# 國立交通大學

# 工學院半導體材料與製程設備學程

## 碩士論文



diode by roughing the surface with micron dots

The second

研究生:劉稀源 指導教授: 吳耀銓 教授

中華民國九十八年五月

以規則性粗化點改善發光二極體光取出效率之研究

Improved the light extraction of light emitting diode by roughing the surface with micron dots

研	究	生:劉稀源	Student : Liu, Hsi-Yuan
指	導 教	授:吳耀銓	Advisor: Wu, Yew Chung Sermon

國立交通大學

工學院半導體材料與製程設備學程

碩士論文

A Thesis Submitted to Institute of Semiconductor Material and Process Equipment College of Engineering National Chiao Tung University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science

Program of Semiconductor Material and Process Equipment May 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十八年五月

以規則性粗化點改善發光二極體光取出效率之研究

學生:劉稀源

指導教授: 吳耀銓

國立交通大學工學院半導體材料與製程設備學程碩士班



本論文研製之以規則性粗化點改善發光二極體光取出效率之研究,是 以單異質結構砷化鋁鎵發光二極體為研究對象,將發光二極體表面以具 等向性蝕刻特性的濕式蝕刻溶液將晶粒發光面製作成粗化的微結構,從 而減少內部全反射現象,使光的出射角度隨機化而增強表面散射,提高 光的取出效率。

i

# Improved the light extraction of light emitting diode by roughing the surface with micron dots

student : Liu, His-Yuan

Advisor : Dr. Wu, Yew Chung Sermon

#### Institute of Semiconductor Material and Process Equipment

College of Engineering

National Chiao Tung University



A procedure is established to study for improving the light extraction of light emitting diode by roughing the surface with micron dots. A single hetero-structure AlGaAs light emitting diode is studied on using wet etching solution with isotropic etching effect to roughen the surface of emitting area to be a rough micro-structure. Consequently, the total internal reflection was reduced and causing light emitting angle randomized and surface scattering enhanced, so the light extraction was then improved.

#### 誌 謝

何其有幸能在工學院半導體碩士專班重拾書本,並承蒙指導教授吳 耀銓博士的悉心指導與傳授,不勝感激!值此畢業之際,願自我勉勵能 為台灣的半導體業繼續貢獻一己之力,將學術理論應用於工廠實務中。

本論文研製期間承蒙多位好友的鼎力協助,包括劉勱之先生在金屬 鏡膜及粗化蝕刻製程的協助,丁逸聖先生協助晶粒切割以及給予許多寶 貴的意見,另外,張慧玲小姐協助光電特性與可靠度測試,使得本論文 的研製能夠順利完成,本人願藉此機會對這些協助我的好朋友致上最高 的謝忱。

最後,我要感謝一直支持我終身學習理念的賢內助賴奕蓁小姐,有 了她的支持才能使我無後顧之憂而努力向上,願將此畢業的喜悅與她及 我們三個可愛的小孩一同分享!

1896

目

錄

中文摘要		i
英文摘要		ii
誌謝		iii
目錄		iv
表目錄		v
圖目錄		vi
第一章、	緒論	1
第二章、	理論部份	6
第三章、	研究內容與方法	11
第四章、	實驗部份	15
第五章、	結果與討論	21
第六章、	結論	62
參考文獻	1896 1111	63
	The second	

#### 第一章

#### 緒論

#### 1.1 前言

近幾年來隨著發光二極體(Light Emitting Diode; LED)產業的蓬 勃發展,發光二極體的應用領域逐漸擴大。從早期主要應用於文數 字顯示器、室內/外大型LED看板、交通號誌燈以及小尺寸背光源, 到最近應用於輔助照明以及路燈、汽車頭燈的開發,已充分顯示出 LED已從指示用途朝向照明應用發展。

LED具有體積小、耗電量少、壽命長、反應速度快、發熱量少、環保、可平面封裝等優點,是目前被產業界看好在未來10年內,成為 替代傳統照明最具潛力的商品。而隨著高功率LED的技術逐漸成 熟,配合強調環保節能的趨勢下,可以預期LED將陸續取代效率低、 耗電量高的傳統發光源。

#### 1.2 研究背景

自從1907年H. J. Round[1]對碳化矽結晶施以10伏特直流電壓發現 其發出黃光的現象以來,學術研究單位或產業界對於發光二極體的 研究不斷從不同的材料、磊晶結構、表面粗化以及幾何形狀的設計 改良使亮度持續提昇,以符合不同的應用需求。第一個實用化磷砷 化鎵(GaAsP)可見光發光二極體在1962年由N. Holonyak等人發表 [2],隨後W. O. Groves等人透過在磷砷化鎵中摻雜氮發展出發光顏 色從橙色到黃色的磷砷化鎵可見光發光二極體。[3] 發光二極體是藉由連續成長半導體的n層與p層磊晶形成p-n接面,經 通入順向電流後,電子與電洞在p-n接面結合,電能轉換成光能而發 光,其發光顏色則因能隙(Energy gap)大小而不同,亦即能隙越大則 波長越短。發光二極體的晶體構造可以分為直接能隙與間接能隙二 種,直接能隙因電子的遷徙只有垂直方向的遷徙,相較於間接能隙 有較少的能量損失,因此發光效率較高。而間接能隙則因包含水平 遷徙的動量改變,發光常伴隨熱或聲子的消耗,所以發光效率也較 低。

發光二極體所使用的半導體材料包括III-V族、IV-IV族或II-VI族材 料,例如:紅光或黃綠光的磷化鎵(GaP)、黃光或橙光的磷砷化鎵 (GaAsP)、紅光、黃光或橙光的磷化鋁鎵銦(AlGaInP),以及發藍光 或綠光的氮化鎵(GaN)或碳化矽(SiC)。在發光二極體的磊晶結構方 面,從早期的同質接面到單異質接面、雙異質接面以及量子井結 構,而磊晶方法包括液相磊晶法(Liquid Phase Epitaxy; LPE)、氣相 磊晶法(Vapor Phase Epitaxy; VPE),以及有機金屬化學氣相沉積法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition; MOCVD)不斷改變磊晶 材料與結構使得發光二極體的亮度大幅提升。

由於發光二極體的外部量子效率受到光在半導體與空氣中的折射 率不同所引起的內部全反射(Total Internal Reflection; TIR)的限制, 使得光穿越半導體與空氣介面的比率大幅減少。例如:砷化鎵的折 射率為3.6,使其臨界角(Critical Angle)約只有16°,亦即約僅2%的內 部發光可以穿越半導體與空氣界面進入到空氣中。而且,由於使用 不透光基板(Absorbing Substrate)使得光在半導體內部產生再吸收的 現象,更加影響發光二極體的外部量子效率。

2

W. N. Carr與G. E. Pittman於1963年發表將砷化鎵紅外線發光二極體 做成半球形的形狀[4],使得光在砷化鎵與空氣介面因折射率不同所 造成的內部全反射大幅度減少,光取出效率因此比矩形的砷化鎵紅 外線發光二極體提高十倍。但是這樣的半球形的形狀,在製作上是 比較困難而且昂貴的。為了在晶片表面形成粗化的微結構, H. W. Deckman與 J. H. Dunsmuir於1982年發表使用自然微影法(Natural lithography)將聚乙烯塗佈於鍍上鋁膜的矽晶圓上[5],並將未受 静電力束縛的多餘聚乙烯清洗掉後,利用聚乙烯所形成的球狀微結 構做光罩,然後使用反應離子蝕刻(reactive ion milling)將矽晶 圓表面蝕刻出圓柱狀的微結構,最後使用氧離子束(oxygen ion beam)去除高分子殘渣。隨後自然微影法成功地應用於太陽能電池 (solar cell)[6], 並發現最佳的粗化點大小與光波長的關係[7]。 I. Schnitzer 與E. Yablonovitch更進一步將磊晶剝離技術與自然微 影法應用於異質接面的砷化鋁鎵材料,使得外部量子效率達到 30%[8]。在晶片表面形成粗化的微結構亦可以應用於太陽能電池 (solar cell)或光偵測器, Geoffrey A. Landis與Navid S. Fatemi 等人使用Caros etch在1.3℃的低温下將砷化鎵表面蝕刻出粗化微 結構,使得光反射現象明顯減少[9]。

E. Yablonovitch等人將雙異質結構的砷化鋁鎵磊晶片先使用磊晶 剝離技術(epitaxial lift-off)使其與基板分離[10],然後貼合在 高反射率的材料上,因而使外部量子效率大幅提昇[11]。R. Windisch等人[12]則以分子束磊晶(Molecular Beam Epitaxy; MBE)先 在GaAs上成長50nm厚的AlAs作為磊晶剝離之用,隨後分別成長 n-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As電流侷限層、120nm的GaAs活性層以及p-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As電 流侷限層,並以Al<sub>0.98</sub>Ga<sub>0.2</sub>As取代AlAs,最後則以20nm厚的p<sup>+</sup>-GaAs 作為contact layer。在正面以濕式蝕刻定義出平台(mesa)並以熱氧化 法定義出電流侷限區域,最後以AuGe/Ni/Au作n-contact,以TiW/Au 作top contact。以磊晶剝離技術將基板除去並使用Van Der Waals法將 發光二極體接合在鍍有金作為反射鏡的矽基板上。使用自然微影法 將晶片表面塗佈聚乙烯後,以氧離子電漿製程得到最佳的聚乙烯球 直徑與覆蓋率,最後以乾式蝕刻法得到最佳的蝕刻深度,從而製作 出表面具有圓柱狀粗化微結構的非共振腔發光二極體(non-resonant cavity light-emitting diodes; NRC-LED),使得外部量子效率達到 40%。

K. H. Huang等人[13]在磷化鋁鎵銦發光二極體上以磷化鎵製作出較 厚的窗口層使得外部發光效率在波長555-620nm範圍大為增加。F. A. Kish[14]等人研究光取出現象,將磷化鋁鎵銦發光二極體的基板以 晶片接合的方式改為透光的磷化鎵而使得光輸出大幅提高。N. F. Gardner等人[15]改良磷化鋁鎵銦發光二極體的多量子井結構,製作 4個量子井,每一量子井約500A,增加輻射復合(Radiative recombination)進而提升內部量子效率,並配合使用透光的磷化鎵作 基板,使其發光效率在615nm時可以達到73.7lm/W,在632nm時外 部量子效率達到32%。M. R. Krames等人[16]將以透光的磷化鎵為基 板的磷化鋁鎵銦發光二極體製作成截去頂端的倒金字塔形狀 (truncated-inverted-pyramid),減少光子在半導體中的平均路徑長 度,從而減少光子在半導體中的損失機制。室溫下以100mA dc驅 動,在610nm時發光效率可以達到1001m/W;在650nm時以直流與脈 波電流驅動外部量子效率分別可以達到55%與60.9%。

#### 1.3 研究動機

發光二極體由於結構的改良,內部量子效率不斷提升,然而,就使 用者而言,最重要的是如何提升外部量子效率。光自半導體內部進 入空氣中時,由於折射率的差異引起內部全反射的現象,使得外部 量子效率遠低於其內部量子效率。因此,本研究的動機在於使用濕 式蝕刻方式,在晶粒發光區表面製作出規則化的粗化微結構,減少 內部全反射的機會,進而提升晶粒的外部量子效率。



#### 第二章

#### 理論部份

2.1 發光二極體是將電能轉換為光能的半導體元件,發光顏色決定於其 能隙(Energy Gap),如圖1。
其中,Eg代表能隙(eV),h代表普朗克常數(J-s), υ代表光頻率(Hz), c代表真空中的光速(cm/s),λ代表發光波長(nm)。
其能隙愈大,發光波長愈短。

and the second

- 2.2 發光二極體的結構區分為直接能隙與間接能隙,如圖 2。直接能隙型因為其電子躍遷不需要水平遷移的動量改變,所以發光效率比間接能隙型高。而間接能隙因其電子躍遷需要水平遷移的動量改變,發光常伴隨熱與聲子,因此其發光效率相對較低。
- 2.3 發光二極體的光是由p-n界面的活性層產生,其外部量子效率 η ext 等於內部量子效率 η int乘以發光效率 η optical [17]如下式:

$$\eta \text{ ext} = \eta \text{ int } \eta \text{ optical}$$
 (1)

而 $\eta$ optical則由三種不同的光損失機制所決定:(1)由於LED本身材料 之吸收(Absorption)而產生之損失 $\eta_A$ ,(2)當光自一種物質其折射 率是 $n_2$ 至另一種物質其折射率是 $n_1$ 時,一部分的光會被反射回來, 稱為Fresnel損失 $\eta_F$ ,(3)全反射臨界角損失(Critical Angle Loss)  $\eta_C$ ,所以

$$\eta$$
 optical =  $\eta \wedge \eta \in \eta \subset$  (2)

2.4 當光經由半導體進入空氣時,由於折射率之差異,光線入射角大於

臨界角 $\theta_{c}$ 時將引起內部全反射[18];由司乃耳定律(Snell's law):

$$Sin\theta_C = \frac{n_1}{n_2} \tag{3}$$

其中光線是由折射率為n₂的介質進入到折射率為nı的介質。 光在臨界角θ<sub>c</sub>內的光可以完全被射出,其他的光則在內部反射或被 吸收,如圖3。

2.5 由於光的內部全反射現象,使得光反射回半導體內部,並可能被再 吸收而降低光的取出效率。





圖1:發光二極體發光原理



圖2:直接與間接能隙



- 2.6 經由將發光二極體表面製作成粗化的微結構,可以減少內部全反射現象,使光的出射角度隨機化而增強表面散射,提高光的取出效率。
- 2.7 發光二極體必須在正背面進行金屬化(Metallization)製程,以便 在完成固晶打線通以電流後,順向電壓不致於太高影響發光二極體 的功能。當在半導體表面沉積金屬層將形成蕭特基能障(Schottky barrier)。如果在金屬與半導體接觸面有高摻雜濃度,可以使蕭特基 能障的空間電荷層(Space charge layer)變薄,施以順向電壓後電子 得以較容易穿隧過能障形成歐姆接觸。因此,必須使金屬電極與半 導體間的電壓降(Voltage drop)比p-n接面以及半導體低。可以藉 由在合金融合(Alloy)過程中的結晶再成長(Crystalline regrowth),或在金屬化過程中以熱處理擴散的方式加入適當的掺 質(Dopant),以便在金屬與半導體間形成高掺雜區域(Highly doped region)。例如,當以金緒進行金屬化時,因為金會吸引 (Getter)半導體中的鎵,於是在半導體的晶格中形成空缺 (Vacancy),而金緒中的緒將扮演施體(Donor)以填補半導體晶格中 的空缺,因此在金屬與半導體間形成高摻雜區域。[19]
- 2.8 大部分的砷化鋁鎵發光二極體經可靠度測試後會有光上升的現象,可能的原因是活性層(Active layer)中的非輻射復合中心(Non-radiative recombination center)或點缺陷經過退火(Annealing) 使復合效果增強之故。[20]

#### 第三章

#### 研究內容與方法

3.1 研究內容

本研究採用液相成長之砷化鋁鎵(AlGaAs)單異質紅光磊晶片,其磊 晶片結構組成如圖4所示,其能帶圖則如圖5所示。在磊晶結構已決 定的前提下,透過在發光二極體發光區表面製作粗化微結構,減少 内部全反射現象,提高光取出效率,研究內容包括:

2.1.1 研究粗化區與未粗化區晶粒亮度是否有顯著差異。

2.1.2 研究粗化點大小對晶粒亮度的影響是否有顯著差異。

2.1.3 研究粗化區與未粗化區晶粒順向電壓是否有顯著差異。

2.1.4 研究粗化區表面粗糙度對亮度提升的影響。

2.1.5 研究粗化區與未粗化區晶粒可靠度測試結果是否有顯著差 mun 異。

3.2 研究方法

將砷化鋁鎵(AlGaAs)單異質紅光磊晶片經熱蒸鍍及微影、蝕刻製程 完成正面與背面金電極的製作,隨後使用光罩定義出發光二極體發 光區的粗化圖形,其示意圖如圖6所示,再經上光阻及曝光製程後, 採取濕式蝕刻將發光區蝕刻出不同粗化點大小的規則化粗化微結 構。

將晶片以切割機切割成晶粒,用銀膠固晶於TO-18上且完成打線, 如圖7,使用積分球量測晶粒的光通量,使用KEITHLEY 2400量測晶 粒的順向電壓,然後在室溫下持續以20mA DC通電1000小時,觀察 其相對亮度變化的情形。





Item	Layer	Туре	Composition	Thickness	Dopant	Carrier
						Concentration
1	Epi layer	n	Al <sub>0.65</sub> Ga <sub>0.35</sub> As	35~55um	Te	0.4E18~2.0E18
2	Epi layer	р	Al <sub>0.37</sub> Ga <sub>0.63</sub> As	15~25um	Zn	0.5E18~0.6E18
3	Substrate	р	GaAs	170~200um	Zn	1.0E19~5.0E19

圖 4:砷化鋁鎵(AlGaAs)單異質紅光磊晶片的結構組成



圖 5:砷化鋁鎵(AlGaAs)單異質紅光磊晶片的能帶圖



圖7:圖左為晶粒以銀膠固晶於TO-18上並完成打

線;圖右為通電後發光的情形。

#### 第四章

#### 實驗部份

- 4.1 實驗步驟依序完成金屬接墊製作、高溫融和、上光阻、曝光、顯影、粗化點蝕刻、切割、光電特性測試與表面形貌觀察,如圖8。
- 4.2 金屬接墊製作

將砷化鋁鎵紅光單異質磊晶片以氨水溶液(NH4OH:H2O2:H2O=3:1:15) 浸泡30秒後,隨即以R.O.水清洗1.5分鐘並吹乾。沖洗R.O.水時間 須注意不可過久以免晶片氧化。以熱蒸鍍的方式依序在晶片背面 鍍上1300A的金鍍,其中鈹的含量為1%,用作在金屬與半導體介 面形成p<sup>+</sup>以降低接觸阻抗形成歐姆接觸,然後繼續鍍上1200A的 金,完成背金蒸鍍。正面以電子槍(E-Gun)蒸鍍的方式依序鍍以 100A的鎳、800A的金鍺、150A的鎳以及3500A的金,其中鎳作為黏 著層(Adhesion layer),金鍺的鍺含量為1%,用作在金屬與半導體 介面形成n<sup>+</sup>以降低接觸阻抗形成歐姆接觸,最外面的金則提供打 線用,為了防止鎵擴散到金電極表面使金電極材質變硬不利於打 線,而且因砷化鋁鎵材質脆,為了避免打線時機械應力對磊晶層 造成損壞,因此,最外層供打線用的金薄膜厚度必須較厚。將晶 片正背面使用旋轉塗佈的方式以光阻保護,並經過83℃烘烤15分 鐘後,正面經過曝光與顯影將正面電極圖案定義出來,隨後以主 成分為碘化鉀的金蝕刻液將正面電極蝕刻出來,而背面則保持全 背金,最後以去光阻液將光阻去除乾淨。在450℃的氮氣環境中做 合金化(Alloy)製程,氮氣流量2L/min.,時間設定10分鐘,使金屬 與半導體介面形成歐姆接觸。





4.3 粗化蝕刻

以旋轉塗佈的方式將磊晶片正面以正光阻保護後,使用粗化蝕刻 光罩曝光,在1平方公分的面積內定義出粗化區與未粗化區,其中 粗化區包括3um、4um、5um與6um四種不同的粗化點大小。於顯影 後,使用粗化蝕刻溶液(HaPO4:HaO2:HaO=1:1:9)以1分鐘、1.5分鐘與 2分鐘三種不同的蝕刻時間將粗化點蝕刻出來。粗化蝕刻溶液的平 均蝕刻速率約0.9um/min.,如圖9。最後以去光阻液將光阻去除乾 淨。

4.4 切割與測試

以切割機將晶片切割成晶粒後,在未粗化區與各不同粗化點大小的粗化區中分別取樣10顆晶粒,並使用銀膠將晶粒固晶於TO-18上,以150℃烘烤1.5小時後,使用超音波銲線機以1.25mil鋁線完成打線。

將完成固晶打線的晶粒樣品在20mA DC的條件下以積分球量測其光 通量,並以KEITHLEY 2400讀取順向電壓數值。

以20mA DC在室溫下持續點亮晶粒樣品,並分別於168小時、336小時、504小時、672小時、840小時與1000小時量測樣品的光通量與 順向電壓。

4.5 光學顯微鏡下的表面形貌觀察 在光學顯微鏡下以500倍的倍率觀察粗化區與未粗化區的表面形 貌。



4.6 電子顯微鏡下的表面形貌觀察

使用掃描式電子顯微鏡設定電子束加速電壓為5KV,觀察晶粒表 面的粗化微細結構。

4.7 原子力顯微鏡(AFM)表面粗糙度分析

使用原子力顯微鏡(AFM)比較 3um 粗化區與 6um 粗化區的表面粗糙度。表面粗糙度定義如下:

$$Ra = (\Sigma | f(x) | dx) / L \tag{4}$$

其中 Ra 表粗糙度, f(x)表垂直方向的高度, x 表水平方向的位置, L 表探針掃描測量的水平距離。



#### 第五章

#### 結果與討論

#### 5.1 光取出路徑

光自 p-n 介面產生,往上面與往側面的光有機會從發光面及側面 射出,而往下面的光則會被吸光的 GaAs 基板所吸收,如圖 10。 發光面上凸起的粗化點,其頂端平坦的表面仍然受到與粗化前相 同的臨界角限制,但是粗化點的粗化側面則因改變光的出射角度 使得光自半導體進入空氣中的機會增加。經粗化蝕刻後的表面其 粗化的程度亦是影響光取出多寡的因素。

### 5.2 粗化點的設計 37 = 15 5 5

就粗化點的設計來討論,以相鄰的四個粗化點作為一個單位面 積,假設粗化點的半徑是a,而粗化點的中心距則為4a,如圖11, 在暫不考慮粗化點的側面前提下,假設虛線範圍內單位面積為A, 單位面積內的粗化點頂端面積為A<sup>2</sup>,則粗化點頂端面積佔單位面 積的比例可以計算如下:

$$\frac{\pi a^2}{(4a)^2} = \frac{\pi a^2}{16a^2} = \frac{\pi}{16} = \frac{A'}{A}$$
(5)

因此,就粗化點的設計而言,無論粗化點的大小,粗化點頂端面 積佔單位面積的比例是一樣的。然而,隨著蝕刻時間增加,由於 側向蝕刻效果使粗化點的直徑逐漸變小,粗化點側面的粗化面積 也隨粗化點直徑與高度而改變,而除了粗化點側面以外的粗化面 積則越來越大。為討論粗化面積的變化情形,假設粗化點高度為 h,粗化點側面面積為 H,計算粗化點側面的粗化面積佔單位面積 的比例如下:

$$\frac{2\pi ah}{16a^2} = \frac{2\pi h}{16a} = \frac{H}{A} \tag{6}$$

由(6)式可知當a越小則 $\frac{H}{A}$ 越大,可能使相對亮度I越大如下式:

$$a \downarrow \Rightarrow \frac{H}{A} \uparrow \Rightarrow "I \uparrow " \tag{7}$$

由於隨著粗化蝕刻時間增加,粗化點半徑與粗化點高度隨著改變,因此粗化總面積也隨著改變。另外,粗化蝕刻後表面粗糙化的程度亦是影響光取出效率的一個重要因素。





圖 11: 粗化點的設計

#### 5.3 粗化區與未粗化區晶粒亮度比較

比較中央未粗化區晶粒的光通量與周圍粗化區晶粒的光通量,粗 化蝕刻時間1分鐘時,各粗化區的晶粒光通量絕大部分皆比中央 未粗化區的晶粒高,如圖12。當粗化蝕刻時間增加到1.5分鐘時, 3um與4um粗化區光通量明顯高於未粗化區,而5um與6um粗 化區則不如未粗化區,如圖13。當粗化蝕刻時間增加到2分鐘時, 各粗化區相對於未粗化區已皆無明顯光通量提升的現象,如圖 14。將量測粗化區的光通量除以相對的中央區域未粗化區光通量 所得到的相對亮度,比較不同的粗化區在不同的蝕刻時間下對於 增加亮度的平均貢獻,如圖15~圖17。

當蝕刻時間條件為1分鐘時,各粗化區皆有明顯的亮度提升,其中 以4um粗化區平均亮度提升33%與6um粗化區平均亮度提昇35%最 為明顯。但4um粗化區已經有一些光阻保護力不足的情形,造成部 分粗化點中央有坑孔狀。就6um粗化區而言,由於晶粒的設計尺寸 是邊長250um的正方形,所以扣除切割後的損失約30um,實際晶 粒正面的面積約220um×220um=48400um<sup>2</sup>。扣除100um直徑的銲墊 面積約3.14×50um×50um=7850um<sup>2</sup>後,未做粗化蝕刻的晶粒,其正 面提供光射出的面積約48400um<sup>2</sup>-7850um<sup>2</sup>=40550um<sup>2</sup>。粗化點頂端 平台的直徑約5.80um,換算其面積約3.14×2.9um2.9um=26.41um<sup>2</sup>, 而正面發光面約共有246個粗化點,所以粗化點頂端平台的總面積 約為26.41um<sup>2</sup>×246=6497um<sup>2</sup>。粗化點高度在以SEM觀察時是以傾 斜30度的角度觀察,量得傾斜30度時的粗化點高度為1.27um,換 算其實際高度為1.27um×Sin60°=1.1um,因此可以算出每個粗化點 側面的面積約為 $2\pi \times 2.9$  umx1.1 um=20 um<sup>2</sup>, 而晶粒正面全部粗化點 之側面總面積則為20um<sup>2</sup>x246=4920um<sup>2</sup>。將晶粒正面提供光射出的 面積40550um<sup>2</sup>扣除粗化點頂端平台總面積6497um<sup>2</sup>得到扣除粗化 點與銲墊後的粗化面積34053um<sup>2</sup>,而粗化的總面積則是 34053um<sup>2</sup>+4920um<sup>2</sup>=38973um<sup>2</sup>。粗化總面積佔粗化前晶粒正面提 供光射出面積的比例是38973um<sup>2</sup>÷40550um<sup>2</sup>=96%,而粗化點頂端 平台的總面積佔粗化前晶粒正面提供光射出面積的比例則是 6497um<sup>2</sup>÷40550um<sup>2</sup>=16%。粗化點頂端平台與未做粗化蝕刻是相同 的,對於光取出效率的提升沒有幫助,但是除粗化點頂端平台以 外的粗化總面積對光取出效率的提升則有顯著效果。粗化點蝕刻 後晶粒正面可以提供光射出的面積是粗化總面積加上粗化點頂端 平台的總面積38973um<sup>2</sup>+6497um<sup>2</sup>=45470um<sup>2</sup>,此面積比未粗化晶 粒的正面發光區面積40550um<sup>2</sup>大約12%,增加光射出的機會;而 且,總面積45470um<sup>2</sup>中有約86%的面積表面形貌顯著比未粗化蝕 刻粗糙,此為增加光取出的主要原因。將6um粗化區蝕刻時間1分 鐘的面積比例關係整理如表1。

將6um粗化區與5um粗化區相比,從SEM照片中可以看出粗化點頂 端平台周圍呈波浪狀的情況,在6um粗化區比5um粗化區顯著,此 適足以說明6um粗化區其粗化點頂端平台的實際圓周長比5um粗 化區的大得多,再者,5um粗化點的高度約0.78umxSin60° =0.68um,比起6um粗化點的高度1.1um低,所以,粗化點側面的 粗化面積也比較少。

當蝕刻時間條件為1.5分鐘時,以3um粗化區平均亮度提升34%表現最好,因為幾乎所有的粗化點中央皆被蝕刻出坑孔狀,使柱狀

25

微結構頂端的平台消失,取而代之的是中央凹陷如火山口的表面 形貌,換言之,光阻已失去保護作用使得粗化點頂端的平台已被 蝕刻成粗糙化的表面,此粗糙化的表面形貌比平坦的表面有較好 的光取出效率,因此,相較於粗化蝕刻1分鐘仍留有部分粗化點頂 端平坦的表面有較佳的光取出效果。至於4um粗化區的亮度提升效 果則不如蝕刻時間1分鐘的結果,平均只有16%;而5um與6um粗 化區平均相對亮度甚至不如未粗化區。

當蝕刻時間條件到達2分鐘時,3um與4um粗化區平均亮度提升效 果已經不明顯,皆低於10%;而5um與6um粗化區其平均相對亮度 則仍不如未粗化區。

粗化點中央被蝕刻出坑孔狀可能是因為粗化點間的距離小,曝光時產生相位移(Phase Shifting)的現象,如圖18。

觀察不同粗化區在不同的粗化蝕刻時間條件下,其相對亮度的變 化情形,如圖19~圖22,並對照其蝕刻後的表面形貌,柱狀粗化點 頂端平坦的平台仍受到內部全反射的限制,而柱狀粗化點側面的 粗糙程度以及鄰近的發光區表面被粗化的效果則有助於相對亮度 的提升。



圖 13: 粗化蝕刻時間 1.5 分鐘的光通量測試結果



圖 14: 粗化蝕刻時間 2 分鐘的光通量測試結果



圖 15: 粗化蝕刻 1 分鐘不同粗化區的平均亮度增加比例





圖 17: 粗化蝕刻 2 分鐘不同粗化區的平均亮度增加比例

粗化總面積佔粗化前 晶粒正面提供光射出 面積的比例	粗化點頂端平台的總面 積佔粗化前晶粒正面提 供光射出面積的比例	粗化總面積加上粗化點 頂端平台的總面積比未 粗化晶粒的正面發光區 面積增加的比例	粗化面積佔粗化後總 發光區面積之比例
96%	16%	12%	86%
96%		12%	86%

表1:6um粗化區蝕刻時間1分鐘的面積比例關係



圖18:相位移(Phase Shifting)現象



圖20:4um粗化區在不同的粗化蝕刻時間其平均亮度增加比例的

變化情形



圖22:6um粗化區在不同的粗化蝕刻時間其平均亮度增加比例的 變化情形

#### 5.4 粗化點大小對晶粒亮度的影響

由於濕式蝕刻的等向性蝕刻特性使粗化點的形狀會隨著蝕刻時 間而改變,因此,在3um~6um的粗化點大小範圍內對晶粒亮度的 影響並無明顯的規則性,但考量相位移現象破壞光阻的保護效果 使得蝕刻結果受到影響,因此,粗化點間的距離不宜太小,且須 配合蝕刻後使粗化點側面的面積與表面粗糙度能夠達到最大,對 光取出效率的提升才能有顯著幫助。就本實驗結果而言,相對亮 度I的提升與粗化點大小a及粗化蝕刻時間t無關,如下式:

$$I \neq f(a, t) \tag{8}$$

#### 5.5 粗化區與未粗化區晶粒順向電壓比較

粗化蝕刻溶液(HaPO4:HaO2:HaO=1:1:9)對n-type 的砷化鋁鎵磊晶 層蝕刻速率約每分鐘0.9um,本實驗蝕刻時間僅從1分鐘至2分 鐘,對於磊晶層厚度的影響不大,因此以20mA點亮晶粒時,粗 化區順向電壓的改變與未粗化區相比沒有明顯的差異。粗化蝕刻 時間1分鐘時,順向電壓在粗化區與未粗化區皆介於1.82V到 1.83V之間,如圖23。粗化蝕刻時間1.5分鐘時,順向電壓在未 粗化區介於1.81V到1.82V之間,而粗化區則介於1.80V到1.84V 之間,如圖24。粗化蝕刻時間2分鐘時,順向電壓在未粗化區 介於1.82V到1.84V之間,而粗化區則介於1.81V到1.85V之間, 如圖25。



圖24: 粗化蝕刻時間1.5分鐘時的順向電壓(Vf)比較



圖25: 粗化蝕刻時間2分鐘時的順向電壓(Vf)比較



#### 5.6 光學顯微鏡下的表面形貌

不同的粗化點大小經過不同的蝕刻時間後,其表面形貌如圖26~圖 37所示。由於溼式蝕刻屬於等向性蝕刻(isotropic etching),因此隨蝕 刻時間增加其側向蝕刻效果也愈明顯,使得粗化點直徑變小而形狀 也改變。粗化點較小者,如3um與4um,由於相位移現象,蝕刻1分 鐘就可以發現粗化點中央被蝕刻出坑孔狀。坑孔隨著蝕刻增加而增 多同時也逐漸變大終致破壞原來設計的粗化點形狀。

#### 5.7 電子顯微鏡下的表面形貌

使用掃描式電子顯微鏡觀察晶粒表面的粗化微細結構,其表面形貌 如圖38~圖44所示。柱狀粗化點頂端的平台除因相位移現象引起部 分中央被蝕刻出坑孔狀以外,均呈現平坦的表面形貌;而柱狀粗化 點的側面以及鄰近粗化點的發光區表面則呈現粗糙的表面形貌。 3um粗化區蝕刻1.5分鐘後,柱狀粗化點上方平台大部分已消失,取 而代之的是凹陷的坑孔,其粗糙化的程度超過蝕刻1分鐘時的表面 形貌。6 um粗化區蝕刻1分鐘後,柱狀粗化點側壁比蝕刻1.5分鐘時 的粗化效果佳,鄰近的發光區表面也比較粗糙。4 um粗化區即使蝕 刻時間達2分鐘,粗化點中央已被蝕刻出明顯的坑孔狀,但仍留有 部分平坦的平台。



圖 26:3um 粗化點蝕刻 1 分鐘的 OM 影像(500 倍)



圖 27:4um 粗化點蝕刻 1 分鐘的 OM 影像(500 倍)



圖 28:5um 粗化點蝕刻 1 分鐘的 OM 影像(500 倍)



圖 29:6um 粗化點 蝕刻 1 分鐘的 OM 影像(500 倍)



圖 30:3um 粗化點蝕刻 1.5 分鐘的 OM 影像(500 倍)

ġ,



圖 31:4um 粗化點蝕刻 1.5 分鐘的 OM 影像(500 倍)



圖 32:5um 粗化點蝕刻 1.5 分鐘的 OM 影像(500 倍)



圖 33:6um 粗化點蝕刻 1.5 分鐘的 OM 影像(500 倍)



圖 34:3um 粗化點蝕刻 2 分鐘的 OM 影像(500 倍)



圖35:4um粗化點蝕刻2分鐘的OM影像(500倍)



圖 36:5um 粗化點蝕刻 2 分鐘的 OM 影像(500 倍)



圖 37:6um 粗化點蝕刻 2 分鐘的 OM 影像(500 倍)











圖44: 蝕刻2分鐘4um粗化點的SEM影像



#### 5.8 原子力顯微鏡(AFM)表面粗糙度分析

綜合上述實驗結果發現不同粗化區在不同的蝕刻時間條件下,對於 亮度提升並無完全一致的趨勢,因此,以表面粗糙度做為一個變因 討論,針對3um粗化區與6um粗化區進行原子力顯微鏡(AFM)表面粗 糙度分析,分析其表面形貌並選取在粗化點之間2um距離測量粗化 表面的粗糙度Ra,結果如圖45~圖50。,發現相對亮度提升越多者 其Ra亦越大,例如:3um粗化區在蝕刻時間1.5分鐘時其相對亮度提 升最多,而其Ra=23.8nm亦為三種蝕刻條件下最高者;而6um粗化 區在蝕刻時間1分鐘時其相對亮度提升最多,而其Ra=19.4nm亦為三 種蝕刻條件下最高者。以線性迴歸分析Ra與平均亮度增加比例的關 係,發現相關係數R<sup>2</sup>皆大於90%,呈現高度正相關,如圖51~圖52。 亮度提升效果受到粗糙度的影響,當粗糙度較大時,可以得到較高 的相對亮度提升效果:

 $Ra \uparrow \Rightarrow I \uparrow$ 

(9)

將 3um 與 6um 粗化區的粗化蝕刻時間對其表面粗糙度做圖,如圖 53,得到表面粗糙度與粗化點大小及粗化蝕刻時間無關:

 $Ra \neq f(a,t) \tag{10}$ 

因此,粗化表面的粗糙度是影響相對亮度提升的重要因素,在增加 粗化面積的同時必須得到較高的表面粗糙度才能得到顯著的亮度 提升效果。



圖45:3um粗化區蝕刻時間1分鐘的AFM影像,Ra=11.3nm



圖46:3um粗化區蝕刻時間1.5分鐘的AFM影像,Ra=23.8nm



圖47:3um粗化區蝕刻時間2分鐘的AFM影像,Ra=10.8nm



圖48:6um粗化區蝕刻時間1分鐘的AFM影像,Ra=19.4nm



圖49:6um粗化區蝕刻時間1.5分鐘的AFM影像,Ra=13.6nm



圖50:6um粗化區蝕刻時間2分鐘的AFM影像,Ra=13.1nm



圖52:6um粗化區平均亮度增加比例與Ra的關係





#### 5.9 粗化區與未粗化區晶粒可靠度測試結果比較

將可靠度測試樣品依不同的粗化蝕刻時間分成三組比較,每組選 取5顆樣品,第一組實驗樣品粗化區蝕刻時間1分鐘,第二組實驗 樣品粗化區蝕刻時間1.5分鐘,第三組實驗樣品粗化區蝕刻時間2 分鐘,分別將粗化區的可靠度測試結果與中央未粗化區作比較, 如圖54~圖68。三組實驗樣品無論是未粗化區或粗化區經1000小 時持續點亮後,皆有光上升的現象,大部分光上升的比例相對於 0小時約20%以內,而未粗化區與其相對的粗化區可靠度測試結

果無顯著差異。





圖55: 第一組實驗3um粗化區蝕刻時間1分鐘的可靠度測試結果。



圖56: 第一組實驗4um粗化區蝕刻時間1分鐘的可靠度測試結果。



圖57: 第一組實驗5um粗化區蝕刻時間1分鐘的可靠度測試結果。



圖59: 第二組實驗未粗化區的可靠度測試結果。



圖61: 第二組實驗4um粗化區蝕刻時間1.5分鐘的可靠度測試結果。



圖62: 第二組實驗5um粗化區蝕刻時間1.5分鐘的可靠度測試結果。



圖63: 第二組實驗6um粗化區蝕刻時間1.5分鐘的可靠度測試結果。



圖65: 第三組實驗3um粗化區蝕刻時間2分鐘的可靠度測試結果。



圖66: 第三組實驗4um粗化區蝕刻時間2分鐘的可靠度測試結果。



圖67: 第三組實驗5um粗化區蝕刻時間2分鐘的可靠度測試結果。



圖68: 第三組實驗6um 細化區蝕刻時間2分鐘的可靠度測試結果。



### 第六章

#### 結論

- 6.1 粗化蝕刻後的表面粗糙程度對相對亮度的提升有顯著影響,表面粗 糙程度大者,相對亮度的提升效果亦較大。
- 6.2 相對亮度的提升與粗化點大小及粗化時間無關。
- **6.3** 粗化點間的距離越小,越容易產生相位移(phase shifting)現象,因而產生粗化點中央坑孔狀的結果。



參考文獻

- H. J. Round, "Curious Phenomenon", <u>Electrical World</u>, vol. 49, p. 309, 1907.
- [2] N. Holonyak, Jr. and S. F. Bevaqua, "Coherent (visible) light emission from Ga(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) junctions", <u>Appl. Phys. Lett.</u>, vol. 1, p. 82, 1962.
- [3] W. O. Groves, A. H. Herzog, and M. G. Craford, "The effect of nitrogen doping on GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> electroluminescent diodes", <u>Appl. Phys. Lett.</u>, vol. 19, p. 184, 1971.
- [4] W. N. Carr and G. E. Pittman, "One-Watt GaAs p-n junction infrared source", <u>Appl. Phys. Lett.</u>, vol. 3, p. 173, 1963.
- [5] H. W. Deckman and J. H. Dunsmuir, "Natural lithography", <u>Appl. Phys.</u> Lett., vol. 41, p. 377, 1982.
- [6] H. W. Deckman, C. R. Wronski, H. Witzke, and E. Yablonovitch, "Optically enhanced amorphous silicon solar cells," <u>Appl. Phys. Lett.</u>, vol. 42, p. 968, 1983.
- [7] H. W. Deckman, C. B. Roxlo, and E. Yablonovitch, "Maximum statistical increase of optical absorption in textured semiconductor films," <u>Opt. Lett.</u>, vol. 8, p. 491, 1983. 1896
- [8] I. Schnitzer and E. Yablonovitch, "30% external quantum efficiency from surface textured, thin-film light-emitting diodes", <u>Appl. Phys. Lett.</u>, vol. 63, p. 2174, 1993.
- [9] Geoffrey A Landis, Navid S. Fatemi, Michele J. Young and Sheila G. Bailey, "Maskless texture etching of GaAs", <u>Journal of the</u> Electrochemical Society, vol. 140, issue 12, p. L183-L184, 1993.
- [10] Eli Yablonovitch, T. Gmitter, J. P. Harbison and R. Bhat, "Extreme selectivity in the lift-off of epitaxial GaAs films", <u>Appl. Phys. Lett.</u>, vol. 51, p. 2222, 1987.
- [11] I. Schnitzer, E. Yablonovitch, C. Caneau, and T. J. Gmitter, "Ultrahigh spontaneous emission quantum efficiency, 99.7% internally and 72% externally, from AlGaAs/GaAs/AlGaAs double heterostructures", <u>Appl.</u> <u>Phys. Lett.</u>, vol. 62, p. 131, 1993.
- [12] R. Windisch, B. Dutta, M. Kuijk, A. Knobloch, S. Meinlschmidt, S. Schoberth, P. Kiesel, G. Borghs, G. H. Döhler, and P. Heremans, "40% efficient thin-film surface-textured light-emitting diodes by optimization of natural lithography", <u>IEEE transactions on electron</u>

devices, vol. 47, issue 7, p. 1492-1498, 2000.

- [13] K. H. Huang, J. G. Yu, C. P. Kuo, R. M. Fletcher, T. D. Osentowski, L. J. Stinson, M. G. Craford and A. S. H. Liao, "Twofold efficiency improvement in high performance AlGaInP light-emitting diodes in the 555-620nm spectral region using a thick GaP window layer", <u>Appl.</u> <u>Phys. Lett.</u>, vol. 61, p. 1045, 1992.
- [14] F. A. Kish *et al.*, "Very high-efficiency semiconductor wafer-bonded transparent-substrate (Al<sub>x</sub> Ga<sub>1-x</sub>)<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P/GaP light-emitting diodes", <u>Appl. Phys. Lett.</u>, vol. 64, p. 2839, 1994.
- [15] N. F. Gardner et al., "1.4x efficiency improvement in transparent-substrate (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P light-emitting diodes with thin (≤2000 Å) active regions", <u>Appl. Phys. Lett.</u>, vol. 74, p. 2230, 1999.
- [16] M. R. Krames, M. Ochiai-Holcomb, G. E. Höfler, C. Carter-Coman, E. I. Chen, I.-H. Tan, P. Grillot, N. F. Gardner, H. Chui, J.-W. Huang, S. A. Stockman, F. A. Kish, M. G. Crawford, T.-S. Tan, C. P. Kocot, M. Hueschen, J. Posselt, B. P. Loh, G. Sasser, and D. Collins, "High-power truncated-inverted-pyramid (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P/GaP light-emitting diodes exhibiting > 50% external quantum efficiency", <u>Appl. Phys. Lett.</u>, vol. 75, p. 2365, 1999.
- [17] 史光國編著,<u>現代半導體發光及雷射二極體材料技術</u>,初版,全華 科技圖書股份有限公司,台北市,民國九十年五月。 Page 4-1.
- [18] 施敏原著,<u>半導體元件物理與製作技術</u>,黃調元譯,第二版,國立 交通大學出版社,新竹市,民國九十二年九月。Page 441.
- [19] Klaus Gillessen and Werner Schairer edited, <u>Light emitting diodes : an</u> introduction, Prentice-Hall International (UK) Ltd., 1987. page 85-90.
- [20] G. B. Stringfellow and M. G. Craford edited, <u>High brightness</u> <u>light-emitting diode</u>, Semiconductors and Semimetals Vol. 48, Academic, San Diego, 1997. page 89.