

國立交通大學

電子物理系所

碩士論文

氮化鎵基板經化學機械研磨後損害層

觀察與去除之研究

The Observation and Removal of Damage layer

in GaN substrates after CMP

研究生：陳奎佑

指導教授：李威儀博士

中華民國九十九年七月

氮化鎵基板經化學機械研磨後損害層
觀察與去除之研究

The Observation and Removal of Damages layer
in GaN substrates after CMP

研 究 生：陳奎佑

Student : Kuei-You Chen

指導教授：李威儀 博士

Advisor : Dr. Wei-I Lee

國立交通大學

電子物理系所

碩士論文

A Thesis

Submitted to department of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirement

For the Degree of Master of Physics

In

Electrophysics

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

氮化鎵基板經化學機械研磨後損害層 觀察與去除之研究

研究生：陳奎佑

指導教授：李威儀 博士

國立交通大學

電子物理系所



本論文主要目的是氮化鎵基板表面粗糙度與表面下損害層之研究，期望能夠取得可供再成長之氮化鎵基板。機械研磨製程利用 AFM 表面粗糙度探討取得理想參數，使得表面粗糙度能夠小於 1nm。此外損害層探討發現可以利用 PL 的 NBE 強度與 P/Y 值的比例去觀察之，亦可利用 CL 的俯視圖與側視圖去觀察有無損害層，並且利用 TEM 影像去再次證明 PL 與 CL 的現象；利用 ICP 可以有效去除機械研磨造成的損害層，而細微化學機械研磨製程對於損害層的去除亦是有其功效，但參數還必須做調整；最後利用適當表面處理而成功的在 MOCVD 上磊晶成長出近紫外光 LED。

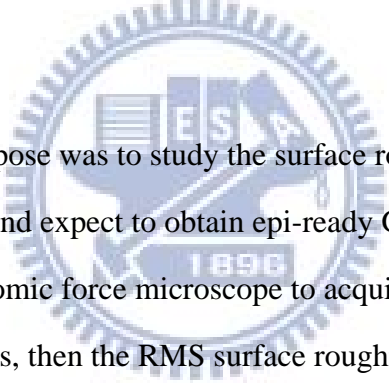
The Observation and Removement of Damages layer in GaN substrates after CMP

Student : Kuei-You Chen

Advisor : Dr. Wei-I Lee

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract



In this work , the major purpose was to study the surface roughness and sub-surface damage of GaN substrates and expect to obtain epi-ready GaN substrate. We studied the surface roughness by atomic force microscope to acquire the optimum parameter of mechanical polish process, then the RMS surface roughness less than 1nm that we done. In the research of the damage, we had to observe the damage by the near band edge intensity and the intensity ratio of the NBE emission to yellow luminescence of photoluminescence (PL). And, the plane view and cross section image of cathodoluminescence (CL) was applied to analysis the surface damages. Furthermore, transmission electron microscope measurement was used to test and verify the phenomenon by the PL and CL measurement; the Inductively Coupled Plasma treatment on the mechanically polished samples effectively removed the polishing-induced damage. And, the subsurface damage could be removed by fine chemical mechanical polish, but the parameter needed to be adjusted. Finally, it was successful to growth the near UV LED on GaN substrate with suitable surface treatment.

誌謝

一開始來到交大找指導教授第一個就來到李威儀老師辦公室，老師劈頭的名言讓我震驚：你問我問題我不會給你回答，而我問你問題你要給我正確的答案！並且對於實驗室的研究頗感興趣，就這樣抱著既期待又怕受傷害的心情加入了李老師實驗室，兩年的實驗室生活培養了我獨立思考解決問題的能力，儘管中間一直碰壁，但也從中學到了很多。

再來要感謝四位博士班學長，振豪、奎銘、尹豪、彥顯，在四位學長的帶領下能順利的完成碩士論文的研究，感謝振豪、彥顯學長理論知識上給予的教導。尹豪學長帶領我在 CMP 領域一點一點累積經驗，使得我在遇到機台問題、實驗問題時能快速得找到方法去解決，使實驗得以順利進行。與奎銘學長討論實驗室設計與 data 分析也讓我了解到很多想法上與知識上的不足，能即時的更正我的錯誤想法，順利完成論文研究。

碩一時大家與凱翔、白哥、葳哥、偉誠哥、山哥在工六的歡樂時光，一起看電影、打球、吃飯、唱歌娛樂，這些活動讓我們在修課之餘能放鬆心情舒解壓力，在遇到課業或 paper 問題時，學長們也不遺餘力的教導，讓我能順利的理解。

還要感謝文章、洪文、瑩珈各位一起為畢業努力的夥伴們，一起為了實驗努力，一起為了論文熬夜討論，一起為了紓解壓力唱歌狂吼，一切的一切都是我們碩士班生活的美好回憶，希望未來大家都能夠有美好的前程。

碩一的學弟妹，諮宜、祐任、郁婷、川耘、子諒，謝謝你們在各方面的協助幫忙，也希望你們能順利的達到你們的實驗目標，實驗目標很遠大，希望你們都能順利完成它。川耘跟子諒也希望你們好好將 CMP 研究透徹，讓 CMP 也在論文期刊上發光發熱吧！

還有很重要的是感謝我的家人給予我大力的支持與鼓勵，讓我能無後顧之憂的完成我碩士班的生涯，還有各位在實驗量測上幫助我的學長同學們，沒有你們也就無法完成我的論文研究。最後謝謝在碩士班生活給予我各種美好寶貴經驗與回憶的各位朋友們。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
第一章 緒論.....	1
1-1 研究背景	1
1-1-1 氮化鎵材料特性簡介.....	1
1-1-2 化學機械研磨拋光法應用於氮化鎵基板.....	3
1-2 文獻回顧	4
1-3 研究動機與目的	6
第二章 實驗流程與實驗儀器介紹.....	7
2-1 樣品製備	7
2-1-1 氫化物氣相磊晶(Hydride Vapor Phase Epitaxy , HVPE).....	7
2-1-2 雷射剝離系統.....	9
2-1-3 感應耦合電漿離子蝕刻去除翹曲	9
2-2 化學機械研磨	10
2-2-1 化學機械研磨原理.....	10
2-2-2 研磨拋光機台介紹.....	12
2-2-3 研磨拋光材料.....	13
2-3 實驗流程	15
2-3-1 CMP 製程步驟介紹	15
2-3-2 實驗流程圖	15
第三章 分析儀器介紹.....	16

3-1	原子力顯微鏡(AFM)	16
3-2	光激螢光光譜儀(PL)	18
3-3	X-射線繞射儀(XRD)	21
3-4	陰極螢光光譜儀(CL)	23
3-5	掃描穿透式電子顯微鏡(STEM)	25
第四章：實驗設計與結果討論		28
4-1	：表面形貌與平整度的探討	28
4-1-1	機械研磨造成之刮痕深淺探討	28
4-1-2	中磨時間對平整度的影響	29
4-1-3	細拋時間對平整度的影響	29
4-1-4	細拋與 CMP 製程的比較	30
4-2	：損害層(Damage Layer)的觀測	31
4-2-1	PL 與 Damage Layer 的關係 - NBE 強度	31
4-2-2	PL 與 Damage Layer 的關係 - P/Y 值	32
4-2-3	CL 與 Damage Layer 的關係	34
4-3	：損害層(Damage Layer)的移除	39
4-3-1	FCMP 時間參數對去除損害層的關係	40
4-3-2	FCMP 壓重對去除損害層的關係	43
4-3-3	ICP 蝕刻去除損害層 - PL 系列	45
4-3-4	ICP 蝕刻去除損害層 - CL 系列	49
4-3-5	TEM 觀測 Damage layer 的探討	51
4-4	氮化鎵基板後續成長 LED	54
第五章 結論		56
參考文獻		58

表目錄

表 4-2-1-1 NBE 強度與積分時間關係.....	31
表 4-2-1-2 不同研磨製程 NBE 強度的變化.....	32
表 4-2-2-1 P/Y 值經 MP 後與 ICP 後的變化	33
表 4-2-3-1 粗、中磨、細拋 SEM 與 CL cross section 比較，其中 scale bar 是 1 μ m	37
表 4-2-3-2 粗、中磨、細拋造成之損害層厚度.....	37
表 4-2-3-3 CL plane view 與 SEM&CL cross section 經 ICP 轟擊前後的影像	38
表 4-3-1-1 PL NBE intensity 經不同 FCMP 處理後的變化.....	40
表 4-3-1-2 PL NBE intensity 經不同 FCMP 處理後的變化比例.....	40
表 4-3-1-3 PL NBE 與 yellow band 經過不同 FCMP 時間處理的強度變化.....	41
表 4-3-1-4 P/Y 值對 FCMP 不同時間處理的變化.....	41
表 4-3-1-5 CL plane view 經過 FCMP 後的變化，其中 scale bar 是 1 μ m.....	41
表 4-3-1-6 CL plane view 與 SEM&CL cross section image 經過 FCMP 後的變化， 其 中 scale bar 是 1 μ m	43
表 4-3-2-1 PL NBE intensity 經不同 FCMP 壓重處理後的變化.....	44
表 4-3-2-2 P/Y 值經不同 FCMP 壓重的變化.....	45
表 4-3-3-1 PL NBE intensity 經不同 ICP 時間轟擊後的變化.....	45
表 4-3-3-2 PL NBE intensity 經不同 ICP 時間轟擊後的變化比例	46
表 4-3-3-3 PL NBE 與 yellow band intensity 經不同 ICP 時間轟擊後的變化	47
表 4-3-3-4 P/Y 值經不同 ICP 時間轟擊後的變化	47
表 4-3-4-1 CL plane view 經過 ICP 前後的變化，其中 scale bar 是 1 μ m.....	49
表 4-3-4-2 SEM&CL cross section image 經過 ICP 前後的變化，其中 scale bar 是 1 μ m	50
表 4-3-4-3 ICP 前後損害層厚度的變化	50
表 4-3-5-1 sample 的不同處理方法	51

圖目錄

圖 2-1-1 樣品製備流程示意圖	7
圖 2-1-1-1 HVPE 機台示意圖	8
圖 2-1-1-2 HVPE 反應爐管示意圖	8
圖 2-1-2 雷射剝離機制示意圖	9
圖 2-1-3 ICP 去除翹曲示意圖	10
圖 2-2-1-1 化學機械研磨示意圖	11
圖 2-2-1-2 刻研粒子和受拋物之間的接觸區域	11
圖 2-2-2-1 化學機械研磨裝置示意圖	12
圖 2-2-2-2 化學機械研磨裝置實體圖	13
圖 3-1 原子力顯微鏡示意圖	16
圖 3-2-2 放射結合路徑示意圖	19
圖 3-2-1 能帶躍遷圖	19
圖 3-2-3 PL 系統架構	21
圖 3-3-1 布拉格繞射示意圖	22
圖 3-3-2 搖擺曲線(Rocking Curve)量測方法示意圖	23
圖 3-4 陰極螢光光譜發光機制示意圖	23
圖 3-5-1 高能電子束打試片產生的電子種類示意圖	25
圖 3-5-2 穿透式電子顯微鏡結構示意圖	26
圖 4-1-1-1 粗、中磨、細拋表面形貌圖 a) AFM 3D 起伏圖，範圍 8x8um b) Z-range	28
圖 4-1-2-1 中磨時間不同之 3D 起伏圖，範圍 10x10um	29
圖 4-1-2-2 中磨時間不同之 Z-range	29
圖 4-1-3-1 細拋時間不同之 3D 起伏圖，範圍 8x8um	30
圖 4-1-4-1 細拋與 CMP 製程選取之 3D 起伏圖，範圍 8x8um	30
圖 4-2-1-1 中磨與細拋製程 PL NBE 強度頻譜比較	32

圖 4-2-2-2 MP 後與 ICP 後 yellow band 的強度變化.....	34
圖 4-2-3-1 SEM 與 CL image 比較損害層 a)有損害層 b)沒有損害層[17]	34
圖 4-2-3-2 損害層有無的比較 a)no damage 的 SEM b)no damage 的 CL image c)damage 的 SEM d) damage 的 CL image，其中 scale bar 1um.....	35
圖 4-2-3-2 CL image 與 SEM 的側視圖與重疊比較圖.....	36
圖 4-2-3-4 細拋造成之損害層均勻性比較，其中 scale bar 是 1 μ m	38
圖 4-3-2-1 FCMP 壓重 5kg 的 PL 頻譜 a) NBE 強度變化 b) P/Y 值變化.....	44
圖 4-3-3-1 不同 ICP 時間處理 PL NBE 強度變化 a) 20s b) 50s c) 100s.....	46
圖 4-3-3-2 不同 ICP 時間處理 P/Y 值比例變化 a) 20s b) 50s c) 100s.....	48
圖 4-3-5-1 FIB 製做 TEM 試片流程.....	51
圖 4-3-5-2 損害層有無的 TEM 影像[21]	52
圖 4-3-5-3 細拋的 TEM 影像.....	53
圖 4-3-5-4 FCMP 後的 TEM 影像.....	53
圖 4-3-5-5 ICP 處理後的 TEM 影像.....	53
圖 4-4-1 不同表面處理後磊晶成長照片.....	54
圖 4-4-2 不同表面處理後磊晶成長 OM 照	54
圖 4-4-3 不同表面處理後 LED 發光波段 PL 量測比較	55
圖 4-4-4 在獨立式氮化鎵基板上成長 LED 的點亮照	55

第一章 緒論

1-1 研究背景

1-1-1 氮化鎵材料特性簡介

半導體發光材料已有三十多年歷史，紅光、黃光等發光二極體(Light Emitting Diode: LED)均有高亮度商業產品。而在近十年來各研究團體積極發展高亮度藍光及綠光發光二極體，而在眾多的半導體材料中，三族氮化物材料具備了直接能隙、寬能隙、強勁之化學鍵結與良好之熱傳導性等優點，氮化鋁(AlN)、氮化鎵(GaN)、氮化銦(InN)在室溫下其能隙分別為 6.2 eV、3.4 eV 與 1.9 eV。將此系列之氮化物製成三元合金材料時，可以藉由調變合金中的組成而得到所需之發光波長，其發光光譜幾乎可涵蓋所有可見光範圍，並延伸至紫外光區域。利用高亮度之藍光發光二極體，配合紅黃綠光二極體，將藍光混合互補色黃光或是混合紅綠光可形成白光，運用於各種顯示器及照明設備有其極大之用途。另外發光二極體具有體積小、耗電量小、壽命長、反應速率高、無汞污染環保問題與發熱量低等優勢，除了目前少量運用在液晶螢幕上作為背光源外，未來非常有機會取代傳統含重金屬汞的日光燈管以及發光效率較低的白熾燈泡等傳統光源。

而氮化鎵(GaN)是這種化合物半導體材料，由於能隙(band gap)較寬且屬於直接能隙，所以有可發光的特性，一般被廣泛的應用在紫外光到藍綠光等波段的發光或吸光元件，像是發光二極體(Light Emitting Diode: LED)、雷射元件(Laser Diode: LD)、和光檢測器(Photo Detector)等。在電性方面，GaN 的高崩潰電壓與飽和電流，用來製作元件有高速、低雜訊且可在高溫下操作的特性，這些優於傳統半導體材料矽(Si)的特性，使其成為眾所矚目的研究課題。

然而由於 GaN 受限於物理特性，熔點的分解壓力大於 105 Bar，如此高的壓力，使其無法如 Si 一般直接由液相拉晶的方式量產成長大尺寸且高厚度的基板 (substrate)，因此只能採用異質磊晶的方式，利用其他能隙、晶格常數 (lattice constant) 相近的材料來做晶種成長，常見的基板有氧化鋁 (Al₂O₃)、碳化矽 (6H-SiC(0001))、矽 (Si(111))、砷化鎵 (GaAs(100); GaAs(111)) 等材料，所以於 1983 年時 Yoshida et al.，他們先在藍寶石基板上高溫成長一層與 sapphire 晶格較匹配的 AlN 當緩衝層 (buffer layer)，然後在其上成長的氮化鎵薄膜會有較好的品質，用這方法所得的氮化鎵薄膜的室溫遷移率 (mobility) 約在 34cm²/s·V [1]。然後 1991 年 Nakamura et al. 使用兩階段成長方式，先在低溫長一層品質較不好的 GaN 當緩衝層，然後再拉到高溫成長高品質 GaN 薄膜，大約在緩衝層 20nm 左右，載子濃度可提升到 4 × 10¹⁶/cm³、而其遷移率可達 600cm²/s·V [2]。最初自然長晶下氮化鎵薄膜均是 n-type，是因為長晶品質不好控制，所以在成長 p-type 氮化鎵方面有很高的難度，直到 1988 年才由 Amano et al. 摻雜鎂 (Mg) 原子，成功成長出 p-type 氮化鎵 [3]。1991 年 Nakamura 先是把 p-type 氮化鎵的電洞濃度提高，降低電阻率 (resistivity) 並提高遷移率 [4]，隨後做出全世界第一顆高功率藍光 LED。外部量子效應 (external quantum efficiency) 達 0.18%，當驅動電流為 20mA 時其正向偏壓 (forward voltage) 大約為 4V，當驅動電流為 10mA，其電激發光 (Electroluminescence -EL) 強度的半高寬 (full width half-maximum, FWHM) 為 55nm，當驅動電流為 4mA，其功率為 20uW，功率比當年 SANYO 公司的 LED 大十倍 [5]。

考量到成本以及晶格匹配的問題，通常最常見的材料是 Al₂O₃，也是業界量產時最常用來做為基板的材料。無可避免的，在異質磊晶時，基板與成長的材料在晶格常數、熱膨脹係數 (thermal expansion coefficient) 的不同而有很大的差異：例如晶格常數的差異，會造成晶格間的應力 (stress) 而產生差排 (dislocation) 或是隨後延伸到表面的缺陷 (defect)，降低晶格品質，進而影響了元件的操作性，如 LED

元件的使用壽命(lifetime)等。而異質磊晶時兩介面不同的熱膨脹係數，也會由於收縮的程度不同造成介面之間拱起(bowing)甚至介面間的熱應力(thermal stress)使材料崩裂(cracking)，大幅的提高了成長 GaN 厚膜的難度。避免基板所帶來的影響，於是現階段磊晶發展傾向於製作獨立式(free-standing)氮化鎵基板[6, 7]，以提升元件之光電轉換效率。

1-1-2 化學機械研磨拋光法應用於氮化鎵基板

氮化鎵之硬度與藍寶石相仿，遠高於矽晶圓，所以一般矽晶圓之化學機械研磨技術及玻璃之表面超拋光製程，無法全部應用於氮化鎵拋光研究上，所以初期參考藍寶石之拋光方法[8]對實驗擬定初步方向。

以未來光電及儲存裝置之發展，製作氮化鎵基板，其發展有其必要。本實驗先使用微米等級鑽石顆粒研磨液搭配研銅磨盤進行粗磨，接著利用更小微米鑽石顆粒研磨液搭配研膠磨盤進行中磨，然後參考 Namba & Tsuwa [9]所發展之方法，利用奈米等級之二氧化矽懸浮液作為研磨顆粒，二氧化矽於研磨之階段與氮化鎵表面作用，逐漸去除較突出之表面，並參考 Hader & Weis [10, 11]發展的研磨法。由參考文獻知在藍寶石拋光方面利用二氧化矽懸浮液作為研磨料研磨藍寶石晶圓已有多數年之歷史，並且 1965 年已有美國專利[12, 13]。

最後利用二氧化矽懸浮液搭配不同酸鹼液及純粹利用酸鹼液對氮化鎵表面做化學機械研磨(Chemical mechanical polish, CMP)[14, 16]及細微化學機械研磨(Fine Chemical mechanical polish, FCMP)[16]，此部份之研究空間頗大，還有許多可以研究及探討的。在初步結果分析方面，首先使用光學顯微鏡(Optical Microscopy-OM)及原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy-AFM)等測量表面微粗糙度，再利用光激發螢光光譜儀(PL)和 X 光繞射分析儀(XRD)觀察試片整體拋光後的品質，選定參數後開始對損害層(DAMAGE LAYER)去做深入的探討，由文獻可發現可利用光激發螢光光譜儀(PL)的 NBE 強度與 yellow

band 的變化去觀測[17]；另外還可以利用陰極螢光光譜儀(CL)的頻譜與 mapping 影像去探討[18, 19]，最直接的證明則是以穿透式電子顯微鏡(TEM)去驗證實驗發現，是否本實驗利用的方法是正確並有效的[20, 21]；不管表面處理如何，我們的最終目標就是期望能夠在獨立式氮化鎵基板上成長元件，所以最後嘗試再 MOCVD 磊晶成長 LED 結構。

1-2 文獻回顧

1980 年代初期，國際商業儀器公司(IBM) 首先提出的化學機械研磨 (Chemical Mechanical Polish, 簡稱 CMP) 或稱為化學機械平坦化(Chemical Mechanical Planarization, 亦簡稱 CMP) 在積體電路(Integrated Circuit, IC)製程上進行平坦化。

由於對於氮化鎵的拋光研磨，文獻上所提供的參數跟配方所透露的甚少，很多嘗試的條件我們皆以硬度跟氮化鎵接近藍寶石做完參考，以藍寶石的拋光經驗，對氮化鎵設定初步的相關參數，以下稍微介紹藍寶石的研磨拋光文獻，1977~1978 年，Namba et al.使用二氧化矽溶液搭配錫盤，對藍寶石表面進行超拋光的實驗，成功將藍寶石的表面粗糙度降到了 1 nm。按照常理若以二氧化矽 (Mohs hardness = 7) 當研磨粒，跟藍寶石 (Mohs hardness = 9) 相比較，二氧化矽的硬度值較小，照理說應當不具有磨耗的能力，但經過實驗卻證明二氧化矽拋光液仍然可以有效去除藍寶石表面的原子。所以他們提出解釋，假設在超拋光過程中，拋光液中直徑 7 nm 的膠羽狀二氧化矽轟擊的藍寶石材料表面，造成藍寶石材料表面原子被去除。所以根據這個機制後來發展出浮法拋光法(Float Polishing)[22, 23]，所謂的浮法拋光法是將拋光盤與待研磨物一起浸到拋光液中，而且避免兩者直接接觸，在兩者間有一層數微米厚度，穩定流動的液態薄膜。利用這種方法可以得到更佳的殘餘粗糙度，但是這種方法有嚴格的技術要求。而且，拋光盤在每個階段使用前，都需要使用修整環來做修整，使得整個拋光盤的盤面平坦度在

1 微米的範圍內，而溫度變化必須控制在 1 °C 之內，而且實驗需要在無塵室的環境下進行，而且實驗時間需長達 40 小時。1978 年，Gutsche et al. 針對其結果提出假設，認為二氧化矽能移除藍寶石表面的原子，是屬於化學反應，而反應的動力來自於拋光過程所產的熱，其化學反應式如下： $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 反應式右邊的反應生成物可利用拋光液流動的特性其移除。

1986 年，Prochnow et al. 證實藍寶石的超拋光可使用直接接觸法，搭配瀝青拋光盤，達到均方根粗糙度值為 0.2~0.3 nm 的結果。

化學機械研磨的原理主要是利用一個拋光平台，透過適當的參數設定，配合可以跟試片作用的適當研磨液及配合不同的研磨盤，將試片的表面高低起伏不一的形貌加以拋光磨平。1998 年，M. Schauler et al. 利用乾蝕刻方法去除表面下的損害層(subsurface damage)，並利用低溫陰極螢光激發光譜(low-temperature cathodoluminescence) 觀測其去除的特性。[18, 19] 2003 年，Xueping Xu et al. 利用鑽石顆粒、SiC 和鋁粉等研磨顆粒，不同的顆粒大小對氮化鎵做表面的研磨測試，同時提出不同顆粒大小搭配銅盤跟鑄盤對氮化鎵表面形貌有不同影響，比較機械研磨跟做完化學機械研磨之後的 TEM 側像圖觀察研磨氮化鎵所造成傷害層[20, 21]。2007 年，Drew Hanser et al. 利用化學拋光研磨對 c-plane 做研磨，成功的除去前面製程所造成的傷害層(damage layer)，並對 c-plane、a-plane 及 m-plane 做 CMP 之後粗糙度及其 removal rates 的比較[24]。2007 年 S. Hayashi et al. 較具體的提出化學機械研磨及細微化學機械研磨(FCMP)的配方，並利用氫氟酸做清潔後，其氮化鎵表面粗糙度可降達 0.9 nm，並利用 TAD 觀察研磨前後的半高寬[25]。2009 年，K. Y. Lai et al. 利用陰極螢光激發光譜影像(Cathodoluminescence spectroscopy imaging, CL) 去討論機械研磨造成的損害層，並提出利用熱退火(annealing) 去消除表面下的損害層(subsurface damage)，並且可觀測出損害層厚度約 1.48 μm 。[18, 19]。

1-3 研究動機與目的

氮化鎵(GaN)是現階段藍光發光二極體(Light Emitting Diode- LED)甚至未來藍光雷射最重要的材料，由於異質磊晶的方法會遇到許多的缺點；如雙方晶格常數不匹配，或是熱膨脹係數差距過大，在長晶的過程中常常生成許多位錯(dislocation)延伸進入厚膜中，因此缺陷過多品質不佳，造成元件成長品質不佳、效率差。因此避免異質磊晶造成的影響，現階段長晶發展傾向於製作獨立式(free-standing)氮化鎵基板。而獨立是氮化鎵基板的則是由氫化物氣相磊晶法(Hydride Vapor Phase Epitaxy, HVPE)去成長磊晶，但由於氫化物氣相磊晶法的成長特性我們取得的基板表面是呈現高低起伏不平整，所以藉由化學機械研磨(Cheical Mechanical Polishing, CMP)去取得表面微粗糙度在 1 nm 以下的基板是必需的。

然而化學機械研磨的過程中會對基板表面產生表面下的損害層(subsurface damage)，此損害層嚴重影響後續磊晶成長的結果，因此在本實驗中我們首先利用原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)去將製程參數理想化，再利用光激發螢光(Photoluminescence, PL)、陰極螢光激發光譜影像(Cathodoluminescence spectroscopy imaging, CL image)去觀測損害層(damage layer)，並且藉由穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)去驗證之。最後利用不同方法去去除損害層，如感應耦合電漿(Inductively Coupled Plasma, ICP)與細微化學機械研磨(Fine Chemical Mechanical Polishing, FCMP)，以期能取得可供再成長用之氮化鎵基板，並且期望在氮化鎵基板上成長發光二極體(Light Emitting Diode, LED)。

第二章 實驗流程與實驗儀器介紹

2-1 樣品製備

本實驗主要研究氮化鎵表面之粗糙度與表面下的損害層，以期製作出能夠提供氮化鎵成長之基板，對後續的光電製程研究有所貢獻。在此需仰賴氫化物氣相磊晶(Hydride Vapor Phase Epitaxy, HVPE)技術成長氮化鎵厚膜並且利用雷射剝離系統(Laser lift off, LLO)取得獨立是氮化鎵基板(Free standing GaN substrate)，並且利用電感耦合電漿蝕刻(ICP)去除樣品翹曲(bowing)。下圖為樣品製備的示意圖：

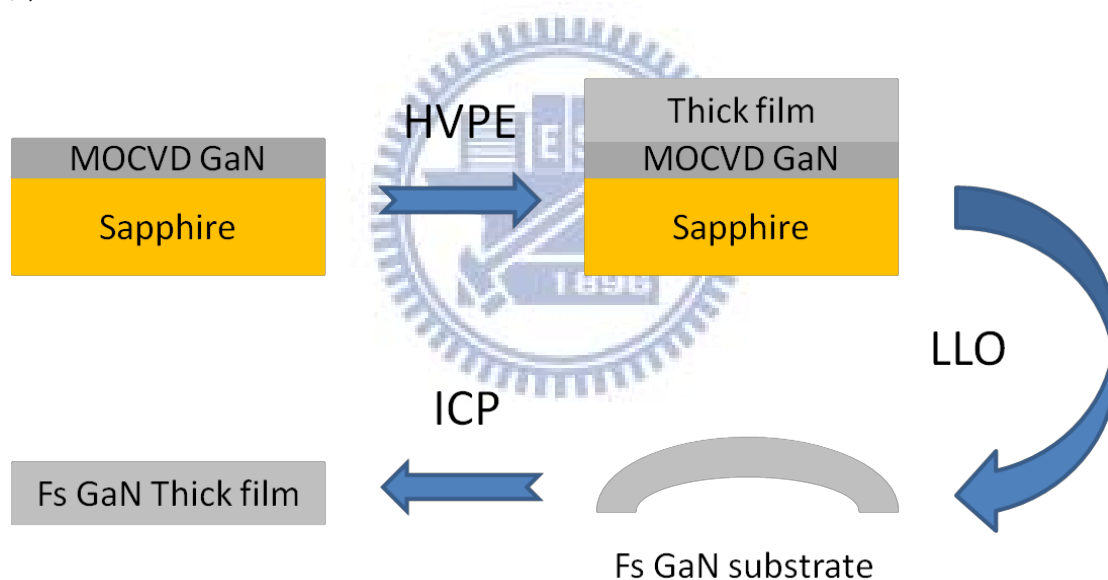


圖 2-1-1 樣品製備流程示意圖

2-1-1 氫化物氣相磊晶(Hydride Vapor Phase Epitaxy, HVPE)

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



如下圖爐管本身採用水平形式，相較於垂直式其溫度比較得以控制，而加熱爐本身分割成多重加熱區有利於溫度的穩定。對於以 HVPE 成長氮化鎵而言，要求的真空品質並不需要那麼嚴苛，待機時維持 20mBar 即可，故使用機械幫浦幫忙維持。由於整個長晶過程會產生大量氯化銨白色粉末，故需要在幫浦與爐管間加裝雜質過濾器，來收集殘留物。至於氣體部分則由質流控制器(MFC)來控制各氣體流量，為了避免管路水氣凝結而破壞長晶條件，在待機時仍不斷通入氮氣來維持機台。

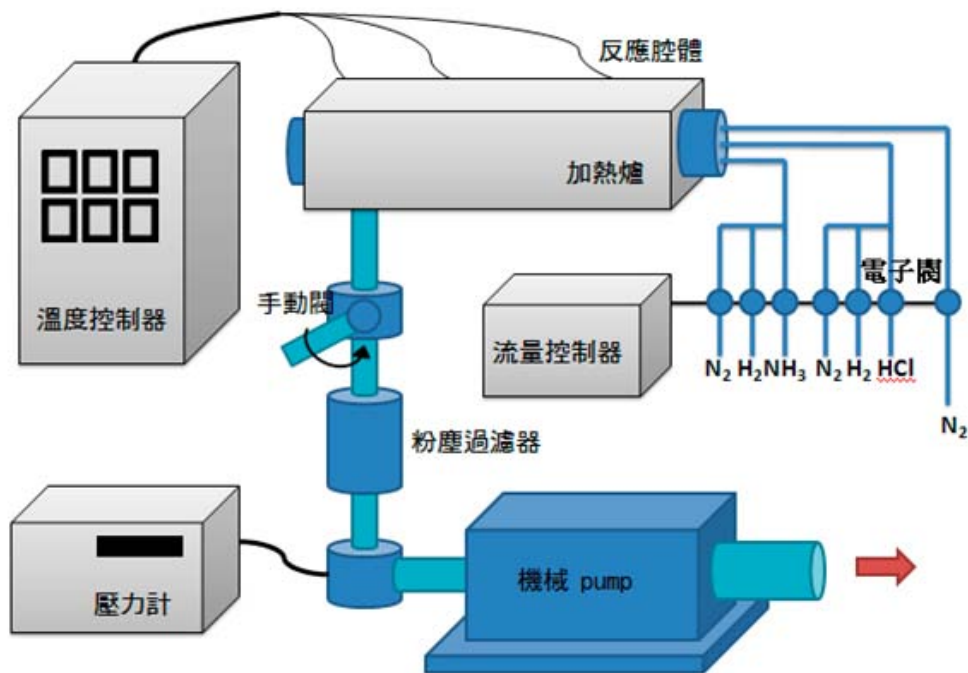


圖 2-1-1-1 HVPE 機台示意圖

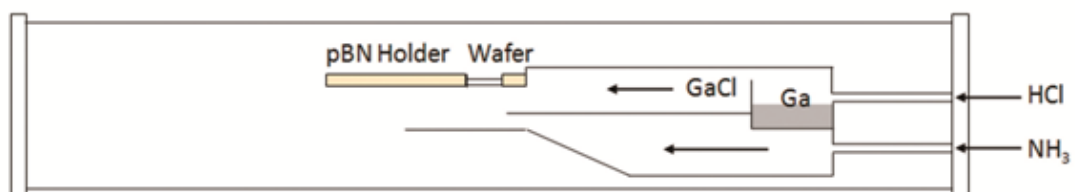
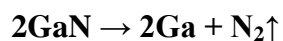


圖 2-1-1-2 HVPE 反應爐管示意圖

2-1-2 雷射剝離系統

下圖所示為雷射剝離製程示意圖，雷射剝離技術1998年由W.S.Wong.等人應用在光電元件上，他們利用雷射由藍寶石(Sapphire) 面入射，而大部分的雷射能量被吸收於氮化鎵緩衝層 (GaN Buffer Layer)與藍寶石之界面上，最後此界面於雷射能量的照射下，溫度可高達1000°C，在此熱能之作用下，氮化鎵將被分解為氮氣及金屬鎵，其化學式為：



，因此達到氮化鎵與藍寶石基板剝離的目的。

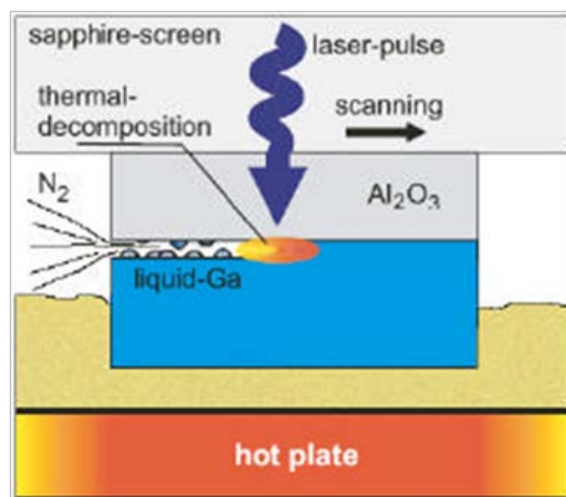


圖 2-1-2 雷射剝離機制示意圖

2-1-3 感應耦合電漿離子蝕刻去除翹曲

由本實驗室自行開發利用感應耦合電漿離子蝕刻(ICP)去去除翹曲之技術，利用 ICP 來轟擊獨立式氮化鎵厚膜背面(N-polar face)，藉以改善其經由 LLO 後因應力釋放所造成之晶圓翹曲之情形。並藉由改變轟擊時間的長短，來控制蝕刻之深度。圖 2-1-3 為實驗示意圖：

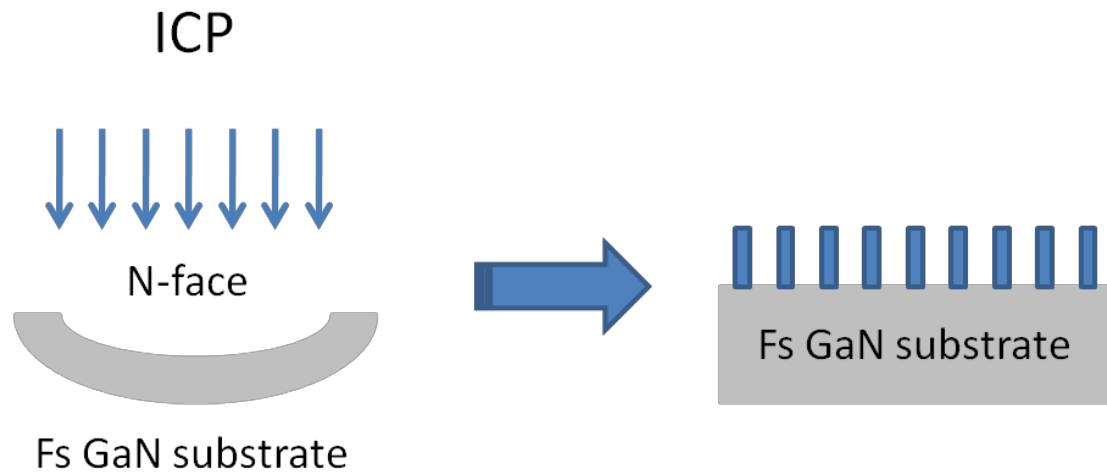


圖 2-1-3 ICP 去除翹曲示意圖

，而實驗參數如下：

上/下電極 RF 功率：400/200W

氬氣流量(Ar)：10sccm

氯氣流量(Cl₂)：15sccm

2-2 化學機械研磨



2-2-1 化學機械研磨原理

所謂化學機械拋光，是使用與待磨物會產生化學反應的研磨粒子和液體進行研磨拋光，下圖2-2-1-1為化學機械研磨機示意圖。過程中這些反應，將研磨粒子以摻和加工液，進行拋光加工，當試片與研磨粒子的接觸點，局部因摩擦能量發生高溫、高壓，在接觸時間內，隨著兩者之間的相互影響產生反應。然後，這個反應部位由於摩擦力，而漸漸以微小單位量被去除，而進行作用。此刻研粒子和受拋物之間的接觸區域模式如圖2-2-1-2所示。

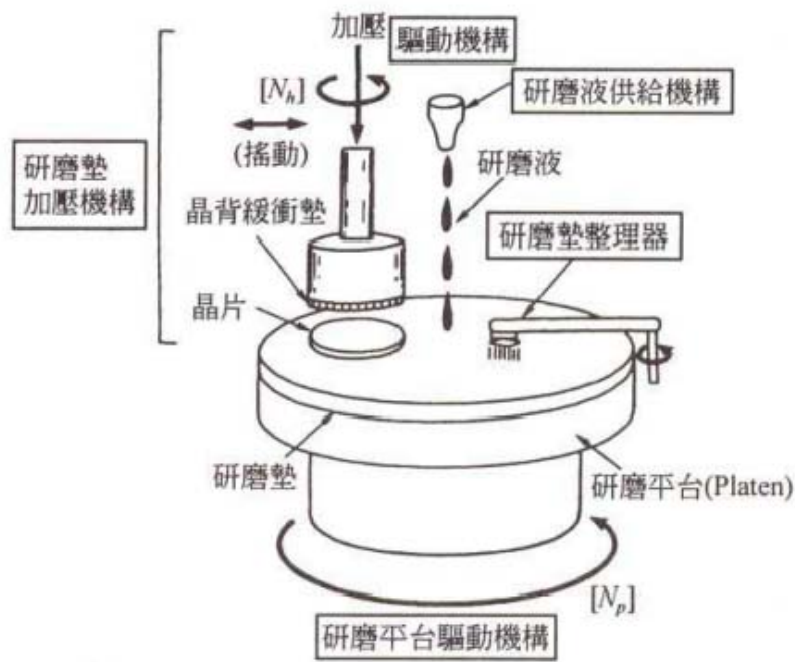


圖 2-2-1-1 化學機械研磨示意圖

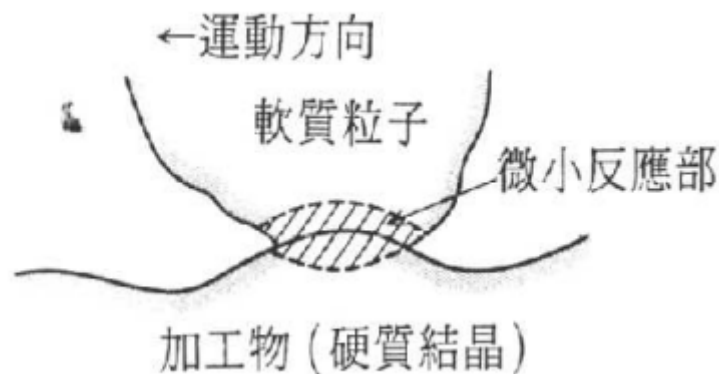


圖 2-2-1-2 刻研粒子和受拋物之間的接觸區域

在使用較高硬度研磨粒子的場合，可以發現是較有效率的拋光加工。在對力學作用依存的拋光加工情況下，硬度小的研磨粒子加工時，其有效率地加工較低。然而 SiO_2 和酸鹼液之間化學反應，在使用研磨粒子的場合，對研磨粒子的硬度就沒有依存性存在，可以得到特別高的效率。

因此，在反應拋光作用中，是可以使用比受拋物材料軟的研磨粒子。由於在接觸點研磨粒子側會變形，因此由於粒子的壓入、拉伸作用，所以不會造成刮痕

或機械損傷層。另外，化學機械拋光法的主要特徵，是研磨粒子介於受拋物表面與拋光盤之間，施與表面過大的能量使研磨粒子變形破壞，而吸收能量，所以，不一定需要使用軟質的拋光盤。其中影響CMP製程的變數包括有：研磨治具所施的壓力與晶圓的平坦度、晶圓與研磨墊的旋轉速度、研磨漿與研磨顆粒的化學成份、溫度、以及研磨墊的材質與磨損性等等。

2-2-2 研磨拋光機台介紹

本實驗使用之研磨機台為向正越公司購買之 M-15 機型，配有鑽石液噴灑系統、拋光液控制系統，搭配四種磨盤及真空治具和空壓機。裝置簡單示意圖如圖2-2-2-1，各項實照如圖2-2-2-2所示。

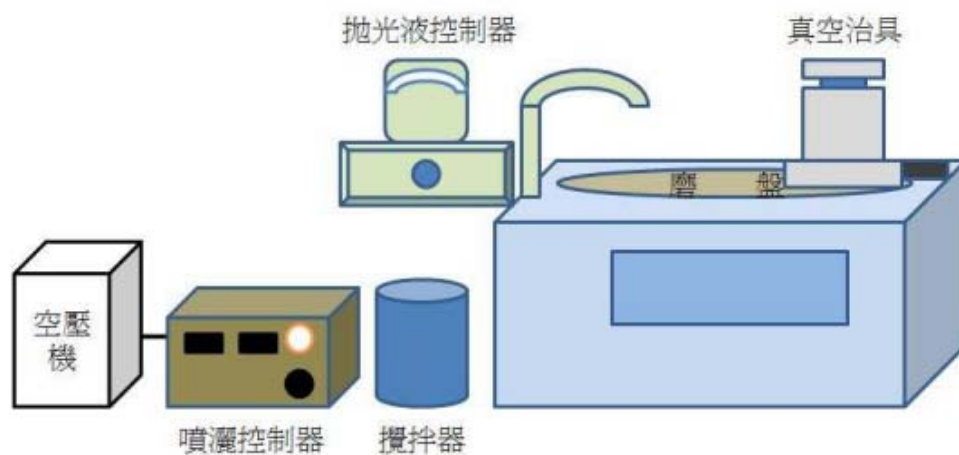


圖 2-2-2-1 化學機械研磨裝置示意圖



圖 2-2-2-2 化學機械研磨裝置實體圖

2-2-3 研磨拋光材料

(1)在研磨過程中，我們所使用的材料包含：

(A) 研磨盤：銅盤、鑄鐵盤

(B) 研磨液：鑽石懸浮液(Diamond suspension) 為正越公司產品；磨粒大小 (particle size)： $6\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$

(2)在細拋過程中，我們所使用的材料包含：

(A) 拋光盤：皮盤(為不鏽鋼盤貼附拋光皮，白拋光皮)

(B) 拋光液：二氧化矽拋光液 (SiO₂ slurry)、磨粒大小(particle size)：150 nm

(3)在CMP過程中，我們所使用的材料包含：

(A) 拋光盤：皮盤(為不鏽鋼盤貼附拋光皮，白拋光皮)

(B) 拋光液：二氧化矽拋光液 + 酸鹼液(KOH+NaOCl 或者 C₆H₈O₇+NaOCl)

磨粒大小(particle size)：150 nm

(4)在FCMP過程中，我們所使用的材料包含：

(A) 拋光盤：皮盤(為不鏽鋼盤貼附拋光皮，黑拋光皮)

(B) 拋光液： C₆H₈O₇+NaOCl



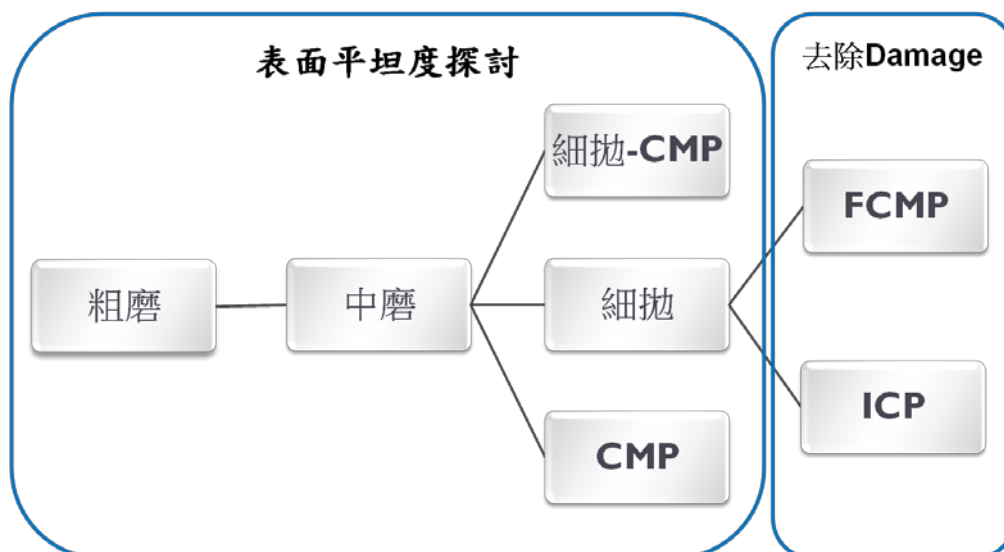
2-3 實驗流程

2-3-1 CMP 製程步驟介紹

製程步驟	粗磨	中磨	拋光	CMP	FCMP
磨盤種類	銅盤	膠盤	合成拋光皮	合成拋光皮盤	絨毛皮盤
研磨液	6 μ m鑽石顆粒	2 μ m鑽石顆粒	150nmSiO ₂ 顆粒	150nmSiO ₂ + 檸檬酸+次氯 酸鈉	檸檬酸+次氯 酸鈉
製程目的	去除魚鱗紋、 高低差	取得鏡面表 面、刮痕去除	降低刮痕深度	取得RMS >1nm	去除損害層

Mechanical polish (MP)

2-3-2 實驗流程圖



第三章 分析儀器介紹

3-1 原子力顯微鏡(AFM)

由於我們的試片很需要了解其表面形貌與平坦度，所以我們需要利用 AFM 來進行觀測表面形貌與平坦度的工具。

最早掃描式顯微技術(STM)使我們能觀察表面原子級影像，由於 STM 侷限於試片的導電性質，使得應用範圍大大的減少，為了能有更廣泛的應用科用，故改用力場作回饋而發展出原子顯微儀 (atomic force microscope, AFM)，而因為對導體及絕緣體均有三維空間的顯影能力，所以成為運用最廣泛的掃描探針顯微儀。AFM 可適用於各種的物品，如金屬材料、高分子聚合物、生物細胞等，並可以操作在大氣、真空、電性及液相等環境，進行不同物性分析，所以它可以用於分辨包括絕緣體在內的各種材料表面上的原子級的解析度，其應用範圍無疑比其他顯微分析技術更加廣闊。下圖 3-1 為原子力顯微鏡示意圖：

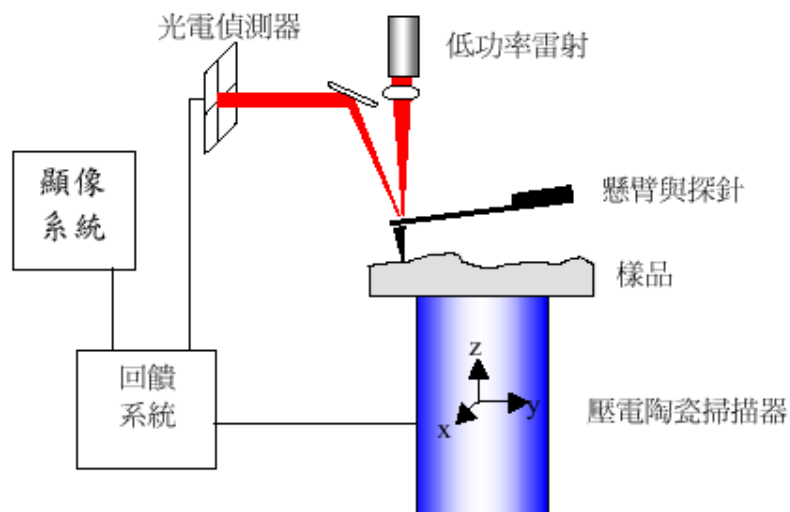


圖 3-1 原子力顯微鏡示意圖

在原子力顯微鏡的系統中，是利用微小探針與待測物之間交互作用力，來呈現待測物的表面之物理特性。所以利用排斥力與吸引力兩種特性可發展出三種操作模式，以下介紹三種操作原理與優缺：

接觸式(Contact Mode)：

此種方法是利用探針與樣品之間的原子排斥力去掃描，是最早被發展出來的操作模式，由於排斥力對距離非常敏感，所以接觸式 AFM 較容易得到較佳的原子解析度。在一般的接觸式量測中，探針與樣品間的作用力很小，約為 10^{-6} 至 10^{-10} N (Newton)，但由於接觸面積極小，因此過大的作用力仍會損壞樣品表面，但較大的的作用力通常可得到較佳的解析度，但探針也較容易刮傷樣品。

非接觸式(Non Contact Mode)：

為了解決接觸式 AFM 可能損壞樣品的缺點，便有非接觸式 AFM 發展出來，利用表面上所存在的凡得瓦爾力吸引會改變振幅的大小做回饋，在真空環境下操作，其解析度亦可達原子級的解析度，是 AFM 中解析度最佳的操作模式。在掃描成像過程中，探針不接觸樣品減少對樣品的傷害，但在大氣中解析度易受水膜影響。

輕敲式(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。

表面粗糙度(surface roughness)之定義：

一般原子力顯微鏡所給出的表面粗糙度值，有以下 3~4 個數值(在我們實驗數據中所討論的值皆以 R_q 表示之)：

- (1) 峰谷值 (peak-to-valley) PV 值或寫作 R_t 或 R_y ：

$$PV = R_t = R_y = h_{\max} - h_{\min}$$

其中， h_{\max} 、 h_{\min} 為最大峰高和最大谷深。

- (2) 均方差值 (root-mean-square) RMS 值或 R_q ：

$$RMS = R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h_i^2}$$

其中， n 是在一個評定長度內取樣個數， $i = 1, 2, \dots, n$ 。

- (3) 算術平均值(average roughness) R_a ：

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |h_i|$$



3-2 光激螢光光譜儀(PL)

PL量測可以用來觀測載子的複合的機制，而我們實驗中所要觀測的損害層(Damage layer)可能是在表面產生許多的點缺陷(point defect)、空缺(vacancy)、面缺陷(surface defect)，所以本實驗中利用PL量測來觀察缺陷的表現，藉由激發光譜(band to band)的半高寬來判斷材料的好壞，以及判斷發光的主峰位置及材料的發光特性。

螢光(Luminescence) 是物理系統由於過度熱輻射或白熱化後產生電磁輻射放射的一種現象。對於發光半導體而言，入射光子的能量等於或是超過能隙時，會激發價帶電子跨過能隙到達導帶，然後當半導體由激發狀態回復到基態時便會產生輻射放射。吸收的現象同樣會發生在一個電子從中性的受子能階激發到更高

的能態，亦可從價帶，遷至離子化的施子能階或是從離子化的受子能階躍遷至導帶。這些現象可以很有成效地反映出半導體中的能帶或是雜質的現象。發光過程典型包含三個步驟：(1) 激發，(2) 熱平衡，(3) 再復合。入射光產生的電子電洞對(electron-hole pairs)，經由熱平衡分布後會再結合然後產生光子。雜質與缺陷會在能隙之中形成各種能階，而其對應的能量會由輻射再復合過程產生放射或者是經由非輻射再復合過程產生吸收。當入射光(電磁輻射) 照射在試片上時，導致電子被升高至激發態，如下圖3-2-1，是典型的能帶躍遷過程。

以下是放射性結合路徑的種類與圖3-2-2 放射結合路徑示意圖：

- (a)導電帶電子與價帶電洞再結合躍遷
- (b)在施子能階(donor level)的電子與價帶電洞再結合躍遷
- (c)在導電帶的電子與授子能階(acceptor level)的電洞再結合躍遷
- (d)在施子能階的電子與授子能階的電洞再結合躍遷
- (e)自由激子(free exciton)的再結合躍遷等方式

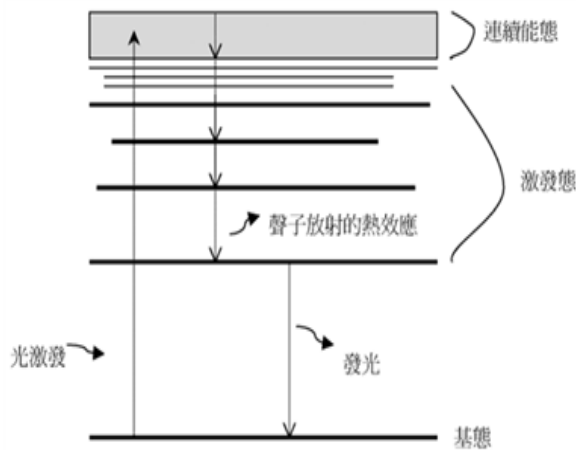


圖 3-2-1 能帶躍遷圖

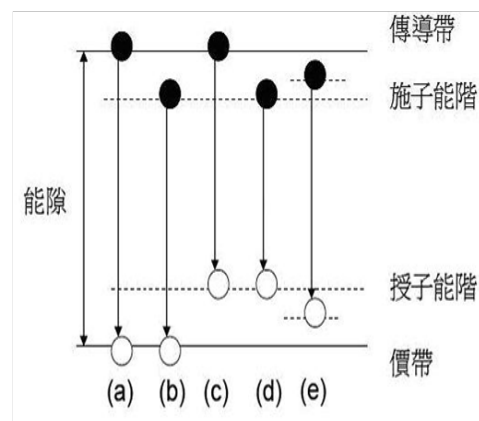


圖 3-2-2 放射結合路徑示意圖

一旦吸收了入射光之後將電子激發到更高的能態，電子將會釋放到較低的能態。在釋放中帶有不同的過程，可被分類為輻射過程(如光激發螢光)，或非輻射

過程(如聲子放射，缺陷捕捉，或歐傑效應)。一般而言，在發光產生之前，較高能量(較短波長)激發的光子導致較多的聲子射出。同樣地，較低的激發能量傾向導致較少的聲子射出。如果激發的能量小於基態和第一激發態之間的能量差時，將沒有光被吸收，也就沒有光激發螢光。放射必需是電子從導帶的最小值移動到價帶的最大值。當激發的能量小於能隙的能量時，光吸收情況將不會發生。

常見的光激發螢光系統，如圖3-2-3所示，所使用的激發光源為連續藍光氬鎘雷射(Helium-Cadmium Laser)，其主要波長為325nm，無特殊極化方向的多模態雷射，雷射平均輸出功率為30mW，雷射光經由三面雷射反射鏡的反射後，以焦距為5公分的聚焦透鏡，正向聚焦到樣品上，經聚焦後的光點直徑約為0.3mm，樣品表面的功率密度可達 $21\text{W}/\text{cm}^2$ ，樣品被激發出的螢光同樣藉著此聚焦透鏡收光，與光譜儀入光口前的另一個焦距為15公分的聚焦透鏡，形成共焦的光學路徑。收光所使用的光譜儀內含三種光柵，其每毫米上的條紋密度分別為1200、1800、300 條，條紋密度為1200的光柵較適用於藍光的量測範圍，條紋密度為1800 的光柵較適用於黃光的量測範圍，由於本實驗想要探討缺陷部分的訊號，所以在此採用條紋密度1800 的光柵來量測實驗。為避免雷射被透鏡反射後的反射光直接入射到光譜儀中，並在光譜儀入光口處放置一濾鏡，將波長為360nm 以下的光全部濾除，而光譜儀的出光口處採用電荷耦合元件(Charge Couple Device, CCD) 來當光偵測器。

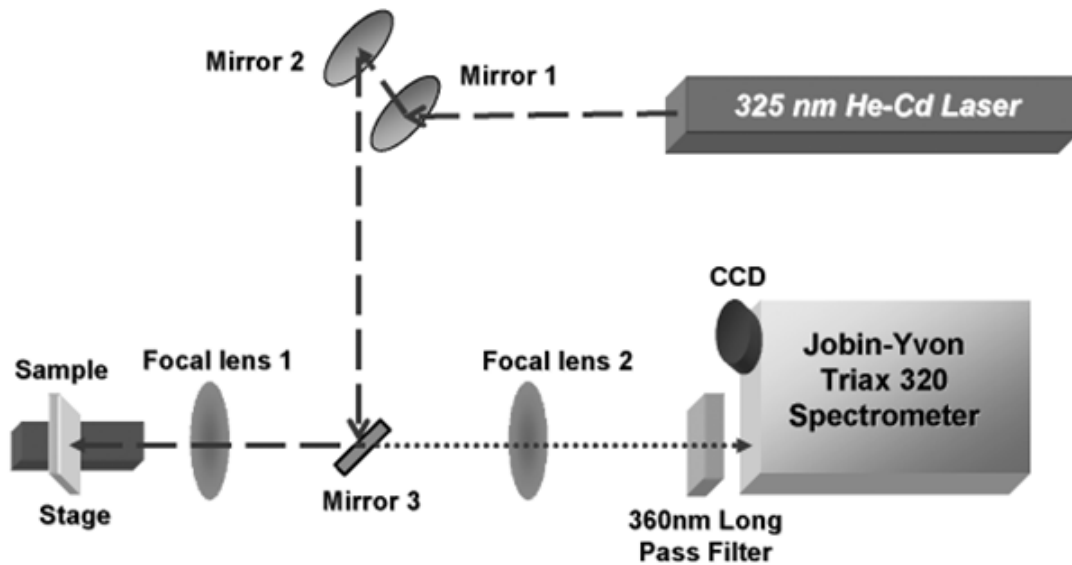


圖 3-2-3 PL 系統架構

3-3 X-射線繞射儀(XRD)

單晶繞射分析儀的構造大致上可分為 X 光光源、電源產生器、測向旋轉裝置、X 光射線偵測器 (detector) 及電腦自動控制等部份。測向旋轉裝置主要有三軸旋轉機制，可以利用三個方向的旋轉到各晶格面 (hkl) 的法線向量 (n_{hkl}) 是與入射光及繞射光在同一平面上(滿足第一個條件)。X 光射線偵測器的位置，必須設計一個與 ω 軸共圓心的 2θ 環。每當 ω 軸旋轉 θ 角時，偵測器就必須旋轉 2θ 的角度。電荷偶極偵測器 (CCD) 是利用金屬氧化半導體電容物質造成電荷儲存的能力，X 光光子經由鈹窗進入，經由尖錐光纖聚焦而傳送到 CCD 晶片中。在 CCD 晶片中，光子就轉換成電子訊號儲存起來。最後的曝光過程中，CCD 晶片區域內的電荷就會被依序讀出、處理，並顯示出來，其好處是收集數據速度快，且測向裝置不再需要三個軸，單軸或是雙軸均可。

1913 年 W. L. Bragg 父子在從事晶體結構分析實驗中，從散射 x 光的分布情形，他們認為可以將繞射現象視為入射光被晶面反射。此種反射如同鏡面反射，入射角等於反射角。在某些散射角下，從相鄰晶面散射之波彼此相位相同，光程

差為波長的整數倍，因而產生建設性干涉，滿足此條件便可產生繞射，稱為布拉格定律。X 射線的波長在 10^{-8}cm (1\AA) 附近，穿透力大，空間解析度高。利用此光源可以做各種的分析，小至分子中原子的距離、鍵結型態，大至人體各部位的透視，可廣泛應用於材料結晶構造鑑定、醫學及非破壞檢測實務上。由於在材料晶體中，各結晶面間的距離與 X 光的波長的數量級相當，當 X 光源照射在一組平行結晶面 (hkl) 上時，兩鄰近面在入射及繞射光之光程差為波長的整數倍時，會呈現加乘效應，即符合布拉格公式 (Bragg's law) 的關係；

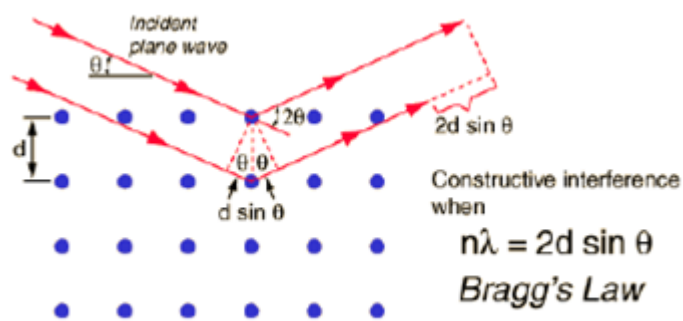


圖 3-3-1 布拉格繞射示意圖

其中， d 為鄰近平行結晶面 (hkl) 兩平行面間的距離， θ 為入射光與平面的夾角， λ 為 X 光源的波長， n 為任意整數。圖 3.12 是一個單晶繞射的示意簡圖。當光程差是 λ 的整數倍時，呈現加成效應；而若光程差非 λ 之整數倍時，視為削減效應。由此，可預期繞射峰另在特定的 θ 產生。為滿足 Bragg 繞射公式，必須滿足下列兩個條件。第一、入射光、繞射光與晶體平行面之法線這三個向量需在同一平面。第二、欲測面的法線平分入射光與繞射光的夾角。而不同的晶體結構晶面間距 d_{hkl} 會有所差異，因此會有不同組合之繞射角 $\{2\theta_{hkl}\}$ ，藉由 θ - 2θ 掃描，可以得到晶體的晶格常數，並可進一步做應力的分析。本實驗所使用的量測方式為 ω -掃描，亦稱為搖擺曲線 (Rocking Curve)，其量測方式示意圖如圖 3-3-2 所示。藉由此方式之量測，可以由半高寬決定晶體的品質。

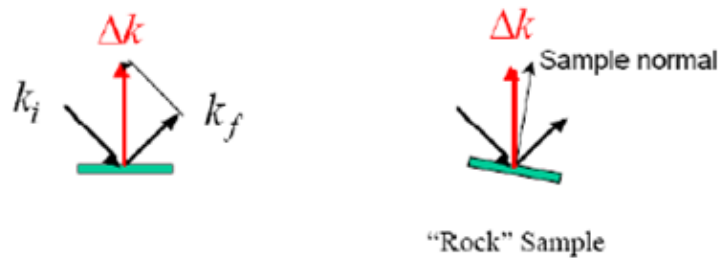


圖 3-3-2 搖擺曲線(Rocking Curve)量測方法示意圖

3-4 陰極螢光光譜儀(CL)

CL 泛指非導體材料，即半導體或絕緣體受到高能量電子撞擊後所發出的激發光，光的產生原理可由圖3-4來說明，當電子撞擊這些材料時會將其價電帶 (ValanceBand)的電子激發到較高能量的傳導帶(Conduction Band)，因而產生了電子-電洞對(Electron-hole Pair)，當電子-電洞對再結合時，放出了能量為該材料能帶間(Energy Gap)之光子，其波長可由 $\lambda \text{ (nm)} = 1243.1 / E_g \text{ (ev)}$ 之公式求得。由於每種材料的能帶間隙不同，一般半導體到絕導體之能帶間隙約在1~9ev 之間，換算出的波長範圍在150~1250nm 左右，所以可產生之CL 約在遠紅外光、可見光到紫外光範圍內，因此在SEM 中，若加裝偵測系統將材料所發出的光加以收集及分析，即可對該材料的發光特性進行了解，此即為SEM 中CL 分析技術的主要原理。

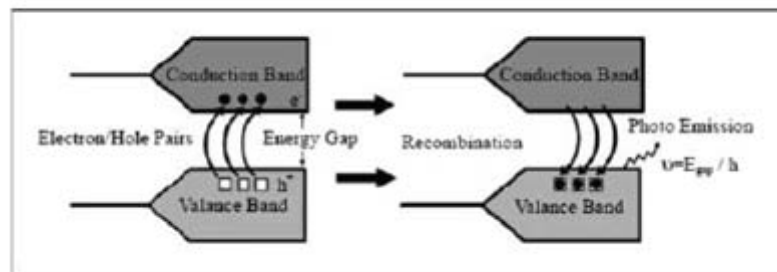


圖 3-4 陰極螢光光譜發光機制示意圖

加速的電子束撞擊材料表面,除了部分能量轉為熱之外,亦能產生如下的反應訊號：非散射穿透電子(uns scattered electron)，彈性散射電子(elastically scattered electron)，非彈性散射電子(inelastically scattered electron)，歐傑(Auger)電子，二次電子(secondary electron)，背向散射電子 (backscattered electron)，X-光及陰極激發光(CL)，利用不同訊號分析材料各種性質。陰極激發光(CL) 是藉由加速電子束撞擊材料表面所放出的光子(Photon)訊號，所以利用加速的電子束做激發源之好處是加速電壓，亦即電子束能量或波長易控制，以激發不同能量之激發光，以應不同需求。但加速電壓越大，電子束能量越強，好處為所能激發的光子波長越短，壞處是容易將一些不耐熱的試片燒焦。

CL分析技術主要是對在SEM 下欲觀察之材料所獲得之兩種訊息：一種為CL光譜圖(CL spectrum)；另一種則為CL 影像(CL image)分析：

CL 光譜圖(CL spectrum)：

CL 光譜乃是利用CL之產生與材料的能帶間隙有關，而每種材料之能帶間隙不同，則會有不同波長的CL 產生，因此，可得到橫軸為波長或能量、縱軸為強度的光譜圖。

CL 影像(CL image)：

與SEM 之二次電子或背向電子影像相似，是利用掃描線圈在作掃描動作時，對掃描的每一區域作CL 的訊號收集，當掃描不同區域有不同強度的CL 產生時，將產生不同的對比，如此即可得到CL 影像。此CL 影像與一般SEM 影像比較，其所擁有的特點為可以分析材料的晶體缺陷及微量雜質濃度分佈區域，這主要是因為當有缺陷存在或雜質摻雜時，會造成能量間隙及CL 強度訊號的改變，因而在CL 影像中顯示出來。

3-5 掃描穿透式電子顯微鏡(STEM)

將高能電子照射在固體樣品上，會產生穿透電子、反射電子、二次電子、X射線等信號，如圖 3-5-1 所示。這些信號可以通過儀器處理，以得到樣品的結構與成分。如果處理信號的儀器能分辨樣品上不同位置所發出信號的差別，就能形成樣品的放大像。將電子束打在樣品上較大範圍，然後用一套電磁鏡頭，將產生信號的區域放大，以分辨其中的微小結構，例如主要利用穿透過薄樣品的電子成像的，就是穿透電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM)；另外將電子束聚焦成直徑若干納米，用來掃描樣品，再將隨時間而變（也隨掃描到的地點而變）的信號，重組成樣品的像，就是掃描穿透式電子顯微鏡 (scan transmission electron microscope, TEM)。

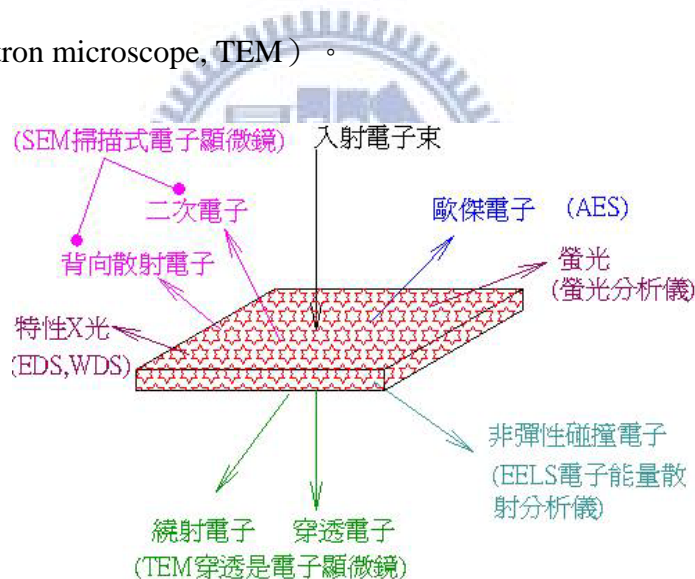


圖 3-5-1 高能電子束打試片產生的電子種類示意圖

一台 STEM 可以分成電磁透鏡系統、高電壓系統、真空系統、冷卻系統、電子控制系統等幾個大部件，另外還可能有附件。高電壓系統產生 100keV 到 1MeV 的加速電壓，送入鏡筒上端的電子槍，將場發射式電子槍加熱發射出的高亮度的電子束，經過 condenser lens 聚光鏡後到達樣品室。在這裡穿透樣品，再通過物鏡、中間鏡和投影鏡等一共三級放大，到達螢光板、相機或電子束專用 CCD 攝影系統。一般的電磁透鏡 都是由線圈繞著鐵心產生強磁場，具有能將通

過的電子聚焦，有如玻璃透鏡將光線聚焦。控制電磁透鏡（簡稱磁鏡）的電流，就能調節磁鏡的焦距。因此，由磁鏡電流的控制，STEM 能將樣品的影像放大，最後投射在螢光屏上，放大的倍數可達 100 萬倍以上。在研究晶體結構方面，繞射圖型 (Diffraction Pattern)和顯微影像同樣重要。圖 3-5-2 為穿透式電子顯微鏡結構示意圖：

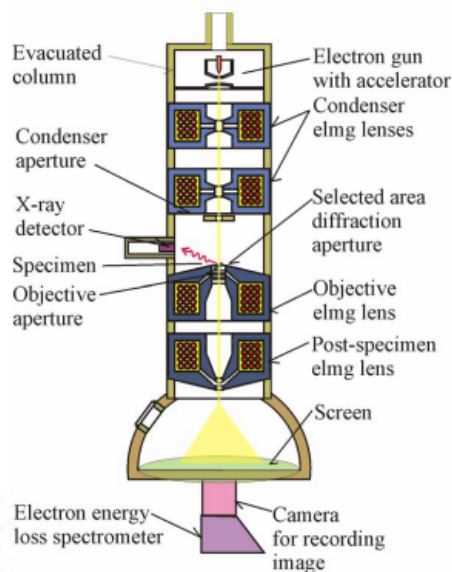


圖 3-5-2 穿透式電子顯微鏡結構示意圖

STEM 的解析度主要取決於兩個主要的因素，即電子的波長和透鏡的缺陷。加速電壓愈高，波長愈短，解析度也愈佳，同時因電子動能增高，電子對試片的穿透力也增加，所以試片可觀察的厚度也能相對增加。另外影響解像能力的因素是像差，像差的來源大致有四種：

- (1) 繞射像差(Diffraction Aberration)－這是物理光學的基本限制。
- (2) 球面像差(Spherical Aberration)－這是來自物鏡的缺陷，不易校正。
- (3) 散光像差(Astigmatism)－這是由物鏡磁場不對稱而來，因為圓形對稱軟鐵磁片製作時精度控制困難，同時顯微鏡使用中，污染的雜質附於極片上也會導致像差，一般用像差補償器(Stigmator)產生與散光像差大小相同方向相反的像差來校正。

(4) 波長散佈像差(Chromatic Aberration)－因為電子的波長會隨著加速電壓或透鏡電流不穩而改變，也可能與試片作非彈性碰撞喪失能量，所以電磁透鏡的焦距變化與入射電子能量有關，可以據此導出影像模糊的半徑與波長散佈像差係成正比。

STEM 在材料分析上的應用，因為有完整的繞射與成像理論，因此電子顯微像中不單單能看到原子，提供直覺的証據，而且可以通過對電子顯微像和電子繞射花樣的計算分析，得到晶體結構鑑定等強而有力的結論。主要可應用於缺陷、夾雜微粒、晶粒邊界、人造的薄膜、細線等應用。無論用穿透樣品的高能電子成像或成繞射圖型，都只利用了穿透和彈性散射的電子。STEM 尚可搭配其他儀器設備，擷取其他的有用的訊號。



第四章：實驗設計與結果討論

4-1：表面形貌與平整度的探討

CMP 製程最主要的目的就是將 HVPE 厚膜的表面不平整與高低起伏過大去做一個整平的功能，取得適當的平坦度以利後續 MOCVD 磊晶成長。

4-1-1 機械研磨造成之刮痕深淺探討

首先探討粗、中磨兩道製程所造成的刮痕深度與表面形貌的變化，粗磨主要的功能是去除魚鱗紋造成的高低起伏，而中磨是為了去除粗磨造成的表面破碎，由下圖可知粗磨造成的刮痕深度約 20~80nm，而破碎的區域的深度約 150~200nm。中磨的刮痕深度約 5~15nm。細拋刮痕深度約 1~2nm。

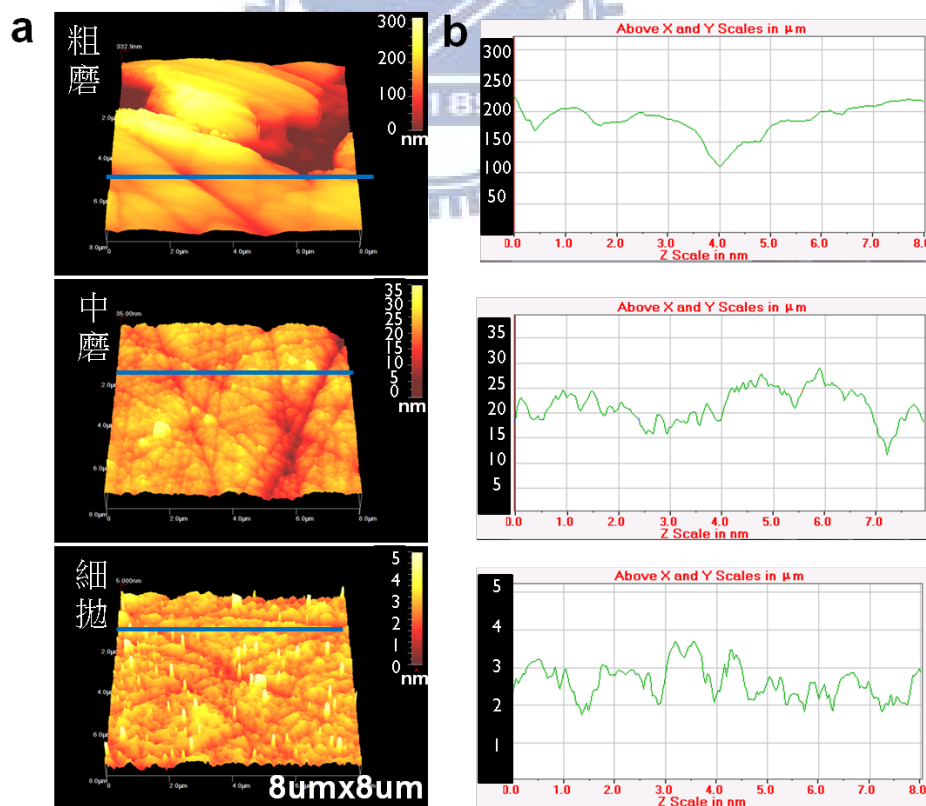


圖 4-1-1-1 粗、中磨、細拋表面形貌圖 a) AFM 3D 起伏圖，範圍 $8 \times 8 \mu\text{m}$ b) Z-range

4-1-2 中磨時間對平整度的影響

時間、轉速、壓重對於平坦度有很大的影響，由於轉速會影響到試片的完整性，所以我再在此選擇 25rpm 去做研磨，使試片能夠保持完整，壓重會影響研磨的均勻性，所以選擇壓重 2 公斤。接下來就是探討時間長短對平坦度的影響。

首先設計了中磨分別進行 1 小時、2 小時、3 小時，由於中磨的主要目的在於去除粗磨造成的表面破碎與深刮痕，所以我們利用 AFM 量測去探討平整度的變化，由圖 4-1-2-1 可知，1 小時、2 小時、3 小時的 RMS roughness 分別是 2.42、3.54、3.09nm，而由圖 4-1-2-2 可知 1 小時大部分的刮痕深度小於 5nm，而 2 小時 3 小時平均刮痕深度皆是 7~8nm，又 1 小時的 RMS roughness 表現是最低的，所以中磨的時間定 1 小時是理想的參數。

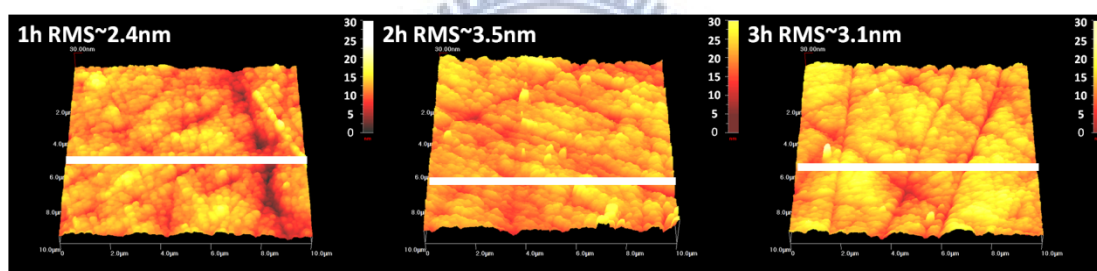


圖 4-1-2-1 中磨時間不同之 3D 起伏圖，範圍 10x10um

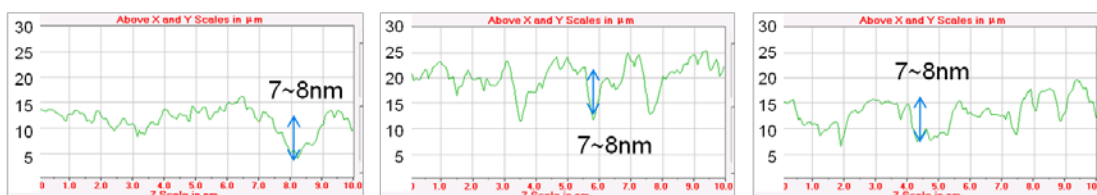


圖 4-1-2-2 中磨時間不同之 Z-range

4-1-3 細拋時間對平整度的影響

中磨參數確定，接下來換細拋的參數選取，同中磨一樣的方法，轉速、壓重固定去探討時間對 RMS roughness 的變化。由於拋光研磨的速率較細微較緩慢，所以分別選擇 1 小時、3 小時、5 小時，藉此比較拋光時間長短對 RMS roughness

的改變。

由圖 4-1-3-1 可知，由於細拋的研磨液是 150nm 的 SiO_2 +弱鹼性的化學溶液，由於溶液是廠商機密所以不知道其化學成分，由於二氧化矽的硬度比氮化鎵軟，此化學溶液與二氧化矽搭配則可以對氮化鎵表面做切削拋光的動作，從實驗中發現，研磨時間拉長會在表面殘留下孔洞並且平坦度也沒有更加提升，而細拋時間 1 小時的 RMS roughness 也是最低的可以降至 0.58nm，達到我們細拋的目的，時間在減短發現 RMS roughness 並不會再降更低，而是由中磨的 2.4 漸漸降至細拋 0.58nm，所以細拋的時間我們則選定以 1 小時是最理想的參數。

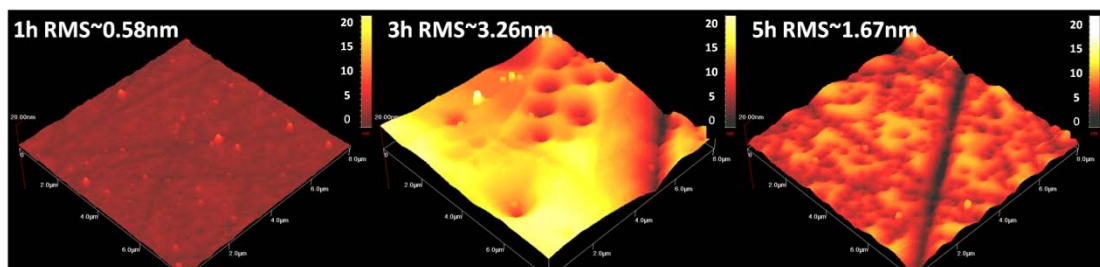


圖 4-1-3-1 細拋時間不同之 3D 起伏圖，範圍 8x8um

4-1-4 細拋與 CMP 製程的比較

細拋與 CMP 製程效果類似，所以我們在此來比較兩個步驟的效果。由圖 4-1-4-1 可知，三者的 RMS roughness 是以單純細拋有最低的表現，比起另外兩種製程順序，又由 Z-range 我們可以發現經過 CMP 步驟的試片刮痕比起單做細拋來的深，所以在此我們選擇細拋製程為我們 MP 製程的最後一步驟。

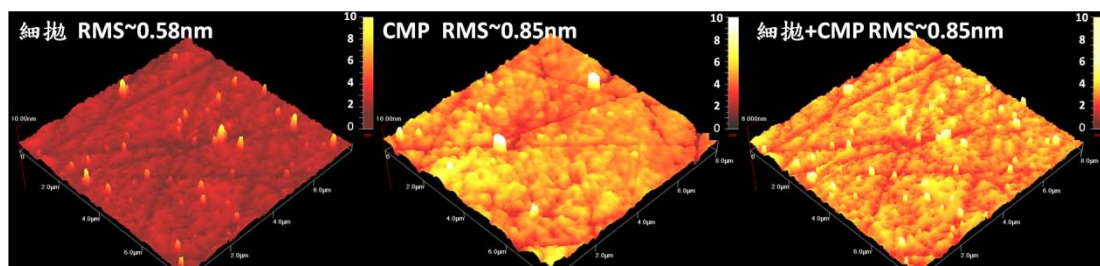


圖 4-1-4-1 細拋與 CMP 製程選取之 3D 起伏圖，範圍 8x8um

4-2： 損害層(Damage Layer)的觀測

由文獻可找出幾種方法去觀察研磨後的表面下的損害(sub-surface damage)，有利用 PL、CL 影像(CL image)、TEM。此三種方法其中最直接可以看到研磨造成的損害則是以 TEM 最適合觀察，但由於 TEM 是一種破壞性量測並且試片製作過程繁複、昂貴，所以取而代之想利用非破壞性的 PL 去間接觀察 damage 的存在；而 CL 亦可做到非破壞性量測，但因為 CL 是以電子束去轟擊試片，會造成試片表面的破壞，所以我們利用 PL 去做主要的觀測，並且利用 CL、TEM 去加以驗證之。

4-2-1 PL 與 Damage Layer 的關係 - NBE 強度

PL 我們從實驗中可知，不同製程處理在 PL 中最明顯的就是 NBE 強度上的變化，由於我們量測 PL 時都有取一片標準片去比較此次量測與前次量測的 NBE 強度，由此我們可以避除掉不同次量測之間的差異，由此我們利用如此方法去比較各種處理的 NBE 強度才有意義，所以我們利用改變積分時間(count time)去比較不同次之間的強弱。

首先由表 4-2-1-1，可知不管是 before、after polish 的樣品，其積分時間對於強度皆是呈現線性的變化，所以經過換算之後我們可以對 PL 量測的強度做比較。

表 4-2-1-1 NBE 強度與積分時間關係

	Count time(s)	NBE intensity(a.u.)
Before polish	0.006	5076
Before polish	0.03	22771
After polish	0.6	1442
After polish	6	13945

由於粗磨的NBE強度過小儘管積分時間拉到1000倍還無法顯現明顯波包，可知粗磨造成的破壞極為嚴重，由表4-2-1-2，可知NBE強度會隨著做到不同製程步驟而有所變化，在研磨過後可發現強度皆比原始NBE強度小上許多，中磨可差到1000倍，而細拋則是差到100倍，再由圖4-2-1-1可清楚看出中磨後強度明顯較弱即使在還未經過積分時間調變，由於PL量測雷射打的深度約100nm，衰減比例不同可能不是損害層厚度造成的原因，而可能是由於顆粒大小不同導致空缺產生的密度有所不同；由於經過機械研磨過後PLNBE強度有大幅度的變化，所以我們可利用此方法來判斷是否我們的試片表面有損害層的存在。

表 4-2-1-2 不同研磨製程 NBE 強度的變化

	原始 NBE 強度	處理後 NBE 強度	強度變化
中磨	14087	14.0	1005
細拋	6900	46.5	148

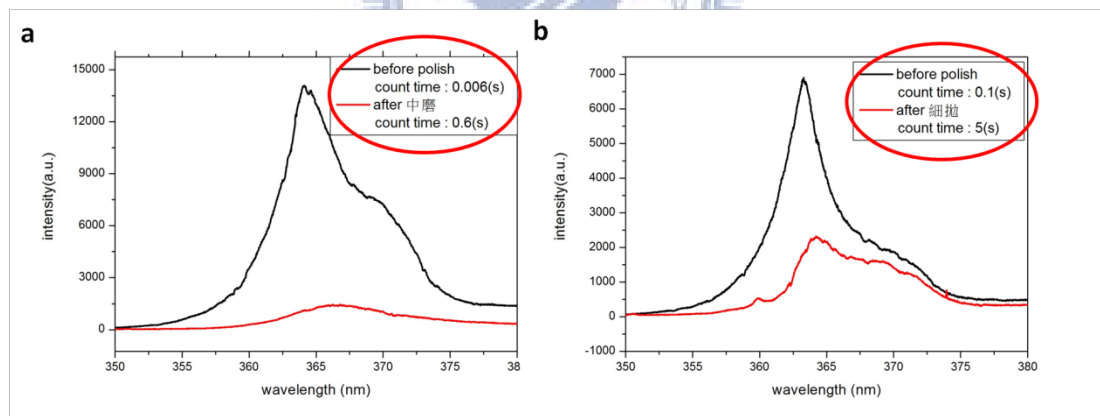


圖 4-2-1-1 中磨與細拋製程 PL NBE 強度頻譜比較

4-2-2 PL 與 Damage Layer 的關係 – P/Y 值

由文獻中可以影響損害層可能是以空缺的形式存在，而 V_{Ga} 是影響缺陷發光變大的原因之一[26]，因此我們利用此種特性去探討 yellow band 的變化，在此節我們則是利用 PL NBE 與 yellow band 的強度比值去做探討。

首先定義 P/Y 值：

$$\frac{P}{Y} = B = \frac{\text{NBE intensity}}{\text{Yellow band intensity}}$$

可知 P/Y 值可以表示為 NBE 發光強度與缺陷發光強度的比值。P/Y 值變大代表 NBE 強度變大或 Yellow band 強度變小，反之亦然。在我們實驗中發現主要是 Y 值變大導致 P/Y 值變小，由此我們推斷是因為機械研磨是利用鑽石顆粒與氧化矽顆粒去對表面做研磨，不斷的切削與撞擊造成許多空缺或是產生了面缺陷導致缺陷發光變強。由文獻中可發現損害層會影響缺陷發光的強度，圖 4-2-2-1 是文獻中指出研磨造成之損害層的 PL 頻譜；

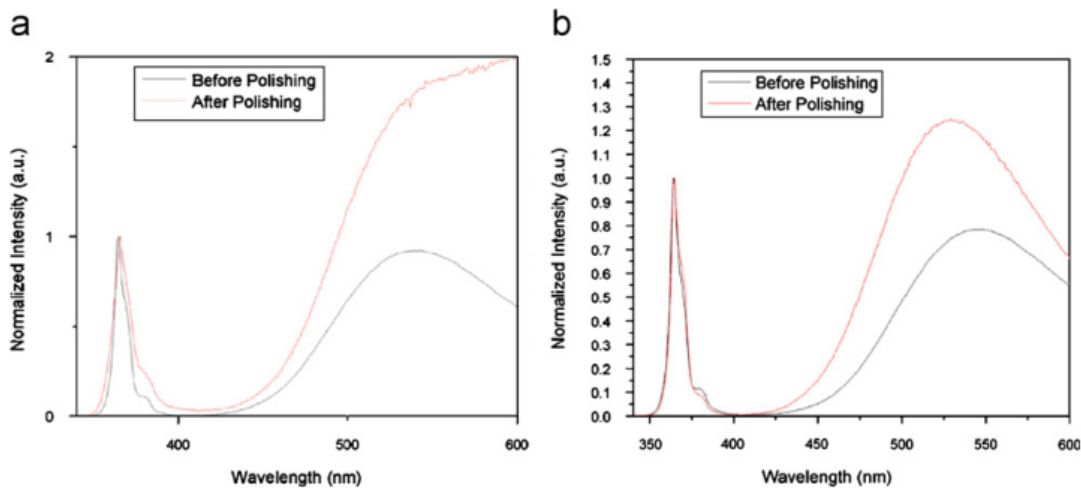


圖 4-2-2-1 MP 後 PL 頻譜[17]

由表 4-2-2-1 與圖 4-2-2-2 可知，經過 MP 的試片其 P/Y 值都會明顯下降，由此可知我們探討的損害層的確是以缺陷的形式存在，所以我們可以利用此種明顯變化來觀察損害層。

表 4-2-2-1 P/Y 值經 MP 後與 ICP 後的變化

	Before polish	After 細拋	After ICP 轟擊
P/Y 值	52	7	52

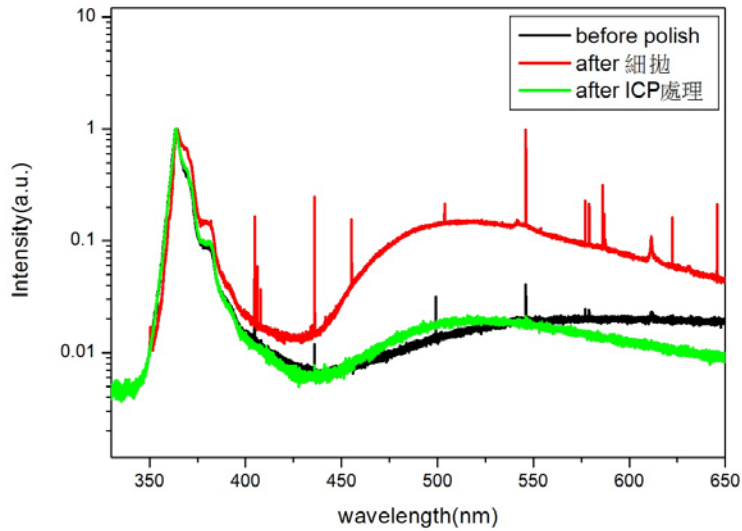


圖 4-2-2-2 MP 後與 ICP 後 yellow band 的強度變化

4-2-3 CL 與 Damage Layer 的關係

在此次實驗中我們利用 CL image 來探討損害層，由圖 4-2-3-1 中從文獻可知 CL 頻譜對損害層會在強度上有明顯的變化，而 CL image 也會有顯著的變化，所以我們在此也利用 CL 的兩種功能去探討。

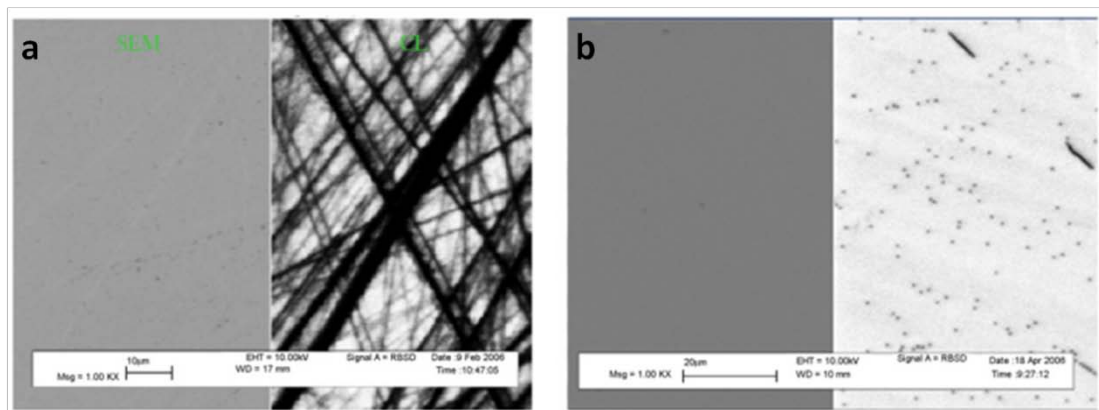


圖 4-2-3-1 SEM 與 CL image 比較損害層 a)有損害層 b)沒有損害層[17]

首先我們先來觀察 CL 的 Plane view，比對未經過研磨的獨立是氮化鎵厚膜，可以計算出黑點密度約 10^7 與文獻中提到的缺陷密度吻合，此種 CL plane view

影像即為沒有損害層的表面。圖 4-2-3-2 中可看出，經過 MP 的試片其 plane view 都會發現有黑色如刮痕貌的不發光區域，再由 SEM 與 CL 對照圖可知 SEM 中刮痕的位置可與 CL 黑線位置吻合，由文獻可知，有此種黑色刮痕的 CL image 是有損害層的存在[17]，所以我們覺得 CL 的 plane view 可以用來觀測損害層的存在。

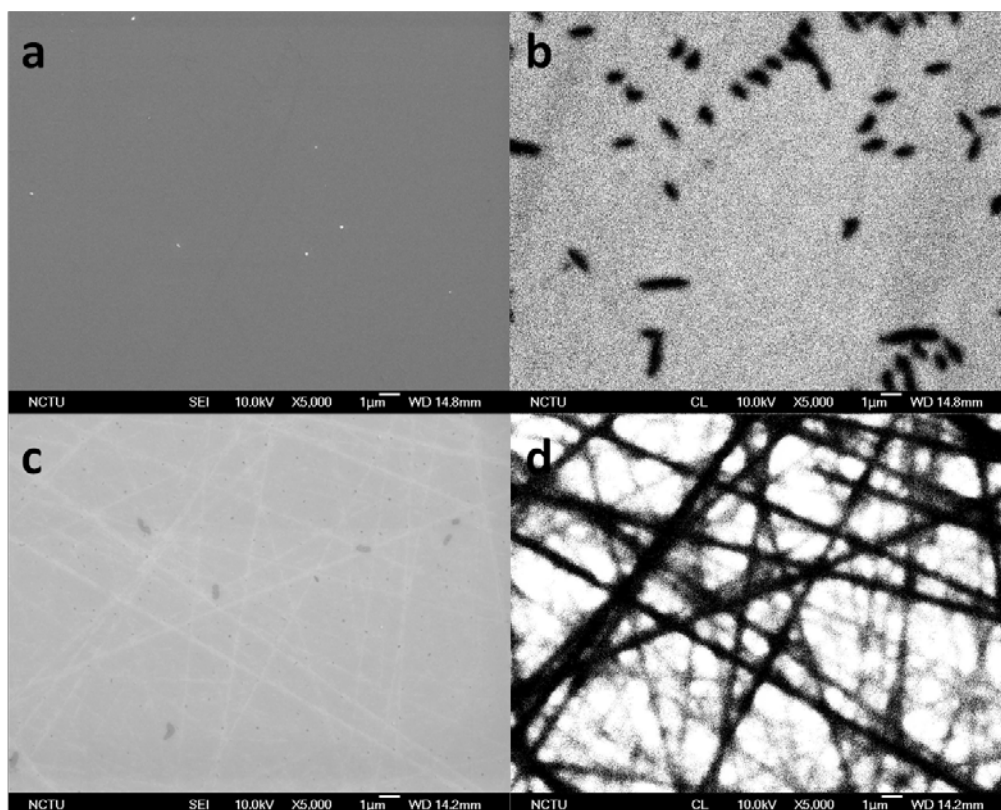


圖 4-2-3-2 損害層有無的比較 a)no damage 的 SEM b)no damage 的 CL image c)damage 的 SEM d) damage 的 CL image，其中 scale bar 1µm

CL plane view 可以清楚看出損害層的存在，我們嘗試去對獨立是氮化鎂厚膜拍攝 cross section 影像，想藉此觀察是否可以利用 CL image 去觀察損害層的厚度。經嘗試之後由圖 4-2-3-3 可發現，CL cross section 影像會在表面下產生一層不發光區域，由此我們覺得可能是因為研磨造成表面下形成許多空缺和面缺陷的關係，又從 plane view 與 cross section 的結果互相比對是可以完全的吻合，由此我們發現了一種可以觀察損害層厚度的方法，所以我們以下實驗則是利用此兩種方法去探討損害層的去除。

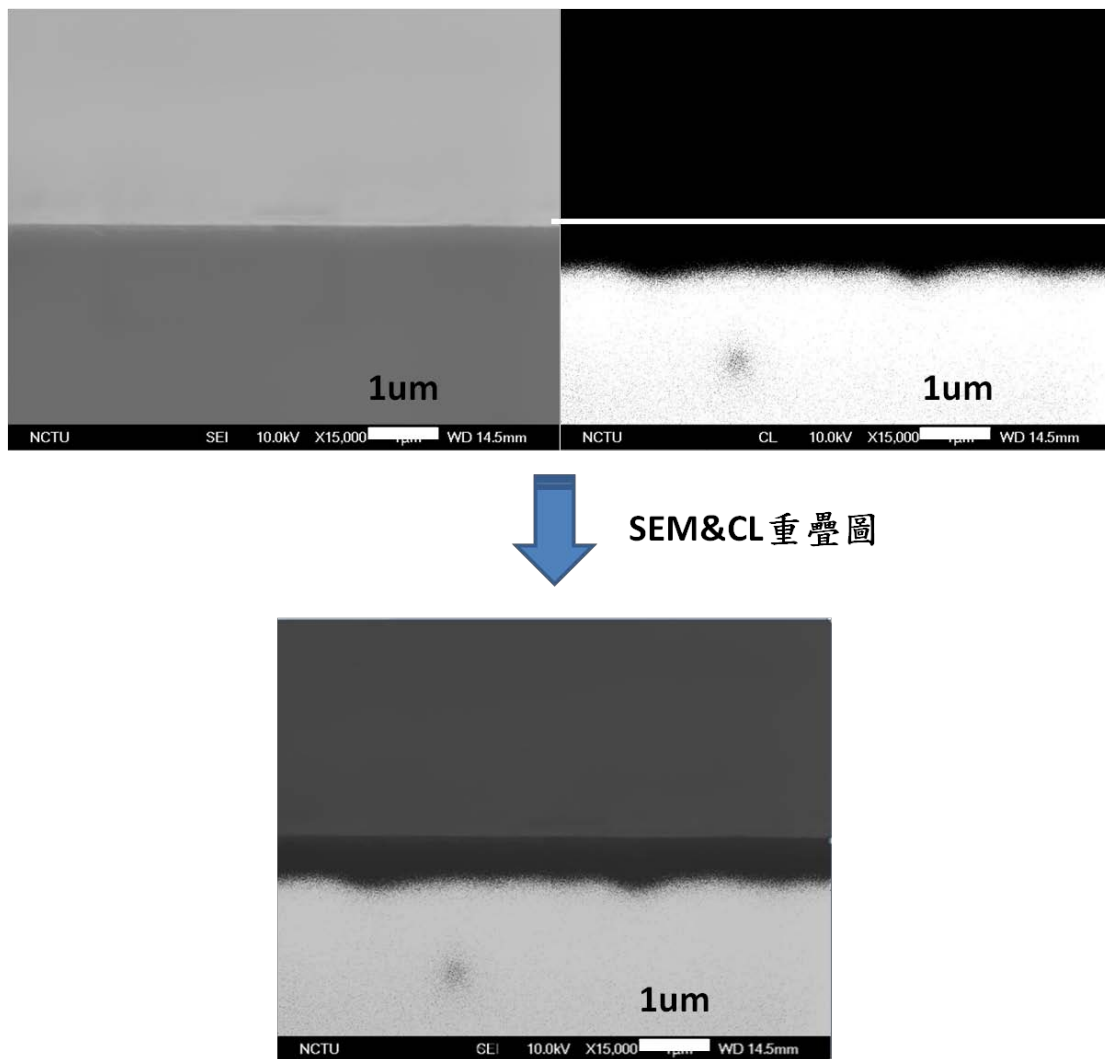


圖 4-2-3-2 CL image 與 SEM 的側視圖與重疊比較圖

發現可以利用 CL cross section 去探討損害層，我們先來探討幾個有趣的問題，首先是機械研磨中不同製程研磨顆粒的粗細造成的損害層的厚度是如何？各階段造成的損害層在同一試片中是否是呈現均勻分布呢？所以我們設計了兩個實驗去觀察之。

首先是先探討機械研磨中不同製程研磨顆粒的粗細造成的損害層的厚度分布狀況，由表 4-2-3-1 可知，不同製程階段其造成之損害層厚度隨著研磨顆粒的粗細有所變化。而由表 4-2-3-2 整理可知隨著研磨顆粒變小造成之損害層厚度也隨著減小，粗磨造成最厚，中磨次之，細拋則最薄可至 300~400nm。

表 4-2-3-1 粗、中磨、細拋 SEM 與 CL cross section 比較，其中 scale bar 是 1 μ m

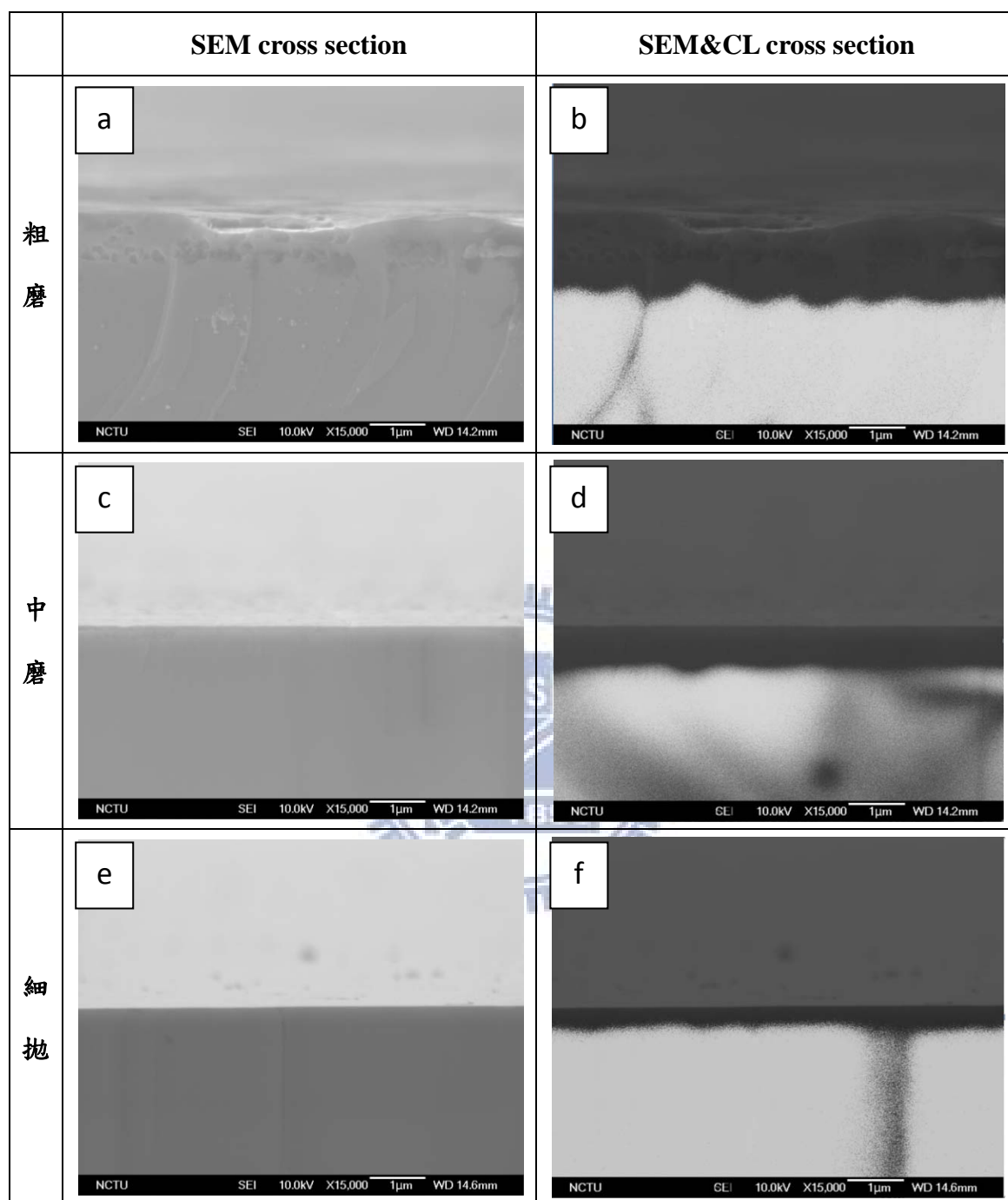


表 4-2-3-2 粗、中磨、細拋造成之損害層厚度

	粗磨	中磨	細拋
厚度(nm)	1400	750	350

由於細拋的損害層最薄，並且細拋完的表面粗糙度最低，所以後續實驗將以細拋為基準去做探討，在此我們去討論其細拋造成之損害層的均勻性問題，圖 4-2-3-4 可看出同一塊試片不同點的損害層厚度可以說是均勻的，在後續實驗可以利用同一試片來進行比較可免除不同試片造成誤差的可能性。

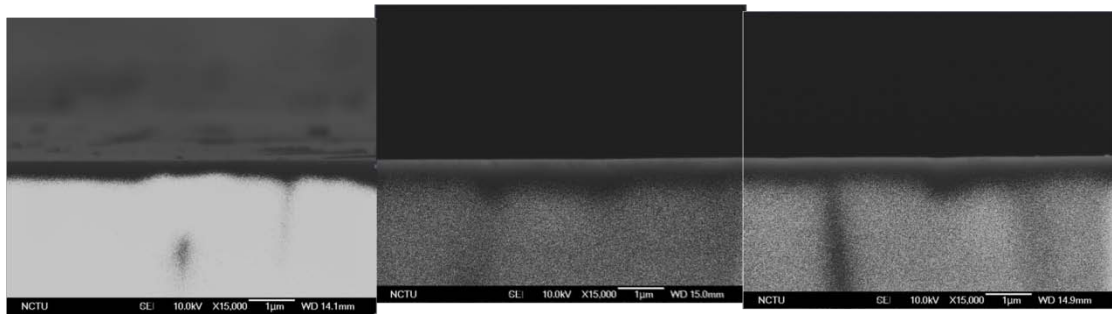
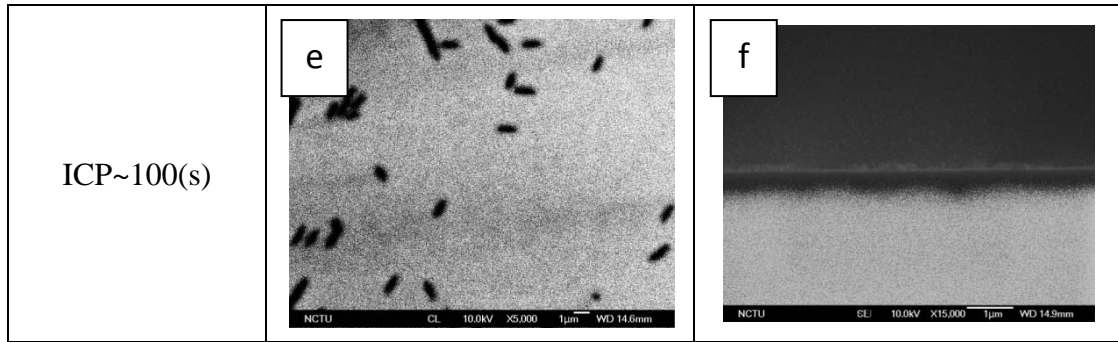


圖 4-2-3-4 細拋造成之損害層均勻性比較，其中 scale bar 是 1µm

由於 ICP 轟擊亦會造成損害，所以我們亦利用 CL 去觀察是否 ICP 造成的損害層是像研磨造成的損害層有相同的結果，選取一片獨立式氮化鎳基板去進行 ICP 轟擊，下表 4-2-3-3 是 Plane view 與 cross section 的比較圖：

表 4-2-3-3 CL plane view 與 SEM&CL cross section 經 ICP 轟擊前後的影像

	Plane view	SEM&CL cross section
NO ICP		
ICP~50(s)		



由表 4-2-3-3 可發現，ICP 轟擊不會造成之損害不會影響 CL 的量測，由 Plane view 可發現不同 ICP 轟擊並不會造成特別變化，黑色點亦是代表原始試片的錯位缺陷；由 Cross section 也可以看出原始試片就有一層黑色不發光區域，猜測可能是經過 HVPE 磊晶過程中升降溫或是在進行雷射剝離時的熱分解造成的。而在經過 ICP 轟擊後可以發現並沒有新的損害層厚度產生，由此我們可以知道 ICP 轟擊造成的損害並不會在 CL 上有像研磨過後殘留下來的損害層的形貌，由此以下實驗可以更精確的探討損害層的厚度與探討去除損害層的效果。



4-3： 損害層(Damage Layer)的移除

由上一節我們討論出了可以利用 PL 的 NBE 強度與 P/Y 值的比例去探討損害層的存在與否，並且可以利用 CL 的 plane view 與 cross section 去加以驗證之，並且亦可探討損害層的厚度；所以在此節我們分別利用不同表面處理方法去對損害層去除，並且去探討其優劣。以下為兩種處理方法：

方法一：FCMP

方法二：ICP 轟擊

4-3-1 FCMP 時間參數對去除損害層的關係

首先測試 FCMP 去去除損害層的方法是否有效，所以我們先選擇固定的研磨參數，由於我們要觀測 FCMP 的效果，所以我們研磨至細拋後我們將試片取下進行量測，由此我們可以了解 FCMP 處理對 PL 表現的影響。而我們 FCMP 亦是固定轉速 30rpm、壓重 2 公斤、改變研磨時間分別是 1、3、5 小時去做比較，由表 4-3-1-1 可知，我們可以發現經過 FCMP 表面處理後其 NBE 強度似乎沒能有所回升，雖然 3 小時的強度有所提升，不過變化也不足以說明是否有去除損害層的效果。

表 4-3-1-1 PL NBE intensity 經不同 FCMP 處理後的變化

FCMP 時間	原始強度(a.u.)	研磨後強度(a.u.)	FCMP 後強度(a.u.)
1(hr)	4753	38	29
3(hr)	9011	124	226
5(hr)	14466	75	61

表 4-3-1-2 PL NBE intensity 經不同 FCMP 處理後的變化比例

FCMP 時間	研磨後強度變化比例	FCMP 後強度變化比例
1(hr)	124	163
3(hr)	72	40
5(hr)	194	238

接下來再來觀察 P/Y 值的變化，由表 4-3-1-3 可知，經過 MP 與 FCMP 其缺陷發光的強度都變大，再由表 4-3-1-4 可清楚看出 P/Y 值的變化，我們可發現在經過 FCMP 處理 P/Y 值並沒有明顯的變化，再對照 PL NBE 強度表現我們推測是否是 FCMP 沒有去除損害層的效果又或者是細拋後取下試片再黏回去進行

FCMP 處理的平面已經不是同一個平面導致量測的點可能是沒有研磨到的區域，所以在下一節實驗中設計了另外一組實驗來驗證之。

表 4-3-1-3 PL NBE 與 yellow band 經過不同 FCMP 時間處理的強度變化

		1(hr)	3(hr)	5(hr)
原始 sample	NBE intensity	4753	9011	14466
	YB intensity	70	100	80
細拋	NBE intensity	1912	6226	3736
	YB intensity	398	507	470
FCMP 處理	NBE intensity	2910	22638	6079
	YB intensity	1089	1370	1035

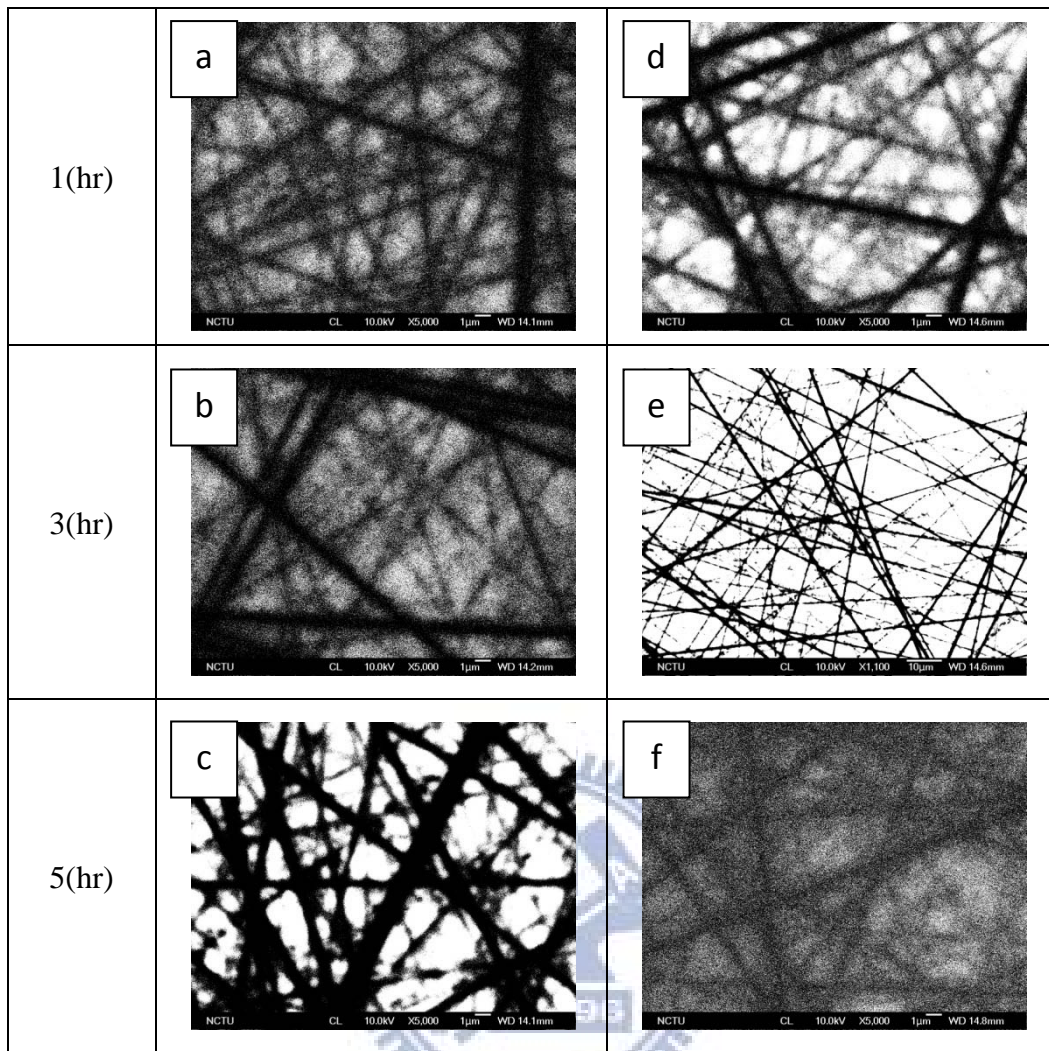
表 4-3-1-4 P/Y 值對 FCMP 不同時間處理的變化

	原始 sample	細拋	FCMP 處理
1(hr)	59	5	3
3(hr)	129	12	17
5(hr)	107	8	6

此節我們也利用 CL 再次驗證 FCMP 去除損害層是否有效，由表 4-3-1-5 可發現，FCMP 時間長短對於損害層去除似乎沒有太大的變化，而且與 FCMP 前的影像類似，再次證明取下試片在黏回去的方法進行 FCMP 會導致研磨不到的結果，所以在此系列中無法判斷是否 FCMP 對於損害層的去除是有效果，所以我們在進行另外的實驗去探討。

表 4-3-1-5 CL plane view 經過 FCMP 後的變化，其中 scale bar 是 1 μ m

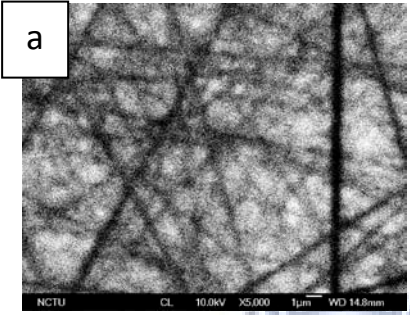
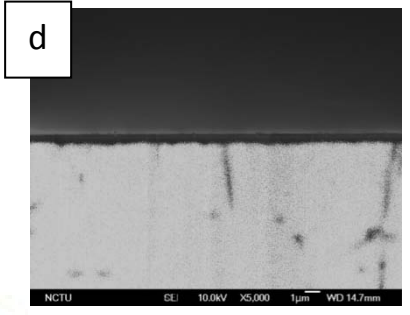
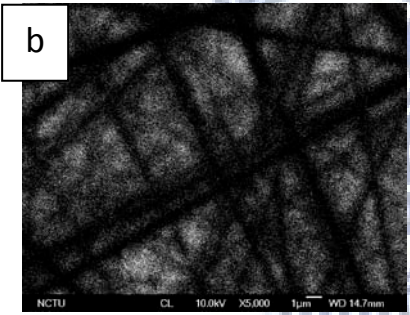
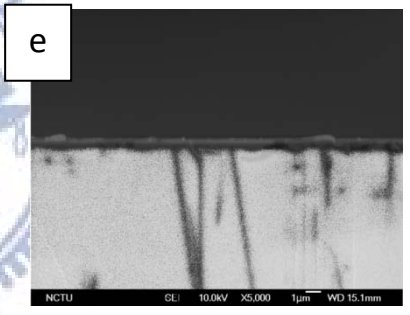
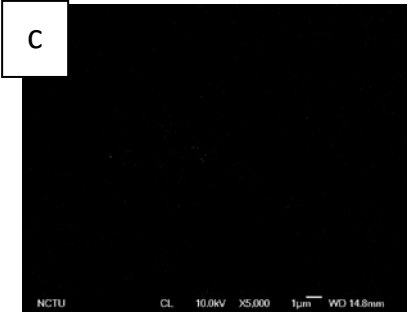
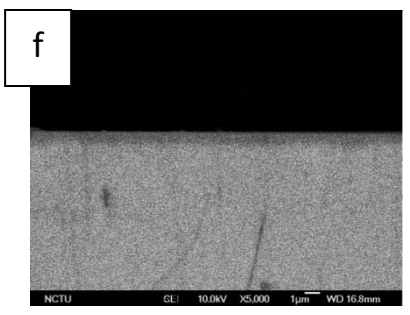
Time	Before FCMP	After FCMP
------	-------------	------------



由於在細拋後取下試片在黏回去的方法失敗，所以我們直接完成 FCMP 再去量測，藉此可以排除沒有研磨到的疑慮。從表 4-3-1-6 可知，由 CL 的 Plane view 去探討，由於三片量測參數皆相同，可以發現隨著 FCMP 時間變長訊號強度越來越弱，甚至到 5 小時還呈現如，表 4-3-1-6 中圖 C，整片試片強度非常弱；由 PL 頻譜中亦顯示 FCMP 時間越長 NBE 強度越弱，甚至 FCMP 做了 5 小時的試片連 NBE 強度都快分辨不出來了，但我們再由 SEM&CL cross section 可以發現，1、3 小時都可以觀察到還有損害層的存在而 5 小時的卻似乎可以說沒有損害層，由於此次實驗沒有取下在黏回的疑慮，由文獻中我們可以知道我們 FCMP 配方中的次氯酸鈉對於氮化鎵表面進行氧化，浸泡十分鐘就會產生約 40nm 的氧化層 [27]。所以我們在此懷疑是否經過 FCMP 處理後表面會存在一層氧化層，因為我

們 FCMP 配方的功能去對氯化鎂表面進行氧化再去做去除的動作。猜測可能原因是 FCMP 的壓重不夠導致再 5 小時內無法有效的去除損害層與氧化層，所以在下一節我們在對此部分做一個討論。

表 4-3-1-6 CL plane view 與 SEM&CL cross section image 經過 FCMP 後的變化，其中 scale bar 是 1 μ m

Time	Plane view	SEM&CL Cross section
1(hr)		
3(hr)		
5(hr)		

4-3-2 FCMP 壓重對去除損害層的關係

由於上一節我們推測氧化層產生速率與損害層移除速率在 FCMP 製程中不太一樣，此節討論 FCMP 不同壓重程度對於損害層去除的效果，我們將原本 2 公斤的壓重換成 5 公斤，而轉速固定在 30rpm、時間固定 5 小時。

由表 4-3-2-1 可知，我們可以發現我們將壓重增加到 5 公斤則在 PL 中的 NBE 強度回升的效果很大甚至幾乎回升到與原始強度差不多，而由表 4-3-2-2 可知，其 P/Y 值也有所提升。在此表示損害層經過增加壓重的 FCMP 處理可以有效的被去除並且可以將氧化層去除，由上一節我們可以知道 FCMP 會在表面殘留氧化層，氧化層產生的速率跟我們研磨的速率可能是不太一樣，而在壓重 2 公斤的試片可能氧化層產生的速率比移除的速率來的快所以最後會在表面留下一層氧化層覆蓋影響 PL 與 CL 的發光，而壓重 5kg 時則可能是對氧化層移除的速率超過產生的速率，所以最後並沒有遺留下一層氧化層，而且由 PL NBE 強度與 SEM&CL cross section 表現也可清楚說明損害層在 FCMP 過程中被去除掉。在此節我們發現 FCMP 確實對於損害層的去除是有效的。未來將製程參數做調整則 FCMP 可以是一種取得 epi-ready 的獨立是氮化鎵基板的理想方法。

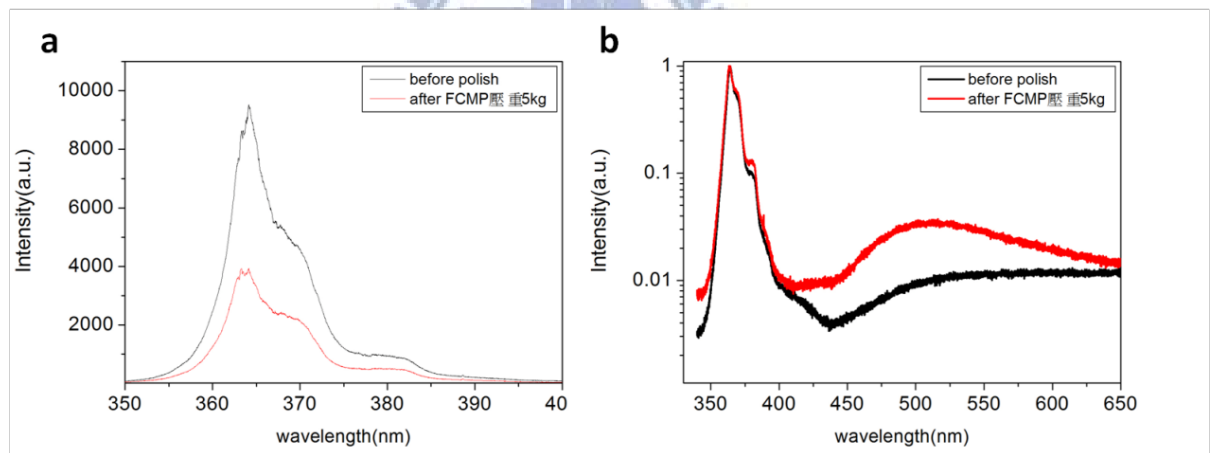


圖 4-3-2-1 FCMP 壓重 5kg 的 PL 頻譜 a) NBE 強度變化 b) P/Y 值變化

表 4-3-2-1 PL NBE intensity 經不同 FCMP 壓重處理後的變化

壓重	原始強度(a.u.)	FCMP 後強度 (a.u.)	強度變化率
2kg	14466	61	238
5kg	9518	3931	2

表 4-3-2-2 P/Y 值經不同 FCMP 壓重的變化

壓重	Before polish	After 細拋	After FCMP
2kg	107	8	6
5kg	88		29

4-3-3 ICP 蝕刻去除損害層 – PL 系列

在此系列實驗我們利用不同 ICP 蝕刻參數去做表面處理，探討對於損害層的去除的效果如何。在此我們分別利用 20(s)、50(s)、100(s)去對試片做表面處理，而我們取不同試片分別去做不同時間的 ICP 轟擊，再分別利用 PL、CL 量測去觀測不同轟擊時間對損害層去除的效果。此系列我們選取皆是研磨至細拋的試片來進行不同 ICP 時間參數轟擊，去探討不同轟擊時間對於損害層的去除之效果。

首先我們利用 PL 量測來探討之，由下表 4-3-3-1 可發現，研磨後 NBE 強度都明顯變小，變小的比例約 50~150 倍，即使同樣是細拋的三片試片的強度變化比例皆不同，但是我們可以發現在 ICP 處理後其強度變化比例有明顯的差異，ICP 轟擊 20 秒的在最後處理後不僅強度沒有變強反而變更弱，而 50、100 秒的強度變化比例只有在 20 倍以內，可以發現強度有回到原始狀態的趨勢，由文獻可知 PL NBE 強度會受到損害層的影響而變弱，由此我們可以發現 20 秒不能完全去除損害層，而 50、100 秒皆能對於損害層有消除的功能。

表 4-3-3-1 PL NBE intensity 經不同 ICP 時間轟擊後的變化

ICP 時間	原始強度(a.u.)	研磨後強度(a.u.)	ICP 後強度(a.u.)
20(s)	8815	105	70
50(s)	5203	99	561
100(s)	6900	47	359

表 4-3-3-2 PL NBE intensity 經不同 ICP 時間轟擊後的變化比例

ICP 時間	研磨後強度變化比例	ICP 後強度變化比例
20(s)	84	126
50(s)	53	9
100(s)	148	19

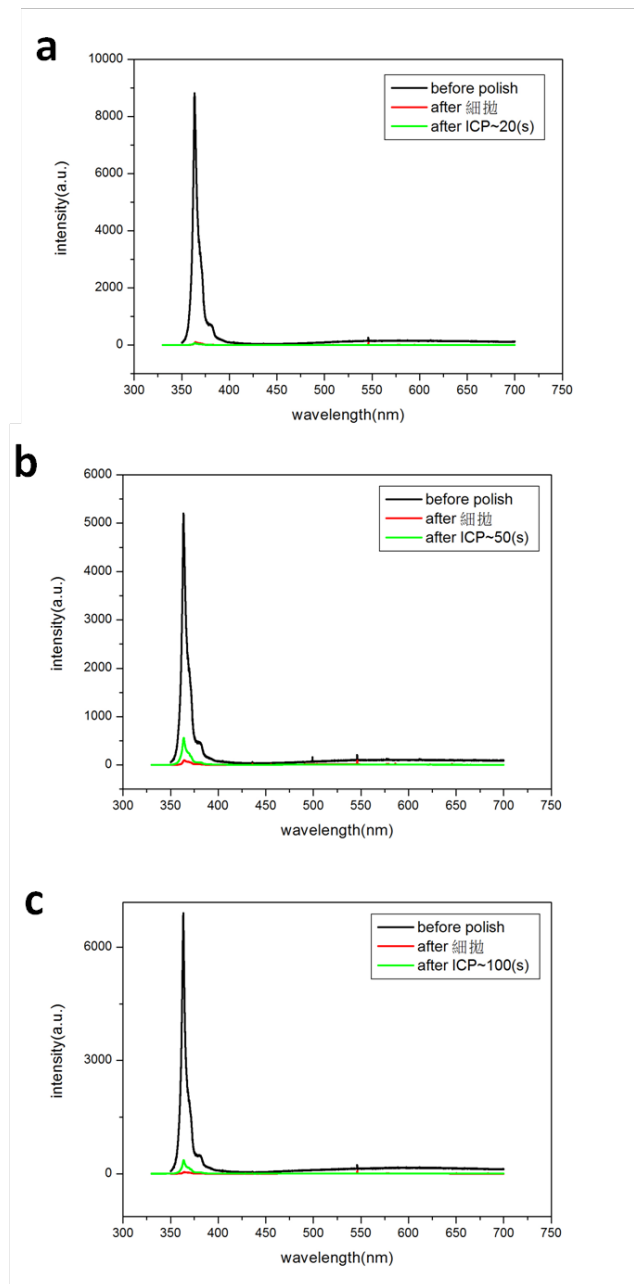


圖 4-3-3-1 不同 ICP 時間處理 PL NBE 強度變化 a) 20s b) 50s c) 100s

接下來我們比較 P/Y 值來探討，由於是比較各別的 P/Y 值所以不用進行強度換算，由表 4-3-3-3 可知，經過 ICP 轟擊後缺陷發光強度有明顯的變化小，再由表 4-3-3-4 整理我們可以發現 P/Y 值的變化在研磨前後有大幅度的變化。經過研磨後 P/Y 值明顯都是呈現變小的趨勢而且數值變化很大，代表缺陷發光的強度在經過研磨後都變大，可以說因為我們所探討的損害層是以點缺陷(point defect)存在的關係導致 P/Y 值變小。在 ICP 處理過發現 20 秒其 P/Y 值並沒有變大的現象，又由上述的 20 秒 NBE 強度沒有明顯回升，所以我們在此認為 ICP20 秒對於去除細拋完造成之損害層是不夠的，而 50、100 秒其 P/Y 值的比例皆恢復到與原始試片相同，在加上 NBE 強度的回升，可說明 50、100 秒皆能有效去除損害層，在此我們更加肯定 ICP 處理對損害層去除是有效的，並且找到適當的參數去轟擊可以有效的去除損害層。

表 4-3-3-3 PL NBE 與 yellow band intensity 經不同 ICP 時間轟擊後的變化

		ICP20(s)	ICP50(s)	ICP100(s)
原始 sample	NBE intensity	8815	5203	6900
	YB intensity	150	100	135
細拋	NBE intensity	5257	4943	2326
	YB intensity	463	752	510.4
ICP 處理	NBE intensity	700	5606	3593
	YB intensity	67	108	75

表 4-3-3-4 P/Y 值經不同 ICP 時間轟擊後的變化

	原始 sample	細拋	ICP 處理
20(s)	59	11	10
50(s)	52	7	52
100(s)	51	5	48

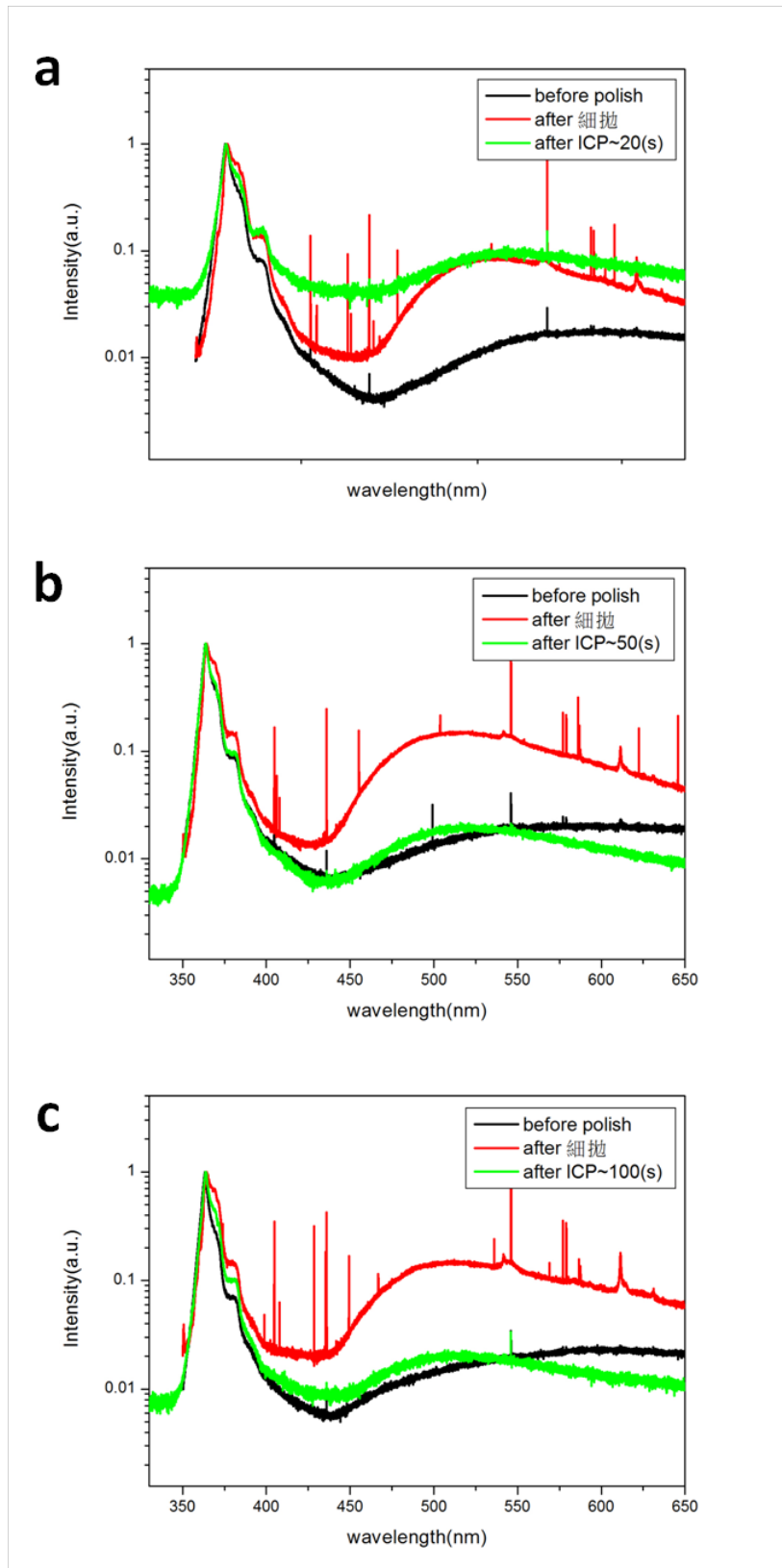


圖 4-3-3-2 不同 ICP 時間處理 P/Y 值比例變化 a) 20s b) 50s c) 100s

4-3-4 ICP 蝕刻去除損害層 – CL 系列

由表 4-3-4-1 可以發現 20 秒明顯沒能有效去除損害層，而 50 秒還有些許黑線表示損害層沒有完全被去除乾淨，而 100 秒可發現損害層已經完全被去除。再由表 4-3-4-2 與表 4-3-4-3 可以知道損害層的厚度變化。

表 4-3-4-1 CL plane view 經過 ICP 前後的變化，其中 scale bar 是 1 μ m

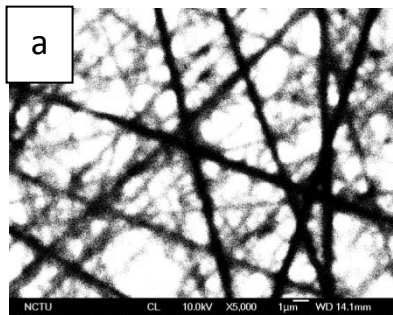
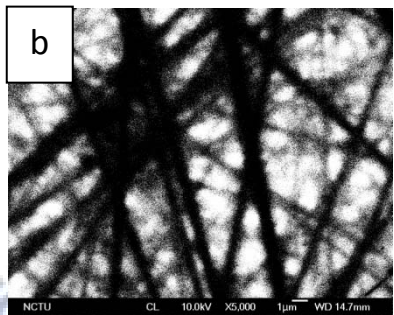
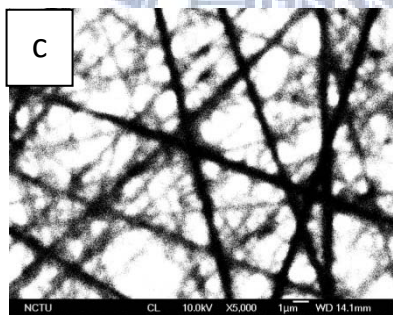
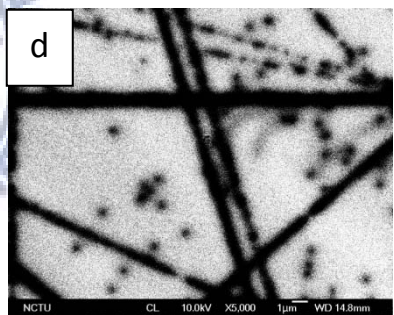
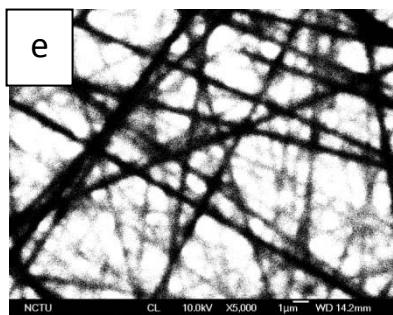
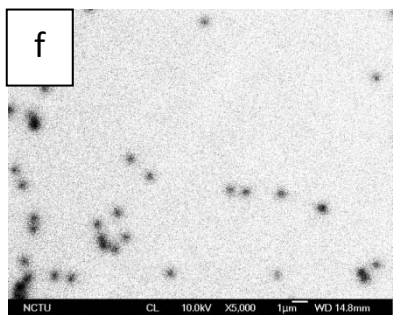
	After polish	After ICP
ICP~20(s)		
ICP~50(s)		
ICP~100(s)		

表 4-3-4-2 SEM&CL cross section image 經過 ICP 前後的變化，其中 scale bar 是 1 μ m

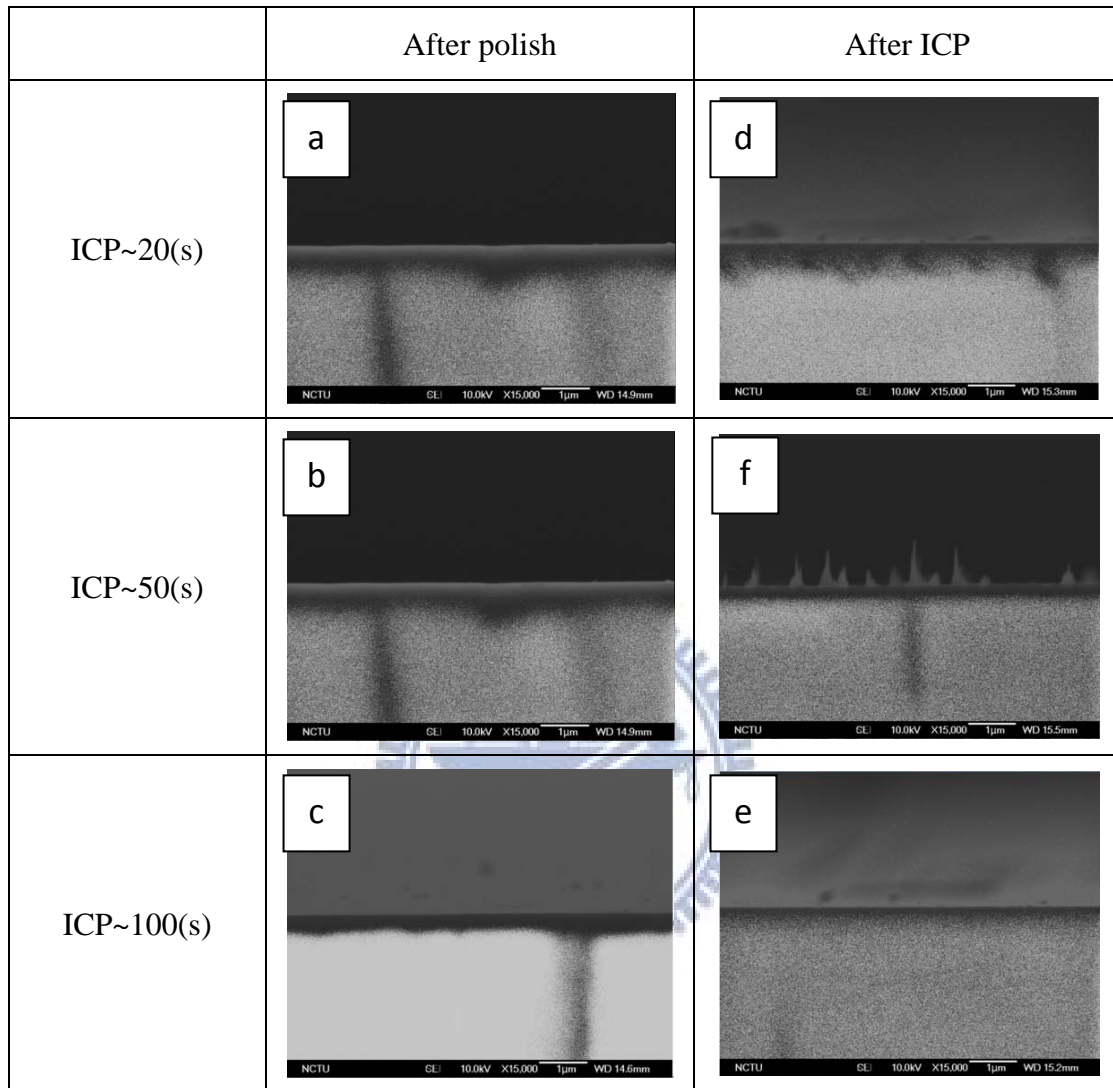


表 4-3-4-3 ICP 前後損害層厚度的變化

	ICP~20(s)	ICP~50(s)	ICP~100(s)
細拋	440nm	440nm	350nm
After ICP	390nm	280nm	55nm

由表 4-3-4-3，可知道隨著時間增加對於損害層的厚度的去除也越來越厚，50 秒還有厚度約 280nm，可見還有損害層存在；100 秒的則顯示幾乎沒有損害層了，由於 SEM 與 CL 畫面轉換時會有稍微的誤差約幾十奈米，所以 100 秒可以說是完全去除了機械研磨造成之損害層，而且可以與 plane view 的結果相互呼

應。

由此節討論我們發現 ICP 轟擊 20 秒與 50 秒對於去除細拋的損害層是不夠的，而 100 秒則可完全去除損害層，由此兩節討論我們可以發現 ICP 轟擊對於去除損害層是有效果的，並且找到適當的參數去對表面做處理，以利後續磊晶成長，但由於 ICP 轟擊時間拉長表面會變的粗糙，所以我們在此以 100 秒適合的參數選取。

4-3-5 TEM 觀測 Damage layer 的探討

此節中我們想利用 TEM 去驗證我們探討損害層的方法是否正確；由文獻指出可利用 TEM 去觀測 Damage layer，所以我設計了以下實驗來嘗試觀測 Damage layer，並且藉此驗證 PL、CL 對 Damage layer 的特性表現。以下選取三片試片，表比較沒有處理與不同處理在 TEM 下是否有所不同，製程參數如下：

表 4-3-5-1 sample 的不同處理方法

	Polish	處理
Sample1	拋光	No
Sample2	拋光	ICP50(s)
Sample3	拋光	FCMP(3h)

接著利用 FIB 來製作 TEM 試片，試片製作流程如下：

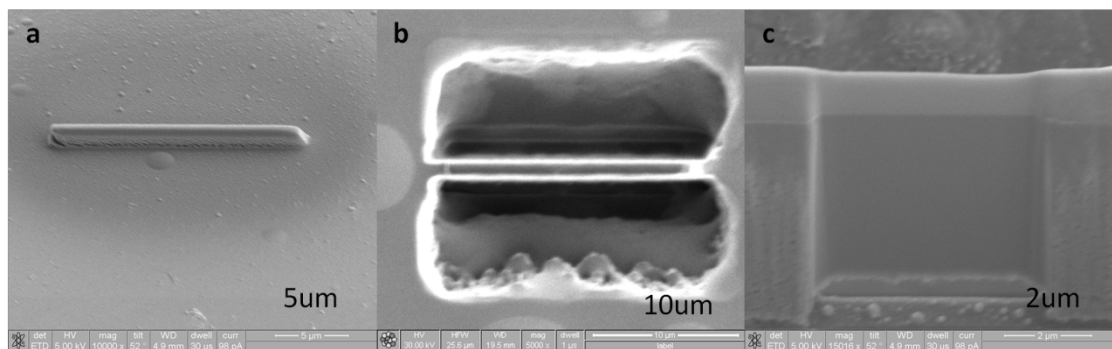


圖 4-3-5-1 FIB 製做 TEM 試片流程

文獻中提出研磨過後會在表面下產生一層損害層，圖 4-3-5-2 是文獻的 TEM 影像，可清楚看出表面下存在一層損害層是一種網狀的錯位分布；而圖 4-3-5-3 我們可以清楚的看出 sample1 在表面下有一層呈現網狀的錯位(dislocation networks)，此區域是在研磨後才出現的，由此可知研磨會造成表面下的損害層，是以錯位缺陷表現，比對之下我們做到細拋的試片的確會有一層損害層，亦可由 TEM 影像判斷 sample1 的損害層厚度約 200nm。Sample2 與 sample3 分別是經過 ICP 處理與 FCMP 的研磨，由下圖 4-3-5-5 可知，sample2 並沒有在表面下形成網狀錯位，由此可說沒有損害層的存在，可知 ICP 處理可以去除機械研磨部分造成的損傷。而由下圖 4-3-5-5 可知，sample3 在表面下可觀測到有一層厚度約 100nm 的網狀錯位，可發現損害層在經過 FCMP 研磨沒能完全的去掉，由於 sample3 的損害層厚度約 100nm，由 sample2 比較可推斷，FCMP 對於去除損害層是有效的，由於此 FCMP 試片研磨時間只有 3 小時，並且壓重只有 2kg，在前面系列實驗中我們發現，FCMP 壓重以 5kg 並且時間至少要 5 小時才會有顯著效果，所以在 TEM 影像中才會殘留約 100nm 的損害層。在此節中我們驗證了 PL 與 CL 去觀測損害層的方法是正確的，由此我們在未來實驗檢測可以利用 PL 量測去探討損害層的去掉與否，可幫助後續磊晶成長的良好基板的取的。

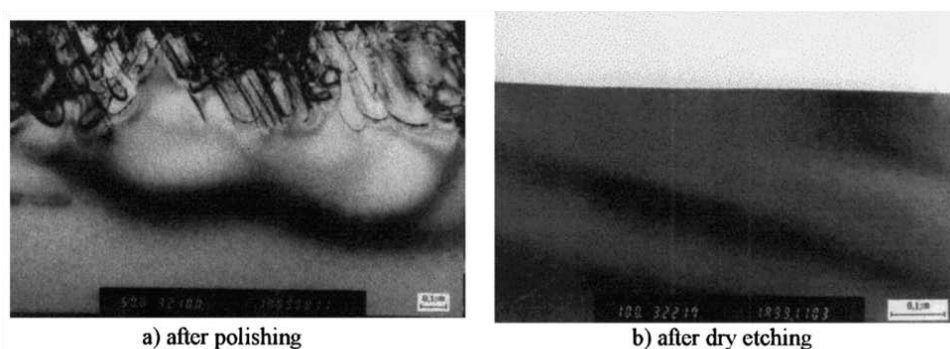


Fig. 3. Cross-sectional TEM images of GaN after polishing and dry etching.

圖 4-3-5-2 損害層有無的 TEM 影像[21]

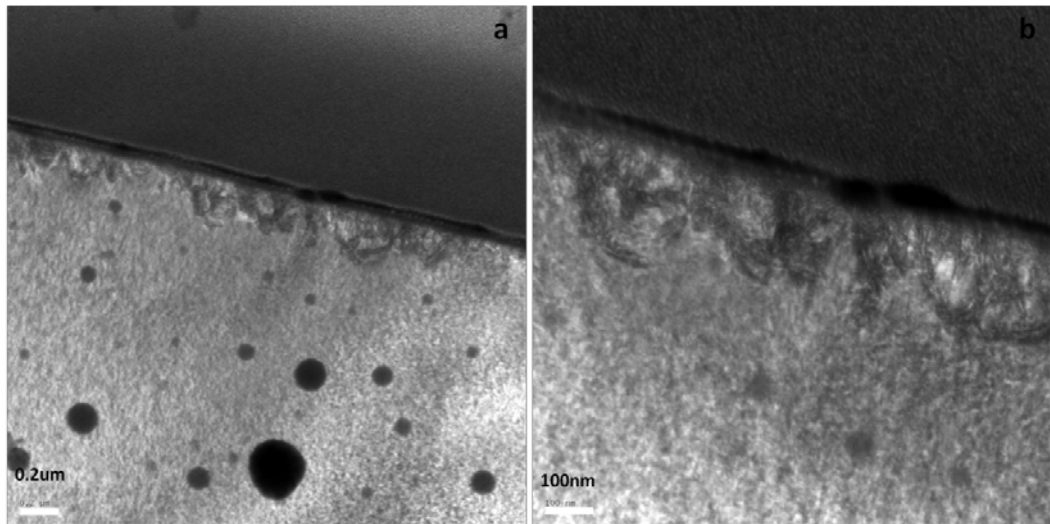


圖 4-3-5-3 細拋的 TEM 影像

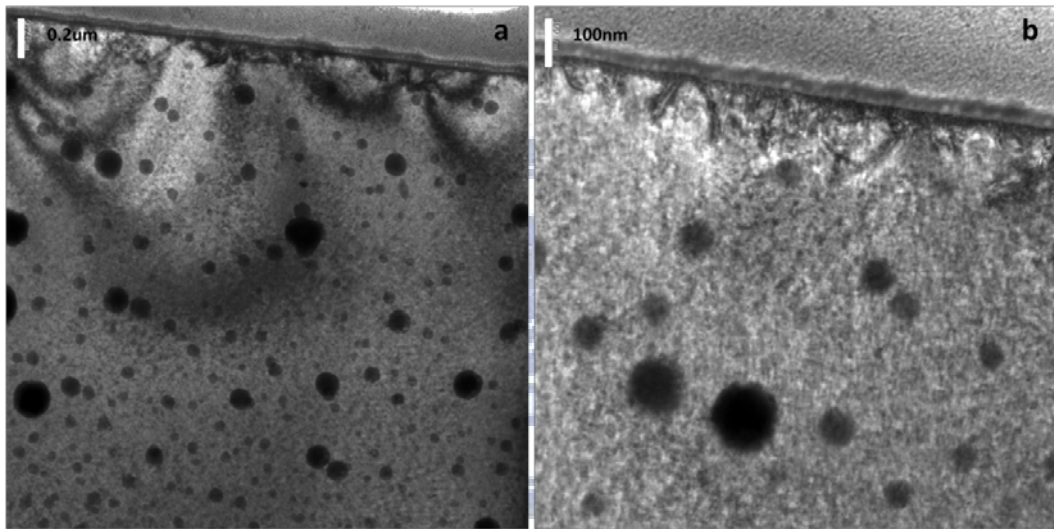


圖 4-3-5-4 FCMP 後的 TEM 影像

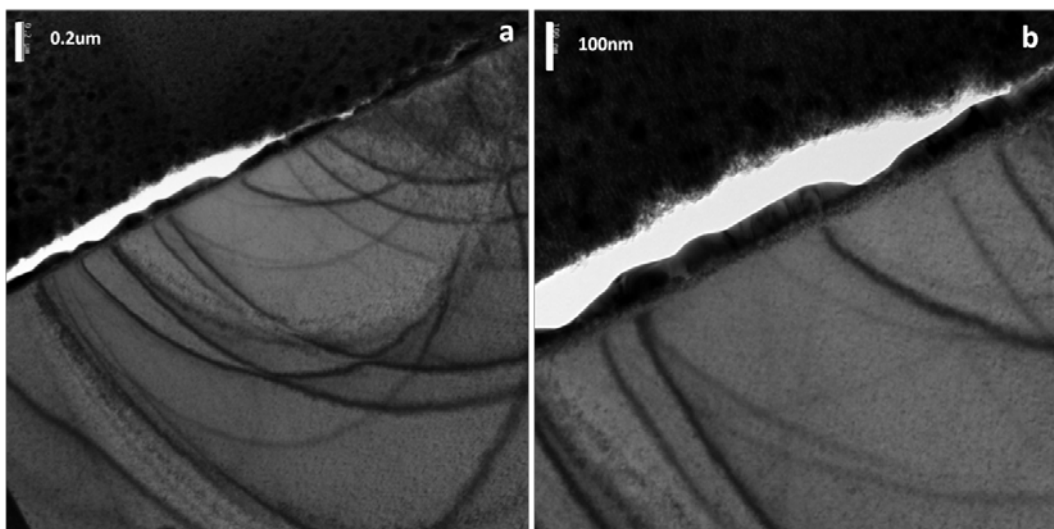


圖 4-3-5-5 ICP 處理後的 TEM 影像

4-4 氮化鎵基板後續成長 LED

在此節中我們將我們研磨處理過後的試片再經由 MOCVD 成長 LED 結構去了解是否我們的處理方法與損害層去除的結果如何。我們選擇了幾種基板處理的方法去進行後續成長 LED，其中包括細拋完打 ICP、FCMP、FCMP 完打 ICP，比較三種方法對後續磊晶的影響，由圖 4-4-1 可看出，FCMP 完打 ICP 的基板成長較透明表面是呈現亮面，而 FCMP 處理的基板成長表面有些奇怪條紋，猜測是損害層尚未去除乾淨導致，ICP 處理的基板成長完發現有些許黃色區塊；再由圖 4-4-2 利用光學顯微鏡去觀察成長完 LED 的表面形貌，其中 FCMP 的基板成長表面產生許多的小裂痕(crack)，可能是損害層為去除導致後續成長應力無法釋放的結果，而 FCMP 完打 ICP 比起細拋完打 ICP 表面的刮痕明顯比較少，由此可說 FCMP 完再打 ICP 其可以得到較平滑的表面形貌並且由基板延伸放大到表面的刮痕也較少；由表面形貌這點來看是以 FCMP 完再利用 ICP 做表面處理是適合的方法。



圖 4-4-1 不同表面處理後磊晶成長照片

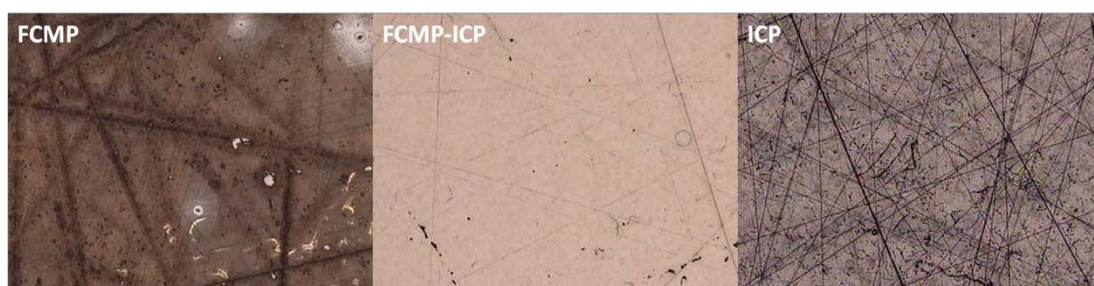


圖 4-4-2 不同表面處理後磊晶成長 OM 照

再來 LED 光性的量測，圖 4-4-3 可看出，FCMP 與 ICP 的試片其光 LED 發光強

度較強但是半高寬較寬，但 FCMP 完再經過 ICP 處理的試片其 LED 發光波段的半高寬較小但是強度略小於另外兩片，由 OM 照可以猜測 FCMP 與 ICP 試片發光強度較強的原因可能是表面較粗糙刮痕較多導致出光效果比較好的緣故，由此我們可以推測經過我們表面處理的氮化鎵基板其後續磊晶已經可以順利成長，期望未來改善 CMP 製程參數能夠讓後續磊晶成長的 LED 效率更高更亮。下圖 4-4-4 是我們成功再獨立是氮化鎵基板經化學機械研磨後成功成長 LED 點亮的照片，其發出的光是近紫外光。

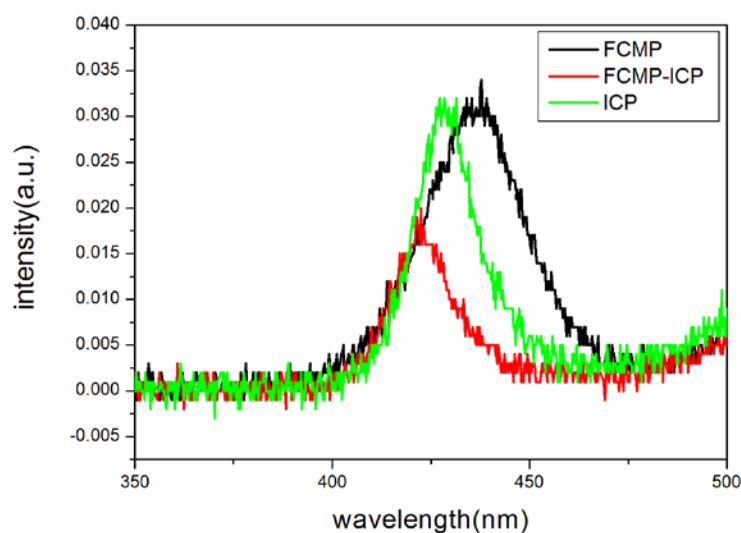


圖 4-4-3 不同表面處理後 LED 發光波段 PL 量測比較

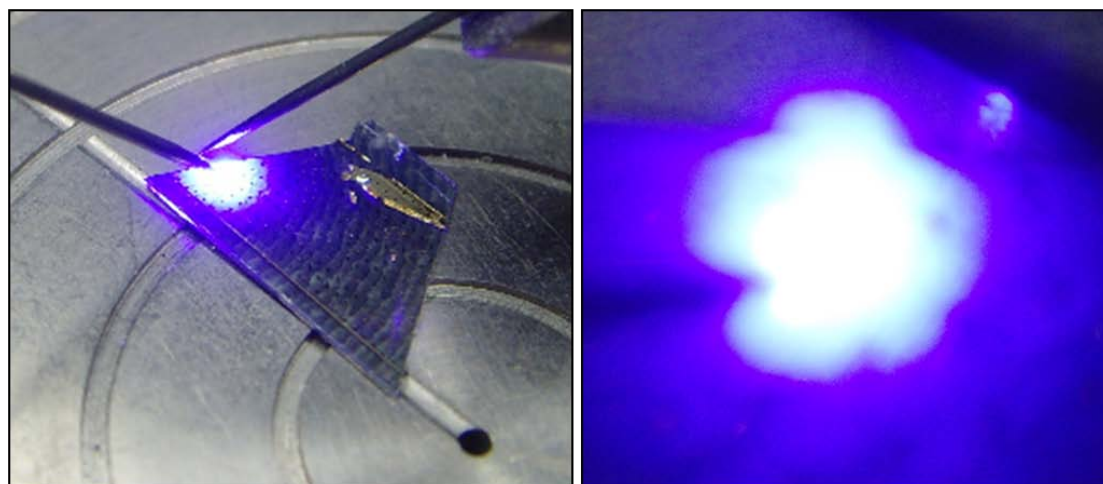


圖 4-4-4 在獨立式氮化鎵基板上成長 LED 的點亮照

第五章 結論

本實驗主要目的是對損害層做探討，但由於化學機械研磨最主要的目的就是去除氮化物氣像磊晶(HVPE)厚膜的魚鱗紋、表面高低差，並且取得微粗糙度能夠達到在 MOCVD 進行後續磊晶成長的條件；目前要從 HVPE 成長厚膜進而運用到 MOCVD 磊晶成長元件，目前還有許多的問題必須克服，在本實驗就是對於氮化鎵基板的表面處理做研究以期能夠在獨立式氮化鎵基板上成長元件。

由於化學機械研磨製程牽扯化學跟機械的交互作用，製程參數很多可以改變，而本實驗探討損害層進行必須先取得一個是當的參數去做探討，首先我們對每段製程去做一個參數的選取，延續本實驗室先前的實驗討論，取得一個適當的參數使得氮化鎵基板的 RMS roughness 達到 1nm 以下，並且試片的刮痕深度小於 1nm。由於經過機械研磨後會在表面產生一層損害層，因此無法順利在後續磊晶成長，在本實驗中我們尋找不同方法去觀測損害層並且利用細微化學機械研磨(FCMP)或感應耦合電漿(ICP)去移除損害層，期許能夠在後續能夠順利成長元件。

觀測損害層的部份我們利用 PL 與 CL 去探討；PL 量測中我們發現 NBE 強度在有損害層的情況下其強度明顯變弱幾個級數，由此可以說損害層是以某種缺陷存在而侷限 NBE 的電子躍遷使得 NBE 強度明顯下降；損害層也有某部分猜測是以鎵空缺形式存在而使得 yellow band 的缺陷發光變大，我們是以 P/Y 值的比例去做一個探討發現，有損害層的存在 P/Y 值會明顯變小，因此我們可以利用 PL 的此兩種現象去探討損害層的存在；CL 我們則是利用 plane view 與 cross section 去探討之，plane view 中可發現損害層會造成許多非輻射發光性再結合使得在 CL image 看到黑色刮痕不發光區域，而我們由 cross section 中也可以看出表面下一層幾百奈米的不發光區域，而且在經過 ICP 處理發現確實會完全消除不見，又 cross section 的結果可以與 plane view 的結果互相對照，由此我們更加確定可以利用 CL 觀察損害層的存在與否。最後我們利用 TEM 的試片再次驗證我們 PL

與 CL 去觀察損害層的方法是有其可靠性。

對於後續磊晶損害層的去除是非常必須的一個課題，目前有三種方法去去除，本實驗則是選擇其中兩種來做探討，一種是利用乾蝕刻(ICP)做表面處理；另一種則是利用 FCMP 的效果去對損害層做移除的探討。ICP 的方法已經在這幾年很多文獻中被使用去移除損害層並且探討後續磊晶的結果，本實驗亦是取得適當的參數去移除損害層，並且後續能夠順利成長出 LED 並且在 PL 光性量測上有不錯的表現。另外則是想利用同一製程的 FCMP 去做損害層的移除，在本實驗中我們發現利用本實驗的 FCMP 配方對於損害層移除確實有其效用，但由於其配方機制是利用氧化作用使的表面較軟而能夠利用絨布皮盤去做消除的動作，由 PL NBE 強度表現我們可以發現確實對於損害層的去除是有很大的效果，其中氧化層移除與否亦會影響 PL 與 CL 的發光，未來可以朝向加重 FCMP 製程的壓重去探討氧化層的移除與損害層的關係，並且對氧化層做更伸入的探討以期能夠取得理想的 FCMP 參數。

最後則是經由此兩種表面處理方法我們可以成功在氮化鎵基板上順利成長量子井結構，並探討 MOCVD 成長後的表面形貌與光性量測，最後能夠順利點亮並且製作成 LED 元件去做後續的量測與研究。

參考文獻

- [1] S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 1, No. 2, 250 (1983)
- [2] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, No. 10A, L1705 (1991)
- [3] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 28, No. 12, L2112 (1989)
- [4] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, No. 10A, L1708 (1991)
- [5] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, No. 12A, L1888 (1991)
- [6] D. J. Rogers, F. Hosseini Teherani, A. Ougazzaden, S. Gautier, L. Divay, A. Lusson, O. Durand, F. Wyczisk, G. Garry, T. Monteiro, M. R. Correia, M. Peres, A. Neves, D. McGrouther, J. N. Chapman, M. Razeghi, "Use of ZnO thin films as sacrificial templates for metal organic vapor phase epitaxy and chemical lift-off of GaN", *Appl. Phys. Lett.* 91, 071120, 2007.
- [7] Jun-Seok Ha, S. W. Lee, Hyun-Jae Lee, Hyo-Jong Lee, S. H. Lee, H. Goto, T. Kato, Katsushi Fujii, M. W. Cho, T. Yao, *IEEE PHOTONIC TECHNOLOGY LETTERS*, 20, pp. 175-177, 2008.
- [8] 李志宏, 「磊晶用藍寶石晶圓表面超拋光製程之研究」, 國立清華大學, 碩士論文, 民國 92 年
- [9] J.B. Bennet et al, *Appl. Opt.* 26(1987)696.
- [10] B. Hader and O. Weis, *Surf. Sci.* 220(1989)118.
- [11] O. Weis, *Appl. Opt.* 31(1992)4355
- [12] J. Walsh and A.H. Herzog, US patent 3170273 (1965).
- [13] H.W. Gutsche and J.W. Moody, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978)

- [14] X. Xu, R.P. Vaudo, G.R. Brandes, *Opt. Mater.* 23 (2003) 1.
- [15] J.L. Weyher, S. Müller, I. Grzegory, S. Porowski, *J. Crystal Growth* 182 (1997) 17.
- [16] S. Hayashi, z T. Koga, and M. S. Goorsky” Chemical Mechanical Polishing of GaN” *Journal of The Electrochemical Society*, 155 _2_ H113-H116 2008
- [17] J.R. Grandusky, V. Jindal, N. Tripathi, F. Shahedipour-Sandvik, H. Lu, E.B. Kaminsky, R. Melkote, *J. Crystal Growth* 307 (2007) 309–314
- [18] M. Schauler, F. Eberhard, C. Kirchner, V. Schwegler, A. Pelzmann, M. Kamp, and K. J. Ebeling, *Appl. Phys. Letter* Vol.74, 8 (1998)
- [19] K. Y. Lai , M. A. L. Johnson¹, T. Paskova, A. D. Hanser, K. Uduary, E. A. Preble, and K. R. Evans, *Phys. Status Solidi C* 6, No. S2, S325– S328 (2009)
- [20] Xueping Xu , R.P. Vaudo, G.R. Brandes, *Optical Materials* 23 (2003) 1–5
- [21] Kyoyoeol LEE and Keunho AUH, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 40(2001) pp. L13 - L15
- [22] J. M. Bennett, *Applied Optics*, 26 (4), 696 (1987).
- [23] 高宏剛等, 浮法拋光原理裝置及初步實驗, *光學機密工程*, 3(1),57(1995)
- [24] Drew Hanser, Mike Tutor, Ed Preble, Mark Williams, Xueping Xu, Denis Tsvetkov, Lianghong Liu “Surface preparation of substrates from bulk GaN crystals” *Journal of Crystal Growth* 305 (2007) 372–376
- [25] S. Hayashi, z T. Koga, and M. S. Goorsky” Chemical Mechanical Polishing of GaN” *Journal of The Electrochemical Society*, 155 _2_ H113-H116 2008
- [26] D. C. Oh, S. W. Lee, H. Goto, S. H. Park, I. H. Im, T. Hanada, M. W. Cho, and T. Yaoc, *Appl. Phys. Letter*, Vol. 91, 132112 (2007)
- [27] Masatoshi Higuchi, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, No. 9, September (1989)