

發明專利說明書

(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：96120P16

※申請日期：96.6.11

※IPC 分類：H01L 33/00 (2010)

一、發明名稱：(中文/英文)

一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法 / The method for promoting light emission efficiency of LED using nano-rod structure

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)

吳重雨 / Wu, Chung-Yu

住居所或營業所地址：(中文/英文)

300 新竹市大學路 1001 號 / 1001 Ta Hsueh Road, Hsinchu, Taiwan 300, ROC

國籍：(中文/英文) 中華民國 / R. O. C.

三、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1. 黃泓文 / Hung-Wen Huang

2. 盧廷昌 / Tien-Chang Lu

3. 邱清華 / Ching-Hua Chiu

4. 郭浩中 / Hao-Chung Kuo

5. 王興宗 / Shing-Chung Wang

國籍：(中文/英文)

1. 中華民國 / R. O. C. 2. 中華民國 / R. O. C. 3. 中華民國 / R. O. C.

4. 中華民國 / R. O. C. 5. 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。

(一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法)

五、中文發明摘要：

本發明為一種利用光電化學 (PEC) 氧化技術形成具有奈米柱狀結構 (Nano Rod) 之發光二極體技術，首先在發光二極體的表面鍍上一層薄膜金屬層，經熱處理後形成金屬顆粒遮罩，進行蝕刻沒有遮罩保護的部分，再將金屬遮罩移除以形成奈米柱狀結構。接著將形成奈米柱狀結構的發光二極體進行光電化學氧化，即通過一定電壓並照射汞燈，故除正型半導體材料外，材料之表面積均可形成一氧化層，最後再鍍上金屬層，進行導通正型半導體材料以形成具有奈米柱狀結構之發光二極體。

六、英文發明摘要：

The light emitting diode (LED) having the oxidized nano-rod structure is disclosed. The LED employs the oxidized nano-rod are subsequently formed in a longitudinal direction by the etching method and the PEC method. In addition, the plurality of the oxidized nano-rod are arranged in an array so that provide the LED having much greater brightness and higher light emission efficiency than the conventional LED.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1F 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

101 藍寶石基板

102 負型氮化鎵層

103 多重量子井層

104 正型氮化鎵層

106 氧化層

107 金屬層

108 電極金屬

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】

本發明提出一種發光二極體元件結構，且特別是有關於利用奈米柱狀結構提升光輸出效率之發光二極體結構。

【先前技術】

發光二極體 (Light Emitting Diodes, LED) 因具有發光高效率的特點，使其具有成為新一代的照明設備的潛力，但若要全面取代目前的照明設備，發光二極體更需要進一步提升發光效率，才得以製造高亮度之發光二極體，而其中最佳解決方法之一便是在發光二極體上製作奈米柱狀結構。

於先前技術中，在發光二極體結構中所形成的奈米柱狀 (Nano-Rod) 結構，可藉由形成奈米柱結構以作為釋放應力，且可降低壓電場效應。且也因為奈米柱結構的形成，增加了很多表面積 (Sidewall-Surface)，故對於光取出效率的提昇有了巨大的貢獻。

然而，大部分形成奈米柱狀的結構多是利用材料學上長晶的方式直接生成的。例如利用氫化物氣相外延法 (Hydride Vapor Phase Epitaxy, HVPE) 的方式，或是直接長成氮化鎵奈米柱狀 (GaN-nanorod) 結構。另外也有利用蝕刻技術製作奈米柱狀的結構，如利用電子束 (E-Beam) 加上感應耦合電漿離子蝕刻技術 (Inductively Coupled Plasma, ICP) 的方式以製造奈米柱狀結構。然而前述製作奈米柱的方法，均無法製造出能夠以注入電流而產生發光的奈米柱狀結構元件。

過去在文獻中所揭露之技術，檢視如習知技藝中的美國專利編號第 7,132,677B2 號「Super bright light emitting diode of nanorod array structure having InGaN quantum well and method for manufacturing the same」發明專利。此專利是乃利用成長

具有量子井結構的氮化鎵基的奈米柱狀結構 (GaN-Based Nano-Rod)，並將奈米柱之間以旋轉塗佈法 (Spin-On Glass, SOG) 填滿，僅露出頂端之正型 (p-type) 半導體材料，在鍍上金屬層以形成歐姆接觸，達到可以以電激發的發光元件。此結構雖可產生奈米柱狀結構 (Nano-Rod) 可電激發的發光二極體，但其形成奈米柱狀結構的機制是利用磊晶形成，其使用的氫化物氣相外延法方式與一般產業界成長發光二極體結構的有機金屬化學氣相沉積磊晶技術 (MOCVD) 之主流方式不同，在未來的應用上勢必會存在著技術使用上的問題。

況且，以往具有奈米柱狀結構之發光二極體元件，由於其表面奈米柱狀結構所形成的表面蝕刻面和高電阻值，無法形成良好的發光二極體元件。

【發明內容】

本發明為一種利用光電化學 (PEC) 氧化技術製作可電激發之奈米柱狀結構發光二極體的製程，製程步驟中首先形成一遮罩層在一粗化層上，並以退火方式使得遮罩層形成且間隔散佈的複數個奈米級顆粒遮罩，分佈於粗化層上。

再利用蝕刻技術，蝕刻未被顆粒遮罩遮蔽的部分，蝕刻後移除殘留的顆粒遮罩，以在原粗化層上形成奈米柱狀結構。之後，利用光電化學氧化技術，將奈米柱狀結構置入光電化學氧化液中，給予一定電位並以鹵素燈光源照射，則除了原粗化層外，所有被光源照射到的面積都會被氧化而形成氧化層。之後，鍍上金屬層，藉以導通未被氧化之粗化層。

本發明之特點為，在發光二極體元件中所形成之奈米柱狀結構，不同於以往利用磊晶技術所形成奈米結構，而是利用半導體製程技術，在磊晶完成後，於其表面製作奈米柱狀結構，可藉此提高發光二極體之發光效率。

此外，以往具有奈米柱狀結構之發光二極體元件，由於其表

面奈米柱狀結構所形成的表面蝕刻面和高電阻值，無法形成良好的發光二極體元件。而本發明加入光電化學氧化蝕刻技術，以形成可電激發的發光二極體元件。

本發明在電流直接流下的情況下，電流不會由側邊流失，故而不產生漏電流 (Leakage Current)。

由於發光二極體之半導體製程技術已經相當成熟，使用本發明技術更適合於大量製造，更可望大幅降低高亮度發光二極體之製造成本。

【實施方式】

本發明為一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法，首先利用光電化學氧化技術將奈米柱中裸露的多層量子井與負 (n) 型半導體材料氧化，除頂端的正 (p) 型半導體外，使奈米柱中均為電性絕緣，再鍍上導電材料與未氧化之正型半導體，以形成歐姆接觸，藉以製造可電激發光的發光二極體元件。

本發明特別利用在發光二極體上形成奈米柱狀的結構，輔以光電化學氧化技術，藉以形成一氧化層包覆在奈米柱的周圍，得到可電激發之奈米柱發光二極體結構，以下為本發明一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法流程步驟。

如第 1A 圖所示，首先提供一發光二極體結構，其具有藍寶石 (Sapphire) 基板 101，負型氮化鎵層 (n-type GaN) 102 形成於藍寶石基板 101 上，多重量子井層 (MQW) 103 形成於負型氮化鎵層 102 上，及正型氮化鎵層 (p-type GaN) 104 形成於多重量子井層 103 上。

接著如第 1B 圖所示，在發光二極體結構的正型氮化鎵層 104 表面上，利用金屬鍍膜技術鍍上一層鎳金屬薄層 105，其厚度約在 50 埃 (Å) 至 150 埃之間較佳，而於本發明中之厚度約為 100 埃。

接著如第 1C 圖所示，將已鍍上鎳金屬的發光二極體結構進行快速熱處理 (RTA)，其溫度約在 750 度至 950 度之間較佳，而於

本發明中大約在攝氏 850 度 ($^{\circ}\text{C}$)，其時間在 30 秒至 120 秒之間較佳，而於本發明中大約為一分鐘 (約 60 秒)，以形成複數個奈米級鎳金屬顆粒 105。

繼續如第 1D 圖所示，以所形成的複數個奈米級金屬顆粒 105 做為遮罩，利用電感耦合電漿式反應性離子蝕刻 (ICP-RIE) 技術 (即乾蝕刻法)，進行蝕刻正型氮化鎵層 104 與多重量子井層 103，係以複數個金屬顆粒 105 做為遮罩，以形成複數個奈米柱狀結構。而奈米柱狀結構包含了金屬顆粒 105，正型氮化鎵層 104 與多重量子井層 103。而進行蝕刻條件如下：其通入氣體流量： $\text{Cl}_2/\text{Ar} = 50/20$ sccm，所施加的電漿與偏壓功率分別為 400 與 100 瓦，腔內壓力為 5 mTorr，蝕刻時間為兩分鐘，藉以形成包含有奈米柱狀結構。之後，泡入攝氏 100 度的硝酸蝕刻液中，浸泡約五分鐘，將殘留的鎳金屬顆粒移除。且進行移除部分的該奈米柱狀結構作為一電極部分

又如第 1E 圖所示，接著進行光電化學氧化 (PEC) 步驟。首先將所形成具有奈米柱狀結構之發光二極體結構固定在一電路的陰極上，再放入光電化學氧化液 (如去離子水) 中，通入 20 伏特的電壓，以照射功率為 300 瓦的汞燈進行氧化作用，經過 10 分鐘後，除正型半導體材料部分外，所有被汞燈所放出光所照射到的面積皆被氧化，藉以形成氧化層 (Ga_2O_3) 106。

最後，如第 1F 圖所示，鍍上一層鎳金屬/金金屬層 107 並與所露出之正型半導體層 (正型氮化鎵層) 104 形成歐姆接觸；同時並在電極部分鍍上形成鉻金屬/金金屬成為電極金屬 108，藉以形成具有奈米柱狀結構之發光二極體。

本發明利用光電化學氧化技術以形成可電激發之奈米柱發光二極體的過程中，可利用改變所鍍的鎳金屬層厚度以改變所形成的奈米金屬顆粒大小，進而決定蝕刻後奈米柱的直徑。

改變電感耦合電漿式反應性離子蝕刻的時刻時間，可以改變蝕刻後的奈米柱深度；亦可利用改變光電化學氧化的時間、施加

電壓、光照強度等，以改變氧化層的厚度。

本發明經以實驗驗證，如第 2 圖所示，本發明經由掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electric Microscope, SEM) 局部放大後的圖示，說明該奈米柱經過光電化學氧化後填入金屬層的結構。

又如第 3 圖所示，為本發明之量測數據，說明習知發光二極體與奈米柱發光二極體經過和未經過光電化學氧化之光激發發光光譜。

再如第 4 圖示，為本發明之量測數據，說明習知發光二極體與奈米柱發光二極體經過光電化學氧化之電激發發光光譜。

以上所述僅為本發明之較佳實施例而已，並非用以限定本發明之申請專利範圍；凡其它未脫離本發明所揭示之精神下所完成之等效改變或修飾，均應包含在下述之申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1A 圖至第 1F 圖所示為本發明之實施方式。

第 2 圖所示經由掃描式電子顯微鏡局部放大後的圖示。

第 3 圖所示為本發明之量測數據。

第 4 圖所示為本發明之量測數據。

【主要元件符號說明】

- 101 藍寶石基板
- 102 負型氮化鎵層
- 103 多重量子井層
- 104 正型氮化鎵層
- 105 奈米級鎳金屬顆粒
- 106 氧化層
- 107 金屬層
- 108 電極金屬

99.12.14

十、申請專利範圍：

1. 一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法，至少包含：

提供一發光二極體結構，具有一藍寶石基板，一負型氮化鎵層於該藍寶石基板上，一多重量子井層於該負型氮化鎵層上，及一正型氮化鎵層於該多重量子井層上，形成一金屬薄層於該正型氮化鎵層表面上，且進行快速熱處理，以形成複數個金屬顆粒；

蝕刻該正型氮化鎵層與該多重量子井層，係以該複數個金屬顆粒做為遮罩，以形成複數個奈米柱狀結構，該複數個奈米柱狀結構包含該複數個金屬顆粒，該正型氮化鎵層與該多重量子井層，移除殘留的該複數個金屬顆粒，移除部分的該奈米柱狀結構作為一電極部分；

進行光電化學氧化步驟，形成一氧化層包覆該複數個奈米柱狀結構；以及

濺鍍一鎳金屬/金屬層於該氧化層上，在該電極部分與該正型氮化鎵層形成歐姆接觸，藉以形成具有奈米柱狀結構之發光二極體。

2. 如申請專利範圍第1項所述之一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法，其中形成金屬薄層至少包含鎳金屬。
3. 如申請專利範圍第1項所述之一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法，其中形成金屬薄層係利用金屬鍍膜技術。
4. 如申請專利範圍第1項所述之一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法，其中快速熱處理之溫度約在750度至950度之間。
5. 如申請專利範圍第1項所述之一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法，其中快速熱處理之時間在30秒至

99-12-14

120秒之間。

6. 如申請專利範圍第1項所述之一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法，其中蝕刻方法至少包含乾蝕刻。
7. 如申請專利範圍第1項所述之一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法，其中進行光電化學氧化步驟，至少包含利用汞燈作為氧化作用。
8. 如申請專利範圍第1項所述之一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法，其中濺鍍一鎳金屬/金屬層於該氧化層上，該鎳金屬/金屬層更包含鉻(Cr)金屬/鉑(Pt)金屬。
9. 一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法，至少包含：

提供一藍寶石基板，一負型氮化鎵層形成於該藍寶石基板上，一多重量子井層形成於該負型氮化鎵層上，及一正型氮化鎵層形成於該多重量子井層上；

形成一金屬薄層於該正型氮化鎵層表面上；

進行快速熱處理，以形成複數個金屬顆粒；

蝕刻該正型氮化鎵層與該多重量子井層，係以該複數個金屬顆粒做為遮罩，以形成複數個奈米柱狀結構，該複數個奈米柱狀結構包含該複數個金屬顆粒，該正型氮化鎵層與該多重量子井層，移除殘留的該複數個金屬顆粒，移除部分的該奈米柱狀結構作為一電極部分；

進行光電化學氧化步驟，形成一氧化層包覆該複數個奈米柱狀結構；以及

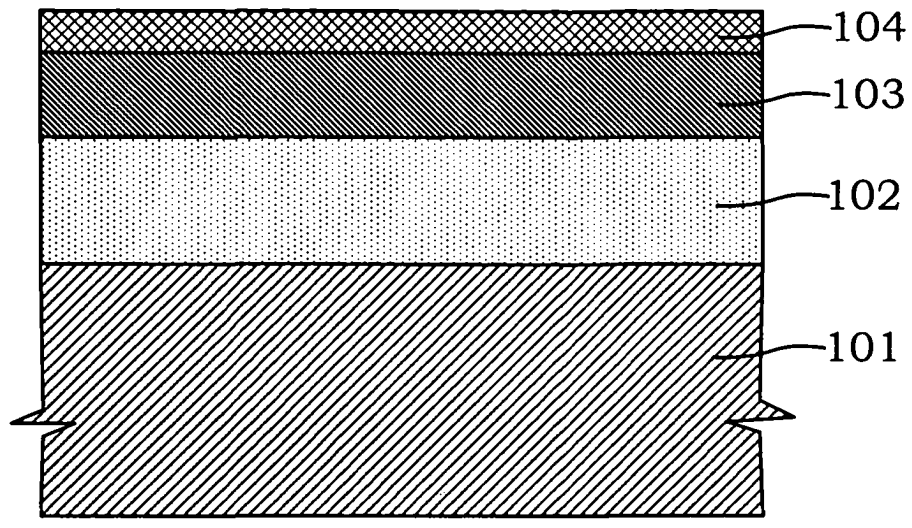
濺鍍一鎳金屬/金屬層於該氧化層上，在該電極部分與該正型氮化鎵層形成歐姆接觸，藉以形成具有奈米柱狀結構之發光二極體。

10. 如申請專利範圍第9項所述之一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法，其中形成金屬薄層至少包含鎳金屬。

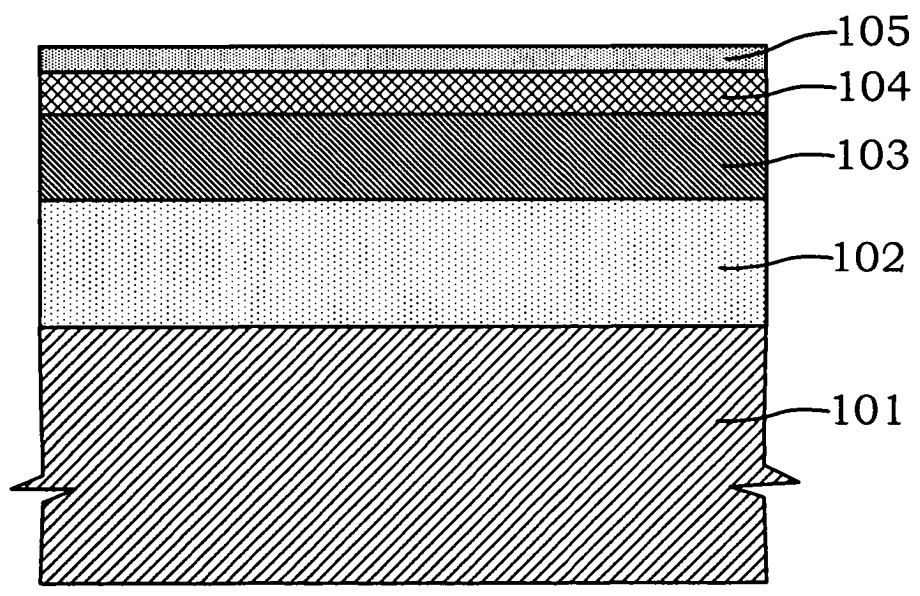
99年12月14日 修正
補充

11. 如申請專利範圍第9項所述之一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法，其中形成金屬薄層係利用金屬鍍膜技術。
12. 如申請專利範圍第9項所述之一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法，其中快速熱處理之溫度約在750度至950度之間。
13. 如申請專利範圍第9項所述之一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法，其中快速熱處理之時間在30秒至120秒之間。
14. 如申請專利範圍第9項所述之一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法，其中蝕刻方法至少包含乾蝕刻。
15. 如申請專利範圍第9項所述之一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法，其中進行光電化學氧化步驟，至少包含利用汞燈作為氧化作用。
16. 如申請專利範圍第9項所述之一種利用奈米柱狀結構提升發光二極體光輸出效率之方法，其中濺鍍一鎳金屬/金屬層於該氧化層上，該鎳金屬/金屬層更包含鉻(Cr)金屬/鉑(Pt)金屬。

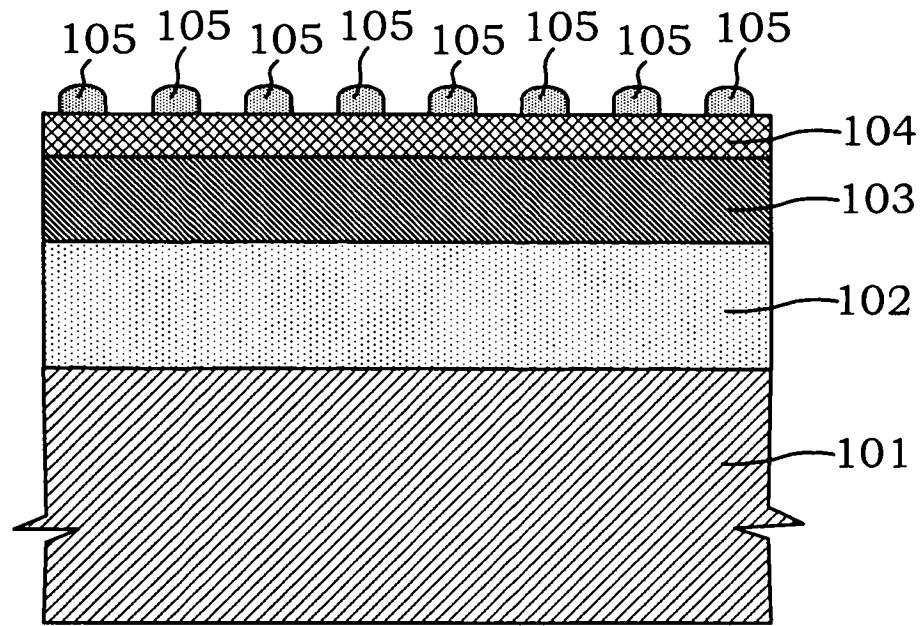
十一、圖式：



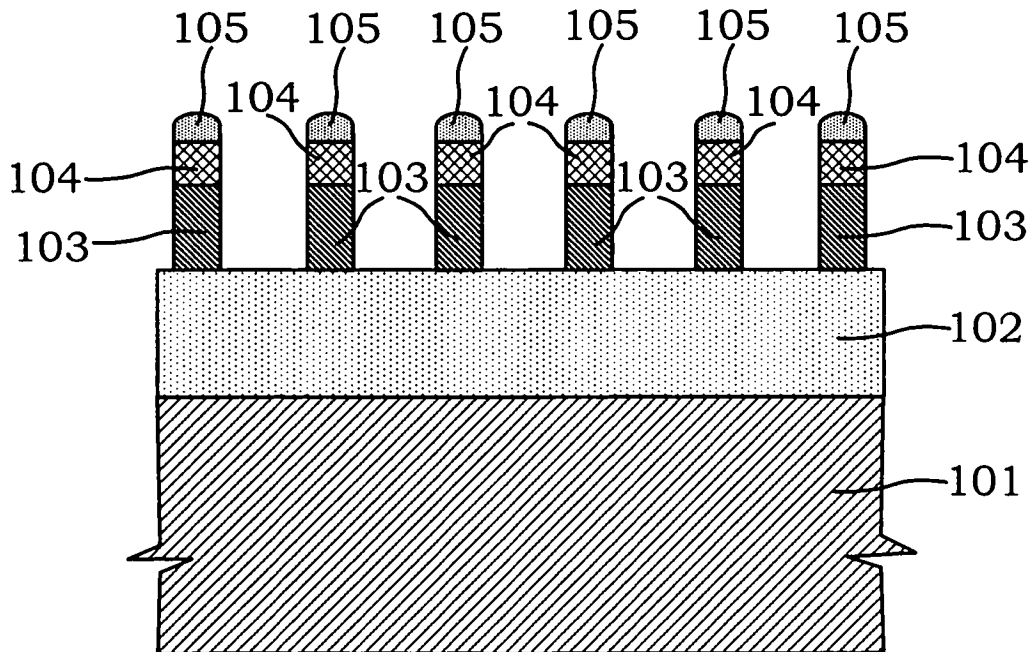
第 1A 圖



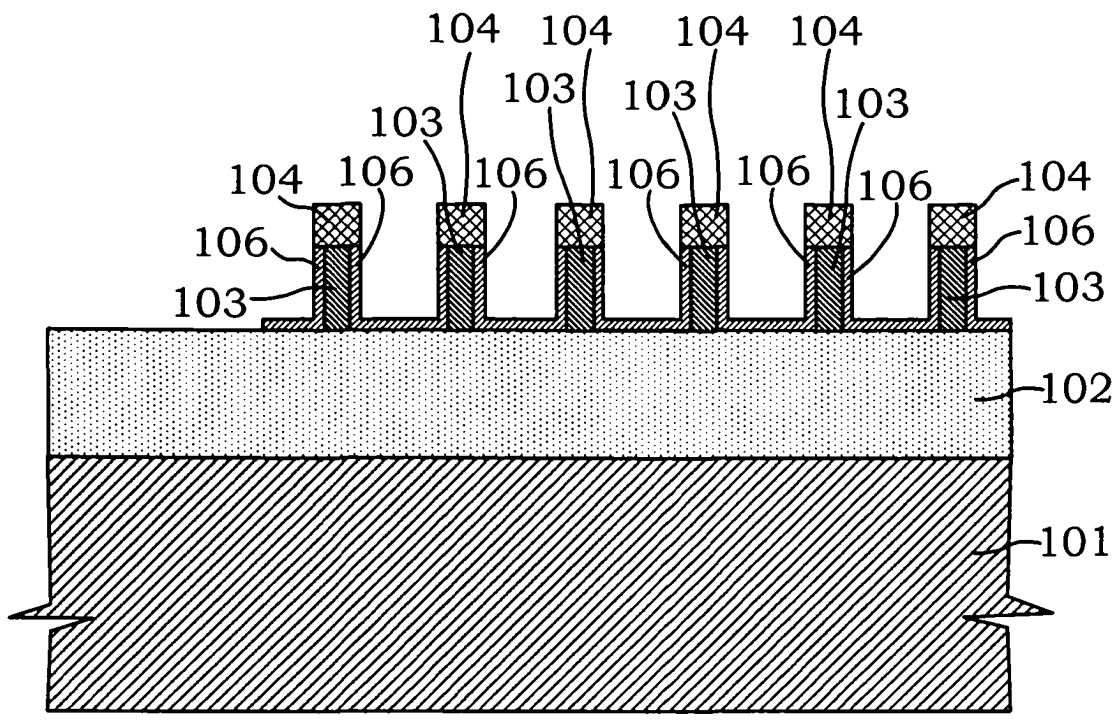
第 1B 圖



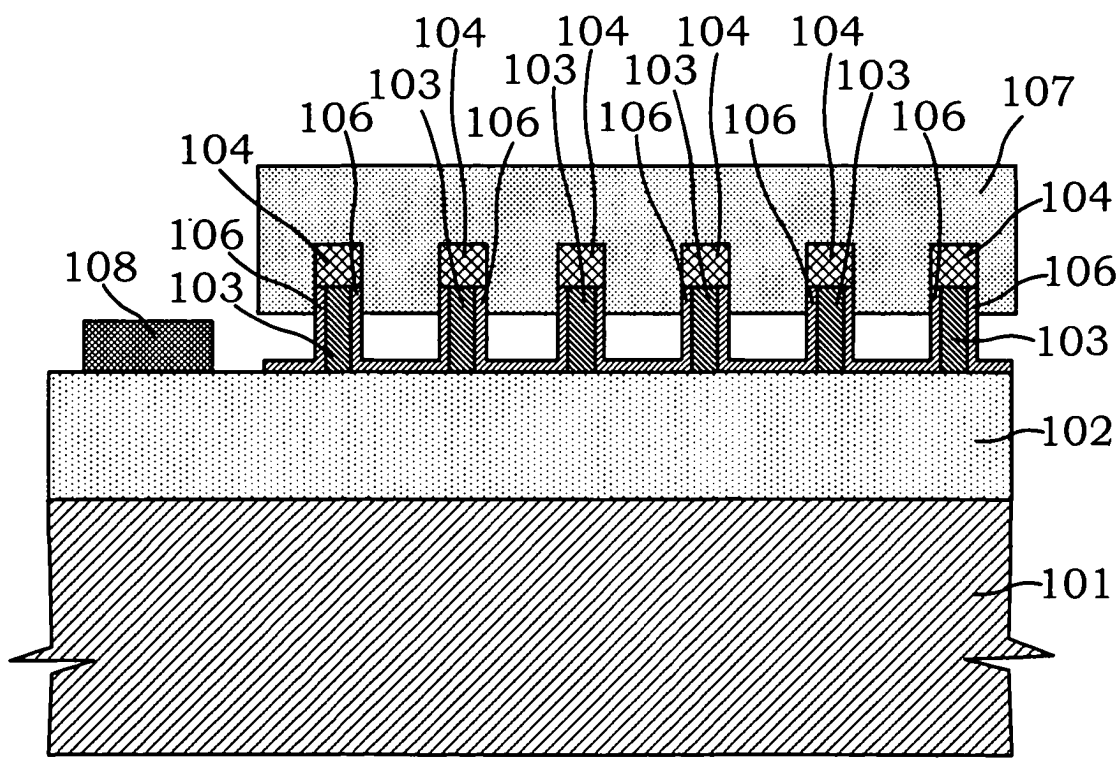
第 1C 圖



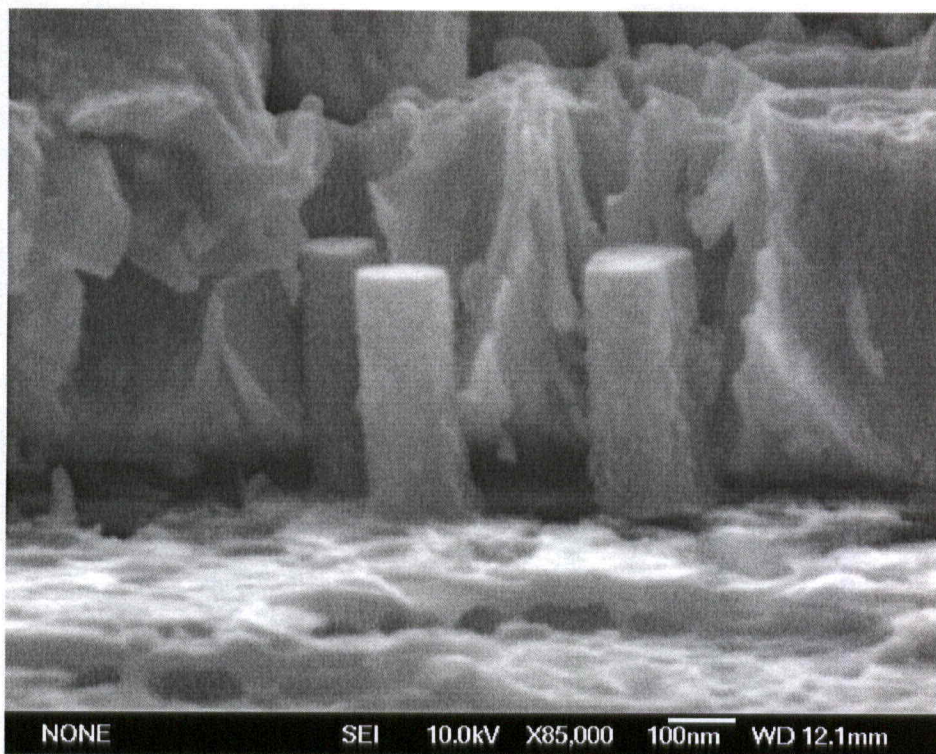
第 1D 圖



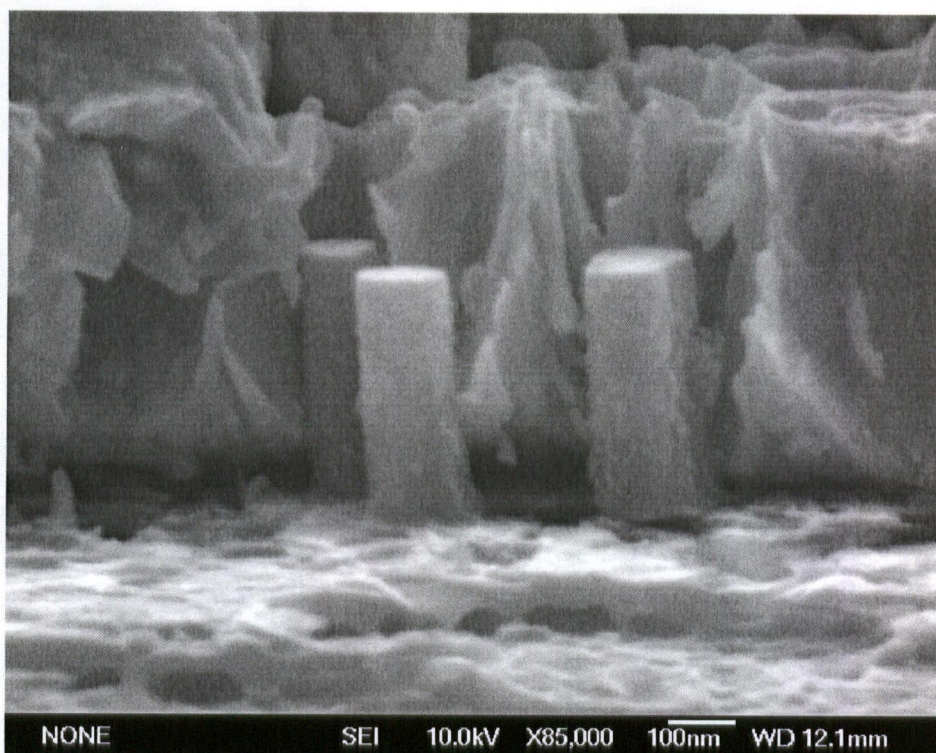
第 1E 圖



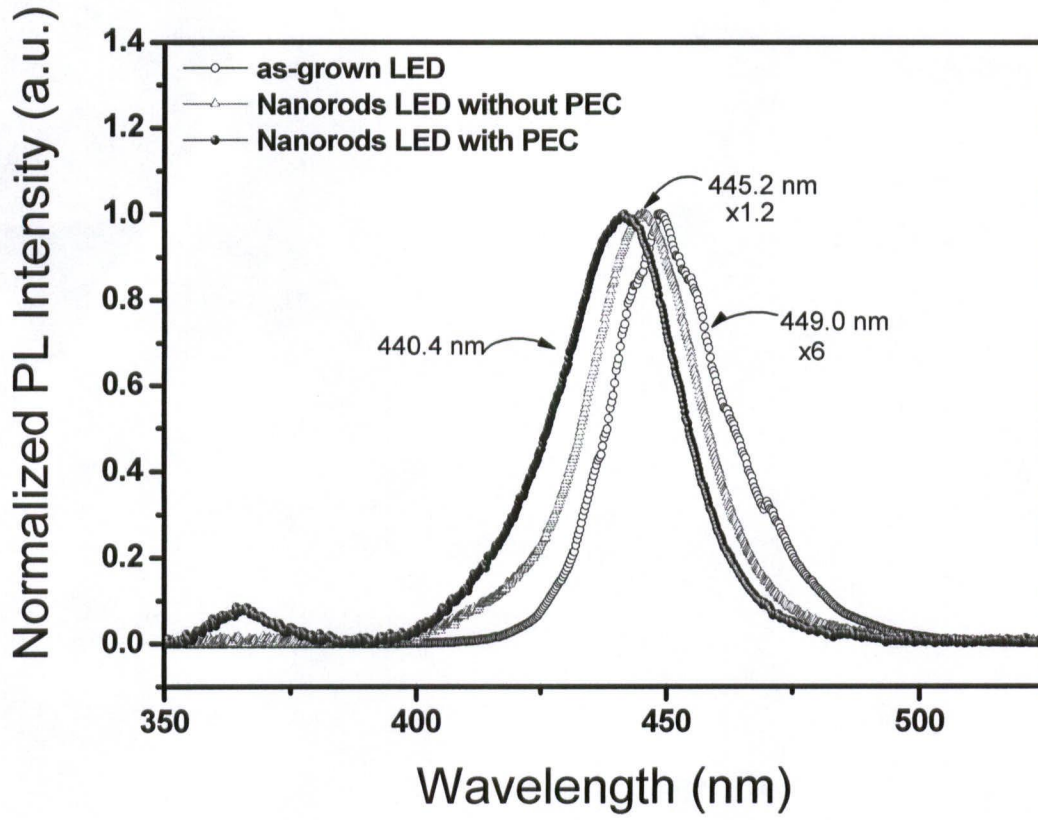
第 1F 圖



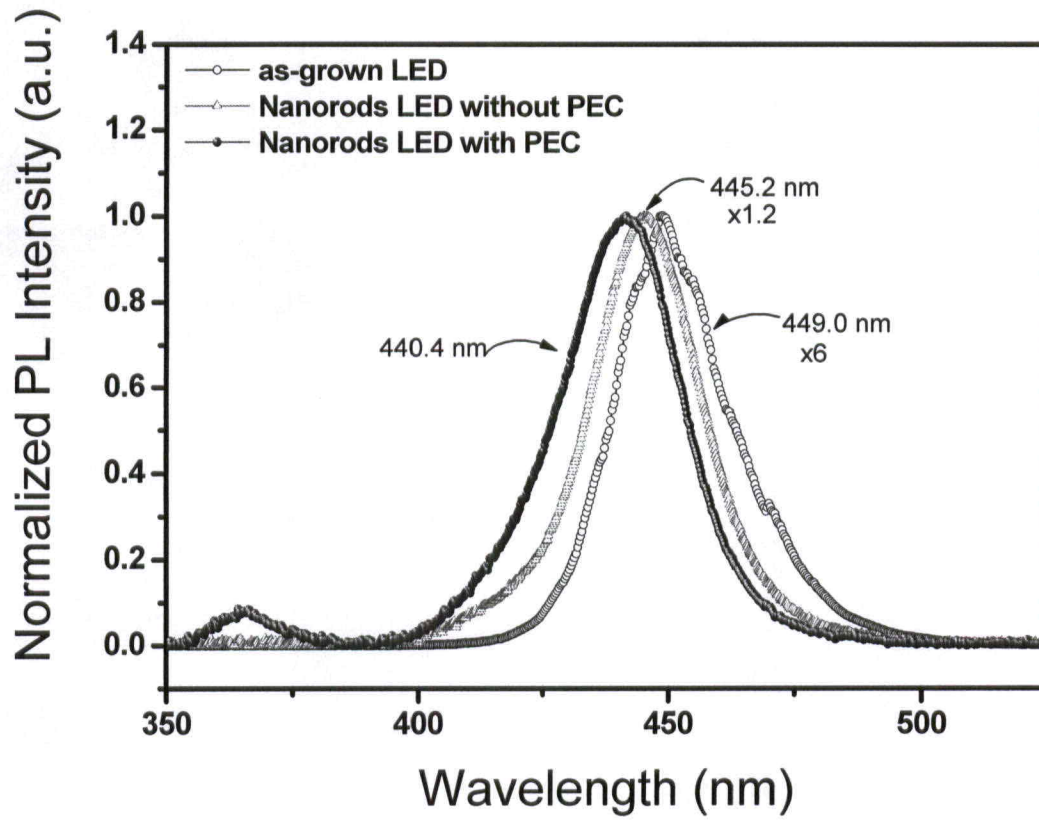
第 2 圖



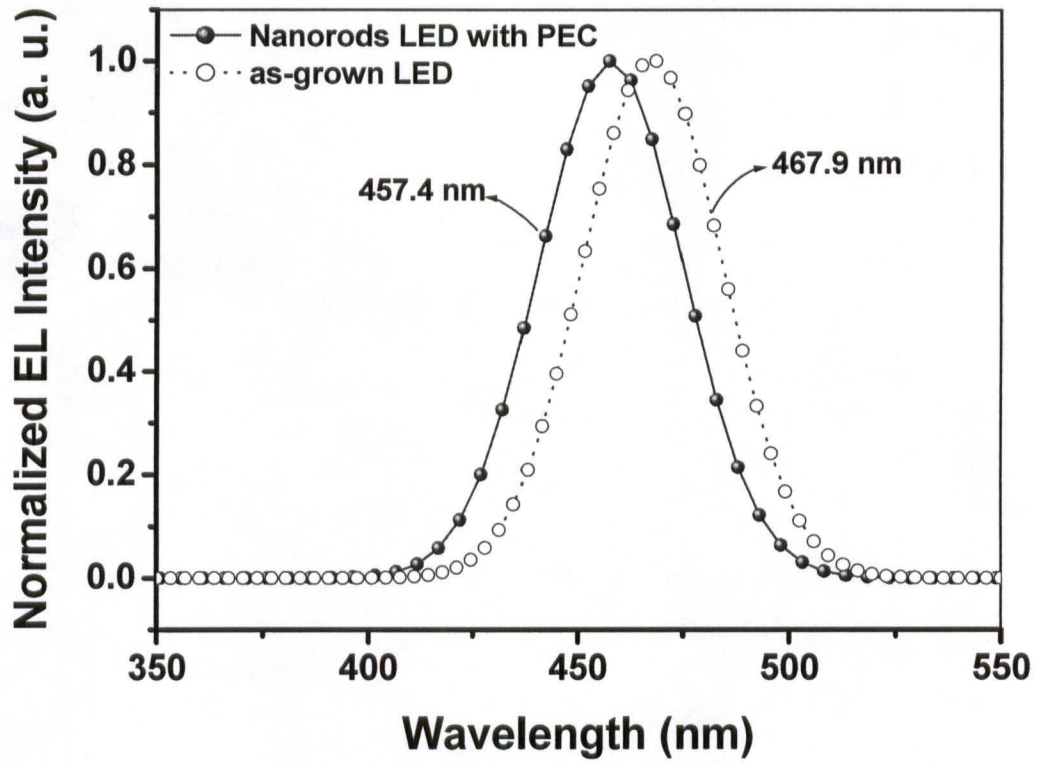
第 2 圖



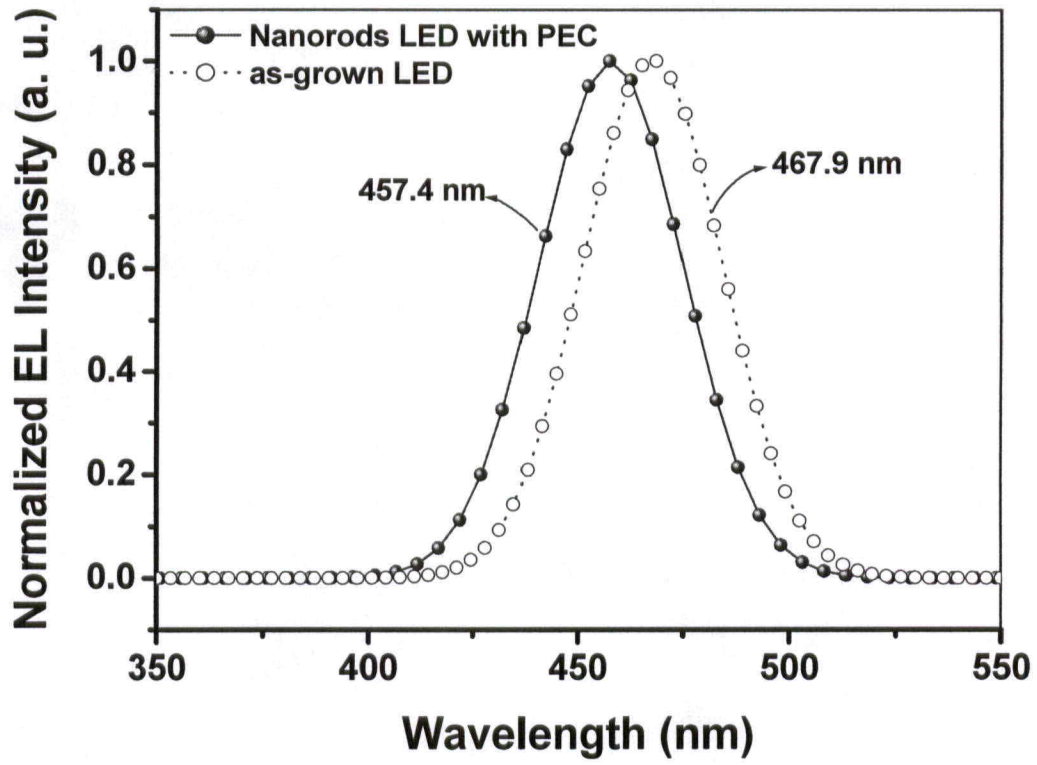
第 3 圖



第 3 圖



第 4 圖



第 4 圖