

國立臺灣大學電機資訊學院電子工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Electronics Engineering
College of Electrical Engineering and Computer Science
National Taiwan University
Master Thesis



利用圖案化基板所成長的紫外光 LED 磊晶品質
及其材料特性之拉曼量測分析

Characterization of crystalline quality of near-ultraviolet
light-emitting diodes on Patterned-Sapphire Substrates
by Raman spectroscopy

鄭文逸

Wen-I Cheng

指導教授：管傑雄 博士

Advisor: Chieh-Hsiung Kuan, Ph.D.

共同指導教授：蘇文生 博士

Co-Advisor: Vin-Cent Su, Ph.D.

中華民國 108 年 7 月

July 2019

口試委員審定書



國立臺灣大學碩士學位論文 口試委員會審定書

利用圖案化基板所成長的紫外光 LED 磊晶
品質及其材料特性之拉曼量測分析

Characterization of crystalline quality of near-ultraviolet
light-emitting diodes on Patterned-Sapphire Substrates
by Raman spectroscopy

本論文係鄭文逸君 (r06943115) 在國立臺灣大學電子工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 108 年 7 月 29 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

管仲培

(指導教授)
蘇炎坤 孫允武
孫建子 蘇文生

系主任、所長

吳海宇



致謝

能夠完成這篇論文，首先我要感謝我的指導教授管傑雄老師，謝謝老師引導我進入他的實驗室做研究，在學業以及實驗方面常常提供我許多方法，也我學習到從不同面向解決問題，而不是一直在錯誤的方向鑽牛角尖。

再來我要感謝指導我的博士後學長文生學長，在我實驗以及口試投影片上給我許多指導。還有博士班學長丞彥，謝謝您總是在我心情低落的時候給我與幫助，讓我能更有效的控制我的情緒，以及跟我一起做實驗和打遊戲，但你真的不會打飛鏢。也感謝博士後學長久菖學長，總是陪我吃飯與聊天打遊戲，其他博士班學長伯維、政哲、柏名也謝謝您們處理實驗室大大小小的事情，還有恆璋，以後去南科要靠你罩了，最後宣翰要好好加油！助理的工作就交給你了！

感謝同屆的夥伴振楷，沒有你的細心這實驗無法完成，還有一起打氣聊天的畫圖王岱融、自爽王均翰、矮人王廣儒、老人王宏諭，時常給予我實驗上的建議與人生上的嘴砲，有你們這兩年碩班生活才精彩。

另外感謝家瑋、緯婷、祐任，在實驗上給予我們的幫助，要好好接下這棒子！而紹瑜、柏翰、政瑋也要好好加油！明年實驗室靠你們撐了！

最不能少的還有家佑，這一年半真的跟你玩了許多地方，還有永遠的大哥柏元，您永遠是我人生的明燈，希望您未來生活順利！身體也要保持健康。還要感謝宜承、乃文、立耘、承浩、周結、寶慶以及兩位室友翊伴跟煒程還有表妹郁庭跟高中同學愷寧、育澤、家豪跟冠霖，因為有你們，這兩年生活才可以這麼精彩。

最後也是最重要的，我要感謝我的家人，謝謝你們在我退伍後仍支持我考試與讀書的道路，讓我在完成碩士班的學業之餘不需要顧慮金錢的壓力，特別感謝我的媽媽，雖然常常與您大小聲，不過很多時候我是為了您好，抱歉不善於表達自己的關心，明明就是想關心您卻惹您生氣，到頭來兩人都不開心，實在不孝。還有女友郁嘉，謝謝你這5年半幾乎都是遠距離的陪伴，我要回台南了！

感謝這兩年遇到的每個人，你們都是我繼續成長的能量！

中文摘要



隨著紫外光 LED 需求增加，製備高品質紫外光 LED 也成了首要目標，然而氮化鎵的異質磊晶使的氮化鎵薄膜產生大量穿隧差排，產生非輻射電子電洞複合中心，大幅度降低磊晶品質以及發光效率。

在本篇論文中，我們使用圖案化藍寶石基板技術，並透過有機金屬化學氣相沉積磊晶出高品質的氮化鎵，我們使用拉曼頻譜分析與濕蝕刻蝕刻孔洞密度的方法，來證實圖案化藍寶石基板技術確實提高了氮化鎵的磊晶品質。實驗結果顯示，利用圖案化藍寶石基板技術，我們成功將拉曼頻譜半高寬由平片 $2.64 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 降到 $2.31 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ，縮減了 12.6%，蝕刻孔洞法亦指出缺陷密度減少了 20.5%，大幅度提升了氮化鎵薄膜磊晶品質。

研究亦透過設計不同週期、比例、深度的微結構，獲得不同磊晶品質的氮化鎵薄膜，以半高寬及殘存應力建構一套完整的物理模型，我們的物理模型成功預測不同週期、比例與深度的品質變化，並可透過此預測 LED 磊晶之結果。

關鍵字：圖案化藍寶石基板、氮化鎵、拉曼頻譜、蝕刻孔洞密度、穿隧差排

Abstract

With the increasing demand for ultraviolet LEDs, the fabrication of high-quality UV LEDs has also become the primary work. However, the heteroepitaxial of GaN on sapphire substrate induces a large number of threading dislocation. These dislocations become electron-hole pair non-radiative recombination centers, which dramatically decline the quality of GaN and reduce luminous efficiency.

In this paper, we grow GaN through Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) and improve its crystal quality by introducing the patterned-sapphire substrate technology. We use Raman spectrum analysis and etch pit density method to investigate and calculate the defect density. The Raman spectrum shows a decrease of FWHM from 2.64 (cm^{-1}) to 2.31 (cm^{-1}), which is about 12.6% improvement, and the EPD method indicates around 20.5% reduction of defect density. The results successfully confirmed that the epitaxial quality of GaN is improved with the patterned-sapphire substrate technology.

Different periods, ratio, and depths of pattern structures have been designed to verify the trend of crystal quality, and we conclude a complete physics model for the quality prediction of GaN epitaxy.

Keywords: PSS, GaN, Raman spectrum, EPD, Threading dislocations

目錄



口試委員審定書.....	I
致謝.....	II
中文摘要.....	III
Abstract.....	IV
目錄.....	V
圖目錄.....	VII
表目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	2
1.3 論文架構.....	3
第二章 實驗理論介紹.....	5
2.1 藍寶石基板(Sapphire Substrate)介紹.....	5
2.2 氮化鎵介紹.....	7
2.3 拉曼量測原理.....	10
第三章 實驗儀器與元件製備.....	13
3.1 製程儀器簡介.....	13
3.1.1 電漿輔助化學氣相沉積鍍膜系統(PECVD).....	13
3.1.2 電子束微影系統(Electron Beam Lithography).....	15
3.1.3 電子束蒸鍍機 (Electron Beam Evaporator).....	18
3.1.4 反應離子蝕刻 (Reaction Ion Etching).....	19
3.1.5 Metal - Organic Chemical Vapor Deposition(MOCVD).....	20
3.2 量測儀器簡介.....	23
3.2.1 Scanning Eletron Microscopy(SEM).....	23

3.2.2	微拉曼光譜量測系統(μ -Raman)	24
3.3	元件設計介紹(本章節與易振楷同學合作，經指導教授同意共同撰寫)	25
3.4	樣品製備(本章節與易振楷同學合作，經指導教授同意共同撰寫)	28
3.4.1	圖案化藍寶石基板製作	28
3.4.2	365nm AlGaIn base UVLED 結構磊晶	36
第四章	實驗結果與分析	37
4.1	磊晶品質量測與分析	37
4.2	LED 全結構品質與 u-GaN 物理模型之關係	51
第五章	結論	55
5.1	設計封裝 365nm LED 之圖案化藍寶石基板 (本章節與易振楷同學合作，經指導教授同意共同撰寫)	55
5.1.1	第一道光罩---Mesa isolation	55
5.1.2	圖案設計介紹	56
5.1.3	圖案大小與 Alignment mark 設計	57
5.1.4	光罩對位問題	58
5.2	總結	59
5.3	LED 全結構最佳磊晶結果預測	60
	參考資料	61

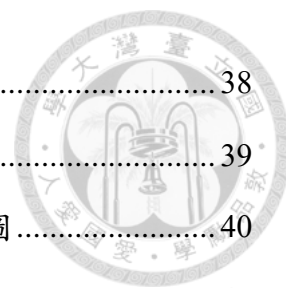




圖目錄

圖 2.1.1 藍寶石基板原子填充示意圖	5
圖 2.1.2 藍寶石基板自然晶面	6
圖 2.2.1 氮化鎵原子排列結構圖	7
圖 2.2.2 Ga-face 與 N-face 結構圖	8
圖 2.2.3 伸張應力與壓縮應力對材料之影響	8
圖 2.2.4 氮化鎵薄膜與藍寶石基板冷卻應變示意圖	9
圖 2.2.5 氮化鎵成長於藍寶石基板示意圖	9
圖 2.3.1 雷利散射與拉曼散射	10
圖 2.3.2 各種聲子模態示意圖	11
圖 2.3.3 freestanding 氮化鎵拉曼頻譜圖	12
圖 3.1.1 PECVD 基本架構	13
圖 3.1.2 CVD 沉積示意圖	15
圖 3.1.3 光學微影聚焦系統	16
圖 3.1.4 本實驗室之電子束微影系統	18
圖 3.1.5 電子束蒸鍍系統構造	19
圖 3.1.6 反應離子蝕刻機台示意圖	20
圖 3.2.1 掃描式電子顯微鏡架構	24
圖 3.2.2 拉曼光譜儀架構圖	25
圖 3.3.1 Period 及 ratio 示意圖	27
圖 3.3.2 實際深度與量測深度	27
圖 3.3.3 TCP、sidewall、BCP 示意圖	27
圖 3.4.1 圖樣畫藍寶石機板製作流程	36
圖 4.1.1 深度 1000nm 之拉曼結果	37
圖 4.1.2 第一區磊晶平面解析圖	38

圖 4.1.3 週期 1600nm 第一區拉曼結果	38
圖 4.1.4 週期 1600nm 第二區拉曼結果	39
圖 4.1.5 深度 1000nm 週期 1600nm TCP 40%之 SEM 圖	40
圖 4.1.6 週期 1600nm 第三區拉曼結果	42
圖 4.1.7 深度 1000nm 週期 1600nm TCP ratio 80%之 SEM 圖	43
圖 4.1.8 BCP、sidewall、TCP 互相衝突	43
圖 4.1.9 第三區 BCP dominant 轉 TCP dominant	43
圖 4.1.10 深度 1000nm 之拉曼結果與分區結果	44
圖 4.1.11 sidewall 比例隨週期變化圖	45
圖 4.1.12 深度 500nm 之拉曼結果與分區結果	46
圖 4.1.13 第三區無法形成仍為第二區	46
圖 4.1.14 深度 1500nm 之拉曼結果與分區結果	47
圖 4.1.15 不同深度拉曼結果比較圖	48
圖 4.1.16 圖案化藍寶石基板 TCP ratio 變化物理機制	49
圖 4.1.17 圖案化藍寶石基板週期變化物理機制	49
圖 4.1.18 圖案化藍寶石基板深度變化物理機制	50
圖 4.2.1 週期 1600nm 第一區拉曼結果	51
圖 4.2.2 第一區 u-GaN 及 LED 全結構 OM 圖	52
圖 4.2.3 OM 圖週期 1600nm 第二區拉曼結果	53
圖 4.2.4 第二區 u-GaN 及 LED 全結構 OM 圖	53
圖 5.1.1 Mesa isolation	55
圖 5.1.2 光罩週期示意圖	56
圖 5.1.3 封裝之圖案選擇	57
圖 5.1.4 磊晶後的 Period 3000nm TCP ratio 80% OM 圖	58
圖 5.1.5 圖案與 Alignment mark 位置示意圖	58
圖 5.3.1 最佳拉曼結果與 sidewall 比例關係圖	60



表目錄



表 1.1.1 氯氣，臭氧，紫外光殺菌之比較.....	1
表 1.2.1 不同基板與 GaN 之特性差異.....	3
表 2.1.1 藍寶石基板特性.....	6
表 3.1.1 不同光源對應之解析度.....	16

第一章 緒論



1.1 前言

隨著科技不斷的日新月異，在忙碌的生活中，人們在賺錢之餘也越來越重視健康，從現今大大小小廣告都在強調健康與療效可窺一斑。重視健康意味著消毒、殺菌等工作更受世人們的重視，而現今的消毒殺菌手段基本上有氯氣殺菌，臭氧殺菌以及紫外光殺菌等三種，傳統的氯氣殺菌與臭氧殺菌耗時較長，且在殺菌過後都會有殘留氣體，對環境有影響，然而紫外光殺菌耗時較短，也不會有任何殘留氣體，成本也較低。如表 1.1.1 所示：

	Chlorine	Ozone	UVC
Cost	Low	High	Low
Sterilization effect	Good	unstable	best
Sterilization time	25-45 minutes	5-10 minutes	1 minute
Residual toxic substances	O	O	X

表 1.1.1 氯氣，臭氧，紫外光殺菌之比較

紫外線殺菌在生活隨處可見，從家中的紫外線魚缸水質淨化，到樓下巷口麵店的紫外線碗筷殺菌箱，都可以看到紫外線殺菌的蹤影。紫外線除了在殺菌方面有長足的表現以外，也在礦物鑑定、乾燥固化方面表現亮眼。然而，傳統的紫外線設施為紫外線汞燈，其中的汞會對環境造成相當大的傷害，在重視環保的今日，找到替代品勢在必行！此時，紫外線 LED 的問世解決了這個問題，所謂的 LED (Light-emitting diodes)，是以電流注入的方式使其發光的半導體，由於電流的驅使，使電子電洞進行複合並發出光。而不同的半導體材料由於不同的能隙(bandgap)，在電流注入後會發出不同波長的光。對比於傳統紫外線汞燈，紫外線 LED 除了不會有汞的造成環境汙染外，也有較低的能量耗損、不需預熱、最重要的還有紫外線 LED 有較集中的發光頻率，能將所產生的能量集中

於殺菌較有效率的波段，殺菌效果也遠大於傳統的紫外線汞燈。但縱使紫外光 LED 聚集這麼多優點於一身，但其發光效率仍十分的低，所以，開發高發光效率的紫外光 LED 是現在科學家的目標！



1.2 研究動機

想要有好的紫外線 LED 就必須要有高品質的氮化鎵。但氮化鎵基板生產成本極高，而氮化鎵與其他基板之物理特性，如表 1.2.1 不同基板與 GaN 之特性差異所示，其中雖然碳化矽基板與氮化鎵有較少的晶格不匹配與較少的熱膨脹係數差，但碳化矽基板過於昂貴，使得不管學界或業界都鮮少選擇以此為基板，產業界中，氮化鎵薄膜通常是磊晶於藍寶石基板上(Sapphire substrate)。2 吋的氮化鎵基板要價 2395 美金，而 2 吋的藍寶石基板僅要 290 台幣，價格相差 250 倍。然而藍寶石基板和氮化鎵磊晶層間有較大的晶格不匹配，不同的熱膨脹係數，使得異質磊晶下的氮化鎵薄膜會產生高密度的穿隧差排(Threading dislocation)，這些差排會造成較多的非輻射複合中心和漏電路徑，導致 LED 品質下降，使得高品質成本低的氮化鎵薄膜難以製備。除了選擇藍寶石基板外，產學界皆在藍寶石基板上製備微結構來降低氮化鎵薄膜與藍寶石基板之間的穿隧差排以增加元件效率，首先是側向磊晶成長法(Epitaxial lateral overgrowth, ELOG)[2-4]，藉此降低異質磊晶間的應力還有透過差排轉彎阻止差排竄升至表面以達到品質優異的氮化鎵磊晶層。然而，此方法需要兩次磊晶的步驟，而一次磊晶的步驟在成本上相當高，於是，只需一次磊晶步驟的圖案化藍寶石基板(Patterned-Sapphire Substrate, PSS)[5-7]問世，此法只需先將藍寶石基板上作為結構，便可直接增加氮化鎵基板的品質，省去一次磊晶步驟。據我們實驗室的研究成果了解，不同的圖案 TCP 比例、週期、深度對氮化鎵磊晶層皆有所影響，文獻中做成奈米柱的元件會優於奈米洞結構。本實驗室希望透過不同的圖案 TCP 比例、週期、深度的排列組合，並透過本實驗室得拉曼分析儀器進行分析，我們利用實驗室內之電子束微影系統(E-Beam Lithography System)，設計出

不同的週期、TCP 比例的圖案化藍寶石基板，並透過調變濕蝕刻參數得到不同的深度。期望能藉由不同的圖案化藍寶石基板提升的氮化鎵磊晶層品質，並找出其關聯性，藉此建構出一套物理模型，並用此物理模型生產出更好出光效率的紫外光 LED。[8]

Substrate	Si	SiC	Sapphire	GaN
Lattice constant (Å)	3.57	3.57	3.57	3.54
Lattice mismatch (%)	-	-	-	-
Thermal expansion (10^{-6} K)	5.5	5.5	5.5	5.5
Thermal mismatch (%)	-	-	-	-

表 1.2.1 不同基板與 GaN 之特性差異

1.3 論文架構

此篇論文主要在探討藉由不同的週期、TCP 比例、深度的圖案化藍寶石基板技術來改善氮化鎵薄膜的磊晶品質，並藉由拉曼量測來分析其殘留應力與晶體品質，並以此建構一套根據不同週期、TCP 比例、深度的物理模型，再將此由氮化鎵基板建構的物理模型套用於紫外光 LED 全結構中，並驗證這個物理模型，並與同實驗室同學所計算的缺陷密度比較，增加我們由拉曼量測所建構的物理模型之可信度。

在此實驗中，有兩部分是由我與易振楷同學共同合作完成的。第一部分，設計及製作圖案化藍寶石基板。第二部分，結合蝕刻孔洞實驗與拉曼頻譜分析，共同比較結果並討論出物理模型及未來設計方向。

本論文共分五個章節：

第一章 緒論：現今紫外光 LED 資料背景跟未來趨勢，簡略介紹紫外光殺菌的優點，以及發展紫外光 LED 的必要性，再來點出紫外光 LED 現今發展障礙以及現今解決方式，並由此引導出本實驗室之改善方法與研究動機。

第二章 理論基礎：介紹藍寶石基板的晶格結構、氮化鎵的材料特性以及檢驗氮化鎵薄膜磊晶品質的拉曼光譜量測原理。

第三章 實驗儀器與元件製備：介紹本次實驗所使用到的製程和量測儀器、藍寶

石基板的圖案化設計、元件結構的設計與製程步驟。

第四章 實驗結果與分析：以拉曼量測磊晶後圖案化藍寶石基板不同週期、TCP 比例、深度的殘留應力以及品質，並藉由量測結果與 SEM 結果建構一套物理模型，並套用在其他試片上驗證其物理模型是否吻合，再以此物理模型預測 LED 全結構之磊晶結果。

第五章 結論：針對研究結果及物理模型做出結論，並提出對於紫外光 LED 全結構的未來預測。

第二章 實驗理論介紹



2.1 藍寶石基板(Sapphire Substrate)介紹

藍寶石基板(Sapphire Substrates)其化學組成為穩相三氧化二鋁($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)，是常見的基板材料之一，氧鋁之間的鍵結為近共價鍵之離子鍵，離子鍵百分比為63%。其組成晶體為六方結構，氧原子和鋁原子以 ABABA 推疊方式互相推疊，即所謂的六方最密堆積(Hexagonal Close Packed Structure)，但為維持鋁氧原子比為 2:3，鋁原子層會存在未填入原子的空隙，形成圖 2.1.1 的結構。

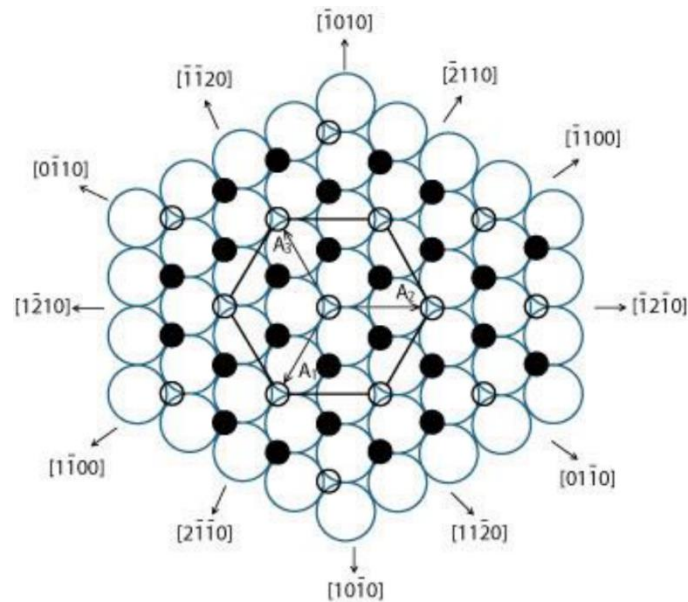


圖 2.1.1 藍寶石基板原子填充示意圖

由於藍寶石基板是六方晶格結構，所以在觀測其晶面時會採用六方晶格系統(Hexagonal System)，我們以米勒指數(Miller Index)定義其晶格面： (0001) 為 c-plane、 $(11\bar{2}0)$ 為 a-plane、 $(1\bar{1}02)$ 為 r-plane、 $(10\bar{1}0)$ 為 m-plane、 $(11\bar{2}3)$ 為 n-plane，如圖 2.1.2 所示。

學界所使用的。而所謂的圖案畫藍寶石基板技術，即為利用蝕刻的方式在基板製作出奈米級微結構，用來提升其 GaN 磊晶薄膜的品質，以增加 LED 之光萃取率的技術，此技術大量應用於改善 GaN 磊晶於藍寶石基板的情況[8]。但 c 軸是 GaN 的極性軸，在 c 軸上磊晶會使 GaN 在 LED 發光的量子井中產生強大的內建電場，並有 QCSE (Quantum-confined Stark effect, QCSE; 史坦克效應) 大大地降低了 GaN 薄膜的發光效率，而半極性/非極性面的 r-plane 和 m-plane 藍寶石基板現今仍再開發中，用來改善極化效應，增加電子電洞的複合率[11]穩定性以及成本尚不如 c-plane。

2.2 氮化鎵介紹

氮化鎵的晶體結構屬於纖鋅礦結構，又名烏采結構(Wurtzite)，其組成方式為陰離子和陽離子都以六方最密堆積(Hexagonal Close Packed Structure)填入，其排列方式如 AaBbAaBb，即兩種原子以各自組成的六方排列原子層互相堆疊，如圖 2.2.1 所示，圖中灰色原子為鎵原子，黃色原子為氮原子。在此種結構中，我們將陽離子指向陰離子的方向定義為 c-plane 的 c 軸，以氮化鎵來說，鎵離子指向氮離子的方向為 c 軸，若磊晶成長方向同此軸，稱其為 Ga-Polar，若成長指向氮離子的方向為 c 軸，若磊晶成長方向同此軸，稱其為 N-Polar，若成長

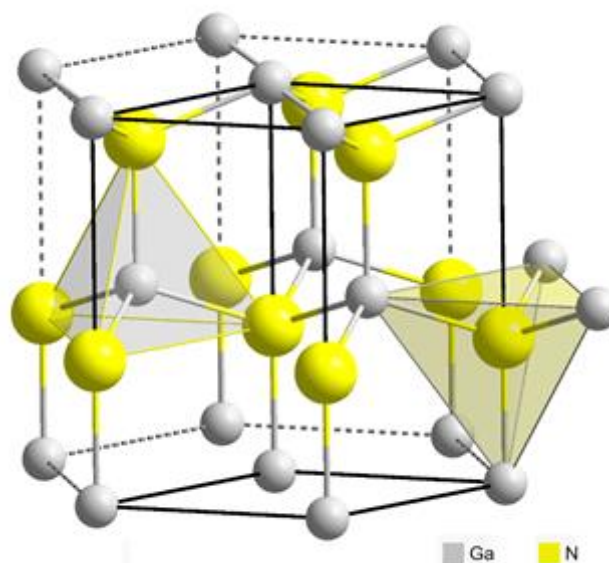


圖 2.2.1 氮化鎵原子排列結構圖

方向相反，則為 N-Polar。另外，若薄膜磊晶成長最後的終止面為鎵原子，稱其為 Ga-Face，假如為氮原子，則是 N-Face。Ga-Face 的表面質地比較堅硬平整、化學穩定性較佳，須使用磷酸 (H_3PO_4) 或是氫氧化鉀 (KOH) 加熱到 $200^\circ C$ 以上才可蝕刻，N-Face 表面比較粗糙，化學穩定性也較差，通常使用氫氧化鉀 (KOH) 或是氫氧化鈉 (NaOH) 即可蝕刻，蝕刻後呈現出自然晶面[12]，如圖 2.2.2 所示，而一般用有機金屬化學氣相沉積(MOCVD)機台在藍寶石基板 c-plane 成長出的氮化鎵薄膜為 Ga-Face。

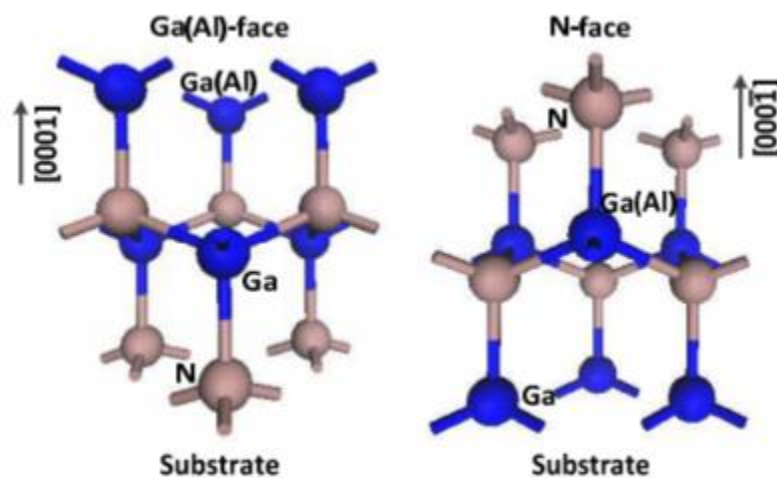


圖 2.2.2 Ga-face 與 N-face 結構圖

氮化鎵的鍵結介於離子鍵與共價鍵之間，其離子鍵與共價鍵約各佔 50% 左右，故無法明確指出其特性是離子鍵或是共價鍵。當兩材料互相鍵結時，若兩

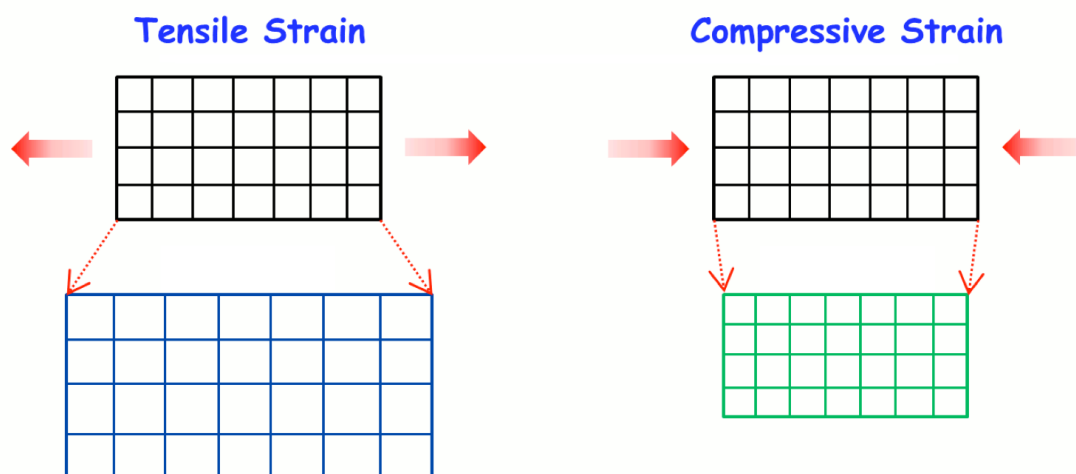


圖 2.2.3 伸張應力與壓縮應力對材料之影響

材料之晶格常數不同，將會產生應變(strain)，如圖 2.2.3 所示。其中，晶格常數較小者將會受到伸張應力(tensile strain)變大，晶格常數較大的材料將會受到壓縮應力(compressive strain)，但一般來說由於基板厚度較厚，通常只考慮薄膜所受到的應力。

氮化鎵晶格常數為 3.189 \AA 、藍寶石基板晶格常數為 4.758 \AA ，雖然藍寶石基板晶格常數較大，但熱力學平衡中，氮化鎵成長於藍寶石基板會有 30 度之旋轉，如圖 2.2.4 所示，反而使其鍵結大於藍寶石基板，成長後兩者有 16% 的晶格不匹配，因此氮化鎵薄膜受到來自藍寶石基板的壓縮應力。

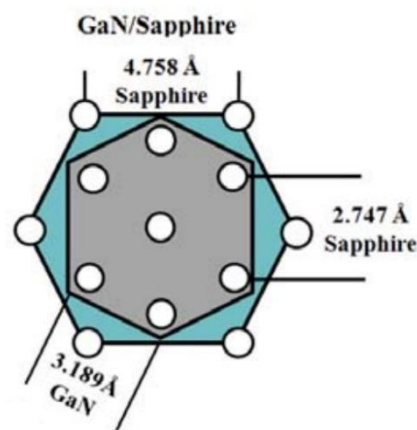


圖 2.2.4 氮化鎵薄膜與藍寶石基板冷卻應變示意圖

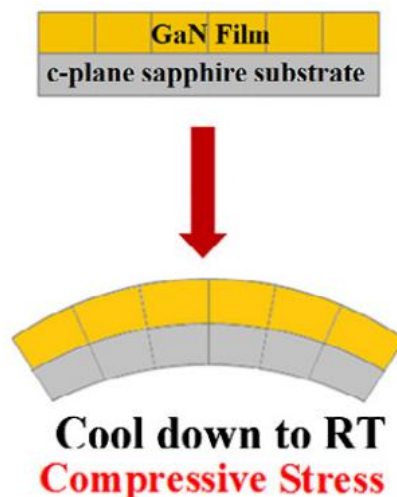


圖 2.2.5 氮化鎵成長於藍寶石基板示意圖

除了晶格常數不匹配以外，藍寶石基板的熱膨脹係數為 $8.5 \times 10^{-6}/K$ ，GaN的熱膨脹係數為 $3.17 \times 10^{-6}/K$ ，兩者間有2.7倍的熱膨脹係數差異。磊晶完成降溫後，藍寶石基板收縮幅度會比GaN大如圖2.2.5，因此氮化鎵薄膜受到來自藍寶石基板的壓縮應力。

2.3 拉曼量測原理

何謂拉曼量測？印度科學家拉曼發現，當激發光照射到材料上時，光子會和其原有之組成分子發生碰撞而有散射的現象發生，碰撞後的光子隨即形成散射光，當激發光和材料做彈性散射，若原激發光與散射光有相同頻率的光，則激發光和材料做彈性散射而產生，稱之為Rayleigh散射；散射光中若出現比激發光頻率大或小的光，頻率較小為Stokes散射；頻率較大稱anti-stokes散射，這些則是由激發光和材料做非彈性散射產生，而Raman光譜即是把上述兩種散射合在一起所形成，如圖2.3.1所示。

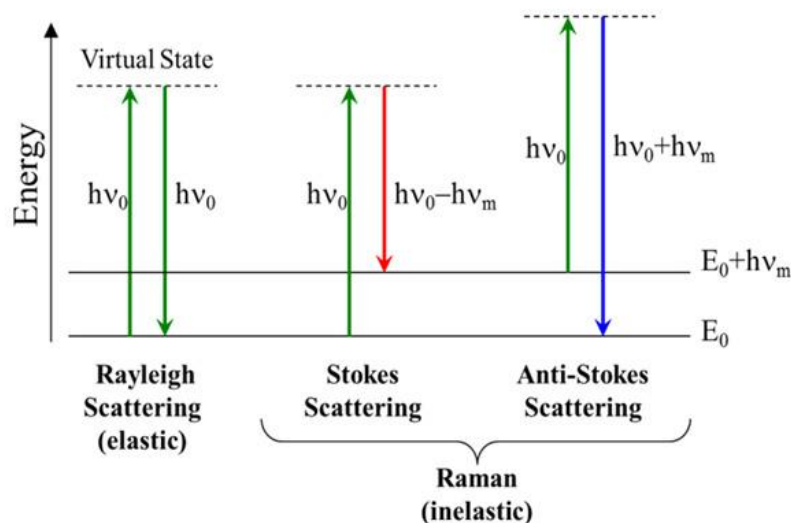


圖 2.3.1 雷利散射與拉曼散射

為了量測氮化鎵的殘留應力與晶體品質，可以從拉曼光譜中特定模態的拉曼位移(Raman shift)來推得。而拉曼量測是得知聲子(phonon)能量的方式。對於烏采氮化鎵來說，單位晶胞(unit cell)中有4個原子，所以總共有12個聲子模態(phonon mode)。其中3個模態是聲學聲子(acoustic phonon)，其他9個模態是光學

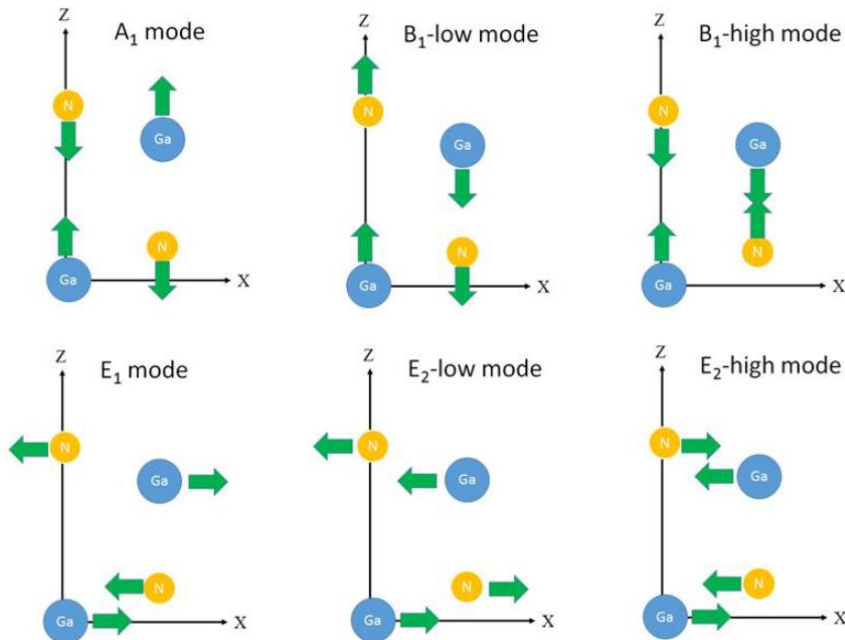
聲子(optical phonon)。也就是1個縱向聲學模態(longitudinal acoustic, LA)，2個縱向聲學模態(transverse acoustic, TA)，3個縱向光學模態(longitudinal optical, LO)，6個縱向光學模態(transverse optical, TO)。在烏采結構是C4對稱，群論(Group Theory)預測會有8個聲子模態在 Γ 點。也就包含 $2A_1+2E_1+2B_1+2E_2$ 。在這其中，其中一個 A_1 還有 E_1 是聲學模態，剩下來的 $A_1+E_1+2B_1+2E_2$ 是光學聲子。 $2B_1(2E_2)$ 可被分成 B_1 -low(E_2 -low)還有 B_1 -high(E_2 -high)，low和high代表它們的頻率高低。發現入射的電磁波極化和分子之間震動是一種非彈性散射，圖2.3.2為各種聲子模態。為了方便，我們會定義一個物理量：拉曼位移(Raman shift)，表示成：

$$\omega = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \quad \text{式 2.3.1}$$

其中 ω 為 Raman Shift， λ_0 為激發光波長， λ_1 為散射光波長。若氮化鎵材料有殘留應力，各模態的拉曼位移值會變動，而變化關係式如下：

$$\Delta\omega = K \cdot \sigma_{xx} \quad \text{式 2.3.2}$$

其中 $\Delta\omega$ 是未受應力之拉曼峰值與所量測拉曼峰值位移偏差量，K是線性之相



關係數， σ_{xx} 為材料所受的應力大小，而未受應力(free-standing)之氮化鎵材料的

圖 2.3.2 各種聲子模態示意圖

E_2 -high 拉曼位移值為 $568.73(\text{cm}^{-1})$ ，如圖 2.3.3 所示。

利用 Raman 量測後，要如何進行材料分析呢？Raman Shift 可以分析材料的殘留應力，拉曼頻譜的半高寬(FWHM, full width half maximum)則可判定材料的品質好壞，圖 2.3.3 為未受應力之氮化鎵的拉曼光譜。

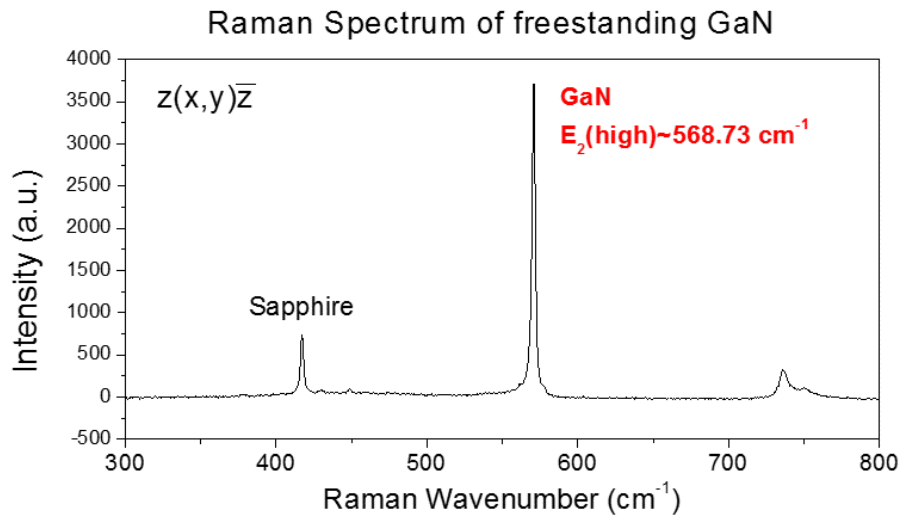


圖 2.3.3 freestanding 氮化鎵拉曼頻譜圖

第三章 實驗儀器與元件製備



3.1 製程儀器簡介

3.1.1 電漿輔助化學氣相沉積鍍膜系統(PECVD)

薄膜製備工藝在半導體製程技術中有著非常廣泛的應用，依據其成膜機制可分為兩大類：物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition, PVD) 和化學氣相沉積 (Chemical Vapor Deposition, CVD)。CVD 的反應通常分為五個主要步驟，(1) 反應氣體擴散通過介面邊界層，主要是藉著主氣流(Main Stream)與晶片表面間的濃度差，以擴散(Diffusion)的方式，由主氣流經過介面層，到達晶片的表面。(2)反應物到達晶片表面，失去部分動能 而被晶片表面所吸附進而沉積於晶片表面。(3)反應物在晶片表面獲得晶片表面提供的能量化學反應產生，在沉積過程中，反應生成物會在晶片表面移動，最後沉積完成。(4)當沉積反應發生後，未反應之反應物及部分生成物會從 wafer 表面獲得能量而脫離晶片表面，並通過介面邊界層。(5)部分生成物與未反應物回到主氣流裡，藉由 Pump 抽走。

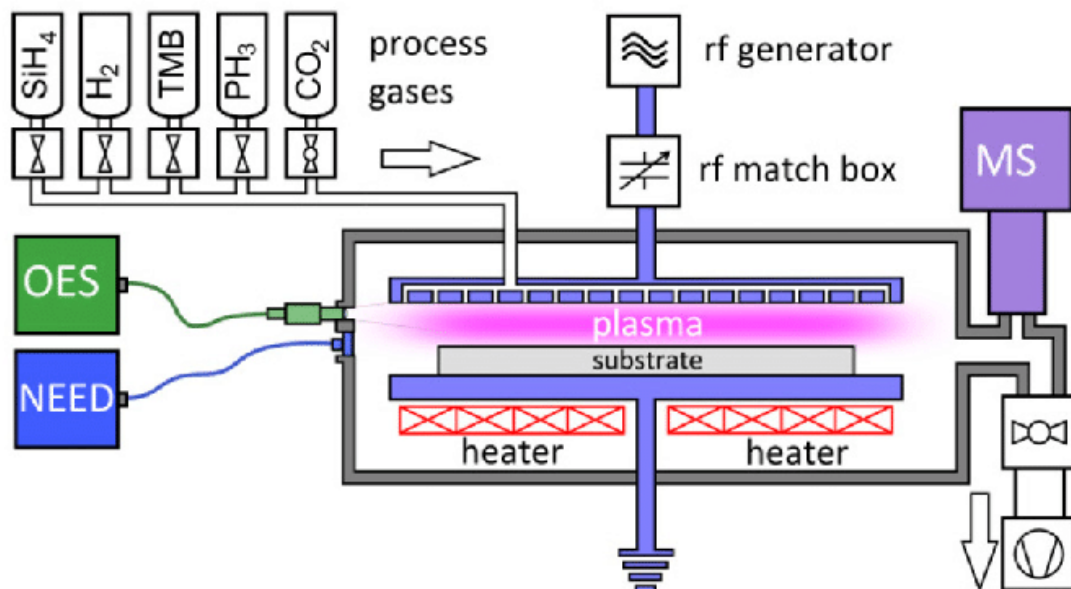


圖 3.1.1 PECVD 基本架構

由於後續的製程溫度必須低於前期製成溫度，然而薄膜的品質會隨著溫度下降而呈現遞減，故在溫度較低的情況下，薄膜緻密性較差，為了在溫度的限

制下依舊有良好的沉積品質，我們選擇電漿輔助化學氣相沉積系統(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)，PECVD 的原理為在沉積薄膜時，除了使用一個熱源之外，一個電漿源也被用來提供化學反應所需之能量，在二個電極板間外加一個射頻電壓，於是在二個電極之間的氣體會解離而產生電漿。此電漿態的氣體有助於發生化學反應，使得沉積所需的環境溫度可以有所降低，進而達到基板的耐溫限制。PECVD 沉積的薄膜具有優良的電學性能、良好的基板附著性以及極佳的階梯覆蓋性，正由於這些優點使其在超大規模積體電路、光電元件、MEMS 等領域具有廣泛的應用。

機台結構示意圖如圖 3.1.1，本次實驗中使用 PECVD 沉積二氧化矽，在 PECVD 中，高能物種被用來在晶圓的表面長膜，晶圓放在兩電極板之間，藉由在電極板下方的加熱器來供應給晶圓熱能，沉積二氧化矽的反應氣體如提供矽的矽烷(SiH_4)和提供氧的笑氣(N_2O)可經由管路來供給。電漿維持在上下電極之間，提供一個高電場，使反應氣體由高電場解離產生離子和自由電子。

在電漿之中，和反應氣體和高能電子進行反應分解而離子化產生許多產物。這些產物包含離子化的分子或原子、中性分子和破碎分子的離子化碎片，也包含自由基。這些都具有非常高反應性的產物，可以和其他物種一起吸附到晶圓表面，經由遷移、相互作用、重新排列，及化學結合來形成薄膜，如圖 3.1.2 所示。此外，會發生由電漿所產生的離子和電子對晶圓表面的轟擊。此時相對於電漿，晶圓表面是呈負電位的，這會加速正離子衝向晶圓表面，同時一些高能電子也能離開電漿並衝擊晶圓，引發一系列的反應。由電漿所引發的分子的碎裂、自由基的產生、和離子轟擊的最終結果是，薄膜的形成與沉積可以在較非電漿系統更低的溫度發生。

總結 CVD 使用電漿的優點：(1) 低製程溫度，溫度約在 250°C 到 450°C 之間 (2) 對晶圓有好的薄膜附著能力 (3) 高沉積速率 (4) 可利用離子轟擊控制沉積薄膜的應力 (5) 成膜質量好，針孔較少，不易龜裂 (6) 較佳的階梯覆蓋能力。

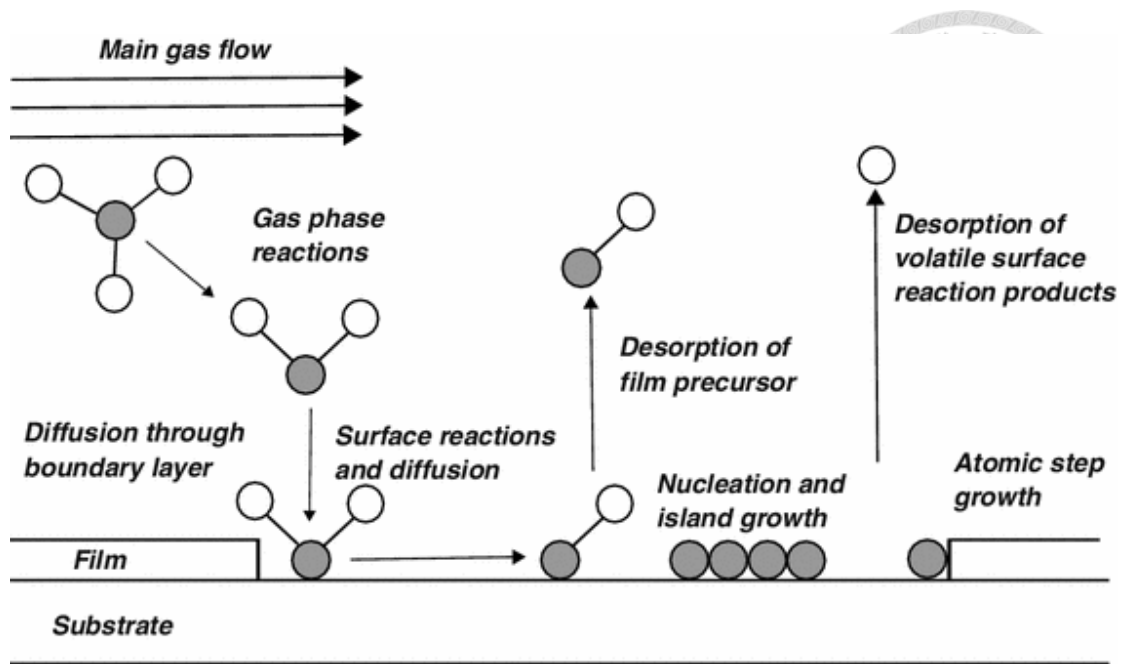


圖 3.1.2 CVD 沉積示意圖

3.1.2 電子束微影系統(Electron Beam Lithography)

在半導體工藝蓬勃發展的今日，若欲將所需的圖案繪於基板上，大部分使用的方法為光學微影技術，即所謂的黃光製程，黃光製程使用光做為曝光源，基板經由塗佈光阻並加上設計好的光罩圖形定義出基板該被曝光的區域，予以曝光，最後得到所需之圖形。但光有其繞射極限，即兩條狹縫靠得很近時，兩條狹縫產生的中央亮紋也會隨之接近，直到無法分辨兩個中央亮紋時，導致曝光之圖形不如設計，因此尺寸越小之圖案需要越短波長之光源配合，方能成功曝光。在圓孔繞射下，定義中央亮紋至第一暗紋的距離(R)為繞射極限，也可視為解析度，解析度由光的波長、系統常數、數值孔徑來決定，公式如下：

$$R = \frac{K \times \lambda}{NA} \quad \text{式 3.1.1}$$

其中 K 為系統常數， λ 為光的波長，NA 為數值孔徑。

系統常數依系統不同而有所變化，數值孔徑代表收集光的能力，數值越大表示收集光的能力越強，圖案也就越清晰。而其中數值孔徑的公式為

$$NA = \frac{2 \times r_0}{D} \quad \text{式 3.1.2}$$

r_0 為透鏡的半徑， D 為光罩與透鏡的間距。

在系統中曝光解析的工作如圖 3.1.3 光學微影聚焦系統所示：

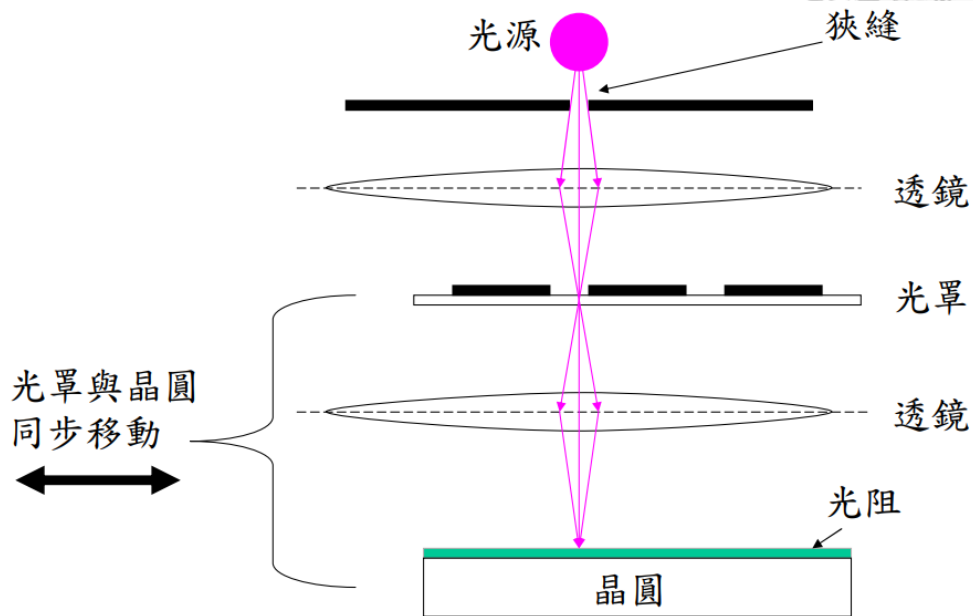


圖 3.1.3 光學微影聚焦系統

由數值孔徑公式可得知，倘若減少光罩和透鏡間的距離(D)或是加大透鏡的半徑(r_0)，可使得 NA 值上升，進而提升解析能力，但在一系統中這兩者無法無限制的增加，所以要製作出越小線寬的圖案，勢必需要從縮短光源之波長(λ)方向下手。以往使用的黃光光源為表 3.1.1 之汞燈光源，其波長大約為 365(nm)，所應用的圖形尺寸範圍為 0.35-0.25(μm)。

	名稱	波長 (nm)	所應用的圖形尺寸範圍 (μm)
水銀燈	G-line	436	0.50
	H-line	405	
	I-line	365	0.35 to 0.25
準分子雷射	XeF	351	
	XeCl	308	
	KrF (DUV)	248	0.25 to 0.13
	ArF	193	0.15 to 0.07
氟雷射	F ₂	157	0.1 及更小者

表 3.1.1 不同光源對應之解析度

由表 3.1.1 也可得知，目前的一般曝光系統，能達到最小的解析度為 100(nm)左右，其使用的光波長約為 157(nm)，如欲製作更小尺寸的圖形，對於更小之尺寸則相當困難，我們必須另外採用電子束微影技術。

電子束微影系統的原理與傳統光學微影系統的原理相似，都是在光阻上曝光顯影出我們所設計的圖形，接著將光阻上曝光顯影之結果由光阻轉印到晶片上。傳統光學微影系統與電子束微影系統的差別僅在於電子束微影系統使用電子做為曝光源，而非傳統光學微影的紫外光。經由計算，電子束在加速電壓 10 (kV)時，電子波長為 0.00123 (nm)，所以電子束微影能大幅提升圖案的解析度，達到製程上極小線寬的需求。

基本的電子束微影系統包含以下部分：電子槍 (Electron Gun，提供電子源)、電磁透鏡 (Electromagnetic lens，控制電子束的形狀及聚焦程度)、高真空系統以及電腦介面控制軟體。我們使用的電子束微影系統跟掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 的運作原理相同，不須透過光罩阻擋電子束，而是使用電磁透鏡偏折電子束，讓電子束打在欲曝光的基板區域。此種方法最大的好處是不需另外製作光罩，省去設計光罩的時間與成本，直接控制電子束即可，且可以隨意更動所設計之圖形；壞處是其速度跟傳統曝光機比起來慢得多。因此一般都是在學術上面做為研究使用。

電子束微影的光阻劑會受到電子入射劑量影響而有不同程度的結構變化，而顯影時間也會影響到最後圖案的尺寸，過多或過少的顯影時間會影響整個圖形的完整性，甚至完全沒有圖形！這是由於電子散射所造成的鄰近效應關係，因此在使用電子束微影技術時，電子入射劑量和顯影時間都是極為重要之參數

圖 3.1.4 即為本實驗室的電子束微影系統。



圖 3.1.4 本實驗室之電子束微影系統

3.1.3 電子束蒸鍍機 (Electron Beam Evaporator)

蒸鍍技術為將所要蒸鍍的靶材加熱熔化成液態，然後使其蒸發，氣體原子再逐漸附著在基板表面的一種鍍膜技術。為了要防止靶材被氧化或是其他氣體分子污染，蒸鍍是在高真空的環境下，而蒸鍍法主要有兩種方式，分別為熱蒸鍍和電子束蒸鍍，本實驗室所使用的為電子束蒸鍍，是以電子束做為加熱源，電子槍蒸鍍系統包含了三個部分：一、可旋轉式銅製爐床，有多個凹槽可以裝放坩鍋，並將欲蒸鍍之金屬粒放於坩鍋中，爐床下方連接冷卻水進行坩鍋的冷卻。二、高壓直流電源供應器連接腔體內部燈絲，一般是鎢絲，通電加熱後，表面產生大量的熱電子，在陽極和陰極之間的高壓電場作用下，熱電子加速向陽極方向高速移動，並獲得很高的動能。三、環形線圈通電提供磁場，以控制被游離之電子行進方向，將電子準確的控制聚焦在靶材上，最後將高能熱電子精準聚焦轟擊於靶材上，加熱靶材使其熔融成金屬蒸氣，再沉積於基板表面，另外會有一膜厚系統測量蒸鍍時的鍍率和已鍍上的金屬厚度，其原理為給予石英振盪片一組頻率 5MHz 的電源，當震盪片下電極沉積金屬後，會造成輸出信號改變，再利用其變化量推算目前的鍍率和膜厚。此法相較於熱蒸鍍有以下的優點：一、電子束可精準得聚焦於靶材局部進行加熱，避免加熱到其他部分污染腔體。二、水

冷系統使得裝載靶材的坩鍋不會被電子束影響，以避免坩鍋也蒸發而使得試片遭污染。三、高能量的集中加熱，可蒸鍍高熔點元素。在電子槍裡的燈絲，一般是鎢絲，通電加熱後，表面產生大量的熱電子，在陽極和陰極之間的高壓電場作用下，熱電子加速向陽極方向高速移動，並獲得很高的動能。在聚焦線圈的作用下可使電子束流聚焦，在導向線圈，又稱偏轉線圈的作用下可使電子束發生偏轉，從而在一定範圍內進行掃描。電子槍的工作電壓通常在幾十到幾百千伏特之間，為防止高壓擊穿、電子束散射及其能量減損，電子槍的真空度須保持在 3×10^{-4} 帕以上。圖 3.1.5 即為的電子束蒸鍍系統構造。

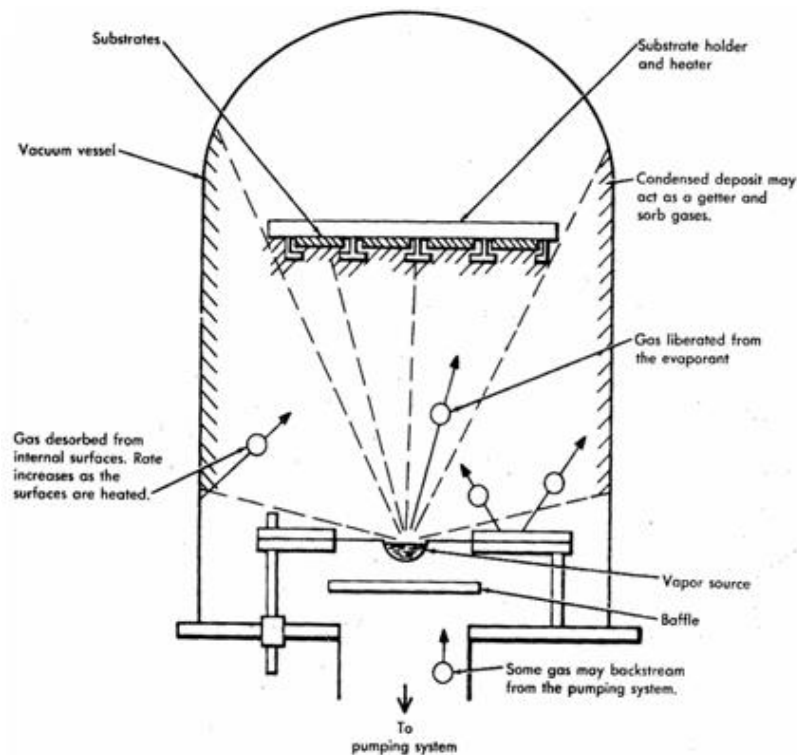


圖 3.1.5 電子束蒸鍍系統構造

3.1.4 反應離子蝕刻 (Reaction Ion Etching)

RIE 是乾式蝕刻的一種，其原理為，將試片置於平板電極之間，並在平行電極間施加 10~100MHZ 的高頻電壓(RF, radio frequency)，此時會產生數百微米厚的離子層(ion sheath)，利用離子高速撞擊試片而完成化學反應蝕刻，

為實現高速且高深寬比的蝕刻，需要產生高密度的電漿；而離子層內的離子，也要盡量不碰撞其他氣體分子而直接撞擊試片。前者需要產生的電子在真空室內與其他氣體分子反復碰撞；後者，需要盡量增大離子層內的平均自由徑(mean free path)，即要求離子層內有低的氣體分子密度。要使得離子層內離子充分發揮離子性能，就需要滿足：

- 1、必須有反應生成物容易揮發的高真空，即低壓；或者，生成在低真空中也容易揮發的反應生成物，這樣，便有低的氣體分子密度，形成較大的平均自由徑；
- 2、離子體密度高；
- 3、反應氣體與遮罩的蝕刻選擇比高

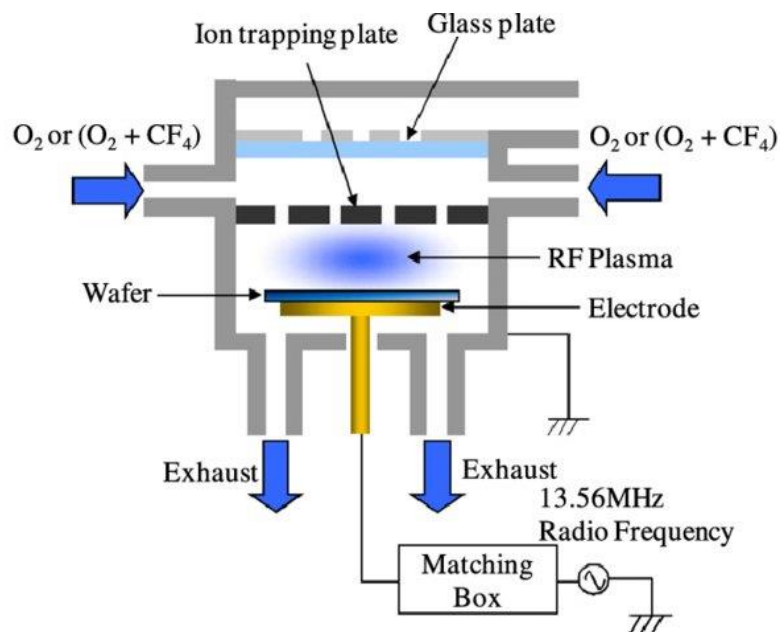


圖 3.1.6 反應離子蝕刻機台示意圖

為實現高真空，真空泵用一般的渦輪分子泵，就不勝任了。需要能達到更高真空的低溫泵和濺射離子泵相結合來抽真空，其結構如圖 3.1.6 所示。

3.1.5 Metal – Organic Chemical Vapor Deposition(MOCVD)

Metal-Organic Chemical Vapor Deposition(MOCVD)，已經普遍應用於發光二極體、太陽能電池、電晶體上，是於基板上沉積半導體薄膜的一種方法，通常

是用於成長三五族或二六族半導體。其中 MO 指的是薄膜成長之前驅物為有機金屬或有機金屬化合物，常見的，CVD 與前面 PECVD 相同為化學氣相沉積。

其磊晶的成長過程如下：

- 1、參與反應的前驅氣體藉由濃度差擴散進入邊界層。
- 2、將放置基板的石墨底座加熱，並以熱傳導的方式傳至邊界層內。
- 3、邊界層內因高溫而產生氣體間的化學反應，形成薄膜之原子以及副產物形成的薄膜原子吸附於基板表面，並藉由基板能量進行沉積反應，完成後，反應的副產物由基板表面上被吸解，進入邊界層，最後流入主氣體。
- 4、未參與反應的氣體與副產物由抽氣設備帶離反應腔。

在氮化鎵薄膜沉積中，一般會以氫氣作為載流氣體將有機金屬前驅氣體通入腔體，以三甲基鎵(TMGa)作為鎵原子的來源，在進入腔體後三甲基鎵會因為高溫的關係熱裂解成鎵，另外以氨氣(NH₃)作為氮原子的來源，接著氮原子與鎵原子會在基板表面開始結晶。

本次實驗使用三安光電的有機金屬化學氣相沉積系統，Veeco Epik 700 的機台，如圖 3.1.77 所示，該機台磊晶石墨底座可容納 31 片 4 吋藍寶石基板，其中分為內、中、外三圈，其中內圈可容納 4 片，中圈可容納 10 片，外圈可容納 17 片，如圖 3.1.8 所示。品質又以中圈為最佳，本次實驗皆使用中圈進行磊晶。





圖 3.1.7 MOCVD 機台

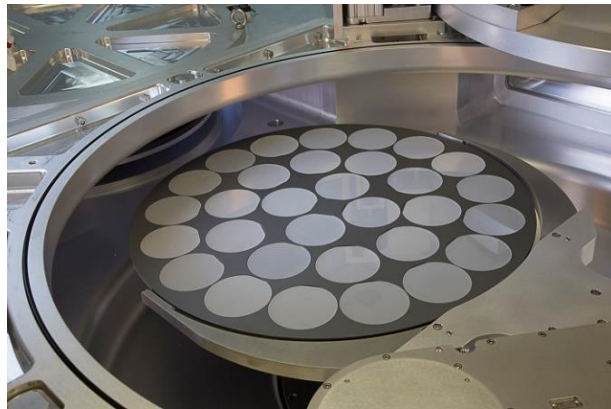


圖 3.1.8 MOCVD 磊晶排列示意圖



3.2 量測儀器簡介

3.2.1 Scanning Eletron Microscopy(SEM)

在進行了許多半導體製程生產後，我們在試片表面製備了許多結構，然而，這些結構遠小於我們肉眼可觀察的尺度，於是我們必須依賴顯微鏡。傳統的光學顯微鏡受限於波長繞射的限制，因此解析度只能到 300nm 左右，為了觀察以及調整我們的製程結果，本實驗室使用以電子波代替為主要光源之掃瞄式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)。

由 Abbe' s equation

$$d \geq \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} \quad \text{式 3.2.1}$$

n ：介質之折射率、 λ ：波長、 α ：透鏡半角， d ：能觀測之大小

若希望提高小物體之解析度，就要去縮小 d 的結果，電子顯微鏡即以波長遠小於一般可見光的高能量電子為光源，因此解析度可大大的提升。

掃描電子顯微鏡由三大部分組成：真空系統，電子束系統以及成像系統，其架構如圖 3.2.1。

真空系統是因為電子束系統中的燈絲在普通大氣中會迅速氧化而失效，所以除了在使用 SEM 時需要用真空以外，平時還需要以純氮氣或惰性氣體充滿整個真空柱，以及為了增大電子的平均自由徑，從而使得用於成像的電子更多。

電子束系統又分為電子槍與電磁透鏡以及掃描線圈，電子槍產生高能電子束，經過電磁透鏡組後，可以將電子束聚焦至基板上，利用掃瞄線圈偏折電子束，在基板表面上做二度空間的掃瞄。電子束打到樣品上時，會激發出二次電子(secondary electron)、背向散射電子(backscattered electron)、吸收電子、特性 X 光等等，掃描式電子顯微鏡，主要為偵測二次電子及背向散射電子成像。一般電子束聚焦在試片上，試片表面的電子會被撞擊而釋放出來，稱為二次電子，其能量約為 50 KeV，因此只有試片表面下約 5~50nm 的二次電子，才有機會脫離試片表面被偵測，此為試片表面的電子，帶有表面形貌的訊息，被二次

電子偵測器接收成像，可以得到試片表面凹凸的影像。

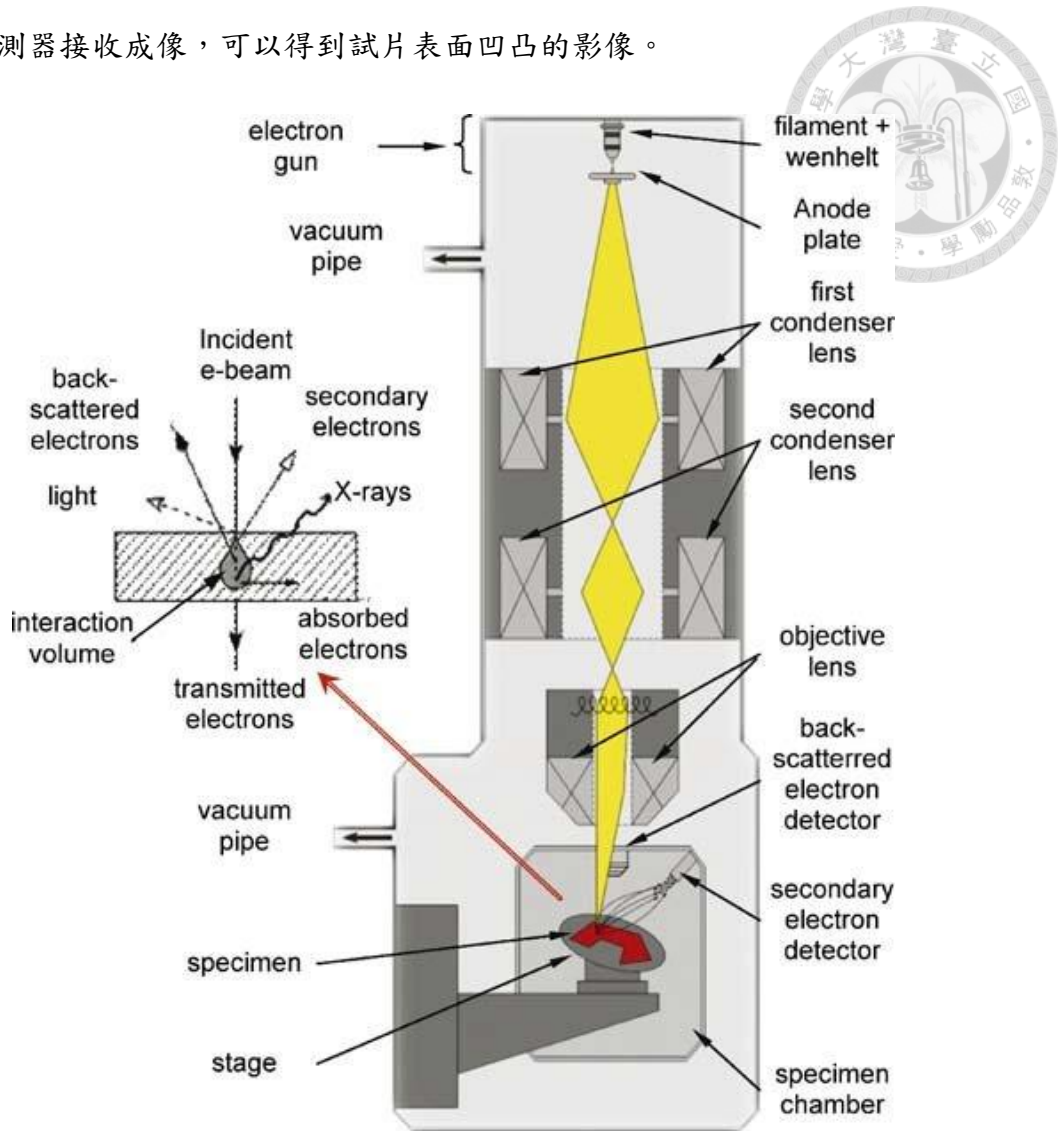


圖 3.2.1 掃描式電子顯微鏡架構

3.2.2 微拉曼光譜量測系統(μ -Raman)

Raman 光譜儀架構，主要有(一)雷射光源 (二)外光路系統及樣品裝置 (三)分光系統 (四)偵測裝置，而本實驗室採用 HORIBA 公司的 T64000 拉曼光譜儀，如圖 3.2.2 所示。由於 Raman 散射的效率很低，為了激發 Raman 光譜，對光源的最主要要求是應當具有相當窄線寬的雷射光，並且光的強度必須足夠。除了高強度的雷射光之外，光學設計也十分重要，通常須將雷射光有效率地聚焦於樣品上，以提高樣品上的照度，利於產生 Raman 散射。如圖 3.2.2 所示。

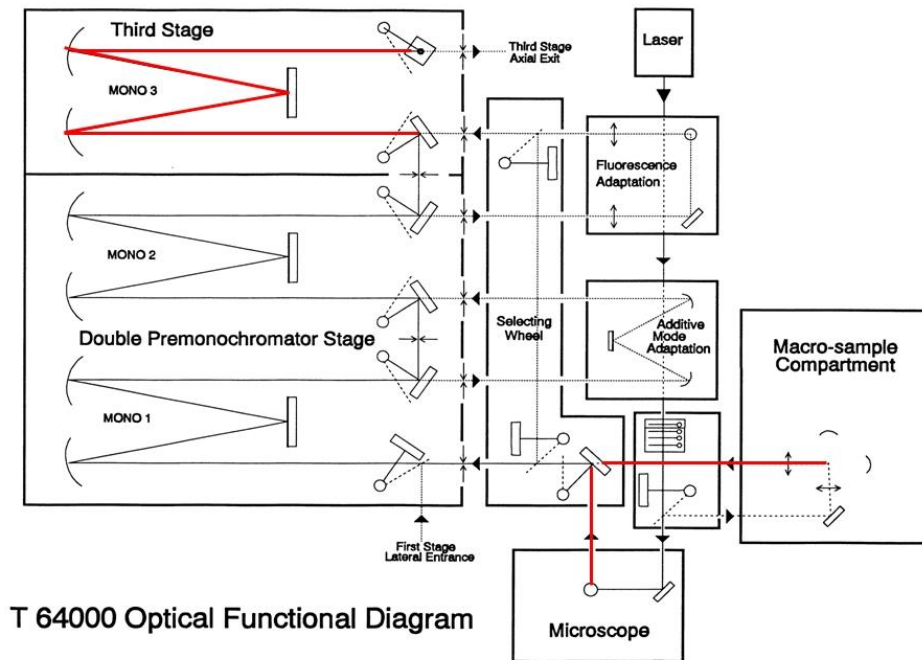


圖 3.2.2 拉曼光譜儀架構圖

接下來是分光系統，也是 Raman 光譜儀的核心部分，它的主要功能是把散射光分光並減弱雜散光。所以分光系統需要高的解析度和低的雜散光，本實驗室採用串聯兩個單光儀。當兩個單光儀耦合起來，其色散是相加的，所以可得到較高的解析度(約 1 cm^{-1})。

最後為偵測裝置，偵測裝置為光電倍增管。用不同波長的雷射光激發，散射光會在不同的光譜區，因此，恰當波長的雷射光以回應的光電倍增管是非常重要的，處理光電倍增管輸出的電子脈衝的方法有直流放大法，交流放大法和光子計數法。

3.3 元件設計介紹(本章節與易振楷同學合作，經指導教授同意共同撰寫)

本實驗室使用圖案化藍寶石基板技術(PSS)，透過磊晶前在藍寶石基板上製做奈米級圖案來提升氮化鎵薄膜品質，進而使 LED 發光效率增加，而本次實驗中，我們設計了許多不同週期、TCP 比例之正六角型週期性結構，並蝕

刻出不同深度，這些週期性微結構以正方形排列(Cubic arrangement)，首先我們先定義設計中幾個重要參數：

[1] 頂部 C-plane(Top C-plane, TCP): 由 E-beam lithography 定義的六角形，圖 3.3.3 中綠色框之區域。

[2] 斜面(sidewall): 濕蝕刻後所出現自藍寶石基板自然晶面，圖 3.3.3 中藍色框內之區域(不含綠色框)。

[3] 底部 C-plane (Bottom C-plane, BCP): 一週期內除了 TCP 與 sidewall 之其他區域，圖 3.3.3 中紅框所示。

[4] 週期 (Period): 六角形中心點至另一鄰近六角形中心點之距離，如圖 3.3.1 中紅線所示。

[5] TCP 比例 (TCP ratio): TCP 六角形面積(圖 3.3.1 之藍線)與週期平方之比例。

[6] 深度 (depth): 藍寶石基板經由濕蝕刻後之實際深度，經 Focus ion beam 切割後，換算後斜面表面(圖 3.3.2 之綠線)長度之 36.9%為實際深度(圖 3.3.2 之藍線)。

我們實驗中發現這些不同週期、TCP 比例、深度的結構，會使得 GaN 磊晶層產生不同的應力變化，也會改變其磊晶品質，藉此長出高品質的氮化鎵區域，以及建構高品質氮化鎵的物理磊晶模型，並以此模型得到高品質的紫外光 LED。

我們將所設計的結構，週期方面有 5000nm、3000nm、2000nm、1600nm、四種，TCP 比例有 10%、20%到 80%共 8 種，共有 32 種不同的結構。單一結構長寬皆為 200 μ m，並在結構與結構間留有空白區域，避免不同結構之間互相影響。並將這些設計於同一片藍寶石基板上，以確保磊晶品質的一致性。除了不同的週期與 TCP 比例，不同的深度也會對於磊晶有不同的影響，為探討其影響以及建構物理模型，我們在不同基板上蝕刻出 500nm、1000nm、1500nm 三種深度，所以總共有 96 種不同的結構。最終將這些製備完成的晶片交由廈

門三安公司磊晶，磊晶時放置於 MOCVD 的同一圈，以確保其磊晶品質的一致性。

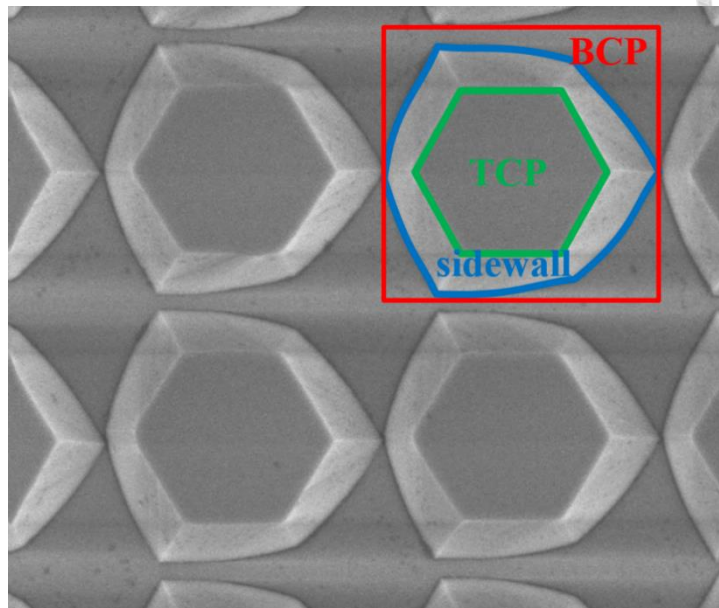


圖 3.3.3 TCP、sidewall、BCP 示意圖

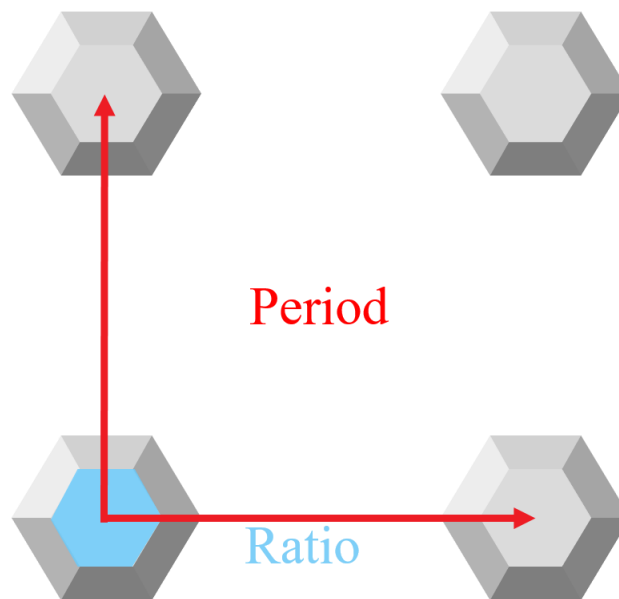


圖 3.3.1 Period 及 ratio 示意圖



圖 3.3.2 實際深度與量測深度

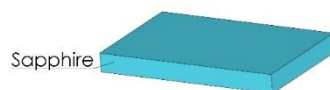
3.4 樣品製備(本章節與易振楷同學合作，經指導教授同意共同撰寫)



本次元件的製備過程主要有三個部分，分別為(一)圖案化藍寶石基板製作(二)AlGaN base UVLED 結構磊晶。

3.4.1 圖案化藍寶石基板製作

- a. 準備一片 4 吋 c-plane(0001)藍寶石基板



- b. 樣品表面清潔：

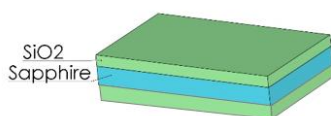
丙酮、異丙醇、去離子水震洗基板各 5 分鐘，去除基板的髒汙。

- c. 沉積二氧化矽薄膜：

首先利用電漿輔助化學沉積系統(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)在藍寶石基板下方沉積 400nm 二氧化矽薄膜，主要是為防止在濕式蝕刻時底部基板被化學溶液侵蝕，導致底部不平整。再用丙酮、異丙醇、去離子水各震洗 5 分鐘清洗基板表面，接著在基板上方沉積 400nm 二氧化矽薄膜，主要當濕式蝕刻步驟的阻擋層。下面是成長二氧化矽薄膜的參數。

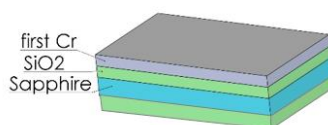
SiH ₄ /Ar	N ₂ O	功率	溫度	壓力	時間
40 sccm	160 sccm	140 W	350 °C	67 Pa	6 min 40s

PECVD 機台沉積 400nm 二氧化矽之參數



d. 鍍 3nm 鉻薄膜:

使用電子束蒸鍍機鍍上 3nm 的鉻(Cr)金屬薄膜，此舉主要用來增加藍寶石基板的導電性。因為本實驗所使用的藍寶石基板為絕緣體，故在電子束微影的過程中無法將多餘之電子導出，因此會造成電荷累積，使得在電子束曝光過程中出現正向散射(forward scattering)的情形，造成曝光品質變差，圖案失真。為了減少這種情況，通常會在光阻表面塗上一層 E-spacer 導電層，以利電子導出，但 E-spacer 成本高，使用於大面積 4 吋基板較不合經濟效益，故本實驗室自行開發出此法來降低製程成本。



e. 光阻塗佈：

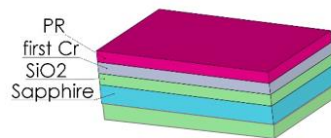
在電子束微影製程中我們採用日本 ZEON 公司所生產之正光阻劑 ZEP520A 與稀釋劑 ZEP-A，1:1 的混和比例進行塗佈。ZEP520A 電子束阻劑為一線性高分子結構，含有苯環可以耐乾式電漿蝕刻(ICP-RIE)，氯鍵結可以使得光阻劑具有高敏感度(High sensitivity)，使用有機溶劑顯影可以保持光阻圖型表面疏水性(Hydrophobic)，其高解析度(High resolution)的特性有助於製作微奈米等級的圖形。

下列為光阻塗佈之步驟與細節:

- i. 將沉積完二氧化矽薄膜之 4 吋藍寶石基板以丙酮、異丙醇、去離

子水分別震洗 5 分鐘後，再以氮氣槍吹除其表面可能殘存的微粒與水氣。

- ii. 將基板放置在旋轉塗佈機(spin coater)上，以真空幫浦吸附住其底部，在其表面均勻滴上稀釋後的光阻液約 3 c.c.，須注意在使用滴管前，須將滴管口吹淨以避免汙染光阻。設定旋轉塗佈機第一階段轉速為 500 (rpm)，旋轉時間 5 秒，目的為讓光阻液在低轉速能均勻散佈在藍寶石基板表面；接著在 5 秒鐘內將速度由 500(rpm)提升至 5000(rpm)，並在最大轉速 5000(rpm)維持 90 秒，高轉速下會將多餘的光阻液甩出，使留下光阻層厚度均勻，約 150(nm)。
- iii. 將塗佈光阻的藍寶石基板放置在 180°C 的加熱板(Hot plate)上進行軟烤(Soft bake)兩分鐘，軟烤的目的主要是為了去除液態光阻中的溶劑，形成固態的薄膜，藉以增加光阻對基板的附著力，降低光阻層因旋塗而殘餘的內應力及提昇曝光區與非曝光區光阻的顯影速率比，以提昇阻劑對比度，而達到高解析度的效果。
- iv. 將軟烤完的樣品放置在鐵盤散熱，完成塗佈光阻的步驟。



f. 電子束微影：

本實驗室使用的是日本 Elionix 公司所生產的 ELS-7500 E-beam Lithography System 做為繪製圖形的機台。

ELS-7500 Lithography system 使用步驟

i. 圖形繪製&轉檔：

電子束微影系統須利用電腦輔助系統並運用軟體設計圖形，

設計圖形時須先定義電子束掃描的範圍，我們所設定的畫布大小為邊長 600 μm 的正方形，其中電子束點為 60000 個。接著設計所需的圖形及圖形的曝光量(dose time)。而本實驗則先利用繪圖軟體 AutoCAD 繪製設計的圖形，並存檔輸出為 2004 .dxf。後將檔案送到 ELS-7500 電腦中，經由 WeCaS 的軟體轉檔成 .con 檔(ELS-7500 系統可讀取的檔案)。而因為設計圖形的線寬(linewidth)大小與圖形疏密關係會造成不同的鄰近效應(proximity effect)，故不同的圖形有各自對應最佳的曝光劑量，因此在實際設計的圖形微影之前，要先行製作測試圖形，以建立阻劑、圖形線寬與圖形密度彼此間關係的基本資料。

ii. 樣品送進機台腔體:

先將 ELS-7500 之副腔體破除真空到達大氣的壓力，將樣品放置於適用 4 吋晶圓的載台位置中並用金屬夾鎖固定住樣品使其不會滑動，此處須特別注意樣品是否有因金屬夾鎖固定而高低不平(會造成曝光時的高度偵測器出現偵測錯誤而無法曝光)，而此金屬夾也能夠將電子束在曝光時累積在樣品上的表面電荷導電帶走，使得樣品在電子束曝光時圖型保持良好不失真，固定好後把樣品放入副腔體鎖上栓鎖並抽真空，副腔體抽到指定的真空度後打開閥門將樣品送入主腔體中。

iii. 電子束電流校正:

當主腔體真空度達到 $5e-5$ 時，即可打開電子束做電流校正。ELS-7500 電子束微影系統設計有一組法拉第杯(faraday cup)，其目的在於量測電子束的電流大小，因此在每次曝光進行前需移動平台將電子束位置移到法拉第杯上，確保電子束輸出電流參數在每次實驗中都能維持一定，然後根據量測到電流的大小，以及光阻劑所需要的曝光電子量，計算出每一點需要的停留時間。我們

在這次製程中所使用的電流為 100(pA)。

iv. 電子束聚焦調整:

接著需調整電子束的聚焦，方法是將平台移至其內建的奈米金粒子處，然後調整其焦距與像差，直到能清楚分辨金粒子為止。而調整電子束的焦距，將有可能會對之前電子束電流的設定造成些微的影響，因此需再回去確定電子束電流的設定值，如此反覆循環設定，直到電流與焦距都到達我們的期望值。

v. 座標校正:

ELS-7500 電子束微影系統內有偏折器的設置，也就是利用靜電場的作用來偏折電子束進行掃瞄。此一掃描偏折區域無法太大，以 ELS-7500 來說最大範圍為 600 μ m*600 μ m。然而當定義的圖形區塊大於這個範圍時，系統就必須要移動樣品所在的平台。由於圖形的線寬非常微小，為了使圖形不會發生圖像銜接不佳的現象，平台的移動技術需要仰賴精密的雷射干涉定位能力。校正的方法為手動將其內建的標記(mark)移至中心位置，並執行 fine(最細調節) field-correction，其餘步驟電腦會自行去計算並做調整。

vi. 電子束曝光掃描(exposure):

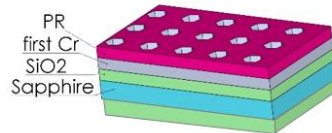
當 field-correction 完成後，即可按下 Exposure，讓電子束微影系統自動控制電子束的掃瞄與精密平台的移動，ELS-7500 系統會依照設計完成的圖形進行電子束掃瞄曝光。

g. 顯影:

此步驟是為了區分出電子束曝光過的區域以得到所設計的圖型。正光阻在受到電子束曝光後，會與電子產生反應而質變，使得該區域的鍵結脆弱，此時將電子束曝光完成的樣品，置入同樣由日本 ZEON 公司所生產的顯影液 ZED-N50 中，鍵結脆弱的光阻將與顯影液產生作用並脫離樣品表

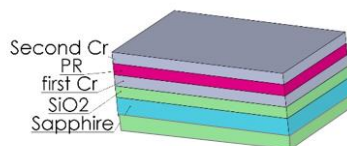


面，浸泡精準的 5 分鐘後，將樣品取出，並以異丙醇沖洗表面去除殘留的顯影液，再用去離子水清洗基板上的異丙醇，最後用氮氣槍將樣品吹乾完成整個微影步驟。



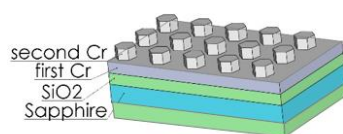
h. 沉積鉻金屬：

由於 1:1 的 ZEP520A 光阻層太薄，擋不住後續的蝕刻製程，因此需要遮罩轉換，此處我們選用鉻金屬當作轉換後遮罩的材料，而鉻金屬有價格低且與藍寶石基板貼合緊密不易脫落的優勢。方法為將鉻靶材與樣品放入電子束蒸鍍機的腔體後，抽真空到 3×10^{-4} (Pa)，以每分鐘 10 轉旋轉樣品載台，然後略微開啟電流預熔靶材，等待約 3 分鐘穩定後開啟遮板，將鍍率調整至 $0.1(\text{\AA}/\text{s})$ 鍍前後 5(nm) 的厚度，中間厚度可將鍍率調至 $0.3 \sim 0.4(\text{\AA}/\text{s})$ 來進行，最後鍍總約 50(nm) 厚的鉻金屬做為二氧化矽的遮罩。



i. 金屬掀離(Lift off)：

接著浸泡去光阻液 ZDMAC (同為日本 ZEON 公司生產)，並置入震洗機震洗 10 分鐘，把未曝光顯影之光阻去除，留下已顯影區域之鉻，結束後將樣品取出，以異丙醇沖洗表面剩餘的去阻液及光阻，接著以去離子沖洗，最後用氮氣槍吹乾即可，完成蝕刻二氧化矽之遮罩。

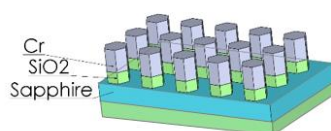


j. RIE 蝕刻二氧化矽薄膜：

蝕刻藍寶石基板需要一阻擋層(mask)抵擋高溫硫酸混磷酸的混和溶液，而二氧化矽薄膜為一容易成長且不易與硫酸和磷酸起化學反應之材料。故我們製作圖案化二氧化矽薄膜，並利用反應式離子蝕刻(RIE)結合化學性的反應蝕刻與物理性的離子轟擊，把原先顯影過後的光阻圖案轉換到二氧化矽薄膜上。下表為反應離子(RIE)蝕刻參數。

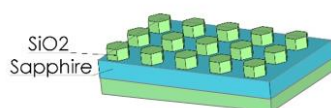
CHF ₃	功率	壓力	時間
30 sccm	90W	1.3Pa	20 min

反應離子(RIE)蝕刻的蝕刻參數



k. 去除鉻金屬：

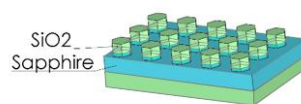
將製作好二氧化矽遮罩的樣品浸泡在 Cr-7 中約 10 分鐘，可去除鉻，這是由於鉻在接下來的濕蝕刻，可能會與酸液進行反應而污染了樣品。



l. 濕蝕刻藍寶石基板：

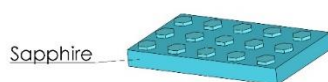
蝕刻溶液為硫酸(H_2SO_4 ，重量百分濃度 96%)與磷酸(H_3PO_4 ，重量百分濃度 85%)兩種酸性混合液體依 5:2 比例調製而成。因為若是以純硫酸進行蝕刻，則蝕刻輪廓中會有沉積物殘留，並且此沉積物會阻礙硫酸繼續蝕刻藍寶石基板而影響到蝕刻速率與表面輪廓，此種不會溶解的殘留物質由文獻中可得知為鋁與硫酸根的化合物結晶， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ，其不會對硫酸有反應，但是會溶解於磷酸中。因此隨著混合蝕刻液之磷酸比例增加時，我們可以有效地減少此沉積物的殘留，以得到較好的蝕刻輪廓與較理想的表面，但隨著磷酸比例上升，蝕刻阻擋層有被側蝕而內縮，此現象是因為磷酸在高溫時會破壞我們的蝕刻阻擋層，故硫酸與磷酸之比例需取得適當值。

配置好蝕刻溶液之後，利用美國廠牌 CORNING 的電磁加熱攪拌器(Hot Plates and Stirrers),型號 PC-420D,加熱到容器內之蝕刻溶液溫度達到 230°C ，才將我們製作好的藍寶石基板放入，接著設計並改變蝕刻時間，以便之後探討濕蝕刻時間長短與深度變化之關係，平均每分鐘可蝕刻垂直深度 10~15(nm)。



m. 去除二氧化矽薄膜：

由於蝕刻完的藍寶石基板仍有二氧化矽阻擋層，故當從高溫中的蝕刻溶液取出時必須用去離子水沖洗，再將樣本放入氫氟酸(HF)與氫化銨(NH_4H)混合而成的 BOE 蝕刻液中約十分鐘，最後再用去離子水去除殘留 BOE 並用氮氣槍吹乾即可。



n. 食人魚溶液清洗:

利用食人魚溶液強力的氧化還原作用，清除酮、醇、水無法去除的表面髒汙，以增加磊晶的成功機率和品質。將 96% 的硫酸以及 35% 的雙氧水溶液，以 3:1 的比例混合，並將基板浸泡於其中 30 分鐘後，先把溶液倒至廢液桶，再將基板和燒杯以循環的去離子水沖洗 10 分鐘，確保基板表面無殘留物，以氮氣槍吹乾即完成磊晶前的清潔動作。圖 3.4.1 為圖樣畫藍寶石機板製作流程。

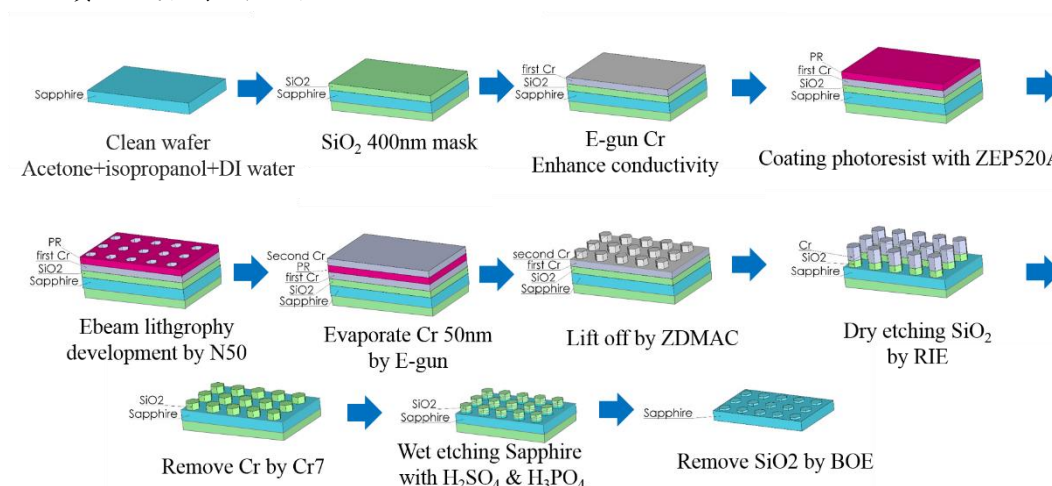


圖 3.4.1 圖樣畫藍寶石機板製作流程

3.4.2 365nm AlGaIn base UVLED 結構磊晶

使用 MOCVD 生長 AlGaIn base UVLED 全結構於圖案化藍寶石基板 C(0001) 面上，結構由下而上，依序為: GaN 成核層、未摻雜的 GaN 層、N-type GaN 層、發光層(MQW)、電子阻擋層(EBL)及 P-type GaN 層。



第四章 實驗結果與分析

4.1 磊晶品質量測與分析

首先，我們先將設計之 32 種結構製備於同一試片上並將其蝕刻 1000nm 之深度，在完成 MOCVD 之磊晶，進行拉曼量測，其 Raman shift 與 FWHM 結果如圖 4.1.1 所示：

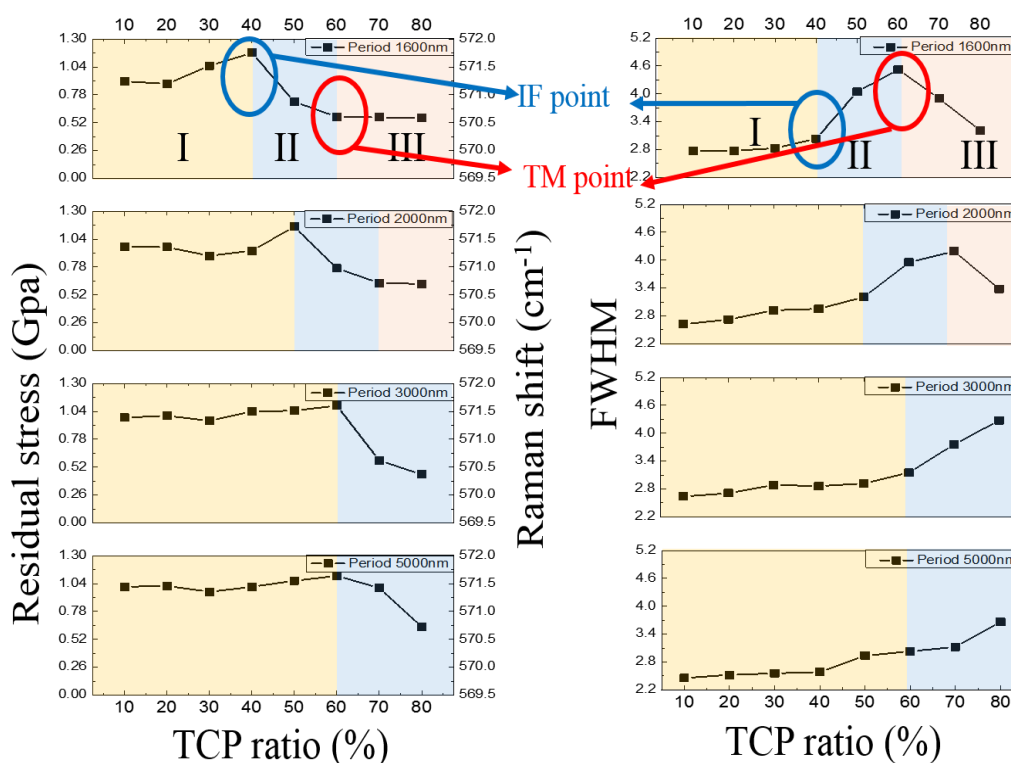


圖 4.1.1 深度 1000nm 之拉曼結果

我們發現拉曼結果中有許多有趣的趨勢，我們將拉曼結果分為三區，我們先從 Period 1600nm 開始討論。首先是第一區，TCP 比例 10%-30% 的部分，由圖 4.1.2 可知，當 TCP ratio 越來越大時，我們可以從 Raman 的數據發現，應力也跟著上升，磊晶品質下降。我們預測他們的磊晶機制。當 TCP ratio 增加時，Ga_N 的晶種會更容易落於 sidewall 上，如圖所示，而由平面分析圖(圖 4.1.3)可知，掉落於 Bottom C plane 之晶種會以 2D-growth 的方式成長由下而上將

Pattern 整個包裹起來，再來，當 ratio 增加時，BCP 面積減少，使的能夠落於 BCP 的晶種變少。因此我們判斷，第一區的磊晶物理機制為，當 Ratio 增加時，GaN 應力增加的原因為 C plane 面積變小，品質變差的原因為 GaN 晶種更容易落於 sidewall 上。

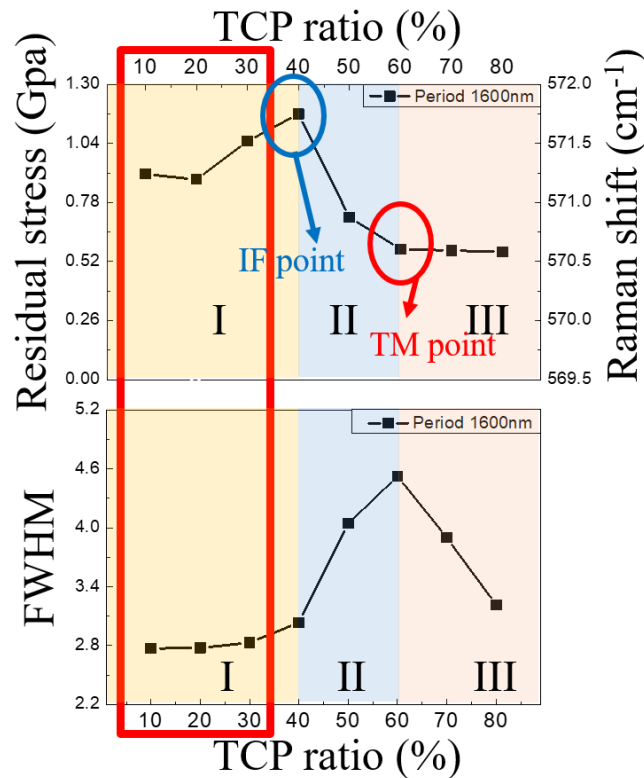


圖 4.1.2 週期 1600nm 第一區拉曼結果

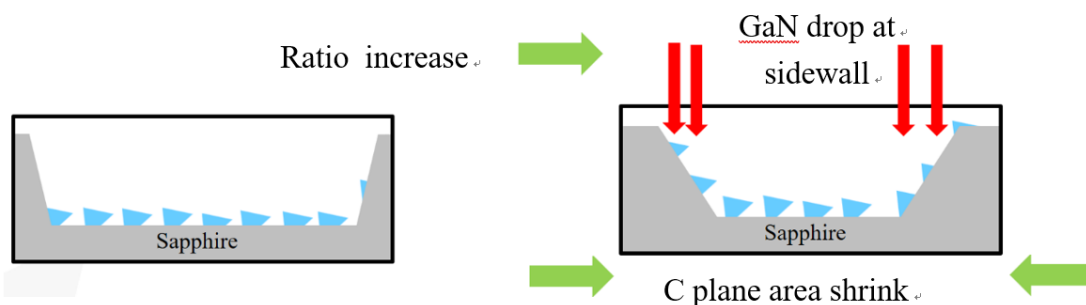


圖 4.1.3 第一區磊晶平面解析圖

再來是第二區，TCP 比例 40%-60%的部分，當 ratio 越來越大時，我們可以從 Raman 的數據發現(圖 4.1.4)，應力也跟著下降，磊晶品質持續下降，因應力在此處開始下降。由週期 1600nm TCP ratio 40%之 SEM 圖(圖 4.1.5)以及週期 1600nm TCP ratio 60%之 SEM 圖(圖 4.1.66)，我們將 PSS 處標為藍色、GaN

island 標為黃色、BCP 2D-growth 標為紅色、TCP 2D-growth 標為綠色，我們可以觀察到，在 TCP ratio 40%時，晶種容易落於 PSS 的 sidewall 以及 BCP，落於 BCP 之部分容易以 2D-growth 方式成核(圖中紅色部分)，但 PSS 的 sidewall 上難以成核(圖中藍色部分)，大部分 GaN 晶種反而會在 sidewall 與 Bottom C plane 的交界處堆疊成 GaN Island(圖中黃色部分)，但由此仍可看出少部分 GaN 可以成核於 BCP。在 TCP ratio 60%時，可以看到已沒有 BCP dominant 的部分，轉而大部分為 island 以及漸漸出現 TCP dominant。可以從 SEM 圖中可以判斷此區 GaN 的生長機制仍為 BCP dominant，但生長機制已由 2D-growth 轉為 3D-growth，我們將第一區與第二區的轉換點命名為 IF point (island formed point)，因為由此點開始 GaN 磊晶產生 island。

因此我們預測，第二區的磊晶物理機制為，當 TCP ratio 增加時，GaN 應力降低的原因為 GaN 在 BCP 與 sidewall 的交接處形成大量 Island，如圖 4.1.7 所示，由原本的 2D-growth 轉為 3D-growth，此處磊晶成長機制仍是 BCP dominant，品質變差的原因為 GaN 晶種更容易落於 sidewall 上。

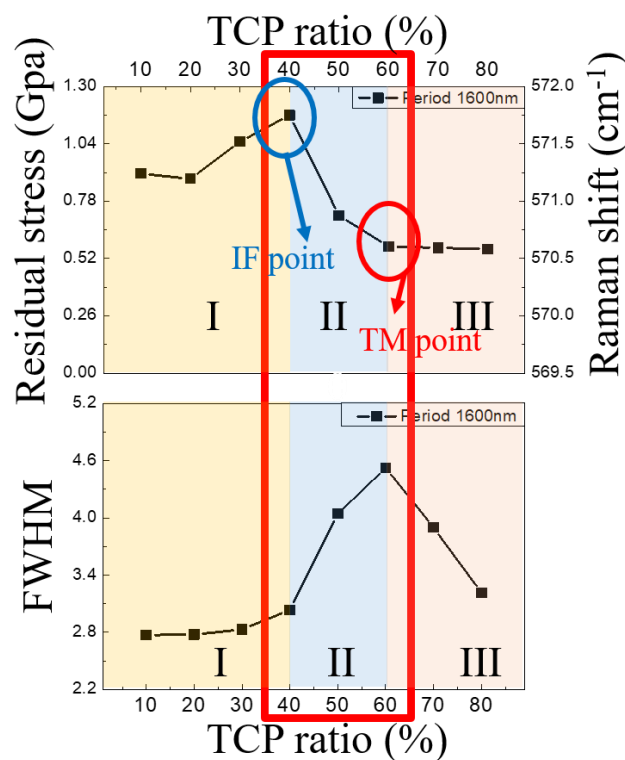


圖 4.1.4 週期 1600nm 第二區拉曼結果

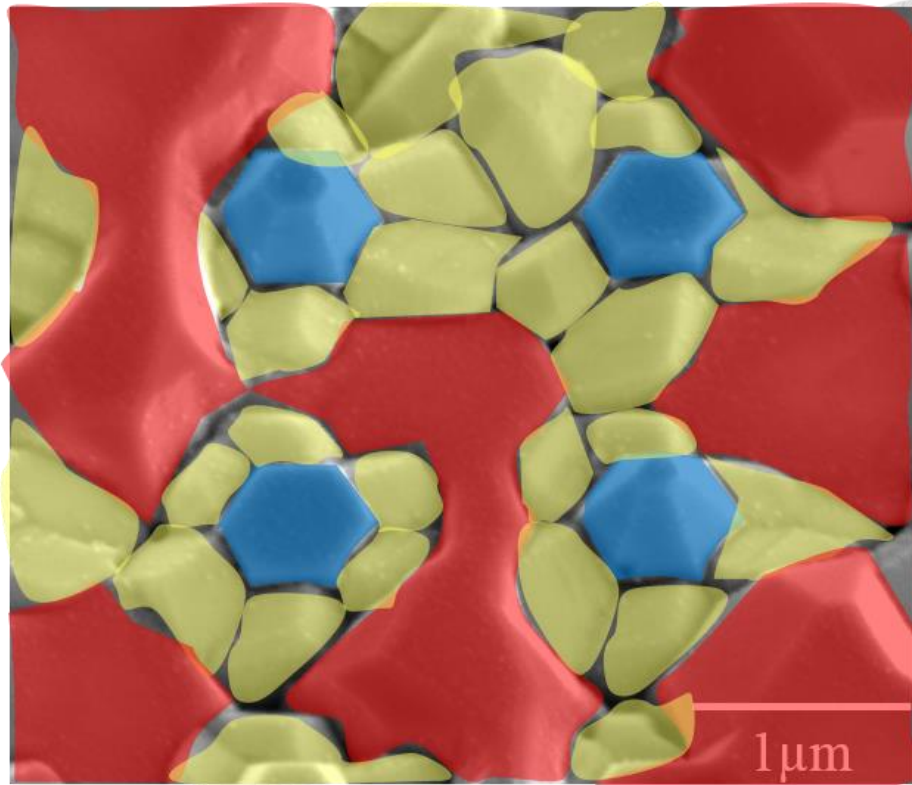


圖 4.1.5 深度 1000nm 週期 1600nm TCP ratio 40%之 SEM 圖

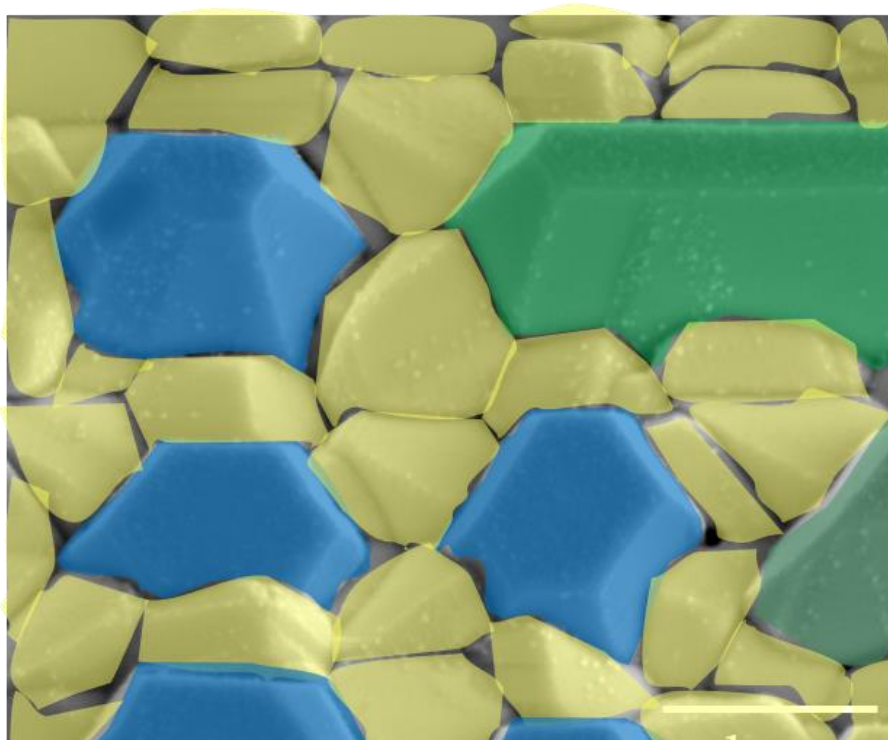


圖 4.1.6 深度 1000nm 週期 1600nm TCP ratio 60%之 SEM 圖

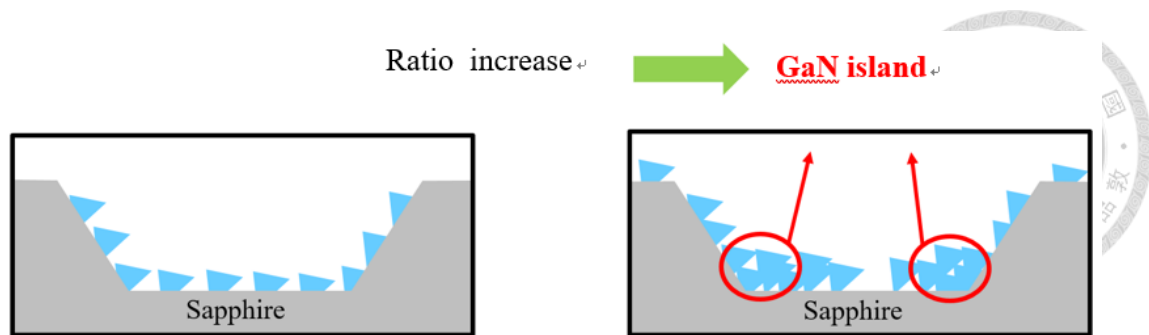


圖 4.1.7 第二區平面示意圖

最後是第三區的部分，TCP 比例 60%-80%的部分，當 ratio 越來越大時，我們可以從 Raman 的數據發現(圖 4.1.6)，應力持續下降，磊晶品質提升，因磊晶品質在此處開始提升。週期 1600nm TCP ratio 80%之 SEM 圖(圖 4.1.7)，我們將 PSS 處標為藍色、GaN island 標為黃色、TCP 2D-growth 標為綠色可以觀察到，TCP ratio 持續增加，落於 TCP 的晶種越來越多，且落於 TCP 的晶種互相 merge 在一起(圖 4.1.7 中綠色部分)，我們判斷在此區已由 BCP dominant 轉為 TCP dominant，而落於 sidewall 部分減少，但仍有 GaN island(圖中黃色部分)，可以從 SEM 圖中可以判斷此區 GaN 的生長機制由 BCP dominant 轉為 TCP dominant，但生長機制由 3D-growth 轉為 2D-growth，我們將第二區與第三區的轉換點命名為 TM point(TCP merged point)，因為由此點開始由 BCP 3D-growth 漸漸由 TCP merged 的 2D-growth 機制主導。

因此我們判斷，第三區的磊晶物理機制為，當 TCP ratio 增加時，GaN 應力減少的原因為 BCP、sidewall、TCP 三區互相交互生長，互相衝突(圖 4.1.7)，而此時生長機制如圖 4.1.9 平面圖所示，也由原本的 BCP dominant 轉為 TCP dominant，品質提升的原因為 GaN 由 3D-growth 轉為 2D-growth。

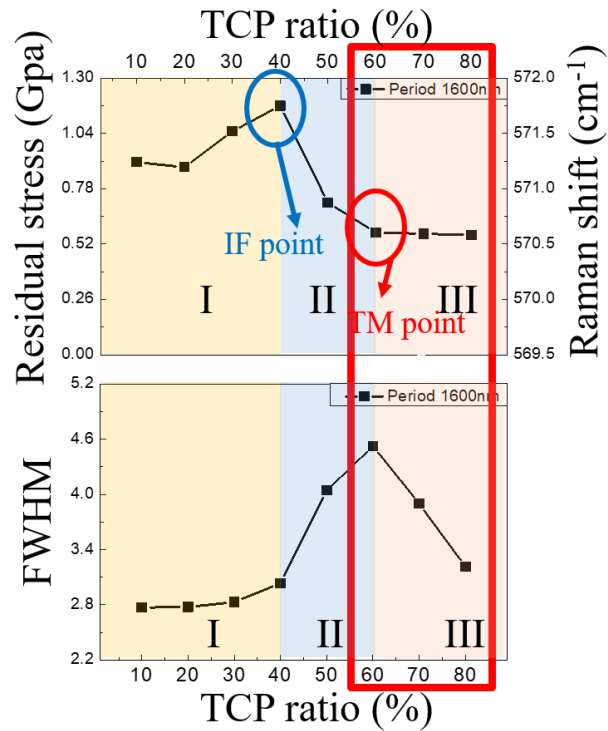


圖 4.1.6 週期 1600nm 第三區拉曼結果

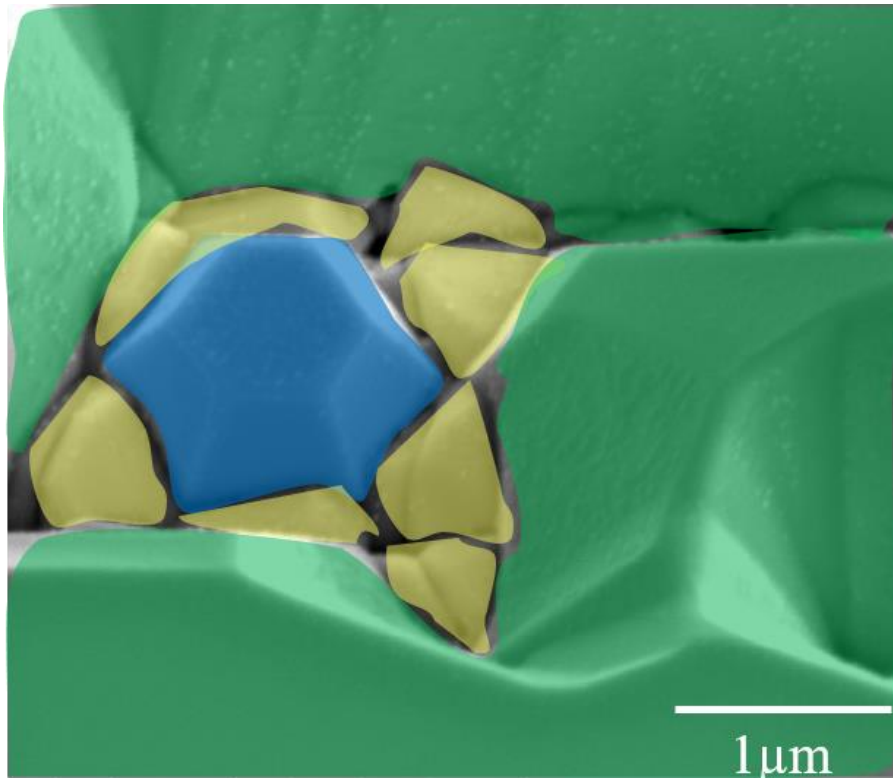


圖 4.1.7 深度 1000nm 週期 1600nm TCP ratio 80%之 SEM 圖

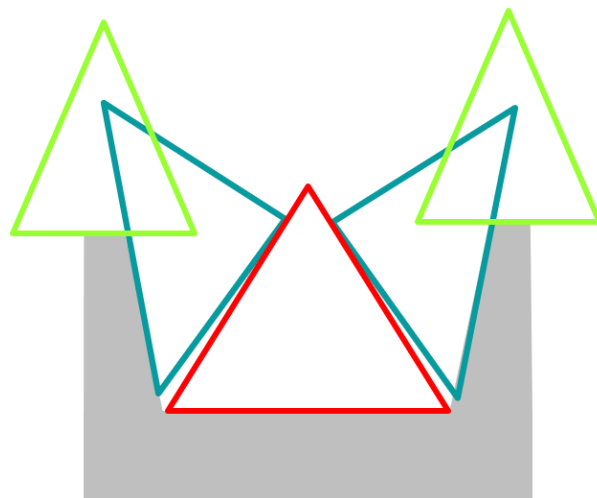


圖 4.1.8 BCP、sidewall、TCP 互相衝突

Ratio increase → TCP dominant → 2D-growth

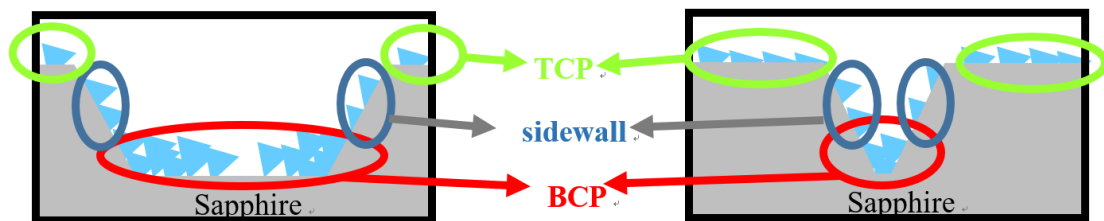


圖 4.1.9 第三區 BCP dominant 轉 TCP dominant

我們將此三區的物理模型套用於深度 1000nm 的其他週期上，來驗證我們的物理模型，除了發現在其他週期也有一樣的趨勢外，更發現另一個有趣的趨勢！

我們由圖 4.1.10 拉曼結果與分區結果發現，隨著週期越來越大，轉換點(IF point, TM point)也會漸漸往右移，到了週期 3000nm，第三區甚至消失。我們經過計算後並繪製同一 TCP ratio 下 sidewall 比例與週期關係圖，如圖 4.1.11 所示，同一個 TCP ratio 下，週期越大，sidewall 佔有比越低。由此可以判斷，隨著週期越大，sidewall 比例約低，磊晶機制越來越難到達轉換點，故轉換點會隨週期變大而漸漸右移。

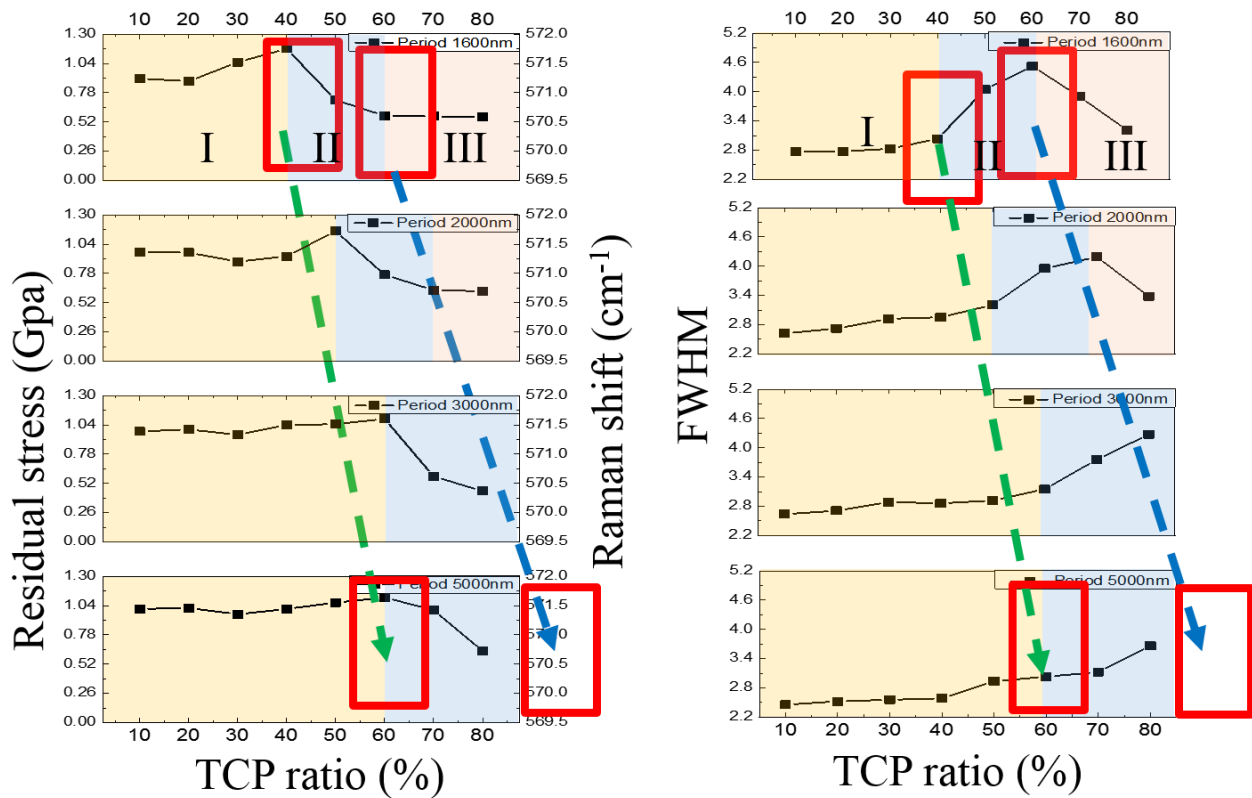


圖 4.1.10 深度 1000nm 之拉曼結果與分區結果

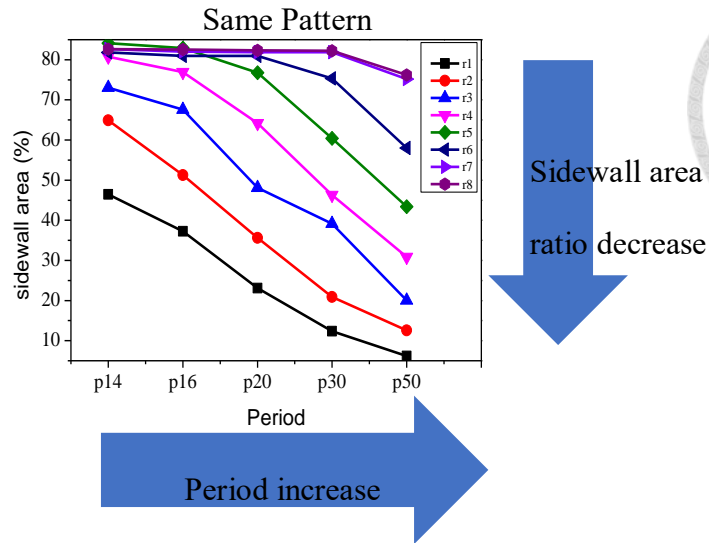


圖 4.1.11 sidewall 比例隨週期變化圖

接下來，為了驗證我們的物理模型，我們也製備深度 500nm 以及 1500nm 的試片，並設計相同的結構來應證，結果深度 500nm 的結果如圖 4.1.12 所示：我們可以觀察到，深度 500nm 也有相同的物理磊晶機制，首先是第一區隨著 TCP 比例增加，應力增加，品質下降；再來是第二區，隨著 TCP 比例增加，應力降低，品質持續下降，但是第三區消失了，我們判斷，此區磊晶模式如圖 4.1.13 所示，由於深度降低，斜面 TCP 比例降低，轉換點難以觸發，此機制與深度 1000nm 週期增加時有相同的機制。而深度 500nm 也隨著週期增加，轉換點(IF point, TM point)右移的趨勢，我們的物理機制在 500nm 時也得到驗證。

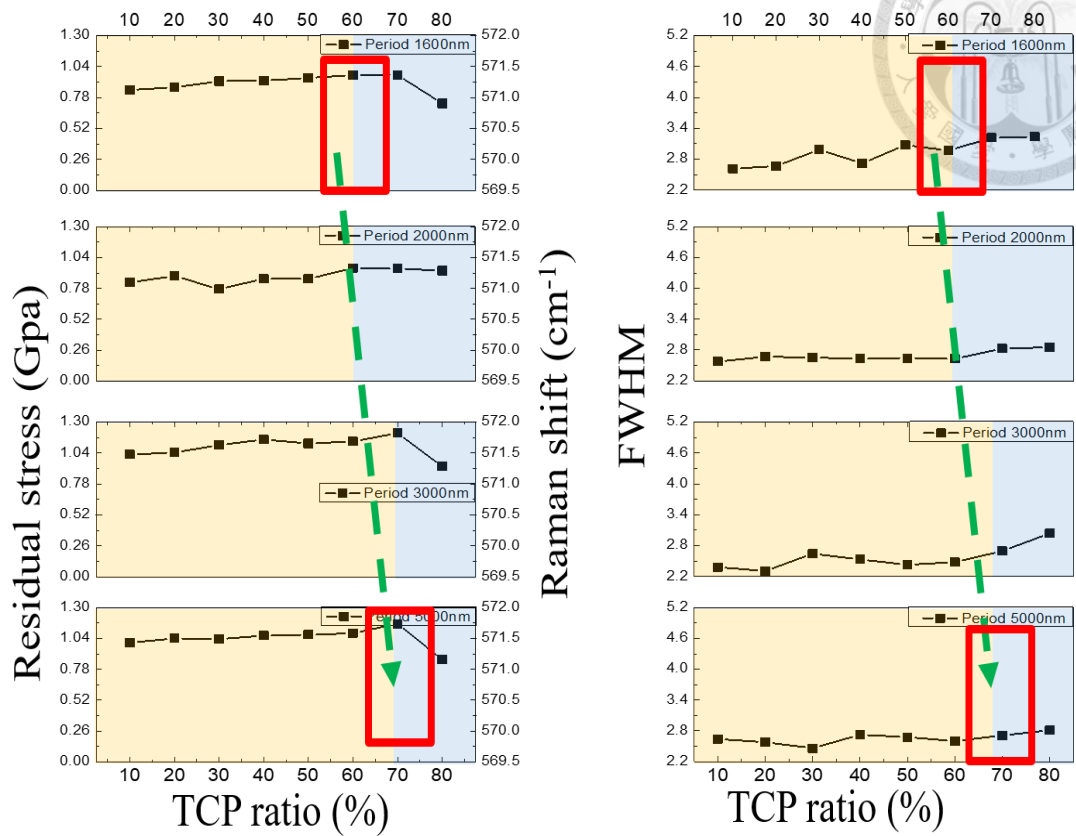


圖 4.1.12 深度 500nm 之拉曼結果與分區結果

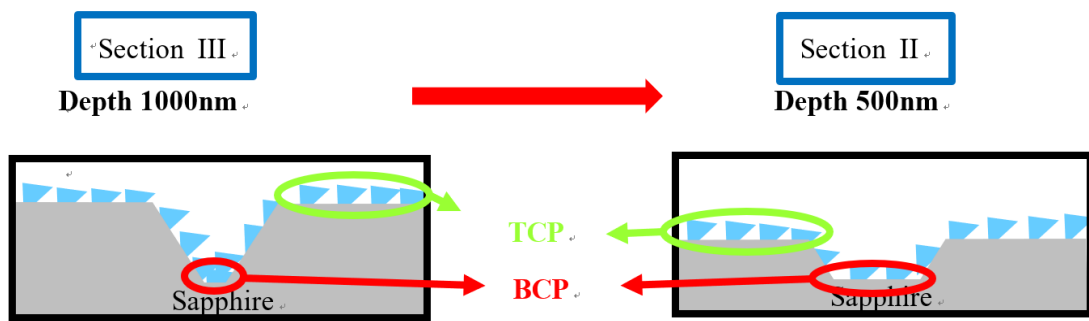


圖 4.1.13 第三區無法形成仍為第二區

最後是深度 1500nm 的部分，我們可以由圖 4.1.14 觀察到，深度 1500nm 也有相同的物理磊晶機制，首先是第一區隨著 TCP 比例增加，應力增加，品質下降；再來是第二區，隨著 TCP 比例增加，應力降低，品質持續下降，最後是第三區趨勢變得更明顯了，隨著 TCP 比例增加，應力下降，品質提升。而第三區的趨勢更明顯，應力下降更多，我們推測是深度加深，PSS 作用更為明顯。此區生長為 TCP dominant。而深度 1500nm 也隨著週期增加，轉換點右移的趨勢，我們的物理機制在 1500nm 時也得到驗證。

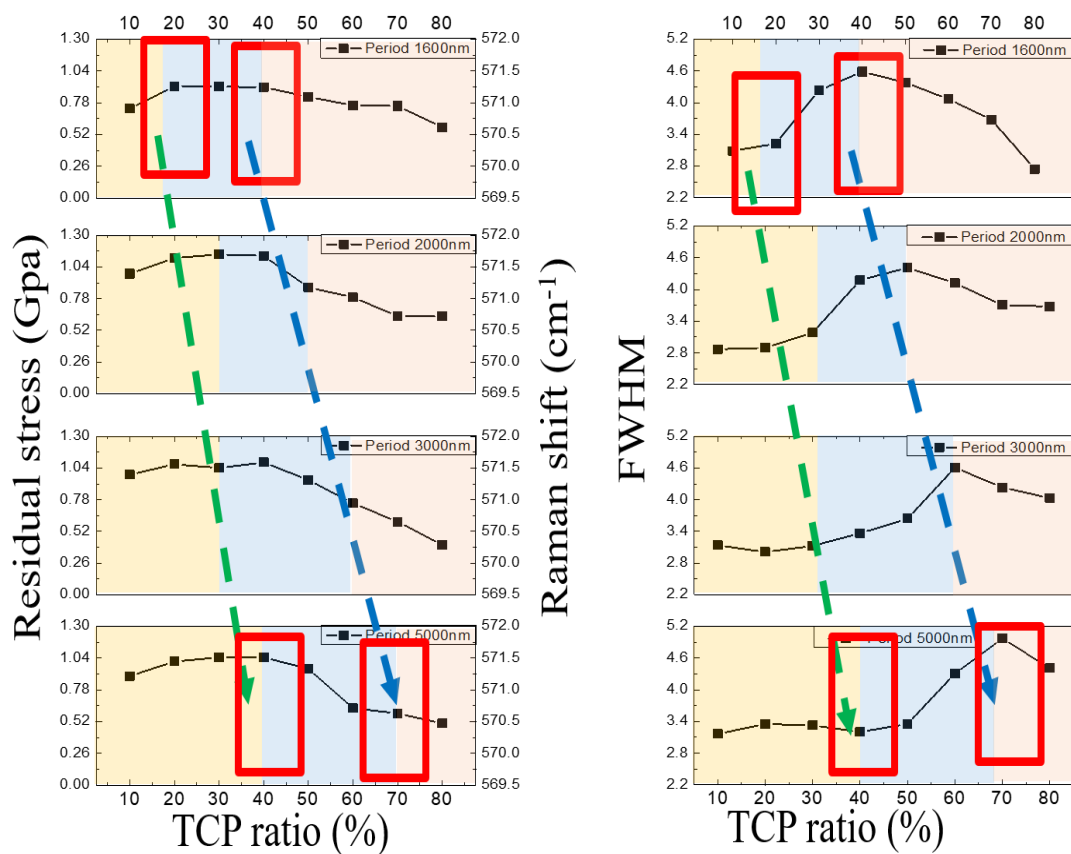


圖 4.1.14 深度 1500nm 之拉曼結果與分區結果

在三個不同深度都完成物理驗證後，我們將三個深度相同週期與 TCP 比例的拉曼結果一起觀察，如圖 4.1.15，發現其轉換點(IF point, TM point)皆隨著深度增加左移的趨勢，我們判斷因為 sidewall 面積比例隨著深度增加，sidewall 面積越大，越容易觸發轉換條件。

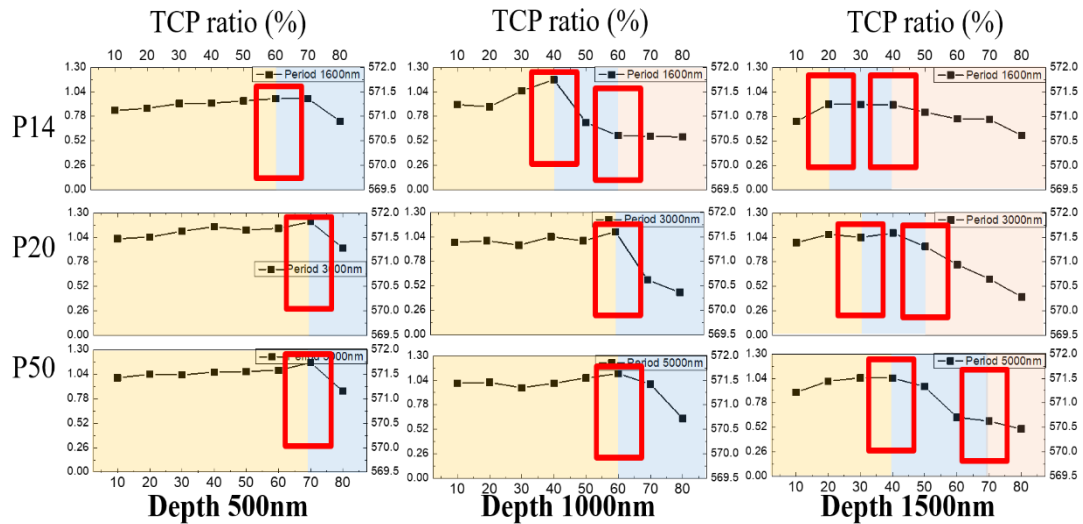


圖 4.1.15 不同深度拉曼結果比較圖

最後，我們將所有物理機制總整理，首先是 TCP 比例的變化部分(圖 4.1.17)，在相同深度與週期下，隨著 TCP 比例增加，是為我們所定義的第一區，拉曼結果為應力上升，品質降低，我們的物理模型為認為 GaN 應力增加的原因為 C plane 面積變小，品質變差的原因為 GaN 晶種更容易落於 sidewall 上，此處成長機制為 BCP dominant 的 2D-growth。再來會出現第二區，隨著 TCP 比例增加，拉曼結果為應力下降，品質持續降低，我們的物理模型為認為 GaN 應力降低的原因為 GaN 在 BCP 與 sidewall 的交接處形成大量 Island，品質變差的原因為 GaN 晶種更容易落於 sidewall 上，最後出現第三區，隨著 TCP 比例增加，拉曼結果為應力下降，品質提升，我們的物理模型為認為 GaN 應力減少的原因為 BCP、sidewall、TCP 三區互相互生長，互相衝突，品質提升的原因由原本的 BCP dominant 的 3D-growth 轉為 TCP dominant 的 2D-growth。

TCP Ratio



Section I :

- **Stress increase, Quality decline**
- 2D-growth region
- C plane area shrink, GaN drop at sidewall chance increase

Section II :

- **Stress decrease, Quality decline**
- 3D-growth region
- GaN island grow up, GaN drop at sidewall chance increase

Section III :

- **Stress decrease, Quality optimize**
- 2D-growth region
- TCP, sidewall, BCP growth, TCP dominant 2D-growth

圖 4.1.17 圖案化藍寶石基板 TCP ratio 變化物理機制

接下來是週期的變化部分(圖 4.1.16)，同一深度中，隨著週期增加，轉換點 (IF point, TM point)往右移，我們預測因為同一 TCP 比例下隨著週期增加，sidewall 比例減少，更難觸發轉換機制。

Period

When period increase, IF point, TM point right shift,
Sidewall area percentage decrease

圖 4.1.16 圖案化藍寶石基板週期變化物理機制

最後是同週期同 TCP 比例不同深度(圖 4.1.18)，我們發現隨著深度增加，轉換點左移。深度 500nm 時，因 sidewall 比例過少，第三區不會出現。深度 1500nm 時，第三區趨勢更加明顯，應力減少，品質提升。



Depth

As the depth growth,
IF point, TM point **left shift**

Depth 500nm

TCP can't merge
Section III-2D growth **non available**

Depth 1500nm

IF point, TM point **left shift**
Stress decrease, Quality optimize

圖 4.1.18 圖案化藍寶石基板深度變化物理機制

4.2 LED 全結構品質與 u-GaN 物理模型之關係

透過我們的氮化鎵薄膜物理模型，我們可以預測我們的磊晶結果，我們將此結果套用於 LED 結構中，由於 LED 結構的試片尚未拿到，僅有其 OM 結果，但仍可由 OM 結果中看出 LED 與 u-GaN 物理模型相似之處，我們就同樣以深度 1000nm 週期 1600nm 進行討論：

首先是第一區的部分，拉曼結果如圖 4.2.2 所示，TCP 比例由 10%-30%，此區隨著 TCP 比例增加，拉曼量測結果為殘餘應力增加，品質下降，而圖 4.2.2 上半部分為我們氮化鎵薄膜的 OM 圖，下半部為 LED 全結構的 OM 圖，可以發現，隨著 TCP 比例變大，晶體表面品質漸漸變差，也與前面物理模型中提到，隨著週期變大氮化鎵晶種落於斜面機率增加的模型相同，所以第一區的物理模型在氮化鎵薄膜與 LED 全結構有相同的趨勢。

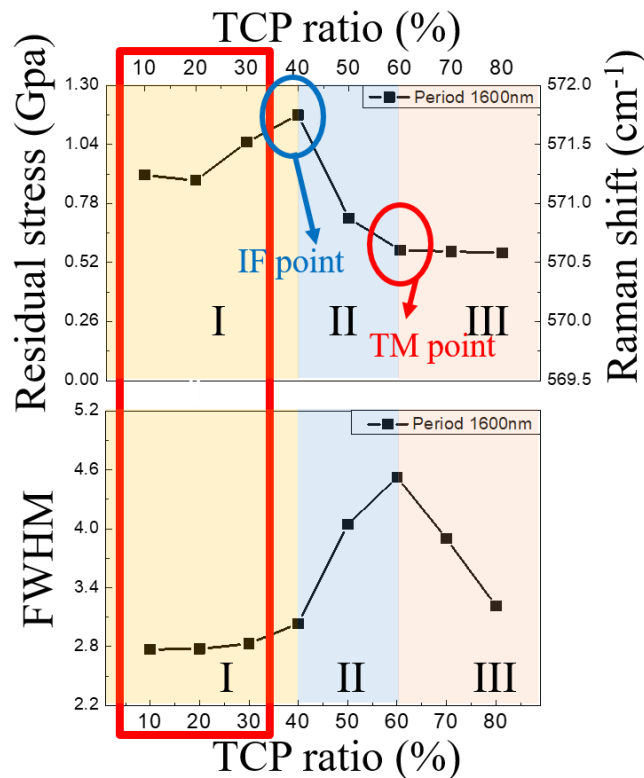


圖 4.2.1 週期 1600nm 第一區拉曼結果

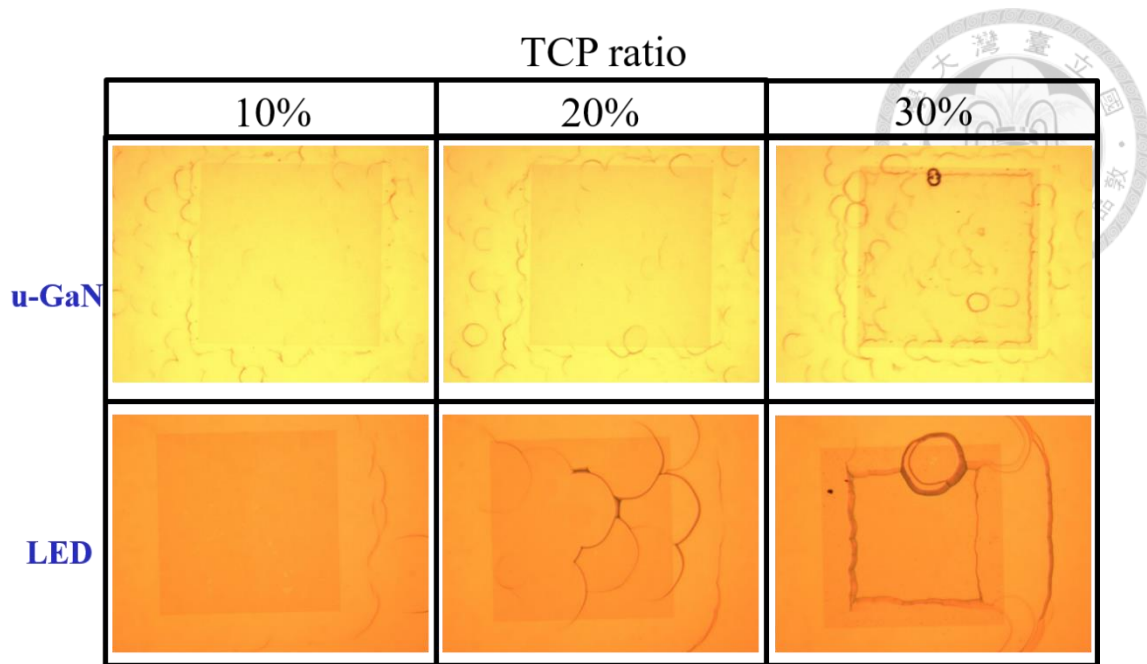


圖 4.2.2 第一區 u-GaN 及 LED 全結構 OM 圖

再來是第二區的部分拉曼量測結果如圖 4.2.1 所示，TCP 比例由 40%-60%，此區隨著 TCP 比例增加，拉曼量測結果為殘餘應力降低，品質持續下降，而圖 4.2.4 上半部分為第二區氮化鎵薄膜的 OM 圖，下半部為 LED 全結構的 OM 圖，可以發現，隨著 TCP 比例增加，晶體表面更差，也可以從 OM 中看到，表面形成許多 GaN Island(圖中藍圈處)，與前面模型中提到，此區之 Island 為 BCP dominant 的 3D-growth，隨著週期變大氮化鎵晶種落於斜面機率增加的模型相同，所以也與第二區的物理模型在氮化鎵薄膜與 LED 全結構有相同的趨勢。

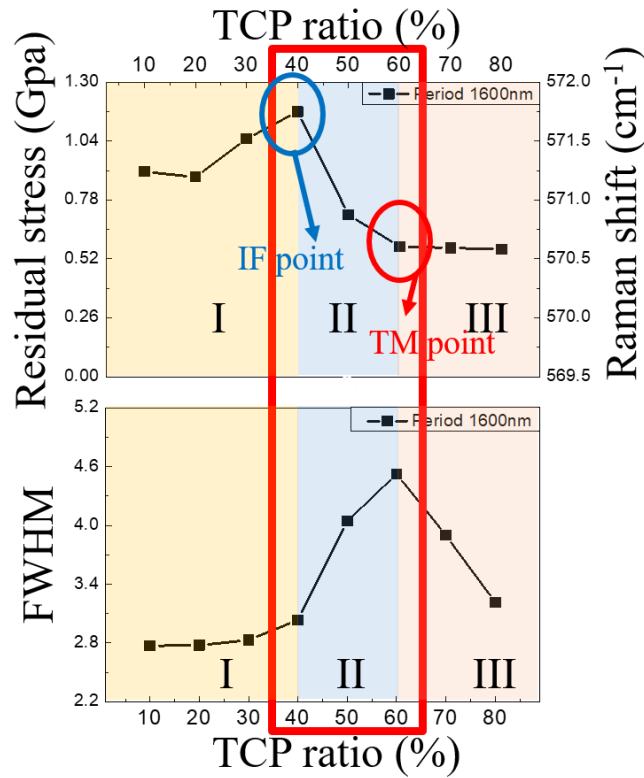
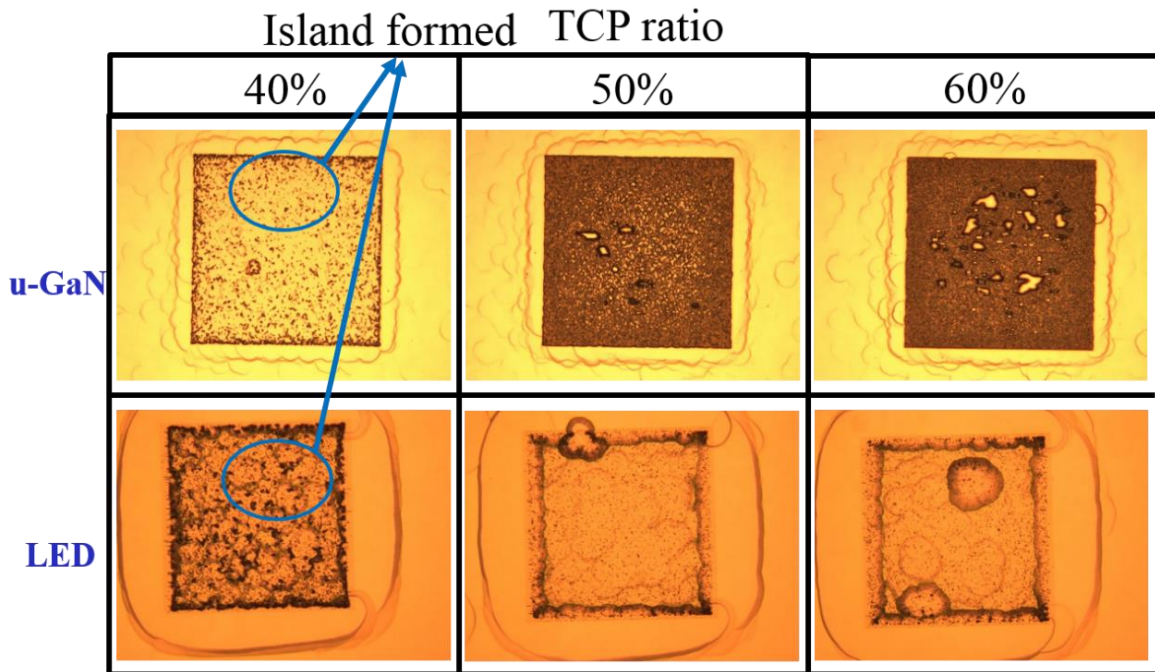


圖 4.2.3 OM 圖週期 1600nm 第二區拉曼結果



最後是第三區的部分，拉曼結果如圖 4.2.5 所示，TCP 比例由 60%-80%，此

圖 4.2.4 第二區 u-GaN 及 LED 全結構 OM 圖

區隨著 TCP 比例增加，拉曼量測結果為殘餘應力下降，品質提升，由圖 4.2.6 的 OM 圖可以發現，隨著 TCP 比例增加，晶體表面品質漸漸提升，表面 GaN

Island 漸漸消失，由第二區的 BCP dominant 3D-growth 轉為 TCP dominant 的 2D-growth，TCP 比例變大使的落於 TCP 的氮化鎵晶種彼此 merge，其表面也越趨平整，也證明第三區的物理模型在氮化鎵薄膜與 LED 全結構有相同的趨勢。

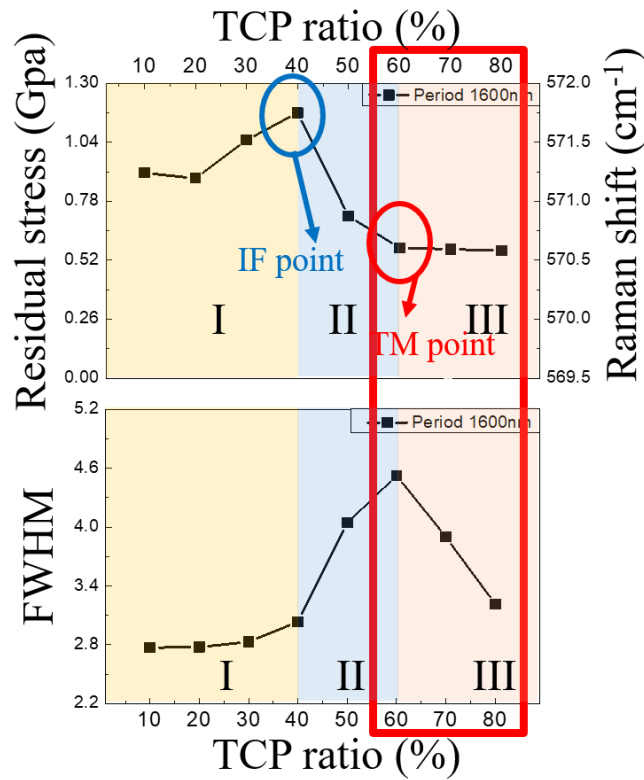


圖 4.2.5 週期 1600nm 第三區拉曼結果

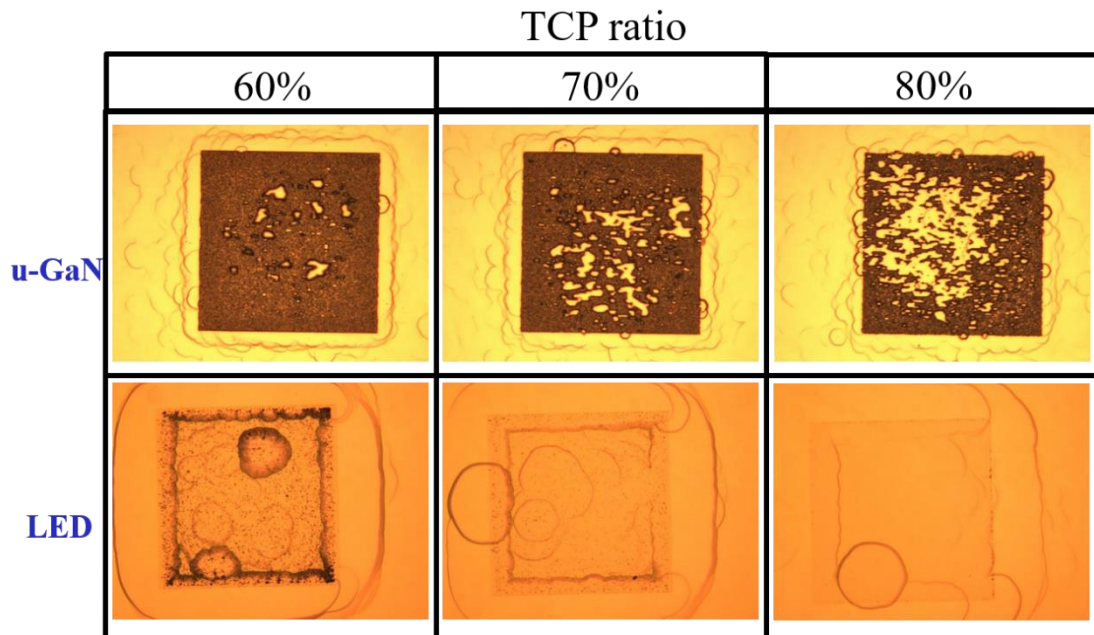


圖 4.2.6 第三區 u-GaN 及 LED 全結構 OM 圖

第五章 結論

5.1 設計封裝 365nm LED 之圖案化藍寶石基板 (本章節與易振楷同學合作，經指導教授同意共同撰寫)

為了驗證我們的先前的蝕刻孔洞法分析與拉曼頻譜建立的磊晶模型是正確的，我們須設計圖形，並使用廈門三安光電的發光二極體封裝製程，實際做出 365nm 的 LED 量測其發光效率……等。而廈門三安光電公司的 365nm LED，使用的是垂直式的發光二極體結構。

5.1.1 第一道光罩---Mesa isolation

圖 5.1.1 為廈門三安光電公司提供的第一道光罩(Mesa isolation)，該公司為量產型公司，所使用的製程均是自動化的黃光製程。因此我們設計的圖案大小及位置需符合其第一道光罩，以便後續的自動化製程。

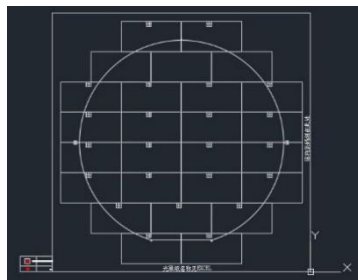


圖 5.1.1 Mesa isolation

三安光電提供給我們的晶片尺寸為 45mil，而 1mil = 25.4 μm ，因此晶片的尺寸為 1143 μm ，而切割道的寬度一邊又為 23 μm 。光罩週期則微晶片尺寸加上兩倍的切割道即等於 1189 μm ，如圖 5.1.2 所示。所以我們在藍寶石基板上設計之圖案每個距離需為該光罩週期的倍數。

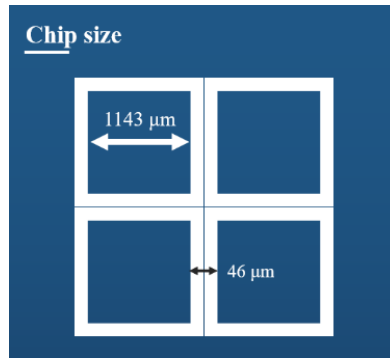


圖 5.1.2 光罩週期示意圖

5.1.2 圖案設計介紹

因為與三安光電公司合作，為了使其信服我們設計的圖案化藍寶石基板於磊晶之可行性，第一次驗證的封裝製程我們使用第一區的圖形，週期(period)有 2000nm、3000nm、5000nm；TCP 比例(ratio)有 10%、20%、30%、40%；深度(depth)則有 500nm、1000nm、1500nm 共 36 種圖形，如圖 5.1.3 紅框處。因為其在拉曼模型中的成長機制為二維的橫向成長，而在蝕刻孔洞法(EPD)中也證明其降低了螺旋形差排和混和型差排之密度。而為何不能所有之前設計過之圖形全下封裝製程的原因有兩個，第一個原因是我們實驗使用的是電子束曝光顯影(Ebeam-lithography)，而封裝的晶片大小為 $1143 * 1143 \mu\text{m}^2$ ，一個圖形曝光時間極長(2~4hr)。第二個原因為若將 2、3、4 區的圖形直接以單一圖形做磊晶其結果因表面不平整會被三安的工程師判定為廢片，而無法繼續做後續的製程。

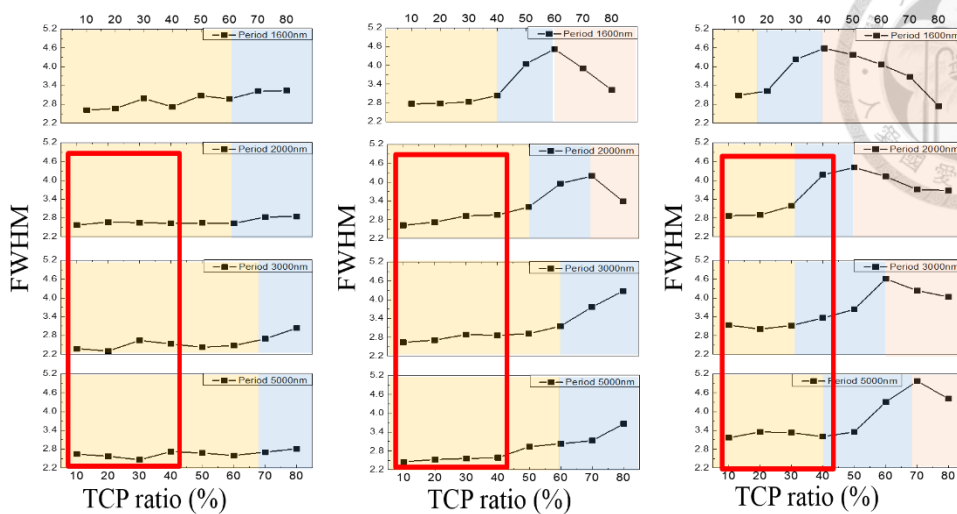


圖 5.1.3 封裝之圖案選擇

5.1.3 圖案大小與 Alignment mark 設計

最後我們實際設計的圖形大小為 $1200 \times 1200 \mu\text{m}^2$ ，而非三安光罩所設定的晶片大小 $1143 \times 1143 \mu\text{m}^2$ 。我們如此設計是為了確保之後的封裝結果均為我們設計的圖形所影響產生而非有平片的影響。

對於 Alignment mark 設計，三安公司因為保密原則沒有給我們他們 Alignment mark 的位置及圖案，因此我們在 4 吋藍寶石基板的中心附近設計了兩個圖案用來做 Alignment mark，如圖 5.1.5。而此二個圖形我們使用的是 Period 3000nm TCP ratio 80%，該圖案經過磊晶後在光學顯微鏡下會呈現黑色，如圖 5.1.4。因此可用於之後的黃光對位。

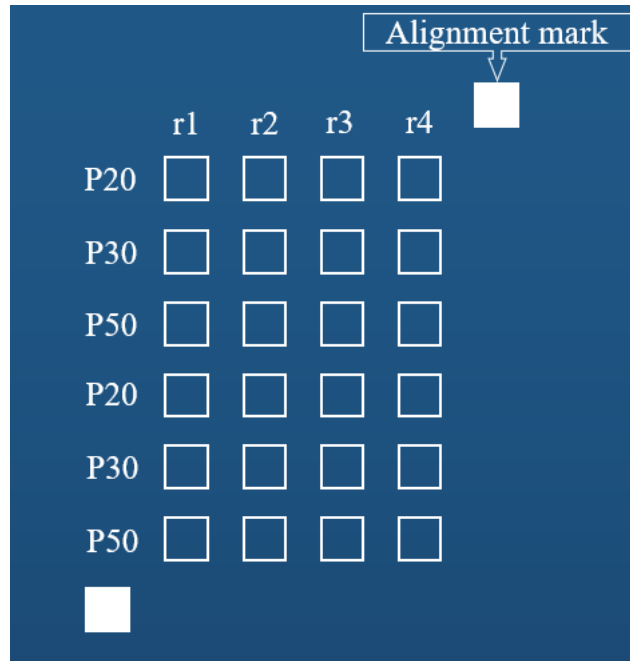


圖 5.1.5 圖案與 Alignment mark 位置示意圖

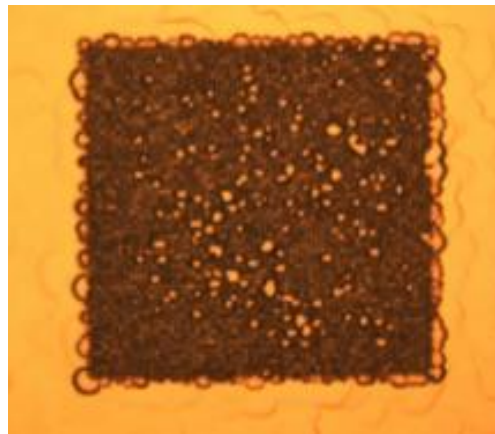


圖 5.1.4 磊晶後的 Period 3000nm TCP ratio 80% OM 圖

5.1.4 光罩對位問題

當我們設計並製作完欲封裝之圖案化藍寶石基板後，實際到達廈門三安光電位於廈門島內的廠區欲做黃光對位的步驟時，遇到兩個十分嚴重的問題。

1. 自動化的黃光曝光機的 CCD 移動距離有限，無法移動到我們所做的設計位於晶片中心附近的 Alignment mark 位置。
2. 使用手動的曝光機台進行對位時，發現無法將我們設計之圖案對位光

罩進的圖案中。與現場製程人員溝通後發現先前三安光電給的週期有誤，且光罩圖檔亦與實際不同。



5.2 總結

本篇論文透過 PSS 技術成功改變氮化鎵磊晶薄膜的品質與應力，並由深度 1000nm 開發出由品質與應力建構而成的物理模型，再製備深度 500nm 以及 1500nm 的試片，並將物理模型套用於其中。

我們的物理模型中在相同深度的部分，同週期可由不同 TCP 比例分為三區，分別為第一區應力上升、品質下降，第二區應力下降、品質持續下降以及第三區應力下降、品質提升。而在不同週期部分可發現隨著週期增加，不同區的轉換點隨著週期增加而往右移，將此物理模型套用到不同深度，也有相同結果。而在不同深度部分，相同週期中，深度越深，轉換點有往左移的趨勢。

透過不同週期、TCP 比例、深度的設計，可得到不同磊晶品質之氮化鎵，經由拉曼量測以及數據分析後，我們大幅度提升氮化鎵薄膜磊晶品質。在本實驗設計的參數中，氮化鎵平片的半高寬以及最佳結構的半高寬分別為 $2.646(\text{cm}^{-1})$ 以及 $2.311(\text{cm}^{-1})$ ，透過本實驗室設計的結構，我們降低了 12.6% 的半高寬，大幅度提升氮化鎵薄膜的品質。

5.3 LED 全結構最佳磊晶結果預測

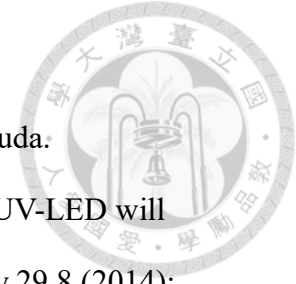
除了由週期、TCP 比例、深度建構出來的物理模型外，我們也發現了拉曼半高寬最好的結果與 sidewall 之關係，如圖 5.3.1 所示拉曼半高寬最佳的結果均會出現於 sidewall 比例 10%-25%之間，此區間也為我們拉曼物理模型的第一區。而我們反過來找到 sidewall 比例 10%-25%的拉曼結果，也是該週期中品質最好的，所以我們預測，LED 全結構最好的拉曼結果也將在 sidewall 比例 10%-25% 中。

FWHM	TCP	Depth 500nm			Depth 1000nm		
		P20	P30	P50	P20	P30	P50
10%		2.575	2.385	2.642	2.620	2.639	2.456
20%		2.671	2.311	2.579	2.723	2.710	2.525
30%		2.646	2.646	2.463	2.922	2.888	2.559

Sidewall Area ratio (percentage)	TCP	Depth 500nm			Depth 1000nm		
		P20	P30	P50	P20	P30	P50
10%		23.12%	12.38%	6.19%	39.39%	21.50%	11.18%
20%		35.62%	20.89%	12.59%	61.09%	36.55%	22.72%
30%		48.07%	39.16%	20.02%	83.76%	76.65%	35.96%

圖 5.3.1 最佳拉曼結果與 sidewall 比例關係圖

參考資料



- [1] Muramoto, Yoshihiko, Masahiro Kimura, and Suguru Nouda. "Development and future of ultraviolet light-emitting diodes: UV-LED will replace the UV lamp." *Semiconductor Science and Technology* 29.8 (2014): 084004.
- [2] Mukai, Takashi, and Shuji Nakamura. "Ultraviolet InGaN and GaN single-quantum-well-structure light-emitting diodes grown on epitaxially laterally overgrown GaN substrates." *Japanese journal of applied physics* 38.10R (1999): 5735.
- [3] Polyakov, Alexander Y., et al. "Radiation effects in GaN materials and devices." *Journal of Materials Chemistry C* 1.5 (2013): 877-887.
- [4] Wu, D. S., et al. "Enhanced output power of near-ultraviolet InGaN-GaN LEDs grown on patterned sapphire substrates." *IEEE photonics technology letters* 17.2 (2005): 288-290.
- [5] Griffiths, Ian, et al. "Characterisation of 3D-GaN/InGaN core-shell nanostructures by transmission electron microscopy." *physica status solidi (c)* 11.3-4 (2014): 425-427.
- [6] Wang, Guosheng, et al. "High quantum efficiency GaN-based pin ultraviolet photodetectors prepared on patterned sapphire substrates." *IEEE Photonics Technology Letters* 25.7 (2013): 652-654.
- [7] Zhao, D. G., et al. "Stress and its effect on optical properties of GaN epilayers grown on Si (111), 6H-SiC (0001), and c-plane sapphire." *Applied physics letters* 83.4 (2003): 677-679.
- [8] Boles, Timothy. "GaN-on-Silicon—Present capabilities and future directions." *AIP Conference Proceedings*. Vol. 1934. No. 1. AIP Publishing,

2018.

[9] Xia Hong, "STRAINING FOR MORE STABLE MEMORY," *Funsized physics*, 2017

[10] Turin, V. O., and A. A. Balandin. "Performance degradation of GaN field-effect transistors due to thermal boundary resistance at GaN/substrate interface." *Electronics Letters* 40.1 (2004): 81-83.

[11] Chakraborty, Arpan, et al. "Nonpolar InGaN / GaN emitters on reduced-defect lateral epitaxially overgrown a-plane GaN with drive-current-independent electroluminescence emission peak." *Applied Physics Letters* 85.22 (2004): 5143-5145.

[12] Fichtenbaum, N. A., Mates, T. E., Keller, S., DenBaars, S. P., & Mishra, U. K. (2008). Impurity incorporation in heteroepitaxial N-face and Ga-face GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 310(6), 1124-1131.

