

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

氮極性面氮化鎵基板之磷酸蝕刻活化能與表面
形貌特性研究

Activation Energy and Surface Morphology Characterization
of the N-face GaN Substrate by Phosphoric Acid Etch

研究生：陳書雋

指導教授：李威儀博士

中華民國一百零二年十二月

氮極性面氮化鎵基板之磷酸蝕刻活化能 與表面形貌特性研究

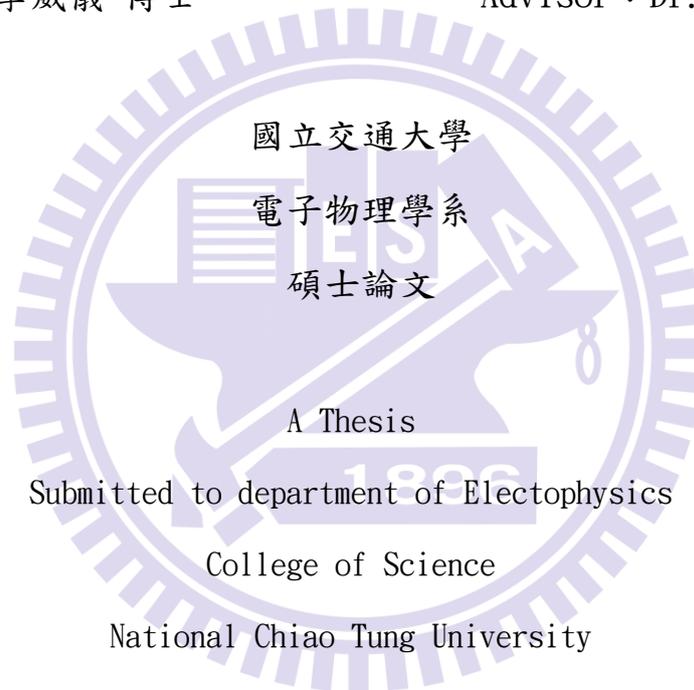
Activation Energy and Surface Morphology Characterization of the
N-face GaN Substrate by Phosphoric Acid Etch

研 究 生：陳書雋

Student : Hsu-Chun Chen

指導教授：李威儀 博士

Advisor : Dr. Wei-I Lee



In partial Fulfillment of the Requirement

For the Degree of Master of Physics

In

Electrophysics

December 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年十二月

氮極性面氮化鎵基板之磷酸蝕刻活化能與 表面形貌特性研究

研究生：陳書雋

指導教授：李威儀博士

國立交通大學電子物理所

中文摘要



本論文主要是關於磷酸對氮化鎵基板的蝕刻研究，在氮極性面處可藉由 SEM 觀察出許多不同特性的十二角錐狀結構。磷酸對兩種不同溫度所形成的氮化鎵磊晶層有著不同的蝕刻速率、不同的活化能及在蝕刻後也有不同的形貌，較低溫(950°C)所成長的氮化鎵被磷酸蝕刻的反應活化能大小為 0.33eV，較高溫(1050°C)則為 0.51eV。活化能大小會有此差距主要與晶體的缺陷密度有關。另外磷酸幾乎不與鎵極性面反應，推測主要是磷酸根受到鎵極性面氮原子的三根空懸鍵所產生的排斥力影響。此外，不同蝕刻參數包括蝕刻溫度、蝕刻時間皆會影響氮極性面上的金字塔結構密度、大小與角度，本論文將對此做詳細的論述。

Activation Energy and Surface Morphology Characterization of the N-face GaN Substrate by Phosphoric Acid Etch

Student : Hsu-Chun Chen

Advisor : Dr. Wei-I Lee

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

This study is about Phosphoric Acid etching on GaN substrate. We can find the nitrogen surface of GaN showed many different characteristics of dodecagonal pyramids which were measured by SEM. When two different kinds of GaN substrate grown at different temperature etched in a H_3PO_4 solution, results showed different etching rate, different activation energy and different surface morphology. For the lower temperature(950 °C) sample, the activation energy is determined to be 0.33 eV and the higher temperature(1050°C) is 0.51eV .The difference in the activation energy is in connection with dislocation density of crystal. For Phosphoric Acid, there were no etching of Ga-polar crystals occurred, and the inertness of Ga-polar GaN is considered to the repulsion between PO_4^{3-} and three occupied dangling bonds of nitrogen. Moreover, the different etching parameter(etching temperature, etching time) have an influence on the characteristics(density、size、angle) of the pyramids structure. This paper will discuss these in detail.

誌謝

很快的，碩士生涯結束，口試完的當下心情放鬆許多。在這兩年多的時間，要感謝的人很多，包括老師、家人、同學及其他朋友，不論是實質上還是精神上，都給予我最大的幫助。

首先要感謝的就是指導教授李威儀教授，老師在去年的五月同意收我進入實驗室，並且給予我在論文上的一些重要提示與意見，使得有些不解的問題得到了合理的解釋。而實驗室的幾位博士班學長則辛苦的負責所有實驗室的重要事務，兩位大學長彥顯學長及尹豪學長是實驗室不可或缺的領導人。卓翰學長則是幫助我許多我論文上的討論，我的碩論題目就是來自卓翰學長的提供。而其他在職的博班學長包括崇銘學長和明達學長也是對碩士班有不少的照顧。另外之前的碩班學長常臨、則銘及彥甫及我的同學，佳豪和耀德在於我剛進入實驗室時帶我了解許多，讓我快速習慣整體實驗室，而學弟妹順茗、聖倫、其昌、宗翰、晟淵和巧涵，你們的加入增添許多輕鬆的氣氛，我在做實驗時你們也幫了我許多，以後再一起去玩吧！

在此還有一定要感謝的幾位，包括卓翰學長的室友，也就是電子所的萬學長還有他的學弟國軒同學，碩論中的所有 SEM 圖全都是靠你們的大力幫忙，同時也替我們實驗室省下了不少的經費，我一定要好好請你們大吃一頓！另外還包括應化所的同學，教導我一些活化能的概念及實驗還有頻繁的借我電子秤，使得我的實驗能全部完成，真的是非常感謝你們。

最後則是提供我精神上支持的所有朋友及家人和我的女友，研究之餘我們一起玩、一起運動是最無壓力，最快樂的時光。感謝交通大學對於我兩年多的照顧，交大的運動設備真的讓我很滿意，使我在當研究生的同時身材並沒有走樣，同時更建立起我運動的好習慣，而我本來就是新竹人，畢業後我還是會常常回來的。

目錄

誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	V
圖目錄.....	VI
第一章 緒論	1
1-1：氮化鎵材料特性簡介.....	1
1-2：研究動機與目的.....	3
第二章 實驗流程與實驗儀器簡介	4
2-1：氮化物氣相磊晶法.....	4
2-2：水平式氮化物氣相磊晶機台簡介.....	6
2-3：活化能.....	8
2-4：實驗流程.....	11
第三章 量測儀器簡介	14
3-1：X-Ray 繞射儀(XRD).....	14
3-2：掃描式電子顯微鏡 (SEM).....	16
3-3：穿透式電子顯微鏡 (TEM).....	19
第四章 實驗結果與討論	22
4-1 磷酸對 N-face 氮化鎵的活化能研究.....	22
4-1-1 樣品面積對蝕刻速率的影響.....	22
4-1-2 低溫磊晶氮化鎵之活化能.....	24
4-1-3 高溫磊晶氮化鎵之活化能.....	27
4-2 磷酸蝕刻對 N-face 氮化鎵基板的形貌研究.....	29
4-2-1 蝕刻時間對金字塔密度的關係.....	29
4-2-2 蝕刻後金字塔密度與活化能的研究.....	36
4-3 低溫磊晶與高溫磊晶氮化鎵基板 N-face 蝕刻後的特性研究.....	38
4-3-1 各文獻針對磷酸蝕刻 N-face 氮化鎵之活化能研究結果.....	39
4-3-2 磷酸蝕刻對於 Ga-face 和 N-face 的影響.....	40
4-3-3 低溫磊晶與高溫磊晶氮化鎵之活化能比較與探討.....	43
4-3-4 蝕刻後金字塔形貌的探討.....	46
第五章 結論	51
參考文獻.....	53

表目錄

表 4-1-1-1	面積 0.95cm^2 大小的蝕刻結果.....	22
表 4-1-1-2	面積 1.90cm^2 大小的蝕刻結果.....	23
表 4-1-3-1	LT 與 HT 基板之蝕刻速率與活化能的比較.....	28
表 4-2-1-1	金字塔密度與蝕刻溫度與時間對照表.....	34
表 4-2-1-2	金字塔直徑大小與蝕刻溫度與時間對照表.....	34
表 4-2-2-1	利用金字塔密度法求出不同時間下的活化能關係表.....	36
表 4-3-1-1	各文獻對於磷酸蝕刻氮化鎵之活化能列表.....	39
表 4-3-2-1	利用質量差測試氮化鎵兩種極性面對磷酸活性的結果.....	41



圖目錄

圖 2-1-1 水平式反應腔體.....	4
圖 2-2-1 氫化物氣相磊晶系統架構簡示圖.....	7
圖 2-3-1 反應 $A+B \rightarrow C+D$ 的活化能示意圖.....	8
圖 2-4-1 實驗流程圖.....	12
圖 3-1-1 布拉格繞射示意圖.....	15
圖 3-1-2 搖擺曲線(Rocking Curve)量測方法示意圖.....	15
圖 3-2-1 電子顯微鏡構造圖.....	17
圖 3-2-2 不同電子的穿透深度圖.....	18
圖 3-3-1 TEM 結構示意圖.....	20
圖 4-1-1-1 不同面積之蝕刻時間與蝕刻質量之關係線性圖.....	23
圖 4-1-2-1 SEM 下顯示出在蝕刻前的二氧化矽層.....	24
圖 4-1-2-2 SEM 下顯示出在蝕刻後的二氧化矽層.....	25
圖 4-1-2-3 不同溫度下的反應速率圖(LT).....	25
圖 4-1-2-4 低溫長晶層的活化能.....	26
圖 4-1-3-1 SEM 下顯示的高溫磊晶層.....	27
圖 4-1-3-2 SEM 下顯示的二氧化矽層.....	27
圖 4-1-3-3 不同溫度下的反應速率圖(HT).....	28
圖 4-1-3-4 高溫長晶層的活化能.....	28
圖 4-2-1-1 金字塔結構(SEM tilted view).....	29
圖 4-2-1-2 六角與十二角錐結構的示意圖.....	29
圖 4-2-1-3 不同蝕刻參數之 SEM 圖.....	33
圖 4-2-1-4 金字塔密度與蝕刻溫度與時間關係圖.....	34
圖 4-2-1-5 金字塔直徑大小與蝕刻溫度、時間關係圖.....	35
圖 4-2-2-1 利用金字塔密度求得不同時間的活化能.....	36

圖 4-3-2-1	左([文獻 14]右([文獻 18]))分別為 KOH 與磷酸對 GaN 蝕刻圖 ...	40
圖 4-3-2-2	利用質量差測試氮化鎵兩種極性面對磷酸活性示意圖	40
圖 4-3-2-3	KOH 蝕刻鎵極性面之示意圖.....	42
圖 4-3-2-4	KOH 蝕刻氮極性面之示意圖.....	42
圖 4-3-3-1	LT 基板蝕刻前後 XRD 圖.....	43
圖 4-3-3-2	磷酸蝕刻於鎵極性面 SEM 圖(Ga-face)	44
圖 4-3-3-3	文獻[22]V 形 Pit 的示意圖.....	44
圖 4-3-3-4	文獻[23]Cross-sectional TEM images	45
圖 4-3-3-5	文獻[23]V 形 Pit 與差排線示意圖.....	45
圖 4-3-4-1	文獻[24]Cross-sectional TEM images(磷酸 100°C , 5 分鐘)..	46
圖 4-3-4-2	橫向與縱向蝕刻示意圖	47
圖 4-3-4-3	側面蝕刻示意圖	47
圖 4-3-4-4	180°C(左)與 220°C(右)磷酸蝕刻 10 分鐘的 SEM 圖.....	48
圖 4-3-4-5	金字塔密度活化能公式模型	49
圖 4-3-4-6	實驗中蝕刻速率與密度一次方倒數關係圖	50

第一章 緒論

1-1：氮化鎵材料特性簡介

半導體發光材料已有三十多年歷史，紅光、黃光等發光二極體(Light Emitting Diode: LED)均有高亮度商業產品。而在近十年來各研究團體積極發展高亮度藍光及綠光發光二極體[1][2][3]，現今光電半導體發光材料中，應用最廣泛的莫過於週期表中三、五族化合物材料，其重要性相當於矽單晶於積體電路中的地位，三族氮化物材料具備了直接能隙、寬能隙、強勁之化學鍵結與良好之熱傳導性等優點，氮化鋁(AlN)、氮化鎵(GaN)、氮化銦(InN)在室溫下其能隙分別為6.2 eV、3.4 eV 與0.7 eV。將此系列之氮化物製成三元合金材料時，可以藉由調變合金中的組成而得到所需之發光波長，其發光光譜幾乎可涵蓋所有可見光範圍，並延伸至紫外光區域。利用高亮度之藍光發光二極體，配合紅黃綠光二極體，將藍光混合互補色黃光或是混合紅綠光可形成白光，運用於各種顯示器及照明設備有其極大之用途。另外由於LED商品具有耐震性、低耗電、壽命長、發熱小…等等優點。因此其應用範圍相當廣泛，舉凡如家電製品信號燈以及儀器或車用指示燈等。特別是傳統燈泡式交通號誌燈的取代，更是省電且環保的好範例。除了目前少量運用在液晶螢幕上作為背光源外，未來非常有機會取代傳統含重金屬汞的日光燈管以及發光效率較低的白熾燈泡等傳統光源。因此被視為相當有前景的光電材料，此方面的研究持續不斷。

而氮化鎵(GaN)是這種化合物半導體材料，由於能隙(band gap)較寬且屬於直接能隙，所以有可發光的特性，一般被廣泛的應用在紫外光到藍綠光等波段的發光或吸光元件，像是發光二極體(Light Emitting Diode: LED)、雷射元件(Laser Diode: LD)[4][5][6][7]、光檢測器(Photo Detector)[8]、及太陽能電池[9][10][11]等。在電性方面，GaN 的高崩潰電壓與飽和電流，用來製作元件有高速、低雜訊且可在高溫下操作的特性，這些優於傳統半導體材料矽(Si)的特

性，使其成為眾所矚目的研究課題。

氮化鎵(GaN)是現階段藍光發光二極體(Light Emitting Diode- LED)甚至未來藍光雷射最重要的材料，此材料(GaN)受限於物理特性，熔點的分解壓力大於105 Bar，如此高的壓力，使其無法如 Si 一般直接由液相拉晶的方式成長大尺寸以及高厚度可量產的基板(substrate)。於是在成長上需要基板(substrate)來幫助磊晶，但基板與磊晶材料間的交互作用極大，如雙方晶格常數不匹配，或是熱膨脹係數之差距，在長晶的過程中常常生成許多位錯(dislocation)延伸至材料中，而導致缺陷過大以致於磊晶品質不佳，甚至在降溫過程即崩裂，進而增加生產成本以及造成元件效率之下降。為了避免基板所帶來的影響，於是現階段磊晶發展傾向於製作獨立式(free-standing)氮化鎵基板，以提升元件之光電轉換效率。



1-2：研究動機與目的

氮化鎵材料對於現今光電元件的發展逐漸占有重要地位，因此如何提升發光元件(如發光二極體)的外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)是個重要的研究方向，表面粗糙化即是一個能提高光萃取效率的方法，而溼式蝕刻法是一種能使表面粗糙化的有效方式。

由於鎵極性面(Ga-face)是相當穩定的面，不易起化學反應，因此現今開始有許多對於氮極性面(N-face)的相關研究，其中磷酸對於氮化鎵氮極性面有明顯的蝕刻反應，能在氮極性面表面蝕刻出許多類似金字塔的角錐狀結構。此角錐狀結構被認為有類似黃光微影技術後再成長的形貌。溼式蝕刻法簡單且低成本，是個值得研究的方向。其結構的產生有助於改善一些元件的光電特性，也有利於後續成長量子點。

然後對於氮化鎵基板而言，酸鹼溼式蝕刻雖然簡單但卻不易有結果，主要是因為氮化鎵中的Ga-N鍵結(8.92eV/atom)遠較砷化鎵之Ga-As鍵結(6.52eV)來的強許多，因此氮化鎵在許多酸鹼液中都相當安定。目前最有研究的即是氫氧化鉀以及磷酸的蝕刻，其中氫氧化鉀對於氮化鎵的蝕刻研究較為清楚，而本論文則是著重磷酸對於氮化鎵的蝕刻現象。

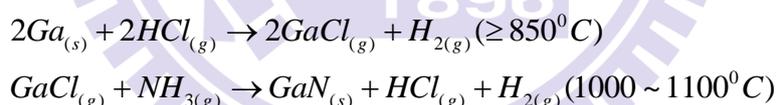
活化能(Activation Energy)代表讓化學反應發生所需的最低能量，對於一個化學反應而言是個相當重要的參數，透過阿瑞尼士方程式則可建立出不同溫度下的反應速率，因此能更有效的控制此蝕刻反應。

第二章 實驗流程與實驗儀器簡介

2-1：氮化物氣相磊晶法

一般而言，我們在成長氮化鎵時常用的磊晶基台有：有機金屬化學氣相沉積 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition-MOCVD)；分子束磊晶 (Molecular Beam Epitaxy -MBE)；與氮化物氣相磊晶 (Hydride Vapor Phase Epitaxy-HVPE)。而 MOCVD 成長速率一般為 4um/hr，至於 MBE 則是更慢。在 HVPE 的部份其長晶速率一般為 10mm/hr，甚至可以到 200mm/hr。由於前兩者長晶速度很慢，並不適合用來成長厚膜，故現階段成長氮化鎵厚膜最經濟也是最方便的儀器還是氮化物氣相磊晶。

由於鎵 (Gallium) 與氨氣 (ammonia) 沒有辦法直接反應成氮化鎵，故在高溫時先將鎵金屬熔成液體，然後通入氯化氫 (HCl) 氣體使反應，因而生成氯化鎵 (GaCl)，然後氯化鎵在與氨氣反應形成氮化鎵而沉積在 sapphire 基板上。其反應式為：



垂直式爐管用於長晶時容易產生微粒而掉落於基板上，故我們採用水平式爐管使之克服此問題。反應腔體的示意圖為圖 2-1-1

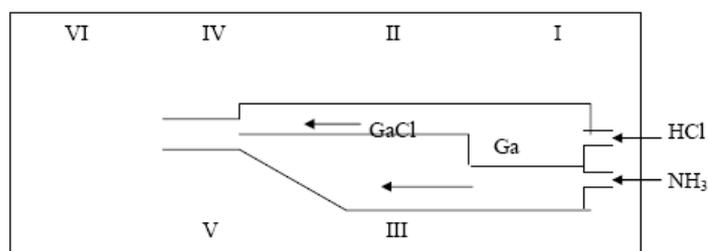
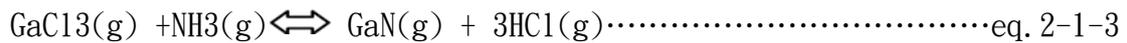
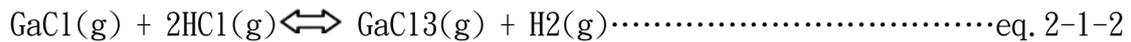


圖 2-1-1 水平式反應腔體

理論上可由三族磊晶源氯化鎵，與五族磊晶源氨氣，共同形成氮化鎵，但由

於長晶溫度均在一千度左右的高溫，在基台中常常會產生很多副產物：如 NH_4Cl 、 GaCl_3 、 NH_3 。這些副產物中以氯化銨最容易影響機台的真空度，因為氯化銨為白色粉末，非常容易沉積在機台管壁上與微塵吸附器 (particle trap) 內，並造成阻塞，以下為副產物的反應式：



由上面反應式 eq. 2-1-1、eq. 2-1-2、eq. 2-1-3，可得知副產物三氯化銻也會與氮氣反應形成氮化銻，但是高溫下三氯化銻極不穩定，所以在 HVPE 磊晶中，此化學式不是主導氮化銻磊晶的來源化學式。



2-2：水平式氫化物氣相磊晶機台簡介

本實驗室氫化物氣相磊晶機台的系統大致分為下列這些部分，分別為真空系統、溫控系統、爐管、氣體管路、冷卻水管路，而氫化物氣相磊晶系統架構簡示圖為圖 2-2-1:

(1)真空系統:

因氫化物氣相磊晶成長氯化鎵之真空度要求不高，通常待機下能維持在 10mBar 以下即可，故使用一台機械幫浦(mechanical pump)進行抽氣；長晶的溫度大約為 950oC~1100oC，需要利用冷卻吸附器(cold trap)來降低氣體溫度；成長氯化鎵時會產生大量的副產物氯化銨，所以在爐管至機械幫浦間加裝微塵吸附器(particle trap)來收集長晶所留下的副產物；爐管壓力的調整則藉由節流閥(throttle valve)控制閥開度準確控制壓力。封真空用 O 型環(O-ring)均使用氟化橡膠(viton)材質(可抗酸耐高溫)。但是 Viton 材質遇火會產生致命的氫氟酸(HF)，因此在接觸 viton o-ring 時需穿戴手套處理。

(2)溫控系統:

本爐管使用 SiC 加熱棒來加熱，升溫速率高，最高溫度也可達到 1200°C，此溫度已達到該機台操作溫度範圍，因為機台使用的反應腔體與外管皆是採用石英材料，過高的溫度有可能接近石英之熔點，故此溫度為機台之極限。加熱區共分為六個溫控區如圖 2-1-2-1 所示，爐管之溫度由六支白金探頭之 K 型熱電偶(k-type thermal couple)來偵測。第 I 區為金屬鎵源區，溫度通常操作在 850°C，讓金屬鎵與氯化氫反應成氯化鎵；第 II、III、IV、V 區為成長反應區，操作溫度約在 950°C~1100oC，分為四個溫控區是希望能夠有效地將溫度均勻控制；第 VI 區為銜接石英爐管與不銹鋼部分為非反應區且靠近抽氣區，故溫度僅操作在 950°C，各區的溫控器誤差值約在 5°C 左右。

(3)爐管:

本實驗機台使用之爐管採用水平式設計，與垂直式設計相較起來，水平式溫

度分佈會比垂直式來個更好控制。爐管材料為石英管，其兩端與不鏽鋼端蓋(endcap)接合處使用抗酸、耐高溫之氟化橡膠(viton)材質 O 型環(o-ring)以利於封真空。

(4) 氣體管路：

實驗機台內，主要分成三條管路，分別是外管、上管、下管。外管連接石英管，無論在實驗或是待機狀態，一直有氮氣通入外管，主要目的是維持氣體流場穩定。上管及下管分別連接反應爐。實驗製程氣體有氮氣、氫氣、氨氣、氯化氫，氯化氫會經由上管與金屬鎵反應形成氯化鎵，氨氣則由下管注入，最後再反應區與氯化鎵反應生成氮化鎵，並沉積於基板上。氮氣與氫氣均會通入上、下管，目的也是為了平衡穩定流場。這些氣體均由質量流量控制器(Mass Flowing Controller MFC)精準控制氣體流量。

(5) 冷卻水管路：

長晶溫度高約 950°C ~ 1100°C ，石英爐管雖然可以承受此高溫，但是石英管與不銹鋼銜接的零組件則需要靠冷卻水管路冷卻。還有冷卻吸附器及微塵吸附器亦會通入高溫氣體，也必須使用冷卻水進行冷卻。

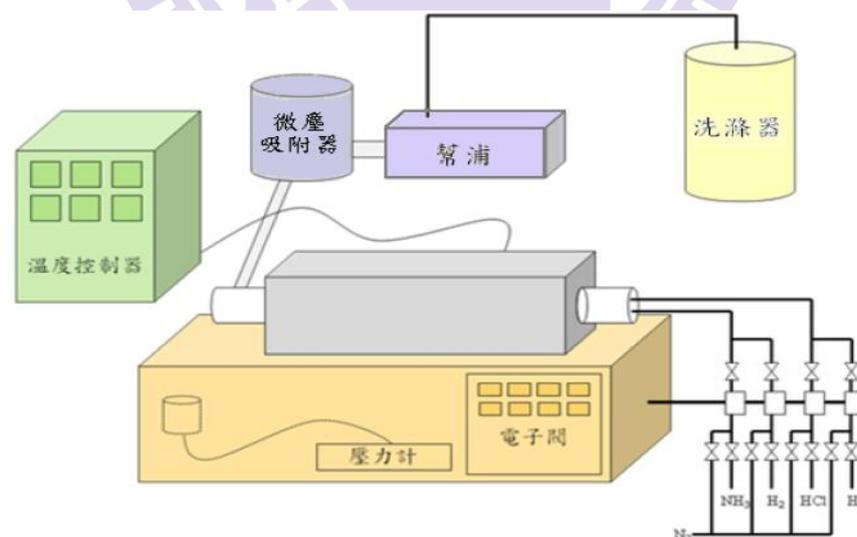


圖 2-2-1 氮化物氣相磊晶系統架構簡示圖

2-3：活化能

活化能(Activation Energy)，讓化學反應發生所需的最低能量。活化能的大小等於反應活化障壁(Activation barrier)的高度，示意圖為圖 2-3-1，為一實驗參數，用來描述反應速率和溫度的關係。一般來說溫度上升，可提升反應速率。因為溫度的上升，可提升分子動能，造成分子碰撞頻率增加，所以反應速率加快。但真正影響反應速率的是溫度上升讓帶有足夠能量的分子增加了，足夠的能量即是超過反應活化能的能量。

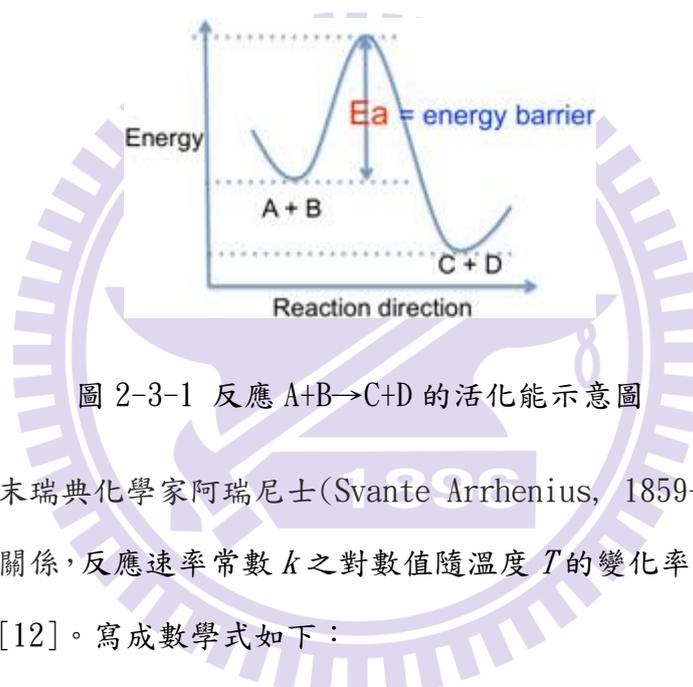


圖 2-3-1 反應 $A+B \rightarrow C+D$ 的活化能示意圖

十九世紀末瑞典化學家阿瑞尼士(Svante Arrhenius, 1859-1927)探討溫度與反應速率的關係，反應速率常數 k 之對數值隨溫度 T 的變化率與絕對溫度平方之倒數成正比[12]。寫成數學式如下：

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R} \frac{1}{T^2} \dots\dots\dots (1)$$

將(1)式兩端積分， $\int d \ln k = \frac{E_a}{R} \int \frac{1}{T^2} dT \dots\dots\dots (2)$

可得 $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + C \dots\dots\dots (3)$

最後可得 $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \dots\dots\dots (4)$

(4)式稱為阿瑞尼士方程式(Arrhenius equation)的方程式，用來描述反應速率

與溫度的數學關係。A 為頻率因子(frequency factor)和碰撞頻率與位相有關； E_a 為反應活化能(activation energy)。關於頻率因子 A 於稍後段落會有詳細的說明介紹。因此若有一反應 $A+B \rightarrow C+D$ ，此反應的反應速率可寫為以下的速率定律式：

$$R = k[A]^m[B]^n \dots \dots \dots (5)$$

上式表示出反應物 A 的濃度與反應速率呈 m 次方的正比關係，與反應物 B 的濃度呈 n 次方的正比關係。若要從上式決定 m、n，再來決定反應速率常數 k 進而求得活化能是相當費時的，因此我們只需要將反應物的濃度固定，則一切可視為一個常數 C：

$$R = kC \dots \dots \dots (6)$$

因此只要將(4)式兩邊同乘以 C：

$$R = kC = AC \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = R_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots (7)$$

(7)式之 R_0 即為頻率因子 A 與固定的反應環境因子 C 之乘積。頻率因子 A 即是考慮了分子間的有效碰撞參數，包含了(1)碰撞頻率、(2)位相因素。碰撞理論描述了化學反應發生的必要條件為反應物分子間的有效碰撞，有效碰撞包括了兩個重要的條件：(一)碰撞要產生足夠的能量(溫度提升可使足夠能量的分子增加)；(二)碰撞須在正確的位置(溫度提升可增加動能即提升碰撞機率)。但顯然溫度對於(一)的影響較大，換句話說溫度的提升增了碰撞頻率而使碰撞在正確的位置的觀點來看，對於增加反應速率的影響其實只是占小部份，也就是溫度對於頻率因子 A 是影響不大的，故 A 可視為一個常數，也因此 R_0 為一個常數。以下將說明溫度對於 R_0 影響不大的原因：

本蝕刻實驗之溫度範圍為 100°C (373K)到 220°C (493K)， 220°C 時分子會有較

100°C 時高的動能，由 $\frac{1}{2}mv^2 \propto T$ ， $\frac{v_2}{v_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{\frac{493}{373}} = 1.15$ ，表示在高溫時(493K)

之運動速率僅為低溫(373K)時之 1.15 倍，也就是高溫時之頻率因子 A 為低溫時之 1.15 倍，將(7)式化為對數形式再分別代入兩組溫度來比較之：

$$\begin{cases} \ln R_1 = \ln R_0 - \frac{E_a}{kT_1} \\ \ln R_2 = \ln(1.15R_0) - \frac{E_a}{kT_2} = 0.14 + \ln R_0 - \frac{E_a}{kT_2} \cong \ln R_0 - \frac{E_a}{kT_2} \end{cases}$$

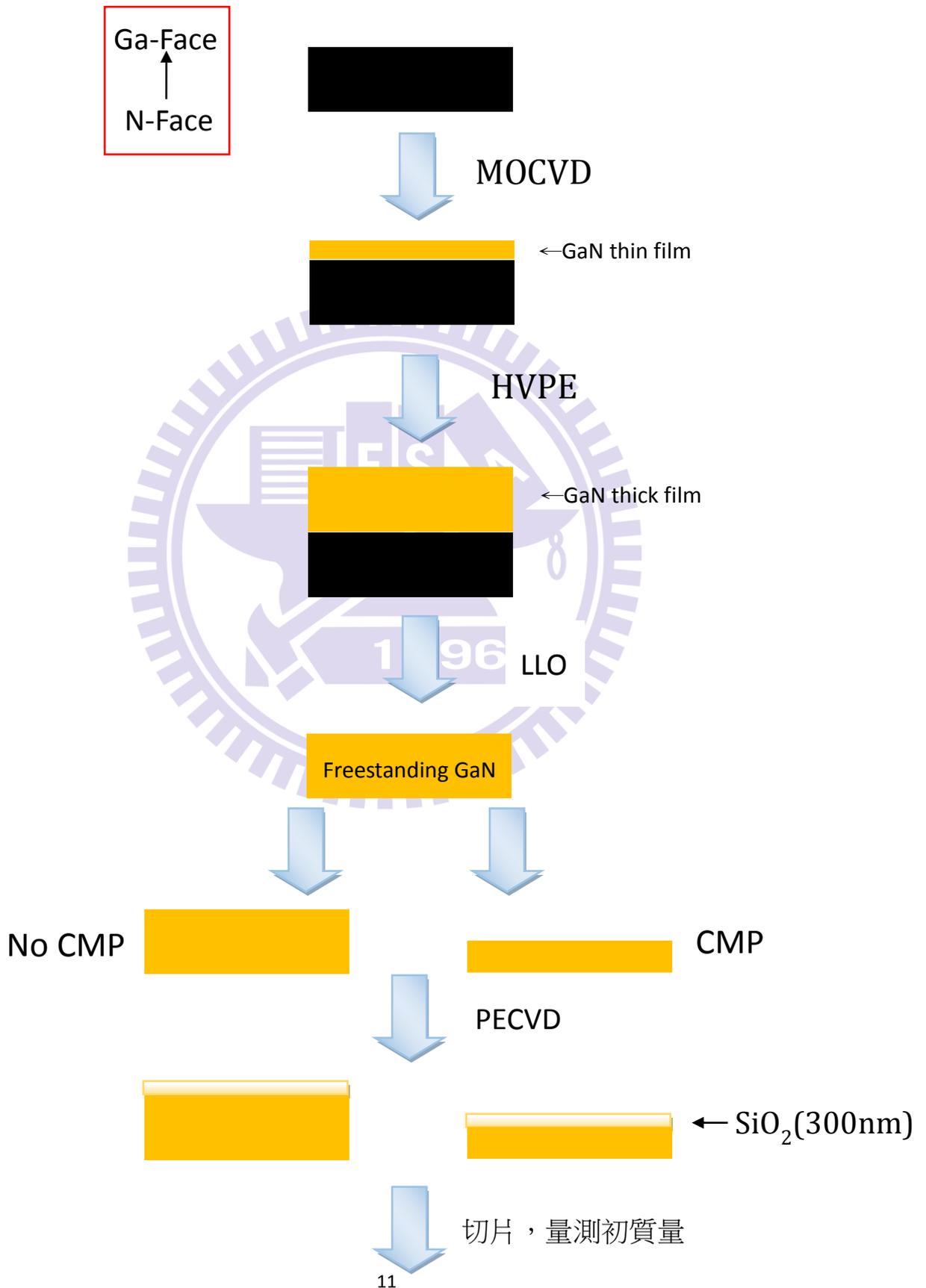
由於 $\ln R_0$ 的值之數量級大概在 10 左右，0.14 相較起來可以忽略，因此我們確實

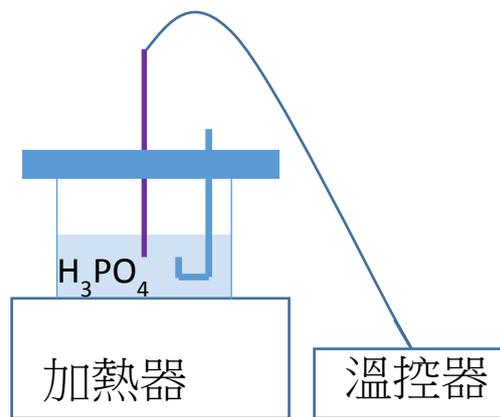
可以將 R_0 視為常數，因此我們即可利用(7)式，求得出不同溫度下的反應速率，即可算出活化能。

因此在這實驗中若要利用(7)式去求得活化能，有兩個相當重要的條件：(一)反應物的環境(濃度)需固定，(二)實驗中最高溫與最低溫不可相差太大，若相差過大，則需考慮溫度對於頻率因子 A 之影響。



2-4：實驗流程





末質量，SEM，XRD，TEM

圖 2-4-1 實驗流程圖

※實驗流程文字簡述：

利用 MOCVD 在 Sapphire 上成長一層約 2 um 的 GaN thin film，再利用 HVPE 將 GaN 長厚到約 300um，之後再將此試片放入雷射剝離系統中，將 GaN 與 Sapphire 分離，可得到獨立式氮化鎵基板。

由於需要分別針對低溫長晶層(LT)和高溫長晶層(HT)，故其中部分的獨立式氮化鎵基板要以機械研磨對 N-face 進行處理，磨至剩下高溫長晶層，再將全部的樣品在 Ga-face 鍍上二氧化矽，以隔絕磷酸對 Ga-face 的蝕刻，增加實驗的準確性。樣品準備完後切片，並利用電子秤先量測初質量，利用不同參數進行磷酸蝕刻實驗如下所示：

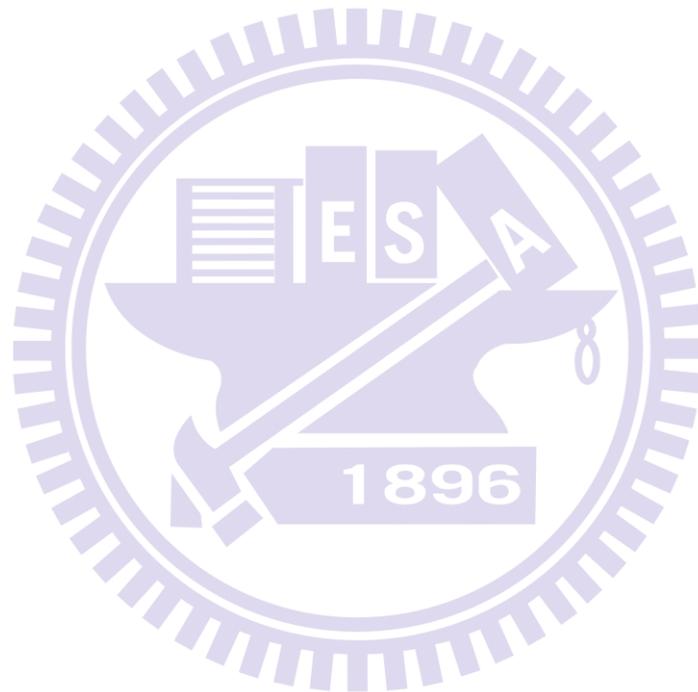
220°C，10min、20min、40min、60min、80min

180°C，10min、20min、40min、60min、80min

140°C，10min、20min、40min、60min、80min

100°C，10min、20min、40min、60min、80min

利用質量差即可得到蝕刻速率，而推算出活化能。並將以上不同參數的樣品以 SEM 進行分析，觀察形貌的變化，且還能再利用金字塔密度的變化去推算活化能，比較此兩種方法的差異，並探討蝕刻前後的特性。



第三章 量測儀器簡介

3-1：X-Ray 繞射儀(XRD)

單晶繞射分析儀的構造大致上可分為 X 光光源、電源產生器、測向旋轉裝置、X 光射線偵測器 (detector) 及電腦自動控制等部份。測向旋轉裝置主要有三軸旋轉機制，可以利用三個方向的旋轉到各晶格面 (hkl) 的法線向量 (n_{hkl}) 是與入射光及繞射光在同一平面上 (滿足第一個條件)。X 光射線偵測器的位置，必須設計一個與 ω 軸共圓心的 2θ 環。每當 ω 軸旋轉 θ 角時，偵測器就必須旋轉 2θ 的角度。電荷偶極偵測器 (CCD) 是利用金屬氧化半導體電容物質造成電荷儲存的能力，X 光光子經由鈹窗進入，經由尖錐光纖聚焦而傳送到 CCD 晶片。在 CCD 晶片中，光子就轉換成電子訊號儲存起來。最後的曝光過程中，CCD 晶片區域內的電荷就會被依序讀出、處理，並顯示出來，其好處是收集數據速度快，且測向裝置不再需要三個軸，單軸或是雙軸均可。

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。X 射線的波長在 10^{-8} cm (1\AA) 附近，穿透力大，空間解析度高。利用此光源可以做各種的分析，小至分子中原子的距離、鍵結型態，大至人體各部位的透視，可廣泛應用於材料結晶構造鑑定、醫學及非破壞檢測實務上。由於在材料晶體中，各結晶面間的距離與 X 光的波長的數量級相當，當 X 光源照射在一組平行結晶面 (hkl) 上時，兩鄰近面在入射及繞射光之光程差為波長的整數倍時，會呈現加乘效應，即符合布拉格公式 (Bragg's law) 的關係；

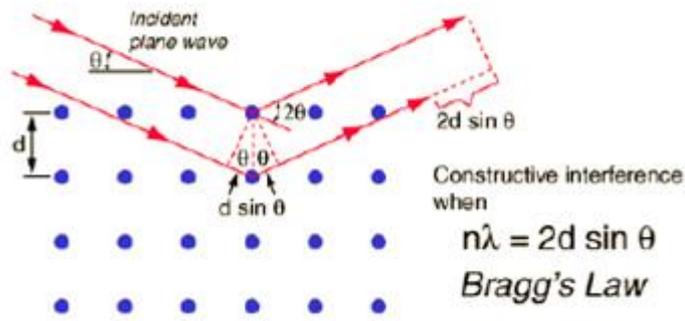


圖 3-1-1 布拉格繞射示意圖

其中， d 為鄰近平行結晶面 (hkl) 兩平行面間的距離， θ 為入射光與平面的夾角， λ 為 X 光源的波長， n 為任意整數。圖 3-2-1 是一個單晶繞射的示意簡圖。當光程差是 λ 的整數倍時，呈現加成效應；而若光程差非 λ 之整數倍時，視為削減效應。由此，可預期繞射峰另在特定的 θ 產生。為滿足 Bragg 繞射公式，必須滿足下列兩個條件。第一、入射光、繞射光與晶體平行面之法線這三個向量需在同一平面。第二、欲測面的法線平分入射光與繞射光的夾角。而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 θ - 2θ 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 3-2-2 所示。藉由此方式之量測，可以由半高寬決定晶體的品質。

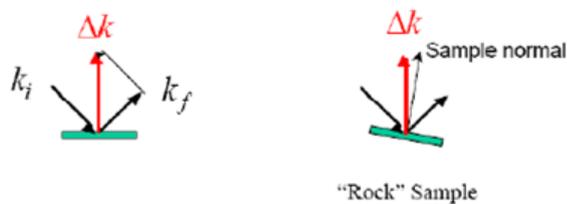


圖 3-1-2 搖擺曲線 (Rocking Curve) 量測方法示意圖

3-2：掃描式電子顯微鏡 (SEM)

本研究由於特別對蝕刻後的氮化鎵基板進行研究，大量了使用掃描式電子顯微鏡，清楚的紀錄下不同蝕刻條件下的蝕刻結果，SEM 的發明為許多研究提供了尺度極為微小的影像，是一種相當重要的分析工具。

電子顯微鏡的試片製備容易，影像解析器度極高，放大倍率可輕易達到 10000x 以上(而傳統的光學顯微鏡的最高放大倍率只有 1500X 左右)，並具有景深長的特點，可以清晰的觀察起伏程度較大的物體，如樣品的剖面結構。

首先將欲觀察的物品經過丙銅、IPA 以超音波震盪器各震盪 5 分鐘，並以氮氣槍吹洗樣品以清除表面的微小粒子，且鍍上導電性原子(通常是鉑 Pt)，使之能吸引電子束。電子束會與標本的電子雲交互作用，釋出低能量電子。這些低能量電子隨即受帶電的二次電子偵測器所吸引，而進入偵測器中；這樣的過程每秒數以百萬次計，每一次的記錄即對應到該物品表面上的一個畫素。串級倍增器會將電子放大，電腦則將之判讀為電流。另外，移動透鏡下方的背向散射偵測器，可辨認標本的組成元素。當電子束通過孔隙並穿透標本時，電子的路徑會因樣本自身原子核種類的不同而產生程度不等的偏折，其中一部份會撞及偵測器背面，產生可資識別的訊號。

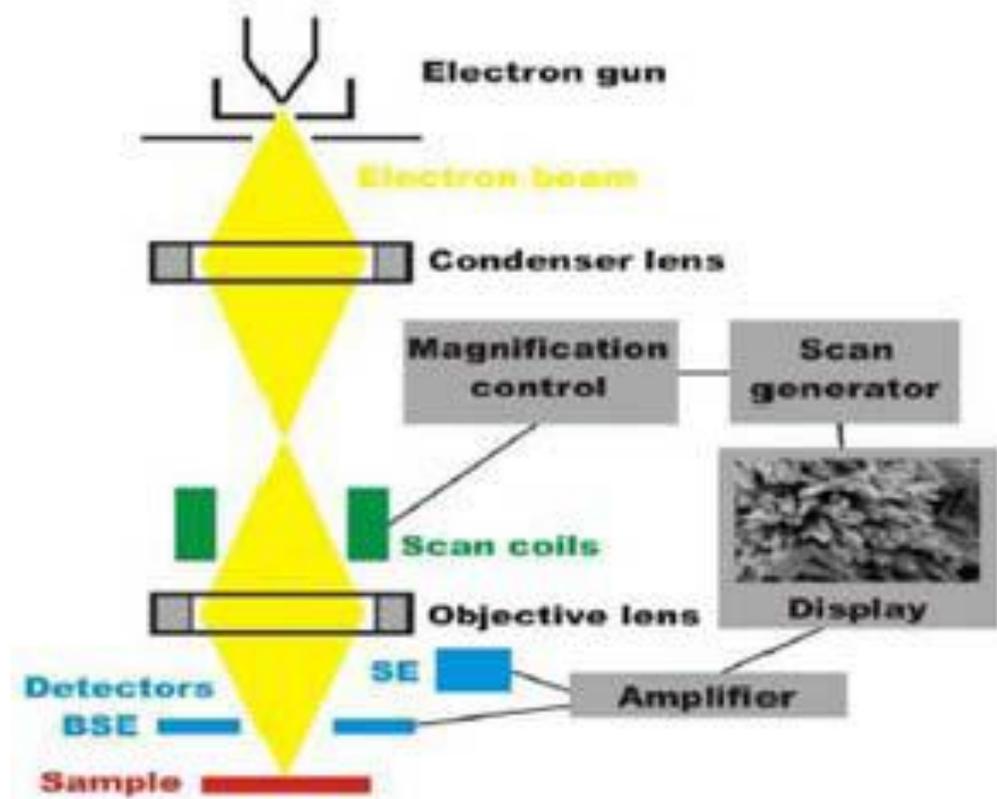


圖 3-2-1 電子顯微鏡構造圖

電腦將表面掃描所產生的各種訊號，逐點轉換成陰極射線管中對應的影像。標本表面的高點在螢幕上呈現白色，低點則呈深色。如果表面上的點朝向偵測器傾斜，則看起來稍亮；如果傾斜方向為遠離偵測器，看起來較為灰暗。

可供SEM 偵測之信號：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，而最常被SEM 使用的信號為二次電子和背向散射電子，以下將簡單說明兩者有什麼不同。

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 $<50\text{ eV}$ ，擊出深度 $<100\text{ \AA}$ 。

背向散射電子(Backscattered Electrons)：由入射電子反彈回來，其能量約與入射電子相當，大約百分之七十的電子把所有能量消耗在作用體積內，只有百分之三十會被試片原子碰撞出來，此即為背向散射電子，其在SEM 中提供有用的信號。

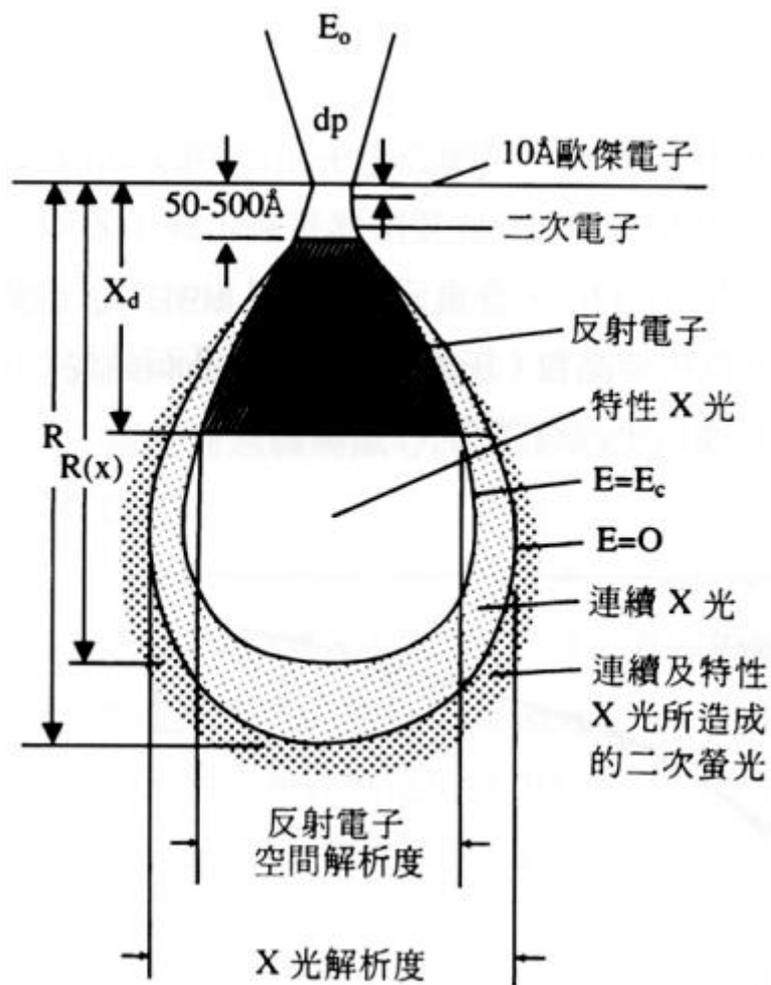


圖 3-2-2 不同電子的穿透深度圖

3-3：穿透式電子顯微鏡 (TEM)

穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM)，第一台 TEM 由馬克斯·克諾爾和恩斯特·魯斯卡在 1931 年研製，這個研究組於 1933 年研製了第一台解析度超過可見光的 TEM，而第一台商用 TEM 於 1939 年研製成功。其原理是把經加速和聚集的電子束投射到非常薄的樣品上，電子與樣品中的原子碰撞而改變方向，從而產生立體角散射。散射角的大小與樣品的密度、厚度相關，因此可以形成明暗不同的影像，影像將在放大、聚焦後在成像器件（如熒光屏、膠片、以及感光耦合組件）上顯示出來。

由於電子的德布羅意波長非常短，透射電子顯微鏡的解析度比光學顯微鏡高的很多，可以達到 0.1~0.2nm，放大倍數為幾萬~百萬倍。因此，使用穿透式電子顯微鏡可以用於觀察樣品的精細結構，甚至可以用於觀察僅僅一列原子的結構，比光學顯微鏡所能夠觀察到的最小的結構小數萬倍。TEM 在中和物理學和生物學相關的許多科學領域都是重要的分析方法，如癌症研究、病毒學、材料科學、以及奈米技術、半導體研究等等。

在放大倍數較低的時候，TEM 成像的對比度主要是由於材料不同的厚度和成分造成對電子的吸收不同而造成的。而當放大率倍數較高的時候，複雜的波動作用會造成成像的亮度的不同，因此需要專業知識來對所得到的像進行分析。通過使用 TEM 不同的模式，可以通過物質的化學特性、晶體方向、電子結構、樣品造成的電子相移以及通常的對電子吸收對樣品成像。

TEM 包含有若干元件，其中有一個用於傳輸電子束的真空系統，用於產生電子束的電子發射源，一系列的電磁透鏡，以及靜電盤。後兩個器件允許操作者按照要求對電子束進行操作。此外，還需要一個設備將樣品移入或移出電子束通路，以及在通路中移動。成像設備隨後使用射出前述系統的的電子束成像。TEM 結構示意圖如下：

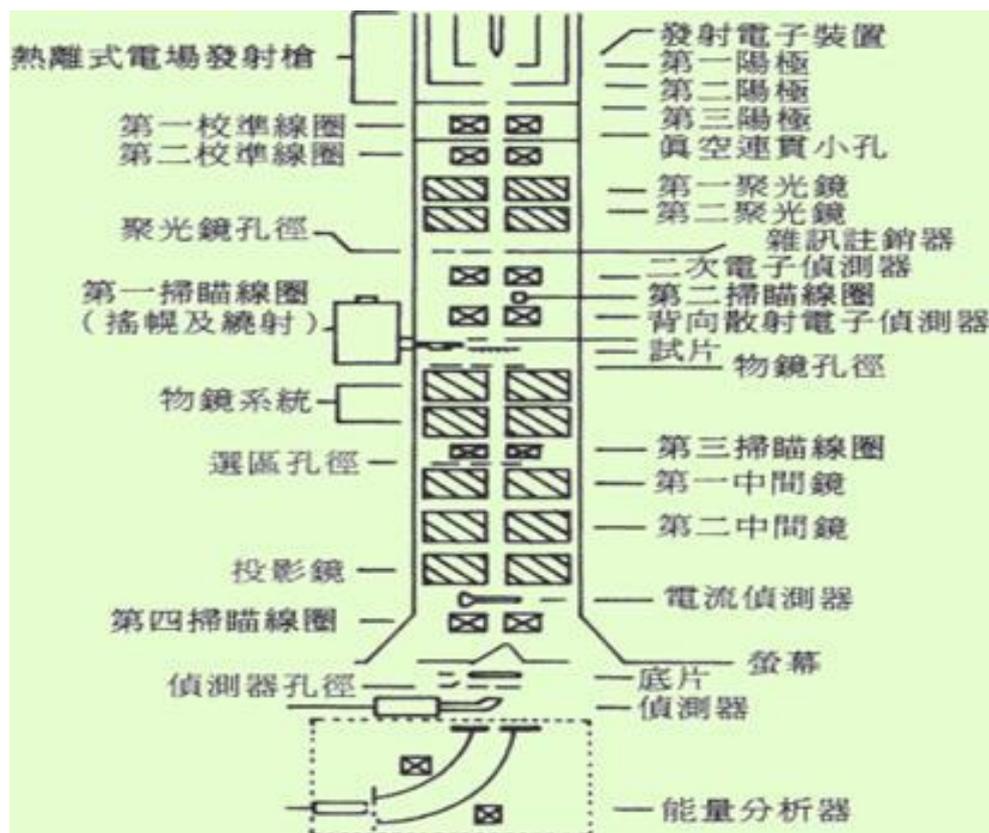


圖 3-3-1 TEM 結構示意圖

各構造簡述如下：

電子槍：發無線電子，由陰極、柵極、陽極組成。陰極管發射的電子通過柵極上的小孔形成射線束，經陽極電壓加速後射向聚光鏡，起到對電子束加速、加壓的作用。

聚光鏡：將電子束聚集，可用已控制照明強度和孔徑角。

樣品室：放置待觀察的樣品，並裝有傾轉檯，用以改變試樣的角度，還有裝配加熱、冷卻等設備。

物鏡：為放大率很高的短距透鏡，作用是放大電子像。物鏡是決定透射電子顯微鏡分辨能力和成像質量的關鍵。

中間鏡：為可變倍的弱透鏡，作用是對電子像進行二次放大。通過調節中間鏡的電流，可選擇物體的像或電子衍射圖來進行放大。

透射鏡：為高倍的強透鏡，用來放大中間像後在熒光屏上成像。

此外還有二級真空泵來對樣品室抽真空、照相裝置用以記錄影像。

本實驗中雖然並沒有直接使用 TEM 對本樣品進行量測，但透過文獻的 TEM 分析，仍提供了最直接的證據，對於本研究有重要的影響。



第四章 實驗結果與討論

4-1 磷酸對 N-face 氮化鎵的活化能研究

本節論文內容是以 H_3PO_4 蝕刻 GaN 基板 N-face 表面，探討在不同參數包括溫度與時間所得到的蝕刻速率，並再利用不同溫度與蝕刻速率的關係去推算活化能。接著我們再利用本實驗室的化學機械研磨機台研磨 N-face 表面，將低溫長晶層去除只留下高溫層的部分再次重複上術實驗而得到高溫長晶層的活化能值。

4-1-1 樣品面積對蝕刻速率的影響

如同 2-3 有關活化能的介紹，要此用此法求活化能一定要遵守兩個條件，其中一個條件就是反應物濃度要相同。此蝕刻反應的反應物就只有氮化鎵還有磷酸，而其中磷酸的濃度是固定不變的，此外氮化鎵是固體，固體反應物會影響反應速率的就是表面積，也就是說我們要求所有實驗中氮化鎵基板必須要等面積。但事實上在基板切片的過程中，要求所有基板的面積要一樣大是相當困難的，因此所有破片皆須要掃描到電腦後並以 PhotoImpact X3 軟體處理去計算每片樣品的實際面積，此後所有樣品之蝕刻質量皆要以一個等比例去計算出修正後的蝕刻質量。因此我們確信反應速率(蝕刻質量)與面積是成正比的，所有不規則破片才能以等比例的方式去修正成全部都等同面積的狀況。此小節的目的就是先確認蝕刻的質量是否與面積成正比的關係。

因此本實驗中，先裁切出整個 1.5 吋完整基板的 $1/12(0.95\text{cm}^2)$ 與 $2/12(1.90\text{cm}^2)$ 大小各 3 片，分別以 220°C 蝕刻 10、20、30 分鐘，實驗結果如下表和圖：

蝕刻時間(min)	10	20	30
蝕刻質量(毫克)	12.33	28.94	37.54

表 4-1-1-1 面積 0.95cm^2 大小的蝕刻結果

蝕刻時間(min)	10	20	30
蝕刻質量(毫克)	28.87	48.35	87.27

表 4-1-1-2 面積 1.90cm^2 大小的蝕刻結果

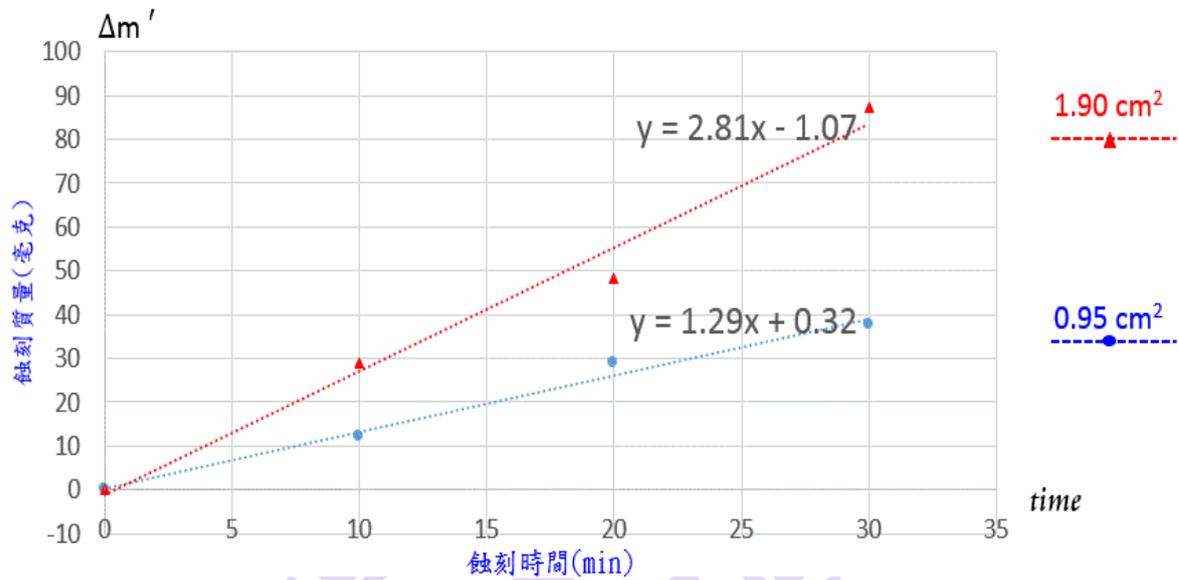


圖 4-1-1-1 不同面積之蝕刻時間與蝕刻質量之關係線性圖

圖 4-1-1-1 顯示了實驗結果，由趨勢線可以看出， 0.95cm^2 的樣品蝕刻速率為 $1.3\text{mg}/\text{min}$ ， 1.90cm^2 大小的樣品蝕刻速率為 $2.8\text{mg}/\text{min}$ 。因此可以明顯觀察出面積與反應速率是成正比，在往後的樣品切片中，當將以等比例縮放到面積為 0.95cm^2 大小的情況去修正蝕刻質量，往後所呈現的數據皆是根據本節的結果修正到面積為 0.95cm^2 時的蝕刻質量值。

4-1-2 低溫磊晶氮化鎵之活化能

上一節證實了面積與蝕刻速率是成正比的，因此為了求得活化能需要準備大量的破片樣品，而所有不同的樣品皆可透過面積與速率正比的結果加以修正。由本實驗室所產生的氮化鎵基板，靠近 N-face 的是屬於低溫長晶層與漸溫層，磷酸對於低溫層與高溫層似乎有不一樣的蝕刻結果。因此本小節及下一小節將探討兩者的活化能。

Ga-face 對於磷酸而言是化學穩定面，就以本實驗而言也可以得到證實。取一些未與藍寶石基板分離的氮化鎵基板(N-face 被隔絕)進行磷酸蝕刻實驗，發現對於面積為 0.95cm^2 大小的基板，以 220°C 蝕刻 10 分鐘時質量減少了 1.34 毫克， 180°C 時更下降到只有 0.33 毫克左右， 140°C 以下甚至看不出明顯的質量變化。此結果相較於 4-1-1 小節的結果(220°C 10 分鐘總共質量減少了約 13 毫克)是微不足道的，確實磷酸不太與 Ga-face 起明顯的反應。

但為了講求實驗數據更為準確，進行本實驗時還是將所有的獨立式氮化鎵基板在 Ga-face 以 PECVD 鍍上 300 奈米厚的二氧化矽層，確保磷酸完全不會對 Ga-face 進行作用。下圖 4-1-2-1 與 4-1-2-2 分別用電子顯微鏡顯示出在蝕刻前後二氧化矽層確實還存在的證據。

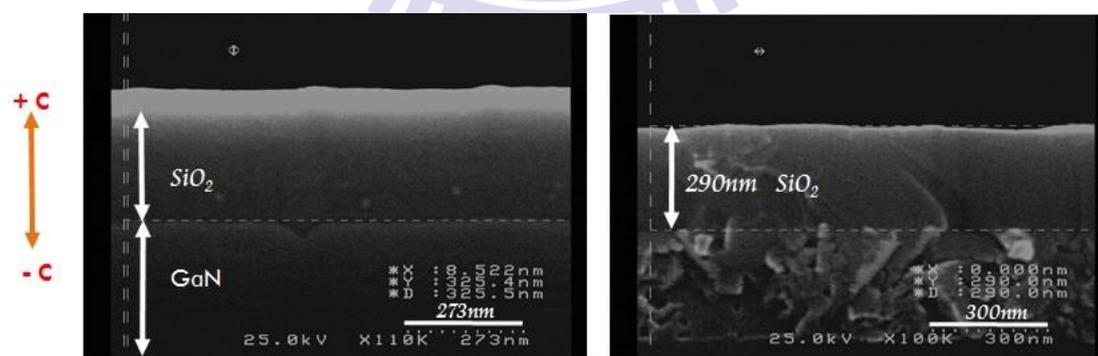


圖 4-1-2-1 SEM 下顯示出在蝕刻前的二氧化矽層

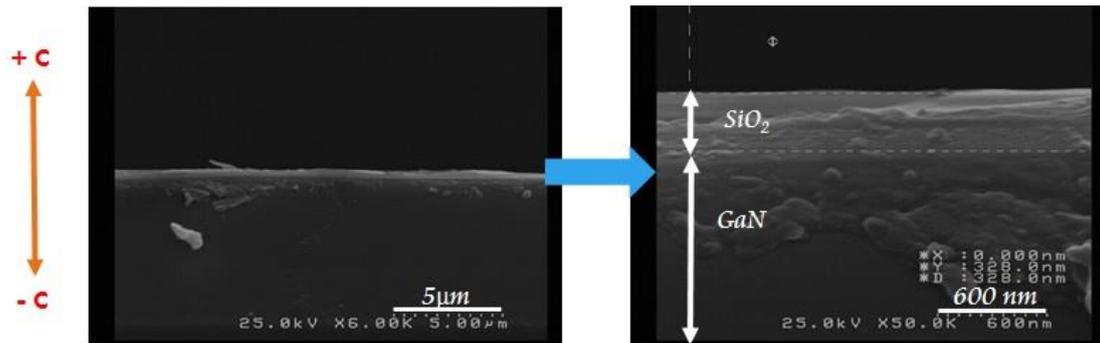


圖 4-1-2-2 SEM 下顯示出在蝕刻後的二氧化矽層

根據之前的理論，可由式子 $R = R_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ 來求出活化能， R 為反應速率， R_0 為一個常數， k 為波茲曼常數，其大小為 $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ ， E_a 為活化能，在此單位為電子伏特。將此式取對數改成 $k \ln R = E_a \left(\frac{-1}{T}\right) + k \ln R_0$ 之形式，以 $1/T$ 為橫軸， $k \ln R$ 為縱軸，得到的斜率扣除負號即為活化能。本實驗共有四組溫度分別是 220°C 、 180°C 、 140°C 及 100°C ，先決定出反應速率如下圖 4-1-2-3：

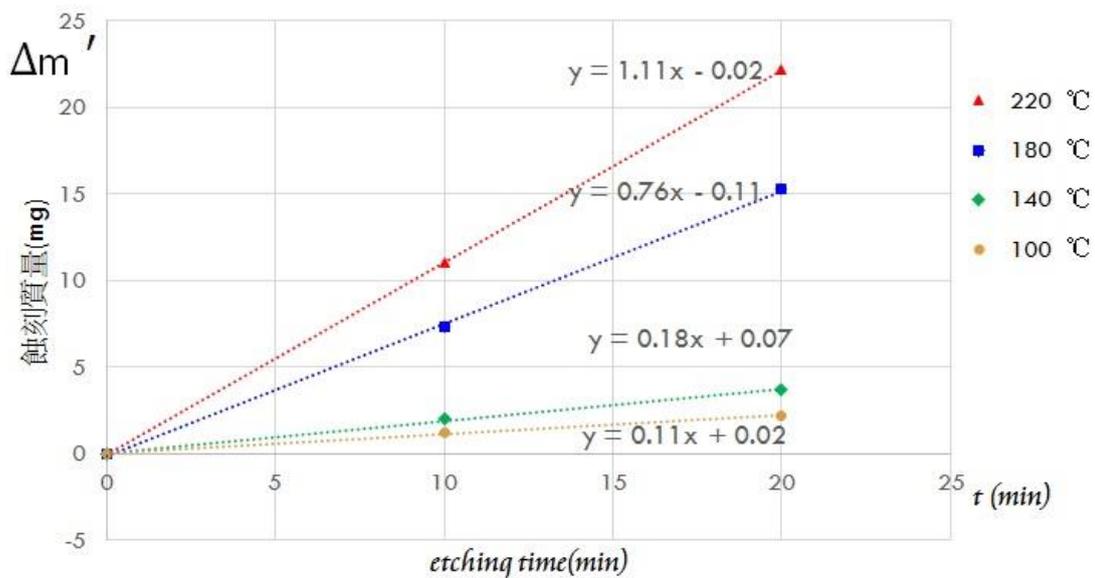


圖 4-1-2-3 不同溫度下的反應速率圖(LT)

上圖之斜率即代表出各溫度下的反應速率，單位為 mg/min，根據多組不同溫度的反應速率，即可得到活化能如下圖 4-1-2-4：

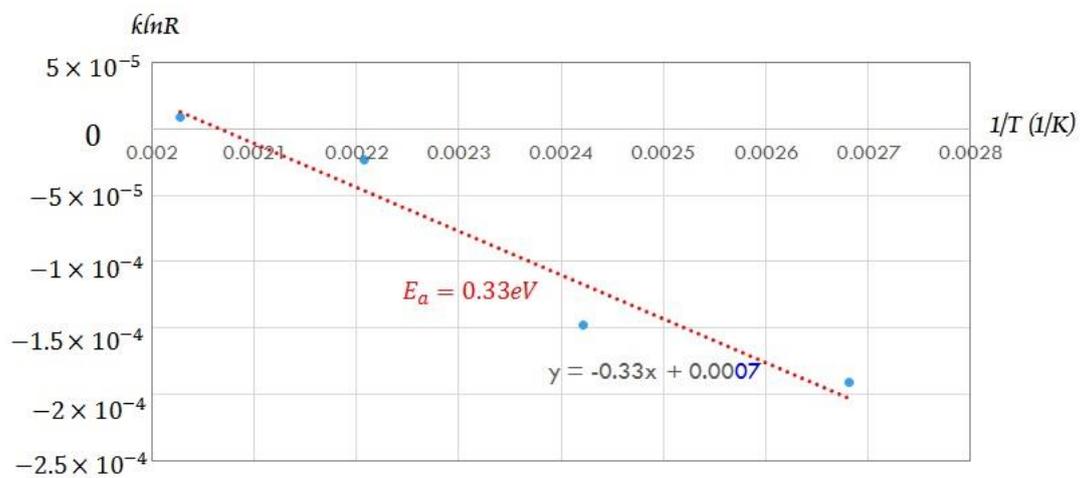


圖 4-1-2-4 低溫長晶層的活化能

低溫長晶層之活化能大小為 0.33 電子伏特。



4-1-3 高溫磊晶氮化鎵之活化能

要研究高溫長晶層之活化能，首要之務當然是以本實驗室之化學研磨機台在 N-face 進行研磨，不過在此不必講究表面之平整，因此只要以粗磨和中磨之機械研磨到 $150\ \mu\text{m}$ 以下即可，如下圖 4-1-3-1。

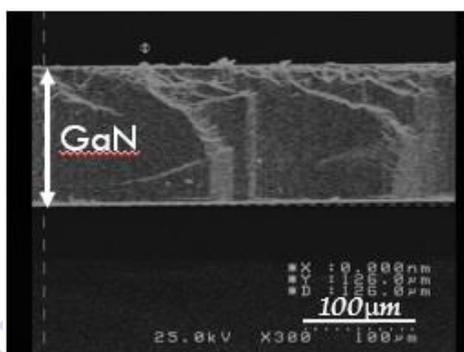


圖 4-1-3-1 SEM 下顯示的高溫磊晶層



圖 4-1-3-2 SEM 下顯示的二氧化矽層

上圖 4-1-3-2 即為在研磨後鍍上二氧化矽層的證據。與求低溫長晶層活化能的方法一樣，先找出四種不同溫度下的反應速率，實驗結果如下圖 4-1-3-3 所示：

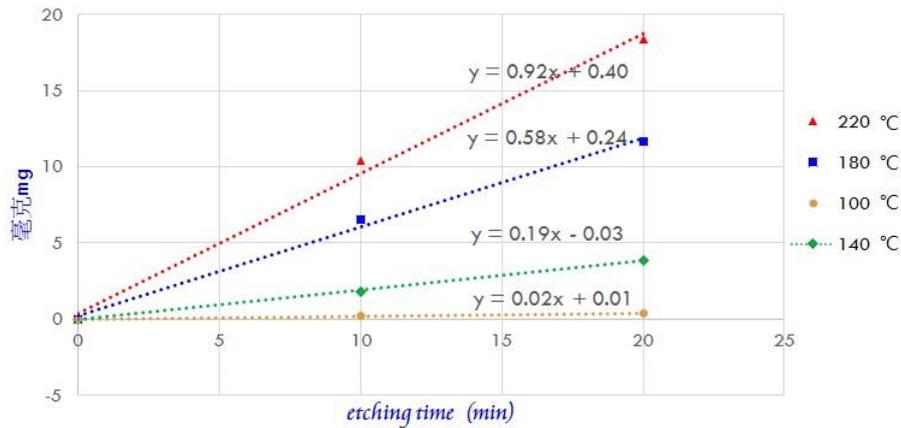


圖 4-1-3-3 不同溫度下的反應速率圖(HT)

上圖之斜率即代表出各溫度下的反應速率，單位為 mg/min，根據此圖即可得到活化能如下圖 4-1-3-4：

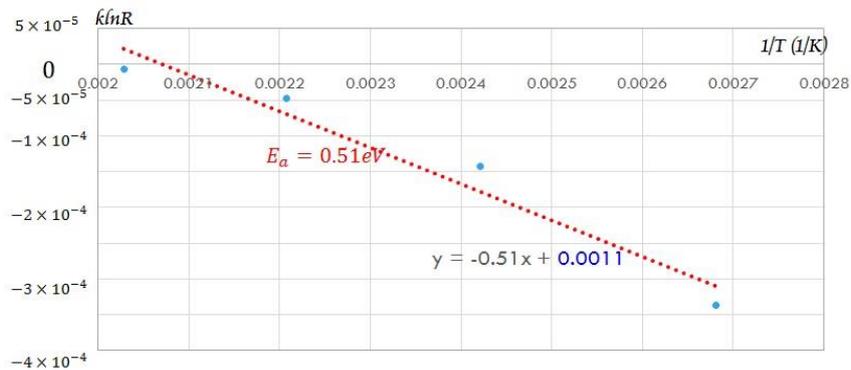


圖 4-1-3-4 高溫長晶層的活化能

高溫長晶層之活化能大小為 0.51 電子伏特。與上一小節比較做比較，顯示如下表 4-1-3-1：

	蝕刻速率 mg/min				活化能
	220°C	180°C	140°C	100°C	
LT	1.11	0.76	0.18	0.11	0.33eV
	220°C	180°C	140°C	100°C	
HT	0.92	0.58	0.19	0.02	0.51eV
	220°C	180°C	140°C	100°C	

表 4-1-3-1 LT 與 HT 基板之蝕刻速率與活化能的比較

由此可明顯的看出未以機械研磨處理的氮化鎵基板其反應速率較快，活化能也較小。

4-2 磷酸蝕刻對 N-face 氮化鎵基板的形貌研究

第二部份則是針對上述不同參數的蝕刻表面做 SEM 分析，並利用蝕刻出的金字塔密度再去推算活化能，與第一部分做比較，探討其兩種不同方法求得活化能。

4-2-1 蝕刻時間對金字塔密度的關係

研究結果發現磷酸能在氮極性面氮化鎵基板上蝕刻出一種類似金字塔的角錐狀結構，如以下的 SEM 圖及示意圖所示：

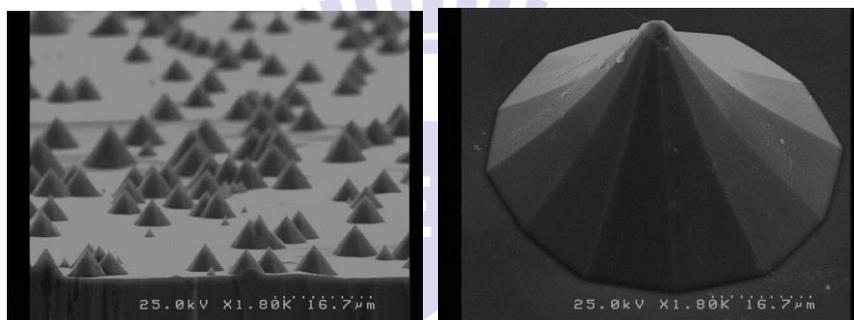


圖 4-2-1-1 金字塔結構(SEM tilted view)

左邊的圖是蝕刻條件在 140°C 80 分鐘時的情形，可以明顯看出一叢一叢的金自塔錐狀結構分佈在氮極性面上，鎵極性面則沒有此結構產生。右邊的圖則是 220°C 20 分鐘，取一個單體的結構，更能看出其實這是一個十二角錐的結構，是由兩組平面，一組六個面所組成。若蝕刻液為氫氧化鉀，則多半是出現六角錐的結構，但根據文獻指出，磷酸蝕刻後氮極性面可能出現六角或十二角錐的結構，但多半會出現十二角錐的結構，這與磷酸的不同濃度有關係。

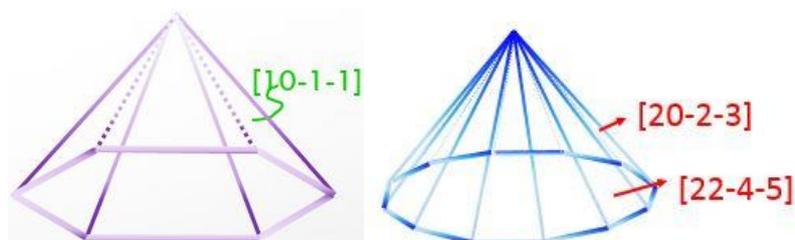
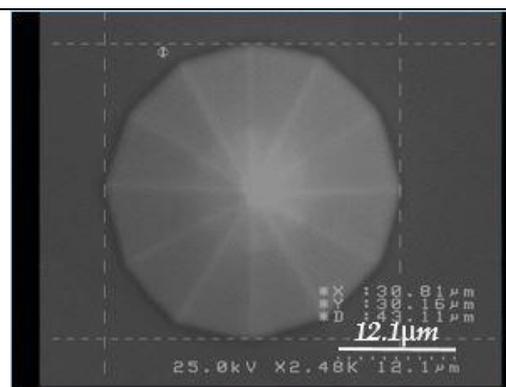
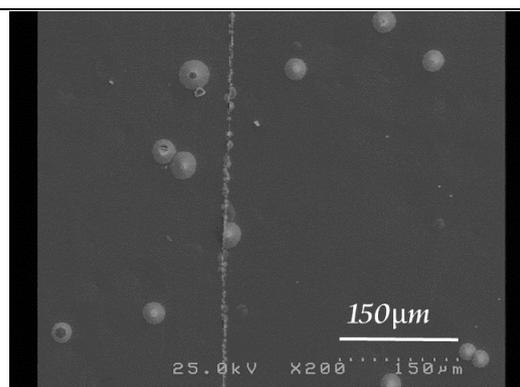


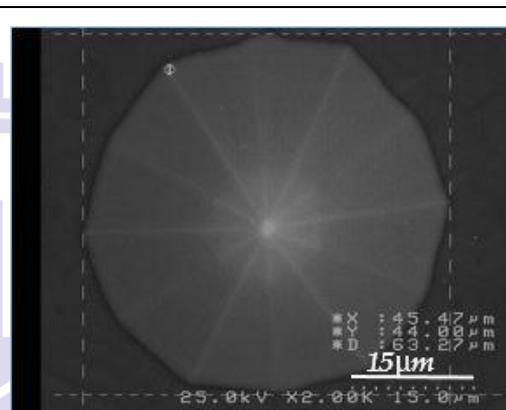
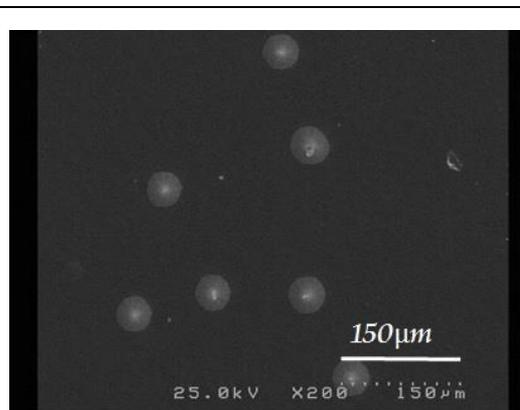
圖 4-2-1-2 六角與十二角錐結構的示意圖

以下先列出各種蝕刻參數的 SEM 圖：220°C 蝕刻結果

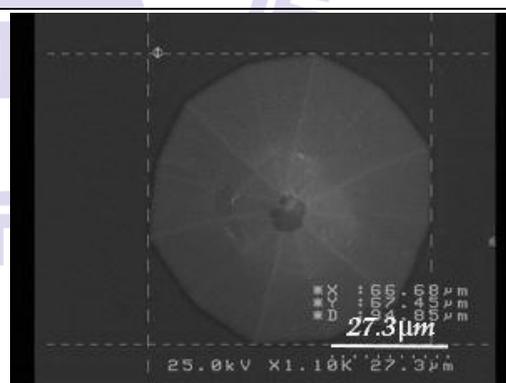
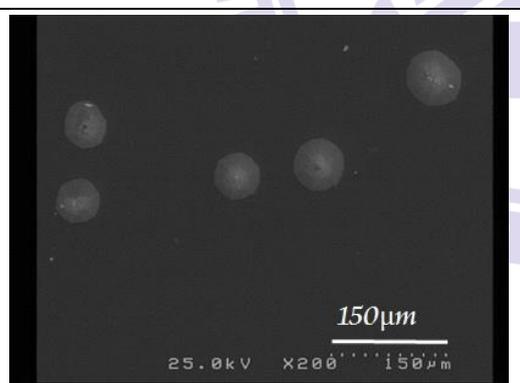
220°C，10 分鐘



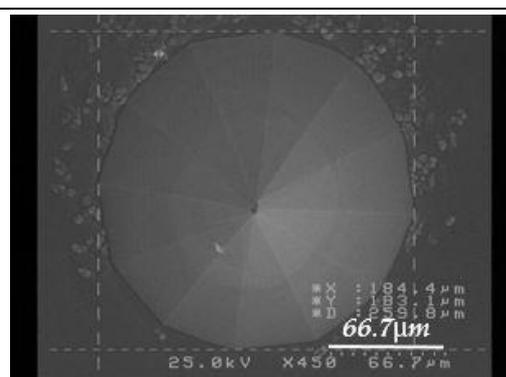
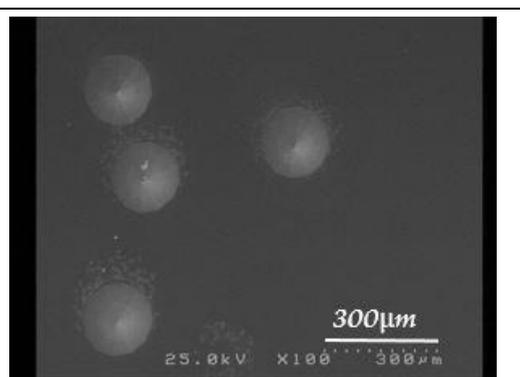
220°C，20 分鐘



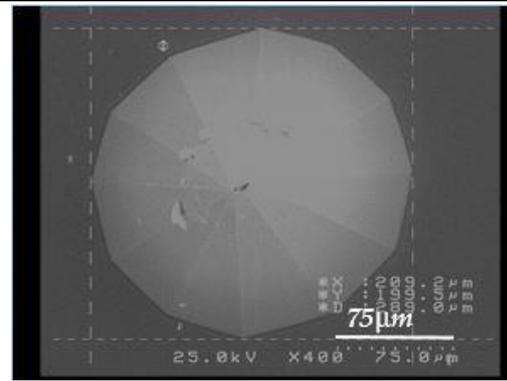
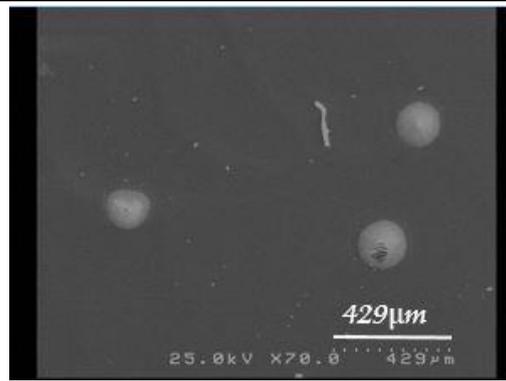
220°C，40 分鐘



220°C，60 分鐘

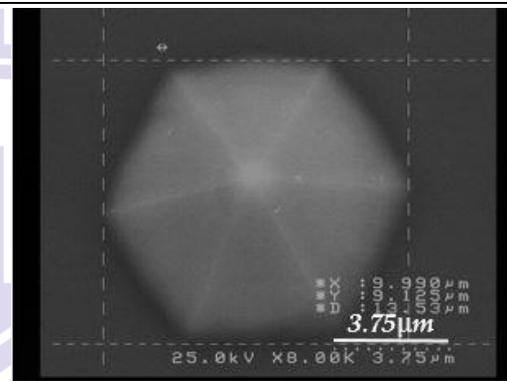
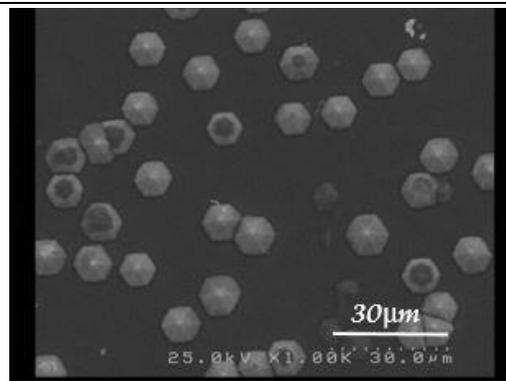


220°C，80 分鐘

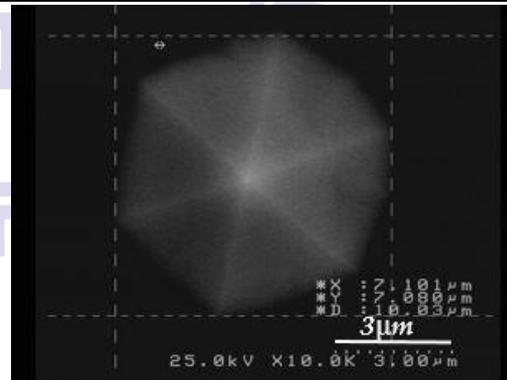
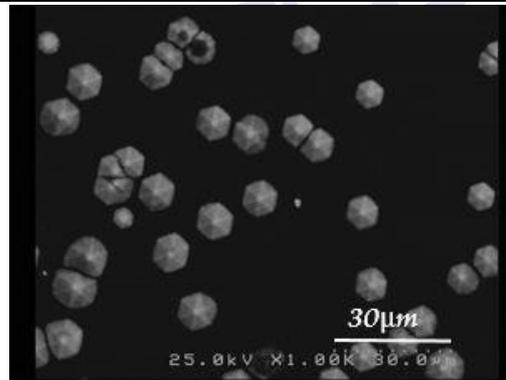


180°C 的蝕刻結果

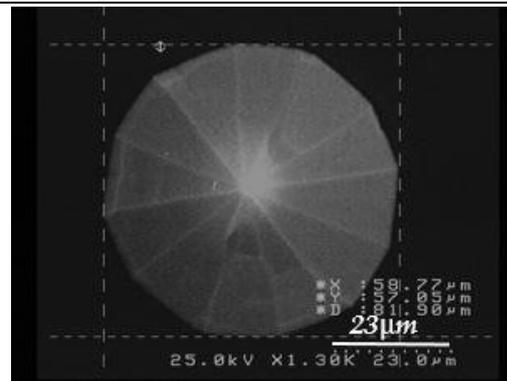
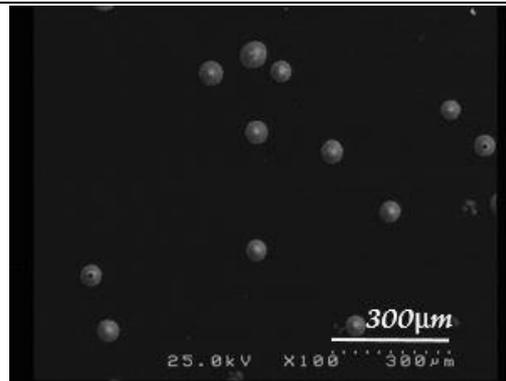
180°C，10 分鐘



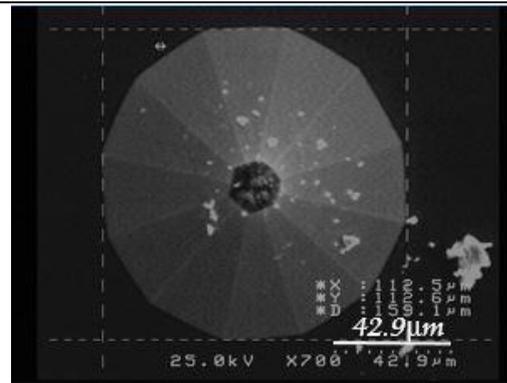
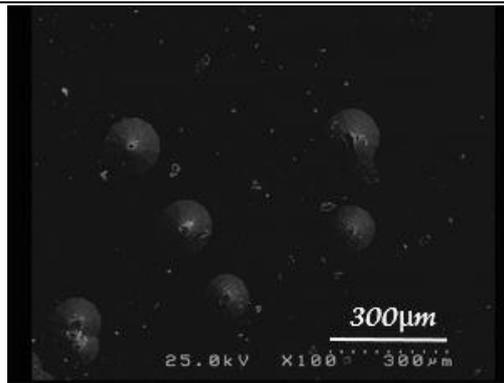
180°C，20 分鐘



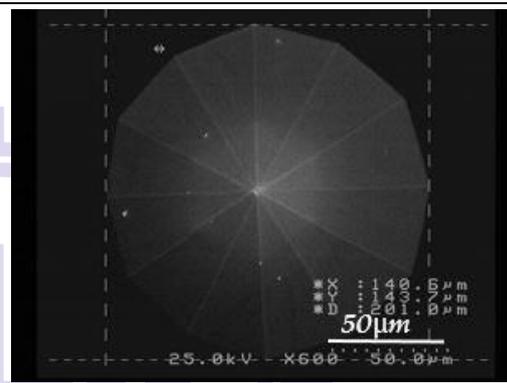
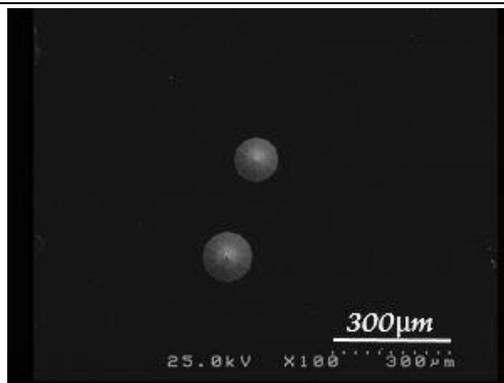
180°C，40 分鐘



180°C , 60 分鐘

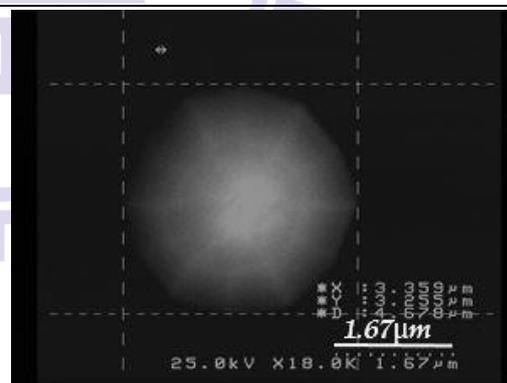


180°C , 80 分鐘

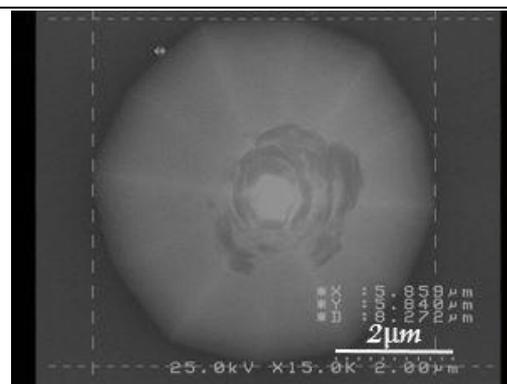
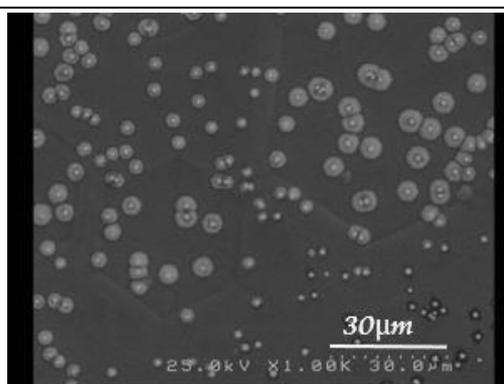


140°C 蝕刻結果

140°C , 10 分鐘



140°C , 20 分鐘



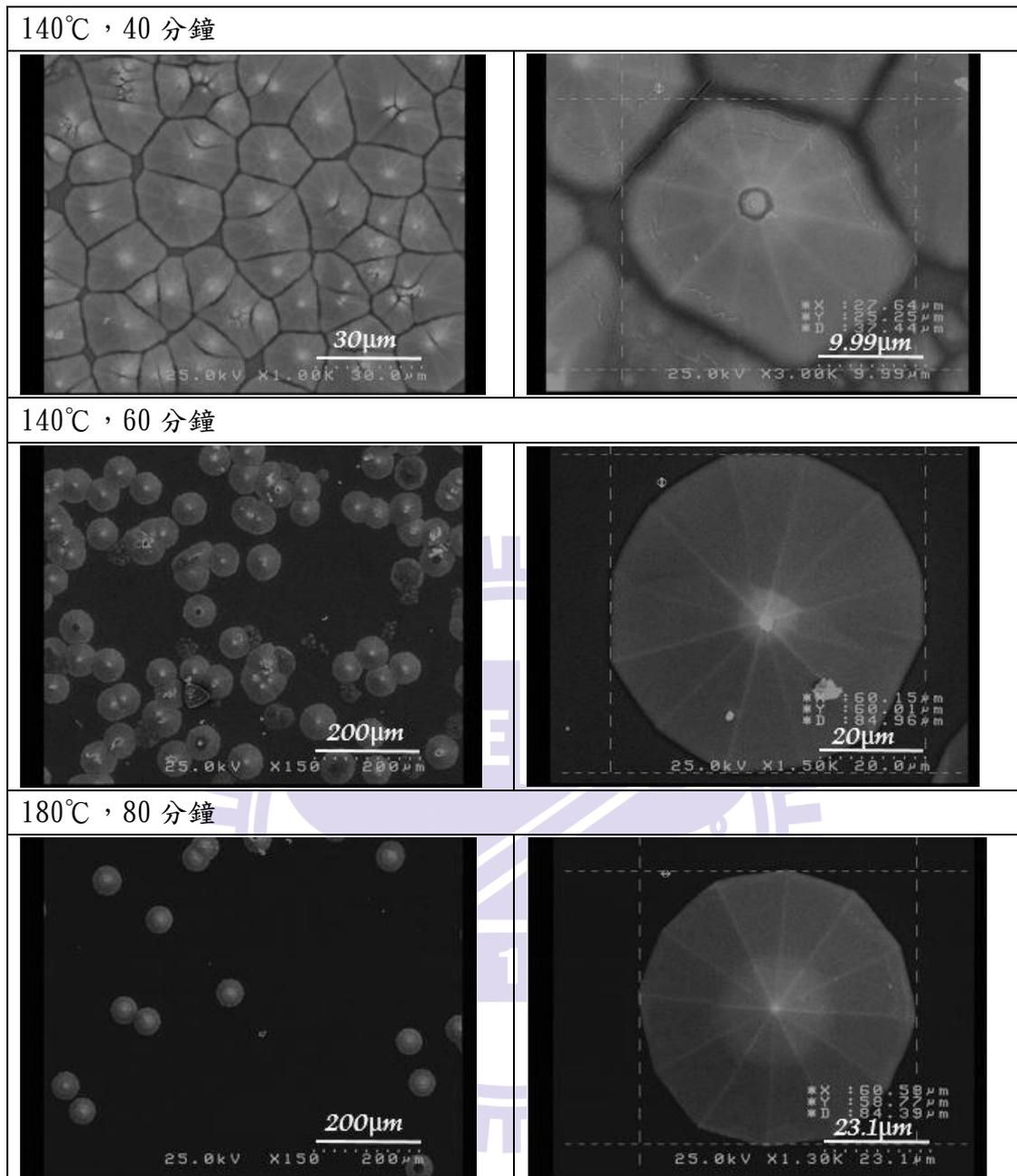


圖 4-2-1-3 不同蝕刻參數之 SEM 圖

以上針對各種不同的蝕刻溫度與時間，對於此金字塔角錐形貌密度與直徑大小的研究。蝕刻的參數分別為 220°C、180°C、140°C，每組溫度皆浸泡五種不同的時間，包括 10 分鐘、20 分鐘、40 分鐘、60 分鐘及 80 分鐘。左邊是較大區域，有助了解金字塔角錐的整體平均分布進而計算金字塔密度。右邊則是一個金字塔的單體，可明顯的看出不同蝕刻參數的金字塔大小，另外也能看出金字塔主要是十二角錐的結構，但在 180°C，10 分鐘與 20 分鐘卻出現了六角結構，但整體而

言確實大多是十二角錐的結構，本論文並沒有將此現象深入研究。

根據左排的大體區域分佈與右排的單體金字塔圖，將可發現同一溫度下金字塔密度隨時間增加而下降，且金字塔大小隨時間增加而增大；而再仔細比較同一蝕刻時間不同溫度下，金字塔密度隨溫度升高而下降，反之金字塔大小隨溫度升高而增大。將此結果加以統計成表格和圖表將更為清楚：

Density (cm^{-2}) T	time	10min	20min	40min	60min	80min
220°C		4.55×10^3	2.65×10^3	1.89×10^3	3.8×10^2	1.4×10^2
180°C		3.4×10^5	3.01×10^5	1.13×10^3	6.63×10^2	1.89×10^2
140°C		6.97×10^6	1.66×10^6	5.85×10^5	1.71×10^4	3.26×10^3

表 4-2-1-1 金字塔密度與蝕刻溫度與時間對照表

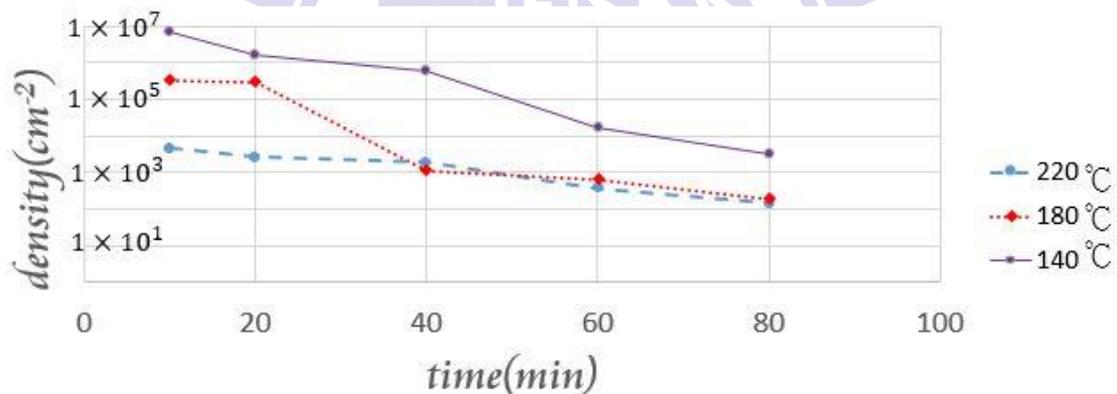


圖 4-2-1-4 金字塔密度與蝕刻溫度與時間關係圖

size (μm) T	time	10min	20min	40min	60min	80min
220°C		30.49	44.74	67.07	183.75	204.35
180°C		9.55	7.09	57.91	112.55	142.15
140°C		3.31	5.85	26.45	60.07	59.68

表 4-2-1-2 金字塔直徑大小與蝕刻溫度與時間對照表

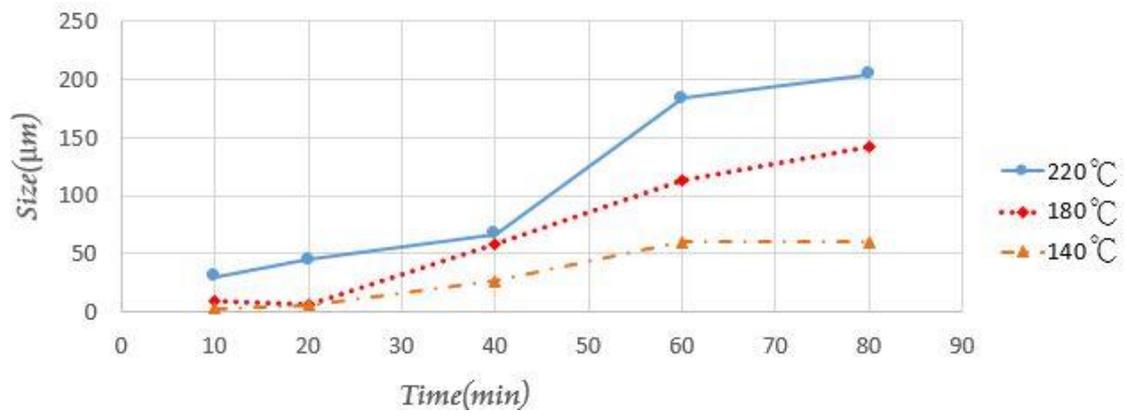
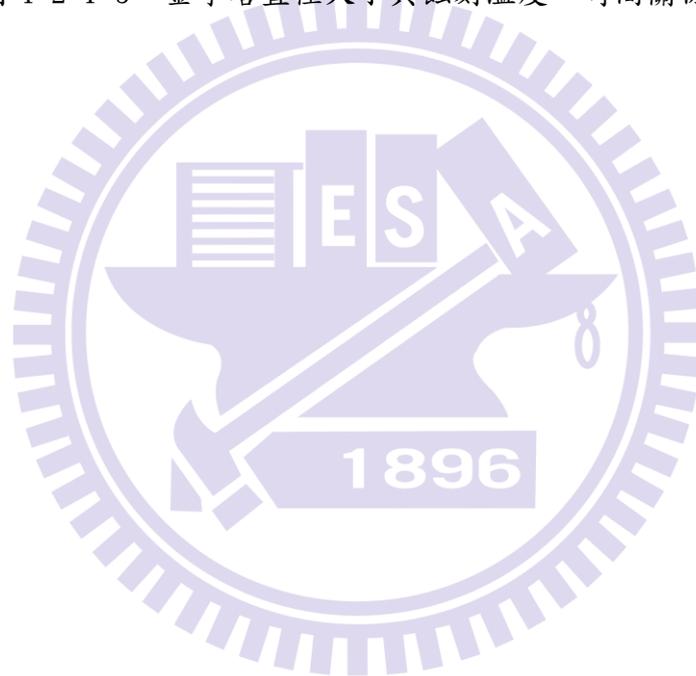


圖 4-2-1-5 金字塔直徑大小與蝕刻溫度、時間關係圖



4-2-2 蝕刻後金字塔密度與活化能的研究

經過 4-2-1 小節針對不同蝕刻條件而研究出的金字塔參數特性，這小節可以利用金字塔密度與蝕刻溫度與時間關係求得活化能。目前有許多文獻[13][14]都利用此方法求得活化能，根據蝕刻速率與金字塔密度的一次方倒數關係，可將 2-3 節之 7 式改寫如下：

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

利用不同溫度與密度的關係即可得到活化能，本論文具有三種不同的蝕刻溫度 (220°C、180°C、140°C) 對應出的三個密度即可線性化得到活化能。

$k \ln \rho$

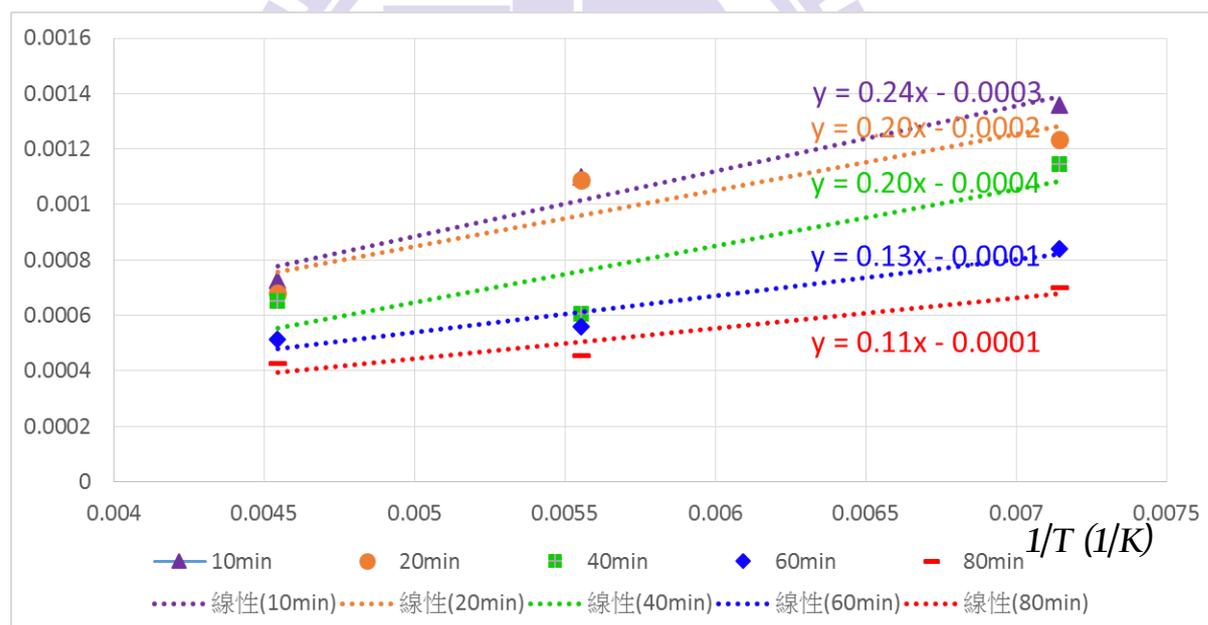


圖 4-2-2-1 利用金字塔密度求得不同時間的活化能

上圖顯示出五種不同時間的活化能，列表如下：

Etching time(min)	10	20	40	60	80
活化能 E_a (eV)	0.24	0.20	0.20	0.13	0.11

表 4-2-2-1 利用金字塔密度法求出不同時間下的活化能關係表

活化能的大小從 10 分鐘時 0.24 電子伏特逐漸下降到 80 分鐘時的 0.11 電子伏

特，表示活化能隨著蝕刻的過程而降低。但此結果卻與 4-1 節有所相反，上一小節顯示出當蝕刻掉低溫層時，晶體的品質會越來越接近高溫磊晶層，蝕刻速率應該會下降而活化能上升。此外透過研磨後的高溫磊晶層被磷酸蝕刻過後，氮極性面並沒有任何的金字塔形貌，因此高溫磊晶層之活化能也無法利用此法求得。關於這兩種不同方法所求得的活化能，呈現出相反的結果，是有必要再深入的探討，下一節 4-3 將針對 4-1 與 4-2 的結果做一個完整的詮釋。



4-3 低溫磊晶與高溫磊晶氮化鎵基板 N-face 蝕刻後 的特性研究

最後一部分將針對前兩節所做出的實驗結果做探討，並配合過去文獻，加以綜合比較。過去文獻有過磷酸蝕刻於氮化鎵並加以求出活化能，同時也明確指出氮化鎵基板在氮極性面在磷酸蝕刻過後會有明顯的金字塔形貌，但對於這些結果的形成並未有太過明確的解釋；相對的以氫氧化鉀蝕刻在氮化鎵氮極性面上反而有較為清楚的了解。但不論是磷酸或是氫氧化鉀對於氮化鎵的蝕刻結果，都有部份的相似之處。因此本研究亦參考了針對氫氧化鉀蝕刻於氮化鎵的結果，推論出部分磷酸蝕刻於氮化鎵的機制。

首先第一部份將以前有過類似研究磷酸蝕刻氮化鎵的活化能文獻加以列出並與本研究比較；第二部份則是針對氮化鎵兩種不同極性面有著完全不同蝕刻反應做出深入的推論，鎵極性面不論對於磷酸或是氫氧化鉀都是穩定的面，其理由應有部分與氫氧化鉀相同；再來是對於本研究以兩種不同方法求得活化能做比較，活化能大小趨勢與氮化鎵本身的缺陷有明顯的關係，此理論符合利用質量差得反應速率並求得活化能之方法的結果；最後則是 4-2 節的延伸，主要在探討金字塔形貌的特性。

4-3-1 各文獻針對磷酸蝕刻 N-face 氮化鎵之活化能研究結果

本小節列出三篇文獻，皆有針對活化能加以研究。其中兩篇是利用蝕刻的深度求出反應速率進而求出活化能，另一篇則是以蝕刻後的金字塔密度求活化能。

下表將這些文獻的結果與本研究的結果綜合成一張表如下：

樣品	蝕刻條件	蝕刻速率($\mu\text{m}/\text{分}$)	活化能(eV)	參考資料
MOCVD	60°C~140°C	By density	1.25	文獻[13]
MOCVD	108°C~195°C	0.013~3.2	0.91	文獻[15]
MOCVD	150°C~190°C	0.2~1.0	0.20	文獻[16]
HVPE	100°C~220°C	0.22~2.2	0.33	本研究 4-1-2
HVPE	100°C~220°C	0.04~1.82	0.51	本研究 4-1-3
HVPE	140°C~220°C	By density	0.11~0.24	本研究 4-2-2

表 4-3-1-1 各文獻對於磷酸蝕刻氮化鎵之活化能列表

前三行數據是過去的文獻所研究出來的結果，後三行數據則是本次研究的結果。該注意的是文獻中求得蝕刻速率的方法是利用蝕刻深度來求得，而本研究是利用樣品面積在 0.95cm^2 時的質量差求得蝕刻速率，因此表格中的數值是透過氮化鎵公認的密度參考值 $6.15\text{g}/\text{cm}^3$ 所換算出來的，並非是直接透過蝕刻深度的量測得到。透過此表可發現本研究所呈現的數值尚是界於文獻之間，但彼此仍有些差距。就光從本次研究針對高溫磊晶氮化鎵及低溫磊晶氮化鎵活化能研究的部分就已可發現有不同之處，因此在此已合理推測不同磊晶品質會影響到蝕刻速率，故不同的磊晶方式及參數所成長出來的氮化鎵品質必不相同，活化能的值也就會有差異，關於此一部份將在 4-3-3 有詳細討論。

4-3-2 磷酸蝕刻對於 Ga-face 和 N-face 的影響

氮化鎵基板被磷酸蝕刻後，在兩種不同的極性面(+C、-C)將會有完全不同的表現，在氮極性面有相當明顯的金字塔角錐留下而鎵極性面則是幾乎看起來無損傷。同樣的在氫氧化鉀蝕刻中也有同樣的結果，文獻中有將兩種極性面蝕刻的結果以 SEM 顯示如下：

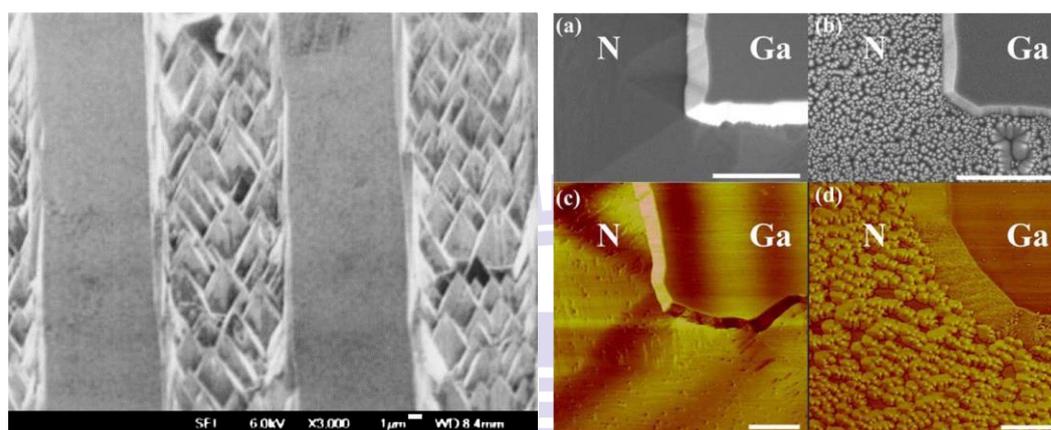


圖 4-3-2-1 左([文獻 14]右([文獻 18]))分別為 KOH 與磷酸對 GaN 蝕刻圖

除了透過電子顯微鏡以外，有個更為直接簡單的方式即可知道 Ga-face 是化學穩定面，即是本次實驗測量反應前後的質量，根據蝕刻前後質量差距也可證明磷酸對於鎵極性面不易蝕刻。

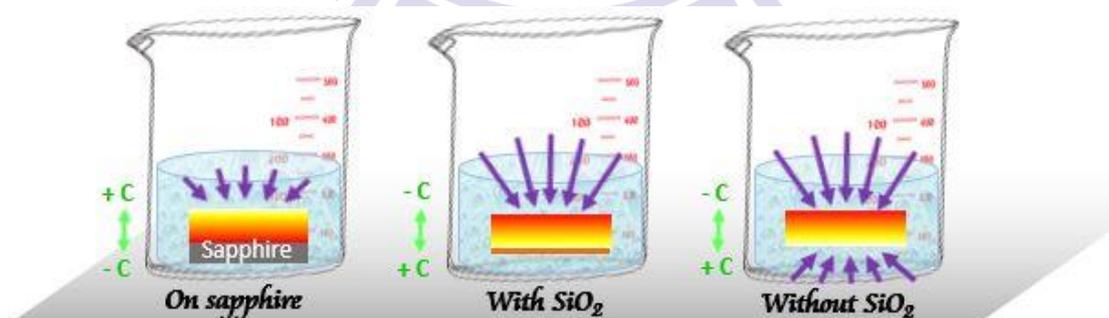


圖 4-3-2-2 利用質量差測試氮化鎵兩種極性面對磷酸活性示意圖

上圖即是這次簡單測試的示意圖，最左為透過 HVPE 成長完的氮化鎵基板，不將此氮化鎵厚膜與藍寶石基板分開即能達成隔絕掉磷酸對氮極性面的反應，也就是測試磷酸對鎵極性面的反應能力；中間為本次實驗求得活化能的標準樣品，

鎵極性面處以 PECVD 鍍上二氧化矽以隔絕掉鎵極性面，測試磷酸對氮極性面的反應能力；最右則是一個中間的對照組，順便測試一下若不隔絕鎵極性面會不會對於本次磷酸蝕刻氮極性面之活化能研究實驗有沒有太大的影響。下表為此一簡單測試的結果：

溫度	10min 之質量差(毫克)		溫度	10min 之質量差(毫克)	
220°C	On sapphire	1.34	140°C	On sapphire	0
	With SiO ₂	11.02		With SiO ₂	2.06
	Without SiO ₂	13.5		Without SiO ₂	2.08
180°C	On sapphire	0.33	100°C	On sapphire	0
	With SiO ₂	7.32		With SiO ₂	1.19
	Without SiO ₂	7.52		Without SiO ₂	1.19

表 4-3-2-1 利用質量差測試氮化鎵兩種極性面對磷酸活性的結果

由上表很明顯看出鎵極性面對於磷酸是個穩定面，在 140°C 以下時甚至看不出質量的改變。但在高溫時磷酸對於鎵極性面仍有一點程度的蝕刻能力，因此在活化能實驗中鍍上二氧化矽保護鎵極性面仍有助於實驗結果更準確。

氫氧化鉀蝕刻在氮化鎵基板上有相同的現象，且對於此現象已有合理的解釋，且明確指出 Ga-face 和 N-face 會有極大差異的蝕刻特徵主要與極性和表面鍵結相關，與氮化鎵成長的方式不太相關[17][18]。關於 KOH 對於這兩種極性面有著完全不同蝕刻結果的解釋如下圖：

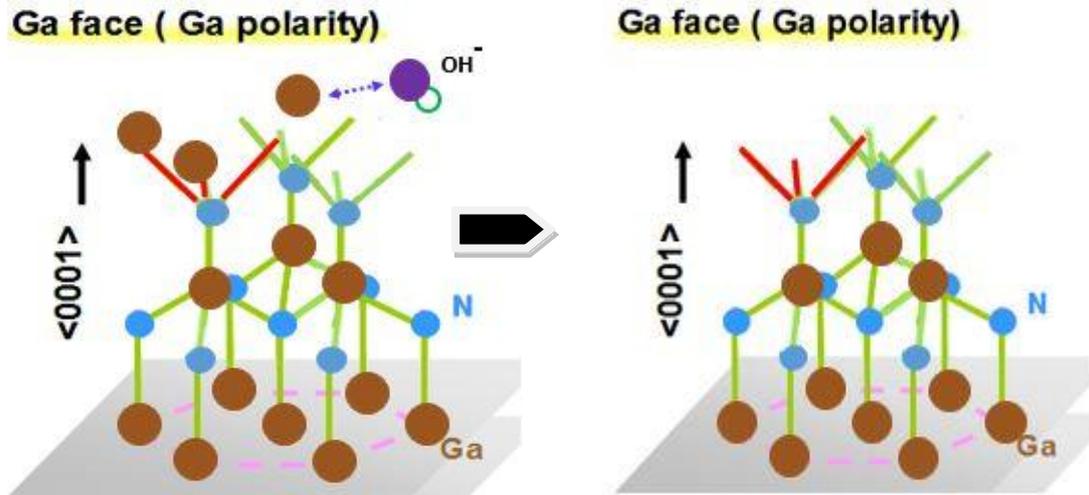


圖 4-3-2-3 KOH 蝕刻鎵極性面之示意圖

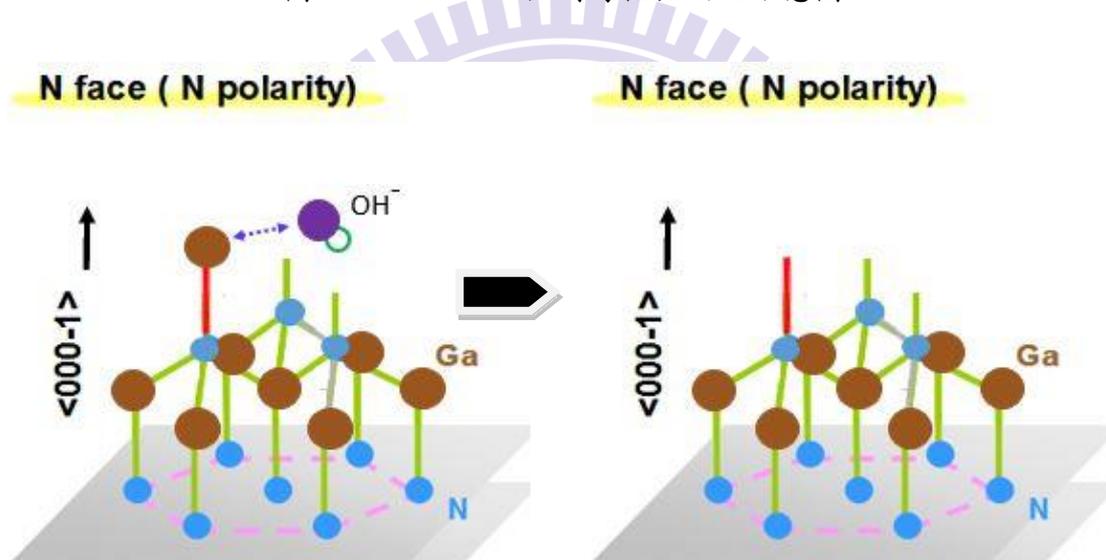
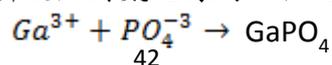


圖 4-3-2-4 KOH 蝕刻氮極性面之示意圖

圖 4-3-2-3 及圖 4-3-2-4 簡單說明了氫氧化鉀蝕刻氮化鎵的過程。對於鎵極性面，氫氧根離子先與鎵原子反應後，裸露出的氮原子就會有三個空懸鍵 (dangling bonds)，對於氫氧根來說產生極大的排斥力，因此很難再繼續靠近氮化鎵進行反應。相反的對於氮極性面，裸露出的氮原子只有一個 dangling bond，因此仍易於反應[17][19][20]。磷酸蝕刻的結果與氫氧化鉀是相同的，本研究推測其原因應與上述相同，只不過氫氧根的角色換成了磷酸根(PO_4^{-3})。磷酸根碰到氮化鎵晶體時會破壞鎵原子與氮原子的鍵結[16]，並進而與鎵離子反應形成 $GaPO_4$ 分子。因此最可推論出磷酸蝕刻氮化鎵的一個化學反應式為：



4-3-3 低溫磊晶與高溫磊晶氮化鎵之活化能比較與探討

不同的極性面受到鍵結影響造成兩種極性面有天壤之別的蝕刻速率，但對於同一極性面的研究，則合理推斷與晶體的缺陷有相當大的關係[17]。造成晶體缺陷在此主要是因氮化鎵基板與藍寶石基板的晶格常數與熱膨脹係數不同，透過成長的方式與條件可改善晶體缺陷密度(dislocation density)。因此本實驗室在利用氮化物氣相磊晶法(HVPE)成長氮化鎵厚膜時，會依序從 950°C 的低溫磊晶層再到漸溫層(950°C~1050°C)，最後才是 1050°C 高溫磊晶。高溫磊晶的部分品質最高缺陷密度最低，為了後續研究，必要時會在分離後透過化學機械研磨將低溫與漸溫層除去只留下高溫磊晶層。根據 4-1 節的研究指出，高溫磊晶氮化鎵比低溫磊晶氮化鎵有較高的活化能，也就是低溫磊晶氮化鎵有較大的蝕刻速率，原因是高溫磊晶層的部分缺陷密度遠較低溫磊晶層小。X 光繞射分析儀(XRD)可對此理論提供一個簡單的印證，若晶體品質越佳則半高寬會越小，下圖為低溫磊晶層與高溫磊晶層在蝕刻前後的 XRD 量測圖，蝕刻所用的參數為 180°C 20 分鐘：

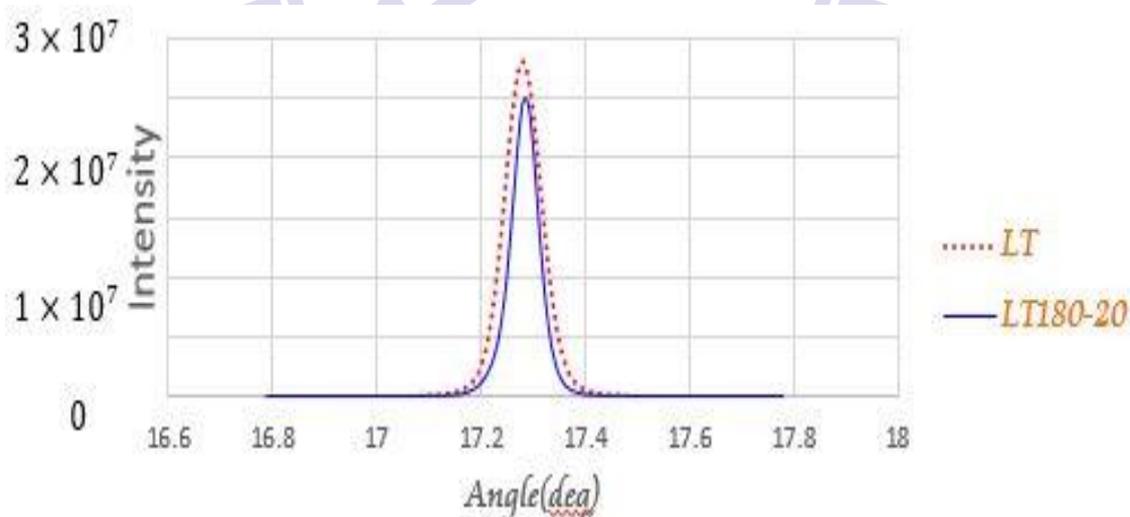


圖 4-3-3-1 LT 基板蝕刻前後 XRD 圖

如同預測，低溫磊晶基板之半高寬值在蝕刻後變小，可能原因是磷酸蝕刻後將雷射紋除去、消除表面氧化態以及將一些低溫層蝕刻掉所致。

穿透式電子顯微鏡(TEM)對上述理論而言，是一個更為理想的直接證明工具。針對此研究，須借助 Ga-face 磷酸蝕刻的研究結果，因為磷酸對於 N-face 的蝕刻速率過快。Ga-face 磷酸蝕刻的結果中雖然不像 N-face 那樣有明顯的金字塔角錐形貌出現，但在邊差排(Edge-type dislocation)處仍可見一種 V 形的凹洞[21]，如下 SEM 圖所示：

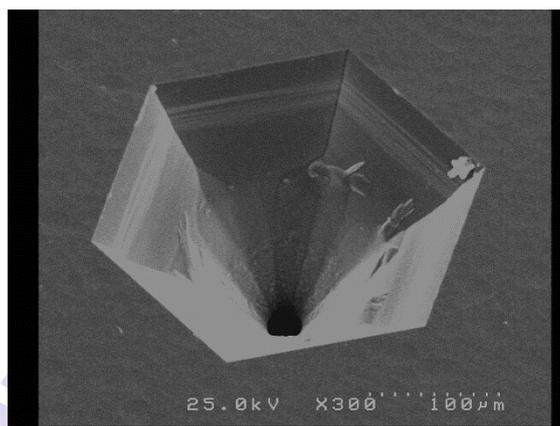


圖 4-3-3-2 磷酸蝕刻於鎵極性面 SEM 圖(Ga-face)

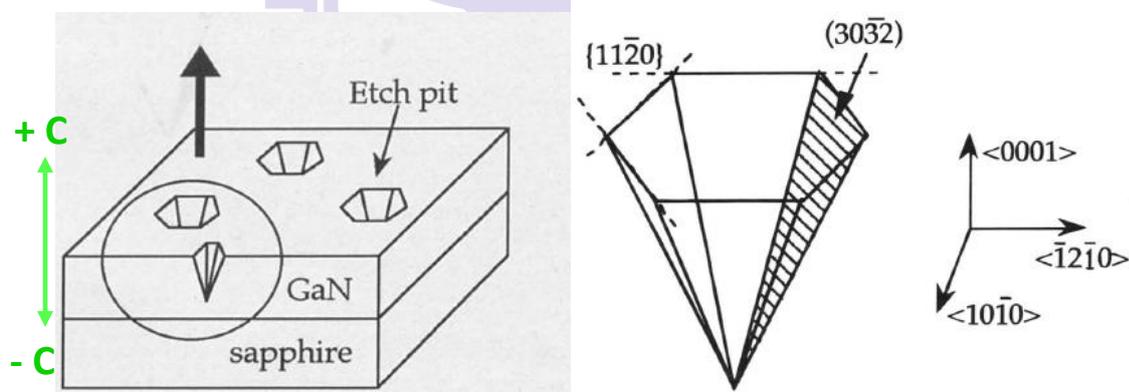


圖 4-3-3-3 文獻[21]V 形 Pit 的示意圖

透過 TEM 則完全看出此 V 形 Pit 就位於晶體邊差排上方：

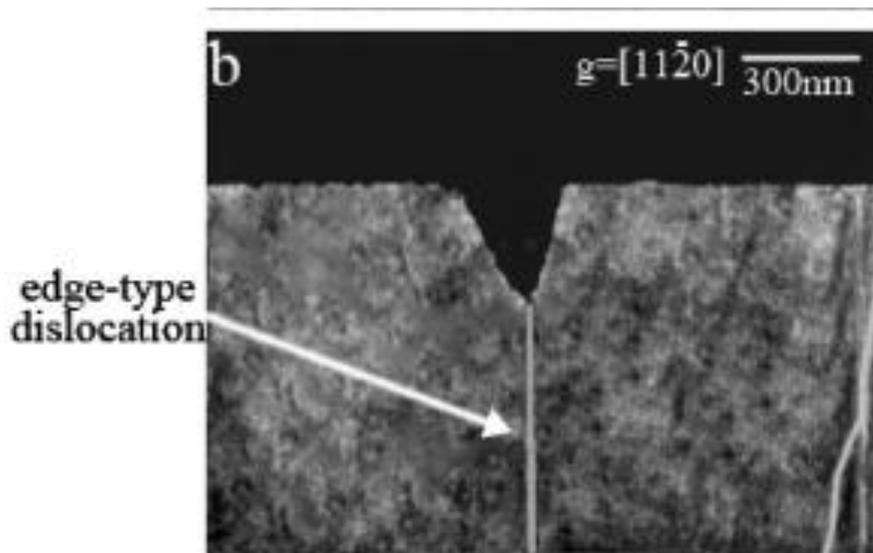


圖 4-3-3-4 文獻[22]Cross-sectional TEM images

而根據先前氮化鎵晶體模型，如下圖 4-3-3-5

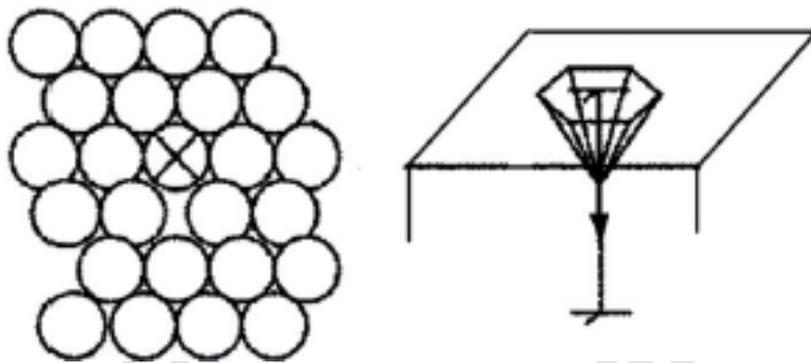


圖 4-3-3-5 文獻[22]V 形 Pit 與差排線示意圖

氮化鎵基板上，左側打叉處代表該處存在一個邊差排缺陷，在邊差排上，原子並非排列如其他區域的晶體有完整的鍵結，該差排線上(右側圖)每個原子都具有一個空懸鍵(dangling bond)，因此結構特別脆弱，是屬於容易蝕刻的區域。此種差排線越多，會造成基板易被蝕刻因此有較大的蝕刻速率及較低的活化能，如此即可詮釋本研究 4-1 節的結果。

4-3-4 蝕刻後金字塔形貌的探討

氮化鎵基板經磷酸蝕刻後在氮極性面所形成的金字塔角錐形貌是相當值得研究的，這是一種非常簡單的方法即可達到 N-face 表面粗化的目的，且透過不同的蝕刻參數也可很輕易的達到所需求的金字塔密度、大小甚至角度(側面與平面的夾角)。可惜目前對於金字塔的形成仍尚未百分之百清楚，但是非常確定的是，此金字塔的形成與邊差排也有關係[23]，下圖即文獻中對於此關係的證據，確實如 TEM 分析顯示出晶體中邊差排缺陷似乎會導致蝕刻後金字塔角錐在氮極性面形成。

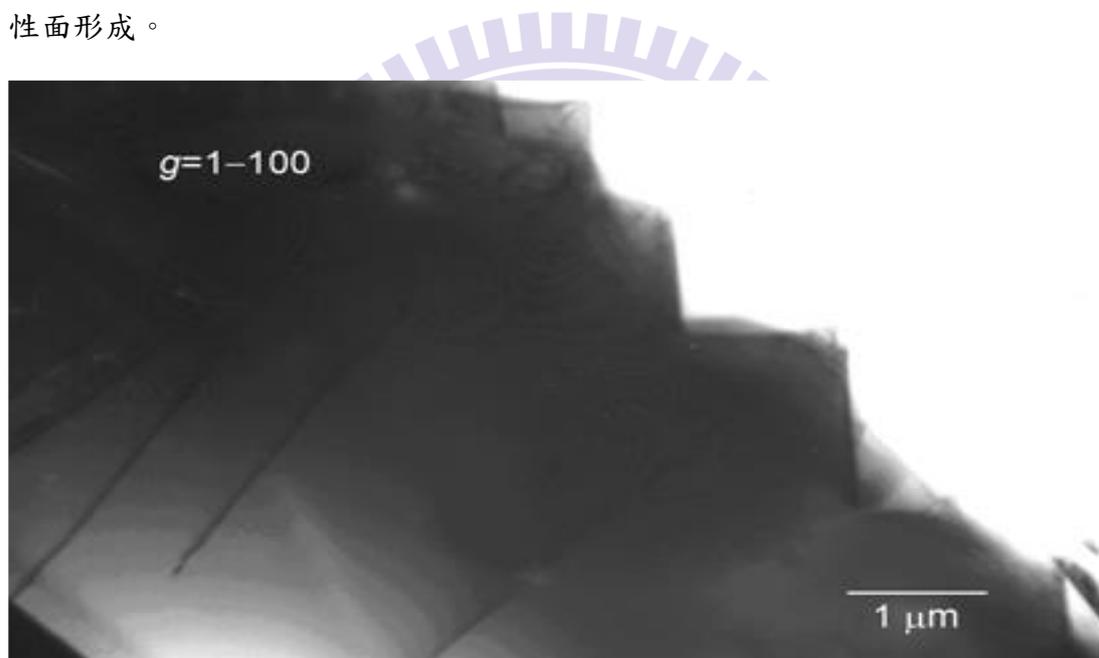


圖 4-3-4-1 文獻[23]Cross-sectional TEM images(磷酸 100°C，5 分鐘)

雖說明確的形成原因沒有非常清楚，但現階段的研究已足以說明如何根據實驗上的需要來改變這種金字塔的參數，4-2-1 節已非常清楚的說明蝕刻時間與溫度會如何影響蝕刻結果。然而不只是密度與大小，金字塔的角度也能透過不同的參數來調整，主要是因為兩種蝕刻方向，橫向蝕刻速率與縱向蝕刻速率的不同而讓整個金字塔角錐的角度有所不同。下圖即為一個簡單的示意圖，表示出兩種不同的蝕刻方向：

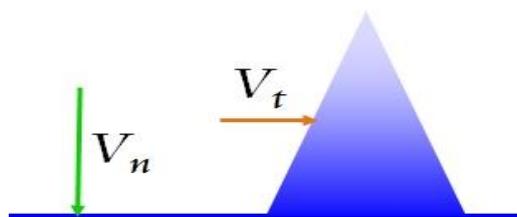


圖 4-3-4-2 橫向與縱向蝕刻示意圖

兩種不同的蝕刻方向又有不同的控制因素，縱向蝕刻速率 V_n 被認為與溫度相關，而橫向蝕刻速率 V_t 與濃度相關[13][23]。利用 4-3-2 節解釋兩種不同極性面時的氮化鎵模型，即可說明濃度提升時大量的磷酸根更有機會對晶體的側面蝕刻，因此處皆為只有一個空懸鍵的面，如下圖所示：

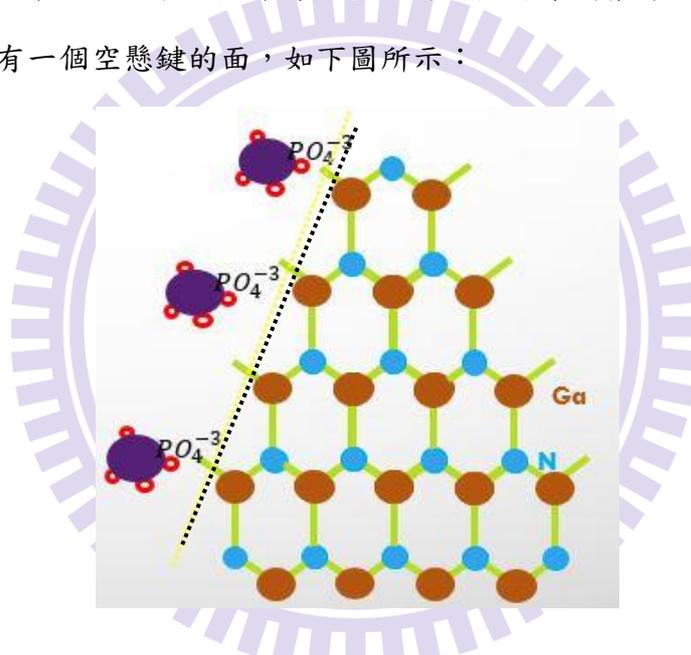


圖 4-3-4-3 側面蝕刻示意圖

不同的磷酸濃度對於氮化鎵晶體有著不同的側向蝕刻影響，有機會形成兩種不同穩定性的面，因此可能產生出六角錐結構或十二角錐結構的金字塔。本次研究因求活化能時所需遵守的兩個原則之一：反應環境需固定，即濃度不變故在此假設側向蝕刻速率固定，溫度上升則會將縱向蝕刻速率提升，則所蝕刻形成的金字塔角度會越大。

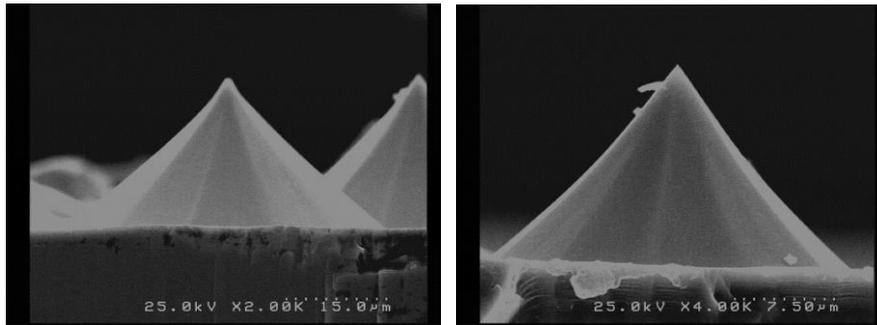


圖 4-3-4-4 180°C(左)與 220°C(右)磷酸蝕刻 10 分鐘的 SEM 圖

圖 4-3-4-4 非常清楚的顯示此結果，相同時間但蝕刻溫度不同時，溫度在 220°C 下所形成的金字塔角度明顯較 180°C 時還要大。因此透過不同的蝕刻時間、蝕刻溫度、蝕刻濃度及蝕刻液等不同的蝕刻條件，就有辦法製造出參數完全不同的金字塔結構。

在 4-2-2 節中，也利用另一種不同的方法求得了活化能，乃是根據這些由不同蝕刻條件所產生不同密度的角錐結構。但利用此方法所求得的结果卻與 4-1 的结果趨勢相反，在了解這其中的不同前，有其必要先了解利用金字塔密度求活化能的方法之公式來源，才能了解此公式應該有個使用的限制條件。首先比較兩種方法所使用的公式：

$$R = R_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \longrightarrow \frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

可發現金字塔密度 ρ 與蝕刻速率 R 呈現一次方倒數的關係，即 $R \propto \frac{1}{\rho}$ 。以下使用一個模型來解釋這個公式的來源及使用條件，假想有個完整的圓柱型氮化鎵基板，底面積 A ，分別以磷酸蝕刻同樣的時間，但左邊的基板被蝕刻了 h 的深度及產生了 N 個金字塔結構；右邊的基板則被蝕刻了 $2h$ 的深度及產生了 n 個金字塔結構，也就是說右邊的蝕刻速率是左邊的兩倍，如果我們能證明出 $N=2n$ 之關係，則此公式就可成立。其示意的模型圖如下：

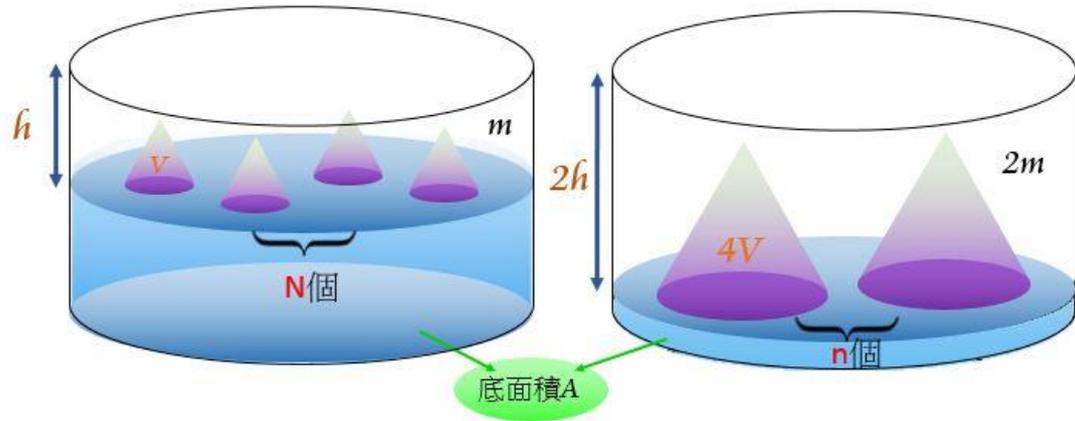


圖 4-3-4-5 金字塔密度活化能公式模型

此模型的參數表如下：

2 倍速率所蝕刻掉的深度： $2h$

1 倍速率所蝕刻掉的深度： h

底面積： A

2 倍速率所蝕刻掉的質量： $2m$

1 倍速率所蝕刻掉的質量： m

氮化鎂密度： d

2 倍速率所蝕刻出的金字塔數： n

1 倍速率所蝕刻出的金字塔數： N

2 倍速率所蝕刻出的金字塔體積： $4V$

1 倍速率所蝕刻出的金字塔體積： V

其中在此做了個假設，2 倍速率(右)所蝕刻出的金字塔體積為 1 倍速率(左)的 4 倍。根據此模型可以列出兩個等式，左側之氮化鎂被蝕刻掉 h 的深度且與底面積相乘再乘以密度即是一塊柱體的氮化鎂質量，此等於被蝕刻掉的質量 m 再加上單一個金字塔的質量乘上金字塔數 N 個；而右側也可根據此列出第二條式子，如下：

$$\begin{cases} A \times h \times d = (V \times d) \times N + m \\ A \times 2h \times d = (4V \times d) \times n + 2m \end{cases}$$

$$\Rightarrow 2m + 2N \times (V \times d) = 2m + (4V \times d) \times n$$

$$N = 2n$$

因此只要假設成立，即可證明出蝕刻速率與金字塔密度呈一次方倒數關係。

但此公式則有一些假設性的成份以及存在的根本問題，例如我們一定要假設

2 倍速率蝕刻出的金字塔體積為 1 倍速率蝕刻出之體積的 4 倍；3 倍的話則為 1 倍速率的 9 倍；4 倍為 1 倍的 16 倍依此類推。而另一個問題則是氮化鎵基板面積是有限的，在蝕刻速率增加的同時，蝕刻出的金字塔體積也會倍數增大，這將導致蝕刻出的金字塔狀結構在大到某個程度時會開始聚合，在計算密度時就會失真，會將金字塔密度值低估，而速率正比於金字塔密度因此也等於是高估了蝕刻速率，到後來金字塔密度變很小的時候其活化能就會比預期來的小。



圖 4-3-4-6 實驗中蝕刻速率與密度一次方倒數關係圖

上圖顯示出本實驗針對單一蝕刻時間有著三種不同的蝕刻率與其對應的金字塔密度關係圖，時間包括 60 分鐘、20 分鐘和 10 分鐘。40 分鐘因數據有點誤差，密度值的趨勢有點錯誤故不討論。假如我們相信此公式是正確的，速率在 0.18 及 0.76mg/min 時連成一直線，而加入的更高的蝕刻速率 1.11mg/min 時，其金字塔密度倒數值並沒有落在預期的直線上而是皆往上偏，代表著密度 ρ 被少算，對應到蝕刻速率被高估，此可說明出用此法時活化能隨蝕刻時間增加而下降。因此我們可以合理估計，此方法應適用在蝕刻初期，也就是蝕刻出的金字塔體積小密度大，才不會錯估活化能值。

第五章 結論

本論文的主要研究方向為磷酸對於氮化鎵基板的氮極性面蝕刻結果與此反應的活化能，最後則結合了之前的文獻探討實驗結果以及一些蝕刻機制。氮化鎵基板的來源是透過本實驗室的氮化物氣相磊晶機台製成的，其中為了增進晶體品質，在成長溫度上會有所調變包括低溫、漸溫與高溫磊晶層。再利用雷射剝離技術則可將藍寶石基板與氮化鎵分離，若希望只留下晶體品質最好的高溫層，則再透過化學機械研磨機台(CMP)將低溫與漸溫層去除即可得。如此，實驗樣品即準備完成。

利用阿瑞尼士方程式是一種普遍求得活化能的方法，但透過一些實驗條件的限制，將原先的阿瑞尼士方程式改成另一種反應速率為主的形式，不必求得反應速率常數 k 也可求得活化能。當然使用此方程式時(2-3 式 7)一定要注意(一)反應物的環境(濃度)需固定，(二)實驗中最高溫與最低溫不可相差太大。之後只要求出多組不同溫度下的反應速率並做對數線性處理即可求得活化能。本實驗利用蝕刻前後的質量差來決定反應速率，既準確又方便。最後可得到低溫磊晶層活化能為 0.33 電子伏特而高溫磊晶層活化能為 0.51 電子伏特。

根據掃描式電子顯微鏡(SEM)馬上可觀察出兩種極性面的蝕刻結果差異。鎵極性面對於磷酸而言顯然是化學穩定面，然而氮極性面則是出現許多金字塔的結構。且透過不同蝕刻參數，金字塔的密度隨蝕刻時間增加而降低，亦隨溫度增加而降低；但是金字塔大小與角度就有相反的狀況，隨蝕刻時間與溫度增加而增大。並且還可以利用金字塔的密度去推估活化能，本實驗結果呈現為 0.11~0.24 電子伏特，只是發現到此法求活化能，竟發現到隨蝕刻時間增加，活化能逐漸降低的狀況，此結果與量測到的觀察結果並不相符，因此推論此法可能適用在蝕刻初期金字塔密度體積小密度大的狀況。

最後則是許多關於此蝕刻實驗的一些探討。由於磷酸蝕刻後的一些結果皆與氫氧化鉀蝕刻結果相同，因此在解釋某些現象時參考了氫氧化鉀對氮化鎵的蝕刻

機制。磷酸蝕刻與極性面相當有關係，不同的極性面其氮原子有不同數量的 dangling bonds，將影響鎵原子與磷酸根的反應。我們推論氮化鎵在磷酸蝕刻下， $Ga^{3+} + PO_4^{-3} \rightarrow GaPO_4$ 是重要的反應式。而針對氮極性面而言，晶體的缺陷密度與蝕刻速率有極大的正相關關係，透過蝕刻前後 X 光繞射儀(XRD)圖形及穿透式電子顯微鏡(TEM)也顯示此理論的正確性，也證明了缺陷密度較大的低溫磊晶氮化鎵應具有較快的蝕刻速率與較低活化能，與本研究相互印證。



参考文献

- [1] S. Nakamura et al.: Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1687.
- [2] S. Nakamura et al.: J. Appl. Phys. 34 (1995)L797.
- [3] S. Nakamura et al.: J. Appl. Phys. 34 (1995) L1332.
- [4] D. S. Sizov et al.: Opt. Lett. 34 (2009) 328.
- [5] D. Queren et al.: Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 081119.
- [6] A. Avramescu et al.: Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 071103.
- [7] T. Miyoshi et al.: Appl. Phys. Express 2 (2009) 062201.
- [8] J. Ohsawa et al. Jpn. J. Appl. Phys. 45, L435 (2006).
- [9] O. Jania et al.: Appl. Phys. Lett. 91(2007) 132117.
- [10] Y. Kuwahara et al.: Phys. Status Solidi C 7 (2010) 1807.
- [11] Yosuke Kuwahara et al.: Appl. Phys. Express 3 (2010) 111001
- [12] Arrhenius, Svante. 1889. On the Reaction Velocity of the Inversion of Cane Sugar by Acids. Zeitschrift für Physikalische Chemie 4, 226
- [13] S. L. Qi et al.: Appl. Phys. Lett. 95, 071114 (2009)
- [14] H. M. Ng et al. J. Appl. Phys. 94, 650 2003.
- [15] D. A. Stocker et al.:Appl. Phys. Lett. 73, 2654 1998
- [16] Hitachi, Central Research Laboratory, Kokubunji J. Electrochem. Soc. :
SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY VoI. 123, No. 5 p706-713
- [17] D. Zhuang, J.H. Edgar / Materials Science and Engineering R 48 (2005)
1 - 46
- [18] Chongmin Lee et al. : J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 30, No. 4, Jul/Aug
2012
- [19] Younghun Jung et al. Journal of The Electrochemical Society, 159 (2)
H117-H120 (2012)

- [20] D. Li et al.: J. Appl. Phys. 90 (2001) 4219.
- [21] Takahiro Kozawa et al. Soc., Vol. 143, No. 1, January 1996 L17~L19
- [22] L. Lu et al.: J. Appl. Phys. 104, 123525 2008
- [23] QI ShengLi, et al. Sci China Tech Sci March (2010) Vol.53 No.3
p769-771

