

國立交通大學  
光電工程研究所

碩士論文

應用光致電化學技術製作高效率氮化鎵基發光  
二極體



**Light output efficiency enhancement of InGaN-Based  
Light Emitting Diode by Photoelectrochemical (PEC)  
Technique**

研究生：謝承恩

指導教授：郭浩中 教授

盧廷昌 教授

中華民國九十七年六月

# 應用光致電化學技術製作高效率氮化鎵基發光二極體

## Light output efficiency enhancement of InGaN-Based Light Emitting Diode by Photoelectrochemical (PEC) Technique

研究生：謝承恩

Student：Cheng-en Hsieh

指導教授：郭浩中 教授

Advisors：Hao-chung Kuo

盧廷昌 教授

Tien-chang Lu



A thesis

Submitted to Institute of Electro-Optical Engineering  
College of Electrical Engineering and Computer Science

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Master

In

Electro-Optical Engineering

June 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

# 應用光致電化學法製作高效率氮化鎵基發光二極體

研究生：謝承恩

指導教授：郭浩中 教授

盧廷昌 教授

交通大學光電工程研究所

## 摘要

本論文主要研究主題為探討光致電化學氧化和蝕刻法應用在氮化鎵微米孔洞陣列發光二極體和薄膜垂直式發光二極體(VTF-LED)上對於發光強度和電性的影響。

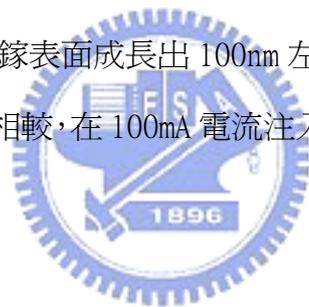
和傳統發光二極體相比，氮化鎵微米孔洞陣列發光二極體裸露出的氮化鎵和主動層表面積大為增加，因此搭配上光致電化學氧化蝕刻法，會使得氧化或蝕刻的表面積增加，對於外部出光效率的增強，會比在傳統的 broad-area 發光二極體使用光電化學氧化法來的更有效果。

在光致電化學氧化法應用於氮化鎵微米孔洞陣列發光二極體發光強度影響的探討中，我們利用光致電化學氧化方法進行微米孔洞陣列發光二極體發光區域的表面和微米孔洞陣列中側壁氧化處理，並討論 LED 元件製作流程及光致電化學氧化對元件特性的影響，再將製作完成的 LED 元件進行 I-V 和 L-I 以及 AFM 和 SEM 以及 beam view 分析，以確定在表面微孔洞陣列 LED 結構上使用光致電化學氧化可以增加 LED 的外部發光強度。實驗結果，我們得到最佳的參數是在偏壓 5V 下經過 20 分鐘的光致電化學氧化處理後的表面微孔洞陣列 LED 元件，在 20mA

的操作電流下，未經氧化處理表面微孔洞陣列的元件以及經氧化處理的微孔洞陣列元件和原本的 broad-area 的發光二極體元件相比，發光強度分別增加了 38% 和 82%。

在氮化鎵微米孔洞陣列發光二極體的光致電化學蝕刻探討中，我們利用不同濃度的氫氧化鉀濃度和不同的蝕刻時間，搭配上表面微米孔洞陣列發光二極體結構，使得微米孔洞陣列中側壁產生糙化表面，再進行 I-V 和 L-I 以及 AFM, SEM, beam view 分析，實驗結果，在不同 KOH 濃度下，我們得到最佳參數為在低濃度 0.015M 的氫氧化鉀溶液中，2.5V 外加偏壓下經過 5 分鐘後的蝕刻處理後，和原本的 broad-area 發光二極體相比，發光強度增加了 34%。在高濃度 0.03M 的氫氧化鉀溶液中，以同樣的外加偏壓經過 5 分鐘蝕刻後，發光強度增加了 51%。

我們成功利用光致電化學氧化法於氮化鎵薄膜垂直式發光二極體(vertical thin film LED)在 n 型氮化鎵表面成長出 100nm 左右厚度的 GaOx 氧化層，經過 L-I-V 量測，和原本的 VLED 相較，在 100mA 電流注入時可增加 36%外部出光效率。



# **Light Output Efficiency Enhancement of InGaN-Based Light Emitting Diode by Photoelectrochemical (PEC) Technique**

Student : Cheng-en Hsieh

Advisors : Dr. Hao-chung Kuo

Dr. Tien-chang Lu

Institute of Electro-Optical Engineering

National Chiao Tung University



The enhancement of light extraction efficiency of InGaN-based light emitting diodes has fabricated and studied by photoelectrochemical wet etching/oxidation in the thesis. The fabricated InGaN-based LED structures are treated through micro-hole array process and photoelectrochemical (PEC) wet oxidation and etching process using Hg lamp illumination and DI water or KOH solution. We study the influence of photoelectrochemical (PEC) oxidation and etching methods on micro-hole array LED structures.

In this study, two ways were used to increase the light extraction efficiency. Firstly, micro-hole array patterning structure was fabricated on the broad area LED structures. It can increase light extraction efficiency from the sidewall area of multiple quantum wells (MQWs). Secondly, photoelectrochemical (PEC) oxidation and

etching methods were applied to the micro-hole LED structures. PEC process on GaN/ LED can decrease total reflection angle between GaN and air and also has surface roughness effect on GaN material. Compared with the conventional broad-area LED structure, micro-hole array LED structure has larger GaN and InGaN surface area. It increases PEC oxidation and etching area on LED structures. Theoretically, The more oxidation or etching area, the higher light extraction efficiency increases. We combined micro-hole array structure and photoelectrochemical methods performed on the conventional broad-area structure to increase light extraction efficiency.

PEC oxidation is used to form oxidation layer and increase surface roughness on the micro-holes array sidewall surface. After PEC oxidation process, the micro-hole array LEDs were performed L-I-V, SEM , AFM, and beam-view image measurement. Comparing with the conventional broad-area LEDs, the experiment results show that the light output power of micro-hole array LEDs and 10min PEC-oxidized micro-a array LEDs have increase of 1.38 and 1.82 times at bias current of 20mA, respectively.

PEC KOH roughening is only used to increase surface roughness on the micro-holes array sidewall surface. After PEC oxidation process, the micro-hole array LEDs were performed L-I-V, SEM , AFM, and beam-view image measurement. Compared with conventional broad-area LEDs, micro-hole array LEDs with 5min PEC KOH roughening has a increase of 1.51 times at a bias current of 20mA

GaN thin-film vertical LED is fabricated by photoelectrochemical oxidation method. GaOx film about 100nm thickness is successively deposited on n-GaN surface. Compared with thin-film vertical LED without GaOx film, 36% light output power increases at 100mA.

## 誌謝

鳳凰花開，驪歌響起，又到了離別的季节。這個畢業的夏季伴隨著這篇論文的結束也即將展開了。遙想兩年前的那個夏天，第一次踏進奈米中心時，看著一台又一台的製程設備，在學長的指導下，開始了為期兩年的碩士研究生涯。這些日子有淚水有感動有歡笑，穿梭在 250，401，和奈米中心的身影，建構出我對交大 700 個日子的回憶。

陪伴我走過這段歲月的人們，我心中抱持著無限的感激：感謝碩均學長在實驗和生活上給我的指導和關懷，教會我做實驗的態度和方法；清華學長是每個學弟妹心中的榜樣，250 的驕傲，每每看著學長為了研究不分晝夜，全力投入，心中總是無限敬佩；小朱學長是實驗室的楷模，總是不厭其煩的給我實驗上建議和教導我待人處世的方法，讓我受益良多。明華，士偉學長的話語，也總是在我耳邊縈繞，學長們的指教，讓我可以順利完成論文，邁向未來的人生，心中的感激，千言難盡，萬語不絕，但願我內心深處由衷的感謝和祝福，能傳達給每一個曾經幫助我的朋友們。

多虧恕帆，治凱，晁恩，智淳，政暉以及其他學長同學，學弟們的陪伴，這兩年的日子沒有你們，不會有那麼多難忘的歡笑回憶和感動。感謝王興中老師，郭浩中老師，盧廷昌老師兩年的指導和關懷，帶給學生受用不盡的寶貴經驗，樂曲已經奏到最後一段，人生的路卻才正要開始，雖然總是要離開 250，但老師們的諄諄教誨，學生終身不敢忘記，日後言行處事，必將老師們的話語奉為圭臬，戰戰兢兢，努力向上。此刻起我會以半導體雷射技術實驗室為榮，但願某天，實驗室也會以我為榮。

承恩 2008 7/2 於交通大學

# 章節目錄

中文摘要

英文摘要

誌謝

章節目錄

圖表目錄

## 第一章 緒論

## 第二章 原理

2-1 LED 原理.....	7
2-2 光致電化學法反應機制.....	11
2-3 光致電化學裝置.....	16
2-4 微米孔洞陣列發光二極體特性探討.....	20

## 第三章 應用光致電化學法於微米孔洞陣列發光二極體之探討

3-1 光致電化學應用於微米孔洞發光二極體之表面氧化製程	
3-1-1 微米孔洞陣列發光二極體試片製備過程.....	24
3-1-2 微米孔洞陣列發光二極體之表面氧化製程.....	25
3-1-3 表面氧化微米孔洞陣列發光二極體量測結果.....	26
3-2 光致電化學應用於微米孔洞發光二極體之表面粗化製程	
3-2-1 微米孔洞陣列發光二極體之表面粗化製程.....	42

3-2-2 表面粗化微米孔洞陣列發光二極體量測結果.....42

## 第四章 應用光致電化學氧化於高功率薄膜式垂直發光二極體

### (VTF-LED)探討

4-1 VTF-LED 原理介紹.....51

4-2 應用光致電化學於VLED之表面氧化製程..... 51

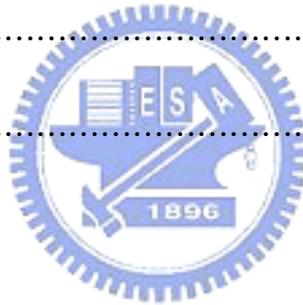
4-3 實驗結果與討論..... 52

## 第五章 結論與未來展望

5-1 結論..... 62

5-2 未來展望..... 62

參考文獻..... 64



## 圖表目錄

圖 1-1	三五族半導體材料氮化鎵能帶與晶格常數關係圖.....	5
圖 1-2	薄膜垂直式發光二極體 (thin film vertical LED) 結構.....	5
圖 1-3	flip-chip LED 結構示意圖.....	6
圖 2-1(a)	在外加偏壓為零的二極體能帶圖.....	13
圖 2-1(b)	順向偏壓 $V_f$ 下的二極體能帶圖.....	13
圖 2-2	半導體材料中各種形式的複合過程.....	14
圖 2-3	氮化鎵/氮化銦鎵多重量子井主動層區域氮化鋁鎵電子阻擋層 (a)未摻雜 結構能帶示意圖 (b) 摻雜後能帶結構示意圖.....	14
圖 2-4(a)	n 型氮化鎵和水溶液在外加偏壓為零時的能帶圖.....	15
圖 2-4(b)	n 型氮化鎵和水溶液在外加正偏壓時的能帶圖.....	15
圖 2-5	p 型氮化鎵在外加正偏壓時能帶平衡圖.....	16
圖 2-6	光致電化學裝置.....	18
圖 2-7	電激發光量測系統.....	19
圖 2-8(a)	微米孔洞陣列尺寸設計示圖.....	21
圖 2-8(b)	微米孔洞直徑尺寸對光輸出增加比例以及主動層減少比例 $\gamma$ 之模擬.....	21
圖 3-1	表面微孔洞陣列發光二極體元件製作流程.....	32
圖 3-2	表面微孔洞陣列發光二極體元件規格示意圖和 CCD 圖像.....	33
圖 3-3	光致電化學氧化前後微孔洞中發光強度比較圖.....	34

圖 3-4(a) 光致電化學氧化微孔洞側壁 SEM 圖.....	35
圖 3-4 (b) 金屬電極側壁過度氧化產生翹曲 SEM 圖.....	35
圖 3-5 光致電化學氧化前後表面原子力顯微鏡示意圖.....	36
圖 3-6 點測架構圖.....	37
圖 3-7(a) 5 伏 10 分鐘氧化參數下元件電激發 L-I-V 圖.....	38
圖 3-7(b) 5 伏 20 分鐘氧化參數下元件電激發 L-I-V 圖.....	39
圖 3-7(c) 5 伏 30 分鐘氧化參數下元件電激發 L-I-V 圖.....	40
圖 3-8 20 毫安培(上) 100 毫安培(下) 注入時氧化時間對輸出光功率增加比例..	41
圖 3-9 光致電化學蝕刻反應參數裝置圖.....	45
圖 3-10 蝕刻製程前後光輸出空間強度分布圖.....	46
圖 3-11(a) 蝕刻製程前後微米孔洞 SEM 圖.....	47
圖 3-11(b) 光致電化學蝕刻前後主動層(MQWs)側面圖.....	48
圖 3-12(a) 2.5 伏 0.015M 蝕刻參數之元件電激發 L-I-V 圖.....	49
圖 3-12(b) 2.5 伏 0.03M 蝕刻參數之元件電激發 L-I-V 圖.....	50
圖 4-1 VTF-LED 光致電化學氧化製程.....	56
圖 4-2 VTF-LED 光致電化學氧化製程前後光強度空間分佈圖.....	57
圖 4-3(a) 經 20 分鐘光電化學氧化製程 VTF-LED SEM 圖.....	58
圖 4-3(b) 經 30 分鐘光電化學氧化製程 VTF-LED SEM 圖.....	58
圖 4-3(c) 經 40 分鐘光電化學氧化製程 VTF-LED SEM 圖.....	58

圖 4-4 20 分鐘氧化製程電激發 L-I-V 圖.....59

圖 4-5 30 分鐘氧化製程電激發 L-I-V 圖.....60

圖 4-6 40 分鐘氧化製程電激發 L-I-V 圖.....61



# 第一章 緒論

寬能隙氮化鎵半導體材料近年來受到很大注目，由於其相較傳統的三五族化合物半導體如砷化鎵，具有高導熱，能隙寬，較高崩潰電壓溫度係數，與氮化鋁，氮化銦混合後的材料發光波長函蓋了紫外光到藍綠光的範圍如圖 1-1，同時氮化鎵材料具有高穩定性，因此，不論在高速電子元件和光電材料元件，氮化鎵是極具潛力的材料，因此，氮化鎵材料特性和元件製作在近幾年來，成為熱門的研究主題。

近年來隨著磊晶技術和元件製程技術快速成長，氮化鎵研究慢慢從材料轉向元件製程技術的改良。目前在元件上運用常見的有利用氮化鎵材料製作藍綠光發光二極體(LEDs)和雷射二極體(LDs)。其主要應用在交通指示信號燈，顯示器如手機、螢幕背光源，室內外照明光源和汽車頭燈尾燈的使用。由於全彩顯示背光源需要紅綠藍三種基本光，因此藍綠光二極體可提供儀器，號誌更多顯示光源的選擇，而短波長藍光雷射二極體可用於提升光資訊儲存的資料密度。然而，在於全面取代傳統的照明光源上，發光二極體的內部量子效率和外部出光效率改善仍需努力，才能達到室外照明的條件水準，因此對於氮化鎵元件製程技術開發研究是相當重要的。

而在氮化鎵元件中，市場上受大極大矚目的應屬藍光發光二極體，主要近年來磊晶技術及 MOCVD 的機台引進，大幅提升了藍光二極體的磊晶品質，使其內部量子效率有顯著提升，使藍光二極體能開始做為全彩照命之用，此外，目前

尙未能以單一磊晶層產生的白色光源，也是利用藍光二極體照射黃色螢光粉之封裝來產生白光二極體，而白光二極體也被認為是取代現有照明最有可能的次世代照明光源，關於如何提升 LED 發光二極體效率可分為兩部份：內部量子效率和外部量子效率提升。一般來說，內部量子效率和磊晶技術有直接關係，高品質的藍光二極體量子井結構可達到 80% 以上的內部量子效率，但是一般傳統 LED 結構的外部量子效率卻大約只有 10 ~ 20%，其最主要原因為從量子井放射出的光子，在經過 LED 結構的半導體和空氣介面時，由於氮化鎵半導體材料和空氣介面所存在的高折射率差，會使得只有少部份的光能從 LED 結構內放射至空氣中。氮化鎵材料的折射率約為 2.45，空氣為 1，經由 snell 定律計算，全反射角為 23 度，因此從自發性立體角  $= (1/4n_s^2) \times 4\pi$  中大約只有 4% 的光子可以出射，而反射的光子會在材料中行進就有被材料本身再次吸收的可能性，大大的降低 LED 本身的出光效率。

因此為了提高 LED 的外部出光效率，近年來有許多方法被應用與研究，像是在氮化鎵材料上蝕刻出光子晶體結構，將 LED 元件側壁蝕刻成倒角結構，改變 LED 的幾何形狀，flip-chip 結構使光子從 sapphire 面出射，或是 thin-film vertical LED (VTF-LED) 結構，以下將簡介這些設計的理念。

### 1. thin-film vertical LED (VTF-LED) 結構

此種結構的發光二極體又稱為 n-side up 的結構如圖 1-2，將傳統發光二極體的 p 型氮化鎵利用金屬在高溫高壓下和矽基板接合，再用雷射剝除技術(laser-lift

off)將原本的藍寶石基板去除，並以乾式蝕刻的方式將未摻雜的氮化鎵層去除，以減少光子在材料中行進被吸收的機率，最後將電極蒸鍍在 n 型氮化鎵上如圖 1-2。其優點在於將基板置換為高導熱性的矽基板，可大幅改善原本藍寶石基板散熱不易造成熱效應使高電流操作下出光效率下降的影響，同時分別利用 laser lift off 技術和乾式蝕刻將藍寶石基板和未摻雜氮化鎵去除，大幅降低整體結構的厚度，使光子有更高機率能從主動層放射到結構之外而不會被材料吸收，由於其高散熱性使得元件可做成大面積 1mm x 1mm，為目前高功率發光二極體主要結構，但相對製程較為繁複，在晶圓接合和雷射剝離部份存在其困難度，使得量產不易，良率有待提升。

## 2. Flip-chip 發光二極體 (FC-LED)結構

此種結構主要是將傳統發光二極體的 n-pad 和 p-pad 藉由金屬接合在所選定的基板上，利用藍寶石基板面出光，如圖 1-3。它的優點在於基板可選為高導熱性金屬，有較佳的熱傳導率；n-pad 和 p-pad 皆在下方，使得出光面不會受到金屬遮閉，因而大幅提升出光效率；基板處可鍍上反射鏡，使往下的光子有更高的機率反射出結構外，和 thin-film LED 相比，不需 laser lift off 的製程，良率可較為提升。

## 3. 氮化鎵發光二極體側壁粗化技術

由於氮化鎵具有相當高之化學穩定性，一般濕式蝕刻很難產生作用，所以利用酸性或鹼性溶液如磷酸，氫氧化鉀，加上短波長光源照射以及外加偏壓，稱之

光致電化學法，使氮化鎵材料產生氧化還原反應，可在發光二極體的四個側壁產生粗化的效果如圖 1-4，側壁粗化可破壞原本氮化鎵材料和空氣間存在高折射率差所致的全反射情形發生，使得由主動層出射光子在到達空氣和氮化鎵介面時，有更高機率逸散出結構之外，達到增加外部出光效率的目的。

#### 4. 光子晶體結構

光子晶體存在光能隙，就像半導體對於電子一樣，只有在光能隙內的能量才能穿透材料，否則將會被射出，所以在光晶結構中有部份光子無法穿透晶體而被反射出，可用來增加 LED 的外部出光效率。光晶一般的製程是利用折射率差值大的材料做成規則排列的陣列，其能隙由晶體的週期決定，一般而言是用乾式蝕刻或是 e-beam 寫出我們設計的光晶結構，可提升 50% 以上的外部出光效率。



在本研究中，我們將兩種製程方法應用於傳統的 LED 結構中，分別是表面微孔洞陣列 ( micro-hole array ) 和光致電化學 ( photoelectrochemical ) 氧化及蝕刻法，結合兩種方法應用於單一發光二極體結構，分別探討不同參數下對於外部出光效率提升的效果，以及對於發光二極體電性的影響。此外，我們成功利用光致電化學氧化法在高功率 vertical thin-film LED (VTF-LED) 結構上成長出 GaOx 原生氧化層，有效的對於其外部發光效率做進一步提升。

本論文中，第二章介紹光致電化學原理以及發光二極體基本原理，第三章介紹表面微孔洞陣列發光二極體原理以及試片製備過程，第四章討論應用光致電化學氧

化及蝕刻法於表面微孔洞陣列發光二極體對於外部發光效率以及電性的影響，第五章討論應用光致電化學氧化法於高功率 vertical thin-film LED (VTF-LED)結構上對於發光強度和電性的影響，第六章作總結與未來展望。

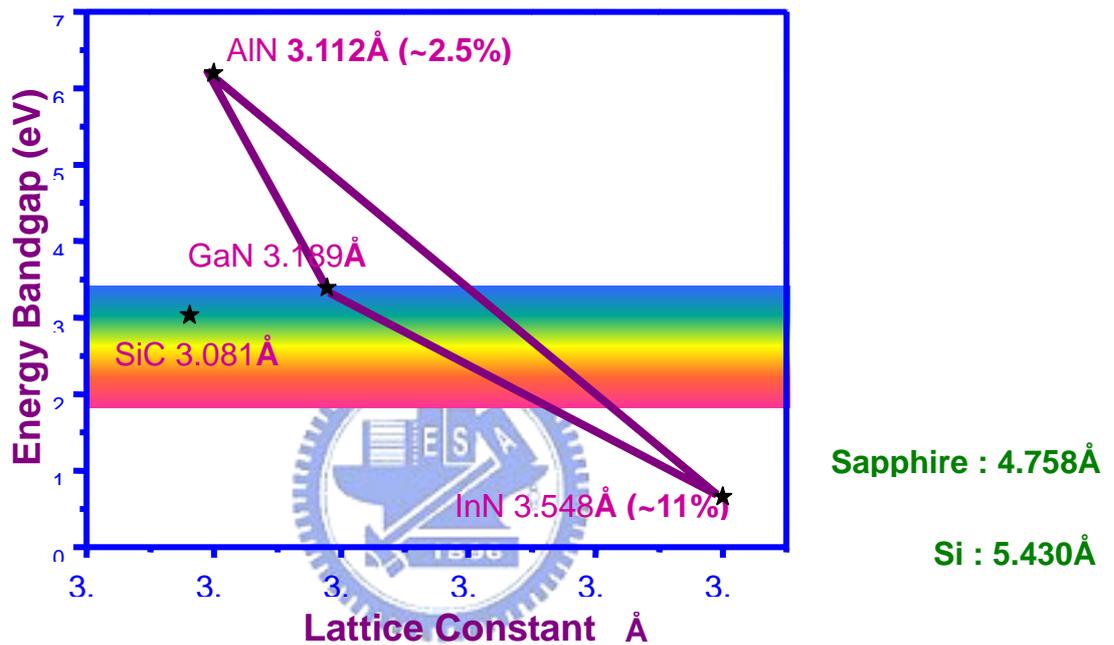


圖 1-1 三五族半導體材料氮化鎵能帶與晶格常數關係圖

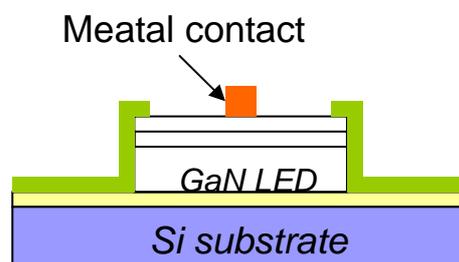


圖 1-2 薄膜垂直式發光二極體 (thin film vertical LED) 結構

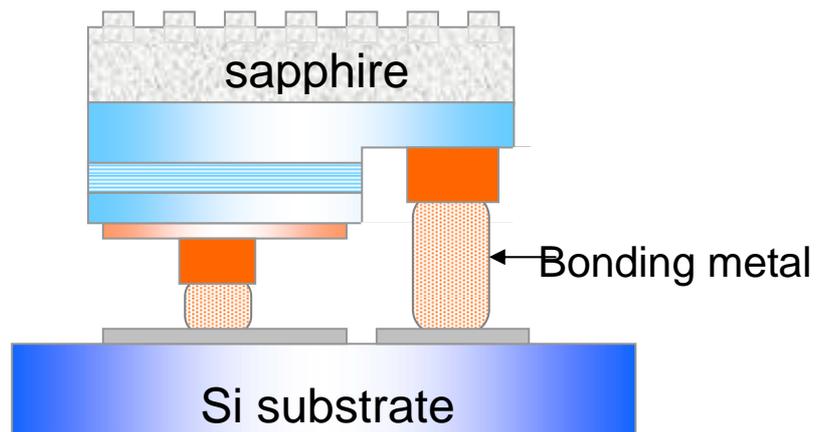


圖 1-3 flip-chip LED 結構示意圖



## 第二章 原理

### 2-1 LED 基本原理

#### LED 原理

發光二極體將外加電能轉換成可見光或紅外光光能進而放射出來，輻射能量的轉換產生於施加電能使半導體中載子能量比平均值高，而這些載子在更高能階狀態下，會以光子的自發性輻射釋放出和半導體能隙  $E_g$  相當的能量。LED 的激發方式依靠載子注入完成，在順向 PN 接面，將電子注入 P 側電洞注入 N 側，以形成電子放射過程。由於沒有外加偏壓，因此在熱平衡狀態時費米能階  $E_{fn}$  和  $E_{fp}$  皆保持一定如圖 2-1(a)，在外加順向偏壓  $V_f$  後，會使得空間電荷形成的能障壁降低，此時  $E_{fn} - E_{fp} = qV_f$ ，P 和 N 型區域的費米能階也不再相同，如圖 2-1(b)。這是因為順向偏壓使其空間電荷能障降低，P 側和 N 側的主要載子大量注入 N 側和 P 側，使兩側少數載子大量增加，使 P 和 N 兩側能產生直接復合電子電洞對數目大增，進而能放出頻率為  $\nu$  的光子，關係式如下：

$$E_g = h\nu$$

而少部份少數載子會以非輻射性方式復合，其能量會以熱的形式消散於晶格中。依照此方式，發光二極體的順向電流依靠少數載子的注入，被注入的少數載子與該區域多數載子進行復合放出能量。少數和多數載子復合放出的能量和光的關係式可寫為

$$E_\lambda = h\nu$$

其中  $E_{\lambda}$  為電子或電洞所放出的能量。在實際情況下，隨著摻雜濃度和種類不同，其值會產生些微變化，圖 2-2 顯示電子在放射能量時的躍遷過程包括了：激子躍遷，帶到帶，雜質到帶，施體到受體等不同形式。

## 電子阻擋層

在雙異質結構中若是主動層和限制層之間能障較低，會造成大量載子從發光二極體主動層結構跳出至限制層的傾向，由於高溫會提升載子熱能，因此高溫環境下從主動層跳出的載子會增加。由電子產生的漏電流比電洞產生的漏電流大，其原因在於對於三五族半導體材料而言，電子擴散常數(diffusion constant)比電洞來的大所致，而為了降低從主動層跳出載子所產生的漏電流現象，電子阻擋層常被使用在發光二極體結構中，此阻擋層之用意為在主動層和限制層介面處產生一高位能障區域，以減少載子跳脫出主動層的機率。

使用電子阻擋層結構之氮化鎵發光二極體的能帶圖如圖 2-3 所示，此發光二極體結構層包含氮化鋁鎵 (AlGaIn) 的限制層和氮化鎵以及氮化鎵組成的多重量子井區域，氮化鋁鎵構成的電子阻擋層包含在限制層和主動層介面處的 P 型限制層，圖 2-3(a) 為一未摻雜結構能帶圖，說明氮化鋁鎵組成的電子阻擋層分別在傳導帶和價電帶處對於電子流動產生一能障阻擋效果。圖 2-3(b) 為一摻雜結構能帶示意圖，說明在 P 型限制層處的價電帶處由於自由載子的屏蔽效應使得對於電洞的流動不會有能障阻擋效果產生，因此在傳導帶會產生能帶不連續性：

$$\text{電子能障高度} = E_{c,\text{confinement}} - E_{c,\text{active}} + \Delta E_g$$

此處 $\Delta E_g$  指限制層和電子阻擋層之間能帶差。此外，圖 2-3(b)指出在電子阻擋層的價電帶邊緣，會有尖刺和凹槽位能勢產生，電洞在到達主動層區域前必須穿隧過此尖端位能勢，但此尖端位能勢可藉由組成梯度改變而消除，因此電子阻擋層並不會阻擋電洞流動。

### 內部量子效率，外部量子效率，功率轉換效率



當一個電子注入時，理想發光二極體的主動層會放射出一個光子，此內部量子效率 (internal quantum efficiency) 定義為：主動層每秒產生光子數目除以每秒注入主動層電子數目。而理想發光二極體從主動層產生的光子，理論上應該全部放射至結構外，但實際上並非如此，原因可能如下：光子可能被發光二極體本身材料再次吸收；光子可能被金屬電極遮蔽而在材料中反射被吸收；發光二極體表面和空氣存在全反射角所致。這些原因都是導致光子無法全部放射至結構外的因素。因此光萃取效率 (light extraction efficiency) 定義為：每秒放射至二極體結構外的光子數目除以每秒主動層產生光子數目。而外部量子效率 (external quantum efficiency) 定義為內部量子效率乘上光萃取效率：每秒放射至二極體結構外的光子數目除以每秒注入二極體電子數目。此外，電能轉換成光能的比例

定義為功率轉換效率 ( wallplug efficiency ) : 輸出光功率除以輸入電功率。

## 全反射角與光子出射能量計算

從主動層產生的光子若是在半導體和空氣介面產生全反射，則無法出射至二極體結構外。若是光子入射角度和介面法線向量平行，則不會產生全反射的情形，然而大部分光子在到達介面時皆以某個傾斜角的方向入射，若此角度大於全反射角，則會產生全反射，大大降低發光二極體的外部出光效率。假設主動層發射的光子在到達介面時和介面法向量呈  $\alpha$  角，離開介面的折射角為  $\beta$ ，根據司涅爾定律 可寫成：

$$n_s \sin \alpha = n_{\text{air}} \sin \beta$$

$n_s$  和  $n_{\text{air}}$  分別為半導體材料和空氣的折射率。定義全反射發生時的  $\beta$  角為 90 度，可將此式改寫為

$$\sin \alpha = n_{\text{air}} / n_s$$

由於半導體材料的折射率值通常較高，所以產生全反射的臨界角較小，可將上式近似為

$$\alpha = n_{\text{air}} / n_s$$

此全反射角定義為光子出射圓錐角 ( light escape cone )，入射光子到達介面時在此全反射角度內才能放射至結構外，入射光子大於此角度會在介面處產生全反射。接著我們考慮半徑  $r$  的圓錐形的表面積以決定多少光子進入此圓錐形區域。

此表面積可由下列積分式決定

$$A = \int dA = \int_0^{\alpha} 2\pi r \sin \alpha r d\alpha = 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha)$$

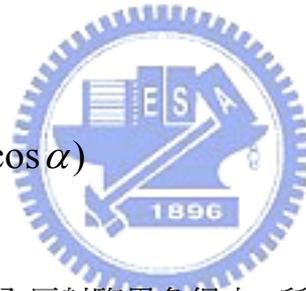
假設從主動層放射的光子能量為  $P_{\text{power}}$ ，則放射至半導體材料外的光子總能量可設為

$$P_{\text{escape}} = P_{\text{source}} \frac{2\pi r^2 (1 - \cos \alpha)}{4\pi r^2}$$

其中  $4\pi r^2$  為半徑  $r$  的球型總表面積， $2\pi r^2(1 - \cos \alpha)$  為可散射至結構外的球型面積區域。可得知從主動層放射的光子總能量只有部份可以逸散至結構外，定義為

外部量子效率：

$$\eta_{\text{external}} = \frac{P_{\text{escape}}}{P_{\text{source}}} = \frac{1}{2} (1 - \cos \alpha)$$



因為高折射率半導體材料的全反射臨界角很小，所以  $\cos$  項可用泰勒級數展開為

$$\eta_{\text{external}} = \frac{P_{\text{escape}}}{P_{\text{source}}} = \frac{1}{4} \alpha^2 = \frac{1}{4} \frac{n_{\text{air}}^2}{n_s^2}$$

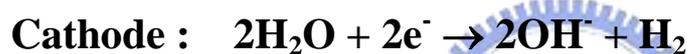
對氮化鎵材料而言，其折射係數為 2.45，空氣折射係數為 1，帶入上式可得其外部量子效率只有 4% 左右，因此如何利用製程方法提升發光二極體的外部量子效率即為本研究重點所在。

## 2-2 光致電化學法反應機制

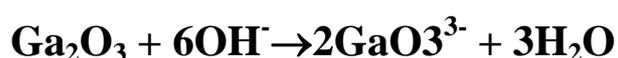
光致電化學反應可被分為兩種不同的形式，分別是氧化和蝕刻反應，根據我

們所選擇溶液種類不同來決定。接著我將分別介紹氧化和蝕刻的反應機制。

n 型氮化鎵材料和水溶液固液接面的能帶圖如圖 2-4(a)(b)所示，在固液界面處由於液體化學能和費米能階的平衡會產生表面電場，此表面電場會使氮化鎵的傳導帶和價電帶產生彎曲，在此狀態下，若外加一能量大於半導體能隙的光源照射，被激發的電洞會聚集在氮化鎵和溶液的固液接面上，而當氮化鎵和溶液介面存在足夠之電洞，在紫外光源照射和在適當的還原劑(reducing agent)存在下，此電洞對會導致氧化或者蝕刻的反應發生，其氧化還原式如下



其中氧化鎵 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) 的生成即是光致電化學氧化的主要產物。而由於  $\text{OH}^-$  存在使得氧化物被蝕刻的反應會同時進行，其反應式如下：



因此光致電化學氧化和蝕刻是同時進行著，其中蝕刻速率快慢取決於溶液 PH 值和種類，根據文獻和實驗結果來看，蝕刻速率大於氧化物生成速率的情形發生於鹼性溶液 KOH 和特定 PH 值下的酸性溶液如  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ，在此情形下，生成的氧化層會比蝕刻速率來得慢，所以會在氮化鎵材料表面產生蝕刻的粗化效果，而若是使用純水做反應溶液，則氧化速率會高於蝕刻速率，而生成  $\text{GaO}_x$  氧化層。

而在 p 型氮化鎵中，由於其費米能階較靠近價電帶，在外加正偏壓時介面處電場

和 n 型氮化鎵不同，如圖 2-5。此時高能光子入射會激發出高能量電子電洞對，但由於相反電場驅動下會使得熱電子向固液介面累積，熱電洞則由電極導入致電解液中，在此情形下由於氮化鎵表面缺乏電洞，所以氧化反應無法產生，便無法在表面形成氧化層。

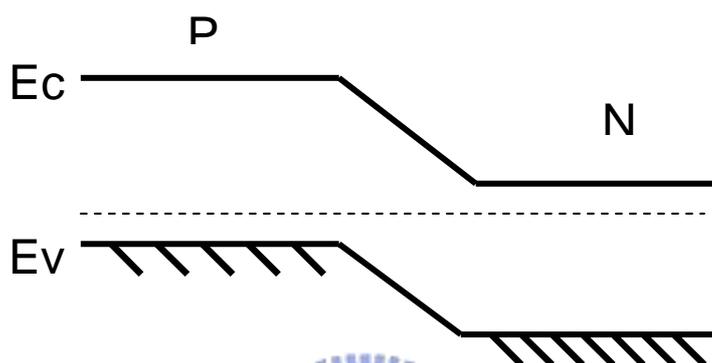


圖 2-1(a) 在外加偏壓為零的二極體能帶圖

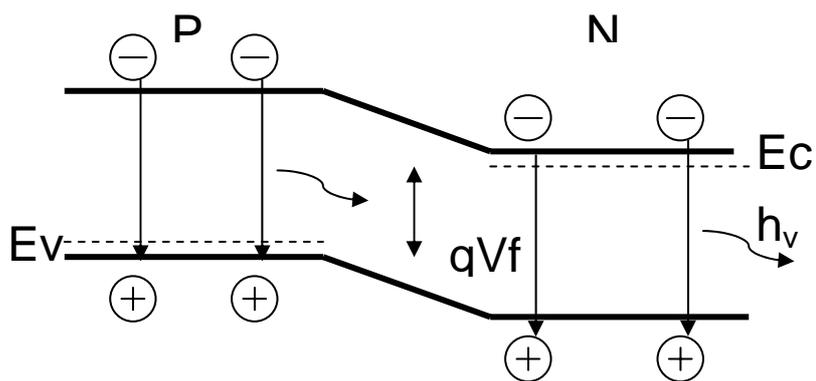


圖 2-1(b) 順向偏壓  $V_f$  下的二極體能帶圖

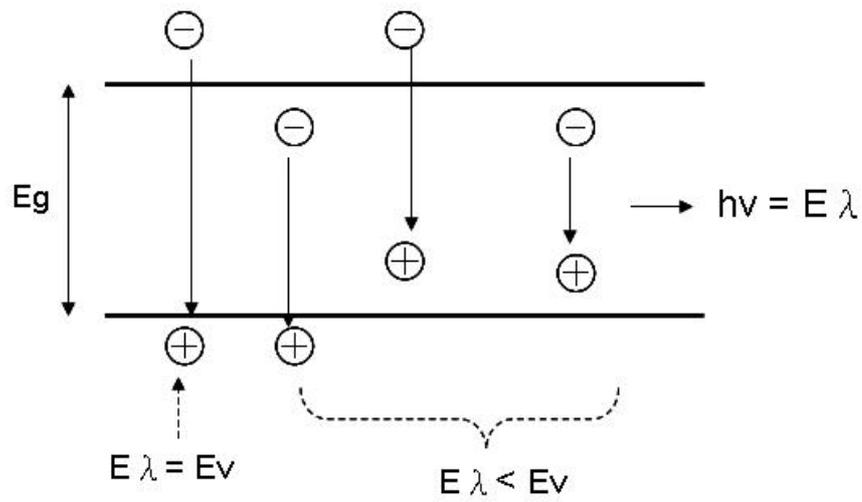


圖 2-2 半導體材料中各種形式的複合過程

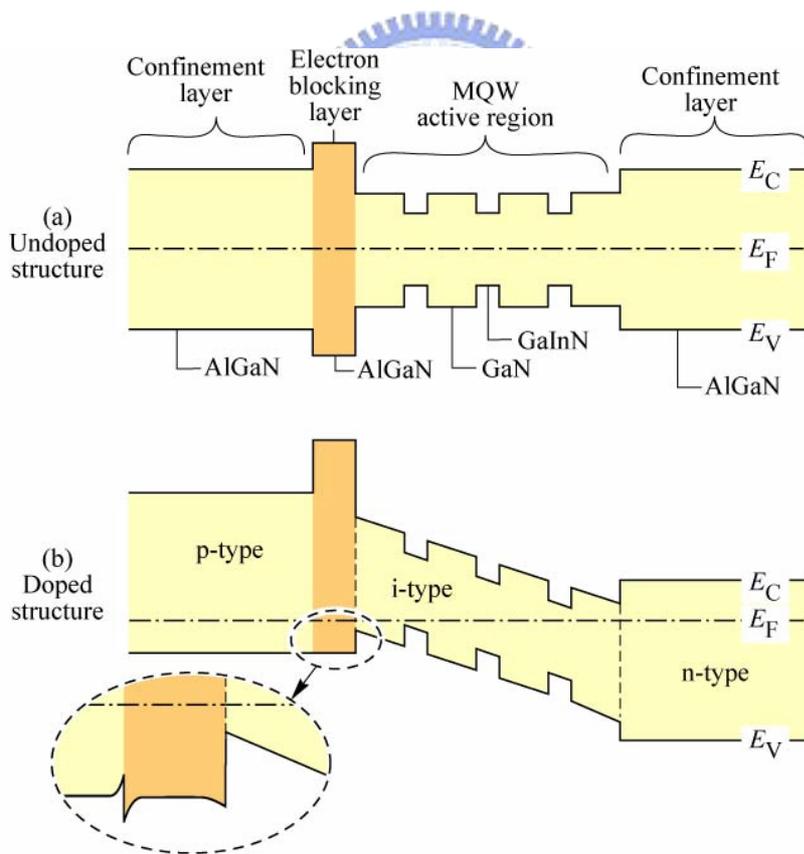


圖 2-3 氮化鎵/氮化鎵鋁多重量子井主動層區域氮化鋁鎵電子阻擋層 (a)未摻雜結構能帶示意圖 (b) 摻雜後能帶結構示意圖

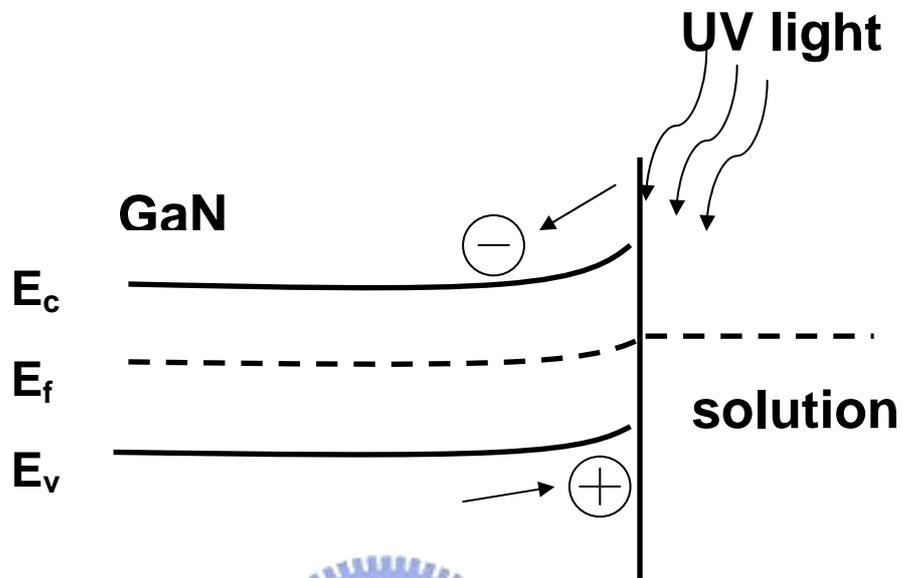


圖 2-4(a) n 型氮化鎵和水溶液在外加偏壓為零時的能帶圖

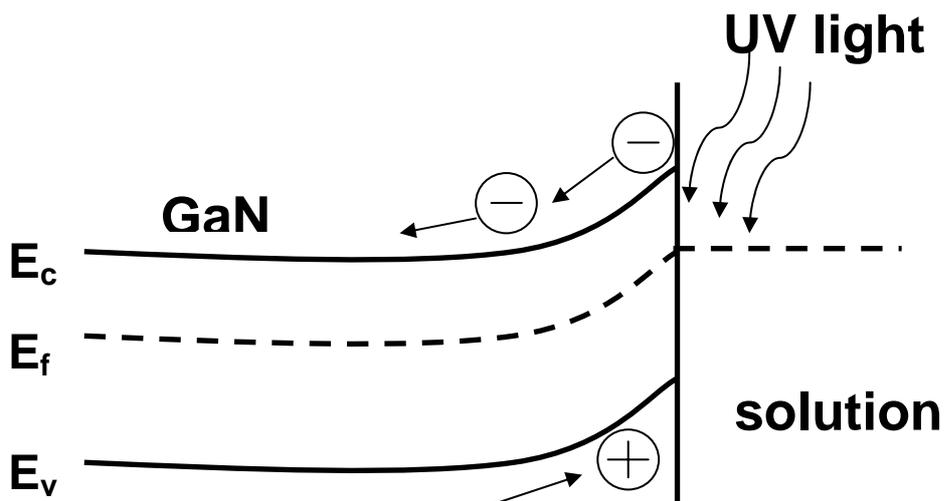


圖 2-4(b) n 型氮化鎵和水溶液在外加正偏壓時的能帶圖

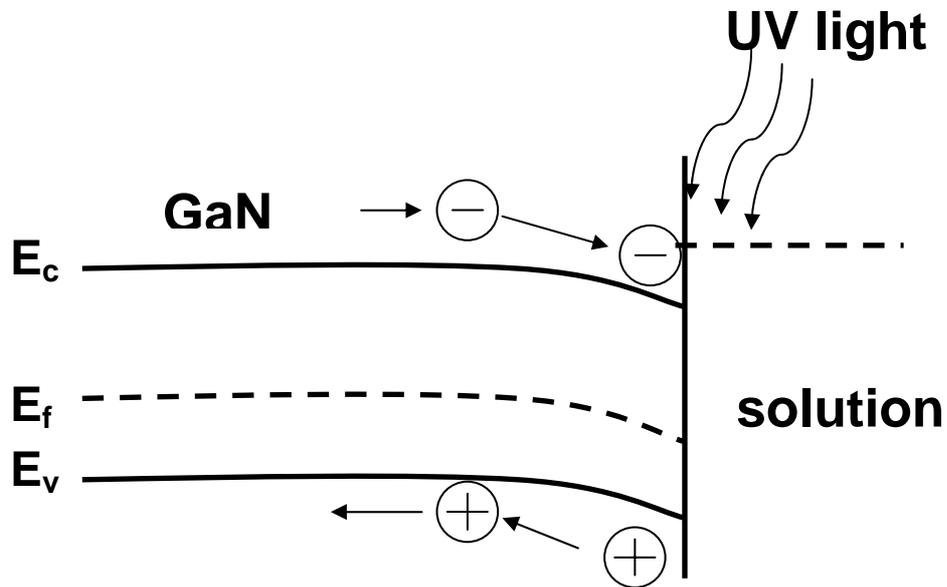


圖 2-5 p 型氮化鎵在外加正偏壓時能帶平衡圖



### 2-3 光致電化學氧化實驗裝置

光致電化學氧化是在一直流電池反應槽中進行，其裝置如圖 2-6 所示。將試片置於反應槽中，根據氧化或蝕刻反應的需求在槽中注入所選擇的溶液，一外接直流電源做為實驗所需偏壓使用，其中在試片上方的電極稱為工作電極 (working electrode)，在溶液中的電極稱為參考電極 (reference electrode)，使用鉑作為電極，因為鉑具有高化學穩定性不易和溶液產生反應，並於氧化蝕刻過程中以磁石攪拌使溶液較為均勻。

本實驗使用 500W 的汞燈作為高能量紫外光光源，其作用是藉由短波長光源照射在半導體材料氮化鎵上使其產生電子電洞對而進行氧化還原反應，由於汞燈

為全頻光源，在紫外光具有高發光功率，適用於光致氧化及蝕刻反應，此外外加直流電源供應器於氧化迴路中以提供額外直流偏壓控制氧化或蝕刻的進行。

在元件製作完成後，我們利用電激發光系統量測發光二極體元件的電流-發光功率 ( L-I )和電流-電壓 ( I-V )特性。其裝置如圖 2-7 所示，其量測過程是利用 keithley 238 電流供應器在發光二極體元件的 p-contact 和 n-contact 分別注入電流，使元件發光後利用積分球收光傳至 power meter 量測對應電流值產生的光功率，同時 keithley 238 會測得對應電流注入的電壓值，以上的量測藉由電腦繪出 L-I-V 曲線，同時我們藉由 beam view 鏡頭針對特定注入電流下，觀察元件空間發光強度分布和製程前後發光強度的增強情形。



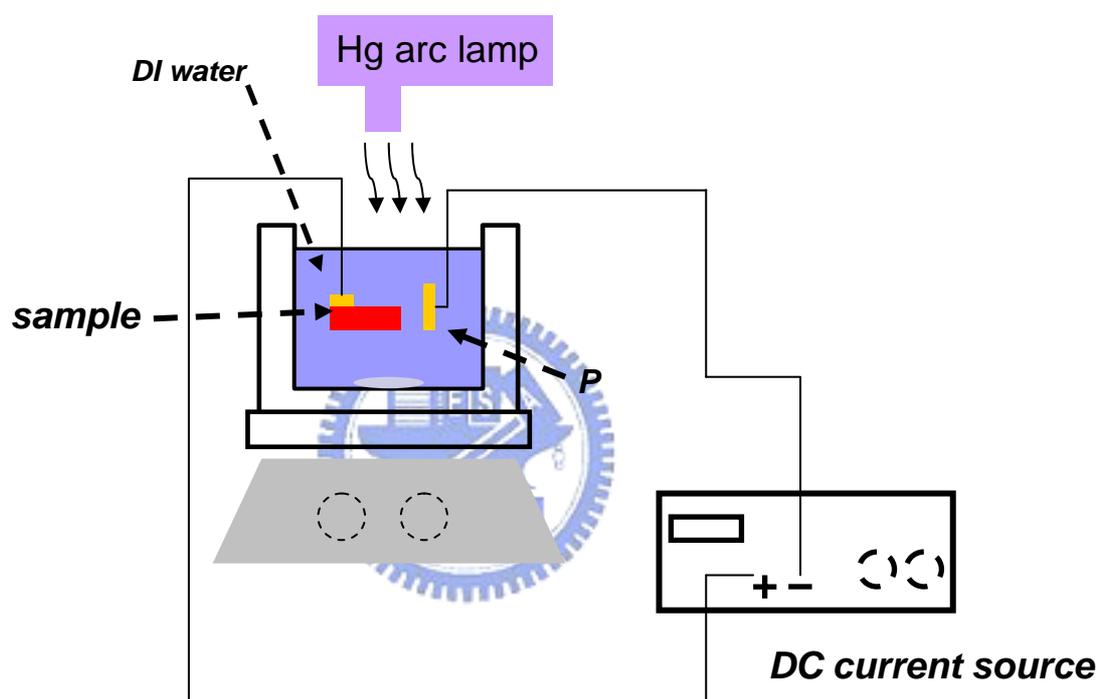


圖 2-6 光致電化學裝置

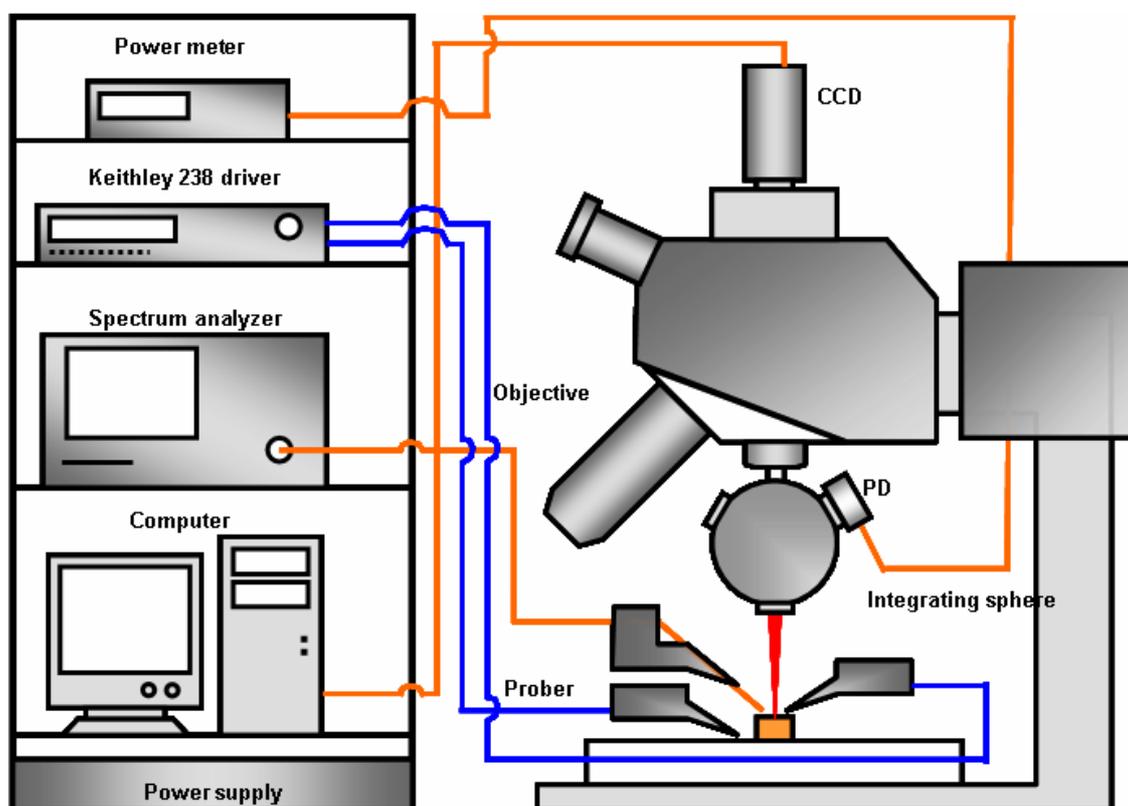


圖 2-7 電激發光量測系統

## 2-4 微米孔洞陣列發光二極體特性探討

近年來三五族氮化鎵微米式發光二極體結構已經被廣泛應用於提高光萃取效率之光電元件上。微米孔洞結構發光二極體和一般傳統式結構(broad area)發光二極體相較，對於光萃取效率有大幅提升，其原因在於微米孔洞結構大幅提升發光二極體的表面區域，使得經由主動層發出光子在到達被蝕刻的微米孔洞側壁時，有更高機率散射至結構之外，降低被材料吸收機率。微米孔洞的尺寸大小對於光取出有密切關聯，原因在於微米孔洞直徑越大，被蝕刻的主動層區域也越大，蝕刻過多主動層發光區域將會導致出光效率下降，因此微米孔洞尺寸和光萃取效率提升之間，存在一最佳化設計。圖 2-8(a)(b)為利用光學模擬軟體 TracePro 分析微米孔洞直徑與光輸出效率增加比例，以及蝕刻掉主動層區域佔原先發光層面積比例  $\gamma$  之關聯性( Ref 1)，在直徑 7 微米  $\gamma$  為 6%時會有最大光輸出增加效率，而直徑到 15 微米時，由於主動層區域減少約 28%使得光輸出和原先傳統發光二極體相較，並無增加。

Mesa size ( $\mu\text{m}^2$ )	Spacing ( $\mu\text{m}$ )	Hole Diameter ( $\mu\text{m}$ )
360x250	25	3
		7
		11
		15
		None

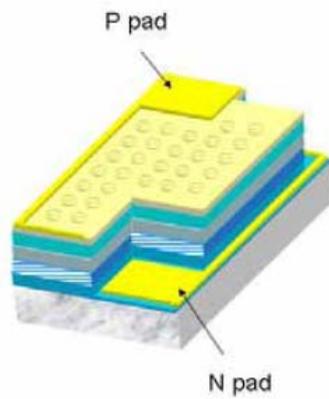


圖 2-8(a) 微米孔洞陣列尺寸設計示意圖

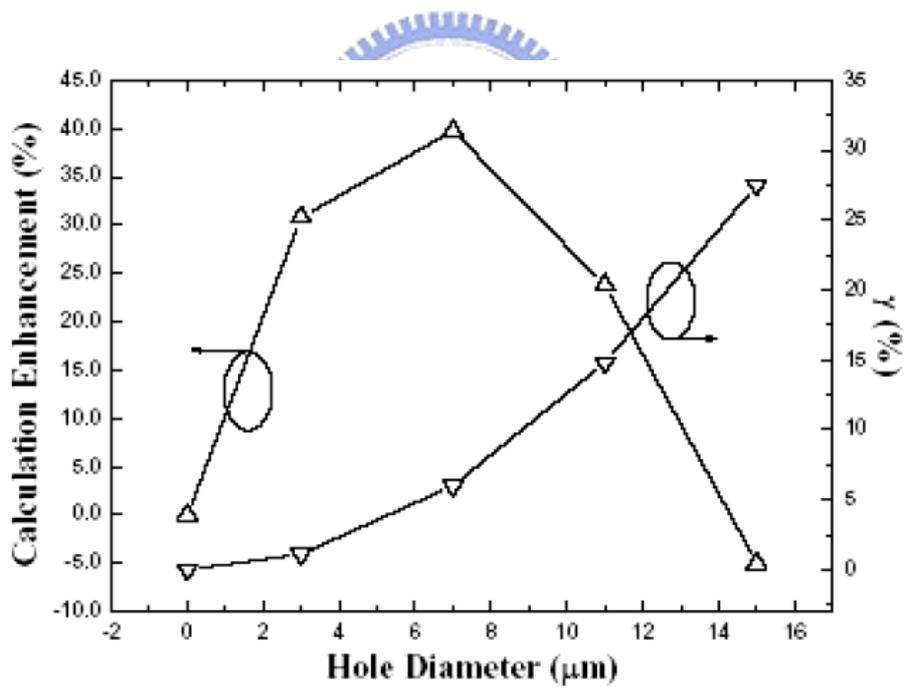


圖 2-8(b) 微米孔洞直徑尺寸對光輸出增加比例以及主動層減少比例  $\gamma$  之模擬

### 第三章

#### 應用光致電化學法於微米孔洞陣列發光二極體之探討

本論文主要探討應用光致電化學氧化及蝕刻製程於表面微孔洞陣列氮化鎵發光二極體上對於其發光效率和電性的影響。在前一章已經說明表面微孔洞陣列製程應用於傳統發光二極體上可提升 35%左右外部出光效率，因為此製程可以使部份主動層側壁裸露於空氣中，使光子有機會直接放射至結構外而降低被材料吸收和反射的機率，而我們進一步將光致電化學法應用於此結構上探討對於發光效率能否有進一步提升而不破壞元件電性。而選擇這兩種製程搭配的理由，是因為經由乾式蝕刻及濕式蝕刻製作出的表面微孔洞陣列其深度從表面 p 型氮化鎵穿過主動層量子井到達 n 型氮化鎵區域，和傳統氮化鎵發光二極體相較，微孔洞陣列使可供光致電化學反應所需的氮化鎵和氮化銦鎵表面積增加許多，因此理論上氧化區域增加使得其發光效率能更進一步提升，因此表面微孔洞陣列和光致電化學氧化製程的搭配可得到相輔相成之效。

光致電化學氧化應用於氮化鎵發光二極體上主要的優點如下：

##### 1. 表面保護層效果

一般氮化鎵材料在經過乾式蝕刻(ICP etching)後，氮化鎵表面會產生表面態(surface state)因而捕捉經由電激發或光激發所產生電子電洞對，降低材料中帶間躍遷有效電子電洞對數目，使得發光強度降低。但經由光致電化學氧化生成的氧化鎵，可以有效填補氮化鎵的表面態缺陷，提高有效電子電洞對結合機率，

因而可增加外部出光效率，此即為表面保護層效果(surface passivation effect)。

## 2. 表面粗化效果

如同之前提到的，光致電化學反應會使得氮化鎵材料產生氧化或蝕刻的效果，原因在於短波長光源照射到材料之後，由於光電效應會使的半導體材料電子電洞對產生分離，由於電洞聚集在材料表面，加上純水解離出的氫氧根，會產生一連串化學反應，但是在材料本身缺陷處是屬於非輻射複合中心，此處的電子電洞分離後會快速的再結合，因此在非輻射複合中心電洞數目較少，使得此區光致電化學氧化蝕刻速率較慢，氧化或蝕刻速率的不同使得材料表面產生不規則的粗化效果，可破壞在氮化鎵和空氣間介面處全反射角的產生，使更多主動層發射光子能散射至結構外。



## 3. 抗反射層

經由光致電化學法生成的氧化層氧化鎵，其折射率  $n$  值約為 1.8~1.9，介於空氣的 1 和氮化鎵材料 2.45 之間，因此這層氧化層具有抗反射層的效果 (anti-reflection effect)。若為單層抗反射層薄膜(此處為氧化鎵)，我們假設到達此氧化層的光行進方向皆垂直於表面，其反射率  $R$  的公式可表為

$$R = \frac{n_1(n_0 - n_s) \cos k_0 h + i(n_0 n_s - n_1^2) \sin k_0 h}{n_1(n_0 + n_s) \cos k_0 h + i(n_0 n_s + n_1^2) \sin k_0 h}$$

乘上其共軛複數後為反射率絕對值的平方

$$R^2 = \frac{n_1^2(n_0 - n_s)^2 \cos^2 k_0 h + (n_0 n_s - n_1^2)^2 \sin^2 k_0 h}{n_1^2(n_0 + n_s)^2 \cos^2 k_0 h + (n_0 n_s + n_1^2)^2 \sin^2 k_0 h}$$

其中  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ ，由此式可知，在成長適當膜厚  $h = \frac{\lambda}{4}$  時，若  $n_1^2 = n_0 n_s$ ，反射率理論上可降為零。實務上  $n_1$  並不可能恰巧等於  $n_s n_0$  平方，且氧化層厚度要精準控制在  $\frac{\lambda}{4}$  有其難度，根據上式，此層氧化薄膜的確具有降低反射率的效果，也就是主動層放射光子在到達此氧化層時，可有效降低反射回結構中的光子。

#### 4. 室溫下操作

整個光致電化學反應於室溫下進行，和一般二氧化矽或氮化矽成長需在 250~300 高溫下並不相同，可降低高溫對於整體元件產生影響的可能性。

### 3-1 光致電化學應用於微米孔洞發光二極體之表面氧化製程

在此小節裡，我們將討論氮化鎵表面微孔洞陣列發光二極體在不同光致電化學氧化條件下，對於元件發光效率和電性的影響，以及經由 SEM, AFM, beam view 分析以探討製程前後對於元件造成的影響。

#### 3-1-1 微米孔洞陣列發光二極體試片製備

氮化鎵試片為有機氣相金屬沉積(MOCVD)在 C-plane(0001)氧化鋁進行磊晶成長。首先在氧化鋁(sapphire)基板上成長氮化鎵緩衝層，接著成長  $2\mu\text{m}$  之 UID-GaN(unintentional-doped GaN)，接著成長  $2\mu\text{m}$  矽摻雜的 n 型氮化鎵 (Ga<sub>0.99</sub>Si<sub>0.01</sub>N)，之後再成長 5 對 InGa<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>/Ga<sub>0.99</sub>Si<sub>0.01</sub>N 多重量子井為發光層，最後再成長  $0.2\mu\text{m}$  鎂摻雜 p 型氮化鎵，接著進行表面微孔洞陣列發光二極體製程，如圖 3-1 所示：和傳統發光二極體製程有所不同，首先我們在 p 型氮化鎵上用電子槍(E-gun)蒸

鍍 Ni/Au(50A/70A)的透明導電層(transparent contact layer, TCL)，再使用電漿輔助化學氣相沉積(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)6000A 氮化矽做為遮罩層，接著利用黃光微影製程在氮化矽上定義出 n 型金屬層和微米孔洞陣列區域，以氮化矽為遮罩層，再以濕式蝕刻掉 Ni/Au 層，乾式蝕刻(inductively coupled plasma etcher, ICP)吃穿 p 型氮化鎵，主動層到 n 型氮化鎵共 1.2 $\mu$ m 深，最後將氮化矽遮罩層除去後以黃光微影製程定義出 p 型和 n 型金屬電極區域，以電子槍蒸鍍 Ti/Al 做為金屬電極(bonding metal)。最後將試片切為 3mmx5mm 做為後續實驗之用，其製作完成微米孔洞陣列發光二極體規格如圖 3-2 所示。

### 3-1-2 微米孔洞陣列發光二極體之表面氧化製程

在表面微米孔洞陣列發光二極體製備完成後，考慮到製程穩定度我們選擇直徑為 11 微米的表面微米孔洞陣列發光二極體元件進行實驗，我們利用光致電化學氧化法於此結構上。氧化參數為汞燈強度 500 瓦，外加偏壓 5 伏，溶液選擇為純水，氧化時間分別為 10 分鐘，20 分鐘，30 分鐘，並分別量測其電激發光 L-I-V 特性圖。應用光致電化學氧化法於表面微米孔洞陣列發光二極體元件製作流程如下所列：

**第一道製程程序：** 定義元件尺寸大小

**第二道製程程序：** 定義微米孔洞陣列區域

**第三道製程程序：** 蝕刻微米孔洞陣列及 n 型金屬電極區域

第四道製程程序：定義 p 型電極和 n 型電極

第五道製程程序：光致電化學氧化

由於我們在製程上製作順序採用先製作出元件後再進行氧化程序，因此並無保護層保護金屬電極，所以必須精準控制外加電壓及氧化時間，在不破壞元件本身電性條件下，有效提升元件發光強度。

### 3-1-3 表面氧化微米孔洞陣列發光二極體量測結果

#### Beam view 分析

從圖 3-3 的 beam view 強度分佈圖可看出，左圖為未經氧化處理的表面微米孔洞陣列發光二極體的單一微米孔洞的發光強度分佈，可看出在微米孔洞的環形周圍的發光強度比沒有孔洞以及孔洞中間區域強上許多，可證明在經過表面微孔洞陣列製程後的傳統發光二極體，其發光強度會有所提升，之所以在微米孔洞周圍環型區域有一層明顯光氫，是因部份裸露的主動層側壁所放射光子有更高機率直接逸散至結構外而不被材料反射或吸收所致。而右圖為經過氧化製程後的單一微米孔洞，可以明顯看出此環形光氫有變粗的現象，因為在孔洞中的 InGaN 和 GaN 材料表面會經由光致電化學氧化反應生成 GaOx 氧化層，由於此氧化層本身即為粗化表面，因此可以有效破壞氮化鎵和空氣間存在高折射率差所產生的全反射角，同時此氧化層折射率為 1.8~1.9，介於氮化鎵 2.45 和空氣 1 之間，因此具有降低全反射角角度及抗反射層的效果存在。同時可以觀察到在孔洞底部發光

強度有增加的現象，此因微米孔洞底部為 n 型氮化鎵材料經氧化製程生成的 GaOx，所以主動層部份放射光子在材料中經過多次反射後到達此氧化層區域即有可能被散射出結構外所致。

## SEM 分析

圖 3-4(a)(b)為單一微孔洞的 SEM 側面剖析圖，(a)是未經氧化製程的單一孔洞內側壁情形，可以看到在 p 型氮化鎵，主動層量子井，n 型氮化鎵表面在經過乾式蝕刻後仍然相當平滑，(b)圖為經過 20 分鐘後氧化製程的單一微孔洞剖面圖，可看出在主動層量子井 InGaN/GaN 和 n 型氮化鎵表面區域明顯成長出厚度約 80nm 的粗糙氧化層，而 p 型氮化鎵表面卻沒有，此因光致電化學氧化是種選擇性氧化蝕刻，如同在 2-1 節所提到的，n 型氮化鎵表面氧化速率或蝕刻速率會比 p 型氮化鎵來的快，因此在圖 4-2(b)可看到在上層 p 型氮化鎵的表面相對主動層和 n 型氮化鎵來的平滑，即因在 20 分鐘 5 伏氧化條件下，p 型氮化鎵上氧化層尚未明顯成長所致。

## 原子力顯微鏡 (AFM) 分析

圖 3-5(a)(b)是 n 型氮化鎵在 5 伏 20 分鐘光致電化學氧化前後  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  AFM 圖。(a)是未經氧化前的 n 型氮化鎵表面，(b)為經過光致電化學氧化後的氧化層表面，其中氧化層並未經過 HCL 或 BOE 移除，較能真實反映以同樣參數成長在發

光二極體元件上氧化層表面粗化程度。由兩圖相較可知，在 5 伏 20 分鐘氧化後產生的氧化層表面粗化效果為氧化之前的 11 倍左右，此粗化效果可以有效破壞原本氮化鎵平坦表面和空氣間高折射率差所產生的全反射臨界角，使得主動層發射光子有更高機率可到達介面時可散射至結構之外。

### 電激發量測 ( EL measurement )

元件電激發光量測系統如圖 3-6 所示，使用的數位電源供應器型號為 keithley 公司出產的 model-238，所提供電流電壓為連續輸出，與電腦連接後可儀控電壓電流量測，系統光學顯微鏡也與電腦連接，可做即時影像擷取，使用目鏡為 10 倍，物鏡為 20 倍，除了觀察探針是否正確點於元件電極上，也可利用積分球接收樣品電激發發光功率至紫外光功率偵測器。



### 光致電化學氧化會成長於微孔洞陣列發光二極體上之量測

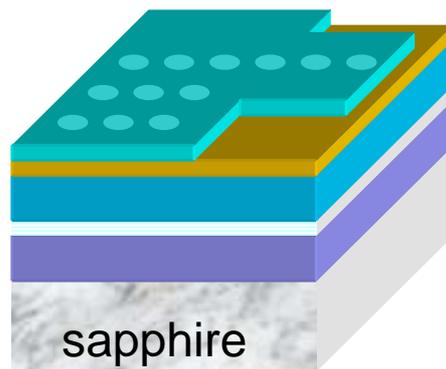
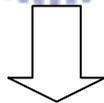
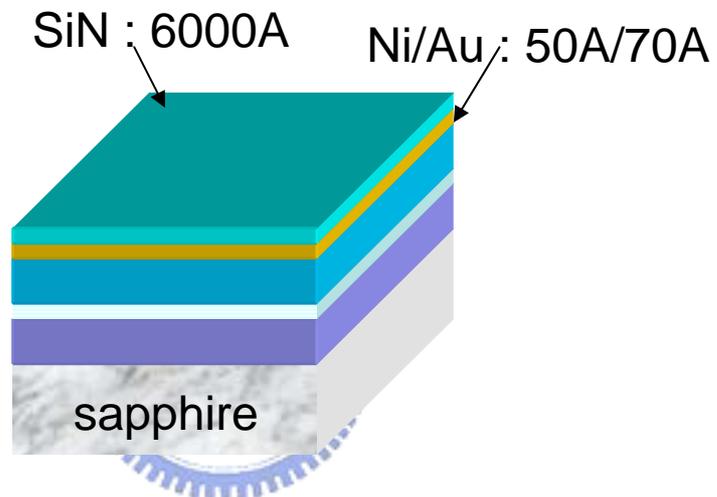
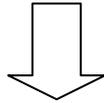
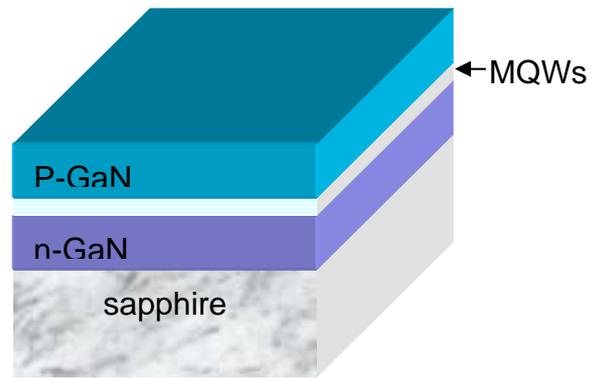
我們分別對三種不同製程階段的元件進行電激發量測，分別是一般結構發光二極體，表面微孔洞陣列發光二極體，經氧化製程的表面微孔洞陣列發光二極體，圖 3-7(a)綠線為表面微孔洞陣列發光二極體在外加偏壓 5 伏，經過 10 分鐘氧化製程的 L-I-V 曲線圖，和一般的發光二極體相比，在注入電流 20 毫安培時發光強度有 46%的增加，且從 I-V 曲線圖看出製程前後阻抗並無明顯上升情形，turn on 電壓都在 2.8 伏，可知其電性並無受到破壞。從 L-V 圖可看出表面微孔洞

陣列在經過 10 分鐘氧化製程後，雖然出光效率比傳統發光二極體高出許多，但和未經氧化製程的表面微孔洞陣列發光二極體相比，只增加了 6.1%，此因 10 分鐘的時間成長之氧化層不甚均勻且氧化層不夠完整，所以對於出光效率的增加並不顯著。

圖 3-7(b)的光致電化學氧化參數為外加偏壓 5 伏，氧化時間增加至 20 分鐘 L-I-V 圖。從 L-I 圖可看出經由 20 分鐘氧化製程的表面微孔洞陣列發光二極體在注入電流 20 毫安培時，發光效率和傳統發光二極體相比增加 82%，且由 I-V 圖可看出 turn on 電壓都在 2.8 伏左右，在 20 毫安培注入電流阻值分別為 3.72, 3.78, 3.87 伏，表示經過 20 分鐘光致電化學氧化製程後元件的阻值並無明顯上升，其電性並未受到破壞。和 10 分鐘氧化製程的元件相比，不同之處在於 82%的光輸出增加有很大一部分是來自於氧化製程的效果，從圖中可知未經氧化的表面微孔洞陣列發光二極體比傳統發光二極體在 20 毫安培注入電流時增加了 38%的光輸出，將此發光二極體做完氧化製程後，其光輸出再增加 33%，所以經過光致電化學氧化製程的表面微孔洞陣列發光二極體比傳統發光二極體在 20 毫安培注入電流時，總共增加了 82%的光輸出。此因在 20 分鐘的氧化時間所成長的氧化層薄膜較為均勻，如圖 4-3(b)的氧化情形所示，此結果說明光致電化學氧化法結合表面微孔洞陣列製程有助於增加發光二極體元件的外部出光效率。

圖 3-7(c)為外加偏壓 5 伏，氧化時間增加至 30 分鐘的 L-I-V 圖。經過氧化製程的表面微孔洞陣列發光二極體(綠線)，在 20 毫安培注入電流時和傳統發光二極體相比，有 58%光輸出增加。但從實驗數據中可知，增加氧化時間至 30 分鐘後其光輸出和 20 分鐘氧化時間相比，反而下降。原因可從 I-V 圖中得知，由於長時間氧化製程造成元件阻值上升，雖然 turn on 電壓仍然為 2.8 伏，但明顯可看出綠色曲線隨著注入電流增加，阻抗上升的情形越加明顯，在 20 毫安培注入電流時，電壓從原本的 3.72 伏上升至 3.99 伏，在高電流 100 毫安培注入時電壓從 4.97 伏上升至 5.62 伏。我們可從 OM 圖看出，在經由 5 伏 30 分鐘氧化製程後，部分金屬電極產生脫落情形可得知，造成阻抗上升原因可能為長時間氧化製程使得 n 型金屬電極下方側邊過度氧化，導致電極邊緣產生翹曲(圖 3-4(b))，和 n 型氮化鎵接觸面積變小，使得元件本身阻值上升，因而發光效率下降。

圖 3-8 為光輸出增加分析圖。在 20 毫安培注入電流時，經由 10 分鐘，20 分鐘，30 分鐘氧化製程後的表面微孔洞陣列發光二極體光輸出分別為 46%，82%，58%，在高注入電流 100 毫安培時，由於熱效應使光輸出增加比率略為下降，但在 20 分鐘氧化製程後仍有 64%的光輸出增加。



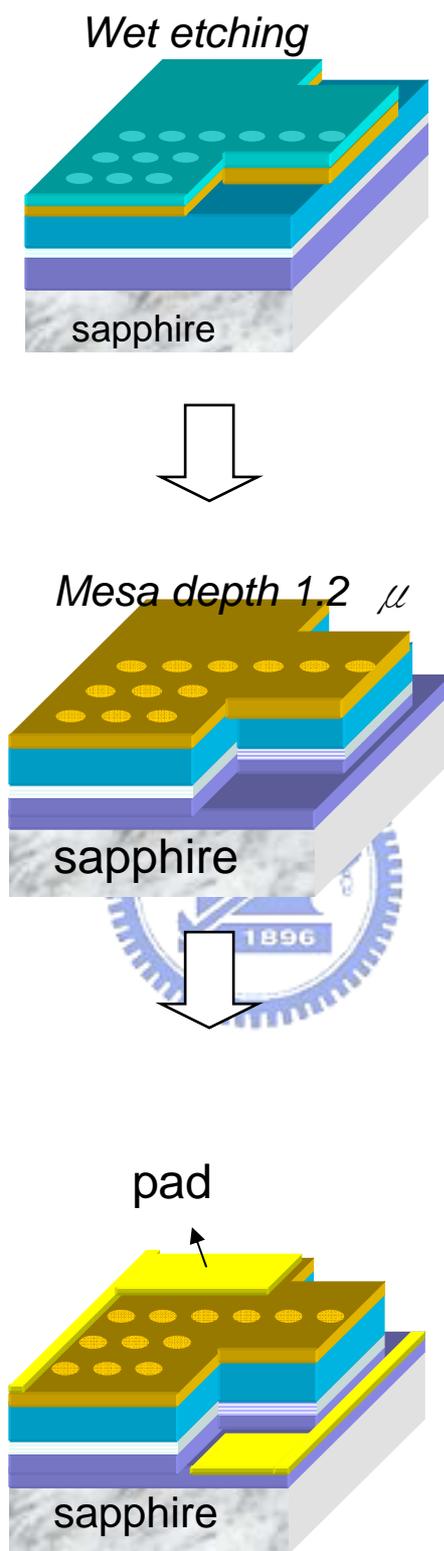
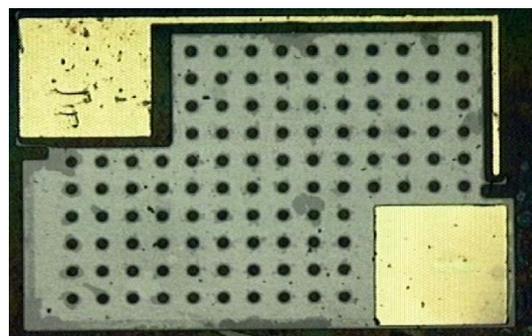
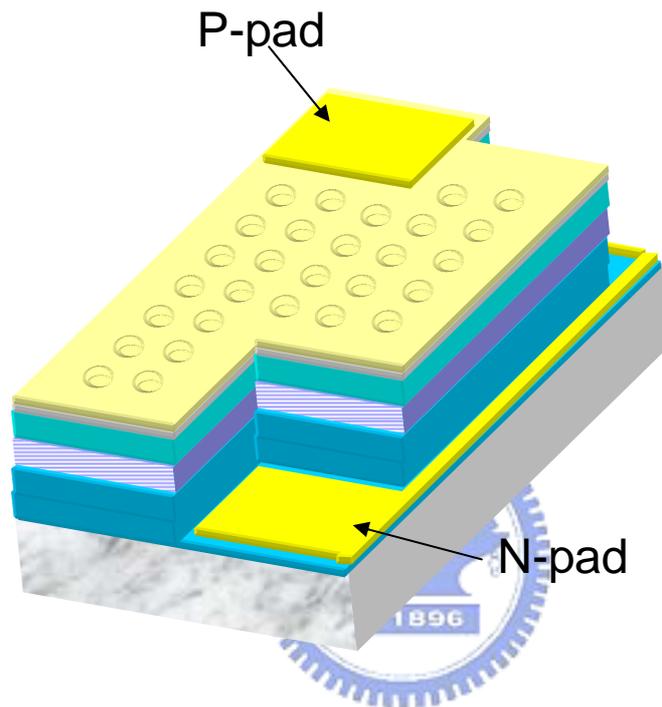


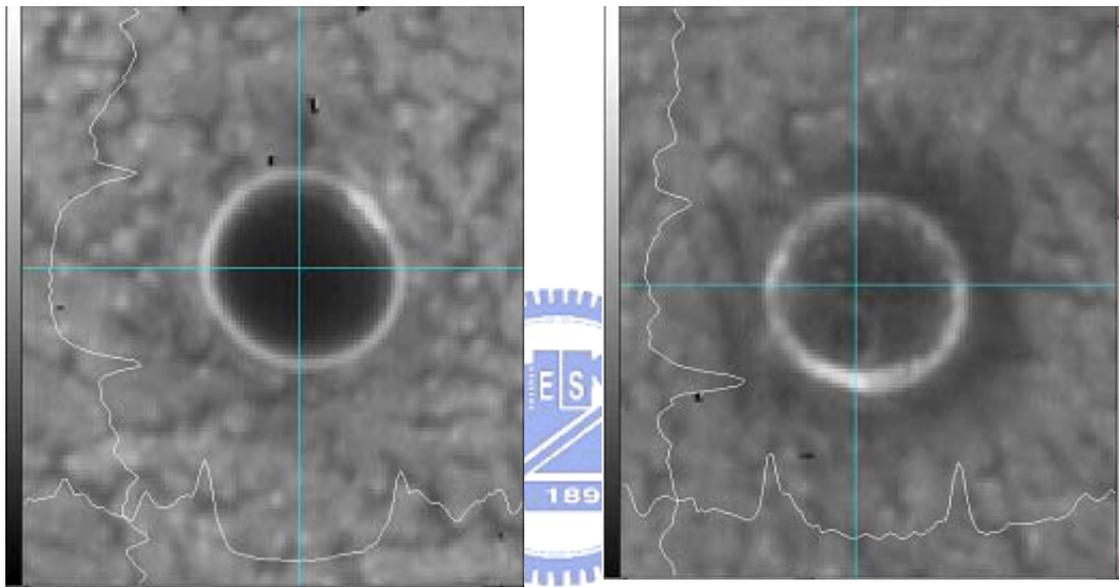
圖 3-1 表面微孔陣列發光二極體元件製作流程

Mesa size ( $\mu\text{m}^2$ )	Spacing ( $\mu\text{m}$ )	Hole Diameter ( $\mu\text{m}$ )
360x250	25	11



*CCD image*

圖 3-2 表面微孔洞陣列發光二極體元件規格示意圖和 CCD 圖像



*Before PEC oxidation*

*After PEC oxidation*

圖 3-3 光致電化學氧化前後微孔洞中發光強度比較圖

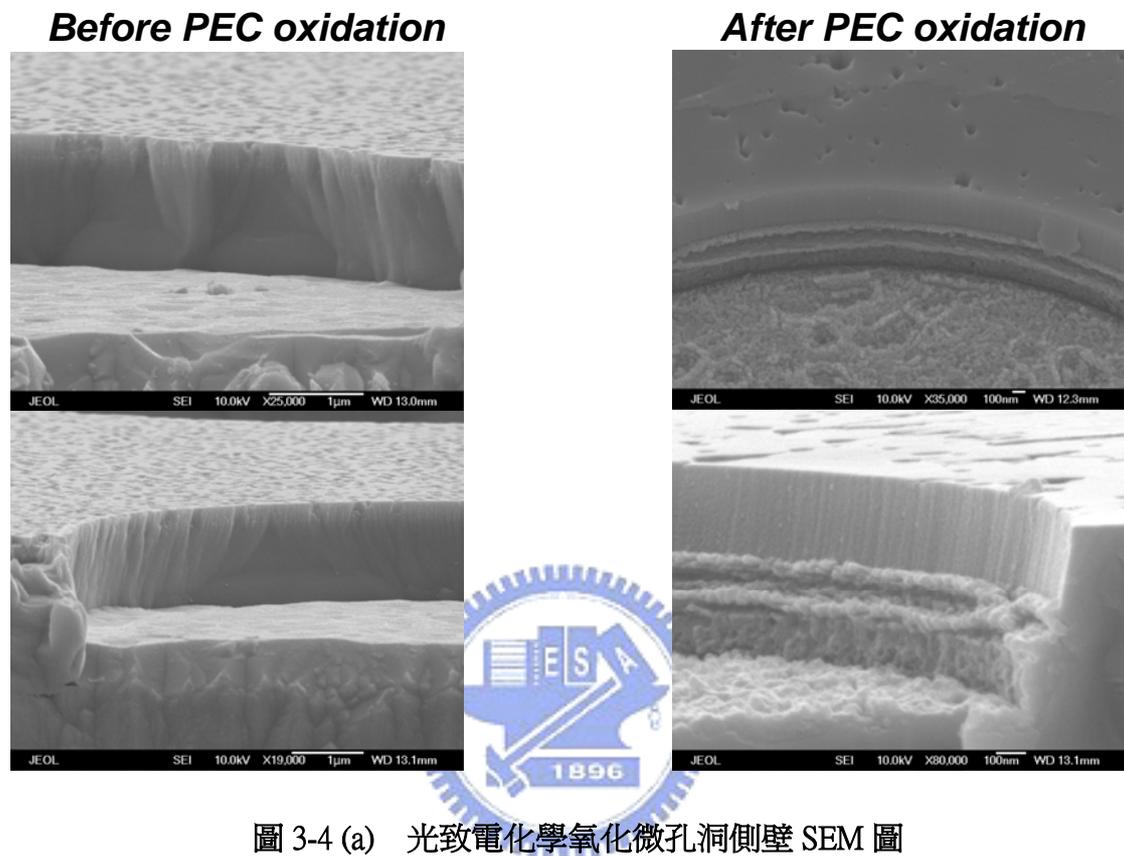


圖 3-4 (a) 光致電化學氧化微孔洞側壁 SEM 圖

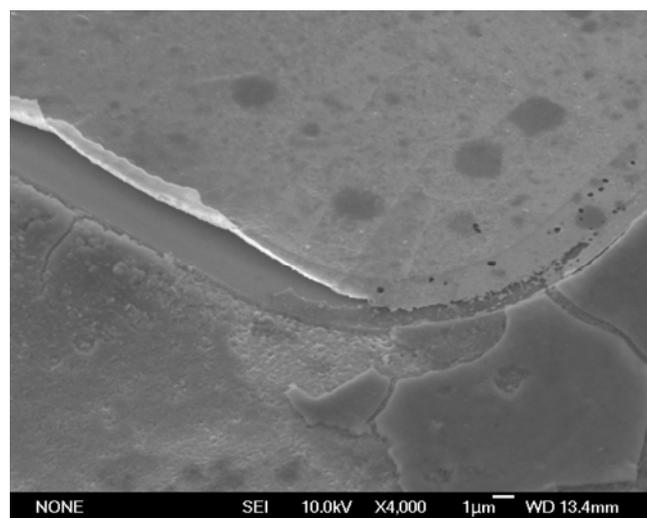
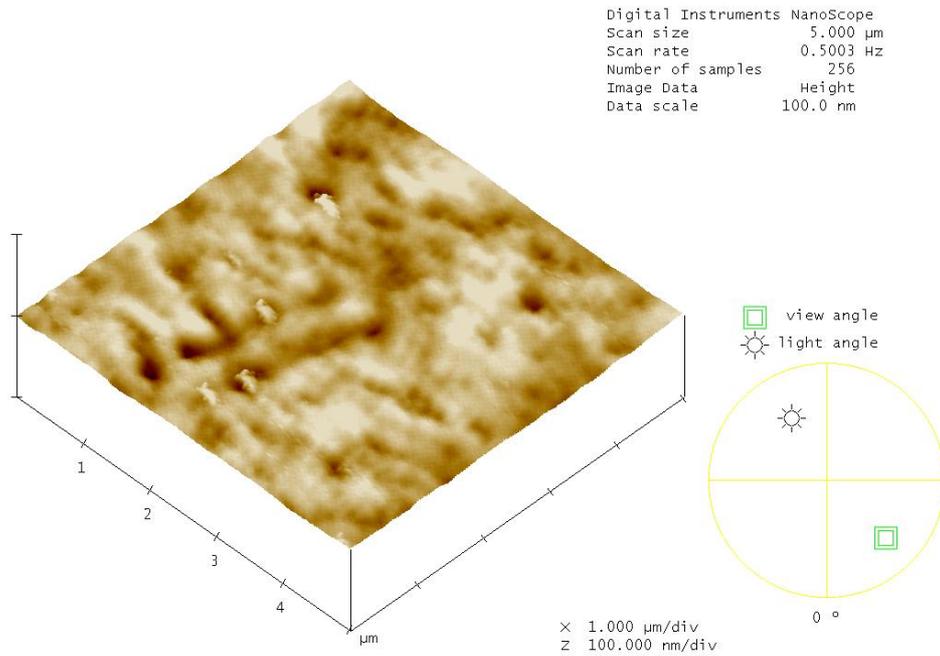
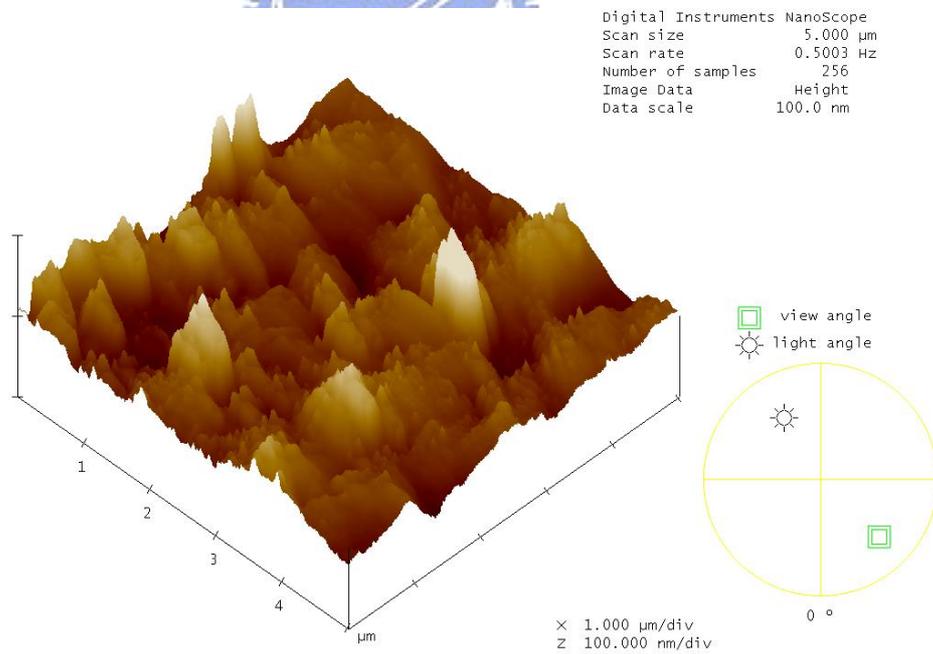


圖 3-4 (b) 金屬電極側壁過度氧化產生翹曲 SEM 圖



rms : 1.425 nm



rms : 15.606 nm

圖 3-5 光致電化學氧化前後表面原子力顯微鏡示意圖

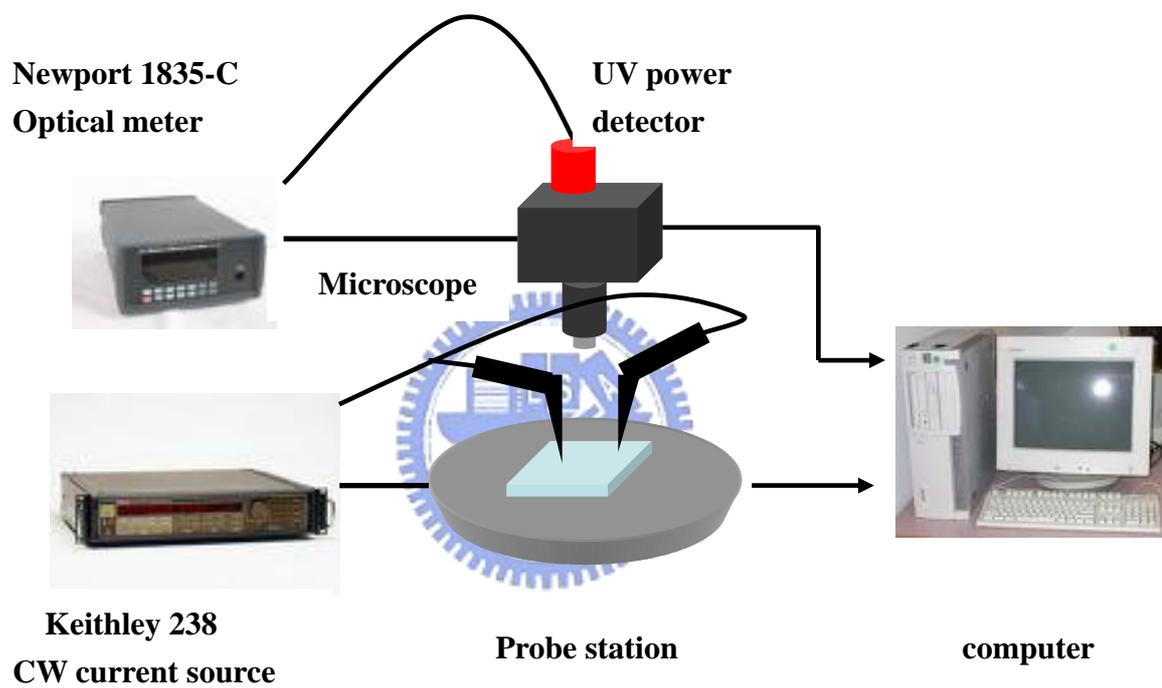


圖 3-6 點測架構圖

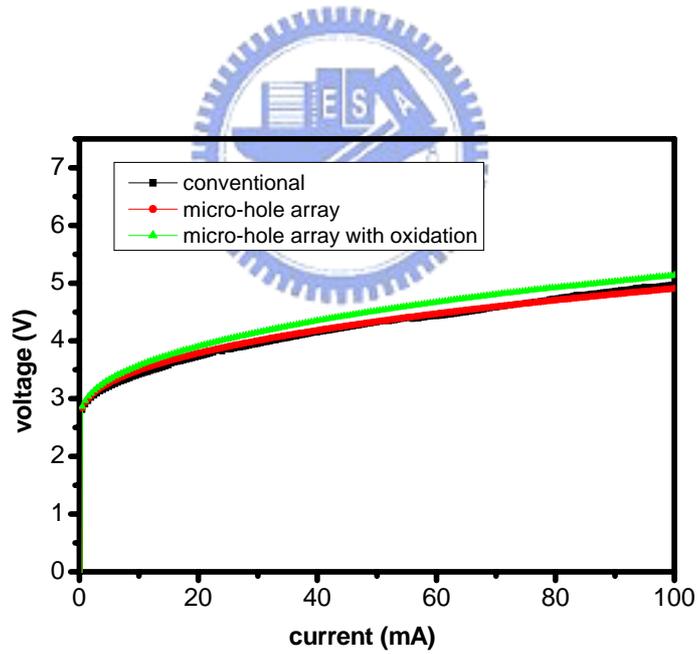
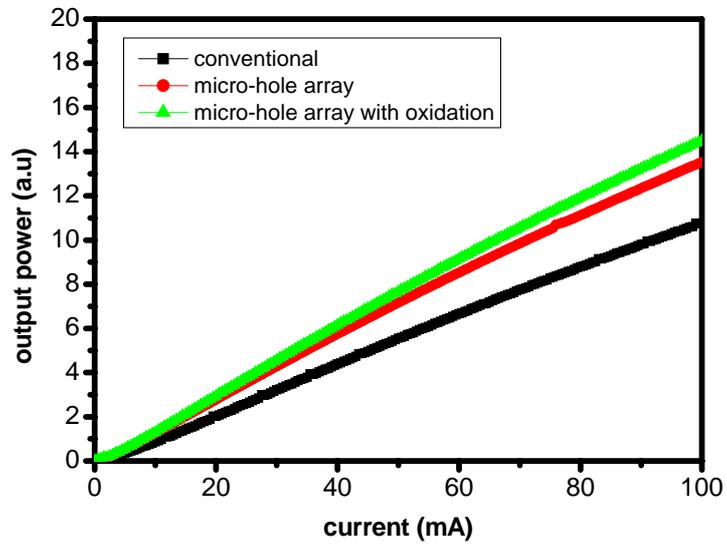


圖 3-7(a) 5 伏 10 分鐘氧化參數下元件電激發 L-I-V 圖

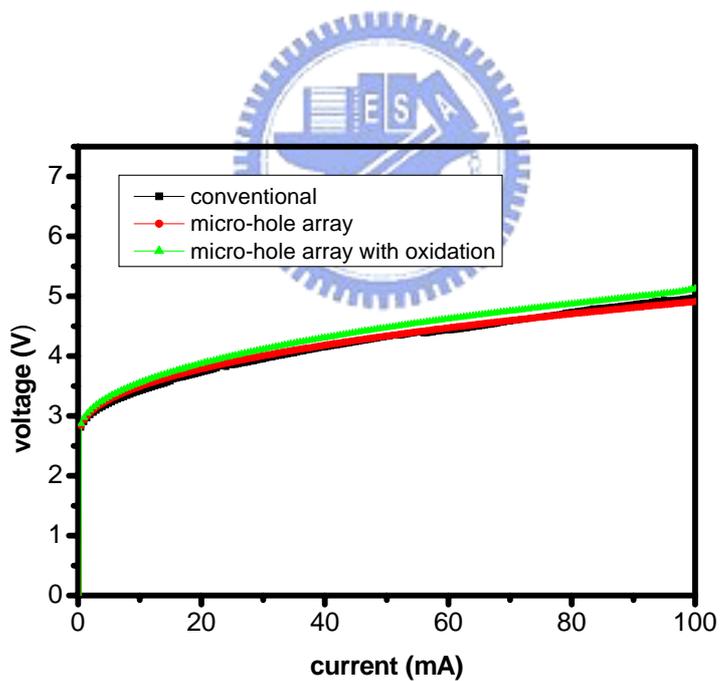
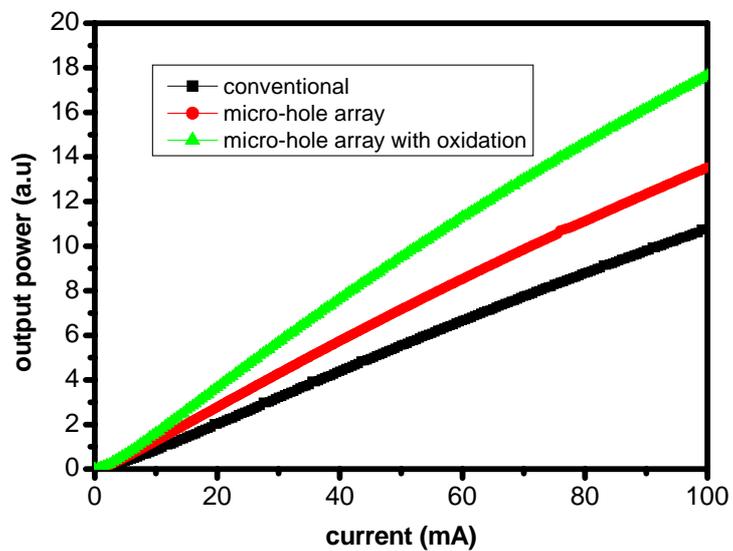


圖 3-7(b) 5 伏 20 分鐘氧化參數下元件電激發 L-I-V 圖

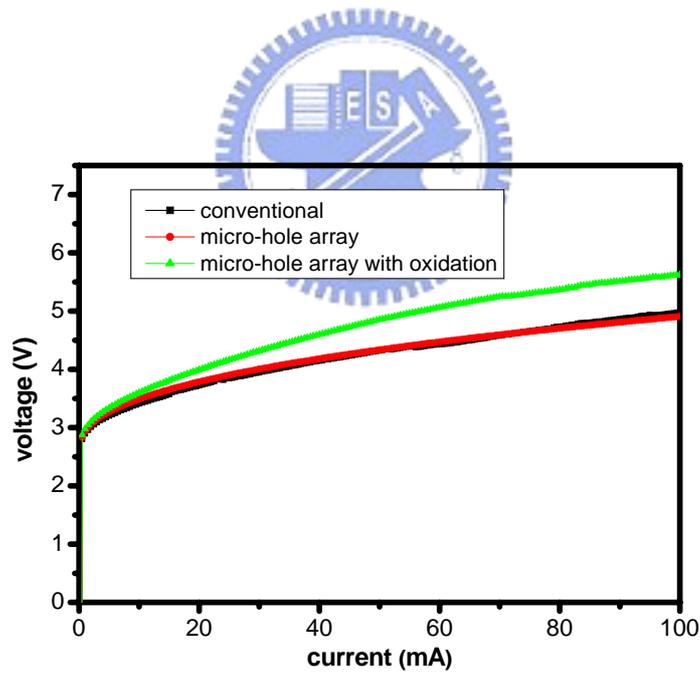
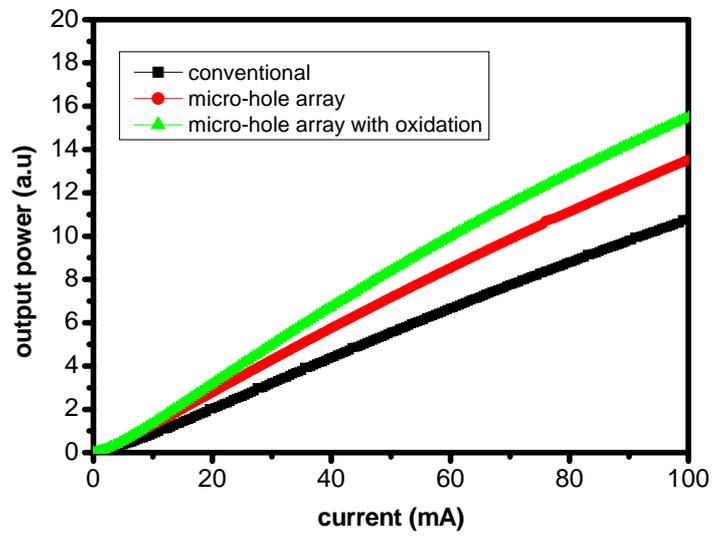


圖 3-7(c) 5 伏 30 分鐘氧化參數下元件電激發 L-I-V 圖

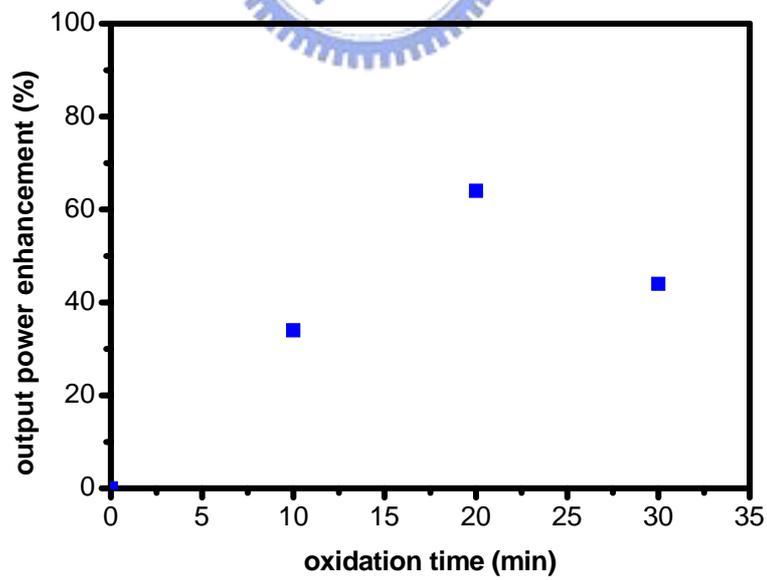
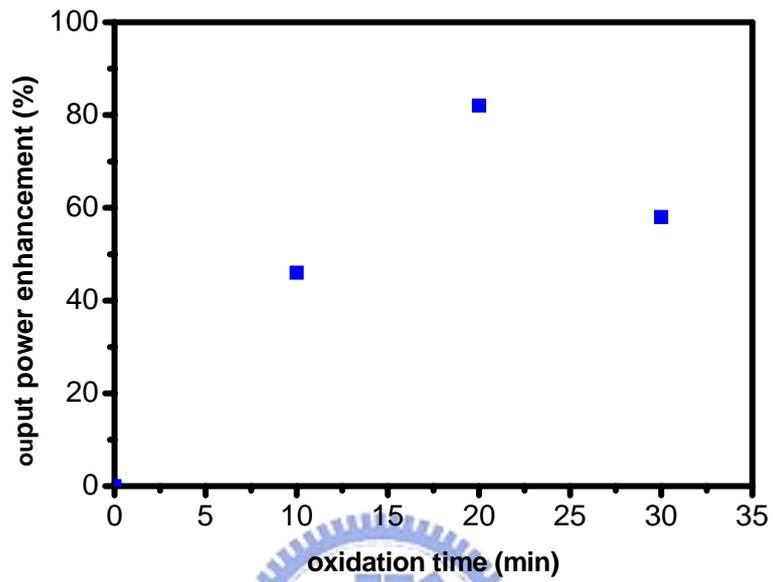


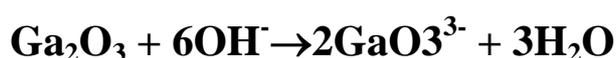
圖 3-8 20 毫安培(上) 100 毫安培(下) 注入時氧化時間對輸出光功率增加比例

## 3-2 光致電化學應用於微米孔洞發光二極體之表面粗化製程

在上一節介紹了利用光致電化學法成長膜厚約 100 奈米的氧化鎵，在 5 伏 20 分鐘的成長條件下可得到最大光輸出效率，和傳統結構發光二極體相比約增加 82%。此小節同樣利用光致電化學法但我們不成長氧化層，而是使用氫氧化鉀溶液直接蝕刻表面微米孔陣列發光二極體元件的氮化鎵和主動層區域，觀察並比較蝕刻反應對於光取出增加的效果，以及和先前的氧化效果做比較。

### 3-2-1 微米孔洞陣列發光二極體之表面粗化製程

我們將製作完成的表面微米孔陣列發光二極體元件，浸泡在光致電化學反應槽內，如圖 3-9 所示。和先前的氧化使用的純水不同，為了產生蝕刻反應，我們分別用了兩種不同濃度的氫氧化鉀溶液 0.015M 和 0.03M 進行實驗，蝕刻反應式如下：



在成長氧化鎵的同時，由於氫氧化鉀溶液解離出大量氫氧根使得生成的氧化鎵會被蝕刻掉，在氫氧化鉀溶液中蝕刻速率會遠大於氧化層生成速率，因此可得到經由光致電化學蝕刻法所產生的糙化表面。

### 3-2-2 表面粗化微米孔洞陣列發光二極體量測結果

Beam view 強度分布圖

圖 3-10 為光致電化學蝕刻前後的單一微米孔洞的空間光強度分布圖(beam view image)。在經過 5 分鐘光致電化學蝕刻後，微米孔洞中側壁和底層光輸出較左圖未經蝕刻前明顯增加，此即表面經蝕刻後糙化表面破壞原先平坦表面存在的全反射角限制，使光子在到達表面時有更高機率能散射至結構，從 beam view 空間光強度分布圖可證明應用光致電化學蝕刻法於表面微孔洞陣列發光二極體上，可有效增加元件光輸出效率。

### SEM 分析

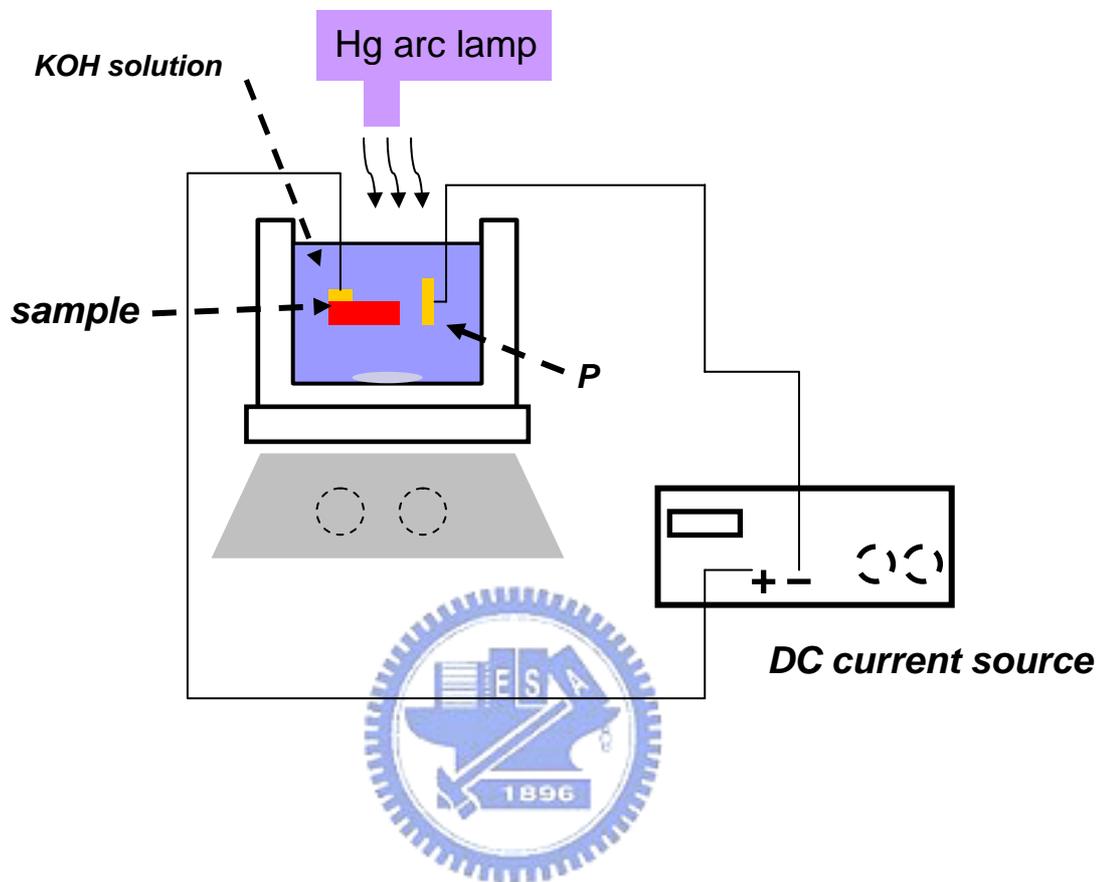
圖 3-11(a)為經過不同蝕刻時間後針對單一微米孔洞中的 SEM 影像。在經過 5 分鐘和 10 分鐘蝕刻後的底部 n 型氮化鎵區域明顯較未經蝕刻製程前糙化程度高出許多，之後 AFM 影像會有更進一步證明。圖 4-11(b)為微米孔洞中側壁 SEM 影像，在側壁表面有許多經過蝕刻後的不規則凹凸，和先前 beam view 對照，說明此蝕刻糙化側壁造成側向光輸出效率增加。由於氮化銦鎵蝕刻速率相對氮化鎵較快，因此隨著蝕刻時間增加，可看出在主動層側向蝕刻程度大於 n 型氮化鎵區域，此現象可能造成主動層破壞致使發光層區域減少，使光輸出不升反降。

### 電激發量測

圖 3-12(a)為在氫氧化鉀濃度 0.015M 的條件下分別進行了 3 分鐘，5 分鐘，10 分鐘光致電化學蝕刻的 L-I-V 量測。實驗結果為經過 5 分鐘蝕刻反應後的表面

微孔洞陣列發光二極體在 20 毫安培時有 34%光輸出效率增加，且阻值並無上升，顯示 5 分鐘蝕刻反應並無破壞元件特性。但將蝕刻時間增加至 10 分鐘，光輸出功率卻略為下降，從 I-V 圖得知，10 分鐘蝕刻時間會造成元件阻值上升，原因可能為金屬電極下方過度側蝕造成，或如同先前提到主動層過蝕導致發光區域減少，因而影響元件整體電性。

圖 3-12(b)為將氫氧化鉀濃度提升至 0.03M 後分別進行 3 分鐘，5 分鐘，10 分鐘光致電化學蝕刻反應。L-I 圖顯示和低濃度 0.015M 相比，在經過 3 分鐘，5 分鐘後蝕刻反應其光輸出增加皆大幅提升，最佳值為 5 分鐘蝕刻製程後，和傳統結構發光二極體相比，注入電流為 20 毫安培時有 51%光輸出增加。而 10 分鐘的蝕刻時間同樣會造成元件阻值上升，導致其光輸出效率下降，原因如同先前所述，長時間蝕刻使得電極下方區域或者是主動層側壁過蝕，如圖 3-11(b)，使元件本身受破壞所致。



- **Solution**      *KOH solution (0.015M , 0.03M)*
- **UV light source**    *500 W*
- **Applied bias**      *2.5V*
- **Etching time**      *3min , 5min , 10min*

圖 3-9 光致電化學蝕刻反應參數裝置圖

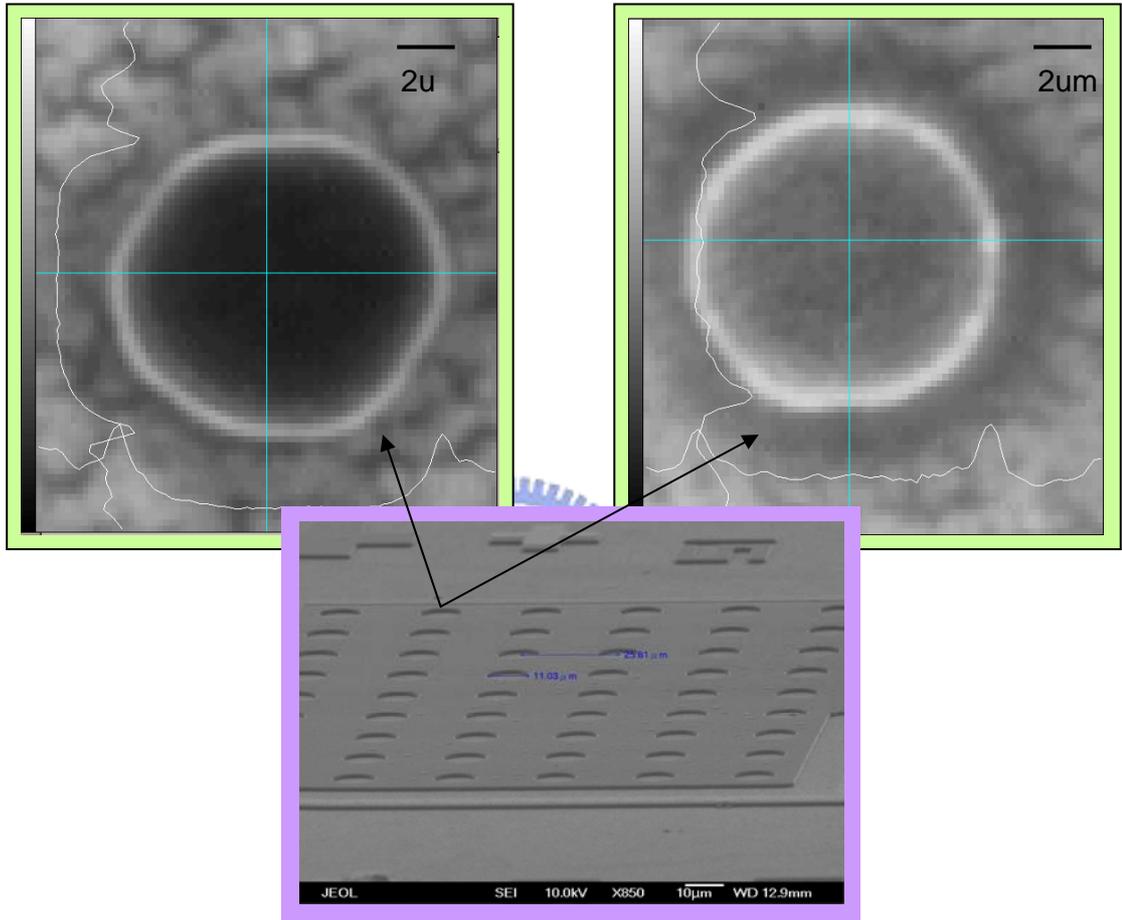
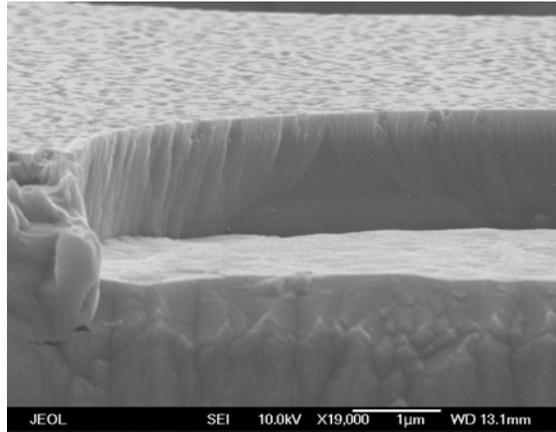
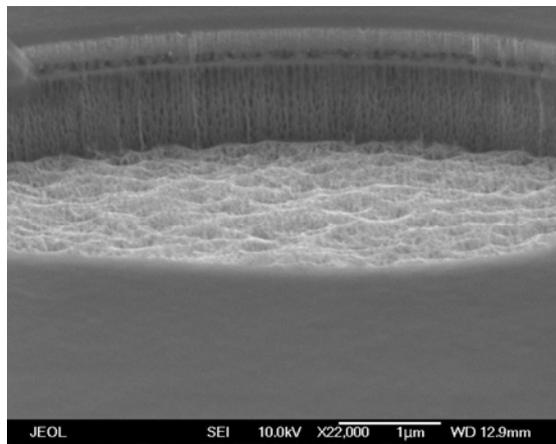


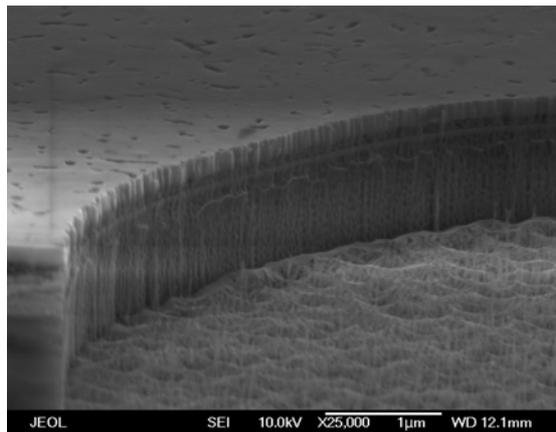
圖 3-10 蝕刻製程前後光輸出空間強度分布圖



未蝕刻

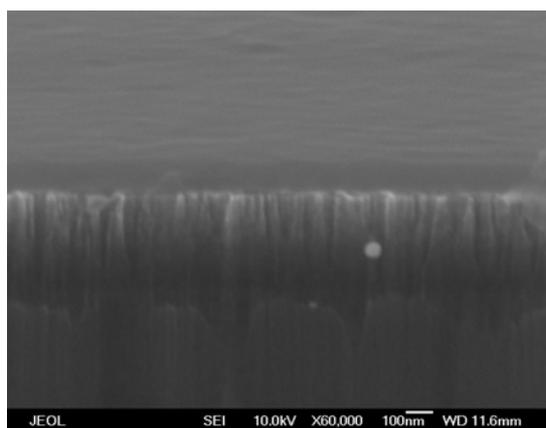


5 分鐘光致電化學 KOH 蝕刻

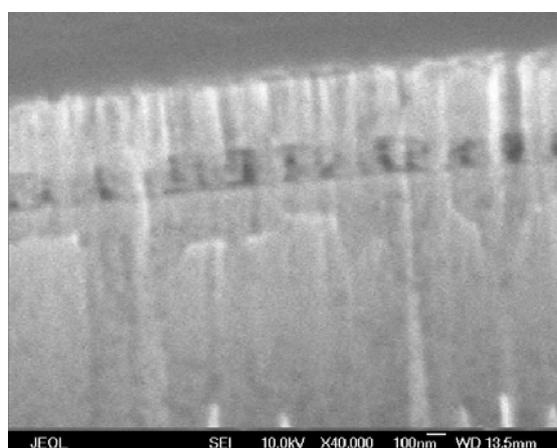


10 分鐘光致電化學 KOH 蝕刻

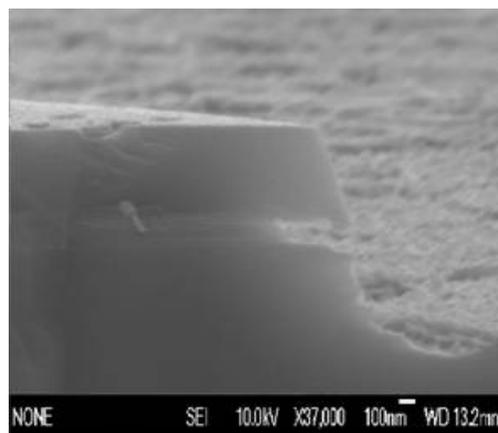
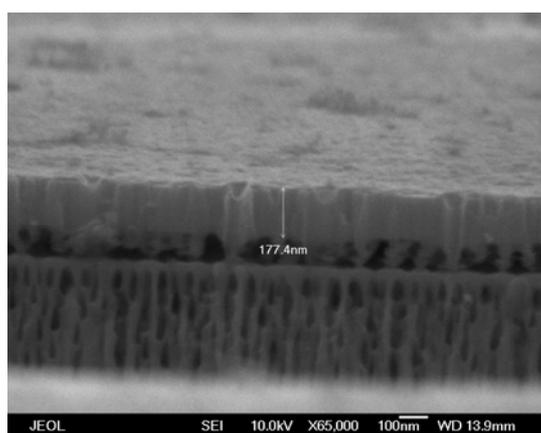
圖 3-11(a) 蝕刻製程前後微米孔洞 SEM 圖



未蝕刻



5 分鐘光致電化學 KOH 蝕刻



10 分鐘光致電化學 KOH 蝕刻

圖 3-11(b) 光致電化學蝕刻前後主動層(MQWs)側面圖

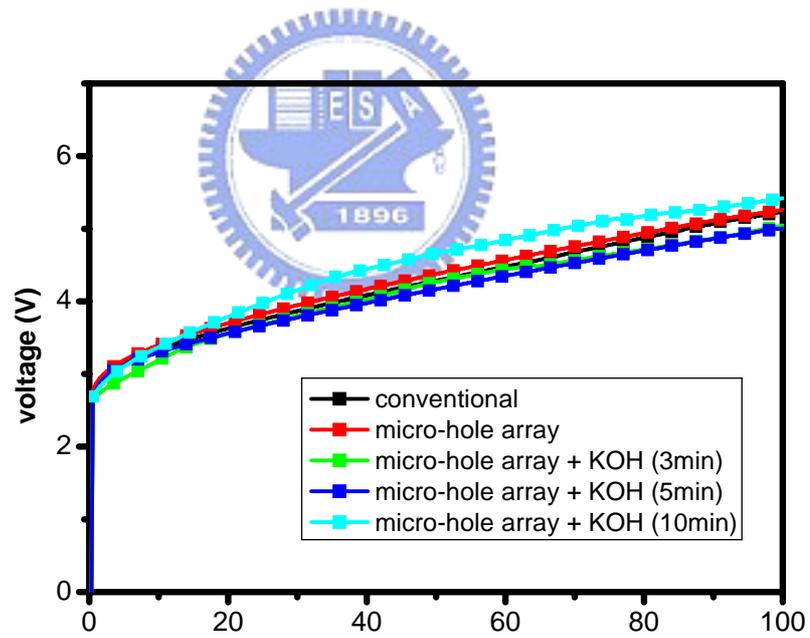
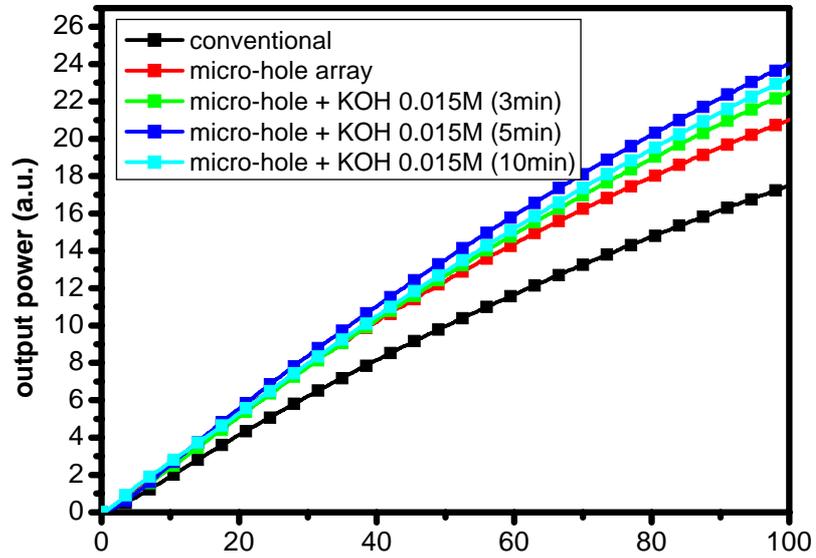


圖 3-12(a) 2.5 伏 0.015M 蝕刻參數之元件電激發 L-I-V 圖

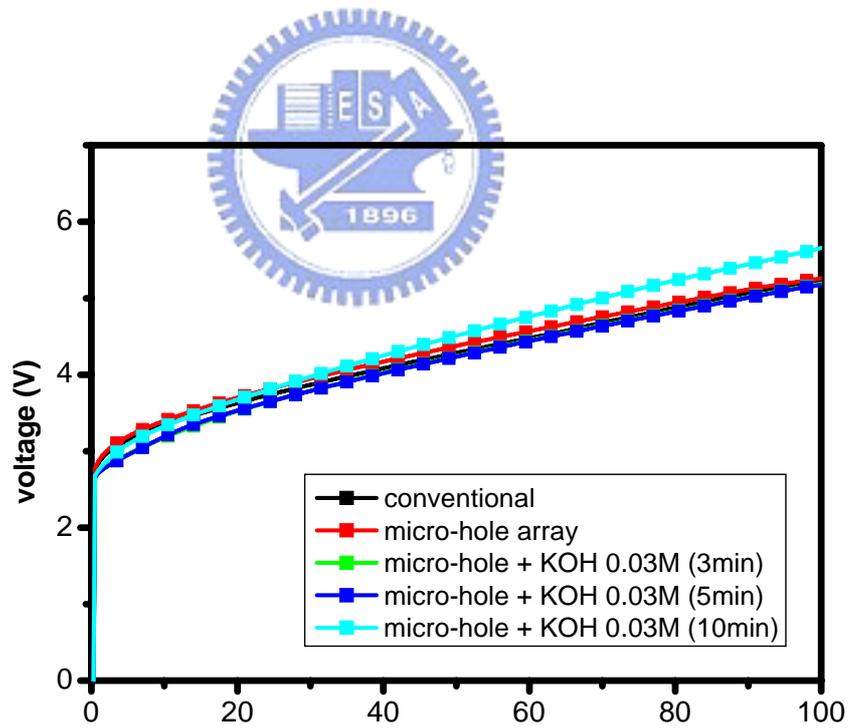
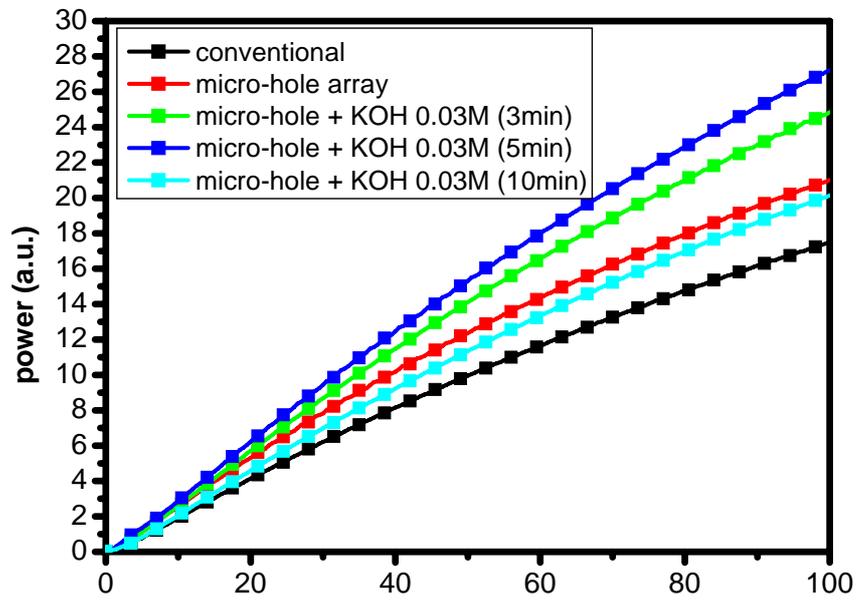


圖 3-12(b) 2.5 伏 0.03M 蝕刻參數之元件電激發 L-I-V 圖

## 第四章

### 應用光致電化學氧化於高功率薄膜式垂直發光二極體(VTF-LED)探討

#### 4-1 VTF-LED 原理介紹

此種結構的發光二極體又稱為 n-side up 的結構，將傳統發光二極體的 p 型氮化鎵利用金屬在高溫高壓下和矽基板接合，再用雷射剝除技術(laser-lift off)將原本的藍寶石基板去除，並以乾式蝕刻的方式將未摻雜的氮化鎵層去除，以減少光子在材料中行進被吸收的機率，最後將電極蒸鍍在 n 型氮化鎵上。其優點在於將基板置換為高導熱性的矽基板，可大幅改善原本藍寶石基板散熱不易造成熱效應使高電流操作下出光效率下降的影響，同時分別利用 laser lift off 技術和乾式蝕刻將藍寶石基板和未摻雜氮化鎵去除，大幅降低整體結構的厚度，使光子有更高機率能從主動層放射到結構之外而不會被材料吸收，由於其高散熱性使得元件可做成大面積 1mm x 1mm，為目前高功率發光二極體主要結構。

#### 4-2 應用光致電化學於 VLED 之表面氧化製程

氮化鎵試片為有機氣相金屬沉積(MOCVD)在 C-plane(0001)氧化鋁進行磊晶成長。首先在氧化鋁(sapphire)基板上成長氮化鎵緩衝層，接著成長 2 $\mu\text{m}$  之 UID-GaN(unintentional-doped GaN)，接著成長 2 $\mu\text{m}$  矽摻雜的 n 型氮化鎵 (GaN:Si)，之後再成長 5 對 InGaN/GaN 多重量子井為發光層，最後再成長 0.2 $\mu\text{m}$

鎂摻雜 p 型氮化鎵，至此完成發光二極體主要結構。接下來為 VTF-LED 製程步驟，將 p 型氮化鎵利用 Cr, Ag, Ni 等金屬在 350 度左右和矽基板接合，此即為晶圓接合技術(wafer bonding technique)，接著用雷射剝離技術(laser lift-off technique)將藍寶石基板去除，再用 ICP dry etching 將未摻雜氮化鎵去除，以及定義出 mesa 尺寸，為 1mm x 1mm，至此為 n-side up 的發光二極體結構。優點在於將原本藍寶石基板置換成高導熱性矽基板，可大幅降低電激發時元件產生的熱效應問題，由於導熱性增加，因此可將元件做成 1mm x 1mm 大尺寸，同時注入電流也能有所提升。在元件製作完成後我們應用光致電化學氧化法於 VTF-LED，汞燈強度為 500 瓦，外加偏壓為 10 伏特，在三種不同成長時間下觀察氧化層成長之變化，以及量測其電激發 L-I-V 特性圖。由於 VTF-LED 為 n-side up 結構，因此主動層放射之光子上出光會經由 n 型氮化鎵表面逸散至結構外，因此我們在 n 型氮化鎵表面成長厚度約為 100 奈米氧化鎵以提昇 VTF-LED 外部出光效率，製作流程如圖 4-1 所示。

### 4-3 實驗結果與討論

#### Beam view 光強度空間分布圖

圖 4-2 為 10 伏 20 分鐘氧化製程前後的 beam view 光強度空間分佈圖，在 50 毫安培注入電流下，經過光致電化學氧化製程後的 VTF-LED(右圖)，發光強度較未經氧化製程的元件(左圖)有明顯增強。但由於氧化層為非均勻性成長，因此

只有 75%左右的 n 型氮化鎵區域成長出氧化鎵薄膜，在未成長氧化層之區域，發光強度並無增加效果。

## SEM 分析

圖 4-3 為 VTF-LED 結構經過不同時間光致電化學氧化製程後 SEM 圖。氧化時間分別設定為 20 分鐘，30 分鐘，40 分鐘，由圖 5-3(a)可得知在 20 分鐘氧化製程後，可在其 n 型氮化鎵表面成長約 100 奈米厚的糙化氧化薄膜，在此成長條件下，氧化層薄膜並無破裂情形發生。圖 5-3(b)為經過 30 分鐘氧化製程後之情形，由於應力釋放致使氧化層開始出現不規則龜裂表面，圖 5-3(c)為經過 40 分鐘氧化製程之 n 型氮化鎵表面，可看出由於應力釋放碰撞致使氧化層薄膜產生突起，其臨界厚度約為 175 奈米，超過 175 奈米厚度時氧化層開始產生破裂。

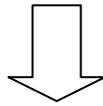


## 電激發 L-I-V 量測圖

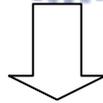
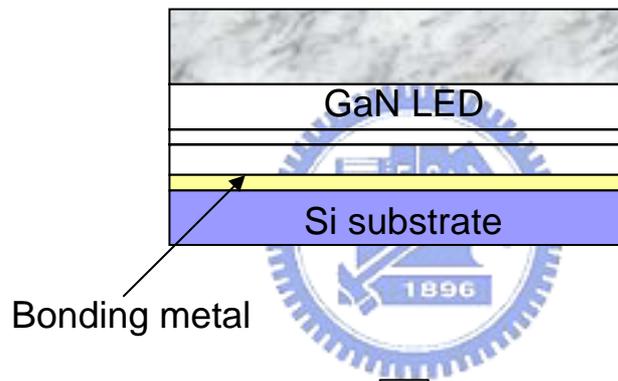
圖 4-4 為經由 20 分鐘氧化製程的 VTF-LED 電激發 L-I-V 量測圖。在高電流 100 毫安培注入時，可增加 36%外部量子效率，同時由 I-V 曲線可知其阻值並無太大改變，顯示元件電性並無受到破壞。此元件 turn on 電壓約在 1.4 伏特，漏電流約在 10 毫安培，此現象導因此 VTF-LED 在製作過程相當困難，推測為雷射剝離(laser lift-off)藍寶石基板或晶圓接合(wafer bonding)時應力分布不均勻導致元件受到破壞所致，但在光致電化學氧化前後元件漏電流大約相同，可知在此

參數下於 VTF-LED 上進行光致電化學氧化製程並不會對元件造成損傷，且對光輸出有正向的助益。圖 4-5 為經由 30 分鐘氧化製程的 VTF-LED 電激發 L-I-V 量測圖。在 100 毫安培注入時可增加 21%外部光輸出效率，其元件電性由 I-V 曲線可得知阻值並無改變。氧化時間增加 10 分鐘光輸出效率反而從增加 36%下降至 21%，原因推測為 30 分鐘生成之氧化層由於體積密度不同導致應力釋放導致表面產生龜裂和突起現象，此現象可能導致光輸出效益下降。圖 4-6 為經由 40 分鐘氧化製程的 VTF-LED 電激發 L-I-V 量測圖。和前兩種時間相較，光輸出效率非但沒有上升，且有明顯下降，原因可能是長時間氧化造成氧化鎵薄膜受到嚴重變形所致，以及長時間高電壓 10 伏氧化造成金屬電極下方側邊氧化致使電極和材料本身接觸面積變小，使得元件本身阻值上升導致發光效率下降。

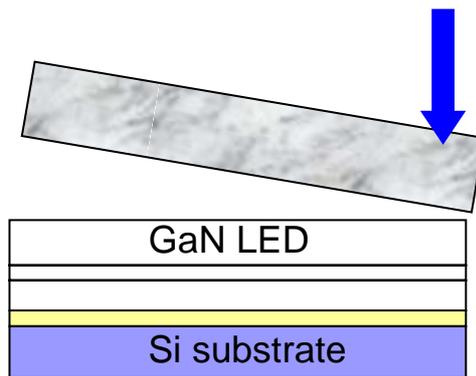




Wafer bonding



LLO



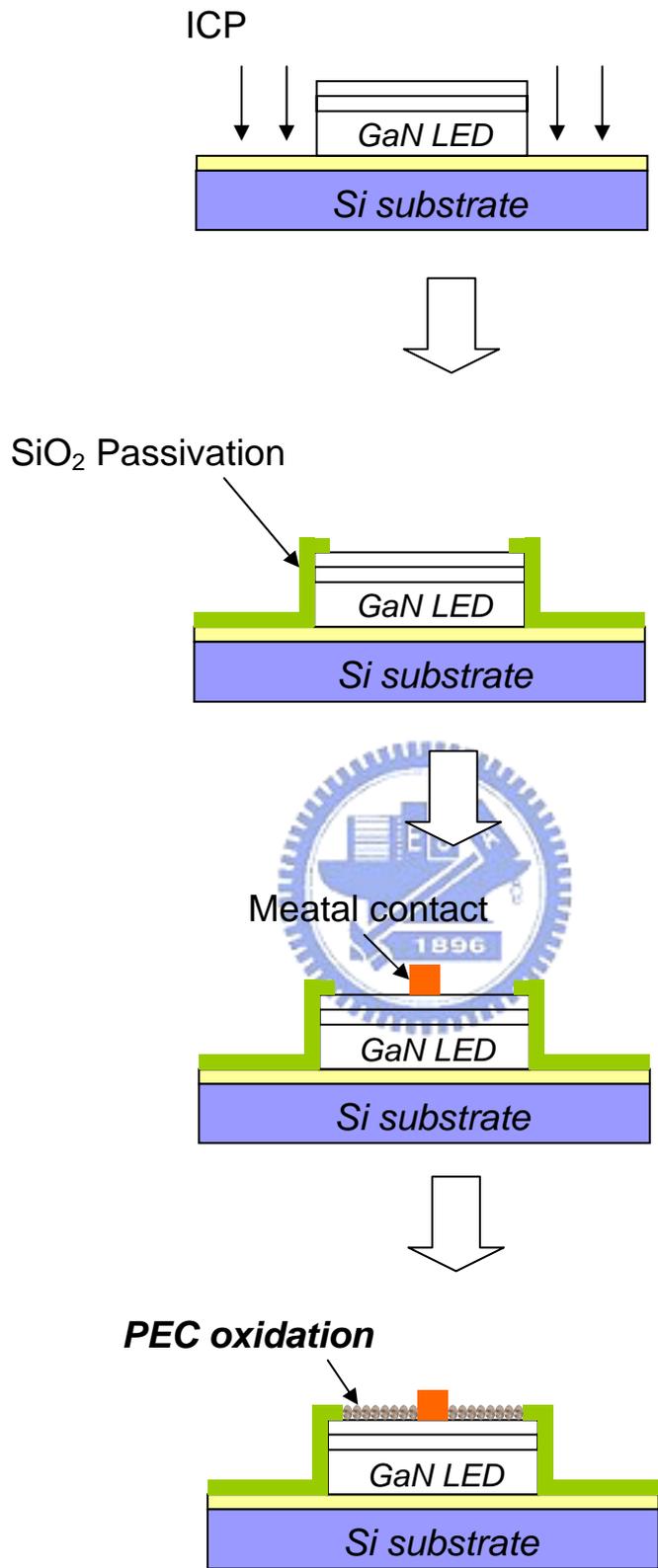
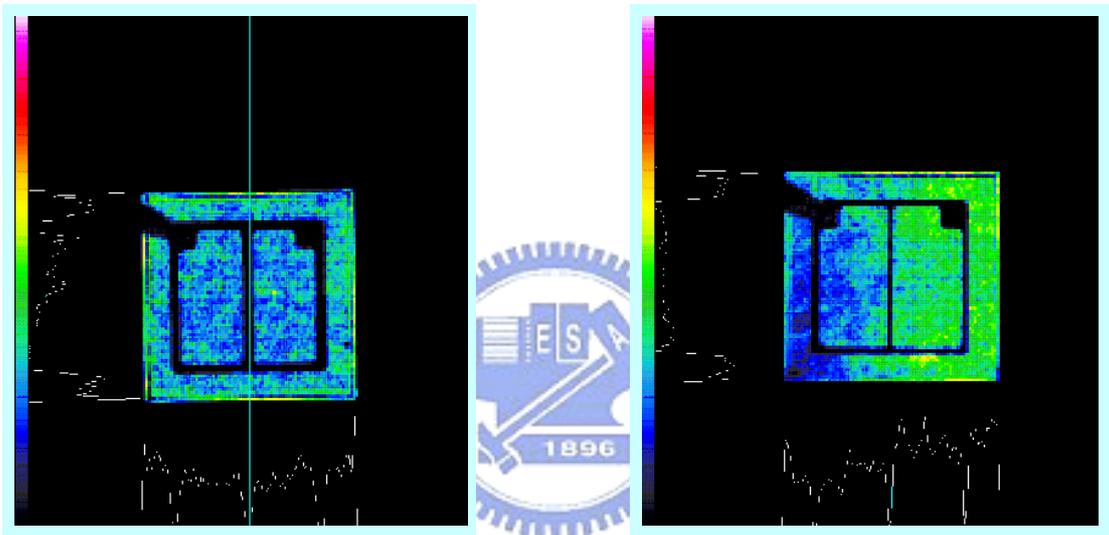


圖 4-1 VTF-LED 光致電化學氧化製程

***Applied bias :***                    ***10 V***  
***Oxidation time :***                ***20 min***  
***Driving current :***                ***50 mA***



*Before PEC oxidation*

*After PEC oxidation*

圖 4-2 VTF-LED 光致電化學氧化製程前後光強度空間分佈圖

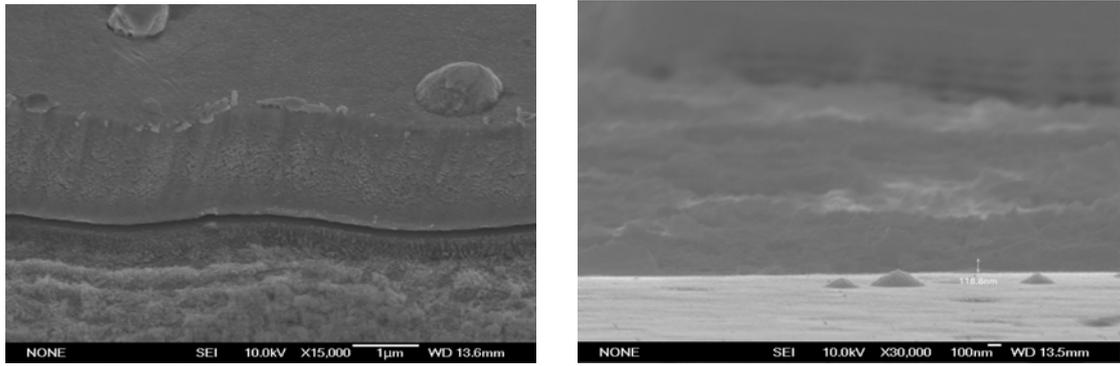


圖 4-3(a) 經 20 分鐘光電化學氧化製程 VTF-LED SEM 圖

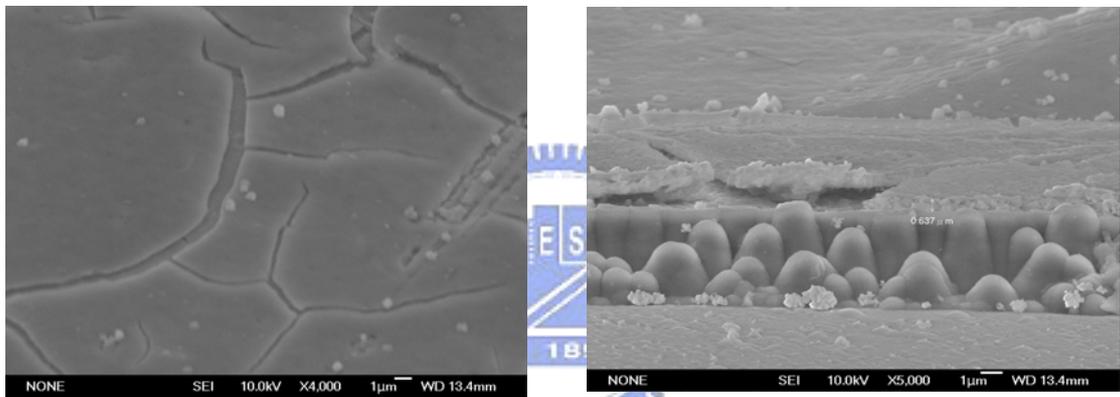


圖 4-3(b) 經 30 分鐘光電化學氧化製程 VTF-LED SEM 圖

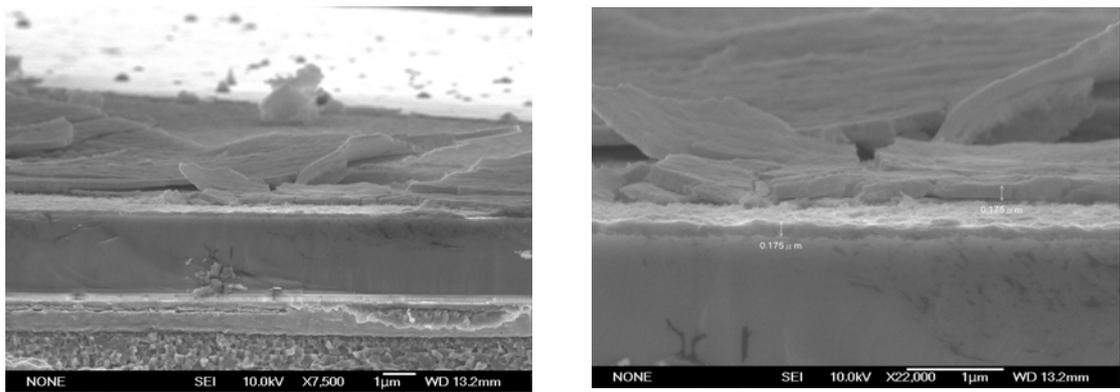


圖 4-3(c) 經 40 分鐘光電化學氧化製程 VTF-LED SEM 圖

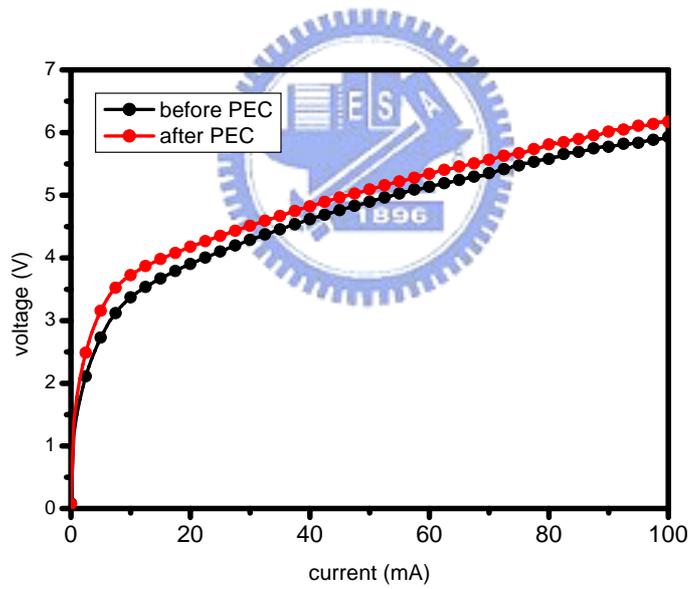
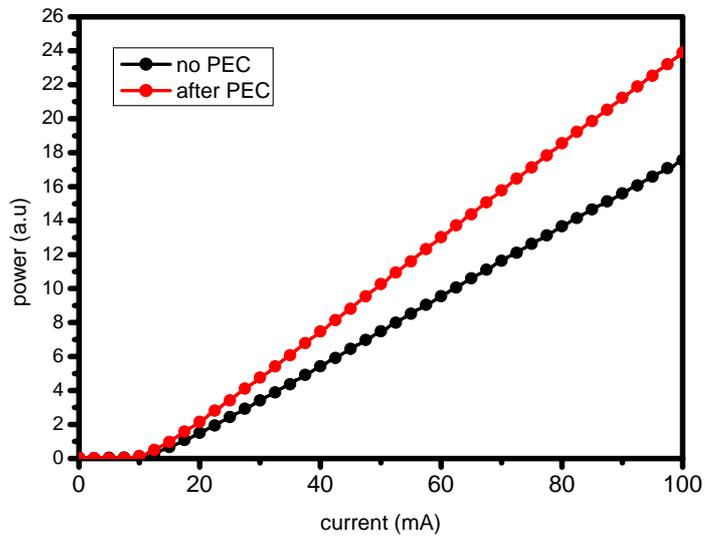


圖 4-4 20 分鐘氧化製程電激發 L-I-V 圖

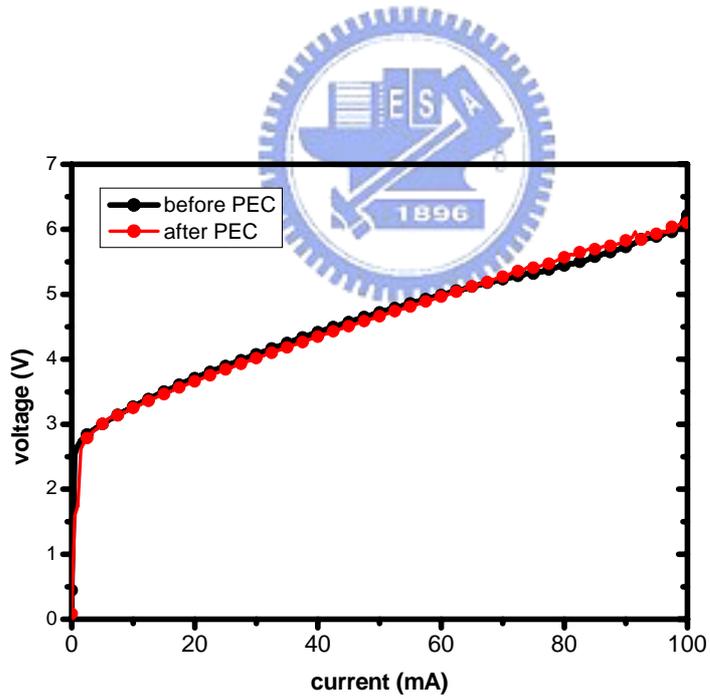
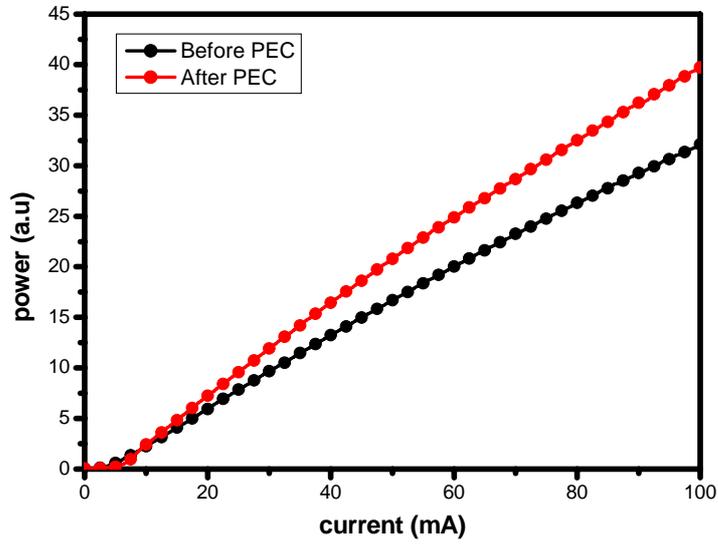


圖 4-5 30 分鐘氧化製程電激發 L-I-V 圖

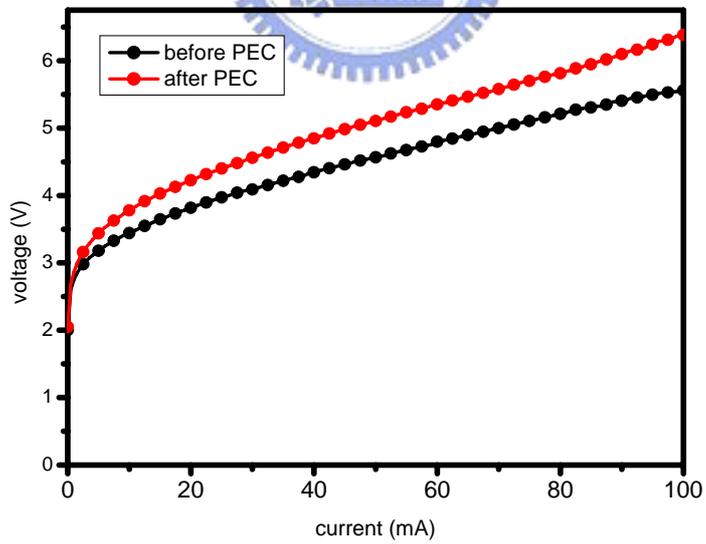
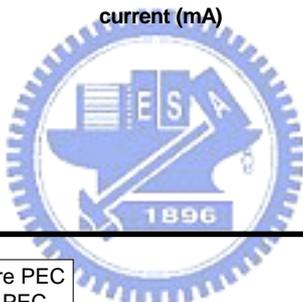
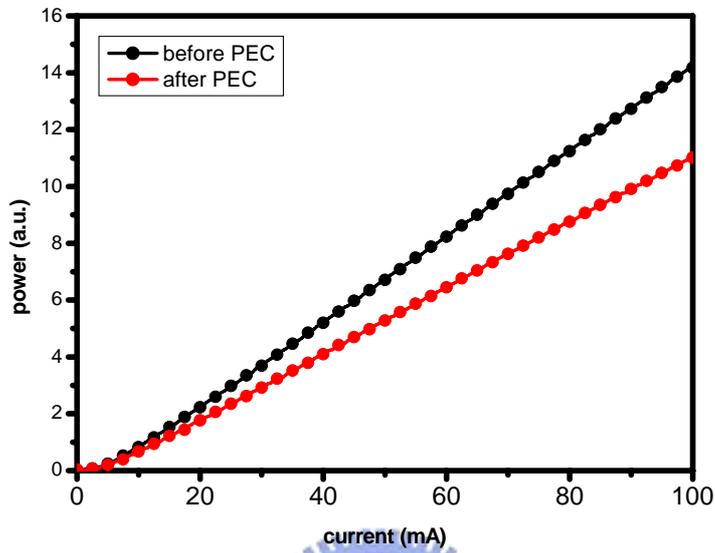


圖 4-6 40 分鐘氧化製程電激發 L-I-V 圖

## 第五章 結論與未來展望

### 5-1 結論

我們成功結合光致電化學法與表面微米孔洞陣列結構於氮化鎵發光二極體上，在不破壞其電性下有效提升發光二極體外部出光效率。在氧化製程方面，實驗結果顯示最佳化光致電化學參數為外加偏壓 5 伏特，氧化製程時間 20 分鐘。和傳統結構(broad area)發光二極體相較，在電激發注入 20 毫安培時，增加 83% 外部光輸出效率。而應用蝕刻製程於表面微米孔洞陣列發光二極體，我們在外加偏壓 2.5 伏特，氫氧化鉀濃度為 0.03M，蝕刻時間為 5 分鐘時，和傳統 broad area 結構發光二極體相比，在電激發注入 20 毫安培時，增加 51% 外部光輸出效率。氧化製程對於光輸出的增加比蝕刻製程來的有效的原因，在於氧化製程所生成的糙化氧化鎵薄膜，其折射率 1.8~1.9 介於空氣和氮化鎵材料之間，同時具備抗反射層效果，因此對於增加外部光輸出效率，氧化製程較蝕刻製程來的更具效果。

我們成功在外加偏壓 10 伏特，氧化時間 20 分鐘參數下，於高功率薄膜式垂直發光二極體(VTF-LED)的 n 型氮化鎵表面，成長約 100 奈米厚的氧化鎵薄膜，經由 beam view 分析和電激發 L-I-V 量測，證明在 100 毫安培電流注入時，提升 36% 光輸出效率，同時電性並無明顯破壞。

### 5-2 未來展望

由本論文中實驗證明，應用光致電化學氧化法於氮化鎵系列發光二極體，

能有效提升外部光輸出效率，但在氧化層均勻性，電極側壁保護，實驗穩定度方面，仍需要進一步努力來克服。以目前主流的高功率薄膜式垂直發光二極體 (VTF-LED)而言，由於 VTF-LED 通常為 1mm x 1mm 的大尺寸規格，因此其 n 型氮化鎵區域較傳統發光二極體區域來的大，若能完整且均勻的成長氧化鎵薄膜於其 n 型氮化鎵表面，且不破壞電極側壁的情形下，對於外部光輸出效率增益，預期將得到更好的成果。



## 參考文獻

1. J. W. Seo, C. S. Oh, H. S. Jeong, J. W. Yang, a) K. Y. Lim, C. J. Yoon, and H. J. Lee. *APPLIED PHYSICS LETTERS* VOLUME 81, NUMBER 6 (2002)
2. Chia-Feng Lin, z Zhong-Jie Yang, Jing-Hui Zheng, and Jing-Jie Dai. *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (1) G39-G43 (2006)
3. P. Visconti, a), b) M. A. Reshchikov, K. M. Jones, D. F. Wang, R. Cingolani, b) and H. Morkoc, c), R. J. Molnar, D. J. Smith *American Vacuum Society*. (2001)
4. T. H. Hsueh, J. K. Sheu, H. W. Huang, J. Y. Chu, C. C. Kao, H. C. Kuo, Member, IEEE, and S. C. Wang, Senior Member, IEEE *IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS*, VOL. 17, NO. 6, JUNE (2005)
5. J. L. Weyher a) F. D. Tichelaar and H. W. Zandbergen L. Macht and P. R. Hageman *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* VOLUME 90, NUMBER 12 15 DECEMBER (2001)
6. Shun-Cheng Hsu, Chong-Yi Lee, Jung-Min Hwang, Juh-Yuh Su, Dong-Sing Wu, and Ray-Hua Horng *IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS*, VOL. 18, NO. 23, DECEMBER 1, (2006)
7. 陳威佑 (2004) 交通大學光電工程研究所，碩士論文
8. 廖清賢 (2000) 台灣大學光電工程研究所，碩士論文
9. 朱瑞溢 (2006) 交通大學光電工程研究所，碩士論文
10. 戴俊傑 (2006) 中興大學光電工程研究所，碩士論文