

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

獨立式氮化鎵基板之研發

Research and Development of Free-Standing GaN Substrates

研究生：郭怡麟

指導教授：李威儀 教授

中華民國九十四年七月

獨立式氮化鎵基板之研發

Research and Development of Free-Standing GaN Substrates

研究生：郭怡麟

Student : Yi-Lin Kuo

指導教授：李威儀 博士

Advisor : Dr. Wei-I Lee

國立交通大學
電子物理研究所
碩士論文

A Thesis
Submitted to Institute of Electro-Physics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science
In
Electro-Physics

July 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年七月

獨立式氮化鎵基板之研發

學生：郭怡麟

指導教授：李威儀 博士

交通大學電子物理研究所

摘要

本論文利用氫化物氣相磊晶系統成長氮化鎵厚膜，並配合雷射剝離系統將厚膜分離以製作獨立式氮化鎵基板。有鑒於異質磊晶產生高缺陷濃度使得元件的特性及壽命有很大的影響，故加入成長面控制側向成長法調變溫度、壓力與反應氣體五三比以控制氮化鎵成長面的形成進而有效降低缺陷濃度，經由原子力顯微鏡觀察蝕刻點密度，缺陷濃度降低至 $5.2 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。另外在成長厚膜的部份，由於應力的因素使得厚膜尺寸與厚度的關係成反比，如何成長出大尺寸與厚度符合基板需求的厚度為本論文的重點。最後，本實驗結果已可以穩定製作 1.5 英吋與厚度 250 μm 以上的高晶格品質獨立式氮化鎵基板。

Research and Development of Free-Standing GaN Substrates

Student: Yi-Lin Kuo

Advisor: Dr. Wei-I Lee

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

In the present study, hydride vapor phase epitaxy (HVPE) technology is used to grow thick GaN films on sapphire substrates. To reduce the high defect densities induced by large lattice mismatch during the heteroepitaxial growth, facet-controlled epitaxial lateral overgrowth (ELOG) technique is adopted. By adjusting the temperature, the gas pressure, and the gas phase V/III ratio during the growth, directional growth of GaN can be obtained. Defect propagations and hence defect densities can then be effectively reduced. Etching pit densities (EPDs) measured by atomic force microscopy (AFM) on the thick HVPE GaN films thus prepared show typical defect densities in the 10^{17} cm^{-2} range. Due to the strain, the thickest GaN films achievable, without breaking, is inversely proportional to the diameters of the films. In the present study, by using laser lift-off technique, free-standing GaN films with the thickness above $250\mu\text{m}$ and 1.5 inch diameter can be routinely separated from the sapphire substrates.

誌謝

在結束學生生涯前先感謝我的指導教授李威儀博士，讓我有機會到業界實習並完成我的論文，以及固定每個星期二的 group meeting，在老師與兩位大學長世昌、奇霖的指導下使我受益良多。另外感謝陳聰育副理當初帶著我操作 HVPE，讓我才能在短時間熟悉基台；也感激在連威曾經幫助過我的子承、祥麟、宗晏、榮廷，在磊晶機台出現問題時你們總是能適時給予我最大的協助。接著感謝 MBE 實驗室夥伴們平時的幫忙；感激實驗室的博士班學長信雄與我討論實驗參數與結果、淑梅與豐格幫忙量測實驗的樣品，經過你們鼎力相助才使我能順利完成論文，最後預祝實驗室的三位學弟子強、虹諭、彥偉明年能夠如期完成論文取得學位。

研究生的日子說長不長說短不短，感謝我的家人與朋友們在背後的支持與鼓勵，使我能夠進步與成長。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
第一章 序論.....	1
第二章 氮化物磊晶系統	
2.1 研究背景與動機.....	3
2.2 磊晶原理.....	6
2.3 氮化物氣相磊晶機台簡介.....	11
2.4 實驗流程簡介.....	14
2.5 量測儀器簡介.....	18
第三章 Facet-controlled ELOG	
3.1 ELOG 成長.....	20
3.2 Facet-Controlled ELOG 簡介.....	24
3.3 成長時間調變實驗分析.....	27
3.4 溫度調變實驗分析.....	32
3.5 壓力調變實驗分析.....	38
3.6 V/III 比調變實驗分析.....	43
3.7 Etching Pit Density 與 Growth Pit Density 分析.....	46
第四章 Free-standing GaN 基板製作	
4.1 獨立式基板製作背景與原理.....	51

4.2 Laser Lift-Off 原理簡介.....	55
4.3 實驗流程.....	57
4.4 實驗量測與結果.....	61
第五章 結論.....	75
參考文獻.....	78

表目錄

第二章

表 2-2-1 GaN 與 Al_2O_3 隨溫度膨脹程度差異	7
表 2-2-2 GaN 及其基板熱膨脹係數、晶格常數比較	8
表 2-2-3 各種緩衝層與 GaN 關係表	9
表 2-4-1 實驗用晶片的結構	16

第三章

表 3-3-2-1 成長時間調變實驗各項參數	27
表 3-4-2-1 調變實驗各項參數	32
表 3-5-2-1 調變實驗各項參數	38
表 3-6-2-1 調變實驗各項參數	43

第四章

表 4-1-1 各團體利用 HVPE 製作獨立式氮化鎵基板的各種研究	53
------------------------------------	----

圖目錄

第二章

圖 2-2-1	由於熱膨脹係數的差異，在降溫過程造成晶片龜裂	7
圖 2-2-2	氮化鎵晶格示意圖	7
圖 2-2-3	水平式 HVPE 機台簡圖(From AIXTRON)	10
圖 2-3-1	自組式 HVPE 磊晶基台	12
圖 2-3-2	反應區溫控系統配置簡圖	13
圖 2-4-1	箭頭處為石英隨著多晶或非晶 GaN 剝落	19

第三章

圖 3-1-1-1	日亞化學 10000 小時藍光雷射結構	20
圖 3-1-2-1	ELOG 法成長氮化鎵示意圖	21
圖 3-1-2-2	各種 ELOG 成長方法示意圖	22
圖 3-1-3-1	光學顯微鏡下的 ELOG 條狀圖形	24
圖 3-1-3-2	ELOG 橫切面示意圖	24
圖 3-2-1	Dislocation 在斜面處轉向示意圖	25
圖 3-2-2	Dislocation 在斜面處轉向	25
圖 3-2-3	傳統 ELOG 法缺陷延伸至表面示意圖	26
圖 3-2-4	Facet-Controlled ELOG 法缺陷延伸至表面示意圖	26
圖 3-3-3-1	水平式爐管設計,且晶片載舟無法旋轉,前端成長速率高於中央	28
圖 3-3-3-2	30 秒~3 分鐘晶片中央處 SEM 表面與切面形貌圖	29
圖 3-3-3-3	5 分鐘~9 分鐘晶片中央處 SEM 表面與切面形貌圖	30
圖 3-3-3-4	30 秒& 3 分鐘晶片前端處 SEM 表面與切面形貌圖	31
圖 3-4-3-1	100torr 下，調變溫度由 1000°C~1100°C SEM 切面形貌圖	33
圖 3-4-3-2	側向成長與縱向成長速率比較圖	34

圖 3-4-3-3	300torr 下，調變溫度由 1000°C~1100°C SEM 切面形貌圖	34
圖 3-4-3-4	100torr&300torr 下，調變溫度由 1000°C~1100°C SEM 切面形貌圖	35
圖 3-4-4-1	100torr & <1-100>條紋方向，溫度隨著變大而呈現梯形成長	36
圖 3-4-4-2	<1-100>條紋方向氮化鎵模型圖	36
圖 3-5-3-1	1050°C 下，調變壓力 100torr 與 300torr，SEM 切面形貌圖	39
圖 3-5-3-2	側向成長與縱向成長速率比較圖	40
圖 3-5-3-3	1000°C 下，調變壓力 100torr 與 300torr，SEM 切面形貌圖	40
圖 3-5-3-4	1000°C&1100°C 下，調變壓力 100torr&300torr，SEM 切面形貌圖	41
圖 3-5-4-1	1050°C & <1-100>條紋方向，隨著壓力變大而呈現角錐狀成長	42
圖 3-6-3-1	1050°C，300torr 下，調變五三比為 25 與 50，SEM 切面形貌圖	44
圖 3-6-3-2	縱向成長速率比較圖	44
圖 3-6-3-3	<11-20>條紋方向下，調變五三比為 25 與 50,SEM 切面形貌圖	45
圖 3-6-4-1	300torr <1-100>條紋方向，隨著五三比變大而呈現梯形成長	45
圖 3-7-1-1	AFM 觀察 EPD 數量	46
圖 3-7-1-2	GPD 形成機制	47
圖 3-7-1-3	SEM 觀察 GPD 數量	47
圖 3-7-2-1	MOCVD 成長氮化鎵，使用 EPD 觀察缺陷	48
圖 3-7-2-2	ELOG 法成長氮化鎵，使用 EPD 觀察缺陷	49
圖 3-7-2-3	Facet-Controlled ELOG 法成長氮化鎵，使用 EPD 觀察缺陷	49
圖 3-7-2-4	Facet-Controlled ELOG 法成長氮化鎵，使用 EPD 觀察缺陷	49
圖 3-7-2-5	Facet-Controlled ELOG 法成長氮化鎵，使用 GPD 觀察缺陷	50
 第四章		
圖 4-1-1	化合物半導體元件製作流程	51
圖 4-2-1	LLO 分離藍寶石基板與氮化鎵厚膜示意圖	55

圖 4-2-2 Nd:YAG 和 KrF excimer 雷射對於 GaN/Sapphire 界面影響比較	56
圖 4-2-3 雷射剝離系統簡圖	56
圖 4-3-1 從成長溫度 1050°C 降回室溫時，晶片碎裂	57
圖 4-3-2 HVPE 製作獨立式氮化鎵基板流程簡圖	58
圖 4-3-3 箭頭處為氣流方向，虛線處厚度過大，降溫時由氮化鎵部分碎裂	59
圖 4-3-4 將晶片旋轉 180 度，再繼續成長	60
圖 4-3-5 HVPE 製作獨立式氮化鎵基板詳細流程圖	63
圖 4-4-1 各點位置厚度分布圖	61
圖 4-4-2 剝離後的氮化鎵厚膜	62
圖 4-4-3 PL intensity	62
圖 4-4-4 各點位置厚度分布圖	63
圖 4-4-5 剝離後的 1" 氮化鎵厚膜	63
圖 4-4-6 PL intensity	64
圖 4-4-7 剝離後的 1" 氮化鎵厚膜	64
圖 4-4-8 PL intensity	64
圖 4-4-9 氮化鎵厚膜在剝離前後 DCXRD 半高寬比較圖	65
圖 4-4-10 1.5 英寸獨立式氮化鎵厚膜	66
圖 4-4-11 氮化鎵厚膜在剝離前後 DCXRD 半高寬比較圖	67
圖 4-4-12 各點位置厚度分布圖	68
圖 4-4-13 剝離後的氮化鎵厚膜	68
圖 4-4-14 剝離前後 DCXRD 比較圖	68
圖 4-4-15 PL intensity	68
圖 4-4-16 1.8" 剝離後的氮化鎵厚膜	70
圖 4-4-17 剝離前的 1.5" 氮化鎵厚膜	71
圖 4-4-18 各點位置厚度分布圖	71

圖 4-4-19 PL intensity	71
圖 4-4-20 H5414A01 各點厚度	73
圖 4-4-21 H5414A01 剝離前的氮化鎵	73
圖 4-4-22 H5416A01 各點厚度	73
圖 4-4-23 H5416A01 剝離前的氮化鎵	73
圖 4-4-24 H5414A01 PL intensity	73
圖 4-4-25 H5416A01 PL intensity	73

第一章 序論

半導體發光材料已有三十多年歷史，紅光、黃光等發光二極體 (Light Emitting Diode: LED) 均有高亮度商業產品。而在近十年來各研究團體積極發展高亮度藍光及綠光發光二極體，而在眾多的半導體材料中，三族氮化物材料具備了直接能隙、寬能隙、強勁之化學鍵結與良好之熱傳導性等優點，氮化鋁 (AlN)、氮化鎵 (GaN)、氮化銦 (InN) 在室溫下其能隙分別為 6.2 eV、3.4 eV 與 1.9 eV。將此系列之氮化物製成三元合金材料時，可以藉由調變合金中的組成而得到所需之發光波長，其發光光譜幾乎可涵蓋所有可見光範圍，並延伸至紫外光區域。

隨著高亮度藍光發光二極體的問世，配合紅綠光運用在戶外大型全彩看板外，亦有攜帶型投影機開始使用 RGB LED 作為發光源。另外，將藍光混合互補色黃光或是混合紅綠光皆可形成白光，白光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，未來預估將可完全取代傳統光源。

藍光雷射二極體 (Laser Diode: LD) 也為一發展重點，目前 DVD 二極體雷射規格為波長 650nm 紅光，單片單層容量 4.7GB，而波長越短則其聚焦光點越小，可辨識光碟片上較密集的高低變化，單片可容納較多資料，下一代規格為波長 405nm 藍光，單層容量可因此向上提高至 25GB。

在氮化鎵材料的長晶技術上需克服異質磊晶下產生的兩個問題：基板與氮化鎵晶格常數 (lattice constant) 的不匹配，造成晶格錯位 (lattice mismatch) 及延伸至表面的缺陷，進而影響元件的壽命；另一問題為基板與氮化鎵熱膨脹係數的不匹配，使得成長過程結束後，

降溫時收縮程度的差異造成介面處拱起(bowing)，甚至介面間的應力使材料崩裂，增加長晶的難度。

本論文利用自組(home made) 的氫化物氣相磊晶(Hydride Vapor Phase Epitaxy: HVPE) 機台成長氮化鎵材料，第二章敘述 HVPE 原理、機台構造與實驗步驟等；第三章以側向成長法(Epitaxial Lateral Overgrowth: ELOG)為基礎調變溫度、壓力及反應氣體五三比 (V/III ratio)三項參數，改變氮化鎵的形成面，使缺陷轉向，有效降低缺陷濃度；第四章則利用 HVPE 成長速率高的優點成長氮化鎵厚膜，再利用雷射剝離法(Laser Lift-Off: LLO)將厚膜及藍寶石(sapphire)基板分離，以製作獨立式氮化鎵基板 (Free Standing GaN substrate) ；最後，第五章為整個實驗歸納出結論，以方便作為未來實驗的參考。



第二章 氮化物磊晶系統

2.1 研究背景與動機

2.1.1 氮化鎵材料發展歷史

早於 1940 年 Juza 與 Hahn[1] 希望能有系統的研究各種化合物的結晶構造與晶格常數，在高溫和高壓下將 NH_3 與液態 Ga 合成成針狀 (needles) 與小片狀 (platelets) 的氮化鎵 (GaN)。1958 年 Grimmeiss et al. [2] 為了量測氮化鎵的光激發光光譜 (Photoluminescence) 也利用相同的方法合成氮化鎵。在 1969 年，Maruska 和 Tietjen[3] 利用化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 成長大面積氮化鎵，當時未未摻雜的氮化鎵都是呈現 n-type 的反應，其原因普遍被認為是氮 (N) 的空位所造成的[1]。1982 年，波蘭科學家 S. Porowski 在高溫與高壓下 ($\sim 1600^\circ\text{C}$ & $\sim 15\text{kBar}$) 下將氮氣通入金屬 Ga 使用合成與昇華的方式成長單晶，此方法可得到面積 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的塊狀晶體 (bulk)，且缺陷濃度低於 10^6cm^{-2} [1]，但由於面積小且高成本的考量，終究無法得到業界青睞。

1983 年 Yoshida et al. 利用分子束磊晶 (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 在 (0001) 面氧化鋁機板上先以以高溫生長一層氮化鋁 (AlN) 緩衝層 (Buffer layer) 並在其上成長出較高品質的氮化鎵薄膜[4]，其電子濃度為 10^{19}cm^{-3} ，電子遷移率為 $30\sim 40\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ 之間。

有機金屬化學氣相沉積 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD) 異質磊晶成長 GaN 在近二十年來慢慢地開始發展，由於一直沒有晶格常數相互匹配的基板，晶體的成長品質不佳，且不易形成 p-type，直到 1986 年日本名古屋大學的 I. Akasaki 教授利用 MOCVD 成功生長出高品質的氮化鎵薄膜[5]，成功方法在於

利用二段式磊晶於氧化鋁基板上低溫成長一層氮化鋁緩衝層，並在 1050°C 的高溫成長氮化鎵薄膜，其薄膜品質因而增加。接著 Akasaki 在 1988 年提出摻雜鎂(Mg)並且以低能量電子束照射(Low Energy Electron Beam Irradiation: LEEBI)成功地活化 p 型氮化鎵材料[6]。

1991 年日亞化學(Nichia Co.)研究員 S. Nakamura 博士利用用雙噴流有機金屬化學氣相沉積(Two-Flow MOCVD)研製出第一顆 PN 同質接面的發光二極體，更大幅提昇氮化鎵薄膜的品質[7]，並提出在氮氣氣氛下以熱退火的方式有效地活化 p 型氮化鎵材料[8]，得到比 Akasaki 品質更佳之 p 型氮化鎵。

2.1.2 研究動機

氮化鎵材料的發展以高亮度藍光發光二極體(Light Emitting Diode: LED)與藍光雷射二極體(Laser Diode: LD)為主。而藍光 LED 的各種應用尤以白光 LED 取代室內照明為主要發展，相較於傳統照明設備，白光 LED 具有發熱量低、壽命長、省電、體積小、反應速度快且環保無汞等優點。由於京都議定書的規範，日本政府早於 1998 年推動「21 世紀光計畫」，美國也在 2000 年推動「國家半導體照明研究計畫」，計畫採用白光 LED 照明產品來節省能源。而另一方面在藍光 LD 運用在光儲存技術目前最為看好，1998 年底，日本日亞化學公司對外宣佈，其研發的 InGaN/GaN 雷射波長約 405nm，且該雷射在 2mW、室溫下可連續操作達 10,000 小時，使 DVD 光碟片的單面儲存量更增加為 25 GB，下一代 DVD 光碟片容量將因藍光 LD 的出現而向上提升。

2.1.3 氮化物氣相磊晶法在氮化鎵材料的應用

氮化物氣相磊晶法(Hydride Vapor Phase Epitaxy: HVPE)最早應

用在大量生產磷化鎵(GaP)、磷化砷鎵(GaAsP)等結晶曾作為發光二極體用，但也同樣的是最早被應用來成長氮化鎵的一種磊晶方法[9]。此方法擁有極高的成長速度(~100 $\mu\text{m}/\text{h}$)適合用於成長塊材(bulk)，且氮化物氣相磊晶法生長之氮化鎵材料具有無碳(carbon free)污染的特質，比有機金屬氣相沈積法更容易得到高純度的氮化鎵磊晶層。擁有較快的磊晶層生長速率和穩定的晶體品質具有厚膜生長獲得氮化鎵單晶基板的優勢，配合雷射剝離法(Laser Lift Off: LLO)即可製作獨立式氮化鎵基板，對於異質磊晶所產生缺陷濃度過高的問題將可以獲得解決。成本低廉且對於氣體的消耗量不大是極適合用來做學術研究的一種磊晶方法。

2.1.4 氮化鎵磊晶層之差排缺陷介紹

氮化鎵磊晶層的品質常用缺陷密度的多寡來判斷，為了有效降低氮化鎵的缺陷密度得到高品質的磊晶層而衍生出不同的磊晶技術。由於異質磊晶基板與氮化鎵存在著晶格常數與熱膨脹係數的差異，生長的過程中應力的釋放結果造成了磊晶層中的高缺陷密度，經過一些研究團體的結果發現氮化鎵磊晶層中最常見的缺陷為穿透式差排(threading dislocation)，主要包括以下三種形式：

- [A]. 刃差排(Edge Dislocation)：此型態差排主要是發生在(1-100)面之上
- [B]. 螺旋差排(Screw Dislocation)，此型態差排不一定產生於特殊晶面之上，且此型態差排的活動能力(mobility)最高，容易沿著磊晶層的增厚而向上發展。
- [C]. 混合差排(Mix type dislocation)，此型態的差排主要分佈在氮化鎵磊晶層與基板間的緩衝層間，部分仍會延伸到氮化鎵磊晶層中。

大致上穿透式差排對於氮化鎵材料會造成的影響有降低發光效率、減低電子活動率(electron mobility)、產生 V 型缺陷至表面、影響氮化鎵元件的使用壽命與可靠性等等。總之，減少差排密度對氮化鎵製造過程中良率的提高與使用上效能的提升是有效且必要的。

2.2 磊晶原理

2.2.1 基板之選擇

異質磊晶在選擇材料有兩個很重要的參考因素：第一個為晶格常數的匹配程度，第二個為熱膨脹係數是否相近。缺乏與氮化鎵材料晶格常數相互匹配的基板，只能從晶格常數與能隙相接近的材料來當做基板，一般最常被使用的是藍寶石基板(Sapphire)，其次則是碳化矽(SiC)基板，但終究是異質磊晶，以至於無法得到最佳品質的氮化鎵。晶格常數的不匹配會在成長材料與基板界面處產生缺陷，缺陷向上延伸至表面的結果對於製作元件(如 LED 或 LD)時的特性及壽命會有很大的影響，再者，晶格錯位也會造成表面處產生裂痕而嚴重破壞氮化鎵的結構。熱膨脹係數不匹配也會造成問題，氮化鎵的成長溫度約在 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，當成長結束後，從高溫降回室溫的過程，基板與氮化鎵會開始收縮，但由於熱膨脹係數的不同，收縮程度不同而造成彎曲(bending)的結果。H.M Kim et al. [10] 在 2000 年作了一個藍寶石基板與氮化鎵熱膨脹係數的比較，從室溫先升溫至 600°C 再升至 1000°C ，如表 2-2-1。經過計算可得知，一個厚度 0.6mm 的晶片因為 0.15% 的差一可以造成 0.4m 曲率半徑的彎曲程度。由於 MOCVD 等磊晶基台的機座(stage)為高速旋轉，輕微的彎曲會造成成長時晶片飛離機座，至於彎曲程度嚴重者，則會造成晶片本身龜裂如圖 2-2-1，

本論文後面章節所提到製作獨立式(Free-Standing)氮化鎵基板時常面臨這樣子的窘境。

	Room T ~600°C	600~1000°C
GaN	0.3%	0.5%
Sapphire	0.45%	0.8%
Mismatch	0.15%	0.3%

表 2-2-1 GaN 與 Al₂O₃ 隨溫度膨脹程度差異



圖 2-2-1 由於熱膨脹係數的差異，在降溫過程造成晶片龜裂

氮化鎵結構如圖 2-2-2 所示為六方晶隙(hexagonal)，最常見生長在氮化鎵上的基板為藍寶石基板與碳化矽基板，其晶格常數與熱膨脹

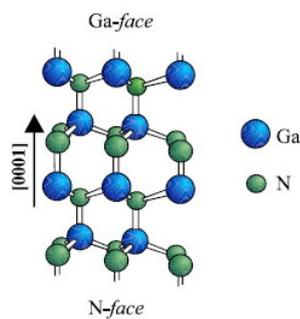


圖 2-2-2 氮化鎵晶格示意圖[11]

係數比較圖由表 2-2-2 可得知，雖同為六方晶隙結構的 Sapphire 與 6H-SiC，但晶格常數依然不匹配，藍寶石基板、碳化矽基板與氮化鎵不匹配程度分別為 13%與 3.5%。雖然 6H-SiC 在晶格常數與熱膨脹係數都接近氮化鎵，但由於碳化矽基板的價格昂貴，業界量產還是以便宜的藍寶石基板為主。

Material	Structure	Lattice constant (Å)	Thermal expansion coefficient ($\times 10^{-6}/K$)
GaN	wurtzite	a= 3.189 c= 5.182	5.59 7.75
Sapphire	wurtzite	a= 4.758 c= 12.991	7.5 8.5
6H-SiC	wurtzite	a= 3.08 c= 15.12	4.2
Si	diamond	5.431	3.59
GaAs	zinblende	5.6533	6.0

表 2-2-2 GaN 及其基板熱膨脹係數、晶格常數比較

為了克服晶格常數不匹配造成的影響，有研究團體找出利用 MOCVD 成長一層低溫緩衝層(buffer layer)[12]來改善品質隨後再成長高溫氮化鎵，如表 2-2-3 所示 AlN 與 ZnO 緩衝層的晶格常數皆與氮化鎵非常接近。

HVPE 成長氮化鎵除了 Sapphire 與 6H-SiC 基板外，亦有成長在矽(Si)與砷化鎵(GaAs)基板上。在 Si 上用 HVPE 成長氮化鎵並無較深入的研究， N.Perkins et al.[13]以 Si 為基板，利用 MOCVD 成長一層

AlN 緩衝層後再以 HVPE 成長 GaN，但最後因熱膨脹係數的差異造成碎裂。

Material	Lattice constant (Å)	Thermal expansion coefficient ($\times 10^{-6}/K$)
GaN	a= 3.189	5.59
	c= 5.182	7.75
AlN	a= 3.111	5.3
	c= 4.980	4.2
ZnO	a= 3.2496	4.2
	c= 5.2065	

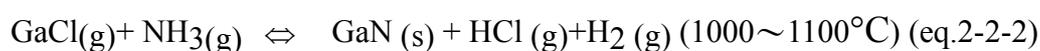
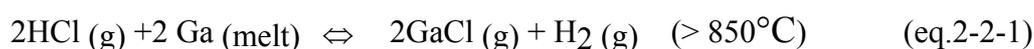
表 2-2-3 各種緩衝層與 GaN 關係表

在 GaAs 方面 A. Yamagnchi[14]、H. Tsuchiya [15][16]與 A. Kimura[17]皆在 GaAs(001)上低溫成長一層緩衝層後再升至高溫成長氮化鎵；另外，Y. KUMAGAI[18]與 K. Motoki et al.[19]利用 GaAs(111)作為成長 Free-Standing GaN 的基板。

最常使用的藍寶石基板若直接成長亦成長出粗糙的表面或是六角形島狀結構，早期在表面處理有兩種方法，一種為 GaCl 法 [20]，在表面達到生長溫度前，先利用 HCl 通過 Ga 行程 GaCl 做 10 分鐘至 20 分鐘的處理，在表面處形成成核中心(nucleation center)以利於成長。另一方法為 ZnO 濺鍍法[21]，由於 ZnO 晶格常數與氮化鎵相近，利用濺鍍法在藍寶石基板上成長 200~300nm 地 ZnO 當做緩衝層，已提升晶格品質。

2.2.2 氫化物氣相磊晶法成長氮化鎵原理

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



反應區簡圖如圖 2-2-3 所示為一水平式反應腔體，相對垂直式反應腔體的最大優點在於生長過程中不易有微粒(particle)沉積至晶片上。

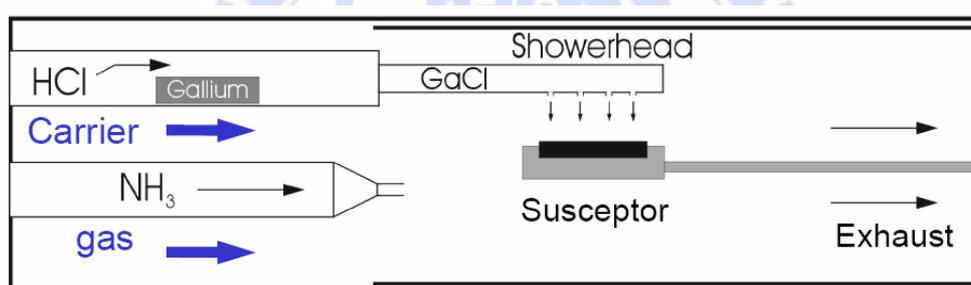
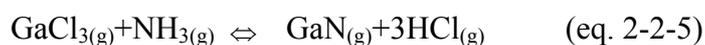


圖 2-2-3 水平式 HVPE 機台簡圖(From AIXTRON)

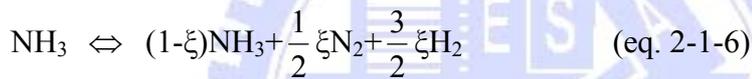
HCl 與 Ga 形成三族磊晶源(source)氯化鎵，而五族磊晶源為 NH_{3(g)}，主要產物為氮化鎵，但 HVPE 成長過程中亦會有許多多餘的副產物產生：如氯化銨(NH₄Cl)、GaCl₃、GaCl₃·NH₃。

其中氯化銨為白色粉末[22]，容易大量沉積在反應爐的末端管壁或是管口上，其副反應式如下：



從副反應式看出 GaCl_3 為 HCl 與 GaCl 形成的產物(eq. 2-2-4)，在高溫下為不穩定的狀態，雖可以與 NH_3 反應形成氮化鎵(eq. 2-2-5)，但這並不是主導形成氮化鎵的形式，R.J. Molnar et al.[22]提到對於多餘的副產物附著，只要維持成長溫度在 150°C 以上或是降低壓力皆可改善此問題。

另外，由於五族磊晶源容易揮發，故不論 MOCVD 或 HVPE 成長時，五三比(V/III ratio)皆遠大於 1。 NH_3 在高溫 1000°C 處於不穩定的狀態，極容易分解成 H_2 與 N_2 ，熱分解率 ξ 高達 0.9995(eq. 2-1-6)，但是在 HVPE 成長系統中， NH_3 受到 H-N 動能位障(kinetic barrier)影響[1]，以及不易達到熱平衡，所以在成長溫度下的分解率降低至 10% 以下。



2.3 氮化物氣相磊晶機台簡介

本實驗採用的磊晶基台為自行組裝水平式 HVPE，磊晶基台主要架構可分為五大項：溫控系統、真空系統、爐管、氣體管路、冷卻水管路。自組式(home made)磊晶基台優點在於花費不高，且更改設計有著較大的空間；較大的缺點在於時常會發生不可預期的故障問題，零件故障後等待維修的時間較長，需要較多耐心處理。整個系統架構如圖 2-3-1 所示：

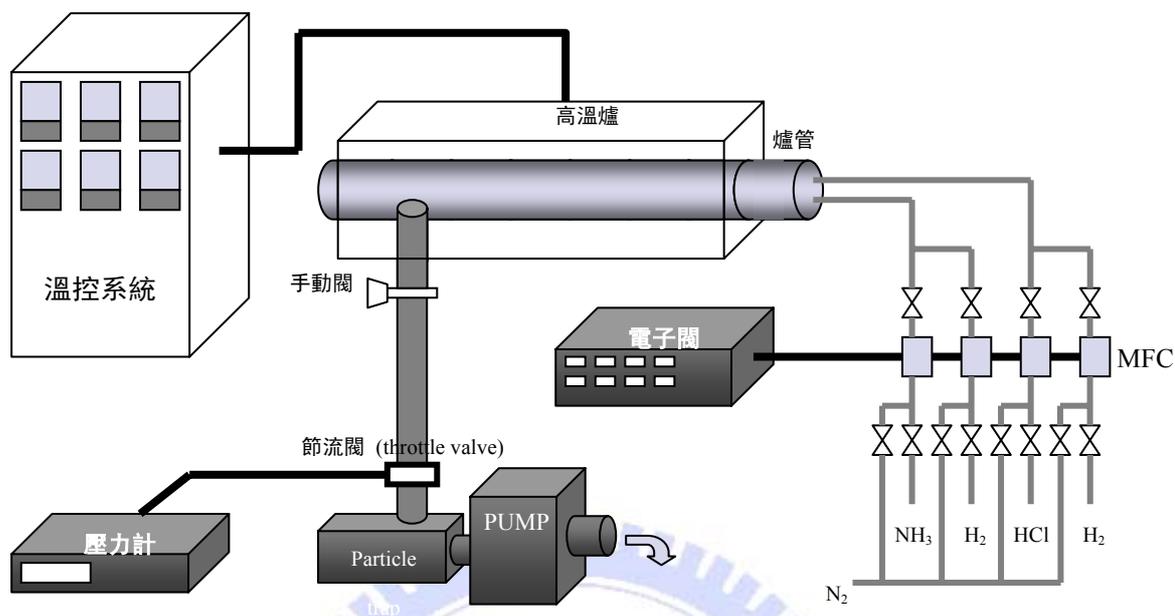


圖 2-3-1 自組式 HVPE 磊晶基台

(1) 溫控系統:

使用 SiC 加熱棒，雖然壽命較短，但是升溫速率極高，最高溫度也可達到 1200°C，此溫度已符合該機台操作溫度範圍，加熱區共分為六個溫控區如圖 2-3-2 所示，第 I 區為金屬鎵與氯化氫反應區，溫度通常操作在 850°C；第 II、III、IV、V 區為成長反應區，操作溫度約在 1050°C 分為四個溫控區最大原因是希望能夠有效地將溫度均勻控制在成長溫度；第 VI 區為銜接石英爐管與不銹鋼部分為非反應區，故溫度僅操作在 950°C，各區的溫控器誤差值約在 5°C 左右。待機狀態下，各區的溫度皆控制在 500°C，以避免水氣滲入反應腔體中。

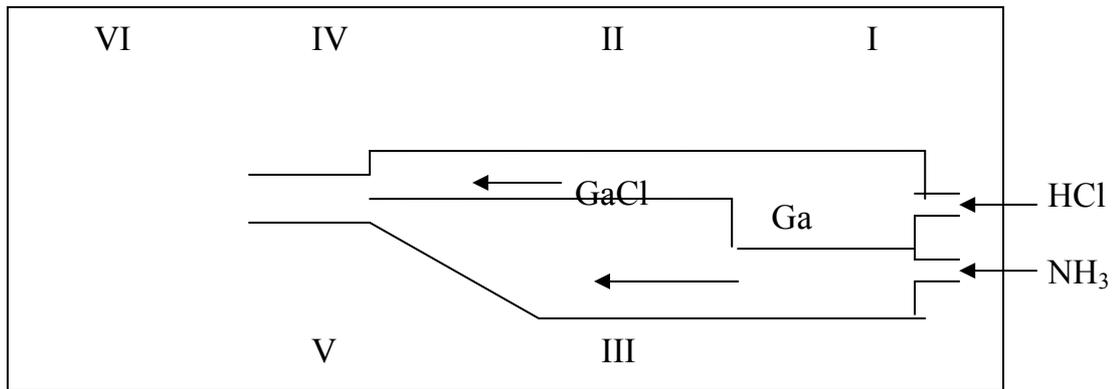


圖 2-3-2 反應區溫控系統配置簡圖

(2) 真空系統:

由於 HVPE 成長氮化鎵材料對於高真空度的需求較低，通常待機下能維持在 20mBar 即可，故使用機械幫浦(mechanical pump)；另外，成長溫度 1050°C，利用冷卻過濾器(cold trap)可降低氣體溫度；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雜質過濾器(particle trap)來收集殘留物；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)均使用可以抗酸耐高溫的氟化橡膠(viton)材質，特別注意的是 Viton 材質遇火會產生致命的氫氟酸(HF)，需穿戴手套處理。

(3) 爐管:

本爐管採用水平式設計，溫度分布相對於垂直式較容易控制。石英爐管與不銹鋼(stainless)界面處使用耐高溫材質的氟化橡膠 O 型環來做接合以利於封真空。

(4) 氣體管路:

此系統中輸入爐管外管的為 N_2 ，其主要目的為平衡整個氣體流

場；輸入內管則有兩條管路，一條為上管，將氯化氫氣體與載氣(carrier gas)送入與液態鎵反應生成氯化鎵(GaCl)，另一條則為下管，將氫氣載氣送入後在反應區與上管氣體反應生成氯化鎵，待機狀態時，皆通入氫氣以避免管路水氣凝結污染氣體管路。氣體流量則使用質流控制器(Mass Flow Controller: MFC)來準確控制氣體流量。

(5) 冷卻水管路:

由於成長溫度高約 1050°C，石英爐管可以承受此高溫，但不銹鋼(stainless)則需要靠冷卻水管路冷卻，冷卻水為一般自來水非去離子水(DI-water)，水壓維持 4kg/cm² 以提供五個區域的冷卻水系統。冷卻水由源頭流入後經過 20μm 的濾芯以過濾水中漂浮物，避免冷卻水路堵塞。

2.4 實驗流程簡介

成長氯化鎵為了維持磊晶基台的再現性，從成長前到成長結束後的清潔步驟都需要照著固定的程序，其主要程序分為清潔機台(baking run)、測試成長(test run)、晶片清洗與磊晶成長。四大程序詳細敘述如下：

(1) 清潔機台(baking run)

磊晶基台長時間成長，管壁內容易殘留大量的副產物，附著於管壁如氯化銨(NH₄Cl)、Ga 金屬、多晶或非晶的氯化鎵，磊晶基台的潔淨度會因此下降。重新拆裝機台清洗爐管內部是一方法，但是清潔時腔體長時間暴露大氣與重新封真空的繁雜等問題，直接利用高溫熱清潔腔體似乎為省時省力的方法，清潔效果也較佳。

成長氮化鎵的溫度多是在 1050°C 下完成，所以熱清潔時的溫度提高至 1100°C 較容易將 1050°C 時產生的副產物清除掉。熱清潔步驟如下：

- I. 將待機狀態的上下管載氣(carrier gas)由氮氣調整至氫氣(H₂)，氣體流量為 2.5L/min，其於氣體依舊維持原氮氣。
- II. 溫控區 II、III、IV、V 溫度由 500°C 調整至 1100°C，第 I 區溫度調整至 1000°C。
- III. 節流閥門(throttle valve)全開，將壓力抽至磊晶機台最低壓力為止。
- IV. 溫度升至 1100°C，開啟上下兩管的 HCl 進行熱清潔，。
- V. 熱清潔 45 分鐘後關閉 HCl 與 H₂ 氣體，切換成 N₂，流量恢復成待機狀態時流量，以淨化(purge)氣體管路裡殘存的 HCl。
- VI. 降溫至 500°C 待機溫度，開啟腔門，清除管口硬烤後產生的殘餘物。

(2) 測試成長(Test run)

熱清潔磊晶機台後，為了確定是否存在再現性及了解機台成長狀況，所以在正式成長實驗之前，會先做一次測試成長，成長參數為永久固定參數，若機台無再現性，也較容易找出問題點，成長完後的晶片利用光學顯微鏡(Optical Microscopy: OM)與 X-ray 的半高寬來確定成長的品質，以便作為之後調整氣流的參考值。

(3) 晶片清洗(wafer clean)

HVPE 成長氮化鎵材料的基板主要來源都是 c-face(0001)的藍寶石基板，利用 MOCVD 成長 1μm~4μm 的氮化鎵。相較於 MOCVD，

HVPE 對於晶片的要求程度較低，通常稍為粗糙的表面也都能順利成長，這也證明了 HVPE 重新覆蓋(recover)的能力極佳，能有效降低成本。實驗用的晶片結構如表 2-4-1 所示

成長基板	成長情況	原因簡述
(MOCVD)LED 結構	成長後晶片呈現暗黑色，但仍可成長 GaN	LED 結構內的 In 在高溫成長時從 MQW 內析出至隨後成長的 GaN
(MOCVD) N-GaN	正常，且高品質，表面的平整度佳，小丘結構不明顯	由於晶片本身品質好，所以 HVPE 成長可以得到更佳品質的 GaN
(MOCVD) coating run	HVPE 成長的以小丘結構成長，X-ray 半高寬品質較原來略好一些。	HVPE 對於改善基板的品質也有效果，但是受基板的影響仍存在
(MOCVD)長花霧面 GaN	成長出正常的單晶 GaN，表面的小丘明顯且大	同上

表 2-4-1 實驗用晶片的結構

晶片清洗步驟如下所示：

[A]. 丙酮(ACE)升溫至 75°C，晶片浸泡 5 分鐘，可去除晶片表面上的有機物

[B]. DI-Water 清洗 5 分鐘，使水阻值達到 10MΩ-cm 以上

[C]. 晶片放入 H₂O:HCl:H₂O₂=5:1:1 溶液 5 分鐘，去除金屬表面離子

[D]. DI-Water 清洗 5 分鐘，使水阻值達到 10MΩ-cm 以上

[E]. 晶片放入 H₂SO₄:H₂O₂=10:1 溶液 5 分鐘，去除表面殘留金屬

- [F]. DI-Water 清洗 5 分鐘，使水阻值達到 10MΩ-cm 以上
- [G]. 晶片放入純 BOE 使用超音波震盪器，震動 5 分鐘，去除表面氧化層
- [H]. DI-Water 清洗 5 分鐘，使水阻值達到 10MΩ-cm 以上
- [I]. 晶片放入丙酮(ACE)浸泡 5 分鐘
- [J]. DI-Water 清洗 5 分鐘，使水阻值達到 10MΩ-cm 以上
- [K]. 使用氮氣槍(N₂ Gun)將晶片表面吹乾

(4) 磊晶成長(epitaxy)

由於放置晶片的石英載具(wafer holder)常因為多晶或是非晶的氮化鎵附著於在石英上，而石英容易隨著剝落如圖 2-4-1 所示，造成粉塵，故 HVPE 成長氮化鎵前，需用氮氣槍將粉塵去除，以免成長時汙染晶片表面。

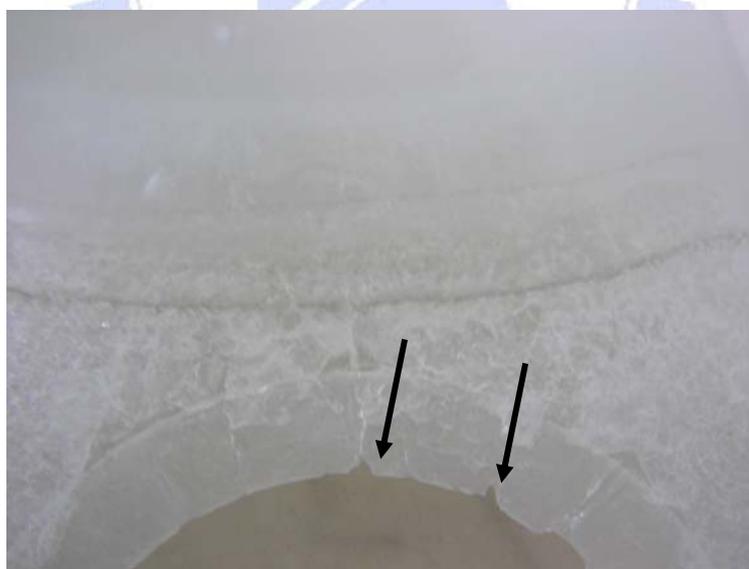


圖 2-4-1 箭頭處為石英隨著多晶或非晶 GaN 剝落

實驗步驟如下所示:

- [A]. 氮氣槍清潔石英載具後，將晶片放置其上，載入待機狀態下的爐

管內

- [B]. 關閉腔口將壓力下抽至機台極限，利用氮氣清潔晶片 10 分鐘，
去除殘存水氣
- [C]. 分別將氮氣轉換為氫氣與 NH_3 ，調整實驗所需氣體流量
- [D]. 溫控區 II、III、IV、V 溫度由 500°C 調整至實驗所需溫度
- [E]. 成長過後，關閉 HCl 氣體，將所有溫區降至 500°C
- [F]. 降至 500°C 後關閉機械幫浦閥門使其恢復常壓
- [G]. 打開腔口，取出晶片，並在石英載具上等待降回室溫
- [H]. 清潔爐管口的副產物如氯化銨，且關閉腔口，開啟機械幫浦閥門
將壓力抽至最低，維持待機狀態

2.5 量測儀器簡介

2.5.1 掃描式電子顯微鏡簡介

掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)自從 60 年代開始商用化後，在硬體的改善或是分析技術的應用都已發展出一套成熟的技術。由於試片準備步驟簡易，使我們能立刻藉由它來觀察磊晶薄膜的表面(plan view)與切面(cross section)型態及厚度，並初步判斷薄膜品質，另外掃描式電子顯微鏡的放大倍率大，景深(Depth of Focus)大，可用性比光學顯微鏡來的高。由於氮化鎵為寬能隙(wide band gap)半導體，導電率稍差，為避免電荷過度累積造成放電現象因而影響影像品質，在利用掃描式電子顯微鏡觀察氮化鎵薄膜時，首先要將觀察試片放置於試片座上，並將它放置於真空環境下，表面鍍上一層薄的金膜，增加試片的導電度。

2.5.2 原子力顯微鏡簡介

原子力顯微鏡(AFM)的原理是利用對微弱力極敏感之懸臂探針，其針尖數個原子與樣品之間的凡得瓦力。當二者間的距離變近時，凡得瓦力會變大，探針臂會有較大程度的彎曲，這變化可透過雷射光反射到位移感測器而被偵測到，經過電腦程式的運算分析，就能產生樣品表面三度空間的影像。一般操作模式分為三種：接觸式(contact mode)、非接觸式(non-contact mode)、輕敲式(tapping mode)，就解析度來看，接觸式為最佳選擇，但考量其探針的壽命，一般皆使用輕敲式，解析度與探針壽命介於接觸式與非接觸式。

2.5.3 雙晶 X-ray 繞射儀簡介

利用雙晶 X-ray 繞射的非破壞性優點，用以判斷晶格排列的整齊度，用以確認磊晶品質的好壞，在此量測中主要靠圖形判斷各峰值的存在對於材料本身的再磊晶時所發生的現象。另外，可由主峰的半高寬(Full Width Half Maximum: FWHM)作量化，以判斷磊晶品質的優劣，半高寬越窄，則磊晶品質越佳。

2.5.4 光激螢光儀

光激發光(photoluminescence: PL)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。本研究所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 325 nm 的雷射光照射到量測試片上，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。

第三章 Facet-controlled ELOG

3.1 ELOG 成長

3.1.1 ELOG 背景

Epitaxial Lateral Overgrowth: ELOG 是一種利用選擇性成長 (Selective Area Growth: SAG) 來控制側向成長的長晶方式，能夠有效地減少基板與成長材料間所產生的缺陷。此種方式已經廣泛應用在氮化鎵藍光雷射的成長，由於製作藍光氮化鎵雷射的基板通常都是利用藍寶石基板(sapphire)，在此論文第二章裡有提到，基板與氮化鎵的晶格常數的差異到達 13%，故產生的大量缺陷使得藍光雷射的壽命受到影響，在 1997 年日亞化學(Nichia Co.) 研究員中村修二[12]利用 ELOG 結構(如圖 3-1-1-1)使得缺陷濃度降了兩個 order，可增加元件的壽命 (life time)，所發表的藍光雷射結構在室溫下壽命高達一萬小時，由此可發現 ELOG 結構儼然成為藍光雷射的關鍵技術。

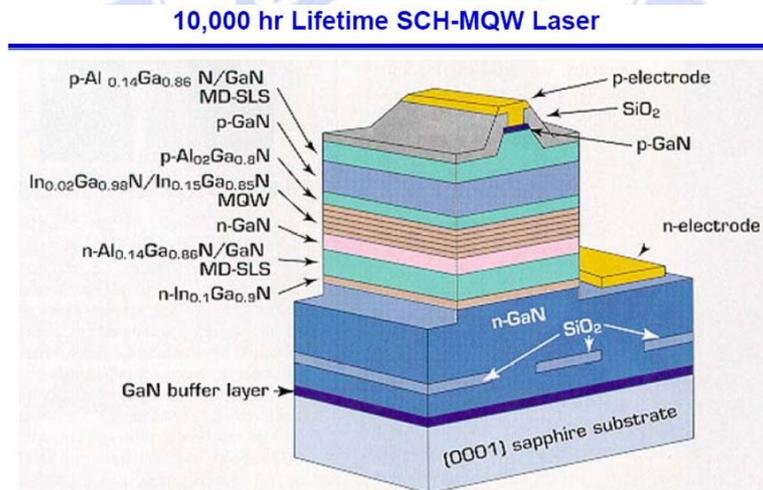


圖 3-1-1-1 日亞化學 10000 小時藍光雷射結構

3.1.2 成長原理

在藍寶石基板上沉積一層矽化物如 SiO_2 或 Si_3N_4 ，利用黃光製程製作出條狀或是點狀的圖形，當化學氣相沉積時在矽化物上則不會成

長氮化鎵而產生了磊晶選擇性，利用選擇性成長的特性使氮化鎵在未覆蓋矽化物的部份開始成長，並且側向成長覆蓋矽化物，如圖 3-1-2-1。部分的缺陷則因矽化物的阻擋無法向上延伸，這比起直接在藍寶石基板上成長氮化鎵可以減少大量的缺陷。

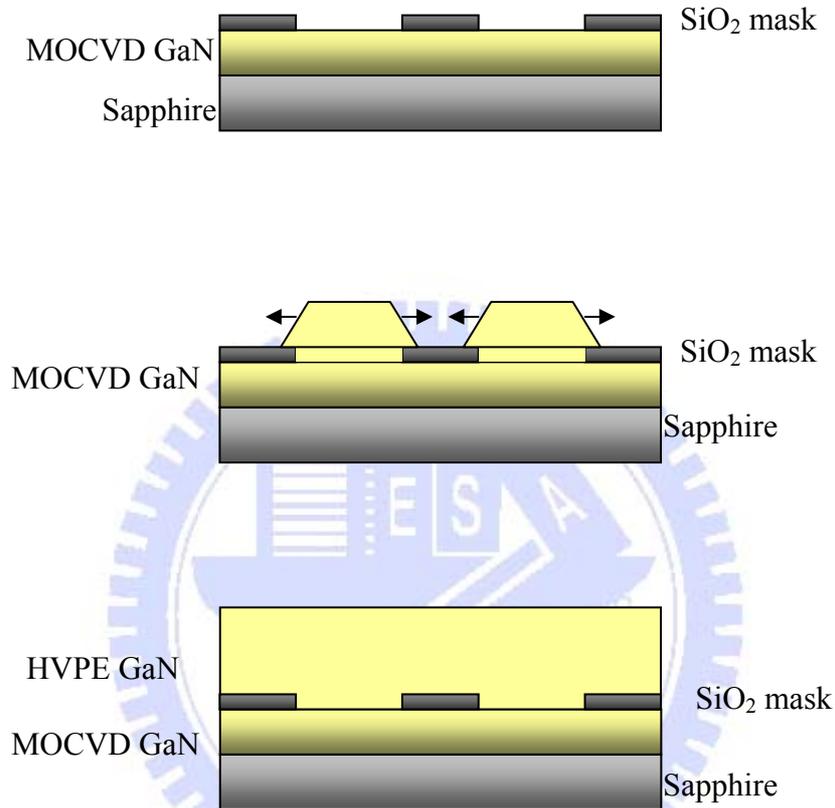


圖 3-1-2-1 ELOG 法成長氮化鎵示意圖

圖 3-1-2-2 為各種 ELOG 方式的簡介，簡述如下：

(a) 傳統式 ELOG 法：

在藍寶石基板上先成長一層 GaN template，再覆蓋一層矽化物，利用黃光製作開出圖形，接著使用化學氣相沉積在其上成長氮化鎵，外覆蓋矽化物的區域向上及側向成長覆蓋 mask，部分缺陷如圖 3-1-2-2(a)所示被 mask 阻擋。

(b) 懸吊式成長：

利用碳化矽(SiC)基板特性，使得在 ICP 處理過的 SiC 不成長

GaN，利用晶種側向成長來接合，向上延伸，側向覆蓋，所有的缺陷被侷限在 SiO₂ 內如圖 3-1-2-2(b)所示，更大幅度的減少缺陷，提升晶格品質稱為懸吊式成長(PENDEO epitaxy)。其成長目前為止有兩種方式，一種是利用 6H-SiC(0001)，另外一種是利用 Si(111)成長 3C-SiC(111)，由於 SiC 基板價格昂貴，PENDEO 成長過程較為複雜，所以並未被廣泛應用。[23][24][25]

(c) 使用不同的 mask 材料取代矽氧化物：

鎢(W)為少數的高溫金屬，可以在 GaN 的成長溫度(1000~1050°C)仍維持穩定的特性，用來替代矽氧化物成為 mask，其在接合時受擠壓變形，產生空隙(void)，可以減少 GaN 與 W mask 介面間應力，維持接合後 c-plane 的不傾斜。[26][27]

(d) 空橋式側向成長(Air-bridge ELOG)：

利用特殊的製程，在 GaN 開出(1-100)方向溝槽，使得 SiN_x 覆蓋區產生凹槽(air gap)，可避免 SiO₂ 與 GaN 接觸造成應力的問題，預留空間也可以讓 SiO₂ 上沉積非晶性的 GaN 不會影響到側向成長高品質的 GaN，並且有很好的表面平整度。[28]

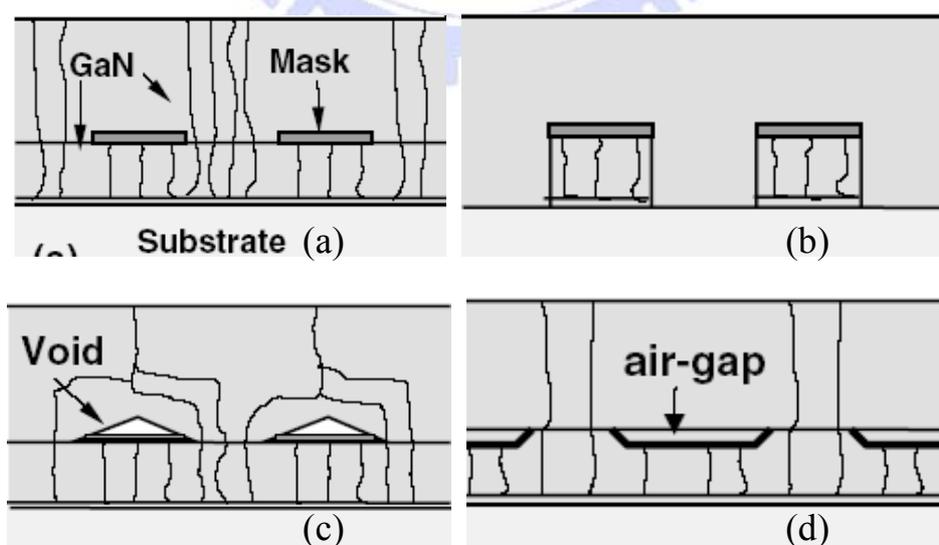


圖 3-1-2-2 各種 ELOG 成長方法示意圖[45]

3.1.3 ELOG 實驗流程

本實驗使用的基板如表 2-4-1 所示為四種不同基板，如第二章描述的晶片清潔步驟後，再其上成長 ELOG 圖形，實驗主要步驟及流程如下所示：

- [A]. 利用 PECVD 在氮化鎵上沉積一層約 300~500nm 的 SiO_2
- [B]. 塗布 HMDS 以增加 SiO_2 對光阻的黏著性，完成後從腔體取出，等待 5 分鐘使晶片溫度回復至常溫再上光阻
- [C]. 上光阻(型號 AZ1500):
 - i. 前段轉速 1500rpm，時間 5 秒，控制光阻厚度
 - ii. 後段轉速 5000rpm，時間 25 秒，控制光阻均勻性
- [D]. 軟烤 90°C ，時間 30 秒
- [E]. 上曝光機曝光，曝光前光罩先用 ACE 清潔，曝光時間 5 秒
- [F]. 調配顯影液，顯影液(D-35):水=1:3
- [G]. 顯影:將晶片置入顯影液，用手以順時針及逆時針不停來回轉圈，時間 20 秒
- [H]. 硬烤 120°C ，時間 2 分鐘
- [I]. 使用光學顯微鏡觀察晶片
- [J]. 使用純 BOE 蝕刻液配合超音波震盪器蝕刻 SiO_2 ，時間 1 分鐘
- [K]. 觀察晶片表面確定 ELOG 圖形是否蝕刻成功
- [L]. 使用純 ACE 去除殘留光阻

經過上述流程後，使用光學顯微鏡觀察 ELOG 圖形如圖 3-1-3-1 與圖 3-1-3-2(橫切面示意圖)所示，而條紋方向依照實驗需求則有 $\langle 1-100 \rangle$ 與 $\langle 11-20 \rangle$ 兩個方向。

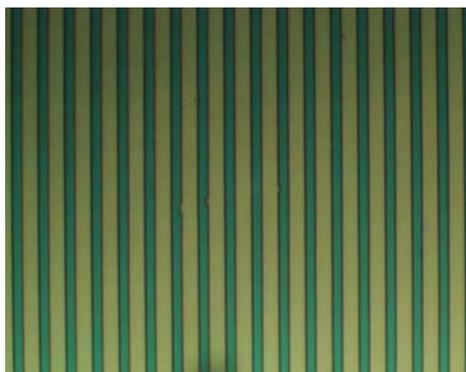


圖 3-1-3-1 光學顯微鏡下的 ELOG 條狀圖形

開出 ELOG 圖形後再依照第二章提到的實驗步驟送入氫化物氣相磊晶機台進行長晶實驗。

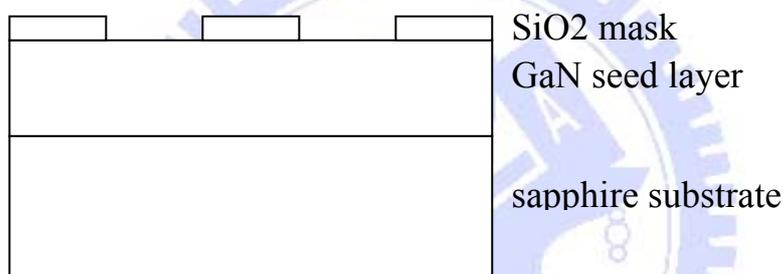


圖 3-1-3-2 ELOG 橫切面示意圖

3.2 Facet-Controlled ELOG 簡介

此為一種新的側向成長技術，大部分的研究皆以 MOCVD 為主，由於 MOCVD 的成長速率慢，故可穩定精確控制成長面的形成，但成長速率慢的缺點則可利用 HVPE 來做 Facet-Controlled ELOG 成長避免此問題。利用調變溫度、壓力與五三比，強化 $\{11-22\}$ 斜面的成長使得缺陷在斜面處轉彎如圖 3-2-1 所示；各團體的論文指出從介面處延伸上來的缺陷在 $\{11-22\}$ 與 $\{1-101\}$ 斜面會有彎曲的現象，如圖

3-2-2 的 TEM 圖所示。

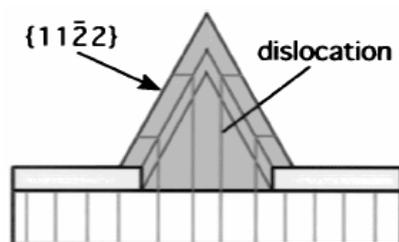


圖 3-2-1 Dislocation 在斜面處轉向示意圖[29]

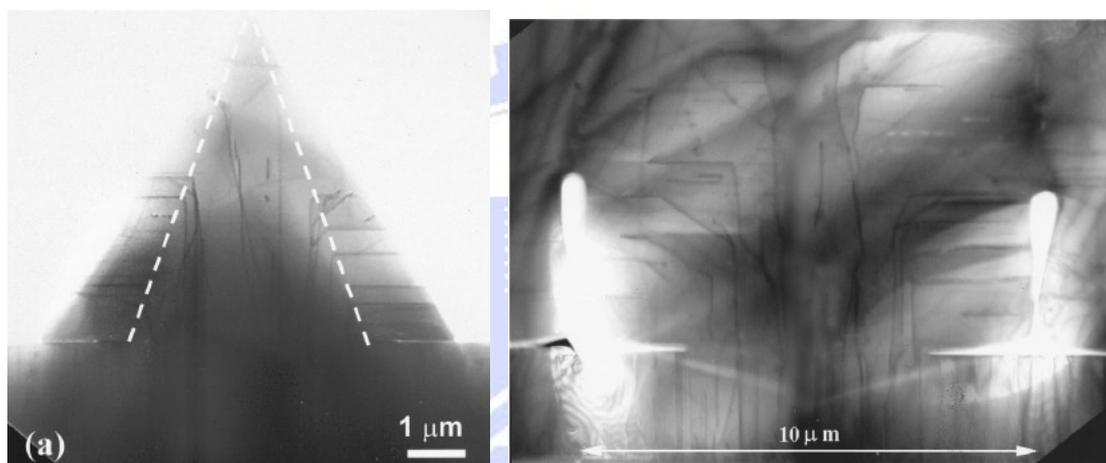


圖 3-2-2 Dislocation 在斜面處轉向[30]

使用傳統 ELOG 法成長氮化鎵，由於缺陷會轉彎的特性，在未覆蓋 SiO₂ 處(window 處)與 SiO₂ mask 處均會有缺陷延伸至表面如圖 3-2-3 所示。而使用 Facet-Controlled ELOG 法形成 {11-22} 或 {1-101} 斜面後，缺陷在此兩斜面轉彎，相遇於 SiO₂ mask 中點處再往上延伸至表面，此方法可以稍微降低缺陷濃度，而製程難度不高，僅需在磊晶時切換溫度、壓力或是反應氣體五三比等參數即可。

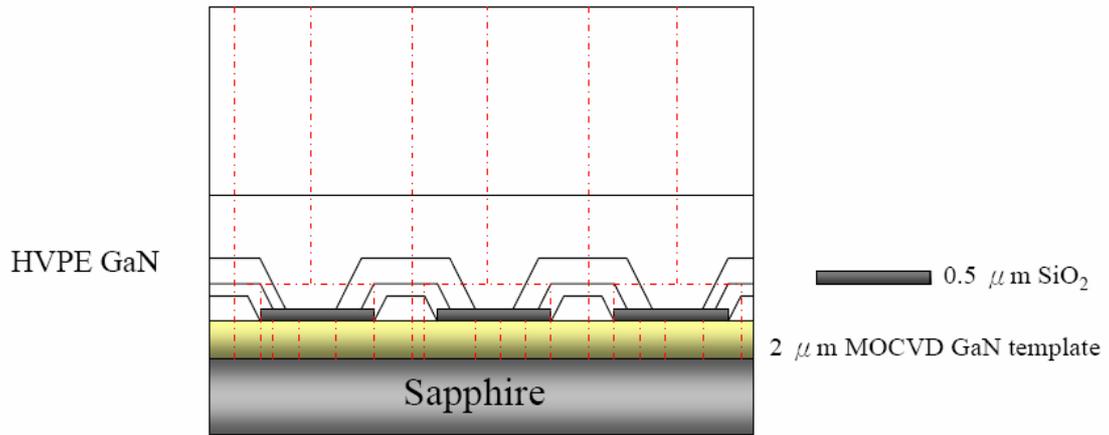


圖 3-2-3 傳統 ELOG 法缺陷延伸至表面示意圖

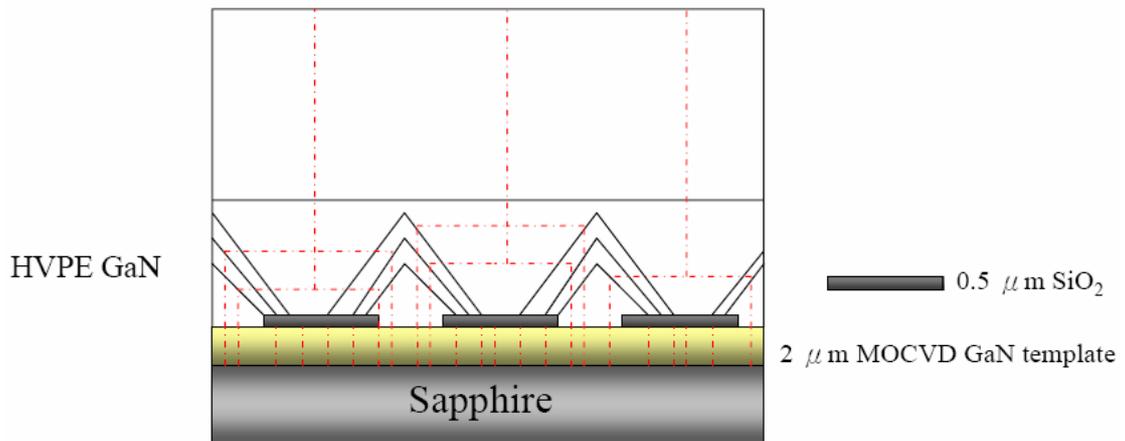


圖 3-2-4 Facet-Controlled ELOG 法缺陷延伸至表面示意圖

3.3 成長時間調變實驗分析

3.3.1 實驗目的

由於氫化物氣相磊晶法擁有極高的成長速率，一般約 $60\mu\text{m/h}$ 以上，所以在做 Facet-Controlled ELOG 實驗時，需要清楚確定每個步驟的成長時間，才能有效控制氮化鎵成長面的形成。

3.3.2 實驗步驟

本實驗使用的基板為表 2-4-1 裡 MOCVD 成長 LED 結構的基板，成長條件如表 3-3-2-1 所示：

Sample	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	溫度	時間
H5217D01	0.02/1.5	1/1.5	1050°C	30sec
H5217A01	0.02/1.5	1/1.5	1050°C	1min
H5216A01	0.02/1.5	1/1.5	1050°C	3min
H5216B01	0.02/1.5	1/1.5	1050°C	5min
H5217B01	0.02/1.5	1/1.5	1050°C	7min
H5217C01	0.02/1.5	1/1.5	1050°C	9min

表 3-3-2-1 成長時間調變實驗各項參數

此磊晶機台最佳的氣體載氣為氫氣[31]，其他參數如特氣與載氣流量，成長壓力皆由實驗時測試出的最佳數值，而 ELOG 條紋方向為(1-100)方向。此實驗唯一調變的僅有成長時間，依序為 30 秒、1

分鐘、3 分鐘、5 分鐘、7 分鐘與 9 分鐘。

3.3.3 實驗量測

實驗結束後利用掃描式電子顯微鏡(SEM)作形貌的分析，以判斷往後 Facet-Controlled ELOG 實驗正確的成長時間。另外，由於此系統為水平式設計，但無法旋轉，所以相同的成長時間下在晶片的前端的成長速率高於晶片中央與後方如圖 3-3-3-1 所示，在此實驗中取兩個點作 SEM 的量測，分別為前端(front)與中央(center)來做區別。

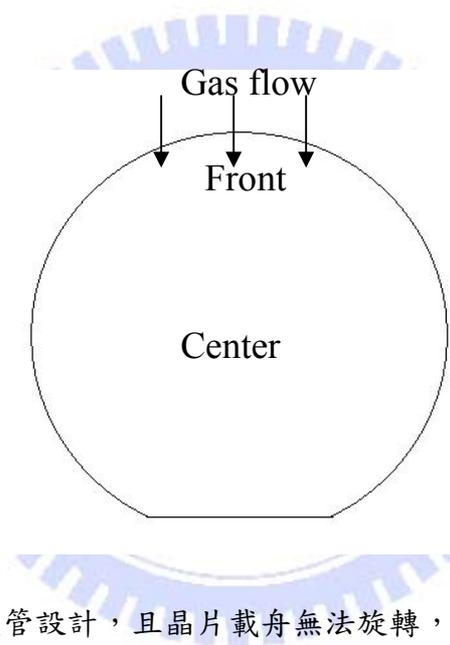
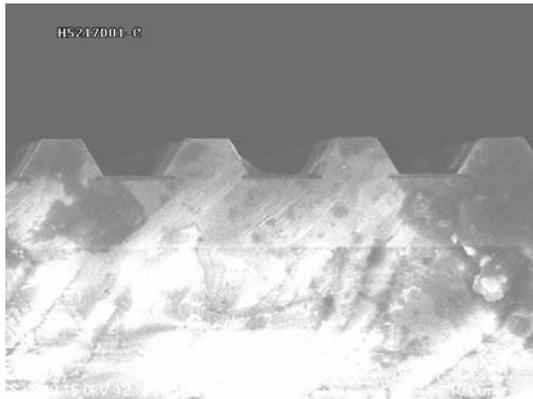
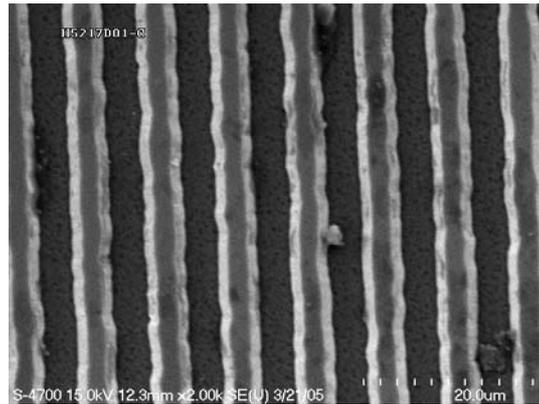


圖 3-3-3-1 水平式爐管設計，且晶片載舟無法旋轉，前端成長速率高於中央

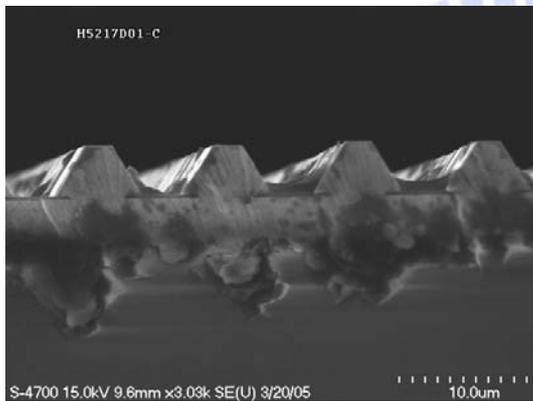
SiO_2 mask 處氮化鎵無法成長，由 window 處開始成長後向兩側覆蓋，晶片中央處由圖 3-3-3-2 的切面與表面 SEM 形貌圖發現，30 秒至 3 分鐘氮化鎵皆無法完整覆蓋住 SiO_2 mask，直到 5 分鐘後(如圖 3-3-3-3 所示)兩個梯形狀的氮化鎵在 SiO_2 mask 的中點接合。



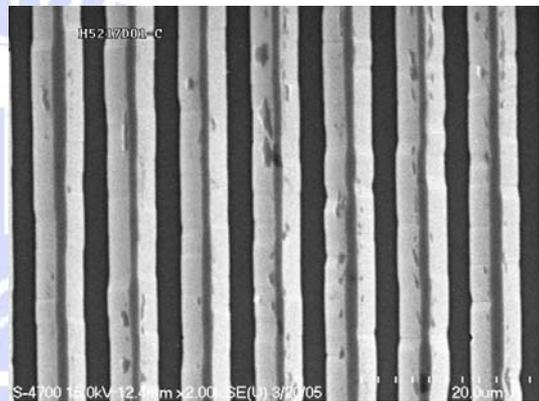
(a) 30 秒, cross section



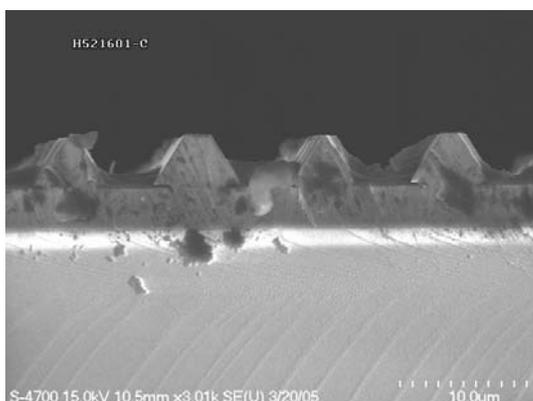
(b) 30 秒, plane view



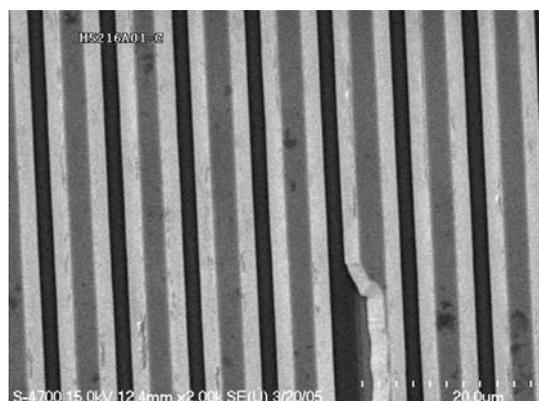
(c) 1 分鐘, cross section



(d) 1 分鐘, plane view

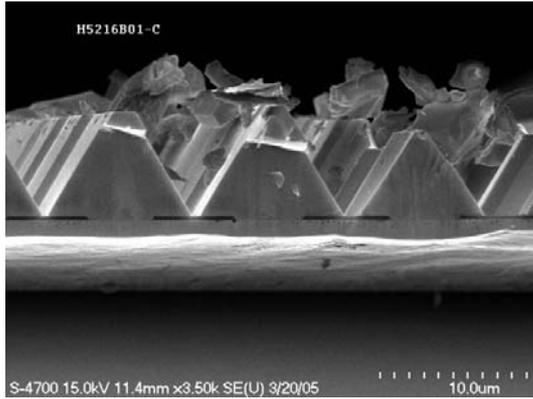


(e) 3 分鐘, cross section

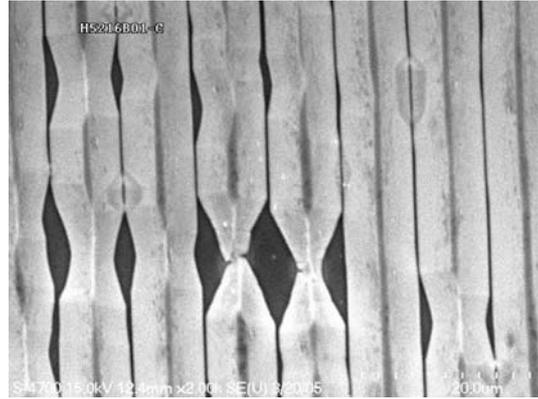


(f) 3 分鐘, plane view

圖 3-3-3-2 30 秒~3 分鐘晶片中央處 SEM 表面與切面形貌圖



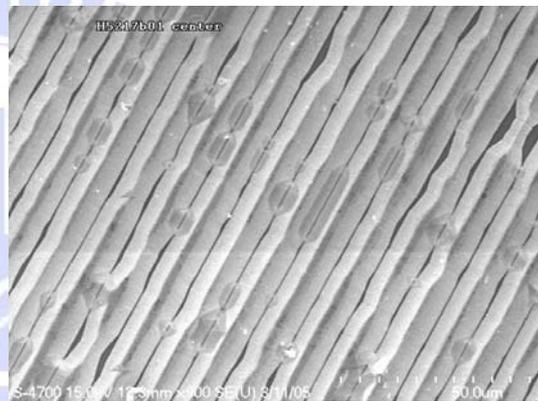
(a) 5 分鐘, cross section



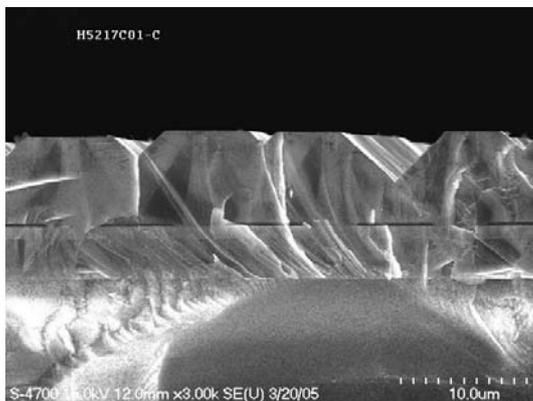
(b) 5 分鐘, plane view



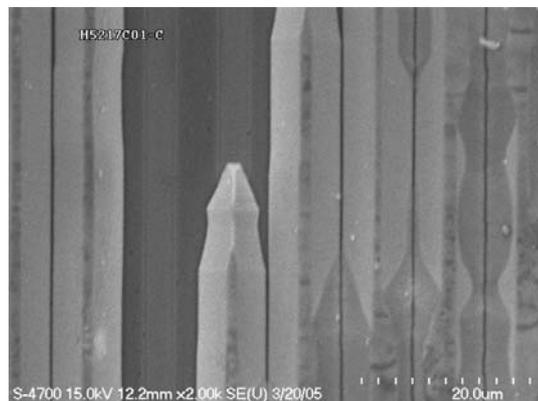
(c) 7 分鐘, cross section



(d) 7 分鐘, plane view



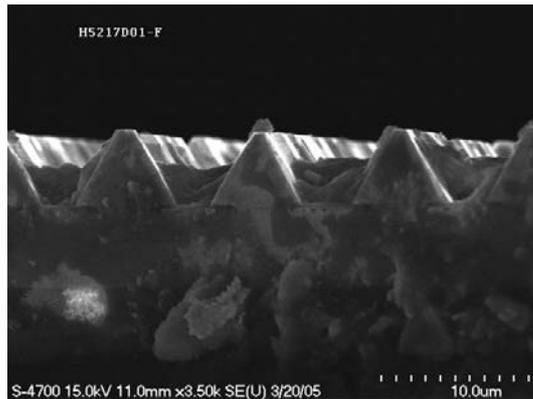
(e) 9 分鐘, cross section



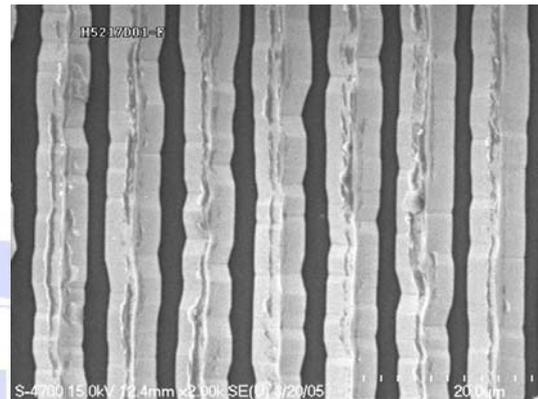
(f) 9 分鐘, plane view

圖 3-3-3-3 5 分鐘~9 分鐘晶片中央處 SEM 表面與切面形貌圖

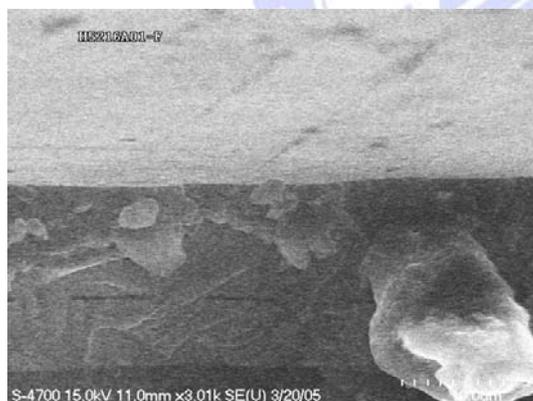
在晶片前端處則因成長速率高於中央處，在成長約 3 分鐘後梯形狀氮化鎵除了完全覆蓋 SiO_2 mask 且已填滿梯形狀(如圖 3-3-3-4 所示)。由這個調變時間實驗可得到 Facet-Controlled ELOG 的第一階段時間約在 5 分鐘左右即可。



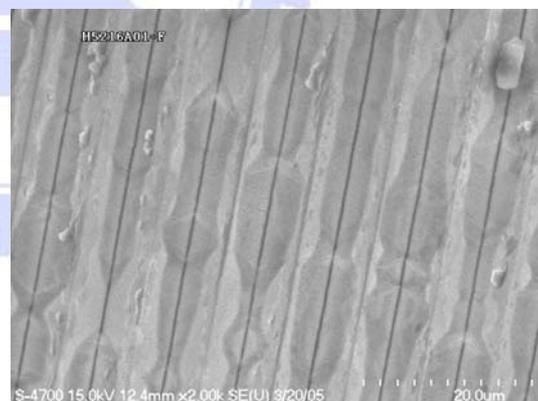
(a)30 秒, cross section



(b) 30 秒, plane view



(c)3 分鐘, cross section



(d) 3 分鐘, plane view

圖 3-3-3-4 30 秒& 3 分鐘晶片前端處 SEM 表面與切面形貌圖

3.4 溫度調變實驗分析

3.4.1 實驗目的

Facet-Controlled ELOG 一般利用溫度可以調變氮化鎵側向成長傾斜面形成的方式，在本實驗使用兩種不同 ELOG 條紋分別為 $\langle 1-100 \rangle$ 與 $\langle 11-20 \rangle$ 方向，固定壓力與反應氣體五三比等參數，代入低於前一節的實驗找出粗略的成長時間，藉著改變溫度的效應，找出傾斜面的成長趨勢。

3.4.2 實驗步驟

本實驗使用的基板為表 2-4-1 裡 MOCVD 成長 LED 結構的基板，成長條件依序如表 3-4-2-1 所示：

Sample	溫度	壓力	五三比	條紋方向
H5511B01	1000°C	100torr	50	$\langle 1-100 \rangle$
H5512A01	1050°C	100torr	50	$\langle 1-100 \rangle$
H5512B01	1100°C	100torr	50	$\langle 1-100 \rangle$
H5512D01	1000°C	300torr	50	$\langle 1-100 \rangle$
H5512C01	1050°C	300torr	50	$\langle 1-100 \rangle$
H5513A01	1100°C	300torr	50	$\langle 1-100 \rangle$
H5517A01	1000°C	100torr	50	$\langle 11-20 \rangle$
H5517B01	1050°C	100torr	50	$\langle 11-20 \rangle$
H5520A01	1100°C	100torr	50	$\langle 11-20 \rangle$
H5519A01	1000°C	300torr	50	$\langle 11-20 \rangle$
H5517C01	1050°C	300torr	50	$\langle 11-20 \rangle$

H5520B01	1100°C	300torr	50	<11-20>
----------	--------	---------	----	---------

表 3-4-2-1 調變實驗各項參數

本實驗分為兩大部分，條紋方向分為<1-100>與<11-20>，壓力固定於 100torr 與 300torr 時，再由這兩大部份分別討論不同溫度下，側向成長傾斜面的形成方式。考慮到 700torr 高壓成長時，垂直成長速率高於側向成長速率，氮化鎵不易覆蓋 SiO₂ mask，故不加入 700torr 成長作為分析參數。

3.4.3 實驗量測

實驗後的樣品由掃描式電子顯微鏡分析切面形貌，大致分作三部份討論：

[A]. 條紋<1-100>方向，壓力 100torr

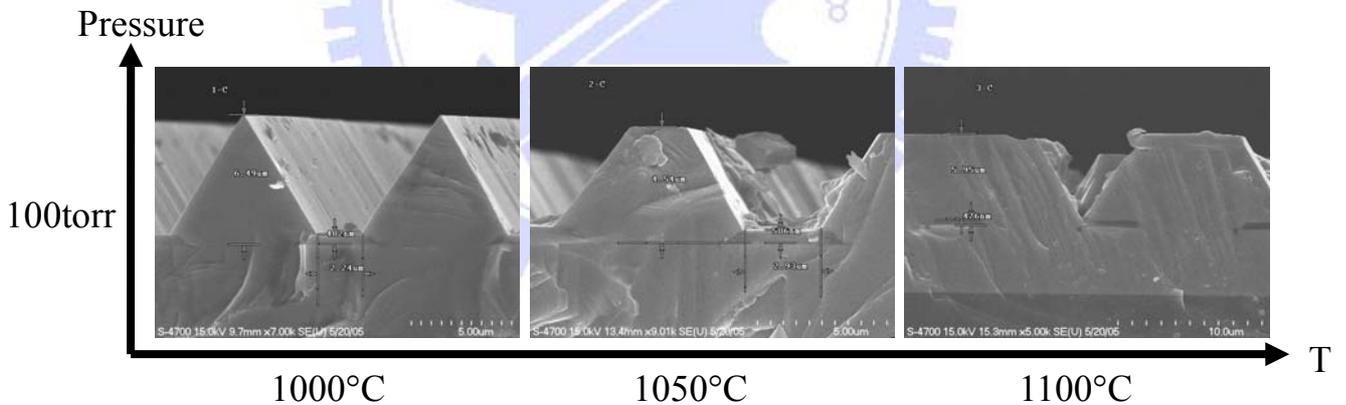


圖 3-4-3-1 100torr 下，調變溫度由 1000°C~1100°C SEM 切面形貌圖

由圖 3-4-3-1 SEM 切面形貌圖發現在條紋方向為<1-100>下，1000°C 下成長會有角錐狀形成，而溫度升至 1050°C 與 1100°C 後會形成(0001)面的平台。在高溫下會加強(0001)面的成長形成梯形狀。圖 3-4-3-2 側向成長與縱向成長速率比較圖裡可以發現，維持在低溫

1000°C 時，縱向成長速率除了遠高於側向成長速率外，亦高於其他溫度下的縱向成長速率，當溫度升高，側向成長速率也隨之提升，此為形成平台的主因。

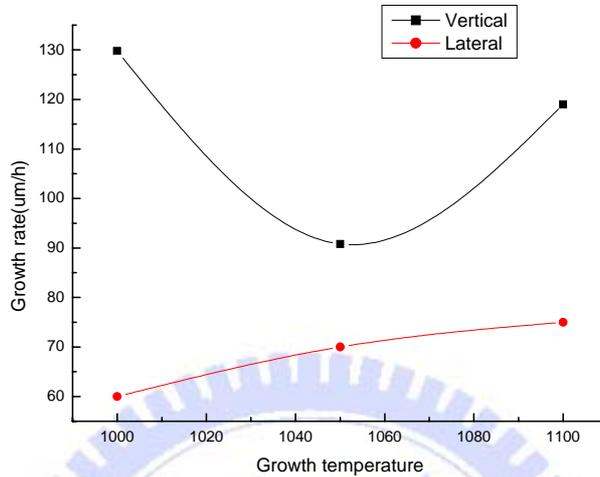


圖 3-4-3-2 側向成長與縱向成長速率比較圖

[B]. 條紋<1-100>方向，壓力 300torr

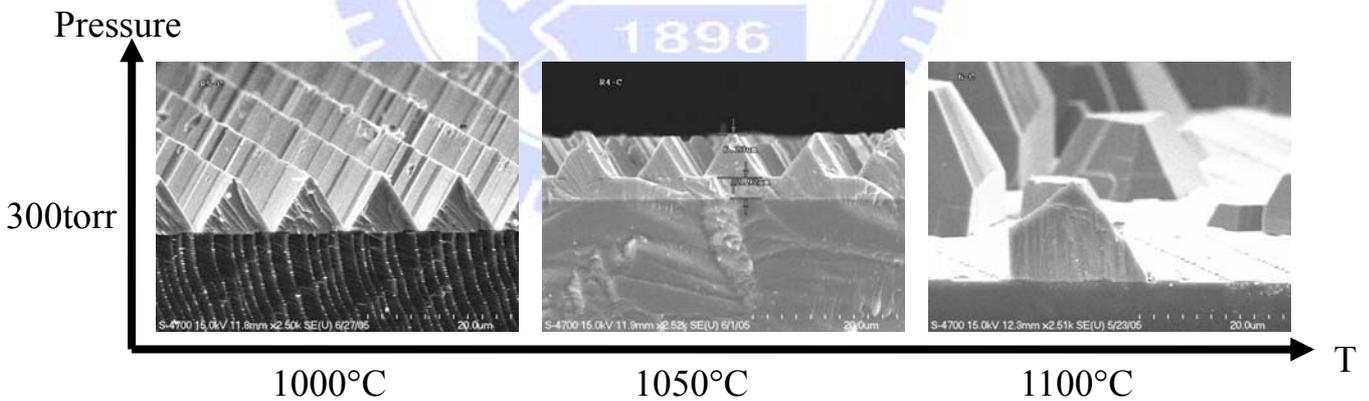


圖 3-4-3-3 300torr 下，調變溫度由 1000°C~1100°C SEM 切面形貌圖

圖 3-4-3-3 SEM 切面形貌圖看出，固定壓力 300torr 在 1000°C 與 1050°C 兩個溫度的成長下均成長出角錐形狀，相較於前一小節在低壓 100torr 的成長，沒有發現溫度越高越容易形成梯形狀的趨勢，這

明顯是由壓力主導成長面的形成，反而溫度的效應則較不明顯；在高溫 1100°C 時則產生氮化鎵不易成長的問題，由圖 3-4-3-3 發現極端的現象，在部分 ELOG 條紋 window 處未成長氮化鎵，而部分區域則是成長體積龐大顆粒狀的氮化鎵。

[C]. 條紋<11-20>方向，壓力 100torr

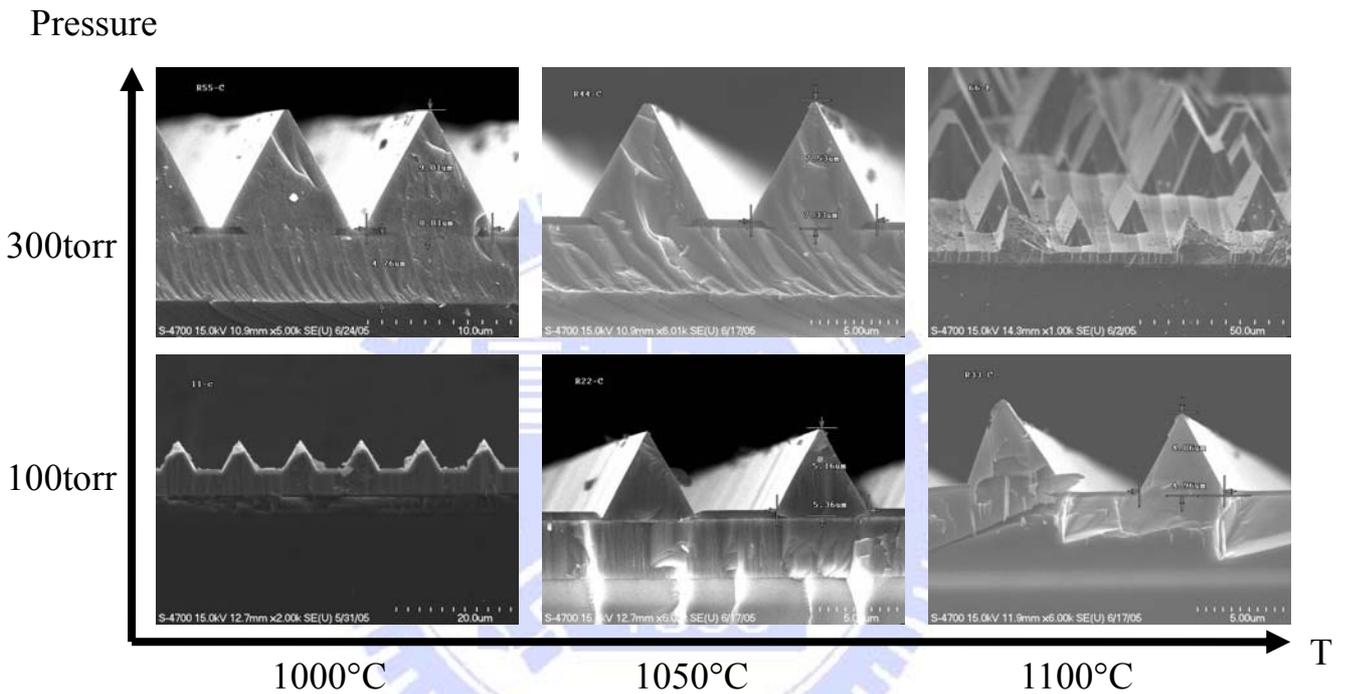


圖 3-4-3-4 100torr&300torr 下，調變溫度由 1000°C~1100°C SEM 切面形貌圖

本實驗固定 ELOG 條紋<11-20>方向，分別在壓力 100torr 與 300torr 下調變溫度由 1000°C~1100°C，利用掃描式電子顯微鏡觀察橫切面形貌圖。在壓力 100torr 與 300torr 下，任何溫度皆發現氮化鎵皆呈現角錐狀成長，不同於 ELOG 條紋<1-100>方向在高溫時呈現的梯形狀成長。相同的是在高溫 1100°C&300torr 時與條紋<1-100>方向一樣，都呈現極端的成長方式，部份 window 處不成長氮化鎵，而長出氮化鎵的部份則快速成長。

3.4.4 結論

低壓 100torr 成長時，在 ELOG 條紋 $\langle 1-100 \rangle$ 方向，溫度越高主導氮化鎵成長的是 $\{11-22\}$ 斜面與 (0001) 平面，形成梯形狀如圖 3-4-4-1 所示。圖 3-4-4-2 為 ELOG $\langle 1-100 \rangle$ 條紋方向氮化鎵成長的模型圖， $\{11-22\}$ 斜面為 N-polarity，當溫度為低溫時，N-polarity 較為穩定，因此 $\{11-22\}$ 斜面成長速率慢，而 (0001) 面成長速率高，進而成長出 $\{11-22\}$ 斜面；當溫度升至高溫時，N-polarity 變得較為不穩定，使得 $\{11-22\}$ 斜面成長速率變高，而 (0001) 平台的面積越來越大。而 ELOG 條紋改變成 $\langle 11-20 \rangle$ 後，溫度越高呈梯形成長的趨勢則完全消失，縱向成長的速率高過側向成長，使得沒有 (0001) 面的平台產生。

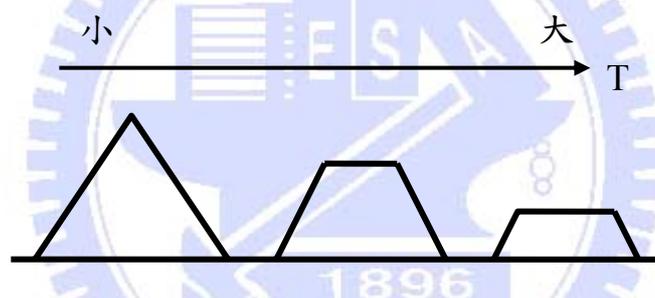


圖 3-4-4-1 100torr & $\langle 1-100 \rangle$ 條紋方向，溫度隨著變大而呈現梯形成長

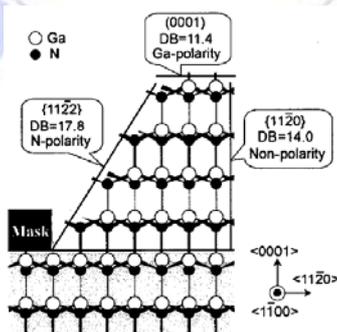
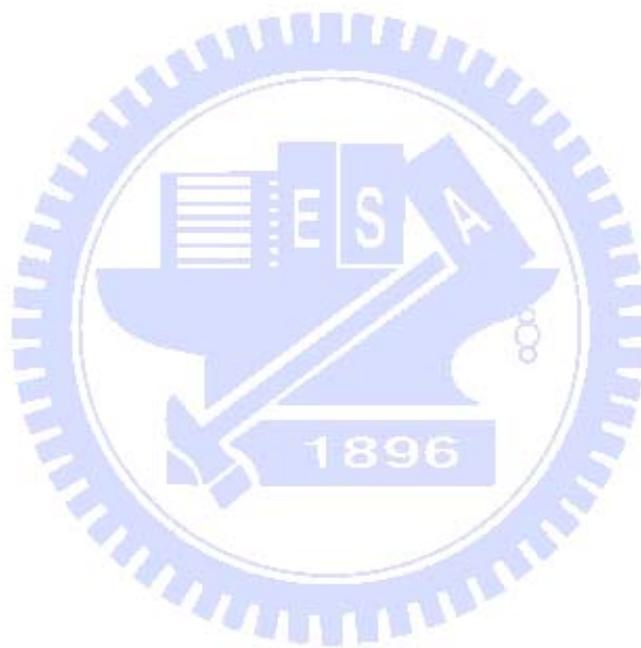


圖 3-4-4-2 $\langle 1-100 \rangle$ 條紋方向氮化鎵模型圖[32]

但是壓力 300torr 成長時則沒有低壓 100torr 成長時的趨勢，由 SEM 圖發現，僅在 1000°C 與 1050°C 成長出角錐狀氮化鎵，這結果研判應該是壓力主導成長面的形成而非溫度的效應，下一節會討論到壓力對於成長面形成的趨勢。

最後，Facet-Controlled ELOG 的第一階段為使得 Dislocation 能夠轉彎(bending)，有效地降低缺陷濃度，本小節得到三個結論：(a)使用 $\langle 1-100 \rangle$ 條紋，在低壓 100torr 下成長氮化鎵，將溫度設定至低溫 1000°C ，則可形成角錐狀的結構；(b)在 $\langle 1-100 \rangle$ 條紋，300torr 下，除了 1100°C 外，任何溫度都能夠成長出使缺陷轉彎的角錐狀；(c) $\langle 11-20 \rangle$ 條紋與 MOCVD 有著相同的趨勢[32]。最後，由於成長溫度 1100°C 氮化鎵上不易成長，故不使用此溫度作為生長參數。



3.5 壓力調變實驗分析

3.5.1 實驗目的

除了溫度可以改變氮化鎵在 SiO₂ mask 上形成傾斜面的成長方式外，另一個常用方法即為改變壓力，本實驗使用不同 ELOG 條紋方向 <1-100> 與 <11-20>，固定其五三比為 50，在實驗常用的溫度分別 1000°C 與 1050°C 改變壓力，找出適當的壓力值作為 Facet-Controlled ELOG 的參數使用。

3.5.2 實驗步驟

本實驗使用的基板為表 2-4-1 裡 MOCVD 成長 LED 結構的基板，成長條件參數依序如表 3-5-2-1 所示：

Sample	溫度	壓力	五三比	條紋方向
H5512A01	1050°C	100torr	50	<1-100>
H5512C01	1050°C	300torr	50	<1-100>
H5511B01	1000°C	100torr	50	<1-100>
H5512D01	1000°C	300torr	50	<1-100>
H5517B01	1050°C	100torr	50	<11-20>
H5517C01	1050°C	300torr	50	<11-20>
H5517A01	1000°C	100torr	50	<11-20>
H5519A01	1000°C	300torr	50	<11-20>

表 3-5-2-1 調變實驗各項參數

由於前一節的實驗指出，此部自組式氮化物氣相磊晶機台在高溫 1100°C 時不易成長，且高溫成長將使機台的清潔溫度需要高過 1100°C，故僅將溫度設定在 1000°C 與 1050°C。

3.5.3 實驗量測

由掃描式電子顯微鏡觀察橫切面形貌，分為三部份量測與討論，分別為[A] 條紋<1-100>方向，溫度 1050°C，[B] 條紋<1-100>方向，溫度 1000°C，[C] 條紋<11-20>方向，溫度 1000°C&1050°C

[A].條紋<1-100>方向，溫度 1050°C

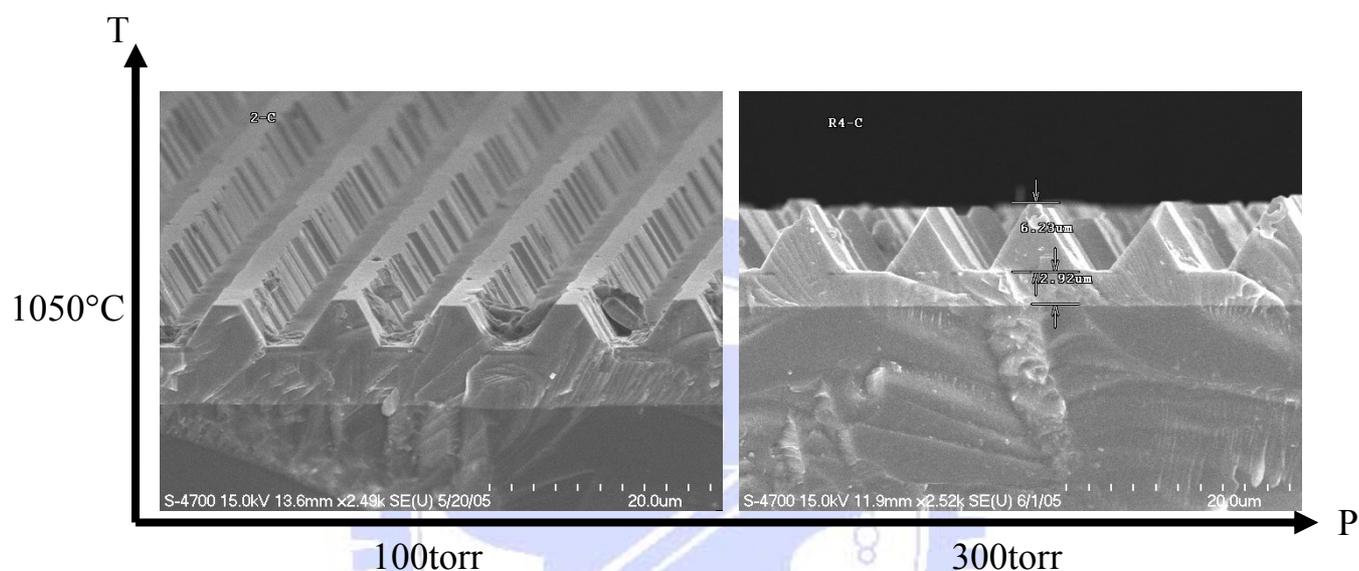


圖 3-5-3-1 1050°C 下，調變壓力 100torr 與 300torr，SEM 切面形貌圖

圖 3-5-3-1 橫切面圖發現，在 1050°C 下成長氮化鋅，在低壓狀態 100torr 下有(0001)平台的產生，而在 300torr 下則是形成角錐狀。在 100torr 成長時加強了(0001)面形成的趨勢，所以同時有著(0001)平面與{11-22}傾斜面，兩個平面同時成長形成梯形狀；但是將壓力升高至 300torr 後，僅有傾斜的{11-22}面產生。由圖 3-5-3-2 可以更清楚發現這個趨勢，高壓狀態下的縱向成長速率與側向成長速率均高於低壓狀態，然而從縱向與側向成長速率的比值來做比較，高壓狀態明顯高過低壓狀態，這實驗結果可以發現 100torr 下形成上方有平台的梯形狀而 300torr 下產生角錐狀的氮化鋅傾斜面。

側向成長與縱向成長速率比較圖 3-5-3-2 發現壓力會影響成長速率，壓力越高則成長速率越高，同樣的實驗在晶片的前端與中央處均可發現這樣的趨勢存在。

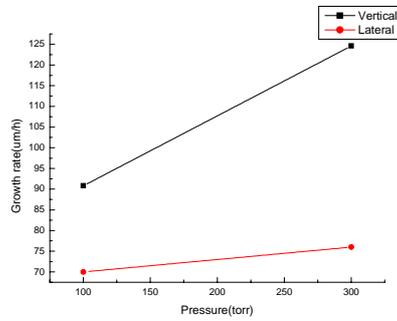


圖 3-5-3-2 側向成長與縱向成長速率比較圖

[B]. 條紋<1-100>方向，溫度 1000°C

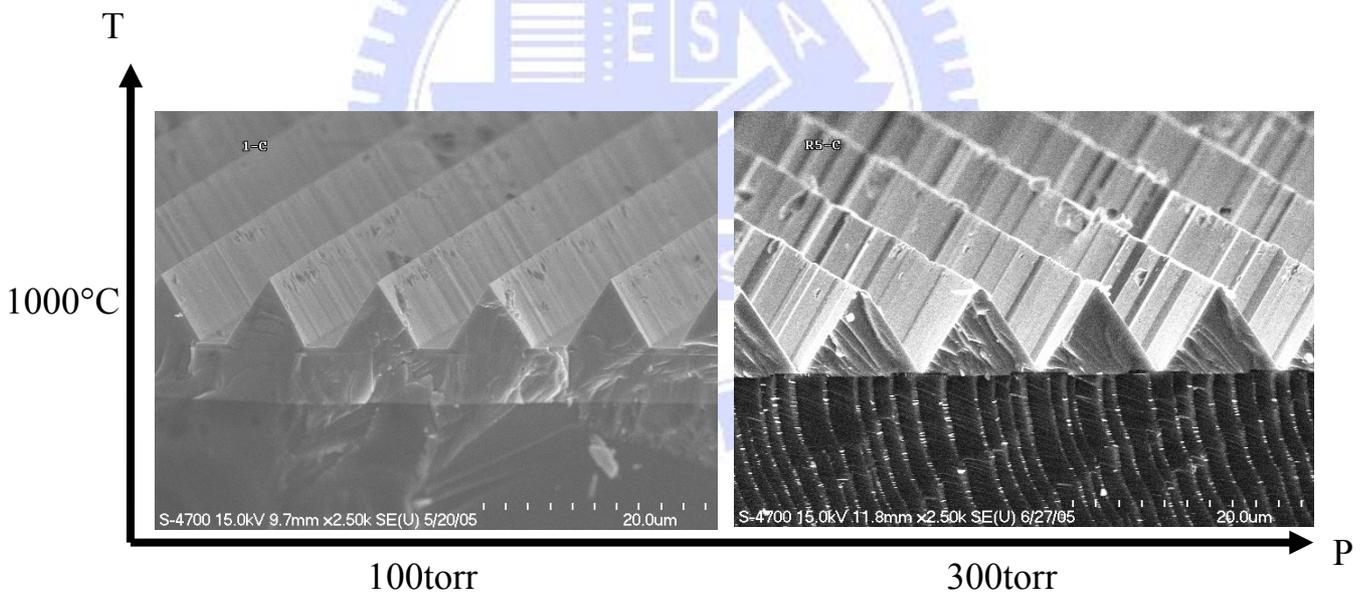


圖 3-5-3-3 1000°C 下，調變壓力 100torr 與 300torr，SEM 切面形貌圖

不同於[A] 條紋<1-100>方向，溫度 1050°C 的實驗結果，在溫度 1000°C 下則無發現明顯的趨勢，100torr 與 300torr 皆形成角錐狀。在相同的生長時間下，壓力 300torr 的樣品可以清楚看出氮化鎵已經在

SiO₂ mask 的中點處接合，而壓力 100torr 下，氮化鎵僅略微側向成長覆蓋住小部份的 SiO₂ mask，此結果符合上一節壓力越大，成長速率越高。

[C]. 條紋<11-20>方向，溫度 1000°C&1050°C

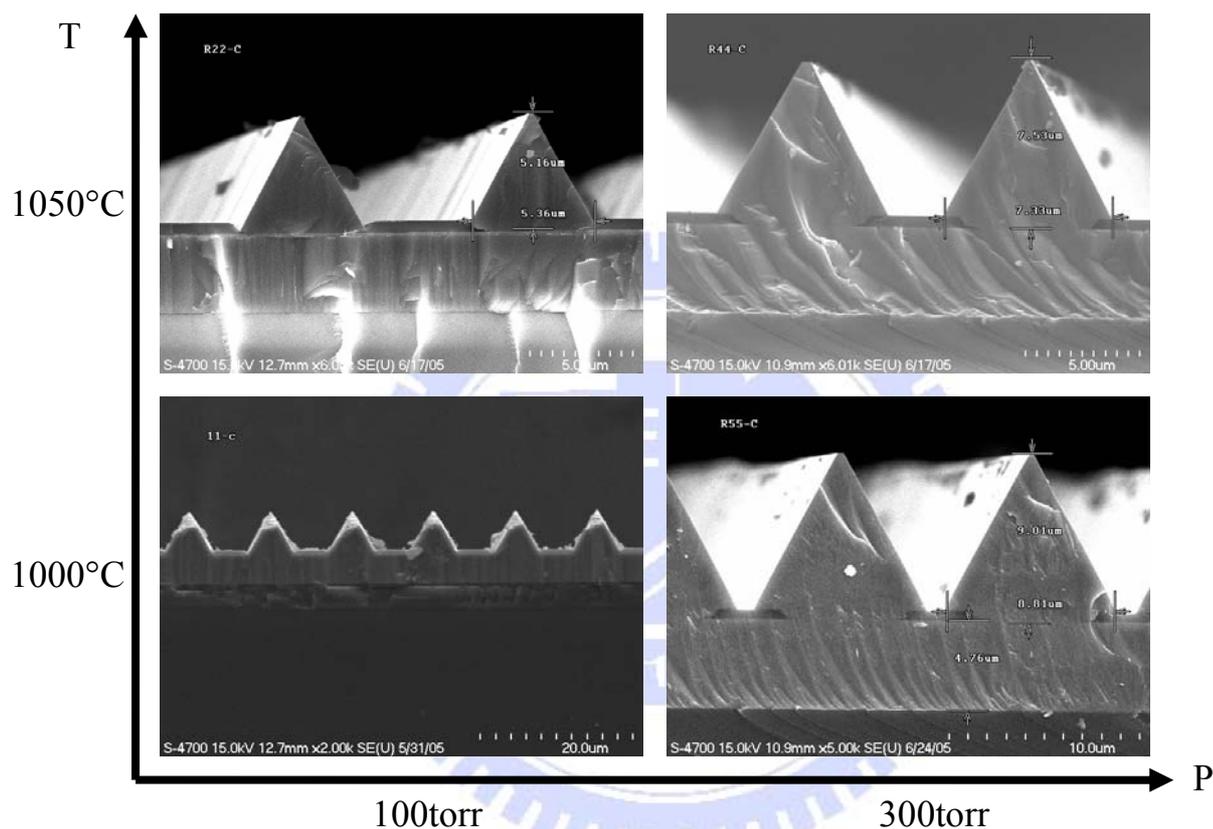


圖 3-5-3-4 1000°C&1100°C 下，調變壓力 100torr&300torr SEM 切面形貌圖

ELOG 條紋<11-20>方向在壓力調變的狀況與上一節調變溫度有著相同的效應，在任何的壓力下<11-20>條紋方向氮化鎵皆成長為角錐狀，而無梯形狀的平台產生，此實驗結果與 MOCVD 成長<11-20>結果相符合[32]。另一個相同的結果為壓力在 300torr 時，側向與縱向的成長速率均高於壓力 100torr 成長，此結果在<1-100>與<11-20>方向皆有同樣的趨勢。

3.5.4 結論

將溫度固定在 1050°C 下，在 ELOG 條紋為 $\langle 1-100 \rangle$ 方向，我們可以發現當壓力處於高壓下，則主導氮化鎵成長 $\langle 0001 \rangle$ 方向的成長速率高於 $\langle 11-22 \rangle$ 方向，故形成角錐狀的結構。而將壓力降至低壓如 100torr 則可發現側向 $\langle 11-22 \rangle$ 的成長速率高於縱向的 $\langle 0001 \rangle$ 方向，而產生如圖 3-5-3-1 所示的平台。如圖 3-4-4-2 所示， $\{11-22\}$ 斜面為 N-polarity，當壓力設定為高壓狀態時，N-polarity 較為穩定，因而產生 $\{11-22\}$ 斜面；當壓力降至低壓時，N-polarity 變得較為不穩定，DB(dangling bond)值較低的面成長速率變慢，而 DB 值較大的斜面則快速成長，使得 $\{11-22\}$ 斜面越來越小，而 (0001) 平台的面積越來越大。

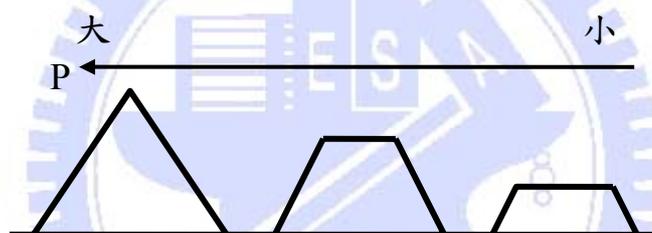


圖 3-5-4-1 1050°C & $\langle 1-100 \rangle$ 條紋方向，隨著壓力變大而呈現角錐狀成長

而溫度固定至 1000°C 下，則完全無 1050°C 下低壓成長形成梯型平台的趨勢，不論壓力的高低，都由於 $\langle 0001 \rangle$ 方向的成長速率高於側向而產生角錐狀結構。Facet-Controlled ELOG 的第一階段為使得 Dislocation 能有效轉彎(bending)，此小節得到三個結論：(a) 當 1050°C 下成長氮化鎵，使用 ELOG $\langle 1-100 \rangle$ 條紋時，將壓力設定至 300torr，以利於形成角錐狀結構；(b) 在 ELOG $\langle 1-100 \rangle$ 條紋，1000°C 時，兩種壓力雖然都能夠成長出角錐狀結構，但由於高壓 300torr 成長的速率高於低壓下成長，適當的壓力值為 300torr；(c) 在 ELOG $\langle 11-20 \rangle$ 條紋下任何溫度及壓力也都能產生角錐狀結構，而依舊高壓成長擁有較高的成長速率，故壓力值選擇 300torr。

3.6 V/III 比調變實驗分析

3.6.1 實驗目的

Facet-Controlled ELOG 除了調變溫度與壓力來控制成長面的形成外，最近也有團體嘗試改變反應氣體的五三比以達到等同於改變溫度壓力的效果[33]。在五三比的定義，本論文以 NH_3/HCl 的比例來定義之，假設氯化氫氣體均與金屬鎵完全反應。

3.6.2 實驗步驟

本實驗依舊使用的基板為表 2-4-1 裡 MOCVD 成長 LED 結構的基板，成長條件參數依序如表 3-6-2-1 所示：

Sample	溫度	壓力	五三比	條紋方向
H5513C01	1050°C	300torr	25	<1-100>
H5512C01	1050°C	300torr	50	<1-100>
H5519B01	1050°C	300torr	25	<11-20>
H5517C01	1050°C	300torr	50	<11-20>

表 3-6-2-1 調變實驗各項參數

此實驗使用兩種 ELOG 條紋<1-100>與<11-20>，將溫度設定基台成長厚膜的最佳溫度 1050°C，壓力則固定在 300torr 下，分別討論五三比在 25 與 50 狀況下，氯化鎵斜面的成長方式。

3.6.3 實驗量測

在掃描式電子顯微鏡的觀察下，分為三個部份量測：[A] 條紋<1-100>方向，溫度 1050°C，壓力 300torr； [B] 條紋<11-20>方向，溫度 1050°C，壓力 300torr。

[A]. 條紋<1-100>方向，溫度 1050°C，壓力 300torr

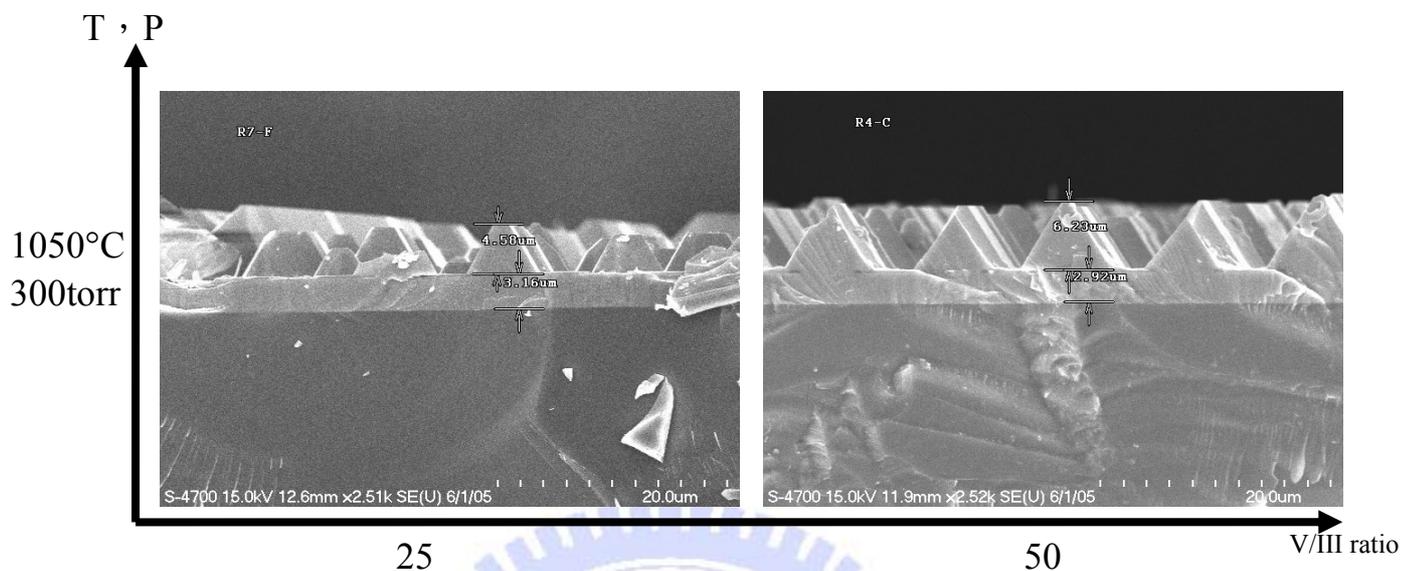


圖 3-6-3-1 1050°C，300torr 下，調變五三比為 25 與 50，SEM 切面形貌圖

由圖 3-6-3-1 發現當溫度設定至 1050°C，壓力 300torr 時，五三比在 25 時，除了側面{11-22}外，另外還形成了(0001)面；而五三比設定 50 時，則因縱向成長的速率高於側向成長僅有{11-22}面產生。圖 3-6-3-2 側向與縱向成長速率比較圖可得知低五三比的垂直與水平成長速率均低於高五三比，且水平方向成長速率/垂直方向成長速率的比值是低五三比高於高五三比，故產生了(0001)面的平台。

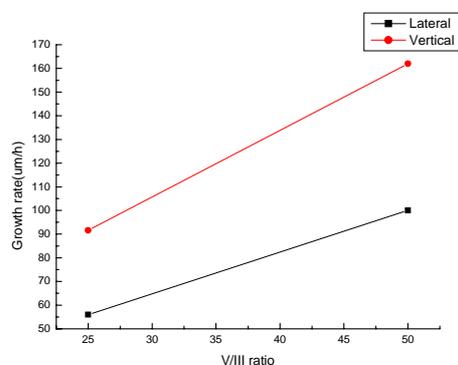


圖 3-6-3-2 側向與縱向成長速率比較圖

[B]. 條紋<11-20>方向，溫度 1050°C，壓力 300torr

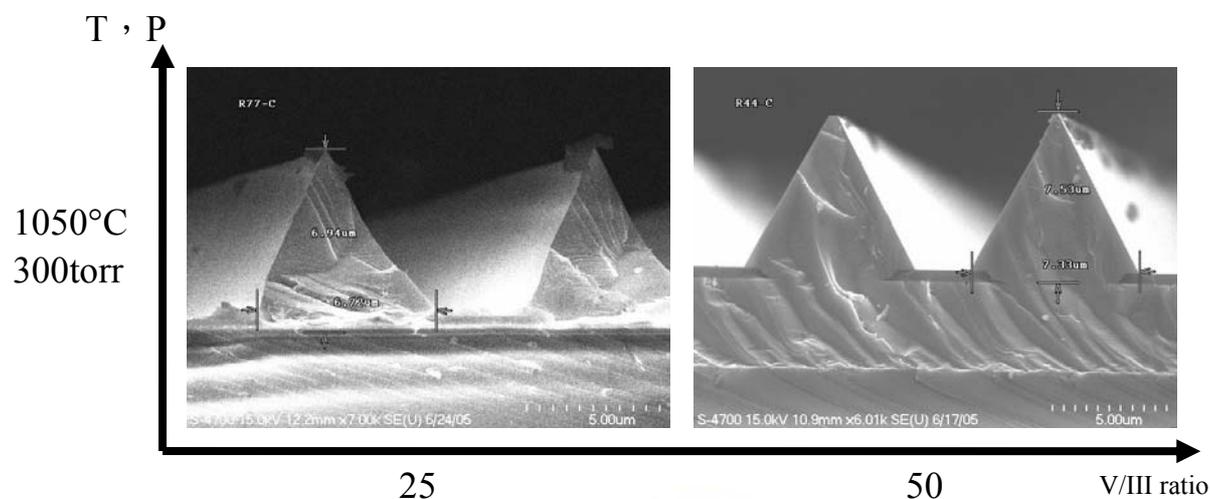


圖 3-6-3-3 <11-20>條紋方向下，調變五三比為 25 與 50，SEM 切面形貌圖

本實驗為 ELOG 條紋<11-20>方向下成長，在固定壓力 300torr 的狀態下，都與前兩小節相同條紋方向的實驗結果相同。

3.6.4 結論

如圖 3-6-4-1 所示<1-100>條紋方向下，將五三比升高至 50 使氮化鎵側向成長速率/縱向成長速率的比值降低，進而形成能使缺陷在 {11-22} 面轉彎的角錐狀結構，主要為高五三比使得 N-polarity 更加穩定而產生 {11-22} 斜面。而這實驗結果提供了往後 Facet-Controlled ELOG 成長第一階段的重要參數。而<11-20>條紋方向，五三比的改變皆不會影響 {1-101} 斜面的形成。

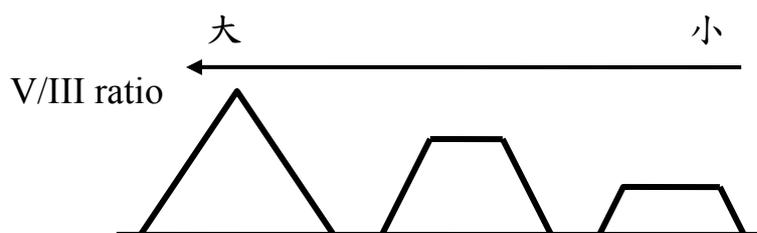


圖 3-6-4-1 1050°C & 300torr <1-100>條紋方向，隨著五三比變大而呈現角錐成長

3.7 Etching Pit Density 分析

3.7.1 EPD 簡介

一般用來判斷氮化鎵缺陷的方式有三種：穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope：TEM)、蝕刻缺陷密度量測 (Etching Pit Density：EPD)與成長缺陷密度量測(Growth Pit Density：GPD)。雖然利用 TEM 量測缺陷為最佳觀察缺陷的方式，可由表面及切面觀察缺陷數量及形式，但由於試片研磨的過程繁瑣，以及成本過高，此為較費時的判斷方式。

EPD 為一種利用濕式蝕刻的方法，缺陷由藍寶石基板與氮化鎵界面處延伸至表面，經由蝕刻液的蝕刻後，有缺陷的表面會被蝕出洞 (pit)，利用 AFM 觀察其表面，計算出洞的數量後，即可推算出缺陷濃度值。而蝕刻液的種類也有分為很多種，一般使用多為純磷酸 (H_3PO_4) [34]、融解的氫氧化鉀 (KOH) [35][36] 或是磷酸與濃硫酸以不同比例混合的混和液 ($H_3PO_4+H_2SO_4$) [37]。而本實驗使用的蝕刻液為

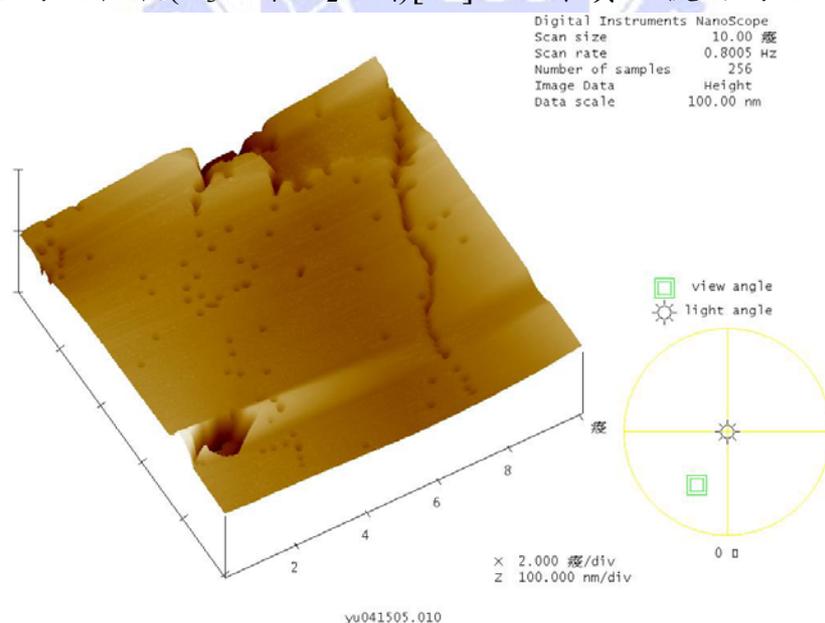


圖 3-7-1-1 AFM 觀察 EPD 數量

$H_3PO_4 : H_2SO_4 = 1 : 3$ ，在加熱至 $200^\circ C$ 後，將待蝕刻晶片置入蝕刻液約 10 分鐘，由 AFM 即可清楚觀察到延伸至表面的缺陷被蝕刻出洞來如圖 3-7-1-1。將所觀察到的數量(pits/ μm^2)換算成單位為每平方公分的洞數(pits/ cm^2)，此為缺陷濃度。

另外 GPD 觀察氮化鎵缺陷的方法類似 EPD，不同於 EPD 使用濕蝕刻的方式，GPD 利用 MOCVD 在氮化鎵上成長一層薄薄的氮化銦鎵(InGaN)，延伸升至表面的缺陷會使氮化銦鎵上形成六角型的坑洞如圖 3-7-1-2[38]，觀察坑洞的方式則與 EPD 類似，可使用 AFM 或是 SEM 觀察之。

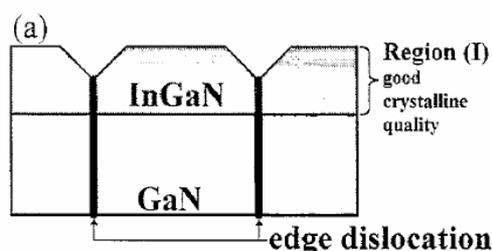


圖 3-7-1-2 GPD 形成機制[38]

本實驗使用 Emcore D-180 MOCVD 磊晶基台在 HVPE 成長氮化鎵的表面上再成長一層 100nm 厚度的氮化銦鎵($In_{0.07}Ga_{0.93}N$)，成長溫度設定在 $700^\circ C$ 。由圖 3-7-1-3 可以發現兩個大小相同的六角形坑洞，此為藍寶石基板與氮化鎵界面處延伸至表面的缺陷所造成。

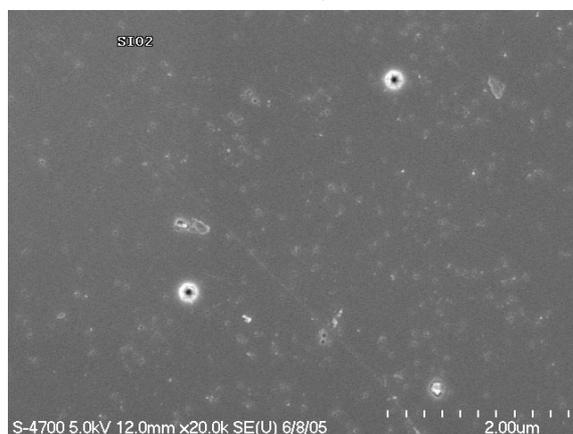


圖 3-7-1-3 SEM 觀察 GPD 數量

3.7.2 實驗量測

使用一般方法成長氮化鎵，由於晶格錯位產生的缺陷延伸至表面，使得缺陷濃度居高不下，使用 ELOG 法成長氮化鎵能夠有效將缺陷濃度降低至 10^8cm^{-2} ，而使用 Facet-Controlled ELOG 法有效地控制氮化鎵成長面的形成，進而使得缺陷向上延伸時，遇到 {11-22} 或 {1-101} 斜面轉向兩旁，避免繼續向上延伸至表面而有效降低缺陷濃度。

一般研究團體量測缺陷濃度皆以穿透式電子顯微鏡與蝕刻缺陷密度量測為主，而本實驗以蝕刻缺陷密度量測 (EPD) 與成長缺陷密度量測 (GPD) 兩者量測樣品，以確定 GPD 量測缺陷密度的正確性。但由於 GPD 需利用 MOCVD 成長 InGaN，商借 MOCVD 機台的不便與成長所花費時間考量下，量測缺陷仍舊以 EPD 為主。

本節所量測的樣品分別為： [A] maskless； [B] ELOG； [C] Facet-Controlled ELOG。主要觀察利用兩種成長方法對於抑制缺陷濃度是否有較大的改善。

[A].maskless

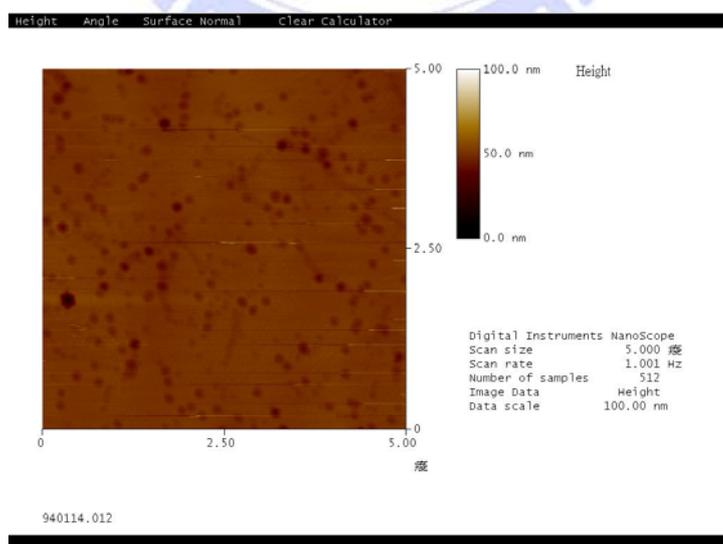


圖 3-7-2-1 MOCVD 成長氮化鎵，使用 EPD 觀察缺陷

[B]. ELOG

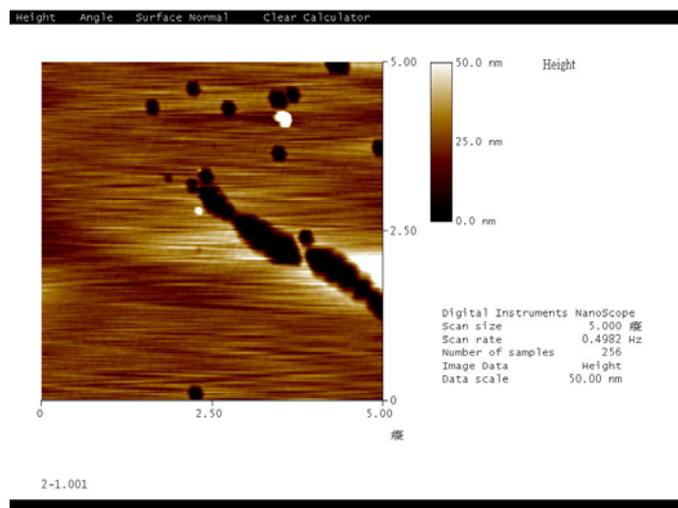


圖 3-7-2-2 ELOG 法成長氮化鎵，使用 EPD 觀察缺陷

[C]. Facet-Controlled ELOG

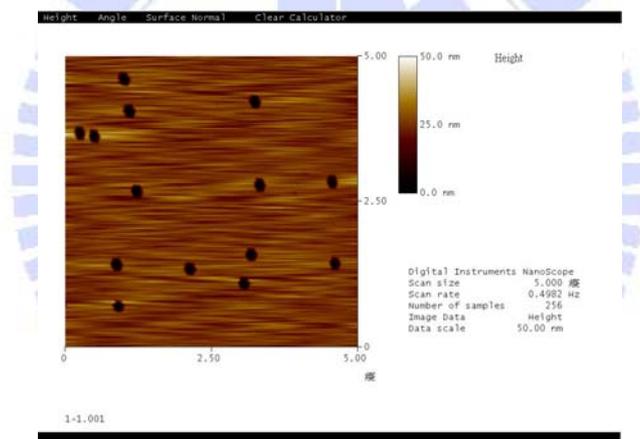


圖 3-7-2-3 Facet-Controlled ELOG 法成長氮化鎵，使用 EPD 觀察缺陷

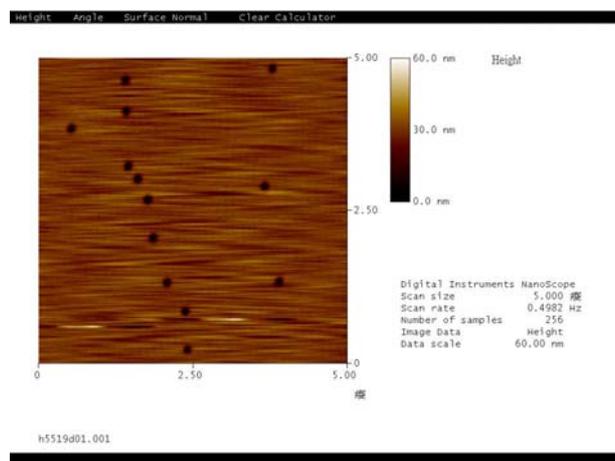


圖 3-7-2-4 Facet-Controlled ELOG 法成長氮化鎵，使用 EPD 觀察缺陷

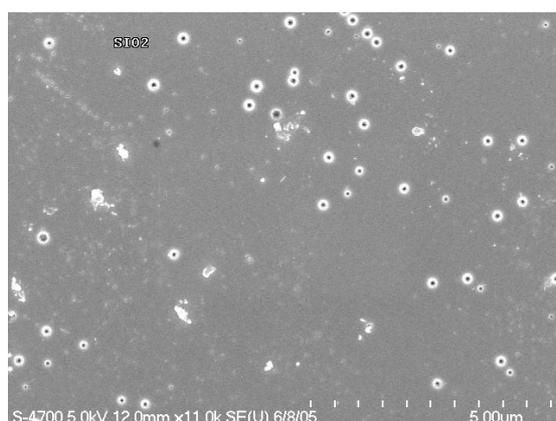


圖 3-7-2-5 Facet-Controlled ELOG 法成長氮化鎵，使用 GPD 觀察缺陷

一般不作任何 mask 直接將氮化鎵成長在藍寶石基板的缺陷濃度 $10^8 \sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$ [39][40]，而本實驗使用 MOCVD 直接成長氮化鎵，經由 EPD 量測得到約 10^9cm^{-2} 如圖 3-7-2-1；另外由圖 3-7-2-2 可以觀察出使用 ELOG 法成長氮化鎵的缺陷濃度約 $1.2 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ ，故可以看出加上 SiO_2 mask 能夠有效降低缺陷濃度。

另外在圖 3-7-2-3 與 3-7-2-4 兩片樣品所量測得到的 EPD 值分別為 $5.6 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 與 $5.2 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ ，相較於 ELOG 法成長的樣品，缺陷濃度已下降至 10^7cm^{-2} ，發現 Facet-Controlled ELOG 的確對於降低缺陷濃度有明顯的幫助。而最後一張 GPD 量測圖 3-7-2-5 的缺陷濃度值約為 $4.69 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ ，而這個值非常接近利用 EPD 的量測結果，證明 GPD 同樣可作為量測缺陷濃度的工具。

第四章 Free-standing GaN 基板製作

4.1 獨立式基板製作背景與原理

氮化鎵材料屬於直接能帶，具有可發光的特性，而且擁有較寬的能隙(band gap)，因此被廣泛應用在紫外光到藍綠光等波段的發光或是吸光元件，如發光二極體(Lighting Emitting Diode: LED)、雷射元件(Laser Diode: LD)、和光檢測器(Photo Detector)等等。在電性方面，氮化鎵的高崩潰電壓與飽和電流，用來製作元件有高速、低雜訊並且可在高溫下操作的特性。但是，製作化合物半導體元件多需要經過在基板(substrate)上成長多層薄膜(epitaxy growth)的磊晶步驟如圖 4-1-1 所示，而氮化鎵受限於物理特性，使其無法如 GaAs, InP, SiC 等其他化合物半導體一樣直接由液相拉晶的方式成長大尺寸的塊材及量產基板。因此氮化鎵磊晶及元件必須製作在晶格結構不匹配的其他基板上，造成了氮化鎵材料及元件發展的最大瓶頸。

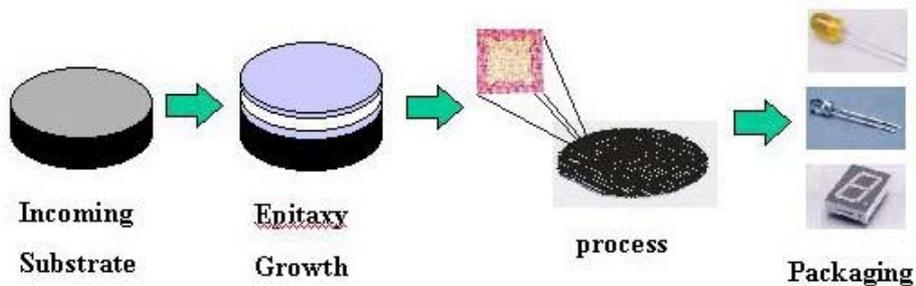


圖 4-1-1 化合物半導體元件製作流程

為了節省成本考量將氮化鎵成長在藍寶石基板上，但是異質磊晶的結果使得熱膨脹係數與晶格常數不匹配，除了造成升降溫過程時產生晶片彎曲增加，黃光製程的困難度，另外晶格常數不匹配則導致大量的缺陷濃度，使得元件的特性以及壽命有很大的影響，加上藍寶石

基板不導電，無法製作背面電極，也增加了元件製作的繁複，而且散熱效果差，當元件操作時更增加其負擔。1991 年日亞公司研究員 S. Nakamura 採用低溫氮化鎵緩衝層再以高溫成長而得到了高品質的氮化鎵。但即使用了 Buffer layer 的技術其品質依舊無法與氮化鎵基板匹敵，EPD 仍舊高達 $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ，這對低電流密度元件影響不大，例如 LED 的 efficiency 仍然可以很高，但對高電流密度元件則有相當大的問題，以藍光雷射而言，由於缺陷濃度過高，無法利用 direct-growth 成長，雖然可以由 ELOG[41] 方式阻擋缺陷向上延伸，但是由於結構較複雜，因此良率很低，其缺陷處也會造成元件可靠度 (reliability) 下降，在 High-Frequency 與 High-power 等電子元件亦是類似的情況。

若是能有 GaN 基板可供同質磊晶 (Homo-epitaxy Growth) 使用，將至少有以下幾點優勢：

- 晶格匹配：可降低缺陷密度
- 熱膨脹係數匹配：可減少介面收縮程度不同造成的拱起 (bowing)
- 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
- 無專利問題
- 劈裂 (cleave) 容易，簡化雷射製作程序
- 因此 GaN 基板對製作以下元件將有極大的助益：
 1. Blue and UV laser diodes
 2. High freq. / high power electronic devices
 3. High efficiency / high power LEDs

下表為各研究團體利用HVPE製作獨立式氮化鎵基板的各種研究，顯示獨立式氮化鎵基板的重要性已被各研究團體所重視：

研究團體	HVPE Reactor型式	HVPE磊晶所用基板型式	研究方向	基板大小
ATMI, Inc. USA [42]~[44]	Vertical	Sapphire	<ol style="list-style-type: none"> 1. Growth and characterization of low defect GaN by HVPE 2. Fabrication of GaN wafers for electronic and optoelectronic devices 3. Large Free-Standing GaN Substrates by HVPE and Laser-Induced liftoff 	2 吋
Quantum-Functional Semiconductor Research Center, Dongguk University, South Korea [45].[46]	Vertical & Horizontal	Sapphire	<ol style="list-style-type: none"> 1. Comparison of HVPE GaN films and substrates grown on sapphire and on MOCVD GaN epi-layer 2. Preparation of large area free-standing GaN substrates by HVPE using mechanical polishing liftoff method 	30*30 mm ²
Compound Semiconductors, Samsung Advanced Instituted of Technology, Korea[47]~[52]	Horizontal	Sapphire	<ol style="list-style-type: none"> 1. Optical properties of GaN grown by HVPE 2. Free-standing GaN Substrates by HVPE 3. Electrical, structural, and optical characterization of freestanding GaN template grown by HVPE 4. Structural and optical properties of thick freestanding GaN templates 5. Ga vacancies as dominant intrinsic acceptors in GaN grown by HVPE 6. Characteristics of free-standing HVPE-grown GaN with very low defect concentration 	2 吋
TDI, Inc., Gaithersburg, USA[53].[54]	Horizontal	SiC	<ol style="list-style-type: none"> 1. Dislocation structure of GaN bulk crystals grown on SiC 2. High quality GaN layers grown by HVPE — a high resolution X-ray diffractometry and synchrotron 	1.5 吋

			X-ray topography study	
Tsukuba Research Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan[55]~[58]	Horizontal	Sapphire/ GaAs	<ol style="list-style-type: none"> 1. Optical and Crystalline Properties of ELOG-GaN Using Tungsten Mask by HVPE 2. Crystal Orientation Fluctuation of ELOG GaN with W Mask and SiO₂ Mask Observed by Transmission Electron Diffraction and X-Ray Rocking curves 3. Carrier-gas dependence of ELO GaN grown by HVPE 4. Preparation of Large Freestanding GaN Substrates by HVPE Using GaAs as a Starting Substrate 	2 吋
Advanced Research Center, Hitachi Cable, Ltd., Japan[59]		Sapphire	Preparation of Freestanding GaN Wafers by HVPE with Void-Assisted Separation	2 吋

表 4-1-1 各團體利用 HVPE 製作獨立式氮化鎵基板的各種研究

4.2 Laser Lift-Off 原理簡介

目前有效率將氮化鎵與藍寶石基板分離的方法為雷射剝離法 (Laser Lift-Off: LLO)，利用藍寶石基板可被高能量脈衝雷射穿透，不被吸收，而穿透的高能量脈衝雷射能被氮化鎵吸收後造成快速的熱分解，使藍寶石基板界面處的氮化鎵完全分解為鎵金屬與氣體狀的氮氣，如圖 4-2-1 所示，在剝離過程使晶片溫度升至 1000°C ，以釋放累積的熱應力。

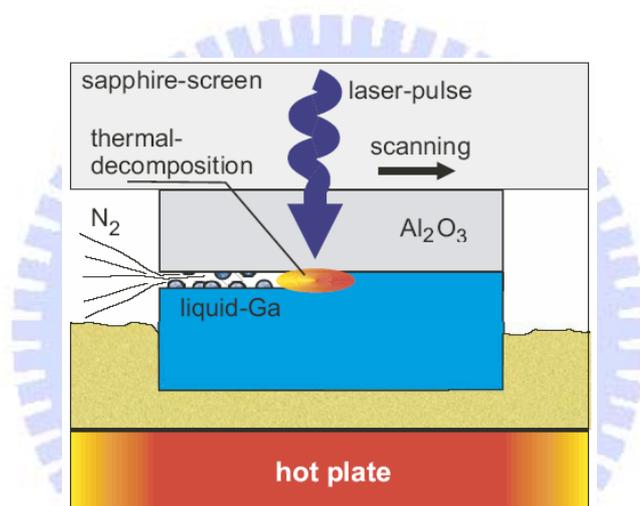


圖 4-2-1 LLO 分離藍寶石基板與氮化鎵厚膜示意圖[60]

在雷射的選取中考慮到氮化鎵的能隙在 363nm 左右，所以需要選擇波長在能隙附近的雷射作為光源才能有效吸收使氮化鎵分解，故有兩個選擇：Q-Switch Nd: YAG laser 與準分子雷射(KrF excimer laser)。Nd: YAG 為參雜 Nd^{3+} 的鈮鋁石榴石晶體，其波長為 1064nm 經由二倍頻與三倍頻混頻成 355nm 波長。C. R. Miskys et al. [60] 比較兩種雷射在氮化鎵與藍寶石基板界面處的影響如圖 4-2-2，左圖為 Nd:YAG 雷射，波長 355nm ，脈衝寬度(pulse length)為 6ns ，脈衝強度(pulse intensity)為 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ ；右圖為 KrF excimer 雷射，波長 248nm ，

脈衝寬度為 38ns，脈衝強度為 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。由於 KrF excimer 雷射需要較大的脈衝強度與較長的脈衝時間(pulse duration)才能足以加熱氮化鎵以達到熱分解臨界點，使用 Nd:YAG 雷射對於氮化鎵晶體的破壞較小，所以 Nd:YAG 雷射用來剝離氮化鎵厚膜為最佳選擇。

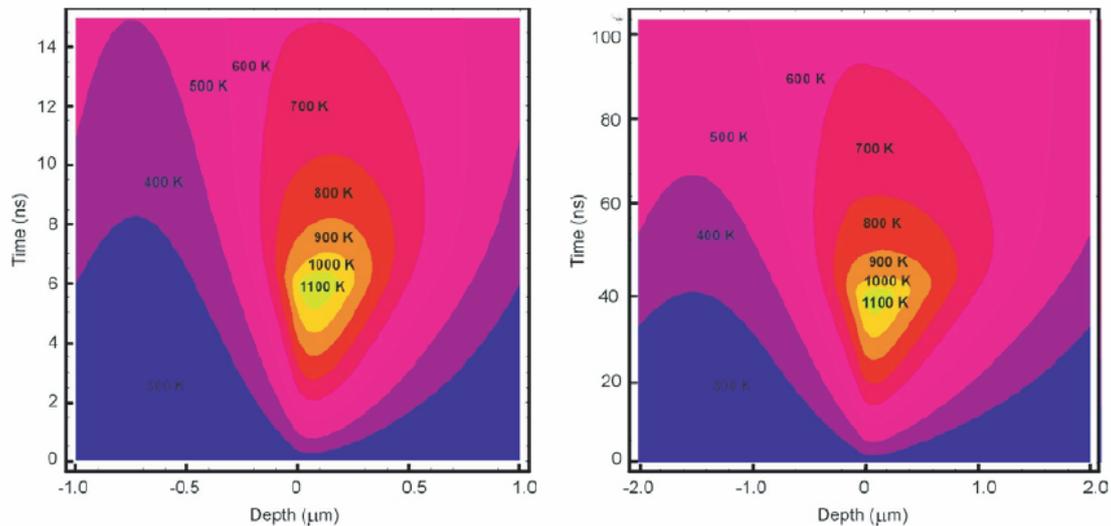


圖4-2-2 Nd:YAG和KrF excimer雷射對於GaN/Sapphire界面影響比較[60]

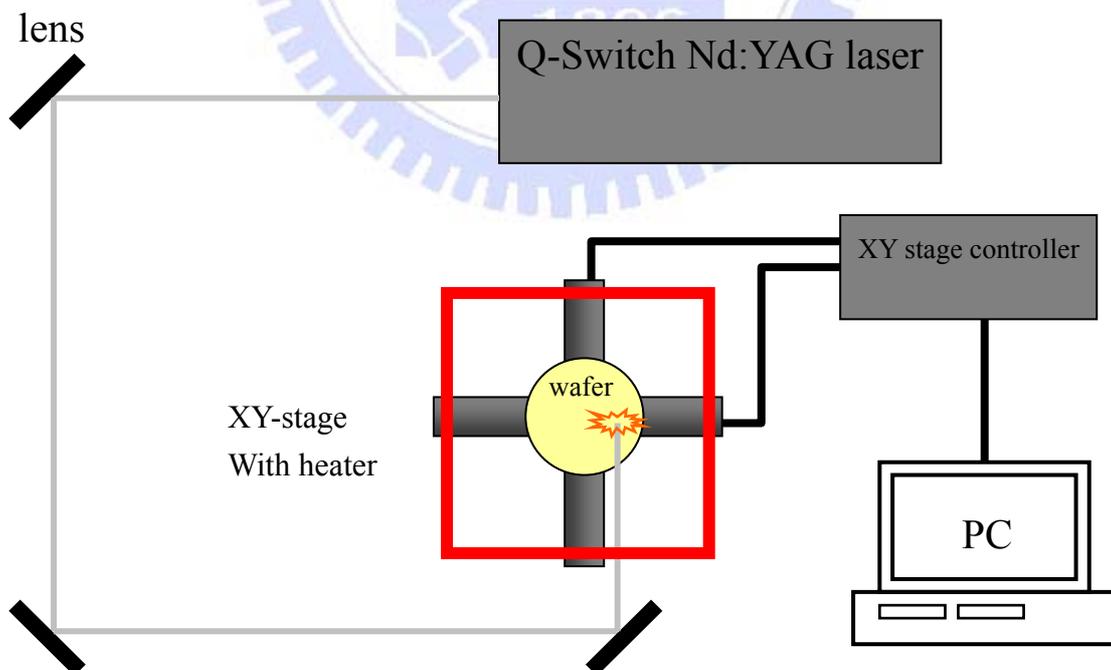


圖4-2-3 雷射剝離系統簡圖

雷射剝離系統簡圖如圖 4-2-3 所示，Nd:YAG 雷射經由反射鏡組導入加熱爐中的晶片背面，再利用電腦控制 XY 平台，使平台作線狀(line)掃描或是螺旋狀旋入(spiral-in)掃描，使雷射均勻拍打晶片背面每一個位置。

4.3 實驗流程

製作獨立式氮化鎵基板的方法有很多種，但是受限於氮化鎵的成長環境條件、成本問題與成長面積尺寸，目前最常見的成長方式就是利用 HVPE 的高成長速率在異質基板上如砷化鎵、碳化矽(SiC)或藍寶石基板作厚膜的成長，再利用各種方法有效地將基板與氮化鎵厚膜分離。

而製作獨立式氮化鎵基板並不如預期的順利，由於熱膨脹係數的差異產生的翹起現象(bowing)，在厚膜的厚度增加時而更加的嚴重。面積尺寸較大的氮化鎵厚膜從成長溫度 1050°C 降回室溫時，晶片的翹起程度更加嚴重，極容易造成晶片的碎裂如圖 4-3-1 所示。



圖 4-3-1 從成長溫度 1050°C 降回室溫時，晶片碎裂

成長尺寸與成長厚度的取捨是為本章節成長參數調變的重點，製作獨立式氮化鎵基板流程簡圖如圖 4-3-2 所示：

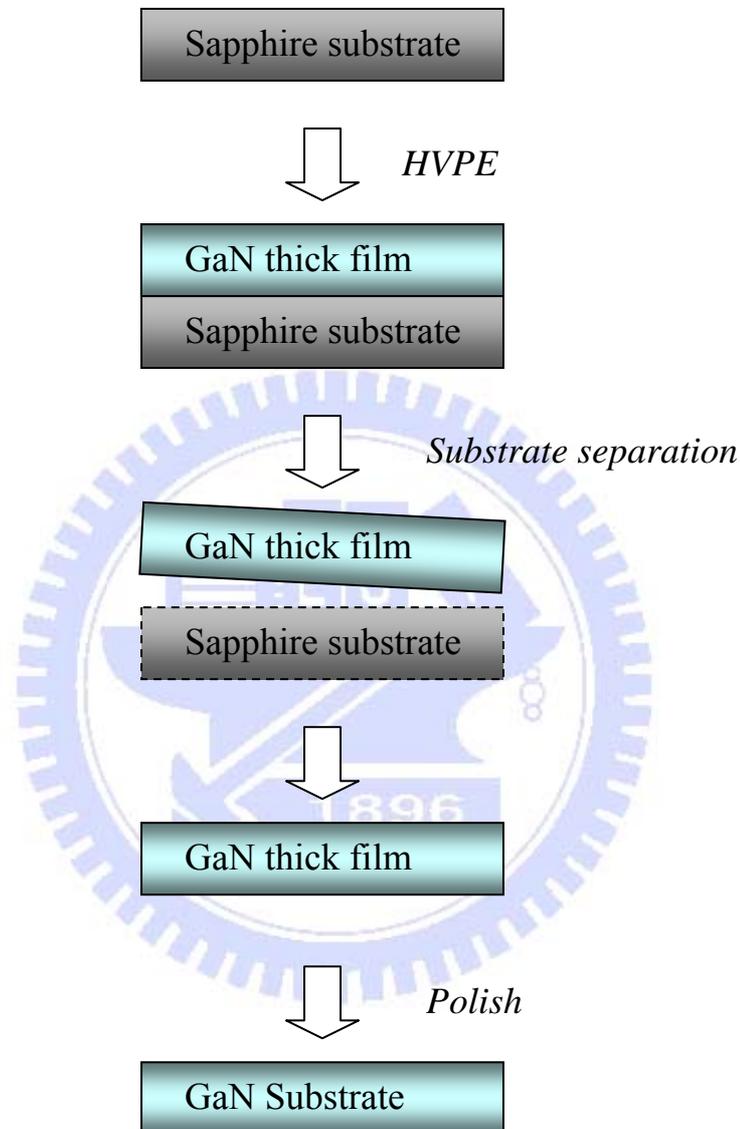


圖 4-3-2 HVPE 製作獨立式氮化鎵基板流程簡圖

由多次實驗測試出在藍寶石基板上成長 1 英吋大小的氮化鎵厚膜厚度可達 300 μm 左右，超過 300 μm 以上會有碎裂的危險；成長直徑 1.5 英吋大小的厚膜後度約 250 μm ，超過 250 μm 以上碎裂的機會變大。再加上此磊晶基台為水平式且無法旋轉的設計，通常晶片的前端

往往因為成長時間過長，在降溫時僅有前端破裂，而其他部分則完整無缺，如圖 4-3-3 所示箭頭方向為氣流方向，而虛線處為成長厚度相對於其他區域來的厚以致於降溫時僅有虛線區域的氮化鎵碎裂。

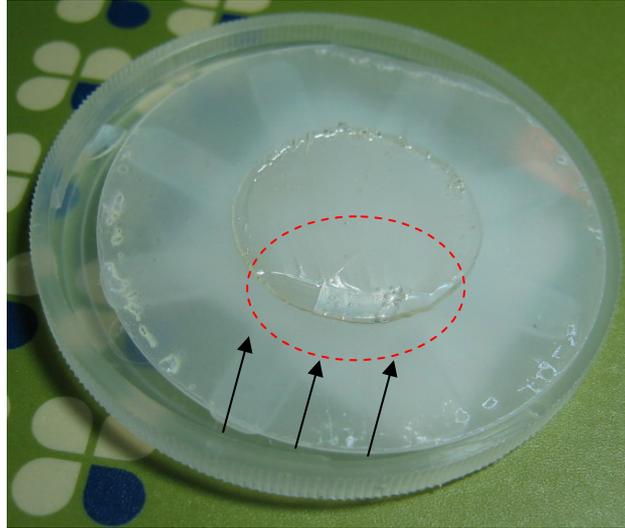


圖 4-3-3 箭頭處為氣流方向，虛線處為厚度過大導致降溫時由氮化鎵部分碎裂

本章生長氮化鎵厚膜的基板採用藍寶石基板，利用 MOCVD 在其上成長一層低溫緩衝層後，再升至高溫成長一層很薄的 n 型氮化鎵，以作為 HVPE 成長氮化鎵厚膜的晶種層(seed layer)。為了降低 GaN 厚膜的缺陷濃度，導入第三章提到的 ELOG 法與 Facet-Controlled ELOG 法，以確保氮化鎵的缺陷濃度低於 10^8cm^{-2} 。另外，為解決成長時間增加，晶片前端厚度遠高於其他區域，將成長時間分割為兩個部份，前段時間成長完後，把晶片降至常溫，取出晶片後，旋轉 180 度，在送入反應腔體中，升溫至成長溫度，繼續成長後段。此方法雖然費時，但也能確解決晶片厚度不均造成前端過厚而碎裂的問題。主要實驗流程如下：

[A]. 將藍寶石基板送入 MOCVD 成長一層 GaN template

[B]. 利用黃光製程製作 ELOG 條紋 $\langle 1-100 \rangle$ ，window : mask = 3 : 7

[C]. 把晶片送入 HVPE 成長第一階段，使氮化鎵些微覆蓋 SiO_2 mask
以形成傾斜面

[D]. 成長第二階段，使氮化鎵側向成長覆蓋傾斜面

[E]. 第三階段成長，拉高成長速率以利於成長厚膜

[F]. 降至常溫後，取出晶片，使用雷射剝離法將氮化鎵厚膜剝下

步驟[E]的成長時間分為兩段如圖 4-3-4 所示，主要是將晶片旋轉 180 度，使得氮化鎵的厚度均勻分布，成長約 $300\mu\text{m}$ 厚膜之後，輕微會有晶片翹起的現象，嚴重則會使晶片整個碎裂。

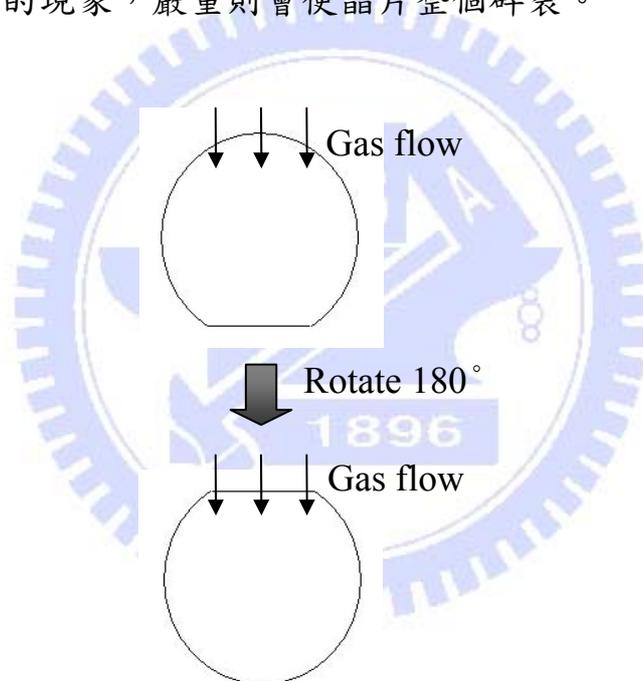


圖 4-3-4 將晶片旋轉 180 度，再繼續成長

4.4 實驗量測與結果

由於成長尺寸與成長厚度兩者的影響甚鉅，小尺寸氮化鎵厚膜的厚度可以順利成長至 300 μm 以上，而 1.5 英吋的厚度約接近 300 μm 則開始有碎裂的現象；1.8 英吋的部分，厚度約 150 μm 則因應力過大，在降溫過程則已經在反應腔體內龜裂。本章節改變氣體、壓力及時間以找出成長獨立式氮化鎵基板的最佳化參數，由雙晶 X-ray 繞射儀與光激螢光系統討論其成長品質。在成長尺寸的部份，從 1 英吋開始成長，穩定成長後往 1.5 英吋乃至 1.8 英吋邁進。

本實驗量測以四部份討論，以尺寸分類，分別為[A]1 英吋、[B]1.5 英吋、[C]1.8 英吋、[D]最佳化的 1.5 英吋。

[A].1 英吋

◆ H41014B01(1'')

Step1	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
	0.02/1	1/1.5	100torr	1050°C	30min
Step2	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
	0.04/2.5	1.5/1.5	700torr	1050°C	120min

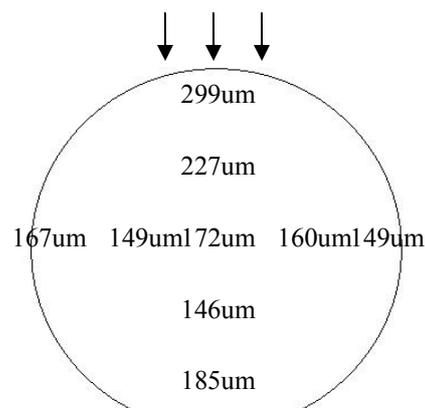


圖 4-4-1 各點位置厚度分布圖

圖 4-4-1 為兩階段共成長 150min 後的厚度分布圖，由氣流的方向可以看出最前端的厚度最厚，往平邊的方向漸漸遞減，但是最薄的區域並不在平邊處而是位在晶片中心點後方，最厚端約有 300 μm ，而最薄端約為 146 μm ，厚度差異高達 150 μm 左右，此為水平式爐管設計，且石英晶片載具無法旋轉的先天缺點。

氮化鎵厚膜由 Nd: YAG 雷射使用雷射剝離法分離後圖 4-4-2 所示，在氮化鎵厚膜的後半段約 146 μm 厚度區域，因為厚度過薄，且雷射能量過大，使得剝離過程時厚膜碎裂。

在光性的量測中，使用 325nm 的 He-Cd 雷射來做光譜的量測，如圖 4-4-3 所示，主峰位於 363nm 左右，此短波長的紫外光剛好符合氮化鎵材料的能隙，而在主峰附近較寬的波峰則稱之為黃能帶(yellow band)，一般認為產生的原因可能為雜質或是缺陷所引起。

另外在雙晶 X-ray 繞射儀的量測下，得到的半高寬(FWHM)為 360 arcsec，顯示這片氮化鎵厚膜的晶格品質仍有進步的空間。

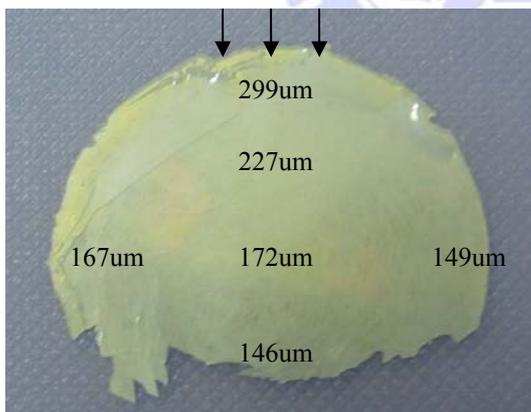


圖 4-4-2 剝離後的氮化鎵厚膜

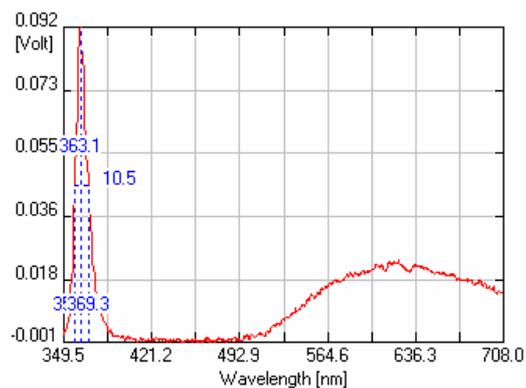


圖 4-4-3 PL intensity

◆ H41022A01(1")

Step1	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
	0.03/1	1/1.5	100torr	1050°C	30min
Step2	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
	0.04/2.5	1.5/1.5	700torr	1050°C	180min

在本次實驗中將 HCl 的流量由 0.02SLM 改變至 0.03SLM，在第二階段的成長時間也由兩個小時增加至三個小時，調變 HCl 流量與成長時間兩項參數目的在於使厚膜的厚度提升，更接近製作氮化鎵獨立式基板的厚度需求。

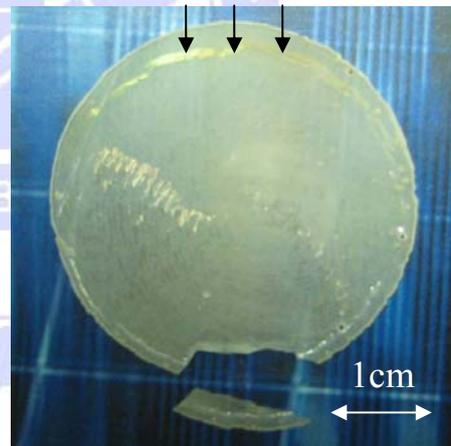
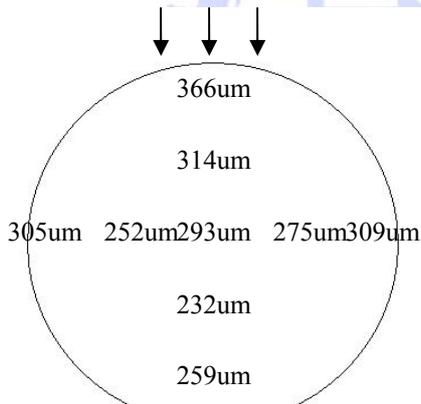


圖 4-4-4 各點位置厚度分布圖

圖 4-4-5 剝離後的 1 吋氮化鎵厚膜

由圖 4-4-4 發現在一吋圓的氮化鎵厚膜前端厚度明顯可以看出高於其他區域，最厚端與最薄處差異到達 134μm。而在圖 4-4-5 中，利用 Nd: YAG 雷射配合光路的架設已經可以順利將一英吋的氮化鎵厚膜剝離下來，至於圖 4-4-5 缺角產生的原因為使用晶片夾時疏忽所造成。圖 4-4-6 發現相較於前一個實驗，yellow band 的強度有下降的趨

勢。由雙晶 X-ray 繞射儀的量測下，半高寬(FWHM)為 206 arcsec，晶格品質有明顯的提升。

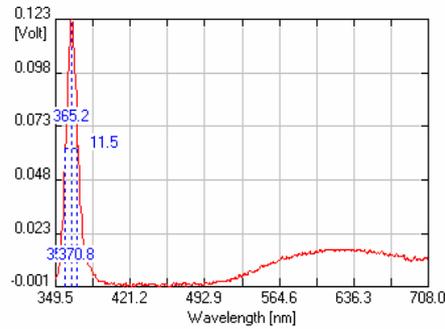


圖 4-4-6 PL intensity

◆ H5113A01(1'')

Step1	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
	0.02/1	1/1.5	100torr	1050°C	30min
Step2	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
	0.04/2.5	1.5/1.5	700torr	1050°C	180min

本實驗中，將第一階段的氯化氫氣體降回 0.02SLM，希望能降低成長速率，以利於提升晶格品質，而第二階段時間依舊維持三個小時以達到獨立式基板厚度的需求。

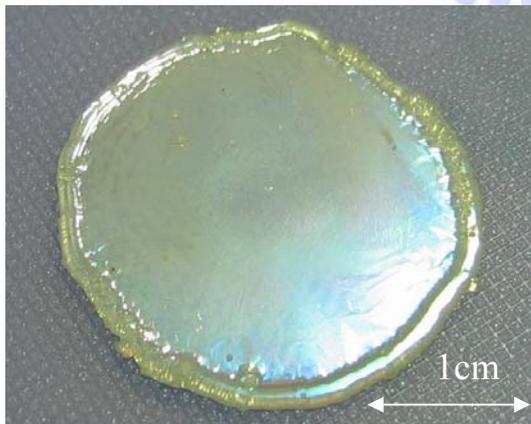


圖 4-4-7 剝離後的 1'' 氮化鎵厚膜

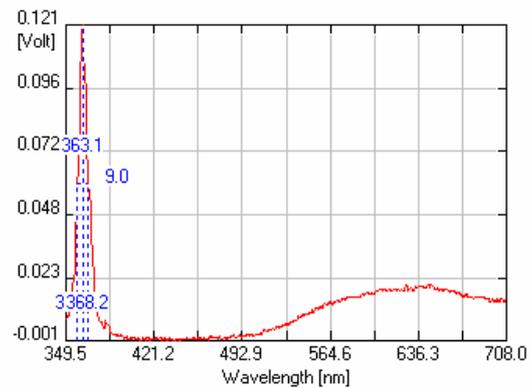


圖 4-4-8 PL intensity

共成長三個半小時後的氮化鎵厚膜經由雷射剝離法將厚膜與藍寶石基板分離，如圖 4-4-7 所示，雖然外圍的厚度明顯高於內部區域，但是此片厚膜為所有 1 英吋氮化鎵厚膜中，品質最佳的一片。由圖 4-4-8 的光性量測結果，主峰位於 363nm 左右，半高寬為 9nm，而主峰旁 yellow band 強度則略為降低。

從圖 4-4-9 氮化鎵厚膜在剝離前與剝離後的半高寬比較圖，當氮化鎵厚膜在藍寶石基板上，應力造成晶格的彎曲，使得半高寬維持在 163.8 左右；而將厚膜經由雷射剝離法從藍寶石基板上分離後，應力有效的釋放，經由 X-ray 量測，除了強度增加外，半高寬也從 163.8 迅速降低至 103.2 arcsec。將第一階段氯化氫氣體的流量降低，是一個有效增加結晶品質的方法。

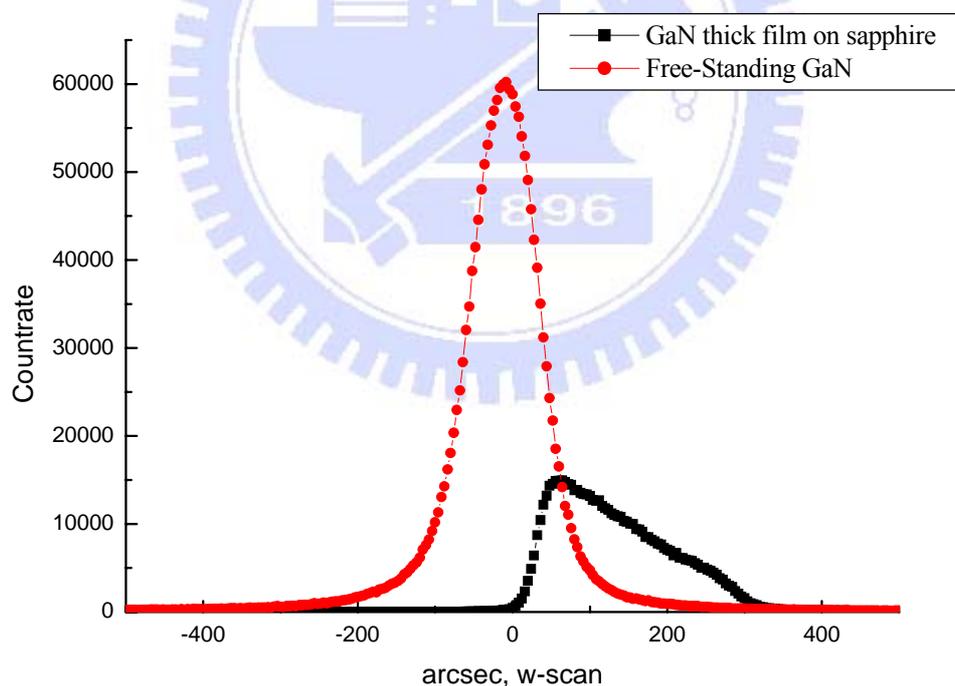


圖 4-4-9 氮化鎵厚膜在剝離前後 DCXRD 半高寬比較圖

[B]. 1.5 英吋

◆ H5220A01(1.5")

Step1	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
	0.02/1	1/1.5	100torr	1050°C	30min
Step2	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
	0.04/2.5	1.5/1.5	700torr	1050°C	180min

在成長 1.5 英吋氮化鎵厚膜的部份，維持與成長 1 英吋氮化鎵厚膜的生長條件，第一階段的氯化氫氣體流量設定為 0.02SLM。如圖 4-4-10 所示，1.5 英吋的氮化鎵厚膜順利的被 Nd: YAG 雷射剝離下來。而厚膜的前端(4-3 節提到)因厚度過大，在降溫的過程中，氮化鎵會自行碎裂。在圖 4-4-10 發現厚膜的後半區域有著白色如氣泡的點，密度甚高，推論應為石英晶片載具在使用一段時間後，被多晶或非晶的氮化鎵附著其上，時間一久石英隨著剝落造成粉塵，在生長時粉塵隨著氣流附著於晶片上，附著處造成氮化鎵無法成長，導致如圖所示的白色小點。解決的方法僅有更換新的石英晶片載具，及每次成長前固定用氮氣槍作去除粉塵的動作，以確保晶片的潔淨度。

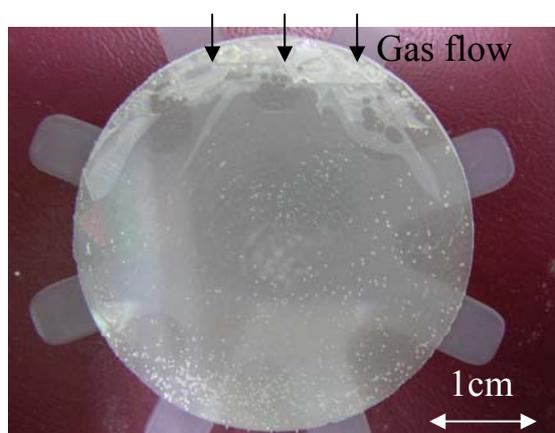


圖 4-4-10 1.5 英吋獨立式氮化鎵厚膜

經由雙晶 X-ray 繞射儀的量測發現，成長在藍寶石基板上的氮化鎵厚膜由於應力的影響，使得晶格品質不佳，半高寬為 490 arcsec；經過雷射剝離後的獨立式氮化鎵厚膜則因應力的釋放使半高寬迅速降低至 267 arcsec。使用肉眼觀察剝離後的厚膜可以明顯發現如 4.3 節提到的情形，厚膜向上拱起，量測到的半高寬並非此晶片的最佳品質。

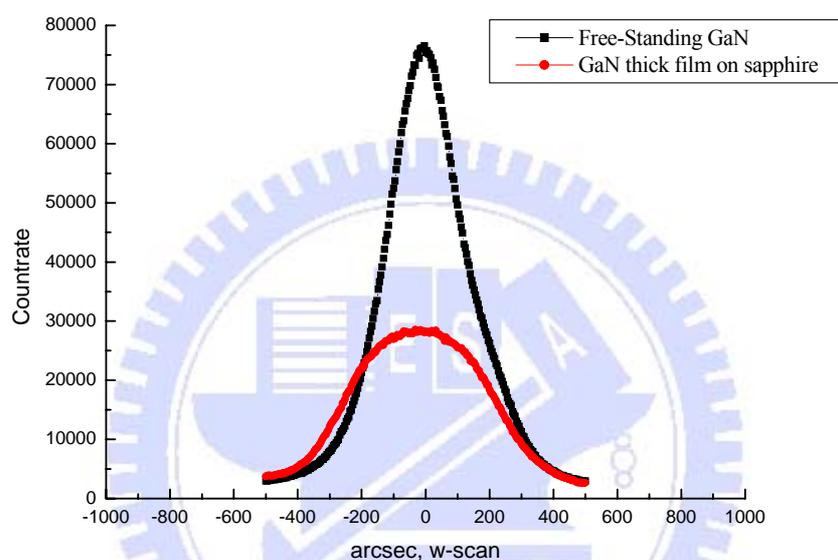


圖 4-4-11 氮化鎵厚膜在剝離前後 DCXRD 半高寬比較圖

◆ H5227A01(1.5")

Step1	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
	0.02/1	1/1.5	100torr	1050°C	20min
Step2-1	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
	0.04/2.5	1.5/1.5	700torr	1050°C	75min
Step2-2	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
rotate 180°	0.04/2.5	1.5/1.5	700torr	1050°C	105min

本實驗成長溫度、壓力與氣體流量均沿用前項實驗，改變的參數有兩項，除了第一階段的成長時間由 30 分鐘改成 20 分鐘外，主要改變在於把第二階段在細分為兩步驟 2-1 與 2-2，Step 2-1 成長 75 分鐘結束後將溫度降回室溫，把晶片取出，旋轉 180 度後在送回反應腔體中繼續 Step 2-2 步驟成長 105 分鐘，這方法是為了改善晶片前端厚度遠高於其他區域造成晶片碎裂。

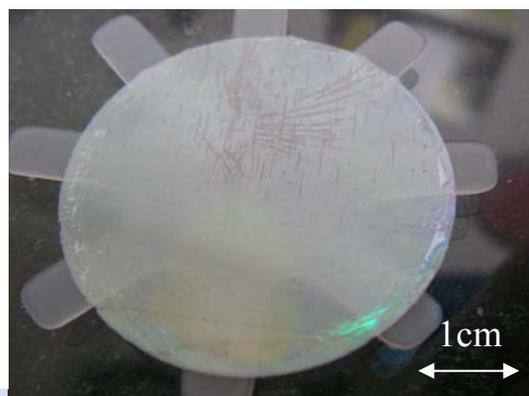
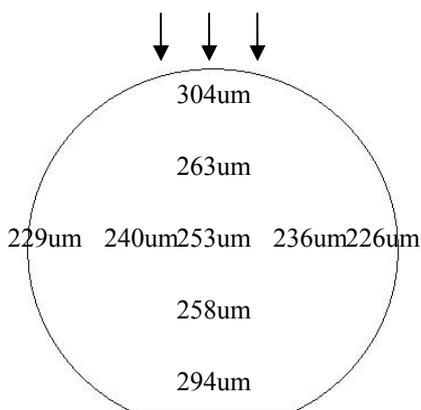


圖 4-4-12 各點位置厚度分布圖

圖 4-4-13 剝離後的氮化鎵厚膜

由厚度分布圖可以發現晶片的九點裡最厚端與最薄處差異降至 75 μm 左右，這結果也改變了前端厚度過厚造成晶片碎裂的問題。經由幾次實驗的結果得出當 1.5 英寸厚膜的平均厚度約超過 150 μm 即可順利地將藍寶石基板與厚膜分離而不碎裂。

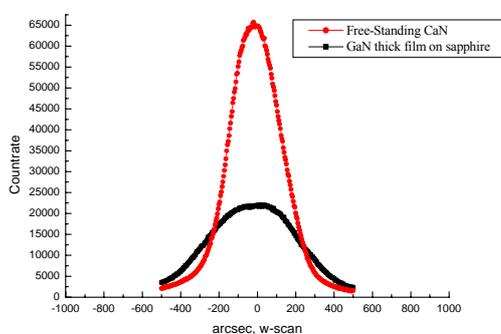


圖 4-4-14 剝離前後 DCXRD 比較圖

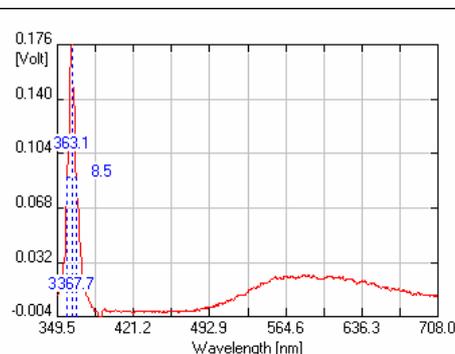


圖 4-4-15 PL intensity

由圖 4-4-14 可以看出與前面實驗有著相同趨勢，在藍寶石基板上由於應力無法釋放，導致半高寬居高不下達 519 arcsec；經由雷射剝離法分離後，部分應力消除後使得半高寬降低至 305 arcsec，由這個值可判斷出應力並未完全消除。光性量測下使用 He-Cd 雷射做光譜量測，結果主峰位於 363.1 處，但依然存在 yellow band。

[C]. 1.8 英吋

Step1	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
	0.02/1	1/1.5	100torr	1050°C	20min
Step2-1	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
	0.04/2.5	1.5/1.5	700torr	1050°C	60min
Step2-2	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
rotate 180°	0.04/2.5	1.5/1.5	700torr	1050°C	60min

本實驗成長 1.8 英吋厚膜，生長的壓力、溫度與氣體流量皆沿用前面實驗的參數，而成長時間則考慮大面積成長，若生長厚度太厚容易使應力過高導致晶片碎裂，所以將 Step 2-1 與 Step 2-2 時間皆降低為 60 分鐘，預估厚度可達 170 μ m 左右。成長完畢從爐管取出時已經發現晶片因應力過大已開始碎裂，所以立即作雷射剝離，將厚膜分離後如圖 4-4-16 所示，已非完整 1.8 英吋氮化鎵。而厚度太薄雖沒有碎裂的問題但卻有雷射剝離時才碎裂的危險；而厚度過厚雖可以順利剝離，但卻有在降溫時隨溫度降低而碎裂的問題，要找出大尺寸氮化鎵可剝離又不會碎裂的厚度是一重要的課題。

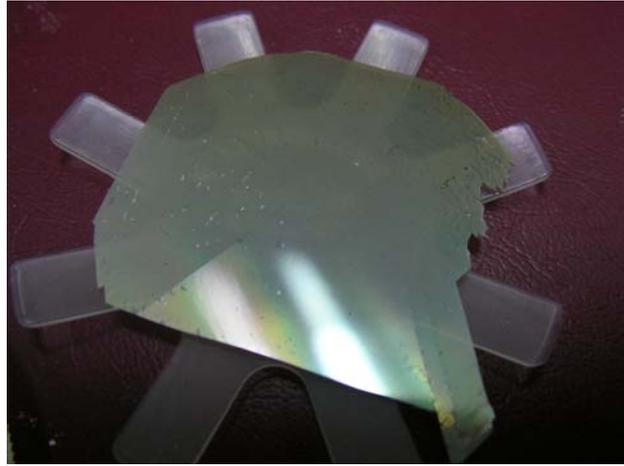


圖 4-4-16 1.8”剝離後的氮化鎵厚膜

氮化鎵厚膜/藍寶石基板剝離後經由 X-ray 的量測所得半高寬依序為 416 arcsec 與 270 arcsec，從半高寬的變化可以得知應力釋放的程度。

[D].最佳化的 1.5 英吋.

由前面一系列的實驗，不斷修改參數後已找出最佳化的成長參數如下：

◆ H5411A01(1.5”)

Step1	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
	0.02/1	1/1.5	100torr	1050°C	25min
Step2	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
	0.04/2.5	1/1.5	700torr	1050°C	80min
Step3	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
rotate 180°	0.04/2.5	1/1.5	700torr	1050°C	70min



圖 4-4-17 剝離前的 1.5" 氮化鎵厚膜

這次實驗成長完 Step 2-1 後，降溫至室溫將晶片旋轉 180 度後再進行 Step 2-2 步驟，所以由圖 4-4-17 與圖 4-1-18 對照來看，厚度差異不大。

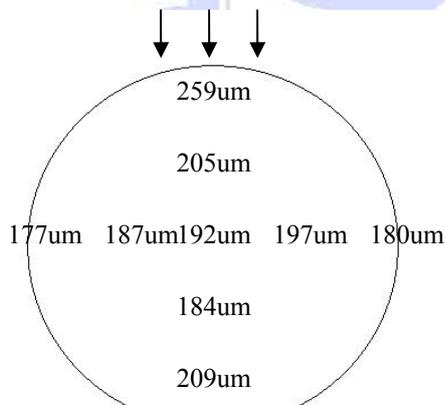


圖 4-1-18 各點位置厚度分布圖

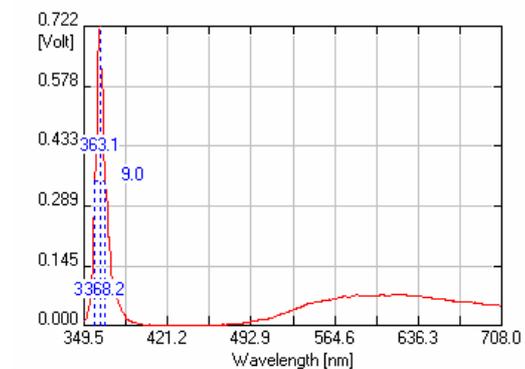


圖 4-1-19 PL intensity

由圖 4-4-19 的 PL 光譜量測可得主峰位於 363.1nm 處，雖有 yellow band 存在，但相對於主峰來的小。而在藍寶石基板上的氮化鎵厚膜 DCXRD 半高寬則為 467 arcsec，由於實驗室的 Nd: YAG 雷射系統目前故障中，所以無法將此厚膜剝離下，由前面的實驗顯示，將厚膜剝

離後晶格品質會更好，半高寬應會低於 200 arcsec 以下。

◆ H5414A01(1.5’)

Step1	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
	0.02/1	1/1.5	100torr	1050°C	25min
Step2	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
	0.04/2.5	1/1.5	700torr	1050°C	80min
Step3	HCl/H ₂ (SLM)	NH ₃ /H ₂ (SLM)	Pressure	Temp.	time
rotate 180°	0.04/2.5	1/1.5	700torr	1050°C	80min

◆ H5416A01(1.5’)

Step1	HCl/H ₂	NH ₃ /H ₂	Pressure	Temp.	time
	0.02/1	1/1.5	100torr	1050°C	25min
Step2	HCl/H ₂	NH ₃ /H ₂	Pressure	Temp.	time
	0.04/2.5	1/1.5	700torr	1050°C	80min
Step3	HCl/H ₂	NH ₃ /H ₂	Pressure	Temp.	time
rotate 180°	0.04/2.5	1/1.5	700torr	1050°C	90min

H5414A01 與 H5416A01 實驗的所有參數皆同於 H5411A01，唯一差別在於 Step 2-2 的成長時間分別為 70 分鐘、80 分鐘與 90 分鐘，目的在於尋找此參數成長下，厚膜厚度的極限。

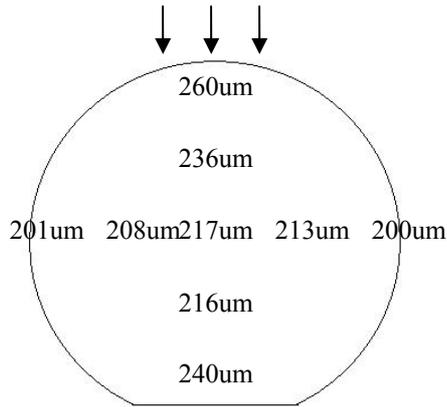


圖 4-4-20 H5414A01 各點厚度



圖 4-4-21 H5414A01 剝離前的氮化鎵

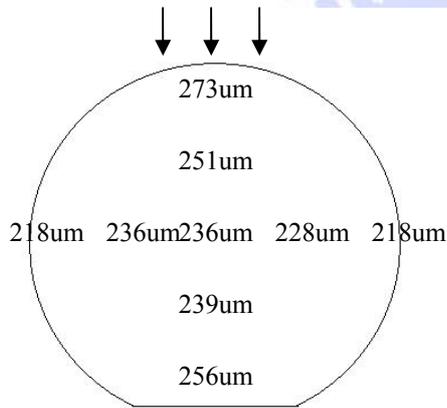


圖 4-4-22 H5416A01 各點厚度



圖 4-4-23 H5416A01 剝離前的氮化鎵

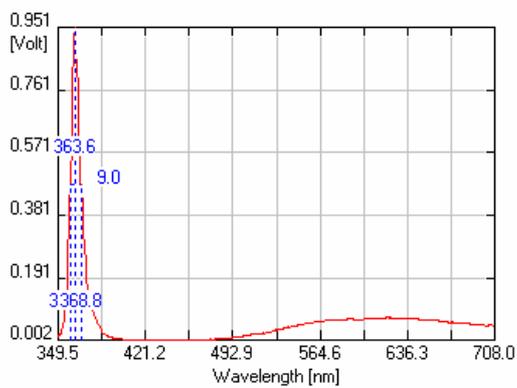


圖 4-4-24 H5414A01 PL intensity

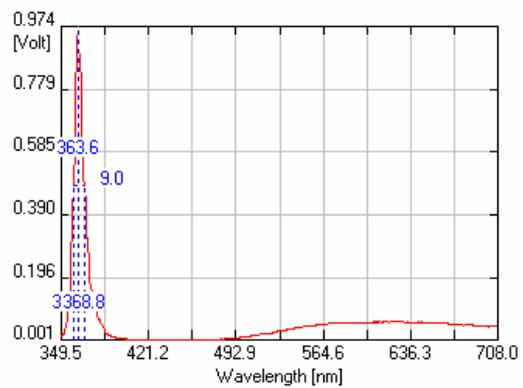


圖 4-4-25 H5416A01 PL intensity

此兩片晶片因為 Nd: YAG 雷射的故障而無法進行雷射剝離法分離厚膜，從圖 4-4-20 與圖 4-4-22 來看，最厚端與最薄處都是相差 $50\mu\text{m}$ 左右，相較於更早之前實驗只分兩階段成長的部份，厚度的差異程度似乎沒有那麼嚴重，厚度均勻性獲得改善。在 H5416A01 這個實驗裡，Step 2-2 的 90 分鐘差不多已經到最大厚膜厚度的極限。在 PL 光譜量測的部份，兩個樣品的主峰皆位於 363.6nm 處，相較於主峰的部分，在附近依然有 yellow band 的存在，但是其強度則低了許多。另外，雙晶 X-ray 繞射儀的量測下，兩片厚膜的半高分別為 430arcsec 與 480arcsec ，與 H5411A01 的厚膜相比則是差距不大，若順利將厚膜分離後，半高寬應可以降低至 200arcsec 以下。

由 1.5 英吋最佳化的三片樣品來看，此為最佳的成長條件，而實驗的再現性極高，已可穩定成長 1.5 英吋的氮化鎵厚膜，目前較大的困難在於 1.8 英吋的厚膜由於應力過大，時常在自然降溫過程會自行崩裂，或者是降至室溫後，在夾取晶片的過程自然碎裂，這都是尚需克服的問題。

第五章 結論

本實驗使用 ELOG 條紋方向選擇 $\langle 1-100 \rangle$ 與 $\langle 11-20 \rangle$ ，利用調變溫度、壓力與反應氣體五三比控制氮化鎵的形成面，使介面處缺陷向上延伸時，在 $\{1-122\}$ 或 $\{1-101\}$ 斜面處往兩側轉向，在 SiO_2 mask 上方中點處相遇後向上延伸，而在 window 處維持 dislocation free。

在 ELOG $\langle 11-20 \rangle$ 條紋方向下改變溫度、壓力與反應氣體五三比的參數，皆形成角錐狀結構僅產生 $\{1-101\}$ 面，這正是本實驗所想要的結果，且與其他研究團體有相同的實驗趨勢[32][61]。此條紋方向溫度對於成長速率的變化較不明顯，反觀壓力由 100torr 改變至 300torr，縱向與側向成長速率皆明顯增加。

另外在 ELOG $\langle 1-100 \rangle$ 條紋方向的表現與 $\langle 11-20 \rangle$ 有較大的差異，調變溫度、壓力與反應氣體五三比來做比較：

[A]. 溫度

將壓力固定在 100torr 下，高溫使得 $\{11-22\}$ 斜面較為不穩定則容易產生(0001)面的平台；反觀壓力 300torr 時，則沒有相同的趨勢，皆成長出角錐狀結構，推測是壓力主導斜面的成長，溫度的效應相對較小。

[B]. 壓力

將溫度固定於 1000°C 時可以發現，不管壓力為 100 或 300torr，皆成長出角錐狀結構。而溫度升至 1050°C 後，低壓狀態 100torr 使得 $\{11-22\}$ 的 N-polarity 不穩定而容易成長出(0001)面的平台；在 300torr 下則無平台產生，僅出現 $\{11-22\}$ 的斜面。

[C]. 五三比

溫度固定在 1050°C 下與壓力設定在 300torr 後，調變五三比 25

與 50：實驗結果指出，{11-22}的斜面為 N-polarity，當五三比較大時此斜面更為穩定，因此產生角錐狀結構，無(0001)面的平台。

以上結果選擇可以產生{1-101}或是{11-22}斜面的實驗參數，即可在 Facet-Controlled ELOG 的第一階段產生角錐狀結構，進而使缺陷向兩側轉向相遇於 SiO₂ mask 中點處後再向上延伸，減少 window 處產生的缺陷，有效地降低缺陷濃度。

在獨立式氮化鎵基板的製作方面，先利用黃光製程製作 ELOG 條紋，在利用 HVPE 成長氮化鎵厚膜，尺寸由 1 吋開始成長，調變參數使氮化鎵厚膜不會碎裂後，再將尺寸增加至 1.5 吋甚至 1.8 吋。初期成長主要強化側向成長的比例使氮化鎵側向覆蓋 SiO₂ mask 後，隨後再調變參數強化垂直成長降低側向成長比例，使成長厚膜不會因側向成長而使應力變大。

異質磊晶的結果使得氮化鎵厚膜與藍寶石基板的熱膨脹係數差異過大，造成降溫過程中晶片即自行碎裂，往往厚膜厚度越大或是成長尺寸越大，厚膜碎裂的機會往往就越高，尺寸的大小與厚膜的厚度需要做一個妥協，1.5 吋的厚膜厚度約超過 250 μ m 後碎裂的機會將會變大，而小尺寸 1 吋的厚膜厚度可容許約 300 μ m 左右而不碎裂，至於 1.8 吋則因應力過大，截至目前實驗的結果都是在降溫過程中開始碎裂。另外，由於自組式氮化物磊晶機台原始設計為水平式且成長時晶片無法旋轉，厚膜厚度的均勻性較低，晶片的前端厚度遠高於晶片後端，使得降溫時晶片前端容易有崩裂的狀況產生，雖然可以使用兩階段式成長，但是所花費時間過長。若能將此磊晶機台的晶片載具設計為可旋轉，將能完全克服此問題。

另外在雷射剝離厚膜的部份，使用 Nd: YAG 雷射，進行剝離時

需要將晶片加熱至 1000°C ，使晶片累積的應力能夠稍稍釋放掉。在幾次實驗後得到一個結果，尺寸大小與最小厚膜厚度的需求在 1 吋 $100\mu\text{m}$ 與 1.5 吋 $150\mu\text{m}$ 均能順利的被完整剝離下來。而雷射的能量強度不能過大，否則容易破壞剝離面的氮化鎵甚至碎裂；強度過小，則無法將介面將熱至氮化鎵的分解所需溫度。目前已能夠順利成長並剝離 1 吋及 1.5 吋的氮化鎵厚膜，而 1.8 吋以上則需要將成長條件重新調整，以找出在降溫過程不會碎裂且能被雷射完整剝離的厚度。

在高亮度藍光 LED、高功率 LED 或藍光 LD 等產品的問世後，無疑大尺寸的獨立式氮化鎵基板為市場可預期的產品。



參考文獻

- [1]. J. I. Pankove, “Gallium Nitride (GaN) I”(Academic press, San Diego,1998)
- [2]. H. G. Grimmeiss and H. Koelmans, Phys. Rev. A 14, 264 (1959)
- [3]. H. P. Maraska, D. A. Stevenson, J. I. Pankove ” Violet luminescence of Mg-doped GaN” Appl. Phys. Lett. 22. 303 (1973)
- [4]. S. Yoshida et al. “Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates” Appl. Phys. Lett. 42, 427 (1983).
- [5]. H. Amano et al. “Stimulated Emission Near Ultraviolet at Room Temperature from a GaN Film Grown on Sapphire by MOVPE Using an AlN Buffer Layer” Jpn. J. Appl. Phys. 29, L205 (1990).
- [6]. H. Amano et al. “P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)” Jpn. J. Appl. Phys. 28, L2112 (1989).
- [7]. S. Nakamura, “GaN Growth Using GaN Buffer Layer” Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1705 (1991).
- [8]. S. Nakamura et al. “Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films” Jpn. J. Appl. Phys. 31, L139 (1992).
- [9]. H. Maruka et al. “The preparation and properties of Vapor-deposited single-crystalline GaN” Applied Physics Letters Vol. 15,pp. 327~329(1969).
- [10]. H.M Kim et al. “Preparation of large area free-standing GaN substrate by HVPE using mechanical polishing liftoff method” Material letters 47(2001) pp.276~280
- [11]. Michael K. Kelly et al. , “MOCVD-epitaxy on free-standing HVPE-GaN substrates”
- [12]. 史光國編著” 現代半導體發光及雷射二極體材料技術” ,全華科技圖書 (2001)
- [13]. N. Perkins et al. “Hydride vapor phase epitaxy of gallium nitride films on sapphire and silicon substrate “ Mat. Res. Symp. Proc. Vol395, pp.243~248
- [14]. A. Yamaguchi et al. “Single domain hexagonal GaN film on

- GaAs(100) substrates by hydride vapor phase epitaxy” Japan Journal of Applied Physics 35, pp. L873~L875 (1996)
- [15]. H. Tsuchiya et al. “Cubic Dominant GaN Growth on (001) GaAs Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy” Japan Journal of Applied Physics 36, pp. L1~L3 (1997)
- [16]. H. Tsuchiya et al. “Influence of As Autodoping from GaAs Substrates on Thick Cubic GaN Growth by Halide Vapor Phase Epitaxy” Japan Journal of Applied Physics 37, pp. L568~L570 (1998)
- [17]. A. Kimura et al. “Surface morphology stubby for hexagonal GaN grown on GaAs (100) substrates by hydride vapor phase epitaxy” Japan Journal of Applied Physics 35, pp. L1480~L1482 (1996)
- [18]. Y. KUMAGAI et al. “Growth of thick Hexagonal GaN Layer on GaAs (111)A Surface for Freestanding GaN by Metalorganic Hydrogen Chloride Vapor Phase Epitaxy” Japan Journal of Applied Physics 39, pp. L703~L706(2000)
- [19]. K. Motoki et al. “Preparation of Large Freestanding GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy Using GaAs as a Starting Substrate” Japan Journal of Applied Physics 4, pp. L140~L143(2001)
- [20]. K. K. Naniwae et al. “Growth of single crystal GaN substrate using hydride vapor phase epitaxy” Journal of Crystal Growth 99, pp.381~384(1990)
- [21]. T. Detchprohm et al. “Hydride vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using a ZnO buffer layer” Applied Physics Letter 61, pp.2688~2690(1992)
- [22]. R.J. Molnar et al. “Growth of gallium nitride by hydride vapor-phase epitaxy” Journal of Crystal Growth 178, pp.147~156(1997)
- [23]. Robert F. Davis et al, “Pendeo-epitaxial growth and characterization of GaN and related materials on 6H-SiC and Si(111) substrates”
- [24]. Robert F. Davis et al. “Pendeo-epitaxial Growth and Characterization of Gallium Nitride and Related Materials” Proc. Int Workshop on Nitride Semiconductors IPAP conf. Series 1 pp. 267~271

- [25]. Tsvetanka S. Zheleva “Pendeo-epitaxy- a new approach for lateral growth of gallium nitride structures” MRS internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1,G3.38 (1999)
- [26]. Yoshiaki Honda et al.”Crystal Orientation Fluctuation of Epitaxial-Lateral-Overgrown GaN with W Mask Observed by Transmission Electron Diffraction and X-Ray Rocking curves” , Japan Journal of Applied Physics Vol.38 pp. L1299~L1302 (1999)
- [27]. H. Sone et al. “Optical and Crystalline Properties of Epitaxial-Lateral-Overgrown-GaN Using Tungsten Mask by Hydride Vapor Phase Epitaxy” Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) L356.
- [28]. Isao KIDOGUCHI et al.“Improvement of Crystalline Quality in GaN Films by Air-Bridged Lateral Epitaxial Growth” , Japan Journal of Applied Physics Vol. 39 pp. L453~L456 (2000)
- [29]. Y. HONDA et al. “Transmission Electron Microscopy Investigation of Dislocations in GaN Layer Grown by Facet-Controlled Epitaxial Lateral Overgrowth” Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40 (2001) pp. L309–L312
- [30]. P. Vennegues et al. “Reduction mechanisms for defect densities in GaN using one- or two-step epitaxial lateral overgrowth methods” J. Appl. Phys., Vol. 87, No. 9, 1 May 2000
- [31]. 趙偉清 “氮化物氣相磊晶法成長單晶氮化鎵” 國立交通大學電子物理所論文，2002
- [32]. K. Hiramatsu et al. “Recent Progress in Seletive Area Growth and Epitaxial Lateral Overgrowth of III-Nitrides: Effects of Reactor Pressure in MOVPE Growth” phys. Stat. sol.(a) 176,535(1999)
- [33]. F. Wang et al. “Investigation of the crystal tilts in laterally epitaxial overgrowth GaN films formed by hydride vapor phase epitaxy” Optical Materials 23 (2003) 123–126
- [34]. Hong, S.K et al. “Evaluation of nanopipes in MOCVD grown (0001) GaN/Al₂O₃ by wet chemical etching” J. Cryst. Growth 191, 275 (1998)
- [35]. Y. Kensaku et al. “EBIC observation of n-GaN grown on sapphire substrates by MOCVD” J. Cryst. Growth 189/190, 575 (1998)

- [36]. T. Kozawa, T. Kaxhi, T. Ohwaki, Y. Taga, N. Koide, and M. Koike, *J. Electrochem. Soc.* 143, L17 (1996)
- [37]. Y. Ono et al. "Reduction of etch pit density on GaN by InGaN-strained SQW" *J. Cryst. Growth* 189/190, 133 (1998)
- [38]. K. Yasutoshi et al. "The formation of crystalline defects and crystal growth mechanism in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructure grown by metalorganic vapor phase epitaxy" *J. Cryst. Growth* 189/190, 24-28 (1998)
- [39]. Weimann et al. , "Scattering of electrons at threading dislocations in GaN" *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, No. 7, 1 April 1998.
- [40]. Lester et al. , "High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes" *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, No. 10, 6 March 1995
- [41]. Li, Bishop, and Coleman, "GaN epitaxial lateral overgrowth and optical characterization", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, No. 9, pp1179~1181(1998)
- [42]. X. Xu et al. "Growth and characterization of low defect GaN by hydride vapor phase epitaxy" *Journal of Crystal Growth* 246 (2002) 223–229
- [43]. X. Xu et al. "Fabrication of GaN wafers for electronic and optoelectronic devices" *Optical Materials* 23 (2003) 1–5
- [44]. Michal K. KELLY et al. "Large Free-Standing GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy and Laser-Induced Liftoff" , *Japan Journal of Applied Physics* Vol.38 pp. L217~L219 (1999)
- [45]. H.M. Kim et al. "Comparison of HVPE GaN films and substrates grown on sapphire and on MOCVD GaN epi-layer" *Materials Letters* 46 (2000) pp286–290
- [46]. H.M. Kim et al. "Preparation of large area free-standing GaN substrates by HVPE using mechanical polishing liftoff method" *Materials Letters* 47 (2001) pp276–280
- [47]. Oh et al. "Optical properties of GaN grown by hydride vapor-phase epitaxy" *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, No. 3, 15 January 2001
- [48]. Sung S. PARK et al. "Free-standing GaN Substrates by Hydride

- Vapor Phase Epitaxy” , Japan Journal of Applied Physics Vol.39 pp. L1141~L1142 (2000)
- [49]. F. Yun et al. “Electrical, structural, and optical characterization of freestanding GaN template grown by hydride vapor phase epitaxy” Solid-State Electronics 44 pp2225-2232 (2000)
- [50]. J.A. Freitas Jr. et al. “Structural and optical properties of thick freestanding GaN templates” Journal of Crystal Growth 231 pp322–328 (2001)
- [51]. Oila et al. “Ga vacancies as dominant intrinsic acceptors in GaN grown by hydride vapor phase epitaxy” Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 20, 19 May 2003
- [52]. Jasinski et al. “Characterization of free-standing hydride vapor phase epitaxy GaN” Appl. Phys. Lett., Vol. 78, No. 16, pp2297~2299(2001)
- [53]. I. Nikitina et al. “Dislocation structure of GaN bulk crystals grown on SiC substrates by HVPE” Materials Science and Engineering B 61–62 (1999) 325–329
- [54]. J. Chaudhuri et al. “High quality GaN layers grown by hydride vapor phase epitaxy — a high resolution X-ray diffractometry and synchrotron X-ray topography study” Materials Science and Engineering B 78 (2000) 22–27
- [55]. H. Sone et al. “Optical and Crystalline Properties of Epitaxial-Lateral-Overgrown-GaN Using Tungsten Mask by Hydride Vapor Phase Epitaxy” Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38, pp.L356~L359 (1999)
- [56]. Yoshiaki Honda et al.”Crystal Orientation Fluctuation of Epitaxial-Lateral-Overgrown GaN with W Mask Observed by Transmission Electron Diffraction and X-Ray Rocking curves” , Japan Journal of Applied Physics Vol.38 pp. L1299~L1302 (1999)
- [57]. H. Miyake et al. “Carrier-gas dependence of ELO GaN grown by hydride VPE” Journal of Crystal Growth 237–239 (2002) 1055–1059
- [58]. K. Motoki et al. “Preparation of Large Freestanding GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy Using GaAs as a Starting Substrate” Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40 pp. L140–L143 (2001)

- [59]. Y. OSHIMA et al. "Preparation of Freestanding GaN Wafers by Hydride Vapor Phase Epitaxy with Void-Assisted Separation" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003) Pt. 2, No. 1A/B
- [60]. C. R. Miskys et al. "Freestanding GaN-substrates and devices" phys. stat. sol. (c) 0, No. 6, 1627– 1650 (2003)
- [61]. T. Akasaka, W. Kobayashi, S. Ando, N. Kobayashi, and M. Kumagai, J. Cryst. Growth 189/190, 72(1998)

