

電漿氮化法製備超薄氮化矽緩衝層於 InN 奈米柱成長之研究

Study of InN Nanocolumns on Ultra-thin Si_3N_4 Buffer Layer by RF Plasma Nitridation

陳維鈞、余東原

Wei-Chun Chen, Tung-Yuan Yu

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，則可調整其波長落於 0.65–6.2 eV 之間，因此氮化銦在紅外光區之高效率光電元件中是相當有潛力的材料。然而，由於 InN 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 薄膜，本研究透過電漿製程對 Si 基板表面進行氮化後，再以電漿輔助金屬有機分子束磊晶系統在不同基板溫度下進行 InN 成長，最後利用先進之分析技術探討氮化 Si_3N_4 與 InN/氮化 Si_3N_4 的微結構、界面探討其物理與化學特性。由實驗結果顯示，當 Si_3N_4 氮化條件 N_2 於 1.2 sccm、氮化時間為 60 min 時，可得到均勻且部分連續之結晶態 Si_3N_4 薄膜，其厚度約為 5 nm；XRD 與 TEM 結果顯示， 520°C 所成長之 InN 具有相對較佳的結晶品質，並且確認晶體是沿著 [0001] 方向堆疊成長的六方纖鋅礦結構，由 SEM 觀察表面形貌發現，InN 呈現六方尖錐狀的奈米柱結構並且部分晶柱成長時與基板方向產生偏差；同時透過 XPS 量測結果亦表明此為接近化學劑量比之 InN/ Si_3N_4 。

InN is a potential material for various devices such as infrared light emitters and high efficiency optoelectronic device because of it is high mobility ($\sim 3500 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$) and narrow band gap of 0.65–0.7 eV. Also, Al, Ga-doped InN alloys has band gap of wide range in the 0.65–6.2 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. Therefore, the various properties of InN films have not been fully confirmed. In the study, the Si_xN_y thin films was grown on surface of Si substrate for nitridation by RF- N_2 plasma exposure. And then the InN nanocolumns were prepared on nitrided $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{Si}(111)$ via radio-frequency (RF) metal-organic molecular beam epitaxy (MOMBE) with various substrate temperatures. We discussed the effect of various condition on the chemical and structural properties of Si_xN_y ultra-thin film and InN nanocolumns. The surface and interface chemical composition and surface morphology are investigated by using transmission electron microscope (TEM), ellipsometer, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and atomic force microscopy (AFM). TEM image indicated that the Si_xN_y film shows relatively surface of smooth with 1 sccm N_2 and 300 W of RF power. Based on X-ray diffraction analysis, highly $\langle 0001 \rangle$ -oriented hexagonal InN nanocolumns were grown on the nitride Si(111) substrates. Transmission electron microscopy analysis indicated that the InN nanocolumns were single-

phase wurtzite crystals having preferred orientations along the c-axis. SEM images show that the deviation angle of InN nanocolumns was measured to evaluate the alignment of arrays. Also, the XPS results indicated that the InN/Si_xN_y were measured at nearly chemical stoichiometric.

一、前言

半導體與光電科技日益變化，對於光電元件的要求也隨之提高，目前的 3C 產品除了精緻化與多功能外，還需要具備體積輕薄等特點，因此科學家們極力地發展新技術以提升光電科技，讓人們享受到智慧科技的新世代。隨著應用光源從紫外光到可見光，近年來已逐步延伸至紅／近紅外光，由於紅外光光電元件逐漸受到 3C 產品的重視 (如虹膜辨識光源與虛擬實境裝置等)，然而高效率的光電元件仍須仰賴具備高品質的光電材料與製程。目前 III-nitride 半導體材料因具有高發光效率、優越之物理與化學穩定性及可調變波長等優點，因此被廣泛地應用於光電元件中。同時依材料系統大致上可區分為太陽能電池 (solar cell) 與發光二極體 (light emitting diodes, LEDs) 兩大類。然而目前 LED 漸往高功率、高流明發展；而太陽能電池則以追求高光電轉換效率為主，儘管如此，高效率之光電元件仍被取決於材料結構品質之優劣。高品質之材料結構可有效提升光電元件之發光效率與生命週期，雖然 III-nitride 半導體材料應用於光電元件的技術有顯著進展，但目前仍有許多懸而未決的問題，特別是 III 族氮化物中研究報導較少的 InN-based 材料。InN 材料是在 III-nitride 半導體中具有最小能隙的氮化物材料。其晶體結構為六方晶系纖鋅礦結構 (wurtzite)，空間群為 P6₃mc，其晶格參數 $a = 3.54 \text{ \AA}$ ， $c = 5.706 \text{ \AA}$ 。InN 之纖鋅礦結構是由 In 原子與 N 原子沿 c 軸方向交互堆疊，一般通常...ABAB...表示。因其具有相當優越的光電特性與前瞻性等優點，是雷射二極體、高頻電晶體及太陽能電池等光電元件的應用上具有發展潛力⁽¹⁾，若經過 Al 摻雜後即可調變能隙為 $6.2 - 0.67 \text{ eV}$ ，是紅光至紅外光的光電元件的理想材料 (特別在臉部與虹膜辨識、心跳血氧感測、虛擬實境 (virtual reality, VR)、車用感測等領域)，但受限於它本身物理與化學特性 (低熱裂解溫度) 的限制，無法以一般磊晶製程成長，故限制了 InN-based 材料的發展。因此成長高品質、低缺陷密度 ($< 10^9 \text{ cm}^{-2}$) 之 InN-based 磊晶薄膜是對於 III-nitride 族光電元件的效率與生命週期是極重要的一環，也是相當值得投入研究的題目。然而，目前氮化物磊晶多數以單晶氧化鋁 (Al₂O₃) 與單晶矽 (Silicon) 為主，當材料直接沉積在單晶基板上，除了會受限於沉積材料自身之物理、化學特性與磊晶方式等因素，亦會因為兩者的晶格與熱膨脹不匹配率產生高密度的缺陷 ($\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$)，進而使元件產生漏電流與光電轉換效率不彰，然而目前改善方式主要是引入各式緩衝層降低兩者間晶格不匹配度，以提升磊晶品質。另一方面，雖然高品質的 InN 薄膜材料可以藉由磊晶成長與緩衝層引入的方式獲得，但仍因無適合之磊晶基板，因此無法避免因薄膜與基板間的晶格與熱膨脹係數不同而造成的晶體缺陷，使得在發展相關元件受到限制，因此如何降低 InN-based 材料缺陷密度以提高光電元件效率是目前極需要被解決的問題。由於 Si 是目前半導體中最常使用的基板材料，熱傳導能力與晶格不匹配率都比 Al₂O₃ 有競爭力。以矽為主的氮化矽 (Si₃N₄) 是一個適合應用於 III 族氮化物磊晶製程中的緩衝層材料，與 InN 之間具有較小的晶格不匹配度 ($\sim 7\%$) (如圖 1)，氮化矽 (Silicon Nitride, Si₃N₄) 在微電子工業中經常作為擴散阻擋層、保護層、閘極介電層、穿隧介電層...等，屬於高應用價值材料。此外，透過文獻可知，InN 可以磊晶成長在以 Si₃N₄ 為緩衝層的 Si(111) 基材上⁽²⁾。

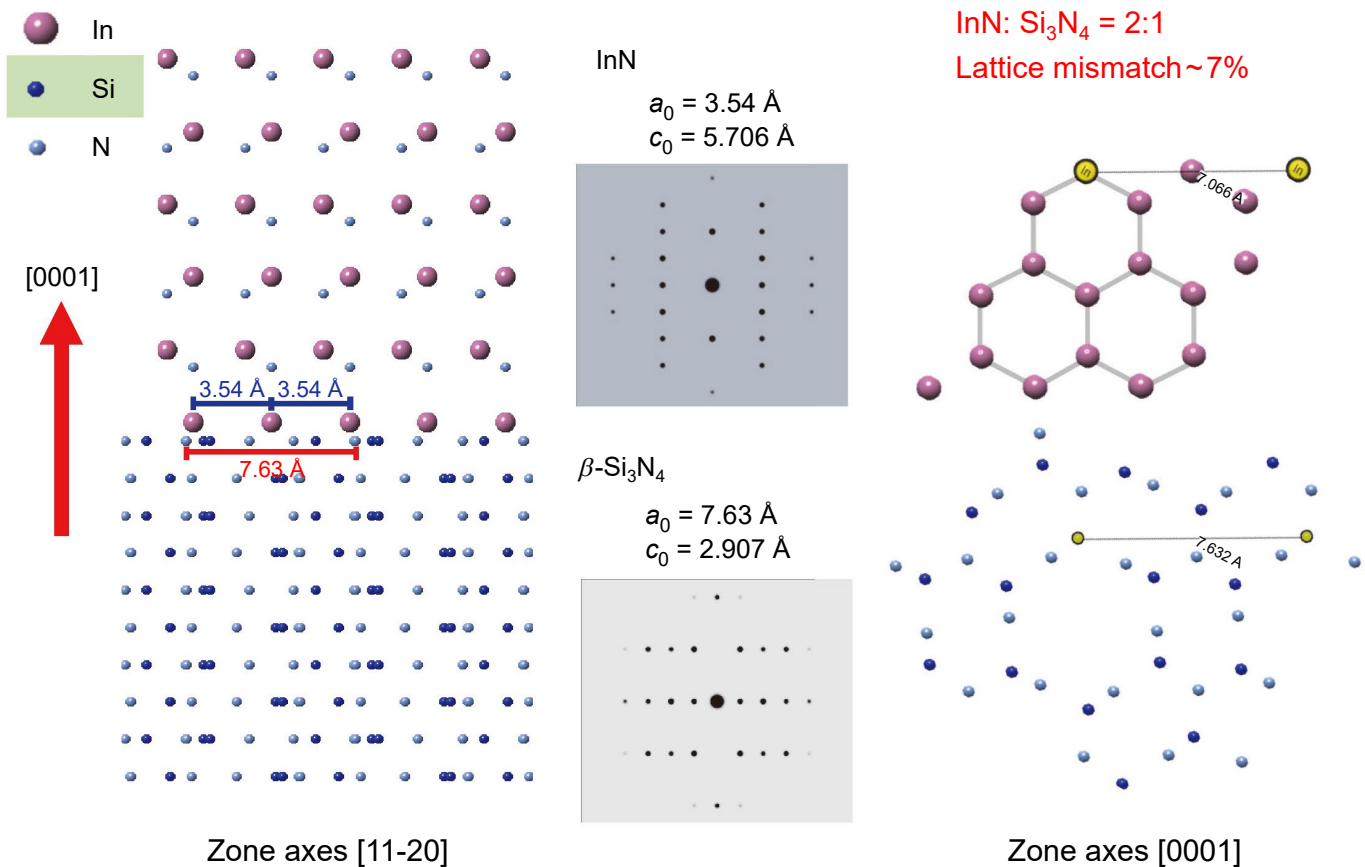


圖 1. InN 與 Si₃N₄ 於不同方向之原子結構圖。

β -Si₃N₄ 結構屬於六方晶系 (hexagonal crystal system)，空間群 (space group) 為 P6/m，單位晶格是由數個以 Si 原子為中心的 Si₃N₄ 四面體所組成，每個 N 原子共用三個 Si 原子。 β -Si₃N₄ 的晶格常數 (lattice constant)， $a = 0.761 \text{ nm}$ 、 $c = 0.291 \text{ nm}$ ；晶格內的組成為 Si₆N₈，意即單位晶格內共含六個 Si₃N₄ 四面體，且 β -Si₃N₄ 在基平面上為重複的 ABAB 層狀排列，每一原子層包含三個 SiN₄ 四面體，然而，Si₃N₄ 生成方式主要是透過氣、液與固相法，根據不同狀態的 Si 與氣相的 N₂ 的氮化反應方式可生成不同相的 Si₃N₄，由於不同反應途徑間的差異會直接表現在產物的形貌上，經由氣相間的化學反應而後沉積的製程，被稱為化學氣相沉積法 (chemical vapor deposition, CVD)，這類藉由氣相與氣相間 (vapor-vapor) 反應後沉積的生成物多為一維結構，如線狀、棒狀、帶狀與螺旋彈簧狀等；經由氣-液相 (vapor-liquid) 與氣-固相間 (vapor-solid) 直接氮化反應 (direct nitridation) 則需透過兩相接觸的介面 (interface) 來發生反應，因此易於反應界面間結晶形成二維、三維的結晶結構。有研究指出，參與氮化反應的 Si 若為氣相，則反應生成 α -相的 Si₃N₄，而液相或固相的 Si 進行氮化反應則較有機率得到 β -Si₃N₄⁽³⁾。

早期的氮化處理是將金屬材料暴露在大量含氮氣的氣氛下進行表面化學反應，使其形成一層表面氮化層，進而提升了基材表面硬度、耐磨耗、耐疲勞、耐腐蝕等機械性質⁽⁴⁾。但是該製程方式的生產週期太長，並且會在表面形成脆性薄層，容易在使用時剝落，其後發展出的液體氮化法則雖然改善了氣體氮化法的缺點，不過所使用的液體會造成嚴重的公害問題。

而近年來發展出利用電漿製程進行材料表面氮化，該製程具備反應時間短與優於傳統製程的效率，除了可以降低能源的損耗外，且無公害問題的產生，大大的改善了氣體氮化法及液體氮化法的缺點。由於電漿具有許多特性，例如：高密度氣體離化率、離子能量大、降低材料反應溫度、較少的反應氣體限制等優點，因此近幾年中，利用電漿在半導體及光電領域中進行表面氮化已成為主要的方法之一。由於透過電漿進行表面氮化應用於磊晶製程中，主要是在高溫下透過氮氣電漿、微波電漿⁽⁵⁾ 或氮混合氣體⁽⁶⁾ 或氨氣 (NH₃)⁽⁷⁾ 讓基板表面形成一層極薄之氮化物磊晶層，進而減緩薄膜與基板間之晶格不匹配率。Konuma 等人在 1997 年的研究報告中指出微波電漿 (2.45 GHz) 可有效的產生許多氮離子，並利用氫氣和氮氣的混合氣體提高氮氣的碰撞解離機率以產生更多的活化氮，同時在電漿環境下可使基板溫度增加，使材料表面處的氮離子因溫度及動能給予的能量，於材料表面進行反應，造成氮化的效果。另外為避免氧化還原反應，實驗中通入少許氫氣參與反應，將製程環境中的氧氣反應形成副產物後帶走以降低氧化的程度，另外在文獻中有提到當提高氫氣的比例時會造成溫度的升高，且在不通入氫氣和通氫氣的比較上，通入氫氣有助氮化反應的產生⁽⁸⁾。利用氮氣電漿在 Si(111) 表面進行兩段式氮化製程 (900 °C 熱處理後進行氮化)，可以生長均勻超薄 (8 × 8) 的 β -Si₃N₄ 層，並且沒有表面缺陷和團簇。根據結果指出，低溫氮化所生成之非化學計量 Si_xN_y 顯示了大量的 Si 懸浮鍵 (dangle bond) 和沒有明顯的價帶，但是可以透過提高氮化溫度和短時間的真空熱處理得到改善。另一方面，透過不同氮化溫度下所生長之非化學計量 Si_xN_y 薄膜的形態演變，顯示了非化學計量 Si_xN_y 具有非常低的活化能，這使得 β -Si₃N₄ 超薄層可以在較低的基板溫度下使用 N₂-電漿直接生長，而無需後段熱處理製程。另外，Si(111) 表面結構亦會影響 Si₃N₄ 的生成。Yamabe 等人⁽⁹⁾ 在 2011 年的研究報告指出，氮氣電漿的條件會影響 Si 的表面結構，Si(111) 表面 (2aSi = 0.768 nm) 的 2 × 2 單元僅比 β -Si₃N₄ (0001) 晶胞 (a _{β -Si₃N₄} = 0.761 nm) 大 1.1%⁽¹⁰⁾。在 Si 上形成的 Si₃N₄ 膜通常是非晶 SiN_x。然而，通過在較高的基板溫度下退火，薄 SiN_x 非晶膜的固態反應可以形成一連續的 β -Si₃N₄/Si(111) 磊晶界面⁽¹¹⁾。

然而目前關於 InN 沉積於單晶 β -Si₃N₄ 的相關文獻仍然偏少，主要是在一般磊晶製程中較難形成結晶態的 Si₃N₄。直到近幾年 Feng 等人⁽¹²⁾ 在 2015 年的報告指出，Si 基板氮化對 InN 材料的表面形貌，取向和生長溫度有很大的影響，特別是當 SiN_x 為非晶態時，InN 容易形成一維結構 (奈米柱或奈米線)。並且從他們的實驗結果發現，在沒有氮化過程的 Si(111) 基板上，InN 奈米柱呈現了取向錯誤和傾斜。當 Si(111) 的氮化時間為 1 min 時，無法成長出 InN 奈米柱。然而，當氮化時間增加到 10 分鐘時，在最佳基板溫度與延長氮化時間時，便可得到 InN 奈米柱。當氮化時間增加，可使 InN 奈米柱的成長方向趨於一致，在光學性質上顯示出極佳的發光特性。Kumar 等人⁽¹³⁾ 利用高 N₂ 濃度的氮氣電漿進行了 Si(111) 的表面氮化後得到超薄單晶 β -Si₃N₄ 磊晶薄膜，並且搭配低溫 InN 緩衝層形成雙緩衝層結構 (Double layer)，其結晶品質優於未使用氮化製程的所成長的 InN 薄膜，並且可以得到光滑且平整的表面和良好的光學性能 (0.73 – 0.78 eV)。因此，透過電漿氮化製程可有效地於 Si 基板表面形成結晶 Si₃N₄ 薄膜，並可降低 InN 與 Si₃N₄ 之間晶格不匹配率，進而形成高品質 InN 晶體。而本研究透過自組裝之電漿輔助金屬有機分子束磊晶系統對 Si 基板進行 Si₃N₄ 氮化成長後接續在不同基板溫度下成長 InN 材料，並針對 Si₃N₄ 與 InN 薄膜進行晶體結構、光學與化學組態分析，藉此了解薄膜形成機制以及應用於 III 族氮化物磊晶製程之影響。

二、實驗流程

1. 電漿氮化與磊晶薄膜沉積系統架構

目前在 III-V 半導體前段磊晶製程的主要技術分別為分子束磊晶法 (MBE) 及有機金屬化學氣相沉積法 (MOCVD)，而量產技術則以 MOCVD 法為主，但在控制厚度上卻較為不易。而 MBE 具備多項優點，如良好的膜厚及組成控制，即時監控磊晶機制、高真空背景下可得高純度磊晶薄膜與原子尺度之平坦表面等，而本研究所使用的系統為自行設計組裝之電漿輔助分子束磊晶系統 (RF-Plasma assisted Metalorganic molecular beam epitaxy, RF-PAMOMBE)，此系統結合分子束磊晶系統 (MBE) 之超高真空系統、反射式高能電子繞射即時監控 (RHEED)、射頻電漿氮氣源 (RF plasma) 與金屬有機化學氣相沉積系統 (MOCVD) 之有機金屬源等部件所構成 (如圖 2)，另一方面，由於 MOCVD 在氮化物磊晶製程需以高溫裂解氨氣 (NH_3) 得到活化氮源，使得氮化物需處於高溫製程，因 InN 裂解溫度較低，因此 MOCVD 製程較不利於 InN 材料的成長，而 RF-MOMBE 透過電漿輔助製程，可大幅降低氮化物生長溫度，因此 RF-MOMBE 具備比 MOCVD 相對低溫之磊晶製程能力。在抽氣部分採用高真空渦輪分子幫浦，系統背景壓力可達 1×10^{-9} Torr，並且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 3×10^{-5} Torr 的環境下，因此具備高沉積速率、高真空背景與低溫磊晶等優點。另外，磊晶基板的支撐座，是一可穩定控制基板加熱溫度及精細調整位置的承載模組，以配合由輸送腔體將基板傳送至主腔體的基板支撐座時，能精準對位及固定。氮氣電漿源建置在磊晶基板的正下方，與基板的距離將配合有機金屬氣體源環的位置與環上氣孔將氣體引入腔體時的角度，以確保膜層厚度的均勻性。其中氣體輸送環為避免高溫軟化而採用石英材質所製造之多層式氣體環，該氣體環可有效解決釋氣、汙染與高溫製程所造成的軟化問題，因氮化物製程多為高溫製程，於高溫及高真空下，石英材質具有耐高溫、極低之逸氣率與低熱膨脹係數等優點，因此在高溫製程時，石英材質製備的氣體環在高溫下 ($< 1100^\circ\text{C}$) 的釋氣、軟化與膨脹機會較低，同時採用階梯式設計可將各類氣體獨立流入磊晶腔體，此舉避免了氣體交互使用管路所造成的汙染，使製備出之磊晶薄膜純度更高。此設計可簡化系統複雜性與省去設備維修費，且搭配氣體管路製程與作動方式可達快速磊晶之效益 (沉積速率 $\sim 2 \mu\text{m/hr}$)。

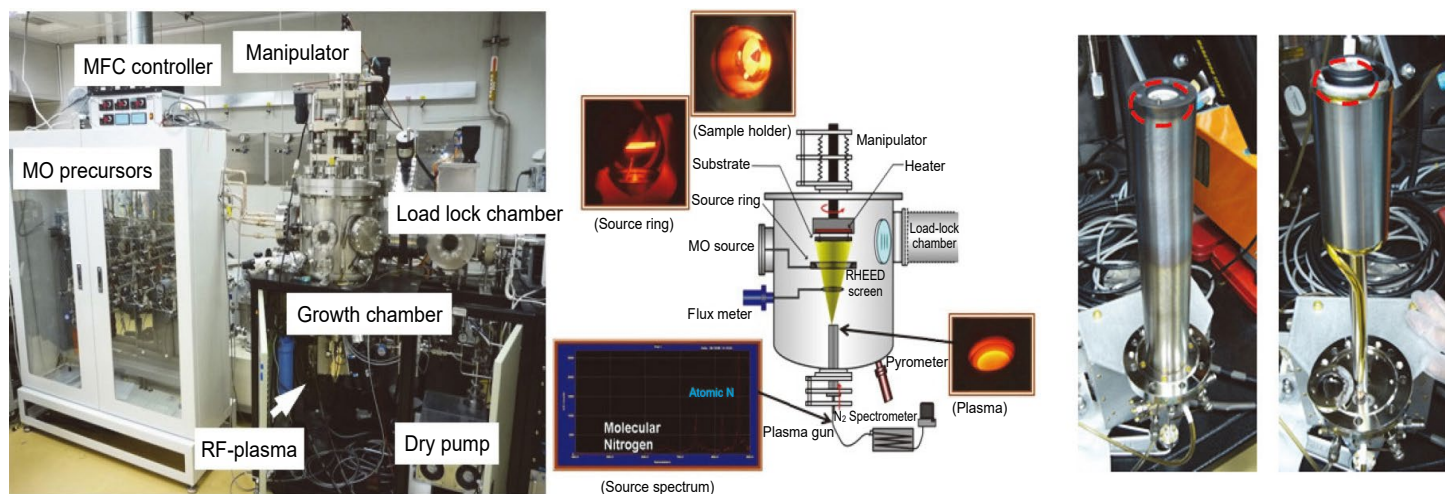


圖 2. RF-PAMOMBE 系統與 RF 電漿源圖。

本研究中之氮化製程是利用系統中的氮氣電漿源進行單晶基板氮化製程，氮氣電漿產生的同時，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，圖 3 是 RF : 300 W 與 350 W 在不同流量的條件下所得到的電漿光譜圖，由於製程當中，無法由肉眼得知氮氣電漿組態資訊，因此透過架設一組由光纖頭、訊號處理卡與電腦所組成的光譜儀，藉由氮氣電漿解離後所發出的光訊號聚焦到光纖頭，然後將光由光纖導入光譜儀中，由光譜儀分析電漿組態，因此可以得到清楚的電漿組態資訊。由不同電漿功率與氮氣流量的光譜圖中顯現了數根訊號峰，並分別標示了分子氮與原子氮躍遷的訊號峰，而在幾個明

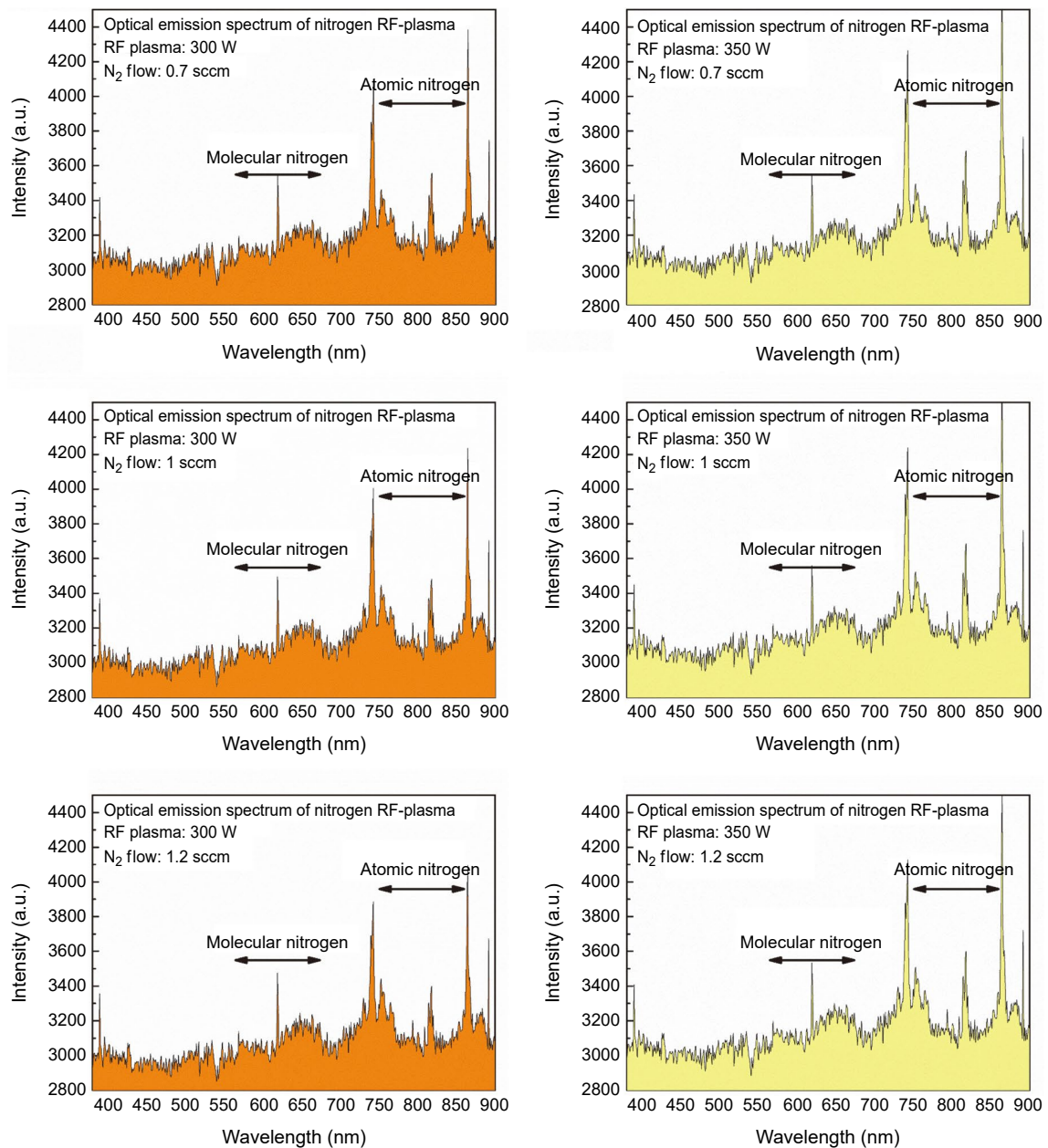


圖 3. 各種功率與流量的條件下所得到的電漿光譜圖。

顯的主要波長為 740、820 and 860 nm 是屬於原子氮的訊號峰，因此透過光譜的監控，使用者可以知道通入的 N_2 大部分被射頻電漿解離成氮化物磊晶薄膜所需的原子氮，可知所輸送氮氣已大部份轉化為磊晶薄膜中所需要的氮原子，特別是高流量 N_2 可解離出較多的活化氮 (N^*)。另一方面，為了在高真空系統中能夠確保電漿正常運作的同時，也必須考量到前驅物極微小的氣體流量引入，因此系統中利用 Leak valve 控制前驅物的流量，並且透過兩端的壓力差，前驅物可直接流入成長腔體而不需使用載流氣體 (carrier gas)。

2. 實驗條件：氮化 Si_3N_4 超薄薄膜與 InN 磊晶薄膜沉積

本研究使用 2 吋 Si(111) 單晶基板，薄膜沉積前使用標準基板清潔流程 (RCA Clean) 清潔基板表面，隨後浸泡於氫氟酸 (BOE) 300 秒去除自然生成之氧化層後以期望得到乾淨且平整之表面後直接將試片置放於試片準備室 (load lock chamber) 將一步進入高真空腔體 ($\sim 1 \times 10^{-9}$ torr) 進行高溫熱處理 ($\sim 950^\circ C$) 一小時以上去除殘餘氧化層以及基板表面原子重組，之後通入氮氣使電漿產生活化氮 (N^*)，並進行氮化反應 (Nitridation)。沉積 InN 之 III 族來源使用三甲基銦 (Trimethylindium, $In(CH_3)_3$, 99.999%)；V 族來源使用射頻氮氣電漿源將高純度氮氣 (N_2 , 99.9999%) 裂解後所產生之活化氮 (N^*)。

透過文獻得知，要在 Si 基板表面形成 β 相的 Si_3N_4 會與 Si 基板表面原子排列有關，同時需要較高之基板溫度使其成為具結晶之 Si_3N_4 薄膜，故本研究在進行氮化反應前，先將基板溫度加熱至 $950^\circ C$ 並維持 2 小時，主要可先去除殘存之氧化層並使 Si 表面原子重組為 7×7 結構，隨後進行電漿氮化反應。由於氮化製程主要與基板溫度、RF 功率及氮氣流量有關。在 $500^\circ C$ 下容易形成非劑量比且帶有許多 Si 懸浮鍵 Si_xN_y ，同時也會取決於 Si 基板表面的原子結構；然而在高溫下若是 N^* 不足， Si_xN_y 則容易形成表面為 $8/3 \times 8/3$ 結構，因此在過低基板溫度與氮氣流量，將會影響形成劑量比之 Si_xN_y 。故於本實驗中將基板溫度設定維持 $950^\circ C$ ，利用 300 與 350 W 的氮氣電漿功率與 1 及 1.2 sccm 的氮氣流量進行一小時之基板表面氮化處理，待完成氮化反應後即降溫至 $500^\circ C$ 進行 InN 薄膜沉積。成長 InN 磊晶前，先將腔體溫度維持至 $500^\circ C$ 並且在氮氣環境下進行表面熱清潔約 10 分鐘，待時間到達後，使用 N_2 流量為 1–1.5 sccm (1 sccm 對應腔體壓力約為 1×10^{-5} Torr) 並開啟 RF 電漿，隨即於 $500^\circ C$ 準備進行 InN 磊晶成長，成長時序圖如圖 4 所示。最後利用各種分析設備進行薄膜之物理與化學特性進行分析研究。

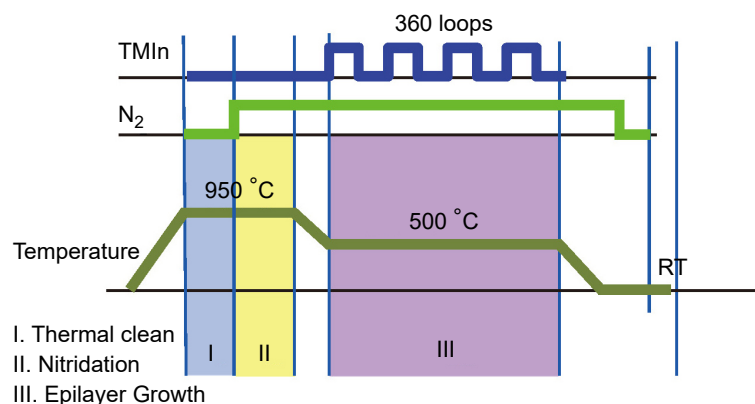


圖 4. 金屬有機脈衝式進氣時序圖。

由於薄膜的材料特性，如結晶品質、晶格參數與載子濃度等都與磊晶成長技術息息相關，透過先前之研究果可知以 RF-MOMBE 系統成長 InN 材料其製程溫度低於 500 °C 時，InN 薄膜沉積速率較慢；而當溫度在約 500 °C 時可得到高指向性且品質較優之 InN 薄膜；而溫度於 540 °C 時，(0002) 與 (10 $\bar{1}$ 2) 半高寬數值則輕微地增加。然而由於製程參數尚未調整至最佳化以及晶格差異與熱膨脹係數不同的關係，使得 InN 內部存在著較高的缺陷密度。因此擬將 InN 成長溫度設定為 430–600 °C 之間，長晶過程中所要控制的製程參數包含：電漿功率、製程溫度、V/III 比流量等等。預計沉積厚度 300–2000 nm。另一方面，透過先前之研究成果可確認，以該系統進行 InN 磊晶薄膜沉積時，藉由調整製程參數的控制，其 InN 之沉積速率最快可達 1.9 $\mu\text{m/h}$ 。

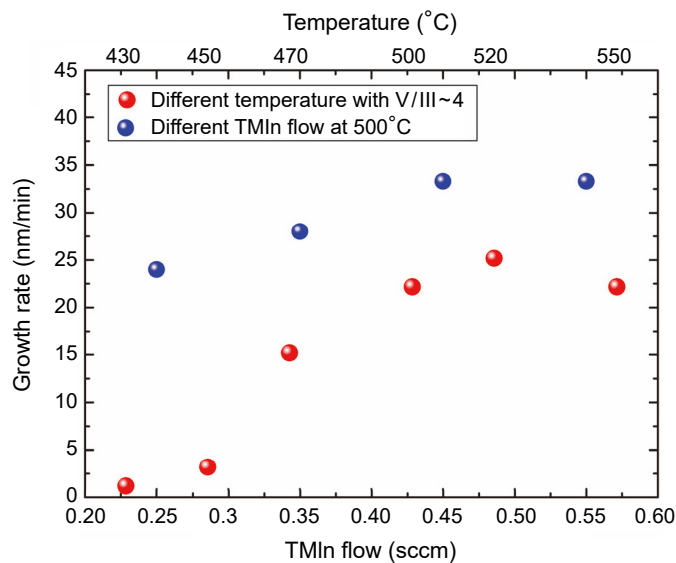


圖 5. 以 RF-MOMBE 成長 InN 於各式成長溫度與 V/III 流量比之沉積速率比較。

三、結果與討論

1. 氮化矽(Si_xN_y)薄膜之光學、化學組態與結構分析

實驗初期為了解氮化製程參數對基板表面所生成之氮化矽所造成之影響，實驗中利用 300 與 350 W 的氮氣電漿功率與 1、1.2 sccm 的氮氣流量在 950 °C 進行 60 分鐘之基板表面氮化處理。圖 6 顯示，透過橢圓偏光儀在波長 250–800 nm 之分析結果得知，在兩種條件下經由氮化法所生成之薄膜其 NK 值趨近於 Si_3N_4 之 NK 值，但是仍與劑量比之 Si_3N_4 有些許差異。為了進一步確認該差異，利用原子力顯微鏡進行材料表面量測時發現薄膜表面具有一定密度的孔洞，因此推測影響了 NK 值；另一方面，由橢偏儀所量測到的數據經擬合計算後可知， Si_3N_4 薄膜厚度約為 5–7 nm，並且從原子力顯微鏡量測得知當電漿功率為 300 W 時，基板表面較 350 W 時所氮化之表面平整，其 $3\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$ 範圍內的表面平均粗糙度 (Ra) 分別為 0.608 nm (RF: 300 W) 與 0.822 nm (RF: 350 W)，說明較高電漿功率可能引起基板表面損傷的現象。

另一方面，利用 XPS 進一步確認表面的氮化矽是否具有 Si-N 的鍵結能，由 Si2p 與 N1s 束縛能 (Binding Energy) 能譜如圖 7 顯示，在 Si2p 能譜上出現幾個主要的束縛能峰值分別為

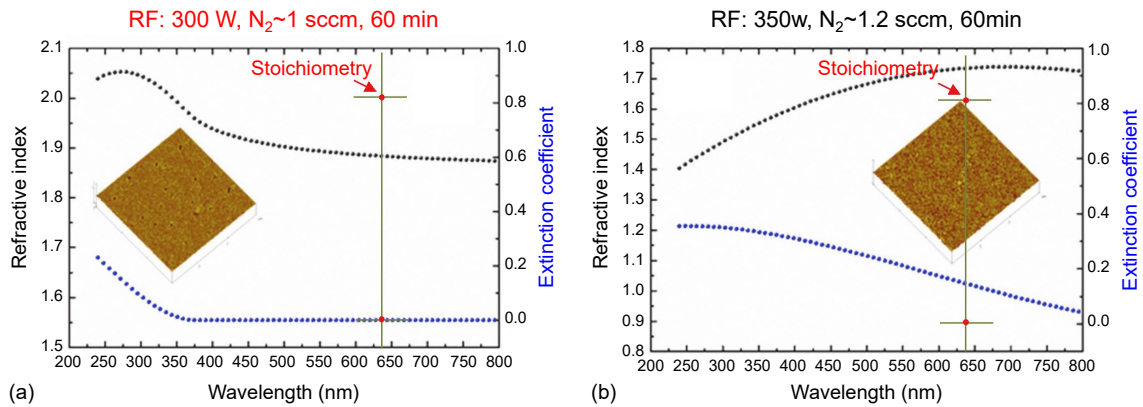


圖 6. 橢圓偏光儀與 AFM 表面形貌分析結果。

101.78 eV、100.28 eV 與 99.58 eV，經由軟體進行峰值比對後確認其分別為 Si-N、Si2p_{1/2} 與 Si2p_{3/2} 鍵結能，同時在峰值中擬合出在 103.3 eV 有一訊號峰，經比對後為 Si-O 鍵結能，說明利用電漿進行基板氮化可得到的 Si_xN_y 超薄薄膜，並且薄膜中仍有少數的 Si-O 存在，推測為表面自然生成之氧化層未被完全移除；另一方面，從 N1s 的能譜中看見，兩種條件下所氮化之 Si_xN_y 皆呈現高強度的 Si-N 訊號，因此透過 XPS 證實電漿氮化基板製程可於 Si 基板表面形成氮化矽薄膜。

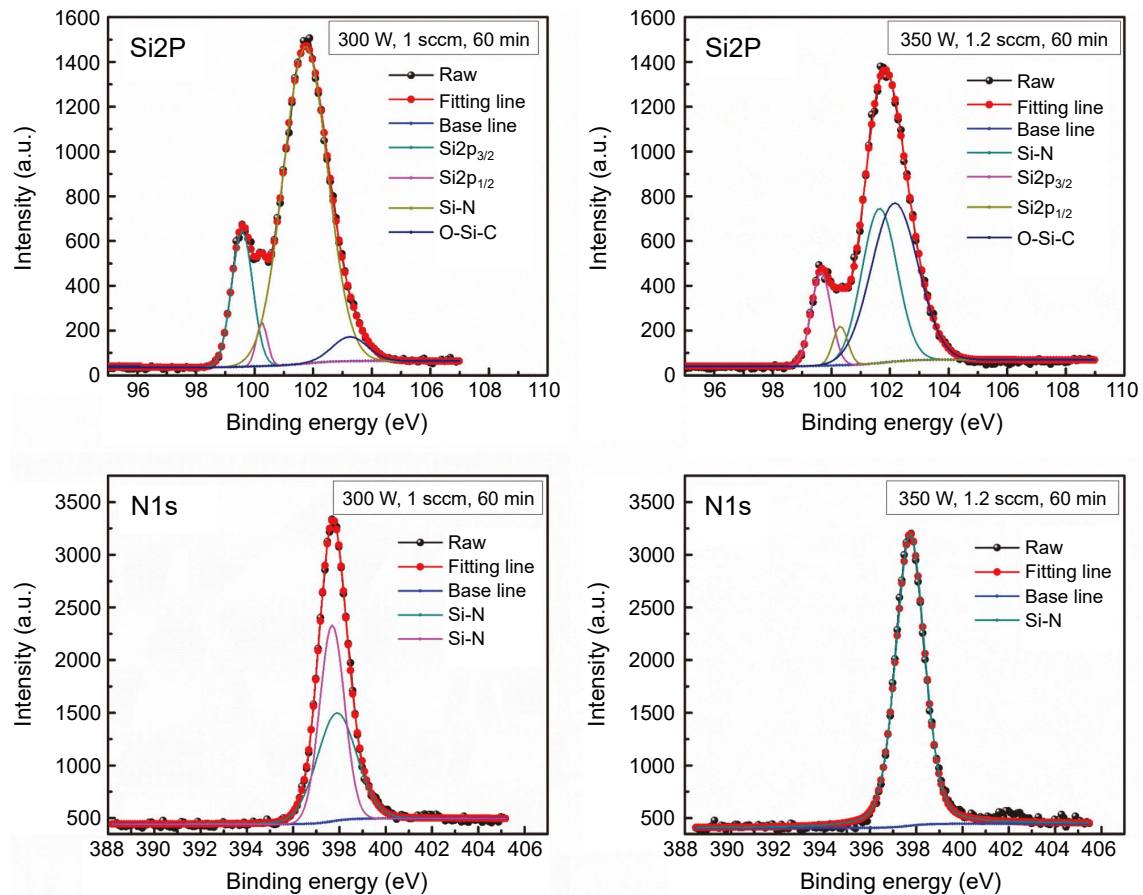


圖 7. Si₃N₄/Si 基板之 XPS 分析結果。

圖 8 為兩種不同電漿製程條件下所成長之氮化矽薄膜的穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 橫斷面圖，透過穿透式電子顯微鏡分析結果可了解薄膜晶體與相關缺陷 與其成長機制。圖 8(a) 為電漿功率 300 W 等條件下所成長之 Si_3N_4 ，由 TEM 影像圖可知，氮化生成之薄膜厚度約為 5 nm，且為一連續性具部分結晶性之薄膜，從快速傅立葉轉換 (fast Fourier transform, FFT) 中可以看見 Si_3N_4 與 Si 基板之繞射點，並且呈現 Si_3N_4 與 Si 基板之間為磊晶成長，經定義後 Si_3N_4 (0002) 平行於 Si 基板 (111)；另一方面，氮化形成之 Si_3N_4 薄膜之晶格條紋顯示非連續性，主要是因為晶體內含大量缺陷所導致的結果；圖 8(b) 為電漿功率 350 W 等條件下所成長之 Si_3N_4 ，相較於 300 W 所成長的 Si_3N_4 ，該條件下的 Si_3N_4 顯示表面較為粗糙，並且在介面處形成一底長約 $32 \text{ nm} \pm 5\%$ 與高約 $20 \text{ nm} \pm 5\%$ 之 V 型孔洞，此結果與 AFM 結果相似，同時由明視野 (bright-field) 與暗視野 (dark-field) 影像圖可清楚地看見 Si 基板表面成長出約為 7 nm 之 Si_3N_4 薄膜，主要是因為氮氣流量提升至 1.2 sccm，提供了相對多的氮源，使得薄膜生長速率些微提升，然而，過高的電漿功率會導致基板表面產生損傷進而產生一定密度的孔洞，然而形成 V 型孔洞是由於不同晶面之蝕刻速率不同，此結果與文獻上相似⁽¹⁴⁾。進一步觀察 V 型孔洞時發現與氮氣電漿損壞之非化學計量的氮化矽層一致⁽¹⁵⁾。

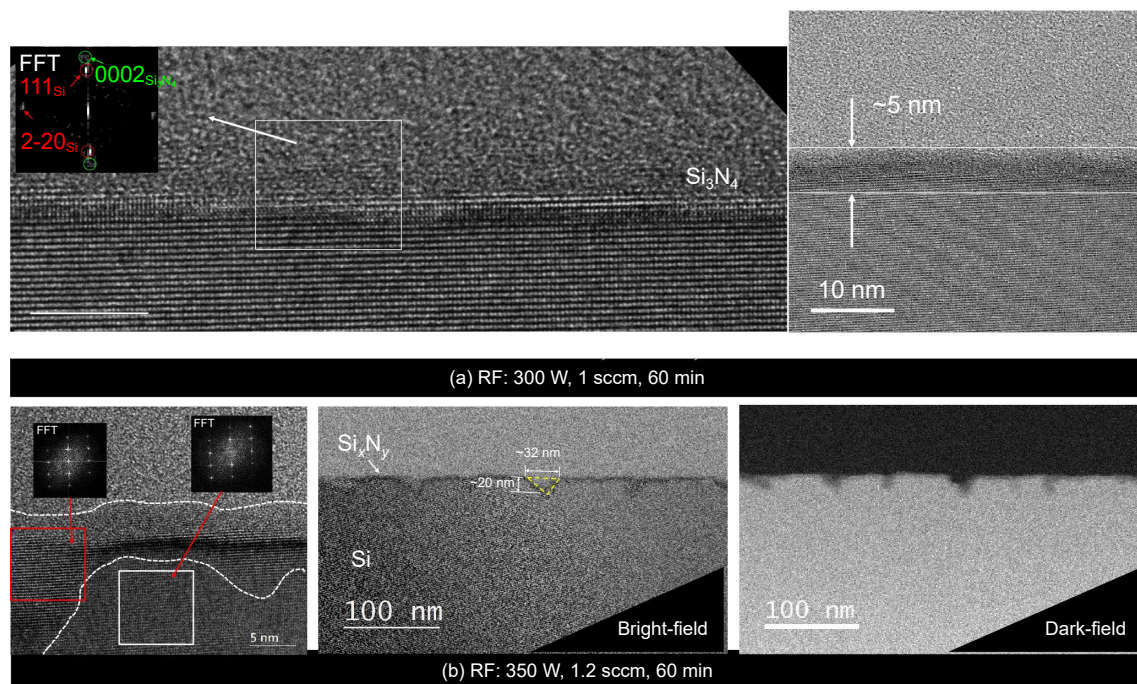


圖 8. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 基板之 TEM 分析結果。

2. InN 奈米柱成長於氮化矽緩衝層之微結構、形貌與化學組態分析

藉由確認氮化製程條件 (RF: 300 W 等條件) 可形成超薄氮化矽之後，即利用該基板 (Nitride Si substrate) 在不同溫度下進行 InN 磊晶成長。由圖 9 所示，可清楚看見數組繞射峰分別出現在 $2\theta = 28.48^\circ$ 、 31.36° 、 57° 與 65.64° 等，透過 JCPDS 資料庫比對後可分別對應至 Si(111)、InN(0002)、InN(10-13) 與 InN(0004) 等訊號，其中 25.66° 為 Si(111) 之 X 光 K_β 繞射訊號； 44.18° 與 64.48° 為 X 光繞射分析儀試片載座之訊號。根據 XRD 結果可知，在

氮化的 Si(111) 基底上形成了高度 $\langle 0001 \rangle$ 取向的六方 InN 晶體，類似於 Feng 等人的結果⁽¹⁶⁾。另外，InN 晶體的 c 軸晶格參數經計算約為 0.57 nm，與文獻所報導 InN 塊狀晶體的值一致⁽¹⁷⁾。結果說明 InN 晶體在生長期間所累積的晶格應力都獲得鬆弛。InN 結晶品質透過 X 光搖擺取向 (X-ray rocking curve) 量測 InN(0002) 之繞射峰的半高寬值 (FWHM) 可知，在 500 °C 下生長的樣品的 FWHM 值 520 °C、530 °C 和 540 °C 分別約為 366、360、389 和 480 arcmin，相較於文獻，所量測之寬峰可以歸因於高缺陷密度和非晶質之 In-O 化合物在 InN 晶體中，與在 500 °C 下生長的 InN 晶體相比，在 520 °C 下生長的 InN 的晶體質量稍好，這可說明該生長溫度適合用於此製程範圍內。另一方面，InN 成長在不同基板溫度上均具有少量的 (10-13)，且該繞射訊號會隨著基板溫度升高而減少，由先前基板表面 AFM 量測得知，氮化後的基板表面呈現少量 V 型孔洞，然而當 InN 成長於該區域時，即會傾斜晶體，因此會出現傾斜面 (10-13)。

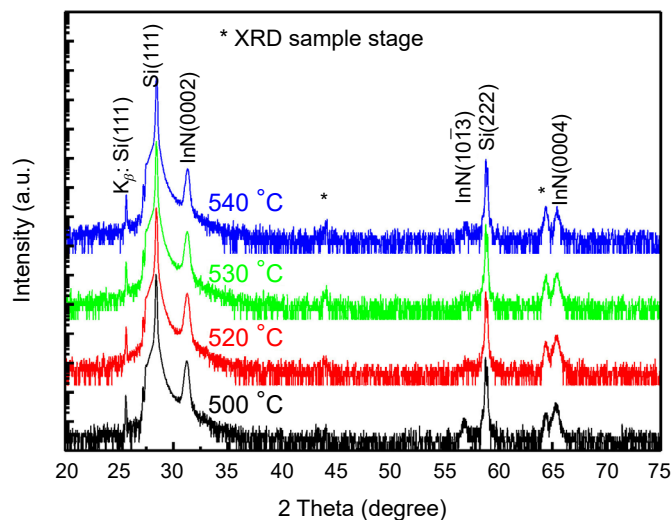


圖 9. 各式條件所成長之 InN/ β -Si₃N₄/Si 基板之 XRD 分析結果。

圖 10 為所有 InN 奈米柱成長於氮化 Si_xN_y 之 SEM 表面與斷面影像，顯示了 InN 呈現為一維且高密度之奈米柱的表面形態。由影像可知，所有條件下所成長之 InN 奈米柱皆沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向為主要成長方向。早期之研究報告說明一維結構多使用金屬層作為觸媒，並在氣相中以過飽和析出方式進行成長，而本研究中並無使用觸媒反應，因此可知 InN 奈米柱是從氮化 Si_xN_y 緩衝層上開始成核與成長，並透過 TMI_n 裂解和 RF 氮氣電漿所產生之活化氮進行化學反應生長的。經計算後可得到 InN 奈米柱的平均生長速率約為 0.8 $\mu\text{m/h}$ 。由此可知，RF-MOMBE 所成長之 InN 其沉積速率高於傳統 MBE 系統。另外，隨著基板溫度增加，InN 奈米柱呈現出不同奈米尺度與形狀的三維 (3D) 特徵結構，其晶體形狀從六方錐狀的圓柱體到金字塔形狀。由 SEM 表面形貌影像顯示，在 500 至 540 °C 的基板溫度下，自組裝 InN 奈米柱皆均勻地沉積於整個基板上，其直徑分佈約為 60 至 120 nm 之間；在 500 °C、520 °C、530 °C 和 540 °C 下生長的 InN 奈米柱的密度會隨著基板溫度增加而降低，分別約為 $5.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、 $4.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、 $3.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 和 $1.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。由於 InN 奈米柱的密度，大小和形狀會取決於 In 原子的擴散長度，在生長過程的初始階段，TMI_n 或 In 液滴

的形成會增強了特定位置的成核作用，導致了柱狀生長⁽¹⁸⁾。另外，在較高的生長溫度下，In 原子具有較大的擴散長度，使得 InN 成核密度降低，在密度不足且高基板溫度的生長環境下會提高晶體橫向生長速率和 TMIIn 裂解效率，加速與活化氮反應，進而使晶粒尺寸變大。由 SEM 橫斷面影像圖中可知，各式溫度下所沉積之 InN 奈米柱其高度約為 240 nm，而隨著基板溫度由 500 °C 增加到 540 °C 時，可清楚地看見奈米柱直徑從 60 nm $\pm$ 5 % 增加至 130 $\pm$ 5 % nm，其中 500 °C 與 520 °C 所沉積之 InN 奈米柱直徑相似，並且可以發現部分奈米柱是沿著 *c* 軸方向且固定直徑尺寸，亦有部分奈米柱會相對於基板法線傾斜；當進一步提高基板溫度時，觀察到奈米柱的尺寸逐漸改變，其直徑和高度比 (*h/d*) 分別約為 2.8 (530 °C) 與 1.8 (540 °C)。此結果說明，基板溫度會影響 In 原子沿著奈米柱側壁的擴散長度⁽¹⁹⁾，同時也會導致 In-N 分解而使得奈米柱形貌改變。因此，氮化的 Si(111) 基板品質會影響 InN 奈米柱的尺寸，形貌與最佳生長溫度，此現象相似於利用 MBE 生長 InN 奈米柱之結果⁽²⁰⁾。

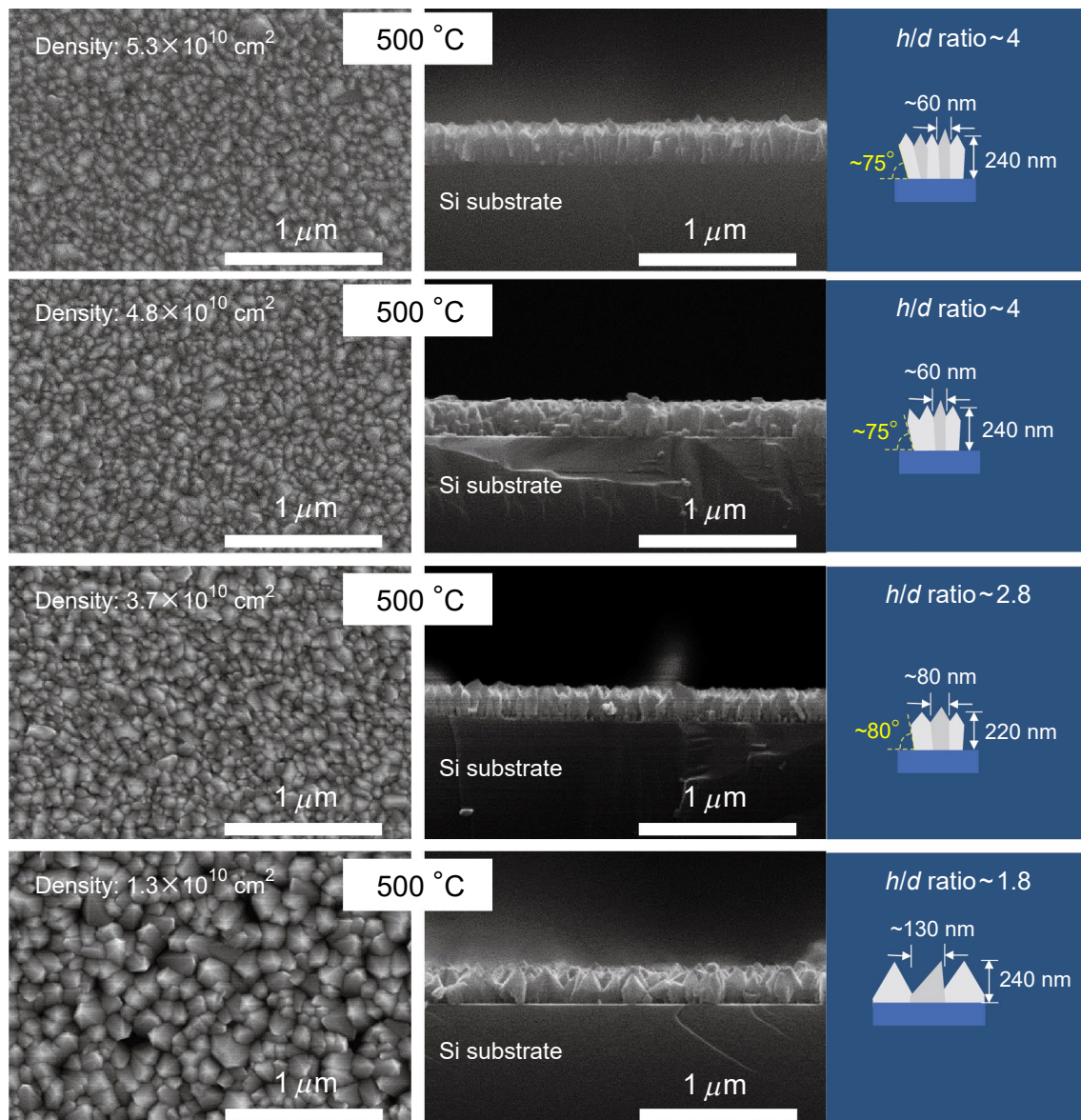


圖 10. 各式條件所成長之 InN/Si₃N₄/Si 基板之表面與斷面形貌結果。

圖 11 與圖 12 為穿透式電子顯微鏡分析結果，透過 XRD 所量測的結果得知， 520°C 所成長之 InN 奈米柱具有相對好的結晶品質，因此透過 TEM 進行其顯微結構分析。圖 11 為明視野與暗視野之影像，可從影像中看到在 InN 奈米柱與基板間出現部分的空隙，並且在局部產生傾斜成長的晶體，同時觀察到高密度的缺陷在基板與奈米柱之界面處，研判主要是因為基板表面被電漿損傷所形成之 V 型孔洞所影響，故 XRD 量測中出現了 (10-13) 之繞射峰。

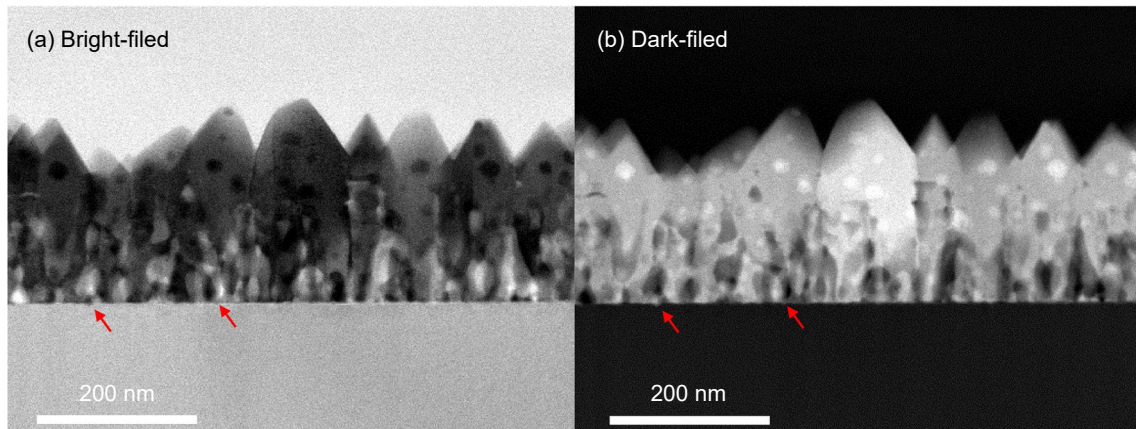


圖 11. 520°C 所沉積之 InN/Nitride Si(111) 低倍率 TEM 明視野與暗視野圖。

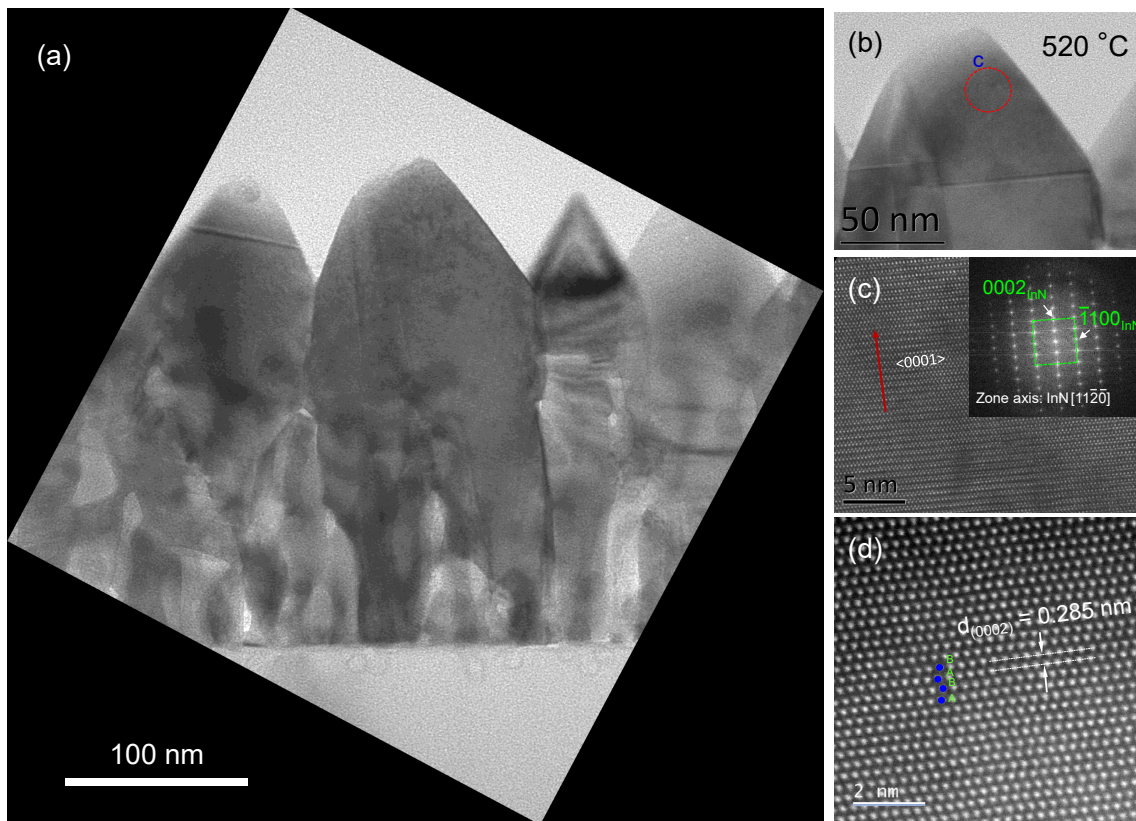


圖 12. 520°C 所成長之 InN/ Si_3N_4 /Si 基板之 TEM 分析結果。

圖 12 為 InN 奈米柱成長於氮化之 Si_xN_y 的橫截面 TEM (XTEM) 微觀結構分析，圖 12(a) 中的電子束入射方向平行於 $[-1-120]_{\text{InN}}$ 方向，而垂直軸平行於 $[0001]_{\text{InN}}$ 方向，XTEM 圖像表明 InN 和 Si 基板之間有一個較粗糙的界面和部分的 V 型孔洞，可能是 $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{Si}(111)$ 進行氮化製程時被電漿造成的表面損傷，並且從界面處可看見多晶 InN 成核層。另外，當 InN 奈米柱生長在 V 型孔上時，其晶體可能會沿著孔的側壁生長，從而導致生長角度出現偏差。根據這個結果可知，相鄰的 InN 奈米柱會在基板與奈米柱之間的 V 型孔洞進行初期的成核成長。根據先前的研究結果可知，InN 可沉積於非晶 Si_xN_y 上⁽²¹⁾，因此，當 InN 成長在氮化不完全之區域時，會失去了與基板之間的晶格匹配而影響了磊晶關係，進而導致成長取向錯誤的晶體結構。

圖 12(b)–(d) 為沿著 InN 的 $[-1-120]$ 方向的 InN 奈米柱高分辨 TEM 影像分析 (HRTEM)，由影像結果顯示，InN 奈米柱頂端未發現 In 金屬，說明 In 與 N 進行了高效率的反應；並且由晶格影像圖 (lattice images) 與相對應之 FFT 圖譜可知，InN 奈米柱中的原子呈現 ABAB 堆疊方式，其晶體是沿著 $[0001]$ 方向堆疊成長的單晶相六方晶體，其 c 軸晶格面間距約為 0.285 nm，與塊材 InN 相似，說明 InN 奈米柱在成長時，其晶格應力已鬆弛，此結果與 XRD 相符合。

通過 XPS 測量 InN 奈米柱在 520 °C 下的生長的組成深度分佈和束縛能，由圖譜可清楚地觀察到氮化 $\text{Si}(111)$ 上的 InN 層結構結果如圖 13 所示。離子束蝕刻方向從 InN 表面到 InN/Si(111) 界面的 C、N、In 和 O 的原子比率變化。該結果說明，沿著蝕刻方向，層中的銦和氮的元素濃度略微降低。在經過初始蝕刻步驟之後，碳原子濃度迅速降低並且在約 100 nm 之後變得幾乎恆定。此外，非故意摻入的 O 是來自真空背景中殘留的雜質。此外，由於非故意的氧摻入，在界面附近檢測到略高濃度的氧濃度。Specht 等人⁽²²⁾ 於 2004 年的研究報告指出 MBE 生長的 InN 中雜質濃度的類似結果。同時，也可能是由基板和 InN 奈米柱之間的區域空隙引起的。這些結果與 TEM 影像一致。然而，由於在 SAD 中沒有發現來自結晶氧相關雜質 (例如氧化銦) 的繞射點，因此 O 在膜中可能作為雜質或點缺陷存在。此外，在 XPS 光譜中 InN 奈米柱的表面檢測到低濃度碳，其可能源自大氣中吸附的碳或 TMIIn 前驅物裂解後所吸附的碳。此外，Iwao 等人⁽²³⁾ 表明在 PA-MOMBE 生長過程中摻入碳作為背景，儘管由於它們優先與具有稍高濃度的氧原子形成 CO 或 CO_2 而改善了特性。

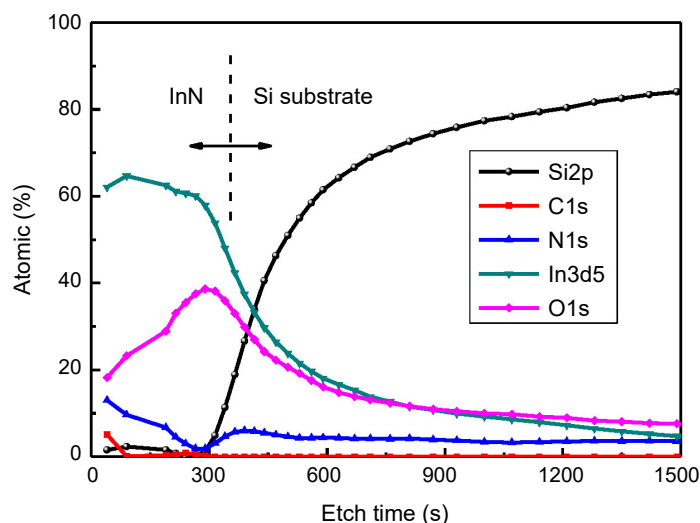


圖 13. 520 °C 所成長之 InN/ Si_3N_4 /Si 基板之 XPS 縱深分析結果。

圖 14 為 520 °C 所沉積之 InN 奈米柱之 In3d 縱深光電子能譜圖，測量範圍是從 440 至 458 eV，量測之能譜峰值使用 XPS peak41 軟件進行擬合分析。根據 XPS 光譜結果，In3d_{5/2} 和 In3d_{3/2} 的束縛能 (BE) 分別在 451.2 和 443.6 eV，並且由縱深分析發現，在不同深度所得到的 In3d_{3/2} 與 In3d_{5/2} 之束縛能幾乎是相等的，這說明 In3d_{3/2} 和 In3d_{5/2} 自旋軌道雙峰的束縛能差異為 7.6 eV，強度比為 4 : 3 且幾乎恆定，該結果與文獻一致⁽²⁴⁾。另外，在 InN 奈米柱的表面被偵測出在 444.2 eV 處顯示一個寬峰與 444.6 eV 處顯示一個微弱的肩峰，該訊號峰分別被歸因於 In-N⁽²⁵⁾ 和 In₂O₃ 的束縛能 (BE = 444.6 – 444.9 eV)⁽²⁶⁾。這可能與 InN 表面上 O-H 相關的化學態 (如水氣 (H₂O)) 元素吸附有關。該結果與 Specht 等人⁽²⁷⁾ 在 2004 年的研究報告中透過 MBE 生長的 InN 的相似結果。然而，從光譜中也可以發現越接近界面處非晶態 In₂O₃ 的束縛能會越趨於明顯，亦表示接近界面時存在的非晶態 In-O 量較多，進而導致 In-N 量較少 (圖 14(b))，因此可以推斷是在製程中的非故意摻入的氧或界面孔洞所造成的。

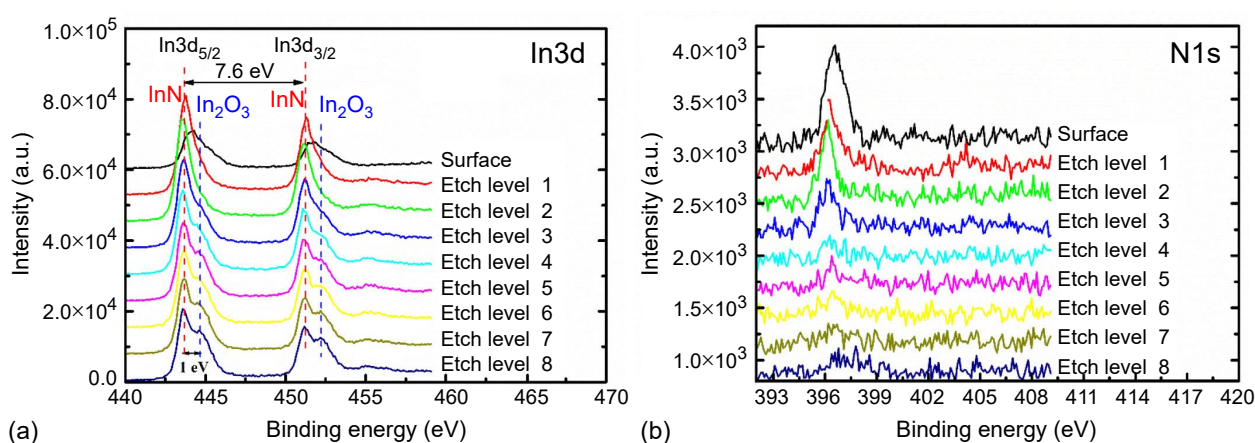


圖 14. 520 °C 所成長之 InN/Si₃N₄/Si 基板之 In3d 與 N1s 分析結果。

四、結論

本研究透過自組裝之 RF-MOMBE 系統進行 InN/Nitride Si(111) 的研究，並利用電漿進行基板表面氮化使其形成具部分結晶之 Si₃N₄ 超薄薄膜後接續成長六方錐狀之 InN 奈米柱。實驗中利用各式氮化條件與基板溫度進行 Si_xN_y 與 InN 奈米柱的成長，並探討成長條件與基板品質對 InN 奈米柱的結構，表／斷面形態和化學特性的影響。透過電漿製程條件可知，當 RF 為 300 W，N₂ 流量在 1sccm 時，可成長出具部分結晶且相對平整的 Si₃N₄ 超薄薄膜，然而加大電漿功率可能會引起基板表面的電漿損傷而使表面粗糙度增加。另外在 InN 部分，由 XRD 與 TEM 結果指出，當基板溫度在 520 °C 時，具有較佳之結晶品質，而所有沉積於 Nitride Si 基板上之 InN 晶體是沿著 [0001] 方向堆疊成長的六方纖鋅礦結構，其 *c* 軸晶格參數約為 0.57 nm；並且透過 SEM 對 InN 進行表／斷面形貌分析可知，成長在 Nitride Si(111) 上之 InN 呈現高密度六方錐狀之奈米柱，並且均勻的分佈於基板上，同時奈米柱之直徑會與基板溫度呈現正比關係。在化學組態方面，由 In3d 與 N1s 中確認了 In-N 的束縛能，同時在 InN 與 Si_xN_y 界面處被偵測出高濃度的 O 含量與非晶態 In-O 相關元素，而 C 含量偏低，XPS 中未看見 In-C 與 C-N 等相關鍵結能，因此可知 InN 奈米柱並未被 TMIn 熱裂解後的 C 元素影響。

最後，以電漿氮化製程製備氮化物可用於各式基板，並使其表面生成一超薄氮化層進行減低磊晶時的晶格不匹配度，由本研究所製備之 Nitride Si(111) 基板可成功進行 InN 奈米柱成長，並且該基板也可能適用於其他晶格不匹配的 III-V 異質磊晶系統，如 GaN、AlN 與二維材料 BN 等，同時為異質生長的奈米結構在光電元件中找到新的應用。

參考文獻

1. A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, *Journal of Applied Physics*, **94** (5), 2779 (2003).
2. M. Kumar, et al., *Materials Letters*, **65** (9), 1396 (2011).
3. M.-J. Wang, H. Wada, *Journal of Materials Science*, **25** (3), 1690 (1990)., F. Wang, X. Qin, G. Jin, X. Guo, *Physica. E*, **42** (8), 2033 (2010).
4. Wang Liang, *Applied Surface Science*, **211**, 308 (2003).
5. Enrique Campsa, et al., *Thin Solid Films*, **373**, 293 (2000).
6. F. M. El-Hossary, *Surface and Coatings Technology*, **150**, 277 (2002).
7. T. Ohachi, et al., *Journal of Crystal Growth*, **311**, 2987 (2009).
8. M. Konuma and O. Matsumoto, *Journal of the Less-common Metals*, **52**, 145 (1997). J. Moon, T. Ito, J. S. Ma and A. Hiraki, *Journal of Crystal Growth*, **115**, 589 (1991). 另外，2012 年 Wu 等人 C. L. Wu, W. S. Chen, Y. H. Su, *Surface Science*, **606**, L51 (2012).
9. N. Yamabe, Y. Yamamoto, and T. Ohachi, *Phys. Status Solidi C*, **8** (5), 1552 (2011).
10. E. Bauer, Y. Wei, T. Muller, A. Pavlovskaya, and I. T. Tsong, *Physical review B*, **51**, 17891 (1995).
11. H. Ahn, C.-L. Wu, S. Gwo, C. M. Wei, and Y. C. Chou, *Physical Review Letters*, **86**, 2818 (2000).
12. S. Feng, J. Tan, B. Li, H. Song, Z. Wu, X. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, **621**, 232 (2015).
13. M. Kumar, et al., *Materials Letters*, **65**, 1396 (2011).
14. Zhih-Cheng Ma, Kun-An Chiu, Lin-Lung Wei, and Li Chang, *Japanese Journal of Applied Physics*, **58**, SC1033 (2019).
15. Wu, C.-L., Chen, W.-S., Su, Y., *Surface Science*, **606**, L51 (2012).
16. Shan Feng, et al., *Journal of Alloys and Compounds*, **621**, 232 (2015).
17. Tansley, T.L., Foley, C.P., *Journal of Applied Physics*, **59**, 3241 (1986).
18. Stoica, T., et al., *Journal of Crystal Growth*, **290**, 241 (2006).
19. Chen, W.C., et al., *Thin Solid Films*, **529**, 169 (2013).
20. Denker, C., et al., *Phys. Status Solidi C*, **5**, 1706 (2008).
21. Yamamoto, A., Tsujino, M., Ohkubo, M., Hashimoto, *Journal of Crystal Growth*, **137**, 415 (1994).
22. Specht, P., et al., *Journal of Crystal Growth*, **269**, 111 (2004).
23. Iwao, K., Yamamoto, A., Hashimoto, *Physica Status Solidi C*, **4**, 2453 (2007).
24. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division: Eden Prairie, MN, USA, (1992).
25. Parala, H., et al., *Journal of Crystal Growth*, **231**, 68 (2001).
26. Masuda, Y., Kondo, M., Koumoto, K., *Crystal Growth & Design*, **9**, 555 (2009).
27. Specht, P., et al., *Journal of Crystal Growth*, **269**, 111 (2004).

作者簡介

陳維鈞先生為國立交通大學材料科學與工程博士，現為國家實驗研究院台灣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 Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

余東原先生為國立交通大學材料科學與工程博士，現為國家實驗研究院台灣半導體中心副技術師。
Tung-Yuan Yu received his Ph.D in Materials Science and Engineering from National Chiao Tung University. He is currently an associate technologist at Taiwan Semiconductor Research Institute, NARLabs.