

國立交通大學

材料科學與工程學系

博士論文

高亮度發光二極體效能之提昇

-針對雷射剝離損傷機制與圖形化藍寶石基板之研究

Performance enhancement of high brightness light emission diodes  
-Laser lift-off damage mechanism and patterned sapphire substrate



研究生：鄭季豪

指導教授：吳耀銓 教授

中華民國九十九年四月

# 高亮度發光二極體效能之提昇

-針對雷射剝離損傷機制與圖形化藍寶石基板之研究

**Performance enhancement of high brightness light emission diodes  
-Laser lift-off damage mechanism and patterned sapphire substrate**

研究生：鄭季豪

Student: Ji-Hao Cheng

指導教授：吳耀銓 博士

Advisor: Dr. YewChung Sermon Wu



Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Doctor of Philosophy

in Materials Science and Engineering in

April 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年四月

# 高亮度發光二極體效能之提昇

## -針對雷射剝離損傷機制與圖形化藍寶石基板之研究

學生:鄭季豪

指導教授:吳耀銓 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所

### 摘要

目前高亮度發光二極體 (light emission diodes, LED) 的發展主要受限於熱和發光效率的不良影響而導致效率不彰，近年來熱效應可藉由雷射剝離 (laser lift-off, LLO) 的技術來改善，而發光效率則可藉由圖形化藍寶石基板 (patterned sapphire substrate, PSS) 來增進。本論文係針對雷射剝離的損傷機制與濕式蝕刻藍寶石圖形化基板做一詳細的研究。

在 LLO 損傷機制的研究中，本實驗使用 KrF excimer laser 與 Nd:YAG laser 兩種不同光源的雷射對 GaN LED 進行雷射剝離。結果發現經由 Nd:YAG 雷射處理的 YAG-LED 會有明顯的漏電流現象，TEM 的影像也發現 YAG-LED 差排密度明顯比較多。其原因是由於 GaN 對 355 nm Nd:YAG laser 的吸收係數較小，所以雷射的穿透深度會比較深，導致材料內部 (bulk region) 產生較多的差排密度，甚至微裂縫的出現，進而導致 YAG-LED 有較大的漏電流情形出現。而 GaN 對 248 nm KrF excimer laser 的吸收係數較高，其雷射能量大多在 GaN/sapphire 界面附近就已被吸收完畢。故，雷射所造成的界面熱分解現象會較為劇烈；同時，又因為雷射穿透的深度較淺，所以 KrF excimer laser 較不會在材料內部造成傷害。由於 KrF excimer laser 較長的脈衝時間會導致塑形波與振動波的產生，進而在剝離界面約 200nm 處形成非常密集的缺陷。所以 KrF excimer laser 在剝離的過程所形成的缺陷大多只局限於剝離界面的表面區域 (superficial region)。另一方面，同時 Nd:YAG laser 較短的脈衝時間，並不會導致振動波的形成，也就不會造成 GaN/sapphire 近界面處的缺陷產生。

在 PSS 的研究中，本實驗成功的利用混酸溶液 (硫酸：磷酸=3:1) 與純磷酸溶液的對 sapphire 不同反應機制的特點，成功的利用二次濕式蝕刻方式的製作出各種不同幾何形狀的 PSS 基板。其電性量測的結果顯示，濕式蝕刻的 PSS-LED 與傳統平面型 LED 的結果無異，代表濕式蝕刻並不會影響磊晶品質。由 XRD、TEM 與 EPD 的

結果顯示，利用二次蝕刻所製作的 PSS 基板可以大幅的減少材料內部的缺陷密度。發光強度與輸出功率的量測結果顯示，不管一次或二次濕式蝕刻的 PSS-LED 都有提昇亮度的功能，但是二次蝕刻 PSS-LED 的提昇效果更為顯著。而且 PSS-LED 的發光效率很明顯會隨著側向成長的面積成正比。利用二次蝕刻的特點來控制 PSS 基板上的角錐面積、寬度、斜面角度與 f 面形貌。不僅可以達到減少 c-sapphire 的面積與增加 GaN 側向成長面積的要求，更可以提昇 LED 的光取出率。成功的製做出可已達到大幅提昇內部量子效率與光取出率的 PSS 基板。



# Performance enhancement of high brightness light emission diodes -Laser lift-off damage mechanism and patterned sapphire substrate

Student: Ji-Hao Cheng

Advisor: Dr. YewChung Sermon Wu

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

## Abstract

The primary objective of this dissertation is provided some detail research of laser lift-off damage mechanism and two-step wet etching patterned sapphire substrate.

The effects of the frequency-tripled Nd:YAG laser (355 nm) and the KrF pulsed excimer laser (248 nm) on the structural damage mechanisms and reverse-bias leakages of GaN-based LEDs were investigated. The absorption depth of the YAG laser was much thicker than that of the KrF excimer laser because the absorption coefficient of GaN at 248 nm KrF excimer laser is 3.33 times higher than that at 355 nm Nd:YAG laser. As a result, the MQW screw dislocation density and the reverse-bias leakage current of YAG-LED were much higher than those of KrF-LED. Most KrF laser energy was absorbed around the GaN/sapphire interface. Consequently, the LLO surface dislocation density of KrF-LED was higher than that of YAG-LED. Moreover, the longer pulse time of the KrF laser (35 ns) brought about plastic and shock waves, which caused dense dislocation and deformed the superficial structure.

By using the characteristic of etching mechanism of mixed acid solution and pure phosphoric acid, periodic triangle pyramidal array patterned sapphire substrates (PSSs) with various morphology were fabricated successfully by two-step wet etching method. The width, area, slant angle and morphology of pyramidal protrusion are controllable during the etching process. Forward voltage and luminance wavelength are similar in conventional LED and PSS-LED. According to the XRD, TEM and EPD measurement, the crystal quality and performance of GaN PSS-LEDs improved with decrease the *c*-sapphire area. This is because most of the growth of GaN was initiated from *c*-planes. As the growth time increased, GaN epilayers on the bottom *c*-plane covered these pyramids by lateral

growth causing the threading dislocation to bend toward the pyramids. Which result in reduce the defect density. Beside, the wider pyramid protrusion area may further increase the photons eescape efficiency. Therefore, the performance of output power, luminance intensity, internal quantum efficiency and light extraction efficiency are improved by using the two step wet etching patterned sapphire substrate.



## 誌謝

首先，真的非常感謝我的指導教授吳耀銓博士，感謝您在我兩次博士班的考試都收留了我，讓我得以進入這溫馨、歡樂與自由的研究環境。感謝您這五年來特別對我的寬容、關懷與細心指導。在我二十幾年的學生生涯中的最後這一段旅程，真的很榮幸也很高興可以成為您門下的學生。謝謝吳老師!

另外，謝謝交通大學材料系陳智老師、徐雍鏊老師、隆達電子趙志偉博士與億光電子許晉源博士在百忙之中特別抽空來指導我的博士論文口試。謝謝口試委員的寶貴意見讓我的論文更加的完整。

在博士班這好幾年的求學過程中，還要感謝好多好多一路上陪伴我的學長、同學與學弟妹們。若沒有你們的幫忙，這本博士論文真的不知道還能不能寫的出來。謝謝已經畢業的劉柏均學長、侯智元學長、彭韋智學長與弼屍民學長在各方面的解惑、幫助與指導。謝謝王寶明與廖崢兩位學長多年相伴，常常能夠在我不懂的專業問題上與我討論。謝謝張志榜與黃秉緯兩位同窗好友多年的相互砥礪，很高興博士生涯中不管是平常期中期末考還是資格考或是出國遊玩都有你們的相伴。謝謝張智傑同學在XRD的幫助和出國時的相伴。謝謝林博文同學在實驗的相助，讓我得以順利完成這本論文，我想你明後年應該也可以順利畢業的，加油!謝謝謝承佑學弟曾經在實驗上的幫助。另外還是要謝謝的邱偉哲與廖偉志兩位天兵學弟，雖然我沒有好好的督促你們，但是你們還是順利畢業了，雖然我覺的你們平常生活上所提供的樂趣比實驗上的幫忙還多，但我還是要謝謝你們在實驗上的幫助。謝謝錢奐宇和鍾承璋兩位學弟，雖然我時間上沒辦法好好的指導你們，希望你們在博文的帶領下也可以順利的畢業。謝謝實驗室的其他學弟妹們(賴明輝、陳建誌、陳俞中、張勝傑、張岱民、鄭筑文)和其他已畢業學弟(林其慶、徐志偉、吳騏廷與陳奕宏)的相伴。謝謝你們的陪伴、支持與關懷，讓我的博士班生活過得更加豐富。

最後，我必須要謝謝我的父親鄭木旺先生，我的母親涂月桃女士、我的哥哥鄭孟華、我的姐姐鄭仲菁、我的岳父蔡玠珠先生與我的岳母許美容女士。沒有你們的無私包容、支持與關懷，我不會有今天的成就。非常非常謝謝你們!

僅此論文獻給我最愛的妻子欣怡與女兒 nana，你們的笑容是支持我念完博士的原動力，謝謝你們!我愛妳們。

2010年五月十二日於新竹交大

# 目錄

中文摘要 .....	I
Abstract .....	III
目錄.....	V
圖目錄 .....	VII
表目錄 .....	VIII
第一章 序論.....	1
1.1 發光二極體.....	1
1.2 發光二極體之理論.....	2
1.3 研究目的.....	4
第二章 雷射剝離 (Laser lift-off, LLO) .....	6
2.1 雷射剝離之簡介.....	6
2.1.1 藍寶石基板 (sapphire) .....	6
2.1.2 雷射剝離 (laser lift-off) .....	8
2.1.3 文獻回顧.....	9
2.2 研究動機.....	9
2.3 實驗流程.....	10
2.4 結果與討論.....	12
2.5 總結 .....	26
第三章 圖形化藍寶石基板之研究.....	27
3.1. 簡介.....	27
3.1.1. 內部量子效率 (Internal Quantum Efficiency) .....	27
3.1.2. 光取出效率 (Light Extraction Efficiency) .....	28
3.2. 圖形化藍寶石基板 (patterned sapphire substrate) .....	29
3.2.1. 簡介乾式蝕刻.....	31
3.2.2. 簡介濕式蝕刻.....	32
3.3. 圖形化藍寶石基板發展史.....	33

3.4.	研究動機.....	34
3.5.	實驗流程 (part I) .....	35
3.6.	結果與討論 (part I) .....	37
3.6.1.	利用二次蝕刻方式製備 PSS 基板.....	37
3.6.2.	PSS-LED 之效能.....	46
3.6.	總結 (part I) .....	52
3.7.	實驗流程 (part II) .....	53
3.8.	結果與討論 (part II) .....	54
3.9.	總結 (part II) .....	62
	第四章 結論.....	63
	參考文獻.....	65



# 圖目錄

圖 2-1 (a)為傳統型 LED，為了製作 n 型電極而犧牲了部份的 LED 主動層。(b)藉由雷射剝離技術而製作的垂直型 LED 可以保留完整的主動層。.....	6
圖 2-2 (a) 低導熱性質的 LED 基板，其散熱效果較差。(b) 高導熱性質的 LED 基板，其散熱效果較好。 .....	7
圖 2-3 文獻中經由 Nd:YAG 雷射掃瞄過後而導致 GaN 表面熱分解後的表面形貌。 [6].....	7
圖 2-4 本次實驗中經由兩種不同光源的雷射剝離實驗之流程。 .....	11
圖 2-5 經由 KrF excimer laser (a) 800 mJ/cm <sup>2</sup> 、(b) 900 mJ/cm <sup>2</sup> 和(c) 1000 mJ/cm <sup>2</sup> 三種不同雷射能量處理後的 AFM 表面形貌之影像。 .....	13
圖 2-6 經由 Nd:YAG laser (a) 200 mJ、(b) 300 mJ 和(c)400 mJ 三種不同雷射能量處理之後的 AFM 表面形貌之影像。 .....	13
圖 2-7 三組試片在正向偏壓下的 I-V 曲線。 .....	16
圖 2-8 三組試片在逆向偏壓下的 I-V 曲線。 .....	16
圖 2-9 KrF-LED 的低倍率 TEM 影像。圖中標是之兩點為 EELS 所探測的地方，圖中標示之曲線為 EELS 的能譜曲線。 .....	18
圖 2-10 YAG-LED 的低倍率 TEM 影像。圖中標是之兩點為 EELS 所探測的地方，圖中標示之曲線為 EELS 的能譜曲線。 .....	19
圖 2-11 (a)文獻中對 GaN 對不同波長之吸收係數的結果，(b) 為圖(a)圈選處之放大圖。 [24].....	20
圖 2-12 (a)為 KrF-LED 剝離界面處之 TEM 影像。(b)為 KrF-LED 近剝離界面處的	

HR-TEM 影像。(c)箭頭所指處的 FFT 處理後的晶格繞射點。(d)箭頭所指處的 FFT 處理後的晶格繞射點。(e) KrF-LED 剝離界面下約 200 nm 處之晶格影像。 ....	22
圖 2-13 (a)為 YAG-LED 剝離界面處之 TEM 影像。(b)為 YAG-LED 近剝離界面處的 HR-TEM 影像。(c)箭頭所指處的 FFT 處理後的晶格繞射點。(d)箭頭所指處的 FFT 處理後的晶格繞射點。(e) YAG-LED 剝離界面下約 200 nm 處之晶格影像。 ..	23
圖 2-14 文獻中使用 KrF excimer laser 對 GaN 做雷射剝離處理後 (a)界面處低倍率，(b) 界面處中倍率，(c) 界面處高倍率下的 TEM 影像。[25].....	23
圖 2-15 Chen 等人模擬 GaN 在雷射處理過程中會產生 laser induce sock wave 的損傷機制之 X-t 圖。[25].....	24
圖 2-16 (a) KrF excimer laser (b)Nd:YAG laser 兩種光源之雷射剝離所產生的不同損傷機制示意圖。 .....	25
圖 3-1 兩種利用不同 ELOG 的磊晶方式來成長出高品質低缺陷密度的 GaN。 ....	41
圖 3-2 光從密介質 (GaN) 至疏介質 (air) 的傳遞過程中，只要超過臨界角度就會產生全反射。 .....	42
圖 3-3 利用表面粗化、鏡面反射層與覆晶封裝法來提昇 LED 的光取出效率。 ...	42
圖 3-4 使用 PSS 可以來改善內部量子效率和光取出效率的示意圖。(a)為一般拋光型基板 (b)為 PSS 基板。 .....	43
圖 3-5 乾式蝕刻因為非等向性的蝕刻而蝕刻出較為垂直的 PSS 基板。 .....	45
圖 3-6 濕式蝕刻因不同晶面的蝕刻率的快慢而留下不同晶面的表面形貌。 .....	46
圖 3-7 本次實驗所使用的光罩圖形。 .....	48
圖 3-8 LED 之磊晶結構示意圖。 .....	49
圖 3-9 文獻中針對三種蝕刻溶液在各溫度下對 sapphire 蝕刻速率所作的研究結果。[60].....	37
圖 3-10 高溫下硫酸跟 c-sapphire 基板的反應結果(a) SEM 俯視影像，其箭頭所指處	

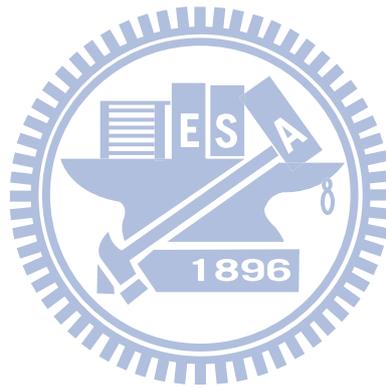
為方形結晶的硫酸鋁沈澱物。(b)傾斜 45°下的 SEM 影像。.....	38
圖 3-11 c-sapphire 在 250°C 純硫酸下蝕刻 10 分鐘後的 SEM 表面影像。.....	40
圖 3-12 c-sapphire 在 250°C 純硫酸下蝕刻 10 分鐘後的 AFM 表面影像。.....	53
圖 3-13 c-sapphire 在 270°C 純硫酸下蝕刻 5 分鐘後的 SEM 表面影像。.....	41
圖 3-14 c-sapphire 在 270°C 純硫酸下蝕刻 5 分鐘後的 AFM 表面影像之影像。....	41
圖 3-15 c-sapphire 在 270°C 純磷酸蝕刻後基板表面上的凹洞 SEM 圖.....	42
圖 3-16 c-sapphire 在 270°C 純磷酸蝕刻後基板表面上的凹洞 AFM 圖.....	42
圖 3-17 使用混酸溶液濕式蝕刻後的 PSS 基板之表面形貌影像。.....	43
圖 3-18 一次蝕刻與二次蝕刻後的 SEM 影像。.....	44
圖 3-19 經過(a) 0 min、(b)1 min、(c)2 min 和(d) 4 min 的二次蝕刻處理後之表面形貌影像。.....	58
圖 3-20 不同蝕刻程度、不同設計圖案與不同軸向的 PSS 基版。.....	58
圖 3-21 使用 confocal microscope 所拍攝的 A、B 兩組 PSS 基板在不同圖形尺寸的表面形貌影像。.....	47
圖 3-22 (a) A-PSS LED 與(b) D-PSS LED 的結構橫截面之 TEM 影像。.....	48
圖 3-23 各個 PSS-LED 在 20 mA 下的起始電壓與發光亮度。.....	50
圖 3-24 各個 PSS-LED 在 20 mA 下的光輸出功率與側向成長面積。.....	51
圖 3-25 左側為具有上下兩個平頂的一次蝕刻 PSS 基板在磊晶過程的示意圖，右側為二次蝕刻後具有尖追狀的 PSS 基板在磊晶過程的示意圖。.....	52
圖 3-26 (a)A-PSS、(b)B-PSS、(c)C-PSS 和(d)D-PSS 四組試片在本次實驗中經過不同程度一次蝕刻後的表面形貌。.....	54

圖 3-27 (a)A-PSS、(b)B-PSS、(c)C-PSS 和(d)D-PSS 四組試片在本次實驗中經過不同程度二次蝕刻後的最終表面形貌。 .....	55
圖 3-28 利用 FIB/SEM 來量測 A-PSS 基板之斜面傾斜角度的結果。 .....	55
圖 3-29 內部量子效率的量測系統示意圖。 .....	58
圖 3-30 四組試片從 77K 至 300K 在 30mA 下所量測到的 EL 發光強度。 .....	59
圖 3-31 四組試片經過變溫變電流量量測後的結果。 .....	59
圖 3-32 (a)為 A-PSS LED 的橫截面 TEM 影像，(b)為 D-PSS LED 的橫截面 TEM 影像。(c)~(f)分別為圖(a)中方框處所圈選的繞射影像。(g) GaN <sub>II</sub> 的 zinc-blende 晶格結構影像，(h) GaN <sub>I</sub> 的 wurtzite 晶格結構影像。 .....	61



# 表目錄

表 2-1	GaN LED 經過四種不同能量的 KrF excimer 雷射處理後的情況。	14
表 2-2	GaN LED 經過四種不同能量的 Nd:YAG 雷射處理後的情況。	14
表 3-1	為 A、B 兩組 PSS-LED 在各尺寸圖形下的 EPD 平均統計值。	60
表 3-2	為此次實驗的各項統計數值。	57



# 第一章 序論

## 1.1 發光二極體

自1907年Henry Joseph Round [1]完成第一顆使用SiC材料研製的Light Emission Diode, LED 以來。固態光源夢想之實現一直是LED產業界所努力的目標，而隨著LED製造工藝的不斷進步和新型材料（氮化物晶體和螢光粉）的開發及應用，終使發白色光的LED半導體固體光源性能持續不斷地改善並進入實用階段。GaN、InN、AlN等具對稱六方晶系的纖鋅礦（wurtzite）結構之III-V族半導體材料，皆為直接能隙（direct band-gap）的半導體，適合作為發光元件的材料；其中藉由調變化合成分的多寡，可改變材料從6.5 eV 到0.7 eV 的三元（ternary）或四元（quaternary）化合物半導體的能隙，所對應之發光波長包含從深紫外光到遠紅外光波段範圍；利用此項可以任意調變所需發光波長的特點，使得此系列半導體材料被廣泛的運用在LED與雷射二極體（Laser Diode, LD）等光電元件上。

相較於螢光燈管與鎢絲燈泡…等傳統發光元件，LED元件具有高發光效率、快速啟動反應時間快、重量輕、耐摔/碰撞、壽命長、體積小、環保…等特點；早期在車用方面，第三煞車燈、車尾燈與面板燈源，皆已被發光LED所取代；在交通號誌上：利用紅、黃、綠三色LED代替傳統燈泡，可有效的省下90%電力與提高行車安全；在顯示科技領域，利用紅、綠、藍LED當作背光源，可有效的縮小面板的體積與重量，也可以使得色彩飽和度提升至120%以上。LED背光源雖早已應用在手持式電子產品上廣泛應用，根據統計，2004年後的LED應用在手持式電子產品的市場更已超過百億元，白光LED年複合成長率更超過40%。近年來LED背光源的熱點已漸漸朝向大尺寸的LCD市場，並伴隨著LCD顯示器的快速發展，保持高速增長。同時歐美

等已開發國家已制定新的法規限制非環保的 CCFL 管的使用，再次刺激 LED 產業的快速發展。超高亮度 LED(UHB-LED)市場將從 2006 年起快速成長，並於 2008 年占全球 LED 市場 22%。隨著 LED 技術不斷精進，白光顯示及固態照明(Solid State Lighting: SSL)的應用正進入不同的領域，市場亦處於起飛的階段。固態照明是未來 LED 光源的最大市場，也是 LED 產業最終的目標。但我們也清楚地意識到，LED 照明產品要真正地進入千家萬戶，還需在技術上和成本上實現重大突破。國際五大 LED 照明公司一致認為，5 年內 LED 可進入普通照明，國內預計 6 年~8 年，若按照發光效率每瓦大於 150 lm，每 lm 售價小於 0.05 元的條件，還需更長的時間。所以，近年來 LED 產業無不致力於改善 LED 元件的效率。

根據 2009 年 LEDinside 研究機構的統計指出，台灣 LED 的產量雖早已經居全球之冠，但產值卻只居次。所以改善 LED 元件的研究更需要在產、官、學界三處互相支持才能提昇台灣產業在全球的競爭力。



## 1.2 發光二極體之理論

LED 至今已有非常久的歷史，從紅光、綠光到黃光均逐漸研發成功，唯獨藍光 LED 的進展卻非常緩慢，因為 GaN 對於傳統單晶成長製程如 Czochralski 長晶法或是 Bridgman 長晶法而言，高溶點 (~2,800K) 與高壓 (~40kbar) 的工作環境，其溫度與壓力都過於嚴苛，故直接利用傳統拉晶的成長方式很難達成。所以，利用特定基板來磊晶與成長 GaN 薄膜是目前主要方式，因 GaN 特殊的纖維鋅礦結構 (wurtzite) 與長晶時所需要的高溫，使得 GaN 相當難以成長於一般的基板如矽 (Si) 與砷化鎵 (GaAs)。目前可用來成長 GaN 的基板有 SiC 與 sapphire ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )。儘管碳化矽所長出的 GaN 具有較好品質，然由於碳化矽基板過於昂貴，故目前只用在少量生產的製程。藍寶石 (sapphire) 因其具

有高機械強度、熱穩定性、光穿透性及低成本等優點，所以為現今GaN 磊晶時所採用的主要基材。然而，sapphire晶格常數(lattice constant)與膨脹係數與GaN之不匹配還是限制住了GaN的品質。一般而言，GaN生長於藍寶石基板上時缺陷密度約為 $10^9\text{cm}^{-2}$ ，而單磊晶薄膜如矽或砷化鎵的缺陷密度則僅有 $10^2\sim 10^4\text{cm}^{-2}$  甚至趨近於零。晶體內的缺陷會造成非輻射複合中心(non-radiative recombination center)的形成，減少輻射複合的機會進而影響發光效率。

七零年代，美國廣播公司(Radio Corporation of America, RCA)的Pankove等人 [2] 成功的製作出GaN之Metal-insulator-semiconductor (MIS)藍光LED，當時因為當時P-type GaN不易製作，無法得到有效率的發光結構；直到九零年代，GaN LED有了突破性的發展。H.Amano 及I.Akasaki 等人[3]利用MOCVD 先用低溫( $600^\circ\text{C}$ )成長一層薄的AlN 再用高溫(約 $1000^\circ\text{C}$ )成長GaN 則可得到像鏡面一樣平坦的薄膜，後來於1991 年時Nichia 公司的S.Nakamura 則用低溫GaN為緩衝層再以高溫成長GaN，同樣也可得到如同鏡面般高品質的結晶體。Nakamura 等人[4]更於1991 年研製出第一顆具有p-n junction的同質結構(homostructure) 的GaN LED，其發光效率更高於先前所研發的數倍。其方法是先用低溫成長GaN薄膜為緩衝層，並以鎂(Mg)作為p型參雜的來源。於1992 年成功將氮化鎵材料生長在GaN上，同年以GaN與InGaN兩種材料形成雙異質結構(double heterostructure)，以提高LED的效率。於1995 年[5]更利用多重量子井結構(multiple-quantum-well, MQW)進一步提高LED的效能。1996年Nichia公司開始商業化生產藍綠光LED。隨後，藍光LED與螢光粉的搭配可以發出白光的重要發展更促成了這十幾年來GaN LED的大量應用。

GaN LED的效率的提昇攸關於固態照明的發展與否，這十幾年來大量的被各方產學單位所研究，其研究成果也屢屢突破了新的紀錄。但是雖然如此，目前的LED元件要達到合理固態照明所需的效率仍有一段距離尚待克服。

### 1.3 研究目的

目前LED元件整體效率還是不足以讓整個照明光源改朝換代，所須克服的挑戰大致上朝向兩個方向來改善：發光效率的提昇與元件散熱的改善。

Sapphire本身具有良好的表面平坦度、熱穩定性高與較低價格等特點，使得傳統GaN磊晶基板大多是以sapphire為主。然而，另一方面sapphire與生俱來的“高電阻”與“低導熱”等特性將使LED元件的製作與效能受到許多限制：高電阻的特性會迫使光電元件勢必需要犧牲某部份的主動層來製作p-n界面的電極「fig」，低導熱的缺點則使得光電元件內部所產生的熱無法順利排出而導致主動層的光電效率衰退。隨著對於LED的發光效率要求日漸提升，因sapphire絕緣與導熱性差的本質，使sapphire基板成為GaN LED進步的阻礙。因此，若想有效的提昇元件的光電效率，則尋求一個在元件製程中把sapphire基板置換成導電與導熱性質更好材料的方法亦是近年來高亮度LED最迫切需要解決的問題之一，而Laser Lift-Off, LLO（雷射剝離）的方法便在此問題中應運而生。儘管移除sapphire並不能去除GaN磊晶時所產生的缺陷，但為了改進散熱以及導電性，但是將sapphire基板置換成其他導電與導熱性較佳的材料，已成為勢在必行的作法。

Sapphire基板對於GaN的影響不只於此；由於GaN跟sapphire基板之間的晶格常數高達15%的晶格不匹配，再加上兩者之間的熱膨脹係數也有高達80%差距，造成所得到的GaN磊晶薄膜有很多穿遂插排(Threading dislocations, TDs)產生。這些與生俱來的特性而產生的缺陷會很嚴重的影響到LED的光電特性。雖然近年來陸續有學者提出Epitaxy Lateral Overgrowth, ELOG的方式來改善其缺點，但是由於繁複的製程反而墊高了生產的成本。Patterned Sapphire Substrate, PSS（圖形化藍寶石基板）則是近幾年來發展出的一個新的方式，其利用低成本的方式卻可以大幅提昇LED效率的優點被受LED產業的矚目。

LLO 與 PSS 的技術對於高亮度 LED 的效率都有很大的影響，雖然近年來 LLO

的應用層面的研究相當的豐富，但是對於雷射損傷的基礎研究卻寥寥可數。而且綜觀目前 PSS 技術的發展還有很多的努力空間。故，本論文的目的將致力於研究 LLO 之雷射損傷與開發高效能的 PSS 基板對於高亮度 LED 的影響。



## 第二章 雷射剝離 (Laser lift-off, LLO)

### 2.1 雷射剝離之簡介

#### 2.1.1 藍寶石基板 (sapphire)

Sapphire本身具有良好的表面平坦度、熱穩定性高與較低價格等特點，使得傳統GaN磊晶基板大多是以sapphire為主。然而，另一方面sapphire與生俱來的“高電阻”與“低導熱”等特性將使LED元件的製作與效能受到許多限制：高電阻的特性會迫使光電元件勢必需要犧牲某部份的主動層來製作元件p極與n極的接點（如圖2-1所示），導熱性質低落的缺點則使得光電元件內部所產生的熱無法順利排出（如圖2-2）而產生焦耳熱效應，進而導致主動層在高電流注入下的光電效率衰退。因此，若想有效的提昇元件的光電效率，則尋求一個在元件製程中把sapphire基板置換成導電與導熱性質更好材料的方法亦是近年來高亮度LED最迫切需要解決的問題之一，而雷射剝離 (laser lift-off, LLO) 的方法便在此問題中應運而生。

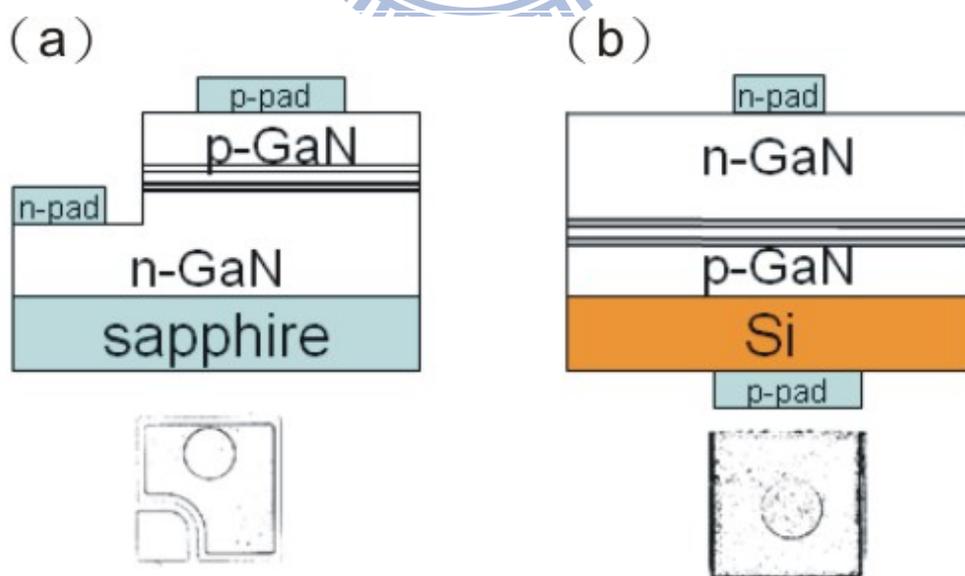


圖 2-1 (a)為傳統型 LED，為了製作 n 型電極而犧牲了部份的 LED 主動層。(b)藉由雷射剝離技術而製作的垂直型 LED 可以保留完整的主動層。

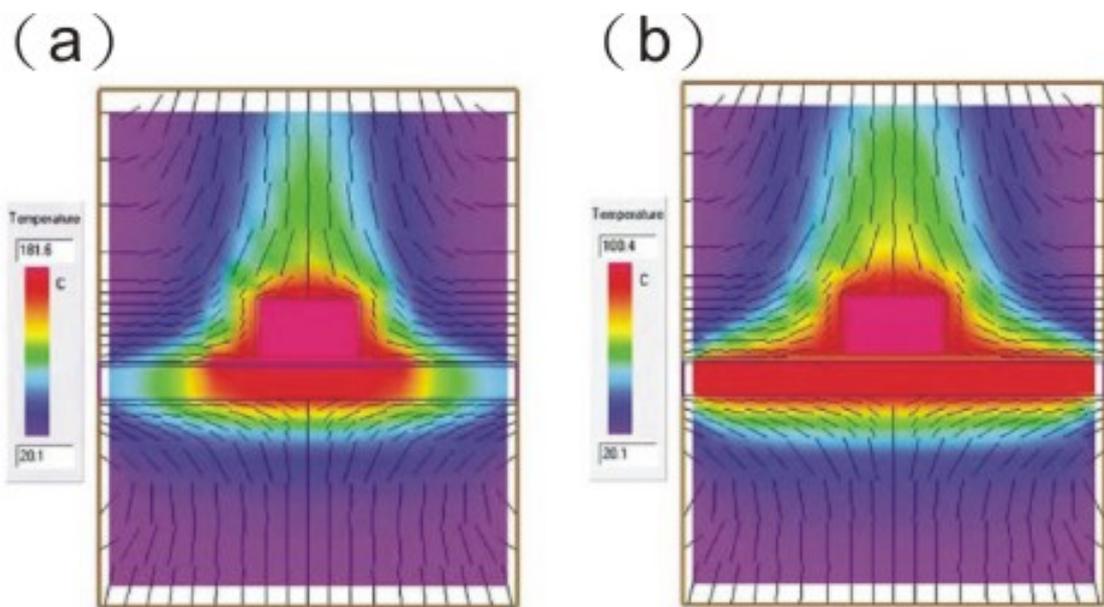


圖 2-2 (a) 低導熱性質的 LED 基板，其散熱效果較差。(b) 高導熱性質的 LED 基板，其散熱效果較好。

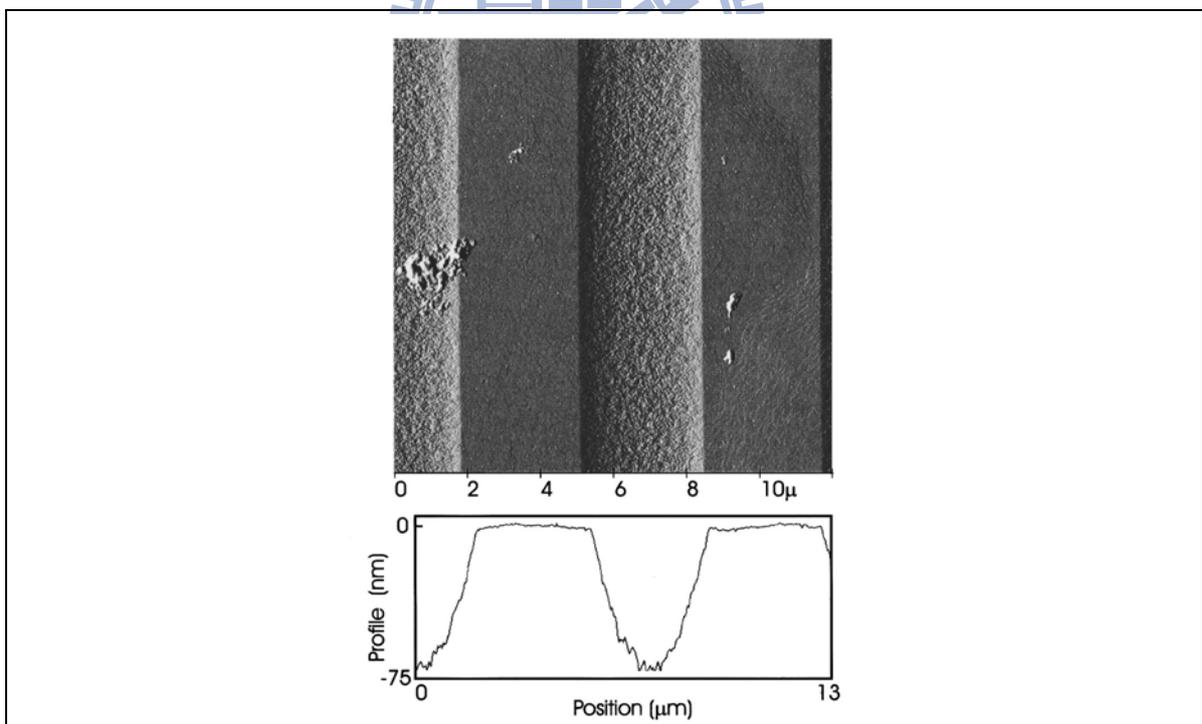


圖 2-3 文獻中經由Nd:YAG雷射掃描過後而導致GaN表面熱分解後的表面形貌。[6]

## 2.1.2 雷射剝離 (laser lift-off)

1996年Kelly 等人[6]始發現以波長為355nm、脈衝時間為5ns、能量密度為50~200 mJ (約130~520 mJ/cm<sup>2</sup>) 的三倍頻釹鈮鋁石榴石雷射(third harmonic Nd:YAG laser) 射入GaN，其雷射能量會被GaN所吸收，雷射瞬間產生的能量使得GaN升溫至900°C以上並將GaN解離為氣態氮與液態鎵，熱分解現象並產生深度約100 nm的溝槽(如圖2-3所示)。隨後[7]並延伸運用此方法，將355 nm Nd:YAG雷射光從sapphire端射入。藉由sapphire的能隙(9 eV)大於雷射能量的緣故，sapphire並不會吸收Nd:YAG雷射的能量而直接穿透至GaN，入射的脈衝雷射被GaN(3.4 eV)緩衝層吸收，GaN因為受到高能雷射而產生局部的熱分解現象使sapphire基板與GaN的界面產生分離。藉由不斷來回的2D掃描即可順利將sapphire基板從GaN上完全移除。另外，1997年Wong 等人[8]以另一種波長為248nm、脈衝時間為38ns、能量密度300 mJ/cm<sup>2</sup> 以上的KrF excimer laser (氟化氬準分子雷射)，也成功將GaN LED於sapphire基板中分離。並由X-ray rocking curve得知，GaN經過laser lift-off之後的晶體結構並無受到明顯的傷害，故對主動層之發光效率並無受到明顯的影響。隨後1999年Wong 等人[8]利用 KrF excimer 雷射首次成功的將生長在sapphire基板上具有氮化銦鎵(InGaN)多重量子井的藍光LED分離開來。同時，LED發光強度與波長證明了氮化銦鎵主動層並沒有明顯的破壞，順向偏壓的I-V曲線也無明顯的改變。1999 年的同時，Kelly 等人[9]以Nd:YAG雷射進行厚度約300μm 之GaN薄膜雷射剝離，也成功的製造出用於均質磊晶(homoepitaxy)的GaN基板。

除了雷射的方法之外，其他的sapphire lift-off方法也曾被研究發表出來。例如利用化學側向蝕刻的方式來剝離sapphire基板[10]，但是礙於實際應用層面的限制，至今能無法被廣泛的商業化運用。

### 2.1.3 文獻回顧

自從1996~1998年，Kelly與Wong等人發表了Ga<sub>N</sub>與sapphire分離的研究成果，也同時代表著sapphire基板長久以來導電導熱的問題可以獲得解決。之後的這十年間，各種利用laser lift-off技術將sapphire基板置換成其他更好導電導熱材料的研究也在國際期刊上如雨後春筍般的發表出來。

2003年Ueda等人[11]利用在藍寶石基板與AlGa<sub>N</sub>間的Ga<sub>N</sub>緩衝層(buffer layer)進行雷射剝離，也成功得到獨立的氮化鋁鎵薄膜。因此雷射剝離的概念可運用到其他生長在藍寶石基板之任何發光層材料，均可利用Ga<sub>N</sub>犧牲層來進行雷射剝離並移除藍寶石基板。Luo等人[12]於2002年將雷射剝離後的Ga<sub>N</sub>薄膜利用晶圓接合(wafer bonding)的方式黏著於矽基板上，形成一個Ga<sub>N</sub>/黏膠/矽基板的結構，因矽基板較藍寶石基板有較佳的散熱性與導電性，使得以矽材料做為基板的Ga<sub>N</sub> LED之起始電壓下降，發光的效率也大幅提高。Tan等人[13]於2004年亦使用雷射剝離與晶圓接合方式將Ga<sub>N</sub> LED接合於銅基板上，亦發現以銅為基板之Ga<sub>N</sub> LED其發光效率較藍寶石基板提高許多。

## 2.2 研究動機

雖然在這十年之間 laser lift-off 的應用與發展已被廣為研究探討。總和來說，Laser lift-off 技術既不傷害 LED 主動層也不會提高 LED 操作電壓的特點相當受到各方重視，目前應用在高效率 LED 的技術也已相當的成熟。本實驗室先前的學長也曾利用這兩種光源的雷射來置換其他導電與導熱的基板[14]，並結合金屬鏡面[15]與表面粗化[16]的技術而成功的製造出高亮度的 LED。然而，在先前本實驗室的研究中卻發現兩種不同光源的雷射所造成漏電流的現象卻有所不同。綜觀國際上其他研究 laser lift-off 的文章也這兩種雷射造成的損傷與漏電流機制的研究付之闕如。因此，本實驗特別針對此一部份做一深入的研究。

## 2.3 實驗流程

GaN/InGaN LED 的製作方法如下。利用 low-pressure metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) 在一般兩吋的 sapphire 晶圓上磊晶 InGaN/GaN 藍光 LED。其結構包含了 5-nm Si-doped  $n^+$ -InGaN、400 nm Mg-doped p-GaN、InGaN-GaN multiple quantum well (MQW)、2- $\mu\text{m}$  Si-doped n-GaN、2- $\mu\text{m}$  undoped-GaN 和 GaN buffer layer。隨後利用 Inductively Coupled Plasma (ICP)將元件定義成  $350 \mu\text{m}^2$  大小的 LED 元件之後，在  $n^+$ -InGaN 上利用電子束蒸法鍍上 indium tin oxide (ITO)透明導電膜和 Cr/Au 歐姆電極。

隨後將同一片 LED 晶圓切成數塊約一公分大小的試片，在此實驗中分為三組試片，第一組為“Cv-LED”：代表沒有受過任何雷射處理的 LED（原本的 LED 元件）；第二組為“KrF-LED”：經過 KrF excimer 雷射剝離處理過的 LED 試片；第三組為“YAG-LED”：經過 Nd:YAG 雷射處理過的 LED 試片。

KrF-LED 與 YAG-LED 的雷射剝離過程如圖 2-4 所示：首先，使用 benzocyclobutene (BCB) 樹脂將每一片試片 p-GaN 的地方與砷化鎵基板對黏接合，並在  $10\text{kg}/\text{cm}^2$  的荷重下加熱至  $200^\circ\text{C}$  持溫一小時。之後分別進行不同能量的 KrF excimer laser 與 Nd:YAG laser 來回掃瞄對 LED 元件進行 laser lift-off 處理。KrF excimer laser 系統的脈衝時間為 35ns、波長為 248 nm、 $700\mu\text{m}^2$  方形的均勻能量分佈雷射束，由低至高所施加的 KrF excimer 雷射能量分別為 700、800、900、1000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。Nd:YAG laser 系統的脈衝時間為 6 ns、波長為 355 nm、直徑約  $700\mu\text{m}$  的圓形雷射束，其能量分佈的型態為一高斯曲線的分佈，由低至高所施加的 Nd:YAG 雷射能量分別為 100、200、300、400 mJ。成功將 sapphire 分離完之後，再利用 BCB 樹脂進行二次轉移接合。一次轉移所使用的砷化鎵承載基板利用氨水溶液消除掉之後，再利用氧離子電漿將 p-GaN 上面覆蓋的 BCB 樹脂蝕刻掉而讓電極的部份裸露出來後再進行一系列的分析。

由於本研究係針對逆向偏壓的漏電流與不同雷射光源的損傷機制，所以實驗的流程中並沒有製作垂直型結構的元件，也沒有將 sapphire 基板置換成高導電導熱的基板

是為了在客觀的相同條件下（相同的 LED 元件結構，相同的基板）與原本的 Cv-LED 比較。故在這個實驗中的三組試片唯一不同之處在於：雷射處理與否和雷射的光源不同。

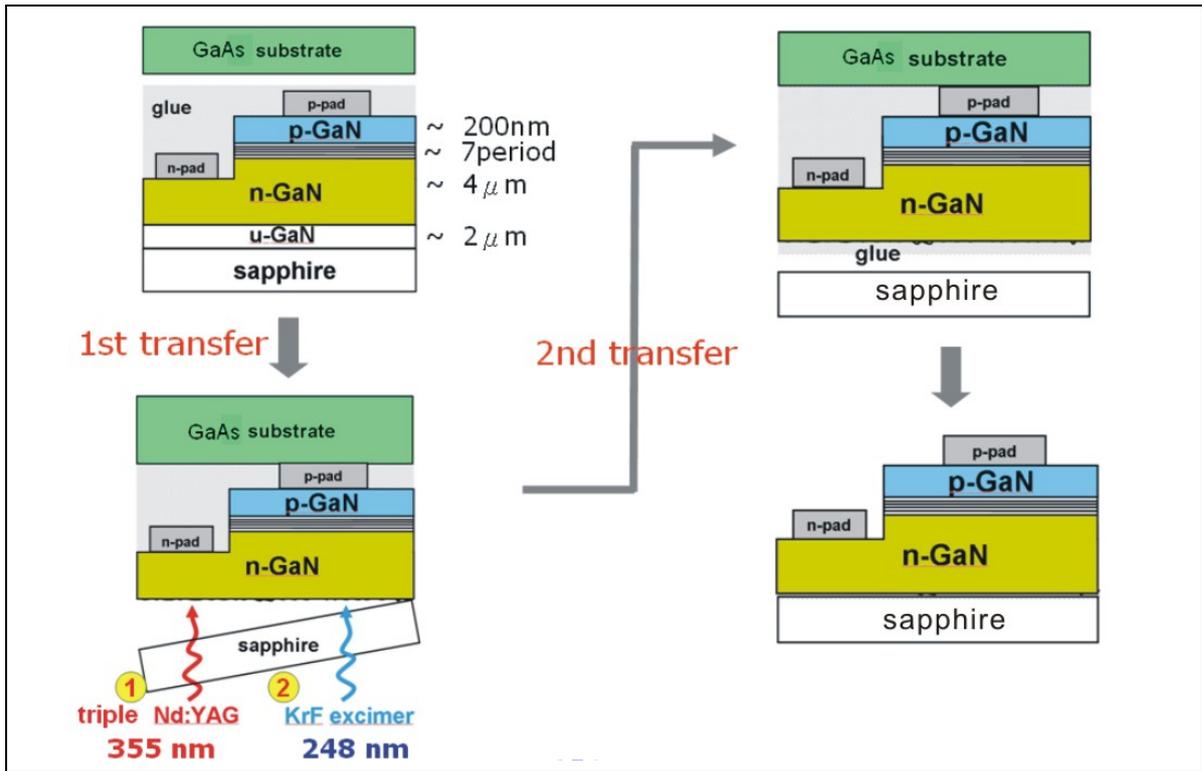


圖 2-4 本次實驗中經由兩種不同光源的雷射剝離實驗之流程。

## 2.4 結果與討論

經過兩種光源不同能量的雷射處理後的實際影像如表與表所示，表 2-1 為試片經過 KrF excimer 雷射處理，由此可得知，此雷射系統可以將 sapphire 剝離的臨界能量約為  $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，故  $700\text{mJ}/\text{cm}^2$  的能量尚未能將其基板剝離。當雷射系統所設定的能量高於臨界值時，藉由光學顯微鏡的觀察發現能量越高，GaN 磊晶層破裂 (peeling) 的現象就越明顯。表 2-2 為試片經過 Nd:YAG 雷射處理，此雷射系統將 sapphire 基板剝離的臨界能量為  $200\text{mJ}$ ，故  $100\text{mJ}$  的能量尚不足以將基板剝離。當雷射輸出的能量高於臨界值時 ( $300\sim 400\text{mJ}$ )，發現底下的砷化鎵基板有碎裂的現象，且能量越高時破裂的狀況越嚴重。由於此雷射系經過一連串的透鏡聚焦，所以雷射束的能量呈高斯分佈並且在光學顯微鏡底下可以看到很明顯近圓形的雷射束，而且當施加的雷射能量越大時，試片表面的顏色越深。此代表當雷射剝離時的能量越大，剝離界面的熱解離反應越大，厚厚的一層鎵金屬形成在 GaN/sapphire 的剝離界面上。

原子力顯微鏡 (AFM) 則可以用來觀察經由不同光源不同能量的雷射處理後的剝離界面的粗糙度，而界面粗糙的程度實際上也代表著界面熱解離的程度。圖 2-5 為試片經過  $800\sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$  KrF excimer 雷射處理的 AFM 掃瞄影像。其  $800$ 、 $900$ 、 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$  粗糙度的方均根值分別為  $12$ 、 $13$ 、 $18\text{nm}$ 。顯示出 GaN 經過越高能量的 KrF excimer 雷射處理，其粗糙度會些微的增加。反觀圖 2-6 經過 Nd:YAG 雷射處理的試片，其經過  $200$ 、 $300$ 、 $400\text{mJ}$  雷射能量處後的粗糙度方均根值分別為  $14$ 、 $34$ 、 $44\text{nm}$ 。表示經過越高能量的 Nd:YAG 雷射處理，其粗糙度的差異也越大。

由於  $900\text{mJ}/\text{cm}^2$  以上的 KrF excimer 雷射處理過的 GaN 磊晶層會產生破裂 (peeling) 的現象。另一方面，超過  $300\text{mJ}$  以上的 Nd:YAG 雷射處理甚至會導致底下供承載用的砷化鎵基板碎裂。綜觀上述的現象，超過臨界能量強度的雷射處理皆導致大部份的元件 (超過  $90\%$ ) 失效。是故，接下來我們將針對  $800\text{mJ}/\text{cm}^2$  的 KrF excimer 雷射處理的 KrF-LED 與  $200\text{mJ}$  的 Nd:YAG 雷射處理的 YAG-LED 的試片做比較。

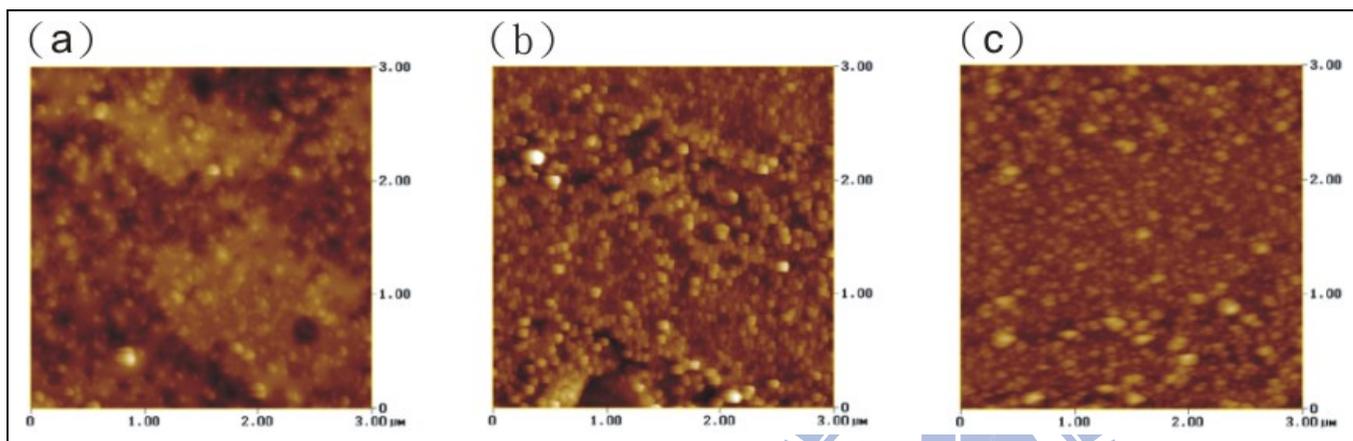


圖 2-5 經由 KrF excimer laser (a)  $800 \text{ mJ/cm}^2$ 、(b)  $900 \text{ mJ/cm}^2$  和 (c)  $1000 \text{ mJ/cm}^2$  三種不同雷射能量處理後的 AFM 表面形貌之影像。

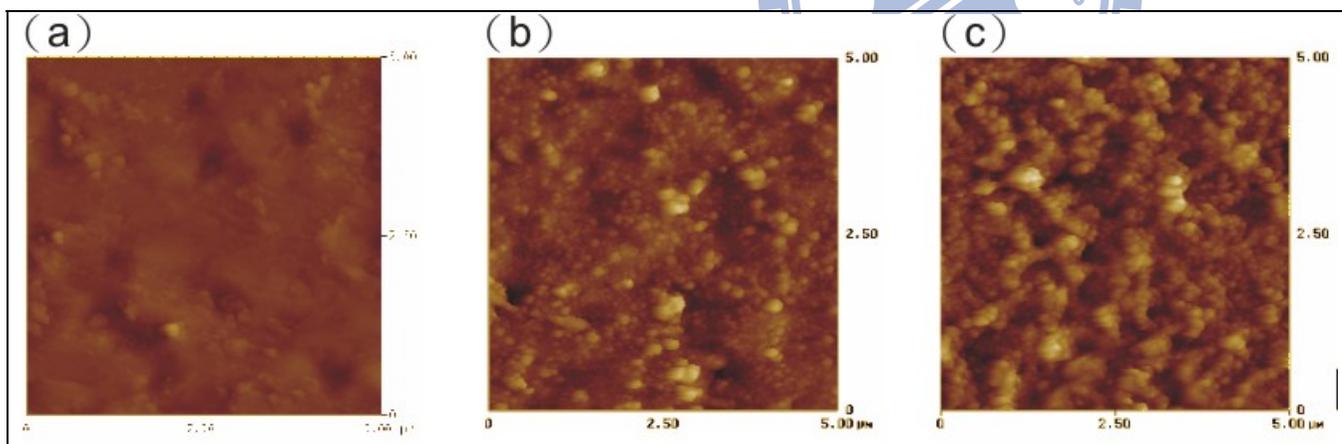


圖 2-6 經由 Nd:YAG laser (a) 200 mJ、(b) 300 mJ 和 (c) 400 mJ 三種不同雷射能量處理之後的 AFM 表面形貌之影像。

表 二-1 GaN LED 經過四種不同能量的 KrF excimer 雷射處理後的情況。

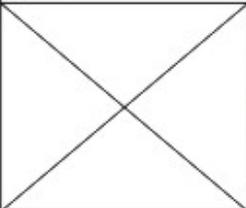
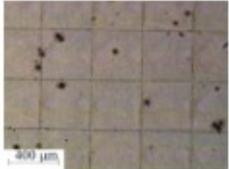
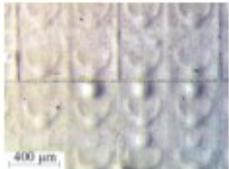
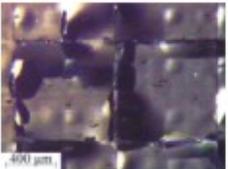
mJ/cm <sup>2</sup> morphology	700	800	900	1000
KrF excimer				
OM				

表 二-2 GaN LED 經過四種不同能量的 Nd:YAG 雷射處理後的情況。

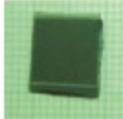
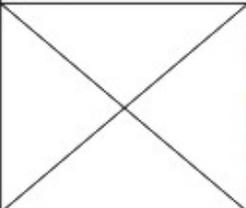
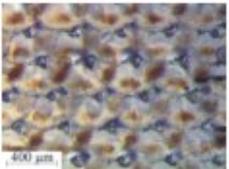
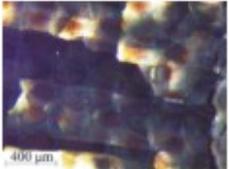
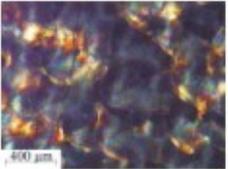
mJ morphology	100	200	300	400
Nd:YAG				
OM				

圖 2-7 為三組試片：KrF-LED、YAG-LED 與 Cv-LED 在正偏壓下的 I-V 曲線。很明顯的三組試片起始電壓  $V_f$  值 (3.2 V) 皆相同，甚至在高電流 (100 mA) 的注入下也無特別的異常。這同時也代表 LED 元件在兩次 BCB 樹脂接合與基板轉移的實驗過程並沒有受到傷害。另外，KrF-LED、YAG-LED 與 Cv-LED 三組 LED 的發光亮度各分別為 84、81 與 96 mcd。雖然 KrF-LED 與 YAG-LED 的亮度看似衰減，但其分析衰減原因應該是因為二次接合時的 BCB 樹脂吸收了部份的光而導致 LED 在亮度量測數值上的減少，並非元件受到傷害。然而，逆向偏壓下所觀察的漏電流現象卻與正偏壓的情形相當不同。圖 2-8 顯示了三組試片在逆偏壓下的 I-V 曲線。綜觀經過 200 mJ 的 YAG 雷射處理的 YAG-LED 試片中，約有 80% 的元件有明顯的漏電流問題。而經過  $800 \text{ mJ/cm}^2$  的 KrF 雷射處理的 KrF-LED 試片中，則約有 60% 元件的漏電流比 Cv-LED 要稍微高了一些，但是都在商業化 LED 的規範之內。KrF-LED、YAG-LED 與 Cv-LED 三組 LED 在 -5 V 的電壓下其漏電流的值分別為  $1.65 \times 10^3$ 、0.17 與 0.05 nA。總和上述的電性與亮度的量測，發現其經過不同光源雷射處理的 LED 元件在漏電流的部份有很明顯電性上的劣化，但是這劣化多侷限在逆偏壓下漏電流的影響，而不會造成元件的起始工作電壓  $V_f$  與發光亮度的影響。

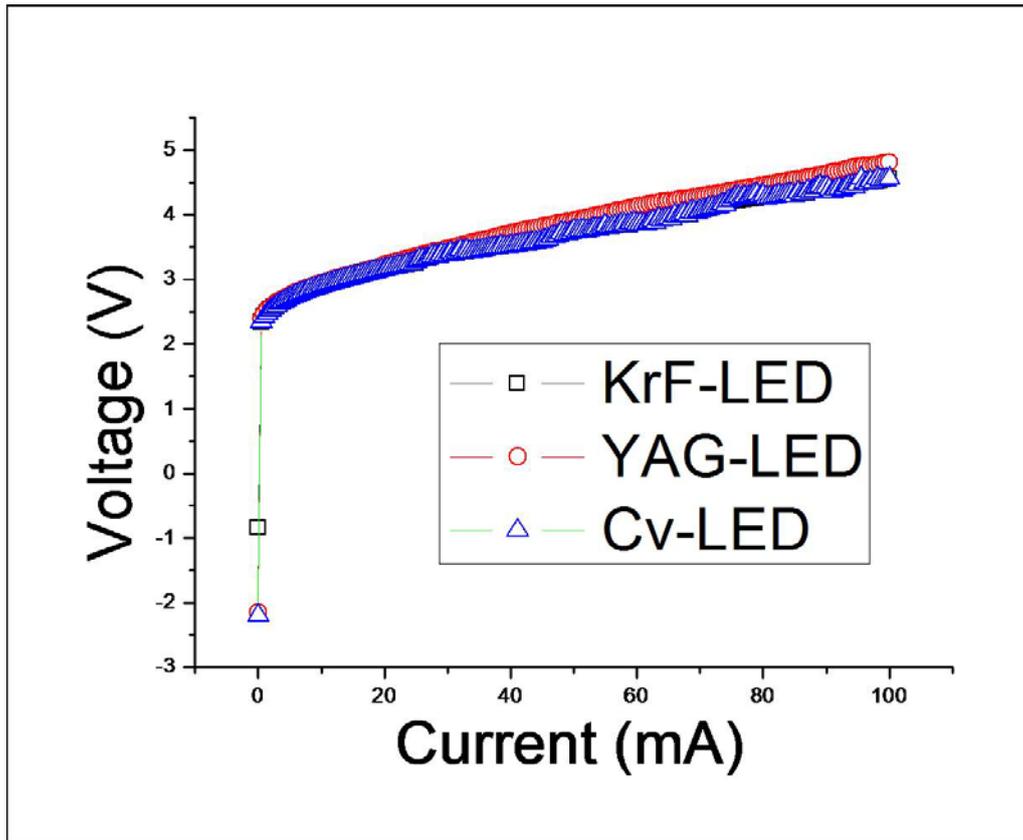


圖 2-7 三組試片在正向偏壓下的 I-V 曲線。

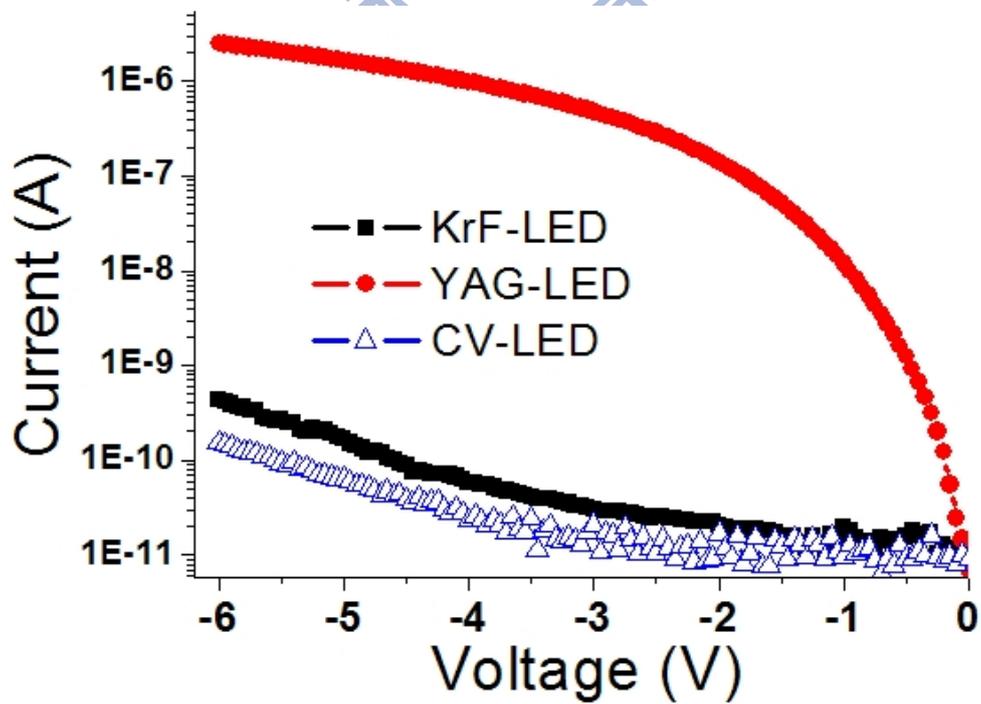


圖 2-8 三組試片在逆向偏壓下的 I-V 曲線。

許多文獻曾針對 GaN 的元件做過許多漏電流研究，1998 年 Kozodoy 等人[17]利用 GaN 側向成長 (ELOG) 的方式去比較差排密度與 GaN p-n junction 在逆偏壓下漏電流的關聯性，其結果證明了減少差排密度確實可以進一步降低漏電流。2001 年 Hsu 等人利用 SIVM (scanning current voltage microscopy) 與 AFM 的影像證明了螺旋差排、混和差排與漏電流有直接關係[18,19]。2002 年 Miller[20]等人利用 conductive-AFM 來量測 GaN schottky diodes，其結果提到螺旋差排應為 GaN 元件漏電流的主要路徑。2003 年 Simpkins 等人[21]則使用 SKPM (scanning Kelvin probe microscopy) 與 conductive-AFM，其結果同樣認為螺旋差排應為 GaN 元件漏電流的主要路徑。2004 年 Li 等人[22]則利用量化的螺旋差排數據與實際電性量測的結果來推定螺旋差排與漏電流之間的直接關係。至此，我們可以得知在 GaN 元件的結構上，其漏電流可能與螺旋差排的密度有高度相關。

為了觀察螺旋差排在 KrF-LED 與 YAG-LED 裡的分佈，在此實驗中將使用 TEM (transmission electron microscopy) 並搭配 two-beam image 的技術來觀察這兩種試片的螺旋差排密度之差異。圖 2-9 與圖 2-10 為 KrF-LED 和 YAG-LED 在(0002) two beam 條件下所拍攝的影像。兩者圖片中的 TEM 影像由上至下的結構分別為：GaN/sapphire 雷射剝離界面、u-GaN、n-GaN、MQW、p-GaN。由於在(0002) two beam 的條件下只會讓螺旋差排顯示在影像中，因此從這兩張 TEM 的影像可以很清楚的看出在整個結構 (bulk region) 中的 KrF-LED 螺旋差排密度明顯的比 YAG-LED 少了許多。差排密度的定義為“差排數量除以單位面積”，在此實驗中將搭配在 TEM 的 EELS (electron energy loss spectroscopy) 來探查試片的厚度  $t$ [23]， $t = \lambda \ln(I_0 / I_t)$ ， $\lambda$  為能量損失的平均自由路徑， $I_0$  為 EELS 的零損失峰值， $I_t$  為 EELS 的電漿損失峰值。圖 2-9 與 2-10 中所標示的點與曲線圖為 KrF-LED 與 YAG-LED 試片在不同位置所探測的 EELS 結果，經過計算後，其 KrF-LED 與 YAG-LED 的 TEM 試片平均厚度約為 **117** 與 **82** nm。此外針對從“n-GaN 貫穿 MQW 至 p-GaN”(對漏電流的影響較大) 螺旋差排數量的計數之後，再除以影像的長度與厚度及可得知 KrF-LED 與 YAG-LED 的密度分別為

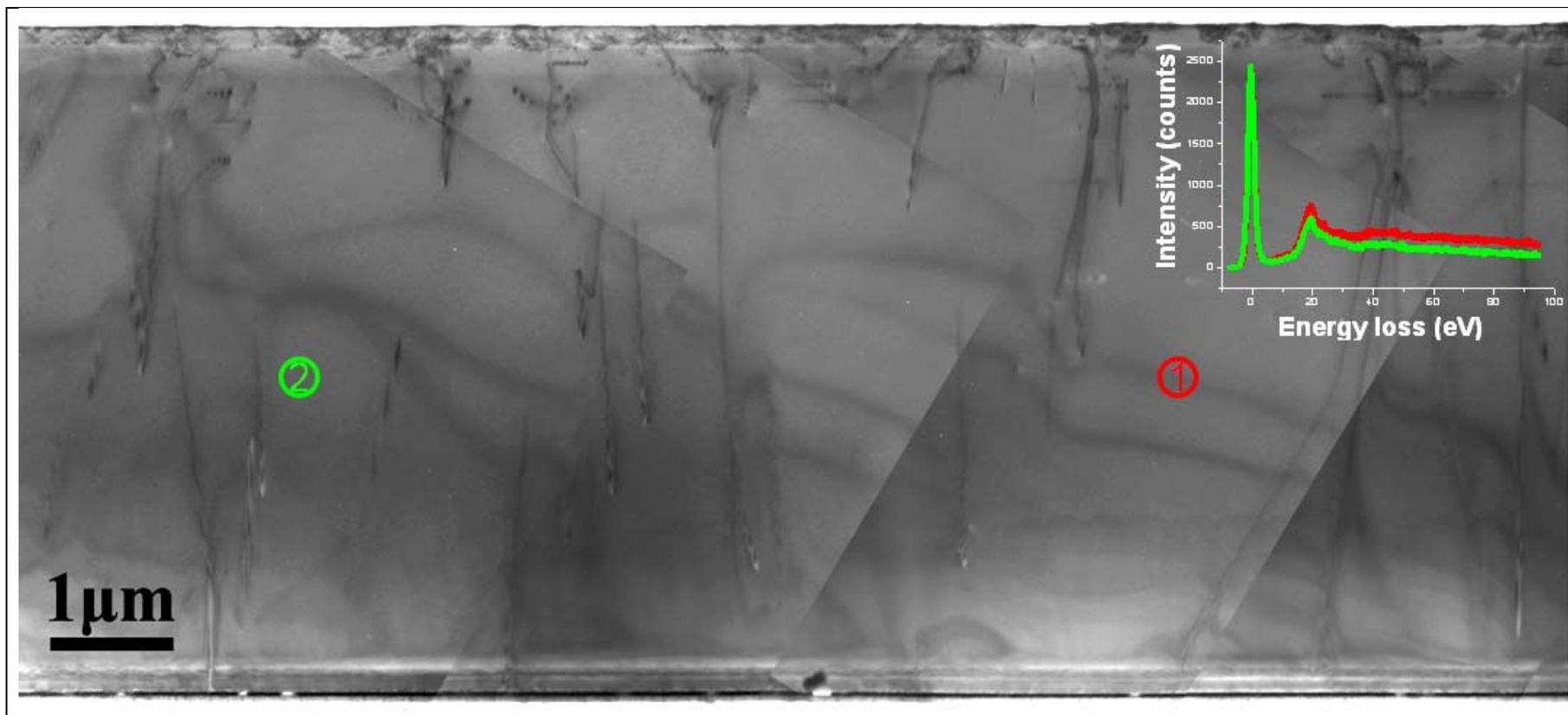


圖 2-9 KrF-LED 的低倍率 TEM 影像。圖中標是之兩點為 EELS 所探測的地方，圖中標示之曲線為 EELS 的能譜曲線。

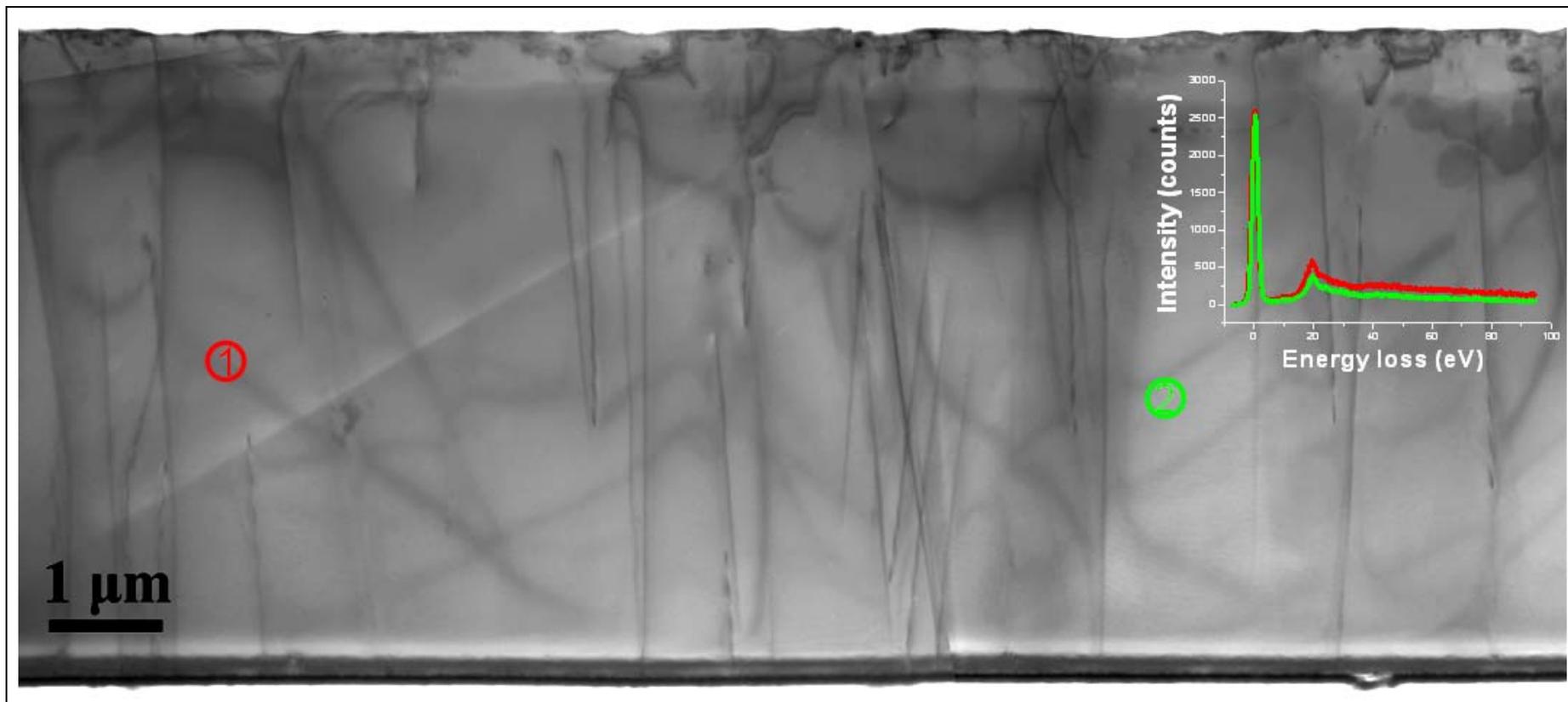


圖 2-10 YAG-LED 的低倍率 TEM 影像。圖中標是之兩點為 EELS 所探測的地方，圖中標示之曲線為 EELS 的能譜曲線。

$3.75 \times 10^8$  與  $2.9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。由 TEM 的結果顯示 YAG-LED 在整個結構(bulk region)中的螺旋差排密度約為 KrF-LED 的十倍之多。造成這明顯的差異，最直接可能造成的原因是 GaN 本身對不同波長的吸收係數與有關！1997 年 Muth 等人[24]曾對 GaN 的吸收係數、能隙、束縛能等基礎性質做過詳細的探討。圖 2-11 畫出了 Muth 等人對 GaN 對不同之波長吸收係數的結果。其結果顯示 GaN 材料吸收係數對 3.5eV 以上的能量才會有明顯的反應。對照此次實驗的雷射系統，355 nm 的 Nd:YAG 雷射相對 GaN 吸收係數約為  $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ，而 248 nm KrF excimer 雷射約為  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。換句話說，GaN 對 Nd:YAG 雷射的吸收深度比 KrF excimer 雷射還要來的深。所以，當那經過多次聚焦的高能 Nd:YAG 雷射束射入 GaN 而在內部被吸收時，可能會造成材料內部一連串局部且快速的熱分解，不管是吸收過程所造成的瞬間熱膨脹或是熱分解後內部所釋出的氮氣壓力，都可能會造成材料內部(bulk region)晶體結構受到極大的應力而產生的變形或破壞，進而形成差排甚至是微裂縫的產生 ( $\mu$ -crack)，而這些缺陷則可能是造成 YAG-LED 元件漏電流有如此明顯差異性的原因。反觀 KrF-LED，因為 GaN 對 KrF excimer 雷射有較高的吸收係數。所以大部分所射入的雷射都在剝離界面被吸收完畢，剝離界面的熱分解現象比 YAG-LED 劇烈。而雷射剝離的過程在材料內部的進行熱分解現象並不明顯，所以也不會造成漏電流與差排密度的明顯增加。

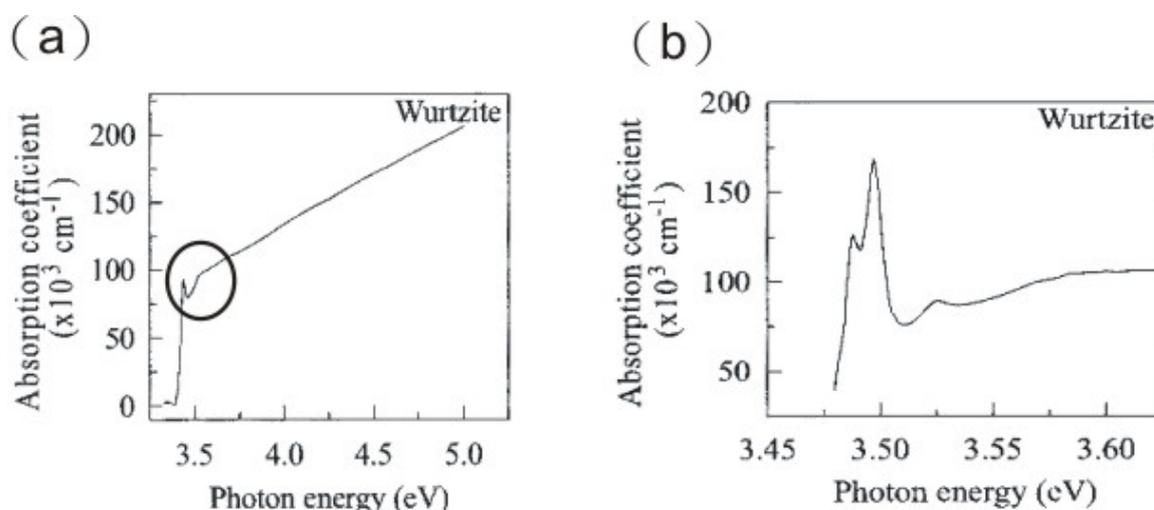


圖 2-1 (a)文獻中對 GaN 之吸收係數，(b)為圖(a)圈選處之放大圖。[24]

雖然圖 2-9 和 2-10 的 TEM 結果顯示，YAG-LED 元件內部的缺陷比 KrF-LED 來的多，但是在這實驗中也觀察到另一個有趣的現象。圖 2-12(a)和圖 2-13(a)為針對 KrF-LED 與 YAG-LED 在剝離界面附近 (superficial region) 所拍攝的 TEM 影像。這兩者在剝離界面附近 (superficial region) 缺陷密度的差異卻與上述材料內部 (bulk region) 的結果大相逕庭。KrF-LED 在剝離界面以下至 200 nm 附近會有非常密集的缺陷存在於此，而 YAG-LED 卻並非如此。而且這樣的差異並非是局部的現象，若仔細觀察圖 2-9 和圖 2-10 的大範圍 TEM 影像也可發現 KrF-LED 在剝離界面附近的缺陷確實比 YAG-LED 來的多。圖 2-12(b)和圖 2-13(b)為 KrF-LED 與 YAG-LED 的剝離界面處的微觀結構，可以清楚的觀察出兩者試片在剝離界面以下 40 nm 附近都可以發現相當密集的缺陷存在於此。圖 2-12(c)(d)和圖 2-13(c)(d)則是兩者在圖上箭頭所指方位的 TEM 影像所作的 FFT (fast Fourier transforms) 分析。發現不論是 KrF-LED (圖 2-12(c)) 或 YAG-LED (圖 2-13(c)) (0001)和(000 $\bar{1}$ )繞射點，都會出現朝向中心拉長的現象。通常繞射點會出現這種現象是因為存在著相當密集的 stacking faults。而圖 2-12(d)和圖 2-13(d)則是 40 nm 以下區域 (如圖中箭頭所指處) 的 FFT 影像，清楚的晶格繞射點則代表了此區域的晶格結構較為完整。故，經過兩者不同光源的雷射剝離都會在界面處出現同樣深度的 stacking faults。圖 2-12(e)和圖 2-13(e)各為兩組試片在剝離界面下 200 nm 處所拍攝的高倍率 TEM 晶格影像，如圖 2-13(e)所示 YAG-LED 在此處的晶格影像相當完好，而 KrF-LED (圖 2-12(e)) 卻發現 GaN 的晶格有扭曲狀的現象，推測 KrF-LED 在此處受到延重的損傷變形。而根據文獻 Chen 等人[25]對 GaN 經過 KrF excimer 雷射剝離的研究，其結果也同樣發現了相似的結果。Chen 等人同樣利用 KrF excimer laser 對 GaN 進行雷射剝離處理後也發現在剝離界面會有密集的 stacking faults 出現、剝離界面下 200 nm 處密集的差排與晶格紊亂等現象 (圖 2-14 為 Chen 等人的所拍攝低中高三種倍率下的 TEM 影像)。Chen 等人認為這種現象與“脈衝雷射對材料所產生的振動波變形 (shock wave deformation)”有關。於此，我們先簡單的引用 Chen 等人的研究結果來解釋 GaN 受到衝雷射時所產生的“彈性、塑性和

振動波 (elastic, plastic and shock wave)” 三者的關聯性。故，根據 Chen 等人的研究，KrF excimer 雷射剝離所造成塑形變形和振動波的損傷只侷限在界面附近，並不會讓材料內部深處受到傷害。

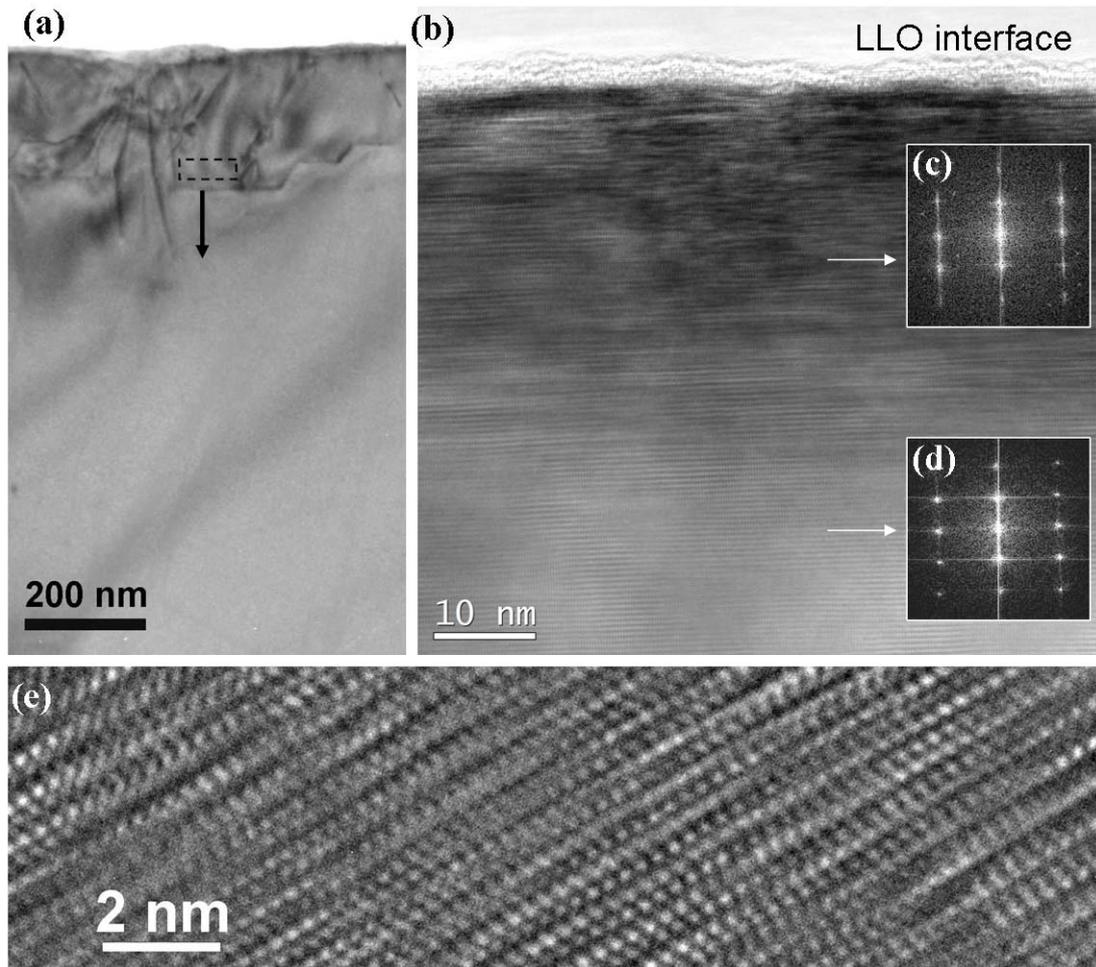


圖 2-2 (a)為 KrF-LED 剝離界面處之 TEM 影像。(b)為 KrF-LED 近剝離界面處的 HR-TEM 影像。(c)箭頭所指處的 FFT 處理後的晶格繞射點。(d)箭頭所指處的 FFT 處理後的晶格繞射點。(e) KrF-LED 剝離界面下約 200 nm 處之晶格影像。

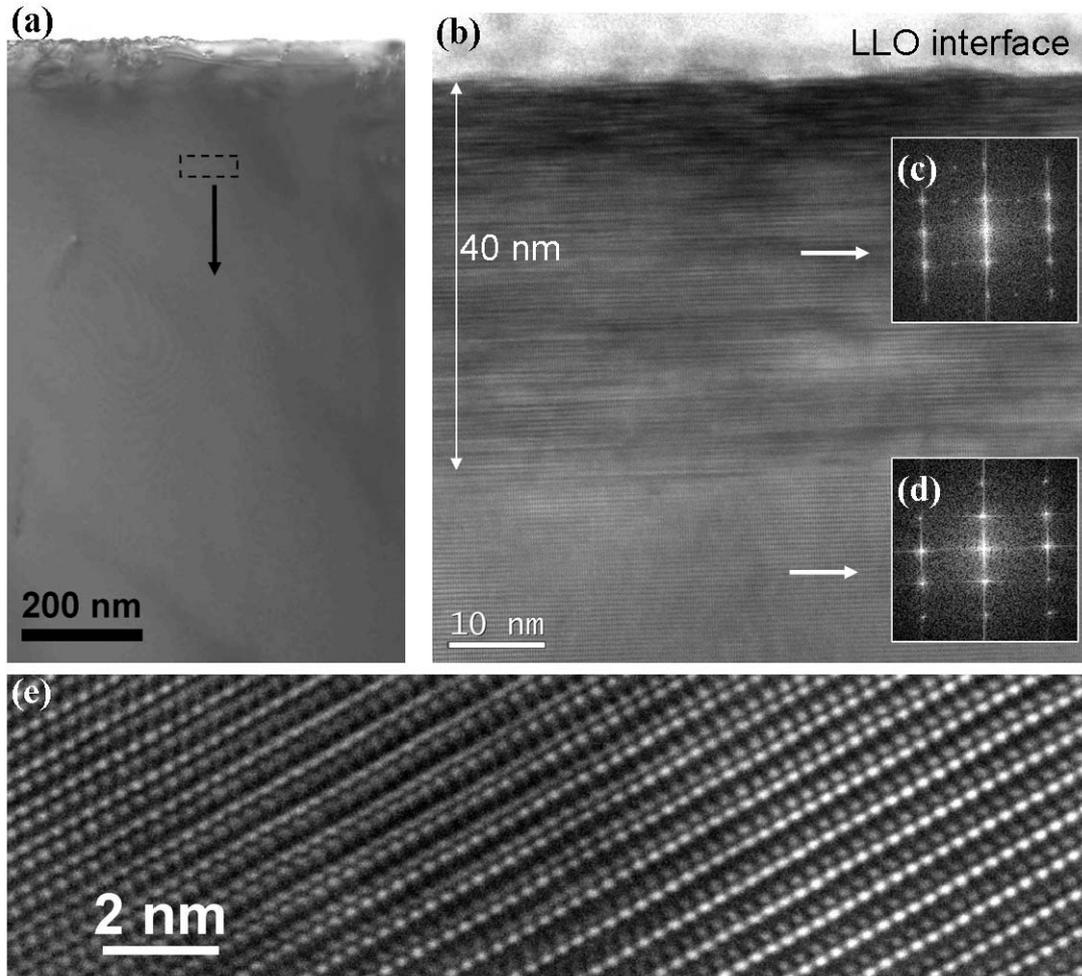


圖 2-3 (a)為 YAG-LED 剝離界面處之 TEM 影像。(b)為 YAG-LED 近剝離界面處的 HR-TEM 影像。(c)箭頭所指處的 FFT 處理後的晶格繞射點。(d)箭頭所指處的 FFT 處理後的晶格繞射點。(e) YAG-LED 剝離界面下約 200 nm 處之晶格影像。

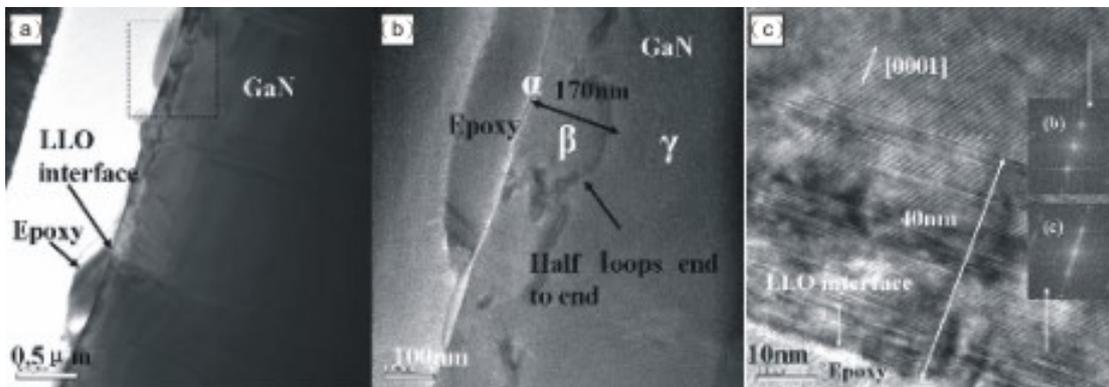


圖 2-4 文獻中使用 KrF excimer laser 對 GaN 做雷射剝離處理後 (a)界面處低倍率，(b) 界面處中倍率，(c) 界面處高倍率下的 TEM 影像。[25]

圖 2-15 為 Chen 等人所繪製的 X-t 圖，其縱軸為脈衝雷射所施加的“時間”，橫軸為 GaN 從表面至材料內部的“距離”。當脈衝雷射射入 GaN 時，剛開始會產生彈性波 (elastic wave) 並在材料內傳遞，由於傳遞過程中止會對 GaN 造成彈性變形，故並不會造成破壞。當雷射持續的時間越來越久超過  $t_Y$  (yield time) 後，塑形波 (plastic wave) 就會產生，而且脈衝雷射所施加的時間越久，越後面所產生塑形波的傳遞速度也會越快。當脈衝時間大於臨界時間 (critical time)  $t_0$  : 10 ns 時，後來產生速度較快的塑形波會趕上之前速度較慢的塑形波，如此密集的塑性變形聚集於此 (大約在離 GaN 剝離界面 170 nm 的地方) 進而導致振動波 (shock wave) 的形成，同時也導致材料在此處有明顯且密集的缺陷出現。而振動波會在表面與內部之間來回傳遞，傳遞的過程中會使得材料晶格受到變形與破壞，而破壞的同時也其能量也慢慢地消散。最後，能量消散後的振動波以彈性波的形式在材料內部傳遞，而彈性波的傳遞過程並不會對材料產生破壞性的影響。

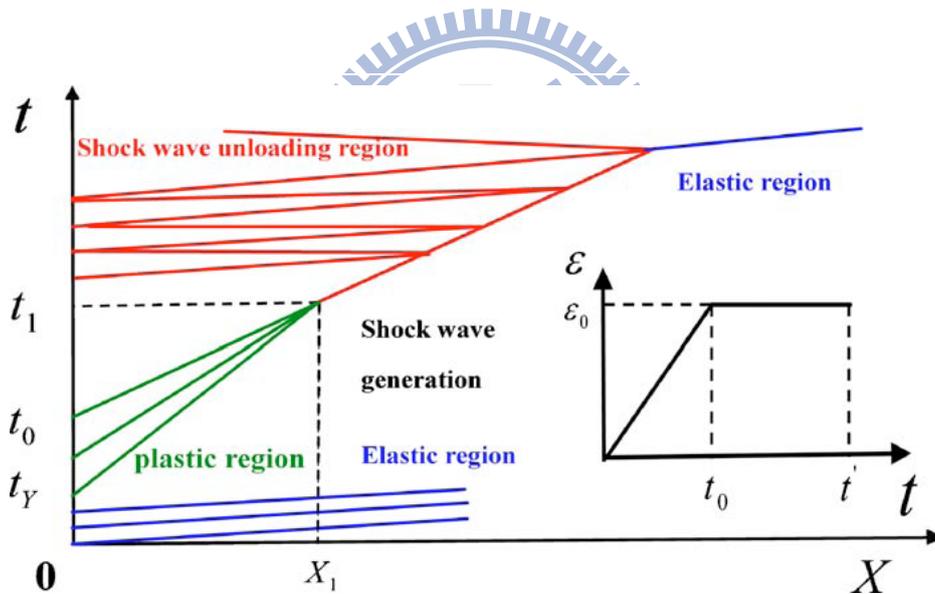


圖 2-5 Chen 等人模擬 GaN 在雷射處理過程中會產生 laser induce shock wave 的損傷機制之 X-t 圖。[25]

反觀本實驗所使用的雷射系統，KrF excimer 雷射的脈衝時間為 35 ns，而 Nd:YAG 雷射為 6 ns。所以，根據 Chen 的條件，在此實驗中所使用的 KrF 雷射脈衝時間明顯高於“產生振動波的臨界時間”：10 ns，而 Nd:YAG 雷射脈衝時間則低於 10 ns。是故，KrF-LED 在剝離界面 200 nm 處所觀察到的密集缺陷 (圖 a) 應該是 Chen 等人所謂“laser induce shock wave”的現象所導致，而 200 nm

處紊亂排列的晶格影像（圖 2-12(e)）則可能是由於振動波在傳遞過程中所造成的晶格變形所致。另一方面，YAG-LED 由於雷射脈衝時間尚不至於引發振動波的形成，所以在界面 200 nm 處並不會觀察道明顯的晶格變形與破壞。

圖 2-16 為根據上述的 TEM 影像之研究所繪製而成的雷射剝離損傷機制示意圖，由於 GaN 對 248 nm KrF excimer laser 的吸收係數較高，所以雷射能量大多在界面就被吸收完畢。而且較長的脈衝時間會導致塑形波與振動波的產生，所以在剝離過程所形成的缺陷大多只局限於剝離界面的表面區域（superficial region）。另一方面，GaN 對 355 nm Nd:YAG laser 的吸收係數較小，所以雷射的穿透深度本來就比較深。同時 Nd:YAG 具備較短的脈衝時間，並不會導致振動波的形成。所以導致大多數所觀察到的缺陷都在材料內部形成（bulk region）。

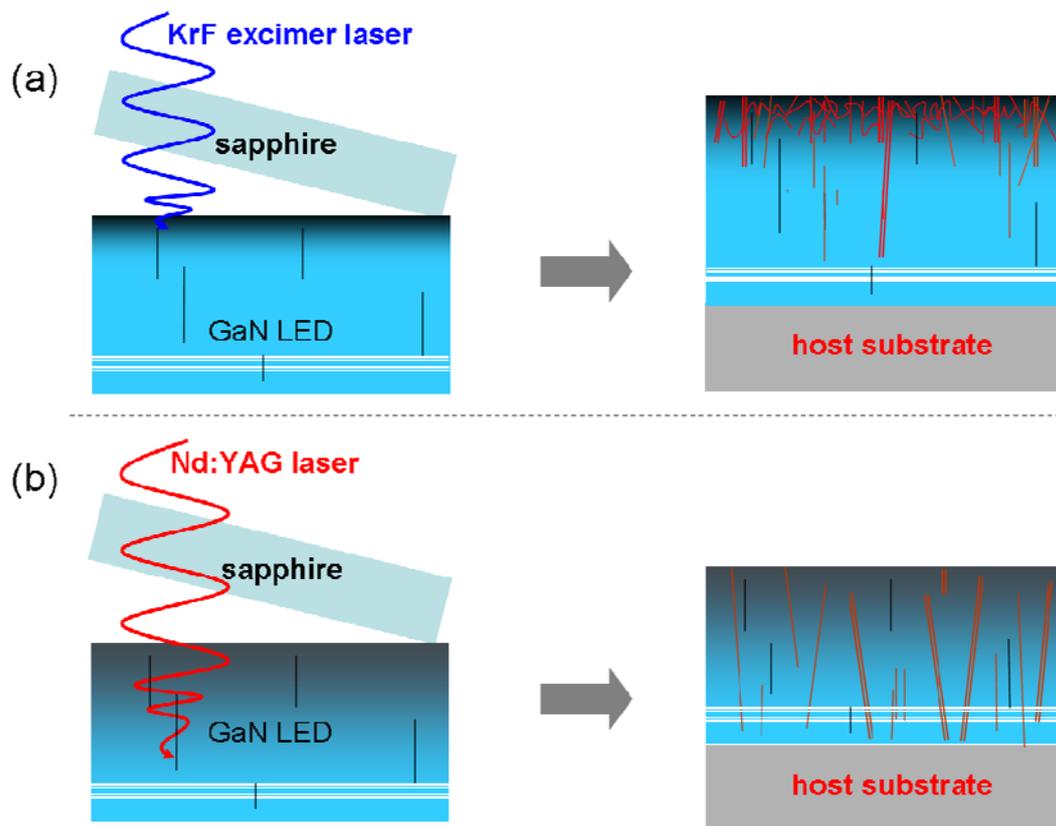
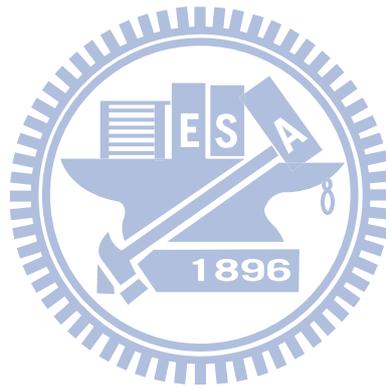


圖 2-6 (a) KrF excimer laser (b)Nd:YAG laser 兩種光源之雷射剝離所產生的不同損傷機制示意圖。

## 2.5 總結

在這個實驗中，我們針對 355 nm Nd:YAG 與 248 nm KrF excimer laser 剝離後的元件漏電流與損傷機制做了詳細的研究。由於 GaN 對 248 nm KrF excimer laser 的吸收係數較高，雷射能量大多在界面就已被吸收完畢，所以雷射所造成的界面熱分解現象比較劇烈；又因為雷射穿透的深度較淺，所以不會在材料內部造成傷害。較長的脈衝時間會導致塑形波與振動波的產生，所以在剝離過程所形成的缺陷大多只局限於剝離界面的表面區域（superficial region）。另一方面，由於 GaN 對 355 nm Nd:YAG laser 的吸收係數較小，所以雷射的穿透深度本來就比較深。同時 Nd:YAG 具備較短的脈衝時間，並不會導致振動波的形成，導致材料內部（bulk region）產生較多的差排密度甚至微裂縫的出現，進而導致 YAG-LED 有較大的漏電流情形出現。



# 第三章 圖形化藍寶石基板之研究

## 3.1. 簡介

目前高亮度GaN LED的發展最主要受限於兩個原因：熱與量子效率。雖然GaN LED元件在高工作電流下的熱效應可以藉由上述雷射剝離的方式加以改善，但是LED元件本身的量子效率卻必須從根本上的元件結構來著手。LED的外部量子效率 $\eta_{exe}$  (External Quantum Efficiency, EQE) 的定義為“內部量子效率 $\eta_{IQE}$  (Internal Quantum Efficiency, IQE)”和“光取出效率 $\eta_{LEE}$  (Light Extraction Efficiency, LEE)”的乘積：

$$\eta_{EXE} = \eta_{IQE} \times \eta_{LEE}$$

是故，提昇LED亮度可分為兩方面來討論：

1. 在前段的磊晶製程中，利用磊晶成長方式來提升內部量子效率。
2. 利用後段元件製程中，藉由改變元件的表面形貌提升光萃取率。

### 3.1.1. 內部量子效率 (Internal Quantum Efficiency)

LED元件的內部量子效率主要取決於“元件本身磊晶的品質好壞”與“元件內部磊晶結構的設計”；磊晶品質的好壞與材料內部缺陷密度的多寡息息相關，

自上個世紀末Nichia公司成功的量產藍光LED來的這十幾年來，改善GaN的磊晶品質一直是提昇LED亮度的首要目標之一。許多研究機構也曾發展出許多方式來藉低GaN的缺陷密度，例如：AlN/GaN buffer layer、Pendeo-epitaxy、ELOG、FACELO、Air bridge....等方式[26-37]。綜觀這些改善的方式大多是利用適當程度的側向磊晶成長來降低穿遂差排的缺陷密度，如圖3-1所示。

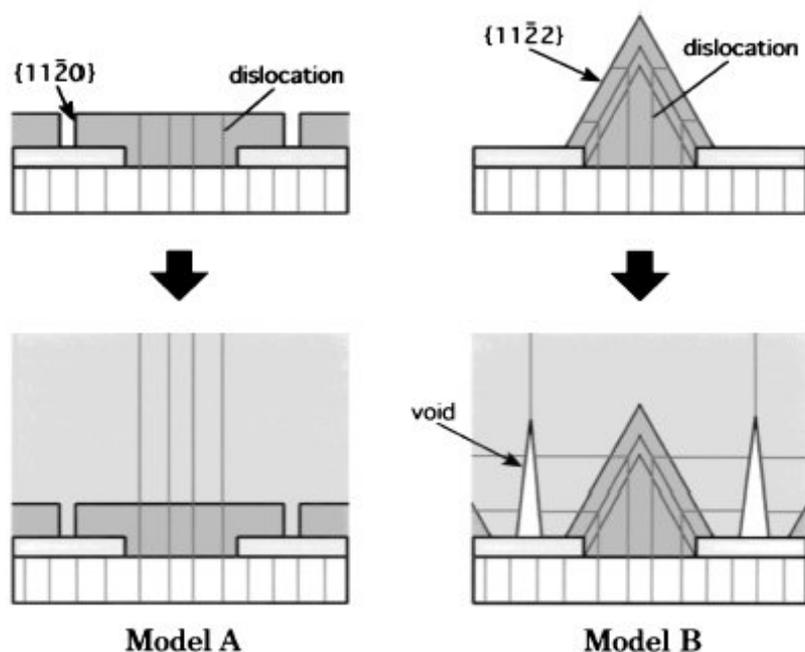


圖 3-1 兩種利用不同 ELOG 的磊晶方式來成長出高品質低缺陷密度的 GaN。

### 3.1.2. 光取出效率 (Light Extraction Efficiency)

GaN的折射率為2.5、空氣為1、sapphire為1.7，當光從密介質材料進入疏介質材料時會產生全反射，而GaN和空氣、GaN與sapphire、sapphire與空氣之間全反射的臨界角分別為 $23.57^\circ$ 、 $43.84^\circ$ 、 $35.03^\circ$ 。所以，當光從LED主動層所發散出來的角度超過此臨界角之後，便會在LED結構內部進行全反射（如圖3-2所示）。而這些因全反射而無法逃脫出來的光若是路經主動層或是材料內部缺陷時，則可能會被從新吸收而產生熱。其結果會導致光被萃取出來的機率降低，進而使得外部的量子效率降低。

近年來為了要改善光取出效率所作的研究也相當的多，例如：表面粗化 (surface roughening)、奈米壓印 (nano-imprinting)、元件外型設計 (chip shaping)、覆晶式製程 (flip-chip)、鏡面反射 (mirror reflector) [38-47]...等方式來改善。其原理是利用改變元件四周的表面形貌，讓LED的光可以更容易的被萃取出來，如圖3-3所示。

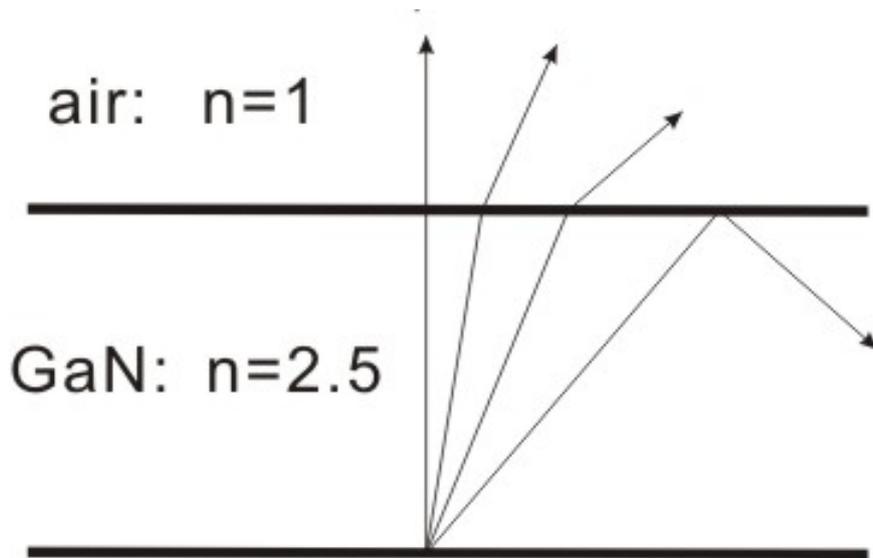


圖 3-2 光從密介質 (GaN) 至疏介質 (air) 的傳遞過程中，只要超過臨界角度就會產生全反射。

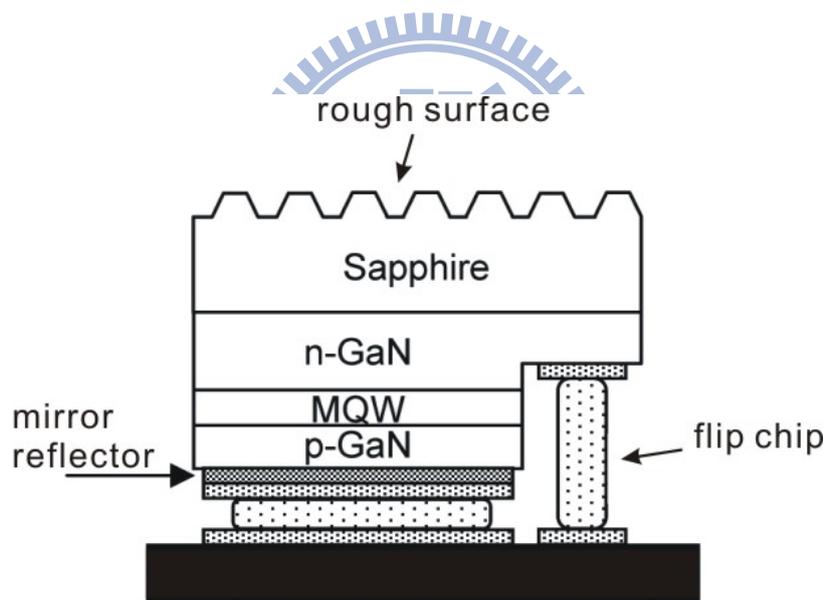


圖 3-3 利用表面粗化、鏡面反射層與覆晶封裝法來提昇 LED 的光取出效率。

### 3.2. 圖形化藍寶石基板 (patterned sapphire substrate)

Patterned sapphire substrate (PSS) 是近年來發展出一種同時可以增加內部量子效率和光取出效率的方法。其基本原理如圖3-4所示，先利用蝕刻的方式製做出不同高低起伏的sapphire基板，再將磊晶成長出來的Ga<sub>N</sub>進行側向成長。由於側向磊晶成長的過程並不會造成穿遂差排的出現(磊晶時所形成的穿遂差排是

由於GaN與sapphire晶格不匹配所造成)，側向磊晶的同時也會使某些因為晶格不匹配造成的缺陷出現彎曲的現象，進而減少了元件整體結構內部的缺陷密度減少。另一方面，由於先前被蝕刻而製成的不同高低起伏sapphire基板也可提昇GaN與sapphire之間的光取出效率。更甚者，利用PSS的技術不僅可以同時提昇內部量子效率和光取出效率，而且可以結合先前所提出的技術：buffer layer、ELOG、表面粗化、鏡面反射、覆晶封裝...等技術來達到更好的量子效率。

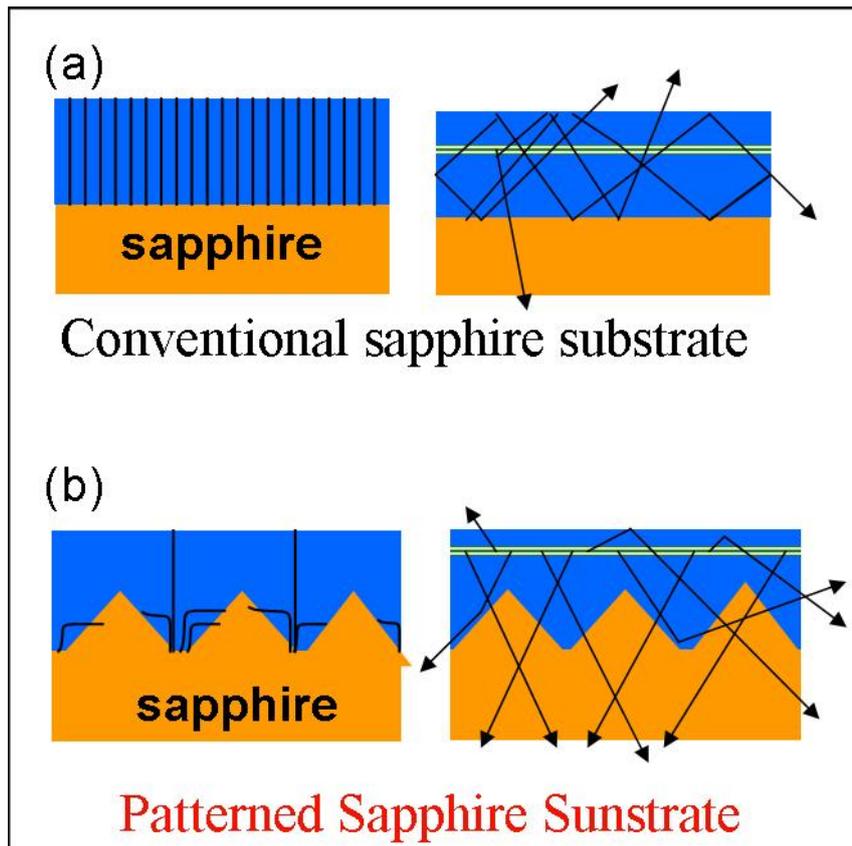


圖 3-4 使用 PSS 可以來改善內部量子效率和光取出效率的示意圖。(a)為一般拋光型基板 (b)為 PSS 基板。

由於PSS的製備需要先經過適當的蝕刻處理，而現今常用的PSS蝕刻方式分為兩種：乾式與濕式蝕刻。其原理討論如下：

### 3.2.1. 簡介乾式蝕刻

乾式蝕刻是一種“非等向性”的蝕刻，即垂直於蝕刻源的蝕刻速度通常都遠大於側向蝕刻的速度，因此具有很好的方向性，但是相對的其蝕刻方向選擇比較差，如圖3-5 所示。乾式蝕刻通常是利用電漿(plasma)的方式來達到蝕刻的目的，但是基於蝕刻原理的不同，乾式蝕刻大概可以分粗分為三大類：

#### I. 濺射蝕刻(sputtering etching)

濺射蝕刻單純只用電漿中解離的離子進行物理性的轟擊蝕刻。

將中性的氣體分子施以電壓，利用衍生的二次電子將氣體分子解離或激發成各種不同的粒子，因電漿中含有電子和正離子，所以為一種導體，依據動量轉移的原理而將晶片表面原子撞擊並由真空幫浦抽走，所以所採用的電漿氣體需為反應性氣體。濺射蝕刻具有較佳的非等向性，蝕刻後的窗口凹槽非常陡峭趨於理想直角，但相對的對不同材料的蝕刻選擇比就比較濕蝕刻要差。

#### II. 電漿蝕刻(plasma etching)

電漿蝕刻利用有活性自由基再與材料表面的原子反應產生化學蝕刻。

電漿蝕刻是利用反應性氣體通入真空腔中，並受外加電場作用形成反應性電漿離子。其蝕刻作用是藉反應性電漿離子和晶片表面原子間的化學反應，原理和溼式蝕刻類似，因此具有等向性和覆蓋層下薄膜的下切現象，但對不同的材料的異質薄膜卻具有極佳的蝕刻選擇比。

#### III. 反應性離子蝕刻(reactive ion etching, RIE)

反應性離子蝕刻同時利用上述兩者物理與化學作為蝕刻源。

反應性離子蝕刻為一種結合了濺擊蝕刻的物理現象及電漿的化學反應而成的反應性離子蝕刻，因此具備了非等向蝕刻和高蝕刻選擇比的雙重優點。因此利用乾式蝕刻的非等向性蝕刻及蝕刻速率的穩定，可以等到一非常規則且接近垂直側壁之PSS基板。

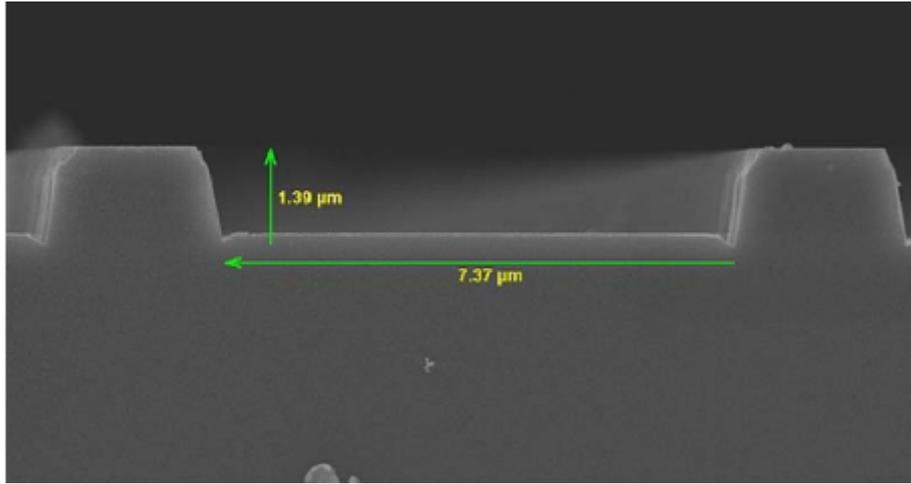


圖 3-5 乾式蝕刻因為非等向性的蝕刻而蝕刻出較為垂直的 PSS 基板。

### 3.2.2. 簡介濕式蝕刻

濕式蝕刻是最經濟方便的蝕刻技術，也是最早被採用在積體電路製程的量产方法。濕式蝕刻的行為簡單來說是一種化學反應，控制蝕刻溶液對材料的蝕刻速度的原理可分為：擴散控制或反應控制。蝕刻溶液中首先經由擴散到達晶片的表面，進而在與溶液接觸的表面進行化學反應及產生各種生成物，化學反應後的生成物可為液相、氣相或固相。最後，這些生成物再利用擴散的方式被溶液給帶離。而濕式蝕刻速度的控制通常是由以下三種方式來達到：(1)溶液濃度，(2)反應溫度，(3)蝕刻時間。當蝕刻過程為“擴散控制”時，適當的調變溶液濃度會比增加蝕刻時間來的有效，反之亦然。

濕式蝕刻雖是一種化學反應的侵蝕現象，其化學反應與材料的成份有相當大的關係，對特定材料通常可以找到一種快速有效得高蝕刻選擇比的蝕刻液，所以通常濕式蝕刻在異質材料間的蝕刻選擇比會比較明顯。但是，濕式蝕刻除了對異質材料間具有高蝕刻選擇比外，對於同材質間也會因為受到各原子間鍵結強度的不同以及各晶格面之間面密度的不同而有蝕刻難易度的差。材料本身晶體結構的不同結晶面通常都俱有不同程度的表面能。所以不同的晶格面也會有不同的化學蝕刻速率，但是其蝕刻的方向性通常沒有比乾式蝕刻來的明顯。不但會在縱向進行蝕刻，也會有側向的蝕刻效果，所以會造成等向性的蝕刻結果，例如在非晶質的二氧化矽在BOE蝕刻液中即為等向性的蝕刻，而矽基板的(001)與(111)在KOH的蝕刻液中則是非等向性的蝕刻。

### 3.3. 圖形化藍寶石基板發展史

PSS最早是在2001年，由日本Mitsubishi公司的K. Tadatomo 等人 [48,49] 首先提出利用乾式蝕刻技術來製備出具有週期性條紋的PSS，其成功的製作出LED結構（如圖3-5所示），並且同時結合覆晶封裝技術，有效的提升外部量子效率。2002年日本Nichia公司Yamada等人[50]也隨即發表了乾式蝕刻PSS-LED的結果。自此之後許多研究團隊陸陸續續也有文獻針對乾式蝕刻的方式發表[51-59]，也得到顯著的提升。

早期在研究陽極氧化鋁（anodic aluminum oxide, AAO）的時候，常用草酸、磷酸、硫酸三種溶液來蝕刻 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，sapphire與AAO的分子式雖同，差別在於一個為單晶結構，另一個為非晶質結構。由於單晶結構 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的化性穩定、原子晶格排列緻密，單晶結構的sapphire在低溫下進行濕式蝕刻的效果非常的不明顯，所以早期對於sapphire使用濕式蝕刻的研究相當的少。2002年，美國Wisconsin大學的Kuech等人[60]首度對於sapphire與硫酸、磷酸之間的濕蝕刻行為做了一番相當透徹的研究。自此，硫酸與磷酸則被常用來當作sapphire基板的濕式蝕刻液，而利用濕式蝕刻的PSS則開始被大量的研究[61-69]。濕式蝕刻與乾式蝕刻最主要的不同在於：濕式蝕刻後的表面圖案會留下一特殊方向的晶面（如圖3-6所示）。

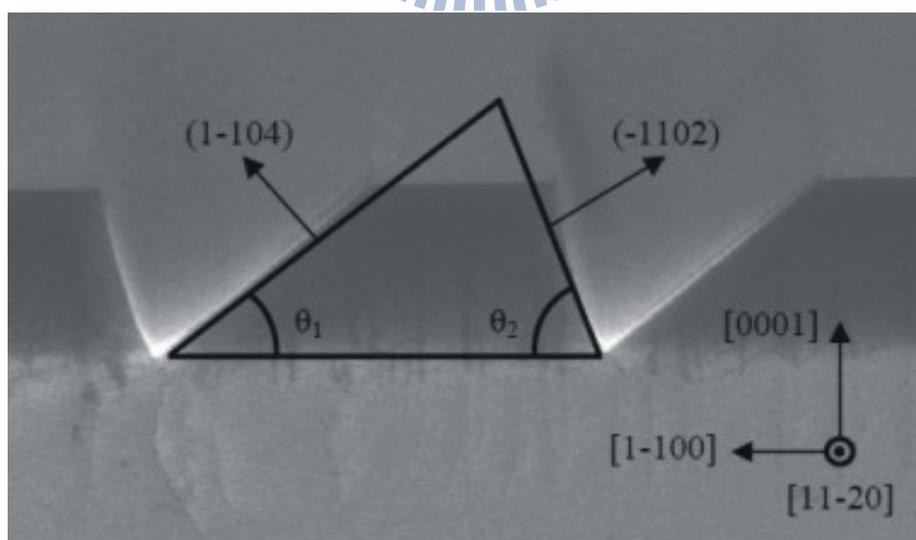


圖 3-6 濕式蝕刻因不同晶面的蝕刻率的快慢而留下不同晶面的表面形貌。

### 3.4. 研究動機

傳統上GaN晶體都在平面拋光的sapphire基板上成長，其與生俱來的高缺陷密度使得量子效率一直受到限制。雖然也發展出的ELOG技術曾備受各方矚目，但是由於其繁複的磊晶及微影製程也同時讓生產成本不斷地墊高，而使此技術的應用受到限制。近年來PSS技術的發明不但一次解決了ELOG的問題也額外同步提昇了光取出的效率而漸漸受到各方重視。一開始所發展的乾式蝕刻PSS因為設備昂貴、製程時間較慢，同時高能離子束的轟擊可能會讓sapphire表面受到損傷的因素，讓乾蝕刻的應用受到限制。再者乾蝕刻的蝕刻輪廓垂直，由文獻指出相較於具有斜面的圖案化基板，垂直的蝕刻輪廓在光萃取方面的提升是有限的[70]。而濕式蝕刻的技術由於製程簡單、成本低廉、製程時間快的因素而倍受青睞。但是傳統上濕式蝕刻溶液的蝕刻速率會與材料不同晶面而有所不同的緣故，所以利用濕式蝕刻所製備的PSS基板表面形貌的設計自由度一直受到限制，而無法只是單純利用PSS基板來持續改善LED的量子效率。

故本次實驗提出了新的方法來增加濕式蝕刻PSS基板表面形貌的設計度。本實驗綜合了不同蝕刻溶液對於sapphire的蝕刻機制，將sapphire基板進行兩次濕式蝕刻來達到改善PSS基板的幾何圖形，進而可以同步大幅的提昇LED的內部量子效率與外部量子效率。

本次實驗將分成兩個部份：

1. **第一部份**將詳細的解說進行二次濕式蝕刻的原因，與利用二次蝕刻PSS基板來提昇LED發光效率的初步研究。
2. **第二部份**將利用二次蝕刻可以改變表面幾何圖形的特點來設計出高效率的PSS基板，並證明經由二次蝕刻所製作的PSS基板可以大幅的提昇LED整體的發光效率。

### 3.5. 實驗流程 (part I)

本次研究所採用溶液主要有三種

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

PSS 的光罩設計將分成數個區域，其包含的圖形尺寸/間距有  $2/2\mu\text{m}$ 、 $3/3\mu\text{m}$ 、 $4/4\mu\text{m}$ 、 $6/6\mu\text{m}$  四種大小，而光罩圖案的幾何設計如圖 3-7 所示。除此之外，光照的設計中並留有一個空白的區域。預留此處的目的，是因為此處將會被後續製程中所鍍覆的蝕刻阻擋層保護，而不會受到濕式蝕刻的侵蝕也不會有 PSS 的效果。由此處所磊晶出來的 LED 元件與傳統 LED 元件的結構相同，將可當作 PSS-LED 的對照組。

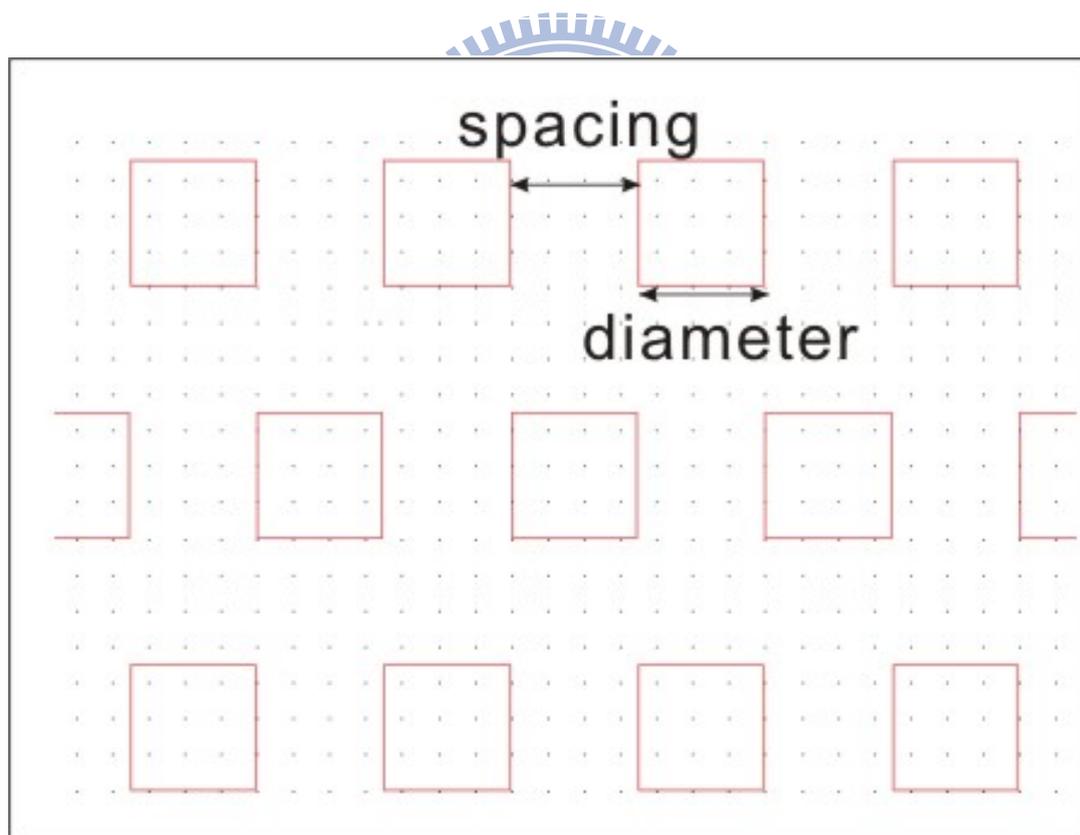


圖 3-7 本次實驗所使用的光罩圖形。

本實驗先利用電漿輔助化學氣相沈積(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)，在厚度  $430\mu\text{m}$  c-plane(0001)的 sapphire 基板上沉積  $100\text{ nm}$

SiO<sub>x</sub> 的氧化層，經黃光微影製程在其上作出圖案。再以氧化物蝕刻緩衝液(Buffer oxidation etchant, BOE)蝕刻出光罩。而蝕刻溶液穩定的加熱到 270°C 後，再把 sapphire 基板放入蝕刻，蝕刻時間約 8 分鐘，可得蝕刻深度約 1.2μm 的一次蝕刻的圖案化 sapphire 基板。再經過一次蝕刻，約 2~6 分鐘，得到二次蝕刻的圖案化 sapphire 基板，最後再進行一次完整的 RCA 清洗流程。

所完成的濕式蝕刻 PSS 再送入有機金屬氣相磊晶系統 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) 在圖案化 sapphire 基板上成長 LED 結構，其發光波長為 460 nm。LED 結構在 PSS 晶片上分別由下至上成長了 1.5μm undoped-GaN、2.5μm Si-doped n-GaN、50nm Si-doped AlGaN cladding layer、several period InGaN/GaN multiple quantum well、50nm Mg-doped AlGaN cladding layer、700nm Mg-doped p-GaN，如圖 3-8 所示。完成 LED 結構後先用 ICP 蝕刻蝕刻出 n-pad 與 mesa，然後沉積 300nm current spreading layer: ITO，最後利用 e-Gun 在 n-GaN 與 p-GaN 上蒸度總厚度約 2μm 的 Cr/Au 電極而得到完整的 LED 元件。

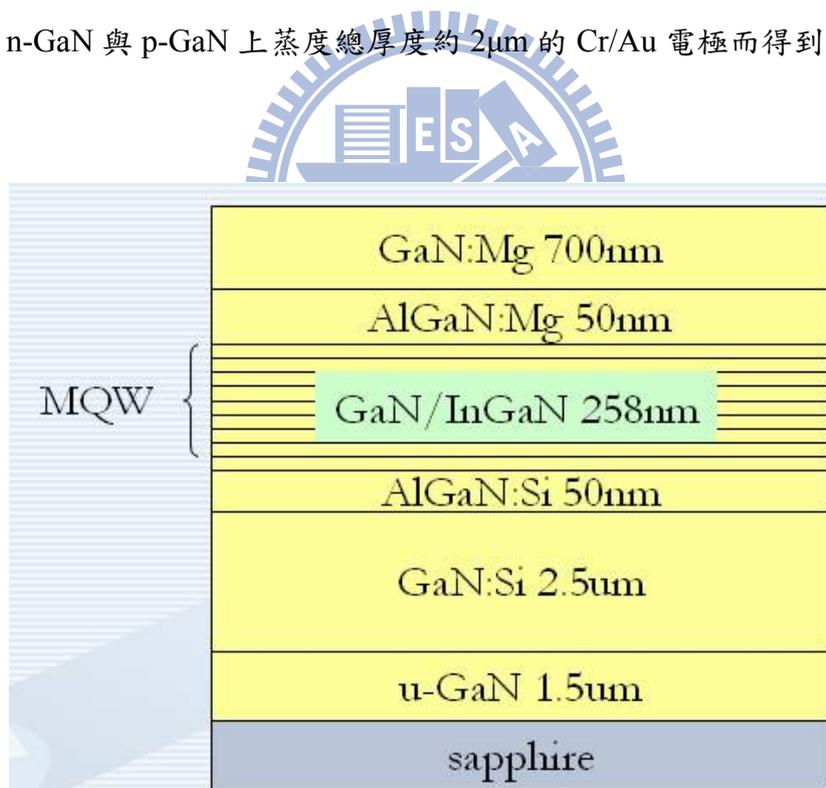


圖 3-8 LED 之磊晶結構示意圖。

### 3.6. 結果與討論 (part I)

#### 3.6.1. 利用二次蝕刻方式製備 PSS 基板

研究 PSS-LED 之前，將先探討三種溶液對 sapphire 蝕刻的現象。

由於 sapphire 由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  所組成，其性質相當的緻密且穩定，通常以硫酸和磷酸當蝕刻溶液需要在相當高的溫度下 ( $>250^\circ\text{C}$ ) 才會有較為顯著的化學侵蝕現象。圖 3-9 為引用 T.F. Kuech 等人所作的研究，T.F. Kuech 等人[60]發現純磷酸、純硫酸與硫酸與磷酸 3:1 的溶液對 sapphire 基板的反應蝕刻活化能約為 20.0、36.5 和 30.6 kcal/mol。其研究表示，磷酸在低於  $200^\circ\text{C}$  下的蝕刻現象較為明顯，當溫度高於  $200^\circ\text{C}$  以上時，純硫酸的蝕刻速度明顯的比磷酸快上許多，而 3:1 混合酸的蝕刻速度則介於兩者之間。

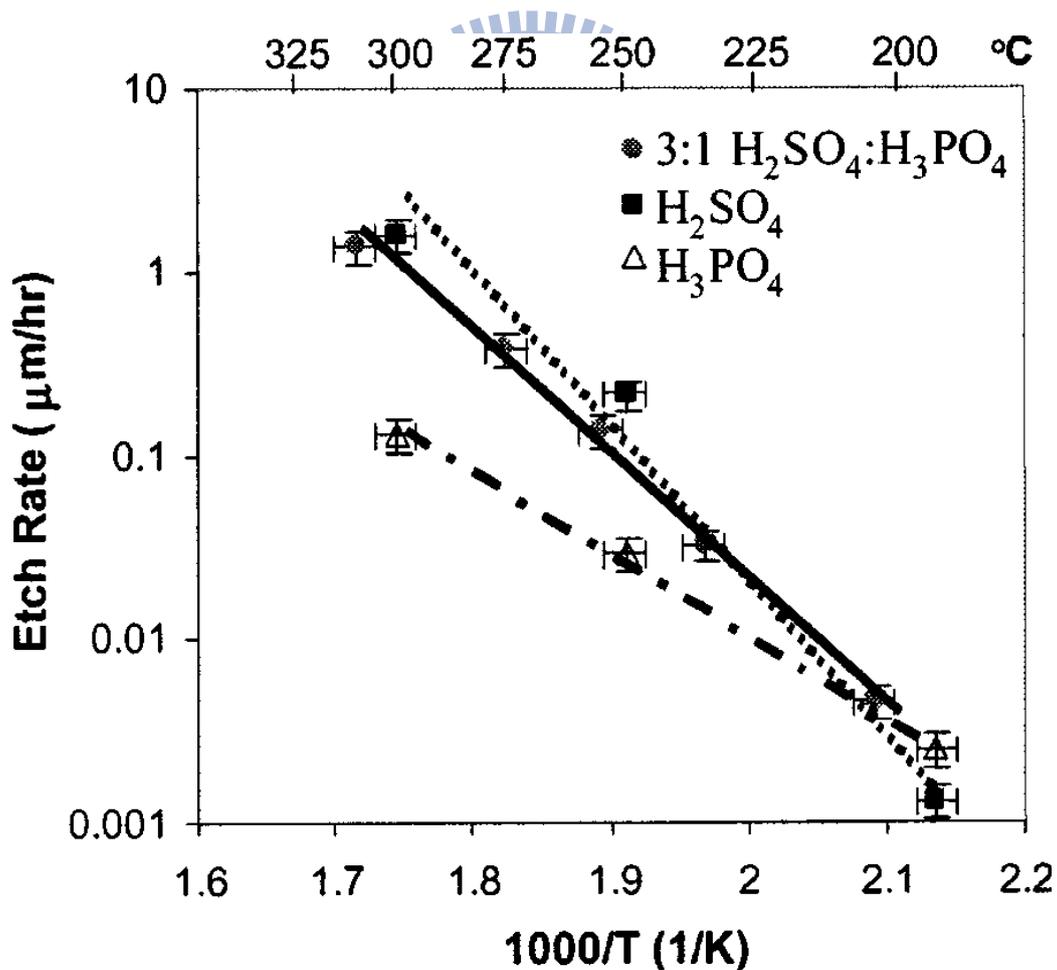
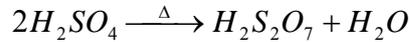
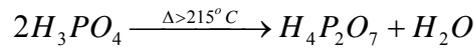


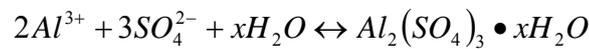
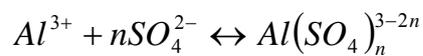
圖 3-9 文獻中針對三種蝕刻溶液在各溫度下對 sapphire 蝕刻速率所作的研究結果。[60]

根據其研究的結果發現，200°C 與 300°C 的蝕刻速度有近千倍的差距。這是因為當溫度超過硫酸或磷酸的沸點時，會讓蝕刻液產生 dehydrate 的效果：



同時會讓蝕刻溶液的“酸度 (acidity)”增加，進而增加蝕刻溶液對 sapphire 的蝕刻速度。此現象尤其對於屬於弱酸性且蝕刻速率較低的磷酸更為明顯。

Sapphire 基板在高溫下與純硫酸的反應式為：



其蝕刻反應最終會形成  $Al_2(SO_4)_3$  和  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$  的固態沉澱物，這些固態的硫酸鋁沉澱物為一種方晶系 (cubic) 的結構，其尺寸大小不一。圖 3-10(a) 中箭頭所指處即為硫酸鋁結晶沉澱物的表面形貌，圖 3-10(b) 為傾斜 30° 所觀察到的沉澱物在 sapphire 晶圓上的沈積情形。

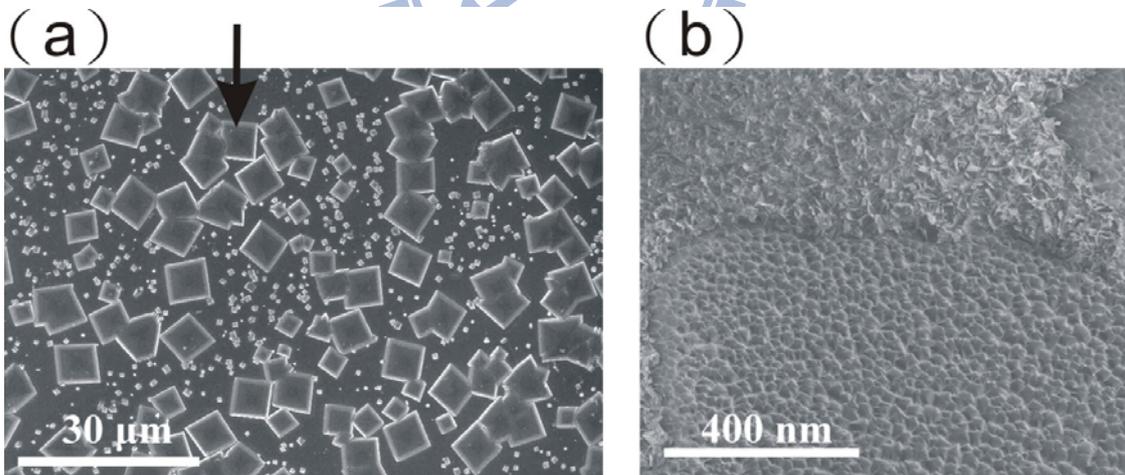


圖 3-10 高溫下硫酸跟 c-sapphire 基板的反應結果(a) SEM 俯視影像，其箭頭所指處為方形結晶的硫酸鋁沉澱物。(b)傾斜 45°下的 SEM 影像。

當一般的 sapphire 晶圓 (未經過圖形化微影製程處理) 僅經簡單清洗後，在 250°C ~ 270°C 純硫酸為蝕刻液的環境下進行反應數分鐘後。我們發現 sapphire 表面會有類似表面粗化 (Surface roughing) 的作用。利用 OM、AFM、SEM 等儀器的

觀察，sapphire 基板的表面會蝕刻出很多三角錐或多角錐。隨著時間或溫度增加，其角錐尺寸會越來越大，同時表面粗糙度也會隨著上升。圖 3-11、3-12 為純硫酸 250°C 蝕刻 10 分鐘後的 SEM 和 AFM 影像。Sapphire 表面出現了許多尺寸較小的角錐，其角錐的形狀則是沒有規則的，角錐尺寸多小於 1 μm、高度從數十奈米至數百奈米不等、粗糙度  $R_{rms}$  約 160 nm。圖 3-13、3-14 為純硫酸 270°C 蝕刻 5 分鐘後的 SEM 和 AFM 影像與 250°C 10 分鐘的比較，雖然蝕刻溫度升了 20°C，但時間縮短了一半，其蝕刻的程度還是明顯增加不少，其蝕刻後角錐的尺寸大多在 3 μm 以上、高度大多在數百奈米以上、粗糙度  $R_{rms}$  約提昇至 300 nm 左右。這是因為方晶結構的硫酸鋁在反應過程中會隨機沈澱分佈於 sapphire 基板的表面，而這些沈澱物在化學反應的過程中會扮演著蝕刻阻擋層的角色，隨後的硫酸會沿著沉積物的四周往下侵蝕。硫酸對 c-sapphire 進行侵蝕的過程中會因為每個 sapphire 晶面有不同蝕刻率，最終會留下 (10 $\bar{1}$ 2) r-plane sapphire 的晶面。因為硫酸鋁沈澱物的隨機分佈，所以造成蝕刻的結果會有多邊形的角錐出現。此結果表示在蝕刻時溫度因素影響程度遠遠大於時間因素，所以在作蝕刻製程時蝕刻溫度的選擇顯的極為重要。

而 sapphire 基板在高溫下與純磷酸的反應式為：



磷酸對 c-plane sapphire 的蝕刻過程中，會特別針對表面缺陷進行蝕刻的動作。與純硫酸反應不同的是，純磷酸與 sapphire 反應後並不會有固態沈澱物產生。反應過程中所產生的  $Al(H_2PO_4)_3$  和  $AlPO_4$  皆可溶解於磷酸中。

同樣地，先將一般的 sapphire 拋光晶圓（未經過圖形化微影製程處理）僅經簡單清洗後，並以 270°C 純磷酸進行蝕刻 10 分鐘。其結果顯示磷酸蝕刻後並不會像硫酸溶液那樣蝕刻出明顯的晶面，而會在表面能較高的缺陷上形成若干個凹洞。圖 3-15 和圖 3-16 分別為 SEM 圖和 AFM 圖，SEM 影像上所發現漏斗狀的凹洞，其斜面是連續平順，並沒有明顯的晶面產生，洞的大小約 3 μm，深度只約數十 nm 深。由結果可以推知純磷酸對於 c-plane sapphire 的縱向蝕刻速度雖比硫酸慢，但側向蝕刻速度明顯較硫酸快，所以蝕刻後的結果不易觀察到其他明顯方向的晶面。

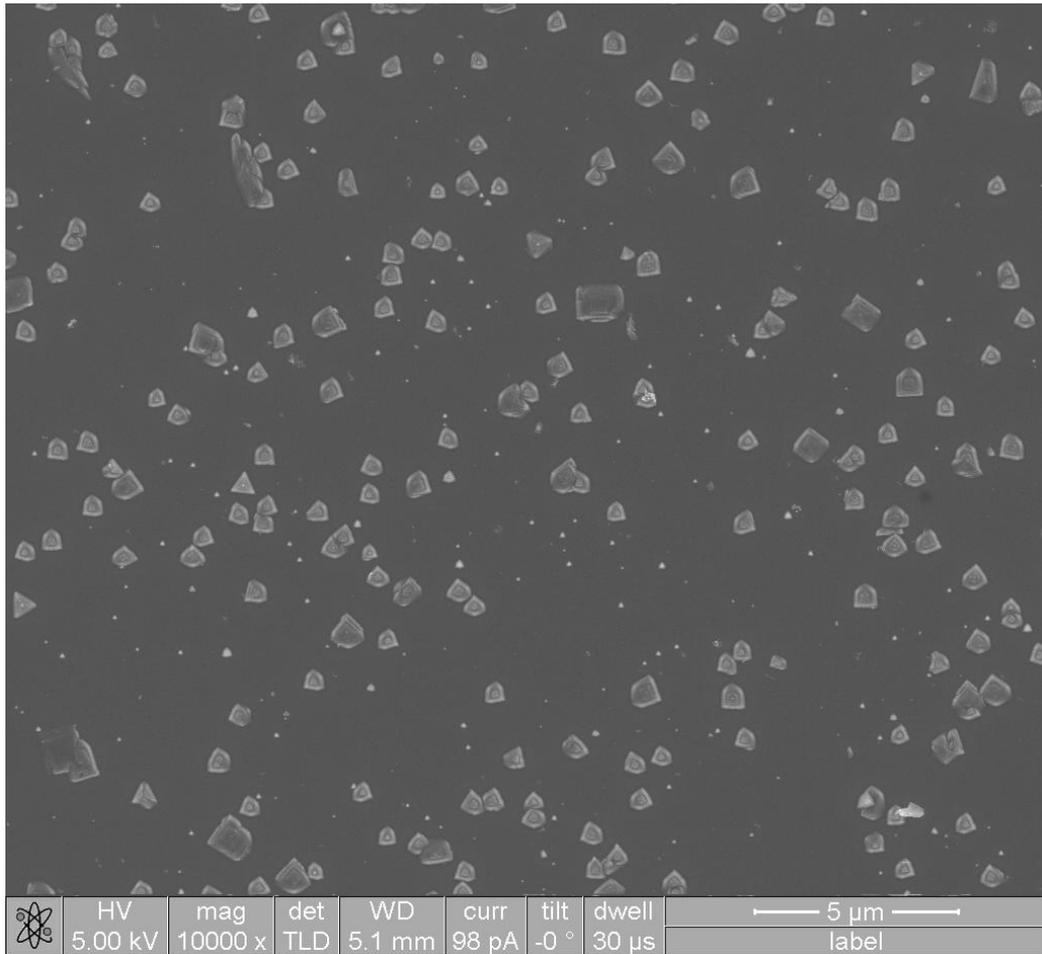


圖 3-11 c-sapphire 在 250°C 純硫酸下蝕刻 10 分鐘後的 SEM 表面影像。

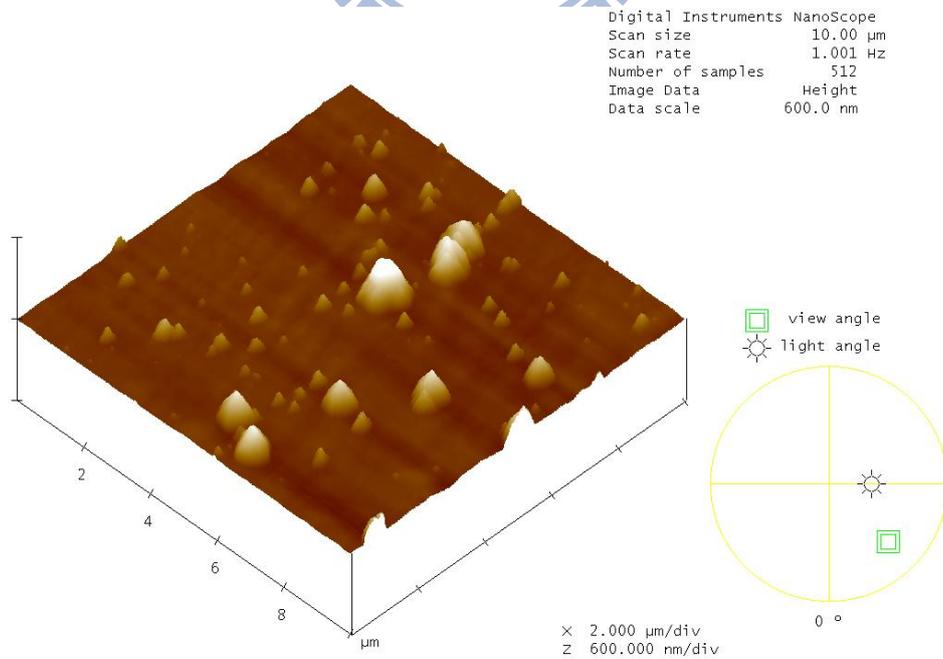


圖 3-12 c-sapphire 在 250°C 純硫酸下蝕刻 10 分鐘後的 AFM 表面影像。

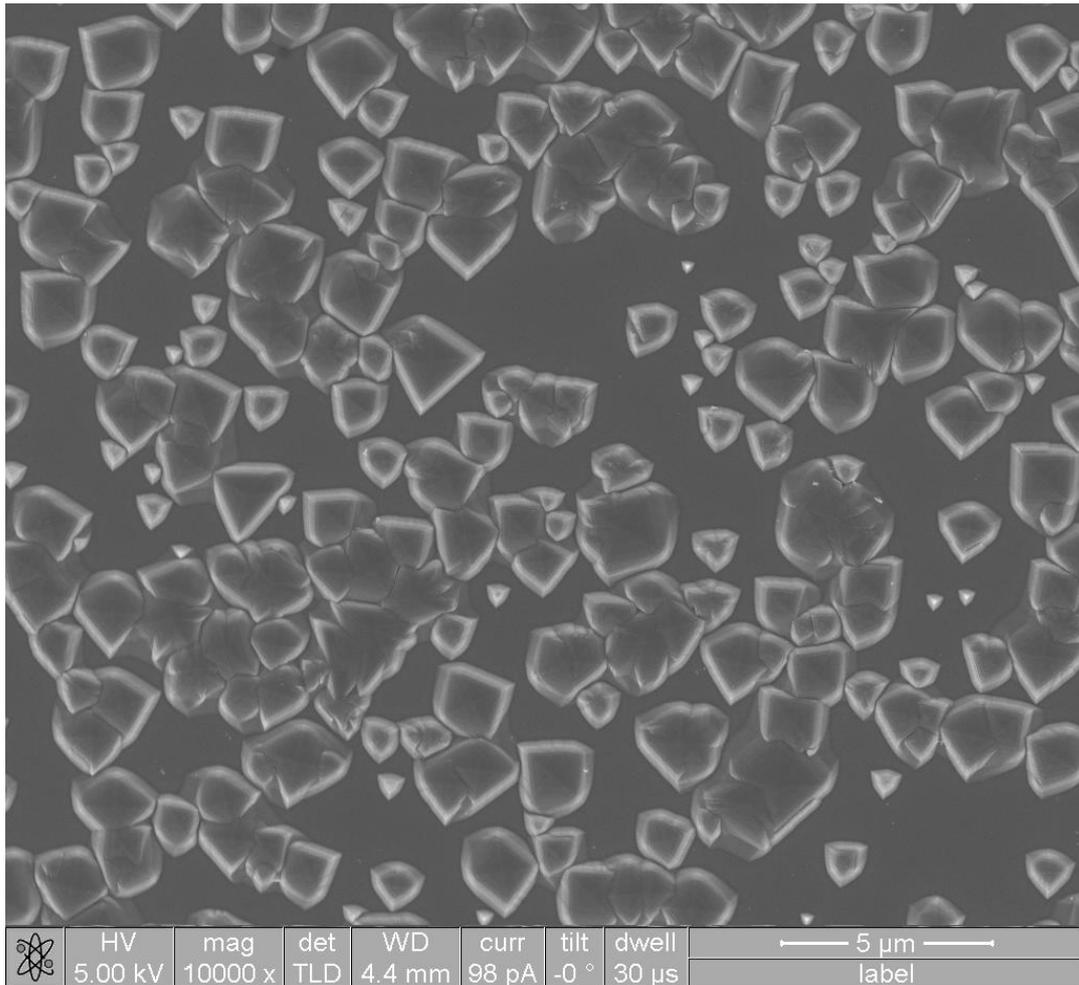


圖 3-13 c-sapphire 在 270°C 純硫酸下蝕刻 5 分鐘後的 SEM 表面影像。

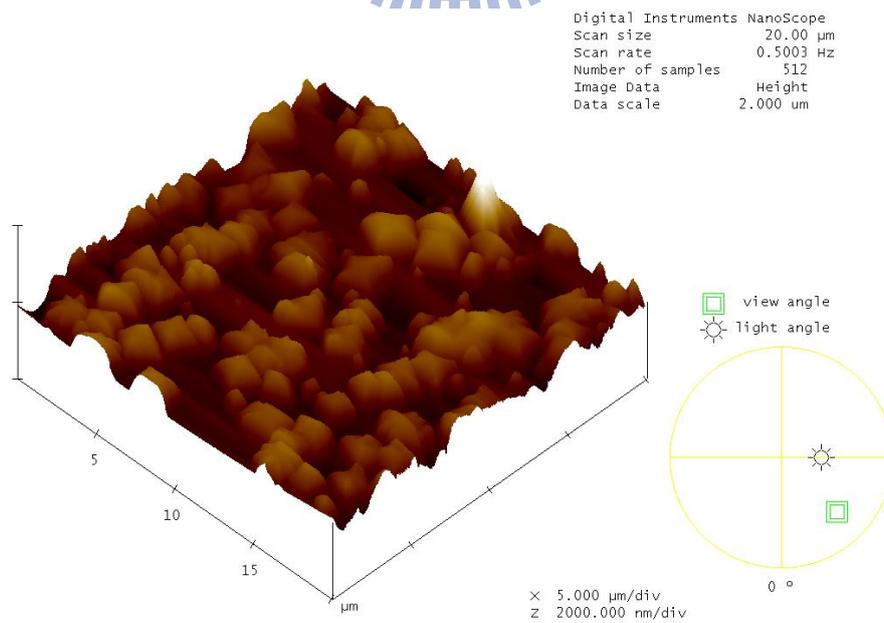


圖 3-14 c-sapphire 在 270°C 純硫酸下蝕刻 5 分鐘後的 AFM 表面影像之影像。

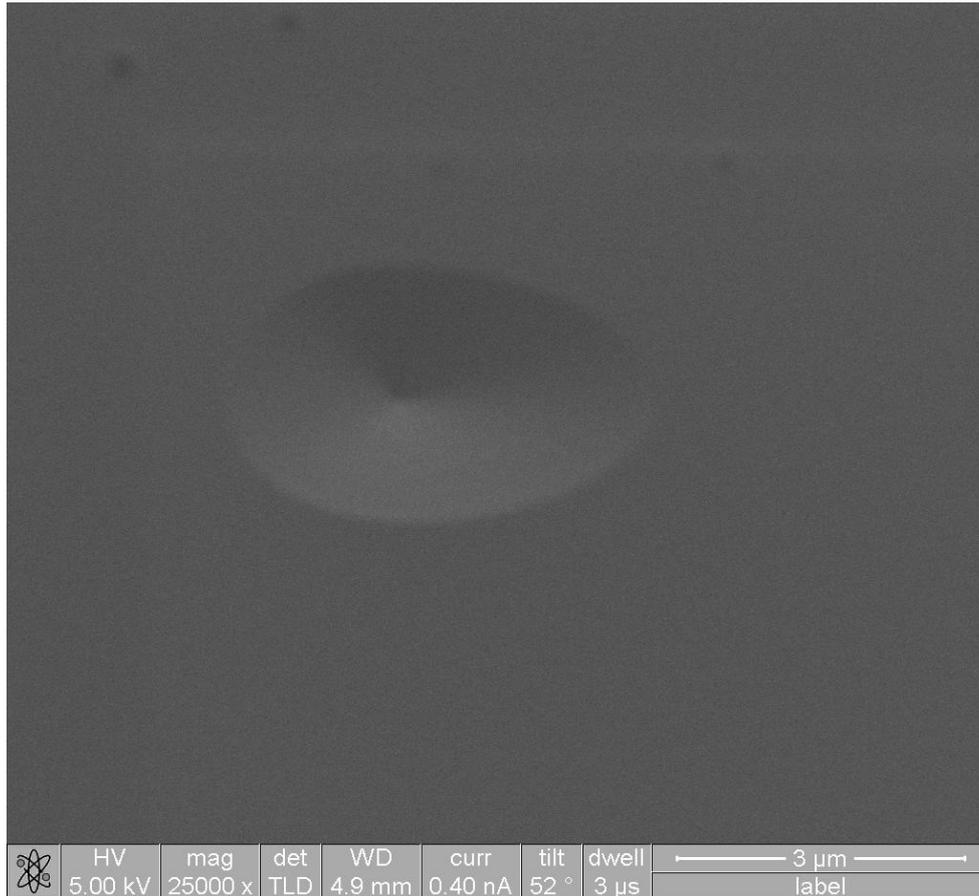
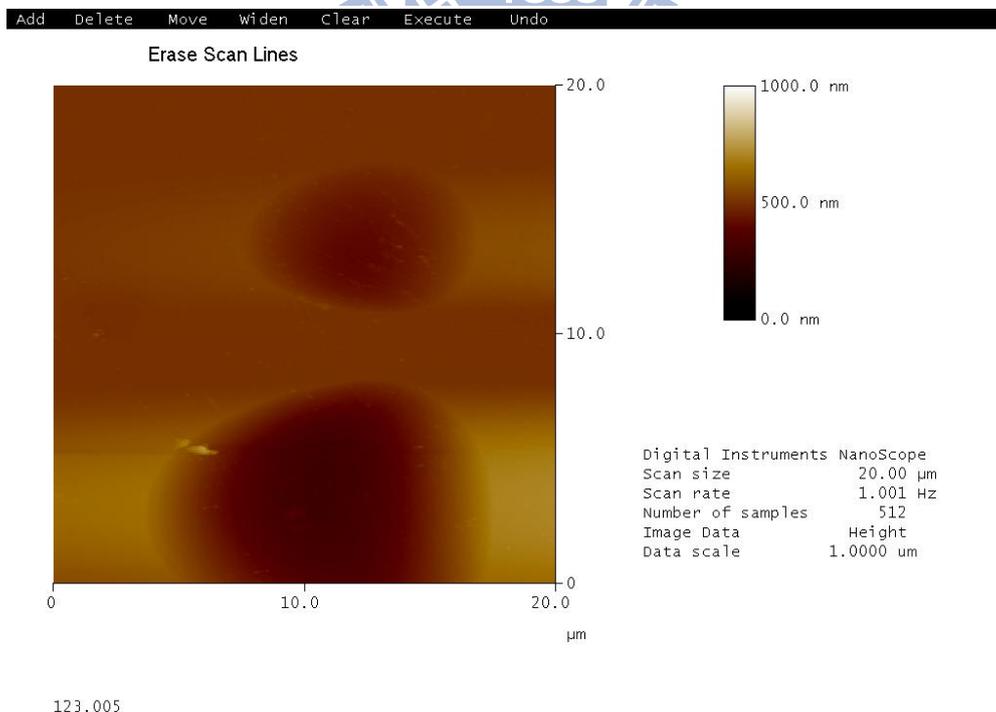


圖 3-15 c-sapphire 在 270°C 純磷酸蝕刻後基板表面上的凹洞 SEM 圖



Add

圖 3-16 c-sapphire 在 270°C 純磷酸蝕刻後基板表面上的凹洞 AFM 圖

若以混合溶液( $H_3PO_4:H_2SO_4=1:3$ )作為蝕刻溶液時，其蝕刻過程理當會綜合兩種酸液對 sapphire 的蝕刻作用。但其不同上述兩種蝕刻液的地方在於：硫酸鋁的沈澱物在蝕刻過程中會溶解在磷酸溶液中。所以，將一般平面拋光的 sapphire 晶圓進行混酸溶液的蝕刻時，並不會產生固態沈澱物也就不會蝕刻出特別的晶面。其蝕刻後的結果就跟原本拋光後的 sapphire 晶圓無異。

若先經過黃光微影製程開出蝕刻阻擋層，再用此  $270^{\circ}C$  混合溶液下進行蝕刻反應，其結果如圖 3-17 的 confocal microscopy 影像所示。由於硫酸溶液會沿著蝕刻阻擋層的周圍往下侵蝕，其反應後的固態沈澱物隨即被溶解於磷酸中，而不會附著於 sapphire 表面。蝕刻結束後會在圖形底部留下一個三角錐狀且三個相互對稱的  $(10\bar{1}2)$  r-plane sapphire，其斜面的傾斜角度為  $57.4^{\circ}$ ；頂面由於受到蝕刻阻擋層的保護而會留下原本的  $(0001)$  c- sapphire 平頂。

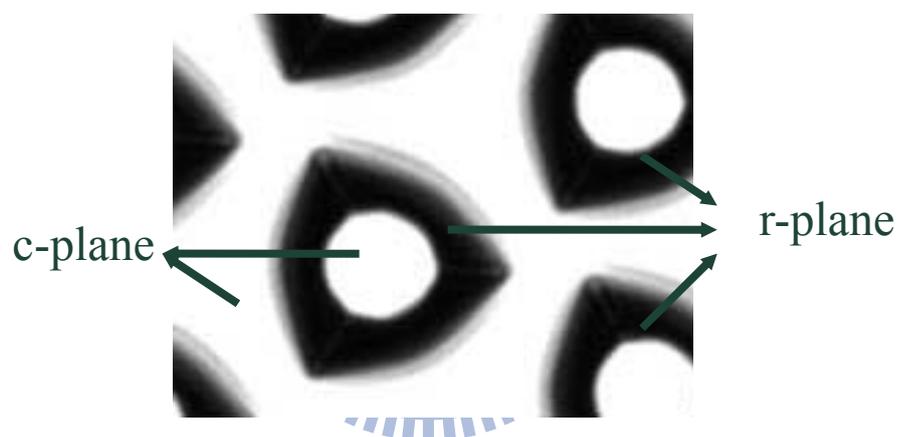


圖 3-17 使用混酸溶液濕式蝕刻後的 PSS 基板之表面形貌影像。

至此，由上述簡單的實驗可以將三種不同比例的蝕刻液對 sapphire 的蝕刻行為做一簡單整理：

1. 與純硫酸的反應會留下固態硫酸鋁沈澱物，且由於活化能較大，蝕刻速率較快。而蝕刻後會留下 r-plane sapphire。
2. 與純磷酸的反應過程不會產生固態沈澱物，蝕刻過程中對於 c-plane sapphire 側向蝕刻行為較縱向明顯。
3. 與混酸溶液反應後，由於阻擋層的作用，硫酸溶液最終會留下三角錐狀的結構，其三個斜面各為三軸對稱的 r-plane，反應中所產生的固態硫酸鋁會溶解於磷酸中，而不會沈積於 sapphire 表面。

Lin 等人[69]曾利用純硫酸反應中會產生固態硫酸鋁的特點雖然也可用來製作 PSS-LED，其結果發現利用純磷酸所製作出來的 PSS-LED 發光效率同樣的也得到了非常大的提昇。但是由於硫酸鋁僅是隨機分佈於 sapphire 表面，在製作 PSS 的過程中難以達到高再現性的商業化 PSS 基板，其可靠度的不足問題現今仍難以得到大力的推廣。

綜觀磷酸與混酸溶液的特點，本研究提出利用二次蝕刻的方式來達到更高品質的濕式蝕刻 PSS 基板，其方法如下：首先將黃光微影製程製作出來的 sapphire 進行 270°C 混酸溶液蝕刻八分鐘即可得到第一次蝕刻的 PSS 基板。圖 3-18(a)為 SEM 傾斜 45°所拍攝的第一次蝕刻 PSS 之表面形貌。其角錐的高度約 1.2 μm。其表面形貌與其他文獻的濕式蝕刻所製作的 PSS 基板相同。但，若是將一次蝕刻後的 PSS 基板隨後置入純磷酸 270°C 下進行二次蝕刻，圖 3-18(b)即為第二次蝕刻後的表面形貌，由於純磷酸縱向的蝕刻速度相當緩慢，短時間的蝕刻並不會使角錐的深度改變太多，其角錐仍然維持原本 1.2 μm 的高度。但是由於側向蝕刻的緣故使得頂面的 c-plane sapphire 消失，而且原本  $(10\bar{1}2)$  r-plane 的斜面角度會因化學侵蝕而往  $(10\bar{1}x)$  的  $r'$ -plane 平面變緩 ( $x=3, 4, 5\cdots$ )。若將二次蝕刻時間拉長，則角錐也會因為過度的側向蝕刻而漸漸變小，如圖 3-19 所示。圖 3-19 為 270°C 純磷酸下二次蝕刻 0、1、2、4 分鐘利用 confocal microscope 所拍攝的影像。同樣的，運用此二次蝕刻的方法，若是將一次與二次蝕刻的蝕刻條件改變一下，則可創造出各式各樣的 PSS 基板，圖 3-20 為我們實驗過程中曾經嘗試利用不同蝕刻條件、不同光罩圖形、不同軸向的 sapphire 所創造出來的各式 PSS 基板。

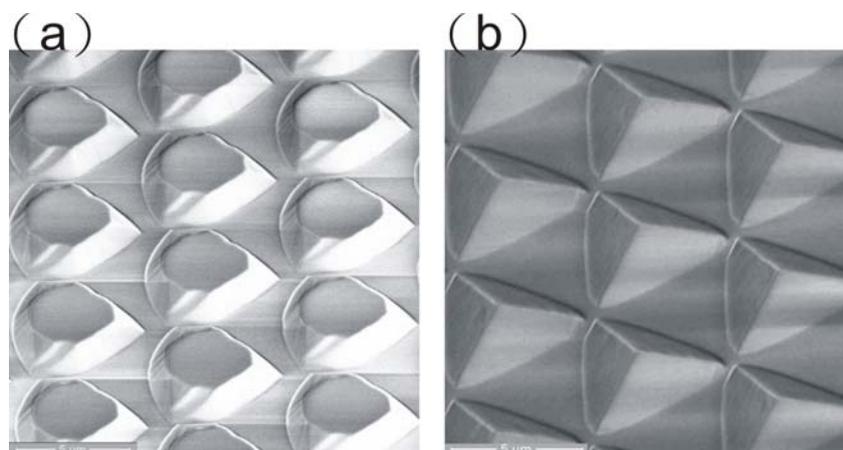


圖 3-18 一次蝕刻與二次蝕刻後的 SEM 影像。

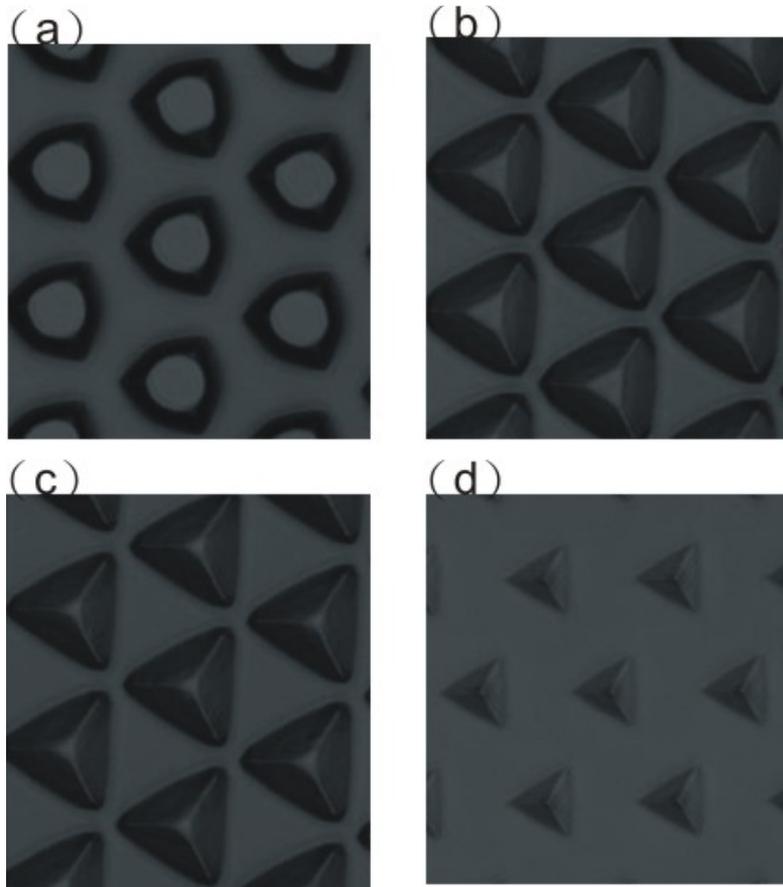


圖 3-19 經過(a) 0 min、(b)1 min、(c)2 min 和(d) 4 min 的二次蝕刻處理後之表面形貌影像。

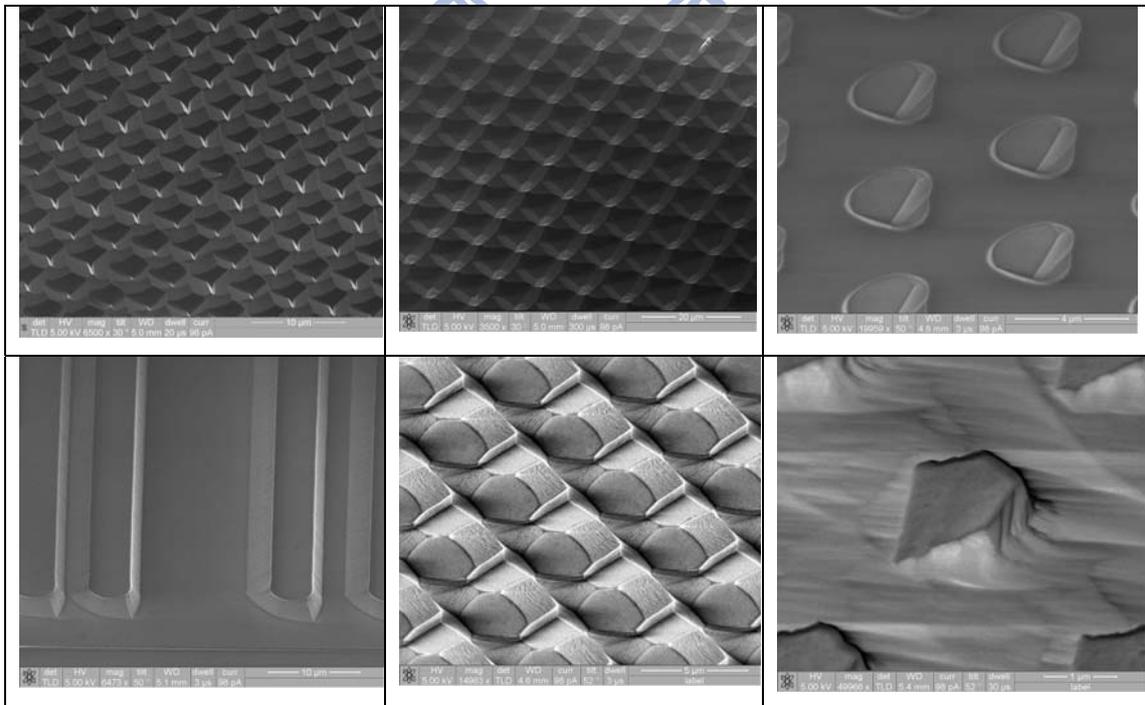


圖 3-20 不同蝕刻程度、不同設計圖案與不同軸向的 PSS 基板。

### 3.6.2. PSS-LED 之效能

在此次實驗中，我們將探討一次蝕刻與二次蝕刻的 PSS-LED 元件效能。其元件可粗分為 A、B 兩大組，A 組元件底下為“經過一次蝕刻的 PSS 基板”，B 組為“經過二次蝕刻的 PSS 基板”，又每一組分別有四種不同尺寸大小與間距的圖形（2/2、3/3、4/4、6/6  $\mu\text{m}$ ）。在此將定義 A 組元件且底下為 2/2 $\mu\text{m}$  尺寸的 PSS 試片為“**A2**”，B 組元件且底下為 2/2 $\mu\text{m}$  尺寸的 PSS 試片定義為“**B2**”，**A3**、**B3**…等試片的定義則以此類推。而當初光罩所規劃空白區域所製成平面型傳統 LED 結構的對照組則以 **Cv-LED** 表示。

圖 3-21 為 sapphire 基板上經過一次與二次蝕刻後利用 confocal microscopy 所拍攝的表面形貌。A 組試片由於只經過一次蝕刻，所以每個試片都會形成一個具有 c-plane 平頂結構的三角錐。而 B 組試片經過二次蝕刻處理，每個試片都會有很明顯的側向蝕刻，其中，B2、B3 由於尺寸較小，經過二次蝕刻後會形成一明顯三角尖錐狀的 PSS 基板；B4、B6 則因為尺寸較大，無法在有限的時間內將上平頂完整的消除。很明顯地，二次蝕刻 PSS 基板可以比一次蝕刻更進一步地減少原本 c-plane sapphire 的面積。

圖 3-22 為 **A6** 與 **B6** 的 TEM 橫截面影像。A6 的 TEM 影像可以很清楚的看到一次蝕刻的 PSS-LED 有相當多的穿遂差排存在，反觀 B6 的的穿遂差排密度就少了許多。利用 two beam 的方法來觀察計算 TEM 影像中的差排密度，發現 A6 PSS-LED 的刃差排密度約  $3.7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ，大約比 B6 的刃差排密度多了 80% ( $7.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ )。而 A6 的螺旋差排密度為  $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ，大約比 B6 多了十倍 ( $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ )。此外，我們可以從 B6 的 PSS 基板處觀察到許多橫向排列的差排，這是因為磊晶時側向成長而造成差排彎曲 (bending) 的效果。同時也是造成二次蝕刻的 PSS 基板有較少的差排密度的原因。另一方面，EPD (etching pits density) 所計算出來的結果也有相同的趨勢。表 1 為將全部的 LED 元件進行酸蝕後所統計出來的 EPD 結果。其結果顯示：

1. 若比較同一組 PSS 基板，則圖形尺寸越小的 PSS-LED，其 EPD 也越少
2. 若比較同樣圖形尺寸的 PSS 基板（例如：**A2** 與 **B2**、**A3** 與 **B3**），B 組由二次蝕刻所製成的 PSS-LED，其 EPD 都比 A 組 PSS-LED 少了約十倍左右的差距。

表 三-1 為 A、B 兩組 PSS-LED 在各尺寸圖形下的 EPD 平均統計值。

condition	A series PSS-LED				B series PSS-LED			
	A2	A3	A4	A6	B2	B3	B4	B6
EPD (cm <sup>-2</sup> )	5.46×10 <sup>7</sup>	7.89×10 <sup>7</sup>	1.18×10 <sup>8</sup>	2.05×10 <sup>8</sup>	1.25×10 <sup>7</sup>	2.76×10 <sup>7</sup>	4.02×10 <sup>7</sup>	5.50×10 <sup>7</sup>

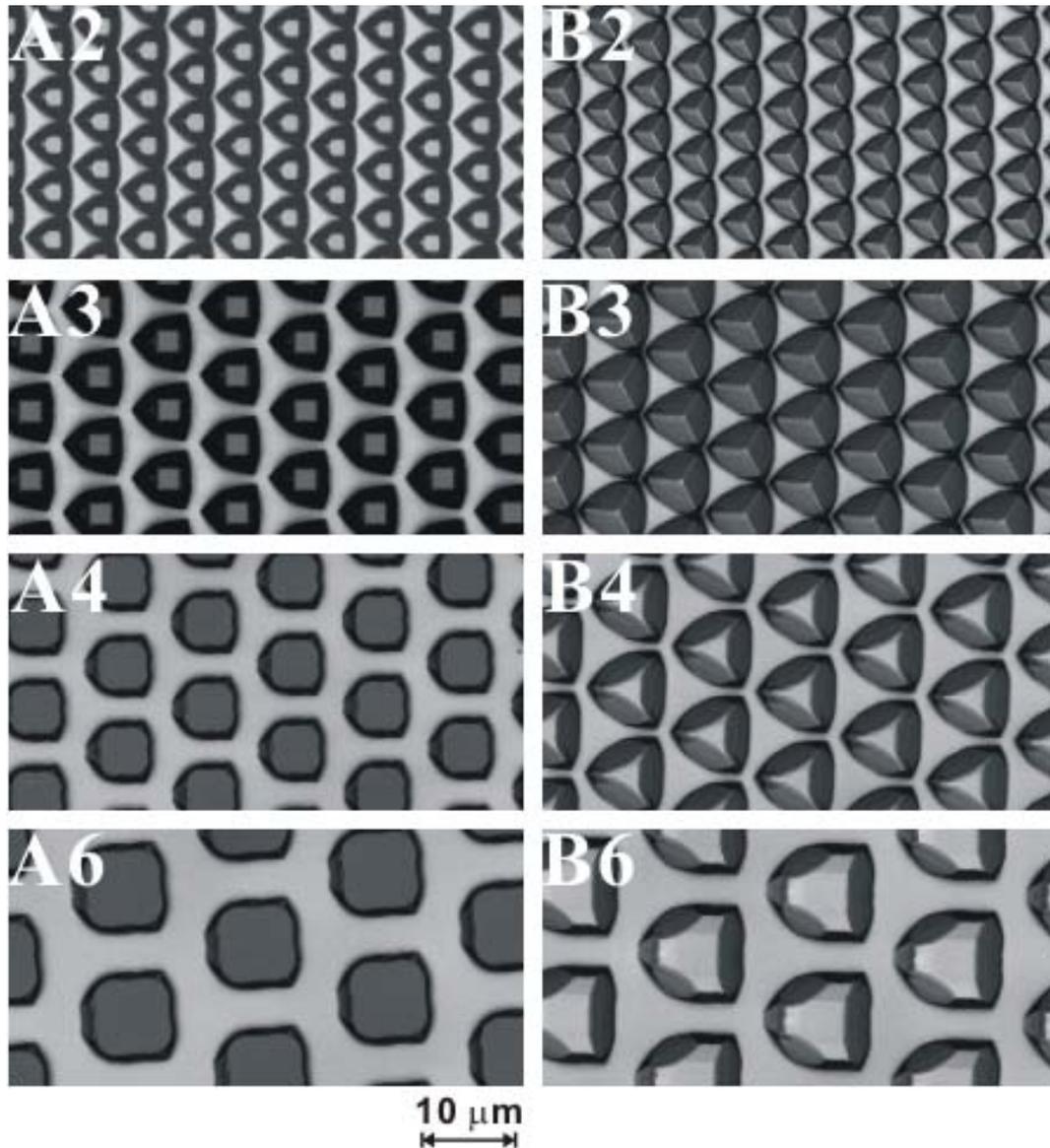


圖 3-21 使用 confocal microscope 所拍攝的 A、B 兩組 PSS 基板在不同圖形尺寸的表面形貌影像。

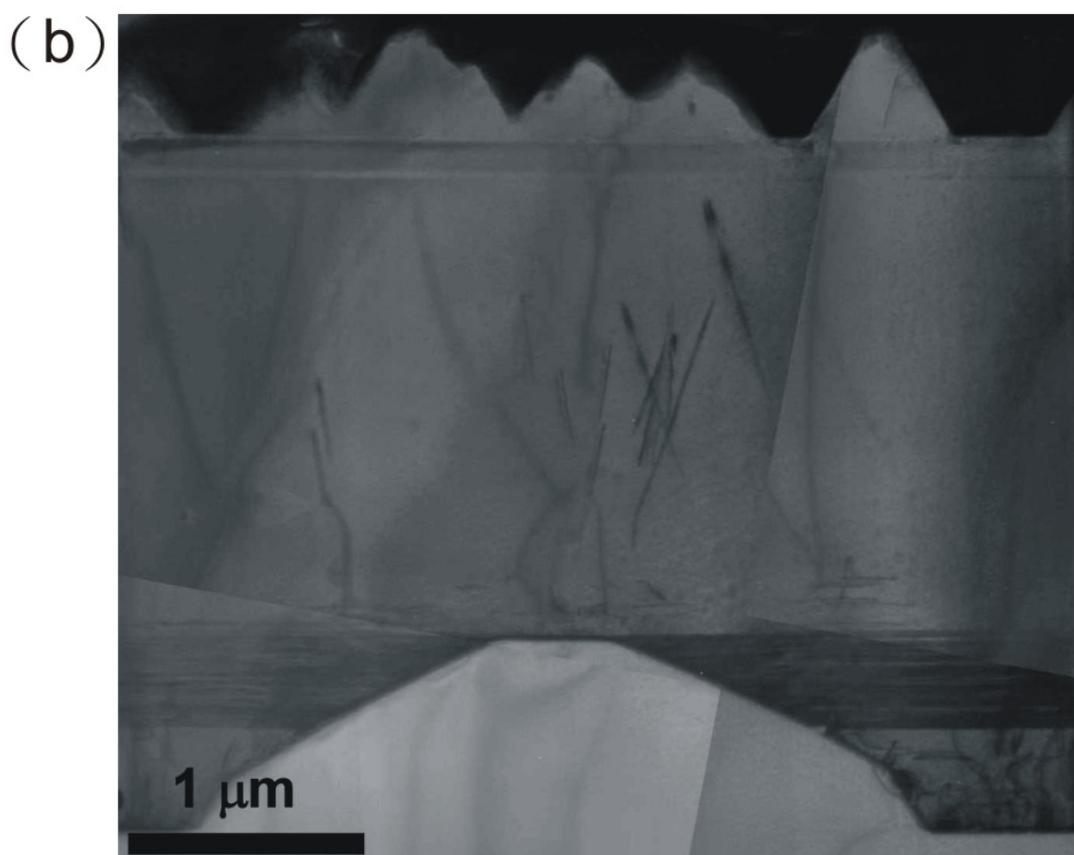
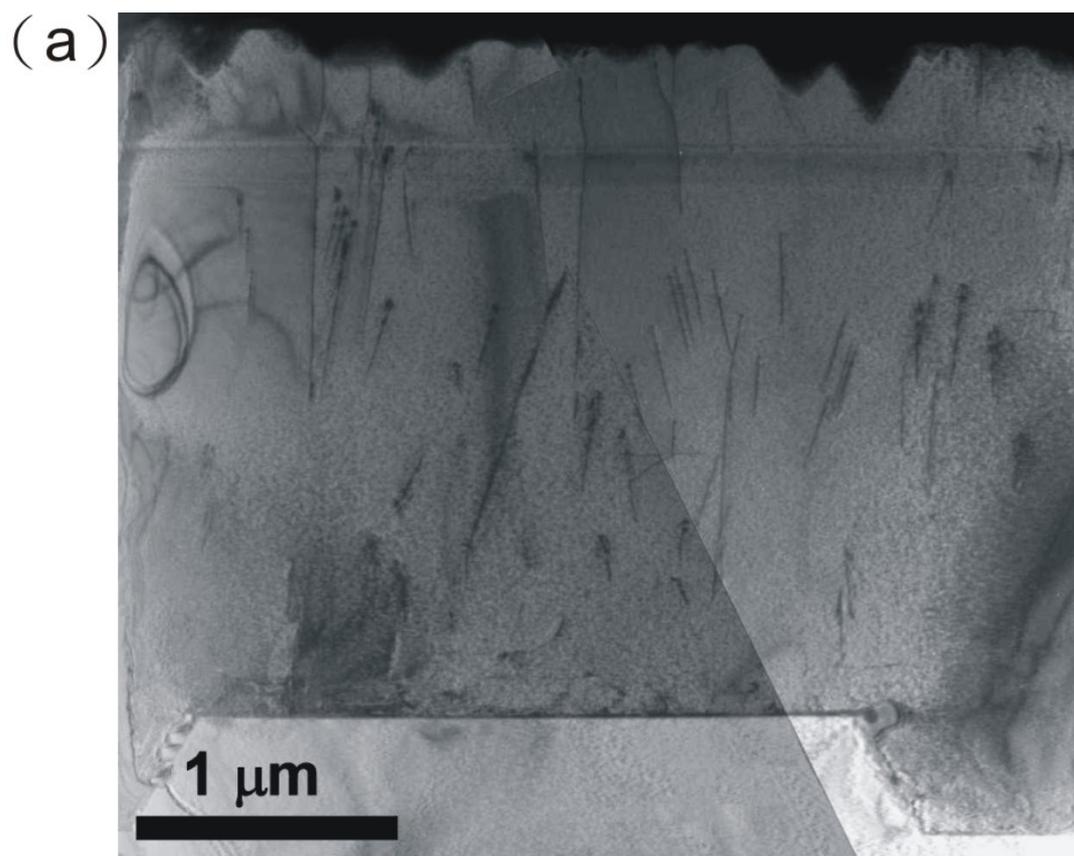


圖 3-22 (a) A-PSS LED 與(b) D-PSS LED 的結構橫截面之 TEM 影像。

圖 3-23 為 LED 元件在 20 mA 的條件下所量測的操作起始電壓 (Vf) 與軸向發光亮度 (luminescence intensity)。圖的 X 軸為圖形的尺寸大小，左邊 Y 軸為發光亮度，右邊 Y 軸為 LED 的起始電壓；方形符號代表 B 組元件，而星形符號則是 A 組元件。兩組試片的 PSS-LED 和 Cv-LED 的平均起使電壓都在  $3.3 \pm 0.02$  V 左右，此結果意味著，不管是一次或二次濕式蝕刻所製作的 PSS 基板並不會讓元件的電性造成不良的影響。A、B 兩組試片在 Cv-LED 的亮度相差不大，分別為 75.8 和 78.6。根據電性和亮度的結果，我們可以推知 GaN LED 在這兩個 sapphire 基板上的磊晶品質相當接近。但是 PSS-LED 發光亮度的差異性卻發現有相當明顯的差異：

1. 若比較同一蝕刻條件下不同尺寸所造成的差異，則可發現：
  - A2、A3、A4、A6 的亮度分別為 96.5, 95.4, 82.6 和 79.3 mcd，對比於 Cv-LED 其亮度分別提昇了 27%, 26%, 9% 和 5%。
  - B2、B3、B4、B6 的亮度分別為 112.7, 110.1, 98.2 和 86.8 mcd，對比於 Cv-LED 其亮度分別提昇了 43%, 40%, 25% 和 10%。
2. 若比較不同蝕刻條件下同尺寸圖形的亮度差異，則可以發現：
  - B2 的亮度比 A2 提昇了 17%。
  - B3 的亮度比 A3 提昇了 15%。
  - B4 的亮度比 A4 提昇了 18%。
  - B6 的亮度比 A6 提昇了 9%。

其結果顯示，雖然一次或二次蝕刻的 PSS 基板都有提昇軸向亮度的功能，但是利用二次蝕刻所製備的 PSS 基板則有更為顯著的提昇。LED 的亮度並且隨著圖形尺寸越小越密而變亮。

圖 3-24 則是繪出了 LED 元件在 20mA 下的平均輸出功率和 PSS 側向磊晶面積之間的關聯性。圖的 X 軸同樣代表了圖形的尺寸大小，左邊 Y 軸為 PSS 的側向磊晶面積，右邊 Y 軸為 LED 的輸出功率；B 組元件以方形符號來代表，而星形符號則是 A 組元件。兩組試片的 Cv-LED 輸出功率皆為 11.2 mW，其結果同樣也表示兩個 sapphire 晶圓上的 GaN LED 磊晶品質相同。但是，其 PSS-LED 的輸

出功率同樣也有些區別：

1. 若比較同一蝕刻條件下不同尺寸所造成的差異，則可發現：
  - A2、A3、A4、A6 的輸出功率分別為 12.6, 12.4, 11.9 和 11.3 mW，對比於 Cv-LED 其功率大約只提昇了 13%, 10%, 6% 和 0%。
  - B2、B3、B4、B6 的輸出功率分別為 13.5, 13.6, 12.9 和 11.7 mW，對比於 Cv-LED 其功率分別提昇了 20%, 21%, 15% 和 5%。
2. 若是單純比較一次和二次蝕刻的同尺寸圖形，則可以發現：
  - B2 的輸出功率比 A2 提昇了 7.1%。
  - B3 的輸出功率比 A3 提昇了 9.6%。
  - B4 的輸出功率比 A4 提昇了 8.4%。
  - B6 的輸出功率比 A6 提昇了 3.5%。

其結果顯示，雖然 PSS 基板都稍微可以提昇 LED 整體的輸出功率，但是利用二次蝕刻所製備的 PSS 基板則有較為顯著的提昇（一次蝕刻的圖形若大於  $6\mu\text{m}$  以上就沒有任何提昇的效果）。

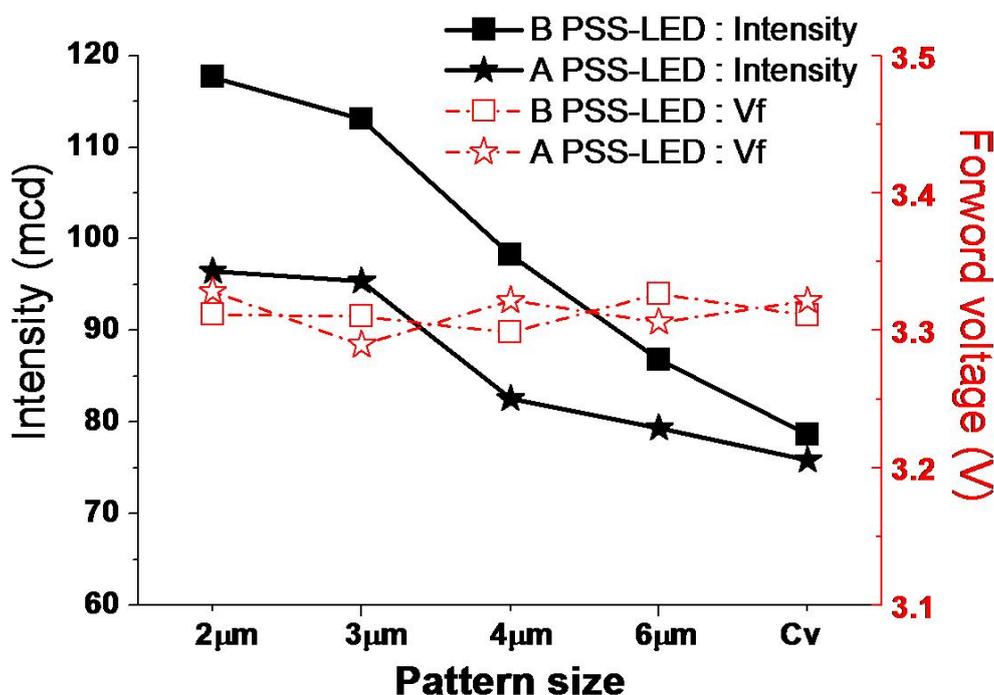


圖 3-23 各個 PSS-LED 在 20 mA 下的起始電壓與發光亮度。

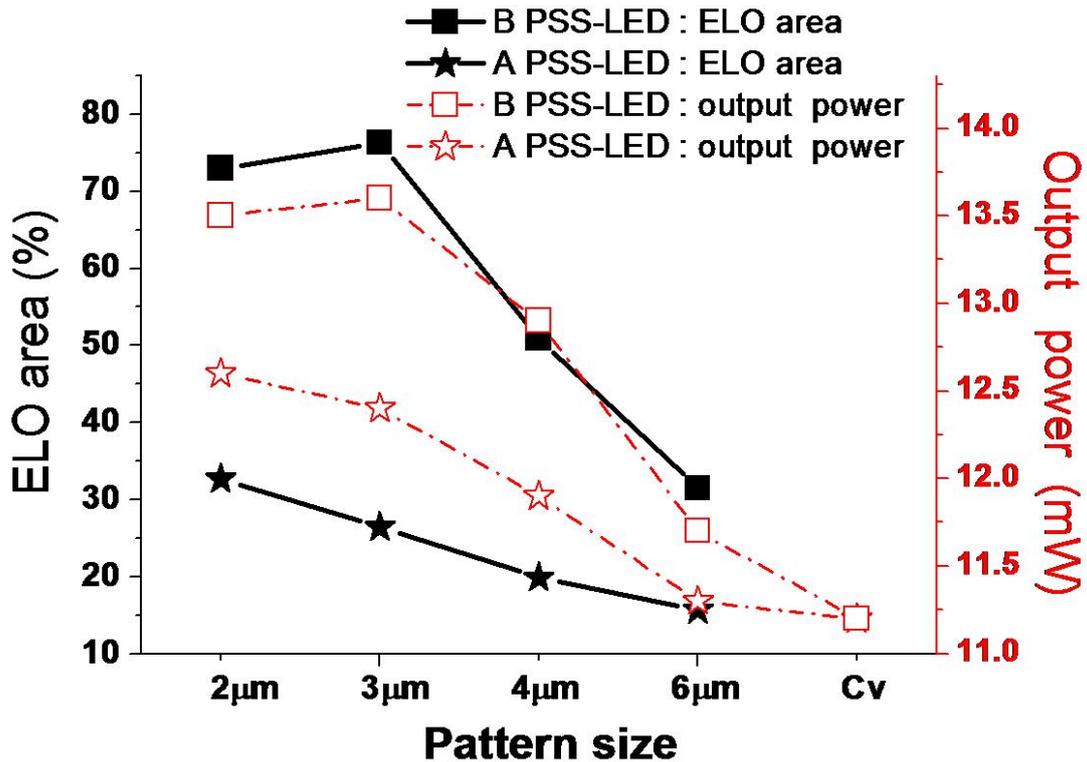


圖 3-24 各個 PSS-LED 在 20 mA 下的光輸出功率與側向成長面積。

再者，藉由電腦繪圖軟體來計算各尺寸 PSS 基板上的 c-plane sapphire 面積佔整個區域的百分比，就可得知當 GaN 在 PSS 基板上磊晶時的側向成長面積比。從圖 3-24 中可以觀察到，A、B 兩組 PSS-LED 的輸出功率幾乎是隨著側向成長面積比的起伏而變化。這是因為一次蝕刻的 PSS 基板存在著上下兩個 c-plane sapphire，而 GaN 的磊晶時通常會在 c-plane sapphire 上孕核成長。所以，當 GaN 開始磊晶的時候會從這兩個 c-sapphire 位置開始磊晶。而二次蝕刻則可以減少上平頂的 c-plane sapphire 面積（B2、B3 則完全沒有上平頂的 c-sapphire），迫使大部分的 GaN 只能從下面的 c-plane 開始磊晶，進而增加了側向成長的面積。圖 3-25 為綜合上述結果所繪製的示意圖。如圖 3-25 所示。二次蝕刻所製備的 PSS 基板更可以比一次蝕刻大幅的提供額外的斜面。其結果不僅可以增加側向成長的面積，也代表著 PSS-LED 磊晶品質的提昇與差排密度的減少，同時這也是為什麼 TEM 與 EPD 所觀察到的缺陷密度都會同步降低原因。更甚者，二次蝕刻 PSS 基板所額外創造出來的表面高低起伏區域更可以增加光取出的效率。所以在量測 LED 的亮度與輸出功率時，都可以發現 B 組試片會有比較高的發光效率。

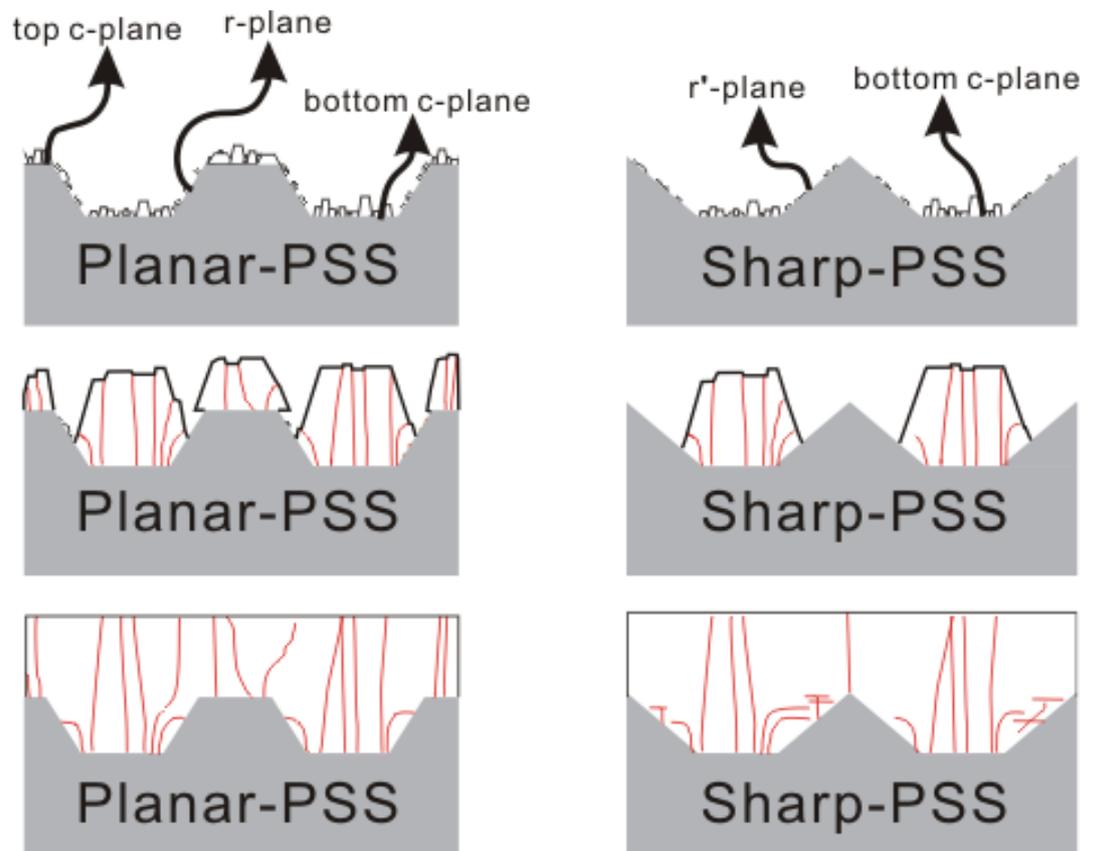


圖 3-25 左側為具有上下兩個平頂的一次蝕刻 PSS 基板在磊晶過程的示意圖，右側為二次蝕刻後具有尖追狀的 PSS 基板在磊晶過程的示意圖。

### 3.6. 總結 (part I)

本實驗利用混酸溶液與磷酸溶液來製作二次濕式蝕刻的 PSS 基板已被初步的研究完成。我們成功的利用兩者溶液對 sapphire 反應機制的不同，製作出各種不同幾何形狀的 PSS 基板。TEM 與 EPD 的結果顯示，利用二次蝕刻所製作的 PSS 基板可以大幅的減少材料內部的缺陷密度。其電性量測的結果顯示，濕式蝕刻的 PSS-LED 與傳統平面型的 LED 無異。雖然濕式蝕刻的 PSS-LED 都有提昇亮度的功能，但是二次蝕刻 PSS-LED 的提昇效果更為顯著。此外，值得注意的是，PSS-LED 的發光效率會隨著側向成長的面積成正比。這是因為，二次蝕刻的 PSS 基板不僅可以比一次蝕刻提供更多的側向成長面積，造就了更低的缺陷密度與更好的內部量子效率，同時，其額外蝕刻出來斜面更可以減少光在材料內部的全反射的行為，同時也會使得光取出效率同步的增加。

### 3.7. 實驗流程 (part II)

由上一個初步的實驗可以得知，LED 元件的發光效率與 c-plane sapphire 的面積有很大的關係。為了要進一步的改善 PSS 基板對 LED 發光效率的影響，則必須在不影響 GaN 孕核與成長的前提下，將 PSS 基板的 c-sapphire 面積盡可能的減到最少。本次實驗將延伸上述初步實驗所得的結果進行改良 PSS 基板的表面幾何圖形，以期能進一步的提昇 PSS-LED 的量子效率。

本實驗先利用電漿輔助化學氣相沈積(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)，在厚度 430 $\mu\text{m}$  c-plane(0001)的 sapphire 基板上沉積 100 nm  $\text{SiO}_x$  的氧化層，經黃光微影製程在其上作出圖案，本次實驗所使用的圖形尺寸與間距皆為 2 $\mu\text{m}$ 。再以氧化物蝕刻緩衝液(Buffer oxidation etchant, BOE)將  $\text{SiO}_x$  的氧化層做出與相同尺寸與間距的圖案。

本實驗將使用四組經過同樣微影製程所作出來的圖形，分別進行不同程度的一次與二次濕蝕刻。將第一次蝕刻溶液（混酸溶液）穩定的加熱到 270 $^{\circ}\text{C}$  後，再把四組 sapphire 基板分別進行蝕刻。四組基板分別經過了不同程度的一次與二次蝕刻後，即可得到四組不表面形貌的 PSS 基板，最後再進行一次完整的 RCA 清洗流程。完成後的濕式蝕刻 PSS 再送入有機金屬氣相磊晶系統 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) 在圖案化 sapphire 基板上成長 LED 結構，其發光波長為 460 nm。LED 結構在 PSS 晶片上分別由下至上成長了 1.5 $\mu\text{m}$  undoped-GaN、2.5 $\mu\text{m}$  Si-doped n-GaN、50nm Si-doped AlGaN cladding layer、several period InGaN/GaN multiple quantum well、50nm Mg-doped AlGaN cladding layer、700nm Mg-doped p-GaN。完成 LED 結構後先用 ICP 蝕刻蝕刻出 n-pad 與 mesa，然後沉積 300nm current spreading layer : ITO，最後利用 e-Gun 在 n-GaN 與 p-GaN 上蒸度總厚度約 2 $\mu\text{m}$  的 Cr/Au 電極而得到完整的 LED 元件。

### 3.8. 結果與討論 (part II)

圖 3-26 為第一次蝕刻後的表面形貌，圖 3-26(a)、(b)、(c)、(d)分別為 A-PSS、B-PSS、C-PSS、D-PSS 一次蝕刻後的表面幾何形狀，其蝕刻圖形的高度分別為 1.2、1.2、1.8、2.4 $\mu\text{m}$ 。如圖所示，隨著一次蝕刻時間的增加，不僅可以使圖案的高度增加，同時也會使 r-plane sapphire 的面積增加、c-plane 面積減少。一次蝕刻後試片 A、B、C、D-PSS 的 c-sapphire 面積分別為 59.6%、59.2%、36.2%、27.4%。其中 C-PSS 與 D-PSS 的三角錐底部甚至已經相互連接與重疊。

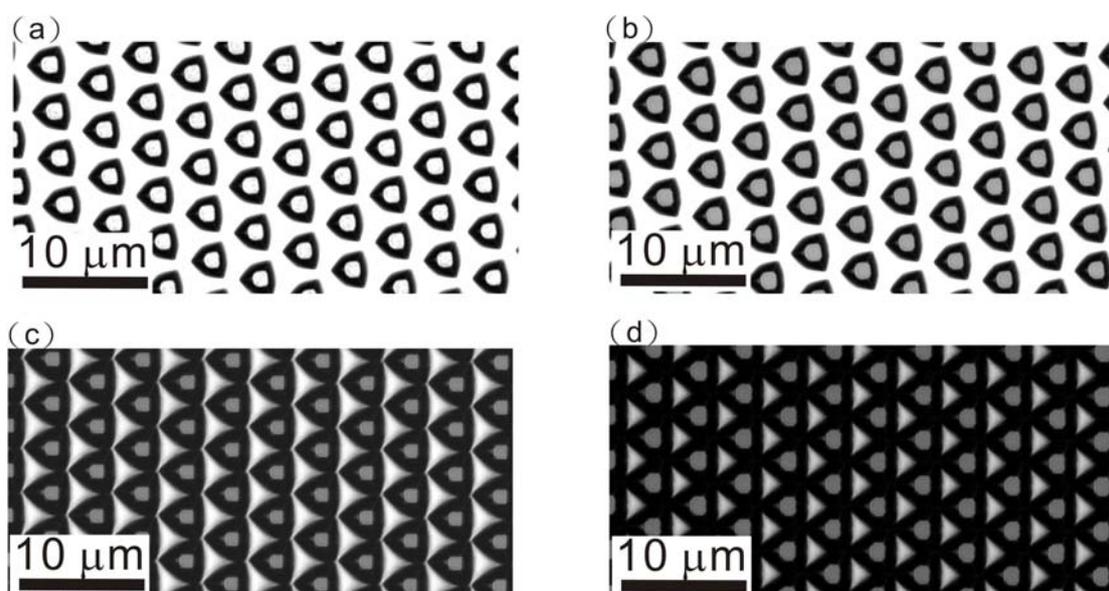


圖 3-26 (a)A-PSS、(b)B-PSS、(c)C-PSS 和 (d)D-PSS 四組試片在本次實驗中經過不同程度一次蝕刻後的表面形貌。

隨後再將試片 B、C、D-PSS 進行不同程度的第二次蝕刻。圖 3-27 即為本次實驗中四組 PSS 基板的最終形貌 (A-PSS 只經一次蝕刻，B、C、D-PSS 經過二次蝕刻)。四組 PSS 基板蝕刻後的高度皆控制在 1.2 $\mu\text{m}$ ，其目的是要讓 PSS 在 GaN 磊晶時有相同的參考條件。雖然四組試片的角錐都控制在相同的高度，但是其表面蝕刻圖形的幾何形狀的差異性也越來越大。而經過二次蝕刻處理後的 B、C、D-PSS 基板，其剩下來的 c-sapphire 面積則更進一步的減少至 41.5%、21.6%、9.6%。利用簡單的三角函數計算，我們可以得知 A、B、C、D-PSS 四組試片中角錐的斜面傾斜角度分別為 57.4°、45.3°、38.3°、31.6°。搭配 FIB/SEM 影像的量測可用來佐證計算的結果，圖 3-28 為 A-PSS 的 SEM 所量測的影像，其高度確實為 1.2 $\mu\text{m}$  而斜面角度確實為 57.4°。

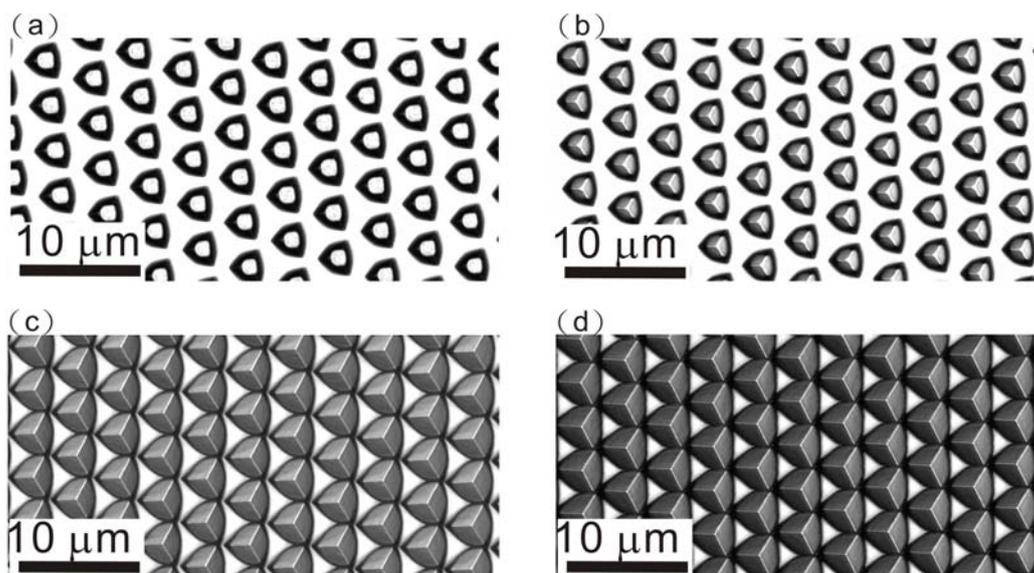


圖 3-27 (a)A-PSS、(b)B-PSS、(c)C-PSS 和(d)D-PSS 四組試片在本次實驗中經過不同程度二次蝕刻後的最終表面形貌。

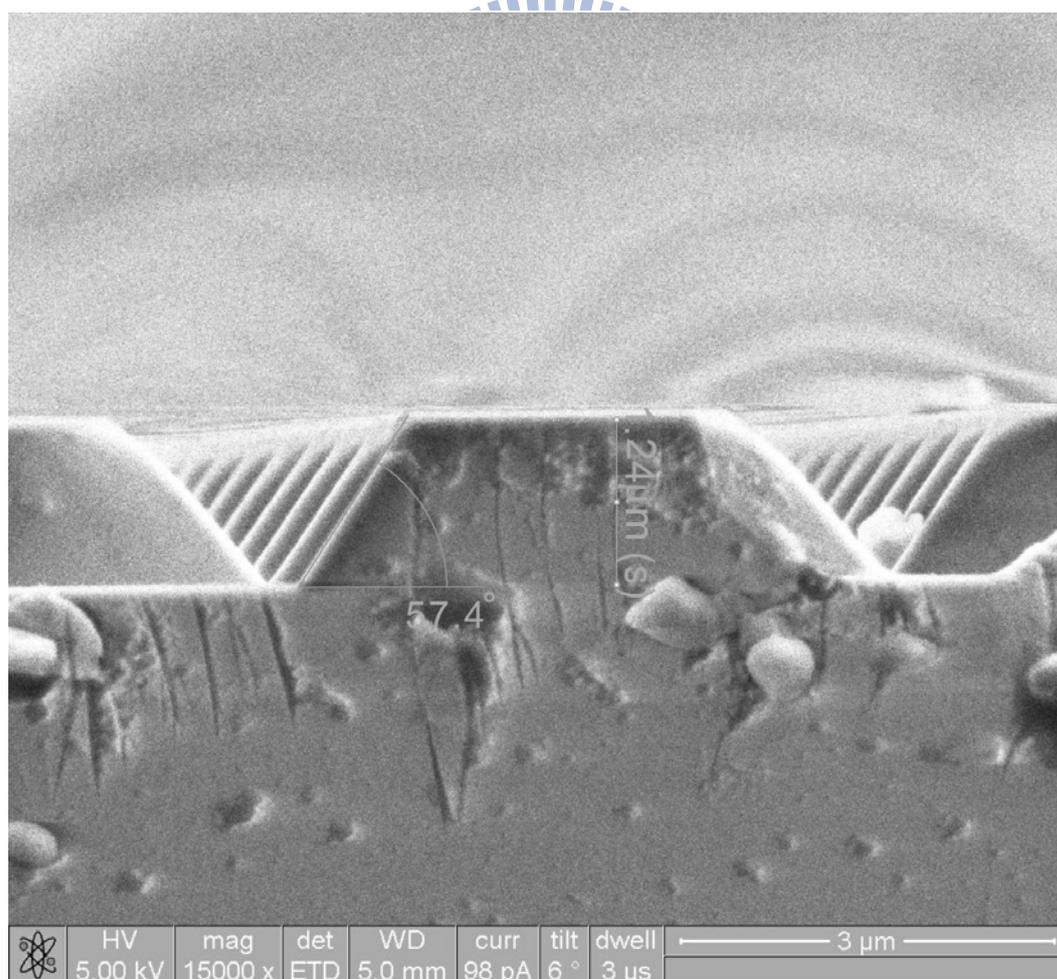


圖 3-28 利用 FIB/SEM 來量測 A-PSS 基板之斜面傾斜角度的結果。

A、B、C、D-PSS 四組 PSS 基板，其每個 PSS 基板在磊晶之前皆經過 concocal microscope 的量測，其結果顯示，每一片 PSS 的圖形高度、寬度和間距的均勻性都保持在 10% 以內。此結果意味著，使用濕式蝕刻方式來製作 PSS 基板，其生產良率也可以控制在很好的範圍之內，同時也確保 PSS 基板在磊晶過程中不會因為基板本身的差異而造成後續元件性能的劣化。而四組 PSS 基板經過磊晶後的 LED 元件，其每組 PSS-LED 同樣也經過隨機抽樣的均勻性良率檢驗，經過量測約 100 個元件的統計之後。其發光的波長都在  $448\pm 2.5\text{nm}$  以內，而起始電壓  $V_f$  值則在  $3.3\pm 0.03\text{V}$  左右。經統計後的結果顯示，這些 LED 在 PSS 基板上的電性與發光波長都有很好的均勻性，其結果證實 LED 元件的磊晶狀態並不會因為過程中不同程度濕蝕刻的基板而有所不同。

如表3-2所示，A~D-PSS LED在20mA下的平均發光亮度分別為**91.2、121.6、131.2、140.0 mcd**，D-PSS的軸向亮度比A-PSS提昇了約**53%**。而四組PSS-LED在20mA下平均的光輸出功率則分別為**15.2、17.4、18.5、20.8 mW**，D-PSS的光輸出功率比A-PSS提昇了約**37%**。另外，經過LED光輸出功率結果的換算之後即可得知四組PSS-LED外部量子效率 $\eta_{EXE}$ 分別為**25.9%、29.4%、31.8%、38.3%**。D-PSS的外部量子效率 $\eta_{EXE}$ 比A-PSS提昇了約**13%**。為了證實使用二次蝕刻的PSS基板可以進一步的提昇LED元件的內部量子效率 $\eta_{IQE}$ ，在此先對內部量子效率的量測方式做一簡單說明。

通常直接量測內部量子效率的方式通常有兩種：

1. 利用PL的方式來量測：使用高功率雷射將LED主動層內的光子激發出來，同時改變環境溫度從低溫（8K液態氦或77K液態氮的溫度下）至高溫（室溫下）的量測條件[71]，並且假設低溫下的內部量子效率為100%（因為低溫的狀態下限制了缺陷對電子電洞對的復合作用），將高溫下所量測出來的發光強度與低溫下的強度相除後所得到的值，即是LED結構在室溫下的內部量子效率。
2. 利用EL的方式來量測：將LED元件直接在變溫變電流的情況下量測量測，其量測系統如圖3-29所示。其量測的物理意義基本上與PL方式相同。但是此方式更可以很清楚的代表個別元件的內部量子效率。

表 三-2 為此次實驗的各項統計數值。

	Patterned sapphire substrate					GaN on pss			Light-emitting diodes				
	1 <sup>st</sup> etching		2 <sup>nd</sup> etching		Finial facet angle (°)	XRD FWHM (arcsec)		EPD ( $\times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ )	Average intensity (mcd)	Output power (mW)	$\eta_{\text{EXE}}$ (%)	$\eta_{\text{IQE}}$ (%)	$\eta_{\text{LEE}}$ (%)
	Etched depth ( $\mu\text{m}$ )	c-area ratio (%)	Etched depth ( $\mu\text{m}$ )	c-area ratio (%)		(002)	(102)						
	RT, 20mA												
A-PSS	1.20	59.6	-	-	57.4	269.3	410.3	4.31	91.2	15.2	25.9	56.5	45.8
B-PSS	1.20	59.4	1.19	47.5	45.3	255.1	351.6	1.11	121.6	17.4	29.4	60.7	48.4
C-PSS	1.82	36.2	1.19	21.6	38.3	251.5	312.6	0.87	131.2	18.5	31.8	61.6	51.6
D-PSS	2.40	27.4	1.20	9.6	31.6	247.4	302.4	0.52	140.0	20.8	35.3	66.1	53.4



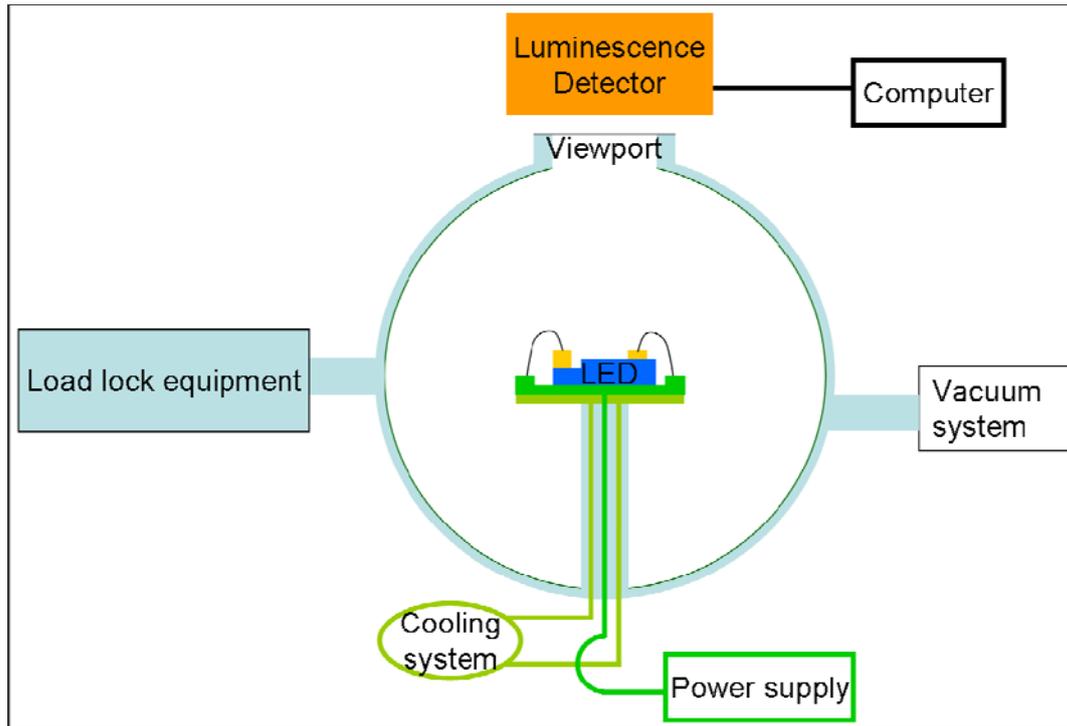


圖 3-29 內部量子效率的量測系統示意圖。

此次實驗所使用的量測為EL方法，首先將四組PSS-LED分別元件置入真空腔體的量測系統之內並抽真空，經由冷卻系統的運作將LED降至77K的低溫下進行變溫（77K~300K）變電流（0.5 $\mu$ A~30mA）的量測。圖3-30為各組PSS-LED在30mA變溫過程中所量到之發光強度的結果。在假設低溫下的發光效率為100%的情況下，將全部變溫變電流所量測出的發光強度值經過校正（normalize）之後繪出作圖，如圖3-31所示，即可得知PSS-LED元件的內部量子效率。A、B、C、D-PSS LED的內部量子效率 $\eta_{IQE}$ 分別為**56.5%**、**60.7%**、**61.6%**、**66.1%**，進而換算其外部量子效率即可得知四組PSS-LED的光取出效率 $\eta_{LEE}$ 分別為**45.8%**、**48.4%**、**51.6%**、**53.4%**。其結果顯示使用D-PSS基板來製作的LED，其內部量子效率不僅比A-PSS大幅的提昇了**10%**，其光取出效率也增加了**8%**。

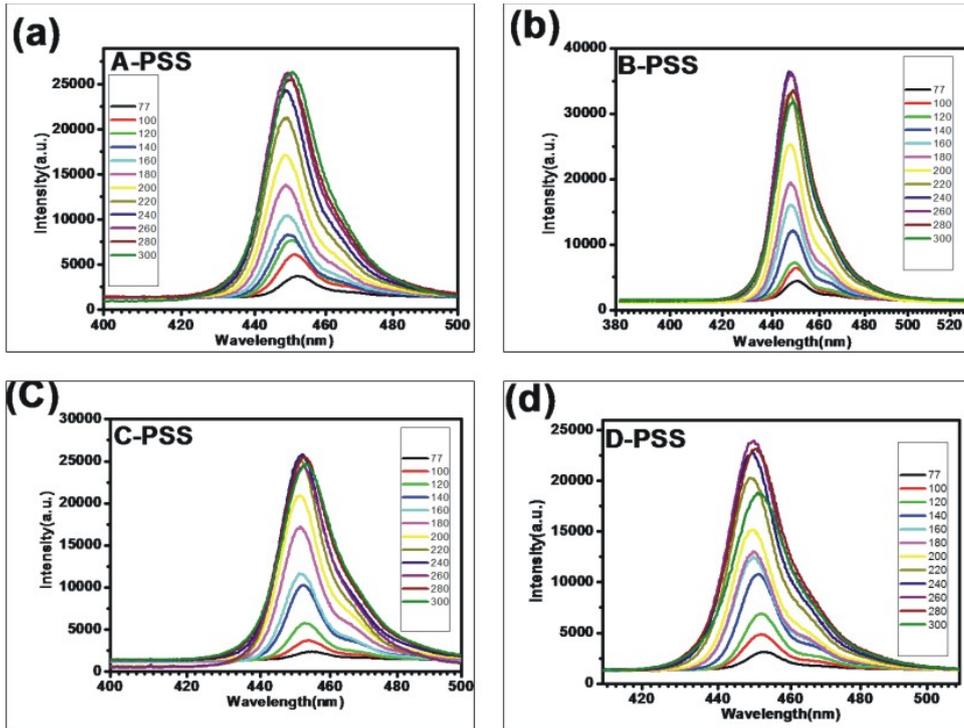


圖 3-30 四組試片從 77K 至 300K 在 30mA 下所量測到的 EL 發光強度。

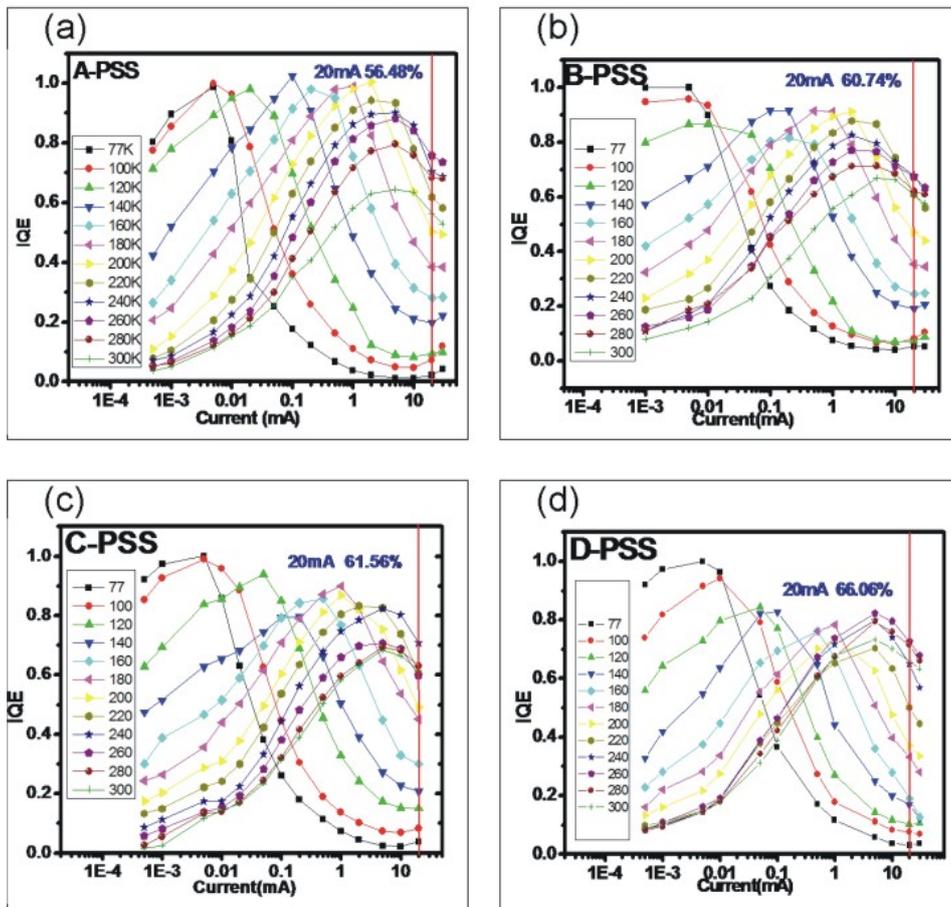


圖 3-31 四組試片經過變溫變電流量量測後的結果。

圖 3-32 為 A-PSS 和 D-PSS LED 的 TEM 橫截面影像。A-PSS 因為只經一次蝕刻的結果會留下上下兩個 c-sapphire 平頂，由於 GaN 與 sapphire 之間的晶格常數和熱膨脹係數的差異，由此處磊晶的結果可以看到很明顯的差排缺陷出現。而 D-PSS LED 的差排密度就明顯比 A-PSS 來的少。另外值得注意的是，圖 a 中 PSS 角錐處的地方出現了兩種不同結構的 GaN，第一種 GaN<sub>I</sub> 是從原本所預期 c-sapphire 的地方開始磊晶，第二種 GaN<sub>II</sub> 則是從角錐的 r-sapphire 斜面處開始磊晶。不同晶體結構的材料通常可以利用 TEM 的電子繞射圖形來觀察，如圖 c 所示 GaN<sub>I</sub> 為一般常見的纖鋅礦 (wurtzite) 結構，GaN<sub>I</sub> 與 PSS 基板之間的方向關係為  $(0001)_{\text{GaN}_I} \parallel (0001)_{\text{sapphire}}$ 、 $(1\bar{1}00)_{\text{GaN}_I} \parallel (11\bar{2}0)_{\text{sapphire}}$ 。而經過圖 d 的繞射圖形判定，GaN<sub>II</sub> 的結構為閃鋅礦 (zinc-blende) 結構，此一結果相當的令人感到驚訝；一般閃鋅礦的 GaN 通常是利用立方晶系的矽晶圓為基板時會比較常出現。GaN<sub>II</sub> 與 PSS 基板之間則沒有特別的方向性。圖 g 和圖 h 為分別為 GaN<sub>II</sub> 和 GaN<sub>I</sub> 的 HR-TEM 影像，由 HR-TEM 的影像更可以清楚的看出兩者晶格排列的不同，GaN<sub>II</sub> 為面心立方晶系的結構 (FCC) 排列而 GaN<sub>I</sub> 則是六方晶系 (HCP) 的結構排列。

由 TEM 影像的觀察可以發現 D-PSS 基板確實可以減少差排缺陷的產生。另一方面，XRD (X-ray Diffraction) 也同時被用來推測四組 PSS-LED 磊晶品質的好壞。根據文獻 Heying 等人[73]的研究中指出，(002) XRD 半高寬值的變化只會因為的螺旋差排所造成的軸向剪應變而改變，而刃差排則會大幅影響(102)的結果。如表 3-2 所示，GaN 的(002)和(102) XRD rocking curve 的半高寬值，分別從 A-PSS 的 **269.3** 和 **410.3** (arcsec) 一路降到 D-PSS 的 **247.4** 和 **302.4** (arcsec)。這樣的結果代表，GaN 的磊晶品質會隨著 PSS 基板的改良而降低。而 EPD 的計算結果也顯示出同樣的趨勢，如表 3-2 所示，EPD 從 A-PSS 的  $4.31 \times 10^7$  降至 D-PSS 的  $0.52 \times 10^7$ 。其結果也可用來佐證 XRD 和 TEM 的結果：使用不同程度的濕蝕刻可以大幅的提昇 GaN 磊晶品質。

我們相信 GaN 磊晶品質受到改善的原因，是因為二次蝕刻可以進一步的減少 c-sapphire 的面積。由於 GaN 於 c-sapphire 上孕核成長時會受晶格常數和熱膨脹係數的差異所影響，而造成高密度差排的缺陷。然而 GaN 側向成長的過程並不會受到 sapphire 基板的影響，所以會有較好的磊晶品質。D-PSS 基板迫使 GaN

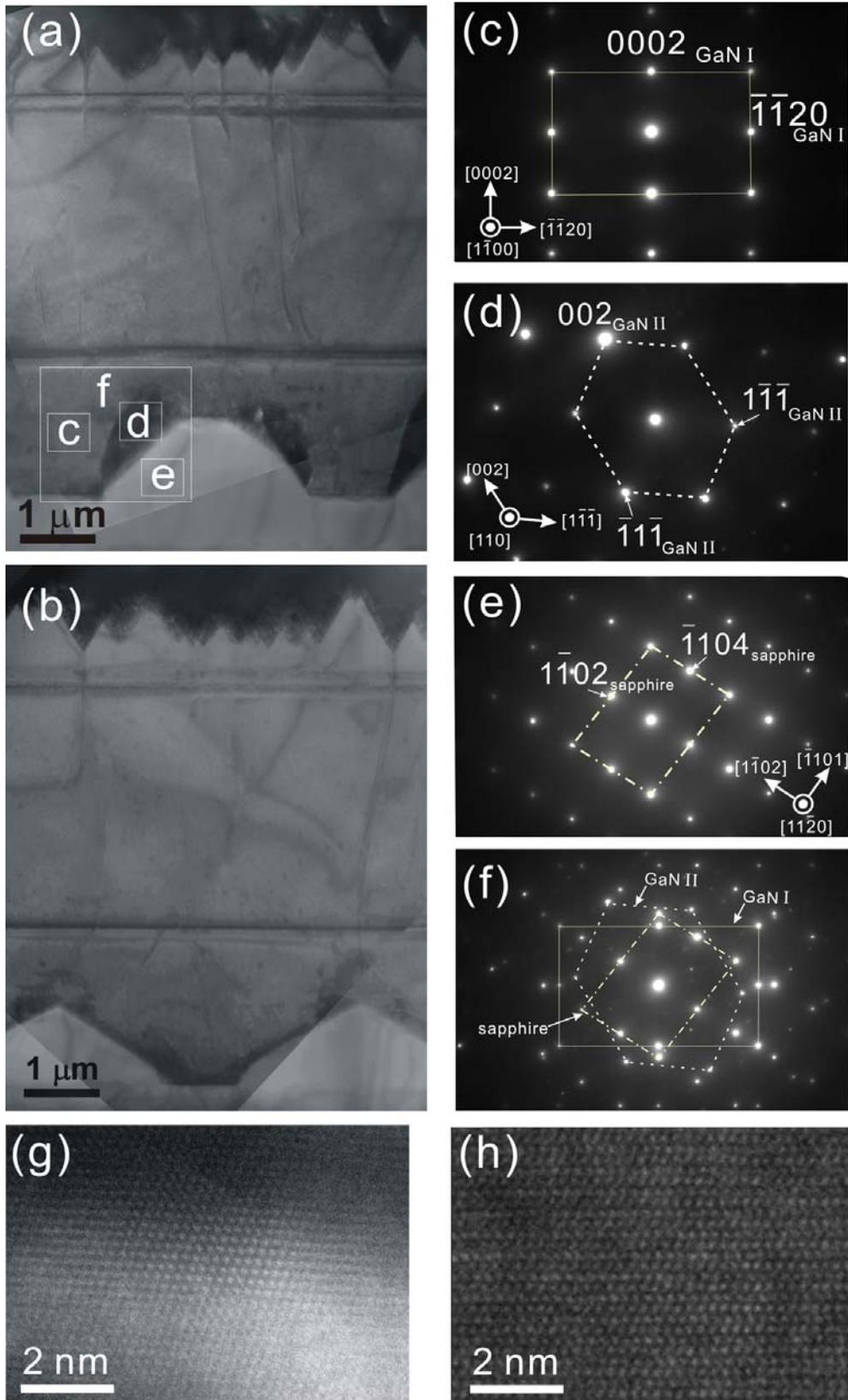


圖 3-32 (a)為 A-PSS LED 的橫截面 TEM 影像，(b)為 D-PSS LED 的橫截面 TEM 影像。(c)~(f)分別為圖(a)中方框處所圈選的繞射影像。(g) GaN<sub>II</sub> 的 zinc-blende 晶格結構影像，(h) GaN<sub>I</sub> 的 wurtzite 晶格結構影像。

只能由剩下的 9% c-sapphire 的地方進行磊晶，而其他區域則需要靠側向成長的填充，所以 TEM、XRD、EPD 的分析結果確實證明磊晶品質受到相當大的提昇。另外，Lee 等人[72]利用蒙地卡羅模擬法 (Monte Carlo simulation) 的演算結果認為，光子在 PSS 基板中的取出效與圖案斜面的傾斜角有關。其結果表示，圖案的斜面傾角在  $70^{\circ}\sim 20^{\circ}$  的範圍以內都可以達到很好的光取出率，其中，當角錐斜面傾角為  $30^{\circ}$  時擁有最好的光取出率。把這結果放在本次實驗的 PSS 基板來說，D-PSS 的斜面  $31.6^{\circ}$  不僅是最接近此值，同時其表面形貌的變化也最大。因此，其光取出的效率也最大。光輸出功率和內部量子效率的量測結果也同樣證明了 D-PSS 擁有最好的外部量子效率、內部量子效率和光取出效率。

### 3.9. 總結 (part II)

本實驗成功利用不同程度的二次濕蝕刻的方式來改良傳統濕蝕刻基板圖案形貌的設計自由度。其蝕刻的過程中可調整蝕刻條件來改變 PSS 基板上角錐面積、角度、表面形貌的變化。利用不同程度的一次和二次濕蝕刻不僅可以達到減少 c-sapphire 的面積與增加 GaN 側向成長面積的要求，更可以提昇 LED 的光取出率。

利用此方式所製作出來的 D-PSS 基板其 c-sapphire 可以減少至 9%，角錐斜面可以降低至  $31.6^{\circ}$ 。GaN 在 D-PSS 基板上的磊晶品質經過 XRD rocking curve、EPD 的量測與計算都同時證明了差排缺陷密度的減少。D-PSS LED 的發光強度和輸出功率甚至比 A-PSS 大幅提昇了 53% 和 38%，其內部量子效率、光取出效率更比 A-PSS 提昇了 10% 和 8%。

## 第四章 結論

雖然LED至今已有非常久的歷史，但是受限於sapphire基板的影響，GaN LED的發光效率卻始終達不到很好的品質，近年來LLO技術與PSS基板的發明，不僅可以解決sapphire基板為人詬病的導熱導電不良的缺點，更可以利用改變表面sapphire幾何圖形的方式大幅的改善GaN LED的發光效率。本論文不僅詳細了研究LLO對GaN LED的漏電流與損傷機制，更利用二次蝕刻的技術成功的製作出高效能的PSS基板。在此，本論文對於LLO與PSS的研究結論將詳列於下：

### ● 雷射剝離

由於 GaN 對 248 nm KrF excimer laser 的吸收係數較高，其雷射能量大多在 GaN/sapphire 界面附近就已被吸收完畢。故，雷射所造成的界面熱分解現象會較為劇烈；同時，又因為雷射穿透的深度較淺，所以 KrF excimer laser 較不會在材料內部造成傷害。由於 KrF excimer laser 較長的脈衝時間會導致塑形波與振動波的產生，進而在剝離界面約 200nm 處形成非常密集的缺陷。所以 KrF excimer laser 在剝離的過程所形成的缺陷大多只局限於剝離界面的表面區域 (superficial region)。另一方面，同時 Nd:YAG laser 較短的脈衝時間，並不會導致振動波的形成，也就不會造成 GaN/sapphire 界面產生缺陷。但是，由於 GaN 對 355 nm Nd:YAG laser 的吸收係數較小，所以雷射的穿透深度會比較深，導致材料內部 (bulk region) 產生較多的差排密度，甚至微裂縫的出現，進而導致 YAG-LED 有較大的漏電流情形出現。

### ● 圖形化藍寶石基板

本實驗利用混酸溶液（硫酸：磷酸=3:1）與純磷酸溶液的對 sapphire 不同反應機制的特點，成功的利用二次濕式蝕刻方式的製作出各種不同幾何形狀的 PSS 基板。在初步的實驗中，我們比較一次蝕刻與二次蝕刻的 PSS 基板在不同尺寸圖形的條件下對 LED 元件的影響。由 TEM 與 EPD 的結果顯示，利用二次蝕刻所製作的 PSS 基板可以大幅的減少材料內部的缺陷密

度。其電性量測的結果顯示，濕式蝕刻的 PSS-LED 與傳統平面型的 LED 無異。雖然不管一次或二次濕式蝕刻的 PSS-LED 都有提昇亮度的功能，但是二次蝕刻 PSS-LED 的提昇效果更為顯著。PSS-LED 的發光效率很明顯的會隨著側向成長的面積成正比。

藉由上述初步實驗的結果，我們更進一步的利用不同程度的二次濕蝕刻的方式來提昇濕蝕刻基板圖案形貌的設計自由度。利用不同程度的蝕刻過程中可以 PSS 基板上角錐面積、角度、表面形貌的變化，不僅可以達到減少 c-sapphire 的面積與增加 GaN 側向成長面積的要求，更可以提昇 LED 的光取出率。利用此方式所製作出來的 D-PSS 基板其 c-sapphire 可以減少至 9%，角錐斜面可以降低至  $31.6^\circ$ 。GaN 在 D-PSS 基板上的磊晶品質經過 XRD rocking curve、EPD 的量測與計算都同時證明了差排缺陷密度的減少。D-PSS LED 的發光強度和輸出功率甚至比 A-PSS 大幅提昇了 53% 和 38%，其內部量子效率、光取出效率更比 A-PSS 提昇了 10% 和 8%。



## 參考文獻

1. H.J. Round., *Elect. World* **49** 309 (1907).
2. J. I. Pankove, S. Bloom, and G. Harbeke, *RCA Rev.* **36**, 163 (1975).
3. H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986)
4. S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh., *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** L1998 (1991) .
5. S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama., *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** 797 (1995)
6. M. K. Kelly, O. Ambacher, B. Dahlheimer, G. Groos, R. Dimitrov, H. Angerer, and M. Stutzmann., *Appl. Phys. Lett.* **69** 1749 (1996).
7. M. K. Kelly, O. Ambacher, R. Dimitrov, R. Handschuh, and M. Stutzmann, *Phys. Status Solidi A*, **159**, R3 (1997).
8. W. S. Wong, T. Sands, and N. W. Cheung, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 599 (1998).
9. M.K. Kelly, R.P. Vaudo, V.M. Phanse, L. Görgens, O. Ambacher and M. Stutzmann. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** 217 (1999).
10. J. Park, K. Song, S.n Jeon, J. Baek, and S. Ry., *Appl. Phys. Lett.*, **94** 221907 (2009).
11. T. Ueda, M. Ishida, and M. Yuri., *Appl. Surf. Sci.*, **216** 512 (2003).
12. Z. S. Luo, Y. Cho, V. Loryuenyong, T. Sands, N. W. Cheung, and M. C. Yoo, *IEEE Photon. Tech. Lett.*, **14** 1400 (2002).
13. B. S. Tan, S. Yuan, and X. J. Kang, , *Appl. Phys. Lett.*, **84** 2757 (2004).
14. W. Peng and Y. Sermon Wu, *IEEE Photon. Tech. Lett.*, **18** 613 (2006).
15. W. Peng and Y. Sermon Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **88** 181117 (2006).
16. W. Peng and Y. Sermon Wu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** 7709 (2006).
17. P. Kozodoy, J. P. Ibbetson, H. Marchand, P. T. Fini, S. Keller, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 975 (1998).
18. J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, R. J. Molnar, B. Heying and J. S. Speck., *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 79 (2002).
19. J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, D. V. Lang, S. Richter, S. N. G. Chu, A. M. Sergent, R.N. Kleiman, L. N. Pfeiffer, and R. J. Molnar, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1685 (2001).
20. E. J. Miller, D. M. Schaadt, E. T. Yu, C. Poblenz, C. Elsass, and J. S. Speck., *J. Appl. Phys.*, **91** 9821 (2002).
21. B. S. Simpkins, E. T. Yu, P. Waltereit and J. S. Speck., *J. Appl. Phys.*, **94** 1448 (2003).
22. D. S. Li, H. Chen, H. B. Yu, H. Q. Jia, Q. Huang, and J. M. Zhou., *J. Appl. Phys.*, **96** 1111 (2004).
23. R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 2nd ed. Plenum, New York, (1996), p. 301.
24. J. F. Muth, J. H. Lee, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, H. C. Casey, Jr., B. P. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 18 (1997).
25. Z. W. H. Chen, X. N. Kang, X. D. Hu, R. Lee, Y. J. Wang, T. J. Yu, Z. J. Yang, G. Y. hang, L. Shan, K. X. Liu, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 121114 (2007).
26. T. Nishinaga, T. Nakano and S. Zhang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L964 (1988).
27. T.S. Zheleva, W.M. Ashmawi, and K.A. Jones, *phys. stat. sol. (a)* 176545 (1999).
28. H. Miyake, A. Motogaito, and K. Hiramatsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** L1000 (1999).
29. P. Fini, L. Zhao, B. Moran, and M. Hansen, H. Marchand, J. P. Ibbetson, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.*, **75** 1706 (1999) .
30. H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, N. Koide, and N. Sawaki, *Thin Solid Films* **163**, 415 (1988).
31. K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi, and K. Oki, *J. Cryst. Growth* **115**, 628 (1991).
32. H. Amano, N. Sawai, I. Akasaki and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986)
33. I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **98**, 209 (1989).
34. S. Nakamura, *Japan J. appl. Phys.* **30** L1705 (1991).
35. M. S. Yi, H. H. Lee, D. J. Kim, S. J. Park, D. Y. Noh, C. C. Kim, and J. H. Je, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2187 (1999).
36. J. N. Kuznia, M. A. Khan, D. T. Olson, R. Kaplan, and J. Freitas, *J. Appl. Phys.* **73**, 4700 (1993).
37. K. Uchida, K. Nishida, M. Tadano and H. Munekata. *J. Cryst. Growth* **189–190** 270 (1998).
38. I. Schnitzer, E. Yablonovitch , *Appl. Phys. Lett.*, **63** 2174 (1993).
39. M. R. Krames, M. Ochiai-Holcomb, G. E. Höfler, C. Carter-Coman, E. I. Chen, I.-H. Tan, P. Grillot, N. F. Gardner, H. C. Chui, J.-W. Huang, S. A. Stockman, F. A. Kish, and M. G. Craford,

- Appl. Phys. Lett. **75**, 2365 (1999)
40. J. J. Wierer, D. A. Steigerwald, M. R. Krames, J. J. O'Shea, M. J. Ludowise, G. Christenson, Y.-C. Shen, C. Lowery, P. S. Martin, S. Subramanya, W. Götz, N. F. Gardner, R. S. Kern, and S. A. Stockman, Appl. Phys. Lett. **78**, 3379 (2001)
  41. W. C. Peng and Y. C. Sermon Wu, Appl. Phys. Lett. **88** 181117 (2006).
  42. C. E. Lee, Y. J. Lee, H. C. Kuo, M. R. Tsai, B. S. Cheng, T. C. Lu, S. C. Wang and C. T. Kuo, IEEE Photon. Tech. Lett. **19** 1200 (2007).
  43. H. W. Huang, C. H. Lin, C. C. Yu, B. D. Lee, C. H. Chiu, C. F. Lai, H. C. Kuo, K. M. Leung, T. C. Lu, and S. C. Wang., Nanotechnology **19** 185301 (2008).
  44. Y. C. Sermon Wu, C. Liao and W. C. Peng, Electrochem. Solid-State Lett., **10** J126 (2007)
  45. C. E. Lee, H. C. Kuo, Y. C. Lee, M. R. Tsai, T. C. Lu, S. C. Wang, and C. T. Kuo, IEEE Photon. Tech. Lett. **20** 184 (2008).
  46. Dae-Seob Han, Ja-Yeon Kim, Seok-In Na, Sang-Hoon Kim, Ki-Dong Lee, Bongjin Kim, and Seong-Ju Park, IEEE Photon. Tech. Lett. **18** 1406 (2006).
  47. C. F. Shen, S. J. Chang , W. S. Chen, T. K. Ko, C. T. Kuo, and S. C. Shei IEEE Photon. Tech. Lett. **19** 780 (2007).
  48. K. Tadatomo, H. Okagawa, Y. Ohuchi, T. Tsunekawa, Y. Imada, M. Kato and T. Taguchi:Jpn. J. Appl. Phys. **40** L583 (2001).
  49. K. Tadatomo, H. Okagawa, T. Tsunekawa, T. Jyouichi, Y. Imada, M. Kato, H. Kudo and T. Taguchi., Phys. Stat. Sol. (a) **188** 121 (2001).
  50. M. Yamada, T. Mitani, Y. Narukawa, S. Shioji, I. Niki, S. Sonobe, K. Deguchi, M. Sano and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **41** L1431 (2002).
  51. Y.P. Hsu, S.J. Chang, Y.K. Su, J.K. Sheu, C.T. Lee, T.C. Wen, L.W. Wu, C.H. Kuo, C.S. Chang and S.C. Shei, J. Cryst. Growth **261** 466 (2004).
  52. D.S. Wu, W.K. Wang, W.C. Shih, R.H. Horng, C.E. Lee, W.Y. Lin and J.S. Fang, IEEE Photon. Technol. Lett. **17** 288 (2005).
  53. Z. H. Feng, and K. M. Lau., IEEE Photon. Technol. Lett., **17**, 1812 (2005)
  54. W.K. Wang, D.S. Wu, W.C. Shih, J.S. Fang, W.Y. Lin, P. Han, R.H. Horng, T.C. Hsu, T.C. Huo, M.J. Jou, A. Lin and Y.H. Yu, Jpn. J. Appl. Phys., **44** 2512 (2005).
  55. C.F. Shen, S.J. Chang, W.S. Chen, T.K. Ko, C.T. Kuo, S.C. Shei, IEEE Photon. Tech. Lett., **19**, 780 (2007).
  56. C. F. Shen, S. J. Chang , W. S. Chen, T. K. Ko, C. T. Kuo, and S. C. Shei, IEEE Photon. Tech. Lett., **19** 780 (2007).
  57. D. Kang, J.Song, B. Shim, E. Ko, D. Kim, S. Kannappan, and C. Lee., Jpn. J. Appl. Phys., **46** 2563 (2007).
  58. R.H. Horng, W.K. Wang, S.C. Huang, S.Y. Huang, S.H. Lin, C.F. Lin, D.S. Wu, J. Cryst. Growth., 298 219 (2007)
  59. J. Lee, J. Oh, S. Choi, Y. Kim, H.k Cho, and J. Lee, IEEE Photon. Tech. Lett., 20 345 (2008).
  60. F. Dwikusuma, D. Saulys, and T. F. Kuech, J. Electrochem. Soc., **149**, G603 (2002)
  61. Y. J. Lee, J. M. Hwang, T. C. Hsu, M. H. Hsieh, M. J. Jou, B. J. Lee, T. C. Lu, H. C. Kuo and S. C. Wang, IEEE Photon. Tech. Lett., **18** 1152 (2006).
  62. J.Wang, L.W. Guo, H.Q. Jia, Z.G. Xing, Y. Wang, J.F. Yan, N.S. Yu, H. Chen, J.M. Zhou, J. Cryst. Growth., **290** 398 (2006).
  63. D. L. Smith and P. P. Ruden, J. Appl. Phys. **101**, 084503 (2007).
  64. T. V. Cuong, H. S. Cheong, H. G. Kim, H. Y. Kim, C. H. Hong, E. K. Suh, H. K. Cho, and B. H. Kong, Appl. Phys. Lett. **90**, 131107 (2007)
  65. T. S. Ko, T. C. Wang, R. C. Gao, Y. J. Lee, T. C. Lu, H. C. Kuo, S. C. Wang and H. G. Chen, Appl. Phys. Lett. **90** 013110 (2007)
  66. Chang-Chi Pan, Chi-Hsun Hsieh, Chih-Wei Lin, and Jen-Inn Chyi, J. Appl. Phys. **102** 084502 (2007)
  67. J. Mei, F. A. Ponce, R. S. Qhalid Fareed, J. W. Yang, and M. Asif Khan, Appl. Phys. Lett., **90** 221909 (2007),
  68. Haiyong Gao, Fawang Yan, Yang Zhang, Jinmin Li, Yiping Zeng, and Guohong Wang, J. Appl. Phys., **103** 014314 (2008)
  69. H. Lin, R. Lin, J. Chyi and C. Lee, IEEE Photon. Tech. Lett., **20** 1621 (2008)
  70. C.-C Sun, C.-Y. Lin, T.-X. Lee, and T.-H. Yang, Opt. Eng., **43** 1700 (2004).
  71. S. Watanabe, N.Yamada, M.Nagashima, Y. Ueki, C. Sasaki, Y. Yamada, and T. Taguchi, K. Tadatomo, H. Okagawa, and H. Kudo., Appl. Phys. Lett. **83** 4906 (2003)
  72. T. X. Lee, K. F. Gao, W. T. Chien, and C. C. Sun, Opt. Express **15**, 6670 ( 2007).

73. B. Heying, X. H. Wu, S. Keller, Y. Li, D. Kopolnek, B. P. Keller, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **68** 643 (1996).

