

第四章 實驗結果分析與討論

4.1 引言

在經過前幾章的介紹後，對於蝕刻隧道的基本原理，我們已經有了初步的認識。而在本章我們將進入最重要的部分，就是從實驗上去分析蝕刻隧道的各種性質。在實驗上，我們除了研究時間與溫度對隧道生成速率的關係外，也試著觀察磷酸-硫酸混合液對 GaN 晶格面的影響。另外，我們將使用類似的蝕刻原理，對其他形式的 ELOG pattern 進行蝕刻與觀察，最後討論蝕刻隧道用於分離 GaN 後的可行性。

4.2 蝕刻隧道之形成與基本特性

4.2.1 蝕刻隧道之形成



在 2-5 節的討論中，我們主要定性地描述 ELOG 區域形成隧道的原理，而在本章一開始，我們將實際從實驗中觀察蝕刻隧道的形成過程。圖 4-2-1 顯示出 ELOG 區域從蝕刻前到蝕刻隧道形成的過程。其中圖 4-2-1(a)為蝕刻前 ELOG 區域的外觀，我們可以看到 Mask 與 Window 區域的比例為 1:1，其週期為 $10\mu\text{m}$ ，由於樣品的側面乃受力形成的斷裂面，因此在 SEM 下通常不會是光滑的平面。

然而關於隧道的形成，根據圖 4-2-1(d)，我們把蝕刻的過程分成三大步驟，第一步驟代表的是蝕刻液移除表面附近的 ELOG pattern，這個過程可以在非常短的時間內完成。藉由這一個步驟，使我們打開了蝕刻 N-face 的大門；隨著 Mask 往內部退卻，原本 SiO_2 上方的 N-face 將直接與蝕刻液

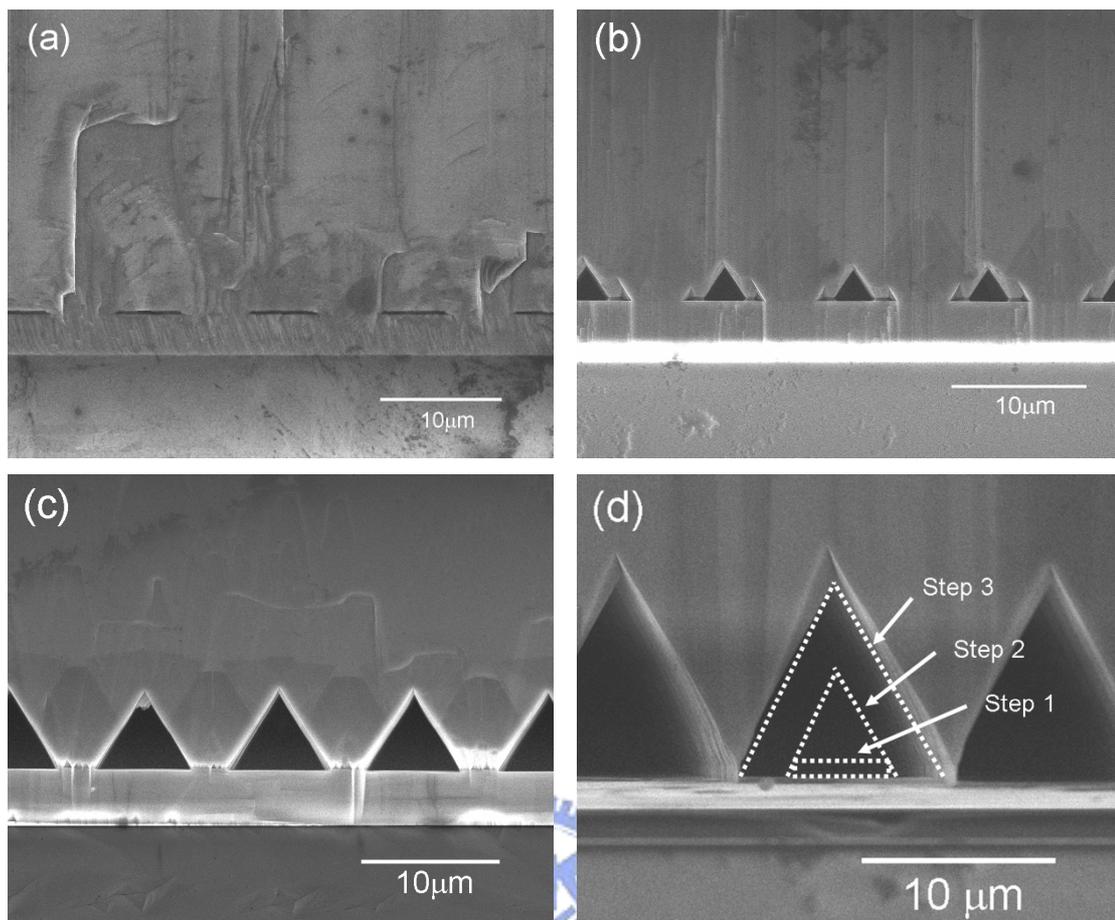


圖4-2-1 蝕刻隧道之形成過程

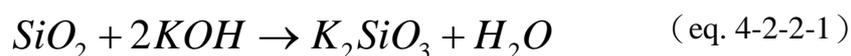
接觸，並且迅速地往+C 軸方向蝕刻，直到形成穩定面才趨緩。

圖 4-2-1(b)為 Molten KOH 在 170°C 對 ELOG 區域之蝕刻情形，從圖上可以看到只要是 SiO₂ 被移除的區域，則上方的 GaN 將被快速地蝕刻直到穩定面的出現，進而形成類似三角形的外觀。值得一提的是，由於 Molten KOH 在 170°C 對 SiO₂ 的蝕刻速率不佳，因此即使經歷了三十分鐘，Mask 在表面處仍可看到許多殘留的 SiO₂，使得整個蝕刻隧道仍未成形。而步驟二的過程即是從 Mask 被移除之後開始，到整個 Mask 上方的 GaN 被蝕刻到{11 $\bar{2}$ 2}的穩定狀態為止，這時候三角形底邊的寬度將約略等於原本 Mask 的寬度，而根據觀察的結果，我們推測從 N-face 轉變到{11 $\bar{2}$ 2}的過程是相當快速的。

隨著蝕刻液持續地與隧道內壁反應，隧道的寬度也將不斷地擴大，圖 4-2-1(d)中的步驟三即敘述這樣的情形。此時由於隧道內側幾乎都是相對較為穩定的平面，因此蝕刻隧道的擴大速度將會遠低於前兩個步驟。圖 4-2-1(c)是 230°C 30 分鐘的蝕刻結果，我們可以清楚地看到整個蝕刻隧道在表面附近，其形貌基本上已經趨於穩定，並且呈現出規則的三角形隧道陣列。由於此時隧道已經處在步驟三中一段時間，因此我們可以看到隧道之間的距離已經減少。而如果我們持續不斷地進行蝕刻，最終將會使隧道彼此接合在一起。

4.2.2 蝕刻隧道之初始狀態

根據上一小節的敘述，我們明白蝕刻隧道的形成是經由對 SiO₂ 的蝕刻而開始。因此對於使用 SiO₂ 做為 Mask 材料的樣品來說，蝕刻液是否與 SiO₂ 發生反應就關係到能否形成蝕刻隧道，而與之反應的速度則決定隧道延伸的快慢。而在眾多蝕刻配方中，Molten KOH 不但會與 GaN 發生反應，同時也對 SiO₂ 具有快速的蝕刻效果，因此對於製造隧道而言，是相當理想的蝕刻工具。關於 Molten KOH 與 SiO₂ 的反應過程，我們可以參考 Blohowiak *et al*[32]發表的反應式：



然而為了驗證隧道的形成機制，我們進行一次短暫的蝕刻，以便了解蝕刻一開始時的狀態。首先我們把樣品置於 230°C Molten KOH 蝕刻一分鐘，隨後以 X 光能量散佈分析儀 (EDX) 來分析樣品的成分。如圖 4-2-2 所示，

上方的圖標示出 EDX 接收訊號的區域，下方則是該位置的 EDX 訊號；從 EDX 的分析結果發現，除了 Ga 與 N 的訊號，以及石墨杯或有機物等造成的碳訊號之外，並沒有發現 Si 的特徵訊號。因為如此，我們推測該位置接近表面處的 SiO_2 已經遭到移除，也就是說，在 230°C 一分鐘的蝕刻後，蝕刻液已經開始接觸到 N-face；從 SEM 的觀察來看，此時 SiO_2 雖然已經淘空，但是 N-face 方向的蝕刻卻不太顯著，因此我們可以證實在隧道的形成過程中， SiO_2 Mask 確實是充當引導者的角色，同時也證實 230°C 的 Molten KOH 對 ELOG Pattern 的蝕刻是相當迅速的。

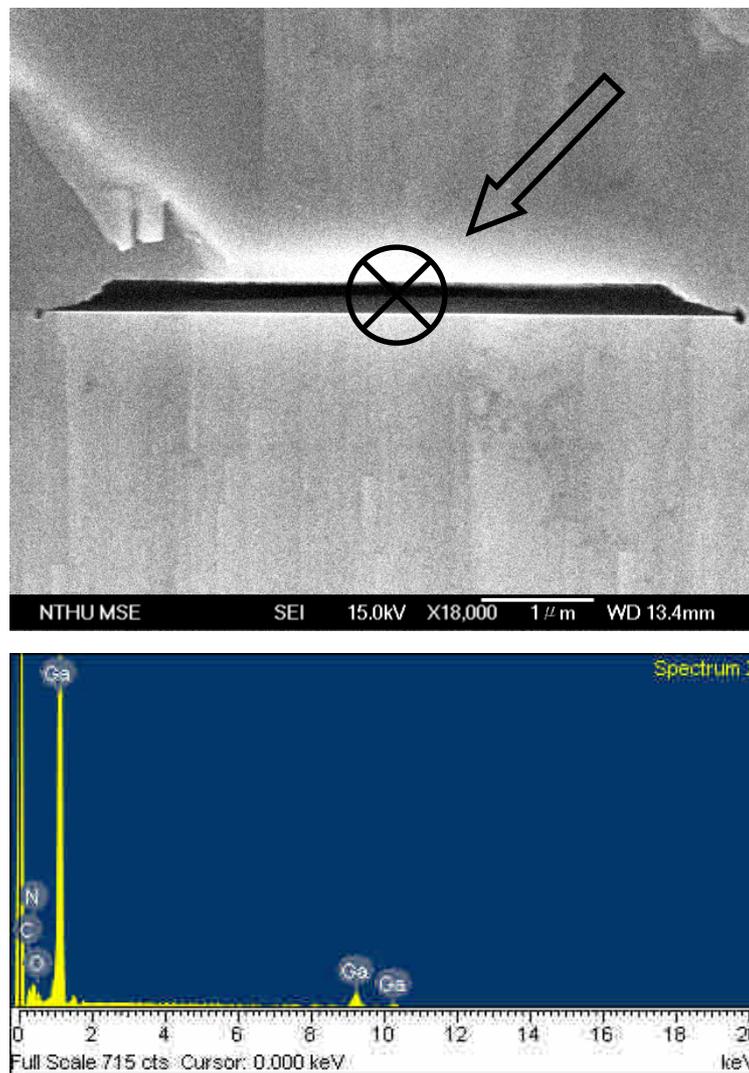


圖4-2-2 Molten KOH 230°C 1min蝕刻後之EDX分析

從以上的分析，我們明白對 SiO_2 的蝕刻可以在一分鐘內深入。那麼接下來對於 N-face 的蝕刻，會以多快的速度進行呢？圖 4-2-3 為 230°C 蝕刻 10 分鐘之 SEM 圖形。從圖上我們可以發現，此時蝕刻從 N-face 轉向穩定面的過程已經完成，經過測量，我們得出隧道底邊與隧道之間的間距的比例為 6:4，因此我們可以證實，此時的蝕刻已經進行到第三步驟，也就是隧道穩定擴大的階段。由於在 230°C 時，僅需不到十分鐘的時間，蝕刻隧道就已經成形，因此我們可以得到以下結論：在 230 度以上的溫度下蝕刻，步驟一與步驟二所佔的時間將會相當地少，對於較長的蝕刻實驗而言，大部分的時間隧道都是處在一個穩定擴大的狀態，直到彼此結合。

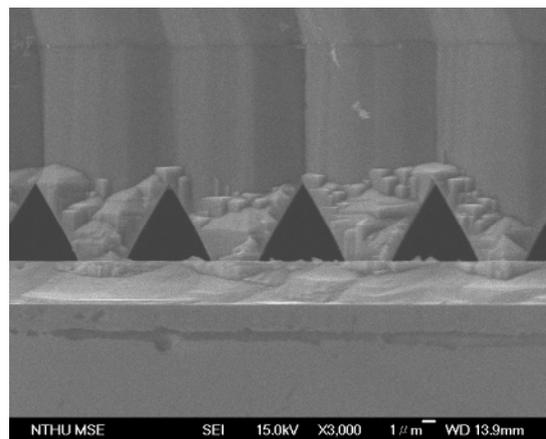


圖4-2-3 Molten KOH 230°C 10min

4.2.3 蝕刻隧道之穩定面

由於在隧道形成的過程中，N-face 方向的蝕刻只是一個短暫的過渡，最終隧道內壁將趨於晶格中的穩定面。然而如 2-5 節所述，對於 GaN 而言，蝕刻後會形成哪些特定的穩定面群，則是與蝕刻液的種類相關。經過角度的測量，我們發現隧道斜邊與底邊的夾角約呈 58 度(圖 4-2-4)。而從晶格結構來看， $\{11\bar{2}2\}$ 與 $\{0001\}$ 面的夾角剛好是 58.4 度，因此我們推測蝕刻隧道的斜邊的面群屬於 $\{11\bar{2}2\}$ 。對於 GaN 而言， $\{11\bar{2}2\}$ 在磊晶上屬於相當常見的特殊面。舉例來說，當使用 $\langle 1100 \rangle$ 的 pattern 來做為 ELOG 結構時，在接合前我們就可以觀察到 $\{11\bar{2}2\}$ 的斜面(圖 4-2-5)。然而對於蝕刻隧道而言，由於蝕刻方向也是朝著 $\langle 1100 \rangle$ (圖 4-2-8)，因此隧道斜邊呈現出 $\{11\bar{2}2\}$ 也就相當合理。

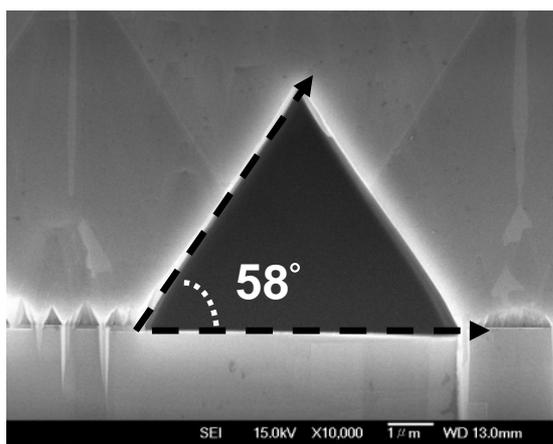


圖4-2-4 隧道斜邊與底邊呈58°夾角

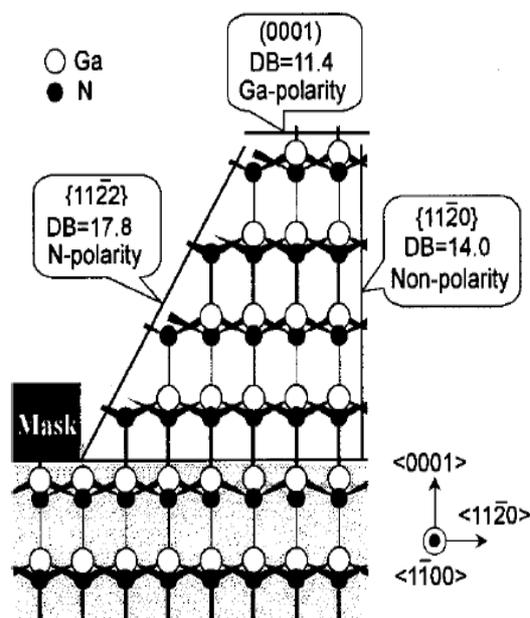


圖4-2-5 ELOG磊晶呈現之晶格面[33]

然而根據文獻中的記載，當 N-face 經過 Molten KOH 的蝕刻後，表面常常可以發現由 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 面所組成的六角錐結構，因此 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ (與 $\{0001\}$ 面夾角呈 62 度) 很可能是 GaN 對 Molten KOH 最具抵抗力的面。然而我們經由 pattern 方向的選擇，卻能夠使隧道顯露出 $\{11\bar{2}\bar{2}\}$ 的面群，這個現象看起來似乎有點詭異；從物理上來說，我們無法藉由改變 pattern 的方向來改變 GaN 蝕刻的最穩定面，理由是巨觀的改變是不可能影響微觀的機制。因此我們做出如下的推論：

從微觀的角度來看，一般 N-face 的蝕刻表面常常可以發現如圖 4-2-6 的角錐結構，它的六個斜面都是同一個面群，屬於 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 。我們假設六角錐的底面為 $\{0001\}$ 面，因此這兩個面之間的夾角為 62 度。然而我們如果計算六角形底邊的頂點與錐尖之連線，會發現它與底面的角度呈現 58.4 度。

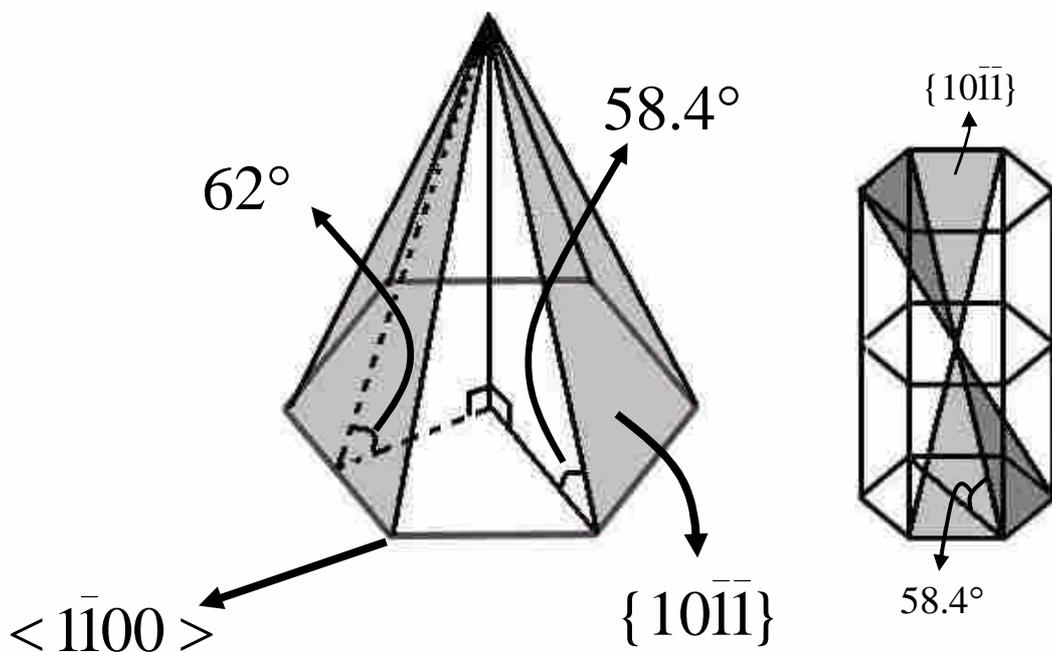


圖4-2-6 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 六角錐結構示意圖

對於蝕刻隧道的情形，我們可以參考圖 4-2-6 右圖以及圖 4-2-7；當蝕刻液沿著 $\langle \bar{1}100 \rangle$ 的方向蝕刻時，GaN 隧道的斜面將被蝕刻成最穩定的面，即 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 面。由於 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 角錐的底邊與 $\langle \bar{1}100 \rangle$ 之間有一個 30 度的角度差，因此當我們在巨觀下面對 M-plane 的方向往隧道內觀察時，將會看到斜面呈現 58.4 度的特殊角度，也就是前面所述的 $\{11\bar{2}\bar{2}\}$ 面。圖 4-2-9 為 HVPE GaN 與底部分離後背面呈現出來的 SEM 形貌，圖上鋸齒狀的斜面就是隧道的側壁，可以看到它是屬於 $\{11\bar{2}\bar{2}\}$ 面。

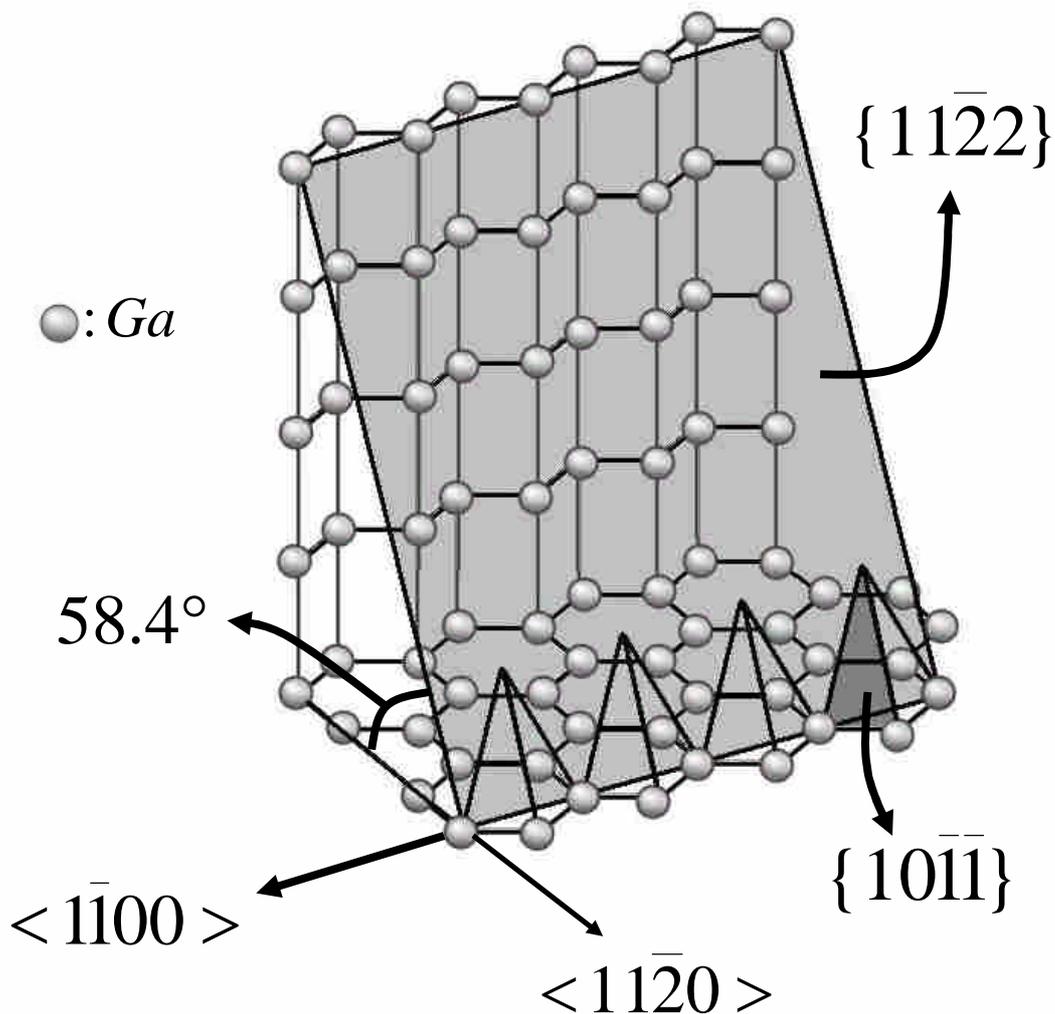


圖4-2-7 蝕刻隧道與特殊面之關係

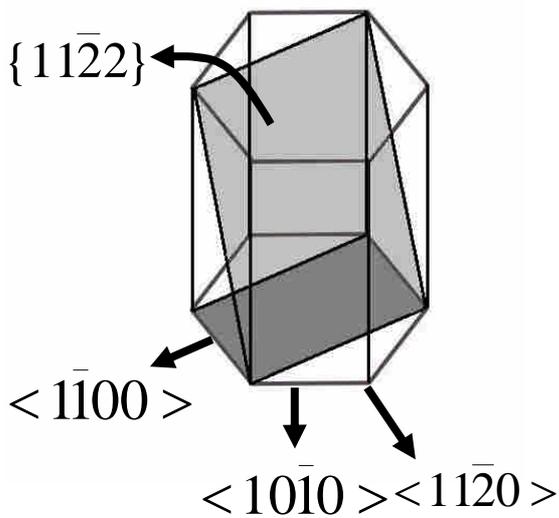


圖4-2-8 Pattern方向與隧道斜面之關係

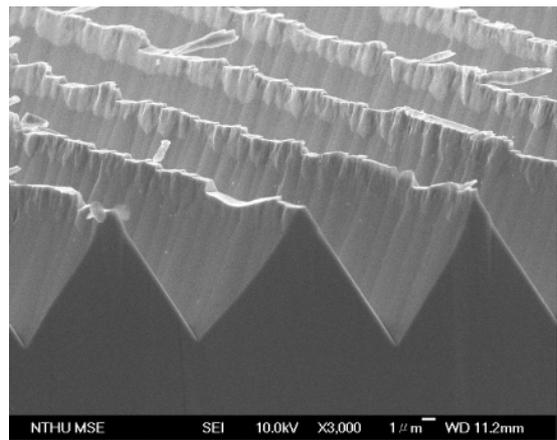


圖4-2-9 分離後之Ga_N背面

另一方面，為了比較使用不同的Mask方向，對隧道內部形成之穩定面所造成的影響，我們嘗試對ELOG條紋方向為 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的樣品進行蝕刻，而該樣品條紋上Mask與Window的比例同樣為 $5\mu\text{m}:5\mu\text{m}$ 。根據前面的推論，我們認為 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 是Ga_N對Molten KOH最穩定的面。由於 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 斜面的底

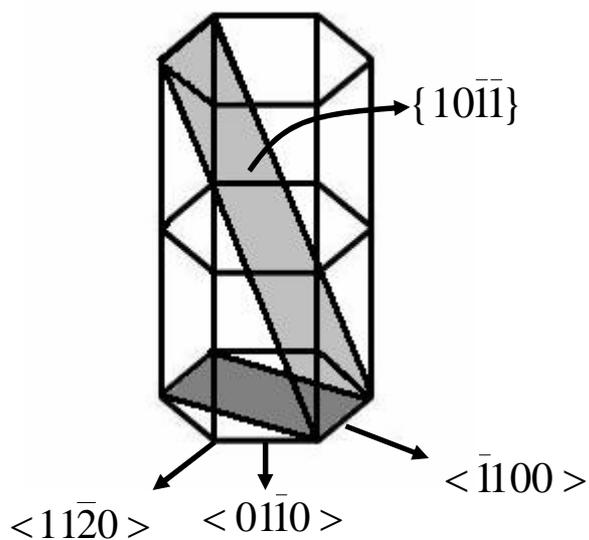


圖4-2-10 條紋為 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向之樣品，其Mask方向與穩定面之關係圖

部與 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向平行（圖 4-2-10），因此我們推測在蝕刻後，隧道的側壁將顯露出最穩定的面，也就是 $\{10\bar{1}1\}$ 。而實驗結果顯示，當樣品經過 250 °C Molten KOH 40 分鐘的蝕刻之後，所形成的隧道形貌如圖 4-2-11 與圖 4-2-12 所示。由於隧道的方向是朝著 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ，因此在圖中我們面對的是 GaN 的 A-plane。然而值得注意的是，我們發現該隧道斜面的角度略大於原本的斜面，經過量測，我們得到夾角為 62 度，因此該斜面很可能為 $\{10\bar{1}1\}$ 面，這樣的結果與我們的推論相當一致。

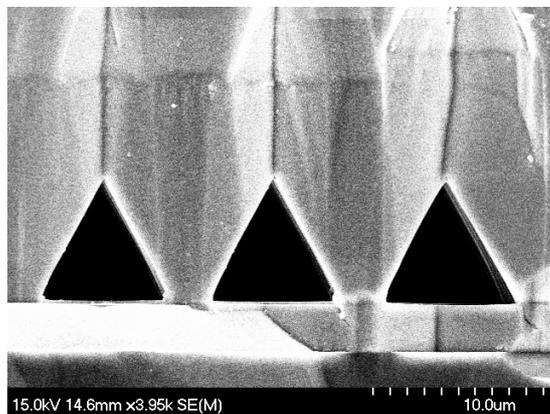


圖4-2-11 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向之蝕刻隧道

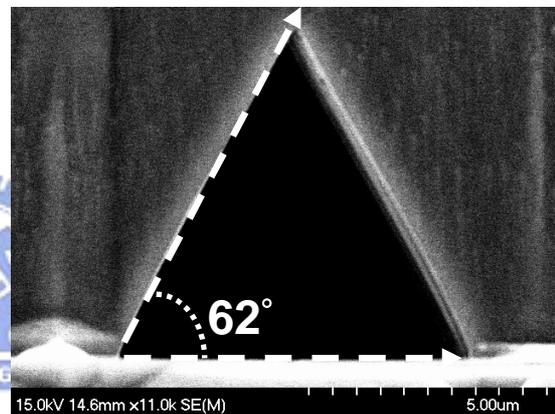


圖4-2-12 A-plane所見隧道斜面之夾角

4.2.4 蝕刻隧道之接合

當蝕刻隧道成形之後，將會進入穩定蝕刻的階段，此時隧道的外觀不會有明顯的變化。但是隨著時間的增加，蝕刻隧道彼此的距離也變得越來越接近，最後蝕刻液將會打通兩隧道之間的內壁，使得隧道接合在一起。由於接合後該處上方的 HVPE GaN 與基板沒有接觸點，因此會造成與底下的 MOCVD GaN 分離，並且在 HVPE GaN 的背面留下鋸齒狀的條痕。

圖 4-2-13 是經過 230 度 Molten KOH 蝕刻約六小時，並從隧道中間擷取一小段的 SEI 影像。我們可以從圖上看出隧道間已經接近接合的狀態，由於我們擷取的是中間的部分，因此實際上在靠近表面附近的隧道已經打通，並且處於底部懸空的狀態。而圖 4-1-14 的情形則是 250 度 Molten KOH 蝕刻 90 分鐘後，從隧道表面觀察的影像。我們可以觀察到蝕刻隧道在該處已經接合，此外，原本由蝕刻隧道內壁形成的條痕已經轉變成六角錐的結

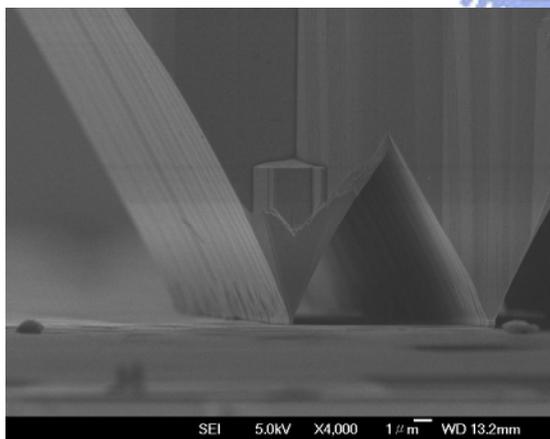


圖4-2-13 隧道內部的蝕刻情形

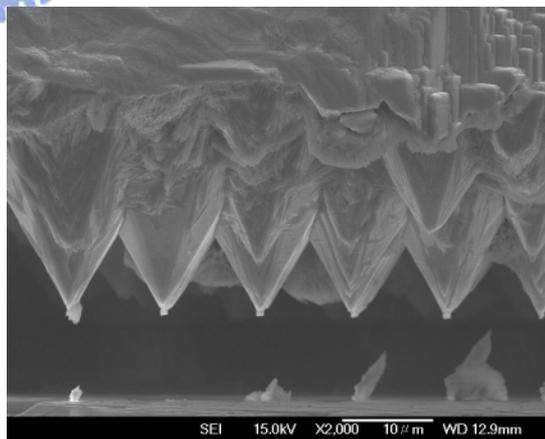


圖4-2-14 接合後的隧道表面

構。值得一提的是，這些六角錐結構仍然整齊的排成一列，並具有 $10 \mu\text{m}$ 的週期。因此我們認為該位置的角錐結構乃由蝕刻隧道的內壁退化而成，

而斜面則是從原本的 $\{11\bar{2}2\}$ 面轉變成 $\{10\bar{1}1\}$ 的六角錐形狀，圖 4-2-15 是該六角錐的特寫，這種形式的結構在一般 N-face 的蝕刻上極為常見，也就是在不受 Pattern 干擾下所呈現的蝕刻穩定面。

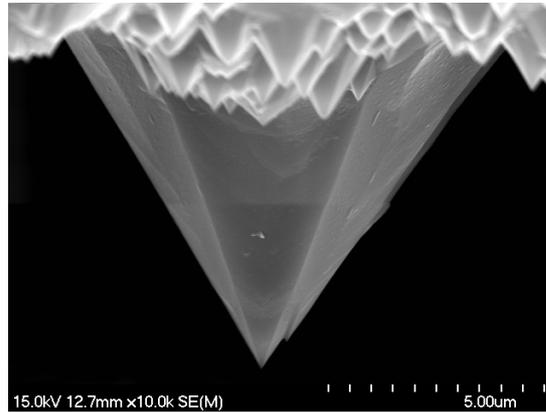


圖4-2-15 隧道表面接合處之六角錐結構



4.2.5 蝕刻隧道之內壁觀察

關於蝕刻隧道內部的情形，一直是我們希望瞭解的地方。為了達到觀察隧道內壁的目的，我們將蝕刻後的樣品，利用黏貼的方式將 HVPE GaN 從 Sapphire 上分離。而樣品在經過受力之後，很自然地會從 HVPE GaN 底邊與基板的交接處斷裂，由於該處正好是蝕刻隧道的位置，因此與基板接觸點較少，故相當容易分離。

當樣品經過分離之後，我們使用 SEM 來觀察隧道內部的情形。如圖 4-2-16 所示，我們發現由於是受力分離的緣故，因此隧道底部的斷裂區域呈現出不規則的斷裂面。而根據測量結果，斷裂的位置剛好位於 $4\mu\text{m}$ 的 MOCVD 磊晶層上。另外從隧道內壁的平滑程度可以看出，這些面已經是 GaN 的穩定面。然而另一方面，我們發現隧道的內側存在著許多條痕，這些條痕大致上是平行 M-plane 方向，從底部筆直延伸到隧道的頂角。從圖 4-2-17 我們可以很明顯的看到條痕的分佈情形，而這些條痕的間隔並不固定，大體上是在數 μm 寬左右。

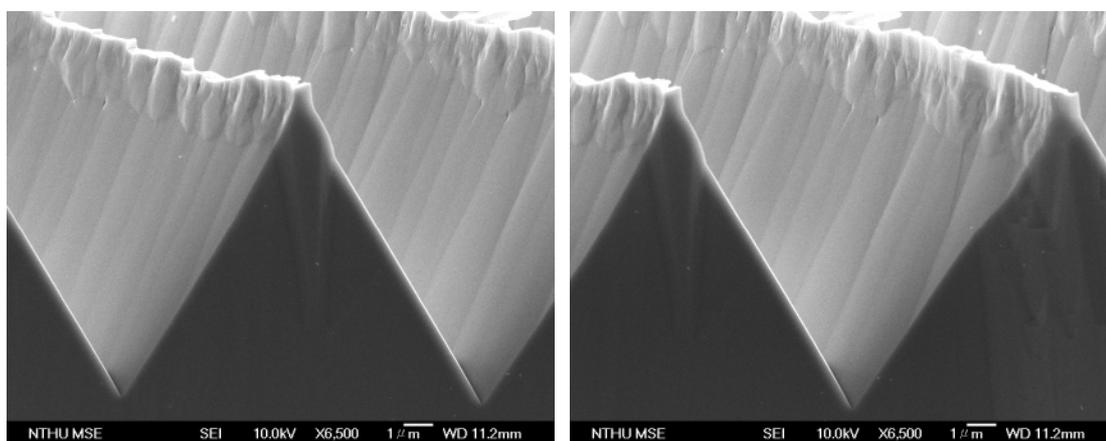


圖4-2-16 230°C 6小時Molten KOH蝕刻後之隧道內側 (T060504)

然而關於隧道內這類條痕的形成原因，我們推測主要有兩種可能，其中之一就是該處的 $\{11\bar{2}2\}$ 面經過持續的蝕刻後，有部分轉變為 $\{10\bar{1}1\}$ 面。由於 $\{10\bar{1}1\}$ 面與蝕刻的方向存有 30 度的角度差，因此我們可以看到斜面的位置有一些凹凸起伏的條痕，這是一種可能的原因。

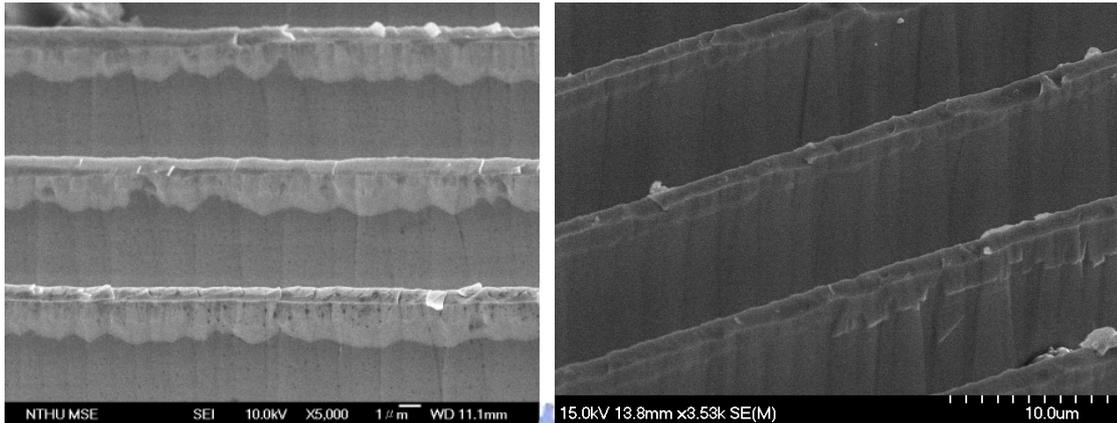


圖 4-2-17 蝕刻隧道之內側圖形 (T060504)

除此之外，我們認為還有另外一種可能，就是來自於形成蝕刻隧道的 SiO_2 Pattern。由於這些條狀的 Mask 是由 PECVD 沈積而成，因此在品質上並不很均勻，所以當我們在蝕刻時，有些 SiO_2 的蝕刻速度較快，而有些會比較慢，因此在蝕刻 Mask 的邊緣時，可能會產生一些隨機的寬度變化。所以會形成圖上所示的不均勻條痕。不過我們發現在條紋為 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的樣品中，即使斜面為 $\{10\bar{1}1\}$ 的蝕刻隧道仍然存在類似的條痕，因此在這兩種形成的機制中，我們認為後者的可能性比較大。

至於蝕刻隧道底面的情形，我們可以參考圖 4-2-18，從圖上我們可以看到平滑與粗糙相間的條狀結構。其中平滑的區域為 MOCVD GaN 蝕刻後的狀態，而該處也是蝕刻隧道的底面。另外兩旁粗糙的條狀區域則是分離時的斷裂處，由於是受力分離的緣故，因此我們可以在該處看到許多角錐狀

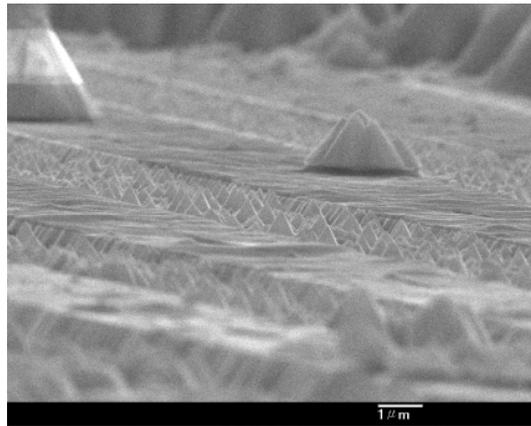


圖4-2-18 蝕刻隧道之底面 (T060504)

的構造。除此之外，我們發現隧道的底面上存有一些島狀的三角結構，根據實驗上觀察的結果，當蝕刻溫度越低，這種結構出現的情形也越常見。因此我們推測這些結構可能是蝕刻的過程中， SiO_2 尚未去除的區域，使得隧道在該處呈現阻塞的情況。

由於蝕刻隧道的形成是由外而內進行的，因此越靠近表面的區域，與蝕刻液接觸的時間越久，所以隧道的寬度越大。圖 4-2-19 便顯示出這種現象；從圖上可以清楚的看到，蝕刻隧道在靠近圖下方是接近入口的位置，因此該處的隧道寬度明顯地大於上方區域的隧道寬，而整個蝕刻隧道的寬度由外而內呈現出遞減的情形。

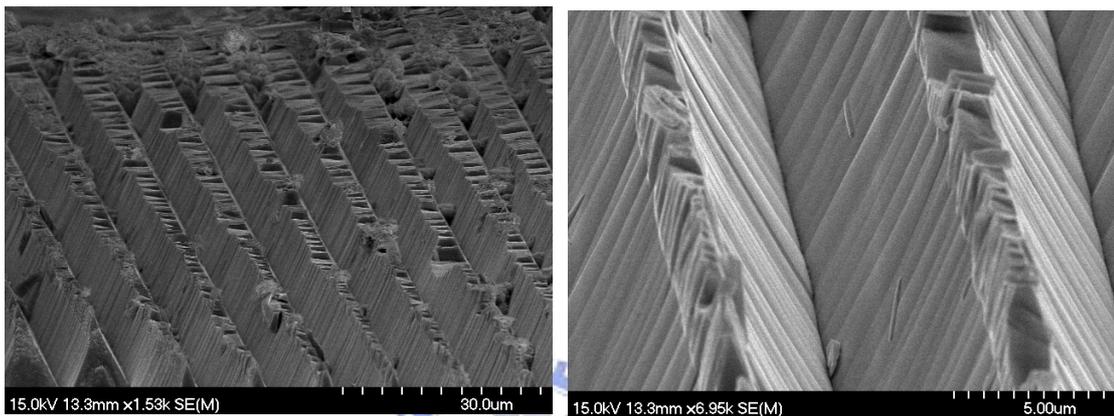


圖4-2-19 隧道寬度隨蝕刻深度的變化關係 (T060504)



4.2.6 蝕刻隧道內壁與 Dislocation 之延伸

從第二章的討論中，我們瞭解異質磊晶對 GaN 品質的影響，由於晶格的不匹配，使得材料的介面處會產生穿透式差排(TD)，並且延伸至表面。因此使用 ELOG 結構的目的，除了阻擋缺陷的延伸之外，藉由側向成長的方式，使缺陷彎曲然後集中成帶狀分佈，以達到降低缺陷密度的目的。

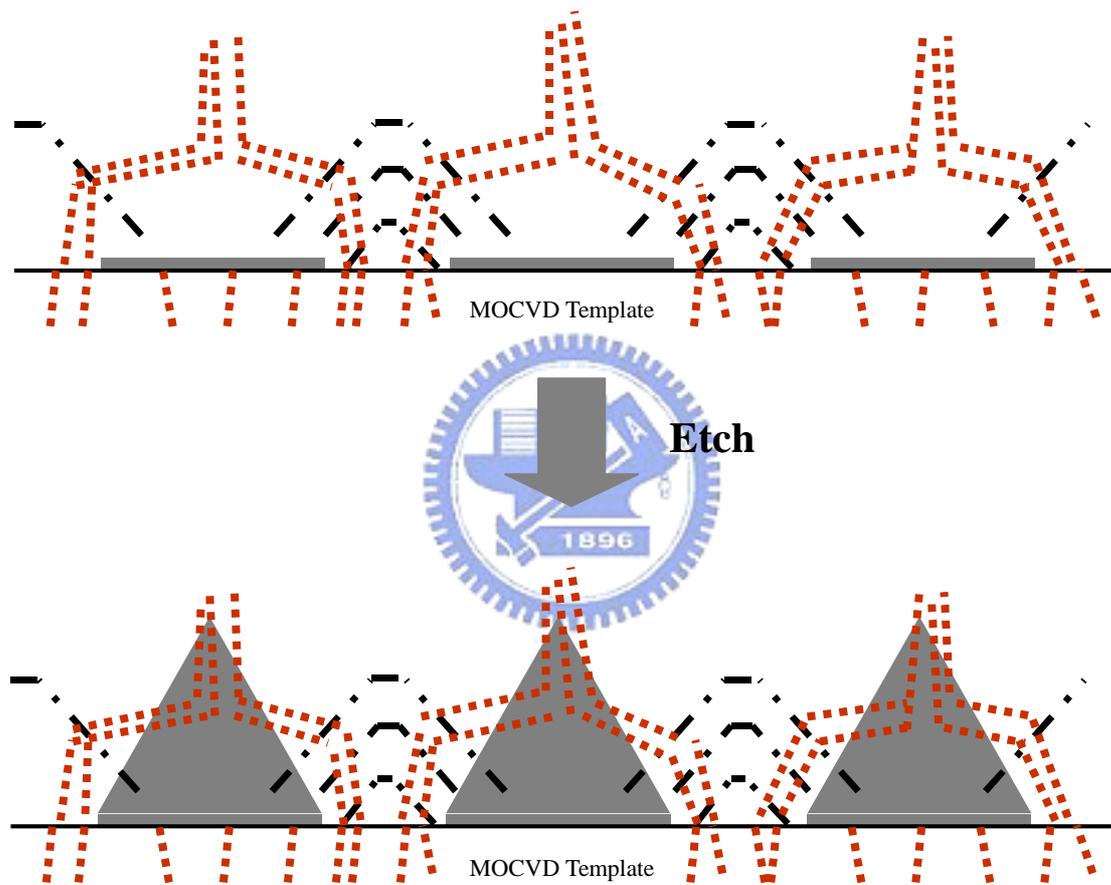


圖4-2-20 Dislocation的延伸區域與蝕刻隧道的位置關係

從圖 4-2-20 我們可以聊解蝕刻隧道的位置與缺陷延伸路徑的關係，當隧道形成後，其所在的區域剛好涵蓋了缺陷的匯集區，因此可以預期將會有相當數量的缺陷通過隧道的側壁。然而有趣的是，從隧道內壁的觀察中我們發現，在蝕刻隧道的斜面處，我們找不到明顯的蝕刻孔洞，如圖 4-2-21 所示，然而這顯示的意義是什麼呢？對於一般面蝕刻來說，由於 C-plane

並不是 GaN 對 Molten KOH 的穩定面，因此蝕刻液可以從缺陷處突破，直到遭遇穩定面才趨緩，因此形成孔洞。然而如果材料表面本身就是一個穩定面，則即使缺陷在該處會被蝕刻液突破，它所形成的孔洞也可能較不明顯。觀察圖 4-2-21 左圖，我們發現很難在斜面找到 Etching Pit，而從右側的圖中，我們隱約可以看到一些點狀的分佈，這些點狀的痕跡可能就是缺陷所造成的。

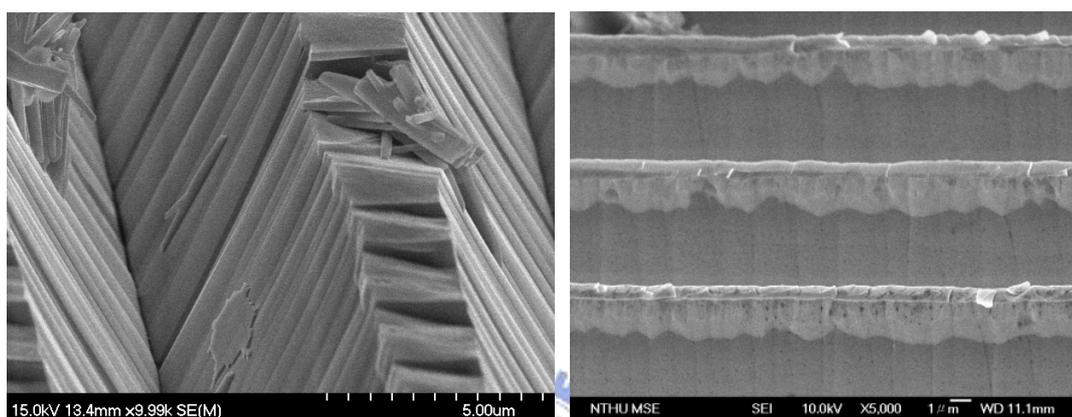


圖4-2-21 蝕刻隧道之內壁

另一方面，當蝕刻液將 Pattern 移除之後，其下方的 MOCVD GaN 就會開始進行蝕刻反應。這裡的情形與蝕刻 EPD 相似，由於該處的 GaN 具有高密度的缺陷，因此在蝕刻之後將會產生許多蝕刻孔洞。從圖 4-2-22 中我們看到蝕刻隧道的底面具有相當多的六角形孔洞，這些孔洞顯示出該處的缺陷分佈情形。

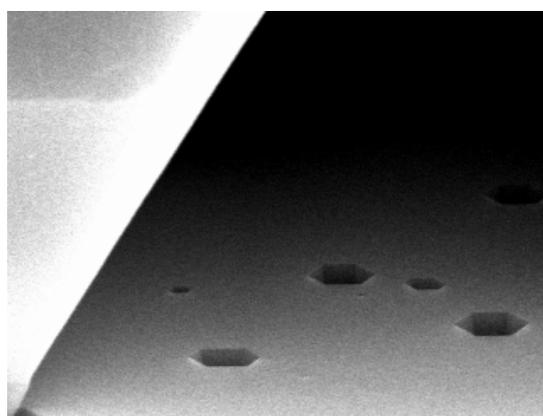


圖4-2-22 隧道底部的Etching Pit

4.3 蝕刻隧道深度與溫度調變分析

4.3.1 溫度對蝕刻隧道深度之影響

截至目前為止，我們已經對蝕刻隧道的特性有了一定的認識，接下來我們將定量地討論蝕刻參數與隧道之間的關係。在本節的內容中，我們將嘗試調變蝕刻液的溫度，並且統一蝕刻時間，以觀察不同溫度下 Molten KOH 對隧道的蝕刻情形。

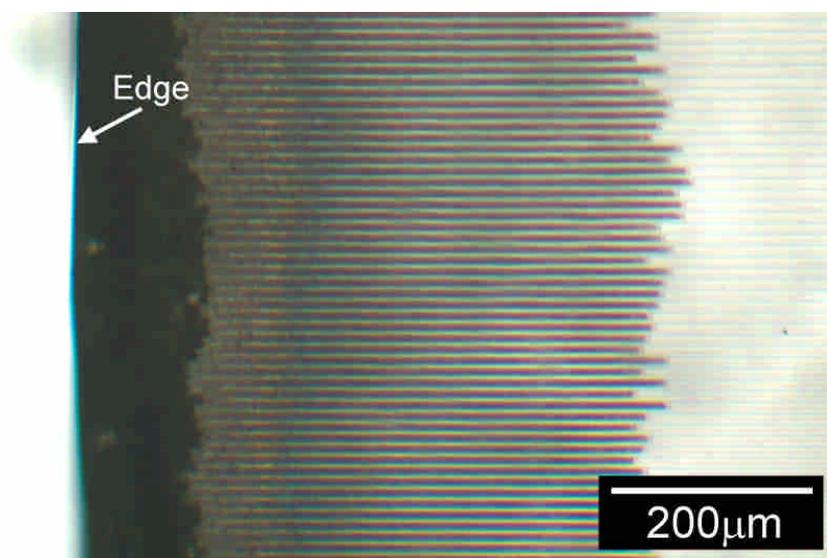


圖4-3-1 經超過250°C，Molten KOH蝕刻30分鐘之顯微鏡圖形

為了觀察隧道的蝕刻深度，我們使用一個能分辨蝕刻區與非蝕刻區的方法，由於我們的樣品屬於透光的材料，因此我們可以利用光學顯微鏡穿透 GaN 來觀察 ELOG Pattern，同樣地蝕刻隧道也可以由顯微鏡來觀察。圖4-2-1 顯示出在背向光源下，樣品的顯微鏡照片。相較於使用正向的同軸光源，我們選用背向光的原因主要是因為它可以明顯地區別蝕刻後與蝕刻前的區域，圖中黑色線條的區域，就是蝕刻隧道所在的位置。而右側白色的線條則是 ELOG Pattern 仍然存在的區域。除此之外，我們可以看到樣品在

靠近邊緣處呈現出黑色的區塊，這些黑色的區塊顯示的，就是隧道接合後的區域。

然而為了釐清蝕刻隧道與 Pattern 區域的分界點，以及證明黑線確實為隧道的部分，我們在交界處進行了調整焦距的實驗；實驗中我們發現黑線區域在經由對焦的過程中，可以看出它具有縱深，並可以觀察出符合三角形的形貌；而白線區域在對焦過程中，則是幾乎沒有縱深可言。因此我們認為黑線的長度可以代表隧道的深度，而我們將依此來統計蝕刻的深度。

在實驗參數的設定上，我們選取了五種溫度來做為實驗的變數，分別從 170°C 開始到 250°C 止，每隔 20°C 做一次蝕刻實驗。而我們從 170°C 開始取值的理由，如第三章第三節的敘述，Molten KOH 試藥需要加熱到 160°C 才會融化為液態，因此便限制了蝕刻溫度的下限。而終點取在 250°C 的原因，在於載具材料的耐熱限制，因此為了避免破壞樣品載具以及熱電偶表面的鐵氟龍保護層，我們將溫度的上限訂為 250°C。而在時間的設定上，我們統一使用 30 分鐘來做為標準，原因在於 30 分鐘的蝕刻不會長到使隧道間接合，也不會短到尚未生成蝕刻隧道。

樣品	溫度	時間	蝕刻深度
T060516-A	250 °C	30 min	6.3 μm
T060602-H	230 °C	30 min	39.6 μm
T060602-I	210 °C	30 min	121.5 μm
T060604-A	190 °C	30 min	238.1 μm
T060604-B	170 °C	30 min	493 μm

表 4-3-1 蝕刻溫度與隧道深度之數據

實驗的結果可以參照圖 4-3-2，由於蝕刻隧道的長度並不是完全一致的，而除了大部分長度較接近的隧道之外，我們還發現一些特別長或特別短的隧道，這種現象在低溫蝕刻時尤其明顯，不過整體而言，這些隧道還是屬於少部分。因此我們計算長度的原則，主要是從樣品邊緣開始算起，直到黑線的盡頭為止。而統計方面我們首先忽略這些太長或太短的隧道，然後取十條隧道的長度來加以平均，以達到較客觀的數值。

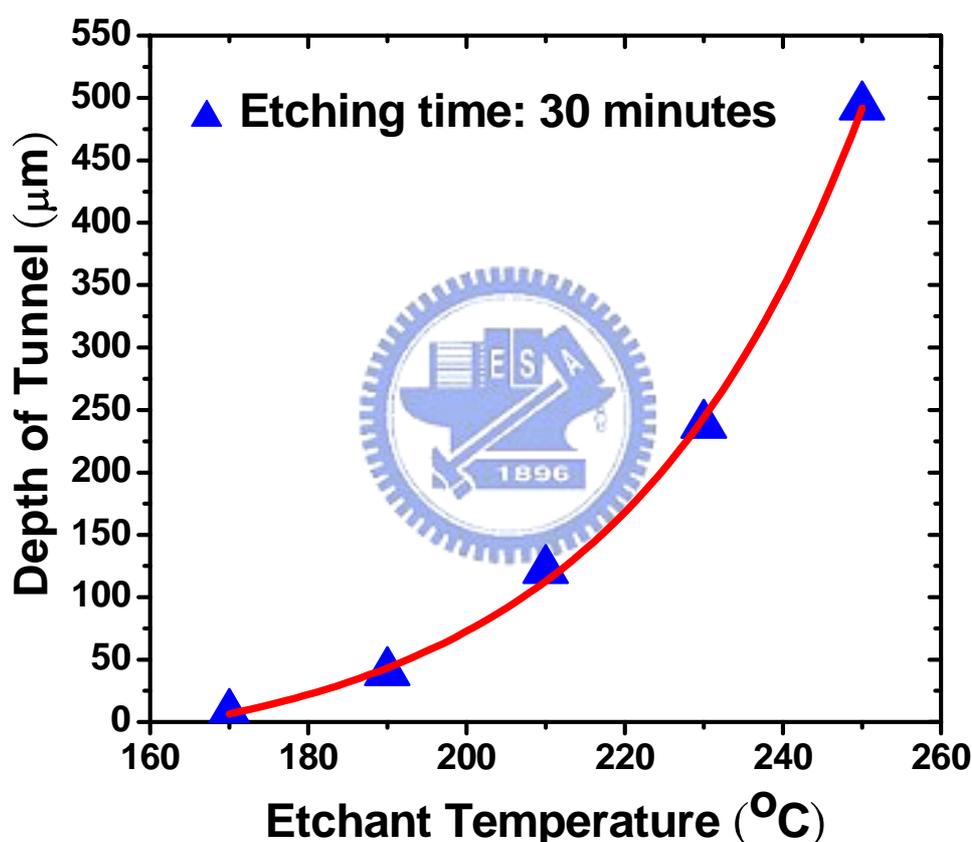


圖4-3-2 蝕刻深度-溫度關係圖

接下來我們來分析統計的結果，圖 4-3-2 的橫軸代表蝕刻液的溫度，而縱軸則是標示出隧道終點離表面的距離。從圖中我們可以看到隨著溫度的上升，蝕刻深度大體上呈現出接近指數形式的遞增。根據文獻記載，一般的化學面蝕刻，當反應物能量達到活化能之後，其速率與溫度將呈現指

數遞增的關係[34]，由於我們蝕刻的機制，與面蝕刻比起來相對複雜的多，因此圖形的結果與面蝕刻情形必然具有一定的差距。

另外我們看到 170°C 時，即使經過三十分鐘蝕刻，整體的蝕刻深度卻只有約 $6.3\mu\text{m}$ 。究其原因，我們發現在 170°C 時，Molten KOH 對 SiO_2 的蝕刻速率相當緩慢，如圖 4-3-3 所示，從圖上我們看到 SiO_2 Mask 只有部分被移除，而移除部分的上方已經形成穩定面構成的隧道。不過 SiO_2 存在的區域卻始終與 GaN 附著在一起。由於在 170°C 下 SiO_2 Mask 不易被移除，因此蝕刻液無法深入而形成隧道，因此整體的蝕刻效果將受制於 SiO_2 的移除速度。

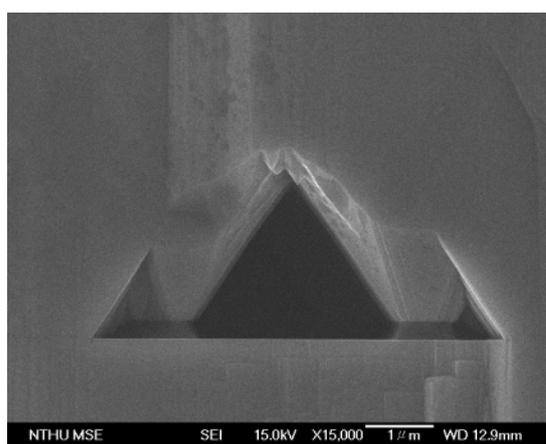


圖4-3-3 170°C Molten KOH 30 min

而隨著蝕刻溫度上升，我們可以看到蝕刻的速度開始有了明顯地提升，尤其從 210°C 開始，蝕刻速度的上升更加地明顯。而到了 250°C 時，隧道深度已經達到了接近 $500\mu\text{m}$ 的水準，也就是具有大約 $16.4\mu\text{m}/\text{min}$ 的平均蝕刻速率，此時的深寬比達到了 50 左右。

接著我們把縱軸取自然對數處理，如圖 4-3-4，這時曲線的斜率與指數函數的次方項成正比。一般來說，理想的指數遞增關係，在對數處理後應

該是一條斜率為正的斜直線，不過從我們的數據觀察發現，高溫時(210°C~250°C)的曲線比較接近於 EXP 遞增的情形，在圖形上呈現出較平緩的斜直線，而在較低溫的情況下，由於受到 SiO₂ 移除速度的影響，因此呈現出比指數遞增更慢的蝕刻速度。因此低溫時蝕刻速率是由化學反應所主控。

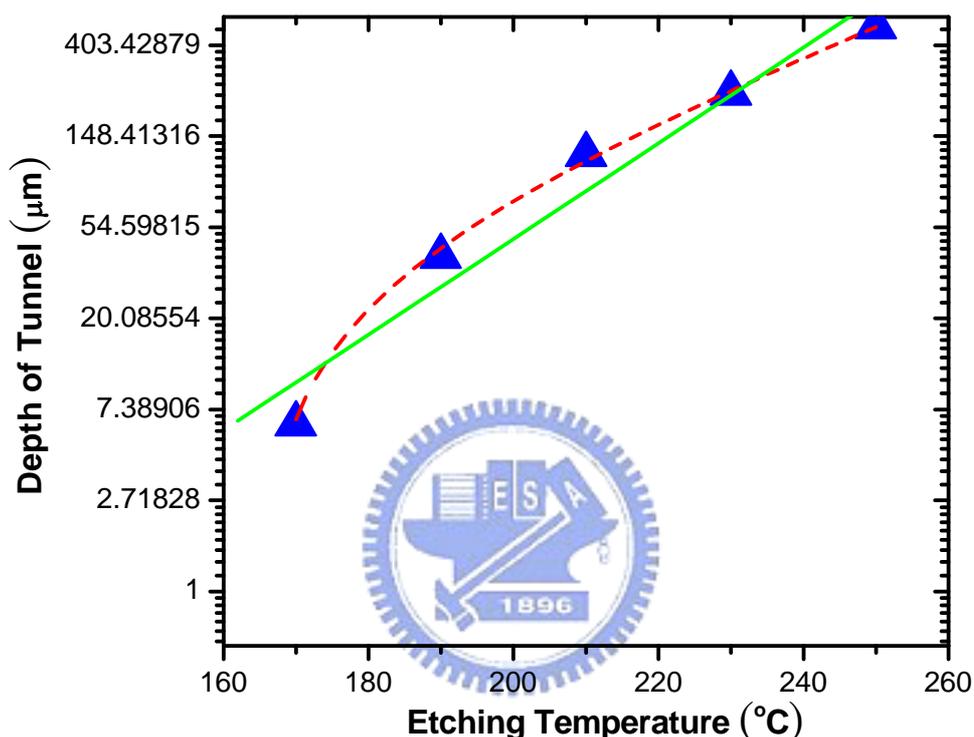


圖4-3-4 蝕刻深度-溫度關係圖(對數處理)

由圖 4-3-4 的結果，顯示出溫度越大時，曲線的斜率呈現下降的趨勢，推測其原因可能是當蝕刻液深入隧道時，其反應的離子交換將會越來越困難，由於我們在蝕刻過程中並未使用攪拌裝置，因此這種現象可能會更明顯；這樣的情形，將會導致 Molten KOH 的蝕刻效果將越來越弱。另一方面，如第三章所提的，由於蝕刻液會和燒杯發生反應，因此相同時間下，越高的溫度意味著反應的速率將越快，因此蝕刻能力的消耗也越迅速，所以我們相信這也是造成高溫時蝕刻效果降低的原因。

4.3.2 溫度對蝕刻隧道形貌之影響

在前一小節，我們分析了隧道深度與溫度的關連性，而在這裡我們將觀察溫度對隧道形貌的影響。根據之前的討論，我們將隧道形成的過程分為三個步驟；而第一步驟移除 SiO₂ 過程的快慢，將會直接影響接下來隧道形成的整體速率。因此我們相信移除 Pattern 的速率，將對隧道的生成速度起著主控的作用。

圖 4-3-5 顯示出 170 °C 時 30 分鐘的蝕刻情形，我們可以看到這時候尚未形成完整的蝕刻隧道，底部仍然存在著未被蝕刻的 SiO₂ pattern。而表 4-3-2 顯示出隧道底部的寬度僅約 2.8 μm，離 pattern 5 μm 的寬度還有一段距離，因此在這個溫度下，蝕刻的效果被 SiO₂ 的反應速率所侷限，而嚴重地限制了隧道的發展。圖 4-3-6 至圖 4-2-9 顯示 190 °C 到 250 °C 的蝕刻情形，基本上在這些溫度下，隧道在 30 分鐘內都已成形，並處於穩定蝕刻的狀態。另外從表 4-3-2 可以看到，當溫度越高，蝕刻隧道的寬度也就越大，同時對 {112 $\bar{2}$ } 面的蝕刻效率也就越高。總結來說，溫度對蝕刻隧道的擴大與延伸具有相當重要的影響，而過低的溫度將使蝕刻隧道難以形成。

樣品	溫度	隧道底邊寬度	對 {112 $\bar{2}$ } 蝕刻深度
T060516-A	250 °C	7.6 μm	約 1.1 μm
T060602-H	230 °C	6.3 μm	約 0.6 μm
T060602-I	210 °C	6.1 μm	約 0.5 μm
T060604-A	190 °C	5.8 μm	約 0.4 μm
T060604-B	170 °C	2.8 μm	Void

表 4-3-2 蝕刻溫度與隧道擴大數據

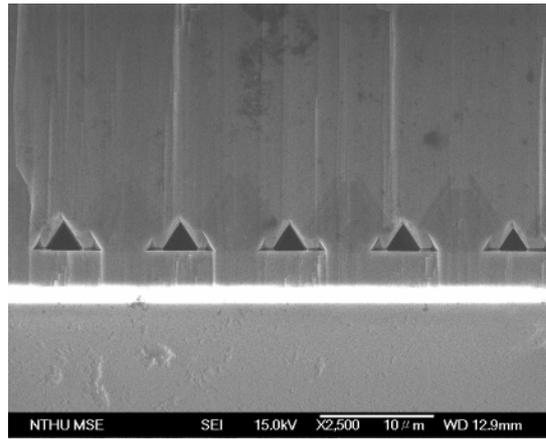


圖4-3-5 170°C 30 min

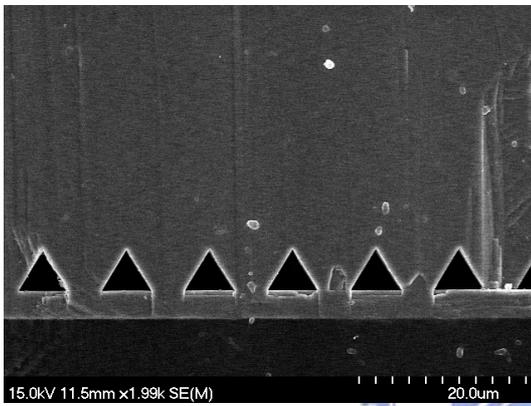


圖4-3-6 190°C 30 min

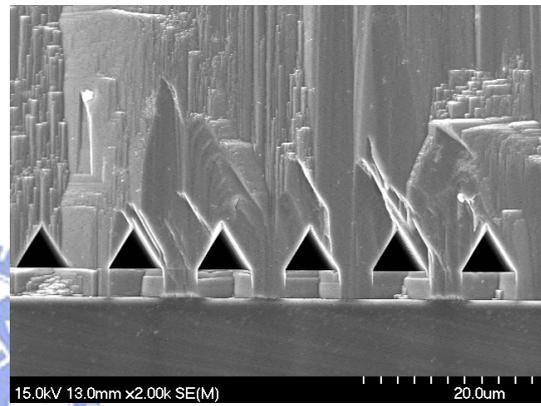


圖4-3-7 210°C 30 min

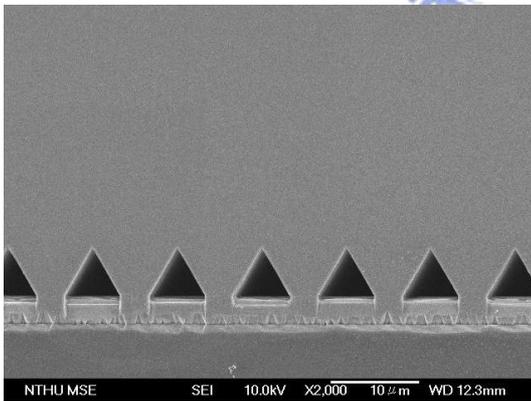


圖4-3-8 230°C 30 min

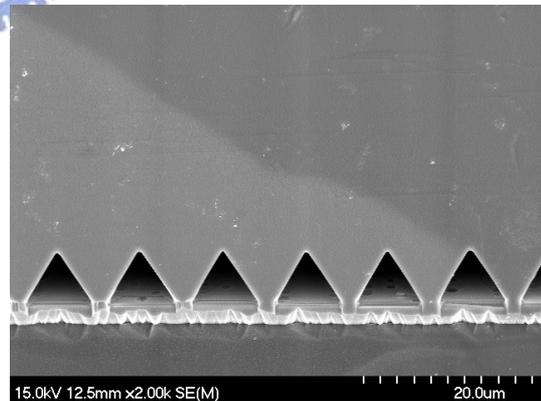


圖4-3-9 250°C 30 min

4.4 蝕刻隧道深度與時間調變分析

4.4.1 時間-溫度對蝕刻隧道深度之影響

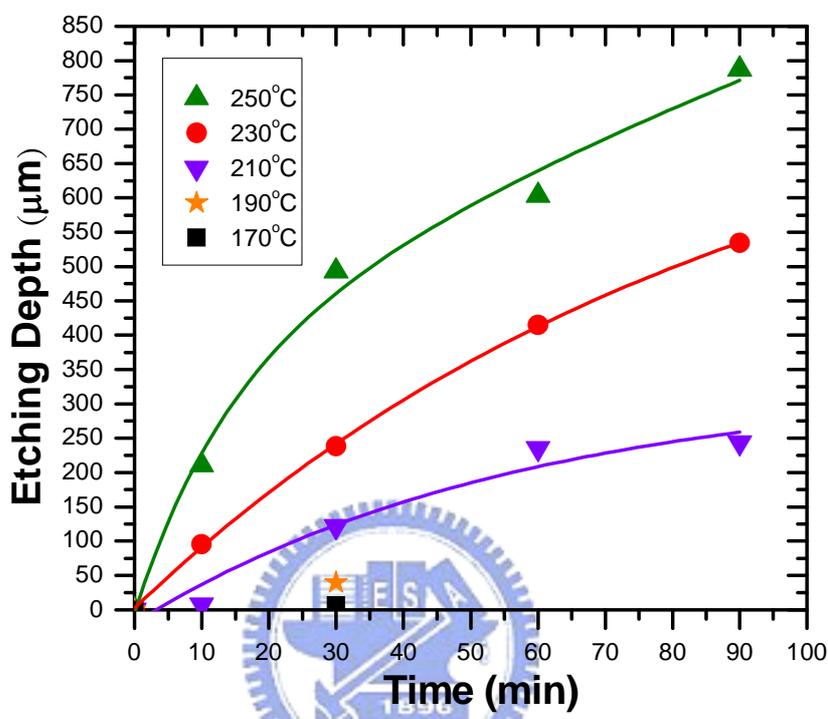


圖4-4-1 蝕刻深度-溫度-反應時間關係圖

從上一節的研究中，我們知道溫度與蝕刻深度具有接近指數遞增的關係。然而當反應時間延長時，隧道的蝕刻速率與又是如何呢？圖 4-4-1 顯示了不同溫度下蝕刻深度與時間的關係。而圖上顯示的三條線分別代表著 250°C、230°C、210°C 三種溫度下的實驗結果。我們可以從圖中看出，雖然溫度越高蝕刻速度越快，但隨著時間的拉長，越高的溫度，蝕刻速度的衰減也越明顯；其原因與上一節討論的情形相當類似，當蝕刻液越深入隧道內，尤其大於 500 μm 之後，將會越難進行反應離子的交換，當隧道內局部的反應物因反應而減少時，因為難以從外界補充，蝕刻效果自然下降。而隧道越深的地方，擴散主控的現象將越明顯。除此之外，進行長時間的蝕刻時，燒杯對蝕刻液的損耗將會更加嚴重，因此即使在 250°C 下，蝕刻的

時間延長三倍之後，蝕刻隧道的深度卻只有增加大約 60%，因此從蝕刻速率下降的幅度來看，250°C 的衰減是最嚴重的。其次才是 230°C 與 210°C。因此如果我們希望提升隧道的蝕刻效率，最有效的方法就是阻止蝕刻液與容器發生反應，而這方面就需要從燒杯的材料來改良。此外，為了增加溶液內的離子交換能力，嘗試改變 pattern 的寬度以擴大洞穴，或是設法擾動溶液，都是可以嘗試改進的方法。



4.4.2 時間對蝕刻隧道形貌之影響

關於隧道形貌隨著時間變化的情形，我們舉 250 °C 的例子來做為代表。從圖 4-4-2 到圖 4-4-5 分別顯示經過 10、30、60、90 分鐘的蝕刻情形。我們可以看到蝕刻隧道隨著時間擴大，到最後接合的過程，從圖 4-4-5 我們看到經過 90 分鐘的蝕刻後，隧道表面已經呈現出接合而與基板分離的現象。然而雖然隧道已經結合，但分離後所露出的鋸齒結構仍然具有週期性。而根據表 4-4-1 的數據顯示，在 250 °C 下，10~30 分鐘的區間內，Molten KOH 對 $\{11\bar{2}2\}$ 的平均蝕刻速率大約為 23 nm/min，而 30~60 分鐘的平均蝕刻速率則降至 13 nm/min，由於表面的蝕刻不受離子交換的影響，因此我們推測蝕刻速率的衰減與蝕刻液的衰減有關，由此可見蝕刻液受容器反應所損失的情形相當地嚴重。



樣品	蝕刻時間	溫度	隧道底邊寬度	對 $\{11\bar{2}2\}$ 蝕刻深度
T060731-D	10 min	250 °C	6.0 μm	約 0.4 μm
T060516-A	30 min	250 °C	7.6 μm	約 1.1 μm
T060602-B	60 min	250 °C	8.6 μm	約 1.5 μm
T060602-G	90 min	250 °C	Void	Void

表 4-4-1 蝕刻時間與隧道擴大數據

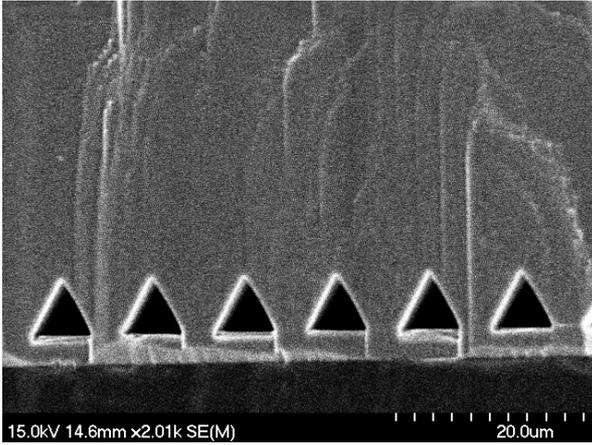


圖4-4-2 250°C 10 min

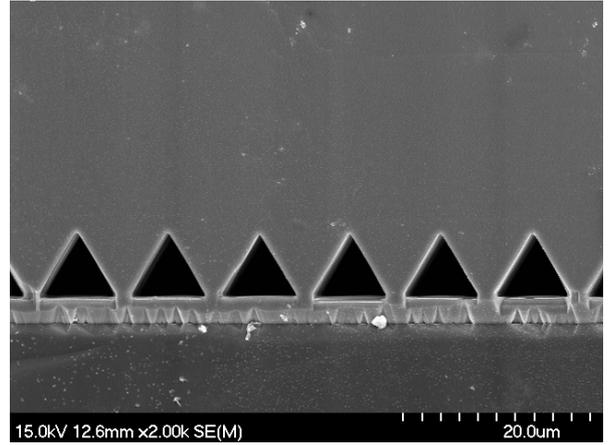


圖4-4-3 250°C 30 min

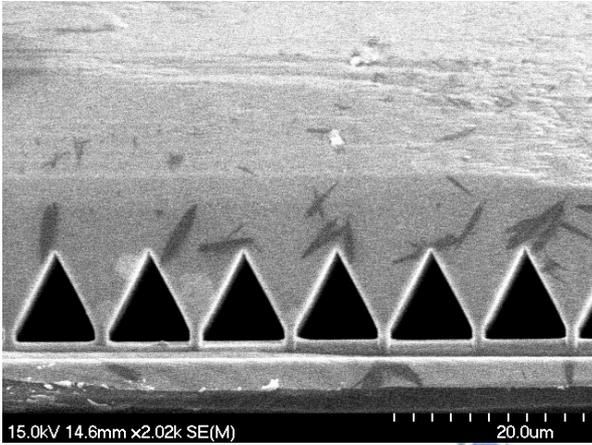


圖4-4-4 250°C 60 min

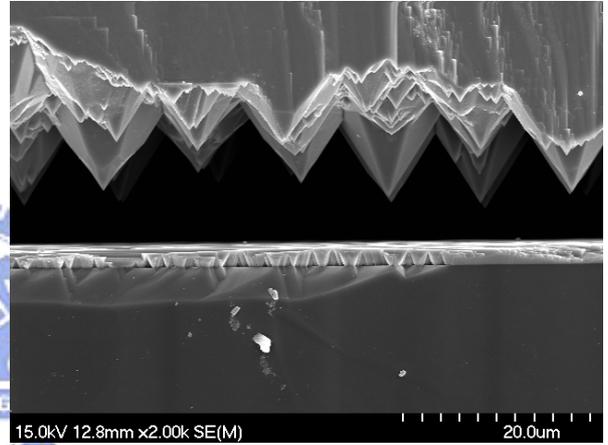


圖4-4-5 250°C 90 min

4.5 磷酸-硫酸混合液對蝕刻隧道的作用

在前面的章節裡，我們明白蝕刻隧道的特殊面形式，是由材料的特性所決定。因此對於相同的蝕刻液來說，蝕刻出來的形狀將是固定的。然而我們如果使用其他種類的蝕刻液，是否可以得到不同的隧道形貌？因此在本節我們將嘗試使用磷酸-硫酸混合液對隧道進行蝕刻，並觀察蝕刻後隧道形貌的變化。

關於蝕刻液的選擇方面，我們使用磷酸-硫酸比例為 1:3 的混合液來進行蝕刻，而使用磷酸的原因主要在於，它是少數對 GaN 有較高蝕刻效果的酸類，但是由於磷酸加熱到接近 160°C 時就會開始沸騰，因此我們混入硫酸來提升它的沸點，並且將蝕刻溫度提升為 210°C 。

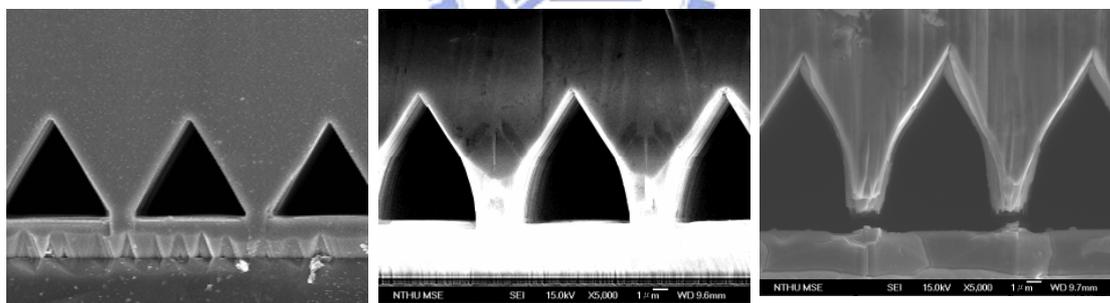


圖4-5-1 由左而右依序為磷酸-硫酸蝕刻前、1hr、2hr之SEM圖形

在樣品的選擇上，我們統一使用經 250°C Molten KOH 蝕刻 30 分鐘的樣品。其外觀可參考圖 4-5-1 左圖。在進行酸性蝕刻之前，我們必須要徹底的去掉隧道內的鹼性殘留物，否則這些殘留物將會與酸反應而形成鹽類。經過適當的清潔後，我們把隧道放置於酸中蝕刻。蝕刻的結果可以參考圖 4-4-1，其中中間和右邊的圖分別是蝕刻 1 小時與 2 小時後的情形。我們

發現當隧道經過一小時的蝕刻後，它的形狀產生了明顯地改變，如圖 4-5-2 所示，我們可以看到隧道側壁由原先的 $\{11\bar{2}2\}$ 轉變成兩種平面，其中斜面的上半部經過量測仍然是 $\{11\bar{2}2\}$ ，而下半部則形成了大約 78° 夾角的特殊平

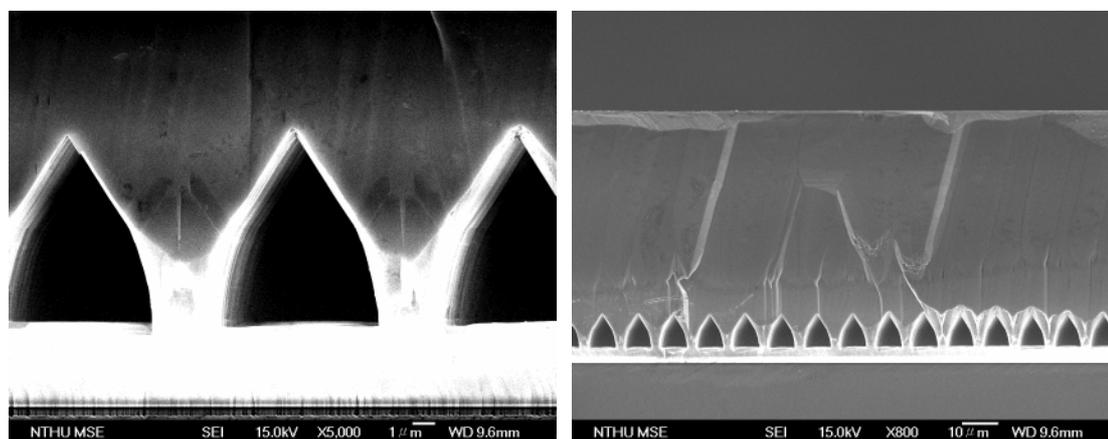


圖4-5-2 210°C磷酸-硫酸混合液蝕刻1hr的情形

面，經計算該平面是屬於 $\{33\bar{6}2\}$ ，然而有趣的是，如果我們將此對照 2002 年 Sumitomo 發表關於 ELOG 磊晶的文獻中，所磊晶成長的 GaN 初始結構，如圖 4-5-3 所示，就會發現它也是上方為 $\{11\bar{2}2\}$ 面，下方為 $\{33\bar{6}2\}$ 的結構。而根據該論文的說法， $\{33\bar{6}2\}$ 是由 $\{11\bar{2}2\}$ 與 $\{11\bar{2}0\}$ 所混和形成的平面。

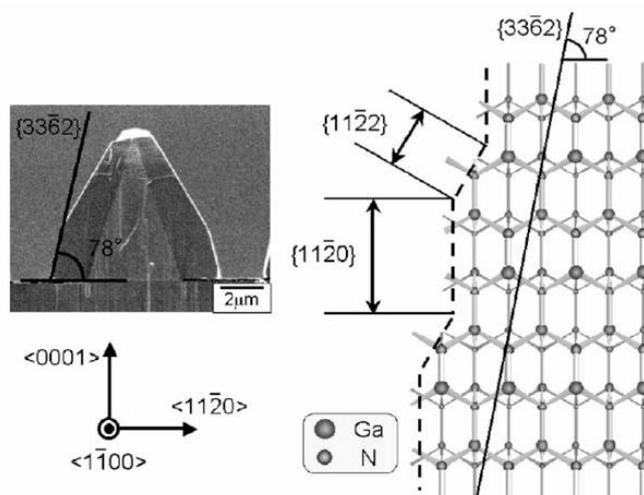


圖4-5-3 2002 Sumitomo ELOG Epi. [35]

而圖 4-5-4 顯示的是經過 2 小時磷酸-硫酸混合液蝕刻後，隧道所形成的外觀，從圖上我們可以看到隧道有明顯朝+C 方向蝕刻的現象，使得整個隧道明顯呈現垂直拉長的狀態。同樣地，隧道側面也分成 $\{11\bar{2}2\}$ 與 $\{33\bar{6}2\}$ 兩種平面。從圖上我們看出隧道間的接點已經斷裂，從裂面的觀察，我們推測是受力作用所造成，而不是自然蝕刻的結果。至於造成隧道壁斷裂的原因，我們推測可能在清洗時因超音波震盪而斷裂，另外也可能是在降溫時受應力拉扯而斷裂。

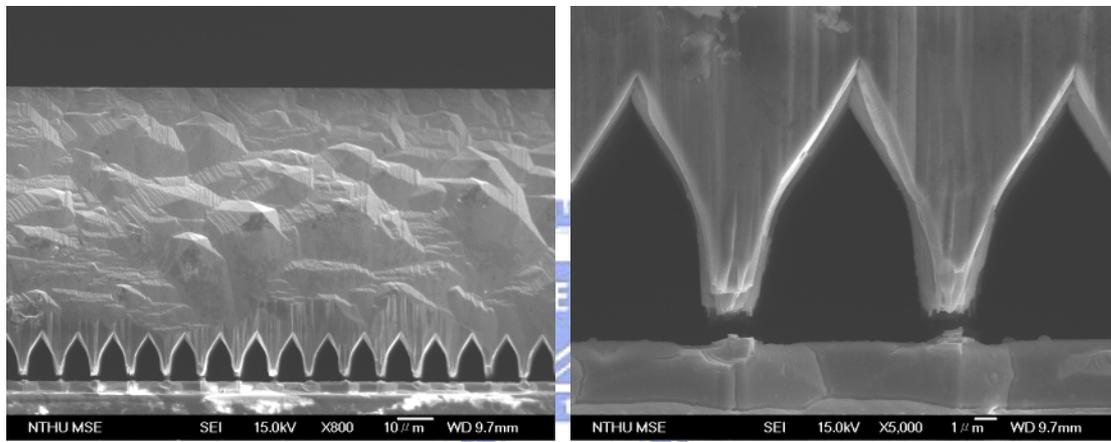


圖4-5-4 210°C磷酸-硫酸混合液蝕刻2hr的情形

4.6 Pendeo 結構之蝕刻

4.6.1 Pendeo 結構之蝕刻

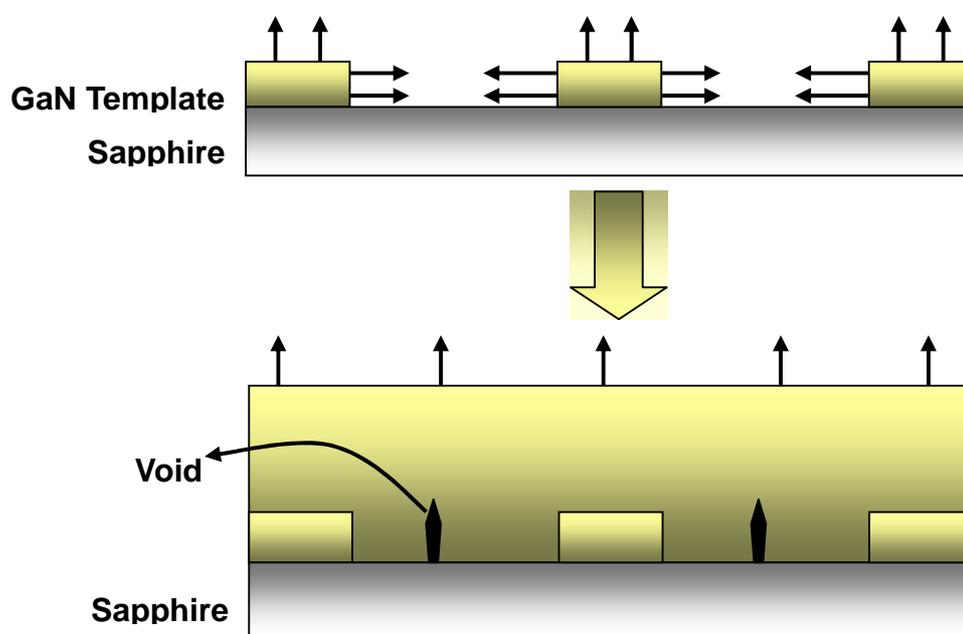


圖4-6-1 Pendeo 結構示意圖

在此之前，我們探討的蝕刻都是圍繞著條狀 Pattern 的 ELOG 結構，但如果我們將蝕刻隧道的原理應用在其它的結構，例如 Pendeo 結構，是否也有類似的結果呢？在本節我們將要來探討 Pendeo 結構在側向蝕刻之後的情形。而樣品方面，我們採用工研院提供的 Pendeo 結構，它的磊晶過程可以參考圖 4-6-1。基本上，Pendeo 結構乃利用製程的方式，製造出條狀的 GaN Template，之後再將樣品置入 HVPE 內成長，然後藉由 Template 向上成長以及側向的接合後，最後朝 +C 方向磊晶成 GaN 厚膜。而樣品中的 Template 與 Sapphire 的比例約為 3:7，週期為 $20\ \mu\text{m}$ ，條紋方向則是朝著 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 。值得注意的是，Pendeo 結構在接合處往往會形成空缺，如圖 4-6-2 所示，這種條狀分佈的空缺通常沒有固定的形狀與大小，有時甚至沒有空缺產生。

在實驗中，我們將試片放入 250°C 的 Molten KOH 蝕刻 30 分鐘，之後再用 SEM 觀察 Pendeo 結構的蝕刻情形。我們發現經過蝕刻後，這些空缺會形成斜邊為 $\{11\bar{2}2\}$ ，底部為 $\{0001\}$ 面的三角形隧道，如圖 4-6-3 所示。乍看之下，這些隧道和 ELOG 結構蝕刻的結果似乎有些類似，然而不同處在於 Pendeo 結構的蝕刻機制並沒有包含蝕刻 SiO_2 Mask，因此也就無法藉由 SiO_2 Pattern 來帶動隧道的形成。反之，Pendeo 結構中隧道的成因是由蝕刻液從空缺鑽入蝕刻而成，而這種生成機制將導致隧道的大小完全取決於原本空缺的大小，因此從圖 4-6-3 我們可以看到蝕刻隧道的大小並不是很一致，因此將造成隧道內側的寬度會時大時小，甚至產生中斷的情形。因此對希望製造均勻的蝕刻隧道而言，此種 Pendeo 結構不是一個理想的選擇。

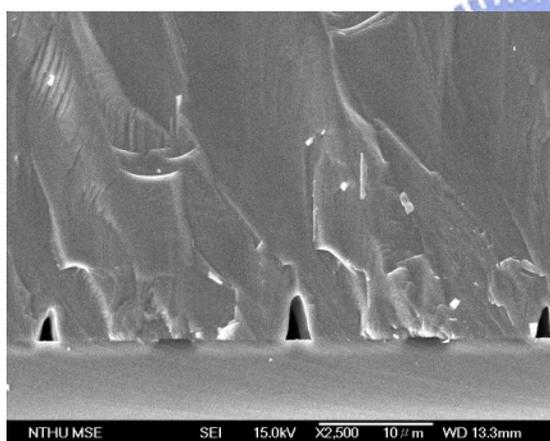


圖4-6-2 蝕刻前的Pendeo結構

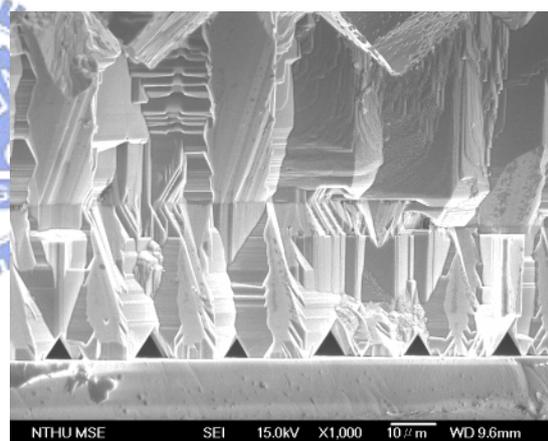


圖4-6-3 蝕刻後的Pendeo結構

4.6.2 Wide void Pendeo 結構之蝕刻

Pendeo 結構除了上一節描述的型態之外，如果在磊晶的過程中適當地控制溫度與壓力，就可以形成相當寬的空缺。在此我們稱之為 Wide void 的 Pendeo 結構。其結構圖可以參考圖 4-6-4，從圖上我們可以看到，除了 Template 之外，其他區域幾乎都是懸空的狀態，藉由工研院所提供的樣品，我們得以測試這種結構的蝕刻狀況。

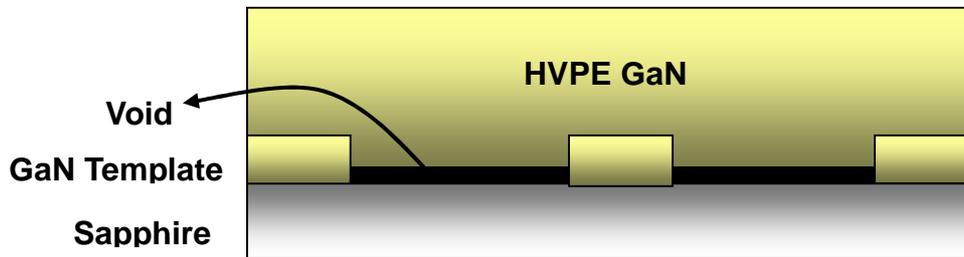


圖4-6-4 Wide void Pendeo 結構示意圖

從圖 4-6-5 我們可以看到蝕刻前的 Wide void Pendeo 結構。關於蝕刻的參數，我們依舊使用 250°C 的 Molten KOH 來進行 30 分鐘的蝕刻。從蝕

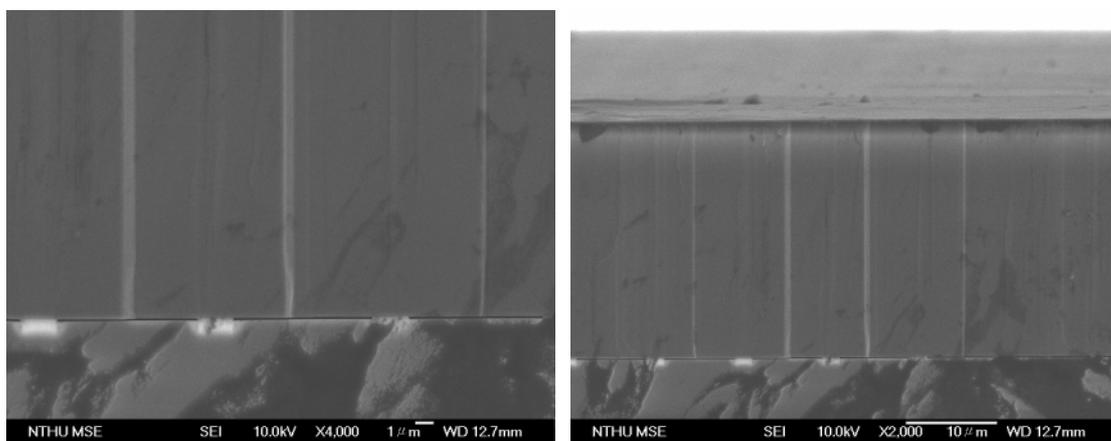


圖4-6-5 Wide void Pendeo 結構之SEM圖

刻的結果來看，我們發現 Wide void Pendeo 結構具有極高的蝕刻效率。從圖 4-6-6 可以看出雖然只經過三十分鐘的蝕刻，其結果卻能夠使 HVPE GaN 呈現幾乎懸空的狀態，不過由於樣品的厚度只有 $26\ \mu\text{m}$ ，因此在實驗的過程中，我們發現許多 HVPE GaN 已經破裂並脫落至蝕刻液中，然而造成如此快

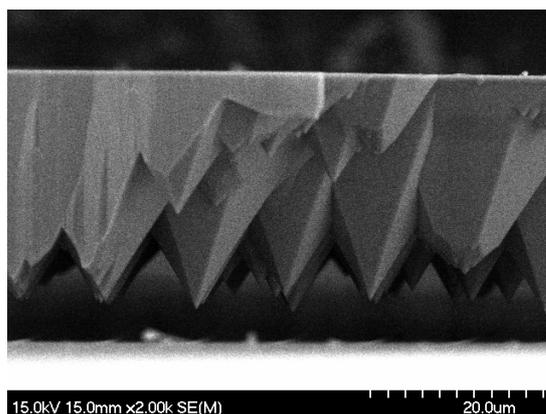


圖4-6-6 蝕刻後之Wide void Pendeo結構

速的蝕刻原因，我們認為是該樣品極寬的空缺縫隙所造成。藉由這些空缺，Molten KOH 可以很迅速地從縫隙深入並朝 N-face 蝕刻，所以從圖上我們可以看到許多 N-face 蝕刻之後所形成的尖錐狀結構。

4.7 點狀 ELO 結構之蝕刻

在其他結構的蝕刻中，除了 Pendeo 結構之外，我們也將觀察點狀 ELO 結構的樣品，在 Molten KOH 蝕刻後的情形。在樣品上，我們使用工研院提供的點狀結構，其構造主要是在 SiO_2 Layer 上開出許多直徑約 $3\mu\text{m}$ 的點狀 Window，這些 Window 圓心之間的距離約為 $12\mu\text{m}$ ，其 Pattern 的結構可以

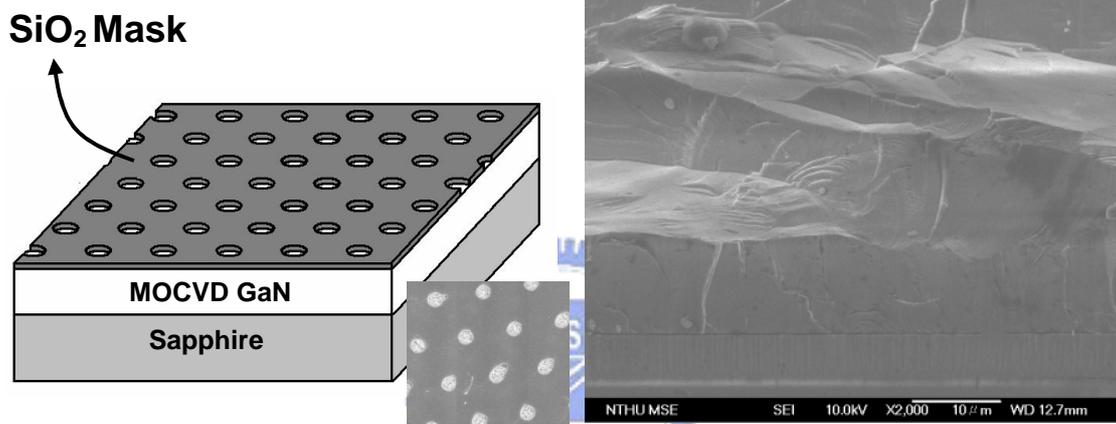


圖4-7-1 點狀結構示意圖

圖4-7-2 蝕刻前之點狀結構側面圖

從圖 4-7-1 理解，其中點狀 pattern 的排列呈最密堆積的形狀。而圖 4-7-2 則是點狀 pattern 在蝕刻前的 Cross-Section 照片。我們將這些點狀結構

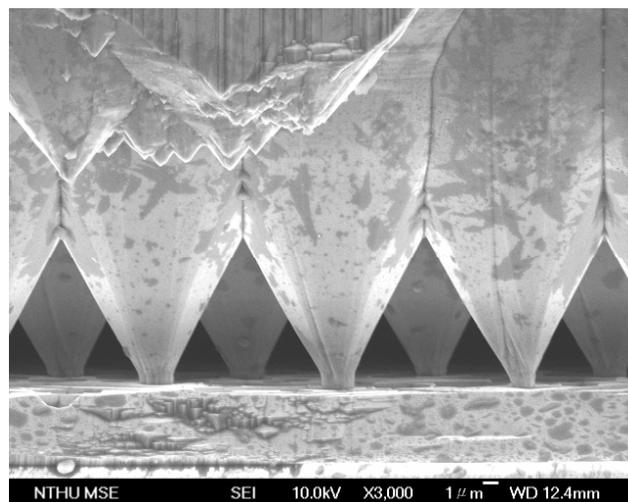


圖4-6-3 蝕刻後之Spot Pattern結構

的樣品置於 250°C 的 Molten KOH，進行 60 分鐘的蝕刻。實驗的結果如圖 4-6-3 所示，我們可以看到樣品被蝕刻成具有整齊排列的六角錐陣列，而這些錐狀結構的斜邊，我們推測是屬於 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 。

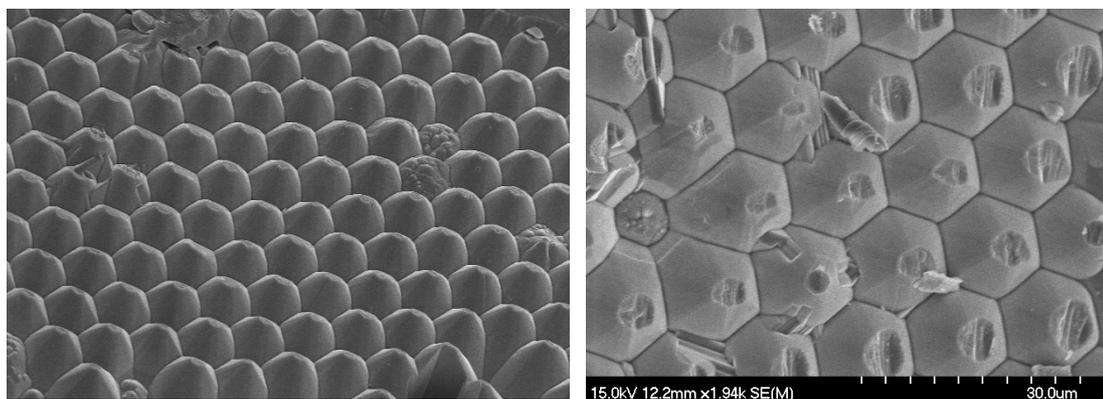


圖 4-6-4 點狀結構經過分離後背面的圖形

圖 4-6-4 所示為點狀結構經過分離後，HVPE GaN 背面的圖形。從圖上我們可以清楚的看到這些角錐彼此緊密相連，並呈現蜂巢狀的圖案。其中角錐的尖端在分離的過程中因受力而斷裂。然而會形成這樣的圖案，主要的原因是 Molten KOH 將點狀 Window 周圍的 SiO_2 Mask 移除掉，因此蝕刻液才能將 N-face 蝕刻成 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 的穩定面。從這種現象我們得到一個啟示，即是從前在面蝕刻的實驗中， $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 的平面幾乎都是隨機出現的，然而藉由適當地調整 pattern 間距，我們就能夠引導蝕刻面的排列，而得到如圖 4-6-4 的規則六角錐圖案。

4.8 蝕刻隧道在分離氮化鎵厚膜之應用

關於蝕刻隧道的應用，我們知道經過長時間的蝕刻之後，隧道將彼此接合，使得該處的 HVPE GaN 與基板分離。如果我們可以利用這樣的機制來分離 GaN 厚膜，將會是一個相當簡便且低成本的分離技術。圖 4-8-1 顯示出分離後之 GaN 厚膜背面，然而到目前為止，依照現有製造蝕刻隧道的能力來看，要讓蝕刻液從兩側貫穿長度為數 mm 的距離並不困難，但如果試片的尺寸進一步放大的話，可以想見蝕刻的難度將大幅提昇。

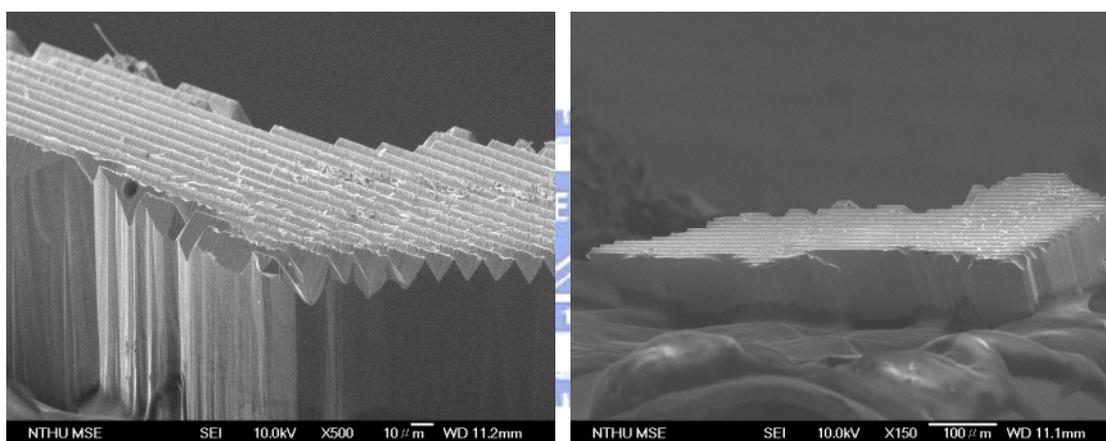


圖4-8-1 化學蝕刻分離後之GaN厚膜

而主要原因在於蝕刻越大的樣品，將需要更長的時間及較高的溫度，此外，蝕刻液所需鑽入的深度也越大，這時候就必須克服離子交換的問題，還有容器與蝕刻液反應的現象，才有機會進行分離。除此之外，樣品本身的膜厚也必須夠大，以免在分離之後在蝕刻液裡面或降溫的過程中剝落，甚至在長時間的蝕刻下被侵蝕掉。另一方面，如果能夠找到更高選擇性的蝕刻配方，或找到更有效的樣品結構，都將有助於提升分離的機會。雖然以目前的情況看來，蝕刻隧道要應用在分離技術上還存在許多困難，然而只要能夠找到新的突破，將來利用蝕刻隧道來分離 GaN 厚膜還是有機會實現。