

國立交通大學

電子物理系所

碩士論文

在不同緩衝層上以有機金屬化學氣相磊晶法成長非

極性氮化鎵之研究

The Growth of Nonpolar GaN on Different Buffer Layers by

Metalorganic Chemical Vapor Deposition



研究生：鍾文章

指導教授：李威儀博士

中華民國九十九年七月

在不同緩衝層上以有機金屬化學氣相磊晶法成長非極性氮化鎵之研究

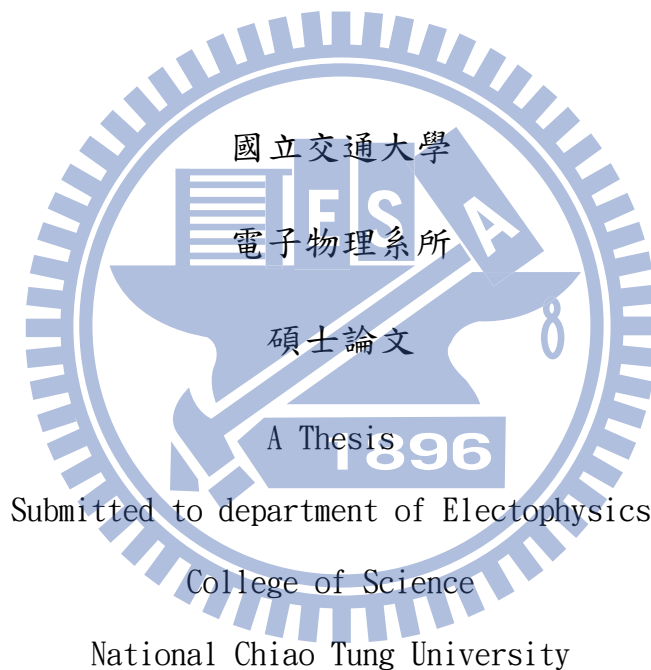
The Growth of Nonpolar GaN on Different Buffer Layers by  
Metalorganic Chemical Vapor Deposition

研 究 生：鍾文章

Student : Wen-Jang Jung

指導教授：李威儀 博士

Advisor : Dr. Wei-I Lee



Submitted to department of Electrophysics  
College of Science

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirement

For the Degree of Master of Physics

In

Electrophysics

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

# 在不同緩衝層上以有機金屬化學氣相磊晶法成長非極性氮化鎵之研究

研究生:鍾文章

指導教授:李威儀 博士

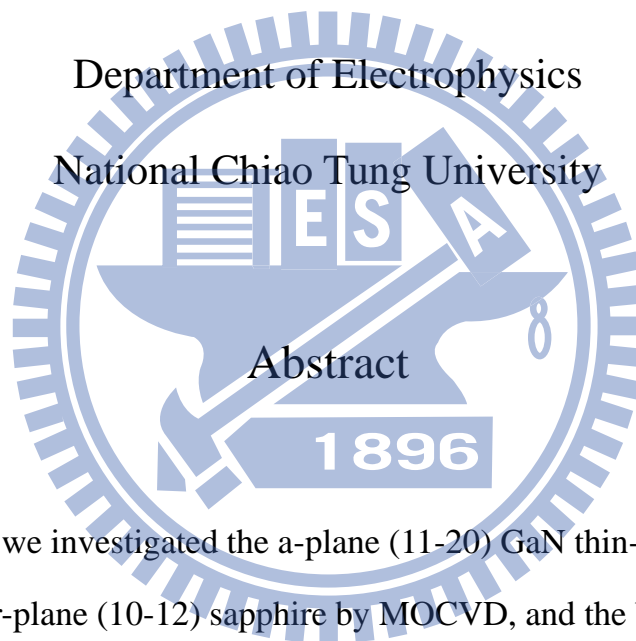


本論文利用有機化學氣相磊晶法成長非極性A面氮化鎵於R面藍寶石基板，並利用在高溫、低溫、高溫下成長的多層氮化鋁做為緩衝層接著成長約三微米的氮化鎵。將緩衝層改變不同的厚度和結構，觀察對氮化鎵有何影響，並藉由X射線繞射儀、掃描式電子顯微鏡及原子力顯微鏡來觀察來了解。最後，我們使用多層氮化鋁緩衝層加上氮化鋁鎵緩衝層得到高晶體品質、表面形貌佳的A面氮化鎵。

The growth of nonpolar GaN on different buffer layers by  
Metalorganic Chemical Vapor Deposition

Student: Wen-Jang Jung

Advisor: Dr. Wei-I Lee



In this work, we investigated the a-plane (11-20) GaN thin-film samples were grown on r-plane (10-12) sapphire by MOCVD, and the buffer layers were composed with AlN multi-layers which were grown on high temperature, low temperature, and high temperature (HLH-AlN), and then 3- $\mu\text{m}$  GaN was grown subsequently. We investigated the properties of a-plane GaN on different buffer layers. The surface morphology and roughness of the samples were examined by a scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM), and the crystal quality was investigated by X-ray rocking curve. Finally, an a-plane GaN with high quality and morphology was accomplished on the buffer layers with HLH-AlN combined with AlGaIn.

## 誌謝

轉眼間兩年就這樣過了，還記得兩年前剛來學校時，巧遇洪文的事，就這樣展開我的碩士生活，經過老師和學長們的指導，還有同學和朋友相互支持，我們終於畢業了！

首先我要感謝我的指導老師李威儀教授，雖然老闆很忙，但是總會利用有空的時間指導我們，總是給我們研究很大的自由，讓我們自己發現問題所在，學會獨立思考。感謝博班學長振豪、奎銘、尹豪、彥顯，不管是在量測上的幫助，或是實驗上的幫助，你們都給了我很多建議，更加感謝帶我做實驗的振豪及尹豪學長，除了早起外還要挨餓了一整天。

上一屆的偉誠、定儒、仲山、仲葳、凱翔學長們，感謝你們讓我從一個懵懵懂懂的小碩一開始了解實驗室的各類研究，雖然和你們相處只有短短的一年，但也是讓我有許多深刻的回憶。即將升碩二的詒宜、祐任、郁婷、川耘、子諒學弟妹們，接下來就換你們了，為自己實驗好好努力，相信你們會過的很充實。

還有我的朋友們，謝謝你們讓我的碩班生活除了研究外還多了許多不一樣的生活，讓我們生活不單調，淳俊、翊瑋、煥淵、俊宇、小孟、哈哈龍謝謝你們讓我建立起自信心，系足的學弟們好好加油，拿個大物盃冠軍吧！

更加感謝這兩年的好夥伴們洪文、奎佑、瑩珈，沒有你們就沒有現在的我，不管是修課上的問題，還是生活上的困擾，你們不厭其煩的聽我抱怨，讓我漸漸的走出來，謝謝你們!!祝你們在職場上順順利利!

最後感謝我的家人們，奶奶、爸爸、哥哥、姑姑們，時常關心我，讓我有完成碩士學位的動力，希望你們能平平安安，再來換我回報你們了。

# 目錄

中文摘要 .....	i
英文摘要 .....	ii
誌謝.....	iii
表目錄 .....	vi
圖目錄 .....	vii
<b>CH1. 緒論.....</b>	<b>1</b>
1-1. 研究動機和方向.....	1
1-2. nonpolar GaN.....	2
<b>CH2.實驗儀器原理 .....</b>	<b>9</b>
2-1.有機金屬氣相磊晶法簡介(Metalorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD).....	9
2-2.量測儀器原理.....	12
2-2-1. X 光繞射儀(X-ray diffraction, XRD).....	12
2-2-2. 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM).....	14
2-2-3. 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM).....	15
<b>CH3.實驗過程與文獻討論 .....</b>	<b>18</b>
3-1.文獻討論.....	18
3-2.實驗流程.....	25
<b>CH4.分析討論.....</b>	<b>31</b>
4-1.HLH-AIN 厚度的影響 .....	31
4-2.加上 AlGa <sub>N</sub> 後的影響 .....	35
4-3.加上 AlGa <sub>N</sub> 後 HLH-AIN 厚度的影響.....	39
4-4.AlGa <sub>N</sub> 厚度的影響 .....	43
4-5.AlGa <sub>N</sub> 的 Al 含量的影響.....	46

CH5.結論.....49

參考文獻 .....50



## 表目錄

表 1-2-1 常用於生長 GaN 的基板晶格常數及熱膨脹係數.....7

表 1-2-2 氮化鎵和藍板石基板的晶格常數及差異程度.....8





# 圖目錄

圖 1-1-1 三族氮化物能隙與晶格常數關係對應圖.....	1
圖 1-2-1 六方堆積結構各種常見的面.....	2
圖 1-2-2 氮化鎵極性與非極性面所造成能帶結構的比較圖.....	3
圖 1-2-3 極性及非極性氮化鎵成長示意圖.....	3
圖 1-2-4 單層緩衝層與雙層緩衝層比較.....	5
圖 1-2-5 各種 ELOG 結構示意圖.....	5
圖 1-2-6 不同結構下 X-Ray $\omega$ -scan 圖和光激螢光光譜圖.....	5
圖 1-2-7 a-plane GaN 成長在 r-plane sapphire 示意圖.....	8
圖 2-1-1 EMCORE D-180 MOCVD 系統.....	10
圖 2-1-2 EMCORE D-180 MOCVD 的溫控系統、反應腔、bubbler.....	11
圖 2-1-3 EMCORE D-180 MOCVD 系統的反應腔示意圖.....	11
圖 2-1-4 載具(carrier).....	12
圖 2-2-2 X 光繞射儀結構圖.....	13
圖 2-2-3 各式電子束穿透深度圖.....	15
圖 2-2-4 SEM 機台剖面圖.....	15
圖 2-2-6 AFM 工作原理示意圖.....	16
圖 3-1-1 一般用緩衝層成長氮化鎵時的順序圖.....	18
圖 3-1-2 用氮化鋁緩衝層成長氮化鎵的程序.....	19
圖 3-1-3 比較有無氮化鋁緩衝層時方向與垂直方向之成長關係.....	20

圖 3-1-4 在室溫及 77K 時，電子活動率、載子濃度、X-ray 半高寬與低溫氮化鋁緩衝層厚度的關係 .....	20
圖 3-1-5 在不同溫度時之緩衝層及其相對高溫成長氮化鋁的 PL 光譜圖(a)~(c) 是緩衝層的光譜，(d)~(f)高溫成長氮化鋁的光譜 .....	21
圖 3-1-6 在不同緩衝層(a)GaN、(b) $Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ 、(c)AlN 下，X-ray 半高寬、PL 光譜與 SEM 下表面形貌的差別 .....	22
圖 3-1-7 不同溫度下氮化鋁插入層對應力的影響 .....	22
圖 3-1-8 不同緩衝層下，X-ray 半高寬、曲率及碎裂的影響 .....	23
圖 3-1-9 多層氮化鋁緩衝層結構 .....	23
圖 3-1-10 在藍寶石基板利用 HLH-AlN 緩衝層成長氮化鋁 .....	24
圖 3-1-11 藍寶石基板、氮化鋁、氮化鋁之間的晶格常數匹配程度 .....	24
圖 3-2-1 實驗流程圖 .....	25
圖 3-2-3 改變氮化鋁厚度 .....	27
圖 3-2-4 再多成長 20 分鐘的氮化鋁 .....	27
圖 3-2-5 固定氮化鋁緩衝層厚度，改變氮化鋁緩衝層厚度 .....	28
圖 3-2-6 固定氮化鋁緩衝層厚度，改變氮化鋁緩衝層厚度 .....	29
圖 3-2-7 改變 Al 含量的緩衝層結構 .....	30
圖 4-1-1 比較氮化鋁緩衝層厚度不同下的 cross section SEM .....	33
圖 4-1-2 比較氮化鋁緩衝層厚度不同下的 plane-view SEM .....	34
圖 4-1-3 比較氮化鋁緩衝層厚度不同下的 AFM .....	34
圖 4-1-4 比較氮化鋁緩衝層厚度不同下的 XRC .....	35
圖 4-2-1 比較有無氮化鋁緩衝層的 cross section SEM .....	37

圖 4-2-2 比較有無氮化鋁鎳緩衝層的 plane-view SEM.....	38
圖 4-2-3 比較有無氮化鋁緩衝層的 AFM.....	38
圖 4-2-4 比較有無氮化鋁鎳緩衝層的 XRC .....	39
圖 4-3-1 加上氮化鋁鎳後，氮化鋁緩衝層厚度不同下的 cross section SEM.....	41
圖 4-3-2 加上氮化鋁鎳後，氮化鋁緩衝層厚度不同下的 plane-view SEM.....	42
圖 4-3-3 加上氮化鋁鎳後，氮化鋁緩衝層厚度不同下的 AFM.....	42
圖 4-3-4 加上氮化鋁鎳後，氮化鋁緩衝層厚度不同下的 XRC .....	42
圖 4-4-1 氮化鋁鎳緩衝層厚度不同下的 cross section SEM.....	44
圖 4-4-2 氮化鋁鎳緩衝層厚度不同下的 plane-view SEM.....	45
圖 4-4-4 氮化鋁鎳緩衝層厚度不同下的 XRC .....	45
圖 4-5-1 氮化鋁鎳緩衝層之鋁含量不同下的 cross section SEM.....	47
圖 4-5-2 氮化鋁鎳緩衝層之鋁含量不同下的 plane-view SEM.....	48
圖 4-5-3 氮化鋁鎳緩衝層之鋁含量不同下的 AFM.....	48
圖 4-5-4 氮化鋁鎳緩衝層之鋁含量不同下的 XRC .....	49

# CH1. 緒論

## 1-1. 研究動機和方向

近年來隨著 LED 的快速發展，三族氮化物半導體材料(InN、GaN、AlN)在光電的應用上越來越廣泛，這些三族氮化物的化合物屬於直接能帶，具有良好的發光特性，又因為它們的能隙涵蓋範圍很大，GaN 能帶寬度為 3.4 eV、AlN 能帶寬度為 6.2 eV、InN 能帶寬度為 0.7 eV，如圖 1-1-1 所示[1]，可以從紅外光到紫外光的範圍，因此在光電領域的應用越來越多。目前在光電半導體元件發展中主要的應用大致上有三方面 (1) 光通訊領域，著重：(a) 光發射器如雷射二極體及發光二極體；(b) 光感測器如 PIN 及 APD 感測光二極體。(2) 高速電晶體領域，著重 (a) 場效電晶體 (FET)，(b) 高電子移動率場效電晶體 (HEMT)，(c) 異質接面雙載子電晶體 (HBT) 等之發展；(3) 其它發展如 NIPI 等。發光二極體方面，近年來由於以半導體技術製造的「白色發光二極體」是一種冷光源，這種燈泡不含水銀、體積小、省電、使用壽命長，可望在二十一世紀取代鎢絲燈和水銀燈，成為兼具省電和環保概念的新照明光源。

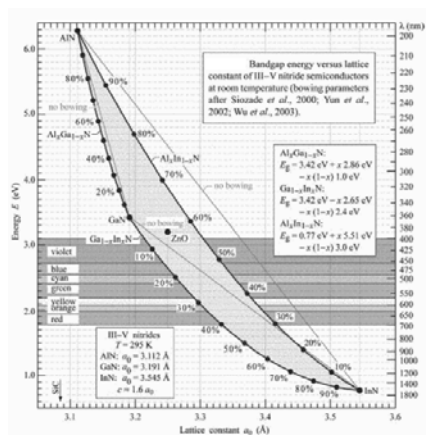


圖 1-1-1 三族氮化物能隙與晶格常數關係對應圖[1]

## 1-2. nonpolar GaN

GaN 的材料結構為六方堆積結構，一般常成長的面有極性面 c-plane 及非極性面 a-plane、m-plane，如圖 1-2-1 所示[2]，目前商業化的藍綠光 LED 均將 GaN 等材料成長於 c-plane 的藍寶石基板，而這樣子的成長方式與結構會產生一個問題，沿著載子流動的方向會因為原子電荷的不對稱而產生內建電場，此內建電場的成因有二[3]：(1)主要為結構中三、五族原子所帶的電荷不同；(2)由於材料與基板本身的晶格不匹配所造成的壓電場效應所致，此特性稱之為量子史坦克效應 (Quantum Confine Stark Effect, QCSE)。QCSE 會使得量子井能帶結構產生歪斜，進而影響電子、電洞波函數的重疊機率降低，使得發光效率減弱，如圖 1-2-2 所示[4]。由於自發性極化與壓電性極化產生的內建電場會使發光效率降低，因此有人開始考使薄膜成長方向垂直 c 軸，如圖 1-2-3 所示，使它無極化效應影響，也就是非極性薄膜。

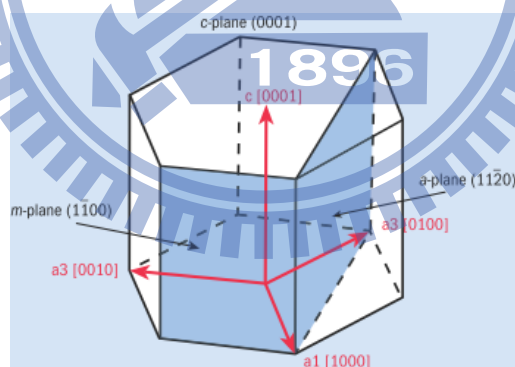


圖 1-2-1 六方堆積結構各種常見的面[2]

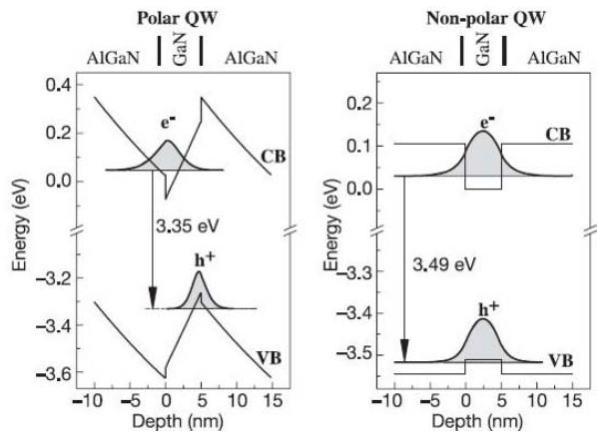


圖 1-2-2 氮化鎵極性與非極性面所造成能帶結構的比較圖[4]

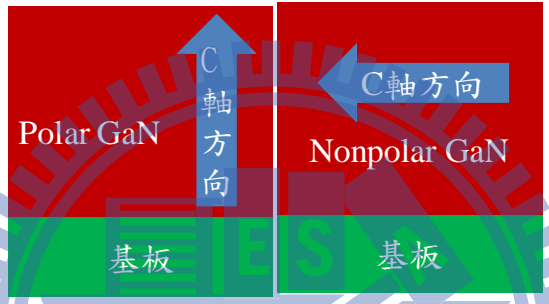


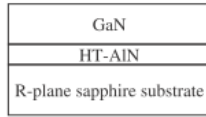
圖 1-2-3 極性及非極性氮化鎵成長示意圖

2002 年美國 UCSB 的 DenBaars 及 Speck 等人開始投入 non-polar 材料的發展，利用 MOCVD 首次成長了 a-plane GaN 薄膜於 r-plane 藍寶石基板，並利用 TEM 及 AFM 分析薄膜品質，發現 a-plane GaN 的螺旋差排(Treading Dislocations, TDs)竟高達了  $2.6 \times 10^{10} \text{cm}^{-1}$ ，且亦有大量的疊差產生，而正常成長的 c-plane GaN 則只有  $10^7 \sim 10^8$  數量級的差排數量，此外 AFM 的結果顯示表面十分不平整，由於有大量的差排穿遂至表面造成有許多的坑洞分佈，由於大量的缺陷捕獲可發光的載子，因此這樣子的薄膜品質很難具有良好的發光效率，即使理論上 non-polar 的特性相較 c-plane 而言具有較佳的電子電洞復合率[5]。

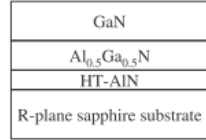
2003 年開始，許多研究非極性三五族氮化物的團隊開始對量子井結構的光學特性、發光機制產生興趣，並探討彼此之間的關係。Ploog 等人利用電漿輔助 MBE 成長了 m-plane InGaIn/GaN 的量子井結構，由變溫 PL 結果可計算出活化能

約為 95meV，並探討了溫度對於激子遷移的影響，且在變功率下的 TRPL 顯現了與 c-plane 的線性衰減不同的特徵，而是指數衰減衰減，這個提供一個 m-plane 量子井結構不具內建電場的另一個證據。而 DenBaars 等人對於 c-plane 及 a-plane 的 GaN/AlGaIn 作了一系列變量子井厚度的比較，他們發現了傳統 c-plane GaN/AlGaIn 量子井結構只需 2.8nm 的厚度即可以有最佳的 PL 強度，但是對於 a-plane 而言卻得需要 5.2nm 的厚度，主要是因為 a-plane 本身具有較高的螺旋性差排，造成較差的表面粗糙度，使得 a-plane 量子井內的界面亦不平整[6]。

由於受限於材料本身成長不利的影響，使得開發出 a-plane 相關材料及元件十分地困難，使用 ELOG 技術又會增加製程困難度及提高成本，因此許多團隊亦投入如何藉由不同的成長方式來改善這些非極性氮化鎵特性。2005 年日本 Akasaki 等人在 JJAP 發表了利用雙層緩衝層來減少 GaN 與基板晶格不匹配的問題，並比較兩種不同的結構之結果與差異，如圖 1-2-4 所示。此外，亦將 r-plane 藍寶石基板斜切不同角度，並發現 a-plane GaN 在 0.5 度下的斜切角成長會具有較佳的表面粗糙度。而螺旋差排利用雙層緩衝層可以有效抑制達到  $5.5 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ ，且疊差密度也減少至  $2 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ [7]。Morkoç 等人亦發現愈高的溫度及愈低的 V-III 比率環境下較有利於 a-plane GaN 在 r-plane 藍寶石基板上的成長[8]。最近 DenBaars 等人提出在 MOCVD 成長過程中時加入一層  $\text{SiN}_x$  的 nanomask 之後再成長 a-plane GaN 可以分別有效減少差排與疊差密度至  $9 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$  及  $3 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ ，由 AFM 可以知道利用  $\text{SiN}_x$  層之後亦可提升表面平整度[9]。2009 年，Akasaki 等人使用 One-sidewall-seeded epitaxial lateral overgrowth 成長 a-plane GaN，差排與疊差密度更可以降至  $10^7 \text{cm}^{-2}$  及  $10^4 \text{cm}^{-1}$ ，圖 1-2-5 為各種 ELOG 結構的比較，從圖 1-2-6 發現 XRC 得到的半高寬為一般無結構下的一半，PL 強度為一般無結構下的 250 倍，且在 365~370nm 處由 stacking fault 造成的發光比 SELO 小了非常多[10][11]。



(a)



(b)

圖 1-2-4 單層緩衝層與雙層緩衝層比較[7]

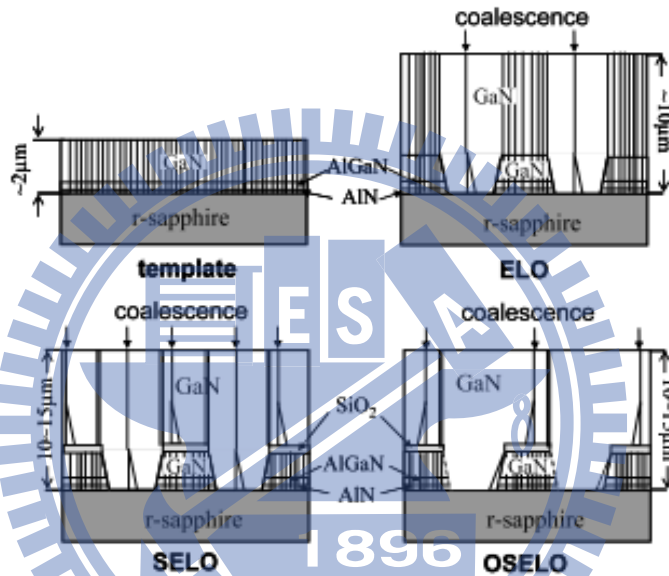
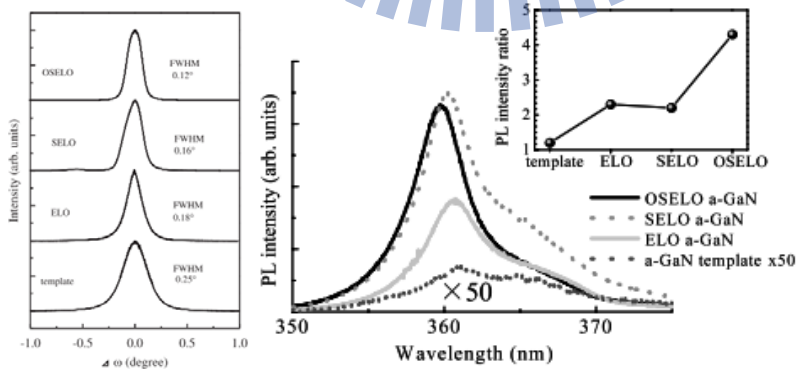


圖 1-2-5 各種 ELOG 結構示意圖[11]

圖 1-2-6 不同結構下 X-Ray  $\omega$ -scan 圖和光激螢光光譜圖[10][11]

因為無法取得塊材形式的氮化鎵，所以在成長氮化鎵時只能依賴異質磊晶成長，就是把氮化鎵長在不同的材料上，但是基板的種類會影響後續的磊晶層的品



質，所以基材的選擇是很重要的，其選擇的主要條件有晶格常數匹配(lattice constant mismatch)的問題，其他還有晶體結構、成分、化學性質、熱性質、電性質。而主要考量因素有兩個，一個是磊晶層與基板晶格不匹配程度，另一個則是熱膨脹系數差異程度。

晶格不匹配會造成高密度缺陷產生，降低晶格排列的完整性，並且缺陷會隨著磊晶延伸至上層，當成長發光二極體(LED)或是雷射二極體(LD)時，缺陷就會深入到發光區，因此，非發光性復合就會增加，最後內部發光效率就會降低。

因為長晶時不是在常溫，所以在降溫的過程時，熱膨脹系數差異程度就會顯現出來，當基板的熱膨脹系數大於磊晶層時，在降溫過程中磊晶層會往基板彎曲，彎曲的現象在磊晶層的下表面理論上是屬於壓應力，在上表面則是屬於張應力，這兩種不同應力方向的累積輕則可能導致磊晶層的微結構破裂(micro-crack)，重則基板連同磊晶層全部龜裂。

表 1-2-1 是常用於生長極性面 c-plane GaN 的基板晶格常數及熱膨脹係數，而成長非極性面 a-plane GaN 則常選擇 r-plane Sapphire、a-plane 6H-SiC、a-plane GaN，而本篇論文所選擇的基板是 r-plane sapphire，因為相較於另兩個基板取得較容易，且碳化矽的粗糙度(RMS=1 nm)是比藍寶石(RMS=0.1 nm)大上一個等級，這也就是為何雖然碳化矽的晶格不匹配比較小但是依舊會有大量的缺陷產生在氮化鎵的磊晶層中的原因之一，其他原因如殘留在碳化矽表面的研磨缺陷這些都是氮化鎵磊晶層的缺陷來源，碳化矽的螺旋差排(screw dislocation)密度是  $10^3$  到  $10^4 \text{ cm}^{-2}$ [12]。

基板	晶體結構	晶格常數(Å)	熱膨脹係數(K <sup>-1</sup> )
GaN	wurtzite	a = 3.189	$5.59 \times 10^{-6}$
		c = 5.185	$3.17 \times 10^{-6}$

AlN	wurtzite	a = 3.112 c = 4.982	$4.2 \times 10^{-6}$ $5.3 \times 10^{-6}$
InN	wurtzite	a = 3.53 c = 5.69	$2.7 \sim 3.7 \times 10^{-6}$ $3.4 \sim 5.7 \times 10^{-6}$
Sapphire	rhombohedral	a = 4.785 c = 12.991	$7.5 \times 10^{-6}$ $8.5 \times 10^{-6}$
ZnO	wurtzite	a = 3.252 c = 5.213	$2.9 \times 10^{-6}$ $4.75 \times 10^{-6}$
Si	diamond cubic	a = 5.43	$3.59 \times 10^{-6}$
6H-SiC	wurtzite	a = 3.08 c = 15.12	$2.9 \times 10^{-6}$ $4.75 \times 10^{-6}$

表 1-2-1 常用於生長 GaN 的基板晶格常數及熱膨脹係數[12]

而 a-plane GaN 成長在 r-plane sapphire 可以由圖 1-2-7 表示[13] [14]，由圖可以發現 GaN 的[0001]平行 sapphire 的[-1101]，GaN 的[-1100]平行 sapphire 的[1120]，GaN 的[11-20]平行 sapphire 的[1-102]，因此我們可以得到 GaN 和 sapphire 在每個方向的晶格常數匹配程度，如表 1-2-2 所示，由於 GaN 在[0001]和[-1100]方向比 sapphire 在[-1101]和[1120]的晶格常數大，而在 GaN 在[11-20]比 sapphire 在[1-102]晶格常數小，可以發現 GaN 在 a-plane 會受到壓應力(compression)，而在成長的方向則會受到張應力(tension)[15]。

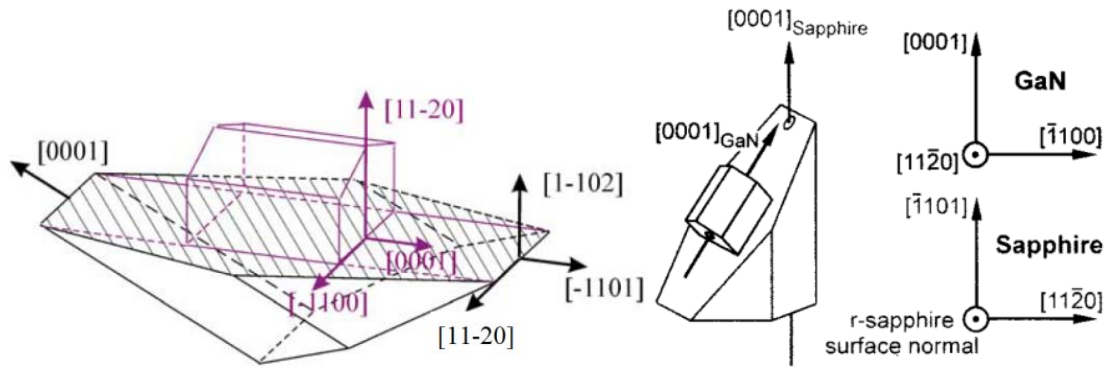


圖 1-2-7 a-plane GaN 成長在 r-plane sapphire 示意圖[13] [14]

延此方向 (GaN)	長度 (Å)	延此方向 (sapphire)	長度 (Å)	匹配程度 (%)
[0001]	5.185	[-1101]	15.4087	0.95
[-1100]	5.524	[1120]	4.785	15.43
[11-20]	3.189	[1-102]	6.987	-8.72

表 1-2-2 氮化鎵和藍寶石基板的晶格常數及差異程度

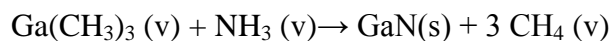
## CH2.實驗儀器原理

### 2-1.有機金屬氣相磊晶法簡介(Metalorganic Chemical Vapor

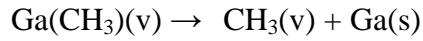
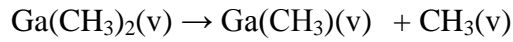
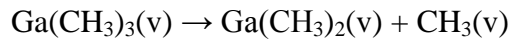
#### Deposition, MOCVD)

本篇論文的氮化鎵薄膜磊晶生長系統是採用 Emcore D-180 型之有機金屬化學氣相磊晶系統 (Low Pressure Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, LP-MOCVD, 圖 2-1-1、2-1-2 所示) 的垂直式反應腔(圖 2-1-3), 利用 Emcore D180 系統所磊晶程式 Emcore system TM 5565 成長磊晶程序 (recipe), 載具(carrier)是使用 6 x 2 寸, 如圖 2-1-2。氮化物反應分子源是存放在高壓鋼瓶內 (NH<sub>3</sub>), 有機金屬反應分子源則是放置於恆溫槽內的 bubbler 中, 以獲取設定溫度下的蒸氣壓。在成長氮化鎵薄膜時, 反應過程所使用的載流氣體 (Carrier Gas) 為氫氣(H<sub>2</sub>), 將氫氣通入氫氣純化器中純化, 然後才導入至系統內或是至 bubbler 中乘載有機金屬反應分子源至各主管線, 再由主管路的載流氣體來稀釋反應分子源。本系統的主管路又分為二, 一為三族有機反應源的主幹線, 稱之為 Alkyl line; 另一為五族氮化合物反應源的主幹線, 稱之為 Hydride Line。

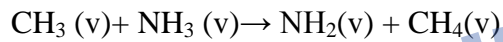
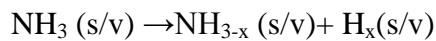
MOCVD 生長氮化鎵(GaN)過程中, 是以藍寶石(sapphire)為基板, 以氫氣(H<sub>2</sub>) 為載子氣體, 化學反應氣體採用三甲基鎵(TM<sub>3</sub>G)及氮氣(NH<sub>3</sub>), 藉以在腔體內部進行氣體化學反應及表面反應, 以高溫氣體解離反應生成 Ga 及 N 原子, 進而在藍寶石基板上生成固態氮化鎵。其化學反應式分為腔體內部氣體反應、表面化學反應及基板表面之固態生成反應。基本上, 生成氮化鎵的反應可以寫成如下:



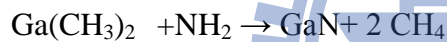
另一方面 TMG 的分解反應隨著反應溫度升高逐漸三甲基鎵解離如下：



我們推測  $\text{NH}_3$  在反應系統中的反應如下：



由 TMG 及  $\text{NH}_3$  所解離產生之氣體分子  $\text{Ga}(\text{CH}_3)$  及  $\text{NH}_2$  經固態反應生成氮化鎵，其化學反應如下所示：



其中甲基乃由 TMG 分解而提供出，當  $\text{NH}_3$  的濃度越大則本身分解的絕對量亦越多，可提供與 TMG 反應成為氮化鎵的量亦增多[16][17][18]。

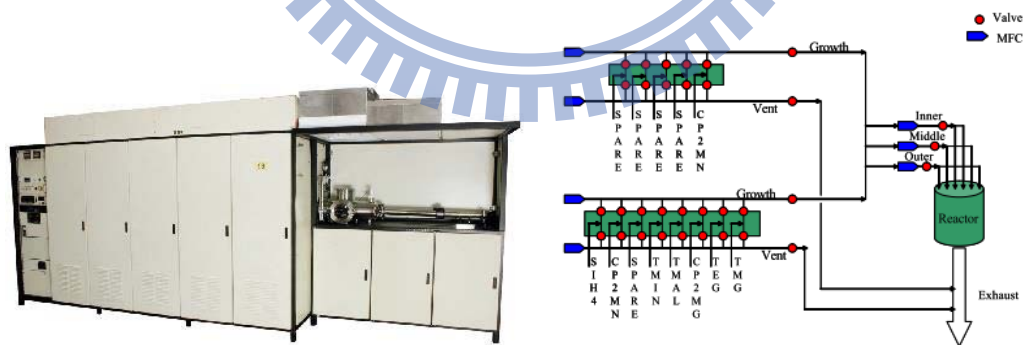


圖 2-1-1 EMCORE D-180 MOCVD 系統



圖 2-1-2 EMCORE D-180 MOCVD 的溫控系統、反應腔、bubbler

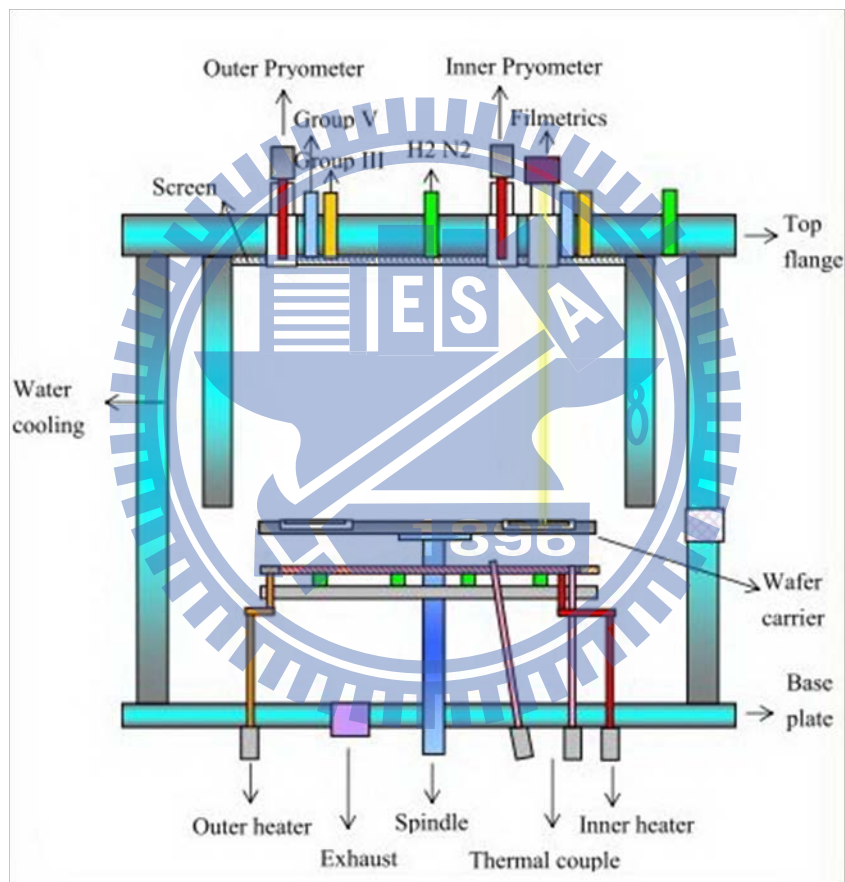


圖 2-1-3 EMCORE D-180 MOCVD 系統的反應腔示意圖[16][17][18]

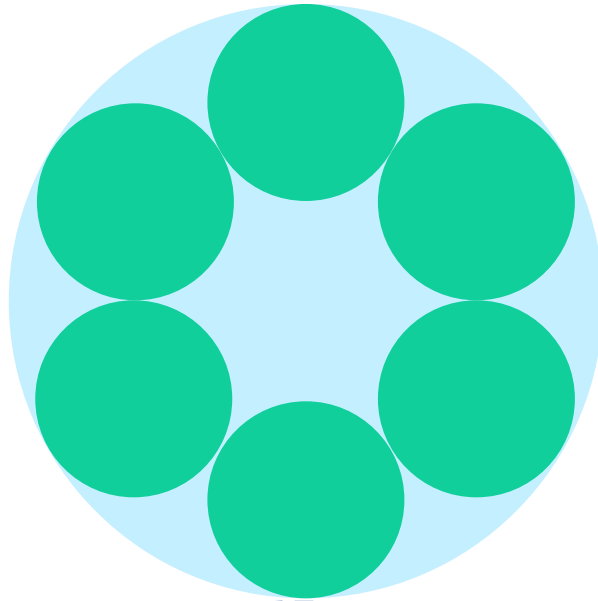


圖 2-1-4 載具(carrier)

## 2-2.量測儀器原理

本實驗主要想了解改變緩衝層(buffer layer, BL)結構後，對接下來成長的晶體品質有何改變，以及對表面形貌有何影響，所以我主要用到的量測儀器為以下四項：

1. X光繞射儀(X-ray diffraction, XRD)
2. 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)
3. 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)
4. 光激發螢光光譜(Photoluminescence, PL)

### 2-2-1. X光繞射儀(X-ray diffraction, XRD)

X光繞射儀常用的量測模式主要為 $\theta$ - $2\theta$ ,  $\omega$ - $2\theta$ ,  $\omega$ -scan，從這些模式我們可以了解樣品是什麼材料、晶面的方向以及晶體品質。而我主要使用的模式為

$\omega$ -scan 及  $\theta$ - $2\theta$ 。

$\theta$ - $2\theta$  為旋轉樣品  $\theta$  度，偵測器旋轉  $2\theta$  度，當入射光與週期性原子層的光程差條件滿足布拉格繞射結果， $2d\sin\theta=n\lambda$ ，其中  $n$  為繞射次數， $\lambda$  為 X-ray 繞射波長， $d$  為晶格面間距， $\theta$  為入射角，如圖 2-2-1 所示。則在電腦的螢幕上將因建設性干涉的結果而出現明顯的強度輻射鋒值，X 光繞射儀之架構如圖 2-2-1 所示，本篇論文選用的 X 光源為 Cu 的  $K_{\alpha 1}$  態，波長為  $1.54056 \text{ \AA}$ 。

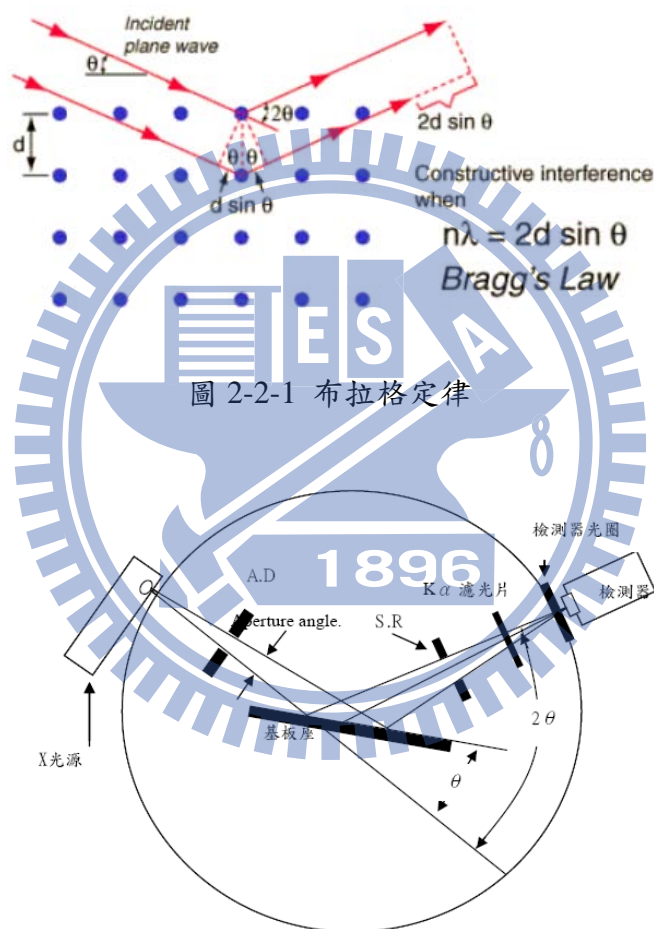


圖 2-2-2 X 光繞射儀結構圖

另外常用的量測方式為  $\omega$ -scan，亦稱為搖擺曲線(Rocking Curve)，其量測方式為先將樣品移到此晶面的角度，然後藉由旋轉樣品微小的角度，而不旋轉偵測器，藉由此方式之量測，可以由半高寬決定晶體的品質。理論上若晶格三維週期



性晶格堆疊的完整性夠好的話，則偵測器訊號勢必立刻衰減，藉由衰減的強弱也就是對應的半高寬大小將可以確認磊晶品質的結果，也就是晶格排列無傾斜或是錯位，因此半高寬越小代表晶格排列完整性將越趨向一致，且強度代表有多少一致性排列的晶格數量可以提供建設性干涉訊號，相反的情況則代表半高寬越大，訊號衰減的較慢，晶格排列的傾斜所造成在主峰值旁的微弱貢獻結果，將可推論成長條件不為最佳化情況。因此，由這種方式將可以間接與材料中因影響排列完整性的缺陷密度以及應力所造成的結果做對比。理論上，缺陷密度越多的材料應力釋放相對較大，相對地磊晶層將可以承受較高的應力而較不易因降溫而破裂，但所換取的代價將因缺陷密度導致原子層週期性排列的完整性降低，因此，最佳化磊晶參數的調整將可以同時達到晶格品質的降低並且在界面的缺陷密度數量可以確保磊晶層在降溫時不會破裂。

### 2-2-2. 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡(SEM)是在一般於奈米尺度或微米尺度下常用的量測工具，我主要用它來了解樣品表面形貌狀況。

掃描式電子顯微鏡(SEM)的工作原理是利用 10keV 左右的高能電子束經過不均勻磁場的磁透鏡組將電子束聚焦打在樣品上，電子束與樣品中原子碰撞產生散射後，散射的電子再與離原子核較遠的電子碰撞產生二次電子，圖 2-2-3 為各式電子束穿透深度圖，再經由偵測器擷取二次電子訊號產生樣品的表面影像。其電顯裝置的設計則是在該加速電壓與定量的磁透鏡情況下，影像的景深與解析度分別為 15mm 與 1.5nm。而維持高真空環境的裝置主要有三個部分，分別是電子槍與磁透鏡的三組離子幫浦(ion pump)，試片腔體式的擴散幫浦(diffusion pump)，以及試片置入緩衝腔室的旋轉幫浦(rotary pump)。在越高真空環境與導電度越好且無揮發性及磁性的 sample 表面才有越好的試片影像，圖 2-2-4 為 SEM 剖面圖。因為導電度較差的試片(最主要是白金度的時間不夠長或是碳膠帶沒有貼緊於載

具上)會使得其表面累積電荷而影響成像品質，而有揮發性或是磁性的物質則其可能揮發的物質會吸附在腔體內壁進而影響真空度。因此，為了得到較清晰的影像試片的準備與選擇將是很重要的因素。

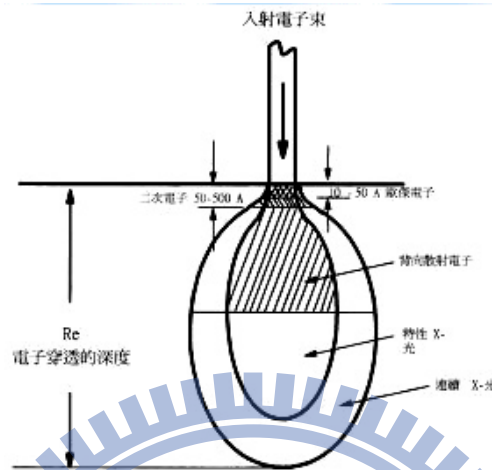


圖 2-2-3 各式電子束穿透深度圖

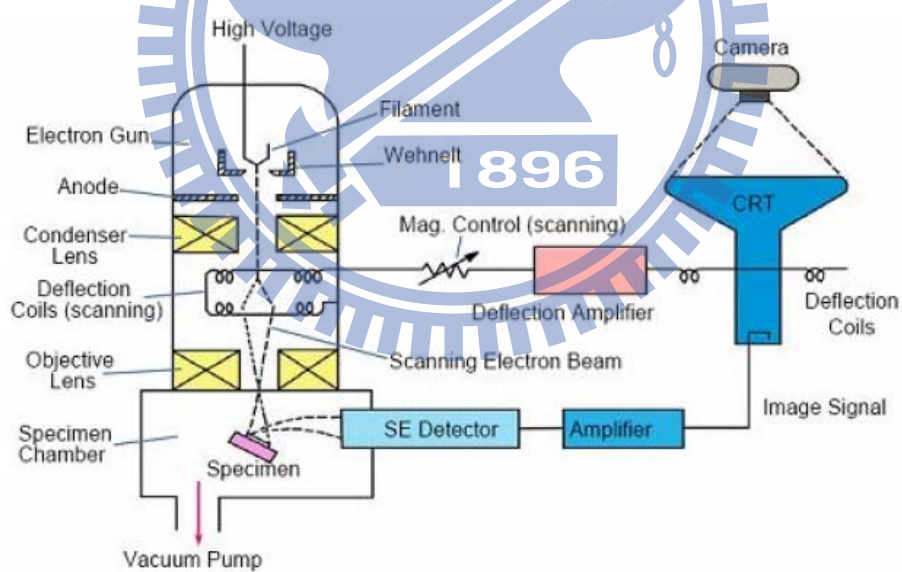


圖 2-2-4 SEM 機台剖面圖

### 2-2-3. 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)

原子力顯微鏡(AFM)是了解原子級影像重要的量測工具，能藉由它了解樣品

表面起伏狀況以及微米大小範圍的表面形貌。早期使用掃描穿隧顯微鏡(STM)，但樣品需求為導體，所以受到限制。而原子力顯微鏡(AFM)的工作原理為利用原子之間的凡得瓦力(Van Der Waals Force)呈現樣品的表面狀況，較無特殊限制。詳細的工作原理為利用一個微小懸臂，並在前端裝上一樣原子級大小的細長探針，藉由探針和樣品之間交互作用(有吸力和斥力兩種，如圖 2-2-5 所示)，懸臂會上起伏，然後將雷射光打在懸臂上並由光偵測器測得光偏移的角度，再傳送資料到電腦裡，分析處理後，得到樣品表面狀況，如圖 2-2-6 圖所示。

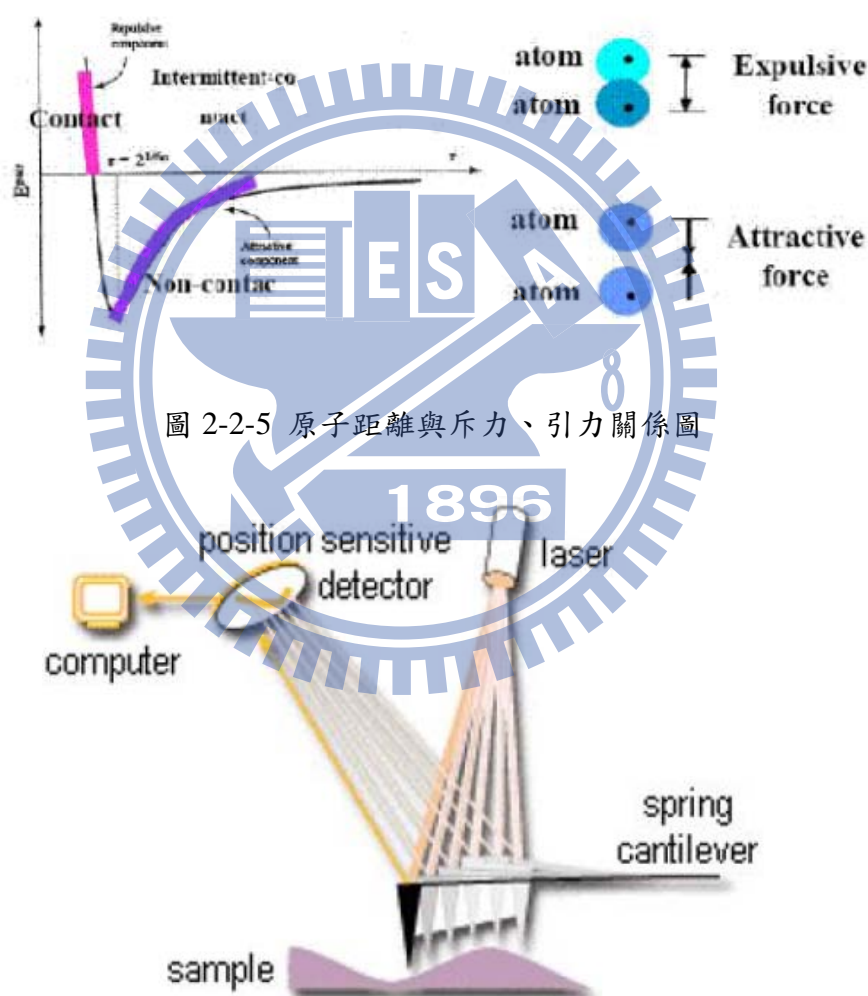


圖 2-2-5 原子距離與斥力、引力關係圖

圖 2-2-6 AFM 工作原理示意圖

原子力顯微術可分為接觸模式(Contact Mode)、非接觸模式(Non-Contact Mode)及間歇接觸模式(Tapping Mode)三種。操作特性分述如下:

接觸模式(Contact Mode)：

探針與樣品交互作用力為排斥力，利用定力模式(Constant Force Mode)維持探針與樣品間的交互作用力為定值。系統回饋電路讓偵測訊號維持在原先的設定值。當偵測訊號大於或小於設定值時，回饋電路會以誤差值訊號轉成驅動掃描器的電壓訊號，掃描器以延展或收縮的動作，使探針與樣品間的作用力維持在設定值。在掃描成像過程中，探針容易刮傷樣品。

非接觸模式(Non-Contact Mode)：

探針與樣品交互作用力為吸引力，其操作模式是將探針的懸臂以一振幅振動，當探針與樣品間產生交互作用力時懸臂的振幅會衰減，此振幅衰減的大小與交互作用的梯度有關，即可得到樣品表面形貌。頻率與相位也可做為回饋訊號。在掃描成像過程中，探針不接觸樣品減少對樣品的傷害，在大氣中解析度易受水膜影響。

輕敲模式(tapping mode)：

探針和樣品間的距離介於接觸式和非接觸式，即 0.5 至數十奈米之間，探針微懸臂樑振動的振幅較大，在振幅最低點的位置，探針恰敲擊試件表面。敲擊模式和非接觸模式的操作方式類似，屬於動態量測。其成像模式是採定振幅方式，當探針與樣品間產生交互作用力時，微懸臂樑的振幅會增加或衰減，利用壓電掃描平台的上下調整可得到定振幅，因此得知樣品表面形像，解析度較非接觸模式的解析度高。

## CH3.實驗過程與文獻討論

### 3-1.文獻討論

氮化鎵(GaN)是非常重要的寬能隙(Wide Bandgap)半導體材料，可以用來做綠光、藍光到紫外線的發光元件，但是因為不易長成塊材(Bulk)氮化鎵，所以目前成長氮化鎵都是採用異質磊晶成長的方法，目前選用的基板主要是藍寶石(sapphire)，其次才是 SiC。因為藍寶石跟氮化鎵的晶格常數不匹配，所以直接長在藍寶石上面的氮化鎵的品質並不好，而這個問題一直到了 1983 年，Yoshida 等人用 MBE 法在藍寶石基板上先在高溫長一層 AlN 緩衝層(buffer layer)，在其上成長氮化鎵可得到品質較佳的氮化鎵。之後 Amano 及 Akasaki 等人用 MOCVD 法，先在低溫約 600°C 在藍寶石上長一層薄的 AlN，然後在高溫約 1000°C 成長氮化鎵可得到像鏡面一樣的材料。1991 年在 Nichia 公司的 Nakamura 等人則在低溫用氮化鎵做緩衝層，然後在其上以高溫成長氮化鎵，一樣可以得到鏡面般平坦的高品質結晶體，圖 3-1-1 是用此法成長的氮化鎵的程序圖。除了 AlN 跟 GaN 之外尚有其他材料也可以被拿來當緩衝層像是 AlGaIn 等[1]。

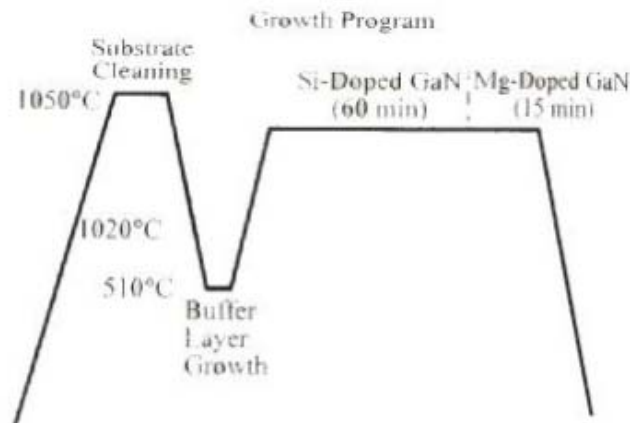


圖 3-1-1 一般用緩衝層成長氮化鎵時的順序圖[1]

最早用來當緩衝層的材料是氮化鋁(AlN)。1986 年 Amano 等人用 MOCVD

法在 900 ~ 1000 °C 高溫成長 AlN 在(0001)面的藍寶石(sapphire)基板上，然後在 950 ~ 1060 °C 時成長 GaN，得到 X-ray 半高寬約 2.7min 時最佳的材料。1988 年 Amano 及 Akasaki [19]等人第一次用低溫約 600°C 成長 AlN 在 sapphire 基板上，然後在 1040°C 高溫成長 GaN，得到品質優良的 GaN，室溫載子濃度  $2\sim5\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，電子活動率(Mobility) 359 ~ 439  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 。

Hirotsu [20]等人首先提出如圖 3-1-2 的成長程序，用來解釋 AlN 緩衝層的功用。在圖 2-16 中其步驟如下：(1)是 AlN 先長成柱狀(Columar)高度相同的緩衝層(2)在高溫成長 GaN 核心(3)核心繼續成長(4)形成島狀(Island)(5)橫向成長(6)聚結合併(Coalescence)繼續成長得到表面平滑的厚膜。Amano [21]等人在圖 3-1-3 中比較了有跟沒有 AlN 緩衝層時，高溫的 GaN 的橫向成長與垂直成長的關係，有了緩衝層，垂直方向會減緩成為二維(2-D)成長。如果沒有緩衝層的話，垂直方向成長迅速則會演變成不平的表面。

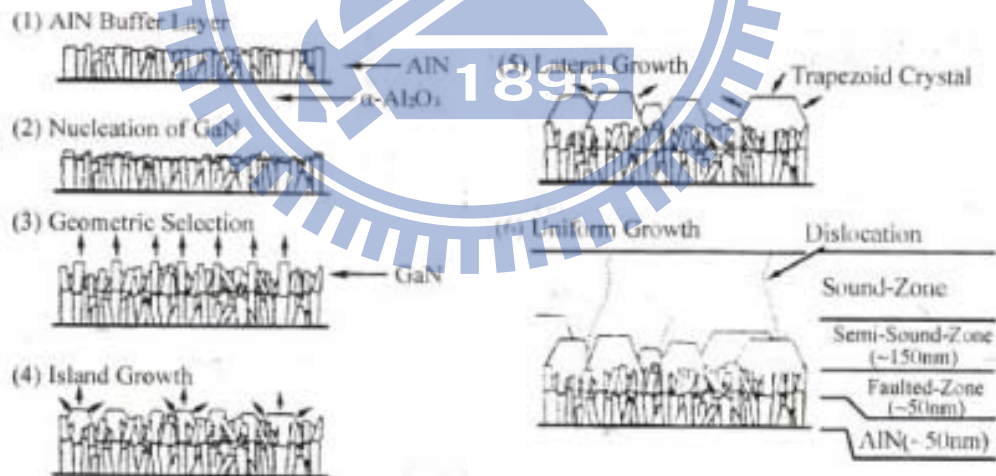


圖 3-1-2 用氮化鋁緩衝層成長氮化鎵的程序[20]

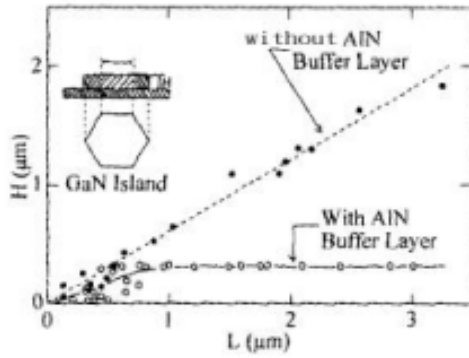


圖 3-1-3 比較有無氮化鋁緩衝層時方向與垂直方向之成長關係[21]

1991 年 Nakamura [22] 用 MOCVD 法在 450 ~ 600 °C 低溫時首次用 GaN 做緩衝層，然後升溫至 1000 ~ 1030 °C 成長約 4 μm 厚之 GaN，得到品質極佳的材料，其室溫載子濃度低之  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，電子活動率高達  $600 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 。由圖 3-1-4 可以得到 S. Nakamura 研究不同緩衝層厚度時，載子濃度、電子活動率 X-ray 半高寬的關係。目前用 GaN 做低溫緩衝層所成長的 GaN 最高室溫電子活動率  $800 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 。由圖 3-1-4 可知緩衝層最佳厚度為 200 Å。

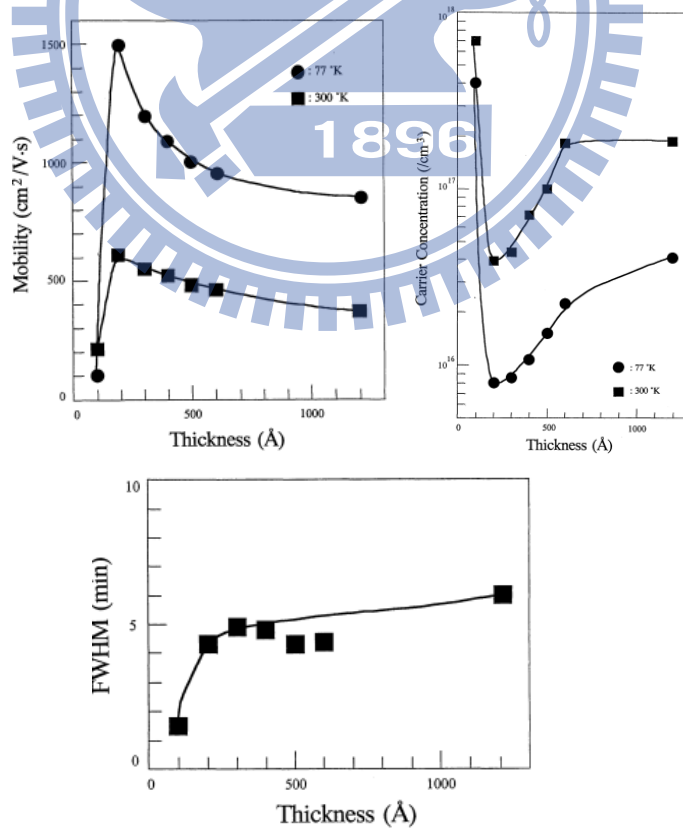


圖 3-1-4 在室溫及 77K 時，電子活動率、載子濃度、X-ray 半高寬與低溫

### 氮化鎵緩衝層厚度的關係[22]

Yi [23]等人發表 GaN 緩衝層在不同溫度 (467 ~ 650°C) 成長時其晶體堆積由正方 (Cubic)逐漸轉至六角形(Hexagonal)，圖 3-1-5 為在不同溫度成長的緩衝層相對高溫成長 GaN 的 PL 光譜圖，由圖 3-1-5 可以看到緩衝層成長溫度應該在 505°C 左右，因為在此情況下 Yellow Peak 強度最弱。

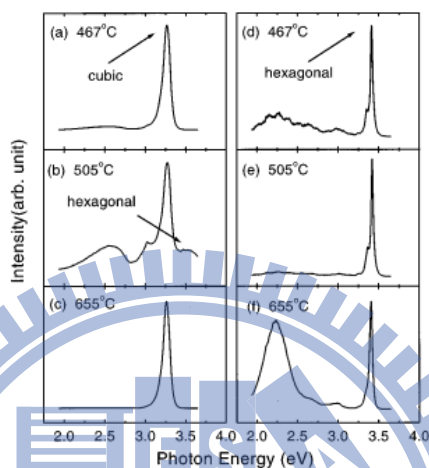


圖 3-1-5 在不同溫度時之緩衝層及其相對高溫成長氮化鎵的 PL 光譜圖

(a)~(c)是緩衝層的光譜，(d)~(f)高溫成長氮化鎵的光譜[23]

Dai 等人發表利用 GaN、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 、AlN 不同緩衝層(700 °C)下成長 a-plane GaN，圖 3-1-6 為不同緩衝層下 X-ray 半高寬、PL 光譜與 SEM 下表面形貌，由圖 3-1-6 可以看到以  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  為緩衝層下，X-ray 半高寬、PL 光譜圖下的 yellow band 最小及表面的 pit 密度最少，可以知道  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  較適合做為緩衝層[24]。



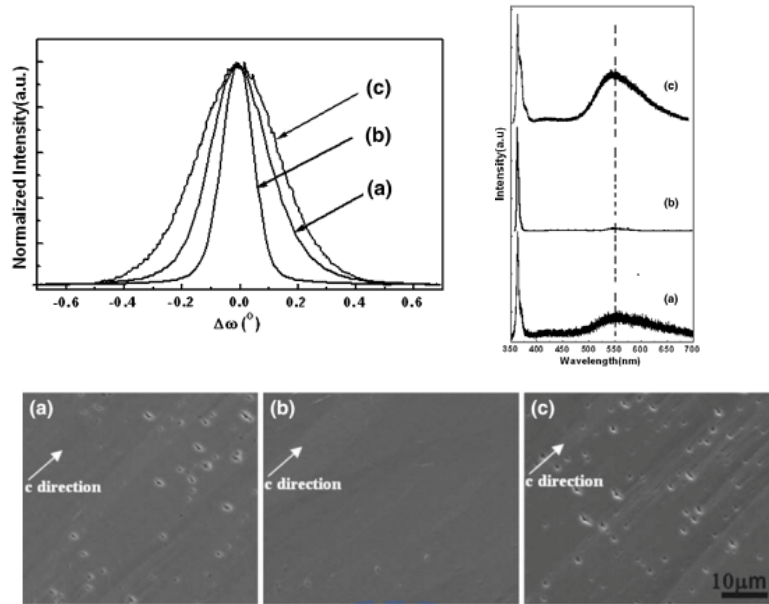


圖 3-1-6 在不同緩衝層(a)GaN、(b)Al<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N、(c)AlN下，X-ray 半高寬、PL 光譜與 SEM 下表面形貌的差別

2002 年 J. Blažsing 等人[25]在矽基板上成長氮化鎵(GaN)時，先插入了一層氮化鋁(AlN)緩衝層，改變不同的溫度下，發現在低溫 550 °C 時應力達到最小，如圖 3-1-7 所示，這層低溫緩衝層能緩衝底下磊晶層累積的應力。

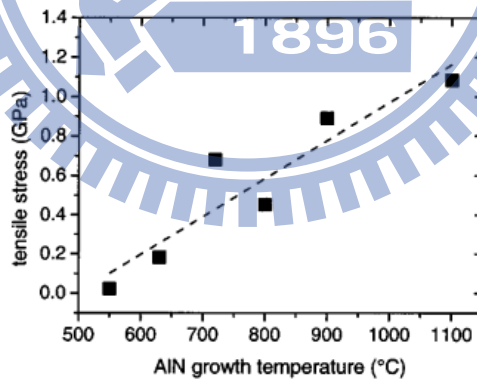


圖 3-1-7 不同溫度下氮化鋁插入層對應力的影響

2007 年 Lin 等人[26]更在 6 寸矽(Si)基板上成長氮化鎵，圖 3-1-8 顯示在不同緩衝層下，X-ray 半高寬、曲率及碎裂有何影響，單使用一層氮化鋁做為緩衝層時，厚度超過 30 nm 就會碎裂，使用多層氮化鋁做為緩衝層較不易碎裂，更能有效減少應力，使用的多層氮化鋁 緩衝層結構如圖 3-1-9 所示，

為了成長品質較高的氮化鋁，因此先成長了一層高溫氮化鋁，第一層氮化鋁

是在 1050°C 成長，作用為防止矽(Si)和氮(N)反應產生氮化矽(Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>)，由於為了釋放應力，在這層會產生很多缺陷(defect)和破裂(crack)。而第二層氮化鋁是在 800°C 成長，作用為做為上面高溫氮化鋁的成核層，並防止在第一層產生的缺陷(defect)和破裂(crack)延伸至上層。第三層氮化鋁是在 1050°C 成長，接下來要成長氮化鎵，因此此層是非常重要的，要求較高的品質及少量的缺陷，所以在高溫成長，並且成長較厚。

TABLE I. Buffer layer structure and characterization results of GaN films grown on 6 in. Si (111) samples.

Sample	1	2	3	4	5	6
Buffer type	Single HT-AlN	Multilayer-AlN <sup>a</sup>	Multilayer-AlN <sup>a</sup>	Multilayer-AlN <sup>a</sup>	Multilayer-AlN <sup>a</sup>	Multilayer-AlN/AlGaN <sup>a</sup>
Buffer-layer thickness (nm)	30	100	60	120	150	200
GaN thickness (μm)	0	0	0.5	0.5	2	0.5
FWHM <sub>GaN</sub> (004)	N/A	N/A	0.54°	0.315°	0.120°	0.223°
FWHM <sub>AlN</sub> (004)	2.75°	1.02°	1.66°	0.865°	0.52°	0.343
Wafer size(in)	6	6	6	6	6	6
Cracks	yes	no	yes	yes	yes	no
Radius of curvature(m)	80.45	32.17	25.24	48.65	72.91	238.96
Bow (μm)	-23.32	-54.36	-71.3	-52.3	-45.65	-8.63

<sup>a</sup>Multilayer-AlN: HT-AlN/LT-AlN/HT-AlN.

圖 3-1-8 不同緩衝層下，X-ray 半高寬、曲率及碎裂的影響[26]

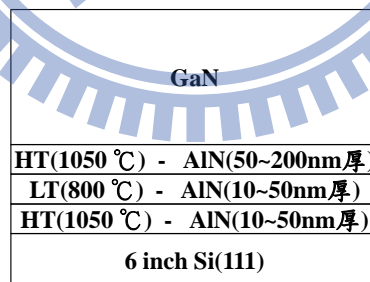


圖 3-1-9 多層氮化鋁緩衝層結構

因為使用 ELOG 技術又會增加製程困難度及提高成本，所以本篇論文以多層氮化鋁緩衝層結構(HLH-AlN)為基礎下，在藍寶石基板(r-plane sapphire)上成長非極性氮化鎵(a-plane GaN)，如圖 3-1-10 所示，各層作用類似在矽(Si)基板上成長氮化鎵，第一層氮化鋁在高溫成長為了得到高品質，但是為了釋放應力，仍會

在氮化鋁和藍寶石基板間產生缺陷(defect)，而第二層氮化鋁是在低溫成長，主要是做為接下來高溫氮化鋁的成核層，並能防止缺陷的延伸並減少第一層和第三層氮化鋁之間的應力，第三層氮化鋁是在高溫成長，為了得到較好的品質，以利於接下來氮化鎵的成長。

考慮藍寶石基板、氮化鋁、氮化鎵之間的晶格常數匹配(lattice constant mismatch)的問題，如圖 3-1-11 表示，在成長 a-plane GaN 時，氮化鎵的(0001)方向，以氮化鎵做為緩衝層會和藍寶石基板較匹配，但是在氮化鎵的(1-100)方向，則以氮化鋁做為緩衝層會和藍寶石基板較匹配，且在此方向氮化鎵和氮化鋁的晶格常數和藍寶石差異較大，所以決定選擇氮化鋁做為緩衝層，然後再藉著氮化鋁鎵加入氮化鋁和氮化鎵之間，去緩衝兩者之間的晶格常數差異。



圖 3-1-10 在藍寶石基板利用 HLH-AIN 緩衝層成長氮化鎵

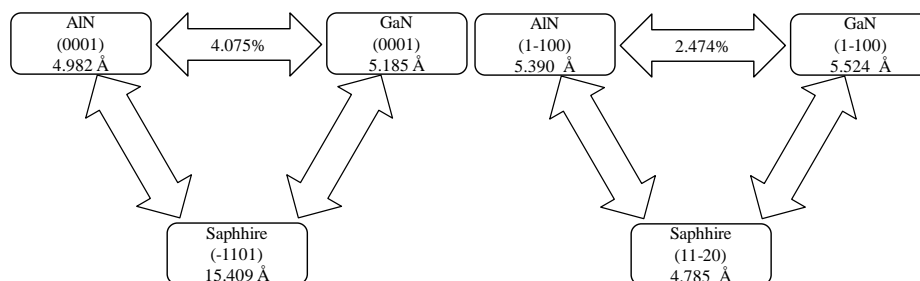


圖 3-1-11 藍寶石基板、氮化鋁、氮化鎵之間的晶格常數匹配程度

### 3-2. 實驗流程

實驗流程如圖 3-2-1 所示，一開始先清洗藍寶石基板(r-plane sapphire)，之後放入 LP-MOCVD 裡，壓力為 100 torr，先升至 1050 °C 預烤(pre-bake)使表面無污染物，接下來成長不同參數的多層氮化鋁做為緩衝層，再成長氮化鎵，取得成長結束的樣品後，清洗並利用各種量測工具去分析樣品，詳細的磊晶參數如圖 3-2-2 所示，主要改變的只有緩層的成長時間。

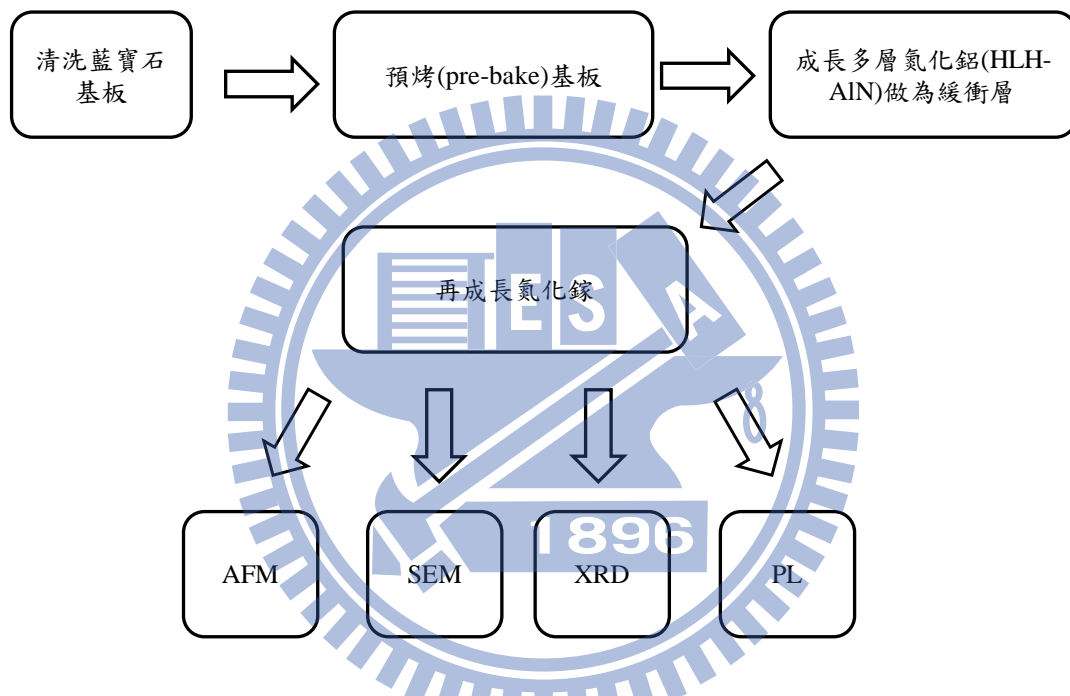


圖 3-2-1 實驗流程圖

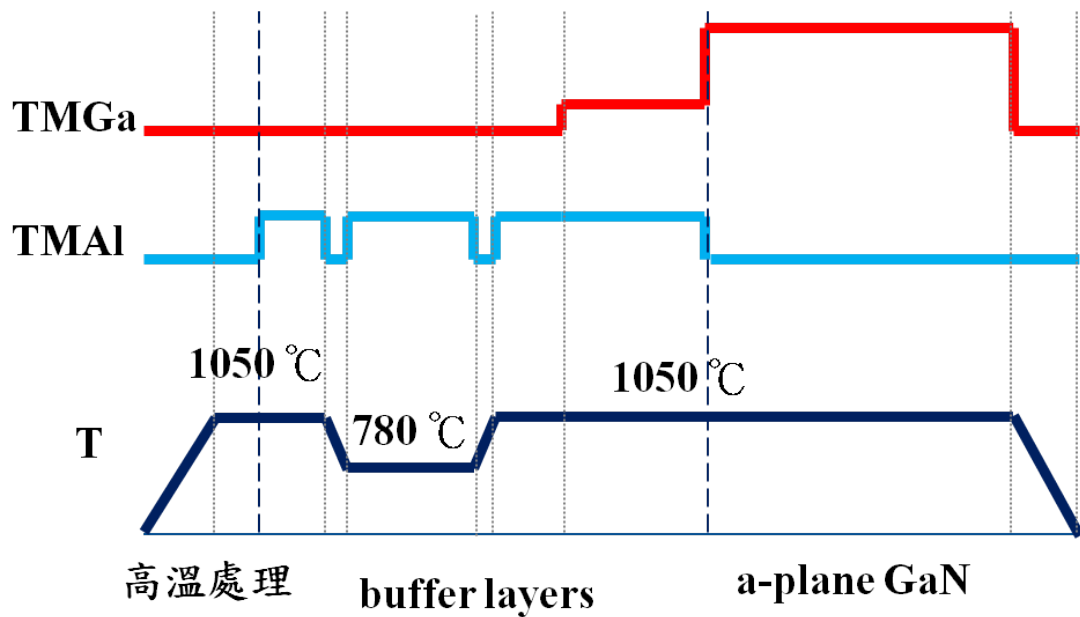


圖 3-2-2 詳細磊晶參數

而多層氮化鋁緩衝層主要分五個部份去改變：

1. 改變氮化鋁(HLH-AIN)緩衝層厚度。
2. 在氮化鋁(HLH-AIN)緩衝層上，再成長一層氮化鋁鎵(AlGaN)緩衝層。
3. 固定氮化鋁鎵(AlGaN)緩衝層厚度，改變氮化鋁緩衝層(HLH-AIN)厚度。
4. 固定氮化鋁(HLH-AIN)緩衝層厚度，改變氮化鋁鎵(AlGaN)緩衝層厚度。
5. 固定氮化鋁及氮化鋁鎵(AlGaN)緩衝層(HLH-AIN)厚度，去改變氮化鋁鎵(AlGaN)之鋁(Al)含量。

1. 改變氮化鋁(AIN)成長時間，去改變氮化鋁(HLH-AIN)緩衝層厚度，如圖 3-2-3 所示，而其他的參數如下。

u-GaN(120min)	u-GaN(120min)
HT-AlN(15min)	HT-AlN(10min)
LT-AlN(17min)	LT-AlN(17min)
HT-AlN(10min)	HT-AlN(10min)
R-plane sapphire	R-plane sapphire

圖 3-2-3 改變氮化鋁厚度

	溫度 (°C)	壓力 (torr)	氮氣 (sccm)	氮氣 (sccm)	TMGa (sccm)	TMAI (sccm)
u-GaN	1050	100	10000	10000	80	
HT-AlN	1050	100	25000	2000		100
LT-AlN	780	100	25000	2000		100
HT-AlN	1050	100	25000	2000		100
prebake	1050	100	25000			

2. 在氮化鋁(HLH-AlN)緩衝層上，再多成長一層氮化鋁鎵(AlGaN)緩衝層，成長時間為 20 分鐘，如圖 3-2-4 所示，其他參數如下。

u-GaN(120min)	u-GaN(120min)
	HT-AlGaN(20min)
HT-AlN(10min)	HT-AlN(10min)
LT-AlN(17min)	LT-AlN(17min)
HT-AlN(10min)	HT-AlN(10min)
R-plane sapphire	R-plane sapphire

圖 3-2-4 再多成長 20 分鐘的氮化鋁鎵

	溫度 (°C)	壓力 (torr)	氫氣 (sccm)	氮氣 (sccm)	TMGa (sccm)	TMAI (sccm)
u-GaN	1050	100	10000	10000	80	
HT-AlGaN	1050	100	22000	6000	20	100
HT-AIN	1050	100	25000	2000		100
LT-AIN	780	100	25000	2000		100
HT-AIN	1050	100	25000	2000		100
prebake	1050	100	25000			

3. 固定氮化鋁鎵(AlGaN)緩衝層厚度，改變氮化鋁(AIN)成長時間，去改變氮化鋁緩衝層(HLH-AIN)厚度，如圖 3-2-5 所示，其他參數如下。

u-GaN(120min)	u-GaN(120min)	u-GaN(120min)
HT-AlGaN(20min)	HT-AlGaN(20min)	HT-AlGaN(20min)
HT-AIN(10min)	HT-AIN(5min)	HT-AIN(2min)
LT-AIN(17min)	LT-AIN(7min)	LT-AIN(3min)
HT-AIN(10min)	HT-AIN(5min)	HT-AIN(2min)
R-plane sapphire	R-plane sapphire	R-plane sapphire

圖 3-2-5 固定氮化鋁鎵緩衝層厚度，改變氮化鋁緩衝層厚度

	溫度 (°C)	壓力 (torr)	氫氣 (sccm)	氮氣 (sccm)	TMGa (sccm)	TMAI (sccm)
u-GaN	1050	100	10000	10000	80	
HT-AlGaN	1050	100	22000	6000	20	100
HT-AIN	1050	100	25000	2000		100
LT-AIN	780	100	25000	2000		100
HT-AIN	1050	100	25000	2000		100
prebake	1050	100	25000			

4. 固定氮化鋁(HLH-AlN)緩衝層厚度，改變氮化鋁鎵(AlGaN)成長時間，去改變氮化鋁鎵(AlGaN)緩衝層厚度，如圖 3-2-6 所示，其他參數如下。

u-GaN(120min)	u-GaN(120min)	u-GaN(120min)
HT-AlGaN(30min)	HT-AlGaN(20min)	HT-AlGaN(10min)
HT-AlN(5min)	HT-AlN(5min)	HT-AlN(5min)
LT-AlN(7min)	LT-AlN(7min)	LT-AlN(7min)
HT-AlN(5min)	HT-AlN(5min)	HT-AlN(5min)
R-plane sapphire	R-plane sapphire	R-plane sapphire

圖 3-2-6 固定氮化鋁緩衝層厚度，改變氮化鋁鎵緩衝層厚度

	溫度 (°C)	壓力(torr)	氮氣 (sccm)	氮氣 (sccm)	TMGa (sccm)	TMAI (sccm)
u-GaN	1050	100	10000	10000	80	
HT-AlGaN	1050	100	22000	6000	20	100
HT-AlN	1050	100	25000	2000		100
LT-AlN	780	100	25000	2000		100
HT-AlN	1050	100	25000	2000		100
prebake	1050	100	25000			

5. 固定氮化鋁及氮化鋁鎵(AlGaN)緩衝層(HLH-AlN)厚度，去改變氮化鋁鎵(AlGaN)之鋁(Al)含量，改變的方法為以圖 3-2-7 的結構，固定 TMAI 流量在 100 sccm，改變將 TMGa 流量由 20 sccm 變為 40 sccm。



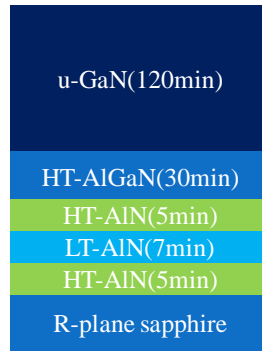
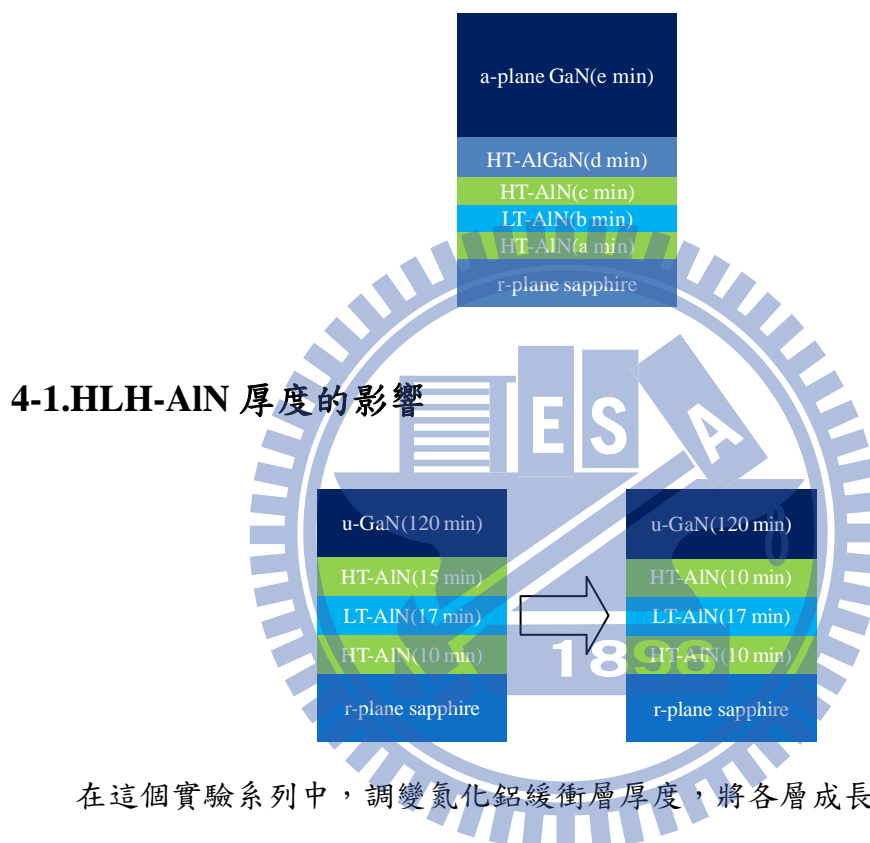


圖 3-2-7 改變 Al 含量的緩衝層結構

	溫度 (°C)	壓力(torr)	氮氣 (sccm)	氨氣 (sccm)	TMGa (sccm)	TMAI (sccm)
u-GaN	1050	100	10000	10000	80	
HT-AlGaN	1050	100	22000	6000	20→40	100
HT-AlN	1050	100	25000	2000		100
LT-AlN	780	100	25000	2000		100
HT-AlN	1050	100	25000	2000		100
prebake	1050	100	25000			

## CH4.分析討論

為了方便起見，如下圖的結構，我們將以 a\b\c\d\e 表示它各層的成長時間。每個樣品都做了 SEM、AFM、XRD 量測，藉著相互比較來得到不同結構下的影響。



在這個實驗系列中，調變氮化鋁緩衝層厚度，將各層成長時間由 10\17\15\0\120 改變成 10\17\10\0\120，藉此了解多層氮化鋁緩衝層會對接續成長的氮化鎵有何影響。

由圖 4-1-1 可以看出在緩衝層厚度如 recipe 所設定的，緩衝層厚度變薄了 20 nm 左右，但是在此倍率下，儀器已接近極限，這個誤差值將會存在，另外，試片本身會有均勻性的問題，所以在不同位置，厚度會有不同，甚至於相同位置相同 recipe 下，也會出現不同厚度的情形。

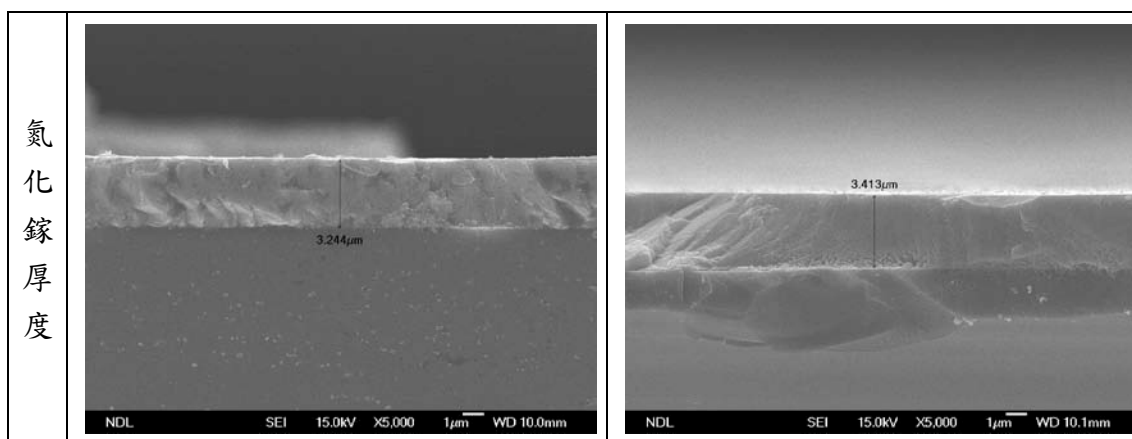
由圖 4-1-2 得到，氮化鋁緩衝層厚度較厚的，氮化鎵表面 pit 密度約  $5.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ，而氮化鋁緩衝層厚度較薄的，氮化鎵表面 pit 密度約  $2.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ，而且

pit 平均而言較大，氮化鋁緩衝層在這個厚度變化範圍下，氮化鋁緩衝層變薄時，pit 數會變多，表面形貌較差。有可能是成長 HLH-AIN 緩衝層時，表面形貌的好壞直接反應在氮化鎵表面，所以代表著 AIN 成長較短的時間，表面形貌較糟糕。

由圖 4-1-3 得到，氮化鋁緩衝層較厚的，氮化鎵表面粗糙度為 4.004 nm，而氮化鋁緩衝層較薄的，氮化鎵表面粗糙度為 4.586 nm，氮化鋁緩衝層在這個厚度變化範圍下，氮化鋁變薄時，表面平整度會較差，得到和 SEM 的結果一樣，不管是在微米尺度或奈米尺度下，表面況狀都變的較糟糕。

圖 4-1-4 顯示的是 a-plane GaN 的搖擺曲線(roking curve)，延 GaN 的 c 方向量測，氮化鋁緩衝層較厚的，x-ray rocking curve(XRC)的半高寬約 775.7 arcsec，而氮化鋁緩衝層較薄的，XRC 的半高寬約 729.5 arcsec，而半高寬的大小意味著晶體品質的好壞，越小代表著點、線、面缺陷越低，得到氮化鋁緩衝層在這個厚度變化範圍下，氮化鋁變薄時，晶體品質變好，對於氮化鋁緩衝層而言，較薄會導致氮化鎵和氮化鋁之間的應力較小，使得晶體品質變好，且 HLH-AIN 成長完成時的表面可能較差，造成再成長氮化鎵時缺陷彎曲的效果較差，所以此時 XRC 的半高寬較小，變厚使得氮化鋁類似 bulk 的成長，而氮化鎵也是 bulk 的成長，所以造成兩者間的應力變大，需從各種缺陷去釋放應力，因此半高寬變大。

從這個系列的實驗中，我們可以了解當緩衝層中的 AIN 變薄時，表面的 pits 會變多，且表面粗糙度也變差了，晶體品質卻變好了。所以整體來說，AIN 變薄對成長 GaN 優缺點都有，需要在晶體品質和表面形貌中選擇。



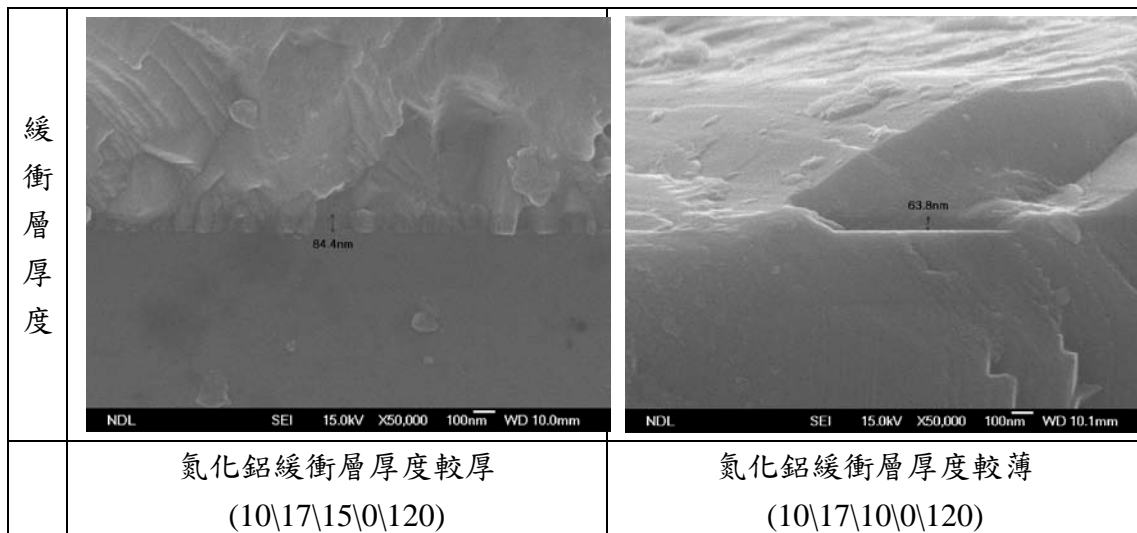
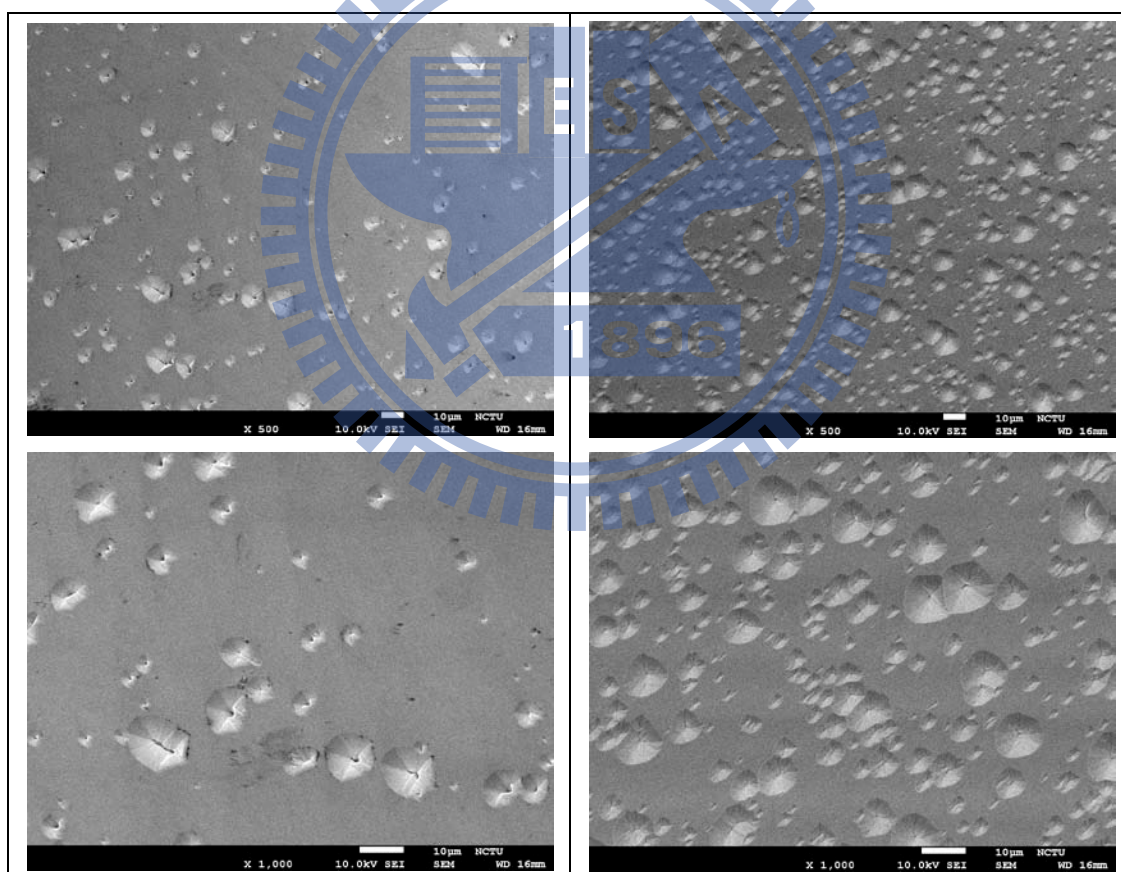


圖 4-1-1 比較氮化鋁緩衝層厚度不同下的 cross section SEM



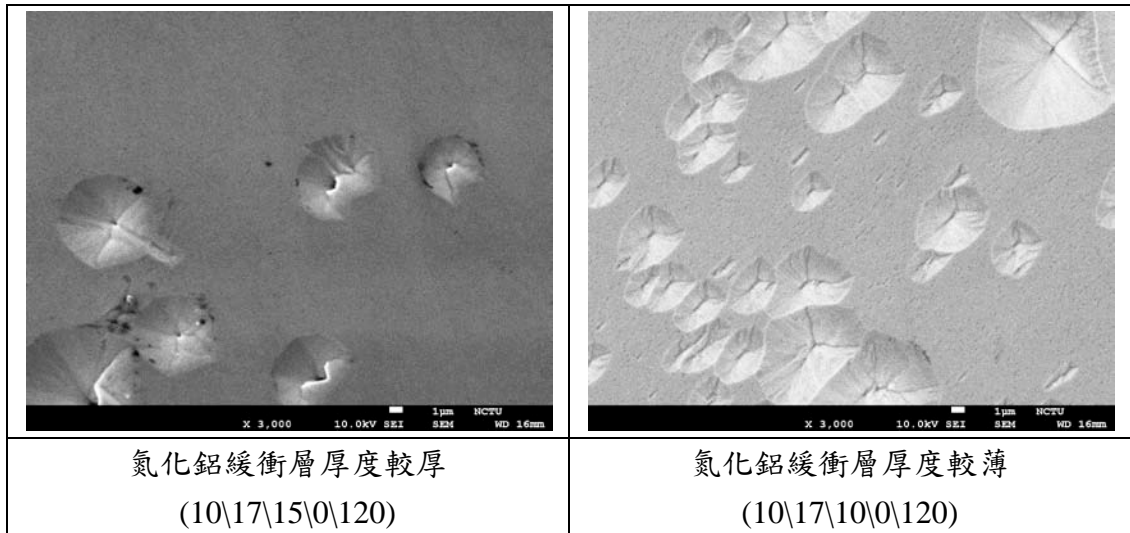


圖 4-1-2 比較氮化鋁緩衝層厚度不同下的 plane-view SEM

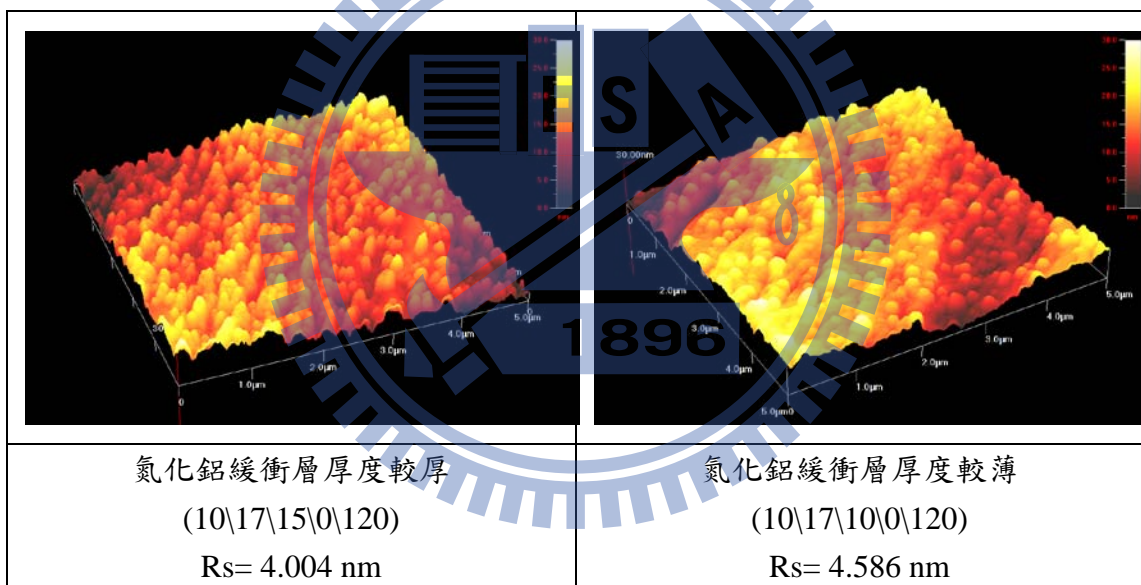


圖 4-1-3 比較氮化鋁緩衝層厚度不同下的 AFM

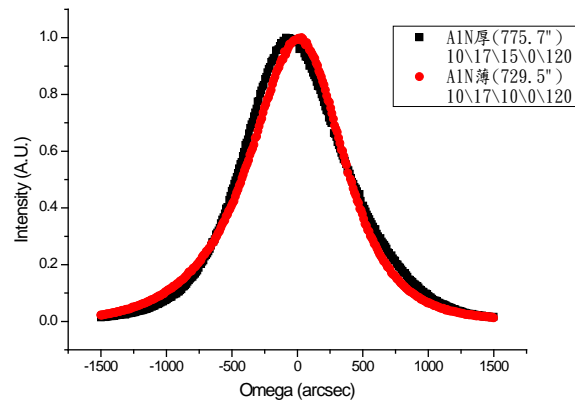
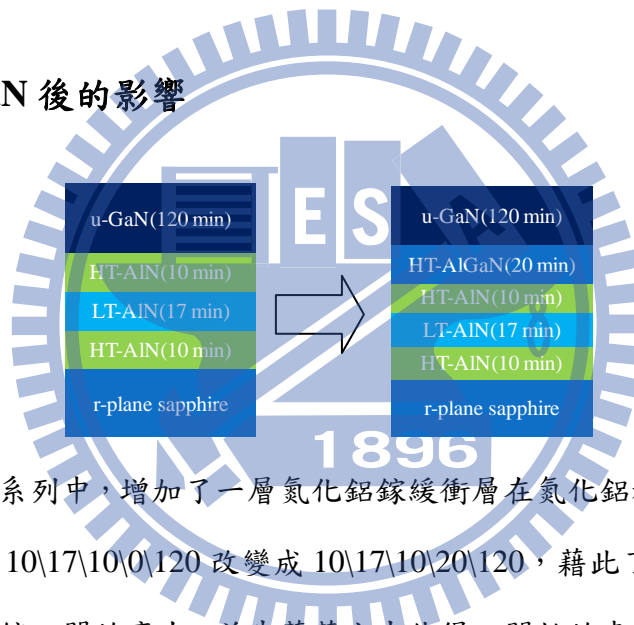


圖 4-1-4 比較氮化鋁緩衝層厚度不同下的 XRC

#### 4-2. 加上 AlGaIn 後的影響



在這個實驗系列中，增加了一層氮化鋁鎵緩衝層在氮化鋁和氮化鎵中間，將各層成長時間由 10\17\10\0\120 改變成 10\17\10\20\120，藉此了解此層是否能減少氮化鋁和氮化鎵之間的應力，並先藉著它去使得一開始的表面平整度較好，使得接續成長氮化鎵的平整度較好。

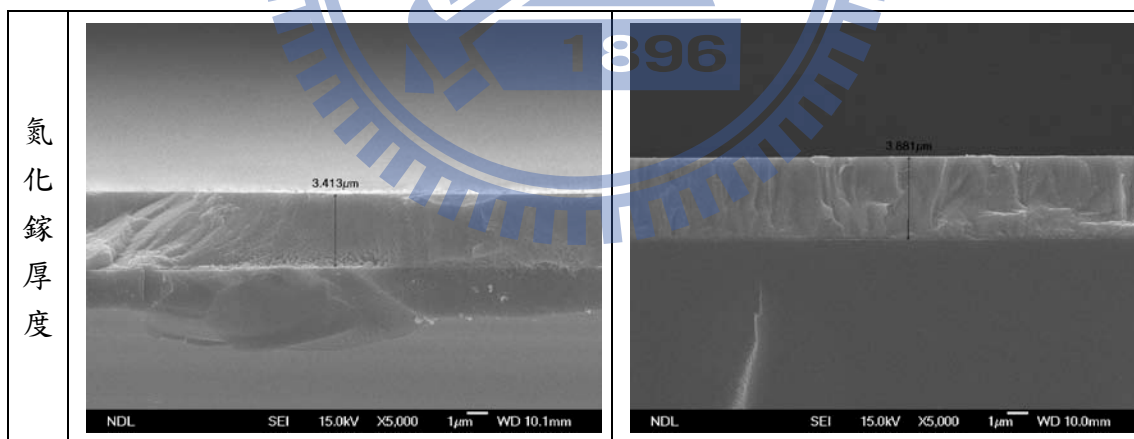
由圖 4-2-1 得到，多成長的這層氮化鋁鎵緩衝層厚度約 15 nm，由圖 4-2-2 得到，緩衝層為只有 HLH-AlN 時，氮化鎵 pits 密度約  $2.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ；而加上氮化鋁鎵緩衝層後，氮化鎵 pits 密度約  $4.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。有可能是多成長氮化鋁鎵的關係，因為 HLH-AlN 有一層在低溫成長，使得長完 HLH-AlN 時表面狀況較差，所以有可能多了這層高溫成長的氮化鋁鎵後的表面形貌較佳，使得接續成長的氮化鎵 pit 密度較低。

圖 4-2-3 顯示緩衝層為只有 HLH-AlN 時，氮化鎵表面粗糙度為 4.586 nm；

而加上氮化鋁鎵緩衝層後，氮化鎵表面粗糙度為 3.943 nm。表面平整度會較差，得到和 plane-view 的結果一樣，但是卻沒有類似 plane-view 一樣，很明顯的改善許多。

圖 4-2-4 顯示緩衝層為只有 HLH-AIN 時，XRC 的半高寬約 729.5 arcsec，而加上氮化鋁鎵緩衝層後，XRC 的半高寬約 628.5 arcsec，差距接近 100 arcsec，意味著加上這層後，晶體品質變好，猜測可能如原本想像的，加上這層後，AlGaIn 做為 HLH-AIN 和 GaN 之間的緩衝，並不會因為 AlN 和 GaN 之間在 c 方向和 m 方向的 4 % 和 2.5 % 晶格常數不匹配，而又產生出來許多缺陷，並且使 GaN 受到的壓應力稍微下降。

從這個系列的實驗中，探討 AlGaIn 在緩衝層裡有何作用，當緩衝層加上 AlGaIn 時，表面的 pits 變少，且表面粗糙度也變好了，晶體品質變好了，所以對表面形貌和晶體品質而言都變好了。加上 AlGaIn 後，能做為 AlN 和 GaN 之間的緩衝，使它們之間應力變小，又因為在成長 AlN 後再成長 AlGaIn，會使一開始的緩衝層較平整以致於接下來成長的氮化鎵表面粗糙度較好且 pits 較少。



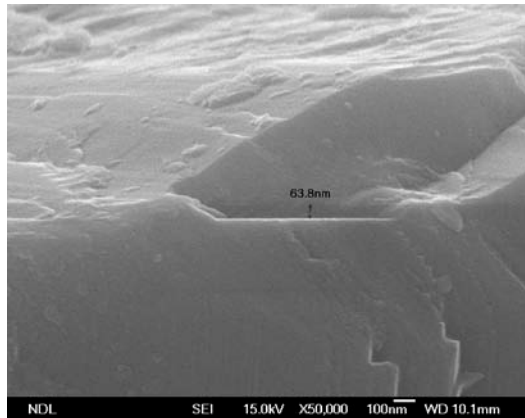
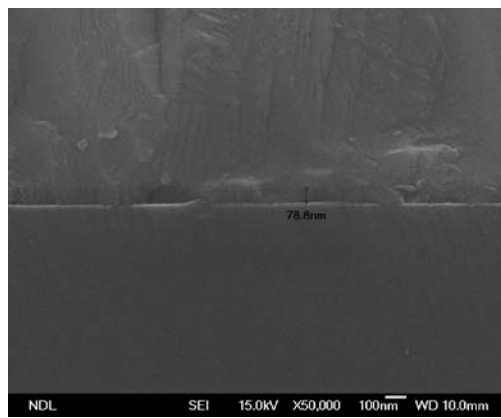
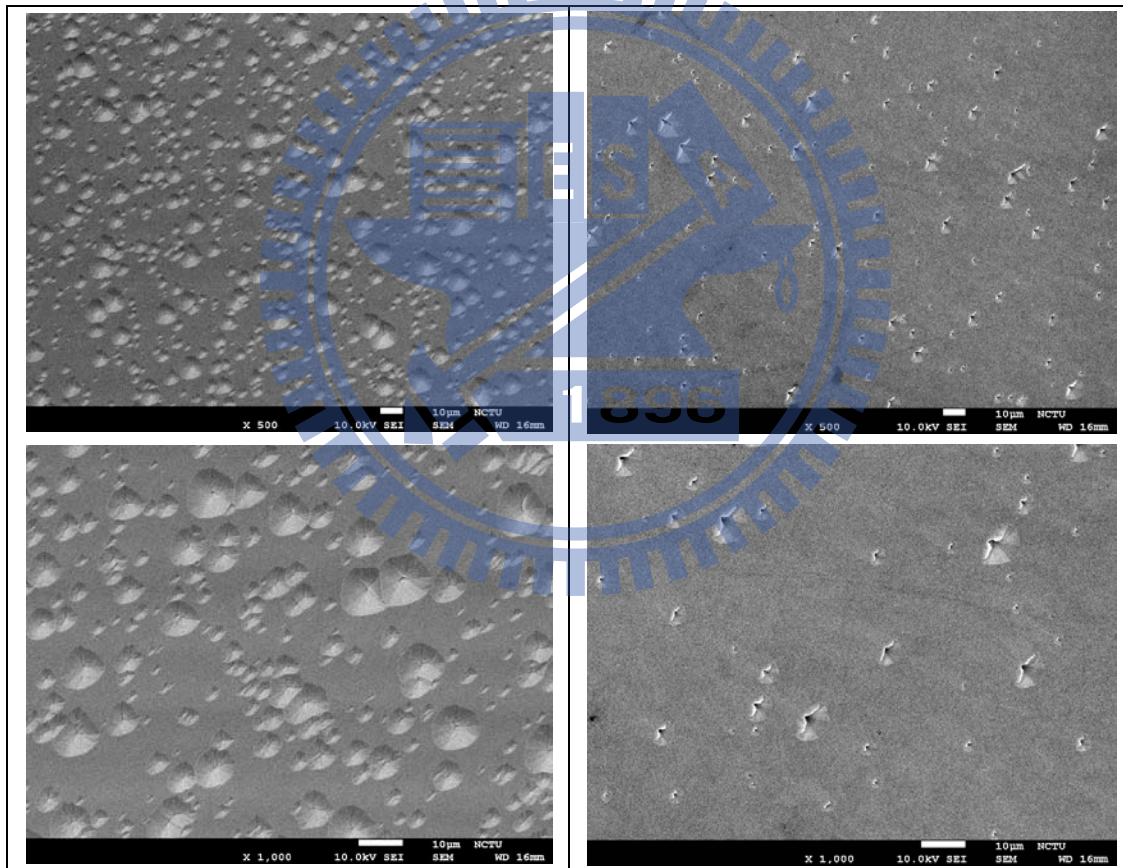
緩衝層厚度		
	無氮化鋁鎳緩衝層 (10\17\10\0\120)	有氮化鋁鎳緩衝層 (10\17\10\20\120)

圖 4-2-1 比較有無氮化鋁鎳緩衝層的 cross section SEM





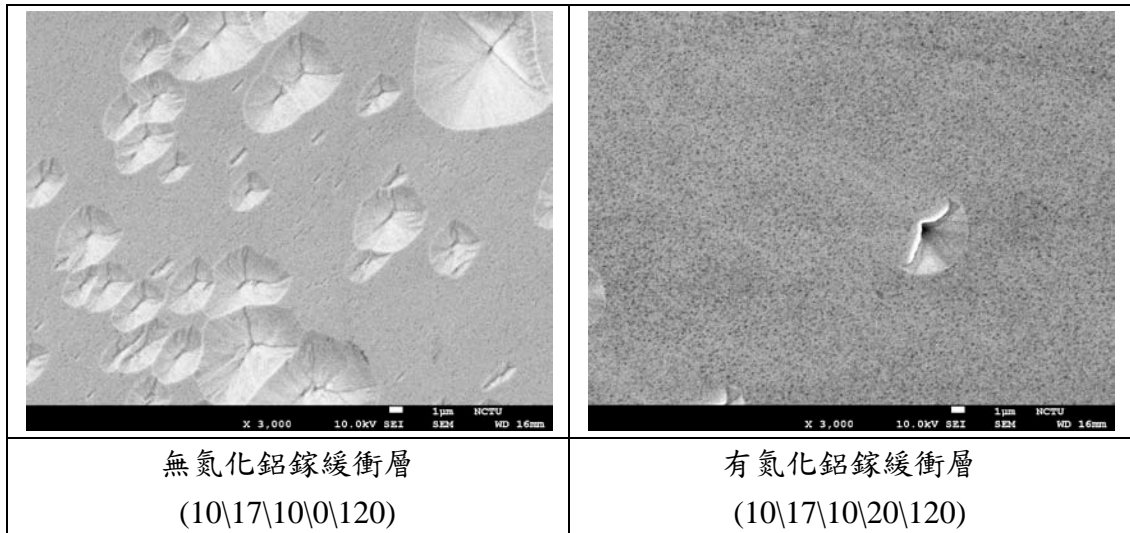


圖 4-2-2 比較有無氮化鋁鎵緩衝層的 plane-view SEM

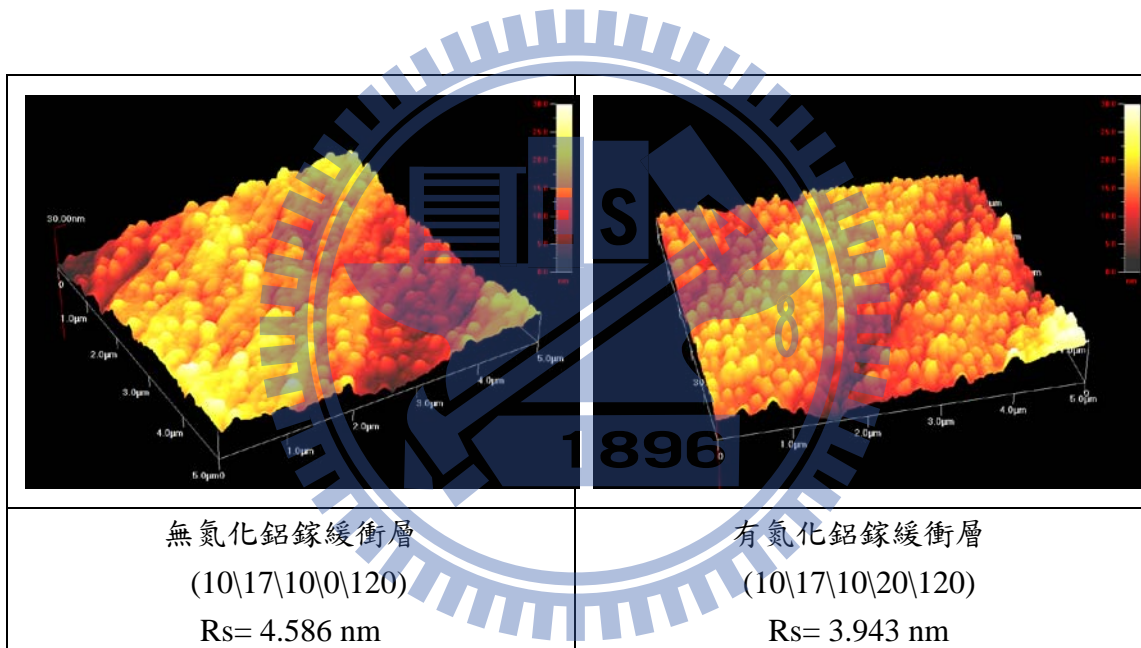


圖 4-2-3 比較有無氮化鋁鎵緩衝層的 AFM

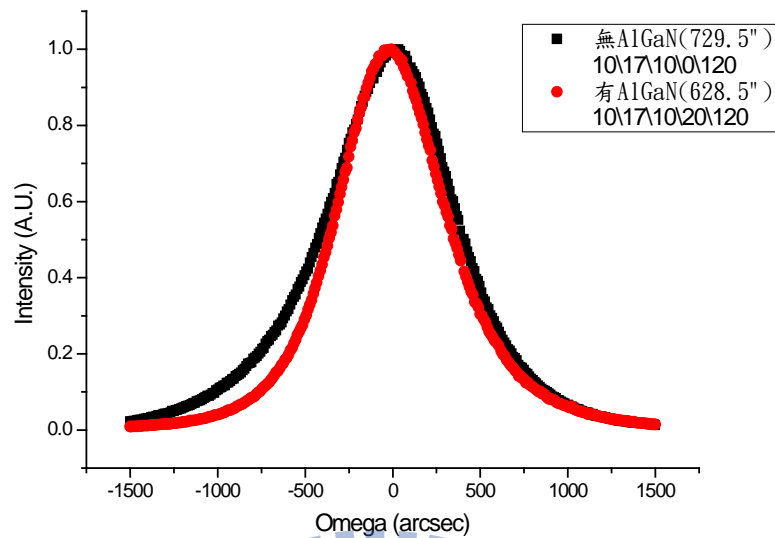
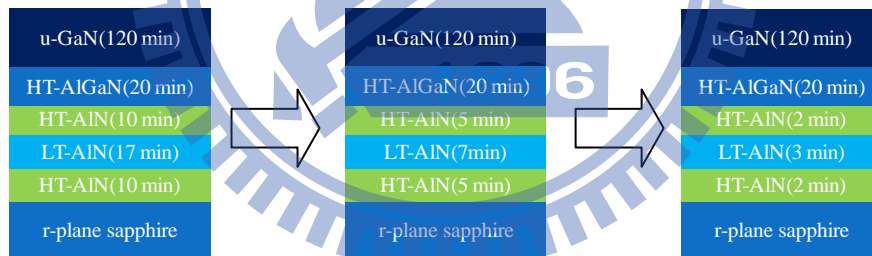


圖 4-2-4 比較有無氮化鋁鎵緩衝層的 XRC

### 4-3. 加上 AlGaIn 後 HLH-AIN 厚度的影響



在這個實驗系列中，在都有加上氮化鋁鎵的緩衝層中，調變了氮化鋁的厚度，由 10\17\10\20\120 改變成 5\7\5\20\120 再改變成 2\3\2\20\120，藉此了解是否和無氮化鋁鎵會有相同的情形，來了解加上氮化鋁鎵是否較具有優勢，並藉此找到 HLH-AIN 最佳化的厚度。

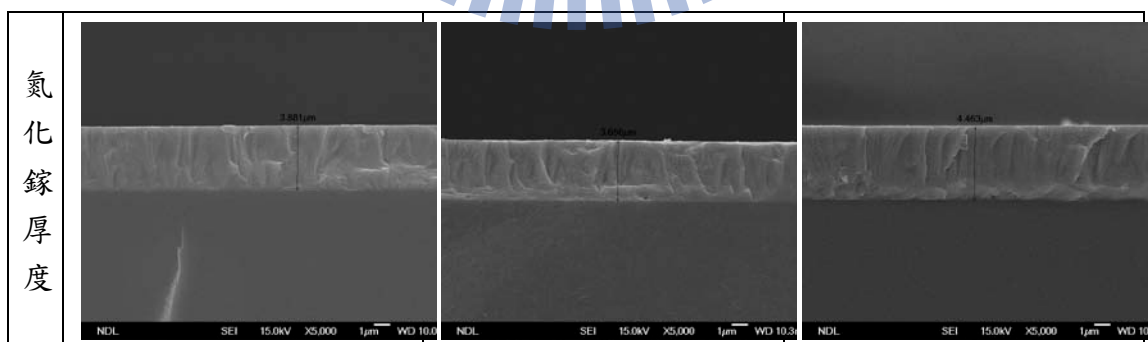
由圖 4-3-1 得到，緩衝層厚度由 78.8 nm 改變成 39.6 nm，再改變成 20~30 nm 左右，倍率已放大至 90000 倍，仍未能看清楚，主要原因是因為底下的基板不導電，但也不能鍍太厚的金薄膜，否則也分不清楚緩衝層和氮化鎵的界面。

由圖 4-3-2 得到，氮化鋁緩衝層厚度較厚的，氮化鎵表面 pit 密度約  $4.4 \times 10^5$

cm<sup>-2</sup>，氮化鋁緩衝層厚度介於兩者中間的，氮化鎵 pits 密度約  $6 \times 10^4$  cm<sup>-2</sup>，而氮化鋁緩衝層厚度較薄的，氮化鎵表面 pit 密度約  $1.7 \times 10^5$  cm<sup>-2</sup>，由圖 4-3-3 得到，氮化鋁緩衝層較厚的，氮化鎵表面粗糙度為 3.943 nm，氮化鋁緩衝層厚度介於兩者中間的，氮化鎵表面粗糙度為 0.962 nm，而氮化鋁緩衝層較薄的，氮化鎵表面粗糙度為 4.586 nm。從這兩張圖發現在加上 AlGaIn 後，當 HLH-AlN 變薄時，不管是表面粗糙度或是表面形貌皆是一開始變好一個層級又變回原來的狀況。

圖 4-3-4 顯示氮化鋁緩衝層較厚的，XRC 的半高寬約 638.5 arcsec，氮化鋁緩衝層厚度介於兩者中間的，XRC 的半高寬約 604.5 arcsec，而氮化鋁緩衝層較薄的，XRC 的半高寬約 552.6 arcsec，得到在有 AlGaIn 時，HLH-AlN 越薄晶體品質越好，如同沒有加上 AlGaIn 時，都是越薄晶體品質越好，再加上 AlGaIn 又可以緩衝 HLH-AlN 和 GaN 之間的應力，所以效果更加明顯，而且又有文獻[24]以 AlN、GaN、AlGaIn 這三種單層的緩衝層成長 a-plane GaN，以 AlGaIn 緩衝層會有最好的 XRC 的半高寬，所以就算由 AlGaIn 占緩衝層中較大的比例也會有不錯的效果。

從這個系列的實驗中，了解加上 AlGaIn 後，AlN 厚度的影響和無加上 AlGaIn 有些不同，表面狀況以 HLH-AlN 厚度介於中間的最好，但晶體品質卻以厚度最薄的最好，加上 AlGaIn 有改善一點 HLH-AlN 厚度不能太薄的限制。



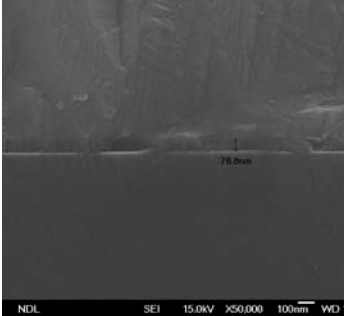
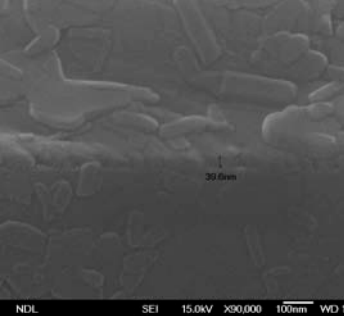
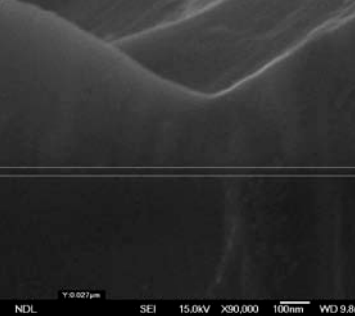
緩衝層厚度			
	氮化鋁緩衝層厚度較厚 (10\17\10\20\120)	氮化鋁緩衝層厚度介於 中間(5\7\5\20\120)	氮化鋁緩衝層厚度較薄 (2\3\2\20\120)

圖 4-3-1 加上氮化鋁鍍後，氮化鋁緩衝層厚度不同下的 cross section SEM

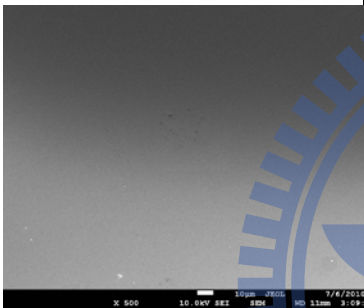

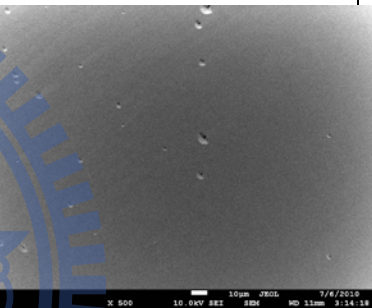
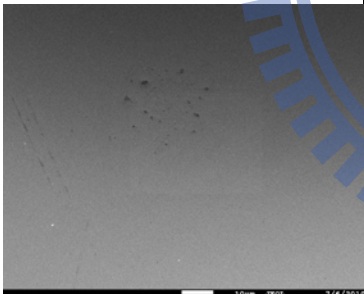

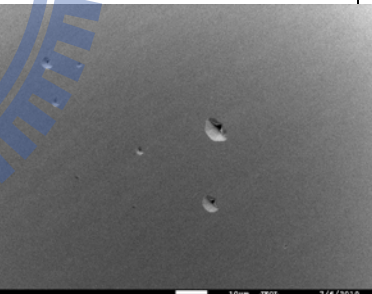
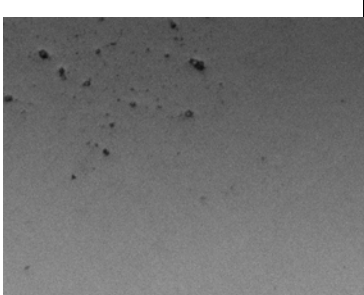
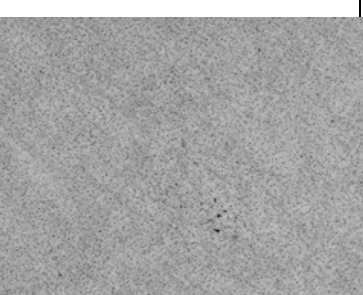
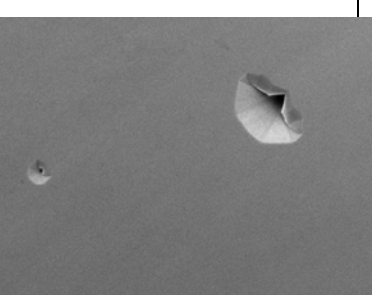
		
		
		
氮化鋁緩衝層厚度較厚 (10\17\10\20\120)	氮化鋁緩衝層厚度介於 中間(5\7\5\20\120)	氮化鋁緩衝層厚度較薄 (2\3\2\20\120)

圖 4-3-2 加上氮化鋁鍍後，氮化鋁緩衝層厚度不同下的 plane-view SEM

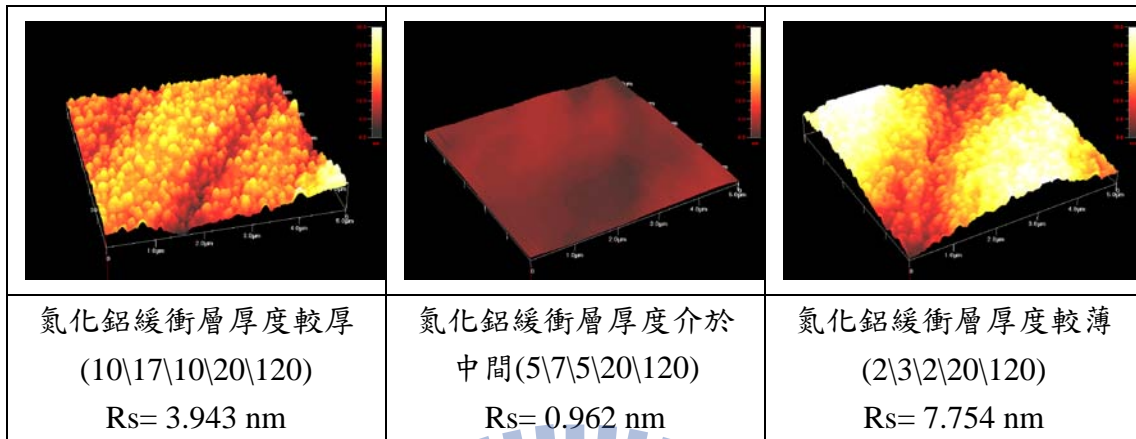


圖 4-3-3 加上氮化鋁鍍後，氮化鋁緩衝層厚度不同下的 AFM

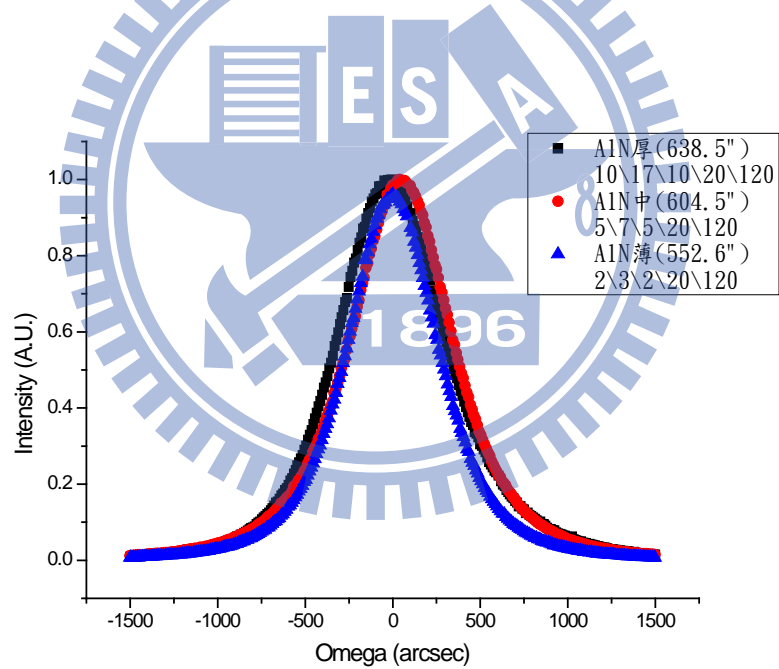
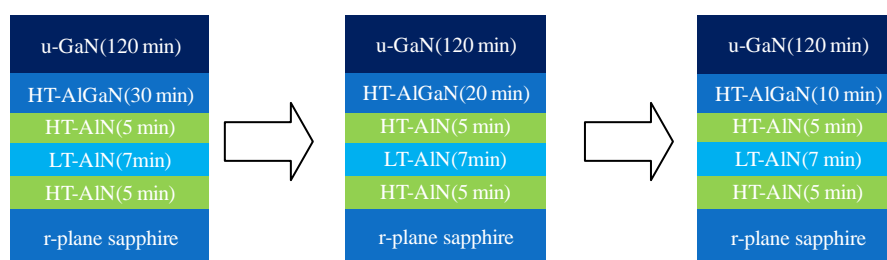


圖 4-3-4 加上氮化鋁鍍後，氮化鋁緩衝層厚度不同下的 XRC

#### 4-4. AlGaN 厚度的影響



由上個實驗得到了 HLH-AlN 最佳化的厚度後，再來找尋 AlGaN 最佳化的厚度，並在這最佳化的過程中，了解 AlGaN 在這緩衝層裡作用的機制，而這最佳化的過程是改變 AlGaN 的厚度，由 5\7\5\30\120 改變成 5\7\5\20\120 再改變成 5\7\5\10\120。

圖 4-4-1 顯示厚度比較的剖面圖，圖 4-4-2，氮化鋁鎵緩衝層厚度較厚的，氮化鎵表面 pit 密度約  $1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ，氮化鋁鎵緩衝層厚度介於兩者中間的，氮化鎵 pits 密度約  $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ，而氮化鋁鎵緩衝層厚度較薄的，氮化鎵表面 pit 密度約  $1.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ，由圖 4-3-3 得到，氮化鋁鎵緩衝層較厚的，氮化鎵表面粗糙度為 3.36 nm，氮化鋁鎵緩衝層厚度介於兩者中間的，氮化鎵表面粗糙度為 0.962 nm，而氮化鋁鎵緩衝層較薄的，氮化鎵表面粗糙度為 3.67 nm，圖 4-3-4 顯示氮化鋁鎵緩衝層較厚的，XRC 的半高寬約 616.9 arcsec，氮化鋁鎵緩衝層厚度介於兩者中間的，XRC 的半高寬約 604.5 arcsec，而氮化鋁鎵緩衝層較薄的，XRC 的半高寬約 667.4 arcsec，晶體品質或是表面形貌都是以成長 20 分鐘的 AlGaN 最好，而 10 分鐘和 30 分鐘是差不多的，因為 AlGaN 是做為 HLH-AlN 和 GaN 間的緩衝，所以當變得太厚或太薄都沒有緩衝的效果。

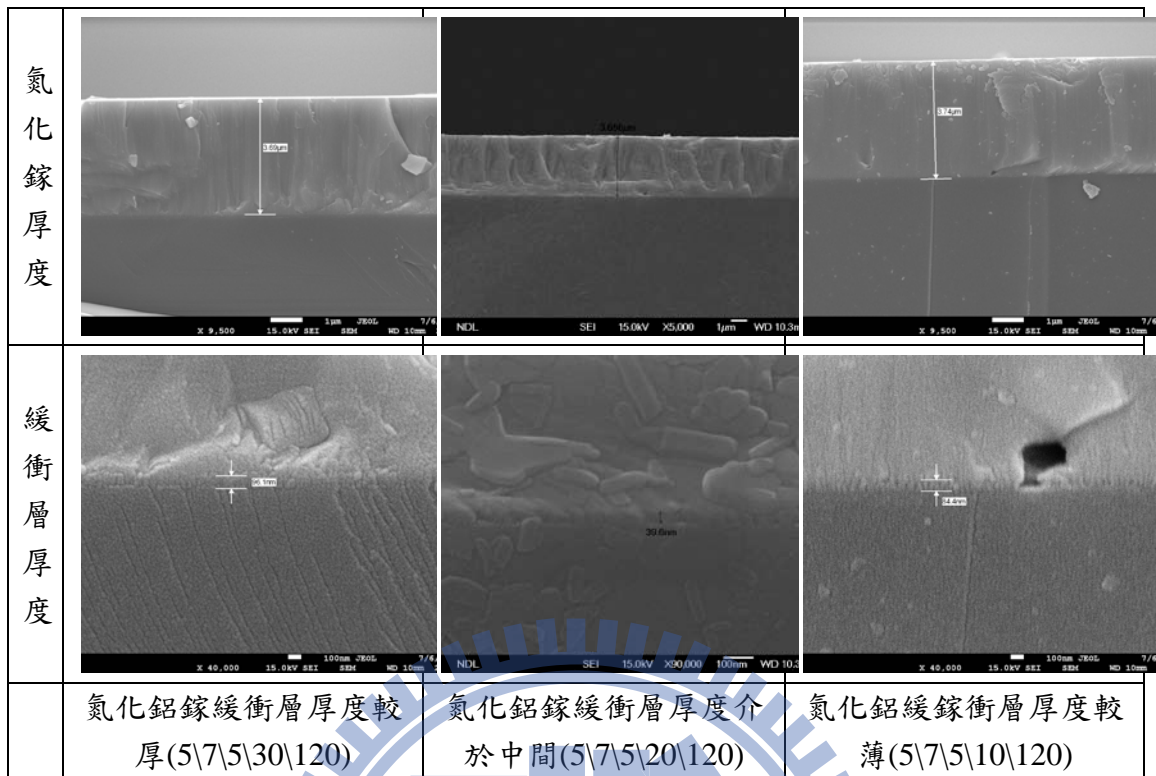
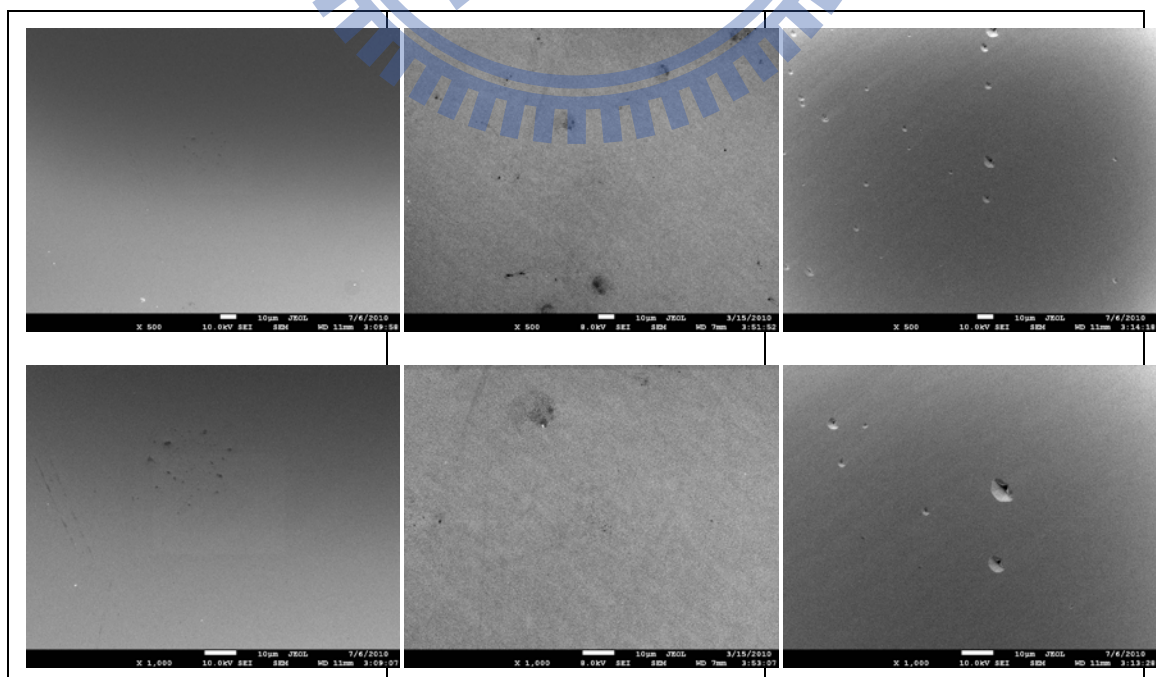


圖 4-4-1 氮化鋁緩衝層厚度不同下的 cross section

SEM



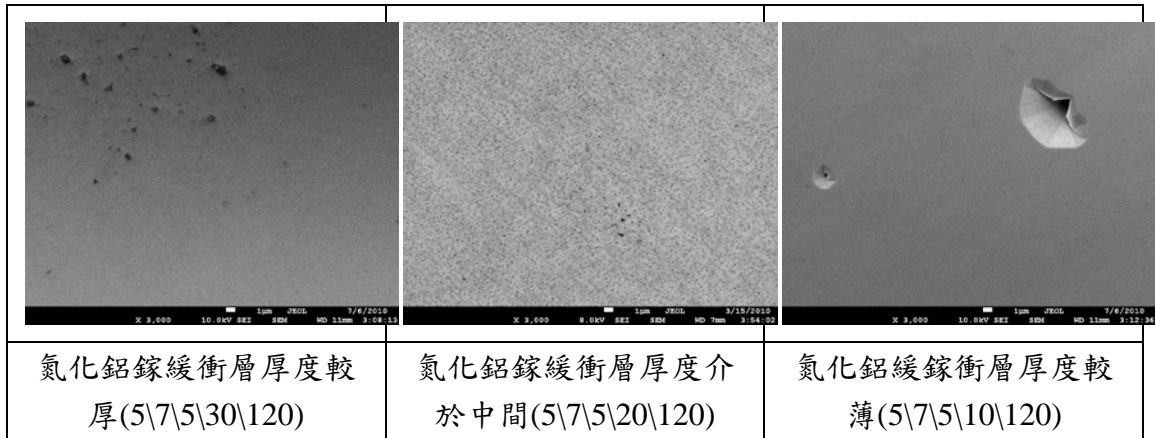


圖 4-4-2 氮化鋁鎵緩衝層厚度不同下的 plane-view SEM

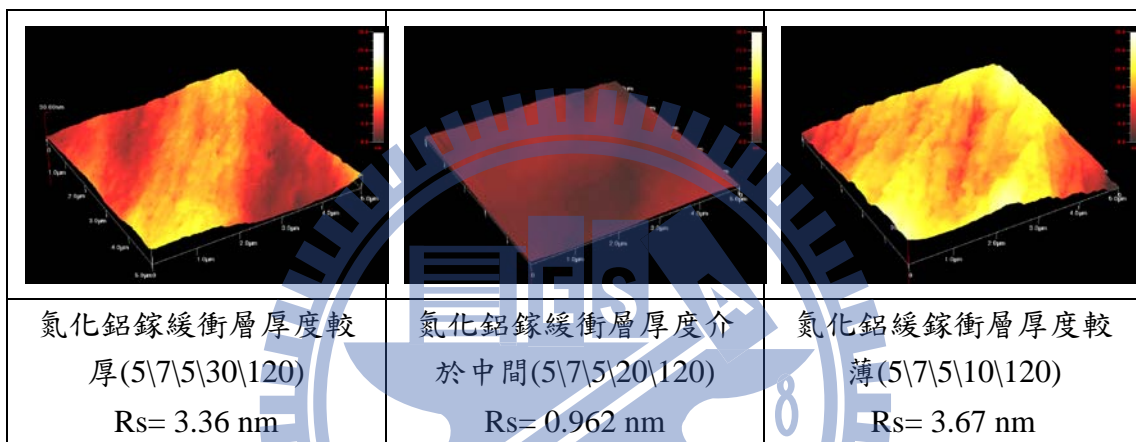


圖 4-4-3 氮化鋁鎵緩衝層厚度不同下的 AFM

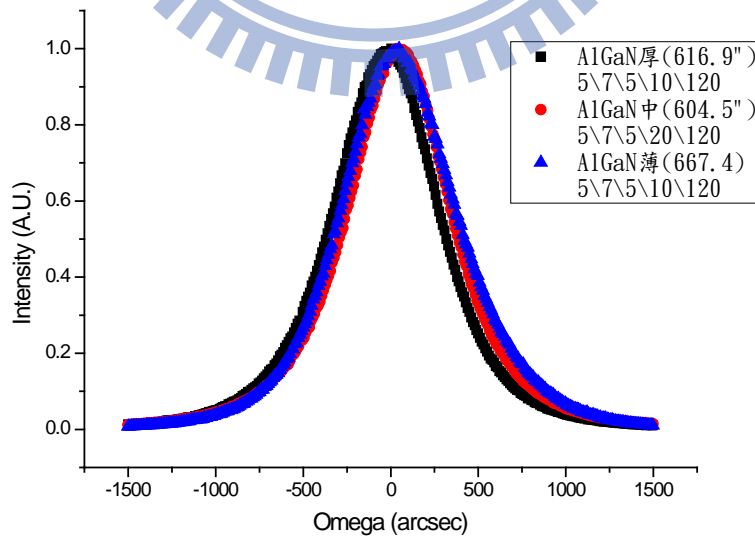
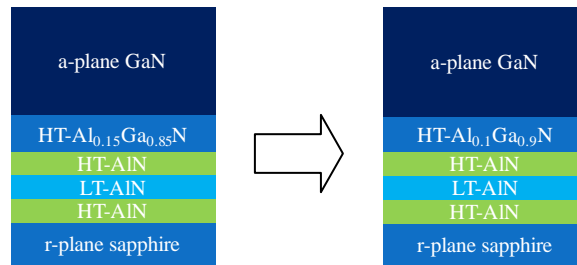


圖 4-4-4 氮化鋁鎵緩衝層厚度不同下的 XRC



## 4-5. AlGaN 的 Al 含量的影響



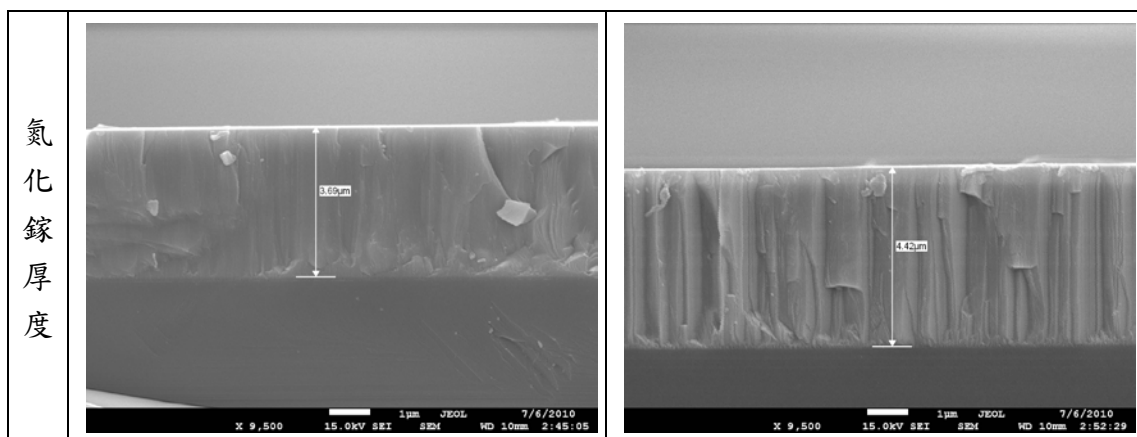
在這個實驗系列中，藉著改變 AlGaN 中 Al 的含量，做最佳化的參數，而是以 5\7\5\30\120 這個成長時間下的結構去做的實驗。

圖 4-5-1 顯示厚度的比較，而成長時間是一樣的，所以幾乎沒什麼差別，圖 4-5-2 顯示，氮化鋁鎵緩衝層鋁含量較高的，氮化鎵表面 pit 密度約  $1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ，而氮化鋁鎵緩衝層鋁含量較低的，氮化鎵表面 pit 密度約  $4.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。

由圖 4-5-3 得到，氮化鋁鎵緩衝層鋁含量較高的，氮化鎵表面粗糙度為 3.36 nm，而氮化鋁鎵緩衝層鋁含量較低的，氮化鎵表面粗糙度為 6.58 nm。

圖 4-5-4 顯示氮化鋁鎵緩衝層鋁含量較高的，XRC 的半高寬約 616.9 arcsec，而氮化鋁鎵緩衝層鋁含量較低的，XRC 的半高寬約 667.4 arcsec。

從這幾個結果發現，當鋁含量下降時，各種結果都變差了，原因可能是當鋁含量下降時，晶格常數變的越接近氮化鎵，而這層氮化鋁鎵是想做為氮化鎵和氮化鋁的緩衝，所以猜測鎵鋁含量越接近各半應該會有較好的效果。



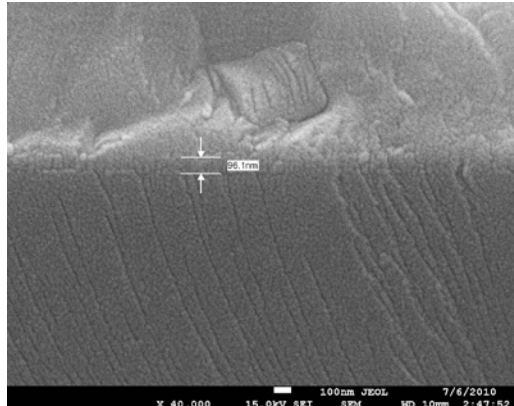
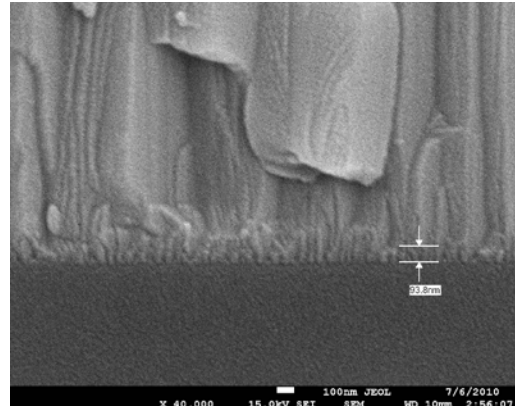
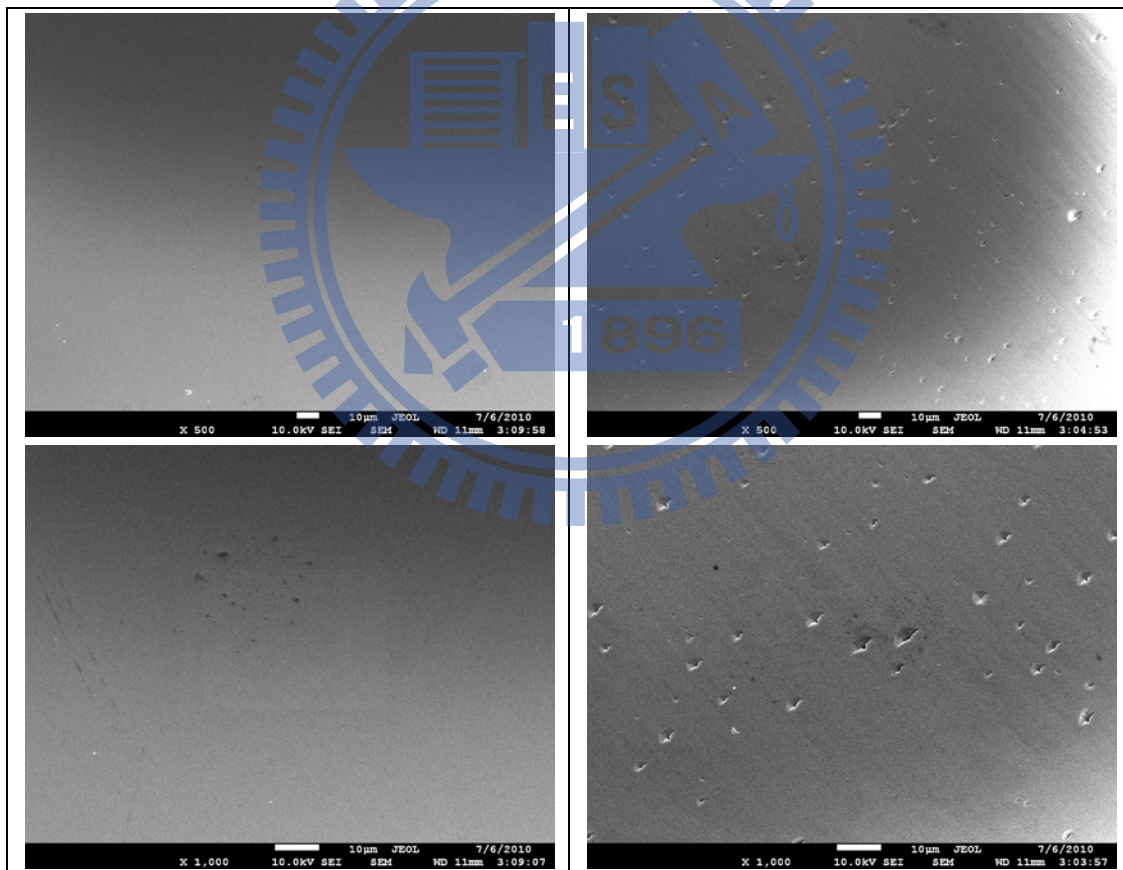
緩衝層厚度		
	氮化鋁鎳緩衝層之鋁含量多 (5\7\5\30\120)	氮化鋁鎳緩衝層之鋁含量少 (5\7\5\30\120)

圖 4-5-1 氮化鋁鎳緩衝層之鋁含量不同下的 cross section SEM



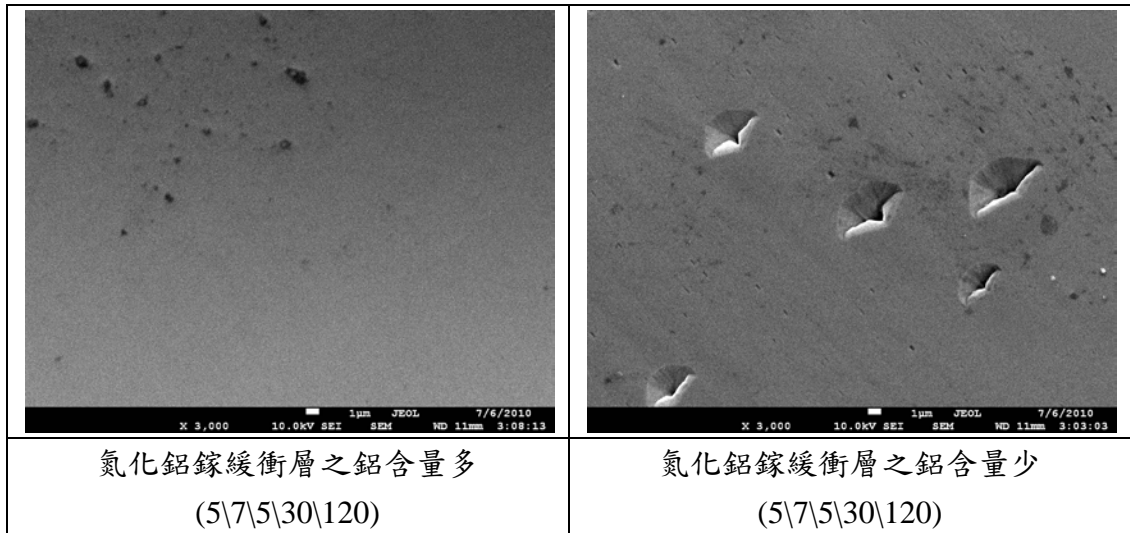


圖 4-5-2 氮化鋁鎳緩衝層之鋁含量不同下的 plane-view SEM

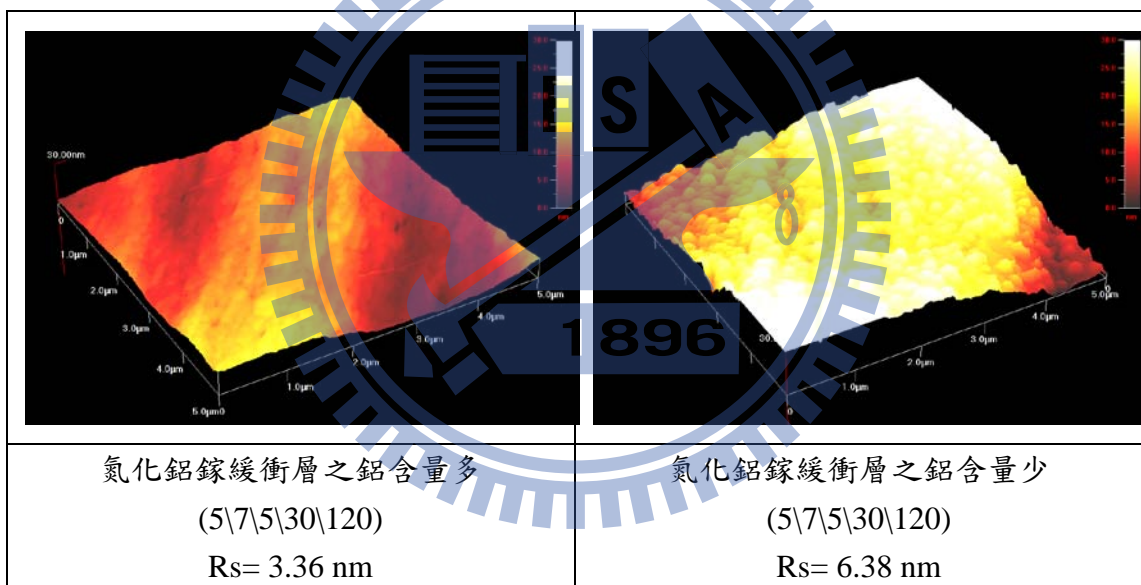


圖 4-5-3 氮化鋁鎳緩衝層之鋁含量不同下的 AFM

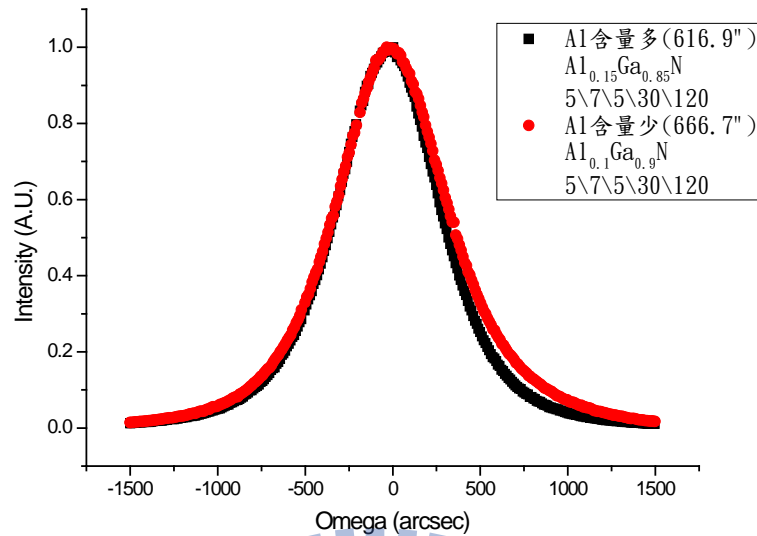


圖 4-5-4 氮化鋁鎵緩衝層之鋁含量不同下的 XRD

## CH5. 結論

本實驗利用了多層氮化鋁加上氮化鋁鎵的緩衝層，接著調變各層厚度和不同鋁含量的氮化鋁，以達到最佳化的結果，最後非極性氮化鎵晶體品質可以達到  $552.6^\circ$ ，而表面粗糙度可以達到  $0.96 \text{ nm}$ 。

只有多層氮化鋁緩衝層時，緩衝層厚度變薄下，表面狀況變糟，晶體品質變好，可能是氮化鋁變薄時，緩衝層一開始較粗糙而反應在氮化鎵上，且應力變小使晶體品質改善。

加上氮化鋁鎵後，晶格常數介於氮化鎵和氮化鋁之間，可以有效減少之間應力，而且多成長這層使得在成長氮化鎵前表面形貌較好。在加上氮化鋁鎵後的多層緩衝層結構下，各層較適合的成長時間以  $5\7\5\20$  分鐘搭配 15% 鋁含量的氮化鎵會有最好的效果。

改善晶體品質的方法很多種，各類的圖形化結構都能有效降低缺陷密度使晶體品質改善，而這樣的結構大部份製作的過程都很複雜，需要經過多道製程步驟，

且需成長較厚才能接平，而使用各種多層結構的方法改善晶體品質，雖然改善的程度無圖形化結構大，但也不失為一種選擇。

## 參考文獻

- [1] E.F. Schubert, *Lighting-Emitting Diodes*, 2nd, Cambridge
- [2] *Compound Semiconductor* **13**, 21(2007)
- [3] M. Feneberg, *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER* **19**, 403201(2007)
- [4] P. Waltereit, *Nature* **406**, 865(2000)
- [5] M. D. Craven, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **81**, 15(2002)
- [6] Y. J. Sun, *PHYSICAL REVIEW B* **67**, 041306(2003)
- [7] M. Imura, *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, 7418(2005)
- [8] X. Ni, *Journal of Crystal Growth* **290**, 166(2006)
- [9] A. Chakraborty, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **89**, 041903(2006)
- [10] D. Iida, *physica status solidi (c)* **5**, 1575 (2008)
- [11] D. Iida, *Journal of Crystal Growth* **311**, 2887(2006)
- [12] L. Liu, *Materials Science and Engineering R* **37**, 61(2002)
- [13] T. Paskova, *Journal of Crystal Growth* **281**, 55(2005)
- [14] M. D. Craven, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **81**, 15(2002)
- [15] C. Roder, *physica status solidi (a)* **203**, 1672(2006)
- [16] 郭正煌，國立成功大學，博士論文，民國 93 年
- [17] 武良文，國立成功大學，博士論文，民國 93 年
- [18] 許育賓，國立成功大學，博士論文，民國 95 年

- [19] H. Amano, Thin Solid Films **163**, 415(1988)
- [20] K. Hiromatsu, Journal of Crystal Growth **115**, 628(1991)
- [21] H. Amano, APPLIED PHYSICS LETTERS **48**, 353(1986)
- [22] S. Nakamura, Japanese Journal of Applied Physic **30**, L1705(1991)
- [23] M.S. Yi, APPLIED PHYSICS LETTERS **75**, 2187 (1999)
- [24] J.N. DAI, Journal of ELECTRONIC MATERIALS **38**, 1938(2009)
- [25] J. BlaÈsing, APPLIED PHYSICS LETTERS **81**, 7(2002)
- [26] K. L. Lin, APPLIED PHYSICS LETTERS **91**, 222111(2007)

