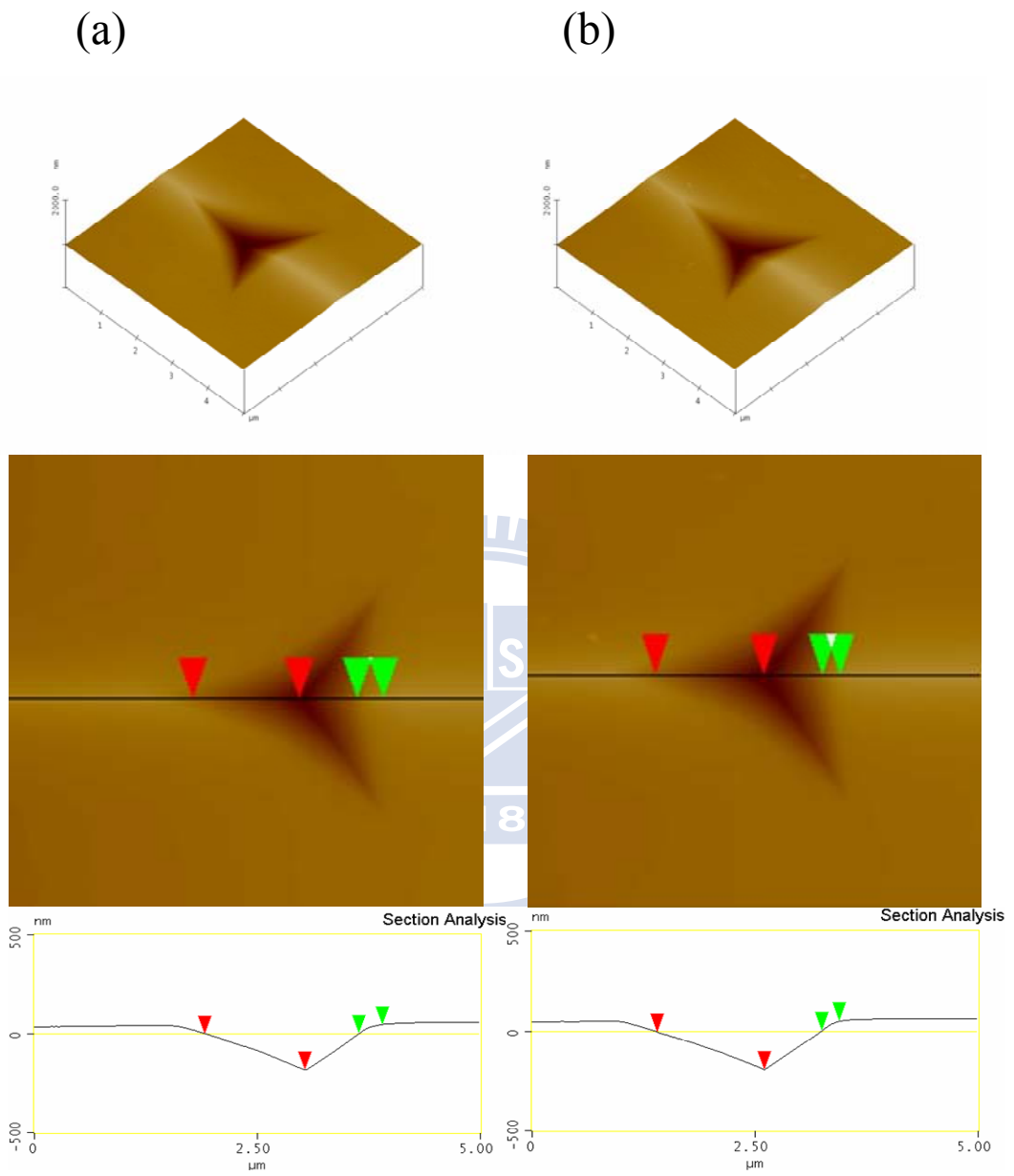


圖 4-11 氮化鎵磊晶薄膜結構受 50 mN 負載力，並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次週期負載下之表面形貌 3D 圖與表面剖示圖

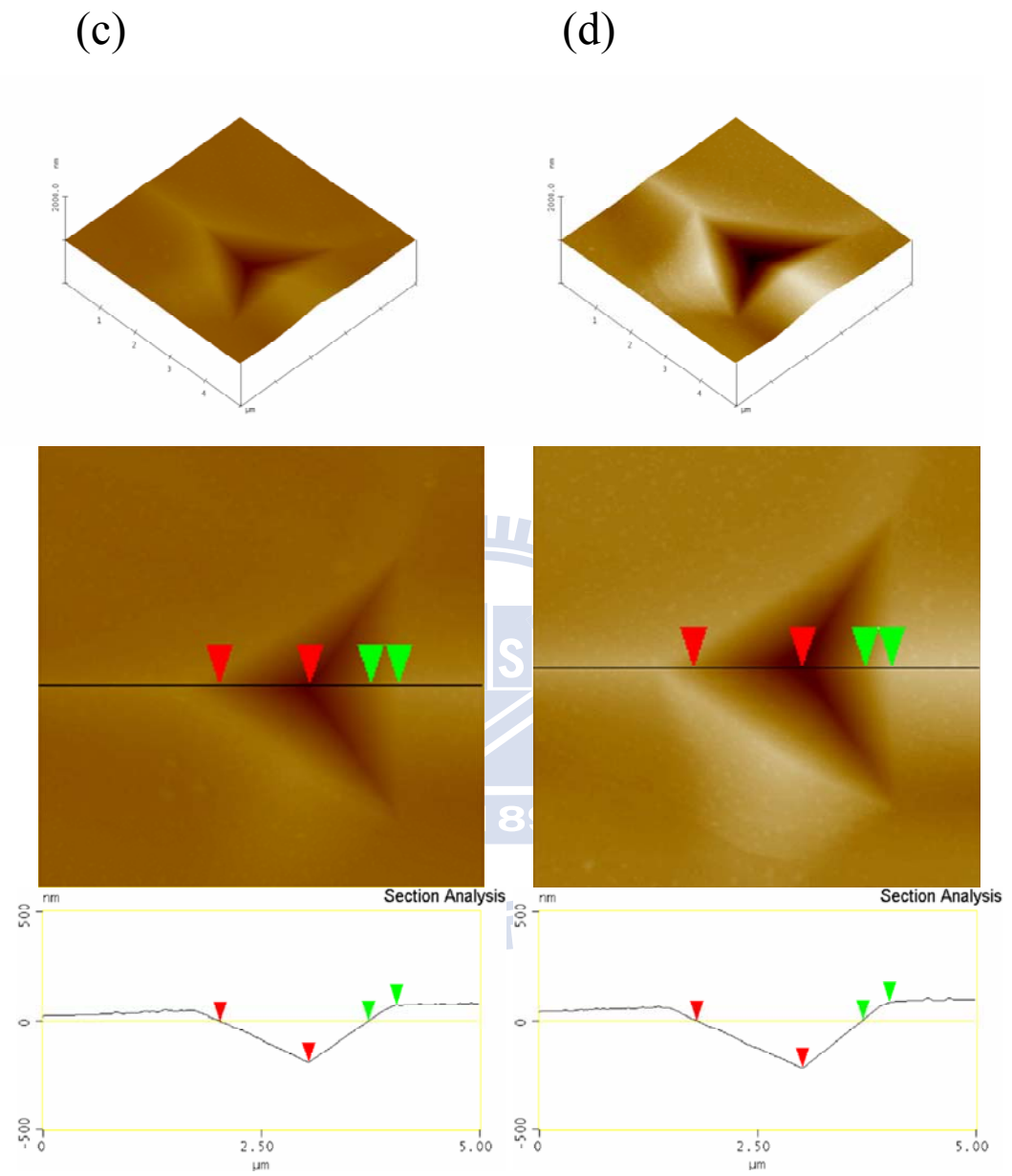


圖 4-11 氮化鎵磊晶薄膜結構受 50 mN 負載力，並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次週期負載下之表面形貌 3D 圖與表面剖示圖

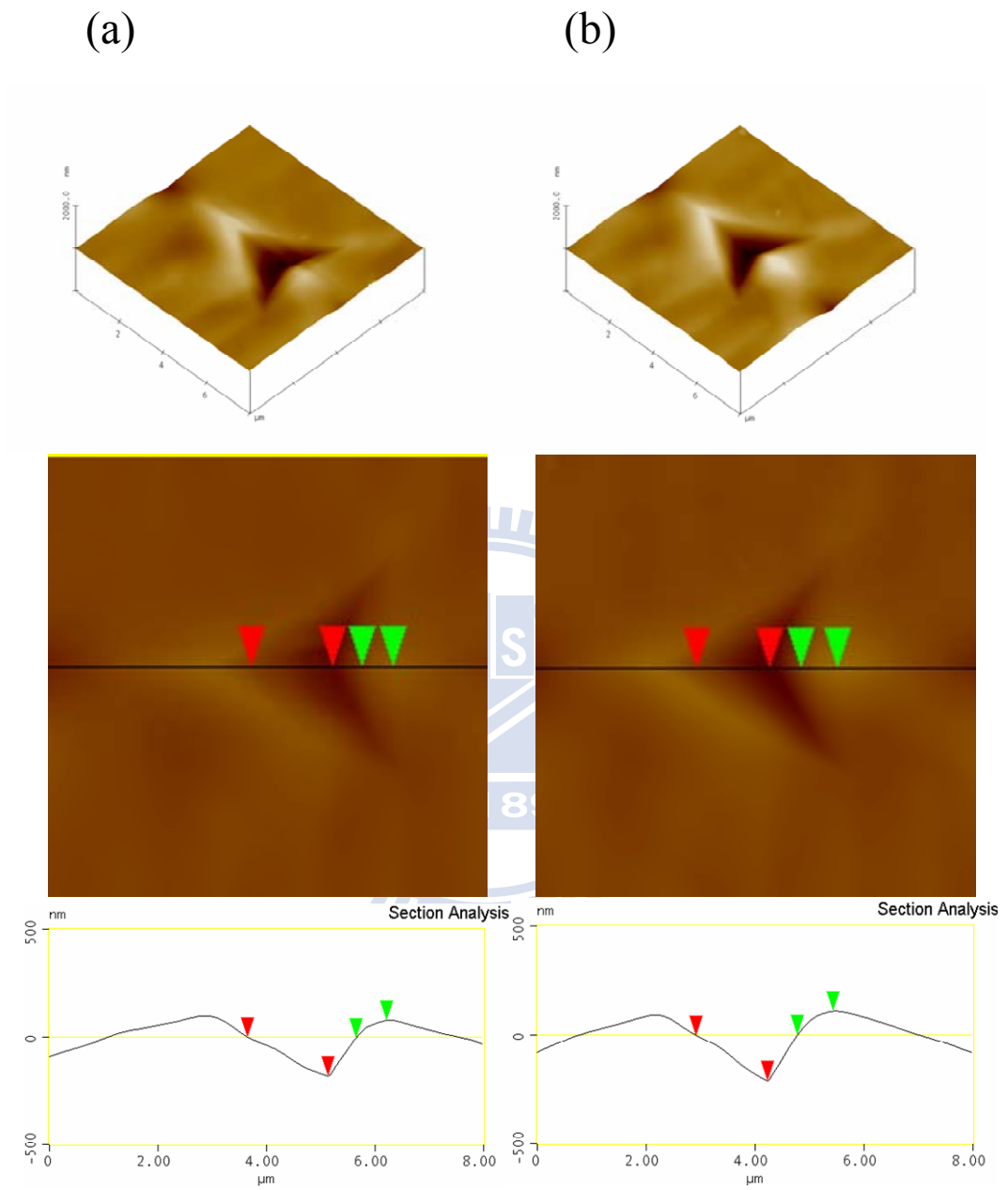


圖 4-12 氮化鎵磊晶薄膜結構受 100 mN 負載力，並配合 (a) 一、(b)

三、(c) 六、(d) 九 次週期負載下之表面形貌 3D 圖與表面剖示圖

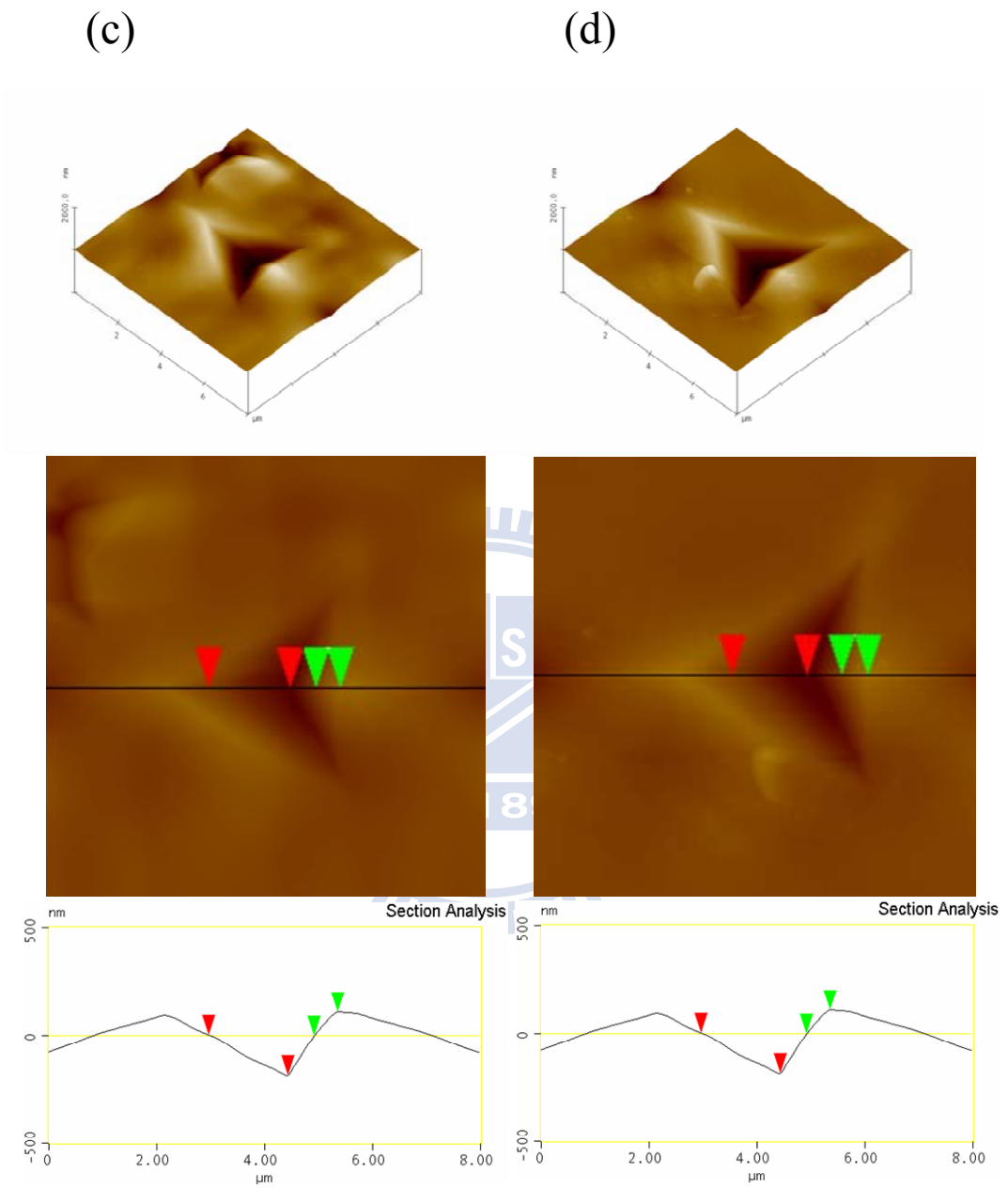


圖 4-12 氮化鎵磊晶薄膜結構受 100 mN 負載力，並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九 次週期負載下之表面形貌 3D 圖與表面剖示圖

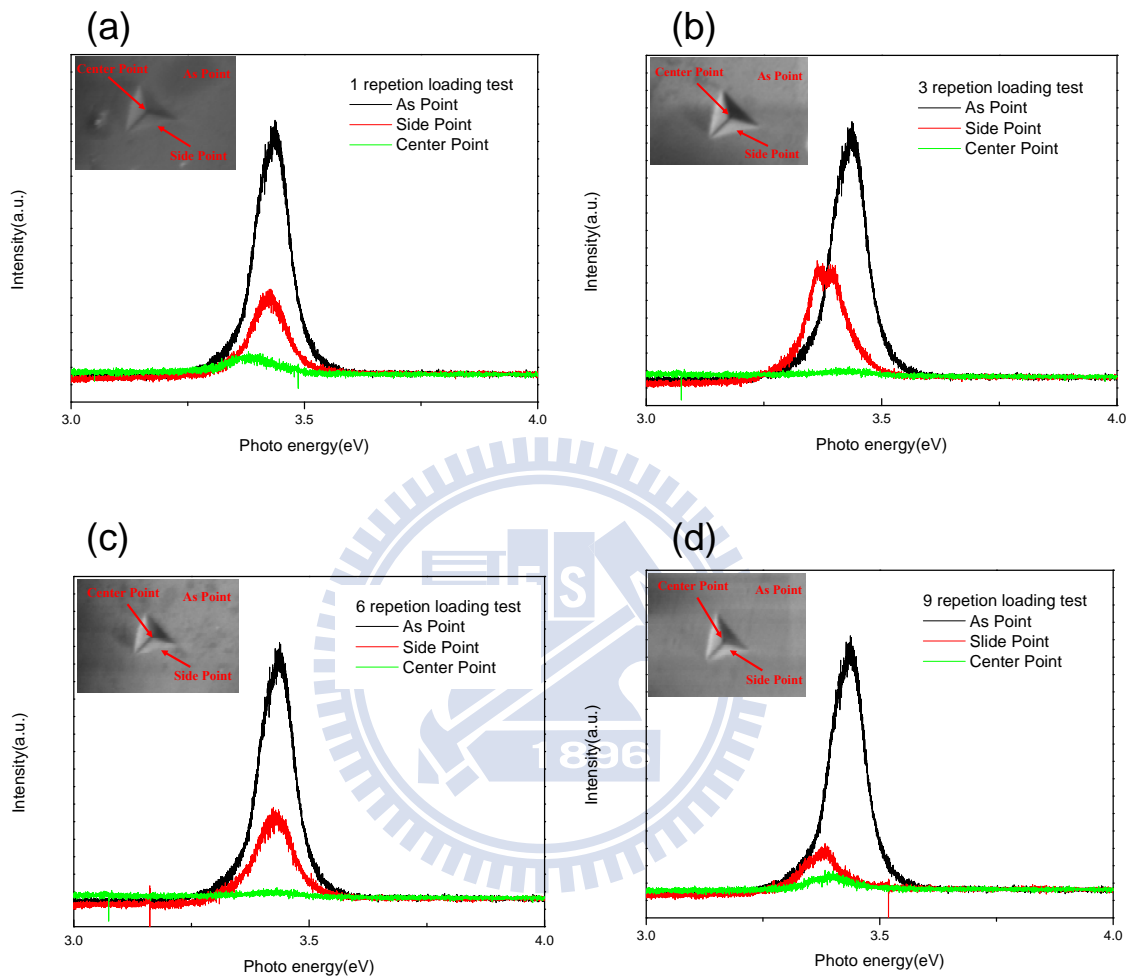


圖 4-13 氮化鎵磊晶薄膜結構 50 mN 負載力，並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次週期負載下之陰極螢光光譜圖

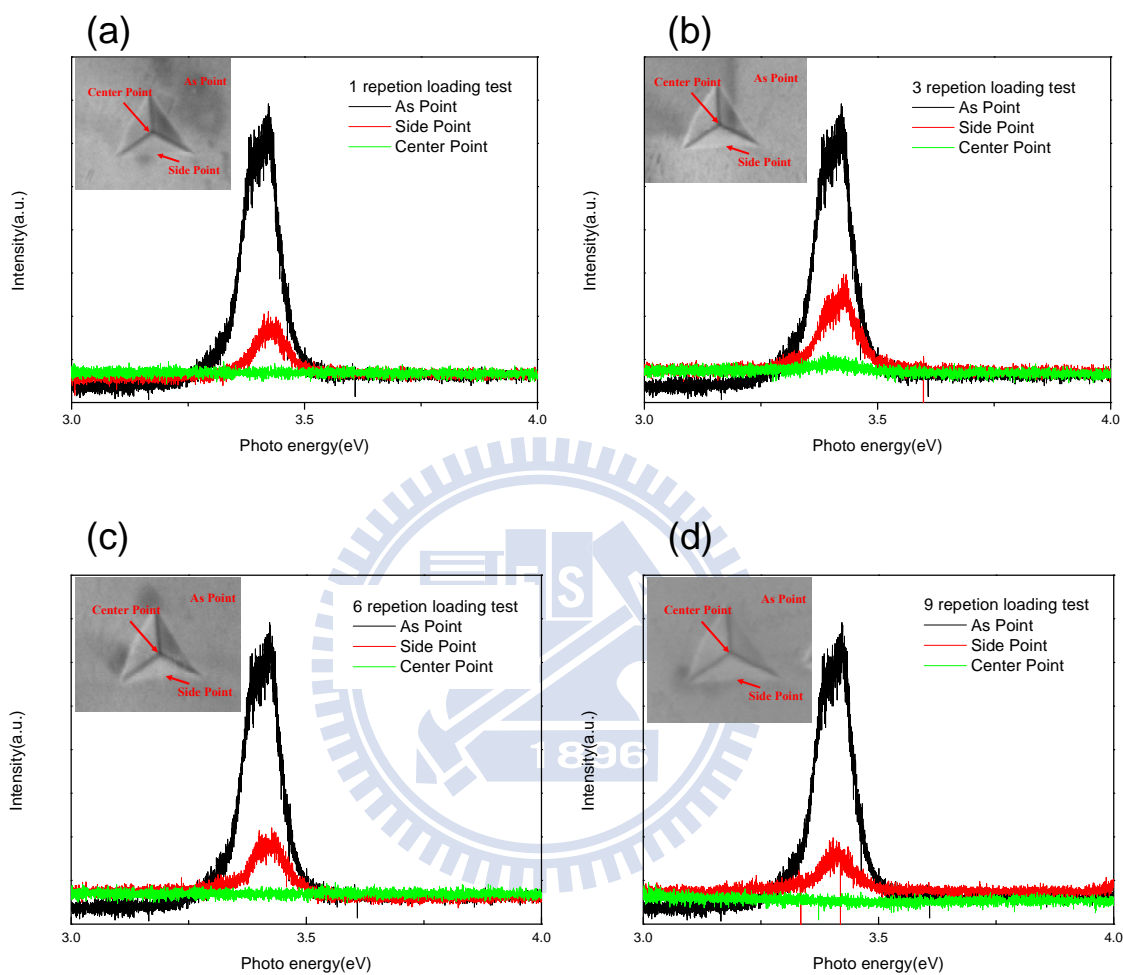


圖 4-14 氮化鎵磊晶薄膜結構 100 mN 負載力，並配合 (a) 一、(b) 三、(c) 六、(d) 九次週期負載下之陰極螢光光譜圖

第五章 結論

本實驗主要是探討氮化鎵薄膜異質接合結構，在兩種不同破壞模式下之機械性質與光學性質之比較，因此實驗第一階段著重於奈米壓痕對氮化鎵磊晶薄膜所造成的局部塑性變形，並且由量測出的負載-位移曲線圖、硬度與楊式模數做探討，以便第二階段於原子力顯微鏡與陰極螢光光譜分析後之進一步探討，目前所量測出的機械性質可得知以下結論：

- (1) 在多次負載與卸負載 (Multi-loading-unloading) 模式下，隨著小振幅循環負載次數的增加，不僅造成較嚴重之塑性變形，而差排沿著晶格脆弱方向延伸，累積的塑性應變量也不斷地增加，使結構內部存在較高的差排密度，而塑性變形與差排是互相同時存在且持續發生中，因此機械性質無明顯變化趨勢。
- (2) 在多次循環負載 (Multi-Repetition loading) 模式下，隨著循環負載次數的增加，使結構有應變硬化結果的產生，由於第一次負載後產生足夠的差排，便影響後續壓痕破壞應力波往下傳遞的方向，阻止了滑移系統持續塑性變形的能力，經過多次的擠壓造成原子排列堆積更加緊密，進一步影響後續差排本身和缺陷的相互作用，使差排滑移越來越不容易移動，因此機械性質呈現明顯上升趨勢。

第二階段之實驗主要為磊晶薄膜結構於奈米壓痕處理後，針對兩種不同破壞模式之表面形貌與發光效率之分析，分析項目包含原子力顯微鏡與陰極螢光光譜檢測，得到以下結論：

- (1) 在表面形貌觀測方面，經原子力顯微鏡觀察兩種不同模式下所造成的壓痕塑性區域，外觀上皆呈現光滑沒有脆裂痕跡，並且負載外力的大小是影響造成表面隆起與凹陷現象的最大原因，與破壞模式無明顯之關係。
- (2) 在光譜檢測方面，多次負載-卸負載 (Multi loading-unloading) 模式下，由於結構內部累積較高的差排密度，劇烈地改變其發光效率，並且發現在壓痕的邊緣地方發光效率有明顯被抑制情況。另外在多次循環負載 (Multi Repetition loading) 模式下，由於加工硬化現象，阻止了滑移系統持續塑性變形的能力，在光譜檢測中發現此種破壞方式下，發光強度呈現部分減弱現象，與另一個破壞模式比較可知此模式對結構破壞能力相對較不嚴重。

第六章 後續研究工作

在後續研究工作方面，將針對目前在氧化鋁 A 軸 ($11\bar{2}0$) 面基材所磊晶的氮化鎵薄膜結構，經奈米壓痕實驗後再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。
- (2) 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。

最後探討兩種破壞模式，針對氮化鎵磊晶結構所產生不同的影響，比較受壓痕破壞前後發光機制的改變，預計此研究可分析探討氮化鎵結構表面及內部之結構強度特性，歸納出後處理對磊晶薄膜可靠度之關聯，並可藉由此結果來改善二極體在封裝製程中，即使遭受不必要微小的碰撞，也可製造出合乎品質的光電元件。

參考文獻

- [1] W. C. Ricky, et al., "Silicon Electro-Optic Modulator Fabricated on Silicon Substrate Utilizing the Three-Terminal Transistor Waveguide Structure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47(4), pp.2945, 2008.
- [2] W. C. Ricky, 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.
- [3] H. Jeon, et al., "Blue and green diode lasers in ZnSe-based quantum wells", *Appl. Phys. Lett.*, 60, pp.2045, 1992.
- [4] F. A. Ponce and D. P. Bour, "Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices", *Nature*, 386, pp.351, 1997.
- [5] L. Liu and J. H. Edgar, "Substrates for gallium nitride epitaxy", *Mater. Sci. Eng., R*, 37, pp.61, 2002.
- [6] S. R. Jian, et al., "Cathodoluminescence and Cross-sectional Transmission Electron Microscopy Studies for Deformation Behaviors of GaN Thin Films Under Berkovich Nanoindentation", *Nanoscale Res. Lett.*, 3, pp.158, 2008.
- [7] R. Navamathavan, et al., "Pop-in phenomenon during nanoindentation in epitaxial GaN thin films on c-plane sapphire substrates", *Mater. Chem. Phys.*, 99, pp.410-413, 2006.
- [8] S. R. Jian, et al., "Berkovich nanoindentation on InP", *J. Alloys Compd.*, 482, pp.498, 2009.
- [9] J. E. Bradby, et al., "Mechanical deformation of InP and GaAs by spherical indentation", *Appl. Phys. Lett.*, 78, pp.21, 2001.
- [10] J. Chen and S. J. Bull, "Multi-cycling nanoindentation study on thin optical coatings on glass", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, pp.074009, 2008.
- [11] 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).
- [12] H. Lei, et al., "Raman and cathodoluminescence study of dislocations in GaN", *J. Appl. Phys.*, 92, pp.11, 2002.
- [13] B. Streetman and S. Banerjee, Solid State Electronic Devices, 5nd ed, Prentice Hall, 2000.
- [14] T. Nagatomo et al., "Properties of Ga_{1-x}In_xN Films Prepared by MOVPE", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, pp.1334, 1989.
- [15] William G. Perry, et al., "Cathodoluminescence studies of the deep level emission bands of Al_xGa_{1-x}N films deposited on 6H-SiC(0001)", *J. Appl. Phys.*, 83, pp.469, 1998.

- [16] U. Jahn, et al., "Cathodoluminescence spectroscopy and imaging of GaN/(Al,Ga)N nanocolumns containing quantum disks", *Appl. Phys. Lett.*, 90, pp.161117, 2007.
- [17] Yifang 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.232-240, 2006.
- [18] S. J. Bull, "Nanoindentation of coatings", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38, pp.R393, 2005.
- [19] S. Nakamura, et al., "InGaN Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes with Cleaved Mirror Cavity Facets", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35, pp.L217, 1996.
- [20] D. M. Follstaedt, et al., *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 4S1, pp.G3.67-72, 1999.
- [21] K. Y. Zang, et al., "Structural analysis of metalorganic chemical vapor deposited AlN nucleation layers on Si (1 1 1)", *J. Cryst. Growth*, 268, pp.515, 2004.
- [22] 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, 2005.
- [23] I. Ahmad, et al., "Dependence of the stress-temperature coefficient on dislocation density in epitaxial GaN grown on α -Al₂O₃ and 6H-SiC substrates", *J. Appl. Phys.*, 95, pp.1692, 2004.
- [24] I. Nikitina, et al., "Dislocation structure of GaN bulk crystals grown on SiC substrates by HVPE", *Mater. Sci. Eng., B*, 61, pp.325, 1999.
- [25] C. R. Barrett and W. D. Nix, The principles of Engineering Materials, 6nd ed, Prentice Hall, 1991.
- [26] V. A. Coleman, et al., "Mechanical properties of ZnO epitaxial layers grown on a- and c-axis sapphire", *Appl. Phys. Lett.*, 86, pp.203105, 2005.
- [27] B. Bhushan, Handbook of micro/nanotribology, 2nd ed, CRC Press, 1999.
- [28] D. Tabor, "Indentation hardness: Fifty years on a personal view", *Philos. Mag. A*, 74, pp.1207, 1996.
- [29] J. B. Pethica, et al., "Hardness Measurement at Penetration Depths as Small as 20 nm", *Philos. Mag. A*, 48, pp.593-606, 1983.
- [30] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *J. Mater. Res.*, 7, pp.1564-1583, 1992.
- [31] G. M. Pharr, "Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation", *Mater. Sci. Eng., A*, 253, pp.151-159, 1998.
- [32] S. I. Bulychev, et al., "Determining Young's modulus from the indenter penetration diagram", *Zavod Lab*, 41, pp.1137-1140, 1975.
- [33] B. Bhushan., "Chemical, mechanical and tribological characterization of ultra-thin and hard amorphous carbon coatings as thin as 3.5 nm: recent developments", *Diamond Relat. Mater.*, 8, pp.1985-2015, 1999.

- [34] B. Bhushan., et al., "Nanoindentation, Microscratch, Friction and Wear Studies of Coatings for Contact Recording Applications", *Wear*, 181-183, pp.743-758, 1995.
- [35] B. Bhushan. and X. Li., "Micromechanical and Tribological Characterization of Doped Single-crystal Silicon and Polysilicon Films for Microelectromechanical Systems Devices", *J. Mater. Res.*, 12(1), pp.54-63, 1997.
- [36] X. Li and Bhushan B, "Micromechanical and tribological characterization of hard amorphous carbon coatings as thin as 5 nm for magnetic recording heads", *Wear*, 220, pp.51, 1998.
- [37] X. Li and B. Bhushan, "Micro/nanomechanical and tribological characterization of ultrathin amorphous carbon coatings", *J. Mater. Res.*, 14, pp.2328-2337, 1999.
- [38] I. N. Sneddon, "A study of turbulent combustion and its modeling using a diffusion reaction equation model", *Int. J. Eng. Sci.*, 3, pp.47- 56, 1965.
- [39] M. F. Doerner and W. D. Nix, "A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments", *J. Mater. Res.*, 1, pp.601-609, 1986.
- [40] S. Dhara, et al., "Recrystallization of epitaxial GaN under indentation", *Appl. Phys. Lett.*, 92, pp.143114, 2008.
- [41] 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.59-71, 1995
- [42] W. D. Nix and H. Gao., "Indentation size effects in crystalline: a few for strain gradient plasticity", *J. Mech. Phys. Solids*. 3, 46, pp.411, 1998.
- [43] J. Y. Kim, et al., "Surface roughness effect in instrumented indentation: A simple contact depth model and its verification", *J. Mater. Res.*, 21, No.12, pp.2975-2978, 2006.
- [44] K. W. McElhaney, et al., "Determination of indenter tip geometry and indentation contact area for depth-sensing indentation experiments," *J. Mater. Res.*, 13, pp.1300-1306, 1998.
- [45] M. Martyniuk, et al., "Nanoindentation of HgCdTe prepared by molecular beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, 87(25), pp.251905, 2005.
- [46] S. R. Jian, et al., "Nanoindentation investigation of amorphous hydrogenated carbon films by ECR-MPCVD", *J. Non-Cryst. Solids*, 333, pp.291-295, 2004.
- [47] R. Navamathavan, et al., "A nanoindentation analysis of the influence of lattice mismatch on some wide band gap semiconductor films", *Physica B*, 403, pp.675, 2008.
- [48] 汪建民，材料分析，中國材料科學學會，1998年。
- [49] Shuji Nakamura, et al., "Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth", *Appl. Phys. Lett.*, 58, pp.18, 1991.
- [50] 國家奈米元件實驗室(<http://www.ndl.org.tw>).
- [51] 國立交通大學貴重儀器中心(<http://rdweb.adm.nctu.edu.tw>)

- [52] J. E. Bradby, et al., "Pop-in events induced by spherical indentation in compound semiconductors", J. Mater. Res., 19, pp.1, 2004.
- [53] R. Nowak, et al., "Deformation of sapphire induced by a spherical indentation on the (1010) plane", Appl. Phys. Lett., 68, pp.8, 1996.

