

# 國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

以氫化物氣相磊晶法在氮化鎵基板上成長

高品質氮化鎵厚膜之研究

High Quality Thick GaN Films Grown on

GaN Substrates by HVPE

研究生：彭川耘

指導教授：李威儀博士

中華民國一百年七月

以氫化物氣相磊晶法在氮化鎵基板上成長  
高品質氮化鎵厚膜之研究

High Quality Thick GaN Films Grown on  
GaN Substrates by HVPE

研究生：彭川耘

Student : Chuan-Yun Peng

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 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一〇一年七月

# 以氫化物氣相磊晶法在氮化鎵基板上成長 高品質氮化鎵厚膜之研究

研究生：彭川耘

指導教授：李威儀博士



本論文主要的目的在於成長高品質的獨立式氮化鎵基板，為了成長此基板，我們必須將氮化鎵厚膜長厚以降低其缺陷密度，但又因在藍寶石基板上成長較厚的氮化鎵厚膜容易因熱膨脹不匹配而崩裂，故我們先用雷射剝離法得到獨立式氮化鎵基板，並在其上以同質磊晶的方式將氮化鎵厚膜長厚。在再成長氮化鎵厚膜實驗中，遇到了表面氧化層、表面 Pits 太多、及厚膜的翹曲等問題，我們使用了濕式蝕刻的方法改善了表面氧化層的問題，使用側向成長的方式降低表面 Pits 的數目，最後以調變氮化鎵基板長晶層與缺陷密度、及 N-Face 再成長的方式改善其翹曲程度與應力。最後利用我們的改善方法順利成長出厚度約 800um 之氮化鎵厚膜，並將缺陷密度降低到  $6 \times 10^{-6} \text{cm}^{-2}$ 。

# High Quality Thick GaN Films Grown on GaN Substrates by HVPE

Student : Chuan-Yun Peng

Advisor : Dr. Wei-I Lee

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

In this work, the major purpose is growing high quality freestanding GaN substrate. In order to grow this substrate, we have to grow thicker GaN film to reduce its dislocation density. Because growing GaN thick films on sapphire substrates are crack easily by mismatch of thermal expansion. We use freestanding GaN substrate which is separate after laser lift off (LLO), and homoepitaxy to regrowth GaN thick films. In this experiment, we mainly to solve the surface oxide layer, the surface pits, and the bowing of thick films. We use wet etch to solve the problem of surface oxide layer, lateral growth to solve the problem of surface pits. Finally we change epilayer, the difference of dislocation density, and the method of N-Face regrowth to solve the bowing and stress of GaN. In the end, we grow the GaN thick film to 800um Successfully by our improved method, and reduced the dislocation to  $6 \times 10^{-6} \text{cm}^{-2}$ .

# 誌謝

時間過得很快，兩年的時間一下就過去了。想當初剛進入交大時，對什麼東西都不明白，但是經過一年級課程的修習，學長無私的教導，二年級實驗的操作以及對 paper 的閱讀，讓我漸漸對於我們實驗室領域相關的東西及知識越來越充足。使我的研究所生活過得非常的充實。

這兩年的碩士生活，首先要感謝我的指導教授李威儀老師，老師他不會直接正面回答你的問題，但是老師會在 meeting 時用引導的方式指導你，讓你慢慢了解一些你所不知道的原理，他也會問一些你應該知道的問題，希望你能自我去查資料，藉由從資料的查詢中，更加了解一些原理及知識。

感謝我的博班學長，奎銘、彥顯、尹豪這三位學長的帶領與指導。使我的碩士論文能夠順利的完成。感謝奎銘學長在實驗上給我的建議及指導，並跟我一起討論一些相關的知識，在我困惑時給予我幫助。感謝彥顯學長教導我一些關於磊晶的相關知識，幫我解答許多我不知道的問題，了解機台的一些構造。感謝尹豪學長，教導我 CMP 的一些知識以及一些想法。

感謝我的同學們，祐任、子諒、諮宜，及幫我做 PL 量測的偉仕有你們的幫助及鼓勵，我才能順利在這研究所兩年中畢業，希望你們未來都能夠達成你們的夢想，在各自的領域中發揮自己的長才。

感謝我的學弟們，常臨、卓翰、彥甫、則銘。跟你們一起玩、一起運動、一起瘋，讓我好像又年輕熱血了起來。我在你們身上看到了無限的可能，你們都很聰明且有能力，希望在未來的日子中，你們能夠順利的完成自己的研究，朝著自己的未來大布邁進。

最後我要感謝我的母親，在我最需要幫助的時候給予我鼓勵，永遠站在我這一邊，永遠不會放棄我的人。我願將我研究所最高的榮耀獻給你。

# 目錄

中文摘要.....	i
英文摘要 .....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	v
圖目錄.....	vi
第一章:緒論.....	1
1-1:氮化鎵材料特性簡介.....	1
1-2:研究動機與目的.....	3
第二章:實驗流程與實驗儀器簡介.....	5
2-1:氮化物氣相磊晶原理.....	5
2-2:氮化物氣相磊晶機台簡介.....	6
2-3:實驗流程.....	8
第三章:量測儀器簡介.....	11
3-1:光激螢光光譜儀(PL).....	11
3-2:X-Ray 繞射儀(XRD).....	13
3-3:掃描式電子顯微鏡(SEM).....	16
3-4:原子力顯微鏡(AFM).....	18
3-5:球徑計(Spherometer).....	20
3-6:微拉曼光譜儀(Microscopes Raman Spectrometer).....	21
第四章:實驗結果與討論.....	25
4-1:氧化層對於再成長氮化鎵厚膜之影響.....	25
4-2:再成長氮化鎵厚膜參數之探討.....	30
4-3:濕式蝕刻對氮化鎵基板背面(N-face)之影響.....	34
4-4:不同溫度層比例氮化鎵基板之影響.....	43
4-5:不同缺陷密度差氮化鎵基板之影響.....	48
4-6:N-Face 成長氮化鎵厚膜對翹曲之影響.....	53
第五章:結論.....	56
參考文獻.....	59

# 表目錄

表 4-1-1 缺陷密度 vs. 厚度對照表.....	25
表 4-2-1 四種長晶參數對照表.....	31
表 4-2-2 四種長晶參數結論表.....	32
表 4-3-1 蝕刻密度 vs. 時間對照表.....	39
表 4-3-2 蝕刻直徑 vs. 時間對照表.....	39
表 4-3-3 蝕刻深度 vs. 時間對照表.....	39
表 4-4-1 不同長晶層之 XRD_Bowing Radius 數值.....	44
表 4-4-2 不同長晶層之球徑計_Bowing Radius 數值.....	44
表 4-4-3 不同長晶層之 XRD_FWHM 數值.....	46
表 4-4-4 不同長晶層之 PL_Intensity 數值.....	46
表 4-5-1 缺陷密度差實驗序列之 XRD_Bowing Radius 數值.....	50
表 4-5-2 缺陷密度差實驗序列之球徑計_Bowing Radius 數值.....	50
表 4-5-3 缺陷密度差實驗序列之 XRD_FWHM 數值.....	50
表 4-5-4 缺陷密度差實驗序列之曲率變化表.....	50
表 4-5-5 缺陷密度差實驗序列之 PL_Intensity 數值.....	51
表 4-6-1 N-Face 成長前後曲率半徑變化表.....	54

# 圖目錄

圖 1-2-1 缺陷密度隨厚度之變化.....	4
圖 2-1-1 水平式反應腔體.....	5
圖 2-2-1 氫化物氣相磊晶系統架構簡示圖.....	8
圖 2-3-1 實驗流程圖.....	8
圖 3-1-1 能帶躍遷圖.....	12
圖 3-1-2 放射結合路徑示意圖.....	12
圖 3-1-3 PL 系統架構.....	13
圖 3-2-1 布拉格繞射示意圖.....	14
圖 3-2-2 搖擺曲線(Rocking Curve)量測方法示意圖.....	15
圖 3-2-3 無翹曲之試片.....	15
圖 3-2-4 有翹曲之試片.....	15
圖 3-2-5 XRD 翹曲計算幾何示意圖.....	16
圖 3-3-1 電子顯微鏡構造圖.....	17
圖 3-3-2 不同電子的穿透深度圖.....	18
圖 3-4-1 原子力顯微鏡示意圖.....	19
圖 3-5-1 曲率半徑計算.....	20
圖 3-5-2 球徑計.....	21
圖 3-6-1 光入射樣品與散射示意圖.....	23
圖 3-6-2 微拉曼光譜儀裝置圖.....	24
圖 4-1-1 缺陷密度 vs. 厚度對照圖.....	25
圖 4-1-2 超越 350um on sapphire 破裂圖.....	26
圖 4-1-3 含氧化層再成長圖.....	26
圖 4-1-4 含養化層再成長前後對照圖.....	26
圖 4-1-5 無氧化層 EDS 圖.....	27
圖 4-1-6 含氧化層 EDS 圖.....	27



圖 4-1-7 表面處理後再成長對照圖.....	29
圖 4-2-1 2D vs. 3D 成長條件示意圖.....	30
圖 4-2-2 四種長晶參數再成長後比較圖.....	32
圖 4-2-3 Sample A 再成長前後 Pit 大小 OM 示意圖.....	33
圖 4-3-1 濕式蝕刻隨時間表面形貌 SEM 演進圖.....	35
圖 4-3-2 蝕刻深度與直徑 vs. 時間對照圖.....	38
圖 4-3-3 蝕刻密度 vs. 時間對照圖.....	39
圖 4-3-4 濕式蝕刻總結示意圖.....	40
圖 4-3-5 Etch rates and observed etching planes for various chemicals.....	40
圖 4-3-6 蝕刻面及角度 SEM 示意圖.....	41
圖 4-3-7 參考資料之蝕刻演進示意圖.....	41
圖 4-3-8 三種蝕刻形貌演進示意圖.....	41
圖 4-4-1 長晶層調變示意圖.....	43
圖 4-4-2 不同長晶層之 XRD 與球徑計 vs. 曲率半徑圖.....	44
圖 4-4-3 不同長晶層之 XRD 半高寬; PL 強度及拉曼比較圖.....	45
圖 4-4-4 調變長晶層實驗結果照片.....	47
圖 4-5-1 缺陷密度差實驗序列對示意圖.....	48
圖 4-5-2 缺陷密度差實驗序列之 XRD 與球徑計 vs. 曲率半徑圖.....	49
圖 4-5-3 缺陷密度差實驗序列之 XRD 半高寬趨勢圖.....	50
圖 4-5-4 缺陷密度差實驗序列之 PL 及拉曼對照圖.....	51
圖 4-5-5 缺陷密度差實驗序列之照片.....	52
圖 4-6-1 背面成長實驗示意圖.....	53
圖 4-6-2 N-Face 成長前後 XRD 半高寬變化圖.....	54
圖 4-6-3 N-Face 成長前後 PL 強度變化比較圖.....	54
圖 4-6-4 N-Face 成長後獨力式氮化鎵厚膜照片.....	55
圖 5-1 厚度為 630um 之氮化鎵厚膜.....	57

圖 5-2 N-Face 再成長之 800um 氮化鎳厚膜.....57  
圖 5-3 800um 之氮化鎳厚膜與一元硬幣之厚度比較圖.....58



# 第一章 緒論

## 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[1][2][3]，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 0.7 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)[4][5][6][7]、光檢測器(Photo Detector)[8]、及太陽能電池[9][10][11]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( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、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 $34\text{cm}^2/\text{s}\cdot\text{V}$  [12]。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GaIn當緩衝層，然後再拉到高溫成長高品質GaIn薄膜，大約在緩衝層20nm左右，載子濃度可提升到、而其遷移率可達 $600\text{cm}^2/\text{s}\cdot\text{V}$  [13]。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[14]。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[15]，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[16]。

考量到成本以及晶格匹配的問題，通常最常見的材料是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，也是業界量產時最常用來做為基板材料。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GaIn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[17][18]，以提升元件之光電轉換效率。

## 1-2：研究動機與目的

我們知道，如果將異質磊晶變成同質磊晶，異質磊晶上的晶格常數不同及熱膨脹係數不同所造成的後續成長晶格錯位及拱起甚至崩裂等等問題即可解決。因此製作氮化鎵基板是一個必然的方向。本實驗室現在已可穩定在氧化鋁板上成長氮化鎵厚膜至270um左右，再利用雷射剝離技術將氮化鎵從氧化鋁板上面剝離下來，成為獨立式氮化鎵基板。

文獻指出將氮化鎵後磨成長的越厚，缺陷密度將會隨厚度減少如圖 1-2-1[19]。因此在本篇論文中最大的目的就是希望能夠在氮化鎵基板上利用同質磊晶的方法再成長上去，來達到品質更好、厚度更厚、缺陷更少的氮化鎵基板。但是，氮化鎵基板在經過雷射剝離這道程序時，表面出現過氧化的現象而造成後續再成長失敗。因此本人將在此論文中提供一些表面處理的方法來提高再成長成功的機率。本實驗是利用自行組裝的氮化物氣相磊晶機台來做GaN成長，第二章詳述HVPE的原理、機台，實驗流程以及樣品的製作；第三章介紹所用到的量測儀器。第四章分為五大主題：1: 氧化層對於再成長氮化鎵厚膜之影響2: 再成長氮化鎵厚膜參數之探討3: 濕式蝕刻對氮化鎵基板背面(N-face)之影響4: 不同溫度層比例氮化鎵基板之影響5: 不同缺陷密度差氮化鎵基板之影響來分析GaN 材料在HVPE 成長的特性。最後在第五章做最後的結論，將針對各種變因來做出最後的總結。

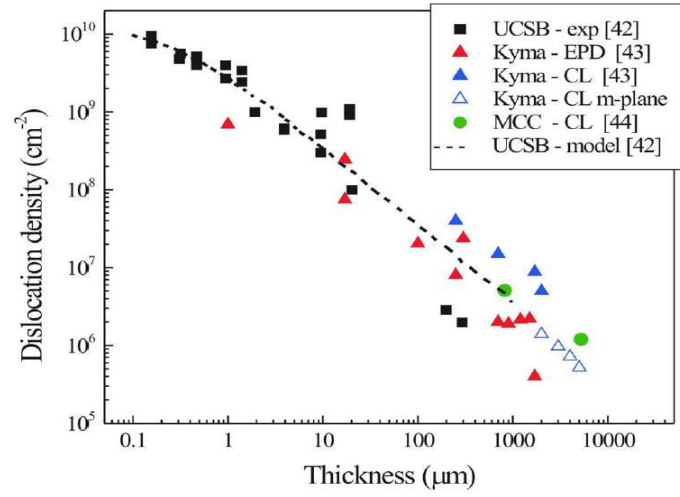
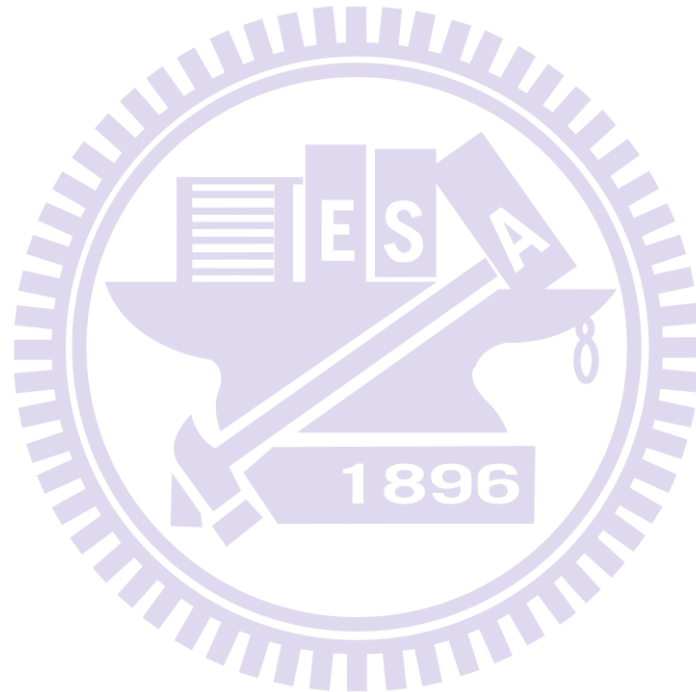


圖1-2-1 缺陷密度隨厚度之變化[19]



## 第二章 實驗流程與實驗儀器簡介

### 2-1：氮化物氣相磊晶原理

一般而言，我們在成長氮化鎵時常用的磊晶基台有：有機金屬化學氣相沉積 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition-MOCVD)；分子束磊晶 (Molecular Beam Epitaxy -MBE)；與氮化物氣相磊晶 (Hydride Vapor Phase Epitaxy-HVPE)。而 MOCVD 成長速率一般為 4um/hr，至於 MBE 則是更慢。在 HVPE 的部份其長晶速率一般為 10mm/hr，甚至可以到 200mm/hr。由於前兩者長晶速度很慢，並不適合用來成長厚膜，故現階段成長氮化鎵厚膜最經濟也是最方便的儀器還是氮化物氣相磊晶。

由於鎵 (Gallium) 與氨氣 (ammonia) 沒有辦法直接反應成氮化鎵，故在高溫時先將鎵金屬熔成液體，然後通入氯化氫 (HCl) 氣體使反應，因而生成氯化鎵 (GaCl)，然後氯化鎵在與氨氣反應形成氮化鎵而沉積在 sapphire 基板上。其反應式為：



由於垂直式爐管用於長晶時容易產生微粒而掉落於基板上，故我們採用水平式爐管使之克服此問題。反應腔體的示意圖為圖 2-1-1

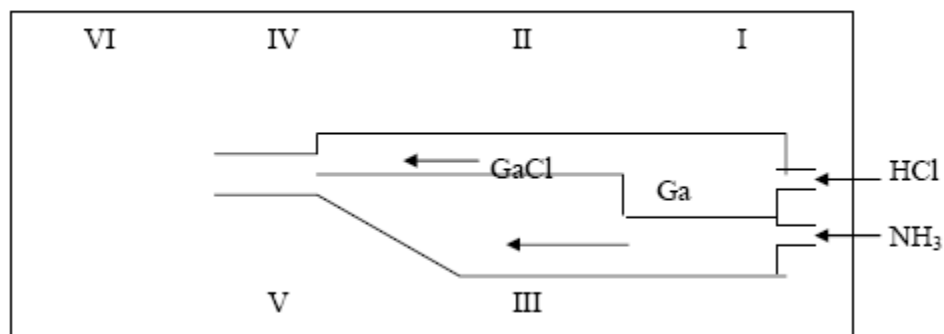
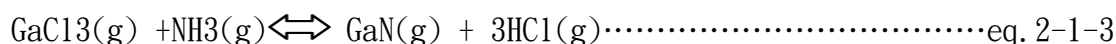
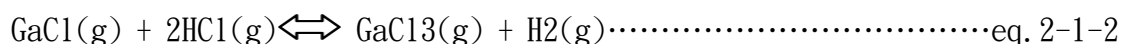
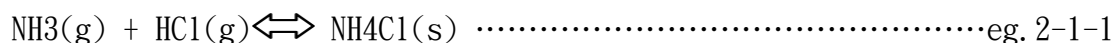


圖 2-1-1 水平式反應腔體

理論上可由三族磊晶源氯化鎵，與五族磊晶源氨氣，共同形成氮化鎵，但由

於長晶溫度均在一千度左右的高溫，在基台中常常會產生很多副產物：如 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{NH}_3$ 。這些副產物中以氯化銨最容易影響機台的真空度，因為氯化銨為白色粉末，非常容易沉積在機台管壁上與微塵吸附器(*particle trap*)內，並造成阻塞，以下為副產物的反應式：



由上面反應式 eq. 2-1-1、eq. 2-1-2、eq. 2-1-3，可得知副產物三氯化銻也會與氮氣反應形成氮化銻，但是高溫下三氯化銻極不穩定，所以在 HVPE 磊晶中，此化學式不是主導氮化銻磊晶的來源化學式。

## 2-2：氮化物氣相磊晶機台簡介

本實驗室氮化物氣相磊晶機台的系統大致分為下列這些部分，分別為溫控系統、真空系統、爐管、氣體管路、冷卻水管路，而氮化物氣相磊晶系統架構簡示圖為圖2-2-1：

### (1)溫控系統：

本爐管使用 SiC 加熱棒來加熱，升溫速率極高，最高溫度也可達到 $1200^\circ\text{C}$ ，此溫度已達到該機台操作溫度範圍，因為機台使用的反應腔體與外管皆是採用石英材料，過高的溫度有可能接近石英之熔點，故此溫度為機台之極限。加熱區共分為六個溫控區如圖2-1-2-1 所示，爐管之溫度由六支白金探頭之K型熱電偶(k-type thermal couple)來偵測。第I區為金屬銻源區，溫度通常操作在 $850^\circ\text{C}$ ，讓金屬銻與氯化氫反應成氯化銻；第II、III、IV、V 區為成長反應區，操作溫度約在 $950^\circ\text{C}$ ~ $1100^\circ\text{C}$ ，分為四個溫控區是希望能夠有效地將溫度均勻控制；第VI區為銜接石英爐管與不銹鋼部分為非反應區且靠近抽氣區，故溫度僅操作在 $950^\circ\text{C}$ ，各區的溫控器誤差值約在 $5^\circ\text{C}$ 左右。

### (2)真空系統：



因氮化物氣相磊晶成長氮化鎵之真空度要求不高，通常待機下能維持在10mBar以下即可，故使用一台機械幫浦(mechanical pump)進行抽氣；長晶的溫度大約為950oC~1100oC，需要利用冷卻吸附器(cold trap)來降低氣體溫度；成長氮化鎵時會產生大量的副產物氯化銨，所以在爐管至機械幫浦間加裝微塵吸附器(particle trap)來收集長晶所留下的副產物；爐管壓力的調整則藉由節流閥(throttle valve)控制閥開度準確控制壓力。封真空用O型環(O-ring)均使用氟化橡膠(viton)材質(可抗酸耐高溫)。但是Viton材質遇火會產生致命的氫氟酸(HF)，因此在接觸viton o-ring時需穿戴手套處理。

### (3)爐管:

本實驗機台使用之爐管採用水平式設計，與垂直式設計相較起來，水平式溫度分佈會比垂直式來個更好控制。爐管材料為石英管，其兩端與不鏽鋼端蓋(endcap)接合處使用抗酸、耐高溫之氟化橡膠(viton)材質O型環(o-ring)以利於封真空。

### (4)氣體管路:

本實驗室實驗機台中，共有三條管路輸入爐管內，分別為外管、上管、下管。外管是直接通入石英爐管，主要都是通入氮氣來讓爐管內氣體流場能夠穩定。上管跟下管都直接通入反應爐中。長晶時，上管通入氯化氫氣體與載子氣體(如純氮氣或純氫氣)送入與液態鎵反應生成氮化鎵；而下管則是將氮氣與載子氣體送入後在反應區，兩管氣體反應生成氮化鎵。待機狀態時，皆通入氮氣以避免管路水氣凝結污染氣體管路，也可讓爐管潔淨(purge)。氣體流量則使用質量流量控制器(Mass Flow Controller, MFC)來準確控制氣體流量。

### (5)冷卻水管路:

長晶溫度高約 950°C ~1100°C，石英爐管雖然可以承受此高溫，但是石英管與不鏽鋼銜接的零組件則需要靠冷卻水管路冷卻。還有冷卻吸附器及微塵吸附器亦會通入高溫氣體，也必須使用冷卻水進行冷卻。

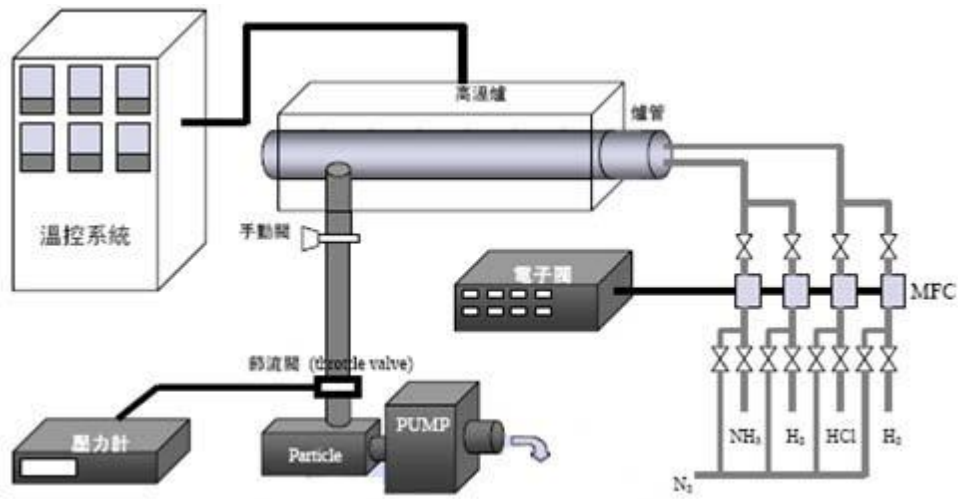
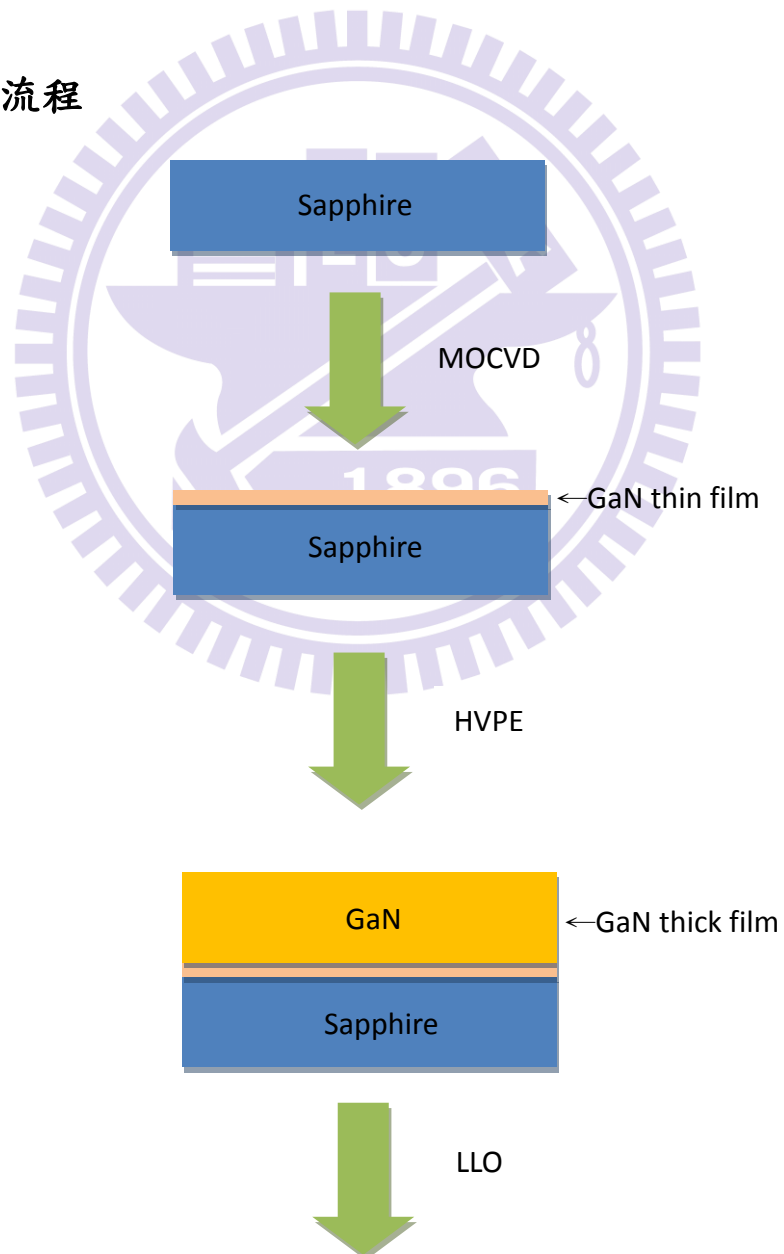


圖 2-2-1 氮化物氣相磊晶系統架構簡示圖

### 2-3：實驗流程



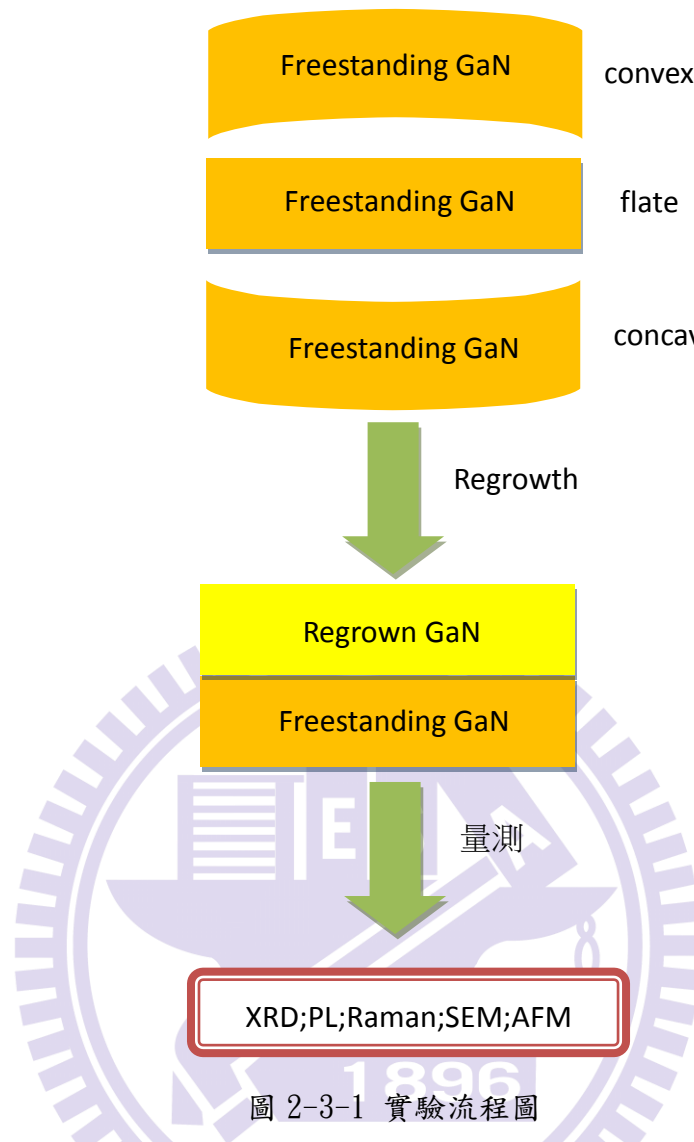


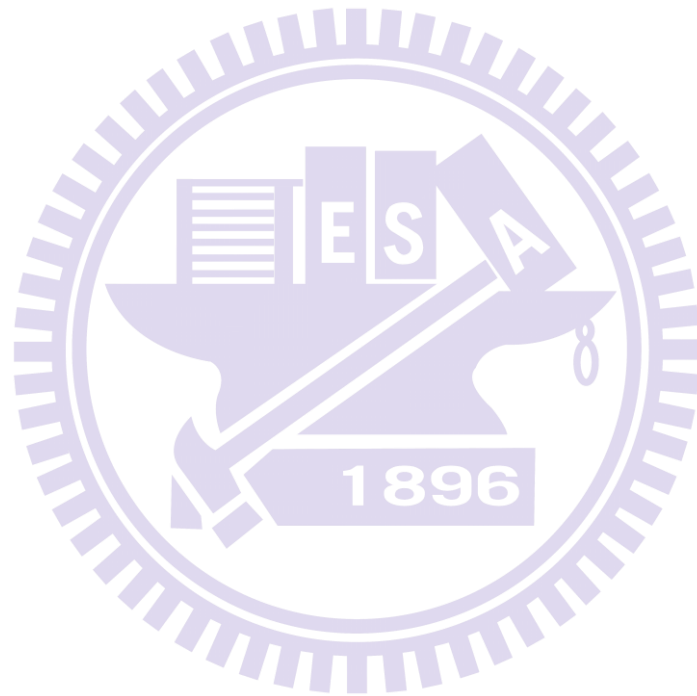
圖 2-3-1 實驗流程圖

**※實驗流程文字簡述：**

利用 MOCVD 在 Sapphire 上成長一層約 2 um 的 GaN thin film，再利用 HVPE 將 GaN 長厚到約 250um，之後再將此試片放入雷射剝離系統中，將 GaN 與 Sapphire 分離，但是在雷射剝離後，在 GaN 上面會產生氧化的反應，形成氧化層，導致在後面的再成長上發生問題。所以需將分離後的獨立式氮化鎵基板作一些適當的處理將氧化層去除，本實驗運用的方法為濕式蝕刻法，其溶液配方會在後面的章節中做詳細的介紹。

在雷射剝離之後的獨立式氮化鎵基板也會產生翹曲的問題，翹曲的問題將會在後續的再成長中逐漸擴大，也就是越來越翹曲，故在本實驗中，利用調變不同獨立式氮化鎵基板磊晶層比例以及改善缺陷密度差及背面(N-face)再成長的方

法來減緩在成長後的翹曲程度與應力。



## 第三章 量測儀器簡介

### 3-1：光激發光光譜儀(PL)

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

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3-1-1，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3-1-2 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

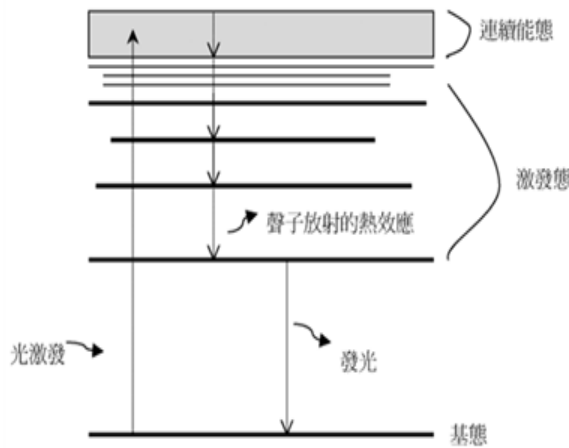


圖 3-1-1 能帶躍遷圖

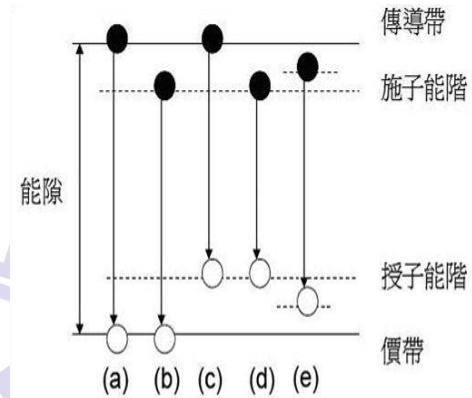


圖 3-1-2 放射結合路徑示意圖

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3-1-3所示，所使用的激發光源為連續藍光氦鎘雷射(Helium-Cadmium Laser)，其主要波長為325nm，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。

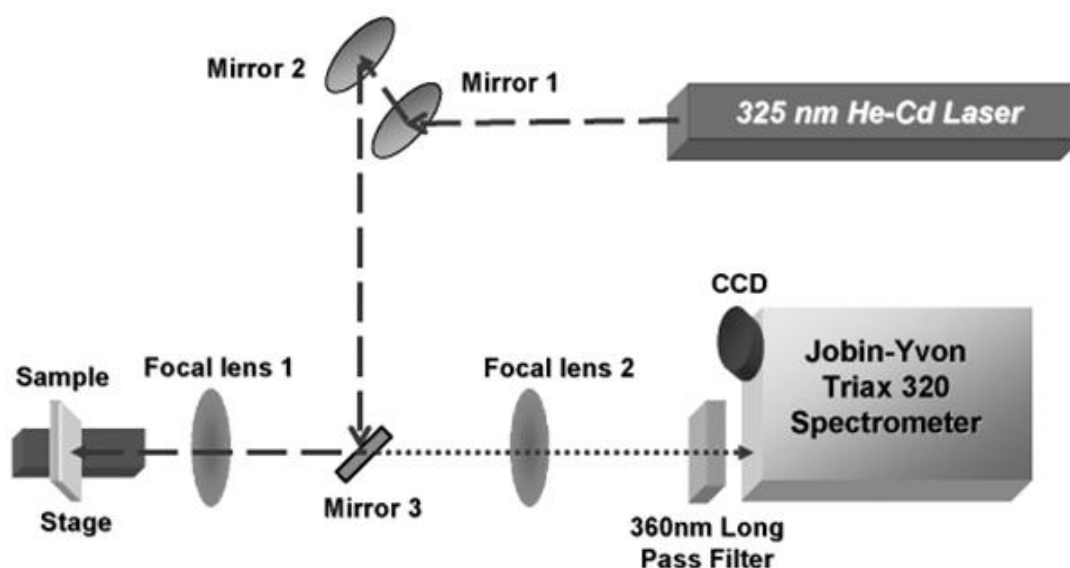


圖3-1-3 PL系統架構

### 3-2：X-Ray 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 $\omega$ 軸共圓心的 $2\theta$ 環。每當 $\omega$ 軸旋轉 $\theta$ 角時，偵測器就必須旋轉 $2\theta$ 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 ( $1\text{\AA}$ ) 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；

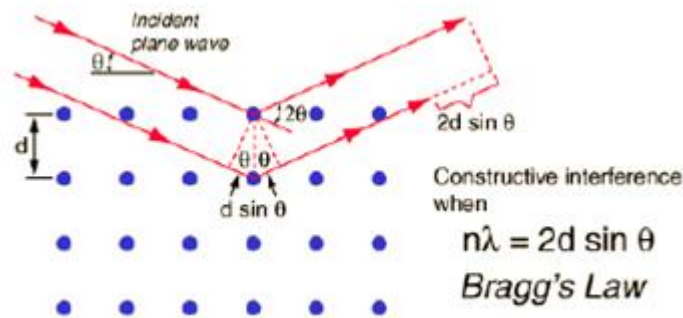


圖3-2-1 布拉格繞射示意圖

其中， $d$  為鄰近平行結晶面 (hkl) 兩平行面間的距離， $\theta$  為入射光與平面的夾角， $\lambda$  為 X 光源的波長， $n$  為任意整數。圖 3-2-1 是一個單晶繞射的示意簡圖。當光程差是  $\lambda$  的整數倍時，呈現加成效應；而若光程差非  $\lambda$  之整數倍時，



視為削減效應。由此，可預期繞射峰另在特定的  $\theta$  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  $\theta-2\theta$  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  $\omega$ -掃描，亦稱為搖擺曲線(Rocking Curve)，其量測方式示意圖如圖 3-2-2 所示。藉由此方式之量測，可以由半高寬決定晶體的品質。

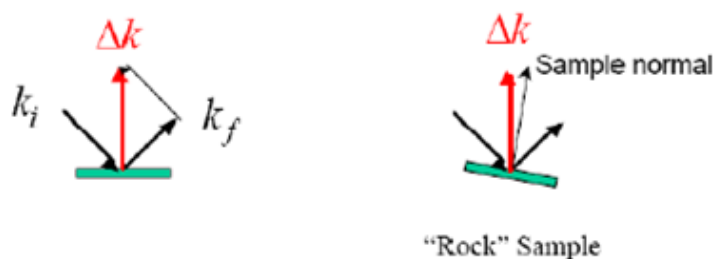


圖3-2-2 搖擺曲線(Rocking Curve)量測方法示意圖

此外我們亦可以用XRD的量測技術，量測其曲率半徑以了解氮化鎵基板的翹曲程度，我們可平移一段位移打兩個點，一般無翹曲的試片如圖3-2-3，其試片平移之後因無翹曲故其打的角度不會改變，如試片本身有翹曲，如圖3-2-4則平移一段位移之後，會有角度的變化，我們可依循其角度的變化，按照幾何及三角函數的觀念推出其曲率半徑，如圖3-2-5，最後可導出  $R = (\Delta x/2) / \sin(\Delta \omega/2)$ 。

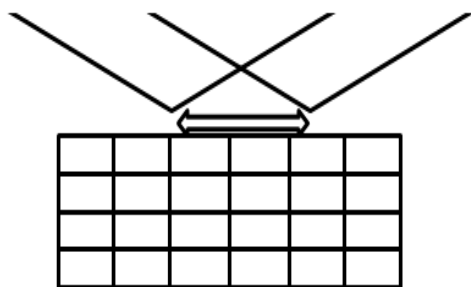


圖 3-2-3 無翹曲之試片

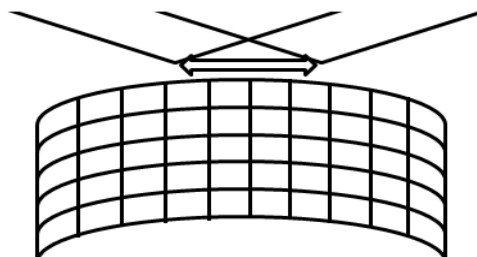


圖 3-2-4 有翹曲之試片

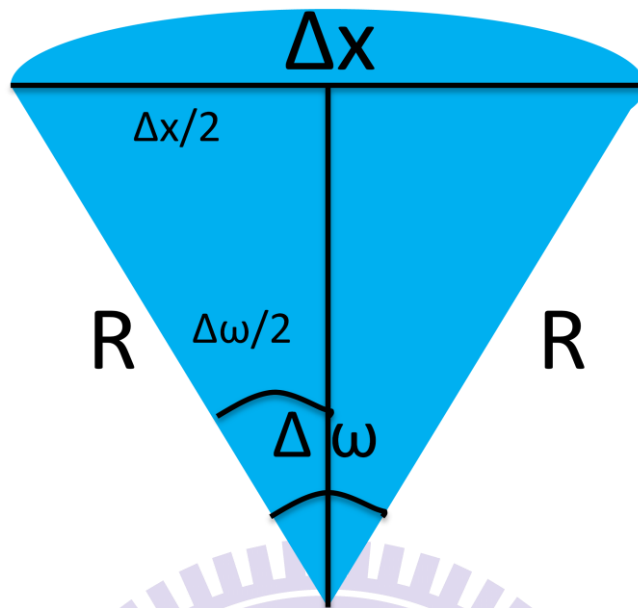


圖 3-2-5 XRD 翹曲計算幾何示意圖

### 3-3：掃描式電子顯微鏡 (SEM)

電子顯微鏡，主要是用來觀察樣品的表面形態，在成長非極性氮化鎵時，由於生長表面的各個方向上的成長速率並不相同，容易造成成長完的表面不平整，因此利用電子顯微鏡可以來觀察各個實驗結果所得到的樣品表面形貌。特別是在論文中緩衝層實驗，由於緩衝層實驗中的樣品的結構尺寸都極為微小，利用電子顯微鏡可以很清楚觀察到極細微之結構，所以是實驗中主要的量測儀器。

電子顯微鏡的試片製備容易，影像解析器度極高，放大倍率可輕易達到 10000x 以上(而傳統的光學顯微鏡的最高放大倍率只有 1500X 左右)，並具有景深長的特點，可以清晰的觀察起伏程度較大的物體，如樣品的剖面結構。

首先將欲觀察的物品經過丙銅、IPA 以超音波震盪器各震盪 5 分鐘，並以氮氣槍吹洗樣品以清除表面的微小粒子，且鍍上導電性原子(通常是鉑 Pt)，使之能吸引電子束。電子束會與標本的電子雲交互作用，釋出低能量電子。這些低能量電子隨即受帶電的二次電子偵測器所吸引，而進入偵測器中；這樣的過程每秒數以百萬次計，每一次的記錄即對應到該物品表面上的一個畫素。串級倍增器

會將電子放大，電腦則將之判讀為電流。另外，移動透鏡下方的背向散射偵測器，可辨認標本的組成元素。當電子束通過孔隙並穿透標本時，電子的路徑會因樣本自身原子核種類的不同而產生程度不等的偏折，其中一部份會撞及偵測器背面，產生可資識別的訊號。

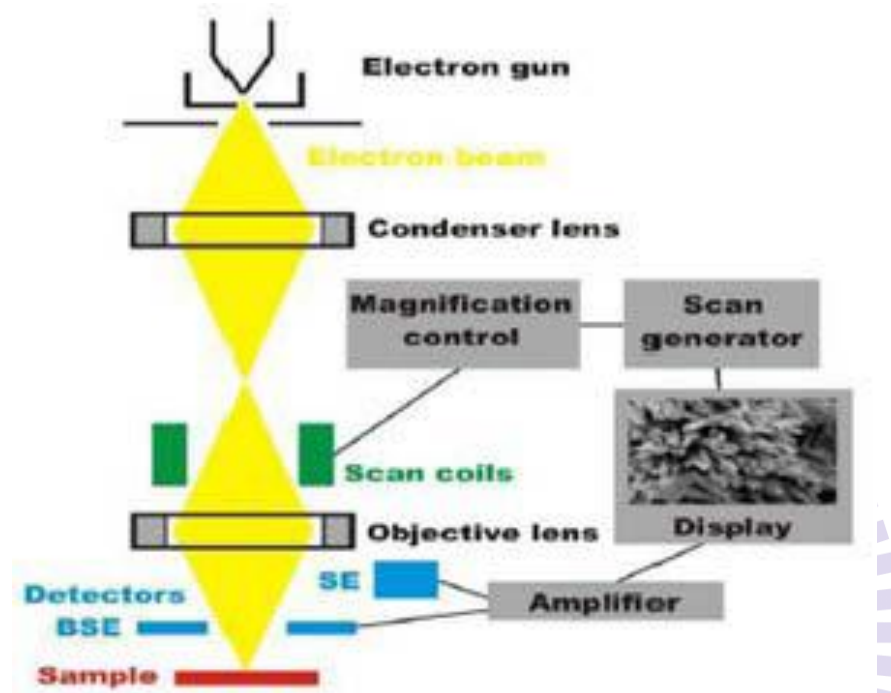


圖3-3-1 電子顯微鏡構造圖

電腦將表面掃描所產生的各種訊號，逐點轉換成陰極射線管中對應的影像。標本表面的高點在螢幕上呈現白色，低點則呈深色。如果表面上的點朝向偵測器傾斜，則看起來稍亮；如果傾斜方向為遠離偵測器，看起來較為灰暗。

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

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

**背向散射電子(Backscattered Electrons)：**由入射電子反彈回來，其能量約與入射電子相當，大約百分之七十的電子把所有能量消耗在作用體積內，只有

百分之三十會被試片原子碰撞出來，此即為背向散射電子，其在SEM 中提供有用的信號。

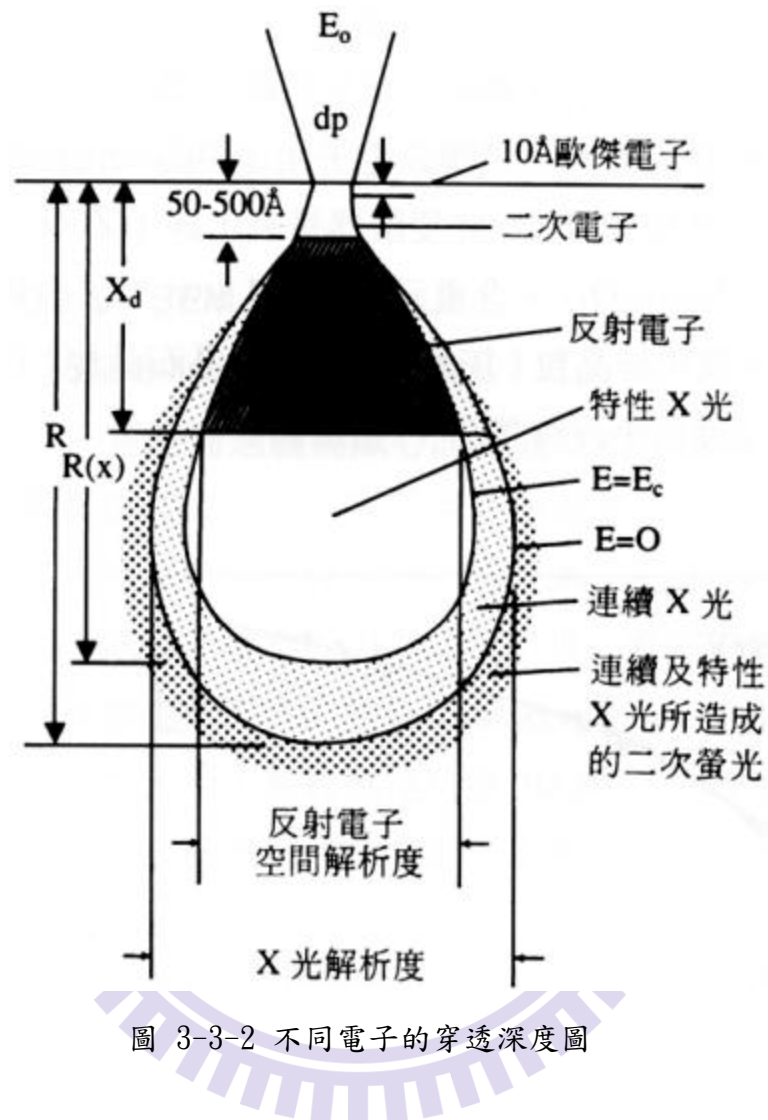


圖 3-3-2 不同電子的穿透深度圖

### 3-4：原子力顯微鏡(AFM)

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 3-4-1 為原子力顯微鏡示意圖：

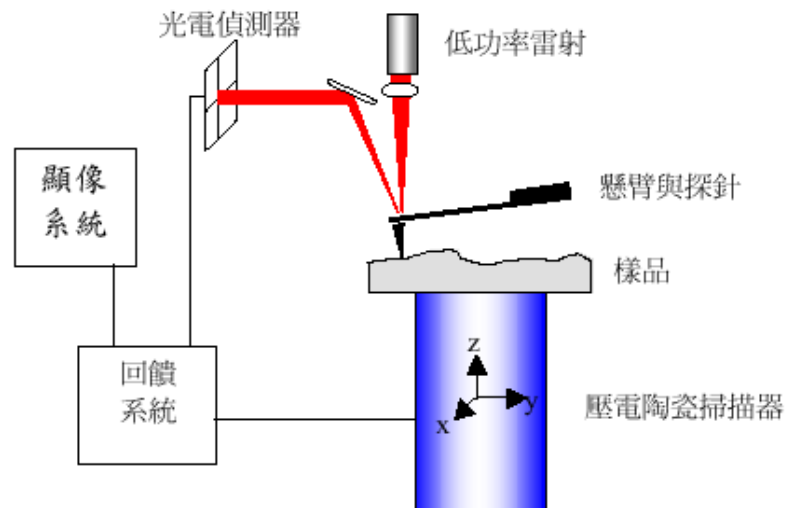


圖 3-4-1 原子力顯微鏡示意圖

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)：**

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，利用壓電掃瞄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。

3-5：球徑計(Spherometer)：

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

工作原理

球面曲率半徑：

球徑計係利用四點決定一曲面的原理設計而成的，如圖 3-5-1 所示。球徑計之 A、B、C、D 四腳均與球面接觸，D 腳在 A、B、C 三點所構成的平面上之投影為 E，DE 之距離 h 可由直尺 L 及刻度盤 M 讀出。DE 之延長線通過球心且交球面於 F。假設球面之球半徑(即待測曲面之曲率半徑)為 R，

因為  $\angle DAF$  為直角，所以

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

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

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

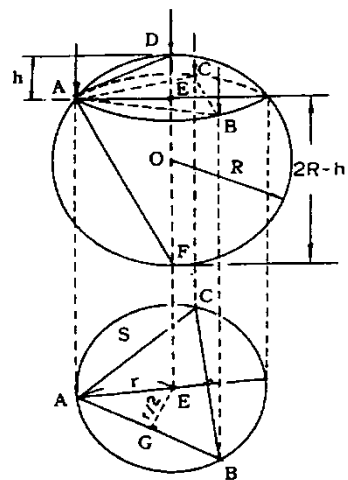


圖 3-5-1 曲率半徑計算

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

由直角三角形  $AGE$  得到

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

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

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

則  $r^2 = \frac{S^2}{3}$

代入 (2) 式，得到

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

其中  $S$  為三支固定腳的任何兩腳之間距。

其外觀如圖 3-5-2 所示。

A、B、C 三足尖構成一等邊三角形。ND 為三角形中心轉軸，連著刻度盤 M 上下移動。L 尺每刻度為 1mm。M 為 100 刻度，其旋轉一周恰好 L 尺上升或下降 1mm，故 M 盤上每一小刻度為  $\frac{1}{100}mm$ ，此亦為儀器精確度。可得出曲面之曲率為其曲率半徑的倒數： $1/R$ 。

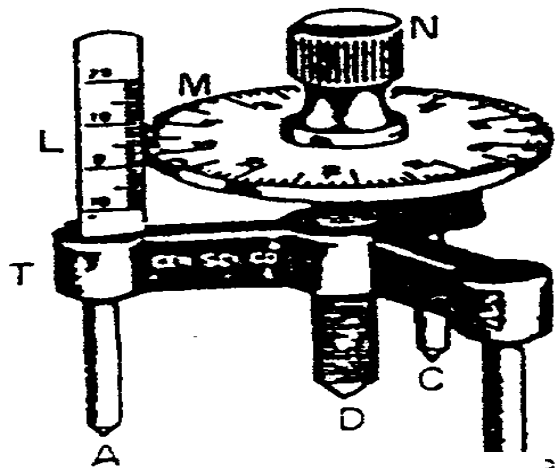


圖 3-5-2 球徑計

### 3-6：微拉曼光譜儀(Microscopes Raman Spectrometer)

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

## 拉曼散射(Raman scattering)

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

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

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

### 拉曼光譜工作原理

光入射於樣品時如圖 3-6-1 所示，因為入射光子具有能量，使之讓晶格產生運動，我們可說光子與分子交換了聲子(phonon)而產生晶格震動。而光子與分子碰撞，除了動量有變化，也會有能量交換。前者改變光子進行的方向，後者影響光子能量會使光頻率升高或降低，即為拉曼散射，是一種非彈性碰撞。若入射光與散射光頻率不變，即能量無損失，光子只有動量變化，稱為瑞立散射 (Reyleigh scattering)，為一種彈性碰撞，它發生在當入射光波長遠大於晶格間距(如可見光)。若當入射光波長與晶格



間距相當時(如 X 光)，即為所謂的布拉格散射(Bragg scattering)。[20]

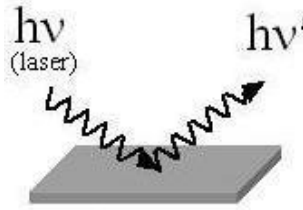


圖 3-6-1 光入射樣品與散射示意圖

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

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

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

### 微拉曼光譜儀

微拉曼光譜儀主要包含，雷射與光路系統、聚焦透鏡顯微組、照相螢幕、電腦配備、光譜儀與 CCD (Charge Coupled Device) 光譜偵測器。雷射光經過聚焦透過光學顯微鏡入射到試片上，而被散射的光也經過相同的顯微鏡進入光譜儀當中，再經由 CCD 光偵測器形成欲待分析之光譜。對於每次量測時為了確保準確性，可使用校正標準試片，通常為矽(Silicon)，其拉曼光譜峰值為  $520\text{cm}^{-1}$ 。實驗裝置如圖 3-6-2 所示。

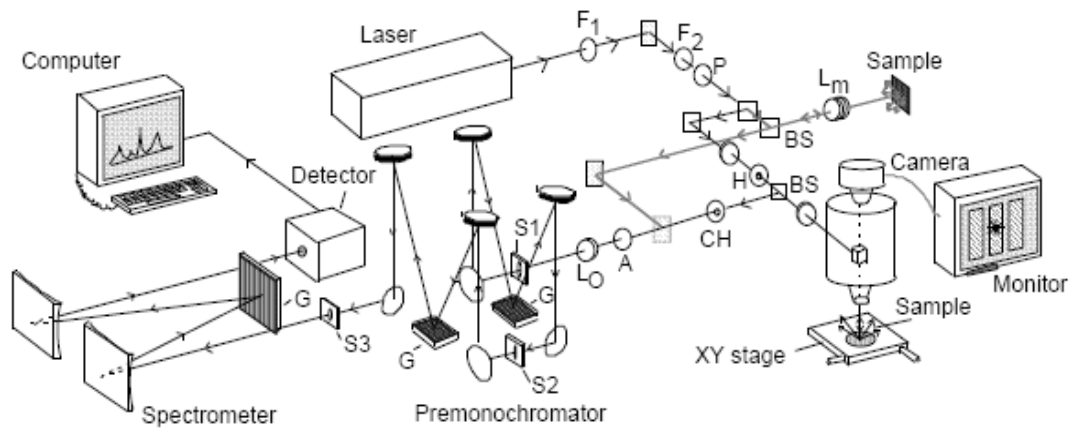
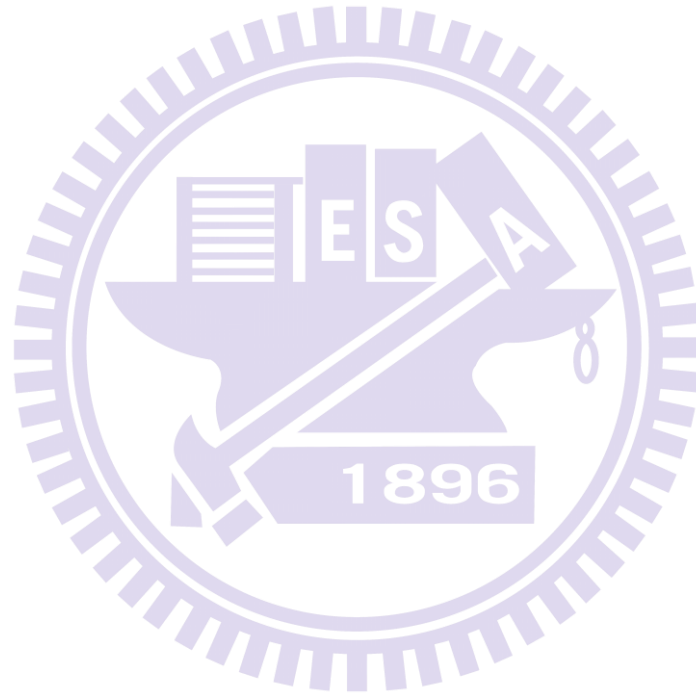


圖 3-6-2 微拉曼光譜儀裝置圖



## 第四章 實驗結果與討論

### 4-1：氧化層對於再成長氮化鎳厚膜之影響

在本實驗室的努力之下，已可以順利的在 template 上成長 250um~300um 之氮化鎳厚膜，由我們的實驗結果可以發現，氮化鎳的厚膜厚度愈厚其缺陷密度愈少，如圖 4-1-1 以及表 4-1-1 所示，這個結果與圖 1-2-1[19]相吻合。

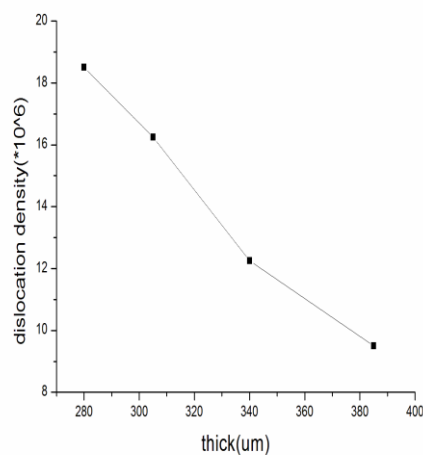


圖 4-1-1 缺陷密度 vs. 厚度對照圖

Thick(um)	280	305	340	385
DD(cm <sup>-2</sup> )	$1.85 \times 10^7$	$1.625 \times 10^7$	$1.225 \times 10^7$	$9.5 \times 10^6$

表 4-1-1 缺陷密度 vs. 厚度對照表

於是，本論文致力於將氮化鎳的膜厚增加，以成長低缺陷密度高品質之獨立式氮化鎳基板。本人企圖在 template 上將膜厚增厚，但是不幸的，在膜厚超過 350um 時，會因為藍寶石基板跟氮化鎳厚膜因為熱膨脹係數不同，導致應力過大而使氮化鎳破裂，如圖 4-1-2 所示。

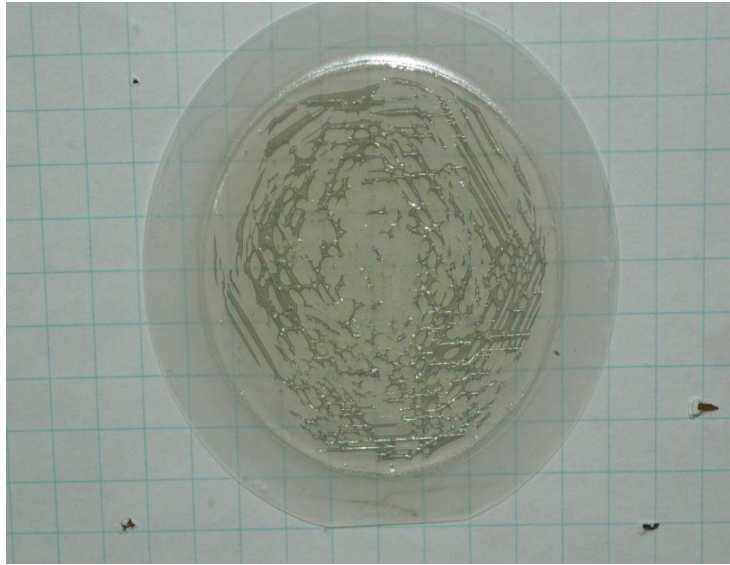


圖 4-1-2 超越 350um on sapphire 破裂圖

欲解決此問題，本人決定採取在獨立式氮化鎵基板上同質磊晶的方式以增加膜厚。但是在 HVPE 成長完厚膜並將此厚膜送到雷射剝離系統後，在獨立式氮化鎵基板上產生了點狀及片狀的彩色干涉條紋，將此未做任何處理過後的獨立式氮化鎵基板送入 HVPE 再成長將之長厚，發現在彩色條紋區會霧掉不能成長。如將 1.5 吋的獨立式氮化鎵基板再成長也會發生表面 Pits 太多以及翹曲過大的影響，如圖 4-1-3、圖 4-1-4。

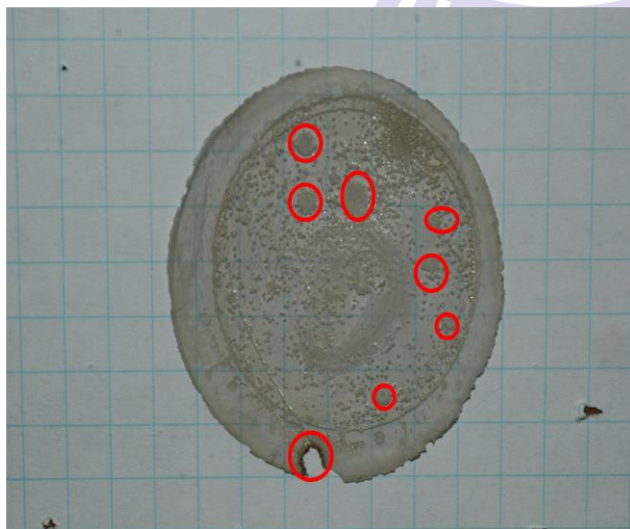


圖 4-1-3 含氧化層再成長圖



圖 4-1-4  
含養化層再成長前後對照圖

首先，我們想要知道這些彩色條紋到底對氮化鎵厚膜產生了什麼影響或為何種成分，所以我們將沒有彩色條紋以及有彩色條紋的區域分別去做能量散布光譜儀(Energy Dispersive x-ray Spectrometer)(EDS)。作完的結果如圖 4-1-5、圖 4-1-6，由此兩張圖我們可以知道，此彩色條紋之區域之氧訊號非常強，故推論為過氧化現象發生的區域。

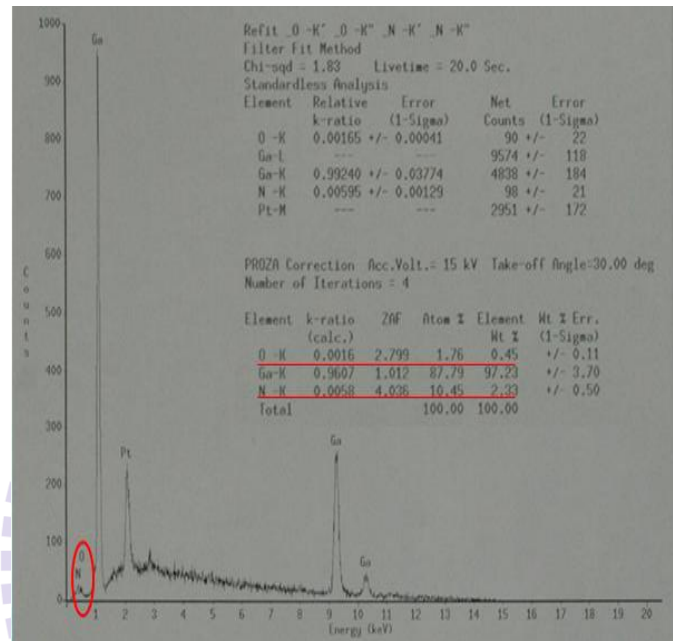


圖 4-1-5 無氧化層 EDS 圖

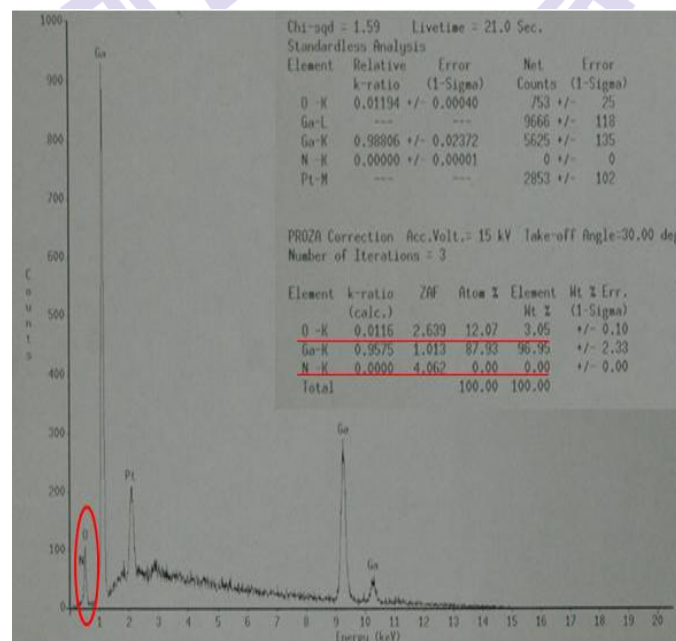


圖 4-1-6 含氧化層 EDS 圖

為使後續再成長時可以順利地成長，將此過氧化之區域的氧化層去掉是必須的，故本人嘗試了幾種表面處理的方式，企圖將表面之氧化層去掉，其結果展示於圖 4-1-7。首先本人先嘗試了誘導式耦合電漿(Inductively coupled plasma)ICP 的方法試圖把表面之氧化層去掉，但是可由圖所示可以發現，再 ICP 處理後，彩色條紋依然存在，並在再成長後也產生了霧掉不能成長的結果；於是本人繼續嘗試了濕式蝕刻的方法，首先先採用了本實驗是最常用的濕式蝕刻配方，硫酸與磷酸以 3:1 的比例混合並加熱到 220°C 作濕式蝕刻，此方法原本是用來作本實驗室 etch pits density (EPD) 的方法，故想說可否將表面之氧化層蝕刻掉。實驗結果果然彩色條紋消失了，也可再成長出亮面之氮化鎵厚膜。因為此濕式蝕刻之配方硫酸占大部分，且磷酸具有強大的蝕刻效果，故本人想再嘗試以單純硫酸加熱至 220°C 的效果為何，結果還是可以消除氧化層再成長。因為氫氟酸是平常大眾都常用來去氧化層之方法，故本人也嘗試了此法，將試片泡入氫氟酸中，浸泡 24 小時，但是最後彩色條紋依然存在且不能作後續成長。最後，我嘗試了最直觀的想法，就是直接用 Chemical mechanical Polishing (CMP) 的方法將氧化層磨掉，的確可以將氧化層去除，但是因為製程時間過久，耗費較多的時間及金錢，且在運用於整片的再成長上有破裂的風險，故在後續的表面處理中，本人選擇了濕式蝕刻的方法作後續的處理方式，至於 EPD 蝕刻與硫酸蝕刻的差異將會在後續的章節中加以探討。

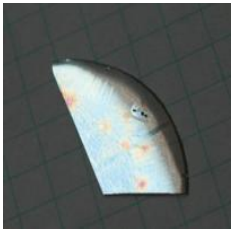
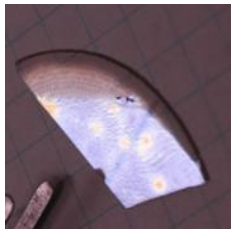

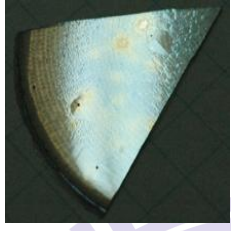
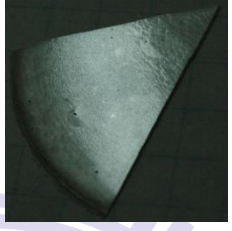
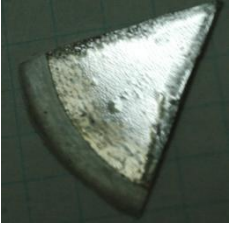

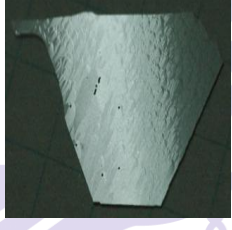

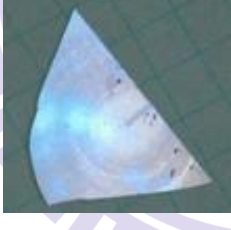
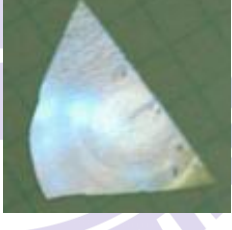
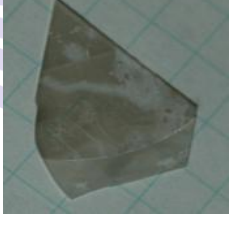
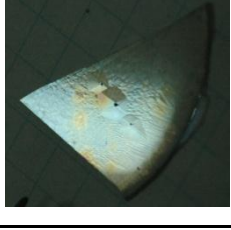
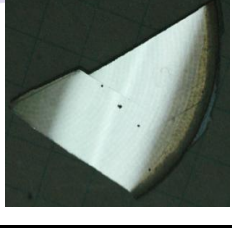
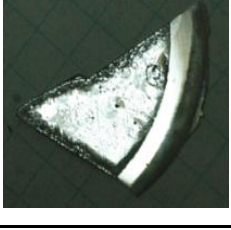
	原始	處理後	再成長	結論
ICP 正面處理				NG
EPD etch (硫酸:磷酸=3:1; 220 °C;10 mins)				OK
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> etch (220 °C;15 mins)				OK
HF				NG
CMP				NG

圖 4-1-7 表面處理後再成長對照圖

## 4-2：再成長氮化鎵厚膜參數之探討

由上一個章節我們可以知道，如果在不做任何處理的情況之下，在後續的在成長之後會產生三個較大的問題。第一個就是氧化層造成後續磊晶無法順利進行，第二個就是表面 Pits 太多，最後就是翹曲過大的問題。在上一個章節中，我們已經順利地解決氧化層所造成的問題，在這一節中，我們將要試圖去改善表面 Pits 太多的問題。

在我們以前的磊晶經驗以及文獻所提及到的[20][21]，我們可以改變溫度及壓力的高低，使我們磊晶的方法有 2D 及 3D 的改變，其 2D 與 3D 所代表的形貌及成長方法可以由圖 4-2-1 看到。如圖 4-2-1 所示，我可以清楚地知道，長晶的條件愈趨向於低溫高壓愈趨向於 3D 成長；長晶條件愈趨向於高溫低壓愈趨向於 2D 成長，所以在這一個章節之中，我們將會調變這兩種磊晶參數來探討哪一個磊晶參數為較好的後續磊晶參數。

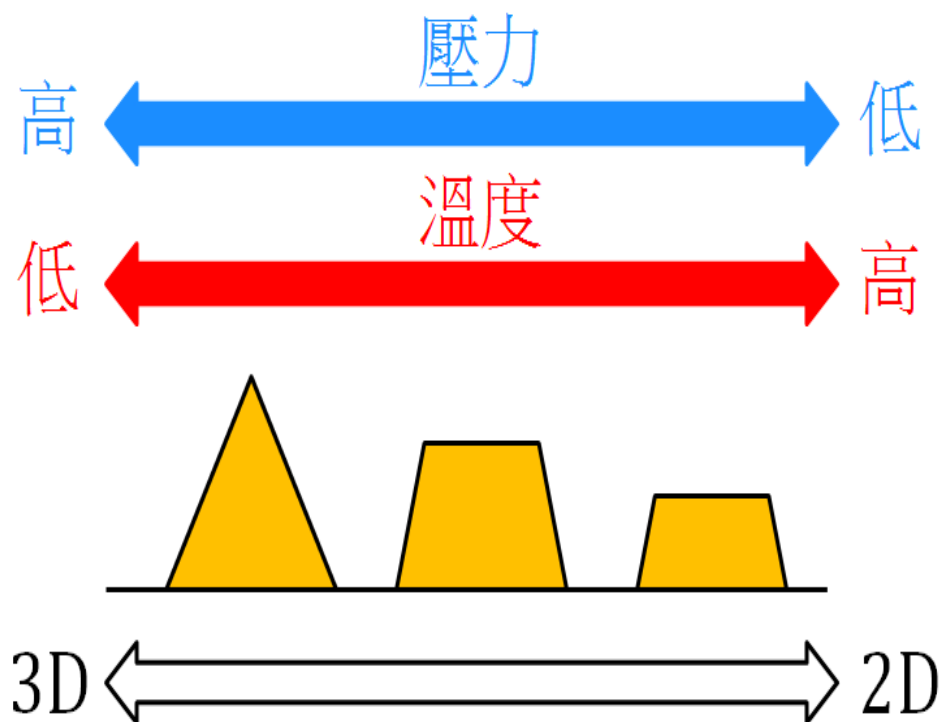


圖 4-2-1 2D vs. 3D 成長條件示意圖



於是在這裡，本人調配了四種長晶參數，分別依照它們的溫度壓力作調變，且分別命名為 Sample A、Sample B、Sample C、Sample D，其成長時間均為 30 分鐘，詳細資料已列於表 4-2-1。

	recipe	
Sample A	T(°C)	1050
	P(torr)	700
Sample B	T(°C)	1050
	P(torr)	100
Sample C	T(°C)	1100
	P(torr)	700
Sample D	T(°C)	1100
	P(torr)	100

表 4-2-1 四種長晶參數對照表

實驗之後，發現溫度過高，容易發生熱遷移過大而使鎵原子會在基板的表面尋找易鍵結之處，造成表面成長不均，而使基板表面生長不理想，所以 1100°C 之參數不可行。以溫度 1050°C 來看，Sample A 與 Sample B 都可以順利成長出亮面之氮化鎵表面，接下來繼續探討壓力對磊晶的影響，我們可以從圖 4-2-2 的照片中可以發現，以壓力較高的環境成長下，對於 Pits 數目的減少沒有任何改善，反而有放大的趨勢，見圖 4-2-3。在較低壓的環境成長之下，Pits 的數目明顯可以從圖 4-2-2 的照片看出有減少的趨勢。這個結果可以從圖 4-2-1 的到應證，圖 4-2-1 中我們可以看出壓力愈低愈有利於 2D 的成長，也就是側向成長的能力較強，故較易將 Pits 所產生的空穴填平。其實驗之結果整理於表 4-2-2 中。由結果我們可以發現，在溫度 1050°C；壓力 700torr 的情況下，為再成長較為理想

的磊晶參數。













	recipe		原始	硫酸處理完	再成長後
Sample A	T(°C)	1050			
	P(torr)	700			
	t(min)	30			
Sample B	T(°C)	1050			
	P(torr)	100			
	t(min)	30			
Sample C	T(°C)	1100			
	P(torr)	700			
	t(min)	30			
Sample D	T(°C)	1100			
	P(torr)	100			
	t(min)	30			

圖 4-2-2 四種長晶參數再成長後比較圖

	recipe		結論	
Sample A	T(°C)	1050	沒消	1.Pits沒有消除，反而有放大的趨勢 2.Growth rate(300um/hr)很快
	P(torr)	700		
	t(min)	30		
Sample B	T(°C)	1050	有消	1.Pits有消除 2.Growth rate(200um/hr)中等
	P(torr)	100		
	t(min)	30		
Sample C	T(°C)	1100	沒消	1.Pits沒有消除，反而更多 2.Growth rate(220um/hr)中等 3.因為溫度過高，導致熱遷移過大而成長不均勻。
	P(torr)	700		
	t(min)	30		
Sample D	T(°C)	1100	沒消	1.Pits沒有消除，反而更多 2.Growth rate(120um/hr)很慢 3.因為溫度過高，導致熱遷移過大而成長不均勻。
	P(torr)	100		
	t(min)	30		

表 4-2-2 四種長晶參數結論表

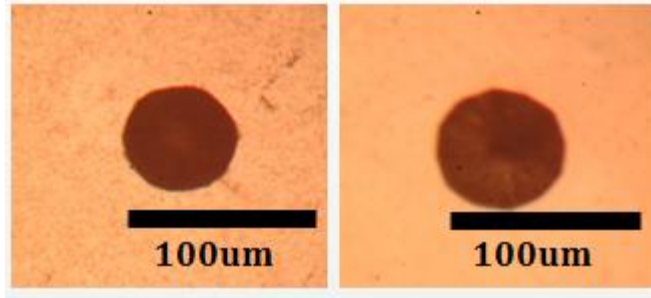
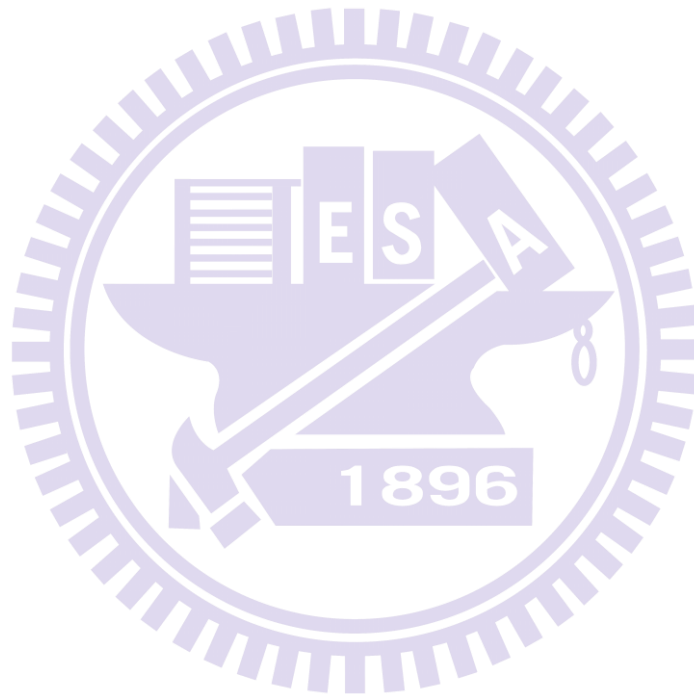


圖 4-2-3 Sample A 再成長前後 Pit 大小 OM 示意圖



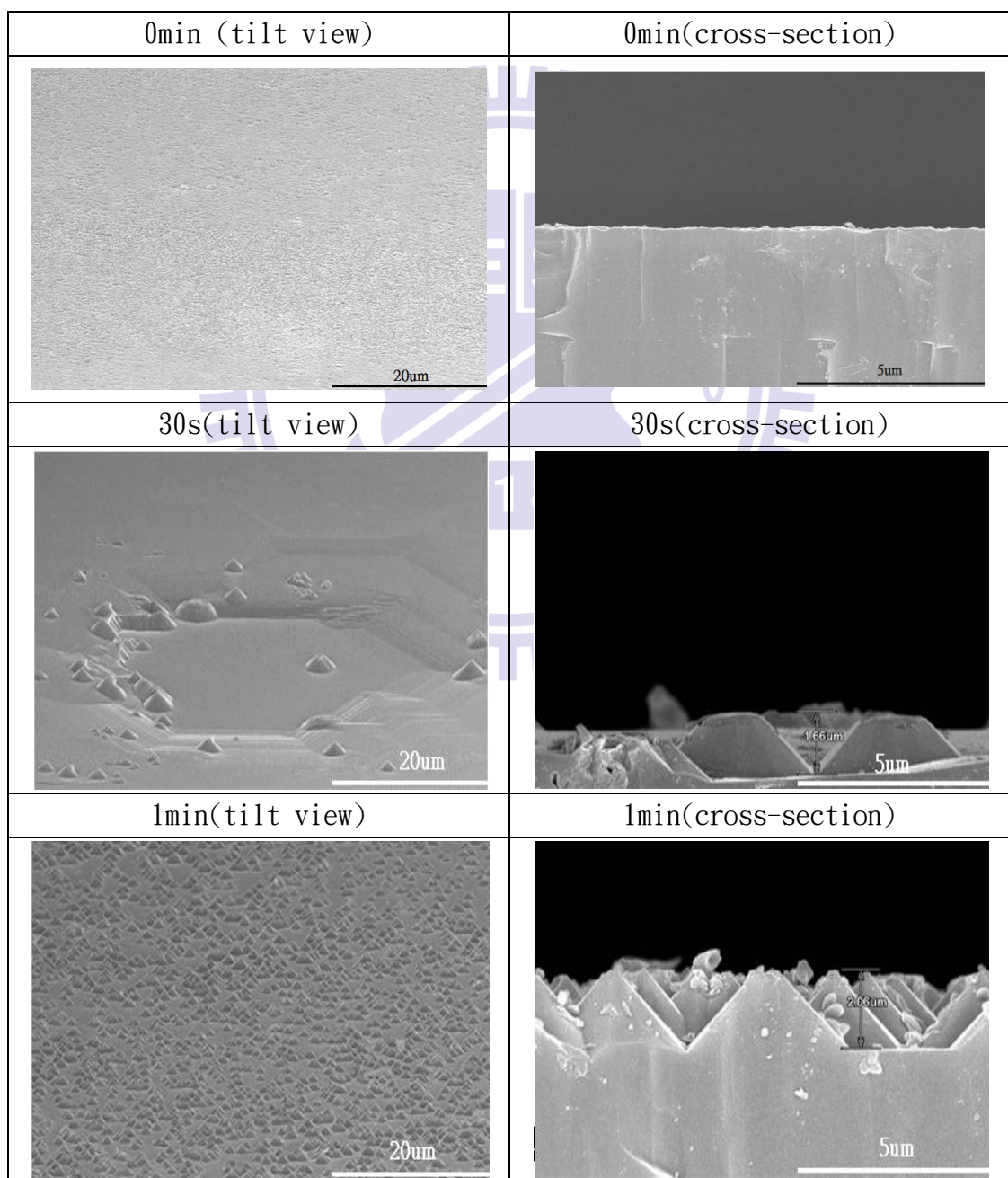
### 4-3：濕式蝕刻對氮化鎵基板背面(N-face)之影響

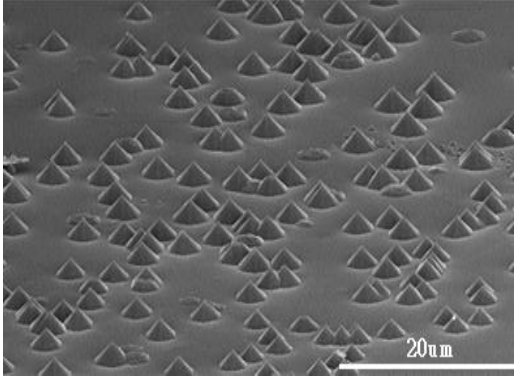
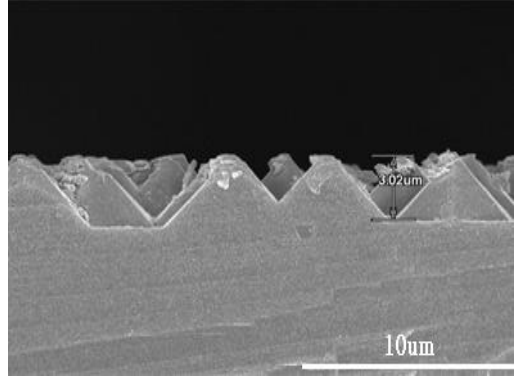
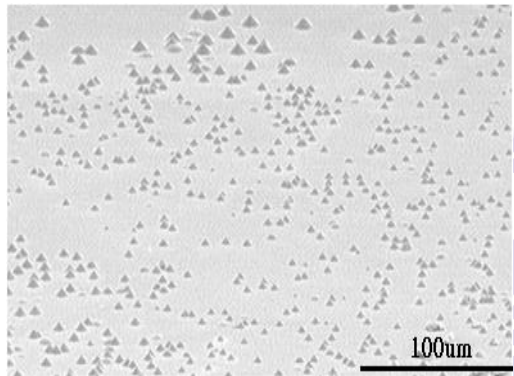
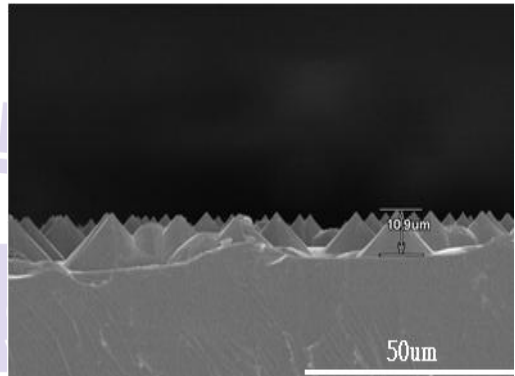
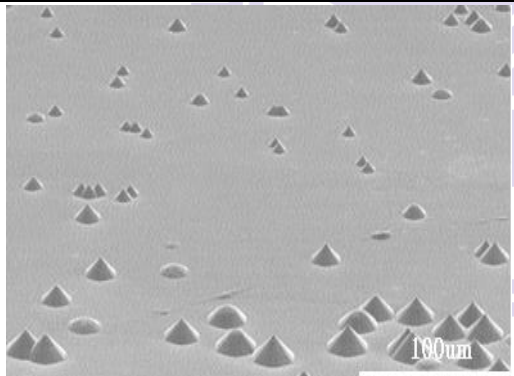
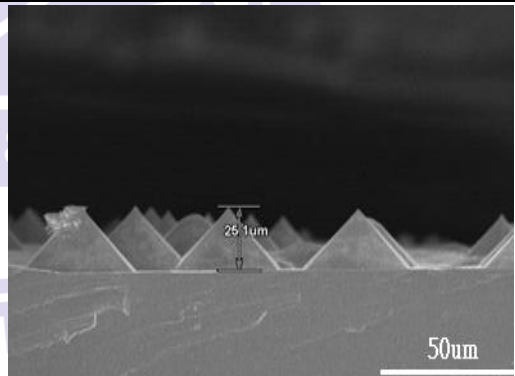
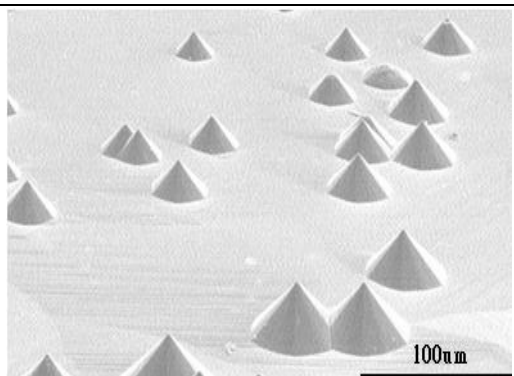
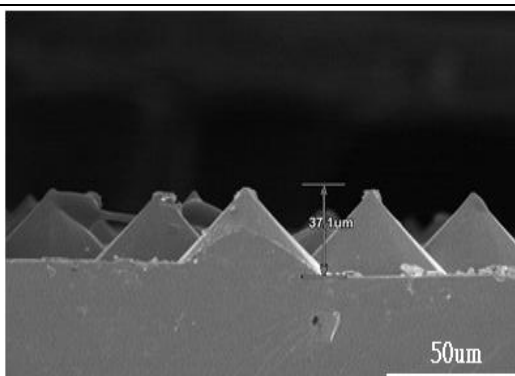
由於在處理氧化層時，我們發現到濕式蝕刻為良好去除氧化層的方法，其中我們發現硫酸及磷酸以 3:1 的方式混合加熱到 220°C 會在氮化鎵基板的 N-Face 產生一些現象與結論，我們最後亦會利用本節的結論應用於後續的實驗之中。

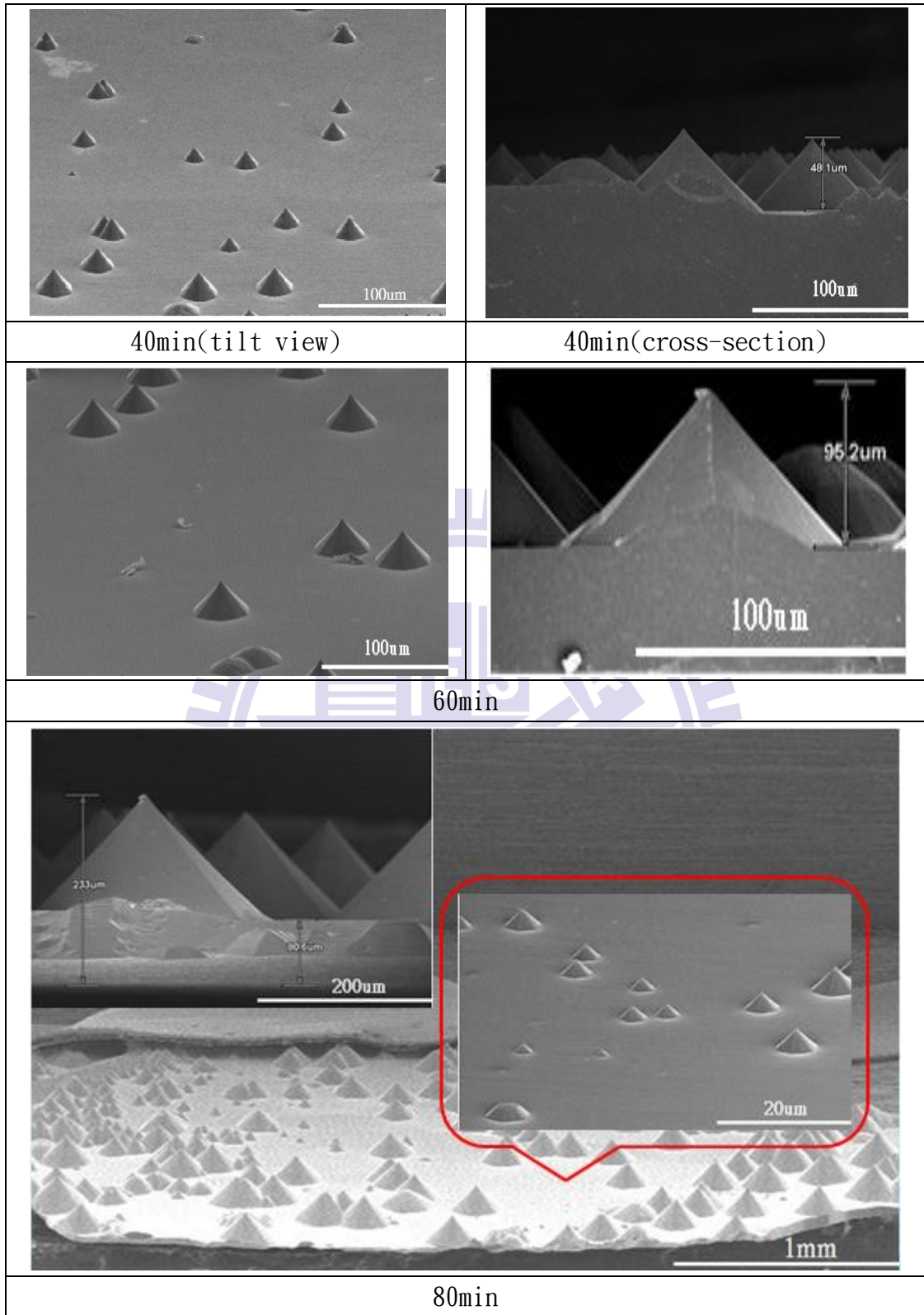
首先我們先探討浸泡時間與 N-Face 表面形貌 SEM 的演進圖，如圖 4-3-1，並將結果的趨勢統計在圖 4-3-2、圖 4-3-3、圖 4-3-4，並將確切的數值統計於表 4-3-1、表 4-3-2、表 4-3-3 中。我們可以從這些圖中發現，從一開始表面有一些因為雷射剝離後所產生熱分解的不平整，其餘都還算平整，隨著蝕刻時間的增加，開始會出現金字塔狀的結構，在 1 分鐘時達到最多，然後又隨著蝕刻時間的增加而減少，金字塔的高度及直徑增加，但是在蝕刻 60 分鐘左右，又會有一些小的金字塔從平面區冒出來，80 分鐘平面區又繼續冒出更多，且蝕刻得更大顆，如圖圖 4-3-3，其中小圖為 log 刻度，但是其整體的趨勢大約如圖 4-3-4。

關於這種趨勢，本人提出了一些解釋，並且跟一些參考文獻[22][23]有一些呼應之效果，我們可以在被濕式蝕刻後的表面看到三種不同的形貌類型，一種是很大的金字塔形，一種是兩個金字塔或多個金字塔連在一起的形狀，最後一種是圓頭形的。在這裡先解釋蝕刻深度跟寬度愈來愈大的原因，在解釋此原因之前，先說明一件事情，以我們所使用的溶液配方主要有兩種，一種是硫酸，一種是磷酸，從參考文獻圖 4-3-5[24]中，我們可以發現，硫酸比較不能吃出特定的穩定面，磷酸比較可以吃出{10-1-2}及{10-1-3}的面，這與我們做出來的結果互相吻合，見圖 4-3-6，這個原因主要跟第一種類型有關，隨著蝕刻時間的加長，被蝕刻出的單一金字塔愈大顆，故蝕刻深度寬度愈來愈大。密度愈來愈疏則是跟第三種圓頭的金字塔型有關，一旦蝕刻出圓頭形的金字塔，就破壞了蝕刻出的穩定面，穩定面被破壞之後，他將會以六角形的方式，慢慢地將金字塔蝕刻完變成平面，金字塔消失了，密度自然變少了。再來解釋為什麼會有兩個或多個金字塔連在一起的情況，當兩個相隔甚遠的金字塔愈吃愈深時，其兩個金字塔愈變愈大，大到

兩個金字塔接觸在一起時，會在兩個金字塔相鄰處斷開又再度成為兩個金字塔，就這樣一直輪迴下去，而此結論也從其他人的研究中得到應證，如圖 4-3-7 [22]。最後本人將這三種的演進圖列於圖 4-3-8。



2min(tilt view)	2min(cross-section)
	
5min(tilt view)	5min(cross-section)
	
10min(tilt view)	10min(cross-section)
	
15min(tilt view)	15min(cross-section)
	
20min(tilt view)	20min(cross-section)



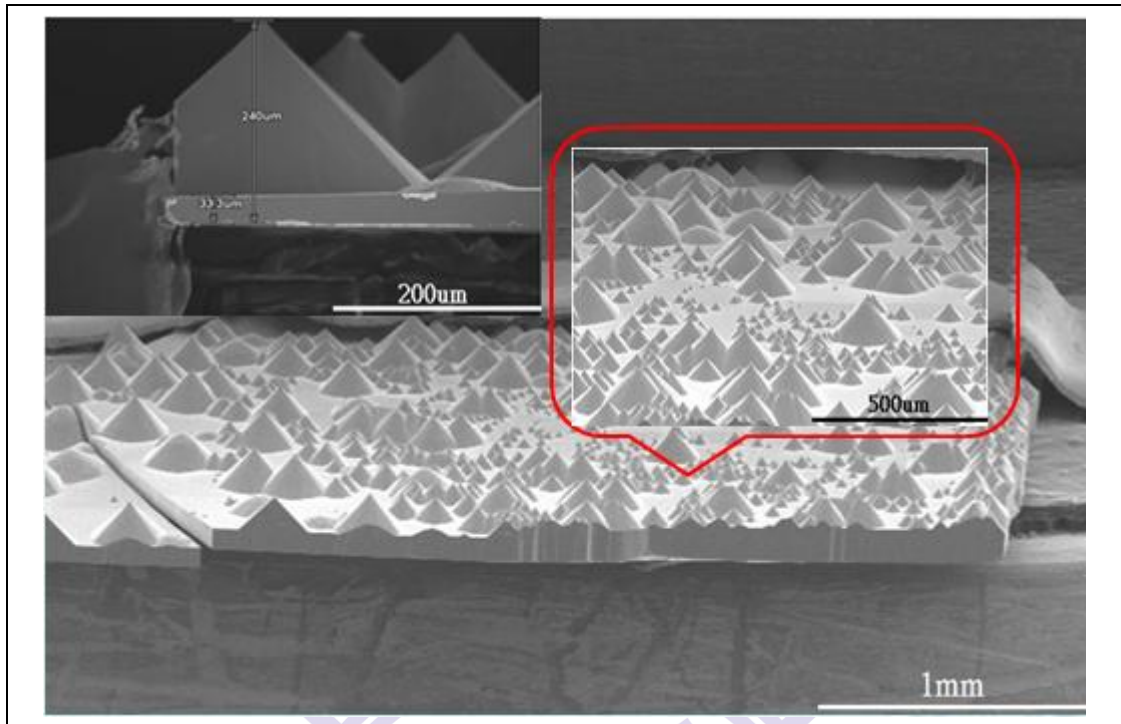


圖 4-3-1 濕式蝕刻隨時間表面形貌 SEM 演進圖

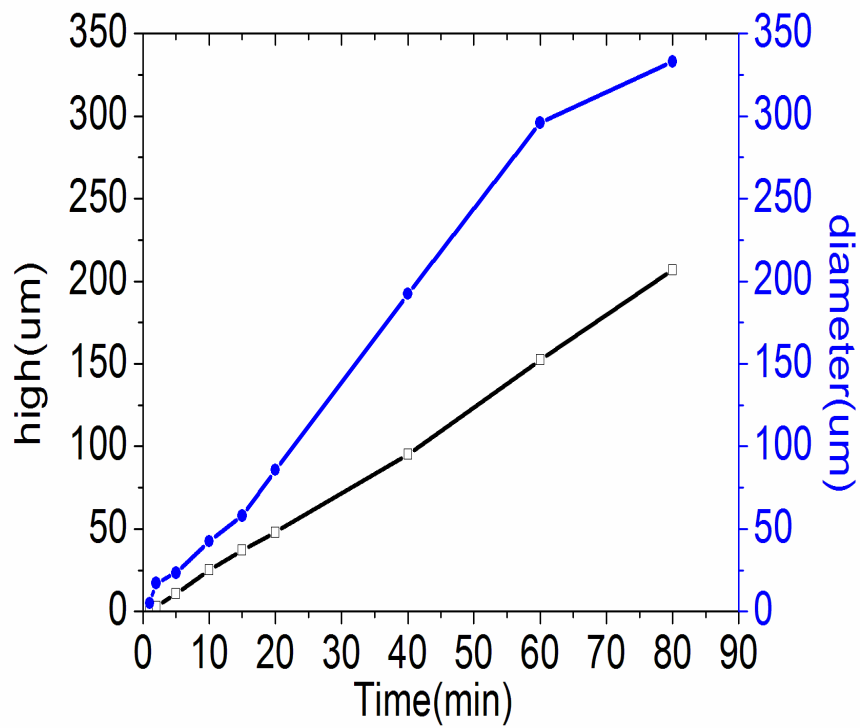


圖 4-3-2 蝕刻深度與直徑 vs. 時間對照圖



Etch Time(min)	0.5	1	2	5	10
Density( $\text{cm}^{-2}$ )	$1.13 \times 10^9$	$6.82 \times 10^{10}$	$2.28 \times 10^9$	$4.3 \times 10^7$	$4.63 \times 10^6$
Etch Time(min)	15	20	40	60	80
Density( $\text{cm}^{-2}$ )	$1.75 \times 10^6$	$1.54 \times 10^6$	$7.64 \times 10^5$	$9.69 \times 10^3$	$2.77 \times 10^4$

表 4-3-1 蝕刻密度 vs. 時間對照表

Etch Time(min)	0.5	1	2	5	10
Diameter( $\mu\text{m}$ )	3.7	5	17.3	23.5	42.5
Etch Time(min)	15	20	40	60	80
Diameter( $\mu\text{m}$ )	57.9	85.7	192.3	296	333

表 4-3-2 蝕刻直徑 vs. 時間對照表

Etch Time(min)	0.5	1	2	5	10
High( $\mu\text{m}$ )	1.66	2.06	3.02	10.9	25.1
Etch Time(min)	15	20	40	60	80
High( $\mu\text{m}$ )	37.1	48.1	95.2	152.4	206.7

表 4-3-3 蝕刻深度 vs. 時間對照表

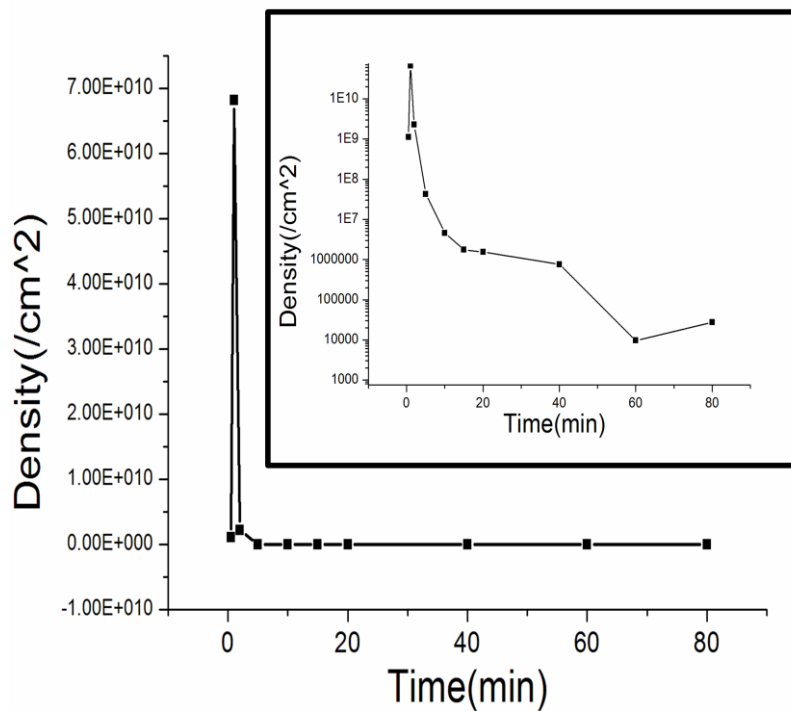


圖 4-3-3 蝕刻密度 vs. 時間對照圖

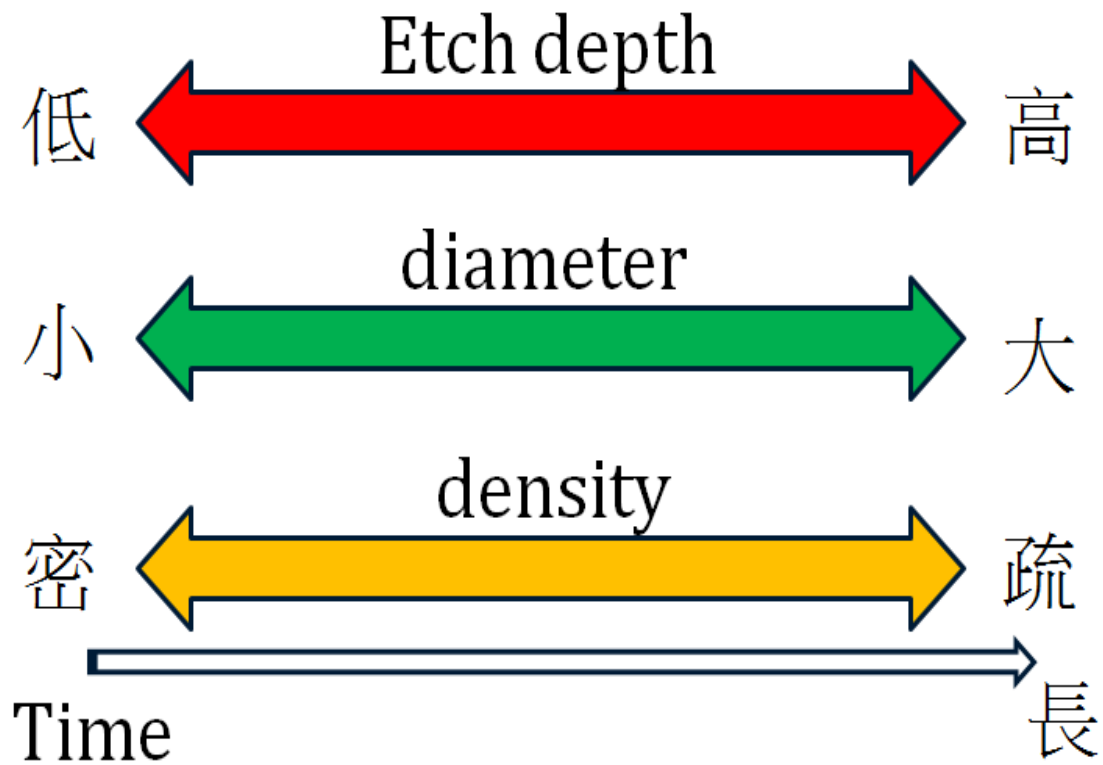


圖 4-3-4 濕式蝕刻總結示意圖

TABLE I. Etch rates and observed etching planes for various chemicals.

Chemical	Temperature (°C)	Etch rate ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	Etching planes observed
Acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	30	<0.001	None
Hydrochloric acid (HCl)	50	<0.001	None
Nitric acid ( $\text{HNO}_3$ )	81	<0.001	None
Phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	108–195	0.013–3.2	$\{10\bar{1}2\}, \{10\bar{1}3\}$
Sulphuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	93	<0.001	None
Potassium hydroxide (KOH), molten	150–247	0.003–2.3	$\{10\bar{1}0\}, \{10\bar{1}1\}$
50% KOH in $\text{H}_2\text{O}$	83	<0.001	None
10%–50% KOH in ethylene glycol ( $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ )	90–182	0.0015–1.3	$\{10\bar{1}0\}$
50% NaOH in $\text{H}_2\text{O}$	100	<0.001	None
20% NaOH in ethylene glycol	178	0.67–1.0	None

圖 4-3-5 Etch rates and observed etching planes for various chemicals[24]

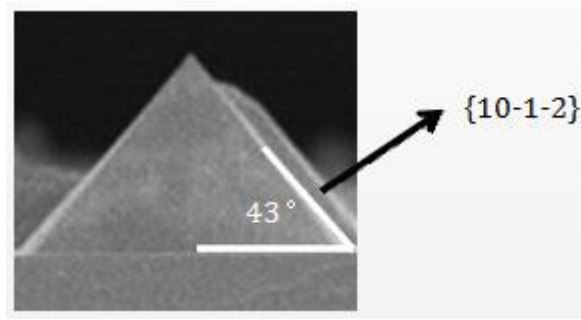


圖 4-3-6 蝕刻面及角度 SEM 示意圖

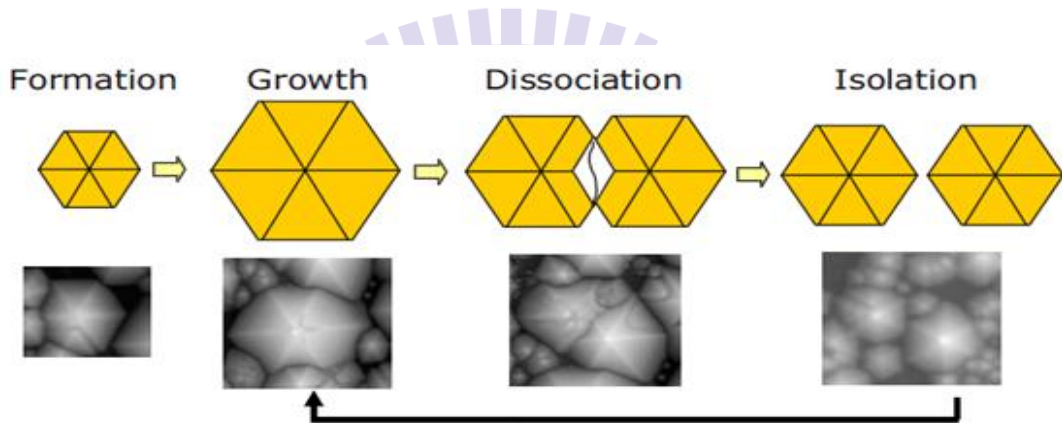
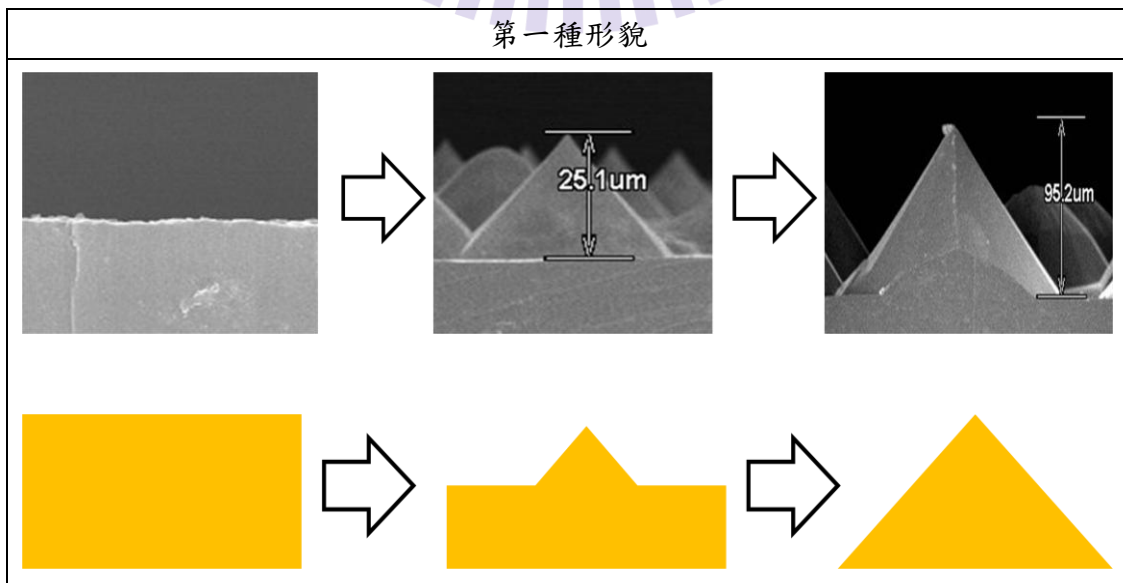


圖 4-3-7 參考資料之蝕刻演進示意圖[22]



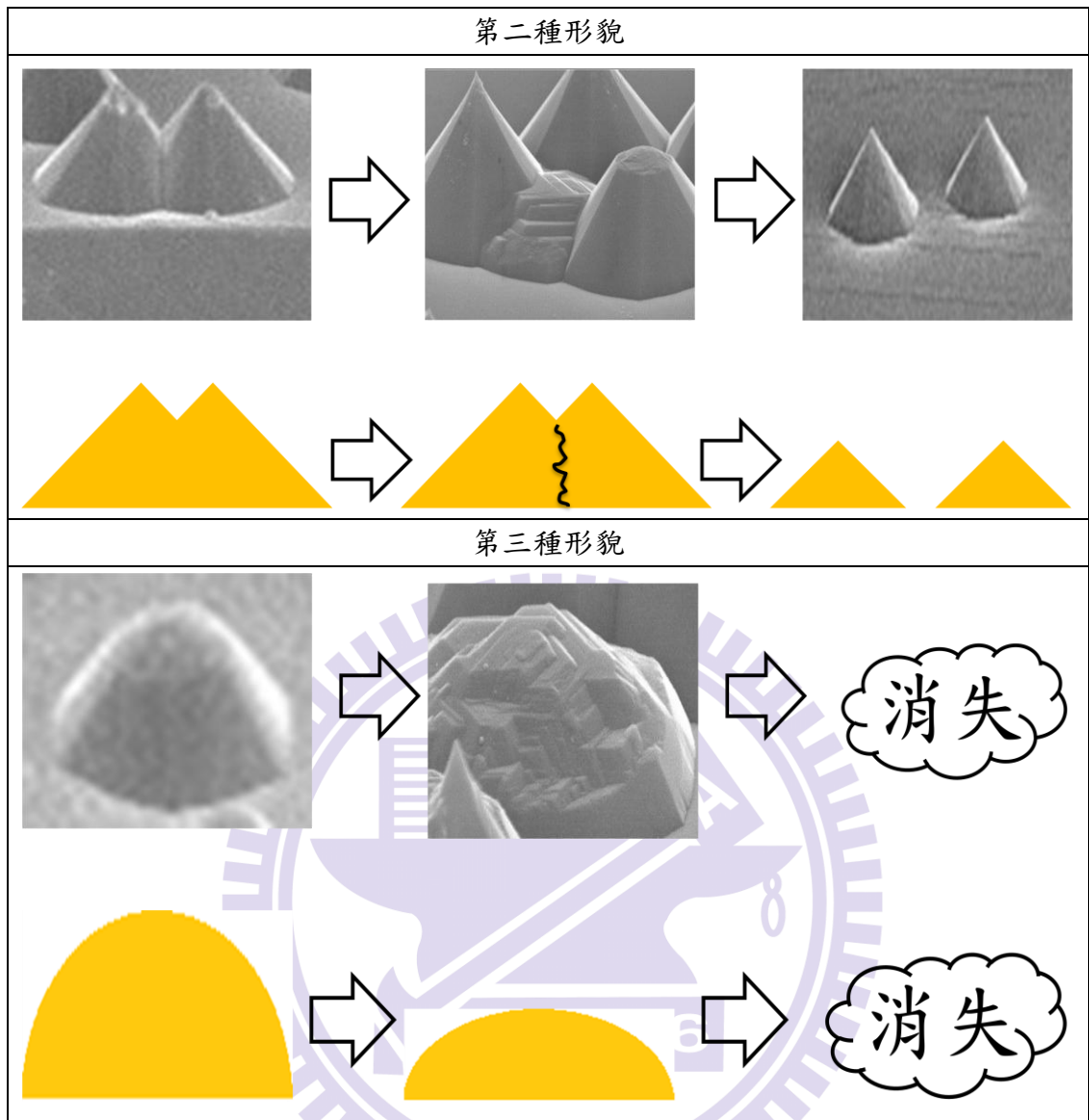


圖 4-3-8 三種蝕刻形貌演進示意圖

#### 4-4：不同溫度層比例對氮化鎵基板之影響

在前幾個小節，我們解決了表面氧化層造成表面生長不易及成長完表面 Pits 數目很多的問題，在這後面的小節中，我們將解決翹曲太大的問題。首先我們要從獨立式氮化鎵基板的磊晶層比例調變起，其調變之磊晶層分為 LT 層 (950°C)，RT 層 (950°C) 及 HT 層 (1050°C)，壓力均控制在 700 torr，看看高低溫層的比例分配對翹曲度的影響。在這裡，我比較三種不同比例，分別是 HT=0、LT:HT=1:1、LT=0 這三種，並將這些基板的厚度控制在 260um，後續再成長 150um 的厚度，其參數為 1050°C；700 torr，與 4-2 節的結論相同。基板的大小為 1.5 吋再成長 1.2 吋，以減少影響的變因，其示意圖如圖 4-4-1。

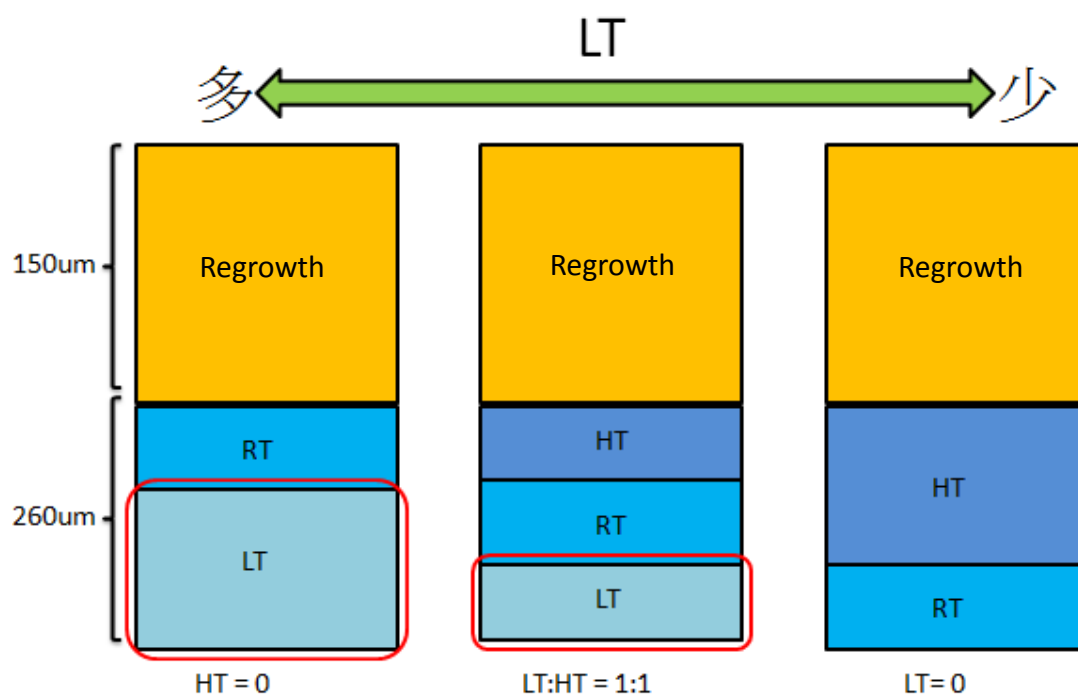


圖 4-4-1 長晶層調變示意圖

我們將再成長完的獨立式氮化鎵基板作曲率半徑大小的量測，其我們所利用的量測工具為 XRD 及球徑計，量測方法已在第三章時說明。我將量測完的結果列於圖 4-4-2 中，並將確切的數值列於表 4-4-1 及表 4-4-2 中，從圖 4-4-2 的結果我們可以發現，不管是從 XRD 或球徑計的量測，低溫層的比例愈多其曲率半徑愈

大，也就是翹曲愈小，其原因在這裡推論為低溫層之結構較高溫層鬆散，而高溫層較緊緻，故較鬆散之結構容易被拉開，最後造成高溫層愈多使得低溫層愈容易拉伸，而造成 concave 的翹曲度較嚴重的結果。

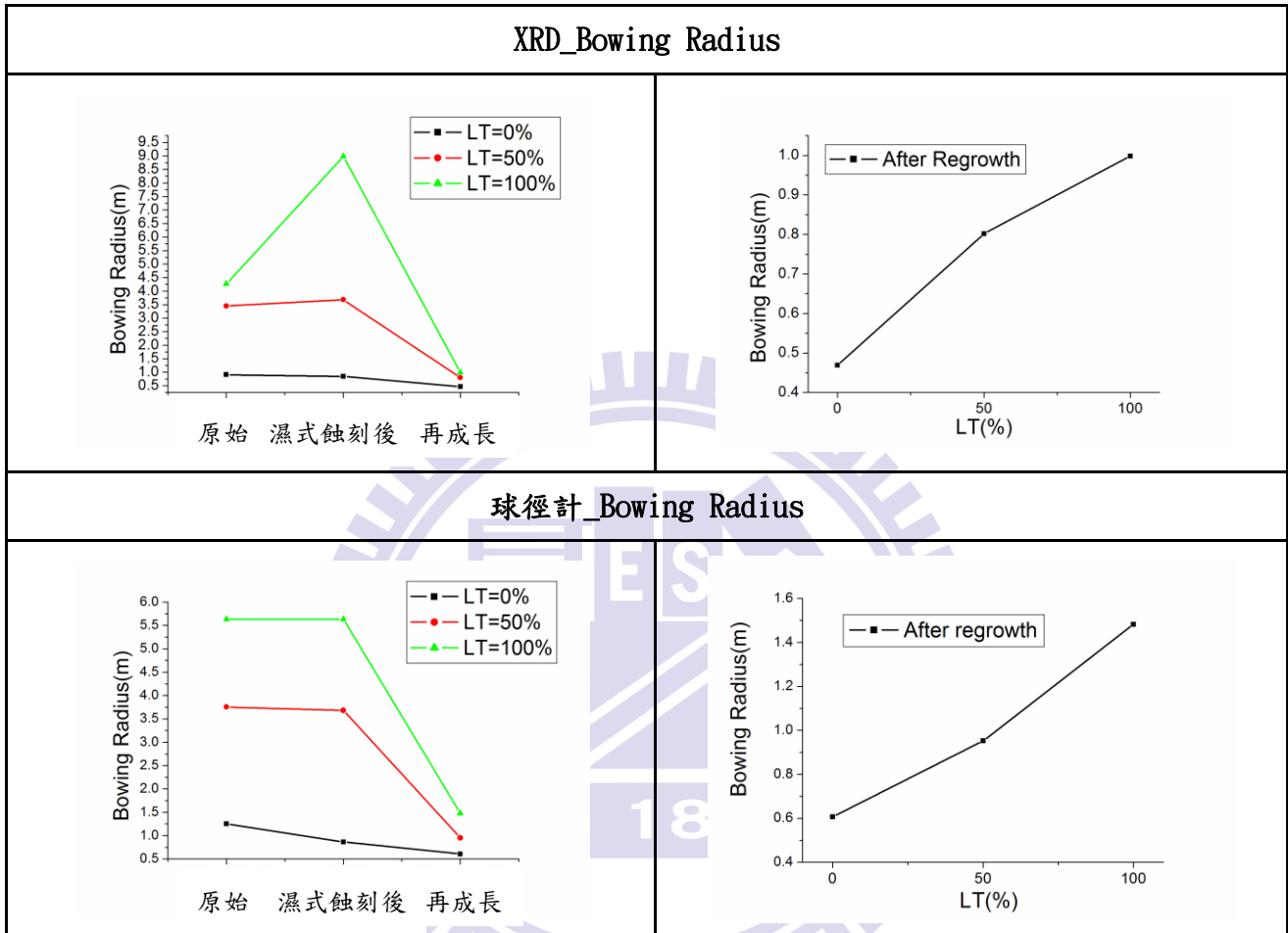


圖 4-4-2 不同長晶層之 XRD 與球徑計 vs. 曲率半徑圖

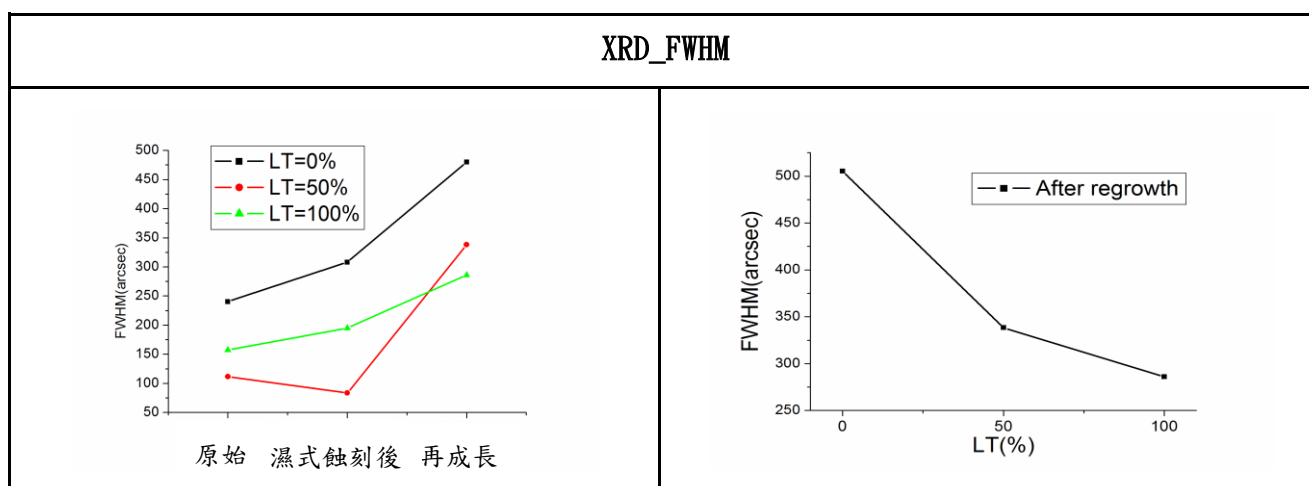
	原始	處理後	再成長
LT=0	0.908	0.849	0.469
LT:HT=1:1	3.452	3.682	0.802
HT=0	4.268	8.981	0.998

表 4-4-1 不同長晶層之 XRD\_Bowing Radius 數值

	原始	處理後	再成長
LT=0	1.252	0.867	0.606
LT:HT=1:1	3.756	3.756	0.952
HT=0	5.633	5.633	1.482

表 4-4-2 不同長晶層之球徑計\_Bowing Radius 數值

接下來我們來探討 XRD 的半高寬及 PL 量測，從圖 4-4-3 我們可以看到，再成長後其 XRD 的半高寬變寬，這結果並不是代表成長愈厚晶格品質愈差，我們從圖 4-4-2 的結論可以看出來，再成長後的翹曲程度變大，而這龐大的翹曲程度會使長晶的晶格扭曲，半高寬愈寬。此外，LT=0 的獨立式氮化鎵基板，再成長後的半高寬最大，這是因為其翹曲程度最大的原因(圖 4-4-2)。而從 PL 的量測結果中，我們可以看出，其再成長後，都因為厚度愈厚，晶體的品質愈好，使得 PL 強度增強很多。在這補充說明，因為我們希望在後續的再成長中，長晶不會受到表面氧化層的影響，所以在成長之前，都會先用硫酸處理過，為什麼不用 EPD 的配方，是因為磷酸的蝕刻效果太強，而容易使得 N-Face 蝕刻太多造成較多的變因，在 N-Face 的影響中硫酸的影響相對較小，故選用硫酸。XRD 之半高寬及 PL 強度之確切數值列於表 4-4-3 及表 4-4-4 中。



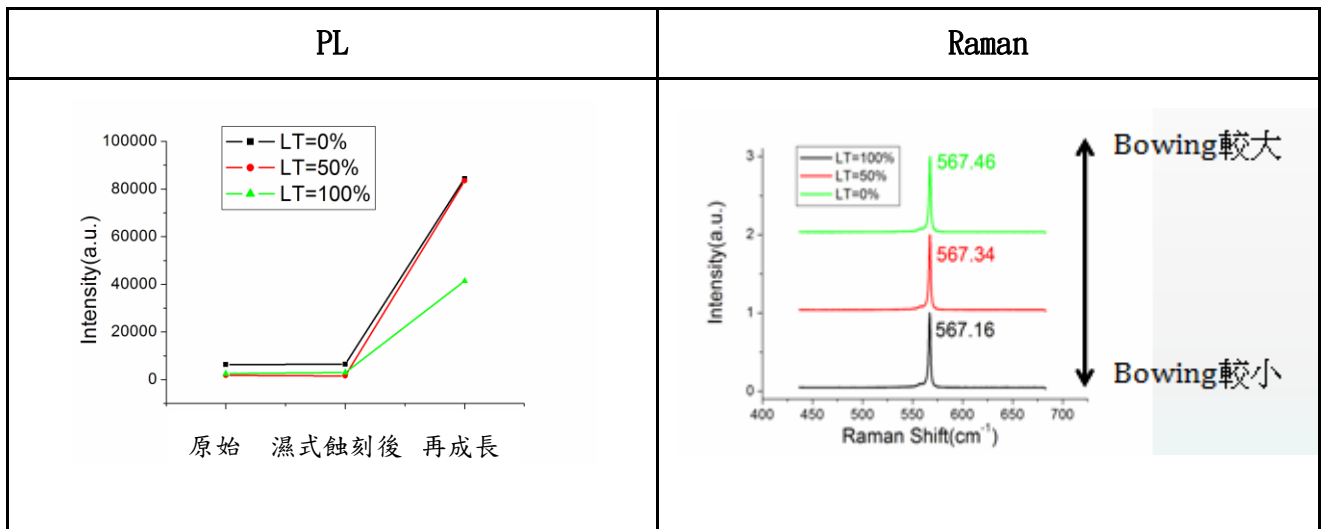


圖 4-4-3 不同長晶層之 XRD 半高寬;PL 強度及拉曼比較圖

	原始	處理後	再成長
LT=0	240.4	380.1	505.3
LT:HT=1:1	111.7	83.42	338.3
HT=0	157.5	195	286

表 4-4-3 不同長晶層之 XRD\_FWHM 數值

	原始	處理後	再成長
LT=0	6306	6444	84401
LT:HT=1:1	1818	1621	83481
HT=0	2555	2986	42145

表 4-4-4 不同長晶層之 PL\_Intensity 數值

最後，將三種試片去量拉曼散射，而我們要探討氮化鎵的應力是以 E2(HIGH) 這個 mode 的值為主，而氮化鎵材料的無應力狀態下的 E2(HIGH) 值事實上有許多的版本，有許多研究組織提出了不同的 E2(HIGH) 值，在這裡我們採用的是 A. Kasic et al(2004)[25] 所提出的 E2(HIGH) 值： $567\text{cm}^{-1}$ 。應力部分的結論依然與翹曲度有關，如以標準值  $567\text{cm}^{-1}$  為主的話，我們可以從圖 4-4-3 發現，其翹曲度愈大其試片的壓應力愈大而使拉曼光譜有紅移的趨勢，其高溫層的比例愈多，紅移的現象愈嚴重。綜合以上結果，發現其高低溫層的確存



在著競爭關係，高溫層愈多，其獨立式氮化鎳基板愈 concave，其長完的三種試片的片子情況將列於圖 4-4-4 中，其上排可以看出它的透明度，下排可以看出它的表面鏡面程度。

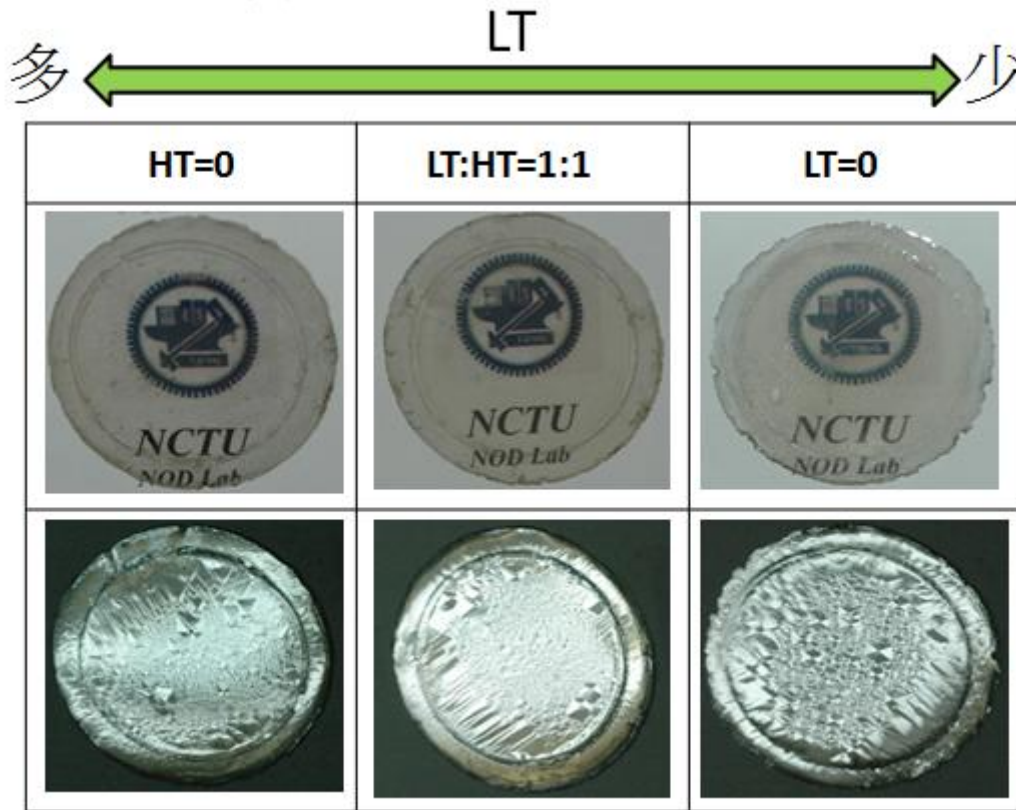


圖 4-4-4 調變長晶層實驗結果照片

## 4-5：不同缺陷密度差對氮化鎵基板之影響

在上一節，我們調變了獨立式氮化鎵基板的磊晶層比例，看看能否降低翹曲的程度，結論是低溫層越多的翹曲度越低。在一些文獻中我們可以知道翹曲可能與缺陷密度差有關[26][27][28][29][30]，因為缺陷有助於釋放應力，而如將 GaN 長厚其缺陷密度會因厚度增厚而減少，造成 N-Face(背面)與 Ga-Face(正面)釋放應力的效果不均，故在這一節中，我們將要調變 dislocation density(DD) 差值，來看看是否可以有效降低獨立式氮化鎵基板的翹曲程度，其製程的步驟如圖 4-5-1 我們先挑一種磊晶層的基板以固定磊晶層比例的變因，在這裡我們選擇的是 LT=0。為了降低起始的缺陷密度，我們所應用的方法為 4-3 節所提到的 EPD etch 的方法，來蝕刻掉背面，又為了讓整體的起始厚度可以一致，所以在一開始時便多長了約 30um 的 LT 層進去，以減少厚度的變因，最後再對照 1-2 節所提到的圖 1-2-1 計算出差值，然後再成長一樣的厚度上去。

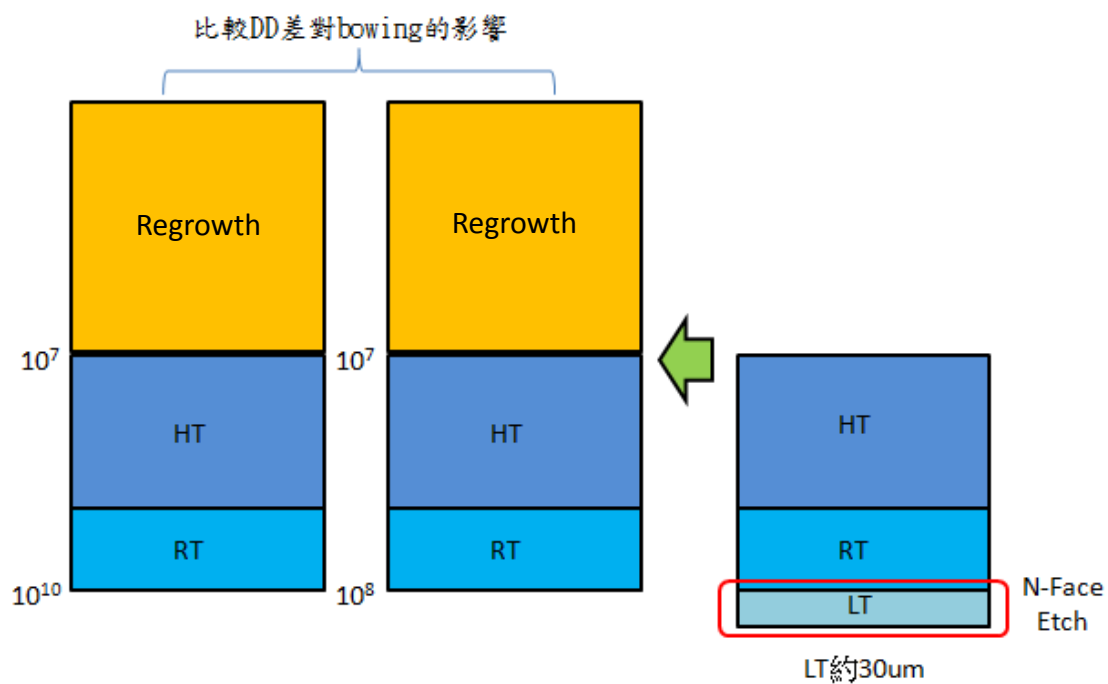


圖 4-5-1 缺陷密度差實驗序列對示意圖

接下來我們依然將成長完的試片去做 XRD 及球徑計的曲率半徑量測，其結果列於圖 4-5-2 中，其確切數值列於表 4-5-1 及表 4-5-2 中，由圖中我們可以發現，作完 EPD etch 後的試片，翹曲會突然變大很多，大到跟直接從 Ramping 層成長的片子一樣，在這裡有幾個推測，影響翹曲的因素有很多，從上一節的結論中我們可以發現，高低溫層的比例的確可以影響到獨立式氮化鎵基板的翹曲度，而我們所用的 N-face etch 的方法剛好將低溫層給蝕刻掉，而長晶層又跟 DD 差產生競爭的關係，在這裡推測 DD 差的影響力沒有大於磊晶層的競爭力，故愈來愈翹曲。

我們可以發現再成長後，不管有沒有作背面處理的試片翹曲度都變更大，而這個結論也被列於表 4-5-4 中，其原因如上節所述。

為什麼有沒有作背面處理再成長後會有不同結果？推測為已經將磊晶層控制為一樣了，最後不一樣的為 DD 差，而有作 N-face etch 的試片因為 DD 差較小，所以最後的翹曲變化率比未處理的來的低。最後我們觀察 XRD 的半高寬，一樣都是愈來愈寬，如圖 4-5-3，確切數值列表 4-5-3，於其結論也跟上一節所提到的一樣，翹曲愈來愈大使晶格扭曲，最後導致 XRD 半高寬變大。

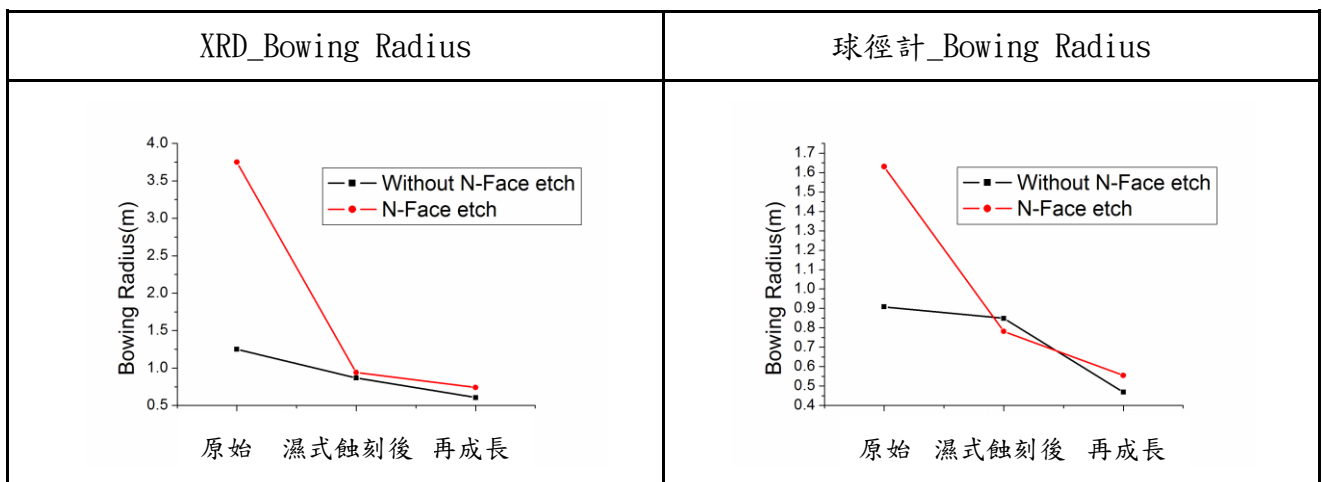


圖 4-5-2 缺陷密度差實驗序列之 XRD 與球徑計 vs. 曲率半徑圖

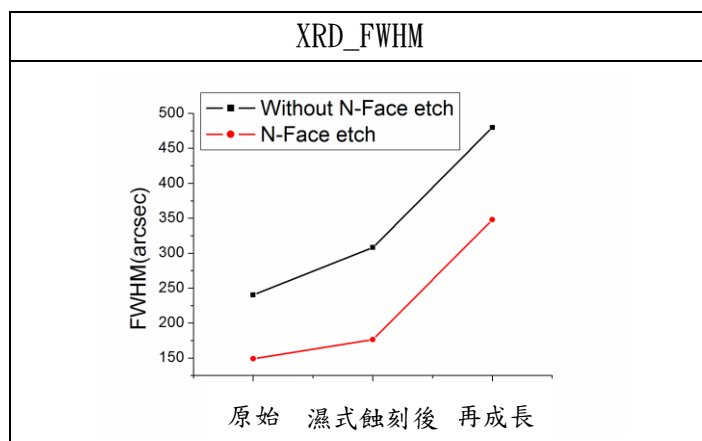


圖 4-5-3 缺陷密度差實驗序列之 XRD 半高寬趨勢圖

	原始	處理後	再成長
Without N-Face etch	0.908	0.849	0.469
N-Face etch	1.63	0.782	0.555

表 4-5-1 缺陷密度差實驗序列之 XRD\_Bowing Radius 數值

	原始	處理後	再成長
Without N-Face etch	1.252	0.867	0.606
N-Face etch	3.75	0.939	0.741

表 4-5-2 缺陷密度差實驗序列之球徑計\_Bowing Radius 數值

	原始	處理後	再成長
Without N-Face etch	240.4	380.1	505.3
N-Face etch	148.9	176.4	347.8

表 4-5-3 缺陷密度差實驗序列之 XRD\_FWHM 數值

球徑計 Bowing Radius			
LT=0	再成長前	再成長後	曲率半徑變化量
Bowing Radius(m)	0.867	0.606	0.261
(LT=0)+30um	再成長前	再成長後	曲率半徑變化量
Bowing Radius(m)	0.939	0.741	0.198
XRD Bowing Radius			
LT=0	再成長前	再成長後	曲率半徑變化量
Bowing Radius(m)	0.849	0.469	0.38
(LT=0)+30um	再成長前	再成長後	曲率半徑變化量
Bowing Radius(m)	0.782	0.555	0.227

表 4-5-4 缺陷密度差實驗序列之曲率變化表

	原始	處理後	再成長
Without N-Face etch	6306	6444	84401
N-Face etch	8605	11815	92203

表 4-5-5 缺陷密度差實驗序列之 PL\_Intensity 數值

接下來，我們將一起來看 PL 及拉曼光譜的量測，如圖 4-5-4，確切數值列於表 4-5-5，由此圖的結論中我們可以發現與上一節相同的結果，厚度愈厚 PL 的強度有變大的趨勢，在拉曼的量測中也顯示出翹曲愈大，壓應力愈大的趨勢。

綜合以上結果，其缺陷密度差的確會影響到再成長後獨立式氮化鎵基板翹曲的變化，其缺陷密度差愈小，再成長後的獨立式氮化鎵基板的翹曲愈小，最後我們一樣將長完的試片照相起來，第一列為透明度，第二列為亮面程度，其結果如圖 4-5-5。

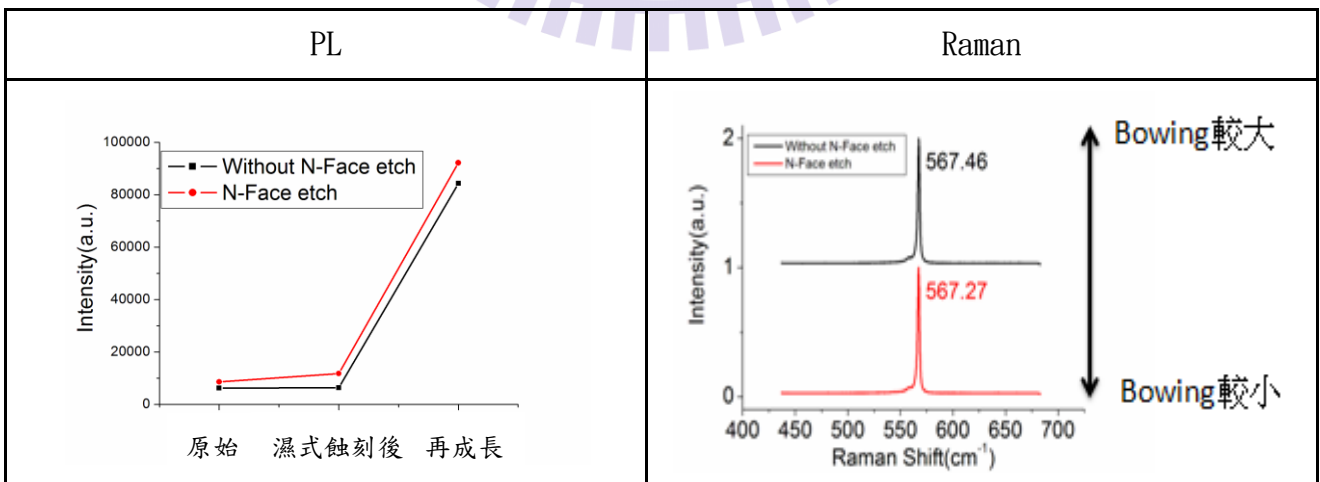


圖 4-5-4 缺陷密度差實驗序列之 PL 及拉曼對照圖

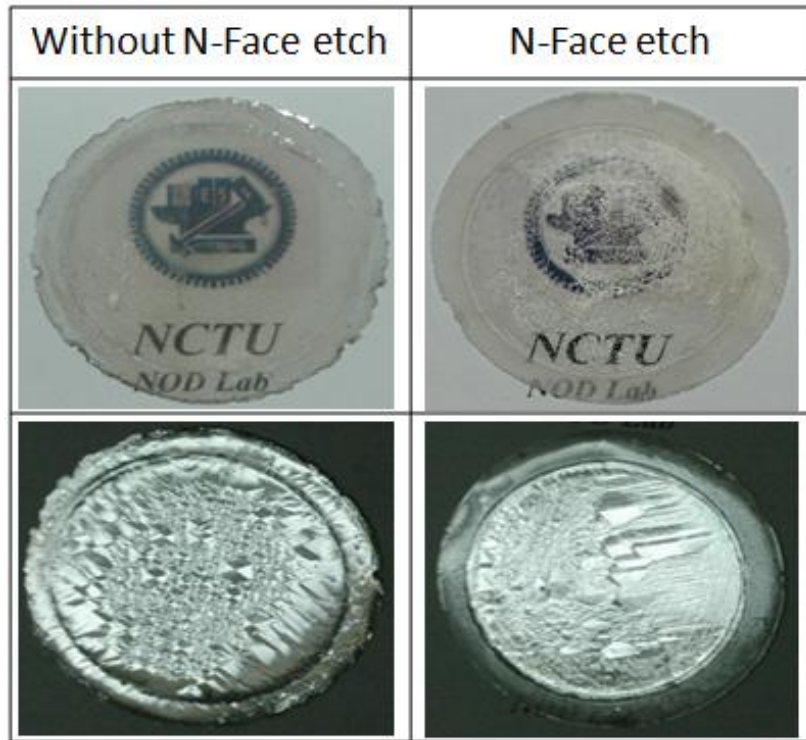


圖 4-5-5 缺陷密度差實驗序列之照片



## 4-6：N-Face 成長氮化鎵厚膜對翹曲之影響

在前面兩個章節中，我們以調變長晶層及改變缺陷密度差的方法企圖改善氮化鎵基板的翹曲程度，但是其改善程度有限，因為厚膜成長愈厚高溫層愈厚(4-4 所述)；及缺陷密度愈小(4-5 所述)，故基板只會愈來愈 concave。

在本章節中，本人將合併前兩節實驗的結果，在氮化鎵基板的 N-Face 上成長高溫層，利用 N-Face 高溫層的增加及缺陷密度的減少，企圖將氮化鎵基板拉平，以降低其翹曲程度。其實驗方式如圖 4-6-1 所示。

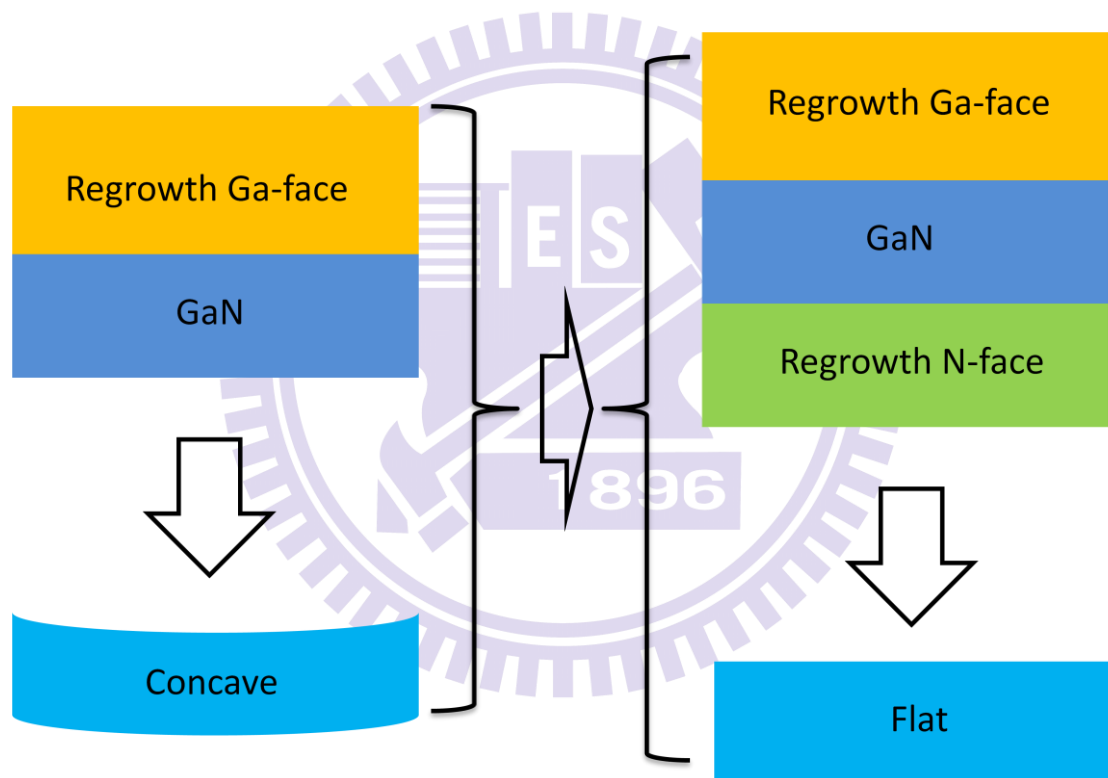


圖 4-6-1 背面成長實驗示意圖

實驗結果如預期，在 N-Face 成長後，果然有將獨立式氮化鎵基板拉平的趨勢，其球徑計及 XRD 曲率半徑量測結果見表 4-6-1，從表中我們可以明顯看出曲率半徑增大的趨勢。我們也將此樣品拿去量 XRD 的半高寬，其結果如圖 4-6-2，由圖中我們可以發現，因為翹曲變小了，導致 XRD 的半高寬變好了。

但是在 PL 量測中，因為我們再成長 N-Face，導致未成長之 Ga-Face 因熱分

解的關係，導致氮化鎵基板的Ga-Face表面成長霧掉，而使PL的強度降低，N-Face因為再成長厚品質變好且表面成長沒有比Ga-Face平整，造成有表面粗化的效果，而使PL強度增加，如圖4-6-3所示。不過這些表面較差的部分，可以在後續的表面處理用CMP磨掉，使其成為厚度厚及表面平整的氮化鎵基板。其最後成長為之照片為圖4-6-4所示。

	再成長 N-Face 前	再成長 N-Face 後
球徑計	R=0.741m	R=1.333m
XRD	R=0.555m	R=0.852m

表 4-6-1 N-Face 成長前後曲率半徑變化表

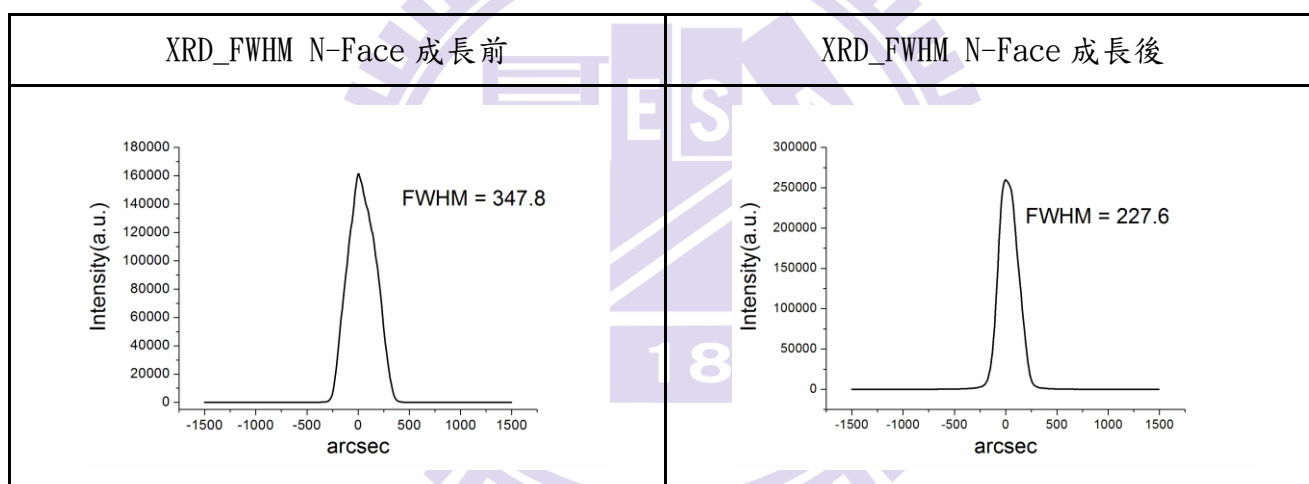


圖 4-6-2 N-Face 成長前後 XRD 半高寬變化圖

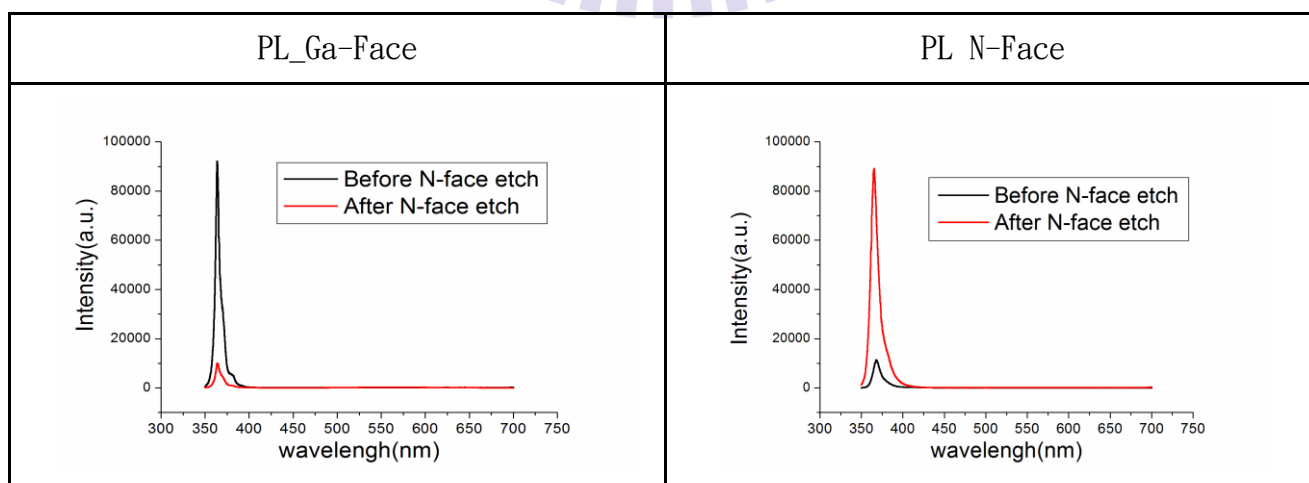


圖 4-6-3 N-Face 成長前後 PL 強度變化比較圖





圖 4-6-4 N-Face 成長後獨力式氮化鎳厚膜照片



## 第五章 結論

本論文的主要研究方向為成長高品質的氮化鎵厚膜，從前面的文獻我們可以發現，厚度愈厚其缺陷密度愈低，故成長高厚度的氮化鎵厚膜是可行的途徑，但是在藍寶石基板上成長氮化鎵厚膜會因厚度愈厚愈容易崩裂，所以在獨立式氮化鎵基板同質磊晶為我們成長高厚度氮化鎵厚膜的方法。

所以我們先在藍寶石基板上先成長厚度約 250um 的厚度，然後送到雷射剝離系統中將藍寶石基板與氮化鎵厚膜分開，但是在經過雷射剝離後，會在氮化鎵厚膜的表面產生氧化層，而這層氧化層將會造成後續再成長的磊晶不易，需要再經過一些表面處理後才能再成長，在本論文中試過了許多表面處理的方法，最後只有濕式蝕刻跟化學機械研磨的方法可以將氮化鎵厚膜表面的氧化層去除掉，而本人在這裡為保有氮化鎵厚膜的完整性，選擇了破裂風險及成本比較低的濕式蝕刻方法處理。

為了成長高品質的氮化鎵厚膜，本人試過了幾種磊晶參數，最後選擇了以較低壓的方式成長氮化鎵厚膜，其目的是為了使氮化鎵表面的 Pits 降低，以成長亮面的氮化鎵厚膜。

最後解決再成長後氮化鎵厚膜翹曲度過大的問題，在本論文中，從三種方法去解決翹曲的問題，第一種我們調變獨立式氮化鎵基板的高低溫層比例去觀察其翹曲的變化，最後發現高溫層愈多 concave 的情況愈嚴重。第二種為調變其缺陷密度差的方法來改善其翹曲程度的變化，其實驗結果顯示降低其缺陷密度的差值，確實可以有效減少再成長後氮化鎵厚膜的翹曲程度。

以上兩種調變方法，確實可以有效降低氮化鎵厚膜的翹曲程度，但是卻都無法可以有效地將氮化鎵厚膜給拉平，所以我們接下來利用前面兩種方法的結論，將這兩種想法結合起來，在獨立式氮化鎵基板的 N-Face 上再成長高溫層氮化鎵，一來可以讓 Ga-Face 與 N-Face 都存在著高溫層，以用來互相競爭將氮化鎵厚膜拉平，二來如在 N-Face 上成長氮化鎵厚會因為 N-Face 的氮化鎵膜厚愈厚，也降

低了 N-Face 的缺陷密度，而使 Ga-Face 與 N-Face 的缺陷密度差降低。然而最後的實驗結果也証實此種方法是有效可以降低翹曲程度的方法。

我們最後利用上述的處理方法，順利的成長出厚度為 630um 的氮化鎳厚膜，圖 5-1 為其照片，其缺陷密度為  $6 \times 10^6$  如圖 5-2，若加上 N-Face 再成長之氮化鎳厚膜可到 800um，其圖為圖 5-3，圖 5-4 為 800um 之氮化鎳厚膜與一元硬幣之厚度比較圖。



圖 5-1 厚度為 630um 之氮化鎳厚膜

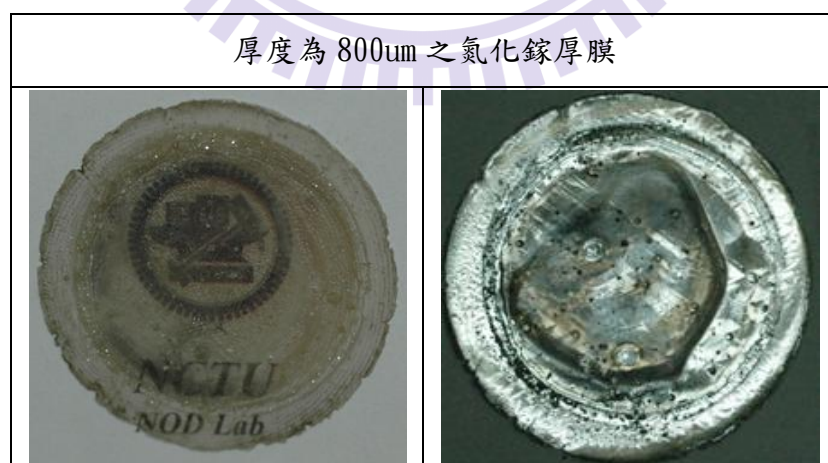


圖 5-2 N-Face 再成長之 800um 氮化鎳厚膜



圖 5-3 800um 之氮化鎵厚膜與一元硬幣之厚度比較圖



## 参考文献

- [1] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1687.
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995)L797.
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L1332.
- [4] D. S. Sizov et al.: Opt. Lett. 34 (2009) 328.
- [5] D. Queren et al.: Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 081119.
- [6] A. Avramescu et al.: Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 071103.
- [7] T. Miyoshi et al.: Appl. Phys. Express 2 (2009) 062201.
- [8] J. Ohsawa, T. Kozawa, O. Ishiguro, and H. Itoh, Jpn. J. Appl. Phys. 45, L435 (2006).
- [9] O. Jania, I. Ferguson, C. Honsberg, and S. Kurtz: Appl. Phys. Lett. 91(2007) 132117.
- [10] Y. Kuwahara, Y. Fujiyama, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki: Phys. Status Solidi C 7 (2010) 1807.
- [11] Yosuke Kuwahara, Takahiro Fujii, Yasuharu Fujiyama, Tohru Sugiyama, Motoaki Iwaya, Tetsuya Takeuchi, Satoshi Kamiyama, Isamu Akasaki, and Hiroshi Amano Appl. Phys. Express 3 (2010) 111001
- [12] S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 1, No. 2, 250 (1983)
- [13] S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, No. 10A, L1705 (1991)
- [14] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28, No. 12, L2112 (1989)
- [15] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, No.

10A, L1708(1991)

[16] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, No. 12A, L1888(1991)

[17] 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.

[18] 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.

[19] *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.*, 2004, vol. 798, pp. Y2.1.1.

[20] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda; *phys. stat. sol. (a)* 176, 535 (1999)

[21] Kazumasa Hiramatsu, Katsuya Nishiyama, Masaru Onishi, Hiromitsu Mizutani, Mitsuhiisa Narukawa, Atsushi Motogaito, Hideto Miyake, Yasushi Iyechika, Takayoshi Maeda; *Journal of Crystal Growth* 221 (2000) 316-326

[22] Seung-Cheol Han, Jae-Kwan Kim, Jun Young Kim, Kyoung-Kook Kim, H. Tampo, S. Niki, and Ji-Myon Lee, ; *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (1) D60-D64 (2010)

[23] H. M. Ng, N. G. Weimann, and A. Chowdhury, *J. Appl. Phys.*, 94, 650 2003.

[24] D. A. Stocker, E. F. Schubert, J. M. Redwing; *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, No. 18, 2 November 1998

[25] A. Kasic, D. Gogova, H. Larsson, C. Hemmingsson, I. Ivanov, B. Monemar,

- C. Bundesmann, M. Schubert, Phys. Stat. Sol. (a) 201, No. 12, 2773, (2004)
- [26] Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39(2000)pp. L1141-L1142
- [27] Ch. Hennig, E. Richter, "Freestanding 2-in GaN layers using lateral overgrowth with HVPE" Journal of Crystal Growth, Volume 310, Issue 5, Pages 911-915, (2008)
- [28] D. Gogova, H. Larsson, "High-Quality 2' Bulk-Like Free-Standing GaN Grown by Hydride Vapour Phase Epitaxy on a Si-doped Metal Organic Vapour Phase Epitaxial GaN Template with an Ultra Low Dislocation Density" Jpn. J. Appl. Phys. 44 pp. 1181-1185 (2005)
- [29] B. Monemar, H. Larsson, "Growth of thick GaN layers with hydride vapor phase epitaxy" Journal of Crystal Growth, 281, pp. 17 - 31, (2005)
- [30] 楊定儒 "氮化鎵厚膜翹曲效應分析及其改善之研究" 國立交通大學電子物理所碩士論文, (2009)

