

國立交通大學

電子物理學研究所

碩士論文

利用奈米壓印微影及氫化物氣相磊晶技術
成長氮化鎵之研究

Study Of GaN Growth By

HVPE & Nanoimprint Lithography Technology

研究生：葉偉誠

指導教授：李威儀博士

中華民國九十八年七月

利用奈米壓印微影及氫化物氣相磊晶技術
成長氮化鎵之研究

研究生：葉偉誠

Student : Wei-Cheng Yeh

指導教授：李威儀 博士

Advisor : Dr. Wei-I Lee

國立交通大學



Submitted to department of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirement

For the Degree of Master of Physics

In

Electrophysics

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年

利用奈米壓印微影及氫化物氣相磊晶技術

成長氮化鎵之研究

研究生：葉偉誠

指導教授：李威儀 博士

國立交通大學電子物理研究所

中文摘要

本論文中使用奈米壓印技術，製造具有陣列孔洞結構之氮化鎵薄膜。經過壓印製程，我們將所設計的圖案晶卻轉移至高分子阻劑 PMMA 上，藉由 PMMA 為蝕刻遮罩，再依序使用反應式離子蝕刻和電感耦合電漿蝕刻製作出陣列孔洞結構的氮化鎵薄膜，接著使用氫化物氣相磊晶系統二次成長氮化鎵材料，經由參數的調變，我們找到適合此奈米級孔洞基材成長的條件和趨勢。由螢光光譜和 X 射線繞射儀的量測可以證明利用此結構成長之氮化鎵材料，磊晶品質得到改善，且缺陷密度也減少為一般氮化鎵模板所成長之氮化鎵材料的一半，約為 $8.3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。

Study Of GaN Growth By

HVPE & Nanoimprint Lithography Technology

Student : Wei-Cheng Yeh

Advisor: Dr. Wei-I Lee

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University

Abstract

A gallium nitride (GaN) thin film with nanoscaled porous array structure was fabricated using nanoimprint lithography (NIL) method in this study. This obtained nanoarray was conducted using step-by-step pattern transformation strategy combined with top-down lithography on a multi-layer materials consisting of conventional PMMA, silica dioxide (SiO_2), and GaN template from top to bottom. During the synthetic processes, reactive ion etcher (RIE) and induced coupled plasma (ICP) techniques were introduced in order to confine the etching speed on different mediates for optimizing the quality of patterns. After the NIL processes, GaN was grown by hydride vapor phase epitaxy (HVPE). Using the proposed technique with optimized experimental parameters, strategies fabricating the nanoscaled array patterns on GaN with expected structures were successfully developed. Results of photoluminescence (PL) and x-ray diffraction (XRD) clearly exhibited that our experimentally obtained samples with improved quality and reduced defect density ($8 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$), which is about a half of that fabricated by conventional GaN template.

誌謝

陳之藩說：「要感謝的人太多了，不如謝天吧。」但是對我短短兩年的碩士生涯來說，正因為要感謝的人太多，所以更不能用「謝天」來一言以蔽之。

首先感謝我愛看電影的指導老師李威儀博士，老闆對於我們這群小鬼的研究內容給予很大的自由度，雖然常常讓老闆不夠滿意，但李老師的指導方是總是希望我們可以自己多作思考，而非他直接把制式化的訓練方式套在每個人身上。感謝辛苦的三位博班學長：奎銘、彥顯以及尹豪，你們總是拿很多個人的時間花費在我身上，讓我可以很多不擅長的事物上都快速上手，不論是公事或私事的方面，能和你們聊天我都很開心。

上一屆的治華、宏瑋學長以及佩倫學姐，我也不會忘記跟你們相處那些經典的日子的，實驗室兩年的好夥伴們：凱翔，我們由部落回到人間的所有過程，我不會忘記彼此的互相扶持的。高博(仲山)，我們從大學就認識了，所以不要廢話了，希望你常常餵牌給我。仲威，雖然跟你相處只有短短的一年，但是你當我需要幫助的時候總是二話不說的挺我，這半個吃剩的餅你就拿去。定儒，雖然你很不愛說話，難得出口卻又不是很有建設性的話，但是感謝你常常在我落寞的時候聽我抱怨以及替我打氣。還有實驗室可愛的學弟妹們：文章、洪文、瑩珈、奎佑，你們要多聽奎銘哥哥的話。

接著也感謝許多在製程中幫助我的人，首先感謝文謙學長，沒有你的幫助，我很多事情都無法完成，接著還有電子所的陳建華學長以及光電所的邱清華學長，感謝你們無私的指導。另外還有清大奈材中心的岑博、瀨文還有林姐，你們總是盡力的配合我的時程以及花時間反覆的和我討論，讓我將所有錯誤嘗試的時間降到最低。還有我的大學同學沛良，在製程上也給了我許多的協助，對你們獻上由衷的感謝之意。

最後感謝我的家人以及貓咪，你們的貼心問候以及陪伴成為我完成學業最大的動力，還有星巴克的夥伴們，感謝你們常常找我吃宵夜，讓我在新竹多了很多快樂時光，最後也感謝冠廷，在我求學的路上妳一直給予我最多的支持，雖然很多事情最後不盡理想，但這些並不能抹滅過去已經的發生、推動我向前的每個窩心時刻。

有你們真好。

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	IV
表目錄	VIII
圖目錄	X
第一章 導論	1
1-1 氮化鎵之晶體結構和磊晶特性	2
1-2 奈米壓印微影技術概述	3
1-3 研究動機和方向	4
第二章 實驗原理	6
2-1 壓印製程技術介紹	6
2-1-1 熱壓印技術	6
2-1-2 紫外光型壓印技術	7
2-1-3 雷射成形式壓印技術	8
2-1-4 可撓性壓印技術	9
2-2 反應式離子蝕刻	10
2-3 電感耦合電漿蝕刻	11



2-3-1	電漿的組成	11
2-3-2	電漿的形成	12
2-3-3	平均自由徑(MFP)	12
2-3-4	電漿蝕刻原理	13
2-4	氮化物氣相磊晶介紹	14
2-4-1	磊晶原理	14
2-4-2	磊晶系統介紹	15
2-5	量測儀器分析及原理	17
2-5-1	掃描式電子顯微鏡(SEM)	17
2-5-2	光激發螢光光譜(PL)	20
2-5-3	微拉曼光譜儀(micro-Raman)	23
2-5-4	原子力顯微鏡(AFM)	26
2-5-5	X-射線繞射儀(XRD)	28
第三章	實驗方法及步驟	30
3-1	製程步驟流程圖	30
3-2	實驗樣品備製	33
3-2-1	樣品備製	33
3-2-2	實作矽模具之圖樣	34
3-3	壓印參數	37

3-3-1	旋轉塗佈PMMA之厚度	37
3-3-2	Tg點、壓印溫度及壓力	39
3-3-3	O ₂ plasma去殘留層	42
3-4	各種離子蝕刻參數比較	43
3-4-1	SF ₆ /O ₂ 蝕刻SiO ₂	43
3-4-2	CF ₄ /O ₂ 蝕刻SiO ₂	46
3-4-3	CF ₄ /Ar蝕刻SiO ₂	48
3-5	電漿蝕刻參數及氮化鎵深度探討	50
3-5-1	BCl ₃ /Cl ₂ 蝕刻GaN	50
3-5-2	Cl ₂ /Ar蝕刻GaN	51
3-5-3	蝕刻比、孔洞深度和參數比較	53
第四章	實驗結果及討論	55
4-1	氮化鎵之磊晶成長	55
4-1-1	成長初期形貌	55
4-1-2	磊晶參數討論	58
4-2	量測結果分析與討論	61
4-2-1	在氮化鎵模板上製作孔洞前後比較	63
4-2-2	高溫低壓磊晶參數下有無孔洞結構之比較	66
4-2-3	低溫高壓磊晶參數下有無孔洞結構之比較	68

4-2-4	氮化鎵模板在不同磊晶參數下之比較	71
4-2-5	具孔洞結構模板在不同磊晶參數下之比較	72
4-2-6	EDP結果與缺陷密度分析	72
第五章	結論	74
Reference		75



表目錄

表 1.1 氮化鎵基本物理特性列表。	6
表3.1 Spin Coating 參數表。	38
表3.2 壓印參數。	40
表3.3 SF ₆ /O ₂ 反應式離子蝕刻參數。	43
表3.4 CF ₄ /O ₂ 反應式離子蝕刻參數。	46
表3.5 CF ₄ /O ₂ 反應式離子蝕刻參數。	47
表3.6 CF ₄ /Ar 反應式離子蝕刻參數。	49
表3.7 BCl ₃ /Cl ₂ 電漿蝕刻參數。	50
表3.8 Cl ₂ /Ar 電漿蝕刻參數。	51
表3.9 蝕刻比。	53
表4.1 HVPE 磊晶參數(30秒)。	55
表 4.2 磊晶各個變數對反應氣體中粒子的飄移速率影響。	58
表 4.3 HVPE 磊晶參數(30 分鐘)。	58
表 4.4 各樣品 PL 光譜波峰位置及半高寬比較。	62
表 4.5 各樣品 XRD(002)半高寬比較。	62
表4.6 template製作孔洞前後PL、XRD比較表。	63
表4.7 template製作孔洞前後拉曼峰值比較。	65
表 4.8 高溫低壓參數下，有無孔洞結構磊晶後 PL、XRD 比較表。	66

表 4.9 低溫高壓參數下，有無孔洞結構磊晶後 PL、XRD 比較表。 68

表 4.10 氮化鎵模板在不同磊晶參數下 PL、XRD 比較表。 71

表 4.11 具孔洞結構 template 在不同磊晶參數下 PL、XRD 比較表。 72



圖目錄

圖1.1 氮化鎵晶體結構示意圖。	6
圖2.1 熱壓印製程簡介。	7
圖2.2 紫外光壓印技術製程。	8
圖2.3 雷射輔助壓印製程。	8
圖2.4 可撓式壓印圖示。	9
圖2.5 電漿蝕刻示意圖。	14
圖2.6 HVPE機台架構示意圖。	15
圖2.7 SEM結構示意圖。	17
圖2.8 各種二次訊號示意圖。	19
圖2.9 二次電子訊號和表面關係示意圖。	19
圖2.10 電子耀遷圖。	21
圖2.11 能帶圖。	22
圖2.12 雜質所造成的能量差異。	22
圖2.13 光激發螢光系統示意圖。	23
圖2.14 雷利散射與拉曼散射之圖示。	24
圖2.15 Rayleigh、anti-Stokes和Stokes Raman spectra of Si ₂₅	
圖2.16 原子距離與斥力、引力關係圖。	26
圖2.17 AFM工作原理示意圖。	28

圖2.18 布拉格定律。	29
圖2.19 搖擺曲線量測方式示意圖。	29
圖 3.1 實驗流程圖。	32
圖 3.2 負光阻在矽晶圓上經曝光後 SEM 圖。	35
圖 3.3 矽模具完成後的 SEM 圖。	35
圖 3.4 模具圖形及配置圖。	36
圖 3.5 PMMA 厚度對壓印製程影響示意圖。	38
圖 3.6 壓印製程剛完成後 SEM 圖。	39
圖3.7 壓印機台堆疊示意圖。	40
圖3.8 不同溫度參數壓印的結果。	41
圖3.9 壓印製程剛完成後SEM圖。	42
圖3.10 光阻清洗後的SEM圖。	43
圖3.11 RIE1-1參數之SEM圖。	44
圖3.12 EDS分析圖。	45
圖3.13 RIE2-1參數之SEM圖。	46
圖 3.14 RIE2-1 參數蝕刻後再清洗光阻之 SEM 圖。	47
圖 3.15 RIE3 系列之 SEM 圖。	48
圖 3.16 RIE4-1 參數 SEM 圖。	49
圖3.17 (a)ICP1系列參數之側面SEM圖。	50

圖3.18 ICP 2系列參數之側面SEM圖。	51
圖4.1 試片使用參數A成長氮化鎵材料之表面形貌。	56
圖4.2 試片使用參數B成長氮化鎵材料之表面形貌。	57
圖4.3 使用參數A成長的OM圖。	59
圖4.4 參數A成長後的樣品外觀。	59
圖4.5 參數C磊晶前後外觀圖。	60
圖4.6 參數B磊晶前後外觀圖。	61
圖4.7 PL光譜圖(未磊晶)。	63
圖4.8 XRD搖擺曲線結果(未磊晶)。	65
圖4.9 PL光譜圖(高溫低壓參數磊晶)。	67
圖4.10 XRD搖擺曲線結果(使用高溫低壓參數磊晶)。	68
圖4.11 PL光譜圖(使用低溫高壓參數磊晶)。	69
圖4.12 XRD搖擺曲線結果(使用低溫高壓參數磊晶)。	70
圖4.13 EPD結果(a)template, (b)NIL-template。	73



第一章 導論

週期表中Ⅲ族的氮化物如：氮化鋁(AlN)、氮化鎵(GaN)、氮化銦(InN)及其三元和四元化合物，因為具有直接能隙、良好的熱傳導和熱穩定特性，而它們的能隙大小分別為 6.2eV、3.4eV、0.7eV，所以可以控制條件使之發光範圍包含了可見光甚至紫外光的波段[1~3]，所以在製作半導體發光元件如：發光二極體(LED)、雷射二極體(LD)以及製作高功率、高頻元件上面諸如此類的氮化物的應用在近年的研究領域都被廣泛的討論。

然而製作大面積的氮化鎵塊材(bulk)並不容易，一般常見用來成長氮化鎵的基板材料有 SiC、Si 和 Sapphire 等等。其中又以俗稱 Sapphire 的氧化鋁(Al_2O_3)最被廣泛使用，但是氮化鎵成長於氧化鋁之上屬於異質磊晶，兩者之間晶格常數和熱膨脹係數的差異，容易在磊晶成長的過程中產生高密度的貫穿差排(threading dislocation, TDs)，而在貫穿差排的影響之下，發光材料本身的內部量子效應就會降低，也就是說降低了發光效率。因此為了改善所製作元件的發光效率，如何去降低 TDs density 就變成了相關領域中一項非常重要的課題。

減少 threading dislocation 的方法有很多，一般在磊晶初期所選用的低溫緩衝層(buffer layer)，或是參雜一些 AlN 做為緩衝層改善磊晶品質，但是效果有限，用此方法所產生的 threading dislocation density 依然高達 $10^9 \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [4, 5]。進一步的方法則是利用：epitaxial lateral overgrowth (ELOG)、pendeo epitaxy 或是 lateral epitaxial patterned sapphire (LEPS)，可以有效的降低 TDs Density ($10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$) 以上 [6~9]，並且有更高的輸出功率以及發光效率 [10, 11]。對於異質界面所產生的應力問題，研究團隊 Zubiack 和 Hersee [12~14] 指出，利用奈米結構的島狀物基板成長材料，對於三維空間裡應力釋放有很大的幫助，Mynbaeva et al. [15, 16] 也證實，利用氮化鎵的柱狀結構上再成長氮化鎵

材料，可以獲得高品質且應力釋放的磊晶層。近幾年，Fareed et al. [17] 利用空橋結構，在氮化鎵GaN 柱狀結構上側向成長出無裂痕，且高品質 AlGaN 磊晶層，氮化鎵柱狀孔洞結構的形成則是利用anodization in hydrofluoric acid under UV illumination[18,19]，但是這個方法的缺點在於，不容易控制孔洞大小與深度還友均勻性質，但是我們可以知道，利用均勻的孔洞結構基板成長氮化鎵GaN 材料，可以釋放應力並且可以減少缺陷密度。

但是一般傳統的ELOG或是PSS技術，所製作出來的圖案往往是micron 等級，若要製作奈米等級的圖案，必須經過一大段繁瑣且昂貴的製程。奈米壓印微影技術(nanoimprint lithography)提供了一種製作奈米等級圖案且簡易、成本低廉的微影手法，相關的發展歷史將在章節1-2介紹。

1-1 氮化鎵之晶體結構及磊晶特性

氮化鎵在常溫常壓下的穩定態結構為纖維鋅礦(wurtzite)結構，每一個單位晶胞包含了兩個鎵原子和兩個氮原子，若是鎵原子所在位置為 $(0, 0, 0)$ 和 $(1/3, 1/3, 1/2)$ ，氮原子位置就是 $(0, 0, 3/8)$ 和 $(1/3, 1/3, 7/8)$ 。如圖1-1所示。

而氮化鎵異質磊晶的基板選擇上有兩個重要的考量，第一個是晶格係數是否匹配？另一者為熱膨脹係數是否接近？晶格係數的不匹配容易造成氮化鎵塊材的TDs密度過高，而熱膨脹係數差距過大容易使氮化鎵塊材長厚時容易爆裂。由於缺乏和氮化鎵晶格匹配的基板，只能由比較接近的材料當中去做選擇。我們先前提到的Sapphire基板和氮化鎵晶格常數有16%的差異，相較之下碳化矽(6H-SiC)基板和氮化鎵晶格常數僅有3.5%的差異，但是碳化矽基板的價格太過昂貴，因此目前氮化鎵磊晶還是以藍寶石基板應用最為普遍。

1-2 奈米壓印微影技術概述

邁入二十一世紀的現今，不論是小到可以放進書包的筆記型電腦，或是人手一隻甚至兩隻的行動電話；所有的電子產品除了甩開了笨重厚實的軀殼，功能卻也越趨強大，這一切的功勞來自於所有元件因著科技的進步可以越做越小。然而，奈米科技更是所有先進國家在這近十年來，重點研究發展的主軸之一。

目前能夠達到奈米尺寸的微影技術大致上有：電子束(E-beam)微影、離子束(Ion-beam)微影、極紫外光(EUV)微影以及奈米壓印(nanoimprint)微影[20]。其中奈米壓印微影技術更在2003年二月，被Technology Review報導稱作「將改變世界的十大新興技術」之一[21]。所著眼的就是奈米壓印技術不受光學繞射極限限制且具有高解析度、製程速度快以及成本相當低廉等等特色。

奈米壓印微影技術這個想法，在1996年被美國普林斯頓大學電機系的華人教授Stephen Y. Chou(當時他任職於美國明尼蘇達大學電機系)提出[22~24]。和一般傳統的光學微影比較，壓印技術提供了一種「模具」的概念，簡單說壓印技術根本不是光學微影，所以它並不受到光源波長的限制，可以輕鬆的製作出解析度小於100nm以下的圖案，S. Y. Chou等人更在1997年製作出直徑10nm的圓柱和6nm的金屬點[25]，為半導體製程技術的領域中投下了一顆震撼彈。

而在1999年，美國德州大學的C. G. Willson教授提出了一種改良式的壓印方法[26, 27]，他使用光敏阻劑(Photoresist)取代了早先壓印方法中的熱阻劑，當模具壓入阻劑之後使用紫外光照射，使光敏阻劑產生交鏈而凝固。接著在配合反應式離子蝕刻完成製程步驟。這個新的方法改善了熱壓印中阻劑容易產生熱變形的缺陷。

上述的兩種方式，乃是奈米壓印發展早期重要的兩個指標，隨後更多

的研究團隊投入心血，發展出了更多樣化的壓印方式，例如由IBM和哈佛大學化工系George M. Whitesides教授發展出的可撓性奈米壓印[28, 29]，可以應用在非平面的基板；或是由美國密西根大學Lin Jay Guo教授結合了奈米壓印微影技術和光微影技術的CNP技術[30, 31](Combined Nanoimprint and Photolithography)，或是而後S. Y. Chou教授結合雷射技術提出的雷射成形式直接奈米轉印[32, 33](Laser Assisted Direct Imprint, LADI)都對這項新興領域的技術發展非常有貢獻。

1-3 研究動機和方向

在磊晶技術的研究中我們可以知道，經由異質接面所磊晶產生的氮化鎵晶體會造成缺陷以及應力的產生。而經過實驗還有理論的推論中也指出，如果在具有結構或是圖樣的基板上磊晶，可以得到較佳的磊晶品質。然而一般常見的結構或圖樣幾乎都是使用開光罩的方式，這類開光罩所製作的圖樣尺寸，因受光學微影波長的限制，大多都在微米等級。雖然這些微影手段都已經被證實可以得到改善磊晶品質的結果。但隨著奈米科技日益被研究團隊重視的情況下，我們不禁想了解：如果可以在擁有奈米尺寸結構的基板上磊晶，會得到怎麼樣的結果呢？會不會得到比微米尺寸結構磊晶更好的磊晶品質呢？然而想要藉由光學微影的方法，得到奈米尺寸等級的結構，是非常吃力的。

近年有研究團隊使用 AAO(陽極氧化鋁)製造出奈米尺寸的孔洞[34~38]作為蝕刻光罩並應用在磊晶上，用以解決應力釋放等等問題，提高磊晶品質。本實驗室同樣也嘗試過陽極氧化鋁的方式結合磊晶，成果斐然。然而AAO雖然擁有簡易製作奈米級孔洞的優勢，不過所製作出的孔洞大小不均，約是50~500nm不等，且孔洞分佈呈現不規則的蜂窩型，我們延伸思考：倘若我們能製作出大小一致，整齊陣列的氮化鎵孔洞配合磊晶，那磊

晶的品質又可以展現出怎麼樣的表象呢？所以本實驗利用了奈米壓印的微影技術，製造出擁有陣列、奈米級孔洞的氮化鎵基板，再配合二次成長的參數調變，觀察在此結構之基板上成長的氮化鎵材料，希望它能擁有明顯的磊晶品質改善。

Identifiers	
IUPAC name	Gallium nitride
CAS number	25617-97-4
Pub Chem	117559
RTECS number	LW9640000
Properties	
Molecular formula	GaN
Molar mass	83.73 g/mol
Appearance	Yellow powder
Density	6.15 g/cm³
Melting Point	>2500°C
Solubility in water	Reacts
Band Gap	3.2eV(300K)
Electron mobility	440 cm²/V*s(300K)
Thermal conductivity	1.3 W/cm*K(300K)
Refractive index	2.429
Structure	
Crystal structure	Wurtzite
Space group	$C_{6v}^4-P6_3mc$
coorination	tetrahedral

表 1.1 氮化鎵基本物理特性列表。[39]

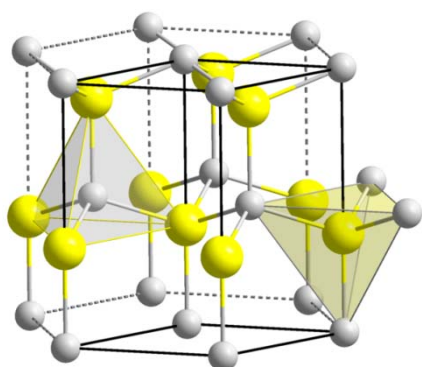


圖 1.1 氮化鎵晶體結構示意圖。[39] (白色為鎵原子，黃色為氮原子。)

第二章 實驗原理

2-1 壓印製程技術介紹

在 1-2 的章節中，我們已經有概略提到壓印技術發展的歷史。而在這個章節一開始，我們先把各種不同的壓印製程也簡單作論述[40, 41]。

2-1-1 熱壓印技術

這項技術最早由普林斯頓大學的 Stephen. Y. Chou[22~25]提出的概念，主要必須先利用事先已經設計、製作好的模具(mold)，再藉由施加壓力的方法把模具壓入阻劑中，使阻劑產生原先在模具上已經定義好的圖案。其中所使用的阻劑多用具熱塑性的高分子材料，如 PMMA 或是 PS 等等…。過程中必須要加熱至熱塑性高分子材料的 Tg 點(約 140~180°C)，故被稱作熱壓印。

高溫時熱塑性阻劑會有較好的流動性，待製程完成降溫脫膜，接著將試片至入反應式離子蝕刻機中，通入 O₂ 清除多餘的殘留層就可以完成製程(圖 2.1)。

此方法基本上在對模具的限制不大，只要可以經得起施壓跟加熱即可，多用金屬或是矽材質。也具有低成本反覆利用、產能大再現性高的優點。但是製程過程中需處在高溫高壓的情況下，不論是熱塑性材料、基板甚至模具上的奈米結構都會有熱膨脹的問題，尤其模具在受冷熱應力和高壓應力的情況下更有磨耗和使用壽命減短的疑慮，這些都造成了限制奈米壓印發展性的阻力。

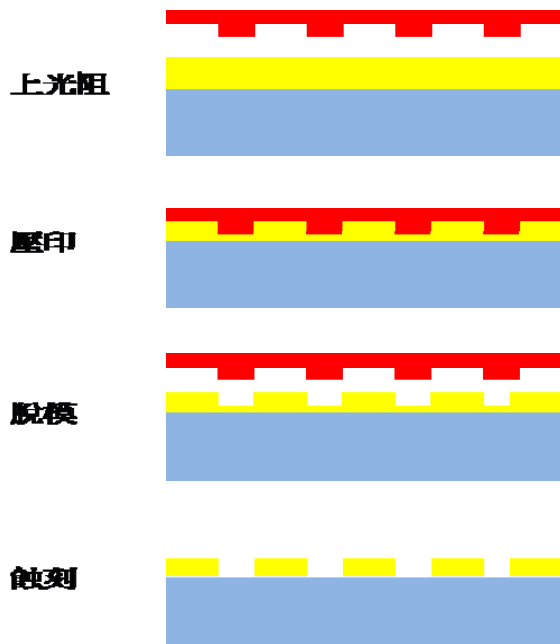


圖 2.1 熱壓印製程簡介。

2-1-2 紫外光型壓印技術

發展如上述因著加熱受到限制，於是美國德州大學化工系的 C.G. Willson 教授和機械系的 S. V. sreenivasan 合作開發了可以在常溫下操作的光感成形奈米壓印[26, 27]，他們第一步先改變了壓印模具的材質和目的意義，選用了可以透光的材料，如石英，當作壓印製程的模具；接著再利用光敏感性高分子取代原先的熱塑性高分子，這個改變使得整個製程不僅不需要加熱，甚至連施加壓力的需求都變得很薄小。只需要以 He-Xe 紫外光對光敏性高分子曝光，使其隨著模具上的奈米結構固化成形，接著和熱壓印製程相同利用反應式離子蝕刻將底部的殘留阻劑移除即可(圖 2.2)。

此法的優勢在於同時具備低溫低壓的環境，對模具或是基板的影響都相當小。加上採取的是紫外光曝光的方式，省去了升溫降溫的繁瑣步驟，使得製程的時間又再度加快。缺點就是模具本身需具備透光性，因而選擇的彈性相對小了很多。

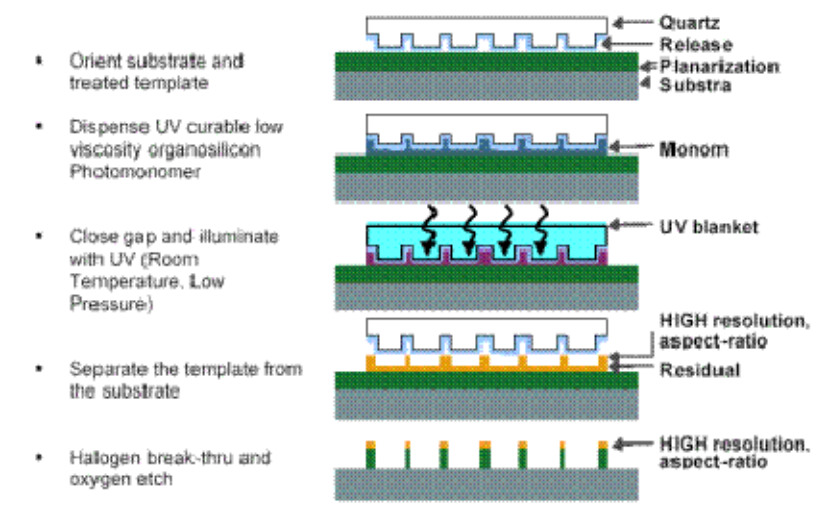


圖 2.2 紫外光壓印技術製程。[42]

2-1-3 雷射成形式壓印技術

Stephen. Y. Chou 最早提出了熱壓印的概念，但是加熱會產生熱變形的問題始終困擾著這個新的微影手法，於是 Stephen. Y. Chou 的研究團隊又發展出了一種以雷射輔助的壓印技術[32, 33]。此法和熱壓印最大的差異就在於製程中以準分子雷射曝照而不需加熱至 T_g 點即可成型。也就是利用 KrF 248nm 高能準分子雷射脈衝作曝照，只需花費約奈秒等級的時間，也不需要後續的蝕刻步驟(圖 2.3)。

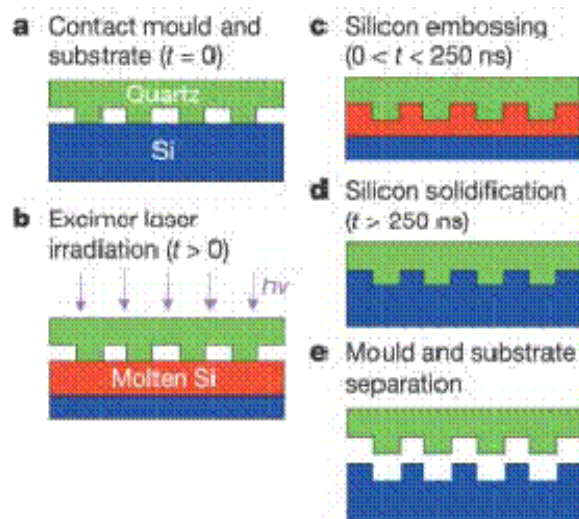


圖 2.3 雷射輔助壓印製程。[32]

2-1-4 可撓性壓印技術

此技術由IBM 和哈佛大學化學與生化系George M. Whitesides 所發展的奈米轉印技術[28, 29]，其原理較不同於上述幾種方式。其為利用一可撓性高分子材質(PDMS)當作模仁，並將一具自我組合之高分子光阻(SAM, Self-Assembly Monomer)塗佈在模仁上，並塗滿SAM 之模仁與鍍金薄膜基板接觸微壓，而將模仁之凸版處之SAM 如墨水般印在基板之金薄膜上不需加溫。此SAM 材料極易與金屬薄膜形成強鍵結，故可在金屬薄膜上形成奈米圖案。此技術結合Top-down 的圖案定義及Bottom-up 的自我組合成形，為兩種趨近奈米尺寸技術的最佳結合(圖2.4)。此外，由於PDMS 模仁具有可撓性，可適用於具曲率非平面之基板，在製作光學透鏡有較大製程彈性。此製程之關鍵處亦在於SAM 這層自我組態高分子材料，且其缺點在於將SAM 印在金屬薄膜上時，其SAM 會如同墨水般之散開，而影響轉印之解析度和線寬大小。目前IBM 和哈佛大學已成功轉印圖案達50nm。

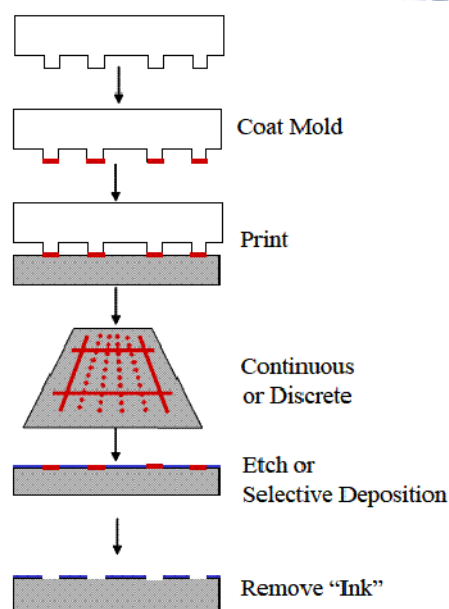


圖2.4 可撓式壓印圖示。[44]

2-2 反應式離子蝕刻

反應性離子蝕刻(Reactive Ion Etching, RIE)。最為各種反應器廣泛使用的方法，便是結合(1)物理性的離子轟擊與(2)化學反應的蝕刻。此種方式兼具非等向性與高蝕刻選擇比等雙重優點，蝕刻的進行主要靠化學反應來達成，以獲得高選擇比。加入離子轟擊的作用有二：一是將被蝕刻材質表面的原子鍵結破壞，以加速反應速率。二是將再沈積於被蝕刻表面的產物打掉，以使被蝕刻表面能再與蝕刻氣體接觸。而非等向性蝕刻的達成，則是靠再沈積的產物或聚合物，沈積在蝕刻圖形上，在表面的沈積物可為離子打掉，故蝕刻可繼續進行，而在側壁上的沈積物，因未受離子轟擊而保留下來，阻隔了蝕刻表面與反應氣體的接觸，使得側壁不受蝕刻，而獲得非等向性蝕刻。



2-3 電感耦合電漿蝕刻

2-3-1 電漿的組成

電漿可稱為物質的第四態，其組成的成分包含了

(1)未解離之氣態分子：

為電漿中最主要的成分。電漿中電子濃度大約與離子濃度相同 $n_e \sim n_i$ ，所以我們可以定義

$$\text{游離率} = n_e / (n_e + n_n)$$

其中 n_n 為中性原子或分子的濃度，而在半導體製程中所使用的電漿，其濃度通常都很低，如PECVD中電漿濃度小於0.0001%，另外在ICP中電漿濃度約為1~5%。



(2) 陽離子(cation)、陰離子(anion)、電子(electron)：

高能電子撞擊氣體分子或原子之後的產物

(3)中性自由基(free radical)：

自由基因為有未成對的電子，所以具有相當高的化學活性，簡言之自由基是真正與被蝕刻物產生化學反應的物種。

(4)介穩粒子(metastable particles)：

能量在基態(ground state)與激發態(excited state)間之物種。在激發態高能態的粒子，通常會以發光釋出能量，故這些粒子也是電漿發出輝光的主要成分。換言之，電漿即是由這幾種成分所構成的「部分解離氣體」(partly ionized gas)。

2-3-2 電漿的形成

在半導體製程中最普遍的電漿源是射頻(radio frequency, RF)電漿源，也就是在真空中的兩片平行版之間加上射頻電壓來產生電漿，由於兩個平行電極的構造很像一個電容器，所以也稱之為電容耦合型(Capacitively Coupled)電漿源。在這個結構中，當一氣體在外加交流電場下，自由電子會受到交流電場的影響而被加速，它得到足夠的能量來和反應室中的原子或分子碰撞，產生一個離子或另一個自由電子，如此一連串的連鎖反應下，整個腔體很快就充滿了等量的電子與離子，也就是充滿了電漿。

由於電子的移動速度比離子快的多，所以電漿開始產生後，靠近電漿的電極會帶負電，而帶負電的電極會吸引帶正電的離子並排斥帶負電的電子，因此在電極附近的離子會比電子來的多，因為正負電荷的差值，在電極附近會形成一個電場，在此區中因為電子較少所以發生激發的碰撞也少的多，使得此區的發光沒有像電漿主體般強烈，因而形成一個暗區。此電場會使得離子加速朝向電極移動，並且造成離子轟擊(Ion Bombardment)的效果。

離子轟擊式電漿蝕刻的一項非常重要的特性，它會影響蝕刻的速率、選擇性以及輪廓，基本上離子轟擊是屬於偏物理性蝕刻機制，也就是非等向性蝕刻。在電容雙偶型電漿中，增加射頻功率就能增加離子轟擊的通量以及能量，同時也會增加自由基的濃度。

2-3-3 平均自由徑(MFP)


平均自由路徑的定義是粒子與粒子碰撞前所能移動的平均距離，MFP或 λ 可用下列的式子表示：

$$\lambda = 1/\sqrt{2}n\sigma$$

其中 n 為粒子密度， σ 為碰撞截面。較高的粒子密度會使得MFP 變的比較短。由上述的例子中可發現MFP 主要取決於腔體內的壓力，因為壓力來自於腔體內粒子密度。因為不同的分子也有不同的尺寸，所以腔體內的氣體也會影響MFP。

所以一般為了達到穩定的電漿，需要一個真空反應室，其原因就在於一大氣壓下的MFP 相當的短，除非在一個很強的電場下，不然要讓電子獲得足夠的能量來使氣體離子化是很困難的事。蝕刻製程中的壓力通常為3mTorr 到300mTorr 之間。平均自由徑為電漿中最重要的概念之一，我們可以藉由控制壓力來控制MFP，來影響製程的結果，這是因為在MFP 改變下，離子轟擊能量與離子的方向也受到影響，進而改變了蝕刻製程中的蝕刻速率以及蝕刻輪廓。

2-3-4 電漿蝕刻原理



一個化學反應機制的理想蝕刻過程(如圖2.5所示)，可分為下列幾個步驟：(1)反應氣體進入腔體；(2)產生電漿型態之蝕刻物種，如離子及自由基；接著自由基的反應步驟：(3)蝕刻物種藉由擴散、碰撞移至待蝕刻物體表面並吸附於表面；(4)蝕刻物種停置在待蝕刻物體表面一段時間；(5)進行化學反應並產生揮發性之生成物；(6)揮發性生成物脫離蝕刻物之表面；(7)脫離表面之生成物擴散至氣體中並且抽出。離子的反應步驟：(a)受偏壓加速(b)轟擊。上述步驟若其中一個步驟停止發生，則整個反應將停滯。而其中更以生成物脫離表面的過程最為重要，大部分的反應物種皆能與待蝕刻物表面產生快速的反應，但是，當生成物無法順利的脫離晶片表面，反應將不會發生。

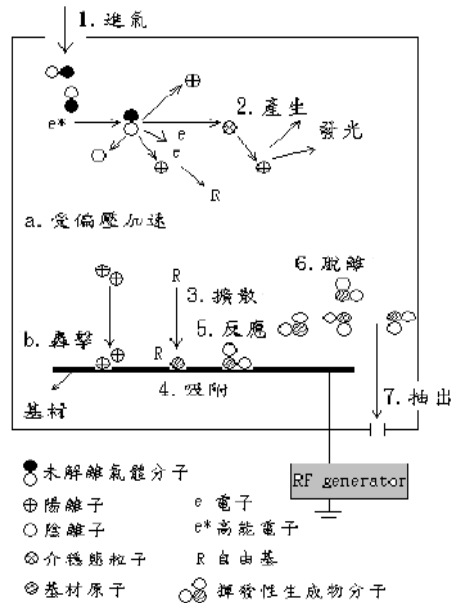


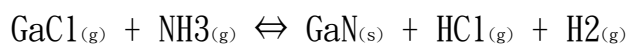
圖2.5 電漿蝕刻示意圖。

2-4 氮化物氣相磊晶介紹

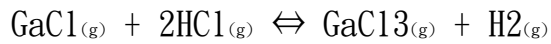
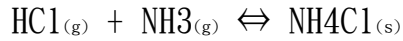
2-4-1 磊晶原理

氮化物氣相磊晶原理為利用鹵化物分子—氯化鎵(GaCl)及氮化物分子氮氣(NH₃)，分別做為三族及五族元素的前驅物(precursor)，用以反應生成氮化鎵。首先，氯化氫(HCl)氣體於高溫時流過位於反應爐(reactor)前端之液態金屬鎵(Ga)，形成氯化鎵分子。接著氯化鎵分子隨氣流帶至位於反應爐中央近基板的位置，並與氮氣進行反應，形成氮化鎵分子沉積在基板上。

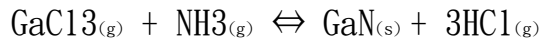
以下為主要化學反應方程式：



在氮化鎵磊晶過程當中，氯化銨(NH₄Cl)及三氯化鎵(GaCl₃)等副產物也會伴隨之產生，以下為副產物之化學反應方程式：



雖然經由以下反應式



三氯化鎔也會與氨氣進行反應形成氮化鎔，但因為三氯化鎔在高溫下極為不穩定，故非形成氮化鎔的主要途徑。

2-4-2 磊晶系統介紹

磊晶基台主要架構可分為五大項：

(1)溫控系統(2)真空系統(3)爐管(4)氣體管路(5)冷卻水管路。系統架構示意圖如圖2.6所示：

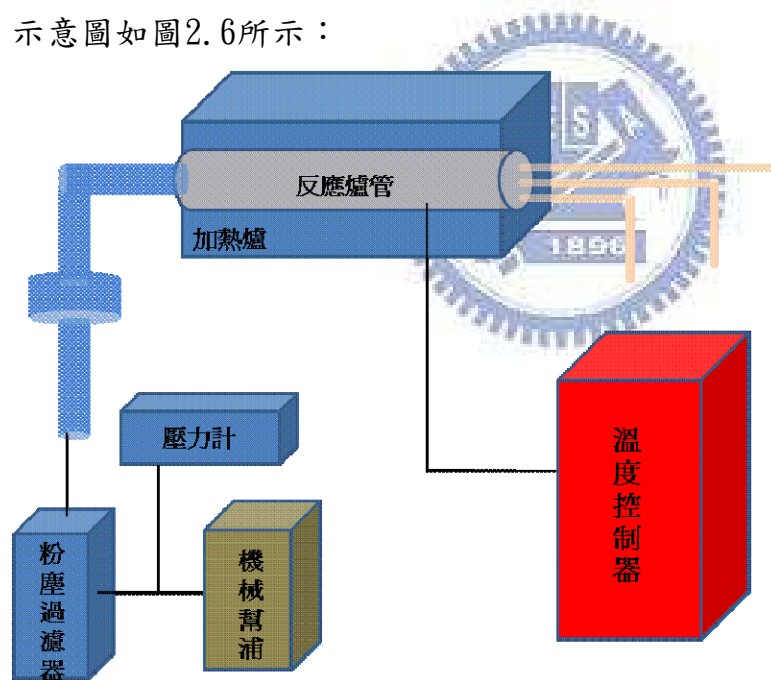


圖2.6 HVPE機台架構示意圖

(1) 溫控系統：

使用SiC 加熱棒，雖然壽命較短，但是升溫速率極高，最高溫度也可達到1200°C，此溫度已符合該機台操作溫度範圍，加熱區共分為六個溫控

區，氣體進入的反應爐體前端稱為第I區，為金屬鎵與氯化氫反應區，溫度通常操作在 850°C ，反應爐體中段分為II、III、IV、V四個區域，為氯化鎵成長反應區，操作溫度約在 1050°C ，希望能夠有效地將溫度均勻控制在成長溫度，反應爐體尾端第VI區，為銜接石英爐管與不銹鋼部分為非反應區，故溫度較低僅操作在 950°C ，各區的溫控器誤差值約在 5°C 左右。

(2) 真空系統:

由於HVPE成長氯化鎵材料對於高真空度的需求較低，通常待機下能維持在20mBar即可，另外成長溫度為 1050°C 的高溫，所以利用冷卻過濾器(cold trap)可降低氣體溫度，成長氯化鎵時會產生大量的副產物氯化銻，所以在爐管至機械幫浦間加裝雜質過濾器(particle trap)來收集殘留物；壓力的調整則藉由節流閥(throttle valve)控制閥開度準確控制壓力。

(3) 爐管:

本爐管採用水平式設計，溫度分布相對於垂直式較容易控制。石英爐管與不銹鋼(stainless)界面處使用耐高溫材質的氟化橡膠O型環來做接合以利於封真空。

(4) 氣體管路:

此系統中輸入爐管外管的為 N_2 ，其主要目的為平衡整個氣體流場；輸入內管則有兩條管路，一條為上管，將氯化氫氣體與載氣(carrier gas)送入與液態鎵反應生成氯化鎵(GaCl)，另一條則為下管，將氫氣載氣送入後在反應區與上管氣體反應生成氯化鎵，待機狀態時，皆通入氮氣以避免管路水氣凝結污染氣體管路。氣體流量則使用質流控制器(Mass Flow Controller: MFC)來準確控制氣體流量。

(5) 冷卻水管路:

由於成長溫度高約 1050°C ，石英爐管可以承受此高溫，但不銹鋼則需要靠冷卻水管路冷卻，冷卻水為一般自來水，提供各個區域的冷卻功能。冷卻水由源頭流入後經過濾芯以過濾水中漂浮物，避免冷卻水路堵塞。

2-5 量測儀器分析及原理

本實驗在製作奈米結構的孔洞時，經過兩次蝕刻來作圖象轉移，需要用電子顯微鏡來觀測其孔洞形貌以及蝕刻深度。接著的磊晶步驟，不論是磊晶的品質或是應力是否有釋放的判斷，也需要分析儀器來佐證。

主要有下列五項：

- (1) 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)
- (2) 微拉曼光譜儀(Micro-Raman)
- (3) X-射線繞射儀(X-ray Diffraction, XRD)
- (4) 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)
- (5) 光激發螢光光譜(Photoluminescence, PL)

接下來將會逐一介紹每一個分析儀器的工作原理以及量測目的與功用，在第四章節會分析這些量測儀器所測量出來的結果。

2-5-1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope ; SEM)

由於本實驗的孔洞為奈米等級，至少需要在20000 倍以上的放大倍率，才有辦法看到明顯的孔洞結構，一般的光學顯微鏡，因為光學極限的問題，放大倍率約1500 倍左右，最大的解晰度也只到數個micron，所以必預借用掃描式電子顯微鏡(SEM)的量測技術觀測。

SEM 操作原理

電子顯微鏡主要是利用電場加速產生的高速電子，此入射電子束打擊在試片後，產生相關二次訊號來分析各種特性，一般的二次訊號包括直射電子、散射電子、二次電子、背向散射電子、Auger 電子及X 射線等。而掃描式電子顯微鏡的運作原理，如圖2.7，是利用電子槍 (Electron Gun) 發射電子束，經過一組磁透鏡聚焦 (Condenser Lens) 聚焦後，在經過遮蔽孔徑 (Condenser Aperture) 選擇電子束的尺寸(Beam Size)後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡 (Objective Lens) 聚焦，打在試片上，在試片的上側裝有訊號接收器，用以擇取二次電子 (Secondary Electron) 或背向散射電子 (Backscattered Electron) 成像。

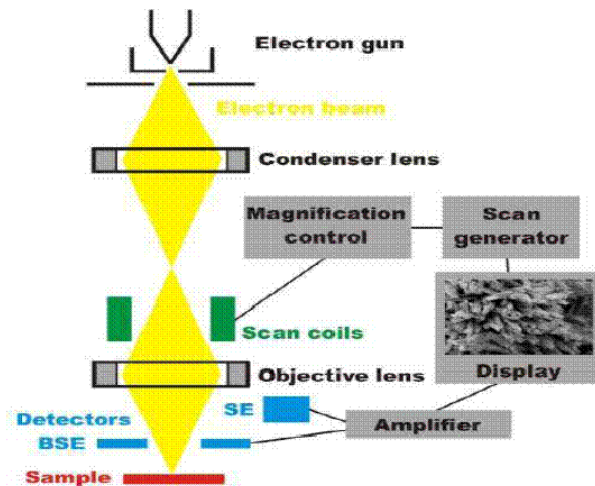


圖2.7 SEM結構示意圖

高能電子射束與物質之交互作用，即為電子的彈性碰撞與非彈性碰撞之效果，其結果如圖2.8 所示，產生了各種訊號如二次電子 (SE: Secondary Electrons)、背向散射電子 (Be: Backscattered Electrons)、歐傑電子、吸收電子 (AE: Absorbed Electrons)、透射電子 (TE: Transmitted Electrons)、X 射線及陰極螢光 (Cathode Luminescence)。這些信號可供SEM 運用者有二次電子、背向散射電子、X 光、陰極發光、吸收電子及電子束引起電流(EBIC)等，其中二次電子、背向散射電子為利用在觀測樣品表面形貌，X 光為用作EDX 成分分析。

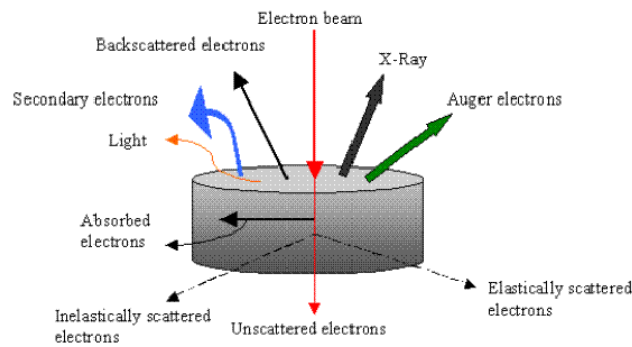


圖2.8 各種二次訊號示意圖

二次電子(Secondary Electrons)：電子束和試片作用，可將傳導能帶(conduction band)的電子擊出，此即為二次電子，其能量約小於50eV。因為是低能量電子，所以只有距離試片表面約50~500Å 深度範圍內所產生之二次電子，才有機會逃離試片表面而被偵測到，二次電子屬於低能量電子，對試片的表面非常敏感，故能有效地表現試片之微觀形貌特徵。由於二次電子產生的數量，會受到試片表面起伏狀況影響，所以二次電子影像可以觀察出試片表面之形貌特徵。作用如下圖2.9 所示。

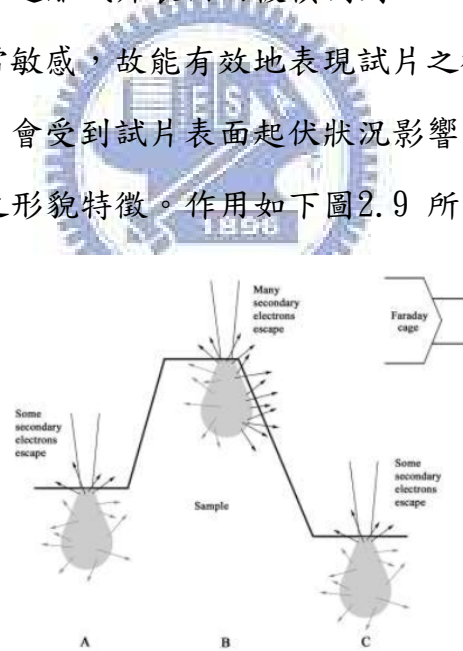


圖2.9 二次電子訊號和表面關係示意圖

背向散射電子 (Be : Backscattered Electrons)：背向散射電子為入射的電子束在試片內，受原子核散射作用，形成大角度散射之後，再逸出表面的電子，稱為背向散射電子。由於其在試片內散射過程中，基本上屬於彈性碰撞，並無多大之能量損失，所以屬於高能量之電子。此種背向

散射電子的成像，受試片表面形貌之影響不如試片組成元素之影響來的大，換句話說背向散射電子之強度隨試片組成元素之原子序增加而增大，故能充份用以觀測不同元素之組成相及成份元素分佈情形，所以背向散射電子影像有時又稱為原子序對比影像。由於背向散射電子產生於距試片表面約5000Å 的深度範圍內，由於入射電子進入試片內部較深，電子束在試片內已被散射開來，因此背向散射電子影像解析度不及二次電子影像。

2-5-2 光激發螢光光譜儀(Photoluminescence ; PL)[44]

本實驗想要比較，當氮化鎵材料經過電漿蝕刻過後，表面經過破壞會產生出一些缺陷存在，以及在二次磊晶過後會有些應力釋放而有紅移的現象，所以要得知這些訊息，必須透過光激發螢光光譜得知。光激發螢光分析可快速又可靠的得到材料中之能階結構以及載子躍遷行為，是一個有力又無破壞的分析技術。藉由分析光激發螢光資料，可以由光譜中的特徵可以得知材料的摻雜雜質種類、能隙大小、化合物中的組成成分，或是奈米材料中之奈米量子點的尺寸、載子傳輸路徑與生命週期等重要訊息，同時可以光激發螢光結果為材料結構、成分與品質的判斷依據，為奈米材料發展上之一關鍵量測技術。

PL 操作原理

螢光(Luminescence) 是物理系統由於過度熱輻射或白熱化後產生電磁輻射放射的一種現象。對於發光半導體而言，入射光子的能量等於或是超過能隙時，會激發價帶電子跨過能隙到達導帶，然後當半導體由激發狀態回復到基態時便會產生輻射放射。吸收的現象同樣會發生在一個電子從中性的受子能階激發到更高的能態，亦可從價帶，遷至離子化的施子能階或是從離子化的受子能階躍遷至導帶。這些現象可以很有成效地反映出半導體中的能帶或是雜質的現象。發光過程典型包含三個步驟：(1) 激發，

(2) 熱平衡，(3) 再復合。

入射光產生的電子電洞對(electron-holepairs)，經由熱平衡分布後會再結合然後產生光子。雜質與缺陷會在能隙之中形成各種能階，而其對應的能量會由輻射再復合過程產生放射或者是經由非輻射再復合過程產生吸收。當入射光(電磁輻射)照射在試片上時，導致電子被升高至激發態，典型的能帶躍遷過程(如圖2.10所示)。

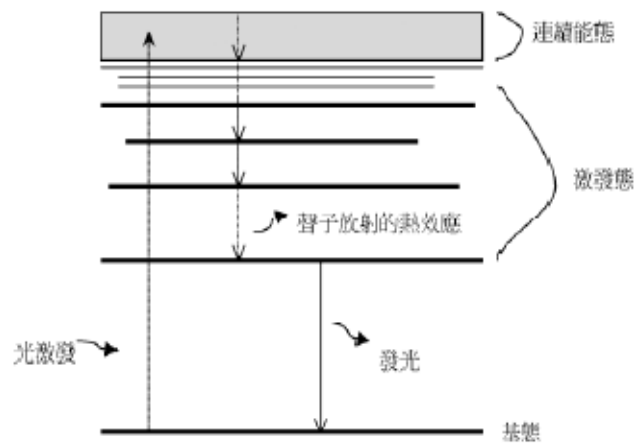


圖2.10 電子躍遷圖。

一旦吸收了入射光之後將電子激發到更高的能態，電子將會釋放到較低的能態。在釋放中帶有不同的過程，可被分類為輻射過程(如光激發螢光)，或非輻射過程(如聲子放射，缺陷捕捉，或歐傑效應)。一般而言，在發光產生之前，較高能量(較短波長)激發的光子導致較多的聲子射出。同樣地，較低的激發能量傾向導致較少的聲子射出。如果激發的能量小於基態和第一激發態之間的能量差時，將沒有光被吸收，也就沒有光激發螢光。

放射必需是電子從導帶的最小值移動到價帶的最大值。對於直接能隙和間接能隙材料的光吸收情況(如圖 2.11 a-b)所示。導帶和價帶相關聯的自由載子，分別是電子和電洞。事實上，光激發螢光(如圖2.11 c-d) 可以想成是半導體中導帶的電子和價帶的電洞進行輻射復合所致。當激發的能量小於能隙的能量時，光吸收情況將不會發生。

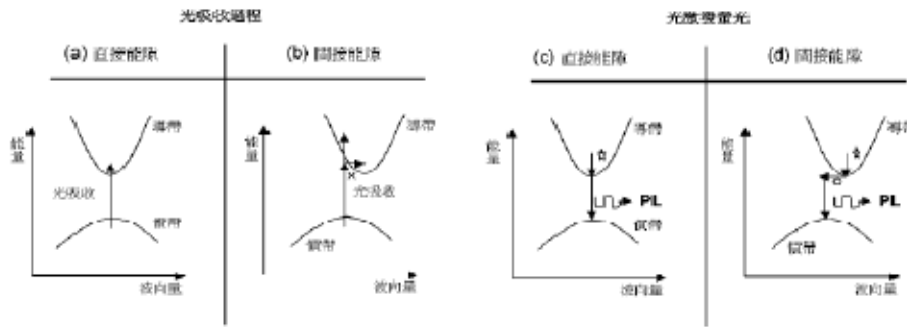


圖2.11 能帶圖：(a), (b)光吸收過程與(c), (d)光激發螢光。圖(b)中指光吸收過程需要光子和聲子。圖(c)和(d)呈現除了光子放射外(PL)，聲子的放射是會發生的，因為和光激發的長度有關，另外，對間接能隙(d)而言，聲子的放射為了動量守恆。

光激發螢光可用來觀察較塊狀半導體複雜成份結構的試片。它可用來研究試片成長的好壞，及證實成長的成份。這是因為藉由光激發螢光量測變化可知雜質與結構上不同的能量差異，比如一些可能的發光轉換，包含由缺陷所造成的(如圖2.12所示)，雜質層可能造成一些defect level再能隙之間，這些defect level可能會是電子從價帶到傳導帶的跳板，也有可能因為電子吸收的激發光能量不夠強，使得電子停留在這些defect level上，當電子電洞復合時，defect level跳躍到價帶所放出的能量不及材料本身所放射的能量，所以藉此可以研究塊材的晶體品質。

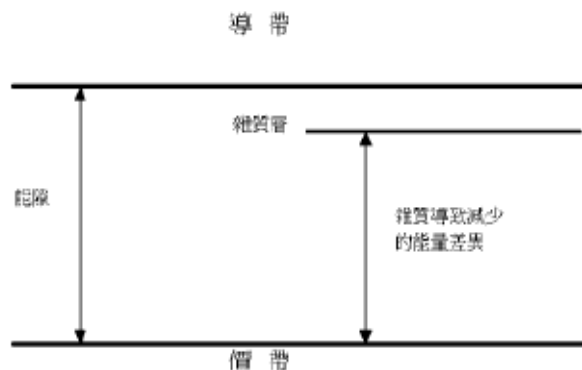


圖2.12 雜質所造成的能量差異。

常見的光激發螢光系統(如圖2.13所示)，所使用的激發光源為連續藍

光氫鎘雷射(Helium-Cadmium Laser)，其主要波長為325nm，無特殊極化方向的多模態雷射，雷射平均輸出功率為30mW，雷射光經由三面雷射反射鏡的反射後，以焦距為5公分的聚焦透鏡，正向聚焦到樣品上，經聚焦後的光點直徑約為0.3mm，樣品表面的功率密度可達21W/cm²，樣品被激發出的螢光同樣藉著此聚焦透鏡收光，與光譜儀入光口前的另一個焦距為15公分的聚焦透鏡，形成共焦的光學路徑。

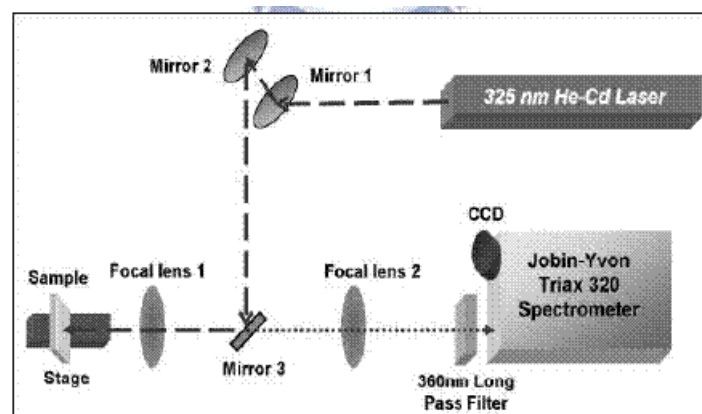


圖2.13 光激發螢光系統示意圖。

2-5-3 微拉曼光譜儀 (Micro-Raman)

應力釋放在本實驗中是一個值得討論的要點，我們希望利用氮化鎵奈米孔洞結構，去阻止一些缺陷的延伸，釋放因為材料本身的晶格不匹配所產生的應力。利用微拉曼量測系統可以量測出晶體訊號的偏移，透過適合氮化鎵材料公式的轉換就可以換算出應力釋放的數值，並同時可以和光激發螢光光譜數值對照，在第四章節我們將會加以討論。

操作原理介紹

光與物質的交互作用，通常分為三種形式：

(1)吸收(absorption)：入射光的能量被原子、分子振動或電子能階躍遷所完全吸收。

(2)彈性散射(elastic scattering)：入射光的能量沒有損耗，但入射光的傳播方向發生變化。當入射光之波長(如X光)與物質晶格間距接近時，為所謂布拉格散射(Bragg scattering)；若入射光之波長(如可見光)遠大於物質晶格間距時，為所謂雷利散射(Rayleigh scattering)。

(3)非彈性散射(inelastic scattering)：1928年C. V. Raman 爵士首先發現非彈性散射所散射之光的能量有微量被吸收的情形，這種頻率的位移是由於樣品的分子結構所造成，經輻射後產生的聲子(phonon)，使分子間的振動加速，其所需的能量則來自入射光損失的能量，使散射光的能量變小。雷射光波長的光能量為 $E=h\nu$ ，其中 E 是入射光(Rayleigh)的能量， ν 是入射光的頻率。拉曼線的能量為 $E-\Delta E$ ， ΔE 是分子的振動能量。拉曼線的頻率為 $E-\Delta E=h(\nu-\nu_1)$ ，其中 $\nu-\nu_1$ 是散射光能量改變所產生的頻率位移。分子所含的數種振動能量對應於數種位移的拉曼線，如 $h(\nu-\nu_1)$ 、 $h(\nu-\nu_2)$...等等(如圖2.14所示)。

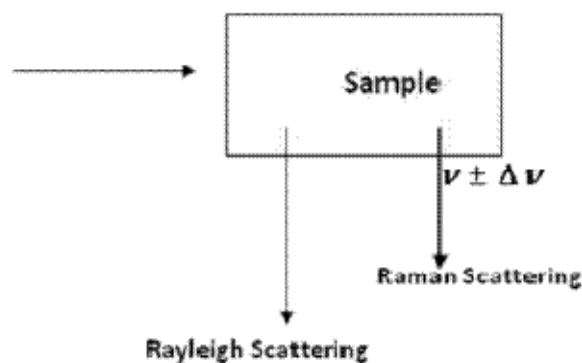


圖2.14 雷利散射與拉曼散射之圖示。

當入射光經過樣品後放出部分的能量，造成分子振動的動能增加，使得散射光的能量較入射光低，故頻率變小，Sir Ganriel Stokes 自螢光中發現了這個現象後，這些譜線便稱為司托克士-拉曼線(Stokes-Raman line)；若光經過樣品後，吸收一個聲子，分子的振動動能減少，則散射

光頻率增加，這些譜線稱為反司托克士-拉曼線(anti-Stokes-Raman line)。反司托克士線與司托克士線分別代表吸收與放出聲子後的動能變化，故相對於入射光頻率呈左右對稱位移，但反司托克士線的強度比司托克士線弱很多，以基態 $V=0$ 與 $V=1$ 之間的拉曼散射為例，在基態 $V=0$ 的狀態密度大於基態 $V=1$ 的狀態密度，故由基態 $V=0$ 躍遷至虛擬態後再回到基態 $V=1$ 而放出一個聲子的機率(或數量)，比基態 $V=1$ 躍遷至虛擬態後再回到 $V=0$ 而吸收一個聲子的機率(或數量)大。在分析物質分子結構時，我們較常使用司托克士線，如圖2.15 所示。

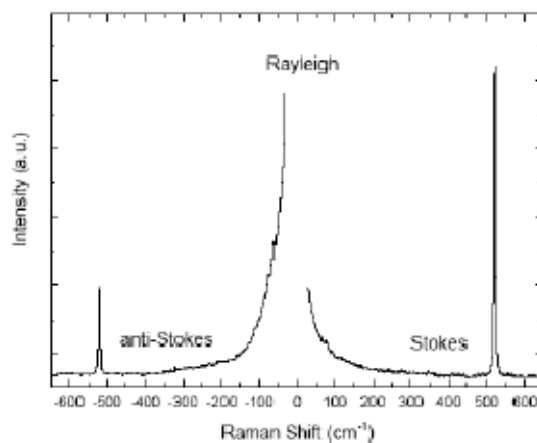


圖2-15 Rayleigh、anti-Stokes 和 Stokes Raman spectra of Si

當入射光的能量接近分子某一激發態與基態之能量差時，物質會大量吸收入射光的能量而躍遷至激發態，再回到基態的較高能階，此時的拉曼散射光譜的強度會比一般拉曼散射(Normal Raman scattering)的強度大 $10^3\sim 10^4$ 倍，稱之為共振拉曼散射(Resonance Raman scattering)。圖3-10 為一般拉曼散射與共振拉曼散射的光譜能階圖。

2-5-4 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope ; AFM)[45]

本實驗在表面的平整度上也有探討，希望在二次成長後在表面的平整度有一定的表現，也希望利用氮化鎵奈米孔洞結構二次成長後，能比原本的氮化鎵厚膜更為平整。掃描式顯微鏡雖然可以利用圖像的對比判斷出表面的粗糙度，但是透過原子力顯微鏡可以測量出樣品平整度，並且可以利用軟體將平面的掃描圖型轉換成3D 立體圖型，並可以把粗糙度數據化，所以再研究表面平整度上，原子力顯微鏡(AFM)是一項很有利的工具。

AFM 操作原理

原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM)，其目的是為了使非導體也可用掃描式顯微鏡觀測。此種顯微鏡與掃描式穿隧電流顯微鏡最大的差別在於並非利用電子穿隧效應，而是利用原子之間的凡得瓦力 (Van Der Waals Force) 作用來呈現sample 的表面特性。

假設兩個原子中，一個是在懸桿 (cantilever) 的探針尖端，另一個是在樣本的表面，它們之間的作用力會隨距離的改變來變化，當原子與原子很接近時，彼此電子雲斥力的作用大於原子核與電子雲之間的吸引力作用，所以整個淨力表現為斥力的作用，反之若兩原子分開有一定距離時，其電子雲斥力的作用小於彼此原子核與電子雲之間的吸引力作用，故整個淨力表現為引力的作用。(如圖2.16所示)

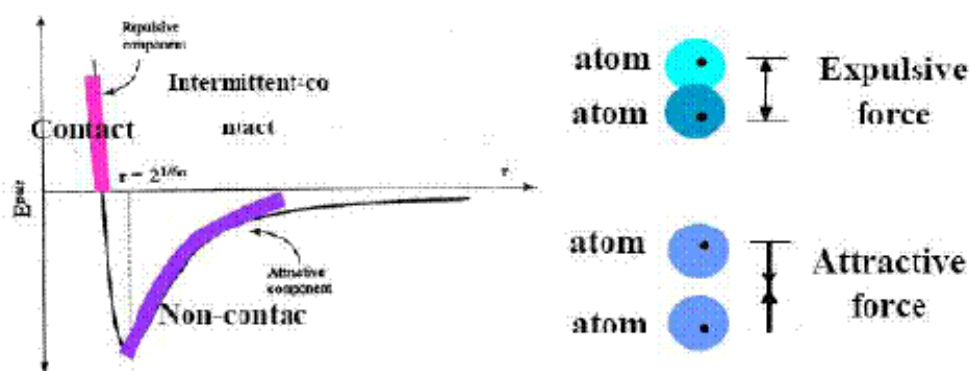


圖2.16 原子距離與斥力、引力關係圖。

在原子力顯微鏡的系統中，是利用微小探針與待測物之間交互作用

力，來呈現待測物的表面之物理特性。所以在原子力顯微鏡中也利用斥力與吸引力的方式發展出兩種操作模式：

(1)利用原子斥力的變化而產生表面輪廓為接觸式原子力顯微鏡(contact AFM)，探針與試片的距離約數個Å。

(2)利用原子吸引力的變化而產生表面輪廓為非接觸式原子力顯微鏡

(non-contact AFM)，探針與試片的距離約數十個Å 到數百個Å。在AFM的系統中，所要感測的力是原子與原子之間的凡得瓦力。所以在本系統中是使用微小懸臂(cantilever)來感測原子之間力的變化量。這微小懸桿有一定的規格，例如：長度、寬度、彈力係數以及tip的形狀，而這些規格的選擇是依照試片的特性，以及操作模式的不同，就會不同的探針的選擇。如下圖3-16.當探針與試片之間有了交互作用之後，會使得小懸臂擺動，所以當雷射照射在懸臂末端時，其反射光的位置也會因為懸臂擺動而有所改變，這就造成偏移量的產生。在整個系統中是依靠position-sensitive photodetector(PSPD)，將偏移量記錄下並轉換成電的信號，以供SPM processor系統作信號的處理。

回饋系統(Feedback system)

在AFM的系統中，將信號經由PSPD取入之後，在Feedback system中會將此信號當作迴饋信號，作為內部的調整，這會趨使scanner做適當的移動，以達成系統的設定。然而AFM是如何結合這三個部分來將sample的表面特性呈現出來，在AFM的系統中，使用微小懸桿(cantilever)來感測tip與sample之間的交互作用，這作用力會使cantilever擺動，再利用laser將光照射在cantilever的末端，當擺動形成時，會使反射光的位置改變而造成偏移量，此時PSPD會記錄此偏移量，也會把此時的信號給Feedback system，以利於系統做適當的調整，最後再將sample的

表面特性以影像的方式給呈現出來。

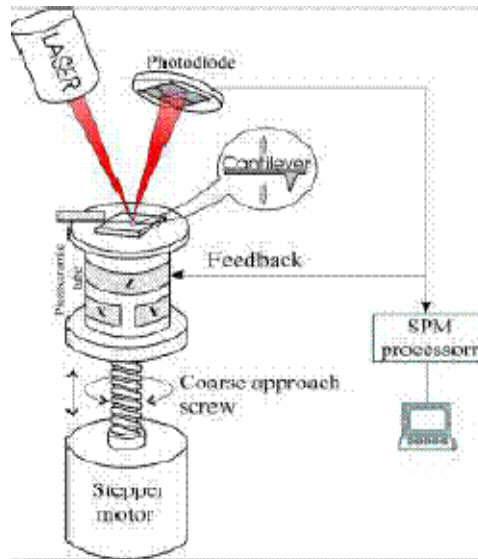


圖2.17 AFM工作原理示意圖。

2-5-5 X-射線繞射儀(XRD)

1913年W. L. Bragg父子在從事晶體結構分析實驗中，從散射X光的分布情形，他們認為可以將繞射現象視為入射光被晶面反射。此種反射如同鏡面反射，入射角等於反射角。在某些散射角下，從相鄰晶面散射之波彼此相位相同，光程差為波長的整數倍，因而產生建設性干涉，滿足此條件便可產生繞射，稱為布拉格定律(圖2.18)：

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

不同的晶體結構晶面間距 d_{hkl} 會有所差異，因此會有不同組合之繞射角 $\{2\theta_{hkl}\}$ ，藉由 $\theta-2\theta$ 掃描，可以得到晶體的晶格常數，並可進一步做應力的分析。

本實驗所使用的量測方式為 ω -掃描，亦稱為搖擺曲線(Rocking Curve)，其量測方式示意圖如圖2.19所示。藉由此方式之量測，可以由半高寬決定晶體的品質。

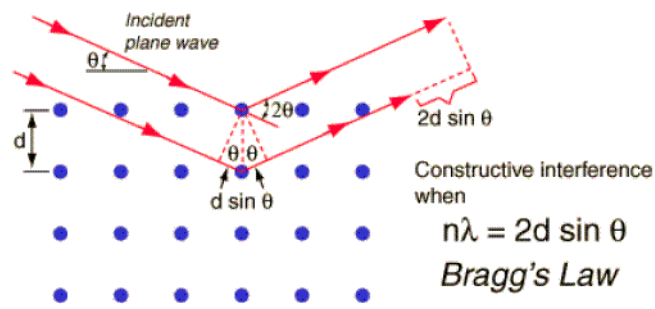


圖2.18 布拉格定律。

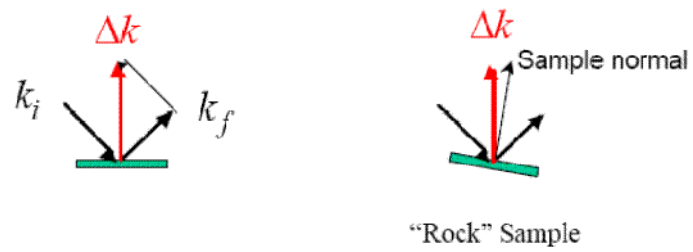


圖2.19 搖擺曲線量測方式示意圖。

第三章 實驗方法及步驟

3-1 製程步驟流程圖

本實驗主要目的：將以 sapphire 為主要基板，上面經由 MOCVD 磊晶成長的氮化鎵薄膜，利用奈米壓印微影技術，把原本在矽模具上設計好的圖形壓印到光阻上。接著在以光阻作為蝕刻的遮罩，依序利用反應式離子蝕刻以及電感耦合電漿蝕刻，最終將圖形忠實的轉移到氮化鎵材料上，形成陣列且密集的氮化鎵的孔洞。跟著在使用氮化物氣相磊晶技術，二次成長氮化鎵材料，達到改善磊晶品質、減少缺陷和釋放應力等目的。實驗流程上大致分作幾個步驟：(1)實驗樣品備製。(2)奈米壓印製程。(3)反應式離子蝕刻及光阻清洗。(4)電感耦合電漿蝕刻。(5)氮化物氣相磊晶成長氮化鎵材料。

(1) 實驗樣品備製

首先選取 C-Plane 的藍寶石基板(Sapphire)作為我們成長樣品的基板，接著利用 MOCVD 磊晶技術，於藍寶石基板上成長一層約 2-4 μm 不等的氮化鎵薄膜，隨後再鍍上 100nm 的二氧化矽，最後經過簡單而標準的清洗程序即可。

另外需要備製壓印所需的模具(MOLD)，此模具我們選用矽材質，由設計圖樣開始，接著經過電子束直寫系統(E-beam)在光阻上顯影、多晶矽蝕刻、乾濕式清洗光阻程序及裁切即可使用。

(2) 奈米壓印製程

將清洗好的樣品利用旋轉塗佈的方式，在樣品上佈滿厚度約 400nm 的高分子聚合物 PMMA，接著將樣品及準備好的模具分別置入奈米壓印機台，調整適合的溫度及壓力等參數後，開始進行壓印製程，結束等待降溫後將完成之樣品和模具取出。模具須經過標準程序清洗並小心收好以便反覆使用。

壓印樣品取出後，須利用光阻去除系統(O_2 Plasma Systems)作短時間

的轟擊，以便將壓印之孔洞最深處，與下一層二氧化矽接觸面間的 PMMA 可以去除乾淨，方便下一個製程步驟的進行。

(3) 反應式離子蝕刻及光阻清洗

經由上面步驟完成後的樣品，已具有 PMMA 形成的陣列孔洞遮罩，此時將樣品放入反應式離子蝕刻機台，進行二氧化矽蝕刻達到圖像轉移的目的。待形成二氧化矽的孔洞後，再利用濕蝕刻方式去除殘留的 PMMA，即可進行下個步驟。

(4) 電感耦合電漿蝕刻

此時的樣品上，原先由 PMMA 形成的陣列孔洞圖樣已經完全轉移到下層的二氧化矽，接著同樣使用二氧化矽的陣列孔洞結構當作遮罩，進入電感耦合電漿蝕刻機台達到蝕刻氮化鎵材料的目的。

(5) 氮化物氣相磊晶成長氮化鎵材料

相較於最初由 MOCVD 成長完的氮化鎵薄膜樣品，此時的氮化鎵薄膜上已經具備了奈米級陣列孔洞的結構。最後我們將此樣品進入氮化物氣相磊晶機台，二次成長氮化鎵材料，目的在觀察此結構對於磊晶過程中，晶體成長形貌甚至晶格品質的影響。

步驟一至四詳細的參數、過程及錯誤嘗試的結果都將在本章有詳細的介紹，至於步驟五的磊晶結果將在下一章討論。

(a)

(b)

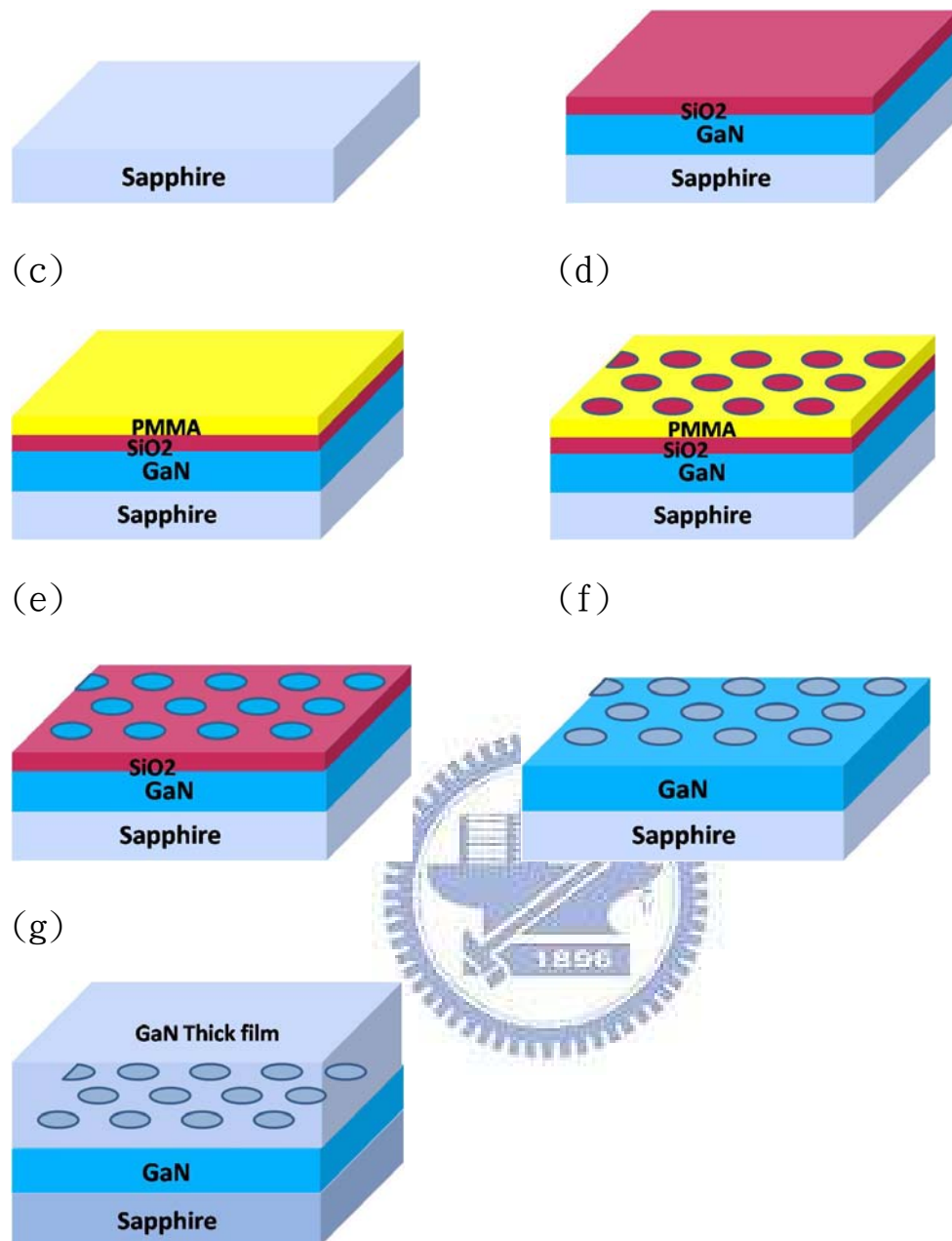


圖 3-1 實驗流程圖。

(a)C-Plane 藍寶石基板。(b)經過 MOCVD 成長氮化鎵薄膜後再用 PECVD 鍍上二氧化矽。(c)旋轉塗佈 PMMA。(d)壓印及去除 PMMA 殘留層。(e)反應式離子蝕刻。(f)電感耦合電漿蝕刻。(g)二次成長氮化鎵材料。

3-2 實驗樣品備製

成長氮化鎵的基板選擇眾多，除了先前提到的藍寶石基板，也就是Sapphire以外，還有SiC跟Si。但普遍性來說，價格較低廉的Sapphire還是最多人選用的基材。Sapphire基板本身不導電，著有較低的熱傳導性、和較低的反射性，而在成長氮化鎵材料時，主要考量因素為基板的晶格係數及熱膨脹係數與基板的相似程度，倘若基板和所成長材料的晶格係數、熱膨脹係數差異越大，也就是越不匹配，則磊晶層所產生的缺陷就越多，也很容易就產生磊晶層彎曲甚至破裂的情況。

3-2-1 樣品備製

採用一般兩英吋的C-Plane Sapphire當作基板，厚度 $430\ \mu\text{m}$ 。隨後利用交通大學固態電子大樓的D180 MOCVD磊晶機台，在Sapphire上低溫高壓生長一些氮化鎵晶粒作為緩衝層。接著調變參數為高溫低壓成長 $2\text{-}4\ \mu\text{m}$ 不等的氮化鎵薄膜。接著在這層氮化鎵薄膜上，利用PECVD在 300°C 、 900 torr 條件下沉積150秒的二氧化矽(SiO_2)，厚度約 100 nm 。

這層厚度 100 nm 的二氧化矽，在此實驗的實作上有兩個意義，第一：壓印的高分子阻劑PMMA不易直接附著在氮化鎵材料上，需要透過這層二氧化矽方可在樣品上旋佈PMMA，進行壓印的製程。第二：相較於高分子阻劑PMMA，二氧化矽對氮化鎵材料的蝕刻比率較為理想，若以PMMA作為蝕刻的遮罩直接對氮化鎵進行蝕刻，能蝕刻的深度勢必不盡理想；而且在蝕刻過程中PMMA相當容易因為長時間的高溫而變質，產生圖形轉換上的誤差。所以透過含矽化合物的緩衝進行圖形轉換，理想上可以獲得較佳的蝕刻深度以及保有圖形的完整性。

3-2-2 實作矽模具之圖樣

模具全部的製作過程，都是在新竹的國家奈米實驗室(NDL)完成，這是實驗中最根本也最重要的一環。

製作模具的過程，第一個會面臨的問題就是：我們需要怎麼樣的圖案？這樣的圖案可以給我們帶來怎麼樣的增益效果？經過思考以及實驗的動機設計，我們規劃了圖3-4a的圖形。並使用L-edit軟體將規格、形狀完整畫好，再由E-beam完整的呈現出來。

在六吋的矽晶圓上，使用型號為NEB22-A4的負光阻以4500rpm旋轉塗佈約380nm厚，接著使用Leica E-beam電子束直寫系統將設計好的圖案曝光到負光阻上面(圖3.2)。這一個陣列而無限重複的圖樣經過設計會以一組1.5cm x 1.5cm為一個單位曝光，也就是說將來我們所以用的模具大小約2.5cm正方形(圖3.4b)，而只有中間的1.5cm見方處有圖樣，其餘多出來的部分僅供拿取時夾子方便夾取的位置。但由於這個面積遠小過一個六吋晶圓的面積，所以我們一次在六吋晶圓上可以完成16組模具的製作(圖3.4c)。

接著將曝光後的六吋矽晶圓上，未經曝光反應的光阻去除後；接著使用TCP9400多晶矽乾式蝕刻機，採用multi-step的標準製程參數，BT(Break Through)10秒後再ME(Main Etch)約60秒，可形成高度約250-300nm的陣列矽材料柱狀結構。

最後使用乾濕兩種光阻清洗機制，把即將完成的模具上可能殘存的光阻去除乾淨，依序要使用Mattson Aspen Asher的乾式光阻去除機在250°C環境下通入O₂氣體20秒；完成後接著使用Wet Bench清洗蝕刻工作站的H₂SO₄在120°C環境下滯留600秒，整個模具製作才算完成(圖3.3)。

經過小心的裁切，取得適當大小的模具尺寸，進行標準鍍脫模劑製程後，此模具方可供應壓印製程使用。

(a)

(b)

(c)

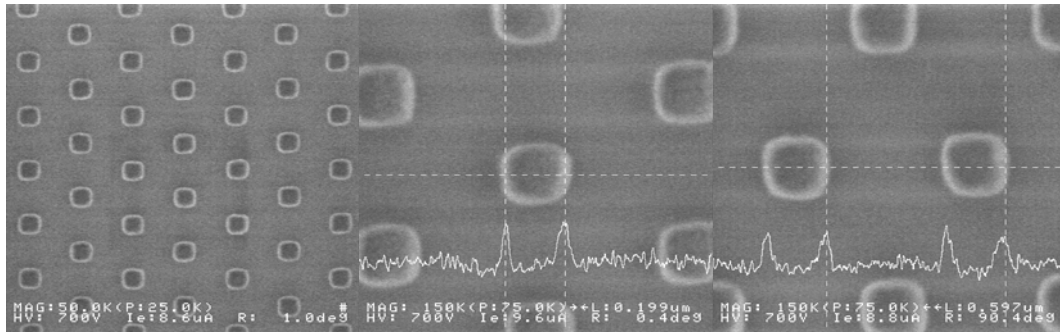


圖3.2 負光阻在矽晶圓上經曝光後SEM圖。(a)剛曝光好的陣列圖形。(b)圓柱直徑為200nm。(c)柱間距為600nm。

(a)

(b)

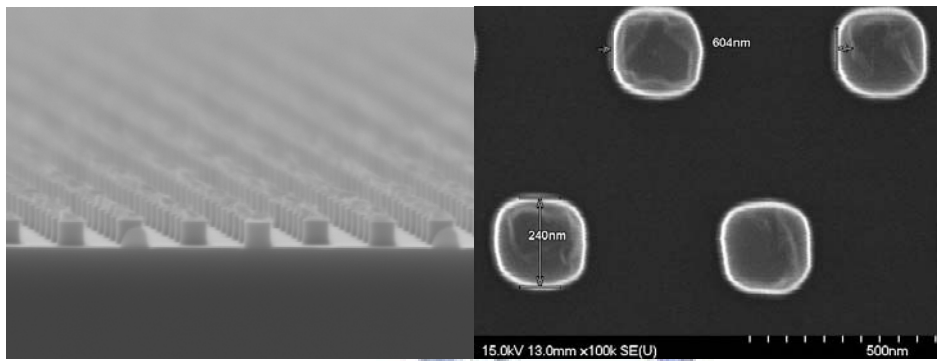
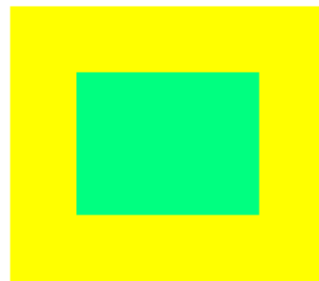
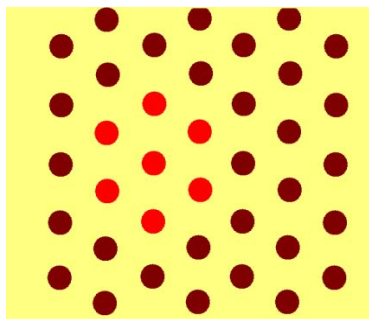


圖3.3 矽模具完成後的SEM圖。(a)矽模具側面清晰可見的陣列柱狀結構。(b)矽模具頂面可見尺寸規格。

(a)

(b)



(c)

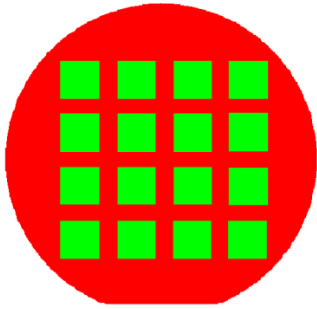


圖3.4 模具圖形及配置圖(a)模具上圖形的設計為:直徑200nm圓柱,柱和柱的間距為600nm,呈現錯排及六角柱陣列圖形(如紅色圓圈顯示),此設計是配合氮化鎵成長時易形成六角柱晶格形狀,希望在磊晶上更有增益的效果。(b)完成後的模具裁切成此形狀,邊緣黃色部分是方便夾取和固定時的區塊,中間綠色則是有結構的部分。(c)六吋矽晶圓上的十六片模具分佈方式。



3-3 壓印參數

當樣品和模具都已經準備完成，接著要進行主要的壓印製程，本實驗中的奈米壓印技術與機台，是向清華大學奈微與材料科技中心委託代工完成。在此特別感謝岑尚仁博士及張瀨文小姐的大力相助，減少了我許多錯誤嘗試的時間。

3-3-1 旋轉塗佈PMMA之厚度

壓印製程要在高分子聚合物、具熱塑性之材料PMMA上完成，我們將使用分子量為495000的PMMA光阻。

將準備好、具有SiO₂/GaN/Sapphire結構的樣品先進行標準的丙酮、異丙醇、純水清洗後，再進行去水烤。之後以旋轉塗佈(spin coating)的方式在二氧化矽上形成PMMA的薄膜，而PMMA薄膜的厚度參數則需要配合模具設計的尺寸作決定。

簡單來說，假設我們的矽模具的突出高度(intrusion height)約介於200-250nm，而光阻厚度理想應該要介於350-400nm，光阻厚度需要超過模具的突出高度。這樣可以避免模具和基板的直接接觸，一來可以保護基板不受力、遭到破壞，二來也是延長膜具的使用壽命；但是光阻厚度超過模具突出高度雖是壓印的必要條件，卻又不可以超過太多，否則光阻殘留層過厚，需要較長時間的O₂ Plasma轟擊，對圖形轉移的精準度會有影響(圖3.5)。

經過以上的思量，我們分別嘗試了下列的參數(表3.1)，目的在於找出最適合本實驗的PMMA厚度。

(a)

(b)

(c)



圖3.5 PMMA厚度對壓印製程影響示意圖。(a)壓印後最適PMMA厚度:約略多出模具突出高度一些。(b)過薄的PMMA厚度:容易使模具直接接觸到樣品/基板,造成兩者的破壞。(c)過厚的PMMA厚度:殘留層過多,需要較長時間的 O_2 Plasma,易破壞圖形的精準度。

	光阻相關處理	Spin coater	實際厚度
試片#1	未稀釋	4000rpm 30秒	350~450nm
試片#2	未稀釋	1000rpm 5秒後 3000rpm 10秒	1000~1100nm
試片#3	PMMA:異丙醇:酒精 =1:1:1	4000rpm 30秒	150~250nm
試片#4	PMMA:異丙醇:酒精 =1:1:1	1000rpm 5秒後 3000rpm 10秒	500~600nm

表3.1 Spin Coating 參數表。

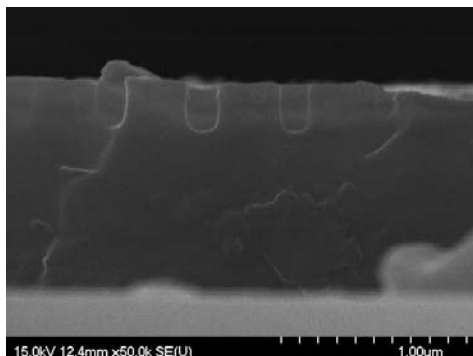


圖3.6 壓印製程剛完成後SEM圖。孔洞深度約為300nm，PMMA的總厚度約為1100nm。

上圖3.6即是使用表3.1中的第二組參數，多出來的殘留層厚達800nm，因此我們便需要較長時間的蝕刻製程來去除這層PMMA。然後就長的蝕刻時間很容易造成定義圖型轉移上的障礙，另外也會使孔洞深度變的較淺，所有的影響都會造成後續製程上不必要的麻煩。

相較之下，使用表3.1中的第一組參數，後續要去除的殘留層至多約在100nm左右，相關就為成功的圖片以及後續製程一併在3-3-3中介紹。

3-3-2 Tg點、壓印時間、溫度及壓力

塗佈PMMA之後，就要正式進入壓印製程了，要測試出良好的壓印參數並不容易，而壓印參數中最主要的有三者，分別是壓印時間、溫度即由上而下施加的壓力。其中在溫度的設定上，由於要配合使用之PMMA光阻種類的Tg點而定，對壓印結果好壞的影響更是格外的大。

Tg點就是玻璃轉換溫度(Glass transition temperature, Tg)，當高分子聚合物被加熱到Tg點以上，會由較高溫呈現的橡膠態轉變至低溫所呈現出類似玻璃硬且脆的性質，而使此轉印材料填滿模具，待冷卻後將模具移開，模具上的圖形就已成功轉移至PMMA上。

此實驗使用之PMMA型號為：MicroChem 495PMMA A6，它的Tg點介於95~106°C之間，將樣品和模具放置入EVG520he的壓印機檯且堆疊如圖3.6，測試的兩組參數如表3.2。其中最主要改變的變因是壓印溫度，其中所造成的差異將在後面討論。

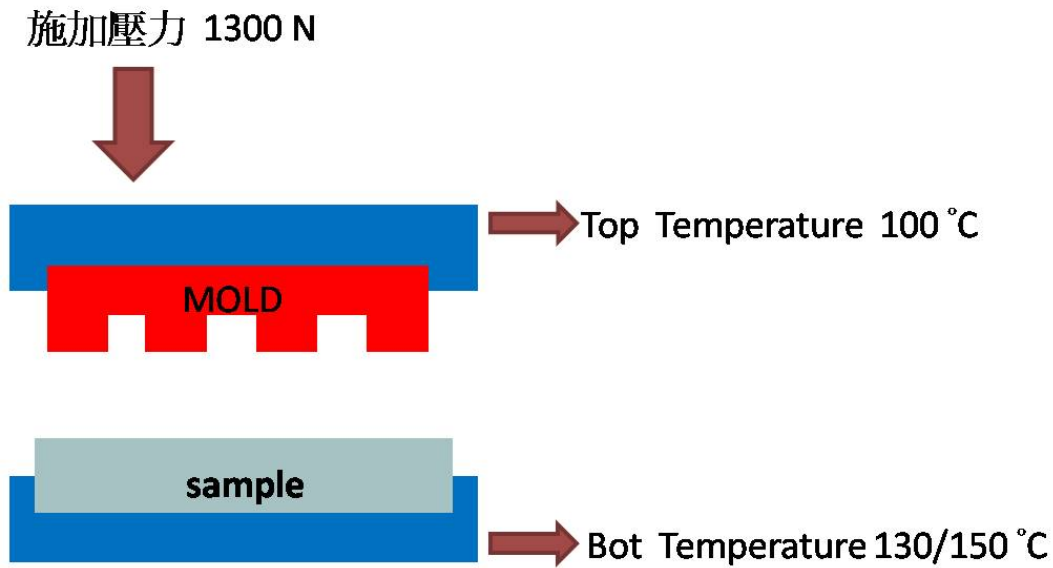


圖3.7 壓印機台堆疊示意圖。

	壓印溫度	壓印時間	施加壓力
測試參數1	130 °C	15min	1300N
測試參數2	150 °C	15min	1300N

表3.2 壓印參數。

當試片和模具分別夾好之後，首先我們把底部加溫到130/150 °C，而頂部也同時加溫到100 °C，由於底部是對PMMA傳熱的位置，也就是我們前面討論的T_g點的影響，所以它需要較高的溫度。接著當升溫達到所需溫度之後，由上方施以1300N的壓力將模具壓入受高溫軟化的PMMA之中，接著停留15分鐘，之後開始降溫至50 °C，當降溫完成，就將模具拉離開樣品，即大功告成。

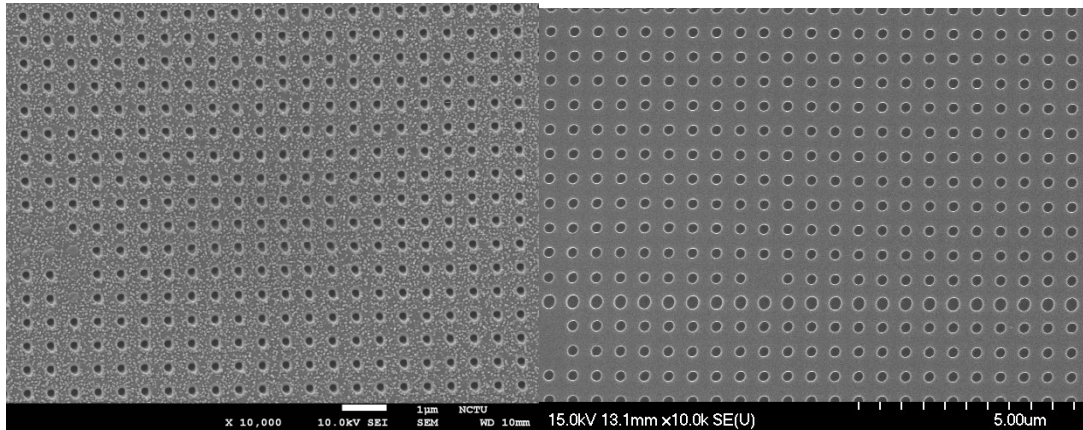


圖3.8不同溫度參數壓印的結果。(a)130°C (b)150°C

從圖3.7中我們可以觀察到，當我們僅升溫到130°C來進行壓印的時候，壓印後的PMMA形貌較差，它的孔洞側邊有一致性的壓歪的現象，而在表面的地方則有些許類似水珠、氣泡等使表面不平滑的物質；這當然是我們不樂見的現象，因為在整個微影製程中，這些表面的不平整或是不規則的亂度，我們都害怕它會在蝕刻的時後轉移到下一個介面。於是我們試著不變動其它參數，只有把溫度再升高到150°C，可以發現，孔洞側面有部分歪斜的問題已經被解決，而表面也非常的平滑，完全沒有類似水珠、氣泡的現象，造成這樣差異的原因可能是：雖然當升溫到130°C時，已經超過壓印所需要T_g點，但是相較於130°C，提升到150°C時的PMMA更加的軟化，對於塑型上有更加貼合模具的流動情況。

3-3-3 O₂ plasma去殘留層

經過一些壓印參數的測試配合旋轉塗佈較理想PMMA厚度之後，實驗結果如下圖所示：

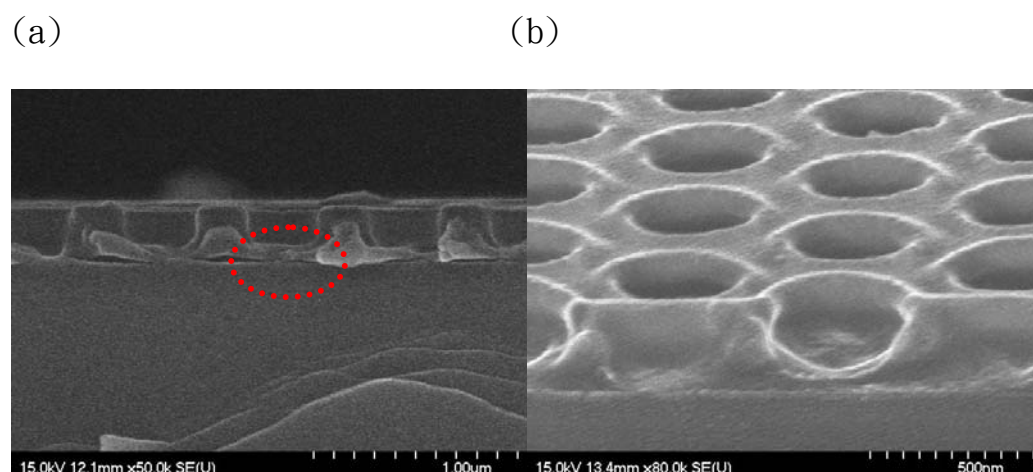


圖3.9 壓印製程剛完成後SEM圖。(a)圖中顯示的是使用表格3.1中的第一組參數，為較理想的PMMA厚度。殘留層就是紅色虛線圈起來的位置，厚度大約只有60nm。(b)將樣品傾斜一個小角度之後，觀察可以發現殘留層厚度非常單薄。

接著我們必須使用光阻去除系統(O₂ Plasma system)去除底部的光阻殘留層(residual layer)，將PMMA底下的SiO₂外露出來，方便下一個製程的進行。我們使用機台中的RIE mode，設定RF 150W，通入O₂ 40sccm，時間為100秒。

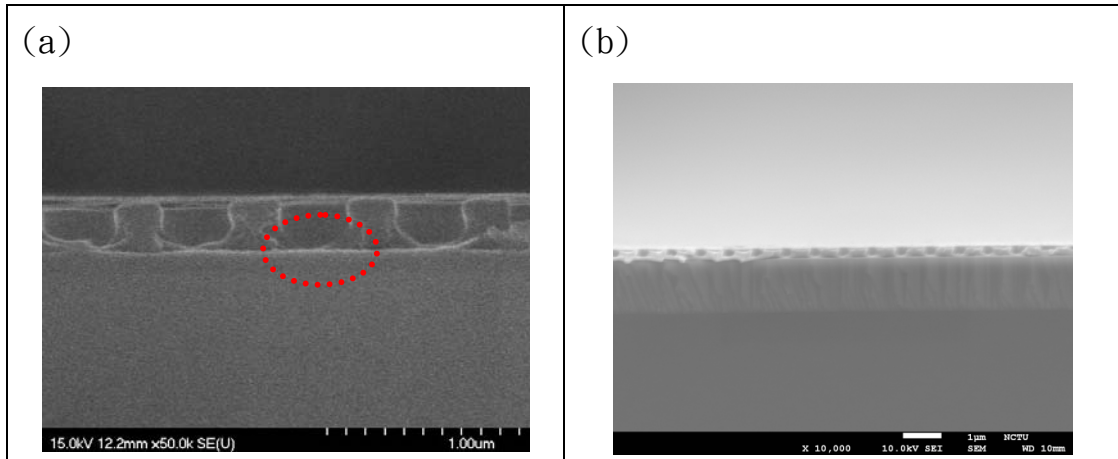


圖3.10 光阻清洗後的SEM圖。(a)經過光阻清除系統後的SEM圖。從紅色虛線的位置可以清楚看到原先的殘留層已經被去除，已將下方另外一層的SiO₂外露出來。(b)孔洞深度約310nm。

3-4 各種離子蝕刻參數比較

成功的將PMMA利用奈米壓印製作出陣列的孔洞結構之後，我們將以此為蝕刻遮罩(etching mask)，利用反應式離子蝕刻(RIE)把定義在PMMA上面的圖形轉移到二氧化矽上面，經過標準的清洗程序把樣品上可能殘存的PMMA清洗乾淨後，馬上再接著利用電感耦合電漿蝕刻(ICP)把圖形轉移到氮化鎵上面。關於這兩個部分的實驗變因及結果我們將在下面討論。

3-4-1 SF₆/O₂ 蝕刻SiO₂

一開始我們作反應式離子蝕刻的時候，我們使用的氣體為SF₆搭配O₂，藉由改變蝕刻時間的長短，我們希望可以看出使用具有圖形的PMMA作為遮罩時蝕刻二氧化矽的效果(如 表3.3中參數，圖3.11結果)：

	Gas:SF ₆	Gas:O ₂	Pressure	RF power	時間
RIE 1-1	20sccm	2sccm	50mtorr	20W	180sec
RIE 1-2	20sccm	2sccm	50mtorr	20W	240sec

表3.3 SF₆/O₂ 反應式離子蝕刻參數。

實驗結果：

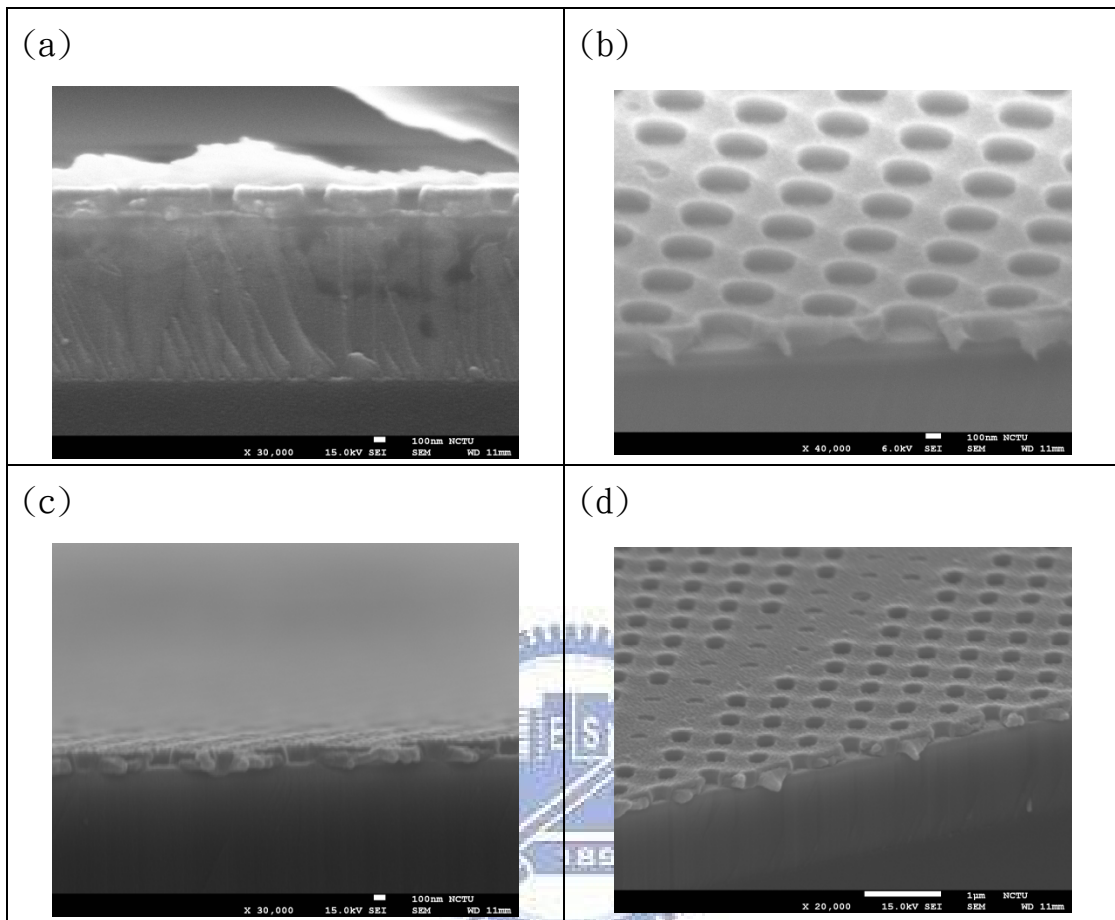


圖3.11 RIE1-1參數之(a)側面圖(b)傾斜一個角度的上視圖；RIE1-2參數之(c)側面圖(d)傾斜一個角度的上視圖

由圖3.11(a)的結果看來，第一組參數蝕刻的時間為180秒，而它留下的孔洞深度約為220nm，以我們樣品的結構來說，待蝕刻的二氧化矽只有100nm的厚度，這表示這個厚度是PMMA加上二氧化矽的厚度。但是由圖3.11(c)的結果，孔洞的深度大約只剩下160nm。

這樣子的結果有些許不合理的地方。首先，若以為3.10(b)蝕刻前孔洞深度310nm去推算，表示開始的前180秒進行了90nm的蝕刻，然而接下來的增加60秒的實驗時間後竟然多吃了有足足70nm，這個差距就算扣除一些蝕刻機制啟動時的秒數誤差，單對於二氧化矽的蝕刻作用，也已經超出了

誤差值，甚至會令人懷疑過程中對二氧化矽的蝕刻其實很少，所減少的僅僅是光阻的高度而已。

為了找出原因所在，我們做了簡單的EDS，試圖去判斷依照孔洞的位置逐漸向下各個層次的組成因子，以便我們釐清蝕刻效果的真相。

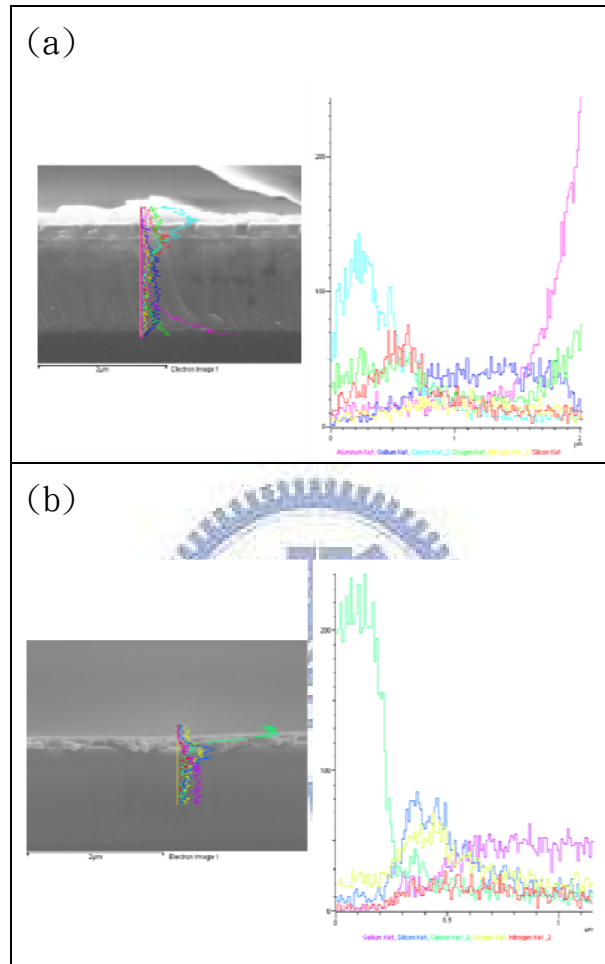


圖3.12 (a)RIE參數1-1的EDS分析圖，(b)RIE參數1-2的EDS分析圖。

由EDS分析圖我們可以發現，呈現在這兩個蝕刻結果最外層，也就是空洞結構的附近，訊號較強的原子為碳和氧，其實就是高分子碳氧聚合物PMMA的訊號，接下來才是矽的訊號，但是位置已經接近孔洞下緣甚至沒有受到蝕刻的晶面。

對於這個似乎沒有達到蝕刻效果的參數，可能有下列幾點原因可以解釋：(一)在矽蝕刻中扮演重要角色的乃是F， SF_6 氣體一般來說分解出F的濃

度為比CF₄更高，所以蝕刻速率會更快，但是SF₆本身要斷鍵不易，縱使我們加上了幫助它斷鍵的O₂，卻也因為比例過低以及我們使用了較低的RF POWER，造成蝕刻過程中分解出的F可能有限，影響蝕刻結果。(二)幫助斷鍵、加快速度的O₂，本身對光阻的蝕刻能力很強，加上在F分解有限的情況下，此參數製程變成了O₂單方面對PMMA的轟擊，才導致SEM圖看起來孔洞有隨著時間作一些變化，但是卻不符合正常的蝕刻比例。

3-4-2 CF₄/O₂蝕刻SiO₂

有鑑於前參數的失敗，首先我們將SF₆氣體至換成CF₄氣體，也希望可以看出使用具有圖形的PMMA作為遮罩時蝕刻二氧化矽的效果(表3.4，圖3.13)。

	Gas:CF ₄	Gas:O ₂	Pressure	RF POWER	時間
RIE 2-1	30sccm	12sccm	50mtorr	100W	60sec

表3.4 CF₄/O₂ 反應式離子蝕刻參數。

實驗結果：

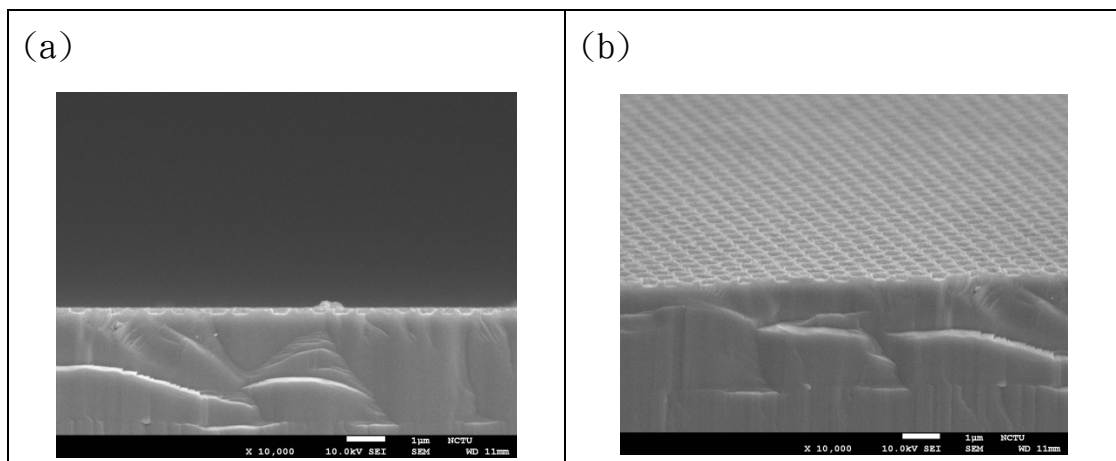


圖3.13 RIE2-1參數之(a)側面圖，(b) 傾斜一個角度的上視圖。

這次吃出的孔洞深度約為131nm，有了上次的經驗，這次我們直接使用標準的光阻清洗程序，接著再拍了一些的圖片(圖3.14)想要看出是不是對二氧化矽有正常的蝕刻。

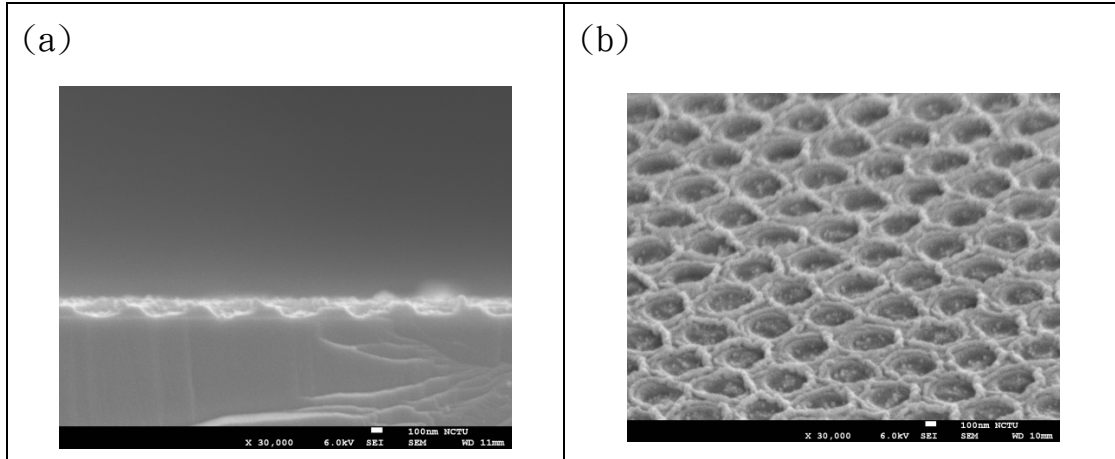


圖3.14 RIE2-1參數蝕刻後再清洗光阻之(a)側面圖，(b) 傾斜一個角度的上視圖。

經過光阻清洗的過程，仍有孔洞深度約為100nm左右，這個孔洞確確實實為二氧化矽的結構受到蝕刻，但是我們從比較上視的角度去觀察，會發現孔洞表現的亂度很大，不是非常的平滑，這可能如前面所述，通入氣體 O_2 的目的在於提高蝕刻速率，但是 O_2 這項氣體本身對我們PMMA遮罩有著很強的蝕刻反應，所以我們考量是否可以調變 O_2 的比例，用來降低對光阻的蝕刻。

於是我們嘗試了下表的參數：

	Gas:CF4	Gas:O2	Pressure	RF POWER	時間
RIE 3-1	30sccm	3sccm	50mtorr	100W	90sec
RIE 3-2	30sccm	3sccm	50mtorr	100W	180sec
RIE 3-3	30sccm	3sccm	50mtorr	100W	270sec

表3.5 CF_4/O_2 反應式離子蝕刻參數。

實驗結果：

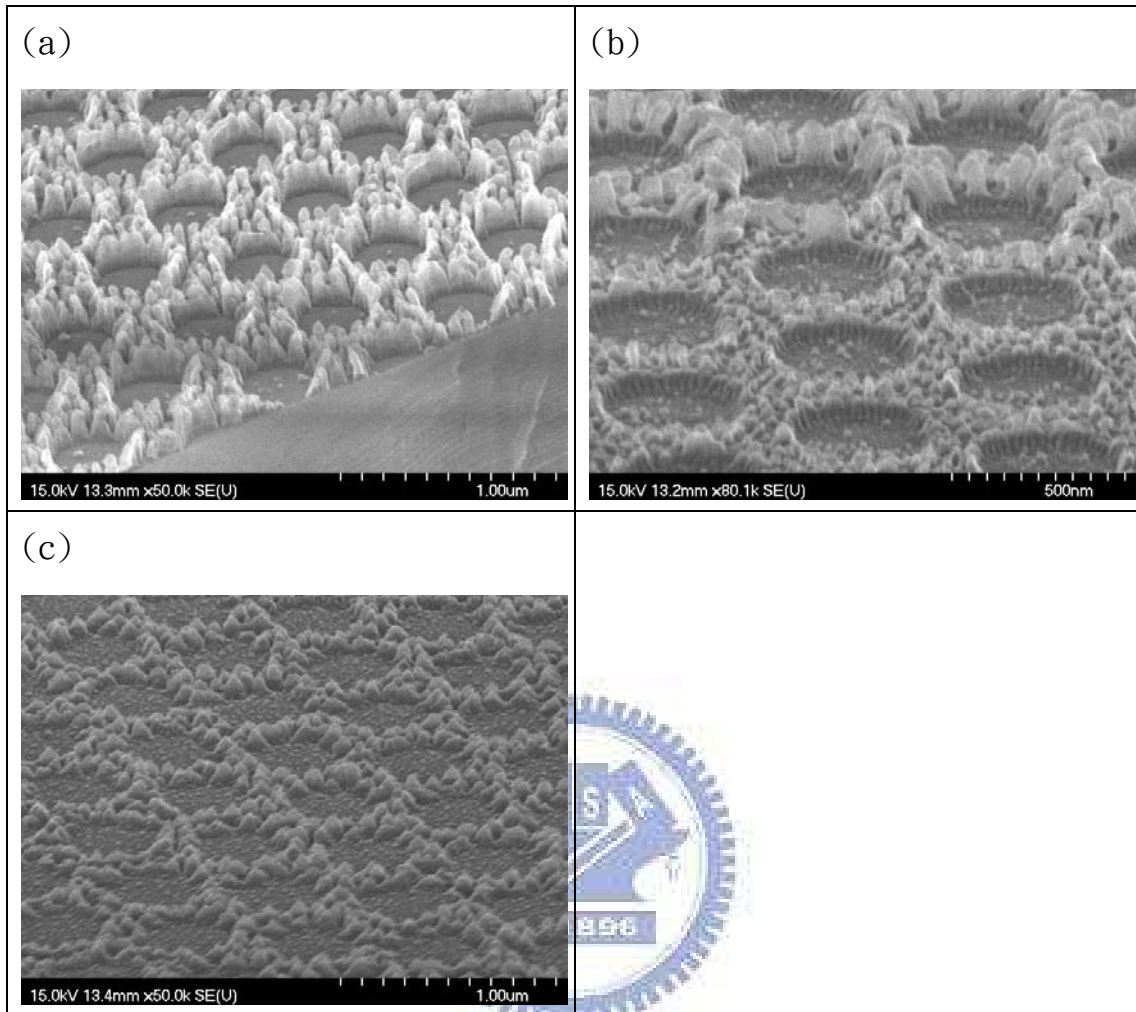


圖3.15(a)RIE 3-1參數，(b)RIE 3-2參數，(c)RIE3-3參數之SEM圖。

由3.15的結果可以看出結果相當不理想，我們調低了O₂的比例希望使我們的PMMA MASK受到較少的轟擊，但是當參數比較偏向單以CF₄的分解來作等相性化學蝕刻，孔洞的各面向都到的侵蝕都相當的大。加上因為調低了O₂，蝕刻速率可能因此下降，而加長了蝕刻的時間，造成過蝕刻的情況。

3-4-3 CF₄/Ar蝕刻SiO₂

因為我們不希望O₂的添加會影響到PMMA MASK，所以將之流量調低，沒想到卻得到相當不理想的結果，這使我們跳脫出來反思：可不可以直接拿掉O₂，改使用別種混合CF₄、卻也可以得到更多物理性轟擊，非等相性蝕刻的效果。

於是我們嘗試了下表的參數：

	Gas:CF4	Gas:Ar	Pressure	Bias POWER	ICP POWER	時間
RIE 4-1	80 sccm	50 sccm	8 mtorr	100 W	600 W	16sec

表3.6 CF₄/Ar 反應式離子蝕刻參數。

實驗結果：

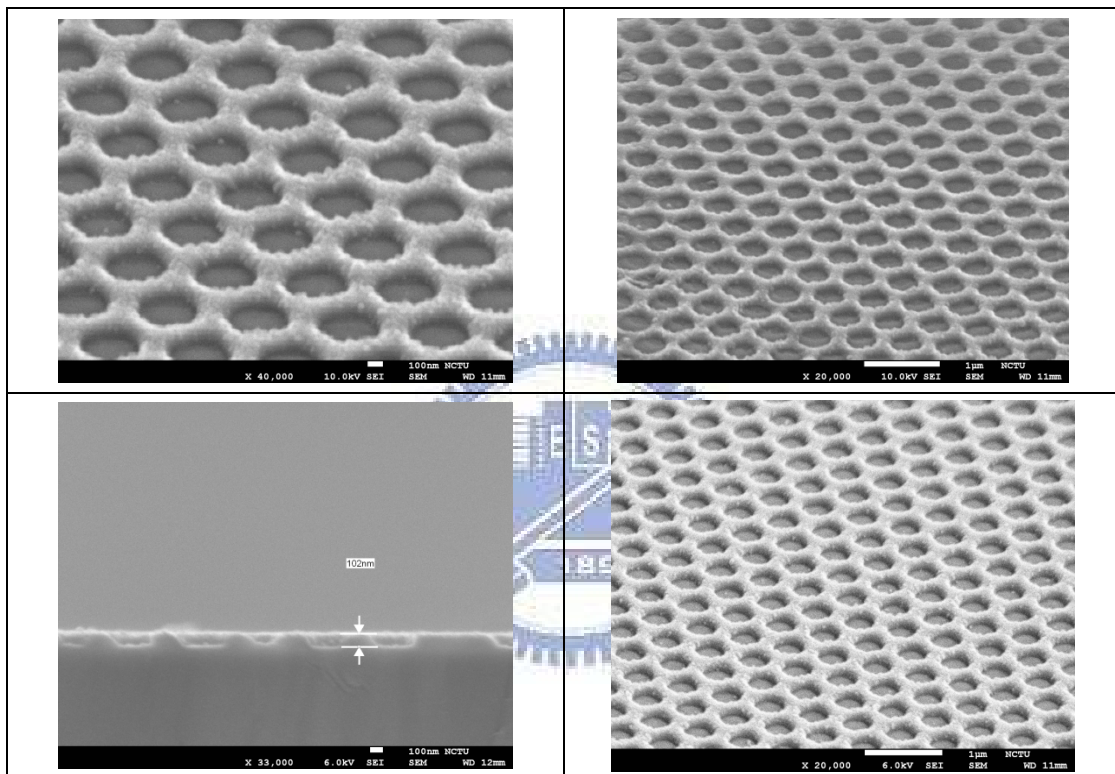


圖3.16 RIE4-1參數(a)上視圖-40000倍，(b)上視圖-20000倍，(c)清洗光阻之後側面圖，(d)清洗光阻之後上視圖-20000倍。

這次的參數使用了Ar，如前所述：我們希望可以得到更多的非等相性蝕刻、物理轟擊，然而Ar不同於O₂，它對我的PMMA遮罩在化學性蝕刻上並沒有特別的喜好，Ar不論對二氧化矽或是PMMA都只是純粹的物理性轟擊而已，出來的結果也相當符合預期。

由圖3.16(c)可以看出，所吃的孔洞深度約為100nm，而3.16(d)也發現清洗後表現相當平整，對於之前表現相當粗造的情況已經有改善。

3-5 電漿蝕刻參數及氮化鎵深度探討

得到了較理想的二氧化矽蝕刻結果，接著我們改使用二氧化矽孔洞作為蝕刻遮罩，準備蝕刻氮化鎵材料。在這之前，我們要先使用標準清洗光阻的方法：丙酮、異丙醇、純水清洗後方可進行電漿蝕刻。

3-5-1 BCl_3/Cl_2 蝕刻GaN

首先，我們嘗試了使用 BCl_3/Cl_2 的蝕刻氣體組合，想觀察蝕刻的效果如何。

實驗參數如下表：

	Gas:BCl3	Gas:Cl2	Pressure	Bias power	ICP power	時間
ICP 1-1	15sccm	25sccm	6mtorr	100 W	200 W	180sec
ICP 1-2	15sccm	25sccm	6mtorr	100 W	200 W	300sec

表3.7 BCl_3/Cl_2 電漿蝕刻參數。

實驗結果：

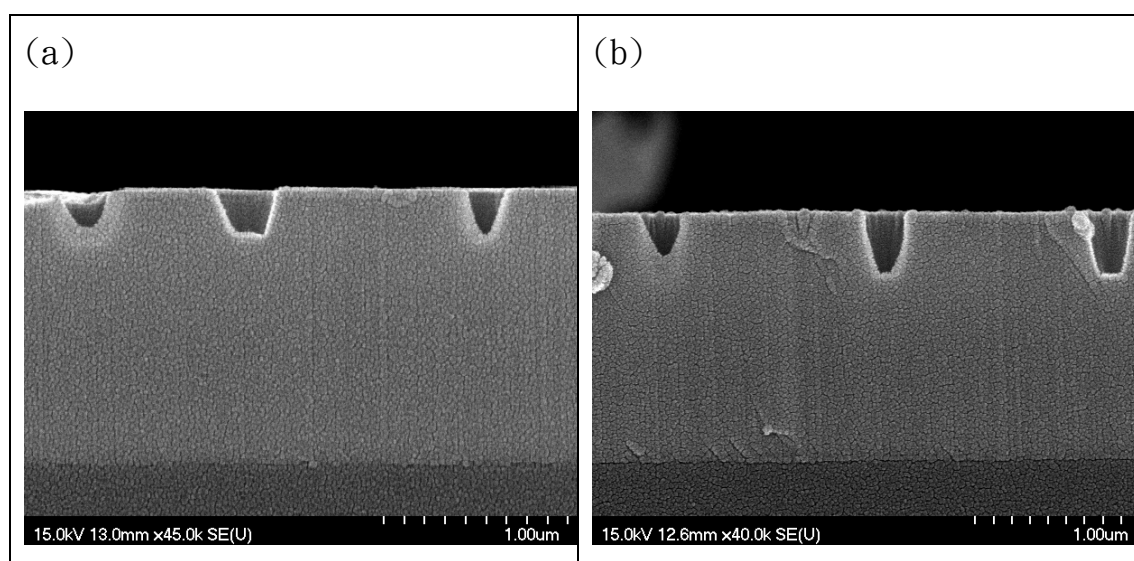


圖3.17 (a)ICP1-1參數之側面SEM圖，(b)ICP1-2參數之側面SEM圖。

由SEM圖中可以觀測到，孔洞深度分別約為225nm和340nm。

一般來說，蝕刻三族氮化物的主要元素乃是Cl，而除了Cl₂以外，BCl₃的存在亦會增進非等向性蝕刻的功能。並有文獻指出，BCl₃也會分解出Cl提供化學性的蝕刻，但是它解離出Cl自由基的濃度其實很少，主要是扮演物理性的蝕刻機制來對樣品進行蝕刻[46]。這個乃是因為BCl₃+離子較重，才產生的結果。

3-5-2 Cl₂/Ar蝕刻GaN

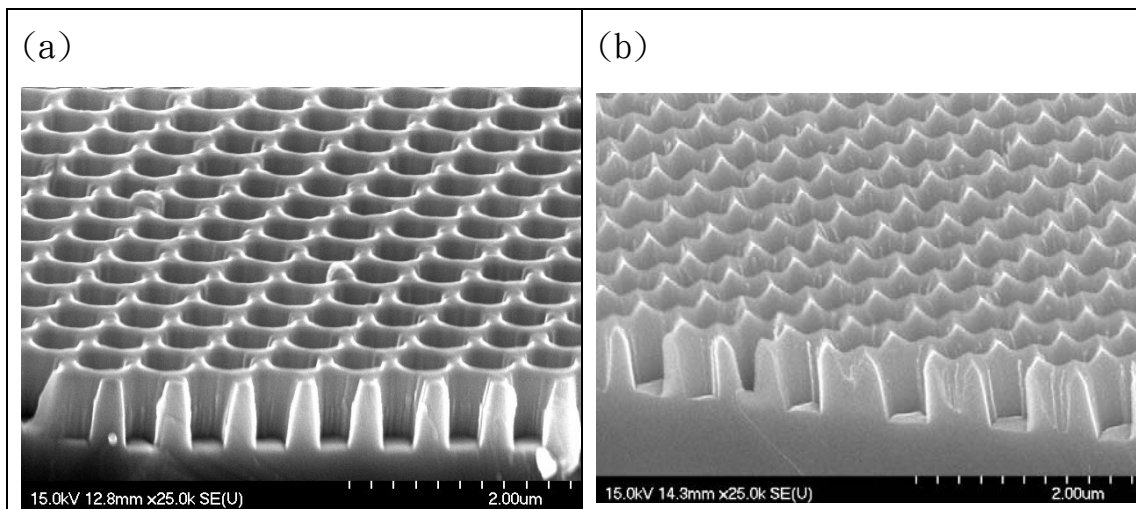
接著，我們也測試了使用Ar來取代BCl₃的蝕刻組合，想觀察實驗的效果如何。

實驗參數如下表：

	Gas:Cl ₂	Gas:Ar	Pressure	Bias power	ICP power	時間
ICP 2-1	10sccm	25sccm	6mtorr	200 W	200 W	60sec
ICP 2-2	10sccm	25sccm	6mtorr	200 W	200 W	90sec

表3.8 Cl₂/Ar 電漿蝕刻參數。

實驗結果：



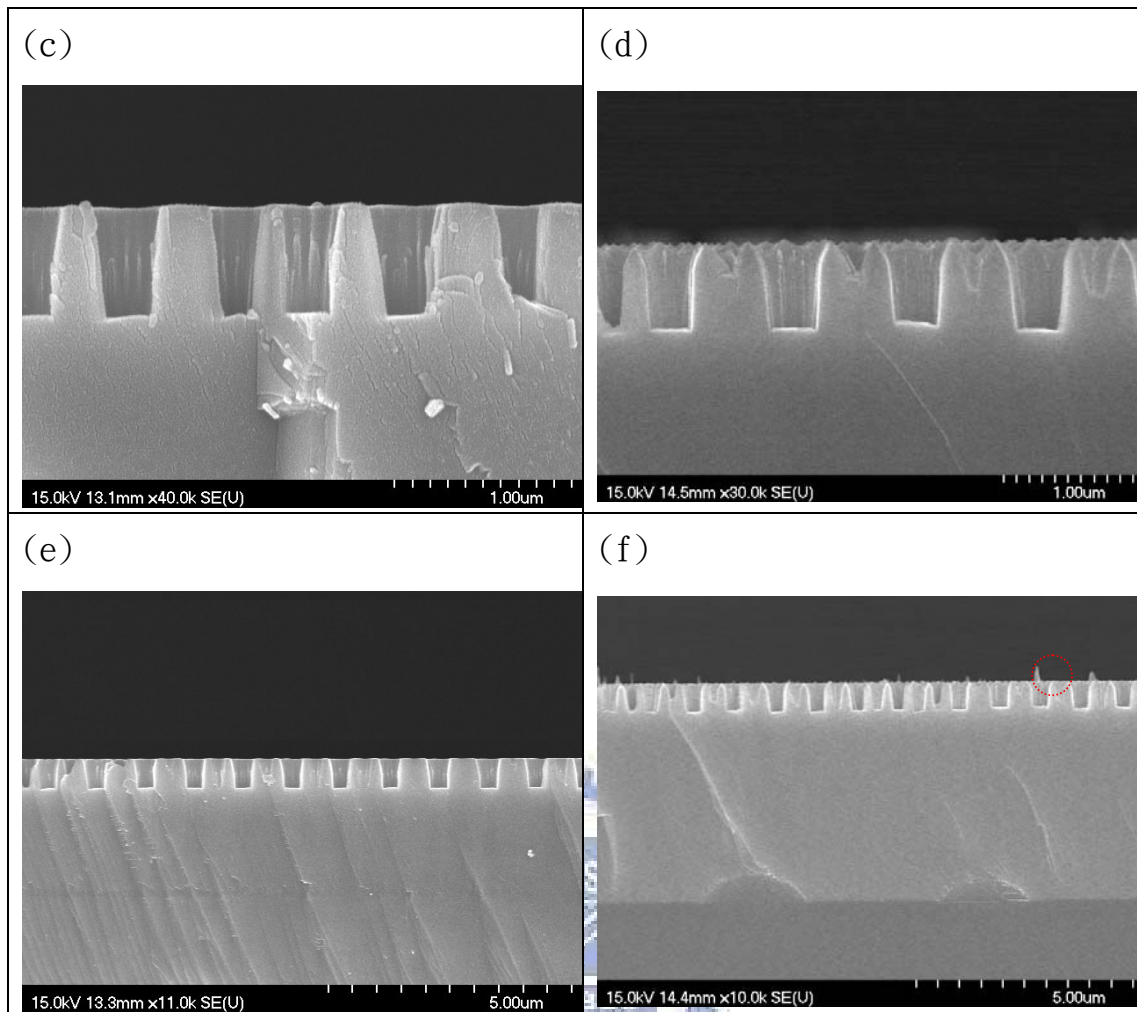


圖3.18(a)(c)(e)為ICP 2-1參數的側面SEM圖，(b)(d)(f)則為ICP 2-2參數的側面SEM圖。

由上圖3.18中左側的三張圖，也就是蝕刻時間60秒的結果，我們可以看出他有整齊的蝕刻結果，並且深度達700nm，這是使用Ar增加物理性非等向性蝕刻的結果；而右側的三張圖，更加拉長蝕刻時間到達90秒，由(a)、(b)兩張圖比較，我們不難發現蝕刻長達90秒的表面相當的粗糙，氮化鎵材料已經有被蝕刻過頭的現象，接著我們觀察孔洞深度，也大概只有650nm準備，深度反而變得比蝕刻60秒時更淺，接著我們觀察(f)圖中紅色虛線圈起來的部分，可以發現孔洞的表面有少數怪異突起的奈米細柱，高度達300nm，再再顯示了90秒的蝕刻時間已經超過二氧化矽遮罩所能抵擋的時間。

3-5-3 蝕刻比、孔洞深度和參數比較

電漿蝕刻的過程中我們使用了兩組蝕刻參數，所造成的孔洞深度也會不同，基本上我們希望製作出深寬比越大越好的孔洞，理想可以在接下來的磊晶過程中經由磊晶參數的調變，使得上面二次成長的氮化鎵材料底部留有縫隙，進而達到應力釋放的效果，所以我們才在蝕刻製程不斷改變參數以求將100nm的二氧化矽遮罩發揮到最高的效果，也就是希望可以找到一組二氧化矽/氮化鎵蝕刻比最理想的電漿蝕刻參數。

經過所有的蝕刻製程已經清洗過程(丙酮、異丙醇、純水洗去PMMA以及BOE、純水去二氧化矽)，我們方可確認最後的氮化鎵孔洞深度。

整理如下：

參數	最佳深度	SiO ₂ /GaN蝕刻比
BCl ₃ /Cl ₂	337nm	約 1:3.5
Cl ₂ /Ar	701nm	約 1:7

表3.9蝕刻比。

由此可以觀察出，都以Cl₂為基礎的氮化鎵蝕刻中，當我們搭配BCl₃的時候，蝕刻比例較遜於搭配Ar。文獻中[47]也曾指出，當BCl₃/Cl₂的比例最接近1:1的時候，對樣品會有最高的蝕刻速率，而BCl₃的比例高低，也影響了整個蝕刻過程中比較偏向物理性蝕刻或是化學性蝕刻。若以1:1作為分界點，也可能是因為我們所調變的比例中BCl₃的比例低於Cl₂，因而造成化學性蝕刻的特徵比較明顯。

如前面所述，既然我們想要得到物理性蝕刻的特徵，乾脆直接將BCl₃置換成Ar氣體，其實這兩種氣體搭配Cl₂的機制，在蝕刻系統上的分類是不太相同的。BCl₃雖有物理轟擊機制，但他多少會解離出一些Cl自由基幫助化學性蝕刻，但Ar完全不同，它基本上就只扮演物理性蝕刻的角色。而

這樣的差異使我們得到了蝕刻比上有一定的差異。所以接下來的磊晶製程我們都會使用 ICP 2-1 的參數，製造出 700nm 深的氮化鎵奈米孔洞作為二次成長的基材。



第四章 實驗結果及討論

4-1 氮化鎵之磊晶成長

待具有奈米孔洞結構的樣品備製完成後，接著要進行的是磊晶的步驟。我們期待可以在磊晶的步驟中，觀察孔洞結構對於磊晶品質的影響；在此之前我們先分別使用兩組不同的磊晶參數，作一個短時間的成長，再藉由 SEM 圖來一窺成長初期的形貌；接著拉長成長時間，再將二次成長的氮化鎵材料進行各種對於磊晶品質、應力大小有所判讀的光譜量測，以達到分析的效果。

4-1-1 成長初期形貌

磊晶參數如下表：



	溫度 (°C)	壓力 (torr)	載流氣體	NH ₃ (slm)	HCl (sccm)	成長時間 (秒)
參數 A	1100	300	氫氣	1.25	50	30
參數 B	950	700	氮氣	2.5	50	30

表 4.1 HVPE 磊晶參數(30 秒)。

上表中的磊晶參數中，參數 A 使用的是高溫低壓，並且載流氣體為氫氣，相較於參數 B 中的低溫高壓，載流氣體氮氣，並且兩參數的反應氣體五三比有著一倍的差距，這兩造的差異在於：當設定磊晶參數為參數 A 的時候，磊晶成長的方式容易朝著橫向去發展，反之，如參數 B 的條件容易使磊晶成長向上發展，我們希望藉由這兩種極端的生長方式，看到孔洞對於磊晶成長的影響。

參數 A 實驗結果：

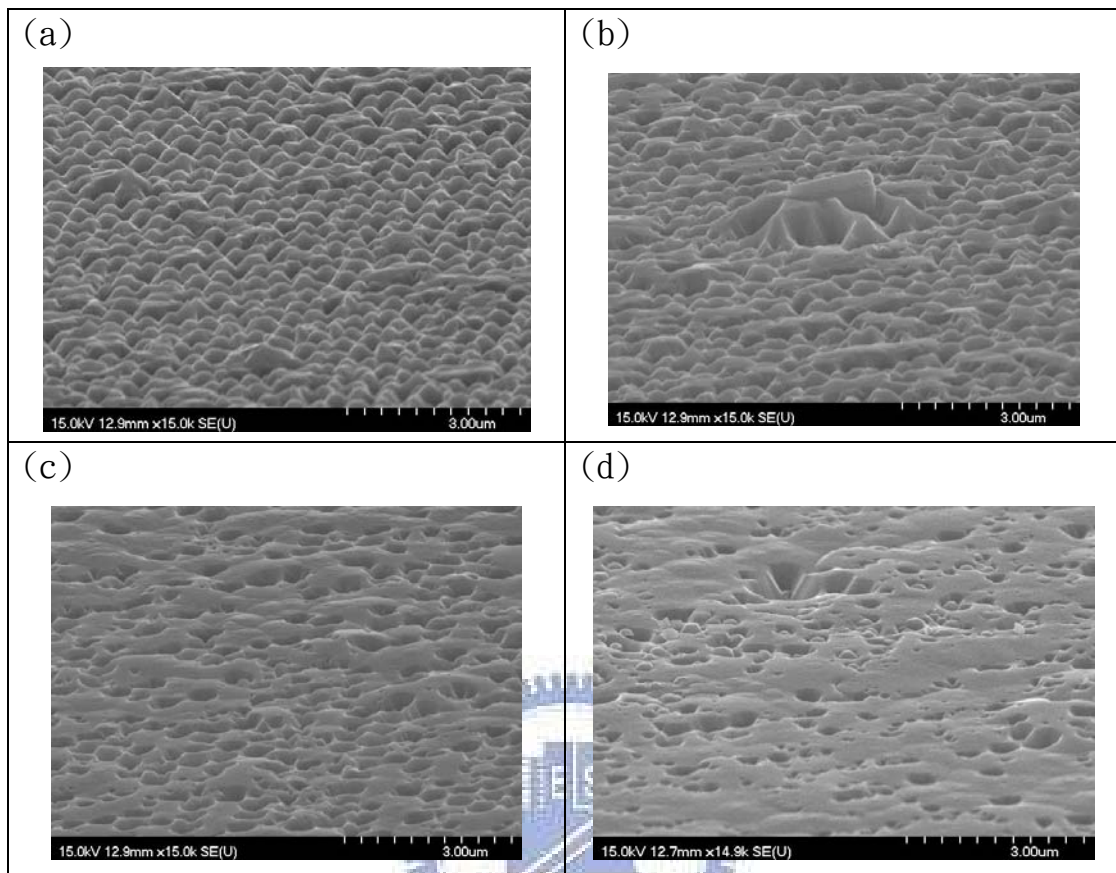


圖 4.1 試片使用參數 A 成長氮化鎘材料之表面形貌。(a)樣品在磊晶過程中，表面逐漸覆蓋上氮化鎘材料。(b)表面持續覆蓋上氮化鎘材料，可以觀察出有較大的區塊先聚合起來。(c)持續覆蓋氮化鎘材料，但可以看出並不均勻，有些部分孔洞結構仍清楚可見。(d)表面已經覆蓋了百分之七十以上的氮化鎘材料，但仍有一些部分沒有被填平。

由圖 4.1 我們可以發現，參數 A 的磊晶方式較容易在不同區塊形成大小不一的晶粒(Grain)，而這些晶粒大者持續擴張，小的甚至一直沒有沉積生長的現象，以及於到了表面幾乎都被覆蓋的時候，仍有一些位置凹凸不平。這個部份的原因我們將比較下面參數 B 的實驗結果做更詳盡的說明。

參數 B 實驗結果：

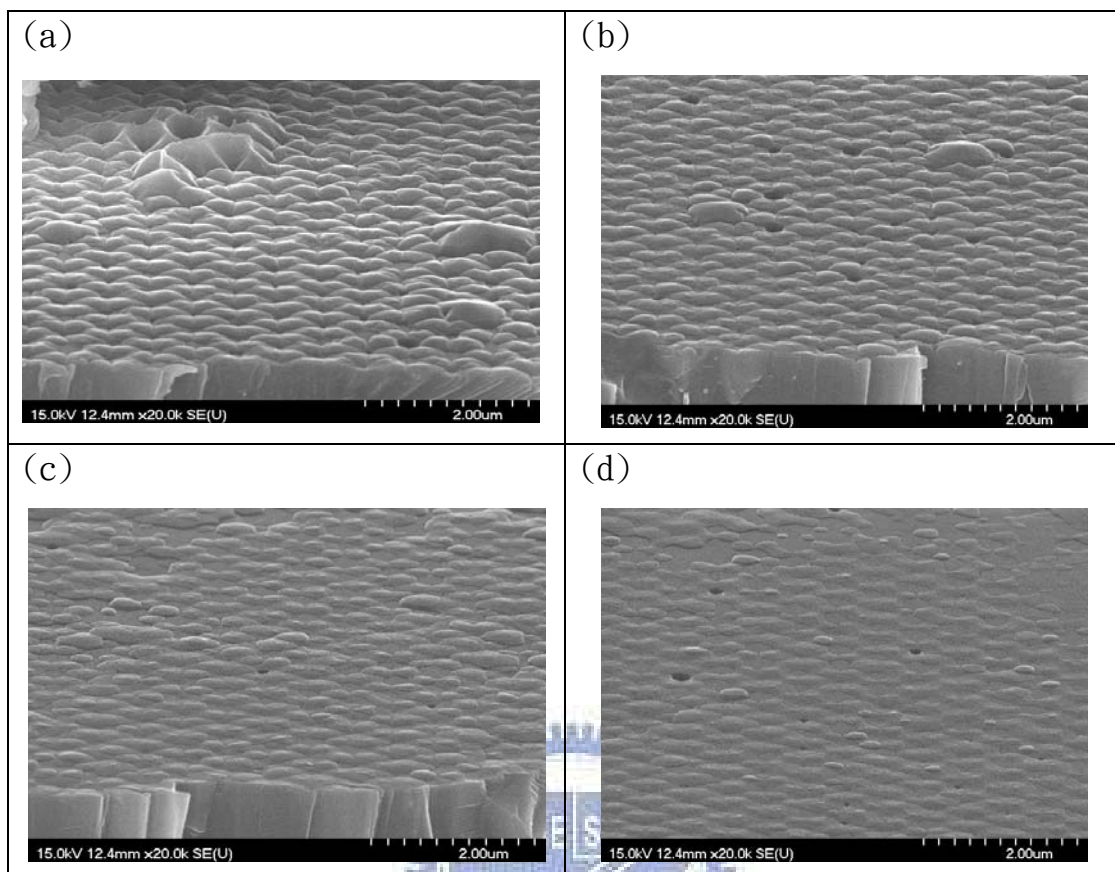


圖 4.2 試片使用參數 B 成長氮化鎘材料之表面形貌。(a)樣品在累經過程中，逐漸覆蓋上氮化鎘材料，覆蓋的很均勻，表面看起來有整齊的凹陷，即孔洞所在的位置。(b)持續覆蓋，前一張圖中稍微有凹陷，為孔洞的部位也漸漸被填平。(c)孔洞也漸漸消失，表面相當的有規律且趨近平坦。(d)除了少部分有孔洞之外，大部分幾乎都已經填平。

我們比較兩個參數所成長短時間氮化鎘材料的表面形貌不難發現，這兩個機制中成長的方式果然有不小的差異。高溫低壓、載氣為氫氣並且使用相對較低的五三比時成長，反應氣體中氮原子和鎘原子的飄移距離較長，所以在這個過程中，容易先集成較大顆的晶粒沉積在樣品表面，所以表面就呈現比較凹凸不平的現象；反之當我們使用低溫高壓、載起為氮氣的磊晶過程時，因為反應氣體中氮原子和鎘原子的飄移距離相對較短，很容易在沒有集成大顆晶粒的時候就均勻的沉積附著在樣品表面，所以

導致表面呈現出比較平整的現象。

由上述的一些變數，所影響的機制，我們作了一個簡單扼要的表格來說明相對的關係，請注意，由於這些變數彼此之間也會有細微的交互影響，仍需要實驗確切的探討跟分析，所以這只是大略的趨勢、相較之下的結果，並非是絕對、可適用所有情況的結論。

	溫度	壓力	N2 載氣含量	H2 載氣含量	五三比
飄移速率	正比	反比	反比	正比	反比

表 4.2 磊晶各個變數對反應氣體中粒子的飄移速率影響。

4-1-2 磊晶參數討論

經過先前磊晶參數短時間的測試後，接著我們嘗試把磊晶成長的時間加長到 30 分鐘，並且分別在無任何結構的模板(template)以及具有奈米結構的模板上生長，目的希望可以在奈米孔洞結構上成長出數十微米的氮化鎵材料，再藉由一些光譜分析討論，看出結構對於氮化鎵二次成長的影響所在。

磊晶參數如下：

	溫度 (°C)	壓力 (torr)	載流氣體	NH3 (slm)	HCl (sccm)	成長時間 (分鐘)
參數 C	1050	500	氮氫混	2.5	50	30
參數 B	950	700	氮氣	2.5	50	30

表 4.3 HVPE 磊晶參數(30 分鐘)。

首先必須說明的是，前一個小節我們測試了參數 A、B 兩種磊晶參數，接著我們當然希望可以使用同樣的磊晶參數作較長時間的成長，但是在幾

次實驗中發現，原先的參數 A 在拉長成長時間後，可能由於反應氣體過低、載流氣體、或是壓力過低的關係，會無法成長出較為平整的薄膜(如圖 4.3)，使得在接下來的光性量測無法作較平等的比較，因此我們稍微修正了原先的參數 A，目的就是希望可以長出就有比較性的兩片樣品。

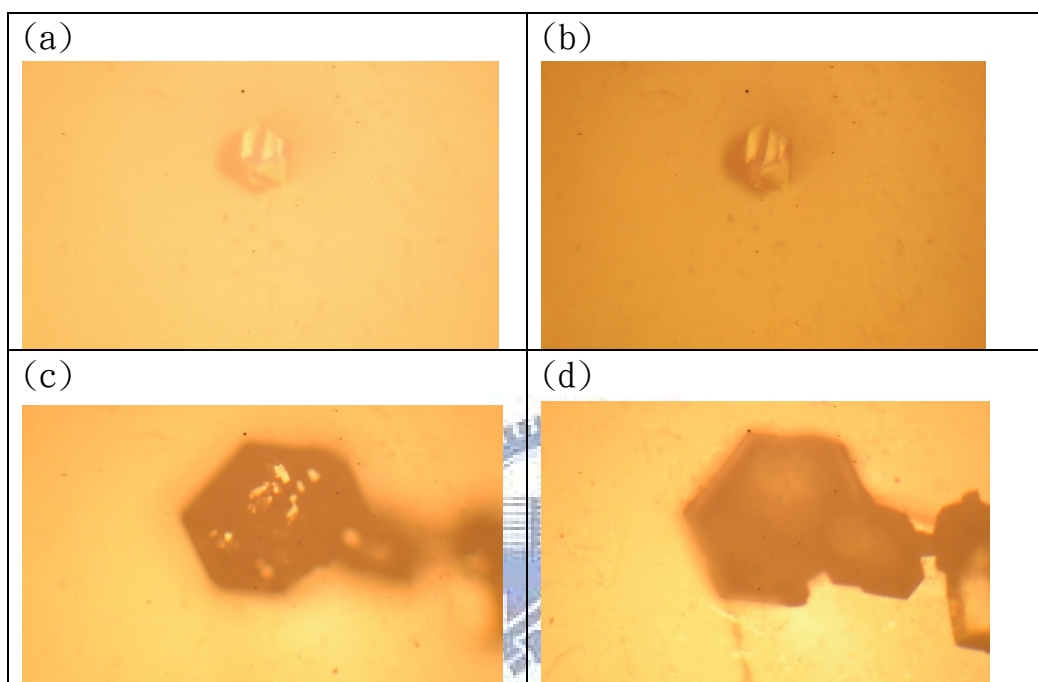


圖 4.3 使用參數 A 在(a)(b)具奈米結構的 template，(c)(d)無結構的 template 上成長的 OM 圖。



圖 4.4 參數 A 成長後的樣品外觀。

由圖 4.3-圖 4.4 我們可以看出，當我們使用原先的參數 A 進行較長時間的磊晶，並沒有辦法形成一定厚度的氮化鎳薄膜，只有在少許的位置可

以觀察到具有高度、較大顆粒的六角型晶粒。但是大部分的位置是沒有辦法成長的。

所以，我們將使用參數 B、C，分別在沒有任何結構的模板(template)上、以及具有奈米孔洞結構的模板上，作磊晶成長。

實驗結果如下：

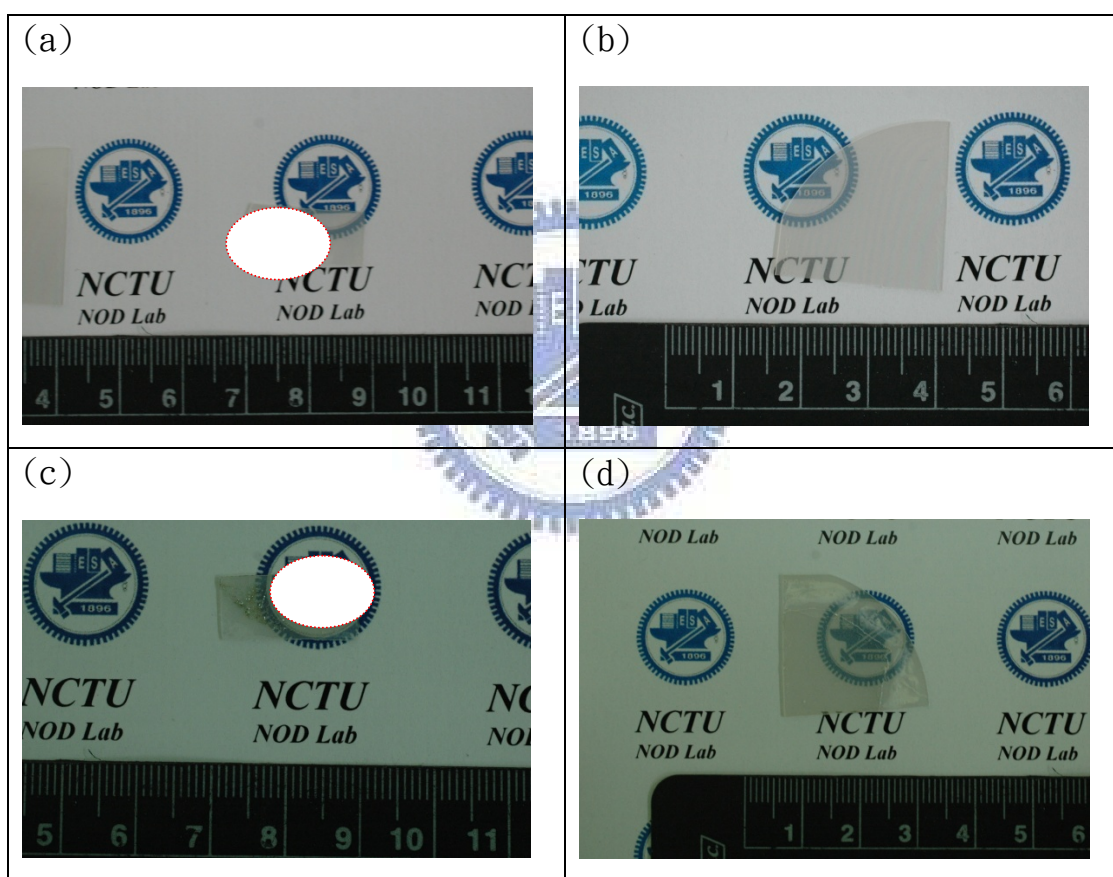
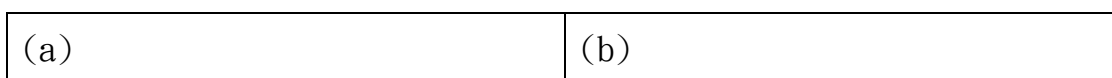


圖 4.5 參數 C 磊晶前後外觀圖。(a)磊晶前的孔洞結構 template，(b)磊晶前的 template，(c)磊晶後的孔洞結構 template，(d)磊晶後的 template。



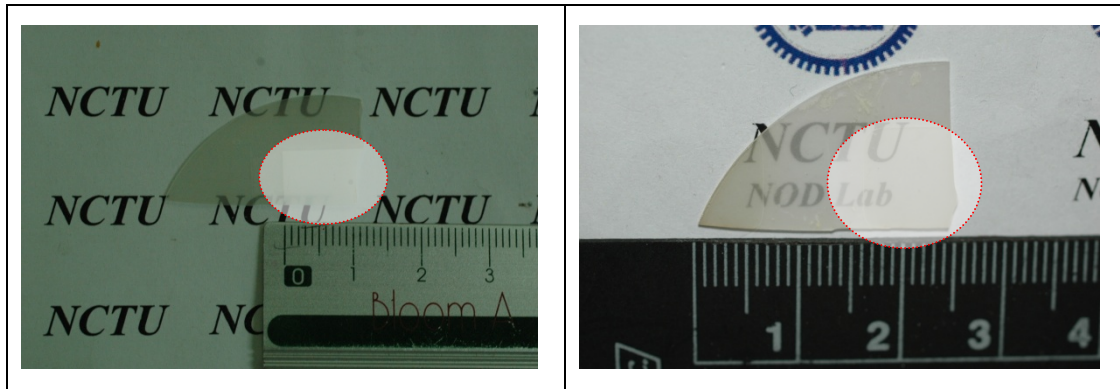


圖 4.6 參數 B 磊晶前後外觀圖。(a)磊晶前，(b)磊晶後。

由圖 4.5(a)和圖 4.6(a)我們可以看到樣品上有一塊長方形較為乳白、也就是紅色虛線圈出的位置，即是具有奈米孔洞結構的部分，除了此區塊之外，該樣品上其它部分與一般的 template 無異。

我們在樣品磊晶前後的外觀可以觀察到，在於 template 的部分，不論哪一種參數似乎對其影響並不大，沒有甚麼特別的不同；但是對於具有奈米孔洞結構的樣品來說，似乎就有影響，圖 4.5(c)中，也就是使用參數 C 的磊晶結果，樣品的外觀看起來就暗沉，一般以磊晶的經驗而論，會推斷這是表面成長形貌不均勻，造成的結果；然而圖 4.6(b)中使用參數 B 的磊晶結果，外觀看起來和 template 磊晶的結果無異，較為清亮，和圖 4.5(c)的結果相去甚遠。而然我們並不能完全用外觀判斷所有的磊晶品質及特性，至於有相關的量測結果，我們將在下一個章節作出比對和分析。

4-2 量測結果分析與討論

如前所述，我們使用了表 4.3 中、經過修正的磊晶參數，嘗試在一般的 template 以及具有奈米孔洞結構的模板上成長 30 分鐘的氮化鎵材，接著我們分別作了一些 PL、XRD、AFM(EPD)等等量測，希望可以藉由分析這些量測的結果，能夠幫助我們對於此類奈米結構的磊晶效應有更大的掌握度。

相關各細項的比較會在後面有詳盡的分析，基本的量測結果先列表如

下：

樣品類型	Peak Position(nm)	FHWM(nm)
template	361.2	7.6
NIL-template	362.0	11.6
template 參數 C 磊晶	361.8	7.6
NIL-template 參數 C 磊晶	362.0	19.1
template 參數 A 磊晶	362.8	9.5
NIL-template 參數 A 磊晶	362.5	7.9

表 4.4 各樣品 PL 光譜波峰位置及半高寬比較。

(註:template:氮化鎵材料模板，NIL-template:具有奈米孔洞結構的氮化鎵材料膜板)

樣品類型	FHWM(arcsec)
template	308
NIL-template	325
template 參數 C 磊晶	180
NIL-template 參數 C 磊晶	892
template 參數 A 磊晶	244
NIL-template 參數 A 磊晶	216

表 4.5 各樣品 XRD(002)半高寬比較。

4-2-1 在氮化鎵膜板上製作孔洞前後比較

實驗結果：

樣品類型	PL Peak Position(nm)	PL FWHM (nm)	XRD(002) FWHM(arcsec)
template	361.2	7.6	308
NIL-template	362.0	11.6	325

表 4.6 template 製作孔洞前後 PL、XRD 比較表。

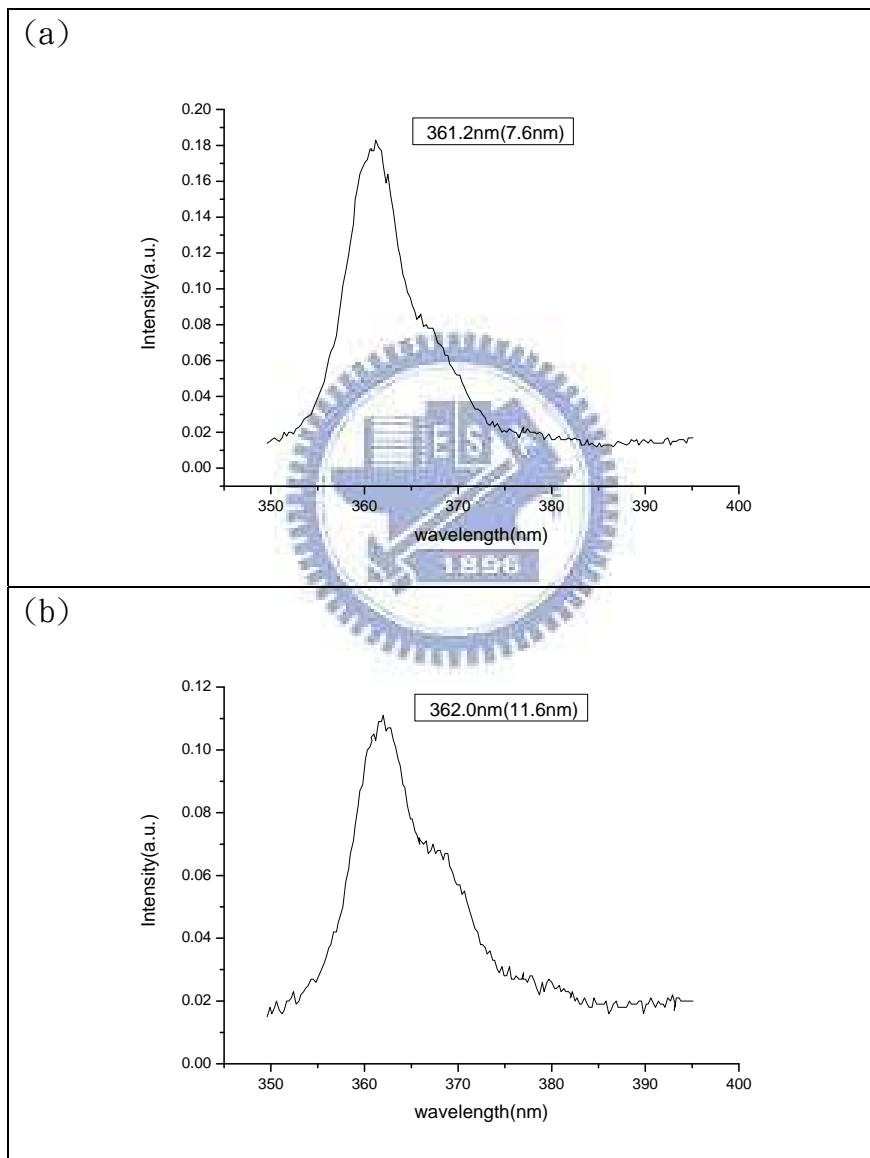


圖 4.7 PL 光譜圖。(a)氮化鎵材料 template，(b)具奈米孔洞之 template。

由上面的表格和附圖可以清楚發現，經過電漿蝕刻、製造出奈米孔洞

結構的 template，它的螢光強度相對於一般氮化鎵 template 下降很多，根據文獻中分析，氮化鎵材料經過電漿蝕刻之後，樣品的光譜強度降低有很多機制的討論在裡面，然而除了強度的問題之外，我們還可以發現經過電漿蝕刻的光譜，在半高寬方面有變大的現象，另外還有它的波峰位置產生了紅移。螢光光譜中的半高寬象徵著晶體的品質，由於電漿蝕刻後、具有奈米孔洞的氮化鎵材料，因為表面出現了不少的缺陷，所以影響了晶體品質、導致半高寬變大。

接著我們觀察兩者波峰的位置，經過電漿蝕刻、具有奈米孔洞的樣品相對於一般的 template 產生了紅移的現象。在 Sapphire 上成長的氮化鎵材料，因著異質磊晶、熱膨脹係數等等原因，有著晶格不匹配的問題，。所以在磊晶的過程中常常磊晶著一些應力，因為經過蝕刻的關係，破壞了本來晶格排列而達到了釋放應力的效果，所以螢光光譜才會出現了紅移的現象。

另外，我們藉由研究團隊 C. kisielowski et al. [48] 在氮化鎵材料上作應力分析研究的結果，套用該團隊的應力和能量位移公式：

Proportionality factor $K=27\pm 2\text{meV/GPa}$

其中的能量位移可使用前面表格中，所計算出來的波長位移，再利用 $E=h\nu$ 去換算成能量，就可套用到該公式中。

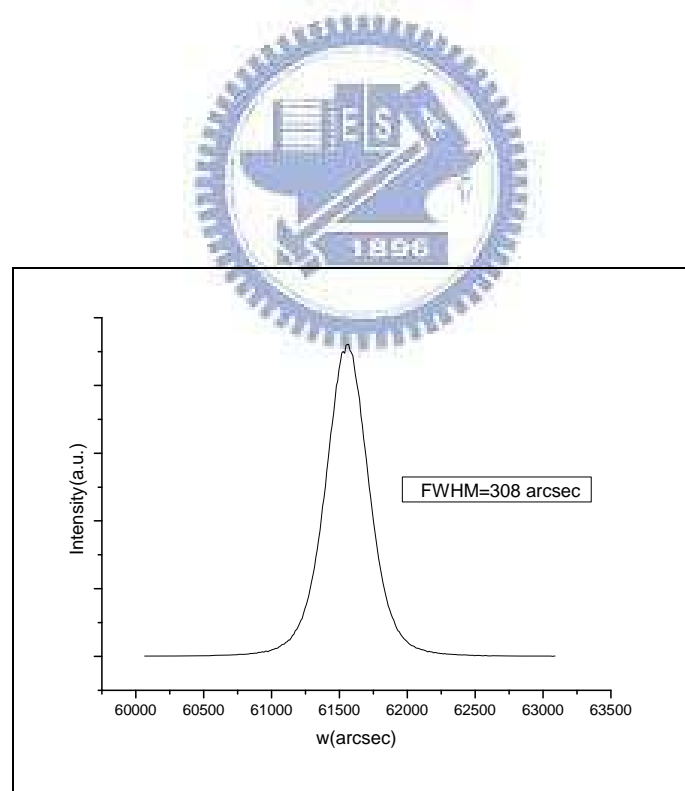
由上，我們可以計算出電漿蝕刻後，template 的應力釋放達到約 0.3Gpa。在應力上的量測，另外我們還使用了拉曼光譜(表 4.7)，主要討論樣品 E2(high)光譜線之拉曼位移值，與不受應力的氮化鎵塊材比較，來探討應力釋放與否的問題。而此實驗所取用比較之數值，為本實驗是成長之高品質氮化鎵厚膜，經過雷射剝離所量測出的結果，其值為 567cm^{-1} ，與

A. kasic et al. 的結果相合[49]。氮化鎵雙軸應力和頻率的關係為 $4.2\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ ，經換算可以得到和 PL 結果相呼應的應力值。

樣品類型	Raman Peak(cm^{-1})
template	569.232
NIL-template	569.046

表 4.7 template 製作孔洞前後拉曼峰值比較。

由於晶格排列遭到蝕刻的破壞，進而得到應力的釋放，對於晶格結構上的改變，在 XRD 的量測中有相同的趨勢。



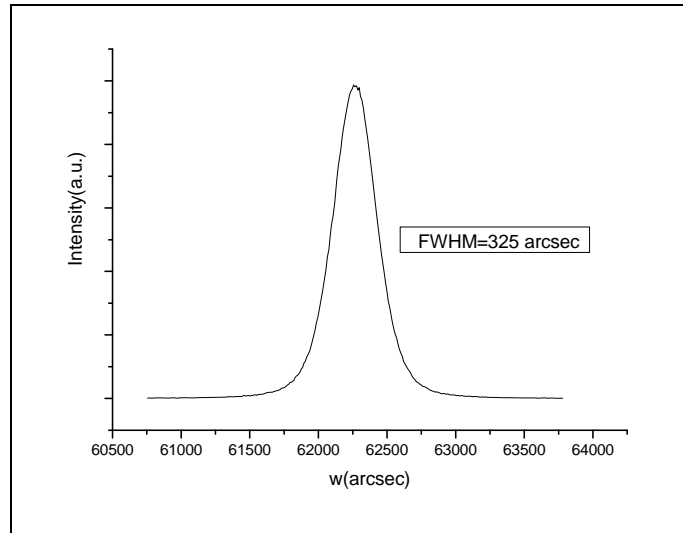


圖 4.8 XRD 搖擺曲線結果。(a)template，(b)具奈米孔洞之 template。

XRD 的半高寬寬窄和 PL 相同，也反應出晶格品質的好壞，XRD 的結果和 PL 一致：表現出 template 在經過電漿蝕刻過後、應力得到釋放之餘，晶格排列也受到了影響。



4-2-2 高溫低壓磊晶參數下有無孔洞結構之比較

實驗結果：

	溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	壓力 (torr)	載流氣體	NH_3 (slm)	HCl (sccm)	成長時間 (分鐘)
參數 C	1050	500	氮氫混	2.5	50	30
樣品類型	PL Peak Position(nm)		PL FWHM (nm)	XRD(002) FWHM(arcsec)		
template	361.8		7.6	180		
NIL-template	362.0		19.1	892		

表 4.8 高溫低壓參數下，有無孔洞結構磊晶後 PL、XRD 比較表。

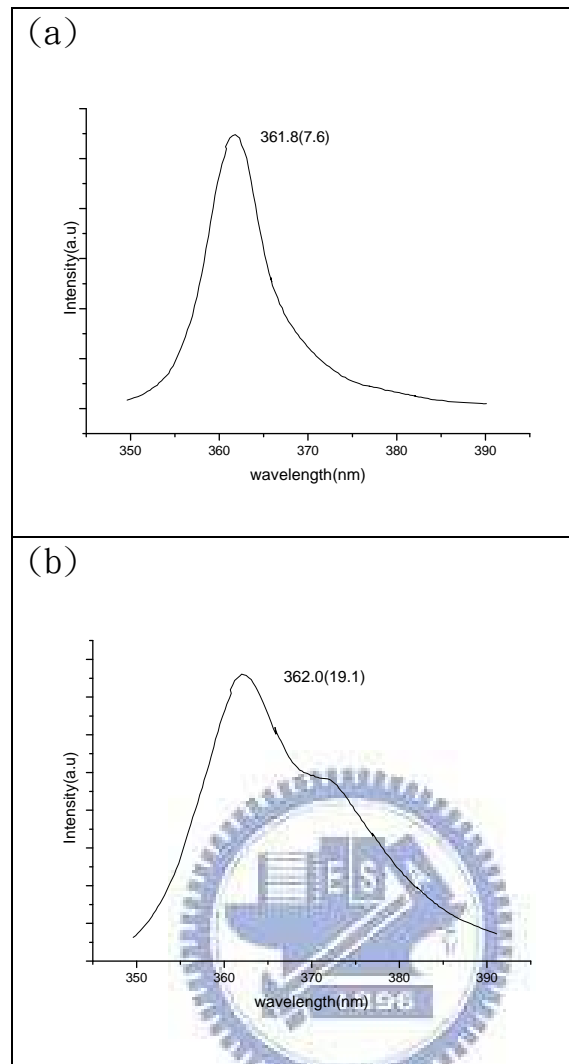


圖 4.9 PL 光譜圖。(a)氮化鎵 template 使用高溫低壓參數磊晶，(b)具奈米孔洞之 template 使用高溫低壓參數磊晶。

由上面的量測結果我們可以發現，當使用高溫低壓參數對兩種不同的樣品磊晶時，具有孔洞結構的樣品相較於一般的 template，不僅在應力有無釋放的差異上很小，而且由 PL 的半高寬可以觀察出，晶格品質也遜色許多。造成這樣差異的原因，我們歸咎出的原因如前章節所述的磊晶原理，當我們使用這樣的參數及載氣時，樣品表面在磊晶過程中較易出現大小不均的晶粒，因此磊晶樣品本身表面的形貌，就容易左右後來再次成長氮化鎵材料時的晶格結構整齊與否。

因此，表面具有孔洞結構的樣品，在此磊晶參數下展顯了較差的磊晶品質。同樣我們使用 XRD 量測得到的結果，也再次印證了這個結果。

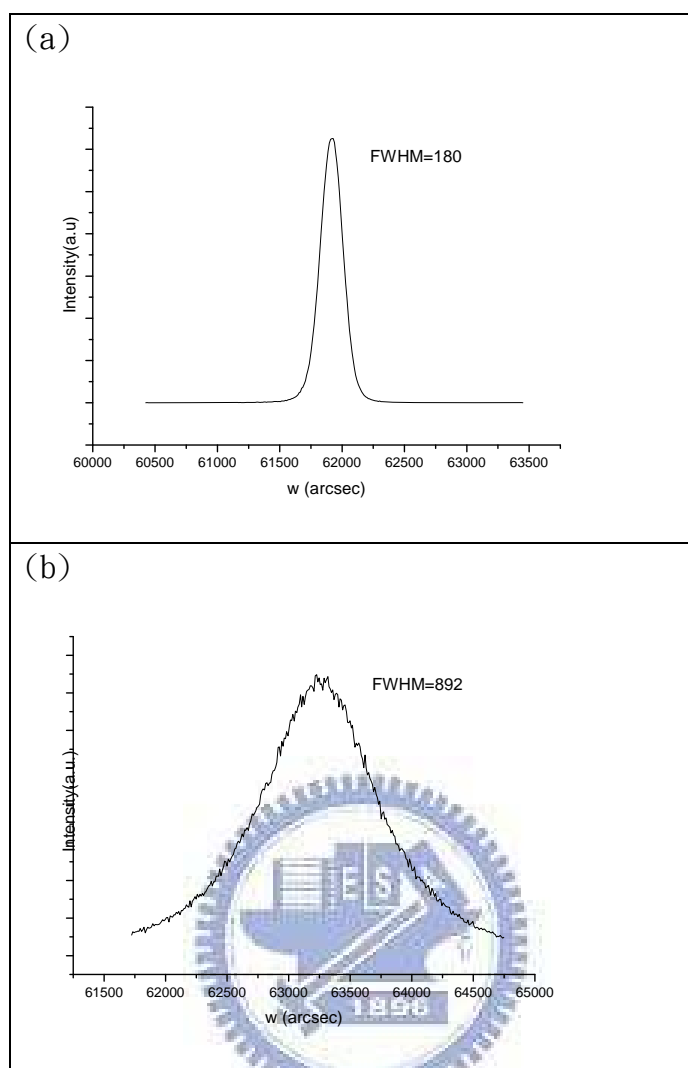


圖 4.10 XRD 搖擺曲線結果。(a)氮化鎵 template 使用高溫低壓參數磊晶，(b)具奈米孔洞之 template 使用高溫低壓參數磊晶。

4-2-3 低溫高壓磊晶參數下有無孔洞結構之比較

實驗結果：

	溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	壓力 (torr)	載流氣體	NH_3 (slm)	HCl (sccm)	成長時間 (分鐘)
參數 B	950°C	700	氮氣	2.5	50	30
樣品類型	PL Peak Position(nm)		PL FWHM (nm)	XRD(002) FWHM (arcsec)		
template	362.8		9.5	244		
NIL-template	362.5		7.9	216		

表 4.9 低溫高壓參數下，有無孔洞結構磊晶後 PL、XRD 比較表。

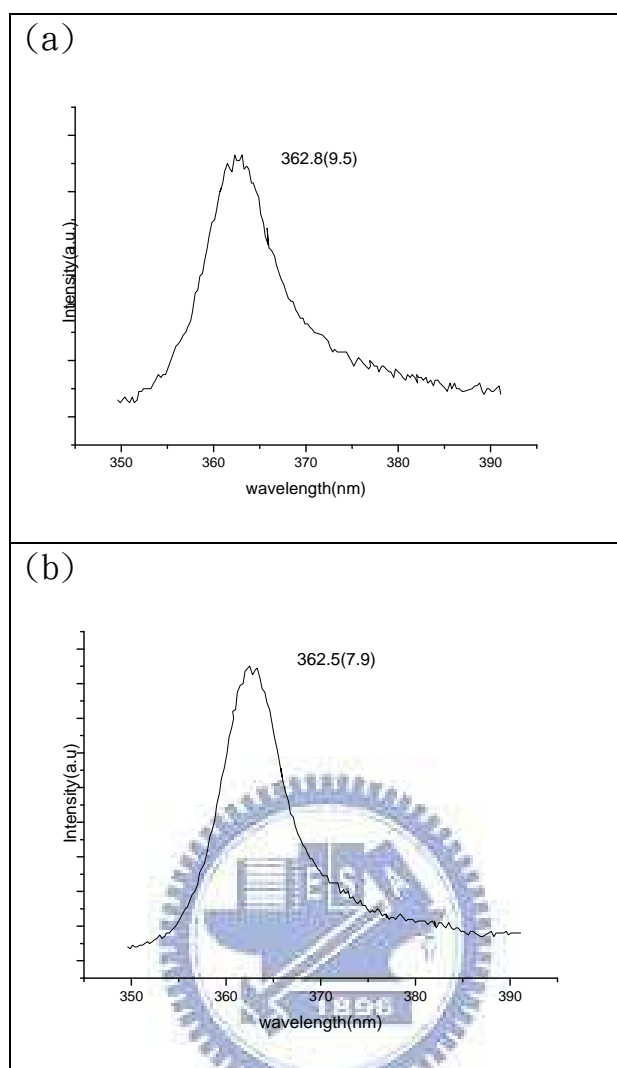


圖 4.11 PL 光譜圖。(a)氮化鎵 template 使用低溫高壓參數磊晶，(b)具奈米孔洞之 template 使用低溫高壓參數磊晶。

相較於 4-2-2 章節中，使用高溫低壓參數磊晶對於兩種不同結構樣品的影響，我們在這邊調變了磊晶參數，同樣如同前面所分析，低溫高壓，載氣為純氮氣的狀況下，晶體成長的方式比較傾向於 3D 方向（向上）的成長，使得樣品的表面形貌對此參數影響較小，成長後也較為平整。在此條件下，我們所製作的奈米孔洞結構就產生的效用：再應力的方面差距並不大，但是藉由 PL 半高寬的觀測，可以得知晶體品質有著顯著的改進，除此之外擁有孔洞結構的樣品相較於一般的 template 磊晶，缺陷密度也減少了將近一半，關於這個量測和討論，我們將放在 4-2-6 和 EDP 的量測結作一併比較。

同樣的，我們在 XRD 的量測結果也可以看到擁有孔洞結構的樣品，在磊晶後的晶格品質有顯著的改善。

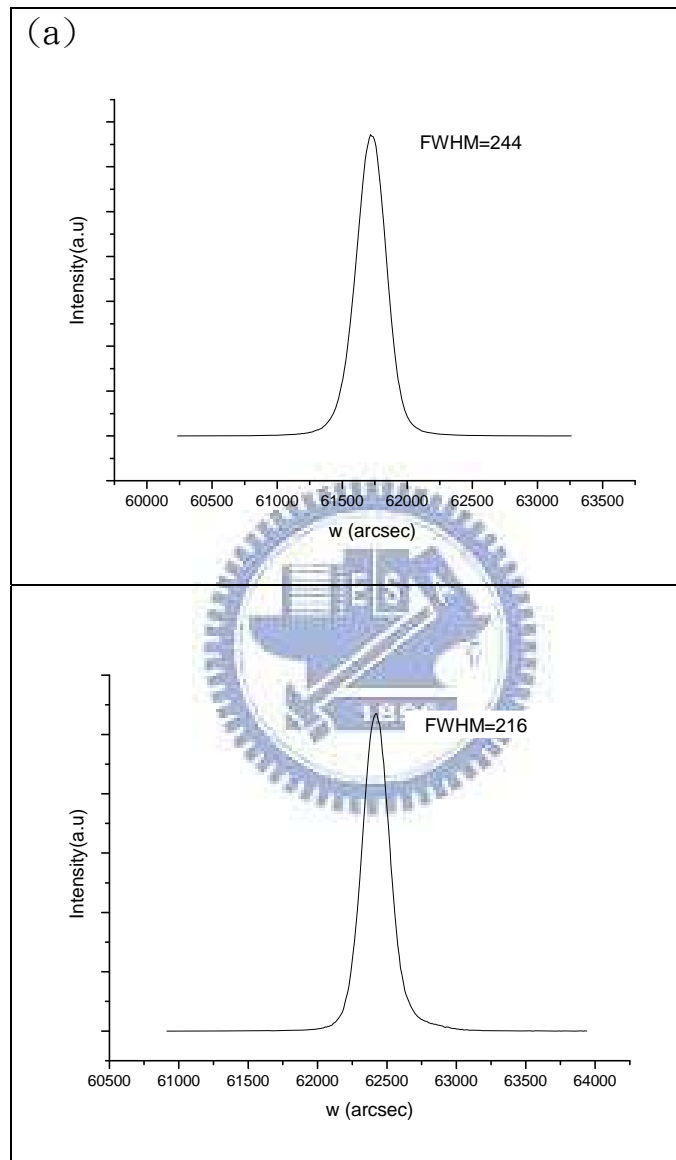


圖 4.12 XRD 搖擺曲線結果。(a)氮化鎵 template 使用低溫高壓參數磊晶，(b)具奈米孔洞之 template 使用低溫高壓參數磊晶。

4-2-4 氮化鎵模板在不同磊晶參數下之比較

由前面 4-2-2 和 4-2-3 兩個章節，我們提出了兩種迥異的磊晶參數，對於有無結構的樣品產生了不同的影響。在我們的推論中，磊晶參數須配合樣品本身的特性，為了更加觀察到這個磊晶參數上的特點，我們接下來簡單的比較相同結構的樣品在不同磊晶參數下呈現的特質，為我們的論點作更有力的佐證。

實驗結果：

	溫度 (°C)	壓力 (torr)	載流氣體	NH ₃ (slm)	HCl (sccm)	成長時間 (分鐘)
參數 B	950	700	氮氣	2.5	50	30
參數 C	1050	500	氮氫混	2.5	50	30
樣品類型	PL Peak Position(nm)		PL FWHM (nm)	XRD(002) FWHM (arcsec)		
參數 B template	362.8		9.5	244		
參數 C template	361.8		7.6	180		

表 4.10 氮化鎵模板在不同磊晶參數下 PL、XRD 比較表。

在前面我們曾經說過，當使用高溫低壓的磊晶參數，表面形貌會影響到磊晶的品質。也就是說此相較之下此參數較適合平坦的 template 成長，由表 4.8 中我們也可以看見這個趨勢。在使用參數 C 的情況下，雖然成長出的氮化鎵材料所承載的應力變大了，但原因乃是晶格品質得到了改善，這個結果從 PL 和 XRD 的半高寬都可以清楚看到。

4-2-5 具孔洞結構模板在不同磊晶參數下之比較

實驗結果：

	溫度 (°C)	壓力 (torr)	載流氣體	NH ₃ (slm)	HCl (sccm)	成長時間 (分鐘)
參數 B	950	700	氮氣	2.5	50	30
參數 C	1050	500	氮氫混	2.5	50	30
樣品類型	PL Peak Position(nm)		PL FWHM (nm)	XRD(002) FWHM (arcsec)		
參數 B NIL template	362.5		7.9	216		
參數 C NIL template	362.0		19.1	892		

表 4.11 具孔洞結構 template 在不同磊晶參數下 PL、XRD 比較表。

同樣，我們比較了不同磊晶參數下，在具有孔洞結構的 template 上成長氮化鎵材料的差異。結果如同前面的預測，由於使用高溫低壓的參數 C 在磊晶成長時容易受到樣品表面形貌的影響。所以在各樣的量測數據上，都在在的顯示了，具有孔洞結構的 template，使用低溫高壓的參數能成長出品質佳的氮化鎵材料。

4-2-6 EDP 結果與缺陷密度分析

氮化鎵在藍寶石基板上進行異質磊晶時，因著晶格的不匹配，會有貫穿差排由界面延伸到氮化鎵表面。經過化學蝕刻液的蝕刻，缺陷處會被蝕刻出洞(pit)，經過原子力顯微鏡掃描後，可以計算出洞的密度，藉由估計出貫穿排差的密度。本實驗使用 220C、磷酸(H₃PO₄):硫酸(H₂SO₄)體積比 1:3 之蝕刻液對低溫高壓參數成長的氮化鎵樣品進行十分鐘的蝕刻。

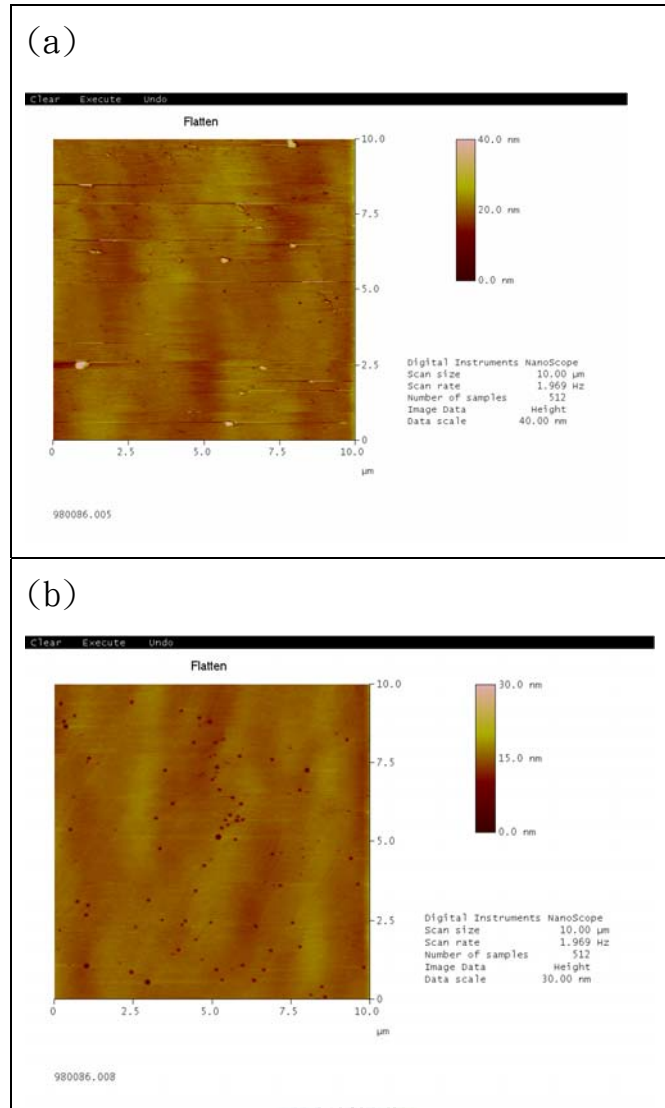


圖 4.13 EPD 結果(a)template，(b)NIL-template。

上圖4.13是原子力顯微鏡掃描的結果，可以計算出(a)樣品的貫穿差排密度為 $1.69 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，而(b)樣品的密度為 $8.30 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ，由此結果顯示使用此類孔洞結構成長氮化鎵材料，對於降低缺陷密度有著良好的成效。

第五章 結論

本實驗利用了奈米壓印技術製作了熱塑性聚合物作為蝕刻光罩，接著分別透過離子蝕刻和電漿蝕刻技術，製作陣列的氮化鎵奈米孔洞結構。接著使用氫化物氣相磊晶技術，二次成長氮化鎵材料，希望可以達到改善磊晶品質的目的。

以客觀角度而言，能夠改善磊晶品質的方法眾多、且多有互相影響，吾人在研究上希望做出適當的排列組合達到最理想的實驗效果。最常見的空橋結構、釋放應力之實驗設計，雖是本實驗最初設計的期望之一，但結果並無明顯的達成。若想將空橋結構的磊晶方式導入本實驗方法中，首要目的即是加大孔洞結構之深寬比，而深寬比的優化受到蝕刻製程的影響甚鉅，是個較複雜的製程。

而在目前的成果中，雖然應力並無得到就明顯的釋放，但是晶格品質的改善有明顯的趨勢，在於缺陷密度的降低上，也能達到減少一半以上結果，而本實驗也提供了一種成本低廉、奈米尺寸以及再現性高的氮化鎵陣列孔洞製作方式。

Referece

- [1]. S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, L797 (1995).
- [2]. T. Mukai and S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 5735 (1999).
- [3]. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahata, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L1568 (1997).
- [4]. I. Akasaki, *J. Cryst. Growth*, 198/199, 885 (1999).
- [5]. M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, C. Wetzel, H. Amano, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, 37, L316 (1998).
- [6]. P. Fini, L. Zhao, B. Moran, M. Hansen, H. Marchand, J. P. Ibbetson, S. P. Den-Baars, U. K. Mishra, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 1706 (1999).
- [7]. T. S. Zheleva, O. H. Nam, M. D. Bremser, and R. F. Davis, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 2472 (1997).
- [8]. S. Takumi, S. Hiroki, Y. Katsunori, Y. Masahito, and H. Kazumasa, *J. Cryst. Growth*, 189, 67 (1998).
- [9]. X. Li, S. G. Bishop, and J. J. Coleman, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1179 (1998).
- [10]. K. Tadatomo, H. Okagawa, T. Tsunekawa, T. Jyouichi, Y. Imada, M. Kato, H. Kudo, and T. Taguchi, *Phys. Status Solidi A*, 188, 121 (2001).
- [11]. S. J. Chang, Y. C. Lin, Y. K. Su, C. S. Chang, T. C. Wen, S. C. Shei, J. C. Ke, C. W. Kuo, S. C. Chen, and C. H. Liu, *Solid-State Electron.*, 47, 1539 (2003).
- [12]. S. Luryi, E. Suhir, *Appl. Phys. Lett.* 49, 140 (1986).
- [13]. D. Zubia, S. H. Zaidi, S. R. J. Brueck, and S. D. Hersee, *Appl. Phys. Lett.*

- 76, 858 (2000).
- [14]. D. Zubia and S. D. Hersee, *J. Appl. Phys.* **85**, 6492(1999)
- [15]. M. Mynbaeva, A. Titkov, A. Kryganovskii, V. Ranikov, K. Mynbaev, H. Huhtinen, R. Laiho, and V. Dmitriev, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1113(2000).
- [16]. M. Mynbaeva, A. Titkov, A. Kryganovskii, I. Kotousova, A. S. Zubrilov, V. V. Ratnikov, V. Y. Davydov, N. I. Kuznestov, K. Mynbaev, D. V. Tsvetkov, S. Stepanov, A. Cherenkov, and V. A. Dmitriev, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4**, 14(1999)
- [17]. R. S. Qhalid, V. Adivarahan, C. Q. Chen, S. Rai, E. Kuokstis, J. W. Yang, M. Asif Khan, J. Caissie, and R. J. Molnar, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 696(2004)
- [18]. T. L. Williamson, D. J. Díaz, P. W. Bohn, and R. J. Molnar, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 925 (2004)
- [19]. I. M. Tiginyanu, V. V. Ursaki, V. V. Zalamai, S. Langa, S. Hubbard, D. Pavlidis, and H. Foll, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1551 (2003)
- [20]. <http://public.itrs.net/>
- [21]. <http://www.gap-optique.unige.ch/HomeExtras/MIT/10%20Emerging%20Technologies%20That%20Will%20Change%20the%20World.htm>
- [22]. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3114 (1995)
- [23]. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Science* **272**, 85(1996)
- [24]. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 4129(1996)
- [25]. S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. J. Guo, and L. Zhuang, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 2897(1997)

- [26].P. Ruchhoeft, M. Colburn, B. Choi, H. Nounu, S. Johnson, T. Bailey, S. Damle, M. Stewart, J. Ekerdt, S. V. Sreenivasan, J. C. Wolfe, and C. G. Willson, *J. Vac. Sci. Technol. B* 17, 2965(1999)
- [27]. Willson, C. G., *et al.*, *Proc. SPIE*, 3676(I): 379(1999)
- [28].A. Kumar and G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* 63, 2002(1993)
- [29]. Y. Xia and G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 28, 153(1998)
- [30].X. Cheng and L. J. Guo, *Microelectron. Eng.* 71, 277(2004)
- [31].X. Cheng and L. J. Guo, *Microelectron. Eng.* 70, 288(2004)
- [32].S. Y. Chou, C. Keimel, and J. Gu, *Nature* 417, 835 (2002)
- [33].Q. Xia, C. Keimel, H. Ge, Z. Yu, W. Wu, and S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.* 83, 4417(2003)
- [34]. Y. Lei, K. S. Yeong, J. T. L. Thong, and W. K. Chim, *Chem. Mater.* 16, 2757 (2004); Y. Lei, W. K. Chim, H. P. Sun, and G. Wilde, *Appl. Phys. Lett.* 86, 103106 (2005).
- [35]. X. Mei, M. Blumin, M. Sun, D. Kim, Z. H. Wu, H. E. Ruda, and Q. X. Guo, *Appl. Phys. Lett.* 82, 967 (2003); Q. X. Guo, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, X. Mei, and H. Ruda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2 41, L118(2002).
- [36]. H. Masuda, K. Yasui, and K. Nishio, *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger.) 12, 1031(2002).
- [37]. J. Liang, H. Chik, H. Yin, and J. Xu, *J. Appl. Phys.* 91, 2544 (2002).
- [38]. D. Crouse, Y. H. Lo, A. E. Miller, and M. Course, *Appl. Phys. Lett.* 76, 49(1999)
- [39]. http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page
- [40].蔡宏營, 奈米轉印技術介紹, *機械工業雜誌*

- [41]. 詹川逸,國立成功大學,碩士論文,民國93年。
- [42]. <http://www.militho.com>
- [43]. <http://augustus.scs.uiuc.edu/nuzzogroup/group/will/webpage.ppt>
- [44]. Photoluminescence: Principles, Structure, and Applications ;
Jia-Min Shieh, Yi-Fan Lai, Yong-Chang Lin, and Jr-Yau Fang
- [45]. 陳哲雄 林俊勳 林紋瑞 吳靖宙,原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy) 成像原理與中文簡易操作手冊
- [46]. Y.H. Lee, H.S. Kim, G.Y. Yeom, J.W. Lee, M.C. Yoo, T.I. Kim,
Etching characteristics of GaN using inductively coupled Cl₂/Ar and Cl₂/BCl₃ plasmas, *Journal of Vacuum Science Technology A*, vol. 16, no. 3, pp. 1478-1482, 1998
- [47]. R.J. Shul, R.P. Schneider, Jr. and C. Constantine, Anisotropic electron cyclotron resonance etching of GaInP/AlGaInP heterostructures,
Electronics Letters, vol. 30, no. 10, pp. 817-819, 1994.
- [48]. C. Kisielowski, J. Kruger, S. Ruvimov, T. Suski, J. W. Ager, E. Jones, Z. Liliental, M. Rubin, and E. R. Weber, *Phys. Rev. B* 54, 17745 s1996d.
- [49]. A. Kasic, D. Gogova, H. Larsson, C. Hemmingsson, I. Ivanov, B. Monemar, C. Bundesmann, M. Schubert, " Micro-Raman scattering profiling studies on HVPE-grown free-standing GaN", *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201, pp.2773-2776, 2004..