

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

AlGaInP 發光二極體特性之提升

Enhancement the Performance of AlGaInP Light-Emitting Diodes



研究生：陳奕宏

指導老師：吳耀銓 教授

中華民國九十七年七月

AlGaInP發光二極體特性之提升

Enhancement the Performance of AlGaInP Light-Emitting Diodes

研究生：陳奕宏

Student : Yi-Hong Chen

指導教授：吳耀銓

Advisor : YewChung Sermon Wu

國立交通大學  
材料科學與工程學系  
碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Material Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Material Science and Engineering

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

# AlGaInP 發光二極體特性之提升

研究生：陳奕宏

指導教授：吳耀銓

國立交通大學材料科學與工程研究所碩士班

## 摘要

本研究為改善四元發光二極體與金屬反射層之特性，使用晶圓接合技術將 LED 磊晶層轉移至鑽石基板並配合金屬反射層增加光的取出與降低焦耳熱之問題。可分為鑽石基板與表面粗化兩部份。由於鑽石的熱傳導係數比起砷化鎵來得高，焦耳熱效應的問題可以獲得解決，使得鑽石基板 LED 有更高的飽和電流。在電流=350mA 時，鑽石基板 LED 的發光強度為 1849 mcd。

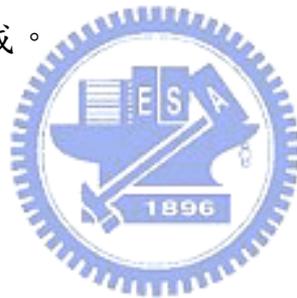
另一部份，發光二極體元件可藉由表面粗化和金屬反射層以增加光取出效率。當光由多重量子井發出經過發光二極體和空氣的介面時，粗糙的表面可以減少光線全反射的機率，而增加光取出效率。

經由化學溼式蝕刻的方式，我們製作了 p-side 粗化之砷化鎵基板 AlGaInP LED，蝕刻一分鐘的 LED 元件在 20mA 時，發光強度提

昇了 57.4%。

經由化學溼式蝕刻、鏡面系統和晶圓接合的方式，我們製作了 p-side 粗化之矽基板 AlGaInP LED。P-side 蝕刻  $3\mu\text{m}$  圖形的 LED 元件在 20mA 時，發光強度提昇了 53.5%，另外由於接觸阻抗的降低使得驅動電壓略為下降。

經由化學溼式蝕刻、鏡面系統、晶圓接合與 ICP 乾蝕刻的方式，我們製作了雙面粗化之矽基板 AlGaInP LED，但是關於發光強度的下降目前原因還不明瞭，而驅動電壓增加則因為電流分散效應的降低與磊晶層的損傷所造成。



# Enhancement the Performance of AlGaInP Light-Emitting Diodes

Student : Yi-Hong Chen

Advisor : Prof. YewChung Sermon Wu

Department of Material Science and Engineering  
National Chiao-Tung University

## ABSTRACT

In this thesis, the AlGaInP epi layer was successfully transferred from GaAs to diamond substrate by wafer bonding technology at first. Then the light-extraction efficiency was also increased by metal mirror reflector.

The results of the experiments showed that the saturation current of diamond-light emitting diodes (LEDs) was increased. Therefore, the issue of joule-heat effect was solved by using diamond substrates because of the better heat conduction diamond substrates have. This allows the diamond-substrate LED with mirror system to operate a current up to 350 mA and a peak luminous intensity of 1849 mcd.

The improvement of the light-extraction efficiency was due to the surface roughening and metal reflector. As the light driven by multi-quantum well passed through the boundary of air and LED, the rougher surface can decreased the probability of the total reflection. Therefore, the light-extraction efficiency was improved.

A structure with p-roughed AlGaInP LED on GaAs substrate was

fabricated by wet etching. The luminous intensity of LED was enhanced 57.4% at an injection current of 20 mA after wet etching 1 minute.

A structure with p-roughed AlGaInP LED on silicon substrate was fabricated by wet etching, mirror system and wafer-bonding. The luminous intensity of LED with  $3\mu\text{m}$  wet etching pattern was enhanced 53.5% at an injection current of 20 mA. Moreover, the forward voltage was decreased slightly because the augmentation of contact area.

A structure with double-roughed AlGaInP LED on silicon substrate was fabricated by wet etching, mirror system, wafer-bonding and ICP dry etching. The luminous intensity was decreased after ICP dry etching. We do not know the reason exactly right now. Moreover, the forward voltage was increased because the debasement of current spreading and damage to the epi layer.



## 誌謝

兩年的時間很快就過去了，最後以這篇論文作為結束，套用一句安德烈波伽利的名曲：It's time to say goodbye，今天的我沒有德國拳王馬斯克的遺憾，我帶著滿滿地感謝離開交通大學。

首先，感謝指導教授吳耀銓老師在這兩年期間的指導，讓我在無盡的失敗中沒有放棄對實驗的希望與熱誠，讓我能完成這篇論文，並且獲得許多知識。另外感謝材料系的陳智教授和工研院的胡國仁學長，在百忙之中撥空前來指導我的論文，令我受益良多，並且讓此論文更加的完備。



還有要感謝實驗室學長姐：胡晟民、廖錚、王寶明、黃秉緯、鄭季豪、張志榜、林博文、李美儀、賴明輝、徐志偉、吳騏廷，同學：曾卿杰、謝承佑、邱偉哲、陳建誌，學弟妹：趙育誠、張勝傑、張岱民、廖偉志、鄭筑文、陳建綱、陳俞中、卓昕如、周亮余、王宜代，另外還有陳智老師實驗室的蕭翔耀學長，感謝大家的鼎力相助，不論是生活上或是實驗上的幫助，我都銘記在心，而且有你們的陪伴使得我的碩士生活更添多采多姿。

特別感謝晶圓光電和中國砂輪所提供的各項實驗儀器設備與耗材，還有晶元光電的相關人員：謝名勳副總、彭韋智學長(副理)、陳一凡學長、RD 工程師洪世欽、江家豪、陳群元、劉俐玢、楊雅蘭、林富根，以及任何在我需要幫忙時對我伸出援手的助工、操作員、總機，感謝你們不求回報的協助，讓我倍感溫暖。

能夠順利完成碩士學位，還要感謝媽媽和姊姊的關心與支持，人生是長而延續的累積，求學期間有苦有樂，今天我將把我的喜悅和這篇論文與我求學期間所認識的每一個人一起分享。最後，我把這篇論文獻給老爸。



2008 年 6 月 新竹交通大學材料所 陳奕宏撰

## 目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
誌謝.....	v
目錄.....	vii
表目錄.....	ix
圖目錄.....	x
一、緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	5
二、文獻回顧與理論背景研究.....	8
2.1 晶圓接合技術.....	8
2.1.1 晶圓接合技術的優點.....	8
2.1.2 晶圓接合技術的種類.....	9
2.1.3 影響晶圓接合品質的因素.....	12
2.2 III-V 族發光二極體材料介紹.....	18
2.3 金屬基板與透明導電膜.....	20
2.3.1 金屬基板.....	20
2.3.2 透明導電膜.....	21

2.4	發光二極體之發光效率.....	22
三、實驗方法		
3.1	矽基板與鑽石基板 LEDs 製作.....	36
3.2	粗化表面之 AlGaInP LEDs 製作.....	41
3.2.1	P-side 粗化之 GaAs 基板 AlGaInP LEDs 製作.....	39
3.2.2	P-side 粗化之矽基板 AlGaInP LEDs 製作.....	43
3.2.3	雙面粗化之 Si 基板 AlGaInP LEDs 製作.....	46
四、結果與討論		
4.1	矽基板與鑽石基板 LEDs.....	47
4.1.1	鑽石基板與黏著層的測試.....	47
4.1.2	矽基板與鑽石基板 LEDs 元件.....	54
4.1.3	矽基板與鑽石基板 LEDs 元件電性量測.....	57
4.1.4	矽基板與鑽石基板 LEDs 元件發光強度量測.....	58
4.1.5	矽基板與鑽石基板 LEDs 元件發光波長量測.....	60
4.2	表面粗化之 AlGaInP LEDs.....	64
4.2.1	P-side 蝕刻粗化之 GaAs 基板 AlGaInP LEDs.....	64
4.2.2	使用鹽酸醋酸混合液蝕刻 P-side AlGaInP LED.....	69
4.2.3	ICP 蝕刻穿過 AlGaInP 之主動層.....	74
4.2.4	P-side 蝕刻粗化之矽基板 AlGaInP LEDs.....	80

4.2.5 雙面蝕刻粗化之矽基板 AlGaInP LEDs.....	89
五、 結論.....	89
5.1 鑽石基板 LED 結論.....	89
5.2 表面粗化之 AlGaInP LED 結論.....	89
5.2.1 P-side 粗化之 GaAs 基板 LED.....	89
5.2.2 P-side 粗化之矽基板 LED.....	90
5.2.3 雙面粗化之矽基板 LED .....	90
六、 未來之工作.....	91

參考文獻.....	92
-----------	----



表目錄

表 2-1 各種塊材材料的熱傳導係數 .....	34
表 4-1 波長峰值與元件溫度變化表.....	61
表 4-2 P-side 粗化之 GaAs 基板 LED 發光強度、電壓列表 .	73
表 4-3 P-side 粗化之矽基板 LED 發光強度、電壓列表 ....	82
表 4-4 雙面粗化之 LED 20mA 發光強度、電壓列表.....	88

## 圖目錄

圖 1-1 三種金屬接觸電極 .....	3
圖 1-2 不同厚度窗口層光取出之情形 .....	4
圖 1-3(A) LED 磊晶層轉移至銅基板元件 SEM 圖 .....	5
圖 1-3(B) LED 與銅基板的接合俯視 OM 圖 .....	6
圖 1-4 AlInGaP LED/ITO/Cu 在 500°C/30 min 下接合的 Auger depth profiles 圖形 .....	6
圖 1-5 傳統 GaAs sub. 與 Cu sub. 的 I-V 曲線 .....	7
圖 2-1 晶片微小不潔粒子對接合介面的影響 .....	14
圖 2-2 Z. L. Liou 和 D. E. Mull 用石墨和石英所設計的夾具 .	15
圖 2-3(A) 本實驗室專用夾具分解示意圖 .....	16
圖 2-3(B) 本實驗專用夾具結合示意圖 .....	17
圖 2-4 發光二極體之發光原理 .....	19
圖 2-5 III-V 族材料成份、能隙與晶格常數 .....	20
圖 2-6 光子的自發放射過程 .....	22
圖 2-7 幾何改變形狀 LED 示意圖 .....	28
圖 2-8 比較 SiC 及 Sapphire 基板用 ATON 結構之光取出效 率與角 $\tau$ 之關係圖 .....	28
圖 2-9 ATON-Chip 的光取出路徑示意圖 .....	29

圖 2-10 傳統的發光二極體封裝示意圖.....	29
圖 2-11 覆晶型發光二極體結構示意圖.....	30
圖 2-12 覆晶型與傳統發光二極體光取出效率比較圖.....	30
圖 2-13 不同表面粗糙度的可能光行進路徑.....	31
圖 2-14 傳統與經表面粗糙化的 LED 分別在(a) Sapphire 和(b) Transparent metal layer 面檢測的發光功 率差異.....	31
圖 2-15 DBR 型發光二極體示意圖.....	32
圖 2-16 利用鏡面反射層防止光被吸光基板所吸收.....	32
圖 2-17 元件特性和溫度的關係.....	32
圖 2-18 E.P. Cu/Ag/LED 結構的 SEM 俯視圖.....	35
圖 2-19 Electroplating Cu sub.與 Sapphire sub.藍光發光二極 體的 L-I 圖.....	35
圖 3-1 Ni-Ag 鏡面反射層之反射率.....	37
圖 3-2 Ni-Ag 鏡面反射層 Auger 縱深分析.....	37
圖 3-3 本實驗室所使用晶圓接合之相關設備.....	38
圖 3-4 矽基板 LED 製作流程.....	39
圖 3-5 鑽石基板 LED 製作流程.....	40
圖 3-6 P-side 粗化之 GaAs 基板 AlGaInP LEDs 製作流程..	42

圖 3-7 Ni-Ag-Ni 鏡面反射層之反射率.....	44
圖 3-8 Ni-Ag-Ni 鏡面反射層 Auger 縱深分析 .....	44
圖 3-9 P-side 粗化之 Si 基板 AlGaInP LEDs 製作流程.....	45
圖 3-10 雙面粗化之 Si 基板 AlGaInP LEDs 製作流程.....	46
圖 4-1 Ti/Diamond 藍膠測試 .....	48
圖 4-2 Ni/Diamond 藍膠測試 .....	48
圖 4-3 Cr/Diamond 藍膠測試 .....	49
圖 4-4 ITO/Diamond 藍膠測試 .....	49
圖 4-5(A) Cr/Diamond SEM 分析-1 .....	50
圖 4-5(B) Cr/Diamond SEM 分析-2 .....	51
圖 4-6(A) ITO/Diamond SEM 分析-1 .....	52
圖 4-6(A) ITO/Diamond SEM 分析-2 .....	53
圖 4-7 LED 磊晶層轉移至矽基板試片 .....	55
圖 4-8 LED 磊晶層轉移至鑽石基板試片 .....	56
圖 4-9 矽與鑽石基板電壓-電流特性 .....	57
圖 4-10 矽與鑽石基板發光強度-電流特性.....	59
圖 4-11 矽與鑽石基板發光波長峰值-電流量測.....	61
圖 4-12 鑽石基板示意圖.....	62
圖 4-13(A) 利用奈米壓印技術蝕刻孔洞 .....	64

圖 4-13(B) 利用聚焦離子束蝕刻孔洞 .....	64
圖 4-14(A)-(E) 酸鹼溶液蝕刻 AlGaInP LED 表面 AFM 圖 ...	66
圖 4-15 硝酸溶液蝕刻 LED 表面 60s SEM、AFM 圖 .....	67
圖 4-16 鹽酸溶液蝕刻 LED 表面 SEM 2500 倍、AFM 圖 .....	67
圖 4-17 鹽酸溶液蝕刻 LED 表面 SEM 65000 倍、AFM 圖 .....	68
圖 4-18 鹽酸溶液蝕刻 LED 表面 1 分鐘 $\alpha$ -step 圖 .....	68
圖 4-19 鹽酸醋酸溶液蝕刻一分鐘 SEM 圖 .....	69
圖 4-20 鹽酸醋酸混合液 P-side 粗化流程圖 .....	71
圖 4-21 P-side 蝕刻圖形陣列 .....	71
圖 4-22 P-side 粗化之 GaAs 基板 LED 發光強度-電流圖 ...	72
圖 4-23 P-side 粗化之 GaAs 基板電壓-電流圖 .....	72
圖 4-24 P-side 粗化之 GaAs 基板 LED SEM 與示意圖 .....	73
圖 4-25 利用 MOCVD 選擇性沈積製作孔洞 .....	74
圖 4-26 利用 ICP 蝕刻孔洞 .....	75
圖 4-27 低電流下 GaN 孔洞發光圖片 .....	75
圖 4-28 溼式蝕刻 GaP 層 1 至 3.5min .....	76
圖 4-29 ICP 乾蝕刻 GaAs 基板 LED 流程圖 .....	77
圖 4-30 ICP 蝕刻 11 分鐘 SEM 分析 .....	78
圖 4-31 ICP 蝕刻 11 分鐘 發光強度-電流圖 .....	78

圖 4-32 ICP 蝕刻 11 分鐘 電壓-電流圖 .....	79
圖 4-33 ICP 蝕刻 11 分鐘 驅動電流=0.5mA .....	79
圖 4-34 P-side 蝕刻圖形陣列示意圖 .....	80
圖 4-35 P-side 粗化之矽基板 LED 發光強度-電流圖 .....	81
圖 4-36 P-side 粗化之矽基板 LED 電壓-電流圖 .....	82
圖 4-37 N-side ICP 蝕刻圖形分析 .....	84
圖 4-38 P-side 3 $\mu$ m+ N-side ICP 電壓-電流圖 .....	85
圖 4-39 P-side 3 $\mu$ m+ N-side ICP 發光強度-電流圖 .....	85
圖 4-40 P-side 5 $\mu$ m+ N-side ICP 電壓-電流圖 .....	86
圖 4-41 P-side 5 $\mu$ m+ N-side ICP 發光強度-電流圖 .....	86
圖 4-42 P-side 7 $\mu$ m+ N-side ICP 電壓-電流圖 .....	87
圖 4-43 P-side 7 $\mu$ m+ N-side ICP 發光強度-電流圖 .....	87

# 一、緒論

## 1.1 前言

隨著科技不斷進步，各種技術也跟著日新月異，生活水準不斷提升，各項電子產品除了必須具備以往的基本功能外，更要朝著輕、薄、短、小、效率高之特性的改善作為研究的考量，希望可以找到方式滿足這些需求。隨著磊晶技術的提升，可見光發光二極體 (Light-Emitting Diodes, LEDs) 的亮度也改善了許多，相對也使得 LED 在照明、光的讀取、傳輸各方面的應用性大大的提升。發光二極體挾帶著發熱量少、耗電量低、壽命長、單色發光、反應速度快、耐衝擊、體積小等優點而被廣泛的利用於指示、顯示、照明等各種裝置上。早期的應用包括了：汽車內部指示燈、家電指示燈、交通號誌等光源和一些小尺寸的光學模組以及戶外全彩大型顯示器。自 2000 年以後，隨著發光二極體亮度及效率的增進，可攜式產品（如手機、個人數位助理 (PDA) 和數位相機）大量使用發光二極體當作按鍵與螢幕的光源。使得可攜式產品成為發光二極體最大的市場。2002 年以後高亮度以及高功率的發光二極體元件需求量大增。因此，對於高亮度的發光二極體研究及製作必須加緊腳步，以滿足未來高亮度發光二極體於照明的應用。

由於有機金屬氣相磊晶系統 (Metal-Organic Chemical Vapor

Deposition, MOCVD)技術的快速發展，自從 1990 年開始，具有高品質的各類化合物 LEDs(EX: GaAsP and AlGaAs...)被大量地生產，在考慮和基板晶格匹配(Lattice match)之問題。使用四元化合物的  $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$  高亮度 LEDs[1]，屬於直接能隙，其能隙大小跟著  $x$  值改變( $x=0\sim0.7$ )。發出光的波段可從紅光到綠光(680~540nm)波長範圍，通常的結構是以雙異質結構(DH, Double Heterojunction)為主。包含了上下 P-AlGaInP 與 N-AlGaInP 兩層披覆層(Cladding Layer)以及中間的活性層(Active Layer)，但是 GaAs 基板的能隙小於發射光的活性層能隙，並且 LED 所發出的光是等向性光源，光的發出是朝著四面八方，所以 LED 所發出的光幾乎一半都被 GaAs 所吸收，進而導致 LED 之發光效率大為降低。為了提升 LED 的發光率，P-type 層的電流分佈(Current Spreading)就非常的重要，而 P-AlGaInP 材料產生電流分佈問題來自於以下的原因：

- (1) P-AlGaInP 材料之載子遷移率(Carrier Mobility)很低，只有大約  $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。
- (2) 雜質 doping 不容易，載子濃度大約在  $10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。
- (3) 若將 AlGaInP 的厚度增加以降低片電阻值(Sheet Resistance)會使材料品質變差。

如圖 1-1 所示，使用不同的金屬接觸面以增進電流之分佈，不過

仍會有一部份光會被金屬接觸面遮掩而無法自上方射出，對整體的發光效率改善不大，故發光二極體上面一部份一般是以圓形之金屬歐姆接觸(ohmic contact)做為接線用。電流自上面流下需使得流經 P-AlGaInP 層之電流分佈均勻，進而使活性層均勻發光。傳統 P-AlGaInP 之阻值很高，電流不易均勻分佈到歐姆金屬接觸區以外的區域，所以大部份的電流將侷限在電極之下，而活性層所發出之光則大多被電極所阻擋。

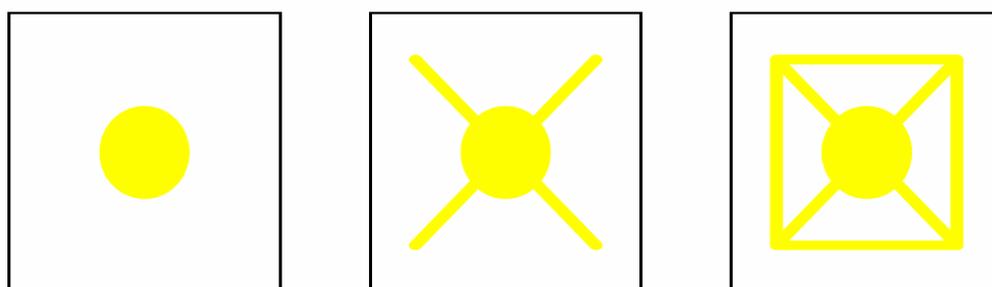
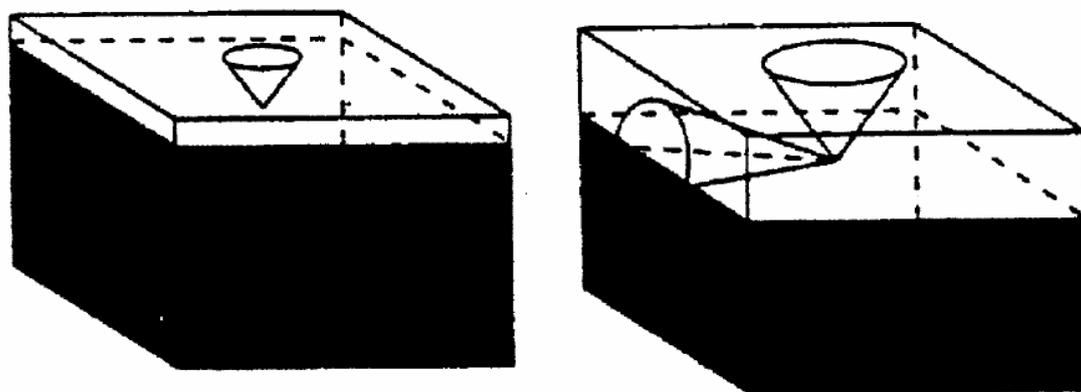


圖 1-1 三種金屬接觸電極[2]

為了解決電流在歐姆金屬接觸區以外之區域分佈的問題，在 LED 的頂端常有一 GaP 或 AlGaAs 磊晶透光窗口層(Window layer)。若用 GaP 作為電流分佈層[2, 3]，因為 GaP 可以摻雜 P-type 的雜質，而且可以穿透紅、黃光。並由上述結果可以知 GaP 可以成長在已完成 LED 磊晶結構之 AlGaInP 上而不影響 LED 的發光效率及 LED 之可靠性。雖然 GaP 與 AlGaInP 之間會產生大量的差排缺陷(dislocation defect)，但並不會影響活性層之品質。由於光只有在臨界角內可以從 LED 中取出。圖 1-2 所示為在不同 GaP 層厚度下光的析出情況，當

GaP 層不夠厚時，則不能放出整個半圓錐的光，只有足夠之厚度的 GaP 窗口層，LED 旁邊四個半圓錐形內之光才能從 LED 取出。



(a)基板與薄窗口層

(b)基板與厚窗口層

圖 1-2 不同厚度窗口層光取出之情形[2, 3]

另一種促使電流分佈的方式就是在 P-AlGaInP 上鍍上一層透明導電膜，工研院光電所則利用此法成長一層氧化銦錫(ITO)薄膜作為電流分佈層[2]，成功的製作成高亮度四元 AlGaInP 發光二極體，由於 ITO 的薄膜電性佳，而且在紅、黃光波段的穿透率超過 90%。由於 ITO 與 AlGaInP 之間的金屬接觸不佳，故在兩者間須成長 GaInP 與 GaAs 以分別作為漸變層與電接觸層，以減少電流障礙的問題。以上之方法在一定程度上可增加 AlGaInP LED 之發光率，但卻無法解決 GaAs 基板吸光之問題。

## 1.2 研究動機

本實驗室一直以來對於發光二極體有著多方面的研究，且在2003年已成功製作銅基板上的高功率紅光發光二極體圖1-3(A)(B)，並發表在APL期刊[4]引起各界之注意。研究中利用氧化銦錫 (ITO) 當作擴散阻礙層。圖1-4將磷化鋁銦鎵發光二極體晶圓接合在銅基材上。被接合在銅基材上的發光二極體元件能夠在更高的順向注入電流下操作，而此發光二極體的發光強度比一般砷化鎵基材發光二極體高出約三倍之多圖1-5。這顯著改善的原因是因為金屬銅基材具有較高的熱傳導率 (401 W/m-K)。然而，銅金屬是延展性佳的材料，因此，在整個元件的製作過程中，易造成發光二極體元件與切割刀具損壞 (尤其是在切割晶粒時)。本實驗則是利用鑽石為基板，鑽石的熱傳導率(1000-2000W/m-K)比起Cu、SiC有極佳的熱傳導係數，在利用晶圓接合(Wafer Bonding)技術在鑽石基板上製作AlGaInP LEDs會有較佳的電性與光學性質。

另一部分，為增加磷化鋁銦鎵發光二極體的光取出效率，在其表面上使用化學溼式蝕刻圖形陣列，以增加發光效率。而後利用晶圓接合技術製作雙面粗化之磷化鋁銦鎵發光二極體在矽晶圓上，並且加入鏡面反射層，以避免光被砷化鎵基板吸收，以製作高亮度的磷化鋁銦鎵發光二極體。

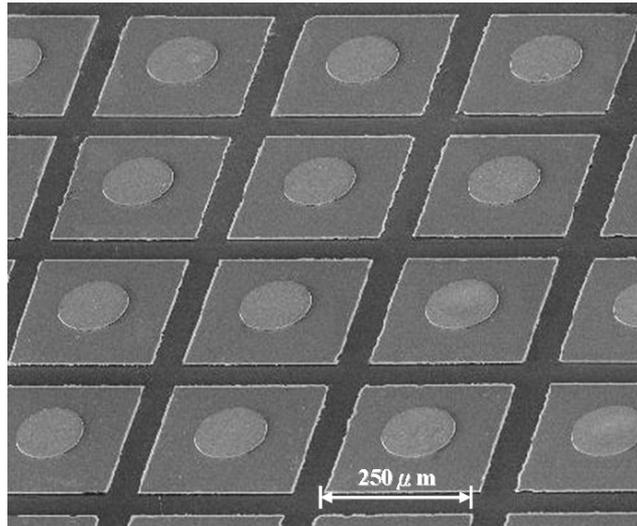


圖 1-3(A) LED 磊晶層轉移至銅基板元件 SEM 圖[4]

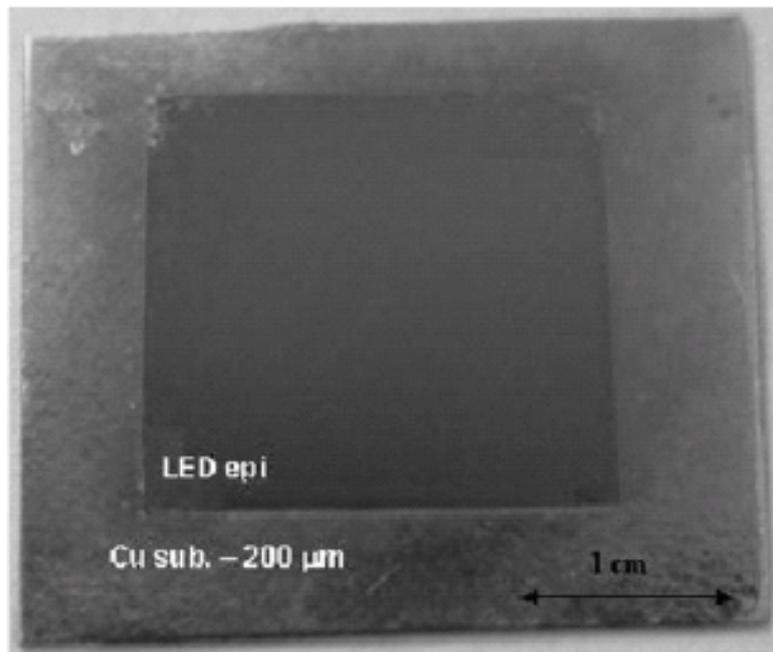


圖 1-3(B) LED 與銅基板的接合俯視 OM 圖[4]

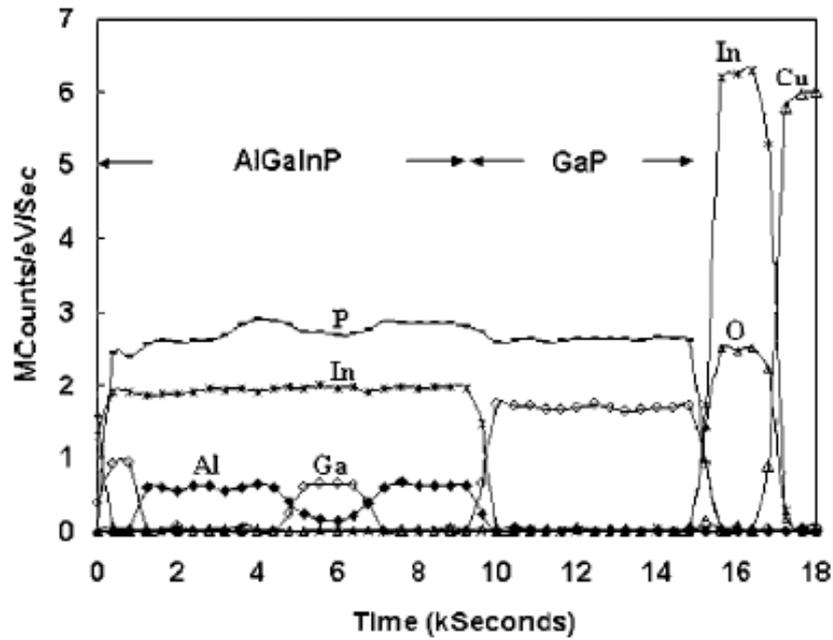


圖1-4 AlInGaP LED/ITO/Cu在500°C/30 min下接合的Auger depth profiles圖形[4]

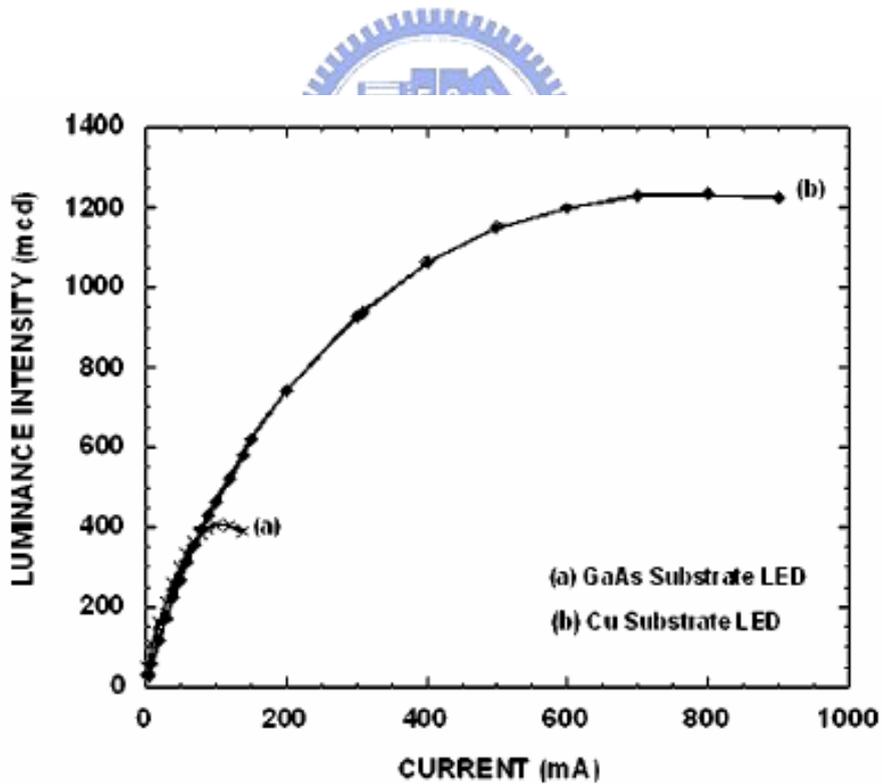


圖 1-5 傳統 GaAs sub. 與 Cu sub. 的 I-V 曲線[4]

## 二、 文獻回顧與理論背景研究

### 2.1 晶圓接合技術

晶圓接合技術是將兩片晶圓互相接合，再進一步使表面原子反應，產生鍵結，讓兩片平面彼此間的鍵結能達到一定強度，而使這兩片晶圓純由原子鍵結成為一體。這種特性能使接合介面表保持絕對純淨，避免無預期之化學黏接物雜質污染，以符合現代微電子材料、光電材料及奈米材料等級微機電嚴格製做要求。這種技術可以接合不同晶格、不同種類之單晶或多晶材料。這項複合之材料具有不同的物理性質（如熱傳導度、機械強度）、化學性質（如活化能）、電子性質（如原子能帶）等，以製造具備特殊物理或化學特性之先進高性能光電材料，例如垂直腔式面射型雷射二極體（VCSEL）光電材料，或耐高溫電子材料，如絕緣層矽晶圓（SOI），或將矽和Ⅲ-V半導體的整合在一起，發展光電積體電路（optoelectronic integration circuits）和 MMICs（monolithic microwave integrated circuits）。

#### 2.1.1 晶圓接合技術的優點

晶圓接合的優點大致而言有下列幾項[5]

1. 使晶格不匹配（lattice mismatch）所產生的差排（dislocation）和缺陷（defect）僅限於接合界面區域，而

不會延伸至元件活性層而影響元件特性。

2. 接合面牢固，接合的材料像單一的晶體材料一樣完全適合於切割、研磨以及拋光等機械加工技術。
3. 直接接合晶片，可以實現低電阻歐姆性質的導電特性及高透明度的光學性質，滿足了光電元件的要求。
4. 增加了元件設計的自由度。
5. 簡化了現有的技術，降低了光電元件集成的難度。
6. 設備簡單、價格便宜。



### 2.1.2 晶圓接合技術的種類

一般晶圓接合的製程中有許多種類，以中間介質層（Intermediate layer）的有無來區分，晶圓接合可被分為兩大類：直接晶圓接合（Direct wafer bonding）與間接晶圓接合（Indirect wafer bonding）[6]。

#### 1. 直接晶圓接合

所謂直接晶圓接合即是在晶圓接合時不靠任何的中間介質層，例如：膠或者金屬層，直接由晶圓相互接觸後，經由高溫及同軸壓力使

兩片晶圓產生接合，其主要有以下幾類接合法：

(1) 融合接合 (Fusing bonding)：

一般的泛指的晶圓接合就是所謂的融合接合，將欲接合的試片經清洗、旋乾後在微潔淨室內直接面對面接觸。利用二晶圓間的凡得瓦力或氫鍵的力量使其自然接觸在一起，再放置氣氛爐中作高溫退火處理。一般來說 Si/Si 接合的溫度約為  $1000^{\circ}\text{C}$ ，GaAs/GaAs 接合溫度大多為  $700\sim 900^{\circ}\text{C}$ ，使二試片間產生共價鍵結而成為一體，使界面強度能達到如塊材般的水準。

(2) 陽極接合法 (Anodic bonding)



當兩晶圓之接合兩端為導體 (或半導體) 及內含離子之絕緣體 (如鉀鈉玻璃) 時，可使用陽極鍵合法做晶圓接合[7]。正極 (陽極) 接於導體或半導體晶圓材料，負極 (陰極) 接於含離子之絕緣體。加以電壓充電時，因界面不允許電流穿過，故在兩端接觸面附近形成電荷聚集現象，因此在兩結合面空間產生靜電場，吸引兩擬鍵合之晶圓片，並且可透過加熱的輔助將接合強度增強。

(3) 低溫接合：

一般的接合過程中的高溫製程，雖可增加接合強度，但高溫往往對材料性質產生很大影響，尤其近年來異質材料接合時熱應

力常導致接合試片破裂或是無法接合大尺寸的試片。此外現今三度空間微電子元件及微機電元件製作對溫度非常敏感，低溫接合是不可避免的趨勢，低溫接合的方法主要有：(i) 長時間的低溫退火 (ii) 超高真空中進行接合退火 (iii) 表面活化晶圓接合 (Surface activated bonding; SAB) [8]。

## 2. 間接晶圓接合

間接接合顧名思義是利用中間介質層來進行晶圓接合，而非靠兩晶片本身來接合。目的是為了要降低接合的溫度或者是比較特別的用途例如合金化之用，接合方式有下列幾種：

### (1) 金屬共晶接合法 (Eutectic bonding)：

這方法是事先將兩具有共晶相的金屬分別鍍在兩不同的晶片上，經過清洗再將兩晶片接觸，接著於共晶溫度下執行退火，此時這兩層金屬就會產生共晶相，利用此方式材料就能在較相對低溫下進行接合。

### (2) 塗佈化學介質層的方式來接合：

這些化學物質均有一種特性，亦即在室溫下為黏稠狀的液體，但再行升溫退火後會變為硬化的材料。製程大概如下：首先

將化學物質塗佈在晶圓表面，接著退火之後這些化學物質會變的較為穩定並且具有強度，可以將兩晶片黏貼固定。目前使用較多的大多是旋塗式玻璃（Spin on glass：SOG）和 BCB（Bzocyclobutene）膠，這些膠大多使用於異質材料之低溫接合。

### 2.1.3 影響晶圓接合品質的因素

晶圓的品質對於晶圓接合的成敗是影響很大，因此在晶圓接合製程上對於晶圓的品質有很高的要求。底下說明一些在晶圓接合前，要注意的事項[9]。



#### 1. 晶片表面平坦度

晶圓接合的最主要要求就是平坦度（Flatness）、平行度（Parallelism）和晶圓表面的平滑度（Smoothness），這是晶圓接合的基本要求，特別是晶圓直接接合之應用。平坦度就是整片晶片的較為巨觀厚度變化，而平行度就是兩晶片的相對翹曲程度，另外平滑度就是一般泛指的晶片表面較為微觀的粗糙度。直覺的可以瞭解，當這些值都很大時晶圓接合成功的比例將大大降低。就算晶圓接合住了，接合成功的區域比例也是相對的低很多。

## 2. 晶圓表面不潔物的影響

除此之外，晶圓的潔淨程度也影響著接合的狀況。晶圓接合對於潔淨度的要求不外乎是無污染和無不潔粒子。而一般的污染物多為一些有機物和一些金屬離子殘留。這些污染物經常造成接合區域變少，金屬離子殘留影響接合面電性，為了去除這些粒子及污染物，勢必要在晶圓接合前做清潔的工作。

清潔的方式有很多種，包括了：一些有機化學溶劑、酸鹼溶液甚至是臭氧或電漿清洗。清潔工作是為了確保晶圓接合的品質，這些殘留物無論是有機或無機都會明顯的影響接合介面物理性質。因此，晶圓接合的清潔工作幾乎是這項技術的主角。一般而言，一個極小的不潔粒子，就有可能造成比起粒子尺寸大許多的無接合區域。

接著討論不潔粒子的影響，首先假設不潔粒子是不可壓縮的，粒子半徑為  $h$ ，直徑為  $H=2h$ ，並且遠小於晶圓的厚度  $t_w$  (i.e.,  $h \ll t_w$ )，並造成大於  $t_w$  的未接合面積  $R$  (i.e.,  $2t_w < R$ )，可以利用下列關係式來表達  $R$  [10, 11]：

$$R = \left[ \frac{2}{3} \frac{E' t_w^3}{\gamma} \right]^{\frac{1}{4}} h^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq 2.1})$$

$$E' = E/(1-\nu^2)$$

$R$ ：未接合區域面積

$t_w$ ：晶圓厚度

$E$ ：揚氏模數

$\gamma$ ：晶圓表面能

$\nu$ ：浦菘比

$h$ ：不潔粒子半徑

對以(100)的矽而言  $\nu = 0.29$ ，利用 4 吋厚大約為  $525 \mu\text{m}$  的晶圓，利用上面的式子做運算，一個直徑大約  $1 \mu\text{m}$  大小的粒子大約會造成約  $0.5 \text{ cm}$  的未接合區域，如圖 2-1。因此，不潔粒子對於晶圓接合良率的影響可見一斑。另一方面，殘留金屬離子影響的範圍則多在電性，但是這裡不做討論。

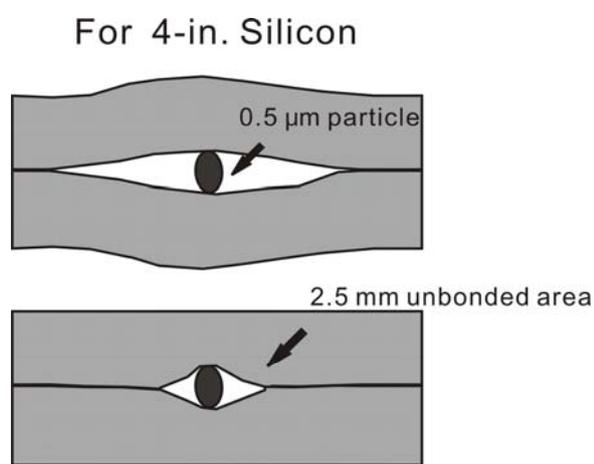


圖 2-1 晶片微小不潔粒子對接合介面的影響[9]

### 3. 均勻而持續的壓力

在晶圓接合時，隨著溫度的升高而施壓力於試片上，使晶圓表面的原子能互相接觸，進而產生共價鍵結達到接合的目的。不過壓力的給於必須適當，壓力也大大，晶圓會破裂；若是施加太小，會使晶圓接合時接觸面積不完全。因此壓力的施加大小去決於接合溫度和接合材料的不同。

在晶圓接合的過程中，壓力的給於是透過接合夾具因溫度變化而

產生的。在接合過程中如何提供均勻而持續的壓力使一個非常重要的技術，因此夾具的設計是非常重要的。目前晶圓接合使用的夾具有非常多的種類，在圖 2-2 所示的夾具為 Z. L. Liao 和 D. E. Mull 在 1990 年設計的晶圓接合器，這是利用石墨與石英熱膨脹不同所設計的夾具。在夾具的內部的一部份是石英其餘都是石墨，由於石英的熱膨脹係數 ( $0.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) 小於石墨 ( $9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ )，於是在加熱後石墨膨脹比較多，可是石英卻比較小。因此石英限制石墨對外的膨脹，而對試片產生均勻的壓力。

因此很多接合夾具都是利用材料熱膨脹係數不同所設計的。而本實驗室所採用的接合夾具，則利用此法所設計改進的，如圖 2-3(A)、圖 2-3(B)。這個夾具主要為三種材料所構成，分別是以鉬 (Mo,  $5.27 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) 為材料的螺絲組、以不鏽鋼 (Stainless Steel,  $16 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) 為材料的圓片組和以石墨做成的晶圓墊片組。三者熱膨脹係數不同，不鏽鋼和石墨的膨脹比鉬大，因此升高溫度時鉬螺絲會限制不鏽鋼和石墨的向外膨脹，而會對晶圓試片產生壓力。利用這個原理，我們可以經由對溫度的控制，使接合夾具對接合晶圓給於均勻且持久的壓力。

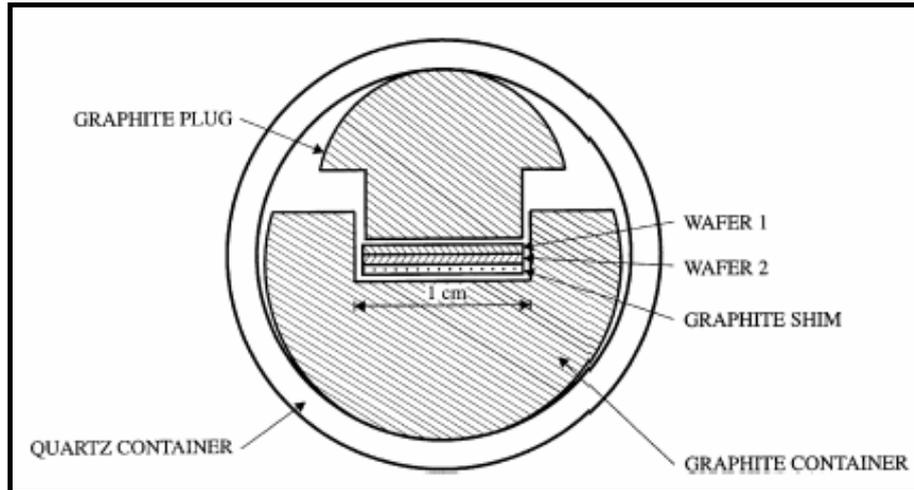


圖 2-2 Z. L. Liou 和 D. E. Mull 用石墨和石英所設計的夾具[9]

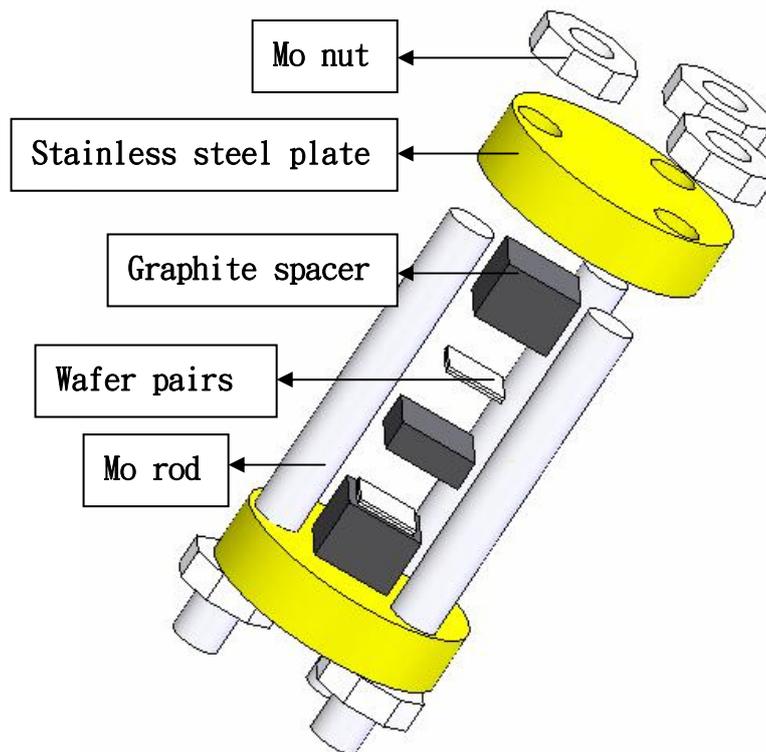


圖 2-3(A) 本實驗室專用夾具分解示意圖

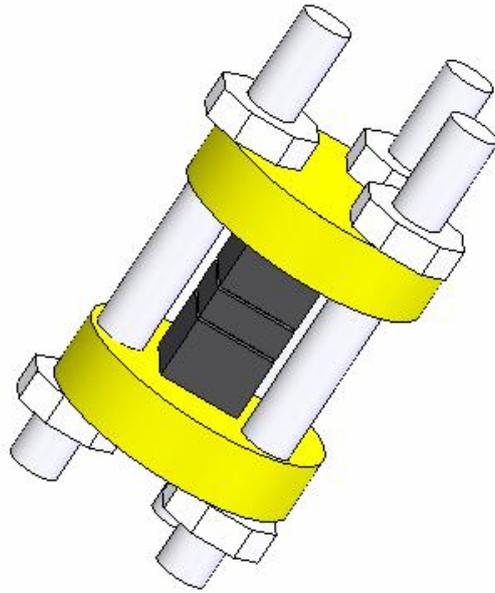


圖 2-3(B) 本實驗專用夾具結合示意圖

#### 4. 接合溫度的取捨

原則上接合溫度希望是越低越好。這是因為不同材料的晶圓其熱膨脹係數不同。如果接合的溫度太高，晶圓間熱膨脹係數差異的影響就會增大。而且高溫製程會影響元件的表現，因此低溫接合已是晶圓接合一個重要的趨勢了。在接合的過程中，接合界面處的原子數量會因傳輸而重新分配。原子數量的傳輸在異質界面處是很重要的，可以使表面的粗糙趨於平緩。

當兩個不同材料要接合，在高溫製程步驟時，會因為熱膨脹係數的不同導致在接合材料上產生應力場。當應力場超過臨界值，應力將透過許多不同的方式來釋放應力。釋放應力的方式包括有接合分開、產生破裂、塑性變形或是形成不匹配的差排。不過如果基底上只有一

層非常薄的薄膜，這樣即使熱應力超過臨界值，差排也不會形成。只有當薄膜的厚度超過一個臨界值時，由熱應力所產生的差排才會產生。

因此為了使兩個不同材料的晶圓得到高品質的接合，必須注意兩個重點。第一個重點是應變能的釋放。第二個重點是在低溫進行晶圓接合。兩片晶圓的熱膨脹係數差異越大，則越要降低退火時的溫度，以避免過大的應力產生。

## 2.2 III-V 族發光二極體材料介紹



對於製作在可見光區的二極體研究一向是不遺餘力，自從 60 年代開始先是鍺(Ge)和矽(Si)這兩種 IV 族材料作為研究重心。但由於兩者的能隙過小(Ge: 0.67eV; Si: 1.12eV)，使得發出的光位於紅外光區，並不適合作為可見光 LED 的材料。此外，發光二極體的發光機制是由於電子和電洞在反應區的結合，如圖 2-4。在瞬間放出相當於能隙能量的光子，而相對於鍺和矽而言，都是非直接能隙材料，當非直接能隙材料的電子和電洞結合時，所釋放的光子需要滿足能量守恆 [12]。不過非直接能隙材料無法提供所需的動量轉移，因此，在單純的材料中，必需要有聲子(phonon)參與能量轉移，才能發生光電轉移。

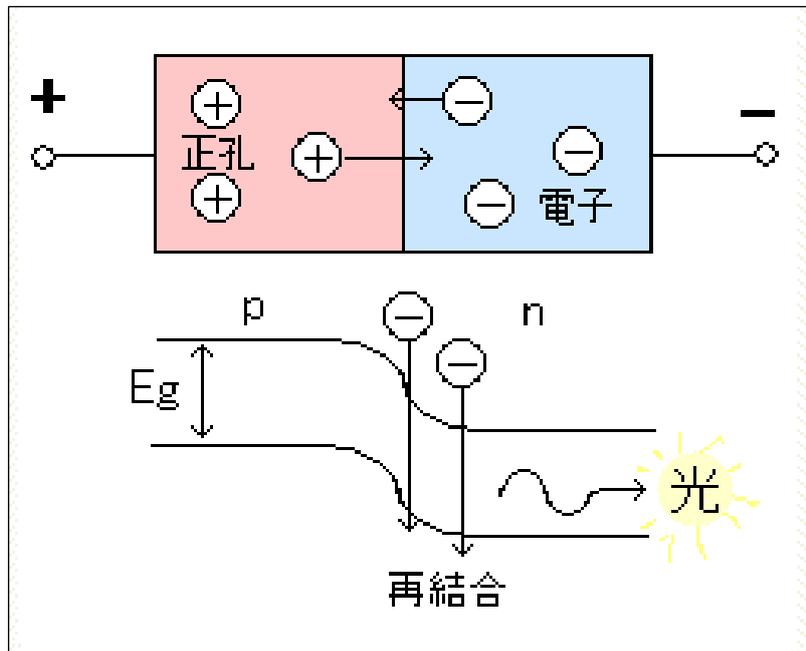


圖 2-4 發光二極體之發光原理

相較於 IV 族，III-V 族複合材料如：InSb、InAs、GaSb、InP、GaAs。雖然上述材料具有直接能隙，但是對於可見光而言，能隙仍是過低。GaP 有效大的能隙(2.26eV)，可發出綠光但卻是間接能隙，發光效率不高，就純以二元的 III-V 族複合材料而言，並沒有高效率的可見光二極體。

為了增加 III-V 族二元化合物的能隙且不改變其直接能隙的特性，使用合金(alloy)便成為獲得特性良好的方法之一。藉由 III-V 族元素之間合成的三元(AlGaAs)、四元(AlGaInP)化合物很快就發展出可發出紅光、綠光波段的 LED。在圖 2-5 中為不同成份的材料特性。

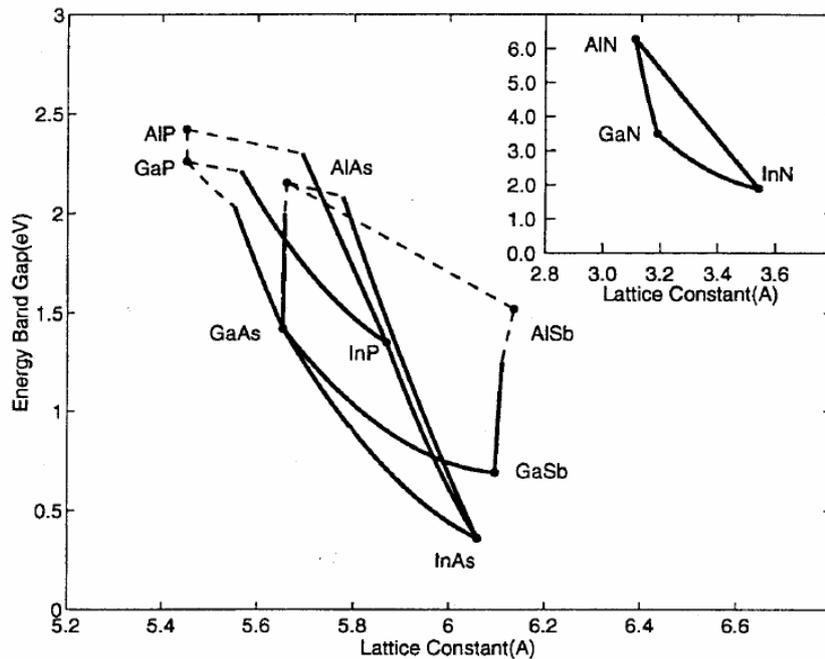


圖 2-5 III-V 族材料成份、能隙與晶格常數[11]

此外，在 III-V 族材料當中，具有可以發出藍光波段的的就是氮化鎵(GaN)，GaN 的能隙大約 3.5eV、InN 為 1.89eV、AlN 為 6.28eV，一般採用混合成份方式形成合金，如此便可將能隙在 2.0eV 和 6.3eV 之間作變化。因此，可以獲得黃光、綠光、藍光、紫光或紫外光的範圍之顏色。

## 2.3 金屬基板與透明導電膜

### 2.3.1 金屬基板(Metal substrate)

因 GaAs 的能隙約為 1.43eV，故對可見光而言為一吸光基板。為了改善 GaAs 吸光的問題，學者提出將 LED 磊晶以接合的技術與透明

GaP 基板[2][13]，由此方法可以證實可減少吸光的問題。但因兩者的晶格常數(lattice constant)有 3.6%的不匹配以致於成長的結晶材料品質不佳。若以接合的 GaP 和 AlGaInP 層間的晶格匹配沒調整好，兩者間仍會存有一極大的電阻值[14]。GaAs 基板會吸收將近一半的光如能將被吸收的光反射回來，亮度一定可以提升。可以利用 LED 與 GaAs 基板之間使用 DBR 結構來改善，但因受限於 DBR 結構只對近乎垂直入射光才能有效反射，所以使得 LED 發光亮度之改善也相當有限。

在光電元件中除了充份利用各種半導體材料的光學性質之外，金屬反射膜也是相當重要之一[15]。利用金屬的反射、半反射、分光、濾光等特性可設計出不同的半反射鏡面，就廣泛被使用的材料而言，有反射膜如 Au、Ag、Al 等。

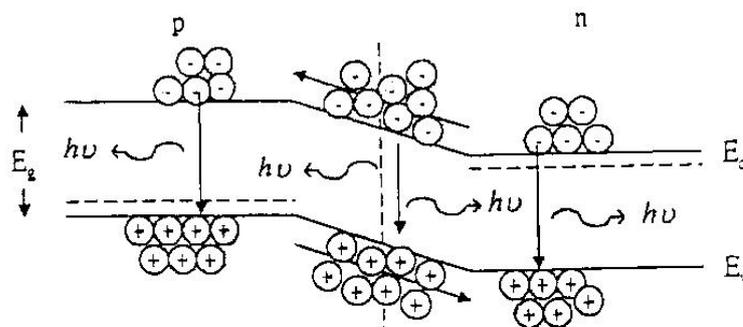
### 2.3.2 透明導電膜

由於半導體技術的快速發展以及薄膜技術的成熟，使得透明導電膜的功能與特性受到重視。所謂透明導電膜就是一種在可見光範圍內具有低電阻與高透光性的薄膜。由於薄膜本身是電的良好導體，因此帶有高濃度的自由載子(約  $10^{20}/\text{cm}^3$ )，這樣的物質在不同的電磁波頻率範圍內具有光的選擇性(optical selectivity)。並會反射紅外光

與吸收紫外光而使可見光可以穿透，一般製作透明導電膜的材料大約可有兩分類[16]，分為薄金屬膜(Au、Ag、Cu、Pt...)與金屬氧化物半導體膜(ITO、IZO...)。

## 2.4 發光二極體之發光效率

發光二極體將電能轉換成光能為可見光或是部分紅外光的光能而輻射出來，輻射能量的轉換發生於兩個階段。首先，由於施加電能使得半導體中的電子受激發呈現高能量狀態，而後電子釋放能量降為低能量狀態時，以光子自發輻射的狀態釋放出能量，而這些光子能量相當於半導體能隙  $E_g$  的大小。對於均勻 doping N 型與 P 型半導體的物質，當這兩接面結合時會形成一個 p-n 接面，在 p-n 接面提供一個順向偏壓時，電流載子的能量增加，在順向偏壓下少數載子注入接面的兩側，且這些多餘的少數載子(excess minority carries)擴散至接面與多數載子複合，這整個自發放射(spontaneous emission)的過



程。

圖 2-6 光子的自發放射過程[13]

在接面兩側多數的少數載子會與多數的載子複合輻射而產生頻率為  $\nu$  的光子，其關係式如下所示：

$$h\nu = E_g$$

少部份的少數載子會以非輻射的方式複合，而這些載子的能量則是以熱的形式消失在晶格中。輻射複合的比率正比於順向偏壓的注入比例，儘管有部分的少數載子擴散至遠離接面的區域而發生複合，大多數的複合作用還是發生在接面邊界。依照這種方式，二極體的順向電流流動是依靠少數載子的注入，被注入的少數載子在該區域與多數載子進行複合來放出能量。當施加逆向偏壓於發光二極體時，橫過空乏區不會發生載子注入的情形，因此也不會有光的放射。少數載子與多數載子複合放出的能量和光的關係可由下式表示：

$$E_\lambda = h\nu \quad (E_\lambda \text{ 為電子電洞所放出的能量})$$

在實際發光二極體的情況下， $E_\lambda$  隨著所使用物質的能隙和使用的情況而不同，以及 doping 種類和 doping 含量的不同， $E_\lambda$  的值會有稍微的差異性。

在 LED 之內部效率(internal efficiency)與外部效率(external efficiency)存在相當大的差距。在 LED 中，高品質之量子井(QW)可以具有 90%之內部效率，但是相對的外部效率往往只有 10~20%。而最主要會致使 LED 之外部效率如此之低的原因是由於量子井所發出的

光當中，只有少部分之光可以從高反射率之半導體中出射到空氣之中。假設半導體中之折射率  $n_s$  為 3.5，從斯乃爾定律來計算，則其出射角只有  $16^\circ$ ，因此自發性放射立體角  $= (1/4n_s^2) \times 4\pi$  中大約只有 2% 之光線可以出射，而在被反射之光就有會被材料再次吸收之可能。

因此為了提升可以出射光的強度，主要之概念便是將改變原本是在出射角以外之光線之方向，使其光線可以藉由隨機的路線分佈，提升光進入出射角的機會。而要使光線重新分佈之方法便是讓量子井重新吸收光能量而在一次進行載子的複合。但是這必須建立在磊晶品質很高之條件之下，且在結構材料本身便會吸收光，因此在光來回傳輸的過程中會產生衰減，而這一些被吸收光之能量也會在元件中產生熱，因而提升元件操作溫度而使元件特性產生劣化。

讓發光二極體能朝高亮度高功率特性的方向發展，使其有更大的發揮空間和前景。因此，有許多的研究團隊致力於提高發光二極體的發光亮度及其功率。在不考慮磊晶品質的條件下，依現在的研究發現主要的概念有二方面：提高光取出效率（Light-extraction efficiency）及減少焦耳熱效應（Joule-heat effect），以下分別對這兩個主題作說明。

## 1. 提高光取出效率 (Light-extraction efficiency)

半導體發光二極體的輻射發光效率 (Radiant efficiency,  $\eta_R$ ) 又被稱為功率轉換效率 (Wall-Plug efficiency,  $\eta_{wp}$ ) 是光輸出功率與輸入功率之比，其數值如式所示：

$$\eta_{wp} = \eta_{ext} \times \eta_v$$

$\eta_{ext}$ ：外部量子效率       $\eta_v$ ：電壓效率

而外部量子效率 (External quantum efficiency) 數值的大小則可由下面的公式做表示 [17]：

$$\eta_{ext} = \eta_{inj} \times \eta_{rad} \times \eta_{opt}$$

$\eta_{inj}$ ：電流注入效率 (Injection efficiency)

$\eta_{rad}$ ：內部量子效率 (Internal quantum efficiency or Radiative efficiency)

$\eta_{opt}$ ：光取出效率 (Optical efficiency or Light-extraction efficiency)

$\eta_{inj}$  數值的提升主要是使電流能有良好的分佈及減少各材料間的接觸電阻。關於電流分散層 (Current Spreading layer) 則有 X. A. Cao 等人 [18] 及等人 J. Song [19] 的研究，在此不做描述。 $\eta_{rad}$  數值的大小主要是由磊晶的品質來決定的，以現今的發展情況已可使內部量子效率達到 70% 左右，而光取出效率 ( $\eta_{opt}$ ) 則是目前發展高亮度高功率發光二極的瓶頸也是大家所關注的焦點。主要的概念是藉由結構及材料的改變以減少發光層產生的光在二極體內部的損耗。

近幾年以來已經有很多研究團體發表了製作高亮度高功率發光二極體的方法，依其製程方式大約可以區分為：

(1) 幾何變形 (Geometrically deformed):

當光從高折射率的半導體材料 ( $n_{\text{GaN}}=2.5$ ) 傳至空氣中 ( $n_{\text{air}}=1$ ) 時，只有在臨界角 (Critical Angle) 內之光可以完全被射出，其它的光則在內部反射或被吸收。Schad 等人 [20] 用理論計算有斜邊結構的 Sapphire ( $n_{\text{Sap}}=1.785$ ) 與 SiC ( $n_{\text{SiC}}=2.7$ ) 基板中傾斜角  $\tau$  對光取出功率之影響，如圖 2-7，發現當  $\tau = 64^\circ$  時，光取出效率增加最多，如圖 2-8。如圖 2-9 所示，如為傳統的方形結構則其光取出路徑只有編號為(1)的區域，當傾斜  $64^\circ$  時則光取出路徑包含了(1)及(2)的區域，大幅提高了光的取出機率使其亮度提升。Osram 公司利用此法，將原本的平面方形 SiC 基板 GaN 發光二極體做成斜邊後 (ATON) 使光放出效率由 25% 增加至 52%。

(2) 覆晶技術 (Flip-chip technology):

主要是因為發光二極體的封裝方式的限制，如圖 2-10，使得元件的發光效率主要是由上部取出的光來決定。而因為電流分散

層 (Current Spreading Layer) 及導線大多為吸光材料而使得元件所發出的光有一部份被其所吸收，而造成發光強度的下降。使用覆晶技術主要是讓光從透明的藍寶石基板取出而提升元件發光亮度，如圖 2-11。J. J. Wierer 等人 [21] 利用此法使外部量子效率相較於傳統藍光發光二極有 1.6 倍的提升，如圖 2-12。

### (3) 表面織狀結構 (Surface texturing):

主要是藉由表面粗糙的結構來減少全反射的發生，利用增加光的射出路徑進而提高元件的發光亮度，如圖 2-13 [22]。在 1993 年時 I. Schnitzer 等人率先利用此種表面組織結構使外部量子效率由 9% 增高至 30%。而 C. Huh 及 T. Fujii [23] 等人也利用此方式有效的提高元件的發光效率，如圖 2-14。

### (4) 反射鏡面 (Reflective mirror)。

因為紅光發光二極體所使用的砷化鎵 (GaAs) 基板為不透明的吸光材料，藉由布拉格反射層 (Distributed Bragg Reflector: DBR) [24]，如圖 2-15 及高反射率的金屬 [25] (如：Ag、Pt、Al) 使二極體發出的光不被吸收，如圖 2-16。而對於藍光發光二極體則無吸光基板的問題，因此、大多會配合晶圓接合技術將磊晶層轉移置至高導熱的導電基板上，將會再下一個主題

作詳細的解說。

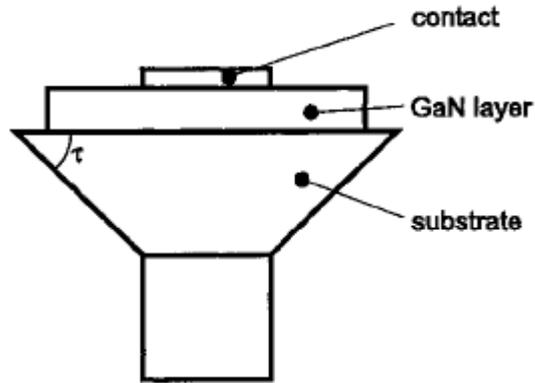


圖 2-7 幾何改變形狀 LED 示意圖 (ATON) [20]

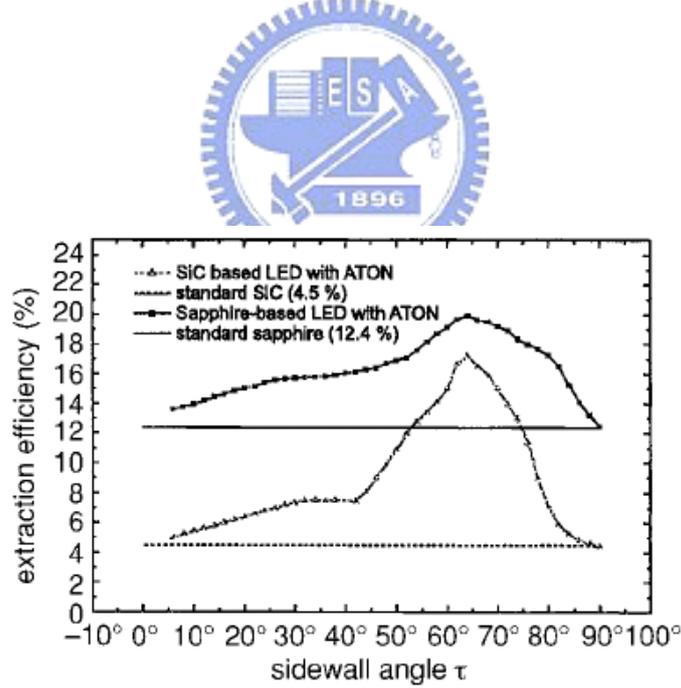


圖 2-8 比較 SiC 及 Sapphire 基板用 ATON 結構之光取出效率與角  $\tau$  之關係圖 [20]

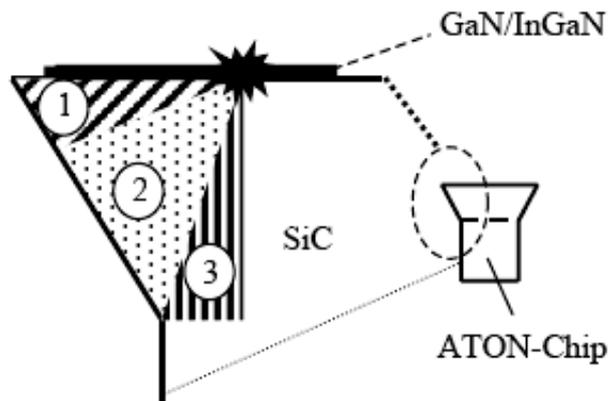


圖 2-9 ATON-Chip 的光取出路徑示意圖[20]

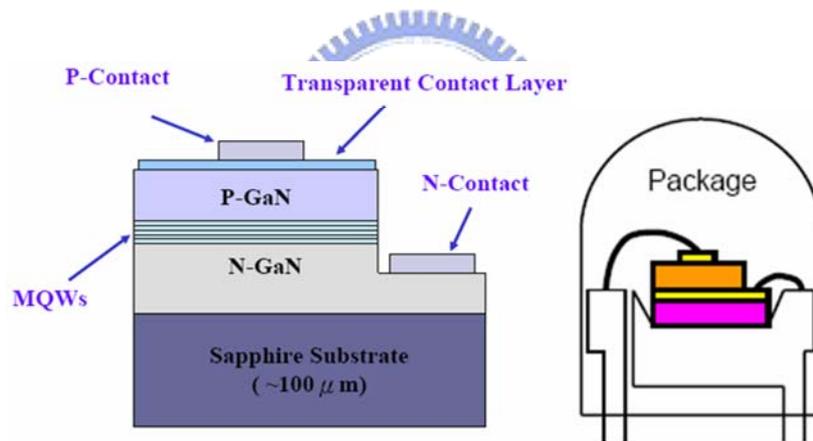


圖 2-10 傳統的發光二極體封裝示意圖[21]

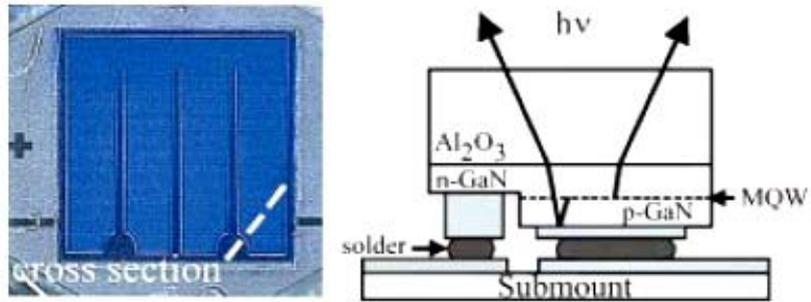


圖 2-11 覆晶型發光二極體結構示意圖[21]

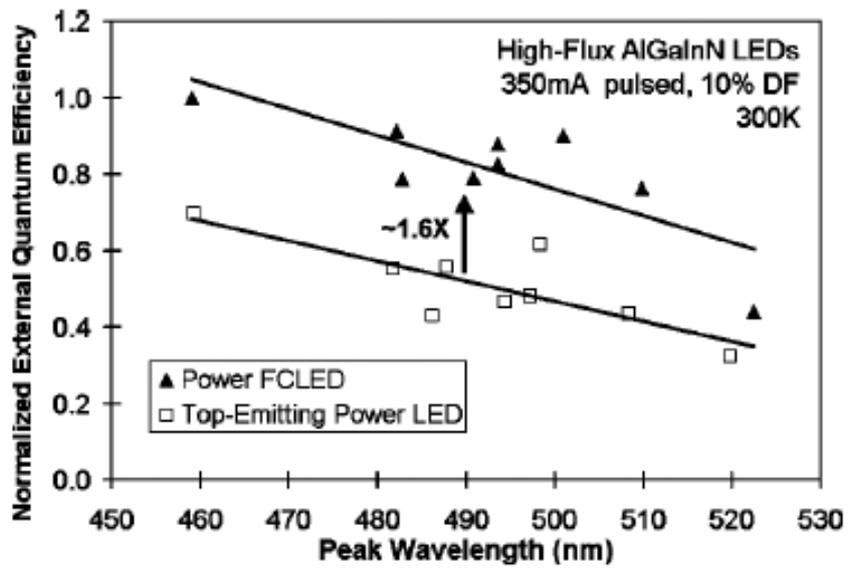


圖 2-12 覆晶型與傳統發光二極體光取出效率比較圖[21]

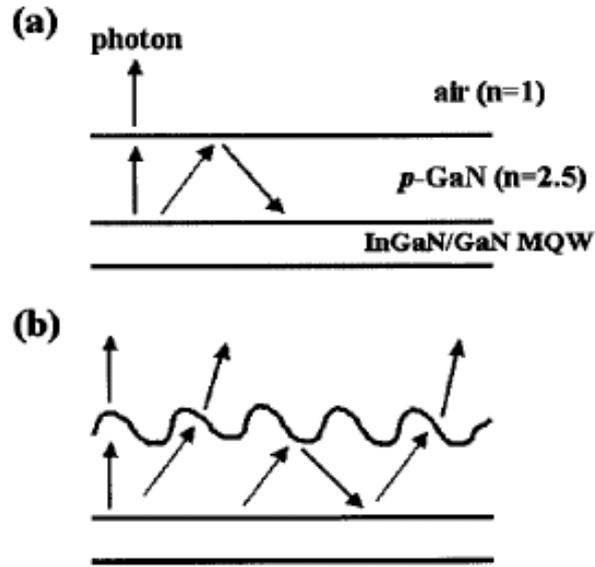


圖 2-13 不同表面粗糙度的可能光行進路徑[22]

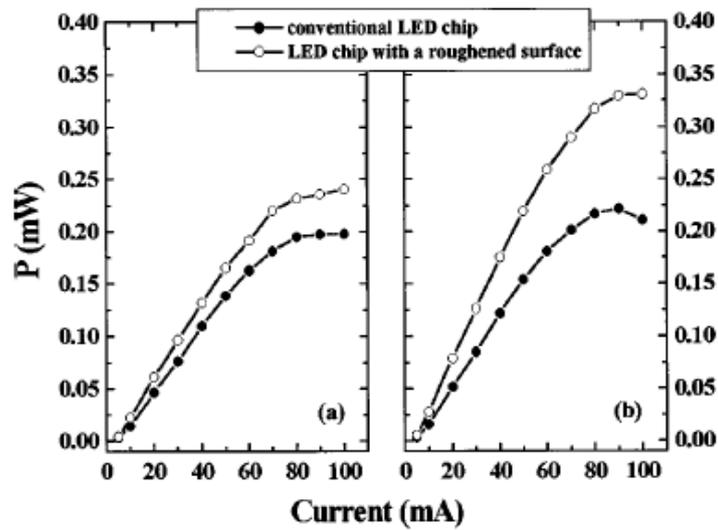


圖 2-14 傳統與經表面粗糙化的 LED 分別在(a) Sapphire 和(b) Transparent metal layer 面檢測的發光功率差異[23]

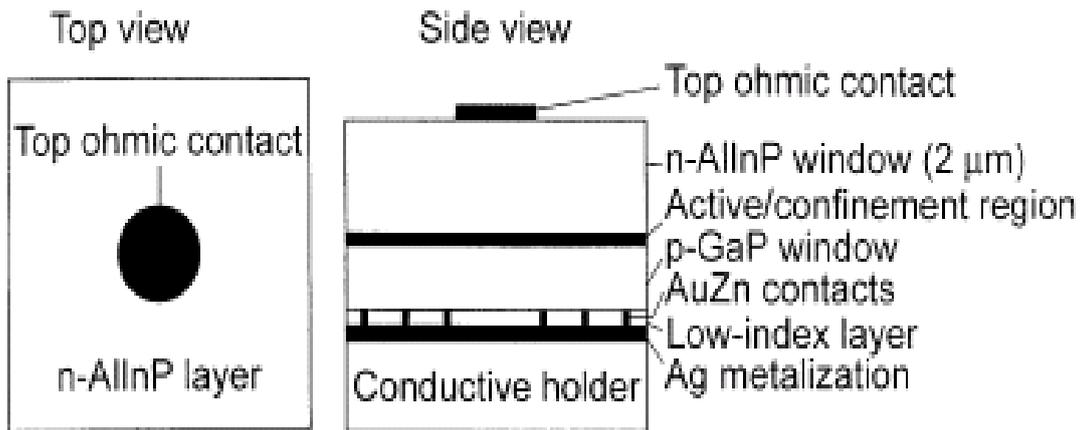


圖 2-15 DBR 型發光二極體示意圖[24]

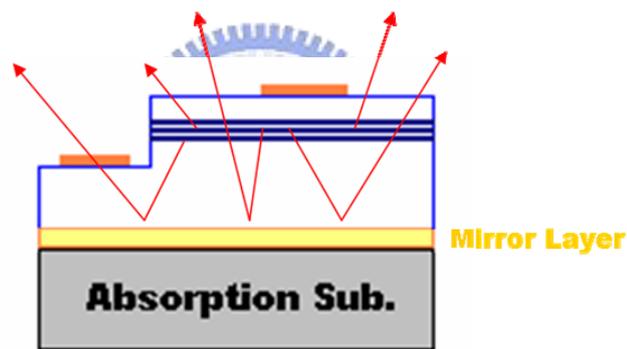


圖 2-16 利用鏡面反射層防止光被吸光基板所吸收[25]

## 2. 減少熱效應 (Joule-heat effect)

隨著順向注入電流的增加也使得發光二極體產生較多的熱能，因為基板的導熱性不佳造成熱能聚集而使得二極體的特性下降，如圖 2-17 [30]。經由導熱基板的替換或加大元件尺寸 [27] 可提升其發光功率。

在導熱基板的置換上，R. H. Horng 等人 [28-29] 及 S. J. Wang 等人 [31] 利用高導熱的導電性基板去取代藍寶石。如表 2-1，配合鏡面反射層 (Al、Pt、Ag) 的應用，使其對於元件的亮度及功率都有大幅的提升。

Horng 等人也使用電鍍銅及 Ag mirror 的方法 (圖 2-18) 去提升其散熱性和銅不易切割的問題，使元件在 20mA 驅動下，發光強度有約 1.5 倍的提升，驅動電流也可提升至 180mA，與傳統藍寶石基板相較約有 2.5 倍的提升 (圖 2-19)。

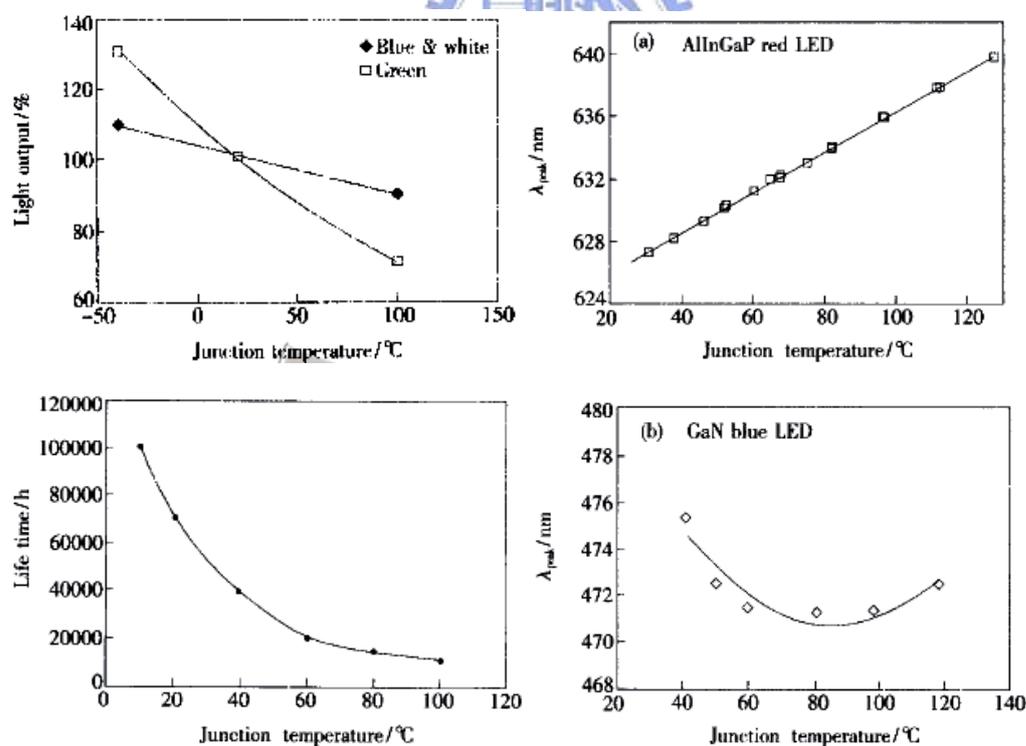


圖 2-17 元件特性和溫度的關係[26]

	Thermal Conductivity (W/m-K)
Sapphire	39
Copper	401
Aluminum	247
Silicon	141
Nickel	90
GaAs	44
SiC	490
Diamond	1000-2000
表 2-1 各種塊材材料的熱傳導係數。	



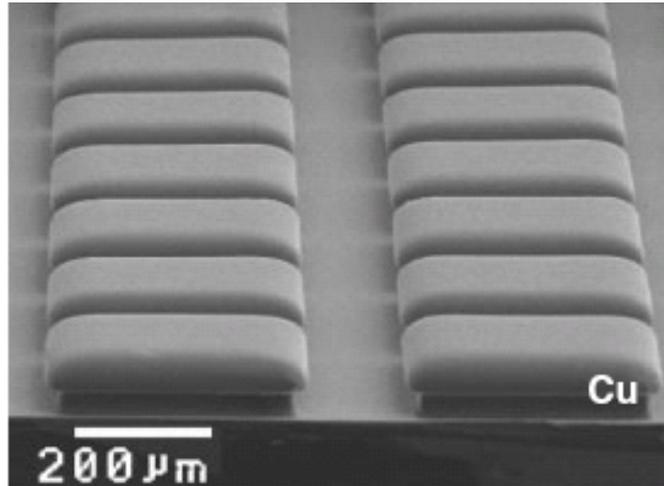


圖 2-18 E.P. Cu/Ag/LED 結構的 SEM 俯視圖 [29]

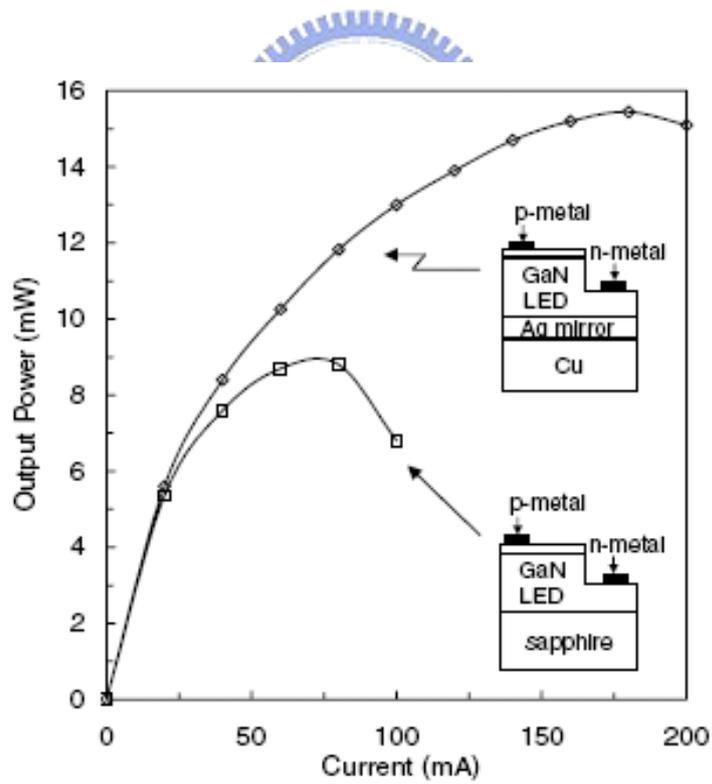


圖 2-19 Electroplating Cu sub.與 Sapphire sub.藍光發光二極體的 L-I

圖 [29]

### 三、 實驗方法

#### 3.1 矽基板與鑽石基板 LEDs 製作

首先嘗試鑽石基板黏著層的測試，初步使用常見的金屬鍍膜 (Ti、Ni、Cr、ITO) 使用 e-gun 鍍附在鑽石基板上，再使用藍膠 (Blue-tape) 剝離，測試其黏著力與機械強度。

在黏著層鍍上接合金屬 (bonding metal) In (2 $\mu$ m)，然後利用 MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) 在 GaAs 基板進行 AlGaInP 磊晶完成之後，於 p-AlGaInP 沉積 ITO 3100 $\text{\AA}$ 。在 ITO 上沈積反射鏡面層 Ni/Ag (15/2000 $\text{\AA}$ ) [32]，此鏡面反射層在波長=620nm 有 108.7% 之反射率 (圖 3-1、3-2)，再沈積擴散阻檔層 Ti/Pt (300/500 $\text{\AA}$ )，利用 In 在 220 $^{\circ}\text{C}$  2hr 進行晶圓接合。如圖為晶圓接合之相關設備 (圖 3-3)。接合後使用 50 $^{\circ}\text{C}$   $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2=1:10$  溶液將 GaAs 基板移除，再使用  $\text{HCl}:\text{H}_3\text{PO}_4=1:2$  溶液將 InGaP (Etching stop layer) 移除，在 n-AlGaInP 開黃光定義 Mesa 進行 ICP 乾式蝕刻，在定義 Pad 黃光，沉積 n-pad 與 p-pad 後即可完成 LED 之元件。如圖 3-4 與圖 3-5。最後進行電性與光學特性的量測與材料特性之分析。

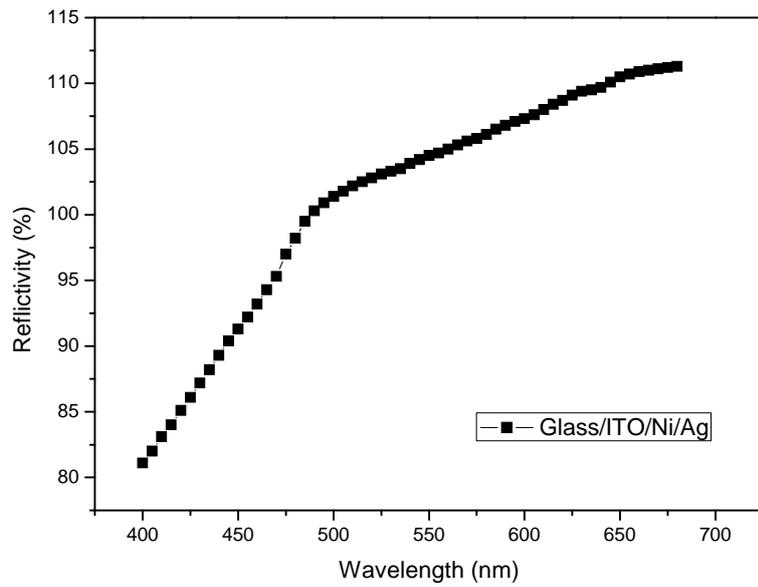


圖 3-1 Ni-Ag 鏡面反射層之反射率[32]

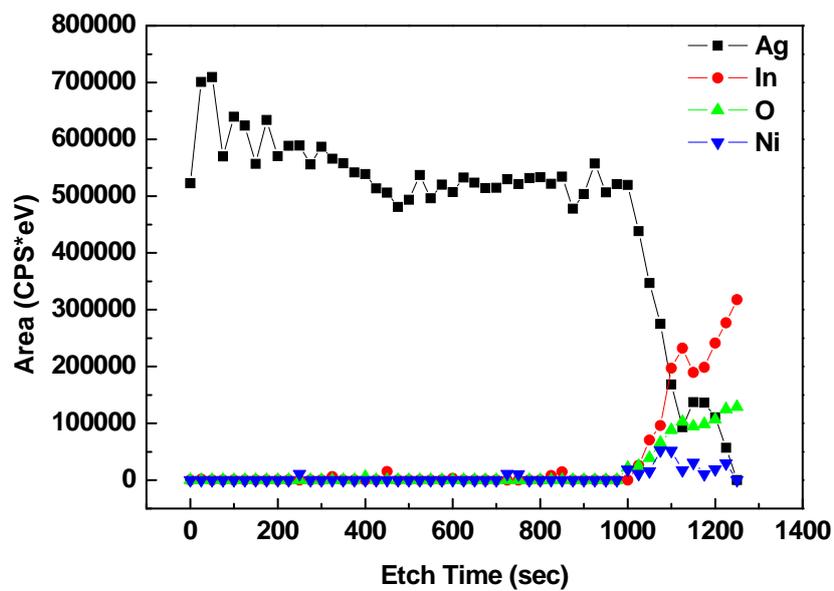
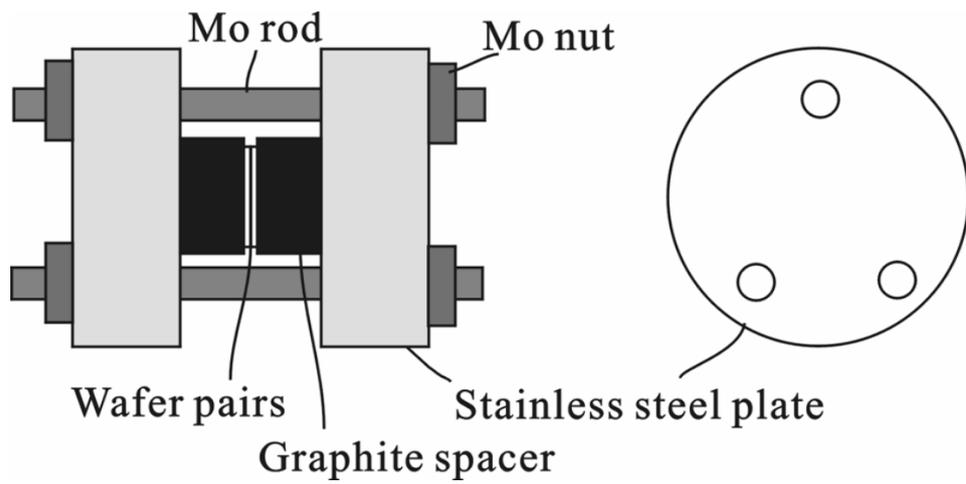


圖 3-2 Ni-Ag 鏡面反射層 Auger 縱深分析[32]



*Thermal expansion coefficient :*  
 Mo :  $5.27 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$   
 Steel :  $16 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$   
 Graphite :  $9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

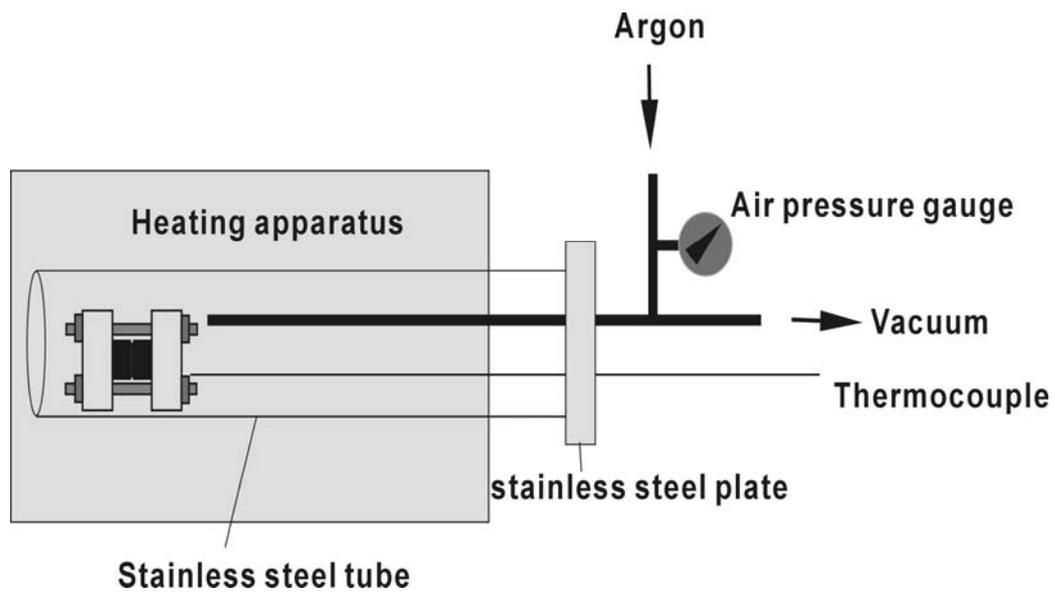


圖 3-3 本實驗室所使用晶圓接合之相關設備

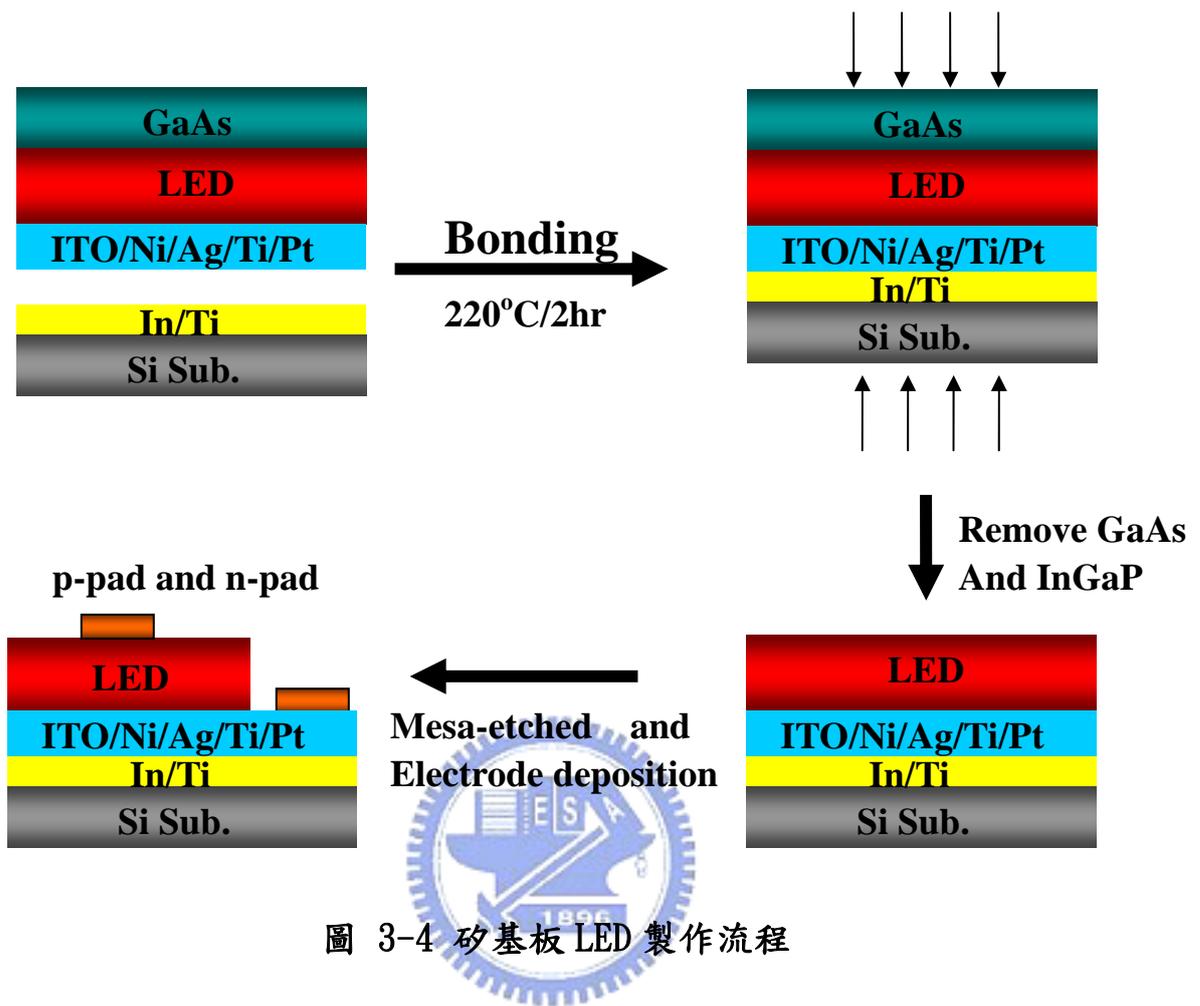


圖 3-4 矽基板 LED 製作流程

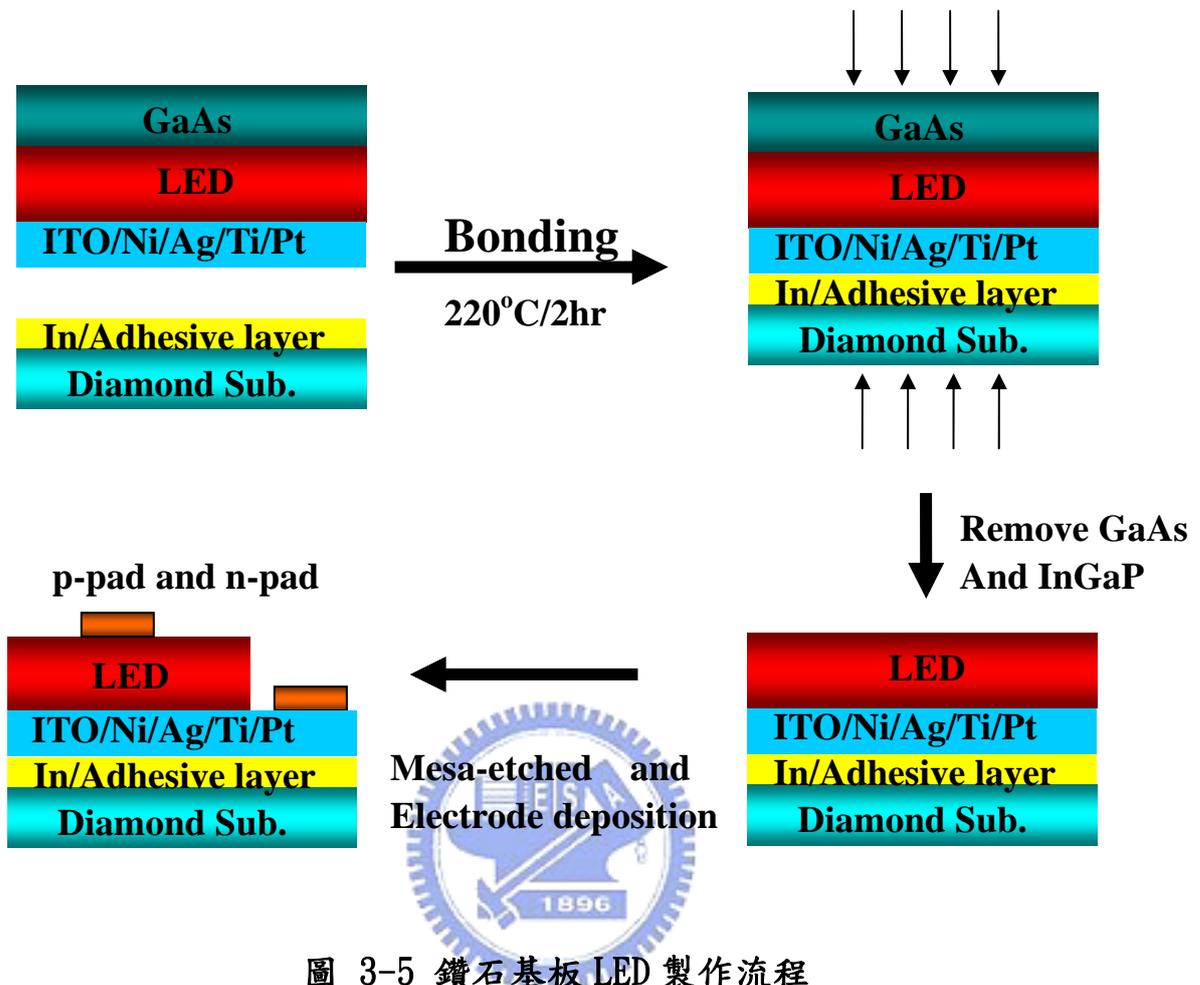


圖 3-5 鑽石基板 LED 製作流程

## 3.2 粗化表面之 AlGaInP LEDs 製作

### 3.2.1 P-side 粗化之 GaAs 基板 AlGaInP LEDs 製作

我們知道在 LED 表面作織狀結構 (Surface texturing) 處理可以有效的提昇光取出效率[22][23]，在我的實驗中我希望以溼蝕刻的方式粗化表面，達到增加強度的效果。

實驗流程(圖 3-6)先在 LED 上沈積 ITO，然後塗佈光阻，黃光微影定義出蝕刻區域，在利用溼蝕刻 LED 表面，之後沈積 p-pad 和 n-pad，再使用 Dicing saw 模擬元件半切即可完成 LED 之製作。最後進行電性與光學特性的量測與材料特性之分析。



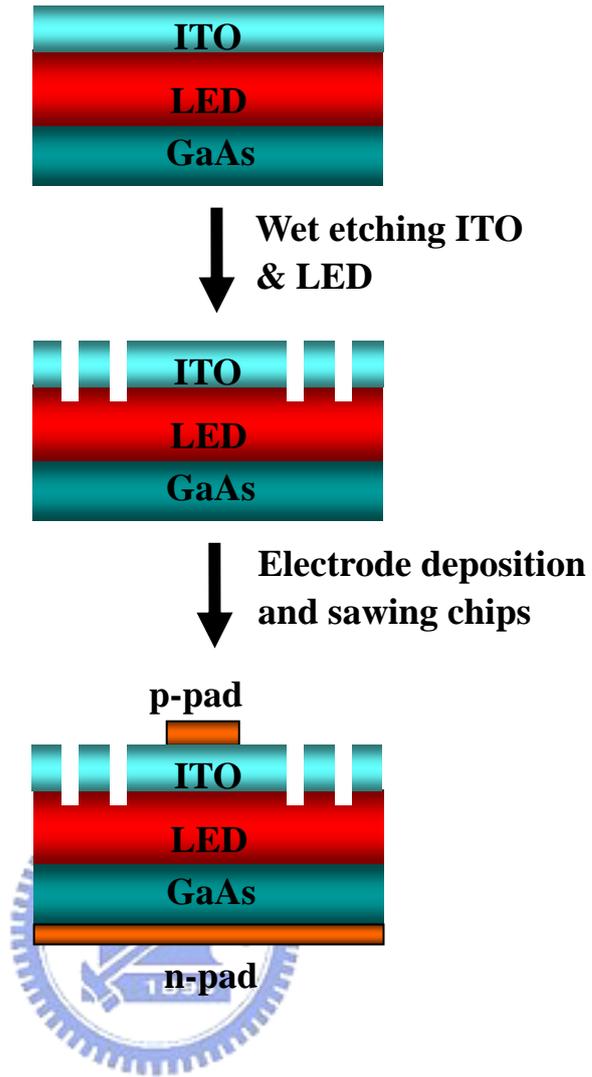


圖 3-6 P-side 粗化之 GaAs 基板 AlGaInP LEDs 製作流程

### 3.2.2 P-side 粗化之 Si 基板 AlGaInP LEDs 製作

由於 GaAs 基板會吸收幾乎一半的光，所以先將 AlGaInP LED 表面作織狀結構 (Surface texturing) 處理之後，將磊晶轉移到 Si 基板上。轉移過程中加入鏡面反射層 Ni/Ag/Ni(20/2000/20Å) [32]，在波長 620nm 有 108.9% 的反射率(圖 3-7)。高溫接合過程中 Ni 會生成會生成 NiO 透明的 NiO(圖 3-8)，增加穿透率而且 Ni 也可以避免 Ag 的團聚造成反射率的下降。

實驗流程(圖 3-9)一開始先在 LED 表面蝕刻出圖形陣列，然後沈積 ITO 和鏡面反射層 Ni/Ag/Ni(20/2000/20Å)，還有擴散阻擋層 Ti/Pt(300/500Å)。在 Si 基板的部份沈積 Ti(300Å)，最後鍍上接合金屬(Bonding metal)In(2μm)，然後在 220°C 進行晶圓接合 2 小時。接合後使用 50°C NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1 : 10 溶液將 GaAs 基板移除，再使用 HCl:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=1:2 溶液將 InGaP (Etching stop layer)移除。之後沈積 p-pad 和 n-pad，再使用 Dicing saw 模擬元件半切即可完成 LED 之製作。最後進行電性與光學特性的量測與材料特性之分析。

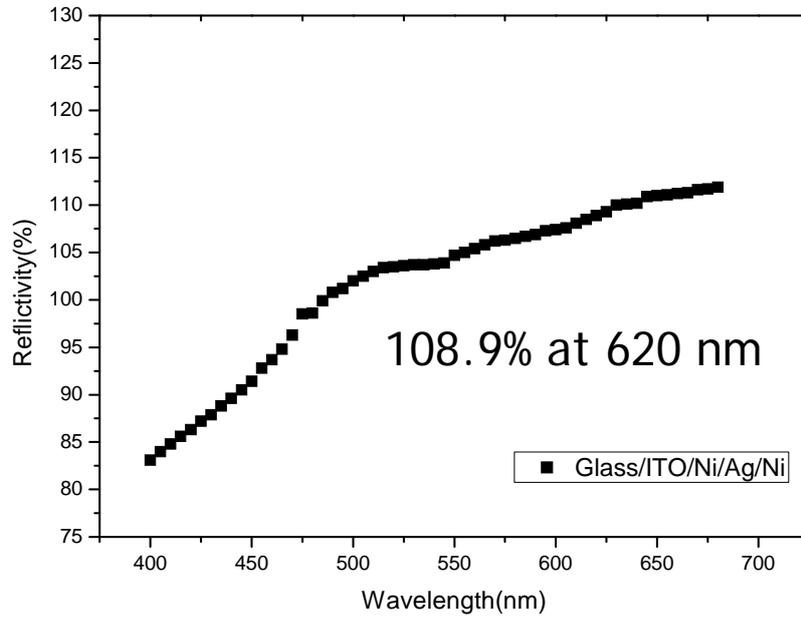


圖 3-7 Ni-Ag-Ni 鏡面反射層之反射率[32]

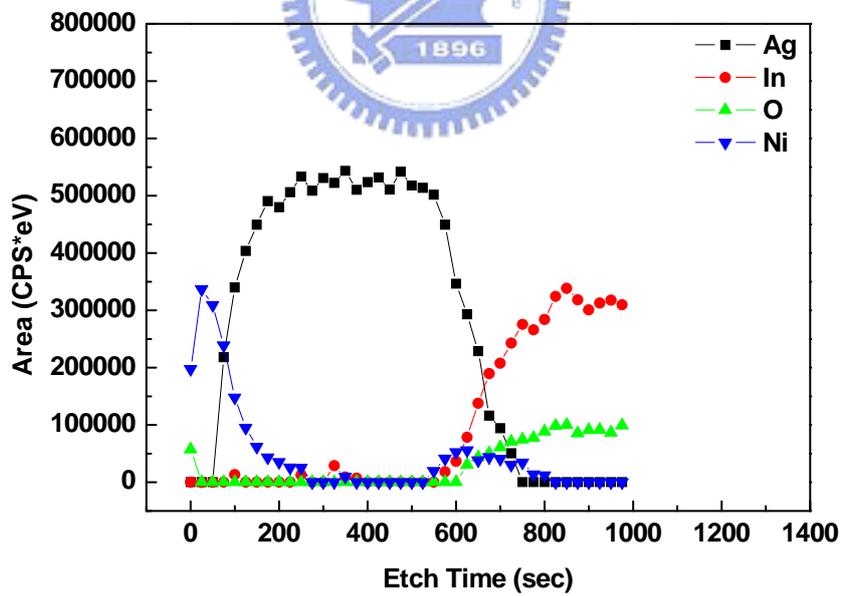


圖 3-8 Ni-Ag-Ni 鏡面反射層 Auger 縱深分析[32]

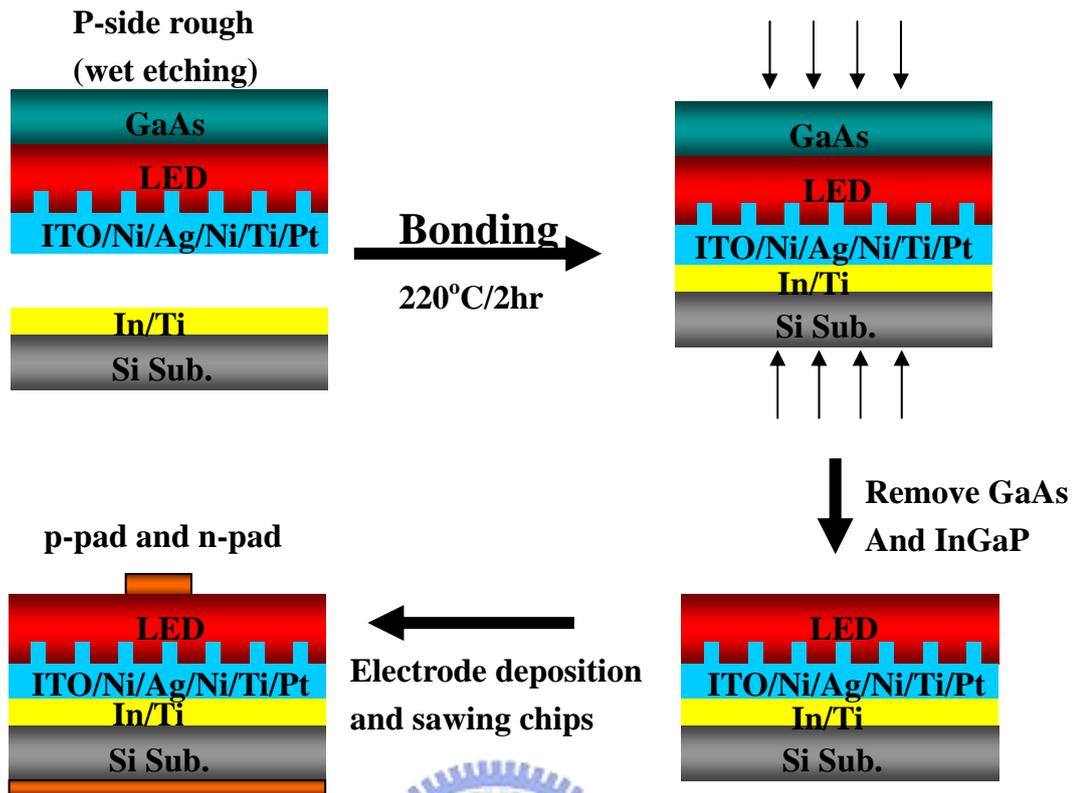


圖 3-9 P-side 粗化之 Si 基板 AlGaInP LEDs 製作流程



### 3.2.3 雙面粗化之 Si 基板 AlGaInP LEDs 製作

實驗流程(圖 3-10)類似 3.2.2 的製作,但是將 LED 磊晶層轉移到矽基板後,再增加 n-side 粗化。使用的是 ICP 乾式蝕刻,希望雙面的粗化能有比單純 p-side 粗化的 LED 能有更好的光取出效率,以達到更高的光亮度。元件製作完成後進行電性與光學特性的量測與材料特性之分析。

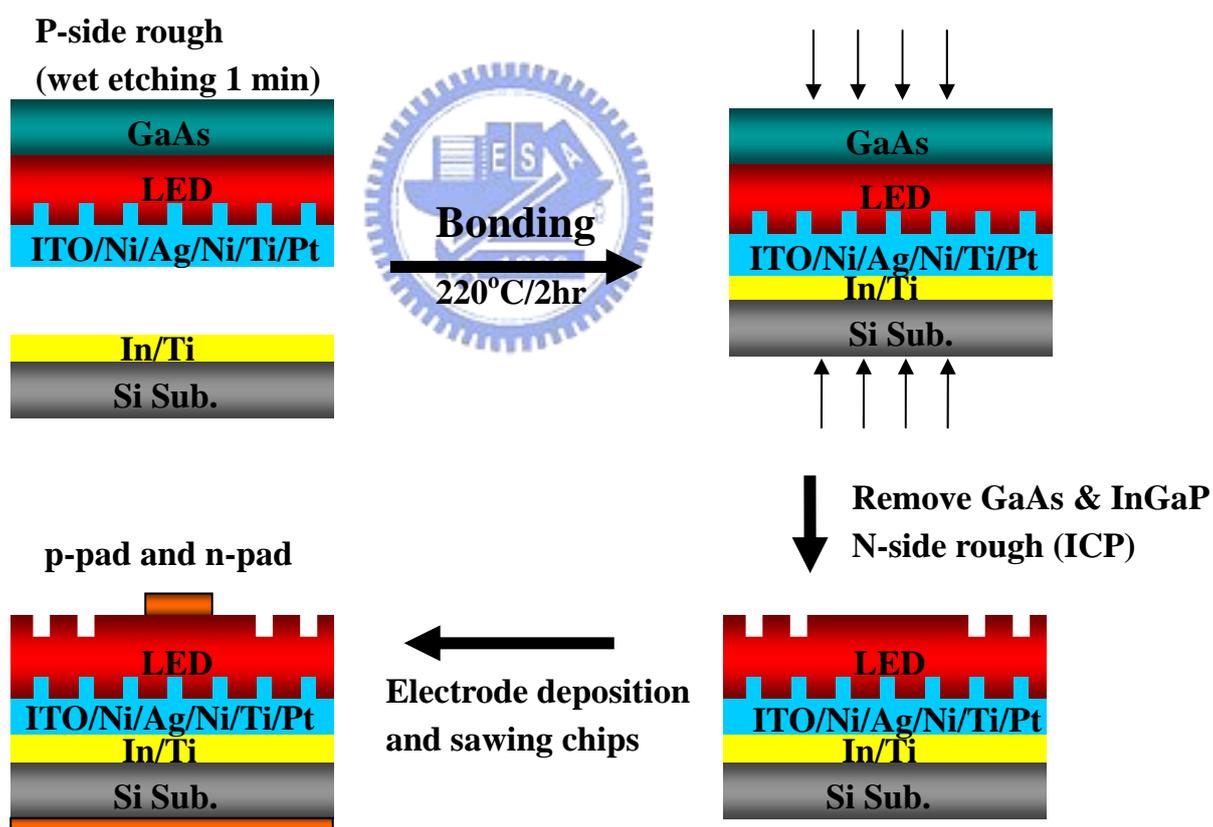


圖 3-10 雙面粗化之 Si 基板 AlGaInP LEDs 製作流程

## 四、 結果與討論

### 4.1 矽基板與鑽石基板 LEDs

#### 4.1.1 鑽石基板與黏著層的測試

首先嘗試使用常見的一些金屬鍍膜來測試與鑽石層的黏著性，分別使用了 Ti(300Å)、Ni(2000Å)、Cr(300Å)、ITO(3000Å)來作測試。由圖 4-1 至圖 4-4 可以看出經由藍膠剝離測試(Blue-tape test)後，Ti 和 Ni 幾乎完全剝離鑽石表面。而 Cr 和 ITO 則可以通過測試而沒有任何的剝離現象，在從 SEM 圖 4-5(A)至圖 4-6(B)可看出剛沈積完的 Cr 與 ITO 和鑽石膜之間黏附的相當好，幾乎沒有任何的孔洞，所以之後的元件製作採用 Cr 和 ITO 作為鑽石膜的黏著層。



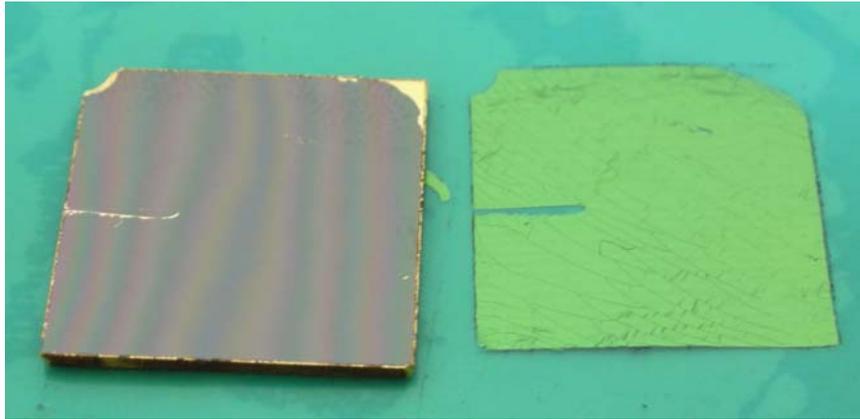


圖 4-1 Ti/Diamond 藍膠測試

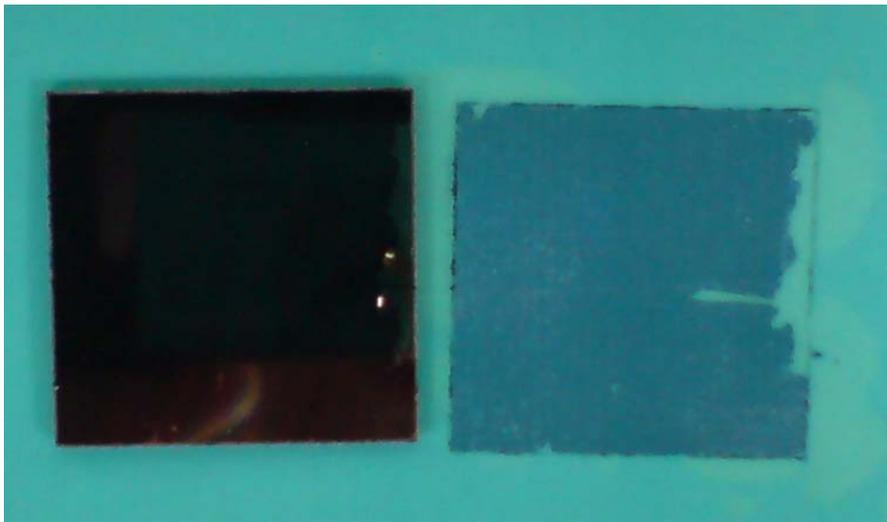


圖 4-2 Ni/Diamond 藍膠測試



圖 4-3 Cr/Diamond 藍膠測試

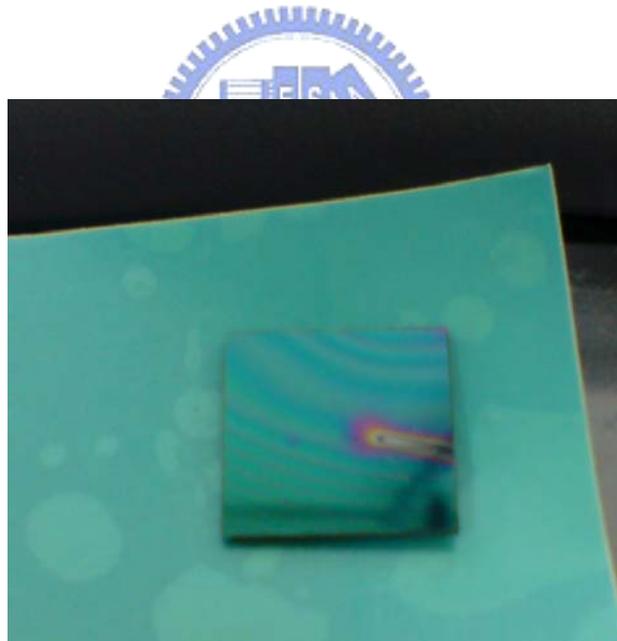


圖 4-4 ITO/Diamond 藍膠測試

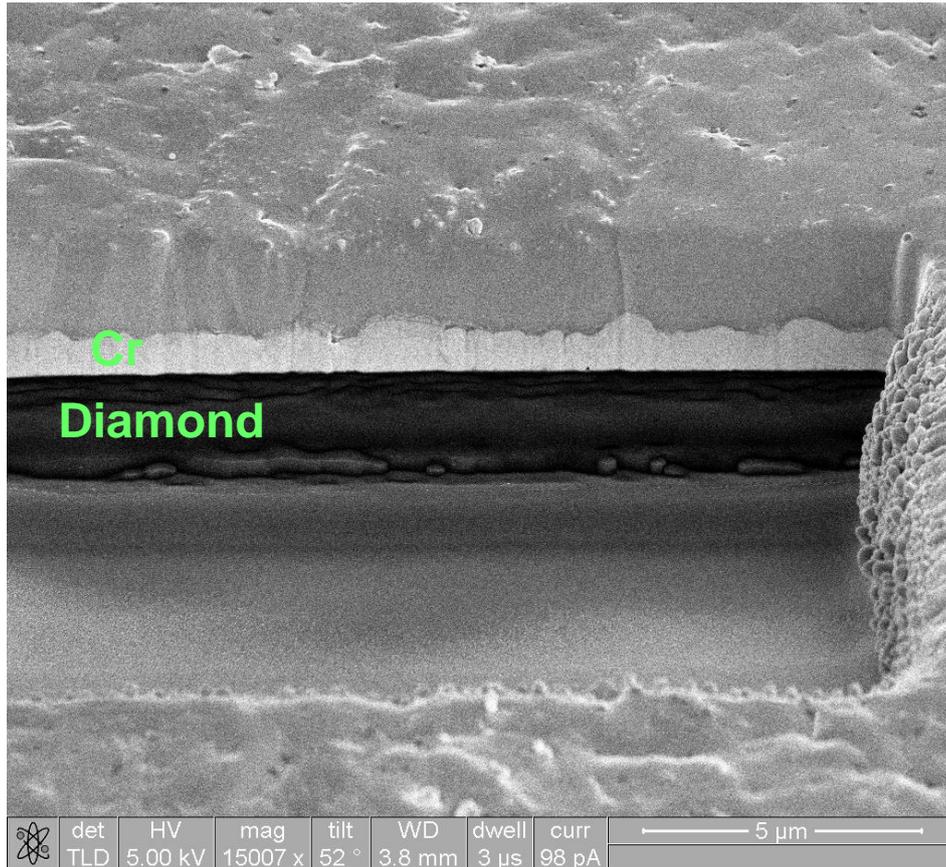


圖 4-5(A) Cr/Diamond SEM 分析-1



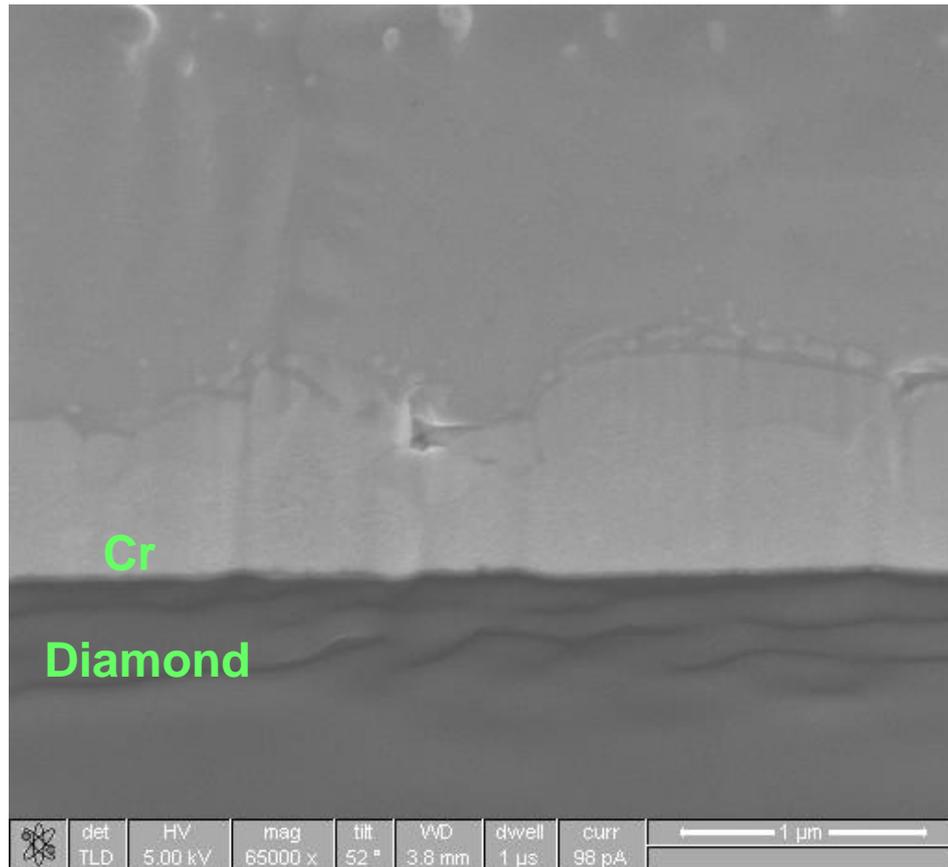


圖 4-5(B) Cr/Diamond SEM 分析-2

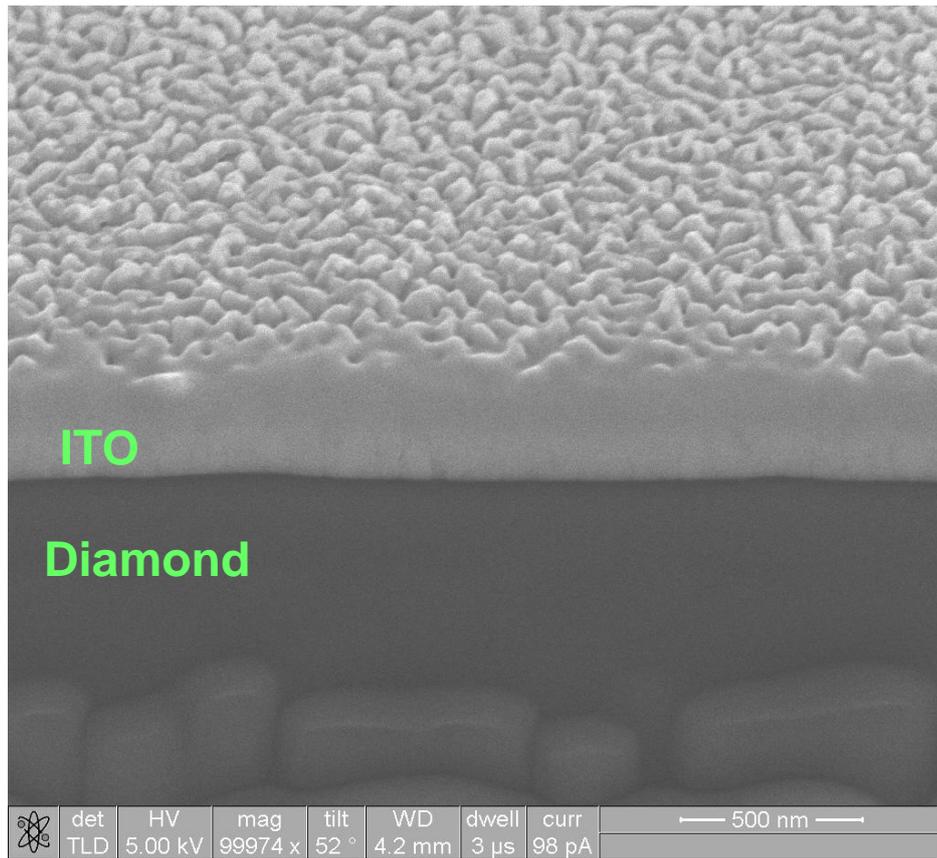


圖 4-6(A) ITO/Diamond SEM 分析-1



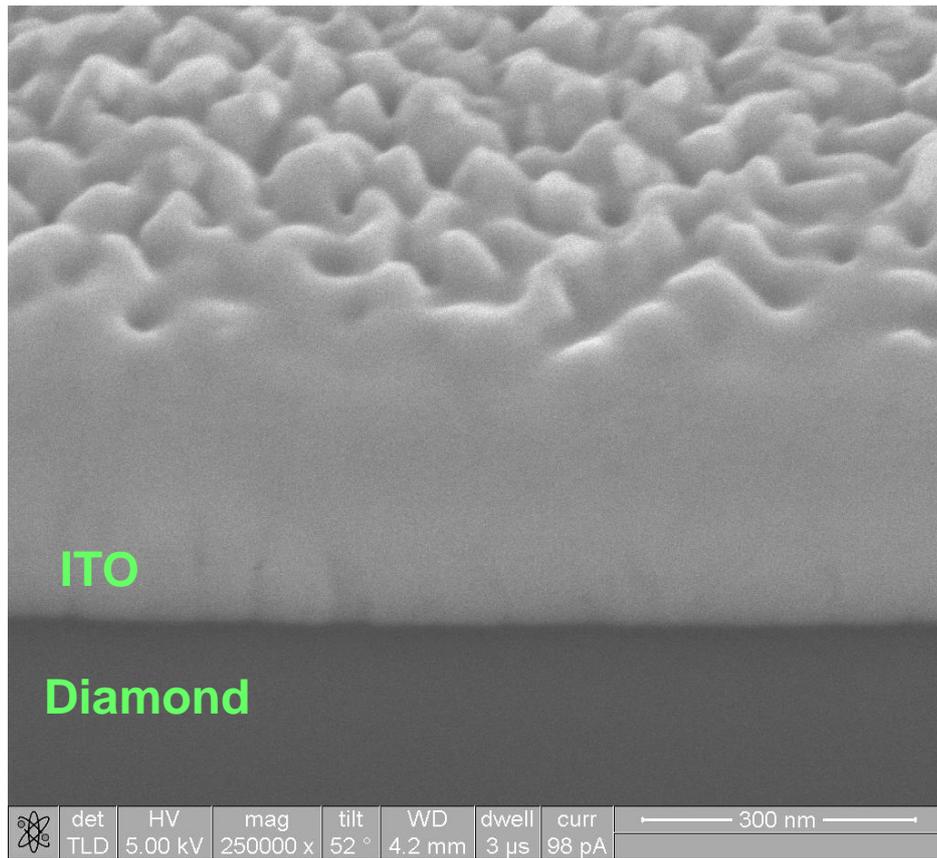


圖 4-6(B) ITO/Diamond SEM 分析-2



#### 4.1.2 矽基板與鑽石基板 LEDs 元件

元件的製作經由晶圓接合和去除 GaAs 基板之後都沒有發生磊晶層剝離的現象，但是在後續的製作過程中使用 ITO 黏著層的試片磊晶層完全剝離。推論是因為接合金屬和 ITO 介面強度的不足，可能的原因是接合溫度不夠高所導致。所以最後採用 Cr 為黏著層的 LED 元件來作討論。圖 4-7、圖 4-8 為 Si 基板與 Diamond 基板 LED 元件製作完成後的照片，圖中可看出元件的良率在 Si 基板大於 80%，在 Diamond 基板大於 50%。



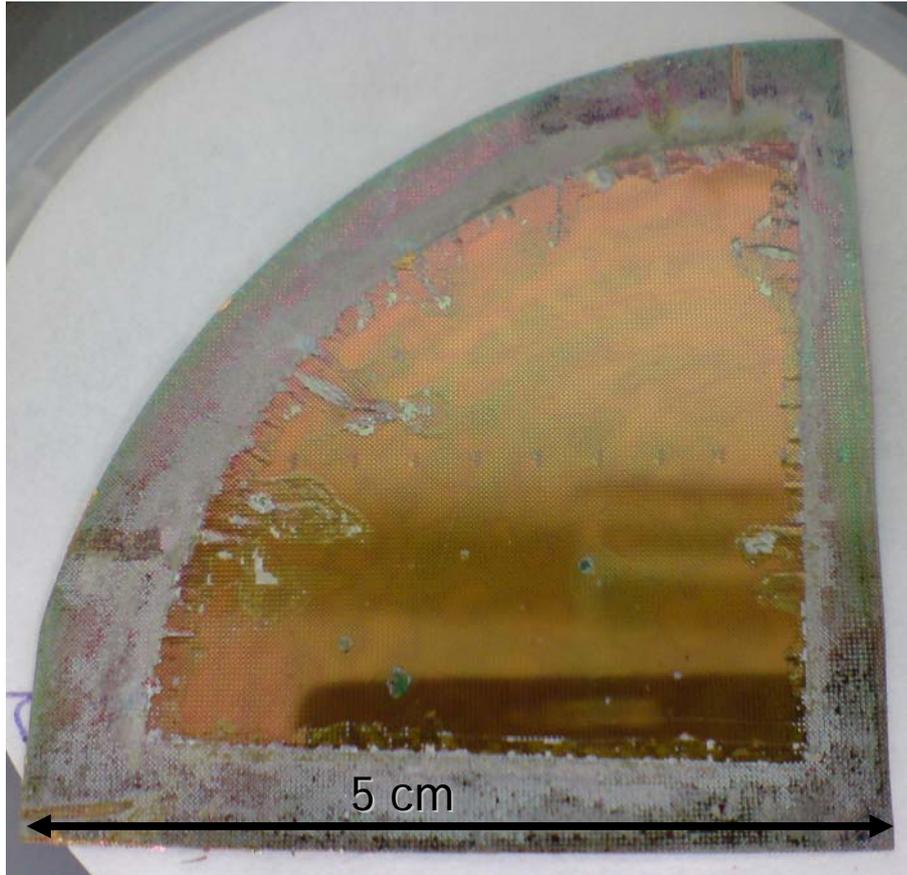


圖 4-7 LED 磊晶層轉移至矽基板試片

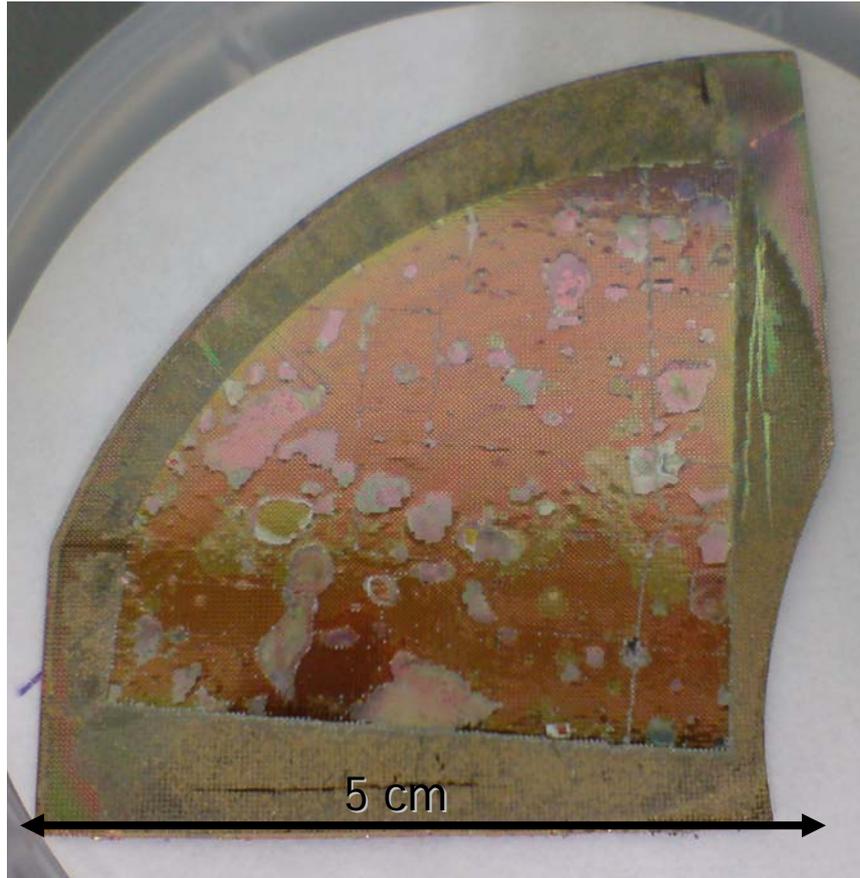


圖 4-8 LED 磊晶層轉移至鑽石基板試片

### 4.1.3 矽基板與鑽石基板 LEDs 元件電性量測

由電壓-電流圖(圖 4-9)可發現 AlGaInP LED 磊晶層不論是轉移至矽基板或是鑽石基板，在曲線上幾乎都是相同的。在電流=20mA 的時候矽基板和鑽石基板的驅動電壓分別為 2.202V 和 2.199V，僅僅差距 0.003V。所以在整個元件的製作上，轉移到矽基板或是鑽石基板都不會對元件磊晶層造成破壞，有電性上有改變而影響元件特性。

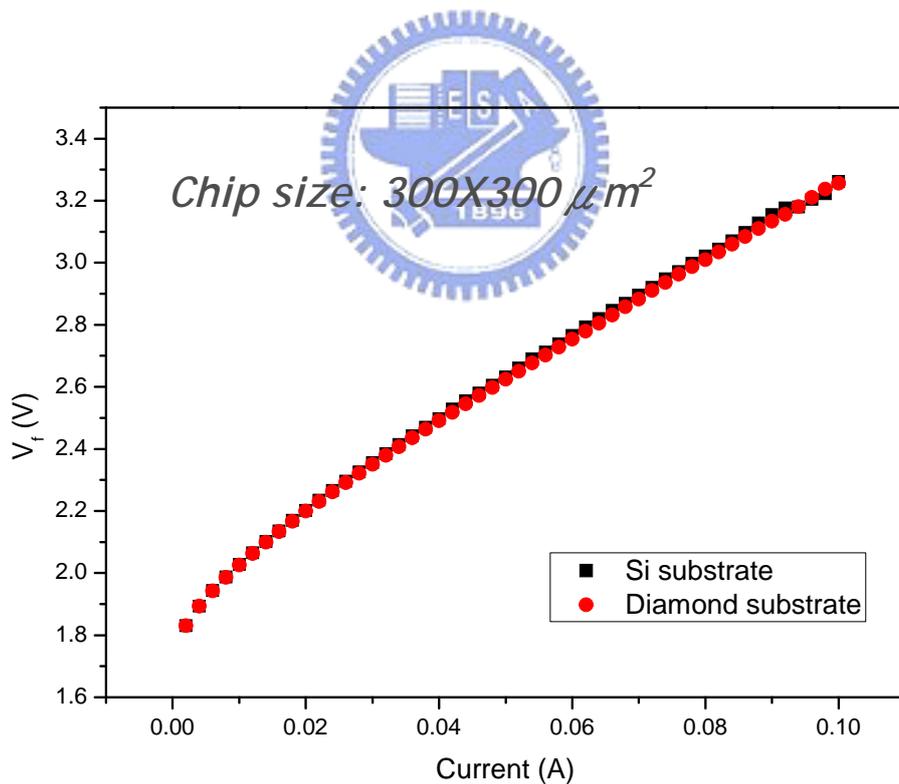


圖 4-9 矽與鑽石基板電壓-電流特性

#### 4.1.4 矽基板與鑽石基板 LEDs 元件發光強度量測

由發光強度-電流圖(圖 4-10)可以看出鑽石基板 LED 在任何電流下都有比矽基板 LED 更高的發光強度。在電流=20mA 下，鑽石基板 LED 與矽基板 LED 發光強度分別為 195mcd 與 172mcd，強度提昇 13.4%。而在電流=350mA 下，鑽石基板 LED 與矽基板 LED 發光強度分別為 1849mcd 與 1559mcd，強度提昇 18.6%。

另外兩者都有相同的飽和電流=350mA，在鑽石基板上飽和電流並沒有比較高的原因可能是因為鑽石膜的厚度只有  $10\mu\text{m}$ 。導致於元件在高電流驅動下所產生的熱量沒有辦法迅速被鑽石膜帶走，受到熱效應的影響鑽石基板 LED 與矽基板 LED 雙雙在 350mA 達到飽和。



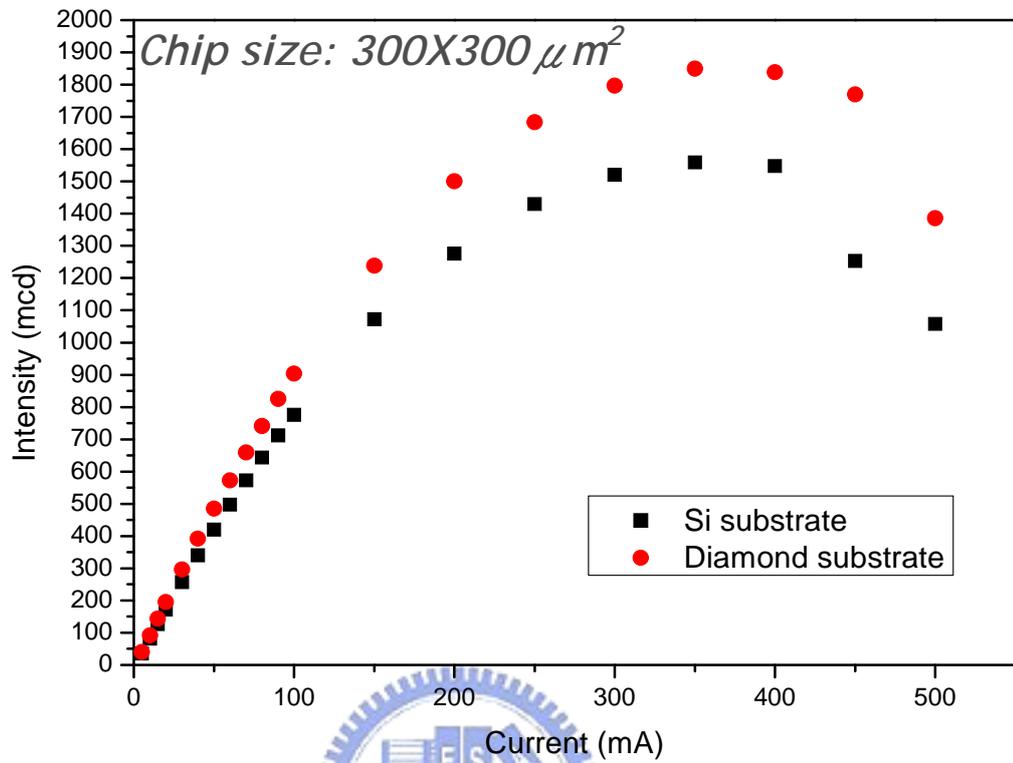


圖 4-10 矽與鑽石基板發光強度-電流特性

#### 4.1.5 矽基板與鑽石基板 LEDs 元件發光波長量測

在探討元件散熱效應時我們會觀察發光波長峰值(Peak wavelength)，在高溫下由於熱膨脹使得晶格常數(lattice constant)變大，材料的能帶(Energy gap)變小，發出的光能量下降，發光波長往長波長偏移，這個現象稱為紅偏移(Red shift)。在波長=620nm 的 AlGaInP LED 中，紅偏移的效應波長每偏移 1nm，元件溫度上升 10.417°C[33]

由圖 4-11 可以發現在電流=5mA 時，鑽石基板 LED 與矽基板 LED 波長峰值分別為 622.6nm 和 629.9nm， $\Delta \lambda=7.3\text{nm}$ ，元件溫度降低 76°C；電流=250mA 時，鑽石基板 LED 與矽基板 LED 波長峰值分別為 648.1nm 和 651.5nm， $\Delta \lambda=3.4\text{nm}$ ，元件溫度降低 35.4°C；電流=500mA 時，鑽石基板 LED 與矽基板 LED 波長峰值分別為 657.0nm 和 658.2nm， $\Delta \lambda=1.2\text{nm}$ ，元件溫度降低 12.5°C (表 4-1)。兩種基板元件的發光波長在越高電流下越接近，這就表示在低電流下時鑽石基板確實可以提供較好的散熱，但是在高電流之下元件產生的熱量過高，使得 10  $\mu\text{m}$  的鑽石膜來不及散熱，焦耳熱效應的影響使得元件特性下降。

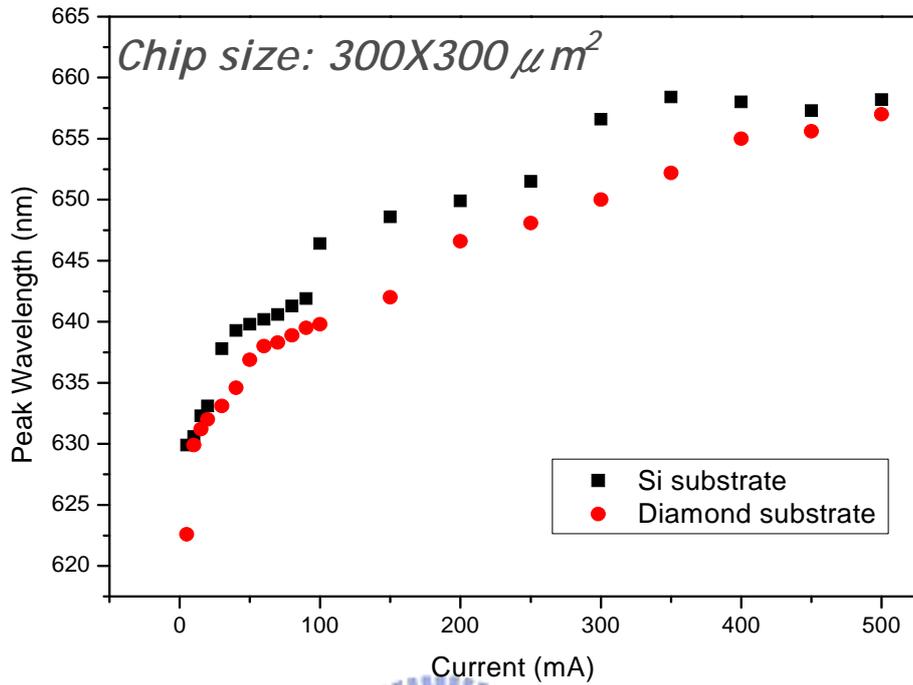


圖 4-11 矽與鑽石基板發光波長峰值-電流量測

	矽基板	鑽石基板	$\Delta \lambda$	$\Delta T$
5 mA	629.9 nm	622.6 nm	7.3 nm	76 °C
100 mA	646.4 nm	639.8 nm	6.6 nm	68.8 °C
250 mA	651.5 nm	648.1 nm	3.4 nm	35.4 °C
500 mA	658.2 nm	657.0 nm	1.2 nm	12.5 °C

表 4-1 波長峰值與元件溫度變化表

最後簡單估計鑽石基板的平均熱傳導係數(Thermal conductivity)。鑽石膜厚度為  $10\ \mu\text{m}$ ，矽晶圓厚度  $350\ \mu\text{m}$ ，由表 2-1 可知矽晶圓  $k=141\text{W/m-K}$ ；鑽石  $k=1000\sim 1500\text{W/m-K}$ ，假設鑽石  $k=1500$ 。示意如圖 4-12。

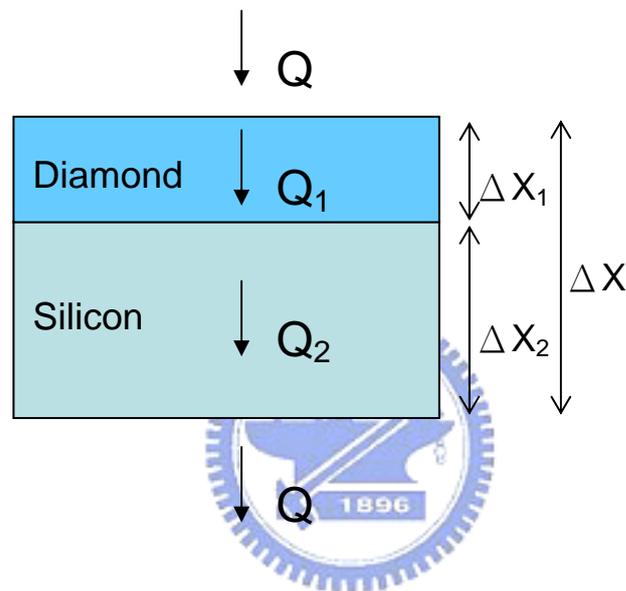


圖 4-12 鑽石基板示意圖

$$Q = kA \frac{\Delta T}{\Delta X} \dots\dots (a)$$

$$Q_1 = k_1 A \frac{\Delta T_1}{\Delta X_1} \quad \Delta T_1 = \frac{\Delta X_1 Q_1}{k_1 A} \dots\dots (b)$$

$$Q_2 = k_2 A \frac{\Delta T_2}{\Delta X_2} \quad \Delta T_2 = \frac{\Delta X_2 Q_2}{k_2 A} \dots\dots (c)$$

(b) + (c)

$$\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2 = Q \left( \frac{\Delta X_1}{k_1 A} + \frac{\Delta X_2}{k_2 A} \right)$$

$$Q = \frac{\Delta T}{\frac{\Delta X_1}{k_1 A} + \frac{\Delta X_2}{k_2 A}} \dots\dots (d)$$

(a) = (d)

$$\frac{\Delta X}{k} = \frac{\Delta X_1}{k_1} + \frac{\Delta X_2}{k_2}$$

$$\frac{360}{k} = \frac{10}{1500} + \frac{350}{141}$$

$$k = 144.64$$



從以上的式子推論鑽石晶圓平均 k 值只比矽晶圓略高(144.64 vs 141)，這和 4.1.4 的假設是相符的。飽和電流受限於鑽石膜的厚度，若能將元件製作在更厚的鑽石基板上肯定能在更高的電流下操作，同時因為焦耳熱效應的降低，LED 元件會有更好的發光特性。

## 4.2 表面粗化之 AlGaInP LEDs

### 4.2.1 P-side 蝕刻粗化之 GaAs 基板 AlGaInP LEDs

由文獻中發現，在藍光氮化鎵發光二極體的 p-GaN 上利用奈米壓印技術[34]，或是聚焦離子束蝕刻[35]，都可以在表面時刻出小孔(圖 4-13(A)、(B))，藉以增加表面粗糙度，提昇光取出效率。

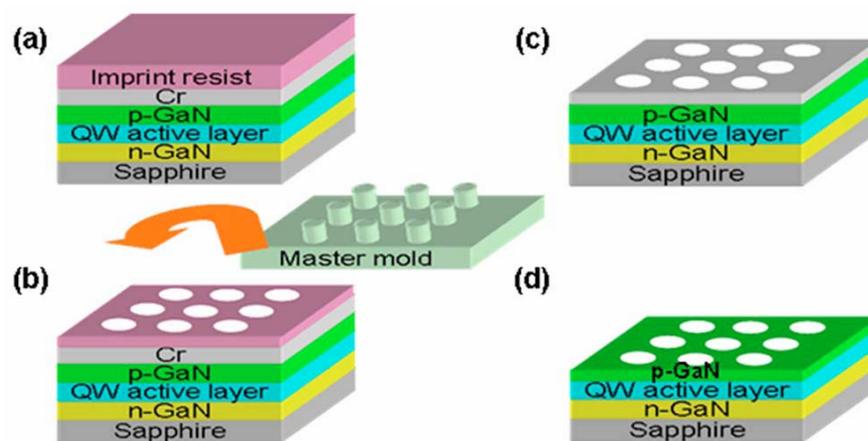


圖 4-13(A) 利用奈米壓印技術蝕刻孔洞[34]

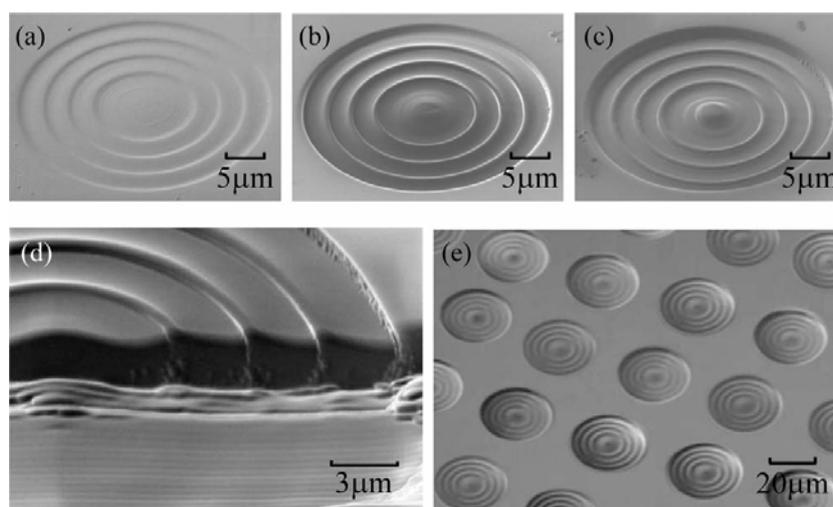


圖 4-13(B) 利用聚焦離子束蝕刻孔洞[35]

本論文中為了在 AlGaInP LED 上做出類似的效果所採用的方法是濕式蝕刻(Wet etching)，希望在 AlGaInP LED 上也能有類似的效果。

首先嘗試使用酸鹼溶液蝕刻 AlGaInP LED 磊晶片，在室溫、50°C、70°C 下，分別蝕刻 10 秒、30 秒、60 秒，酸鹼溶液成份如下：

1.  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=8:1:1$
2.  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=8:1:1$
3.  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=8:1:1$
4.  $\text{KOH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=8:1:1$
5.  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=8:1:1$

溶液的配製是希望藉由雙氧水氧化 LED 表層，在經由酸或鹼吃掉氧化物，以達到蝕刻的目的。在蝕刻過程中發現只有鹽酸溶液有較佳的效果，可以在室溫下有明顯的蝕刻效率，由原子力顯微鏡 (AFM) 觀察表面，如圖 4-14(A)-(E)，之後選用粗糙度最高的鹽酸、硫酸、硝酸溶液作進一步的分析，但是後續的元件製作必須使用光阻作遮蓋，而硫酸會蝕刻大部分的光阻，因而捨棄不用。

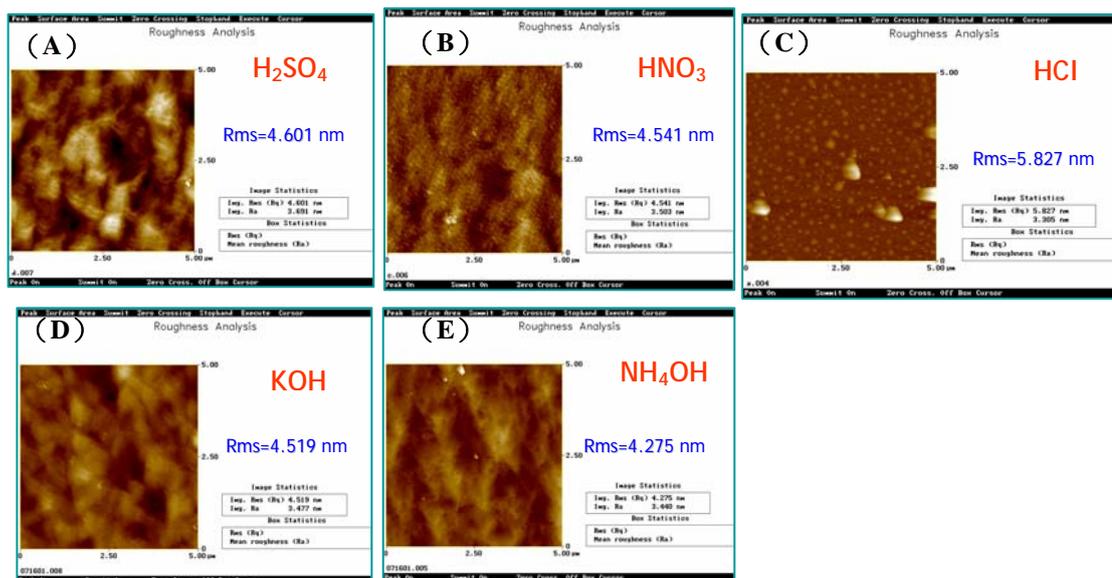


圖 4-14(A)-(E) 酸鹼溶液蝕刻 AlGaInP LED 表面 AFM 圖

觀察使用硝酸溶液蝕刻之試片，如圖 4-15，溫度提高到 70°C 仍然沒有明顯的蝕刻現象。而後觀察用鹽酸溶液蝕刻後的試片，圖 4-16、圖 4-17，SEM 圖分別對應下方之 AFM 圖。鹽酸溶液確實可以有有效的蝕刻 AlGaInP LED 表面，決定採用鹽酸溶液後，再進一步的測試其蝕刻速率，如圖 4-18。在室溫下使用鹽酸溶液蝕刻一分鐘，發現已經蝕刻超過 5μm，這並不符合我的期待，因為整層的磊晶層也只有 5μm 左右的厚度，最上層的 GaP 也只有 1.2μm，這顯示在一分鐘之內鹽酸溶液已經把所有的磊晶層吃完，甚至蝕刻到砷化鎵基板，蝕刻速率過快而難以控制，後續更發現鹽酸溶液會蝕刻本實驗所使用之光阻，所以鹽酸溶液也不適用。

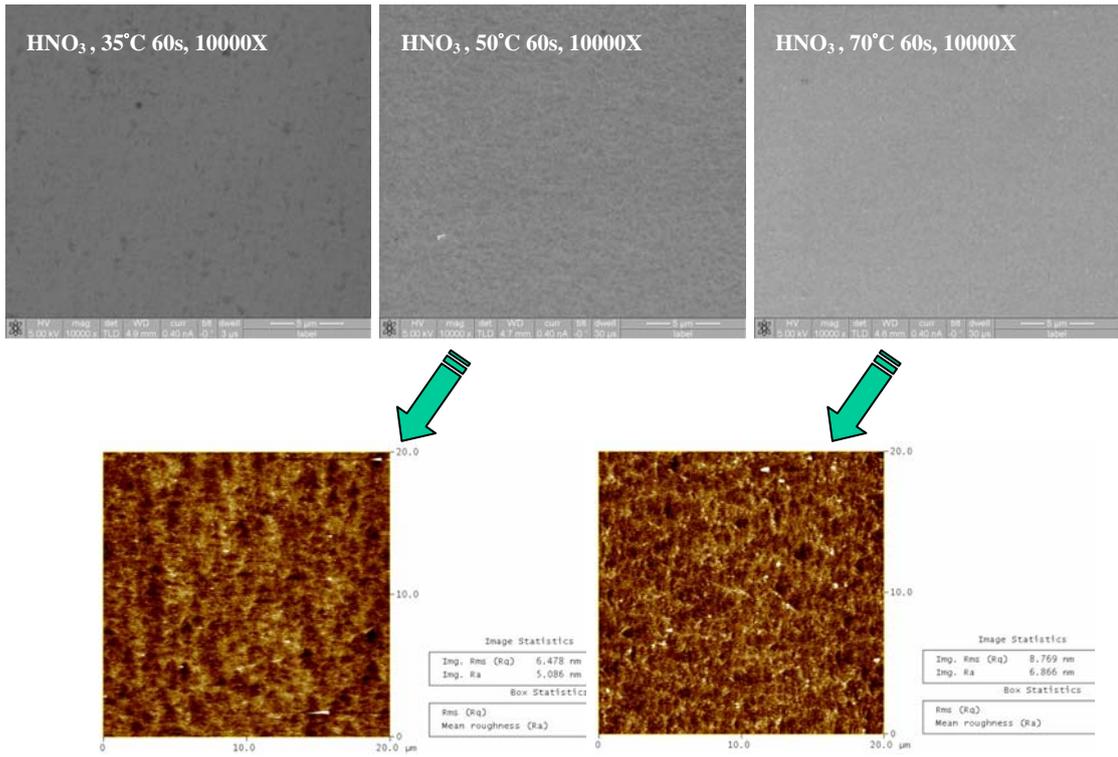


圖 4-15 硝酸溶液蝕刻 LED 表面 60s SEM、AFM 圖

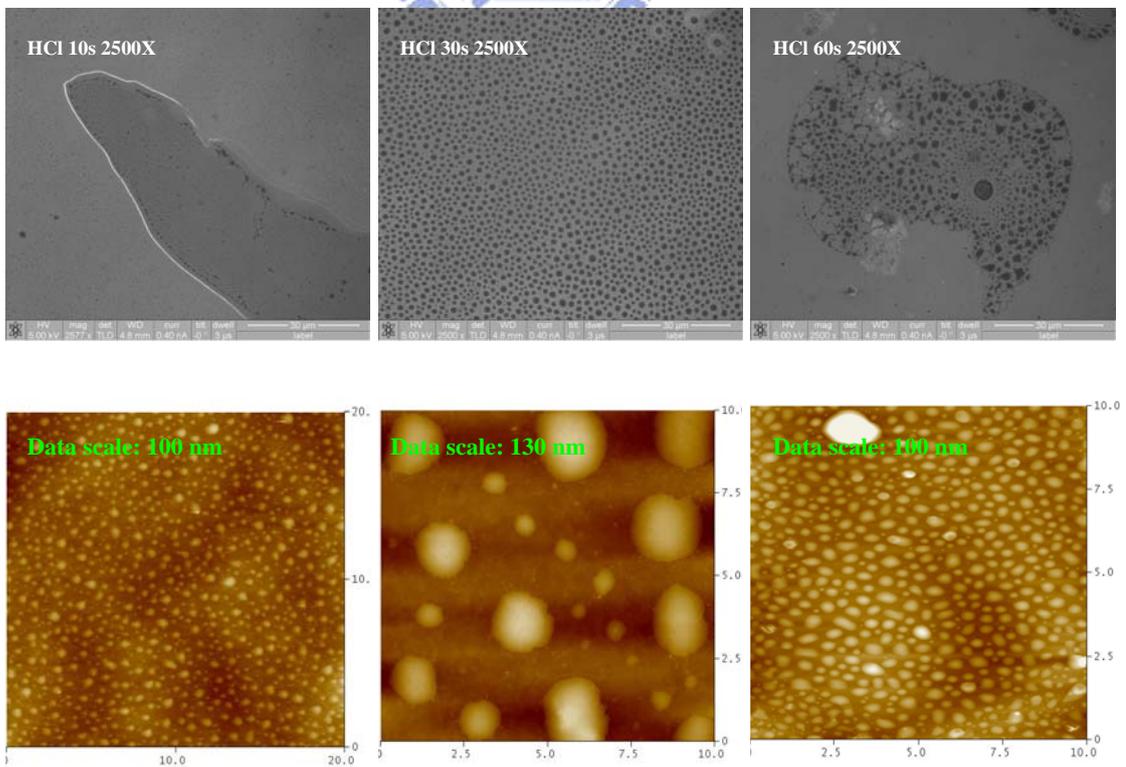


圖 4-16 鹽酸溶液蝕刻 LED 表面 SEM 2500 倍、AFM 圖

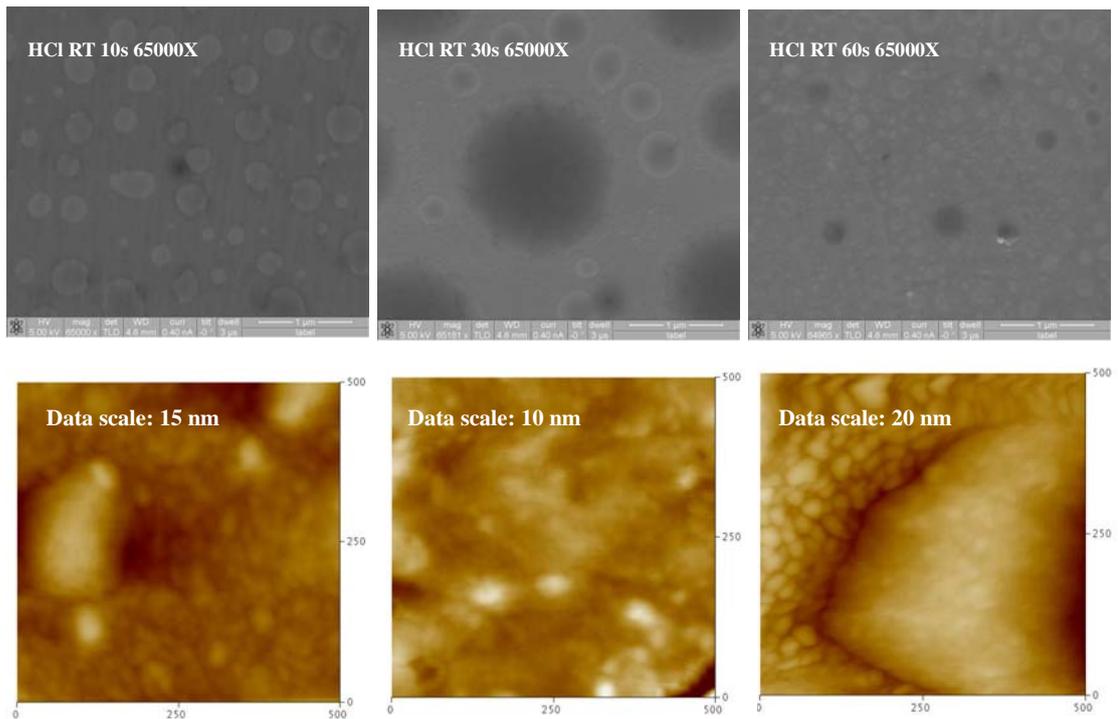


圖 4-17 鹽酸溶液蝕刻 LED 表面 SEM 65000 倍、AFM 圖

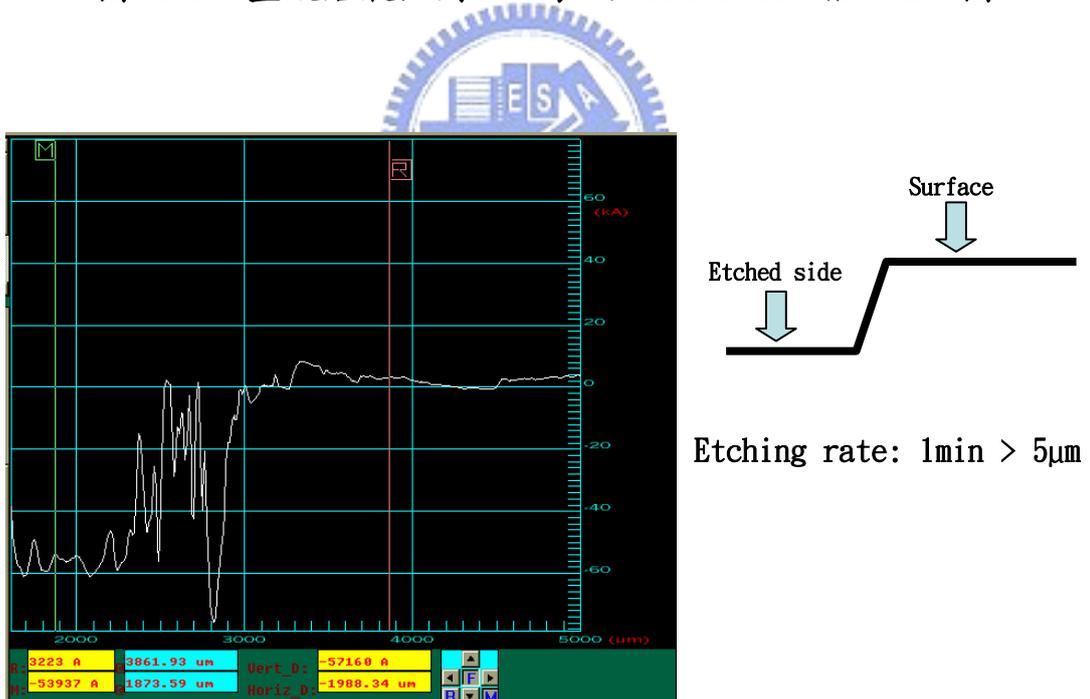


圖 4-18 鹽酸溶液蝕刻 LED 表面 1 分鐘  $\alpha$ -step 圖

#### 4.2.2 使用鹽酸醋酸混合液蝕刻 P-side AlGaInP LED

在文獻中[36][37]有提到，鹽酸、醋酸加雙氧水可有有效的蝕刻 AlGaInP，因此選用溶液為  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{CH}_3\text{COOH}=1.5:1.5:7$ 。在 LED 上利用黃光微影技術製作圖形陣列，利用光阻作遮蓋而後蝕刻一分鐘作測試，如圖 4-19，蝕刻深度為 761nm，為可控制的速率範圍，故採用鹽酸醋酸混和液為 P-side 粗化之蝕刻液。

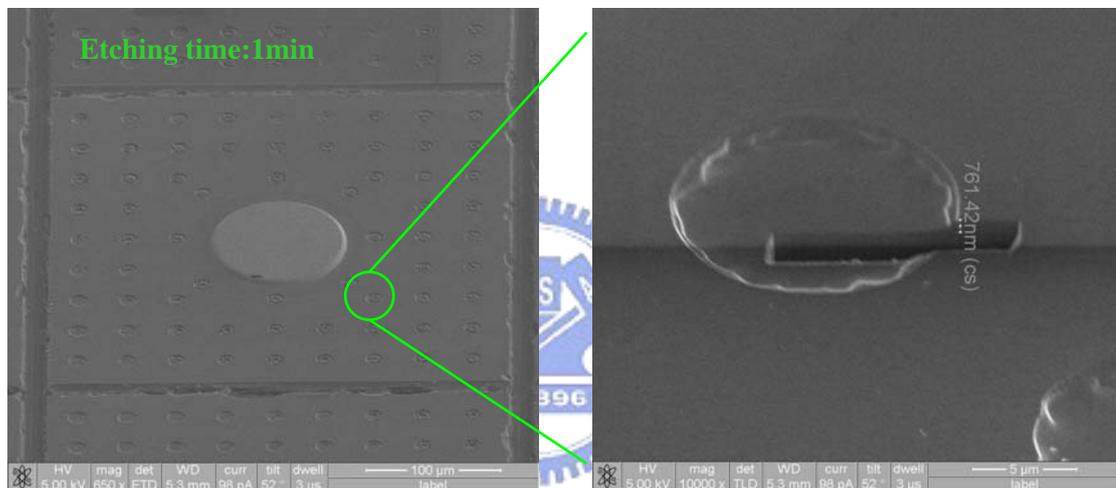


圖 4-19 鹽酸醋酸溶液蝕刻一分鐘 SEM 圖

確認新的蝕刻液後，新的實驗流程如圖 4-20，在 LED GaP 層上做好圖形陣列(圖 4-21)後，蝕刻一至三分鐘。發光強度-電流如圖 4-22，電壓-電流如圖 4-23，在電流=20mA 下，發光強度與電壓值如表 4-2。可以看到蝕刻一分鐘的試片發光強度提昇最高，在電流=20mA 提昇了 57.4%，兩分鐘提昇 14.6%，三分鐘降低 18.4%。而操作電壓也是隨著蝕刻時間的增加而上升。

為了進一步分析發光強度減弱與操作電壓上升的原因，使用 SEM 觀察蝕刻圖形，示意圖與 SEM 如圖 4-24，由於最上層的 GaP 有  $1.2\mu\text{m}$ ，P-AlGaInP 約有  $0.5\mu\text{m}$ ，因此蝕刻一分鐘深度只在 GaP 的表層所以幾乎不影響元件電性。而蝕刻兩分鐘與三分鐘的元件因為深度已達 P-AlGaInP，而且因為側向蝕刻使的 GaP 範圍減少，嚴重的影響電流的分散，而且蝕刻過深傷害磊晶層 p-cladding layer 甚至主動區，這都是造成亮度下降與電壓上升的主因。綜合來說，P-side 粗化不能夠過度蝕刻 GaP 層或是傷及 P-AlGaInP，否則將對元件會有不良的影響。



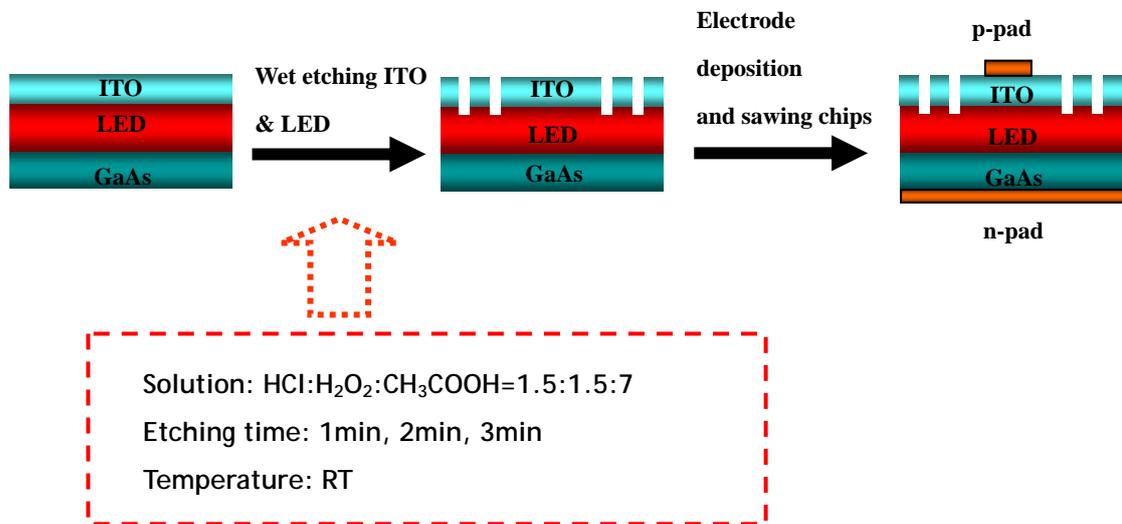


圖 4-20 鹽酸醋酸混合液 P-side 粗化流程圖

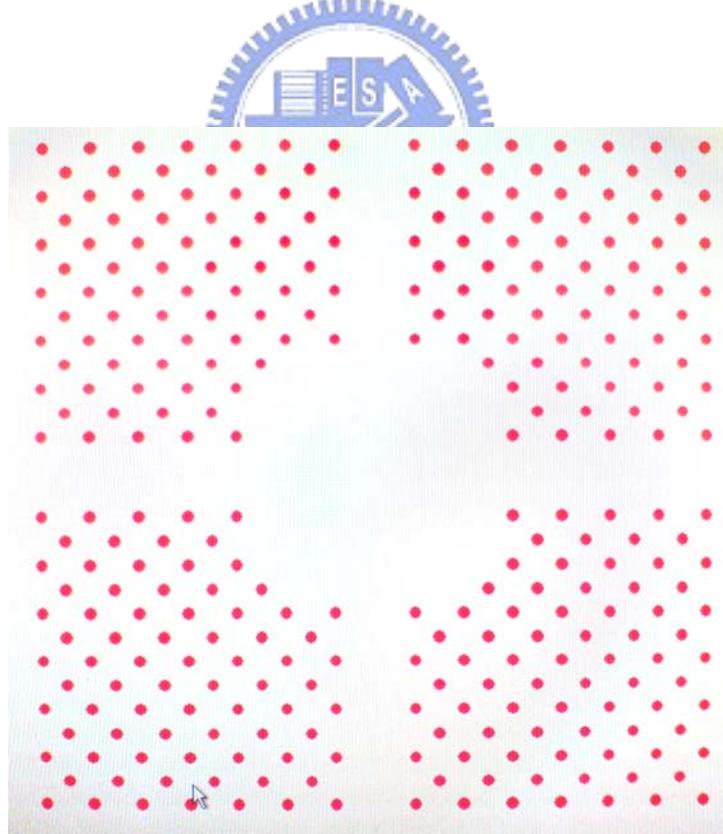


圖 4-21 P-side 蝕刻圖形陣列

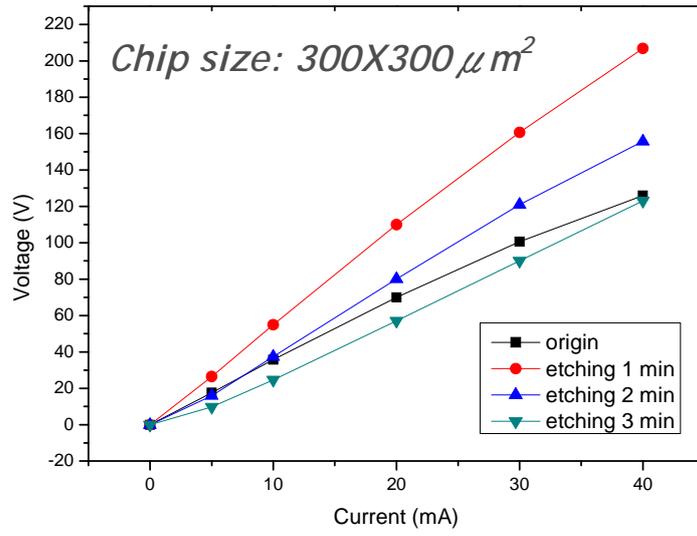


圖 4-22 P-side 粗化之 GaAs 基板 LED 發光強度-電流圖

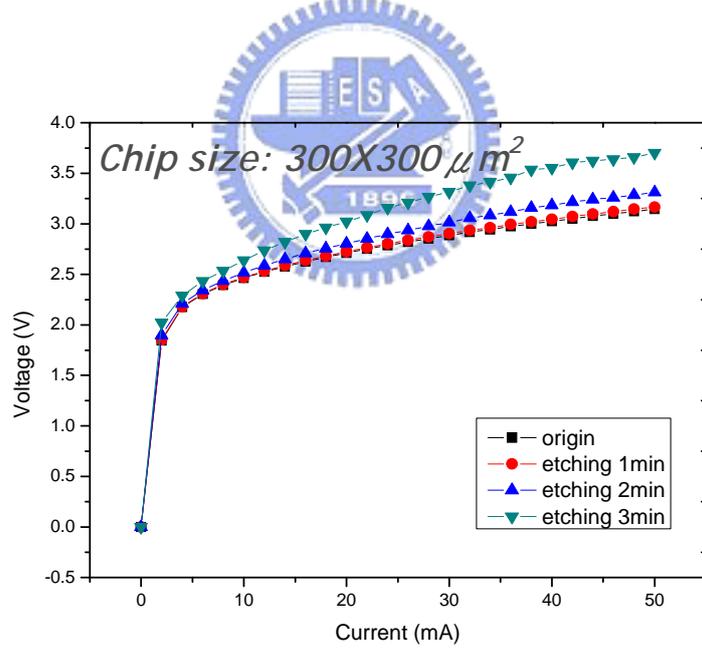


圖 4-23 P-side 粗化之 GaAs 基板電壓-電流圖

	Origin	1min	2min	3min
Intensity(mcd)	69.9	110	80.1	57
$V_f$ (V)	2.71	2.72	2.80	3.02

表 4-2 P-side 粗化之 GaAs 基板 LED 發光強度、電壓列表

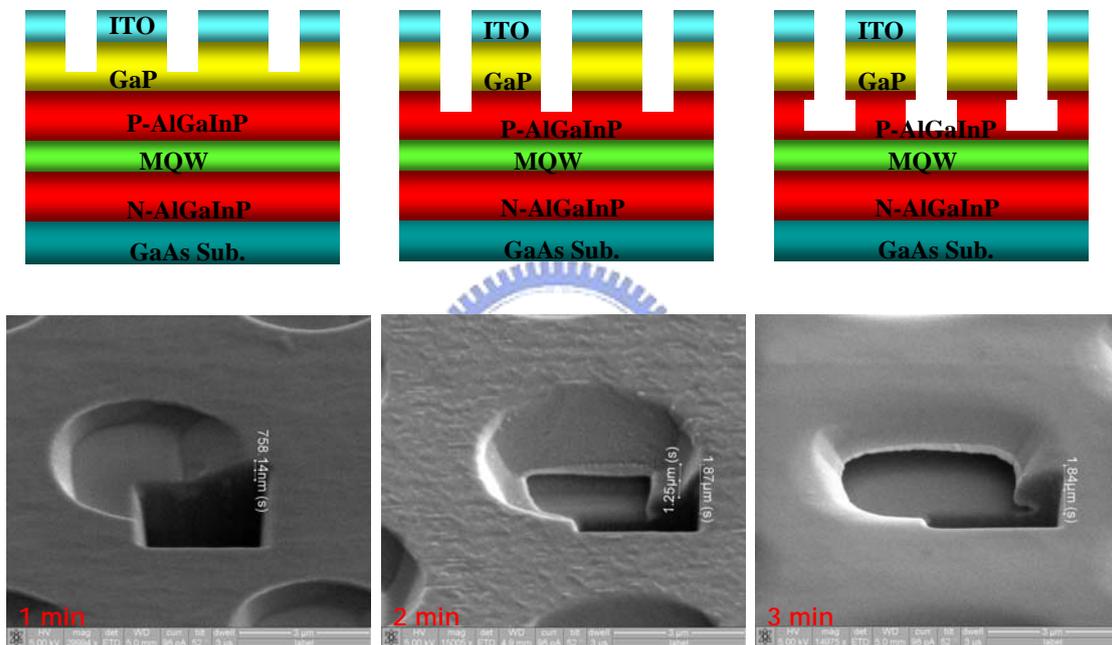


圖 4-24 P-side 粗化之 GaAs 基板 LED SEM 與示意圖

### 4.2.3 ICP 蝕刻穿過 AlGaInP 之主動層

在文獻中指出，使用選擇性的 MOCVD 沈積 GaN[38]，或是利用 ICP 蝕刻 GaN[39]，都可以在 GaN 表面製作裸露出多重量子井(MQW)的小孔洞(圖 4-25，圖 4-26)。這兩篇文獻都有相同的概念，就是光可以從裸露的 MQW 側邊直接取出，而不需要經過磊晶層，這樣就可避免全反射角或是光被磊晶層吸收的因素，達到提昇亮度的效果。從圖 4-27 甚至可以觀察到小孔洞中的光強度比起周圍還要高。

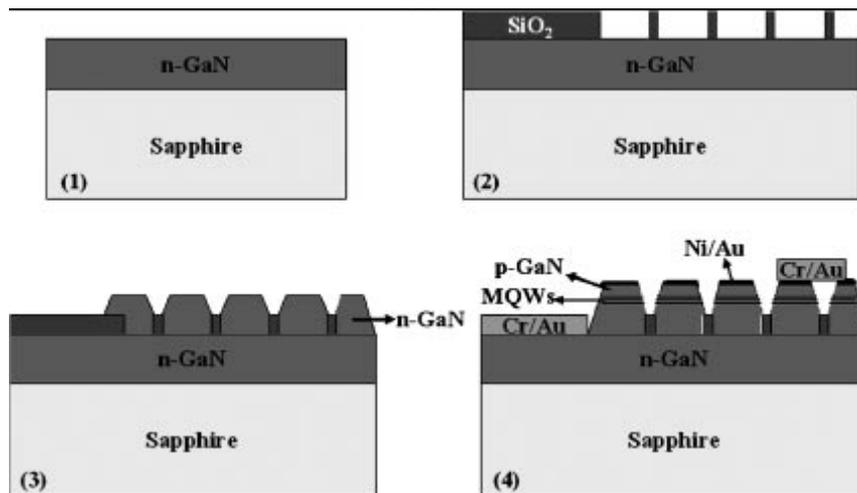


圖 4-25 利用 MOCVD 選擇性沈積製作孔洞[38]

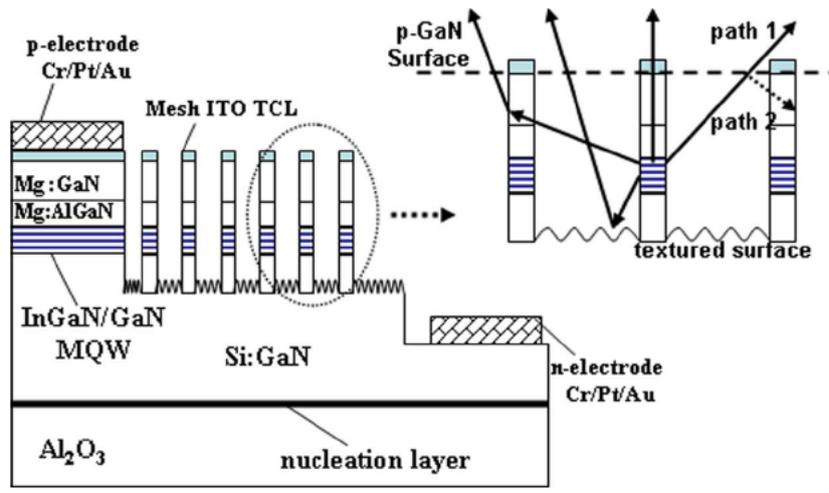


圖 4-26 利用 ICP 蝕刻孔洞[39]

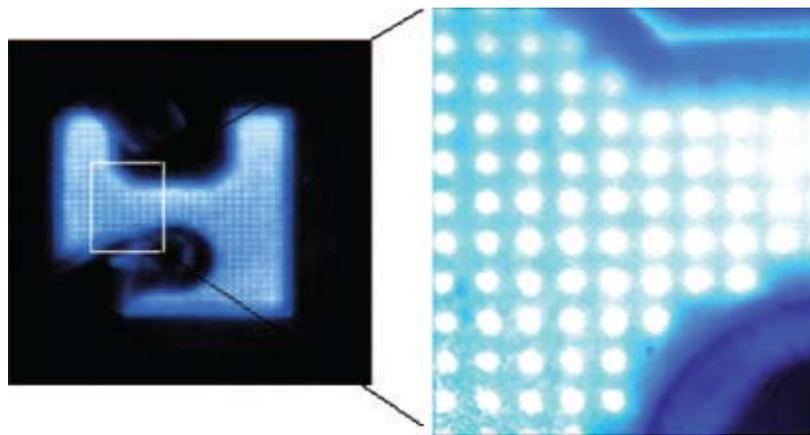


圖 4-27 低電流下 GaN 孔洞發光圖片[38]

利用溼式蝕刻在 AlGaInP LED 表面製作圖形陣列，依不同的時間可以發現蝕刻深度隨時間增加，但是側向蝕刻的情形越來越嚴重（圖 4-28），時間在 3.5min 時，ITO 因為被鹽酸蝕刻也幾乎分離成小區塊，而蝕刻穿過 MQW 大約需要  $2.5\mu\text{m}$  的深度，溼式蝕刻可以說是沒有辦法達到的，因而採用 ICP 乾式蝕刻，以求達到最佳的深寬比，流程如圖 4-29。

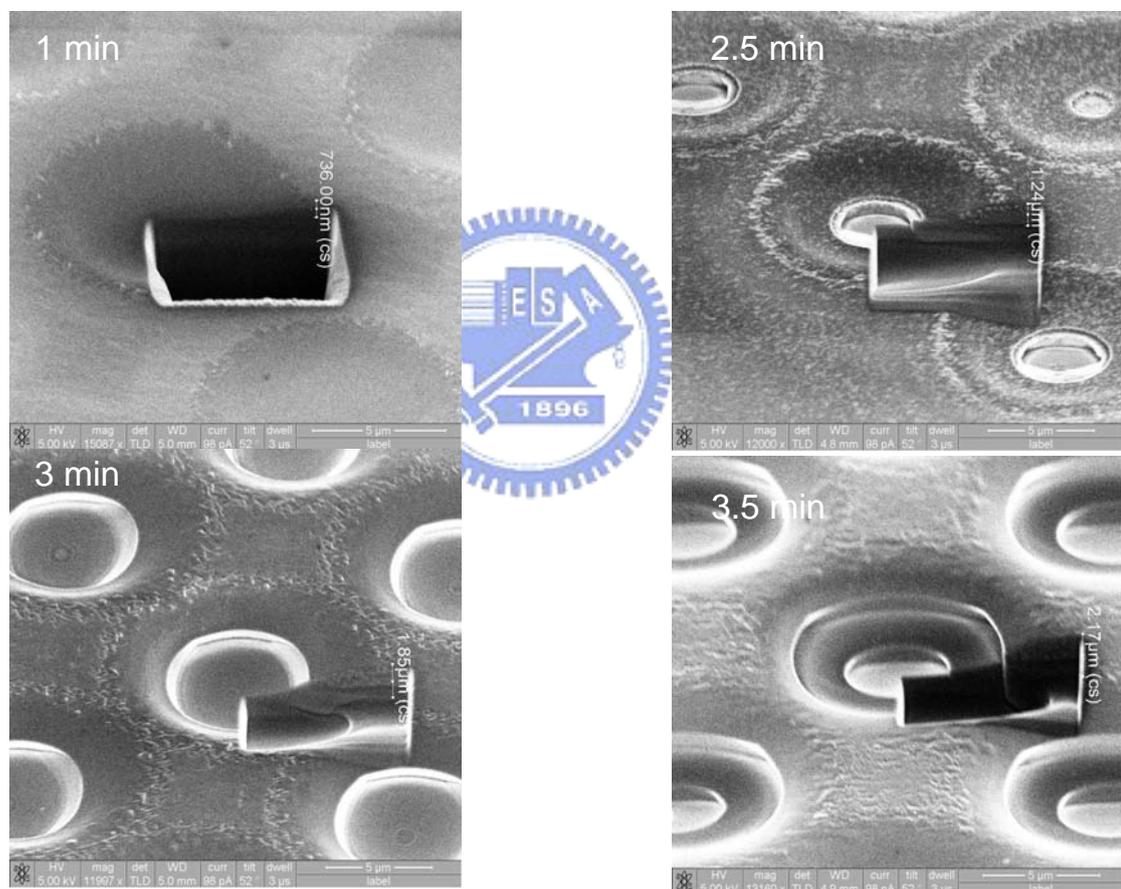


圖 4-28 溼式蝕刻 GaP 層 1 至 3.5min

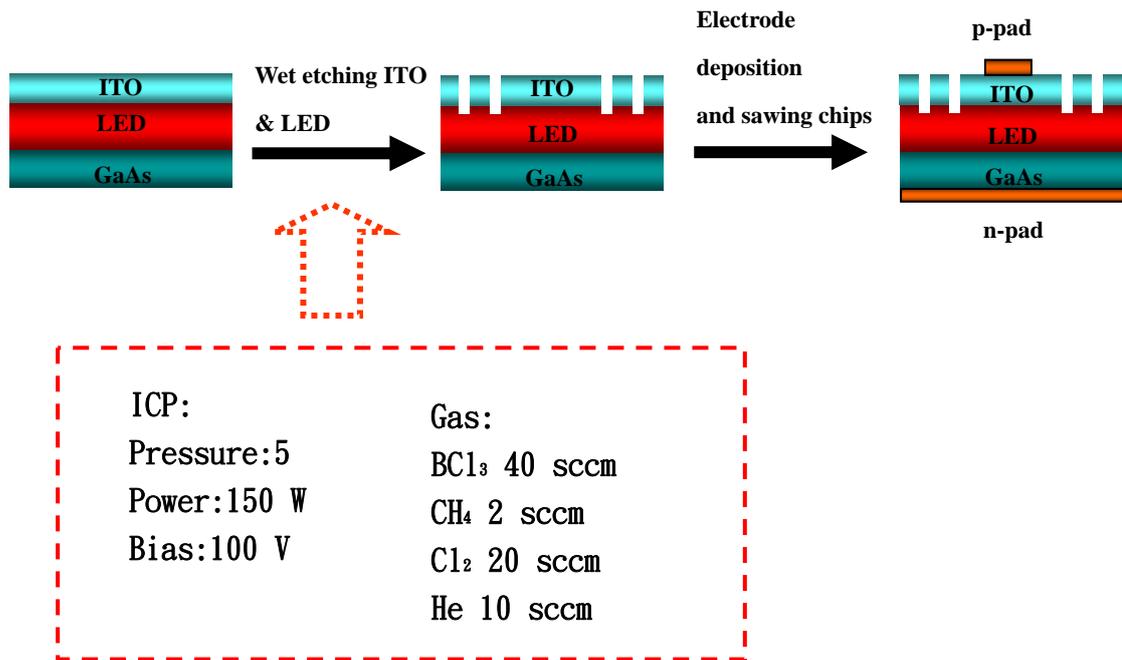


圖 4-29 ICP 乾蝕刻 GaAs 基板 LED 流程圖

ICP 蝕刻結果發現在蝕刻 11 分鐘之後(圖 4-30),深度可達 2.78  $\mu\text{m}$ , 確定已經超過 MQW 了, 然後將蝕刻過的試片作發光強度與電性的分析。

圖 4-31 為發光強度-電流圖, 可以看得出來在各電流驅動下, 蝕刻過後的試片亮度都是明顯的減弱, 在電流=20mA 之下, 未蝕刻與蝕刻 11 分鐘的亮度分別為 146 和 94.4mcd, 減弱了 35.3%。

圖 4-32 為電壓-電流圖, 時刻過的試片驅動電壓( $V_f$ )明顯的高於未蝕刻的試片, 在電流=20mA 之下, 未蝕刻與蝕刻 11 分鐘的電壓值分別為 3.49 與 4.14 伏特, 顯然蝕刻 MQW 造成不僅僅是亮度的下降, 蝕刻損傷磊晶層及其造成電流分散不均也會使的操作電壓大幅上升。

圖 4-33 為 ICP 蝕刻後的試片，將 LED 元件固定電流=0.5mA 之下點亮，利用光學顯微鏡拍攝，發現蝕刻後的圖形陣列，小孔洞並沒有發出光芒，這和圖 4-26 的結果不同，可見得蝕刻 MQW 在 AlGaInP LED 沒有作用，反而會使得亮度減低以及操作電壓上升。

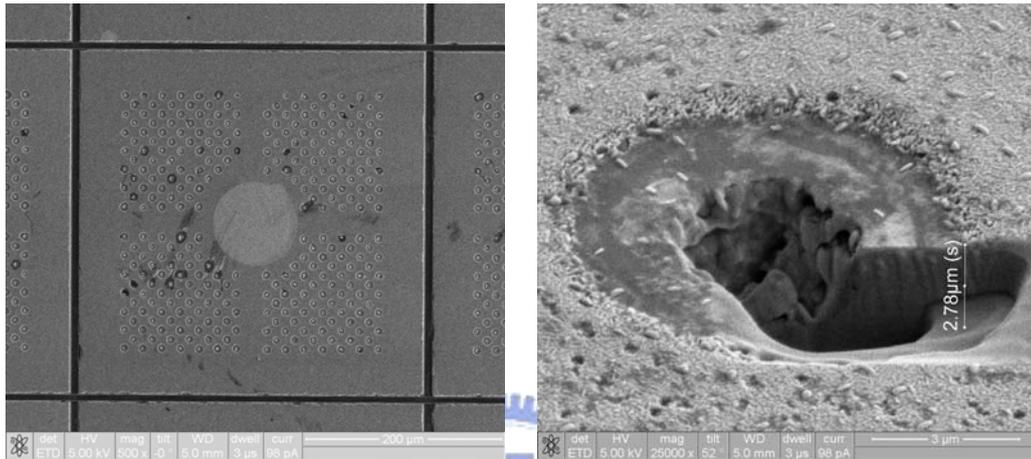


圖 4-30 ICP 蝕刻 11 分鐘 SEM 分析

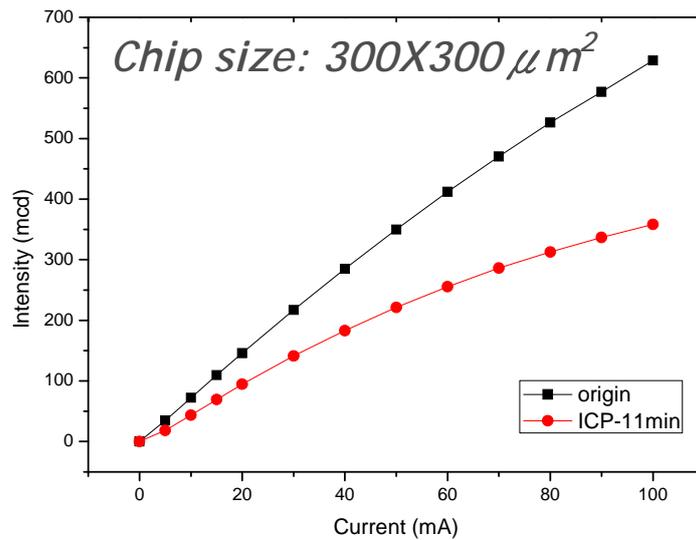


圖 4-31 ICP 蝕刻 11 分鐘 發光強度-電流圖

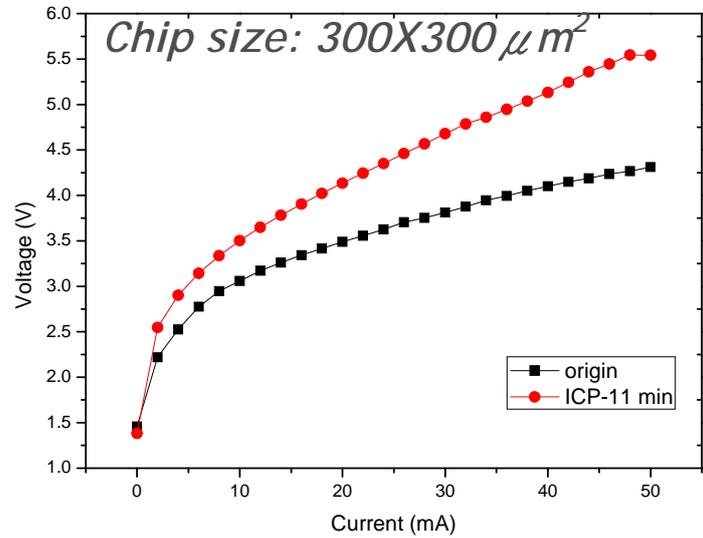


圖 4-32 ICP 蝕刻 11 分鐘 電壓-電流圖

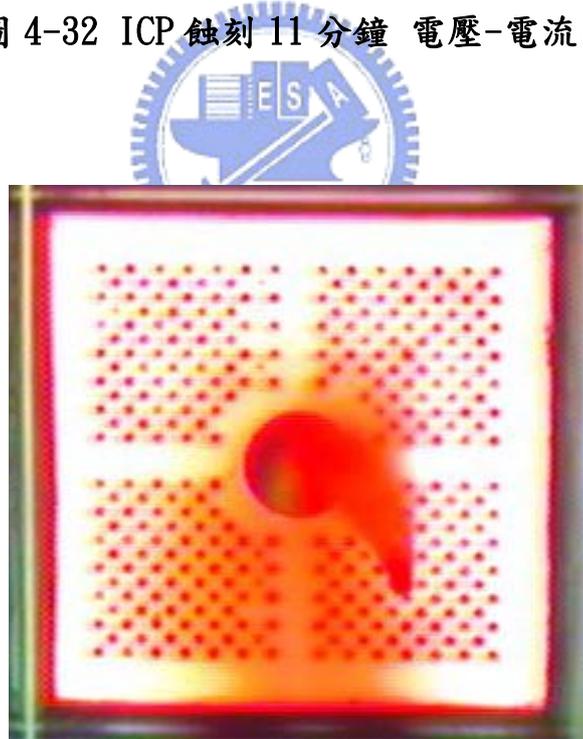


圖 4-33 ICP 蝕刻 11 分鐘 驅動電流=0.5mA

#### 4.2.4 P-side 蝕刻粗化之矽基板 AlGaInP LEDs

由 4.2.2 的結果得知，P-side 粗化只限於 GaP 層，因此先將 LED wafer 蝕刻整面的圖形陣列，直徑分別為  $3\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ ，間距均為  $3\mu\text{m}$ ，如圖 3-34 所示，使用鹽酸醋酸混和液，蝕刻時間為一分鐘，以確保蝕刻深度沒有超過 GaP 層。晶圓接合將磊晶層轉移至矽基板，完成元件製作後進行電性與光學性質的分析。

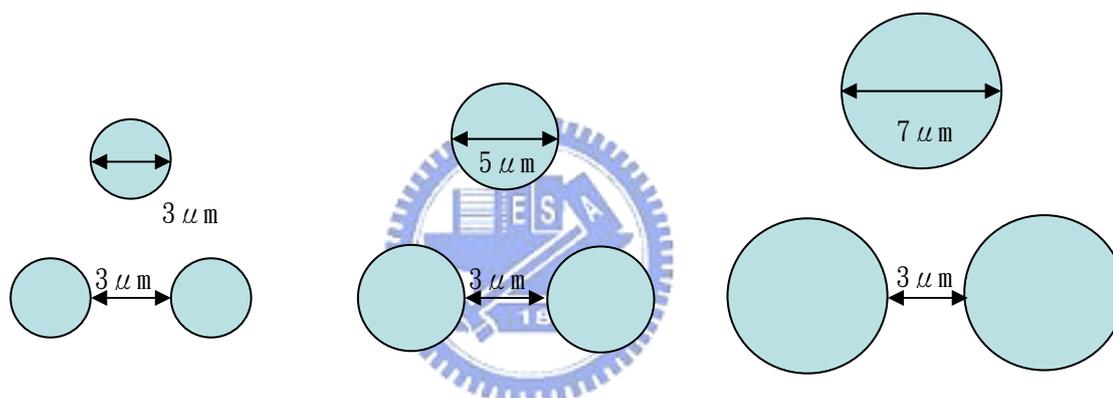


圖 4-34 P-side 蝕刻圖形陣列示意圖

圖 3-35 為發光強度-電流圖，圖 3-36 為電壓-電流圖，在電流 =20mA 操作下，亮度與電壓值如表 4-3。蝕刻圖形為  $3\mu\text{m}$  時，亮度為 139.1mcd，圖形為  $5\mu\text{m}$  時，亮度 112.0mcd，圖形  $7\mu\text{m}$  時，亮度 101.9mcd，可見得隨著蝕刻圖形尺寸變大，亮度跟著減低，可能的原因是在單位面積下，越小尺寸的圖形有著越多的蝕刻凹洞，更能有效的增加光取出效率，所以在尺寸作小的  $3\mu\text{m}$ ，亮度有 53.5%的

提昇，5 $\mu\text{m}$  提昇 23.6%，7 $\mu\text{m}$  只提昇 12.7%。

在驅動電壓方面，因為製作流程是先蝕刻 GaP 再沈積 ITO，而粗化表面能增加 GaP 與 ITO 的接觸面積，使得接觸電阻下降，略低於沒有表面粗化的試片。

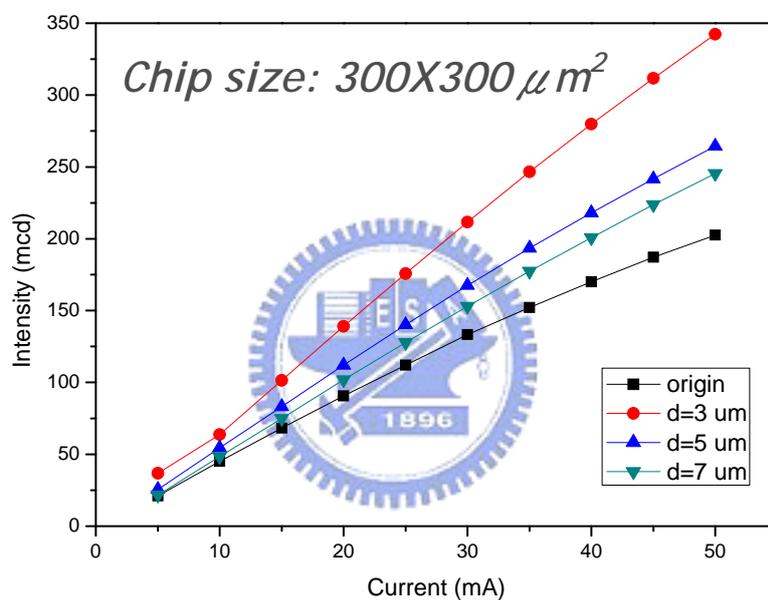


圖 4-35 P-side 粗化之矽基板 LED 發光強度-電流圖

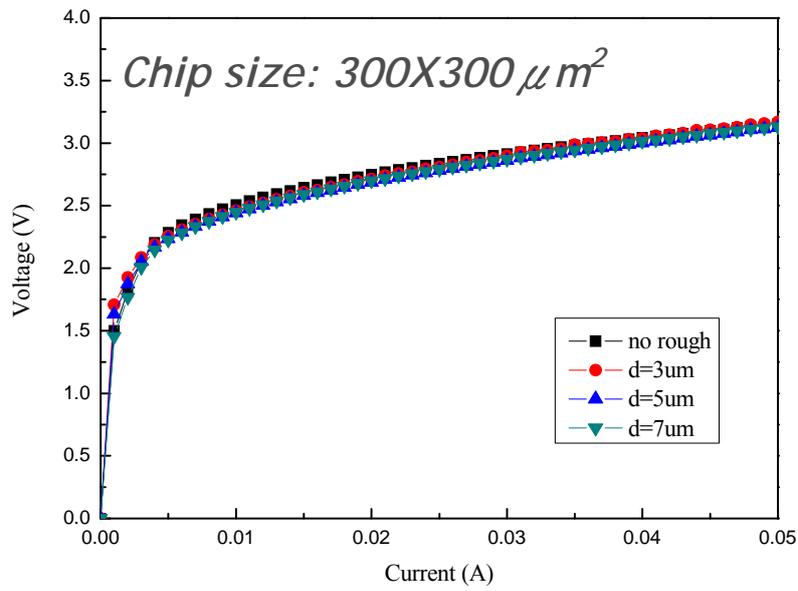


圖 4-36 P-side 粗化之矽基板 LED 電壓-電流圖

	Origin	3μm	5μm	7μm
Intensity(mcd)	90.6	139.1	112.0	101.9
$V_f$ (V)	2.75	2.71	2.69	2.70

表 4-3 P-side 粗化之矽基板 LED 發光強度、電壓列表

#### 4.2.5 雙面蝕刻粗化之矽基板 AlGaInP LEDs

經由 P-side 溼蝕刻與 N-side ICP 乾蝕刻後，雙面粗化的 LED 元件得以完成製作，N-side ICP 蝕刻時間分別為 1min、3min、5min、9min，SEM 分析如圖 3-37，蝕刻深度大致上與蝕刻時間成正比，深度分別為 162nm、504nm、877nm、1500nm，也沒有過於嚴重的側向蝕刻問題。

電性與亮度量測方面，P-side 分別有 3 $\mu$ m、5 $\mu$ m、7 $\mu$ m，電流-電壓圖與亮度-電流圖分別由圖 3-38 到圖 3-43，在電流=20mA，發光強度與驅動電壓值如列表 4-4。由表可知只有 7 $\mu$ m 的 LED 元件在經過雙面粗化之後亮度有所提昇，而 3 $\mu$ m 和 5 $\mu$ m 的元件則是減弱的情況，而會有這樣的情形，具體的原因還不清楚，可能是由於 P-side 和 N-side 的圖形陣列有某些對應的關係，導致亮度下降，或是元件製作上的失誤所造成的，這部份還需要日後使用模擬軟體模擬光在元件中行進的路線才會更加明瞭。

在驅動電壓的部份，隨著 ICP 蝕刻時間上升，驅動電壓也跟著上升，原因是蝕刻圖形陣列會影響電流分散效應，甚至損壞磊晶層，而導致驅動電壓上升。

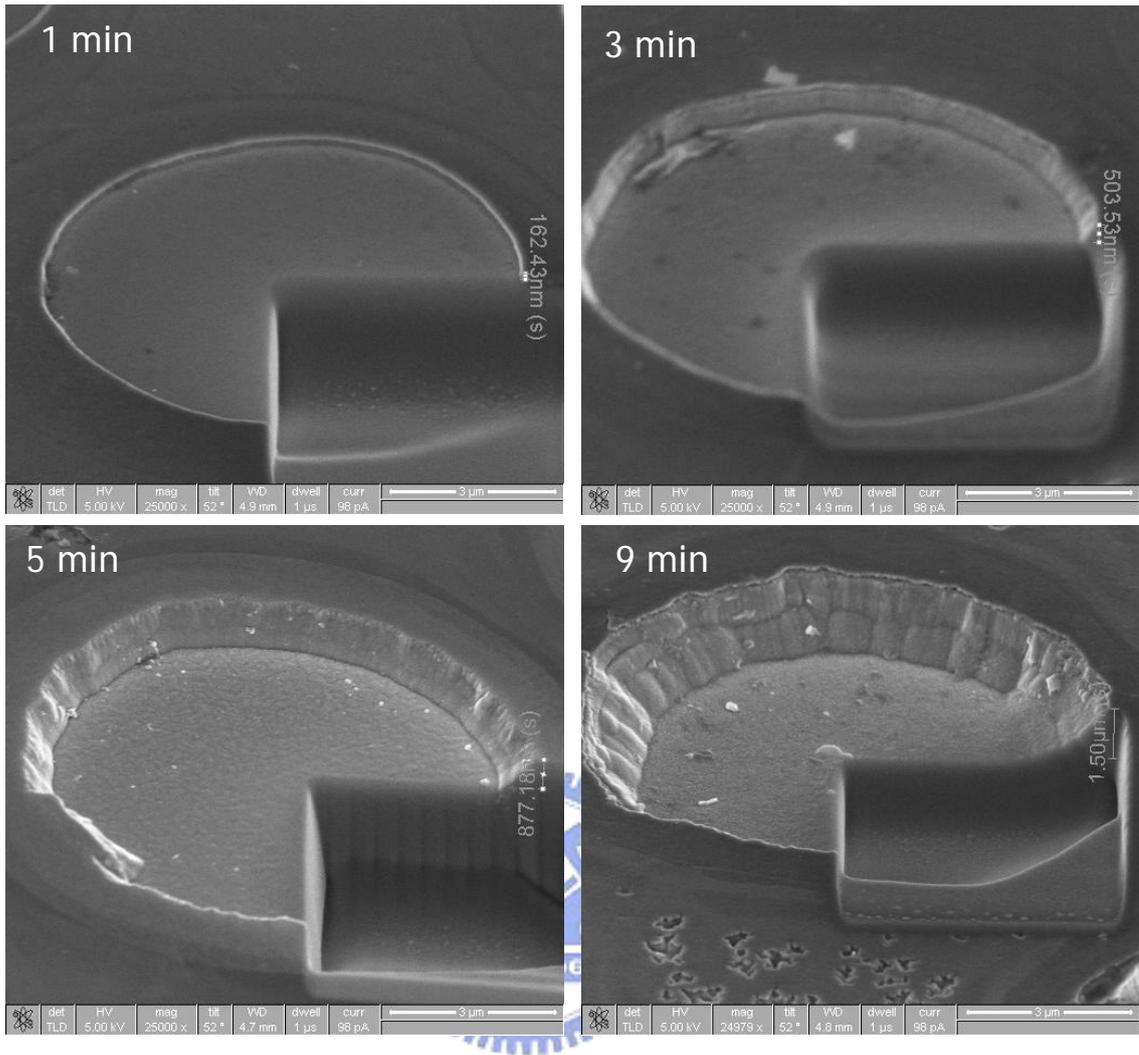


圖 4-37 N-side ICP 蝕刻圖形分析

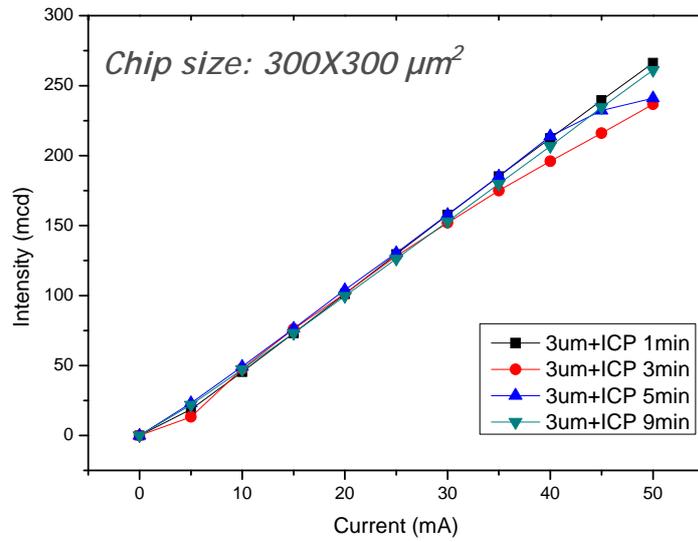


圖 4-38 P-side  $3\mu\text{m}$ + N-side ICP 電壓-電流圖

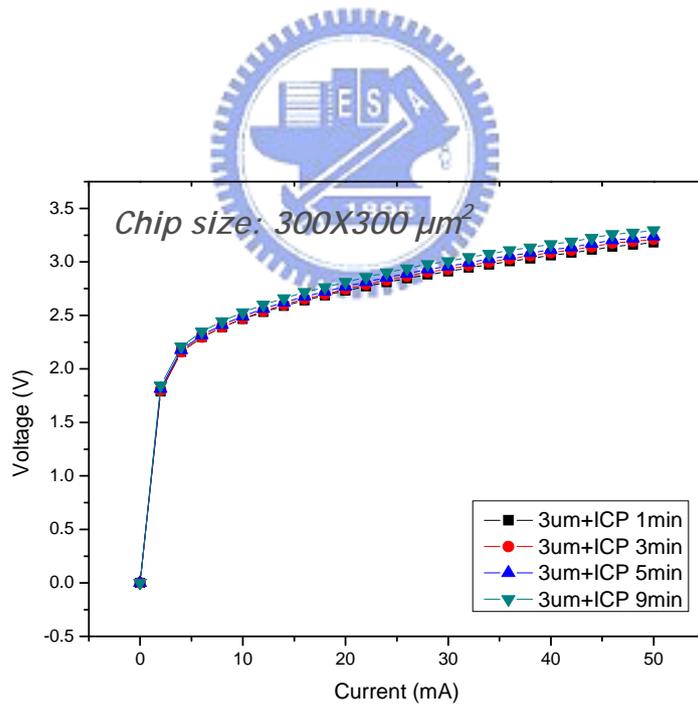


圖 4-39 P-side  $3\mu\text{m}$ + N-side ICP 發光強度-電流圖

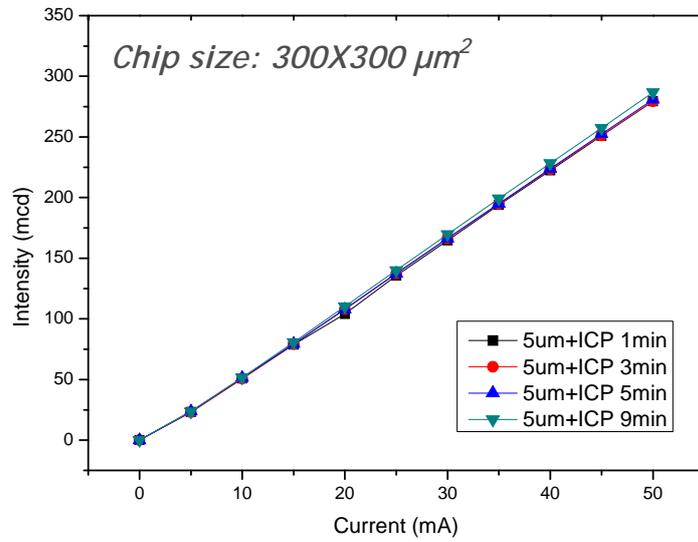


圖 4-40 P-side  $5\mu\text{m}$ + N-side ICP 電壓-電流圖

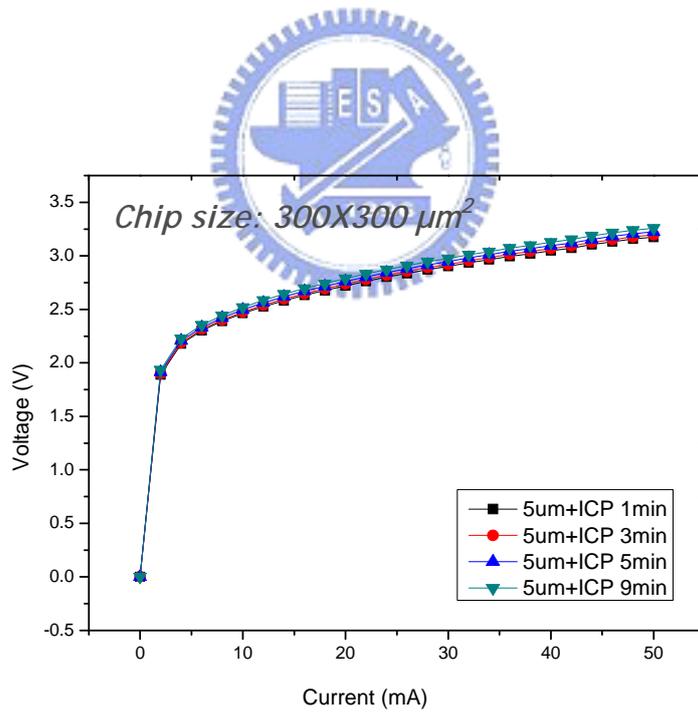


圖 4-41 P-side  $5\mu\text{m}$ + N-side ICP 發光強度-電流圖

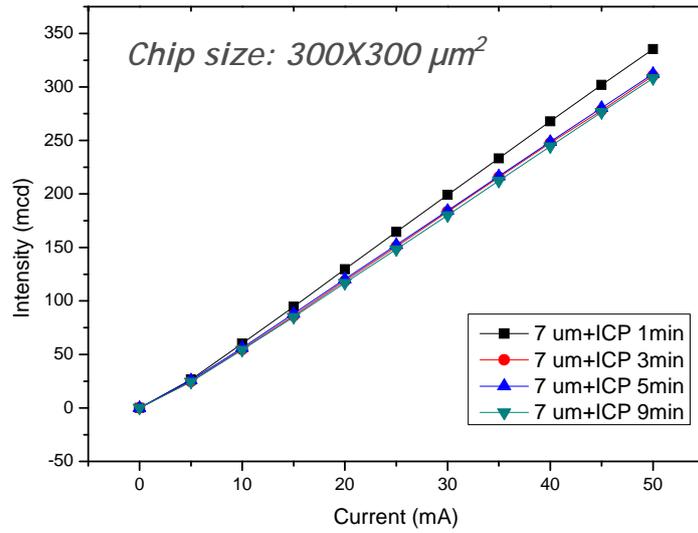


圖 4-42 P-side  $7\mu\text{m}$ + N-side ICP 電壓-電流圖

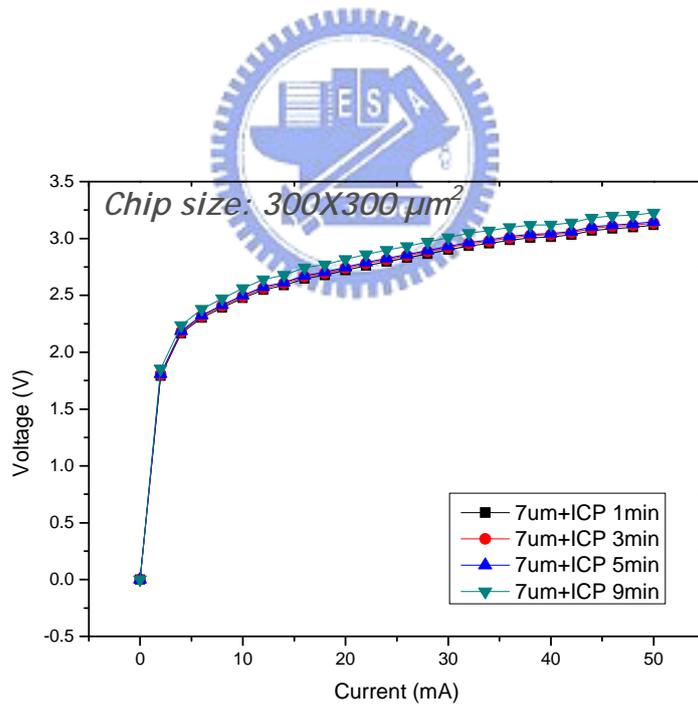


圖 4-43 P-side  $7\mu\text{m}$ + N-side ICP 發光強度-電流圖

	0 min	1min	3min	5min	9min
Depth (nm)	0	162.4	503.5	877.2	1500
3 $\mu$ m	139.1	101.1	101.4	104	99.6
	2.71	2.73	2.75	2.77	2.81
5 $\mu$ m	112.0	104	108.1	107.9	110.2
	2.69	2.72	2.74	2.76	2.79
7 $\mu$ m	101.9	129.6	118.7	120.3	116.7
	2.70	2.72	2.74	2.75	2.82

表 4-4 雙面粗化之 LED 20mA 發光強度、電壓列表



## 五、 結論

### 5.1 鑽石基板 LED 結論

1. Cr 與 ITO 確實可作為鑽石晶圓的黏著層。
2. Ni/Ag 鏡面反射層可成功的用於 AlGaInP LED，並且有效的增加 LED 亮度。
3. 在 20mA 下，鑽石基板 LED 比矽基板 LED 亮度提昇 13.4%。在 350mA，提昇 18.6%。
4. 鑽石晶圓比矽晶圓提供 LED 元件更好的散熱性。

### 5.2 表面粗化之 AlGaInP LED 結論

#### 5.2.1 P-side 粗化之 GaAs 基板 LED

1. P-side 的蝕刻僅止於 GaP 層，過度的蝕刻 GaP 甚至是底層的 p-AlGaInP 都會使的元件特性下降。
2. 使用鹽酸醋酸混和液，經過一分鐘的蝕刻，LED 亮度提昇了 57.4%。
3. 使用 ICP 蝕刻穿過 MQW 並沒有辦法使得 AlGaInP LED 亮度獲得提昇。

### 5.2.2 P-side 粗化之矽基板 LED

1. Ni/Ag/Ni 鏡面反射層可成功的用於 AlGaInP LED，並且有效的增加 LED 亮度。
2. P-side 蝕刻  $3\mu\text{m}$  圖形可使 LED 亮度提昇 53.5%， $5\mu\text{m}$  圖形可使 LED 亮度提昇 23.6%， $7\mu\text{m}$  圖形可使 LED 亮度提昇 12.7%。
3. 經過 P-side 粗化之後，LED 驅動電壓略為降低。

### 5.2.3 雙面粗化之矽基板 LED

1. 只有 P-side= $7\mu\text{m}$  的 LED 元件經過雙面粗化後亮度有提昇，具體的原因還有待研究。
2. 經過 N-side 粗化之後，LED 驅動電壓隨著蝕刻時間增加而上升。



## 六、 未來之工作

1. 使用更厚鑽石膜的鑽石晶圓作為轉移基板，應能更有效率的降低熱對元件的影響，使得 LED 元件能夠在更高的功率下驅動。
2. 改善 ITO/In 介面的機械強度，並將其用於晶圓接合方面。
3. 可嘗試製作大尺寸的 LED 元件，這樣在使用散熱基板時，會有更明顯的效益。
4. 本論文所使用的電極為田字型，日後可朝改善電流分散效應的增進去設計不同的電極形狀。
5. 表面粗化的圖形陣列可朝更小尺寸的蝕刻圖形作改進。



## 參考文獻

- [1] Wright, A. F., and Nelson, J. S. Appl. Phys. Lett. 66, pp.3051, 1995.
- [2] 史光國 , 工業材料 148 期 , pp.149 , 1999.
- [3] K. H. Kish, J.G.Yu, C. P. Kuo, R. M. Fletcher, T. D. Osentowski, L. J. Stinson, and M. G. Craford, Appl. Phys. Letter., 58, pp.1010, 1991.
- [4] W. C. Peng, Y. S. Wu, “High-power AlGaInP light-emitting diodes with metal substrates fabricated by wafer bonding” Appl. Phys. Lett., 84, pp.11, 2004.
- [5] 彭顯智 , “不同旋轉角度之砷化鎵晶圓接合” , 國立交通大學 , 碩士論文 , 民國 93 年 7 月.
- [6] 劉柏均 , “三五族化合物半導體晶圓接合之基本研究及應用” , 國立交通大學 , 博士論文 , 民國 94 年 7 月.
- [7] 李天錫等編著 , “晶圓接合技術及其應用” , 工業材料雜誌 , 170 期, 146-157 頁 , 民國 90 年 2 月.
- [8] T. Suga et al. “A new wafer-bonder of ultra-high precision using surface activated bonding(SAB) concept” , Electronic Components and Technology Conference, 2001.

- [9] 盧昶鳴, “藉由晶圓接合與雷射剝離技術的搭配將氮化鎵薄膜整合在銅或矽基板上”, 國立交通大學, 碩士論文, 民國 91 年 6 月.
- [10] K. T. Wan, et al. “Pressurized internal lenticular cracks at healed mica interface” J. Mater. Res., 8, pp. 1128-1136, 1993.
- [11] Q. T. Tong and U. Gosele, “Semiconductor wafer bonding recent developments” Mater. Chem. And Phys., 37, pp. 101-127, 1994.
- [12] Kettel, Introduction to Solid State Physics, Ch4-5.
- [13] D. A. Vanderwater, I. H. Tan, G. E. Hler, D. C. Defeverre, and F. A. Kish, “Light-Brightness AlGaInP Light-Emitting Diodes Proceedings of The IEEE, Vol.85, No.11, pp.1752-1764 , November 1997.
- [14] D. A. Vanderwater, I. H. Tan, G. E. Hler, D. C. Defeverre, and F. A. Kish, “Light-Brightness AlGaInP Light-Emitting Diodes Proceedings of The IEEE, Vol.85, No.11, pp.1756 November 1997.
- [15] Z. Huang, C. C. Lin, and D. G. Deppe, pontaneous Lifetime

- and Quantum Efficiency in Light Emitting Diode Affected by a Close Metal Mirror. IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol.29. No.12, pp.2940-2950, 1993.
- [16] J. L. Vossen, Transparent Conducting Films, Physics of Thin Film, pp.1-64, 9(1977).
- [17] A. Zakauskas, M. S. Shur and R. Caska, "Introduction to Solid-State Lighting" John Wiley and Sons, 2002.
- [18] X. A. Cao, et al. "Optimization of current spreading metal layer for GaN/InGaN-based light emitting diodes" Solid-State Electronics, Vol.46, pp. 1235-1239, 2002.
- [19] June-0 Song, et al. "Improvement of the light output of InGaN-Based light-emitting diodes using Cu-doped indium oxide/indium tin oxide p-type electrodes," Appl. Phys. Lett. Vol.86, pp.213505(1)-213505(3), 2005.
- [20] S. S. Schad et al. "Extraction Efficiency of GaN-based LEDs" Phys. Stat. Sol. (a) Vol.188, pp.127, 2001.
- [21] J. J. Wierer et al. "High-power AlGaInN flip-chip light-emitting diodes," Appl. Phys. Lett. Vol.78, No.22, pp.3379-3381, 2001.

- [22] C. Huh et al. “Improved light-output and electrical performance of InGaN-based light-emitting diodes by microroughening of the p-GaN surface,” J. Appl. Phys. Vol. 93, No. 11, pp. 9383–9385, 2003.
- [23] T. Fujii et al. “Increase in the extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes via surface roughening,” Appl. Phys. Lett. Vol. 84, No. 6, pp. 855–857, 2004.
- [24] T. Gessmann et al. “Omnidirectional Reflective Contacts for Light-Emitting Diodes,” IEEE electron device letters, Vol. 24, No. 10, pp. 683–685, 2003.
- [25] R. H. Horng et al. “Characterization of Large-Area AlGaInP/Mirror/Si Light-Emitting Diodes Fabricated by Wafer Bonding ,” Jpn, J. Appl. Phys., Vol. 43, No. 5A, pp. 2510–2514, 2004.
- [26] 余彬海, 王圭浩 “Junction Temperature and Thermal Resistance Restrict the Developing of High-power LED,” Chinese Journal of Luminescence, Vol. 26, No. 6, pp. 761–766, 2005.

- [27] K. R. Krames et al. “High-Brightness AlGaInP light-emitting diodes,” Proc. SPIE, Vol. 3938, No. 2, pp. 321-332, 2000.
- [28] D. S. Wu et al. “Vertical-conducting p-side-up GaN/mirror/Si light-emitting diodes by laser lift-off and wafer-transfer techniques,” Phys. Stat. sol. (a) Vol. 201, No. 12, pp. 2699, 2004.
- [29] R. H. Horng et al. “High-Power GaN Light-Emitting Diodes with patterned copper substrates by electroplating,” Phys. Stat. Sol. (a), Vol. 201, No. 12, pp. 2786-2790, 2004 .
- [30] June-0 Song et al. “Ohmic and degradation mechanisms of Ag contacts on p-type GaN.” Appl. Phys. Lett. 86, pp. 062104, 2005.
- [31] Ja-Yeon Kim et al. “Thermally stable and highly reflective AgAl alloy for enhancing light extraction efficiency in GaN light-emitting diodes.” Appl. Phys. Lett. 88, pp. 043507, 2006.
- [32] 吳騏廷, “Enhancement of the Performance of AlGaInP & GaN

Light-Emitting Diodes” 國立交通大學，碩士論文。民國 96 年 7 月。

- [33] G. B. Stringfellow and M. George Craford, “High brightness light emitting diodes.” Academic Press, Boston, pp.216, 1997.
- [34] Ja-Yeon Kim et al. “Enhanced light extraction from GaN-based green light-emitting diode with photonic crystal” Appl. Phys. Lett. 91, pp.181109, 2007
- [35] Ming-Kwei Lee et al. “Single-step fabrication of Fresnel microlens array on sapphire substrate of flip-chip gallium nitride light emitting diode by focused ion beam” Appl. Phys. Lett. 91, pp.051111, 2007.
- [36] Toshio Kambayash et al. “Chemical etching of InP and GaInAs for fabricating laser diodes and integrated optical circuits” Jpn, J. Appl. Phys., Vol.19 No.1, pp.79-85, 1980.
- [37] J. R. Flemish et al. “Selective wet etching of GaInP, GaAs, and InP in solutions of HCl, CH<sub>3</sub>COOH, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>” J. Electrochem. Soc., Vol.140, No.3, pp.844-847, 1993.

- [38] Hyung Gu KIM et al. “Fabrication of Mesa-Shaped InGaN/GaN Light-Emitting Diode with Periodic Deflectors by Selective Metal Organic Chemical Vapor Deposition” Jpn, J. Appl. Phys., Vol.46, No.40, pp.L970 - L972, 2007.
- [39] C. H. Kuo et al. “Nitride-Based Near-Ultraviolet Mesh MQW Light-Emitting Diodes” IEEE Photonics Technology Letters, Vol.19, No.23, pp.1901-1903, 2007.

