

## 第三章 實驗儀器與樣品製備

### 3.1 引言

在研究蝕刻隧道的過程中，最需要克服的難題就是實驗設備的選擇，由於 Molten KOH 對許多材質具有腐蝕性，因此很難找到能長期使用而不與之反應的容器。在本章一開始我們將介紹樣品的結構與製備，接著介紹實驗儀器的改良以及實驗流程，最後介紹量測上所需要的工具。

### 3.2 氮化鎵厚膜之製備

在樣品的選擇上，我們採用厚度大約  $85\ \mu\text{m}$ ，1.5 吋的 HVPE GaN 厚膜，主要的結構可以參考圖 3-2-1。而基板上則是選用單拋 (0001) C-plane 的

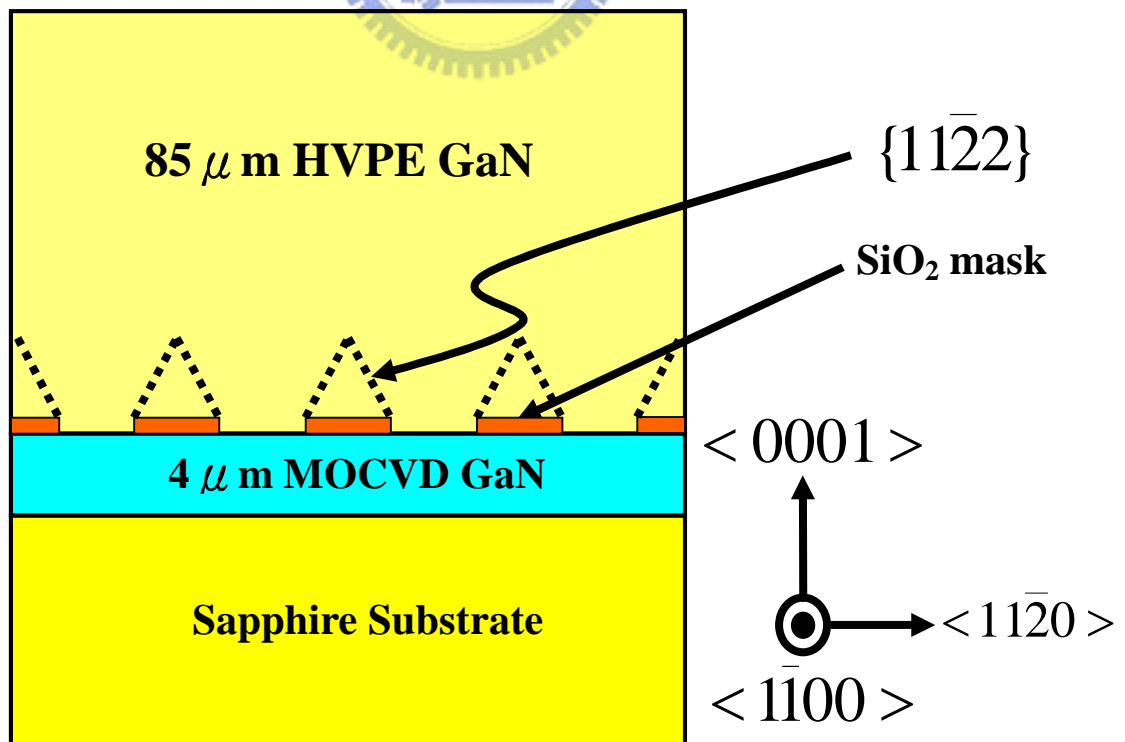


圖3-2-1 HVPE GaN結構圖

Sapphire 來成長 GaN。在材料的磊晶過程中，我們先在 Sapphire 上生長大約  $4\mu\text{m}$  厚的 MOCVD GaN Template，接著利用黃光製程開出我所需的 Pattern，然後利用 PECVD 沈積出大約  $300\text{nm}$  厚的條狀的  $\text{SiO}_2$  Mask；這些條紋具有  $10\mu\text{m}$  的週期，其中 Mask 與 Window 區域的比例為  $5\mu\text{m} : 5\mu\text{m}$ ，方向則是沿著 GaN 的  $\langle 11\bar{0}0 \rangle$  方向。該結構將使 GaN 從 Window 區域開始生長，並且側向接合而達到 ELOG 的效果。

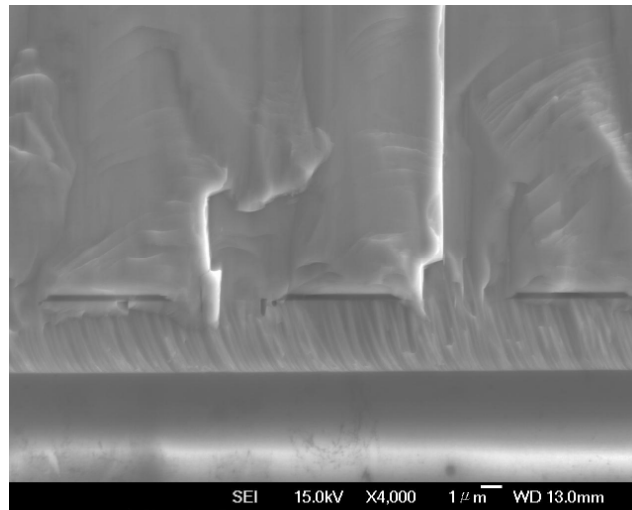


圖3-2-2 HVPE GaN之SEM圖

在 HVPE 磊晶部分，我們使用氨氣來做為 N 的 Source，並且利用 HCl 通過液態的 Ga 化合成  $\text{GaCl}$ ，以此做為 Ga 的 Source，磊晶的溫度則是設定在  $1050^\circ\text{C}$ ，以此成長出  $85\mu\text{m}$  的 GaN 厚膜。圖 3-2-2 的 SEM 顯示出我們結構側面的外觀。

### 3.3 化學蝕刻流程簡介

#### 3.3.1 實驗儀器簡介

有關實驗裝置的架設，我們可以參考圖 3-3-1。在蝕刻開始前，我們把準備好的樣品先安裝在載具上，接著把該載具放入一個盛有熔融態氫氧化鉀的石墨燒杯中，同時將一個包覆鐵氟龍的熱電偶放入蝕刻液裡，這個熱電偶的功用在於偵測 Molten KOH 的溫度，並把訊息傳回溫控器；接著溫控器再根據實際溫度與設定溫度的差距產生訊號給加熱盤。在實驗的過程中。我們使用加熱盤來做為最主要的加熱裝置，它負責接收溫控器的訊號並回饋加熱，使得加熱盤上方的燒杯吸收熱能而升溫，同時溫度的上升也反映在熱電偶上。如此便可以持續地將燒杯內的溫度維持在我們的設定值。

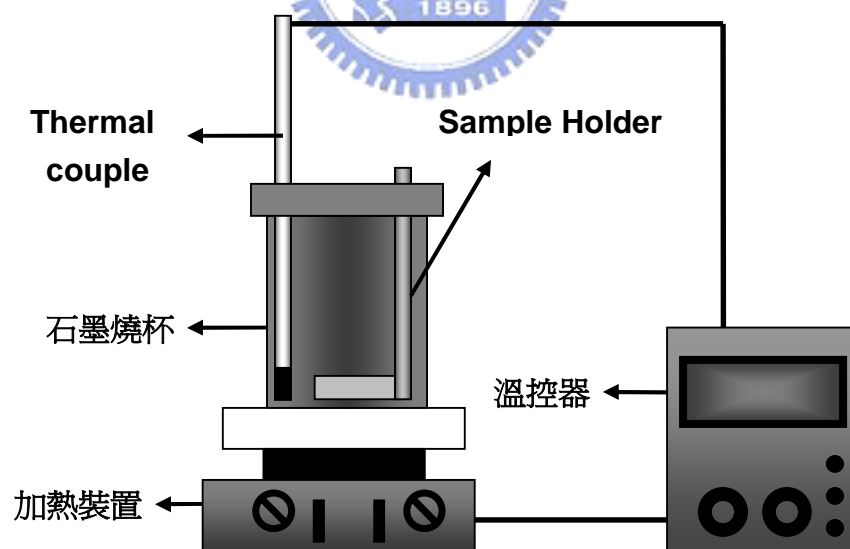



圖3-3-1 實驗裝置示意圖

## 3.3.2 抵抗 Molten KOH

### 3.3.2.1 燒杯的選擇

在實驗的過程中最難克服的難題，在於如何找出有效抵抗高溫 Molten KOH 的容器，關於各種材料對 Molten KOH 的抵抗特性，可以參考表 3-3-1。早期我們曾嘗試使用玻璃來進行實驗，其中包括一般玻璃以及康寧玻璃，由於 Molten KOH 對  $\text{SiO}_2$  具有明顯的侵蝕性，因此我們測試後發現，一般玻璃在  $230^\circ\text{C}$  的蝕刻溫度下只能維持三十分鐘，之後玻璃杯底就會被侵蝕出破洞，使得蝕刻液流出。而康寧玻璃在相同情形下大約只有六十分鐘的壽命。由於玻璃燒杯無法滿足實驗上的需要，於是我們就開始嘗試使用金屬燒杯來解決問題。



銀、鉑等貴重金屬由於活性低，因此有人把它做為裝載 Molten KOH 的容器使用。不過因為其價格昂貴，因此我們難以取得。而在一般常見的金屬中，我們試著使用不鏽鋼與鎳燒杯來當作容器，然而經過測試後，發現不鏽鋼與鎳在兩百多度的蝕刻下，都會產生具顏色之析出物，由此可知這兩種材質都不是理想的燒杯選擇。在尋找適當材料的過程中，我們考慮過使用鐵氟龍來做為容器，由於鐵氟龍在  $280^\circ\text{C}$  會分解並釋放有毒氣體，而經過量測燒杯與加熱盤接觸點的溫度後，發現該位置呈現出遠高於杯內的溫度，因此鐵氟龍也不適合做為本實驗的燒杯材質。

在經過多次的嘗試與失敗後，我們把希望寄託在陶瓷材料上，由於一般的陶瓷材料，其成分大部分由二氧化矽與氧化鋁燒結而成。為了避免過多的二氧化矽，我們選擇純度高於 99% 的氧化鋁杯，來做為蝕刻實驗的容器。經過實際使用後，我們發現氧化鋁杯對 Molten KOH 的抵抗力相當不錯，

經過多次實驗仍然不會損壞，雖然如此，當我們在比較數小時蝕刻前後的重量變化，仍然發現氧化鋁杯的重量會有些微的減輕，因此證實 KOH 仍會與氧化鋁杯反應。

為了滿足長時間蝕刻的需求，在燒杯的選擇上，除了要考慮容器的壽命外，還有一項非常重要的因素，就是蝕刻液與容器反應的問題。在使用氧化鋁燒杯進行的實驗中，我們發現了一個相當嚴重的問題，即蝕刻液在與樣品作用的同時，也會與氧化鋁杯發生反應；因此在長時間的消耗下，蝕刻的效果也將大大地下降。而這種現象在高溫下的實驗尤其明顯，舉例來說，當我們完成 250°C 60 分鐘的蝕刻實驗後，拿一塊新樣品繼續在該蝕刻液下進行 230°C 30 分鐘的蝕刻，我們得到蝕刻隧道的深度約為 40  $\mu\text{m}$ 。然而當我們直接進行該實驗時，測得隧道的深度卻有 240  $\mu\text{m}$  深，兩者之間的深度竟然具有六倍的差異。因此我們可以很清楚的了解該效應對長時間蝕刻所造成的不良影響。



為了克服 Molten KOH 與燒杯反應的問題，我們再次尋求更適合的材料。最後我們發現石墨燒杯與氧化鋁一樣，對 Molten KOH 具有良好的抵抗性，雖然它也存在與蝕刻液作用的問題，但經過測試後，發現它的反應比氧化鋁還慢，因此相較之下更適合用於長時間的蝕刻。除此之外，石墨的導熱性也比氧化鋁好，因此在實驗上可以縮短升溫的時間，進而節省許多與燒杯消耗的時間。即使石墨燒杯仍然存在一些缺點，比如蝕刻久了會有少量 KOH 從石墨的杯內滲透出來，並且在實驗中會有少許碳粒剝落，但整體來說還是相對較理想的容器。

材料	對 Molten KOH 抵抗力	特性
玻璃、康寧玻璃	極差	便宜、容易取得，壽命短。
石英	差	抵抗力比玻璃稍佳，價格昂貴，壽命短。
Ag、Pt	極佳	價格昂貴。
Ti	未知	不易加工，表面有氧化層。
不鏽鋼、鎳	差	與 Molten KOH 反應並產生析出物。
鐵氟龍	極佳	導熱性差，耐熱上限為 270°C。
燒結氧化鋁	尚可	壽命中等，導熱性不佳，會與 Molten KOH 反應，消耗蝕刻液。
石墨	尚可	壽命中等，導熱性佳，會與 Molten KOH 反應，但情況較氧化鋁輕微，KOH 會滲出容器，高溫有碳粒脫落。

表 3-3-1 各種材料對 Molten KOH 的抵抗特性

### 3.3.2.2 樣品載具的選擇

在進行蝕刻的過程中，必須要將裝有樣品的載具放入 Molten KOH 內，因此使用的載具必須同樣能夠抵抗 Molten KOH。不過與燒杯不同的是，由於載具不會與加熱盤直接接觸，因此對溫度的限制也較低。早期我們使用玻璃來當作載具的材料，但是由於無法在 Molten KOH 中支撐太久，因此只能當成消耗品使用，並且無法進行時間的蝕刻。後來在改用石英製的載具後，才得以將載具的壽命延長為數小時。不過我們也發現一個問題，就是盛有 Molten KOH 的玻璃或石英類的材料，在降溫過程如果太劇烈，常常會



產生裂痕甚至破碎，由於石英造價不低，因此拿來做消耗品就顯的相當不經濟。鑑於以上的缺點，我們必須尋找更合適的材料，而最終我們在採用了鐵氟龍製的載具之後，才大體上解決了載具材質的問題，不過缺點就是我們必須受限於鐵氟龍的耐熱極限，也就是我們的實驗溫度必須低於 270°C 以下。

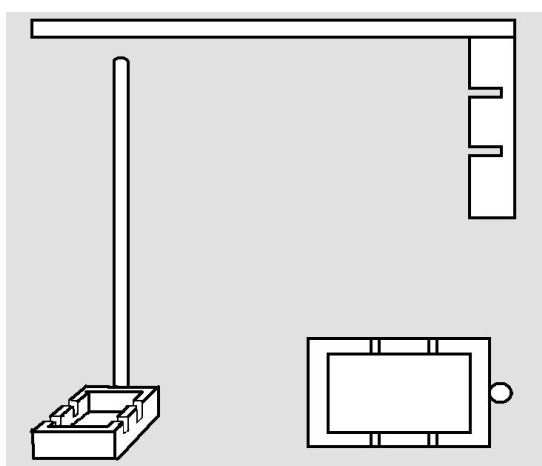


圖3-3-2 鐵氟龍載具之設計

### 3.3.2.3 熱電偶的保護


為了在實驗中更準確地掌握燒杯內的溫度，我們將熱電偶設計成能浸入高溫 Molten KOH 內，因此保護蝕刻液中的熱電偶就顯得相當必要。由於對溫度計的保護只需承受在實驗操作溫度的附近即可，於是我們選擇在熱電偶外圍包覆一層鐵氟龍膜來保護，這樣做的好處是可以更正確的得知燒杯內的溫度，而缺點則是受限於鐵氟龍的耐熱極限，並且由於鐵氟龍的導熱效果差，因此在實驗中會影響熱電偶的靈敏度。

### 3.3.3 樣品清洗與蝕刻

#### 3.3.3.1 樣品的切割

在實驗開始之前，我們先將準備好的樣品進行切割的動作。由於 GaN 的 ELOG 條紋具有方向性，因此我們必須製造出垂直條紋方向的斷裂面，以進行側向的蝕刻。在切割樣品的過程中，我們使用鑽石筆沿著平行 ELOG 條紋方向，將樣品切割成數塊，接下來在視需要從垂直 ELOG 條紋方向來加以劈裂，由於 Pattern 方向是朝著  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  的方向，因此我們希望製造正交於  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  的自然裂解面，並以此作為樣品的標準蝕刻平面。

#### 3.3.3.2 蝕刻液的準備



在 KOH 試藥的準備上，我們採用純度高於 85% 的固態 KOH 顆粒，在實驗中直接放入燒杯加熱直到融化。由於純的 KOH 的熔點為  $360.4^{\circ}\text{C}$ ，而一般在市面上買到的固態 KOH，由於含有  $\text{H}_2\text{CO}_3$  等其他雜質，因此當我們加熱到  $160^{\circ}\text{C}$  時，就會開始融化成液態。熔融的 KOH 外觀呈現出透明稠狀的液體，遇冷則會立即固化形成塊狀 KOH 固體，在常溫中，固體 KOH 會吸收空氣中的水分而潮解，因此保持 KOH 試藥的乾燥便十分地重要。

#### 3.3.3.3 樣品的清洗與實驗流程

在整個實驗的過程中，除了蝕刻本身以外，樣品的清潔佔有很大的比重，清潔的流程可以參考圖 3-3-3。在蝕刻之前，我們會分別進行丙酮 (ACE)、異丙醇 (IPA) 以及去離子水 (D. I. water) 的清潔，丙酮的功用主要在去除試片上的有機物，異丙醇則是用來移除丙酮等雜質，在清潔過程中我



們持續以超音波震盪器震盪十分鐘，以去除附著在樣品上的雜質。而在蝕刻的過程中，為了減少蝕刻液與燒杯反應對實驗準確度的影響，我們在每進行一次樣品的蝕刻，就會更新一次 KOH 試藥。在蝕刻結束之後，我們會將樣品置入 D. I. water 並加以震盪，這樣做的目的是移除殘留在試片以及隧道內的 KOH 等附著物，以利於往後 SEM 的分析。

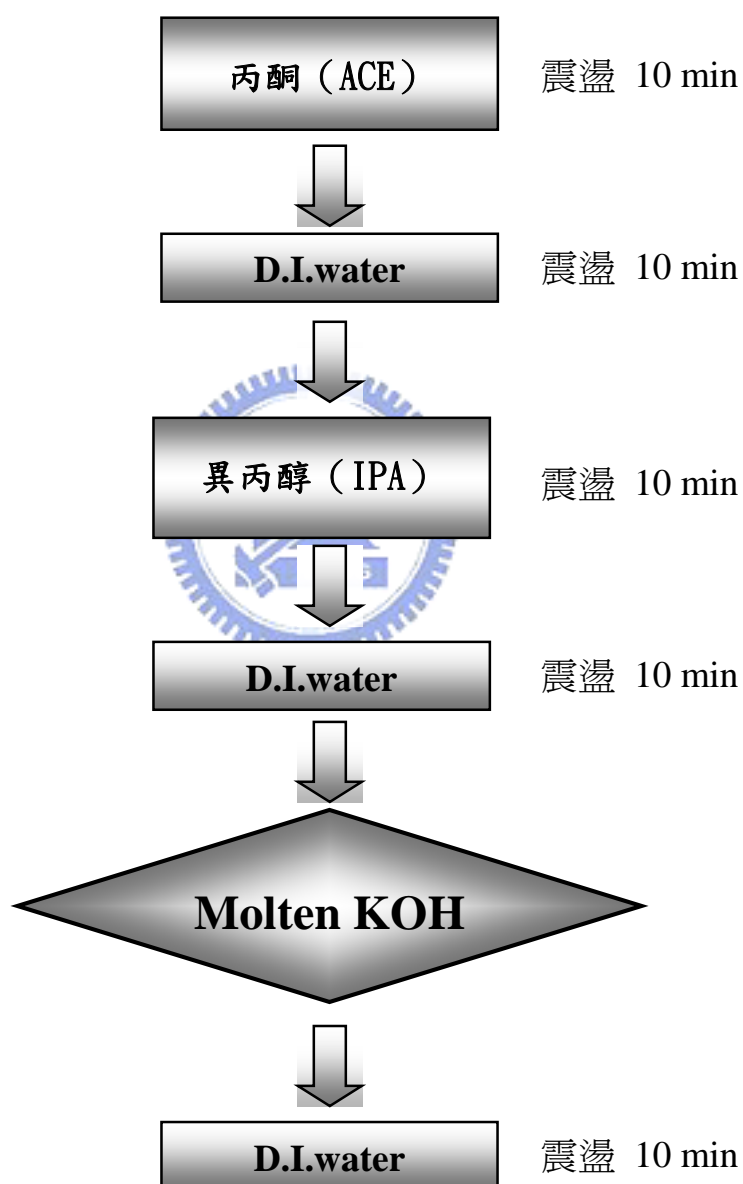


圖3-3-3 實驗流程示意圖

### 3.4 量測分析儀器簡介

#### 3.4.1 掃瞄式電子顯微鏡

#### (Scanning Electron Microscope , SEM)

掃瞄式電子顯微鏡(SEM)是目前觀測微結構極為普遍的量測工具，它的主要原理為利用高壓供應源使電子槍產生高速電子束，再經由通常為三個電磁透鏡所組成的光學系統，使得電子束聚焦並照射在試片表面上，藉由內部的掃瞄線圈偏折電子束，使電子束在試片表面做二維的掃瞄，並同步地在陰極射線管 (CRT) 上掃瞄並成像。

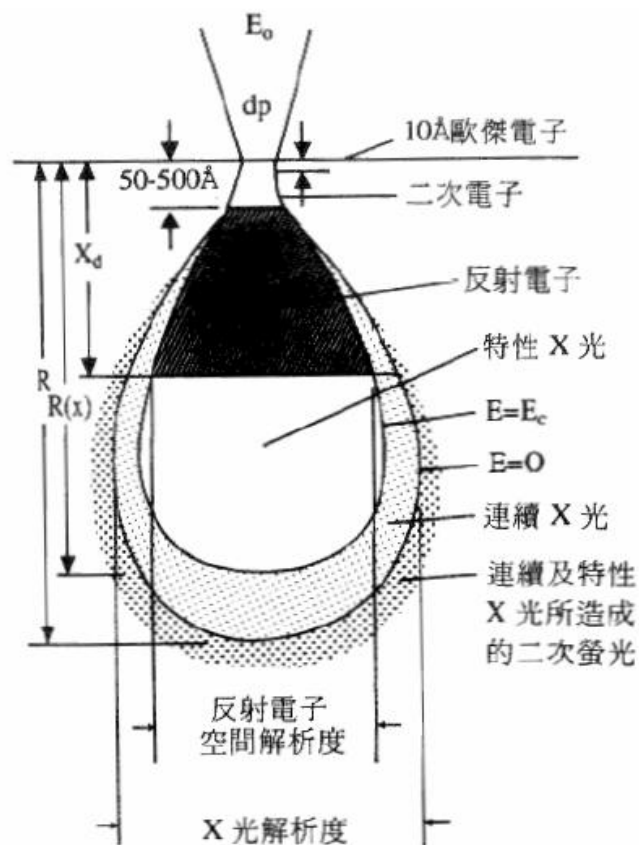


圖3-4-1 電子束撞擊試片時，各種訊號產生範圍與空間解析度示意圖[31]

當試片與電子束作用之後，會激發出多種光子與電子，如圖3-4-1所示，其中包含二次電子（SEI）、反射電子(BEI)、歐傑電子與吸收電子等，以及多種波段的光子訊號，藉由過濾電子能量並選擇性地接收電子訊號，我們可以呈現出不同電子種類所顯示的影像。在標準的SEM模式下，一般我們最常觀測的是二次電子所呈現的影像，所謂二次電子乃電子束在撞擊試片原子後，所釋放出來的弱鍵結的電子，該種電子能量通常小於50eV，由於是低能量的電子，所以大約只有距離試片表面約50~500Å深度的二次電子才有機會逃離表面被偵測器吸收，由於在試片表面激發範圍不大，因此二次電子的解析度相當高，再加上影像易隨試片起伏而改變，因此相當適合觀測試片之表面形貌。

除了一般常見的用途之外，SEM亦可以加裝其他附屬功能，例如偵測特性X光的EDS或WDS，觀察光電材料中相當重要的陰極發光（cathodoluminescence）。掃描式電子顯微鏡的電子束強度對於解析度也有直接的影響，當電子束夠小，呈像才會清晰，但電子束太小又會造成訊雜比變差，使得影像清晰度下降。除此之外，提高加速電壓對於解像力也有相當程度的提升。總而言之，掃描式電子顯微鏡藉由極佳的景深與高達上萬倍的放大倍率，再加上試片製備上之簡易，已經成為材料分析最常用的工具。

### 3.4.2 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope ,AFM)

原子力顯微鏡 (AFM) 又稱為掃瞄探針顯微鏡 (SPM)，其原理是利用探針與試片之間交互作用力的變化來得知試片表面的起伏狀態。當探針逐漸接近試片時，首先因凡得瓦力 (van der waal's force) 而產生吸引力，當探針更加靠近試片時，吸引力將轉變為斥力，此乃由於探針針尖原子的電子雲與試片表面原子的電子雲相互排斥所致。探針與試片作用後會產生微小的彎曲或偏斜 (deflection)，利用探針懸臂做為雷射光的反射介面，使得因探針彎曲所產生的雷射光改變能夠被偵測並取得訊號，並依此控制壓電材料以進行回饋控制，使的 Z 軸方向之作用力能維持一致，而依此得到的掃瞄結果  $Z(X, Y)$ ，即為樣品的表面結構 (topography)。由於交互作用是屬於原子級力場範圍，所以稱為原子力顯微鏡。

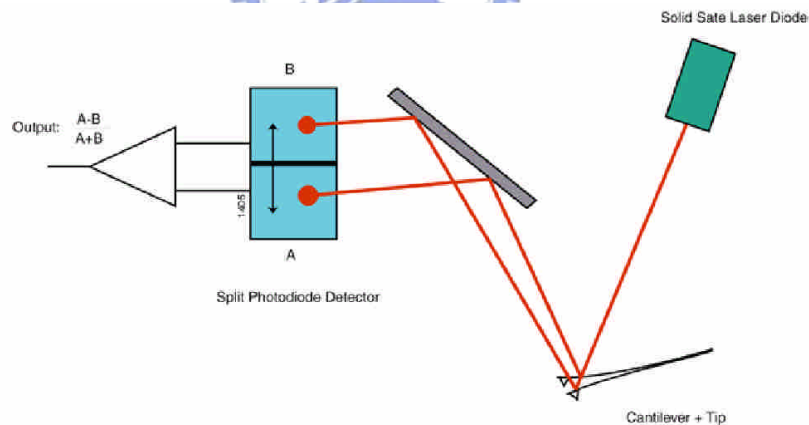


圖 3-4-2 原子力顯微鏡探針偏移訊號取得示意圖

### 3.4.3 X 光能譜散佈分析儀

#### (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer ,EDX)

X 光能量散佈分析儀 (EDX) 是附加在掃描式電子顯微鏡上的材料分析工具，當我們使用電子顯微鏡觀察特定的材料結構時，可以進一步利用 X 光能量散佈分析儀，在短短數分鐘時間，完成選區的定性或半定量化學成份分析。其原理主要是當原子的內層電子受到外來能量源（如：電子束）的激發而脫離原子時，原子的外層電子將很快的遷降至內層電子的空穴並釋放出兩能階差的能量。被釋出的能量可能以 X 光的形式釋出，由於各元素之能階差不同，因此分析此 X 光的能量或波長即可鑑定試片的各個組成元素。一般 SEM 中 X 光能量散佈分析儀的選區範圍可以小於  $1\mu\text{m}$ ，為材料科學研究上非常重要的工具。

