

金屬有機分子束磊晶系統成長高銦含量氮化銦鋁薄膜於矽基板之特性研究

Growth and Characterization of In-rich $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ Alloys on Si(111) Substrate by RF-MOMBE

陳維鈞

Wei-Chun Chen

以氮化銦為基底之高銦含量氮化物在紅外光區之高效率光電元件中是相當有潛力的材料，主要是氮化銦在近年來被量測出具有高載子遷移率 ($\sim 3500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) 與約 0.65 eV 之能隙，若是摻雜鋁或鎵元素，則可調整其光學能隙落於 0.65–6.2 eV 之間，是相當有潛力的光電材料。然而，由於 InN 之熱裂解溫度較低 ($< 600^\circ\text{C}$) 且無適合之基板，因此較難製備出高品質之 InN-based 薄膜，因此，InN-based 薄膜之光電特性一直無法被確認。本研究中利用金屬有機分子束磊晶系統直接沉積高銦含量氮化鋁銦薄膜於矽 (111) 基板上，實驗中固定 V/III 流量比、電將功率等因素僅改變基板溫度在 $460\text{--}540^\circ\text{C}$ 範圍內，再透過 X 光繞射分析儀、掃描式電子顯微鏡與穿透式電子顯微鏡等分析設備進行結構分析與探討。由各項結果指出，In-rich InAlN 薄膜在 460°C 基板溫度有較佳之結晶品質，並且從 TEM 結果顯示 In-InAlN 薄膜可磊晶成長於 Si(111) 基板上，其磊晶關係為 $(0002)_{\text{InAlN}} // (111)_{\text{Si}}$ 、 $[\bar{2}110]_{\text{InAlN}} // [1\bar{1}0]_{\text{Si}}$ 與 $[01\bar{1}0]_{\text{InAlN}} // [\bar{1}\bar{1}2]_{\text{Si}}$ 。

InN-based materials are a potential material for various devices such as infrared light emitters and high efficiency optoelectronic device because of it is high mobility and narrow band gap of 0.6-0.8 eV. However, the InN is difficult to grow high-crystalline-quality InN owing to its low dissociation temperature and the lack of lattice-matched substrates. In-rich InAlN films were grown directly on Si(111) substrate by RF-MOMBE without any buffer layer. InAlN films were grown at various substrate temperatures in the range of $460\text{--}540^\circ\text{C}$ with TMIIn/TMAI ~ 3.3 . Structural properties of InAlN ternary alloys were investigated with x-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy (TEM). The XRD results indicated that In-rich InAlN films grown with the 460°C has the smallest full width at half maximum value of 108 arcmin for (0002) X-ray rocking curve (XRC). Also, cross-sectional TEM from InAlN grown on Si(111) at 460°C shows that the epitaxial film is in direct contact with orientation relationship of InAlN $(0002)_{\text{InAlN}} // (111)_{\text{Si}}$ 、 $[\bar{2}110]_{\text{InAlN}} // [1\bar{1}0]_{\text{Si}}$ 與 $[01\bar{1}0]_{\text{InAlN}} // [\bar{1}\bar{1}2]_{\text{Si}}$.

一、前言

由於 III 族氮化物材料 (GaN、AlN 與 InN) 具有許多優越之光電特性，例如 GaN、AlN 與 InN 分別具有 3.4 eV、6.2 eV 與 0.7 eV (圖 1) 的光學能隙，幾乎涵蓋了紫外至紅外光譜，極適合應用於光電轉換元件。可應用於半導體與光電元件中，是現今極為重要的基底材料，特別是其具有高發光亮度、可調變能隙與高遷移率等特性，使得許多專家學者投入研究與開發，自 19 世紀以來被已被廣泛的研究與報導，並於 2016 年由中村修二 (Shuji Nakamura)、赤崎勇 (Akasaki Isamu) 與天野浩 (Amano Hiroshi) 三位學者共同獲得諾貝爾物理獎，由此可見氮化物材料在光電領域具有舉足輕重之地位。

其中氮化銦 (InN) 是目前應用在許多半導體元件中佔有不可或缺的材料，主要是因為其具有窄能隙之優點，並且屬於直接能隙 (direct-band gap) 材料，同時具有許多優越的光電性質，例如高載子遷移率與窄光學能隙等等。InN 結構主要是以纖鋅礦 (wurtzite) 結構為主，因此具有六方對稱之晶體結構。早期，InN 的能隙被量測出約為 2.0 eV，是因為當時磊晶技術欠佳，無法成長出高品質的磊晶薄膜，直至近年來，隨著磊晶技術的提升，氮化銦材

料之能隙已被重新證實落於紅外光區，約為 0.67 eV⁽¹⁾，此一能隙值接近於太陽光譜，未來可應用至太陽能電池 (solar cell)，並能夠有效的將太陽能電池的效率向上提升。另外若是透過摻雜，則可製備 InAlN 之類的結構中，藉由調配 Al 與 In 的成分比例便可獲得由 0.7 eV – 6.2eV 之間各種不同能隙的材料，光譜範圍涵蓋由紅外光到紫外光的範圍，對各種光電領域的應用，如太陽能電池、發光二極體 (LED) 有著極大的潛力。

富鋁之氮化銦鋁 (In-rich InAlN) 材料在 III-Nitride 中擁有最大能隙與晶格常數調變範圍，經由控制元素濃度可調變能隙於 0.67 eV 至 6.2 eV，是相當有潛力的光電材料，特別是應用於發光元件中，可控制組成發出不同波長之光，應用領域比 InGaN 更為廣泛。但由於 InN 與 AlN 之間具有較大的晶格與熱膨脹不匹配度，且 AlN 與 InN 兩者之沉積溫度差異甚大 (550 – 1300 °C)，易造成 InN 裂解而不易成長，也容易產生相分離⁽²⁾，因此要成長單相高品質之氮化銦鋁薄膜需要極為嚴苛的成長條件與環境，因此相關研究至今仍然甚少。

其中，有部分研究學者針對 InAlN 材料的成長機制與方法進行了實驗分析與探討。Koide 等人團隊與 Zhao 等人指出氣相寄生反應 (parasitic reaction) 可能會阻擋 Al 的摻入和劣化材料結晶品

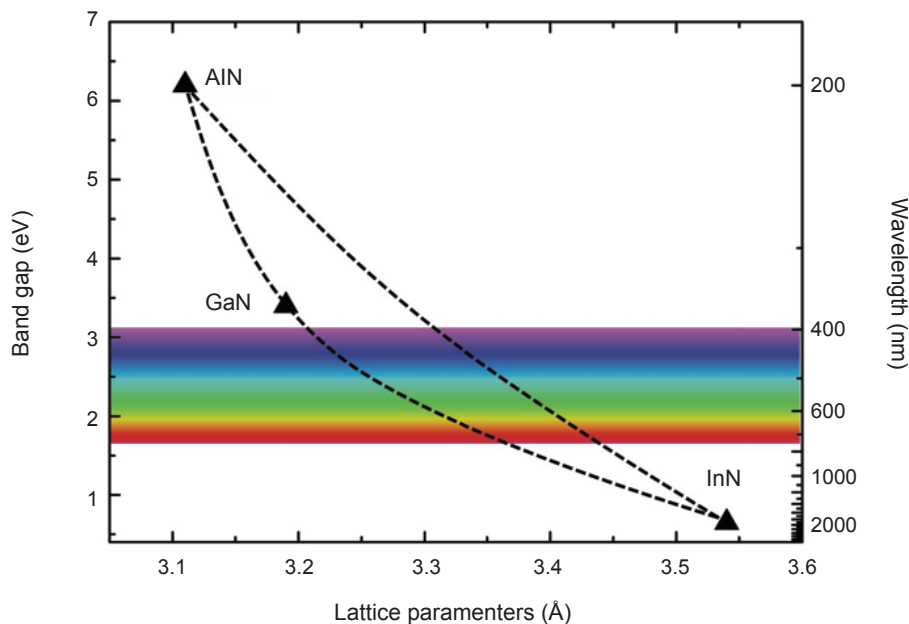


圖 1. IIIV 族氮化物特性比較

表 1. 矽基板與藍寶石基板性質比較。

Materials	Structure	Lattice Constant (Å)	Thermal Expansion coefficient (K ⁻¹)	Thermal conduction	Cost
Al ₂ O ₃	Wurtzite	$a = 4.758$ $c = 12.991$	$\alpha_a = 7.5 \times 10^{-6}$ $\alpha_c = 8.5 \times 10^{-6}$	35 – 40 W/m·K	expensive
Silicon	Cubic	$a = 5.43$	$\alpha = 3.59 \times 10^{-6}$	149 W/m·K	cheap

質^(3, 4) 另外，日本佐賀大學郭其新 (Qixin Guo) 教授研究團隊⁽⁵⁾ 在 1995 年時，利用金屬有機汽相磊晶系統 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, MOVPE) 製備出高品質之 In-rich In_xAl_{1-x}N 薄膜 ($x = 0.86 - 1$)。由於成長高品質 In-rich In_xAl_{1-x}N 相當困難，同時兩者材料特性相差甚大，因此大部分之研究成果皆顯示為較差之結晶品質，特別是在組成含量變動與表面出現突狀物最為明顯⁽⁶⁾。至 2000 年，日本佐賀大學郭其新教授利用反應式濺鍍製備 *c* 軸高優選方向之 In-rich In_xAl_{1-x}N 薄膜 ($x = 0.55 - 1$) 於 GaAs(111) 基板上⁽⁷⁾，但是結晶品質會隨著 AlN 的含量增加而劣化。另外在日本千葉大學吉川明彥 (Yoshikawa) 教授⁽⁸⁾ 利用 RF-MBE 沉積 InAlN 於 GaN/Al₂O₃ 基板上，發現基板溫度在 550 °C 時所沉積之 In_{0.44}Al_{0.56}N 並未觀察到相分離的現象。而薄膜品質會隨著 Al 含量增加而變差，但是當 Al 含量超過 0.25 時，薄膜晶體品質會出現逐漸轉好的趨勢。

上述許多研究報告指出，基板特性會影響著 InAlN 薄膜品質，然而，III 族氮化物中常利用 SiC、GaAs 與 Al₂O₃ 等材料做為磊晶基板，雖然 SiC 可提供高品質的氮化物磊晶成長⁽⁹⁾，因其具有與多數的氮化物較低之晶格差異，但因生產成本過高，無法大量生產，因此較不受到青睞。目前使用最廣泛的就是以單晶藍寶石 (Al₂O₃) 做為基材，由於單晶藍寶石具有高能隙值 (8.8 eV)，其穿透光譜範圍為 145 nm 至 5200 nm⁽¹⁰⁾，因此在此區間的光波長不會被藍寶石大量吸收。由此一特性延伸得知，單晶藍寶石基板對於 III 族氮化物的發光波長具有一種不吸光的性質。因此，許多研究人員以及開發商便以單晶藍寶石為基板來成長直接能隙的氮化物發光材料並製作成元件。但是因為單晶藍寶石基材與 III 族氮化物半導體材料具有較大的晶格不

匹配度，易使薄膜在成長過程中產生大量的差排，因此不易成長出高品質的磊晶材料，也因為單晶藍寶石的導熱較差，會降低發光元件的生命週期，由於目前仍然沒有更經濟實惠的材料可以做為氮化物磊晶的基板，因此目前在發光二極體元件仍然使用單晶氧化鋁為磊晶基板。另一方面，氮化物材料與 Al₂O₃ 基材之間的晶格參數差異相當大，以 Al₂O₃ 基材來說，當 InN 成長於 Al₂O₃ 基板上時，其在水平方向晶格不匹配度就高達 25.5%，因此若是直接成長在 Al₂O₃ 基材上的話，會因為晶格不匹配度造成高密度的缺陷，形成不完整晶體或是多晶結構，雖然目前已有許多方式可以改善兩者間的晶格不匹配度，但以單晶藍寶石為磊晶基板的技術至今已出現瓶頸，已經無法有效地再降低差排密度與提高發光效率。然而矽基板具有價格低廉與高導熱等因素，因此，近幾年多數的研究人員致力投入如何使用矽基材提升 III 族氮化物磊晶材料品質的研究。

由於矽基材擁有與現代半導體生產線相容的設備與製程，其成本會比現有製程減少 75% 左右。並且與現行 LEDs 產品所使用的藍寶石基板相比 (如表 1 所示)，在大尺寸基板方面，矽基材擁有高熱導與成本低等優點，因此，使用矽基板取代藍寶石基板來成長氮化物薄膜材料有著低成本、大面積 (> 12 吋)、高導電 (熱)、相容於標準矽製程設備，製程較容易，元件成本較低並具備矽微電子整合的可能性等優勢⁽¹¹⁾。此外，若以矽作為 LED 封裝基板，不但滿足未來高功率 LED 低熱阻的封裝需求，也可以減少封裝尺寸，具有較高的信賴性。所以，若是順利發展 LED on Si 技術勢必對高頻功率元件與 LED 產業往前邁進一大步，同時若能把氮化物相關的光電元件和矽電子元件⁽¹²⁾ 結合在一起，勢必將更具有高度的發展性和附加價值。

然而，以矽為基板之氮化物光電元件仍有許

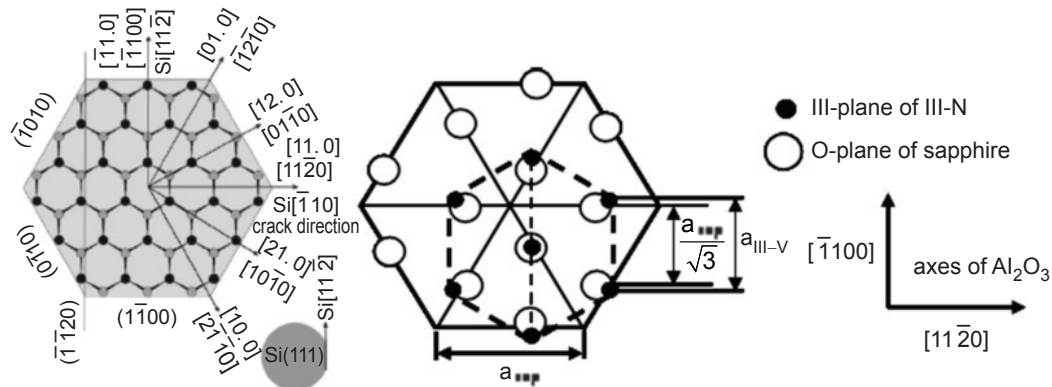


圖 2. III-Nitride/Si(111) 與 III-Nitride/Al₂O₃ 的晶格方位圖。

多問題需要克服，最為顯著的就是晶體結構的不同、熱膨脹係數與熱導率之間的差異等。由於 Si 晶體結構主要為立方體 (Cubic) 之鑽石 (Diamond) 結構，而氮化物材料主要是六方纖鋅礦結構 (Wurtzite)，兩者先天上存在著晶體結構的差異。不過因為 Wurtzite 結構的 (0001) 面平行於鑽石結構的 (111) 面⁽¹³⁾，所以仍然可以將六方晶矽之氮化物薄膜成長於矽基板上。圖 2 為矽基板與磊晶層材料間的晶格方位圖，並舉氮化鎵 (GaN) 為例，氮化物與矽基板間晶格方位相差了 30 度，Si(111) 上矽原子的邊長，為 (0001) 面氮化物邊長的 2 倍，經計算後可得知 GaN 與 Si(111) 基板間之基格不匹配度約為 17% (拉伸應變)；GaN 與 Al₂O₃ 基板的不匹配度則為 16% (壓縮應變)，因 Si 基板與氮化物材料間在熱膨脹係數的差異亦相當嚴重；前者將導致磊晶層中充滿許多差排缺陷 (Dislocation)，後者常使薄膜於長晶結束後的冷卻 (Cooling) 過程中產生彎曲 (Bend)，並造成薄膜表面龜裂⁽¹⁴⁾，此將減

少元件發光區面積，導致輸出光功率下降。若是把 GaN 與 Al₂O₃ 及 Si 的晶格不匹配度以絕對值作為比較，約為 16%，但此並不是造成 GaN on Si 易破裂的主要原因。就熱膨脹係數差異而言，GaN 與 Si 的差異硬是較 Al₂O₃ 增加 50%，再者，在莫氏硬度表 (Mohs Scale of Mineral Hardness) 中的 Al₂O₃ (9) 硬度遠大於 Si (6.5)，若將兩因素相加 (熱膨脹係數與硬度)，則 GaN on Si 的磊晶技術難度遠高於 GaN on Al₂O₃。另外，由於 Si 基板為低能隙材料 (Eg ~1.1 eV)，將會吸收 GaN or InGaN 一部份由活性區中發出的光子，導致發光效率不佳，故成長於 Si 基板的氮化物發光元件多數皆會使用布拉格反射鏡 (Distributed Bragg Reflector, DBR)⁽¹⁵⁾ 將活性區射向基板的光子反射，提高光萃取出效率。因此如何在矽晶圓生成無裂痕氮化物磊晶層，並且不會在室溫下破裂與彎曲變形，是目前許多研究學者所努力的目標。

III-nitride 磊晶成長在 Si 基板時，Si 基板具有

表 2. 各種用於成長 Nitride 磊晶薄膜之常見緩衝層。

	AlN	ZrB ₂	HfN	BP/Si(100)	Al _{0.82} In _{0.18} N	GaN
Structural	Hexagonal	Hexagonal	NaCl-type		Hexagonal	Hexagonal
Lattice mismatch with GaN	25%		+0.35% for GaN(0001) HfN(111)	0.6% for c-GaN/BP	~0%	~0%
Lattice constant	$a = 3.11 \text{ \AA}$ $c = 4.98 \text{ \AA}$	$a = 0.3169$ $c = 0.353$	0.452 nm	0.4538 nm	$a = 3.187 \text{ \AA}$ $c = 5.109 \text{ \AA}$	$a = 0.3186 \text{ \AA}$ $c = 0.51846 \text{ \AA}$ $c\text{-GaN} \sim 0.4509$

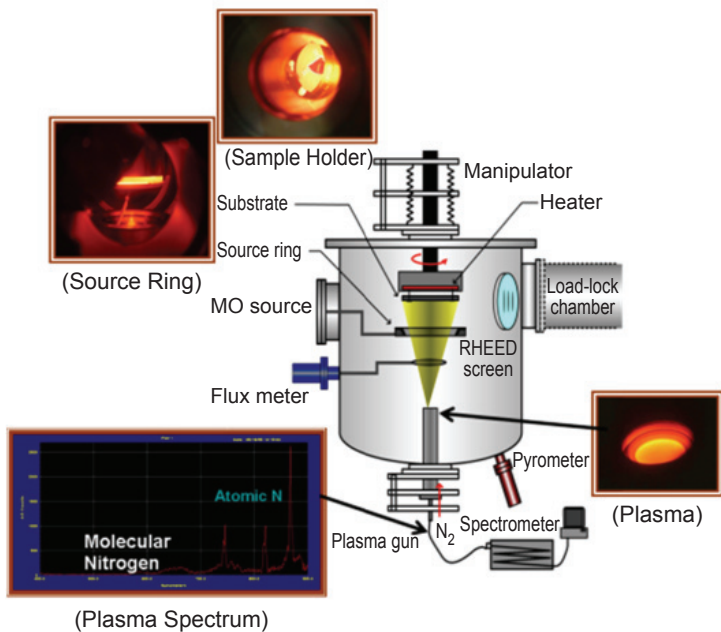
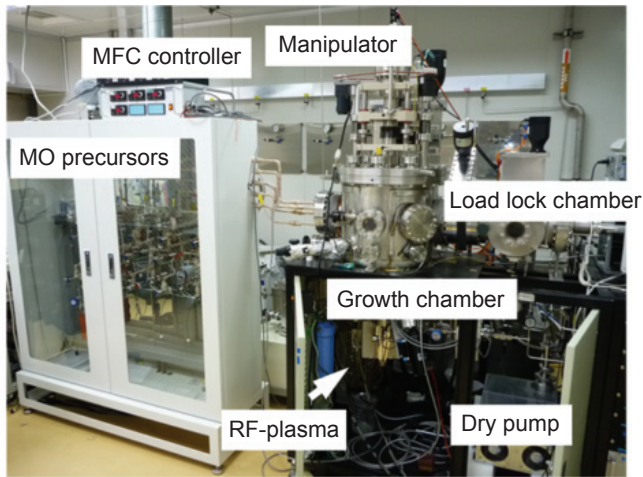


圖 3. 自組裝之射頻電漿金屬有機分子束磊晶系統圖。

良好的熱傳導性，相較其他基材，Si 更具完美的結晶性以及可利用一些清洗方式得到光滑的平面。雖然 Si 具有上述之優點，不過 III-nitride 磊晶薄膜的品質能無法與藍寶石和碳化矽一樣的良好，矽與氮化鎵異質磊晶界面間仍存在著一些問題亟待克服，例如：矽具有較大的晶格常數以及熱膨脹係數，如把矽基材直接暴露在氮氣氛下容易在表面形成非晶質的氮化矽薄膜等問題，但目前可透過利用氮化物系列作為緩衝層來改善^(16,17)。

由許多文獻指出，大多數的 InAlN 成長於矽基板製程是由磁控濺鍍 (Sputter)⁽¹⁸⁾、射頻電漿分

子束磊晶系統 (RF Plasma-assisted Molecular Beam Epitaxy, RF-MBE)⁽¹⁹⁾ 與有機金屬化學汽相沉積法 (Metal-organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)⁽²⁰⁾ 所製備，上述中之 RF-MBE 具有高純度背景，但其沉積速率較慢；而 MOCVD 雖然有較高之沉積速率，但因其為了提高 NH₃ 的熱裂解效率，無法於較低溫下進行磊晶，因此透過自組裝之金屬有機分子束磊晶系統經實驗證實可有效地提高沉積速率，也可透過射頻電漿源降低製程溫度。故本研究內容主要為利用金屬有機分子束磊晶系統進行 In-rich InAlN 氮化物薄膜成長於矽基板 (111) 之研究。

二、實驗設備與方法

圖 3 為本研究使用射頻電漿輔助金屬有機分子束磊晶系統 (RF Plasma-assisted Metalorganic molecular beam epitaxy, RF-PAMOMBE) 成長 In-rich InAlN 磊晶薄膜，此系統結合了 MOCVD 的高沉積速率與 MBE 的高真空背景，III 族利用有機金屬氣體源三甲基鋁 (trimethylaluminum, TMAI)、三甲基銦 (trimethylindium, TMIIn) 與以分解溫度較低之三乙基鎵 (Triethylgallium, TEGa) 等等，而 V 族活化氮原子來源是採用射頻氮氣電漿源取代傳統 MOCVD 設備中使用的氨氣 (NH₃)，此舉可避免氮氣需高溫裂解及效率不彰的問題，且高潔淨度的反應腔體 (1×10^{-9} torr) 更可確保磊晶品質的優越性。系統採用高抽氣速率的真空渦輪幫浦，在氮氣電漿源及有機氣體皆通入腔體內的情況下，主腔體的真空度仍能保持在低於 1×10^{-5} Torr 的環境下，另外，氮氣電漿產生同時，下方另有一視窗將電漿光譜經由光纖傳送至個人電腦的光譜卡進行監測與分析。試片乘載座最大可裝載 3" 磊晶片，進氣方式改良成可使用一般進氣與 Pulsed Mode 沉積方式，並配合自行開發的人機介面程式可依製程需求撰寫沉積條件。另一方面，長晶過程中不需使用載流氣體 (Carrier gas)，並於系統後端廢氣架設廢氣處理系統，負責吸附及處理所有通過系統的有毒氣體，以減少對環境的污染。

本研究利用自組裝之分子束磊晶系統將 In-

rich InAlN 沉積於 Si(111) 基材上，在固定 V/III 比流量、電漿功率下，僅調變基板溫度進行 In-rich InAlN 薄膜沉積；基板部分則以標準 RCA 製程清洗並利用 BOE 去除表面自然生成之氧化層，之後利用高純度氮氣將試片表面所殘留之化學溶液噴除，已得到乾淨的原子級表面。成長 InAlN 磊晶薄膜前將 Si(111) 基板置入磊晶系統之試片準備室進行預抽，並將背景壓力抽至約 5×10^{-9} Torr，待試片準備室之腔體壓力達到平衡時將連接成長腔體之閘閥開啟，運用機械手臂將 Si 基板推入成長腔體後即可開始準備進行 InAlN 磊晶成長。成長 InAlN 磊晶薄膜的三族來源為賽孚思公司所生產之有機金屬氣體 99.9999% 的三甲基銦 (Trimethylindium, TMIIn)，由於 TMIIn 之蒸氣壓在 $0-50^\circ\text{C}$ 時較高，不同溫度其蒸氣壓皆不相同，為了能有效地提供 III 族來源，鋼瓶使用恆溫水槽保持在 50°C ，使 TMIIn 蒸發速度趨於一致。由於此系統為高真空系統，因此 TMIIn 傳輸方式未靠任何載流氣體 (carrier gas)，單純利用兩端的壓力差，讓金屬有機氣體源的高壓力 ($2-5$ Torr) 端流向高真空壓力端磊晶腔體 (工作壓力： 1×10^{-5} Torr)；而 V 族來源則是使用 13.56 MHz 之射頻電漿源將通入的高純度氮氣 (99.9999%) 解離成活化氮 (N^*)，以提供磊晶製程所需的活化氮，由於電漿可較低溫度下產生活化氮，因此可大大降低氮化

物成長所需要的溫度。磊晶薄膜成長之時序圖如圖 4 所示，實驗初期，先將基板置於高真空中進行高溫 ($\sim 800^\circ\text{C}$) 表面熱處理 30 分鐘，隨後將溫度降至成長溫度 $460-550^\circ\text{C}$ 並通入 TMIIn 為前驅層以利後續薄膜沉積，實驗過程中，TMIIn/TMAI 前驅物以脈衝方式通入腔體；而氮氣電漿則是常開方式提供活化氮氣源。在各溫度條件下 InAlN 薄膜沉積時間為一小時，製程結束後以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降溫速率將溫度降至室溫後再取出試片依據該成長條件所沉積之薄膜再以高解析 X 光繞射分析儀 (Bruker D8)、掃描式電子顯微鏡 (Hitachi S-4300) 及穿透式電子顯微鏡 (FEI Tecnai 20) 等分析技術進行解析與探討其結構特性。

三、實驗結果與討論

由圖 5 為 XRD 在 $\theta-2\theta$ 量測模式下之量測結果，可以看見基板 Si(111) 與 (222) 繞射峰，而所有的 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜出現 (0002) 與 (0004) 繞射峰，因此可知此製程條件下可成長出典型的六方纖鋅礦結構，另外透過 (0002)/(0004) 比值亦可知所有的 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜成長於 Si(111) 基板上皆呈現 $\langle 0001 \rangle$ 高優選方向。然而，InAlN 薄膜之結晶性質會隨著基板溫度增加而有弱化的趨勢，並且在 460°C 至 520°C 區間時可清楚的發現繞射峰有往低角度偏

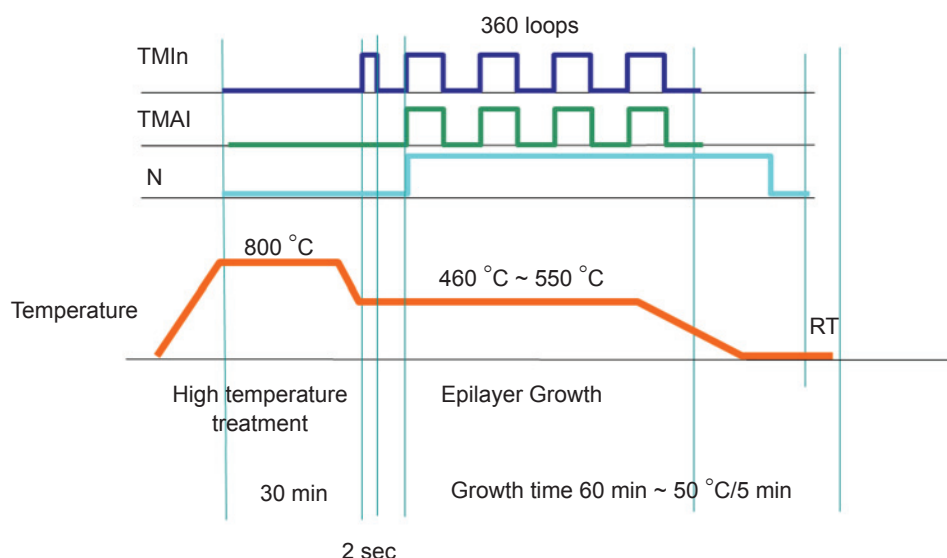


圖 4. 成長 InAlN 薄膜於各式基板溫度之時序圖。

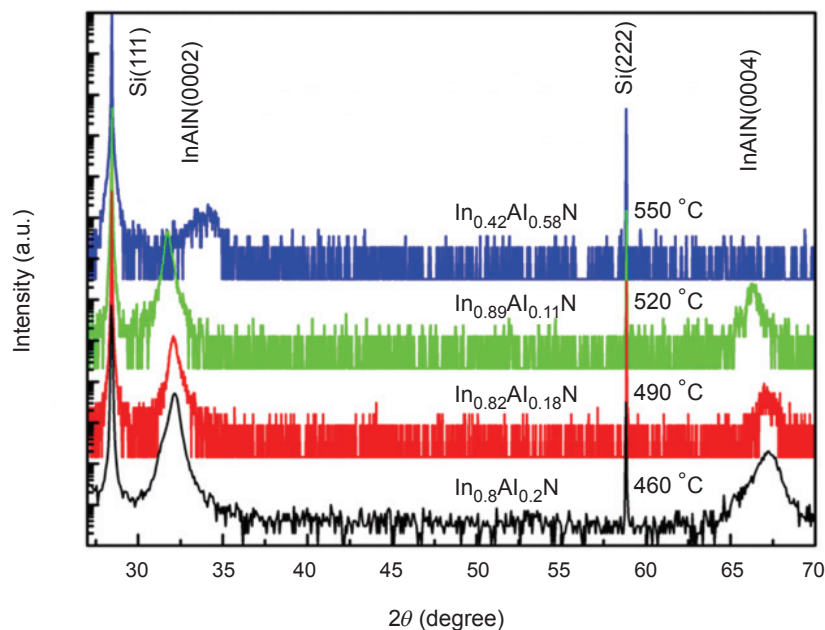


圖 5. $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜於各式基板溫度之 XRD 圖譜。

移的現象，此現象代表 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 組成會隨著基板溫度不同而改變。當成長溫度在 460°C 時，顯示 InAlN 具有較明顯之結晶相，但 (0002) 繞射峰輕微地呈現出非對稱之高斯分布，初步判定該薄膜中具有其他相。另外，當成長溫度由 460°C 升高至 490°C 與 520°C 時， $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ (0002) 顯示接近單一組成相，且 490°C 所成長之 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ (0002) 峰值位置與 460°C 所成長之 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 相似。由上述分析結果可以得知，當成長溫度增加時，會輔助增加 TmIn 與活化氮的反應效率，從 AlN 形成的角度來看，在 460°C 至 520°C 這樣的溫度區間裡，薄膜中的 Al 摻入並不顯著。然而當成長溫度超過 520°C ， InN 會因為本身低熱穩定的特性而開始熱裂解。而當 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 沉積於 550°C 之成長溫度時，已接近其熱裂解溫度⁽²¹⁾ 而使得 In 不容易存在於薄膜中，同時，此溫度所成長之 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 顯示晶體結構品質甚差，且峰值往高角度偏移，說明該成分較接近 AlN 相。

為了明確地更了解 InN 與 AlN 在薄膜中組成比例，我們利用 Vegard's Law 來計算 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ (0002) 峰值偏移時所代表之組成成分，並以 $\text{Si}(111)$ 為校準峰，另一方面，由於 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 為高優選方向薄膜，因此薄膜與基板間具有晶格應力或應變等因

素，需考慮界面應力，因此參考 Angerer 等人所使用之公式，如下所示⁽²²⁾：

$$x = -\frac{ac(1 + \nu_{(x)}) - ac_0^{AlN} - a_0^{AlN}c\nu_{(x)}}{ac_0^{AlN} - ac_0^{InN} - a_0^{InN}c\nu_{(x)} + a_0^{AlN}c\nu_{(x)}} \quad (1)$$

公式中 $\nu_{(x)}$ 為材料之浦松比 (Poisson's ratio)，並定義 $\nu_{(x)} = 2C_{13}/C_{33}$ ，而 C_{13} 與 C_{33} 為 III 族氮化物六方晶系之彈性常數 (Elastic Constants)。材料之晶格參數依文獻得知為： $a = 0.311 \text{ nm}$ ， $c = 0.498 \text{ nm}$ ⁽²³⁾， AlN 彈性常數依文獻得知為 $C_{13} = 99 \text{ GPa}$ ，與 $C_{33} = 389 \text{ GPa}$ ⁽²⁴⁾； $a = 0.354 \text{ nm}$ ， $c = 0.5706 \text{ nm}$ ⁽²⁵⁾， InN 彈性常數依文獻得知為 $C_{13} = 121 \text{ GPa}$ 與 $C_{33} = 182 \text{ GPa}$ ⁽²⁶⁾。

由計算結果得知， 460°C 與 490°C 所成長之 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ，其 In 組成較為相似，分別為 $x = 0.8$ 與 $x = 0.82$ ，而 520°C 所成長之 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜因有較高之反應效率，因此計算出 In 含量約為 0.89；最後因成長溫度已接近 InN 熱裂解溫度，因此 In 不容易與 N^* 反應，故 In 含量被計算出約為 0.42。

然而，由於不同的基板溫度與晶體品質息息相關，因此透過 X 光搖擺曲線 (X-ray Rocking Curve, XRC) 分析進行晶體品質分析，以了解各溫度與

$\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜品質的相對變化。由圖 6 顯示基板溫度 460–520 °C 所成長之 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}(0002)$ 半高寬分析，由結果可知，460 °C 基板溫度所成長的 $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}(0002)$ 其半高寬被測量約為 108 arcmin，490 °C 基板溫度所成長的 $\text{In}_{0.82}\text{Al}_{0.18}\text{N}(0002)$ 其半高寬被測量約為 295 arcmin，520 °C 基板溫度所成長的 $\text{In}_{0.89}\text{Al}_{0.11}\text{N}(0002)$ 其半高寬被測量約為 161 arcmin。並且在所有的薄膜中都具有極大的殘留應力，與 490 °C 所成長的 $\text{In}_{0.82}\text{Al}_{0.18}\text{N}$ 薄膜相比，在較高的成長溫度可能釋放了殘留應力，因此具有較高的缺陷密度。

另外，由於 XRC 分析結果可知，460 °C 至 520 °C 所成長之 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜皆具有高優選方向之結晶性，因此進行相對應的晶位關係分析。圖 7 為 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜與 Si(111) 基板之 Phi-Scan 分析，圖譜中顯示三組皆出現 $\{10\bar{1}1\}$ 的繞射峰，特別是 460 °C 的成長溫度，可看出較明顯、且峰值之半高寬較窄的繞射峰，並且每間格約 60° 出現一根繞射峰，符合六方纖鋅礦結構，說明 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 為磊晶成長於 Si(111) 表面，其磊晶方位關係為 $(0002)_{\text{InAlN}} // (111)_{\text{Si}}$ and $[\bar{2}110]_{\text{InAlN}} // [1\bar{1}0]_{\text{Si}}$ ，和 490 °C 與 520 °C 所成長之 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 結果相似，然而 550 °C 所成長之 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜由 XRD 分析結果可知，其晶體

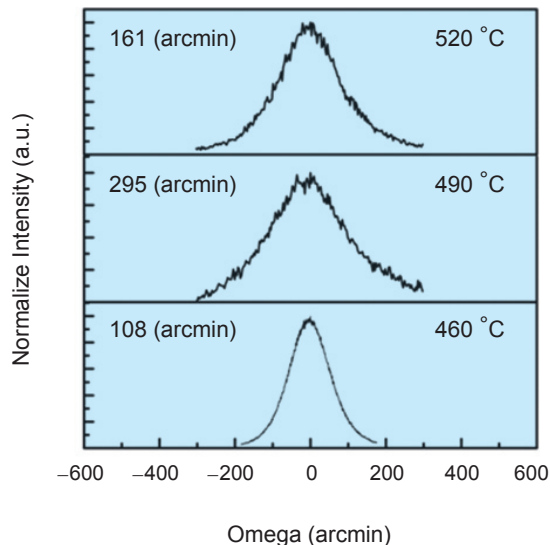


圖 6. $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜於 460 °C、490 °C 與 520 °C 之 XRC 圖譜。

品質較差，因此無法測得其晶位關係。

圖 8 顯示不同基板溫度條件下所成長之 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜表面與斷面形貌。由圖中清楚地發現，薄膜表面沒有明顯的 In 金屬堆積現象，此結果與 XRD 分析結果一致。另外，薄膜表面呈現相當粗糙且為不規格島嶼狀，推測 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 可能以三維島狀成長。另一方面， $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜表面粗

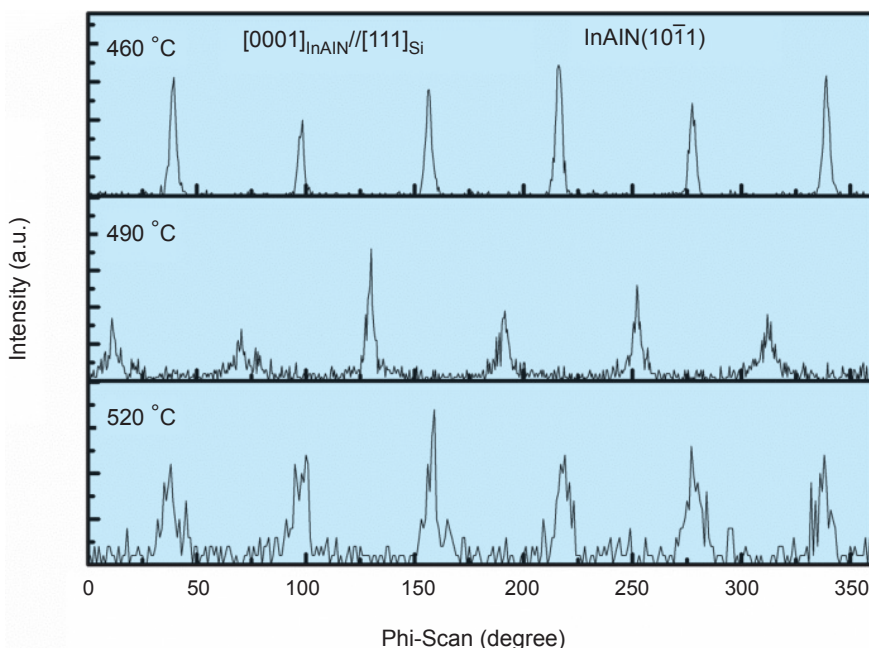


圖 7. $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜成長於各基板溫度之 XRD Phi-scan 圖譜。

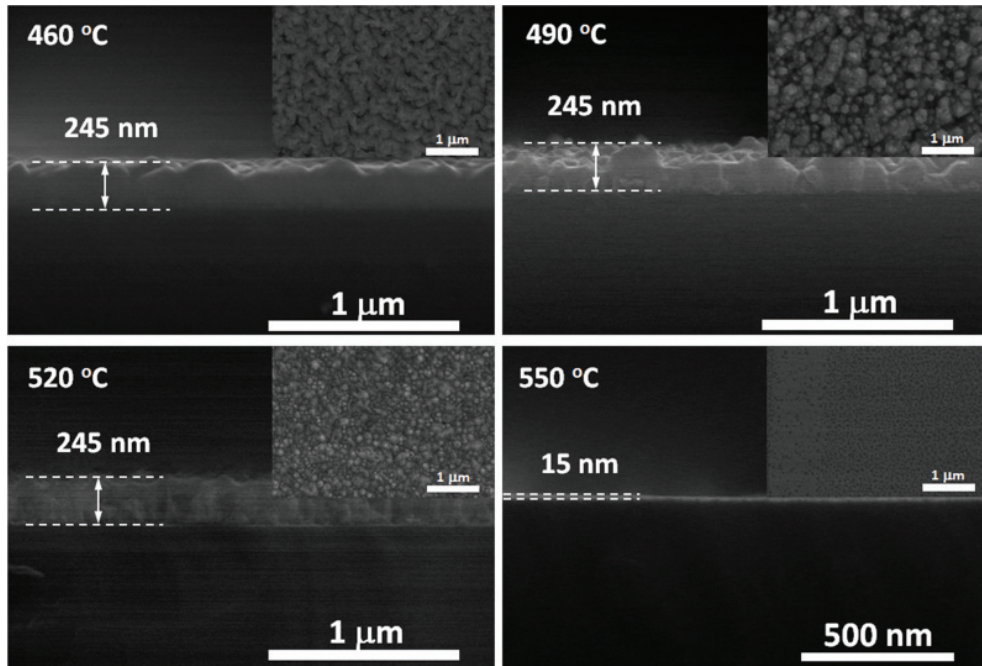


圖 8. $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜於各式基板溫度之 SEM 橫截面與表面形貌影像圖。

糙度與晶粒尺寸在 490 °C 時顯示最大，且成核密度較低，此結果與多數文獻所看到的趨勢相似。然而，較大的表面粗糙度可能是因為 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 島嶼的密度較低、尺寸較大，因此在成長時有晶粒彼此間有較大的深寬比所造成。同時，由圖可知當成長溫度低於 520 °C 時，顯示 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 的厚度皆約 245 ± 10 nm，因此可說明該條件下的 TMIIn/TMAI 前驅物流量可有效與活化氮反應。當成長溫度至 550 °C 時， InAlN 薄膜厚度約為 15 nm，由於該溫度已接近 InN 裂解溫度，因此 In 較難與 N 反應，因此該薄膜主要為 Al -rich InAlN ，此結果與 XRD 結果一致。

圖 9 為 460 °C 所沉積之 $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}/\text{Si}(111)$ 之穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM) 橫斷面圖，透過穿透式電子顯微鏡分析結果，透過 TEM 分析可了解薄膜晶體與相關缺陷與其成長機制。圖 9(a) 為明視野 (Bright field, BF) TEM 影像，可由影像觀察到薄膜表面粗糙度較大，且晶體呈現三維島狀，經測量厚度約為 235 nm，相似於由 SEM 所得到的表面與斷面影像所測量的厚度值，另外，也可發現 $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}$ 薄膜大多數的缺陷是來自於成長初期與 Si 之間的晶格不匹配與後期 $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}$ 薄膜成長時所產生的。圖 9(b) 為 $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}/\text{Si}(111)$ 之擇區繞射圖，當電子束沿著

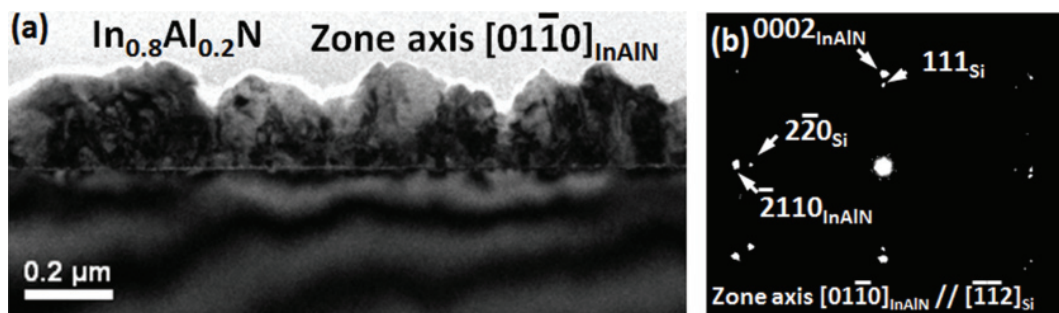


圖 9. $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}$ 薄膜沉積於 460 °C 基板溫度之 TEM 橫截面影像與擇區繞射圖。

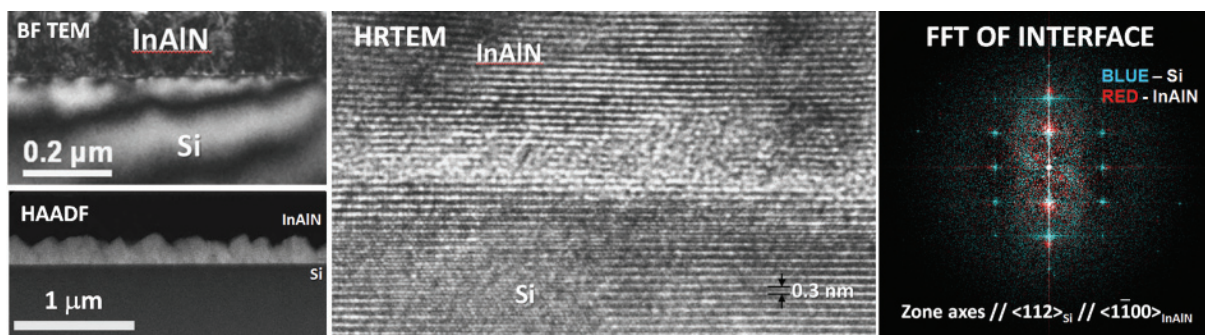


圖 10. $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}$ 薄膜沉積於 460°C 基板溫度之 TEM 橫截面影像與擇區繞射圖。

InAlN 晶軸方向時可清楚地看見共有兩組繞射點，經比對後得知為 $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}$ 與 Si 之繞射點，並無發現其他繞射雜點，因此可確認橫截面圖沒有發現界面反應層的生成與 In 金屬的堆積，同時 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 的繞射點呈現一組規則的陣列並且是對準著 Si 的繞射點往外沿伸，因此可確認 $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}$ 是類單晶晶體並與 Si 之間是磊晶關係，其 in-plane 磊晶關係為： $(0002)_{\text{InAlN}} // (111)_{\text{Si}}$ 、 $[\bar{2}110]_{\text{InAlN}} // [1\bar{1}0]_{\text{Si}}$ 與 $[01\bar{1}0]_{\text{InAlN}} // [\bar{1}\bar{1}2]_{\text{Si}}$ 。

圖 10 為 460°C 所成長之 $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}$ ，以 $[1\bar{1}00]_{\text{InAlN}} // [112]_{\text{Si}}$ 為晶軸方向觀察之高解析橫截面 BF-TEM、晶格條紋 (lattice fringes) 影像、快速傅立葉轉換圖 (Fast-Fourier-Transform pattern, FFT) 與高角度環狀暗場像 (High Angle Annular Dark Field, HAADF) 圖。HAADF 可看出，薄膜底層與薄膜頂層有著組成上的差異，因此可知該條件所成長之 InAlN 出現兩種組成成分，該現象與 XRD 所看到之結果相同。另外，由 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}(0002)$ 的晶格條紋圖中可以清楚地看到原子是隨著 $\cdots\text{ABABAB}\cdots$ 之堆疊順序做有序推疊與排列，此堆疊方式符合六方晶系堆疊方式，因此可確認其為六方晶系纖鋅礦結構，同時，也可看到部分的基面疊差存在於薄膜中。界面傅立葉快速轉換影像顯示 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{Si}$ 並無中介層，並且沿著 Si 基板方向生長。

四、結論

綜合上述，我們可利用金屬有機分子束磊晶系統成功製備 In -rich InAlN 薄膜於 $\text{Si}(111)$ 基板上，並針對四種不同基板溫度所成長的 In -rich $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}$

N 薄膜針對表面形貌與結構特性分別進行分析與探討。由分析結果中得知，在四種不同基板溫度中，當成長溫度在 460°C 時，可得到相對較少之缺陷密度，同時透過 TEM 分析證實為 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{Si}$ 為磊晶成長，並且無中介層的產生，其磊晶關係為 $(0002)_{\text{InAlN}} // (111)_{\text{Si}}$ 、 $[\bar{2}110]_{\text{InAlN}} // [1\bar{1}0]_{\text{Si}}$ 與 $[01\bar{1}0]_{\text{InAlN}} // [\bar{1}\bar{1}2]_{\text{Si}}$ ，並且大多數的缺陷是來自於成長初期與 Si 之間的晶格不匹配度。

參考文獻

1. A. Knübel, R. Aidam, V. Cimalla, L. Kirste, M. Baeumler, C. C. Leancu, V. Lebedev, J. Wallauer, M. Walther and J. Wagner, *Phys. Status Solidi C*, **6**, 1480 (2009).
2. L. Zhou, D. J. Smith, M. R. McCartney, D. S. Katzer and D. F. Storm, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 081917 (2007).
3. Y. Koide, H. Itoh, N. Sawaki, I. Akasaki, and M. Hashimoto, *Journal of The Electrochemical Society*, **133**, 1956 (1896).
4. D. G. Zhao, J. J. Zhu, D. S. Jiang, J. W. Liang, H. Yang, X. Y. Li, and H. M. Gong, *J. Cryst. Growth*, **289**, 72 (2006).
5. Q. X. Guo, N. Itoh, H. Ogawa and A. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 4653 (1995).
6. T. C. Sadler, M. J. Kappers and R. A. Oliver, *J. Cryst. Growth*, **314**, 13 (2011).
7. Q. X. Guo, A. Okada, H. Kidera, M. Nishio and Hiroshi Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1143 (2000).
8. W. Terashima, S. B. Che, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **9**, L539 (2006).
9. John T. Torvik, C. h. Qiu, M. Leksono, and J. I. Pankove, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 945 (1998).
10. W. J. Tropsch and M. E. Thomas, in *Handbook of Optical Constants of Solids III*, edited by E. D. Palik, Academic, New York, 653 (1998).
11. Z. Liu, X. L. Wang, J.X.. Hu G. X. Wang, L. C. Guo, J. M. Li, *Chin. Phys. Soc.*, **16**, 1467 (2007).
12. M. A. Sanchez-Garcia, F. B. Naranjo, J. L. Pau, A. Jimenez, E.

- Calleja, and E. Munoz, *J. Appl. Phys.*, **87**, 1569 (2000).
13. J. W. Yang, C. J. Sun, Q. Chen, M. Z. Anwar, M. Asif Khan, S. A. Nikishin, G. A. Seryogin, A. V. Osinsky, L. Chernyak, H. Temkin, C. Hu, S. Mahajan, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3566 (1996).
14. T. Suagahura, J. S. Lee, K. Ohtsuka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L1595 (2004).
15. A. P. Chiu, N. C. Chen, P. H. Chang, C. F. Shih, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **3**, 2014 (2006).
16. H. P. D. Schenk, G. D. Kipshidze, V. B. Lebedev, S. Shokhovets, R. Goldhahn, J. Kräußlich, A. Fissel, Wo. Richter, *J. Cryst. Growth*, **201-202**, 359 (1999).
17. H. Ahn, C.-H. Shen, C. -L. Wu, S. Gwo, *Thin Solid. Films*, **494**, 69 (2006).
18. H. F. Liu, C. C. Tan, G. K. Dalapati, and D. Z. Chi, *J. Appl. Phys.*, 112, 063114 (2012)
19. E. Iliopoulos, A. Adikimenakis, C. Giesen, M. Heuken, and A. Georgakilas, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 191907 (2008).
20. T. T. Kang, M. Yamamoto, M. Tanaka, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.*, 106, 053525 (2009).
21. W. C. Chen, S. Y. Kuo, F.-I Lai, W. T. Lin, C. N. Hsiao and D. P. Tsai, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 29, 051204-1 (2011).
22. H. Angerer, D. Brunner, F. Freudenberg, O. Ambacher, M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.*, 71 1504 (1997).
23. P. Rinke, M. Winkelkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B*, 77, 075202 (2008).
24. L. E. McNeil, M. Grimsditch, R.H. French, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1132 (1993).
25. P. Rinke, M. Winkelkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B*, 77, 075202 (2008).
26. A. F. Wright, *J. Appl. Phys.*, 82, 2833 (1997).



陳維鈞先生為國立交通大學材料科學與工程博士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心副研究員。

Wei-Chun Chen received his Ph.D. in materials science and engineering from National Chiao Tung University. He is currently an associate researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.