

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

藍寶石基板上的圖案尺寸與形狀對氮化鎵磊晶成長
的影響



Effect of pattern dimension and morphology of the sapphire substrate
on GaN epitaxial growth

研究生：邱偉哲

指導教授：吳耀銓 教授

中華民國九十七年八月

藍寶石基板上的圖案尺寸與形狀對氮化鎵磊晶成長的影響

Effect of pattern dimension and morphology of the sapphire substrate on GaN
epitaxial growth

研究生：邱偉哲

Student : Wei-Che Chiu

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

中華民國九十七年八月

藍寶石基板上的圖案尺寸與形狀對氮化鎵磊晶成長的影響

研究生：邱偉哲

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

本研究是為了改善圖案化藍寶石基板，利用二次蝕刻方式，將原本第一次蝕刻時角錐上的平頂，c-plane，變成尖頂，盡量減少 c-plane 面積。因為在氮化鎵在磊晶成長時，差排會從氮化鎵跟基板的 c-plane 產生貫穿差排(Threading dislocations, TDs)，這些缺陷會影響 LEDs 的光電特性。而經 TEM 觀察後，相較於一次蝕刻基板，二次蝕刻基板可以更有效減少差排密度，幾乎沒有差排貫穿上去，把差排都局限於角錐的斜面上。在 I_v (Intensity)，一次蝕刻的元件比傳統的提升了 29.8%，二次蝕刻的則增強 70.25%。Output power 方面，在 20mA 電流驅動下，一次蝕刻的元件比傳統發光二極體提升了 13.6% 的發光強度，二次蝕刻的更達到了 26.5%。

Effect of pattern dimension and morphology of the sapphire substrate on GaN
epitaxial growth

Student : Wei-Che Chiu

Advisor : Dr. YewChung Sermon Wu

Department of Material Science and Engineering
National Chiao-Tung University

ABSTRACT

This study is to improve the design of patterned sapphire substrate. Using the two step etching , it will minimize c-plane area which is the top of pyramid from one step etching and the shape of pyramid is variable spires from the flattened. In the GaN epitaxial growth, threading dislocations will generate from the interface between the GaN and c-plane, These defects will affect the device performance. Observed by TEM, compared to an one step etching substrate, the two step etching substrate can be more effective in reducing the disolcation density. No dislocation can penetrate the LED structure and most of dislocations are confined to the slope on the pyramid. In I_v (Intensity), compared with conventional LED, the sample of one step etching raise 29.8%,and the sample of two step etching increase 70.25%. For output power, in the 20 mA current drive, the sample of one step etching was 13.6% lager than that of the conventional LED , and increased by 26.5% for the sample of two step etching.

致謝

很高興畢業了，雖然不捨離開已生活六年交大，但天下無不散的筵席，終到了該說再見的時候。

在這兩年的碩士生活，很感謝老師、實驗室學長們在課業實驗上諸多指導。其中特別謝謝豪哥，在碩士論文上給我很大的幫助，讓我能順利完成。也謝謝中美矽晶及其相關人員：徐文慶、何思樺、梁修啟、林博文等人，提供了藍寶石晶片、長晶及各項實驗儀器設備與耗材等方面的幫助。除了實驗方面，在生活上感謝一起渡過兩年碩士生涯的幾位室友：蕭佑霖、黃可維、蘇柏榮、鍾榮濤、謝承佑、蔡尚祐，和實驗室學長姐：胡晟民、廖錚、王寶明、黃秉緯、鄭季豪、張志榜、李美儀、賴明輝、吳騏廷，同學：增卿杰、謝承佑、陳亦宏、陳建志，學弟妹：趙育誠、張勝傑、張岱民、廖偉志、鄭筑文、陳俞中，因為你們，讓我的碩士生涯更添精采。

最後謝謝家人，謝謝他們的支持鼓勵。也把這篇論文獻給父親，雖然他來不及看到我畢業，但對於我拿到碩士學位，他應該會感到非常開心驕傲。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
致謝	iii
目錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vi
一、緒論	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機	2
二、文獻回顧與理論背景研究	4
2.1 III-V 族發光二極體材料介紹	4
2.2 發光二極體之發光效率	6
2.3 氮化鎵之成長	19
2.3.1 緩衝層	20
2.3.2 側向磊晶成長	28
2.3.3 圖案化藍寶石基板	32
三、實驗方法	
3.1 圖案化藍寶石基板的製作	38

3.2	利用 MOCVD 成長 LED 結構並製作 LEDs	39
3.3	微結構分析與電性量測	39
四、 結果與討論		
4.1	利用不同的蝕刻溶液製作圖案化藍寶石基板.....	43
4.1.1	以純磷酸當蝕刻溶液	45
4.1.2	以純硫酸當蝕刻溶液	47
4.1.3	以混合溶液($H_3PO_4:H_2SO_4=1:3$)當蝕刻溶液	51
4.2	二次蝕刻	53
4.2.1	二次蝕刻後表面的形貌	53
4.2.2	一次蝕刻與二次蝕刻的比較	55
4.3	一次蝕刻與二次蝕刻基板對磊晶的影響.....	59
4.3.1	傳統與圖案化藍寶石基板對磊晶的差別	59
4.3.2	一次蝕刻與二次蝕刻基板成長 LED 結構後的截面圖 ..	61
4.3.3	一次蝕刻與二次蝕刻基板元件的微結構分析	67
4.3.4	一次蝕刻與二次蝕刻基板元件的電性比較	72
五、 結論與未來工作		
5.1	結論	75
5.2	未來工作	76
參考文獻		
		77

表目錄

表 2-1 氮化鎵與藍寶石的材料參數	22
表 2-2 三種試片 FWHM、EPD、PL intensity 的數據.....	37
表 4-1 一次蝕刻與二次蝕刻 Iv 的數值	22
表 4-2 在 20mA 下一次蝕刻與二次蝕刻的 Output power 數據	37

圖目錄

圖 2-1 發光二極體之發光原理	4
圖 2-2 III-V 族材料成份、能隙與晶格常數	5
圖 2-3 光子的自發放射過程	7
圖 2-4 幾何改變形狀 LED 示意圖	13
圖 2-5 比較 SiC 及 Sapphire 基板用 ATON 結構之光取出效率與角 τ 之關係圖	13
圖 2-6 ATON-Chip 的光取出路徑示意圖	14
圖 2-7 傳統的發光二極體封裝示意圖	14
圖 2-8 覆晶型發光二極體結構示意圖	15
圖 2-9 覆晶型與傳統發光二極體光取出效率比較圖	15
圖 2-10 不同表面粗糙度的可能光行進路徑	16
圖 2-11 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	16
圖 2-12 DBR 型發光二極體示意圖	17
圖 2-13 利用鏡面反射層防止光被吸光基板所吸收	17
圖 2-14 光在藍寶石基板的行進路徑	18
圖 2-15 模擬圖案深度對光取出效率的影響	18
圖 2-16 一般用緩衝層成長氮化鎵時的順序圖	21
圖 2-17 比較有無低溫緩衝層氮化鋁成長氮化鎵的電性	22
圖 2-18 用氮化鋁緩衝層成長氮化鎵的程序	23
圖 2-19 比較有無氮化鋁緩衝層時方向與垂直方向之成長關係	24
圖 2-20 比較有無氮化鋁緩衝層時在藍寶石上成長氮化鎵之示	
意圖	25
圖2-21 在室溫及77K時，電子活動率、載子濃度、X-ray半高	
寬與低溫氮化鎵緩衝層厚度的關係	26
圖2-22 在不同溫度時之緩衝層及其相對高溫成長氮化鎵的光	
譜圖(a)~(c)是緩衝層的光譜，(d)~(f)高溫成長氮化	
鎵的光譜	27
圖 2-23 Stander ELOG 流程圖	29
圖 2-24 TEM 截面圖	30

圖 2-25 PE 流程圖	31
圖 2-26 Two-step ELO 流程圖	32
圖 2-27 差排在具有斜面(11-22)的氮化鎵分布圖	32
圖 2-28 溼式蝕刻的圖案化藍寶石基板	33
圖 2-29 藍寶石的結構圖	34
圖 2-30 乾式蝕刻的圖案化藍寶石基板	34
圖 2-31 PSS 之磊晶成長各階段圖	35
圖 2-32 TEM 截面圖	36
圖 2-33 ELOG PSS 示意圖	37
圖 3-1 圖案化藍寶石基板製作流程圖	40
圖 3-2 光罩圖案設計	41
圖 3-3 光罩 layout	41
圖 3-4 LED 結構圖	42
圖 3-5 LED 原件製作流程	42
圖 4-1 三種蝕刻溶液在各溫度的蝕刻速率	44
圖 4-2 在 280°C 蝕刻溶液配比改變對蝕刻速率的影響	44
圖 4-3 經磷酸蝕刻後基板的表面形貌	45
圖 4-4 蝕刻後基板表面上的凹洞 SEM 圖	46
圖 4-5 蝕刻後基板表面上的凹洞 AFM 圖	46

圖 4-6 用純硫酸在 250°C 蝕刻 10 分鐘的 SEM 圖	48
圖 4-7 用純硫酸在 250°C 蝕刻 10 分鐘的 AFM 圖	48
圖 4-8 用純硫酸在 270°C 蝕刻 5 分鐘的 SEM 圖	49
圖 4-9 用純硫酸在 270°C 蝕刻 5 分鐘的 AFM 圖	49
圖 4-10 硫酸跟藍寶石基板所反應生成的沉澱物	50
圖 4-11 蝕刻完後表面形貌圖	51
圖 4-12 角錐的各個晶面	51
圖 4-13 尺寸為 3 μm 的 OM 圖	52
圖 4-14 尺寸為 6 μm 的 OM 圖	52
圖 4-15 二次蝕刻後的表面圖	53
圖 4-16 角錐的各個晶面	54
圖 4-17 二次蝕刻各階段的示意圖	54
圖 4-18 二次蝕刻各階段的 confocal 圖	55
圖 4-19 二次蝕刻兩分鐘的 AFM 2D 圖	56
圖 4-20 二次蝕刻二分鐘的 AFM 3D 圖	56
圖 4-21 二次蝕刻六分鐘的 AFM 2D 圖	57
圖 4-22 二次蝕刻六分鐘的 AFM 3D 圖	57
圖 4-23 二次蝕刻兩分鐘的 AFM cross-section 圖	58
圖 4-24 二次蝕刻六分鐘的 AFM cross-section 圖	58



圖 4-25 圖案化藍寶石基板上成長氮化鎵之腐蝕坑密度	60
圖 4-26 傳統藍寶石基板上成長氮化鎵之腐蝕坑密度	60
圖 4-27 一次蝕刻基板 $2\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖	61
圖 4-28 一次蝕刻基板 $3\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖	62
圖 4-29 一次蝕刻基板 $3\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖	62
圖 4-30 一次蝕刻基板 $4\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖	62
圖 4-31 一次蝕刻基板 $4\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖	63
圖 4-32 一次蝕刻基板 $6\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖	63
圖 4-33 一次蝕刻基板 $6\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖	63
圖 4-34 氮化鎵磊晶過程示意圖	64
圖 4-35 二次蝕刻基板 $2\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖	65
圖 4-36 二次蝕刻基板 $3\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖	65
圖 4-37 二次蝕刻基板 $4\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖	66
圖 4-38 二次蝕刻基板 $6\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖	66
圖 4-39 一次蝕刻基板 $2\mu\text{m}$ TEM 截面圖	67
圖 4-40 一次蝕刻基板 $6\mu\text{m}$ 的 TEM 截面圖	68
圖 4-41 一次蝕刻基板 $6\mu\text{m}$ TEM 截面圖中各區的放大圖 . . .	69
圖 4-42 二次蝕刻基板 $6\mu\text{m}$ TEM 截面圖	70
圖 4-43 一次蝕刻基板 $6\mu\text{m}$ TEM 截面圖中各區的放大圖 . . .	71

圖 4-44 乾式蝕刻製作的圖和化藍寶石基板 71

圖 4-45 氮化鎵磊晶成長時各階段所做的即時 SEM 觀測 72

圖 4-46 氮化鎵磊晶成長時各階段所做的即時 SEM 觀測 72

圖 4-47 一次蝕刻與二次蝕刻 Iv(Intensity)圖..... 73

圖 4-48 在 20mA 下一次蝕刻與二次蝕刻的 Output power 圖 74



第一章 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、耗電量少、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。

其中氮化鎵(GaN)材料是近年非常有潛力的光電半導體材料，是製作藍光雷射(LD)和發光二極體(LED)的主要材料。早期因為沒有

適當的基板而難以成長高品質的磊晶層，由於近期有機金屬氣相磊晶系統 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) 技術的快速發展，磊晶品質上升，大大提升內部量子效應。而光取出效率也因為元件設計及封裝的關係，有了很大的提升，可以得到高效率高亮度的 LED。

1.2 研究動機

成長氮化鎵的基板主要是 c-plane 的藍寶石基板 (Sapphire substrate)。由於氮化鎵跟藍寶石基板之間的晶格常數高達 15% 的晶格不匹配，再加上兩者的熱膨脹係數也有 80% 差距，造成所得到氮化鎵薄膜有很多貫穿插排 (Threading dislocations, TDs) 產生。這些缺陷會很嚴重的影響到 LED 的光電特性。這些問題一直到 1983 年日本的 Yoshida 博士等人，在藍寶石基板上先用高溫成長一層氮化鋁 (AlN) 做緩衝層 (Buffer layer)，又稱晶核形成層 (Nucleation layer)，在其上成長氮化鎵，可得結晶較好的氮化鎵。而在之後為了得到更好結晶品質的氮化鎵，更發展出側向磊晶成長 (Epitaxial lateral overgrowth, ELOG) 方法。最近則是有一種新方法—使用圖案化藍寶石基板 (Patterned sapphire substrate, PSS)，此技術不僅可以有效減少差排密度，還可提升光取出效率。而且此技術對比於 ELOG，

在磊晶時只需成長一次，不用打斷再成長第二次。

而本研究則是對於圖案化藍寶石基板的改善，由文獻上看到圖案化藍寶石基板上的 c-plane 面積所佔得比例仍很大，而 c-plane 跟氮化鎵的介面是差排主要的產生區域，減少 c-plane 面積則可得到較高磊晶品質的氮化鎵。



二、 文獻回顧與理論背景研究

2.1 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 2-1。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 [1]，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。

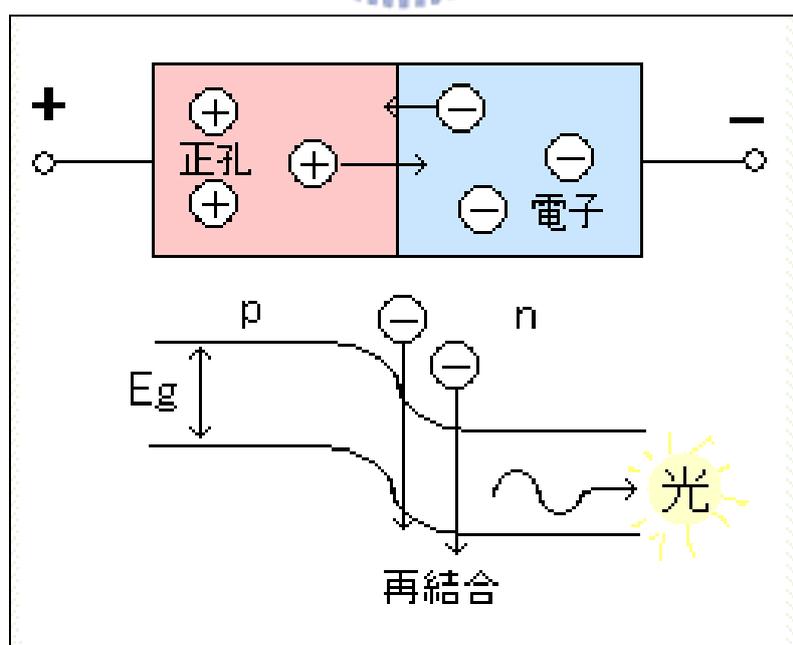


圖 2-1 發光二極體之發光原理

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 II-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 2-2 中為不同成份的材料特性。

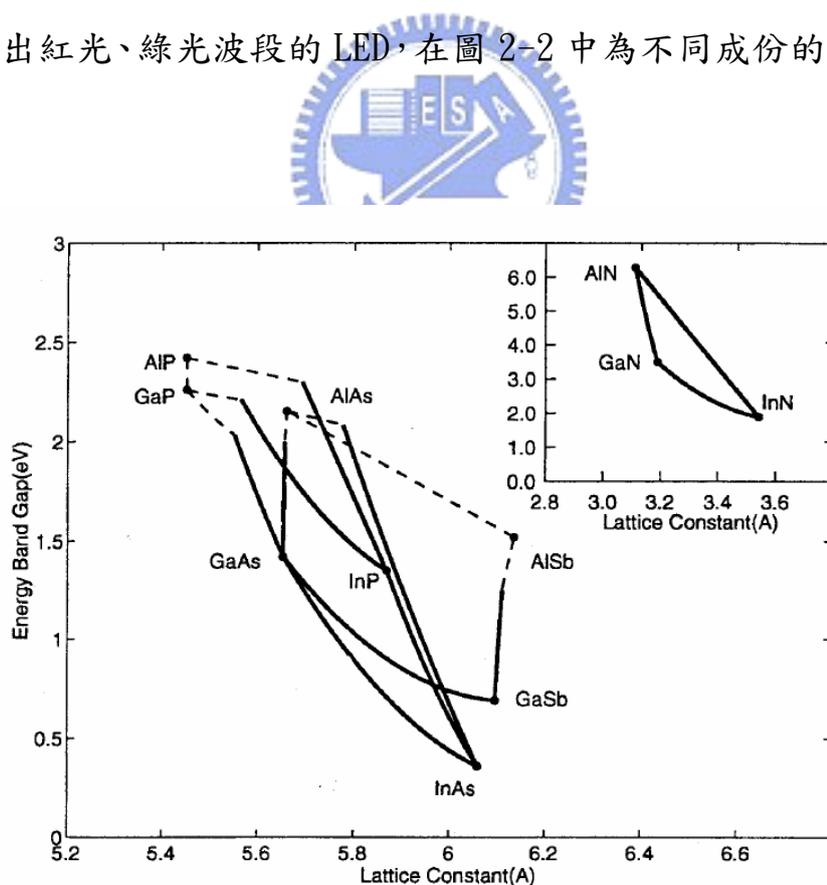


圖 2-2 III-V 族材料成份、能隙與晶格常數[2]

此外，在 III-V 族材料當中，具有可以發出藍光波段的就是氮化

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。

2.2 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載子能量高於平衡狀態的值，其次這些載子在更高的能階狀態下以光子自發輻射的狀態釋放出能量，而這些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。

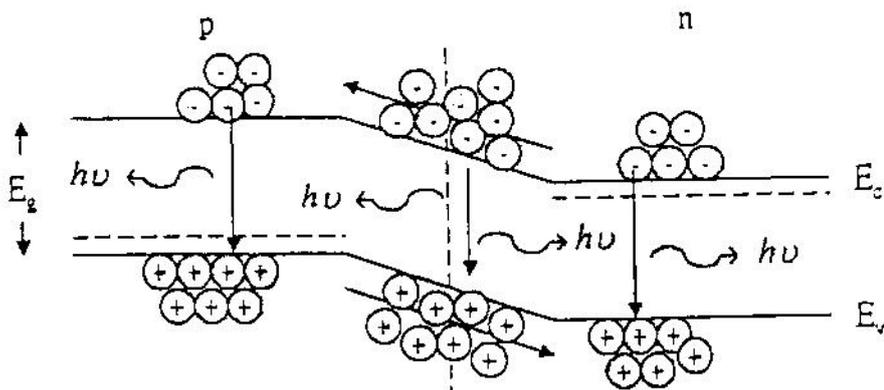


圖 2-3 光子的自發放射過程[3]

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 ν 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° ，因此自發性放射立體角 $=\frac{1}{4n_s^2} \times 4\pi$ 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，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，主要有二方面：提高光取出效率（Light-extraction efficiency）及 磊晶品質，以下分別對這兩個主題作說明。

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

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

η_{ext} ：外部量子效率

η_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 [7]：

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

η_{inj} ：電流注入效率（Injection efficiency）

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

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

η_{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 [8] 及等人 J. Song [9] 的研究，在此不做描述。 η_{rad} 數值的

大小主要是由磊晶的品質來決定的，而光取出效率 (η_{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

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

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 ($n_{GaN}=2.5$) 傳至空氣中 ($n_{air}=1$) 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 ($n_{Sap}=1.785$) 與 SiC ($n_{SiC}=2.7$) 基板中傾斜角 τ 對光取出功率之影響，如圖 2-4，發現當 $\tau=64^\circ$ 時，光取出效率增加最多，如圖 2-5。如圖 2-6 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° 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 2-7，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 2-8。J. J. Wierer 等人 [11] 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 2-9。

(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 2-10 [12]。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 [13] 等人也利用此方式有效的提高元件的發光效率，如圖 2-11。

(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)[14]，如圖 2-12 及高反射率的金屬 [15] (如：Ag、Pt、Al) 使二極體發出的光不被吸收，如圖 2-13。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。

(5) 圖案化藍寶石基板 (Patterned sapphire substrate, PSS)



由於在基板表面做圖案，此效用有點類似表面粗化功用。藉由基板表面上形成規則凹凸的形狀，破壞光在 LED 內部反射路徑，減少全反射的發生，讓從量子井 (MQW) 產生的光可以較容易被取出，進而增加元件的發光強度。如圖 2-14。

圖 2-15 為模擬圖案深度對光取出率的影響。隨著深度增加，光取去出的量也相對的增加，深度達 $1.5\mu\text{m}$ 時，比起沒圖案化的基板相比，有多出 70% 的光被取出。

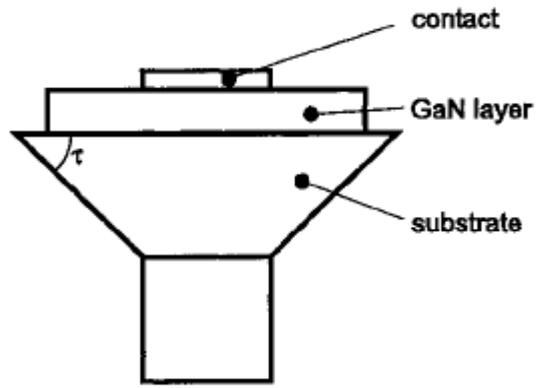


圖 2-4 幾何改變形狀 LED 示意圖 (ATON) [10]

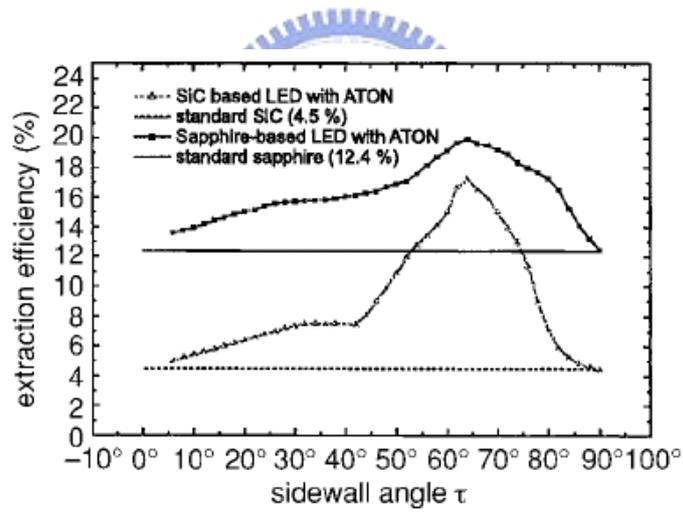


圖 2-5 比較 SiC 及 Sapphire 基板用 ATON 結構之光取出效率與角 τ 之關係圖 [10]

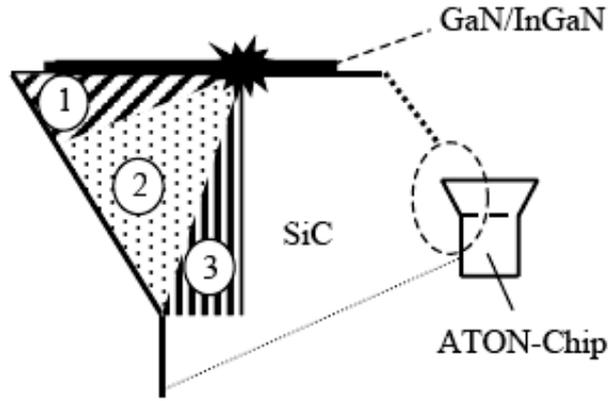


圖 2-6 ATON-Chip 的光取出路徑示意圖[10]

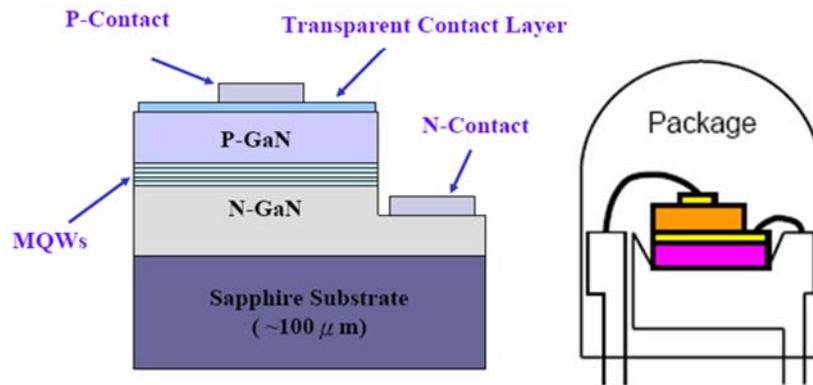


圖 2-7 傳統的發光二極體封裝示意圖[11]

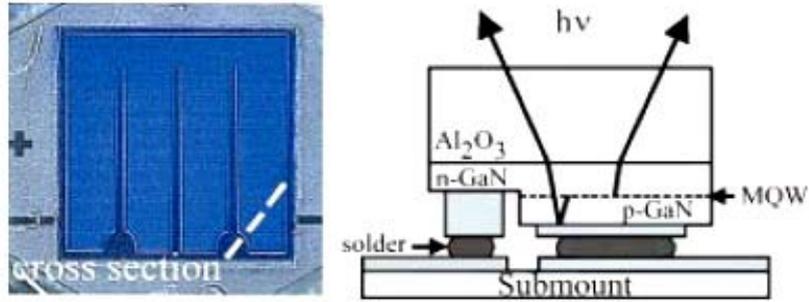


圖 2-8 覆晶型發光二極體結構示意圖[11]

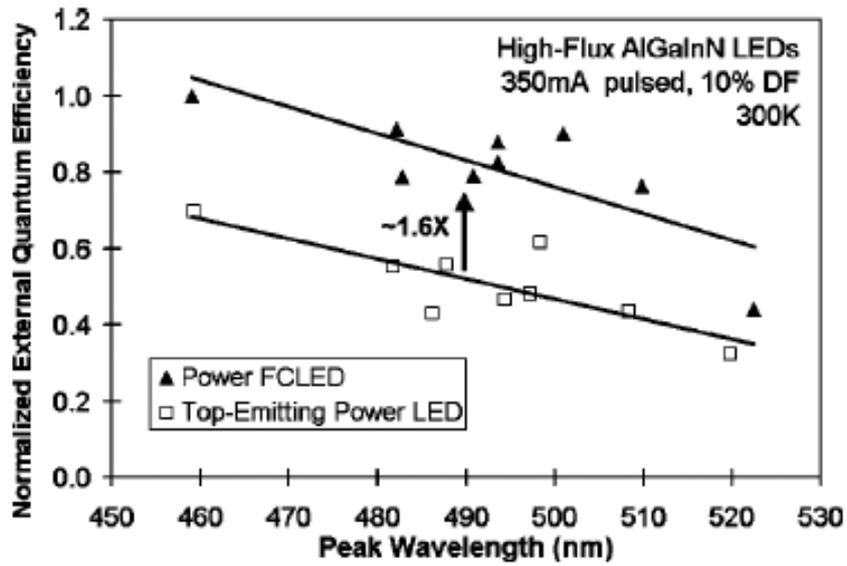


圖 2-9 覆晶型與傳統發光二極體光取出效率比較圖[11]

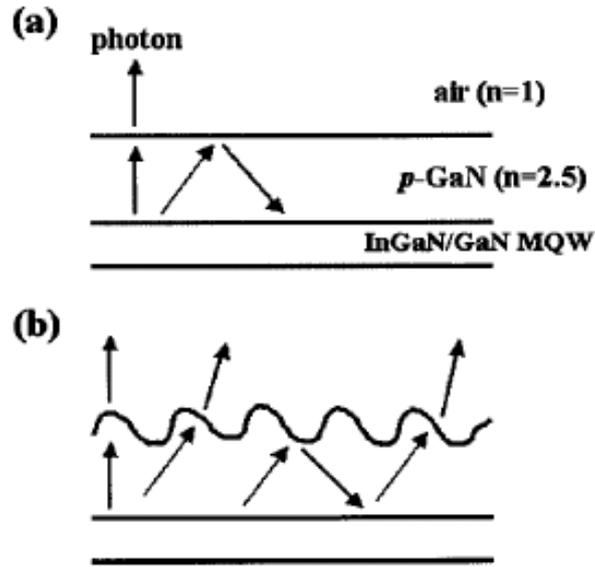


圖 2-10 不同表面粗糙度的可能光行進路徑[12]

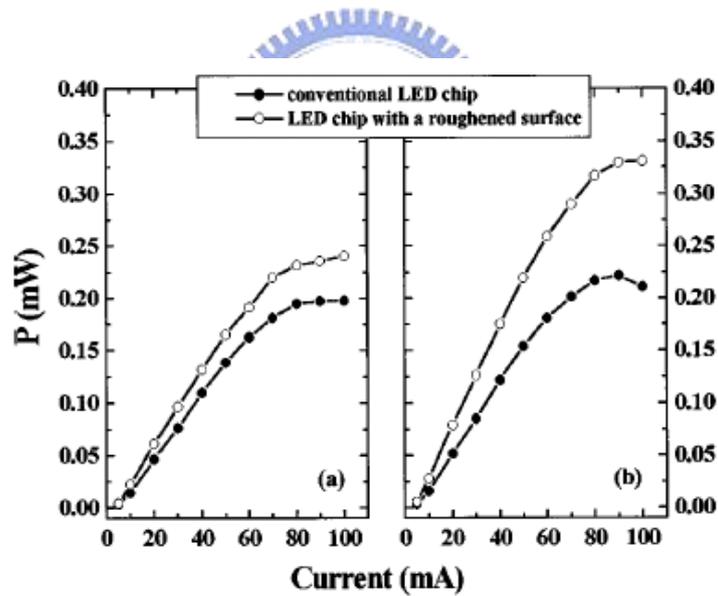


圖 2-11 傳統與經表面粗糙化的 LED 分別在(a) Sapphire 和(b)

Transparent metal layer 面檢測的發光功率差異[13]

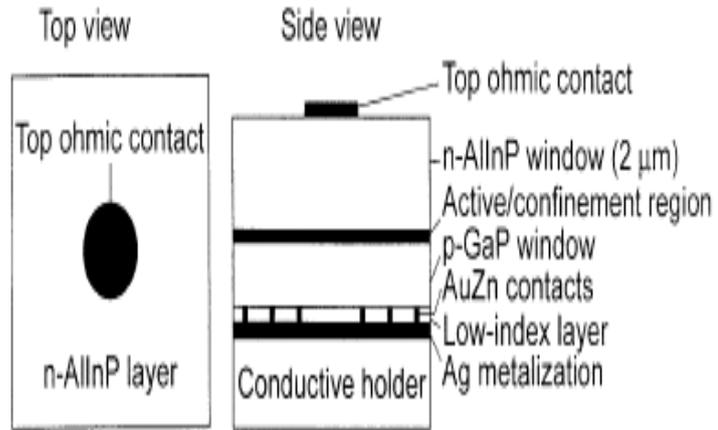


圖 2-12 DBR 型發光二極體示意圖[14]

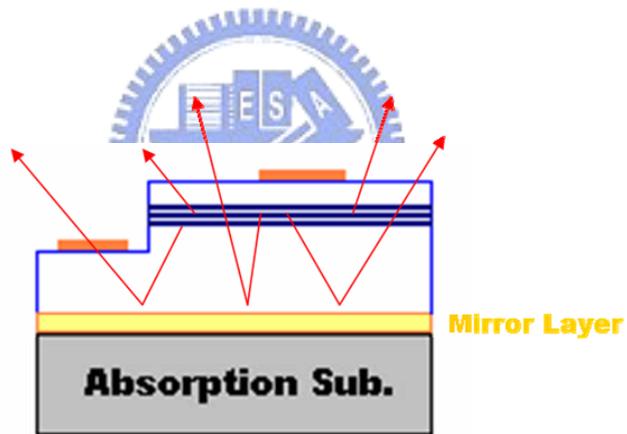


圖 2-13 利用鏡面反射層防止光被吸光基板所吸收[15]

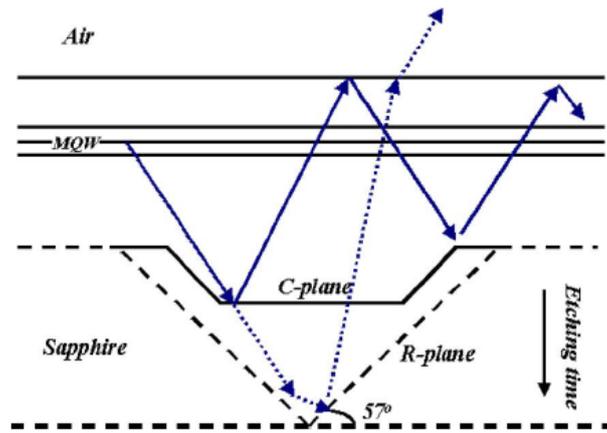


圖 2-14 光在藍寶石基板的行進路徑[16]

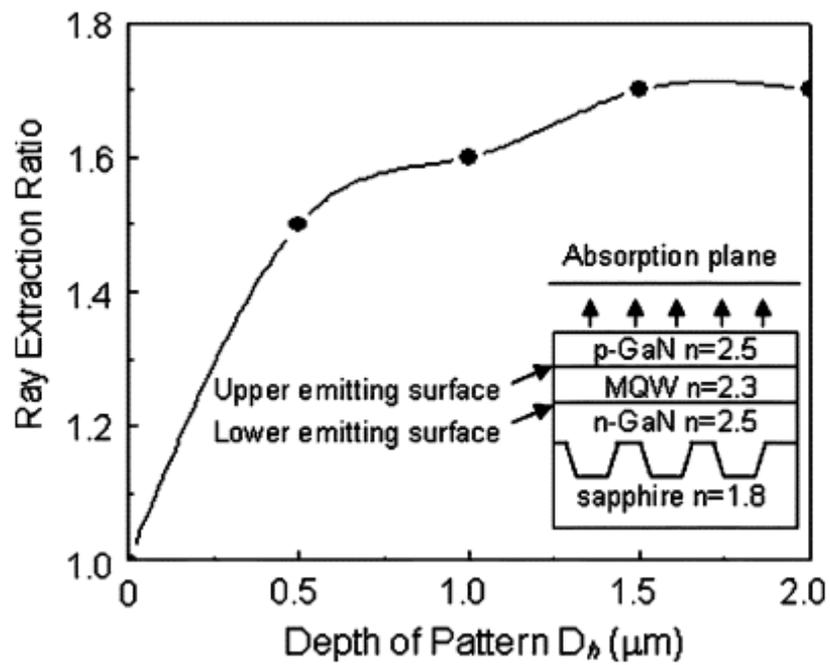


圖 2-15 模擬圖案深度對光取出效率的影響[17]

2. 磊晶品質

由於氮化鎵磊晶層與藍寶石基板的晶格常數(~15%)與熱膨脹係數(CTE)兩者之間所存在的大差異，因此一個非常大的貫穿差排缺陷密度(Threading dislocation density)。通常會從氮化鎵和基板的介面產生而貫穿氮化鎵磊晶層。而有關於此貫穿差排缺陷密度所發表過的數據大約在 10^9 - 10^{10} 的範圍之內。到目前為止，一些以降低差排缺陷密度而所開發的長晶技術，譬如像側向磊晶成長技術(Epitaxial lateral overgrowth, ELOG)、空橋式側向磊晶成長技術(Air-bridges lateral epitaxial growth, ABLEG)及 P endoepitaxy (PE)等[18]，已發表於期刊之上。

由於經由缺陷與差排所產生的載子復合是一種非輻射的現象，所以，此復合機制是導致熱能產生的最主要原因。缺陷跟插排會降低載子遷移率(Mobility)跟壽命(Lifetime)減少熱傳導的效率，這些都會減少元件的效能。而由磊晶品質較好的氮化鎵來做發光元件相對地也擁有比較良好的光電特性。

2.3 氮化鎵之成長

氮化鎵是非常重要的寬能隙(Wide bandgap)半導體材料，可以做綠光藍光到紫外光的發光元件，但是一直因為不易成長塊材(Bulk)

氮化鎵。現在只能依靠異質磊晶的方式去取得，而目前成長氮化鎵的基板主要是藍寶石基板。因為藍寶石基板跟氮化鎵的晶格常數有的15%的差異，磊晶層所產生的缺陷過多，且兩者的熱膨脹係數差異也大。當從沉積溫度降到常溫時，氮化鎵磊晶層受到兩軸的壓應力，則磊晶層有可能翹曲或破裂。

Material	Crystal structure	Lattice Parameter (Å)	Thermal expansion Coefficient(K ⁻¹)
GaN	wurtzite	a=3.189 c=5.185	5.59X10 ⁻⁶ 3.17X10 ⁻⁶
Sapphire	rhombohedral	a=4.758 c=12.991	7.5X10 ⁻⁶ 8.5X10 ⁻⁶

表 2-1 氮化鎵與藍寶石的材料參數

2.3.1 緩衝層(Buffer layer)[19]

由於上述原因，所得到的氮化鎵的品質一直不是很好。一直到1983年Yoshida等人用分子束磊晶(Molecular beam epitaxial, MBE)在藍寶石基板上先以高溫成長一層氮化鋁(AlN)緩衝層(Buffer layer)，又稱晶核成長層(Nucleation layer)，然後在其上成長氮化

鎵，可得品質較好的氮化鎵。之後 Amano 及 Akasak 等人用有機金屬氣相磊晶系統 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)，先用低溫約 600°C 再藍寶石基板上成長一層薄的氮化鋁。然後再其上以約 1000°C 之高溫成長氮化鎵，可以得到跟鏡面一樣的材料。1991 年 Nichia 公司的 Nakamura 等人則是在低溫用氮化鎵當緩衝層，然後再其上以高溫成長氮化鎵一同樣得到鏡面般的平躺的高品質的結晶體。圖 2-16 是此法成長氮化鎵時的程序圖。

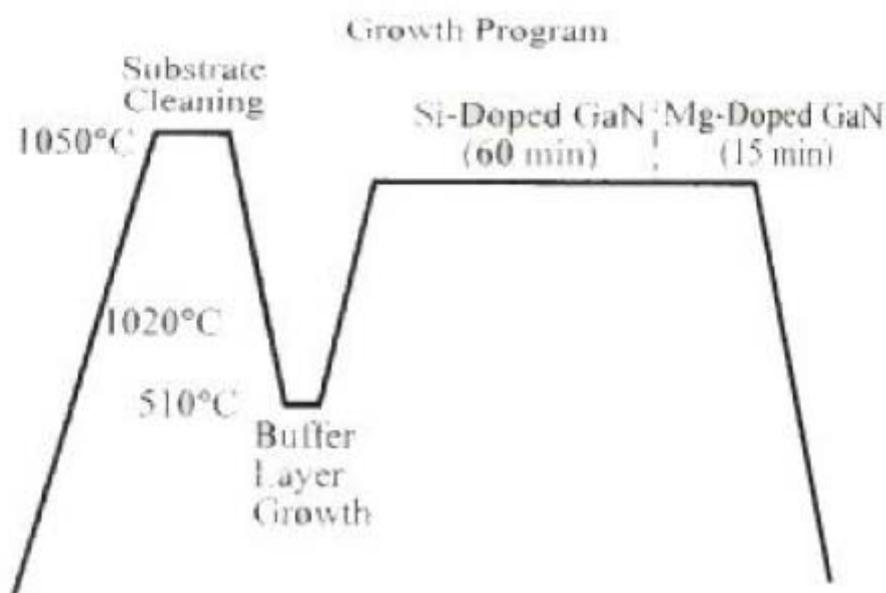


圖2-16 一般用緩衝層成長氮化鎵時的順序圖[19]

1. 氧化鋁緩衝層

最早用來當緩衝層的材料是氮化鋁(AlN)。1986 年Amano 等人用 MOCVD在900 ~ 1000 °C 高溫成長氧化鋁在(0001)面的藍寶石基板上，

然後在950 ~ 1060 °C時成長氮化鎵，得到X-ray半高寬約2.7min時最佳的材料。1988年Amano及Akasaki[20]等人第一次用低溫約600°C成長氧化鋁在藍寶石基板上，然後在1040°C高溫成長氮化鎵，得到品質優良的氮化鎵，室溫載子濃度 $2\sim 5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ，電子遷移率(Mobility) 359 ~ 439 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ，這個結果跟沒有緩衝層的比較，可以參考圖2-17。

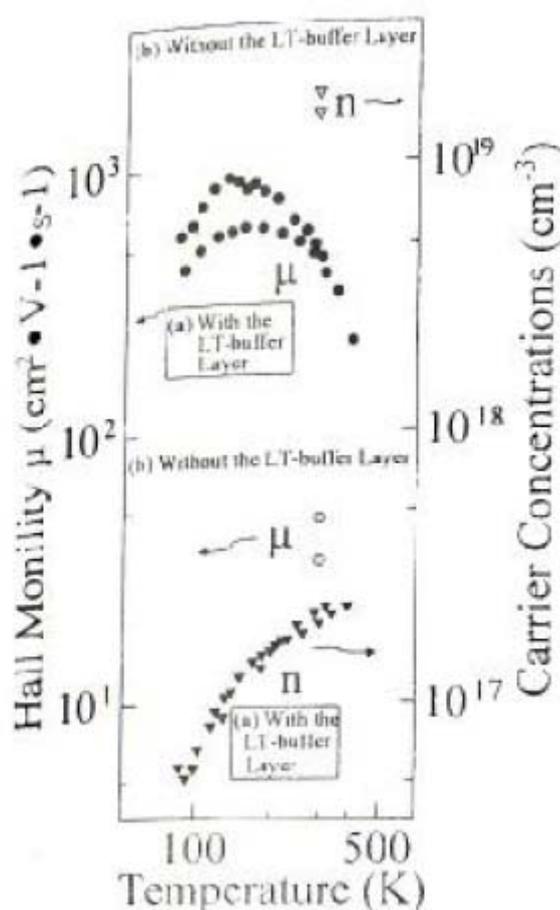


圖2-17 比較有無低溫緩衝層氮化鋁成長氮化鎵的電性[20]

Hirotsu[21]等人首先提出如圖2-18的成長程序，用來解釋氧化鋁緩衝層的功用。在圖2-18中其步驟如下：(1)是氧化鋁先長成柱

狀(Columar)高度相同的緩衝層(2)在高溫成長氮化鎵核心(3)核心繼續成長(4)形成島狀(Island)(5)橫向成長(6)聚結合併(Coalescence)繼續成長得到表面平滑的厚膜，Amano[22]等人在圖2-19中比較了有跟沒有氧化鋁緩衝層時，高溫的氮化鎵的橫向成長與垂直成長的關係，有了緩衝層，垂直方向會減緩成為二維(2-D)成長。如果沒有緩衝層的話，垂直方向成長迅速則會演變成不平的表面。

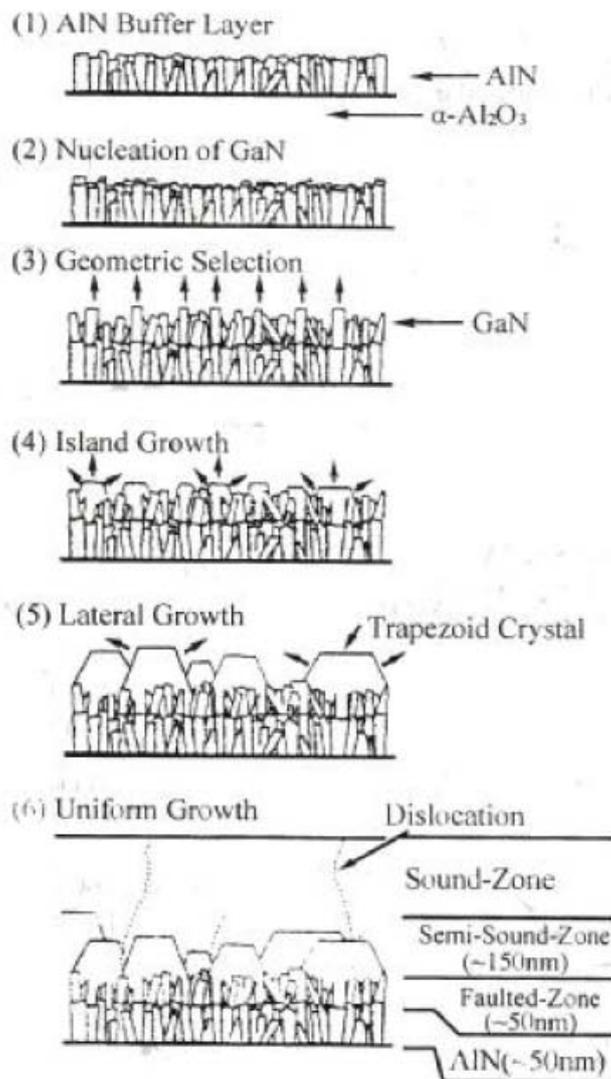


圖2-18 用氮化鋁緩衝層成長氮化鎵的程序[21]

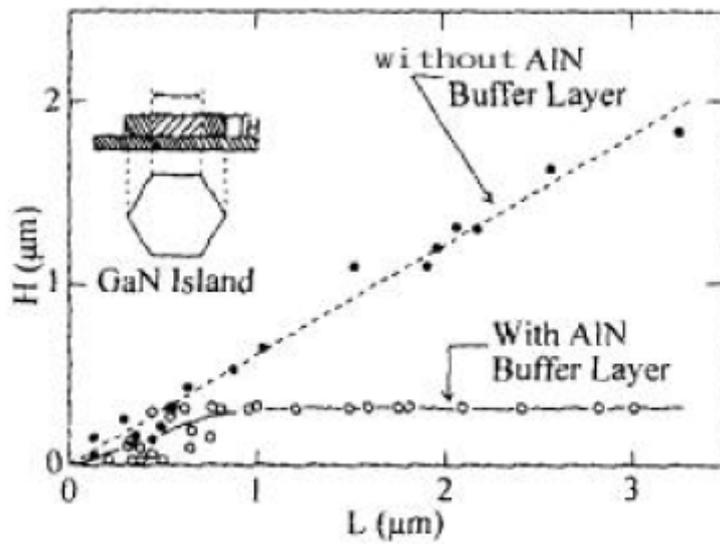


圖2-19 比較有無氮化鋁緩衝層時方向與垂直方向之成長關係[22]

Akasaki[23]等人在圖 2-20 中比較有無氮化鋁緩衝層時高溫成長氮化鎵之程序。其中圖(a)是有氮化鋁緩衝層的，圖(b)則是無緩衝層的。由圖可知有了緩衝層垂直方向成長相對橫向成長減少形成 2-D 成長以及平滑面，若無緩衝層則會如圖之結果會變成三維(3-D)之成長得到不平的表面。

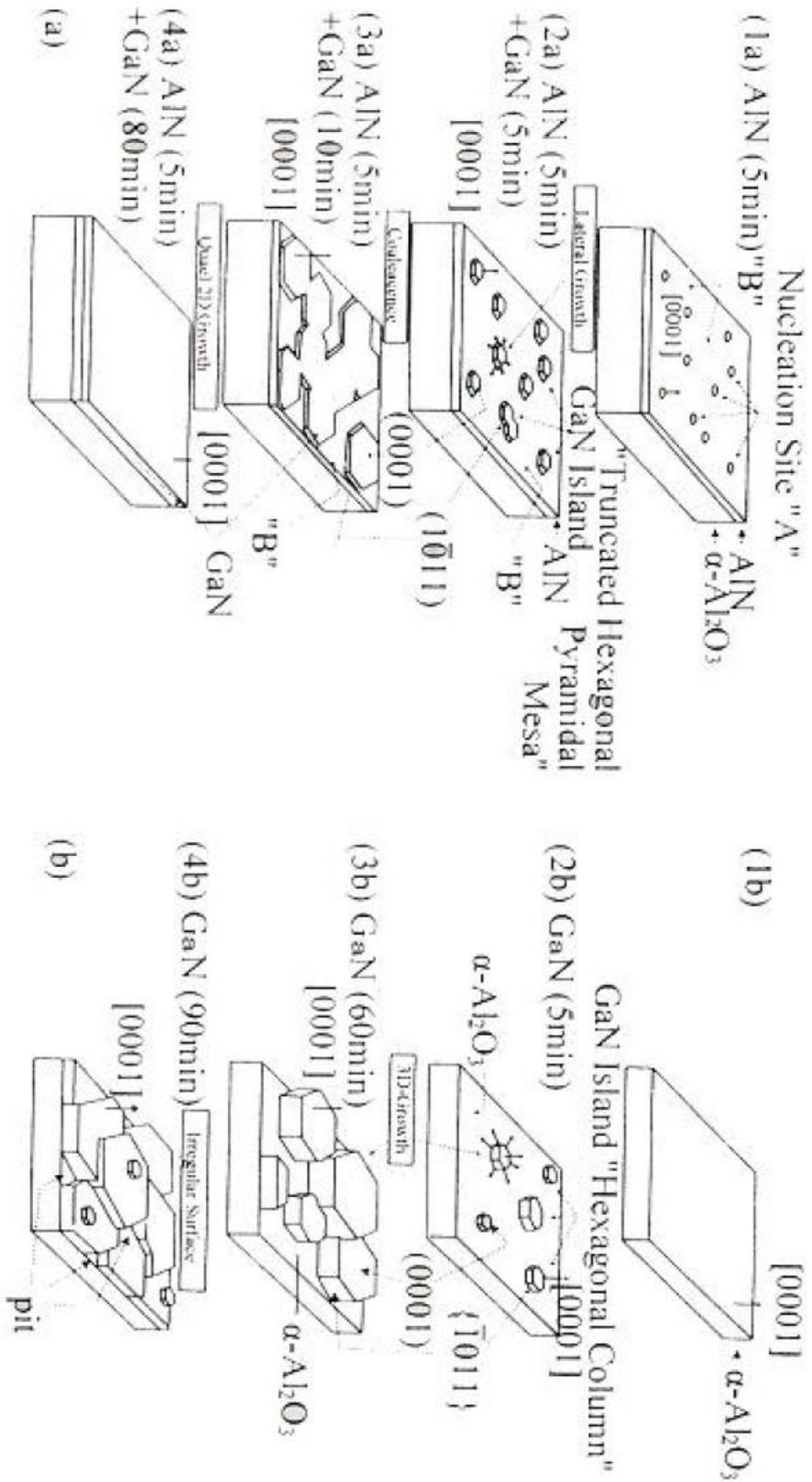


圖2-20 比較有無氮化鋁緩衝層時在藍寶石上成長氮化鎵之示意圖

[23]

2. 氮化鎵緩衝層

1991 年 Nakamura[24] 用 MOCVD 在 450~600°C 低溫時，首次成長用氮化鎵當緩衝層。然後升溫至 1000~1030°C 成長 4 μm 厚的氮化鎵，得到品質極佳的材料。其室溫載子濃度低至 $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ，電子遷移率高達 $600 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 。Nakamura 研究在不同緩衝層厚度時，載子濃度、電子活動率、XRC 半高寬之關係，請見圖 2-21。目前用氮化鎵做低溫緩衝層所成長之氮化鎵最高室溫電子電動率高達 $800 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ，由圖 2-21 可知緩衝層之後度再 200Å 時是最佳狀態。

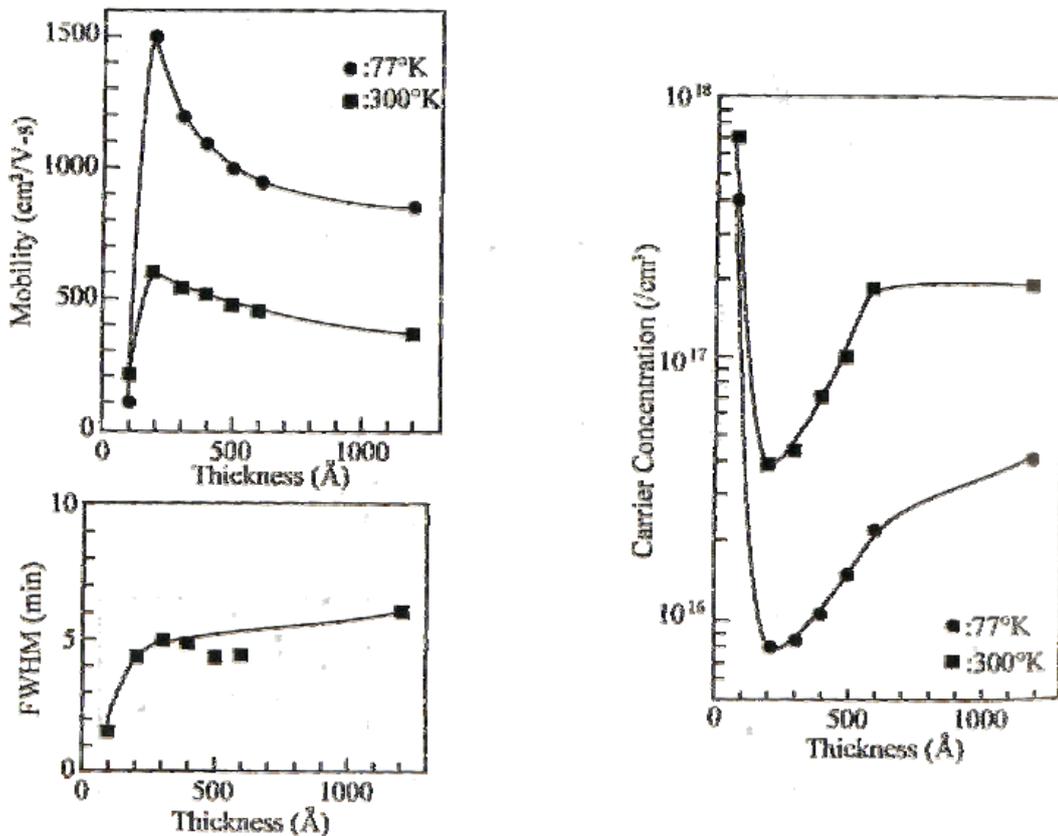


圖2-21 在室溫及77K時，電子活動率、載子濃度、X-ray半高寬與低溫氮化鎵緩衝層厚度的關係[24]

B. P. Keller 等人亦發現，在 600°C 成長之氮化鎵緩衝層其厚度在約 200Å 時，在高溫成長之氮化鎵其光學性質 I_b/I_d 之比(22K 時)，亦即帶邊之光機發光(PL)強度跟深層級(Deep level)之 PL 強度比最高，而且帶邊(Band edge)之半高寬也最低。

N. S. Yi[25]等人最近發表氮化鎵緩衝層在不同溫度(467~650°C)成長時，其晶體堆積(Stacking)由正方(Cubic)逐漸轉至六角形(Hexagonal)，用 PL 所量之緩衝層級高溫氮化鎵之結果繪在圖 2-22 中。由圖 2-22 可知，最佳成長溫度應在 505 左右，因為在此情況下之光譜，其黃光峰值(Yellow peak)最低。

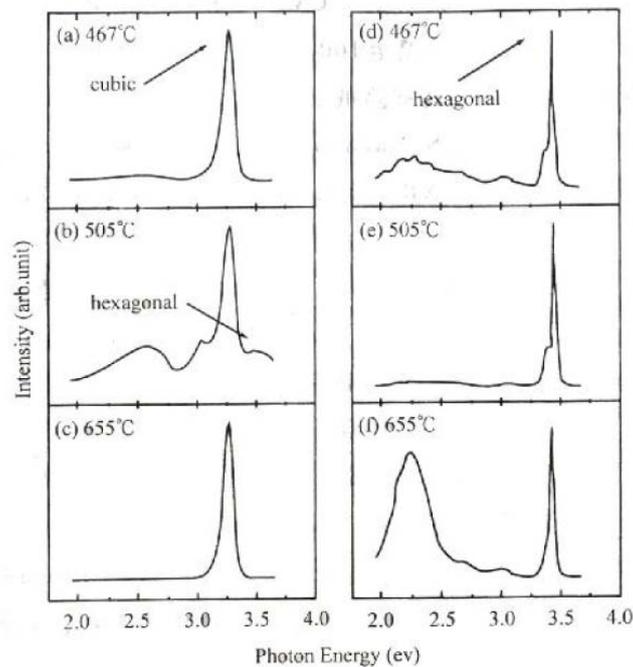


圖2-22 在不同溫度時之緩衝層及其相對高溫成長氮化鎵的光譜

圖(a)~(c)是緩衝層的光譜，(d)~(f)高溫成長氮化鎵的光譜

[25]

2.3.2 側向磊晶成長(Epitaxial lateral overgrowth, ELGO)[18][25]

一開始是利用成長緩衝層，可以降低基板跟氮化鎵之間的晶格差異，及熱膨脹係數的差異。這已經可以使差排密度降低至 10^8cm^{-2} ，足夠拿來做LED，但是要生產UVLED需要使差排的密度再降低於 10^8cm^{-2} 。隨著對磊晶層要求的提高，先是1994年Kato等人首先提出使用MOCVD在藍寶石上長出選擇性磊晶(selective epitaxy; SAE)的氮化鎵，選擇性磊晶就是在藍寶石上先成長氮化鎵後再成長氮化矽，之後再氮化矽上做圓形的圖案，之後氮化鎵成長時就只會發生在孔洞的地方。接著1997年Nakamura更利用側向磊晶成長(Epitaxial lateral overgrowth, ELOG)方法有效減少差排密度，進一步提升藍光雷射二極體之壽命。Nakamura利用ELOG方式製作出壽命達10000小時之藍光雷射二極體。

1. Standard ELOG

- (a)在藍寶石基板表面先成長一層GaN underlayer，當成晶核成長層(Nucleation layer)。
- (b)在GaN underlayer表面上以CVD方式來生長一層SiN or SiO₂，再經黃光製程後當作光罩。

(c)在藍寶石上長出選擇性磊晶的氮化鎵。

(d)在高溫下，再繼續成長GaN 此時會側向磊晶成長而聚合在一起，
得到一完整平滑的氮化鎵薄膜。

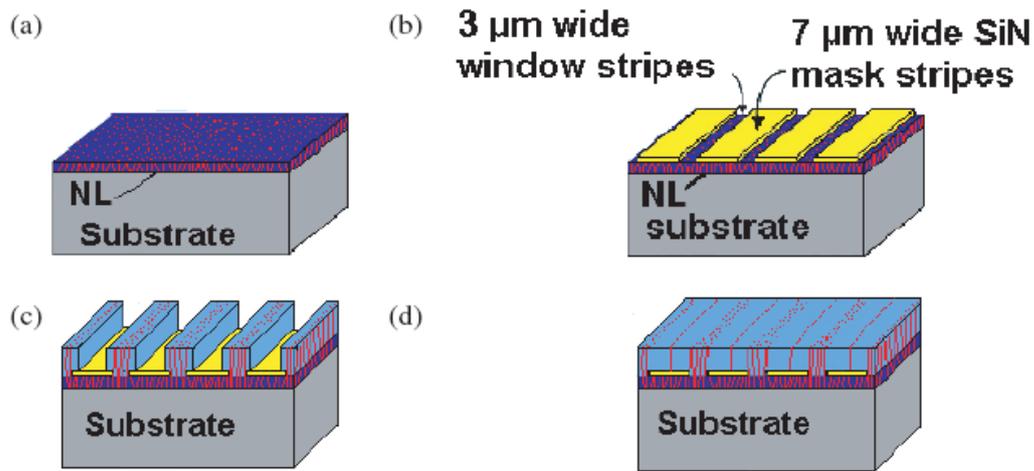


圖2-23 Stander ELOG流程圖[25]

圖2-24可以明顯看出，在mask stripes下方的差排全被擋住了，而其上方是以側向方式成長進來的，是無缺陷的(defectfree)。以此法可以大大降低差排密度，在晶格常數差異較大的異質磊晶中，基於選擇性磊晶(Selective Area Growth, SAG)原理所發展出來的ELOG，是一個有效降低差排的方法，因為晶體經由windows生長出來後，會越過masks橫向成長，而在masks下面的差排無法繼續向上延伸。同時，ELOG也在基板和磊晶層之間，提供一個緩衝層，用以減低因為熱膨脹係數不同所造成的破裂。

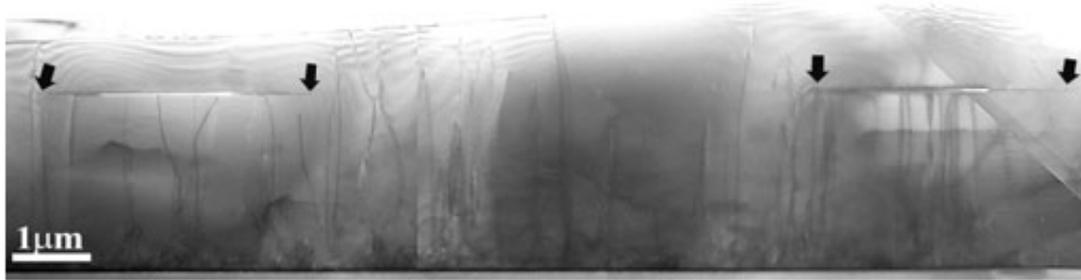


圖2-24 TEM 截面圖[25]

2. Pendeoepitaxy

Pendeoepitaxy是為了生長更均勻性的差排密度低的氮化鎵所發展出來的技術。在進行PE之前，先以下列程序製作substrate：

- (a)先在基板上成長緩衝層。
- (b)再以CVD製程，成長silicon nitride mask。經由黃光微影和蝕刻的方式，刻痕的深度要達到基板如圖2-25(b)。
- (c)氮化鎵會先側向成長。
- (d)當相鄰的GaN 區塊，互相接觸融合後，便向上成長。

當氮化鎵晶體向上成長的厚度超過silicon nitride的高度後，便會再次側向生長，越過silicon nitride連結成平整的氮化鎵晶體，然後再繼續向上成長。

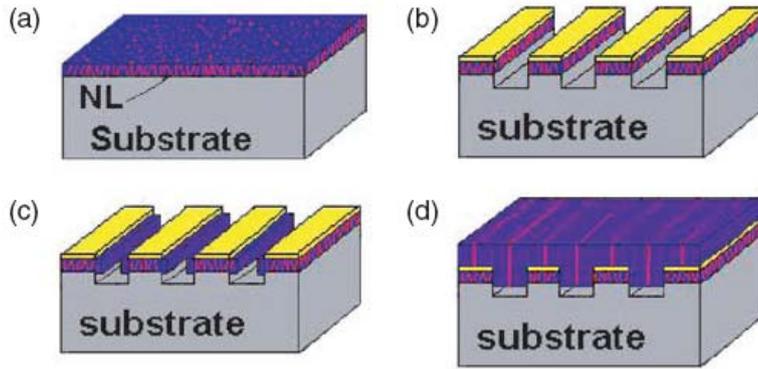


圖 2-25 PE 流程圖[25]

3. Two-step ELO (2S-ELO)

(a) 在藍寶石基板表面先成長一層 GaN underlayer，當成晶核成長層 (Nucleation layer)。

(b) 在 GaN underlayer 表面上以 CVD 方式來生長一層 SiN or SiO₂，再經黃光製程後當作光罩。

(c) 先長成有 (11-22) 傾斜面的 GaN (縱向成長速率大於橫向成長速率)。

(d) 再增加橫向成長速度，使相臨的 GaN 區塊連結。

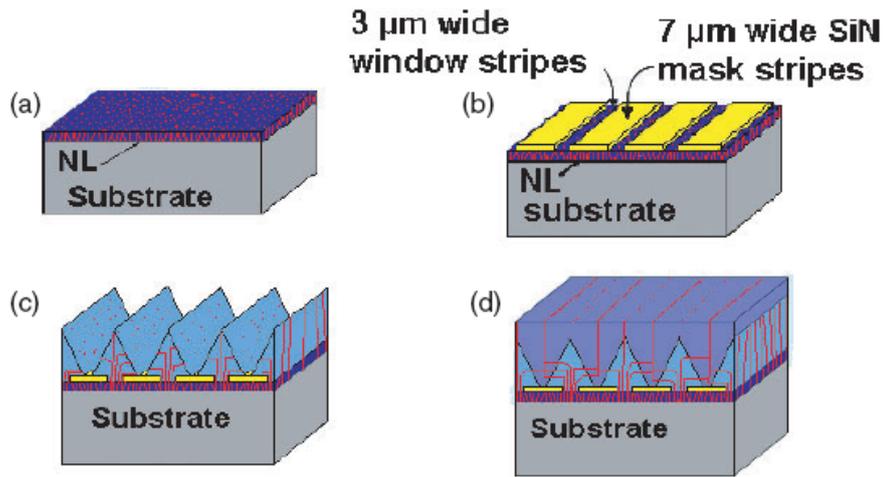


圖2-26 Two-step ELO流程圖[25]

mask底下的差排全被擋住 而window區的差排會轉向平行mask stripe方向延伸。唯一會產生向上延伸的差排區域，就是在mask上方，氮化鎵區塊聚合處。

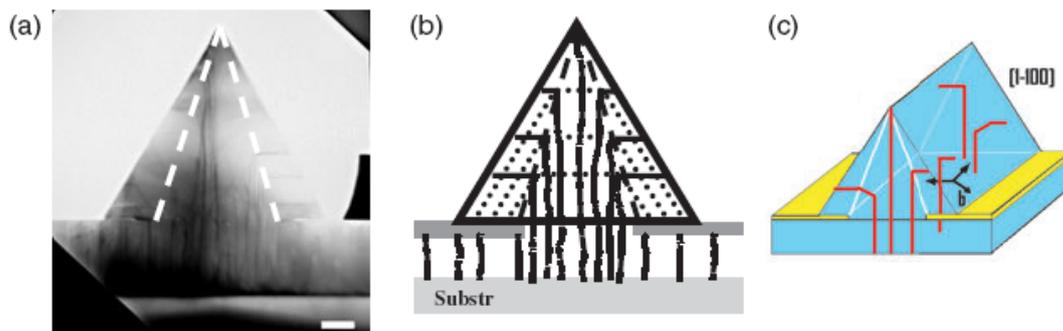


圖 2-27 差排在具有斜面(11-22)的氮化鎵分布圖[25]

2.3.3 圖案化藍寶石基板(Patterned sapphire Substrate, PSS)

使用圖案化藍寶石基板需執行一次成長所需的磊晶結構，而側向磊晶成長技術分別需要執行兩次的磊晶過程去去獲得其差排減少的目的。相比起來，使用圖案化藍寶石基板所需的時間成本會較低，而且也可獲得跟側向磊晶成長一樣的效果，可改善磊晶品質，進而有所地降低磊晶層內之差排缺陷密度。

一開始的基板使用標準的黃光製程後，在其上做出光罩，再經過高溫蝕刻，可得如圖 2-28，上有規則排列圖形。圖 2-29 為藍寶石(Al_2O_3)的分子結構圖，因為結構的關係，濕式蝕刻後，會產生特定的斜面(r-plane)出來。因圖案化基板的製作也可用乾式蝕刻，利用 ICP 吃出我們想要的圖案。只是因為 ICP 是用離子去撞擊基板表面而得到蝕刻的效果，所以基板表面會留下因撞擊而產生的應力和損害(damage)。這損害會影響氮化鎵磊晶成長而降低整個磊晶品質。圖 2-30 為用乾式蝕刻的 PSS。

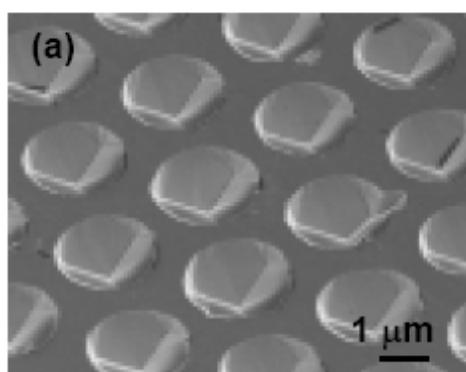


圖 2-28 溼式蝕刻的圖案化藍寶石基板[26]

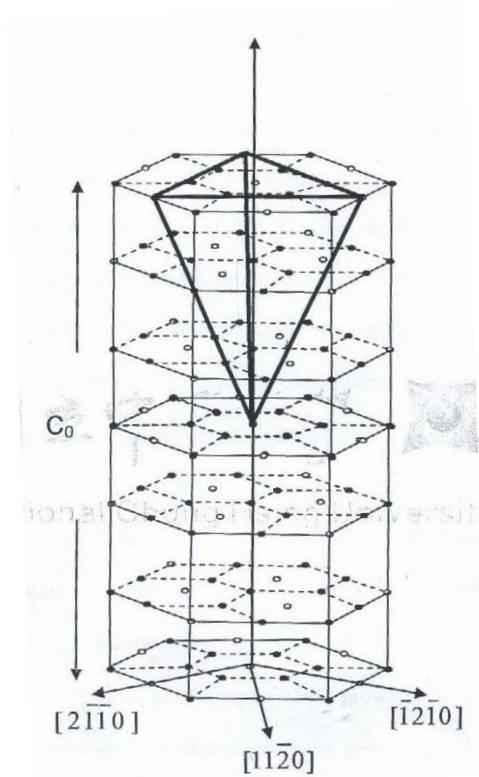


圖 2-29 藍寶石的結構圖 實心為 Al 空心為 O[26]

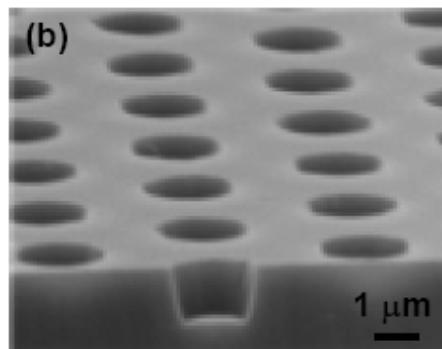


圖 2-30 乾式蝕刻的圖案化藍寶石基板[17]

接著用 MOCVD 成長氮化鎵：

- (a) 先在基板成長一層薄薄的氮化鎵。
- (b) 經時間慢慢成長，在洞口旁的氮化鎵會先以側向成長過來。
- (c) 洞內縱向成長的氮化鎵跟其上側向成長的會聚合在一起，並有

氣泡產生。

(d)最後再成長成一完整平滑地氮化鎵薄膜。

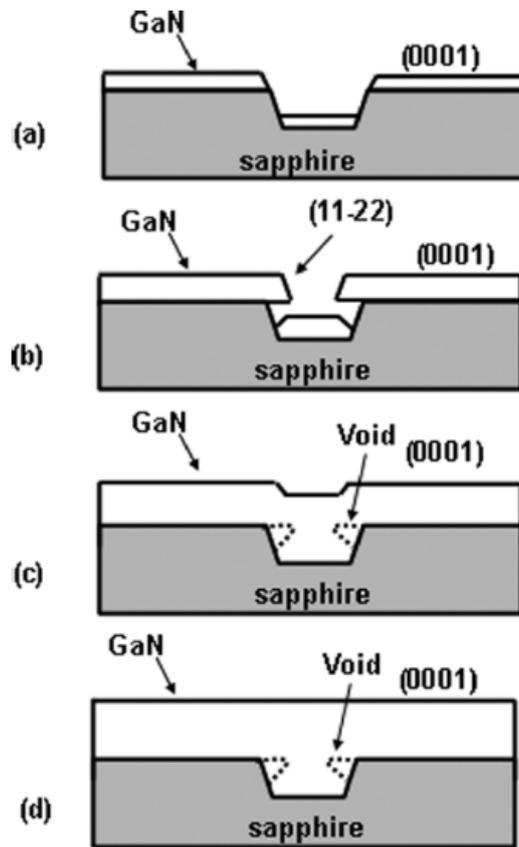


圖 2-31 PSS 之磊晶成長各階段圖[17]

圖 2-32 為 TEM 截面圖(a)是沒有圖案化的藍寶石基板，有很多差排從氮化鎵與基板的介面產生；(b)則有圖案化的藍寶石基板，可以明顯看到差排變少。利用側向磊晶成長出來的區域及此區域上方，差排大幅減少。而差排會因側向成長而彎了 90° ，同原本垂直基板的方向變成平行，而不會貫穿上去。

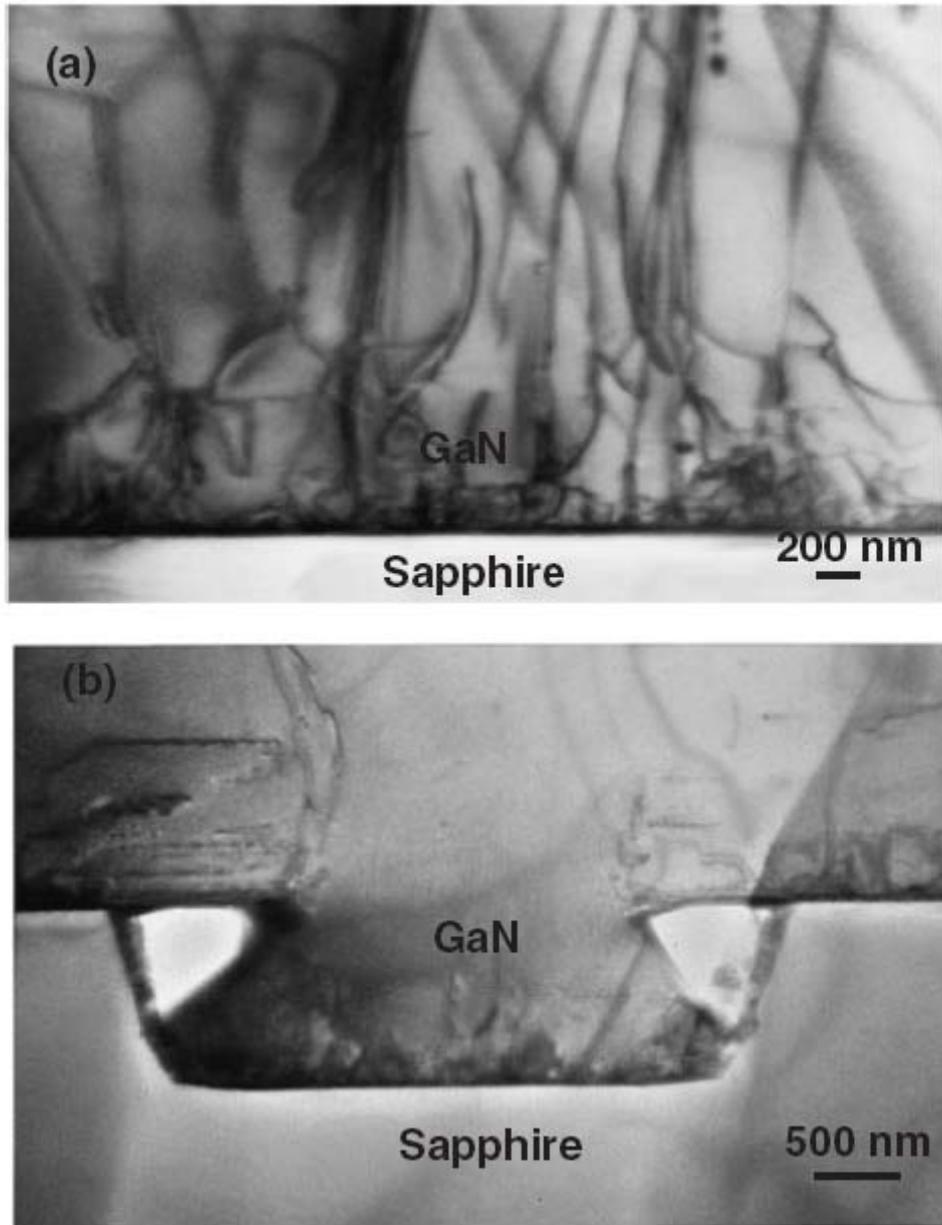


圖 2-32 TEM 截面圖[26]

圖案化藍寶石基板還可在跟側向磊晶成長技術結合，在圖案基板磊晶完成後，先用 CVD 長一層 SiO_2 做 mask，再次磊晶成長，進一步地使差排密度降低。圖 2-33 為 ELOG PSS 的 TEM 與示意圖。圖 2-34 為三種試片的比較，其中 ELGO PSS 的腐蝕坑密度(Etch pit density，

EPD)最低，跟單使用圖案化基板的試片有著近三百倍的差距，與傳統的基板相比，差距更大，約三千倍。

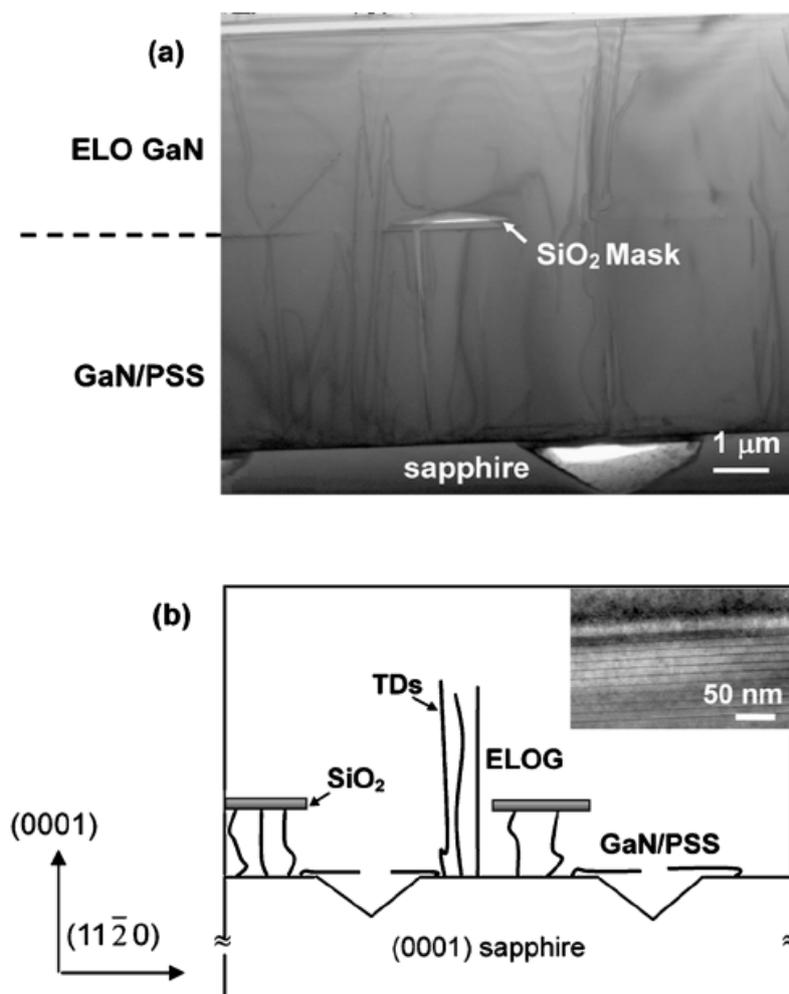


圖 2-33 ELOG PSS 示意圖[27]

Sample	DCXRD-FWHM (arc sec)		Etch pit density (cm ⁻²)	PL intensity (a.u.) I_{BF}/I_{YL}	PL (FWHM) (meV)
	(002)	(102)			
ELOG-PSS	210	240	6×10^5	3.4	72
PSS	230	280	2×10^8	2.7	79
Sapphire	240	300	2×10^9	2.1	83

表 2-2 三種試片 FWHM、EPD、PL intensity 的數據[27]

三、 實驗方法

3.1 圖案化藍寶石基板(Patterned sapphire substrate)的製作

先利用電漿輔助化學氣相沈積(PECVD)，在厚度 $430\ \mu\text{m}$ c-plane(0001)的藍寶石基板上沉積 1000Å 的氧化層，經黃光製程在其上作出圖案。再以氧化物蝕刻緩衝液(BOE, Buffer oxidation etchant)蝕刻出光罩。而蝕刻溶液加熱到 270°C 後，再把藍寶石基板放入蝕刻，蝕刻時間約 8 分鐘，可得蝕刻深度約 $1.2\ \mu\text{m}$ 的一次蝕刻的圖案化藍寶石基板。再經過一次蝕刻，約 2~6 分鐘，得到二次蝕刻的圖案化藍寶石基板。最後 OM、AFM、Confocal microscopy 分析表面形貌。



3.1.1 蝕刻溶液與光罩圖形參數

蝕刻溶液主要有三種

1. 磷酸(85wt%)
2. 硫酸(98wt%)
3. 混合溶液(磷酸:硫酸=3:1)

光罩的設計則是把全部區域分成八區，其中有六區有圖案，這六區內的直徑(Diameter)和間距(Spacing)分別為 $2\ \mu\text{m}$ 、 $2.5\ \mu\text{m}$ 、 3

μm 、 $3.5\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 。剩下的兩區都沒有圖案，只是當在蝕刻時一區有用氧化層保護，當作是參考區；另一區則無氧化層保護，直接跟蝕刻溶液反應。

3.2 利用 MOVCD 成長 LED 結構並製作 LEDs

利用有機金屬氣相磊晶系統 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) 在圖案化藍寶石基板上成長 LED 結構，在其上成長了 $1.5\mu\text{m}$ u-GaN、 $2.5\mu\text{m}$ GaN:Si、 50nm ALGAN:Si、InGaN/GaN multiple quantum well、 50nm AlGa:Mg、 700nm GaN:Mg，長完 LED 結構後先用乾式蝕刻 (ICP) 蝕刻出 n-pad 的位置，然後於 p-GaN 沉積 ITO 300nm ，再進行 Mesa 與 Pad 黃光之定義，最後沉積 n-pad 與 p-pad 電極，即可完成 GaN 發光二極體。

3.3 微結構分析與電性量測

利用聚焦離子顯微鏡 (Focused ion beam, FIB) 觀察 LED 結構截面與製作 TEM 試片，之後再用場發射穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察 LED 結構內差排分布。最後在量測 LED 的 I_v (Intensity) 與 Output power。

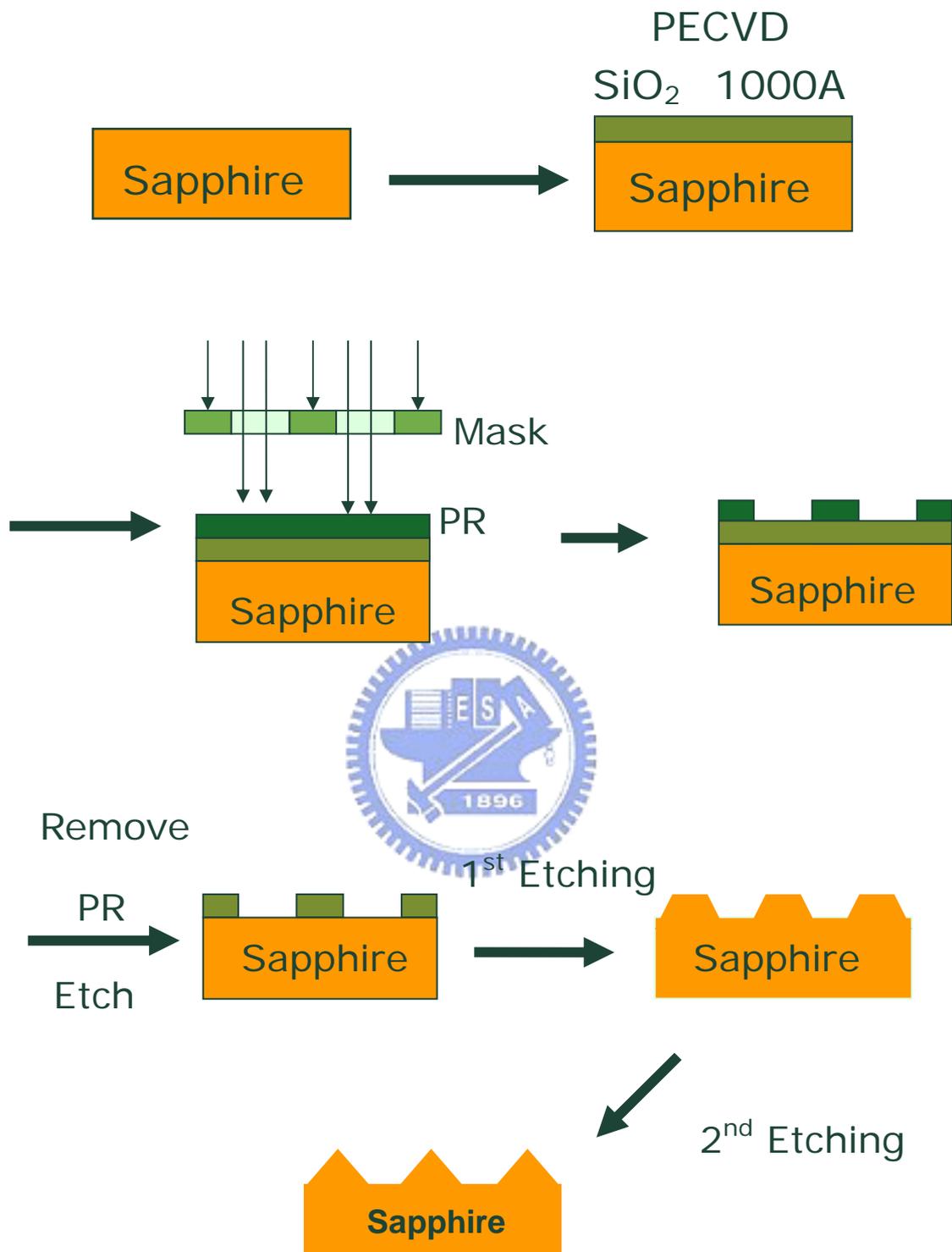


圖 3-1 圖案化藍寶石基板製作流程圖

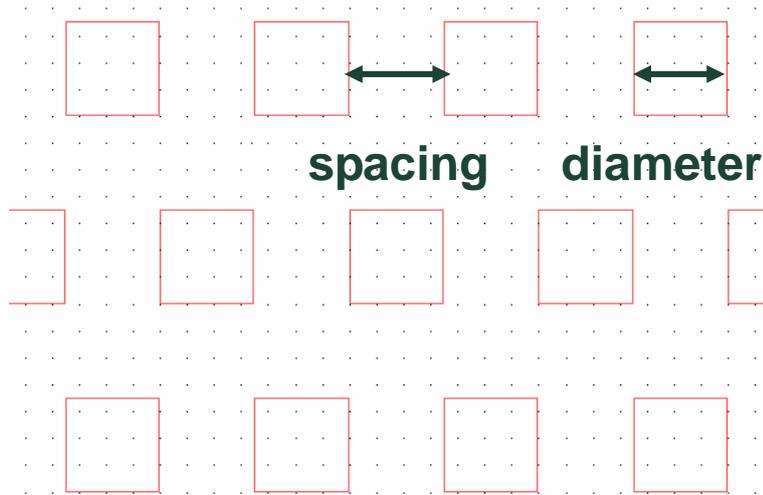


圖 3-2 光罩圖案設計

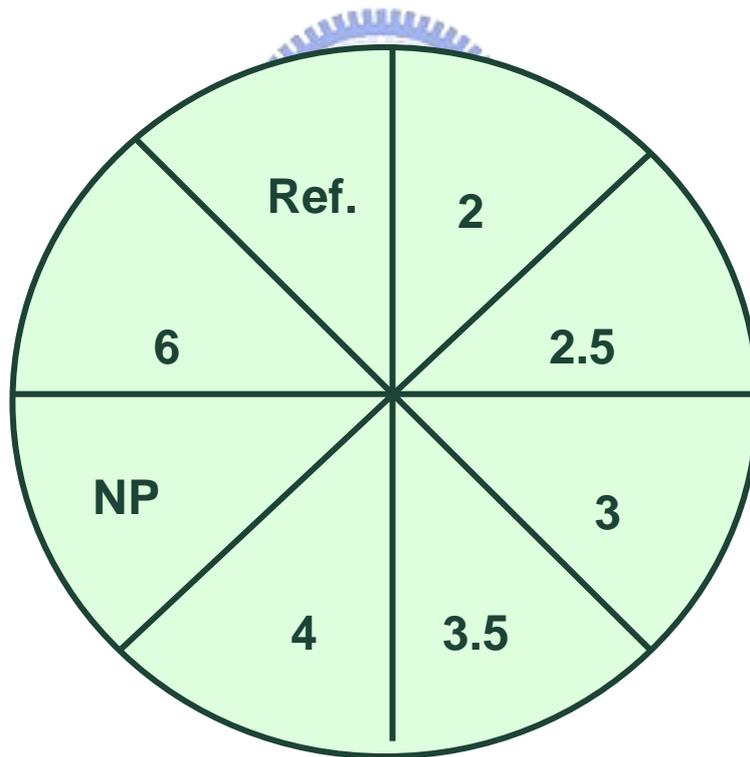


圖 3-3 光罩 layout

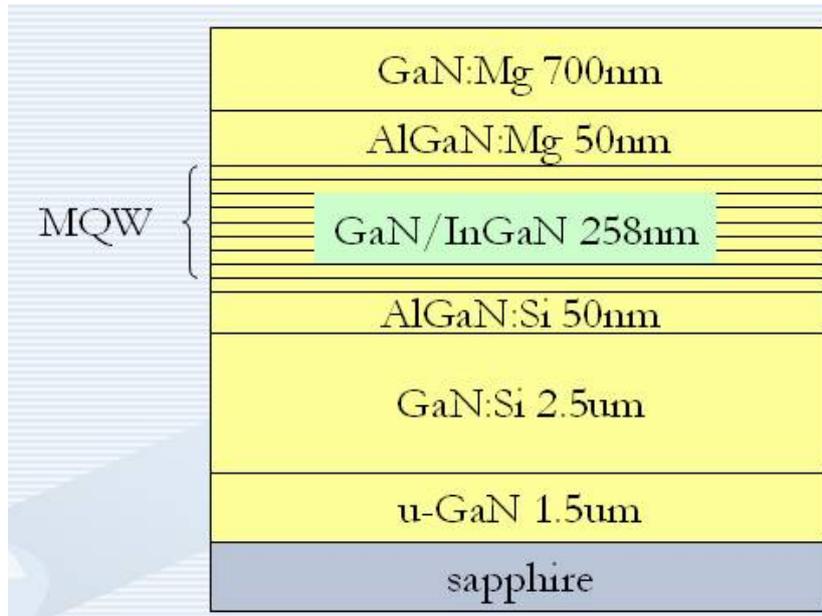


圖 3-4 LED 結構圖

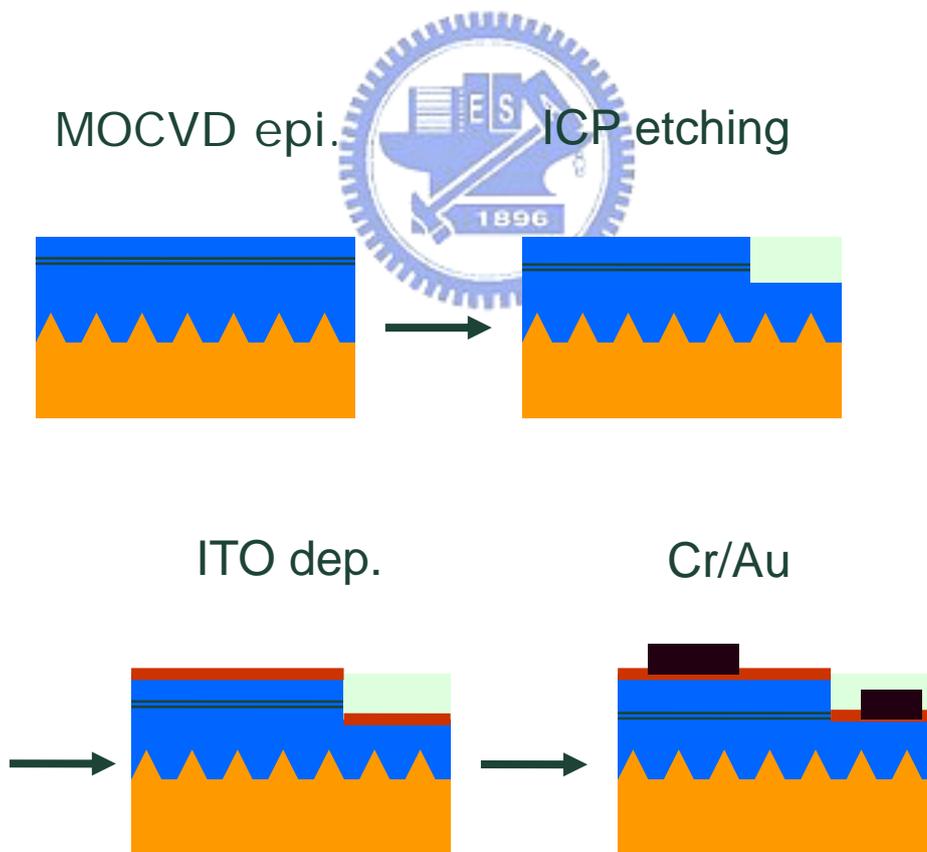


圖 3-6 LED 原件製作流程

四、 結果與討論

4.1 利用不同的蝕刻溶液製作圖案化藍寶石基板

製作圖案化藍寶石基板可以利用濕式蝕刻或者乾式蝕刻，本研究使用的是濕式蝕刻。跟乾式蝕刻比較起來，濕式蝕刻可以得到特定的晶面--r-plane，而且也不會像使用乾式蝕刻(ICP)，因為運用離子撞擊表面而使基板表面產生損傷(Damage)，進而使磊晶品質變差。由於藍寶石基板非常穩定，需在非常高溫($>250^{\circ}\text{C}$)，並以硫酸和磷酸當蝕刻溶液，才能獲得較明顯的蝕刻效果。圖 4-1 為各個蝕刻溶液的溫度對蝕刻速率的關係圖。由圖 4-1 可以看出在 250°C 以下，蝕刻速率幾乎等於零，直到 260°C 才有較明顯的蝕刻效果。隨著溫度的增加，蝕刻速率以幾何增加，大幅提昇。 320°C 的蝕刻速率大約是 280°C 蝕刻速率的 9 倍。

溫度僅升溫 40°C ，但蝕刻速率卻提升 9 倍，而且純磷酸和混合溶液(磷酸:硫酸=1:3)在同溫度時，蝕刻速率也有一定的差距，透露出溫度及溶液配比的變化對於蝕刻速率有著很大的影響。

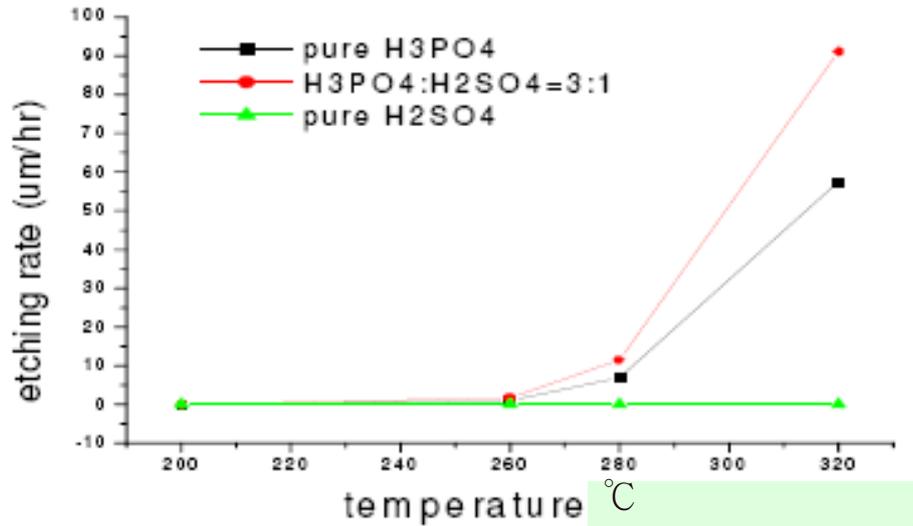


圖 4-1 三種蝕刻溶液在各溫度的蝕刻速率[28]

從圖 4-1 可以很清楚得知用混合溶液有較大的蝕刻速率最高，純磷酸次之，純硫酸則沒有蝕刻的效果。而圖 4-2 是改變混合溶液的配比對蝕刻速率的影響，隨著硫酸比例的增加，到達 75% 時有最快的蝕刻速率。本研究的混合溶液配比就是使用這個配方，磷酸：硫酸=1：3。

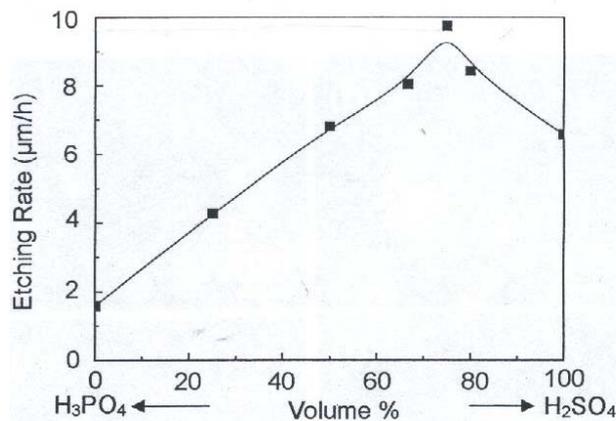


圖 4-2 在 280°C 蝕刻溶液配比改變對蝕刻速率的影響[26]

4.1.1 以純磷酸當蝕刻溶液

基板上並無特殊處理，僅是把基板表面做簡單的清洗。接著就以純磷酸當蝕刻溶液，條件為溫度 270°C 時間 10 分鐘，蝕刻完畢後以 OM、AFM、SEM 等觀察。圖 4-3 為 OM 圖，首先磷酸並不會蝕刻出特定的晶面，而是整個表面向下蝕刻，其中會在表面形成若干個凹洞。圖 4-4 和圖 4-5 分別為 SEM 圖和 AFM 圖，二圖都是對基板上的凹洞作觀察。SEM 上的似漏斗狀的凹洞，其斜面是連續平順，並沒有特定的晶面產生，洞的大小約 3 μm ，深度從 AFM 圖得知約幾百 nm 深。



圖 4-3 經磷酸蝕刻後基板的表面形貌

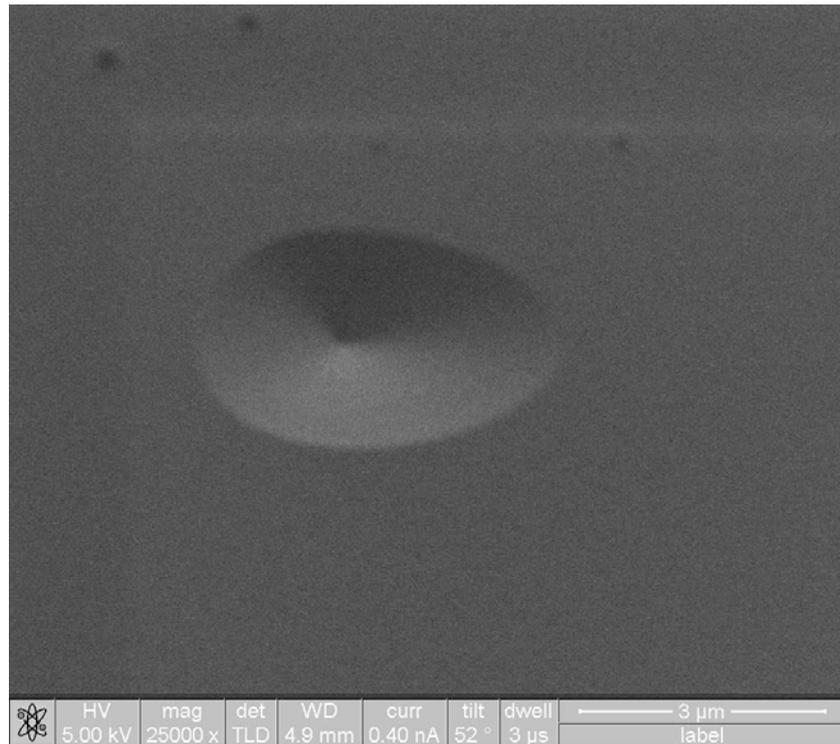


圖 4-4 蝕刻後基板表面上的凹洞 SEM 圖

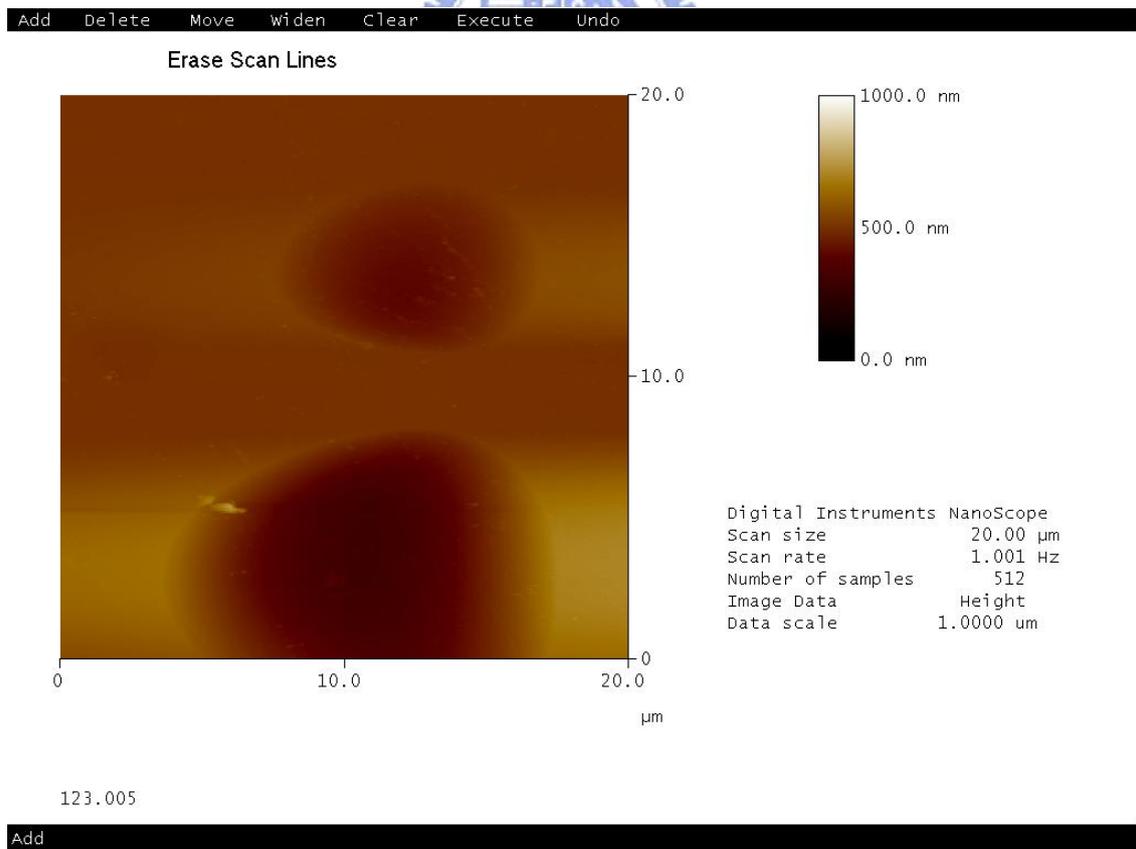


圖 4-5 蝕刻後基板表面上的凹洞 AFM 圖

4.1.2 以純硫酸當蝕刻溶液

基板上一樣無特殊處理，僅經簡單清洗。蝕刻條件有 250°C 10 分鐘、270°C 5 分鐘。從蝕刻速率表可以知道，純硫酸蝕刻並不會造成厚度的減少，但蝕刻完會有類似表面粗化(Surface roughing)的作用。從 OM、AFM、SEM 等觀察，會在藍寶石基板的表面蝕刻出很多三角錐或多角錐，隨著時間或溫度增加，其角錐會越來越大顆，表面粗糙度上升。

圖 4-6、4-7 為條件 250°C 10 分鐘的 SEM 和 AFM 圖。基板上出現許多較小顆的角錐，大小小於 $2\mu\text{m}$ ，角錐的形狀則是沒有規則的，有三角錐、四角錐、五角錐等。圖 4-8、4-9 為 270°C 5 分鐘的 SEM 和 AFM 圖。與 250°C 10 分鐘的比較，雖然蝕刻時間縮短了一半，但溫度升了 20°C，其蝕刻程度還是明顯增加不少，角錐大都 $3\mu\text{m}$ 以上。表示在蝕刻時溫度因素影響程度遠遠大於時間因素，所以在作蝕刻時蝕刻溫度的選擇極為重要。

當其藍寶石基板表面完全沒有用氧化物當光罩時，用純硫酸當蝕刻溶液，因為藍寶石基板本身晶體結構的關係，而得到的粗糙表面，此圖形稱之為 Nature pattern。

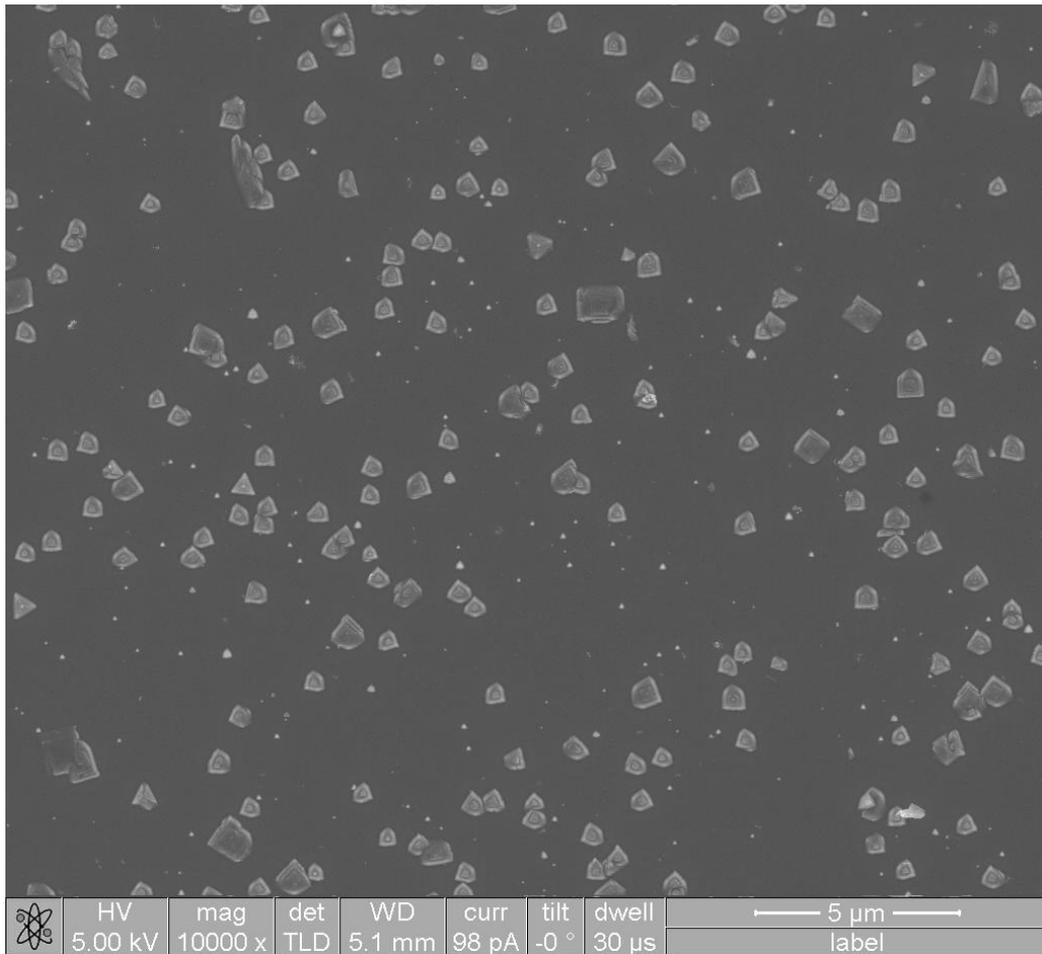


圖 4-6 用純硫酸在 250°C 蝕刻 10 分鐘的 SEM 圖

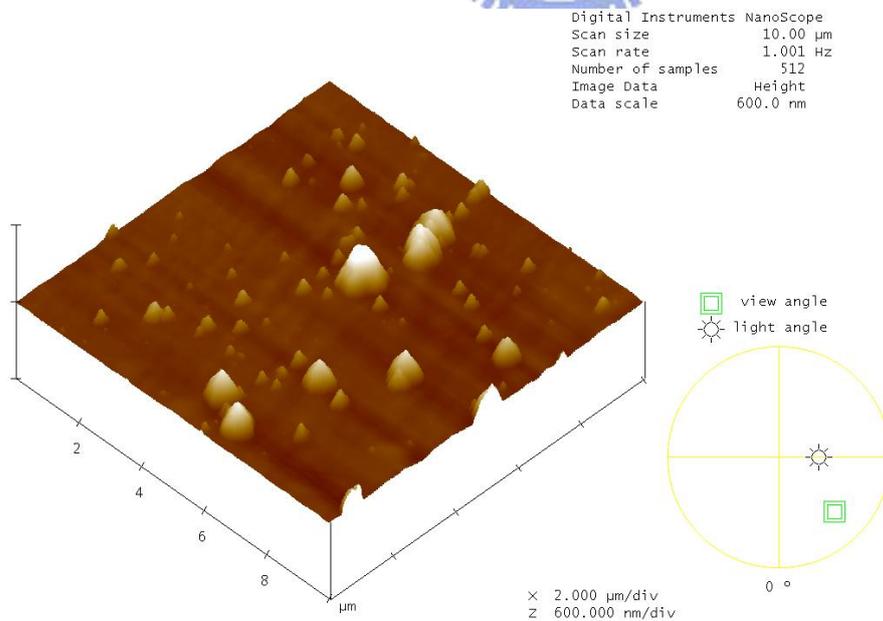


圖 4-7 用純硫酸在 250°C 蝕刻 10 分鐘的 AFM 圖

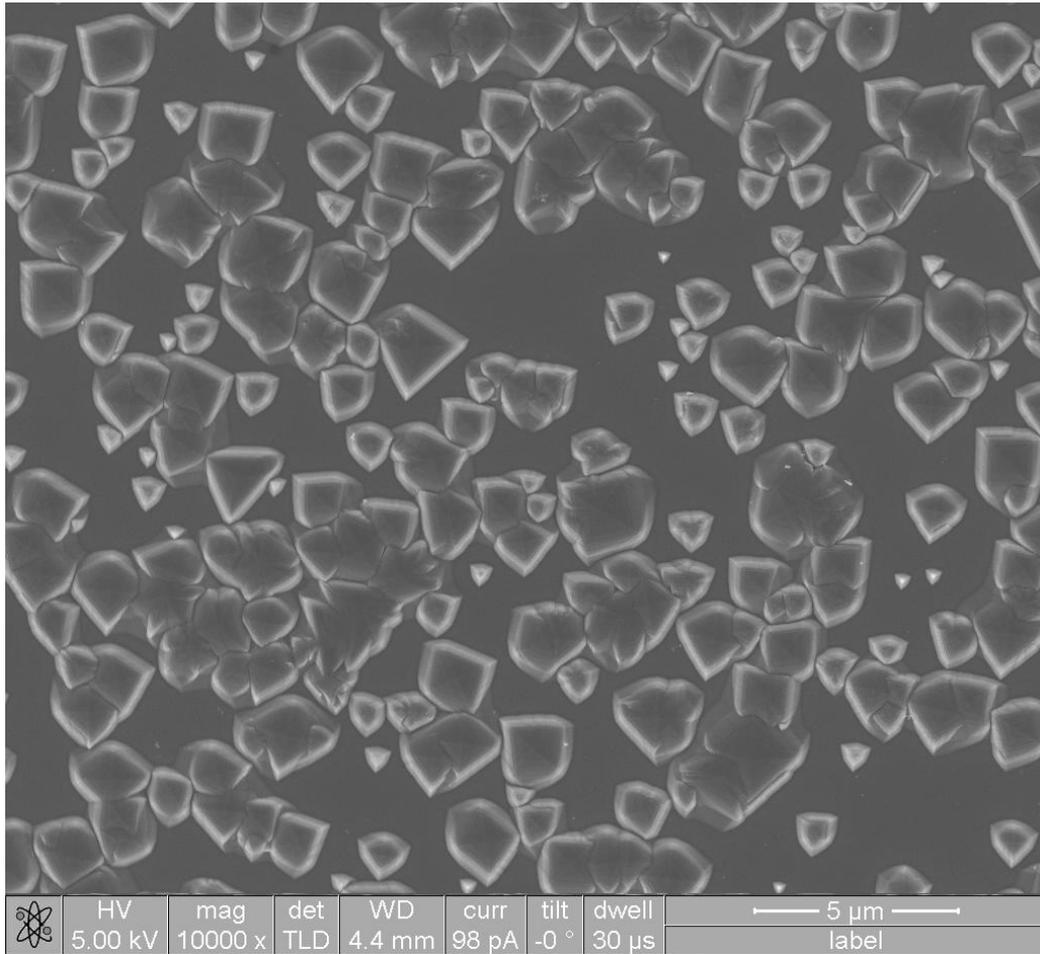


圖 4-8 用純硫酸在 270°C 蝕刻 5 分鐘的 SEM 圖

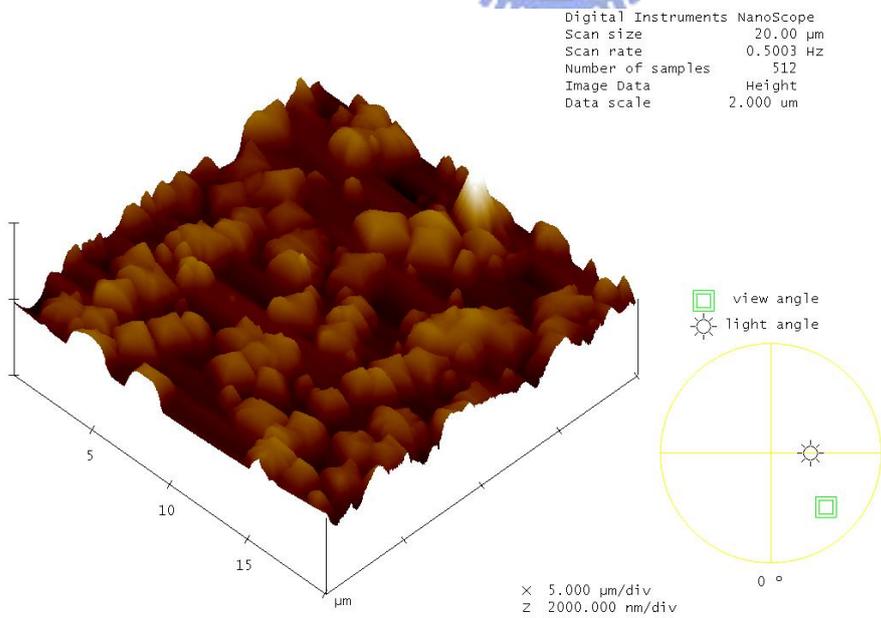


圖 4-9 用純硫酸在 270°C 蝕刻 5 分鐘的 AFM 圖

由於藍寶石基板的主要成分為氧化鋁(Al_2O_3)，經高溫蝕刻時會跟蝕刻溶液 H_2SO_4 反應，形成不溶解的沉澱物 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ & $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 。此沉澱物會在基板表面沉積，這沉澱物可用超音波震盪器，把它從基板表面去除。而此沉澱物在蝕刻時會阻礙基板表面跟硫酸反應，跟沒有沉澱物影響的表面相比，可以明顯看到其角錐會比沒有沉澱物覆蓋的角錐較小顆且其高度也較低。

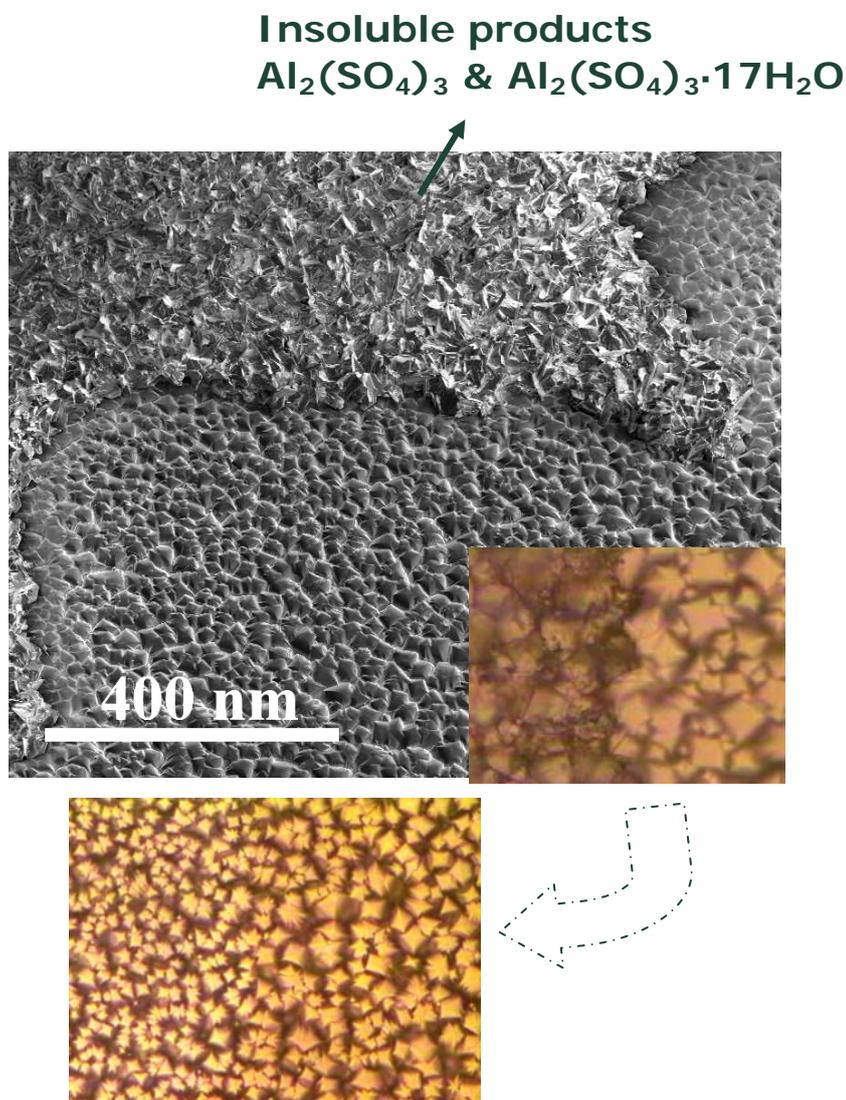


圖 4-10 硫酸跟藍寶石基板所反應生成的沉澱物

4.1.3 以混合溶液($H_3PO_4:H_2SO_4=1:3$)當蝕刻溶液

先經黃光製程，在藍寶石基板上開出圖形以氧化層當光罩，再用此混合溶液做蝕刻，條件為 $270^{\circ}C$ 8 分鐘，蝕刻完畢後，圖 4-11 為蝕刻完後的表面圖，從圖 4-12 可知圖形類似一個三角錐，但其頂端一個平頂為 c-plane(0001)，三個斜面為 r-plane $\langle 11-20 \rangle$ ，角度為 57° ，高度約 $1.2\mu m$ 。

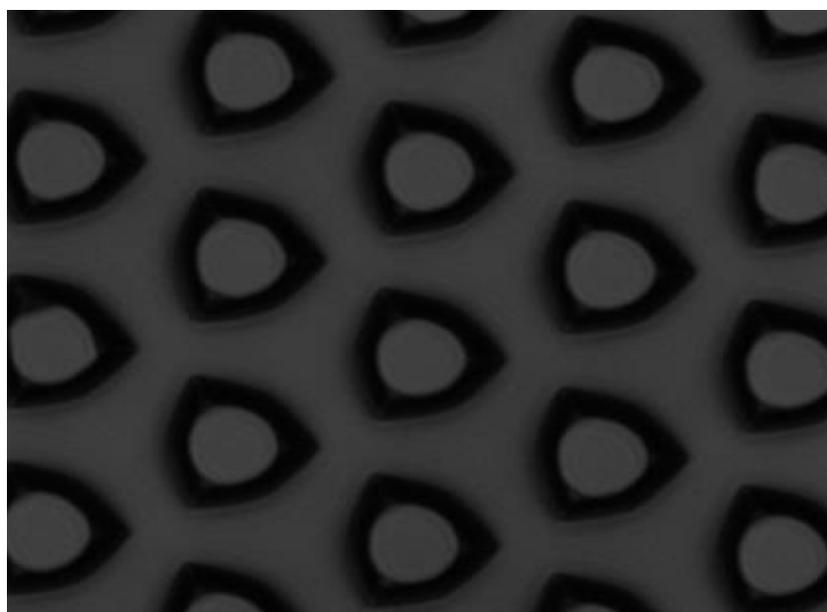


圖 4-11 蝕刻完後表面形貌圖

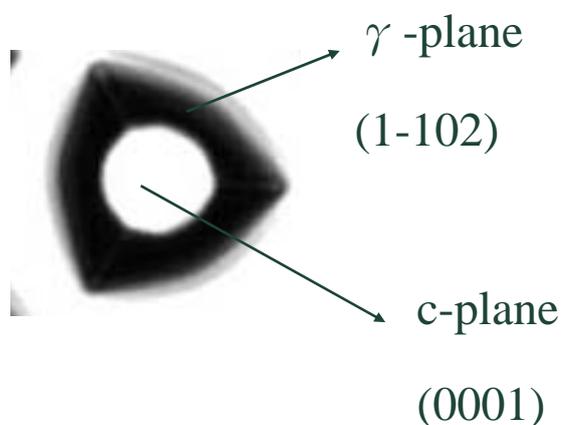


圖 4-12 角錐的各個晶面

圖 4-13 為蝕刻完後的 OM 圖，其尺寸為 $3\mu\text{m}$ 。因為藍寶石的晶體結構關係，所以以濕式蝕刻都會吃出特定的平面 r-plane，而形成角錐狀。因此光罩的製作，不管上面圖形是圓型、正方形、正六角形都會吃出角錐。圖 4-14 的尺寸為 $6\mu\text{m}$ ，經過蝕刻後一樣是吃出角錐只是上面會有平頂，為光罩的圖形正方形。

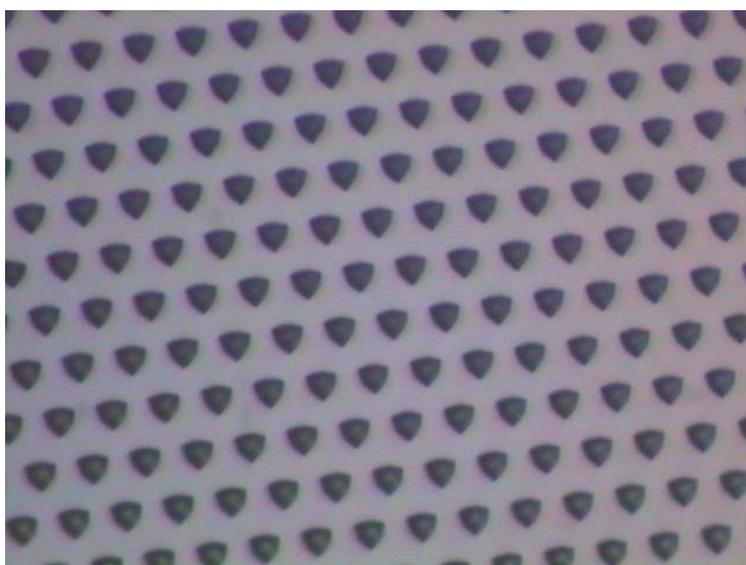


圖 4-13 尺寸為 $3\mu\text{m}$ 的 OM 圖

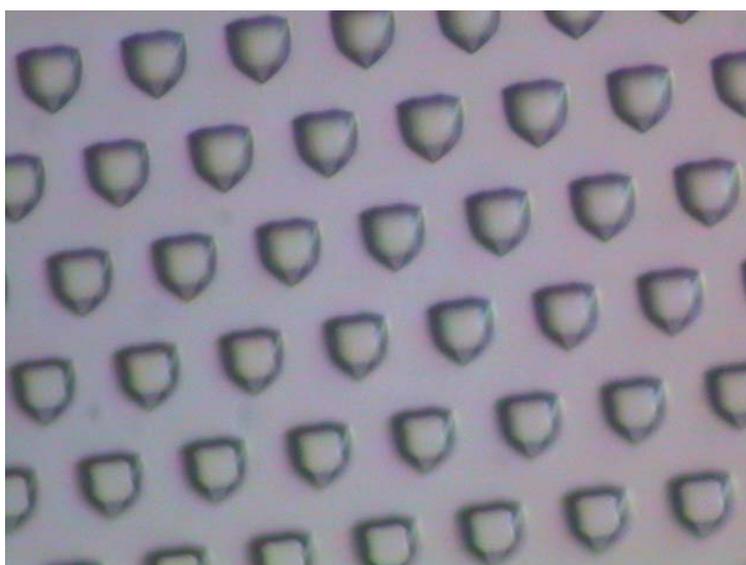


圖 4-14 尺寸為 $6\mu\text{m}$ 的 OM 圖

4.2 二次蝕刻

氮化鎵以 c-plane 的藍寶石當基板，經 MOCVD 磊晶後，由於氮化鎵跟藍寶石之間的晶格常數及熱膨脹係數差異太大，而使得氮化鎵和藍寶石的介面會產生差排，此差排會影響 LED 的電性。

而經由一次蝕刻得到藍寶石基板的圖案，其角錐的頂端仍是 c-plane。此區域在磊晶完後，依舊會產生缺陷，而經由第二次蝕刻後，將可以將此區域(c-plane)消除，而的到一完整角錐，其頂端為尖頂。

4.2.1 二次蝕刻後表面的形貌

二次蝕刻後其原有平頂的角錐，變成完全尖頂的角錐，此時的角錐的三個平面角度已變，變的較小，坡度變緩，而且角錐的高度也變小。

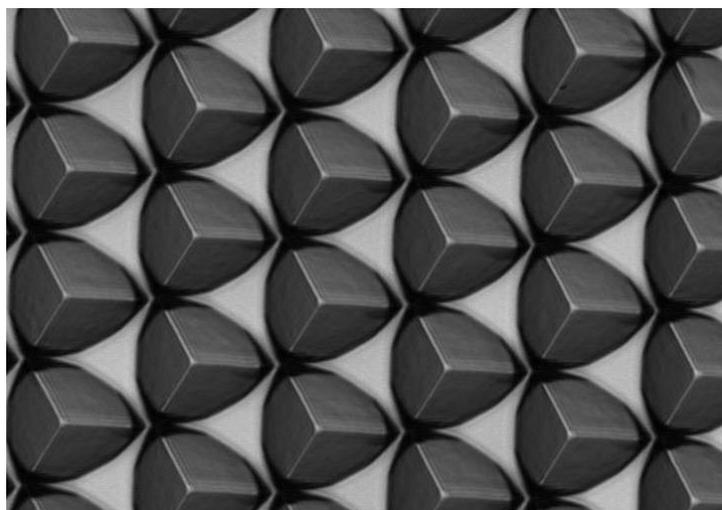
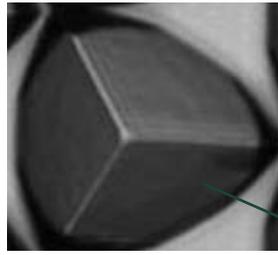


圖 4-15 二次蝕刻後的表面圖



(1-10X)

X=3,4 ...

圖 4-16 角錐的各個晶面

圖 4-17 為二次蝕刻各階段的示意圖，第一次蝕刻完會出現平頂，當二次蝕刻開始，隨著時間慢慢增加，平頂會慢慢縮小，最終變成尖頂，然後角錐也會變矮變小。

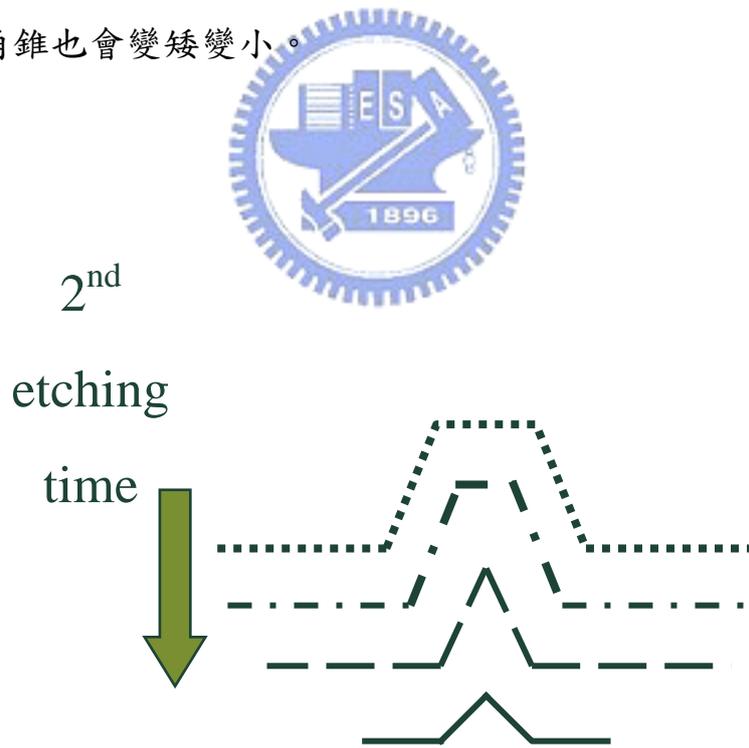


圖 4-17 二次蝕刻各階段的示意圖

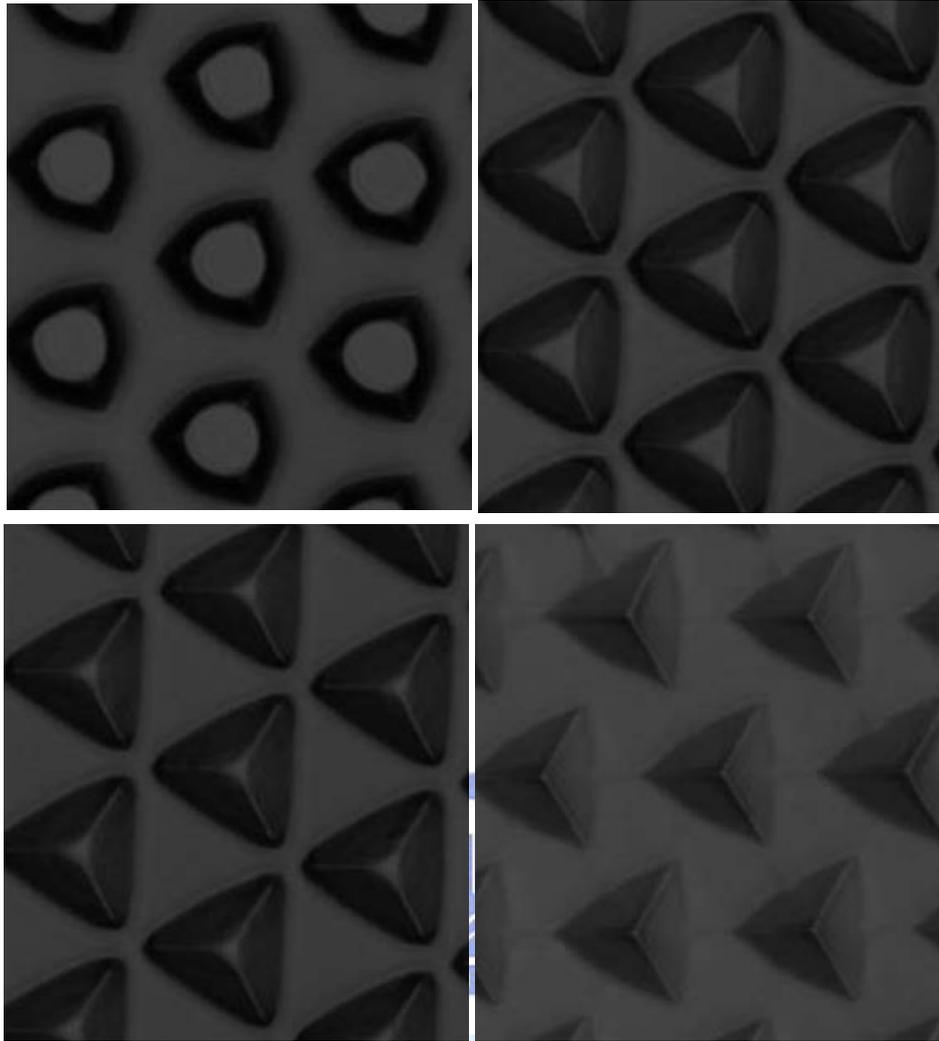


圖 4-18 二次蝕刻各階段的 confocal 圖

4.2.2 一次蝕刻與二次蝕刻的比較

從 AFM 圖可以很明顯的看出，經二次蝕刻兩分鐘後，角錐頂端的平頂(c-plane)已完全消失，達到我們一開始所希望的目標。再經更長時間的二次蝕刻，原本未相連的的角錐開始慢慢互相交接，在六分鐘時角錐已連接完成。

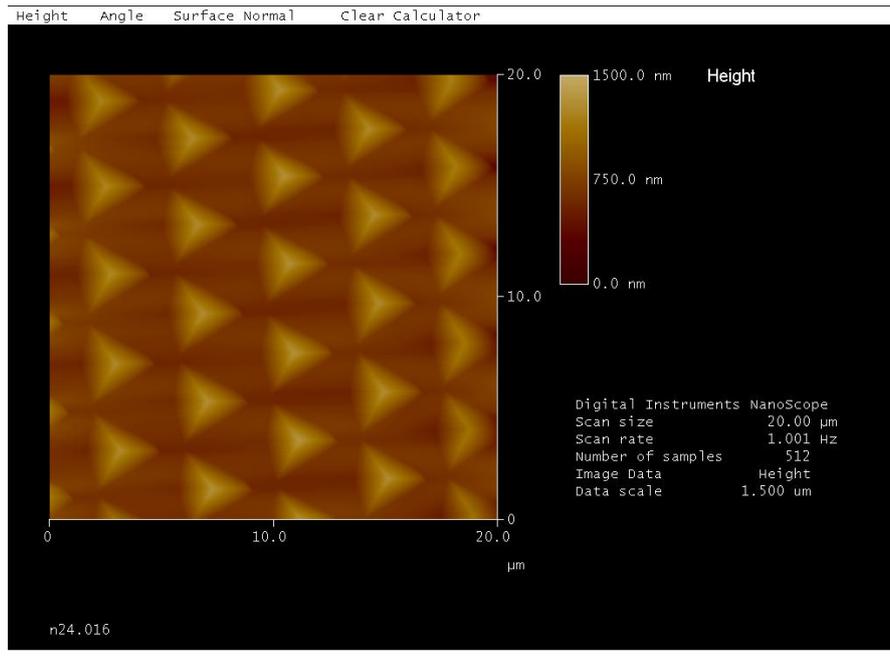


圖 4-19 二次蝕刻兩分鐘的 AFM 2D 圖

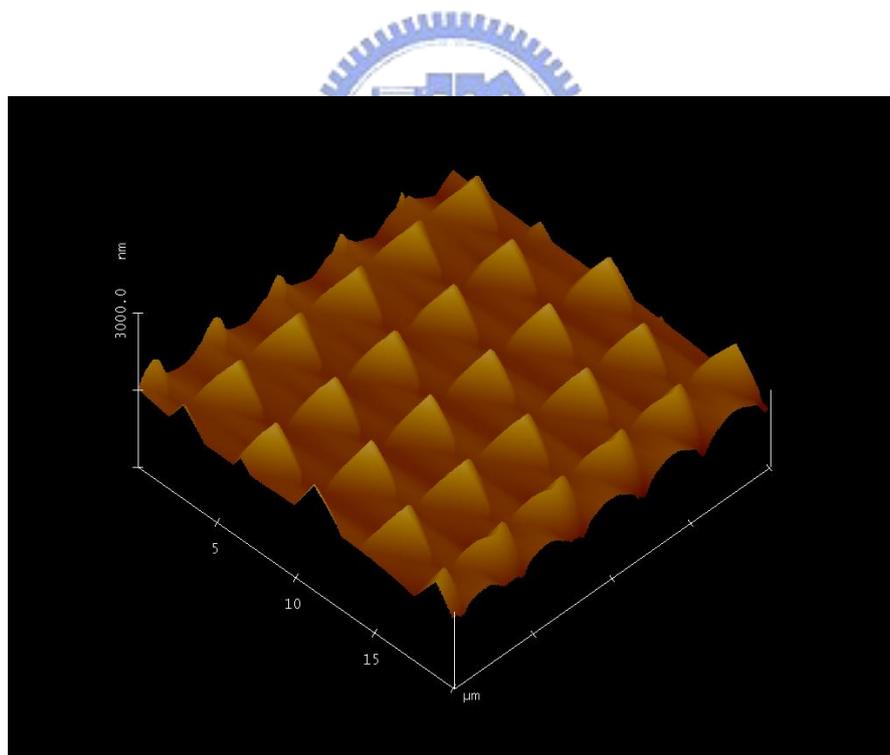


圖 4-20 二次蝕刻二分鐘的 AFM 3D 圖

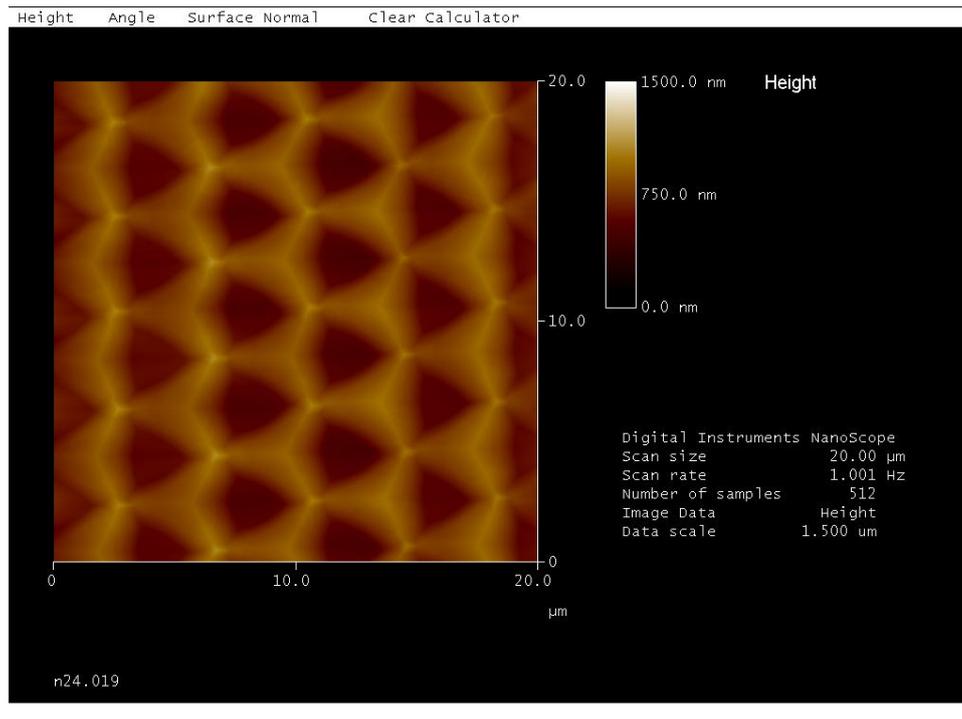


圖 4-21 二次蝕刻六分鐘的 AFM 2D 圖

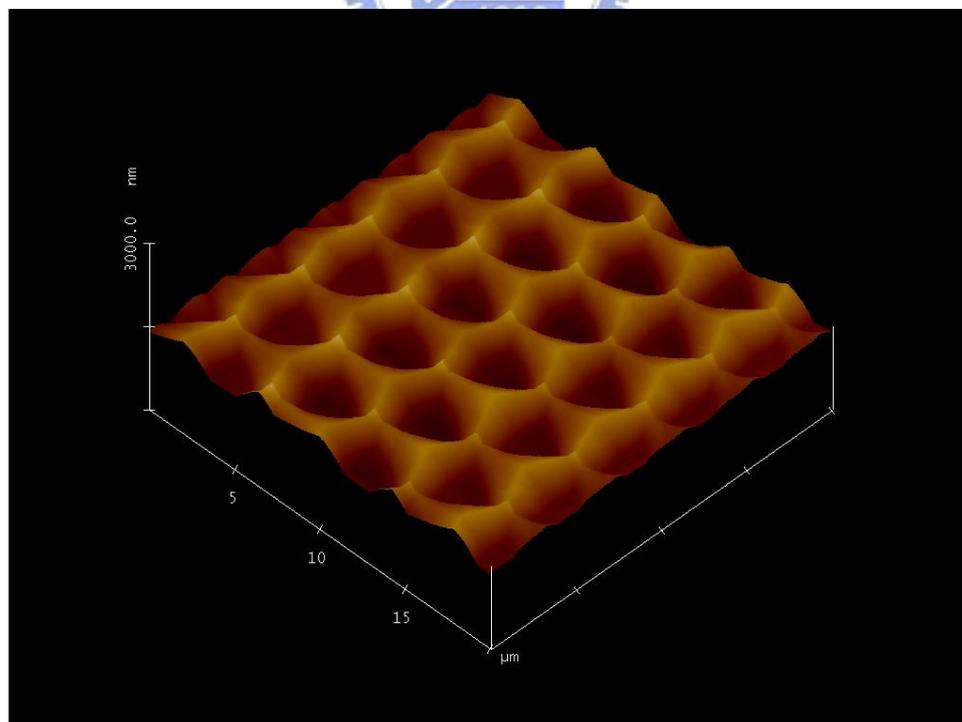


圖 4-22 二次蝕刻六分鐘的 AFM 3D 圖

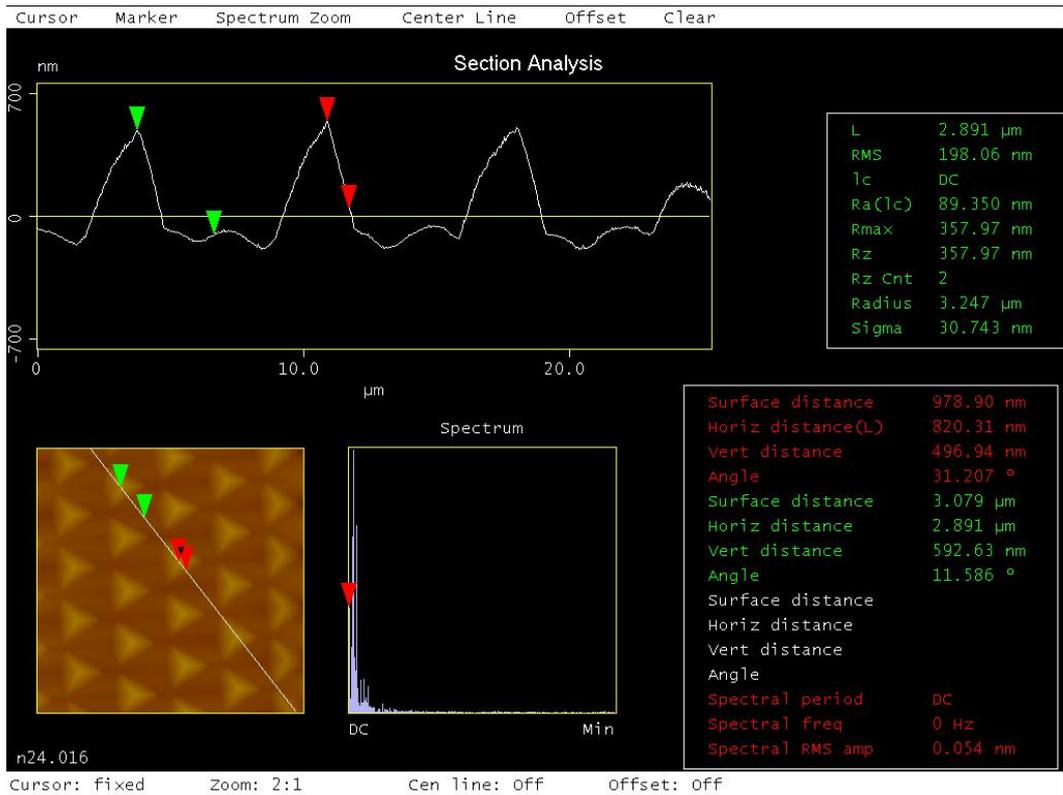


圖 4-23 二次蝕刻兩分鐘的 AFM cross-section 圖

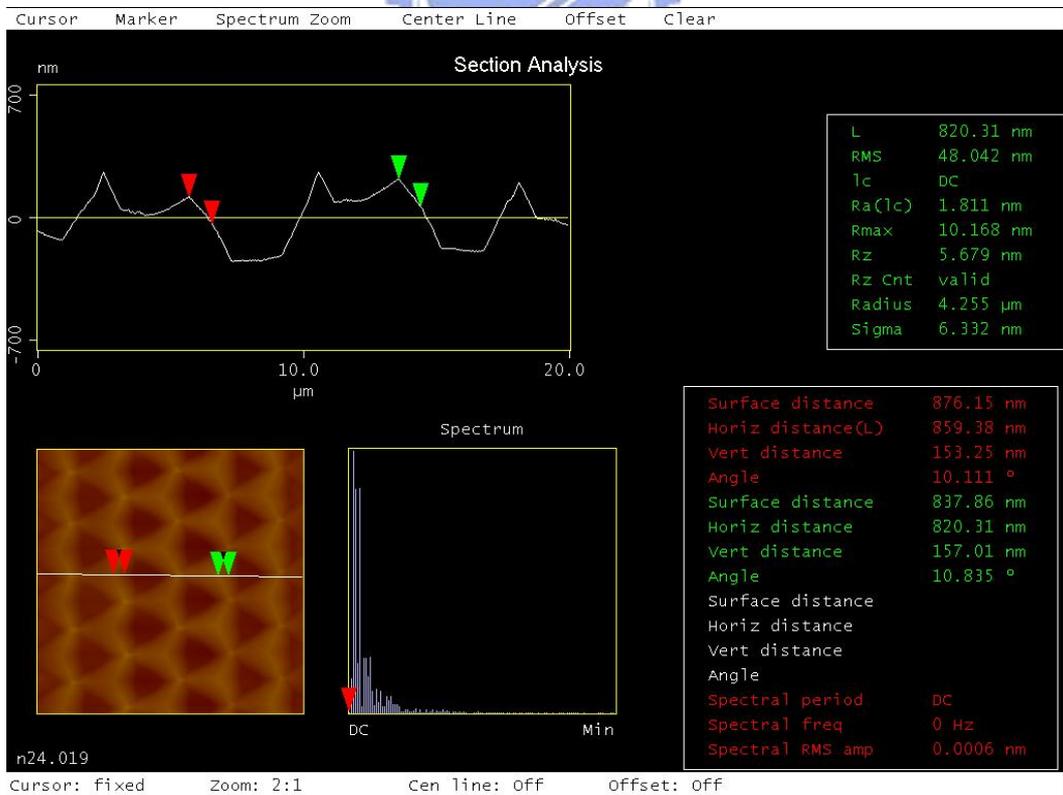


圖 4-24 二次蝕刻六分鐘的 AFM cross-section 圖

從圖 4-23、4-24 的 AFM 分析圖裡的數據，角錐的角度及高度，隨著二次蝕刻時間的增加漸漸變小。高度從原本一次蝕刻的 $1.2\mu\text{m}$ ，慢慢變成二次蝕刻六分鐘的 160nm 左右，角度則從一次蝕刻所得 r-plane 的 57° ，變成二次蝕刻六分鐘的 11° 。

4.3 一次蝕刻與二次蝕刻基板對磊晶的影響

分別把經一次蝕刻與二次蝕刻的基板，經 MOCVD 磊晶後，再對其微結構的分析與電性的量測。微結構分析有利用 FIB 看整個 LED 結構的截面和 TEM 看 LED 結構中貫穿差排的分布。還有 Intensity 與 Output power 的電性表現。



4.3.1 傳統與圖案化藍寶石基板對磊晶的差別

我們先比較一般平坦的藍寶石基板與圖案化藍寶石基板。二基板都先經過 MOCVD 成長 $2\mu\text{m}$ 後的 u-GaN，然後放入 230°C 的純磷酸中蝕刻約 3 分鐘，接著用 OM 觀察腐蝕坑密度 (Etch pit density, EPD)。圖 4-25 與圖 4-26 中基板分別是圖案化與傳統藍寶石基板，很明顯的使用圖案化基板的腐蝕坑密度較傳統的低，證明使用了圖案化基板磊晶時有側向成長的功效，可以減少差排密度。

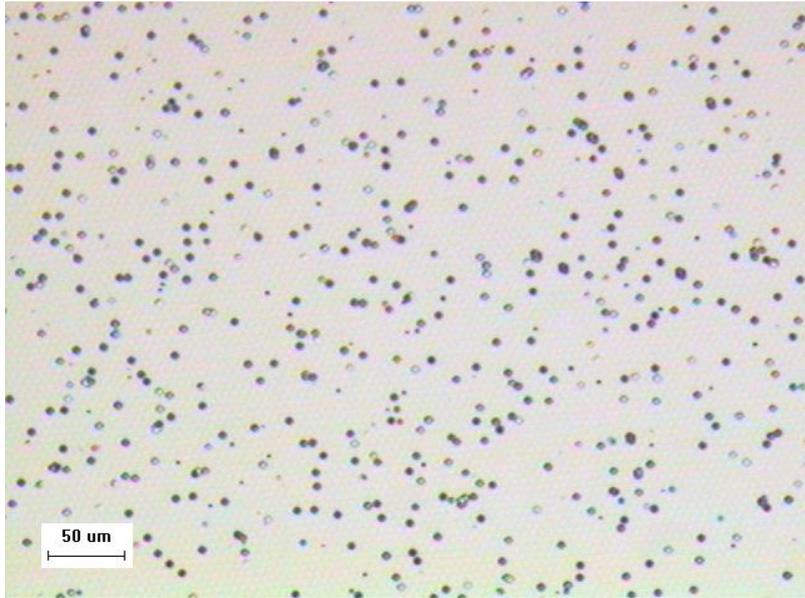


圖 4-25 圖案化藍寶石基板上成長氮化鎵之腐蝕坑密度

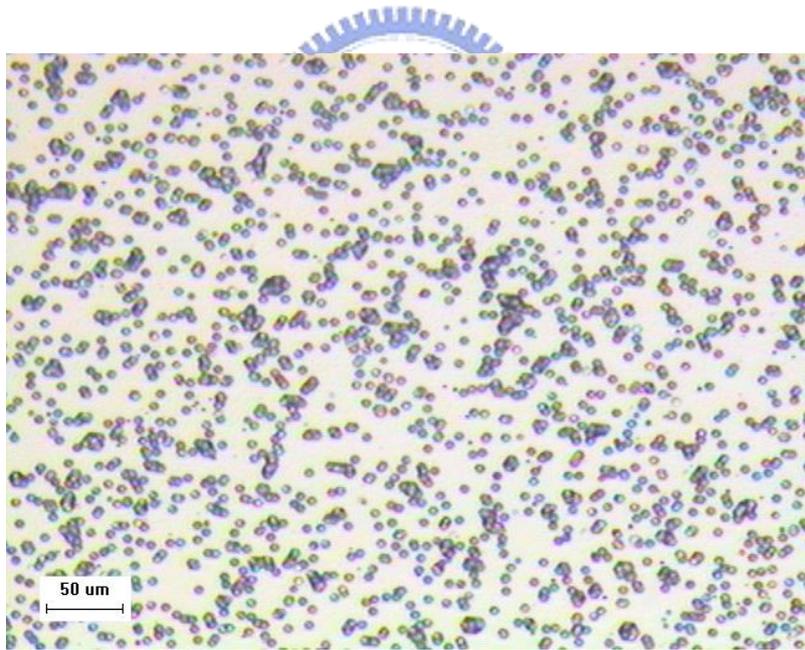


圖 4-26 傳統藍寶石基板上成長氮化鎵之腐蝕坑密度

4.3.2 一次蝕刻與二次蝕刻基板成長 LED 結構後的截面圖

經 MOCVD 成長 LED 結構後，利用 FIB 看其橫截面。圖 4-27 到 4-33 為一次蝕刻基板各尺寸 SEM 截面圖。圖 4-27 其尺寸為 $2\mu\text{m}$ ，因為尺寸較小，從角錐平頂出來的側向成長的範圍較小，不會在成長過程中產生氣泡。而 $3\mu\text{m}$ $4\mu\text{m}$ $6\mu\text{m}$ 則會因為尺寸較大，都會再成長過程中產生氣泡。圖 4-34 為氮化鎵磊晶過程的示意圖。

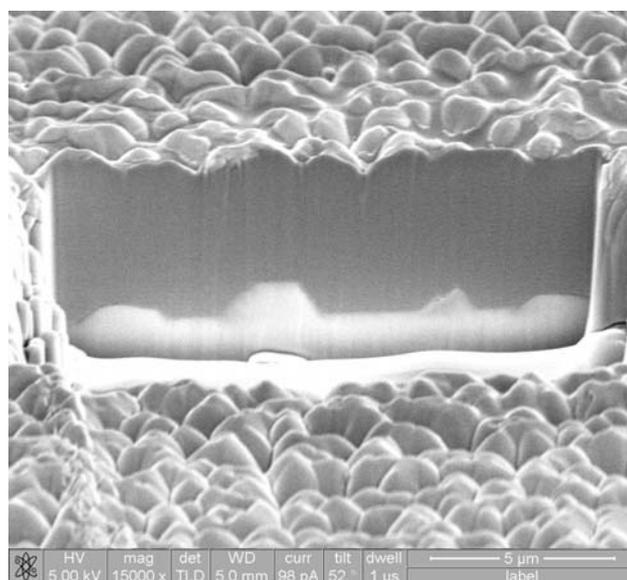


圖 4-27 一次蝕刻基板 $2\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖

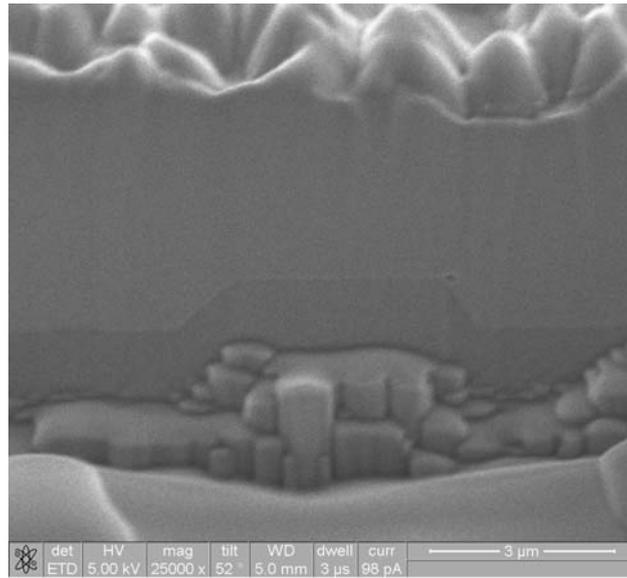


圖 4-28 一次蝕刻基板 $3\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖

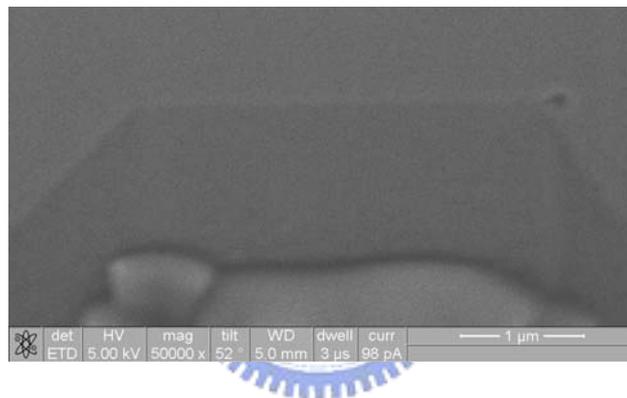


圖 4-29 一次蝕刻基板 $3\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖

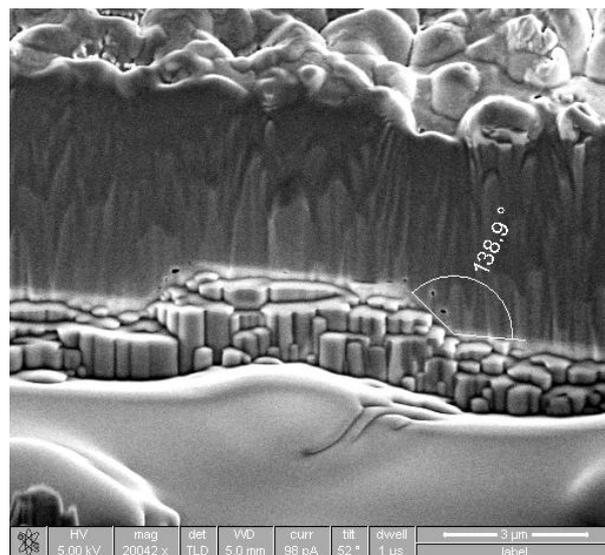


圖 4-30 一次蝕刻基板 $4\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖

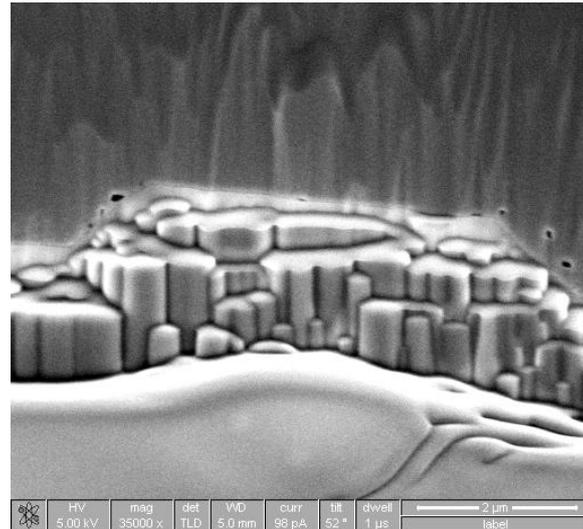


圖 4-31 一次蝕刻基板 $4\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖

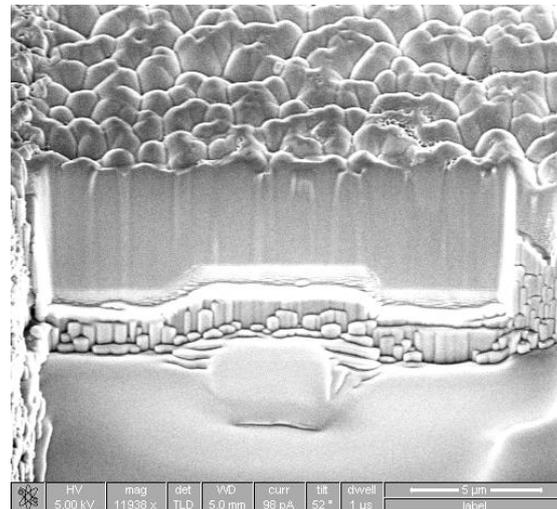


圖 4-32 一次蝕刻基板 $6\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖

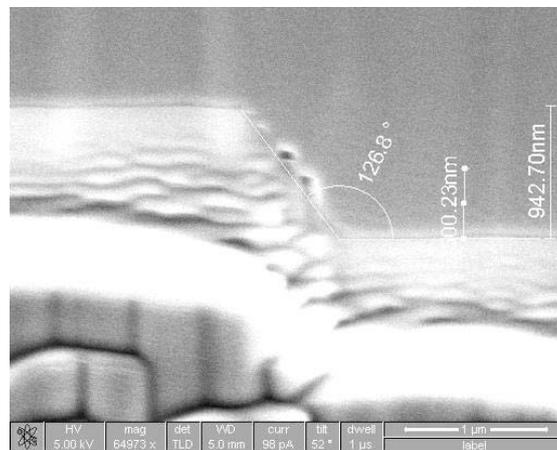


圖 4-33 一次蝕刻基板 $6\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖

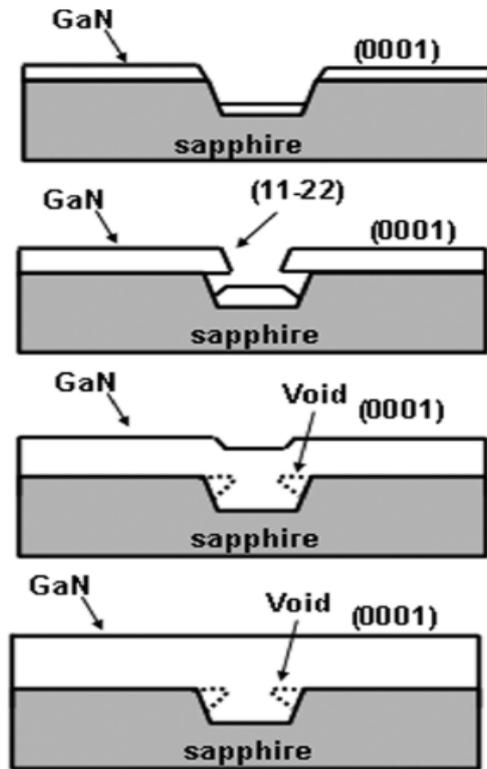


圖 4-34 氮化鎵磊晶過程示意圖[26]



而圖 4-35 至圖 4-38 為二次蝕刻基板各尺寸 SEM 截面圖。因為角錐上的平頂已消失，所以都從底部的 c-plane 開始成長，而角錐上的區域都是由底部 c-plane 側向成長過來，所以尺寸 2~6 μm 在成長過程中都不會產生氣泡，都完整的聚合在一起。

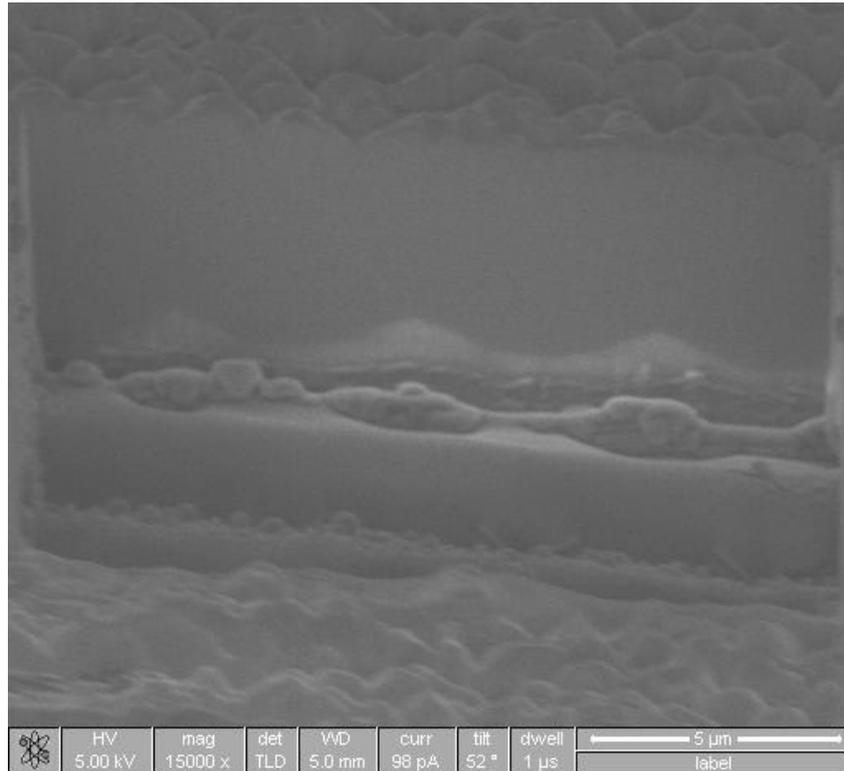


圖 4-35 二次蝕刻基板 $2\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖

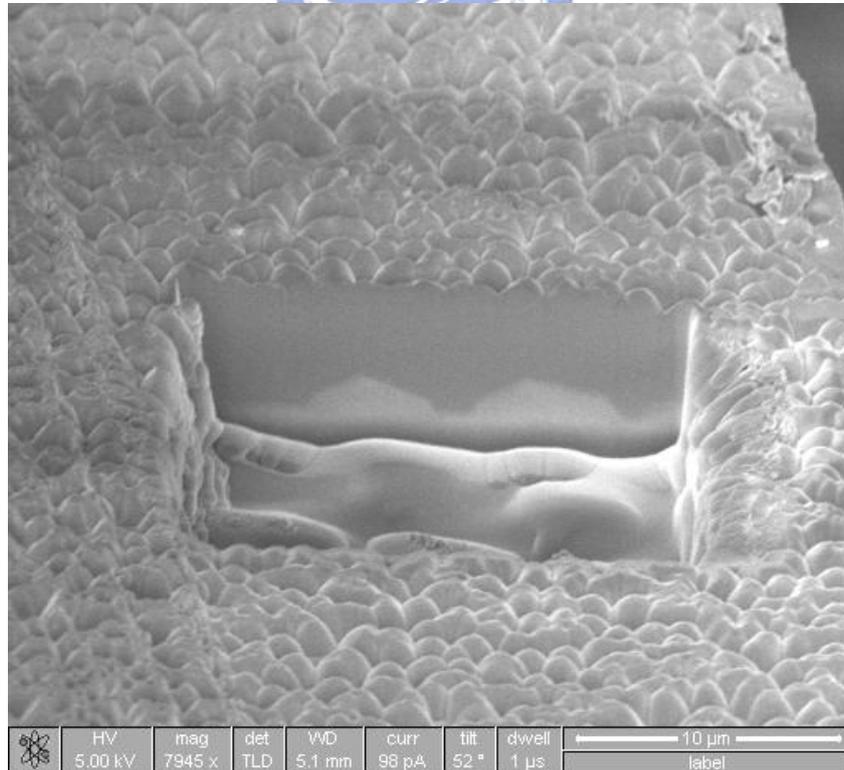


圖 4-36 二次蝕刻基板 $3\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖

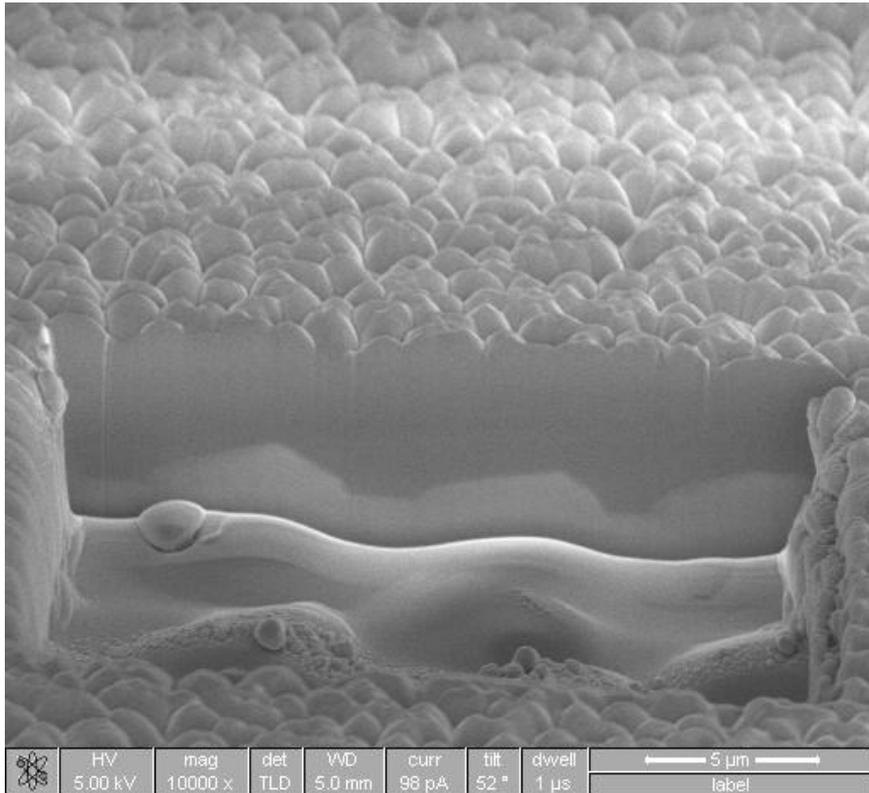


圖 4-37 二次蝕刻基板 $4\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖

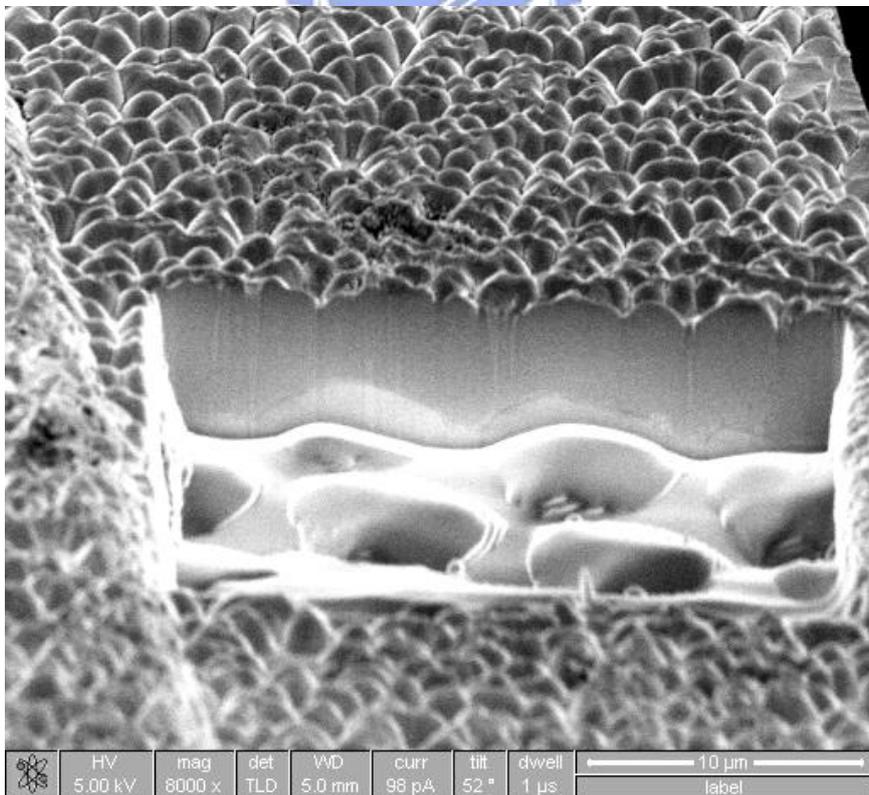


圖 4-38 二次蝕刻基板 $6\mu\text{m}$ 的 SEM 截面圖

4.3.3 一次蝕刻與二次蝕刻基板元件的微結構分析

圖 4-39 為一次蝕刻基板 $2\mu\text{m}$ 的 TEM 截面圖。在角錐平頂旁，有發現跟之前文獻相同的現象，一樣是因為側向成長的關係而使差排彎曲。在整個 LED 結構中也發現了許多貫穿差排，並且穿過 MQW 延伸到 p-GaN。

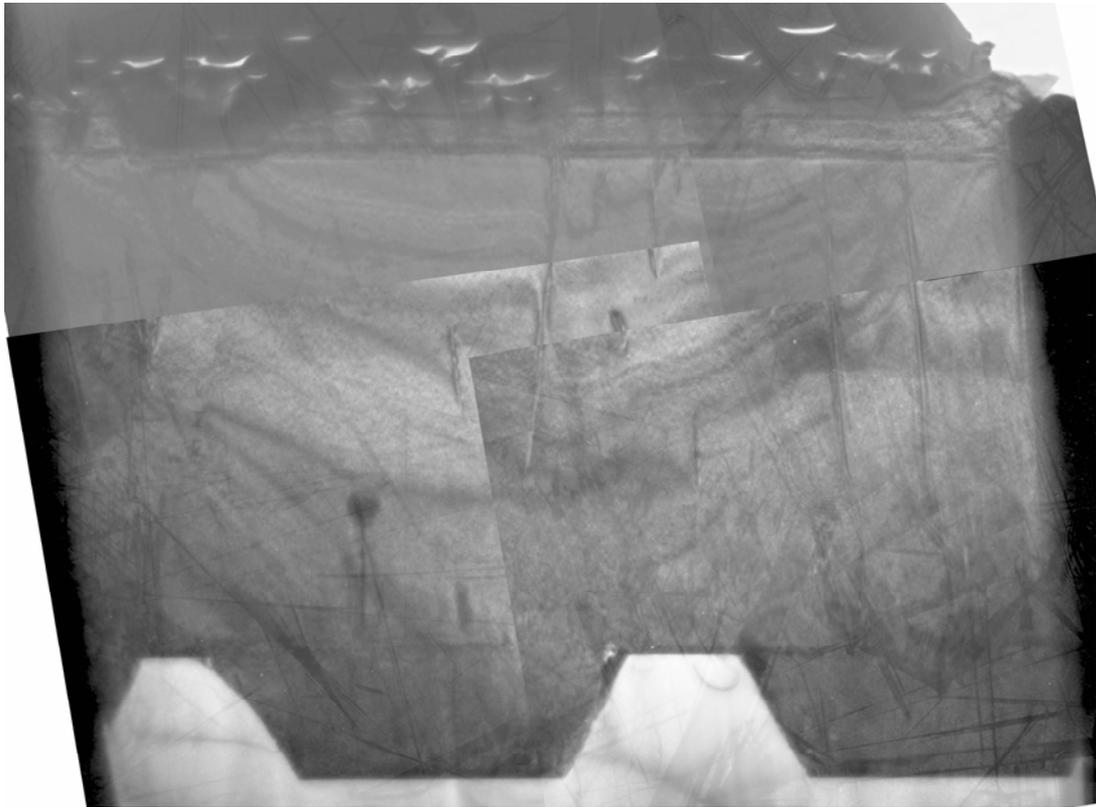


圖 4-39 一次蝕刻基板 $2\mu\text{m}$ TEM 截面圖

圖 4-40 為一次蝕刻基板 $6\mu\text{m}$ 的 TEM 截面圖。在角錐旁有發現一個氣泡，產生的原因前面已陳述。LED 結構一樣有許多貫穿差排，穿過 MQW 延伸到 p-GaN，跟 $2\mu\text{m}$ 的情況差不多。

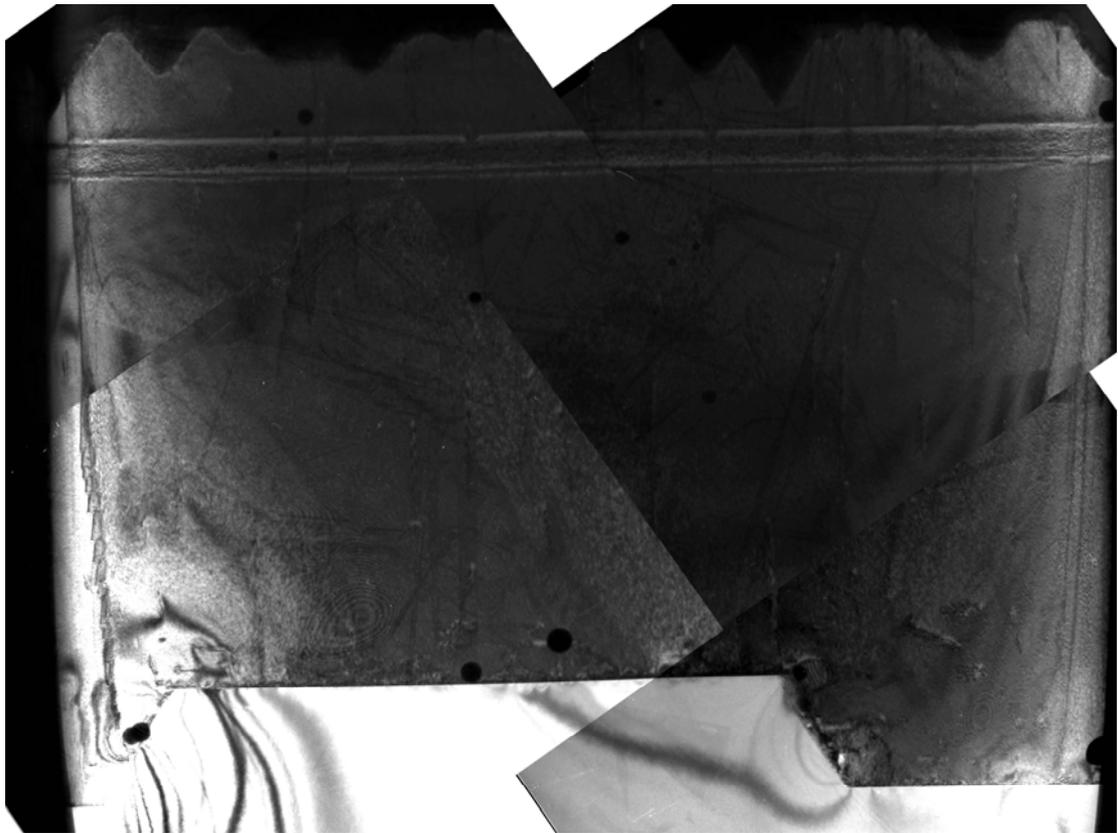


圖 4-40 一次蝕刻基板 $6\mu\text{m}$ 的 TEM 截面圖

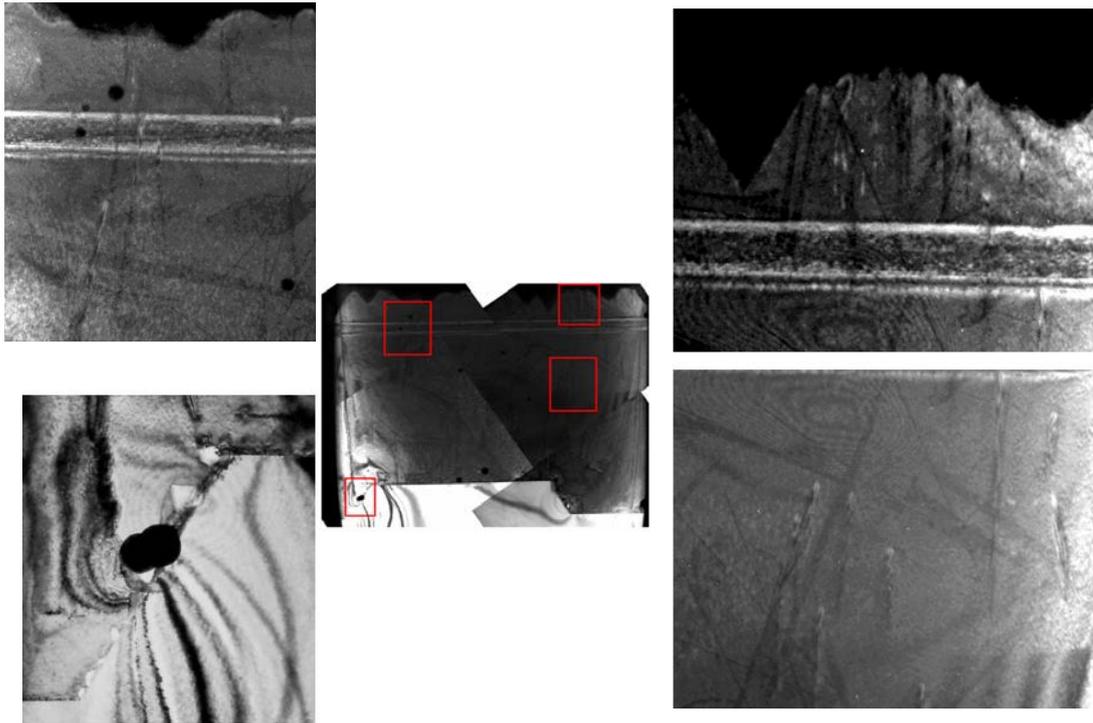


圖 4-41 一次蝕刻基板 $6\mu\text{m}$ TEM 截面圖中各區的放大圖



圖 4-42 為二次蝕刻 $6\mu\text{m}$ 的 TEM 截面圖。很清楚可以看到差排彎曲在角錐斜面上且聚集在一起，而 LED 結構上部份 MQW 及 p-GaN 的區域幾乎沒有任何一條貫穿差排，顯示出二次蝕刻基板可以很有效抑制貫穿差排的產生，而為何差排會在角錐斜面處聚集？推測為側向磊晶所造成的。這邊引用文獻上的 PSS 來解釋，圖 4-44 為他們利用乾式蝕刻所作的 PSS，基板上圓丘直徑約 $5.8\mu\text{m}$ ，高 $1.5\mu\text{m}$ ，間距 $3.7\mu\text{m}$ ，圖 4-45 則為磊晶成長時各階段所做的即時觀測：(a) 成長 10 分鐘 (b) 20 分鐘 (c) 30 分鐘 (d) 40 分鐘 (e) 80 分鐘，其中 (a) 氮化鎵在圓丘區域成長成島狀 (b) 底部 c-plane 區域的氮化鎵聚合在一起

(c)~(d)c-plane 區域上的氮化鎵往上成長，隨著成長時間增加，此區域的氮化鎵會向圓丘區域方向側向成長過去(e)最後聚合成長完後會形成一完整平滑的面。圖 4-46 為另一個角度的觀測圖。而本研究的二次蝕刻基板，在磊晶成長氮化鎵時，會因為側向成長而使差排彎往角錐方向而再角錐斜面聚集在一起。

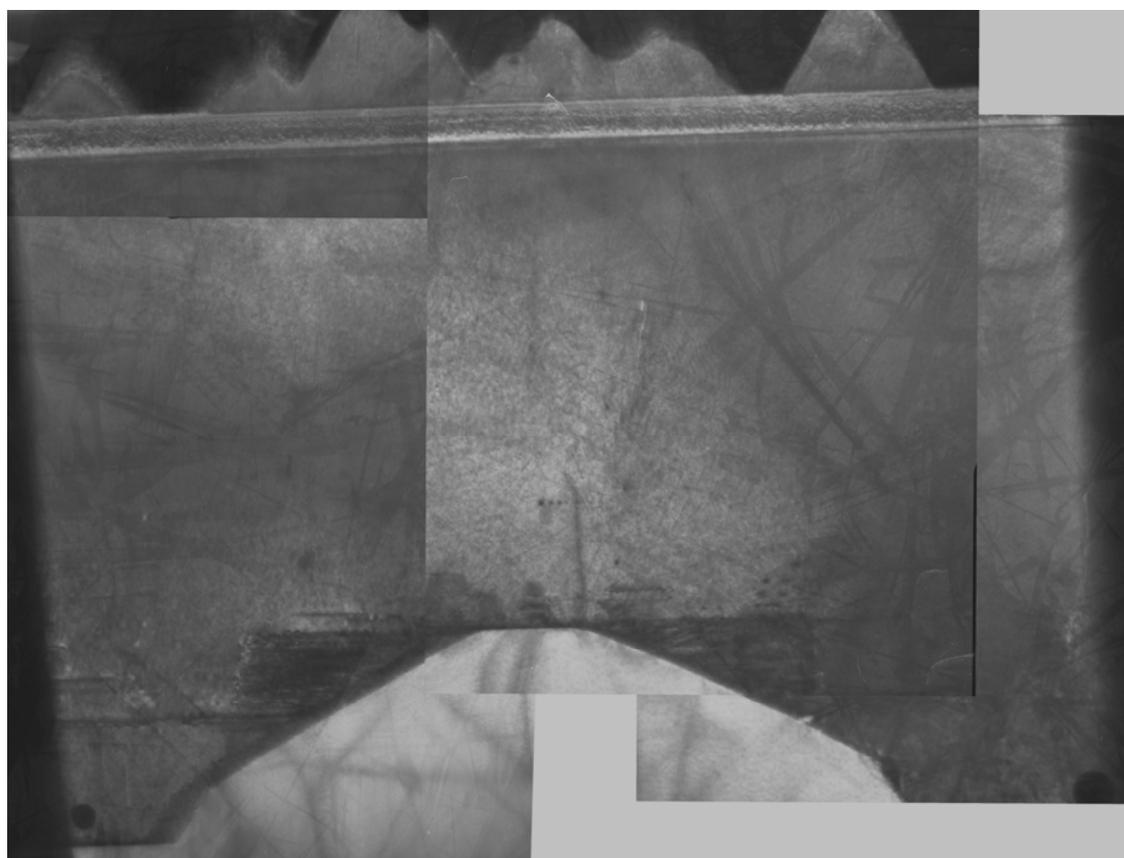


圖 4-42 二次蝕刻基板 $6\mu\text{m}$ TEM 截面圖

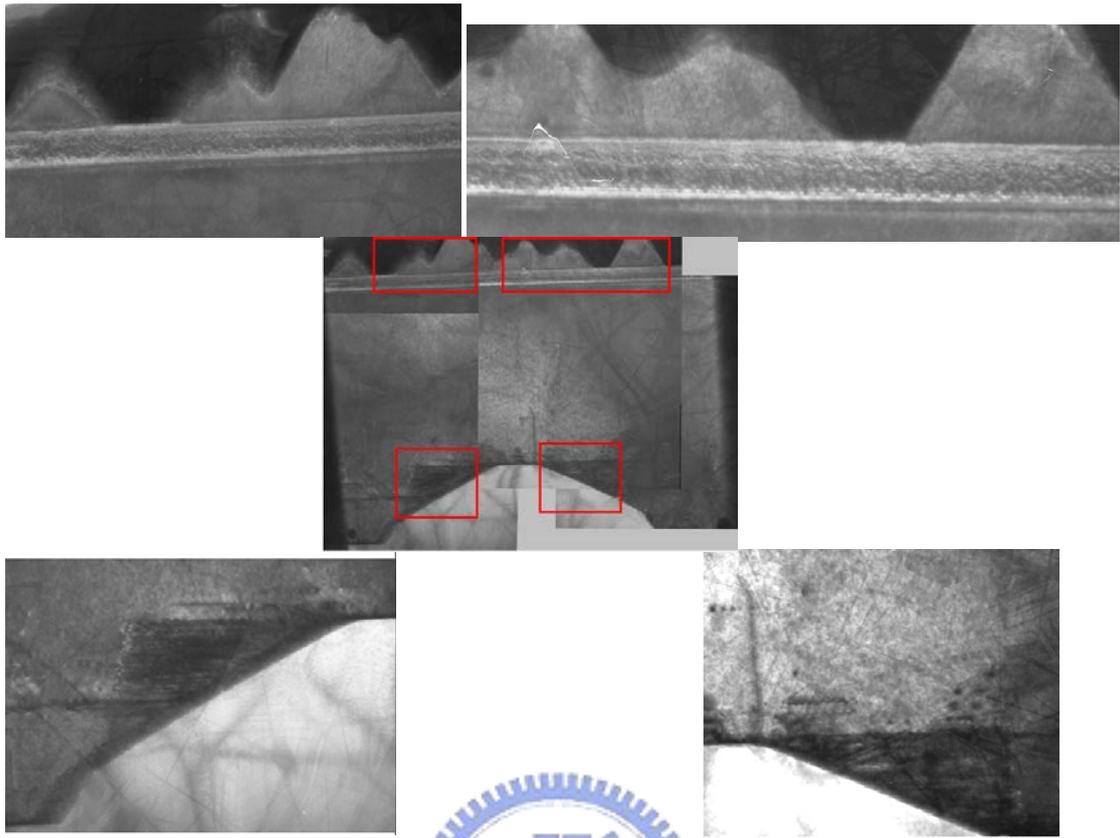


圖 4-43 一次蝕刻基板 $6\mu\text{m}$ TEM 截面圖中各區的放大圖

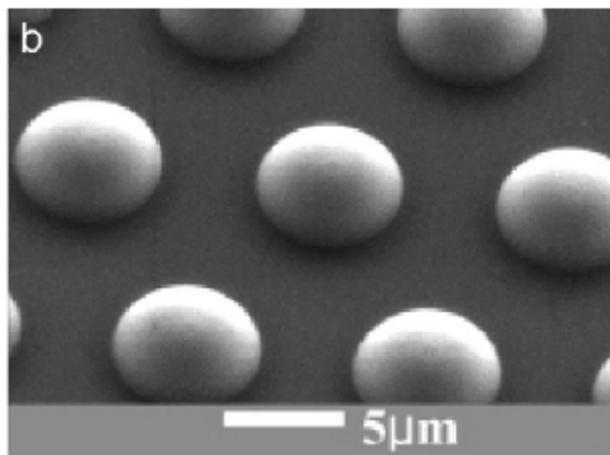


圖 4-44 乾式蝕刻製作的圖和化藍寶石基板[29]

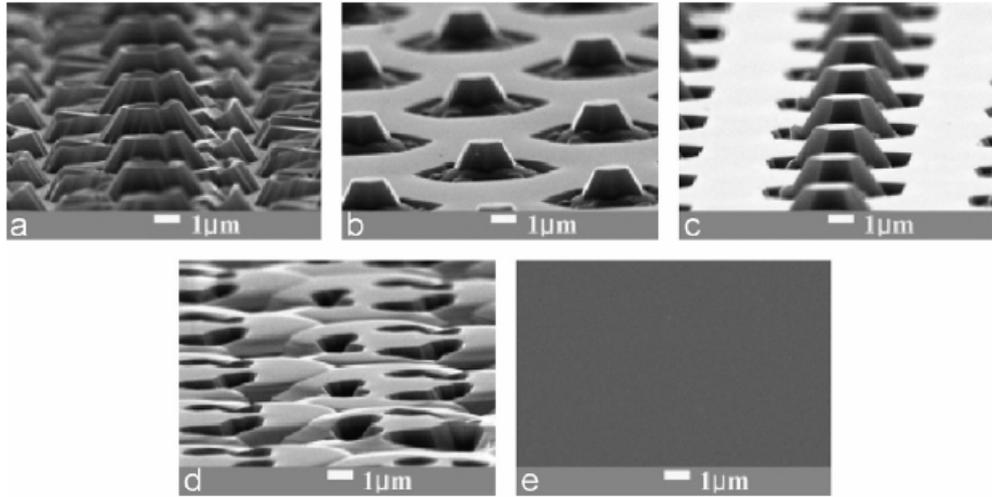


圖 4-45 氮化鎵磊晶成長時各階段所做的即時 SEM 觀測[29]

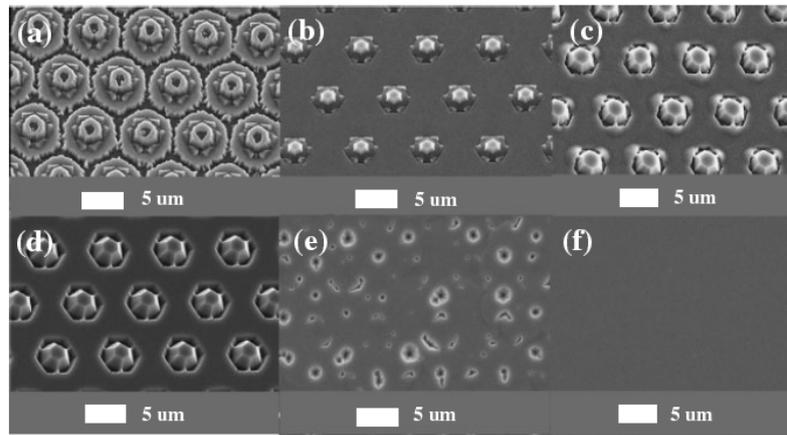


圖 4-46 氮化鎵磊晶成長時各階段所做的即時 SEM 觀測[30]

4.3.4 一次蝕刻與二次蝕刻基板元件的電性比較

圖 4-47 為一次蝕刻與二次蝕刻 I_v (Intensity)圖。兩者的 I_v 最高的都是出現在尺寸為 $3\mu\text{m}$ 時。有圖案化的基板因為磊晶品質的提升和光取出率增加， I_v 值都比傳統基板(Ref)高。以一次蝕刻和二次蝕刻基板而言，兩者的 $2\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 的都是 I_v 值較高， 3.5

$2\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 則相對較低，這邊應該跟圖案尺寸的關係較大，小尺寸的圖案密度大，可提供來改變的斜面較多，光取出的量多。而一次蝕刻與二次蝕刻 Iv 的差距，則歸功於二次蝕刻基板可以有效減少差排密度，使整體的磊晶品質上升。其中二次蝕刻的 $3\mu\text{m}$ 跟 Ref. 相比，提升了 70.25%，而一次蝕刻的 $3\mu\text{m}$ 提升 29.8%，相差了約 40%，顯示出了二次蝕刻基板的功效。

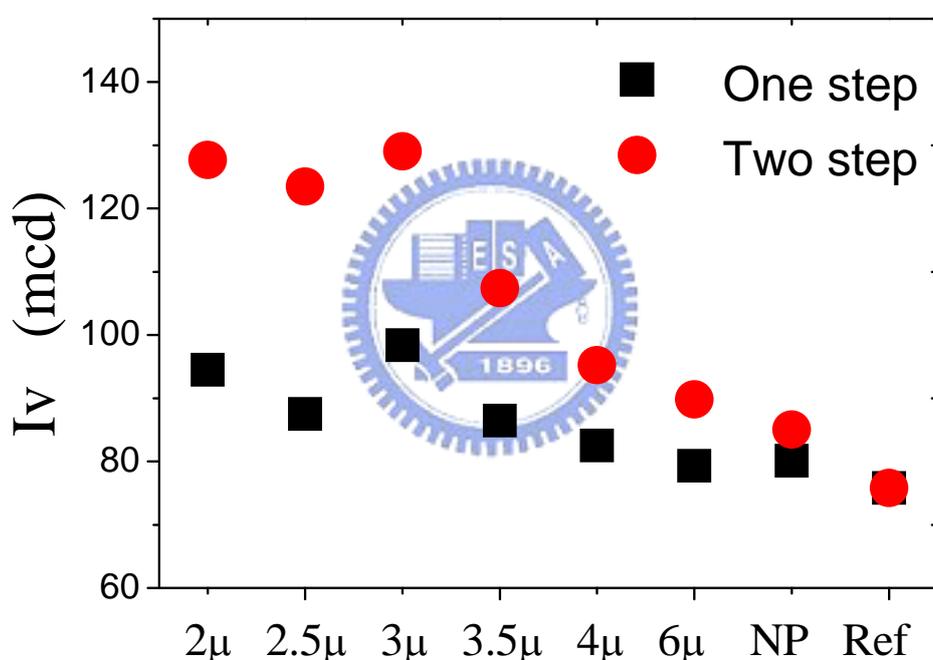


圖 4-47 一次蝕刻與二次蝕刻 Iv(Intensity)圖

Dimension	$2\mu\text{m}$	$2.5\mu\text{m}$	$3\mu\text{m}$	$3.5\mu\text{m}$	$4\mu\text{m}$	$6\mu\text{m}$	NP	Ref.
Intensity : One	94.47	87.53	98.4	86.48	82.55	79.34	80.1	75.81
Relative change (%)	24.61	15.46	29.8	14.07	8.89	4.66	5.66	0
Intensity : Two	127.68	123.46	129.07	107.4	95.21	89.8	80.1	75.81
Relative change (%)	68.42	62.85	70.25	31.59	25.59	18.45	5.66	0

表 4-1 一次蝕刻與二次蝕刻 Iv 的數值

圖 4-48 則是在 20mA 下一次蝕刻與二次蝕刻的 Output power 圖。一次蝕刻最高值是在 $2\mu\text{m}$ ，比 Ref. 值增加了 13.72%。而二次蝕刻最高值是在 $3\mu\text{m}$ ，比 Ref. 值增加了 24.19%。一樣是因為二次蝕刻基板緣故，使得電性表現較好。

而 $6\mu\text{m}$ 的電性並沒有預期中的好，其中原因還在探討中。

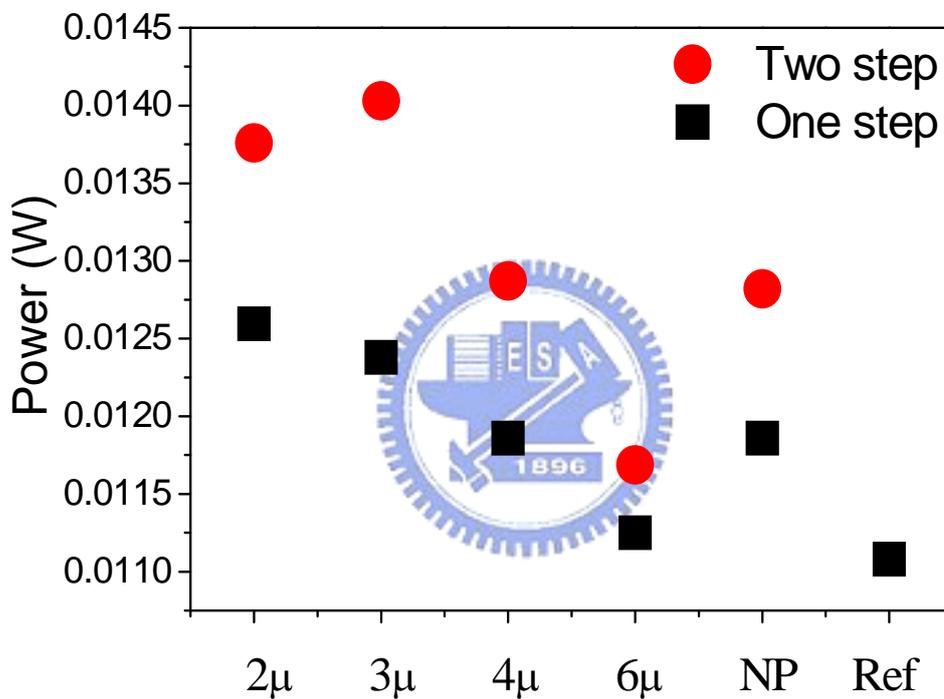


圖 4-48 在 20mA 下一次蝕刻與二次蝕刻的 Output power 圖

Dimension	$2\mu\text{m}$	$3\mu\text{m}$	$4\mu\text{m}$	$6\mu\text{m}$	NP	Ref.
Output power (W): One	0.0126	0.01238	0.01186	0.01125	0.01186	0.01108
Relative change (%)	13.72	11.73	7.04	1.53	7.04	0
Output power (W) : Two	0.01376	0.01403	0.01287	0.01169	0.01282	0.01108
Relative change (%)	24.19	26.62	16.16	5.51	15.7	0

表 4-2 在 20mA 下一次蝕刻與二次蝕刻的 Output power 數據

五、 結論與未來工作

5.1 結論

1. 利用了三種溶液蝕刻藍寶石基板，並製作出了一次蝕刻與二次蝕刻圖案化藍寶石基板。
2. 圖案化藍寶石上的角錐，會隨著二次蝕刻時間的增加，高度慢慢變小，從原本的 $1.2\mu\text{m}$ 變成只剩 160nm ；角度也會慢慢變小，從 r-plane 的 57° 變成 11° 左右。
3. 二次蝕刻藍寶石基板比起一次蝕刻的，可以更有效的降低差排密度。
4. 一次蝕刻與二次蝕刻基板兩者都是在直徑和間距為小尺寸時，有較佳的光電特性。在 I_v 上，一次蝕刻 $3\mu\text{m}$ 比起 Ref. 有 29.8% 提升，而二次蝕刻的增強 70.25%。Output power 方面，在 20mA 下，一次蝕刻 $2\mu\text{m}$ 相較於 Ref. 增加 13.6%，二次蝕刻的 $3\mu\text{m}$ 更增加 26.5%。

5.2 未來工作

未來則希望釐清二次蝕刻藍寶石基板上角錐的角度與高度對磊晶過程的影響，找出一個最佳化的條件，得到最好磊晶品質的氮化鎵。並對各階段氮化鎵成長過程做及時的觀察，更明確推論出差排在成長過程中方向如何彎曲聚集，如何減少差排密度。

更進一步，從 c-plane 藍寶石基板改成 m-plane or r-plane 的基板，因為 c-plane 基板成長出來的氮化鎵會有極性問題，影響 LED 的光電特性。而從 m-plane or r-plane 成長出來的氮化鎵為半極性或無極性的，可以降低量子侷限史塔克效應(Quantum Confined Stark Effect, QCSE)，LED 的光電特性會更佳。



參考文獻

- [1] Kettel, Introduction to Solid State Physics, Ch4-5.
- [2] Q. T. Tong and U. Gosele, Mater. Chem. And Phys., 37, pp. 101-127, 1994.
- [3] D. A. Vanderwater, I. H. Tan, G. E. Hler, D. C. Defeverre, and F. A. Kish, IEEE, Vol.85, No.11, pp.1752-1764 , November 1997.
- [4] D. A. Vanderwater, I. H. Tan, G. E. Hler, D. C. Defeverre, and F. A. Kish, IEEE, Vol. 85, No. 11, pp.1756 November 1997.
- [5] 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. December 1993.
- [6] J. L. Vossen, Transparent Conducting Films , Physics of Thin Film, ,pp. 1-64, 9(1977).
- [7] A. Zakauskas, M. S. Shur and R. Caska, John Wiley and Sons, 2002.
- [8] X. A. Cao, et al. “Solid-State Electronics, Vol.46, pp. 1235-1239, 2002.

- [9] June-0 Song, et al. Appl. Phys. Lett. Vol.86, pp.213505, 2005.
- [10] S. S. Schad et al. Phys. Stat. Sol.(a) Vol.188, pp.127, 2001.
- [11] J. J. Wierer et al. Appl. Phys. Lett. Vol.78, No.22. 2001.
- [12] C. Huh et al. J. Appl. Phys. Vol.93, No.11, 2003.
- [13] T. Fujii et al. Appl. Phys. Lett. Vol.84, No.6, pp.855, 2004.
- [14] T. Gessmann et al. IEEE electron device letters, Vol.24, No.10, 2003.
- [15] R. H. Horng et al. Jpn, J. Appl. Phys., Vol.43, No.5A, pp.2510, 2004
- [16]]Y. J. Lee et al. JOURNAL OF DISPLAY TECHNOLOGY, VOL. 3, NO. 2, 2007
- [17] W.K. Wang, et al. IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS, VOL. 41, NO. 11, 2005
- [18] Pierre Gibart . Rep. Prog. Phys. 67 (2004) 667 – 715
- [19] 史光國, “現代半導體發光及雷射二極體材料技術” 全華出版. 2.1 節

- [20] H. Amano et al. Thin Solid Films 163, P.415 (1988)
- [21] K. Hiromatsu et al. J. Crystal Growth 115, P.628 (1991)
- [22] H. Amano et al. Appl. Phys. Lett 48, P.353 (1986)
- [23] I. Akasaki et al. J. Crystal Growth 98, P.209 (1989)
- [24] S. Nakamura et al. Jap. J. Appl. Phys. 30, P.L1705 (1991)
- [25] B. Beaumont, Ph. Venne ´ gue ´ s, and P. Gibart1) phys. stat. sol. (b) 227, No. 1, 1 - 43 (2001)
- [26] 王偉凱, “Fabrication and characterization of Gan-based light-emitting diodes grown on patterned sapphire substrate.” 國立中興大學, 博士論文. 民國 95 年 7 月.
- [27] D. S. Wu et al. Appl. Phys. Lett. 89, 161105 2006
- [28] Y. J. Chen , and C. Y. Liu , “Nature-pattern sapphire substrate by wet etching” 國立中央大學
- [29] J. C. Song et al. Journal of Crystal Growth 308 (2007) 321 - 324
- [30] D. H. KANG et al. Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 46, No. 4B (2007)