

國立交通大學

電子物理研究所
碩士論文

獨立式氮化鎵不同極性面對於金屬半導體接面的影響

Influence of crystal polarity on the
properties of metal contact n-type
freestanding GaN

研究生:陳則銘

指導教授:李威儀 博士

中華民國壹佰零壹年拾貳月

獨立式氮化鎵的不同極性對於金屬半導體接面的影響

研究生:陳則銘

指導教授:李威儀博士

國立交通大學

電子物理系所

中文摘要

本實驗主要想探討「在具有極性的 C 方向獨立式氮化鎵基板上製作金半接面，不同極性面對於接面的影響」。本實驗使用的是由 HVPE 磊晶，再以 Laser Lift Off 剝離，形成的獨立式氮化鎵基板。

首先比較不同極性面對金半接面的差異，結果顯示製作於 Ga-face 的蕭特基接觸相對 N-face 的樣品有著更高的蕭特基位障，而製作在 N-face 的歐姆接觸對於 Ga-face 的樣品有更低的電阻，我們嘗試用極性影響能帶彎曲來解釋以上現象；之後比較「高溫熱退火對不同極性面歐姆接觸的影響」，發現退火可以有效改善製作於 Ga-face 的歐姆接觸，卻對 N-face 的樣品沒有影響，推論是接面處 TiN 的產生；此外也發現表面平整度的改善可以提升金半接面的表現。

Influence of crystal polarity on the properties of n-type freestanding GaN metal-semiconductor contact

Student:Tse-Ming Chen

Advisor:Dr. Wei-i Lee

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University



Abstract

Un-doped epitaxial GaN layers with Ga- and N-face polarity were grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE) in order to characterize the influence of polarity on the electrical properties of metal-semiconductor contact.

Compared with N-face sample, the Ga-face sample exhibited higher Schottky barrier height of Ni/Au-based Schottky contact. Compared with Ga-face sample, the N-face sample exhibited lower resistance of Ti/Al/Ni/Au-based Ohmic contact. By high temperature annealing, the Ga-face Ohmic contact will be improved, but the N-face sample not.

A possible explanation for this behavior can be a different band bending of the conduction and valence band, inferred from the different spontaneous polarization in epitaxial layers with different polarity. Furthermore, We also investigate the influence of surface roughness on Schottky contact.

致謝

終於來到了可以寫致謝的時刻了，真正開始準備碩論其實也才一年，感覺卻過了好久，雖然遲了一些，不過無所謂，該來的來了就好，哈哈。

首先感謝我的指導教授李威儀老師，老師談吐的風趣與學識的豐富讓我印象深刻，雖然當初進來實驗室時老師說，未來有問題問他，他是不會回答的，要自己去找答案。但是其實每次在 meeting 報告自己實驗時，老師都會點出我的許多盲點，回家一翻書就豁然開朗不少，也不厭其煩的借我書籍讓我好好學習，真的很感謝李威儀老師多方指點，雖然我還是很不成才。

崇銘學長帶著我做實驗，指導了許多大方向，明明公司非常的忙，也常打電話關心我的進度，抱歉一開始讓你操心好多，雖然我的數據不太多，不過還是希望有幫得上你一些忙。尹豪學長根本是實驗室的大家長，一堆雞毛蒜皮的事情都要麻煩你真不好意思，這兩年受你關照了不少，也感謝你點出了我許多問題。彥顯學長對實驗上的許多堅持讓我學習很多，雖然一開始不懂事還有些厭煩，但後來才發現學長的堅持是其來有自，也謝謝學長對於我問了許多問題都不厭其煩的解答。

也感謝與我長時間相處的同學，首先是好脾氣與負責任的常臨，你對實驗室公務真的負擔很多，雖然沒能跟著你一起口試不過我也算是有趕上了。卓翰，實驗室之後就靠你了，加油吧，預祝你計畫能夠順利，實驗室與學弟們靠你多照顧了。彥甫，你的決心令我敬佩，或許他人會覺得可惜，但我卻為你能夠找到方向而高興，雖然一開始為了與你錯開實驗而自願爆肝，卻聽到你打算離開讓我錯愕，但想想我還真無法有你這樣決心。

接著是相處了一年的學弟，首先感謝小豪的幫助，雖然我這個學長很不給力，除了幫你訓練電子槍，沒辦法教你太多，不過你還是時常找我討論，看到跟我實驗有關的論文還會拿給我參考，真的非常的感謝你。書雋，雖然你現階段進度相對慢些，不過不用擔心，只要願意，甚麼時候起步都不嫌晚，你的進度已經比我當初快上許多了，雖然我也是慢了些畢業啦，另外想想屬於你自己的優點，把它表現出來吧。耀德…你應該不算學弟吧，哈哈，接下來就換你加油吧，撐下去就是你的了。總之還是先預祝碩二的學弟們(同學)，碩論實驗能夠順利準時！

最後是我們本該不相識的碩一學弟們，雖然我們沒有接觸很多，不過總算還是不幸的認識了，嗚嗚，趁現在碩二學長們在做實驗，多跟、多與他們討論，對於未來實驗會很有幫助的，接著就是你們表現的時刻了！

其實我是個不太聰明的人，許多事情在遇到之前我總是不理解，即使許多人勸過我了，我還是得經過了才能夠通曉，無論是實驗，還是做人做事。不過也因此，我才能一直前進，對於過去我絕不否定也不後悔，我相信著有過去的挫折、現在的立足，才能有未來的夢想。

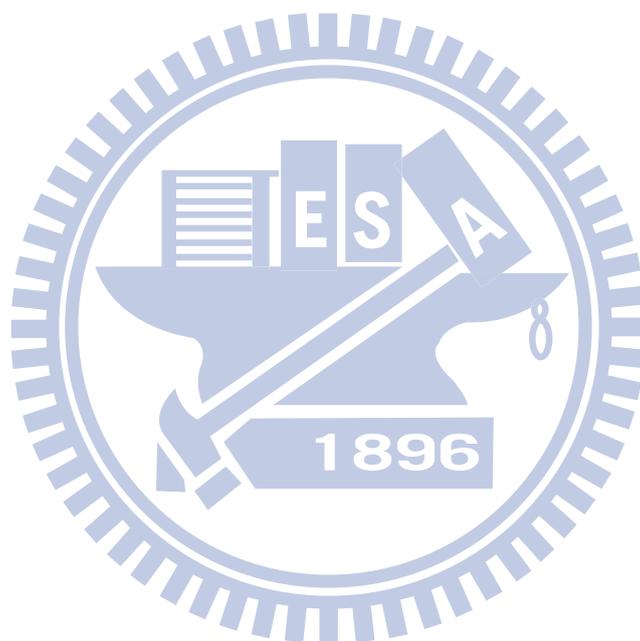
目錄

摘要	I
致謝	III
目錄	IV
表目錄	VI
圖目錄	VII
第一章 導論	1
1-1 研究背景	1
1-2 實驗動機與目的	2
第二章 實驗與量測儀器介紹	4
2-1 氫化物氣相磊晶系統	4
2-2 化學機械研磨系統	5
2-3 電子束蒸鍍系統	7
2-4 霍爾量測原理	7
2-5 光致螢光光譜儀	8
2-6 陰極螢光光譜儀	10
2-7 X射線繞射分析儀	12
2-8 原子力顯微鏡	13
2-9 X射線光電子能譜儀	15

第三章	實驗流程與原理介紹	17
3-1	基板的製備與電極製作前的處理	17
3-2	歐姆接觸製作	18
3-3	蕭特基接觸製作	18
3-4	低溫磊晶層形成與去除	19
3-5	蕭特基接觸原理	20
第四章	實驗結果與討論分析	23
4-1	不同氮化鎵極性表面的量測與處理	23
4-1-1	化學機械研磨處理對不同極性表面的差異	23
4-1-2	低溫磊晶層的形成與量測	26
4-2	歐姆接觸製作於不同極性氮化鎵表面的差異	28
4-2-1	不同表面處理對歐姆接觸表現的影響	28
4-2-2	不同極性對歐姆接觸表現的影響	29
4-2-3	不同退火溫度對歐姆接觸表現的影響	32
4-3	蕭特基接觸製作於不同極性氮化鎵表面的差異	37
4-3-1	低溫層對於蕭特基接觸表面影響	37
4-3-2	不同極性對於蕭特基接觸表現的影響	38
4-3-3	不同表面處理對於蕭特基接觸的影響	41
第五章	結論	43

表目錄

表 4-2-1-1	經過不同表面處理樣品的接觸電阻與表面粗糙度-----	28
表 4-2-1-2	製作於不同極性面樣品的接觸電阻與表面粗糙度-----	29
表 4-2-2-1	製作於以拋光之不同極性面樣品的接觸電阻與表面粗糙度-----	29
表 4-2-3-1	不同溫度退火後的特徵接觸電阻改變-----	34
表 4-3-1-1	N-face 與 Ga-face 蕭特基二極體 I-V 特性-----	38
表 4-3-2-1	去除 LT 層後的 N-face 與 Ga-face 蕭特基位障與理想因子-----	39



圖目錄

圖 2-1-1	HVPE 反應爐管示意圖	5
圖 2-1-2	HVPE 機台示意圖	5
圖 2-2-1	化學機械研磨機台示意圖	6
圖 2-2-2	加工物-軟質粒子間的接觸模式	6
圖2-3-1	電子束蒸鍍系統簡易圖	7
圖2-4-1	n-type 半導體霍爾量測簡易圖	8
圖2-5-1	電子躍遷圖	9
圖2-5-2	光激發螢光系統示意圖	10
圖2-6-1	CL-SEM圖	11
圖2-6-2	FTIR-CL儀器圖	11
圖 2-7-1	布拉格繞射示意圖	12
圖 2-7-2	搖擺曲線(Rocking Curve)量測方法示意圖	13
圖2-8-1	原子力顯微鏡的示意圖	13
圖 2-8-2	原子距離與斥力、引力關係圖	14
圖2-9-1	光電子生成原理	16
圖2-9-2	X射線光電子能譜儀示意圖(摘自網路)	16
圖 3-1-1	氮化鎵厚膜製備流程	17
圖 3-2-1	歐姆接觸的剖面圖與俯視圖	18
圖 3-3-1	蕭特基二極體的剖面圖與俯視圖	18
圖 3-4-1	磊晶過程中不均勻膜厚低溫層的去處	19
圖 3-5-1	蕭特基位障在順向偏壓下的四種基本載子傳導機制示意圖	21
圖4-1-1-1	AFM觀察經粗磨、中磨、拋光處理後的Ga-face表面	23
圖4-1-1-2	AFM觀察經粗磨、中磨、拋光處理後的N-face表面	23
圖 4-1-1-3	光學顯微鏡觀察拋光後的 Ga-face 表面，保有直角切邊	24

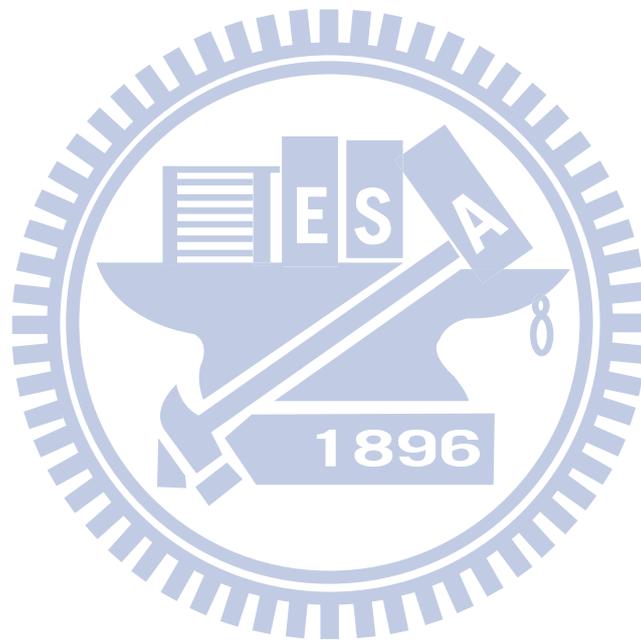
圖4-1-1-4	光學顯微鏡觀察拋光後的N-face表面，邊緣厚度較中央薄-----	24
圖4-1-1-5	SEM 與 CL cross section 觀察不發光的損害層區域-----	25
圖4-1-1-6	PL強度的改變可以判斷Ga-face損害層的出現與移除-----	25
圖4-1-1-7	PL強度的改變可以判斷N-face損害層的出現與移除-----	25
圖4-1-2-1	低溫磊晶層對PL量測的影響-----	26
圖4-1-2-2	低溫磊晶層對CL量測的影響-----	27
圖4-1-2-3	XRD量測半高寬對LT層的存在相當敏感-----	27
圖4-2-1-1	經過不同表面處理樣品的I-V量測圖-----	28
圖4-2-1-2	使用不同拋光配方樣品的I-V量曲線與電阻-表面粗糙度趨勢變化--	29
圖4-2-2-1	製作於不同極性面樣品的I-V量測圖-----	30
圖4-2-2-2	自發極性對Ga 3d與2p軌域Binding Energy的Shift-----	31
圖4-2-2-3	自發極性對金半接面能帶彎曲的影響-----	31
圖4-2-2-4	在雙面鍍上Ti/Al/Ni/Au的I-V特性-----	32
圖4-2-3-1	經中磨處理樣品退火後I-V特性-----	32
圖4-2-3-2	Ga-face樣品不同溫度退火後的I-V特性-----	33
圖4-2-3-3	N-face樣品不同溫度退火後的I-V特性-----	33
圖4-2-3-4	不同溫度退火後的特徵接觸電阻改變-----	34
圖4-2-3-5	退火前(左)後(右)低略角XRD的變化-----	35
圖4-2-3-6	退火後的Ti 2p軌域-----	35
圖4-2-3-7	高溫退火對Ga-face樣品接面能帶的影響-----	36
圖4-2-3-8	退火後的N 1s軌域-----	36
圖4-3-1-1	N-face與Ga-face蕭特基二極體I-V特性-----	37
圖4-3-1-2	較高的載子濃度(右)對金半接面能帶的影響-----	38
圖4-3-2-1	去除LT層後的N-face與Ga-face蕭特基二極體I-V特性-----	39
圖4-3-2-2	去除LT層後的N-face與Ga-face蕭特基二極體I-V特性-----	39
圖4-3-2-3	極性對蕭特基接觸能帶彎曲的影響-----	40

圖 4-3-2-4 載子濃度的縱深分布-----40

圖 4-3-3-1 拋光與中磨處理樣品蕭特基接觸之 I-V 曲線-----41

圖 4-3-3-2 拋光後表面粗糙度 RMS 值與 AFM 俯視圖-----42

圖 4-3-3-3 拋光後表面粗糙度 RMS 對 I-V 曲線的影響-----42



第一章 導論

1-1 研究背景

氮化鎵(GaN)屬於直接能隙且為寬能隙($E_g = 3.4\text{eV}$)的半導體，這使它對於近可見光與紅外光有良好的穿透性而對紫外光仍保持著趨近於1的光電轉換效率，因此可以做為良好的紫外光光偵測器。此外，氮化鎵在電性表現也相當不錯，具有高崩潰電場(breakdown electrical field)、高飽和漂移速度(saturation drift velocity)、低電阻率 (on-resistance)且不容易受到化學藥品的侵蝕並有良好的熱穩定性(thermal stability)等良好的性質，因此也可成為於高頻操作或高溫下使用之高功率元件材料。

考量到成本消耗與晶格匹配的問題，不論是學術使用或業界量產，大多使用藍寶石基板(sapphire)進行磊晶，但在異質磊晶時會遇到的許多問題，像是成長基板與氮化鎵在晶格常數、熱膨脹係數(thermal expansion coefficient)的不同，或是晶格常數的差異，這些都會造成晶格間的應力(stress)的拉扯而產生差排(dislocation)或是產生延伸到表面的缺陷(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)、蕭特基二極體的漏電流等。而異質磊晶時，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)，大幅的提升了成長GaN 厚膜的難度。為了避免基板不匹配所帶來的影響，於是現階段磊晶希望發展製作獨立式(free-standing)氮化鎵基板[1][2]，若是能有氮化鎵基板可供同質磊晶使用，在藍光及紫外光元件的將至少有以下幾點優勢: 1. 晶格匹配可降低缺陷密度 2. 熱膨脹係數匹配可減少介面縮收程度不同造成的拱起(bowing) 3. 導電性基板可做上下電極簡化製程，減低current crowding現象，改善元件可靠度…等等。

自發性極化(spontaneous polarization)是纖維鋅礦結構(wurtzite-type)三五族半導體的一個重要特性[3][4]，極化可能會引起樣品內部電場變化、改變表面與內部電荷分布，以至於對電子與光電元件有很大的影響[5]，例如，增加 AlGaN/GaN 異

質場效電晶體(HFETs)的二維電子氣[6][7]、改變蕭基特位障高度[8]等。

過去為了製備不同極性的氮化鎵樣品，必須分別不同的成長參數進行磊晶[9][10]，鎵極性(Ga-face)樣品可以使用有機金屬氣相磊晶法 (Metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD) 在 (0001)方向的藍寶石基板成長，使用以氨氣氮化過的基板進行低溫磊晶，獲得約300Å的Ga-face 氮化鎵薄膜樣品。氮極性面(N-face)樣品則是用MOCVD每30秒更換Ga載氣 (Ga pluse injection for 30s)來進行磊晶來獲得，或是以分子束磊晶 (molecular beam epitaxy, MBE) 分別製備，有使用氮化鋁緩衝層可以得到鎵極性樣品，反之可得到氮極性樣品[11]。

1-2 研究動機與目的

過去為了研究氮化鎵基板極性面的特性，必須依賴 PIMBE 磊晶，依據有無氮化鋁緩衝層，分別可以獲得 N-face 與 Ga-face 樣品，但是由 PIMBE 所磊晶出來的樣品在不同極性面的表面形貌有很大差異[11]，Ga-face 比較平整，而 N-face 有明顯的起伏，這部分是可能會影響到之後金半接面的品質。

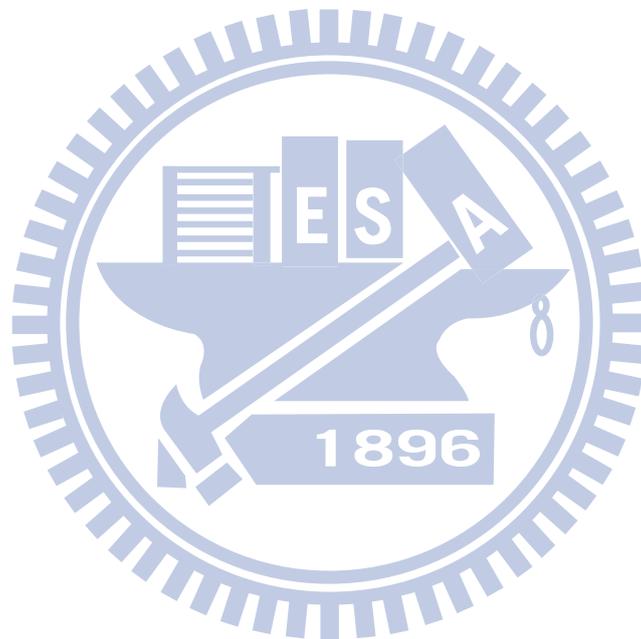
另外使用 MOCVD 磊晶時，樣品表面也是會有類似問題，另外即使在相同磊晶環境下，氧與矽的選擇性摻雜也會造成在不同極性的樣品載子濃度有所差異，N-face 樣品會高於 Ga-face 樣品兩個數量級，這部分也將直接影響實驗結果，使實驗無法單純討論不同極性面對金半接面的影響。

目前氮化物氣相磊晶法(Hydride Vapor Phase Expitaxy, HVPE)已被證實可以透過提高氮化鎵樣品的厚度來減少表面缺陷密度，此外由於樣品具有相當的厚度 (>300um)，我們可以透過雷射剝離技術來獲得高品質的獨立式氮化鎵基板，由於透過 HVPE 磊晶的晶格方向是沿著 (0001)來成長，樣品正面便是鎵極性面，而剝離後的背面即是氮極性面，因此我們僅透過一次的磊晶過程就可以獲得具有不同極性的樣品，減少其他相關變因，來單純討論不同極性面的差異。

接下來我們以機械研磨來處理起伏較大的 Ga-face 與雷射剝離後殘有雷射刻痕的 N-face，再以化學機械研磨去除機械研磨可能造成的損害層，我們可以觀察

到不同的表面處理對不同極性面有不同的影響。最後我們在不同極性面上蒸鍍上 Ti/Al/Ni/Au 作為歐姆接觸 (Ohmic Contact)，隨後進行不同溫度的退火 (Annealing) 處理，觀察極性與不同的表面處理對電性表現的影響。

由於垂直式的結構電流比較不會經過電極邊緣，電流行為較為單純，因此我們在反面蒸鍍上 Ti/Al/Ni/Au 作為歐姆接觸，正面鍍上 Ni/Au 作為蕭基特界面 (Schottky Contact)，以垂直結構製作蕭基特二極體 (Schottky Diode)，透過電流-電壓量測、電容-電壓量測，來觀察電性表現的差異。



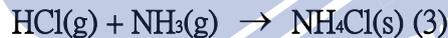
第二章 實驗與量測儀器介紹

2-1 氮化物氣相磊晶系統

利用氮化物氣相磊晶(Hydride Vapor Phase Epitaxy, HVPE)成長氮化鎵基板時，因為鎵與氨氣無法直接反應形成氮化鎵，而是以氯化鎵和氨氣做為反應的先驅物(precursor)，再利用載子氣體(carrier gas)將先驅物送至反應區後反應產生氮化鎵後沉積於藍寶石基板上。主要反應式如下：



HVPE 磊晶過程中，除氮化鎵之外，尚有其他副產物生成，反應式如下：



由(3~5)式可知副產物包括 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 、 $\text{GaCl}_3(\text{g})$ 以及 $\text{HCl}(\text{g})$ 等，其中氯化銨為白色粉末，容易大量沉積在反應爐管的末端管壁和管口上而造成腔體真空度下降或是微塵吸附器堵塞等副作用；而 $\text{GaCl}_3(\text{g})$ 亦可和氨氣反應生成氮化鎵，但由於 $\text{GaCl}_3(\text{g})$ 在高溫下為極度不穩定的狀態，故非生成氮化鎵的主要反應。

本實驗室的 HVPE 實驗機台為自己組裝的水平式機台，如下圖 2-1-1 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，下圖 2-1-2 為 HVPE 機台示意圖。

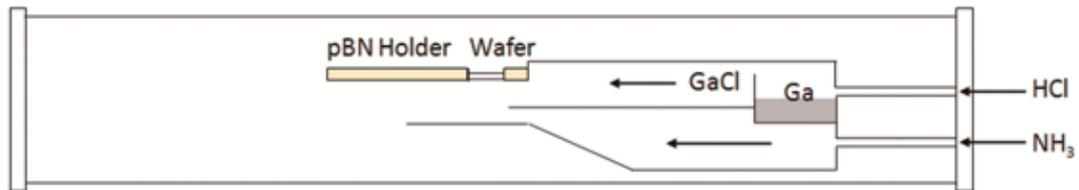


圖 2-1-1 HVPE 反應爐管示意圖

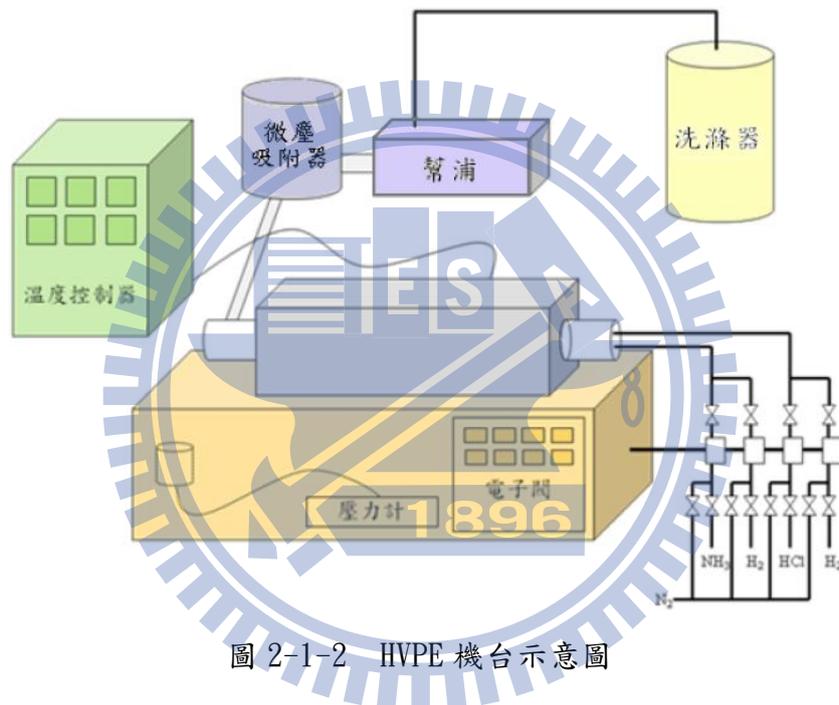


圖 2-1-2 HVPE 機台示意圖

2-2 化學機械研磨系統

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 所示。在使用較高硬度研磨粒子的場

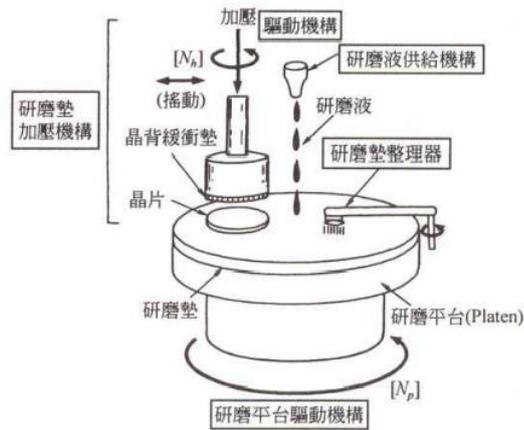


圖 2-2-1 化學機械研磨機台示意圖

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。而其中影響CMP製程的因素很多：施在研磨製具上面的壓力、晶圓的表面狀況與翹曲程度、晶圓與研磨墊的相對轉速、研磨液的PH值與化學特性、研磨顆粒的尺寸大小、以及研磨墊的材質與磨損性等等。

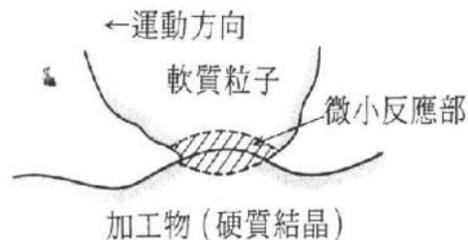


圖 2-2-2 加工物-軟質粒子間的接觸模式

2-3 電子束蒸鍍系統

傳統的熱蒸鍍系統必須對整個蒸鍍源加熱，易使能量的應用效率降低，且易將整個乾鍋內的雜質同時鍍到元件上面，故發展出電子束蒸鍍系統(electron gun evaporation)。電子束蒸鍍法是一種物理製程，利用電子槍所射出之電子數轟擊待鍍材料，將高能電子數的動能轉為融化待鍍材料的熱能，此法擁有較佳之熱轉換率，同時也可得到較高鍍膜速率，且可利用改變電流大小來控制熱電子數目，以調控其蒸鍍速率。

電子束蒸鍍示意圖如圖2-3-1所示，蒸鍍靶材是置於有充份冷卻之乘載坩鍋中，電子數以熱電子形式離開加熱燈絲，自下方一端高電壓陰極的電壓差加速射出，在外加磁場的作用下，電子束迴旋270度後撞擊上方坩鍋蒸鍍源，高熱熔融區僅限於被電子束直接打擊的材料表面附近有限區域，其他部份是屬於相對低溫的狀態，這是一種直接加熱的方法，熱熔融區的材料與坩鍋可被低溫同質材料間接隔離離開來。

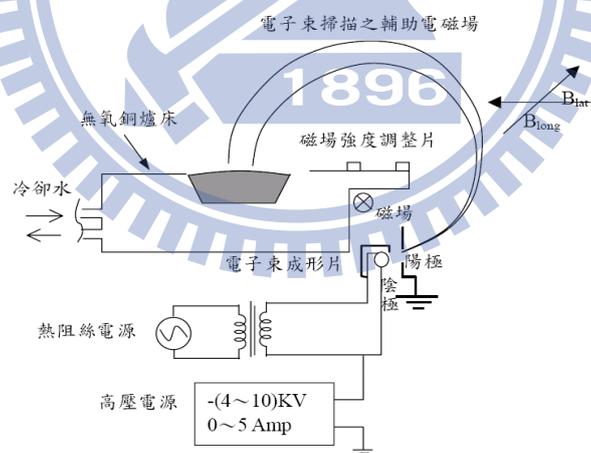


圖2-3-1 電子束蒸鍍系統簡易圖

2-4 霍爾量測原理

在1879年，霍爾(Edwin H.Hall)利用於導體中導入電流，將導體置於外加磁場中量測其感應霍爾電壓(Hall Voltage)來判斷傳導載子的極性與濃度，稱為霍爾效應(Hall effect)。此方式廣泛的被利用於半導體中摻雜載子性質的量測上。

量測原理如圖2-4-1所示，以n-type半導體為例，於材料左右端施加一偏壓，因此材料內的載子會順著偏壓流動，此時再施加一與載子流動方向垂直之磁場B，流動中的載子因受磁力($F=qVd \times B$)的影響，而產生一與偏壓及磁場方向皆垂直的電壓 V_H ，此電壓即為霍爾電壓。此時可藉由量測電壓之正負與大小，加上一些數學式推得半導體的摻雜載子性質、濃度與電子遷移率等。

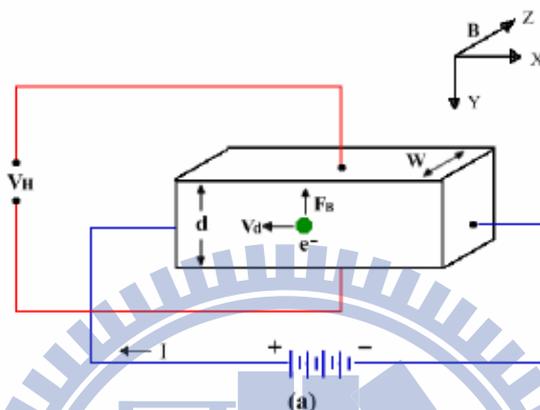


圖2-4-1 n-type 半導體霍爾量測簡易圖

2-5 光致螢光光譜儀

PL量測是一種運用外來光源照射待測樣品，使樣品發出螢光的一種非破壞性檢測技術。經由能量高於樣品能隙的外來光源激發，使得原本在價帶的電子，有機會躍遷到更高能階；因此，在原本的價帶便留下一個電洞，而形成電子-電洞對。這組電子-電洞對，如果以輻射耦合的方式結合，就可以放出一個光子。當然，也有可能是以熱能或其他能量的方式放出。對於因輻射耦合而放出的光，因其是由外來光源的激發所形成的，所以通常稱之為「光激螢光」

(Photoluminescence)。

光激發螢光(Photoluminescence, PL)光譜對於檢測發光半導體材料的光特性是一個有力又無破壞的技術，而且藉由分析光激發螢光資料，可以由光譜中的特徵可以得知摻雜雜質種類、能隙大小、雜質活化能等等。從發光譜峰能量可以估算出化合物中的組成成分。光激發螢光，牽涉到一個由電磁(Electro-Magnetic) 輻射

激發的系統，在分類上是屬於光學發光的技術。當入射光照射在試片上時，電子被升高至激發態，描繪如圖2-5-1，典型的能帶躍遷過程。自從雷射可用來提供「足夠的功率激發適當的訊號」後，入射光典型地來自於雷射光源。當激態電子返回初始態時，它會產生一個光子，也可能產生許多的聲子。由能量守恆，可將其表示下式。

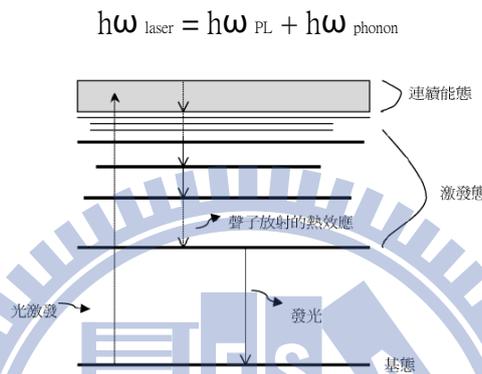


圖2-5-1 電子躍遷圖

常見的光激發螢光系統，如圖2-5-2所示，所使用的激發光源為連續藍光氦鎘雷射(He-Cd Laser)，主要波長為325 nm，為一無特殊極化方向之多模態雷射，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0.3 mm，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，由於條紋密度為1200 的光柵較適用於藍光的量測範圍，所以在此採用條紋密度1200 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360 nm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。

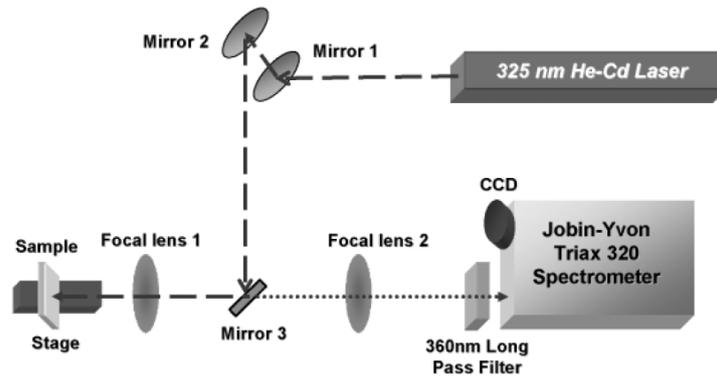


圖2-5-2 光激發螢光系統示意圖

2-6 陰極螢光光譜儀

CL量測是使用由陰極發射出來的電子束當作激發源，通常此電子束的加速電壓約在5~50keV 之間，藉由加速電子撞擊材料表面來傳遞能量，材料表面接受這些能量之後，除了此處探討的激發放光之外，尚有其他許多途徑釋放能量，例如非散射電子(unsatteringelectron)、彈性與非彈性散射電子(elastically and inelastically scattered electron)、背向散射電子(backscattered electron)、歐傑電子、二次電子或X光等等，這些非激發放光的途徑則與材質知性質及鍵結結構相關，因此藉由分析這些訊號便可以得到材質特性的資訊。當然，不可避免的CL量測也會遭遇到樣品溫度上升的問題，因此在分析一些熱不穩定的樣品時，例如高分子材料或有機金屬化合物時，激發源的能量要注意控制，電子束能量不可太高，否則容易將樣品燒焦。另外因為CL 的激發源電子束的能量可調整範圍較大，不像PL的激發源光線通常具有特定的波長分佈，因而常會發生選擇性激發，所以PL與CL的激發源不同，因此產生上述一些基本上的差異。一般而言CL常用於檢測具有能帶間隙(band gap)的材料，例如半導體材料等。

CL大部分會與SEM(scanning electron microscopy)、TEM (transmission- electron microscopy)等儀器相連使用(圖2-6-1)，原因在原理部分有提及，當電子束撞擊試片時，可能產生二次電子，而二次電子即是SEM、TEM等儀器主要所偵測的訊號

來源，藉由這些二次電子，CL也具有類似SEM 的能力，即可以觀測物體表面的特性。而除了加裝SEM、TEM等儀器之外，也可以在偵測器之前裝置一干涉儀 (Michelson interferometer)，這樣就可以將所得的訊號經由傅立葉轉換

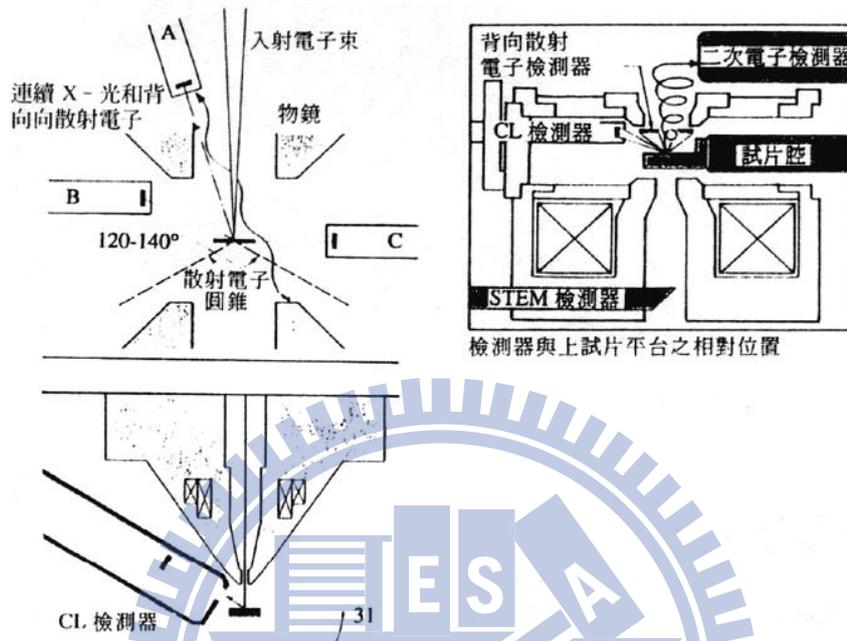


圖2-6-1 CL-SEM圖

成所需的訊號，這對測紅外線的CL相當有用，而FTIR-CL 光譜儀具有一些優點如: 1.可以改善訊號-雜訊比2.可以記錄多範圍的波長，因此可得到全彩的CL 光譜。如果要得到單彩的CL 光譜，只需在光徑中在加放一個濾片即可。圖2-6-2為 FTIR-CL儀器圖。

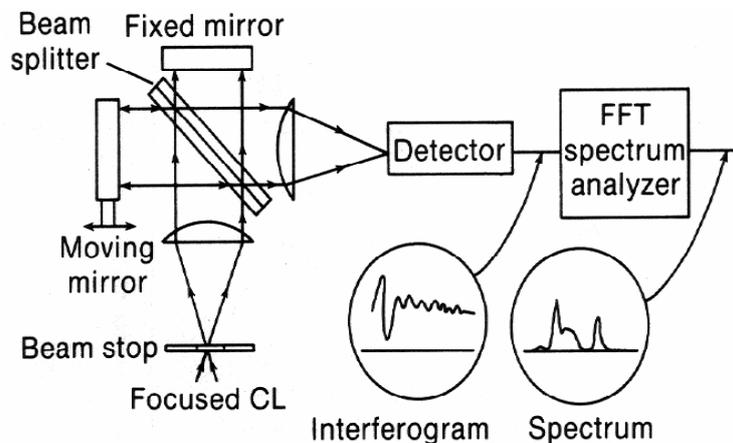
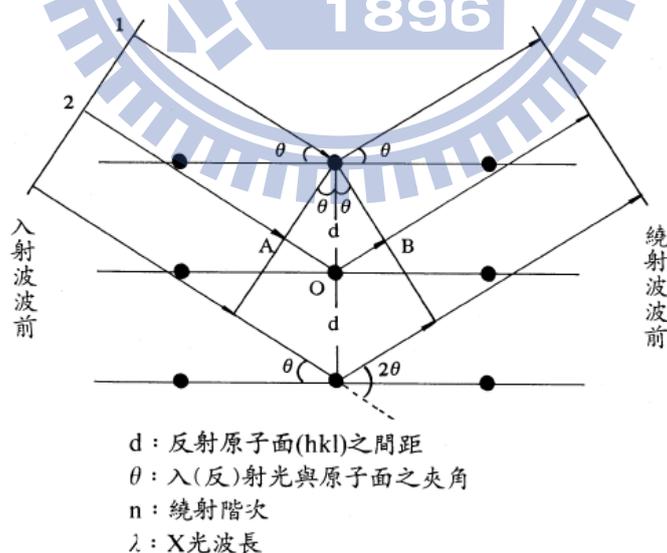


圖2-6-2 FTIR-CL儀器圖

2-7 X 射線繞射分析儀

1913 年W.L.Bragg 父子在晶體結構分析實驗中，從散射X光的分佈情形，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 (Bragg' s law)如圖2-7-1。

不同的晶體結構晶面間距(d)會有所差異，其中hkl是各晶面之指標，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2-7-2所示。藉由此方式之量測，可以由半高寬決定晶體的品質。繞射的發生除了必須滿足布拉格條件外，也會受晶體對稱性影響。當晶胞內所含原子數目不只一個時，由於這些原子彼此的對稱關係，而限制了某些繞射的發生，稱為消光條件。所以當X 光照射晶體時，只有在某些特定的人射角才會出現繞射波，這主要是決定於晶胞的形狀、大小及對稱性。



$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

圖2-7-1 布拉格繞射示意圖

此外，晶胞內組成原子不同時，由於各原子對X 光散射能力相異，故雖結構相同也會造成不同的繞射強度。

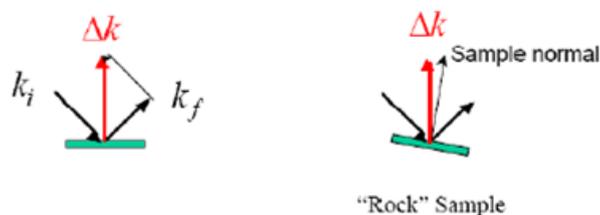


圖 2-7-2 搖擺曲線(Rocking Curve)量測方法示意圖

2-8 原子力顯微鏡

早期1982年由IBM公司蘇黎士(Zurich)研究實驗室的兩位科學家Gerd Binnig和Heinrich Rohrer利用原子之間的穿隧效應發明掃描穿隧顯微(Scanning Tunneling Microscope, STM)。雖然STM的發明解決了物理學中的很多問題，不過STM 能分析的材料只局限於導體或半導體。在1986年由IBM公司的Binnig與史丹佛大學的Quate所開發原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)發明後，利用探針針尖和欲測試樣本間凡得瓦爾力的強弱，得知樣本表面的起伏高低和幾何形狀，且樣本可為導體或非導體，AFM成功解決STM 在材料上的限制。圖3-1-1為原子力顯微鏡的簡單示意圖。

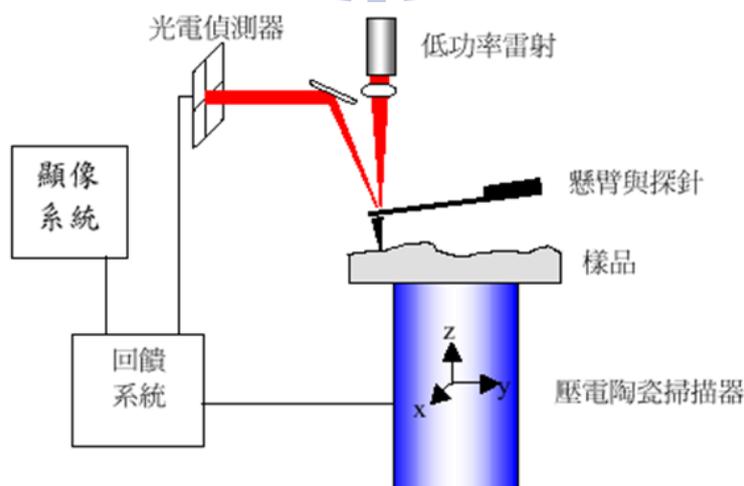


圖2-8-1 原子力顯微鏡的示意圖

AFM除了擁有其他儀器無法達到的原子級的解析度的能力外，其量測的環境可不必在真空的環境中直接可在大氣中或者在液相中，因為這兩項的特點其應用性就更加的廣泛了。AFM之探針一般由成份為Si或Si₃N₄懸臂樑及針尖所組成，針尖尖端直徑介於20至100 nm之間。主要原理是藉由針尖與試片間的原子作用力(圖3-1-2)，使懸臂樑產生微細位移，可以測得表面結構形狀，其中最常用的距離控制方式為光束偏折技術。AFM操作模式主要可區分為接觸式(contact)、非接觸式(non-contact)及間歇接觸式或稱為輕敲式，(intermittent contact or tapping)三大類，操作特性分述如下:

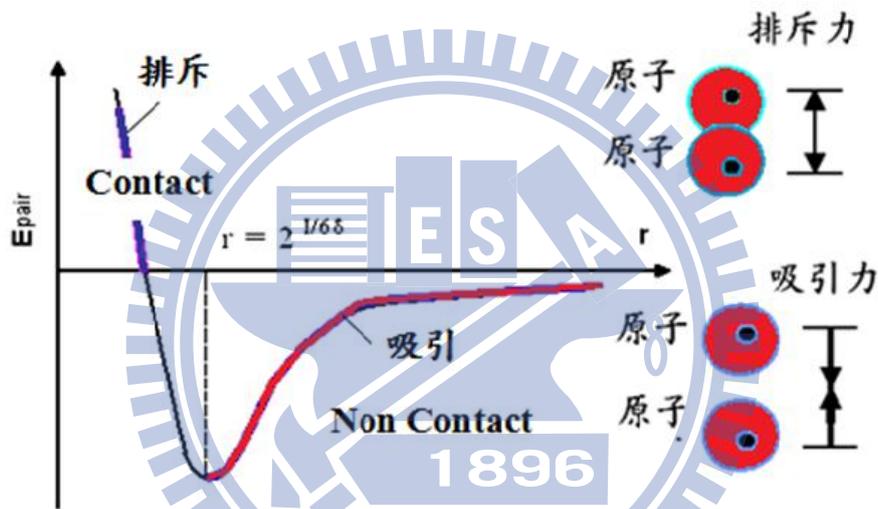


圖2-8-2 原子距離與斥力、引力關係圖

接觸模式(Contact Mode)：

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

非接觸模式(Non-Contact Mode)：

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

輕敲模式(tapping mode)：

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

2-9 X 射線光電子能譜儀

X 光光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy)，一般又稱作電子能譜化學分析儀(electron spectroscopy for chemical analysis，ESCA)，利用X光光束照射樣品表面，若X 光能量大於內層Z 軌域電子束縛能，則Z 軌域電子可被游離成為自由電子，即是光電子，如圖所示(圖2-9-1)。偵測器可量測光電子(photoelectron)的動能，並推算出該光電子的束縛能(binding energy)，因此可以應用於辨識樣品發射出的光電子的元素種類與化學鍵結狀態。由於是以X光激發光電子，所以此光電效應量測稱之為X 光光電子能譜，如果入射光是使用紫外光(UV light， $4 < h\nu < 50 \text{ eV}$)，則稱之為深紫外光光電子能譜術。

X光光電子能譜術之訊號主要來自於光電子，以光電子能譜圖的能量值進行元素分析，以強度分析元素濃度，以化學位移分析狀態。

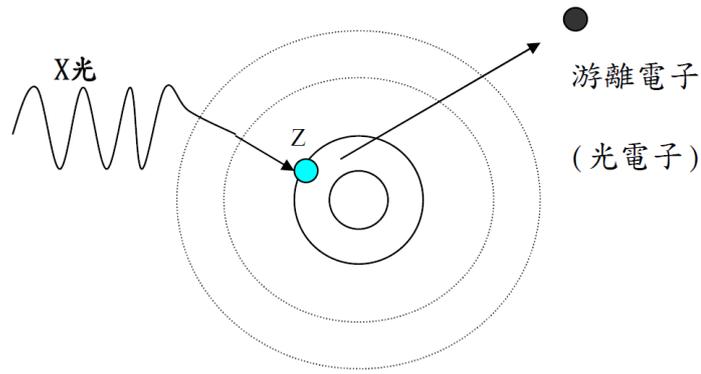


圖2-9-1 光電子生成原理

X 光光電子能譜術之裝置包含激發用的X 光源，電子能分析器，真空系統和紀錄系統所組成(圖2-9-2)。X光光源通常用Mg K α 線或Al K α 線。若假設照射之X光的能量為 $h\nu$ ，從表面放出的光電子動能為 E_{kinetic} ，測定之電子束縛能為 E_{binding} ，能譜儀的公函數是 ϕ ，則我們可以得到待測電子的電子結合能：

$$E_{\text{binding}} = h\nu - (E_{\text{kinetic}} + \phi)$$

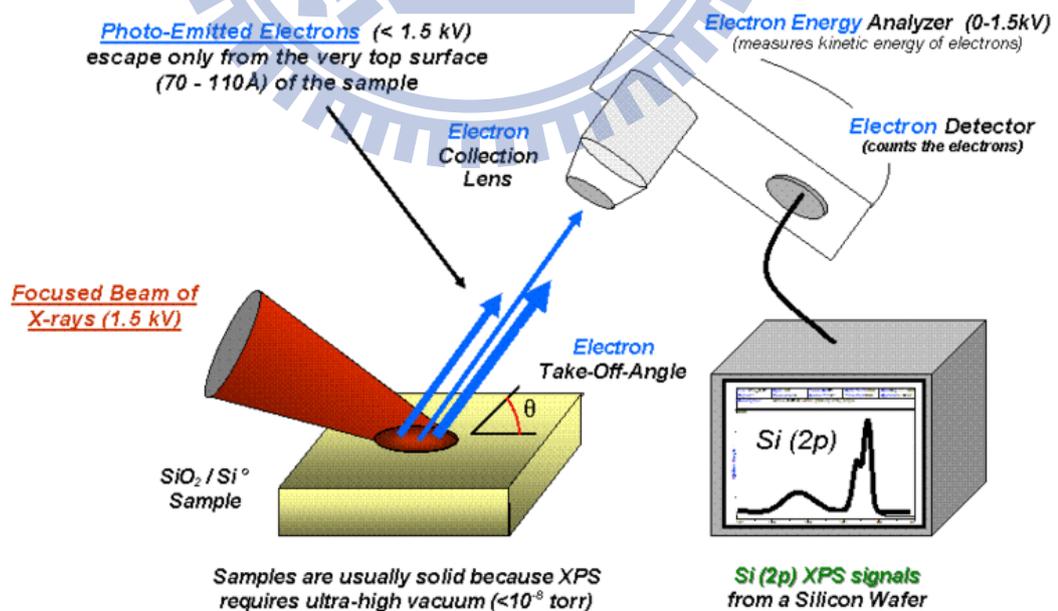


圖2-9-2 X射線光電子能譜儀示意圖(摘自網路)

第三章 實驗流程與原理介紹

3-1 基板製備與電極製作前處理

先使用MOCVD在藍寶石(Al_2O_3)基板上先成長一層低溫氮化鎵緩衝層以獲得較佳磊晶品質，再於其上成長一層厚度 $2\mu\text{m}$ 之無摻雜氮化鎵，接著再利用 HVPE 機台，在上述 $2\mu\text{m}$ 厚的氮化鎵薄膜上成長約 $300\mu\text{m}$ 厚的氮化鎵厚膜。磊晶完成後，利用雷射將氮化鎵厚膜與藍寶石基板分離，可將熱膨脹不匹配所造成的翹曲程度大幅改善(圖3-1-1)。

接著將獨立式氮化鎵基板的 Ga-face 以機械(mechanical polish, MP)研磨處理表面起伏較大的形貌約 2 小時，再以化學機械研磨(chemical mechanical polish, CMP)拋光 6 小時，移除 MP 所造成的損害層，緊接者將樣品自玻璃載台上取下，重新黏貼處理 N-face，以 MP 移除雷射造成的刻痕，再以 CMP 拋光移除損害層，研磨處理完畢後，以去蠟液震盪 45 分，加熱至 100°C 45 分，再震盪 45 分，之後在 D-I water 中震盪 45 分鐘，以洗去研磨時產生的粒子與黏著使用的臘，這樣便可以得到雙面拋光的獨立式氮化鎵基板(圖 3-1-1)。

在使用電子槍蒸鍍前，先將樣品浸泡在 50°C 鹽酸溶液一分鐘，在以 D-I water 洗淨，以去除氧化層，之後分別浸泡入丙酮(ACE)、IPA 等溶液與 D-I water，利用超音波震盪器震盪 3 分鐘後，再用氮氣吹乾。

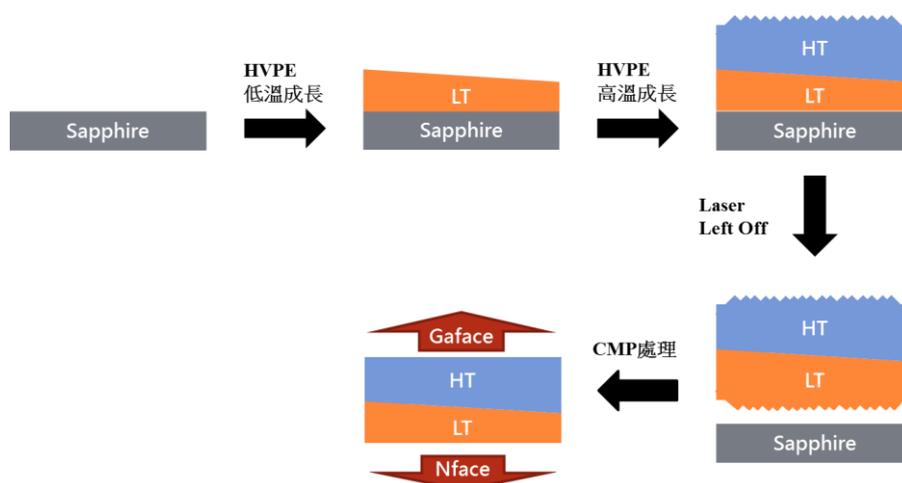


圖 3-1-1 氮化鎵厚膜製備流程

3-2 歐姆接觸製作

先用丙酮、異丙醇等基本清潔基板，然後浸泡 17% 的鹽酸一分鐘去除氧化層，用金屬光罩定義直徑 800 μm 的電極區域，使用電子槍蒸鍍 Ti/Al/Ni/Au，厚度分別為 30/100/50/150nm，之後依照實驗需求，在氮氣環境腔體中進行不同溫度的熱退火處理。

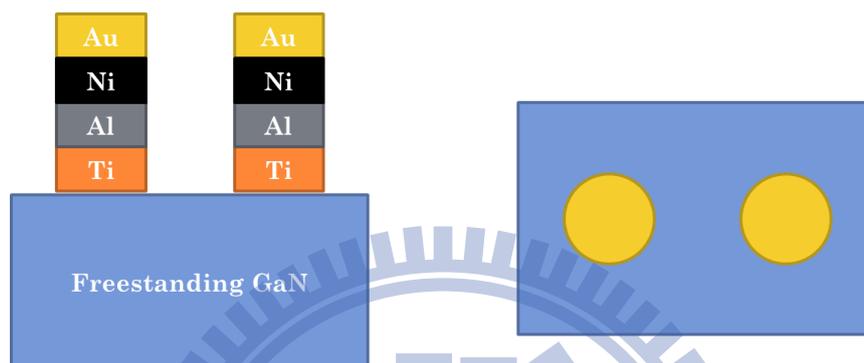


圖 3-2-1 歐姆接觸的剖面圖與俯視圖

3-3 蕭特基接觸製作

先用丙酮、異丙醇等基本清潔基板，然後浸泡 17% 的鹽酸一分鐘去除氧化層，使用電子槍在樣品背部蒸鍍整面金屬 Ti/Al/Ni/Au，厚度分別為 30/100/50/150nm，之後在氮氣環境腔體中作 750 $^{\circ}\text{C}$ 的熱退火處理。

接著以金屬光罩定義直徑 800 μm 的電極區域，使用電子槍蒸鍍 Ni/Au，厚度分別為 30/100nm 作為蕭特基接觸。

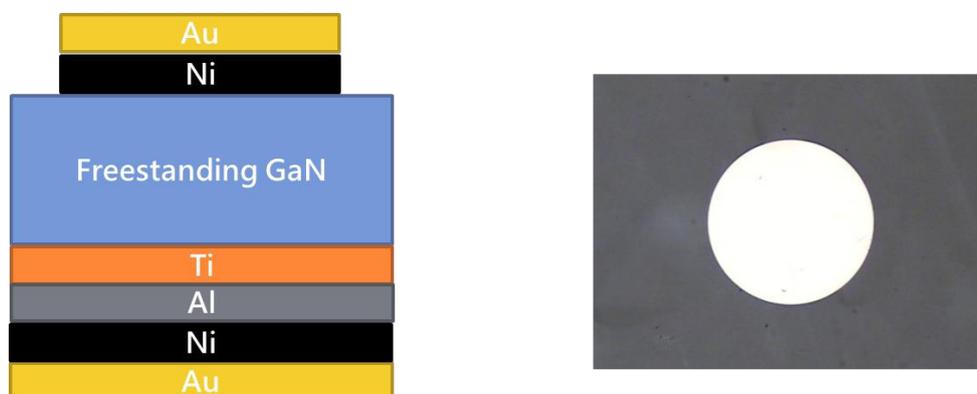


圖 3-3-1 蕭特基二極體的剖面圖與俯視圖

3-4 低溫磊晶層形成與去除

為了避免藍寶石基板與氮化鎵之間晶格常數不匹配、應力拉扯過大，我們一開始會先從較低溫度(950°C)開始成長，之後進行變溫成長(950°C~1050°C)，前兩階段我們稱作低溫層，最後才作高溫成長(1050°C)，高溫層約占總膜厚一半，我們預期低溫層的晶格品質較差，有可能影響實驗結果，因此低溫層需要被移除。

但是我們 HVPE 系統為水平式長晶(圖 2-1-1)，磊晶過程中基板沒有自動旋轉功能，一般成長基板將不會是水平，因此我們在磊晶中途將基板旋轉 180°，如此一來低溫層的膜厚將不會是均勻，某些區域有可能超過膜厚一半(圖 3-1-1)。

因此我們在 N-face 研磨時，以長時間的 MP 研磨處理(>5hr)，移除低溫層的可能部分，再以 CMP 拋光處理(圖 3-4-1)。

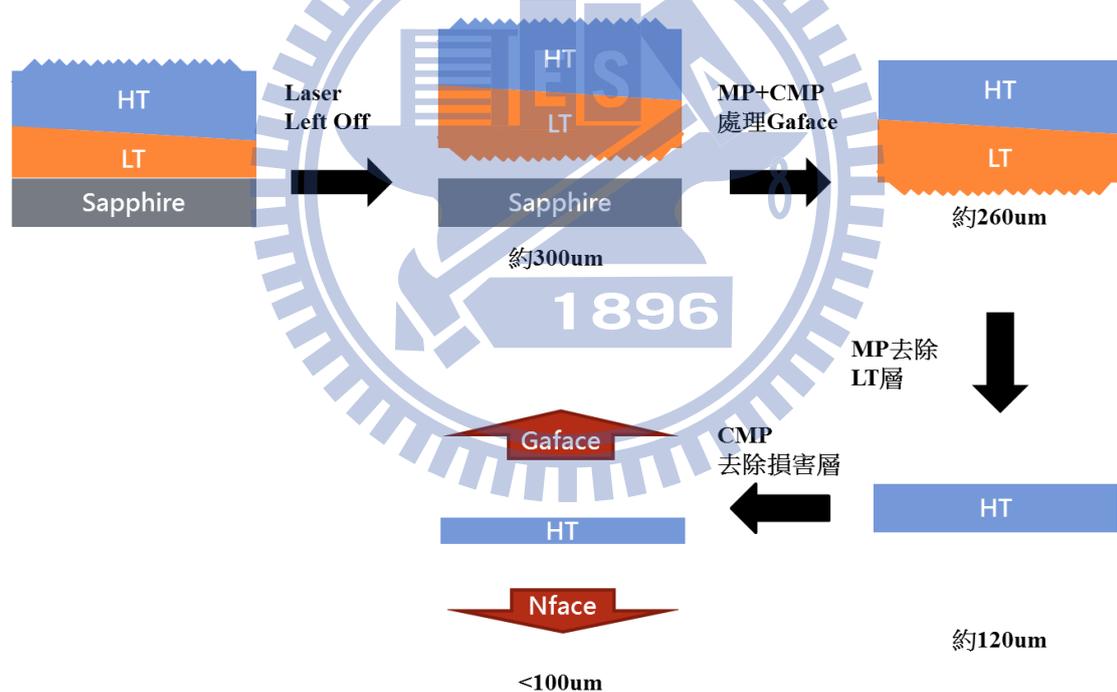


圖 3-4-1 磊晶過程中不均勻膜厚低溫層的去除

3-5 蕭特基接觸原理

1938 年，Schottky 提出其整流作用可能是由半導體中穩定的空間電荷所產生之電位障礙所引起。利用此觀念所建立的模型，即稱為蕭特基能障(Schottky barrier)。以 n 型半導體為例，假設金屬跟半導體一開始為電中性而且彼此分開，而金屬的功函數大於半導體功函數時， $q\Phi_m$ 和 $q\Phi_s$ 分別為金屬和半導體功函數，其定義為費米能階(Fermi level)和真空能階(vacuum level)之間的差。 $q\chi$ 為半導體的電子親和力(electrical affinity)，它是半導體能帶與真空能階之間的能量差。當金屬與半導體接觸，在熱平衡時，兩種不同材料的費米能階應該相等，而且真空能階也必須是連續的。在理想的狀態下，能障高度 $q\Phi_b$ 為金屬功函數與半導體電子親和力之間的差 ($q\Phi_b = q\Phi_m - q\chi$)，此即為蕭特基能障(Schottky barrier)。

能障的形狀是由空乏區(depletion region)的電荷分佈所決定的。如果半導體的電子密度約減小一個等級，則導電帶將從原本位置提高了 $3kT/q$ 。在金屬—半導體介面處，空間電荷(space charge)主要是為了補償的施體(donor)或是受體(acceptor)。此一特殊的電荷分佈造成了金屬與半導體間一內建電位 V_{bi} 。蕭特基能障中，電流傳輸主要是藉由多數載子(majority carrier)來完成。

在蕭特基界面處於順向偏壓下，金屬中的電子受到能量激發而進入半導體的電流，主要有四種機制(圖3-5-1)：

- (1) 熱離子放射 (thermionic emission)，即能量高於蕭特基位障的載子越過界面位障所產生的電流。
- (2) 電子經由量子穿隧(tunnelling)機制，穿透能障，而進入半導體內。
- (3) 在半導體空乏區 (depletion region) 內的電子電洞藉由復合 (recombination) 機制所產生的復合電流。
- (4) 在半導體中性區 (neutral region) 內的電子電洞藉由復合機制所產生的復合電流。

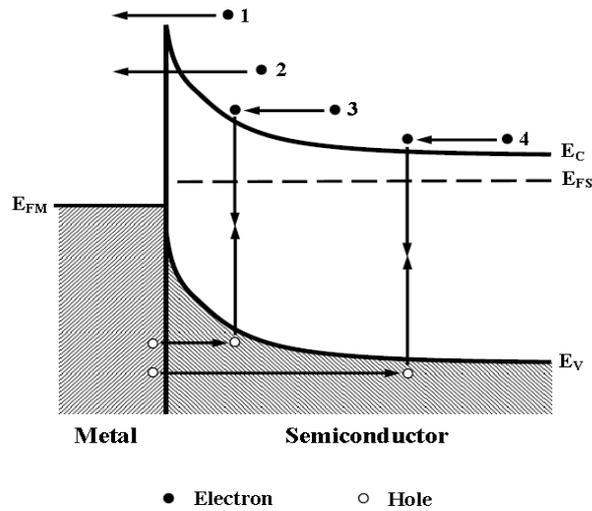


圖3-5-1 蕭特基位障在順向偏壓下的四種基本載子傳導機制示意圖

相反的，在逆向偏壓時，這些傳輸過程會反向進行；在室溫下，對於未摻雜的理想蕭特基半導體而言，其電流傳導機制主要是以熱離子放射為主，後三項機制對於電流影響甚小，故在計算蕭特基接面的電流傳輸大小時，以熱離子放射機制為主要考量，此蕭特基二極體的外加電壓與通過電流密度的關係可由下式表示：

$$J = J_s \times \left[\exp\left(-\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right]$$

及

$$J_s = A^* T^2 \exp\left[\frac{-q\Phi_B}{kT}\right]$$

其中

J_s ：飽和電流密度（saturation current density）

n ：理想因子（ideality factor）

A^* ：有效理查生常數（effective Richardson constant）

k ：波茲曼常數（Boltzmann's constant）

T ：絕對溫度（the absolute temperature）

上式中的理想因子 n 值大小介於1 和2 之間，此與界面電流傳輸的機制有關，若 n 值趨近於1，則表示此二極體的界面電流符合理想模型，完全由熱離子放射所主導，若 n 值接近2，則表示此元件的金半界面間可能有氧化層或表面能階

(surface state) 等效應的影響存在，使得電流傳導機制不全為熱離子放射，藉由實際製作及量測蕭特基二極體的電流-電壓特性曲線並作圖，即可由其斜率與截距計算出此二極體的理想因子 n 及蕭特基位障 Φ_B 。

蕭基二極體依據金屬與半導體之間的主要電流流動機制分為三種類型:

(1) 熱離子發射 (Thermionic emission, TE)

主要濃度約在摻雜濃度 $N_D < (\sim 10^{16} \text{cm}^{-3})$ ，在界面處的空乏區相當寬，電子較難穿透位障。當位障較低時電子可經由熱離子發射克服能障而形成電流。

(2) 熱游離場發射 (Thermionic-field emission, TFE)

應用在 $(\sim 10^{16} \text{cm}^{-3}) < N_D < (\sim 10^{18} \text{cm}^{-3})$ 時，電子的能量略低於蕭特基能障，由於穿隧效應，電子仍有機會穿透過能障而進入金屬，此時電子可經由熱游離或者是穿隧效應來完成電子的移動形成電流。

(3) 場發射 (Field emission, FE)

在高摻雜之情況， $N_D > (\sim 10^{19} \text{cm}^{-3})$ ，此時界面區的空乏區非常狹窄，雖然電子的能量不足以克服蕭特基能障，但是經由穿隧效應，電子不論從金屬穿隧至半導體或是由半導體穿隧至金屬都非常容易，此時電子主要都是利用穿隧效應來移動。

第四章 實驗結果與討論分析

4-1 不同氮化鎵極性表面的量測與處理

4-1-1 表面極性對化學機械研磨處理的差異

在沉積金屬電極前，我們要先對使用雷射剝離技術 (Laser Lift Off; LLO)取得的獨立式氮化鎵基板做表面處理，先用粗磨去除磊晶留下的較大起伏與雷射痕，然後以中膜去除粗磨造成的深刮痕，最後再以拋光處理。我們在每一階段處理後，以 AFM 觀察化學機械研磨在 Ga-face(圖 4-1-1-1)與 N-face(圖 4-1-1-2)表面是否會有所差異。

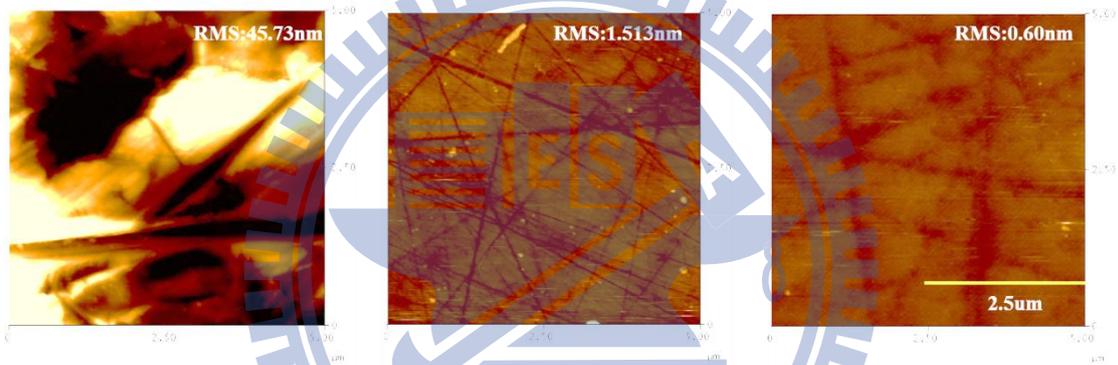


圖4-1-1-1 AFM觀察經粗磨、中磨、拋光處理後的Ga-face表面

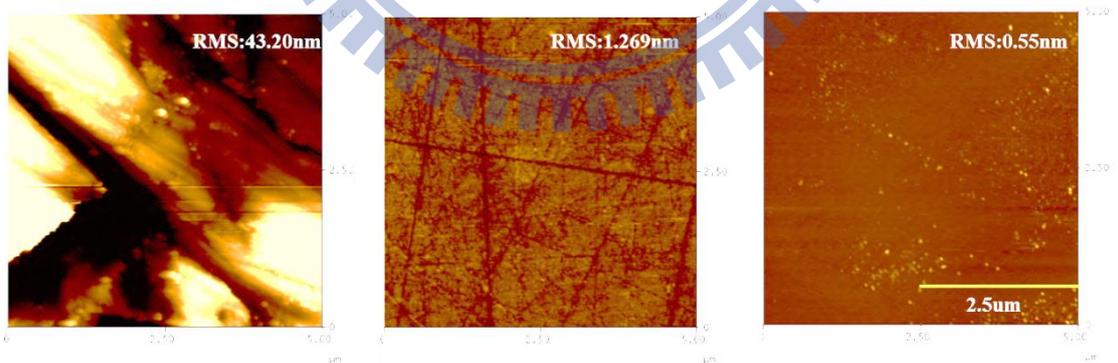


圖4-1-1-2 AFM觀察經粗磨、中磨、拋光處理後的N-face表面

我們可以發現，在經過粗磨的表面並沒有太大差異，但是在經過拋光處理後，Ga-face仍可以依稀看到刮痕，而N-face表面已經看不到任何刮痕，表面也相當平整，Roughness RMS 達到了0.55nm，但是以光學顯微鏡觀察時，卻能見到圓形的蝕刻痕跡，與佈滿刮痕的Ga-face表面有很大

的不同，同時N-face在經過拋光處理後，以肉眼觀察就可以發現樣品的邊緣較中央來的薄，呈現刀刃狀(圖4-1-1-4)，不同於Ga-face樣品留有直角的切邊(圖4-1-1-3)。



圖4-1-1-3 光學顯微鏡觀察拋光後的Ga-face表面，保有直角切邊

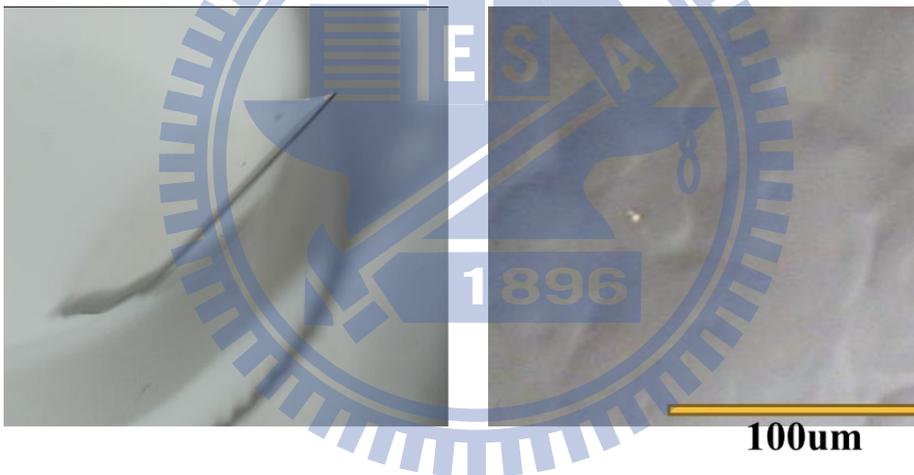


圖4-1-1-4 光學顯微鏡觀察拋光後的N-face表面，邊緣厚度較中央薄

根據之前的CMP經驗，樣品表面經過粗磨、中磨等機械研磨處理後，會產生損害層[12]，在過去實驗室藉由透過 CL cross section 觀察到了不發光的損害層區域(圖 4-1-1-5)，另外 CL、PL 主峰強度衰減來判斷損害層的存在，根據過去經驗，長時間的拋光可以完整去除機械研磨造成的 Ga-face 損害層(圖 4-1-1-6)。我們也透過了 PL 主峰強度確認了 N-face 也會產生損害層，並且透過相同的拋光處理，去除損害層並恢復 PL 主峰強度(圖 4-1-1-7)。

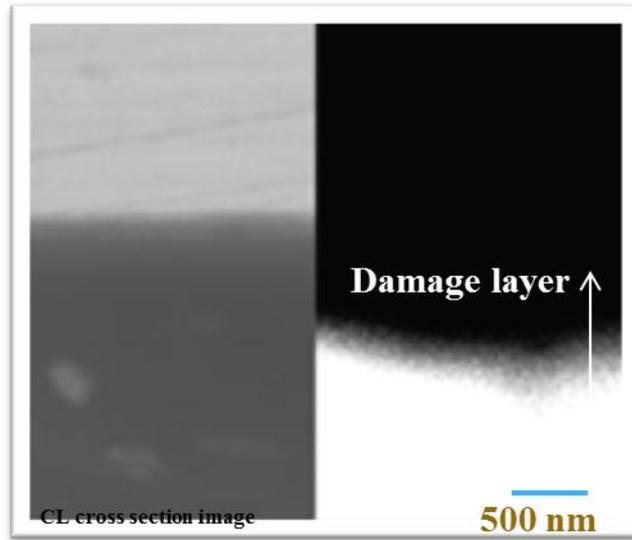


圖4-1-1-5 SEM 與 CL cross section 觀察不發光的損害層區域(NOD 99 林子諒)

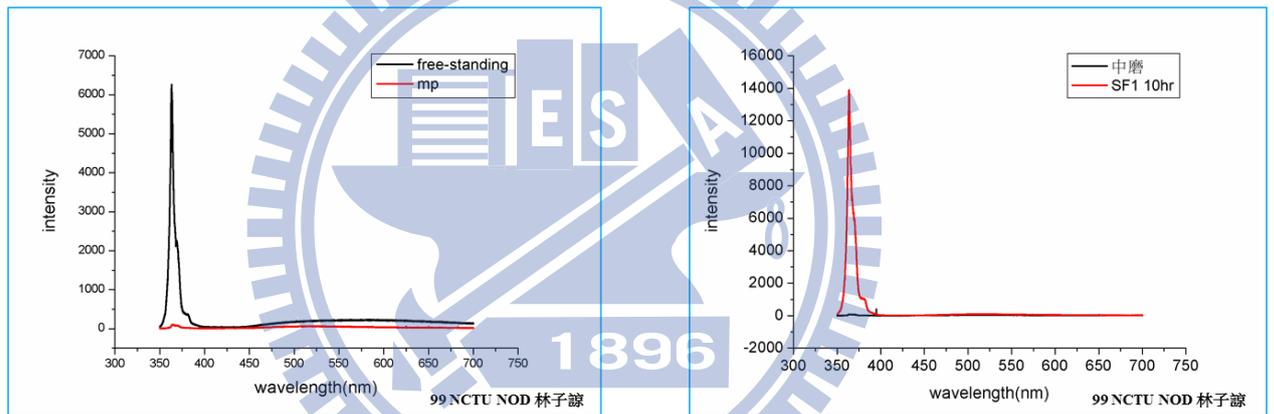


圖4-1-1-6 PL強度的改變可以判斷Ga-face損害層的出現與移除

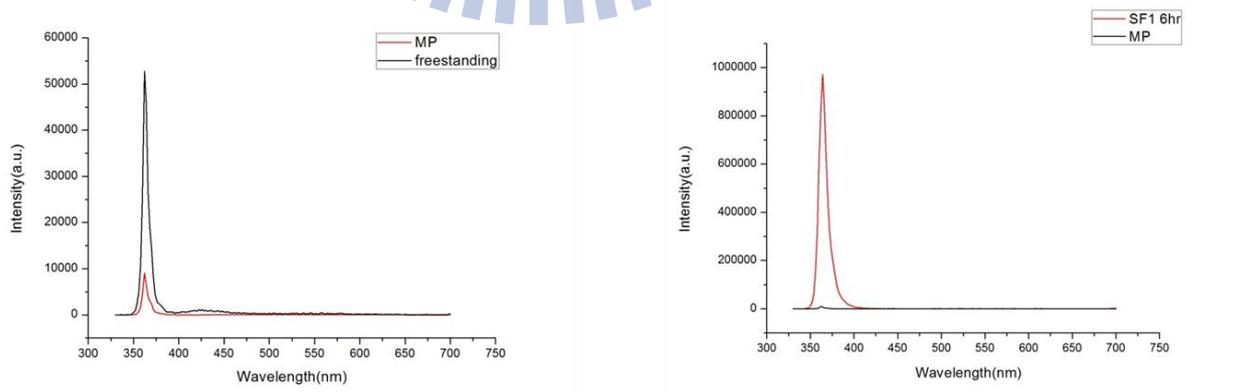


圖4-1-1-7 PL強度的改變可以判斷N-face損害層的出現與移除

4-1-2 低溫磊晶層的形成與量測

由於低溫磊晶層膜厚事實上是不均勻的，因此我們必須找到適當的量測來判斷 LT 層是否完全去除。我們使用長時間的機械研磨處理 N-face (> 5hr)，以完全去除低溫磊晶層，接著我們分別對於僅作拋光處理、還殘留 LT 層的樣品與完全去除 LT 層的樣品，分別進行 PL、CL 與 XRD 量測。

透過 PL 量測，還殘有 LT 層的樣品與去除 LT 層的樣品比較，不論是在主峰強度或是半高寬，都沒有太大差異，無法判斷 LT 層的存在。CL 量測時，半高寬不受 LT 層影響，去除 LT 層的樣品在主峰強度也只有略為增加，也不足以判斷是否為 LT 層的影響。最後我們發現 XRD 的半高寬對 LT 層相當敏感，若 N-face 留有 LT 層，半高寬將高達 233arcsec，去除 LT 層後降至 133arcsec，相當接近 Ga-face 的 103arcsec。我們可以利用 XRD 的半高寬值來判斷低溫磊晶層是否完全去除。

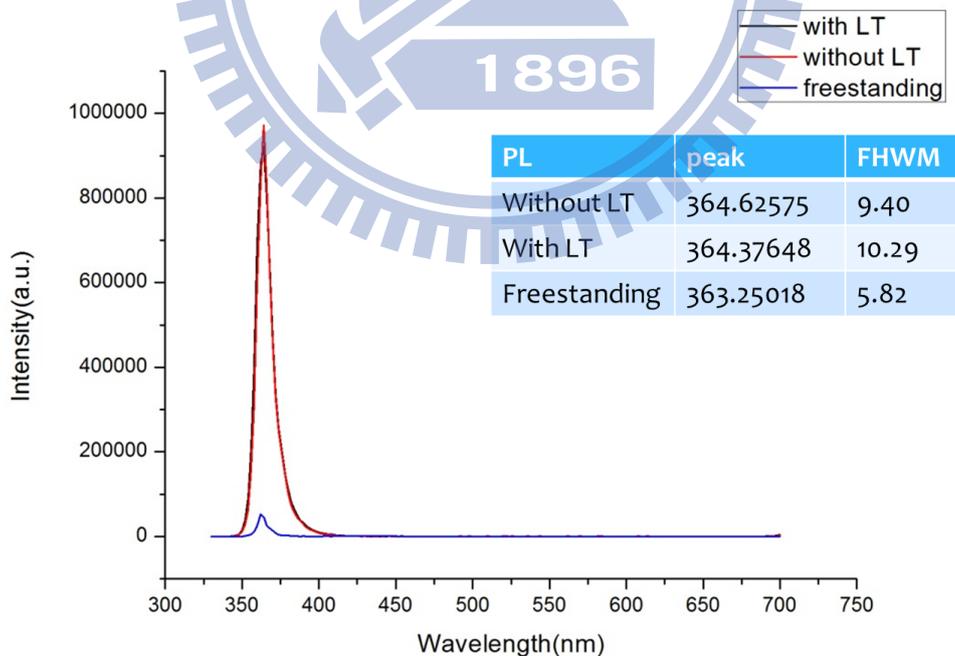


圖 4-1-2-1 低溫磊晶層對 PL 量測的影響

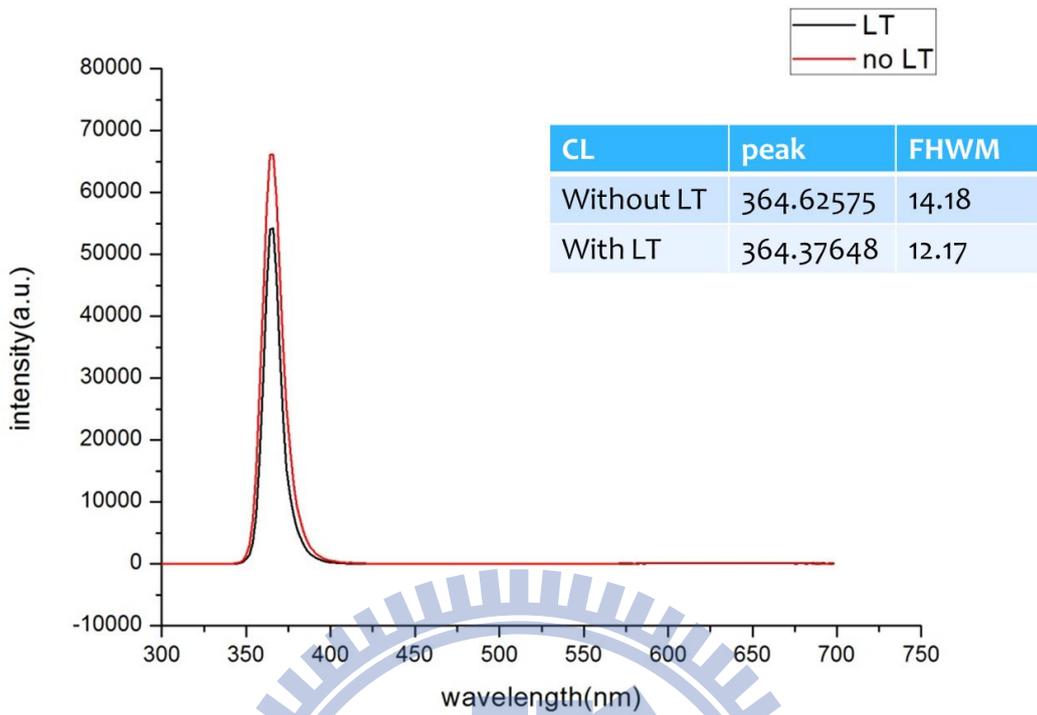


圖 4-1-2-2 低溫磊晶層對 CL 量測的影響

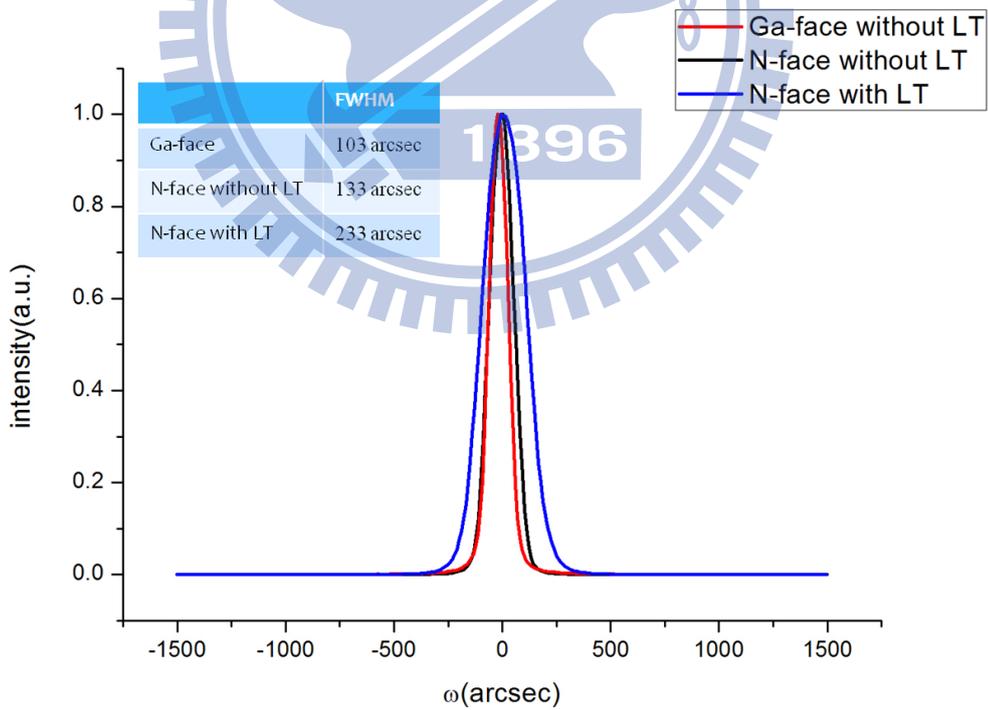


圖 4-1-2-3 XRD 量測半高寬對 LT 層的存在相當敏感

4-2 歐姆接觸製作於不同極性氮化鎵表面的差異

4-2-1 不同表面處理對歐姆接觸表現的影響

我們分別將機械研磨處理過與拋光過的樣品，鍍上金屬作為歐姆接觸，接著分別進行I-V量測(圖4-2-1-1)，可以發現不論是N-face還是Ga-face，在製作於未處理與拋光處理的樣品，都有線性的歐姆特性出現，但是只要經過機械研磨，I-V曲線就幾乎躺平，電阻大幅提高。

推測是因為機械研磨造成的損害層，使金屬與半導體間無法形成有效接觸，因此若是要獲得良好的歐姆接觸，必須以拋光處理，再作後續製成。

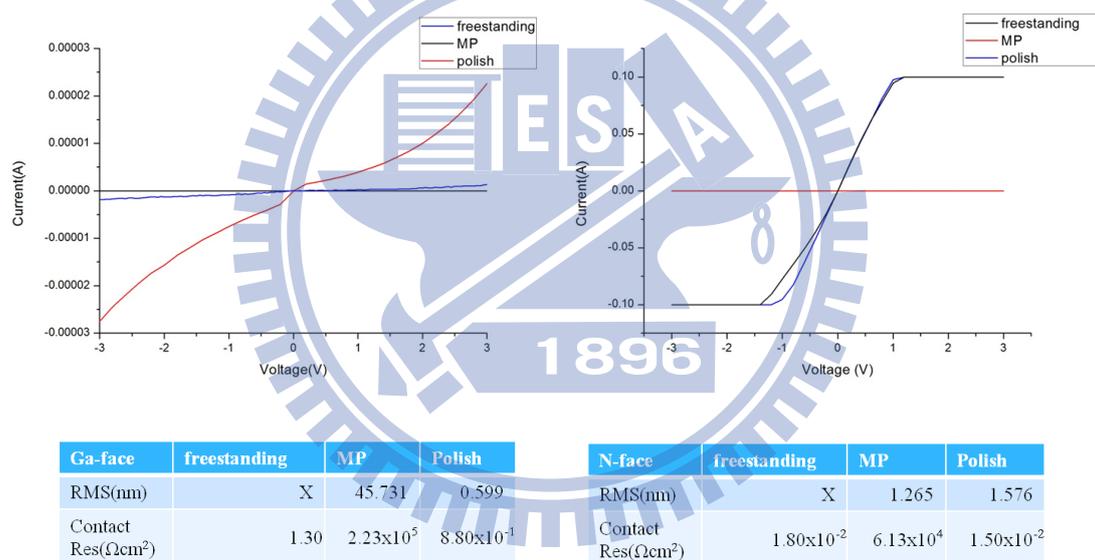


圖 4-2-1-1 經過不同表面處理樣品的 I-V 量測圖

表 4-2-1-1 經過不同表面處理樣品的接觸電阻

接著我們使用不同的拋光配方來處理 N-face 樣品，分別使用 SF1 六小時、NaOCl 六小時、SF1 三小時再做 NaOCl 三小時，分別比較 I-V 特性(圖 4-2-1-2)，計算電阻後，我們發現使用 NaOCl 表現並沒有特別變差，因此可以排除 NaOCl 可能造成更多氧化層進而影響歐姆接觸的疑慮。雖然不同的拋光配方對於歐姆電性表現似乎看不出差異，但是考慮了表面粗糙度後，可以發現接觸電阻與表面粗糙度 RMS 呈正相關。

在 N-face 上製作電極，在去除損害層為前提下，歐姆接觸的表現並不會受到目前拋光配方影響，但隨著 RMS 提高，接觸電阻也會著增加。推測可能在較粗糙的表面製作電極時，實際產生的金半界面會比較少，使得接觸電阻略為增加。

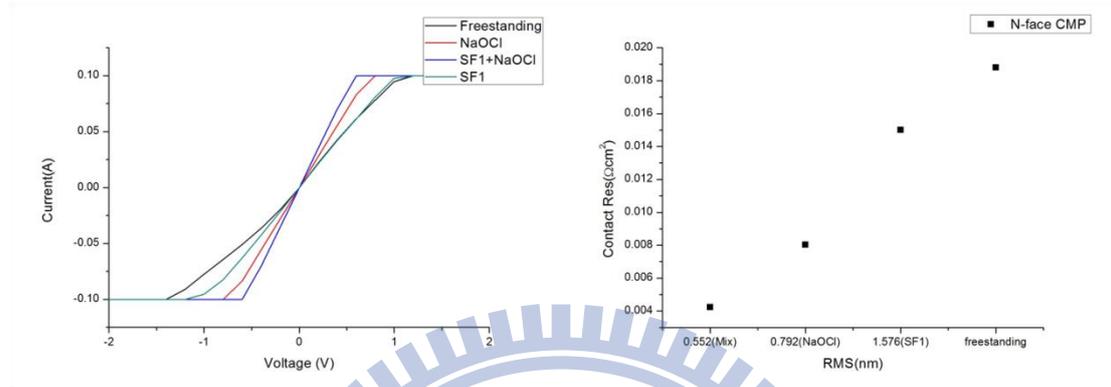


圖 4-2-1-2 使用不同拋光配方樣品的 I-V 量曲線與電阻-表面粗糙度趨勢變化

拋光液	Mix	NaOCl	SF1	freestanding
RMS(nm)	0.552	0.792	1.576	X
Contact Res(Ωcm^2)	4.22×10^{-3}	8.03×10^{-3}	1.5×10^{-2}	1.88×10^{-2}

表 4-2-1-2 製作於不同極性面樣品的接觸電阻與表面粗糙度

4-2-2 不同極性對歐姆接觸表現的影響

接下來我們比較製作於以拋光處理不同極性面的樣品 I-V 特性(圖 4-2-2-1)，可以發現 Ga-face 樣品即使經過拋光處理，仍遜於不處理的 N-face 樣品，不同極性使得 I-V 特性上有相當巨大的差異，接觸電阻也差距了兩個數量級(表 4-2-2-1)，另外因為 N-face 樣品的表面粗糙度較高，因此我們可以推測表面平整度影響的比例並不大。

	Ga freestanding	Ga Polish	N freestanding	N Polish
RMS(nm)	X	0.599	X	1.576
Contact s(Ωcm^2)	1.30	0.88	1.80×10^{-2}	1.80×10^{-2}

表 4-2-2-1 製作於已拋光之不同極性面樣品的接觸電阻與表面粗糙度

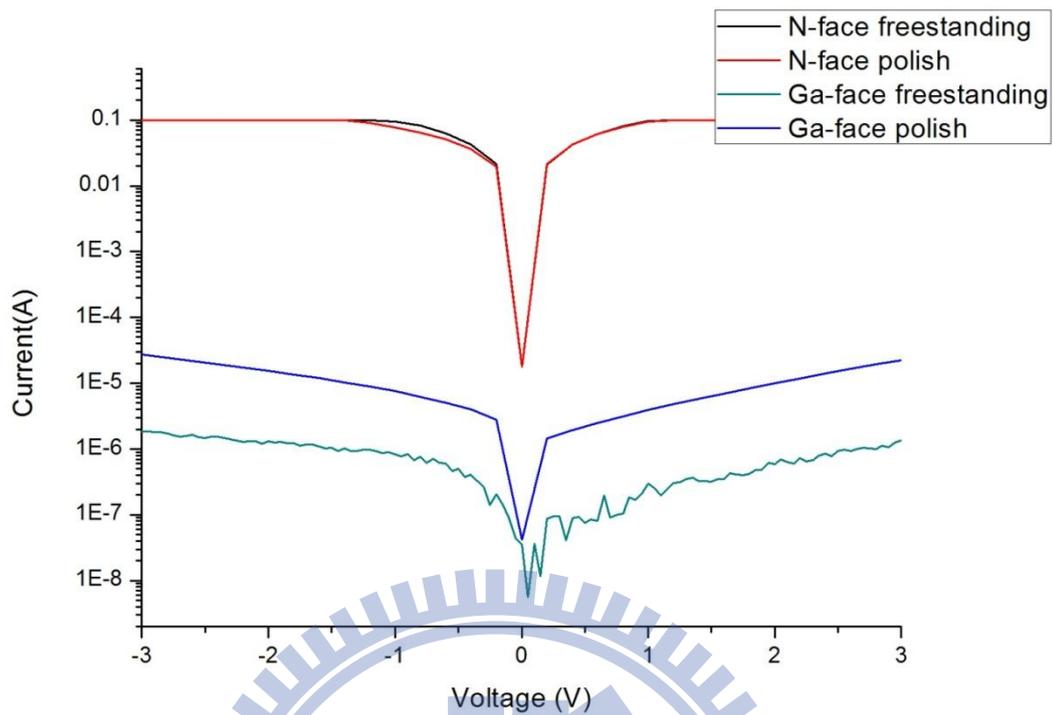


圖 4-2-2-1 製作於不同極性面樣品的 I-V 量測圖

排除了表面的可能性後，我們推測可能是樣品內部的自發極性改變了歐姆接觸的特性。為了更深入了解，我們分別對不同極性面樣品做 XPS 量測，我們可以透過確認 Ga 3d 軌域中 Ga-O 與 Ga-N 峰值位置，發現 N-face 樣品的 Ga 3d 束縛能較 Ga-face 的往深處明顯偏移了 2.4eV(圖 4-2-2-2)，這表示著 N-face 樣品中的 E_f 比起 Ga-face 的更接近 E，我們可以推測 Ga-face 在形成金半界面時會有較 N-face 更高的位障，甚至形成了蕭特基接觸，而非歐姆接觸，而 N-face 的金半界面可能已經形成良好的歐姆接觸(圖 4-2-2-3)。這可以解釋未做退火時，Ti/Al/Ni/Au 在 GaN 的 N-face 上能有更好表現的歐姆接觸，而在 Ga-face 上卻無法形成歐姆接觸。

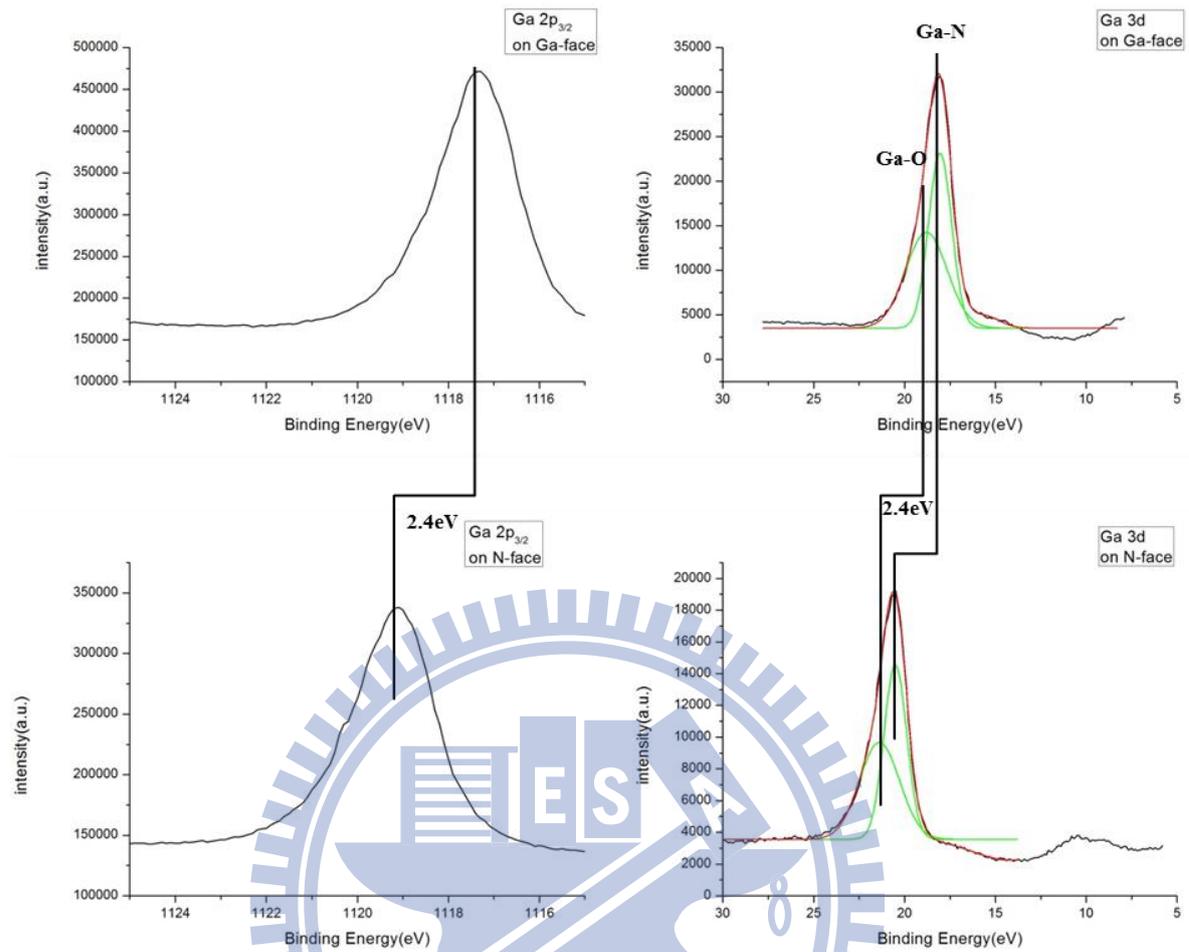


圖 4-2-2-2 自發極性對 Ga 3d 與 2p 軌域 Binding Energy 的 Shift

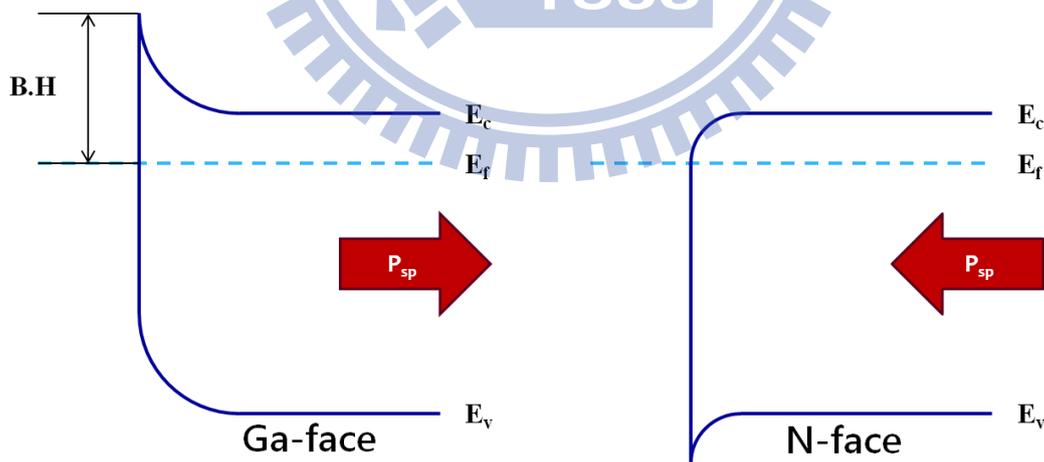


圖 4-2-2-3 自發極性對金半接面能帶彎曲的影響

隨後我們在 Ga-face 與 N-face 同時鍍上 Ti/Al/Ni/Au，形成一個垂直式雙面的二極體結構，Ga-face 接上正極，N-face 接上負極，經過 I-V 與量測後(圖 4-2-2-3)，確認 Ga-face 形成了蕭特基接觸，位障高度為 0.33eV，同時我們也驗證了先會形 Ti/Al/Ni/Au 在 Ga-face 成蕭特基接觸的推測。

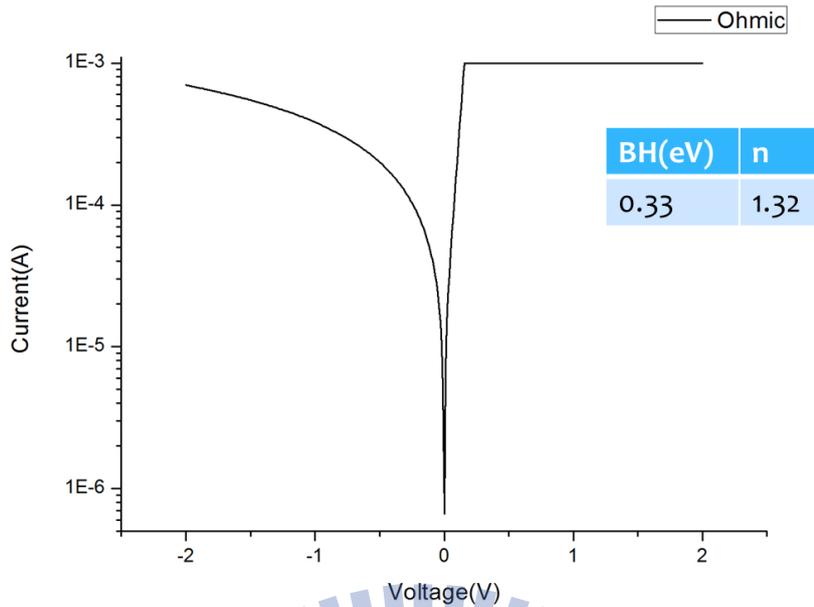


圖 4-2-2-4 在雙面鍍上 Ti/Al/Ni/Au 的 I-V 特性

4-2-3 不同退火溫度對歐姆接觸表現的影響

我們觀察不同的退火溫度對歐姆接觸的影響，首先我們分別對中磨處理過的 N-face 與 Ga-face 做不同溫度退火，隨後做 I-V 量測，但根據數據顯示(圖 4-2-2-3)，高達 850°C 退火還是無法改善，阻抗仍然非常的高。

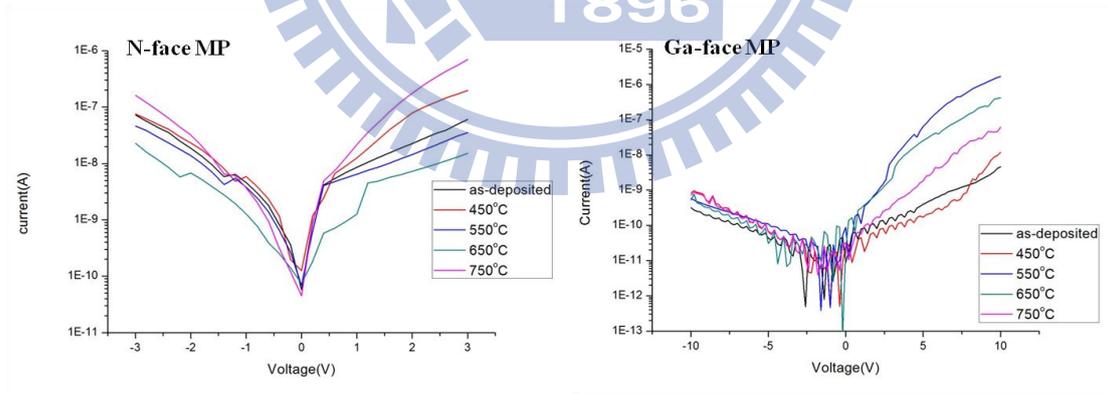


圖 4-2-3-1 經中磨處理樣品退火後 I-V 特性

接著我們對已拋光的 Ga-face 與 N-face 樣品分別做不同溫度退火，跟根據 Ga-face 的樣品 I-V 曲線(圖 4-2-3-2)，我們可以發現當退火溫度提高到 750°C 時，歐姆接觸有了明顯的改善，當溫度提高至 850°C 時，特徵接觸電阻相對未退火處理時下降了超過兩個數量級(表 4-2-3-1)。

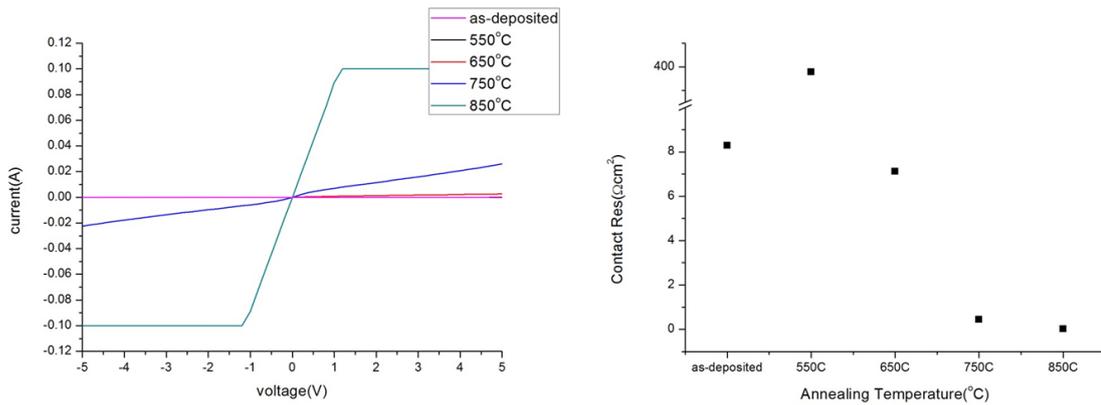


圖 4-2-3-2 Ga-face 樣品不同溫度退火後的 I-V 特性

接著我們分別對有無去除低溫磊晶層的 N-face 樣品做不同溫度退火，我們觀察到的 I-V 特性與 Ga-face 的樣品有很大的不同，I-V 曲線並沒有隨溫度上升而有太大的改變，但曲線開始稍微的變成非線性(反曲線)。

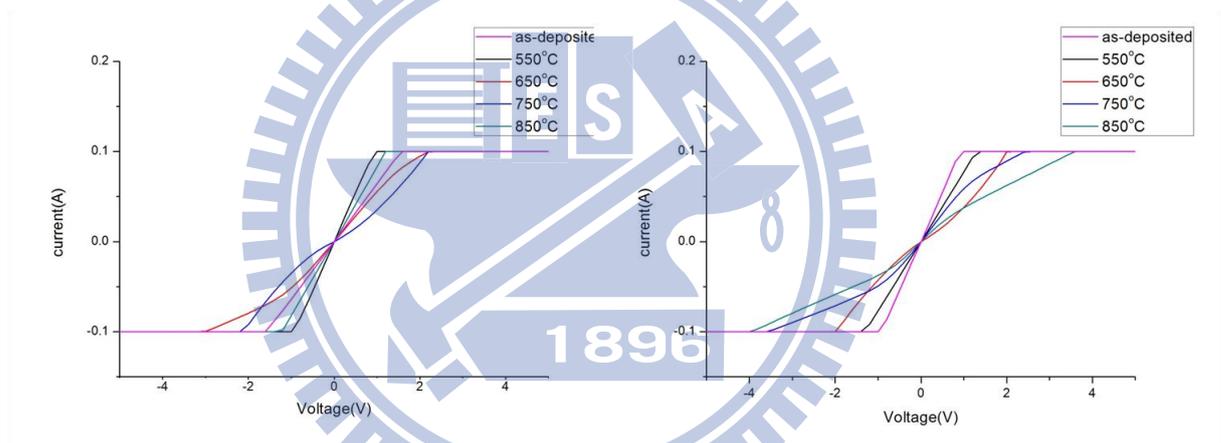


圖 4-2-3-3 N-face 樣品不同溫度退火後的 I-V 特性

接下來我們把計算出來的特徵電阻與退火溫度做比較，我們可以發現到 Ga-face 樣品退火超過 750°C 後，電阻有大幅的下降，N-face 無論有無 LT 層，在經過高溫退火後，電阻率都沒有太大改變，對於 N-face 與 Ga-face 對退火溫度趨勢的差異，我們猜測是接面出現合金或鍵結的改變。

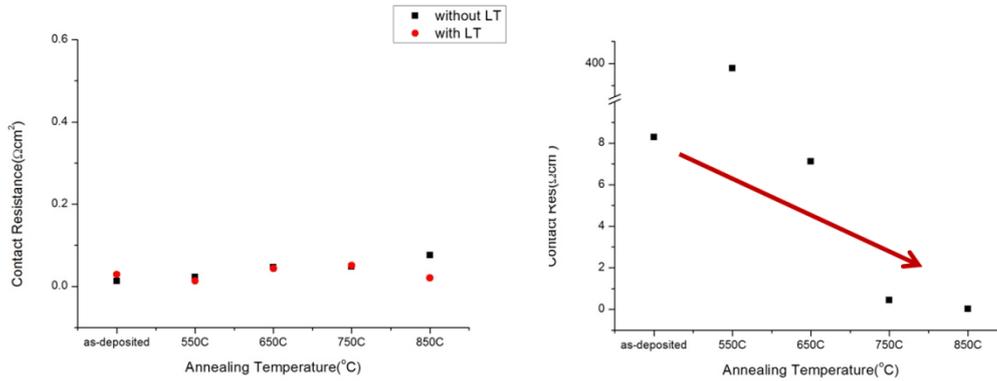


圖 4-2-3-4 不同溫度退火後的特徵接觸電阻改變

退火溫度	None	550 °C	650 °C	750 °C	850 °C
Contact Res(Ωcm^2) Ga-face	8.28	3.89×10^2	7.12	4.40×10^{-1}	1.8×10^{-2}
Contact Res(Ωcm^2) N-face Without LT	1.28×10^{-2}	2.24×10^{-2}	4.61×10^{-2}	4.80×10^{-2}	7.57×10^{-2}
Contact Res(Ωcm^2) N-face With LT	2.91×10^{-2}	1.30×10^{-2}	4.34×10^{-2}	5.07×10^{-2}	2.03×10^{-2}

表 4-2-3-1 不同溫度退火後的特徵接觸電阻改變

根據文獻指出，GaN 在 Ti/Al 作為歐姆接觸時，經過高溫退火會改善，可能是因為形成 TiN[13]或是 AlN[9]。我們使用 XPS 低角度觀察電極金屬合金的變化(圖 4-2-3-4)，根據 XRD 低角度的數據，我們無法看出合金的變化在不同極性面上有所差異。接著我們利用 XPS 觀察界面鍵結的改變，我們分別針對 Ti 的 2p 軌域(圖 4-2-3-5)與 N 的 1s 軌域(圖 4-2-3-6)。

首先藉由 XPS 觀察 Ti 2p_{3/2} 軌域，經過退火處理後，Ga-face 樣品比起 N-face 的有更強的 Ti-N 鍵結訊號，而相對的 Ti-Ti 鍵結就比較微弱，此外，觀察 N 1s 訊號可以發現 Ga-N 與 Ti-N 鍵結的消長，Ga-face 樣品的 Ti 搶了更多原本與 Ga 鍵結的 N，因此 Ga-face 相對起 N-face 形成更多的氮空位。大量的氮空位會產生重摻雜的效果，使界面處產生穿隧效應進而成為歐姆接觸(圖 4-2-3-7)。

退火會在 Ga-face 的界面產生 TiN，而 N-face 的 TiN 生成效果較小，且重摻雜在歐姆接觸沒有太大效果，這說明了為何 Ga-face 樣品會隨退火溫度提高降低電阻，N-face 樣品卻不受太多影響。

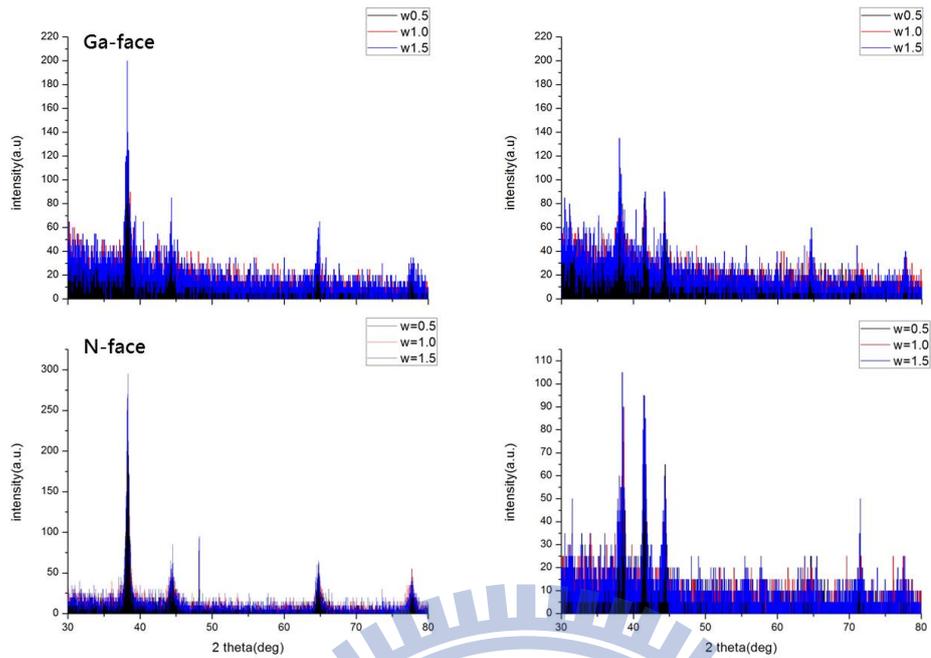


圖 4-2-3-5 退火前(左)後(右)低略角 XRD 的變化

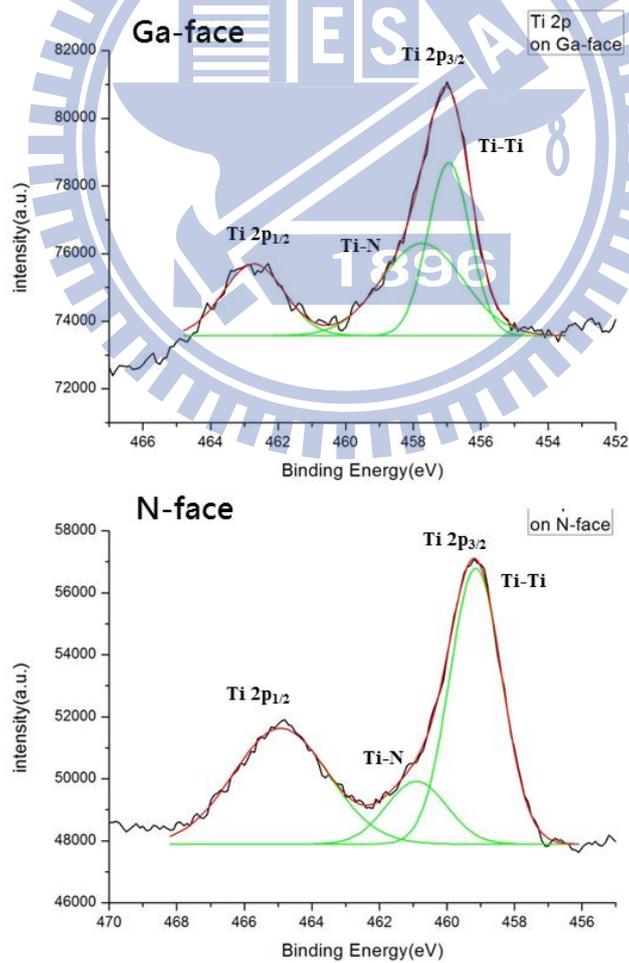


圖 4-2-3-6 退火後的 Ti 2p 軌域

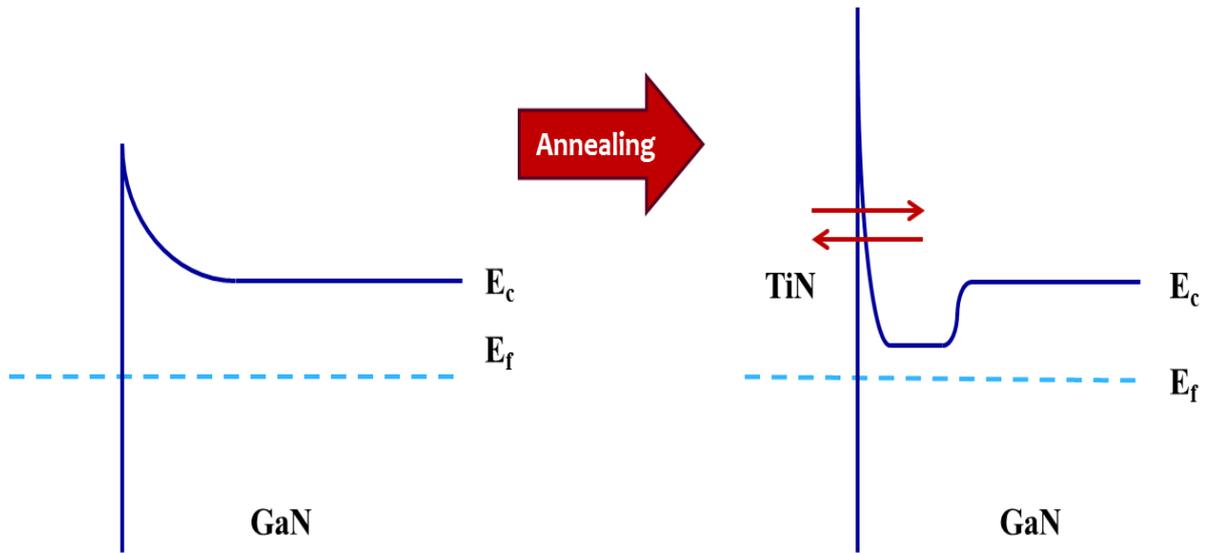


圖 4-2-3-7 高溫退火對 Ga-face 樣品接面能帶的影響

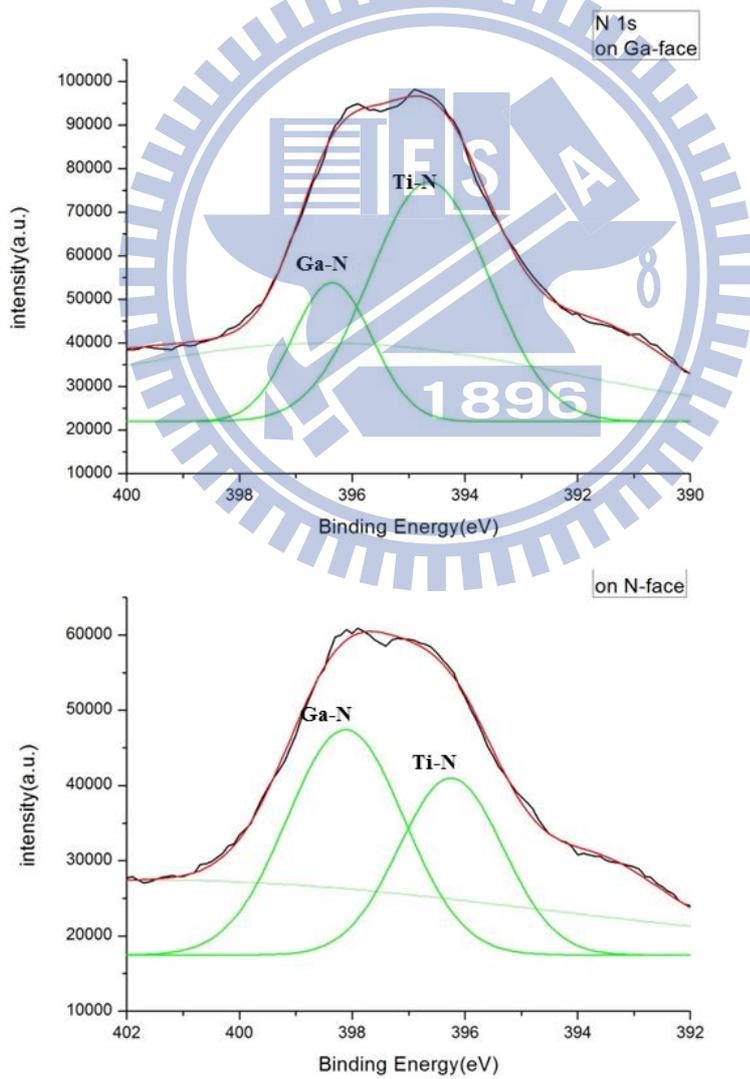


圖 4-2-3-8 退火後的 N 1s 軌

4-3 蕭特基接觸製作於不同極性氮化鎵表面的差異

4-3-1 低溫層對於蕭特基接觸表面影響

我們將一片獨立式氮化鎵基板，雙面粗磨、中磨、拋光後，確認去除乾淨了損害層，做過基本清潔後鍍上金屬成為蕭特基二極體，之後進行 I-V 量測。根據 I-V 量測結果(圖 4-3-1-1)，Ga-face 樣品順利形成蕭特基接觸，N-face 卻成了歐姆接觸。我們先以 XRD 半高寬來判斷 LT 層的存在，分別對有無 LT 的樣品做霍爾量測(表 4-3-1-1)，發現 LT 層有著較高的載子濃度。較高的載子濃度會使 E_f 更接近 E_c ，使蕭特基位障寬度變窄，穿隧效應增加，因此不易形成蕭特基接觸(圖 4-3-1-2)，由此得知，N-face 若要製作蕭特基接觸，必須去除低溫磊晶層。

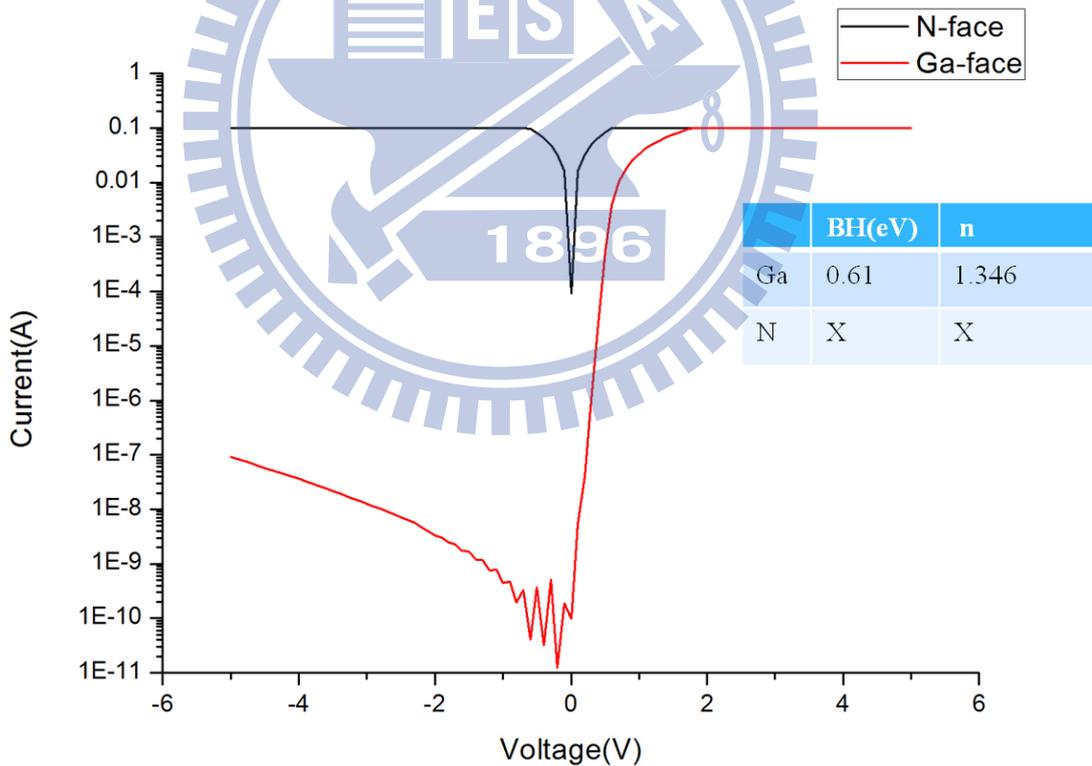


圖 4-3-1-1 N-face 與 Ga-face 蕭特基二極體 I-V 特性

Hall	Without LT	with LT
$n(\text{cm}^{-3})$ by hall	1.39×10^{17}	5.3×10^{18}
$u(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$ by hall	743	111

表 4-3-1-1 N-face 與 Ga-face 蕭特基二極體 I-V 特性

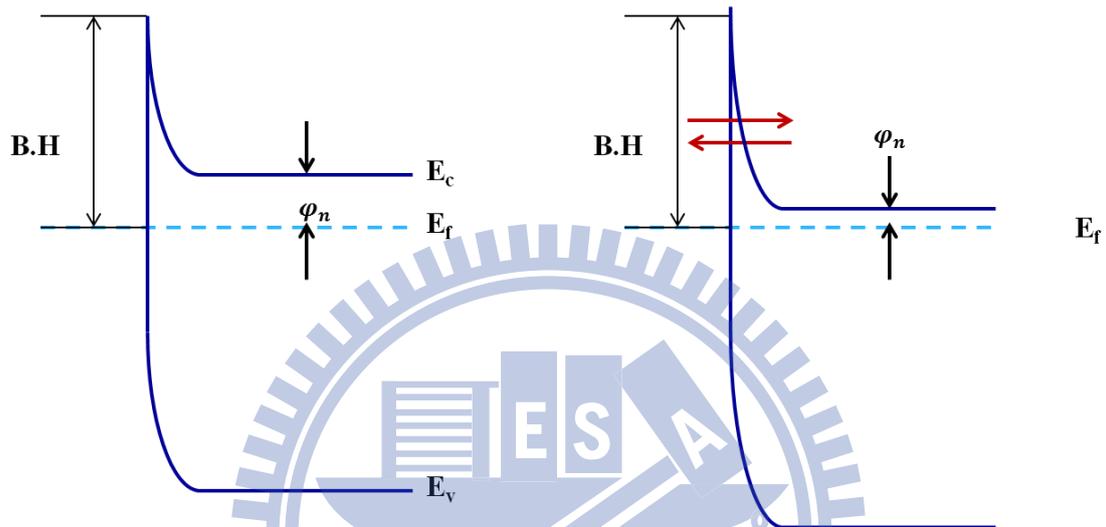


圖 4-3-1-2 較高的載子濃度(右)對金半接面能帶的影響

4-3-2 不同極性對於蕭特基接觸表現的影響

接下來我們以長時間的機械研磨處理 N-face，以移除低溫磊晶層，5 小時約移除 160 μm ，再以拋光移除機械研磨造成的損害層，便獲得雙面拋光並且去除 LT 層的樣品。基本的清潔後鍍上金屬作為蕭特基二極體，透過 I-V 量測(圖 4-3-2-1)，Ga-face 的樣品與 N-face 的樣品位障分別為 0.6eV 與 0.376eV，Ga-face 樣品的逆偏漏電流也比 N-face 樣品低了 4 個數量極，這與過去文獻以 PIMBE 磊晶得到的結果大致相同[10]，未去除 LT 層的 Ga-face 樣品並沒有受到 LT 層的影響，LT 層的影響應僅在 N-face，而未去除 LT 的 N-face 樣品則成了歐姆接觸。這樣的趨勢與我們在 C-V 量測上所獲得的也大致相同(圖 4-3-2-2)，Ga-face 與 N-face 樣品的位障高度分別為 1.28eV 與 0.82eV。

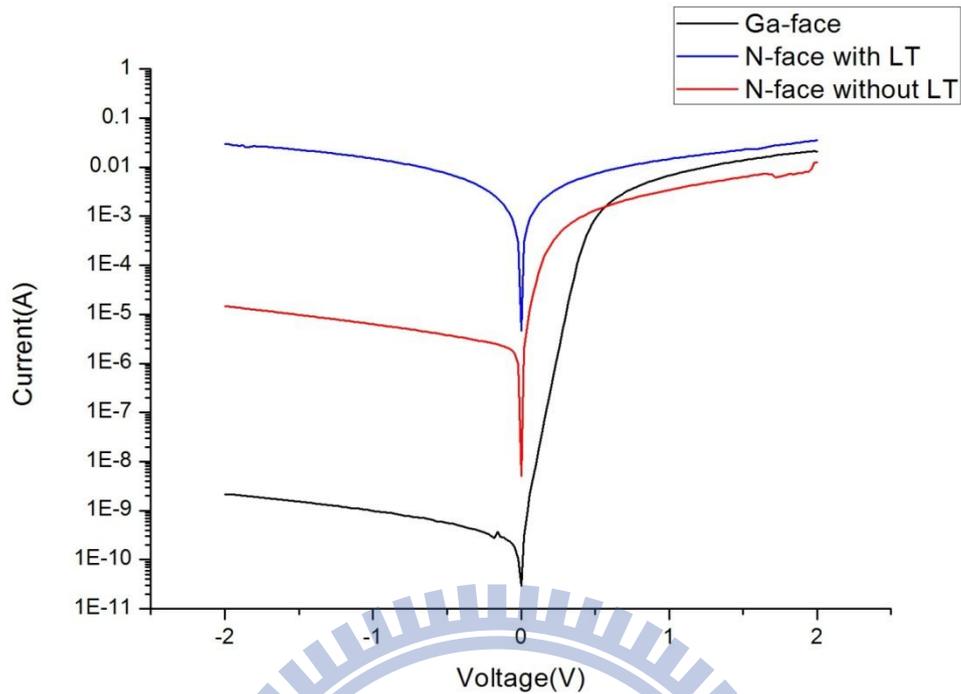


圖 4-3-2-1 去除 LT 層後的 N-face 與 Ga-face 蕭特基二極體 I-V 特性

	Ga-face noLT	Ga-face LT	N-face onLT	N-face LT
B. H(eV)	0.6	0.595	0.376	X
n	1.233	1.187	1.34	X

表 4-3-2-1 去除 LT 層後的 N-face 與 Ga-face 蕭特基位障與理想因子

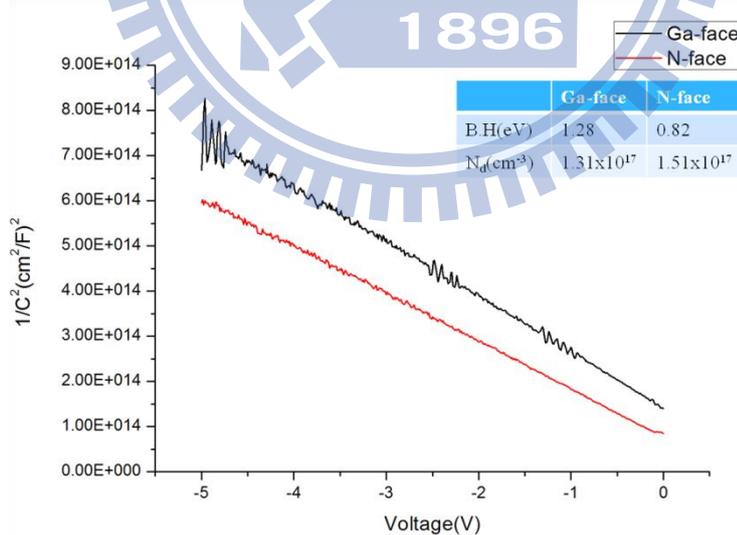


圖 4-3-2-2 去除 LT 層後的 N-face 與 Ga-face 蕭特基二極體 I-V 特性

根據文獻[9][10]指出，利用 XPS 可以觀察到 E_v 的偏移，N-face 的 E_v 往能帶深處偏移了 1.4eV，這樣的現象在我們歐姆接觸的樣品上也得到驗證，推測這是極性改變蕭特基接觸位障高度的主因。

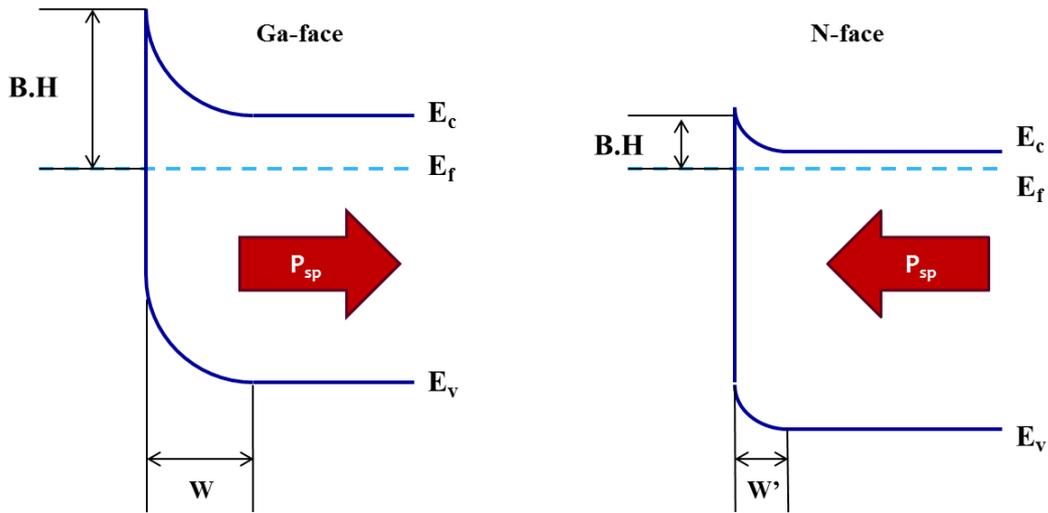


圖 4-3-2-3 極性對蕭特基接觸能帶彎曲的影響

另外，因為極性方向是從 Ga-face 指向 N-face(圖 4-3-2-3)，因此會在 Ga-face 表面吸附負電荷、N-face 表面吸引正電荷，這將會產生一個與 Ga-face 蕭特基接觸內建電場相同方向、N-face 相反方向的極化電場，進而提高位障，反之降低 N-face 樣品位障，此外同時也會使 Ga-face 蕭特基接觸形成時產生的空乏區拉大，N-face 的縮小，這部份我們可以藉由 C-V 量測轉為載子濃度的縱深關係來驗證，N-face 的空乏區寬度約 70nm，而 Ga-face 樣品的空發區寬度則約 90nm。

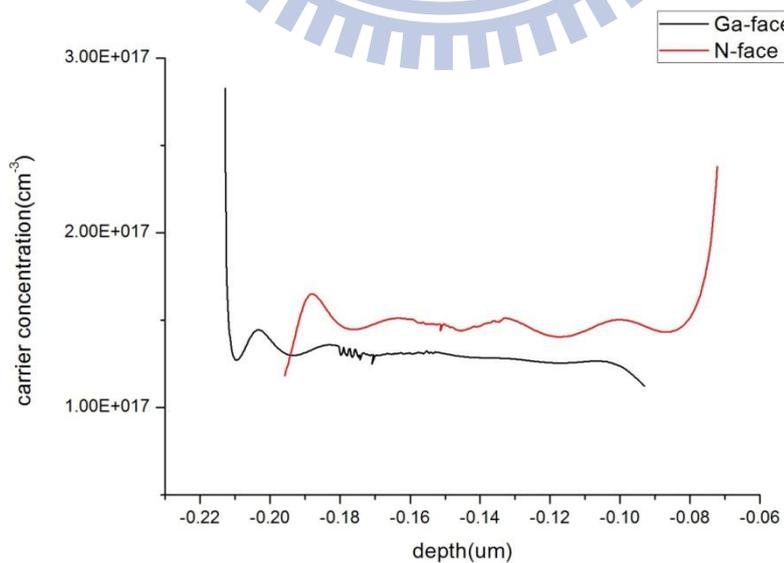


圖 4-3-2-4 載子濃度的縱深分布

4-3-3 不同表面處理對蕭特基接觸的影響

首先我們要觀察機械研磨造成的損害層對蕭特基接觸的影響，我們選用 Ga-face 樣品，分別進行機械研磨的中磨處理，與化學機械研磨的拋光處理，隨後在表面鍍上電極形成蕭特基二極體，從 I-V 量測可以發現，若經過機械研磨後，金半界面阻抗會非常的高，無法形成有效的蕭特基接觸，而拋光處理後的樣品便可以形成蕭特基接出，我們推測應是損害層造成蕭特基接觸難以形成。

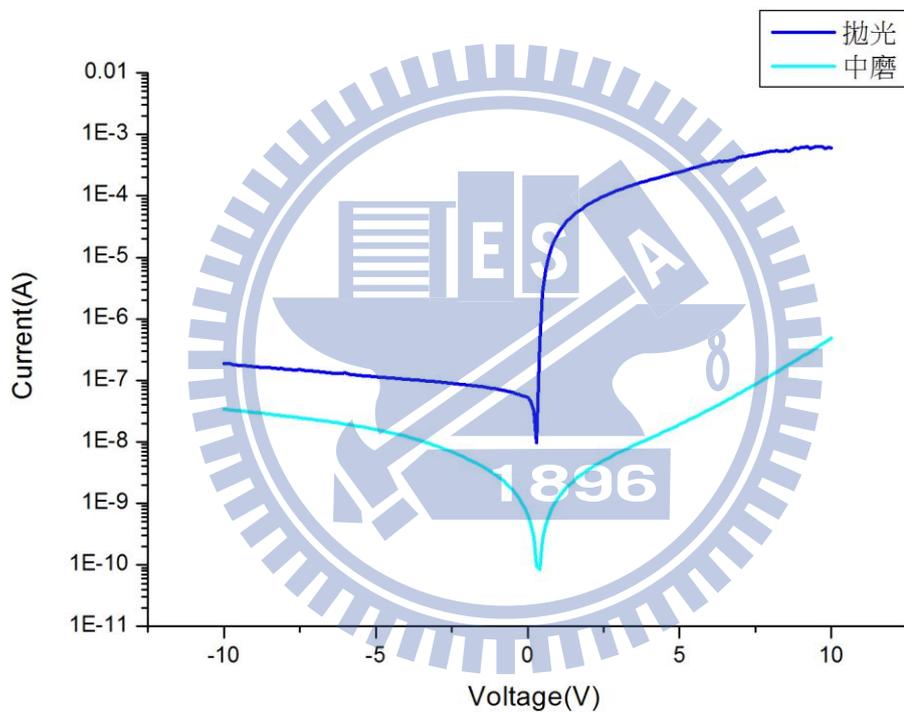


圖 4-3-3-1 拋光與中磨處理樣品蕭特基接觸之 I-V 曲線

接著我們要討論樣品表面平整度對蕭特基接觸特性的影響，我們選擇使用 N-face 樣品，分別做完拋光研磨後以 AFM 量測表面平整度，分別為 0.76nm、1.13nm、1.68nm，分別進行 I-V 量測，從 I-V 曲線我們可以觀察到，蕭特基接觸製作於表面平整度較好的樣品上能有較低逆偏壓漏電流，計算後得到蕭特基位障高度分別為 0.47eV、0.347eV、0.305eV，表

面平整度與蕭特基位障等表現呈正相關，隨著表面改善，蕭特基位障將會提高、理想因子降低，由此可知，蕭特基接觸的表現與表面形貌有著密切關係。

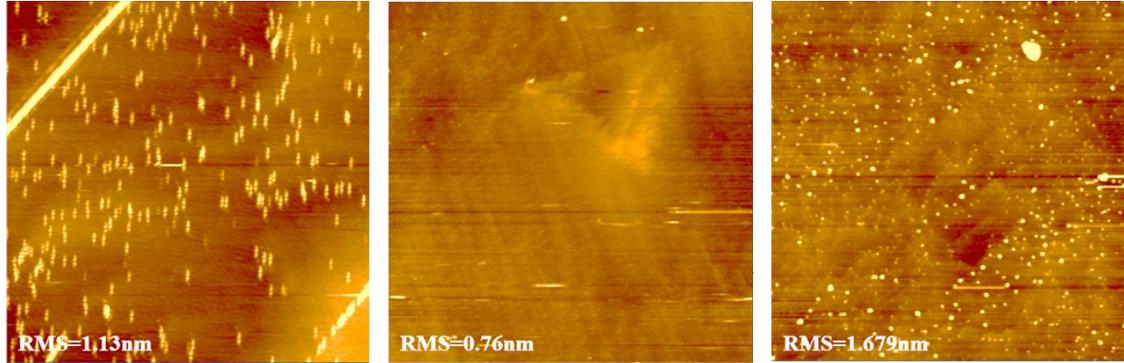


圖 4-3-3-2 拋光後表面粗糙度 RMS 值與 AFM 俯視圖

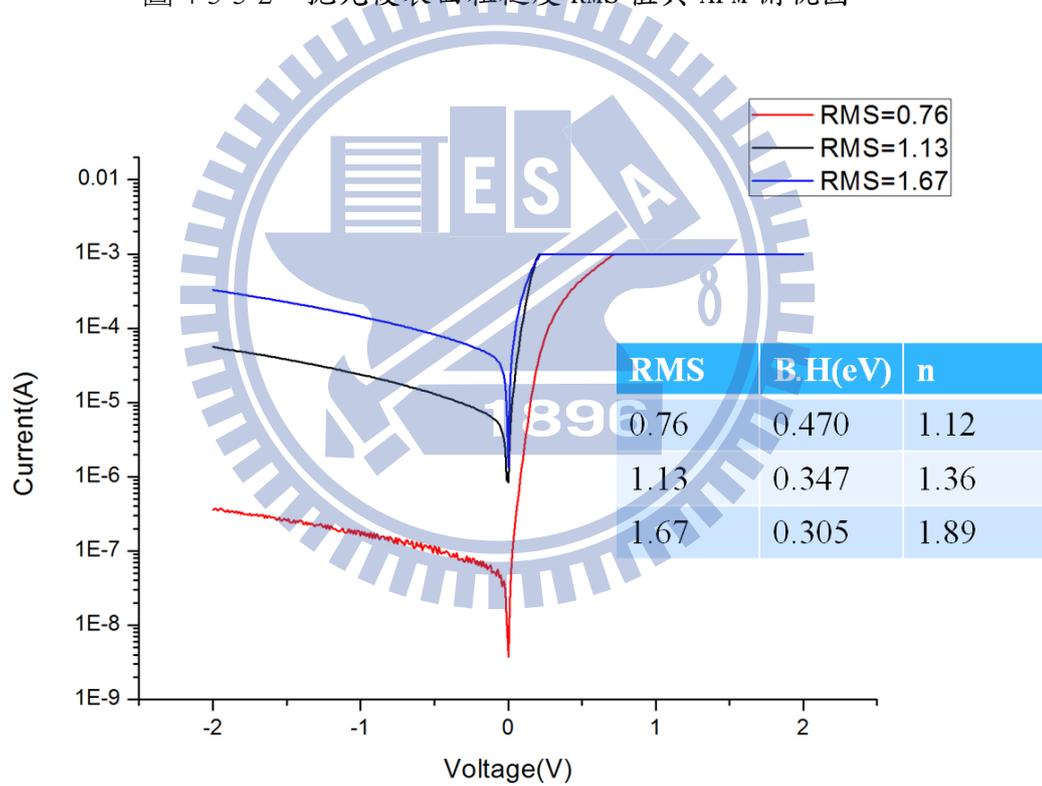


圖 4-3-3-2 拋光後表面粗糙度 RMS 對 I-V 曲線的影響

第六章 結論

我們發現不論是在 N-face 還是 Ga-face，只要有機械研磨產生的損害層在，都無法形成有效的歐姆接觸或蕭特基接觸，CMP 拋光則可以有效去除損害層。在歐姆接觸的部份，藉由 CMP 拋光去除損害層，同時提高表面平整度，也可以增加歐姆接觸的表現。而在未做過退火處理時，歐姆接觸製作於 N-face 上會比 Ga-face 上表現來的優異，我們利用 XPS 驗證，推測因為 Binding Energy 的偏移，N-face 有著較低的位障，因此在歐姆接觸表現較好。而接過高溫退火處理後，可以大幅改善製作於 Ga-face 的歐姆接觸，我們用 XPS 確認是由於 TiN 產生，TiN 可以產生大量的氮空位，大量的氮空位具有類似種摻雜的效果，使位障寬度變窄，使穿隧效應的機率提高。而 N-face 上因為本身就是低位障的歐姆接觸，因此 TiN 產生的重摻雜效果對電阻不會有太大影響。

在製作 N-face 蕭特基接觸時，我們發現 LT 層會影響蕭特基接觸的品質，可能是 LT 層的晶格品質不佳，或是 Carrier Concentration 較高，必須去除後才有在 N-face 製作蕭特基接觸的機會。我們可以利用長時間的粗磨去除 LT 層，並用 XRD 來判斷 LT 層是否有殘留。

我們也發現蕭特基接觸對樣品表面相當敏感，我們比較蕭特基接觸製作於不同表面粗糙度的樣品，隨著表面平整度的提高，在位障高度、理想因子與逆偏壓漏電流表現都可以有顯著提升。

製作在 Ga-face 的蕭特基接觸位障高度高於製作在 N-face 的，分別為 0.6eV 與 0.376eV，有可能是因為極性會在 Ga-face 表面吸附負電荷、N-face 表面吸引正電荷，這將會產生一個與 Ga-face 蕭特基接觸內建電場相同方向、N-face 相反方向的極化電場，進而改變位障高度，同時也會使 Ga-face 的空乏區拉大，N-face 的空乏區減少；或是 Binding Energy 的偏移，造成能帶彎曲程度改變。

附錄 參考文獻

- [1] D. J. Rogers, F. Hosseini Teherani, A. Ougazzaden, S. Gautier, L. Divay, A. Lusson, O. Durand, F. Wyczisk, G. Garry, T. Monteiro, M. R. Correira, M. Peres, A. Neves, D. McGrouther, J. N. Chapman, M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 071120, 2007.
- [2] 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 PHOTONICSTECHNOLOGY LETTERS*, **20**, pp. 175-177, 2008.
- [3] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**, 10024, 1997
- [4] F. Bernardini and V. Fiorentini, *Phys. Status Solidi B* **216**, 391, 1999
- [5] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, and J. Hilsenbeck, *J. Appl. Phys.* **85**, 3222, 1999.
- [6] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, and L. F. Eastman, *J. Appl. Phys.* **85**, 3222, 1999
- [7] R. Dimitrov, M. Murphy, J. Smart, W. Schaff, J. R. Shealy, L. F. Eastman, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.* **87**, 3375, 2000
- [8] E. T. Yu, X. Z. Dang, L. S. Yu, D. Qiao, P. M. Asbeck, S. S. Lau, G. J. Sullivan, K. S. Boutros, and J. M. Redwing, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1880, 1998
- [9] H. W. Jang, J. H. Lee, J. L. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3955, 2002
- [10] U. Karrer, O. Ambacher, M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2012, 2000
- [11] R. Dimitrov, M. Murphy, J. Smart, W. Schaff, J. R. Shealy, L. F. Eastman, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.* **87**, 3375, 2000
- [12] R. JeongHo, O. DongKeun, Y. SeonTae, C. BongGeun, Y. JonWon, S. KwangBo, *Journal of Crystal Growth*, **292**, 2, 206-211, 2006
- [13] J. K. Kim, H. W. Jang, and J. L. Lee, *J. Appl. Phys.*, Vol. **91**, No. 11, 1 June 2002