

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

遠距電漿輔助及垂直二流式氮化鎵磊晶表面 反應之分析研究

Studies of Surface Reactions in GaN Growths in a Two-Flow Vertical Reactor and in a Remoted Plasma-Enhanced Deposition System

計畫編號：NSC 87-2112-M009-005

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：李威儀 教授、詹世雄 國立交通大學電子物理研究所

一、摘要

本研究成功的利用遠距電漿化學氣相磊晶法(Remoted-Plasma Chemical Vapor Deposition)成長出氮化鎵(GaN)薄膜。實驗所成長出的氮化鎵薄膜其雙晶X-ray繞射圖(double crystal X-ray rocking curve)的半高寬最窄可以達到0.2度,其品質已經可以和有機化學氣相磊晶法(MOCVD)所成長出的氮化鎵相同。實驗中同時發現,氮氣和trimethylgallium(TMGG)的碰撞會影響到氮化鎵薄膜的表面平整度、薄膜成分、成長速度以及成長機制。

此外本研究也利用數值模擬的方法,模擬出垂直型二流式磊晶系統在成長時反應腔內的氣流的分佈。我們改變不同的成長條件如反應腔的壓力、氣體的流速、晶片載體的轉速以及噴氣口與載體間的距離,以求得最佳的反應腔結構。模擬的結果證明當初設計的反应腔體結構能夠有效的抑制熱對流現象,使磊晶基版表面充滿五族反應源,這對成長出高品質的氮化鎵薄膜有很大的助益。

關鍵字：遠距電漿、有機金屬氣相磊晶、二流式反應腔、氮化鎵

二、簡介

在研究氮化鎵磊晶材料的過程中,P-型參雜成功的研發出來是一個重要的突破。以往利用有機金屬氣相磊晶成長的氮化鎵材料均呈現N-型,即使是加入鎂(Mg)摻雜也不例外。要得到P-型特性,就必須經過電子束或熱處理,以活化鎂雜質成為有效的受體(acceptor)。造成此一現象的主要原因,可能是在NH₃及TMGG反應過程中,產生的氫原子和鎂雜質反應,而阻止了鎂成為有效的受體,在經過熱處理之後,氫原子脫離鎂原子,材料才呈現P-型的特性。若想以有機氣相磊晶法直接生成P-型氮化鎵,就必須設法避免或減少反應過程中的可能產生的氫原子,一個可能的方法就是利用N₂及電漿輔助分解來產生五族元素的反應源,如此就沒有了NH₃反應後所產生的氫原子。除此之外電漿輔助的磊晶的研究還有兩個重要的目的,第一是電漿輔助磊晶可以降低磊晶進

行的溫度，避免了在高溫下磊晶的諸多問題。第二是可以幫助了解氮化鎵磊晶的機制及氮原子在磊晶成長過程中所扮演的角色。

日本日亞公司的 S.Nakamura 以其獨特設計的垂直型二流式反應腔成長出高品質的氮化鎵材料，在 Nakamura 的構想中，是將反應物由水平方向注入，垂直方向上則以高流量的氮氣以及氫氣向下壓，以強迫反應物於晶片上反應。本研究設計一個垂直型二流式系統，以數值模擬的方式模擬出反應時的流場分佈，希望能降低反應腔擾流，提高大面積磊晶均勻性，並同時增加磊晶基板表面 V 族反應源濃度，以提昇磊晶品質。

三、遠距電漿化學氣相磊晶法

1. 實驗

為了進行磊晶的實驗，我們組裝的一台新型的遠距電漿化學氣相磊晶系統。圖一為這套系統的簡圖。氮氣原子是由一組頻率為 13.56MHz 的感應匹配電漿產生器 (inductive coupling plasma generator) 所激發，激發的功率從 100W 改變到 200W。我們採用 trimethylgallium (TMG) 作為 III 族元素的反應源。實驗進行時， N_2 的流量固定為 2000 sccm，TMG 的流量從 $3.8 \mu\text{mole}/\text{min}$ 改變到 $11.5 \mu\text{mole}/\text{min}$ ，反應腔內的壓力則控制在 2 torr。磊晶所使用的基板為 (0001) 方向光學級拋光 (optical grade polished) 的藍寶石 (sapphire)。磊晶前基板先以有機溶液和 $H_2SO_4 : H_2PO_3 = 3 : 1$ 的熱酸液除去表面污染物。接著放入反應腔內加熱

到 1050°C 通入 N_2 烘烤 20 分鐘，以除去表面的氧化層。然後通入 TMG 以及 N_2 以成長氮化鎵薄膜。長晶溫度為 $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ ，磊晶的時間為 2 小時。

2. 結果與討論

氮化鎵薄膜的成長速率取決於 TMG 的莫耳流量大小。圖二為固定 N_2 流量時，TMG 莫耳流量對長晶速率的關係圖。圖中顯示剛開始時，增加 TMG 的流量，則長晶速率跟著增加；隨著 TMG 的流量一直增加，長晶速率則隨之減少。這個現象的原因是，磊晶的過程中， N_2 的流量固定再加上 RF 功率也固定，氮的反應基 (radical) 數量也固定。當 TMG 的流量從 3.8 增加到 $7.6 \mu\text{mole}/\text{min}$ 時，氮的反應基數比 Ga 原子較多，所以 TMG 和氮反應基之間的碰撞不會影響到長晶速率。但是，當 TMG 的流量從 7.6 增加到 $11.2 \mu\text{mole}/\text{min}$ 時，氮反應基會和 TMG 碰撞產生反應，使得最後到達基表面的反應源變少，所以長晶速率會隨之下降。

當 TMG 的流量改變時，氮化鎵薄膜中的氮含量也隨著改變。圖三是氮化鎵薄膜的氮含量對 TMG 流量作圖。由圖中可以得知，當 TMG 流量增加，薄膜中的氮含量很快的減少了約 50%。再加上平面電子掃描顯微鏡 (plane-view scanning electron microscopy) 的圖，我們可以知道當成長條件為氮較多時，氮化鎵的成長機制為三維成長。

上述的實驗可以得知，氮反應基的數量影響可能會影響到氮化鎵薄膜的組成成分以及表面的平整度。為了

證明這一項假設，我們把 RF generator 的功率從原來的 150W 增加到 200W，氮氣的流量還是維持在 2000 sccm。增加 RF generator 的功率，也就是增加了氮反應基的數量。同樣的，控制 TMG 的流量，觀察其成長速率、表面平整度以及組成成分的變化。我們觀察到，當功率增加時，氮化鎵薄膜的成分是 nitrogen-rich，而薄膜的一些特性也和之前的低功率低 TMG 流量相似。這些結果證明的我們的假設。

我們也做了雙晶 X-ray 量測，當 N₂ 流量為 2000 sccm，TMG 的流量從 3.8 變到 11.5 μ mole/min，半高寬 (FWHM) 最窄到達 0.2 度。圖四為不同的 TMG 流量對氮化鎵薄膜的雙晶 X-ray 半高寬的作圖。這些氮化鎵薄膜的品質已經和有機金屬化學氣相磊晶法所成長出的氮化鎵薄膜相同。不過詳細的成長機制仍然需要進一步的研究。

四、垂直型二流式氮化鎵磊晶系統模擬

本研究中，我們利用數值模擬軟體，模擬不同反應腔的流場變化。並且針對成長氮化鎵薄膜所需要的反應源氨氣 (NH₃) 作深入探討。圖五為我們所設計一新型的垂直二流式反應腔結構圖。圖中 NH₃ 由中間小細管噴出，漏斗狀的噴氣頭噴出大流量的 H₂。因為成長氮化鎵薄膜時基板溫度高達 1000°C 以上，所以基板上方的熱對流現象非常嚴重。大量的 H₂ 由漏斗噴口噴出，最主要是壓抑 NH₃ 使其停留在基板表面，並可減少氮原子從表面解離的數量，對降低背景載子濃度

有相當大的影響。

圖六 (a) 為模擬反應腔內的氣體的流速示意圖；圖六 (b) 為基板的表面示意圖。模擬的條件為

1. 腔體壓力：1 atm；
2. NH₃ 流量：20 SLM；
3. 漏斗內 H₂ 流量：80 SLM；
4. 漏斗外 H₂ 流量：40 SLM；
5. 腔體溫度：50 °C；
6. 基板溫度：1000 °C；
7. 基板轉速：200 rpm；

圖六可以看出，流速最快的區域為基板中央部分以及出口端。這表示 H₂ 以高流速流過基板表面，並且在基板中央部分有效的抑制 NH₃ 因為熱對流所造成的擾流。

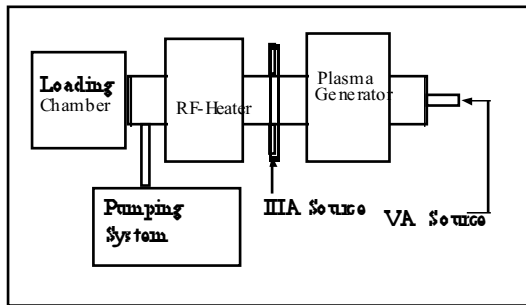
圖七 (a) 為模擬反應腔內的溫度梯度分佈圖；圖七 (b) 為基板表面溫度分佈圖，可以看出在接近基板表面的溫度為 1000 °C。

圖八 (a) 為 NH₃ 在反應腔內的分佈圖；圖八 (b) 為基板表面上 NH₃ 分佈圖。菊紅色表示 NH₃ 含量最高，紫色表示沒有 NH₃ 存在。由圖八我們可以更清楚的看到，在長晶時，NH₃ 大部分被漏斗噴嘴噴出的 H₂ 限制在基板表面以及基板中央。這個結果同時可以了解為什麼 Nakamura 所用的垂直二流式反應腔可以成長出高品質的氮化鎵薄膜。

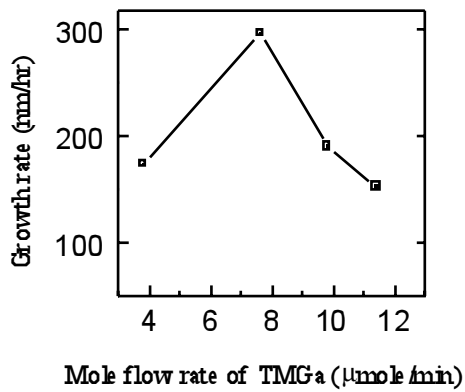
五、參考文獻：

- 1) M. Sato, Appl. Phys. Lett. **68**, 935 (1996).
- 2) T. Tokuda, A. Wakahara, S. Noda and A. Sasaki, Journal of Crystal Growth, **173**, 237 (1997)
- 3) W. C. Lai, C. Y. Chang, M.

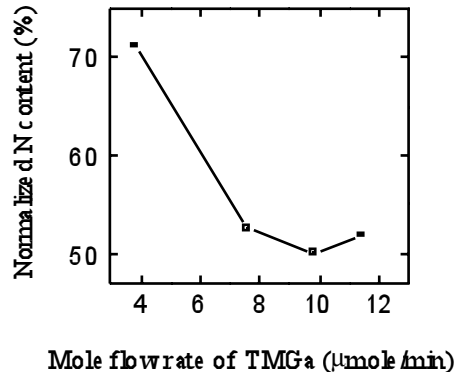
Yokoyama, J. D. Guo, J. S. Tsang, S. H. Chan, J. S. Bow, S. C. Wei, R. H. Hong, and S. M. Sze, Jpn. J Appl. Phys. (accept)



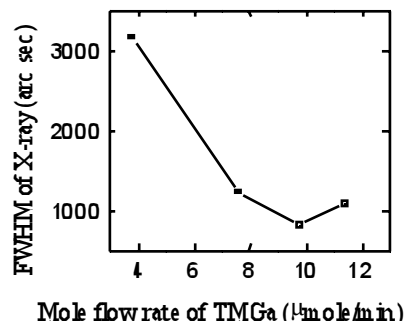
圖一 遠距電漿化學氣相磊晶系統簡圖



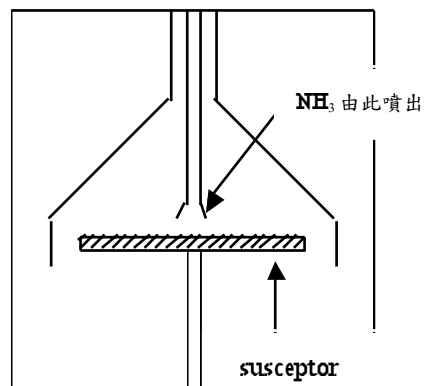
圖二 TMG 莫爾流量對長晶速度作圖



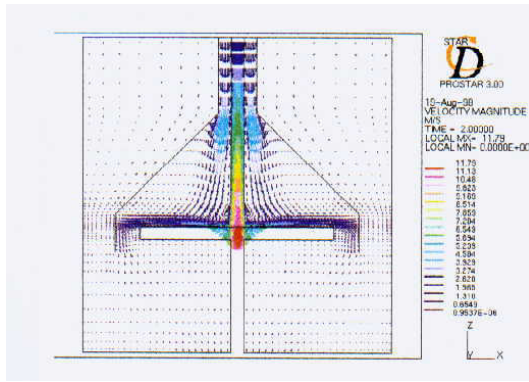
圖三 TMG 流量對氮化鎵薄膜內氮含量作圖



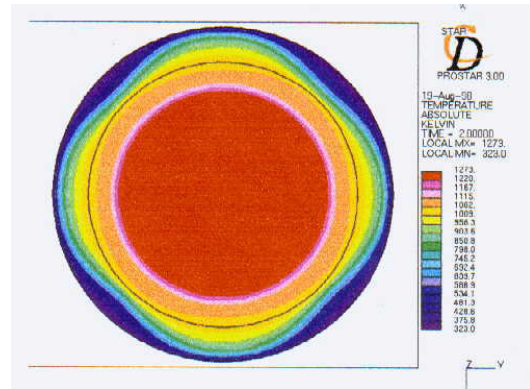
圖四 TMG 流量對 X-ray 半高寬作圖



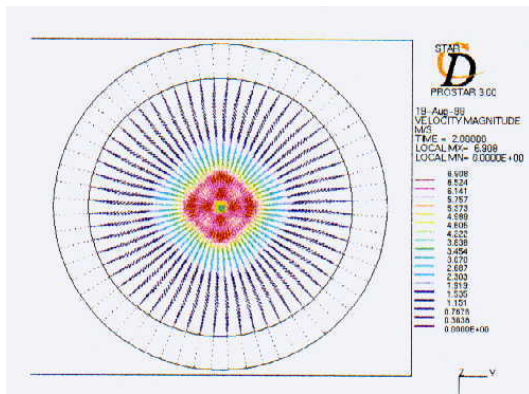
圖五 新型垂直二流式反應腔體結構圖



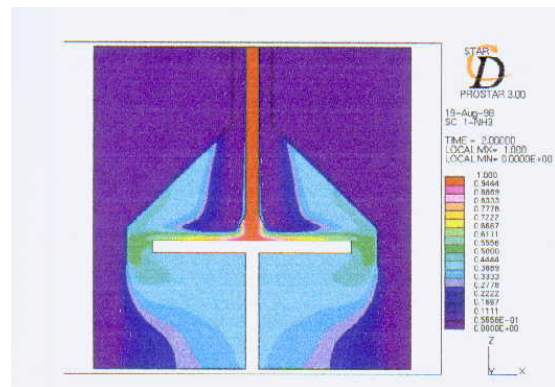
圖六(a) 模擬反應腔體內的氣體的流速示意圖



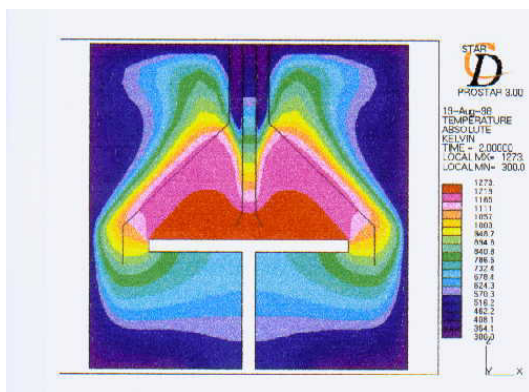
圖七(b) 基板表面溫度分佈圖



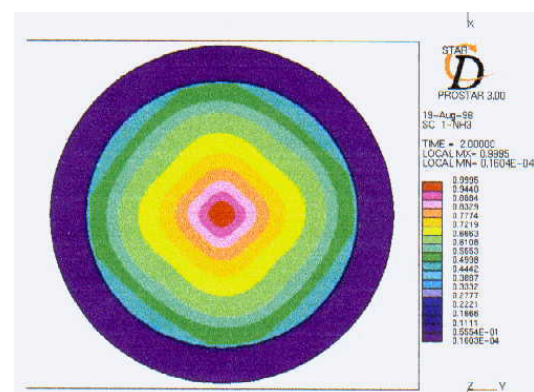
圖六(b) 基板的表面流速示意圖



圖八(a) NH_3 在反應腔內的分佈圖



圖七(a) 模擬反應腔內的溫度梯度分佈圖



圖八(b) 基板表面上 NH_3 分佈圖