

國立交通大學
光電工程研究所

碩士論文

氧化銦錫奈米柱狀結構應用於提升
氮化鎵發光二極體之出光效率

Light Extraction Efficiency Enhancement of GaN/InGaN
LEDs Employing Indium-Tin-Oxide Nano-Columns

研究生：楊勁生

指導教授：余沛慈 教授

郭浩中 教授

中華民國九十八年七月

氧化銦錫奈米柱狀結構應用於提升氮化鎵發光二極體之出光效率

Light Extraction Efficiency Enhancement of GaN/InGaN LEDs
Employing Indium-Tin-Oxide Nano-Columns

研究生:楊勁生

Student: Chin-Sheng Yang

指導教授:余沛慈 教授

Advisor: Prof. Peichen Yu

郭浩中 教授

Prof. Hao-Chung Kuo

國立交通大學
光電工程研究所
碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Electro-Optical Engineering

College of Electrical Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

In

Electro-Optical Engineering

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

氧化銦錫奈米柱狀結構應用於提升

氮化鎵發光二極體之出光效率

研究生：楊勁生

指導教授：余沛慈、郭浩中

國立交通大學光電工程研究所

摘要

在本文中，我們研究氧化銦錫奈米柱狀結構的生長機制和物理特性，進而應用在發光二極體來提升其光萃取效率。奈米柱狀結構是以電子槍蒸鍍搭配斜向入射氮氣或斜向沉積法來製作。我們使用掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡、能量散射光譜儀、紫外-可見光光譜儀以及四點探針等儀器來對氧化銦錫奈米結構作結構、成分、光性以及電性上之分析。我們亦使用三維有限時域差分法來計算氧化銦錫奈米柱結構對發光二極體光輸出功率提升的程度的影響。

在論文的第三章，我們主要會討論氧化銦錫奈米柱的生長機制及單根奈米柱的內部組成成分。我們也匯整了在不同沉積條件環境下成長對氧化銦錫奈米柱薄膜外部形貌所造成的影響。在光性上，這層氧化銦錫奈米柱結構薄膜在寬頻域對光都具有優越的穿透特性。而在論文的第四章第五章，我們將高密度分佈的氧化銦錫奈米柱薄膜應用在氮化鎵藍寶石基板型發光二極體和垂直注入型發光二極體上。分別對兩種元件做出光特性的量測，結果顯示出光功率都較原本的元件提升了 47.4% 和 19.1%。我們使用三維有限時域差分法來驗證氧化銦錫奈米柱結構對這兩種發光二極體光輸出功率提升程度的影響。

Light Extraction Efficiency Enhancement of GaN/InGaN LEDs Employing Indium-Tin-Oxide Nano-Columns

Student: Chin-Sheng Yang

Advisors: Peichen Yu, H.C. Kuo

Institute of Electro-Optical Engineering, National Chiao-Tung University

Abstract

In this thesis, we studied the growth and characteristics of indium tin oxide (ITO) nanorod structures and applied the nanostructures on light emitting diode (LED) to enhance the light extraction efficiency. The characteristic nanorod formation is achieved by electron-beam evaporation with an obliquely incident nitrogen flux, that is, the so-called glancing angle deposition. The structural morphology, material, electrical, and optical properties were analyzed by various characterization techniques, including Scanning Electron Microscope (SEM), Transmission Electron Microscope (TEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), ultraviolet-visible spectrophotometer, four-point probe, etc. We also employed a three-dimensional finite difference time domain (3D-FDTD) method to calculate the enhancement factor of the light output power from the LEDs with ITO nanorods of various heights.

In chapter 3, the growth mechanism and the material characteristics of a single ITO nanorod are analyzed. The dependence of the nanostructure morphologies on the deposition conditions is also discussed. The nano-column material exhibits broadband high transmittance spectrum. In chapter 4 and 5, we have applied the high density ITO nanorods on GaN/InGaN sapphire-based LEDs and Vertical-Injection LEDs, respectively. The light output powers are enhanced by a factor of 1.47 and 1.91, respectively. The enhancement factor of the light output power from LEDs with ITO nanorods of various heights was verified by 3D-FDTD simulation, and reasonable agreement with the experimental results has been obtained.

誌 謝

兩年之間，已經記不得是從什麼時候開始，每天用一杯咖啡迎接早晨，又從什麼時候，變成提著中餐推開實驗室大門，700 多個酸甜苦辣的日子不知道該說漫長還是很快，終於到了謝幕的時候，這期間承蒙許多貴人相助，伴我撐過碩士生涯。首先，感謝我的指導教授余老師，在我當年第七次造訪交通大學終於遇到指導教授肯收留我，一路上長時間忍受我拙劣的表達能力卻仍然很有耐心的認真指導我，您直率毫不做作的行事風格及對待研究認真的態度著實令我印象深刻，祝您昇等順利，也誠摯的祝福您生個健康寶寶。感謝郭老師提供這麼完善的研究設備環境以及對我實驗進度從不間斷的 take care 和全力 support，讓我們了解一位碩士生在各方面應該要達到的標準。

再來我最要感謝實驗室的兩位華爺：邱清華及張家華二位學長，若沒有你們鼎力協助，我還不知能否有今日，每逢在研究上遇到困惑，你們總是能以最有效率的方式做出合理的推斷找出正確的研究方向，帶領我穿過層層迷霧的奈米叢林，和你們相處的過程讓我看到做學問研究應該有的積極態度和思維，實驗室有你們真好，祝兩位師兄畢業順利，清華千杯不倒，家華廚藝精進。邪惡小蔡閔安，感謝你在模擬上的大力支援，帶大夥兒走出實驗室打羽毛球，你爽朗的笑聲總會讓我輕鬆不少，與你並肩赴美，在 Yankee Stadium 為王建民吶喊乘著地鐵闖蕩紐約是我人生中難忘的一段回憶。宗鼎，感謝你在美國對我們的照顧，祝你博士生涯順利之餘，也能常常親赴現場觀賞 MLB。CCC 昌哥，感謝你當年指導我 r-soft，以你獨特的言行為實驗室增添許多樂趣。憲哥，我們總是能夠一起去從事一些不務正業的活動，天南地北的閒聊，不受限制的話題抒發許多鬱悶或增添許多歡笑。俊榮，有幸與你共度了許多在 KTV 吶喊以及有啤酒作陪的夜晚，你豪邁的笑聲及把任何平凡的對話都引向特定方向之功力叫我難以忘記。輝閔，終於在離開前見識到你游泳的實力，祝你戒菸成功。瑞晉學長，感謝你在模擬上的幫忙，恭喜升格做老爹了。

同學們：卓木小夫有好玩的總是不會忘記我，一次又一次的嬉鬧讓我暫時拋開研究上的壓力、柯柯伴我度過無數宵夜總會提醒我一些永遠會忘記的瑣事、法老嘴利勝昔，博士生涯的東風圈才要開始，祝你手氣用不完、掛著紫色眼鏡的 QQ 蕭都督，是你讓我知道原來做實驗亦可是這般幸福閃耀的一件事、庭院深深董仔政暉、羽球靚女小馬亭均、嘿嘿嘿帥哥不知道在嘿啥毀的尚樺、阿綱 Laser、梅子姐玫君、PHASOR 美工一哥及專業攝影師亭綱，很高興又帶點不捨的，在我們認識的 700 多天後都順利畢業但馬上要道別了，祝我們未來都找到屬於自己的天空。

學弟妹們：首先感謝史上最強專題生敏翔，有緣與你共鑲這一年，你在研究上幫了很多忙而且積極又認真，祝你能順利駕馭機台，達成更遠的夢想。感謝點燈魔人太鼓達人方塊天王英文單字高手夜宵良伴不知謙虛為何物的獸皇重卿，你點亮了我畢業的道路，也擺脫了八仙的威脅。還有觀察入微如 SEM 的知音奈米小邱、總是讓我接不了話的羽球搭檔彥群、不能接受瀏海長度短於眼睛的正宇、該交接的桌布管理員小昕、近乎苛求的製程尖兵阿菲、別再一個人跟學長們去吃快炒的合音天使 Jo 博、釣蝦高手網球王子含急詳淇、立志當水木太閣的永吉、執迷不悟不離不棄兄弟象的 David、野球少年翁翁翁、幫我量測的智維、阿祥、小胖、泓瑜、超 high 不怕冷的依寧、愛看棒球的惟雯、羽球經理忍者瑋婷，很高興認識你們，祝你們 OPT 都能順利過關然後準時畢業。

最後特別感謝富臨科技的高真空電子束蒸鍍機，雖然你有時不是很聽話，但我們一起在工五館九樓相依為命鍍過了兩年，承蒙照顧。

要感謝的人真的太多了，其實還沒有說很多，其實還有很多沒說。總而言之，謝謝大家，在往後的日子裡，祝我們都能在自己的角色裡勇往直前。

目 錄

摘要 (中文).....	i
摘要 (英文).....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	v
圖目錄.....	vii
表目錄.....	x
第一章 緒論.....	1
第二章 發光二極體之概要.....	7
2-1 發光二極體之基本原理.....	7
2-2 提升發光二極體之光萃取效率.....	8
2-3 發光二極體之特性量測.....	14
2-4 有限時域差分法.....	14
第三章 氧化銦錫奈米結構薄膜製作與特性分析.....	26
3-1 奈米結構抗反射層原理.....	26
3-2 氧化銦錫材料特性.....	27
3-3 電子槍蒸鍍系統.....	29
3-4 氧化銦錫奈米柱結構製作方法.....	30
3-5 氧化銦錫奈米柱狀結構成長機制.....	31
3-6 氧化銦錫奈米柱狀結構特性分析.....	33
第四章 氧化銦錫奈米柱狀結構應用於藍寶石基板氮化鎵發光二極體.....	48
4-1 藍寶石基板氮化鎵發光二極體製程.....	48
4-2 元件特性的量測結果與分析.....	49
4-3 以有限時域差分法模擬元件之發光效率.....	50
第五章 氧化銦錫奈米柱狀結構應用於垂直注入型氮化鎵發光二極體.....	57

5-1 垂直注入型氮化鎵發光二極體.....	57
5-2 垂直注入型氮化鎵發光二極體製程.....	61
5-3 元件特性的量測結果與分析.....	62
5-4 以有限時域差分法模擬元件之發光效率.....	62
第六章 結論.....	73
參考文獻.....	74



圖 目 錄

圖 1-1 固態照明演進史.....	5
圖 1-2 發光二極體的演進史.....	5
圖 1-3 光的三元色.....	6
圖 1-4 室溫下 III-V 族氮系半導體之能隙對應晶格常數圖.....	6
圖 1-5 發光二極體在生活環境中的應用.....	6
圖 2-1 發光二極體電子電洞復合放光的過程.....	17
圖 2-2 發光二極體中電子與電洞各種型式的復合過程.....	17
圖 2-3 氮化鎵材料中各種光激發躍遷的過程.....	17
圖 2-4 氮化鎵發光二極體中的電流擁擠現象.....	18
圖 2-5 發光二極體的各种金屬接觸形狀.....	18
圖 2-6 傳統發光二極體電流擴散層對電流均勻擴散在元件內部流動.....	18
圖 2-7 J.F.Lin 製作 ITO/AlGaInP LED 結構圖與結果.....	19
圖 2-8 將 AlGaInP 發光二極體接合到 GaP 基板增強光輸出與結果.....	20
圖 2-9 因為折射率差異全反射現象導致光無法射入空氣.....	20
圖 2-10 截頂反面金字塔形發光二極體之截面及光路徑圖.....	21
圖 2-11 有織狀結構可使光線在多種接觸面上將光散射出元件.....	21
圖 2-12 I. Schnitzer 在發光二極體表面粗化的結構與結果.....	22
圖 2-13 T.Fujii 在垂直注入型發光二極體表面粗化之結構與結果.....	23
圖 2-14 Y.J.Lee 在藍寶石基板蝕刻粗糙表面的結構與結果.....	23
圖 2-15 電磁波在晶體表面激發表面電漿波之示意圖.....	24
圖 2-16 金屬表面電漿之色散曲線圖.....	24
圖 2-17 M.Boroditsy 製作出光子晶體的結構與結果.....	24
圖 2-18 光學量測系統.....	25
圖 2-19 Yee lattice 之示意圖.....	25

圖 3-1 1/4 波長厚度抗反射技術的原理.....	37
圖 3-2 漸變折射率結構具有較低之反射率.....	38
圖 3-3 ITO 晶體結構.....	38
圖 3-4 典型 ITO 薄膜的光穿透、反射及吸收的光譜圖.....	39
圖 3-5 電子槍蒸鍍系統示意圖與實際照片.....	40
圖 3-6 電子束蒸鍍系統的示意圖.....	40
圖 3-7 薄膜沈積機制說明圖.....	41
圖 3-8 斜向沉積法的示意圖.....	41
圖 3-9 Catalyst-free VLS 成長機制.....	41
圖 3-10 銮錫合金相圖及氧化銮熔點的變化圖.....	42
圖 3-11 銮-錫-氧 三元相圖及氧化銮和氧化錫二元相圖.....	42
圖 3-12 氧化銮錫奈米柱結構成長過程的示意圖.....	43
圖 3-13 ITO 於通入氧氣的斜向電子槍沉積法的結果.....	44
圖 3-14 ITO 於通入氮氣的斜向電子槍沉積法的結果.....	44
圖 3-15 通入不同流量之氮氣成長的氧化銮錫奈米結構.....	45
圖 3-16 鍍率與沉積時間對結構的影響.....	46
圖 3-17 氧化銮錫奈米結構對光穿透率的影響.....	46
圖 3-18 ITO 奈米柱狀結構片電阻值特性與氮氣流量的關係.....	47
圖 3-19 穿透式電子顯微鏡分析結果.....	47
圖 4-1 藍寶石基板發光二極體之製作流程.....	53
圖 4-2 鍍在藍寶石基板發光二極體表面的氧化銮錫奈米柱狀結構.....	53
圖 4-3 鍍上氧化銮錫奈米柱及沒有奈米結構之發光二極體的光輸出功率及元件電壓對電流關係圖.....	54
圖 4-4 鍍上氧化銮錫奈米柱及沒有奈米結構之發光二極體在封裝後的光輸出功率及元件電壓對電流之關係圖.....	54
圖 4-5 表面平坦及有氧化銮錫奈米柱的發光二極體之發光強度分布.....	55

圖 4-6 表面平坦及表面有氧化銻錫奈米柱發光二極體之三維光強度分布.....	55
圖 4-7 使用三維有限時域差分法模擬所建立的發光二極體模型.....	56
圖 4-8 光輸出功率增強的程度與氧化銻錫奈米柱高度的關係.....	56
圖 5-1 晶圓接合搭配雷射剝離技術可達成轉換磊晶結構基板的要求.....	64
圖 5-2 低溫晶圓接合設備.....	64
圖 5-3 雷射剝離製程示意圖.....	65
圖 5-4 短波長雷射剝離過程氮化鎵緩衝層/藍寶石之界面之溫度分佈模擬.....	65
圖 5-5 短波長雷射能量與能帶間的示意圖.....	65
圖 5-6 長波長雷射能量與能帶間的示意圖.....	66
圖 5-7 長波長雷射剝離過程氮化鎵緩衝層/藍寶石之界面之溫度分佈模擬.....	66
圖 5-8 短波長雷射能量與能帶間的示意圖.....	66
圖 5-9 準分子雷射剝離系統架構.....	67
圖 5-10 電流垂直注入型的發光二極體之製作流程.....	69
圖 5-11 鍍在垂直注入型發光二極體表面的氧化銻錫奈米柱狀結構.....	70
圖 5-12 鍍上氧化銻錫奈米柱及沒有做奈米結構之發光二極體的光輸出功率及元 件電壓對注入電流之關係圖.....	71
圖 5-13 使用三維有限時域差分法模擬所建立的垂直注入型發光二極體模型...	71
圖 5-14 光輸出功率增強的程度與氧化銻錫奈米柱高度的關係.....	72

表 目 錄

表 3-1 常見的抗反射膜的材料.....	37
表 3-2 各種物理氣相沉積之比較.....	39
表 5-1 垂直注入型發光二極體及傳統藍寶石基板發光二極體特性之比較.....	68



第一章 緒論

在半導體和積體電路的發展中，發光元件及受光元件具有等量的地位，前者用來將電信號變成光信號，後者則用來將光信號轉換成電信號。本論文所討論的發光二極體(Light Emitting Diode, LED)即是透過電子由高電位能的導電帶與在低電位能的價電帶的電洞結合過程並放出光能，達到將電能轉換成光能的效應。

地球的資源經過上世紀的大量耗損已逐漸枯竭，因此在二十一世紀之初，節便能成為最重要的議題之一，而毫無疑問地，LED是最受矚目的節能光源，將可望在十年後進入一般消費市場，所以早已成為世界各先進國家最重視的產業。台灣因為在LED產業上起步甚早，LED的產量居世界第一而產值則居第二位，產業與技術的實力在國際上皆具受到矚目，在國際能見度甚高。LED除了是一個主要的照明光源外，也將因為其壽命長與低污染的特性成為人類節能與環保的重要利器，因此LED在照明上的發展，非常值得期待。國際上近年來普遍認為LED固態光源可望在2012年達到每瓦輸出150 lm(流明)的發光效率，如圖1-1所示，更希望在2020年時達到200 lm的最終目標，屆時LED將成為最普遍與最廣泛使用的光源。

發光二極體產業，從1968年全球第一顆可見光發光二極體問世，至今經過三十幾年的努力，不論在材料或者製程技術上都有很好的進展，使發光二極體具有輝煌的歷史，更開創未來亮麗的前景。發光二極體是一種p-n接面，它能發射出紫外線、可見光或紅外線的自發輻射光。可見光的波長約在380 nm~760 nm之範圍，其中紅光、綠光及黃光發光二極體均逐漸研發成功[1]，並可以得到非常高的亮度，但是藍光發光二極體的進展卻一直非常緩慢。可以實現藍色發光二極體的材料有碳化矽(SiC) [2]、硒化鋅(ZnSe) [3]及氮化鎵(GaN) [4]等族，其中又因為GaN和ZnSe是直接能隙型的材料，因此可以得到高亮度。但ZnSe的材料有可靠度的問題，此類材料多在約300 °C的低溫成長，因此用此類材料做成的發光元件壽命均很短。近年來GaN在藍光發光元件上的應用迅速蓬勃發展，日亞公司在

1993年宣佈成功開發光度1 Cd(燭光)的GaN藍光發光二極體，壽命長達數萬小時 [5]。

爲了使得全彩電子資訊普及化得以實現，目前市面上已有各種不同顏色的發光二極體，包括紅光、綠光、橙光及黃光，但大部分爲低功率及低亮度，而光的三原色中，紅光(650 nm或635 nm)，可以用AlGaAs/GaAs或AlInGaP/GaAs爲材料來研製。目前市面上已有高亮度且高功率的LED及雷射二極體(Laser Diode, LD)，但是藍光及綠光之發光體，欲研製高功率且亮度足以達到顯示器實用程度，仍然付之闕如，AlN-GaN-InN是寬能隙半導體材料，其能隙與晶格常數之關係圖如圖1-4所示。若以InGaN/GaN/AlGaIn爲基礎材料，則可以研製從紅光到深紫光之發光二極體，如此紅綠藍三種光均可以研製，則可以完成全彩色的顯示器。另外，未來交通號誌燈的紅黃綠光，因目前燈泡裝置較耗電源，且有疑似點燈造成交通事故之疑慮，而其中高亮度的黃光、綠光、甚至紅光均有可能以InGaIn/GaN的LED來達成取代傳統燈泡源。

早在1972年氮化鎵材料就開始被研究 [6]，並由美國RCA公司(Radio Corporation of America)成功的研製出藍色金屬絕緣半導體發光二極體(GaN MIS LED) [7]。當時因爲P-GaN成長不易，所以還沒有PN接面的發光二極體；因爲面臨兩大問題：一是找不到合適的長晶基板，二則是P型氮化鎵的長晶技術尚未成熟。後來1981年日本名古屋大學赤琪教授(Professor Akasaki)利用藍寶石(sapphire)當基板，氮化鋁當緩衝層(buffer layer) [8]，有機金屬(CP₂Mg)當作摻雜鎂的來源，其成長完全的薄膜，再經過低能量電子束照射(Low Energy Electron Beam Irradiation, LEEBI) 得到第一顆PN接面的藍光二極體；之後日亞化學的中村修二在1989年開始進行GaN之研究。先在低溫成長GaN薄膜爲緩衝層，並以CP₂Mg成長氮化鎵薄膜，再經直接熱處理(Thermal annealing)而不採用赤琪教授所用LEEBI法。在1991年3月即研製出第一顆PN同質接面的LED [9]。後來成功成長InGaIn薄膜，在1992年12月成長出高功率雙異質界面(Double Heterojunction, DH)GaN LED [4]。接著嘗試成長單量子井(Single Quantum Well, SQW)及(Multi Quantum Well,

MQW)多量子井結構的主動層[10]，並以氧化鋁鎵及氮化鎵做為障壁層，成功的改進了氮化鎵發光二極體的長晶技術。1994年及1995年陸續發表亮度高達2 Cd及12 Cd之藍綠光及綠光發光二極體，且在1996年宣佈出售量已達百萬級之LED。由中村博士之研究歷程可知：研發成功的緩衝層、p型層、主動層及歐姆接觸等技術為LED向前邁進一大步之重要因素。

隨著發紅光、黃光的GaAlInP和發綠、藍光的GaInN材料的開發成功，使發光二極體光效率得到大幅度的提高。近年來高亮度發光二極體出現，因此用途也擴展到照明設備、大型顯示器的背光源、汽車探照燈、手機背光源等。而且將氮化鎵藍光半導體雷射應用於高容量密度的光資訊儲存技術上，例如未來光碟機、數位影音光碟機(DVD)燈資訊家電用品的光學讀寫頭，可以提高數倍的儲存容量，因此成為光資訊儲存系統所需的重要光源。另外它也可以運用在高速電子傳輸電晶體(HEMT)紫外光感測元件上。

然而在此之前，真正支撐台灣LED工業的卻是發光亮度低的指示燈與小尺寸背光源，LED照明的巨大商機仍是處於看得到而觸不到的尷尬形勢。不過最近各方面[11]的成果顯示高功率與高亮度LED的發展已有大幅超越預期時程的趨勢，其中國際高功率LED的領導廠商Lumileds所推出Luxeon K2系列，其發光效率(luminous efficiency) 為1 瓦可達45至60 lm(lm)，3 瓦則為120 lm。而在日本，亦有多家公司所生產之高功率LED可在1 瓦的輸入下達到超過70 lm的光通量，在低功率的承載下甚至有超過100 lm/W 的出光效率。此外，日前國際專業雜誌指出，美商Cree公司之XLamp7090的高功率LED樣品可達到1 瓦輸出70 lm之效率，最新的報導更顯示Cree 已將低功率的LED發光效率推向131 lm/W的驚人數據，使得LED的進展時程已經超越原先預估的時程有二到四年之多。在國內，高功率LED 的發展亦不遑多讓，多家LED封裝廠所生產的高功率白光LED皆具有達到一瓦輸入而有超過40 lm輸出的表現，效率超過60 lm/W 的樣品亦頗多見。在高功率燈具上，擅長散熱科技的新強光電也在日前發布以其散熱引擎為基礎之LED燈泡，分別為四瓦輸入可達240 lm、八瓦輸入每瓦可達465 lm，最新的成果

是135 瓦的燈具可輸出超過5000 lm的亮度。上述國內外在LED的進展，雖使得小功率LED之發光效率漸漸與螢光燈效率相當，但是這樣的表現仍未能使LED可以走入一般照明，主要的原因是LED在發光效率上仍未臻於理想，所以出現許多改善發光二極體出光效率之研究。

對於GaN發光元件而言，增加發光二極體的發光效率不外乎增加內部量子效率 (Internal Quantum Efficiency, IQE) 或增加光萃取效率 (Light Extraction Efficiency, LEE)。內部量子效率與材料本身品質有關，故欲提升內部量子效率須從磊晶方面下手改良，如以磊晶側向成長法(Epitaxial Lateral Overgrowth, ELOG) 方式來減少材料中缺陷dislocation的密度 [12]。在光萃取效率方面的提升，包括改變元件結構之幾何形狀、表面粗糙化來增加光逃脫錐、表面電漿效應或是利用光子晶體，都可用來達成增強出光的效果。這方面在後文2-4會做進一步詳細說明。



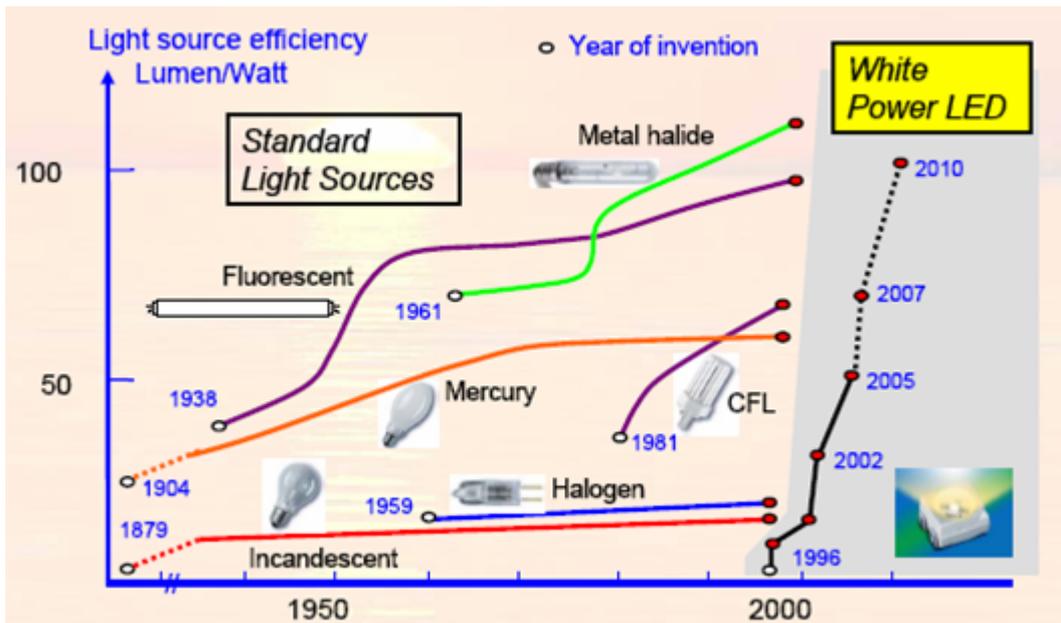


圖1-1 固態照明演進史

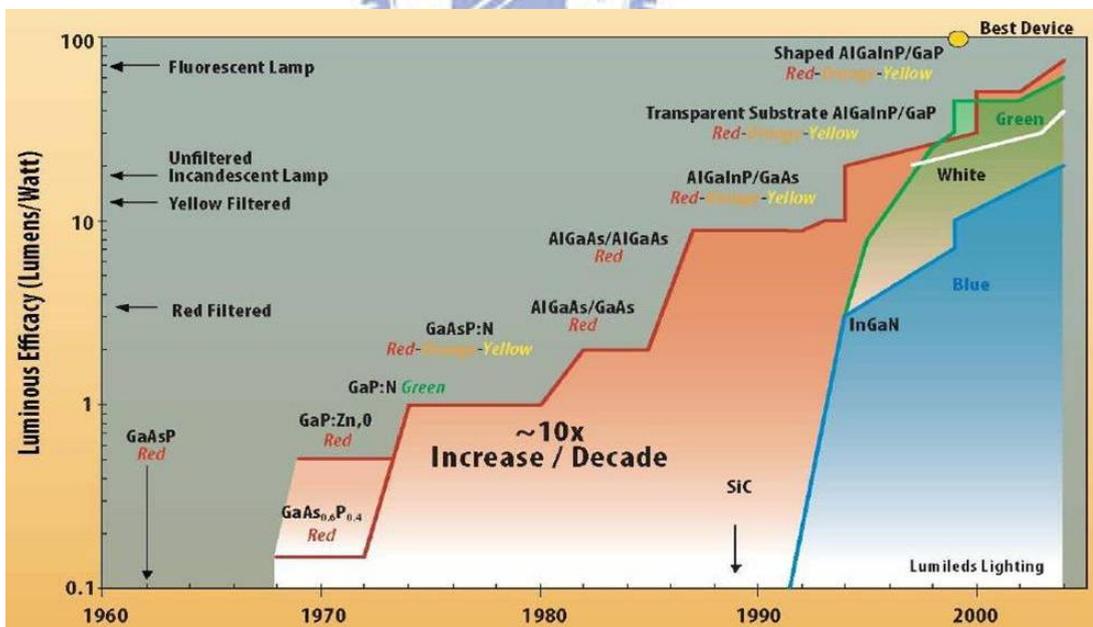


圖1-2 發光二極體的演進史

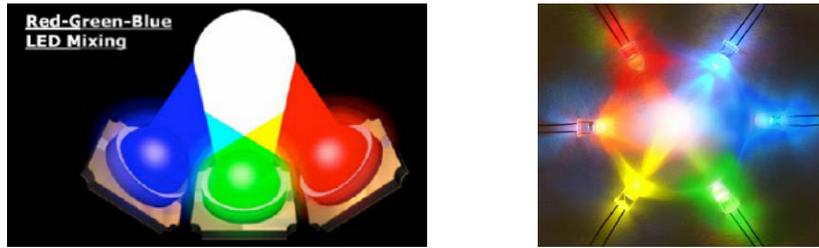


圖1-3 光的三元色：紅、綠、藍光，可利用紅綠藍三色光源混成白光

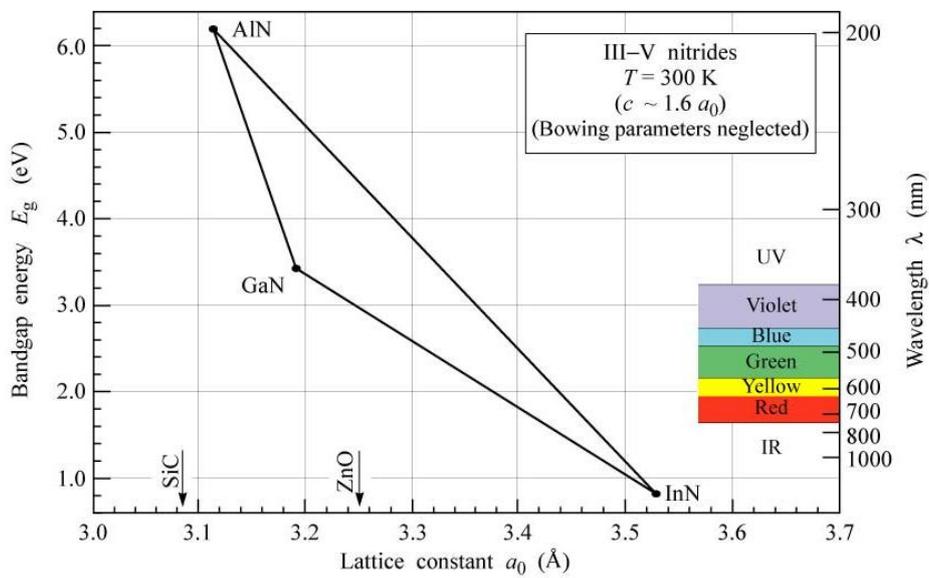


圖1-4 室溫下 III-V 族氮系半導體之能隙對應晶格常數圖

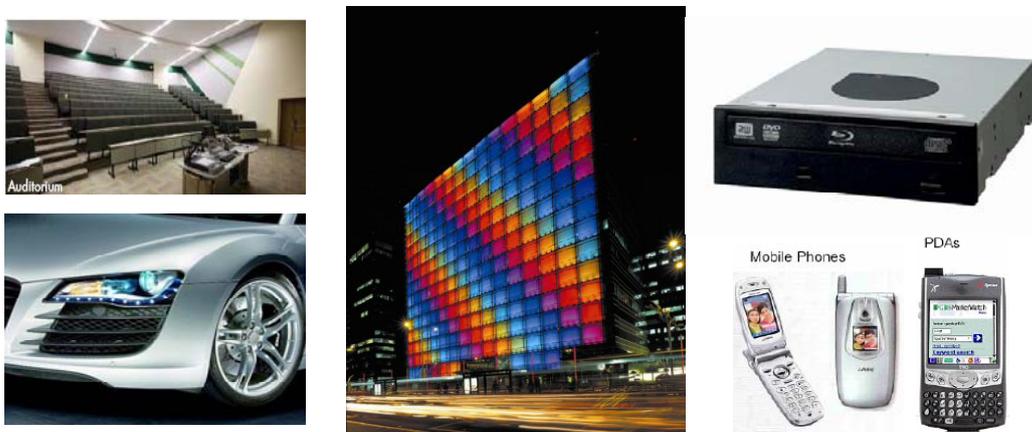


圖1-5 發光二極體可以廣泛的應用在生活環境中

第二章 發光二極體之概要

2-1 發光二極體之基本原理

發光二極體將電能轉換成光能而輻射出來，輻射能量的轉換發生於兩個階段：首先，由於施加電能使得半導體中的載子能量高於平衡狀態的值，其次，這些載子在更高的能階狀態下，以光子自發輻射的狀態釋放出它們的能量，而這些能量相當於半導體能隙 E_g 的大小。對於均勻摻雜p和n型半導體的物質，當這兩界面結合時會形成一個p-n界面，在p-n界面提供一個順向偏壓時，電流載子的能量增加，在順向偏壓下，少數載子注入界面的兩側，且這些多餘的少數載子(excess minority carries)擴散至界面與多數載子複合，整個自發放射(spontaneous emission)的過程見圖2-1。在界面兩側多數的少數載子會與多數的載子複合輻射而產生頻率為 ν 的光子，其關係式如下所示：


$$h\nu = E_g \quad (2-1)$$

少部分的少數載子會以非輻射的方式複合，而這些載子的能量則是以熱的型式消失在晶格中。輻射複合的比率正比於順向偏壓的注入比例。儘管有部分的少數載子擴散至遠離界面的區域而發生複合，大多數的複合作用還是發生在界面邊界。依照這種方式，二極體的順向電流流動式依靠少數載子的注入，被注入的少數載子在該區域與多數載子進行複合來放出能量。當施加逆向偏壓於發光二極體時，橫過空乏區不會發生載子注入的情形，因而也不會有光的放射。

少數載子與多數載子複合放出的能量和光的關係可以下式所示：

$$E_\lambda = h\nu \quad (2-2)$$

E_λ ：電子或電洞所放出的能量

在實際發光二極體的情況， E_λ 隨著所使用物質的能隙和使用的情況而不同，以及摻雜種類和摻雜量的不同， E_λ 的值會有稍微的差異性，由圖2-2來說明半導體材料特性對於光的放射時，放射的波長或能量接近於能隙的大小是很重要的。

其中 躍遷過程的形式包括：帶到帶(band to band)、雜質到帶(impurity to band)、施體到受體(donor to acceptor)、激子(exciton)的躍遷。文獻中 [13]提到GaN材料中有可能發生的光激發躍遷過程有：激子的躍遷 (excitonic transition)、帶到受體或施體到帶躍遷(free to bound transition)、施體到受體躍遷(donor to acceptor transition)、缺陷相關的躍遷(defect related transition)。由於材料特性使得GaN材料具有更多種形式的躍遷，因此發光光譜更加複雜，如圖2-3所示。發光二極體放出光的波長主要與樣品的摻雜、雜質能階的範圍及提供的電壓有關。

2-2 提升發光二極體之光萃取效率

早在30多年前，發光二極體就已問世，但直到最近幾年由於有機金屬化氣相磊晶沉積技術之快速發展，使得高亮度發光二極體得以誕生。高亮度發光二極體的發光基本原理基本上和發光二極體的原理是一樣的，兩者的差異主要在於光萃取效率之改善。在討論如何改善之前，先讓我們了解有關發光二極體各項效率參數的定義：

發光二極體的外部量子效率(External quantum efficiency)：

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{\text{每秒從發光二極體射入空氣中的光子數}}{\text{每秒注入發光二極體的電子數}} = \eta_{\text{int}}\eta_{\text{extraction}}$$

內部量子效率(Internal quantum efficiency)：

$$\eta_{\text{int}} = \frac{\text{每秒從主動層發出的光子數}}{\text{每秒注入發光二極體的電子數}}$$

光萃取效率(Light extraction efficiency)：

$$\eta_{\text{extraction}} = \frac{\text{每秒從發光二極體射入空氣中的光子數}}{\text{每秒從主動層發出的光子數}}$$

當一個電子越過能障到達 p 型區時，可以自由的移動然後和電洞結合產生光子此種復合稱為輻射復合(radiation recombination);而非輻射復合(nonradiation recombination)是指電子陷入缺陷(defect)中，發出的能量不是光而是轉為熱能，將發生輻射復合產生的光子數與注入電流越過能障的電子數的比例命名為內部

量子效應。材料本身成長的品質即會影響發光元件的內部量子效應，而原本發光二極體之光萃取效率低到只有幾個百分比，歸納其原因主要有：1.電流分佈不當 2.光被元件本身材料吸收 3.當光自元件射出至空氣中，因為半導體材料和空氣折射率之間的差異，導致光的損耗。以下分別針對此三點作出說明：

2-2-1. 電流分佈不當

對藍光發光二極體而言，p型Ga_N摻雜不容易調高，在Ga_N或InP材料中，成長p型摻雜薄膜大都採用Zn為主要摻雜物，但在Ga_N薄膜中若用Zn為摻雜物，因其能階較深，即使成長完再經熱處理，薄膜導電性仍接近絕緣體，無法得到高濃度的p型氮化物薄膜。通常採用Mg摻雜成長的薄膜，其電阻係數都大於 $10^6 \Omega\text{-cm}$ ，而且在熱處理之前，薄膜呈現半絕緣體的特性，其主要原因為Mg易與H結合成Mg-H複合物，使得Mg無法成為受子來提供電洞，所以利用MOVPE法在氫氣當承載氣體之環境下成長Mg摻雜之Ga_N薄膜時，Mg-H複合物Mg摻雜之Ga_N薄膜具有高電阻性。而p-Ga_N的高電阻性，造成電流在金屬下緣容易產生擁擠之現象(current crowding)，如圖 2-4，注入之電流無法在主動層均勻擴散，且當電流到達活性層復合發光，此處的光會被金屬接觸所遮蓋，無法向上射出，因此為解決此項問題，因應而生幾種改善方法：

(1) 調變歐姆接觸 (ohmic contact modification)

原始的金屬歐姆接觸形狀是圓形，見圖 2-5(a)。此種形式的歐姆接觸，不只會阻擋光的輸出，而且也會使電流集中在歐姆接觸的正下方造成電流擁擠。一種改良歐姆接觸的形式是在圓形接觸周圍加一些指狀的金屬佈線，見圖 2-5(b) 此種金屬接觸是最常用的，圖 2-5(c)為另一種形式，除了加指狀分佈線外又在外圍加一圈金屬圈，此種金屬接觸形式通常只用在尺寸大的發光二極體晶片，歐姆接觸調變在片電阻不是非常高的時候才能有效的增強電流分佈。

(2) 製作透明導電的電流分佈層

另一個促進電流分佈的方法就是在材料與金屬接觸之間成長一層透明的導電層，見圖 2-6。早期的電流分佈層是一層具良導性的金屬薄膜，雖然對電流擴散有改善，然而金屬本身對光穿透性不佳，故使用透明導電氧化物(Transparent Conducting Oxide TCO)作為電流分佈層的想法就出現了。氧化銦錫 (ITO, Indian tin oxide)具備優良的導電性，化學穩定性與適當的蝕刻性，是目前工業界最普遍使用的透明導電氧化物，在 p-GaN 上長一層 ITO 當作電流分佈層，此一方法為工業技術研究院光電工業研究所(OES)首先採用並成功的做成高亮度的 AlGaInP 發光二極體，已獲得專利，現此法以為晶元公司應用來生產高亮度發光二極體。ITO 的材料特性在 3.2 有較深入的討論。

ITO 可以使用濺鍍或蒸鍍法在 p 型半導體材料上 ITO 薄膜之導電性優異 ($5 \Omega/\text{cm}^2$) 而且穿透率在紅黃波長超過 90%，在藍光 460nm 經過最佳化亦有 90% 的穿透率，欲在 AlGaInP 發光二極體表面製作 ITO 電流分佈層，由於 ITO 與 AlGaInP 之間不易產生歐姆接觸，所以要成長約 50Å 厚的 GaAs 在 ITO 與 $(\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 造成有一些光被吸收 Y.H.Aliyu [14] 等人在 GaAs 與 AlGaInP 之間加一層漸變層以減少 AlGaInP 與 GaAs 之間電障不同而產生之電阻，圖 2-7(a) 為 J.F.Lin [15] 用 ITO 在 AlGaInP 發光二極體製作電流分佈層之結構圖，圖 2-7(b) 有無 ITO 層光強度元件上分布之比較 2-7(c) 為比較有無 ITO 時的元件 L-I 圖。

2-2-2 光被元件本身材料吸收

一般發紅光的發光二極體，是使用 GaAs 為基板，而 GaAs 為有色光吸收材料。因此由主動層所發出來的光將會有一半被基板所吸收，因此，若能使用可以穿透光的基板，將使得光輸出大為增加。圖 2-8(a) 為使用 n-GaP 取代 GaAs 作為基板的製作流程，在 GaAs 上利用 MOCVD 方式成長 AlGaInP 及 p-GaP 之後，使用化學蝕刻法去除 GaAs，然後在高溫和壓力下，將 AlGaInP 和 n-GaP [16] 結合。圖 2-8(b) 為 604.1nm 發光波長在室溫下，使用不同基板所呈現不同的光輸出，比

較(a)(b)兩條曲線，可得使用透明基板(Transparent substrate)的元件其發光強度為會吸收光基板(Absorbing substrate)的 2 倍。

2-2-3 半導體材料和空氣折射率之間的差異

當光自一種物質其折射率為 n_1 正向入射至另一物質其折射率為 n_2 時，一部份的光會反射，此損失為Fresnel損失。圖 2-9 即為當光的入射角大於臨界角 α_c ，全反射現象導致光損耗之示意。

一般的反射係數(Reflection coefficient) R 定義為

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (2-3)$$

而穿透係數(Transmission coefficient) T 為

$$T = 1 - R = \frac{4n_1n_2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (2-4)$$

如果光由GaN($n_1=2.5$)正向射至空氣($n_2=1$)，將數字代入上式，其穿透率為 81.6%；然而，若光以和界面夾某一角度入射，行進方向會遵守 Snell 定律：

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2-5)$$

在光由密介質入射疏介質的情況下($n_1 > n_2$)，要考慮全反射(Total Reflection)現象只有在臨界角(Critical Angle)內入射之光可以穿透界面，此臨界角等於

$$\theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (2-6)$$

代入 GaN 及空氣之折射率，可得僅在入射角小於 23.5 度情況下光可穿透至空氣中，其餘皆無法由表面透出，在材料內部反射或被吸收造成光損耗，不能有效利用以下是過往文獻所提出的改善方法：

(1) 改變元件結構之幾何形狀 (Geometrically Deformed Structure)

一般發光二極體多用正方形或長方形之結構，因為容易製造但是也限制了光的輸出，因此有人提出將發光二極體的形狀改變。1964年時A.R.Franklin及R.Newman [17]首先提出，他們將發光二極體作成漏斗形狀(Funnel Shaped)和普通

半圓柱形的作比較，光路徑因為漏斗形的傾斜面而增加光的輸出結果漏斗形發光二極體之光輸出要比圓柱形的發光二極體超過6倍。M.R.Krames[18]等人用特別斜角形刀片將元件做成與垂直面相差 35° 之截頂反面金字塔狀(Truncated Inverted Pyramid TIP)的發光二極體，見圖2-10(a)(b)，與大面積界面(Large Junction, LJ)的發光二極體相比，其外部量子效率提升了40%。

(2) 表面粗糙化 (Textured Semiconductor Surfaces)

I.Schnitzer [19]等人建議將發光二極體的表面進行粗糙化，因為粗糙的表面可使光線以隨機的，也就是經過無規則以不同的入射角在多種接觸面上將光散射出元件至空氣中，如圖2-11所示：

I. Schnitzer 設計如圖 2-12(a) 的結構，表面粗化則用 H.W.Deckman 及 J.H.Dunsmuir [20]所創之自然平版印刷術(Natural Lithography)，將 $0.2\ \mu\text{m}$ 直徑的聚苯乙烯小球用浸入(Dipping)法或者旋轉塗佈，這些小球用來做mask以 Cl_2 幫助 Xe^+ 離子對AlGaAs表面進行蝕刻，用此法製成之發光二極體其光輸出與表面未經處理過的發光二極體相比較結果如圖2-12(b)，粗化表面將發光二極體之外部量子效率由9%提升至30%。

在氮化鎵材料方面，Stocker [21]在1998年發表使用KOH加上 H_3PO_4 在a平面及m平面的氮化鎵材料上可以有效蝕刻，在2000年更在氮化鎵表面做出金字塔型奈米結構，而T.Fujii [22]在2004年利用光致電化學反應法亦在氮化鎵表面製成金字塔型結構，見圖2-13有效提升發光二極體之發光效率為原本之2到3倍。Y.J.Lee [23]利用 H_3PO_4 在高溫下將藍寶石基板蝕刻出具規則方向性之粗糙表面，如圖2-14，在其上製作之發光二極體，相較未做處理之基板所做出的元件，亦可提升發光效15%。

(3) 表面電漿效應 (Surface Plasmon Effect)

表面電漿共振為金屬介面上電荷之同調擾動，是一種存在於金屬與非導電介

質界面的物理現象，可藉由外加電子讓金屬表面垂直分量上形成不連續的電場，使金屬內的自由電子獲得入射電子的能量，使其沿縱向做共振運動，且激發薄金屬層及含有待測物介電層界面之電漿波，其傳導方向是沿著晶體界面，所以又稱表面電漿波^[1]，如圖2-15所示。共振產生時，外來的電磁場能量會被表面電漿波所吸收，使得共振區域出現局部電磁場強度的增加。而表面電漿波行進時，因為動量耗損而達到與光子動量守恆進而轉為光子，使出光率提升。

表面電漿波，為一電場振盪平行於入射面的橫磁模態(TM mode)^[24]。對橫電模態(TE mode)電磁波，其在金屬表面上沒有垂直方向電場分量，無法使自由電子密度改變，故不會形成表面電漿共振的現象。因此假設TM mode的電磁波從介電質入射到金屬層，並帶入Maxwell's方程式、電場與磁場的邊界條件，即可得到圖2-16的色散曲線。又從圖中可知表面電漿波落在光波之彌散曲線的右方，因兩曲線並無交點，所以入射光波無法直接激發位於界面上之表面電漿子。因此可藉由某些特殊之表面電漿耦合器，如稜鏡(Prism)或光柵^[1](Grating)等，使入射光波能夠激發出表面電漿波，使表面電漿共振產生，即有機會使發光二極體之出光率提高。^[25]

(4) 光子晶體 (Photonic Crystal)

光子晶體的現象是由E.Yablonovitch和S.John在1987年分別提出^{[26][27]}。他們發現在週期性排列的晶體中，光子的行為會類似電子在半導體的反應，而電子在晶體中其位能可視為週期性的函數，根據 Schrodinger 方程式所得的解，發現電子不能存在於某些能量範圍，這些範圍稱做能隙，而光子在週期性的介電係數在某些頻域會產生破壞性干涉，使得電磁波無法存在於這些週期性結構，稱之為光子能隙 只有不在光能隙能量內的光才能穿透否則要被反射出，所以在光子晶體中，有一些能量的光子不能夠穿透晶體而要被反射出，此現象可以被用來應用在發光二極體上以增強其光輸出。製作光子晶體常使用的方法是在半導體上用化學蝕刻法或是RIE做成有規則排列的孔洞，另一種方法是在基板上成長一排排有

規則的圓柱形或其他形狀的結構。

M.Boroditsy[28]等人用RIE法將InGaAs/InP雙異質結構蝕刻成如圖2-17(a) 形狀之光子結構，其中光能隙的能量會隨著孔洞之間的距離 a (晶格常數)改變而改變，他們做了樣品ABC，其晶格常數分別為 $a=600, 760, 900$ nm，然後量測其光輸出之頻譜及效率，和沒有作光子晶體之樣品做比較，結果在圖2-17(b)，由圖可知，PL之信號隨晶格常數之增加而增加，當 $a=900$ nm時，其量出之效率高達70%。

2-3 發光二極體之特性量測

我們將製作完成的元件以光學量測系統，如圖2-18所示；來進行光性與電性的量測。設備是使用電腦來控制所有的儀器運作包括量測與實驗數據的紀錄，並用一般最普及的NB-GPIB IEEE-488卡來做儀器間的連結，使用的連續電流源是KEITHLEY 238，測量LED光強的是Newport Model 1835-c。使用CCD拍下LED的光強分佈影像。



2-4 有限時域差分法 (FDTD)

有限時域差分法(finite-difference time-domain, FDTD)是一種廣泛使用於電磁波模擬的數值方法，其主要是將時域的馬克士威方程式(Maxwell's equations)從原本微分方程式轉為差分方程式，進而程式化，以電腦模擬電磁波傳遞的情形。這個方法有推導容易，適合計算複雜結構的優點。

Yee [29]在1966年提出這個方法，雖然推導計算直接，但是相對的需要許多運算資源，當時的電腦運算速度慢而且記憶體少，因此並未受到重視。隨著時代演進，電腦在計算的速度與精確度不斷提升，FDTD才受到重視，也使有限時域差分法的模擬範圍越來越廣，從天線模擬、高頻電路、光子晶體甚至用以聲波在聲子晶體的模擬都可以見到FDTD的應用。

FDTD是從微分型式的馬克士威方程式推得，在真空中無源的馬克士威方程

式

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}_v\end{aligned}\quad (2-7)$$

FDTD主要是將其中的法拉第定律以及安培定律由微分作差分化，先考慮一維以x方向傳播的電磁波，並且電場極化方向在z方向：

$$\begin{aligned}\mu_0 \frac{\partial H_y}{\partial t} &= \frac{\partial E_z}{\partial x} \\ \epsilon_0 \frac{\partial E_z}{\partial t} &= \frac{\partial H_y}{\partial x}\end{aligned}\quad (2-8)$$

在離散化時使用中央差分(central difference)的技巧，將原本對時間以及對空間的微分轉為差分：

$$\begin{aligned}\frac{\partial F_i}{\partial t} &= \frac{F|_i^{n+\frac{1}{2}} - F|_i^{n-\frac{1}{2}}}{\Delta t} \\ \frac{\partial F^{n+\frac{1}{2}}}{\partial x} &= \frac{F|_{i+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} - F|_{i-\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta x}\end{aligned}\quad (2-9)$$

其中i是電磁場空間上第幾個切割點的位置，而n表示時間上第幾個時間格點，這樣表示法稱Yee's notation

$$t = n \Delta t$$

$$x = i \Delta x$$

因此先前微分型式的法拉第定律以及安培定律差分化可得到

$$\begin{aligned}E_z|_i^{n+1} &= E_z|_i^n + \frac{\Delta t}{\epsilon_0} \frac{H_y|_{i+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} - H_y|_{i-\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta x} \\ H_y|_{i+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} &= H_y|_{i+\frac{1}{2}}^{n-\frac{1}{2}} + \frac{\Delta t}{\mu_0} \frac{E_z|_{i+1}^n - E_z|_i^n}{\Delta x}\end{aligned}\quad (2-10)$$

式(2-10)就是一維的FDTD的演算式。

在FDTD中，Yee所提出來的電場與磁場在空間上的分布是交錯的，因此先

將整個計算域的空間切割成許多的網格格點，而每個格點如圖分布不同方向上的電磁場，這種格點叫Yee lattice，如圖2-19，而因為中央差分的緣故，電磁場在時間上也是交錯的，因此整個FDTD在實作時將會是一個隨時間而變的疊代演算，計算整個空間的電場後，再計算下個時間點的磁場。

FDTD相對於其他的數值方法有著推導容易，並可以觀察電磁波隨著時間的變化情形的優點，故本文採用此法來模擬，在不同高度的奈米柱狀結構，光由半導體材料內部發射至空氣中，輸出光能量之變化。



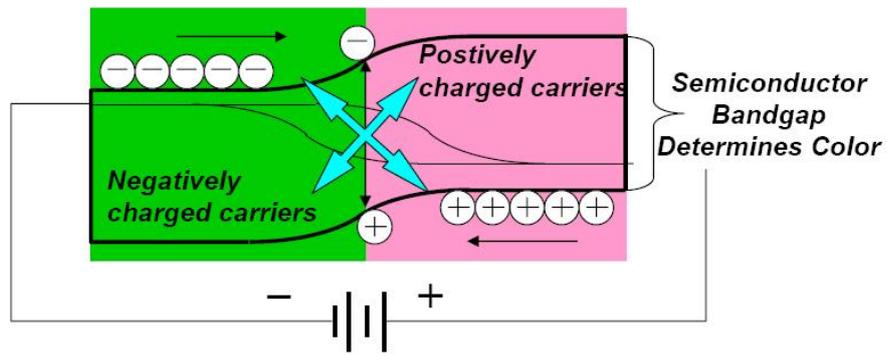


圖2-1 發光二極體中，電子電洞復合放光的過程。

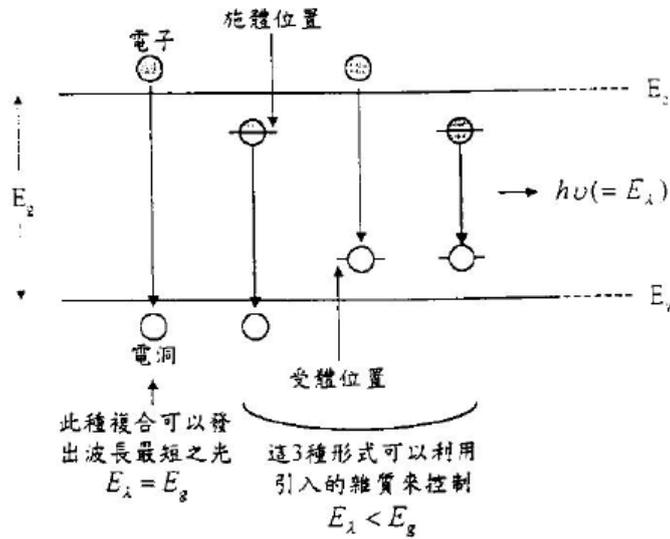


圖2-2 發光二極體中電子與電洞各種型式的復合過程

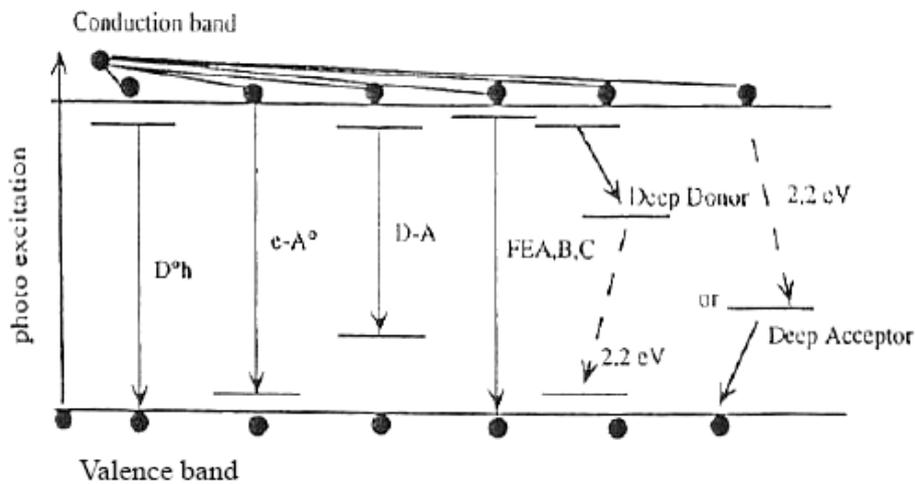


圖2-3 氮化鎵材料中 各種光激發躍遷的過程

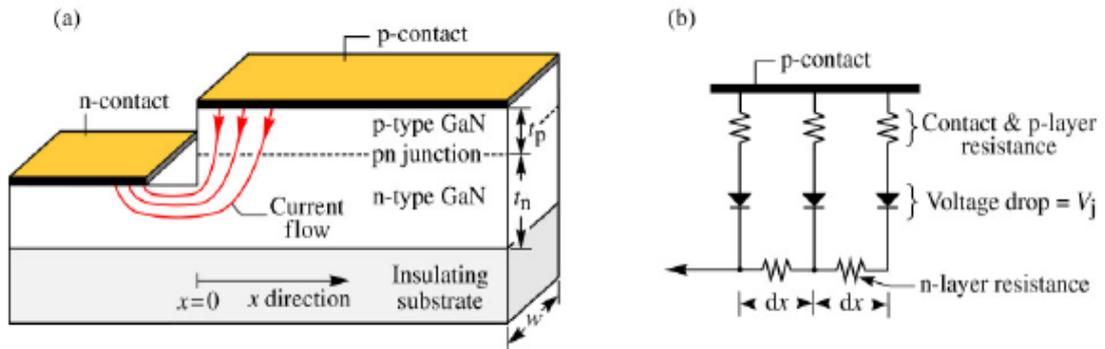


圖2-4 (a)在氮化鎵有平台結構的發光二極體中電流擴散的示意圖 (b)注入電流傾向沿著電阻值較小的路徑流動，容易集中在平台邊界的部份，形成電流擁擠

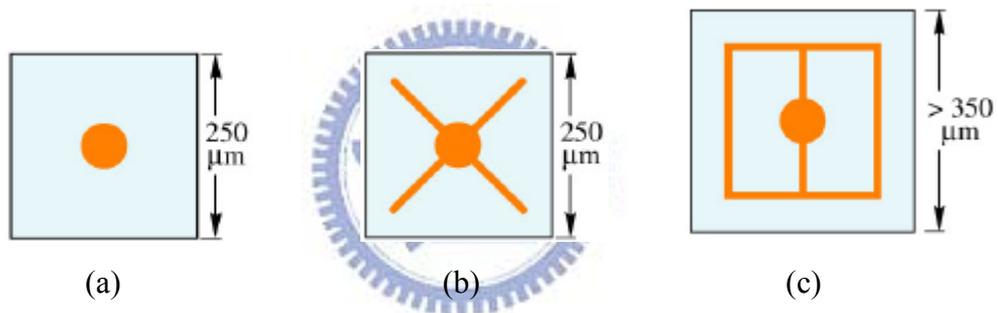


圖 2-5 (a)圓形金屬接觸 (b)交叉形狀的金屬接觸加上圓形電極 (c)典型用在大尺寸發光二極體的金屬接觸形狀

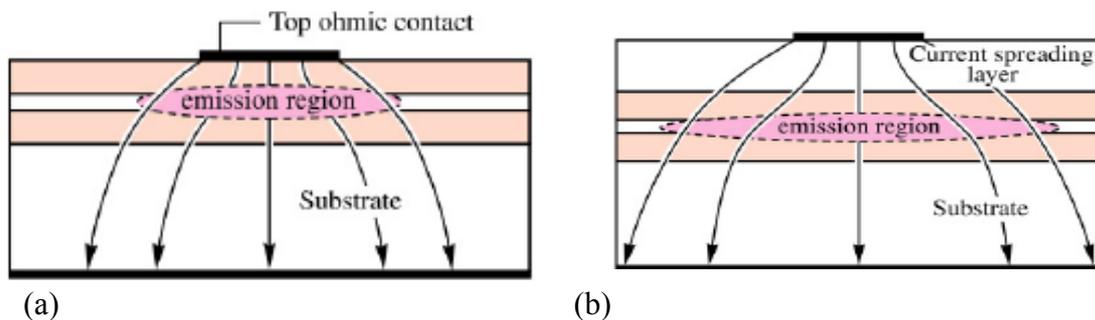
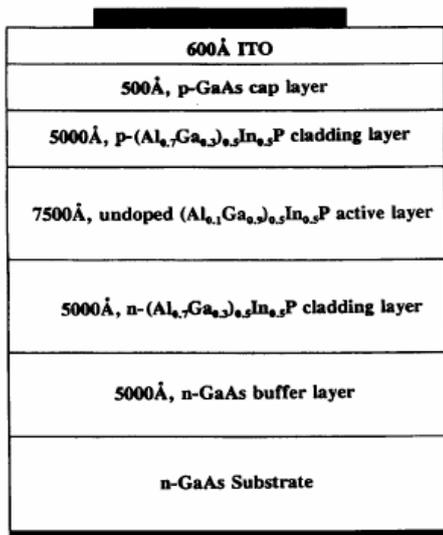
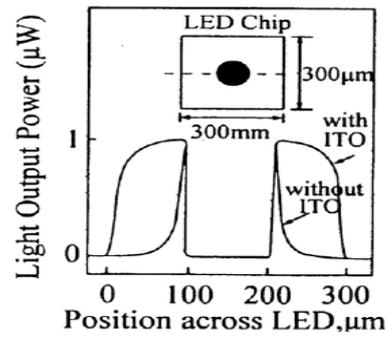


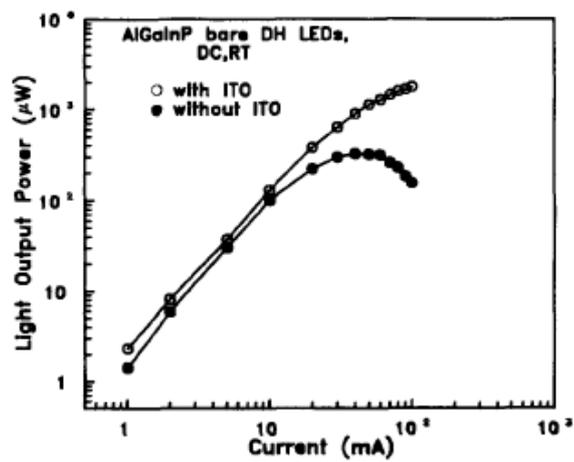
圖2-6 (a)傳統發光二極體電流擴散集中在電極的正下方 (b)電流擴散層可有效讓電流均勻擴散在元件內部流動



(a)

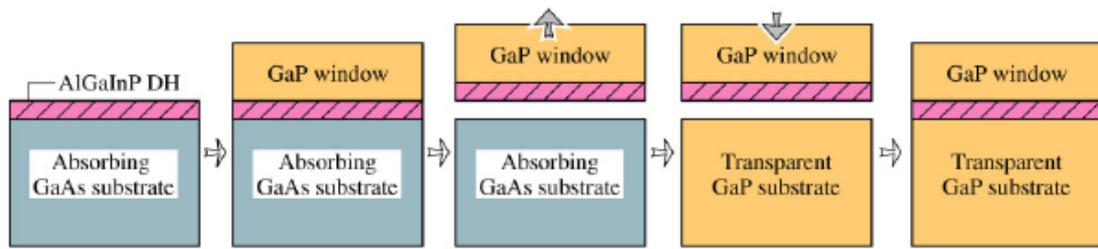


(b)

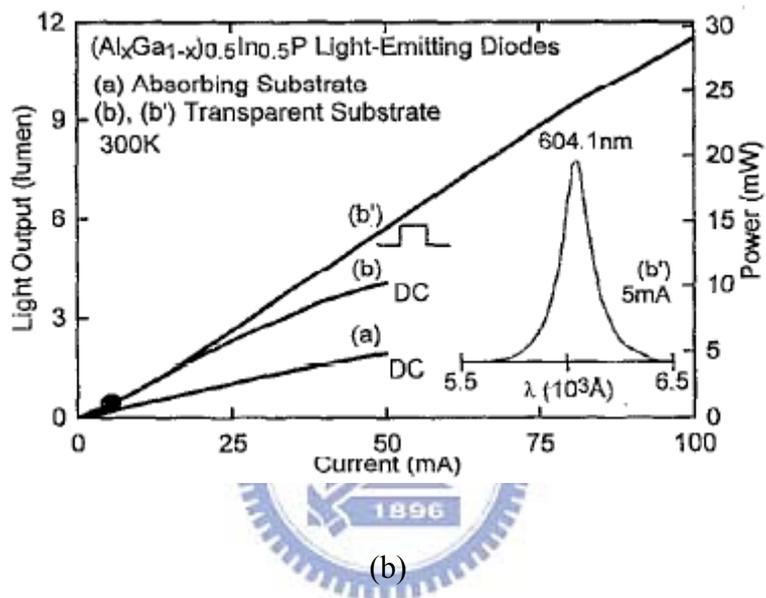


(c)

圖 2-7 (a) ITO/AlGaInP LED 結構圖 (b)有無 ITO 層光強度之比較 (c)有無 ITO 層光輸出功率與電流之關係



(a)



(b)

圖 2-8 (a)使用晶圓鍵合將 AlGaInP LED 接合到透光的 GaP 基板之步驟

(b)室溫時在波長 604.1nm 比較不同情況時光輸出與電流關係圖

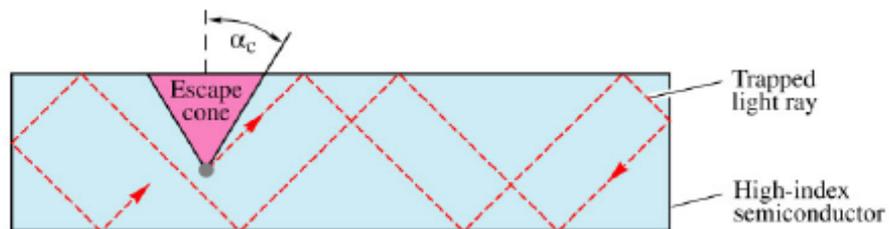
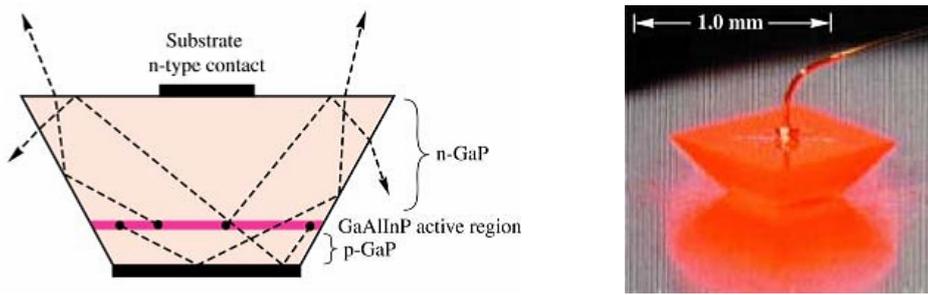
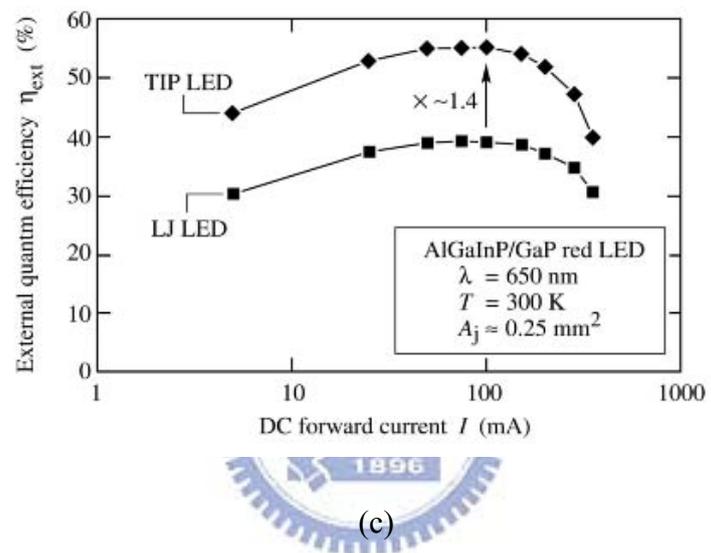


圖 2-9 當光的入射角大於臨界角 α_c 因為全反射現象導致光無法射入空氣而被侷限在半導體內



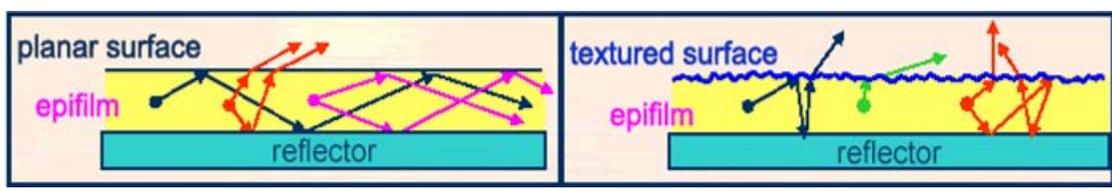
(a)

(b)



(c)

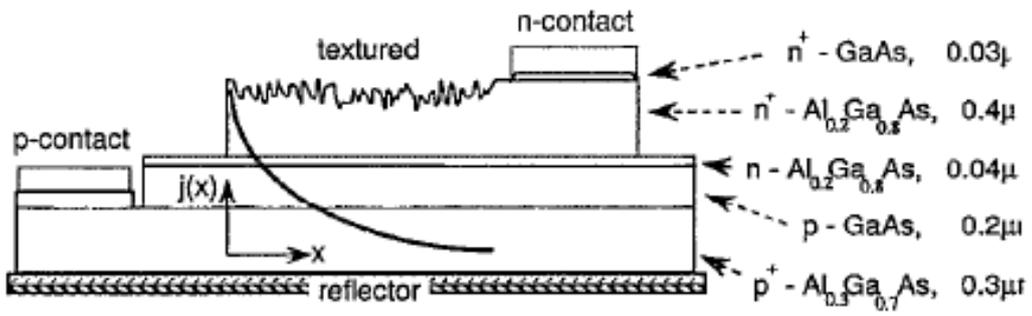
圖2-10 (a)AlInGaP/GaP截頂反面金字塔形發光二極體之截面及光路徑圖(b)截頂反面金字塔形發光二極體之微米級影像 (c)比較截頂反面金字塔形與大面積接面發光二極體的外部量子效率與電子之關係



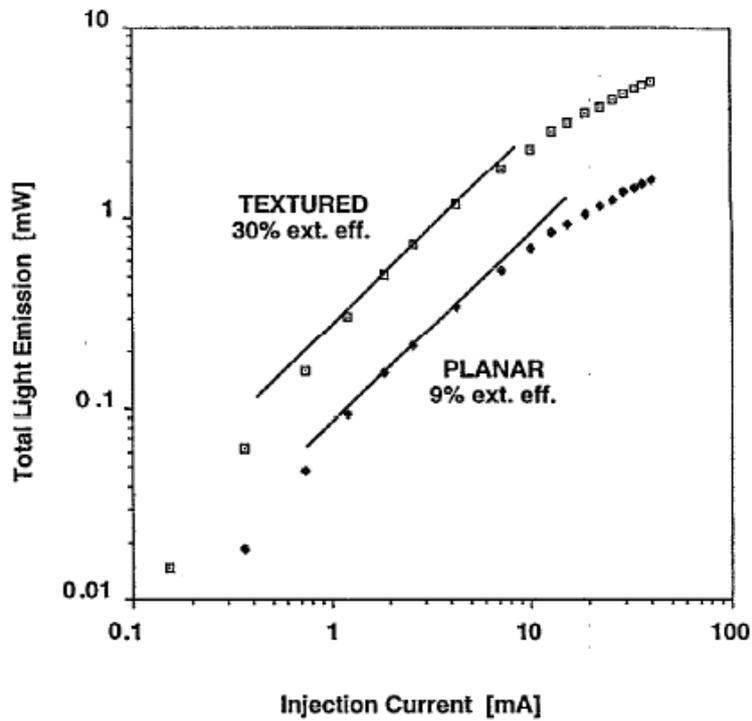
(a)

(b)

圖2-11(a)光在平面結構之反射 (b)光在粗糙表面結構之反射 (b)結構有比較強的表面散射



(a)



(b)

圖 2-12 (a) I. Schnitzer 在發光二極體表面粗化的結構圖 (b) 有無表面粗化發光二極體光輸出功率與電流之關係

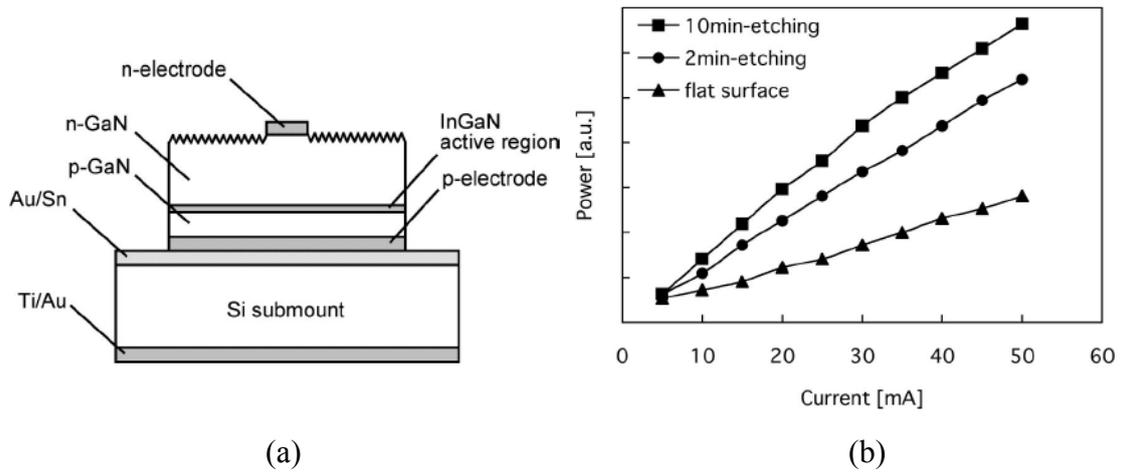


圖2-13 (a) T.Fujii在垂直注入型發光二極體表面粗化之結構圖 (b)不同蝕刻時間製作的表面粗化與平坦表面的發光二極體輸出功率與電流之關係

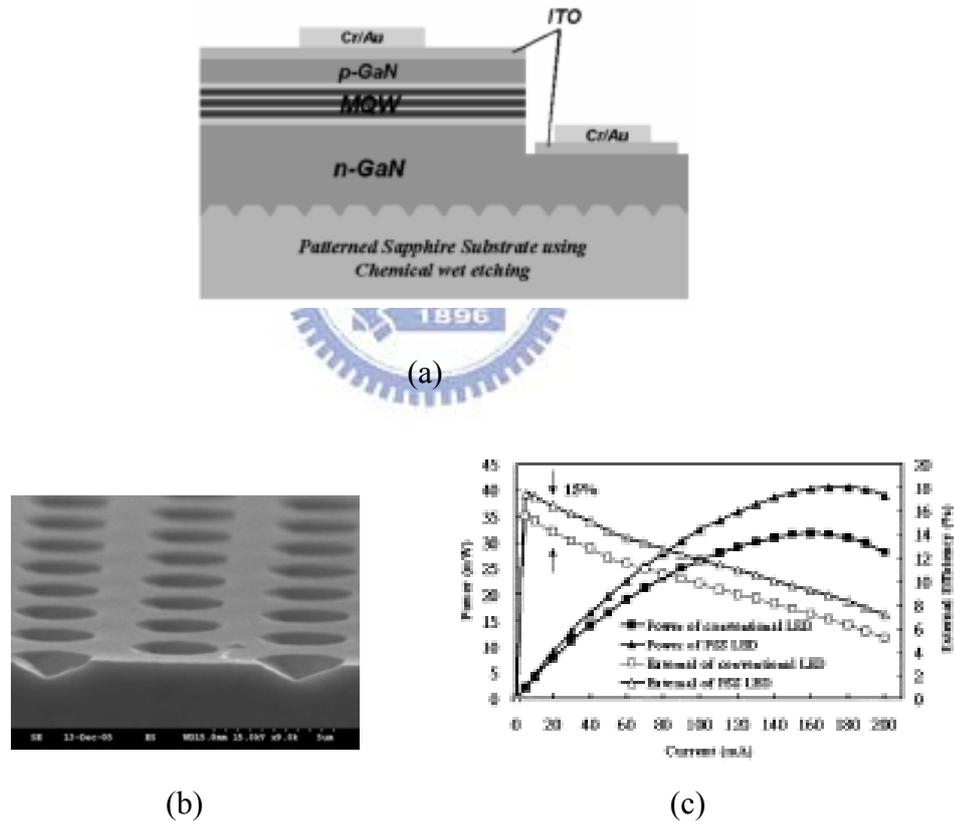


圖2-14 (a) Y.J.Lee在藍寶石基板蝕刻粗糙表面的結構圖 (b)利用 H_3PO_4 在高溫下將藍寶石基板蝕刻出具規則方向性之粗糙表面 (c) 有無基板表面粗化發光二極體光輸出功率和外部量子效率對應電流之關係

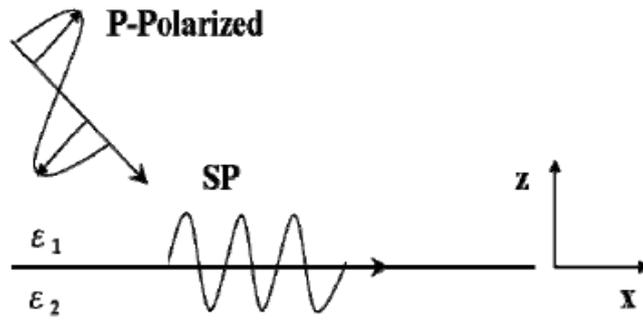


圖2-15 電磁波在晶體表面激發表面電漿波之示意圖

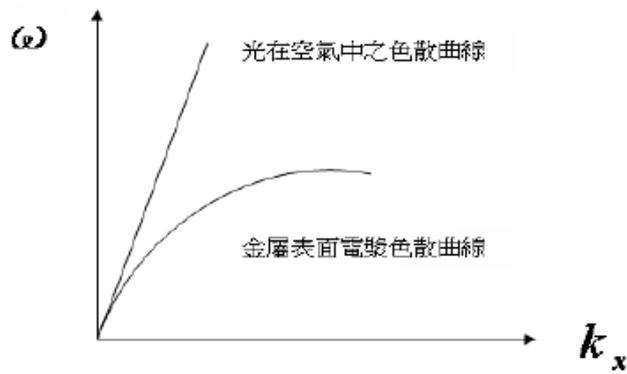
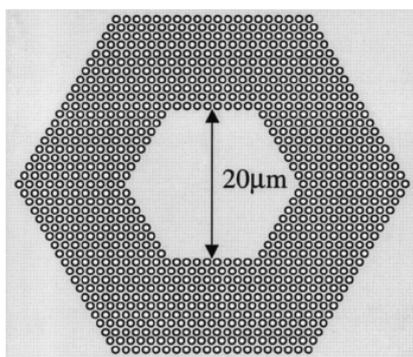
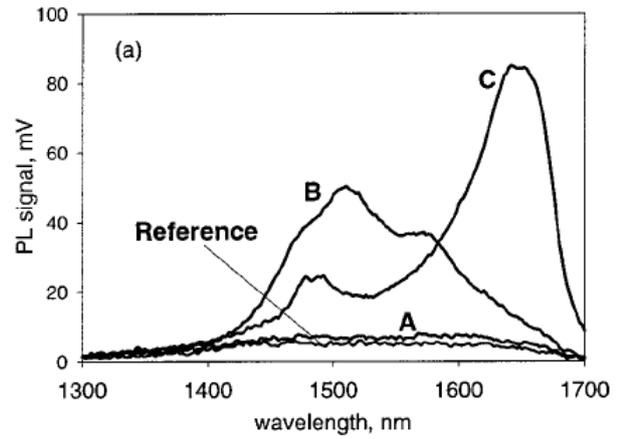


圖2-16 金屬表面電漿之色散曲線圖



(a)



(b)

圖2-17 (a) M.Boroditsy用RIE法將InGaAs/InP雙異質結構蝕刻出光子晶體之形狀

(b)有無光子晶體之樣品做光輸出之頻譜及效率比較

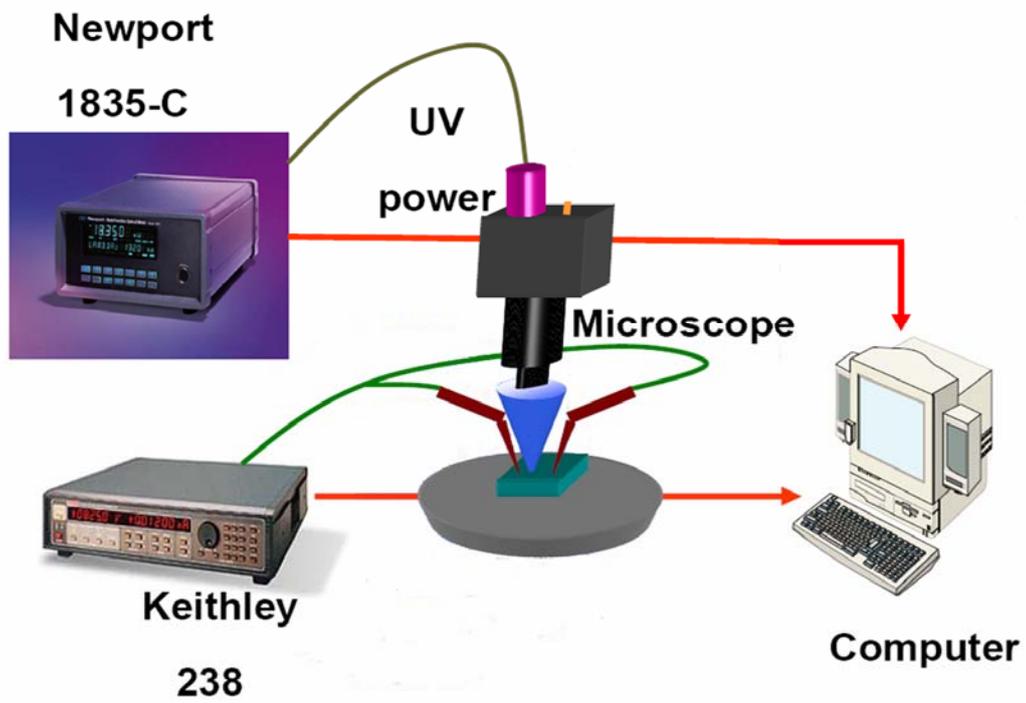


圖2-18 光學量測系統

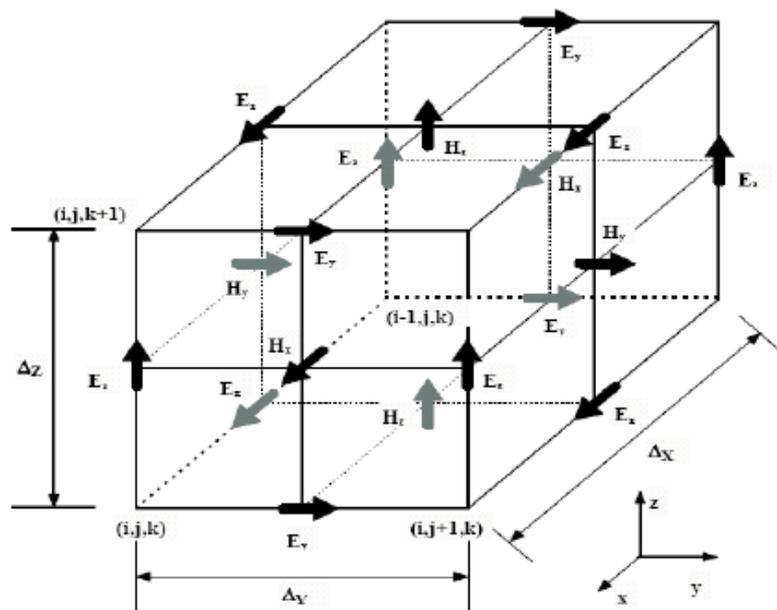


圖2-19 Yee lattice之示意圖

第三章 氧化銦錫奈米結構薄膜製作與特性分析

3-1 奈米結構抗反射層原理

在傳統上抗反射薄膜的主要原理乃是利用入射波通過薄膜會有穿透及反射的特性，當光線通過薄膜介面時，部分光線透射，部分光線反射；通過的光線經過薄膜抵達另一介面時，亦會有部分光線透射，部分光線反射，若控制薄膜之光學厚度為入射波波長的 $1/4\lambda$ 的奇數倍 [30]，讓反射波型形成破壞性干涉，如圖3-1所示，即可得到反射率為零之抗反射效果，進而提升光穿透，但對其他波長的反射率非為零。但是近年來，開始有人採用了奈米結構的薄膜 [31]，由於其次波長的奈米結構，具有折射率漸變的特性，因此展現了涵蓋寬頻譜的抗反射層奈米結構薄膜。

過去應用的抗反射層材料多以二氧化矽(SiO_2)及氮化矽(Si_3N_4)為主，這些材料皆為非導電性材料，除了具有增加光的穿透率，還有隔絕空氣保護元件的作用。在近年來ITO這種透明電極材料開始應用在發光二極體上，主要由於其高透光率及低電阻率，同時具有增加光穿透及增加電荷吸收的特性。但仍有其缺點，為表面製作奈米結構不易，因此如果要藉由奈米結構來提升其光穿透率，必須經過特別處理。在本研究裡，我們採用一種斜向電子槍沈積法 [32,33]，設法直接利用沈積的方法製作奈米結構在發光二極體的表面。

在傳統上抗反射薄膜的製作主要是在界面上鍍上一層或多層膜，其光學厚度為入射波波長的 $1/4\lambda$ 的介電質層，其材料常見如 SiO_2 、 Si_3N_4 、 TiO_2 、 MgF_2 等，其對應的折射係數，參照表3-1。在設計抗反射層時除了必須考量其厚度外，還必須選擇折射係數適合的材料，最適合做為抗反射層的材料需要滿足

$$n = \sqrt{n_0 n_s} \quad (3-1)$$

1983年W.H.Southwell [34]提出漸變性折射係數(Graded Refractive Index)的抗反射層具有寬頻譜且具大角度入射的效果。推論假使其介電質的折射率能夠以連續且漸進的方式改變，將可使光學上的反射率大幅下降，提升光穿透率。近年

來，由於奈米技術的突飛猛進，利用結構性上的漸變結構，達到光學的折射率漸變效果，此種結構的尺度都小於一個波長，也稱次波長結構(SWS) [35]，如圖3-3所示。這種結構由於小於一個波長，對入射光而言，不會產生干涉及繞射的效果，會因為空間中介質的疏密比例造成折射率的改變，而由於其折射率漸變的效果，就可以降低入射光因為折射率差異而造成的反射。在奈米尺度下製作次波長的奈米結構，將可以得到全波段抗反射效果，且在大角度入射下，依然有很低的反射率，此種藉由結構上的改變而可改變折射率的機制，可從微觀的角度來理解，我們可以假想為一群無限多層漸變性薄膜的疊加，在每層薄膜間其折射率的差異值極為接近，利用光學上材料介面的穿透率公式(3-2)，可以得知其穿透率接近1。

$$n_1 \cong n_2 \rightarrow T = \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} \cong 1 \quad (3-2)$$

3-2 氧化銦錫材料特性

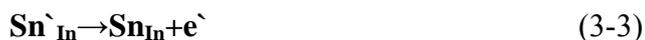
氧化銦錫為N型簡併(degenerate)半導體，在室溫下其能帶寬度約為3.5 eV，結晶型態為Bixbyite結構，每一個銦原子被六個氧原子包圍，其中銦離子佔據FCC的晶格位置，而氧離子則佔據3/4個FCC四面體的間隙，在常壓下的晶體結構銦離子配位數為6，氧離子配位數為4；其擁有穩定的化學性質與附著性及最重要的高穿透性與低電阻率，如圖3-3所示[36]

3-2-1 ITO的導電特性

一般金屬氧化物導電性來源可大致簡述如下：金屬原子與氧原子鍵結的時候傾向失去電子而成為陽離子，而金屬氧化物中具有(n-1)d¹⁰ns⁰(n≥4)的金屬陽離子其S軌域會做等向性的擴展，而晶體中的某種鎖狀結構使得這些陽離子相當接近讓它們的S軌域重疊，因而形成傳導路徑，加上可移動的載子便具有導電性 [37]。

而ITO的導電機制主要有二：一是利用四價的Sn摻雜來置換三價的In位置，

來提升載子濃度如下列關係式：



其中“ $\cdot\cdot$ ”代表正電荷而原來的 In^{3+} 被 Sn^{4+} 取代以 SnIn 來表示。而另外一個機制是由氧化物的晶體離子中因為氧所產生的晶體缺陷，即氧原子 O 由缺陷 V 所取代，如下式：



其中“ \cdot ”代表負電荷。

3-2-2 ITO的光學特性

ITO的光學性質在不同的波長下具有不同的光學特性，在紫外光區為高吸收、低穿透，在可見光區及近紅外光區為高穿透、低反射，而在紅外光區為低穿透、高反射。圖3-4為ITO在不同波長下的穿透率及反射率。以下將分別對紫外光可見光紅外光波段的光學特性做介紹：

A. 紫外光區高吸收、低反射

ITO本身類似半導體有一特定能階，這個能階所產生的吸收帶落於紫外光區，由於光子能量的吸收而穿透率會隨著光子能量的增加急速下降。而ITO的能階會隨著自由載子的生成而改變。電子為ITO的多數載子，先激發的電子會先佔據住導帶的底端，所以能階升高其隨著自由載子濃度改變的關係式如下 [38]：

$$E_g - E_{g0} = \frac{h^2}{8m_{vc}^*} \left[\frac{3N}{\pi} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (3-5)$$

N ：自由載子濃度

E_{g0} ：原始能階

E_g ：自由載子增加後之能階

B. 可見光區及近紅外光區高穿透、低反射

通常ITO在這個區域所表現出的穿透率會在80%以上，在此區域中ITO的薄膜對光子的反射與吸收都很小，而穿透率的下降是因為反射率的增加所導致的結

果。在此區域的穿透率有著以下的關係式：

$$T = \exp(-\alpha \cdot d) \quad (3-6)$$

其中， T：穿透率

d：薄膜厚度

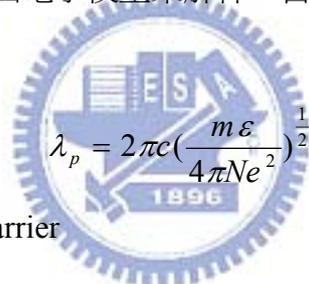
α ：吸收係數

$$\text{而 } \alpha = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

其中A為一常數， $h\nu$ 是光子的能量，所以由上式可明白ITO在此區的穿透率與能隙有關係。

C. 在紅外光區為高反射、低穿透

在此區的光的穿透能力主要被電漿的頻率所決定。由於ITO的高濃度載子(約為 10^{20}cm^{-3})這可以用古典自由電子模型來解釋；自由載子N對應的電漿波長 λ_p 表示為：


$$\lambda_p = 2\pi c \left(\frac{m\epsilon}{4\pi N e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-7)$$

其中， m: effective mass of carrier

ϵ : dielectric constant

c: 光速

當 $\lambda > \lambda_p$ 時，介電常數為負值，所以入射光被反射導致穿透率的下降

3-3 電子槍蒸鍍系統

電子束蒸鍍為物理氣象沉積的一種方法，優點在於加熱面積較小，可以精確控制蒸鍍的速率及薄膜的厚度，成本較低，製程步驟單純，可應用於大面積蒸鍍，並且可用於蒸鍍高熔點的金屬或者其他的介電質材料。表 3-2 為幾種物理沉積的比較。圖 3-5 為一蒸鍍系統結構示意圖，通常系統是處於不鏽鋼或玻璃所構成之真空室中，而欲蒸鍍之材料則置於一個由高熔點金屬材料所製成的載鉢(boat) 或坩堝中，藉由加熱的方式使蒸鍍材料熔化並且蒸發。在蒸鍍過程中，基

板溫度對蒸鍍薄膜的性質有很重要的影響。通常基板也要適當的加熱，使蒸鍍原子具有足夠能量，可以在基材表面自由移動，如此才能形成均勻的薄膜。

電子槍蒸鍍 (electron-beam evaporation) 乃是利用高能量電子束轟擊蒸鍍材料 (通常為粉末狀) 以蒸鍍進行薄膜沈積。圖 3-6 為電子槍蒸鍍原理的說明圖。圖中之電子槍 (e-gun) 所產生的電子束由於磁場的作用力，而被轉向 (一般為 270°) 並集中至蒸鍍材料上。此電子束是一束高能量的電子，當電子與材料撞擊時，電子的動能會被轉換成熱能，當材料被加熱至熔化的溫度時，會使原子蒸發、到達並附著在基板上。電子能量可高達 5,000 eV 至 30,000 eV，產生電子束的電子槍可產生高達 1,200 KW 的能量，即使較小型的電子槍通常也有 10 KW 的能量。

薄膜的成長是一連串複雜的過程所構成，圖 3-7 為薄膜成長機制的說明圖。圖中首先到達基板的原子，必須將縱向動量發散，原子才能吸附 (adsorption) 在基板上，這些被物理性吸附之原子會因基材表面遷移，有些會脫附 (desorption) 至真空，有些會形成化學反應。這些薄膜構成原子持續在基板表面作擴散運動，這個現象稱為吸附原子的表面遷徙 (surface migration)，並在易於孕核處結合而形成原子團，此過程稱為成核 (nucleation)。

3-4 氧化銦錫奈米柱狀結構製作方法

製作ITO奈米結構是利用電子槍氣相沈積的技術，ITO鈹材為95wt% In_2O_3 +5% SnO_2 的混合物，利用下方的電子槍的電子束在鈹材的表面加熱，其一般溫度可達900~1100 $^\circ\text{C}$ ，將鈹材內部的ITO分子變為高能的氣體分子以一圓錐狀的範圍向外射出，當這種高動能的分子接觸到相對低溫的沈積基板時，即會在表面產生凝核成長薄膜的作用。一般的製作方法，在沈積的過程中，我們會通入氧氣去提供其薄膜成長所需的氧化作用，氧含量如果過高，將會發生過氧的作用 [39]，此時能隙較高、透明度很高，內部晶格結構排列整齊，但由於缺乏足夠氧原子的

固溶空隙，使得導電性不高。在氧含量過低的情形下，則會造成氧化物的結構成長不全，能隙較低、透明度較差，但有較好的導電特性，一般腔體的內部壓力都會維持在 $1\sim 2\times 10^{-4}$ torr的壓力下。在本實驗架構下，我們將會分別通入氮氣及氧氣去觀察這結構上在光性及電性的差異，此外如圖所示為我們透過改變基板的傾斜角度，將可控制鈹材分子入射角度。

斜向沈積法(Glancing Angle Deposition)[44]為於近幾年廣泛應用於各種微米及奈米結構的製作 [40-43]，為一種物理氣相沈積法，主要分為兩個機制，如圖3-8所示，首先利用控制鈹材分子的入射角度，當鈹材分子在表面沈積的初期，會形成許多顆粒狀的凝結核，而由於斜向入射的關係，凝結核的背面產生一塊遮蔽區域，使基板接觸不到鈹材分子。隨著蒸鍍的時間增加，這些凝結核順著分子入射的方向成長，最後形成了具有方向性的柱狀結構。藉由改變入射角度 α ，我們可以去控制這種奈米柱狀及其傾斜的角度 β 。美國倫斯勒大學的E. Fred Schubert [44]的團隊成功了利用斜向蒸鍍法的技術，製作出ITO多孔狀結構的導電層，並且將等效折射率降到1.3，將其應用於LED上，提升其出光效率。

在本實驗當中，我們觀察到在通入氧氣的環境所成長氧化銻錫奈米結構，確為一種多孔狀的奈米結構薄膜，見圖3-13，這乃是由於斜向沈積法的遮蔽效應(Shadow Effect)所造成的，然而當通入氮氣的時候，我們觀察到明顯的奈米柱狀結構，根據我們參考研究資料顯示，這個現象可能由汽-液-固(Vapor-Liquid-Solid, VLS)相法等效應造成的，詳細的探討會在後續結果中說明。

3-5 氧化銻錫奈米柱狀結構成長機制

在傳統的反應是氧化銻錫蒸鍍法，在蒸鍍的過程中藉由通入氧氣去補充ITO分子從靶材蒸鍍出來所散失的氧氣。我們在製作氧化銻錫奈米結構時，藉由通入氮氣去改變氧氣所佔有的比例，而氮氣為一種不會與ITO反應的氣體。將可以得到比較不一樣的結構，1995年日本即發現一種氧化銻錫的鬚狀結構(Whisker) [45,46]，他們在製作的過程是利用濺鍍法去進行製作，主要原理為VLS的效應，

其成長機制為電子槍加熱銦錫合金的靶材，藉由在基板的表面形成許多催化劑凝核，其成分為銦錫合金，藉由這些催化劑凝核可以去吸收氧化銦錫的分子，進而成長氧化銦的柱狀結構在凝核的下方，其長度可達數百奈米。

在本實驗所觀察到的ITO柱狀結構成長機制與過去所發現的Whisker的VLS的機制略有不同，為一種無催化劑的VLS機制(Catalyst-free VLS)，這種成長機制的成因來自於藉由通入氮氣來調變腔體內部氧氣的比例，並因為氧氣比例上的改變，來達成ITO奈米柱狀結晶結構的成長，其成長過程如圖3-9示。主要包含有三個階段：

1. 凝核階段(Nucleation)

ITO分子在表面形成液態狀凝核，由圖3-10(a)錫的熔點為232°C，而銦的熔點為155°C [32]，在銦中加入少量的錫，將會使得合金的熔點下降，在ITO的成分裡銦的成分較錫占大多數($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2=95:5$)，但是ITO本身的熔點卻相當高(900~1500°C)，隨著氧的成分而有所不同。同時參照銦-錫-氧的合金相圖 [47]，如圖3-10(b)知道當富含銦的ITO中，會因為氧的摻雜作用使得氧化銦的熔點上升。因為我們製作ITO的成分當中，含有大量的氧化銦化合物，而我們在製程當中通入氮氣來降低氧氣的比例，特別以在微量氧氣的情況下分析銦-氧化化合物的熔點變化，如圖3-11(a)所示，由這個結果可知，當只要 10^{-3} 莫耳濃度的氧分子的加入，會使得熔點大幅度的上升，因此氧的濃度對於熔點變化有很大的影響。此外，對照氧化銦及氧化錫的濃度組成相圖，會以形成氧化銦為主，而錫原子則摻雜在其中。

所以在260°C電子槍蒸鍍腔體中，受到電子束撞擊而達融化狀態的靶材，當這些氣體分子接觸到基板時，會由熔點較高且莫耳濃度較高的化合物氧化銦先形成 [48]，錫原子則會在氧化銦的結晶中析出及銦-錫的液態混合物，我們推測此時所成長凝核狀結構內部為氧化銦的結晶狀固體，而凝核結構的銦-錫液態混合物表面則具有吸收腔體中的氧、銦、錫等分子的作用。

2. 柱狀結構成長階段(Random column growth)

此時，結晶的成長方向會沿著凝核階段內部所結晶產生的氧化銦結構的晶面

方向生長，由於凝核階段的外側為銻-錫混合物的液態表面，它會持續的吸收銻、錫、氧等分子，被吸收的分子會經由擴散的方式進入柱狀結構的內部氧化銻結晶晶核表面析出，由於晶體在析出時多會傾向附在晶核的周圍析出，因此內部的氧化銻結晶會順著原先的222的柱狀方向繼續生長，但由於凝核階段並不是沿著基板的結晶面生長，因此初期的凝核各方向都有，見圖3-9(b)。隨著時間增長，此時期的ITO結構為會形成各方向自由分布的柱狀結構，其長度可達700nm，如圖3-12所示。

3. 氣流控制成長階段(Flow Control Orientation)

當氧化銻錫的奈米柱狀結構長度達一定值後，柱狀結構的表面積增加，內部為摻雜少量錫原子的氧化銻的晶體結構，隨著內部結晶柱狀結構的增長，銻錫液態混合物的表面積增加，推論在這種情況下，氧分子的吸收速度也會增加，結晶的生長速度會加快，分子的擴散速度減慢，因此ITO氣體分子的入射方向將會主導ITO的沈積作用，由於受到特定氣流的方向影響，即在特定的方向上氣體分子的供給量較高，而另一個方向的氣體分子供給量低，而成長出斜向的奈米柱狀結構，其整體的長度可達1000 nm。圖3-12為這一系列成長過程的掃描式電子顯微鏡的圖片。



3-6 氧化銻錫奈米柱狀結構特性分析

3-6-1 結構外型分析

在氧化銻錫奈米柱製作過程，我們可以控制的成長環境包括通入氣體、沈積溫度、壓力及沈積鍍率等。在一般業界製作氧化銻錫薄膜的條件為溫度240 C，鍍率1.5 A/s，通入氧氣。於是我們在製作氧化銻錫奈米柱時調變了通入氣體、溫度、壓力與鍍率來觀察對奈米結構生長之影響。

通入氣體方面，圖3-13為通入氧氣所成長的結果，SEM顯示，通入氧氣時的斜向電子槍沉積法所製作出來的薄膜結構具有特定的方向性，但柱狀結構並不是很明顯，為一種接近多孔隙的層狀結構，此種結構與E.Shubert所發表的ITO奈米結構研究相似。圖3-14為通入氮氣所成長的結果，SEM的圖片顯示，通入氮氣時的斜向電子槍沉積法所製作出來的薄膜結構具有明顯的奈米柱形狀。其密度約為 $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ，總高度接近 $1 \mu\text{m}$ ，具有約42度傾角，這乃是由於Catalyst-free VLS機

制所產生ITO奈米柱狀結構成長的結果。

在改變溫度的實驗中，在鍍率1.5 A/s，沉積時間1600秒，通入氮氣1 sccm的情況下，分別在240,250,260度C去製作氧化銻錫奈米柱，觀察到的結構並沒有太大變化。

在透過通入氣體改變沉積壓力的實驗裡，我們在溫度240度C，鍍率1.5 A/s，沉積時間1600秒的情況下分別通入氮氣1,5,10 sccm製作三組不同的樣品，如圖3-15所示，由圖可觀察到，當通入氮氣在5 sccm與10 sccm情況下，氧化銻錫並沒有產生明顯柱狀結構，而表現出來是粗糙面的核狀結構分佈；在1 sccm則產生高密度分佈且明顯的柱狀結構。在通入氮氣越多的情況下，腔體內部壓力越大，不利於氧化銻錫粒子在蒸鍍過程中沉積在核狀結構頂部進而形成柱狀結構。是故在需要通入氮氣造成穩定不與粒子反應之氣流情況下又不能造成腔體內部過大之壓力，才能形成結構良好之奈米柱結構。

在觀察不同鍍率及沉積時間影響方面，對結果做了簡單的整理如圖3-16。在鍍率方面，可以觀察到在鍍率超過1.5 A/s之後，柱狀結構的分布有隨著鍍率升高而密度下降的現象。鍍率越高，沉積速度越快，當先前沉積在基板表面之粒子尚未成核之前，隨後的粒子又撞擊在基板表面，不利於柱狀結構之沉積，所以會有奈米柱密度降低之現象。然而當鍍率較低，在1 A/s情況下，奈米柱周圍會長出分枝，類似鬚狀結構，可能因為鍍率較低時，沉積速度慢，得以讓先前沉積的粒子在表面活動，提高其在柱狀結構側面成核的機率，進而容易讓後來入射之粒子吸附在側壁上，有利於鬚狀結構之成長。沉積時間方面，原則上柱狀結構的高度會隨著沉積時間增加而升高，但當到達某時段以後，柱狀結構會出現彎曲的趨勢，高度出現飽和。

3-6-2 薄膜光特性分析

針對氧化銻錫奈米柱薄膜的光穿透特性，將氧化銻錫奈米柱鍍在玻璃或雙面拋光的藍寶石基板上，使用UV-VIS紫外可見光光譜儀UV2501PC來量測氧化銻錫奈米柱薄膜之光穿透頻譜，範圍在波長300~900 nm之間。量測在不同成長環境下，製作出來的氧化銻錫奈米柱對其光穿透率的影響。

針對氧化銦錫結構對光穿透特性的影響，我們在通入氮氣1 sccm、溫度260°C、鍍率1.5 A/s環境下，將氧化銦錫奈米柱鍍在雙面拋光的藍寶石基板上。結果如圖3-18所示：紅色、藍色、黑色譜線分別為厚度240 nm的氧化銦錫薄膜、氧化銦錫薄膜加上氧化銦錫奈米柱、僅氧化銦錫奈米柱之穿透頻譜。由圖中可知：厚度240 nm氧化銦錫薄膜的光穿透率在波長460 nm處有一隆起之鋒值，為極大值，適合用來製作藍光發光二極體。然而，隨著波長減小光穿透率亦隨之下滑，氧化銦錫奈米柱狀結構可以對這部份進行改善，而其對促進光穿透率的原因可源自於漸變折射率結構和粗糙表面易造成光散射。

3-6-3 薄膜電特性分析

由於其奈米結構的特性的關係，造成側向電流的傳導只能依賴ITO柱下層的薄膜，其片電阻電性並不會很好，這種ITO奈米柱狀結構的片電阻約為50~1000 Ω/\square ，在目前的製程中，我們的量測方式是利用四點探針的量測方式去進行接觸式的量測，我們發現可以透過我們在製程過程中通入不同流量的氮氣去改變ITO奈米結構的片電阻，發現結果顯示隨著氮氣的流量增加，片電阻的阻值會越低，可能是由於氮氣的流量抑制ITO中氧的濃度，使得ITO的薄膜有金屬析出的情形，造成電阻值下降。如圖3-19所示。

3-6-4 奈米結構組成分析

為了更進一步的分析我們的ITO奈米柱狀結構，透過穿透式電子顯微鏡的輔助來分析內部的材料特性，穿透式電子顯微鏡原理為利用高電壓加速的電子束，穿透過樣品的晶格排列薄膜，在收集電子散射折射的訊號，來加以分析材料內部的結構，並使用內建於穿透式電子顯微鏡內部的Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)來進行材料組成的分析，結果如圖3-20，我們發現這種奈米結構具有一種雙層殼狀結構，內部的核心結構具有較整齊的晶格排列，晶格常數 (lattice constant)為0.2916 nm，主要為氧化銦所組成含有少量的錫(Sn)分子(2.26 at%)，外層結構為晶格的排列較不明顯，具有較高含量的錫分子(9.45 at%)。造成這樣結構上差異的原因，可以由成長過程來解釋，在柱狀結構成長的階段，外

部爲一銦-錫的混合液態結構，而內部由於氧分子的作用產生了氧化銦的結晶作用，爲排列較整齊的氧化銦結晶結構，錫分子在結晶的過程，被排到氧化銦結構的外圍，因此內部結構的錫成分較低，大部分的錫分子都形成了外圍的殼狀結構。由目前的結果，也對這種ITO奈米柱狀結構的成長機制做了一個驗證，其成長的主要驅動力是來自分子的擴散及氧化銦結晶的成長。我們發現這種奈米結構具有一種雙層殼狀結構，內部的核心結構具有較整齊的晶格排列，晶格常數 (lattice constant) 爲0.2916 nm，主要爲氧化銦所組成含有少量的錫(Sn)分子(2.26 at%)，外層結構爲晶格的排列較不明顯，具有較高含量的錫分子(9.45 at%)。



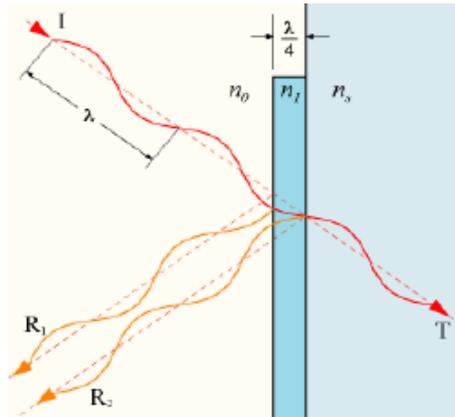
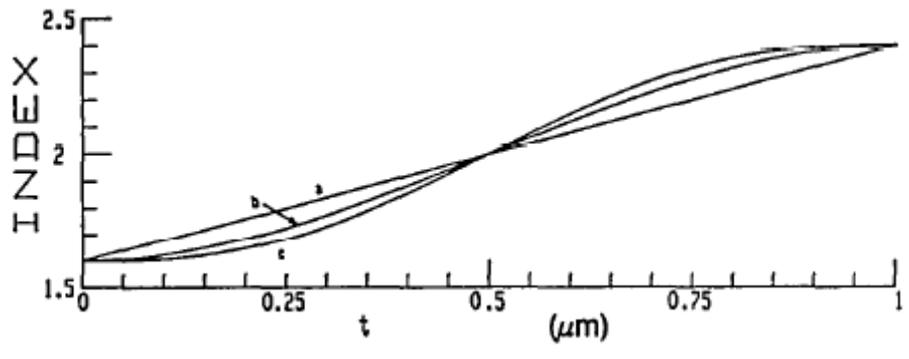


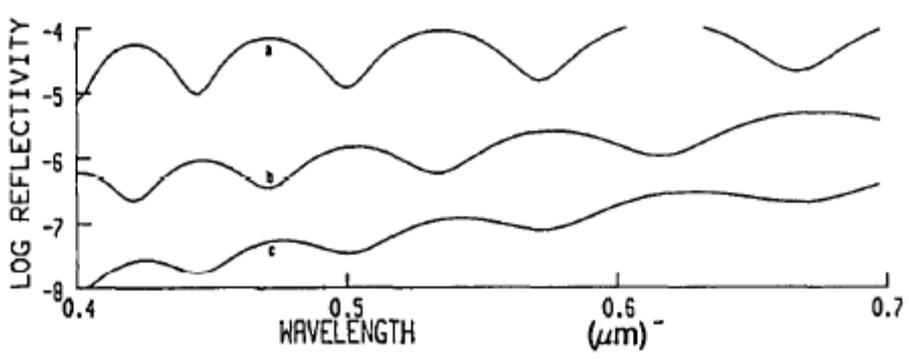
圖3-1 1/4波長厚度抗反射技術的原理，利用 n_0 及 n_1 的界面反射波形與 n_1 及 n_s 的反射波形的相位剛好相差180度，此時會產生破壞性的干涉，使得 n_0 的介質中的反射能量無法存在，即達到使能量完全穿透的效果，但是不同的波長必須有不同的厚度，因此無法達成全波段抗反射的效果。

<i>Dielectric material</i>	<i>Refractive index</i>	<i>Transparency range</i>
SiO ₂ (Silica)	1.45	> 0.15 μm
Al ₂ O ₃ (Alumina)	1.76	> 0.15 μm
TiO ₂ (Titania)	2.50	> 0.35 μm
Si ₃ N ₄	2.00	> 0.25 μm
ZnS	2.29	> 0.34 μm
CaF ₂	1.43	> 0.12 μm

表3-1. 常見的抗反射膜的材料，及其折射係數的值，在設計抗反射層時，除了須選擇符合1/4 波長的厚度外，還須挑選適當的折射係數滿足3-1式。



(a)



(b)

圖3-2 越接近漸變折射率之特性具有較低之反射率

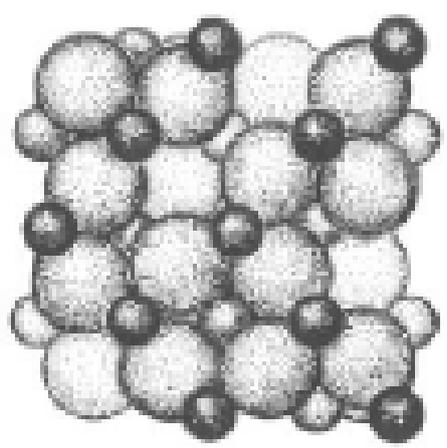


圖3-3 ITO晶體結構

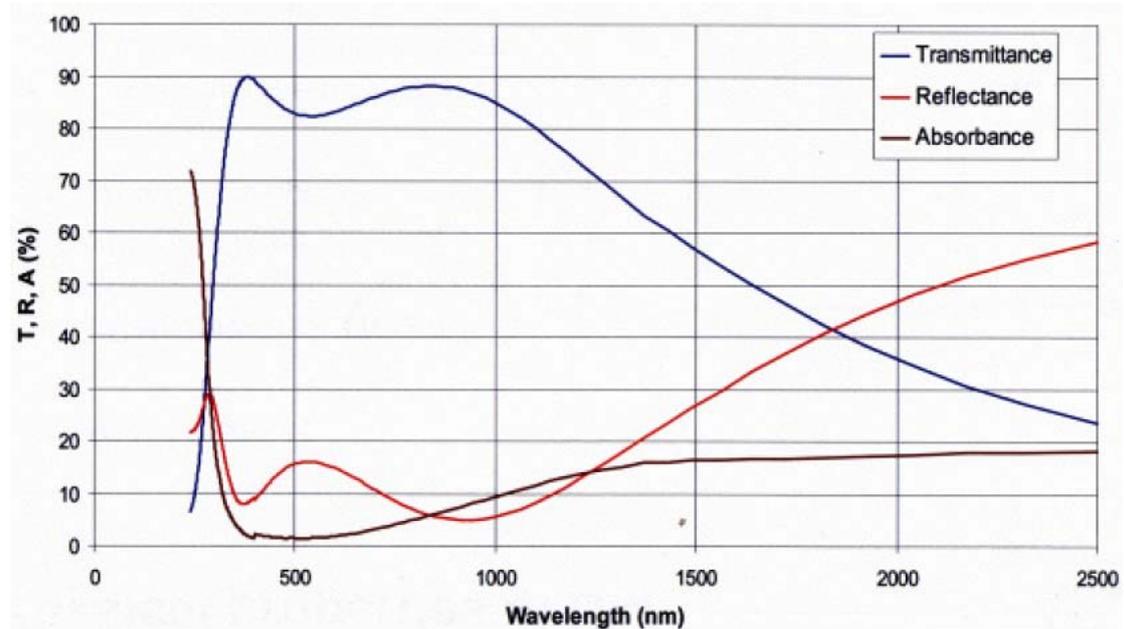
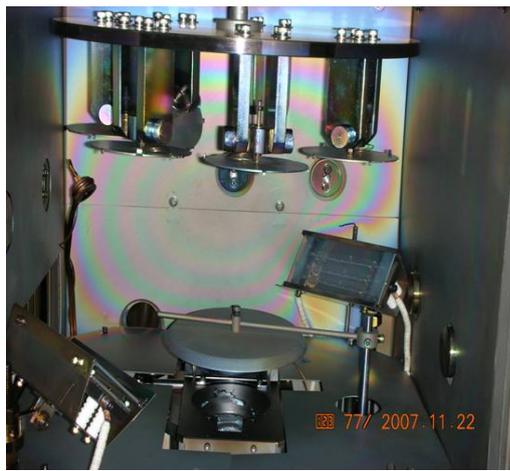
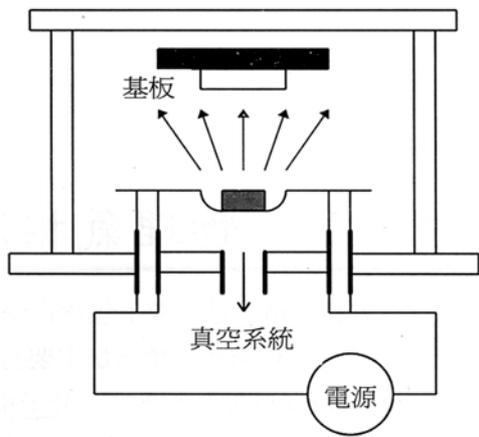


圖3-4 典型ITO薄膜的光穿透、反射及吸收的光譜圖



PVD蒸鍍法	真空蒸鍍	濺射蒸鍍	離子蒸鍍
粒子生成機構	熱能	動能	熱能
膜生成速率	可提高 ($<75\mu\text{m}/\text{min}$)	純金屬以外很低 (Cu: $1\mu\text{m}/\text{min}$)	可提高 ($<25\mu\text{m}/\text{min}$)
粒子	原子、離子	原子、離子	原子、離子
蒸鍍均勻性	複雜形狀 小盲孔	若無氣體攪拌就不佳 不佳	良好，但膜厚分佈不均 不佳
蒸鍍金屬	可	可	可
蒸鍍合金	可	可	可
蒸鍍耐熱化合物	可	可	可
粒子能量	很低0.1~0.5eV	可提高1~100eV	可提高1~100Ev
惰性氣體離子衝擊	通常不可以	可，或依形狀不可	可
表面與層間的混合	通常無	可	可
加熱（外加熱）	可，通常有	通常無	可，或無
蒸鍍速率 $10^{-9}\text{m}/\text{sec}$	1.67~1250	0.17~16.7	0.50~833

表 3-2 各種物理氣相沉積之比較



(a)

(b)

圖 3-5 (a)電子槍蒸鍍系統示意圖 (b)電子槍體內部實際照片

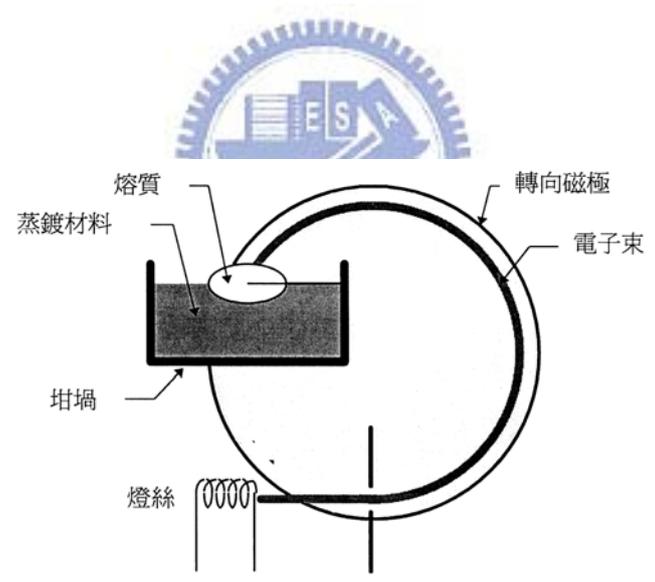


圖 3-6 電子束蒸鍍系統的示意圖

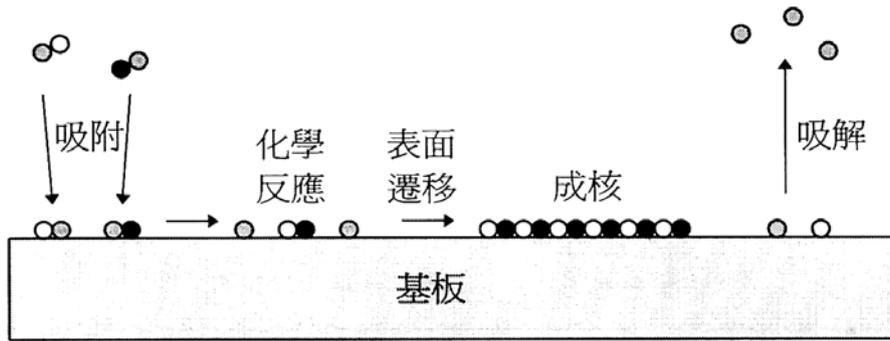


圖3-7 薄膜沈積機制說明圖

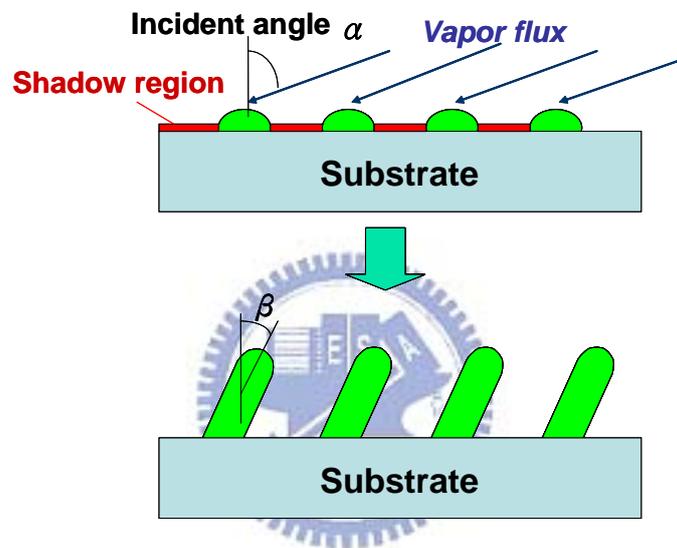
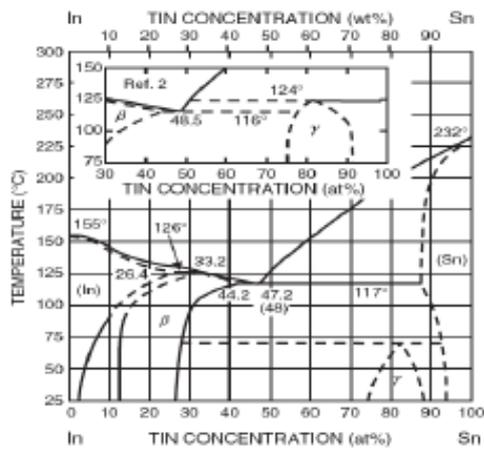


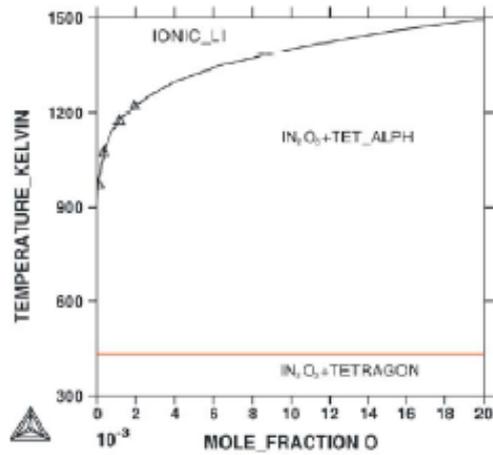
圖3-8 斜向沉積法的示意圖



圖3-9 Catalyst-free VLS成長機制，主要包含有三個步驟，凝核階段的成長 (Nucleation)、柱狀結構成長階段(Random Column Formation)、氣流控制成長階段 (Flow Control Orientation)。

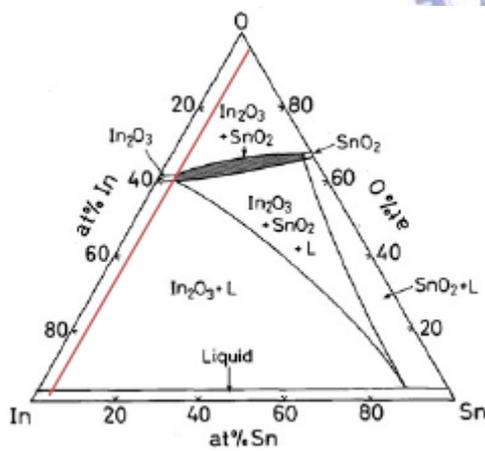


(a)

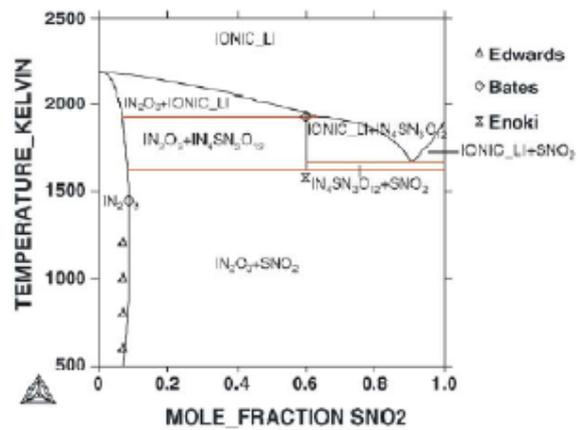


(b)

圖3-10 錫錫合金相圖(a)及氧化錫熔點的變化圖(b)。從錫錫合金相圖，得知錫的熔點為232°C，而錫的熔點為155°C，在錫中加入少量的錫，將會使得合金的熔點下降。從氧化錫的熔點變化圖中，少量的氧就能造成氧化錫熔點的改變。



(a)



(b)

圖3-11 錫-錫-氧 三元相圖(a)及氧化錫和氧化錫二元相圖(b)，從材料的特性來看，當氧化錫為一個低濃度的摻雜物時，材料會形成氧化錫為主的結晶相，這正是凝核過程最先產生氧化錫結晶的原因。

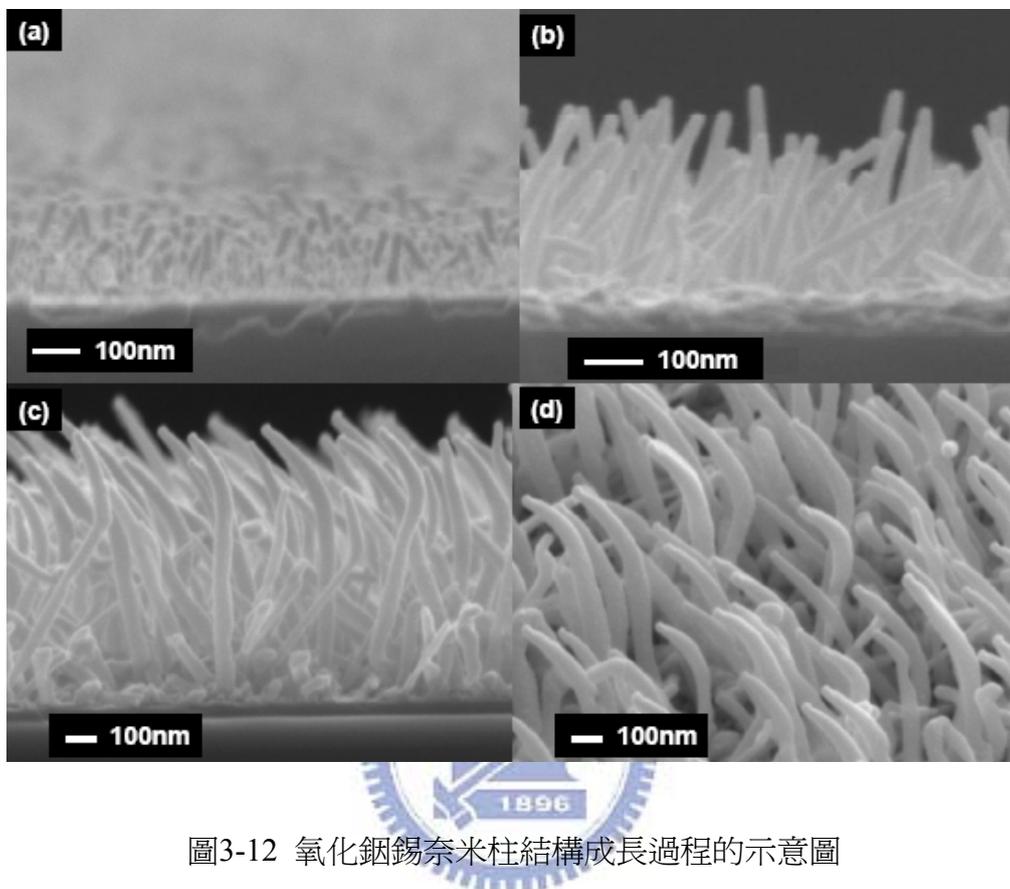
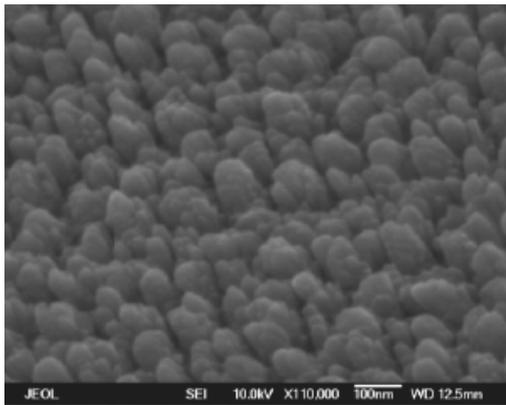
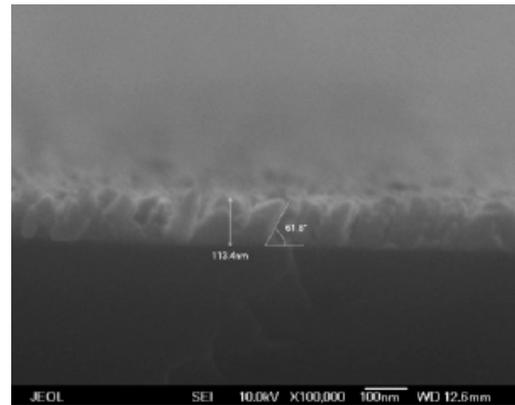


圖3-12 氧化銦錫奈米柱結構成長過程的示意圖

- (a)為初期的氧化銦結晶成長過程可看到短柱狀的ITO。
- (b)第二階段的柱狀結構成長，為任意分佈的ITO 柱狀結構，具有各種傾斜方向。
- (c)第三階段的斜向成長，受到ITO 氣體分子流的影響，會沿著特定的方向成長。
- (d)柱狀結構的斜向圖，可看出其明顯的會順著特定的方向進行成長。

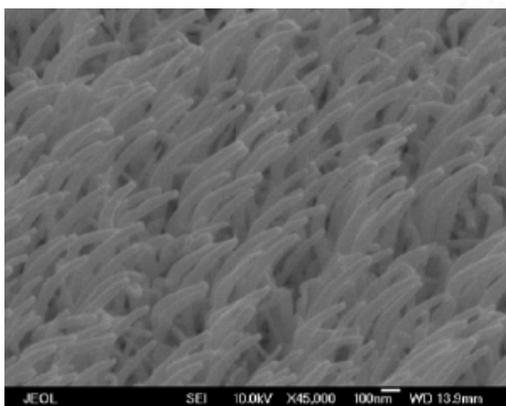


(a)平面圖

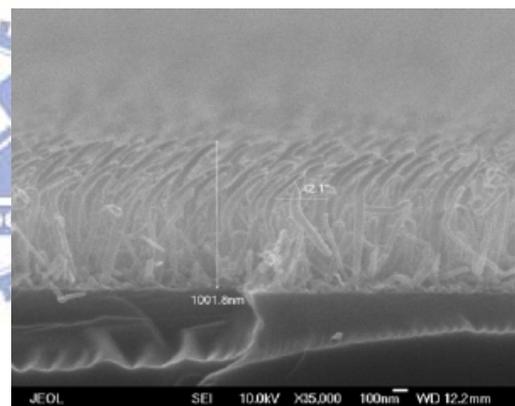


(b)側面圖

圖3-13 ITO於通入氧氣的斜向電子槍沉積法的結果

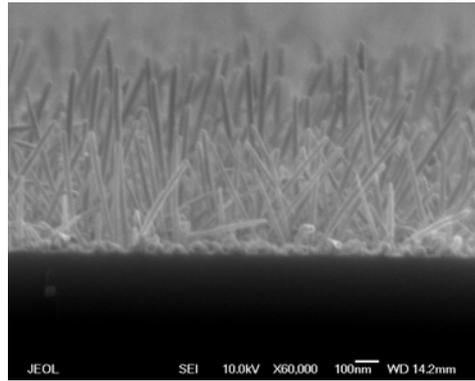


(a)平面圖

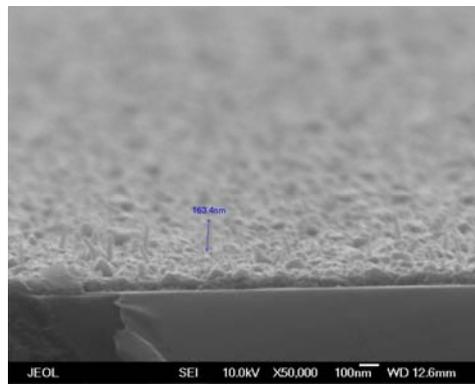


(b)側面圖

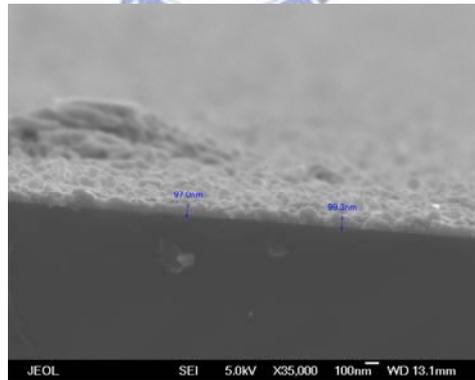
圖3-14 ITO於通入氮氣的斜向電子槍沉積法的結果



(a)



(b)



(c)

圖3-15 通入不同流量之氮氣成長的氧化銻錫奈米結構

通入氮氣1sccm圖(a), 5sccm圖(b), 10sccm圖(c)

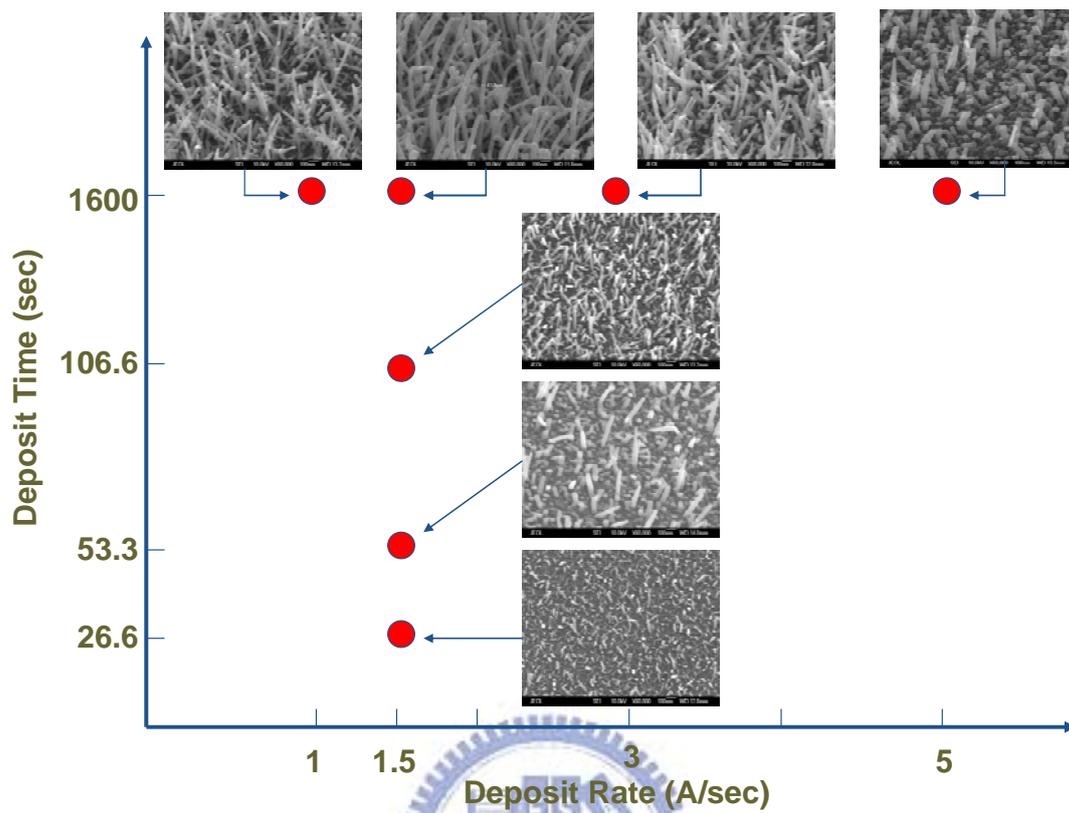


圖3-16 鍍率與沉積時間對結構的影響

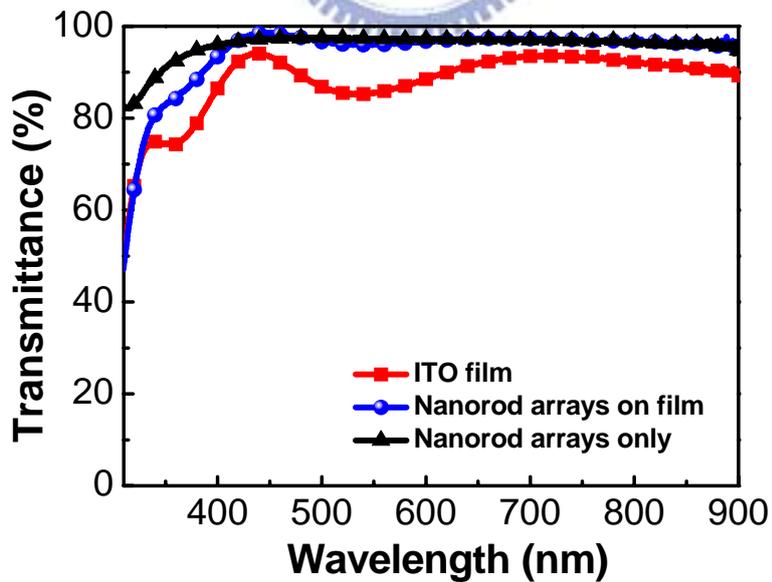


圖3-17 氧化銻錫奈米結構對光穿透率的影響

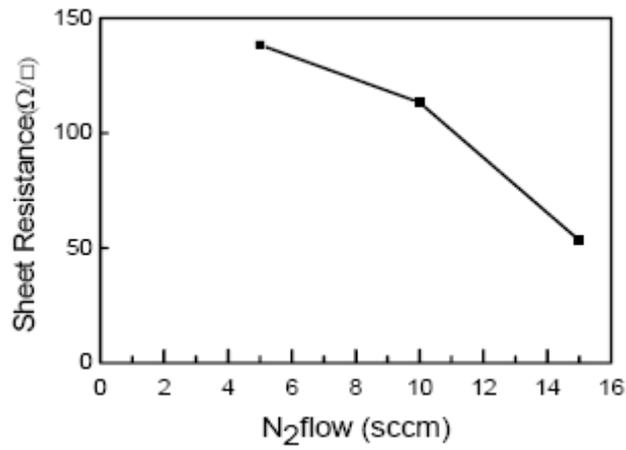


圖3-18 ITO奈米柱狀結構片電阻值特性與氮氣流量的關係，隨著氮氣濃度的上升，造成金屬銻析出的情形增加，片電阻下降。

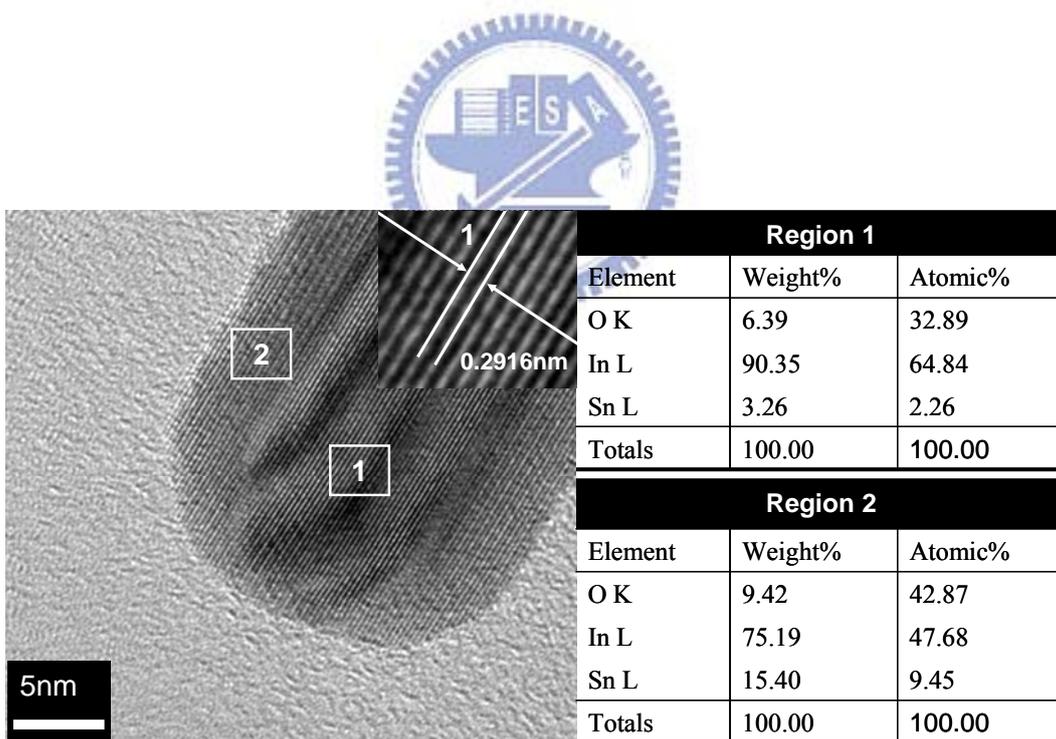


圖3-19 穿透式電子顯微鏡分析結果。

第四章 氧化銦錫奈米柱狀結構應用於

藍寶石基板氮化鎵發光二極體

由於氧化銦錫薄膜具有對光高穿透率及導電良好的特性，本身用來做發光二極體的電流擴散層；從Ch2-2中得知表面粗糙化可有效提升發光二極體之出光，從Ch3-1可知漸變折射率結構可以減少光反射率；所以如果在電流擴散層表面再鍍上一層柱狀的氧化銦錫奈米結構，可達到表面粗糙化；又奈米柱狀薄膜可視為由空氣與氧化銦錫材料組成，可等效視為一折射率介於空氣與氧化銦錫的介電質，如此一來，元件表面部分由下而上為氧化銦錫($n=2$)、氧化銦錫奈米柱($n=2\sim 1$)、空氣($n=1$)，整體可視為一漸變折射率結構，預期能有增強光穿透的效果，進而達成增強光萃取率。考慮製程因素，須把鍍電極這一道製程在最後製作，所以高密度分布的氧化銦錫奈米柱鍍在發光二極體電流擴散層之上，金屬電極接觸之下，降低了金屬與氧化銦錫的接觸面積，提高界面電阻值。由於粗糙表面的薄膜相較於平滑表面的薄膜擁有較高的片電阻值，會劣化元件之電性，是故在考慮光穿透在元件表面提升的同時，又必須兼顧發光二極體電性的情況下，我們選擇在電流擴散層上製作高度為300 nm的氧化銦錫奈米柱。

4-1 藍寶石基板氮化鎵發光二極體製程

本實驗所使用的晶片是以有機金屬氣相磊晶法(MOCVD)在藍寶石(Al_2O_3)基板上成長。首先在低溫情況下成長30 nm的Ga_N緩衝層，然後由下往上是2 μm 沒有摻雜的Ga_N、2 μm 的n型Ga_N層、Ga_N/InGa_N多重量子井總厚度為0.2 μm 與0.2 μm p型氮化鎵層，結構見圖4-1(a)。

詳細製作流程如下：

1. 晶片清洗

- (1) 純鹽酸清洗去除In ball

- (2) 去離子水沖洗三分鐘
- (3) 丙酮ACE(C₃H₆O)配合超音波震盪器泡三分鐘
- (4) HCl:H₂O = 1:1 泡三分鐘去除表面氧化層(native oxide)
- (5) 去離子水沖洗三分鐘後用氮氣吹乾

2. 蝕刻出mesa結構

使用黃光微影技術 定義出mesa區域，Power chip的mesa面積為1000x1000 μm²。使用光阻作為mask，用ICP-RIE蝕刻，蝕刻深度約為1 μm，確保吃穿MQW，到達n-GaN層

3. 氧化銻錫電流擴散層

使用電子束蒸鍍上240 nm厚度的ITO層作為電流傳導層，再利用黃光微影技術，定義出TCL的區域，在使用ITO蝕刻液(鹽酸+氯化鐵)，蝕刻TCL區域以外的ITO

4. 氧化銻錫奈米柱狀薄膜

使用電子槍蒸鍍搭配斜向沉積法在電流擴散層上製作具有高密度的氧化銻錫奈米柱狀結構，設定高度為300 nm。

5. P型與N型金屬電極

製作電極，使用黃光微影技術，定義出電極的圖形，再使用電子束蒸鍍，鍍上電極金屬包括Cr/Pt/Au=50/30/1400 nm，Cr為歐姆接觸，Pt為保護層避免Cr在後段高溫製程析出到金層，然後將鍍完全金屬層的樣品浸入丙酮，並使用超音波震盪器，利用溶解電極區域以外的光阻，掀起電極區域以外的金屬層。

4-2 元件特性的量測結果與分析

透過SEM 實際做在發光二極體P型氮化鎵表面的氧化銻錫奈米柱狀結構如圖4-2，可以清楚地觀察到氧化銻錫奈米柱高度達320 nm，半徑為40 nm，分布的密度約為5x10⁹ #/cm²。

圖4-3是在室溫下量測出來，有在表面鍍上氧化銻錫奈米柱的發光二極體及

傳統沒有在表面做奈米結構之發光二極體的光輸出功率及元件電壓對注入電流之關係圖(L-I-V curve)。由圖可知，在注入電流350 mA之條件下，有在表面鍍上氧化銮錫奈米柱的發光二極體之光輸出功率較傳統發光二極體提升了47.4%，再從量測結果計算可得：在注入電流350 mA時，表面有氧化銮錫奈米柱的發光二極體之外部量子效率相較傳統發光二極體提升了31%，而在光穿透上的提升歸咎於奈米等級柱狀結構可以有效地讓光在表面散射，引導光穿入空氣中，我們利用結構上的改變提升了光萃取效率，來增強發光二極體的出光效率。

由圖4-3中兩種元件之電流對電壓的特性曲線可看出，在注入電流350 mA之情況下，表面有氧化銮錫奈米柱的發光二極體及傳統發光二極體的順向電壓分別為4.56 V及4.33 V。更進一步計算討論，有氧化銮錫奈米柱的發光二極體之動態電阻($R=dV/dI$)比傳統發光二極體高了5.3%，這種串聯電阻的產生可以歸因於奈米柱狀結構造成發光二極體表面的界面阻值上升。

圖4-4為經過充入環氧樹脂使用TO(Transistor Online) can封裝後，有在表面鍍上氧化銮錫奈米柱的發光二極體及傳統沒有在表面做奈米結構之發光二極體的光輸出功率及元件電壓對注入電流之關係圖。在注入電流350 mA之條件下，有在表面鍍上氧化銮錫奈米柱的發光二極體之光輸出功率較傳統發光二極體提升了33.2%，對提升出光部份產生損耗。

圖4-5為在通入定電流40 mA下，發光二極體的發光強度分布情形。圖(a)為傳統發光二極體，(b)為表面有鍍上氧化銮錫奈米柱。由圖可知，有氧化銮錫奈米柱之發光二極體之發光強度較傳統發光二極體高，且均勻性沒有受到太大的影響，發光強度整體提升。

圖4-6為在注入相同電流下，使用收光系統收集發光二極體之三維光強度分布，座標(0,0,0)為發光二極體放置位置。圖(a)為傳統發光二極體，(b)為表面有鍍上氧化銮錫奈米柱的光強分布。由圖可知有氧化銮錫奈米柱之發光二極體之發光強度較傳統發光二極體高，在視角0~180°大範圍角度都有提升，特別在正向(0,0,1)上，光強度的提昇特別顯著。

4-3 以有限時域差分法模擬元件之發光效率

爲了驗證氧化銻錫奈米柱高度對發光二極體光輸出功率增強的程度，我們使用三維有限時域差分法來模擬光在通過不同高度的高密度分布氧化銻錫奈米柱薄膜的影響。圖 4-7 爲用來進行模擬所建立的模型，在計算範圍 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ 內建立 361 根底部直徑爲 40 nm 頂部直徑爲 30 nm 的氧化銻錫奈米柱，在垂直距離 GaN 表面 $1 \mu\text{m}$ 處設置光偵測器，接收來自發光二極體主動層發出的光功率，改變奈米柱的高度自 0~500 nm。模擬光偵測器收到的光功率和傳統沒有氧化銻錫奈米柱發光二極體作比較，推算出光輸出功率增強的程度與氧化銻錫奈米柱高度的關係。

其結果如圖 4-8 所示：大體上來說，光輸出功率有隨著氧化銻錫奈米柱高度增加而增加的趨勢，然而當奈米柱高度到達 450 nm 以上，光輸出功率增強的程度出現飽和現象，不再隨著氧化銻錫奈米柱高度增加而增加。模擬結果顯示：當奈米柱高度到達 475 nm，其光輸出功率提升 36.8%，是爲極值。

進一步來探討，會出現這種斜率隨著奈米柱高度增加而又漸漸減緩的現象可能是因爲，當奈米柱成長之初，表面充滿核狀結構，可近似視爲一層等效折射率介於氧化銻錫($n=1.9$)與空氣($n=1$)之介電材料。當奈米柱越來越高，由於設定上奈米柱頂端的半徑較底端半徑小，漸漸形成圓錐狀結構，而圓錐結構由下而上在同一橫截面上看來，氧化銻錫材料所佔的比例漸小，空氣比例漸增，可近似成折射率由下而上漸變，整體來說可視爲單一層漸變折射率結構之介電材料。是故在此階段隨著奈米柱高度漸增，該薄膜漸漸近似漸變折射結構，光穿透因此增強光偵測器收到的光輸出能量漸增。但是，當柱狀結構高到一定的程度，折射率漸變程度在 1.9~1 之間已到達極限，無法隨著奈米柱升高再更一步改變，此時，光萃取的強度即達飽和。

雖然由結果得知光輸出功率有隨著氧化銻錫奈米柱高度增加而增加的趨勢，

然而模擬結果顯示：當奈米柱高度到達 320 nm，其光輸出功率提升 31%，而實際製做出來量測結果在 4-2 提到：輸出功率提升 33.2%。模擬及量測所得數據的差距可能是來自受限於模擬計算範圍，光偵測器僅收到自元件正向出射的光，大角度出射的光沒有能完全被接收。



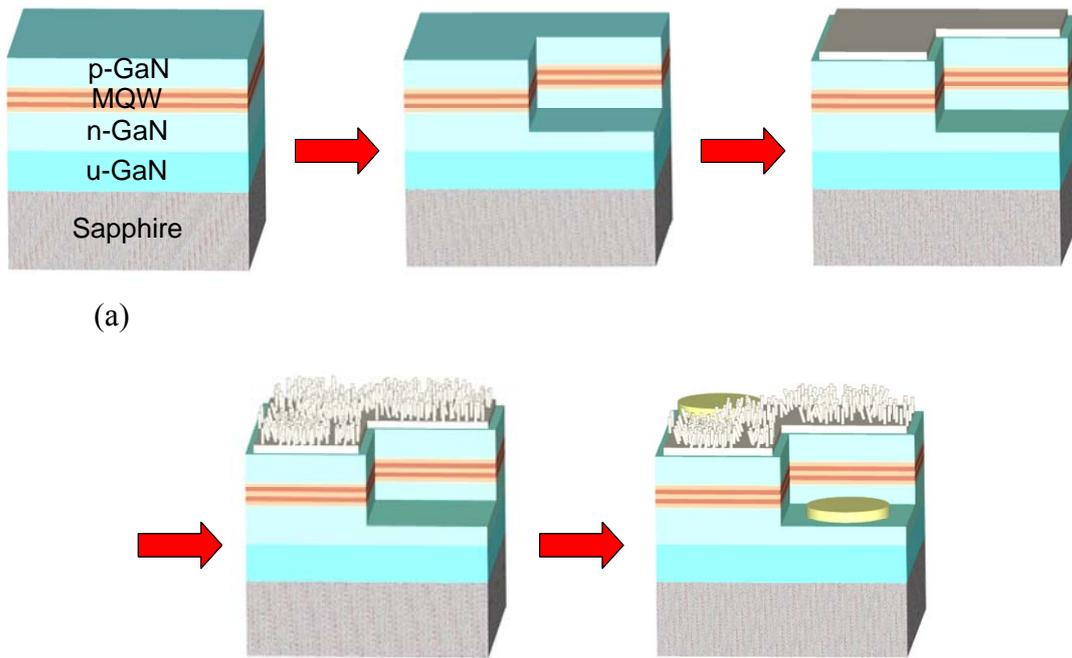


圖4-1 藍寶石基板發光二極體之製作流程

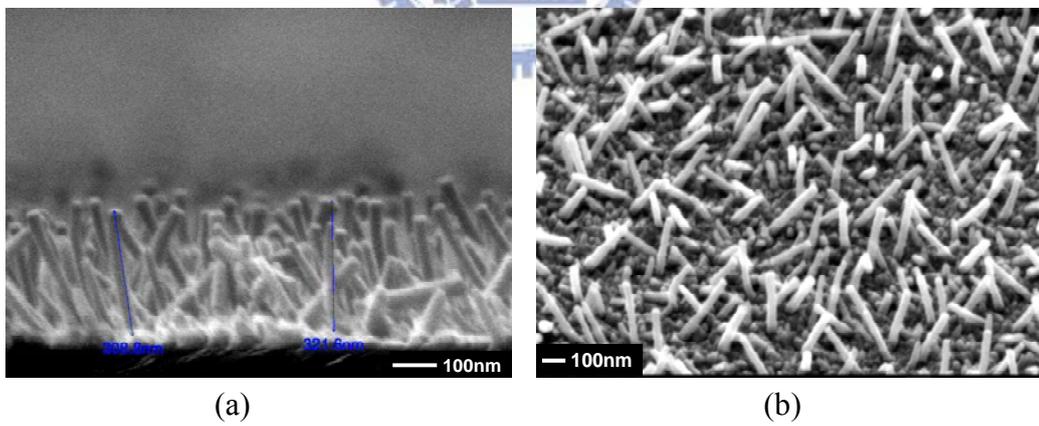


圖4-2 鍍在藍寶石基板發光二極體表面的氧化銦錫奈米柱狀結構 (a)高度約300nm奈米柱之側向圖 (b)俯角45度視圖

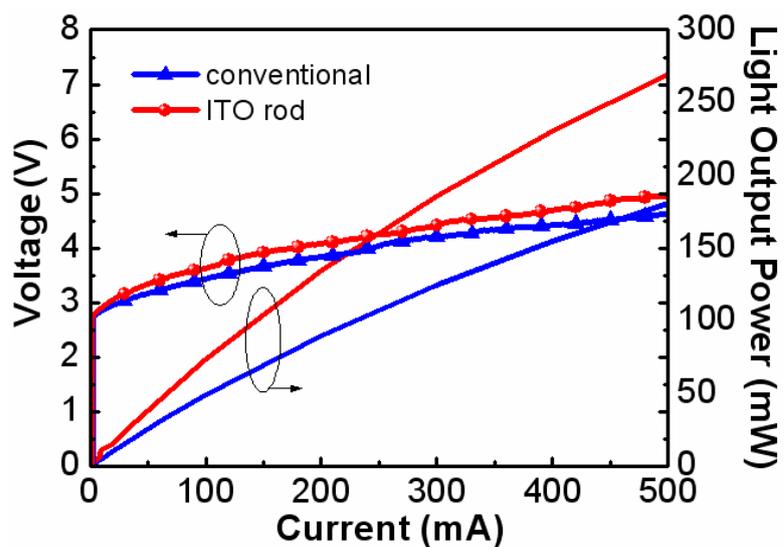


圖4-3 在表面鍍上高度320nm氧化銻錫奈米柱及沒有做奈米結構之發光二極體的光輸出功率及元件電壓對注入電流之關係圖

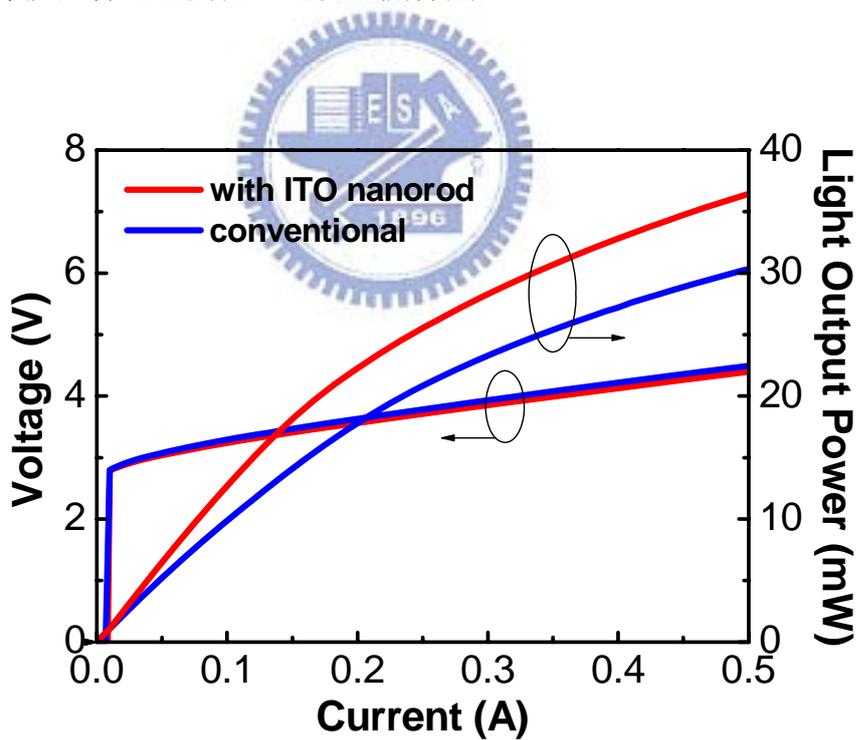


圖4-4 封裝後，在表面鍍上高度320nm氧化銻錫奈米柱及沒有做奈米結構之發光二極體的光輸出功率及元件電壓對注入電流之關係圖

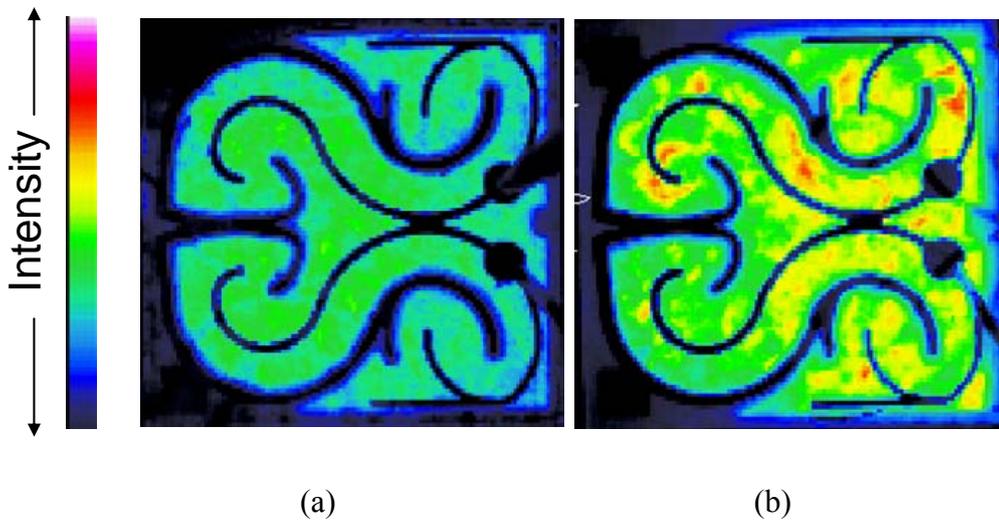


圖4-5 注入40 mA電流下 (a)表面平坦及 (b)表面製作氧化銻錫奈米柱的發光二極體之發光強度分布

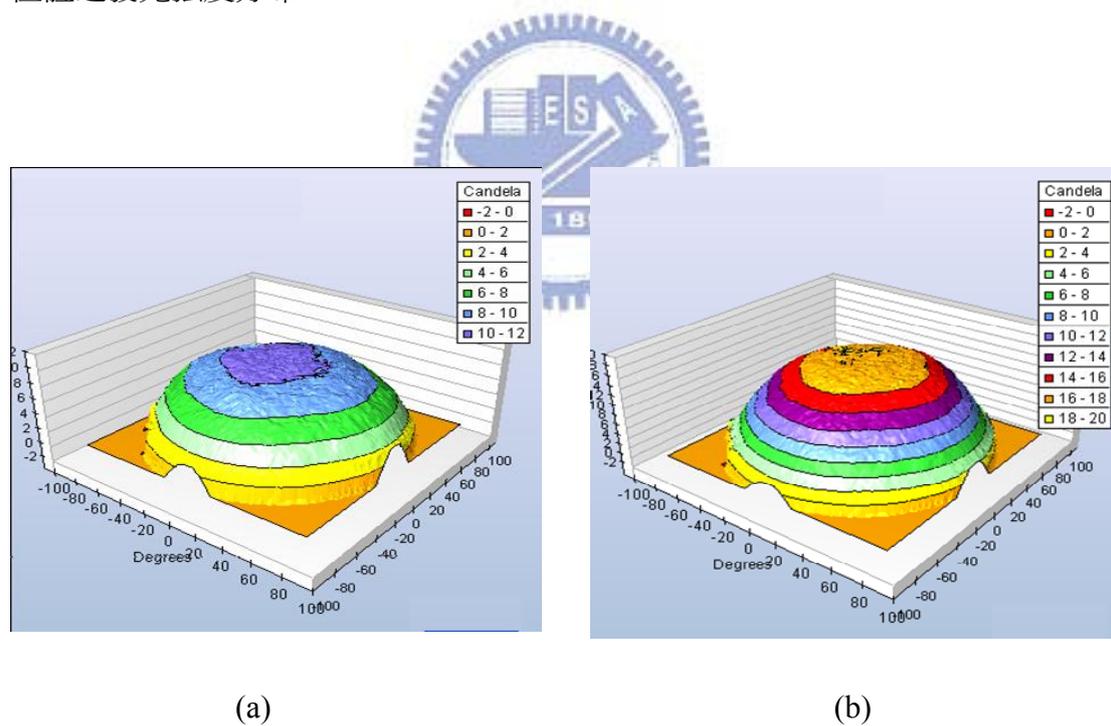


圖4-6 在注入相同電流下 (a)表面平坦及 (b)表面製作氧化銻錫奈米柱的發光二極體之三維光強度分布

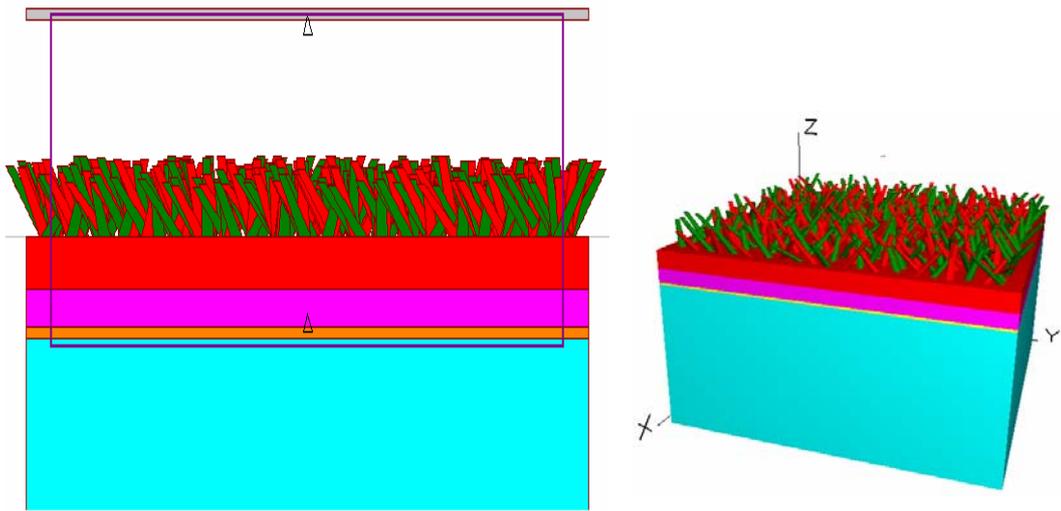


圖 4-7 使用三維有限時域差分法模擬所建立的發光二極體模型

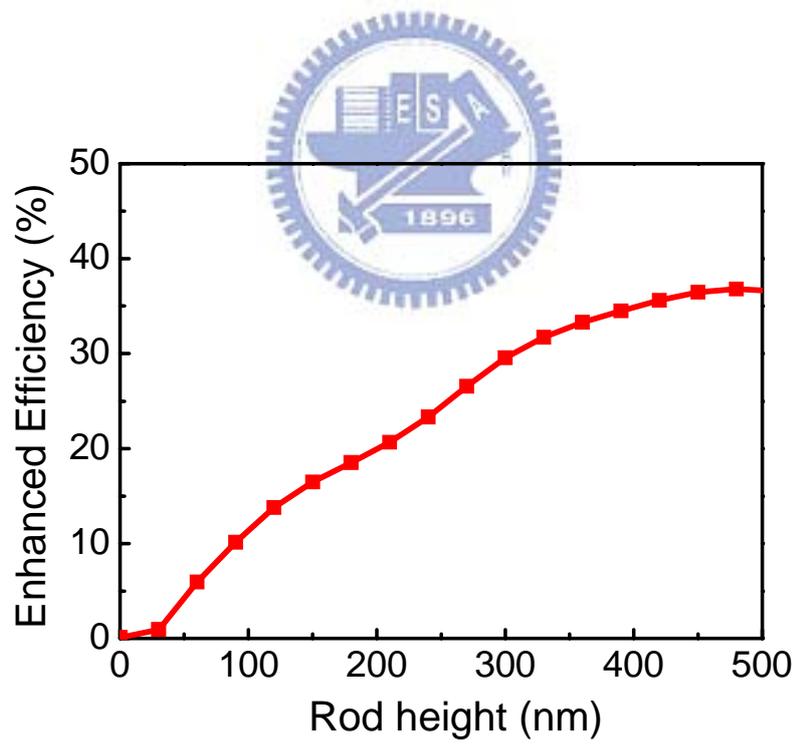


圖 4-8 光輸出功率增強的程度與氧化銻錫奈米柱高度的關係

第五章 氧化銦錫奈米柱狀結構應用於

垂直注入型氮化鎵發光二極體

5-1 垂直注入型氮化鎵發光二極體

以氮化鎵為基礎之材料由於其具有寬能隙特性，被廣泛的應用在許多光電元件上，如藍光發光二極體及雷射二極體。由於缺乏大面積的氮化鎵基板，氮化鎵必須用異質磊晶的方式成長在其它基板上，藍寶石材料是最常用來當作成長氮化鎵的基板。這些元件的製程都是將氮化鎵在藍寶石基板或SiC上以異質磊晶方式成長，所以氮化鎵的品質會受到影響，而且由於藍寶石材料本身的導電性及散熱不佳，這對於氮化鎵發光二極體之製作與發光效率的提昇造成許多的困難和限制。因此，將氮化鎵元件磊晶層從藍寶石基板剝離並轉換到具有高電導率、高熱傳導效率的基板來製作氮化鎵發光元件是目前主要的製造技術之一，晶圓接合(Wafer bonding)技術搭配雷射剝離(Laser Lift off)技術(圖5-1)可達成此要求[49]，利用晶圓接合技術將發光二極體轉貼至散熱良好的基板上，再用雷射剝離技術快速的移除藍寶石基板，做成發光二極體將大幅增加發光效率。以下對晶圓接合及雷射剝離技術略做說明。

5-1-1 晶圓接合

晶圓接合是指將兩晶圓接合後，藉由外加能量使接合界面的原子產生反應形成共價鍵而結合成一體，並使接合介面達到特定的接合強度。晶圓接合的技術可應用於微機電、SOI 晶圓製作、以及發光二極體晶圓接合技術等三大領域，其中應用於發光二極體晶圓接合必須同時涉及精密對位、力量/溫度控制以及多樣物料的技术需求。目前就晶圓接合製程而言，晶圓接合技術針對不同的產品及製程需求，發展出符合各種功能需求的接合法，其技術可依照高/低溫接合，或有/無介質層區分為數種接合方式，此為直接接合、陽極接合、共晶接合、黏著接合及玻璃介質接合法。在現今高階晶圓封裝領域，因電子元件已製作在一晶圓片上，故對退火溫度有所限制，以免損壞元件。因這些需求，低溫接合法於1995 年就

開始發展成爲一個重要的課題。

低溫接合技術

因異質材料接合會因熱膨脹係數差，在加溫及冷卻過程中產生劇烈的熱應力影響，使接合元件產生殘留應力，導致晶圓破裂、翹曲及良率降低。而積體電路也有其接合溫度限制，高溫將導致線路及結晶結構破壞，低溫接合技術在1993年由Bower所提出[50][51]，因此減少接合所需溫度，並達到需求的接合力是接合技術研究的重點。低溫接合技術目前已產生廣泛的研究及應用，但還存在接合強度低及接合時間長的缺點。下文爲目前接合技術所發展的低溫接合種類：

1.表面活化低溫接合 (Surface activated bonding, SAB) [52]

利用電漿離子撞擊晶圓表面進而破壞鍵結，使預接合面產生懸浮鍵，增加晶圓表面的自由能。當晶圓接合時，此機制可快速形成原子鍵結，達到所需的接合強度。

2.真空接合 [53]

當兩片晶圓在真空中進行預結合製程，可在較低的退火溫度達到所需的接合強度，以致目前大部分晶圓預接合製程都在真空環境中進行。

3.中間介質接合

中間介質接合主要是在兩晶圓表面塗佈一層低熔點的介質，以較低退火溫度達到所需的接合強度。目前鍵介質接合法有共晶接合 (Eutectic Bonding)、黏著接合 (Adhesive Bonding) 及玻璃介質接合法 (Glass Frit Bonding)。

- 共晶接合 (Eutectic Bonding)：

共晶接合法主要利用共晶溫度接合晶圓，最泛用的製程爲在矽晶圓上鍍一層薄金層，利用金、矽之共晶溫度爲370 °C，當加熱達此溫度時產生矽金合金，使接觸介面融爲一體，形成接合。

- 玻璃介質接合 (Glass frit bonding)[54]：

在預接合的晶片上利用紗網印刷(screen print)將低熔點、糊膠狀的玻璃介質印刷在晶圓上，經過預烤後除去溶劑，後續執行加壓並加熱烘烤(400~500°C)，產生

接合效應。此接合法常用於封裝及密封用途，另外也可用在GaAs與矽晶圓間的接合。

- 黏著接合 (Adhesive bonding)[55]：

此製程利用有機高分子材料Photo resist、Polymer、Polyamide、epoxy... 等，為結合介質提供類似黏膠方式接著，晶圓接合溫度約為120~140°C但強度低於其他接合方法。

而在本實驗中我們採用的接合方式為中間介質接合的共晶接合。使用自製Bonder，如圖5-2，在介面兩邊分別鍍上Au，採用Au-Au介面接合，此方式的優點是接合的介面較為均勻，且製程較為容易；缺點為由於都用Au為接合金屬，故材料成本較高。

5-1-2 雷射剝離

利用雷射由藍寶石面入射，而大部分的雷射能量被吸收於氮化鎵緩衝層(Buffer Layer)與藍寶石之界面上，最後此界面於雷射能量的照射下，溫度可高達1000 C，在此熱能之作用下，Ga₂N₃將被分解成氮氣和金屬鎵，如圖5-3，其化學式為： $2\text{Ga}_2\text{N}_3 \rightarrow 2\text{Ga} + \text{N}_2\uparrow$ 因此達到氮化鎵與藍寶石基板剝離的目的。雷射剝離可分為短波雷射剝離及長波雷射剝離兩種，在短波長雷射剝離之過程中，因雷射能量 $E >$ 氮化鎵能隙 E_g ，又稱為超能隙雷射剝離(intraband laser lift off)。而長波長雷射剝離之過程中，因雷射能量 $E <$ 氮化鎵能隙 E_g ，故又稱為能隙間雷射剝離(interband laser lift off)。長波長雷射與短波長雷射所使用的能量密度相差許多。下文將進一步地簡述短波長雷射剝離及長波長雷射剝離機制。

1. 短波長雷射剝離：

首先針對短波長雷射剝離機制進行說明，短波長雷射剝離機制有二分別說明如下：如圖5-4所示為短波長雷射剝離時熱作用的示意圖，因氮化鎵緩衝層/藍寶石界面之材料缺陷，雷射能量會被這些材料缺陷所吸收而產生熱能，雷射熱效應使氮化鎵和藍寶石基板分離，如圖5-4所示的紅色區域的氮化鎵將被分解為氮氣與金屬鎵，此區域的厚度約為0.2 μm，此為短波長雷射剝離機制之一屬於thermal

process。第二種剝離機制為雷射的光子能量比某些特定材料的解離能高，當氮化鎵緩衝層/藍寶石界面材料吸收雷射能量以後，其鏈結會快速地斷裂，並使局部區域的體積迅速膨脹而將碎片經由「爆炸」離開其表面。因整個過程的時間短（約 20 ns）熱傳時間不足，以致熱能所導致的熱影響區極小，故對元件的熱損傷極微因此可歸類為 non-thermal process。在短波長雷射剝離之過程中，雷射能量 $3.51 \sim 6.4 \text{ eV} > \text{氮化鎵能階} 3.41 \text{ eV}$ ，圖5-5為短波長雷射能量與能帶間的示意圖，其中雷射的光子能量大於被照射材料之能隙，此稱之為超能隙 (intraband) 轉移，以此種雷射能量進行剝離，則稱之為超能隙雷射剝離 (intraband laser lift off)[56]。

2. 長波長雷射剝離：

圖5-6為YAG 532 nm 長波長雷射剝離熱作用示意圖，由於能量被自由載子吸收，而吸收係數取決於電子電洞對之濃度，然而氮化鎵材料性質類似於氮離子材料，因此在導電價上有許多電子，受到光激發後激發至較高能階在掉回原來的能階中，藉由電子與聲子轉換能量到晶格中，因而晶格被加熱。而可移動的電子電洞對增加，因此增加了溫度吸收速度。於圖5-7中由氮化鎵緩衝層/藍寶石界面至虛線區域為熱作用區域，由於長波長雷射剝離機制以熱作用為主要，因此熱作用區域相較於短波長雷射剝離時廣，在YAG532 nm 長波長雷射剝離之過程中，雷射能量為 $2.33 \text{ eV} < \text{氮化鎵能階} 3.41 \text{ eV}$ ，如圖二十四所示為YAG 532 nm 長波長能量與能帶間示意圖，雷射的光子能量小於能隙，此現象稱之為能隙間 (interband) 轉移，以此種雷射能量進行剝離，則稱之為能隙間雷射剝離 (interband laser lift off)，經由雷射剝離後晶格由六方晶體轉變成立方晶體[57]。

在本實驗中我們使用脈衝型式的高功率短波長248 nm、脈衝頻率25 ns KrF excimer 雷射聚焦到藍寶石與緩衝層界面，能量密度為 250 mJ/mm^2 ，照射面積為 1.2 mm^2 。圖5-8所示為準分子雷射剝離系統架構。

由於金屬接觸分別鍍在元件的頂端和底端，電流在元件內流動方向是垂直向有別於傳統藍寶石基板的發光二極體將金屬接觸作在頂端兩側，故稱為垂直注入

型發光二極體。又因為去除厚約400 μm 的藍寶石基板，整體元件厚度和傳統藍寶石基板的發光二極體相比較薄，故亦有以thin GaN發光二極體稱之。表5-1為垂直注入型發光二極體及傳統藍寶石基板發光二極體特性之比較。

5-2 垂直注入型氮化鎵發光二極體製程

製作電流垂直注入型的發光二極體流程如圖5-9。首先，用有機金屬氣相磊晶法(MOCVD)在c-方向藍寶石基板上成長一般發光二極體的結構，如圖5-5(a)由下而上分別為在低溫下成長的30 nm厚的氮化鎵緩衝層、2 μm 沒有摻雜的GaN、2 μm 的n型氮化鎵層、20對InGaN/GaN組成的多重量子井總厚度為0.2 μm 與0.2 μm 的p型氮化鎵層，然後在p-GaN表面鍍上Ni/Ag/Cr/Pt/Au=3/3/50/30/1400 nm，Ni是作為了歐姆接觸並當作電流擴散層，Ag為反射層，Cr/Pt/Au為接合金屬層，然後在矽基板上也同樣鍍上Cr/Pt/Au。

(1) 將此結構bonding到矽晶圓上

將上述LED及矽基板，使用自製Bonder緊密接合，通入氮氣，在溫度350°C，一個半小時以上，兩樣品接觸金屬層的Au-Au界面上會產生共金結合的效果。

(2) 雷射剝離

用脈衝型式的高功率248 nm 脈衝頻率 25 ns KrF excimer 雷射聚焦到藍寶石與緩衝層界面，能量密度為250 mJ/mm^2 ，照射面積為1.2 mm^2 ，該層的GaN會分解成Ga和氮氣，藉此將GaN及藍寶石基板分離，完成雷射剝離。

(3) 用ICP-RIE將2 μm 沒有摻雜的GaN去除。

(4) 使用標準光蝕刻微影技術定義出平台面積為1x1 mm^2 ，然後用ICP乾式蝕刻法蝕刻出平台。

(5) 浸泡硫酸加雙氧水(3:1)5秒，去除在乾蝕刻過程，由離子轟擊造成附著在元件側壁的金屬，減低漏電流。

(6) Sidewall用黃光微影上SiO₂保護側壁，減少漏電流外溢的現象。

- (7) 鍍上Cr/Pt/Au，在元件的頂端和底端當作電極。
- (8) 最後，使用電子槍蒸鍍法在元件表面製作出高密度分布的氧化銦錫奈米柱薄膜，設定之高度為400 nm。

5-3 元件特性的量測結果與分析

透過SEM，實際做在垂直注入型發光二極體表面的氧化銦錫奈米柱狀結構如圖5-10，可以觀察到氧化銦錫奈米柱高度達400 nm圖(a)，半徑為30~45 nm分布的密度約為 $4.5 \times 10^9 \text{ \#/cm}^2$

圖5-11是在室溫下量測出來，在表面鍍上氧化銦錫奈米柱400 nm的發光二極體及傳統沒有在表面做奈米結構之發光二極體的光輸出功率及元件電壓對注入電流之關係圖(L-I-V curve)。由圖可知，在注入電流350mA之條件下，在表面鍍上高度400 nm氧化銦錫奈米柱的發光二極體之光輸出功率較傳統發光二極體提升了19.1%。而在光穿透上的提升歸因於奈米等級柱狀結構可以有效地讓光在表面散射，引導光穿入空氣中，如同以藍寶石基板的發光二極體，我們利用結構上的改變提升了光萃取效率，來增強發光二極體的出光效率。

由圖5-12中兩種元件之電流對電壓的特性曲線可看出，表面有氧化銦錫奈米柱的發光二極體及傳統發光二極體之動態電阻($R=dV/dI$)差異不大，氧化銦錫奈米柱結構對發光二極體的元件電性並不會產生影響。

5-4 以有限時域差分法模擬元件之發光效率

爲了要探討氧化銦錫奈米柱的高度對垂直注入型發光二極體光輸出功率增強的程度，同樣的，我們使用三維有限時域差分法來模擬光在通過不同高度的高密度分布氧化銦錫奈米柱薄膜的影響。圖 5-13 爲用來進行模擬所建立的模型，在計算範圍 $2 \times 2 \text{ \mu m}^2$ 內建立 324 根底端直徑爲 45 nm，頂端直徑 30 nm的氧化銦錫奈米柱，在垂直距離GaN表面 1 \mu m 處設置光偵測器，接收來自發光二極體主

動層發出的光功率，改變奈米柱的高度自 0~500 nm，模擬光偵測器收到的光功率和傳統沒有氧化銻錫奈米柱發光二極體作比較，推算出光輸出功率增強的程度與氧化銻錫奈米柱高度的關係。

結果見圖 5-14，大體上來說，光輸出功率有隨著氧化銻錫奈米柱高度增加而增加的趨勢，然而當奈米柱高度到達 340 nm 以上，光輸出功率增強的程度逐漸出現飽和現象，隨著氧化銻錫奈米柱高度增加而增加的幅度大幅下滑，當奈米柱高度到達 480nm 其光輸出功率提升 23.8%，是為極大值。

比較實驗及模擬的結果，模擬顯示，當奈米柱高度到達 400 nm，輸出功率提升 23.8%。而實際製做出來量測結果在 5-3 提到：當奈米柱高度到達 400 nm，輸出功率提升 19.1%。



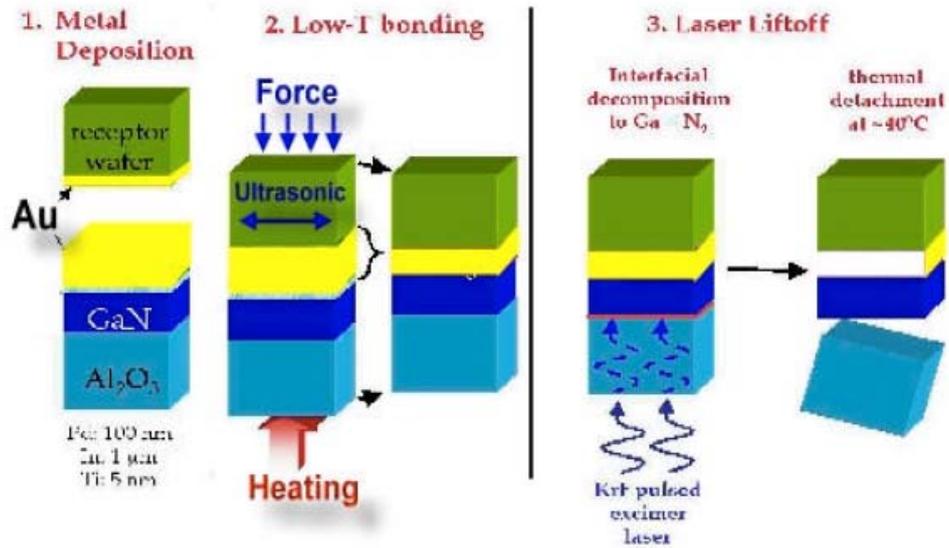


圖5-1 晶圓接合搭配雷射剝離技術可達成轉換磊晶結構基板的要求

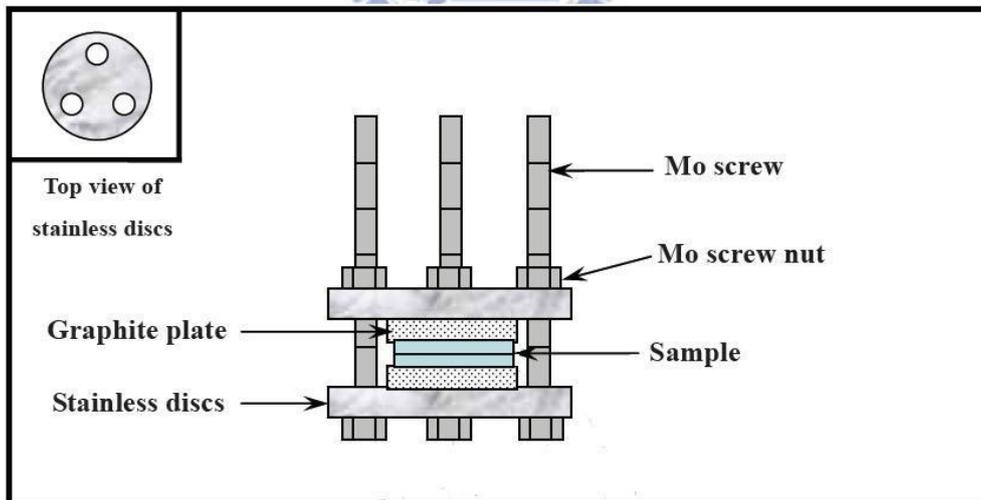


圖5-2 低溫晶圓接合設備

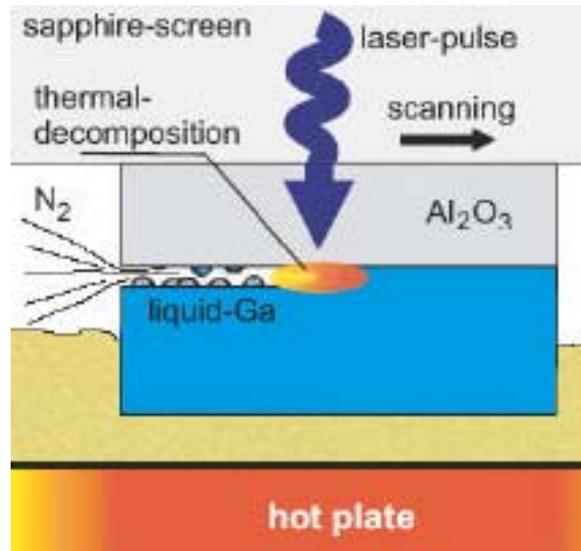


圖5-3 雷射剝離製程示意圖

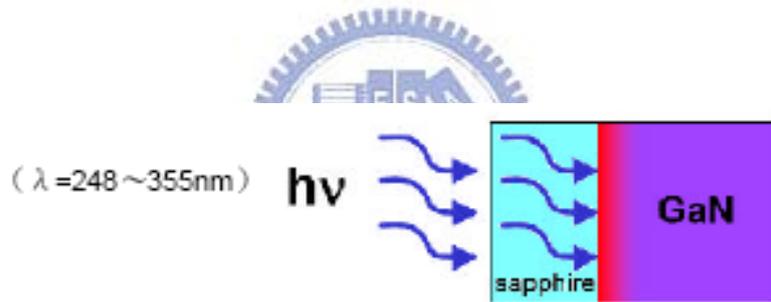


圖5-4 短波長雷射剝離過程氮化鎵緩衝層/藍寶石之界面之溫度分佈模擬

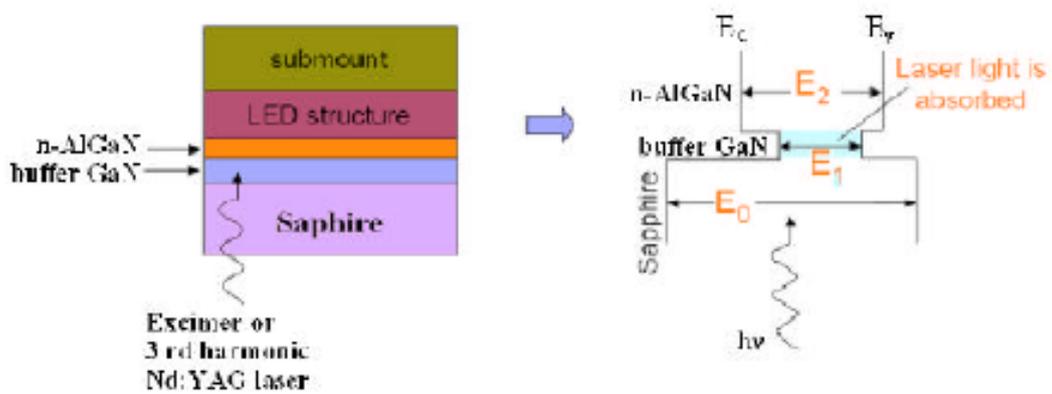


圖5-5 短波長雷射能量與能帶間的示意圖

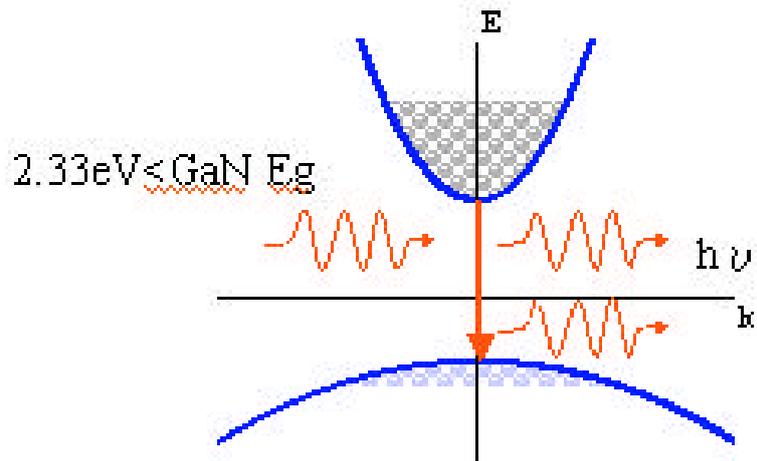


圖5-6 長波長雷射能量與能帶間的示意圖



圖5-7 長波長雷射剝離過程氮化鎵緩衝層/藍寶石之界面之溫度分佈模擬

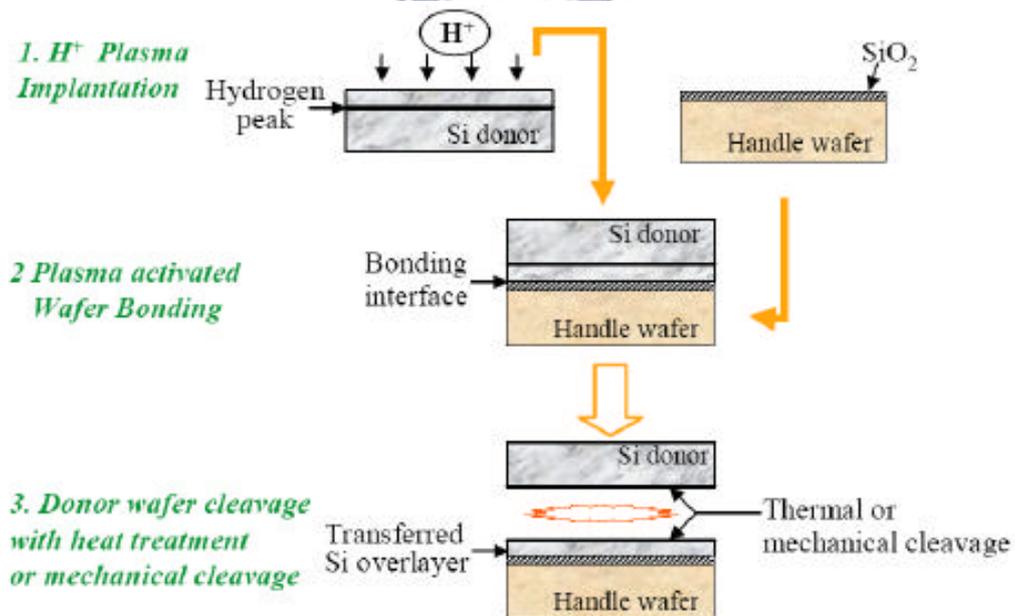


圖5-8 短波長雷射能量與能帶間的示意圖

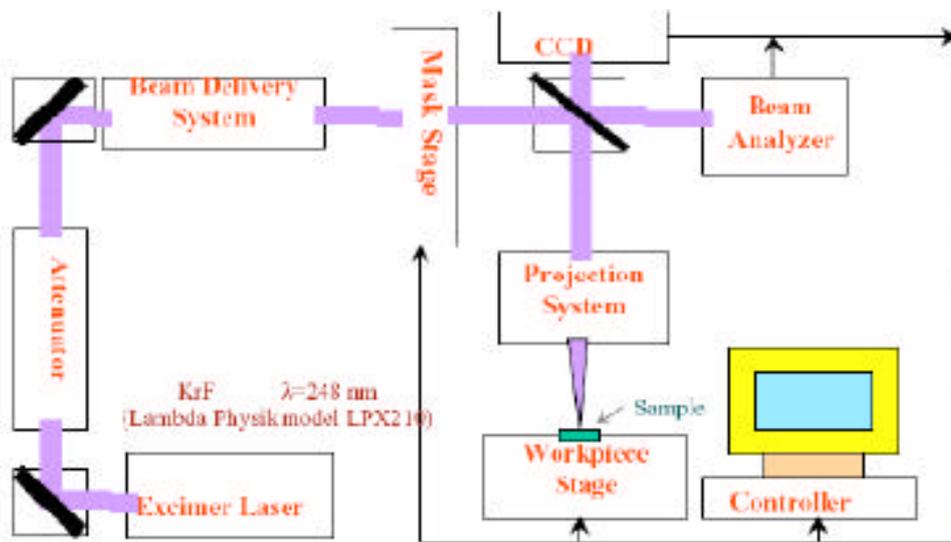


圖5-9 準分子雷射剝離系統架構



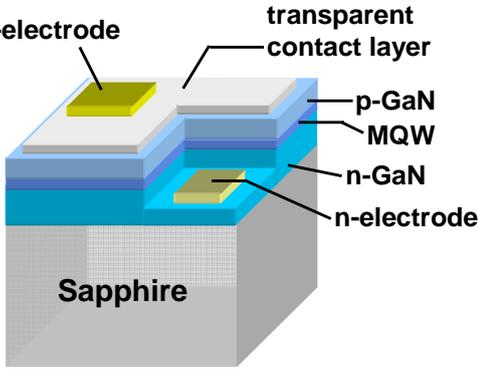
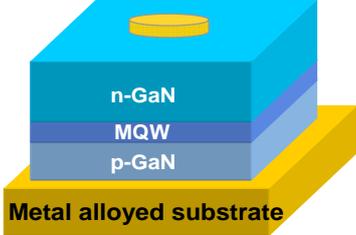
傳統發光二極體	垂直注入型發光二極體
	
<p>藍寶石基板</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.導電性差 2.相對導熱性差 (35W/m-K) 3.底層低反射率 (氮化鎵/藍寶石) 	<p>金屬合金基板</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.導電性良好 2.高導熱性 (~400W/m-K) 3.底層高反射率 (氮化鎵/金屬)
<p>P型材料在上</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.需要製作電流擴散層 2.光會被電流擴散層吸收 3.光會被P型氮化鎵吸收 	<p>P型材料在底</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.不需要製作電流擴散層 2.光不會被電流擴散層吸收 3.光不會被P型氮化鎵吸收
<p>電流為側向流動</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.電流擁擠效應 2.侷限元件製作的尺寸 	<p>電流為垂直向流動</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.電流分布均勻 2.可製作大尺寸元件

表5-1 垂直注入型發光二極體及傳統藍寶石基板發光二極體特性之比較

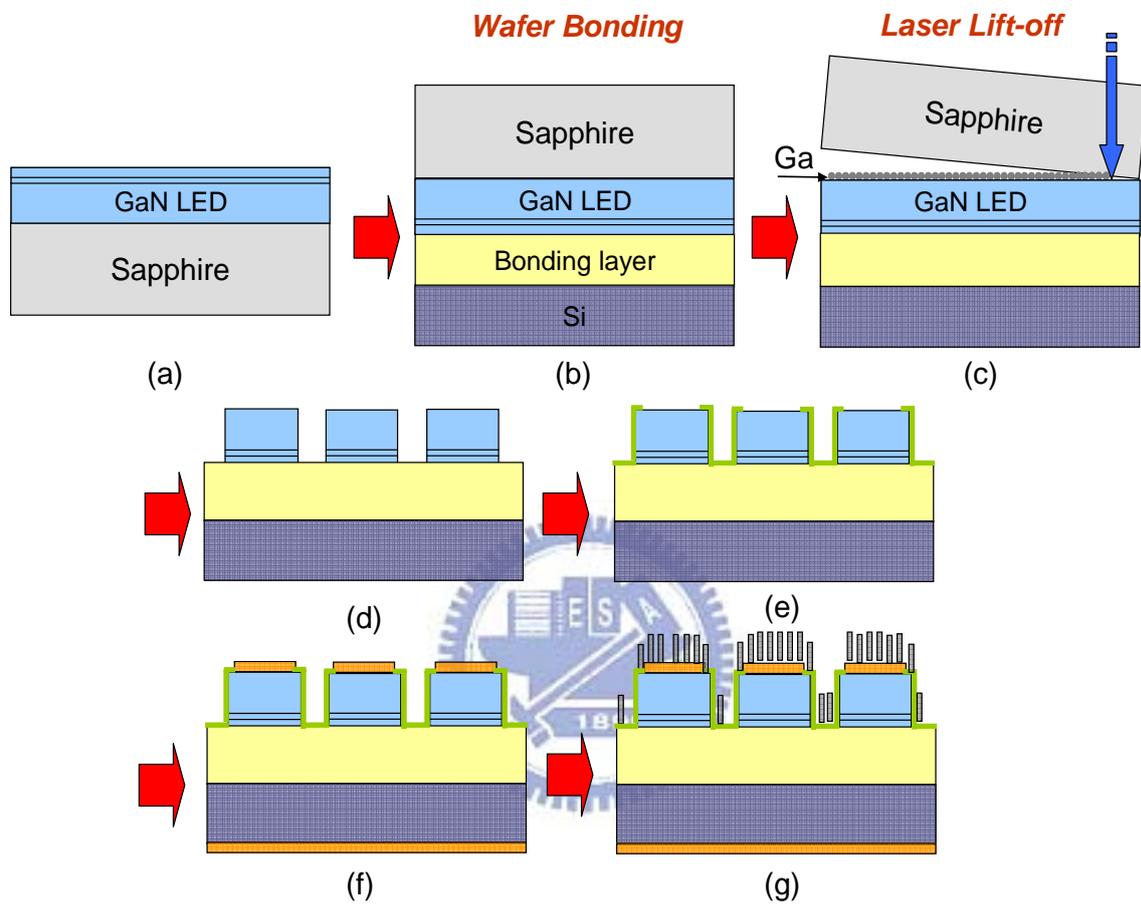
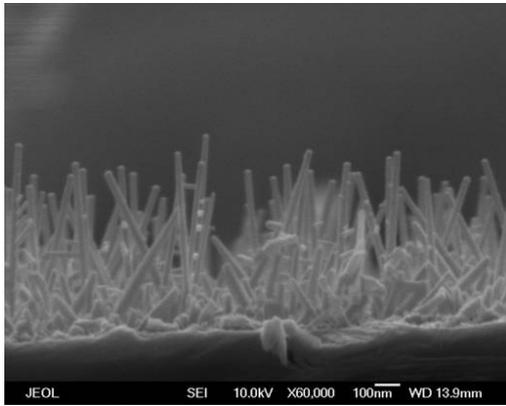
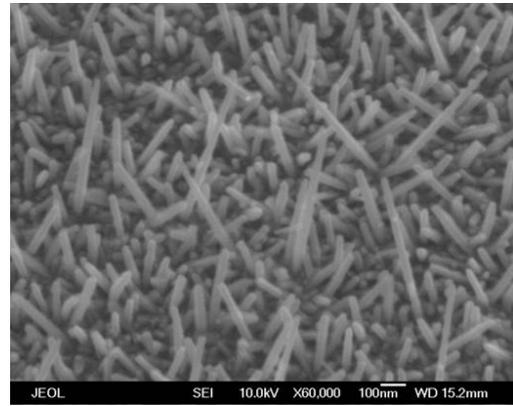


圖5-10 電流垂直注入型的發光二極體之製作流程



(a)



(b)

圖5-11 鍍在垂直注入型發光二極體表面的氧化銻錫奈米柱狀結構 (a)高度約400 nm奈米柱之側向圖 (b)俯角45度視圖



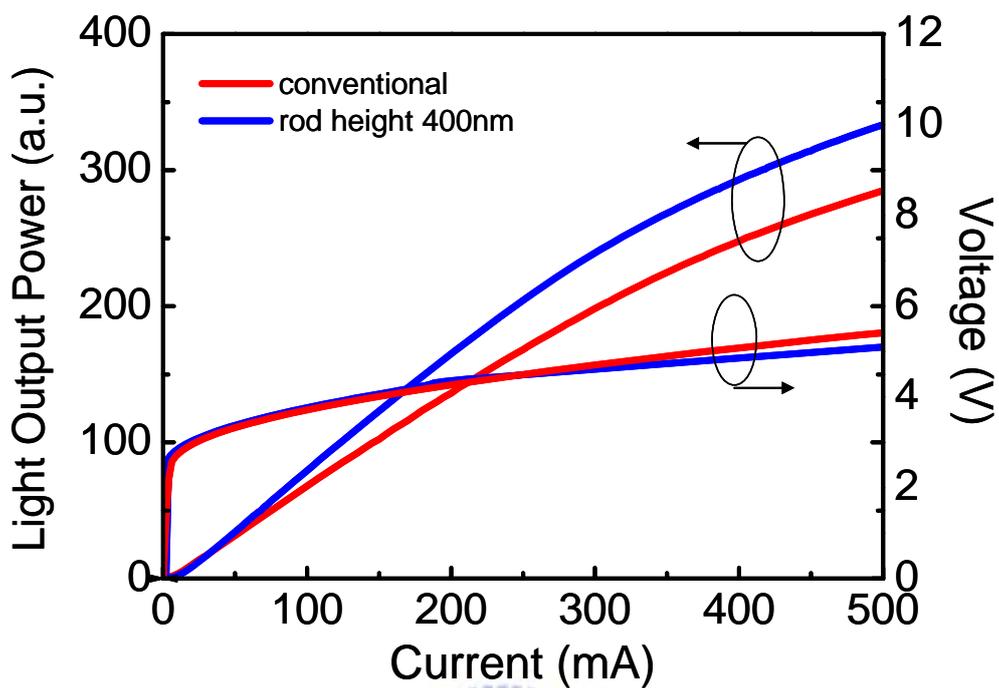


圖 5-12 在表面分別鍍上氧化銻錫奈米柱 400 nm 及沒有做奈米結構之發光二極體的光輸出功率及元件電壓對注入電流之關係圖

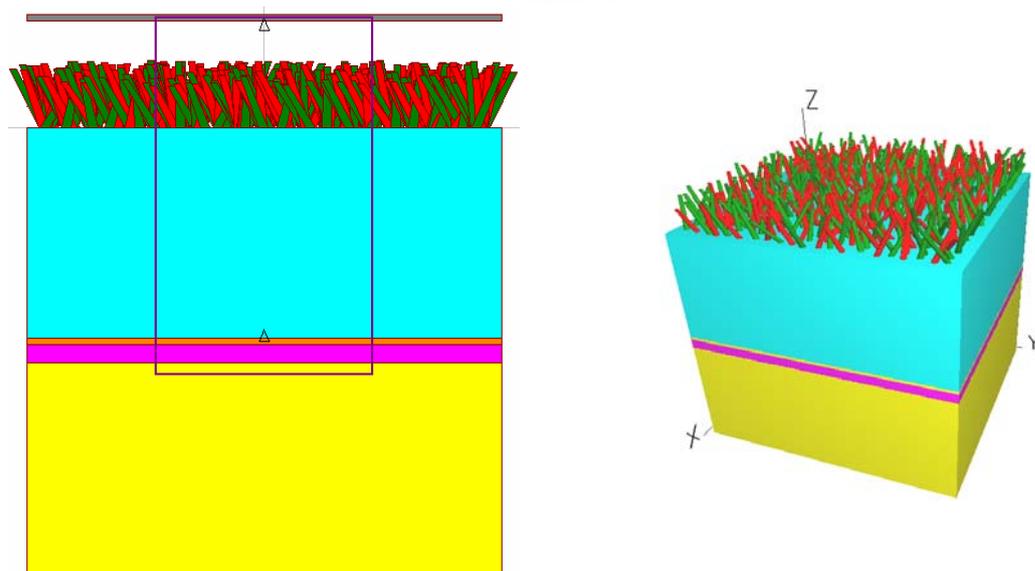


圖 5-13 使用三維有限時域差分法模擬所建立的垂直注入型發光二極體模型

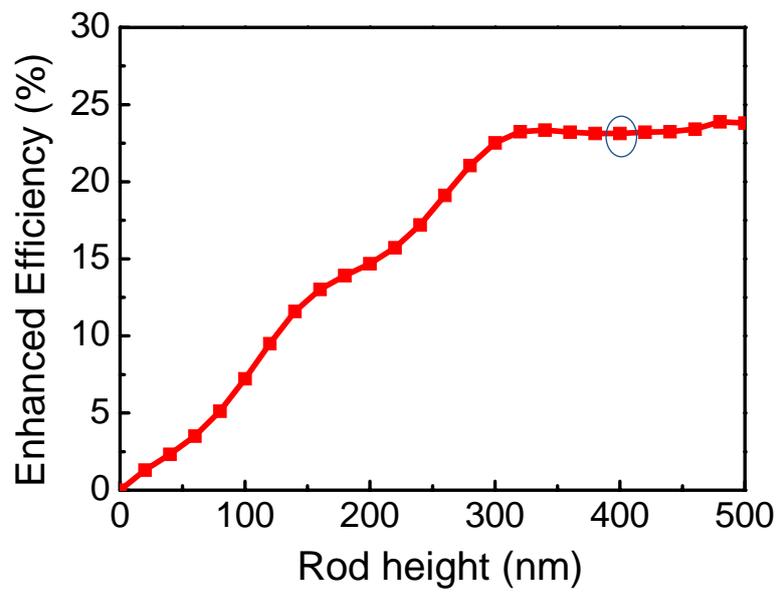


圖 5-14 光輸出功率增強的程度與氧化銻錫奈米柱高度的關係



第六章 結論

在本實驗中，我們成功的利用電子槍蒸鍍搭配斜向沉積法，在通入氮氣的沉積環境中製作出具有明顯方向性且高密度分佈的氧化銦錫奈米柱狀薄膜。進一步對樣品照 TEM 做 EDS 分析其內部組成探討生長機制，結果可能為一無催化劑的 VLS 機制。並且觀察在不同溫度、壓力、沉積時間等條件的成長環境下，對氧化銦錫奈米柱薄膜的結構、光性與電性上的影響。

上述所做的研究是爲了能將氧化銦錫奈米柱狀薄膜應用在發光二極體上，增加光萃取效率。而在本研究中將氧化銦錫奈米柱狀薄膜製做在藍寶石基板型和垂直注入型兩種型式的氮化鎵發光二極體，在藍寶石基板型氮化鎵發光二極體方面考慮元件電性上與增加光穿透的情況下，在元件表面成長了高度爲 320 nm 的高密度氧化銦錫奈米柱薄膜。經過量測，對藍寶石基板型發光二極體的光輸出增加了 47.4%。而經過封裝之後，可能因爲對奈米柱結構的破壞，光輸出的增加降爲 33.2%。而在垂直注入型氮化鎵發光二極體方面，在元件表面成長了高度分別爲 400 nm 的高密度氧化銦錫奈米柱薄膜，結果各自對垂直注入型發光二極體的光輸出增加了 19.1%。使用三維有限時域差分法來模擬光輸出功率增強程度對氧化銦錫奈米柱高度的關係，結果顯示：光輸出功率會隨著氧化銦錫奈米柱高度增加而增加，然而當奈米柱高度到達一定高度，光輸出功率增強的程度會出現飽和現象，形成該現象之原因可能爲：當柱狀結構高到一定的程度，折射率漸變之程度已到達極限，無法隨著奈米柱升高再更一步改變，故無法再對光穿透有所提升。

參考文獻

- [1] Michael R. Krames, E. Oleg B. Shchekin, Regina Mueller-Mach, Gerd O. Mueller, Ling Zhou, Gerard Harbers, and M. George Craford, JOURNAL OF DISPLAY TECHNOLOGY, VOL. 3, NO. 2, JUNE 2007
- [2] Ya. I. Alivov, E. V. Kalinina, A. E. Cherenkov, D. C. Look, B. M. Ataev, A. K. Omaev, M. V. Chukichev, D. M. Bagnall, Appl. Phys. Lett. **83**, 4719 (2003)
- [3] D. B. Eason, Z. Yu, W. C. Hughes, W. H. Roland, C. Boney, J. W. Cook, Jr., J. F. Schetzina, G. Cantwell and W. C. Harsch, Appl. Phys. Lett. **66**, 115 (1995)
- [4] Shuji Nakamura, Masayuki Senoh, and Takashi Mukai, Appl. Phys. Lett. **62**, 2390 (1993)
- [5] Shuji Nakamura, A. K. Chin, P. Gavrilovic, S. Alie, and D. M. Beyea, Appl. Phys. Lett. **64** (13), 28 March 1994
- [6] Osamura, K., Nakajima, K., Murakami, Y., Shingu, P. H., Ohtsuki, A., Solid-State Commun. Vol. **11**, no. 5, pp. 617-621. 1 Sept. 1972
- [7] Shuji Nakamura, S. J. Pearton, Gerhard Fasol, The Blue Laser Diode: The Complete Story, Springer (2000)
- [8] Hiroshi Amano, Masahiro Kito, Kazumasa Hiramatsu and Isamu Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) pp. L2112-L2114
- [9] Shuji Nakamura, Takashi Mukai and Masayuki Senoh, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) pp. L1998-L2001
- [10] Shuji Nakamura, Masayuki Senoh, Shin-ichi Nagahama, Naruhito Iwasa, Takao Yamada, Toshio Matsushita, Yasunobu Sugimoto, and Hiroyuki Kiyoku, Appl. Phys. Lett. **69**, 4056 (1996)
- [11] 孫慶成, "突破散熱及電源控制瓶頸 LED照明技術渠成"新電子**2006年6**月號 **243**期

- [12] H.C. Lin, R.S. Lin, J.I. Chyi, C.M. Lee - IEEE Photonics Technology Letters, Vol. **20**, 19, (2008)
- [13] Hadis Morkoc and Hadis Morkoa, Nitride Semiconductor and Devices , p. 303, Springer (2001)
- [14] Y.H. Aliyu, D.V. Morgan, H. Thomas, S.W. Bland - Electronics Letters, Vol. **31**, 25, (1995)
- [15] J.F. Lin, M.C. Wu, M.J. Jou, C.M. Chang, B.J. Lee, Y.T. Tsai - Electronics Letters, Vol **30**, 21, (1994)
- [16] G.B. Stringfellow , High Brightness Light Emitting Diodes, Semiconductor and Semimetals, vol. **48**
- [17] A.R. Franklin, R. Newman - J. Appl. Phys. **35**, 1153 (1964)
- [18] 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)
- [19] I. Schnitzer, E. Yablonovitch, C. Caneau, T.J. Gmitter, A.Scherer, Appl. Phys. Lett., **63**,16 (1993)
- [20] H.W. Deckman and J.H. Dunsmuir - Appl. Phys. Lett. **41**, 377 (1982)
- [21] D.A. Stocker, E.F. Schubert, J.M. Redwing - Appl. Phys. Lett. **73**, 2654 (1998)
- [22] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E.L. Hu, S.P. DenBaars, S. Nakamura - Appl. Phys. Lett. **84**, 855 (2004)
- [23] Y.J. Lee, J.M. Hwang, T.C. Hsu, M.H. Hsieh, M.J. Jou, B.J. Lee, T.C. Lu, H.C. Kuo, S.C. Wang - IEEE Photonics Technology Letters, Vol. **18**,10 (2006)
- [24] Y.Kostov, G. Rao, L. Gryczynski, J. Malicka, D.-S. Smith, Z. Gryczynski, and J. R. Lakowicz, Journal of Fluorescence, Vol. **15**, No. 6.P.895 - 896, December 2005.
- [25] Jelena Vučković, Marko Lončar, and Axel Scherer, IEEE JOURNAL OF

- [26] Eli Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 - 2062 (1987)
- [27] Sajeev John, Phys. Rev. Lett. **58**, 2486 - 2489 (1987)
- [28] M. Boroditsky, T.F. Krauss, R. Coccioli, R. Vrijen, R. Bhat, and E. Yablonovitch - Appl. Phys. Lett. **75**, 1036 (1999)
- [29] Yee, K. S., IEEE Trans. Antennas and Propagation., vol. **14**, pp. 302-307,(1966)
- [30] D. J. Aiken, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **64**, 393 (2000).
- [31] P.B. Clapham, M. C. Hutley, "Reduction of lens reflexion by the 'moth eye' principle", Nature, **244**, 281 (1973).
- [32] M. M. Hawkeye and M. J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A **25(5)**, 1317-54 (2007)
- [33] J.Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S. Y. Lin, W. Liu, J.A. Smart, Nature Photonics, **1**, 176 (2007).
- [34] W. H. Southwell, "Gradient-index antireflection coatings", Opt. Lett. **8**, 584 (1983).
- [35] P. Lalanne, G. M. Morris, Nanotechnology, **8**, 53 (1997).
- [36] Wyckoff and W.G. Ralph, "Crystal Structure", Vol. **2**, Chap. V, Illus., (1960) P.2.
- [37] 楊明輝, "金屬氧化物透明導電材料的基本原理", 工業材料, **179** 期, p.134
- [38] Lata Gupta, Abhai Mansingh, and P.K. Srivastava, Thin Solid Films, Vol. **176**, issue 1, pp. 33-44 (1989)
- [39] S. Takaki, Y. Aoshima, and R. Satoh, "Growth Mechanism of Indium Tin Oxide Whiskers Prepared by Sputtering" Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 3537 (2007).
- [40] Matthew M. Hawkeye, Michael J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A **25**, 5 pp. 1317-1335, Sep/Oct 2007
- [41] K. Robbie, D. J. Broer & M. J. Brett, NATURE |VOL **399** | 24 JUNE 1999
- [42] Jeremy C. Sit, Dirk J. Broer, and Michael J. Brett, Adv. Mater. (2000), **12**, No. 5

- [43] Kenneth D. Harris, Andy C. van Popta, Jeremy C. Sit, Dirk J. Broer, and Michael J. Brett, *Adv. Funct. Mater.* (2008), **18**, 2147–2153
- [44] J. K. Kim, S. Chhajed, M. F. Schubert, E. F. Schubert, A. J. Fischer, M. H. Crawford, J. Cho, H. Kim, C. Sone, *Advanced Materials*, Volume **20** Issue 4, Pages 801 – 804 (2008)
- [45] H. Yumoto, S. Onozumi, Y. Kato, M. Ishihara, K. Kishi, “ VLS Growth of ITO Whiskers Prepared by the Electron Shower Method”, *Cryst. Res. Technol.* **31**, 159 (1996).
- [46] H. Yumoto, H. Hatano, T. Watanabe, K. Fujikawa, H. Sato, “ Properties and Surface Morphology of Indium Tin Oxide Films Prepared by Electron Shower Method”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1204 (1993).
- [47] H. Enoki, J. Echigoya, H. Suto, “The intermediate compound in the $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ system”, *J. Mater. Sci.* **26**, 4110 (1991).
- [48] I. Isomäki, M. Härmäläinen, W. Gierlotka, B. Onderka, K. Fitzner, “ Thermodynamic evaluation of the In–Sn–O system”, *J. All. Com.* **422**, 173 (2006).
- [49] 黃國興、廖仕傑、張均豪, “次世代光源製造及設備技術介紹” *機械工業雜誌* 2005,09
- [50] Bower R W, Ismail M S, Roberds B E. “ Low temperature Si_3N_4 direct bonding”. *Appl. Phys. Lett.*, (1993) ; **12** (6) :2485 ~ 3487
- [51] Ismail M S, Bower R W, Roberds B E et al. “Onestep direct bonding process of low temperature Si_3N_4 and Ti N technology”. In: *The 7th International Conference on Solid State Sensors and actuator*, Yokohama, Japan, 6:1 88 ~ 1 90 (1993)
- [52] Roberds, S. Farrens, *ECS Meeting Abstracts*, Vol. **MA 972**, 2107(1997)
- [53] W. H. Ko, J. T. Suminto, and G. J. Yeh, “Bonding Techniques for Microsensor, Micromachining and Micropackaging of Transducers,” Elsevier Science

Publishing, NY, (1985), pp41 -61

- [54] H. J. Quenzer and W. Benecke, "Low-temperature silicon waferbonding, " Sens. Actuators, vol. **A32**, pp. 340– 344,(1992)
- [55] W. P. Eaton, S. H. Risbud, and R. L. Smith, "Silicon wafer-to-wafer bonding at T <200 degrees C with polymethylmethacrylate, " Appl.Phys. Lett. vol. **65**, pp.439– 441, (1994).
- [56] T.Sands, W.S.Wong and N.W.Cheung " LASER LIFT OFF GALLIUM NITRIDE FROM SAPPHIRE SUBSTRATES" Final Report 1999 MICRO Project 98~133
- [57] T.Detchprohm, H.Amano, K.Hiramatsu, and I.Akasaki, J.Cryst.Growth. **128**,384 (1993)

