

第一章 序論

在光電半導體發展至今的幾十年間，隨著薄膜技術的不斷進步，固態發光材料憑藉著優良的能量轉換效率，加上體積小、壽命長及應用廣等諸多優良的特色，已經逐漸融入現代人的生活中。而在半導體發光材料的領域裡，III-V 族光電材料更是佔據著主流的地位，無論在半導體雷射，或是新一代照明與顯示的領域上，III-V 族材料的技術突破均能帶動著整體產業的興盛。然而近幾年來，新興的三族氮化物憑藉著寬能隙、以及廣泛的發光頻率等特色，已經逐漸地成為今日光電領域的熱門材料。而在三族氮化物的成員裡，氮化銦 (InN) 具有 1.9 eV 的能隙，而氮化鎵 (GaN) 與氮化鋁 (AlN) 的能隙分別是 3.4 eV 與 6.2 eV，藉由合金 (alloying) 的技術我們可以將該系列的氮化物合成為三元或四元的材料，並以此改變它的能隙來達到我們所需要的發光頻率，由於這樣的特點，我們可以將三族氮化物的發光範圍擴展開來，從紅外光開始涵蓋整個可見光，並延伸到紫外光的區域，因此無論對於各種波段的 LED，或是應用在新一代高容量 DVD 的短波長雷射上，三族氮化物材料勢將扮演著舉足輕重的角色。

而在三族氮化物的材料中，氮化鎵由於寬大的直接能隙，以及優良的熱與化學的穩定性，因此被廣泛地應用在今日的光電元件裡，其中包含藍紫光半導體雷射，以及白光的照明元件等。而在氮化鎵的磊晶方面，目前最常見的方法是使用有機金屬化學氣相沈積 (MOCVD) 將 GaN 沈積在藍寶石 (sapphire) 基板上，由於是屬異質磊晶，加上氮化鎵與氧化鋁的晶格常數差異性達到 13%，因此使用藍寶石做為氮化鎵成長的基板會導致嚴重的晶格不匹配，而晶格的不匹配問題將會在 GaN 的磊晶過程中產生許多缺陷 (defect)，這些缺陷包含了差排 (dislocation)、疊差 (stacking fault)

與反相邊界 (inversion domain boundary) 等形式，對氮化鎵的磊晶而言，缺陷的存在將嚴重地影響了半導體材料的特性，因此早期氮化鎵在 MOCVD 成長的品質一直不好，並且難以形成 P 型的材料。這種情形一直持續到 1986 年，日本名古屋大學的 I. Akasaki 教授[1]利用 MOCVD 在氧化鋁基板上先成長氮化鋁的緩衝層，並在 1050 °C 的溫度下成長氮化鎵的薄膜，才使得氮化鎵的品質有了顯著的提升，而接著在 1988 年 Akasaki 成功地製造了 P 型的氮化鎵材料，其方法為摻雜鎂並以低能量電子束照射 (Low Energy Electron Irradiation : LEEBI)。

到了 1991 年，日亞化學(Nichia Co.)的研究員中村修二(S. Nakamura)利用雙噴流有機金屬化學氣相沈積 (Two-Flow MOCVD) 製造出第一顆 PN 同質接面的發光二極體，並且大大提升了氮化鎵薄膜的品質[2]，另外他還提出了在氮氣下熱退火以活化 P 型氮化鎵材料的方法，如此便得到比 Akasaki 品質更佳之 P 型氮化鎵。然而氮化鎵薄膜的高缺陷濃度問題，仍然對該材料的應用上造成困擾，直到 1997 年，中村修二利用側向成長 (ELOG) 技術，才使得表面缺陷濃度降低了兩個 order，並且使日亞公司發表的藍光雷射在室溫下的壽命達到一萬小時以上，從此 ELOG 技術一躍成為藍光雷射的關鍵技術。而本文中我們使用的 HVPE GaN 厚膜，為了達到較佳的材料品質，亦採用 ELOG 技術來降低表面的缺陷密度，其做法在 3.2 節將有詳細說明，我們發現這樣的 ELOG 結構在經過 Molten KOH 蝕刻後，將會形成獨特的隧道陣列，而這些隧道的特性將是內文中所要探討的重點之一。

在本篇論文中，我們將把焦點集中在氮化鎵的化學蝕刻特性。對半導體的製程而言，蝕刻 (Etching) 是應用相當普遍而重要的技術；由於氮化鎵的化學性質穩定，因此要有效地對它進行蝕刻並不容易，一般來說，蝕刻主要可以分為乾蝕刻 (Dry Etching) 與濕蝕刻 (Wet Etching) 兩大類。

然而到目前為止，部分對氮化鎵的乾式蝕刻方法已經被開發出來[3][4][5][6]，其中包含了反應性離子蝕刻(reactive ion etch (RIE))、感應耦合電漿離子蝕刻(inductively coupled plasma (ICP))以及化學輔助離子束蝕刻(chemically assisted ion beam etch (CAIBE))等。雖然乾式蝕刻可以有效的蝕刻氮化鎵，但是它仍然存在著一些缺點，例如會對材料造成離子引發的破壞，以及難以得到平滑的蝕刻邊緣[7]等。除此之外，乾蝕刻也難以在半導體上形成某些特定的結構，例如本文中的側向隧道。

在濕式蝕刻方面，主要可以分為兩大類，第一類為典型的化學濕蝕刻，其中包含以水溶液進行的蝕刻以及熔融態的蝕刻。由於濕蝕刻具有低成本、實驗過程簡便、無表面破壞，以及不需要限定樣品大小等好處，因此實驗上常與乾蝕刻互相搭配使用，此外，濕蝕刻也應用於化學機械研磨(Cheical Mechanical Polishing: CMP)，其中蝕刻液的作用在於與表面進行化學反應，並與機械研磨相配合，因此可以進一步增加機械研磨的效果，因此CMP蝕刻液的選擇往往決定著研磨表面的平整度與研磨效率。由於蝕刻液對於延伸到氮化鎵表面的缺陷具有擴大並形成孔洞(Pit)的效果，因此蝕刻缺陷密度量測(Etching Pit Density: EPD)相較於使用TEM來觀測缺陷具有更加方便與快速的特點，因此廣泛地應用在氮化鎵缺陷的量測上。

除了標準的濕蝕刻之外，另一大類則稱為為電化學蝕刻(electrochemical etching)，這裡面包含著光輔助電化學蝕刻(Photoelectrochemical Etching: PEC Etching)、以及施以外加電壓的陽極蝕刻(anodic etching)，與僅照光的光輔助的無電蝕刻(Photo-assisted electroless etching)等；為了增加蝕刻的效率以及達到異向性(Anisotropic)蝕刻，近年來逐

漸流行使用光輔助電化學蝕刻的方式來加速氮化鎵的光解反應。自從 1996 年 Minsky et al. 第一次利用波長 325nm 的 He-Cd 雷射照射 N 型氮化鎵[8]，並置於氫氧化鉀與鹽酸水溶液蝕刻開始，PEC 蝕刻已經廣泛地應用在氮化鎵的製程與 MOS 的研發，它的蝕刻速率大約可以達到每分鐘數十奈米[10][11][12]，除此之外，也有研究團隊使用光輔助電化學蝕刻在氮化鎵的表面形成奈米級的結構[13][14][15][16]，因此我們可以知道氮化鎵在蝕刻的領域上，仍然具有許多研究的價值。

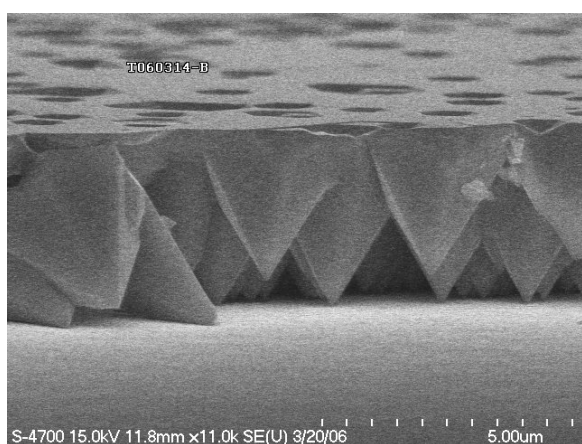


圖 1-1 氮化鎵薄膜在蝕刻後側面之 SEM 圖形

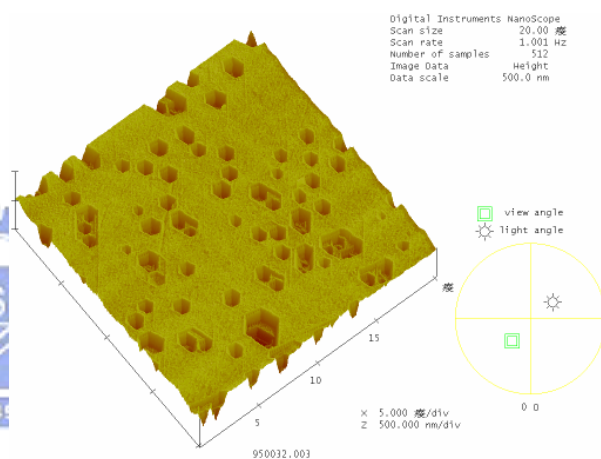


圖 1-2 氮化鎵蝕刻後之表面 AFM 圖形

由於氮化鎵在結構上屬於六方晶型的 Wurtzite 結構，因此表面在經過 KOH 作用後，常常可以發現六角型的結構，並且留下某些特殊的面群，如圖 1-1 與圖 1-2 所示。圖 1-1 為 MOCVD GaN 在 210°C 之 Molten KOH 蝕刻 10 分鐘後的 SEM 圖形，可以看到 GaN 與基板接觸的部位被蝕刻出呈六角錐的結構；而圖 1-2 則為該樣品表面之 AFM 圖形，我們可以發現許多六角形的蝕刻孔洞。由於 Wurtzite 結構的特性，使得 GaN 在 +C 軸與 -C 軸的表面會分別呈現出 Ga-polar 與 N-polar 的性質，因此我們稱之為 Ga-face 與 N-face；而這兩種面在氫氧化鉀或磷酸的蝕刻下，N-face 的蝕刻速率將明顯地高於

Ga-face[17][18][19]，也就是 Ga-face 對蝕刻液的抵抗性優於 N-face。因此蝕刻的活性上 Ga-face 比 N-face 穩定。

在本論文裡，我們將利用熔融態氫氧化鉀(molten potassium hydroxide)對 HVPE GaN 厚膜進行側向蝕刻，值得注意的是，ELOG 區域在經過蝕刻後，Mask 位置上方將會形成高深寬比的隧道，由於該隧道的外觀具有良好的一致性，並且在蝕刻隧道的縱向與橫向上保有明顯的選擇性，而隧道的內壁將顯露出特殊的平面，我們將在文中進一步研究蝕刻隧道的諸多特性，並利用相似的原理觀察其他類型 ELOG 結構的蝕刻情形。在應用方面，我們將嘗試使用蝕刻隧道來幫助氮化鎵厚膜的剝離，並希望藉助它的獨特性質在 GaN 的製程上得到應用。

