

採用TEM分析晶體結構

AlGaN磊晶光學性質再強化

鮑忠興

用 氮化鋁鎵(AlGaN)磊晶為主要材料製造的深紫外光(Deep ultraviolet, DUV)發光二極體(Light-emitting diodes, LEDs)元件，其優異的光學性質和體積小的特性，逐漸取代水銀燈和氬氣燈，成為攜帶型生化檢查系統、淨水器、紫外光微影曝光機等的光源^[1-3]。藉由各種改善磊晶層結構品質的方法，可以進一步增進現階段氮化鋁鎵深紫外光發光二極體的光學性質^[4, 5]。其中一個方法是在氮化鎵(GaN)和氮化鋁鎵的側壁上導入一層奈米級氧化鎵(Ga_2O_3)磊晶層^[6]。本文將呈現如何應用穿透式電子顯微鏡(TEM)分析技術鑑定俗稱第四代半導體的氧化鎵磊晶層的晶體結構，晶體形貌與組成。

氧化鎵被稱為第四代半導體的原因是，其超寬能隙的特性，相較於第三代半導體(化合物半導體)碳化矽(SiC)與氮化鎵(GaN)，將使材料能承受更高電壓的崩潰電壓與臨界電場。

氮化鋁鎵深紫外光發光二極體元件結構

用有機金屬化學氣相沉積(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition,

MOCVD)，製作的氮化鋁鎵深紫外光發光二極體薄膜元件之剖面圖如圖1(a)所示。先在藍寶石(Sapphire)基板上長一層氮化鋁(Aluminum nitride, AlN)做為緩衝層，減少後續氮化鋁鎵磊晶層的差排缺陷，長上二層不同鋁濃度的氮化鋁鎵磊晶層後，再長上多重量子阱(Multiple quantum well, MQW)層、電子阻擋層(Electron-blocking layer, EBL)、氮化鎵等奈米磊晶層。

接下來用微影製程將此MOCVD製作的元件頂部蝕刻成如圖1(b)所示的平台形狀，然後在氧化氣氛的高溫中熱處理，使氮化鋁鎵磊晶層側壁和氮化鎵表面生成氧化物，最後再用磁控濺鍍(Magnetron Sputtering)法鍍上一層100奈米厚的高純度二氧化矽^[7]，如圖1(c)所示。

TEM影像與電子繞射分析鑑定反應生成相

先用聚焦離子束(Focus Ion Beam, FIB)在元件頂部選定的位置切割，製成橫截面型TEM(Cross-section TEM, X-TEM)試片^[8]，然後對一系列不同熱處理的氮化鋁鎵試片進行TEM/STEM影像分析和電子



繞射，目的在鑑定氮化鋁鎵晶層側壁和氮化鎵表面形成的氧化物為何物。

圖2是兩張中低倍率的TEM明場像，分別為原始氮化鋁鎵試片與900°C，20分鐘熱處理的氮化鋁鎵試片的橫截面結構。仔細比較圖2a與圖2b，可以發現熱處理後的試片，在氮化鎵層頂部和氮化鋁鎵層側壁共有三個新相(Phases)產生，如圖2b中標示1、2、3的區域。

圖3中比較900°C，20分鐘熱處理的氮化鋁鎵試片的STEM明場像和環形暗場像。綜合圖2和圖3中的TEM與STEM影像，廠商如宜特材料分析實驗室初步歸納出STEM環形暗場像是此材料系統的最佳影像分析技術。透過將影像倍率再往上提高，進一步確認STEM暗場像在此材料系統的適宜性。

如圖4所示，STEM環形暗場像，明顯比STEM明場像更清楚區分各新形成的生成物。從以上這些初步的影像資料中，生成物影像明暗對比的變化特性，推斷第一相和第三相為多晶，且晶粒大小只有數奈米，而第二相有可能為單晶結構。

圖5則顯示一組選區繞射圖案(Selected Area Diffraction Pattern, SADP)和一低倍率STEM明場像。這些SADPs分別對應氮化鎵層、氮化鋁鎵層、和三個生成物(圖5a)。氮化鎵層和氮化鋁鎵層都是磊晶層(Epitaxial Layer)，對應的SADPs指出TEM觀察方向都是[11 -2 0]極軸(Zone Axis)方向。三個生成物的SADPs目前尚未完全解出，但是其形貌都是單一組點狀繞射圖案，而且非常類似。此種形式的SADPs指出該分析區域是單晶，而且這些單晶的某個晶向都和氮化鎵層(氮化鋁

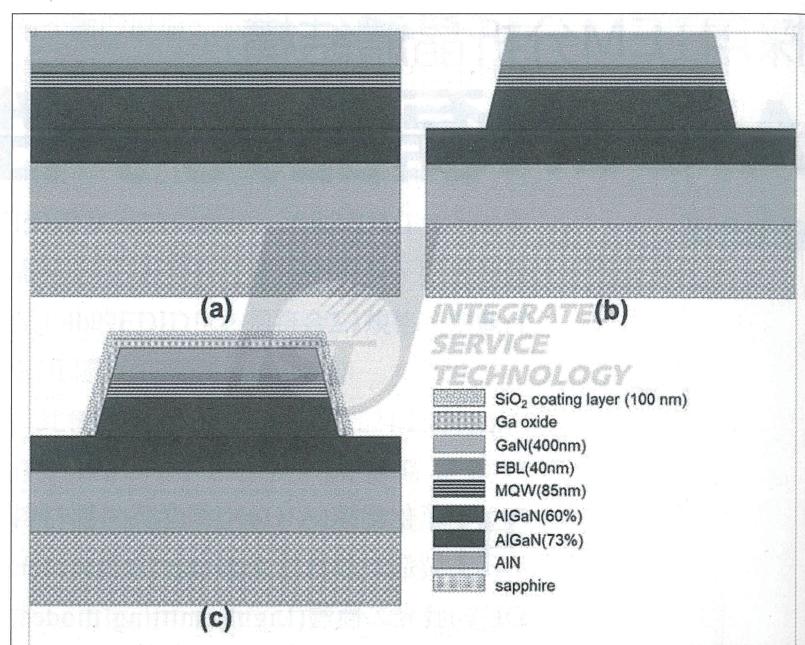


圖1 氮化鋁鎵(AlGaN)深紫外光發光二極體元件的剖面圖示意圖。
(a)MOCVD成長的二極體元件；(b)用微影製程蝕刻元件頂部形成平台後；(c)經氧化熱處理 + SiO₂鍍層後

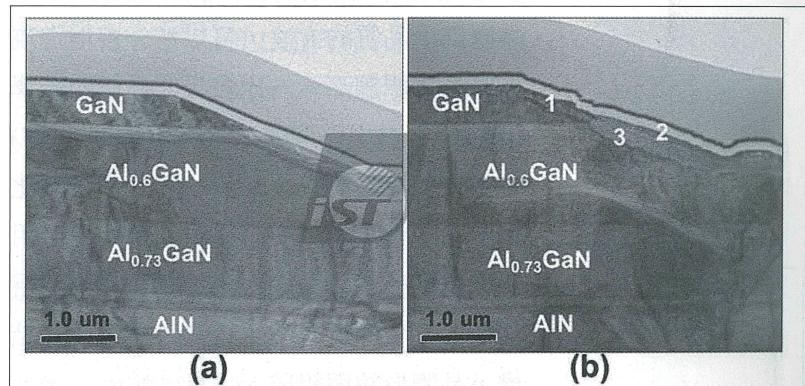


圖2 TEM明場像顯示氮化鋁鎵深紫外光發光二極體元件的橫截面結構。
(a)MOCVD生長後，熱處理前；(b)900°C/20分鐘熱處理後

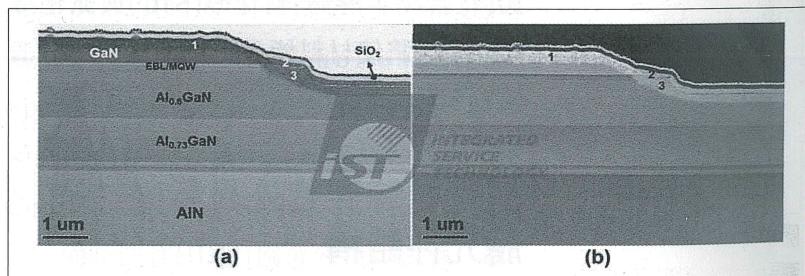


圖3 900°C/20分鐘熱處理後，氮化鋁鎵深紫外光發光二極體元件的橫截面結構。(a)TEM明場像；(b)STEM環形暗場像

鎵層)的[0002]晶向逆時針偏轉約10度。這個從SADPs的晶體分析結果和從圖3與圖4影像資料推論的晶體結果有所矛盾。

針對前述TEM/STEM分析結果的矛

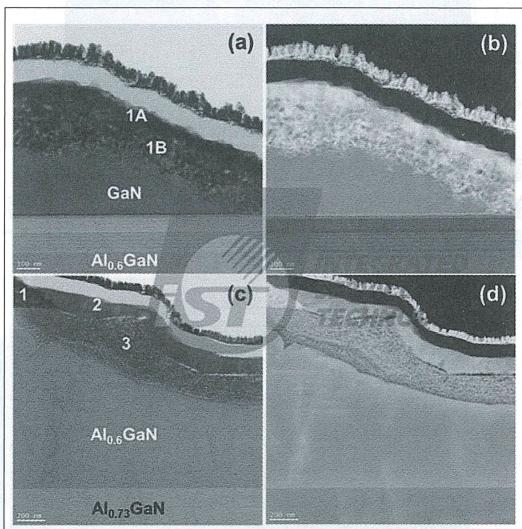


圖4 兩組中高倍率STEM影像顯示900°C/20 min，熱處理後二極體元件頂部與側壁的氧化層結構。(a)&(b)分別為GaN頂部與側壁的氧化層結構的STEM明場像和環形暗場像；(c)&(d)分別為AlGaN側壁的氧化層結構STEM明場像和環形暗場像

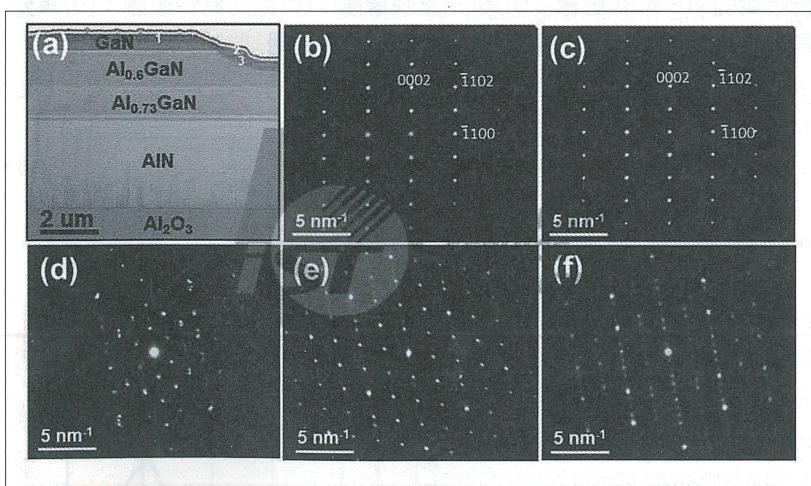


圖5 900°C/20分鐘熱處理後，氮化鋁鎵試片的低倍率STEM明場像，與磊晶層的選區繞射圖案。(a)低倍率STEM明場像；(b)GaN的SADP， $z=[11-2\ 0]$ ；(c)AlGaN的SADP， $z=[11-2\ 0]$ ；(d)第1相生成物的SADP；(e)第2相生成物的SADP；(f)第3相生成的SADP

盾，進行臨場TEM/STEM影像和電子繞射交互分析觀察，確定在氮化鎵層上方/側壁和氮化鋁鎵側壁，經高溫熱處理後產生的生成物都是單晶。第一相生成物和第三相生成物內的明暗變化，並非因為晶粒產生的繞射對比，而是試片本身密度變化產生的原子序對比。

從更高倍率的STEM環形暗場像(圖6)，可更清楚辨認生成物為多孔性結構，暗色的區域(明場像中亮的區域)是空孔。第一相生成物空孔的尺寸明顯數倍大於第三相生成物空孔的尺寸，第二相生成物算是緻密的單晶結構，但其內仍有幾個大空孔，其中一個如圖6中白色箭頭指處。造成第一相生成物和第三相生成物為多孔性結構的原因，推測可能是熱處理溫度過高，氧和鎵與鋁的交互擴散速率高於生成物原子堆積速率所導致的結果。

一般來說，用電子繞射圖案解析晶體結構，必須從數個極軸方向的SADPs推算才能得到確定的結果。由於目前只有一個極軸方向的SADPs，很難從這些有限的SADPs中明確地推算出生成物的晶體結構。從SASP模擬分析中發現 β - Ga_2O_3 的[010] SADP和圖5(d, e, f)中的SADP很接近，因此初步推斷在GaN層上的生成物有可能是 β - Ga_2O_3 ，而在AlGaN層上的生成物則有可能是 β - $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 。由於 β - Ga_2O_3 是單斜晶體，其SADP的分析工作將會複雜許多。

STEM/EDS自我校正定量分析

圖7是一組由STEM/EDS能譜影像(Spectrum Image)技術，獲得的氮化鎵和

生成物之元素映像圖(Elemental Maps)。這些元素映像圖顯示生成物的組成元素只有氧和鎵，意指此生成物是鎵氧化物。再用EDS軟體從二氧化矽層拉一垂直相界(Phase Boundary)的直線(圖8(a)中的淺藍色箭頭)，通過氧化物到達氮化鎵層，算出沿此直線各元素的濃度變化。

圖8(b)是計算出來的結果，此計算結果是由TEM的EDS軟體用內存的K因子(K Factors)^[9-11]，進行成分定量分析。這樣EDS定量分析方法稱為無標準試片定量分析法(Standardless Quantitative Analysis)，此方法計算的結果目前已廣泛被各種科學與工程類的論文期刊接受。

在圖8(b)的EDS直線濃度變化曲線(Line Profiles)內，對應氧化物1B的區段內，找出一平坦的區段，推算氧化物1B的成分，得到該氧化物的組成元素比(O/Ga)為1.23，相當於化學式為 Ga_5O_6 。這是EDS偵測器接收從試片發出的元素X-光訊號，加上資料庫內的K因子後計算出的氧化物成分，然而文獻中沒有這種成分的氧化鎵。

當定量分析的元素包含碳、氮、氧等輕元素時，即使TEM試片屬薄片(Thin Foil)型試片，吸收效應仍然相當顯著，只是經常被忽略，造成相當大的誤差而不知覺。仔細檢查圖8(b)可以發現，在直線濃度變化曲線的左側二氧化矽區段中O/Si比值小於2，而右側氮化鎵區段中N/Ga比值明顯小於1。利用這二側已知成分的二氧化矽層和氮化鎵層，對此直線濃度變化曲線做自我校正(Self-calibration)修正。

經修正後的直線濃度變化曲線如圖8(c)所示，此時從相同平坦區段推算的組成

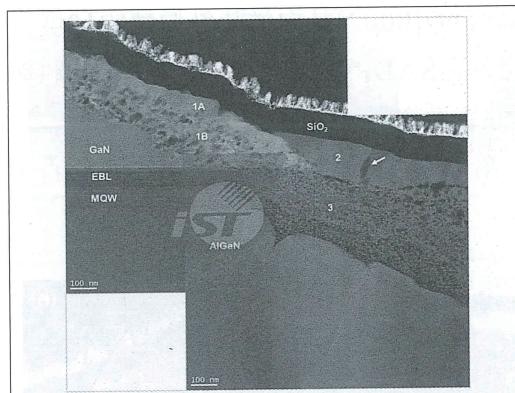


圖6 900°C/20分鐘熱處理後，氮化鋁試片的高倍率STEM環形暗場像，解析生成物的顯微結構形貌。白色箭頭指處是一較大的空孔

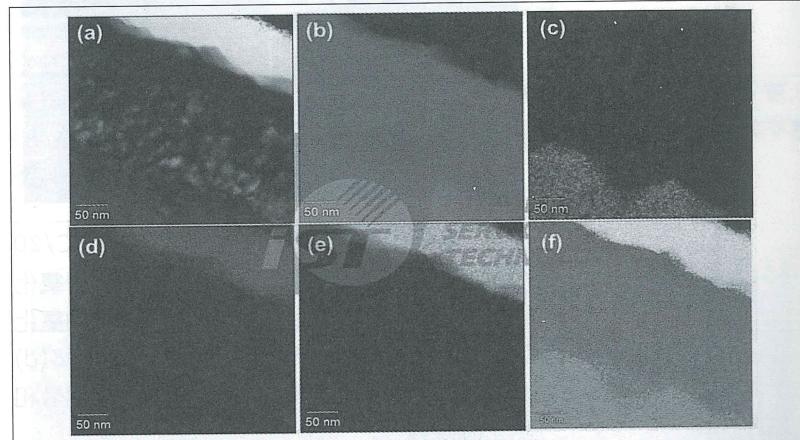


圖7 900°C/20分鐘熱處理試片的氮化鎵和氧化物的元素映像圖。(a)分析區域的STEM BF影像；(b)鎵元素映像圖；(c)氮元素映像圖；(d)氧元素映像圖；(e)矽元素映像圖；(f)綜合元素映像圖

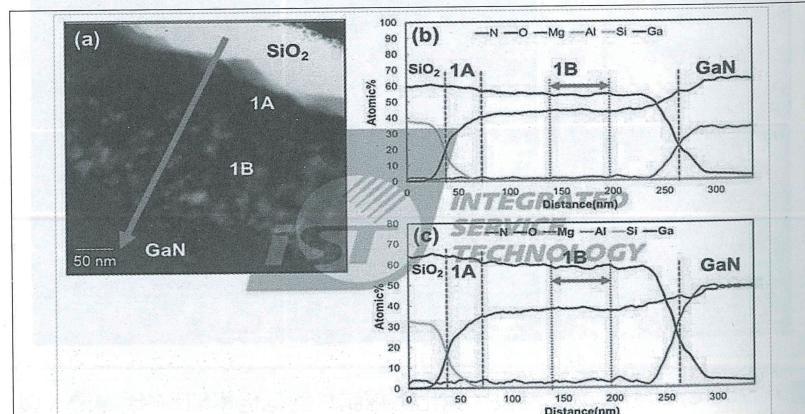


圖8 900°C/20分鐘熱處理試片氮化鎵和氧化物的EDS直線濃度變化曲線。(a)分析區域的STEM BF影像；(b)EDS內建程式計算的直線濃度變化曲線；(c)經自我校正定量法校正後的直線濃度變化曲線

元素比(O/Ga)為1.53，相當於化學式為 Ga_2O_3 ，符合文獻中報導的氧化鎵組成^[12]，也符合化學鍵價數的搭配。

在TEM(STEM)/EDS成分定量分析中，利用待分析物周圍已知成分的相，做自我校正計算，進一步提高EDS定量分析的準確度稱為「EDS自我校正定量分析法(Self-Calibration EDS Quantitative Analysis)」，此技術是宜特實驗室自行開發的TEM材料成分分析技術之一，校正後的結果比只經由EDS內

建軟體的計算結果準確許多。

主要的原因在於所有的TEM/EDS內建軟體都不考慮元素X-光在TEM試片內的吸收效應。然而當EDS定量分析牽涉到碳、氮、氧等輕元素時，因這些元素的X-光能量很小，吸收效應產生的誤差就變得相當明顯。對於含輕元素的化合物，透過EDS自我校正定量分析法，TEM/EDS定量分析結果比其他TEM分析實驗室更為準確。

(本文作者為宜特科技材料分析專家)

參考資料

- [1] H. Hirayama, T. Yatabe, N. Noguchi, N. Kamata, "Development of 230-270 nm AlGaN-Based Deep-UV LEDs," Electron. Commun. Jpn., 93 (3), 24–33 (2010).
- [2] M. Martens, F. Mehnke, C. Kuhn, C. Reich, V. Kueller, A. Knauer, C. Netzel, C. Hartmann, J. Wollweber, J. Rass, T. Wemicke, M. Bickermann, M. Weyers, M. Kneissl, "Performance Characteristics of UV-C AlGaN-Based Lasers Grown on Sapphire and Bulk AlN Substrates," IEEE Photonics Technol. Lett., 26(4), 342–345(2014).
- [3] F. Mehnke, M. Guttmann, J. Enslin, Kuhn, C. C. Reich, J. Jordan, S. Kapanke, A. Knauer, M. Lapeyre, U. Zeimer, H. Krüger, M. Rabe, S. Einfeldt, T. Wemicke, H. Ewald, M. Weyers, M. Kneissl, "Gas Sensing of Nitrogen Oxide Utilizing Spectrally Pure Deep UV LEDs," IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., 23 (2), 29–36 (2017).
- [4] S. M. Islam, V. Protasenko, K. Lee, S. Rouvimov, J. Verma, H. Xing, D. Jena, "DUV Emission at 219 nm from Ultrathin MBE GaN/AlN Quantum Heterostructures," Appl. Phys. Lett., 111 (9), 091104 (2017).
- [5] T. Takano, T. Mino, J. Sakai, N. Noguchi, K. Tsubaki, H. Hirayama, "Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Higher than 20% at 275 nm Achieved by Improving Light-Extraction Efficiency," Appl. Phys. Express, 10 (3), 031002 (2017).
- [6] T. Y. Wang, W. C. Lai, S. Y. Sie, S. P. Chang, Y. R. Wu, Y. Z. Chiou, C. H. Kuo, J. K. Sheu, "AlGaN-Based Deep Ultraviolet Light Emitting Diodes with Magnesium Delta-Doped AlGaN Last Barrier," Appl. Phys. Lett., 117 (25), 251101 (2020).
- [7] T. U. Wang, W. C. Lai, S. Y. Sie, S. P. Chang, C. H. Kuo, J. K. Sheu J. S. Bow, "AlGaN-based Deep Ultraviolet Light-emitting Diodes with Thermally Oxidized $\text{Al}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_3$ Sidewall," J. ACS Omega, (ACS ID: ao-2022-00813q.R2) (2022).
- [8] J. S. Bow, Jay Wang, W. C. Lai , T. Y. Wang, S. Y. Sie, S. P. Chang, C. H. Kuo, J. K. Sheu, "Characterization of Oxide Layers on AlGaN Based DUV LEDs by TEM/STEM Analysis" IPFA 2022 (2022).
- [9] G. Cliff and G. W. Lorimer, "The quantitative analysis of thin specimens", J. Microscopy 103, 203-207(1975).
- [10] J. H. Paterson, J. N. Chapman, W. A. P. Nicholson, and J. M. Titchmarsh, "Characteristic X-ray production cross-sections for standardless elemental analysis in EDX", J. Microscopy 154, 1-17 (1989).
- [11] D. B. Williams and C. B. Carter, in Transmission Electron Microscopy, Chapter 35, (2009)
- [12] T. Oshima, T. Okuno, N. Arai et al., "Vertical sola-blind deep-ultraviolet Schottky photodetectors based on β - Ga_2O_3 substrates," Appl. Phy. Express, 1(1):011202 (2008).