

第一章 緒論

1-1 氮化鎵材料的簡介及發展

在短波長可見光的光電元件材料發展中，三族氮化物材料向來是研究重點之一，因三族氮化物材料具備了可自紅外線延伸至可見光的發光範圍、直接能隙(direct band gap)等優點。若將三族氮化物材料製成三元合金化合物，更可藉由調變合金中各成份之比例而得到所需之發光波長，如此一來發光波段即可幾乎涵蓋整個可見光範圍波長，甚而延伸至紫外光範圍。三族氮化物材料當中，氮化鎵(GaN)同時為寬能隙及直接能隙材料，且具強化學鍵結及良好的熱傳導性，故廣泛應用在紫外光至藍綠光波段的光電元件，如發光二極體(light emitting diode, LED)、雷射二極體(laser diode, LD)及光感測器(photo detector)等。

氮化鎵晶體的成長最早是在 1940 年由 Robert Juza 和 Harry Hahn 以氨氣(ammonia, NH_3)直接通過液態鎵而得到針狀氮化鎵[1]; 1969 年, Herbert Maruska 和 James Tietjen 成功以化學氣相沉積法在藍寶石(sapphire, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)基板上長出單晶氮化鎵[1]; 1982 年, Sylwester Porowski 在高溫高壓下, 將氨氣通入金屬態的鎵以昇華法得到低缺陷密度的氮化鎵[1]。1983 年, 吉田貞史(Sadafumi Yoshida)在藍寶石基板上加上了一層氮化鋁(AlN)緩衝層, 以分子束磊晶法(molecular beam epitaxy, MBE)獲得品質較佳的氮化鎵[2]; 1985 年, 赤崎勇(Isamu Akasaki)在低溫環境生長氮化鋁緩衝層後接著在高溫環境生長氮化鎵, 得出表面平整的高品質氮化鎵[3]。1991 年, 日亞(Nichia)公司的中村修二(Shuji Nakamura)先在低溫生長氮化鎵緩衝層再以高溫成長氮化鎵, 也獲得高品質的鏡面氮化鎵[4], 至今仍是最常被採用的緩衝層生長方法。雖然緩衝層技術的出現使氮化鎵異質磊晶(heteroepitaxy)品質有大幅的提昇, 但與直接在氮化鎵基板上的同質磊晶(homoepitaxy)相比仍有差距。

氮化鎵的物理特性，使其無法經由如矽一般的液相拉晶法得到大尺寸、高厚度的塊材(bulk)，因而限制了氮化鎵基板的量產。因無法使用拉晶法獲得氮化鎵基板，故常採用異質磊晶的方式，以其它能隙、晶格常數(lattice constant)相近的材料做為晶種成長氮化鎵。常見的基板有氧化鋁(Al_2O_3)、碳化矽(6H-SiC(0001))、矽(Si(111))、砷化鎵(GaAs(100), GaAs(111))等幾種，然均未有與氮化鎵晶格常數匹配者；其中藍寶石基板雖非晶格差異最小的材料，但因其價格較與氮化鎵晶格常數最相近的碳化矽(3.5%)為低，故成為氮化鎵異質磊晶時普遍採用的基板。異質磊晶成長的氮化鎵會因磊晶層與基板間的晶格常數差異而形成晶格錯位，並因此產生延伸至磊晶層表面的線差排，影響光電元件的操作效能；另一方面，磊晶層與基板材料的熱膨脹係數差異會在降溫過程中使介面因兩種材料不同的收縮程度而開始累積應力，最終造成翹曲(bowing)甚至崩裂(crack)，這兩種因素很大程度地限制了異質磊晶氮化鎵的晶體品質。

材料	晶格對稱性	晶格常數(Å)	熱膨脹係數(/K)
氮化鎵 (GaN)	hexagonal	a=3.189	5.59×10^{-6}
		c=5.185	3.17×10^{-6}
藍寶石 (Al_2O_3 , sapphire)	hexagonal	a=4.758	7.5×10^{-6}
		c=12.99	8.5×10^{-6}

表 1-1-1 氮化鎵與藍寶石材料性質之比較

Interface Plane GaN/ Al_2O_3	In Plane GaN// Al_2O_3	Lattice Mismatch
(0001)/(0001)	$[2\bar{1}\bar{1}0]//[01\bar{1}0]$	13.8%
	$[0\bar{1}\bar{1}0]//[2\bar{1}\bar{1}0]$	13.8%
$(2\bar{1}\bar{1}0)/(10\bar{1}2)$	$[01\bar{1}0]//[2\bar{1}\bar{1}0]$	13.8%
	$[0001]//[0\bar{1}11]$	1.1%

表 1-1-2 氮化鎵結晶層與藍寶石基板間關係

1-2 研究動機及目的

如 1-1 中所介紹，異質磊晶成長的氮化鎵難以避免缺陷的出現及翹曲效應，先前已有許多研究團隊採用諸如側向成長磊晶法(epitaxial lateral overgrowth, ELOG)[5, 6, 7, 8, 9, 10]等方式以降低缺陷密度和應力累積，但因尚需製造光罩等許多步驟因而使程序繁複；若能採用同質磊晶成長氮化鎵，則上述的難題將迎刃而解，然而同質磊晶的先決條件是氮化鎵基板的製造。

氮化物氣相磊晶(hydride vapor phase epitaxy, HVPE)是成長大面積氮化鎵塊材最常使用的技術，因其高成長速率及相對其他氣相磊晶法如有機金屬化學氣相沉積法(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)等較為簡單的化學反應和較易取得的反應原料。本實驗室先前已製造出獨立式氮化鎵基板(free-standing GaN substrate)，首先以 HVPE 機台在藍寶石基板上成長氮化鎵厚膜，接著以雷射剝離技術(laser lift off)將氮化鎵厚膜自藍寶石基板上剝離下來後，送進 HVPE 機台中經過熱退火處理並再次成長；雖然此種成長方式已可成功得到獨立式氮化鎵基板，但需分段成長氮化鎵厚膜，因而在整個過程中增添不少步驟。



圖 1-2-1 本實驗室所生長之 1.2 吋氮化鎵基板(中心厚度 480 μ m)[11]

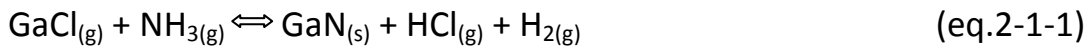
先前已有研究團隊發現，在多孔結構的氮化鎵薄膜上成長氮化鎵厚膜可獲得較高的晶體品質[12, 13, 14]。氫氣為一種對氮化鎵具蝕刻能力之氣體，故氮化鎵會因氫氣蝕刻而形成不同的表面，這些表面對後續的磊晶可視為一種圖樣氮化鎵(pattern GaN)，具有釋放應力及降低線差排(threading dislocation)的效果；此外，由於氫氣蝕刻可在 HVPE 機台中進行，蝕刻結束後直接進行後續磊晶的程序，相對其它蝕刻如反應性離子蝕刻(reactive ion etch, RIE)、電感耦合電漿蝕刻(inductively-coupled plasma, ICP)等方式減少了不少步驟，磊晶成長的氮化鎵厚膜亦有自藍寶石基板上自我分離(self-separation)之可能而省去雷射剝離此一步驟。本論文中將提出氫氣處理對氮化鎵表面影響的研究以及這些影響之後續可能應用。



第二章 實驗原理及儀器介紹

2-1 氮化物氣相磊晶原理

氮化物氣相磊晶成長氮化鎵單晶厚膜時，以氯化鎵($\text{GaCl}_{(g)}$)和氨氣做為反應的先驅物(precursor)，利用載子氣體(carrier gas)將先驅物送至反應區後反應產生氮化鎵後沉積於藍寶石基板上。主要反應式如下：



其中氯化鎵的來源是以氯化氫氣體($\text{HCl}_{(g)}$)通入溫度為 850°C 的金屬鎵而得。由於此反應為一可逆反應，因而可知氯化氫和氨氣對氮化鎵而言均為具蝕刻能力的氣體。

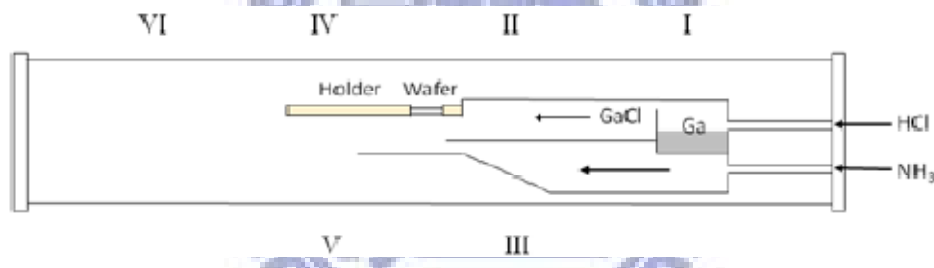
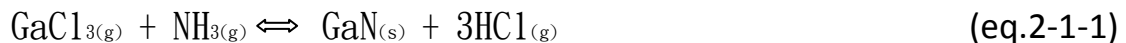


圖 2-1 簡易水平式反應爐示意圖

HVPE 磊晶過程中，除氮化鎵之外，尚有其他副產物生成，反應式如下：



由 eq.2-1-1 式可知副產物包括氯化銨($\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$)、 $\text{GaCl}_{3(g)}$ 以及 $\text{HCl}_{(g)}$ 等，其中氯化銨為白色粉末，容易大量沉積在反應爐管的末端管壁和管口上而造成腔體真空度下降或是微塵吸附器堵塞等副作用；而 $\text{GaCl}_{3(g)}$ 亦可和氨氣反應生成氮化鎵，但由於 $\text{GaCl}_{3(g)}$ 在高溫下為極度不穩定的狀態，故非生成氮化鎵的主要反應。

2-2 氮化物氣相磊晶機台

本實驗室所使用的是自組的水平式 HVPE 機台，大致可分為五個部份：爐管、氣體管路、溫控系統、真空系統及冷卻水系統。

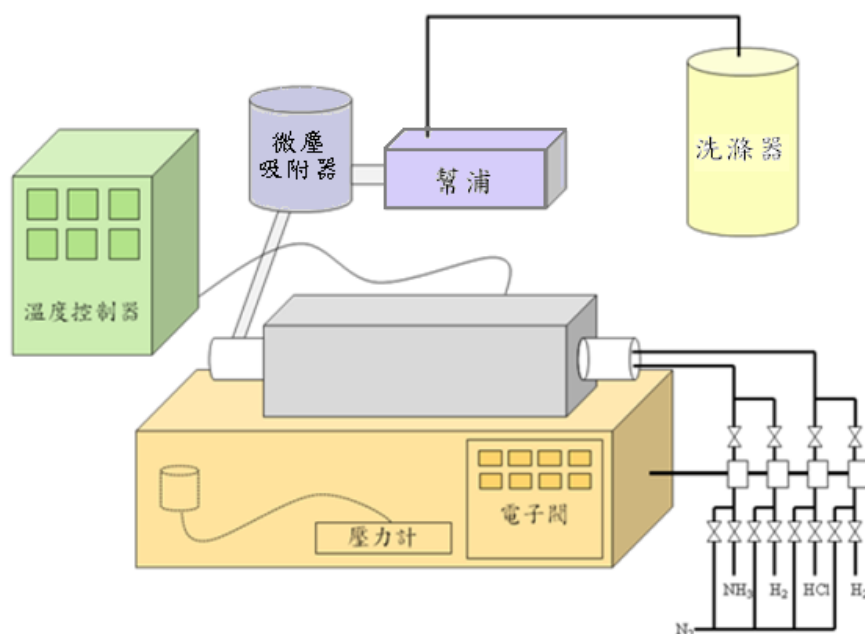


圖 2-2-1 氮化物氣相磊晶機台架構圖

爐管

本水平式 HVPE 機台之爐管材料為石英管，其最高操作溫度為 1200°C 。石英管兩端與不鏽鋼端蓋(endcap)接縫處使用抗酸、耐高溫的氟化橡膠(viton)材質 O 型環(O-ring)以提高真空度。爐管處使用碳化矽(SiC)升溫以達反應溫度，因碳化矽的升溫速率較快且可升溫至 1200°C ，已達石英爐管的最高操作溫度。

氣體管路

磊晶反應所使用的氣體分由三條管路—上管、下管及外管—通入石英爐管中，其中氯化氫氣體由上管通入反應爐管和鎵形成氯化鎵氣體，氮氣經由下管通入反應爐管，在反應區和氯化鎵氣體反應生成氮化鎵，如圖 2-1 所示；上下兩管另通入載子氣體以將反應氣體推送至反應區，載子氣體可使用氫氣、氮氣或氮氫混合氣體；石英外管

則通入氮氣以維持整個爐管中的氣體流場穩定。在氫氣蝕刻的實驗中，上、下管只通入做為蝕刻氣體的氫氣和做為環境氣體的氮氣。所有氣體流量均以電子式質流量控制器(electronic mass flow controller, MFC)控制並調整。

溫控系統

爐管的溫度控制分為六個區域，如圖 2-1 所示，爐管溫度由六支白金探頭之 K 型熱電偶(k-type thermal couple)偵測。溫區 I 為氯化氫氣體與鎵反應之區域，溫度設定為 850°C。溫區 II 至溫區 V 為氯化鎵氣體和氮氣反應生成氮化鎵之反應區域，設定溫度即為磊晶溫度。為維持此區的溫度均勻，故採用四個溫度控制區域而能在較大的空間範圍中維持溫度均勻。溫區 VI 為非反應區且靠近抽氣區，溫度通常設定為 950°C。

真空系統

氮化物氣相磊晶系統對真空度要求不高，故本機台只使用一台機械幫浦(mechanical pump)進行抽氣。爐管的壓力由一壓力偵測計(pressure gauge)偵測，配合幫浦節流閥(throttle valve)閥門開合度以控制系統壓力。在爐管與機械幫浦之間另有一冷卻過濾器(cold trap)及微塵吸附器(particle trap)，前者用於降低自爐管抽出之高溫氣體的溫度，後者則用於過濾磊晶時產生的氮化銨粉末。

冷卻水系統

由於磊晶溫度通常設定於 950°C~1100°C 之間，故需以冷卻水管路使高溫氣體降溫避免石英爐管外的零組件接觸高溫氣體而損壞或降低使用壽命。

2-3 實驗流程

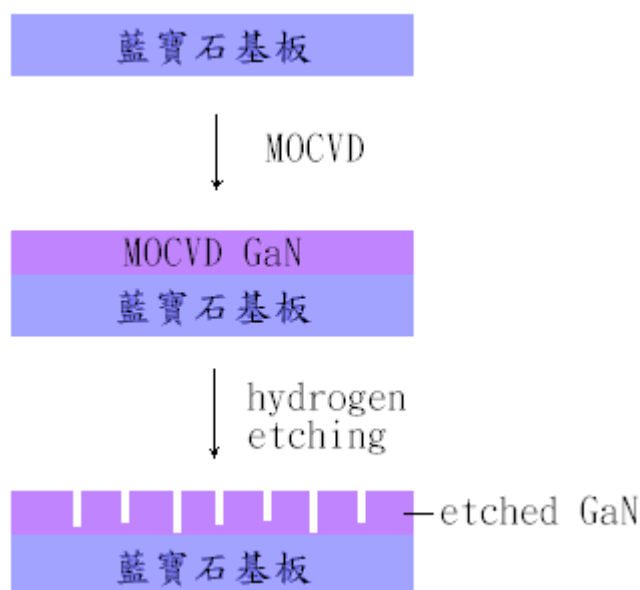


圖 2-3-1 實驗樣品製備及實驗流程

所有實驗樣品首先均由 MOCVD 在兩吋 330 μm 藍寶石基板上成長一層厚約 2~3 μm 的氮化鎵薄膜，經過清洗後，以精密度達 10^{-5} 公克的電子秤量測重量，接下來再置於載台上送進 HVPE 機台中通以氫氣進行蝕刻，氫氣蝕刻完畢後再次以電子秤量測重量。

實驗中所有的清洗動作步驟如下：樣品浸泡於丙酮(acetone)中並置於超音波震盪器中震盪 5 分鐘→樣品浸泡於異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)中並置於超音波震盪器中震盪 5 分鐘→樣品浸泡於去離子水(deionized water, DI water)中並置於超音波震盪器中震盪 5 分鐘→用氮氣槍吹去樣品上的殘餘水分及微粒子即結束。

實驗中量測重量所採用的電子秤的精密度分為兩類：當待測樣品重量小於 31 公克時，精密度可達 10^{-5} 公克；當待測樣品重量介於 31 至 120 公克之間時，電子秤的精密度為 10^{-4} 公克。

第三章 量測儀器介紹

3-1 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡是以高能聚焦電子束觀察樣品的微結構，因其具有高放大倍率、高解析度、景深大、樣品製備容易等優點，故成為常被採用之量測工具。由於 SEM 具有較大的景深，因而可在高倍率下清楚觀察到樣品表面的三維空間立體影像。

SEM 的操作原理為利用高壓使電子槍產生一高能電子束(能量自數電子伏特到數百電子伏特不等)，此高能電子束經由一至二組電磁透鏡聚焦後，再穿過一組物鏡打在試片上，電子束可藉由磁場的變化使其改變方向，並以此在試片上進行二維的掃描。電子束和樣品試片碰撞後，依其能量不同而產生彈性碰撞及非彈性碰撞，最後出現歐傑電子(Auger electron)、二次電子(secondary electron)、背向散射電子(backscattered electron)、特徵 x 光(characteristic x-ray)等訊號，如圖 3-1-1；其中二次電子為 SEM 主要利用的訊號來源，二次電子來自樣品導電帶受高能電子束碰撞後獲得動能而脫離樣品表面的電子，因其為低能電子(能量小於 50 電子伏特)，故只有接近表面(深度 50~500Å)的二次電子可被偵測到。被偵測到的二次電子訊號經由放大器放大後，再由顯像管成像，即成為我們所看到的電子顯微影像。

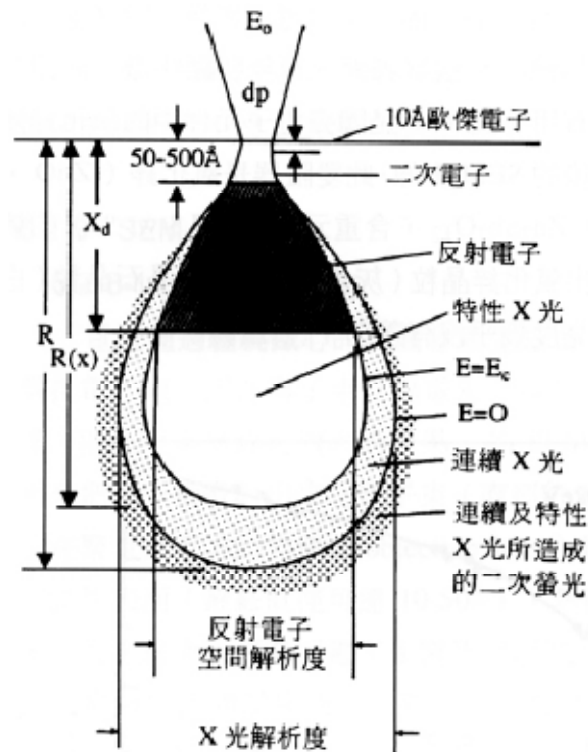


圖 3-1-1 高能電子束撞擊樣品試片所產生之訊號範圍及空間解析度

3-2 穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy, TEM)

穿透式電子顯微鏡和 SEM 同樣以高能聚焦電子束觀察樣品的微結構，然和 SEM 相比，TEM 具有更高的橫向解析度，可達原子等級；在材料分析中常用於缺陷的觀測。TEM 的操作原理為將高能電子束經過一到二組電磁透鏡聚焦，使高能電子束穿透厚度小 100nm 的薄樣品試片交互作用後，收集散射的電子而形成不同明暗對比的微結構影像；由於 TEM 利用的訊號來源為透射電子(transmitted electron)和彈性散射電子(elastic scattered electron)，故樣品試片的厚薄及均勻平整度大大地影響 TEM 成像的品質。由於對樣品試片的要求較高，製作上較為困難，成為 TEM 使用上最大的限制；但因其高解析度及材料結構缺陷和成分分析等許多功能，使 TEM 仍為奈米研究中極常使用的工具之一。

3-3 原子力顯微鏡(atomic force microscopy, AFM)

原子力顯微鏡的前身，掃描穿隧顯微鏡(scanning tunneling microscope, STM)是最早用於觀察物品表面原子及影像，但因 STM 對樣品要求即為平整的表面且樣品須為導體，因而使 STM 的使用受到很大限制；目前所使用的各種掃描式探針顯微技術中，以原子力顯微技術應用最為廣泛。AFM 的原理為利用探針與樣品間的原子級作用力以得知樣品表面形貌，故被稱為原子力顯微鏡；因其可適用於各種不同種類的樣品，如金屬材料、高分子聚合物、生物細胞等，且可在大氣、真空、電性及液相等不同環境中操作，故可用於分辨包括絕緣體在內等各種材料表面形貌並具有原子級的解析度。

AFM 可分為接觸模式(contacting mode)、非接觸模式(non-contacting mode)以及輕敲模式(tapping mode)，原理分述如下：

(1)接觸模式：本實驗所使用之 AFM 即為接觸模式，探針與樣品交互作用力為排斥力，利用定力模式(constant force mode)維持探針與樣品間的交互作用力為定值。回饋電路讓偵測訊號維持在原先設定值，當偵測訊號大於或小於設定值時，回饋電路會以誤差值訊號轉成驅動掃描器的電壓訊號，掃描器以延展或收縮的動作，使探針與樣品間的作用力維持在設定值。缺點為在掃描過程中，探針易刮傷樣品。

(2)非接觸模式：探針與樣品交互作用力為吸引力，其操作模式是將探針的懸臂以一振幅振動，當探針與樣品間產生交互作用力時懸臂的振幅會衰減，此振幅衰減的大小與交互作用的梯度有關，因而可得到樣品表面形貌。除此之外，頻率與相位也可做為回饋訊號。在掃描成像過程中，探針不接觸樣品減少對樣品的傷害，在大氣中解析度易受水膜影響。

(3)輕敲模式：探針和樣品間的距離介於接觸式和非接觸式，即

0.5 至數十奈米之間，探針微懸臂樑振動的振幅較大，在振幅最低點的位置，探針恰敲擊試件表面。敲擊模式和非接觸模式的操作方式類似，屬於動態量測；其成像模式是採定振幅方式，當探針與樣品間產生交互作用力時，微懸臂樑的振幅會增加或衰減，利用壓電掃瞄平台的上下調整可得到定振幅，藉此得知樣品表面形像，解析度較非接觸模式的解析度高。

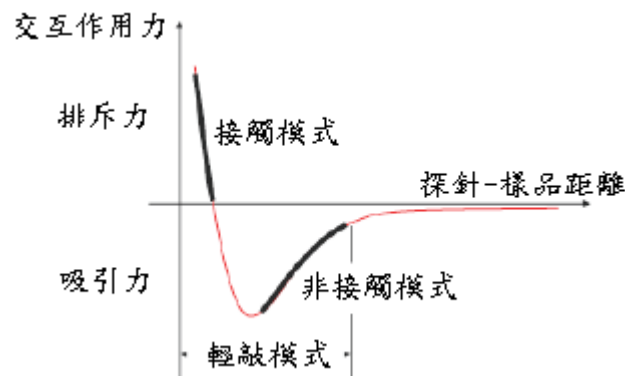


圖 3-3-1 AFM 探針與樣品間距離關係圖

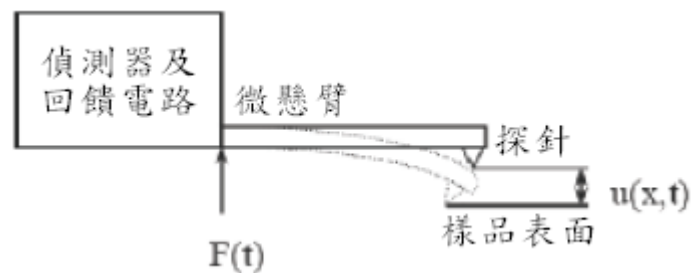


圖 3-3-2 AFM 探針動作示意圖

3-4 蝕刻缺陷密度(etch pit density, EPD)

判斷晶體缺陷的方式有好幾種，如穿透式電子顯微鏡(TEM)、成長缺陷密度量測(growth pit density, GPD)及蝕刻缺陷密度量測(etching pit density, EPD)等。TEM 雖可直接看出晶體缺陷，但樣品試片製備不易；EPD 利用蝕刻液將晶體表面缺陷處蝕刻為洞(pit)，利用原子力顯微鏡(AFM)得到洞的數量，即可推估缺陷密度。EPD 為濕式蝕刻(wet etching)，有許多蝕刻液可採用，如純磷酸(H_3PO_4)[15]、融熔態氫氧化鉀(molten KOH)[16, 17]或不同比例的磷酸加硫酸混合液[18]。本實驗所採用的蝕刻液是體積比為 $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 3$ 的磷酸硫酸混合液，首先將蝕刻液加熱至 220°C ，接著將樣品置入蝕刻液中浸泡 20 分鐘，利用 AFM 即可觀察到自線缺陷被蝕刻而成的 V 型凹洞缺陷，並且推算出缺陷密度。

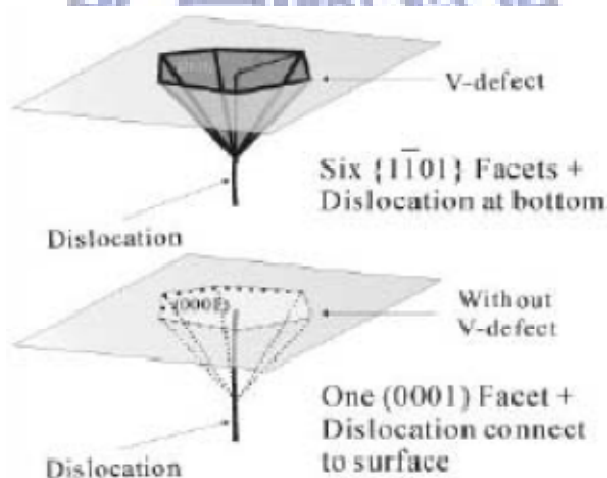


圖 3-4-1 V 型缺陷示意圖[19]

第四章 實驗結果與討論

4-1 不同蝕刻條件對氮化鎳表面之影響

因氮化鎳在不同的氫氣蝕刻環境中會產生不同的形貌，故接下來將探討在不同的蝕刻時間、氫氣流量、溫度以及壓力會對被蝕刻的氮化鎳表面造成什麼影響。

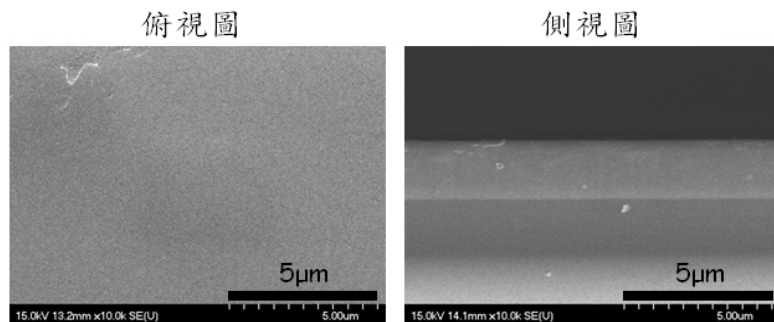


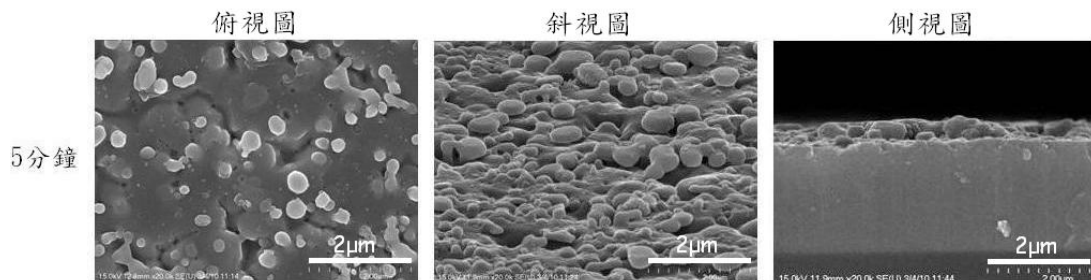
圖 4-1-1 未經氫氣蝕刻之氮化鎳表面 SEM 影像(10k)

4-1-1 時間調變

實驗設計

時間為化學反應中重要的參數之一，此系列實驗中將改變氫氣蝕刻時間，以觀察蝕刻時間長短對氮化鎳表面形貌所造成的影響，並以 SEM 觀察之。實驗中，溫度固定為 1050°C，壓力固定為 700 torr，氫氣流量固定為 1 slm；蝕刻時間則分別為 5 分鐘、10 分鐘及 15 分鐘。

實驗結果與討論



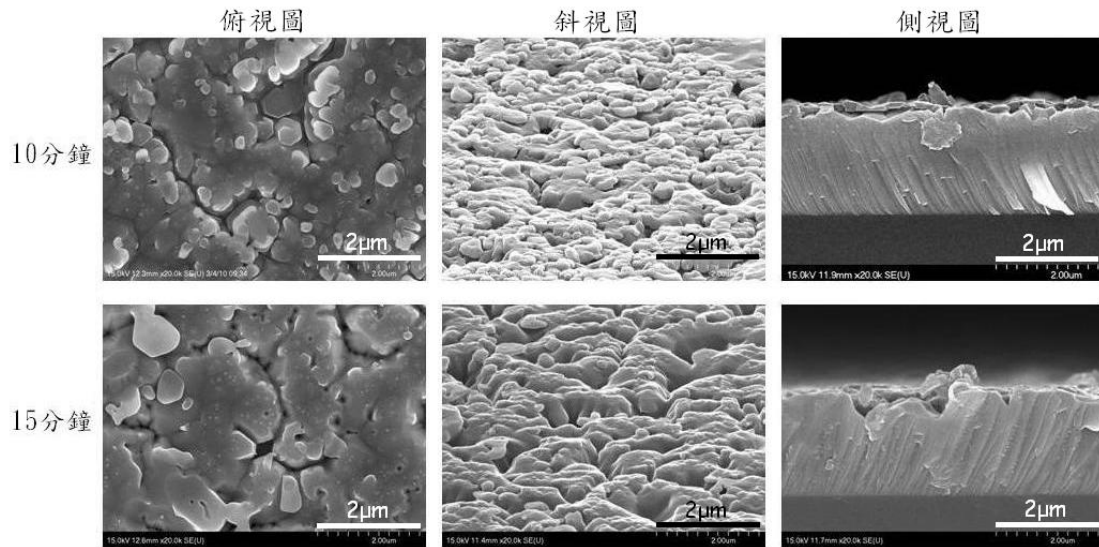


圖 4-1-1-1 經氫氣以不同蝕刻時間蝕刻後的氮化鎵表面 SEM 影像(20K)

由於本實驗所使用 HVPE 機台之設計(如圖 2-2-1 所示)，當氫氣蝕刻結束後，雖立即停止通入氫氣，但爐管內仍會有部分氫氣殘留，須待一小段時間方能被幫浦完全抽出；如此一來便會造成當蝕刻時間較短時，氫氣停留所造成的誤差相對較大。

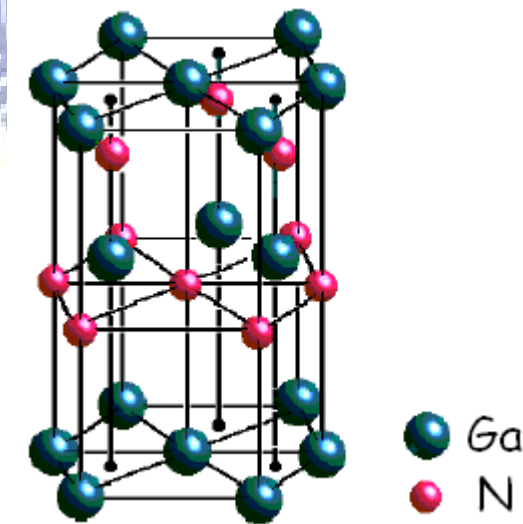


圖 4-1-1-2 氮化鎵晶格結構示意圖[20]

氮化鎵為一六角晶格結構(wurtzite)的晶體，由俯視圖來看，三個不同的蝕刻時間對氮化鎵表面所形成的圖樣影響並無太大差異，而其中蝕刻時間為 10 分鐘時被蝕刻後的氮化鎵表面均勻度較高且有較明顯的六角晶格面出現；但由斜視圖可發現蝕刻

時間為 5 分鐘的表面圖樣底下是類似女王頭般的模樣，而蝕刻時間為 10 分鐘和 15 分鐘兩者除蝕刻深度外有較為相似的圖樣；最後從側視圖中可看出只有當蝕刻時間大於等於 10 分鐘時，會在氮化鎳表面的圖樣下產生被掏空的水平底面，蝕刻時間為 5 分鐘時應是氫氣尚未有足夠時間完全蝕刻出水平底面；而隨著時間拉長，氮化鎳被蝕刻出的圖樣深度也越深。考慮蝕刻時間為 5 分鐘時氫氣停留誤差相對較大以及氫氣未能完全蝕刻出水平底面等因素，以及當蝕刻時間大於 10 分鐘時，拉長蝕刻時間對形貌的影響並無明顯差異，故後續實驗中選擇**蝕刻時間為 10 分鐘**作為固定條件。

由實驗結果可發現氮化鎳表面圖樣下有被側向蝕刻的現象，因此可知氫氣一開始雖是自平坦氮化鎳表面垂直向下蝕刻，但當反應至某一程度後，氫氣將開始側向蝕刻，於是出現如 SEM 圖中可見的水平底面。蝕刻時間為 5 分鐘的 SEM 側視圖中雖未看見水平底面的出現，但有如女王頭般的圖樣也可看出側向蝕刻開始的痕跡。若在能避免氫氣停留誤差的情況下降低蝕刻時間，應可更加仔細觀察並探討側向蝕刻開始的時間點及其形貌並和垂直蝕刻做一比較。

4-1-2 氫氣流量調變

實驗設計

氫氣在氮化鎵蝕刻實驗中扮演促使氮化鎵分解的角色，因此在此系列的實驗中，將改變不同的氫氣流量進行蝕刻實驗，並用 SEM 觀察以不同流量的氫氣蝕刻後氮化鎵表面的變化。實驗中，溫度固定為 1050°C，壓力固定為 700 torr，蝕刻時間固定為 10 分鐘；氫氣流量則分別為 0.6 slm、1 slm、2 slm。蝕刻前後以精密度達 10^{-5} 公克的電子秤量測重量變化以計算蝕刻率。

實驗結果與討論

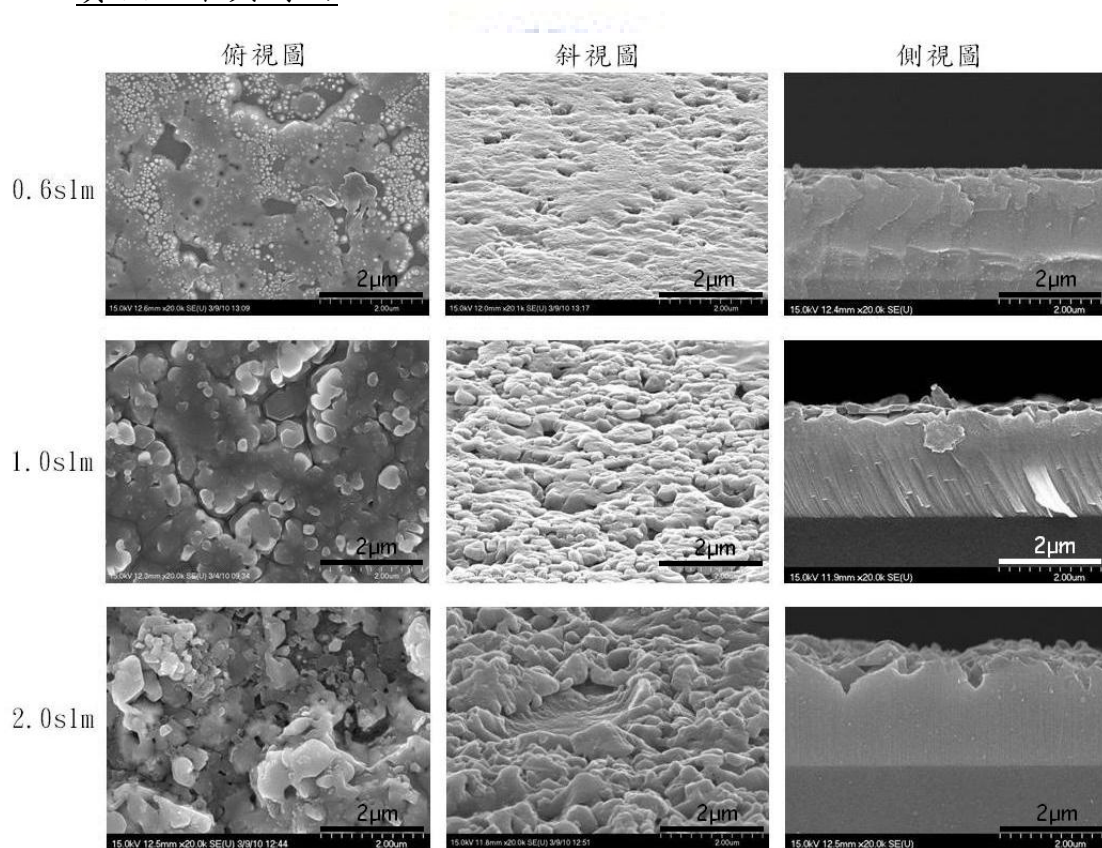


圖 4-1-2-1 經不同氫氣流量蝕刻後的氮化鎵表面 SEM 影像(20k)

當氫氣流量僅 0.6 slm 時，氮化鎵表面顯現被氫氣蝕刻的初始形貌，表面大致平整，僅有某些地方被氫氣蝕刻而產生深度極淺的凹洞；當氫氣流量開始提高至 1 slm 時，由俯視圖可發現被蝕刻的氮化鎵表面開始出現六角圖案，從斜視圖和側視圖則可

發現在均勻蝕刻的表面圖樣下底部被掏空而出現水平底面；當氫氣流量進一步提高至 2 slm 後，蝕刻出的圖樣深度較深，雖然圖樣下仍有被掏空的水平底面，但表面被蝕刻的圖樣開始呈現不均勻的高低起伏分佈，某些區域被蝕刻的程度較為嚴重而其他則否。經過計算可知，氫氣流量為 0.6 slm、1 slm、2 slm 時的蝕刻率分別為 9.52×10^{14} molecules/cm²s、 1.16×10^{15} molecules/cm²s、 1.30×10^{15} molecules/cm²s，即氫氣流量上升時蝕刻率也提高；因此從以上的實驗結果可知：當氫氣流量越高，氫氣對氮化鎵的蝕刻率就越高，即氮化鎵的分解就越劇烈。在這三組不同的氫氣流量中，氫氣流量為 2 slm 時表面較不均勻，氫氣流量為 0.6 slm 時仍呈現蝕刻初始形貌而未形成均勻的蝕刻圖樣，故後續的實驗中採用氫氣流量為 **1 slm** 作為固定條件。

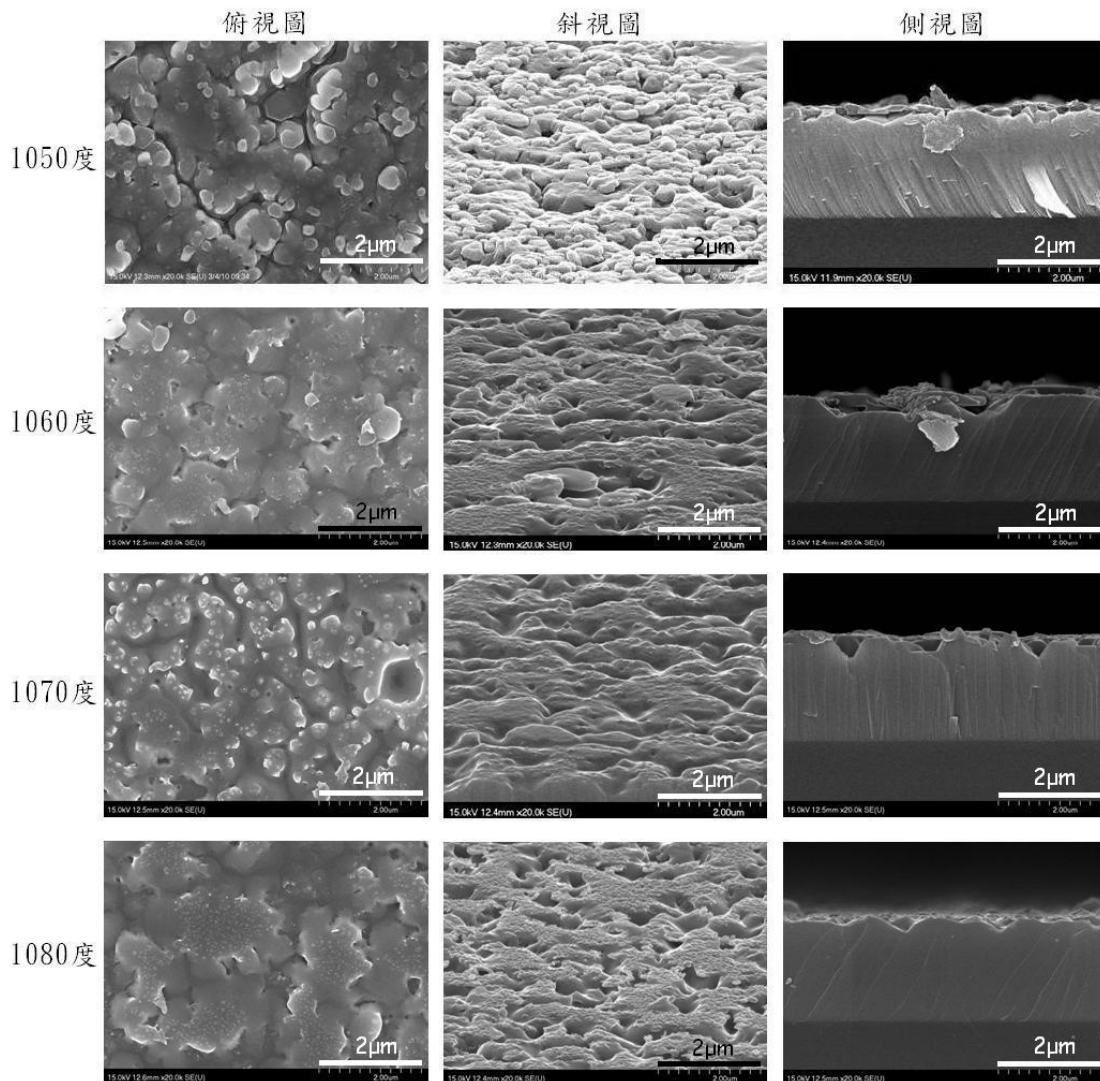
由較高的氫氣蝕刻率時出現較不均勻的氮化鎵表面這個現象可推測，當以高流量的氫氣進行蝕刻時，氮化鎵表面首先被蝕刻之處變的比較脆弱，因而讓氫氣蝕刻反應更加容易發生，最終造成不均勻的蝕刻表面。而隨著氫氣的流量降低，不僅氮化鎵表面圖樣的均勻度上升，圖樣也逐漸呈現出蝕刻初始的形貌，這點和降低氫氣蝕刻時間具有相同的效果，因此低氫氣流量和短蝕刻時間的搭配可用於詳細研究氫氣蝕刻的初始狀態。

4-1-3 溫度調變

實驗設計

根據阿瑞尼斯方程式可知，溫度在化學反應中扮演一極為重要的角色。本系列實驗在不同溫度下進行蝕刻反應，觀察不同溫度對氮化鎵表面所造成的影響。實驗中，壓力固定為 700 torr，氬氣流量固定為 1 slm，蝕刻時間固定為 10 分鐘；溫度則分別為 1050°C、1060°C、1070°C、1080°C、1090°C 及 1100°C。

實驗結果與討論



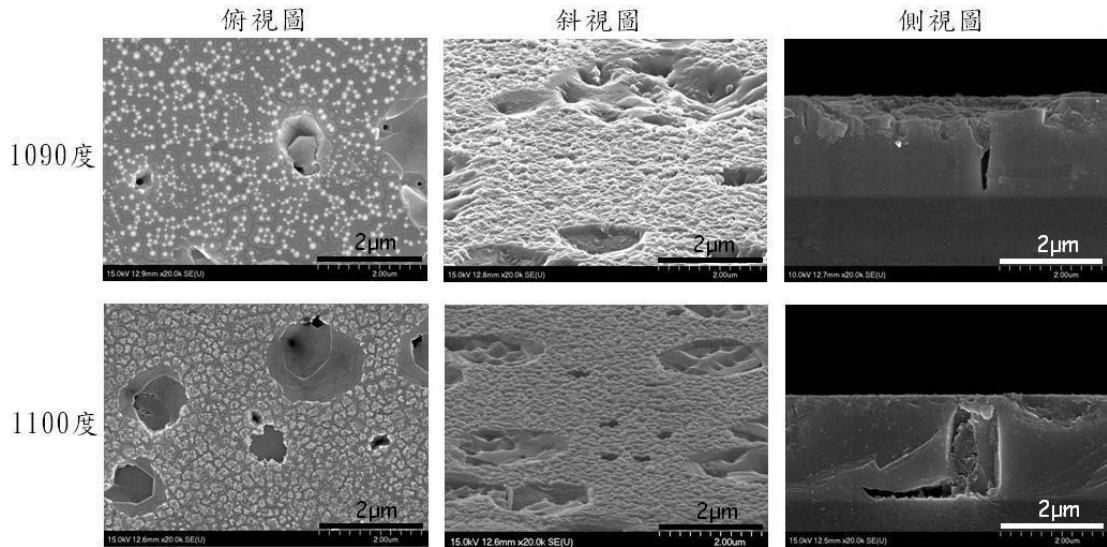


圖 4-1-3-1 經氫氣在不同溫度下蝕刻過後的氮化鎵表面 SEM 影像(20K)

由六個不同溫度下蝕刻的 SEM 影像可發現，雖然實驗操作溫度間隔僅相差 10 度，但各溫度下蝕刻所形成的氮化鎵形貌差異極大。1050 度下被蝕刻的氮化鎵表面圖樣深度約介於 600nm~800nm 間，且在接近表面的深度就已出現側向蝕刻的情形；隨著溫度升高，側向蝕刻的情況開始消失，表面平坦的部分也開始增加；在 1090 度下的蝕刻後形貌為一個臨界點，從側視圖可以發現開始出現向下延伸深度極深的小洞，這些小洞多分布在表面有如隕石坑般凹下的區域中，僅有少部分出現在平坦表面；在 1100 度下被蝕刻的氮化鎵從俯視圖中可見到表面大部分區域高度差異不大，小部分區域則分布著一些隕石坑和類似在 1090 度時已出現的隕石坑中小洞；從側視圖中則可發現，在 1100 度蝕刻時所出現的垂直向下延伸小洞有部分甚至一路延伸至氮化鎵與藍寶石基板交界面，接著轉彎開始側向蝕刻，繼續沿著氮化鎵與藍寶石基板交界面延伸一段距離後才停下來。由於溫度為 1100 度時所形成的圖樣較為特殊且均勻度稍低於 1050 度，故後續實驗中採用溫度為 1050°C 作為固定條件。

由於實驗操作溫度間隔僅相差 10 度就有明顯的形貌差異，可知氫氣蝕刻氮化鎵此化學反應對溫度極為敏感。就後續欲成長低

缺陷的氮化鎵厚膜這個目的來看，1100度是更為適合使用的蝕刻溫度條件，因為蝕刻出的圖樣為沿伸至氮化鎵與藍寶石基板界面的細長小洞，這種深寬比(aspect ratio)較大的小洞極為適合釋放成長氮化鎵厚膜時所累積的應力而降低氮化鎵厚膜崩裂的機會；另一方面，在氮化鎵與藍寶石基板界面處轉彎的小洞降低了氮化鎵與藍寶石基板相接的面積，提高了氮化鎵厚膜自藍寶石基板上自我分離的可能性。

由於氮化鎵在氫氣蝕刻反應中會分解出金屬鎵(即 eq.2-1-1 中的逆反應)，金屬鎵會以水滴狀(droplet)出現在氮化鎵表面，若環境溫度夠高，金屬鎵會轉變為蒸氣而被爐管中的氣流帶走。氮化鎵在等於或低於 1000°C 的環境中進行氫氣蝕刻後可見如圖 4-1-3-2 的黑色表面，將樣品切下一小角後浸泡於 HCl 溶液中 30 分鐘，發現原本黑色表面轉為白色。由於金屬鎵在 HCl 溶液中會因化學反應形成 GaCl₃，因此黑色表面經 HCl 清洗後轉為白色代表覆蓋在氮化鎵表面的黑色層是氮化鎵分解後由於低溫而無法脫離的金屬鎵。因為低溫下金屬鎵無法脫離氮化鎵表面，造成無法進行後續氮化鎵厚膜成長，所以等於或低於 1000°C 的蝕刻溫度不包含於本系列實驗之探討。

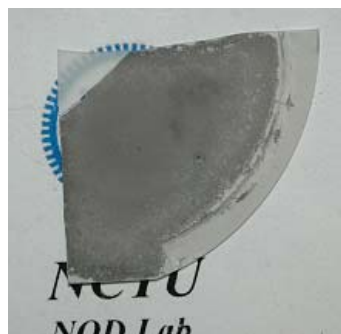


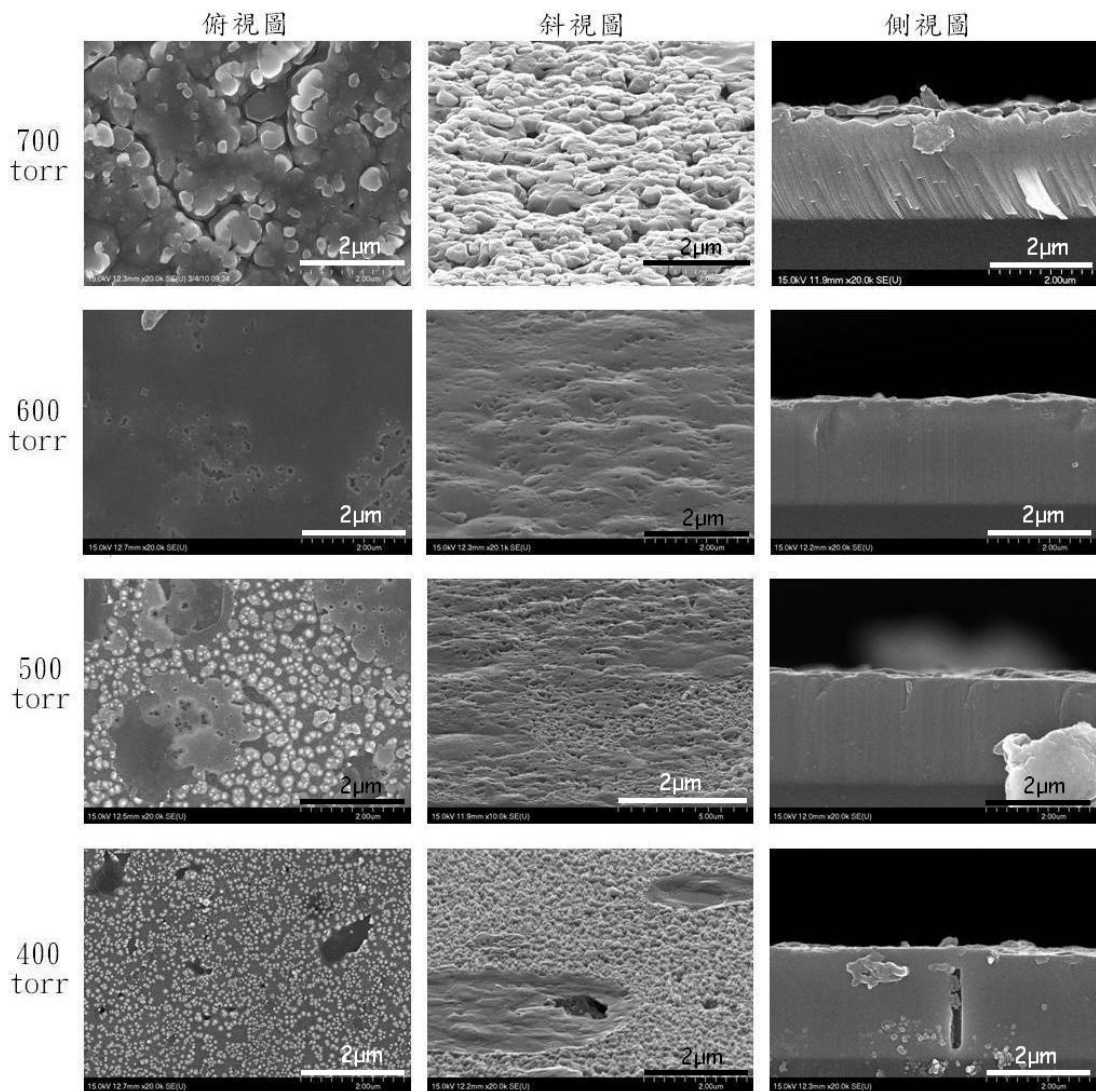
圖 4-1-3-2 低溫下蝕刻之氮化鎵表面
(左上角白色部份為經 HCl_(aq)清洗過之處)

4-1-4 壓力調變

實驗設計

在磊晶反應中，壓力是極為重要的環境條件，因此在本系列實驗中將在不同的壓力下進行氫氣蝕刻，以觀察壓力是否也會對蝕刻反應造成影響。實驗中，溫度固定為 1050°C，氫氣流量固定為 1 slm，蝕刻時間固定為 10 分鐘；壓力則分別為 100 torr、200 torr、300 torr、400 torr、500 torr、600 torr、700 torr。

實驗結果與討論



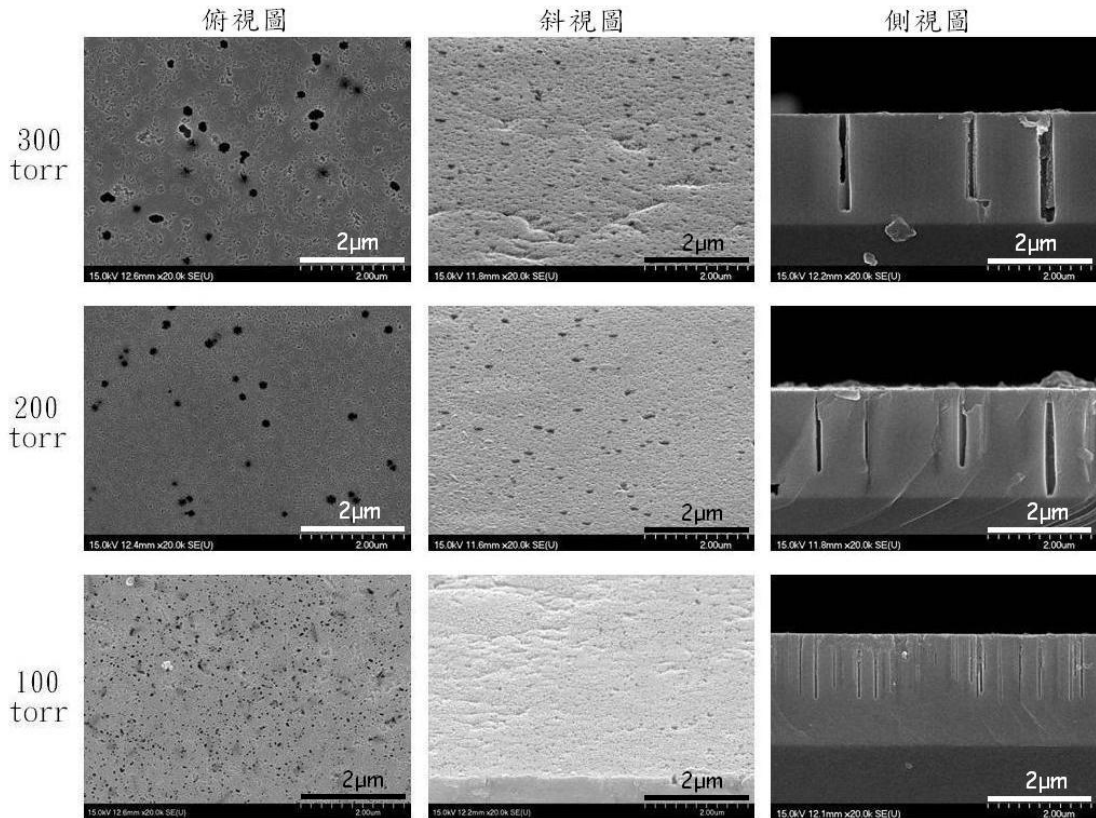


圖 4-1-4-1 經氫氣在不同壓力下蝕刻過後的氮化鎵表面 SEM 影像(20k)

從 SEM 圖中可發現，不同的壓力環境對經氫氣蝕刻的氮化鎵表面圖樣影響極大。隨著壓力降至 600 torr，原先壓力為 700 torr 時出現的圖樣轉變成分佈於整個氮化鎵平面上平緩起伏的山丘，山丘上分布著些深度極淺的小洞；壓力降至 500 torr 時，表面的小丘開始減少，小丘和平原上均有小洞的分佈；壓力降為 400 torr 時，表面已經沒有小丘，某些部分開始出現如隕石坑般凹陷的低淺區域，在隕石坑和平原均開始出現明顯向下延伸的小洞；壓力降至 300 torr 時，隕石坑消失，表面變得較為平坦，小洞的數目增加；壓力降至 200 torr 時，表面平坦度上升，小洞的密度也隨之上升；當壓力降至 100 torr 時，表面平坦度為七個壓力中最高，同時表面上均勻分佈為數眾多、向下延伸的細長小洞。

由以上結果來看，隨著壓力逐漸下降，原本只分佈在表面的圖樣深度逐漸增加，而側向蝕刻的現象也隨之消失，因而形成許多細長的小洞。這些在較低壓力時出現的小洞直徑也隨著壓力

降低而下降，從在 400torr 時的約 40~60nm 左右，最後降至 100 torr 時約 20nm。這些小洞的深寬比最大可達 40，在釋放磊晶時所累積的應力有良好的效果。若要進一步提高小洞的深寬比，可拉長蝕刻時間，則小洞將繼續向下延伸，甚而在氮化鎵和藍寶石基板交界處轉彎側向蝕刻而形成出現在交界處附近的水平底面，如圖 4-1-4-2。然而隨著蝕刻時間拉長、小洞的深度增加，氮化鎵分解後所產生的金屬鎵開始無法逃脫，最終留在蝕刻所形成的小洞中使氮化鎵形成灰色的表面，如圖 4-1-4-3。

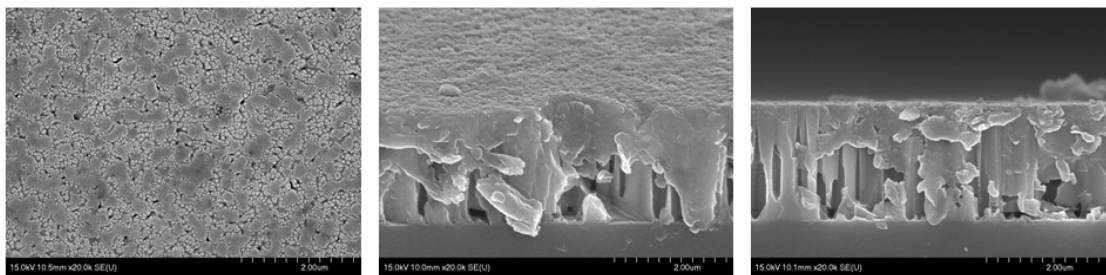


圖 4-1-4-2 經氫氣在 100 torr 下蝕刻 30 分鐘後的氮化鎵 SEM 影像(20k)



圖 4-1-4-3 經氫氣在 100 torr 下蝕刻 30 分鐘後的氮化鎵表面
(方框內為氫氣蝕刻區域)

拉長蝕刻時間後的低壓氫氣蝕刻可發現與在 1100°C 的高溫氫氣蝕刻有類似的效應，同樣均是垂直向下蝕刻至氮化鎵與藍寶石基板交界面後轉為側向蝕刻，由此可看出降低壓力和升高溫度具有相同的趨勢。

4-1-5 蝕刻機制探討及其後續應用

綜合 4-1-1 到 4-1-4 的結果，可發現氫氣對氮化鎵的蝕刻結果受環境影響極大，其中影響較大的有溫度和壓力這兩個變數，而高溫和低壓有著類似的趨勢。以下就 4-1-1 至 4-1-4 中的氫氣蝕刻實驗結果探討氫氣蝕刻氮化鎵反應的機制。

氫氣在蝕刻氮化鎵的反應中扮演的角色為使氮原子脫離而令氮化鎵分解並留下鎵原子[19]，而氮化鎵本身的晶格結構使其在不同的環境中，會有不同的穩定面出現。本實驗中所使用的樣品來源為 c-plane 的氮化鎵，其表面 $\{0001\}$ 為鎵極性(Ga-polarity)，即整面均由鎵原子組成，和藍寶石基板相接的面則為氮極性(N-polarity)，即整面均由氮原子組成；除此之外，尚有氮原子和鎵原子各半的非極性面(non-polarity)，如和 c-plane 垂直的 m-plane $\{1\bar{1}00\}$ 與 a-plane $\{11\bar{2}0\}$ ；斜面中亦存在也是氮極性的面，如 $\{1\bar{1}01\}$ 和 $\{11\bar{2}2\}$ 。在氮原子較多的環境中，氮化鎵中的氮原子較不易脫離，故氮極性面是相對較穩定的面；但在氫氣環境中，由於氫氣會促使氮原子脫離，因而使氮極性面變得較不穩定。圖 4-1-5-1 中標出了以上所提及的其中幾個面。

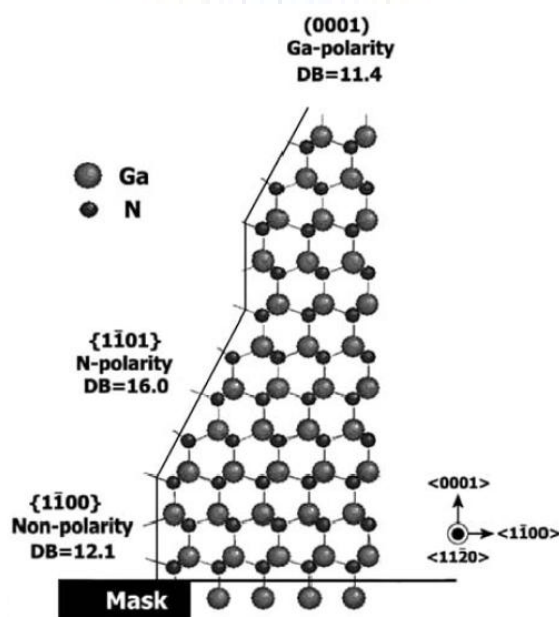


圖 4-1-5-1 氮化鎵原子結構示意圖[21]

根據 K. Hiramatsu 等人的研究，在低壓或高溫的環境中，因為表面能量和表面原子穩定度等因素，氮化鎵較容易出現 $\{0001\}$ 和 $\{11\bar{2}0\}$ 這兩組彼此垂直的表面[22]。在 1050°C ，700 torr 的環境中，當通以氫氣進行蝕刻的時候，由於 c-plane 氮化鎵表面為鎵極性而無氮原子的存在，故氫氣會自表面較為脆弱的地方，例如缺陷所在之處，開始垂直向下蝕刻。當氫氣向下垂直蝕刻至一定深度後，由於氮化鎵分解而產生的氮原子使得非極性面開始不穩定起來，因而氫氣逐漸開始側向蝕刻，造成位於氮極性面上氮原子裸露於氫氣環境中，形成更容易被氫氣蝕刻的條件。由於氫氣的側向蝕刻而產生了如圖 4-1-4-1 中 700 torr 時在表面圖樣底下被掏空的水平底部的結果。

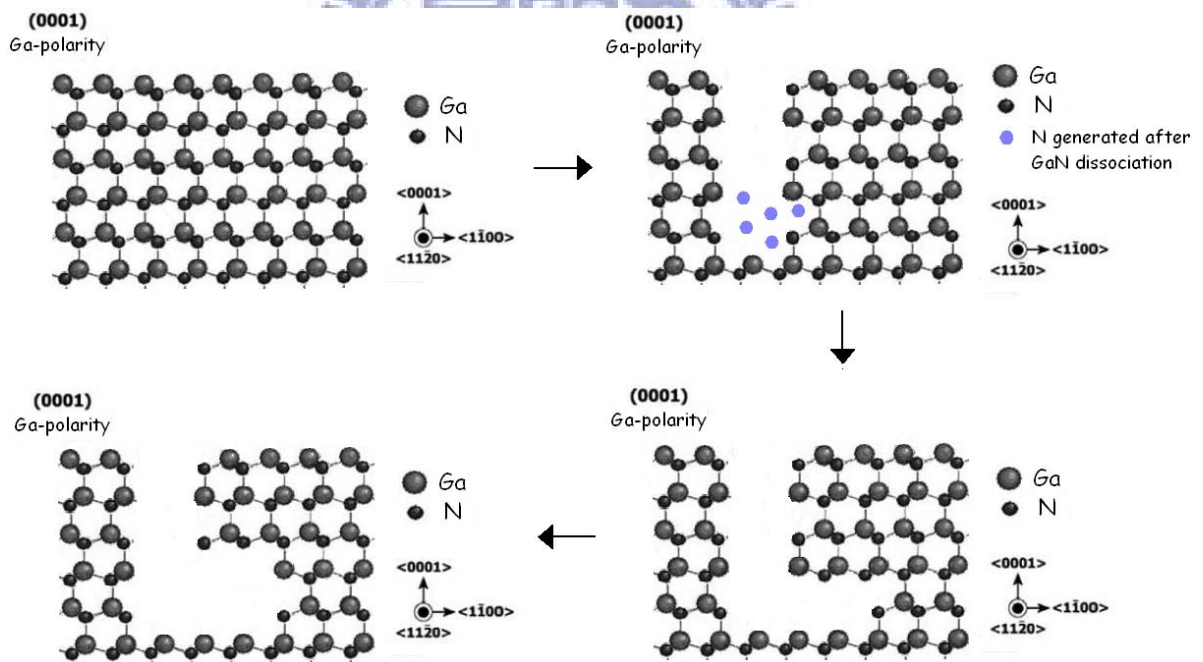


圖 4-1-5-2 高壓環境氫氣蝕刻示意圖

隨著壓力開始降低，氫氣的蝕刻速率下降，分解出來的氮原子數目減少，同時又因低壓而容易逸散至周圍環境中，使得氫氣向下蝕刻後出現的非極性面相對於在高壓時較為穩定，於是產生了如圖 4-1-4-1 中壓力較低時出現的高深寬比小洞。當壓力越低，非極性面越穩定，而小洞的數目也越來越多。經過估算，當

壓力為 100 torr 時氫氣所蝕刻出的小洞密度大約是 $8 \times 10^9 / \text{cm}^2$ ，比起只有 $5 \times 10^8 / \text{cm}^2$ 的線差排密度要高了一個數量級；為了確認是否所有缺陷都已被氫氣蝕刻而包含在密度 $8 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 的小洞中，於是將氫氣蝕刻過後的樣品浸泡於 220°C 、比例為 1:3 的磷酸和硫酸混和溶液中 20 分中進行 EPD 實驗，並再次用 SEM 觀察表面。

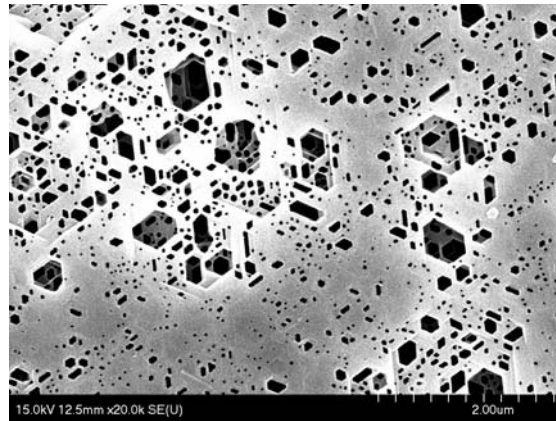


圖 4-1-5-3 氫氣蝕刻之氮化鎵經 EPD 後的表面 SEM 影像

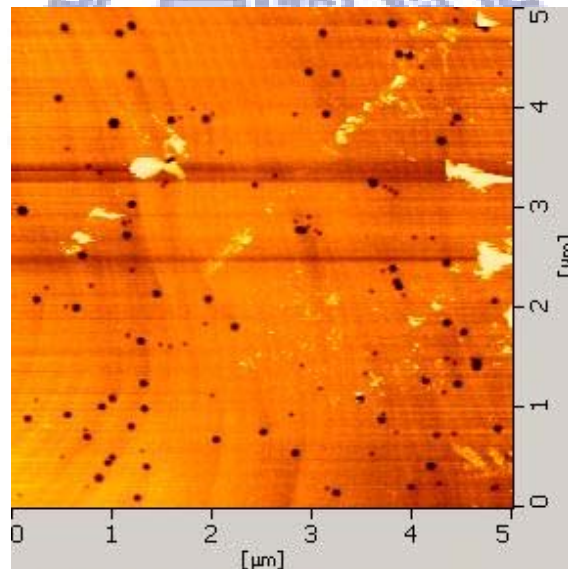


圖 4-1-5-4 未經氫氣蝕刻之氮化鎵經 EPD 後的表面 AFM 影像

在一般估算缺陷密度的 EPD 實驗過程中，因為不同面的極性及懸浮鍵(dangling bond)等各種因素而使不同的面有不同的化學穩定性，c-plane 氮化鎵表面的鎵極性面在各式蝕刻液中均極為穩定，但自藍寶石基板和氮化鎵交界面形成的線缺陷處卻容易被磷酸硫酸混合液蝕刻形成 V 型凹洞[23]。從圖 4-1-5-3 中可看出，

被氫氣蝕刻過的樣品經過 EPD 的步驟後表面並未有 V 型凹洞出現，只看到部分的小洞變大，其餘小洞大小不變。由這樣的結果可推論，氫氣蝕刻確實會從氮化鎵表面的缺陷處開始向下蝕刻，而將所有線差排蝕刻成向下延伸的小洞，但並非所有氫氣蝕刻出現的小洞均來自線差排。

高溫蝕刻時，雖然蝕刻率隨著溫度升高而增加，但因高溫下氮原子動能也較高所以較容易逸散，加上高溫是使 a-plane 相對較穩定的環境，因而和低壓環境有同樣的趨勢。

由於在高溫或低壓下氫氣蝕刻出來的小洞具有高深寬比，隨著蝕刻時間拉長也會在藍寶石基板與氮化鎵交界處延伸而使交界處藍寶石與氮化鎵接面面積減少，此一現象讓後續磊晶步驟中成長的氮化鎵厚膜可同時釋放應力並從藍寶石基板上自我分離。另一方面，高壓或低溫環境的側向蝕刻和低壓或高溫環境的垂直蝕刻兩者組合後也可產生特殊的圖樣，形成更適合後續氮化鎵厚膜磊晶的結構；如圖 4-1-5-5 為先在 100 torr 進行氫氣蝕刻後再轉為在 700 torr 進行氫氣蝕刻的氮化鎵側視圖，可發現在平整表面的下方有相當多部分的氮化鎵已被氫氣蝕刻分解而留下空洞，推論應是氫氣在 100 torr 時先垂直向下蝕刻一段距離後，轉為 700 torr 蝕刻時再將原本的細長小洞向外蝕刻而形成。

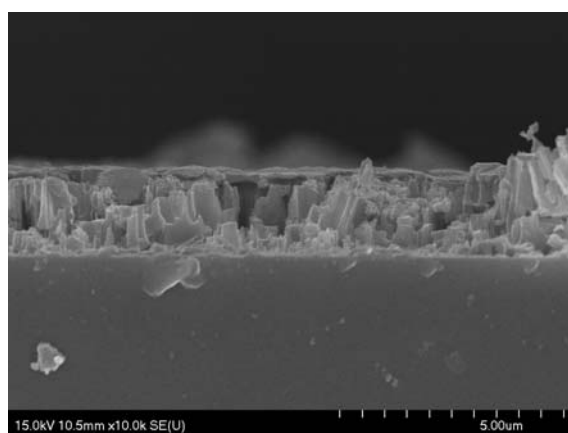


圖 4-1-5-5 氫氣在 100 torr 下蝕刻後轉為 700 torr 蝕刻的氮化鎵側視圖

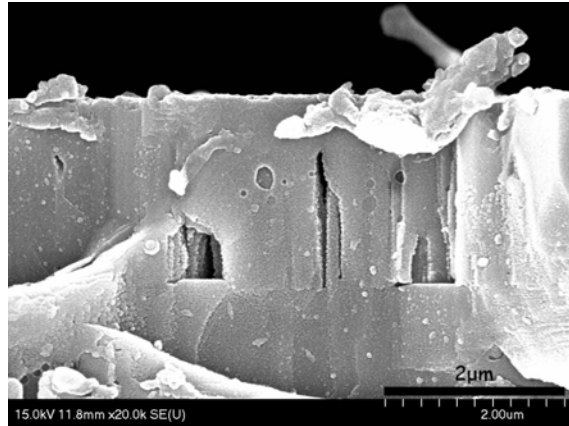


圖 4-1-5-6 氮化鎵磊晶成長於交界面留下的氫氣蝕刻小洞 SEM 影像
(上方為 N face)

從圖 4-1-5-6 中可清楚看到氫氣蝕刻後表面與後續磊晶成長氮化鎵厚膜的交界處，雖然延伸至藍寶石基板與氮化鎵交界處的小洞在磊晶成長過程時，有些小洞會有部分被氮化鎵填入的現象，但大多數小洞仍能在後續磊晶中留下，發揮了釋放應力及自我分離的功能。

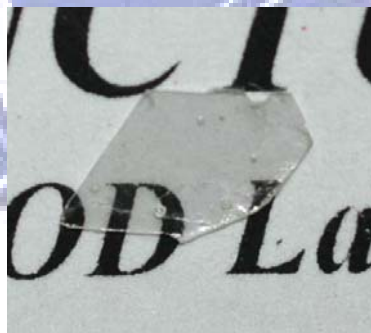


圖 4-1-5-7 氮化鎵磊晶成長後自我分離之小塊(厚度 320 μm)

這些在高溫或低壓氫氣蝕刻時出現的小洞雖已確認能使氮化鎵厚膜自藍寶石基板上自我分離，但若在蝕刻後的表面上直接成長氮化鎵厚膜，則原本線差排之處雖已全被蝕刻為細長小洞，仍然容易在氮化鎵側向成長接平時再次在原處產生新的線差排而導致缺陷密度降低程度不大。如何能有效地降低缺陷密度仍有待進一步詳細研究。

4-2 氫氣蝕刻反應之相關參數

4-2-1 阿瑞尼斯方程式(Arrhenius equation)

阿瑞尼斯方程式是一用於描述化學反應速率對溫度變化之方程式，雖簡單卻不失精確。最原始的阿瑞尼斯方程式如下：

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (\text{eq.4-2-1-1})$$

k 為化學反應速率(kinetic rate), A 為每單位時間單位面積化學反應中所有的粒子碰撞次數(不論是否成功發生反應), E_a 為成功發生化學反應所需之活化能(activation energy), k_B 為波茲曼常數(Boltzmann constant), T 為絕對溫度。將 eq.4-2-1-1 等號兩側同時做自然對數運算：

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{k_B T} \quad (\text{eq.4-2-1-2})$$

因 k 可由實驗中測量得出，T 為實驗設計條件，如此即可得知實驗中一化學反應之活化能。由於不同的反應環境下氮化鎵分解的化學反應機制也各自不同，故從活化能的大小可推測出氮化鎵分解反應的相關機制和反應速率限制步驟。

實驗設計

由於溫度為影響化學反應速率之重要參數，故將在六個不同溫度下進行氫氣對氮化鎵蝕刻實驗。D.D. Koleske 等人的研究中發現，當蝕刻時間大於 20 分鐘後，蝕刻率將趨近於定值[24]。反應速率定義為每秒每平方公分中分解的氮化鎵分子數(molecules/cm²s)；實驗中，壓力固定為 700 torr，氫氣流量固定為 1 slm，蝕刻時間固定為 30 分鐘；溫度則分別為 1030°C、1035°C、1040°C、1045°C、1050°C、1055°C。分解的氮化鎵分子數目可由氫氣蝕刻後減輕的重量除以氮化鎵分子質量求出。

4-2-2 反應速率限制步驟

氮化鎵在不同溫度下以氫氣進行蝕刻之結果如下表：

溫度(K)	蝕刻率(molecules/cm ² s)
1303	7.25x10 ¹⁴
1308	7.75x10 ¹⁴
1313	7.54x10 ¹⁴
1318	9.47x10 ¹⁴
1323	1.16x10 ¹⁵
1328	1.32x10 ¹⁵

表 4-2-2-1 不同溫度下氫氣對氮化鎵的蝕刻率

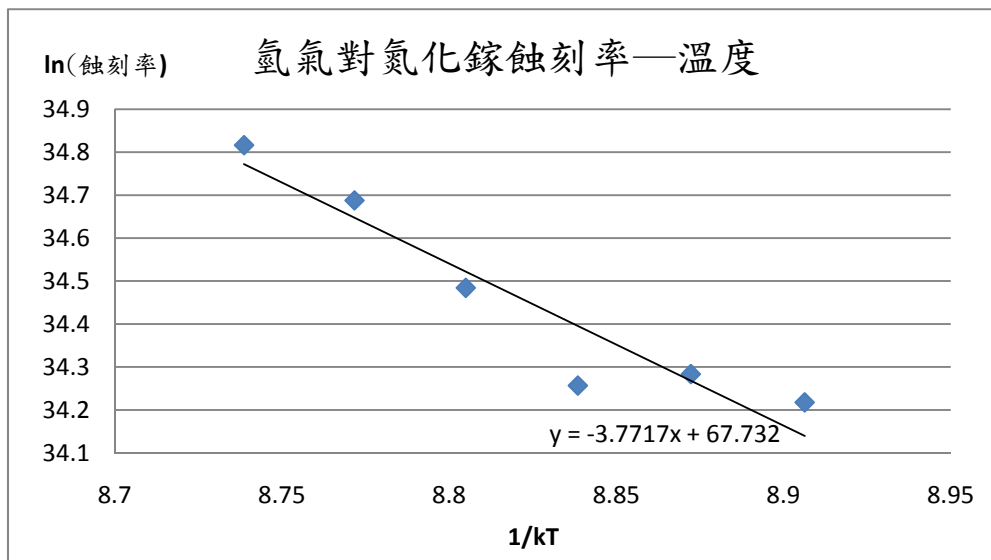


圖 4-2-2-1 氫氣對氮化鎵蝕刻率—溫度之關係

將圖 4-2-2-1 中的斜率和 eq.4-2-1-2 比較，可看出本系列實驗中的活化能 E_a 約為 3.77 eV，A 則約為 2.60×10^{29} molecules/cm²s。D.D. Koleske 等人的研究[24]中發現，氮化鎵在不同的環境中被氫氣所蝕刻的反應主要可分為四種相異的反應機制而各有不同的反應速率限制步驟跟活化能，這四種反應機制主要來自氮化鎵表面不同的氫氣覆蓋率，分列如下：

- (1) 氫氣的形成和脫附， $E_a \doteq 3.5$ eV
- (2) 氮氫化合物(N₂H_x)的形成和脫附， $E_a \doteq 1$ eV
- (3) 氫氣的形成和脫附， $E_a \doteq 1.7$ eV

(4) 鎔原子的擴散, $E_a \doteq 0.34 \text{ eV}$

由活化能來判斷, 可發現此系列的實驗和(1)最為相近, 亦即氮化鎔的分解反應速率受限於氮氣的形成和脫附。這種反應機制是氮化鎔分解後的氮原子形成氮氣並脫離, 主要發生在氮氣壓力低於 76 torr 的環境中, 因低壓氮氣環境中的氮氣較少而蝕刻率較低, 且氮氣對氮化鎔表面的覆蓋率不高而未能和氮化鎔分解後產生的氮原子形成氮氮化合物。此系列實驗中的氮氣分壓為 54.01 torr, 和 D.D. Koleske 等人的研究相符。



第五章 結論

本論文中探討了在氮化物氣相磊晶機台中以氫氣對氮化鎵進行蝕刻之相關現象。氫氣對氮化鎵的蝕刻會使氮化鎵表面產生不同圖樣，比起其它蝕刻方式方便且容易。由氫氣蝕刻氮化鎵反應的活化能可推論，氮化鎵分解後產生的氮原子會形成氮氣而脫離。隨著氫氣蝕刻時間、氫氣流量、溫度及壓力的不同，經氫氣蝕刻後的氮化鎵表面形貌會有很大的變化。這幾個變因當中，溫度和壓力為影響較大的變因，透過這兩個變因的變化可使原本僅分布於接近氮化鎵表面處的圖樣轉變為向下延伸，甚至可達藍寶石基板與氮化鎵交界處。這些圖樣對後續磊晶成長具有降低缺陷密度、釋放應力以及自我分離等效應。

雖然經氫氣蝕刻後的氮化鎵表面確實可繼續成長氮化鎵厚膜以做為氮化鎵獨立式基板的來源，但目前仍有不少部分值得繼續研究，諸如溫度對氮化鎵蝕刻影響之轉折點；調整後續磊晶參數以降低後續成長的氮化鎵填入氫氣蝕刻的小洞之程度；因所有線差排均會被氫氣蝕刻為向下延伸的小洞，如何利用這些小洞確實降低線差排密度以得到高品質的氮化鎵厚膜；以及高壓氫氣蝕刻和低壓氫氣蝕刻兩者一起採用對後續磊晶效應如何，這些都是有待後續研究的地方，若完成後對獨立式氮化鎵基板的製造將會有極大助益。

參考文獻

- [1] J. I. Pankove, "Gallium Nitride (GaN) I" (Academic press, San Diego, 1998)
- [2] S. Yoshida et al., "Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates" Appl. Phys. Lett. 42, 427 (1983).
- [3] H. Amano et al., "Stimulated Emission Near Ultraviolet at Room Temperature from a GaN Film Grown on Sapphire by MOVPE Using an AlN Buffer Layer" Jpn. J. Appl. Phys. 29, L205 (1990).
- [4] S. Nakamura, "GaN Growth Using GaN Buffer Layer" Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1705 (1991)
- [5] Robert F. Davis et al., "Pendeo-epitaxial growth and characterization of GaN and related materials on 6H-SiC and Si(111) substrates"
- [6] Robert F. Davis et al., "Pendeo-epitaxial Growth and Characterization of Gallium Nitride and Related Materials" Proc. Int Workshop on Nitride Semiconductors IPAP conf. Series 1 pp. 267~271
- [7] Tsvetanka S. Zheleva "Pendeo-epitaxy- a new approach for lateral growth of gallium nitride structures" MRS internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1,G3.38 (1999)
- [8] Yoshiaki Honda et al., "Crystal Orientation Fluctuation of Epitaxial-Lateral-Overgrown GaN with W Mask Observed by Transmission Electron Diffraction and X-Ray Rocking curves", Japan Journal of Applied Physics Vol.38 pp. L1299~L1302 (1999)
- [9] H. Sone et al., "Optical and Crystalline Properties of Epitaxial-Lateral-Overgrown-GaN Using Tungsten Mask by Hydride Vapor Phase Epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) L356.
- [10] Isao Kidoguchi et al., "Improvement of Crystalline Quality in GaN Films by Air-Bridged Lateral Epitaxial Growth", Japan Journal of Applied Physics Vol. 39 pp. L453~L456 (2000)
- [11] 高仲山, 「以氮化物氣相磊晶技術在獨立式氮化鎵基板上再成長氮化鎵厚膜」, 國立交通大學, 碩士論文, 民國98年。

- [12] Xinzhong Wang et al., "Thick GaN Grown on a Nanoporous GaN Template by Hydride Vapor Phase Epitaxy" *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11 (10) H273-H275 (2008)
- [13] X.Z. Wang et al., "Effect of nanoporous GaN templates with different pore diameters on the subsequent thick GaN layers by HVPE", *Solid State Communications* 150 (2010) 168-171
- [14] H. Hartono et al., "High Quality GaN Grown from a Nanoporous GaN Template", *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (12) H1004-H1007 (2007)
- [15] Hong, S.K et al., "Evaluation of nanopipes in MOCVD grown (0001) GaN/Al₂O₃ by wet chemical etching" *J. Cryst. Growth* 191, 275 (1998)
- [16] Y. Kensaku et al., "EBIC observation of n-GaN grown on sapphire substrates by MOCVD", *J. Cryst. Growth* 189/190, 575 (1998)
- [17] T. Kozawa, T. Kaxhi, T. Ohwaki, Y. Taga, N. Koide, and M. Koike, *J. Electrochem. Soc.* 143, L17 (1996)
- [18] Y. Ono et al., "Reduction of etch pit density on GaN by InGaN-strained SQW" *J. Cryst. Growth* 189/190, 133 (1998)
- [19] 林沛彥, 「氮化鎵V型缺陷成長機制與新氮化鎵磊晶層轉移技術」, 國立交通大學, 碩士論文, 民國91年。
- [20] <http://www.opt.ees.saitama-i.ac.jp/~zyoho/t-oka/epitaxy.html>
- [21] Naoki Kobayashi, Yasuyuki Kobayashi, "In-situ optical monitoring of surface morphology and stoichiometry during GaN metal organic vapor phase epitaxy", *Applied Surface Science* 159–160 (2000) 398–404
- [22] K. Hiramatsu et al., "Recent Progress in Selective Area Growth and Epitaxial Lateral Overgrowth of III-Nitrides: Effects of Reactor Pressure in MOVPE Growth", *phys. stat. sol. (a)* 176, 535 (1999)
- [23] D. Zhuang, J.H. Edgar, "Wet etching of GaN, AlN, and SiC: a review", *Materials Science and Engineering R* 48 (2005) 1–46
- [24] D.D. Koleske et al., "GaN decomposition in H₂ and N₂ at MOVPE temperatures and pressures", *Journal of Crystal Growth* 223 (2001) 466–483