

## 第二章 實驗原理

### 2.1 引言

為了聊解 GaN 厚膜蝕刻後在 ELOG 區域形成隧道的原因，我們先從氮化鎵的結構與磊晶談起，接著介紹側向成長的原理與功用，以此來認識樣品的特性。而在蝕刻的部分，我們先從文獻上來討論氮化鎵的面蝕刻性質，再延伸到側向蝕刻的情形，以此推論出蝕刻隧道的形成機制。

### 2.2 氮化鎵之結構與磊晶特性

一般由磊晶成長的氮化鎵材料，是屬於六方晶型的晶體結構，它的基底 (basis) 包含 Ga 與 N 兩種原子，而這兩種原子個別來看則是以六方最密堆積的形式排列，如圖 2-2-1 所示，每個 Ga 分別與四個鄰近的 N 原子形成鍵結，這種晶體排列方式我們稱之為 Wurtzite 結構。由於 GaN 的單位晶格為一六邊形的立方柱，因此為了方便描述晶格中的位置，我們通常以四

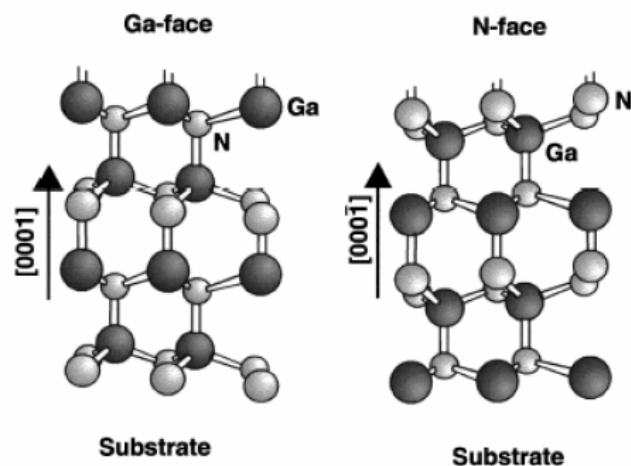


圖2-2-1 氮化鎵之Wurtzite結構[20]

軸座標來描述氮化鎵的結構，如圖 2-2-2 所示；這四個晶軸中有三個位於同一平面（a 軸），彼此間夾有 120 度的夾角，其長度為 3.18 Å；而第四軸（c 軸）垂直於其他三軸，長度則為 5.18 Å，藉由這些晶軸座標的定義，我們可以很方便地描述 GaN 結構中的各種特殊面，並且推算出它們之間的夾角。

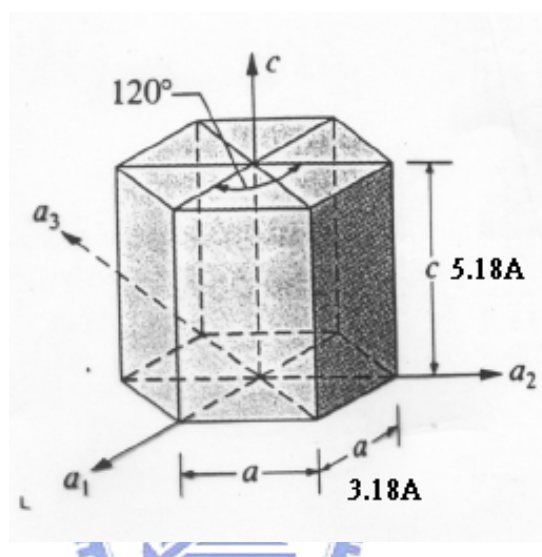


圖2-2-2 氮化鎵之各晶軸關係

由於目前氮化鎵在磊晶上沒有同質的基板，因此最常見的方法就是將氮化鎵生長在藍寶石或碳化矽的基板上，由於藍寶石基板與氮化鎵晶格不匹配的程度約為 13%，因此並不是十分理想的基板選擇；而雖然 6H-SiC 基板與 GaN 晶格不匹配的程度只有 3.5%，在晶格匹配上相對較接近氮化鎵，但是由於價格較昂貴，因此目前產業界還是以使用較便宜的 Sapphire 基板為主。在 GaN 材料的生長方面，不同類型的磊晶機台，成長出來的氮化鎵極性也不盡相同，舉例來說，MBE 可以成長出 Ga-face 或 N-face[17]，而 MOCVD 與 HVPE 通常只能成長出 Ga-face 的氮化鎵材料，另外基板表面的晶格方向通常也決定著 GaN 的晶體方向[21]。

## 2.3 氮化鎵側向成長之磊晶特性

自從 1997 年中村修二開發出側向成長 (ELOG) 法，並用來降低缺陷濃度的技術開始，已經有許多研究團隊投入開發並應用相關的技術，來增加磊晶的品質[22][23][24]。為了改善 GaN 厚膜因晶格不匹配所造成的大量缺陷，我們也將 ELOG 技術使用在 HVPE 的磊晶上，並且達到降低缺陷密度的目的。圖 2-3-1 所示為 GaN 厚膜的 ELOG 示意圖；ELOG 結構的製作是在 MOCVD GaN Template 上方利用黃光製程沈積出條狀的 SiO<sub>2</sub> Mask。在磊晶的過程中，GaN 會先從 Window 位置往上成長形成條狀的結構，從側面看可能呈現三角形或梯形，此時我們可以調變溫度與壓力來使 GaN 側向成長，之後彼此接合並朝著+C 軸的方向成長，最終形成厚膜。

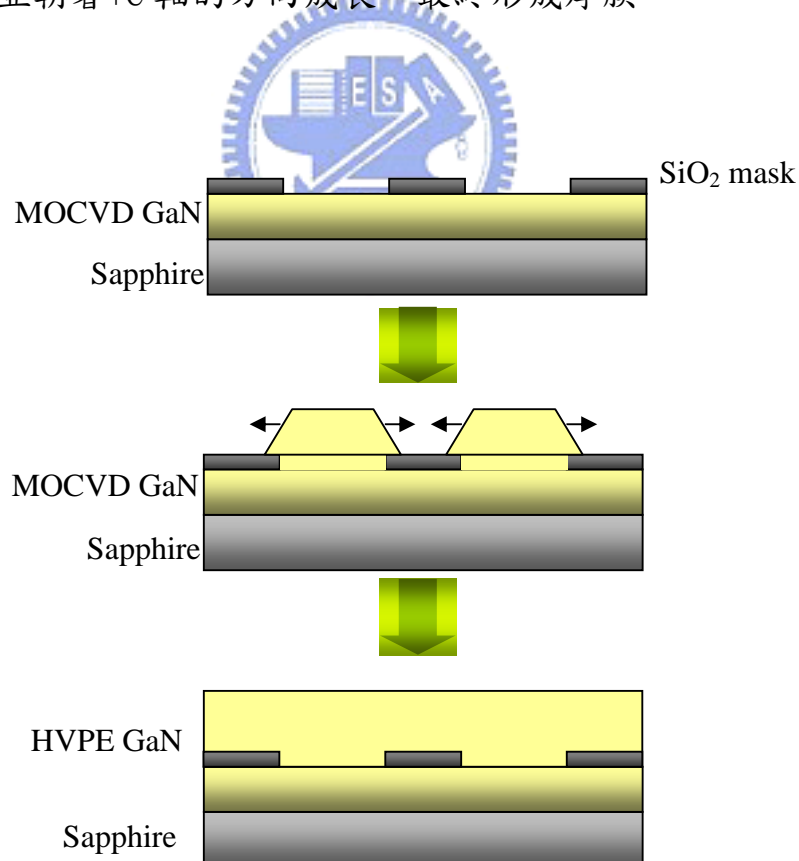


圖2-3-1 氮化鎵側向成長示意圖

側向成長的主要功用，在於能夠有效降低穿透式差排的面密度，而它的原理，大致可以歸納為兩點：

1. 由於穿透式差排通常由異質磊晶的介面產生，並隨著磊晶方向延伸。由於 MOCVD Template 延伸上來的缺陷，將會有部分被 ELOG 結構中的 MASK 所阻擋，如圖 2-3-2 所示，因此只有部分缺陷能夠繼續延伸至 Pattern 上方。
2. 當磊晶開始轉為側向成長時，Window 區域的缺陷將大部分順著磊晶方向往兩側延伸，直到在匯集區集結後才向上行進；值的注意的是，雖然匯集區本身也會生成新的缺陷，但大體上缺陷在表面被集中在帶狀的區域內，因此可以有效降低缺陷密度。

經由 ELOG 磊晶的厚膜，通常具有較佳之材料品質。然而較好的厚膜品質，將會導致藍寶石基板與氮化鎵因熱膨脹係數的差異，產生的壓應力不易由缺陷釋放掉，因此當氮化鎵成長超過一定厚度時，部分厚膜將在降溫的過程中發生碎裂的情形。

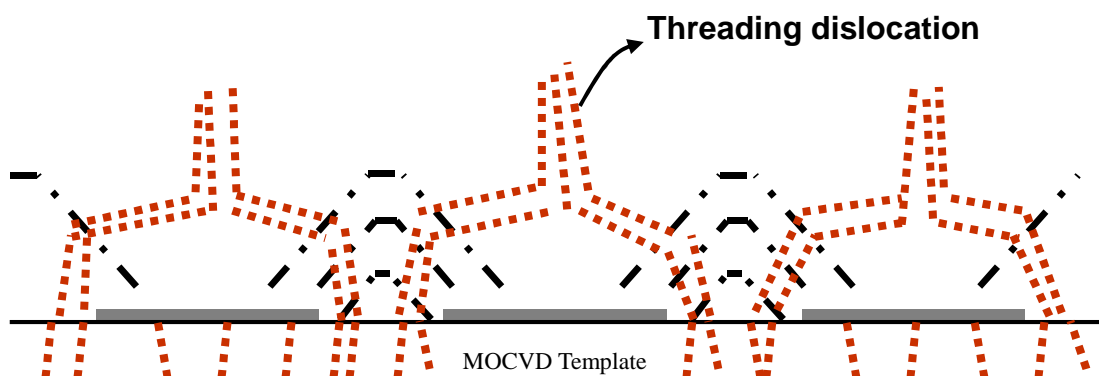


圖2-3-2 ELOG區域缺陷的延伸情形

## 2.4 氮化鎵之化學蝕刻原理與蝕刻特性

在本節我們將研究氮化鎵基本的化學蝕刻特性。自從氮化鎵逐漸受到重視以來，由於仍有許多蝕刻特性未被釐清，再加上製程上的需要，至今它的蝕刻性質仍然持續地受到研究。從結構上來說，GaN 的 Wurtzite 結構決定了許多它在蝕刻上的特性，例如在這樣的結構下，每個 Ga 或 N 原子分別與鄰近四個相異的原子形成鍵結，圖 2-4-1 為該結構的 2D 示意圖，由於這四個鍵結中有一個鍵結方向是沿著 C 軸，在蝕刻的過程中，這個方向的鍵結是最容易斷裂的，也就是 Ga-face 在蝕刻時是一次移除 Ga 與 N 兩層原子，然後顯露出另一層的 Ga-face。因此如果 GaN 的表面是 Ga-face，則蝕刻之後依然是 Ga-face；反之 N-face 的表面在蝕刻後還是維持 N-face 的極性。

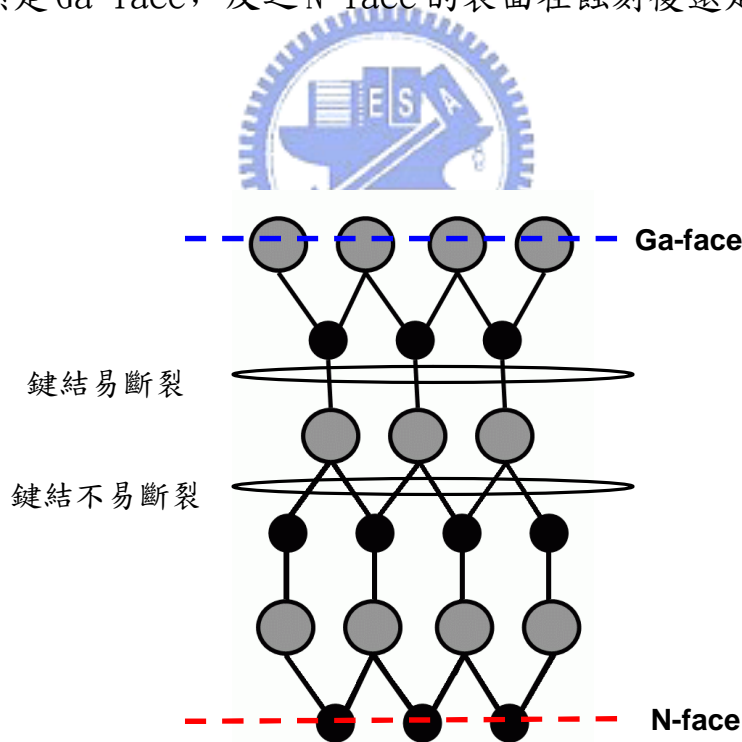


圖2-4-1 GaN之鍵結結構

對於一般化學蝕刻來說，由於過程中並沒有自由電荷載子的參與，因此蝕刻反應的過程並不受制於外加電壓，相反地蝕刻的反應主要來自於蝕

刻液對半導體表面化學鍵的破壞。化學蝕刻主要包含了半導體的氧化以及其氧化物溶解在溶液中的過程，其中半導體的氧化反應是由溶液中氧化劑（oxidizing agent）的氧化位能來決定，在蝕刻的過程中，氧化劑提供反應所需的電洞，這些電洞是用來移除材料表面的鍵結電子。從熱力學的觀點來看，只有氧化還原位能高於半導體及其在溶液中的離子平衡態時的位能，蝕刻才有發生的可能。

由於 GaN 的鍵結能量很強，因此一般室溫下各種蝕刻液對它的蝕刻效果都有限。由早期的文獻記載，GaN 可以利用 NaOH 蝕刻，然而蝕刻後生成的 Ga(OH)<sub>3</sub> 會附著在表面而不會溶解，造成蝕刻無法繼續進行，因此之後有團隊使用對樣品持續噴射的方法來去除附著在表面的附著物[25]。表 2-4-1 所示為各種蝕刻水溶液在 75 °C 左右對 GaN 與 AlN 的蝕刻情形，從表中我們發現幾乎沒有一種溶液能夠有效地蝕刻 GaN。

GaN and AlN etching results in acid and base solutions		
Etching solutions	GaN etch rate (nm/min)	AlN etch rate (nm/min)
Citric acid	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Succinic acid	0 (75 °C)	0
Oxalic acids	0 (75 °C)	0
Nitric acid	0 (85 °C)	0 (85 °C)
Phosphoric acid	0 (82 °C)	0 (82 °C)
Hydrochloric acid	0 (80 °C)	0 (80 °C)
Hydrofluoric acid	0	0
Hydroiodic acid	0	0
Sulfuric acid	0 (82 °C)	0
Hydrogen peroxide	0	0
Potassium iodide	0	0
2% Bromine/methanol	0	0
n-Methyl-2-pyrrolidone	0	0
Sodium hydroxide	0	50 (75 °C)
Potassium hydroxide	0	2265
AZ400K photoresist developer	0	~6-1000
Hydroiodic acid/hydrogen peroxide	0	0
Hydrochloric acid/hydrogen peroxide	0	0
Potassium triphosphate	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Nitric acid/potassium triphosphate	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Hydrochloric acid/potassium triphosphate	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Boric acid	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Nitric/boric acid	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Nitric/boric/hydrogen peroxide	0	0
HCl/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HNO <sub>3</sub>	0	0
Potassium tetra borate	0 (75 °C)	Oxide removal
Sodium tetra borate	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Sodium tetra borate/hydrogen peroxide	0	0
Potassium triphosphate	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Potassium triphosphate/hydrogen peroxide	0	0

表2-4-1 各種蝕刻溶液在75 °C左右對GaN與AlN之蝕刻速率[26]



為了提升 GaN 的蝕刻效果，已經有許多的配方被嘗試於蝕刻 GaN，包括高溫與熔融態等蝕刻條件；從表 2-4-2 可以看到大部分的蝕刻液對 GaN 的蝕刻效果都不佳，不過值的注意的是，高溫的磷酸與 KOH、NaOH 是少數對 GaN 具有較佳蝕刻效果的蝕刻液。

TABLE I. Etch rates and observed etching planes for various chemicals.

Chemical	Temperature (°C)	Etch rate ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	Etching planes observed
Acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	30	$<0.001$	None
Hydrochloric acid (HCl)	50	$<0.001$	None
Nitric acid ( $\text{HNO}_3$ )	81	$<0.001$	None
Phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	108–195	0.013–3.2	$\{\overline{1012}\}, \{\overline{1013}\}$
Sulphuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	93	$<0.001$	None
Potassium hydroxide (KOH), molten	150–247	0.003–2.3	$\{\overline{1010}\}, \{\overline{1011}\}$
50% KOH in $\text{H}_2\text{O}$	83	$<0.001$	None
10%–50% KOH in ethylene glycol ( $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ )	90–182	0.0015–1.3	$\{\overline{1010}\}$
50% NaOH in $\text{H}_2\text{O}$	100	$<0.001$	None
20% NaOH in ethylene glycol	178	0.67–1.0	None

表2-4-2 各種蝕刻液對GaN之蝕刻情形[27]

第一章我們有提到，GaN 結構會因為不同晶格面有不同的鍵結強度，而產生不同的蝕刻速率。根據 Carosella et al.[28]的報導，實驗上可用一種稱為 AZ-400K 的光阻（含有 KOH 的成分）在  $80^\circ\text{C}$  下蝕刻 MBE 成長之 GaN，但是無法蝕刻 MOCVD 或 HVPE 成長之氮化鎵。而這種與表 2-4-1、表 2-4-2 數據上的差異，主要是因為 MBE GaN 的表面極性是 N-polar，而不是 Ga-face 的蝕刻結果。因此在蝕刻的難易度上，Ga-face 遠比 N-face 難蝕刻。

從表 2-4-2 可以看到，GaN 在蝕刻後常常顯露出一些較穩定的晶格面，而不同的蝕刻液發現的穩定面也會有所差異。根據文獻記載，使用 Molten KOH 或其水溶液蝕刻 GaN 之後，常常可以發現 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 或 $\{11\bar{2}\bar{2}\}$ 這樣的特殊面群[21][27][29][30]，如圖 2-4-2 與圖 2-4-3 所示，這些特殊面的形成代表該面群的鍵結位能低，因此蝕刻的速度慢，而在本論文所討論的蝕刻隧道中，這些特殊面具有更加重要的意義。

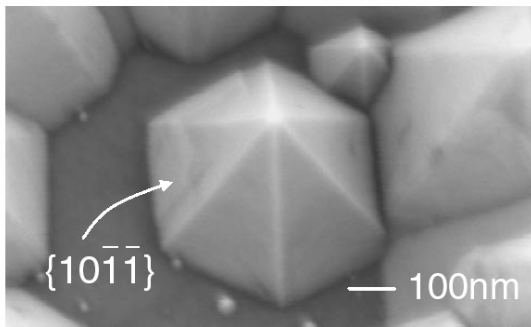


圖2-4-2 N-face經過2.2M KOH溶液蝕後，顯露出 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 面之角錐[30]

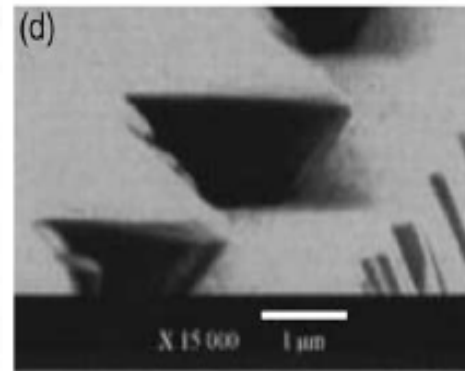


圖2-4-3 經Molten KOH蝕刻之GaN，在邊緣處呈現 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 面[27]

除了面蝕刻的效果外，缺陷對蝕刻的影響也不容忽略，由於目前氮化鎵晶層主要都是成長在其他材料的基板上，因此會在表面形成高密度的

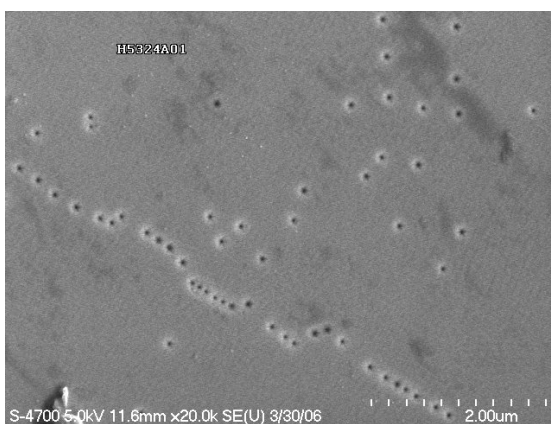


圖 2-4-4 氮化鎵經 KOH 蝕刻後，在表面形成許多蝕刻孔洞

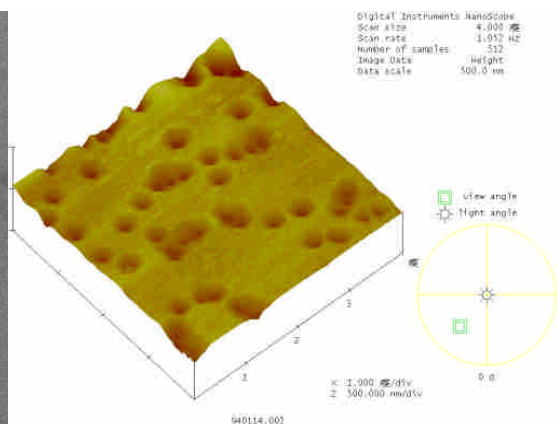


圖 2-4-5 氮化鎵經過磷酸蝕刻後留下的孔洞分佈



缺陷分佈。而這些差排的分佈除了影響材料的品質之外，在蝕刻後也會形成許多蝕刻孔洞 (Etching Pit)。藉由計算孔洞的面密度，我們可以推算出穿透式差排 (Threading Dislocation, TD) 的表面分佈情形。圖 2-4-5 即是使用磷酸蝕刻並利用 AFM 來量測材料的 EPD。然而對製程而言，這些孔洞的存在不但會影響材料的蝕刻速率，也會與對表面的平整度造成不良的影響。



## 2.5 氮化鎵 ELOG 結構之蝕刻

截至目前為止，我們已經討論了氮化鎵薄膜的蝕刻情形，然而對於我們關心的蝕刻隧道，蝕刻的情況又是如何呢？為了聊解蝕刻隧道的形成機制，我們藉由圖 2-5-1 來呈現它的蝕刻步驟。圖 2-5-1(a)顯示出蝕刻前的 HVPE GaN 結構示意圖。當條紋的方向沿著氮化鎵 $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ 行進時，圖上面對我們的 GaN 是 $\{1\bar{1}00\}$ 面，也稱為 M-plane。

當樣品置入蝕刻液後，Molten KOH 首先從 SiO<sub>2</sub> Mask 開始進行蝕刻，由於 Molten KOH 對 SiO<sub>2</sub> 的蝕刻能力甚強，因此會在相當短的時間突破並深入 Mask 區域內部；這時候蝕刻液在 $\langle 0001 \rangle$ 方向與 HVPE GaN 之 N-face 接觸，同時在 $\langle 000\bar{1} \rangle$ 方向面對著 MOCVD GaN 的 Ga-face。如圖 2-5-1(b)顯示的情形。從 2-4 節我們知道 Ga-face 對 Molten KOH 的抵抗能力遠高於 N-face，因此往 $\langle 0001 \rangle$ 方向的蝕刻速率將明顯快於 $\langle 000\bar{1} \rangle$ 方向。

這時候蝕刻隧道在往內部延伸的同時，也會往 N-face 的方向擴大。由於在 GaN 結構中，某些面群對 KOH 蝕刻具有較高的穩定性，例如 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 與 $\{1\bar{1}2\bar{2}\}$ 等平面。當隧道的方向朝著 $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ 進行時，從它的底邊向上蝕刻的過程中，將首先遭遇到 $\{1\bar{1}2\bar{2}\}$ 的特殊面；因此對 N-face 的快速蝕刻最終將趨緩於 $\{1\bar{1}2\bar{2}\}$ 面，如圖 2-5-1(c)所示。此時蝕刻隧道的外觀也逐漸定型，看似一排三角形的陣列。隨著蝕刻不斷地進行，隧道的寬度將不斷地加大，從圖 2-5-1(d)我們可以看到，對於隧道內壁不同的接觸面，KOH 分別以不同的速率蝕刻，並且隨著時間逐漸拉近隧道間彼此的距離。

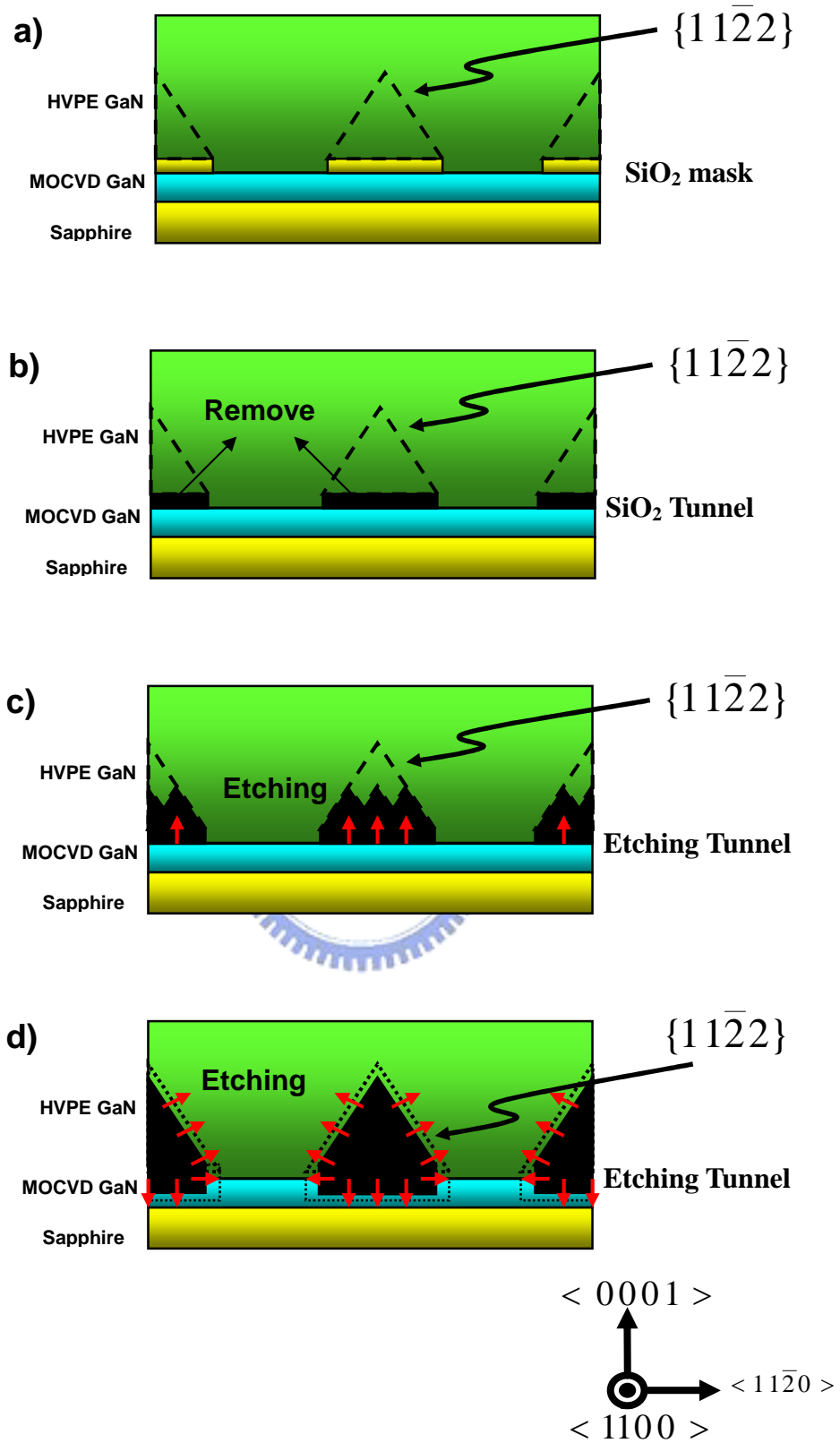


圖 2-5-1 GaN ELOG 區域蝕刻示意圖

圖 2-5-2 顯示出蝕刻隧道的外觀，經過十分鐘的蝕刻之後，N-face 方向的蝕刻基本上已經轉移到 $\{11\bar{2}2\}$ 平面，而 Ga-face 的蝕刻還不很明顯。我們發現此時是蝕刻隧道剛成形的狀態，對 GaN 而言，能夠達到高效率的蝕刻並不十分容易，但如果能夠從蝕刻 N-face 著手，藉由該方向相對易於蝕刻的特性，就可以得到比其他方法更有效的蝕刻結果。我們看到圖 2-5-2 的隧道具有相當好的一致性，並沿著相同高度排列出整齊的三角形圖案，關於進一步的細節，將留待 4-1 節來加以討論。

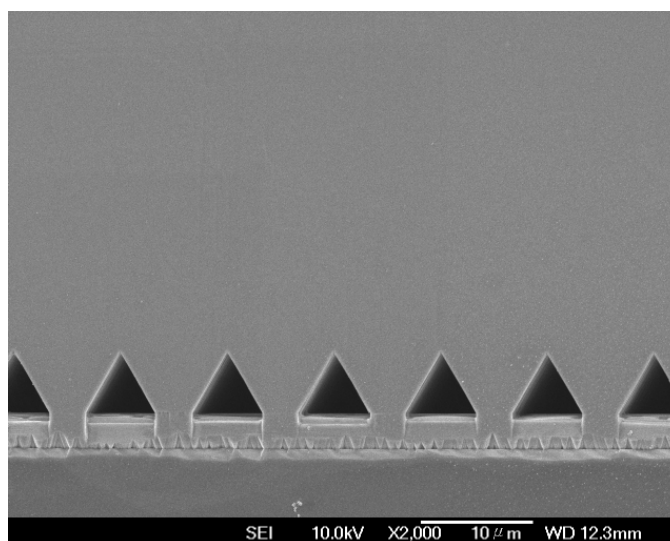


圖2-5-2 側向蝕刻隧道之外觀