

**發明專利說明書**200719494  
LP598-5

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 94139600

※申請日期： 94.11.11

※IPC 分類： H01L 33/00, B82B 1/00

(2006.01)

**一、發明名稱：(中文/英文)**

多波長發光元件之奈米粒結構及其製法

NANOPARTICLE STRUCTURE AND MANUFACTURING PROCESS OF

MULTI-WAVELENGTH LIGHT EMITTING DEVICES

**二、申請人：(共 1 人)**

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY

代表人：(中文/英文)

張俊彥/CHANG, CHUN-YEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

1001 TA-HSUEH RD., HSINCHU, TAIWAN R.O.C.

國籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C

**三、發明人：(共 2 人)**

姓名：(中文/英文)

1. 陳衛國/CHEN, WEI-KUO

2. 柯文政/KE, WEN-CHENG

國籍：(中文/英文)

1.~2. 中華民國/R.O.C

三、發明人：(共2人)

姓名：(中文/英文)

- 1.陳衛國/Chen, Wei-Kuo
- 2.柯文政/Ke, Wen-Cheng

國籍：(中文/英文)

- 1.~2.中華民國
- R.O.C

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：  
本案未在國外申請專利

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

本發明提供一種具有奈米粒之多波長發光元件結構及製法，主要特徵係該發光元件結構具有多層堆疊主動層，該主動層可為量子井、單異質或雙異質界面結構；該主動層之每一對堆疊層包含低能隙位能井層 4 與高能隙位能障層 3，該發光元件中之奈米粒 5，係成長於多層堆疊主動層中較低能隙之位能井層 4 內；該每一奈米粒所發光波長可以藉由控制奈米粒之元素組成、奈米粒之尺寸及具有量子效應之奈米粒基態或激發態之能量躍遷，而獲得一種(含)以上之發光波長。該含奈米粒主動層之發光奈米粒所發射之波長可以為單一發光波長、兩種具互補色發光波長或三種三原色以上發光波長，以製作成多波長(包含白光光源)之發光元件；該結構更可以外加螢光體方式，利用上述該含奈米粒主動層之發光波長激發一種(含)以上螢光波長之螢光體，其中奈米粒所發光之波長可參與或不參與螢光體之螢光波長配色，組成具有多波長、白光或全彩之發光元件。



六、英文發明摘要：

This invention provides a light emitting device which consists of multi-stacked active layer having numerous nanodots in the active layer to emit multi-wavelength light and process for manufacturing thereof. The multi-stacked active layer can be a quantum well structure, single heterostructure or double heterostructure etc. These nanodots are embedded in at least one low energy well layer of multi-stacked active layer. Since the emitting wavelengths of each nanodot could be controlled by adjusting the composition, or by changing nanodot size to realizes optical transitions from ground or higher excited states, mono wavelength, two complementary wavelengths, three original wavelengths or multi-wavelength light source could be accomplished by light emitting from nanodots themselves in the device. Moreover, with additional use of phosphors a multi-wavelength, the white light or full-color wavelengths emitting device can be also realized using at least one of emitting wavelengths from nanodots to excite added phosphors to form the complementary wavelengths of said mono wavelength, two complementary wavelengths or three-original-wavelength white light source.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 2 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- |   |           |
|---|-----------|
| 1 | 基板        |
| 2 | n 型緩衝層    |
| 3 | 位能障層      |
| 4 | 位能井層      |
| 5 | 第一發光波長奈米粒 |
| 6 | 第二發光波長奈米粒 |
| 7 | 第三發光波長奈米粒 |
| 8 | p 型導電層    |

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種新的發光二極體元件之結構，特別是關於一種以奈米粒為主動層之結構，及其製法；此結構可適用於任何異質接面之半導體光電元件之製作。

### 【先前技術】

有關新型照明燈源之研發，由於發光二極體具備低電流、低電壓驅動之省電特性，使其在全球能源缺乏及各國對綠色環保觀念提昇的潮流中，特別引人注目。

以現階段白光二極體及製造技術而言，主要可以分為三大類，包括：(1)雙色互補色方式，即是以藍光二極體激發黃色螢光粉方法合成白光光源；(2)紫光激發螢光體方式(UV-LED pumping phosphorus)，以紫外光二極體激發紅綠藍三色螢光粉方法合成白光光源；以及(3)三晶粒三原色混光方式，以三顆分別為紅、綠、藍發光波長之發光二極體經封裝一體後混色而成白光光源。

最早發展之技術為雙色互補色方式，其發光效率根據1950年 MacAdam 計算可以高達 400 lm/W，然而這種雙色互補色產生白光光源方式其演色性不佳，無法反應物體實質上之全彩顏色，只能用在戶外與工業工作上的運用，而無法運用在戶內照明（博物館內、辦公室內、桌上）之運用。目前使用雙色互補色合成白光光源的代表性廠商，例如日亞化學(Nichia)的白光發光二極體之專利，US 5,998,925、US 6,069,440 及 TW 383,508，係使用鈹鋁石榴石螢光粉與氮化

物二極體之設計製作白光發光二極體，藉由藍光發光二極體（460 nm InGaN）激發塗佈在其上方之黃色 YAG 螢光粉（555 nm 的黃光），螢光粉被激發後產生黃光與原先用於激發的藍光互補產生白光。雖然利用藍光晶粒配合黃色螢光粉的白光二極體製作方式是目前比較成熟的技術，然而尚有許多問題無法獲得解決，首先是均勻度問題，因為激發黃色螢光粉的藍光晶粒實際上參與白光的配色，因此藍光晶粒發光波長偏移、強度改變及螢光粉塗佈厚度均會影響到白光的均勻度（白光發光二極體之中央部份較藍，而旁邊較黃），另外加上色溫偏高與演色性較低等問題，迫使許多國際大廠逐漸轉移朝其他白光發光二極體製造技術發展。

再者，以紫外光二極體激發紅綠藍三色螢光粉方法合成白光光源之技術，Thornton 早於 1971 年，即提出使用三種單色（450、540 及 610 nm）混光方式產生之白光光源具有較高的演色性，演色性越高之白光光源越可以避免白光因缺乏某些波段之光源造成物體色澤之失真，因此可以運用之領域範圍較廣，同時可滿足包含了室外與室內照明之需求。另外，通用電氣（General Electric）在 US6,522,065 專利中使用  $A_{2-2x}Na_{1+x}E_xD_2V_3O_{12}$  作為螢光粉，其中 A 可以為 Ca、Ba、Sr 其中之一或混合三者，而 E 可以為 Eu、Dy、Sm、Tl、Er 其中之一或混合使用，D 可以為 Mg 或 Zn 其中之一或混合使用，在 UV 激發螢光粉所發出之白光顏色完全由螢光粉所決定，可藉由調整活性劑的比例而調整光色。

以 UV LED 激發紅綠藍三色螢光粉之白光發光二極體是

目前國際各 LED 廠商主要發展的技術，然而因為紫外光發光二極體之發光效率目前仍無法有效提昇，再加上抗 UV 封裝材料的開發、配合螢光粉紫外光波段之選擇，以及螢光體本身亦具有環境污染之問題，未來這些問題是否能獲得進一步突破，將決定此白光發光二極體製作技術可否繼續發展。

最後，以三顆分別為紅、綠、藍發光波長之發光二極體經封裝一體後混色而成白光光源之技術，其必須考慮插座效率 (wallplug efficiency)，即  $WPE(\%) = \eta_{int} \times \eta_{extract} \times \eta_V$ ，其中  $\eta_{int}$  代表內部量子效率、 $\eta_{extract}$  代表取出效率、 $\eta_V$  為電能效率 (electrical efficiency)。理論計算使用紅、綠、藍光三個發光二極體混成白色光方法，其 WPE 僅需要 67%，相較於直接使用藍光 LED 激發黃色螢光體 WPE 之 80%，紫外光二極體激發紅、綠、藍三色螢光體 WPE 之 100%，採用三原色發光二極體混成白光方式將較容易達到高發光效率之需求。造成此三種白光發光二極體製作技術 WPE 的差異最主要原因為螢光粉之能量轉換效率，即史托克能量損失 (Stokes' energy loss)，相較於藍光 LED 激發黃色螢光體之螢光粉能量轉換效率約 72%，紫外光二極體激發紅、綠、藍三色螢光體約 63%，由於三顆 RGB 三色 LED 組合之白光 LED 沒有螢光粉之能量轉換效率問題，故最容易達到高發光效率之目標。例如 Lumileds 在 US 6,686,691 專利中所揭露，係使用三原色燈泡混合成白光光源；而 Philips 在 US6,234,645 專利中亦提到使用至少三顆以上之 LED 合成白光，其發光效率可以高達 40 lm/W。

以上習知白光發光二極體之製作方法都是屬於使用量子井作為主動層之結構，如第 1 圖所示，量子井主要係由能隙較高之位能障層 (barrier layer) 與能隙較低之位能井層 (well layer) 所構成，在外加順向偏壓下，少數載子擴散進入能隙較低之位能井層內，並受到能障層之侷限作用，載子於位能井層內經由輻射復合而發光。通常位能井層之厚度 (0.01 ~ 1 μm) 設計必須小於載子之擴散長度 (1 ~ 20 μm) 以獲得較高之載子濃度，而輻射結合速率 (radiative recombination rate) 可以結合方程式  $R=Bnp$  表示之，其中 B 為結合係數，n 與 p 為載子濃度；因此當位能井層中之載子濃度越高時，結合速率將可以獲得增加，進而獲得較高發光效率之發光二極體。然而目前以 III-Nitride 為薄膜材料之藍、綠發光二極體中，因無適當晶格匹配之基板 1，導致薄膜內因晶格不匹配產生密度高達  $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$  的插排缺陷，這些插排缺陷通常貫穿量子井主動層，以至於在主動層內造成非輻射復合降低了內部量子效率，並使得發光二極體發光效率降低。

#### 【發明內容】

為有效降低差排缺陷於量子井內部所造成之非輻射復合，解決發光二極體發光效率降低的問題，本發明提供一種於量子井主動層內成長奈米粒結構之方法，可以有效提昇發光二極體之發光效率。

本發明提昇發光二極體發光效率之方法主要為在量子井主動層內成長高密度之奈米粒結構，當奈米粒之密度高於差排密度，亦即奈米粒之間距小於差排間距時，載子掉入奈

米粒內進行輻射復合之機率將可以獲得提昇，即降低了載子受差排缺陷捕捉機率，進而有效提昇發光二極體之發光效率。

在上述之具有奈米粒之主動層結構中，當奈米粒內之原子數目減少致某一程度時，亦即奈米粒縮小至小於激子波耳半徑 (exciton Bohr radius) 達量子點之尺寸時，量子侷限效應 (quantum confinement) 逐漸加強，電子數目將隨之減少而造成電子軌域能階之不連續，使其基態能階之能量越來越高而發生波長藍位移現象，因此藉由控制奈米粒之幾何大小或元素組成，將可以達到任意調控奈米粒之發光波長需求。另一方面，當奈米粒達到具量子效應尺寸時，其能階開始分離量化而形成一個以上之不同能量能階，而每一分離量化的能階都代表有機會被載子所填據，故而在不同能量之能階上載子於復合後將可以同時釋放出具有多種能量波長的色光，而達成單一奈米粒即可發射一種(含)以上發光波長。

本發明的主要目的就是在提供一種以奈米粒為發光二極體主動層之結構，有效地提昇發光二極體之發光效率，係於單顆發光二極體內，透過主動層結構內奈米粒元素組成與大小之設計，於單顆 LED 內同時獲得發光波長為紅、綠、藍三原色之色光，進而製成白光發光二極體，此種以奈米粒為主動層結構製作之白光發光二極體，可以符合高發光效率、高演色性及低成本之需求。

本發明發光二極體主動層之奈米粒結構，包括直接由控制奈米粒之元素組成或幾何大小來調變其發光波長，以三原

色方法混合成白光光源，或者使用螢光體，並藉控制奈米粒之元素組成或幾何大小來調變一種配合該螢光體之發光波長，以呈現混成白光，均可達到高演色性白光二極體製作目的。

本發明之發光二極體主動層之結構，如第 2 圖所示，係於基板 1、緩衝層 2 與導電層 8 之間具有多層堆疊結構，每一層量子井包含低能隙位能井層 4(well layer)與高能隙之位能障層 3(barrier layer)，其特徵在於至少一層之該位能井層 4 具有可以同時發出多波長色光之奈米粒結構，也包括發出單一波長色光之奈米粒結構。本發明之發光二極體主動層之結構，可進一步包括配合可以發出一種(含)以上螢光波長之螢光體，藉由主動層奈米粒本身所發光之波長及螢光體受該波長激發而發出之波長，可組成多波長之發光光源元件。其中，在位能井層中之奈米粒可以成長於位能井層之中間處或位能井層與位能障層界面上、下方之接鄰處等位置。

在上述之本發明發光二極體主動層之結構中，該多層堆疊結構主動層之發光奈米粒之發光波長可以配合外加螢光體而混成白光光源，藉調整成長參數控制奈米粒元素組成或大小獲得該所需波長；再者，該多層堆疊結構主動層之發光奈米粒之發光波長可以為紫外光之發光波長，以激發具互補色性質雙螢光波長之螢光體，發出白光光源；再者，該多層堆疊結構主動層之發光奈米粒之發光波長可以為紫外光之發光波長，以激發三原色或多色螢光波長之螢光體，發出白光光源；又，該多層堆疊結構主動層之發光奈米粒之發光波



長可以為一種(含)以上之可見光發光波長，以激發一種(含)以上之螢光波長螢光體，其中激發波長可與螢光波長相互配色，以組成包含雙互補色或紅、綠、藍三原色(含)以上之白光光源。

較佳地，在上述之本發明發光二極體主動層之結構中，可以是互補性的兩種發光波長之多層堆疊層奈米粒主動層，調整成長參數控制奈米粒元素組成或大小，獲得所需之雙色互補色混成白光光源，不需外加螢光體即可合成互補色之白光光源。

更佳地，在上述之本發明發光二極體主動層之結構中，可以是三種以上發光波長之多層堆疊層奈米粒主動層，調整成長參數控制奈米粒元素組成或大小，獲得所需之紅綠藍三原色混成白光光源或以多色方式混成具連續光譜之白光光源。

適用於本發明發光二極體主動層結構之該主動層之發光奈米粒材料，選自 GaAs、InAs、InP、InSb、GaSb、InAGaN、InN、AlN、ZnSe、ZnTe、CdSe、CdTe、HgTe、HgSe、SiGe、SiC、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{N}$ 、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ ，其中  $0 < x < 1$ ； $0 < y < 1$ 。其中該多層堆疊結構主動層之低能隙位能井層厚度為 0.3 nm ~ 1 $\mu\text{m}$ ，高能隙位能障層厚度為 1 nm ~ 1 $\mu\text{m}$ 。其中該主動層之發光奈米粒密度範圍為  $10^3 \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  或更高奈米粒密度，發光奈米粒厚度範圍為 0.3 ~ 100

nm，寬度範圍為 0.3 ~ 500 nm。

再者，配合該發光光源元件中之螢光體可以為黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 、黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、紅色： $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、綠色： $\text{SrAlSCISi}:\text{Eu}$  綠色： $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、綠色： $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、藍色：SCAP、藍色： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ...等。

更進一步地，在上述之本發明奈米粒為發光二極體主動層之結構中，可以配合截型倒轉金字塔型、表面粗化及覆晶封裝方法，以提昇元件發光效率。

本發明藉由以單顆三原色之多層堆疊奈米粒主動層結構製作白光發光二極體，不需使用三顆紅綠藍三原色發光二極體，只需單顆發光二極體即可以合成白光光源，達到高演色性、高發光效率及低成本之需求；使用紅綠藍三原色混成白光光源方法改善了目前以藍光發光二極體激發黃色螢光體產生白光光源之低演色性問題。此外，使用奈米粒為主動層結構減低量子井結構中受到差排缺陷造成非輻射復合影響，可以有效提昇發光效率。本發明的目的就是在提供一種以奈米粒為發光二極體主動層之結構，僅需單顆發光二極體即可以產生白光光源，有效降低製作成本。

如前述本發明之發光二極體主動層結構之製法，至少包括：（1）先提供一基板 1，（2）並在基板 1 上成長 n 或 p 型緩衝層 2，（3）成長位能障層 3，（4）於第一量子井之位能井層 4 中成長第一發光波長奈米粒 5，（5）再成長位能障層 3；（6）並於第二量子井之位能井層 4 中成長第二發光

波長奈米粒 6，(7)再成長位能障層 3；(8)並於第三量子井之位能井層 4 中成長第三發光波長奈米粒 7，(9)再成長位能障層 3；(10)最後再升高成長溫度成長 p 或 n 型導電層 8。又，步驟(4)至步驟(8)之實施，端視前述本發明多波長發光二極體之主動層型態所需波長及組合而定。本發明發光二極體主動層結構其配合可以發出一種(含)以上螢光波長之螢光體之製法，係於前述之步驟(10)之後，進一步成長該配合螢光體之步驟。

其中奈米粒之成長方式，可以使用週期性流量調制磊晶方法，參考本申請案之發明人先前之美國專利申請案(案號 11/005,547，申請日期 2004/12/6)，以及發明人先前相關論文(發表於 Japanese Journal of Applied Physic, Vol.43, No.6B, 2004, PP.L780~783, June, 2004, Wei-Kuo Chen et al. "Formation of Self-organized GaN Dots on Al<sub>0.11</sub>Ga<sub>0.89</sub>N by Alternating Supply of Source Precursors")，其揭示成長奈米粒為發光二極體之多層量子井主動層結構，該方法可以在低晶格常數不匹配度之材料上，甚至於相同晶格常數之材料上成長奈米粒，因此發光二極體多層量子井主動層材料選擇性高，其發光波長可調變範圍增加，而且可在能隙較低之位能井層 4 內直接成長奈米粒結構，以增加發光二極體之發光效率。

在本申請案發明人提出該奈米粒成長技術之前，習知方式係以 SK 模式為主，其先決條件是緩衝層與磊晶薄膜間之晶格不匹配度必須大於 2% 以上，致使磊晶薄膜成長型態，由二維平鋪型成長轉變為三維之島狀(或錐狀)奈米粒成

長，此種成長模式轉變之方法目前已廣泛地被應用於晶格不匹配度約 5~7% 之 III-V 或 II-VI 族化合物半導體，如 InAs/GaAs、ZnTe/ZnSe 等材料之奈米粒製作上；再者，Nakada Yoshiaki 等所擁有之專利，JP 10,289,996 及 JP 9,283,737 中揭示一種使用 S-K 成長模式，係成長 InAs 奈米粒於 GaAs 緩衝層之技術。如以 SK 模式在發光二極體之多層量子井主動層內成長奈米粒結構時，奈米粒僅能成長於與其晶格不匹配度 >2% 之能隙較高之位能障層上，如此一來，主動層之結構設計受限，亦將會減少主動層材料之選擇性，也限制了發光二極體之波長可調變範圍。

因此，本發明所使用之週期性流量調制磊晶方法以成長奈米粒結構，實質上係用以獲得遠超出習知製法的預期效果。

#### 【實施方式】

本發明中我們先列舉使用週期性流量調制磊晶方法成功地在僅有 0.25 % 之低晶格不匹配度氮化鋁鎵緩衝層上成長氮化鎵奈米粒，但後文中所有列舉之多層量子井主動層內奈米粒結構之發光二極體並不受限於此成長方法。

第 2 圖為使用週期性流量調制磊晶方法在不同 TMGa 反應氣體流率下所成長之 GaN 奈米粒原子力顯微影像圖，改變 TMGa 流率成長參數分別為  $2.21 \times 10^{-5}$ 、 $2.65 \times 10^{-5}$ 、 $3.31 \times 10^{-5}$  mole/min，由第 3 圖可以得知奈米粒高度與寬度分別為 6/200、8/160、12/220 nm。進一步在 GaN 奈米粒上披覆厚度約 30 nm 與氮化鋁鎵緩衝層 2 相同鋁組成之披覆層，以量

測奈米粒之光學特性；由第 4 圖可以發現到當 GaN 奈米粒尺寸縮小時，可以觀察到相關於 GaN 奈米粒之譜峰有藍位移之現象，其 GaN 奈米粒相關譜峰由高度 12 nm 奈米粒之 355.5 nm 隨奈米粒高度降低到 6 nm 時譜峰位置藍移到 349.8 nm，利用此一特性，在多層量子井主動層結構內，可以藉由成長參數以控制奈米粒幾何大小而獲得不同發光波長之奈米粒，進而可以任意調變發光二極體之發光波長。

奈米粒之發光波長除了可以透過控制奈米粒幾何尺寸獲得外，尚可以經由奈米粒本身之元素組成控制而得到，以  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  材料而言，當 In 組成由  $x=0$  改變到  $x=1$  時，其發光波長範圍由 362 nm 紫外光延伸到 1.6  $\mu\text{m}$  遠紅外光。根據日亞化學以 GaN/InGaN 多層量子井製作之發光二極體之技術，在以 InGaN 為位能井層材料時，可以藉由 In 組成之調變而控制發光二極體之發光波長，並進一步指出發光波長為 590nm 所需 In 組成約為 34%，發光波長為 525 nm 所需 In 組成為 29%，發光波長為 450nm 所需 In 組成為 17%。因此，本發明亦可以成長以 InGaN 為材料之奈米粒，利用 InGaN 奈米粒中 In 組成之調變，將可以獲得從紫外光(波長  $< 400$  nm)、可見光(波長  $400 \sim 700$  nm)到近紅外線(波長  $0.7 \sim 1.6 \mu\text{m}$ )之發光波長奈米粒。

有關本發明之技術內容及實施手段概以下列之具體實施例描述之。

實施例 1(單一發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之 pn 界面發光二極體)

有鑑於在多層量子井主動層結構內成長奈米粒可以有效降低目前 III 族氮化物發光二極體之多層量子井主動層內受差排缺陷引起的非輻射復合率，本發明提出一種單一發光波長之多層量子井奈米粒主動層結構，詳第 5(a)圖用以提昇發光二極體之發光效率。其成長步驟為：先提供一基板 1，並在基板 1 上成長 n 型或 (p 型) 導電緩衝層 2，隨後成長高能隙位能障層 3，再成長低能隙之位能井層 4，並在位能井層 4 內部成長單一發光波長為  $\lambda_1$  之奈米粒結構，再成長高能隙位能障層 3，至此便完成單一層量子井奈米粒主動層結構。本發明中可以重複成長多層之量子井奈米粒主動層結構以提昇發光二極體之發光效率，或經由成長參數，如：溫度之調控（溫度較低，密度較高），以較高密度之奈米粒獲得較高之發光效率，最後再成長 p 型或 (n 型) 緩衝層。

第 5(b)圖為單一發光波長多層量子井奈米粒主動層之對應能帶圖，在外加偏壓下，少數載子經擴散掉入能隙較低之奈米粒內復合發光，發光奈米粒之發光波長  $\lambda_1$  可以經由奈米粒本身元素組成與幾何尺寸控制而獲得。

#### 實施例 2(二種具互補色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之 pn 接面發光二極體)

由以上之描述得知，我們可以藉由奈米粒之元素組成或幾何尺寸之控制而調變奈米粒之發光波長，根據此特性，進一步地可以在多層量子井主動層結構內之不同層位置上成長不同元素組成或幾何尺寸之發光波長奈米粒，完成具有多種發光波長之發光二極體製作。利用此多層量子井奈米粒主

動層之多波長發光特性，未來可運用於白光發光二極體之製作，對未來於照明市場上之運用極具產業之可利用性。

因此，本發明中我們將提出多種不同之多層量子井奈米粒主動層結構設計用以合成白光光源，首先為「二種具互補色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之 pn 接面發光二極體」設計。根據 1964 年 CIE 所加入色溫為 6500K 之 D65 標準照明體下，產生白光光源之互補色可為表一所示，在調整兩種互補色之功率比後即可以合成白光光源。該「二種具互補色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之多波長發光二極體」結構圖與其相對應之能帶圖如第 6(a)、(b)圖所示，結構設計主要以多層量子井主動層為主，該單一層量子井層內包含能隙較高之位能障層 3 與能隙較低之位能井層 4，並於第一位能井層 4 內成長表一所列  $\lambda_1$  其中某一發光波長之奈米粒，第二位能井層 4 內成長表一所列對應之互補色  $\lambda_2$  發光波長之奈米粒，依序重複成長複數層具  $\lambda_1$  與  $\lambda_2$  發光波長奈米粒之多層量子井結構主動層；本發明亦可以先成長複數個  $\lambda_1$  發光波長之奈米粒多層量子井結構後，再成長複數個  $\lambda_2$  發光波長之奈米粒多層量子井結構，即可以混成白光光源。本發明亦提出另一種「二種具互補色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之多波長發光二極體」結構圖與其相對應之能帶圖如第 7(a)、(b)圖所示，亦即在同一位能井層 4 內同時成長二種具互補色發光波長  $\lambda_1$  與  $\lambda_2$  之奈米粒 15，並以複數個同時具互補色發光波長  $\lambda_1$  與  $\lambda_2$  之量子井奈米粒主動層結構，混成白光光源。

實施例 3(三種具三原色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之 pn 接面發光二極體)

有鑑於紅、綠、藍三原色混光方式合成之白光光源具有較高演色性之優點，本發明提出利用三種具三原色發光波長之多層量子井奈米粒主動層結構，詳第 8(a)圖，以合成白光光源，該結構之對應能帶圖如第 8(b)圖所示，第一 ( $\lambda_1$ )、第二 ( $\lambda_2$ ) 及第三波長 ( $\lambda_3$ ) 之奈米粒發光波長為三原色中之個別顏色，該多層量子井奈米粒主動層結構主要在第一位能井層 4 內成長第一發光波長 ( $\lambda_1$ ) 之奈米粒，於第二位能井層 4 內成長第二發光波長 ( $\lambda_2$ ) 之奈米粒，再於第三位能井層 4 內成長第三發光波長 ( $\lambda_3$ ) 之奈米粒，並依序重複成長複數層具  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  與  $\lambda_3$  發光波長奈米粒之多層量子井結構主動層，以合成白光光源。第 9(a)圖為本發明提出另一種紅綠藍三原色合成白光光源之結構，即在多層量子井主動層中之同一位能井層 4 內同時成長具第一 ( $\lambda_1$ )、第二 ( $\lambda_2$ ) 及第三波長 ( $\lambda_3$ ) 三種發光波長之奈米粒，並以複數個同時具三原色發光波長  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  與  $\lambda_3$  之量子井奈米粒主動層結構，混成白光光源，其對應之能帶圖如第 9(b)圖所示。以上所述之方法均可以藉由調控元素組成與幾何尺寸不同之奈米粒，獲得製作白光光源所需要之三原色發光波長。而發光強度之控制亦可以經由成長參數，如：溫度之調控（溫度較低，密度較高），以較高密度之奈米粒獲得較強之發光強度；亦可以增加奈米粒量子井層數，以較多層奈米粒主動層提高發光強度，以平衡三原色中各原色間之強度差異，進而製造出



光色更爲一致性之白光發光二極體。

本發明提出在發光二極體之多層量子井主動層中於不同位能井層內藉由控制奈米粒元素組成或幾何大小，獲得紅、綠及藍光波段之發光波長，在混合三種顏色色光後合成白光光源，此種做法僅需要單顆發光二極體即可發出白光光源，大幅度降低製作成本，且可以避免使用三顆發光二極體時，每顆發光二極體存在之特性不同造成光色一致性較難達成之問題，運用於白光發光二極體之製作上同時兼具新穎性與進步性。

#### 實施例 4(多種顏色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之 pn 接面發光二極體)

自然光與白熾燈泡都屬於連續光譜，而目前使用藍光發光二極體激發黃色螢光粉方式產生之白光光源因是利用互補可見光區域之全彩色方法建構，其實際發光波長係由藍光線狀及黃光帶狀光譜所組成，由於缺乏紅光波段之波長，致使物體在此白光光源照射下，顏色呈現失真情形，光源演色性之問題就顯得更爲重要。有鑑於此，本發明提出另一種白光光源合成方法作爲改進，即使用多層量子井奈米粒主動層結構，其中每一量子井層之奈米粒發光波長經由奈米粒之元素組成或大小控制，而發出三種以上，諸如：紅、橙、黃、綠、藍、靛、紫 ( $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$ 、 $\lambda_4$ 、 $\lambda_5$ 、 $\lambda_6$ 、 $\lambda_7$ ) 七種顏色之波長光源，進而合成具連續光譜之全彩白光光源。

第 10(a)圖爲本發明之多種顏色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構圖，其相對應之能帶圖如第 10(b)圖所示，

主要以多層量子井主動層為主，該單一層量子井層內包含能隙較低之位能井層 4 與能隙較高之位能障層 3，而奈米粒主要成長於能隙較低之位能井層 4 內，並於第一位能井層 4 內成長第一發光波長 ( $\lambda_1$ ) 之奈米粒，於第二位能井層 4 內成長第二發光波長 ( $\lambda_2$ ) 之奈米粒，於第三位能井層 4 內成長第三發光波長 ( $\lambda_3$ ) 之奈米粒，於第四位能井層 4 內成長第四發光波長 ( $\lambda_4$ ) 之奈米粒，於第五位能井層 4 內成長第五發光波長 ( $\lambda_5$ ) 之奈米粒，於第六位能井層 4 內成長第六發光波長 ( $\lambda_6$ ) 之奈米粒，最後於第七位能井層 4 內成長第七發光波長 ( $\lambda_7$ ) 之奈米粒，經由  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$ 、 $\lambda_4$ 、 $\lambda_5$ 、 $\lambda_6$ 、 $\lambda_7$  七種顏色之波長光源，混成白光光源。但該多種顏色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之發光波長不限制是七種，只要是三種以上之發光波長即足以合成白光光源。

實施例 5(單顆具一種以上之多波長多層量子井奈米粒主動層結構之 pn 接面發光二極體)

當奈米粒在未達量子效應之尺寸時，其能階為連續分佈狀態，僅發射出單一種發光波長如圖 2(c)所示之  $\lambda_3$  發光波長；然而當奈米粒在尺寸縮小到十奈米以下時，其能階開始分離量化而形成一個以上之不同能量能階，而每一分離量化的能階都代表有機會被載子所填據，故而在不同能量之能階上載子於復合後將可以同時釋放出具有多種能量波長的色光，如圖 2(c)所示之基態發光波長  $\lambda_{3-1}$  與激發態發光波長  $\lambda_{3-2}$ 。第 11 圖為本發明所列舉成長於氮化鎵量子井內之具有量子效應不同尺寸的氮化鎵奈米粒，說明不同尺寸之氮化

銦鎵奈米粒在可能出現之分離量化能階與相對應發光波長。當我們選擇使用尺寸為 8 nm 之 40%銦組成 InGa<sub>0.4</sub>N 奈米粒時，其分離量化的能階分別為基態 2.03 eV、第一激發態 2.119 eV、第二激發態 2.265 eV、第三激發態 2.462 eV 及第四激發態 2.701 eV，即可以同時發射 611 nm(紅光)、585 nm、547 nm(黃光)、504 nm 及 460 nm(藍光)發光波長之色光。利用此特性，我們將可以在單層量子井內藉由成長具量子效應之不同尺寸奈米粒，而獲得可以同時發射出具互補雙色、三種原色或多顏色發光波長色光之單一奈米粒，直接合成白光光源；更進一步可以運用於多層量子井主動層之成長，與其它層之奈米粒發光波長相互搭配而合成具多波長之多層量子井奈米粒主動層之發光元件。

實施例 6 ( 紫外光波長之奈米粒發光二極體激發多波長螢光體之發光元件 )

本發明中除可以由多層量子井奈米粒主動層結構之發光波長自行完成多波長(包含白光光源)發光二極體之製作外，尚可以外加螢光體方式完成多波長(包含白光光源)發光元件之製作。第 12 圖所示為本發明提出使用單一種紫外光發光波長之奈米粒發光二極體激發(a)兩種具互補色螢光波長之螢光體或(b)紅、綠、藍三原色螢光波長之螢光體所組成之多波長(包含白光光源)發光元件。該奈米粒發光二極體因激發波長為紫外光不參與配色，故發光元件可見光波長主要由螢光體之螢光波長決定。

實施例 7 ( 可見光波長之奈米粒發光二極體激發多波長螢光

體之發光元件)

本發明中之激發光源除了可為紫外光外，亦可以為可見光之激發光源，以激發螢光體。第 13(a)圖為本發明所提出使用一種可見光激發波長( $\lambda_1$ )之奈米粒發光二極體激發一種螢光波長( $\lambda_2$ )螢光體結構之多波長發光元件結構圖，該激發波長  $\lambda_1$  為可見光範圍之波長(400 nm ~ 500 nm)，螢光波長  $\lambda_2$  為所對應之互補色波長。第 13(b)圖為本發明另一種發光元件之結構，本結構係使用一種可見光激發波長( $\lambda_1$ )之奈米粒發光二極體激發兩種螢光波長( $\lambda_2$  與  $\lambda_3$ )螢光體之發光元件結構圖，該激發波長  $\lambda_1$  可與螢光波長  $\lambda_2$  與  $\lambda_3$  組成白光光源所需之三原色波長。第 13(c)圖為本發明所提出使用二種可見光激發波長( $\lambda_1$  與  $\lambda_2$ )之奈米粒發光二極體激發一種螢光波長( $\lambda_3$ )螢光體結構之發光元件結構圖，該第一、第二激發波長  $\lambda_1$  與  $\lambda_2$  可與螢光波長  $\lambda_3$  組成白光光源所需之三原色波長。本實施例中，螢光體之螢光波長不受限於兩種以內，亦可以兩種以上螢光波長螢光體組成多波長之發光元件；而激發光源之波長亦不限制在一種或兩種以內，亦可以兩種以上激發光源波長與外加螢光體組成多波長之發光元件。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟悉本技藝之人士，在不脫離本發明之精神與範圍內，當可做些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

表一 根據 D<sub>65</sub> 標準照明體以互補色方式產生白光光源之對應波長

| 互補色波長            |                  | 能階比率                        |
|------------------|------------------|-----------------------------|
| $\lambda_1$ (nm) | $\lambda_2$ (nm) | $P(\lambda_2)/P(\lambda_1)$ |
| 380              | 560.9            | 0.000642                    |
| 400              | 561.1            | 0.0785                      |
| 420              | 561.7            | 0.891                       |
| 440              | 562.9            | 1.79                        |
| 460              | 565.9            | 1.53                        |
| 480              | 584.6            | 0.562                       |
| 484              | 602.1            | 0.44                        |
| 486              | 629.6            | 0.668                       |

## 【圖式簡單說明】

第 1 圖一般習知之多層量子井發光二極體結構圖。

第 2 圖 (a) 本發明使用多層量子井奈米粒主動層結構以三原色發光波長製作白光發光二極體結構圖 (b) 其相對應之能帶圖 (c) 具量子效應奈米粒之分離能階與發光波長示意圖。

第 3 圖不同 TMGa 流率下之 GaN 奈米粒原子力顯微影像圖 (5  $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) (a) 氮化鋁鎵緩衝層 2, TMGa 流率為 (b)  $2.21 \times 10^{-5}$  (c)  $2.65 \times 10^{-5}$  (d)  $3.31 \times 10^{-5}$  mole/min。

第 4 圖不同 TMGa 流率下形成之 GaN 奈米粒低溫微螢光光譜圖 (a) 氮化鋁鎵緩衝層, TMGa 流率 (b)  $2.21 \times 10^{-5}$  (c)  $2.65 \times 10^{-5}$  (d)  $3.31 \times 10^{-5}$  mole/min。

第 5 圖 (a) 本發明之單一發光波長多層量子井奈米粒主

動層之發光二極體結構圖，(b)其相對應能帶圖。

第 6 圖本發明使用二種具互補色發光波長之多層量子井奈米粒主動層結構之多波長發光二極體，(b)其相對應能帶圖。

第 7 圖本發明在同一位能井層內同時成長兩種具互補色發光波長之奈米粒多層量子井主動層結構之多波長發光二極體，(b)其相對應能帶圖。

第 8 圖(a)本發明使用紅、綠、藍三原色發光波長之多層量子井奈米粒主動層結構之多波長發光二極體結構圖，(b)其相對應之能帶圖。

第 9 圖本發明在同一位能井層內同時成長紅、綠、藍三原色發光波長之奈米粒多層量子井主動層結構之多波長發光二極體，(b)其相對應能帶圖。

第 10 圖(a)本發明以多顏色發光波長之多層量子井奈米粒主動層製作之多波長發光二極體結構圖(b)其相對應之能帶圖。

第 11 圖具有量子效應之不同尺寸氮化銦鎘奈米粒分離能階與相對應發光波長示意圖。

第 12 圖紫外光激發波長之奈米粒發光二極體激發(a)兩種具互補色螢光體(b)紅、綠、藍三原色螢光體組成之發光元件結構圖。

第 13 圖(a)使用一種激發波長( $\lambda_1$ )奈米粒發光二極體激發一種螢光波長( $\lambda_2$ )螢光體結構之發光元件結構圖(b)使用一種激發波長( $\lambda_1$ )奈米粒發光二極體激發兩種螢光波長( $\lambda_2$

與  $\lambda_3$ ) 螢光體結構之發光元件結構圖 (c) 使用二種激發波長 ( $\lambda_1$  與  $\lambda_2$ ) 奈米粒發光二極體激發一種螢光波長 ( $\lambda_3$ ) 螢光體結構之發光元件結構圖。

## 【主要元件代表符號】

- 0 多層量子井
- 1 基板
- 2 n 型緩衝層
- 3 位能障層
- 4 位能井層
- 5 第一發光波長奈米粒
- 6 第二發光波長奈米粒
- 7 第三發光波長奈米粒
- 8 p 型導電層 ; 8' n 型導電層
- 9 第一與第二發光波長奈米粒
- 10 第一、第二與第三發光波長奈米粒
- 11 第四發光波長奈米粒
- 12 第五發光波長奈米粒
- 13 第六發光波長奈米粒
- 14 第七發光波長奈米粒
- 15 二種互補色螢光波長之螢光體
- 16 三原色螢光波長之螢光體
- 17 第一激發波長奈米粒
- 18 第二激發波長奈米粒
- 19 第一螢光波長 ( $\lambda_1$ ) 之螢光體

- 20 第二螢光波長 ( $\lambda_2$  與  $\lambda_3$ ) 之螢光體
- 21 奈米粒基態發光波長  $\lambda_{3-1}$
- 22 奈米粒激發態發光波長  $\lambda_{3-2}$



應之能帶圖。

第 14 圖 具有量子效應之不同尺寸氮化銦鎘奈米粒分離能階與相對應發光波長示意圖。

第 15 圖 紫外光激發波長之奈米粒發光二極體激發 (a) 兩種具互補色螢光體 (b) 紅、綠、藍三原色螢光體組成之發光元件結構圖。

第 16 圖 (a) 使用一種激發波長 ( $\lambda_1$ ) 奈米粒發光二極體激發一種螢光波長 ( $\lambda_2$ ) 螢光體結構之發光元件結構圖 (b) 使用一種激發波長 ( $\lambda_1$ ) 奈米粒發光二極體激發兩種螢光波長 ( $\lambda_2$  與  $\lambda_3$ ) 螢光體結構之發光元件結構圖 (c) 使用二種激發波長 ( $\lambda_1$  與  $\lambda_2$ ) 奈米粒發光二極體激發一種螢光波長 ( $\lambda_3$ ) 螢光體結構之發光元件結構圖。

【主要元件符號說明】

|    |                        |
|----|------------------------|
| 0  | 多層量子井                  |
| 1  | 基板                     |
| 2n | 型緩衝層                   |
| 3  | 位能障層                   |
| 4  | 位能井層 (發光波長 $\lambda$ ) |
| 4a | 沾濕層                    |
| 5  | 第一發光波長奈米粒              |
| 6  | 第二發光波長奈米粒              |
| 7  | 第三發光波長奈米粒              |
| 8  | p 型導電層                 |
| 8' | n 型導電層                 |
| 9  | 第一與第二發光波長奈米粒           |

- 10 第一、第二與第三發光波長奈米粒
- 11 第四發光波長奈米粒
- 12 第五發光波長奈米粒
- 13 第六發光波長奈米粒
- 14 第七發光波長奈米粒
- 15 二種互補色螢光波長之螢光體
- 16 三原色螢光波長之螢光體
- 17 第一激發波長奈米粒
- 18 第二激發波長奈米粒
- 19 第一螢光波長( $\lambda_1$ )之螢光體
- 20 第二螢光波長( $\lambda_2$ 與 $\lambda_3$ )之螢光體
- 21 奈米粒基態發光波長 $\lambda_{3-1}$
- 22 奈米粒激發態發光波長 $\lambda_{3-2}$
- 23 沾濕層之發光波長 $\lambda_{1-1}$
- 24 界面態位之發光波長 $\lambda_{1-2}$

## 十、申請專利範圍：

1. 一種多波長電激發光元件之結構，具有多層堆疊結構主動層，該主動層可為量子井、單或雙異質接面結構，每一層主動層包含低能隙位能井層 4 與高能隙之位能障層 3，其特徵在於至少一層之該位能井層 4 具有可以發射出單一波長色光、雙色光或三種(含)以上多波長色光之奈米粒結構。
2. 一種多波長電激發光元件之結構，由具多層堆疊結構主動層之發光二極體與螢光體所組成，該主動層可為量子井、單或雙異質接面結構，每一層主動層包含低能隙位能井層 4 與高能隙之位能障層 3，其特徵在於至少一層之該位能井層 4 具有可以發射出單一波長色光、雙色光或三種(含)以上多波長色光之奈米粒結構，且配合可以發出一種(含)以上螢光波長之螢光體，藉由主動層奈米粒本身所發光之波長及螢光體受該波長激發而發出之波長，可組成多波長之發光光源元件。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該主動層之發光奈米粒，發光波長範圍在 100 nm 到 20  $\mu\text{m}$  之間，包括全彩白光(400-700 nm)、紫外光(<400 nm)及紅外線(>700nm)範圍。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該奈米粒可以成長於位能井層 4 之中間。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該奈米粒可以成長於位能井層 4 與位能障層 3 界面上、下方之接鄰處。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該主動層之發光

奈米粒所發射之波長，可以藉由調整成長參數控制奈米粒元素組成或大小而獲得。

- 7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該主動層之單一顆發光奈米粒，於具有量子效應尺寸時，可以藉由基態、第一激發態或第二激發態(含)以上能量躍遷發射出一種(含)以上之發光波長。
- 8.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該奈米粒結構成長於同一層或兩層以上位能井並形成可發射出互補性的兩種發光波長，不需外加螢光體即可合成互補色之白光光源。
- 9.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該奈米粒結構成長於同一層、兩層或三層以上位能井中並可發射出三種以上發光波長，可獲得所需之紅綠藍三原色混成白光光源或以多色方式混成具連續光譜之白光光源。
- 10.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該主動層之發光奈米粒，可以在同一位能井層內同時包含一種(含)以上發光波長奈米粒。
- 11.如申請專利範圍第 2 項之結構，該多層堆疊結構主動層之發光奈米粒之發光波長可以為一種(含)以上紫外光之波長，以激發具互補色性質雙螢光波長、三原色或多色螢光波長之螢光體發出白光光源。
- 12.如申請專利範圍第 2 項之結構，該多層堆疊結構主動層之發光奈米粒之發光波長可以為一種(含)以上之可見光波長，其中至少有一種(含)以上之波長用以激發一種(含)以

上之螢光波長螢光體，其中奈米粒所發光之波長可與螢光波長相互配色，以組成包含雙互補色或紅、綠、藍三原色(含)以上之白光光源。

13.如申請專利範圍第 2 項之結構，該多層堆疊結構主動層之發光奈米粒之發光波長可以為一種(含)以上之紫外光與可見光波長，其中至少有一種(含)以上之波長用以激發一種(含)以上之螢光波長螢光體，其中奈米粒所發光之波長可與螢光波長相互配色，以組成包含雙互補色或紅、綠、藍三原色(含)以上之白光光源。

14.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，該主動層之發光奈米粒材料選自 GaAs、InAs、InP、InSb、GaSb、InAGaN、InN、AlN、ZnSe、ZnTe、CdSe、CdTe、HgTe、HgSe、SiGe、SiC、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{N}$ 、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ ，其中  $0 < x < 1$ ； $0 < y < 1$ 。

15.如申請專利範圍第 2 項之結構，該發光光源元件中之螢光體可以為黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 、黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、紅色： $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、綠色： $\text{SrAlSCISi}:\text{Eu}$  綠色： $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、綠色： $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、藍色：SCAP、藍色： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 等。

16.申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該多層堆疊結構主動層之低能隙位能井層厚度為  $0.3 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ ，高能隙位

能障層厚度為  $1 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 。

17.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，該主動層之發光奈米粒密度範圍為  $10^3 \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  或更高奈米粒密度。

18.申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該主動層之發光奈米粒厚度範圍為  $0.3 \sim 100 \text{ nm}$ ，寬度範圍為  $0.3 \sim 500 \text{ nm}$ 。

19.如申請專利範圍第 1 或 2 項之發光元件結構，可以包含使用覆晶封裝、截型倒轉金字塔結構及表面粗糙化方式提昇元件之取出效率，以提昇發光效率。

20.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，該電激發光二極體可以為 pn 二極體、蕭特基二極體結構。

21.如申請專利範圍第 1 及 2 項之結構，可以使用光電半導體或有機發光二極體材料。

22.一種具有多波長之 pn 接面電激發光元件之製法，至少包含：

(1) 在基板 1 上先成長 n 或 p 型導電緩衝層 2；

(2) 於該緩衝層 2 成長由複數高能隙位能障層 3 與複數低能隙位能井層 4 所組成之多層堆疊結構主動層；

(3) 於該多層堆疊結構主動層內成長發光奈米粒；

(4) 再成長 p 或 n 型導電層 8；以及

(5) 製作電極於 p 或 n 型導電層上。

23.一種具有多波長電激發光元件之製法，該電激發光元件由具奈米粒結構之發光二極體與螢光體所組成，藉由主動層奈米粒所發光之波長及所激發螢光體波長，組成多波長之發光光源元件，步驟至少包含：

- (1) 在基板上先成長 n 或 p 型導電緩衝層；
- (2) 成長以高能隙位能障層與低能隙位能井層組成之多層堆疊結構主動層；
- (3) 於上述多層堆疊結構主動層內成長發光奈米粒；
- (4) 再成長 p 或 n 型導電層；
- (5) 配合可以發出一種(含)以上螢光波長之螢光體，藉由主動層奈米粒本身所發光之波長及螢光體受該波長激發而發出之波長，可組成多波長之發光光源元件。

24.如申請專利範圍第 22 或 23 項之製法，其中該主動層之發光奈米粒，發光波長範圍在 100 nm 到 20  $\mu\text{m}$  之間，包括全彩白光 (400-700 nm)、紫外光 (<400 nm) 及紅外線 (>700nm) 範圍。

25.如申請專利範圍第 22 或 23 項之製法，其中該多層堆疊結構主動層選自單異質接面結構、雙異質接面結構、單一量子井結構或多層量子井結構其中之一。

26.如申請專利範圍第 22 或 23 項之製法，該主動層之發光奈米粒材料選自 GaAs、InAs、InP、InSb、GaSb、InAGaN、InN、AlN、ZnSe、ZnTe、CdSe、CdTe、HgTe、HgSe、SiGe、SiC、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{N}$ 、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ ，其中  $0 < x < 1$ ； $0 < y < 1$ 。

27.如申請專利範圍第 23 項之製法，該發光光源元件中之螢

光體可以為黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 、黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、紅色： $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、綠色： $\text{SrAlSCISi}:\text{Eu}$ 、綠色： $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、綠色： $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、藍色：SCAP、藍色： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 等。

28. 如申請專利範圍第 22 或 23 項之製法，其中該多層堆疊結構主動層之低能隙位能井層厚度為  $0.3 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ ，高能隙位能障層厚度為  $1 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 。
29. 如申請專利範圍第 22 或 23 項之製法，該主動層之發光奈米粒密度範圍為  $10^3 \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  或更高奈米粒密度。
30. 如申請專利範圍第 22 或 23 項之製法，其中該主動層之發光奈米粒厚度範圍為  $0.3 \sim 100 \text{ nm}$ ，寬度範圍為  $0.3 \sim 500 \text{ nm}$ 。
31. 如申請專利範圍第 22 或 23 項之製法，其中該主動層之發光奈米粒可以成長於位能井層中間處或位能井層與位能障層界面上、下方之接鄰處。
32. 如申請專利範圍第 22 或 23 項之製法，其中該主動層之發光奈米粒所發射之波長可以藉由改變奈米粒之元素組成與幾何尺寸調整所需之不同波長。
33. 如申請專利範圍第 22 或 23 項之製法，其中該主動層之單一顆發光奈米粒，於具有量子效應尺寸時，可以藉由基態、第一激發態或第二激發態(含)以上能量躍遷發射出一種(含)以上之發光波長。
34. 如申請專利範圍第 22 或 23 項之製法，其中該主動層之發



光奈米粒所發射之波長可以為單種發光波長。

35. 如申請專利範圍第 22 或 23 項之製法，其中該奈米粒結構成長於同一層或兩層以上位能井並形成可發射出互補性的兩種發光波長，不需外加螢光體即可合成互補色之白光光源。
36. 如申請專利範圍第 22 或 23 項之製法，其中該奈米粒結構成長於同一層、兩層或三層以上位能井中並可發射出三種以上發光波長，可獲得所需之紅綠藍三原色混成白光光源或以多色方式混成具連續光譜之白光光源。
37. 如申請專利範圍第 22 或 23 項之製法，其中該主動層之發光奈米粒，可以在同一位能井層內同時包含一種(含)以上發光波長奈米粒。
38. 如申請專利範圍第 23 項之製法，該多層堆疊結構主動層之發光奈米粒之發光波長可以為一種(含)以上紫外光之波長，以激發具互補色性質雙螢光波長、三原色或多色螢光波長之螢光體發出白光光源。
39. 如申請專利範圍第 23 項之製法，該多層堆疊結構主動層之發光奈米粒之發光波長可以為一種(含)以上之可見光波長，其中至少有一種(含)以上之波長用以激發一種(含)以上之螢光波長螢光體，其中奈米粒所發光之波長可與螢光波長相互配色，以組成包含雙互補色或紅、綠、藍三原色(含)以上之白光光源。
40. 如申請專利範圍第 23 項之製法，該多層堆疊結構主動層之發光奈米粒之發光波長可以為一種(含)以上之紫外光與

可見光波長，其中至少有一種(含)以上之波長用以激發一種(含)以上之螢光波長螢光體，其中奈米粒所發光之波長可與螢光波長相互配色，以組成包含雙互補色或紅、綠、藍三原色(含)以上之白光光源。

41.如申請專利範圍第 22 或 23 項之製法，其中發光元件可以包含使用覆晶封裝、截型倒轉金字塔結構及表面粗糙化方式提昇元件之光子取出效率，以提昇發光效率。

42.如申請專利範圍第 22 或 23 項之製法，其中發光元件可為共振腔發光二極體、面射型發光二極體或邊射型發光二極體。

43.如申請專利範圍第 22 或 23 項之製法，該電激發光二極體可以為 pn 二極體、蕭特基二極體結構。

44.如申請專利範圍第 22 或 23 項之製法，可以使用光電半導體或有機發光二極體材料。

一顆發光奈米粒，於具有量子效應尺寸時，可以藉由基態、第一激發態或第二激發態(含)以上能量躍遷發射出一種(含)以上之發光波長。

41.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中該主動層之發光奈米粒所發射之波長可以為單種發光波長。

42.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，該主動層之發光波長可以由部分(或全部)含奈米粒之堆疊層與部分(或全部)不含奈米粒堆疊層發光波長混合而成可發射出互補性的兩種發光波長，不需外加螢光體即可合成互補色之白光光源；其中該含奈米粒堆疊層內之奈米粒可成長於同一層或兩層以上堆疊層中並形成可發射出互補性的兩種發光波長。

43.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，該主動層之發光波長可以由部分(或全部)含奈米粒之堆疊層與部分(或全部)不含奈米粒堆疊層發光波長混合而成可發射出三種以上發光波長，可獲得所需之紅綠藍三原色混成白光光源或以多色方式混成具連續光譜之白光光源；其中該含奈米粒堆疊層內之奈米粒可成長於同一層、兩層或三層以上堆疊層中並可發射出相同或不同發光波長。

44.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中該主動層之發光奈米粒，可以在同一堆疊層內同時包含一種(含)以上發光波長奈米粒。

45.如申請專利範圍第 26 項之製法，該多層堆疊結構主動層之發光波長可以為一種(含)以上紫外光之波長，以激發具

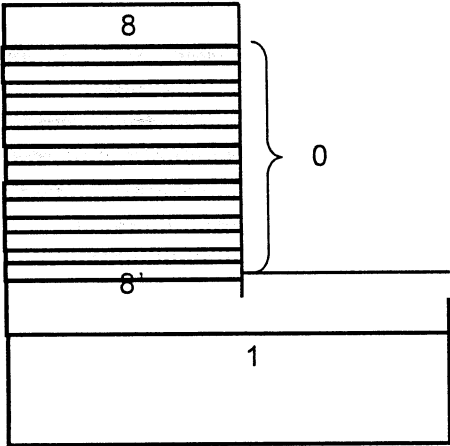
、藍三原色(含)以上之白光光源。

48.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中發光元件可以包含使用覆晶封裝、截型倒轉金字塔結構及表面粗糙化方式提昇元件之光子取出效率，以提昇發光效率。

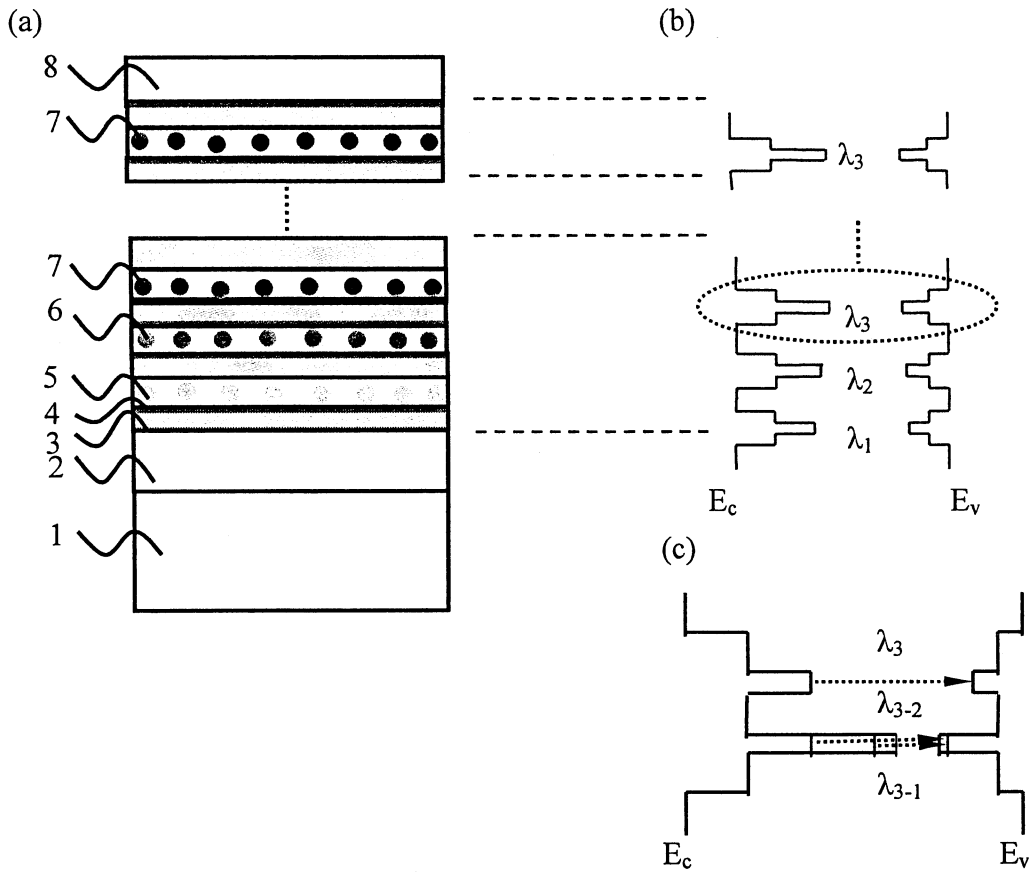
49.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中發光元件可為發光二極體及雷射二極體，包括共振腔發光二極體、面射型發光二極體、邊射型發光二極體、面射型雷射二極體或邊射型雷射二極體。

50.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，該電激發光二極體可以為 pn、蕭特基二極體結構。

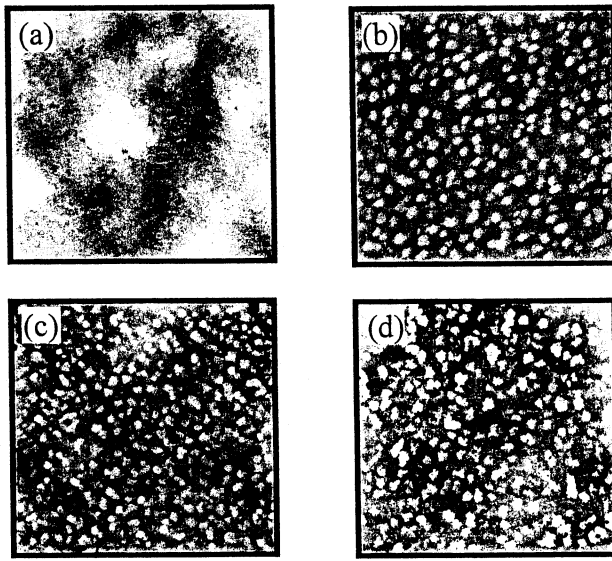
十一、圖式：



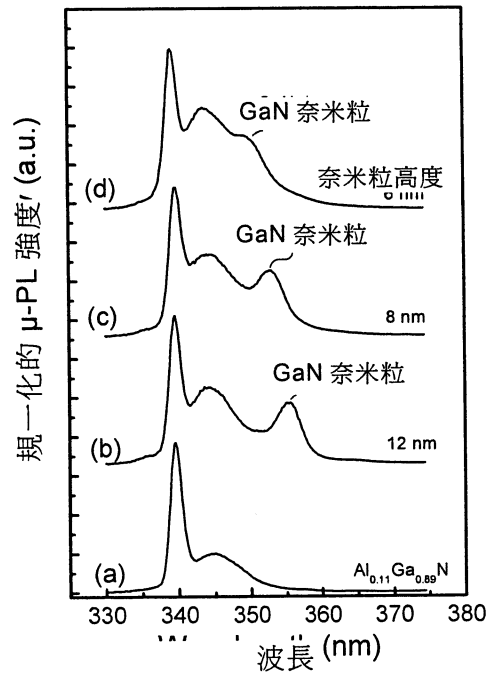
第 1 圖



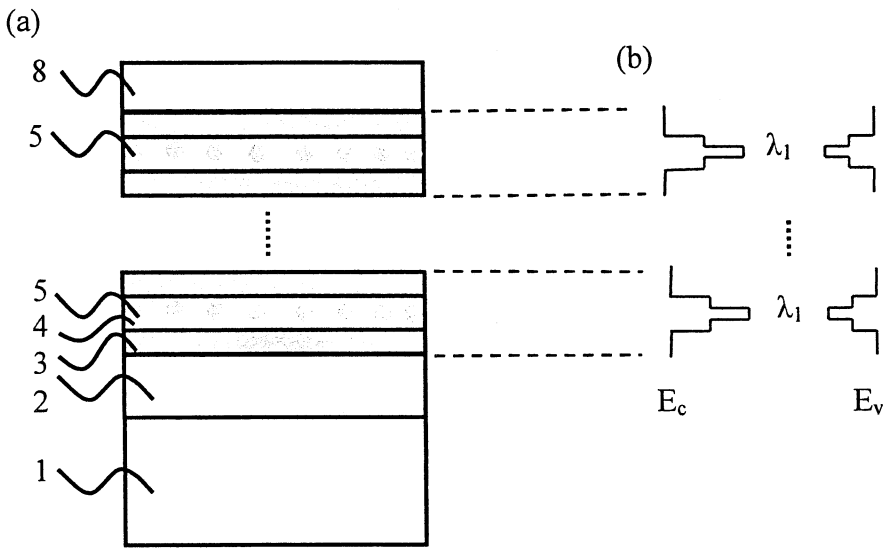
第 2 圖



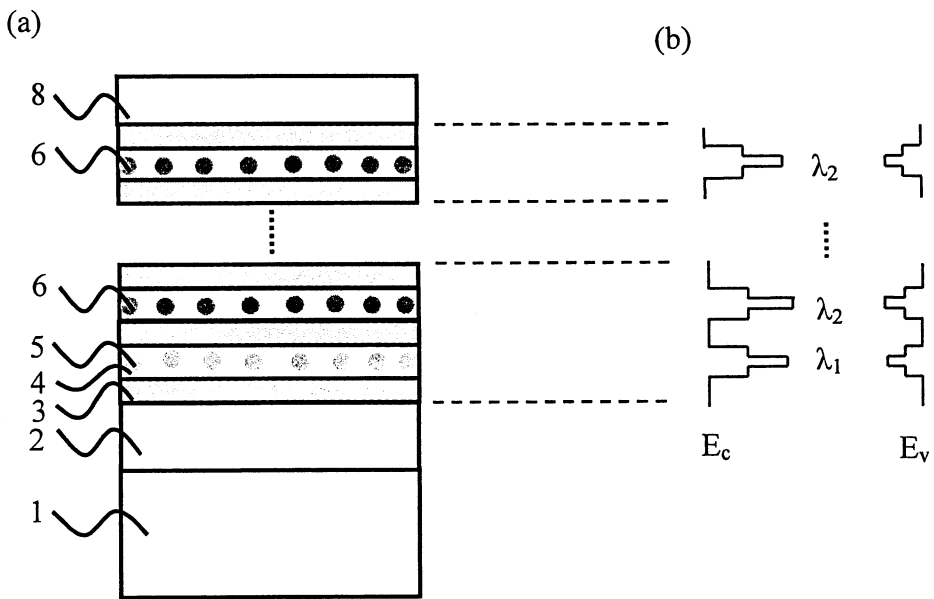
第 3 圖



第 4 圖

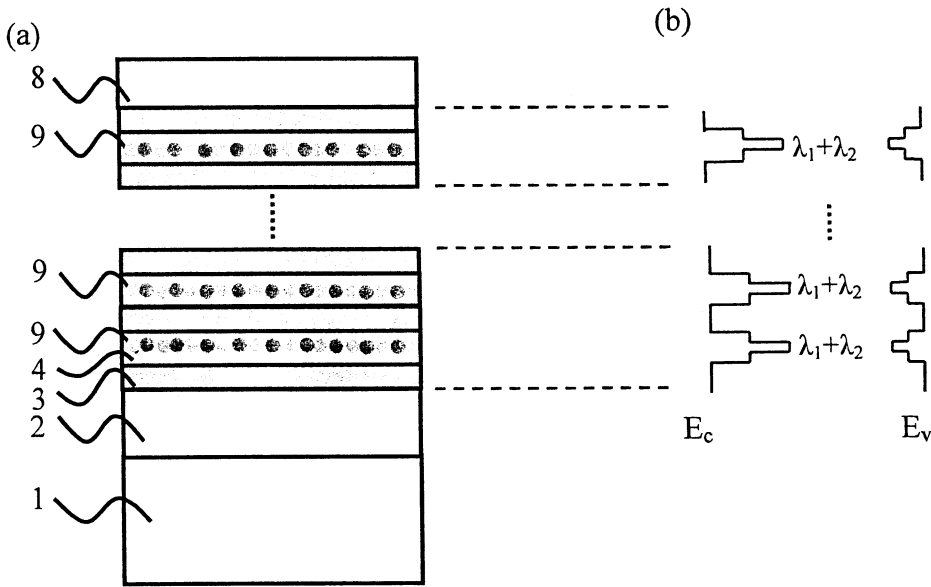


第 5 圖

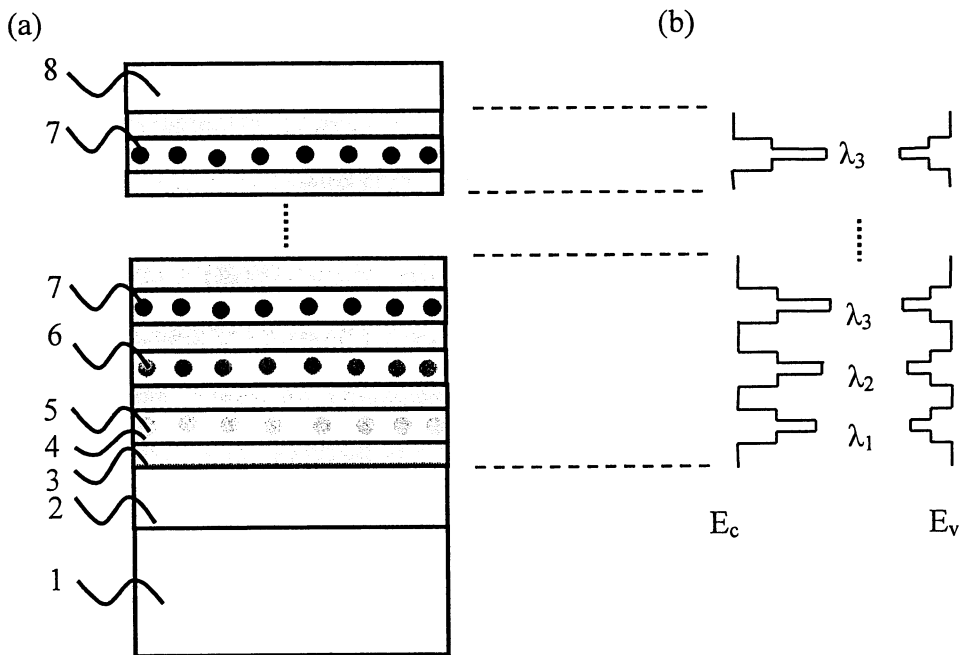


第 6 圖

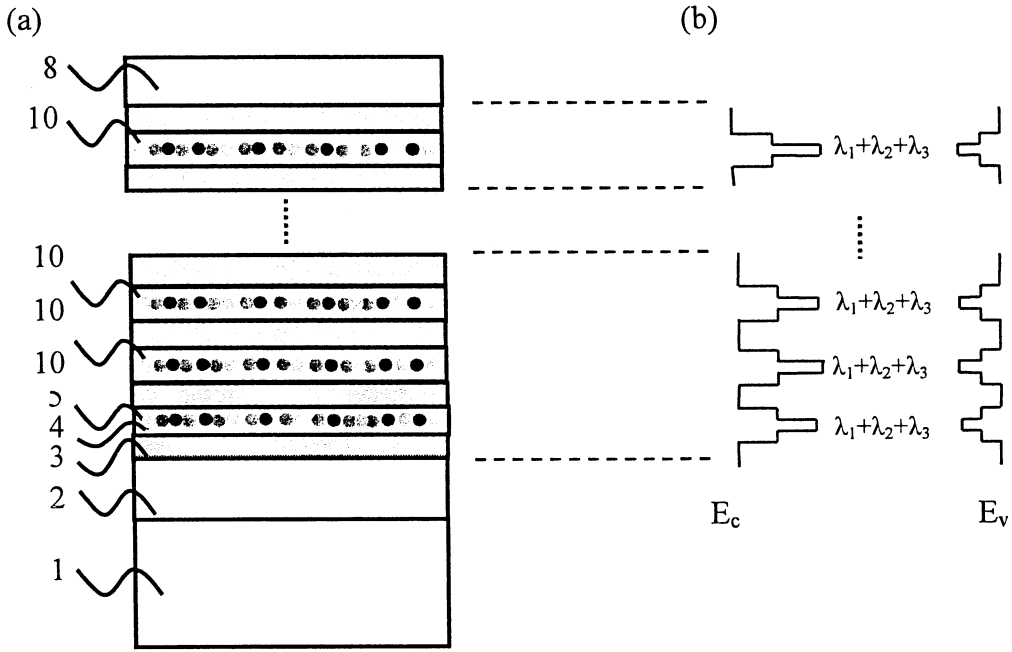




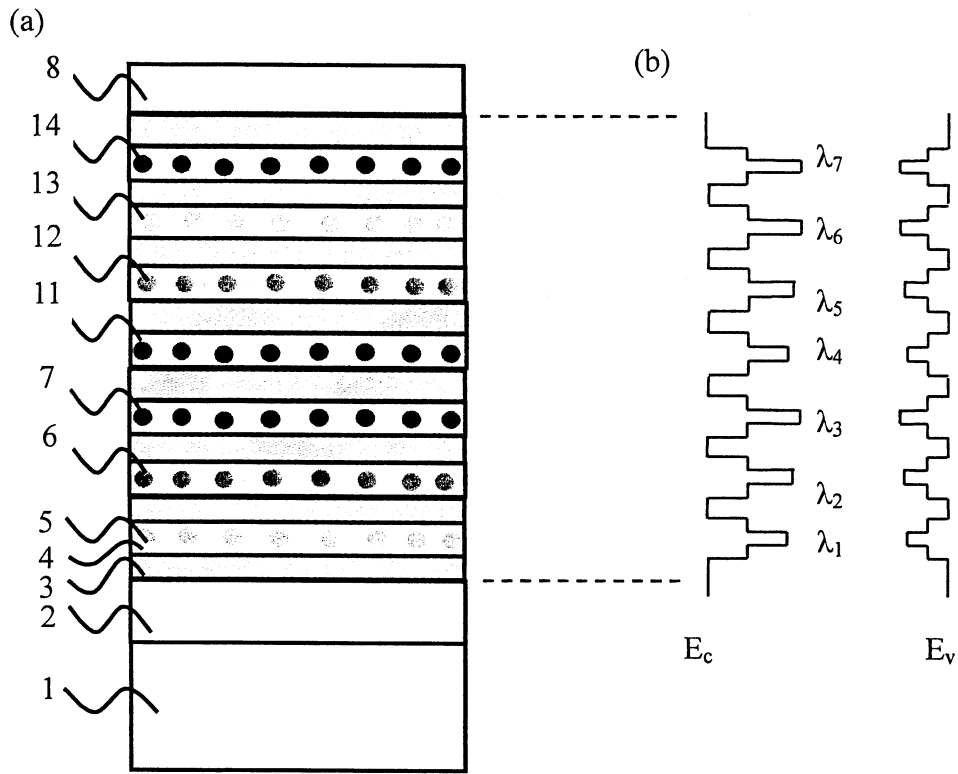
第 7 圖



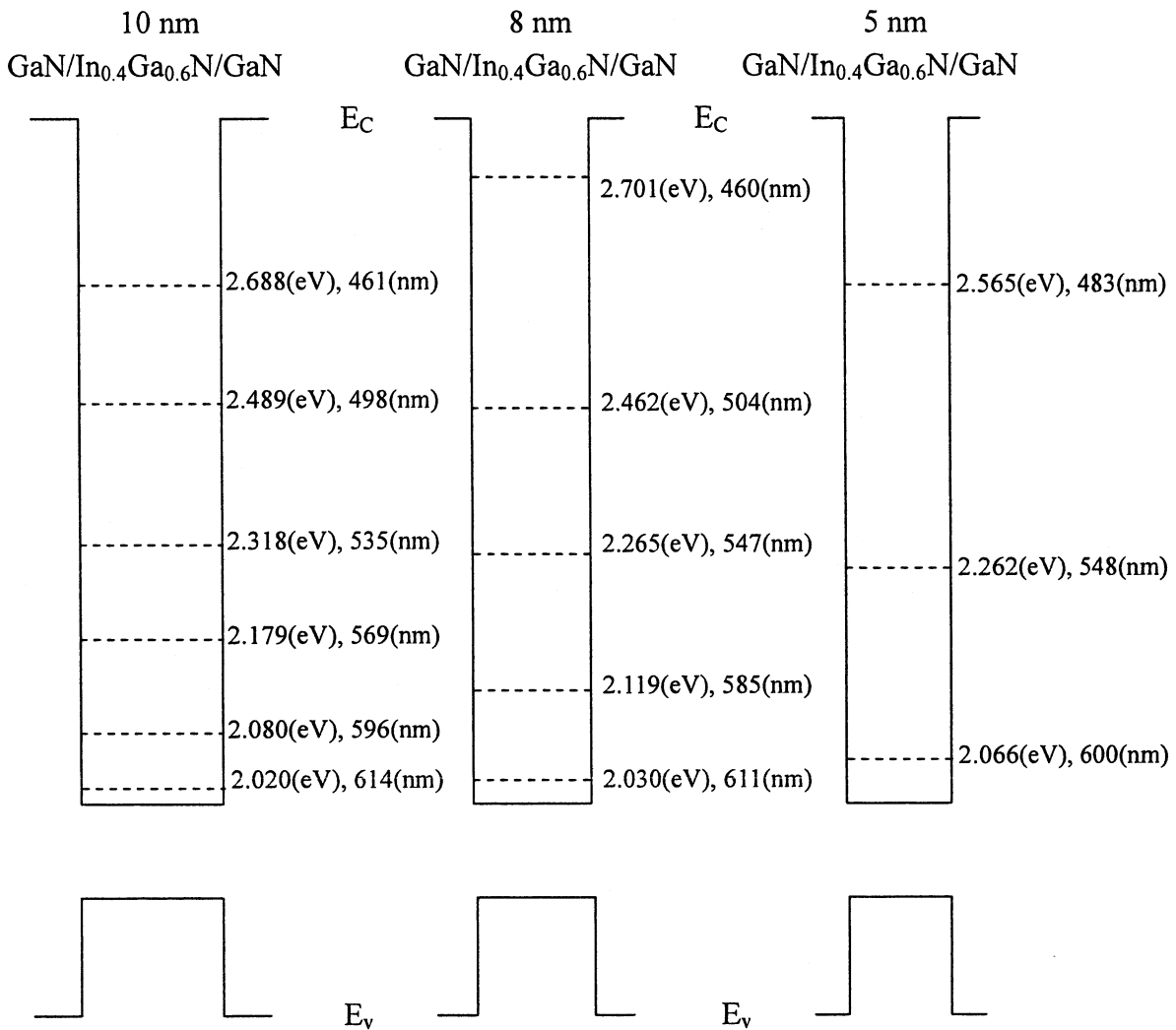
第 8 圖



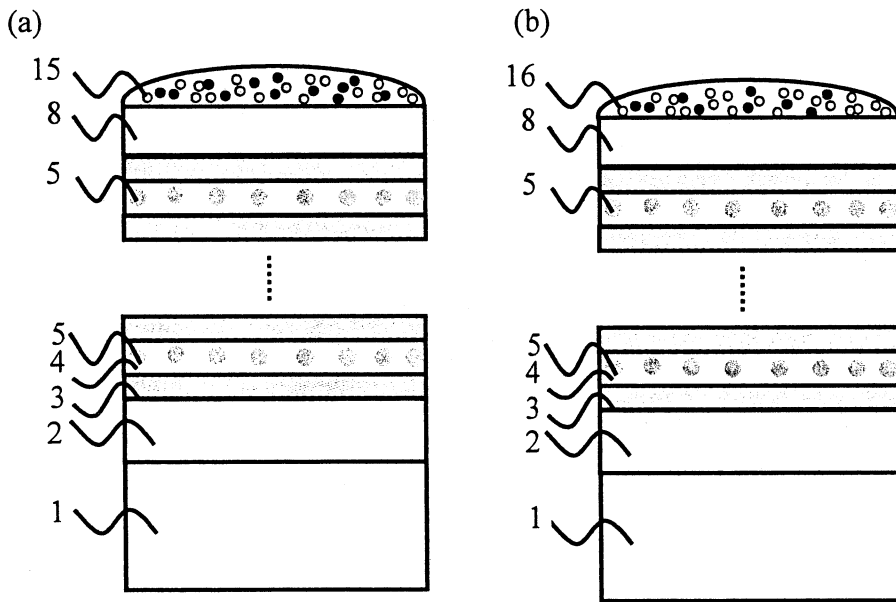
第 9 圖



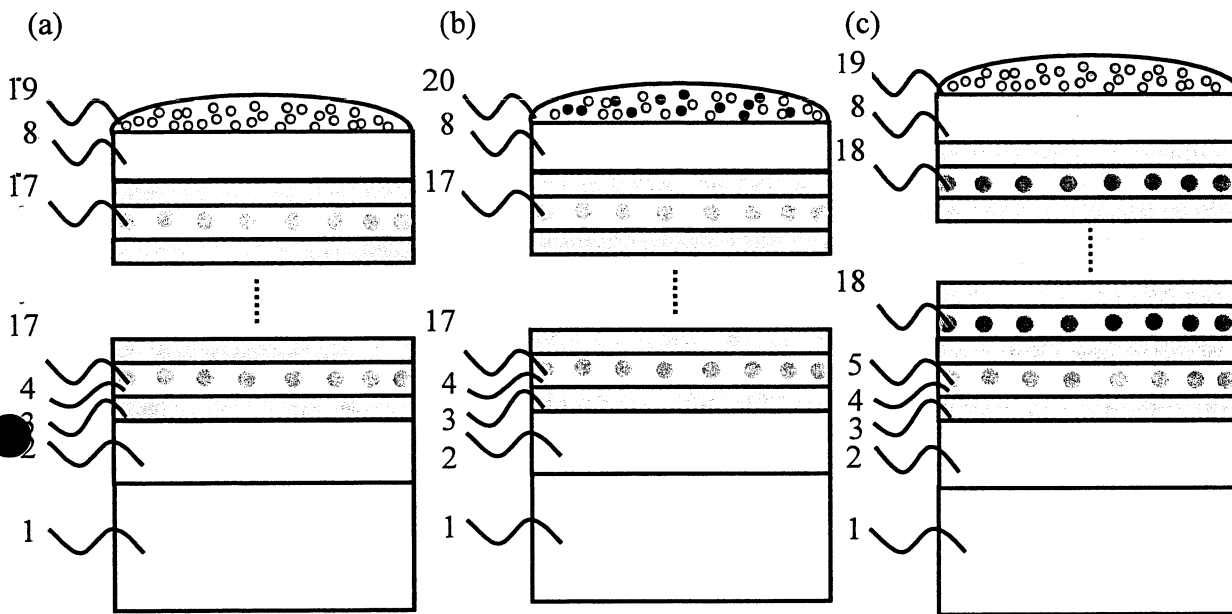
第 10 圖



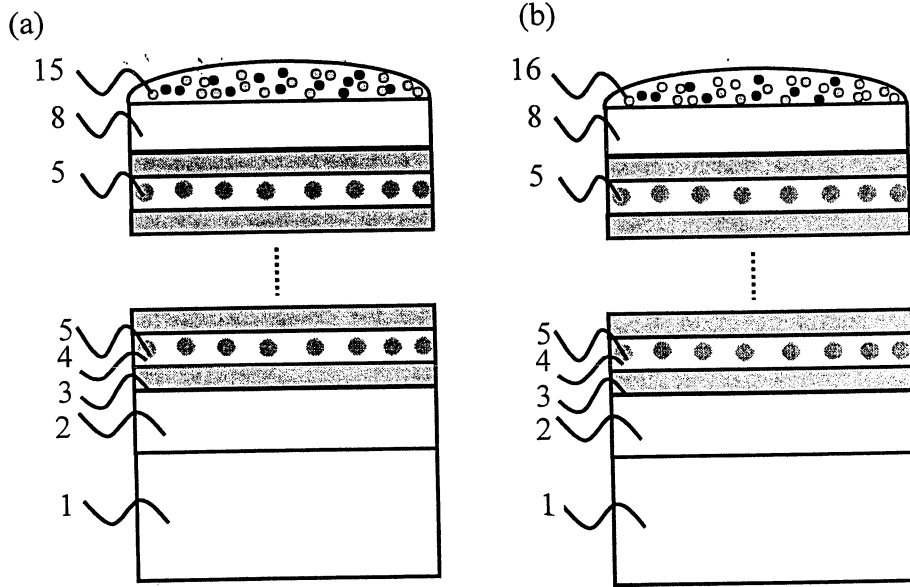
第 11 圖



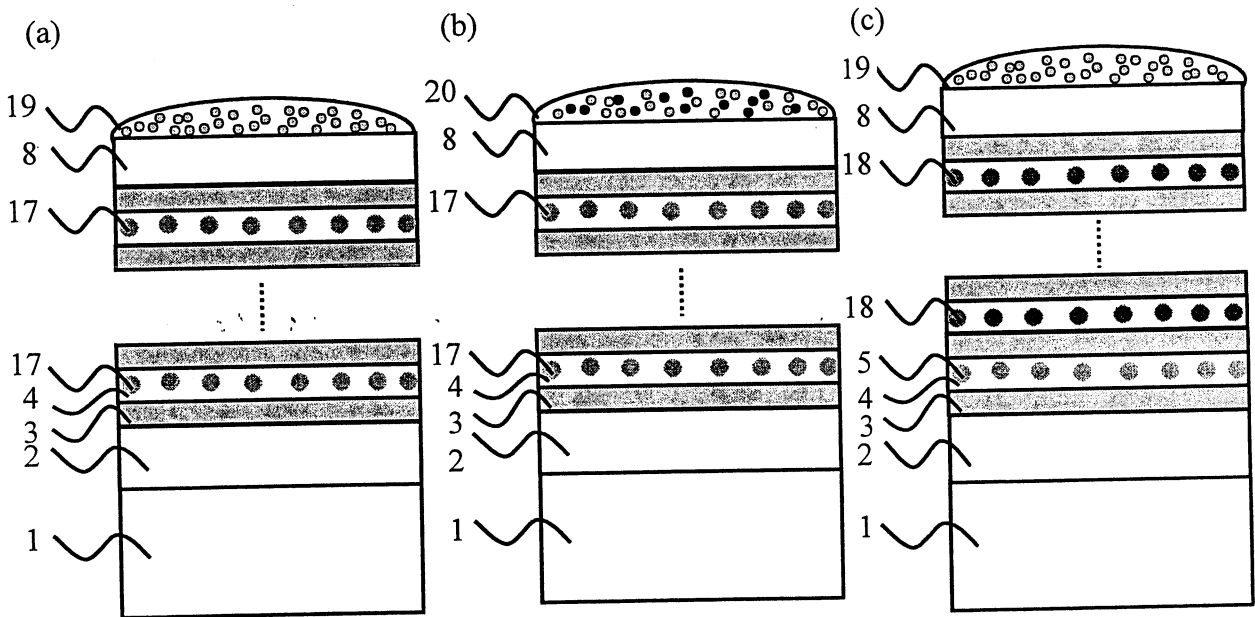
第 12 圖



第 13 圖



第 15 圖



第 16 圖

# 發明專利說明書

75111  
(2006年1月11日修正)

※申請案號： 94139600

※申請日期：

※IPC 分類：C30B;H01L

## 一、發明名稱：(中文/英文)

多波長發光元件之奈米粒結構及其製法

NANOPARTICLE STRUCTURE AND MANUFACTURING PROCESS OF  
MULTI-WAVELENGTH LIGHT EMITTING DEVICES

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY

代表人：(中文/英文)

張俊彥/CHANG, CHUN-YEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

1001 Ta-Hsueh Rd., Hsinchu, Taiwan R.O.C.

國籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C

## 三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 陳衛國 / Chen, Wei-Kuo

2. 柯文政 / Ke, Wen-Cheng

國籍：(中文/英文)

1.~2. 中華民國/R.O.C

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。



## 五、中文發明摘要：

本發明提供一種具有奈米粒之多波長發光元件結構及製法，主要特徵係該發光元件結構具有多層堆疊主動層；該主動層之每一對堆疊層包含低能隙位能井層 4 與高能隙位能障層 3，該多層堆疊主動層內至少一堆疊層內具有奈米粒結構，其中該奈米粒結構所發光波長可以藉由基態或激發態之能量躍遷，而獲得一種(含)以上之發光波長。本發光元件之發光波長可以由部分(或全部)含奈米粒之發光波長及堆疊層內之低能隙位能井層、相分離結構、界面態位、雜質態位及奈米粒底層沾濕層之發光波長組成一多波長(包含白光光源)之發光元件。該結構更可以外加螢光體方式，利用上述該多層堆疊結構主動層之發光波長激發一種(含)以上螢光波長之螢光體，其中主動層所發光之波長可參與或不參與螢光體之螢光波長配色，組成具有多波長、白光或全彩之發光元件。

## 六、英文發明摘要：

This invention relates to a light emitting device which consists of multi-stacked active layer structure with nanodots to emit multi-wavelength light and process for manufacturing thereof. These nanodots are embedded in at least one of the stacked active layer which emitting light of wavelengths due to the electron transitions from ground or involving excited states at conduction and valence bands. The light color of light emitting device could be accomplished by the combinations of light radiation from nanodots, lower energy well layers, phase separation structure, interface state, impurity state and wetting layer under nanodots in the active layer. Moreover, with additional use of phosphorus, the light color of light emitting device can be also achieved by the combinations of light radiations partly from the active layer described above and partly from the added phosphors, which absorb portions of light emitted from active layer and re-emit light at wavelengths different from the absorbed light. In a specific device, the light color of light emitting device can emit multi-wavelengths white light source.

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 基板
- 2 n 型緩衝層
- 3 位能障層
- 4 位能井層
- 5 第一發光波長奈米粒
- 6 第二發光波長奈米粒
- 7 第三發光波長奈米粒
- 8 p 型導電層

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種新的發光二極體元件之結構，特別是關於一種以奈米粒為主動層之結構，及其製法；此結構可適用於任何異質接面之半導體光電元件之製作。

### 【先前技術】

有關新型照明燈源之研發，由於發光二極體具備低電流、低電壓驅動之省電特性，使其在全球能源缺乏及各國對綠色環保觀念提昇的潮流中，特別引人注目。

以現階段白光二極體及製造技術而言，主要可以分為三大類，包括：(1)雙色互補色方式，即是以藍光二極體激發黃色螢光粉方法合成白光光源；(2)紫光激發螢光體方式(UV-LED pumping phosphorus)，以紫外光二極體激發紅綠藍三色螢光粉方法合成白光光源；以及(3)三晶粒三原色混光方式，以三顆分別為紅、綠、藍發光波長之發光二極體經封裝一體後混色而成白光光源。

最早發展之技術為雙色互補色方式，其發光效率根據1950年MacAdam計算可以高達400 lm/W，然而這種雙色互補色產生白光光源方式其演色性不佳，無法反應物體實質上之全彩顏色，只能用在戶外與工業工作上的運用，而無法運用在戶內照明（博物館內、辦公室內、桌上）之運用。目前使用雙色互補色合成白光光源的代表性廠商，例如日亞化學(Nichia)的白光發光二極體之專利，US 5,998,925、US 6,069,440及TW 383,508，係使用鈹鋁石榴石螢光粉與氮化

物二極體之設計製作白光發光二極體，藉由藍光發光二極體（460 nm InGaN）激發塗佈在其上方之黃色 YAG 螢光粉（555 nm 的黃光），螢光粉被激發後產生黃光與原先用於激發的藍光互補產生白光。雖然利用藍光晶粒配合黃色螢光粉的白光二極體製作方式是目前比較成熟的技術，然而尚有許多問題無法獲得解決，首先是均勻度問題，因為激發黃色螢光粉的藍光晶粒實際上參與白光的配色，因此藍光晶粒發光波長偏移、強度改變及螢光粉塗佈厚度均會影響到白光的均勻度（白光發光二極體之中央部份較藍，而旁邊較黃），另外加上色溫偏高與演色性較低等問題，迫使許多國際大廠逐漸轉移朝其他白光發光二極體製造技術發展。

再者，以紫外光二極體激發紅綠藍三色螢光粉方法合成白光光源之技術，Thornton 早於 1971 年，即提出使用三種單色（450、540 及 610 nm）混光方式產生之白光光源具有較高的演色性，演色性越高之白光光源越可以避免白光因缺乏某些波段之光源造成物體色澤之失真，因此可以運用之領域範圍較廣，同時可滿足包含了室外與室內照明之需求。另外，通用電氣（General Electric）在 US6,522,065 專利中使用  $A_{2-2x}Na_{1+x}E_xD_2V_3O_{12}$  作為螢光粉，其中 A 可以為 Ca、Ba、Sr 其中之一或混合三者，而 E 可以為 Eu、Dy、Sm、Tl、Er 其中之一或混合使用，D 可以為 Mg 或 Zn 其中之一或混合使用，在 UV 激發螢光粉所發出之白光顏色完全由螢光粉所決定，可藉由調整活性劑的比例而調整光色。

以 UV LED 激發紅綠藍三色螢光粉之白光發光二極體是

目前國際各 LED 廠商主要發展的技術，然而因為紫外光發光二極體之發光效率目前仍無法有效提昇，再加上抗 UV 封裝材料的開發、配合螢光粉紫外光波段之選擇，以及螢光體本身亦具有環境污染之問題，未來這些問題是否能獲得進一步突破，將決定此白光發光二極體製作技術可否繼續發展。

最後，以三顆分別為紅、綠、藍發光波長之發光二極體經封裝一體後混色而成白光光源之技術，其必須考慮插座效率 (wallplug efficiency)，即  $WPE(\%) = \eta_{int} \times \eta_{extract} \times \eta_V$ ，其中  $\eta_{int}$  代表內部量子效率、 $\eta_{extract}$  代表取出效率、 $\eta_V$  為電能效率 (electrical efficiency)。理論計算使用紅、綠、藍光三個發光二極體混成白色光方法，其 WPE 僅需要 67%，相較於直接使用藍光 LED 激發黃色螢光體 WPE 之 80%，紫外光二極體激發紅、綠、藍三色螢光體 WPE 之 100%，採用三原色發光二極體混成白光方式將較容易達到高發光效率之需求。造成此三種白光發光二極體製作技術 WPE 的差異最主要原因為螢光粉之能量轉換效率，即史托克能量損失 (Stokes' energy loss)，相較於藍光 LED 激發黃色螢光體之螢光粉能量轉換效率約 72%，紫外光二極體激發紅、綠、藍三色螢光體約 63%，由於三顆 RGB 三色 LED 組合之白光 LED 沒有螢光粉之能量轉換效率問題，故最容易達到高發光效率之目標。例如 Lumileds 在 US 6,686,691 專利中所揭露，係使用三原色燈泡混合成白光光源；而 Philips 在 US6,234,645 專利中亦提到使用至少三顆以上之 LED 合成白光，其發光效率可以高達 40 lm/W。

以上習知白光發光二極體之製作方法都是屬於使用量子井作為主動層之結構，如第 1 圖所示，量子井主要係由能隙較高之位能障層 (barrier layer) 與能隙較低之位能井層 (well layer) 所構成，在外加順向偏壓下，少數載子擴散進入能隙較低之位能井層內，並受到能障層之侷限作用，載子於位能井層內經由輻射復合而發光。通常位能井層之厚度 ( $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ ) 設計必須小於載子之擴散長度 ( $1 \sim 20 \mu\text{m}$ ) 以獲得較高之載子濃度，而輻射結合速率 (radiative recombination rate) 可以結合方程式  $R=Bnp$  表示之，其中  $B$  為結合係數， $n$  與  $p$  為載子濃度；因此當位能井層中之載子濃度越高時，結合速率將可以獲得增加，進而獲得較高發光效率之發光二極體。然而目前以 III-Nitride 為薄膜材料之藍、綠發光二極體中，因無適當晶格匹配之基板 1，導致薄膜內因晶格不匹配產生密度高達  $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$  的插排缺陷，這些插排缺陷通常貫穿量子井主動層，以至於在主動層內造成非輻射復合降低了內部量子效率，並使得發光二極體發光效率降低。

### 【發明內容】

為有效降低差排缺陷於量子井內部所造成之非輻射復合，解決發光二極體發光效率降低的問題，本發明提供一種於量子井主動層內成長奈米粒結構之方法，可以有效提昇發光二極體之發光效率。

本發明提昇發光二極體發光效率之方法主要為在量子井主動層內成長高密度之奈米粒結構，當奈米粒之密度高於差排密度，亦即奈米粒之間距小於差排間距時，載子掉入奈

米粒內進行輻射復合之機率將可以獲得提昇，即降低了載子受差排缺陷捕捉機率，進而有效提昇發光二極體之發光效率。

在上述之具有奈米粒之主動層結構中，當奈米粒內之原子數目減少致某一程度時，亦即奈米粒縮小至小於激子波耳半徑 (exciton Bohr radius) 達量子點之尺寸時，量子侷限效應 (quantum confinement) 逐漸加強，電子數目將隨之減少而造成電子軌域能階之不連續，使其基態能階之能量越來越高而發生波長藍位移現象，因此藉由控制奈米粒之幾何大小或元素組成，將可以達到任意調控奈米粒之發光波長需求。另一方面，當奈米粒達到具量子效應尺寸時，其能階開始分離量化而形成一個以上之不同能量能階，而每一分離量化的能階都代表有機會被載子所填據，故而在不同能量之能階上載子於復合後將可以同時釋放出具有多種能量波長的色光，而達成單一奈米粒即可發射一種(含)以上發光波長。

本發明的主要目的就是在提供一種以奈米粒為發光二極體主動層之結構，有效地提昇發光二極體之發光效率，係於單顆發光二極體內，透過主動層結構內奈米粒元素組成與大小之設計，於單顆 LED 內同時獲得發光波長為紅、綠、藍三原色之色光，進而製成白光發光二極體，此種以奈米粒為主動層結構製作之白光發光二極體，可以符合高發光效率、高演色性及低成本之需求。

本發明發光二極體主動層之奈米粒結構，包括直接由控制奈米粒之元素組成或幾何大小來調變其發光波長，以三原

色方法混合成白光光源，或者使用螢光體，並藉控制奈米粒之元素組成或幾何大小來調變一種配合該螢光體之發光波長，以呈現混成白光，均可達到高演色性白光二極體製作目的。

本發明之發光二極體主動層之結構，如第 2 圖所示，係於基板 1、緩衝層 2 與導電層 8 之間具有多層堆疊結構，每一層量子井包含低能隙位能井層 4(well layer)與高能隙之位能障層 3(barrier layer)，其特徵在於至少一層之該位能井層 4 具有可以同時發出多波長色光之奈米粒結構，也包括發出單一波長色光之奈米粒結構。本發明之發光二極體主動層之結構，可進一步包括配合可以發出一種(含)以上螢光波長之螢光體，藉由主動層奈米粒本身所發光之波長及螢光體受該波長激發而發出之波長，可組成多波長之發光光源元件。其中，在位能井層中之奈米粒可以成長於位能井層之中間處或位能井層與位能障層界面上、下方之接鄰處等位置。

在上述之本發明發光二極體主動層之結構中，該多層堆疊結構主動層之發光奈米粒之發光波長可以配合外加螢光體而混成白光光源，藉調整成長參數控制奈米粒元素組成或大小獲得該所需波長；再者，該多層堆疊結構主動層之發光奈米粒之發光波長可以為紫外光之發光波長，以激發具互補色性質雙螢光波長之螢光體，發出白光光源；再者，該多層堆疊結構主動層之發光奈米粒之發光波長可以為紫外光之發光波長，以激發三原色或多色螢光波長之螢光體，發出白光光源；又，該多層堆疊結構主動層之發光奈米粒之發光波



長可以為一種(含)以上之可見光發光波長，以激發一種(含)以上之螢光波長螢光體，其中激發波長可與螢光波長相互配色，以組成包含雙互補色或紅、綠、藍三原色(含)以上之白光光源。

較佳地，在上述之本發明發光二極體主動層之結構中，可以是互補性的兩種發光波長之多層堆疊層奈米粒主動層，調整成長參數控制奈米粒元素組成或大小，獲得所需之雙色互補色混成白光光源，不需外加螢光體即可合成互補色之白光光源。

更佳地，在上述之本發明發光二極體主動層之結構中，可以是三種以上發光波長之多層堆疊層奈米粒主動層，調整成長參數控制奈米粒元素組成或大小，獲得所需之紅綠藍三原色混成白光光源或以多色方式混成具連續光譜之白光光源。

適用於本發明發光二極體主動層結構之該主動層之發光奈米粒材料，選自 GaAs、InAs、InP、InSb、GaSb、InAGaN、InN、AlN、ZnSe、ZnTe、CdSe、CdTe、HgTe、HgSe、SiGe、SiC、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{N}$ 、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ ，其中  $0 < x < 1$ ； $0 < y < 1$ 。其中該多層堆疊結構主動層之低能隙位能井層厚度為  $0.3 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ ，高能隙位能障層厚度為  $1 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 。其中該主動層之發光奈米粒密度範圍為  $10^3 \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  或更高奈米粒密度，發光奈米粒厚度範圍為  $0.3 \sim 100 \text{ nm}$ ，寬度

範圍為 0.3~500 nm。

再者，配合該發光光源元件中之螢光體可以為黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 、黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、紅色： $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、綠色： $\text{SrAlSCISi}:\text{Eu}$  綠色： $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、綠色： $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、藍色：SCAP、藍色： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ... 等。

更進一步地，在上述之本發明奈米粒為發光二極體主動層之結構中，可以配合截型倒轉金字塔型、表面粗化及覆晶封裝方法，以提昇元件發光效率。

本發明藉由以單顆三原色之多層堆疊奈米粒主動層結構製作白光發光二極體，不需使用三顆紅綠藍三原色發光二極體，只需單顆發光二極體即可以合成白光光源，達到高演色性、高發光效率及低成本之需求；使用紅綠藍三原色混成白光光源方法改善了目前以藍光發光二極體激發黃色螢光體產生白光光源之低演色性問題。此外，使用奈米粒為主動層結構減低量子井結構中受到差排缺陷造成非輻射復合影響，可以有效提昇發光效率。本發明的目的就是在提供一種以奈米粒為發光二極體主動層之結構，僅需單顆發光二極體即可以產生白光光源，有效降低製作成本。

如前述本發明之發光二極體主動層結構之製法，至少包括：（1）先提供一基板 1，（2）並在基板 1 上成長 n 或 p 型緩衝層 2，（3）成長位能障層 3，（4）於第一量子井之位能井層 4 中成長第一發光波長奈米粒 5，（5）再成長位能

障層 3；(6) 並於第二量子井之位能井層 4 中成長第二發光波長奈米粒 6，(7) 再成長位能障層 3；(8) 並於第三量子井之位能井層 4 中成長第三發光波長奈米粒 7，(9) 再成長位能障層 3；(10) 最後再升高成長溫度成長 p 或 n 型導電層 8。又，步驟(4) 至步驟(8) 之實施，端視前述本發明多波長發光二極體之主動層型態所需波長及組合而定。本發明發光二極體主動層結構其配合可以發出一種(含)以上螢光波長之螢光體之製法，係於前述之步驟(10) 之後，進一步成長該配合螢光體之步驟。

其中奈米粒之成長方式，可以使用週期性流量調制磊晶方法，參考本申請案之發明人先前之美國專利申請案(案號 11/005,547，申請日期 2004/12/6)，以及發明人先前相關論文(發表於 Japanese Journal of Applied Physic, Vol.43, No.6B,2004,PP.L780~783, June, 2004, Wei-Kuo Chen et al. "Formation of Self-organized GaN Dots on Al<sub>0.11</sub>Ga<sub>0.89</sub>N by Alternating Supply of Source Precursors" )，其揭示成長奈米粒為發光二極體之多層量子井主動層結構，該方法可以在低晶格常數不匹配度之材料上，甚至於相同晶格常數之材料上成長奈米粒，因此發光二極體多層量子井主動層材料選擇性高，其發光波長可調變範圍增加，而且可在能隙較低之位能井層 4 內直接成長奈米粒結構，以增加發光二極體之發光效率。

在本申請案發明人提出該奈米粒成長技術之前，習知方式係以 SK 模式為主，其先決條件是緩衝層與磊晶薄膜間

之晶格不匹配度必須大於 2% 以上，致使磊晶薄膜成長型態，由二維平鋪型成長轉變為三維之島狀（或錐狀）奈米粒成長，此種成長模式轉變之方法目前已廣泛地被應用於晶格不匹配度約 5~7% 之 III-V 或 II-VI 族化合物半導體，如 InAs/GaAs、ZnTe/ZnSe 等材料之奈米粒製作上；再者，Nakada Yoshiaki 等所擁有之專利，JP 10,289,996 及 JP 9,283,737 中揭示一種使用 S-K 成長模式，係成長 InAs 奈米粒於 GaAs 緩衝層之技術。如以 SK 模式在發光二極體之多層量子井主動層內成長奈米粒結構時，奈米粒僅能成長於與其晶格不匹配度 >2% 之能隙較高之位能障層上，如此一來，主動層之結構設計受限，亦將會減少主動層材料之選擇性，也限制了發光二極體之波長可調變範圍。

因此，本發明所使用之週期性流量調制磊晶方法以成長奈米粒結構，實質上係用以獲得遠超出習知製法的預期效果。

### 【實施方式】

本發明中我們先列舉使用週期性流量調制磊晶方法成功地在僅有 0.25 % 之低晶格不匹配度氮化鋁鎵緩衝層上成長氮化鎵奈米粒，但後文中所有列舉之多層量子井主動層內奈米粒結構之發光二極體並不受限於此成長方法。

第 2 圖為使用週期性流量調制磊晶方法在不同 TMGa 反應氣體流率下所成長之 GaN 奈米粒原子力顯微影像圖，改變 TMGa 流率成長參數分別為  $2.21 \times 10^{-5}$ 、 $2.65 \times 10^{-5}$ 、 $3.31 \times 10^{-5}$  mole/min，由第 3 圖可以得知奈米粒高度與寬度分別為

6/200、8/160、12/220 nm。進一步在 GaN 奈米粒上披覆厚度約 30 nm 與氮化鋁鎵緩衝層 2 相同鋁組成之披覆層，以量測奈米粒之光學特性；由第 4 圖可以發現到當 GaN 奈米粒尺寸縮小時，可以觀察到相關於 GaN 奈米粒之譜峰有藍位移之現象，其 GaN 奈米粒相關譜峰由高度 12 nm 奈米粒之 355.5 nm 隨奈米粒高度降低到 6 nm 時譜峰位置藍移到 349.8 nm，利用此一特性，在多層量子井主動層結構內，可以藉由成長參數以控制奈米粒幾何大小而獲得不同發光波長之奈米粒，進而可以任意調變發光二極體之發光波長。

奈米粒之發光波長除了可以透過控制奈米粒幾何尺寸獲得外，尚可以經由奈米粒本身之元素組成控制而得到，以  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  材料而言，當 In 組成由  $x=0$  改變到  $x=1$  時，其發光波長範圍由 362 nm 紫外光延伸到 1.6  $\mu\text{m}$  遠紅外光。根據日亞化學以 GaN/InGaN 多層量子井製作之發光二極體之技術，在以 InGaN 為位能井層材料時，可以藉由 In 組成之調變而控制發光二極體之發光波長，並進一步指出發光波長為 590nm 所需 In 組成約為 34%，發光波長為 525 nm 所需 In 組成為 29%，發光波長為 450nm 所需 In 組成為 17%。因此，本發明亦可以成長以 InGaN 為材料之奈米粒，利用 InGaN 奈米粒中 In 組成之調變，將可以獲得從紫外光(波長  $< 400$  nm)、可見光(波長 400~700nm)到近紅外線(波長 0.7 ~ 1.6  $\mu\text{m}$ )之發光波長奈米粒。

有關本發明之技術內容及實施手段概以下列之具體實施例描述之。

實施例 1(單一發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之 pn 界面發光二極體)

有鑑於在多層量子井主動層結構內成長奈米粒可以有效降低目前 III 族氮化物發光二極體之多層量子井主動層內受缺陷引起的非輻射復合率，本發明提出一種單一發光波長之多層量子井奈米粒主動層結構，詳第 5(a)圖用以提昇發光二極體之發光效率。其成長步驟為：先提供一基板 1，並在基板 1 上成長 n 型或(p 型)導電緩衝層 2，隨後成長高能隙位能障層 3，再成長低能隙之位能井層 4，並在位能井層 4 內部成長單一發光波長為  $\lambda_1$  之奈米粒結構，再成長高能隙位能障層 3，至此便完成單一層量子井奈米粒主動層結構。本發明中可以重複成長多層之量子井奈米粒主動層結構以提昇發光二極體之發光效率，或經由成長參數，如：溫度之調控（溫度較低，密度較高），以較高密度之奈米粒獲得較高之發光效率，最後再成長 p 型或(n 型)緩衝層。

第 5(b)圖為單一發光波長多層量子井奈米粒主動層之對應能帶圖，在外加偏壓下，少數載子經擴散掉入能隙較低之奈米粒內復合發光，發光奈米粒之發光波長  $\lambda_1$  可以經由奈米粒本身元素組成與幾何尺寸控制而獲得。

實施例 2(二種具互補色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之 pn 界面發光二極體)

由以上之描述得知，我們可以藉由奈米粒之元素組成或幾何尺寸之控制而調變奈米粒之發光波長，根據此特性，進一步地可以在多層量子井主動層結構內之不同層位置上成

長不同元素組成或幾何尺寸之發光波長奈米粒，完成具有多種發光波長之發光二極體製作。利用此多層量子井奈米粒主動層之多波長發光特性，未來可運用於白光發光二極體之製作，對未來於照明市場上之運用極具產業之可利用性。

因此，本發明中我們將提出多種不同之多層量子井奈米粒主動層結構設計用以合成白光光源，首先為「二種具互補色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之 pn 接面發光二極體」設計。根據 1964 年 CIE 所加入色溫為 6500K 之 D65 標準照明體下，產生白光光源之互補色可為表一所示，在調整兩種互補色之功率比後即可以合成白光光源。該「二種具互補色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之多波長發光二極體」結構圖與其相對應之能帶圖如第 6(a)、(b)圖所示，結構設計主要以多層量子井主動層為主，該單一層量子井層內包含能隙較高之位能障層 3 與能隙較低之位能井層 4，並於第一位能井層 4 內成長表一所列  $\lambda_1$  其中某一發光波長之奈米粒，第二位能井層 4 內成長表一所列對應之互補色  $\lambda_2$  發光波長之奈米粒，依序重複成長複數層具  $\lambda_1$  與  $\lambda_2$  發光波長奈米粒之多層量子井結構主動層；本發明亦可以先成長複數個  $\lambda_1$  發光波長之奈米粒多層量子井結構後，再成長複數個  $\lambda_2$  發光波長之奈米粒多層量子井結構，即可以混成白光光源。本發明亦提出另一種「二種具互補色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之多波長發光二極體」結構圖與其相對應之能帶圖如第 7(a)、(b)圖所示，亦即在同一位能井層 4 內同時成長二種具互補色發光波長  $\lambda_1$  與  $\lambda_2$  之奈米粒 15，並以複數個同時具互補色發光波長  $\lambda_1$  與  $\lambda_2$  之量子井奈米粒主

動層結構，混成白光光源。而同一位能井層內同時成長二種具互補色發光波長奈米粒結構之方法，可利用一般在 InGaN 材料中經常出現之相分離 (phase separation) 現象，即同時出現二種銻組成之 InGaN 奈米粒或在位能井內出現兩種組成之 InGaN 相分離結構達成之。本發明再提出另一種「二種具互補色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之多波長發光二極體」結構圖與其相對應之能帶圖如第 8(a)、(b) 圖所示，亦即在同一位能井層 4 內，成長具有沾濕層 4a 之奈米粒結構 5，奈米粒結構之發光波長主要由沾濕層  $\lambda_{1-1}$  與奈米粒本身  $\lambda_1$  發光波長組成二種具互補色發光波長光源。具有沾濕層之奈米粒結構可以藉由 SK 模式成長之，由於 SK 模式需藉由沾濕層累積足夠應力應變能，方能由二維平面成長轉變為三維度奈米粒成長，故本發明可使用 SK 模式成長具有沾濕層之奈米粒結構。另一方面，奈米粒與位能井層 4、位能井層 4 與位能障層 3 或奈米粒與位能障層 3 之界面處經常存在界面態位 (interface state)，當載子進入位能井層之過程中，將有許多載子是經由此界面態位復合發光，故本發明中，如第 8(b) 圖所示，可以在同一位能井層 4 內，利用界面態位之發光波長  $\lambda_{1-2}$  與奈米粒本身發光波長  $\lambda_1$  組成二種具互補色發光波長光源。而另一方面除了界面態位外，尚可以在奈米粒結構或位能井層內摻入雜質，利用雜質產生之雜質態位發出之波長與奈米粒本身發光波長組成二種具互補色發光波長光源。

實施例 3 (三種具三原色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之 pn 接面發光二極體)



有鑑於紅、綠、藍三原色混光方式合成之白光光源具有較高演色性之優點，本發明提出利用三種具三原色發光波長之多層量子井奈米粒主動層結構，詳第 9(a)圖，以合成白光光源，該結構之對應能帶圖如第 9(b)圖所示，第一 ( $\lambda_1$ )、第二 ( $\lambda_2$ ) 及第三波長 ( $\lambda_3$ ) 之奈米粒發光波長為三原色中之個別顏色，該多層量子井奈米粒主動層結構主要在第一位能井層 4 內成長第一發光波長 ( $\lambda_1$ ) 之奈米粒，於第二位能井層 4 內成長第二發光波長 ( $\lambda_2$ ) 之奈米粒，再於第三位能井層 4 內成長第三發光波長 ( $\lambda_3$ ) 之奈米粒，並依序重複成長複數層具  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  與  $\lambda_3$  發光波長奈米粒之多層量子井結構主動層，以合成白光光源。第 10(a)圖為本發明提出另一種紅綠藍三原色合成白光光源之結構，即在多層量子井主動層中之同一位能井層 4 內同時成長具第一 ( $\lambda_1$ )、第二 ( $\lambda_2$ ) 及第三波長 ( $\lambda_3$ ) 三種發光波長之奈米粒，並以複數個同時具三原色發光波長  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  與  $\lambda_3$  之量子井奈米粒主動層結構，混成白光光源，其對應之能帶圖如第 10(b)圖所示。以上所述之方法均可以藉由調控元素組成與幾何尺寸不同之奈米粒，獲得製作白光光源所需要之三原色發光波長。而發光強度之控制亦可以經由成長參數，如：溫度之調控（溫度較低，密度較高），以較高密度之奈米粒獲得較強之發光強度；亦可以增加奈米粒量子井層數，以較多層奈米粒主動層提高發光強度，以平衡三原色中各原色間之強度差異，進而製造出光色更為一致性之白光發光二極體。

本發明提出在發光二極體之多層量子井主動層中於不同位能井層內藉由控制奈米粒元素組成或幾何大小，獲得

紅、綠及藍光波段之發光波長，在混合三種顏色色光後合成白光光源，此種做法僅需要單顆發光二極體即可發出白光光源，大幅度降低製作成本，且可以避免使用三顆發光二極體時，每顆發光二極體存在之特性不同造成光色一致性較難達成之問題，運用於白光發光二極體之製作上同時兼具新穎性與進步性。

實施例 4(多種顏色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之 pn 接面發光二極體)

自然光與白熾燈泡都屬於連續光譜，而目前使用藍光發光二極體激發黃色螢光粉方式產生之白光光源因是利用互補可見光區域之全彩色方法建構，其實際發光波長係由藍光線狀及黃光帶狀光譜所組成，由於缺乏紅光波段之波長，致使物體在此白光光源照射下，顏色呈現失真情形，光源演色性之問題就顯得更為重要。有鑑於此，本發明提出另一種白光光源合成方法作為改進，即使用多層量子井奈米粒主動層結構，其中每一量子井層之奈米粒發光波長經由奈米粒之元素組成或大小控制，而發出三種以上，諸如：紅、橙、黃、綠、藍、靛、紫（ $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$ 、 $\lambda_4$ 、 $\lambda_5$ 、 $\lambda_6$ 、 $\lambda_7$ ）七種顏色之波長光源，進而合成具連續光譜之全彩白光光源。

第 11(a)圖為本發明之多種顏色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構圖，其相對應之能帶圖如第 11(b)圖所示，主要以多層量子井主動層為主，該單一層量子井層內包含能隙較低之位能井層 4 與能隙較高之位能障層 3，而奈米粒主要成長於能隙較低之位能井層 4 內，並於第一位能井層 4 內

成長第一發光波長 ( $\lambda_1$ ) 之奈米粒，於第二位能井層 4 內  
成長第二發光波長 ( $\lambda_2$ ) 之奈米粒，於第三位能井層 4 內  
成長第三發光波長 ( $\lambda_3$ ) 之奈米粒，於第四位能井層 4 內  
成長第四發光波長 ( $\lambda_4$ ) 之奈米粒，於第五位能井層 4 內  
成長第五發光波長 ( $\lambda_5$ ) 之奈米粒，於第六位能井層 4 內  
成長第六發光波長 ( $\lambda_6$ ) 之奈米粒，最後於第七位能井層 4  
內成長第七發光波長 ( $\lambda_7$ ) 之奈米粒，經由  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$ 、  
 $\lambda_4$ 、 $\lambda_5$ 、 $\lambda_6$ 、 $\lambda_7$  七種顏色之波長光源，混成白光光源。  
但該多種顏色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之發  
光波長不限制是七種，只要是三種以上之發光波長即足以合  
成白光光源。

實施例 5(單顆具一種以上之多波長多層量子井奈米粒主動  
層結構之 pn 接面發光二極體)

當奈米粒在未達量子效應之尺寸時，其能階為連續分佈  
狀態，僅發射出單一發光波長如第 2(c)圖所示之  $\lambda_3$  發光  
波長；然而當奈米粒在尺寸縮小到十奈米以下時，其能階開  
始分離量化而形成一個以上之不同能量能階，而每一分離量  
化的能階都代表有機會被載子所填據，故而在不同能量之能  
階上載子於復合後將可以同時釋放出具有多種能量波長的  
色光，如第 2(c)圖所示之基態發光波長  $\lambda_{3-1}$  與激發態發光  
波長  $\lambda_{3-2}$ 。第 12 圖為本發明所列舉成長於氮化鎵量子井內  
之具有量子效應不同尺寸的氮化鎵奈米粒，說明不同尺寸  
之氮化鎵奈米粒在可能出現之分離量化能階與相對應發  
光波長。當我們選擇使用尺寸為 8 nm 之 40% 鎵組成 InGaN  
奈米粒時，其分離量化的能階分別為基態 2.03 eV、第一激

發態 2.119 eV、第二激發態 2.265 eV、第三激發態 2.462 eV 及第四激發態 2.701 eV，即可以同時發射 611 nm(紅光)、585 nm、547 nm(黃光)、504 nm 及 460 nm(藍光)發光波長之色光。利用此特性，我們將可以在單層量子井內藉由成長具量子效應之不同尺寸奈米粒，而獲得可以同時發射出具互補雙色、三種原色或多顏色發光波長色光之單一奈米粒，直接合成白光光源；更進一步可以運用於多層量子井主動層之成長，與其它層之奈米粒發光波長相互搭配而合成具多波長之多層量子井奈米粒主動層之發光元件。

## 實施例 6 (紫外光波長之奈米粒發光二極體激發多波長螢光體之發光元件)

本發明中除可以由多層量子井奈米粒主動層結構之發光波長自行完成多波長(包含白光光源)發光二極體之製作外，尚可以外加螢光體方式完成多波長(包含白光光源)發光元件之製作。第 13 圖所示為本發明提出使用單一種紫外光發光波長之奈米粒發光二極體激發(a)兩種具互補色螢光波長之螢光體或(b)紅、綠、藍三原色螢光波長之螢光體所組成之多波長(包含白光光源)發光元件。該奈米粒發光二極體因激發波長為紫外光不參與配色，故發光元件可見光波長主要由螢光體之螢光波長決定。

## 實施例 7 (可見光波長之奈米粒發光二極體激發多波長螢光體之發光元件)

本發明中之激發光源除了可為紫外光外，亦可以為可見光之激發光源，以激發螢光體。第 14(a)圖為本發明所提出

使用一種可見光激發波長( $\lambda_1$ )之奈米粒發光二極體激發一種螢光波長( $\lambda_2$ )螢光體結構之多波長發光元件結構圖，該激發波長 $\lambda_1$ 為可見光範圍之波長(400 nm ~ 500 nm)，螢光波長 $\lambda_2$ 為所對應之互補色波長。第 14(b)圖為本發明另一種發光元件之結構，本結構係使用一種可見光激發波長( $\lambda_1$ )之奈米粒發光二極體激發兩種螢光波長( $\lambda_2$ 與 $\lambda_3$ )螢光體之發光元件結構圖，該激發波長 $\lambda_1$ 可與螢光波長 $\lambda_2$ 與 $\lambda_3$ 組成白光光源所需之三原色波長。第 14(c)圖為本發明所提出使用二種可見光激發波長( $\lambda_1$ 與 $\lambda_2$ )之奈米粒發光二極體激發一種螢光波長( $\lambda_3$ )螢光體結構之發光元件結構圖，該第一、第二激發波長 $\lambda_1$ 與 $\lambda_2$ 可與螢光波長 $\lambda_3$ 組成白光光源所需之三原色波長。本實施例中，螢光體之螢光波長不限於兩種以內，亦可以兩種以上螢光波長螢光體組成多波長之發光元件；而激發光源之波長亦不限制在一種或兩種以內，亦可以兩種以上激發光源波長與外加螢光體組成多波長之發光元件。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟悉本技藝之人士，在不脫離本發明之精神與範圍內，當可做些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

表一 根據 D<sub>65</sub> 標準照明體以互補色方式產生白光光源之  
對應波長

| 互補色波長            |                  | 能階比率                        |
|------------------|------------------|-----------------------------|
| $\lambda_1$ (nm) | $\lambda_2$ (nm) | $P(\lambda_2)/P(\lambda_1)$ |
| 380              | 560.9            | 0.000642                    |
| 400              | 561.1            | 0.0785                      |
| 420              | 561.7            | 0.891                       |
| 440              | 562.9            | 1.79                        |
| 460              | 565.9            | 1.53                        |
| 480              | 584.6            | 0.562                       |
| 484              | 602.1            | 0.44                        |
| 486              | 629.6            | 0.668                       |

【圖式簡單說明】

第 1 圖 一般習知之多層量子井發光二極體結構圖。

第 2 圖 (a)本發明使用多層量子井奈米粒主動層結構以三原色發光波長製作白光發光二極體結構圖(b)其相對應之能帶圖(c)具量子效應奈米粒之分離能階與發光波長示意圖。

第 3 圖 不同 TMGa 流率下之 GaN 奈米粒原子力顯微影像圖 (5  $\mu$ m  $\times$  5  $\mu$ m) (a) 氮化鋁鎵緩衝層 2, TMGa 流率為 (b)  $2.21 \times 10^{-5}$  (c)  $2.65 \times 10^{-5}$  (d)  $3.31 \times 10^{-5}$  mole/min。

第 4 圖 不同 TMGa 流率下形成之 GaN 奈米粒低溫微螢光光譜圖 (a) 氮化鋁鎵緩衝層, TMGa 流率 (b)  $2.21 \times 10^{-5}$  (c)  $2.65 \times 10^{-5}$  (d)  $3.31 \times 10^{-5}$  mole/min。

第 5 圖 (a)本發明之單一發光波長多層量子井奈米粒主動層之發光二極體結構圖, (b)其相對應能帶圖。

第 6 圖 本發明使用二種具互補色發光波長之多層量子井奈米粒主動層結構之多波長發光二極體, (b)其相對應能帶圖。

第 7 圖 本發明在同一位能井層內同時成長兩種具互補色發光波長之奈米粒多層量子井主動層結構之多波長發光二極體, (b)其相對應能帶圖。

第 8(a)圖 (a)本發明之具沾濕層多層量子井奈米粒主動層之發光二極體結構圖, (b)其相對應能帶圖。

第 8(b)圖 (a)本發明之具沾濕層多層量子井奈米粒主動層之發光二極體結構圖, (b)其相對應能帶圖。

第 9 圖 (a)本發明使用紅、綠、藍三原色發光波長之多層量子井奈米粒主動層結構之多波長發光二極體結構圖, (b)

其相對應之能帶圖。

第 10 圖 本發明在同一位能井層內同時成長紅、綠、藍三原色發光波長之奈米粒多層量子井主動層結構之多波長發光二極體，(b)其相對應能帶圖。

第 11 圖 (a)本發明以多顏色發光波長之多層量子井奈米粒主動層製作之多波長發光二極體結構圖(b)其相對應之能帶圖。

第 12 圖 具有量子效應之不同尺寸氮化銦鎵奈米粒分離能階與相對應發光波長示意圖。

第 13 圖 紫外光激發波長之奈米粒發光二極體激發(a)兩種具互補色螢光體(b)紅、綠、藍三原色螢光體組成之發光元件結構圖。

第 14 圖 (a)使用一種激發波長( $\lambda_1$ )奈米粒發光二極體激發一種螢光波長( $\lambda_2$ )螢光體結構之發光元件結構圖(b)使用一種激發波長( $\lambda_1$ )奈米粒發光二極體激發兩種螢光波長( $\lambda_2$ 與 $\lambda_3$ )螢光體結構之發光元件結構圖(c)使用二種激發波長( $\lambda_1$ 與 $\lambda_2$ )奈米粒發光二極體激發一種螢光波長( $\lambda_3$ )螢光體結構之發光元件結構圖。

### 【主要元件代表符號】

- 0 多層量子井
- 1 基板
- 2 n 型緩衝層
- 3 位能障層
- 4 位能井層
- 4a 沾濕層



- 5 第一發光波長奈米粒
- 6 第二發光波長奈米粒
- 7 第三發光波長奈米粒
- 8 p 型導電層； 8' n 型導電層
- 9 第一與第二發光波長奈米粒
- 10 第一、第二與第三發光波長奈米粒
- 11 第四發光波長奈米粒
- 12 第五發光波長奈米粒
- 13 第六發光波長奈米粒
- 14 第七發光波長奈米粒
- 15 二種互補色螢光波長之螢光體
- 16 三原色螢光波長之螢光體
- 17 第一激發波長奈米粒
- 18 第二激發波長奈米粒
- 19 第一螢光波長 ( $\lambda_1$ ) 之螢光體
- 20 第二螢光波長 ( $\lambda_2$  與  $\lambda_3$ ) 之螢光體
- 21 奈米粒基態發光波長  $\lambda_{3-1}$
- 22 奈米粒激發態發光波長  $\lambda_{3-2}$
- 23 沾濕層之發光波長  $\lambda_{1-1}$
- 24 界面態位之發光波長  $\lambda_{1-2}$

## 十、申請專利範圍：

1. 一種多波長電激有機及無機發光元件之結構，具有多層堆疊結構主動層，每一堆疊結構主動層包含低能隙位能井層 4 與高能隙之位能障層 3，其特徵在於至少一堆疊層內具有可以發射出單一波長色光、雙色光或三種(含)以上多波長色光之奈米粒結構，故該多層堆疊結構主動層之發光波長可以由部分(或全部)含奈米粒之堆疊層與部分(或全部)不含奈米粒堆疊層發光波長混合而成。
2. 一種多波長電激有機及無機發光元件之結構，由具多層堆疊結構主動層之發光二極體與螢光體所組成，每一堆疊結構主動層包含低能隙位能井層 4 與高能隙之位能障層 3，其特徵在於至少一堆疊層內具有可以發射出單一波長色光、雙色光或三種(含)以上多波長色光之奈米粒結構，故該多層堆疊結構主動層之發光波長可以由部分(或全部)含奈米粒之堆疊層與部分(或全部)不含奈米粒堆疊層發光波長混合而成；該多層堆疊結構主動層之發光波長可以為可見或 UV 發光波長，且主動層部分(或全部)發光波長用以激發一種(含)以上螢光波長之螢光體，藉由主動層本身之發光波長及螢光體之螢光波長組成多波長之發光元件。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，該含奈米粒或不含奈米粒之多層堆疊結構主動層之發光波長範圍在 100 nm 到 20  $\mu$  m 之間，包括全彩白光(400-700 nm)、紫外光(<400 nm)

及紅外線 ( $>700\text{nm}$ ) 範圍。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該奈米粒可以成長於位能井層 4 之中間。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該奈米粒可以成長於位能井層 4 與位能障層 3 界面上、下方之接鄰處。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該主動層之發光奈米粒所發射之波長，可以藉由調整成長參數控制奈米粒元素組成或大小而獲得。
7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該主動層之奈米粒結構所發射之波長可以包含沾濕層與奈米粒本身之發光波長。
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該主動層所發射之波長包含位能障層、位能井層與奈米粒內相分離結構之發光波長。
9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該主動層所發射之波長包含位能障層與位能井層、奈米粒與位能井層、奈米粒與位能障層、沾濕層與位能井層之界面態位所發光之波長。
10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該主動層所發射之波長包含位能障層、位能井層、奈米粒結構之雜質態位所發光之波長。
11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該主動層之單一顆發光奈米粒，於具有量子效應尺寸時，可以藉由基態、第一激發態或第二激發態(含)以上能量躍遷發射出一種(

含)以上之發光波長。

12.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，該主動層之發光波長可以由部分(或全部)含奈米粒之堆疊層與部分(或全部)不含奈米粒堆疊層發光波長混合而成可發射出互補性的兩種發光波長，不需外加螢光體即可合成互補色之白光光源；其中該含奈米粒堆疊層內之奈米粒可成長於同一層或兩層以上堆疊層中並形成可發射出互補性的兩種發光波長。

13.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，該主動層之發光波長可以由部分(或全部)含奈米粒之堆疊層與部分(或全部)不含奈米粒堆疊層發光波長混合而成可發射出三種以上發光波長，可獲得所需之紅綠藍三原色混成白光光源或以多色方式混成具連續光譜之白光光源；其中該含奈米粒堆疊層內之奈米粒可成長於同一層、兩層或三層以上堆疊層中並可發射出相同或不同發光波長。

14.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該主動層之發光奈米粒，可以在同一堆疊層內同時包含一種(含)以上發光波長奈米粒。

15.如申請專利範圍第 2 項之結構，該多層堆疊結構主動層之發光波長可以為一種(含)以上紫外光之波長，以激發具互補色性質雙螢光波長、三原色或多色螢光波長之螢光體發出白光光源。

16.如申請專利範圍第 2 項之結構，該多層堆疊結構主動層之發光波長可以為一種(含)以上之可見光波長，其中至少

有一種(含)以上之波長部分(或全部)用以激發一種(含)以上之螢光波長螢光體，其中主動層所發光之波長可與螢光波長相互配色，以組成包含雙互補色或紅、綠、藍三原色或多波長之白光光源。

17.如申請專利範圍第 2 項之結構，該多層堆疊結構主動層之發光波長可以為一種(含)以上之紫外光與可見光波長，其中至少有一種(含)以上之波長部分(或全部)用以激發一種(含)以上之螢光波長螢光體，其中主動層所發光之波長可與螢光波長相互配色，以組成包含雙互補色或紅、綠、藍三原色或多波長之白光光源。

18.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，該主動層之發光奈米粒材料包括 GaAs、InAs、InP、InSb、GaSb、InAGaN、InN、AlN、ZnSe、ZnTe、CdSe、CdTe、HgTe、HgSe、SiGe、SiC、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{N}$ 、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ ，其中  $0 < x < 1$ ； $0 < y < 1$ 。

19.如申請專利範圍第 2 項之結構，該發光光源元件中之螢光體可以為  $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$  型式，其中 A 可為稀鈷族元素：鈮(Y)、鐳(Lu)、釷(Sc)、鐳(La)、釷(Gd)、鈾(sm)、B 可為鋁(Al)、鎵(Ga)、銦(In)，如配合摻雜鈰(Ce)可發黃光、摻雜鈹(Tb)可發綠光，其他如：黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{CaS}:\text{Eu}$ 、紅色： $\text{SrS}:\text{Eu}$ 、紅色： $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$

、紅色： $\text{SrS:Eu}^{2+}$ 、綠色： $\text{SrAlSCISi:Eu}$ 、綠色： $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$   
、綠色： $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、藍色： $\text{SCAP}$ 、藍色： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ...等。

20.申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該多層堆疊結構主動層之低能隙位能井層厚度為  $0.3 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ ，高能隙位能障層厚度為  $1 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 。

21.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，該主動層之發光奈米粒密度範圍為  $10^3 \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  或更高奈米粒密度。

22.申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該主動層之發光奈米粒厚度範圍為  $0.3 \sim 100 \text{ nm}$ ，寬度範圍為  $0.3 \sim 500 \text{ nm}$ 。

23.如申請專利範圍第 1 或 2 項之發光元件結構，可以包含使用覆晶封裝、截型倒轉金字塔結構及表面粗糙化方式提昇元件之取出效率，以提昇發光效率。

24.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，該電激發光二極體可以為 pn 二極體、蕭特基二極體結構。

25.一種具有多波長之 pn 接面電激有機及無機發光元件之製法，至少包含：

(1) 在基板 1 上先成長 n 或 p 型導電緩衝層 2；

(2) 於該緩衝層 2 成長由複數高能隙位能障層 3 與複數低能隙位能井層 4 所組成之多層堆疊結構主動層；

(3) 於該多層堆疊結構主動層之部分(或全部)堆疊層內成長奈米粒；

(4) 再成長 p 或 n 型導電層 8；以及

(5) 製作電極於 p 或 n 型導電層上，

該多層堆疊結構主動層至少一堆疊層內具有可以發射出單一波長色光、雙色光或三種(含)以上多波長色光之奈米粒結構，故該多層堆疊結構主動層之發光波長可以由部分(或全部)含奈米粒之堆疊層與部分(或全部)不含奈米粒堆疊層發光波長混合而成。

26. 一種具有多波長電激有機及無機發光元件之製法，該電激發光元件由具奈米粒多層堆疊結構主動層之發光二極體與螢光體所組成，製程步驟至少包含：

(1) 在基板上先成長 n 或 p 型導電緩衝層；

(2) 成長以高能隙位能障層與低能隙位能井層組成之多層堆疊結構主動層；

(3) 於上述多層堆疊結構主動層之部分(或全部)堆疊層內成長奈米粒；

(4) 再成長 p 或 n 型導電層；

(5) 配合可以發出一種(含)以上螢光波長之螢光體，

該多層堆疊結構主動層之發光波長可以由部分(或全部)含奈米粒之堆疊層與部分(或全部)不含奈米粒堆疊層發光波長混合而成；該多層堆疊結構主動層之發光波長可以為可見或 UV 發光波長，且主動層部分(或全部)之發光波長用以激發一種(含)以上螢光波長之螢光體，並藉由多層堆疊結構主動層所發光之波長及所激發螢光體波長，組成多波長之發光元件。

27. 如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，該含奈米粒或不

含奈米粒之多層堆疊結構主動層發光波長範圍在 100 nm 到 20  $\mu$  m 之間，包括全彩白光 (400-700 nm)、紫外光 (<400 nm) 及紅外線 (>700 nm) 範圍。

28. 如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中該多層堆疊結構主動層選自單異質接面結構、雙異質接面結構、單一量子井結構或多層量子井結構其中之一。

29. 如申請專利範圍第 24 或 25 項之製法，該主動層之發光奈米粒材料包括 GaAs、InAs、InP、InSb、GaSb、InAGaN、InN、AlN、ZnSe、ZnTe、CdSe、CdTe、HgTe、HgSe、SiGe、SiC、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{N}$ 、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ ，其中  $0 < x < 1$ ； $0 < y < 1$ 。

30. 如申請專利範圍第 26 項之製法，該發光光源元件中之螢光體可以為黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 、黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、紅色： $\text{Mg}_4(\text{F})\text{GeO}_5:\text{Mn}$ 、紅色： $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、綠色： $\text{SrAlSCISi}:\text{Eu}$  綠色： $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、綠色： $\text{CuAuAl}:\text{ZnS}$ 、綠色： $\text{CuAl}:\text{ZnS}$ 、綠色： $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、藍色： $\text{SCAP}$ 、藍色： $\text{Ag}:\text{ZnS}$ 、藍色： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 等。

31. 如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中該多層堆疊結構主動層之低能隙位能井層厚度為 0.3 nm ~ 1  $\mu$  m，高能隙位能障層厚度為 1 nm ~ 1  $\mu$  m。

32. 如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，該主動層之發光奈



米粒密度範圍為  $10^3 \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  或更高奈米粒密度。

33.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中該主動層之發光奈米粒厚度範圍為 0.3~100 nm，寬度範圍為 0.3~500 nm

34.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中該主動層之發光奈米粒可以成長於位能井層中間處或位能井層與位能障層界面上、下方之接鄰處。

35.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中該主動層之發光奈米粒所發射之波長可以藉由改變奈米粒之元素組成與幾何尺寸調整所需之不同波長。

36.如申請專利範圍第 25 或 26 項之結構，其中該主動層之奈米粒結構所發射之波長可以包含沾濕層與奈米粒本身之發光波長。

37.如申請專利範圍第 25 或 26 項之結構，其中該主動層所發射之波長包含位能障層、位能井層與奈米粒內相分離結構之發光波長。

38.如申請專利範圍第 25 或 26 項之結構，其中該主動層所發射之波長包含位能障層與位能井層、奈米粒與位能井層、奈米粒與位能障層、沾濕層與位能井層之界面態位所發光之波長。

39.如申請專利範圍第 25 或 26 項之結構，其中該主動層所發射之波長包含位能障層、位能井層、奈米粒結構之雜質態位所發光之波長。

40.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中該主動層之單

互補色性質雙螢光波長、三原色或多色螢光波長之螢光體發出白光光源。

46.如申請專利範圍第 26 項之製法，該多層堆疊結構主動層之發光波長可以為一種(含)以上之可見光波長，其中至少有一種(含)以上之波長部分(或全部)用以激發一種(含)以上之螢光波長螢光體，其中主動層所發光之波長可與螢光波長相互配色，以組成包含雙互補色或紅、綠、藍三原色(含)以上之白光光源。

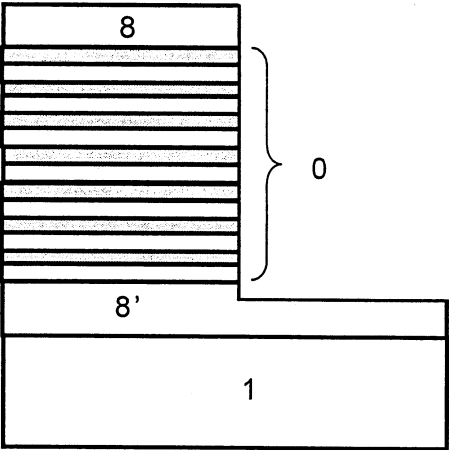
47.如申請專利範圍第 26 項之製法，該多層堆疊結構主動層之發光波長可以為一種(含)以上之紫外光與可見光波長，其中至少有一種(含)以上之波長部分(或全部)用以激發一種(含)以上之螢光波長螢光體，其中主動層所發光之波長可與螢光波長相互配色，以組成包含雙互補色或紅、綠、藍三原色(含)以上之白光光源。

48.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中發光元件可以包含使用覆晶封裝、截型倒轉金字塔結構及表面粗糙化方式提昇元件之光子取出效率，以提昇發光效率。

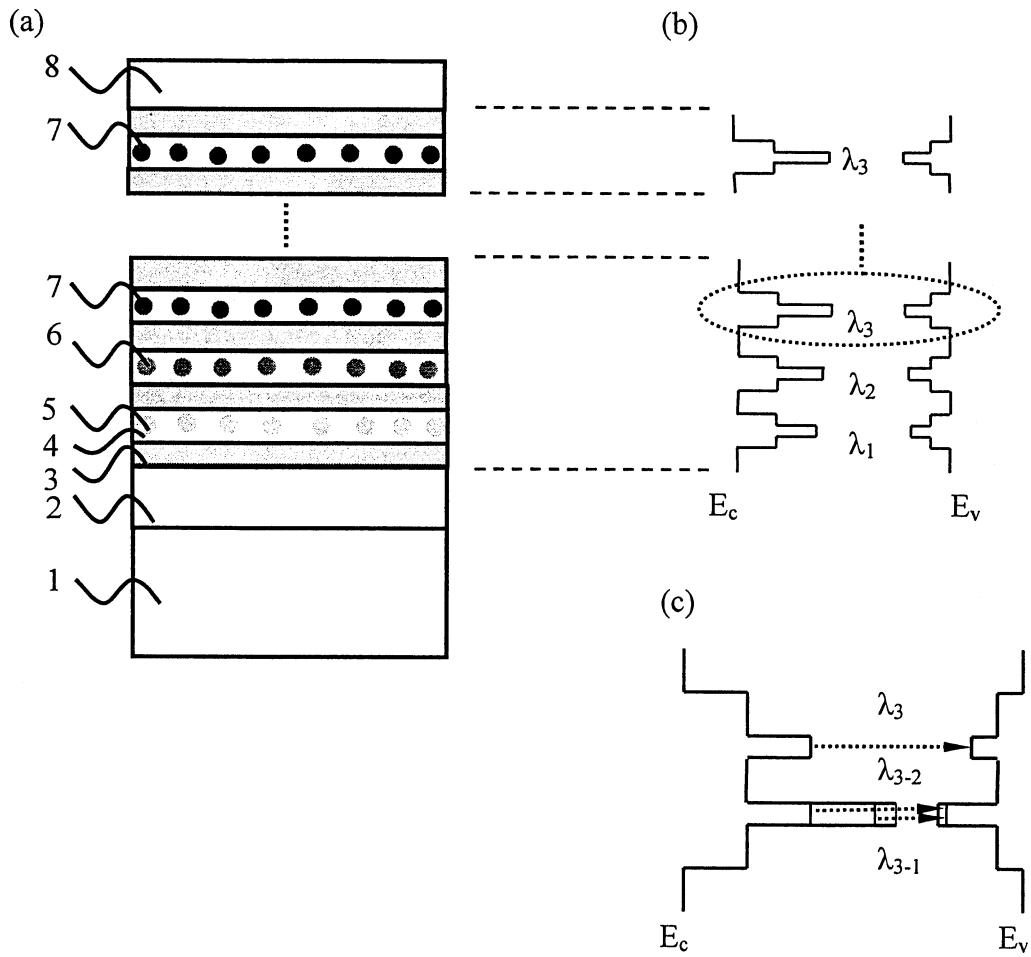
49.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中發光元件可為發光二極體及雷射二極體，包括共振腔發光二極體、面射型發光二極體、邊射型發光二極體、面射型雷射二極體或邊射型雷射二極體。

50.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，該電激發光二極體可以為 pn 二極體、蕭特基二極體結構。

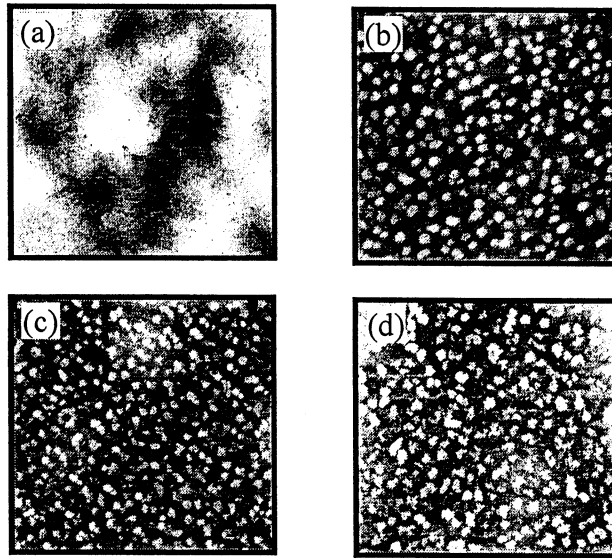
十一、圖式：



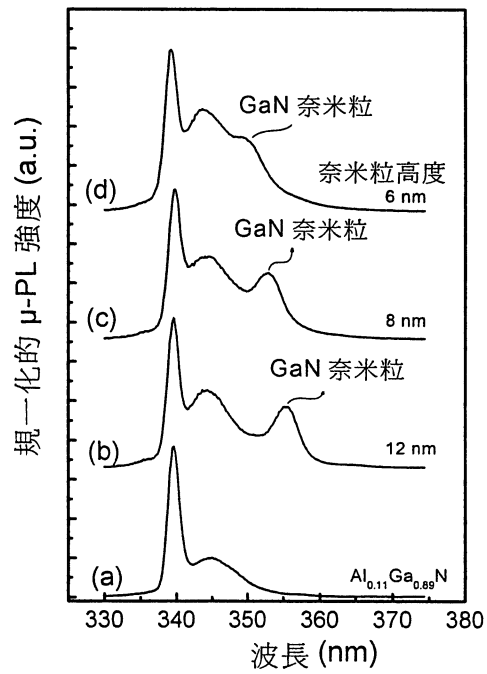
第 1 圖



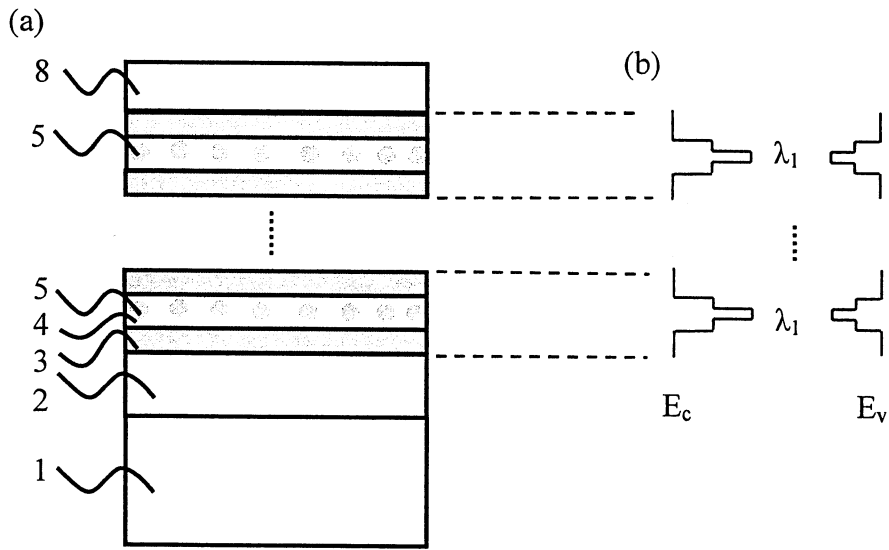
第 2 圖



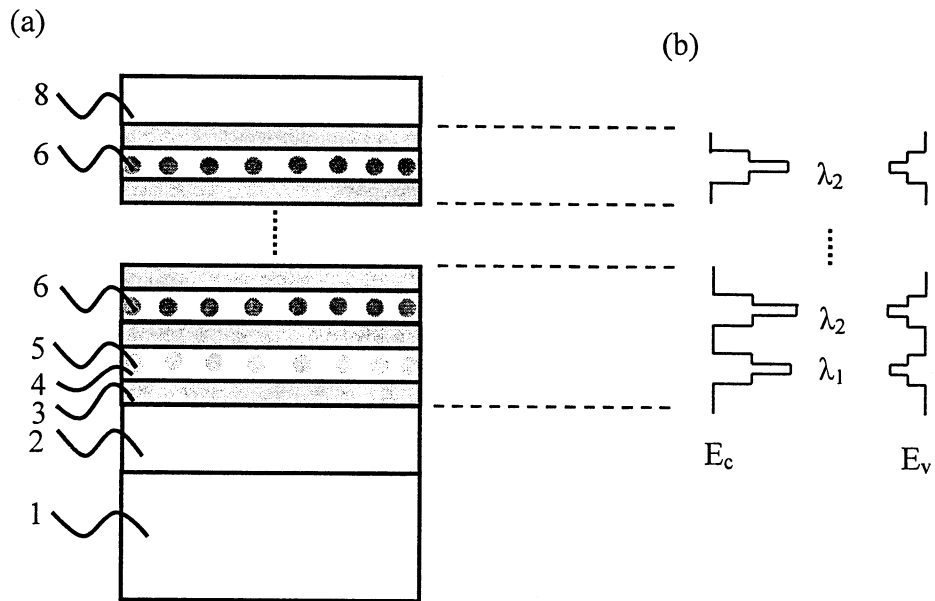
第 3 圖



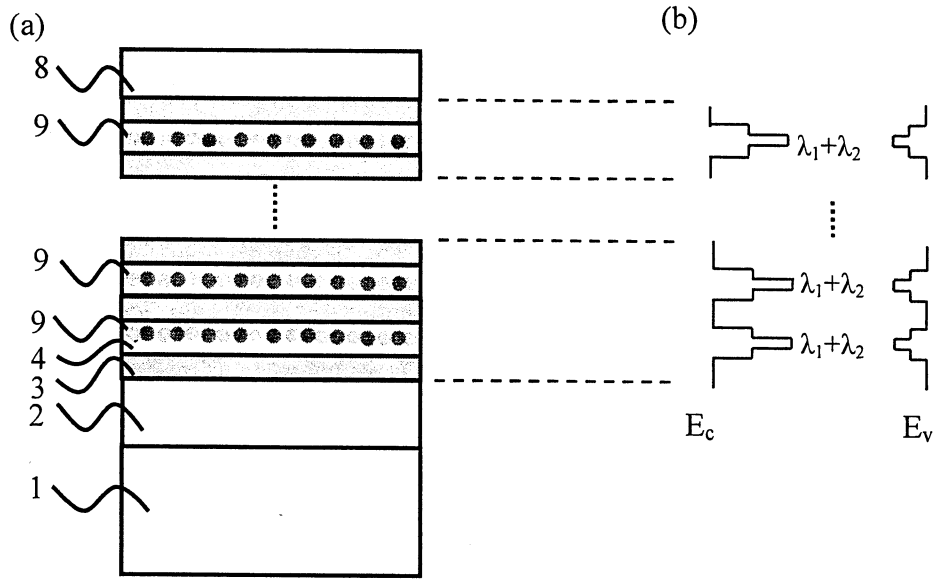
第 4 圖



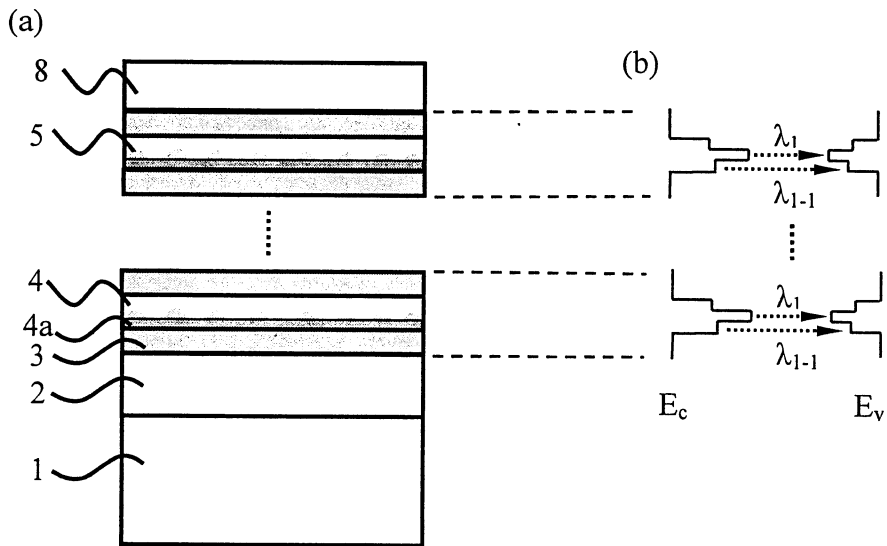
第 5 圖



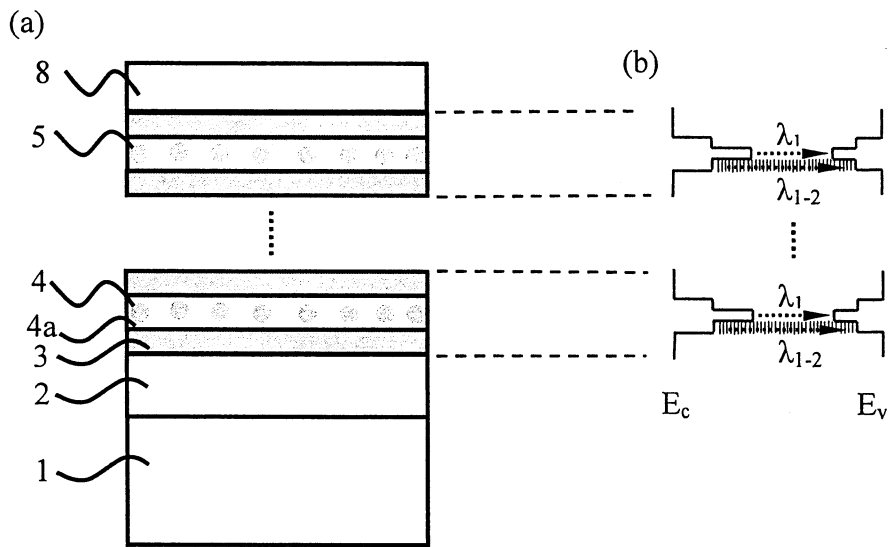
第 6 圖



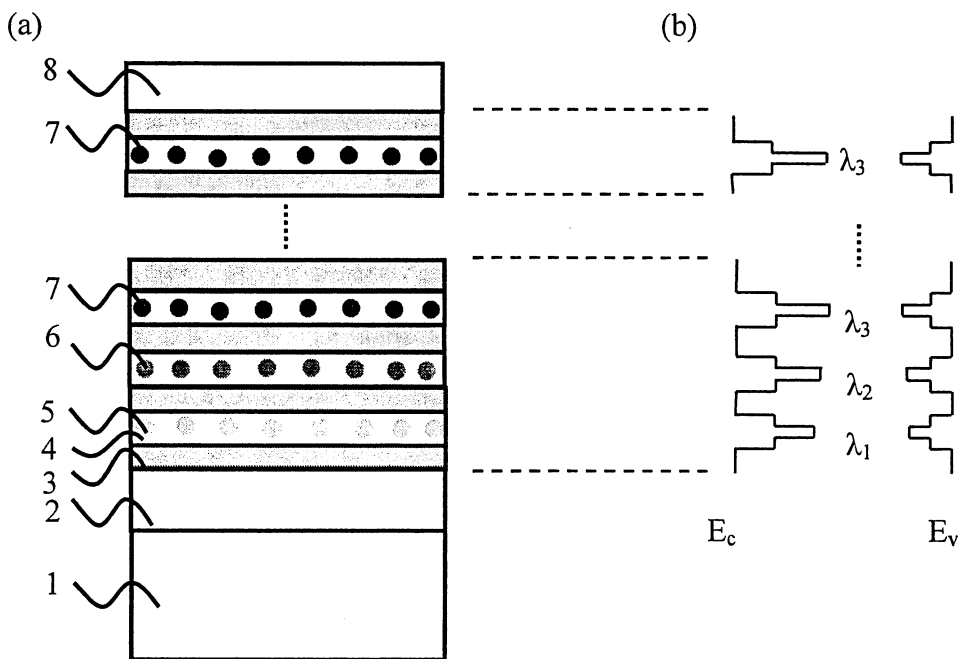
第 7 圖



第 8 (a) 圖

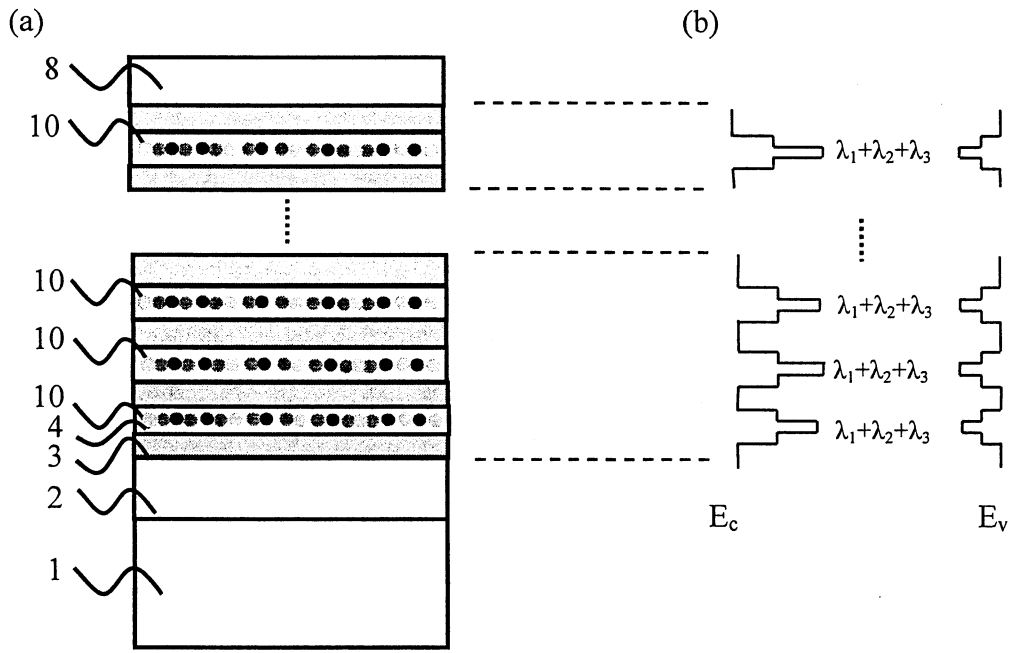


第 8 (b)圖

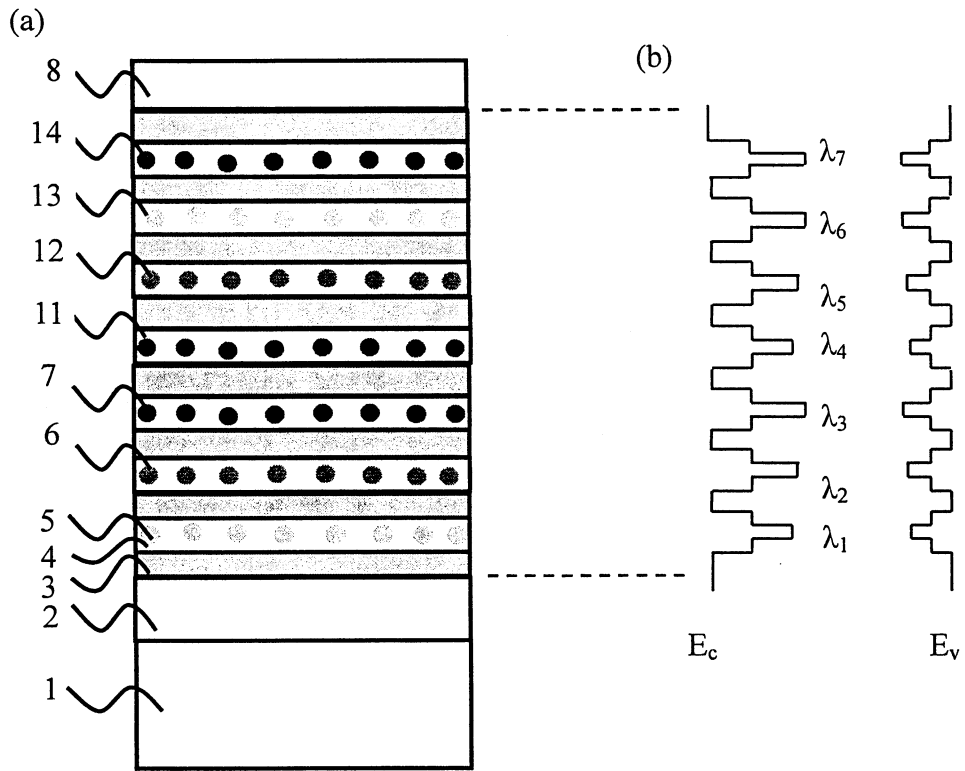


第 9 圖

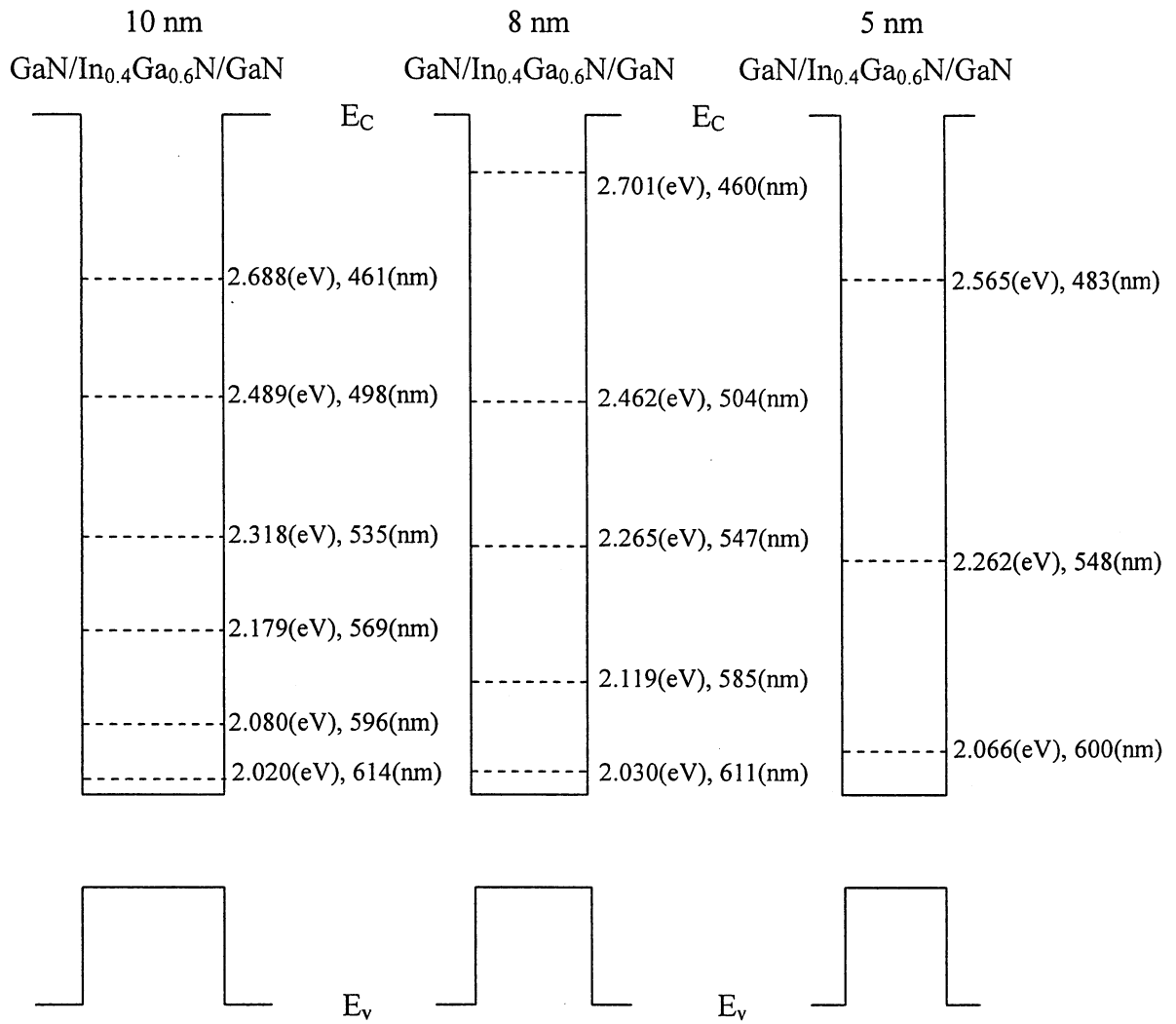




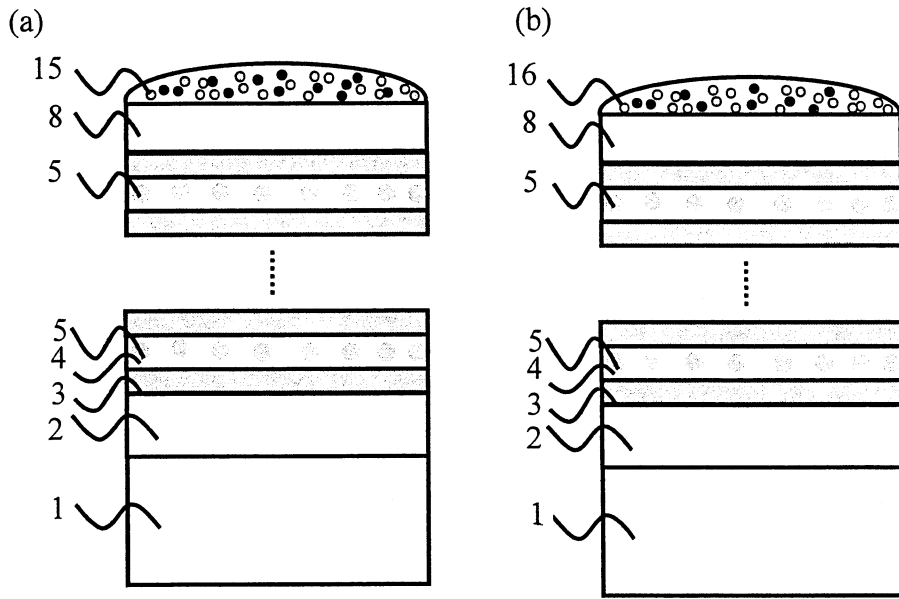
第 10 圖



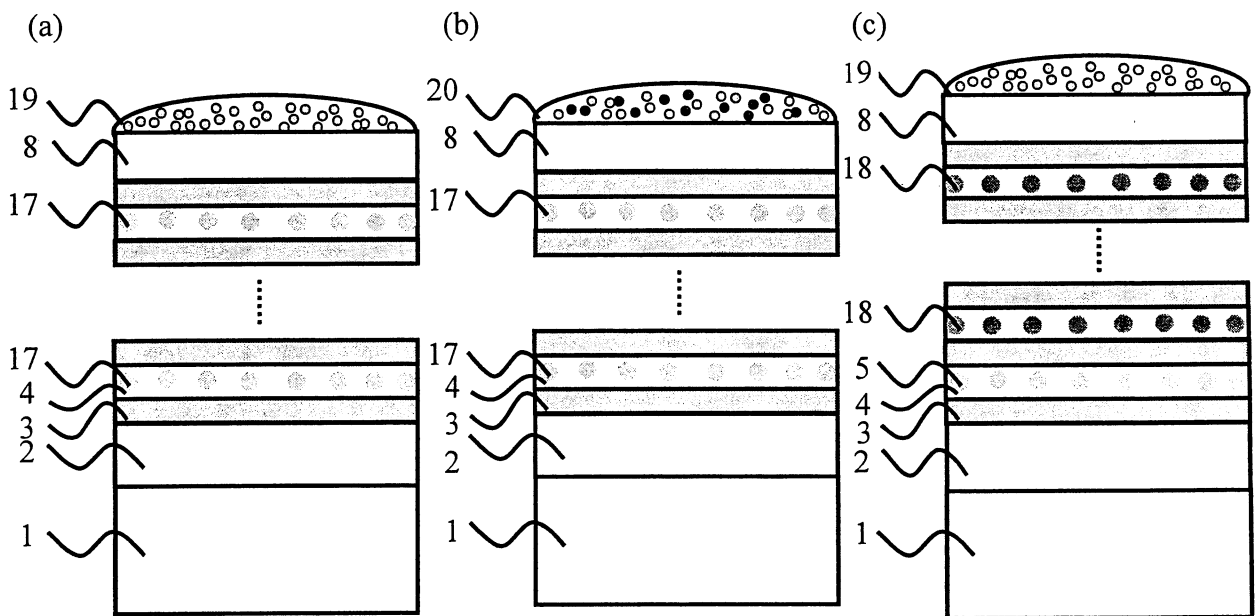
第 11 圖



第 12 圖



第 13 圖



第 14 圖

# 發明專利說明書

LP598-5

(2006年06月05日修正)

※申請案號：94139600

※申請日期：94.11.11

※IPC 分類：~~C30B~~;H01L

H01L 33/06 ; B82B 1/00

一、發明名稱：(中文/英文)

多波長發光元件之奈米粒結構及其製法

NANOPARTICLE STRUCTURE AND MANUFACTURING PROCESS OF

MULTI-WAVELENGTH LIGHT EMITTING DEVICES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY

代表人：(中文/英文)

張俊彥

CHANG, CHUN-YEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

1001 Ta-Hsueh Rd., Hsinchu, Taiwan R.O.C.

國籍：(中文/英文)

中華民國

R.O.C

三、發明人：(共2人)

姓名：(中文/英文)

- 1.陳衛國/Chen, Wei-Kuo
- 2.柯文政/Ke, Wen-Cheng

國籍：(中文/英文)

- 1.~2.中華民國
- R.O.C

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

本發明提供一種具有奈米粒之多波長發光元件結構及製法，主要特徵係該發光元件結構具有多層堆疊主動層，該主動層之每一對堆疊層包含低能隙位能井層 4 與高能隙位能障層 3，該多層堆疊主動層內至少一堆疊層內具有奈米粒結構，其中該多層堆疊主動層所發光波長可由堆疊層內部分(或全部)含奈米粒之發光波長；或堆疊層內部分(或全部)不含奈米粒之發光波長所組成。另一種結構中，多層堆疊主動層結構之部份(或全部)發光波長用以激發一種(含)以上螢光波長之螢光體，此結構(如：螢光轉換發光元件結構)之發光波長可以由部分多層堆疊主動層本身發光與部分(或全部)螢光體之發光組成。

## 六、英文發明摘要：

A structure of multi-wavelength light emitting device comprises multi-stacked active layer structure. Each stacked layer comprises lower energy bandgap well 4 and higher energy bandgap barrier layer 3 wherein at least one stacked layer in the device contains nanoparticles. As a result, the emitting wavelengths of the multi-stacked active layer structure consist parts (or all) of the emitting wavelengths come from the stack layers containing nanoparticles, and parts (or all) of the emitting wavelengths come from the stack layers not containing nanoparticles. In another embodiment, parts (or all) of the emitting wavelengths of the multi-stacked active layer structure can be also used to trigger one or more phosphorescences from the phosphors, thus the emitting wavelengths of such a phosphors converted light emitting device may come partially from the multi-stacked active layer itself and partially (or all) from the phosphors.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 基板
- 2 n型緩衝層
- 3 位能障層
- 4 位能井層(發光波長 $\lambda$ )
- 5 第一發光波長奈米粒
- 6 第二發光波長奈米粒
- 7 第三發光波長奈米粒
- 8 p型導電層
- 21 奈米粒基態發光波長 $\lambda_{3-1}$
- 22 奈米粒激發態發光波長 $\lambda_{3-2}$

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種新的發光二極體元件之結構，特別是關於一種以奈米粒為主動層之結構，及其製法；此結構可適用於任何異質接面之半導體光電元件之製作。

### 【先前技術】

有關新型照明燈源之研發，由於發光二極體具備低電流、低電壓驅動之省電特性，使其在全球能源缺乏及各國對綠色環保觀念提昇的潮流中，特別引人注目。

以現階段白光二極體及製造技術而言，主要可以分為三大類，包括：(1)雙色互補色方式，即是以藍光二極體激發黃色螢光粉方法合成白光光源；(2)紫光激發螢光體方式(UV-LED pumping phosphorus)，以紫外光二極體激發紅綠藍三色螢光粉方法合成白光光源；以及(3)紅、綠、藍光三色晶粒一體化混光方式，以三顆分別為紅、綠、藍發光波長之發光二極體經封裝一體後混色而成白光光源。

最早發展之技術為雙色互補色方式，其發光效率根據1950年 MacAdam 計算可以高達 400 lm/W，然而這種雙色互補色產生白光光源方式其演色性不佳，無法反應物體實質上之全彩顏色，只能用在戶外與工業工作上的運用，而無法運用在戶內照明（博物館內、辦公室內、桌上）之運用。目前使用雙色互補色合成白光光源的代表性廠商，例如日亞化學(Nichia)的白光發光二極體之專利，US 5,998,925、US 6,069,440 及 TW 383,508，係使用鈹鋁石榴石螢光粉與氮化物二極體之設計製作白光發光二極體，藉由藍光發

光二極體（460 nm InGaN）激發塗佈在其上方之黃色 YAG 螢光粉（555 nm 的黃光），螢光粉被激發後產生黃光與原先用於激發的藍光互補產生白光。雖然利用藍光晶粒配合黃色螢光粉的白光二極體製作方式是目前比較成熟的技術，然而尚有許多問題無法獲得解決，首先是均勻度問題，因為激發黃色螢光粉的藍光晶粒實際上參與白光的配色，因此藍光晶粒發光波長偏移、強度改變及螢光粉塗佈厚度均會影響到白光的均勻度（白光發光二極體之中央部份較藍，而旁邊較黃），另外加上色溫偏高與演色性較低等問題，迫使許多國際大廠逐漸轉移朝其他白光發光二極體製造技術發展。

再者，以紫外光二極體激發紅綠藍三色螢光粉方法合成白光光源之技術，Thornton 早於 1971 年，即提出使用三種單色（450、540 及 610 nm）混光方式產生之白光光源具有較高的演色性，演色性越高之白光光源越可以避免白光因缺乏某些波段之光源造成物體色澤之失真，因此可以運用之領域範圍較廣，同時可滿足包含了室外與室內照明之需求。另外，通用電氣（General Electric）在 US6,522,065 專利中使用  $A_{2-2x}Na_{1+x}E_xD_2V_3O_{12}$  作為螢光粉，其中 A 可以為 Ca、Ba、Sr 其中之一或混合三者，而 E 可以為 Eu、Dy、Sm、Tl、Er 其中之一或混合使用，D 可以為 Mg 或 Zn 其中之一或混合使用，在 UV 激發螢光粉所發出之白光顏色完全由螢光粉所決定，可藉由調整活性劑的比例而調整光色。

以 UV LED 激發紅綠藍三色螢光粉之白光發光二極體是目前國際各 LED 廠商主要發展的技術，然而因為紫外光發

光二極體之發光效率目前仍無法有效提昇，再加上抗 UV 封裝材料的開發、配合螢光粉紫外光波段之選擇，以及螢光體本身亦具有環境污染之問題，未來這些問題是否能獲得進一步突破，將決定此白光發光二極體製作技術可否繼續發展。

根據 Opto-electronics Industry Association 預測白光二極體之流明效率 (luminous efficacy) 在 2020 年時可以達 200 lm/W。而在提昇流明效率中插座效率 (wallplug efficiency) 為主要考慮因素之一。一般而言白光二極體之電流明效率 (electrical luminous efficacy)  $\epsilon_{e,white} [lm/W_e]$  可以表示成  $WPE(T,I) \times \{\eta_{QD} \times \eta_{phos}(T) \times \epsilon_{o,phos} [lm/W_o]\} \times \eta_{pkg}$ ，其中  $\eta_{pkg}$  為封裝效率 (package efficiency)， $\eta_{phos}(T)$  為螢光粉量子效率 (phosphor quantum efficiency)， $\eta_{QD}$  為螢光體吸收 (quantum deficit in phosphor (Stokes' shift))， $\epsilon_{o,phos}$  為光流明效率 (optical luminous efficacy)， $WPE(T,I)$  為插座效應。插座效應為所施加之電功率可轉換成發光功率之比值，故發光元件之總體效率越高將可以獲得較高之插座效率，而發光元件中之總體效率包含：內部量子效率 (internal quantum efficiency)、載子注入電效率 (injection efficiency) 及光取出 (light extraction efficiency)，意即  $WPE(T,I) = \eta_{int} \times \eta_v \times \eta_{extract}$ ，其中  $\eta_{int}$  為內部量子效率、 $\eta_v$  為載子注入電效率、 $\eta_{extract}$  為光取出效率。其中第一與第二項效率取決於元件之材料品質 (磊晶成長與能帶結構)，而光之取出效率取決於元件之幾何形狀與光被元件本身吸收之程度。

在 Lumiled 之報導中白光發光二極體以藍光 LED 配合螢

光粉方式要達到 200 lm/W 之電流通明效率，假設光流通明效率  $\varepsilon_{o,phos}[lm/W_o] \approx 330lm/W$ ，當  $\eta_{QD} = 80\%$ ， $\eta_{phos}(25^\circ C) > 95\%$  時， $WPE(T,I) \times \eta_{pkg}$  必須要超過 80% 才能達到此目標；另一種白光發光二極體以紫外光 LED 配合 RGB 三色螢光粉方式，假設光流通明效率  $\varepsilon_{o,phos}[lm/W_o] < 300lm/W$ ，當  $\eta_{QD} = 70\%$  (380 nm)， $\eta_{phos}(25^\circ C) > 95\%$  時， $WPE(T,I) \times \eta_{pkg}$  必須要 100% 才能達到 200 lm/W 之電流通明效率；然而，白光發光二極體以紅、綠、藍光三色晶粒一體化之方式，假設光流通明效率  $\varepsilon_{o,phos}[lm/W_o] < 300lm/W$ ，其中  $\eta_{QD} = 100\%$ ， $\eta_{phos}(25^\circ C) = 100\%$  時， $WPE(T,I) \times \eta_{pkg}$  僅需要 67% 就可以達到 200 lm/W 之電流通明效率目標。

理論計算使用紅、綠、藍光三色晶粒一體化混成白色光方法，其 WPE 僅需要 67%，相較於直接使用藍光 LED 激發黃色螢光體 WPE 之 80%，紫外光二極體激發紅、綠、藍三色螢光體 WPE 之 100%，採用紅、綠、藍光三色晶粒一體化混成白光方式將較容易達到高發光效率之需求。造成此三種白光發光二極體製作技術 WPE 的差異最主要原因為螢光粉之能量轉換效率，即史托克能量損失 (Stokes' energy loss)，相較於藍光 LED 激發黃色螢光體之螢光粉能量轉換效率約 72%，紫外光二極體激發紅、綠、藍三色螢光體約 63%，由於紅、綠、藍光三色晶粒一體化組合之白光 LED 沒有螢光粉之能量轉換效率問題，故最容易達到高發光效率之目標。例如 Lumileds 在 US 6,686,691 專利中所揭露，係使用三原色燈泡混合成白光光源；而 Philips 在 US 6,234,645 專利中亦提到使用至少三顆以上之 LED 合成白光，其發光效率可以高達 40 lm/W。

以上習知白光發光二極體之製作方法都是屬於使用量子井作為主動層之結構，如第 1 圖所示，量子井主要係由能隙較高之位能障層 (barrier layer) 與能隙較低之位能井層 (well layer) 所構成，在外加順向偏壓下，少數載子注入能隙較低之位能井層內，並受到能障層之侷限作用，載子於位能井層內經由輻射復合而發光。而輻射結合速率 (radiative recombination rate) 可以結合方程式  $R=Bnp$  表示之，其中  $B$  為結合係數， $n$  與  $p$  為載子濃度；因此當位能井層中之載子濃度越高時，結合速率將可以獲得增加，進而獲得較高發光效率之發光二極體。然而目前以 III-Nitride 為薄膜材料之藍、綠發光二極體中，因無適當晶格匹配之基板 1，導致薄膜內因晶格不匹配產生密度高達  $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$  的插排缺陷，這些插排缺陷通常貫穿量子井主動層，以至於在主動層內造成非輻射復合降低了內部量子效率，並使得發光二極體發光效率降低。

#### 【發明內容】

為有效降低差排缺陷於量子井內部所造成之非輻射復合，解決發光二極體發光效率降低的問題，本發明提供一種含奈米粒之多層堆疊主動層結構，可以有效提昇發光二極體之發光效率。

本發明提昇發光二極體發光效率之方法主要為在多層堆疊主動層內成長高密度之奈米粒結構，當奈米粒之密度高於差排密度，載子掉入奈米粒內進行輻射復合之機率將可以獲得提昇，即降低了載子受差排缺陷捕捉機率，進而有效提昇發光二極體之發光效率。

在上述之含奈米粒之多層堆疊主動層結構中，當奈米粒內之原子數目減少致某一程度時，亦即奈米粒縮小至小於激子波耳半徑(exciton Bohr radius)達量子點之尺寸時，量子侷限效應(quantum confinement)逐漸加強，使其基態能階之能量越來越高而發生波長藍位移現象，因此藉由控制奈米粒之幾何大小，將可以達到任意調控奈米粒之發光波長需求。另一方面，當奈米粒達到具量子效應尺寸時，其能階開始分離量化而形成一個以上之不同能量能階，而每一分離量化的能階都代表有機會被載子所填據，故而在不同能量之能階上載子於復合後將可以同時釋放出具有多種能量波長的色光，而達成單一奈米粒即可發射一種(含)以上發光波長。

本發明的主要目的就是在提供一種多層堆疊主動層結構之發光二極體，有效地提昇發光二極體之發光效率，係於單顆發光二極體內，透過多層堆疊主動層結構內奈米粒元素組成與大小之設計，於單顆LED內同時獲得發光波長為紅、綠、藍三原色之色光，進而製成白光發光二極體，此種以多層堆疊主動層結構之發光二極體製作之白光發光二極體，可以符合高發光效率、高演色性及低成本之需求。

本發明多層堆疊主動層之發光二極體結構中，包括直接由控制奈米粒之元素組成或幾何大小來調變其發光波長，以三原色方法混合成白光光源，或者使用螢光體，並藉控制奈米粒之元素組成或幾何大小來調變一種配合該螢光體之發光波長，以呈現混成白光，均可達到高演色性白光二極體製作目的。

本發明多層堆疊主動層之發光二極體結構中，如第 2 圖 (a) 所示，係於基板 1、緩衝層 2 與導電層 8 之間具有多層堆疊結構，每一層量子井包含低能隙位能井層 4 (well layer) 與高能隙之位能障層 3 (barrier layer)，其特徵在於至少一層之該位能井層 4 具有可以同時發出多波長色光之奈米粒結構，也包括發出單一波長色光之奈米粒結構。第 2 圖 (b) 所示為具有三原色發光波長之多層堆疊主動層結構，該三原色發光波長主要分別由三個個別之位能井層內奈米粒發光波長 ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  及  $\lambda_3$ ) 所組成。第 2 圖 (c) 所示，在每一堆疊層之發光波長可以由位能井發光波長 ( $\lambda$ )、奈米粒之發光波長 ( $\lambda_3$ ) 及奈米粒本身之基態發光波長 ( $\lambda_{3-1}$ ) 與第一激發態發光波長 ( $\lambda_{3-2}$ ) 所組成。本發明之發光二極體多層堆疊主動層之結構，可進一步包括配合可以發出一種 (含) 以上螢光波長之螢光體，藉由多層堆疊主動層本身所發光之波長及螢光體受該波長激發而發出之波長，可組成多波長之發光光源元件。其中，在位能井層中之奈米粒可以成長於位能井層之中間處或位能井層與位能障層界面上、下方之接鄰處等位置。

在上述之本發明多層堆疊主動層之發光二極體結構中，該多層堆疊主動層之發光波長可以配合外加螢光體而混成白光光源；再者，該多層堆疊主動層之發光波長可以為紫外光之發光波長，以激發具互補色性質雙螢光波長之螢光體，發出白光光源；再者，該多層堆疊主動層之發光波長可以為紫外光之發光波長，以激發三原色或多色螢光波長之螢光體，發出白光光源；又，該多層堆疊主動層之發光

波長可以為一種(含)以上之可見光發光波長，以激發一種(含)以上之螢光波長螢光體，其中激發波長可與螢光波長相互配色，以組成包含雙互補色或紅、綠、藍三原色(含)以上之白光光源。

較佳地，在上述之本發明多層堆疊主動層之發光二極體結構中，多層堆疊主動層為部分(或全部)含奈米粒或部分(或全部)不含奈米粒之結構。該多層堆疊主動層結構可以是互補性的兩種發光波長，藉由調整成長參數控制奈米粒元素組成或大小，獲得所需之雙色互補色混成白光光源，不需外加螢光體即可合成互補色之白光光源。

更佳地，在上述之本發明多層堆疊主動層之發光二極體結構中，多層堆疊主動層為部分(或全部)含奈米粒或部分(或全部)不含奈米粒之結構。該多層堆疊主動層結構可以是三種以上發光波長，藉由調整成長參數控制奈米粒元素組成或大小，獲得所需之紅綠藍三原色混成白光光源或以多色方式混成具連續光譜之白光光源。

適用於本發明發光二極體之該多層堆疊主動層發光奈米粒材料，選自 GaAs、InAs、InP、InSb、GaSb、InAGaN、InN、AlN、ZnSe、ZnTe、CdSe、CdTe、HgTe、HgSe、SiGe、SiC、 $In_xGa_{1-x}N$ 、 $In_xGa_{1-x}P$ 、 $In_xGa_{1-x}As$ 、 $Al_xIn_{1-x}N$ 、 $Al_xIn_{1-x}P$ 、 $Al_xIn_{1-x}As$ 、 $Al_xGa_{1-x}N$ 、 $Al_xGa_{1-x}P$ 、 $Al_xGa_{1-x}As$ 、 $Zn_xCd_{1-x}Se$ 、 $Zn_xCd_{1-x}Te$ 、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}N$ 、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ ，其中  $0 < x < 1$ ； $0 < y < 1$ 。其中該多層堆疊主動層結構之低能隙位能井層厚度為  $0.3 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ ，高能隙位能障層厚度為  $1 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 。其中該多層堆疊主動層之發光奈米粒密度範圍為  $10^3 \sim$



$10^{13} \text{ cm}^{-2}$  或更高奈米粒密度，發光奈米粒厚度範圍為 0.3~100 nm，寬度範圍為 0.3~500 nm。

再者，配合該發光光源元件中之螢光體可以為黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 、黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、紅色： $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、綠色： $\text{SrAlSCISi}:\text{Eu}$  綠色： $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、綠色： $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、藍色：SCAP、藍色： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ... 等。

更進一步地，在上述之本發明多層堆疊主動層之發光二極體結構中，可以配合截型倒轉金字塔型、表面粗化及覆晶封裝方法，以提昇元件發光效率。

本發明藉由以單顆三原色之多層堆疊主動層結構製作白光發光二極體，不需使用三顆紅綠藍三原色發光二極體，只需單顆發光二極體即可以合成白光光源，達到高演色性、高發光效率及低成本之需求；使用紅綠藍三原色混成白光光源方法改善了目前以藍光發光二極體激發黃色螢光體產生白光光源之低演色性問題。此外，使用含奈米粒之多層堆疊主動層減低量子井結構中受到差排缺陷造成非輻射復合影響，可以有效提昇發光效率。本發明的目的就是在提供一種含奈米粒多層堆疊主動層之發光二極體，僅需單顆發光二極體即可以產生白光光源，有效降低製作成本。

如前述本發明之發光二極體多層堆疊主動層結構之製法，至少包括：（1）先提供一基板 1，（2）並在基板 1 上成長 n 或 p 型緩衝層 2，（3）成長位能障層 3，（4）於第一量子井之位能井層 4 中成長第一發光波長奈米粒 5，（5）再成長位能障層 3；（6）並於第二量子井之位能井層 4 中

成長第二發光波長奈米粒 6，(7)再成長位能障層 3；(8)並於第三量子井之位能井層 4 中成長第三發光波長奈米粒 7，(9)再成長位能障層 3；(10)最後再升高成長溫度成長 p 或 n 型導電層 8。又，步驟(4)至步驟(8)之實施，端視前述本發明多波長發光二極體之多層堆疊主動層型態所需波長及組合而定。本發明發光二極體多層堆疊主動層結構其配合可以發出一種(含)以上螢光波長之螢光體之製法，係於前述之步驟(10)之後，進一步成長該配合螢光體之步驟。

其中奈米粒之成長方式，可以使用週期性流量調制磊晶方法，參考本申請案之發明人先前之美國專利申請案(案號 11/005,547，申請日期 2004/12/6)，以及發明人先前相關論文(發表於 Japanese Journal of Applied Physic, Vol.43, No.6B, 2004, PP.L780~783, June, 2004, Wei-Kuo Chen et al. "Formation of Self-organized GaN Dots on Al<sub>0.11</sub>Ga<sub>0.89</sub>N by Alternating Supply of Source Precursors")，其揭示成長奈米粒為發光二極體之多層量子井主動層結構，該方法可以在低晶格常數不匹配度之材料上，甚至於相同晶格常數之材料上成長奈米粒，因此發光二極體多層量子井主動層材料選擇性高，其發光波長可調變範圍增加，而且可在能隙較低之位能井層 4 內直接成長奈米粒結構，以增加發光二極體之發光效率。

在本申請案發明人提出該奈米粒成長技術之前，習知方式係以 SK 模式為主，其先決條件是緩衝層與磊晶薄膜間之晶格不匹配度必須大於 2% 以上，致使磊晶薄膜成長型

態，由二維平鋪型成長轉變為三維之島狀（或錐狀）奈米粒成長，此種成長模式轉變之方法目前已廣泛地被應用於晶格不匹配度約 5~7% 之 III-V 或 II-VI 族化合物半導體，如 InAs/GaAs、ZnTe/ZnSe 等材料之奈米粒製作上；再者，Nakada Yoshiaki 等所擁有之專利，JP 10,289,996 及 JP 9,283,737 中揭示一種使用 S-K 成長模式，係成長 InAs 奈米粒於 GaAs 緩衝層之技術。如以 SK 模式在發光二極體之多層量子井主動層內成長奈米粒結構時，奈米粒僅能成長於與其晶格不匹配度 >2% 之能隙較高之位能障層上，如此一來，主動層之結構設計受限，亦將會減少主動層材料之選擇性，也限制了發光二極體之波長可調變範圍。

因此，本發明所使用之週期性流量調制磊晶方法以成長奈米粒結構，實質上係用以獲得遠超出習知製法的預期效果。

#### 【實施方式】

本發明中我們先列舉使用週期性流量調制磊晶方法成功地在僅有 0.25 % 之低晶格不匹配度氮化鋁鎵緩衝層上成長氮化鎵奈米粒，但後文中所有列舉之含奈米粒多層堆疊主動層結構之發光二極體並不受限於此成長方法。

第 2 圖為使用週期性流量調制磊晶方法在不同 TMGa 反應氣體流率下所成長之 GaN 奈米粒原子力顯微影像圖，改變 TMGa 流率成長參數分別為  $2.21 \times 10^{-5}$ 、 $2.65 \times 10^{-5}$ 、 $3.31 \times 10^{-5}$  mole/min，由第 3 圖可以得知奈米粒高度與寬度分別為 6/200、8/160、12/220 nm。進一步在 GaN 奈米粒上披覆厚度約 30 nm 與氮化鋁鎵緩衝層 2 相同鋁組成之披覆層，以

量測奈米粒之光學特性；由第 4 圖可以發現到當 GaN 奈米粒尺寸縮小時，可以觀察到相關於 GaN 奈米粒之譜峰有藍位移之現象，其 GaN 奈米粒相關譜峰由高度 12 nm 奈米粒之 355.5 nm 隨奈米粒高度降低到 6 nm 時譜峰位置藍移到 349.8 nm，利用此一特性，在多層量子井主動層結構內，可以藉由成長參數以控制奈米粒幾何大小而獲得不同發光波長之奈米粒，進而可以任意調變發光二極體之發光波長。

奈米粒之發光波長除了可以透過控制奈米粒幾何尺寸獲得外，尚可以經由奈米粒本身之元素組成控制而得到，以  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  材料而言，當 In 組成由  $x=0$  改變到  $x=1$  時，其發光波長範圍由 362 nm 紫外光延伸到 1.6  $\mu\text{m}$  遠紅外光。根據日亞化學以 GaN/InGaN 多層量子井製作之發光二極體之技術，在以 InGaN 為位能井層材料時，可以藉由 In 組成之調變而控制發光二極體之發光波長，並進一步指出發光波長為 590nm 所需 In 組成約為 34%，發光波長為 525 nm 所需 In 組成為 29%，發光波長為 450nm 所需 In 組成為 17%。因此，本發明亦可以成長以 InGaN 為材料之奈米粒，利用 InGaN 奈米粒中 In 組成之調變，將可以獲得從紫外光(波長  $< 400\text{ nm}$ )、可見光(波長  $400\sim 700\text{ nm}$ )到近紅外線(波長  $0.7\sim 1.6\ \mu\text{m}$ )之發光波長奈米粒。

有關本發明之技術內容及實施手段概以下列之具體實施例描述之。

#### 實施例 1(含奈米粒主動層之單一發光波長發光二極體)

有鑑於在多層量子井主動層結構內成長奈米粒可以有效降低目前 III 族氮化物發光二極體之多層量子井主動層內

受差排缺陷引起的非輻射復合率，本發明提出一種單一發光波長之含奈米粒多層量子井主動層結構，詳第 5 圖 (a) 用以提昇發光二極體之發光效率。其成長步驟為：先提供一基板 1，並在基板 1 上成長 n 型或 (p 型) 導電緩衝層 2，隨後成長高能隙位能障層 3，再成長低能隙之位能井層 4，並在位能井層 4 內部成長單一發光波長為  $\lambda_1$  之奈米粒結構，再成長高能隙位能障層 3，至此便完成單一層含奈米粒量子井主動層結構。本發明中可以重複成長多層之含奈米粒量子井主動層結構以提昇發光二極體之發光效率，或經由成長參數，如：溫度之調控（溫度較低，密度較高），以較高密度之奈米粒獲得較高之發光效率，最後再成長 p 型或 (n 型) 緩衝層。

第 5 圖 (b) 為單一發光波長含奈米粒多層量子井主動層之對應能帶圖，在外加偏壓下，少數載子經擴散掉入能隙較低之奈米粒內復合發光，發光奈米粒之發光波長  $\lambda_1$  可以經由奈米粒本身元素組成與幾何尺寸控制而獲得。

#### 實施例 2(含奈米粒主動層之雙發光波長發光二極體)

由以上之描述得知，我們可以藉由奈米粒之元素組成或幾何尺寸之控制而調變奈米粒之發光波長，根據此特性，進一步地可以在多層量子井主動層結構內之不同層位置上成長不同元素組成或幾何尺寸之發光波長奈米粒，完成具有多種發光波長之發光二極體製作。利用此含奈米粒多層量子井主動層之多波長發光特性，未來可運用於白光發光二極體之製作，對未來於照明市場上之運用極具產業之可利用性。

因此，本發明中我們將提出多種不同之含奈米粒多層量子井主動層結構設計用以合成白光光源，首先為「含奈米粒多層量子井主動層之雙發光波長發光二極體」設計。根據 1964 年 CIE 所加入色溫為 6500K 之 D65 標準照明體下，產生白光光源之互補色可為表一所示，在調整兩種互補色之功率比後即可以合成白光光源。

第 6 圖 (a) 與 (b) 分別為第一種含奈米粒多層量子井主動層之雙發光波長發光二極體結構圖與相對應能帶圖，其結構設計主要以多層量子井主動層結構為基礎，每一層之量子井層包含了較高能隙之位能障層 3 與發光波長為  $\lambda$  之較低能隙之位能井層 4；而發光波長為  $\lambda_1$  之奈米粒成長於第一層位能井內，而多層量子井主動層結構即為重複成長發光波長分別為  $\lambda$  及  $\lambda_1$  之位能井層與奈米粒結構，該  $\lambda$  及  $\lambda_1$  之發光波長分別選自表一所列之波長，以組成互補色之白光發光二極體。第 7 圖 (a) 與 (b) 為第二種含奈米粒多層量子井主動層之雙發光波長發光二極體結構圖與相對應能帶圖。結構設計主要以多層量子井主動層為主，該單一層量子井層內包含能隙較高之位能障層 3 與能隙較低之位能井層 4，並於第一位能井層 4 內成長表一所列  $\lambda_1$  其中某一發光波長之奈米粒，第二位能井層 4 內成長表一所列對應之互補色  $\lambda_2$  發光波長之奈米粒，依序重複成長複數層具  $\lambda_1$  與  $\lambda_2$  發光波長奈米粒之多層量子井結構主動層；本發明亦可以先成長複數個  $\lambda_1$  發光波長之奈米粒多層量子井結構後，再成長複數個  $\lambda_2$  發光波長之奈米粒多層量子井結構，即可以混成白光光源。本發明亦提出另一種「含奈米粒多層量子井主動

層之雙發光波長發光二極體」結構圖與其相對應之能帶圖如第 8 圖 (a)、(b) 所示，亦即在同一位能井層 4 內同時成長二種具互補色發光波長  $\lambda_1$  與  $\lambda_2$  之奈米粒 15，並以複數個同時具互補色發光波長  $\lambda_1$  與  $\lambda_2$  之量子井奈米粒主動層結構，混成白光光源。而同一位能井層內同時成長二種具互補色發光波長奈米粒結構之方法，可利用一般在 InGaN 材料中經常出現之相分離 (phase separation) 現象，即同時出現二種銜組成之 InGaN 奈米粒或在位能井內出現兩種組成之 InGaN 相分離結構達成之。本發明再提出另一種「含奈米粒多層量子井主動層之雙發光波長發光二極體」結構圖與其相對應之能帶圖如第 9 圖 (a)、(b) 所示，亦即在同一位能井層 4 內，成長具有沾濕層 4a 之奈米粒結構 5，奈米粒結構之發光波長主要由沾濕層  $\lambda_{1.1}$  與奈米粒本身  $\lambda_1$  發光波長組成二種具互補色發光波長光源。具有沾濕層之奈米粒結構可以藉由 SK 模式成長之，由於 SK 模式需藉由沾濕層累積足夠應力應變能，方能由二維平面成長轉變為三維度奈米粒成長，故本發明可使用 SK 模式成長具有沾濕層之奈米粒結構。另一方面，奈米粒與位能井層 4、位能井層 4 與位能障層 3 或奈米粒與位能障層 3 之界面處經常存在界面態位 (interface state)，當載子進入位能井層之過程中，將有許多載子是經由此界面態位復合發光，故本發明中，如第 10 圖所示，可以在同一位能井層 4 內，利用界面態位之發光波長  $\lambda_{1.2}$  與奈米粒本身發光波長  $\lambda_1$  組成二種具互補色發光波長光源。而另一方面除了界面態位外，尚可以在奈米粒結構或位能井層內摻入雜質，利用雜質產生之雜質態

位發出之波長與奈米粒本身發光波長組成二種具互補色發光波長光源。

實施例 3(含奈米粒多層量子井主動層之紅、綠、藍三波長發光二極體)

有鑑於紅、綠、藍三原色混光方式合成之白光光源具有較高演色性之優點，本發明提出利用三種具三原色發光波長之含奈米粒多層量子井主動層結構，詳第 11 圖 (a)，以合成白光光源，該結構之對應能帶圖如第 11 圖 (b) 所示，第一 ( $\lambda_1$ )、第二 ( $\lambda_2$ ) 及第三波長 ( $\lambda_3$ ) 之奈米粒發光波長為三原色中之個別顏色，該含奈米粒多層量子井主動層結構主要在第一位能井層 4 內成長第一發光波長 ( $\lambda_1$ ) 之奈米粒，於第二位能井層 4 內成長第二發光波長 ( $\lambda_2$ ) 之奈米粒，再於第三位能井層 4 內成長第三發光波長 ( $\lambda_3$ ) 之奈米粒，並依序重複成長複數層具  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  與  $\lambda_3$  發光波長奈米粒之多層量子井結構主動層，以合成白光光源。第 12 圖 (a) 為本發明提出另一種紅綠藍三原色合成白光光源之結構，即在多層量子井主動層中之同一位能井層 4 內同時成長具第一 ( $\lambda_1$ )、第二 ( $\lambda_2$ ) 及第三波長 ( $\lambda_3$ ) 三種發光波長之奈米粒，並以複數個同時具三原色發光波長  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  與  $\lambda_3$  之含奈米粒多層量子井主動層結構，混成白光光源，其對應之能帶圖如第 12 圖 (b) 所示。以上所述之方法均可以藉由調控元素組成與幾何尺寸不同之奈米粒，獲得製作白光光源所需要之三原色發光波長。而發光強度之控制亦可以經由成長參數，如：溫度之調控（溫度較低，密度較高），以較高密度之奈米粒獲得較強之發光強度；亦



可以增加奈米粒量子井層數，以較多層奈米粒主動層提高發光強度，以平衡三原色中各原色間之強度差異，進而製造出光色更爲一致性之白光發光二極體。

本發明提出在發光二極體之多層量子井主動層中於不同位能井層內藉由控制奈米粒元素組成或幾何大小，獲得紅、綠及藍光波段之發光波長，在混合三種顏色色光後合成白光光源，此種做法僅需要單顆發光二極體即可發出白光光源，大幅度降低製作成本，且可以避免使用三顆發光二極體時，每顆發光二極體存在之特性不同造成光色一致性較難達成之問題，運用於白光發光二極體之製作上同時兼具新穎性與進步性。

實施例 4(含奈米粒多層量子井主動層之多波長發光二極體)

自然光與白熾燈泡都屬於連續光譜，而目前使用藍光發光二極體激發黃色螢光粉方式產生之白光光源因是利用互補可見光區域之全彩色方法建構，其實際發光波長係由藍光線狀及黃光帶狀光譜所組成，由於缺乏紅光波段之波長，致使物體在此白光光源照射下，顏色呈現失真情形，光源演色性之問題就顯得更爲重要。有鑑於此，本發明提出另一種白光光源合成方法作爲改進，即使用含奈米粒多層量子井主動層結構，其中每一量子井層之奈米粒發光波長經由奈米粒之元素組成或大小控制，而發出三種以上，諸如：紅、橙、黃、綠、藍、靛、紫 ( $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$ 、 $\lambda_4$ 、 $\lambda_5$ 、 $\lambda_6$ 、 $\lambda_7$ ) 七種顏色之波長光源，進而合成具連續光譜之全彩白光光源。

第 13 圖 (a) 為本發明之多種顏色發光波長含奈米粒多層量子井主動層結構圖，其相對應之能帶圖如第 13 圖 (b) 所示，主要以多層量子井主動層為主，該單一層量子井層內包含能隙較低之位能井層 4 與能隙較高之位能障層 3，而奈米粒主要成長於能隙較低之位能井層 4 內，並於第一位能井層 4 內成長第一發光波長 ( $\lambda_1$ ) 之奈米粒，於第二位能井層 4 內成長第二發光波長 ( $\lambda_2$ ) 之奈米粒，於第三位能井層 4 內成長第三發光波長 ( $\lambda_3$ ) 之奈米粒，於第四位能井層 4 內成長第四發光波長 ( $\lambda_4$ ) 之奈米粒，於第五位能井層 4 內成長第五發光波長 ( $\lambda_5$ ) 之奈米粒，於第六位能井層 4 內成長第六發光波長 ( $\lambda_6$ ) 之奈米粒，最後於第七位能井層 4 內成長第七發光波長 ( $\lambda_7$ ) 之奈米粒，經由  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$ 、 $\lambda_4$ 、 $\lambda_5$ 、 $\lambda_6$ 、 $\lambda_7$  七種顏色之波長光源，混成白光光源。但該多種顏色發光波長多層量子井奈米粒主動層結構之發光波長不限制是七種，只要是三種以上之發光波長即足以合成白光光源。

實施例 5 (含單一尺寸奈米粒多層量子井主動層之多波長發光二極體)

當奈米粒在未達量子效應之尺寸時，其能階為連續分佈狀態，僅發射出單一發光波長如第 2 圖 (c) 所示之  $\lambda_3$  發光波長；然而當奈米粒在尺寸縮小到十奈米以下時，其能階開始分離量化而形成一個以上之不同能量能階，而每一分離量化的能階都代表有機會被載子所填據，故而在不同能量之能階上載子於復合後將可以同時釋放出具有多種能量波長的色光，如第 2 圖 (c) 所示之基態發光波長  $\lambda_{3,1}$  與激

發態發光波長  $\lambda_{3-2}$ 。第 14 圖為本發明所列舉成長於氮化鎵量子井內之具有量子效應不同尺寸的氮化銦鎵奈米粒，說明不同尺寸之氮化銦鎵奈米粒在可能出現之分離量化能階與相對應發光波長。當我們選擇使用尺寸為 8 nm 之 40% 銦組成 InGa<sub>0.4</sub>N 奈米粒時，其分離量化的能階分別為基態 2.03 eV、第一激發態 2.119 eV、第二激發態 2.265 eV、第三激發態 2.462 eV 及第四激發態 2.701 eV，即可以同時發射 611 nm(紅光)、585 nm、547 nm(黃光)、504 nm 及 460 nm(藍光)發光波長之色光。利用此特性，我們將可以在單層量子井內藉由成長具量子效應之不同尺寸奈米粒，而獲得可以同時發射出具互補雙色、三種原色或多顏色發光波長色光之單一奈米粒，直接合成白光光源；更進一步可以運用於多層量子井主動層之成長，與其它層之奈米粒發光波長相互搭配而合成具多波長之含奈米粒多層量子井主動層之發光元件。

#### 實施例 6 (紫外光激發之螢光體轉換多波長發光元件)

本發明提出另一種多波長(含白光)發光元件，主要由紫外光發光二極體與螢光體所組成，該螢光體吸收發光二極體所發出之紫外光而發射出多波長之發射光，該發光二極體可以為含奈米粒多層量子井主動層結構之發光二極體。第 15 圖所示為本發明提出使用單一種紫外光發光波長之含奈米粒多層量子井主動層結構之發光二極體激發 (a) 兩種具互補色螢光波長之螢光體或 (b) 紅、綠、藍三原色螢光波長之螢光體所組成之多波長(包含白光光源)發光元件。該含奈米粒多層量子井主動層結構之發光二極體因激發波長為

紫外光不參與配色，故發光元件之可見光波長主要由螢光體之螢光波長決定。

實施例 7 (可見光激發之螢光體轉換多波長發光元件)

本發明提出另一種多波長(含白光)發光元件，主要由可見光發光二極體與螢光體所組成，該螢光體吸收發光二極體所發出之紫外光而發射出多波長之發射光，該發光二極體可以為含奈米粒多層量子井主動層結構之發光二極體。第 16 圖(a)為本發明所提出使用一種可見光激發波長( $\lambda_1$ )之含奈米粒發光二極體激發一種螢光波長( $\lambda_2$ )螢光體結構之多波長發光元件結構圖，該激發波長  $\lambda_1$  為可見光範圍之波長(400 nm ~ 500 nm)，螢光波長  $\lambda_2$  為所對應之互補色波長。第 16 圖(b)為本發明另一種發光元件之結構，本結構係使用一種可見光激發波長( $\lambda_1$ )之含奈米粒發光二極體激發兩種螢光波長( $\lambda_2$  與  $\lambda_3$ )螢光體之發光元件結構圖，該激發波長  $\lambda_1$  可與螢光波長  $\lambda_2$  與  $\lambda_3$  組成白光光源所需之三原色波長。第 16 圖(c)為本發明所提出使用二種可見光激發波長( $\lambda_1$  與  $\lambda_2$ )之含奈米粒發光二極體激發一種螢光波長( $\lambda_3$ )螢光體結構之發光元件結構圖，該第一、第二激發波長  $\lambda_1$  與  $\lambda_2$  可與螢光波長  $\lambda_3$  組成白光光源所需之三原色波長。本實施例中，螢光體之螢光波長不受限於兩種以內，亦可以兩種以上螢光波長螢光體組成多波長之發光元件；而激發光源之波長亦不限制在一種或兩種以內，亦可以兩種以上激發光源波長與外加螢光體組成多波長之發光元件。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限

定本發明，任何熟悉本技藝之人士，在不脫離本發明之精神與範圍內，當可做些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

表一根據  $D_{65}$  標準照明體以互補色方式產生白光光源之對應波長

| 互補色波長            |                  | 能階比率                        |
|------------------|------------------|-----------------------------|
| $\lambda_1$ (nm) | $\lambda_2$ (nm) | $P(\lambda_2)/P(\lambda_1)$ |
| 380              | 560.9            | 0.000642                    |
| 400              | 561.1            | 0.0785                      |
| 420              | 561.7            | 0.891                       |
| 440              | 562.9            | 1.79                        |
| 460              | 565.9            | 1.53                        |
| 480              | 584.6            | 0.562                       |
| 484              | 602.1            | 0.44                        |
| 486              | 629.6            | 0.668                       |

【圖式簡單說明】

第 1 圖一般習知之多層量子井發光二極體結構圖。

第 2 圖 (a) 本發明使用含奈米粒多層量子井主動層結構以三原色發光波長製作白光發光二極體結構圖 (b) 其相對應之能帶圖 (c) 該二極體發光波長可以由位能井、分離能階及奈米粒本身之發光波長所組成之示意圖。

第 3 圖 不同 TMGa 流率下之 GaN 奈米粒原子力顯微影像圖 ( $5 \mu m \times 5 \mu m$ ) (a) 氮化鋁鎵緩衝層 2, TMGa

流率為 (b)  $2.21 \times 10^{-5}$  (c)  $2.65 \times 10^{-5}$  (d)  $3.31 \times 10^{-5}$  mole/min。

第 4 圖 不同 TMGa 流率下形成之 GaN 奈米粒低溫微螢光光譜圖 (a) 氮化鋁鎵緩衝層，TMGa 流率 (b)  $2.21 \times 10^{-5}$  (c)  $2.65 \times 10^{-5}$  (d)  $3.31 \times 10^{-5}$  mole/min。

第 5 圖 (a) 本發明之含奈米粒多層量子井主動層之單一發光波長發光二極體結構圖，(b) 其相對應能帶圖。

第 6 圖 本發明之含奈米粒多層量子井主動層之雙發光波長發光二極體結構圖，(b) 其相對應能帶圖。

第 7 圖 本發明之含奈米粒多層量子井主動層之雙發光波長發光二極體結構圖，(b) 其相對應能帶圖。

第 8 圖 本發明在同一位能井層內同時成長兩種具互補色發光波長之含奈米粒多層量子井主動層之雙發光波長發光二極體結構圖，(b) 其相對應能帶圖。

第 9 圖 (a) 本發明之具沾濕層含奈米粒多層量子井主動層之發光二極體結構圖，(b) 其相對應能帶圖。

第 10 圖 (a) 本發明之具界面態位含奈米粒多層量子井主動層之發光二極體結構圖，(b) 其相對應能帶圖。

第 11 圖 (a) 本發明使用紅、綠、藍三原色發光波長之含奈米粒多層量子井主動層結構之多波長發光二極體結構圖，(b) 其相對應之能帶圖。

第 12 圖 本發明在同一位能井層內同時成長紅、綠、藍三原色發光波長之含奈米粒多層量子井主動層結構之多波長發光二極體，(b) 其相對應能帶圖。

第 13 圖 (a) 本發明以多顏色發光波長之含奈米粒多層量子井主動層製作之多波長發光二極體結構圖 (b) 其相對

十、申請專利範圍：

1. 一種多波長電激有機及無機發光元件之結構，具有多層堆疊主動層結構，每一堆疊主動層結構包含低能隙位能井層 4 與高能隙之位能障層 3，其特徵在於至少一堆疊層內具有可以發射出單一波長色光、雙色光、三種或多種之多波長色光之奈米粒結構，使該多層堆疊主動層結構之發光波長可以由部分(或全部)含奈米粒之堆疊層與部分(或全部)不含奈米粒堆疊層發光波長混合而成。
2. 一種多波長電激有機及無機發光元件之結構，由多層堆疊主動層結構之發光二極體與螢光體所組成，每一堆疊層包含低能隙位能井層 4 與高能隙之位能障層 3，且至少一堆疊層內具有可以發射出單一波長色光、雙色光、三種或多種之多波長色光之奈米粒結構，使該多層堆疊主動層結構之發光波長可以由部分(或全部)含奈米粒之堆疊層與部分(或全部)不含奈米粒堆疊層發光波長混合而成；其中，該多層堆疊主動層結構部分(或全部)發光波長用以激發一種(含)以上螢光波長之螢光體，藉由多層堆疊主動層結構本身之發光波長及螢光體之螢光波長組成多波長之發光元件。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，該含奈米粒或不含奈米粒之多層堆疊主動層之發光波長範圍在 100 nm 到 20  $\mu$  m 之間，包括全彩白光(400-700 nm)、紫外光(<400 nm)及紅外線(>700 nm)範圍。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該奈米粒可以成

長於位能井層 4 之中間。

- 5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該奈米粒可以成長於位能井層 4 與位能障層 3 界面上、下方之接鄰處。
- 6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該多層堆疊主動層之發光奈米粒所發射之波長，可以藉由調整成長參數控制奈米粒元素組成或大小而獲得。
- 7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該多層堆疊主動層之奈米粒結構所發射之波長可以包含沾濕層與奈米粒本身之發光波長。
- 8.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該多層堆疊主動層所發射之波長包含位能障層、位能井層與奈米粒內相分離結構之發光波長。
- 9.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該多層堆疊主動層所發射之波長包含位能障層與位能井層、奈米粒與位能井層、奈米粒與位能障層、沾濕層與位能井層之界面態位所發光之波長。
- 10.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該多層堆疊主動層所發射之波長包含位能障層、位能井層、奈米粒結構之雜質態位所發光之波長。
- 11.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該多層堆疊主動層之單一顆發光奈米粒，於具有量子效應尺寸時，可以藉由基態、第一激發態或第二激發態(含)以上能量躍遷發射出一種(含)以上之發光波長。
- 12.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，該多層堆疊主動層



之發光波長可以由部分(或全部)含奈米粒之堆疊層與部分(或全部)不含奈米粒堆疊層發光波長混合而成可發射出互補性的兩種發光波長，不需外加螢光體即可合成互補色之白光光源；其中該含奈米粒堆疊層內之奈米粒可成長於同一層或兩層以上堆疊層中並形成可發射出互補性的兩種發光波長。

13.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，該多層堆疊主動層之發光波長可以由部分(或全部)含奈米粒之堆疊層與部分(或全部)不含奈米粒堆疊層發光波長混合而成可發射出三種以上發光波長，可獲得所需之紅綠藍三原色混成白光光源或以多色方式混成具連續光譜之白光光源；其中該含奈米粒堆疊層內之奈米粒可成長於同一層、兩層或三層以上堆疊層中並可發射出相同或不同發光波長。

14.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該多層堆疊主動層之發光奈米粒，可以在同一位能井層內同時包含一種(含)以上發光波長奈米粒。

15.如申請專利範圍第 2 項之結構，該多層堆疊主動層結構之發光奈米粒之發光波長可以為一種(含)以上紫外光之波長，以激發具互補色性質雙螢光波長、三原色或多色螢光波長之螢光體發出白光光源。

16.如申請專利範圍第 2 項之結構，該多層堆疊主動層結構之發光波長可以為一種(含)以上之可見光波長，其中至少有一種(含)以上之波長用以激發一種(含)以上之螢光波長螢光體，其中奈米粒所發光之波長可與螢光波長相互配色

，以組成包含雙互補色或紅、綠、藍三原色或多波長之白光光源。

17.如申請專利範圍第 2 項之結構，該多層堆疊主動層結構之發光波長可以為一種(含)以上之紫外光與可見光波長，其中至少有一種(含)以上之波長用以激發一種(含)以上之螢光波長螢光體，其中奈米粒所發光之波長可與螢光波長相互配色，以組成包含雙互補色或紅、綠、藍三原色或多波長之白光光源。

18.如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，該多層堆疊主動層及發光奈米粒材料選自 GaAs、InAs、InP、InSb、GaSb、InAGaN、InN、AlN、ZnSe、ZnTe、CdSe、CdTe、HgTe、HgSe、SiGe、SiC、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{N}$ 、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ ，其中  $0 < x < 1$ ； $0 < y < 1$ 。

19.如申請專利範圍第 2 項之結構，該發光光源元件中之螢光體可以為  $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$  型式，其中 A 可為稀鈷族元素：釷(Y)、鐳(Lu)、釷(Sc)、鐳(La)、釷((Gd)、釷(sm)、B 可為鋁(Al)、鎘(Ga)、銦(In)，如配合摻雜鈰(Ce)可發黃光、摻雜鈿(Tb)可發綠光，其他如：黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、黃色： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{CaS}:\text{Eu}$ 、紅色： $\text{SrS}:\text{Eu}$ 、紅色： $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、紅色： $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、紅色： $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、綠色： $\text{SrAlSCISi}:\text{Eu}$ 、綠色： $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、綠色： $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、藍色：SCAP、藍色： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ...等。

20.申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該多層堆疊主動

層結構之低能隙位能井層厚度為  $0.3 \text{ nm} \sim 1 \mu \text{ m}$ ，高能隙位能障層厚度為  $1 \text{ nm} \sim 1 \mu \text{ m}$ 。

21. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，該多層堆疊主動層之發光奈米粒密度範圍為  $10^3 \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  或更高奈米粒密度。

22. 申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，其中該多層堆疊主動層之發光奈米粒厚度範圍為  $0.3 \sim 100 \text{ nm}$ ，寬度範圍為  $0.3 \sim 500 \text{ nm}$ 。

23. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之發光元件結構，可以包含使用覆晶封裝、截型倒轉金字塔結構及表面粗糙化方式提昇元件之取出效率，以提昇發光效率。

24. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之結構，該電激發光二極體可以為 pn 二極體、蕭特基二極體結構。

25. 一種具有多波長之 pn 接面電激有機及無機發光元件之製法，至少包含：

(1) 在基板 1 上先成長 n 或 p 型導電緩衝層 2；

(2) 於該緩衝層 2 成長由複數高能隙位能障層 3 與複數低能隙位能井層 4 所組成之多層堆疊結構主動層；

(3) 於該多層堆疊主動層結構之部分(或全部)堆疊層內成長奈米粒；

(4) 再成長 p 或 n 型導電層 8；以及

(5) 製作電極於 p 或 n 型導電層上。

26. 一種具有多波長電激有機及無機發光元件之製法，該電激發光元件由具奈米粒結構之發光二極體與螢光體所組

成，步驟至少包含：

- (1) 在基板上先成長 n 或 p 型導電緩衝層；
- (2) 成長以高能隙位能障層與低能隙位能井層組成之多層堆疊主動層結構；
- (3) 於上述多層堆疊主動層結構之部分(或全部)堆疊層內成長奈米粒；
- (4) 再成長 p 或 n 型導電層；
- (5) 配合可以發出一種(含)以上螢光波長之螢光體。

27.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，該含奈米粒或不  
含奈米粒之多層堆疊主動層結構之發光波長範圍在 100  
nm 到 20  $\mu$  m 之間，包括全彩白光(400-700 nm)、紫外光  
( $<400$  nm)及紅外線( $>700$ nm)範圍。

28.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中該多層堆疊  
主動層結構選自單異質接面結構、雙異質接面結構、單一  
量子井結構或多層量子井結構其中之一。

29.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，該多層堆疊主動  
層及發光奈米粒材料選自 GaAs、InAs、InP、InSb、GaSb  
、InAGaN、InN、AlN、ZnSe、ZnTe、CdSe、CdTe、HgTe  
、HgSe、SiGe、SiC、 $In_xGa_{1-x}N$ 、 $In_xGa_{1-x}P$ 、 $In_xGa_{1-x}As$   
、 $Al_xIn_{1-x}N$ 、 $Al_xIn_{1-x}P$ 、 $Al_xIn_{1-x}As$ 、 $Al_xGa_{1-x}N$ 、 $Al_xGa_{1-x}P$   
、 $Al_xGa_{1-x}As$ 、 $Zn_xCd_{1-x}Se$ 、 $Zn_xCd_{1-x}Te$ 、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}N$   
、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ ，其中  $0 < x < 1$ ； $0 < y < 1$ 。

30.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，該發光光源元件  
中之螢光體可以為黃色  $:Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 、黃色

: $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{2+}$ 、黃色: $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{2+}$ 、紅色: $SrSiAl_2O_3N_2:Eu^{2+}$ 、紅色: $SrS:Eu^{2+}$ 、紅色: $Gd_2O_3S:Eu^{3+}$ 、紅色: $Mg_4(F)GeO_5:Mn$ 、紅色: $SrS:Eu^{2+}$ 、綠色: $SrAlSCISi:Eu$ 、綠色: $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ 、綠色: $CuAuAl:ZnS$ 、綠色: $CuAl:ZnS$ 、綠色: $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ 、藍色:SCAP、藍色: $Ag:ZnS$ 、藍色: $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 等。

- 31.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中該多層堆疊主動層結構之低能隙位能井層厚度為  $0.3\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ ，高能隙位能障層厚度為  $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ 。
- 32.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，該多層堆疊主動層之發光奈米粒密度範圍為  $10^3 \sim 10^{13}\text{ cm}^{-2}$  或更高奈米粒密度。
- 33.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中該多層堆疊主動層之發光奈米粒厚度範圍為  $0.3 \sim 100\text{ nm}$ ，寬度範圍為  $0.3 \sim 500\text{ nm}$ 。
- 34.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中該多層堆疊主動層之發光奈米粒可以成長於位能井層中間處或位能井層與位能障層界面上、下方之接鄰處。
- 35.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中該多層堆疊主動層之發光奈米粒所發射之波長可以藉由改變奈米粒之元素組成與幾何尺寸調整所需之不同波長。
- 36.如申請專利範圍第 25 或 26 項之結構，其中該多層堆疊主動層之奈米粒結構所發射之波長可以包含沾濕層與奈米粒本身之發光波長。

- 37.如申請專利範圍第 25 或 26 項之結構，其中該多層堆疊主動層所發射之波長包含位能障層、位能井層與奈米粒內相分離結構之發光波長。
- 38.如申請專利範圍第 25 或 26 項之結構，其中該多層堆疊主動層所發射之波長包含位能障層與位能井層、奈米粒與位能井層、奈米粒與位能障層、沾濕層與位能井層之界面態位所發光之波長。
- 39.如申請專利範圍第 25 或 26 項之結構，其中該多層堆疊主動層所發射之波長包含位能障層、位能井層、奈米粒結構之雜質態位所發光之波長。
- 40.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中該多層堆疊主動層之單一顆發光奈米粒，於具有量子效應尺寸時，可以藉由基態、第一激發態或第二激發態(含)以上能量躍遷發射出一種(含)以上之發光波長。
- 41.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中該多層堆疊主動層之發光奈米粒所發射之波長可以為單種發光波長。
- 42.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，該多層堆疊主動層之發光波長可以由部分(或全部)含奈米粒之堆疊層與部分(或全部)不含奈米粒堆疊層發光波長混合而成可發射出互補性的兩種發光波長，不需外加螢光體即可合成互補色之白光光源；其中該含奈米粒堆疊層內之奈米粒可成長於同一層或兩層以上堆疊層中並形成可發射出互補性的兩種發光波長。
- 43.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，該多層堆疊主動

層之發光波長可以由部分(或全部)含奈米粒之堆疊層與部分(或全部)不含奈米粒堆疊層發光波長混合而成可發射出三種以上發光波長，可獲得所需之紅綠藍三原色混成白光光源或以多色方式混成具連續光譜之白光光源；其中該含奈米粒堆疊層內之奈米粒可成長於同一層、兩層或三層以上堆疊層中並可發射出相同或不同發光波長。

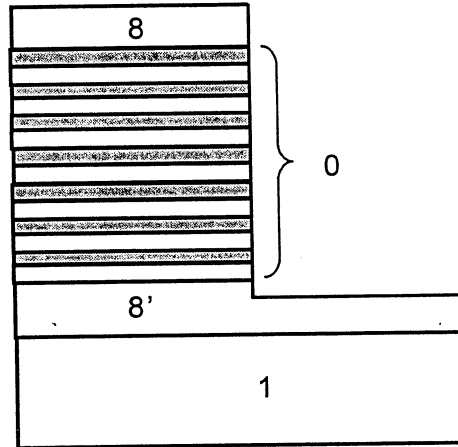
44.如申請專利範圍第 25 或 26 項之製法，其中該多層堆疊主動層之發光奈米粒，可以在同一位能井層內同時包含一種(含)以上發光波長奈米粒。

45.如申請專利範圍第 26 項之製法，該多層堆疊主動層結構之發光波長可以為一種(含)以上紫外光之波長，以激發具互補色性質雙螢光波長、三原色或多色螢光波長之螢光體發出白光光源。

46.如申請專利範圍第 26 項之製法，該多層堆疊主動層結構之發光波長可以為一種(含)以上之可見光波長，其中至少有一種(含)以上之波長部分(或全部)用以激發一種(含)以上之螢光波長螢光體，其中主動層所發光之波長可與螢光波長相互配色，以組成包含雙互補色或紅、綠、藍三原色(含)以上之白光光源。

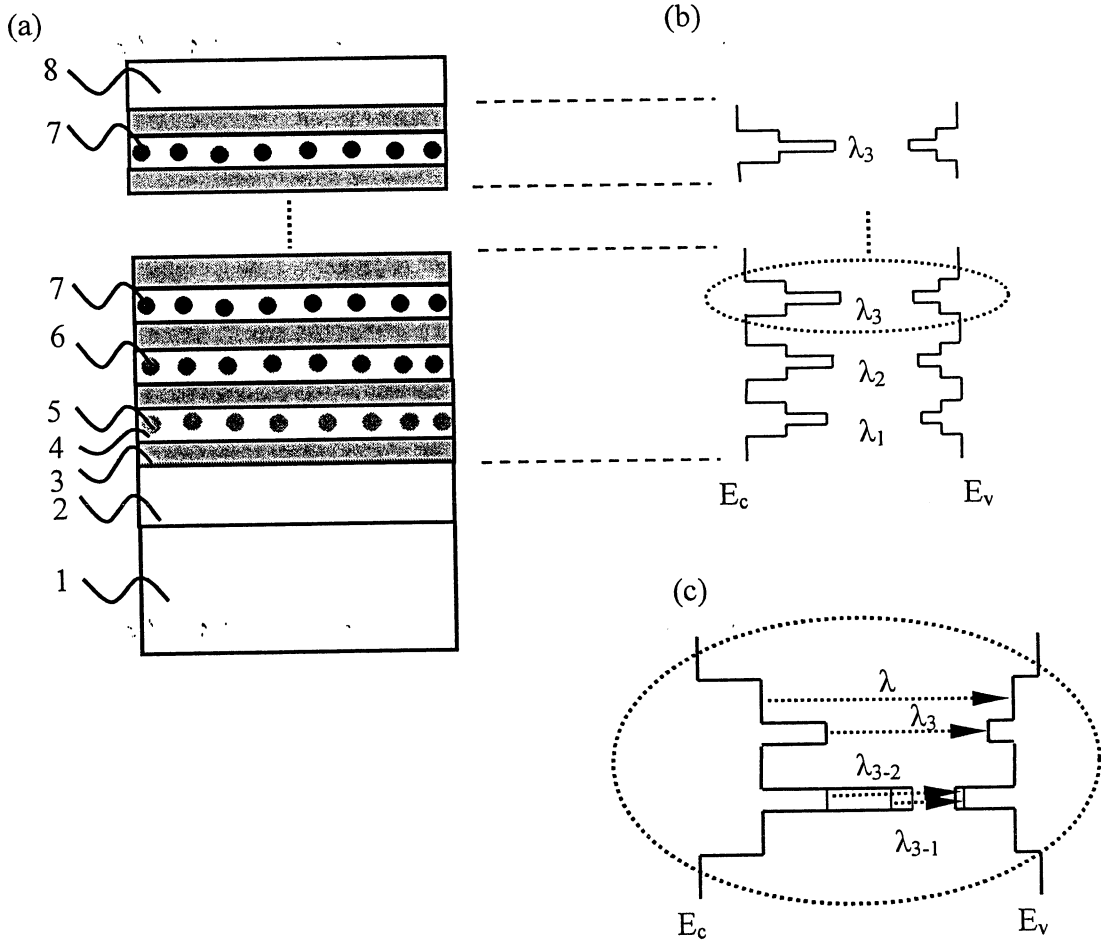
47.如申請專利範圍第 26 項之製法，該多層堆疊主動層結構之發光波長可以為一種(含)以上之紫外光與可見光波長，其中至少有一種(含)以上之波長部分(或全部)用以激發一種(含)以上之螢光波長螢光體，其中主動層所發光之波長可與螢光波長相互配色，以組成包含雙互補色或紅、綠

十一、圖式：

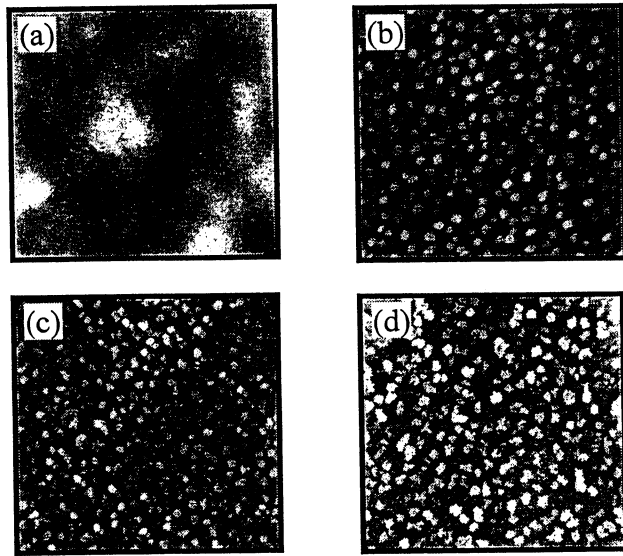


第 1 圖

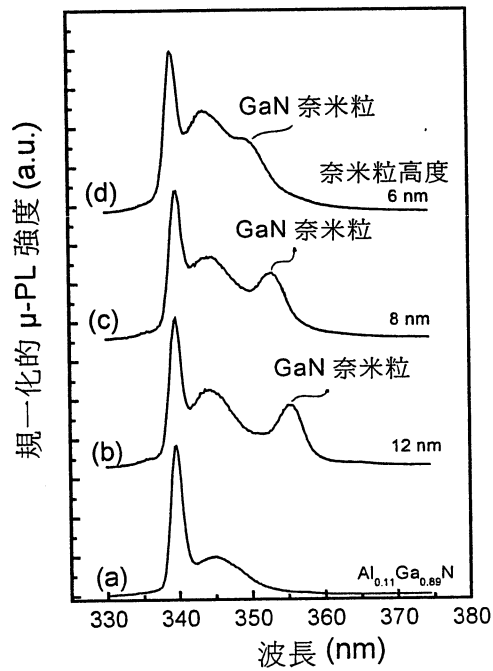




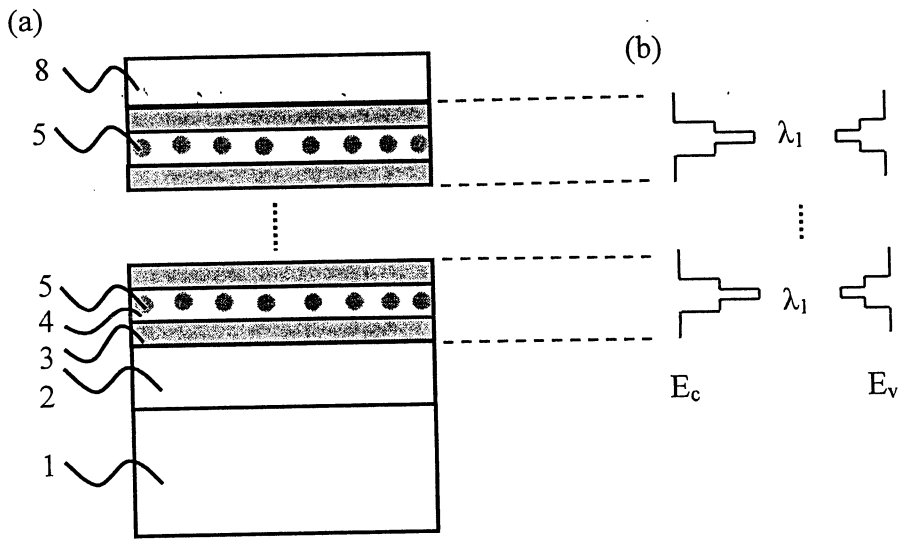
第 2 圖



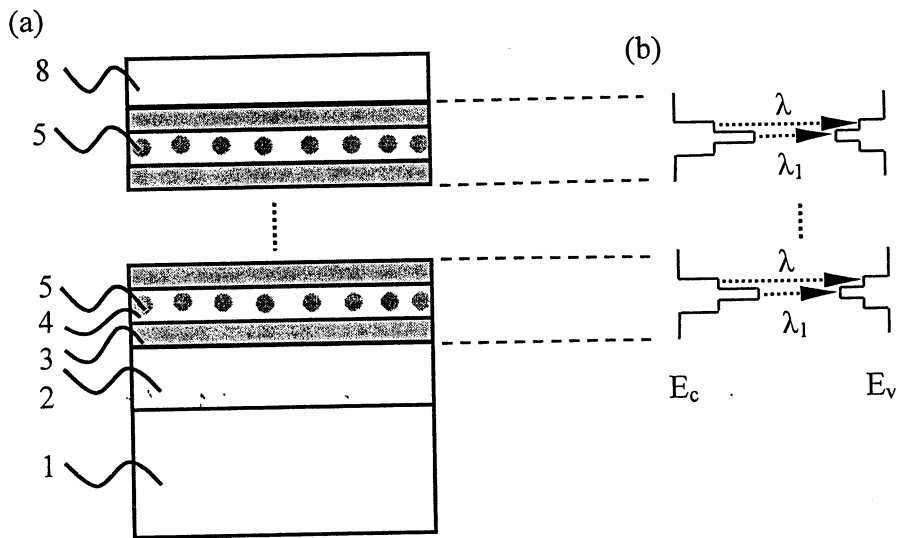
第 3 圖



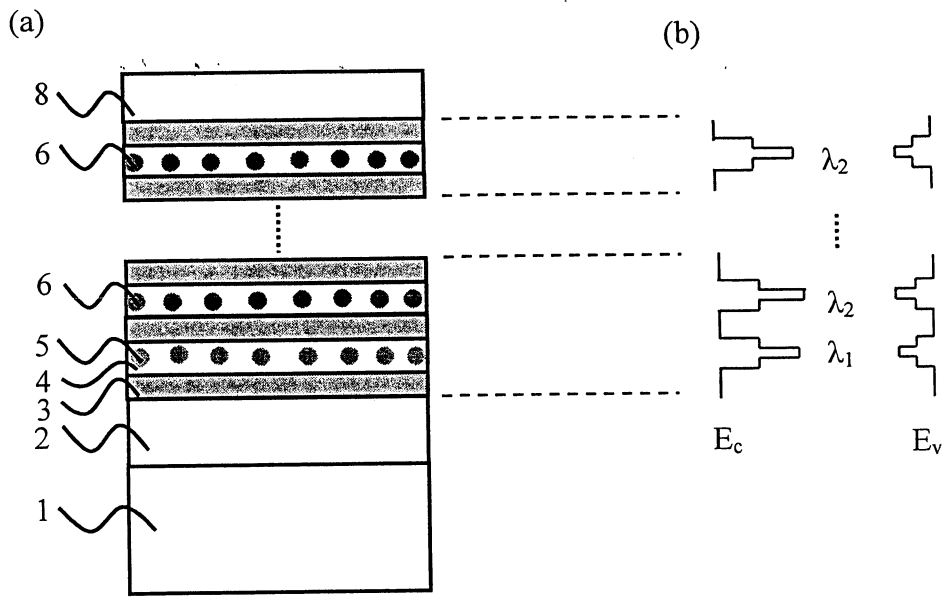
第 4 圖



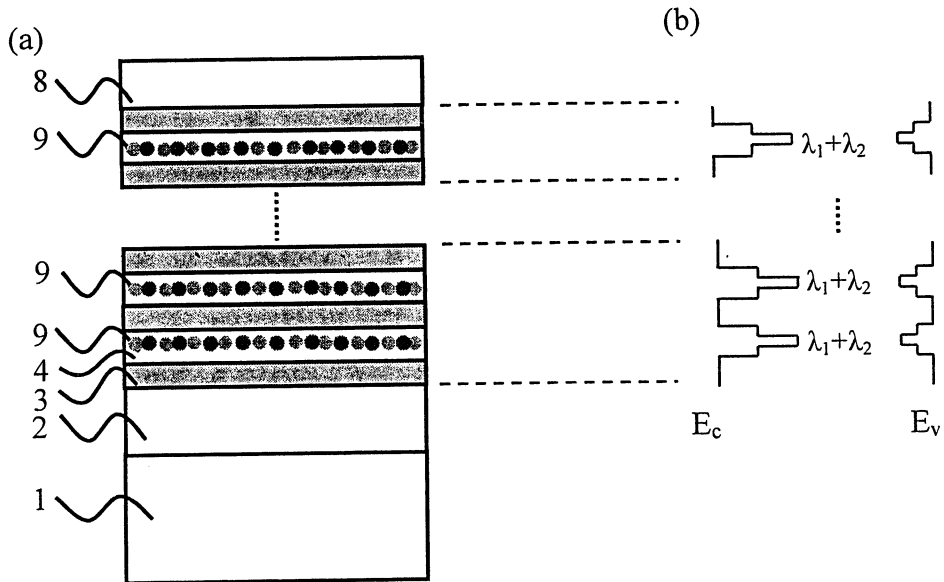
第 5 圖



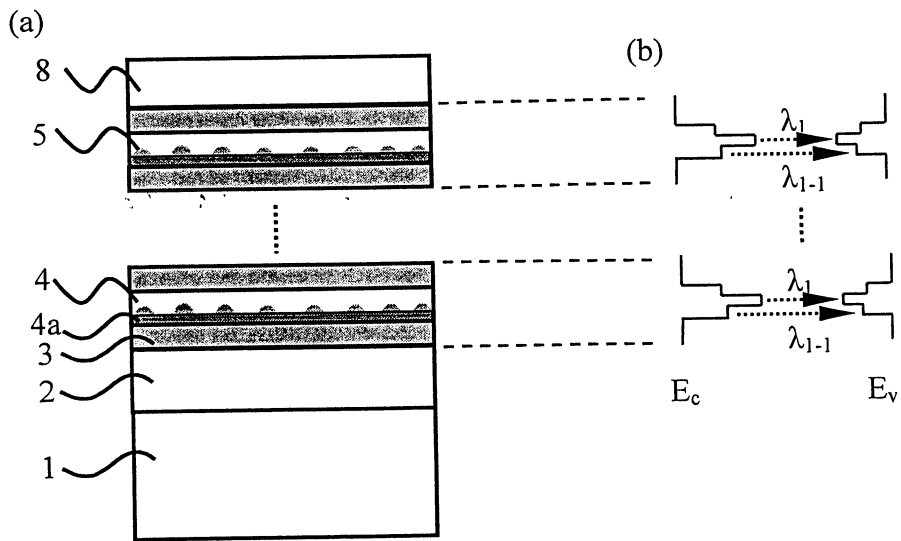
第 6 圖



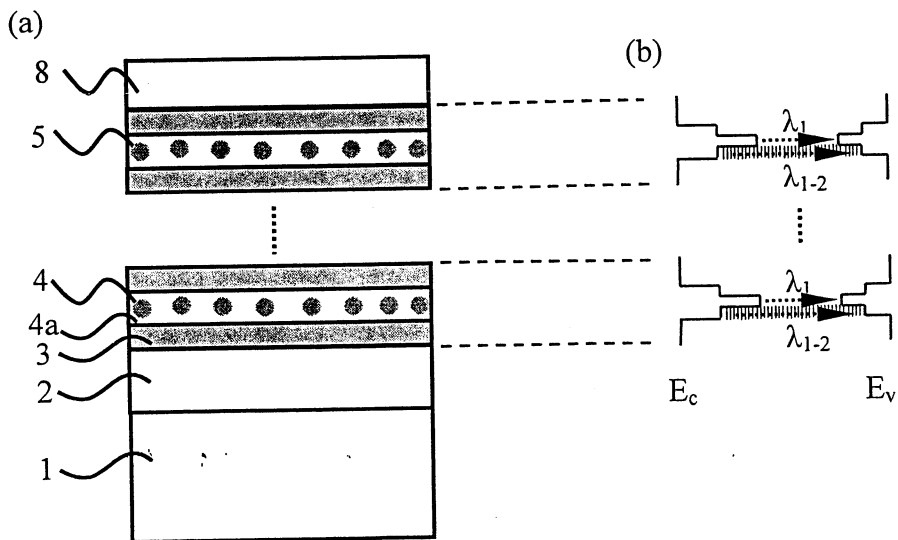
第 7 圖



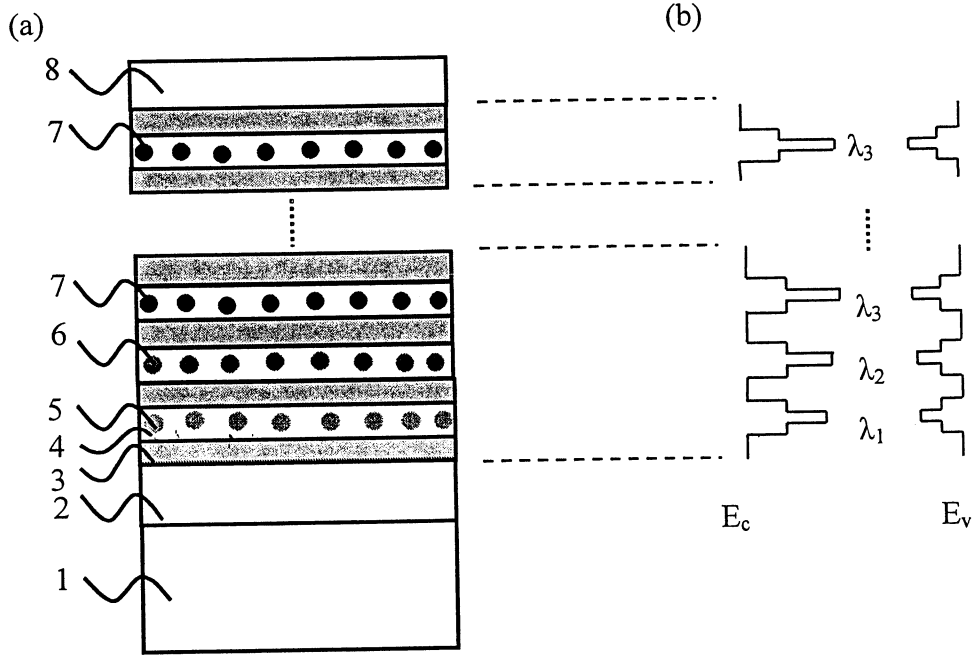
第 8 圖



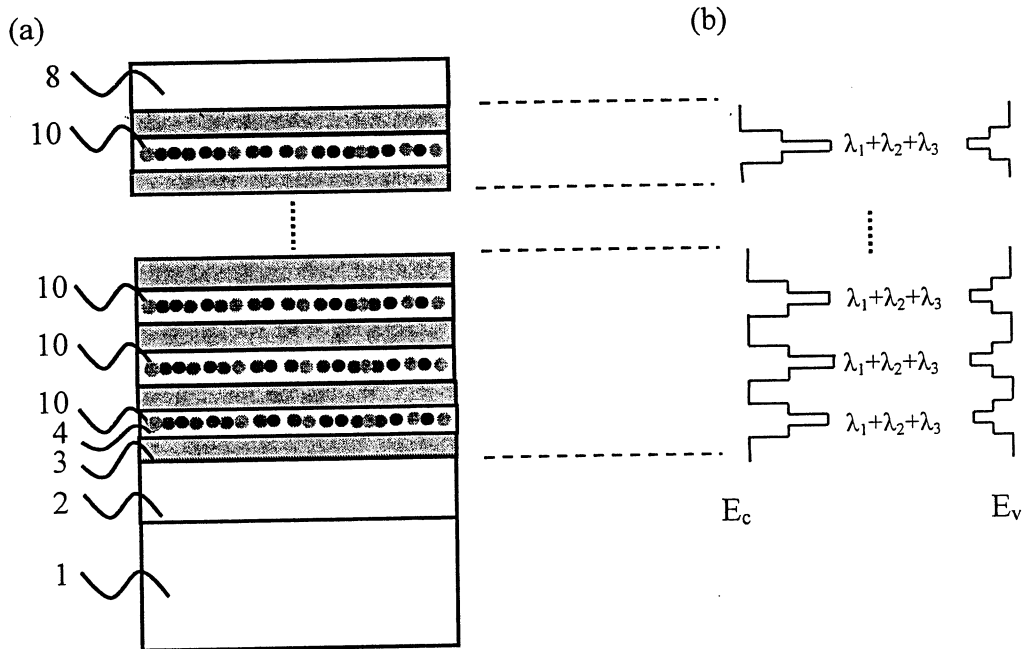
第 9 圖



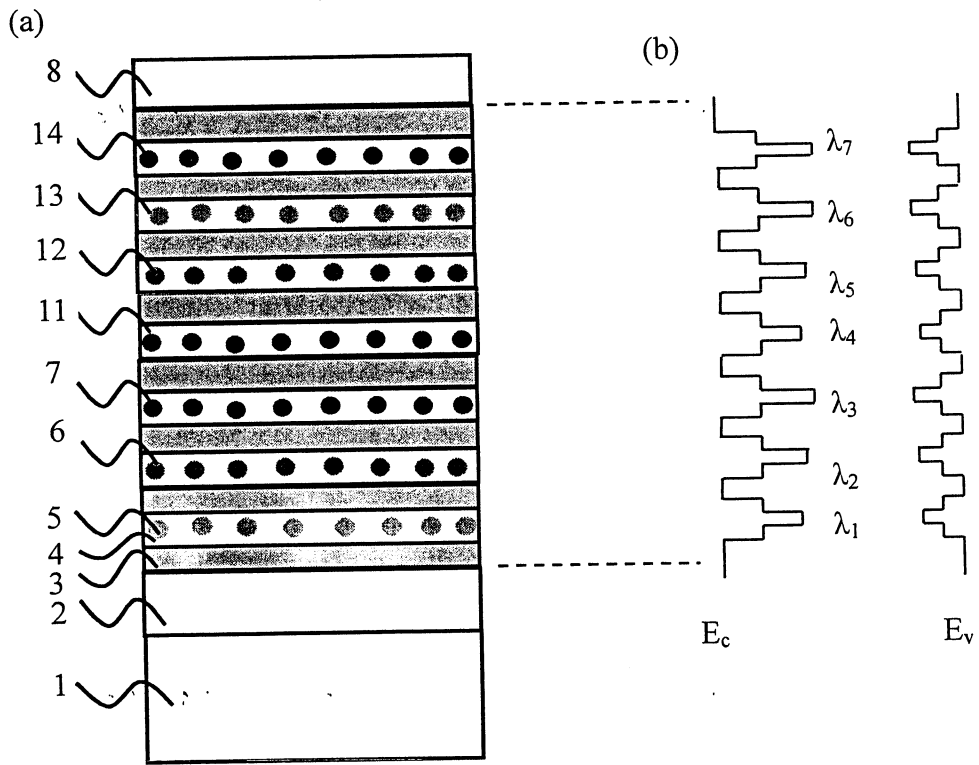
第 10 圖



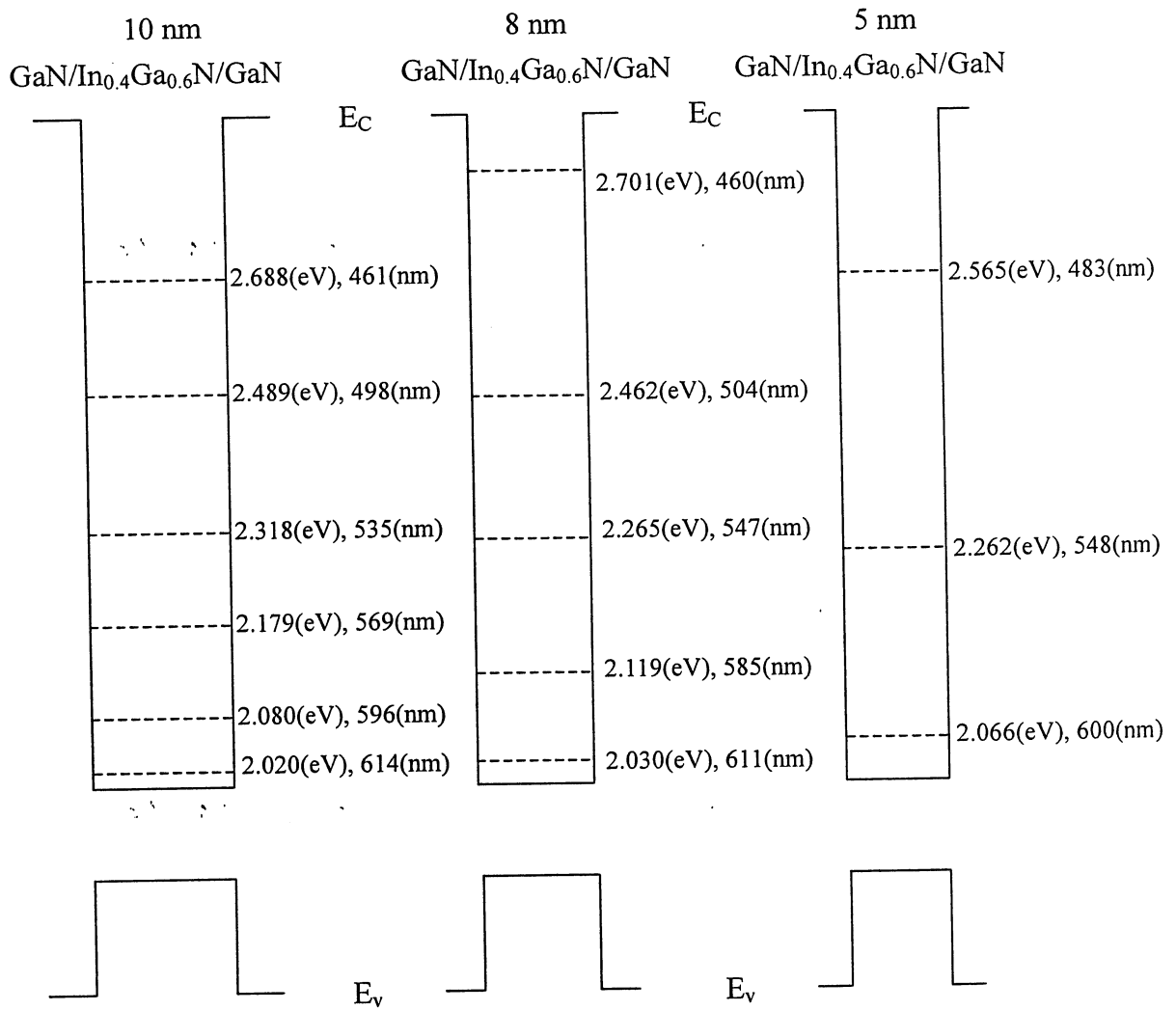
第 11 圖



第 12 圖



第 13 圖



第 14 圖