

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

氫氣蝕刻氮化鎵及其後續成長之研究

Hydrogen Etching on GaN and its Overgrowth



研究生：余諮宜

指導教授：李威儀 教授

中華民國一百年七月

氫氣蝕刻氮化鎵及其後續成長之研究

Hydrogen Etching on GaN and its Overgrowth

研 究 生：余諮宜

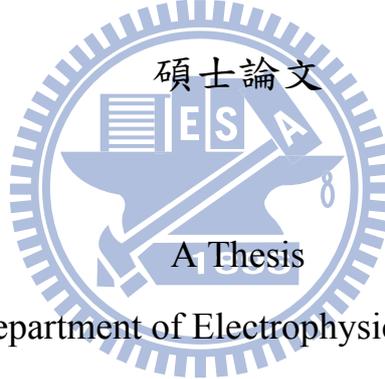
Student : Tzu-Yi Yu

指導教授：李威儀 博士

Advisor : Dr. Wei-I Lee

國立交通大學

電子物理研究所



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 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

氫氣蝕刻氮化鎵及其後續成長之研究

研究生：余詒宜

指導教授：李威儀 博士

國立交通大學電子物理研究所



本論文研究探討了在不同氣壓下氫氣蝕刻氮化鎵的作用，並應用於氮化鎵的磊晶。我們選擇以氣壓 100 torr 作為後續成長實驗中的氫氣蝕刻條件，在此蝕刻條件下氮化鎵表面會形成高深寬比且密度高達 $6.2 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ 的小孔洞。接著在氮化鎵成長實驗中我們探討了溫度與氣壓變化對氮化鎵形貌產生的影響，並在氫氣蝕刻後的樣板上進行磊晶。經長時間氫氣蝕刻後的氮化鎵樣板由於表面極為粗糙所以無法成長表面平坦的厚膜。為了使氮化鎵樣板表面平坦，我們設計實驗將二氧化矽填入孔洞，並以拋光液研磨樣板表面；我們能在這種氮化鎵樣板上成長出高品質的氮化鎵厚膜，並且經由雷射剝離技術能獲得幾乎沒有翹曲度的獨立式氮化鎵厚膜。

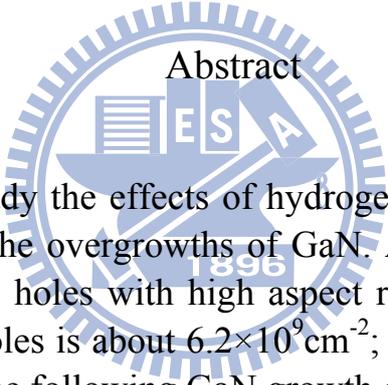
Hydrogen Etching on GaN and its Overgrowth

Student : Tzu-yi Yu

Advisor : Dr. Wei-I Lee

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University



Abstract

In this work, we study the effects of hydrogen etching on GaN surfaces at different pressures and the overgrowths of GaN. After hydrogen etching at the pressure of 100 torr, the holes with high aspect ratios appear on GaN surface, and the density of the holes is about $6.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$; we perform hydrogen etching under this condition in the following GaN growth experiments. In growing GaN, we discuss the temperatures and pressures effects on GaN profiles and also grow epitaxy layers on hydrogen-etched templates. On long-time-etched templates, they are too rough to obtain flat surface GaN thick films. To flatten the surfaces of templates, we fill holes with silicon oxide and polish the surfaces with slurries; by using this kind of template, we can grow a high quality GaN thick film and, after laser lift-off process, get a free-standing GaN thick film, which is almost without bowing.

誌謝

2011年07月24日下午06點26分，我終於完成了論文的內容，這篇論文的完成代表著我兩年碩士生涯的結束，在這兩年中，我認為最重要的不是這研究成果，而是這段日子所經歷的人、事、物，我衷心感謝所有陪伴在我身邊的所有人們！

李威儀老師，您銳利的眼光總能看見我的盲點，謝謝您的指導與教誨！陳奎銘學長、葉彥顯學長、吳尹豪學長，在您的幫助下，我的論文才得以完成，謝謝您的支持與照顧！特別是彥顯學長，當我在那段被datas困惑的日子裡，謝謝您持續地給予我鼓勵與建議！已畢業的鍾文章學長、洪文學長、陳奎佑學長、徐瑩珈學姐，謝謝您們給我的鼓舞與打氣！楊祐任同學、彭川耘同學、林子諒同學、高郁婷同學，這段日子我們一起激勵與成長，謝謝你們的陪伴！陳彥甫學弟、陳常臨學弟、李卓翰學弟、陳則銘學弟，謝謝你們分擔了許多工作，讓我們沒有後顧之憂！我的好朋友李雅琪同學，謝謝妳當了我兩年的垃圾桶！

最後，我要感謝我的家人和男朋友，謝謝您們總是無條件地給予我支持、帶給我溫暖，謝謝！

目錄

中文摘要	III
英文摘要	IV
誌謝	V
目錄	VI
表目錄	VIII
圖目錄	IX
第 1 章 緒論	1
1-1 簡介	1
1-2 研究動機及目的	2
第 2 章 實驗原理及儀器介紹	4
2-1 氮化物氣相磊晶機台	4
2-2 濕式蝕刻法	8
2-3 電漿輔助化學氣相沉積	9
2-4 研磨機台	10
第 3 章 量測儀器簡介	11
3-1 掃描式電子顯微鏡	11



3-2 陰極螢光分析系統	15
3-3 原子力顯微鏡	19
3-4 微拉曼光譜儀	23
3-5 X 光繞射量測	27
第 4 章 實驗結果與討論	29
4-1 氫氣蝕刻氮化鎵的研究	29
4-1-1 氣壓對氫氣蝕刻的影響	30
4-1-2 氫氣蝕刻機制討論	35
4-1-3 實驗中採用的蝕刻方式	40
4-1-3-1 直接在氮化鎵樣板上作短時間的氫氣蝕刻(A 型蝕刻)	40
4-1-3-2 以濕式蝕刻法輔助氫氣蝕刻(B1&B2 型蝕刻)	41
4-2 氫氣蝕刻後成長氮化鎵	44
4-2-1 A 型蝕刻後直接成長氮化鎵之初始成長分析	44
4-2-2 B1 型蝕刻後直接成長氮化鎵	52
4-2-3 B2 型蝕刻後以二氧化矽填補孔洞再成長氮化鎵	58
第 5 章 結論	67
參考文獻	70

表目錄

表 1-1 氮化鎵與藍寶石材料性質比較	2
表 4-1 計算氮化鎵分解率實驗參數與分析結果	38
表 4-2 A型蝕刻後初始成長氮化鎵之實驗參數.....	44
表 4-3 B1 蝕刻後直接成長氮化鎵實驗參數.....	52
表 4-4 B1 型蝕刻後成長氮化鎵厚膜實驗試片之Raman光譜量測結果	56
表 4-5 氮化鎵磊晶 2 小時的實驗參數	57
表 4-6 薄膜、顆粒填補式試片與對照片的表面XRD和EPD量測結果	63
表 4-7 薄膜和顆粒填補式實驗試片與對照片的Raman量測結果	65



圖目錄

圖 2-1 氮化物氣相磊晶機台	4
圖 2-2 氮氣蝕刻實驗示意圖	6
圖 2-3 氮化物氣相磊晶法成長氮化鎵實驗示意圖	7
圖 2-4 V型缺陷示意圖	8
圖 2-5 CVD製程步驟	9
圖 2-6 本實驗室研磨機台	10
圖 3-1 掃描式電子顯微鏡的工作原理示意圖	12
圖 3-2 電子與試片的交互作用	13
圖 3-3 電子電洞對復合可能的路徑	15
圖 3-4 陰極螢光分析系統設備架構	16
圖 3-5 晶體異質磊晶產生壓應力使晶格變小而造成材料能隙變大	17
圖 3-6 同時拍攝獨立式氮化鎵的SEM及CL影像	18
圖 3-7 原子力顯微鏡儀器工作原理示意圖(from Wikipedia)	20
圖 3-8 探針針尖與試片之間的作用力	20
圖 3-9 典型的拉曼光譜(from raman.de)	24
圖 3-10 雷利散射和拉曼散射過程(from sickcellinfo.net)	24
圖 3-11 六角烏采結構氮化鎵的聲子色散曲線	25
圖 3-12 六角烏采結構氮化鎵在c軸方向的原子振動模態	26

圖 3-13 微拉曼光譜儀儀器架構	26
圖 3-14 布拉格繞射現象	27
圖 3-15 X光繞射儀的轉動裝置.....	28
圖 4-1 實驗取用的氮化鎵樣板結構示意圖	29
圖 4-2 氫氣蝕刻實驗示意圖	30
圖 4-3 不同氣壓下氫氣蝕刻氮化鎵的表面形貌	31
圖 4-4 (a)氫氣蝕刻與(b)EPD蝕刻氮化鎵的表面形貌.....	33
圖 4-5 經氫氣蝕刻後再作EPD處理的試片表面形貌.....	33
圖 4-6 氫氣蝕刻後的獨立式氮化鎵基板試片作CL mapping量測	34
圖 4-7 濕式蝕刻後的(a)獨立式氮化鎵和(b)n型氮化鎵再經氫氣蝕刻	35
圖 4-8 (a)-(e)氫氣在 700 torr時的蝕刻反應步驟	36
圖 4-9 氣壓 100 和 700torr下氮化鎵分解率的阿瑞尼斯方程式關係圖	38
圖 4-10 A型蝕刻(etch-A)示意圖	40
圖 4-11 氮化鎵樣板品質變化對氫氣蝕刻實驗的影響	41
圖 4-12 濕式蝕刻氮化鎵樣板後(a)，再經氫氣蝕刻(b)的表面形貌.....	42
圖 4-13 B1 和B2 型蝕刻方式示意圖	43
圖 4-14 氮化鎵樣板經(a)etch-B1、(b)etch-B2 蝕刻後的表面形貌.....	43
圖 4-15 溫度 950°C時，不同氣壓下氮化鎵初始成長狀況	46
圖 4-16 溫度 1050°C時，不同氣壓下氮化鎵初始成長狀況	47

圖 4-17 溫度 1100°C 時，不同氣壓下氮化鎵初始成長狀況	48
圖 4-18 氣壓與溫度對氮化鎵形貌的影響	49
圖 4-19 氮化鎵各晶面表面的懸鍵值	50
圖 4-20 溫度與氣壓對氮化鎵厚膜表面平坦度的影響	53
圖 4-21 溫度與氣壓對孔洞保留狀況的影響	53
圖 4-22 B1 型蝕刻樣板上作氮化鎵磊晶 2 小時的試片照片	57
圖 4-23 (a)B2 蝕刻後及(b)B2 蝕刻後再經濕式蝕刻處理的氮化鎵樣板表面 沈積二氧化矽薄膜的狀況	59
圖 4-24 二氧化矽顆粒填入孔洞的狀況	59
圖 4-25 將二氧化矽填入孔洞的兩種方式示意圖	60
圖 4-26 (a)未作處理、(b)薄膜填補處理及(c)顆粒填補處理的氮化鎵樣板 表面狀況	60
圖 4-27 薄膜填補式樣板作 GaN 磊晶 2 小時後的(a)照片、(b)OM、(c)Nomarski 影像、(d) (e)試片 SEM 側視圖	61
圖 4-28 顆粒填補式樣板作氮化鎵磊晶 2 小時後的(a)照片及(b)OM和 (c)Nomarski 影像、(d)(e)試片 SEM 側視圖	62

第1章 緒論

1-1 簡介

氮化鎵(gallium nitride, GaN)及其相關之三族氮化物材料—氮化鋁(aluminum nitride, AlN)和氮化銦(indium nitride, InN)因具有直接能隙(direct band gap)、良好的熱傳導性及熱穩定性，在製作藍紫光、紫外光發光元件以及高功率、高頻元件上佔據領導地位。

氮化鎵、氮化鋁和氮化銦的能隙大小分別為 GaN: 3.2eV、AlN: 6.3eV、InN: 0.7eV，將這些半導體材料製成三元或四元合金化合物時，可藉由調整合金各成份的比例得到需要的發光波長，若用來作成發光元件的話，其發光波段可以從 UV、藍光、黃綠光，甚至到紅光波段的發光範圍。

GaN 發光波段為藍紫光，使得 GaN 近年來成為最具潛力的光電半導體材料，其主要應用為製作雷射及發光二極體，促進了白光二極體及大容量儲存設備的發展。

1-2 研究動機及目的

由於缺乏大面積品質良好的單晶 GaN 基板，所以 GaN 材料只能採用異質磊晶(hetero-epitaxy)的方式，利用晶格常數不同的材料作為基板，例如碳化矽(SiC)、矽(Si)和藍寶石基板(sapphire, Al₂O₃)，其中以藍寶石基板的使用最為常見。

異質磊晶的晶格不匹配及材料熱膨脹係數的不同(表 1-1)，會使成長的氮化鎵會有貫穿式線差排(threading dislocations)和應力產生：前者會增加發光材料產生非輻射復合(non-radiative recombination)的機會，降低了內部量子效應(internal quantum efficiency)，而使發光效率及亮度下降；後者會造成晶體彎曲甚至破裂的情形。兩者皆會對後續的元件製程及元件的工作效率造成影響。

表 1-1 氮化鎵與藍寶石材料性質比較

材料	晶格對稱性	晶格常數(Å)	熱膨脹係數(10 ⁻⁶ /K)
氮化鎵 (GaN)	hcp	a=3.189	5.59
		c=5.185	3.17
藍寶石 (sapphire)	hcp	a=4.758	7.5
		c=12.99	8.5

減少缺陷密度和應力累積的方法有很多，一般在磊晶初期選用低溫緩衝層(buffer layer)或是 AlN 作為緩衝層改善磊晶品質，但效果有限，線差排密

度(threading dislocation density)仍高達 $10^9 \sim 10^{12} \text{cm}^{-2}$ [1,2]，進一步在多孔結構的 GaN 薄膜上磊晶或是在 GaN 表面採用側向成長磊晶法(Epitaxial lateral overgrowth, ELO)等方式成長 GaN 厚膜可以獲得較高的晶體品質。 [3,4,5,6,7,8,9,10,11,12]

側向成長磊晶法是利用選擇性區域成長法(selective area growth, SAG)的特性，經過微影製程在 GaN 表面上製作圖案化的遮罩(patterned mask)，在磊晶過程中 GaN 只會從開孔(window)露出的表面開始成長，不會在遮罩表面成長，所以 GaN 晶體從開孔處成長出來後繼續往側向成長，越過遮罩與其他開孔中成長出來的晶體接合。由於遮罩的遮蔽使底下的 dislocations 不會向上延伸，因此可以降低 GaN 厚膜表面的 threading dislocation density。此外，遮罩提供磊晶層與基板之間一層緩衝層，能夠降低磊晶層的應力。

氫氣(hydrogen, H_2)具有蝕刻 GaN 的能力，能在 GaN 表面上產生孔洞的結構[13,14]，這種圖樣化的 GaN 表面對於後續磊晶的 GaN 厚膜應有降低缺陷密度和釋放應力的效果；此外，若將二氧化矽(silicon oxide, SiO_2)填入 H_2 蝕刻後產生的孔洞，用於後續磊晶時應能降低缺陷密度和應力累積。上述兩種成長方式將在本論文中作詳細地討論。

第2章 實驗原理及儀器介紹

2-1 氫化物氣相磊晶機台

本實驗中使用 H_2 蝕刻 GaN 的實驗和成長 GaN 的實驗都在本實驗室自組的水平式氫化物氣相磊晶機台(hydride vapor phase epitaxy, HVPE)裡完成。

本實驗室的 HVPE，大致可區分為：高溫爐管、氣體供應系統、溫控系統、真空系統和冷卻水循環系統等。(圖 2-1)



圖 2-1 氫化物氣相磊晶機台(HVPE)

高溫爐管前端連接氣體供應系統，末端連接氣壓計和真空系統，其中管構造的材質為石英(quartz)材質，最高操作溫度為 $1100^{\circ}C$ 。石英管外圍以碳化矽棒(silicon carbide, SiC)加熱升溫並覆蓋絕熱性佳的氧化鋁(aluminium

oxide, Al_2O_3) 厚板，具極高的升溫效率；石英管兩端與不鏽鋼蓋連接，接縫處使用抗酸抗高溫的氟化橡膠(viton)材質 O 型環(O-ring)以保持真空度。

氣體供應系統經由外管、上管、下管和前管四條管路將氣體送入高溫爐管，其中前管持續通入低流量的氮氣(nitrogen, N_2)，用以保護位於爐管末端的氣壓計(pressure gauge)免於被實驗產生的微粒阻塞，而外管、上管和下管三條管路則將氣體輸送入高溫爐管前端。外管通入 N_2 以穩定整個爐管的氣體流場，並且避免基板因上下氣壓差而吹飛；上下管通入實驗反應氣體，上管可選擇性通入 N_2 、 H_2 和 HCl 氣體，下管則可通入 N_2 、 H_2 、 NH_3 和 HCl ，端看實驗內容調整氣體成份。所有氣體流量皆以電子式質量流量控制器(electronic mass flow controller, MFC)控制和調整，共計有 9 個 MFC。

溫控系統控制高溫爐管六個區域的溫度，分別以六支白金探頭之 K 型熱電耦(k-type thermal couple)偵測。區域 I 設定 HCl 和金屬鎵(gallium, Ga)反應的溫度— 850°C ；區域 II 至 V 為實驗反應進行區，設定 H_2 蝕刻溫度或 GaN 磊晶溫度，以四個區域控制溫度，使反應區能大範圍地維持溫度均勻及穩定；區域 VI 非反應區且靠近抽氣區，溫度通常設為 950°C 。

真空系統由一台機械幫浦(mechanical pump)進行抽氣。爐管的氣壓值由位於爐管末端的氣壓計(pressure gauge)偵測，配合幫浦節流閥(throttle valve)開合的程度達到控制及穩定氣壓。由於實驗操作在高溫並會產生微粒，因此在爐管與幫浦中間須連接一冷卻過濾器(chiller)和微粒吸附器(particle

trap)，前者用於降低來自高溫氣體的溫度，後者則過濾實驗微粒。

冷卻水循環系統分佈於爐管前末端、chiller 和 trap，目的使高溫氣體降溫，避免構造的零組件因高溫而損壞。

氫氣蝕刻實驗

進行 H_2 蝕刻實驗時，上、下管僅通入 H_2 和 N_2 兩種氣體，如圖 2-2 所示，高溫爐管氣壓調變範圍為 100~700 torr，溫度調變範圍為 1000~1100°C。

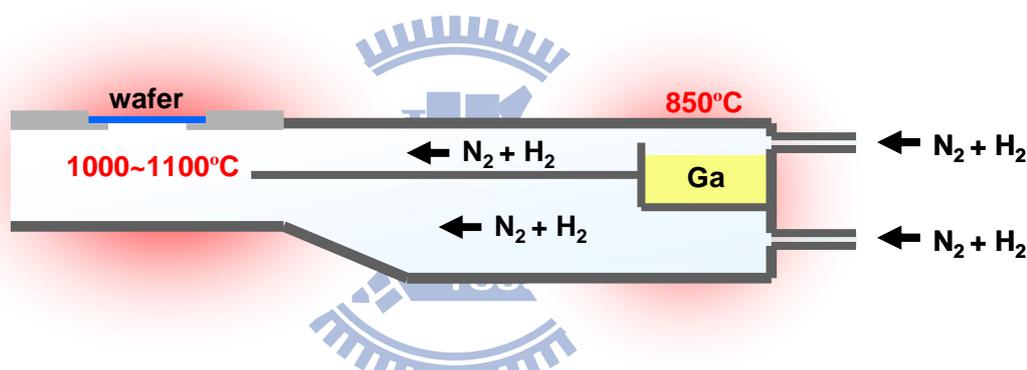
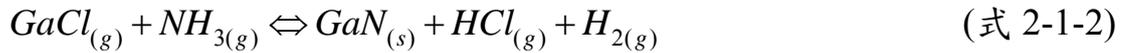


圖 2-2 氫氣蝕刻實驗示意圖

氫化物氣相磊晶法成長氮化鎵實驗

以氫化物氣相磊晶法(hydride vapor phase epitaxy, HVPE) (或稱為鹵化物氣相磊晶法(halide vapor phase epitaxy, HVPE)成長 GaN 厚膜，其原理是將氣態氯化氫(hydrogen chloride, HCl)通入 850°C 的熔融態金屬鎵(gallium, Ga)反應生成氯化鎵(gallium(I) chloride, GaCl)作為三族前驅物(precursor)，氨氣(ammonia, NH_3)作為五族前驅物，再以載子氣體—氫氣(hydrogen, H_2)和氮氣(nitrogen, N_2)分別將兩前驅物送到反應區(圖 2-3)。前驅物在反應區中央的基

板上會發生分子吸附、原子分解、原子鍵結和分子脫附等複雜的過程，而最後形成了 GaN[15,16,17,18,19,20,21]。上述過程的主化學反應式為：



此外，在磊晶的過程中也會有副產物的產生：氯化銨(ammonium chloride, NH_4Cl)、氯化鎵(gallium(III) chloride, $GaCl_3$)和 HCl 氣體等。 NH_4Cl 為 HCl 和 NH_3 反應而形成的白色粉末，容易堆積在反應爐管末端較低溫的腔壁和排氣管壁上，會影響反應爐管的真空度及真空穩定度並且會阻塞微塵吸附器。 $GaCl_3$ 也能和 NH_3 反應生成 GaN，但由於 $GaCl_3$ 在高溫下極不穩定，故不為生成 GaN 的主反應。



圖 2-3 氮化物氣相磊晶法成長氮化鎵實驗示意圖

2-2 濕式蝕刻法

由於不同晶格面的極性(surface polarity)和懸鍵(dangling bonds)等各種因素使 GaN 的不同晶格面具有不同的化學穩定性；GaN 的 c-plane 表面在不同溼式蝕刻液中均為穩定，但自 sapphire 和 GaN 交界處產生而延伸至表面的 threading dislocations 卻容易被蝕刻成六角 V 型凹洞。[22]

本實驗中使用的濕式蝕刻液為體積比 $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 3$ 的磷硫酸混合液，溫度為 220°C 。實驗時溫度探棒與溫控器連接，溫控器再與加熱器相接，因此由溫度探棒測得溶液溫度後，再藉由溫控器控制加熱器的加熱功率，可以很穩定地調控溫度。

實驗中操作濕式蝕刻法時，將待蝕刻樣品放置在石英浸泡架上，再置入蝕刻液浸泡 20 分鐘。此法能使 GaN 表面 threading dislocations 被蝕刻成 V 型凹洞(圖 2-4)，因此可搭配原子力顯微鏡(AFM)或掃描式電子顯微鏡(SEM)的量測，用以計算蝕刻缺陷密度(etch pit density, EPD)。

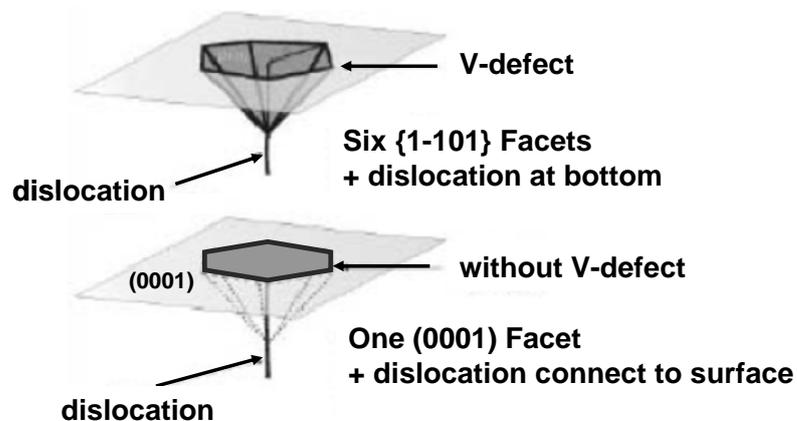


圖 2-4 V 型缺陷示意圖[23]

2-3 電漿輔助化學氣相沉積

化學氣相沉積(chemical vapor deposition, CVD)是一種利用氣相的源材料(反應氣體分子)在晶圓表面上進行化學反應的製程：晶圓表面上會沉積固態產物形成薄膜，而其他氣體副產物則從晶圓表面脫附。(圖 2-5)

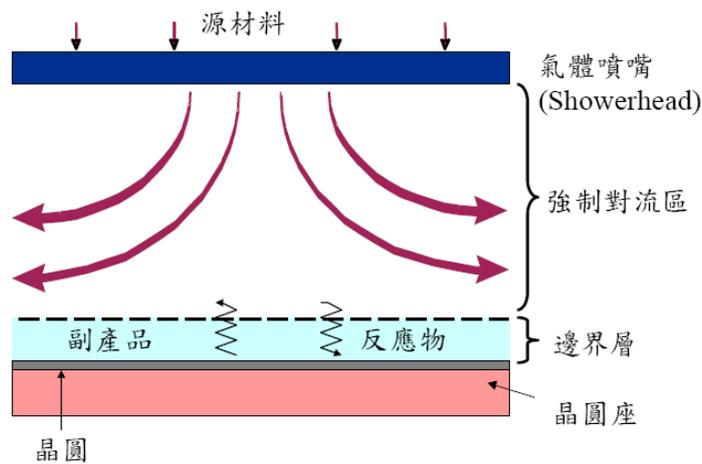


圖 2-5 CVD 製程步驟[24]

電漿輔助化學氣相沉積系統(plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)是利用射頻功率將反應氣體分子激發產生電漿反應後，形成活性極強的自由基(radicals)，這些自由基會急速地增加化學反應速率，所以 PECVD 可以在相對低溫時達到高沈積速率，因此廣泛地使用在低溫沈積氮化矽(silicon nitride, Si_3N_4)和二氧化矽(silicon oxide, SiO_2)薄膜。

沈積 SiO_2 薄膜時，將矽甲烷(silane)與氧氣(oxygen, O_2)反應[25]：



2-4 研磨機台

研磨(polish)機台是向台灣正越公司購買的 M-15 機型，配有鑽石液噴灑系統、拋光液控制系統、磨盤、真空治具和空壓機，裝置示意圖如圖 2-6 所示。研磨可調變的參數包括：磨盤材質、研磨顆粒材質、研磨顆粒尺寸、研磨拋光時間、壓重和磨盤轉速。



圖 2-6 本實驗室研磨機台

本實驗以機械研磨(mechanical polish)的方式研磨 GaN 表面，使用的研磨盤為皮盤(不鏽鋼盤貼附白色合成拋光皮)，研磨液為二氧化矽拋光液(SiO_2 slurry, SiO_2 particle size $\sim 150\text{nm}$)，拋光液中含有大小約 150nm 的 SiO_2 顆粒。

第3章 量測儀器簡介

實驗試片製作完成後須再作各種量測才能進一步分析討論實驗得到的結果。在本實驗中我們利用掃描式電子顯微鏡及原子力顯微鏡來觀察試片的表面形貌，並以陰極螢光光譜和拉曼光譜圖檢視實驗的氮化鎵磊晶層裡應力的狀況，此外，為了檢測氮化鎵厚膜的品質，我們使用 X 光繞射方法量測之。以下將逐一簡介上述提及的量測儀器。

3-1 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)原理與光學顯微鏡相似(optical microscope, OM)，僅是由電子替代了光子；因為入射電子的物質波波長較可見光波長短，所以 SEM 可得到較高的解析度。此外，SEM 試片製備方式容易、檢測速度快，並且空間解像能力很好、景深長，可以顯示清晰的三度空間影像，因此 SEM 被廣泛地應用於各材料領域。

本實驗使用的 SEM 機台是位於交通大學奈米中心實驗室的高解析度場發射掃描電子顯微鏡(high-resolution scanning electron microscope, Hitachi S-4700I)，可高倍率放大觀察實驗試片的細微結構或剖面結構。儀器的電子源為冷陰極電子槍，操作電壓 0.5~30kV，放大倍率可達 50 萬倍。

SEM 的操作為利用加熱燈絲(thermionic emission)或強電場吸引(field emission)的方式使電子槍產生高能電子束，再藉由電磁透鏡系統在試片上聚焦，並以電磁偏折線圈控制電子束的行進方向在試片上(圖 3-1)作二度空間

的掃描。

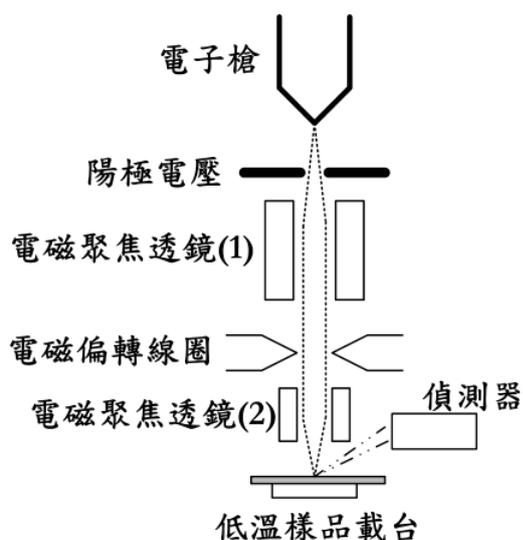


圖 3-1 掃描式電子顯微鏡的工作原理示意圖[26]

電子與試片交互作用會產生各種電子和光子訊號(圖 3-2)：歐傑電子 (Auger electrons)、二次電子(secondary electrons)、背向散射電子(backscattered electrons)、吸收電子(absorbed electron)、陰極螢光(cathode luminescence)和特徵 X 射線(X-rays)等。偵測器測得這些訊號後，可用來分析試片材料的特性。二次電子和背向散射電子可作為 SEM 的成像訊號，其中以二次電子為最主要；二次電子是試片表面被高能電子束重擊後釋出的電子，是能量較低的訊號(能量約 50eV)，因此只有距離試片表面深度約 50-500Å 範圍內產生的二次電子才有機會逃離試片表面而被偵測到，所以二次電子訊號對於試片的表面非常敏感，並且訊號產生的數量會受到試片表面凹凸起伏的影響，所以二次電子帶有表面形貌的訊息，可用以觀察試片表面的形貌。另一方面，背向散射電子是高能電子在試片內部受原子核彈性散射作用，形

成大角度散射之後再逸出表面的電子。在散射過程中並無太多的能量損耗，所以對表面平整的試片來說，背向散射電子影像不會有明顯的對比，除非試片材料成份是屬於不同的原子序，因為背向散射係數隨原子序增加而增大，故可用以觀測不同元素的組成相和成份元素分佈情形。由於背向散射電子影像的陰影對比效果良好，故能充分反應試片表面凹凸形狀，但因其屬於高能量電子(其能量約等於入射電子的能量)，所以偵測到的背向散射電子可產生於距試片表面約 5000\AA 的深度範圍內；由於訊號產生位置較深，所以訊號產生後須在試片內部行進一段距離後才能脫離試片而被偵測到，因此背向散射電子影像解析度較差。

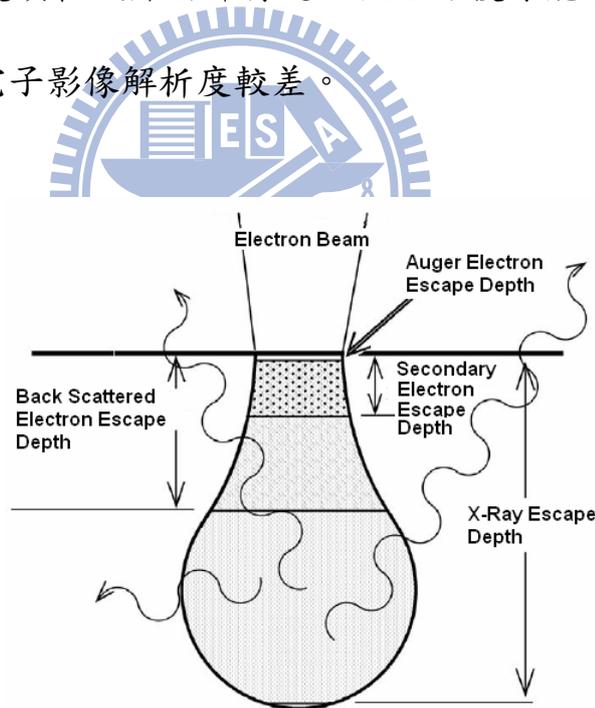


圖 3-2 電子與試片的交互作用[27]

影響 SEM 影像有幾個因素：

1. 試片導電性：

導電性好的試片才能得到清晰的影像，若要量測半導體或非導體材料，須在試片鍍上導電薄膜，例如金(gold, Au)或鉑(platinum, Pt)，但這導電薄膜可能會覆蓋到欲觀察的細微結構。

2. 振動：

外在環境因素造成試片的晃動會影響 SEM 的影像。

3. 真空度：

電子顯微鏡須操作在真空的環境下，在真空度不佳的環境中，電子束與氣體分子碰撞的機率高、容易燒斷加熱燈絲，並且氣體被游離後會有導電性，增加內部放電的可能，因而影響電子束的穩定性，此外，氣體也可能和樣品和內部組件發生化學反應，造成樣品性質變化或使其他物質在各個表面沉積，而降低了影像對比或模糊了影像。

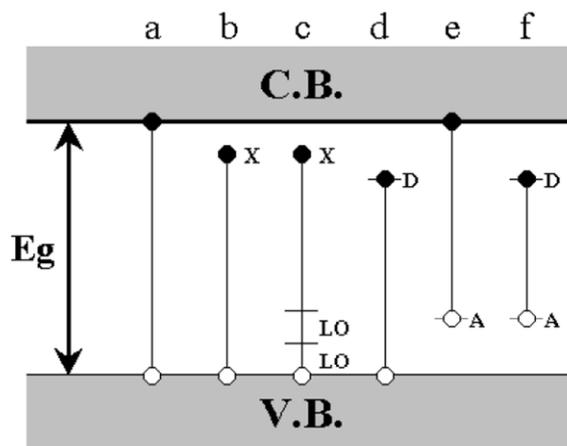
4. 加速電壓：

理論上，加速電壓越大，可得到直徑越小的聚焦電子束，解析度會越好，然而增加加速電壓會使電子和試片交互作用體積增大而出現不尋常的邊緣效應，並使電荷累積(charge)的可能性增加，還可能造成試片損壞。

3-2 陰極螢光分析系統

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(emission)的一種現象，發光半導體材料的螢光性質可以有效地反映出半導體中的能帶或是雜質的現象。

雜質與缺陷會在能隙(energy band gap, E_g)之中形成各種能階(energy level)，而其對應的能量會由輻射再復合過程(radiative recombination)產生輻射放射或者是經由非輻射再復合過程(nonradiative recombination)產生非輻射吸收。螢光產生的過程典型包含三個步驟：(1) 激發，(2) 熱平衡，(3) 再復合。激發源(excitation)產生的電子電洞對(electron-hole pairs)，經由熱平衡分布後會再復合(recombination)然後產生光子[28]，圖3-3為其幾種可能的路徑[29]。



- a. conduction band (CB) to valence band (VB) emission
- b. neutral doner(acceptor) bound excitonic luminescence
- c. neutral doner(acceptor) bound excitonic luminescence (phonon assisted)
- d. doner level to VB emission
- e. CB to acceptor level emission
- f. donor-acceptor (D-A) recombination

圖 3-3 電子電洞對復合可能的路徑

一般用來分析材料螢光性質的方式有光激發螢光量測(Photoluminescence, PL)和陰極螢光量測(cathode luminescence, CL)，兩者主要的差別是PL螢光訊號的激發源為雷射光，而CL的激發源為高能電子束。

與微米等級分析能力的光激螢光譜分析系統(micro photoluminescence, μ -PL)相比較，陰極螢光分析系統除了具備高度聚焦電子束的奈米等級空間解析的優點外，又因為電子束的能量介於數千電子伏特至數萬電子伏特，因此可以激發能隙較高的材料，而光激螢光譜分析系統受限於雷射光的光子能量，只能研究能隙低於雷射光能量的光電材料。[26]

陰極螢光分析系統主要包括：掃描式電子顯微鏡及光譜分析儀(圖 3-4)，用來分析試片的螢光性質可獲得兩種訊息：一種是陰極螢光光譜(CL spectrum)，另一種是 CL 影像(CL mapping)。

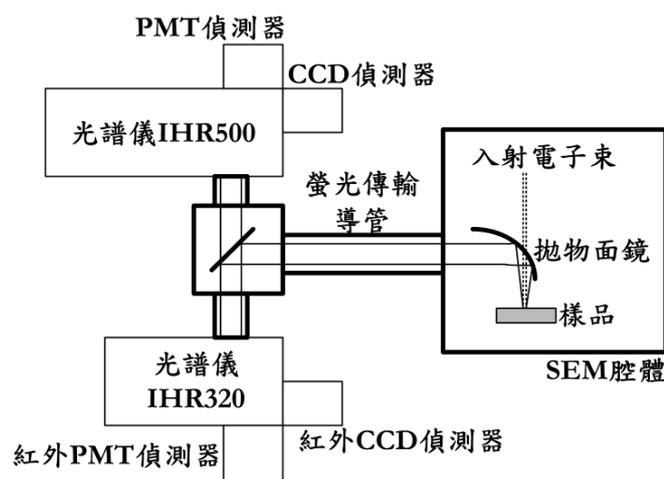


圖 3-4 陰極螢光分析系統設備架構[26]

陰極螢光光譜

陰極螢光光譜(CL spectrum)的譜圖代表著半導體材料中的能隙或雜質能階作再復合的過程所放射出的特性譜線，繪圖的方式是以橫軸為螢光波長值，以縱軸為螢光強度。

CL光譜除了量測半導體材料的螢光性質之外，也可用來檢測晶體內部應力的狀況：當晶體因異質磊晶的影響受到壓縮應力時，會使晶格壓縮而造成材料能隙變大(圖3-5)，因此材料的CL光譜峰值會往短波長方向移動，稱為藍移現象(blue shift)；反之，若晶體受到伸張應力則會造成材料能隙變小而有CL光譜紅移現象(red shift)。

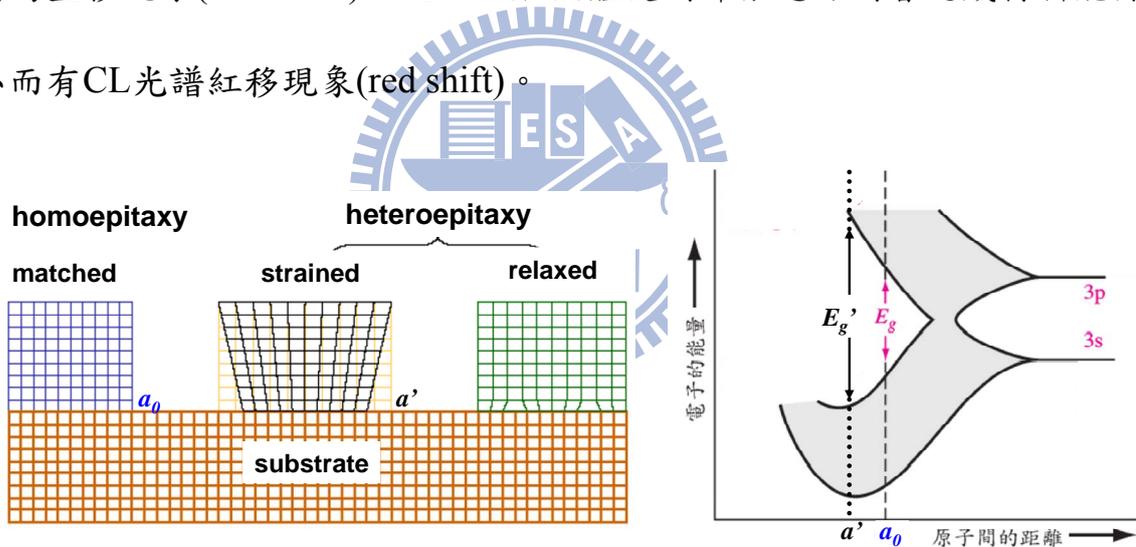


圖 3-5 晶體異質磊晶產生壓縮應力時，會使晶格壓縮變小($a' < a_0$)而造成材料能隙變大

陰極螢光影像

利用電子束的掃描線圈進行掃描，收集每一個掃描區域的陰極螢光訊號，當掃描的區域有訊號強度變化時會產生亮暗對比，因此可得到陰極螢光影像(CL mapping)。CL mapping 的結果與 SEM 影像互相對照比較，可以分析材料的晶體缺陷及雜質濃度分佈區域，這主要是因為缺陷或雜質的存在會影響陰極螢光訊號強度，而在 CL mapping 中顯示出來，如圖 3-6 所示。

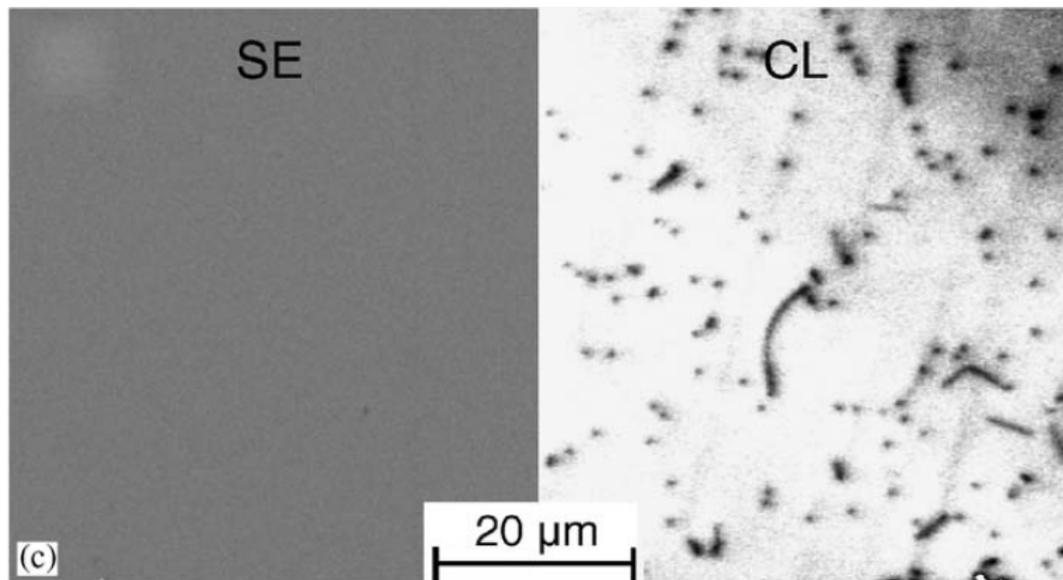


圖 3-6 同時拍攝獨立式氮化鎵(free-standing GaN)的 SEM 及 CL 影像[36]，CL 影像中呈現暗對比的位置為缺陷所在

3-3 原子力顯微鏡

原子力顯微鏡(atomic force microscopy, AFM)量測具備許多優點：可取得試片表面的三維空間影像、量測試片不需任何處理(不受限於導體試片)和可達原子級的解析度，並且可以在任何環境下操作，所以原子力顯微鏡量測技術被廣泛地使用在各種領域。

AFM的原理是利用探針針尖原子與待測試片表面原子間微弱的作用力來作為回饋，以維持針尖能在試片上方以固定間距掃描，從而得知試片表面的高低起伏和幾何形狀。

AFM 的儀器架構可分為懸臂探針、偏移量偵測器、掃描器、回饋電路和電腦控制系統。控制探針與試片表面距離的方式為光槓桿技術(圖 3-7)：

- (1) 二極體雷射光聚焦在鍍有金屬薄膜的探針背面，並被反射至一位置敏感的光偵測器(position sensitive photodetector)，例如四象限光電二極體。
- (2) 當懸臂樑彎曲時，光偵測器上的反射光點會跟隨著運動，因此便可得知探針的位置。經放大電路轉成電壓訊號後，垂直部份的兩個電壓訊號相減得到垂直差分訊號，當電腦控制 x、y 軸驅動器使樣品掃描時，探針會上下偏移，差分訊號也跟著改變，因此迴饋電路便控制 z 軸掃描器調整探針與樣品的距離
- (3) 此距離微調或其他訊號送入電腦中，記錄成為 x、y 的函數，便是 AFM 影像。

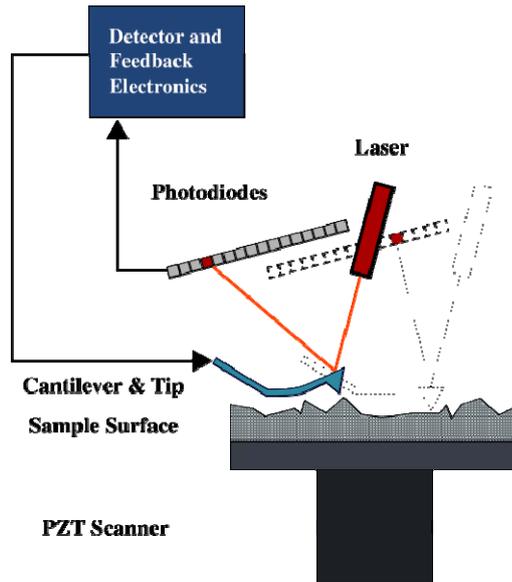


圖 3-7 原子力顯微鏡儀器工作原理示意圖 (from Wikipedia)

依據探針針尖與試片之間的作用力形式，原子力顯微鏡的操作模式可分為接觸式(contact mode)、非接觸式(non-contact mode)和輕敲模式(tapping mode)：(圖3-8)

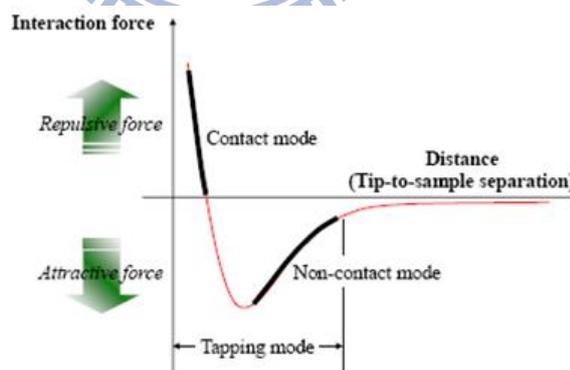


圖 3-8 探針針尖與試片之間的作用力

接觸模式

探針與試片的原子作用力為排斥力，由於排斥力對距離非常敏感，所以接觸式容易達到原子級解析度。接觸式的操作方式是利用懸臂(cantilever)上的探針接觸且輕壓試片表面，此時作用力使得懸臂發生微小偏折，當這種偏折被檢測出並用回饋來保持力的恆定，就能獲得懸臂對應於掃描各點的位置變化而描繪出試片的表面結構(等力模式, constant force mode)。在一般的接觸式量測中，探針與樣品間的作用力很小，約為 10^{-8} 至 10^{-6} N(Newton)，但因為接觸面積很小，所以作用力過大可能會刮傷試片。

非接觸模式

為了彌補接觸式AFM的缺點而發展出非接觸式的方法。在非接觸模式下，探針與試片的作用力為原子間長距離的吸引力—凡得瓦力(Van Der Waals Force)，其操作模式是在懸臂施予弦波電壓至振盪波，讓探針在其共振頻率作小振盪，然後偵測其振幅或相位；當探針靠近試片時，由於吸引力的作用，振幅會變小，相位也會改變，因此只要將振幅或相位送至回饋電路，就能到等作用力圖像，也就是試片表面的高度影像。在掃描成像過程中，探針不接觸試片表面減少了對試片的傷害，但在常壓下操作時，試片表面常吸附一層水膜影響了成像的解析度，不過原子解析度可以在真空中得到。



輕敲模式

輕敲式AFM是非接觸式的改良，其原理就是將探針與試片距離加近(探針和試片間距介於接觸式和非接觸式)，然後將懸臂振幅增大，使探針振盪到波谷時接觸到試片，由於試片表面的起伏，使得振幅改變，再利用類似非接觸式的回饋控制方式就能取得高度影像。

與非接觸式相較下，輕敲式AFM直接接觸試片表面使得解析度提高，而與接觸式比較的話，雖然解析度不及接觸式，但能將破壞試片的機率降低。

本實驗中經溼式蝕刻後的Ga₂O₃試片表面會有洞的形貌，但由於蝕刻時間較短，蝕刻洞的深度很淺，因此無法利用SEM觀察洞的分佈情形，所以改使用AFM以輕敲模式掃描，就能得到其表面蝕刻洞的分佈狀況。此外，這些洞就是threading dislocations的位置，所以可以藉此計算試片表面的threading dislocation density。

3-4 微拉曼光譜儀

當單色光傳播到另一介質時發生了傳播方向的改變，即稱為散射(scattering)。若散射光波長與入射光相同，表示入射光能量沒有損耗，此為彈性散射(elastic scattering)，稱作雷利散射(Reyleigh scattering)；反之，若散射光中有比入射光波長較長或較短的成份，表示入射光與物質作非彈性散射(inelastic scattering)，這就是拉曼散射(Raman scattering)。拉曼散射效應源自物質裡分子的振動和轉動，因此從拉曼光譜可以得到分子振動能階和轉動能階的資訊。

一般把雷利散射和拉曼散射結合形成的光譜稱作拉曼光譜(Raman spectrum, 圖 3-9)，並將雷利散射和拉曼散射的波數差稱為 Raman shift：


$$\Delta\omega(\text{cm}^{-1}) = \left(\frac{1}{\lambda_{\text{incident}}(\text{nm})} - \frac{1}{\lambda_{\text{scattered}}(\text{nm})} \right) \times 10^7 \frac{\text{nm}}{\text{cm}} \quad (\text{式 3-4-1})$$

在拉曼譜線中，將頻率小於入射光頻率的譜線稱作司托克士譜線(Stokes lines)，頻率大於入射光頻率的譜線稱作反司托克士譜線(anti-Stokes lines)。室溫下大部分分子的振動處於基態，所以司托克士譜線的強度會比反司托克士譜線高的多。司托克士譜線頻率變小是因為入射光能量被物質分子吸收躍遷至激發態後，再回到基態的較高能態時放出聲子，使得散射光能量較入射光低，而反司托克士譜線頻率變大的原因是物質分子躍遷至激發態後再回到基態的較低能態時吸收聲子，使得散射光能量較入射光高。(圖 3-10)

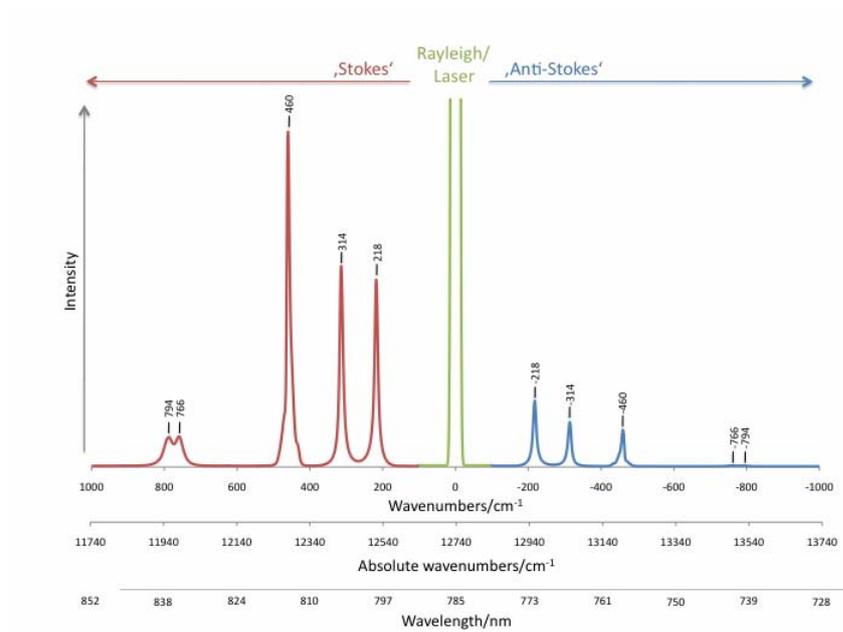


圖 3-9 典型的拉曼光譜 (from raman.de)

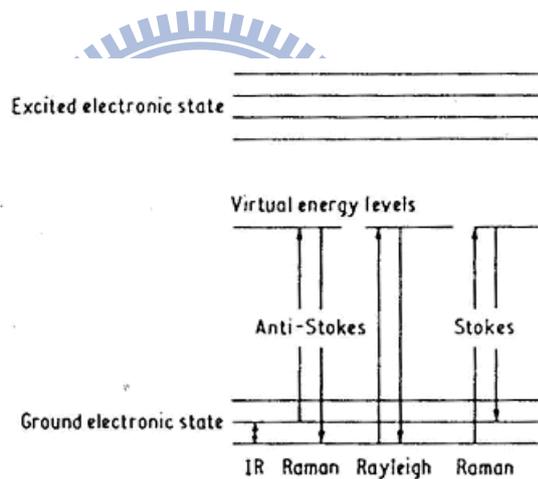


圖 3-10 雷利散射和拉曼散射過程 (from sickcellinfo.net)

本實驗的Ga₂N₃試片在常溫常壓下為烏采結構(wurtzite, hcp)，屬於 C_{6v}^4 空間群，每單位原始晶胞(primitive unit cell)含有2個Ga₂N₃分子(2個N原子和2個Ga原子)。群論(group theory)分析預測其聲子色散關係(圖3-11)在接近 Γ 點時($k \rightarrow 0$)，光學聲子模態(optical phonon modes)為 $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ 六個模態(圖3-12)； A_1 和 E_1 模態在N原子和Ga原子反向振動下產生內部微電場，而分裂

成縱向光學(longitudinal optical, LO)和橫向光學(transverse optical, TO), 因此產生了 $A_1(\text{LO})$ 、 $A_1(\text{TO})$ 、 $E_1(\text{LO})$ 和 $E_2(\text{TO})$ 模態； B_1 和 E_1 模態根據不同的原子振動方向，頻率會有所不同，分成高能量(N原子反向振動，Ga原子不動)和低能量(Ga原子反向振動，N原子不動)，分別標示為 $B_1(\text{low})$ 、 $B_2(\text{high})$ 、 $E_1(\text{low})$ 和 $E_2(\text{high})$ 。 $A_1(\text{TO})$ 、 $A_1(\text{LO})$ 、 $E_1(\text{TO})$ 、 $E_1(\text{LO})$ 和 $E_1(\text{low})$ 和 $E_2(\text{high})$ 六個聲子為拉曼活性模態(Raman active)，所以可在拉曼光譜中觀測到；兩個 B_1 模態— $B_1(\text{low})$ 和 $B_2(\text{high})$ 為不活躍(silent)的模態，不會出現在拉曼光譜中。

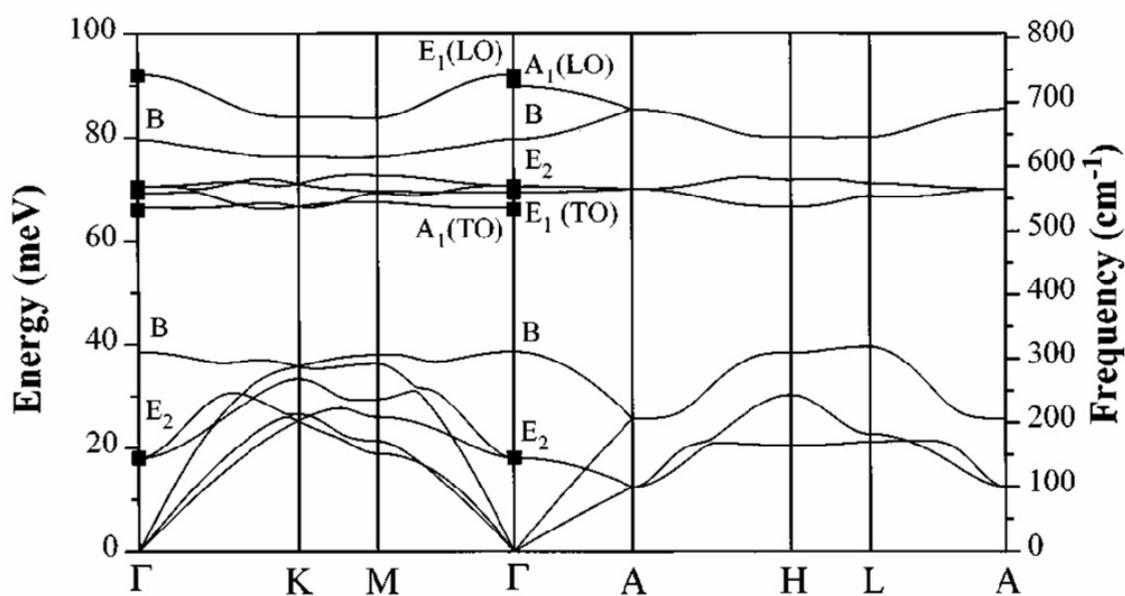


圖 3-11 六角烏采結構氮化鎵的聲子色散曲線[30]

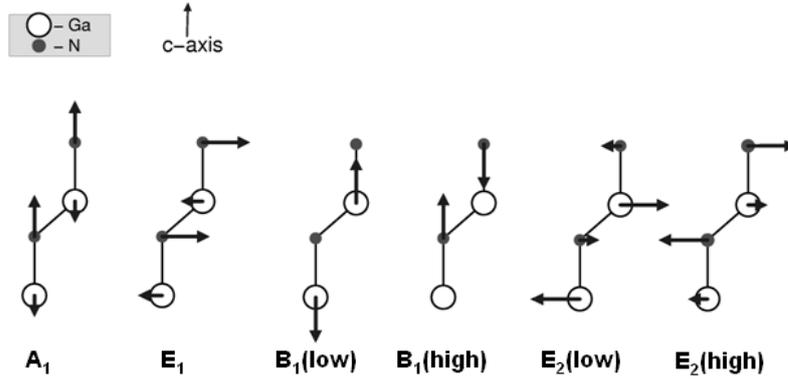


圖 3-12 六角烏采結構氮化鎵在 c 軸方向的原子振動模態[31]

E_2 模態原子是在 c 平面上作振動(振動方向垂直 c 軸方向)，模態頻率會對 c 平面晶格的應力非常敏感，尤其是 $E_2(\text{high})$ 模態，因此我們藉由 $E_2(\text{high})$ 模態討論實驗試片的應力狀況。

本實驗使用微拉曼光譜儀(μ -Raman)進行拉曼光譜量測，以氬離子(Ar^+)雷射作為入射光源。儀器架構如圖 3-12 所示。

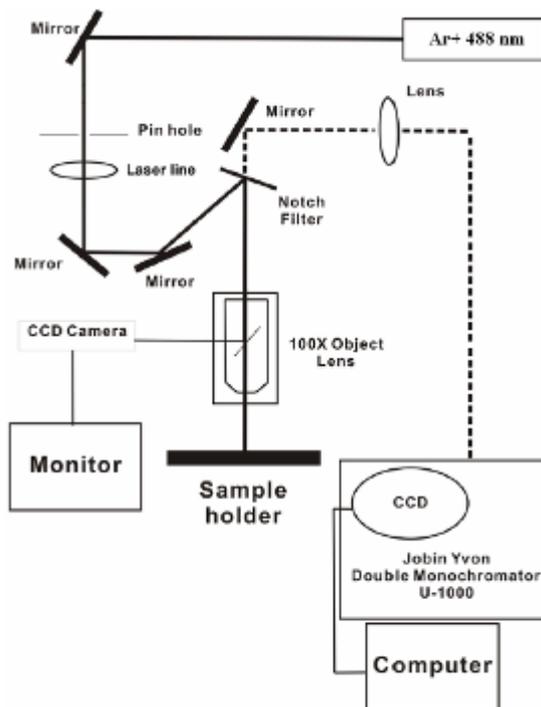


圖 3-13 微拉曼光譜儀儀器架構[32]

3-5 X光繞射量測

X 光繞射量測(x-ray diffraction, XRD)屬於非破壞性的量測，並且量測試片製備容易，再加上分析不受限於特殊環境，因此應用非常廣泛，普遍使用於晶相鑑定、優選方向判定、晶格常數判定、結晶度和殘留應力檢測等分析上。

1913 年 W.L. Bragg 父子從事晶體結構分析實驗中，從散射 X 光的分佈情形，他們認為可以將繞射現象解釋為入射光被晶面反射，如同鏡面反射般，入射角等於反射角；在某些入射角度(布拉格角， θ_B)，從相鄰晶面散射的波彼此相位相同、波程差為波長的整數倍，因而產生建設性干涉(圖 3-14)。滿足這個條件便可產生繞射，稱為布拉格定律(Bragg's law)：[33]

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n\lambda \quad (\text{式 3-5-1})$$

d_{hkl} 為晶格面間距， θ_B 為布拉格角， λ 為入射光波長。

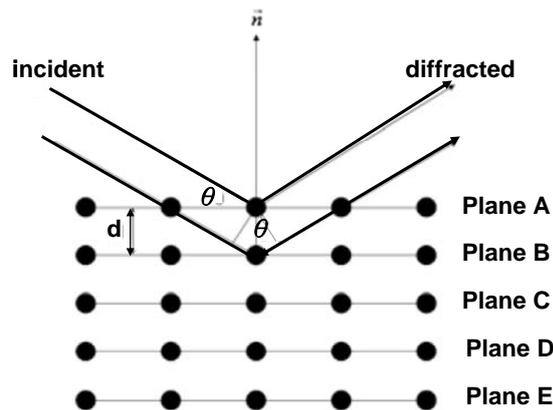


圖 3-14 布拉格繞射現象[34]

X 光繞射儀的構造大致可分為 X 光光源、電源產生器、側向旋轉裝置、

X 光射線偵測器及電腦自動控制等部份。側向旋轉裝置上有三個轉動軸，分別為 ω 軸、 α 軸和 β 軸，而偵測器上則有 2θ 轉動軸，如圖 3-15 所示。根據這四個轉動軸的運作，可以對試片進行各種掃描模式，例如 θ - 2θ 掃描模式、 2θ 掃描模式和 ω 掃描模式等，每種掃描模式在分析材料時有不同的用途。

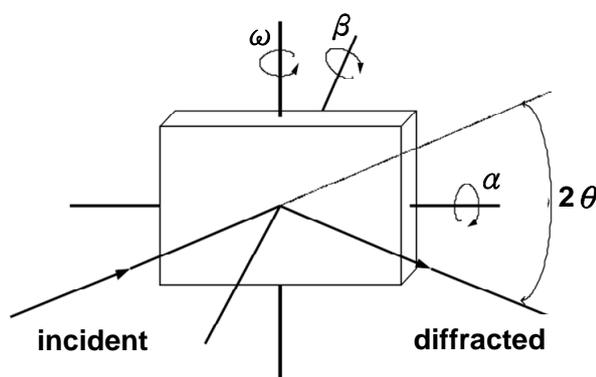


圖 3-15 X 光繞射儀的轉動裝置[35]

為了檢測 GaN 厚膜的晶體品質，實驗中使用 ω 掃描模式操作 X 光繞射。 ω 掃描模式又稱為 rocking curve(回擺曲線)掃描模式，其操作方式是先將偵測器固定在特定繞射峰之 2θ 角，接著將試片在布拉格角 θ_b 附近轉動 ω 軸。當滿足布拉格繞射條件時繞射峰會有最強的訊號，繞射訊號強度與入射角 θ 變化的關係即是所謂的 rocking curve。由 rocking curve 掃描模式得到繞射峰的半高全寬值(full width at half maximum, FWHM)可用來了解試片的晶體品質狀況：半高全寬值越小代表試片的晶體品質越好。

第4章 實驗結果與討論

4-1 氫氣蝕刻氮化鎵的研究

本論文內容是以 H_2 蝕刻 GaN 樣板表面，接著再成長 GaN 厚膜，故須先進行實驗選定適當的 H_2 蝕刻條件並討論其蝕刻機制。

H_2 蝕刻 GaN 實驗中取用的 GaN 樣板是在兩英吋大小的 sapphire 基板上先行以金屬有機化學氣相沉積法(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)成長約 $2\sim 3\mu\text{m}$ 厚的 GaN，如圖 4-1 所示，再切成六分之一破片進行各種實驗。



圖 4-1 實驗取用的氮化鎵樣板結構示意圖
氮化鎵厚度約 $2\sim 3\mu\text{m}$

4-1-1 氣壓對氫氣蝕刻的影響

為選定適當的 H_2 蝕刻條件用於後續成長 GaN 厚膜，首先調變氣壓條件觀察氣壓對 H_2 蝕刻的影響。

實驗設計

H_2 蝕刻實驗在 HVPE 機台中進行。實驗氣壓變化範圍為 100 torr 至 700 torr，其餘參數固定為：爐管溫度 1050°C ，流入 H_2 1.0 slm (standard liters per minute)和 N_2 4.9 slm(圖 4-2)，蝕刻時間 10 分鐘。實驗結束後，關閉 H_2 管路並通入 NH_3 1.5 slm，避免 GaN 在降溫的過程中因高溫而熱分解。

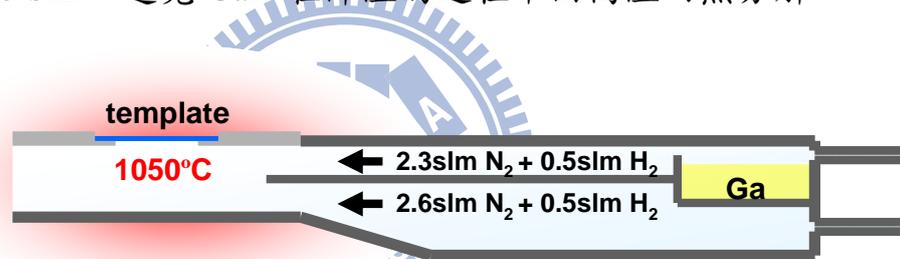


圖 4-2 氫氣蝕刻實驗示意圖

實驗結果與討論

SEM 觀察蝕刻後的 GaN 表面，如圖 4-3 所示。

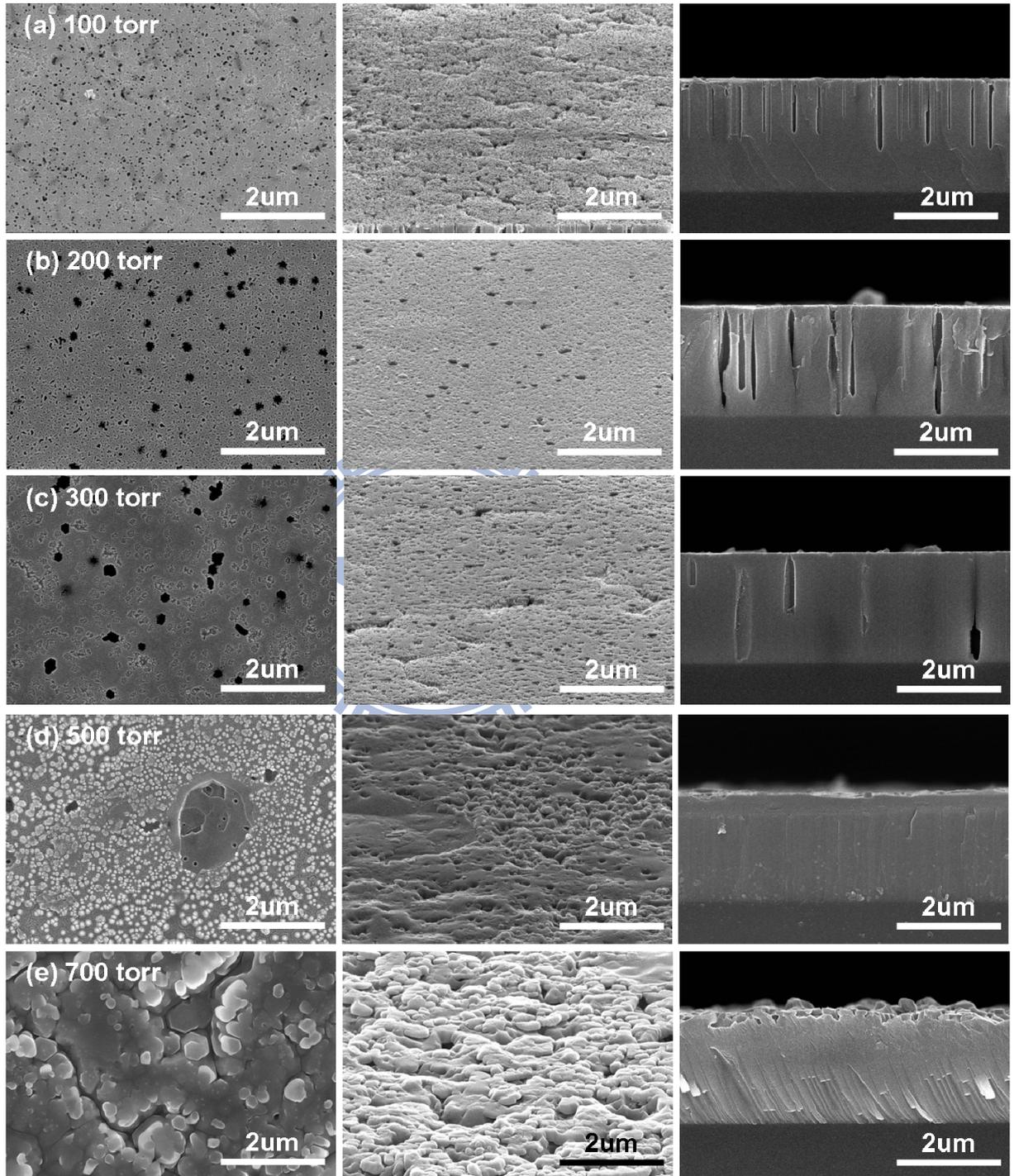


圖 4-3 不同氣壓下氫氣蝕刻氮化鎵的表面形貌
(由左而右分別為俯視、斜視和側視圖)

由 SEM 圖可發現氣壓環境對於 H₂ 蝕刻 GaN 表面的影響極大。氣壓 100 ~300 torr 時，H₂ 蝕刻 GaN 會出現「洞」的形貌。氣壓 100 torr，GaN 表面有許多小洞均勻分佈，GaN 表面平坦度是所有壓力條件中最好的；氣壓 200torr，洞的形貌產生變化，有大洞和小洞的區別，GaN 表面有些深度淺的小凹陷使的表面平坦度稍微下降；氣壓 300 torr，大洞變更大但密度減少，小洞消失但出現深度淺的凹陷分佈，GaN 表面的平坦度再下降；氣壓 500 torr，GaN 表面逐漸粗糙；氣壓 700 torr，GaN 表面變得非常粗糙且有側向蝕刻的現象，呈現類似「繫船柱」的模樣。

由以上結果來看，隨著氣壓上升，H₂ 流入量增加，GaN 表面上許多細長的洞逐漸轉變成只分佈在表面的圖樣，並伴隨著側向蝕刻的現象。100torr 時有最多的小洞分佈，洞密度約 $6.2 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ ，直徑約 20~70nm。這些小洞的深寬比最大可達 40，若用於磊晶 GaN 時應具有釋放磊晶層累積應力的效果。

氣壓 100 torr 下 H₂ 蝕刻 GaN 樣板後產生的洞密度約 $6.2 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ (圖 4-4(a))，而實驗取用的 GaN 樣板 threading dislocation density 約 $5 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ (圖 4-4(b))，兩者相差一個數量級。為了進一步確認 H₂ 蝕刻後所產生的小洞是否包含所有 threading dislocaitons，因此取 H₂ 蝕刻後的樣品作 EPD 實驗。

圖 4-5 為 SEM 下觀察 EPD 實驗後的結果。一般在 EPD 實驗中 GaN 表面的 threading dislocations 容易被磷硫酸混合液蝕刻成六角 V 型凹洞[22]，

但 SEM 圖中卻未見 V 型凹洞的出現，只看到部分的小洞變大，其餘小洞大小不變。依據這樣的結果可推論： H_2 蝕刻確實會從 GaN 表面的缺陷處開始向下蝕刻，而將所有 threading dislocations 蝕刻成向下延伸的小洞，但並非所有 H_2 蝕刻出現的小洞均來自 dislocations，因此才会有部份小洞變大，其餘小洞大小維持不變的現象。

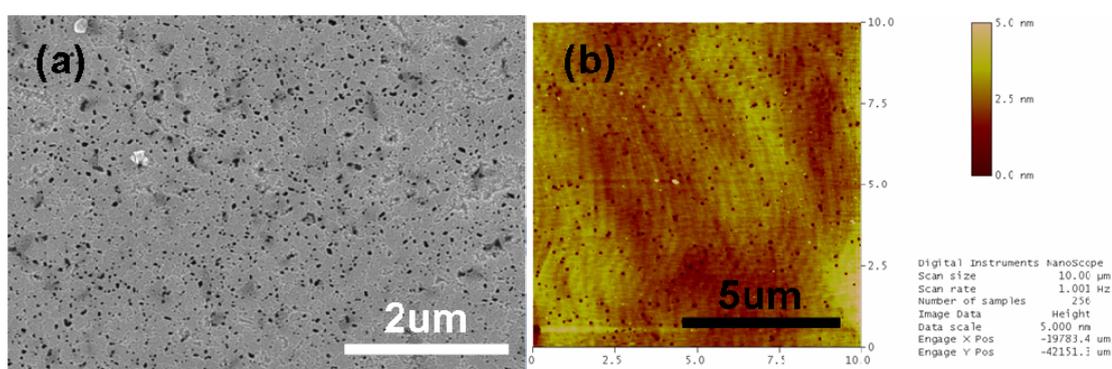


圖 4-4 (a)氫氣蝕刻與(b)EPD 蝕刻氮化鎵的表面形貌

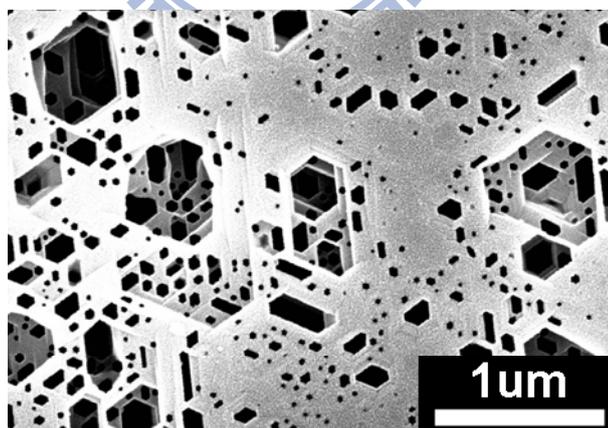


圖 4-5 經氫氣蝕刻後再作 EPD 處理的試片表面形貌

另一方面，利用 CL mapping 量測可以觀察試片表面缺陷甚至內部缺陷的分佈狀況，缺陷處會發生非輻射載子復合，在 CL mapping 圖中會呈現暗

對比[36]。我們將 H₂ 蝕刻後的 GaN 樣板作 CL mapping 量測，如圖 4-6。

圖 4-6 中 CL mapping 顯示為黑點的位置均可在 SEM 圖上對應到洞的位置，由此我們可推測 H₂ 定能在 threading dislocations 位置上蝕刻出洞來；除此之外，在 CL mapping 中有些小亮點的分佈也可對應到 SEM 上洞的位置，這代表 H₂ 蝕刻後產生的洞未必是 threading dislocations 分佈的所在。此 CL mapping 的量測結果與 EPD 實驗結果相符合。

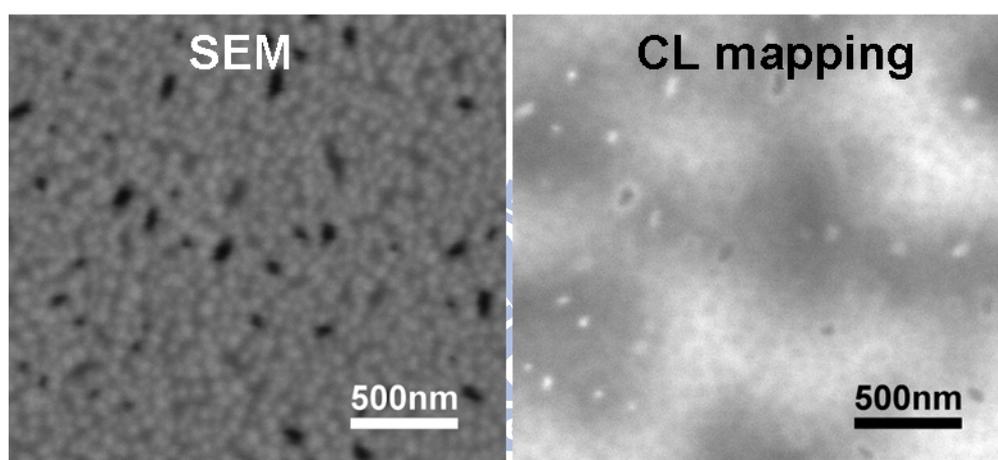


圖 4-6 氫氣蝕刻後的獨立式氮化鎵基板試片作 CL mapping 量測，左圖為 SEM 影像，右圖為 CL 影像

我們由 EPD 實驗和 CL mapping 量測結果可確認 H₂ 蝕刻後所產生的小洞包含了所有 threading dislocations，因此在氣壓 100torr 下 H₂ 蝕刻後的 GaN 表面接續作磊晶的話，除了能有助於釋放 GaN 磊晶層的累積應力外，並且可能減少 GaN 磊晶層的線差排數量而得到品質較好的 GaN 厚膜，再加上其蝕刻後的 GaN 表面平坦，所以是最適合用於繼續磊晶成長 GaN 的條件，因此選定以氣壓 100 torr、溫度 1050°C，通入 H₂ 1.0 slm 作為後續實驗中所採

用的 H_2 蝕刻條件。

順帶一提，氣壓 100 torr、溫度 $1050^\circ C$ ，通入 H_2 1.0 slm 的蝕刻條件作用在 n 型氮化鎵(n-GaN)表面和獨立式氮化鎵厚膜(free-standing GaN thick film)表面上也能產生洞的形貌，如圖 4-7。

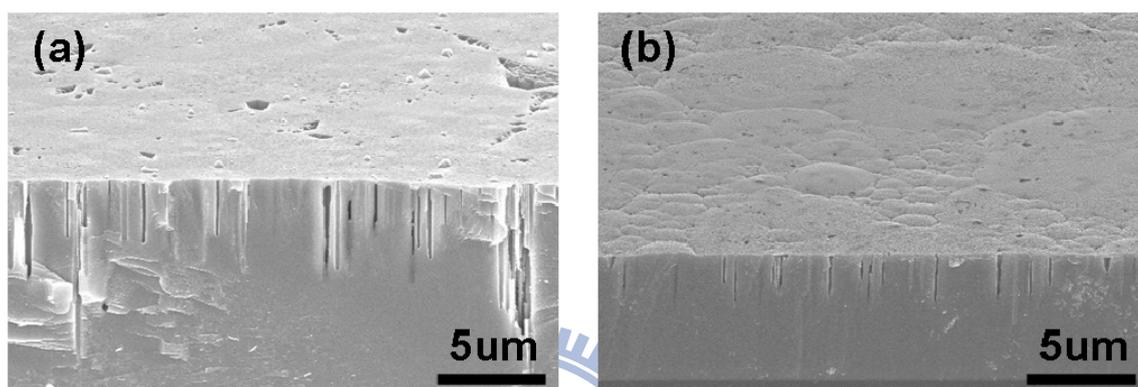


圖 4-7 濕式蝕刻後的(a)獨立式氮化鎵和(b)n 型氮化鎵經氫氣蝕刻後，表面均出現「洞」的形貌

4-1-2 氫氣蝕刻機制討論

許多研究顯示 GaN 在 H_2 環境中容易被分解[37,38,39,40]，H 和 N 容易鍵結產生 NH_3 [41]，因此推論由 N 原子組成的面在 H_2 環境中應為不穩定的面，由 Ga 原子組成的面應為穩定面。依據這樣的原則推論在 H_2 環境中 GaN 各種面的穩定程度[42]：

Ga 面 > 非極性面(nonpolar) > 斜面(通常為 N 極性面) > N 面

通常以 MOCVD 在 sapphire 上成長的 c-plane GaN 表面為 Ga 面，與 sapphire 相接的為 N 面。

H_2 蝕刻作用時，由於 Ga 面為穩定面， H_2 只能從 GaN 表面較為脆弱的

地方(例如 dislocations 的位置)開始蝕刻。非極性面在 H_2 環境亦為穩定面，所以產生了如圖 4-3(a)-(c)低壓時高深寬比小洞的形貌。

N 極性面在 H_2 環境下不穩定，反之其在多氮環境(N-rich)下應為穩定。在氣壓 700 torr 的時候，當 H_2 蝕刻洞的深度到達某種程度後(圖 4-8(b))，GaN 分解產生的 NH_3 由於高氣壓環境而無法立即從蝕刻洞底層逸散出來，因此形成暫時且局部性 N-rich 的環境，使得洞底層的非極性面變得不穩定而發生側向蝕刻的現象(圖 4-8(c))；接著由於側向蝕刻的影響，N 面會裸露出來，當 NH_3 逸散出去後，N-rich 環境回復成 H_2 環境，N 面變得不穩定， H_2 再由 N 面向上蝕刻(圖 4-8(d))；隨著蝕刻作用的進行，鄰近的孔洞彼此相接起來，最後產生了圖 4-3 中 700 torr 時 GaN 表面繫船柱的形貌。

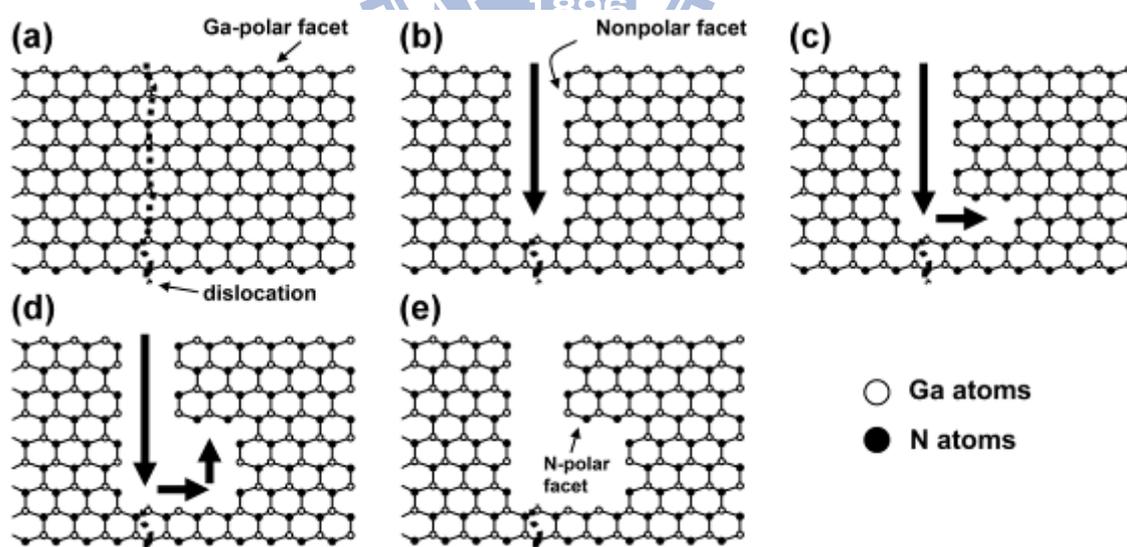


圖 4-8 (a)-(e) 氫氣在 700 torr 時的蝕刻反應步驟

另一方面，GaN 分解後會產生 Ga，在 Ga 的脫附率較低的情況下，Ga 會被保留下來，聚積在表面上(Ga droplets accumulation) [43]，過去本實驗室

在較低溫度作 H₂ 蝕刻實驗時，也曾觀察到 Ga droplets 殘留於樣品表面上的現象。[13]

在溫度 1050°C 作 H₂ 蝕刻，屬於較高溫的環境，再加上實驗中通入的 H₂ 可能形成 GaH_x，因此 Ga 的脫附率較高[37,39]，所以本實驗中 H₂ 蝕刻後的試片表面不易殘留 Ga 顆粒。

化學反應限制步驟

GaN 分解的化學反應式有很多種可能[43]，由阿瑞尼斯方程式(Arrhenius equation)可推測化學反應限制步驟(rate-limiting step)。

Arrhenius equation 能顯示化學反應溫度 T 與反應速率常數 k 的相關性：

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{k_B T}} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{k_B T} \quad (\text{式 4-1-1})$$

其中， A 為定溫下單位時間單位面積所有粒子碰撞的總數(不論是否成功發生化學反應)， E_a 為發生反應的有效碰撞須克服的臨界門檻能量(活化能)， k_B 為波茲曼常數(Boltzmann constant, $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K = 8.617×10^{-5} eV/K)。

為計算氣壓 100 和 700 torr 的 GaN 分解率，分別在該氣壓下調變溫度參數進行 H₂ 蝕刻 30 分鐘；試片實驗前後重量的變化 ΔW 能求得 GaN 的分解率 k ：

$$k = \frac{\Delta W}{M_{\text{GaN}}} \times N_A \left(\frac{\text{molecules}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) \quad (\text{式 4-1-2})$$

其中 M_{GaN} 為 GaN 分子量 83.74， N_A 為亞佛加厥常數(Avogadro constant, $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)，Area 為蝕刻面積，t 為蝕刻時間。接著再依據 Arrhenius equation 繪製成溫度對 GaN 分解率的關係曲線，如圖 4-9 所示。詳細實驗參數及 Arrhenius equation 曲線分析結果，整理成表 4-1。

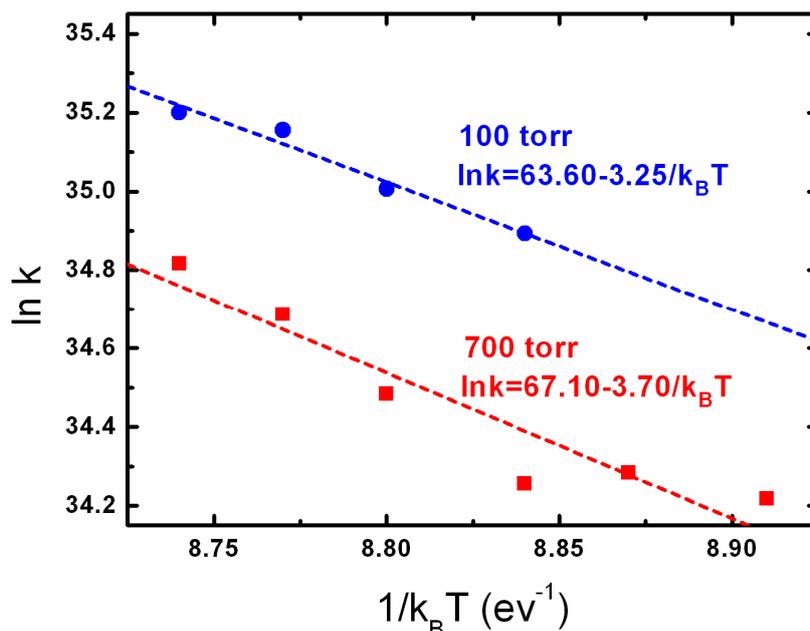


圖 4-9 氣壓 100 和 700torr 下氮化鎵分解率的阿瑞尼斯方程式關係圖

表 4-1 計算氮化鎵分解率實驗參數與分析結果

氣壓 (torr)	實驗參數		實驗分析結果	
	氣體流量	溫度調變 範圍	E_a (eV)	A ($\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
100	1 slm H_2 + 4.6 slm N_2 ($P_{H_2}=17.86$ torr)	1040-1055°C	3.25	4.18×10^{27}
700	1 slm H_2 + 4.9 slm N_2 ($P_{H_2}=118.64$ torr)	1030-1055°C	3.70	1.38×10^{29}

D. D. Koleske 等人[43]集結他們與先前許多人的研究成果，將 GaN 分解

反應限制步驟及其相應的活化能分成四大類：

I. N_2 的形成和脫附， E_a ：2.7~3.9 eV

II. 氮氫化合物($N_2H_{2<x<4}$)的形成和脫附， E_a ：0.9~1.0 eV

III. NH_3 的形成和脫附， E_a ：1.6~2.0 eV

IV. Ga 擴散， E_a ：0.34~0.44 eV

承上述，氣壓 100 torr 和 700 torr 的反應活化能分別為 3.25 eV 和 3.70eV，其反應限制步驟同為 N_2 的形成和脫附，因此兩者 GaN 分解的機制應很相似，但 700 torr 的活化能較 100 torr 時高且蝕刻速率較慢。

當 H_2 蝕刻洞形貌成形後，若在高氣壓環境下， NH_3 不容易從洞內部逸散出去，所以洞內部形成 N-rich 環境的機率很高。在 D. D. Koleske 研究中 [43]，當實驗氣壓小於 76 torr，溫度大於 $925^\circ C$ 時，純氮環境(N-rich)和低氣壓純氫環境的 GaN 分解反應限制步驟皆同為 N_2 的形成和脫附，但純氮環境的活化能比較高。在前面的討論中，700 torr 時洞內部為 N-rich 環境，故屬 H_2 較少的情況，而計算出的活化能值確實較 100 torr 時高，並且蝕刻速率也較慢，因此活化能的計算結果與前面的推論相吻合。

4-1-3 實驗中採用的蝕刻方式

實驗中採用的蝕刻方式大致上可分為 A 型蝕刻(etch-A)和 B 型蝕刻(etch-B)，以下內容分別對兩種蝕刻方式作介紹。

4-1-3-1 直接在氮化鎵樣板上作短時間的氫氣蝕刻(A型蝕刻)

直接在 GaN 樣板上作短時間 H_2 蝕刻的方式在本實驗中稱為 A 型蝕刻(etch-A)，蝕刻時間為 10 分鐘。A 型蝕刻後 GaN 表面的形貌如圖 4-10 所示。

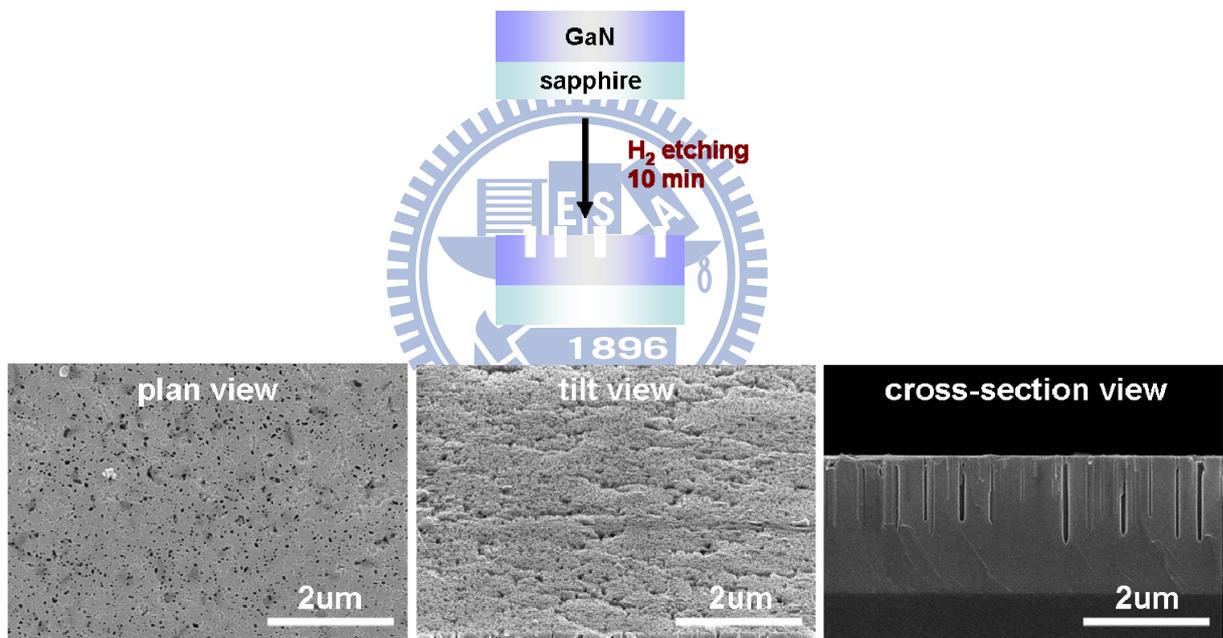


圖 4-10 A 型蝕刻(etch-A)示意圖

4-1-3-2 以濕式蝕刻法輔助氫氣蝕刻(B1&B2 型蝕刻)

一開始進行 GaN 成長實驗的時候，我們是以 etch-A 方式蝕刻 GaN 樣板後，接著作 GaN 的初始成長實驗(章節 4-2-1)，但經過數月後，我們發現 GaN 樣板在同樣的蝕刻條件下產生的表面形貌發生了變化：洞密度減少，並且 GaN 表面變得粗糙(圖 4-11(a)-(c))。形貌產生變化的原因可能是實驗使用的 GaN 樣板距其以 MOCVD 製備完成的時間太久，GaN 表面形成氧化層，使其品質裂化[51]。一般能利用酸性或鹼性溶液來去除 GaN 表面的氧化層[44,45,46,47]。為去除氧化層，我們將樣板浸泡於 200°C 熱純硫酸中作處理，但這樣處理的效果很有限(圖 4-11(d))，洞的數量雖提升了但洞密度仍稍低，且洞大小分佈不均勻。

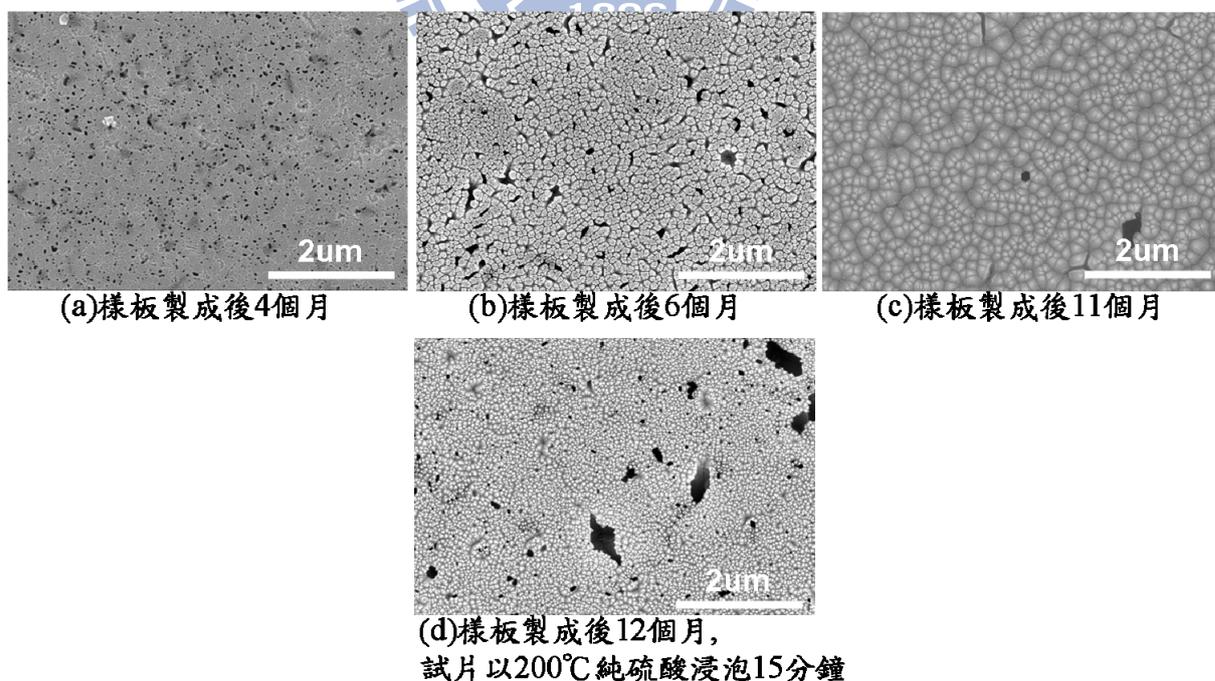
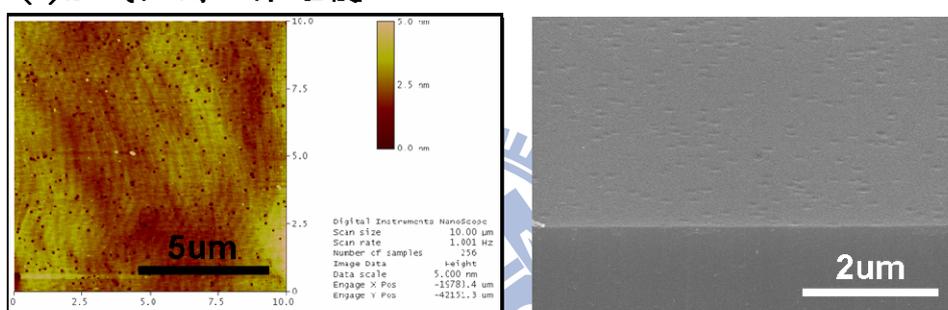


圖 4-11 氮化鎵樣板品質變化對氫氣蝕刻實驗的影響

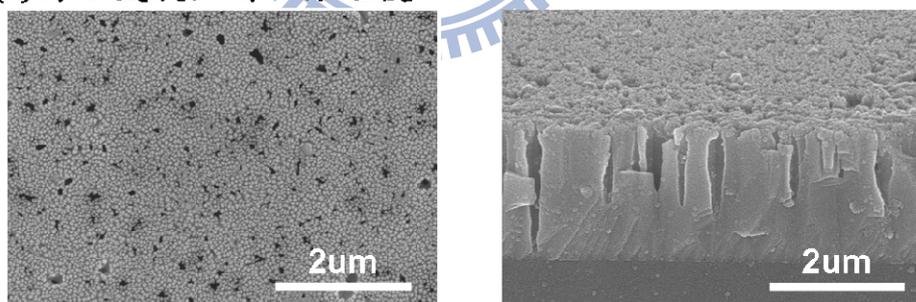
將 GaN 樣板浸泡於的熱磷硫酸混合溶液中作濕式蝕刻，會在 GaN 表面上 threading dislocations 的位置蝕刻出 V 型凹洞[23]。我們發現在這種表面結構上作 H₂ 蝕刻，能有效提昇 GaN 表面洞的密度，洞大小分佈也較均勻(圖 4-12)。因此我們引入磷硫酸混合液濕式蝕刻法處理 GaN 表面來輔助 H₂ 蝕刻作用，目的是為了能在 GaN 表面穩定地產生高密度的洞，而不受 GaN 樣板品質影響，這樣的蝕刻方式在本實驗中稱為 B 型蝕刻(etch-B)。

(a)溼式蝕刻20分鐘後



洞密度： $5.32 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$

(b)再經氫氣蝕刻20分鐘後



洞密度： $1.28 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$

圖 4-12 濕式蝕刻氮化鎵樣板後(a)，再經氫氣蝕刻(b)的表面形貌

etch-B 的操作流程是先將 GaN 樣板浸泡於 200°C 熱純硫酸 20 分鐘(去除表面氧化層)，接著作濕式蝕刻 20 分鐘(H₃PO₄:H₂SO₄=1:3，220°C)，然後再置入 HVPE 機台作 H₂ 蝕刻。etch-B 依據 H₂ 蝕刻時間的長短稱為 etch-B1 和

etch-B2(圖 4-13), etch-B1 蝕刻 2 小時, etch-B2 蝕刻 20 分鐘。蝕刻後的 GaN 表面形貌如圖 4-14 所示。

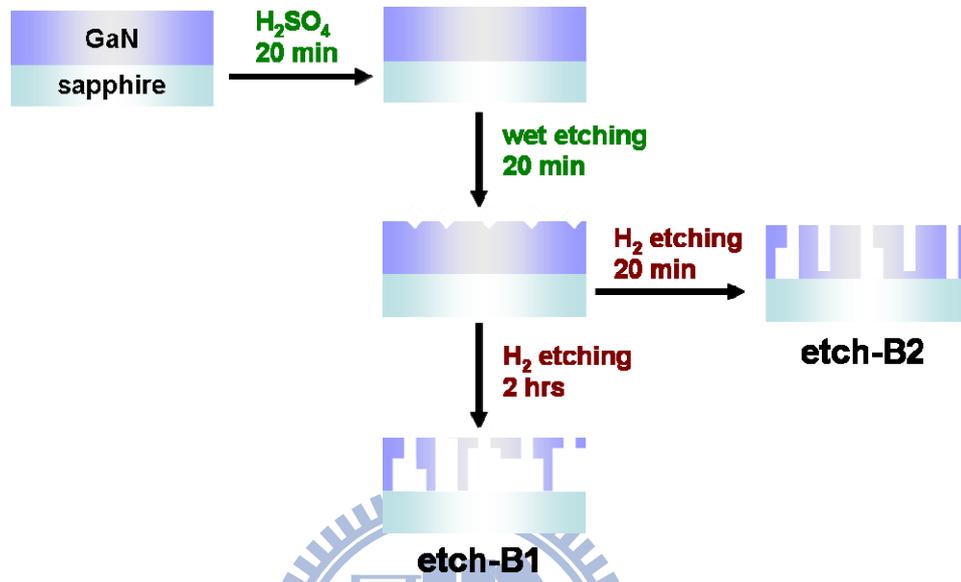


圖 4-13 B1 和 B2 型蝕刻方式示意圖

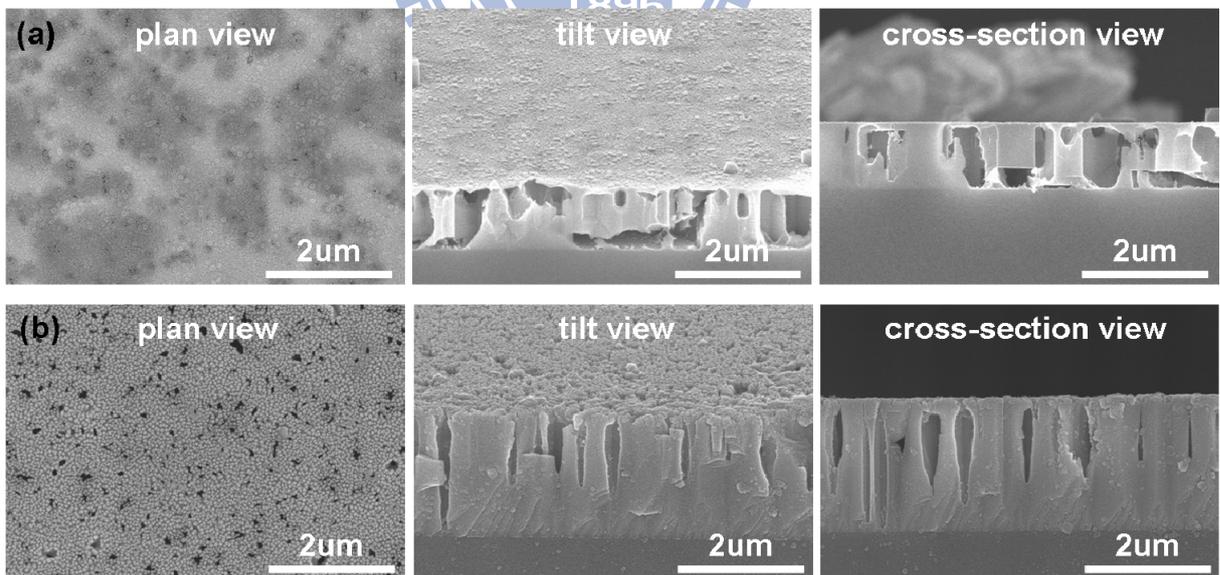


圖 4-14 氮化鎵樣板經(a)etch-B1、(b)etch-B2 蝕刻後的表面形貌

4-2 氫氣蝕刻後成長氮化鎵

4-2-1 A型蝕刻後直接成長氮化鎵之初始成長分析

本研究的最終目標是將 H_2 蝕刻 GaN 樣板的孔洞結構應用於 HVPE 成長 GaN 厚膜，但在作厚膜成長實驗前，我們有必要先了解 HVPE 機台在不同氣壓、不同溫度條件下成長 GaN 的狀況，因此在 etch-A 的 GaN 樣板上開始成長 GaN 實驗的第一步—GaN 的初始成長分析。

實驗設計

將兩吋 GaN 樣板切成六分之一破片置入 HVPE 機台作 A 型蝕刻，接著轉換成磊晶的條件成長 GaN 10~30 秒。實驗調變參數為溫度 950、1050、1100°C 及氣壓 100~700 torr，其餘參數整理如表 4-2。

表 4-2 A 型蝕刻後初始成長氮化鎵之實驗參數

Step 1. 氫氣蝕刻氮化鎵			
溫度(°C)	氣體流量	氣壓值	蝕刻時間
1050	1 slm H_2 + 4.9 slm N_2 ($P_{H_2}=16.95$ torr)	100 torr	10 min
Step 2. 氮化鎵初始成長			
溫度(°C)	氣體流量	氣壓調變範圍	成長時間
950	1.7 slm H_2 + 1.7 slm N_2 2.5 slm NH_3 + 60 sccm HCl	100-700 torr	10 sec.
1050	1.7 slm H_2 + 1.7 slm N_2 2.5 slm NH_3 + 60 sccm HCl	100-700 torr	10 sec.
1100	1.7 slm H_2 + 1.7 slm N_2 2.5 slm NH_3 + 60 sccm HCl	100-700 torr	30 sec.

實驗結果與討論

實驗完成後，以 SEM 觀察試片表面形貌，如圖 4-15、4-16、4-17。以下針對固定溫度參數(950、1050、1100°C)的情況，討論不同氣壓環境對成長 GaN 的影響。

溫度 950°C，GaN 樣板的表面覆蓋率幾乎為 100%，並且氣壓變化對成長 GaN 的影響不大。當氣壓逐漸降低時，GaN 小山形貌開始出現 c 平面 (c-plane) 的平台，且氣壓越低，c 平面越寬，但這種形貌的變化不明顯，因此低壓和高壓成長的 GaN 有相似的形貌。另外在此溫度下，GaN 可觀察到許多種斜面，分別與 c 平面夾角約 40°、50°和 60°，其中夾角 50°的斜面為優勢。 $\{1\bar{1}01\}$ 面與 c 平面夾角約 62°，所以夾角 60°的斜面應為 $\{1\bar{1}01\}$ 面，而夾角 40°和 50°應屬於高密勒指數的斜面。

溫度 1050°C，GaN 樣板的表面覆蓋率未達 100%，GaN 出現 c 平面平台的形貌，700 torr 時可明顯觀察到平台上某些位置出現圓點，顯示 GaN 會在平台上成核生長，隨著氣壓降低，鄰近 GaN 的 c 平面平台接合，使得 c 平台範圍越來越大，在氣壓 100 torr 時有最大範圍的 c 平台，但表面有波浪狀的微小起伏。此外，在各氣壓條件的側視圖中皆可觀察到與 c 平面夾角約 60°的斜面，此應為 $\{1\bar{1}01\}$ 面。

溫度 1100°C，GaN 成長對氣壓變化較敏感，當氣壓由高壓往低壓變化時，GaN 樣板的表面覆蓋率逐漸遞減，並且形貌發生轉變：氣壓在 100 torr

時，出現 GaN 六面柱體，原本夾角 60° 的 $\{1\bar{1}01\}$ 斜面已不復見，取而代之的是垂直於 c 平面的 $\{1\bar{1}00\}$ 面(m-plane)。另一方面，在此溫度下成長之 GaN 分佈很不均勻，鄰近的 GaN 大小差異大。

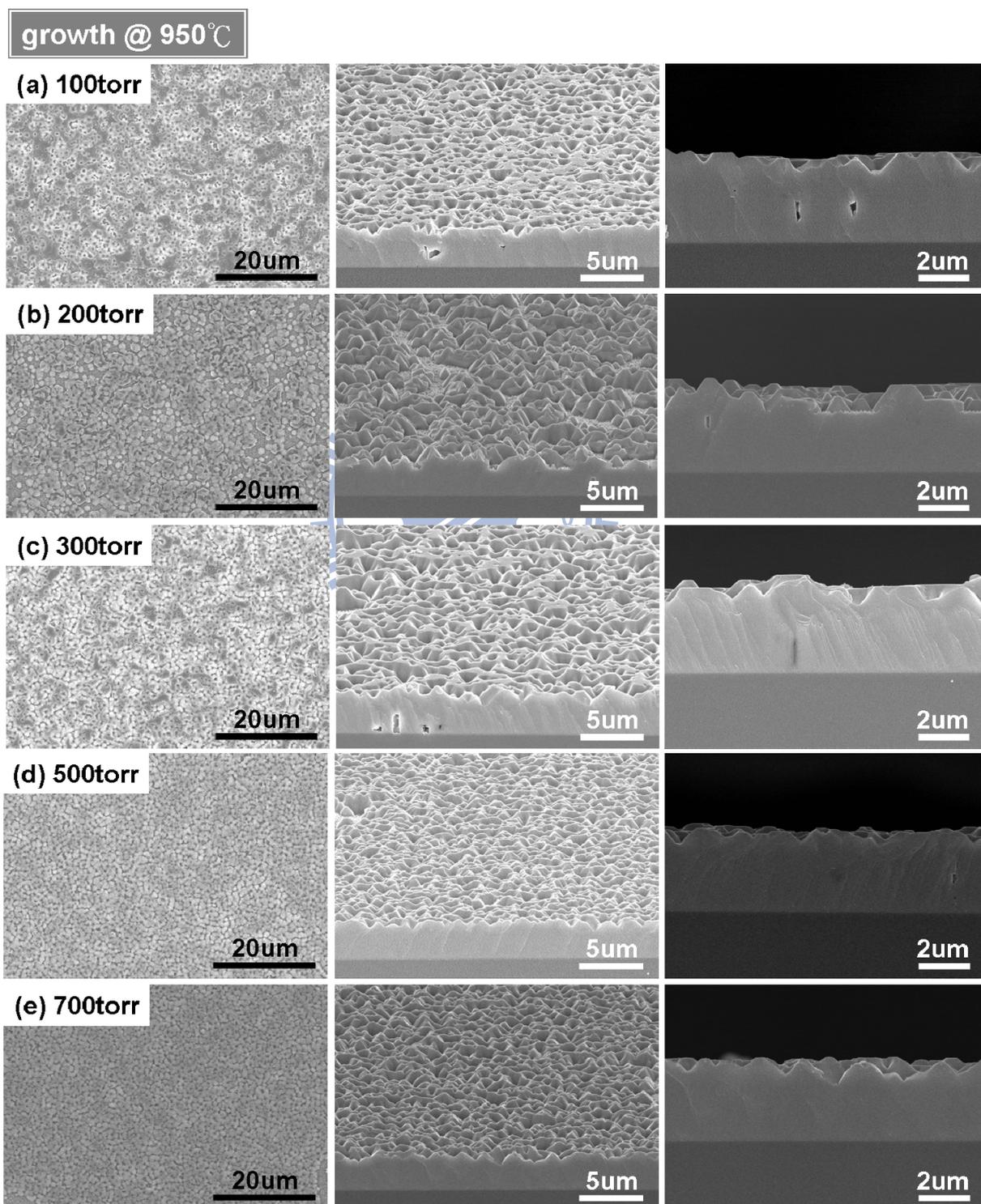


圖 4-15 溫度 950°C 時，不同氣壓下氮化鎵初始成長狀況

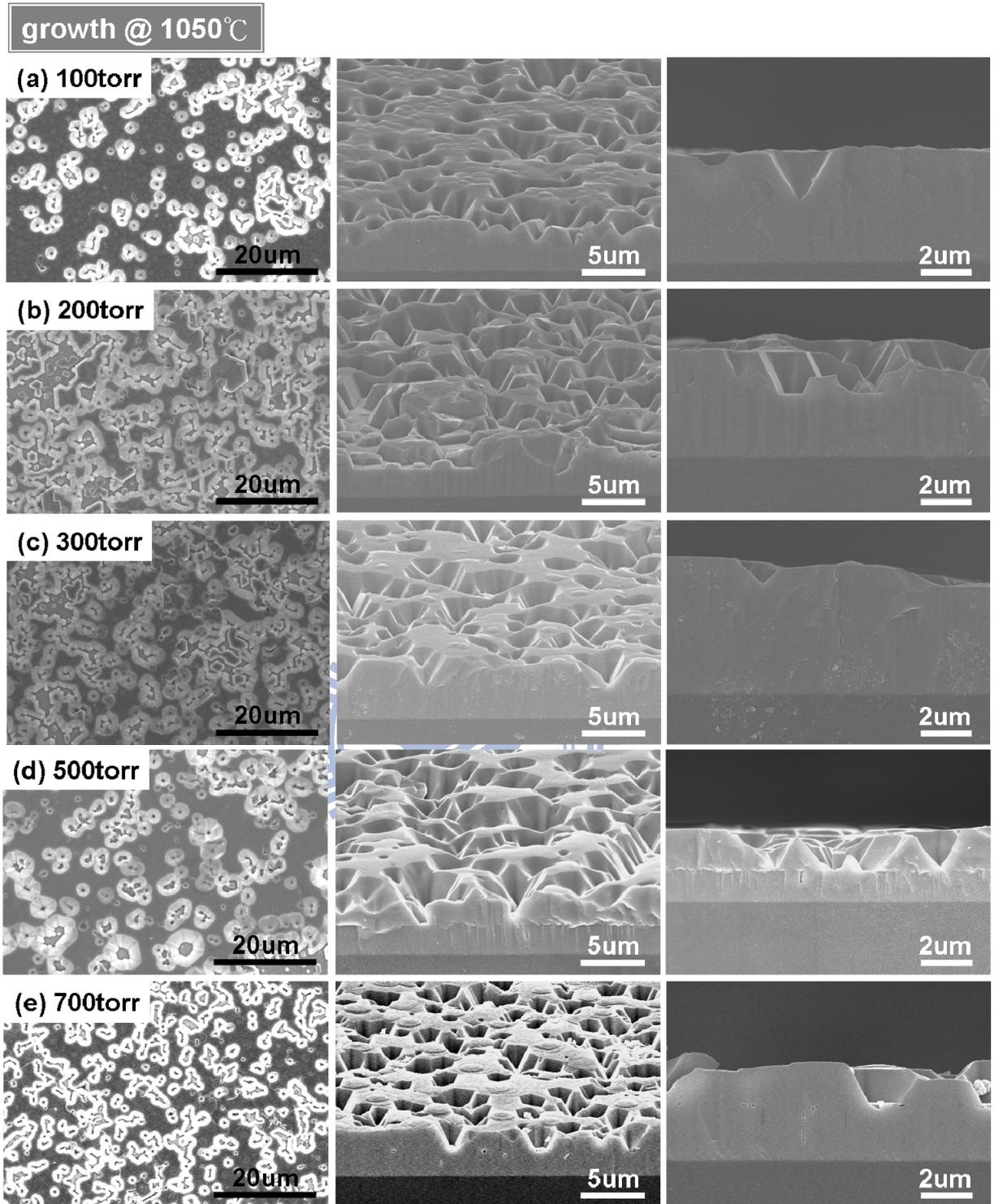


圖 4-16 溫度 1050°C 時，不同氣壓下氮化鎵初始成長狀況

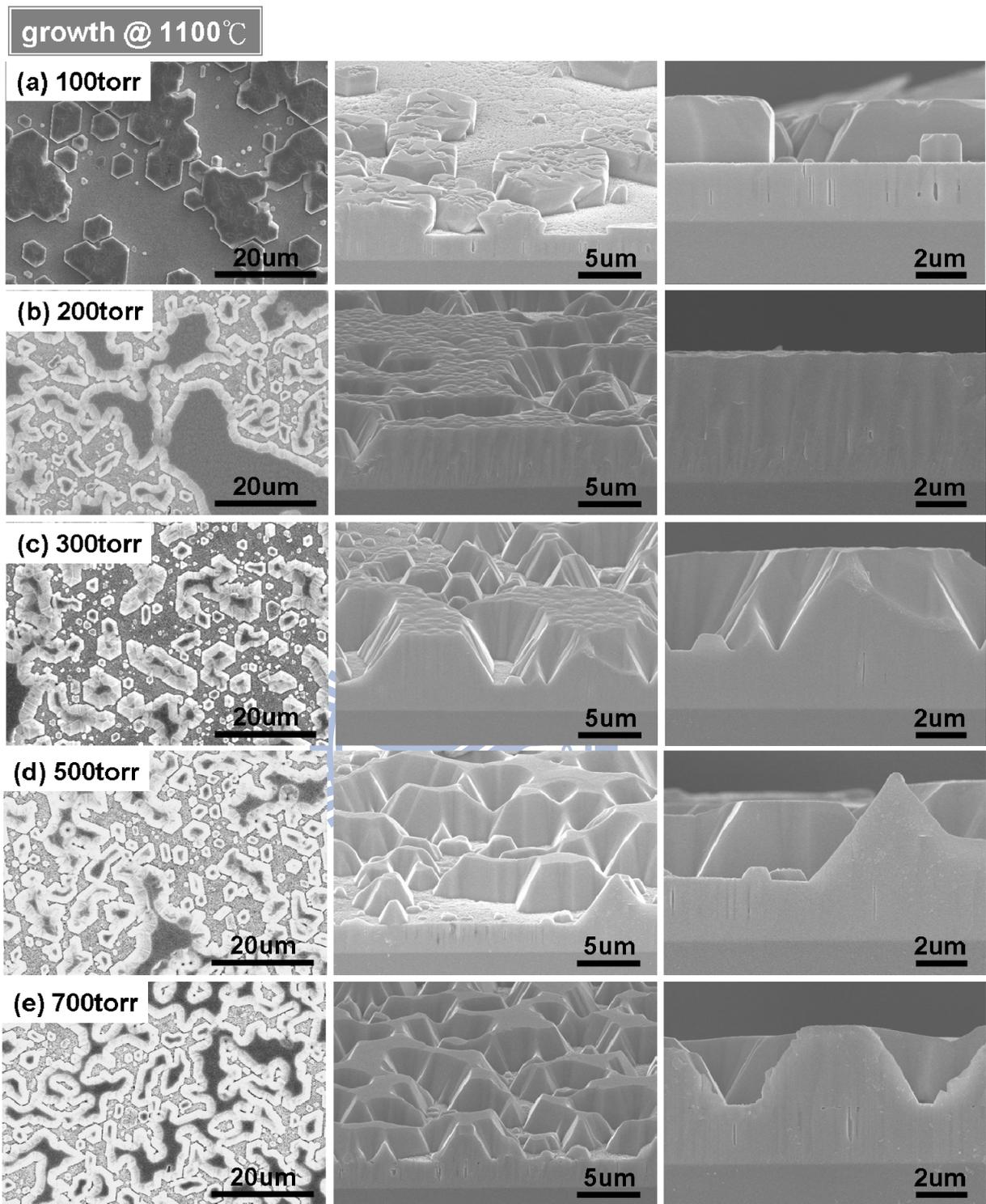


圖 4-17 溫度 1100°C 時，不同氣壓下氮化鎵初始成長狀況

綜合以上討論，氣壓與溫度變化會影響 GaN 成長形貌，其結果可簡化歸納成圖 4-18，並依據形貌變化劃分三個區域：i、ii、iii。

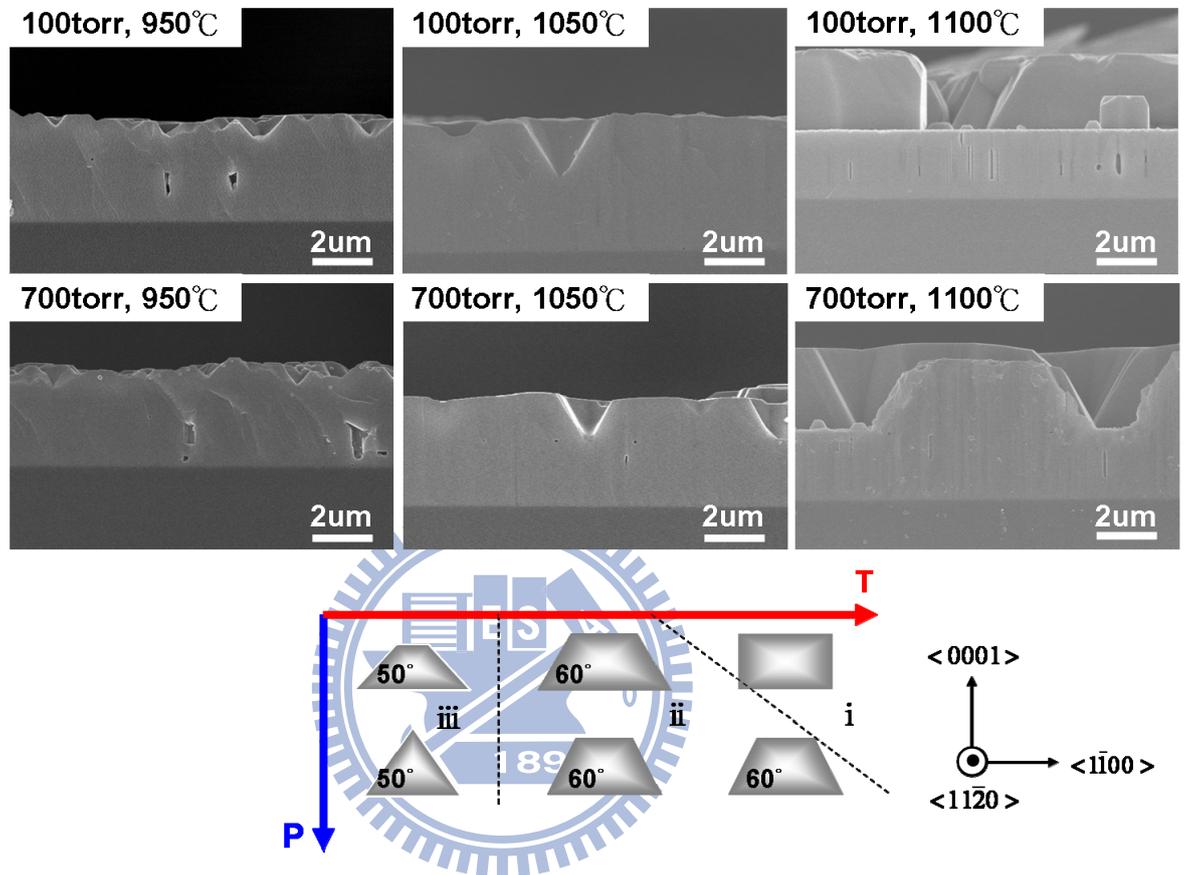


圖 4-18 氣壓與溫度對氮化鎵形貌的影響

GaN 成長的形貌與各晶面的穩定度有關，晶面的穩定度主要受到表面懸鍵(dangling bonds, DB)和極性(polarity)的影響[48]。DB 為表面每平方奈米的未鍵結數，DB 值高的面因為容易產生鍵結，所以成長速度較快，最終會導致面消失，因此 DB 值越高的面越不穩定；另一方面，GaN 晶面上 Ga 和 N 的比例會使晶面帶有極性，Ga 比例高具 Ga-polarity，N 比例高具 N-polarity，斜面通常都具 N-polarity，由於 N-polarity 表面的 N 原子在低壓高溫環境中

顯得穩定度較差，使得 N-polarity 面變得不穩定。

在 i 區，氣壓較低、溫度較高時，吸附在表面的原子擴散長度較長，能移動的範圍較廣，DB 值高的斜面，例如 $\{1\bar{1}01\}$ 面 DB 值為 16.0 nm^{-2} ，容易產生鍵結、成長速率快，再加上其 N-polarity 在低壓高溫時不穩定的特性，所以 $\{1\bar{1}01\}$ 面會消失；此外，(0001) 面和 $\{1\bar{1}00\}$ 面 DB 值較低，分別為 11.4 和 12.1 nm^{-2} (圖 4-19)，為穩定的面，在低壓高溫環境較能顯現出來，因此形成在 100 torr 時 GaN 六角柱體的形貌。Tetsuya Akasaka 等人的研究呈現了與我們相似的結果。[49]

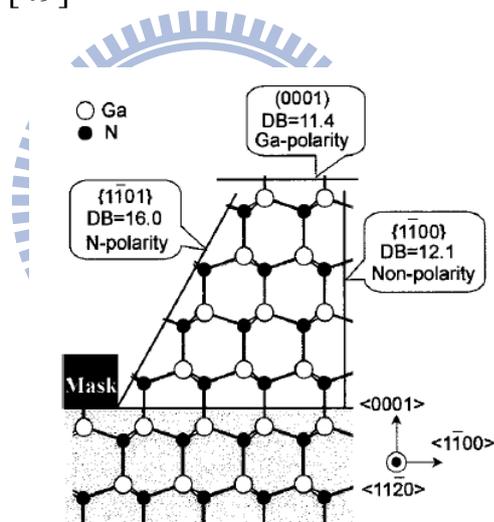


圖 4-19 氮化鎵各晶面表面的懸鍵值[48]

在 ii 區，隨著氣壓增大、溫度減低，表面的原子移動的範圍減少，DB 值高的 $\{1\bar{1}01\}$ 斜面成長速率降低而變得較穩定，所以 $\{1\bar{1}00\}$ 面無法出現，從 SEM 側視圖來看 GaN 形貌是呈現梯形的形狀，其上有 c 平面平台。

在 iii 區，溫度 950°C 時，N-polarity 面為穩定狀態，所以有許多種斜面出現，其中夾角 50° 的斜面為優勢，此外，與較高溫環境下的梯形形貌相較下，

950°C 時的 c 平面平台較窄，甚至在 700 torr 時，有些 GaN 的 c 平台會消失，GaN 呈現小山形貌，這顯示斜面在這種環境條件下穩定度高，因此成長速率較慢。

圖 4-18，隨著成長環境條件改變，GaN 的形貌逐漸從小山、c 平台梯形變化到形成具有垂直 $\{1\bar{1}00\}$ 面側壁的六角柱體，這種形貌的演變與 K. Hiramatsu 等人在 GaN 上沿著 m 方向作 SiO₂ 條紋狀結構後接著進行側向成長的結果類似，但其研究出現的晶面結構與我們不同。[48]

在此系列初始成長實驗中，除了探討氣壓和溫度對 GaN 成長的影響，一方面也檢視了 etch-A 樣板在成長 GaN 之後，蝕刻洞的保留情形，但實驗發現蝕刻孔洞保留的狀況不明顯，再加上 etch-A 無法穩定地在 GaN 樣板表面產生孔洞結構(如章節 4-1-3-2 所討論)，所以在後續作 GaN 成長的實驗中，蝕刻方式改為 etch-B 方式。

4-2-2 B1 型蝕刻後直接成長氮化鎵

在 4-2-1 章節中，由於 A 型蝕刻孔洞保留狀況不明顯，所以將 H_2 蝕刻時間延長，使蝕刻孔洞變大，接著再成長 GaN 厚膜。孔洞結構應有助於釋放 GaN 厚膜的累積應力，但卻可能會使 GaN 表面平坦度變差。以下進行實驗討論厚膜成長條件對 GaN 表面的平坦度和孔洞保留狀況的影響。

實驗設計

兩吋大小的 GaN 樣板浸泡熱硫酸，並經濕式蝕刻處理後，置入 HVPE 機台作 H_2 蝕刻 2 小時(etch-B1)，樣板取出後切成六分之一破片，再置回 HVPE 成長 GaN 厚膜。成長厚膜實驗調變溫度 950、1050、1100°C 及氣壓 100、700 torr，成長時間為 30 分鐘，其餘參數如表 4-3。

表 4-3 B1 蝕刻後直接成長氮化鎵實驗參數

Step 1. 氫氣蝕刻氮化鎵			
溫度(°C)	氣體流量	氣壓值	蝕刻時間
1050	1 slm H_2 + 4.6 slm N_2 (P_{H_2} =17.86 torr)	100 torr	2 hrs
Step 2. 氮化鎵厚膜成長			
溫度(°C)	氣體流量	氣壓調變範圍	成長時間
950	1.7 slm H_2 + 1.7 slm N_2 2.5 slm NH_3 + 60 sccm HCl	100、700 torr	30 min
1050	1.7 slm H_2 + 1.7 slm N_2 2.5 slm NH_3 + 60 sccm HCl	100、700 torr	30 min
1100	1.7 slm H_2 + 1.7 slm N_2 2.5 slm NH_3 + 60 sccm HCl	100、700 torr	30 min

實驗結果與討論

以 SEM 觀察 GaN 厚膜表面平坦度及孔洞保留狀況，如圖 4-20、4-21。

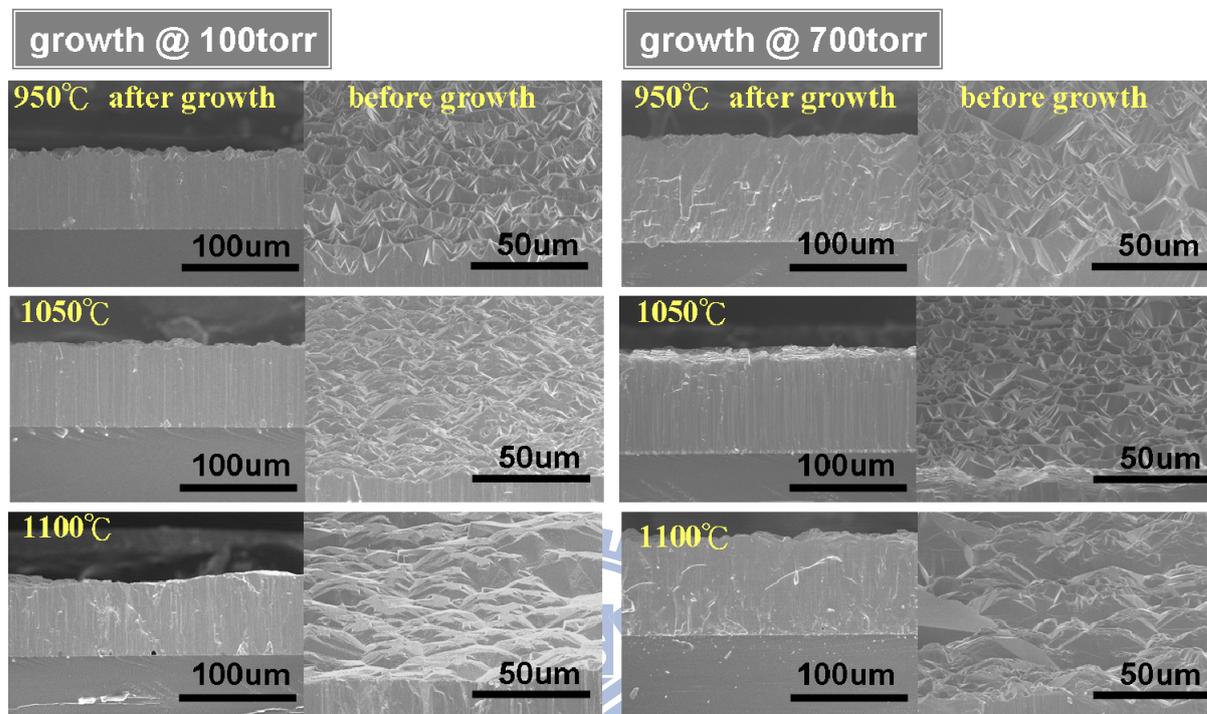


圖 4-20 溫度與氣壓對氮化鎵厚膜表面平坦度的影響

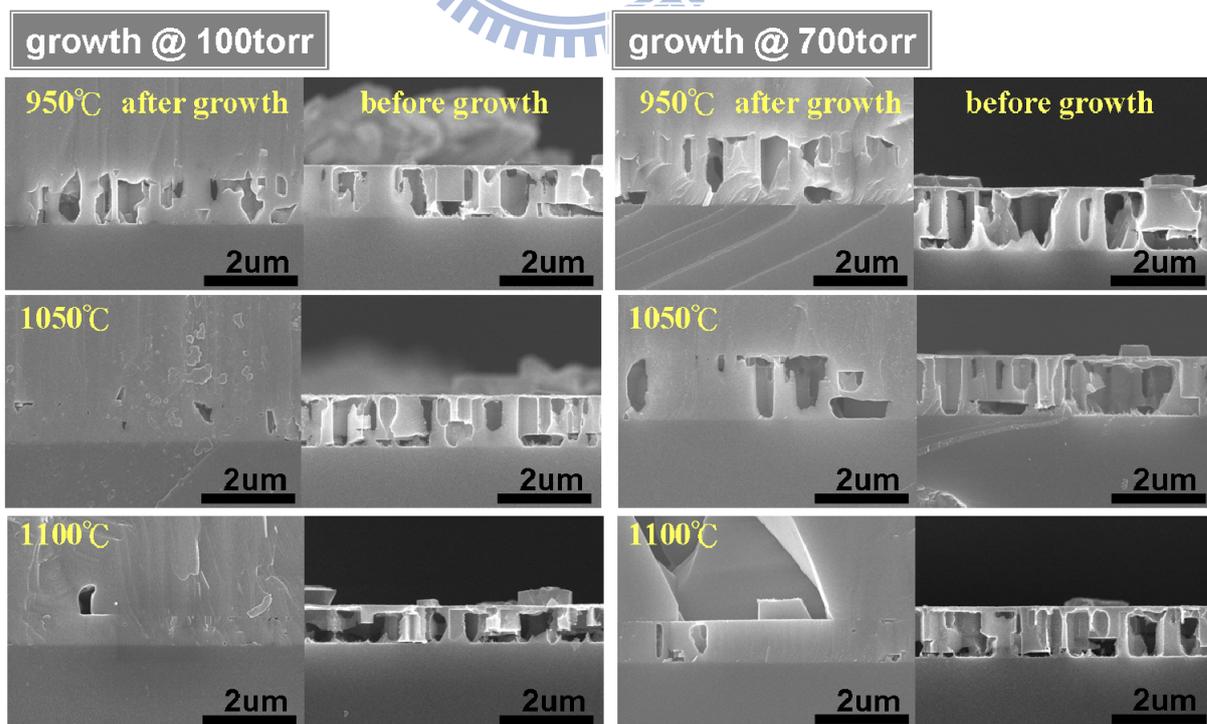


圖 4-21 溫度與氣壓對孔洞保留狀況的影響

由 SEM 可觀察到 GaN 厚膜表面平坦度及孔洞保留狀況會受到溫度與氣壓的影響：低溫高壓時表面起伏變化大，孔洞結構能保留下來，如圖 4-21 中 950°C & 100 torr、950°C & 700 torr、1050°C & 700 torr 的結果，而高溫低壓時表面起伏雖然較緩，但蝕刻孔洞會被 GaN 成長填補，並且成長的厚膜與樣板表面相接處有空隙出現，如 1050°C & 100 torr、1100°C & 100 torr、1100°C & 700 torr 的結果。

綜合以上 SEM 圖和章節 4-2-1 GaN 初始成長實驗的結果，我們推測在低溫高壓環境，附著表面的原子擴散長度較短，移動的範圍較小，GaN 較易在表面上成核，而不能從洞內部開始成長，再加上這條件下的斜面成長速率較慢，所以 GaN 成核後會形成小山形貌。厚膜持續成長過程中，山形持續變大，接著與鄰近的 GaN 接合而逐漸將蝕刻孔洞蓋住，因此孔洞就能被保留下來，並使其表面形成如山峰起伏的形貌。

而高溫低壓環境中，表面原子較可能移動到洞內部發生成核反應，因此蝕刻孔洞能被 GaN 成長填補起來，另一方面，由於 $\{1\bar{1}01\}$ 斜面成長速度較快，鄰近的 GaN 會到樣板表面上方一段距離處才接合，接合處底下無法再獲得反應氣體進行成長，所以在 GaN 厚膜底層形成了大空洞，也使得厚膜表面形貌會較低溫高壓時平緩。

H₂ 蝕刻的孔洞在成長 GaN 厚膜時應具有釋放累積應力的效果。為進行各成長條件下厚膜累積應力的討論，將實驗試片作 Raman 光譜量測。六角

為採結構 GaN 的 $E_2(\text{high})$ 模態對 GaN 磊晶層的應力非常敏感，因此我們藉由 Raman 光譜中 $E_2(\text{high})$ 模態 Raman shift 的變化來討論 GaN 厚膜累積應力狀況。依據文獻[50]，沒有內部累積應力(strain-free)的 GaN $E_2(\text{high})$ 模態位置在 $567.0 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ 。當 GaN 磊晶層的 $E_2(\text{high})$ 模態落在大於 567.0 的區域，代表 GaN 磊晶層受到壓應力，反之，若落在小於 567.0 的區域，代表 GaN 磊晶層受到張應力[52]。

由於 sapphire 材料熱膨脹係數較大，所以在 sapphire 成長的 GaN 從高溫降溫後會產生壓應力，因此 $E_2(\text{high})$ 模態皆大於 567.0 cm^{-1} 。另外，經由一線性關係可求得應力值 σ_{xx} ：[53]


$$\Delta\omega = K\sigma_{xx} \quad (\text{式 4-2-1})$$

其中 $\Delta\omega$ 為試片 $E_2(\text{high})$ 模態與 567 cm^{-1} 的波數差值， $K = 4.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 。

Raman 量測結果及其換算得的應力值整理如表 4-4。

Raman 量測結果顯示：保留 H_2 蝕刻孔洞的試片累積應力值約 0.162~0.360 GPa，未能保留孔洞的試片應力值約 0.263~0.495 GPa，其中溫度 1100 °C、氣壓 700 torr 的成長條件雖未能將 H_2 蝕刻孔洞保留，但其累積應力值卻為 0.263 GPa，略低於能將孔洞結構保留的條件—950°C&100 torr、1050°C&700 torr 的應力值。1100°C&700torr 的應力釋放效果應來自其 GaN 厚膜底層無法接合的空隙，蝕刻孔洞結構或是厚膜底層無法接合的空隙在作 GaN 磊晶時皆具有釋放應力的作用。

在所有成長條件中，溫度 950°C、氣壓 700 torr 條件下成長之 GaN 磊晶層累積應力最小，所以運用在成長 GaN 厚膜時可得到最佳應力釋放的效果。但同時，在這條件下成長的 GaN 厚膜表面平坦度極差，所以為了提升 GaN 厚膜表面平坦度，須在這厚膜成長條件後轉換成更高溫低壓的條件再進行成長。

表 4-4 B1 型蝕刻後成長氮化鎵厚膜實驗試片之 Raman 光譜量測結果

	Spot positions					
	孔洞正上方		孔洞上方10um		孔洞上方50um	
	E ₂ (high) Raman shift (cm ⁻¹)	換算 應力值 (GPa)	E ₂ (high) Raman shift (cm ⁻¹)	換算 應力值 (GPa)	E ₂ (high) Raman shift (cm ⁻¹)	換算應 力值 (GPa)
950°C, 700torr	567.681	0.162	567.509	0.121	567.172	0.041
1050°C, 700torr	568.248	0.297	567.944	0.225	567.756	0.180
1100°C, 700torr	568.104	0.263	567.864	0.206	567.692	0.165
950°C, 100torr	568.513	0.360	568.333	0.317	567.963	0.229
1050°C, 100torr	568.473	0.351	568.268	0.302	568.042	0.248
1100°C, 100torr	569.080	0.495	568.376	0.328	568.026	0.244

圖 4-22 為在 B1 型蝕刻樣板上作 GaN 磊晶 2 小時的試片照片，其磊晶層包含低溫層、溫度漸變層和高溫層(表 4-5)。低溫層為在溫度 950°C、氣壓 700 torr 條件下成長之 GaN 磊晶層，高溫層為溫度 1050°C、氣壓 700 torr 下成長的高品質 GaN，而在低溫與高溫層之間成長一溫度漸變層能緩衝低溫層和高溫層 GaN 之間的應力。[6]

GaN 磊晶 2 小時後的試片表面極為粗糙，這表示在 B1 型蝕刻樣板上，

即使轉換成長條件仍然難以長成平坦的表面，然而平坦的表面對於後續作元件製程是必要的條件，因此 B1 型蝕刻用於成長 GaN 厚膜的價值不高。

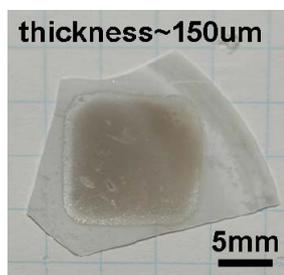


圖 4-22 B1 型蝕刻樣板上作氮化鎵磊晶 2 小時的試片照片

表 4-5 氮化鎵磊晶 2 小時的實驗參數

	氣體流量	氣壓值(torr)	成長時間
低溫層 950°C	1.7 slm H_2 + 1.7 slm N_2 2.5 slm NH_3 + 60 sccm HCl	700	30 min
溫度漸變層 950-1050°C	1.7 slm H_2 + 1.7 slm N_2 2.5 slm NH_3 + 60 sccm HCl	700	60 min
高溫層 1050°C	1.7 slm H_2 + 1.7 slm N_2 2.5 slm NH_3 + 60 sccm HCl	700	30 min

4-2-3 B2 型蝕刻後以二氧化矽填補孔洞再成長氮化鎵

檢討 B1 型蝕刻樣板無法長成平坦表面的原因，可能是因為 H₂ 蝕刻後的 GaN 表面不夠平滑：蝕刻後的表面上除了有蝕刻孔洞分佈使表面粗糙度增加外，沒有孔洞分佈的表面也具有微小的起伏。

為獲得較平坦的 GaN 樣板表面，我們一方面設法用材料填入 H₂ 蝕刻孔洞中以減少孔洞分佈，一方面也試圖移除表面的起伏。選擇用 SiO₂ 作為填入孔洞的材料，主要的理由是 GaN 不會在 SiO₂ 表面上成核，而能將 H₂ 蝕刻孔洞保留下來，再加上以 PECVD 沈積 SiO₂ 薄膜的技術已非常純熟，能很精準地控制 SiO₂ 的品質，使實驗不會多增加一項變因。另一方面，由於 H₂ 蝕刻後 GaN 樣板表面的起伏很小，約幾十 nm，所以我們利用研磨速率很慢的正越拋光液對試片表面進行研磨，以去除樣板表面的起伏。

實驗設計

本章節的實驗採取兩種的方式將 SiO₂ 填入孔洞中(圖 4-25)：

薄膜填補式樣板(Film-filled template):

在 etch-B2 蝕刻後的兩吋 GaN 樣板表面作濕式蝕刻 20 分鐘，接著沈積 SiO₂ 薄膜 500nm，最後再以正越拋光液研磨 4 小時。以上步驟完成後，將樣板切成六分之一破片進行厚膜成長實驗。作濕式蝕刻的目的是因為 etch-B2 產生的洞口很小，所以必須作濕式蝕刻將洞口蝕刻開，否則 SiO₂ 不能填入孔洞中。(圖 4-23)

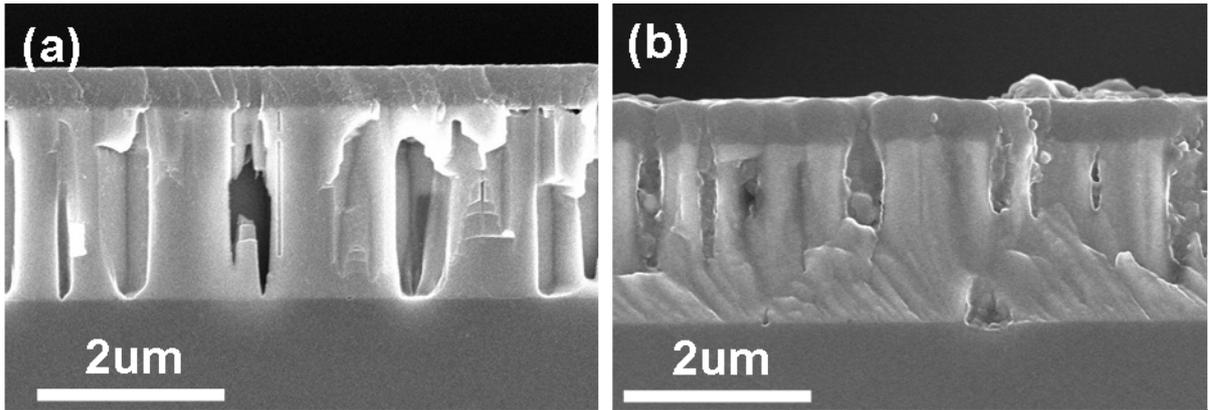


圖 4-23 (a)B2 蝕刻後及(b)B2 蝕刻後再經濕式蝕刻處理的氮化鎵樣板表面沈積二氧化矽薄膜的狀況

顆粒填補式樣板(Particle-filled template):

先將 B2 型蝕刻後的兩吋 SiO_2 樣板切成六分之一大小，表面再作濕式蝕刻 20 分鐘，把洞口吃開，最後以正越拋光液研磨 1 小時。由於拋光液中含有大小約 150nm 的 SiO_2 顆粒，所以在研磨的過程中， SiO_2 顆粒就會填入孔洞中(圖 4-24)。研磨前作濕式蝕刻的目的是為了讓 SiO_2 顆粒更容易進到孔洞中。

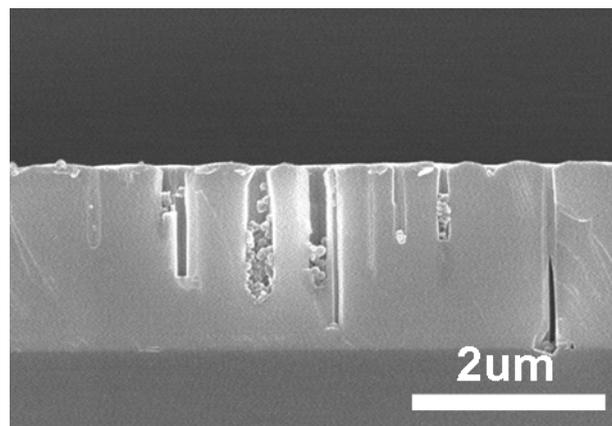


圖 4-24 二氧化矽顆粒填入孔洞的狀況

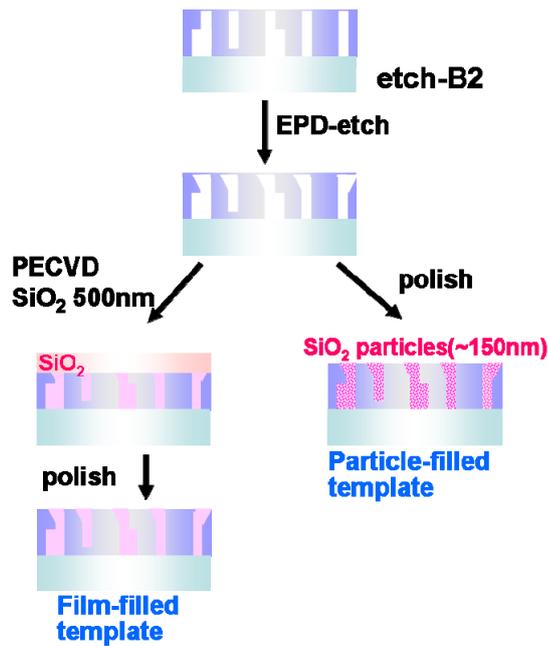


圖 4-25 將二氧化矽填入孔洞的兩種方式示意圖

薄膜填補式和顆粒填補式兩種樣板製備完成後的表面如圖 4-26(b)(c)所示，可發現經研磨後的表面變得比較平坦，其中薄膜填補式樣板表面的孔洞幾乎被 SiO₂ 填滿，表面只有小凹洞的分佈，表面平坦度是兩者中最好的。而顆粒填補式樣板表面孔洞並未全部被 SiO₂ 顆粒填滿，整體平坦度較薄膜填補式差，但沒有孔洞分佈的表面經研磨後比未作處理的表面(圖 4-26(a))平坦度好。

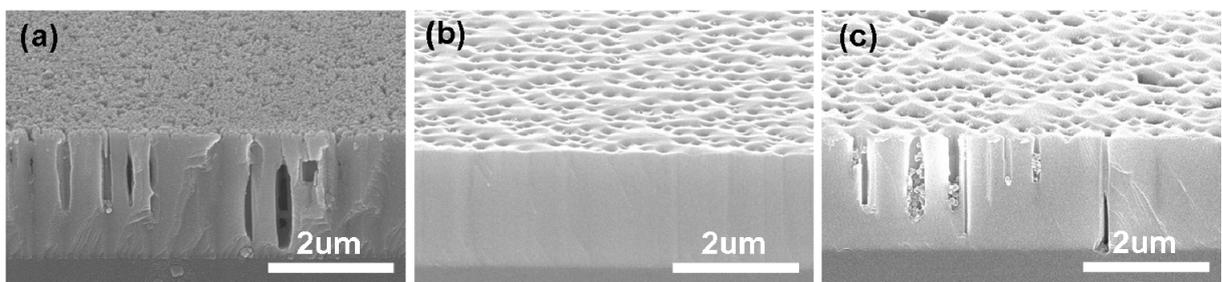


圖 4-26 (a)未作處理、(b)薄膜填補處理及(c)顆粒填補處理的氮化鎵樣板表面狀況

實驗結果與討論

圖 4-27、圖 4-28 分別為在薄膜填補式和顆粒填補式樣板上作 GaN 磊晶 2 小時後的試片照片、Nomarski 光學顯微鏡底下試片表面的影像和 SEM 側視圖，其磊晶參數如表 4-5 所示。

薄膜填補式和顆粒填補式兩實驗試片成長後的表面均為平坦，但顆粒填補式試片表面上有許多洞(pits)。兩試片是在同一個 run 中進行 GaN 磊晶，然中心膜厚值卻分別為 130um 和 200um，膜厚的差別可能是受到表面形貌影響：越平坦的表面越不容易使 GaN 成核。此外，在 SEM 側視圖中能觀察到兩試片的 H₂ 蝕刻孔洞均能被保留下來的，但可發現顆粒填補式試片孔洞填入 SiO₂ 顆粒的效果不好：有的孔洞沒有被填滿，甚至有的孔洞沒有被填入顆粒，這使得 GaN 可能從洞內部生長，如圖 4-28(e)所示。

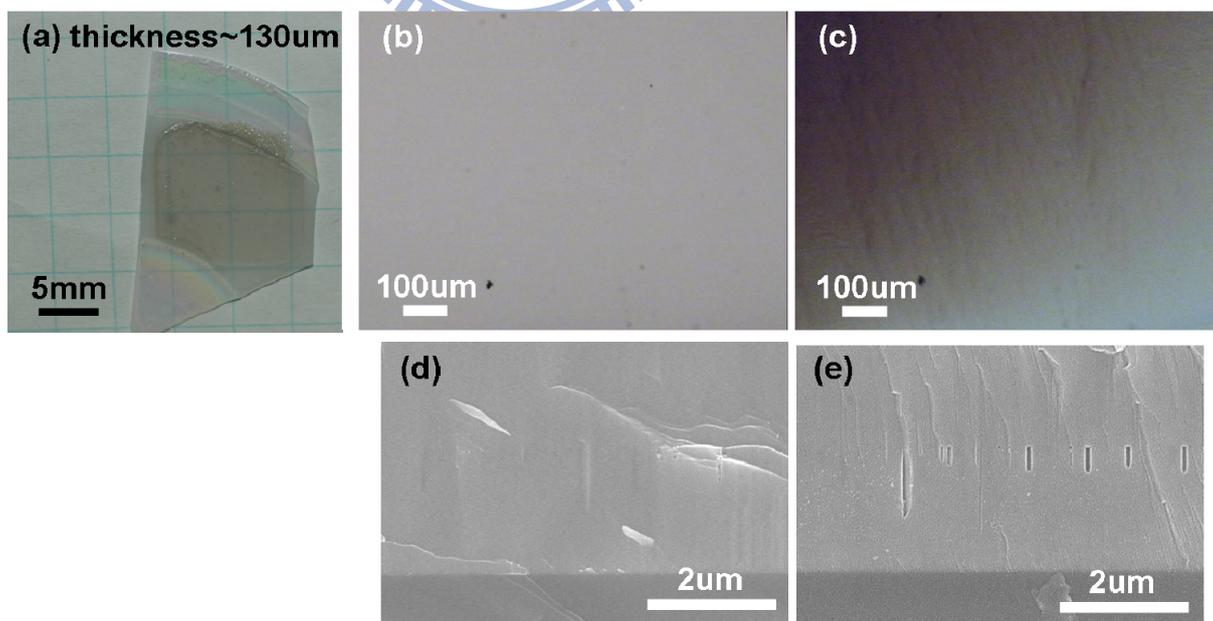


圖 4-27 薄膜填補式樣板作 GaN 磊晶 2 小時後的(a)照片、(b)OM 和 (c)Nomarski 底下試片表面的影像、(d)試片 SEM 側視圖和(e)為了易於辨認 SiO₂ 填補孔洞的位置而浸泡過 BOE 的試片側視圖

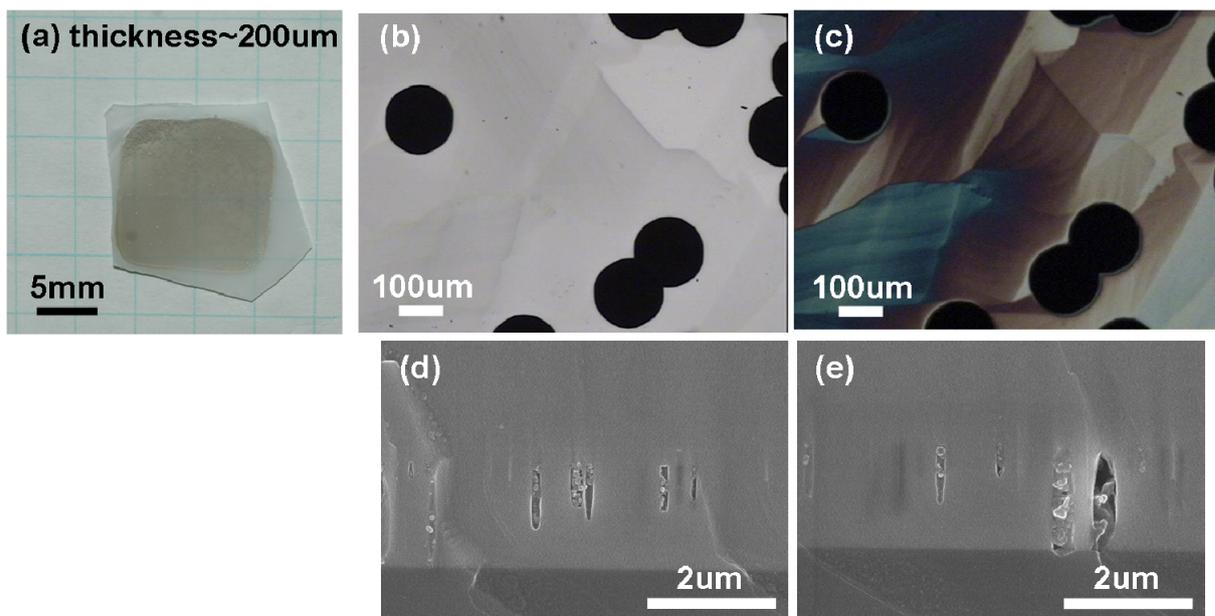


圖 4-28 顆粒填補式樣板作氮化鎵磊晶 2 小時後的(a)照片及(b)OM 和 (c)Nomarski 底下試片表面的影像、(d)(e)試片 SEM 側視圖

薄膜填補式和顆粒填補式實驗試片分別切下一部份後，利用 Nd:YAG 雷射剝離系統(Laser Lift Off system, LLO)將 GaN 和 sapphire 分離，產生獨立式氮化鎵厚膜(free-standing GaN)，接著針對兩試片的 on-sapphire GaN 和 free-standing GaN 作各種晶體品質分析。

為了確認在 H_2 蝕刻孔洞結構上成長的 GaN 厚膜的品質，我們在作分析量測的時候，同時取了一片在同樣磊晶參數下成長但樣板上未作蝕刻孔洞結構的試片(as-grown sample, 中心膜厚度約 240um)作為對照組來參考比較。

首先進行 XRD (002)方向 rocking curve 量測和磷硫酸混合溶液蝕刻洞密度量測(etch pits density, EPD)分別來檢視 GaN 厚膜表面的晶體品質和 threading dislocation density(TDD)，其結果整理如表 4-6。

表 4-6 薄膜、顆粒填補式實驗試片與對照片的表面 XRD 和 EPD 量測結果

		threading dislocation density (cm^{-2})	XRD (002) rocking curve FWHM (arcsec)
Film-filled	on sapphire	8.00×10^6	1230
	free-standing	1.68×10^7	128.2
Particle-filled	on sapphire	2.00×10^7	1323
	free-standing	3.16×10^7	233.3
as-grown	on sapphire	6.00×10^6	1212
	free-standing	1.48×10^7	103.6

從表 4-6 的量測結果看來，free-standing GaN 和 on-sapphire GaN 晶體品質有些變化：

- (1) free-standing GaN 表面 TDD 比 on-sapphire GaN 高約 1.5~2.5 倍
- (2) on-sapphire GaN 的 XRD 繞射峰 FWHM 值比 free-standing GaN 大約十倍

free-standing GaN 表面 TDD 的增加可能來自於雷射剝離的過程。

Yewchung Sermon Wu 等人研究[54]指出以 Nd:YAG laser (355nm)作雷射剝離將 sapphire 基板和 GaN 分開時，會使試片表面 TDD 增加，且會是以 KrF laser (248nm)作雷射剝離時的 10 倍。

另一方面，on-sapphire GaN 的 XRD 繞射峰 FWHM 值的寬化可能是受到試片翹曲度(bowing)的影響。試片發生 bowing 現象是 GaN 異質磊晶的結果：sapphire 材料熱膨脹係數大，所以降溫後會使 GaN 磊晶層產生累積壓應力。當以雷射剝離技術將 GaN 從 sapphire 基板分開後，GaN 試片 bowing 獲得改善，所以 XRD 繞射峰的 FWHM 值會下降，如表 4-6 上的結果。

綜合 EPD 和 XRD 的量測結果來討論各試片的品質，可發現在顆粒填補

式樣板上成長的 GaN 厚膜品質較差，其 GaN 表面 TDD 值較高且 XRD 繞射峰 FWHM 值較大。造成顆粒填補式樣板上無法產生高品質 GaN 厚膜的原因可能是因為 SiO₂ 顆粒無法填滿樣板上所有的孔洞，並且 SiO₂ 顆粒的堆積可能留有空隙，使 GaN 能從洞底部成核成長(圖 4-28(e))。一般直接在 sapphire 基板上作 GaN 磊晶的厚膜品質會較差，所以從洞底部成長的 GaN 品質可能會較差，此外，由於洞內部具有顆粒狀 SiO₂ 且呈隨機分佈，可能使氣流較不穩定而造成由洞內部成長的 GaN 品質會較差，因此基於上述的理由，使在顆粒填補式樣板上成長的 GaN 厚膜整體品質較差。

另一方面，薄膜填補式樣板和對照試片皆具有高品質 GaN 厚膜—on-sapphire GaN 表面 TDD 皆約 10^6 cm^{-2} ，free-standing GaN XRD 繞射峰 FWHM 值分別為 128.2、103.6 arcsec，但由於兩者膜厚差距約 100 μm ，GaN 膜厚度與晶體品質有相關性[55]，因此我們很難從這些量測結果去判斷薄膜填補式樣板用於磊晶是否具有改善晶體品質的作用，僅能推測此結構對於改善 GaN 晶體品質的效果不顯著。

接著我們以 Raman 光譜來檢測 GaN 厚膜累積應力的狀況，分別以側面在試片 GaN 底部(距離 GaN 樣板表面上方 10 μm 的點)和正面在 GaN 表面作量測，量測結果如表 4-7 所示。

上文中曾提及 on-sapphire GaN 試片有 bowing 現象，可能會導致 XRD 繞射峰 FWHM 值的寬化；以雷射剝離技術將 sapphire 基板和 GaN 分開後，

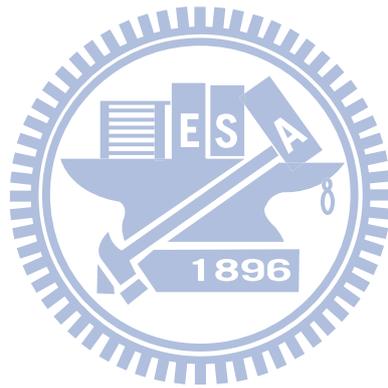
GaN 厚膜 bowing 會獲得改善而降低 FWHM 值。Raman 量測中也顯示同樣的訊息：從 sapphire 基板上脫離的 free-standing GaN 的累積應力會大幅降低。

表 4-7 薄膜和顆粒填補式實驗試片與對照片的 Raman 量測結果

		Spot positions			
		bottom		Surface	
		$E_2(\text{high})$ position (cm^{-1})	residual stress (GPa)	$E_2(\text{high})$ position (cm^{-1})	residual stress (GPa)
Film-filled	on sapphire	567.783	0.186	567.944	0.225
	free-standing	567.042	0.010	567.098	0.023
Particle-filled	on sapphire	568.020	0.243	567.812	0.193
	free-standing	567.191	0.045	567.077	0.018
as-grown	on sapphire	567.875	0.208	566.914	-0.020
	free-standing	567.237	0.056	567.127	0.030

strain-free GaN 的 $E_2(\text{high})$ 模態位置在 $567.0 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ，誤差值可在 $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ 的範圍內。表 4-7 的結果顯示對照片 free-standing GaN 在 GaN 界面處和表面兩點上仍有累積應力值，但在薄膜填補式 free-standing GaN 試片的底部和表面處皆處於無累積應力狀態，這表示薄膜填補式 free-standing GaN 晶體可能完全沒有 bowing 的現象。一般我們以 LLO 技術將 sapphire 上的 GaN 厚膜分離後，產生的 free-standing GaN 仍會有輕微 bowing 的現象，輕微 bowing 的 free-standing GaN 厚膜在作後續表面研磨時，會造成厚膜碎裂。厚膜 bowing 的現象可能與厚膜內部雜質的分佈不均勻有關[56,57]。

綜合以上實驗的結果，我們已經找到可以讓 H_2 蝕刻後再成長之厚膜達到與我們目前生產之厚膜品質相匹敵的表面處理方法。由於在薄膜填補式和顆粒填補式樣板上採用的成長條件是目前本實驗室使用於未經任何處理，直接在 GaN 樣板上成長厚膜的參數，這些參數是經過長時間針對一般樣板所調整出來的最佳化參數，但是對於經過 H_2 蝕刻後的樣板來說未必是最佳化的參數。目前我們直接套用此參數可以得到與量產厚膜相同品質的 GaN 磊晶層，未來可以在成長參數上做調整，以得到品質更好的厚膜。



第5章 結論

本論文研究探討了在氫化物氣相磊晶機台中氫氣蝕刻氮化鎵的作用，並將氫氣蝕刻氮化鎵表面產生的形貌應用於氮化鎵的磊晶。

I. 氫氣蝕刻氮化鎵作用

在調變氣壓觀察氫氣蝕刻氮化鎵的實驗中，氣壓 100 torr 的條件會在氮化鎵表面產生無數的小洞，洞密度約 $6.2 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ ，與樣板表面貫穿式線差排密度相差一個數量級。經 EPD 和 CL 量測可推論氫氣蝕刻能在所有的貫穿式線差排位置蝕刻出洞的形貌。這樣的表面結構應用於氮化鎵磊晶應能釋放磊晶層的累積應力，所以選擇以氣壓 100 torr 條件作為後續成長氮化鎵實驗中所採用的氫氣蝕刻條件。

我們藉由阿瑞尼斯方程式推測得到：在氣壓 100 torr 和 700 torr 時，氮化鎵分解反應限制步驟皆為氮氣的形成與脫附，此外，在氣壓 700 torr 環境中，氮化鎵分解活化能較 100 torr 時高。

直接在氮化鎵表面作氫氣蝕刻的 etch-A 蝕刻方式容易受到氮化鎵樣板表面品質的影響，所以我們改善實驗設計：將樣板表面作濕式蝕刻處理後再作氫氣蝕刻，能有效且穩定地在氮化鎵表面形成孔洞結構，這種蝕刻方式在實驗中稱為 etch-B 蝕刻方式。

II. 氮化鎵成長實驗

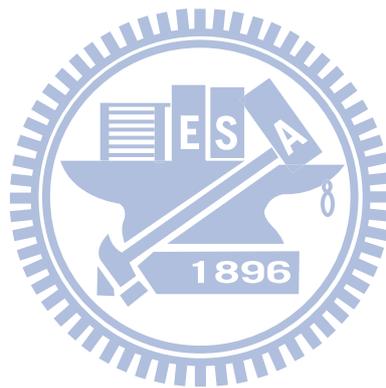
在 etch-A 氮化鎵樣板上作初始成長實驗，我們可發現溫度與氣壓變化會對氮化鎵形貌產生影響，當低溫高壓環境時， $\{1\bar{1}01\}$ 斜面為穩定面，當高溫低壓時， $\{1\bar{1}01\}$ 斜面消失，出現 c 平面和垂直於 c 平面的 $\{1\bar{1}00\}$ 面。

我們接著採用長時間氫氣蝕刻的 etch-B1 氮化鎵樣板作氮化鎵厚膜成長。在氣壓 700 torr、溫度 1050°C 環境下成長氮化鎵厚膜具有較佳的應力釋放效果，但是產生的厚膜表面平坦度極差，即使轉換高溫低壓的成長條件也無法長平。

我們檢討了無法在 etch-B1 氮化鎵樣板上成長表面平坦的氮化鎵厚膜的原因，可能是因為氫氣蝕刻後的氮化鎵表面不夠平滑，而為了獲得表面平坦的氮化鎵樣板，我們在短時間氫氣蝕刻的 etch-B2 氮化鎵樣板上，以兩種不同的方式將二氧化矽填入孔洞中，分別形成薄膜填補式和顆粒填補式樣板，並以正越拋光液研磨樣板表面。

在薄膜填補式和顆粒填補式樣板上均能產生表面平坦的氮化鎵厚膜，但由於顆粒填補式樣板的二氧化矽顆粒沒有完全填入所有的孔洞中，所以顆粒填補式樣板成長的厚膜品質較差，甚至比未作特殊結構的對照片厚膜品質差。薄膜填補式樣板上成長的氮化鎵厚膜表面貫穿式線差排密度(TDD)約 $8 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ ，且 XRD (002) 方向的 FWHM 值為 128.2 arcsec，顯示為高品質氮化鎵厚膜。

另一方面，以拉曼光譜量測結果顯示，在薄膜填補式樣板上成長氮化鎵厚膜，經雷射剝離技術後可能獲得幾乎沒有翹曲度的獨立式氮化鎵厚膜。輕微翹曲的獨立式氮化鎵厚膜在作後續表面研磨時，會造成厚膜碎裂，因此薄膜填補式結構的使用應能有助於使表面平坦化的高品質氮化鎵厚膜產率及良率提高。



參考文獻

- [1] Isamu Akasaki, “Renaissance and progress in crystal growth of nitride semiconductors”, *Journal of Crystal Growth*, 198/199, p.885, 1999
- [2] Motoaki Iwaya, et al., “Reduction of Etch Pit Density in Organometallic Vapor Phase epitaxy-Grown GaN on Sapphire by Insertion of a Low-Temperature-Deposited Buffer Layer between High-Temperature-Grown GaN”, *Japan Journal of Applied Physics*, 37, p.L316, 1998
- [3] Robert F. Davis, et al, “Pendeo-epitaxial Growth and Characterization of GaN and related Materials on 6H-SiC(0001) and Si(111) Substrates”
- [4] Yoshiaki Honda, et al., “Crystal Orientation Fluctuation of Epitaxial-Lateral-Overgrown GaN with W Mask and SiO₂ Mask Observed by Transmission Electron Diffraction and X-Ray Rocking Curves”, *Japan Journal of Applied Physics* , 38, p.L1299, 1999
- [5] Isao Kidoguchi, “Improvement of Crystalline Quality in GaN Films by Air-Bridged Lateral Epitaxial Growth”, *Japan Journal of Applied Physics*, 39, p.L453, 2000
- [6] 黃信雄, 「以氫化物氣相磊晶法開發氮化鎵基板研究」, 國立交通大學, 博士論文, 民國97年
- [7] 曾虹諭, 「氮化鎵厚膜之選擇性化學蝕刻特性研究」, 國立交通大學, 碩士論文, 民國97年
- [8] 吳佩倫, 「以鎳薄膜除潤現象製作多孔遮罩成長氮化鎵厚膜之研究」, 國立交通大學, 碩士論文, 民國97年
- [9] Xinzhong Wang, “Thick GaN Grown on a Nanoporous GaN Template by Hydride Vapor Phase Epitaxy”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11(10), p.H273, 2008
- [10] X.Z. Wang, “Effect of nanoporous GaN templates with different pore diameters on the subsequent thick GaN layers by HVPE”, *Solid State Communications* , 150, p.168, 2009
- [11] H. Hartono, “High Quality GaN Grown from a Nanoporous GaN Template”, *Journal of The Electrochemical Society*, 154(12), p.H1004, 2007
- [12] 鄭治華, 「利用陽極氧化鋁及氫化物氣相磊晶技術成長氮化鎵厚膜之研究」, 國立交通大學, 碩士論文, 民國97年
- [13] 徐瑩珈, 「氫氣處理對氮化鎵表面影響之研究」, 國立交通大學, 碩士論文, 民國99年
- [14] 高仲山, 「以氫化物氣相磊晶技術在獨立氮化鎵基板上再成長氮化鎵厚膜之研究」, 國立交通大學, 碩士論文, 民國98年
- [15] Robert Cadoret, “Growth mechanisms of (0 0 1)GaN substrates in the hydride vapour-phase method: surface diffusion, spiral growth, H₂ and GaCl₃ mechanisms”, *Journal of Crystal Growth*, 205, p.123, 1999
- [16] E. Aujol, et al., “Thermodynamical and kinetic study of the GaN growth by HVPE under nitrogen”, *Journal of Crystal Growth*, 222, p.538, 2001
- [17] Robert Cadoret, Agnes Trassoudaine, “Growth of gallium nitride by HVPE”, *Journal of*

- Physics: Condensed Matter, 13, p.6893, 2001
- [18] Agnes Trassoudaine, et al., “Temperature influence on the growth of gallium nitride by HVPE in a mixed H₂/N₂ carrier gas”, Journal of Crystal Growth, 260, p.7, 2004
- [19] E. Aujol, et al., “Influence of the partial pressure of GaCl₃ in the growth process of GaN by HVPE under nitrogen”, Materials Science and Engineering B, 82, p.65, 2001
- [20] A. Trassoudaine, et al., “Experimental and Theoretical Study of the Growth of GaN on Sapphire by HVPE”, physica status solidi (a), 176, p.425, 1999
- [21] R. Cadoret, et al., “Computed Growth Rates of (001) GaN Substrates in the Hydride Vapour Phase Method”, physica status solidi (a), 183, p.5, 2001
- [22] D. Zhuang, J.H. Edgar, “Wet etching of GaN, AlN, and SiC: a review”, Materials Science and Engineering R 48, p.1, 2005
- [23] 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
- [24] Hong Xiao, 羅正忠、張鼎張譯, 半導體製程技術導論修訂版, 台灣培生教育出版股份有限公司, 98年1月四刷
- [25] 施敏, 黃調元譯, 半導體元件物理與製作技術, 二版, 國立交通大學出版社, 2006
- [26] 范文忠等, 「低溫陰極螢光分析系統簡介」, 電子月刊, 172期, 越吟出版社, 2009年7月
- [27] Bob Hafner, Scanning Electron Microscopy Primer, University of Minnesota's Characterization Facility, 2007
- [28] 謝嘉民等, 「光激發螢光量測的原理、架構及應用」, 奈米通訊, 第十二卷第二期, 28-39頁, 國家奈米實驗室, 民國94年5月
- [29] 徐煥棠, 「摻雜稀土元素於磷砷化銦鎵之特性研究」, 私立中原大學, 碩士論文, 民國90年
- [30] 徐意娟, 「寬能帶氧化鋅、氮化鎵奈米晶體之高壓拉曼光譜研究」, 國立臺灣師範大學, 碩士論文, 民國92年
- [31] J. M. Zhang, et al., “Raman spectra of isotopic GaN”, Physical Review B, 56, p.14399, 1997
- [32] 林峰毅, 「氮化銦奈米點之微拉曼光譜和應變分析」, 國立交通大學, 碩士論文, 民國97年
- [33] 林麗娟, 「X光繞射原理及其應用」, 工業材料, 86期, 100-109頁, 工業技術研究院材料與化工研究所, 民國83年2月
- [34] 鄧建龍, 姚潔宜, 張茂男, 「X光繞射分析在半導體工業上的應用」, 奈米通訊, 第十五卷第四期, 國家奈米元件實驗室, 民國97年12月
- [35] 李建誼, 「光學鏡片成型後表面殘留應力層之檢測」, 國立中興大學, 碩士論文, 民國91年
- [36] Hai Lu, et al., “Cathodoluminescence mapping and selective etching, of defects in bulk GaN”, Journal of Crystal Growth, 291, p.82, 2006
- [37] T. H. Myers, et al., “Use of high temperature hydrogen annealing to remove sub-surface

- damage in bulk GaN”, Journal of Crystal Growth, 246, p.244, 2002
- [38] 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, p.398, 2000
- [39] A. Rebey, T. Boufaden, B. El Jani, “In situ optical monitoring of the decomposition of GaN thin films”, Journal of Crystal Growth, 203, p.12, 1999
- [40] Hidenao Tanaka, Atsushi Nakadaira, “Etching of cubic GaN by annealing in hydrogen ambient”, Journal of Crystal Growth, 189-190, p.730, 1998
- [41] Miho Mayumi, et al., “In Situ Gravimetric Monitoring of Decomposition Rate from GaN Epitaxial Surface”, Japan Journal of Applied Physics, 39, p.L707, 2000
- [42] Yen-Hsien Yeh, et al., “Hydrogen etching on the surface of GaN for producing patterned structures”, Journal of Crystal Growth, 314, p.9, 2011
- [43] D. D. Koleske, et al., “GaN decomposition in H₂ and N₂ at MOVPE temperatures and pressures”, Journal of Crystal Growth, 223, p.466, 2001
- [44] 曾建雄, 「硫化處理對P型氮化鎵與透明電極歐姆接觸特性之研究」, 國立中央大學, 碩士論文, 民國91年
- [45] N. V. Edwards, et al., “Real-time assessment of overlayer removal on GaN, AlN, and AlGaIn surfaces using spectroscopic ellipsometry”, Applied Physics Letters, 69, p.2065, 1996
- [46] Jong Kyu Kim, Jong-Lam Lee, “Low resistance Pd/Au ohmic contacts to p-type GaN using surface treatment”, Applied Physics Letters, 73, p.2953, 1998
- [47] Jingxi Sun, et al., “p-GaN surface treatments for metal contacts”, Applied Physics Letters, 76, p.415, 2000
- [48] K. Hiramatsu, et al., “Recent Progress in Selective Area Growth and Epitaxial Lateral Overgrowth of III-Nitrides: Effects of Reactor Pressure in MOVPE Growth”, physica status solidi (a), 176, p.535, 1999
- [49] Tetsuya Akasaka, et al., “Selective MOVPE of GaN and Al_xGa_{1-x}N with smooth vertical vertical facets”, Journal of Crystal Growth, 189/190, p.72, 1998
- [50] A. R. Gonçáes, et al., “Effect of pressure on optical phonon modes and transverse effective charges in GaN and AlN”, PHYSICAL REVIEW B, 64, p.035205, 2001
- [51] W. E. Spicer, et al., “The advanced unified defect model for Schottky barrier formation”, Journal of Vacuum Science and Technology B, 6, p.1245, 1988
- [52] D. G. Zhao, et al., “Stress and its effect on optical properties of GaN epilayers grown on Si(111), 6H-SiC(0001), and c-plane sapphire”, Applied Physics Letters, 83, p.677, 2003
- [53] C. Kisielowski, et al., “Strain-related phenomena in GaN thin films”, PHYSICAL REVIEW B, 54, p.17745, 1996
- [54] Yewchung Sermon Wu, et al., “Effects of laser sources on the reverse-bias leakages of laser lift-off GaN-based light-emitting diodes”, Applied Physics Letters, 90, 251110, 2007
- [55] Tanya Paskova, Keith R. Evans, “GaN Substrates—Progress, Status, and Prospects”,

IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, 15, p.1041,
2009

- [56] T. Paskova, et al., “Effect of high-temperature annealing on the residual strain and bending of freestanding GaN films grown by hydride vapor phase epitaxy”, Applied Physics Letters, 88, 141909, 2006
- [57] M. Leszczynski et al., “Lattice parameters of GaN single crystals, homoepitaxial layers and heteroepitaxial layers on sapphire”, Journal of Alloys and Compounds, 286, p.271, 1999

