

# 第一章 導論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 氮化鎵材料簡介

氮化鎵(GaN)是一種化合物半導體材料，由於能隙(band gap)較寬且屬於直接能隙，所以有可發光的特性，一般被廣泛的應用在紫外光到藍綠光等波段的發光或吸光元件，像是發光二極體(Light Emitting Diode: LED)、雷射元件(Laser Diode: LD)、和光檢測器(Photo Detector)等。在電性方面，GaN 的高崩潰電壓與飽和電流，用來製作元件有高速、低雜訊且可在高溫下操作的特性，這些優於傳統半導體材料矽(Si)的特性，使其成為眾所矚目的研究課題。

然而由於GaN 受限於物理特性，熔點的分解壓力大於105 Bar，如此高的壓力，使其無法如Si 一般直接由液相拉晶的方式量產成長大尺寸且高厚度的基板(substrate)，因此只能採用異質磊晶的方式，利用其他能隙、晶格常數(lattice constant)相近的材料來做晶種成長，常見的基板有氧化鋁( $Al_2O_3$ )、碳化矽(6H-SiC(0001))、矽(Si(111))、砷化鎵(GaAs(100); GaAs(111))等材料。

考量到成本以及晶格匹配的問題，通常最常見的材料是 $Al_2O_3$ ，也是業界量產時最常用來做為基板的材料。無可避免的，在異質磊晶時，基板與成長的材料在晶格常數、熱膨脹係數(thermal expansion coefficient)的不同而有很大的差異：

例如晶格常數的差異，會造成晶格間的應力(stress)而產生差排(dislocation)或是隨後延伸到表面的缺陷(defect)，降低晶格品質，進而影響了元件的操作性，如LED 元件的使用壽命(lifetime)等。而異質磊晶時兩介面不同的熱膨脹係數，也會由於收縮的程度不同造成介面之間拱起(bowing)甚至介面間的熱應力(thermal stress)使材料崩裂(cracking)，大幅的提高了成長GaN 厚膜的難度。

### 1.1.2 氮化鎵材料成長的歷史

GaN 晶體的成長，最早是在1940年Juza 跟Hahn 在高溫高壓下，將 $NH_3$  通過液態Ga 成長出針狀的GaN；在1969年Maruska 與Tietjen 用化學氣相沈積法(Cheical Vapor Deposition: CVD)來成長GaN，相對地較前者增加了成長的面積，並且成長出非故意參雜的N-type GaN；1982年S. Porowski 在高溫高壓( $\sim 1600^\circ C$ 、15kbar)下，將 $N_2$  通入金屬Ga 使用昇華法長晶，將面積進步到 $1cm \times 1cm$  大小，並僅有很低的缺陷濃度( $10^6 cm^{-2}$ )，但是面積仍小且成本較高，量產上也有很大的困難，故得不到業界的青睞[1]。

有機金屬化學氣相沈積法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD)異質磊晶成長GaN 在近二十年來慢慢開始發展，但由於一直沒有晶格常數匹配的基板，因此晶體成長品質低，且不易形成P-type GaN，直到1983年日本的Yoshida 在氧化鋁( $Al_2O_3$ )上成長高溫AlN 緩衝層(buffer layer)，發現有助於改善其後成長的GaN 品質。後來名古屋大學I.Akasaki 教授採用低溫AlN 緩衝層隨後再採用高溫( $\sim 1000^\circ C$ )成長GaN，成功長出表面有如鏡面的GaN[1]。

直到1991年日亞公司(Nichia Co.)研究員S.Nakamura 改採用低溫GaN 緩衝層再拉高溫成長，進一步改善了GaN 的磊晶品質[2]，至今這仍是目前最常見的緩衝層成長方式之一。

### 1.1.3 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)最早是被應用在大量生產磷化鎵(GaP)、磷化砷鎵(GaAsP)等結晶層作為發光二極體用，也同樣的是最早被應用來成長 GaN 的一種磊晶方法[3]。早在 1970 年代，氮化物氣相磊晶法是一種最常被用來成長氮化物(Nitride)的方法。但是在早期缺乏合適的基板來成長 GaN 晶體，成長出來的 GaN 缺陷過多而導致過高的背景濃度(background concentration)，同時也增高了 P-type GaN 半導體摻雜(doping)的困難，所以在 1980 年代一度曾被打入冷宮。

近年來，此種成長方式由於擁有極高的成長速度(~60 $\mu\text{m/hr}$ )，適合於成長塊材(bulk)，再配合其他技術後可製作獨立式 GaN 基板(free-standing substrate: FS substrate)，對於異質磊晶大量缺陷的問題，將可以獲得解決，所以再度成為熱門的研究題目[4-5]。另外，HVPE 穩定的結晶能力[6]，在成長大尺寸 GaN 厚膜方面也有亮眼表現(目前已可達六吋[7])。

然而雖然目前 HVPE 技術已然逐漸成熟，但仍有部分有待克服的困難，譬如缺陷密度過高，過大的彎曲形變，應力過大而破裂等等[8]。

### 1.1.4 前置磊晶模板

為了克服晶格常數不匹配造成的影響，有研究團體利用先成長一層緩衝層(buffer layer)來改善品質隨後再成長高溫氮化鎵，一般而言，常被採用為緩衝層的多種材料包括：低溫 GaN[9-11]、高溫 GaN[12]、AlN[12-14]、ZnO[15-16]，如表 1-1-4-1 所示，AlN 與 ZnO 緩衝層的晶格常數皆與氮化鎵非常接近。

表 1-1-4-1 各種緩衝層與氮化鎵晶格不匹配差異表

Material	Lattice constant(A)	Thermal expansion coefficient ( $\times 10^{-6}/\text{K}$ )
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	

除此之外，在異質磊晶中還有許多較複雜的技術來減少穿隧錯位密度。對此最常見的技術包括側向外延成長法(ELOG)或懸垂式磊晶層(PE)[12,17]。這些製程由於增加了絕緣層沉積與微影製程，將使得整個製程更加繁複並增加額外的成本。

因此相對來說，若能以沉積低溫氮化鎵緩衝層來達到所需的效果便大大地節省了實際與時間成本。

然而由於 MOCVD 在沉積低溫緩衝層方面已有長時間的研究，屬於較成熟的技術，而 HVPE 則因高成長速率而在近年受到矚目，是故目前大部分團隊所採用的方式，乃將前置磊晶(包括基板氮化處理、低溫氮化鎵緩衝層、高溫氮化鎵薄膜)與後續的 GaN 厚膜磊晶分別採用 MOCVD 與 HVPE 進行。此種製程的方式除了技術成熟外，也有文獻提到在相同的成長條件下，能有效降低應力及彎曲形變[18]。

但近年來仍有不少團隊致力於研究如何使用 HVPE 技術成長出適合的低溫緩衝層[9,18-25]，使能將整個 GaN 厚膜的磊晶製程能完全在同一個反應腔體中完成。其中 P.R.Hageman 等人，也在 2008 年發表成長出厚達 300 $\mu\text{m}$  的 2 吋完整厚膜，但唯透光率與表面形貌尚有改進空間[20]。

## 1.2 研究動機與目的

因此在前述的研究背景下，為了降低製造獨立式 GaN 基板的門檻與簡化繁複的製程，本論文的研究主要致力在自組式(Home-Made)的 HVPE 機台中，能直接成長在藍寶石基板上成長 GaN 厚膜，而無須借重其他技術之前置磊晶；並希冀厚膜厚度達 200 $\mu\text{m}$  以上，以利後續的雷射剝離(Laser Lift-Off: LLO)與製造獨立式基板。

第二章詳述 HVPE 的原理，機台，以及成長步驟；並介紹其後所用以分析磊晶品質的 X-ray 繞射、原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)、蝕刻缺陷密度量測(Etching Pit Density: EPD)、光學顯微鏡(Optical Microscopy: OM)、光激螢光光譜(Photoluminescence Spectrum: PL)、拉曼光譜(Raman Spectrum)等方法之原理。

第三章就氮化處理、低溫 GaN 緩衝層、高溫 GaN 厚膜等不同成長參數調變，並且分析對應所成長之 GaN 品質。而第四章則是就研發大尺寸的完整 GaN 厚膜所做的研究，包括不同參數下的彎曲形變(bowing)與應力(stress)釋放等討論。

第五章做最後的總結，將以上利用 HVPE 成長 GaN 所調變各種變因的實驗歸納出結論，並對未來後續的實驗做評估。





## 第二章 實驗方式

### 2.1 氮化物磊晶系統

#### 2.1.1 氮化鎵磊晶成長基板的選擇

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 $950^{\circ}\text{C}\sim 1050^{\circ}\text{C}$ ，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. [30] 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 $600^{\circ}\text{C}$ 再升至 $1000^{\circ}\text{C}$ ，如表2-1-1-1。

經過計算可得知，一個厚度0.6mm的晶片會因為0.15%的差異可以造成40cm曲率半徑的彎曲程度。彎曲程度嚴重者，更會造成基板本身破裂，這也是以異質磊晶製造氮化鎵基板的最大難題，如圖2-1-1-1。

表2-1-1-1 氮化鎵與藍寶石熱膨脹程度差異表

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



圖 2-1-1-1 因彎曲過大而破裂的 DGS 氮化鎵厚膜(曲率半徑小於 28cm)



氮化鎵結構如圖2-1-1-2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係數由表2-1-1-2 可比較得知，藍寶石與碳化矽雖皆同為六方晶隙結構，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。

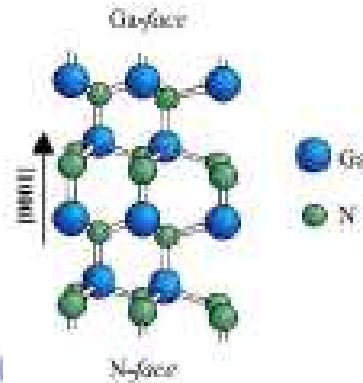


圖2-1-1-2 氮化鎵晶格示意圖

表2-1-1-2 GaN 及常用基板熱膨脹係數、晶格常數比較

	Material Structure	Lattice constant (A)	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

### 2.1.2 磊晶原理

氮化物氣相磊晶法(Hydride Vapor Phase Epitaxy: HVPE)成長氮化鎵材料時，由於鎵(Ga)與氨氣(NH<sub>3</sub>)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：

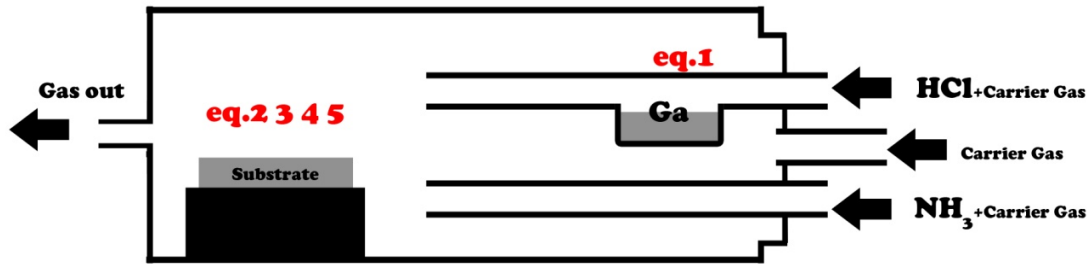
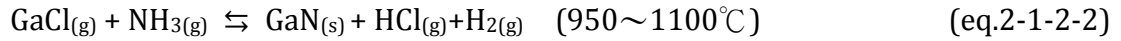
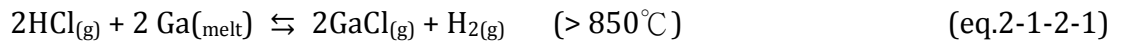


圖 2-1-2-1 HVPE 反應構造示意圖(紅色字表示反應發生位置)

HCl 與Ga 形成三族磊晶源(source)氯化鎵，而五族磊晶源為 $\text{NH}_3(g)$ ，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( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{NH}_3$ 。

其中氯化銨為白色粉末，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 $\text{GaCl}_3$  為HCl 與GaCl 形成的產物(eq. 2-1-2-3)，在高溫下為不穩定的狀態，雖可以與 $\text{NH}_3$ 反應形成氮化鎵(eq. 2-1-2-5)，但這並不是主導形成氮化鎵的形式，R.J. Molnar et al.[31]提到對於多餘的副產物附著，只要維持成長溫度在 $150^{\circ}\text{C}$  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。 $\text{NH}_3$ 在高溫 $1000^{\circ}\text{C}$  處於不穩定的狀態，極容易分解成 $\text{H}_2$ 與 $\text{N}_2$ ，熱分解率 $\varepsilon$ 高達0.9995(eq. 2-1-2-6)，但是在HVPE成長系統中， $\text{NH}_3$ 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



### 2.1.3 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磊晶機台，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2-1-3-1所示：

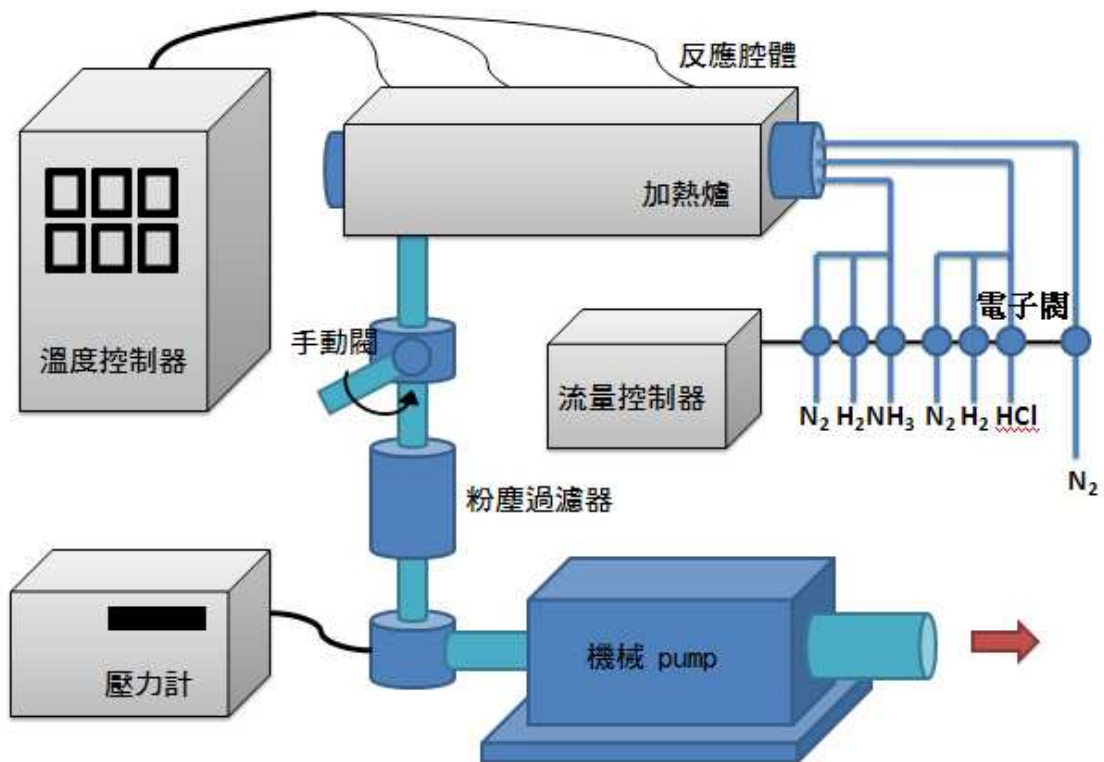


圖 2-1-3-1 自組式 HVPE 機台構造圖

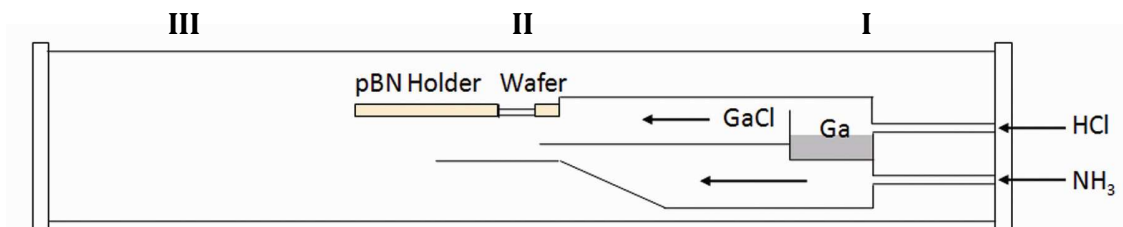


圖 2-1-3-2 反應腔體內部構造圖



反應區簡圖如圖2-2-3 所示為一水平式面朝下(face-down)設計之反應腔體，相對面朝上(face-up)設計的最大優點在於生長過程中不易有微粒(particle)沉積至樣品，但缺點為成長尺寸必須恆小於基板尺寸，對於成長時亦造成了接觸邊緣處應力變化劇烈的問題，此一內容將於第四章中詳述。

各系統大略介紹如下：

#### 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℃，此溫度已符合該機台操作溫度範圍，加熱區共分為三個溫控區如圖2-1-3-2 所示，第I 區為金屬Ga與HCl反應區，溫度通常操作在850℃；第II區為成長反應區，操作溫度約在1050℃，但實際上又另分為四個加熱區，此一設計的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III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℃，各區的溫控器誤差值約在5℃左右。

#### 2. 真空系統：

由於HVPE成長GaN材料對於真空度的需求較低，通常最低真空能達到5mbar以下即可，至於使用時也多在266mbar以上，故使用機械幫浦(mechanical pump)；另外，成長溫度1050℃，利用冷卻過濾器(cold trap)可降低氣體溫度；成長GaN時會產生大量的副產物NH<sub>4</sub>Cl，所以在爐管至機械幫浦間加裝粉塵過濾器(particle trap)來收集殘留物；壓力的調整則藉由壓力計與節流閥(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：

本爐管由於採用水平式設計，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<sub>2</sub>，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HCl氣體與載流氣體(carrier gas)送入與液態Ga反應生成GaCl；另一條則為下管，將NH<sub>3</sub>與載流氣體送入後在反應區與上管氣體反應生成GaN，待機狀態時，皆通入N<sub>2</sub>以避免管路水汽凝結污染氣體管路。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℃，石英爐管可以承受此高溫，但不銹鋼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4 kg/cm<sup>2</sup> 以提供五個區域的冷卻水系統。冷卻水由源頭流入後經過20 μm 的濾芯以過濾水中漂浮物，避免冷卻水路堵塞。

#### 2.1.4 實驗流程簡介

成長GaN為了維持磊晶機台的再現性，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(NH<sub>4</sub>Cl)、Ga金屬、多晶或非晶的GaN，磊晶機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複手續等問題，選擇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：

- (1) 將待機狀態的上下管載流氣體由N<sub>2</sub>調整至H<sub>2</sub>，氣體流量為2.5 L/min，其餘氣體依舊維持N<sub>2</sub>。
- (2) 溫控區II溫度由500°C調整至1100°C，第I區溫度調整至1000°C。
- (3) 節流閥門(throttle valve)全開，將壓力抽至磊晶機台最低壓力後，再回壓至約399mbar。
- (4) 溫度升至1100°C後，開啟上下兩管的HCl 進行熱清潔。
- (5) 熱清潔45 分鐘後關閉HCl與H<sub>2</sub>氣體並切換成N<sub>2</sub>，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。
- (6) 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，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XRD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)

在本實驗中，成長GaN材料的基板來源都選擇c-plane(0001)的sapphire基板，然而雖然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的成長能力極佳，能有效降低成本。但在先前無數實驗的經驗中，基板的初始狀況對於後續的磊晶結果會有相當顯著的差異，因此為了保持實驗一貫的再現性，必須有一定的清洗步驟來保持成長實相同的表面狀態，在這點上，對於直接成長(Direct Growth on sapphire：DGS)的樣品更為重要。晶片清洗步驟如下所示：

- (1) 丙酮(Acetone)升溫至80°C，晶片浸泡10分鐘，可去除晶片表面上的有機物。
- (2) 使用氮氣槍(N<sub>2</sub> Gun)將晶片表面吹乾。
- (3) 異丙醇(IPA)升溫至80°C，晶片浸泡10分鐘，可去除晶片表面上的油脂。
- (4) 使用氮氣槍(N<sub>2</sub> Gun)將晶片表面吹乾。
- (5) 晶片放入H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>：H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1：3溶液5 分鐘，去除金屬表面離子。

- (6) 去離子水(DI-Water)清洗5分鐘，使水阻值達到 $10\text{M}\Omega\text{-cm}$  以上。
- (7) 使用氮氣槍( $\text{N}_2$  Gun)將晶片表面吹乾。
- (8) 重複步驟(6)(7)三次。

#### 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GaN附著於在石英上，而石英容易隨著剝落如圖2-1-4-1所示，造成粉塵，故HVPE成長GaN前，需用氮氣槍將粉塵去除，以免成長時污染晶片表面。

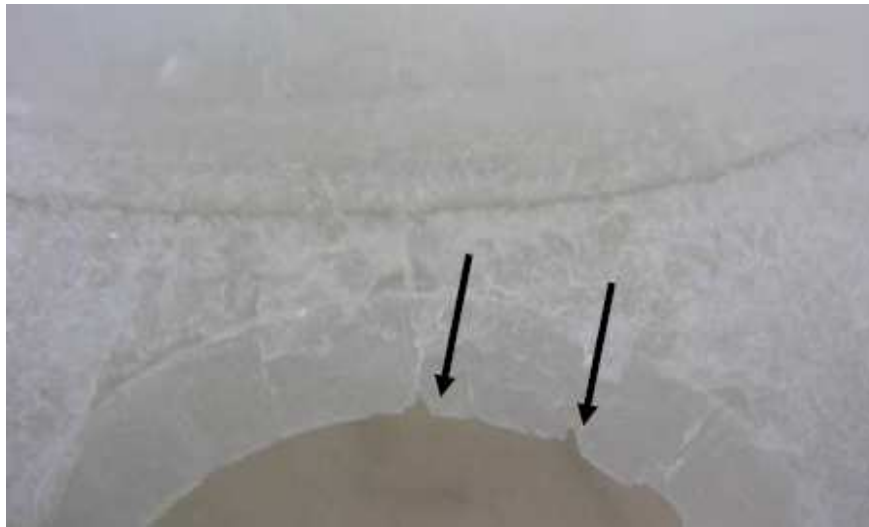


圖2-1-4-1 箭頭處為石英隨著多晶或非晶GaN 剝落

實驗步驟如下所示：

- (1) 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
- (2) 關閉腔體後將壓力下抽至機台極限，利用 $\text{N}_2$ 回復壓力至 $933\text{mbar}$ 。
- (3) 表面淨化：溫控區第I、II、III區溫度由室溫調整至氮化處理所需溫度，並同時將載流氣體 $\text{N}_2$ 從切換成 $\text{H}_2$ ，升溫過程約30分鐘，以去除基板表面的氧化物。
- (4) 氮化處理：溫度達實驗所需溫度後，開啟 $\text{NH}_3$ ，使sapphire表面之 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 與之反應形成一極薄的AlN層。
- (5) 成長緩衝層：將反應區溫度降至約 $600^\circ\text{C}$ ，調整實驗所需氣體流量，穩定流量後開啟HCl，成長GaN緩衝層。成長結束後，關閉HCl氣體。
- (6) 成長高溫厚膜：調整溫控區與載流氣體、 $\text{NH}_3$ 達實驗所需溫度與流量，穩定氣壓與流場10分鐘後開始成長高溫GaN。
- (7) 成長結束後，關閉HCl氣體，並將 $\text{H}_2$ 切換回 $\text{N}_2$ 以避免逆反應的發生，將所有溫區降至 $500^\circ\text{C}$ 。
- (8) 降至 $500^\circ\text{C}$ 後關閉 $\text{NH}_3$ ，機械幫浦閥門使其恢復常壓。
- (9) 待其自然降至室溫以後，取出樣品。
- (10) 清潔爐管口的副產物如 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，且關閉腔口。
- (11) 開啟機械幫浦閥門，將壓力抽至最低後，回壓維持待機狀態。



另外，由於本論文主要用以探討「無前置磊晶之直接成長法」與一般前置磊晶之厚膜成長之差異，是故在此也大略介紹兩者的差異。

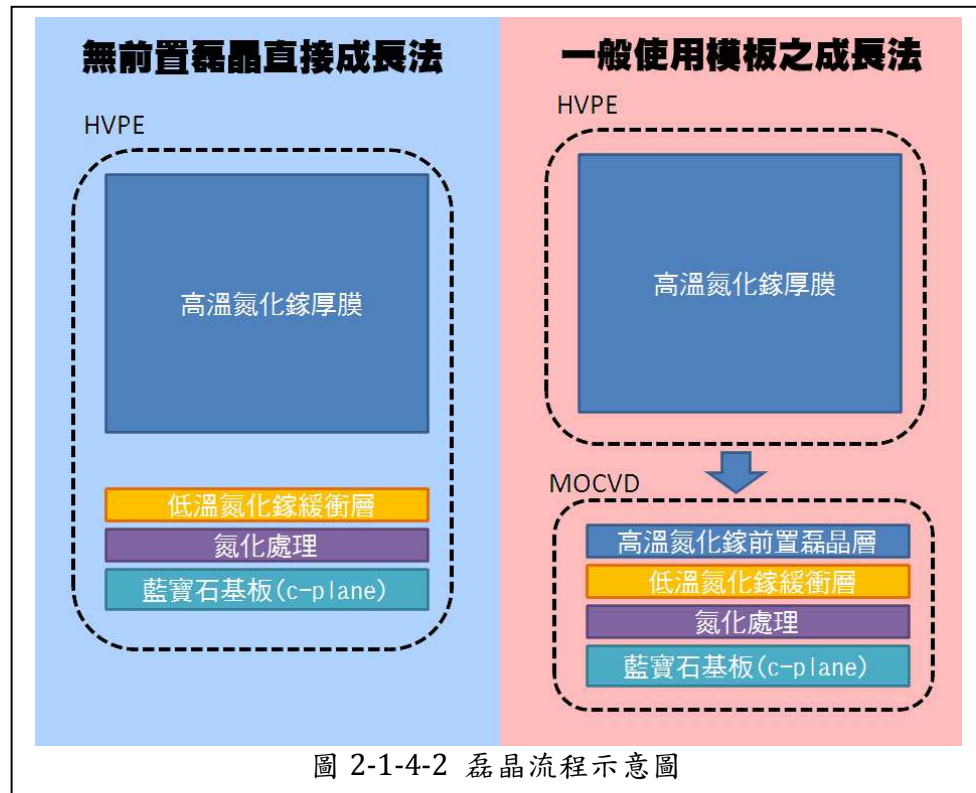


圖 2-1-4-2 磊晶流程示意圖

成長流程如圖2-1-4-2，分為氮化處理、緩衝層成長，與主要的厚膜成長。氮化處理的主要原因乃是欲以氮氣(NH<sub>3</sub>)與藍寶石基板(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)表面反應，形成與氮化鎵晶格較為接近的氮化鋁(AlN)，進一步再成長低溫氮化鎵緩衝層與高溫氮化鎵，循序漸進。

而使用前置磊晶模板主要的差異在於從MOCVD移至HVPE的過程中由於需避免與空氣中氧氣產生氧化反應，因此通常要降至室溫方能取出，且在空氣中久置後也難以完全避免氧化反應的發生。

## 2.2 量測儀器簡介

### 2.2.1 拉曼光譜量測系統

以拉曼光譜系統來研究氮化鎵樣品在不同條件其散射光譜的變化情形，也就是聲子(phonon)的振動情形。由實驗上所得拉曼光譜的譜峰位置，其意義代表分子各種振動模的振動頻率大小。

拉曼散射是一種光散射的現象，在實驗中當光子與物質作用之後，僅作動量交換而無能量的交換即為彈性散射，也就是說散射後光子的頻率不變，此種散射稱為雷利散射(Rayleigh scattering)。若散射過程中有能量的交換，即是非彈性散射，散射後光子的頻率改變，稱為拉曼散射(Raman scattering)。拉曼散射只是測量光子能量的改變，也就是分子的能階差，以波數(wave number  $\sigma$ ，單位為 $\text{cm}^{-1}$ )的改變來表示，即為拉曼位移(Raman shift  $\Delta\sigma$ ，單位為 $\Delta\text{cm}^{-1}$ )。拉曼位移 $\Delta\sigma$ 與能量差 $\Delta E$ 的關係為：

$$\Delta\sigma = \sigma(\text{雷射光光子能量}) - \sigma'(\text{散射光子能量}) = \frac{\Delta E}{hc} \quad (\text{eq.2-2-1-1})$$

此處 $c$ 為光速， $h$ 為蒲郎克常數(Planck's constant)。拉曼散射的光子可以失去或得到能量，前者稱為史托克斯側(Stokes side)，後者稱為反史托克斯側(Anti-Stokes side)，一般拉曼光譜為測定史托克斯側，也就是光子失去能量或分子得到能量，因為這一側的譜線比較強，反史托克斯側的譜線受到分子在能階上分佈的影響，在高拉曼位移處的譜線會變弱甚至消失。

然而拉曼光譜是用來量測倒晶格中心(zone-center)之聲子振動模式之技術，對於六角烏采結構的氮化鎵，其單元晶包屬於 $C_6^v$ 對稱結構[26]，由群論的理論計算可以預測有兩個 $A_1$ 、兩個 $E_1$ 、兩個 $E_2$ 以及兩個 $B_1$ 在 $\Gamma$ 位置所不能縮減的表示量，正如以下的表示：

$$\Gamma = 2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2 \quad (\text{eq.2-2-1-2})$$

然而，當 $B_1$ 模態是不活動時，一個 $A_1$ 和一個 $E_1$ 模態是聲子振動的模式[27]。而 $E_2$ 模態在拉曼光譜之中是活躍的，另外 $A_1$ 和 $E_1$ 兩模態同時在拉曼光譜及紅外光譜都是活躍的。因長距離庫侖場的作用，和模態會分裂成LO和TO兩種模式，LO模式是代表著縱向光學振動模式(longitudinal optical vibrational mode)；TO則表示橫向光學振動模式(transverse optical vibrational mode)，故全部共有六種拉曼活躍的振動模態，這些不同的振動模式又和傳輸方向以及入射光和散射光相對的晶格對稱軸之極化方向有關。在單晶樣品中以不同散射幾何方式可以鑑定各種在拉曼光譜的對稱模式，散射矩陣是由susceptibility矩陣和入射偏振及散射偏振相互內積所構成的，可表示成 $B_1 A_1 E_1 E_2 A_1 E_1 A_1 E_1 | \vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{\chi} \cdot \vec{\epsilon}_s |$  [28]。

在特定的某個 $\vec{\epsilon}_1$ 和 $\vec{\epsilon}_s$ 結合，拉曼活躍模式將會顯現非零的光譜特性。在慣例上，拉曼張量是被用作表示 $C_6^v$ 點群的susceptibility矩陣元素，這些矩陣如下所示。

$$\begin{aligned}
 A_1 &= \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} & E_1 &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ and } \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{bmatrix} \\
 E_2 &= \begin{bmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ and } \begin{bmatrix} 0 & -d & 0 \\ -d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}
 \end{aligned}
 \tag{2-2-1-3}$$

表2-1-1-1也列出有關Ⅲ-V族半導體材料中六角型(hexagonal)結構的拉曼選擇規則 (Raman selection rules) [29]。

表 2-1-1-1Ⅲ-V族半導體材料拉曼選擇規則表

Phonon modes Polarization configuration	A <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>
$z(yy)\bar{z}$	$a^2$	0	$d^2$
$z(yx)\bar{z}$	0	0	$d^2$
$y(xx)\bar{y}$	$a^2$	0	$d^2$
$y(xz)\bar{y}$	0	$c^2$	$d^2$
$z(\bar{y}\bar{y})\bar{z}$	$a^2$	0	$d^2$
$z(\bar{y}\bar{x})\bar{z}$	0	0	$d^2$

The table was calculated from the susceptibility and the incident and scattered polarization vectors.

Scattering configuration	Allowed modes
$z(yy)\bar{z}$	$E_2(TO)$ , $A_1(LO)$
$z(yx)\bar{z}$	$E_2(TO)$
$y(xx)\bar{y}$	$A_1(TO)$
$y(xz)\bar{y}$	$E_1(TO)$
$z(\bar{y}\bar{y})\bar{z}$	$E_2(TO)$ , $A_1(TO)$
$z(\bar{y}\bar{x})\bar{z}$	$E_1(TO)$ , $E_1(LO)$

**Raman selection rules for optical phonons in wurtzite crystal.**

資料來源：[29] Hiroshi Harima, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol.14, p.967, 2002



### 2.2.3 光激發光光譜量測系統

螢光(Luminescence) 是物理系統由於過度熱輻射或白熱化後產生電磁輻射放射的一種現象。對於發光半導體而言，入射光子的能量等於或是超過能隙時，會激發價帶電子跨過能隙到達導帶，然後當半導體由激發狀態回復到基態時便會產生輻射放射。吸收的現象同樣會發生在一個電子從中性的受子能階激發到更高的能態，亦可從價帶，遷至離子化的施子能階或是從離子化的受子能階躍遷至導帶。這些現象可以很有成效地反映出半導體中的能帶或是雜質的現象。發光過程典型包含三個步驟：(1) 激發，(2) 熱平衡，(3) 再復合。入射光產生的電子電洞對(electron-hole pairs)，經由熱平衡分布後會再結合然後產生光子。雜質與缺陷會在能隙之中形成各種能階，而其對應的能量會由輻射再復合過程產生放射或者是經由非輻射再復合過程產生吸收。當入射光(電磁輻射) 照射在試片上時，導致電子被升高至激發態，如，典型的能帶躍遷過程。

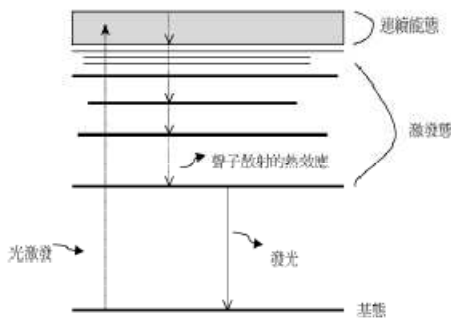


圖2-2-3-1 電子躍遷圖

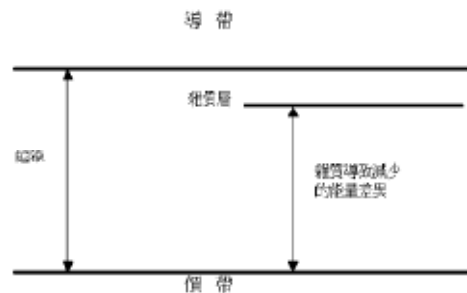


圖2-2-3-2 雜質所造成的能量差異

光激發螢光可用來觀察較塊狀半導體複雜成份結構的試片。它可用來研究試片成長的好壞，及證實成長的成份。這是因為藉由光激發螢光量測變化可知雜質與結構上不同的能量差異，比如一些可能的發光轉換，包含由缺陷所造成的，如圖2-2-3-2所示，雜質層可能造成一些defect level在能隙之間，這些defect level可能會是電子從價帶到傳導帶的跳板，也有可能因為電子吸收的激發光能量不夠強，使得電子停留在這些defect level上，當電子電洞復合時，defect level跳躍到價帶所放出的能量不及材料本身所放射的能量，所以藉此可以研究塊材的晶體品質。

常見的光激發螢光系統，如圖2-2-3-3所示，所使用的激發光源為連續藍光氬鎘雷射(Helium-Cadmium Laser)，其主要波長為325nm，無特殊極化方向的多模態雷射，雷射平均輸出功率為30mW，雷射光經由三面雷射反射鏡的反射後，以焦距為5公分的聚焦透鏡，正向聚焦到樣品上，經聚焦後的光點直徑約為0.3mm，樣品表面的功率密度可達21 W/cm<sup>2</sup>，樣品被激發出的螢光同樣藉著此聚焦透鏡收光，與光譜儀入光口前的另一個焦距為15公分的聚焦透鏡，形成共焦的光學路徑。

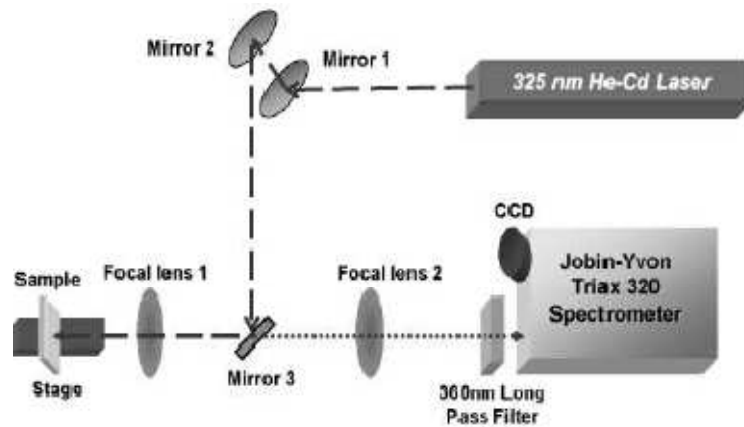


圖2-2-3-3 光激發螢光系統示意圖

### 2.2.3 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope,SEM)

電子顯微鏡主要是利用電場加速產生的高速電子，此入射電子束打擊在試片後，產生相關二次訊號來分析各種特性，一般的二次訊號包括直射電子、散射電子、二次電子、背向散射電子、Auger 電子及X 射線等。而掃描式電子顯微鏡的運作原理，如圖2-2-3-1，是利用電子槍 (Electron Gun)發射電子束，經過一組磁透鏡聚焦 (Condenser Lens) 聚焦後，在經過遮蔽孔徑 (Condenser Aperture) 選擇電子束的尺寸(Beam Size)後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡 (Objective Lens) 聚焦，打在試片上，在試片的上側裝有訊號接收器，用以擇取二次電子 (Secondary Electron) 或背向散射電子 (Backscattered Electron) 成像。

高能電子射束與物質之交互作用，即為電子的彈性碰撞與非彈性碰撞之效果，其結果如圖2-2-3-2所示，產生了各種訊號如二次電子 (SE：Secondary Electrons)、背向散射電子 (Be：Backscattered Electrons)、歐傑電子、吸收電子 (AE：Absorbed Electrons)、透射電子 (TE：Transmitted Electrons)、X 射線及陰極螢光 (Cathode Luminescence)，其中二次電子、背向散射電子為利用在觀測樣品表面形貌，X光為用作EDX 成分分析。

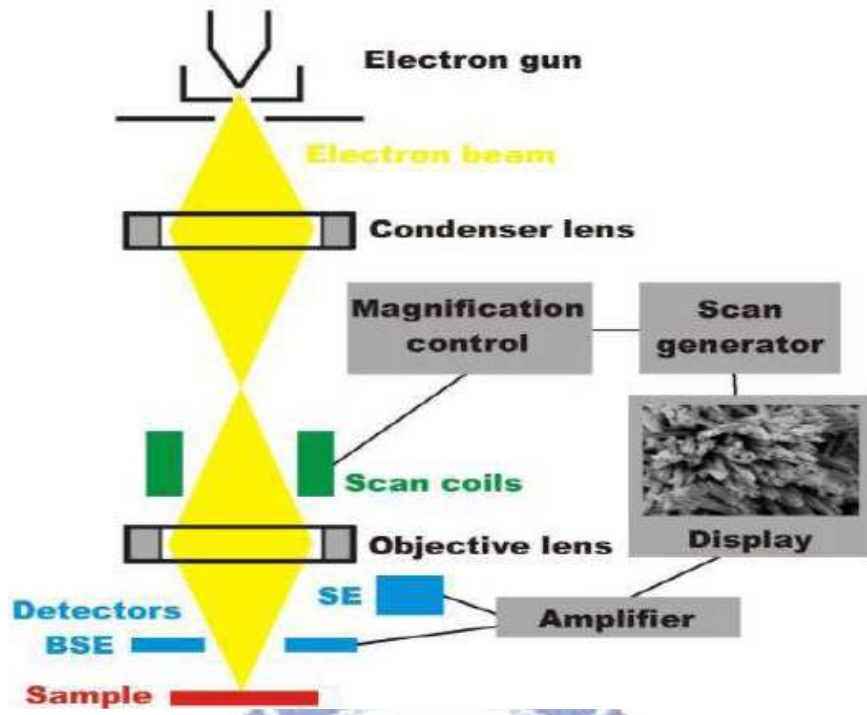


圖 2-2-3-1 掃描試電子顯微鏡構造示意圖

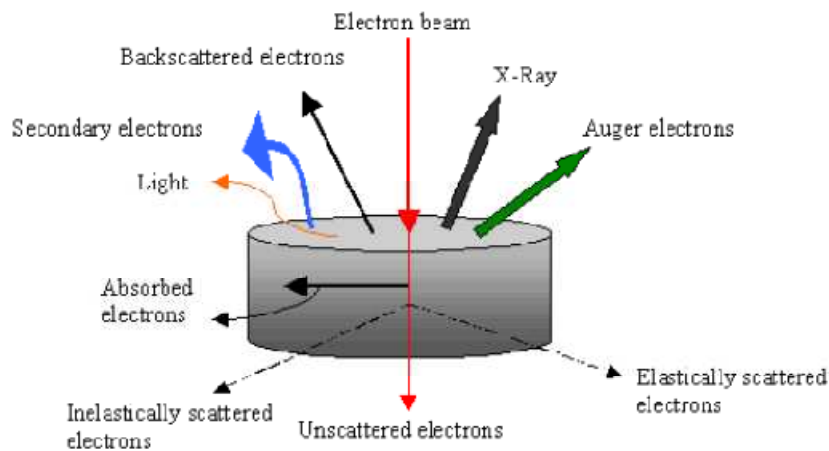


圖 2-2-3-2 高能電子射束與物質交互作用示意圖

二次電子(Secondary Electrons)：電子束和試片作用，可將傳導能帶(conduction band)的電子擊出，此即為二次電子，其能量約小於50eV。因為是低能量電子，所以只有距離試片表面約50~500Å 深度範圍內所產生之二次電子，才有機會逃離試片表面而被偵測到，二次電子屬於低能量電子，對試片的表面非常敏感，故能有效地表現試件之微觀形貌特徵。由於二次電子產生的數量，會受到試片表面起伏狀況影響，所以二次電子影像可以觀察出試片表面之形貌特徵。作用如下圖2-2-3-3所示。



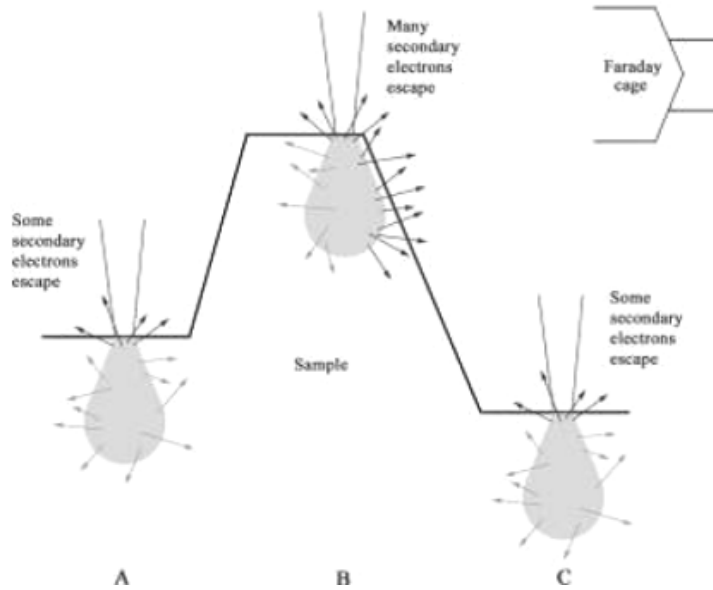


圖2-2-3-3 二次電子訊號與表面關係示意圖

背向散射電子 (Be: Backscattered Electrons)：背向散射電子為入射的電子束在試件內，受原子核散射作用，形成大角度散射之後，再逸出表面的電子，稱為背向散射電子。由於其在試件內散射過程中，基本上屬於彈性碰撞，並無多大之能量損失，所以屬於高能量之電子。此種背向散射電子的成像，受試件表面形貌之影響不如試件組成元素之影響來的大，換句話說背向散射電子之強度隨試件組成元素之原子序增加而增大，故能充份用以觀測不同元素之組成相及成份元素分佈情形，所以背向散射電子影像有時又稱為原子序對比影像。由於背向散射電子產生於距試片表面約 $5000\text{\AA}$  的深度範圍內，由於入射電子進入試片內部較深，電子束在試片內已被散射開來，因此背向散射電子影像解析度不及二次電子影像。

### 2.2.3 X射線繞射儀(X-ray Diffraction, XRD)

X射線繞射儀的原理為X-ray 的波長比晶體中原子的間距還要小，因此能產生繞射作用，而繞射圖能反映出晶格原子排列的情形及晶體結構，繞射的現象可用布拉格繞射(Bragg diffraction)公式所描述：

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{eq.2-2-4-1})$$

$$d = \frac{c}{(h^2+k^2+l^2)^{1/2}} \quad (\text{eq.2-2-4-2})$$

其中n 為繞射次數， $\lambda$ 為X-ray 繞射波長，d 為晶格面間距， $\theta$ 為入射角。X光繞射儀之架構如圖2-2-4-1所示：

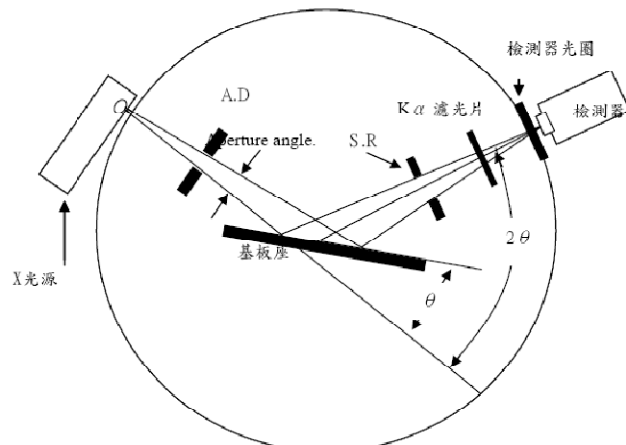


圖2-2-4-1 X光繞射儀結構圖

利用X射線繞射的非破壞性優點，用以判斷晶格排列的整齊度，可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。

### 2.2.5 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)

原子力顯微鏡的操作原理為利用xy壓電移動平台使微細的探針在樣品表面來回掃描偵測，並利用回饋迴路控制探針在z方向上的位置。在AFM的操作上，微小的探針通常黏架在懸臂式的彈簧片上，當探針接近樣品表面時，探針與樣品表面之間力場的作用力，造成懸臂簧片之微小偏曲，簧片的偏移訊號可以轉換成電流，輸入回饋迴路，以控制探針在z方向的位置Z，使得作用力訊號保持一定。當作用力為單純的接觸力或凡德瓦爾力時，掃描的結果Z(x,y)，就是樣品的表面形貌(morphology)。

由於探針與樣品表面的作用力可以控制在非常微小的量，約在 $10^{-6}$ - $10^{-10}$ N之範圍，因此表貌結構之精度可達原子尺度。

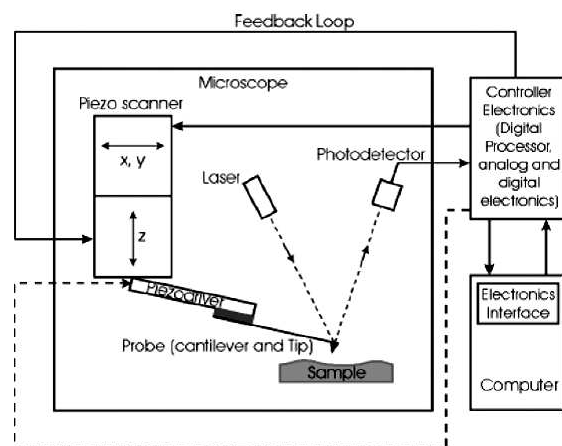


圖2-2-5-1 原子力顯微鏡的架構簡圖

一般而言有三種方式能夠掃瞄出樣品的表面形貌，分別是接觸式（contact mode）、非接觸式（non-contact mode）與輕敲式（tapping mode）。分別介紹如下：

（I）接觸式（contact mode）：

顧名思義，這種量測方法是利用探針尖端直接接觸樣品表面，以得到較強的作用力。利用回饋電路，使探針尖端的作用力維持固定，經由軟體計算壓電材料的伸長量變化，而得到一個作用力固定的樣品表面形貌。

（II）非接觸式（non-contact mode）：

雖然接觸式的掃瞄能獲得來自樣品表面較大的作用力，但相對的也對樣品表面有較大的傷害。所以為了避免探針對樣品的破壞，可以利用非接觸的方式量測。首先樣品與探針保持一段距離（大約是幾百奈米），將一個交流電壓（ $\sim 0.1V$ ）加在探針的懸臂上（如圖3-2-2），使其在自然頻率（ $\omega_0$ ， $150\sim 300kHz$ ）下震盪，藉以探測樣品與探針尖端間的遠距離凡得瓦力（Van der Waal's force）。雖然非接觸式量測對探針受力的解析度較高，但距離樣品較遠，所受樣品作用力也相對減少，所以為了得到較佳的解析度，必須在真空的環境下量測。

（III）輕敲式（tapping mode）：

輕敲式（也稱為半接觸式）是由非接觸式改良而來，經由增加懸臂的振幅，縮減探針與樣品的距離，以得到較大的樣品作用力，並保留非接觸式量測法，高受力解析度的優點，所以能得到比非接觸式更清晰的樣品表面圖像。而且探針尖端與樣品的接觸較接觸式來的少，所以能避免破壞樣品表面。

### 第三章 前置磊晶與厚膜品質研究

#### 3.1 藍寶石基板氮化處理分析

##### 1. 實驗目的：

氮化處理在氮化鎵異質磊晶方式中，已然幾乎成為一種必經的處理方式，但由於機台上差異，氮化處理的最佳溫度卻各有不同，故本實驗的便藉氮化後之表面形貌以及後續磊晶的差異，來判斷高溫及低溫氮化處理何者為較適合的氮化條件。

##### 2. 實驗方法：

雖然在多數的文獻中，都曾經提過關於氮化處理的重要性，但實際上對於磊晶能力較強而具較低基板選擇性的 HVPE，仍須在本機台待進一步確認與驗證。因此我們選擇了兩種不同的氮化處理溫度，並同時直接成長相同的低溫 GaN 緩衝層與高溫 GaN 厚膜，並比較兩者磊晶後的差異，作為磊晶參考的直接證據。詳細參數如下：

表3-1-1 氮化處理及後續磊晶參數表

氮化處理				低溫 GaN 緩衝層	高溫 GaN 厚膜
溫度 (°C)	壓力 (torr)	時間 (min)	載流氣體	200 torr, 600°C (10 min), N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> =0 NH <sub>3</sub> /HCl=100	700 torr, 950°C (30 min), 1050°C (20 min), N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> =1 NH <sub>3</sub> /HCl=33.3
1050	700	10	H <sub>2</sub>		
600					

##### 3. 實驗結果與討論：

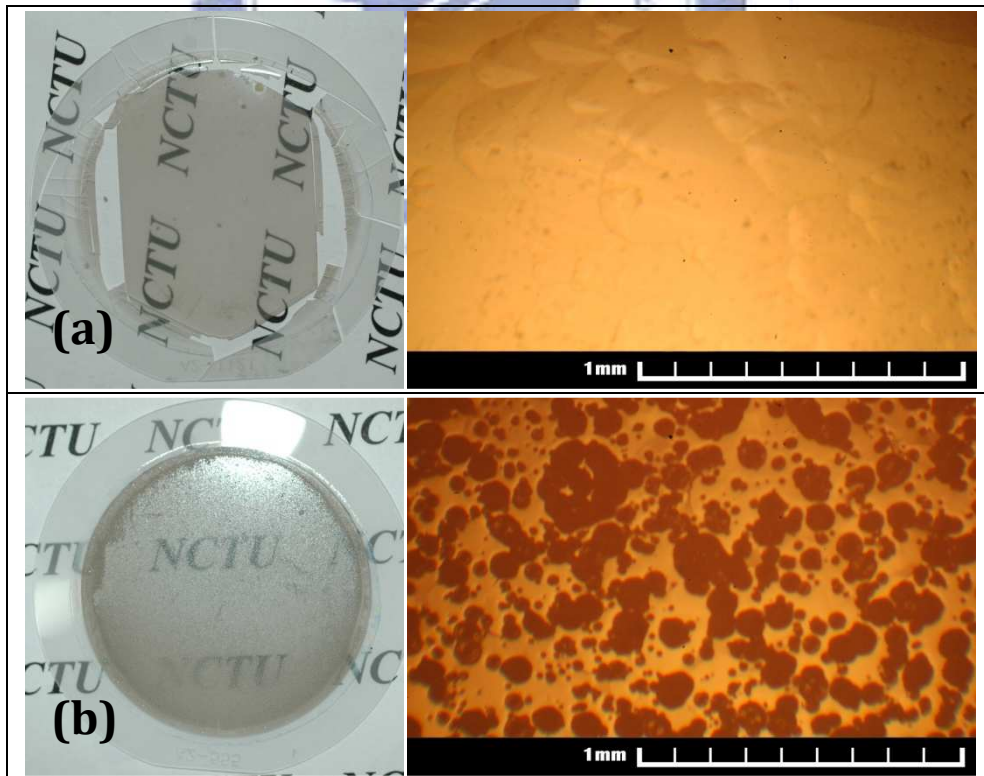


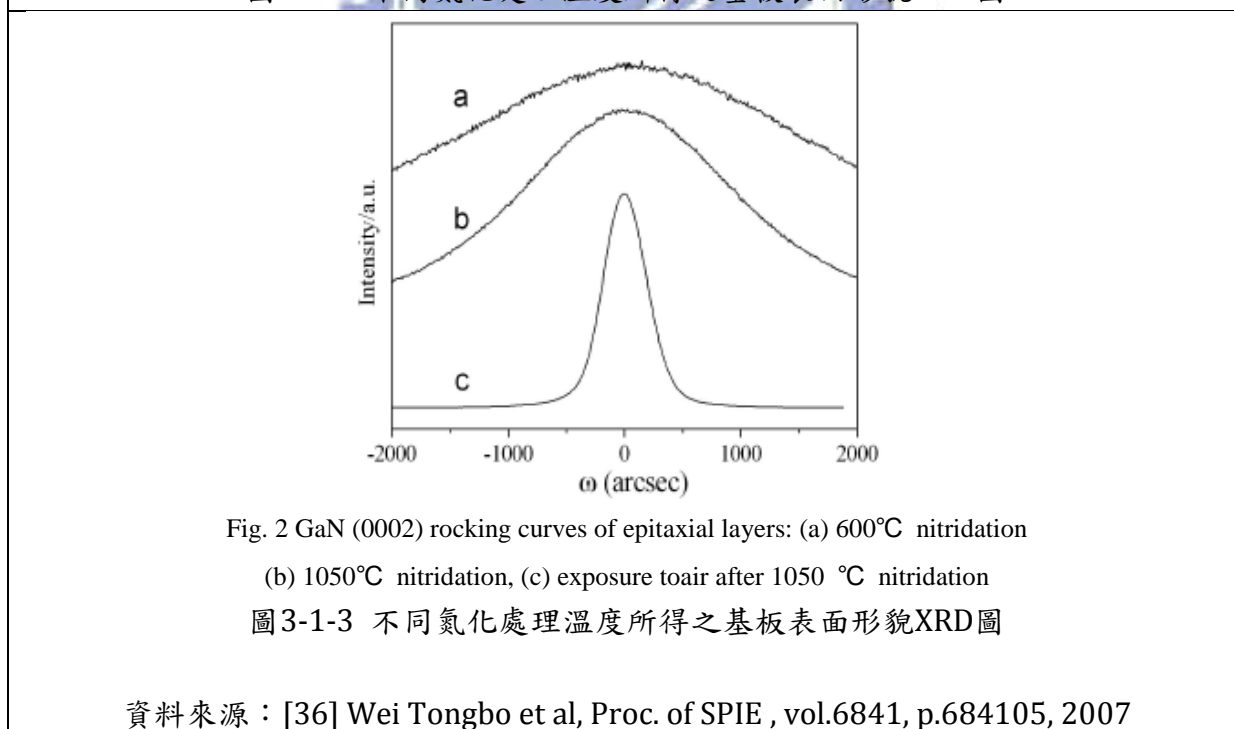
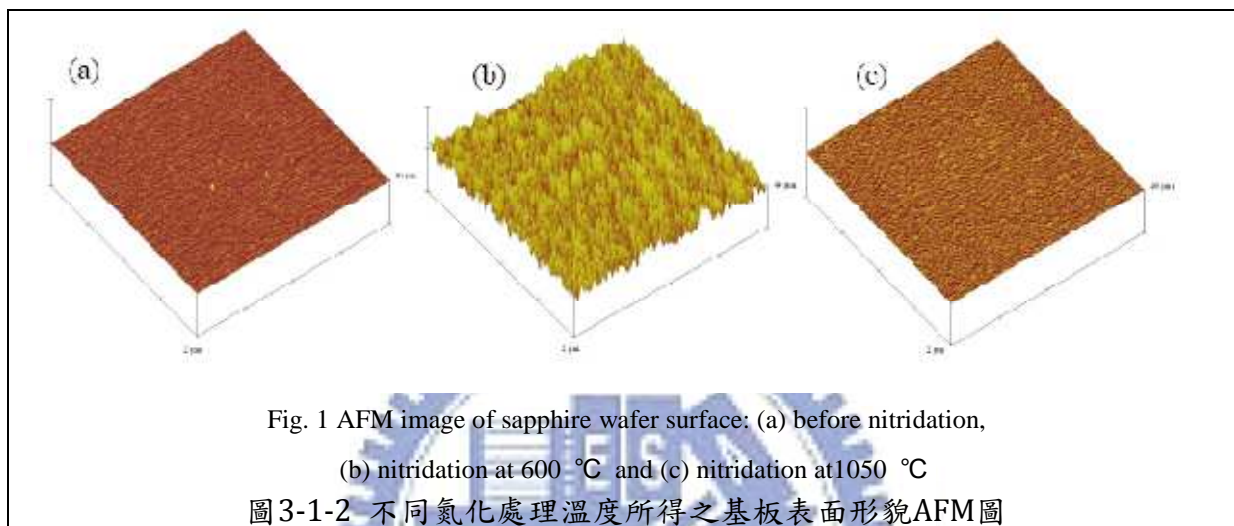
圖 3-1-1 氮化處理溫度差異比較圖

圖(a)為 1050°C 處理後所成長的樣品，圖(b)則是以 600°C 氮化處理



樣品表面形貌如圖 3-1-1 所示，雖然以 1050°C 的氮化處理樣品於厚膜成長後在降溫過程中破裂，但這只是由於磊晶品質優良而造成應力過大的結果，在下一章將進一步討論，是故在此章節便不予多加著墨。其表面透明且平坦，相較於另一個樣品的暗沉且有多類不同缺陷布滿表面的結果，我們從肉眼便可以清楚辨別(a)的磊晶品質遠優於(b)600°C 的氮化處理。

根據文獻中[36]Wei Tongbo et al 的研究，高溫氮化處理的 Rms 值約在 4.7 nm，低溫氮化處理後則為 33.5 nm，而越平坦的氮化處理結果則會較傾向側向成長的結果，因此磊晶品質也越趨優良，研究中所提到的 XRD FWHM 數據也與我們所成長的結果相符。



## 3.2 低溫成長氮化鎵緩衝層

### 1. 實驗目的：

在本自組式機台中，影響緩衝層成長之操作變因包括溫度、壓力、載流氣體種類(包括氫氣與氮氣)與三五族氣體流量比，本實驗欲觀察在不同參數下對低溫成長氮化鎵緩衝層的表面形貌與成長速度變化，並藉此了解緩衝層差異對於後續厚膜磊晶的影響。

### 2. 實驗方法：

本實驗採用的是一般無前置磊晶的 c-plane 藍寶石基板，根據上一節的結論，在成長低溫 GaN 緩衝層之前，採用先經過高溫氮化處理的參數，再成長低溫緩衝層。所採用的參數主要分為：(A)低 V/III 比，高壓氫氣環境成長；(B)低 V/III 比，高壓氮氣環境成長；(C)高 V/III 比，低壓氫氣成長，詳細參數如下表 3-2-1-1。

表3-2-1 低溫緩衝層成長參數表

	溫度 (°C)	壓力 (torr)	載流 氣體	NH3 (slm)	HCl (sccm)	成長時間(min)			
						2	5	10	20
A系列	600	700	H <sub>2</sub>	1.5	40		A05	A10	A20
B系列	600	700	N <sub>2</sub>	1.5	40				B20
C系列	600	200	H <sub>2</sub>	4	40	C02	C05	C10	

### 3. 實驗結果與討論：

#### 3.2.1 緩衝層成長參數調變與表面形貌之影響分析

根據圖3-2-1-1可以發現，中央經過成長低溫GaN過後的部分較周圍未予成長的環狀部分略顯黃色，由此可判斷此時表面覆蓋有相當程度的非晶GaN。

首先我們比較成長速率方面，如圖3-2-1-2所示，可以發現A系列、B系列和C系列的成長速率各約17.86、0.06和26.69 nm/min。由eq.2-1-2-2我們可以知道一般由於HVPE系統中，由於H<sub>2</sub>將會有促進逆反應的效果存在，因此在考慮固定其他相同因素下，純氫環境勢必會有較低的成長速率。但此一預期結果卻明顯發現與實際實驗結果不符。

根據文獻[32]指出，雖然H<sub>2</sub>有化學性質有部分促進逆反應的傾向，但在HVPE中，物理性質才是主要影響成長速率的因素，其中包括重力以及擴散係數。

本實驗所使用的機台設計如圖3-2-1-4所示，乃是水平式兼以磊晶面朝下的設計(Face-Down)，由於反應腔體內部外管部份充滿了用來保護腔壁的氮氣，因此當上下兩管在反應區會合時，載流氣體(Carrier Gas)若為分子量較小的氫氣，則由於重力的關係，會有較易向上漂移的趨勢，因此便較為容易在上方的基板上成長，也所以造成了AC系列與B系列之間如此明顯的差異。

由圖3-2-1-3中，比較A20與B20樣品的成長速率可以發現，純氫環境下比純氮環境下高出將近約300倍。因此在此本自組水平式機台中，明顯較不適合採用氮氣為載流氣體來成長低溫緩衝層。



圖3-2-1-1 低溫Ga<sub>N</sub>緩衝層照片

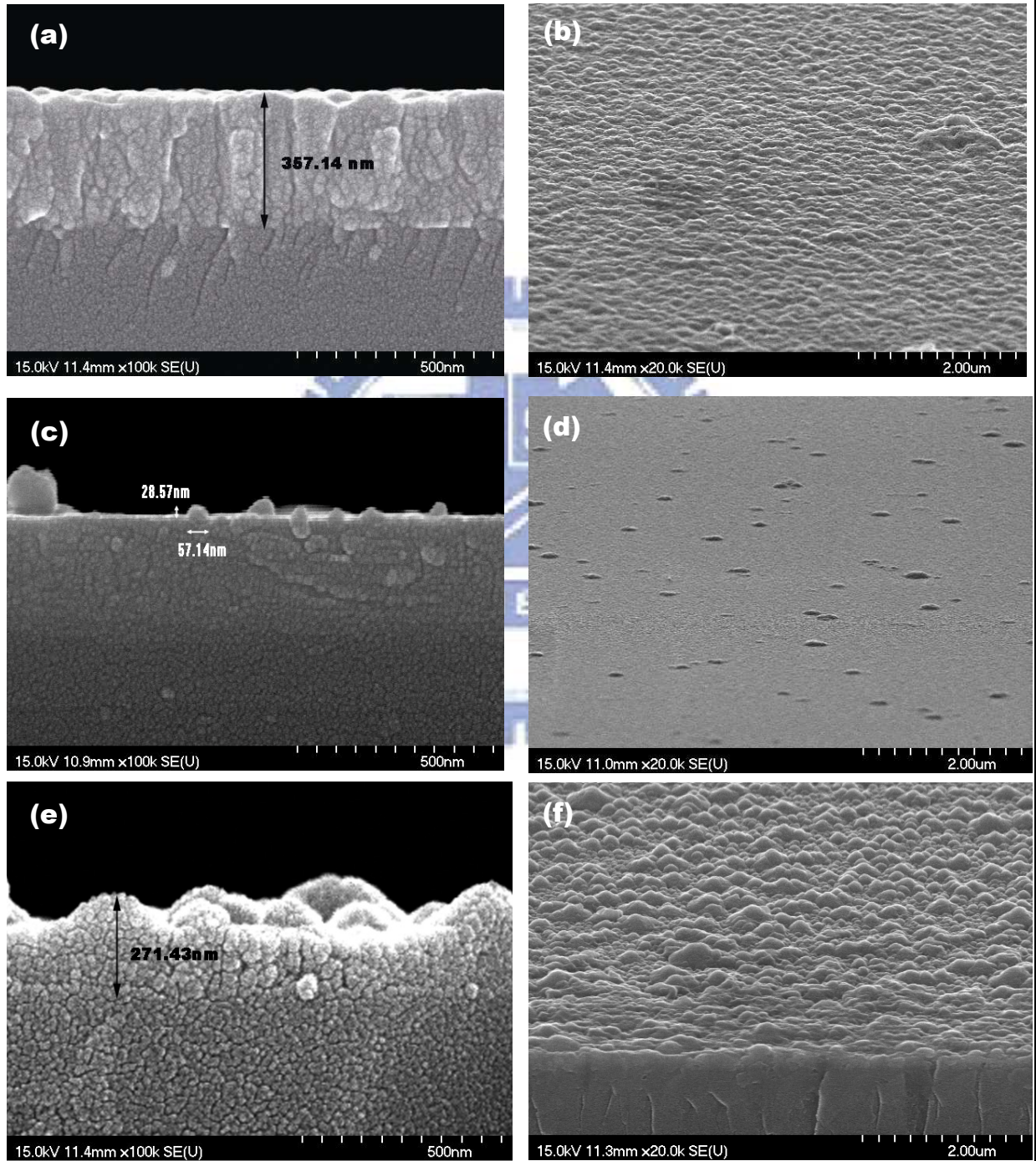


圖3-2-1-2 低溫Ga<sub>N</sub>緩衝層 SEM切面及表面成長形貌圖：  
 (a)(b)為樣品A20，(c)(d)為樣品B20，(e)(f)為樣品C10



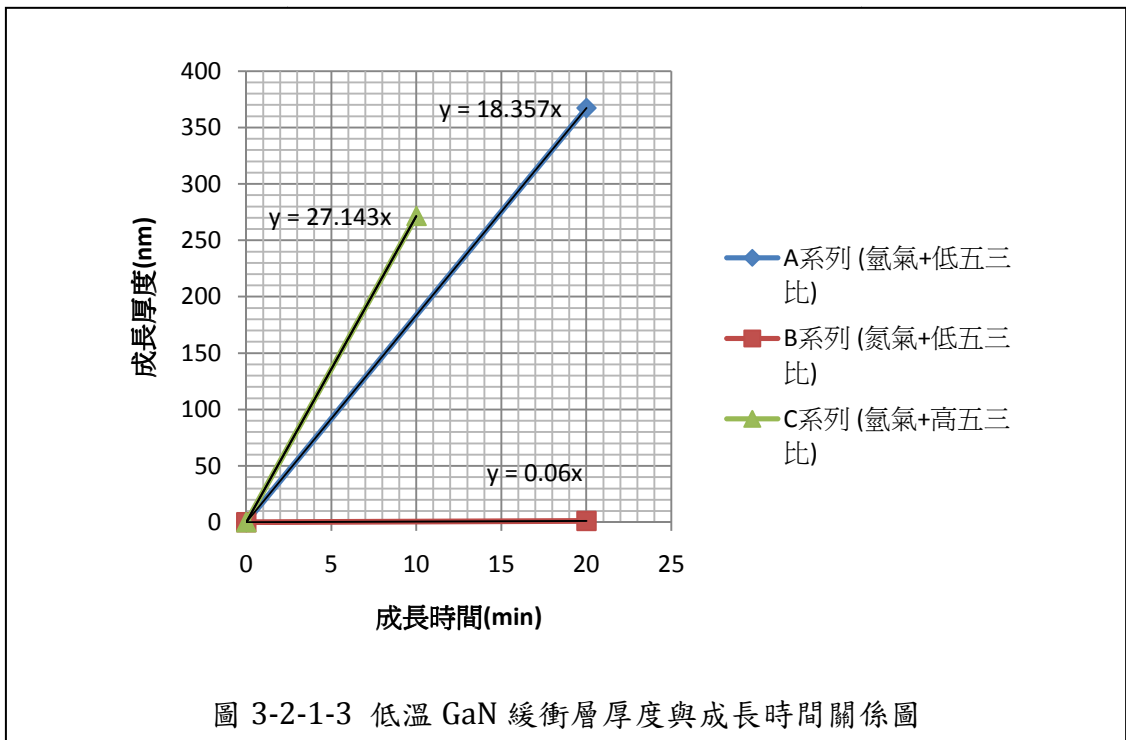


圖 3-2-1-3 低溫 GaN 緩衝層厚度與成長時間關係圖

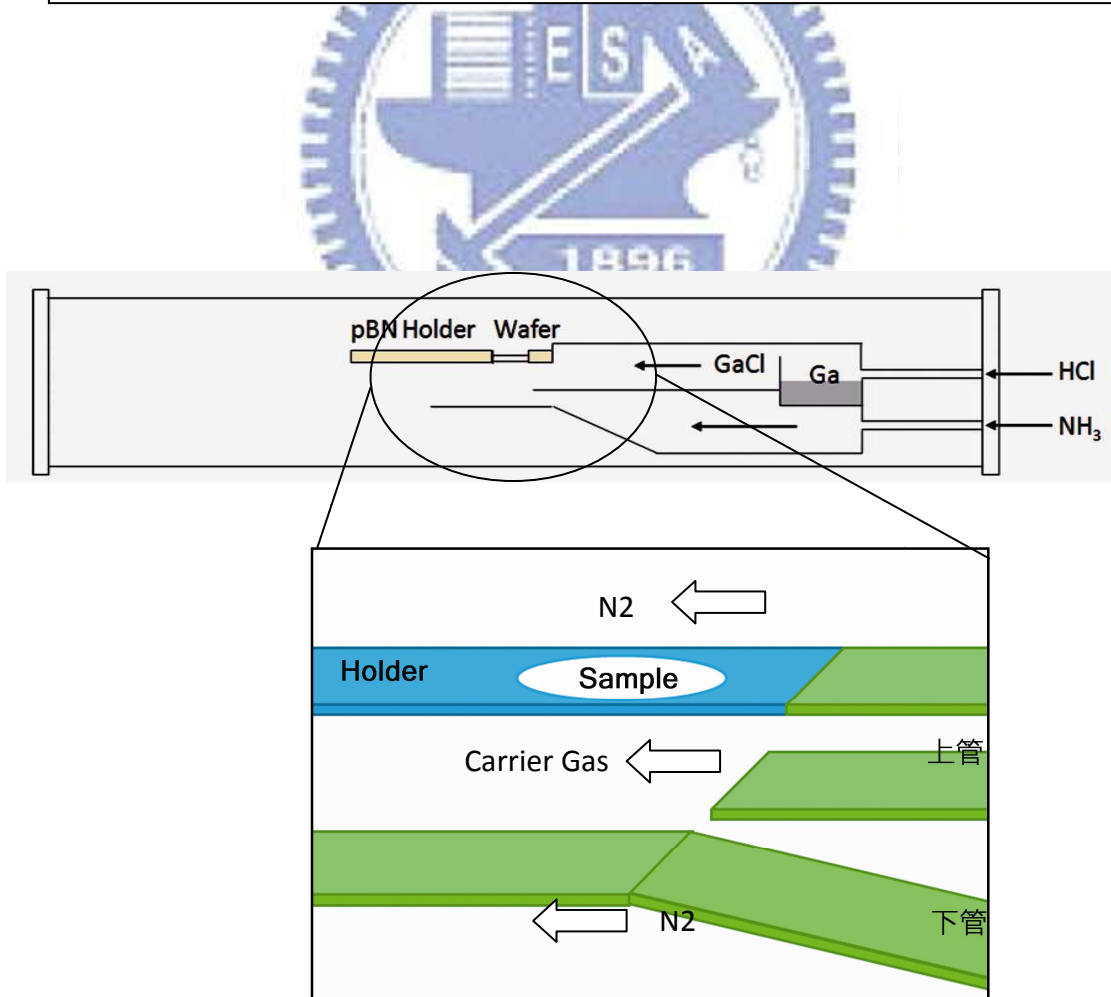


圖 3-2-1-4 內部流場示意圖



另外，我們從A05與C05樣品的SEM圖3-2-1-5中，可以由初期成長的低溫GaN形貌，比較出調變五三比會造成在成長模式上有明顯差異，在低五三比的環境下，低溫GaN容易結成較大的島狀顆粒；相對來說，高五三比則較容易鋪平，表面結成的島狀顆粒也較小。

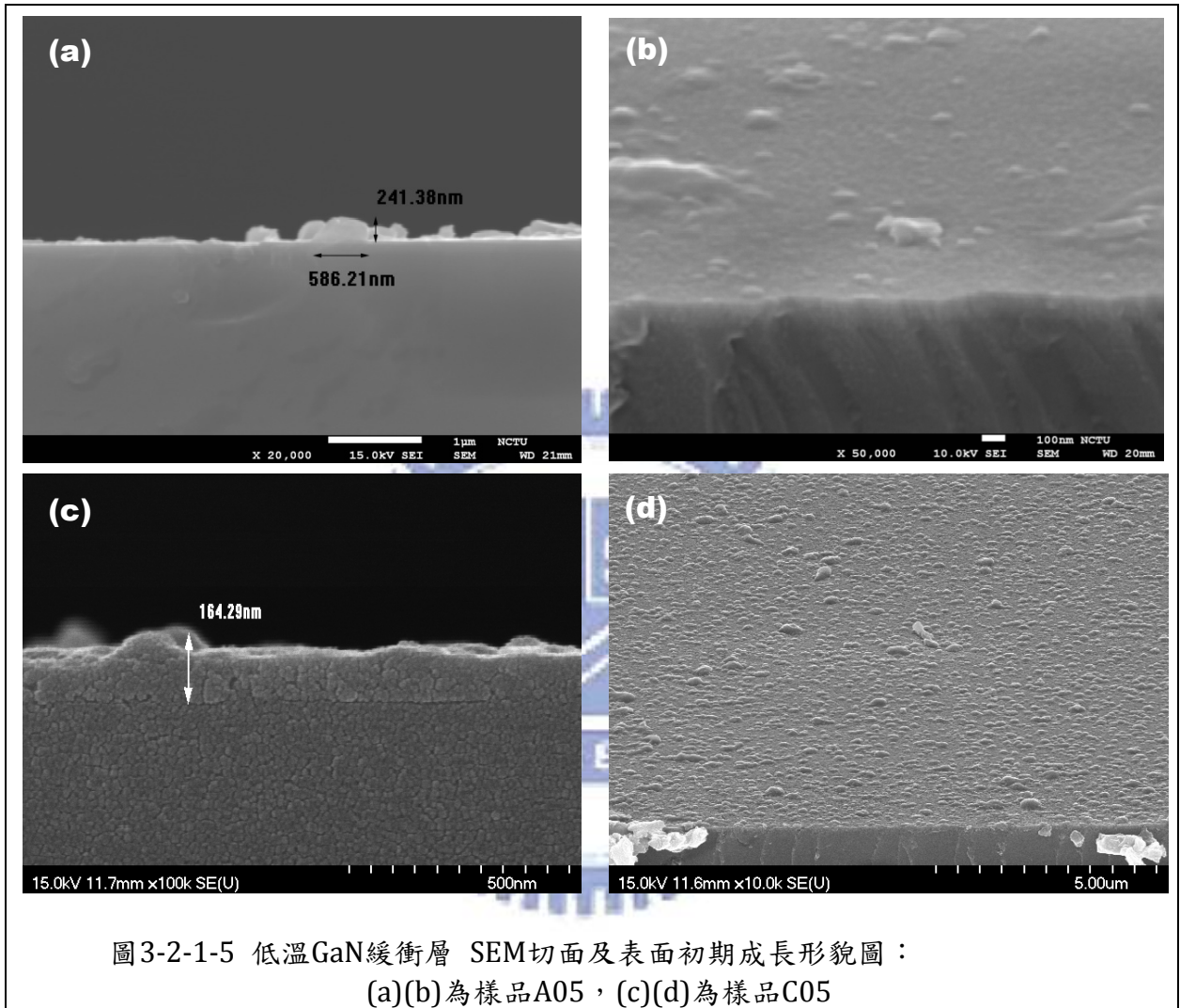


圖3-2-1-5 低溫GaN緩衝層 SEM切面及表面初期成長形貌圖：  
(a)(b)為樣品A05，(c)(d)為樣品C05

這是因為在高五三比的環境下， $\text{NH}_3$ 濃度相對較高，因此由上管進入的GaCl進入反應區後，較容易與 $\text{NH}_3$ 結合而沉積在藍寶石基板上形成GaN；反過來說，若 $\text{NH}_3$ 濃度較低的環境下，則氣體從進入反應區到結合的時間較長，因此也較容易形成較大的顆粒而非平鋪。相同的道理也可以套用在調變氣體壓力的狀況中，因此高壓成長時較傾向於沉積較大的島狀顆粒，低壓時則剛好相反。

亦即可以推論， $600^\circ\text{C}$ 於HVPE機台中成長低溫緩衝層時，高壓低五三有明顯比較傾向於3D模式成長，反之，調高五三比與降低壓力則有助於使成長模式傾向於2D成長。相較於其他文獻中，舉凡三五族磊晶的初期成長狀況，無論是在HVPE高溫成長GaN[33]，或是在MOCVD低溫成長緩衝層[34]，我們都能見到相同的趨勢。

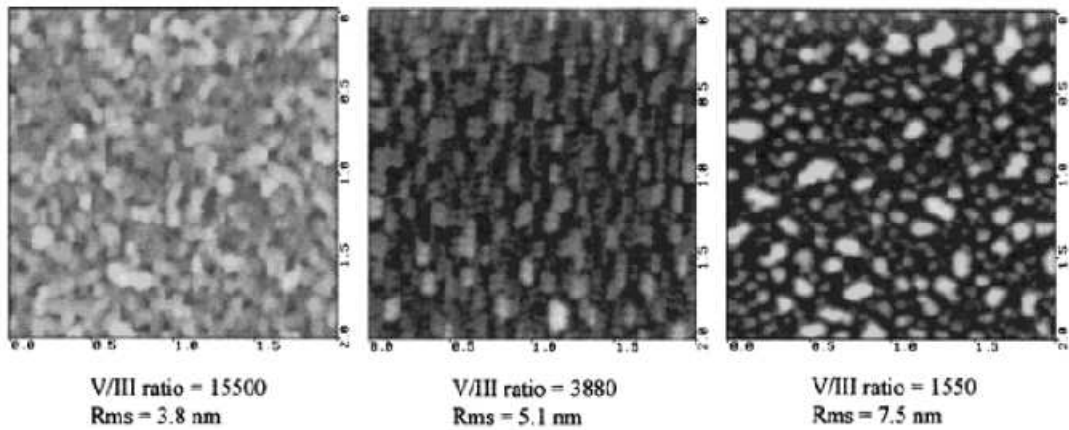


Fig. 4. Top-view AFM images ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) of the annealed LT-buffer layers where the growth was stopped at the points indicated by the downward arrows in Fig. 1

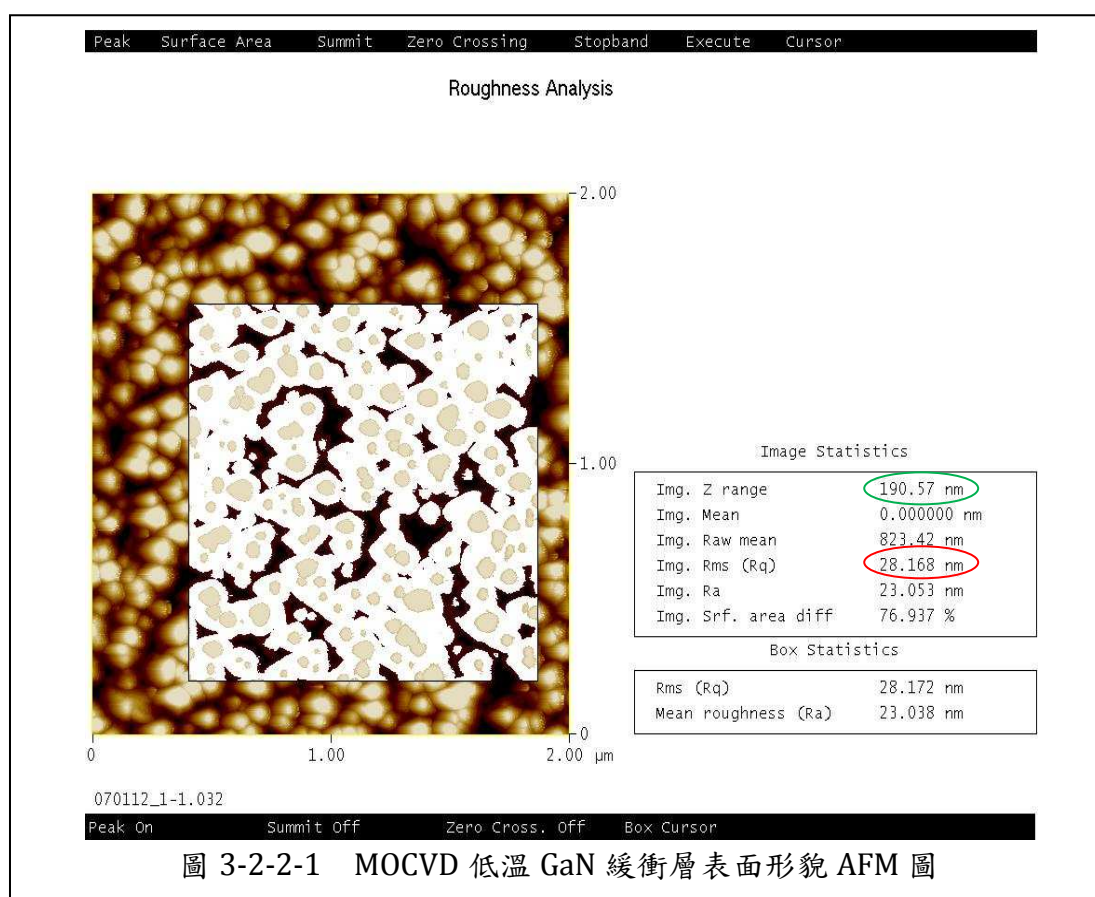
圖3-2-1-6 不同五三比成長低溫緩衝層之初始表面形貌  
資料來源：[34] T. Yang et al, Phys. Stat.Sol. (a), 180(2000), 45



### 3.2.2 成長時間與表面形貌分析

在上一小節中，我們比較了三種不同的低溫磊晶參數所呈現的顯著差異，在這樣的參數下，可以與一般慣用的MOCVD方式所成長低溫緩衝層比較，如圖3-2-2-1所示，可以發現由於C系列的「高五三比與低壓條件」下成長之結果，具有「表面較均勻且島狀顆粒較小」的特性，參考本實驗室對於前置膜板的研究，如AFM圖3-2-2-1所示，可以發現兩者表面形貌相去不遠，而在其他文獻中[34]也大致相近，因此可以得知這樣的條件應是較適合下一步厚膜成長的緩衝層條件(詳細的驗證會在下一節中探討)。是故，吾人也進一步對於成長時間相對於表面形貌的變化，做了大略的探討。

然而HVPE的最大優點-高成長速率，對於短時間成長較容易造成不穩定的結果，因此最短的成長時間只下探到1-2分鐘，以保持有較高的再現性。



從SEM圖3-2-2-2中我們可以大概知道，隨著時間從2分增加至10分過程中的厚度增加，成長厚度大致上維持線性為26.69 nm/min，如圖3-2-2-4。可以發現隨著成長時間越長，數個小顆粒逐漸聚集成一個較大的顆粒，因此隨著GaN的顆粒尺寸越大，顆粒密度逐漸有降低的趨勢。

進一步比較AFM圖3-2-2-3，樣品C02、C05、C10的RMS分別為10.92、22.05、33.63nm，Z-range則是介於114 - 265nm之間，相較於MOCVD的RMS=28.17nm及Z-range=190.57nm，從形貌上也無大顯著之差異。



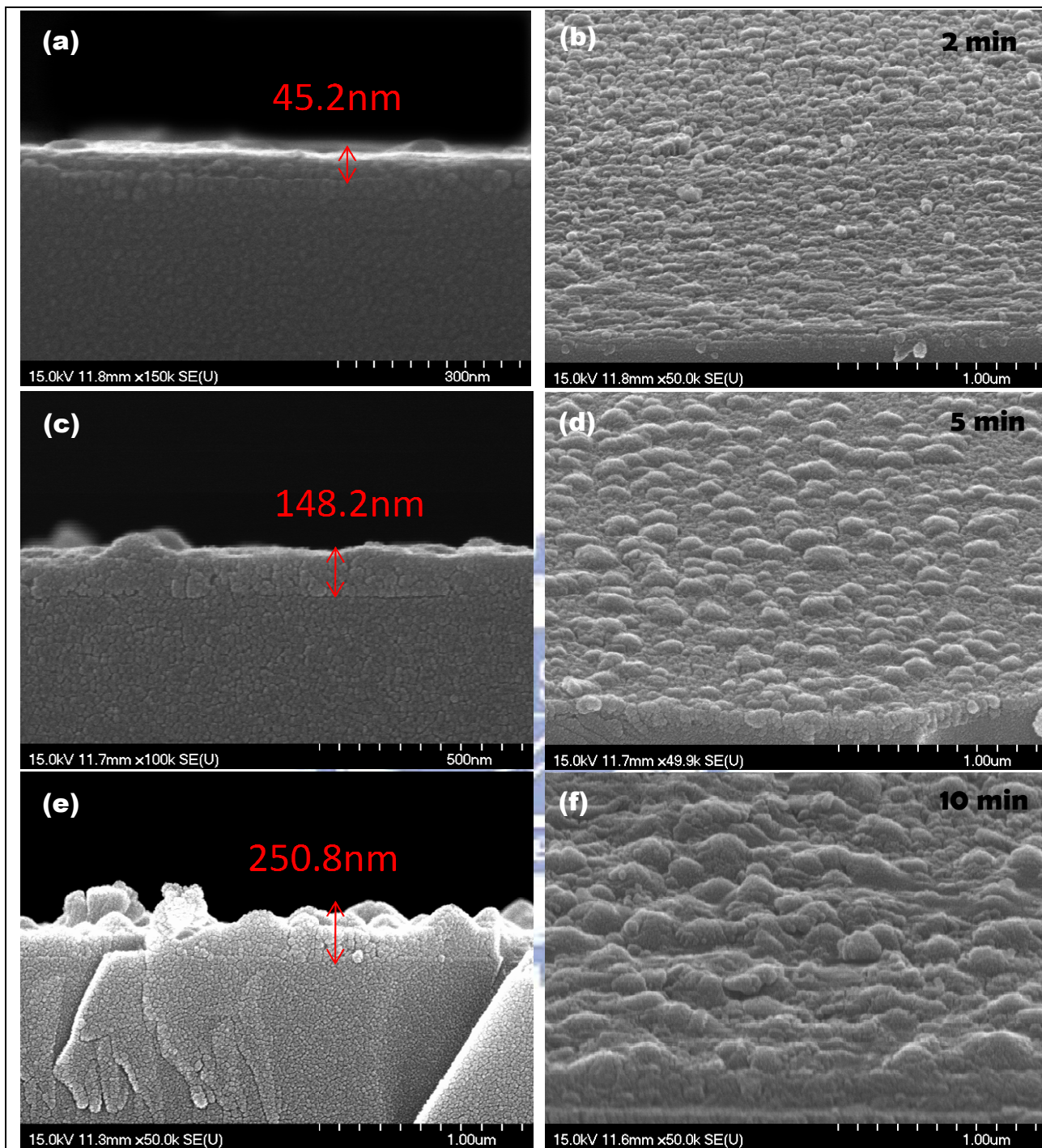
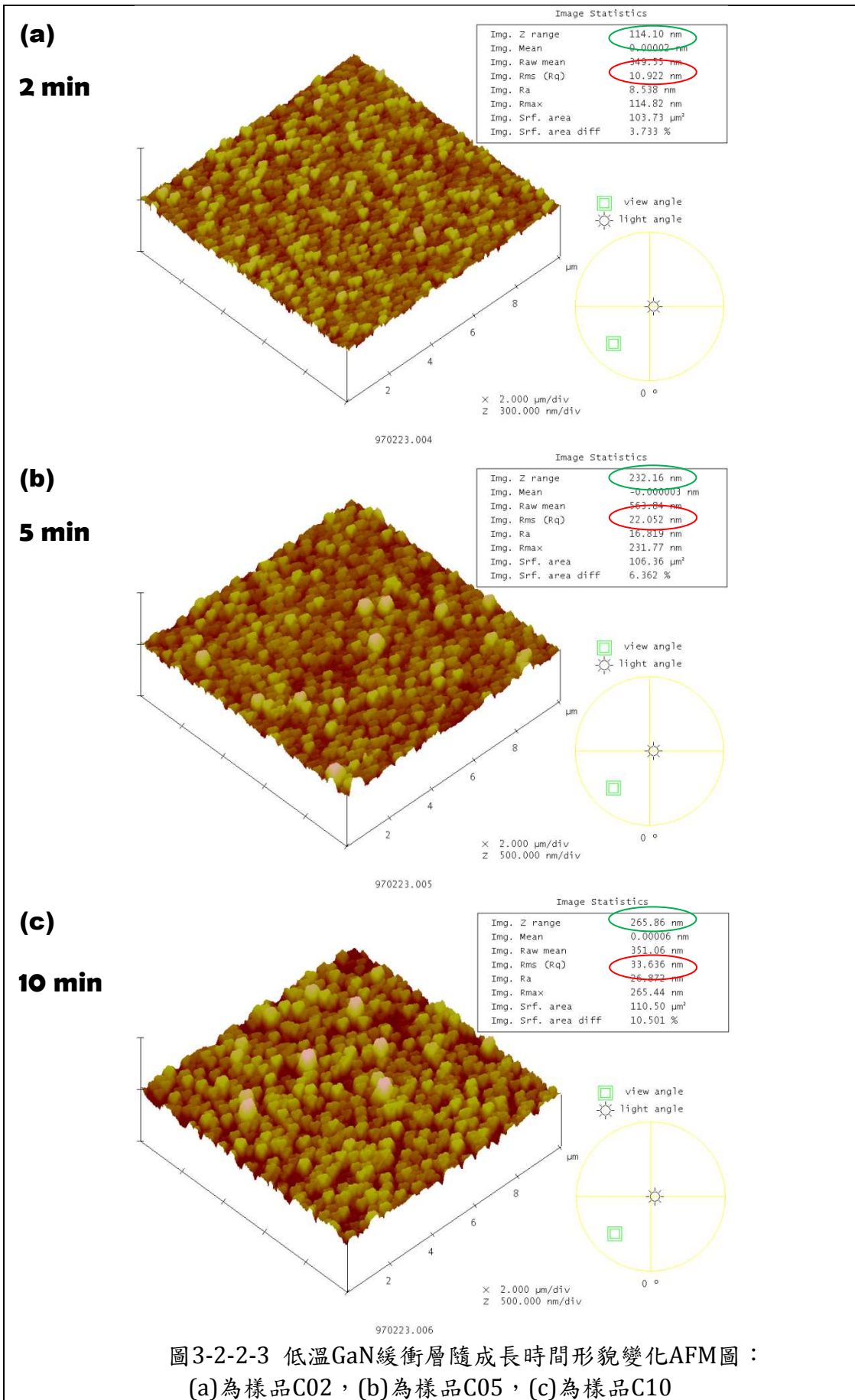
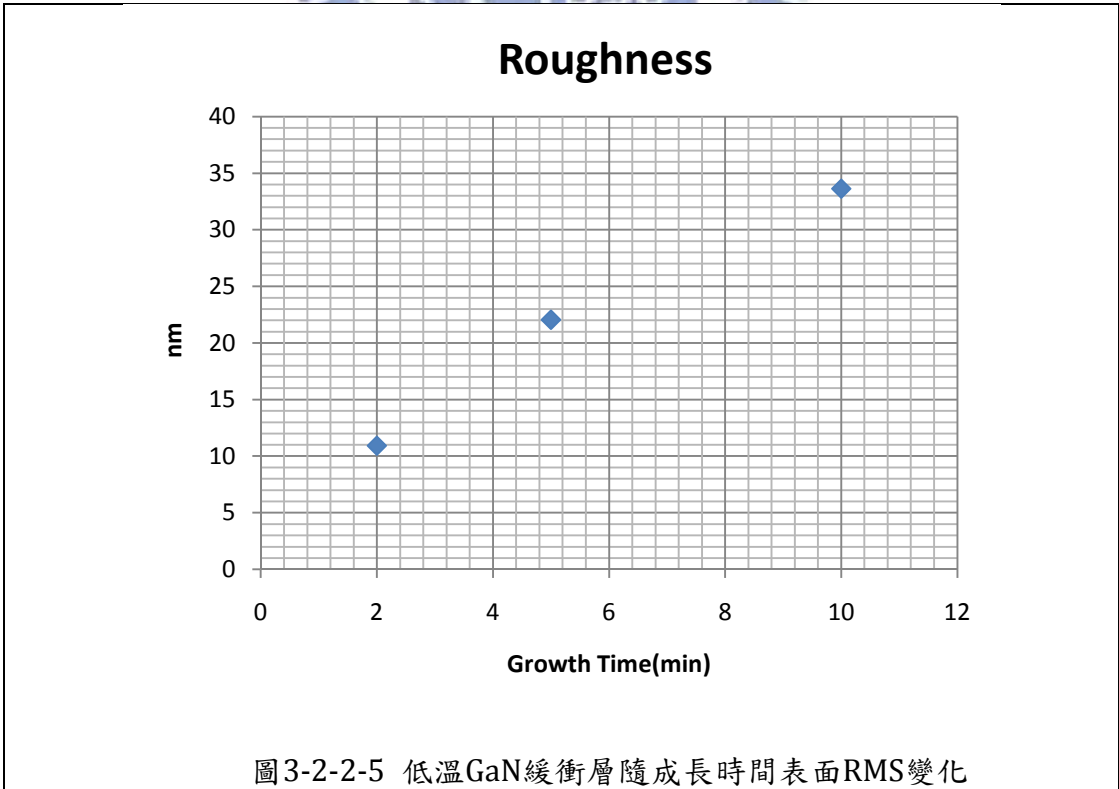
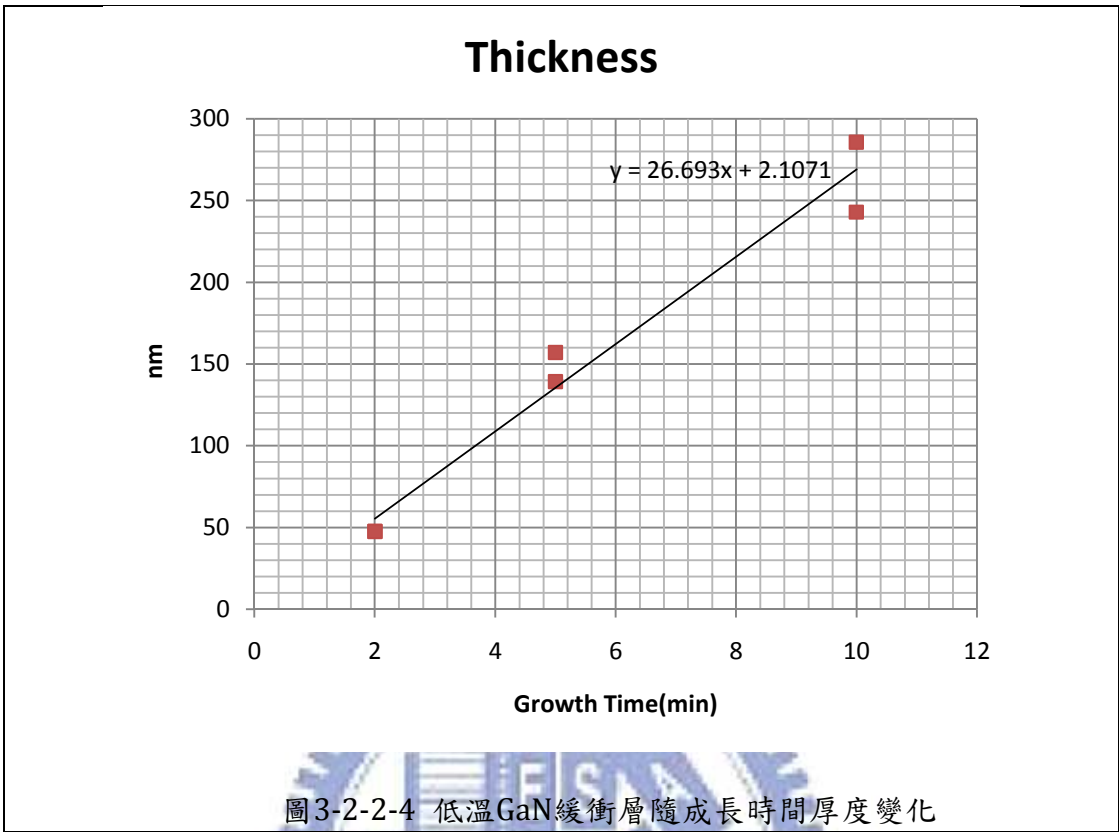


圖3-2-2-2 低溫Ga<sub>N</sub>緩衝層隨成長時間形貌變化SEM圖：  
 (a)(b)為樣品C02，(c)(d)為樣品C05，(e)(f)為樣品C10







然而低溫緩衝層由於尺度較小，因此再升溫成長厚膜時，受溫度影響也較為明顯，因次我們將前述樣品由600°C升溫至950°C後取出，觀察其形貌變化，整個升溫過程約10分。

如圖3-2-2-6，可以發現樣品C02升溫前後並無明顯差異，但樣品C10卻有明顯的結晶化而出現可能是a-plane的六角晶格。推測可能是由於當顆粒尺寸成長，周圍可供聚集的GaN來源也隨之增加，因此也較容易彼此內聚而成平坦的表面。反之，當顆粒較小時則這樣的趨勢較不明顯。雖然從文獻中可[37]以看出將升溫速率提高將可有效減低這樣的效應，但由於本身加熱器的限制，40°C/min已是接近其機台極限。

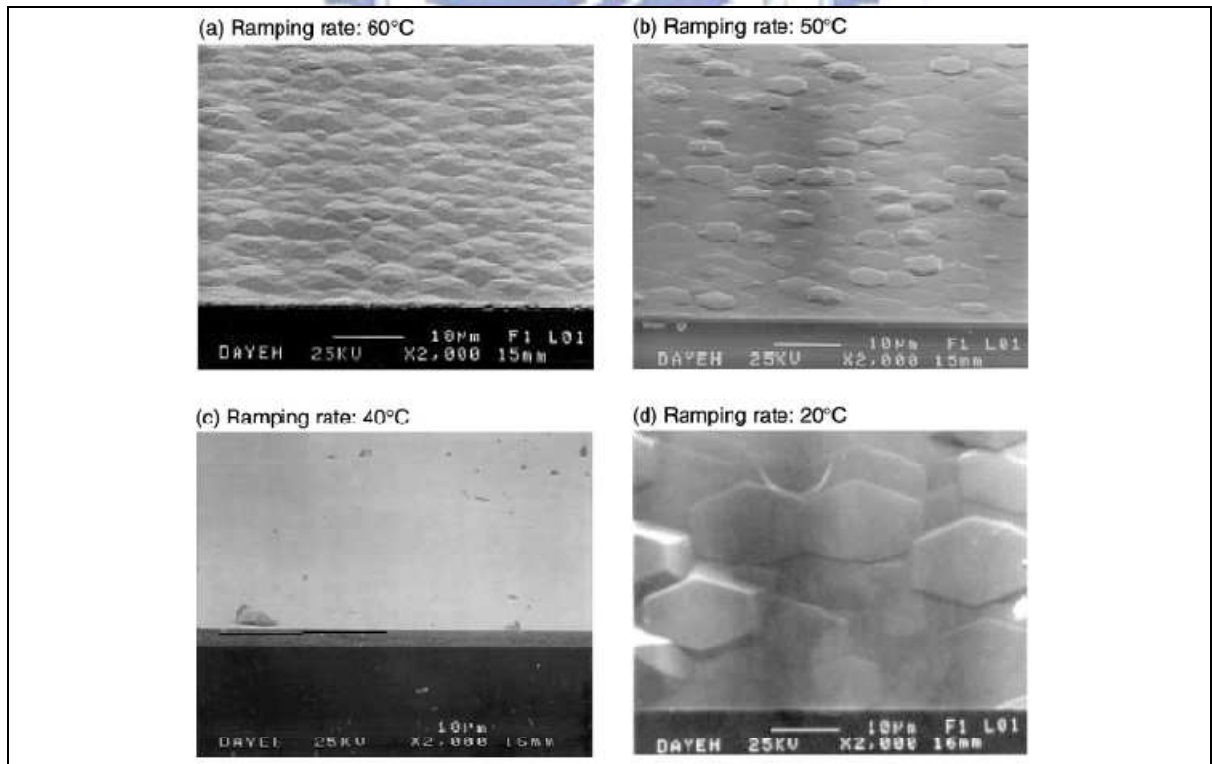
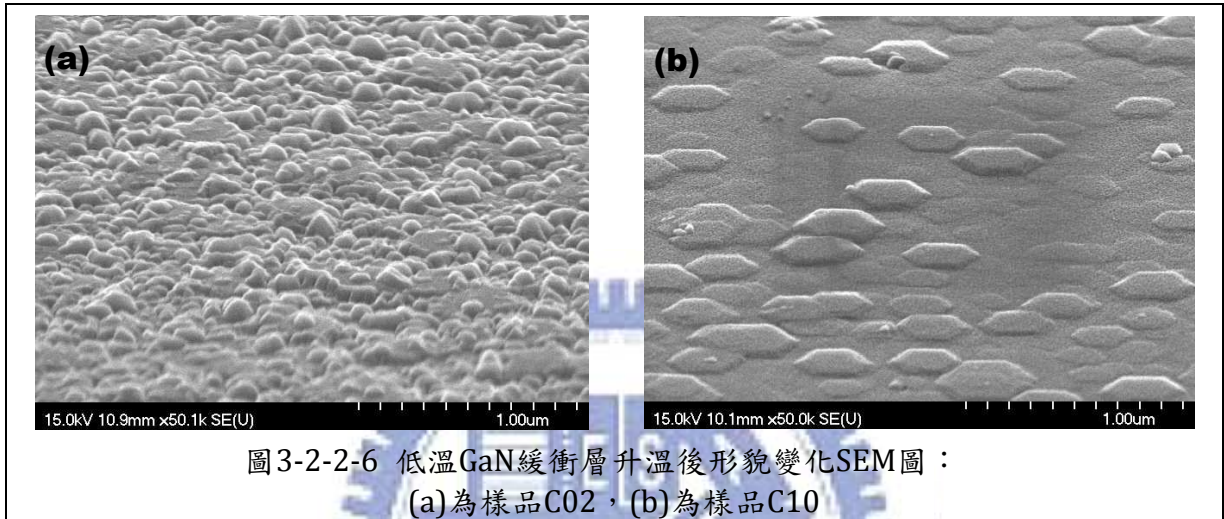


Fig. 6. SEM surface morphology of GaN epilayer changed by various temperature-ramping rates.

圖3-2-2-7 低溫Ga<sub>N</sub>緩衝層隨不同升溫速率形貌變化SEM圖

資料來源：[37] Dong-Sing Wu et al, J. Crystal Growth, vol. 235, p.242, 2000

### 3.3 緩衝層與厚膜磊晶差異

#### 1. 實驗目的：

在上一節中，我們調變了各種緩衝層的參數，也看到了形貌上的變化，但對於緩衝層對於高溫厚膜磊晶的影響，仍需要實際的驗證。本實驗欲觀察在不同緩衝層參數下，高溫成長氮化鎵厚膜的表面形貌與晶格品質差異變化。

#### 2. 實驗方法：

本實驗延續前一節所提到的各式緩衝層成長法，在其上成長溫度介於 950-1050°C、厚度約 100  $\mu\text{m}$  的高溫氮化鎵厚膜。為了瞭解其對於鋪平能力與結晶品質各自的具體影響，我們從過往的成長經驗中採用了兩種厚膜成長參數：(1)漸進式升溫成長法：鋪平能力較弱，需有較佳的緩衝層或膜板參數才能成長出亮面的氮化鎵厚膜；(2)二階段升溫成長法：鋪平能力較強，成長達一定厚度幾乎皆可得到亮面的厚膜。詳細溫度與時間關係如下圖所示：

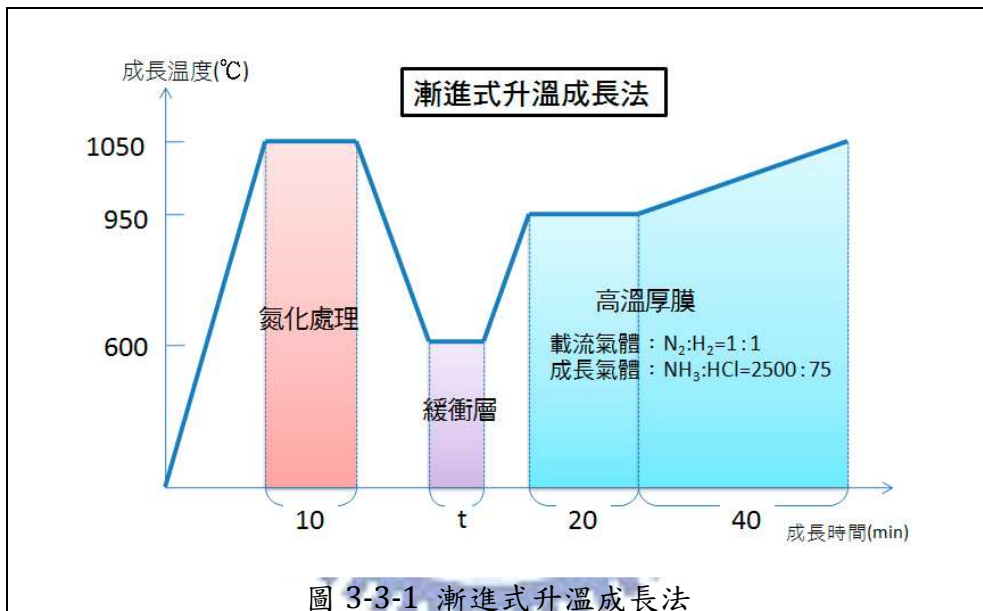


圖 3-3-1 漸進式升溫成長法

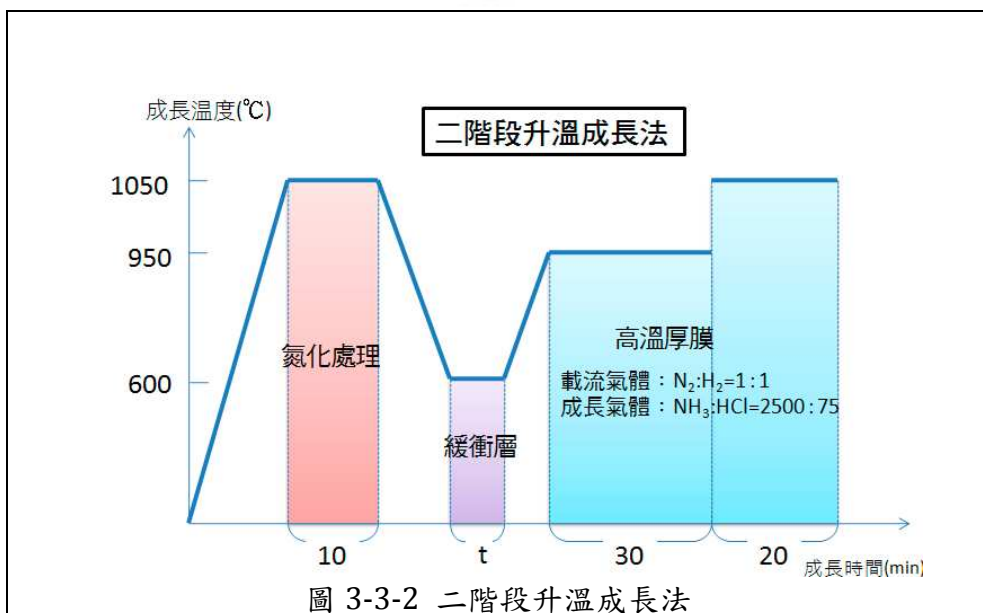


圖 3-3-2 二階段升溫成長法

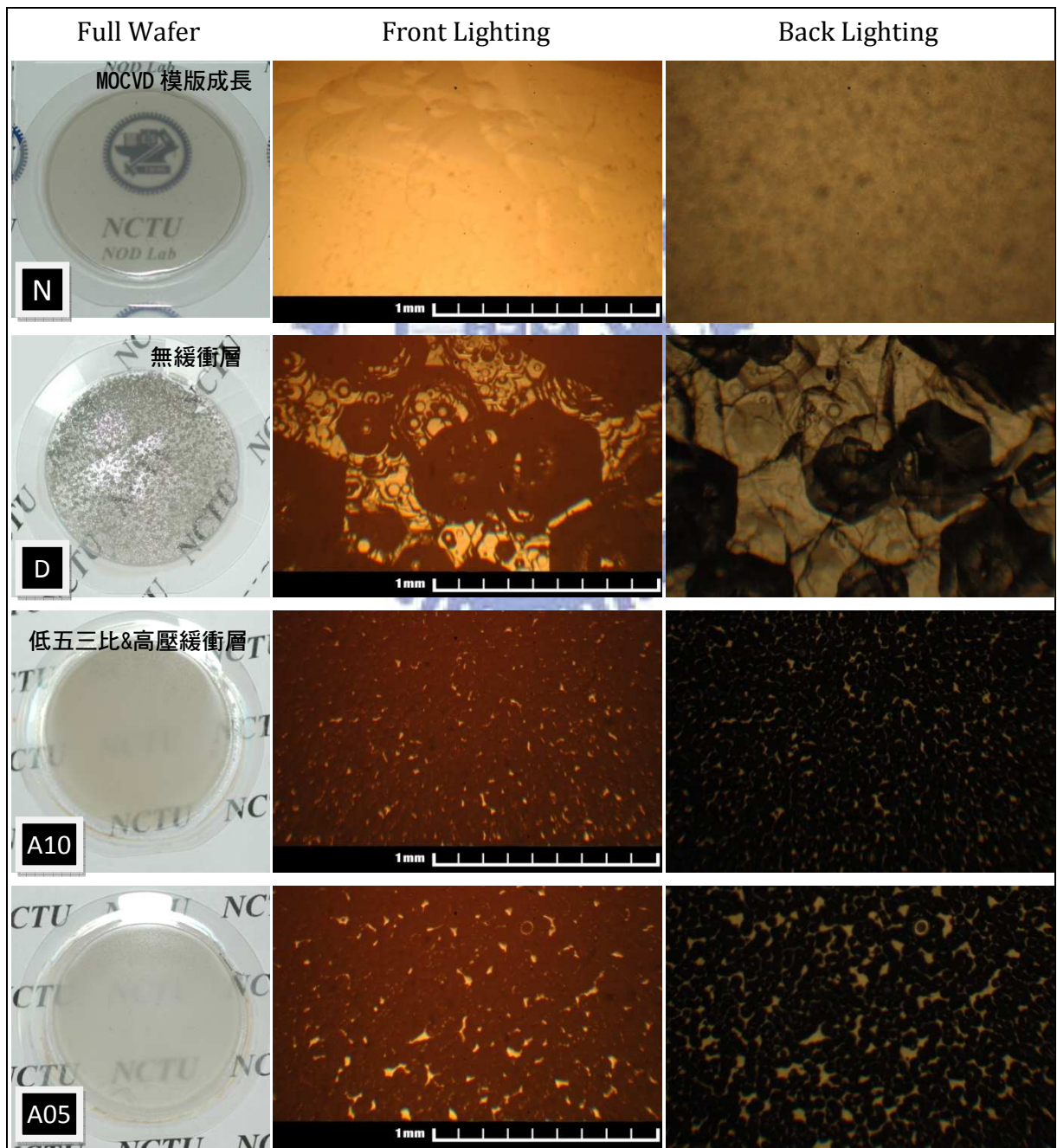


### 3.實驗結果與討論：

#### 3.3.1 緩衝層對厚膜表面接平之影響

為了解緩衝層對於成長亮面厚膜的影響，我們選用鋪平能力較弱的(1)漸進式升溫成長法的方式，以期能呈現有較明顯的差異。

如圖3-3-1-1，圖為2吋藍寶石基板成長1.5吋GaN厚膜。(N)圖為一般實驗室所慣用的MOCVD模板所成長的樣品，透明且表面光滑，只有些微山丘狀的起伏；(D)圖為氮化處理後直接升到高溫成長的樣品，表面有明顯六角狀的缺陷，從背光的照片可以肉眼看出品質相當粗劣，內部疑為多塊狀的非單晶。這兩個樣品分別是兩個較極端條件，可用以作為判斷我們所成長緩衝層之緩衝效果優劣的對照組。



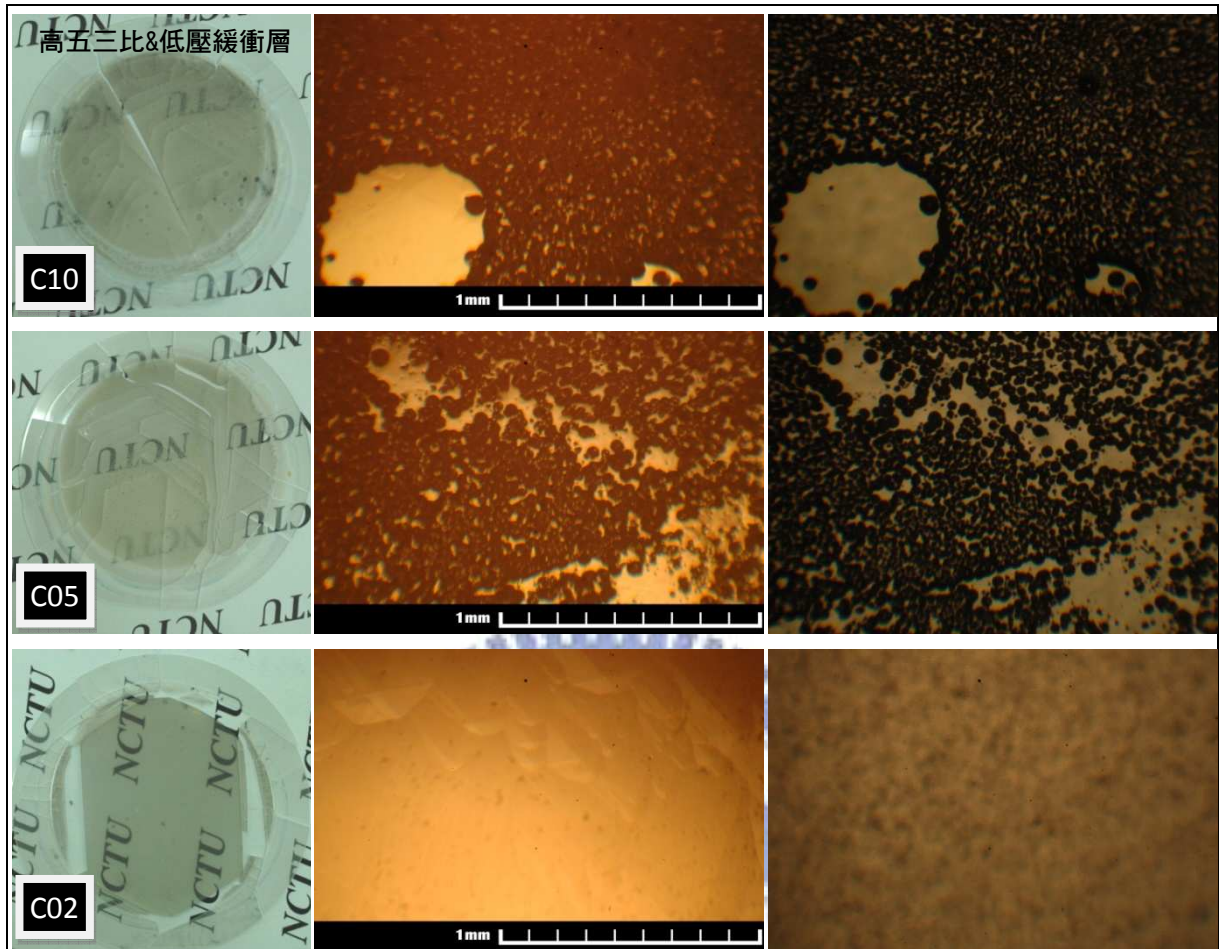


圖3-3-1-1 不同參數緩衝層成長之高溫厚膜表面形貌圖

(圖為2吋藍寶石基板成長1.5吋GaN)

(N)為一般MOCVD膜板所成長之厚膜，(D)為直接成長無緩衝層之樣品，(A05)、(A10)為使用低五三比高壓緩衝層，(C02)、(C05)、(C10)為使用高五三比低壓緩衝層，詳細參數請見3-2

觀察無論是A系列或是C系列樣品，我們可以發現表面皆有很多V型缺陷，由於缺陷部份透光不佳於是有呈現黑色顆粒的錯覺。由圖3-3-1-2可發現，其表面的確為向下凹陷的V型缺陷，晶格方向包括 $[1,1,\bar{2},2](58.4^\circ)$ 、 $[1,\bar{1},0,2](43.2^\circ)$ 、 $[1,0,\bar{1},\bar{1}](62^\circ)$ 等常見的面，但凌亂表面也出現許多難以分辨的晶面。

然而隨著緩衝層的厚度減少，黑色缺陷的數量亦有明顯的減少，因此可得知，當緩衝層表面顆粒越小或厚度越薄，成長厚膜時越容易接平，換句話說肉眼可見的缺陷數量也越少，因此可預見磊晶品質應也越趨改善。這一點尤其從C系列上更可得到應證，C02更是有達到與MO-Template類似的表面平坦度，因此我們大概可以知道即使以HVPE優越的結晶能力，緩衝層也必須達到50nm以下的厚度，方是較適合成長的初始環境。



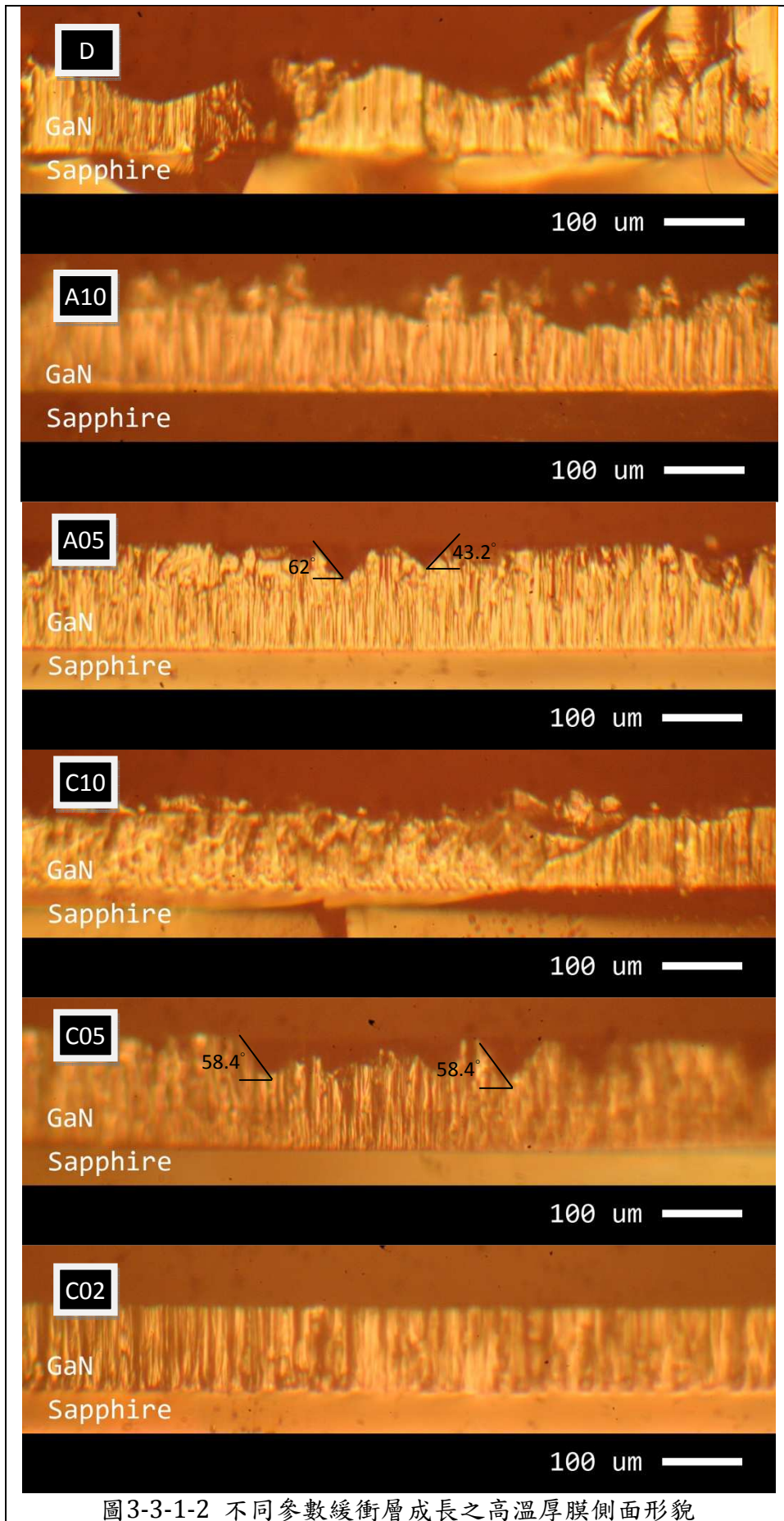


圖3-3-1-2 不同參數緩衝層成長之高溫厚膜側面形貌

### 3.3.2 緩衝層對厚膜品質之影響

為了能定量比較厚膜成長之品質，我們必須使厚膜表面品質相近，以便拉曼光譜或蝕刻缺陷密度的量測，因此這裡我們選用的高溫氮化鎵(HT-GaN)厚膜參數則是(2)二階段升溫成長法。成長後C系列皆可得到如上一節所見的表面光滑透明GaN厚膜，厚度約90 μm，平均成長速率約1.8 μm/min。

#### 1. 拉曼(Raman)光譜與光激螢光(PL)光譜

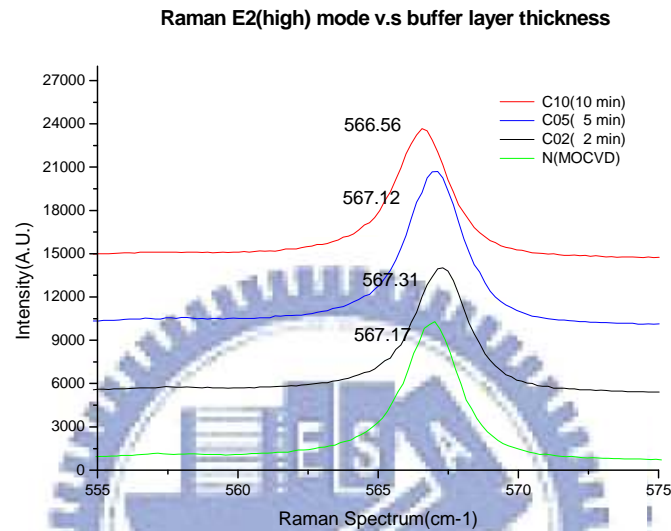


圖 3-3-2-1 不同緩衝層成長 GaN 厚膜之拉曼光譜

由圖 3-3-2-1 的拉曼光譜，我們可以發現，隨著緩衝層厚度增加，HT-GaN 的 E2(high)模態的雖然在 FWHM 上並無明顯變化，但峰值由 567.31cm<sup>-1</sup> 逐漸紅移至 566.56cm<sup>-1</sup> [其中的 Normal GaN 樣品則是以一般 MOCVD-template 所成長]。我們藉由研究團隊 C. Kisielowski et al[34] 利用 PL 與 Raman 量測技術，在氮化鎵薄膜材料上做應力之分析研究，換算出應力和能量位移公式：

$$\text{Proportionality factor } K = 4.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa} \quad (\text{eq.3-2-2-1})$$

一般文獻中所提出的無應力(stress-free)之E2(high)模態峰值大致介於 566~568cm<sup>-1</sup>間，因若以實驗室經驗中的567cm<sup>-1</sup>為基準，我們可以計算整理出下表之應力與樣品關係：

表 3-3-2-1 拉曼光譜等效應力比較圖

樣品名稱	拉曼峰值(cm <sup>-1</sup> )	拉曼峰值偏移量(cm <sup>-1</sup> )	等效應力(GPa)
C10	566.56	-0.44	-0.105
C05	567.12	+0.12	+0.029
C02	567.31	+0.31	+0.074
N	567.17	+0.17	+0.040



由此可以發現隨緩衝層的逐漸增厚，厚膜表面應力也逐漸有釋放的傾向，甚至由於翹曲效應(Bowing)的影響，C10甚至從壓應力(compressive stress)變成微張應力(tensile stress)。關於緩衝層所釋放表面應力的原因，主要可能有(1)緩衝層和sapphire基板之間聯結力較弱，且隨著厚度越增加，聯結力也逐漸削弱，應力於是在厚膜與基板間釋放；或是(2)緩衝層磊晶品質不佳，隨著緩衝層越厚，磊晶品質更差，於是應力釋放在厚膜中的缺陷內。

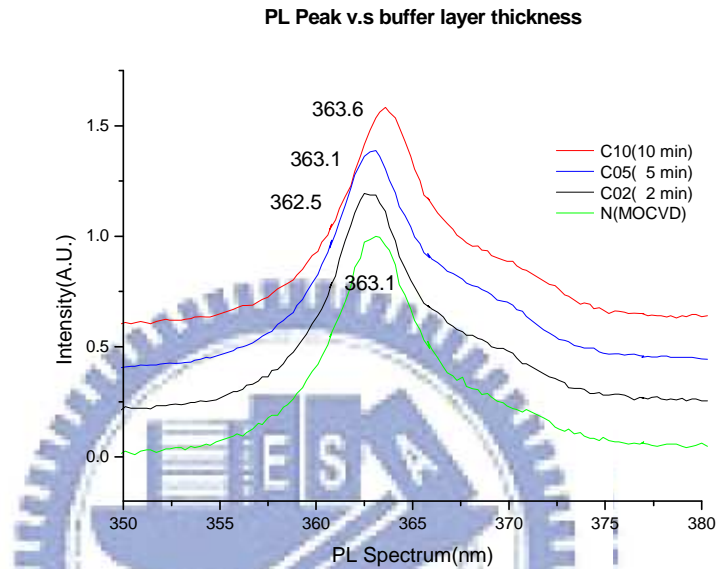


圖3-3-2-2 不同緩衝層成長Ga<sub>N</sub>厚膜之PL光譜圖

再觀察圖 3-3-2-2 的 PL 光譜圖，我們參考前述研究團隊 C. Kisielowski et al.[34]在氮化鎵薄膜材料上做應力之分析研究，換算出應力和能量位移公式：

$$\text{Proportionality factor } K=27\pm 2 \text{ meV/GPa} \quad (\text{eq.3-2-2-2})$$

因此經由計算後可得下表之結果：

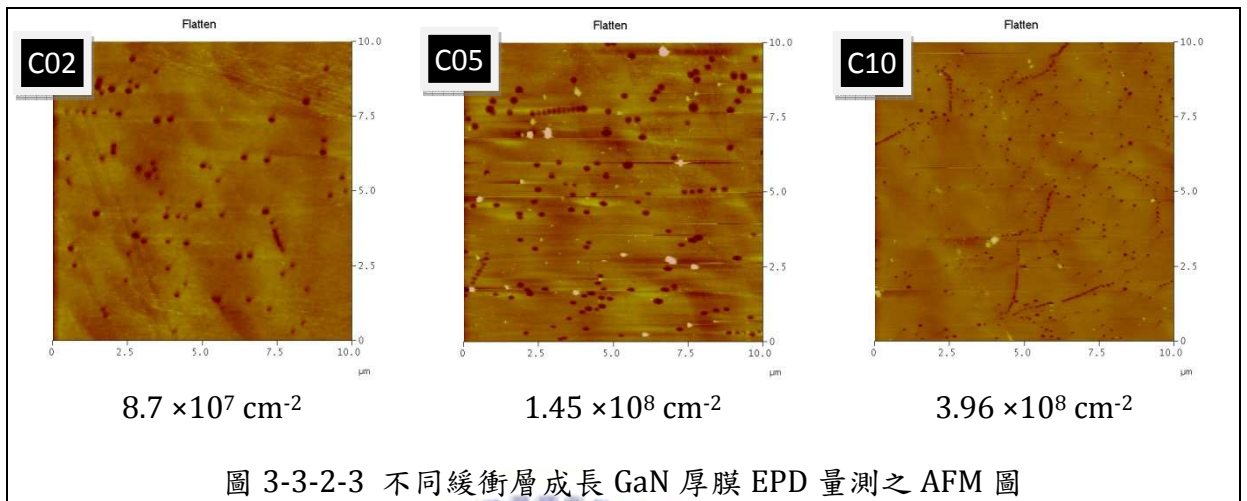
表 3-3-2-2 PL 光譜等效應力比較圖

樣品名稱	PL 峰值(nm)	PL 峰值(meV)	與 C02 之應力差異量(GPa)
C10	363.6	3.410	-0.407±0.033
C05	363.1	3.415	-0.222±0.015
C02	362.5	3.421	
N	363.1	3.415	-0.222±0.015

因此我們可以得知，C02 與 C10 所呈現的表面應力差異大約 0.407±0.033 GPa，與拉曼所量測的結果大致相符，因此這趨勢也再一次得到應證。

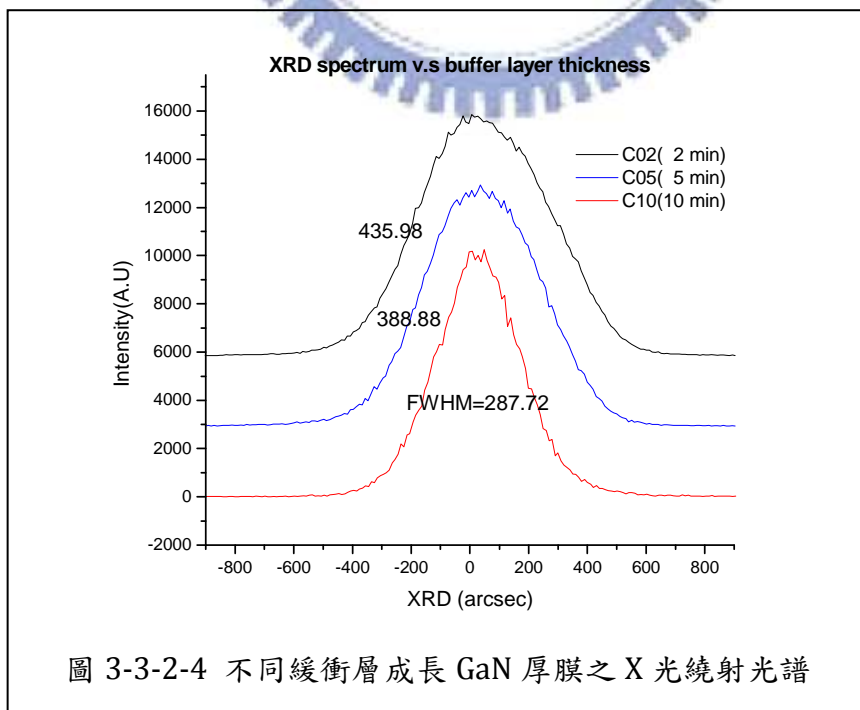
## 2. 蝕刻缺陷密度(EPD)

為了確實了解不同緩衝層的磊晶品質，我們做了 EPD 的量測，所選用的蝕刻液為  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1 : 1$  的配方，所得結果 AFM 圖如下所示：



統計後的 EPD 如圖 3-3-2-3 所示，由此我們可以發現隨著緩衝層的成長時間增加，隨之成長的厚膜表面之線缺陷也越多，亦即磊晶品質下降。這樣的結果恰與上一節的實驗結果相呼應，大概猜測的原因應是，(1)隨著緩衝層表面的島狀顆粒越大，其越不容易傾向 2D 模式成長，因此線缺陷互相接連的機率則大減；(2)低溫 GaN 緩衝層過厚，逐漸聚集成規則的晶格排列而造成緩衝效果變差，因此缺陷密度大增。至於原因為上列所述何者，亦或是兩者同時影響，則可能必須倚靠穿隧式電子顯微鏡(TEM)才有機會釐清，在此則不多做討論。

## 3. X 光繞射光譜(XRD)



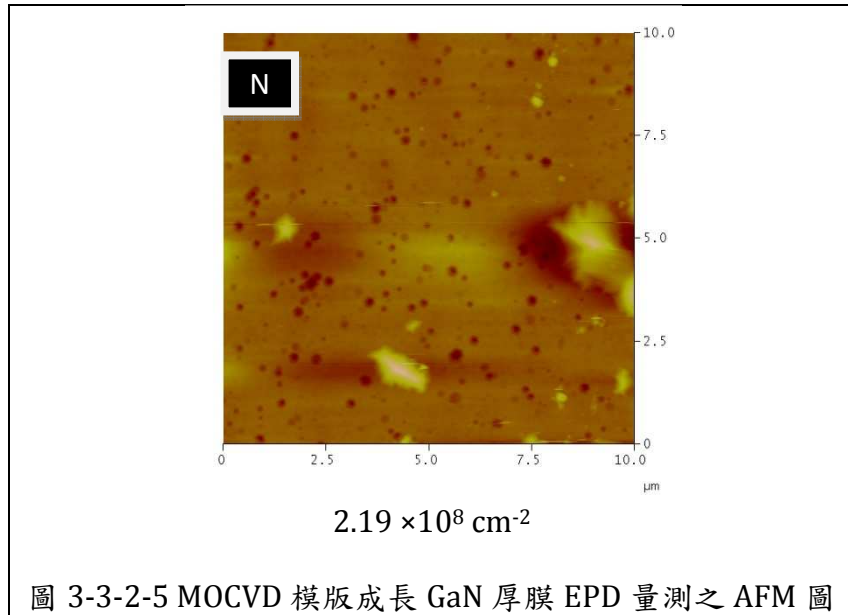
從圖 3-3-2-4 我們可以發現，以 HVPE 直接成長(Direct Growth on Sapphire : DGS)之厚膜所呈現之 XRD FWHM 比一般 HT-GaN 厚膜所量測到的 100-200 arcsec 略大，但由於 DGS-GaN 本身具有較大的彎曲形變(Bowing)，這也是其中一個可能的影響因素，甚至有可能是主導半寬的主因。

而隨著緩衝層的成長時間增加，隨之成長的 HT-GaN 厚膜之 XRD FWHM 也逐漸由 435.98 arcsec 下降 287.72 arcsec。至於 FWHM 上降的原因，一般我們則可以判斷為晶格品質上升，或是厚膜上下方應力的厚度變化較緩和。

表 3-3-2-1 緩衝層厚度與各量測趨勢整理表

	C02	C05	C10	隨成長時間增加之趨勢
BufferLayer Thickness(nm)	45.2	148.2	250.8	
Raman 峰值 (cm <sup>-1</sup> )	567.31	567.12	566.56	應力釋放
PL 峰值(meV)	3.421	3.415	3.410	應力釋放
蝕刻缺陷密度 (10 <sup>8</sup> cm <sup>-2</sup> )	0.87	1.45	3.96	磊晶品質下降
XRD 半高寬 (arcsec)	435.98	388.88	287.72	應力變化舒緩或磊晶品質上升

在前面我們提到「隨緩衝層成長增厚，應力也隨之下降」主要可能有(1)緩衝層和 sapphire 基板之間聯結力較弱；或是(2)緩衝層磊晶品質不佳。由表 3-3-2-1 的整理可以得知，雖然隨著緩衝層成長時間的增厚，EPD 的結果的確如(2)的預測趨勢而下降，但是倘若這就是應力下降的主要原因，XRD FWHM 則應該隨之呈現上升的趨勢，但實際上卻反而是逐漸下降，因此我們可以知道，緩衝層和 sapphire 基板之間聯結力的確也有隨著緩衝層增厚而逐漸減弱的現象，甚至極有可能是應力下降的主因。



比較圖 3-3-2-5 所示，我們可以發現，一般 MO-template 成長 GaN 厚膜樣品 N 的 EPD 為  $2.19 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，相較於 C02 的  $0.87 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，可以說是略為偏高。由拉曼光譜所測量樣品 N 的應力，可以發現樣品 N 卻比 C02 大約釋放了約 0.034 GPa 的應力。因此我們可以知道，雖然使用 MO-template 可以得到較佳的應力釋放，但也同時製造了較高的缺陷密度，這原因可能與在搬遷過程中的表面氧化有關，當然也有可能是由於 template 從機台之間移動時必須降至室溫，然而再度升溫過程中所耗時間遠比 DGS 要長，極有可能使得 template 表面的 GaN 受熱而分解，無形中也等同降低了後續的 HT-GaN 磊晶的品質。

然而如同 2-1-1 節所述，在成長 GaN 厚膜的時候，過於高品質的磊晶結果也容易造成 sapphire 基板與 GaN 兩者應力差異過大而破裂，因此這也成為成長大尺寸 GaN 厚膜的一大挑戰，將會在下一章詳述。



## 第四章 獨立式氮化鎵基板之研發

成長大尺寸之氮化鎵厚膜時，最大的問題就是容易在磊晶完畢後降溫時破裂，原因如第二章所述大致上皆是由於晶格係數不匹配與熱膨脹係數之差異而造成厚膜表面應力過大的結果，但經由上一章的結果，使用無前置磊晶 HVPE 直接成長(DGS)之樣品無論是在缺陷密度亦或者是應力的釋放都有著不比使用前置磊晶模板遜色的表現，然而我們實際的成長經驗中，DGS 皆有較為容易破裂的現象發生，為了釐清這些問題我們也作了部分假設與實驗來驗證這些想法。

### 4.1 界面應力與彎曲形變

#### 1. 實驗目的：

根據 3-3-2 的結果，當緩衝層越厚，隨之其 HT-GaN 厚膜表面應力由於接觸界面連結力減弱的緣故，將得到較佳的釋放，但由於考慮到後續的雷射剝離製程，我們需要使整體厚度達  $200\ \mu\text{m}$ ，因此整體的破裂可能性便大為增加，也大大提高研發大尺寸基板的難度。

#### 2. 實驗方法

為了瞭解在較高厚度的 HT-GaN 磊晶之應力是否有明顯影響，我們選擇了上一章 C02 與 C10 緩衝層參數，並加以成長較佳品質的 HT-GaN 厚膜，觀察應力與界面是否有明顯變化。HT-GaN 厚膜參數如下：

表 4-1-1 厚膜成長參數表

溫度(°C)	壓力(torr)	五三比 (NH <sub>3</sub> /HCl)	載流氣體比 (N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> )	時間(min)
950	700	33.33	1	30
Ramp(950-1050)	700	33.33	1	60
1050	700	33.33	1	30

#### 3. 實驗結果與討論

成長後結果如圖 4-1-1 所示，我們取樣品大小約  $2.75 \times 1.75\text{cm}$ ，厚度皆約  $220\ \mu\text{m}$  的兩樣品比較，肉眼可見厚膜皆透明且無明顯缺陷(C10 之暗沉部份乃磊晶時不慎附著於背面，並非表面形貌之影響)，發現使用 C10 緩衝層的厚膜有小部分(即紅色虛線圈起處)產生自我剝離(self-sparation)的結果，而 C02 則無明顯此類情形。進一步量測兩者的彎曲形變結果，發現 C10 的曲率半徑約  $19.4\text{cm}$ ，C02 則約  $17.8\text{cm}$ ，數值雖屬偏高但兩者接近，根據 3-3-3 的結論，由於 C02 之介面連結力較強，因此也有較大的彎曲形變。

由圖 4-1-2 界面處的 SEM 圖也可以發現，C10 相較於 C02 則是有明顯雜亂不規則區域，可以看出緩衝層厚度過厚時，容易使磊晶出現較不牢固的結果，因此也大致上呼應了在界面上應力有大幅釋放的推測。

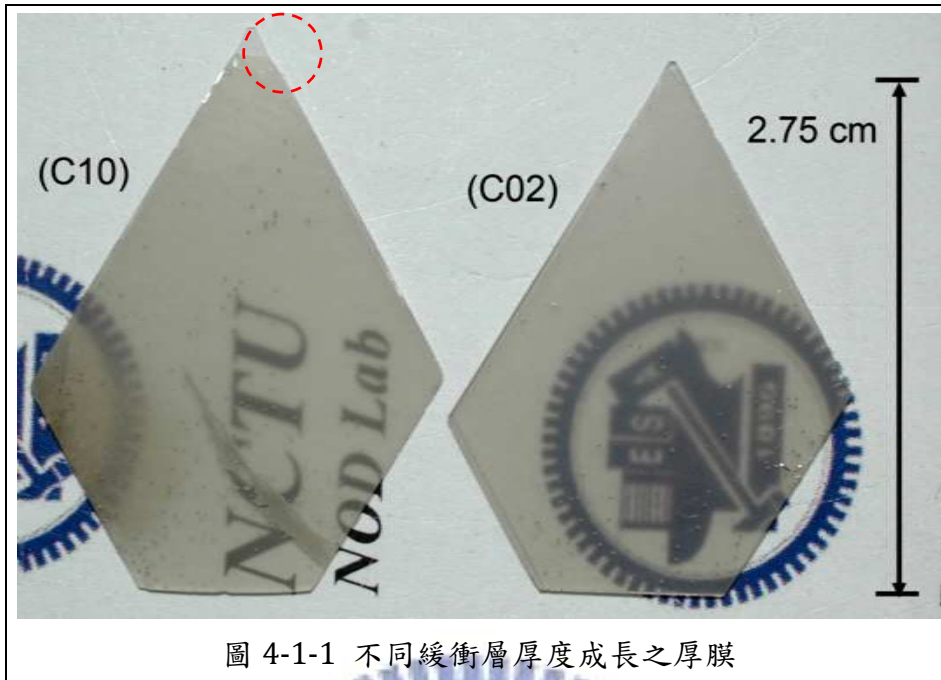


圖 4-1-1 不同緩衝層厚度成長之厚膜

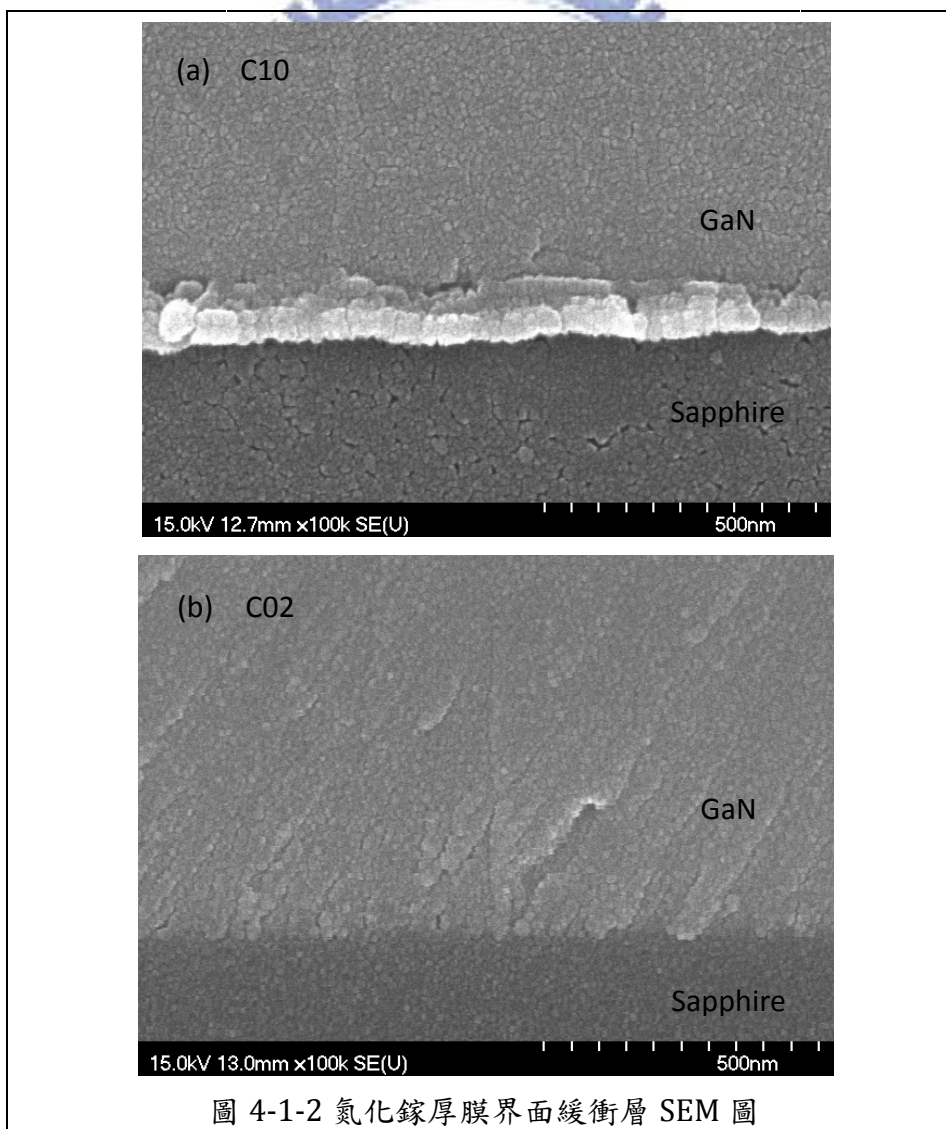


圖 4-1-2 氮化鎵厚膜界面緩衝層 SEM 圖

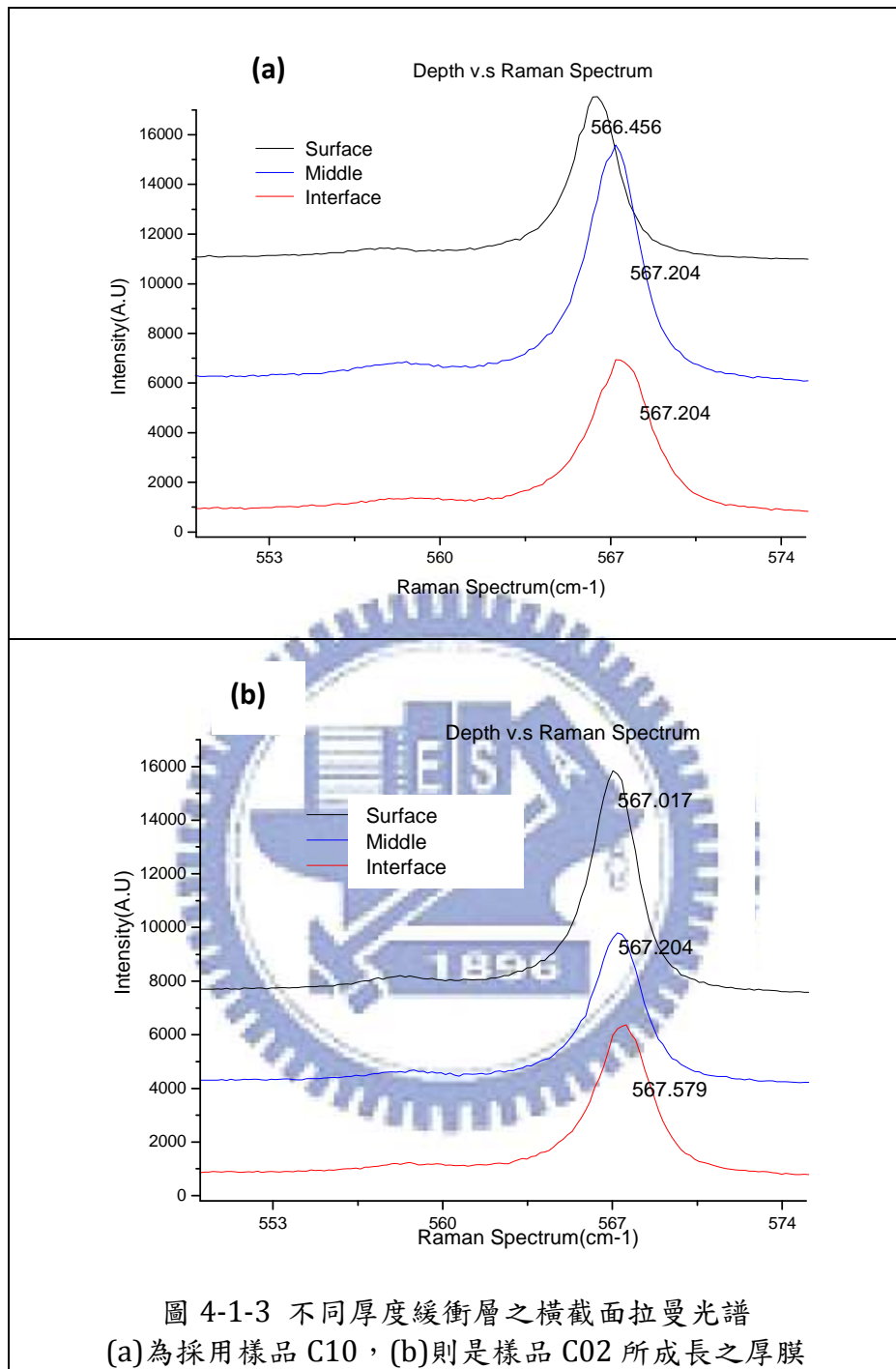


表 4-1-2 GaN 橫截面拉曼峰值與應力釋放

樣品	界面	中間	表面	界面壓應力 (GPa)	界面與表面應力差(GPa)
C10	567.204	567.204	566.456	0.049	0.176
C02	567.579	567.204	567.017	0.138	0.134



進一步我們比較此系列在縱切面方向的拉曼光譜，可以得到如圖 4-1-3 的結果，整理如表 4-1-1 所示。比較在界面處的應力值我們可以發現，C10 由於界面成長品質較差，因此得到較佳的應力釋放，反之 C02 界面處之壓應力則較大。至於從界面處至厚膜表面，兩者釋放的應力差異則相較起來並不明顯。從兩者的 XRD 結果也呈現一樣的趨勢，隨著緩衝層的成长厚度越薄，FWHM 受到彎曲形變的影響則越來越窄。

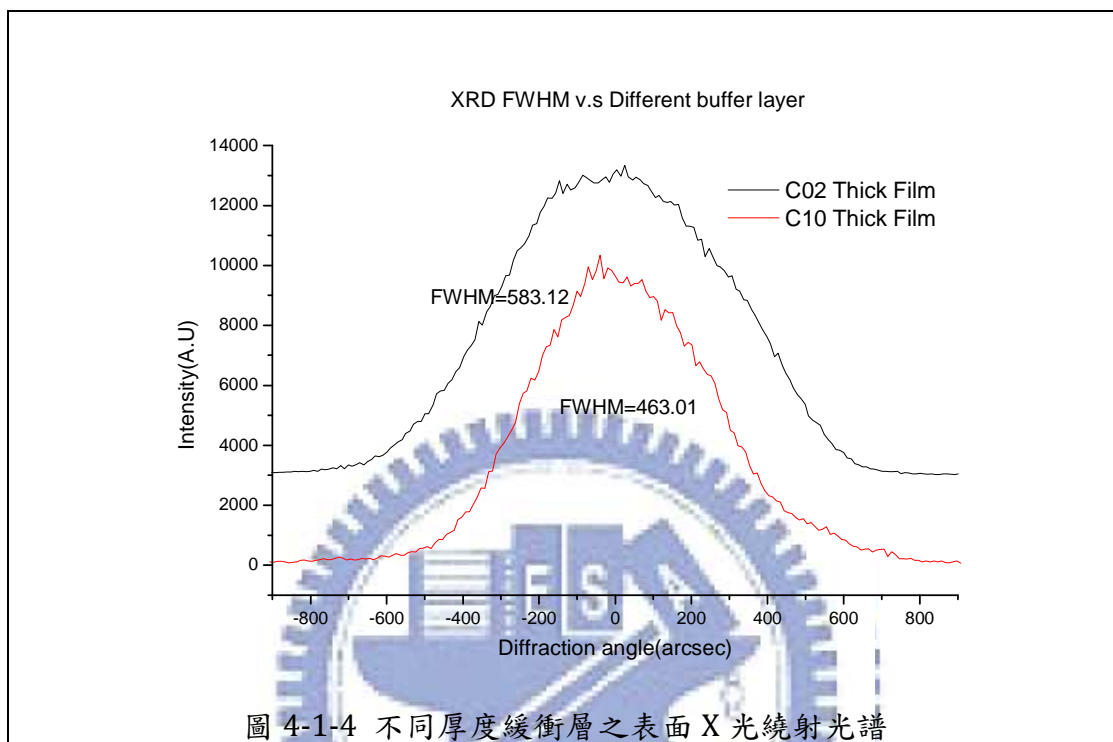


圖 4-1-4 不同厚度緩衝層之表面 X 光繞射光譜

一般而言，應力的釋放在磊晶方面是有利的，然而這樣的應力釋放由於會造成 GaN 厚膜的剝離，且屬於難以準確控制的變因，反而會造成應力不均而破裂，再加上，因此應該盡量避免。

由上一章及成長厚膜的經驗，我們知道：

1. 緩衝層厚度增加，造成厚膜品質降低，應力降低
2. 厚膜磊晶溫度提高，造成品質提高，應力提高

因此以上分析，我們若要得到高品質的完整 GaN 厚膜，則必須以“厚緩衝層搭配高溫厚膜”，或是“薄緩衝層搭配低溫厚膜”，應為較為可行的磊晶參數。

## 4.2 邊緣效應

### 1. 實驗目的

由於當我們使用模板成長 GaN 厚膜時，MOCVD 所成長的 GaN 布滿整個基板，然而由於本 HVPE 機台的設計為面朝下設計，因此成長的吋數必須比基板略小，因此可能會造成在基板與厚膜邊緣交界處有較大的張力變化，可能容易造成在降溫時破裂的不穩定因素。

### 2. 實驗方法

為了瞭解邊緣處兩種成長法的應力變化差異，因此我們使用了 C02 緩衝層參數與一般 MOCVD 所製模板，並在其上同時成長厚度約 200  $\mu\text{m}$  的高溫 GaN 厚膜(詳細參數如表 4-2-1)，並同時對厚膜邊緣的 GaN 做拉曼光譜的應力量測，量測位置示意圖如圖 4-2-1，由邊緣算起每隔約 100  $\mu\text{m}$  做一點量測。

表 4-2-1 厚膜成長參數表

溫度( $^{\circ}\text{C}$ )	壓力(torr)	五三比 ( $\text{NH}_3/\text{HCl}$ )	載流氣體比 ( $\text{N}_2/\text{H}_2$ )	時間(min)
950	700	33.33	1	30
Ramp(950-1050)	700	33.33	1	60
1050	700	33.33	1	30

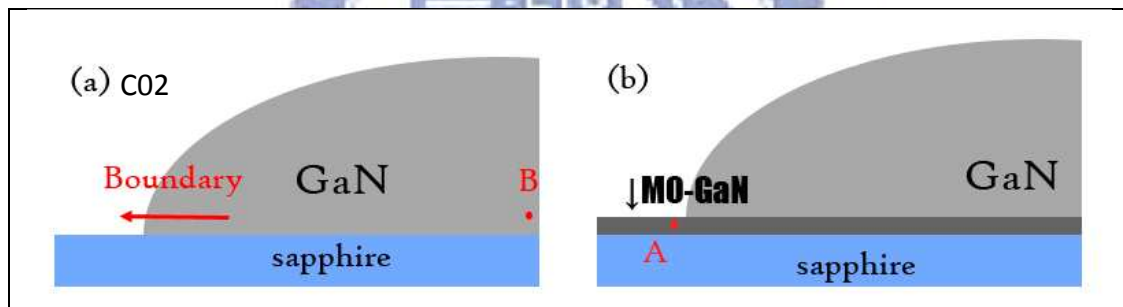


圖 4-2-1 邊緣效應量測位置示意圖

雖然我們量測的是 GaN 厚膜底部應力，但實際上根據牛頓的作用力與反作用力定律，我們可以藉此觀察在藍寶石基板表面所受的應力。

### 3. 實驗結果與討論

量測所得的拉曼光譜如圖 4-2-2：

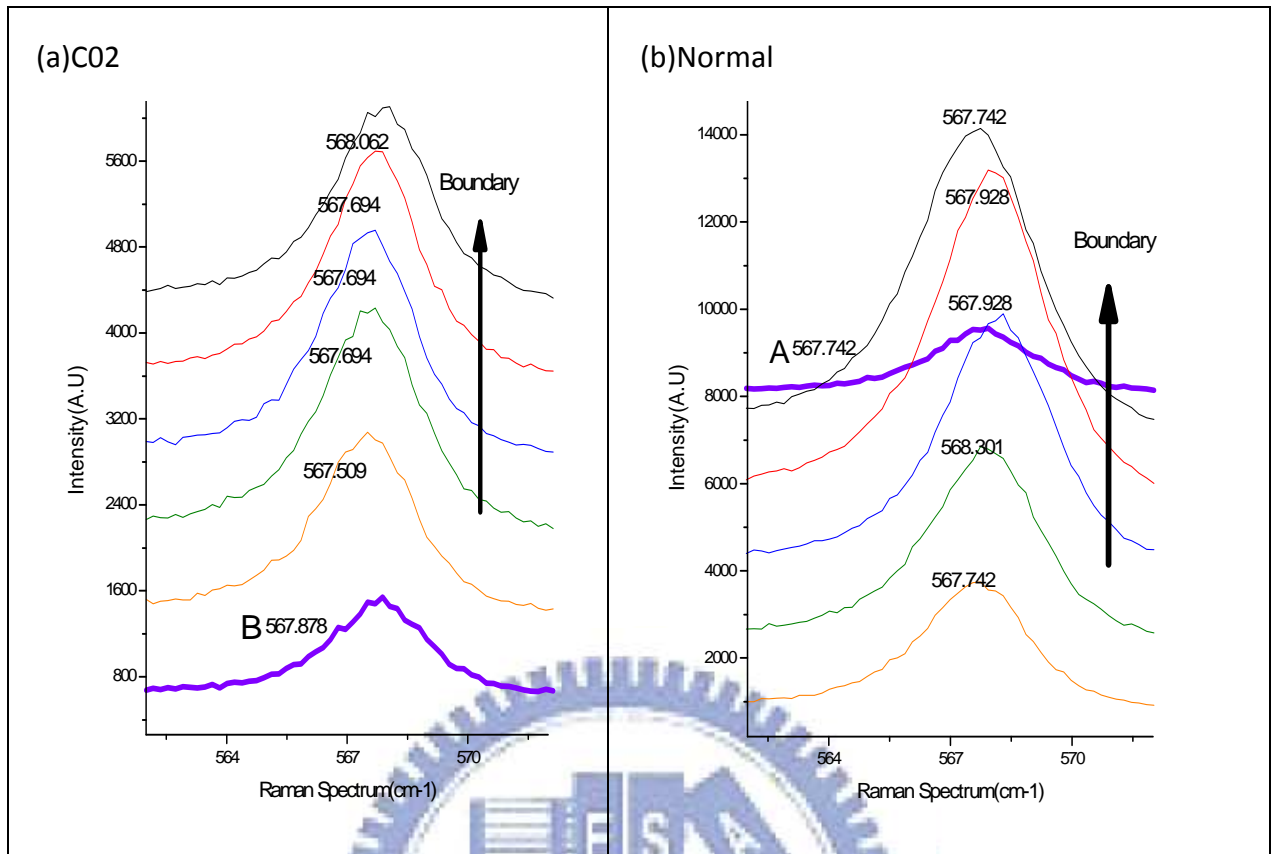


圖 4-2-2 氮化鎵厚膜與藍寶石交界橫向拉曼光譜

我們可以發現隨著越往厚膜中心，其 E2(high) 模的峰值大小逐漸下降，這可能是因為越往中心隨著彎曲形變越大，所接收到的散射光也略趨減少。同時，也可以發現受到厚度以及彎曲形變影響，峰值逐漸紅移至穩定值。

除此之外，根據上一章節我們所得的結果，使用模版因為受到表面氧化物的影響，磊晶品質與應力都比 DGS 的結果稍差，但是由於在本節中我們所要量測的位置為界面恰正上方，對樣品 N 來說，這些地方仍是 MOCVD 所成長的部分，品質可能略勝 HVPE 直接成長的樣品，部分應力值也略大於樣品 C02，與上一章節所測位置不同，兩個結果並不互相矛盾。

樣品	樣品 C02		樣品 N	
	外側位置	B 位置	外側位置	A 位置
拉曼峰值(cm-1)	568.062	567.878	567.928	567.742
張應力值(GPa)	0.253	0.209	0.221	0.177

表 4-2-2 拉曼峰值與應力整理表

根據表 4-2-2 所列，可以發現 DGS 的外側比使用模版雖然只少了 0.041 GPa，但是從變化量來看，DGS 的邊緣應力變化量為 0.253 GPa，模版的應力變化量則是 0.044 GPa，足足強上近 6 倍的應力。若以無外露邊緣的 B 位置來比較，也可以發現它的應力也足足少了 0.044 GPa，可見外側未成長的基板對其完整性有不可忽略之影響。

從我們多次 DGS 與模板的磊晶結果比較，也可以發現這樣的結果：DGS 樣品容易從邊緣成環狀破裂，膜板成長則多呈放射狀破裂。因此使用本面朝下系統進行 DGS 法時，應盡量減少周圍無成長之基板面積，應可酌量減少環狀破裂之發生。

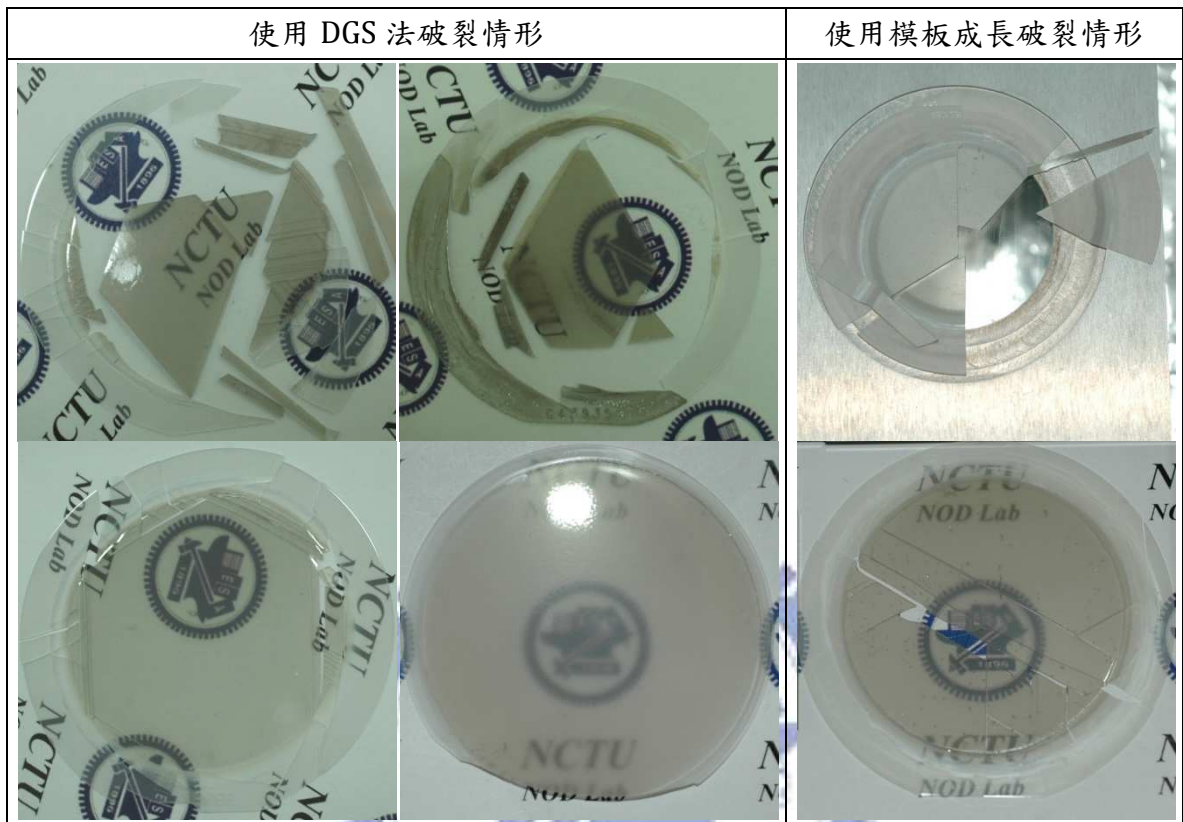


圖 4-2-3 環狀破裂與放射狀破裂差異



### 4.3 升溫過程差異

#### 1. 實驗目的：

從文獻中[37]我們可以知道，低溫緩衝層磊晶結束後升溫過程誌高溫成長厚膜的過程，雖然只有短短約略十分鐘，對於緩衝層的影響卻不能忽略。一般我們已知升溫速率對其有明顯影響，因此本實驗在探討對於本自組式水平式機台流量是亦有明顯差異。

#### 2. 實驗方法：

在這個實驗中，我們固定相同的低溫 GaN 緩衝層參數，只調變了升溫時的氣體流量大小，並同時進行高溫厚膜的成長，比較其緩衝層表面形貌與影響。詳細參數如下：

表 4-3-1 升溫流量變化參數表

	緩衝層參數	升溫流量			高溫厚膜參數
		載流氣體 N <sub>2</sub> (slm)	NH <sub>3</sub> (slm)	升溫速率 (°C/min)	
樣品 L	200 torr, 600°C (10 min), N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> =0	3.4	2.5	40	700 torr, 950°C (73 min), 950-1050°C (37 min), N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> =1 NH <sub>3</sub> /HCl=33.3
樣品 S	NH <sub>3</sub> /HCl=133	2	1	40	

#### 3. 實驗結果與討論：

結果如圖 4-3-1 所示，表面呈現黃色的即是低溫 GaN 緩衝層，我們由肉眼可以粗淺發現流量較大的樣品 L 似乎相較頗為均勻，且無特別的其它可見雜點；相較於樣品 L，小流量升溫的樣品 S 則在 5.6 兩處各有為數不少的明顯斑點，且樣品的 12 點鐘方向與八點鐘方向各有略顯白色的區域。

進一步觀察 SEM 的照片可以發現，使用大流量升溫的時候，樣品表面有部分可能因為流量過大而在升溫時因溫度過高而解離，因而出現平坦區域。且平坦區域的狀況隨著越趨流場後方而有增加，這可能是因為後方所成長厚度較薄而產生，亦或是後方流場的解離率較大；而使用小流量升溫的 S 樣品，如 5 與 6 這兩區紅色圈起部分，則有許多似乎是受到其它物質覆蓋的形貌，而在照片中呈現白色的區域 4，則如黃色圈起區域般有許多約略數百奈米的巨大顆粒，且除此之外，底也有如 5.6 兩區的覆蓋物質。

為了進一步了解這些物質的真面目，於是我們同時對於 A、B、C 三個位置做了能量分析光譜儀(EDS)的量測，結果如圖 4-3-2 所示：

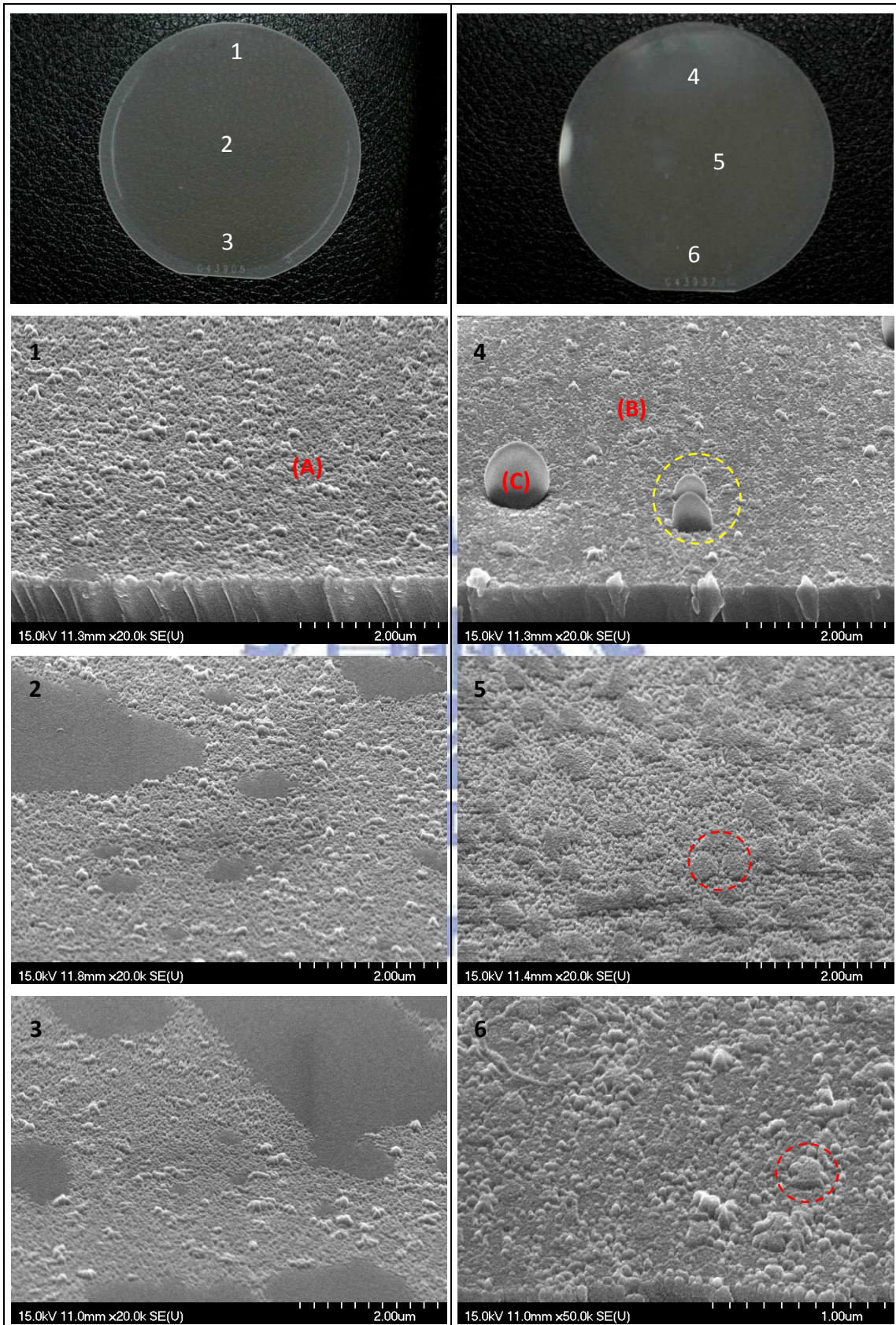


圖 4-3-1 不同升溫流量緩衝層之表面形貌圖  
 (a)是以大流量升溫的樣品 L，(b)則是較小流量升溫的樣品 S



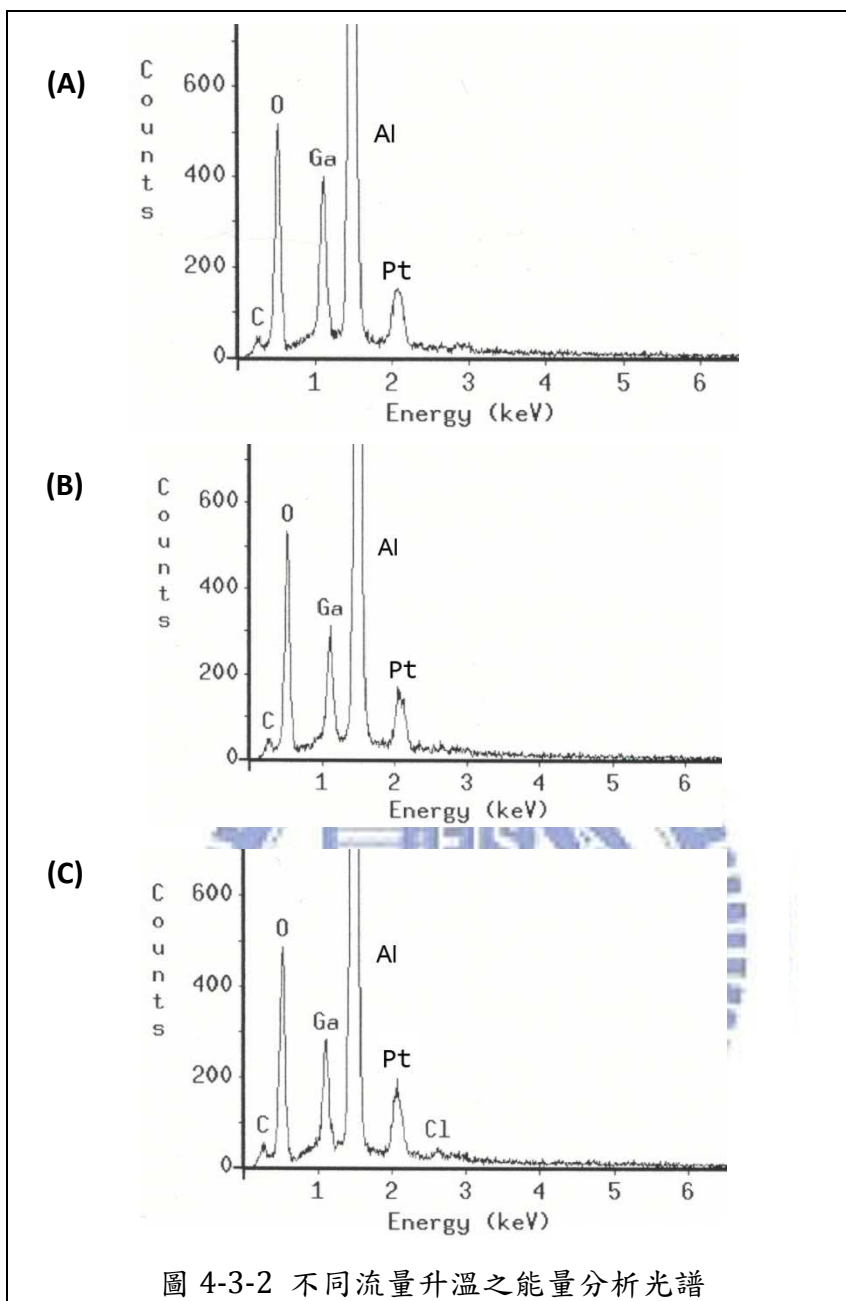


圖 4-3-2 不同流量升溫之能量分析光譜

以量測時用來增加表面導電性的 Pt 薄膜為基準來比較，可以發現各樣品無論是來自氮化鎵的 Ga 或藍寶石基板的 Al 以及甚至是來自空氣中污染的 C 皆有相當準確的相對值，唯在位置(C)的地方獨獨卻出現了微弱 Cl 的訊號，又配合樣品表面呈現微略白色，我們幾乎可以確定表面有部分  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的沉積，至於其他小部分覆蓋的部分則可能因相對訊號太弱而難以明顯量測。

進一步我們觀察成長後厚膜呈現的形貌，如圖 4-3-3，樣品厚度約  $200\mu\text{m}$ ，L 曲率半徑大約  $29\text{cm}$ ，我們可已明顯發現樣品 L 完整且表面透明平坦，樣品 S 則有明顯缺陷，這可能是因為  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的沉積而阻礙了氮化鎵的完美沉積，且這種沉積無法控制且難以均勻化，因此在應力上造成明顯的不平衡，因而即使成長的厚膜樣品滿布缺陷卻仍然嚴重破裂的原因

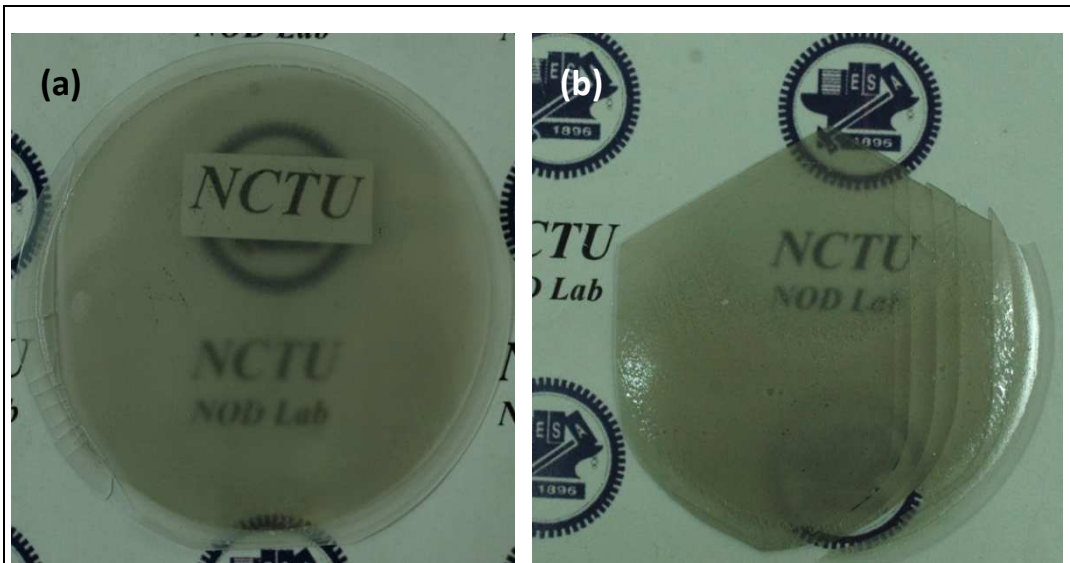


圖 4-3-3 不同升溫流量成長之 GaN 厚膜  
(a)為樣品 L，(b)則是樣品 S





## 第五章 結論

三五族的異質磊晶一直是半導體領域的熱門研究課題，在成長氮化鎵厚膜的部分，使用前置磊晶膜板也是普遍採用的方法，但為了減少製程與成本，並且減低暴露於空氣中氧化物的影響，使用 HVPE 直接成長的方式目前也有不少團隊嘗試開發。

以下歸納在本論文中各階段成長調變參數所得的變化趨勢：

### 1. 氮化處理

氮化處理雖然已經幾乎是在藍寶石基板上成長氮化鎵的標準製程，但對於低溫與高溫氮化處理對於高磊晶能力的 HVPE 機台所產生的效應仍有待商榷。實驗後發現氮化處理溫度過低，表面缺陷會大幅提高。當然氮化處理的效果勢必有其飽和值，過高溫度與過長時間無疑只是一種成本的浪費，因此若能找到最佳化溫度與時間，則能在時間成本與磊晶品質內找到平衡點。

### 2. 緩衝層成長

低溫氮化鎵成長所發生的現象與趨勢大致上與高溫磊晶有某部分的相似，HVPE 也與機制類似的 MOCVD 有著相似的現象，在低溫(600°C)環境中我們可得到呈現黃色的非晶氮化鎵薄膜。不同的載流氣體，會大幅影響低溫氮化鎵的成長速率，這研判是因為流場改變的差異，造成以氮氣作為載流氣體長速率極低的現象。隨著調高五三比與降低壓力，緩衝層表面則越趨 2D 方向成長，亦可得到較小的島狀顆粒，這應是較適合成長的參數。然而我們也發現到隨著緩衝層厚度越厚，在升溫到高溫預備磊晶的時候，即使以相同升溫速率來說，也有較容易出現類似退火的聚集現象。

### 3. 高溫厚膜磊晶

低溫氮化鎵緩衝層對後續磊晶的影響相當大，高壓低五三比所成長的緩衝層由於島狀顆粒劇大，由於難以得到平整表面，明顯對於成長較為不利；然而以低壓高五三比的緩衝層來成長，則可以藉由調變厚膜的參數得到透明平滑的高溫氮化鎵厚膜。然而隨著緩衝層厚度的增加，則會出現應力減弱、品質降低、彎曲形變量減少等趨勢。然而直接成長的緩衝層由於無須暴露於空氣中，因此品質並不遜於使用模版成長的結果，當然應力也因而較大。

### 4. 直接成長中的其他效應

在使用本自組式 HVPE 機台直接成長氮化鎵的過程中，也有許多因素影響了大尺寸厚膜的實現。其一是由於高厚度緩衝層容易在氮化鎵厚膜與藍寶石基板間得到較差的連結，因而容易有自我剝離的現象，難以控制與操縱，造成了應力不均衡而破裂。其二是由於 MOCVD 基台為面朝上的設計，因此整個藍寶石基板上都有氮化鎵的成長，因此在以面朝下的機台成長厚膜時，圓形邊緣處應力之變化趨勢較緩微緩和，而使用直接成長的方式由於缺少大面積的緩衝層舒緩應力變化，因此應力變化過於劇烈而容易破裂。其三乃是關於 HVPE 升溫時，流量過小容易造成氯化銨的沉積，不但影響磊晶品質，也是另一個難以控制的隱憂。

綜合以上的經驗，我們已經成功的在 HVPE 機台中成功的製造出 1.8 吋、厚達 210  $\mu\text{m}$ ，且表面無可見缺陷的完整的氮化鎵厚膜，並且成功再現。雖然邊緣處的藍寶石基板仍無可避免地發生崩裂，但卻無損於氮化鎵的完整性，這個方面可能需要更改機台的

設計來作為改進。至於曲率的偏大(~28 cm)，可見其表面應力稍嫌過強，因此在這樣的樣品也只能算是初步成果，所有參數仍待進一步最佳化的改良，當然同時也提供往後在這個方面的開發參考。

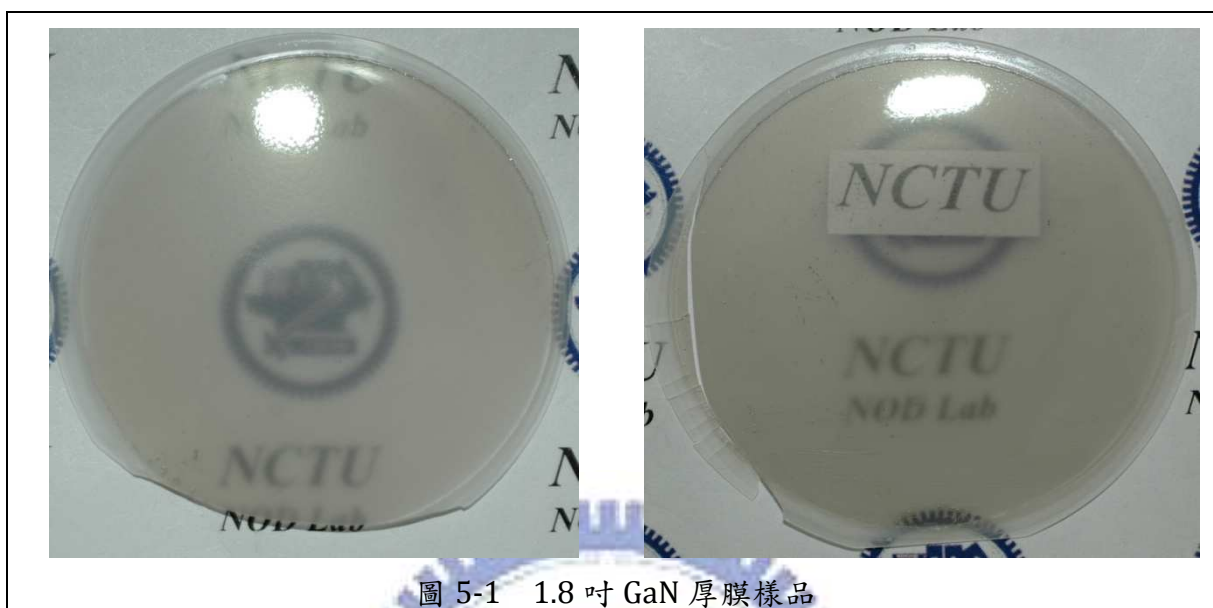


圖 5-1 1.8 吋 GaN 厚膜樣品



## 參考資料

- [1] Moustakas, T.D., Jacques, I.P. (eds.). "Gallium Nitride (GaN) I", Semiconductors and Semimetals, Vol. 50, Academic Press, San Diego, 1998.
- [2] Shuji Nakamura, "GaN growth using GaN buffer layer", Jpn. J. Appl. Phys., vol.30, p.1705, 1991
- [3] H. Maruka et al. "The preparation and properties of Vapor-deposited single-crystalline GaN", Appl. Phys. Lett., vol.15,p.327-329,1969.
- [4] M.K. Kelly, R.P. Vaudo, V.M. Phanse, L. Gorgens, O. Ambacher, M. Stutzmann, "Large Free-Standing GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy and Laser-Induced Liftoff", Jpn. J. Appl. Phys., vol.38(3A), L217, 1999
- [5] D. Gogova, H. Larsson, R. Yakimova, Z. Zolnai, I. Ivanov and B. Monemar, "Fast growth of high quality GaN", Phys. Stat. Sol (a), vol.200, p.13, 2003
- [6] I. Grzegory, B. Lucznik, M. Bockowski, S. Porowski, "Crystallization of low dislocation density GaN by high-pressure solution and HVPE methods", J. Crystal Growth, vol.300, p.17, 2007
- [7] Technologies and Device International, Inc.<www.tdii.com>.
- [8] B. Monemar, H. Larsson, C. Hemmingsson, I.G. Ivanov, D. Gogova, "Growth of thick GaN layer with hydride vapor phase epitaxy", J. Crystal Growth, vol.281, p.17, 2005
- [9] Tevernier P.R., Etzkorn E.V., Wang Y., Clarke D.R., "Two-step growth of high-quality GaN by hydride vapor-phase epitaxy", Appl. Phys. Lett., vol.77,p.1804, 2000
- [10] L. Sugiura, K. Itaya, J. Nishio, H. Fujimoto and Y. Kokubun, "Effect of thermal treatment of low temperature GaN buffer layers on the quality of subsequent GaN layers", J Appl Phys, vol.82 ,10 , p.4877, 1997
- [11] M. Sumiya, N. Ogusu, Y. Yotsuda, M. Itoh, S. Fuke, T. Nakamura, S. Mochizuki, T. Sano, S. Kamiyama, H. Amano and I. Akasaki, "Systematic analysis and control of low-temperature GaN buffer layers on sapphire substrates", J. Appl. Phys., vol.93, p.1311, 2003
- [12] Paskova T., Valcheva E., Darakchieva V., Paskov P.P., Arnaudov B., Minemar B., Birch J., Heuken M., Davis R.F., Gibart P., Proc. 21st Century COE Joint Workshop on Bulk Nitrides, IPAP Conf. Series, vol.4, p. 14-20.
- [13] R. Ebel, M. Fehrer, S. Figge, S. Einfeldt, H. Selke, and D. Hommel, "Buffer layers for the

- growth of GaN on sapphire by molecular beam epitaxy”, J. Crystal Growth, vol.201/202, p.433, 2000
- [14] H. C. Jeon, H. S. Lee, S. M. Si, Y. S. Jeong, J. H. Na, Y. S. Park, T. W. Kang, Jae Eung Oh, “Characteristics of GaN epilayer grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with AlN buffer layer by molecular beam epitaxy” Current Appl. Phys., vol.3, p.385, 2003
- [15] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, H. Amano and I. Akasaki, “Hydride vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using a ZnO buffer layer”, Appl. Phys. Lett., vol.61, p. 2688, 1992
- [16] S. Gu, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, L. Zhang, T.F. Kuech, “Hydride vapor phase epitaxy growth of GaN on sapphire with ZnO buffer layers”, Appl. Phys. A, vol.74, 537, 2002
- [17] N.N.Morgan, Y.Zhizhen, X.Yabou, “Evaluation of GaN growth improvement techniques”, Mater. Sci.&Eng. B, vol.90, p.201, 2002
- [18] E. Richter, Ch. Hening, M. Weyers, F. Habel, J.-D. Tsay, W.-Y. Liu, P. Bruckner, F. Scholz, Yu. Makarov, A. Segal, J. Kaeppler, Reactor and growth process optimization for growth of thick GaN layers on sapphire substrates by HVPE”, J. Crystal Growth, vol.277, p.6, 2005
- [19] D. Martin, J. Napierala, M. Ilegems, R. Butté, and N. Grandjean, “High quality thin GaN templates grown by hydride vapor phase epitaxy on sapphire substrates”, Appl. Phys. Lett., vol.88, p.241914, 2006.
- [20] H. Ashraf, J.L. Weyher, G.W.G. van Dreumel, A. Gzregorzyck, P.R. Hageman, “Thick GaN layers grown by HVPE Influence of the templates”, J. Cryst. Growth, vol.310, p.3957, 2008
- [21] J.W Lee, H.S. Paek, J.B Yoo, G.H. Kim, D.W. Kum, “Low temperature buffer growth to improve hydride vapor phase epitaxy of GaN”, Mater. Sci.&Eng. B, vol.59, p. 12, 1999
- [22] J. Prażmowska, R. Korbutowicz, R. Paszkiewicz, A. Szyszka, A., Podhorodecki, J. Misiewicz, M. Tłaczała, “Influence of the deposition parameters of nucleation layer on the properties of thick GaN layers”, Mater. Sci.-Poland, vol.26, p.79, 2008
- [23] E. Richter, S. Gramlich, A. Klein, E. Nebauer, I. Rechenberg, U. Zeimer, M. Weyers, “Direct Growth of GaN on (0001) Sapphire by Low Pressure Hydride Vapour Phase Epitaxy”, Phys.Stat.Sol.(a), vol.188, p.439, 2001
- [24] E. Richter, Ch. Hennig, H. Kissel, G. Sonia, U. Zeimer, M. Weyers, “Growth optimization for thick crack-free GaN layers on sapphire with HVPE”, Phys. Stat. Sol. (c), vol.2, No.7, p.2099, 2005



- [25] J. Prazmowska, R. Korbutowicz, R. Paszkiewicz, A. Szyszka, A., Podhorodecki, J. Misiewicz, M. Tłaczała, "Optimization of GaN nucleation layer deposition conditions on sapphire substrates in HVPE system", Vaccum, vol.82, p.988, 2008
- [26] R. Cingolani, M. Ferrara, M. Lugara, G. Scamarcio, "First order Raman scattering in GaN", Solid St. Commun., vol.58, p.823, 1986
- [27] C. A. Arguello, D. L. Rousseau and S. P. S. Porto, "First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals", Phys. Rev., vol.181, p.1351, 1969
- [28] M. Cardona, Topics in Applied Physics-Light Scattering in Solids, p35-37
- [29] Hiroshi Harima, "Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering", J. Phys.: Condens. Matter, vol.14, p.967, 2002
- [30] H. M. Kim, J. E. Oh, T. W. Kang, "Preparation of large area free-standing GaN substrate by HVPE using mechanical polishing liftoff method", Material letters, vol.47, p.276, 2001
- [31] R. J. Molnar, W. Götz, L. T. Romano, N. M. Johnson, "Growth of gallium nitride by hydride vapor-phase epitaxy", J. Cryst. Growth, vol.178, p.147, 1997
- [32] C.E.C. Dam, P.R. Hageman, P.K. Larsen, "Carrier gas and position effects on GaN growth in a horizontal HVPE reactor: An experimental and numerical study", J. Crystal Growth, vol.285, p.31, 2005
- [33] Sunwoon Kim, Jeongtak Oh, Joongseo Kang, Dongjoon Kim, Jonghak Won, Je Won Kim, Hyung-Koun Cho, Two-step growth of high quality GaN using V/III ratio variation in the initial growth stage, J. Crystal Growth, vol.262, p.7, 2004
- [34] T. Yang, K. Uchida, T. Mishima, J. Kasai, J. Gotoh, "Control of Initial Nucleation by Reducing the V/III Ratio during the Early Stages of GaN Growth", Phys. Stat.Sol. (a), vol.180, p.45, 2000
- [35] C. Kisielowski, J. Krüger, S. Ruvimov, T. Suski, J. W. Ager, E. Jones, Z. Lilienthal-Weber, M. Rubin, M. D. Bremser, R. F. Davis, "Strain-related phenomena in GaN thin films", Phys. Rev. B, vol.54, p.17745, 1996.
- [36] Jinmin Li, Yubo Fan, Ling Wu, Yong-Hang Zhang, Michael E. Coltrin, Yuwen Zhao, Nuofu Chen, Vladimir M. Andreev, Jai Singh, "The influence of substrate nucleation on HVPE-grown GaN thick films", Proc. of SPIE, vol.6841, p.684105, 2007
- [37] Dong-Sing Wu, Ray-Hua Horng, Wei-Hao Tseng, Wei-Tsung Lin, Chung-Yuan Kung, "Influences of temperature ramping rate on GaN buffer layers and subsequent GaN overlayers grown by metalorganic chemical vapor deposition", J. Crystal Growth, vol. 235, p.242, 2000