

國立交通大學

理學院應用科技學程

碩 士 論 文

利用金屬黏合及劈裂技術完成氮化鎵雷射二極
體共振腔

Studying of GaN Edge Laser Emitting Diode Cavity by Metal
Bonding and Cleaving Technology

研 究 生：葉淑梅

指導教授：李威儀 教授

中 華 民 國 九 十 六 年 四 月

利用金屬黏合及劈裂技術完成氮化鎵雷射二極體共振腔

Studying of GaN Edge Laser Emitting Diode Cavity by Metal Bonding
and Cleaving Technology

研 究 生：葉淑梅

Student : Shu-Mei Yeh

指導教授：李威儀

Advisor : Wee-Yi Lee

國 立 交 通 大 學

理學院應用科技學程

碩 士 論 文

A Thesis

Submitted to Degree Program of Applied Science and Technology

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Degree Program of Applied Science and Technology

Mar. 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年四月

利用金屬黏合及劈裂技術完成氮化鎵雷射二極體共振腔

研究生：葉淑梅

指導教授：李威儀 博士

國立交通大學理學院碩士研究所應用科技學程

摘要

本論文利用金屬黏合及雷射剝離系統等製程的整合，將長於藍寶石基板的雷射結構轉移至砷化鎵或矽基板，藉由其立方晶格之基板特性，便於將雷射結構劈裂，形成雷射共振腔之劈裂鏡面。由於金屬黏合的品質會影響劈裂時的結果，故利用金屬，以及實驗黏合時調變其黏合參數之設定，以得到較佳的效果。

經由掃描式電子顯微鏡及原子力顯微鏡之量測數據，證明我們藉由數站製程之整合流程所得到之劈裂面，其粗糙程度是小到足以作為雷射之共振腔之鏡面。

誌謝

在這段作實驗以及準備論文的日子里，我感覺到任何研究很難在完全沒有他人的協助下順利完成。所幸在交大我們有很多的老師及學長同學等樂於助人。

感謝我的指導老師李威儀博士，訓練我們的獨立思考以及邏輯分析；郭浩中老師的大力協助，也使我獲益良多。

李奇霖學長、黃信雄學長、蕭豐格學長的熱心指導，使我在 III-V 族這個領域多了幾分了解，而光電所的高志強學長、朱榮堂學長，連勇公司的劉欣茂、黃照明：沒有你們的協助，我可能很難畢業……至於游文謙學弟，加油，把後續完成吧！



目錄

	頁次
中文摘要	i
誌謝	ii
目錄	iii
表目錄	iv
圖目錄	v
第一章 序論	1
第二章 製作流程	6
第三章 晶圓鍵合之金屬黏合介紹	14
第四章 雷射剝離原理介紹	19
第五章 量測儀器介紹	22
第六章 實驗量測結果	25
金屬黏合調變實驗及實驗結果	
共振腔之劈裂面及量測結果	
第七章 結論	49
參考文獻	51

表目錄

表 1-1：生長氮化鎵之基板及特性

表 1-2、藍光邊射型雷射各種鏡面形成方式

表 6-1、Au：Au 初次實驗條件表

表 6-2、Au：Au 壓力調變實驗條件表

表 6-3、AuSn：AuSn 壓力調變實驗條件表

表 6-4、AuSn：Au 實驗條件表

表 6-5、GaAs 劈裂面之粗糙度量測值

表 6-6、GaN 劈裂面之粗糙度量測值



圖目錄

圖 2-1、SiO₂ 經濕式蝕刻後俯視圖

圖 2-2、SiO₂ 經濕式蝕刻後橫剖圖

圖 2-3、GaN 經 ICP 蝕刻後側面圖

圖 2-4、GaN 經 ICP 蝕刻後橫剖圖

圖 2-5、鍍金後橫剖圖

圖 3-1、空位擴散圖

圖 3-2、格隙擴散圖

圖 3-3、擴散狀態能量圖示

圖 3-4、擴散鍵結程序示意圖

圖 4-1：雷射剝離(LLO)示意圖及雷射溫度分布圖

圖 4-2：雷射剝離系統架構圖

圖 4-3：氮化鎵緩衝層與藍寶石基板介面受熱之應力破壞示意圖

圖 5-1：金屬黏合之設備圖

圖 5-2：金屬黏合設備之夾具

圖 5-3：黏合設備之程式設定範例

圖 6-1：初次氮化鎵轉移後之照片

圖 6-2：實驗金屬黏合時間之 SEM 圖片

圖 6-3：實驗黏合壓力之 SEM 圖片

圖 6-4 : 金錫合金相圖

圖 6-5 : 金錫合金相圖 - 局部處理放大

圖 6-6 : 金錫合金濺鍍後之剖面圖

圖 6-7 : AuSn 經加壓及加溫 300 的黏合過程後之圖片

圖 6-8 : AuSn 經加壓及加溫 250 的黏合過程後之圖片

圖 6-9 : 金錫合金與純金的黏合剖面圖(300 , 4.4MPa)

圖 6-10 : 經金屬黏合及雷射剝離後之照片

圖 6-11 : Au: Au 2.2Mpa/10 小時/溫度 386 之劈裂照片

圖 6-12 : Au: Au 2.2Mpa/1 小時/溫度 386 之劈裂照片

圖 6-13 : 劈裂後之剖面 SEM 圖

圖 6-14 : 劈裂後量測 AFM 圖片之 1

圖 6-15 : 劈裂後量測 AFM 圖片之 2

圖 6-16 : 劈裂後量測 AFM 圖片之 3

圖 6-17 : 劈裂後量測 AFM 圖片之 4

圖 6-18 : 劈裂後量測 AFM 圖片之 5

圖 6-19 : 劈裂後量測 AFM 圖片之 6 (GaAs)

圖 7-1 : 劈裂平整度對應藍光共振腔之反射效率

第一章 序論

氮化鎵為藍光元件主要使用之材料，如發光二極體(Light Emitting Diode, LED)以及雷射二極體(Laser Diode, LD)等，其應用在全彩 LED、DVD 藍光雷射、白光照明等，有極高的重要性。

雷射組成的要件有：主動層、激發源以及共振腔；共振腔在雷射中是不可或缺的一部份，其主要功能是將光侷限在腔內以產生共振，藉由光在主動材料中反覆多次行進，以達到激發更多相位一致的光同時輸出，才可成為雷射。

共振腔的結構主要是由兩個鏡面組成，鏡面可以是平面、凸面、或是凹面的組合。鏡面設計之要點需考慮其光往返行進的穩定性，即雷射光傳播方向必須接近光軸並且角度要小。以兩個平面鏡面的組合來看，鏡面越平滑，並且兩平面鏡越平行越好。

氮化鎵為藍光元件主要使用之材料，但由於氮化鎵基板尚未普及，目前主要使用藍寶石基板來成長氮化鎵（表 1-1：氮化鎵常用基板及特性）。

表 1-1：生長氮化鎵之基板及特性

Substrate Material	Symmetry	Lattice Parameters(A)	Coefficient of thermal expansion
Wurtzite GaN	Hexagonal	a=3.189 c=5.185	$5.59 \times 10^{-6}/K$ $3.17 \times 10^{-6}/K$
a-Al ₂ O ₃	Hexagonal	a=4.758 c=12.99	$7.5 \times 10^{-6}/K$ $8.5 \times 10^{-6}/K$
Si	Diamond Cubic	a=5.430	$3.59 \times 10^{-6}/K$
GaAs	Cubic	a=5.563	$6 \times 10^{-6}/K$
6H-SiC	Hexagonal	a=3.080 c=15.12	-

除使用基板之取捨外，氮化鎵之晶格及材料特性本身處理不易，除了與其他紅光波段之使用材料為立方晶格且易於劈裂的不同；同時，化學溶液的溼式蝕刻製程不易，所以目前氮化鎵邊射型雷射二極體之基板常用藍寶石基板，而其共振腔鏡面常用之製作方式整理如表 1-2 (表 1-2：氮化鎵材料邊射型鏡面之形成方式的文獻資料)。

主要大約分為兩種；一種是乾式蝕刻 (Dry Etching)，另一種為劈裂法(Cleaving)。以下由於藍寶石基板材料脆硬，不易崩裂，目前較普遍主要是以乾式蝕刻；如反應式離子蝕刻 (RIE) 感應耦合電漿離子蝕刻 (ICP) 電漿輔助化學氣相反應 (PEC) 等方式為主。但是以乾式蝕刻製作出來的鏡面其薄膜邊緣缺陷密度頗高，而此一高密度缺陷會造成電子電洞產生非發光結合 (non-radiative recombination)，造成元件光增益值下降、發熱(junction temperature)及反射率不足等缺點，所以需要額外的製程來修復受損之晶格，以及用金屬鍍膜 (facet

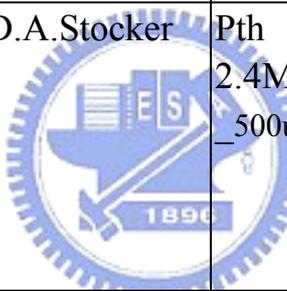
coating) 來增強其反射率。

同時在高能量密度條件下操作的元件，若其缺陷密度過高的鏡面較易因為過度的熱效應，使得 facet coating 損壞而造成元件失效；亦即元件生命期縮短。

針對此一部份，一般解決方式分幾部份；一為利用製程或回火等，控制或改善因乾蝕刻而受損之部分。另一部份若能使用立方晶格 (cubic) 或氮化鎵 (GaN) 之基板長出 GaN 之相關結構，則此一問題即可迎刃而解；但由於直接利用立方晶格之基板或是利用氮化鎵之基板厚膜上成長雷射二極體之相關技術尚未完全成熟，故目前仍以乾式蝕刻之改善為主。



表 1-2 、 藍光邊射型雷射各種鏡面形成方式

鏡面形成方式	作者	表現	文獻
化學輔助離子束蝕刻 (CAIBE)	M.Kneissl	RMS 4~6nm	APL 72,1539(1998)
感應耦合電漿離子蝕 刻 (ICP)	Burn-Chul Cho, Yeon-Ho Im	RMS 0.4~1.3nm	J.of the Korea Physics Society P23-27(2000)
劈裂藍寶石基板	J.E.Bowers	Jth <12.6kA/cm ²	IEEE Journal vol 4, No.3, 1998
	D.A.Stocker	RMS 16nm	APL Vol 73,NO14, 1998
光致電化學及氫氧化 鉀濕蝕刻 PEC + molten KOH	D.A.Stocker 	Pth 2.4MW/ cm ² _500um cavities	APL.vol 77,no.26.2000
磨薄基板再劈裂	綦振瀛	RMS 8~16nm	2001
氮化鎵基板成長雷射 結構劈裂之	Shui Nakamura T.M.Smeeton	Jth~14kA/cm ² RMS~3nm	APL Vol 73, No6, 1998 APL 88,041910, 2006

在此，我們嘗試另一種方式，即利用金屬黏合及雷射剝離系統等製程之整合，將原本長於藍寶石基板的雷射結構轉移至砷化鎵或矽基板，研究氮化鎵與不同基材之黏合及劈裂，並藉由立方晶格之基板將雷射結構劈裂，形成雷射共振腔之劈裂鏡面；本論文即研究此一方法之可行性及特性表現，並以此基礎希望未來作出光激發雷射之量測結果（Optical Pumping Laser）。

本論文中，第二章敘述完整之製作流程；第三章介紹金屬黏合製程之原理機制；第四章為雷射剝離之原理簡述；第五章介紹主要的設備及量測儀器；第六章則詳細敘述實驗流程中之量測結果，如金屬黏合及劈裂後的相關資料。最後於第七章為整個實驗作出歸納，以作為後續參考。

第二章 製作流程

本研究的實驗主要是嘗試利用金屬黏合，雷射剝離及劈裂等製程，作出雷射二極體之共振鏡面。

首先將成長於藍寶石基板(Al_2O_3)，具有量子井之 $\text{In}_x\text{GaN}_{1-x}\text{N}$ 磊晶材料使用黃光及蝕刻製程來定義出雷射二極體之單邊尺寸，再利用金屬黏合，雷射剝離等製程將具有量子井之氮化鎵磊晶結構轉移至不同之基板(立方晶體結構之基板)，以利劈裂形成鏡面。待完成後再觀察其氮化鎵磊晶結構轉移狀況以及表面形貌。

其製造流程分述如下：



一. 清洗：

將完成量子結構之晶片，輪流加入 ACE，IPA 於超音波槽振盪清洗，取出後再以去離子水沖洗約 5 分鐘，然後以氮氣槍吹乾。

二. 沉積低溫二氧化矽 (SiO_2 deposition)：

於清洗後，將具有量子結構之氮化鎵磊晶片上沉積低溫二氧化矽。製程溫度為 250 ，此一薄膜是要作為後面 ICP 蝕刻時之硬光罩，所要以 ICP 蝕刻 GaN 之厚度約 4um，沉積厚度為 11000A。

三. 黃光微影定義低溫二氧化矽之圖形：

依設計其邊長分別為數十到數百 um。

- (1) 上光阻層：使用光阻為正光阻 FH-6400，旋轉時間為 1500rpm 5 秒及 4000rpm 25 秒。
- (2) 光阻軟烤：置於 90 的熱板上 1 分 30 秒，以去除光阻中多餘的溶劑。
- (3) 曝光：使用汞燈光源：350nm~450nm 波長的光源對準曝光 55 秒。
- (4) 顯影以顯影液浸泡約 5 秒，待光阻顏色稍退去即取出，隨即以去離子水浸約 1 分鐘取出，以氮氣槍吹乾。
- (5) 硬烤：置於 120 的熱板上 3 分鐘，去除殘餘溶劑及水氣。

四.濕蝕刻：

使用 BOE 6:1 溶液將二氧化矽之圖形蝕刻出來。蝕刻時間視二氧化矽之厚度而定，在此浸泡約 4 分鐘，再以去離子水流持續沖洗 5 分鐘

五.去除光阻：

浸泡於硫酸溶液約 5 分鐘，之後以去離子水流持續沖洗 5 分鐘。

六.乾式蝕刻(ICP)：

利用二氧化矽之圖形作為蝕刻之硬光罩，使用 ICP 蝕刻將未被二氧化矽覆蓋之氮化鎵圖案區蝕刻去除。

七.去除殘留之二氧化矽：浸泡於 BOE 6:1 溶液約 2 分鐘即可，因為

在 ICP 的強力蝕刻過程中，二氧化矽也同時損失約剩數百埃。

八. 蒸鍍金屬：於原有結構上及待轉移之基板上分別鍍上適當之金屬。

九. 金屬黏合：利用高溫及高壓將原有及待轉移之基板面對面作金屬黏合。

十. 雷射剝離：使用 KrF 雷射系統，將原有之藍寶石基板(Al_2O_3)剝離，此時使具量子井之氮化鎵結構轉移至新的基板(立方晶體結構)。

十一. 劈裂：為了不傷及正面雷射結構，故新基板由背面作劈裂。形成氮化鎵結構層兩邊之鏡面。

十二. 量測

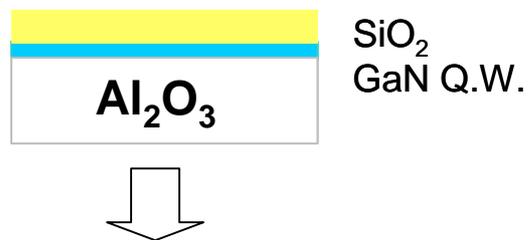
在整個製作流程中，有幾點是主要的製程挑戰：

- 1) 黏合技術最佳化
- 2) 雷射剝離技術及適當基板之轉移
- 3) 劈裂之技巧研究

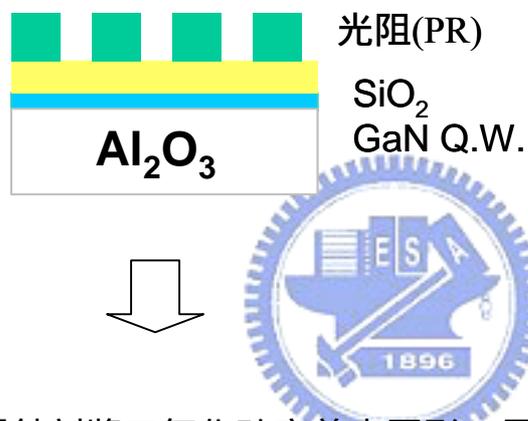


實驗流程圖示：

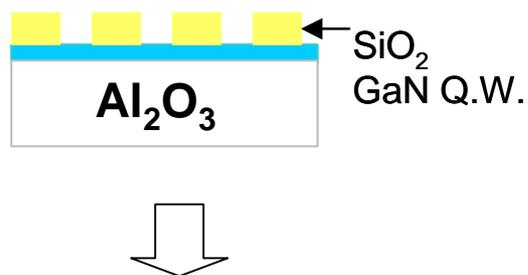
(a) 於氮化鎵磊晶片上沉積二氧化矽



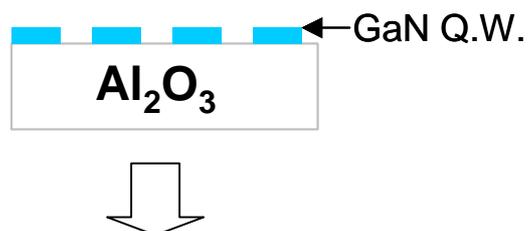
(b) 黃光微影製程



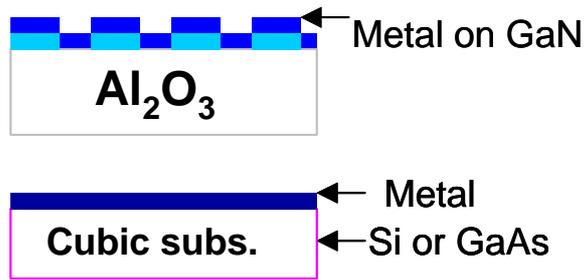
(c) 以濕蝕刻將二氧化矽定義出圖形 (見圖一及圖二)



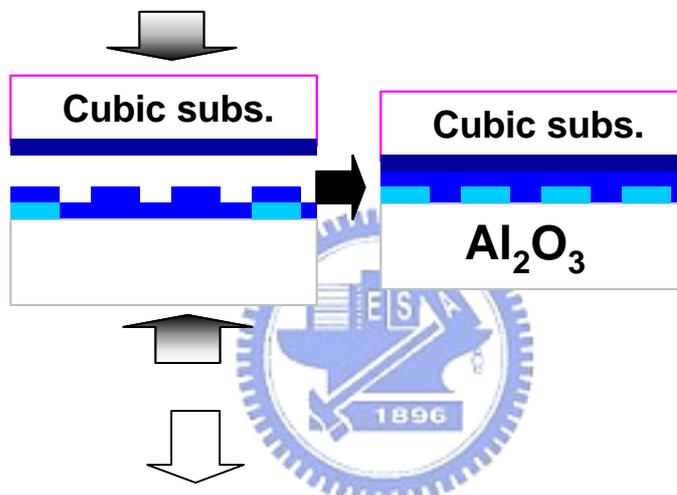
(d) ICP 蝕刻將氮化鎵磊晶定義出圖形 (圖三及圖四)



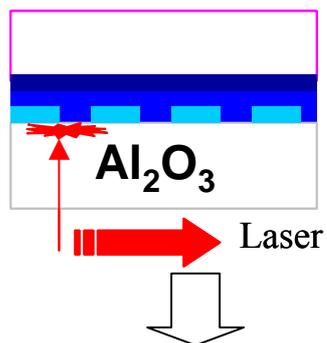
(e) 分別於氮化鎵晶結構及另一待轉移之基板鍍上金屬 (圖五)



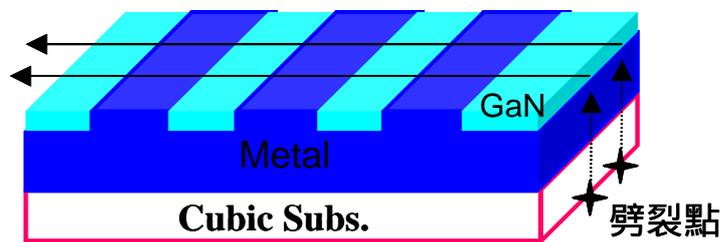
(f) 加壓加溫，使兩邊金屬黏合



(f) 利用雷射將藍寶石基板剝離



(g) 切割、劈裂，量測經由劈裂形成鏡面之特性



以下為部份前段製程後之圖片：

利用 BOE 6:1 濕式蝕刻二氧化矽(SiO_2)

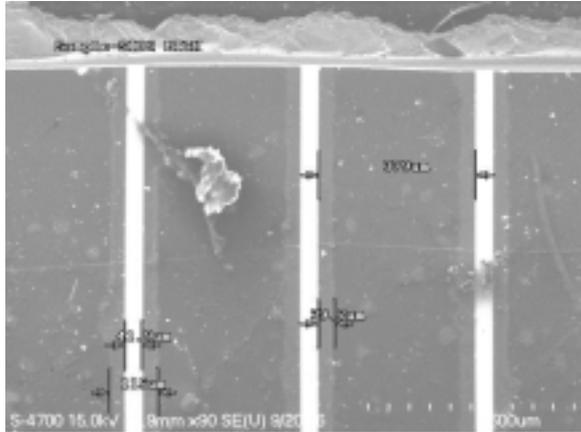


圖 2-1、 SiO_2 經濕式蝕刻後俯視圖

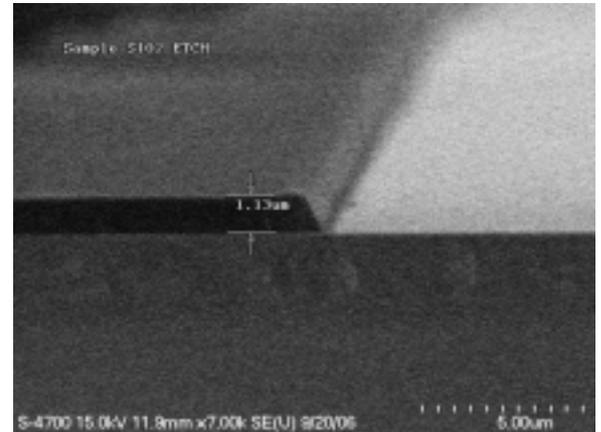


圖 2-2、 SiO_2 經濕式蝕刻後橫剖圖

使用蝕刻二氧化矽(SiO_2)之圖案做為硬光罩，經乾式蝕刻將裸露之氮

化鎵蝕刻至適當深度：



圖 2-3、GaN 經 ICP 蝕刻後側面圖

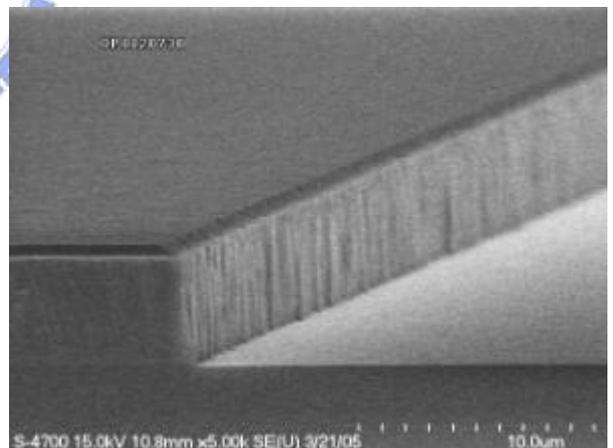
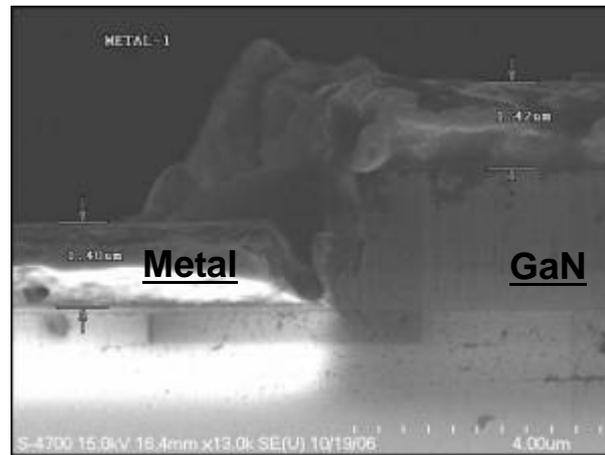


圖 2-4、GaN 經 ICP 蝕刻後橫剖圖

於氮化鎵蝕刻後鍍上適當金屬，並準備另一待轉移之基板，鍍上金屬；待金屬接合。

圖 2-5、鍍金後橫剖圖



第三章 晶圓鍵合

晶圓鍵合(Wafer Bonding)是指將兩晶圓接合後,藉由外加的溫度、壓力等,提供能量使接合介面的原子產生反應,而產生一定的鍵合強度,形成一體。目前晶圓鍵合的技術發展主要於微機電、SOI(System on Insulator)晶圓製作及垂直型發光二極體的晶圓鍵合。

參考現有晶圓的接合有數種不同的選擇,舉例如下:

【I】直接鍵合(Direct Fusion Bonding):無介面層,如矽-矽、矽-玻璃.....

【II】陽極鍵合(Anodic Bonding):矽-玻璃(Pyrex..)

【III】介質鍵合(Intermediate Layer Bonding):主要在兩晶圓表面附上較低熔點的材質,以較低溫度達到所需之接合強度。介質鍵合包括如金屬與金屬共晶鍵合(Metal-Metal & Eutectic Bonding),黏著鍵合(Adhesive Bonding)以及玻璃介質鍵合(Glass Frit Bonding)。

由於我們希望先做出第一道 ICP 蝕刻之結構後再做黏合,故在黏合時其表面不是整面平坦;此外考量儀器的取得及材料,結構耐受的壓力及溫度,我們先選擇金屬對金屬之共熔作為黏合之製程。

此一步驟之製程重點在於:希望得到好的黏合效果。以利後續雷射剝離及劈裂。

金屬黏合之機制：

在單一金屬之間的黏合，我們利用自我擴散之理論。

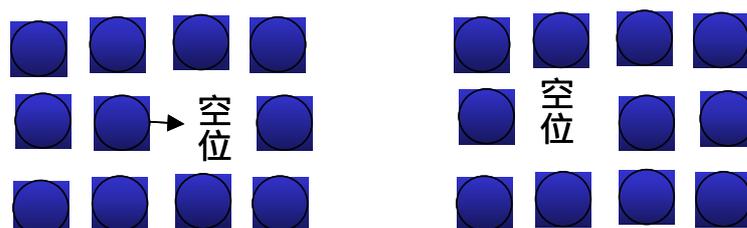
擴散，是原子從晶格位置以步進方式轉移到另一晶格位置，一個原子要達到這種移動，需有兩個條件的吻合：一為必須有一空的鄰近位置；另外則是原子必須有足夠的能量，以便能打斷與鄰近原子的鍵結，而足以移動、變形。

在一特定溫度時，會有一特定比例的原子具有足夠能量能夠擴散運動。原子運動有幾種不同模型，以金屬的擴散而言，有兩個最主要的可能性：

1. 空位擴散：一原子從一正常的晶格位置到鄰近空的晶格位置或空位的交換機構，如圖六所示。

自擴散和交換擴散，就是經由這種機制而發生的。自擴散中，互換位置的原子是相同的原子；而互換擴散，則是不同原子交換，造成不同金屬濃度隨之改變。

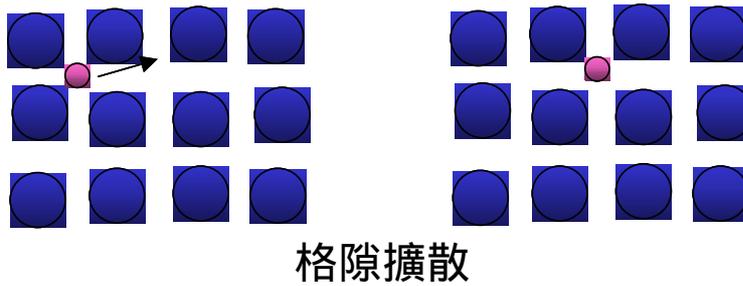
圖 3-1、空位擴散圖



空位或置換原子的擴散

2. 格隙擴散：原子從一格隙位置遷移到另一鄰近空的格隙位置。這類的機構不需要空位就能進行，比較容易發生在小到可以置於格隙位置雜質原子的互換擴散中，如圖七所示。

圖 3-2、格隙擴散圖

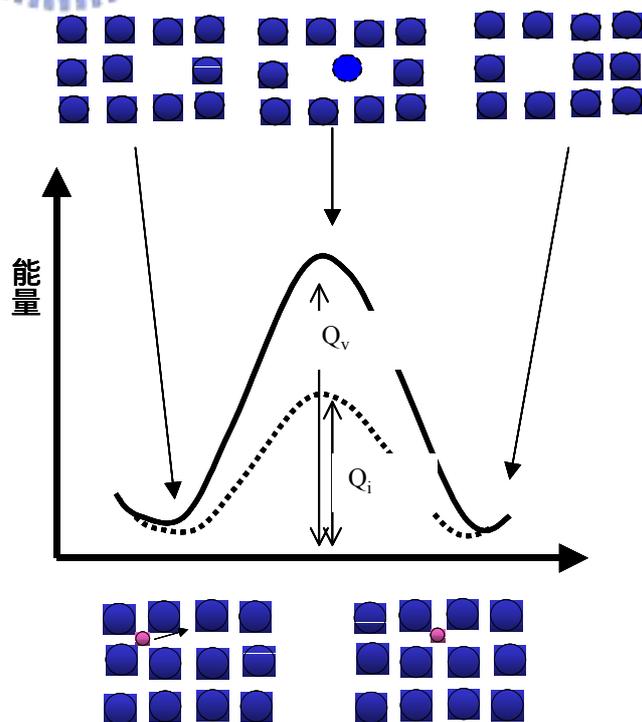


擴散的原子在通過它週圍的原子而進入新位置的過程中必定受到擠壓，並且我們必須提供能量給原子，使它可以有足夠能量移到新的位置；這個能障即為活化能。一般而言，熱能夠提供能量使原子超越能障。一般而言，空位擴散之活化能大於格隙擴散之活化能。

圖 3-3、擴散狀態能量圖示

Q_v : 空位擴散之活化能

Q_i : 格隙擴散之活化能



擴散係數之關係式：

$$D=D_0\exp(-Q/RT)$$

Q 為活化能(cal/mol), R 為氣體常數(1.987 cal/mole · °K), T 為絕對溫度(K), D_0 則為某一已知擴散系統的常數。

利用上述，擴散鍵結是被用來接合材料的一種方法。其過程可分成幾個階段，首先以高壓力強迫兩個表面緊靠在一起，使得表面壓平及打碎雜質而造成一個原子對原子高度密接的區域，這時橫過介面的原子鍵結就有機會建立起接頭。

一般而言，壓力最好在高溫時施壓，因為此時金屬較軟而且較具延展性。



而因為在高溫時使金屬表面保持緊靠，且晶界處原子的堆積較不緊密，所以原子就容易沿著晶界擴散到孔隙處。慢慢的晶粒成長會把空隙孤立起來；最後則是空隙的減少及消除。

然而由於最後階段需要依賴整體擴散移動，所以此一階段進展非常緩慢。

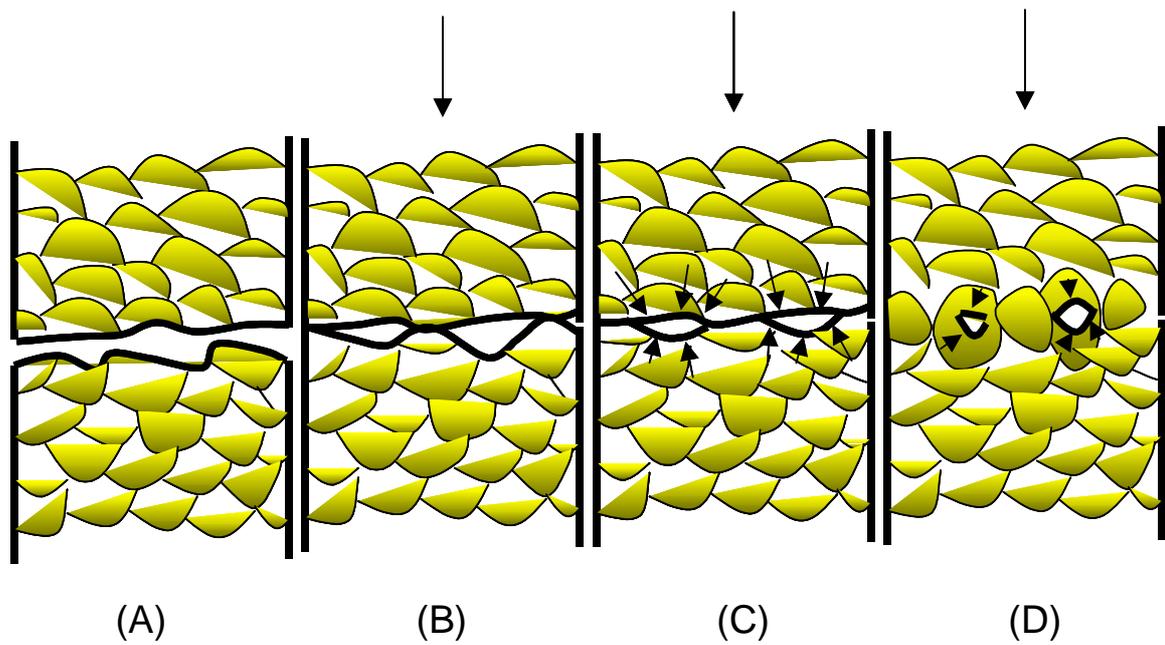


圖 3-4、擴散鍵結程序示意圖

擴散鍵結的程序如下所述：

- (A) 起初接觸面積很小 (B) 施加壓力使表面變形，增加可能發生鍵結之面積 (C) 晶界擴散使孔隙變小 (D) 最後藉助總體擴散消除孔隙。

第四章 雷射剝離原理簡介

以往之剝離技術有化學 - 機械 (chemo-mechanical) 溼式化學蝕刻 (wet-chemical etching) 及氫離子植入 (hydrogen implantation) 剝離技術.....。

雷射剝離 (Laser Lift-off , LLO) 於 1998 由 W.S.Wang 等人將之應用在光電元件上。利用藍寶石基板可以被高能量的雷射穿過，而不被吸收；而穿過的高能量雷射光一穿透後首先遇到氮化鎵，故界面的氮化鎵吸收光能量後產生快速的熱分解，使得界面的氮化鎵分解為鎵金屬以及氣體的氮氣，進而將藍寶石基板與氮化鎵及新基板分離。其化學式為：



(於溫度大於 830 時，裂解速率大增^[23])

由於製程良率及量產需求，目前較普遍使用為雷射剝離法，這就是利用上述原理，雷射光將原有之基板與原有附著於上的結構層以熱分離之。主要使用於氮化鎵基板的製造、增加垂直元件的效率 (如 Flip Chip LED，將原有導熱導電較差的基板剝除) 等等。

圖 4-1：雷射剝離(LLO)示意圖及雷射溫度分布圖^[23]

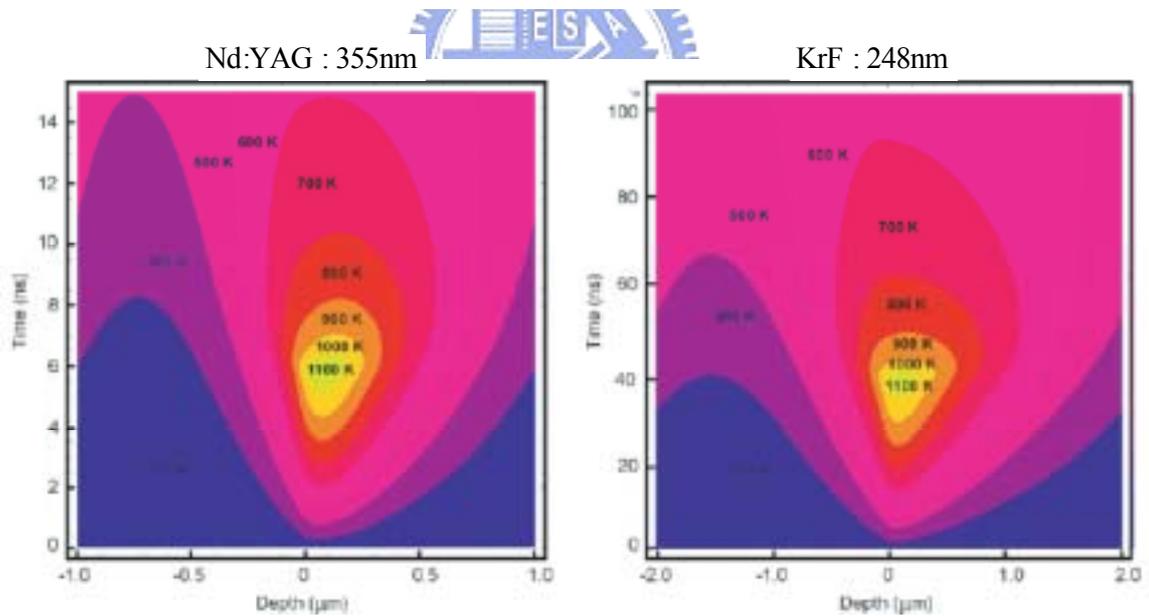
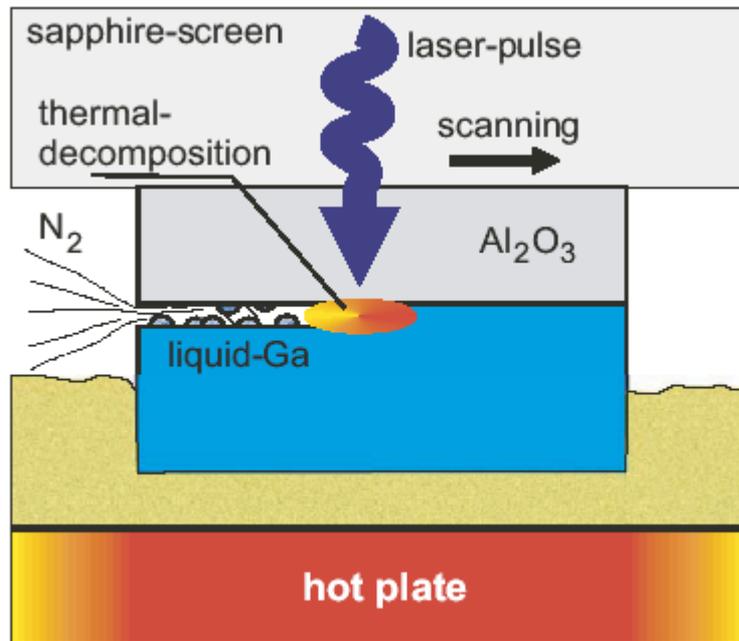
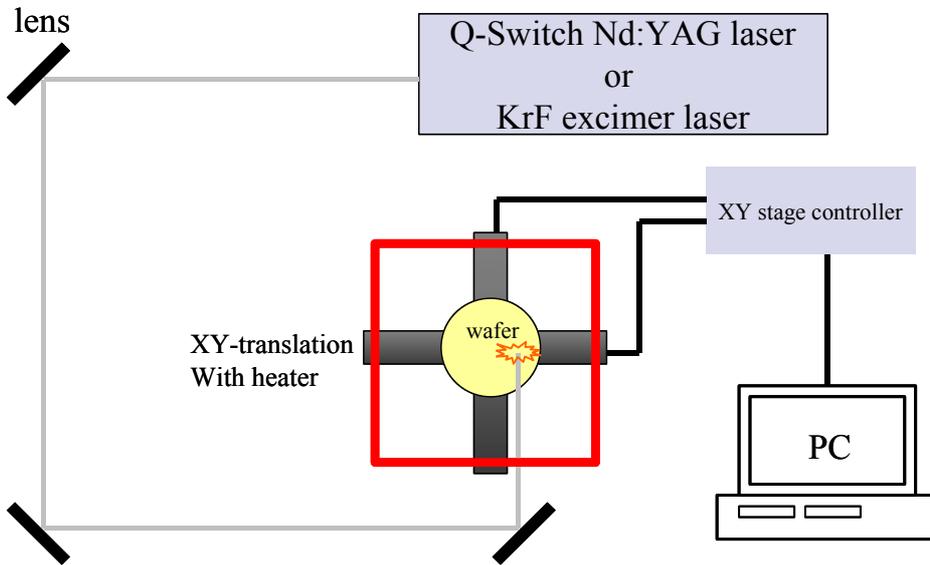
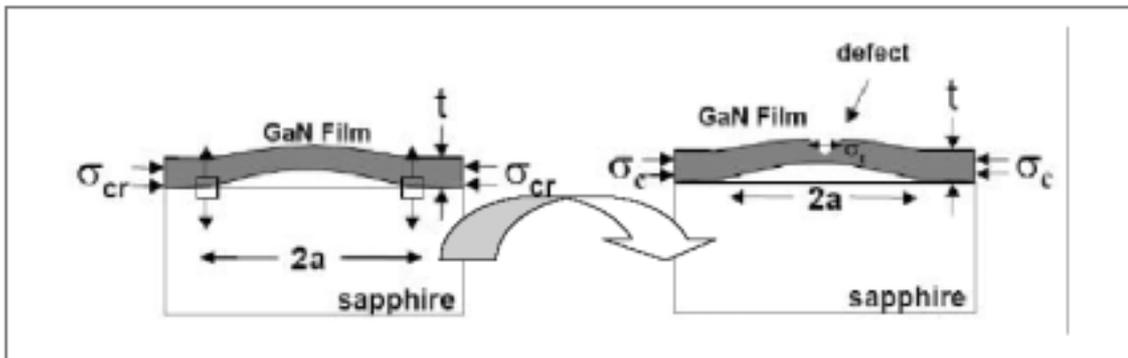


圖 4-2：雷射剝離系統架構圖



於此一步驟進行時，界面因受雷射加熱之影響，材料可能受熱而膨脹，而在局部有較大的應力；若是製程參數設定不佳，有可能在過程中因為應力過大而造成元件的傷害。所以這一步驟要避免過大的應力產生而傷及結構。

圖 4-3：氮化鎵緩衝層與藍寶石基板介面受熱之應力破壞示意圖^[20]：



第五章 使用儀器及量測儀器介紹

5.1. 金屬黏合使用設備 (Metal Bonder) :

使用設備之製造商為 SUSS , 型號為 SB6E (附圖十三), 上下夾具為 SiC 材質 (參考附圖十四), 腔內可抽真空 , 並連接氮氣及一般空氣。加熱溫度最高可到 600 , 壓力最大為數千 (6 吋之基準)。

程式可調整之參數有 : 溫度、時間、腔內真空度以及夾具之壓力 (參考附圖十五)。

5.2. 掃描式電子顯微鏡 :

掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope , SEM) 基本上是利用射入電子束 , 再偵測其二次電子束 , 其放大倍率、景深等皆大 , 所以 , 在需要較細微的表面形貌時 , 掃描式電子顯微鏡之可用性遠高於一般的光學顯微鏡 , 它可以對於所有樣品提供表面及截面結構觀察。在此藉由此一工具觀察金屬鍵合之好壞。

5.3. 原子力顯微鏡 :

原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy , AFM) 主要是利用量測原子間凡得瓦力 , 來得到表面原子的排列 : 利用探針與樣品表面原子之作用力 , 透過位移感測器偵測其所造成懸臂樑的移動 , 再經由電腦計算 , 即可產生表面三度空間之影像。

不同於掃描穿隧顯微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy) 只能用於導電樣品，原子力顯微鏡可適用於導體以及非導體，故對於奈米級的高低起伏之觀察，以 AFM 最普遍。

圖 5-1：金屬黏合之設備圖



圖 5-2：金屬黏合設備之夾具



圖 5-3：黏合設備之程式設定範例

Program: 040001_01_01 Users: Jozsafi: Forges: NCTU-MSD-NCT Seed Gate Cap-System 20061018.rsp

Buttons: [New] [Open] [Save] [Save As] [Print] [Show Cell Editor]

Parameter	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Total Steps (TS)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Top Temp (°C)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	200	300	310	310	305	250	100	80.0	80.0
Bottom Temp (°C)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	200	300	310	310	315	250	100	80.0	80.0
Chamber Press (bar)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Tool Press (bar)	0	0	0	0	0	0	50.0	70.0	100	125	150	125	0	0	0
Log Data (seconds)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Warn	01:30 warn UNIT	01:30 warn UNIT					01:30 warn UNIT	01:30 warn UNIT	01:30 warn UNIT	05:00 warn UNIT	01:30 warn UNIT	15:30 warn UNIT	15:30 warn UNIT	02:30 warn UNIT	
Alarm Time	01:30	01:30	01:30	01:30	01:30	01:30	01:30	01:30	01:30	01:30	01:30	02:30	01:30	01:30	01:30
Action															

第六章 實驗量測與結果

6.1. 純金黏合之實驗流程：

- (a) 於量子結構層上，利用金屬濺鍍機上鉻-鉑-金(CrPtAu)，先鍍上鉻鉑(CrPt)是為增加氮化鎵與金之附著，而金則是要作為黏合層的材料。
- (b) 選擇晶格結構為 cubic 之基板；如砷化鎵基板及矽基板上，鍍上適當之金屬(如：Si – TiAu, GaAs – CrPtAu)
- (c) 將兩邊之金面對應固定後，利用溫度及壓力之作用，使兩邊的金互相熔合，進而形成好的接著面。

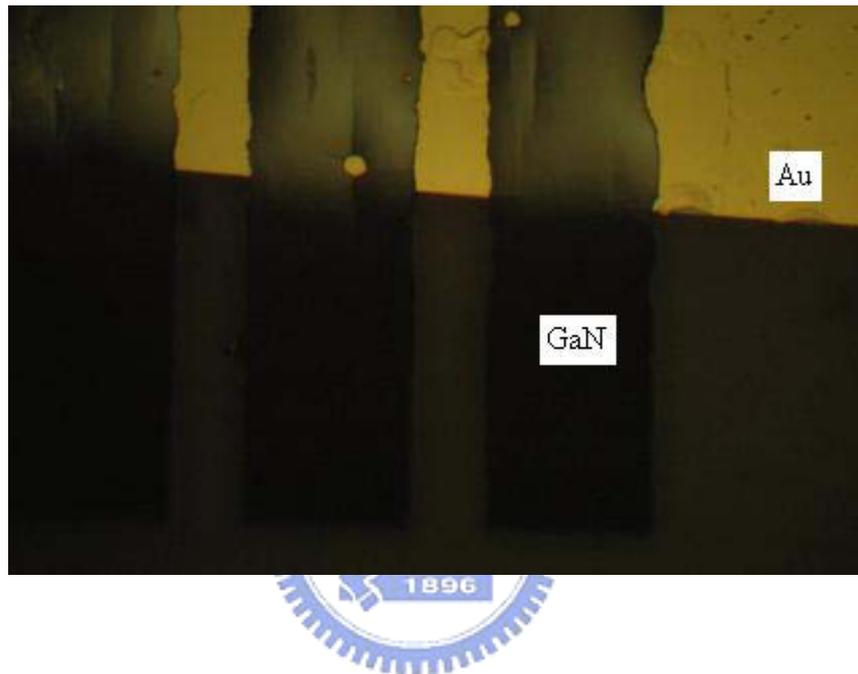


於進行此站之初步試驗時，我們遭遇到了劈裂後，因為金與金之接合不足，導致在雷射剝離出原有結構後，於劈裂時，氮化鎵之磊晶及結構並未隨著基板劈裂面而劈裂。並且發生金與金之介面分開之現象。

故我們隨之增加金屬黏合製程之實驗，以期先解決上述問題。

* 初步試驗金屬黏合時之圖片：氮化鎵的結構並未隨著轉移之基板劈裂。

圖 6-1：初次氮化鎵轉移後之照片



6.1.1 純金黏合調變實驗：

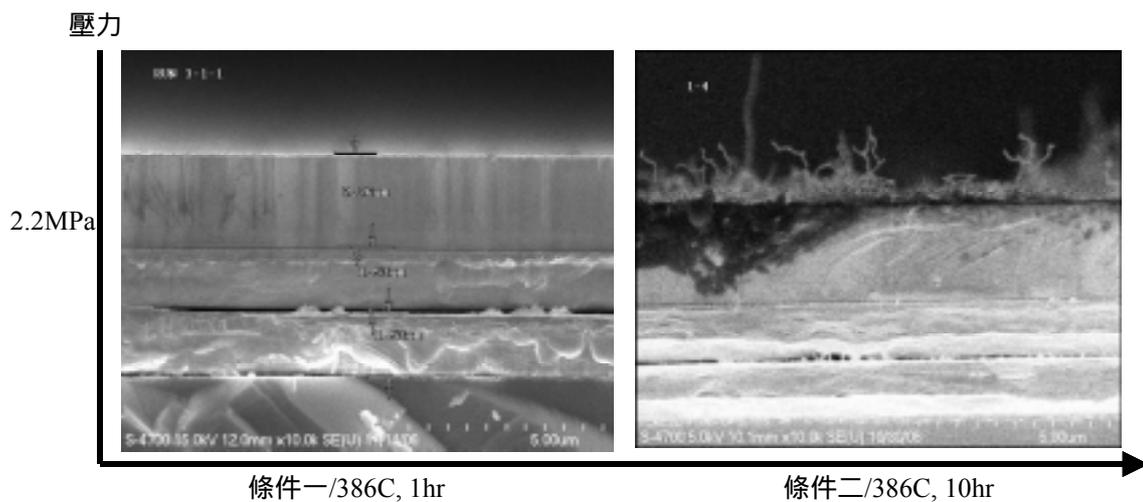
由於我們知道，金屬黏合主要由幾個製程參數來決定：壓力、溫度、金屬種類與基板的對應；由於製程溫度若很高，會使的降溫時間過久；所以我們先以一固定溫度，針對 Au-Au 黏合時間及壓力作實驗，以得到最佳的製程條件。

(I) 經由固定溫度及壓力，只以大範圍的時間差異作試驗。

表 6-1 、 Au : Au 初次實驗條件表

Au : Au	溫度	壓合壓力	時間	Void Size
製程條件 1	386°C	2.2MPa	1 hrs	> 2000nm
製程條件 2	386°C	2.2MPa	10 hrs	~350nm

圖 6-2：實驗金屬黏合時間之 SEM 圖片



經由掃描式電子顯微鏡觀察其橫切面的接合，我們可以看出上下兩層之金原子熔合在一起的差異：主升溫時間為 10 小時，其金與金的接合面積約為主升溫時間為 1 小時的數倍之多。

但是以如此大的時間差異，而達成如圖所顯示之金屬接合其雙層金原子中間約有 3500 埃的空隙層，效果仍然不足以完成我們所要達成利用金屬接合而帶動劈裂面。依擴散鍵結的理論，我們採取其他較關鍵的因子來做調整。

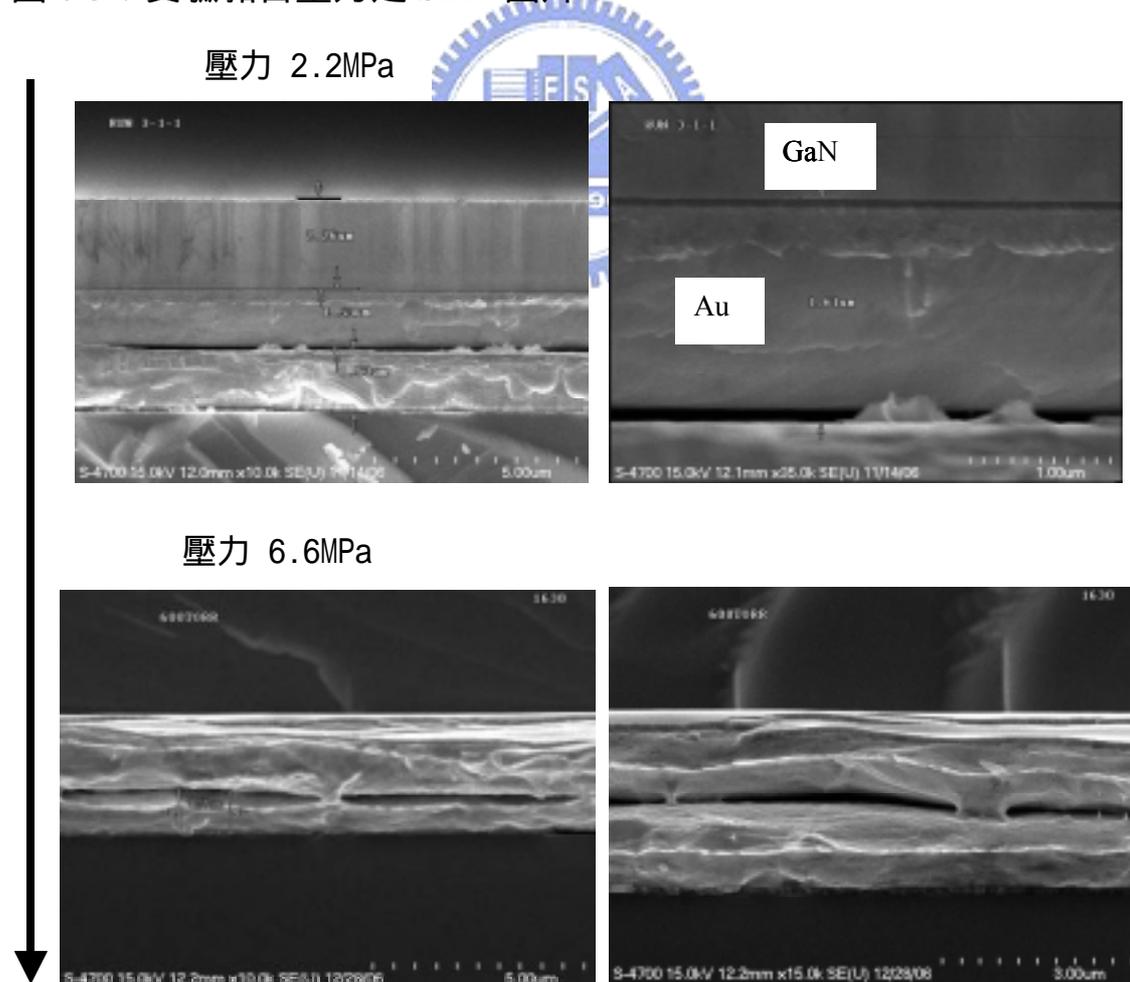


(II) 經由固定溫度及時間，只以所提供之壓力差異作試驗。

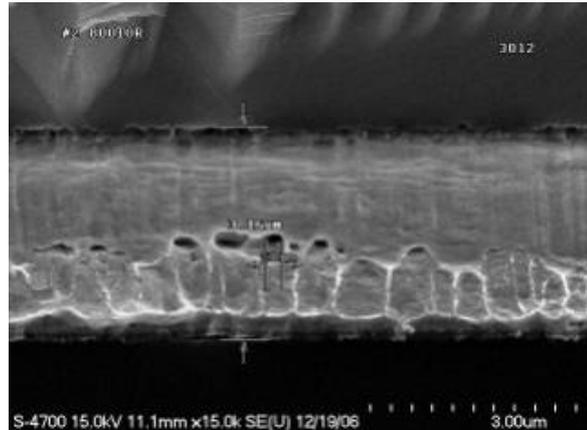
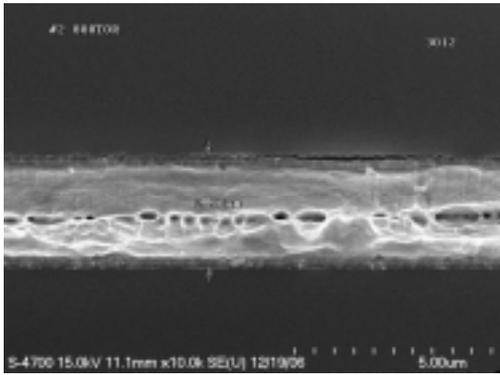
表 6-2、Au : Au 壓力調變實驗條件表

Au : Au	溫度	壓力	時間	Void Size
製程條件 1	386°C	2.2MPa	1 hrs	> 3000nm
製程條件 2	386°C	6.6MPa	1 hrs	~1200nm
製程條件 3	386°C	8.8MPa	1 hrs	~238nm
製程條件 4	386°C	11MPa	1 hrs	0~172nm

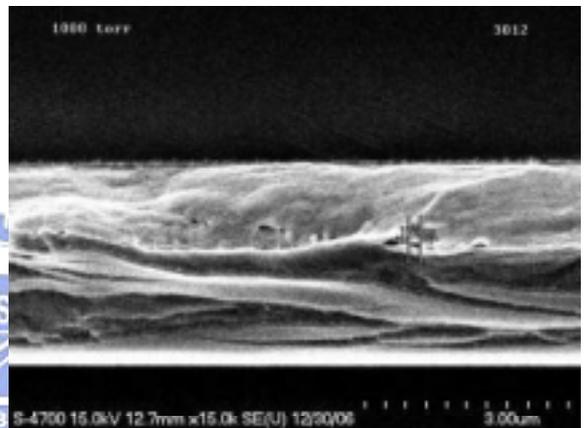
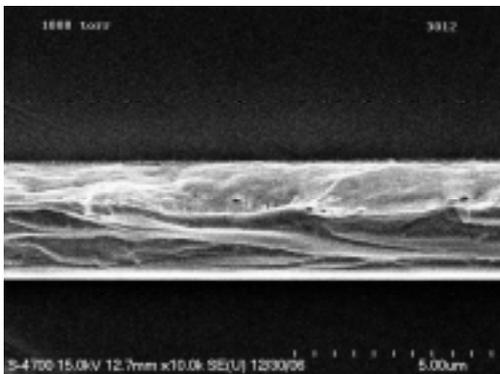
圖 6-3：實驗黏合壓力之 SEM 圖片



壓力 8.8MPa



壓力 11MPa



壓力

由此一部份的實驗，我們可以看出藉由調整金屬鍵結時提高壓力，可以強迫金屬與金屬間緊靠，比較容易、比較快速的達到比較好的金熔合以完成接合。並且由其掃描式電子顯微鏡結果，可以看出其介面接合的現象與上述所提之擴散鍵結符合的實際表現。

在固定 386 使用 8.8MPa 的壓力下壓合一小時的條件，金與金未接合之孔隙小於 0.25um。若使用 11MPa 的壓力，金與金未接合之孔隙小於 0.175um，兩者皆已到了擴散接合的後段。

所以在這部份，若我們使用金對金的金屬擴散接合，則建議條件必須在大於 8.8MPa 以上之壓力，在此壓力之下才能將兩邊金屬介面足夠壓平，創造出一個原子對原子高度密接的環境，使得橫過介面的原子鍵有機會建立起接頭。

當然，壓合時溫度越高可以提供較高的能量以達到金的接合；此外時間越久，則擴散接合之效果也更好。



6.1.2 金錫合金之黏合：

由於純金本身的溶點極高，約在 1063 ，所以在達成全面的接合需要比較高的溫度、壓力，及時間，以使較多的區域能夠克服兩邊金原子的能障。

所以我們同時也利用金屬合金來嘗試作金屬接合，了解並嘗試：利用金屬合金來作金屬接合是否可在較低的製程條件下，達成相同目的。

首先參考金-錫相圖(圖)，由相圖說明：在任意的溫度與合金成分的組成下，一合金系統所具有的相及其成份。當合金中只有兩種元素存在時，可以構成一個二元相圖(Binary Phase Diagram)。由相圖中我們可以看出如：

共晶物：

(1) 10wt%Au , 217 , $L \rightarrow \alpha + \beta$;

(2) 80wt%Au , 280 , $L \rightarrow \delta + \alpha$;

共軛(一致)熔點：62.5wt%Au , 418 , $L \rightarrow \delta$;

包晶物：

(1) 30wt%Au , 252 , $L + \alpha \rightarrow \beta$;

(2) 45wt%Au , 309 , $L + \delta \rightarrow \alpha$;

(3) 92wt%Au , 490 , L → + ;

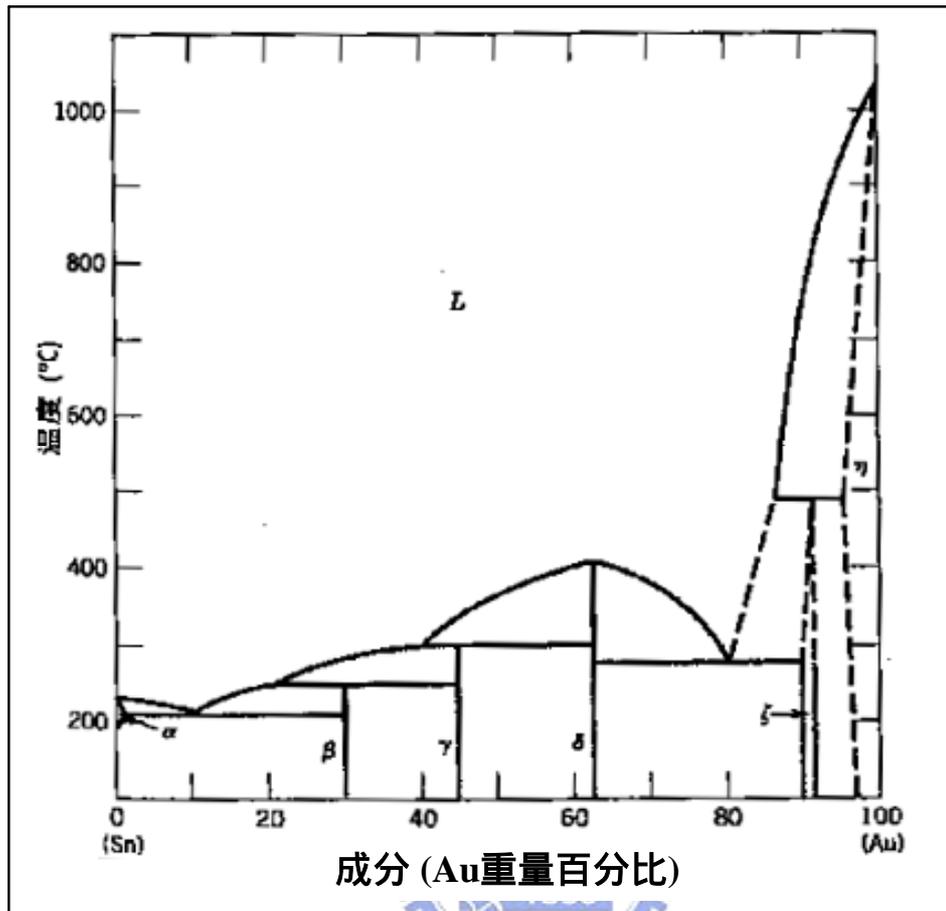


圖 6-4 : 金錫合金相圖^[19]

當錫加到金時，合金變成液體的溫度沿著液相線降低。

於是我們選用 Au : Sn = 80% : 20%作為合金金屬接合之材料。

當它改變溫度通過約 280 時會產生一重要反應；在冷卻時，液相轉換成兩個固相(δ +)；加熱時則是產生相反的反應。此反應即稱為共晶反應(eutectic reaction)。其反應式可寫成如下：



C_E 和 T_E 分別表示共成分和溫度； $C_{\delta E}$ 和 C_E 分別代表在 T_E 時 δ 和相的成分。

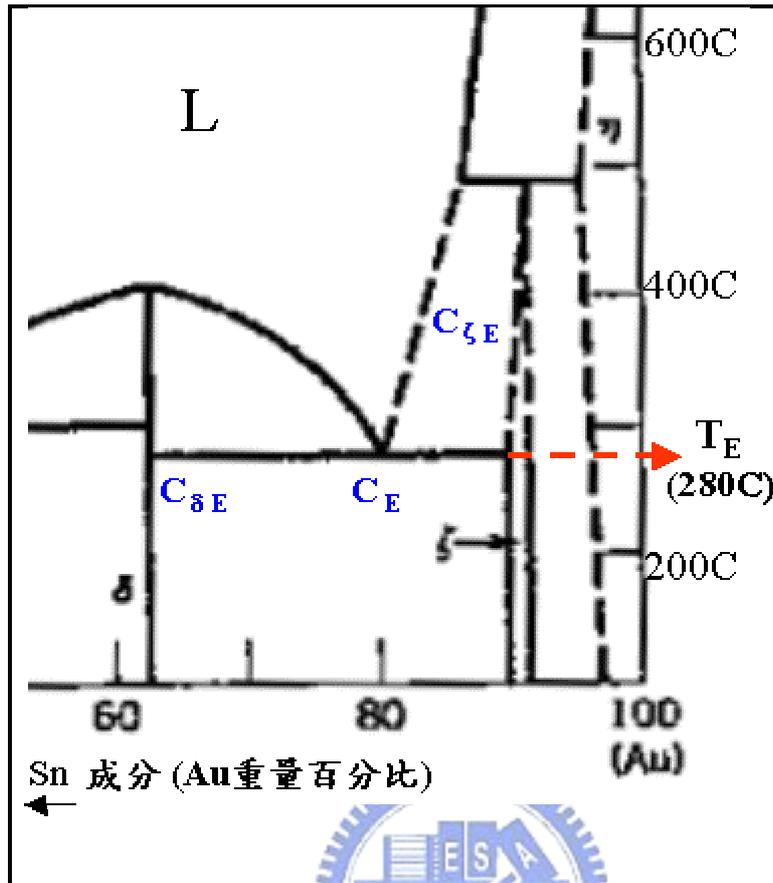


圖 6-5：金錫合金相圖 - 局部處理放大^[19]

透過金錫相圖，我們使用同一設備作金屬接合；條件則依照相圖之參考，取 80wt% 之金錫合金材質，設定最高升溫溫度在 300 ，觀察其接合情形。

圖 6-6：金錫合金濺鍍後之剖面圖，單層厚約 1.0um：

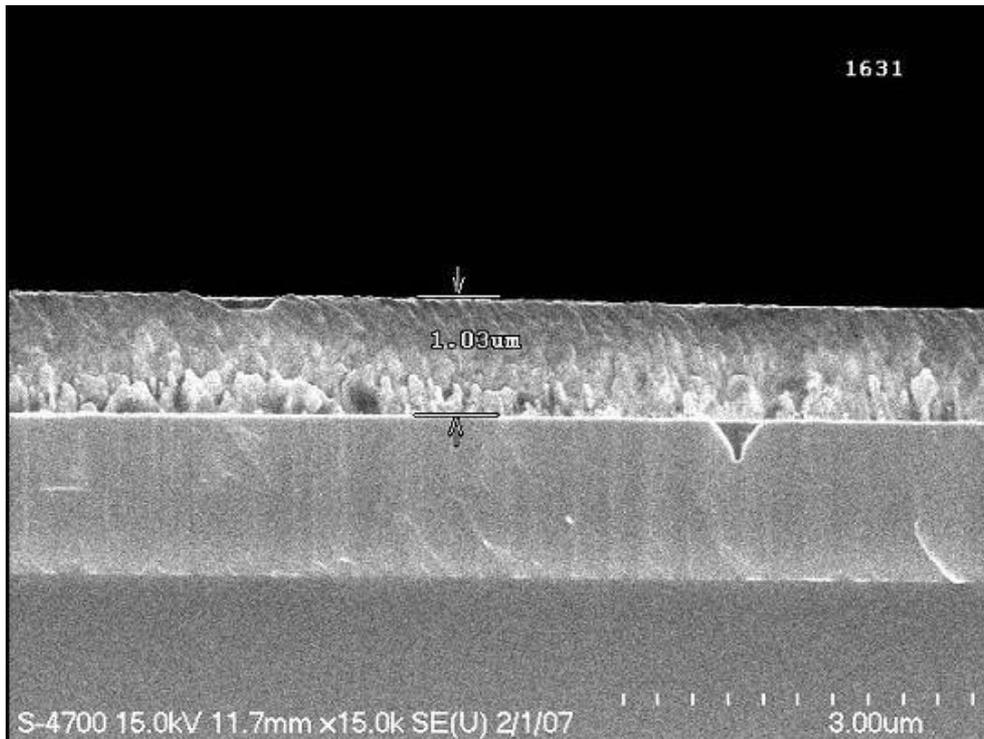
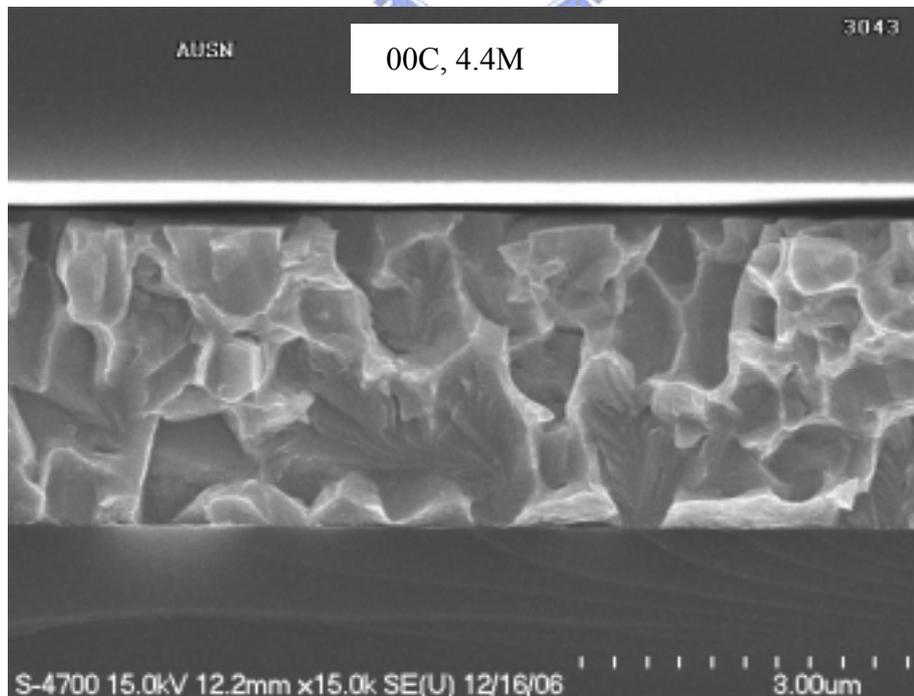


圖 6-7：AuSn 經過加壓及加溫 300 的黏合過程後之圖片：



相較於純金的接合界面，金錫合金的接合界面看起來是非常完整而一致的；並沒有任何未接合之孔隙存在；而同時，我們使用的壓力只有 4.4MPa，溫度則為 300 ，可以證明利用這樣的製程，比純金更快並且更容易達到接合更緊密的效果。

為求比較，故再選一個低於共晶溫度的條件來做實驗，其 SEM 圖如下，其金屬表面結構以及介面之間的融合，明顯與高於共晶溫度之條件所表現的結果完全不同。

圖 6-8：AuSn 經加壓及加溫 250 的黏合過程後之圖片

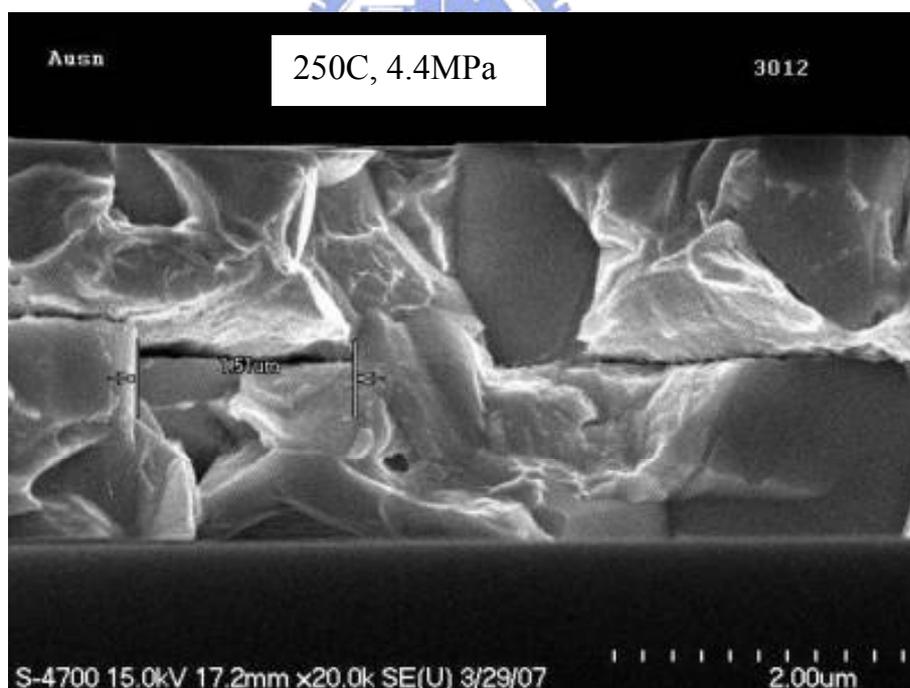


表 6-3、AuSn：AuSn 壓力調變實驗條件表

AuSn：AuSn	溫度	壓力	時間	Void size
Condition-1	300°C	4.4MPa	1 hrs	~0
Condition-2	250°C	4.4MPa	1 hrs	~1500nm

6.1.3 金錫合金與金之黏合：

由以上兩種金屬材料實驗我們了解其實際接合的一些適用條件。但是同時考慮到：若兩邊使用之金屬若不相同時，是否也是類似的表現；基於此一動機，我們嘗試使用一邊為金、另一邊為金 - 錫(80%：20%)，來作金屬接合，並由掃描式電子顯微鏡觀察。

設定條件：

溫度 300C，時間：1 小時，壓力：4.4MPa；此一條件是若套用在純金之接合，則無法達到良好接合，但是若用於金 - 錫(80%：20%)合金之接合，則由上一個實驗可看出兩層金錫合金已熔為一體。

實驗結果：由掃描式電子顯微鏡觀察出，單層使用金 - 錫合金與純金之接合，其接合介面類似純金的擴散接合；但是或許因為加入格隙擴散的效果，使得我們能在較低的溫度、壓力等，不需拉長時間即可達到比純金 - 純金相同條件下更好的接合效果。

單層金錫(80%：20%)與單層純金的金屬接合難易度，是比雙邊純金要好，但是較雙邊都以金錫合金要差；即介於兩邊都是純金或是金錫合金之間。

圖 6-9：金錫合金與純金的黏合剖面圖(300 °C, 4.4MPa)

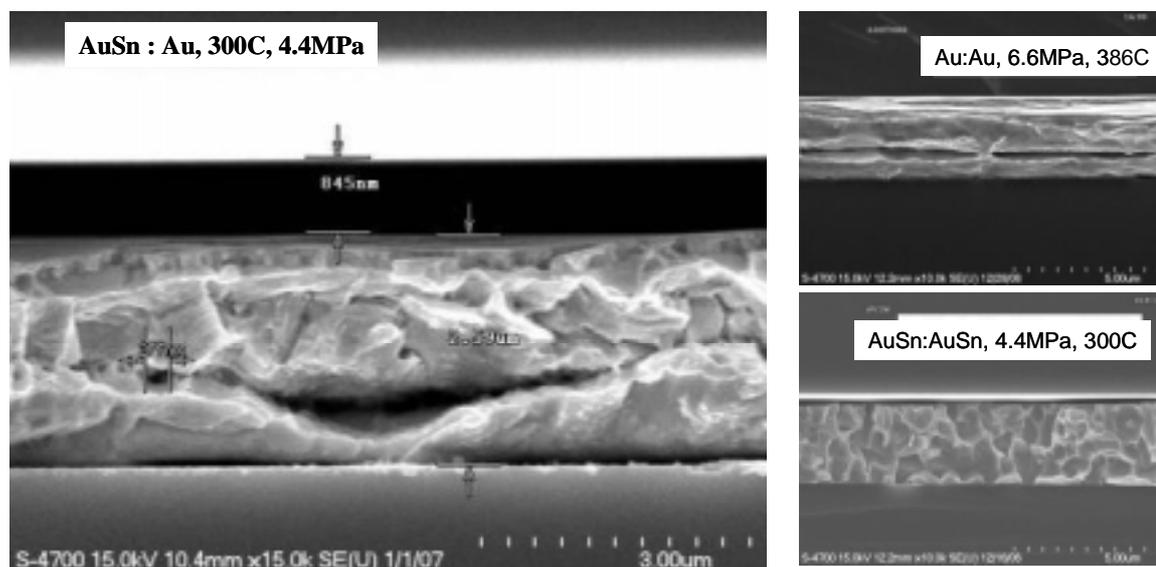


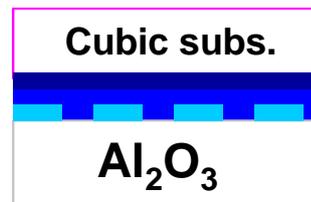
表 6-4、AuSn : Au 實驗條件表

AuSn : Au	溫度	壓力	時間	Void size
Condition	300°C	4.4MPa	1 hrs	~277nm

利用那一種合金或是純金做為金屬接合，有另外的考慮點：如果今天用途不是做為光激發雷射二極體(optical pumping LD)，而是作為增加垂直元件的效率，那麼使用金屬的一些材料特性則需另外考慮；如導電性，反射率等等。所以此一研究可以利用根據需求而作調整。

在完成金屬接合後，我們已將新基板、氮化鎵量子結構、金屬以及原有之藍寶石基板黏在一起。

結構圖如下：

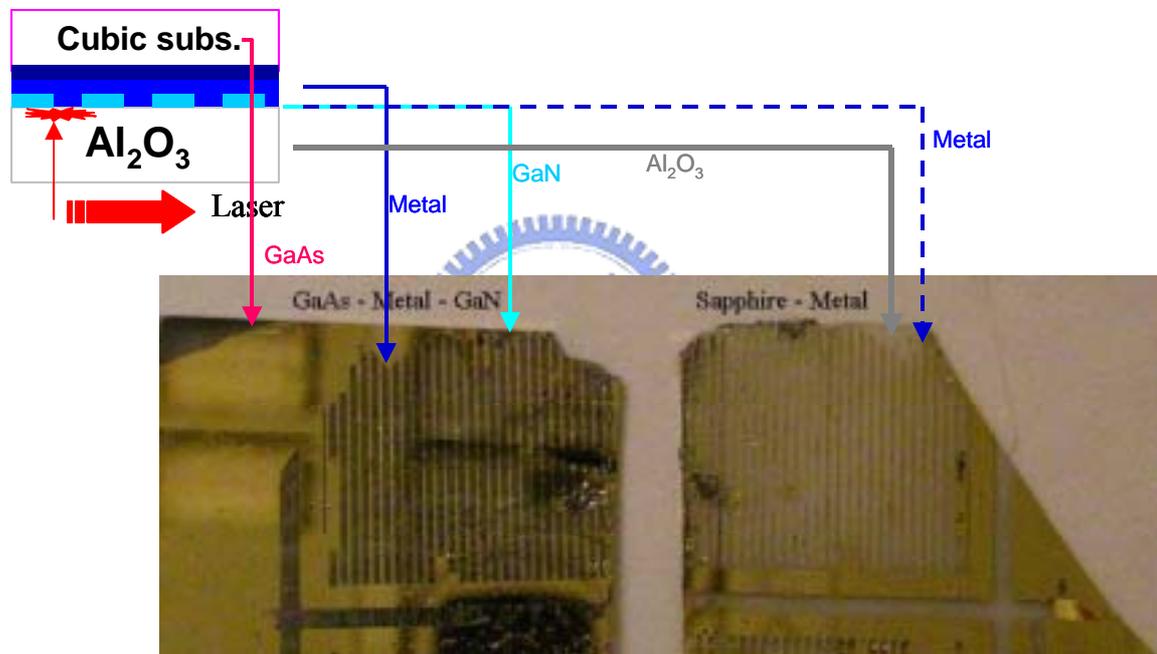


接下來，再利用雷射剝離法使藍寶石基板脫離此一結構，使原本之氮化鎵量子結構改為依附在砷化鎵基板或是矽基板。



6.2.實際結構轉移及 LLO 後 其實際圖片如下；完成金屬壓合後，利用雷射剝離使藍寶石基板分離，由結果可看出，氮化鎵轉移至新基板 (GaAs/ or Si)，轉移率超過 90%。此時之氮化鎵圖案結構是利用 ICP 吃到底：

圖 6-10：經金屬黏合及雷射剝離後之照片



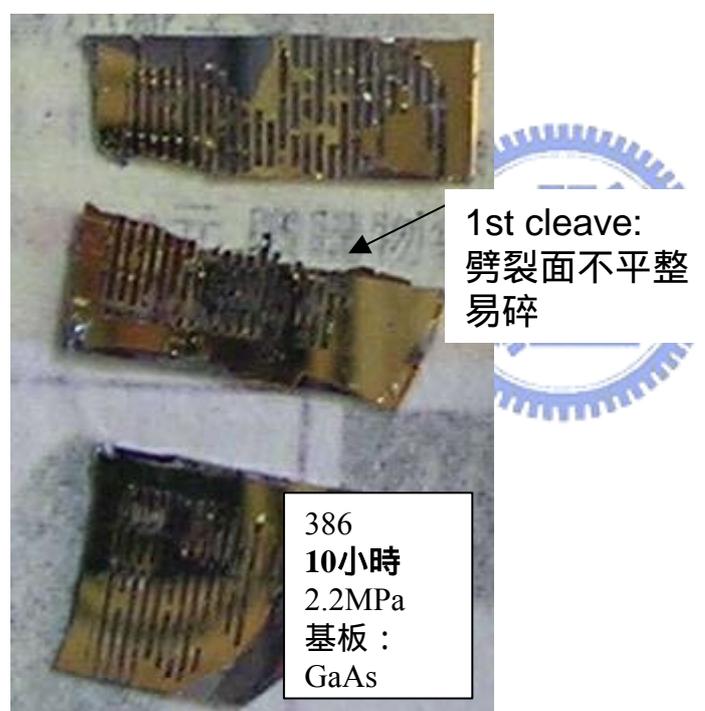
6.3.1. 手動劈裂

1st cleave : 接合條件為 2.2MPa , 10 小時 , 溫度為 386 。

在此次手動劈裂過程發現 , 經過壓合後砷化鎵基板變的非常易碎 , 其劈裂面不如原本之平整。

推測是因砷化鎵基板受熱受壓時間過久造成 , 使得原本晶格鍵結已經變弱。

圖 6-11 : Au: Au 2.2Mpa/10 小時/溫度 386 之劈裂照片



2nd cleave : 接合條件為 2.2MPa , 1 小時 , 溫度為 386 。

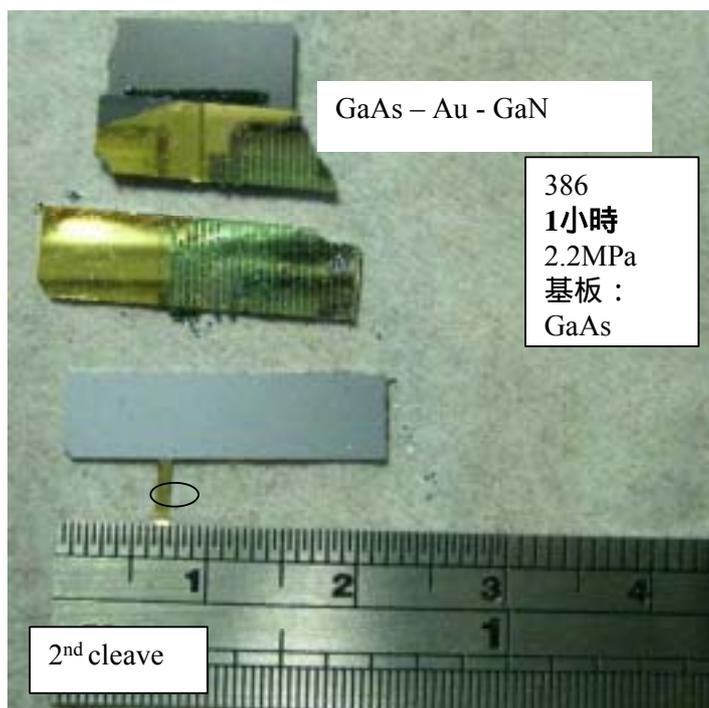


圖 6-12 : Au:Au 2.2Mpa/1 小時/溫度 386 之劈裂照片

由圖中可看出此次試驗，在壓合時間縮短後，砷化鎵的晶格裂面變的比較平整，比較符合鏡面之需求。

然而我們可看出，此時氮化鎵之劈裂並未完全隨著砷化鎵之晶格裂面而裂，造成有部份氮化鎵之結構劈裂後懸掛於基板外。

因為其懸掛的結構背面為金，所以其附著力的最弱瓶頸為金屬接合面。我們推測：因為金與金的接合面積或接合強度不夠，所以即使基板(砷化鎵)順利隨晶格劈裂，但在金屬接合不足之處，則基板無法有效帶動氮化鎵結構之劈裂。

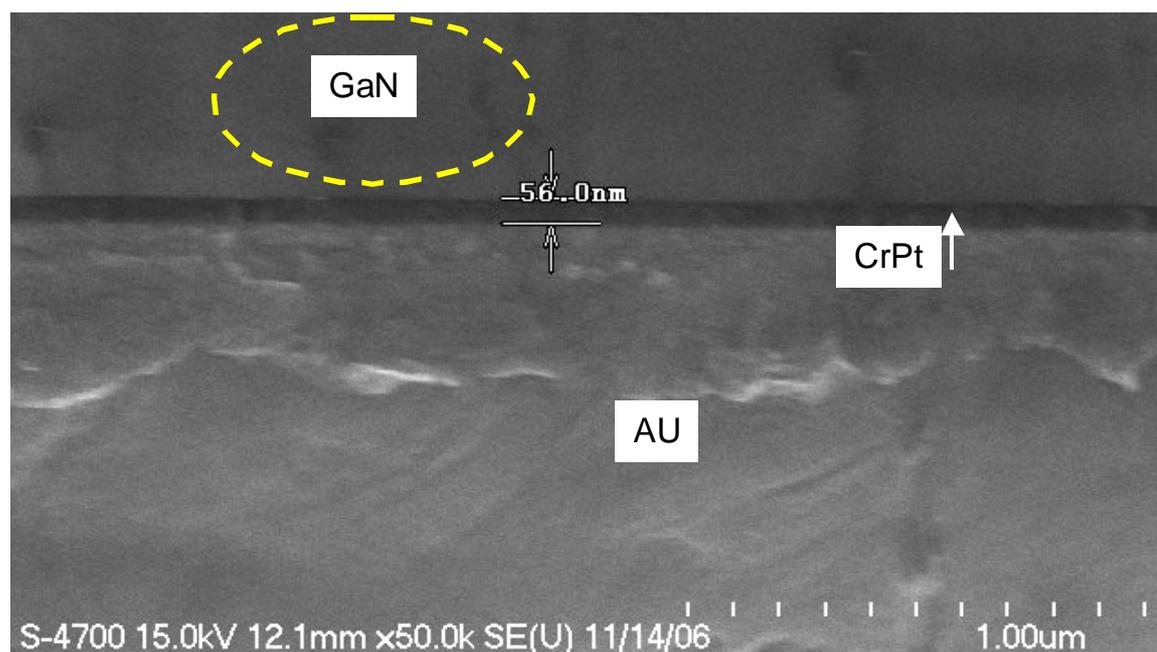
也因此我們在固定時間條件下，加強金屬接合之其他實驗條件。

依據前兩次試驗，我們加強金屬接合之實驗條件後，再取金屬接合試驗結果較好的條件再作雷射剝離及劈裂。

金屬接合使用金錫合金(80%-20%)，壓力為 400torr，1 小時，溫度為 300 。

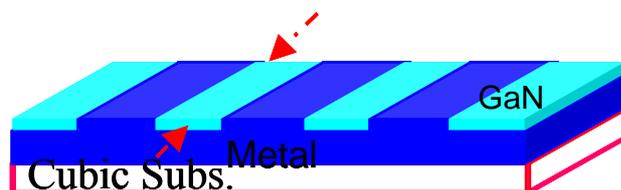
此次由於所使用的金屬不同於以往，在雷射剝離時即已造成金屬介面之剝離，故最後仍採用純金黏合的樣品來量測 AFM。

圖 6-13：劈裂後之剖面 SEM 圖



6.4.原子力顯微鏡 (AFM) 量測結果

經由前述數道製程後，我們得到如以下之結構：



除了以 SEM 來觀察其橫利用原子力顯微鏡來將我們劈裂後的結構面的粗糙度量化，以確認此一方式所產生的劈裂面是否足以形成共振腔鏡面。

經由 AFM 之量測，得到數點之 RMS 約落在 1.75nm 至 2.65nm 之間（見圖 6-14 ~ 圖 6-19），依據 D.A.Stocker 的計算，如此的平坦度足以做為雷射鏡面，因鏡面不平整的損失小於 5%。

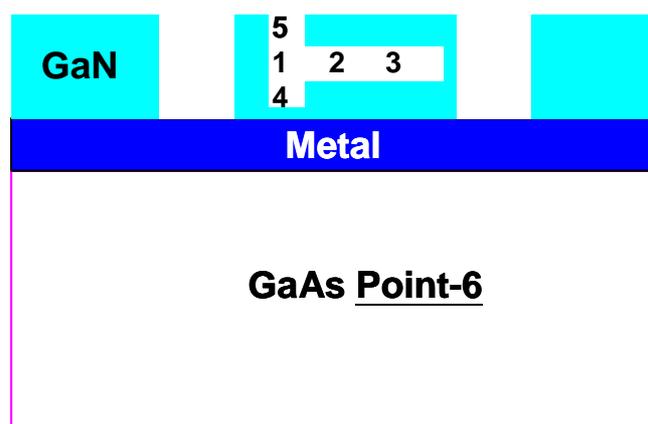


表 6-5、GaAs 劈裂面之粗糙度量測值：

GaAs 劈裂面	Rms=0.772nm Ra=0.465nm
----------	---------------------------

表 6-6、GaN 劈裂面之粗糙度量測值：

AFM data	Point-1 (GaN 左)	Point-2 (GaN 中)	Point-3 (GaN 右)	Point-4 (GaN 下)	Point-5 (GaN 上)	Point-6 (GaAs)
Rms (nm)	1.75	2.397	2.652	2.065	2.449	0.772

圖 6-14：劈裂後量測 AFM 圖片之 1

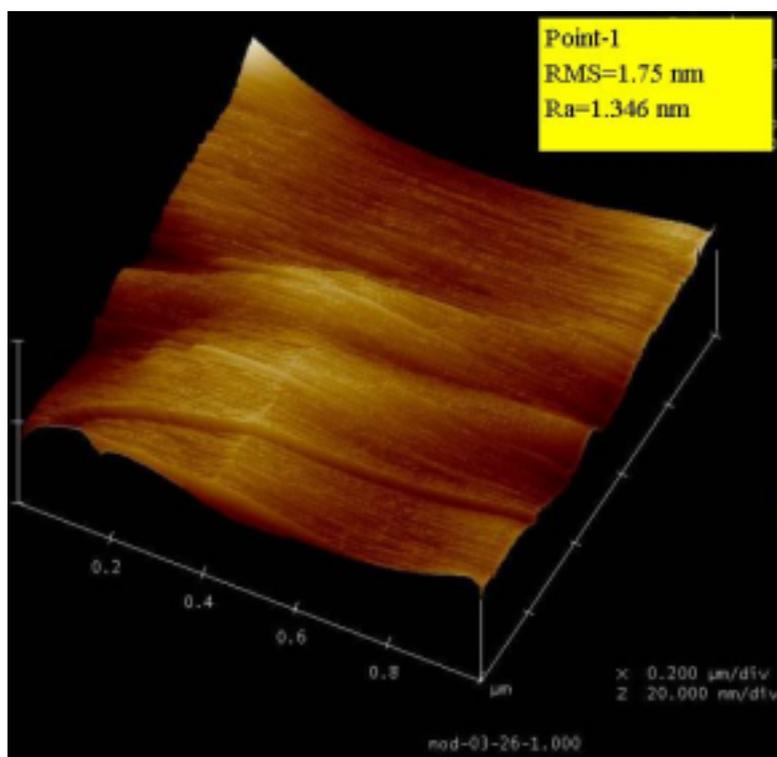


圖 6-15：劈裂後量測 AFM 圖片之 2

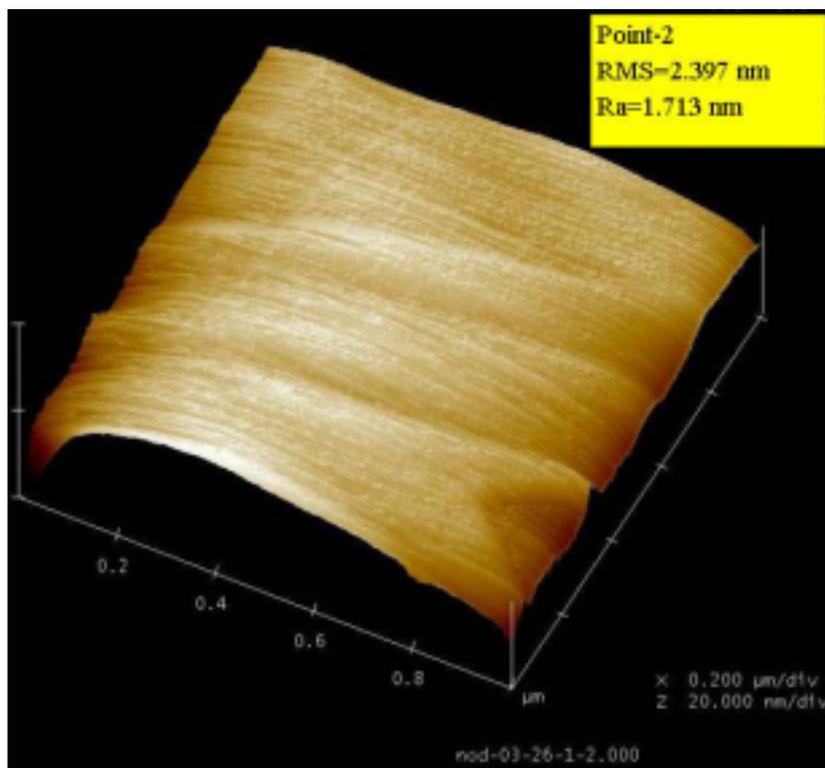


圖 6-16：劈裂後量測 AFM 圖片之 3

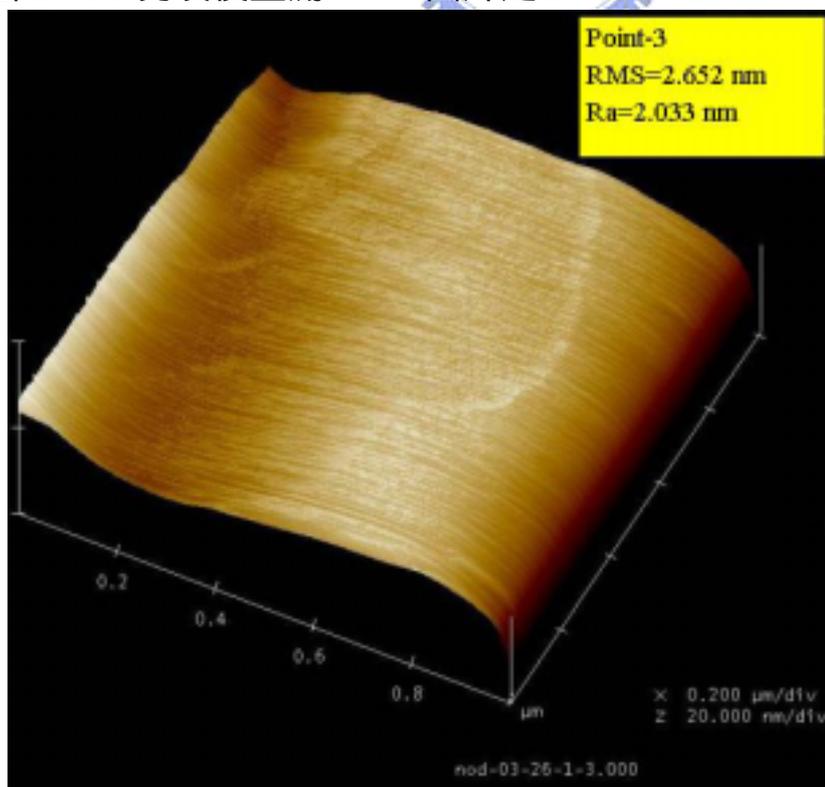


圖 6-17：劈裂後量測 AFM 圖片之 4

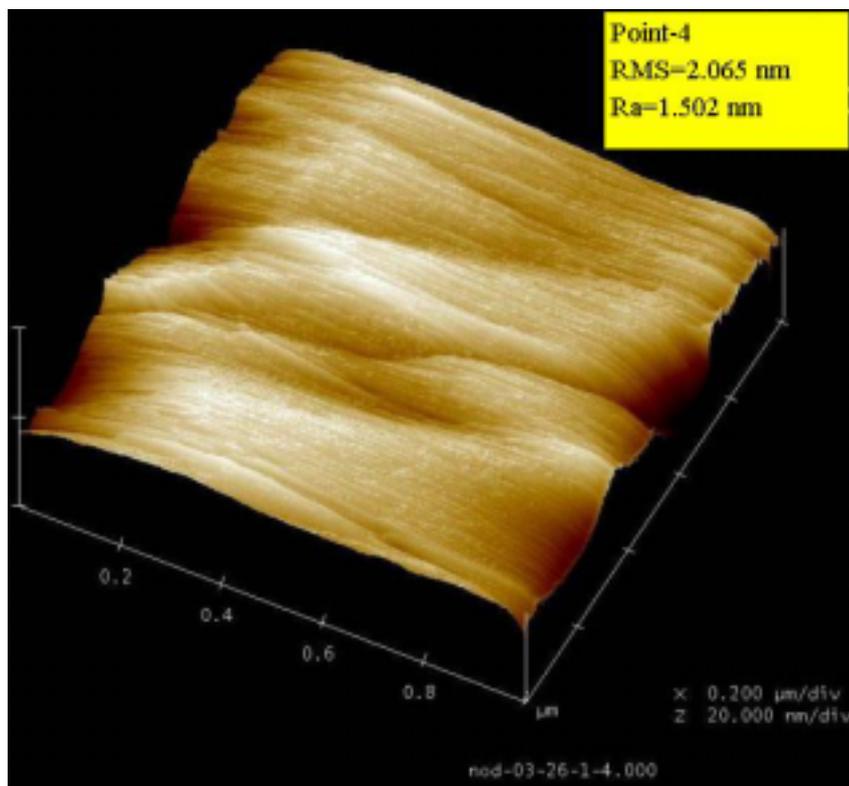


圖 6-18：劈裂後量測 AFM 圖片之 5

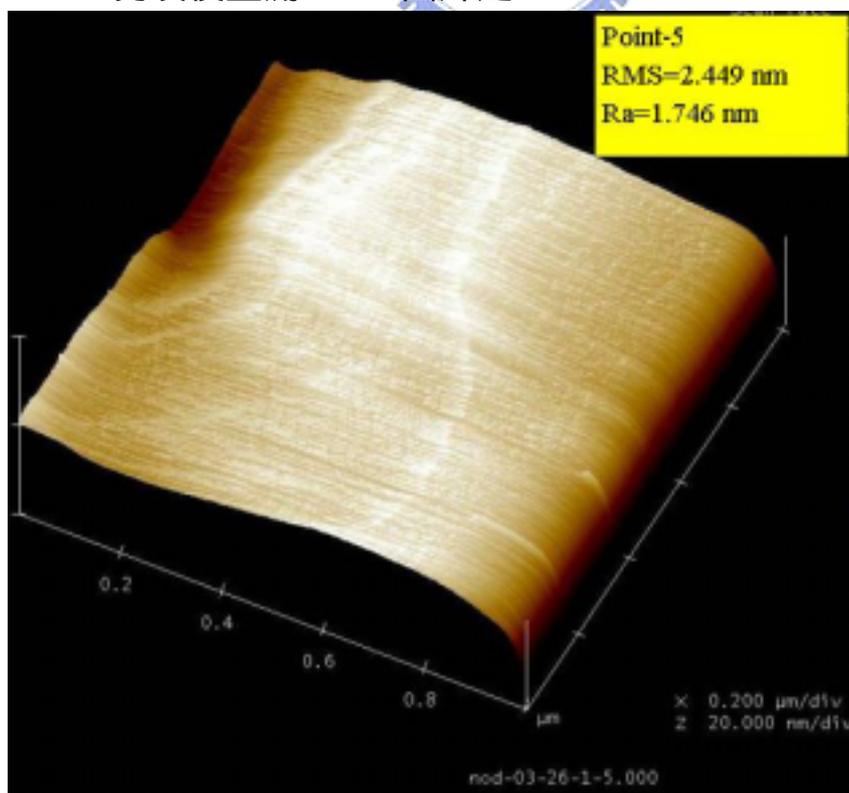
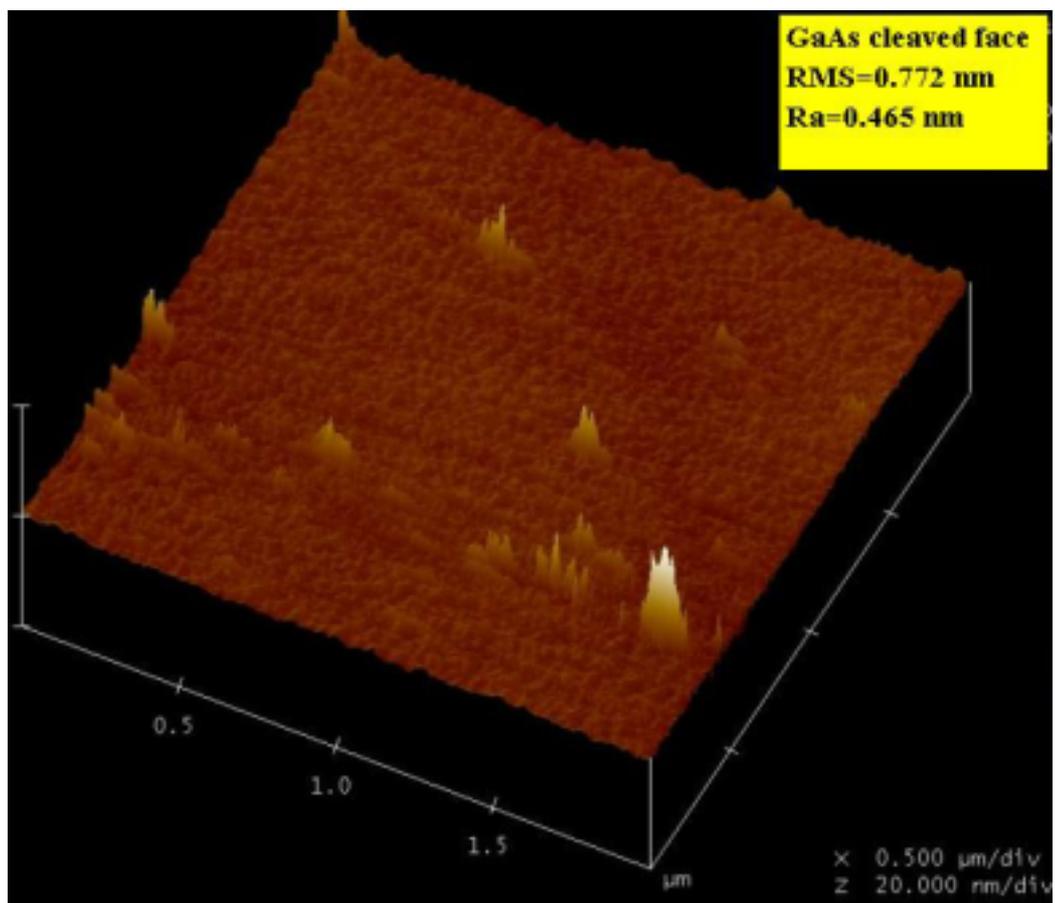
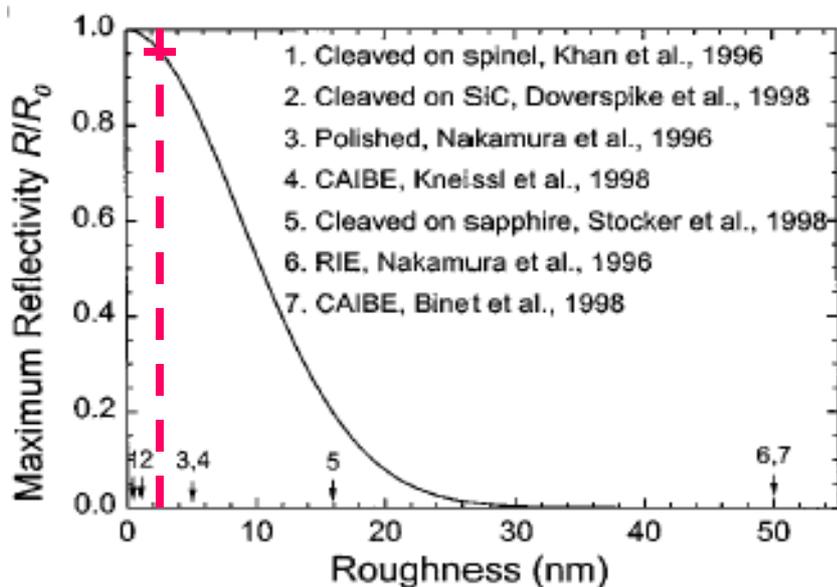


圖 6-19：劈裂後量測 AFM 圖片之 6 (GaAs)



第七章 結論

圖 7-1：劈裂平整度對應藍光共振腔之反射效率



InGaN/GaN laser structure for $\lambda = 395\text{nm}$

D.A. Stocker, APL Vol 73, No14, P1925 (1998)

(I) 結合金屬黏合以再劈裂所得到的共振腔鏡面，其粗糙度 RMS 約在 1.75~2.65 nm，依據 D.A Stocker 的理論計算，足以得到反射率 >95% 的鏡面。

(II) 與直接劈開藍寶石基板比較，此一方法避免了藍寶石基板劈裂角度與氮化鎵相差 2.4 度的缺點，與乾蝕刻比較，此一方法免除了光阻與氮化鎵蝕刻時角度的差異

(III) 轉移基板的選擇：GaAs

因為 Si 之熱膨脹係數相差較大，易在黏合及剝離時造成破片或局部不均。

(IV) 金屬黏合的最佳條件：

純金黏合：溫度 386 ，壓力 11MPa，壓合製程時間 1 小時

金錫黏合 (Au₂₀Sn)：溫度 300 ，壓力 4.4MPa，壓合製程時間 1 小時

金錫與純金之黏合，經實驗看出，其難易度介於純金黏合與金錫黏合之間，這部分少在文獻上看到，但相信對垂直元件或黏合金屬的選擇提供了更大的彈性及可能。



Reference

GaN Etching

- [1] I.Adessida, C.Youtsey, A.T.Ping, L.T.Romano and G.Bulman, Dry and Wet Etching for Group II – Nitrides, MRS Internet J.Nitride Semiconductor Res. 4S1, G1.4 (1999)
- [2] Ji-Myon Lee, Chul Huh, Dong-Joon Kim and Seong-Ju Park, Dry-etch damaged and its recovery in InGaN/GaN multi-quantum-well light-emitting diodes, Semicond.Sci.Technol.18(2003)530-534

Cleave

- [3]T.M.Smeeton, V.Bousquet and S.E.Hooper, Atomic force microscopy analysis of cleave facets in III-nitride laser diodes grown on free-standing GaN substrates, Appl. Phy. Lett. 88, 041910(2006)
- [4]Dependance of optical gain on direction of optically pumped cavity on (0001)-plane for InGaN/GaN multiple quantum well structure, Material Science and Engineering B93(2002) 28-30
- [5] M.Schmid, A.Renner and F.J.Giessibl, Device for in situ cleaving of hard crystals, review of Science Instruments 77,036101(2006)
- [6]Fabrication of Thin-Film Cleaved Cavities Using a Bonding and Cleaving Fixture, IEEE Photonics Technology Letters, Vol.12, No 1 Jan (2000)
- [7] A.C.Abare, M.P.Mack and R.K.Sink, Cleaved and Etched Facet Nitride Laser Diodes, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, vol.4 no3, 505, May/Jun(1998)
- [8]D.A.Stocker, E.F.Schubert and W.Grieshaber, Facet roughness analysis for InGaN/GaN lasers with cleaved facets, Appl. Phy. Lett. vol 73, no 14, 1925 (1998)
- [9] Shuji Nakamura, Masayuki Senoh and Shin-ichi Nagahama, InGaN/GaN/AlGaN-based laser diodes with cleaved facets grown on GaN substrates, Appl. Phy. Lett. Vol 73, No 6 (1998)
- [10] J.Wu, H.Yaguchi and K.Onabe, Cleaved cavity stimulated from an optically pumped cubic GaN/AlGaN heterostructure grown on (100) substrate, Appl. Phy. Lett. Vol 73, No 14 (1998)
- [11] D.Stocker, E.F.Schubert and W.Grieshaber, InGaN/GaN double heterostructure laser with cleaved facets, SPIE Vol.3284

Bonding

- [12] Mitsuru Funato, Shizuo Fujita and Shigeo Fujita, Integration of GaN

- with Si using a AuGe-mediated wafer bonding technique, Applied Physics Lett. vol 77, no 24, 3959 (2000)
- [13] J.Jasinski and Z. Liliental-Weber, Microstructure of GaAs/GaN interfaces produced by direct wafer fusion, Applied Physics Lett., vol 81,no 17, 3152 (2002)
- [14] Takashi Tokuda and Susumu Noda, Wafer Fusion Technique Applied to GaN/GaN System, Jpn.J.Appl.Phys.vol.39(2000) pp.L572-574
- [15] Chung-Ping Chao, Yew Chung Sermon Wu, Tzu Ling Lee and Yuh-Huah Wang, Wafer Bonding by Ni-Induced Crystallization of Amorphous Silicon, Jpn.J.Phys.vol 42(2003) pp.5527-5530
- [16] Structural investigations of gold-to-gold wafer bonding interfaces, Materials Science and Engineering B 110(2004)64-67
- [17] Temperature and pressure dependence in thermocompression gold stud bonding, Thin Solid Films 504(2006)379-383
- [18] Surface Texturing for Wafer-Bonded Vertical-Type GaN/Mirror/Si Light-Emitting Diodes, Japanese Journal of Applied Physics Vol.44,No 5A, pp.3028-3031 (2005)
- [19] Metals Handbook , 8th edition , vol.8 , Metal-lography , Structures and Phase Diagrams , American Society for Metals , Metals Park , OH , 1973
- [20]機械工業 , 工研院 , 2005.09
- [21] T.Snads, W.S.Wong and N.W.Cheung, Laser liftoff of Gallium Nitride from Sapphire Substrates
- [22] F.Binet, J.Y.Duboz and C.Bonnat, Optical pumping in nitride cavities with etched mirros facets, Material Science and Engineering B50 (1997) 183-187
- [23] Claudio R.Miskys, Michael K.Kelly, Oliver Ambacher and Martin Stutzmann, Freestanding GaN-susbtrates and devices, Phys.stst.sol©0, No. 6, 1627-1650 (2003)
- [24] Chii-Chang Chen, Kun-Long Hsieh, Jinn-Kong Sheu and Gou-Chung Chi, Dependence of optical gain on direction of optically pumped cavity on (0001)-plane for InGaN/GaN multiple quantum well structure, Matrial Science and Engineering B93, 28-30 (2002)
- [25] Kneissl, M.; Wong, W.S.; Treat, D.W, Continuous-wave operation of InGaN multiple-quantum-well laserdiodes on copper substrates obtained by laser liftoff, IEEE Journal of Vol.7, Issue 2, Pages 188-191 (2001)
- [26] Li Zilan, Hu Xiaodong, Qin Zhixin, Cleaved laser facets on free-standing InGaN LD membrane created by laser lift-off and structural characterisation of the membrane, physica status solidi, Vol.1, Issue 10 ,

Pages 2425 – 2428 (2004)

[27] S. A. Smith, C. A. Wolden, M. D. Bremser, High rate and selective etching of GaN, AlGaN, and AlN using an inductively coupled plasma, Appl. Phy. Lett. Vol 71, Issue 25, pp. 3631-3633 (1997)

