

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

富銦之氮化鋁銦薄膜成長與性質 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 99-2221-E-009-111-
執行期間：99年08月01日至100年07月31日
執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系(所)

計畫主持人：張立
共同主持人：蕭健男
計畫參與人員：博士班研究生-兼任助理人員：陳維鈞
博士班研究生-兼任助理人員：田志盛
博士班研究生-兼任助理人員：林珮吟
博士後研究：陳致宇

公開資訊：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，1年後可公開查詢

中 華 民 國 100 年 10 月 31 日

中文摘要： 利用金屬有機分子束磊晶法在(100)矽晶片上成長富銦之氮化鋁銦薄膜，銦之比例 0.5-0.8。X 光繞射、電子顯微鏡分析薄膜之微結構，可以得到單相之薄膜。另外在(111)矽晶片上成長磊晶之氮化鋁銦薄膜(銦之比例 0.8)，光電性質分析顯示磊晶薄膜之能隙 > 1.07 eV，電子遷移率約 $200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ 。

英文摘要： Metalorganic molecular beam epitaxy has been used to grow Indium-rich InAlN films. The fraction of In is in the range of 0.5-0.8. X-ray diffraction and electron microscopy have been utilized to characterize microstructure of the films. It has been found that it is possible to obtain single phase films. Also, epitaxial InAlN (In = 0.8) films can be grown on Si (111). Photoluminescence spectrum shows that the band gap of this epi-film is larger than 1.07 eV. The mobility of this epi-film can reach $200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

報告內容

一、前言

III-Nitrides 氮化物是重要的半導體材料，包含 GaN、AlN、InN，皆為直接能隙，且為本質(intrinsic) n-type[P. Ruterana, M. Albrecht, J. Neugebauer, Nitride Semiconductors : Handbook on Materials and Devices, 2003, WILEY-VCH Verlag GmbH]，其中 GaN 及其相關之化合物如 InGaN 是藍光與白光 LED 的半導體材料，過去二十年有相當多的研究，有較深入的了解。GaN 與 InGaN 為寬能隙半導體材料，能隙 GaN 為 3.4eV，一般藍光用之 InGaN 的能隙約在 2.8-3eV。最近數年對 InN 的研究幾乎可確認其能隙為 0.7eV，而非以前 2-1.5eV 之數值，這使得 InN 及其合金有新的發展與應用，新進較受到矚目的其中之一趨勢，則是 AlInN， $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 當 $x \sim 0.82$ 則是 HEMT(high electron mobility transistor)元件的新材料，可應用於高功率與高頻，這方面歐盟 MORGaN 計畫非常受矚目(3 年 9 百 20 萬歐元，<http://www.morganproject.eu>)；若是 $x < 0.4$ ，則可能做為新世代之太陽能電池的半導體材料，因其能隙可以調變範圍可從 0.7-2eV，事實上，AlN 能隙為 6.2eV，因此 AlInN 能隙可以調變範圍可從 0.7-6.2eV，幾乎涵蓋大部分有用的太陽光的範圍，可成為全光域之半導體太陽電池。富銦 AlInN 過去研究較少，主要原因在於成長 AlN 需邀高溫條件，約在 1000 - 1200 °C 而 InN 需在低溫成長，約 < 600 °C，否則 InN 會分解，兩者條件差異甚大，因此不易成長出單相及高品質之材料，更遑論高品質之磊晶薄膜。

二、研究目的

以電漿輔助有機金屬分子束磊晶法(MOMBE)成長富銦之 AlInN，利用一般 MOCVD 之前驅物做為分子束磊晶之 In 與 Al 來源，氮氣則用 rf 電漿解離，以達到低溫製程可以使 In、Al 跟 N 反應，形成氮化物，兼具 MBE 與 MOCVD 兩者之優點，過去曾經利用此法可沉積品質不錯之 InN 薄膜，且較少文獻報導以 MOMBE 成長富銦之 AlInN。

三、文獻探討

目前在相圖上 InAlN 有 miscibility，但是邊界之位置仍然未定，尚待完整有效的實驗證據加以確定 [1]。就薄膜成長而言，之前研究有用 AlN 緩衝層改善 InAlN 結晶品質 [2]；一般 MBE 磊晶方法可以成長出各種不同組成之 InAlN 薄膜 [3]，然而 MOVPE 成長出之 In-rich InAlN (In content > 32%) 則出現 phase separation

[4]. Houchin 等人發現薄膜品質亦隨Al含量增加而降低。[5] 成長的方法有用 radio frequency molecular beam epitaxy (RF-MBE) InAlN films [6]、metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) [7]、pulsed laser deposition (PLD) [8] 及 magnetron sputtering [9]。

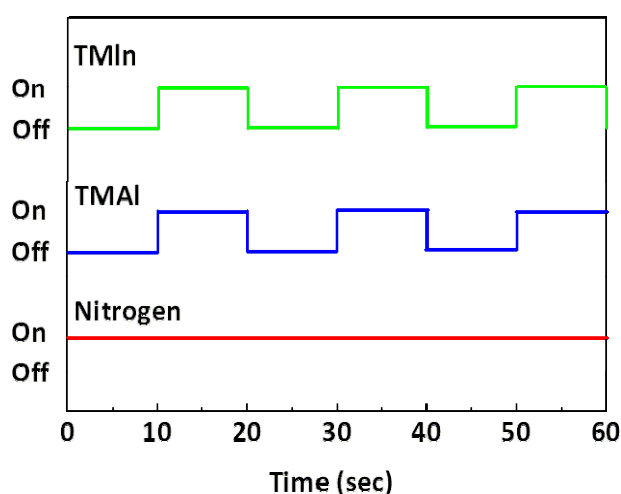
最近的研究顯示矽晶片已經可用來成長 GaN，並製作出 light emitting diodes (LEDs) [10]。然而迄今少有用 radio-frequency metal-organic molecular-beam epitaxy (RF-MOMBE) 成長 InAlN 於矽晶片之研究。

四、研究方法

利用 RF-MOMBE 系統(base pressure $\sim 8 \times 10^{-9}$ Torr)在 Si (100)的基材上成長不同組成的氮化鋁銦薄膜。所使用的 Si 基材在成長氮化鋁銦($\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$)薄膜之前，都先經過 RCA 化學清洗，並於 MOMBE 系統內再經過 650 °C、10 分鐘的加熱處理，以去除試片表面的污染物及氧化層。之後於功率 400 W，氮氣流量為 0.7 sccm，固定金屬有機前驅物 TMAI (trimethylaluminum)之流量(0.35 sccm)，採用不同的 TMIn (Trimethylindium)流量，使 TMIn/TMAI ratio $\sim 1.29, 1.4, 1.51$ and 1.63 ，工作壓力為 $1.0\text{-}1.3 \times 10^{-5}$ Torr 的條件下，將溫度降至 530 °C 來進行 1 小時的薄膜磊晶成長。就 Si(100)晶片，530 °C 是實驗發現較適當之基板溫度。

另外在 Si(111)晶片上成長 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜，然而 TMAI、TMIn 用脈衝式(pulse)通入，固定氮之流量(~ 1 sccm， 8.8×10^{-6} Torr)，如圖一所示，基板溫度 460 °C，有效沉積時間 60 min (360 loops)。RF power 300 W。TMIn/TMAI < 3 ，工作壓力 $\sim < 1.2 \times 10^{-5}$ Torr。

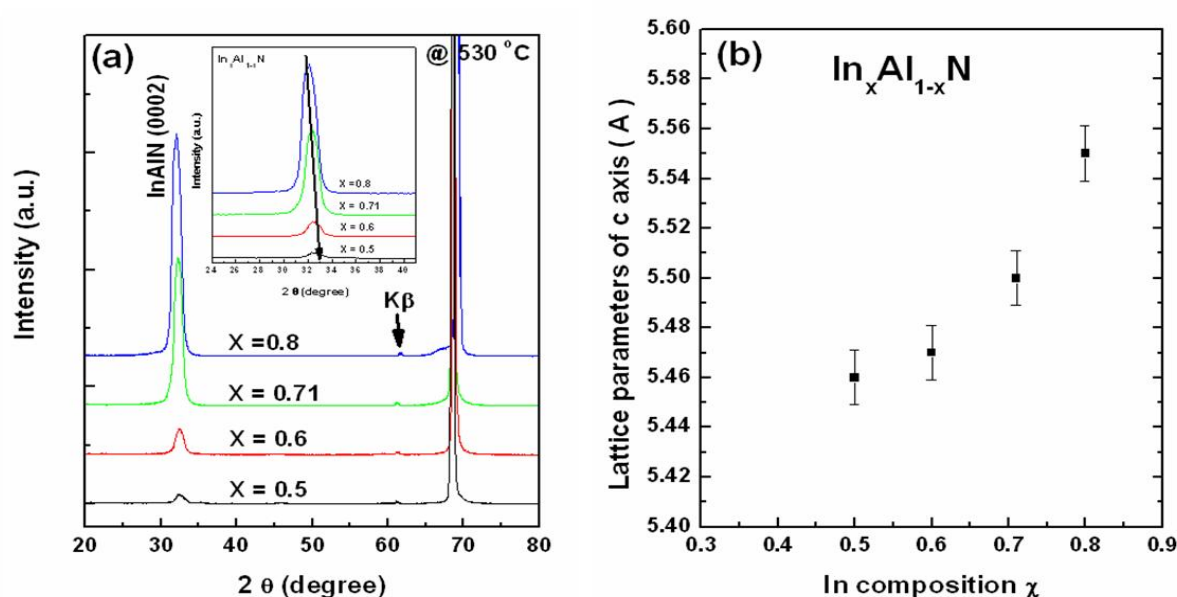
經 MOMBE 成長後的試片即進行 XRD、SEM、TEM、光學與電性的檢測與分析。



圖一 在 Si(111)上，TMIn、TMAI、N 通入之脈衝週期。

五、結果與討論

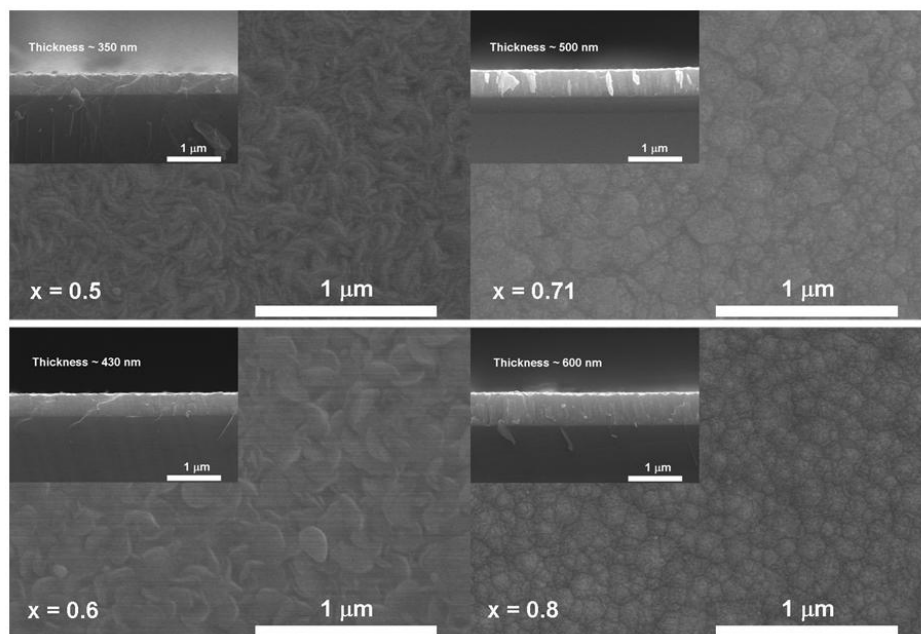
圖二(a)為 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜 XRD 繞射圖譜的結果，藉由訊號峰的 two theta 所對應到的晶格常數值，可再根據 Vegard's law 換算而得到 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 三元薄膜中 In 的組成，其結果顯示所製備的 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜其 In 的組成 x 分別為 0.5、0.6、0.71 以及 0.8。由於所有的 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜均可明顯觀察到具有(0002)的繞射訊號，但卻沒有偵測到如{10-12}及{10-13}等高指數面的繞射訊號，顯示 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜是於 Si(100)基材上沿著 c 軸方向進行成長。此外，對不同 In 組成($x = 0.5$ 、0.6、0.71 以及 0.8)的 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜所計算出之平均晶粒大小則分別為 15.4、16.1、16.8 以及 15.3 nm。另一方面，在 In 組成 >0.8 的試片中並沒有偵測第二相的繞射訊號，因此 In 組成含量較高的 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 三元薄膜沒有相分離的現象產生。



圖二 (a) 於 Si (100) 上沉積不同 In 組成之 InAlN 薄膜的 XRD θ - 2θ 圖譜。
(b) $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的晶格常數 c 與 In 組成 x 之關係圖。

然而， $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的結晶品質卻會隨著薄膜內 Al 組成的增加而變差，過去亦有國外文獻提到同樣的結果。由圖二(a)可知，當 In 組成減少為 0.5 時，氮化鋁銦薄膜的(0002)繞射訊號變得很微弱而且寬闊，代表此組成的氮化鋁銦薄膜品質相當粗劣。而隨著 In 組成的提高(即薄膜內 Al 組成的減少)，氮化鋁銦薄膜的(0002)繞射訊號強度變得愈益強烈，顯示薄膜的成長方向均沿著此一 c 軸為其首選方向。在此同時，我們亦發現氮化鋁銦薄膜的繞射訊號會隨著 In 組成的增加而向 2 theta 低角度的方向偏移。由於 2 theta 角度變小表示薄膜 c 軸

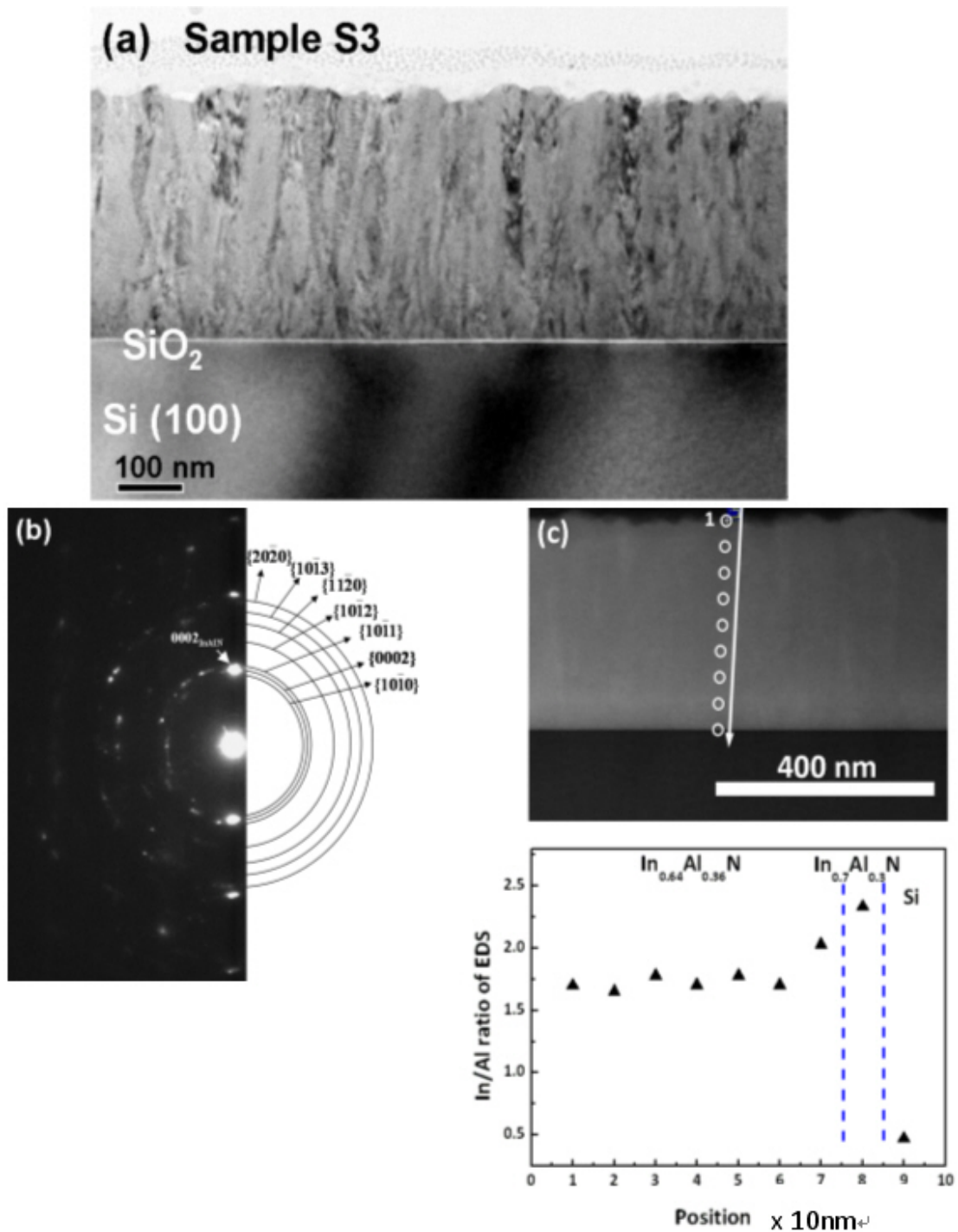
的晶格常數變大，而 In 的原子半徑比 Al 的還大，亦即薄膜 c 軸方向的晶格間距隨著 In 的大量加入而拉大，如圖二(b)所示，此一結果亦與國外文獻所報導的理論計算結果相符。更精確之 XRD 測量與分析，發現另外成長出 $x=0.5$ 之試片有相分離。



圖三：InAlN 薄膜於不同 In 組成下的 SEM 截面與表面形貌影像。

圖三為不同 In 組成的 InAlN/AlN 薄膜的表面形貌及橫截面 SEM 影像，由圖中可以清楚地了解到 InAlN 的表面形貌與所通入氣體流量有關，波狀的形貌顯示其以 3D 的成長模式進行薄膜成長。此外，隨著工作壓力的增加， $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的 In 組成增加，其晶粒尺寸也隨之減小。而成長的厚度亦隨著 In 組成的不同而不同，膜厚分別為 350 nm ($x = 0.5$)、430 nm ($x = 0.6$)、500 nm ($x = 0.71$) 以及 600 nm ($x = 0.8$)。600 nm 厚的 $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}$ 薄膜主要是由於較高的氣體流量比率而產生較為快速的成長速率 (0.6 $\mu\text{m/hr}$)，其他組成所對應到的成長速率比率則分別為 0.35 $\mu\text{m/hr}$ ($x = 0.5$)、0.43 $\mu\text{m/hr}$ ($x = 0.6$) 以及 0.5 $\mu\text{m/hr}$ ($x = 0.71$)。由 SEM 的影像可以看得出 $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}$ 薄膜的表面顯得較為粗糙，與 AFM 的量測結果一致。

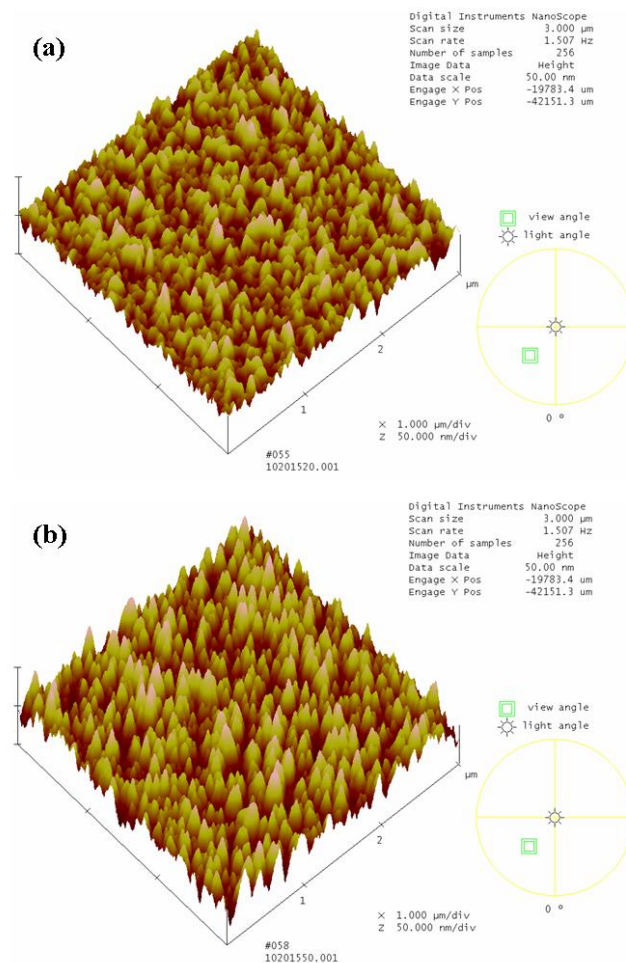
圖四(a)為成長在 Si 基材上的 $\text{In}_{0.71}\text{Al}_{0.29}\text{N}$ 薄膜橫截面明視野(bright-field) TEM 影像，圖中可觀察到許多的缺陷存在於 InAlN 薄膜之中。在 TEM 影像中同樣也可發現到無金屬 In 內含物的存在，此一結果與 XRD 圖譜吻合。此外，圖四(b)為相關的擇區繞射(selected-area diffraction, SAD)圖型，顯示繞射環經確認可對應到 InAlN 各個平面的間距，顯示此多晶 InAlN 薄膜無第二相，跟基板亦無界面反應。圖四(c)為於 $\text{In}_{0.71}\text{Al}_{0.29}\text{N/Si (100)}$ 所觀察到的 HAADF 影像，同樣地可以清楚地觀察到離界面 20nm 以上之薄膜 In/Al 組成均勻地分佈。



圖四 (a)為成長在 Si 基材上的 $\text{In}_{0.71}\text{Al}_{0.29}\text{N}$ 薄膜橫截面明視野(bright-field) TEM 影像。(b) SAD 圖型。(c) STEM-HAADF 影像及 EDS 測量之 In/Al 比值。

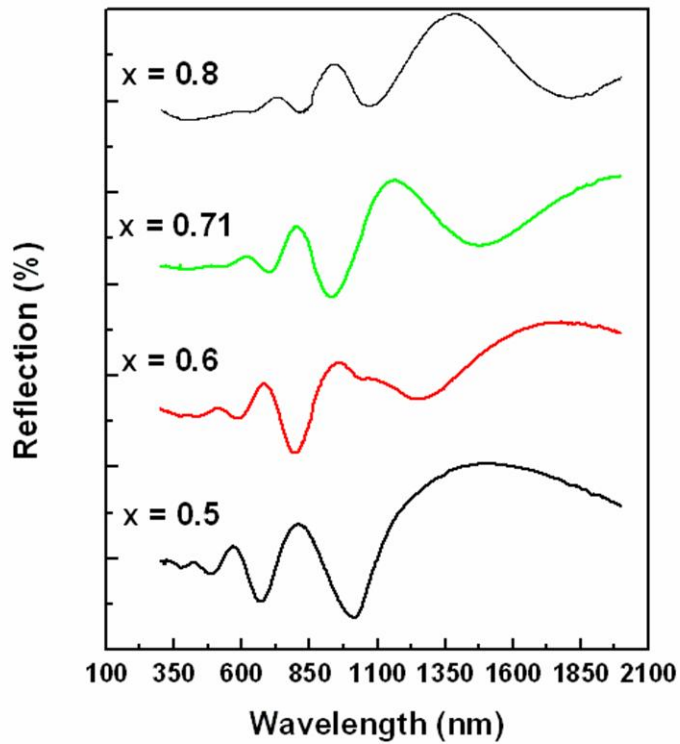
圖五顯示成長在 Si (100)上的 $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 以及 $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}$ 薄膜之 tapping-mode AFM (Atomic Force Microscopy)影像，由影像中可看出此兩種 In 組成的 InAlN 薄膜均具有似角錐狀的晶粒，而薄膜表面由於三維的島狀成長模式所以顯得較為粗

糙。厚度為 350 nm 的 $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 薄膜，其表面粗糙度均方根值為 7 nm (圖五(a))，而 $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}$ 薄膜隨著其厚度增加到 600 nm，其粗糙度均方根值也增加到 10.8 nm。



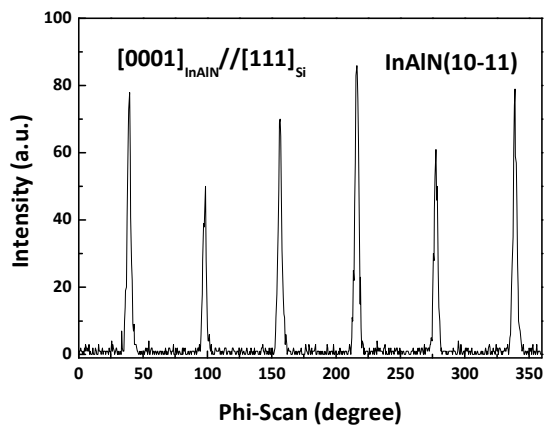
圖五 成長於 530 °C，膜厚分別為(a) 350 nm與(b) 600 nm的 InAlN 表面形貌。

藉由量測 UV/VIS/IR 光譜儀的反射光譜，我們可以研究 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的光學性質。圖六顯示 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的 In 組成分別為 0.5、0.6、0.71 以及 0.8 的量測結果，在長波長區域可觀察到由於薄膜與基材間之多重反射所造成明顯的 Fabry-Perot 干涉條紋。然而，Fabry-Perot 干涉條紋會隨著薄膜厚度的增加而增加。干涉條紋開始消失的波長附近為其光學能隙，而由反射光譜的結果顯示 InAlN 薄膜的光學吸收會隨著 In 組成的增加而產生紅移(red-shift)現象。

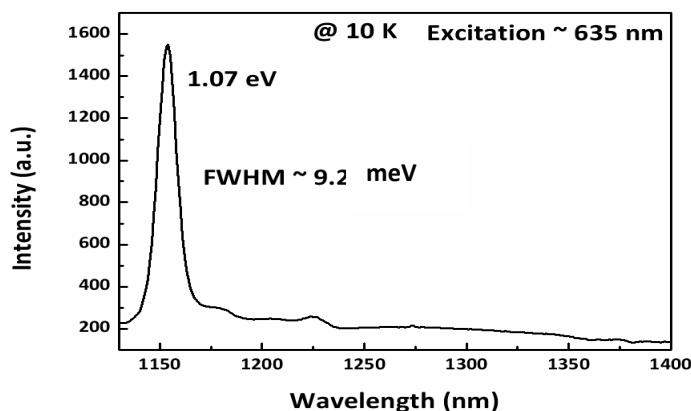


圖六 不同In組成之 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的反射光譜。

另外在 Si(111)晶片上成長出 245nm 厚之磊晶薄膜，EDS 分析得到組成為 $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}$ ，如圖七之 ϕ -scan 圖型具有 60 度間距之 $10\bar{1}1$ 繞射峰，符合 c-plane 之磊晶特徵，然而 x-ray rocking curve 之半高寬則顯示約 2° ，顯示結晶品質有待改善。低溫 PL 光譜(圖八)顯示 near band edge emission 峰值在 1.07eV，半高寬約 9.2 meV，表示能隙應在 1.07 eV 之上，能隙之 bowing parameter 約在 4.0-4.3 之間。Hall 量測 mobility $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ，carrier concentration $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。



圖七 成長於 Si(111)之 $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}$ 之 XRD ϕ -scan。



圖八 成長於 Si(111)之 $\text{In}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{N}$ 之低溫 PL 光譜。

從以上 MOMBE 成長 InAlN 結果，可得下列結論：

在 Si(100)晶片上， $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 組成可以用 TMIn/TMAI 調控 $x = 0.5-0.8$ ；單相之薄膜在富銦區較易形成，而 $x = 0.5$ 較易出現向分離。在 Si(111)上，則可成長出 $x=0.8$ 之磊晶之薄膜。

參考文獻

- [1]. T. Matsuoka, Appl. Phys. Lett. **71**, 105 (1997).
- [2]. T. S. Yeh, J. M. Wu, W. H. Lan, Thin Solid Films **507**, 3204 (2009).
- [3]. W. Terashima, S. B. Che, Y. Ishitani, and A. Yoshikawa, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L539 (2006).
- [4]. C. Hums, J. Blasing, A. Dadgar, A. Diez, T. Hempel, J. Christen, and A. Krost, Appl. Phys. Lett. **90**, 022105 (2007).
- [5]. Y. Houchin, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, phys. stat. sol. (c) **5**, 1571 (2008).
- [6]. J. Kamimura, T. Kouno, S. Ishizawa, A. Kikuchi, K. Kishino, J. Cryst. Growth **300**, 160 (2007).
- [7]. T. T. Kang, M. Yamamoto, M. Tanaka, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, J. Appl. Phys. **106**, 053525 (2009).
- [8]. T. Kajima, A. Kobayashi, K. Shimomoto, K. Ueno, T. Fujii, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima, Appl. Phys. Express **3**, 021001 (2010).
- [9]. H. He, Y. Cao, W. Guo, Z. Huang, M. Wang, C. Huang, J. Huang and H. Wang, Appl. Surf. Sci. **256**, 1812 (2010).
- [10]. Dadgar A, Hums C, Diez A, Schulze F, Blasing J and Krost A 2006 Proc. SPIE635563550R.

國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2011/10/31

國科會補助計畫	計畫名稱：富銅之氮化鋁銅薄膜成長與性質	
	計畫主持人：張立	
	計畫編號：99-2221-E-009-I11-	學門領域：半導體

無研發成果推廣資料

99 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：張立			計畫編號：99-2221-E-009-111-				
計畫名稱：富鈾之氮化鋁鈾薄膜成長與性質							
成果項目			量化			單位	備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等）
			實際已達成數（被接受或已發表）	預期總達成數(含實際已達成數)	本計畫實際貢獻百分比		
國內	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	1	1	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%		
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（本國籍）	碩士生	1	1	100%	人次	
		博士生	2	2	100%		
		博士後研究員	1	1	100%		
		專任助理	0	0	100%		
國外	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%	章/本	
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（外國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		

<p>其他成果</p> <p>(無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)</p>	無
---	---

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
<div> 科 教 處 計 畫 加 填 項 目 </div>	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與（閱聽）人數	0	

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

☒達成目標

☐未達成目標（請說明，以 100 字為限）

☐實驗失敗

☐因故實驗中斷

☐其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文：☐已發表 ☐未發表之文稿 ☒撰寫中 ☐無

專利：☐已獲得 ☐申請中 ☒無

技轉：☐已技轉 ☐洽談中 ☒無

其他：（以 100 字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

利用有機金屬分子束磊晶成長 InAlN 薄膜，可成長單相之薄膜，確立組成與晶格之關係，電子遷移率可達 200cm²/V-s，有助於對此材料之基本了解及未來更進一步的改善。