

利用低壓垂直式有機金屬化學氣相沈積法探討不同緩衝層對氮化銦薄膜成長之磊晶研究

桂平宇¹ 袁子滔^{1*} 吳建忠¹ 林文仁² 李大青²

¹國防大學理工學院電機電子學系

²國防部軍備局中山科學研究院第五研究所固態元件組

摘要

本研究運用 Emcore D-180 型之磊晶程式成長氮化銦薄膜於藍寶石基板上，改變緩衝層條件如：多晶系與單晶系氮化鎵、氮化銦鎵及漸變生長之氮化銦鎵薄膜，探討對氮化銦薄膜的影響。實驗說明以漸變氮化銦鎵薄膜為緩衝層，能降低磊晶層與基板之晶格常數及熱膨脹係數的差異，改善表面型態及光性。SEM 量測薄膜表面之島狀顆粒(Island Grain)有明顯變大 (2.5 um 至 4.5 um)，AFM 量測其均方根粗糙度也有相同趨勢；低溫 20K 之 PL 量測得知氮化銦薄膜能隙為 0.757 eV、半高寬為 76 meV。

關鍵詞：有機金屬化學氣相沉積，載子濃度，載子遷移率

The Influence of Different Buffer Layers on The InN Thin Film Growth by Vertical Reactor MOCVD

Ping-Yu Kuei¹, Tzu-Tao Yuan^{1*}, Chen-Chung Wu¹, Wen-Jen Lin², and Ta-Ching Li²

¹Department of Electrical Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

²Materials and Electro-Optics Research Division, Chung Shan Institute of Science and Technology

ABSTRACT

In this study, InN was grown on sapphire substrate by homemade Low pressure vertical reactor Metal Organics Chemical Vapor Deposition system with the EMCORE D-180 epitaxy programs. The proposes are to discuss and improve the characteristics of InN thin film through the different buffer layers as poly crystal GaN, Single crystal GaN, InGaN and gradient growth of InGaN thin film. It was observed that the gradient growth of InGaN thin film as buffer layer could reduce the lattice mismatch and the difference of thermal expansion coefficient between the epitaxy film and the substrate from the result of our experiments. It also obviously showed that the surface morphology and optical property of InN film were improved. The island size of InN thin film was apparently grow up from 2.5um to 4.5um by SEM measurement, and the root mean square of surface roughness by AFM measurement was the same trend, too. From the measurement of Low Temperature PL (20K), it showed that the bandgap of InN thin film was 0.757 eV and the FWHM of PL was 76 meV.

Keywords: MOCVD, carrier concentration, electron mobility

文稿收件日期 98.04.23; 文稿修正後接受日期 98.10.23;*通訊作者

Manuscript received April 23, 2009; revised October 23 2009,* Corresponding author

一、前言

自1989年日亞(Nichia)化學公司的中村修二博士(Professor Nakamura)正式投入藍色發光二極體的研究[1]，(GaN)氮化鎵半導體材料正式活躍於光電半導體族群，該團隊於1991年3月成功的研製出第一顆P-N同質接面的藍色發光二極體在藍寶石(Sapphire, Al_2O_3)基板上[2]；於1992年底以InGaN/GaN雙異質界面(Double Heterojunction, DH)結構，構裝出高亮度藍光LED。在InGaN中，藉由改變In的組成比例，就可以改變其發光波長，並利用Zn的摻雜可以將InGaN發光波長之波峰從430nm (2.9eV) 改變到約520nm (2.4eV)，發光顏色從紫色到綠色都可以形成，所以只要把雜質摻雜作為發光中心，就可以使InGaN廣範圍的改變發光波長；又為了增加發光的量子效率，在元件中加入披覆層(Cladding Layer) AlGaIn，如此既完成InGaIn/AlGaIn高亮度DH LED[3]，在此之後，三族氮化物半導體材料之研究快速發展，相關的氮化銦鎵($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$)系列的化合物半導體之組成研究，已成為構成藍光及紫外光發光二極體(LEDs)、雷射二極體(LDs)和高速電子元件的熱門材料。

最近幾年，氮化銦(InN)半導體材料更是備受注目，因為氮化銦材料的能隙至今仍具爭議，且成長技術尚在探討，受限於成長技術的限制，早期利用濺鍍方式成長氮化銦薄膜，發現其能隙接近2eV附近，主因是於薄膜沈積時氧的成分參與反應，並且薄膜結構多為非晶系(Amorphous)及多晶系(Polycrystalline)所致；後續隨著磊晶技術的發展與進步，單晶高品質的氮化銦薄膜也孕育而生，經相關團隊研究發現，確認氮化銦半導體的能隙(Band Gap)並非如早期文獻被認定為的2 eV(電子伏特)，而是低很多的0.7eV(電子伏特)[4-5]，此偶然的發現說明著：結合銦、鎵及氮之合金的材料(InGaIn之類的結構)，改變In與Ga的比例便可獲得由0.7 eV 到3.4 eV 這區域內各種不同能隙的材料，光譜涵蓋範圍為太陽光的全光譜，可以由圖1 能隙與晶格結構關係圖得知，發光波段可由近紅外光區到紫外光區，除對各種光電領域的應用，如全彩顯示與白光照明的發光二極體(LED)、多界面太陽能電池

(tandem solar cell) 等研究有突破性的發展外，也可以製作出光通訊波段所須之光源，於是促使更多人投入氮化銦(InN)薄膜的研究。

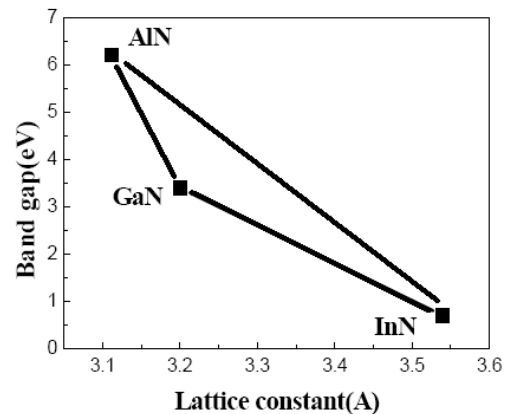


圖1.三族氮化物能隙與晶格常數關係對應圖。

氮化銦薄膜的研究，並非近幾年才開始，從氮化銦薄膜文獻回顧[6]中提到，最早在1938年，由R. Juza和H. Hahn團隊利用 $\text{InF}_6(\text{NH}_4)_3$ 沈積出纖鋅礦(Wurtzite)的氮化銦薄膜，後續還有許多團隊分別利用濺鍍、化學沈積及蒸鍍的方式進行氮化銦薄膜的備製。早期研究的結果，由於薄膜成長技術的限制，所沈積出來的氮化銦薄膜品質較差，但值得一提，在1984年由Tansley與Foley團隊利用射頻濺鍍技術成長出最佳的氮化銦(InN)薄膜，其電子的移動率為(2700 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)及最低的載子濃度為($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)[7]。直至1989年由Matsuoka與Wakahara團隊，利用金屬有機氣相沈積法(MOVPE)開始備製單晶氮化銦薄膜[8-10]，在後續的1990年間，高品質單晶氮化銦薄膜已廣泛的被研究成長在藍寶石基板上(Sapphire)。值得注意的就是利用有機金屬氣相沈積(MOVPE)備製氮化銦薄膜，其薄膜的磊晶品質可與分子束磊晶沈積技術不相上下；目前氮化銦磊晶之主要技術為分子束磊晶法(molecular beam epitaxy, MBE)、有機金屬化學氣相沉積法(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)、化學束磊晶系統(Chemical Beam Epitaxy, CBE)等，由於成長機制不同，故技術特性與產品種類的應用面不同，也有其優劣點及侷限性。因為高品質的

InN 磊晶對於成長條件(如：溫度、壓力、基板的選擇等)相當嚴苛，一般的磊晶設備並不適合進行氮化銦的成長，因此也限制此一領域的研究發展，即使磊晶設備與技術不斷的進化，並不意味著氮化銦薄膜可以很容易的備製；因為沒有適合的基底可以提供氮化銦薄膜運用(晶格匹配問題)及熱膨脹係數的差異；另外氮化銦薄膜具有較低的熱解溫度，一般生長溫度都低於 650°C 以下[6]，當磊晶成長溫度更低時(約 400°C)，因為氮氣的裂解不足，無法提供足夠的五族活性氮原子與三族參與反應，因此容易使銦原子在薄膜表面因動能不足來不及與五族發生反應而形成聚集，銦的微粒(In Droplet)，產生高背景雜質濃度的N型氮化銦薄膜(約 10^{19} 至 10^{20}cm^{-3})，相對的P型氮化銦薄膜就不容易形成。

在III-V族氮化物系列的化合物半導體材料(Al, Ga, In) N系統中，氮化銦(InN)被預測有較低的有效質量[12]，相對的表示氮化銦(InN)具有較高的電子遷移率(Mobility)和較高的飽和速率(Saturation Velocity)[13]，所以在光電元件中擁有許多的應用性，因為這些優異的性質，可以作為場發射電晶體的候選之一，如：HEMT、MOSFET等，理論上，用它來做多接面的太陽電池，將可以達到非常高的效率。

另外，氮化物材料之抗酸鹼的特性佳，且氮化銦材料的元素都是無毒的材料，當加熱至 650°C 時，便開始分解成液態的銦(In)與氣態的氮(N_2)，具有易於回收的優點，也能滿足現今的綠色能源概念，因此也可以運用製作成太陽能電池(Solar Cell)，若是與Si 基板配合作成多層接合結構，將能使太陽能電池的效率再往上提高，Yamamoto 團隊就利用氮化銦薄膜與矽基板薄膜串接成雙界面太陽電池，獲得光電轉換效率超過30%[14]，進一步提高太陽電池的光電轉換率。

氮化銦材料至今仍有許多的物理性質是尚未確定或是未知的，我們針對磊晶方法研究與材料特性進行分析還只是個開端，尚有許多研究方向是需要努力的。從氮化銦薄膜發展的歷史來看，當磊晶初步成功時，就會有更多的團隊參與並投入研究，但如何更進一步的去改善氮化銦磊晶的品質，並對其結構、物理性質和光、電的特性探討，正是本

實驗的一大目標。本研究中利用有自製的有機金屬化學氣相沉積系統(MOCVD)來成長氮化銦薄膜，探討各種成長條件對氮化銦薄膜品質的影響，主要是以不同緩衝層來觀察是否會對氮化銦薄膜的磊晶有所影響，並且討論其光學上、電性上和表面型態的分析。

二、研究方法及理論

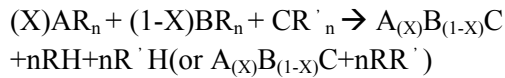
2.1 MOCVD 簡介

化學氣相沉積(CVD)就是利用氣體反應源(Gaseous-Reactants)的化學反應於基板表面生成固態物質，用以獲得所欲生成之材料或是用以保護基材為目的的一種技術。而有機金屬化學氣相沉積法(MOCVD)就是經由Manasevit[15]等人於1968年改良CVD磊晶技術而成為新的磊晶方法。經過幾十年不斷的系統改良與反應腔(Reactor)重新的設計，使MOCVD成為今日主要的薄膜磊晶法，尤其是應用在III-V族化合物半導體材料的研究，並廣泛的運用在各種不同的結構元件上。MOCVD系統所使用的反應物都是有機金屬分子源，如TMGa、TMAl、TMIn、TMSb...等；或者是氮化物分子源，如 AsH_3 、 PH_3 、 H_2Se 、 NH_3 ...等。由於MOCVD磊晶的成長速率快，薄膜厚度控制性及均勻度佳，適合大面積及大量生產。

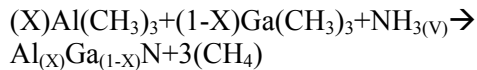
2.2 MOCVD 基本反應過程

氣相磊晶技術依質傳方式可以分為MBE及CVD兩種，而MBE磊晶生長受限於超高真空度的必要條件影響，其薄膜磊晶成長速率甚低，如果將系統壓力提高至數百個Torr甚至於接近常壓，也就是利用載流氣體(Carrier Gas)將反應物分子源傳輸至生長基板上，就可以增加薄膜磊晶速率，有機金屬化學氣相沉積(MOCVD)法，就是利用此一原理，以有機金屬化合物及氮化合物分子源當作反應分子源，藉由載流氣體的乘載，於特定的流速、溫度與壓力下，將反應物源傳輸至磊晶的基板上成長半導體薄膜。

以三元化合物的反應為例，其磊晶的基本化學反應式如下列所示：



其中 A、B 表示為化合物半導體中 III 族元素的原子，C 表示為 V 族元素的原子，R 及 R' 表示有機分子鍵，X 表示為 A 原子所佔 III 族元素的比例。例如成長 AlGa_nN，我們可以將化學平衡反應式寫成：



在磊晶的過程當中，所產生的(CH₄)是一種穩定的有機產物，這些有機產物都將會被載流氣體帶走，於是氮化鋁鎵薄膜就沉積在藍寶石基板上。通常在氣相磊晶的過程中，五族反應源要比三族反應源通入的流量要多，主要目的是為了防止高溫生長時對基板的破壞與抑制生長薄膜中五族原子的散逸，所以整個反應過程及磊晶速率都取決於三族反應源的通入流量。有機金屬分子源都被封裝在 bubbler 內並放置於恆溫槽中，以便獲取穩定及所需的蒸氣壓。因為氫氣容易被純化，所以攜帶三族有機反應源及五族氮化合物反應源大都是利用氫氣作為載流氣體，但是沉積氮化銦薄膜需要使用氮氣當作載流氣體。本系統的主管路又分為二，一為三族有機反應源的主幹線，稱之為 Alkyl line；另一為五族氮化合物反應源的主幹線，稱之為 Hydride Line；兩個主管路分別將反應分子源送至反應腔(Reactor)內反應，經由反應腔內的高溫而形成熱分解(Dissolution)，然後傳輸至基板上；基板上的高溫會使得傳輸氣體在此一區域內因黏滯係數快速上升而形成邊界層(Boundary Layer)，造成反應物分子氣相密度於基板上方差異甚大而產生傳輸擴散作用，達成薄膜磊晶的目的。

在整個磊晶反應過程中，可產生並改變磊晶機制的因素甚多，並非利用簡單的模型就可以完全了解或控制整個薄膜成長，而是來自於磊晶實驗的經驗累積。除此之外，我們亦可以透過理論性的分析，如熱力學、動力學、質傳擴散等三方面，對 MOCVD 系統的磊晶機制，有一概略性的了解。

2.2.1 熱力學

熱力學的分析可以用來描述磊晶過程進

行的驅動力(Driving Force)，就是化學反應所產生的自由能改變，進而預測磊晶製程的可行性及提供整個製程的定量參考資料。熱力學平衡的定義就是在系統內的狀態下，每莫耳的吉氏自由能(Gibbs Free Energy)為最小值。表示式如下：

$$G = H - T \Delta S$$

$$H = U + P \Delta V$$

公式中 G 為吉氏自由能(Gibbs Free Energy)， H 為焓(Enthalpy)， S 為熵(Entropy)， T 為溫度， U 為內能， V 為體積， P 為系統內的壓力。基本上對於 MOCVD 的磊晶成長相圖，可以由通入反應腔的三族與五族反應物分子源的莫耳流量及磊晶溫度來決定。一般而言，五族元素的揮發性遠大過於三族元素，因此在薄膜磊晶成長的過程當中，五族元素的莫耳流量要遠大於三族元素的莫耳流量，這就是為何磊晶時需要較高 V/III 比值的原因，才能使固相中的元素具有一定的百分比，且無原子過剩現象。在此一條件下，薄膜磊晶成長的速率取決於三族反應物源的莫耳流量，與五族氣相莫耳流量無關。

不考慮其他因素的影響下，單從熱力學的觀點來分析，一個系統的反應是朝著建立平衡狀態的路徑來進行，所以反應分子源會不斷的沉積在基板上而達成磊晶的目的，這才能將磊晶速率都控制在熱平衡的驅動力上。

2.2.2 動力學

在 MOCVD 反應系統中，動力學的限制往往大於熱力學的影響，在氣體流動的反應系統亦然，也就是熱力學預測什麼反應可能發生，事實上反應的進行則由動力學來決定。在磊晶成長過程中，整個反應的進行是由一連串的步驟所完成，於系統條件不同時，反應進行的機制就有很大的差異，而反應又大致上可以分為氣相中的同質反應(Homogeneous Reaction)和固相表面的非均質反應(Heterogeneous Reaction)。大部分的磊晶沉積反應為非均質反應，可以經由圖 2[16]的 MOCVD 系統中反應步驟模型加以說明，亦可以由下列幾項過程來瞭解：

(一)輸入氣體反應源至反應區，自由與強輸對

- 流(Free and Forced Convection)。
- (二)反應氣體由主氣流經由邊界層傳輸至基板表面(擴散或對流)。
 - (三)反應氣體吸附於基板表面。
 - (四)反應物之間的吸附或是分解,及吸附反應物與氣相反應物之間所產生的化學反應(表面反應)。
 - (五)核凝結(Nucleation)。
 - (六)一些反應物自基板表面脫離。
 - (七)經由邊界層將反應過後形成的氣體產物傳輸至主流層。
 - (八)傳送反應過後的氣體產物離開反應區。

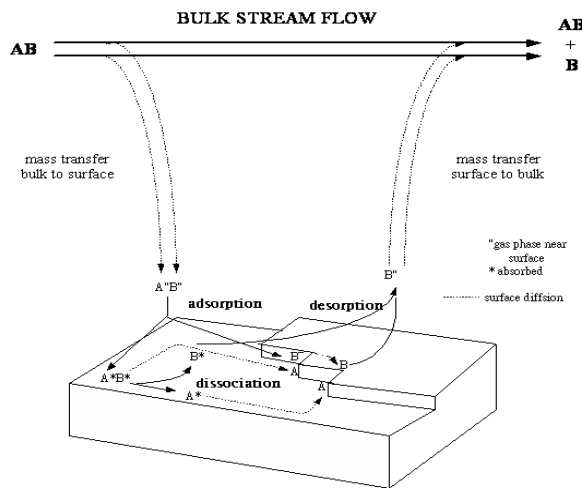


圖 2. MOCVD 系統反應步驟模型。

上述的反應過程可能有數項反應是同時發生,而反應機制可能為一個或是數個的合成。依據反應的性質,又可以將整個反應過程區分為四個主要的機制:

- (1)熱力學控制機制,就是反應物源的輸入控制(Mass Input Rate Control),條件在非常低的流速或是高溫沉積等情形發生。
- (2)表面反應動力控制(Surface Reaction Kinetic Controlled)機制,條件為磊晶成長速率比反應氣體進入反應腔內或進入邊界層的質傳速率慢時發生。
- (3)質傳擴散控制(Mass Transfer Diffusion Controlled)機制,通常存在於高溫、高壓的情況下發生。
- (4)核凝結控機制,在低過飽和濃度的情況下發生。

在磊晶的過程當中,反應速率又會隨著溫度的高低不同而由不同的機制所控制。在

低溫磊晶時,反應速率為表面反應動力所控制;當溫度漸漸升高時,反應物的擴散過程限制了磊晶速率,主要是因為擴散速率為溫度的指數函數,此時的反應速率為質傳效應所控制,成長高品質的晶體,大部分都控制在此機制下進行;當磊晶溫度達高溫區時,原子從晶體表面逸出機率變大,高溫下的寄生反應亦會增加,反應速率將為表面的脫逸及寄生反應所控制。

2.2.3 質傳擴散

在 MOCVD 系統中,氣體反應源的流動狀態主要是依據邊界層理論(Laminar Boundary Layer)。當磊晶溫度升高時,基板上方會形成一薄層流(Laminar Flow),反應源氣體在接觸基板的流速為零,流速隨著離開基板表面的距離而迅速增加,在某一距離時達到原來的流速,如圖 3[17]所示。相對於主氣流而言,於基板上方所形成的邊界層亦可稱為滯留層。又因為滯留層內溫度甚高,使得三族反應源分子空乏,必須利用擴散方式將反應物從滯留層外穿過滯留層後傳輸至磊晶層表面,所以磊晶的速率就是受限於三族源反應物至磊晶生長界面的傳輸速率,而此一速率的快慢由氣相中反應物的濃度及滯留層的厚度所決定,這稱之為質傳限制(Mass Transport Limited)。

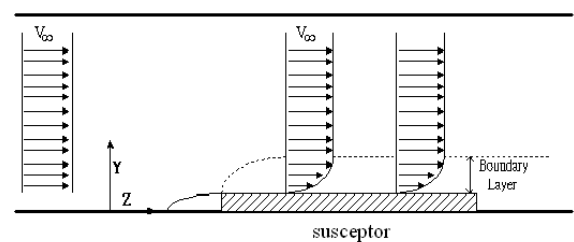


圖 3. 反應腔內邊界層示意圖。

三、氮化銦薄膜的備製

本章將描述成長氮化銦薄膜磊晶實驗機台簡介及磊晶方法分析,其中包括磊晶參數及磊晶實驗步驟。

3.1 磊晶系統簡介

本實驗的氮化銦薄膜磊晶生長系統是採用中山科學研究院 Emcore D-180 型之有機金屬化學氣相沉積系統 (Low Pressure Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, LP-MOCVD) 串接自行設計的垂直式反應腔，利用 Emcore D180 系統所磊晶程式 Emcore system™ 5505 成長磊晶程序 (recipe)。氮化物反應分子源是存放在高壓鋼瓶內 (NH_3)，有機金屬反應分子源則是放置於恆溫槽內的 bubbler 中，以獲取設定溫度下的蒸氣壓。在成長氮化銦薄膜時，反應過程所使用的載流氣體 (Carrier Gas) 為氮氣 (N_2)，將高壓氮氣通入氮氣純化器中純化，然後才導入至系統內或是至 bubbler 中乘載有機金屬反應分子源至各主管線，再由主管路的載流氣體來稀釋反應分子源。本系統的主管路又分為二，一為三族有機反應源的主幹線，稱之為 Alkyl line；另一為五族氮化合物反應源的主幹線，稱之為 Hydride Line；兩個主管路分別將反應分子源送至 Showerhead，透過 Showerhead 的獨特設計，將三族與五族氣體重新規劃使其均勻的交錯分佈後 (如圖 4)，反應氣體才從 Showerhead 的出口進入反應腔 (Reactor) 內參與反應，Showerhead 的氣體出口為半圓形孔洞設計，為使三族與五族之氣體能均勻的混和到達反應區，故三族與五族氣體的孔洞是分開及交錯排列，孔洞與孔洞的中心間隔是 0.5 mm，孔洞直徑長約 0.2 mm、圓弧的半徑約 0.085 mm，整個孔洞的分佈範圍直徑約 10 公分，可涵蓋磊晶生長所放置的 2 吋基底晶片，氣體離開 shower head 表面進入反應腔至磊晶晶片的表面距離約 2 公分，這樣的設計，可以降低氣體流動路徑，減少不必要的渦流產生，亦可以藉由氣體噴流的壓力，產生較厚的滯留層，抑制銦原子因高溫而散逸，有助於氮化銦薄膜 (InN) 的沈積，三族與五族氣體的流量大小皆由流量控制器 (Mass Flow Controller, MFC) 來調整。此系統設計為垂直式反應腔 (如圖 5)，利用熱解式氮化硼板 (PBN) 於作為磊晶成長的加熱源，形狀為圓形片狀，位置位於反應腔體的上緣；加熱板上緣為了可以放置 SiC-Coating 的石墨承載器 (Graphite Susceptor)，因此利用陶瓷材料的中空圓柱體 (我們稱之為 Holder) 來支撐承載器以防止並隔絕熱源向下傳導，而加熱板的位置於陶瓷環的中心，利用溫控器對

PBN 執行加熱，透過 PBN 加熱板底部中心位置之熱電偶 (Thermal Couple) 所量測溫度，回授給溫控器，藉此可以控制磊晶生長的溫度。反應腔主體是不銹鋼製，透過三根不銹鋼柱將反應腔體懸空固定在手套箱 (Glove Box) 載台上，Showerhead 則在固定鎖在反應腔體上方，因此試片的取出與置放，就必須透過中心承軸的升、降，將承載器的區塊整體向下移動脫離反應腔主體，當中心承軸將承載器區塊下移至底部時，會與反應腔主體產生不重疊的間隙約 10 公分，此時可將承載器取出，便於 2 吋磊晶基底晶片的置放，完成後，再依反程序將中心承軸升起與反應腔主體接合即可。Showerhead 與反應腔周圍皆有冷卻系統 (Cooling System) 經過，主要是利用水的循環來達成冷卻的用途，使反應區域形成溫度梯度的分布，產生滯留層，有利於反應物的分解與反應物源的傳輸控制。反應過後的有機及有毒廢氣，都將傳送至潔淨室 (Scrubber) 內加以吸附及中和，然後才排放於大氣中。在整個磊晶的過程當中，如磊晶的時間、溫度及反應腔體壓力的控制、系統內氣體流量的控制、反應分子源的開關及切換等，均由電腦的程式所控制，只需將磊晶的程序 (Recipe) 的步驟寫好，再由電腦執行整個磊晶的過程，磊晶時可以經由電腦螢幕監控各種磊晶的執行狀況並記錄之。

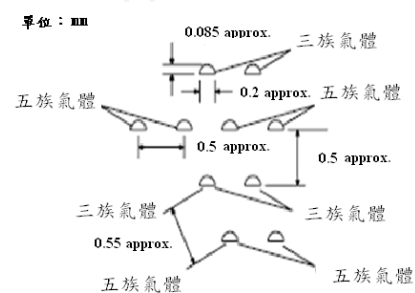


圖 4. 三族與五族氣體管路經 Showerhead 之出口分佈圖。

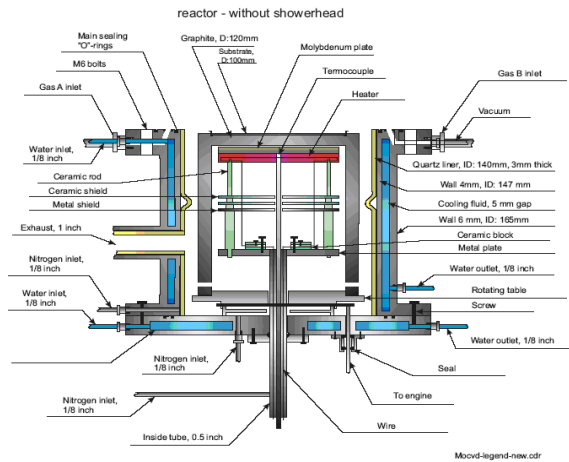


圖 5. 垂直式反應腔設計結構圖。

3.2 磊晶參數

進行氮化銦薄膜磊晶的實驗之前，我們必須先對影響磊晶品質的相關參數加以瞭解，這些參數包括莫耳流量、V/III 比值及磊晶溫度等，以作為磊晶時的參考依據，亦可以改變這些參數去探討不同的變因對氮化銦薄膜有何種影響。

3.2.1 莫耳流量與 V/III 比值

對於低壓系統 MOCVD 系統，要知道有機金屬反應分子源的莫耳流率，就必須先計算有機金屬反應分子源的飽和蒸氣壓，本實驗所使用的有機金屬源為 Trimethyl-indium (TMIn) 三甲基銦，其飽和蒸氣壓計算公式如下：

$$\log_{10} P_{source} (\text{torr}) = b - \frac{a}{T(k)}$$

P_{source} 為有機金屬反應分子源的飽和蒸氣壓，單位為 torr，a 與 b 為實驗常數，可以由查表得知，分別為 3014 及 10.52，T(k) 為放置 TMIn 的橫溫槽內所設定的溫度，單位為絕對溫度，本實驗設定 TMIn 的存放溫度為 25°C，計算後可以求出有機金屬反應源的飽和蒸氣壓 $P_{source}=2.546(\text{torr})$ 。而有機金屬反應源的莫耳流率的計算公式表示如下：

$$\frac{P_s}{P_p - P_s} \times \frac{F}{22400} = \text{molar flow rate}$$

P_p 為有機金屬反應分子源的壓力控制裝置所設定的壓力，單位為 Torr，因為 P_s 的壓力單位為 Torr；F 為有機金屬分子源的設定流量，單位為 Sccm，22400 為理想氣體每莫耳的單位容積。對於氮化物反應分子源的莫耳流率的計算公式如下：

$$\frac{F}{22400} \times C\% = \text{molar flow rate}$$

C% 為氮化物氣體的濃度，所謂的 V/III 比就是五族的莫耳流率對三族的莫耳流率的比值，是影響磊晶品質好壞的重要磊晶參數。因為五族分子的飽和蒸氣壓較高，磊晶過程中很容易從磊晶表面散逸出，造成磊晶表面五族分子的缺乏，所以在磊晶時，為了防止此一現象發生，都會增加五族反應分子源的莫耳流量以提高 V/III 比，因此磊晶時的速率與三族的莫耳流量有關，和五族的莫耳流量無關；此一前提為假設五族與三族的反應分子源之間不會有副反應發生。

3.2.2 磊晶溫度

由於氮化銦薄膜成長於藍寶石結構上，因為晶格常數不匹配高達 25%，為了降低基板與氮化銦薄膜之間的晶格不匹配問題，會先以成長氮化鎵 [18] 亦或氮化鋁薄膜 [19] 為緩衝層，再接續生長氮化銦薄膜；再者也可選擇不同材料為基底如 Si(111) 晶片 [20]，其目的都是為了降低晶格常數的差異。氮化鎵薄膜磊晶分為二階段 [21]，先以低溫磊晶一層約 20nm 的非晶質的氮化鎵薄膜作為緩衝層，而磊晶溫度的選擇將會影響高溫沉積單晶氮化鎵薄膜時的重要參數，溫度範圍大約為 500~550°C 之間，然後再升溫至 1000°C 以上磊晶成長單晶的氮化鎵薄膜，這兩段磊晶溫度的選擇會隨其他不同的磊晶參數如反應腔的壓力、V/III、摻雜物的流量等的改變而產生不同的影響；當高品質氮化鎵緩衝層磊晶完成後，後續才降至較低的溫度範圍約 400°C 至 650°C 生長氮化銦薄膜，所以在磊晶

成長的過程中，對於溫度的控制，如升溫及降溫速率的快慢、溫度的穩定狀態及生長溫度的調變等，均為磊晶條件不可不掌握控制的重要關鍵，因此磊晶溫度亦為重要的磊晶參數之一。

3.3.3 磊晶實驗步驟

在三族氮化物的半導體材料中，以氮化銦薄膜的生長是最困難的，因為在氮化銦的生長條件下具有高的氮氣平衡蒸汽壓與較低的熱解溫度(650°C)，此外，也沒有適當的基底可以提供氮化銦薄膜運用(晶格匹配問題)，熱膨脹係數的差異也很大。一般而言，氮化銦的磊晶生長要高於400°C，因為三甲基銦(TMIn)在400°C[22]以上會完全分解；因此當磊晶生長溫度較低時(400°C)，容易在氮化銦薄膜表面形成銦的微粒(In Droplet)，主要是因為缺少反應的氮原子(氮的裂解不足)，因此在低溫生長時需要較高的五、三比生長條件就是為了增加反應氮原子的比例；氮化銦薄膜在較低的溫度生長更不容易，因為低溫就會降低的沈積原子的移動力使沈積更不易發生。當氮化銦薄膜的生長溫度高於650°C以上，就有助於氮的裂解增加反應氮原子，但相對的也增加產生氫氣(H₂)，因為氫氣的增加會使氮化銦薄膜形成逆反應而產生熱分解或熱蝕刻(Thermal Etching)，因此要避免氫氣的產生[23]，故載流氣體(Carrier Gas)都改使用氮氣(N₂)，所以在高溫生長氮化銦薄膜時，較低的五、三比是需要的。在成長氮化銦薄膜時，分別以NH₃及有三甲基銦TMIn為五族及三族的反應分子源，其中TMIn放置於維持25°C的恆溫槽內，相對應的飽和蒸氣壓為2.546 torr，而載流氣體使用為氮氣。五族及三族反應分子源的流量可以作為改變的磊晶參數，當磊晶溫度、反應腔內的壓力及磊晶的時間都確定後，寫成電腦執行的磊晶的處方(Recipe)，就可以執行磊晶程序。因為每個磊晶程序其磊晶參數設定都不一樣，所以都會先將不同的磊晶程序設定好，並記錄成電腦可以執行的檔案，再經由電腦讀取後執行。

本實驗規劃是探討不同的緩衝層對氮化銦薄膜的磊晶影響，共計有四個磊晶試片T0009、T0010、T0011及T0023進行分析討

論。其中T0009與T0010的氮化銦薄膜磊晶時序圖相同(圖6)，不同的只是緩衝層(基底)的條件，T0009是以多晶系氮化鎵薄膜為基底，而T0010則以單晶系氮化鎵薄膜為基底，敘述如後：T0009是以低溫520°C成長氮化鎵薄膜40分鐘，再經過980°C高溫回火(Annealing)，使低溫氮化鎵薄膜成由非晶質結構(Amorphous)，重新晶格化(Re-crystalline)變成多晶系(Poly-Crystal)結構，以此為基底成長氮化銦薄膜。T0010則是以一般的二階段方式成長高品質氮化鎵薄膜當作基底，後續再成長氮化銦薄膜；氮化銦薄膜的磊晶時序如圖6所示，首先會將五族反應分子源NH₃的通入反應腔內，並將反應腔的溫度升高至800°C，對基板表面進行去吸附(Desorb)及清除(Clean)的作用，因為NH₃在高溫時分解成氮及氫，氮氣在高溫時具有穩定基板表面的作用，而氫氣可以對基板表面進行還原的工作，並除去表面殘餘的氧化層，這個程序會執行10分鐘；10分鐘過後溫度迅速下降至600°C並維持三分鐘後，確認溫度及各主管路之氣體分流穩定，後續才開始成長氮化銦薄膜90分鐘，此時反應腔體壓力為400 Torr、V/III的控制 在12000至15000之間。

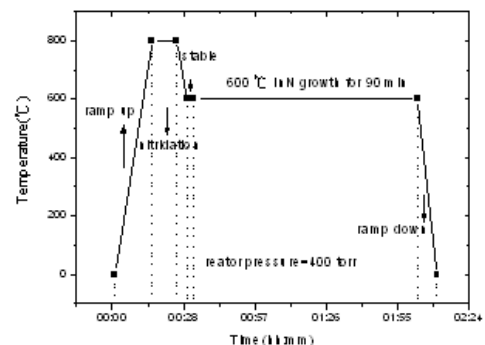


圖 6. T009、T0010 之氮化銦磊晶時序圖。

T0011 的磊晶時序圖如圖 7 所示，首先在藍寶石基板上沈積低溫的氮化鎵薄膜 30 分鐘，再經過 930°C 高溫回火後，降溫至 780°C 沈積氮化銦鎵薄膜 (InGa_N) 50 分鐘，作為氮化銦薄膜之緩衝層，藉由銦成分的加入可以降低氮化銦薄膜與藍寶石基板之間的晶格常數的差異，後續再降溫至 600°C 成長氮化銦薄膜 90 分鐘，此時反應腔體壓力為 400 torr、V/III 的控制 在 12000。

探討氮化銦薄膜之表面型態、電性及光性等特性。

四、實驗結果與討論

我們沈積的試片由外觀顯示為黑色不透光之薄膜，為了了解成長出之氮化銦薄膜的表面形貌是否會受到不同的緩衝層影響，我們做了 SEM 實驗，來做進一步的分析。首先我們將試片 T0009、T0010、T0011 透過掃描式電子顯微鏡分析（如圖 9），針對緩衝層的結構先加以瞭解：T0009 為多晶系氮化鎵薄膜、T0010 為單晶系氮化鎵薄膜、T0011 為氮化銦鎵薄膜，在 5 萬倍的倍率下，氮化銦薄膜表面形貌呈現不規則的錐狀凸起；再透過更高倍率 20 萬倍的 SEM 觀察（如圖 10），T0009 與 T0010 試片的表面結晶顆粒的大小約在 100nm 範圍，T0011 試片的表面顆粒大小則約在 170 至 200nm 範圍；這說明了隨著緩衝層結構愈接近氮化銦的晶格常數，則氮化銦薄膜結晶的島狀大小（Island Size）就會愈來愈大顆，這表示氮化銦薄膜愈容易由 3D 轉成 2D 方向沈積。

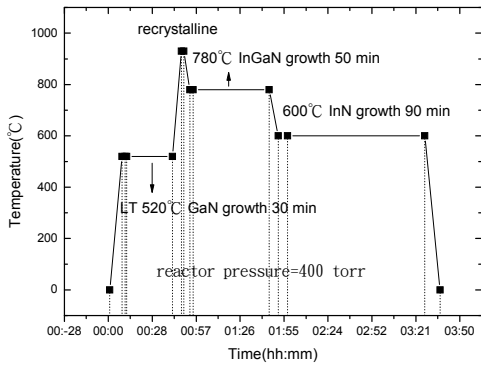


圖 7. T0011 磊晶時序圖。

T0023 的磊晶時序圖如圖 8 所示，在藍寶石基板先沈積低溫的氮化鎵薄膜 10 分鐘，再經過 950°C 高溫回火後，降溫至 900°C 沈積高溫的氮化鎵薄膜 30 分鐘，之後再由 900°C 降至 600°C 以漸變溫度方式沈積氮化銦鎵薄膜（InGaN）共計 57.5 分鐘，降溫速率為每 1°C/7.5 秒，其中在 800°C 與 700°C 各停留 10 分鐘作為步階式沈積，利用漸變降溫的方式使氮化銦鎵薄膜的成分，由銦含量較少，隨著溫度的降低相對的銦含量會逐漸增加，其目的就是希望更能降低氮化銦薄膜與基底之晶格與熱膨脹係數差異，作為氮化銦薄膜之緩衝層，後續再降溫至 600°C 成長氮化銦薄膜 60 分鐘，此時反應腔體壓力為 200 Torr、V/III 的控制 在 12000。

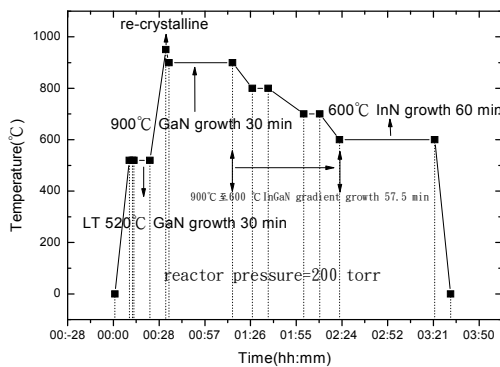


圖 8. T0023 磊晶時序圖。

實驗的磊晶試片，分別將會以掃描式電子顯微鏡（SEM）、原子力顯微鏡（AFM）、X 光繞射分析（XRD）、霍爾量測（Hall measure）及光激發螢光頻譜分析量測（PL），

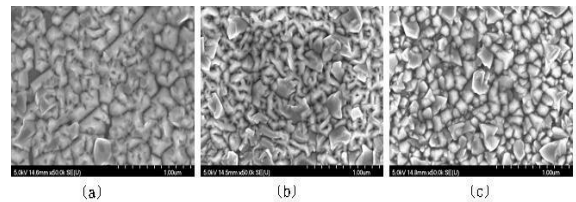


圖 9. 掃描式電子顯微鏡（SEM）俯視試片之表面形貌：5 萬倍 (a) T0009 (b) T0010 (c) T0011。

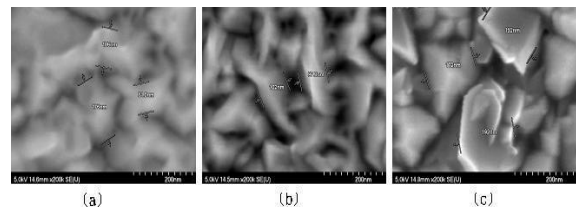


圖 10. 掃描式電子顯微鏡（SEM）俯視試片之表面形貌：20 萬倍 (a) T0009 (b) T0010 (c) T0011。

另外我們也使用 AFM 量測來分析試片的表面形貌（如圖 11），觀察緩衝層種類與均方根粗糙度的變化；多晶系氮化鎵薄膜為緩衝層時（T0009），其表面均方根粗糙度為 16.2nm，單晶系氮化鎵薄膜為緩衝層時，其

表面均方根粗糙度增加為 30.0nm，氮化銦鎵薄膜為緩衝層時，表面均方根粗糙度增加至 57.9nm，由 AFM 的數據得知，氮化銦薄膜的表面粗糙度以氮化銦鎵為緩衝層的最大，所以表面的島狀物大小 (Island Size) 也最大，可與 SEM 所量測的表面型態趨勢相同。

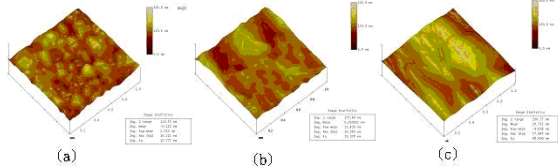


圖 11. 原子力顯微鏡 (AFM) 量測試片之表面粗糙度狀態 (a) T0009 (b) T0010 (c) T0011

圖 11. 原子力顯微鏡 (AFM) 量測試片之表面粗糙度狀態 (a) T0009 (b) T0010 (c) T0011。

我們也將試片透過 XRD 量測，分析不同緩衝層對氮化銦薄膜結構的影響，由圖 12 可以很明顯的得知氮化銦薄膜為多晶系 (Poly Crystalline)，因此每組 X 光 2θ 繞射圖形，均有兩組以上不同的晶面 (有些晶面文章內不顯示)，我們比對 JPCDS 資料顯示， 34.588° 為氮化銦的 (002) 晶面、 33.373° 為氮化銦 (101) 晶面、 34.726° 為氮化鎵 (002) 晶面、 34.33° 為氮化銦鎵薄膜之特定晶面，因此利用光激發螢光頻譜分析 (PL) 薄膜時，均無法量測得到相關數據，這就是因為氮化銦薄膜之單晶特性不明顯所致。由 XRD 分析，我們也可以得到一些訊息：(1) 若以 LT GaN 當緩衝層，成長 InN 薄膜，晶面 (101) 面會比 (002) 面要強，且呈現偏多晶性及銦金屬性質。(2) 若以高品質單晶 GaN 薄膜當緩衝層，僅發現氮化鎵 (002) 晶面及氮化銦 (002) 晶面，但強度而言，氮化銦 (002) 晶面較弱。(3) 若以氮化銦鎵當緩衝層，會有氮化銦鎵波峰及氮化銦 (002) 晶面，強度則以氮化銦 (002) 晶面較強。

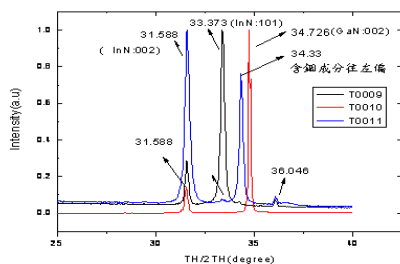


圖 12. 不同緩衝層成長氮化銦薄膜試片之 X 光 2θ 繞射圖。

綜合 XRD 分析結果可以得知，以氮化銦鎵薄膜為緩衝層，會比以通常使用氮化鎵薄膜為緩衝層，成長單晶氮化銦薄膜的機會愈大，因為銦含量的加入有助於降低氮化銦薄膜與基板之間的晶格常數與熱膨脹係數，減少應力產生。由上述結論，我們規劃了以漸變方式成長氮化銦鎵薄膜為緩衝層 (T0023 試片)，從高溫 900°C 緩慢降溫方式至 600°C 成長氮化銦鎵薄膜，磊晶時序如圖 8，利用漸變降溫的方式使氮化銦鎵薄膜的含銦量隨著溫度的降低相對的逐漸增加，其目的就是希望能降低氮化銦薄膜與基底之晶格與熱膨脹係數差異。

利用掃描式電子顯微鏡檢視 T0023 成長之氮化銦薄膜表面形貌如圖 13 所示，在倍率 1 萬倍的觀察下，可以很明顯的看到表面仍有許多角錐及不規則三角狀之凸起，比較重要的一點就是可以觀察到表面島狀顆粒 (island grain) 變的更大顆，範圍約從 2.5um 至 4.5um；這結果也符合上述的推論，當緩衝層的晶格常數愈接近磊晶層時，因為磊晶應變 (Strain) 之故與降低了熱膨脹係數的差異，有助於氮化銦薄膜的沈積，相對的磊晶品質就會提升。

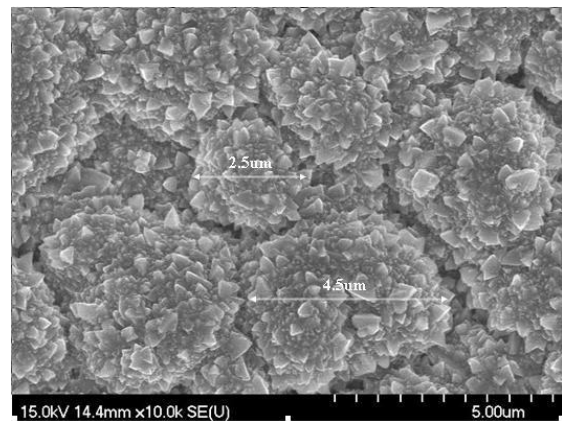


圖 13. 掃描式電子顯微鏡 (SEM) 俯視 T0023 試片之表面形貌 1 萬倍。

另外用原子力顯微鏡觀察 T0023 試片之表面形貌 (如圖 14)，其表面均方根粗糙度為 112.75nm，數據顯示比 T009、T0010、T0011 試片要大很多，量測結果也與 SEM 所量測的表面型態趨勢相同。

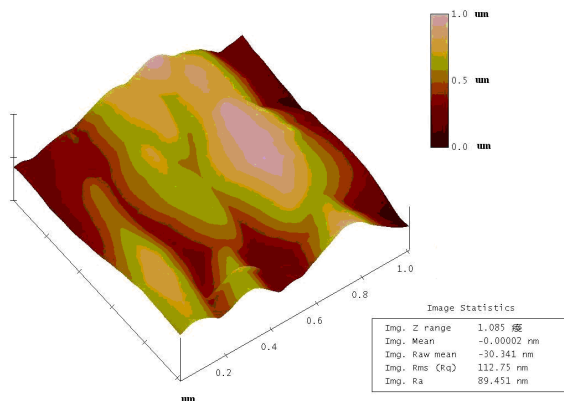


圖 14.原子力顯顯微鏡量測試片 T0023 之表面粗糙度狀態。

並將 T0023 試片利用光激發螢光(PL)進行低溫 20K 量測 (圖 15)，在 0.757 eV 有一個氮化銦薄膜產生的能隙波峰，波峰的半高寬(FWHM)為 76meV，這結果顯示，以漸變氮化銦鎳薄膜為緩衝層，比氮化鎳、氮化銦鎳薄膜為緩衝層更能顯著改善氮化銦薄膜的發光特性。

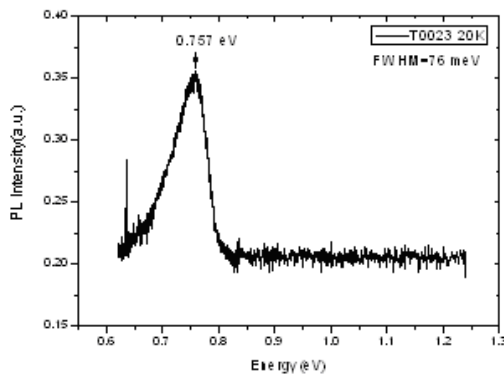


圖 15. T0023 試片低溫 20K 光激發螢光頻譜量測。

最後我們利用利用霍爾量測 (Hall measurement) 分析磊晶薄膜電性，從表 1 得知，本次實驗的氮化銦薄膜之載子遷移率都偏低，因為我們使用的磊晶溫度在 600°C，一般來說偏高，比較接近氮化銦薄膜的熱解溫度，但還是需要依不同機台特性而有不同溫度範圍，有文獻提及[23]氮化銦磊晶時的熱解會影響控制薄膜的電性，因此我們的氮化銦薄膜電性較差；另外氮化銦載子濃度偏高約 $6.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 至 $1.86 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ，相對的載子遷移率就會降低，因為氮化銦薄膜磊晶時會產

生本質缺陷 (native defect)，就是氮原子的空缺 (Nitrogen Vacancy) 而形成 N 型氮化銦薄膜[24]，因此也會降低氮化銦薄膜的電性。這些結果需要說明的就是 T0023 試片，因為 T0023 試片在磊晶表面型態上結晶顆粒有明顯的變大，在光性上的量測也明顯的變好，結構上晶面的分析也有改善，但電性卻無明顯增加，因為漸變生長氮化銦鎳薄膜緩衝層的關係，其含銦量的組成會隨溫度降低而增加改變至磊晶氮化銦層，因此所量測到的電性是整體的結果 (包含了氮化銦鎳與氮化銦薄膜)。

表 1.不同緩衝層成長氮化銦薄膜試片之電性一覽表

Sample No.	T0009	T0010	T0011	T0023
Mobility	56.1cm ² /V.s	38 cm ² /V.s	24.5cm ² /V.s	28.3cm ² /V.s
Thickness	992nm	870nm	~850nm	972nm
Sheet Concentration	6.44E15	1.62E16	1.47E16	7.5E15
Bulk Concentration	6.49E19	1.86E20	1.73E20	7.7E19

五、結論

氮化銦薄膜因為沒有合適的基板可用，因此需要透過緩衝層的沈積來改善薄膜與基板之間的晶格常數差異。從實驗結果得知，運用不同緩衝層確實可以改善氮化銦薄膜的磊晶特性，但仍以降低磊晶薄膜與基板之晶格常數差異，方能有效改善氮化銦薄膜品質。因此，漸變式氮化銦鎳薄膜的磊晶方式作為緩衝層，確實能明顯改善後續氮化銦薄膜的沈積，可由表面型貌 (AFM、SEM) 及光性上 (低溫 PL 量測) 的結果得到較佳之數據。

誌謝

感謝中山科學研究院第五研究所固態元件組提供計畫並協助支援實驗設備及各項量測分析。

(計畫編號：98-EC-17-A-09-02-0769)

參考文獻

- [1] 作者:中村修二、譯者:羅綸煥,“藍色高亮度發光二極體之開發過程”,工業材料, 97期, pp. 152-164, 1995.
- [2] Nakamura, S., “High Power GaN P-N Junction Blue Light Emitting Diode”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 30, pp. 1998-2000, 1991.
- [3] Nakamura, S., and Fasol, G., The Blue Laser Diode, New York: Springer Verlage, pp.182-185, 1997.
- [4] Davydov, V. Yu., Klochikhin, A. A., Seisyan, R. P., Emtsev, V. V., Ivanov, S. V., Bechstedt, F., Furthmuller, J., Harima, H., Mudryi, A. V., Aderhold, J., Semchinova, O., Graul, J., “Band Gap of Hexagonal InN and InGaN Alloys”, *Phys. Stat. Sol. (b)* 243, No. 3, pp. 787-795, 2002.
- [5] Wu, J., Walukiewicz, W., Yu, K.M., Ager III, J. W., Haller, E. E., Lu, H., Schaff, W. J., Saito, Y., Nanishi, Y., “Unusual properties of the fundamental band gap of InN”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, No 21, pp. 3967-3969, 2002.
- [6] Ashraful Ghani Bhuiyan, Akihiro Hashimoto, and Akio Yamamoto, “Indium nitride(InN): A review on growth, characterization, and properties”, *Journal of Applied Physics*, vol. 94, No. 5, pp. 2780-2804, 2003.
- [7] Tansley, T. L. and Foley, C. P., “Electron mobility in indium nitride”, *Electronics Letters*, Vol. 20, pp. 1066-1068, 1984.
- [8] Matsuoka, T., Tanaka, H., Sasaki, T. and Katsui, A., *Proceedings of the Sixteenth International Symposium on GaAs and Related Compounds* September 25-29, 1989, Karuizawa, Japan, Institute of Physics, Bristol, p. 141, 1990.
- [9] Wakahara, A. and Yoshida, A., “Heteroepitaxial growth of InN by microwave-excited metalorganic vapor phase epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 54, No. 8, pp. 709-711, 1989.
- [10] Wakahara, A., Tsuchiya, T., and Yoshida, A., “Epitaxial growth of Indium Nitride”, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 99, pp. 385-389, 1990.
- [11] Mohammad, S. N. and Morkoc, H., “Progress and Prospects of Group-III Nitride Semiconductors”, *Progress in Quantum Electronics*, Vol. 20, pp. 361-525, 1996.
- [12] Chin, V. W. L., Tansley, T. L. and Osotchan, T., “Electron mobilities in gallium, indium, and aluminum nitrides”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 75, pp.7365-7372, 1994.
- [13] Yamamoto, A., Tsujino, M., Ohkubo, M., and Hashimoto, A., “Metalorganic chemical vapor deposition growth of InN for InN/Si tandem solar cell”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 35, pp. 53-60, 1994.
- [14] Manasevit, H. M., “Single-Crystal Gallium Arsenide on Insulating Substrates”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 12, No. 4, pp. 156-159 (1968).
- [15] 紀國鐘、蘇炎坤, 光電半導體技術手冊、台灣電子材料與元件協會、第三章磊晶成長、pp. 52-53、2002。
- [16] 紀國鐘、蘇炎坤, 光電半導體技術手冊、台灣電子材料與元件協會、第三章磊晶成長、pp. 45-47、2002。
- [17] Qhalid Fareed, R. S., Jain, R., Gaska, R., Wu, M. S. Shur J., Walukiewicz, W., Asif Khan, M., “High quality InN/GaN heterostructures grown by migration enhanced metalorganic chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol 84, No. 11, pp. 1892-1894, 2004.
- [18] Lu, H., Schaff, W. J., Hwang, J., Wu, H., Koley, G., Eastman, L. F., “Effect of an AlN buffer layer on the epitaxial growth of InN by molecular-beam epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, No. 10, pp.1489-1491, 2001.
- [19] HSIAO Ching-Lien, TU Li-Wei, CHEN Min, JIANG Zhi-Wei, FAN Ni-Wan, TU Yen-Jie and WANG Kwang-Ru, “Polycrystalline to Single-Crystalline InN Grown on Si(111) Substrates by Plasma-Assisted Molecular-Beam Epitaxy”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 44, No. 34, pp. L1076-L1079, 2005.
- [20] Ferguson, I., Tran, C. A., Karlicek, R. F., Feng, Z. C., Stall, R., Liang, S., Cai, W., Li, Y., Liu, Y. and Lu, Y., “Growth of III-nitrides for Photodetector Applications”,

- Proceedings of SPIE, vol. 2999, pp. 298-305, 1997.
- [21] Buchan, N. I., Larsen, C. A., Stringfellow, G. B., "Mass spectrometric studies of trimethylindium pyrolysis", Journal of Crystal Growth, Vol. 92, pp.591-604, 1988.
- [22] Ruterana, P., Albrecht, M., Neugebauer, J., Nitride semiconductors: Hand Book on Materials and Devices, betz-druck gmbh Press, Chap. 5 , pp. 270-274, 2003.
- [23] Jenkins, D. W. and Dow, J. D., "Electronic structures and doping of InN, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ", Physical Review B, Vol. 39, No. 35, pp. 3317-3329, 1989.

桂平宇等

利用低壓垂直式有機金屬化學氣相沈積法探討不同緩衝層對氮化鈦薄膜成長之磊晶研究