

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

藉著電漿處理濕式蝕刻圖案化藍寶石基板
提升氮化鎵發光二極體之效能

**Improving GaN-based LED performance by plasma
treated wet-etched pattern-sapphire-substrates**

研究生：牛振儀

指導教授：吳耀銓 教授

中華民國一百零一年七月

藉著電漿處理濕式蝕刻圖案化藍寶石基板

提升氮化鎵發光二極體之效能

**Improving GaN-based LED performance by plasma treated
wet-etched pattern-sapphire-substrates**

研究生：牛振儀

Student : ChenYi Niu

指導教授：吳耀銓

Advisor : YewChung Sermon Wu

國立交通大學

材料科學與工程學系



Submitted to Department of Material Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Material Science and Engineering

July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

藉著電漿處理濕式蝕刻圖案化藍寶石基板

提升氮化鎵發光二極體之效能

研究生:牛振儀

指導教授:吳耀銓 博士

國立交通大學材料科學與工程學系碩士論文

摘要

在製造圖案化藍寶石基板(patterned sapphire substrate , PSS)的方式中，由於設備價格較低以及單次產量較高等優點，一般多選擇以黃光微影搭配濕式蝕刻的方式製造。然而濕式蝕刻會形成含有特定斜面的角錐，這些特定斜面會影響到後續的氮化鎵磊晶層，使得由斜面處成長的氮化鎵為閃鋅礦結構(zinblende structure)，這種結構與一般的氮化鎵結構 - 纖鋅礦結構(wurtzite)大相逕庭；同時也會在磊晶層產生不必要的孔洞，進而影響到其上成長的元件效率。

本實驗利用以 BCl_3 為主的電漿處理已經由濕式蝕刻所形成的圖案化藍寶石基板，藉由自由基 - BCl 與藍寶石基板表面反應，降低斜面磊晶的機會，並觀察於其上成長發光二極體(light emitting diode , LED)元件後的效率改善。LED 電性結果顯示，經由電漿處理後的圖案化藍寶石基板 -

LED-DWPSS I、LED-DWPSS II 具有較佳的光輸出效率：在固定電流 350mA 下，LED-WPSS、LED-DWPSS I (電漿處理 300 秒)、LED-DWPSS II (電漿處理 600 秒) 的輸出功率分別為 425.5 mW、437.6 mW 以及 453.8 mW。相較於 LED-WPSS、LED-DWPSS I，較長電漿處理時間的 LED-DWPSS II 可分別提升 6.7% 與 3.7% 的光輸出功率。

此外，由 PL、XRD、EPD 等分析可得知，藉由電漿處理於 PSS 基板上，可有效改善其上的發光主動層、氮化鎵層的磊晶品質，減少穿隧性差排的數量。藉由 TEM 觀察於圖案化藍寶石基板上的磊晶層，可看出 DWPSS II 上的差排數量變少；藉由 STEM 觀察於圖案化藍寶石基板中的角錐斜面，可看出 DWPSS II 上的氮化鎵晶粒變小、數量變少。顯示利用電漿處理由濕式蝕刻所形成的圖案化藍寶石基板，可有效降低其斜面磊晶的機會，改善元件效率。

Improving GaN-based LED performance by plasma treated wet-etched pattern-sapphire-substrates

Student : Chen-Yi Niu

Advisor : Pro.Yew Chung Sermon Wu

**Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University**

ABSTRACT

In choosing the way to fabricate patterned sapphire substrate (PSS), standard photolithography and wet-etching are preferred process is because of their lower cost, higher throughput than dry-etching process. However, several facets (sidewalls) on PSS formed by wet-etching are observed, and these facets will influence the structure of the subsequent GaN epitaxy layer. Instead of normal wurtzite GaN, a disparate zincblende GaN has been found on these facets. Meanwhile, irregular voids have been found in the GaN epitaxy film during the GaN coalescence process. All of the above situations will affect the efficiency and performance of LED.

In this study, wet-etched patterned sapphire substrates were treated by BCl_3 -based plasma. Through the reaction between sapphire surface and BCl radicals, the opportunity of growth of GaN on sapphire sidewalls was changed. Also, the effect of BCl_3 -based plasma on the performance of LEDs was investigated.

The results of device measurement showed that the PSS with plasma treatment – LED-DWPSS owned improved output power. At 350mA, the output power of LED-WPSS、LED-DWPSS I (plasma treatment time : 300 sec)、LED-DWPSS II (plasma treatment time : 600 sec) were 425.5 mW、437.6 mW and 453.8 mW, respectively. The output power of LED-DWPSS II was 6.7% larger than LED-WPSS, and 3.7% larger than LED-DWPSS I.

Besides, from the results of PL, XRD and EPD, we conclude that plasma treatment could improve the quality of MQW and GaN epi-layer, and reduce the number of threading dislocations as well. From TEM and STEM cross-section images of GaN film on substrate facets, we found that the number of dislocations on DWPSS II was reduced and the size of GaN grains decreased as plasma treatment time increased.

All of experimental results revealed that the additional plasma treatment could restrain the growth of GaN grains on facets on PSS and thus improved the performance of device.

致謝

想不到碩士生涯就要結束了，真的要感謝指導教授吳耀銓教授從專題生時期到碩士班這總共四年的教導與鼓勵，不管是研究還是處理事情方面都指導我很多，沒有老師就沒有現在的我，由衷地謝謝您。另外也要感謝材料系徐雍瑩教授以及廖崢博士，兩位在繁忙之中還撥冗擔任我的口試委員，對於我的論文以及畢業報告提出許多寶貴建議，得以使我的畢業論文更斟圓滿。

感謝實驗室的各位在這段時間的幫助與鼓勵，能待在這麼溫馨和樂的實驗室真的是我的福氣。實驗室的各位各個都是大善人，其中尤其感謝林博文學長以及謝承佑學長，兩位對於我的實驗架構、實驗分析和報告內容可說是步步參予、盡心盡力，非常感激兩位的幫助，未來沒有你們我應該會哭出來。也感謝實驗室所有學長姐的指教與建議:李美儀、賴東彥、王寶明、陳建誌、張勝傑、陳俞中、selvi 等多位學長姐，各位沒有因為我有時太吵而嫌棄我，仍是給予我多項幫助和意見，甚至還帶食物給我吃，衷心的謝謝大家，你們都會出人頭地的。此外也要感謝洪世欽大哥對於我的實驗提出各項幫助。感謝從專題生時期就一路扶持過來的同儕邱郁珈以及胡人立，兩位在我最後接近口試的時期給予我多項精神鼓勵和陪伴，有你們真的好幸運，希望我們都可以走出自己的路，如果功成名就請不要忘記我。感謝實驗室的學弟妹們:黃冠賓、林敬富、葉俊彥、方星凱、鄭建煊、陳孟

彥、石鈺慈、李偉群、陳怡璇、顏汝瑩、楊博仲、徐文陽等，在我口試時替我準備張羅，希望你們不要氣壞老師。

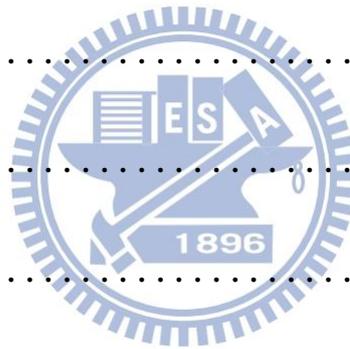
感謝張岱民，謝謝你一路上的鼓勵幫助與陪伴，未來路上可能未必一帆風順，讓我與你共勉之，相信你會成為一個出色的博士的。

感謝我的家人，由其是我的爸爸，辛苦養育我二十多年，如今我終於也要獨當一面，以後讓我好好孝順你吧。感謝新竹的阿姨，在我面對問題時慷慨地第一時間就替我解決。感謝身邊所有愛我以及我愛的人，有你們才有現在幸福的我，你們都是我最親愛的，願我們都能繼續互相扶持下去。



目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
目錄	VII
圖目錄	IX
表目錄	XIII
第一章 緒論	1
1.1 發光二極體	1
1.2 發光二極體理論	3
第二章 發光二極體簡介	5
2.1 發光二極體介紹	5
2.2 發光二極體效率	7
2.2.1 內部量子效率	8
2.2.2 光取出效率	10
2.3 磊晶側向成長	12
2.4 圖案化藍寶石基板	14
2.4.1 濕式蝕刻	15



2.4.2 乾式蝕刻	18
第三章 電漿處理後的濕式蝕刻圖案化藍寶石基板之研究	22
3.1 研究動機	22
3.2 實驗流程	26
3.3 實驗結果與討論	29
3.3.1 乾蝕刻處理後的 PSS 表面形貌觀察	29
3.3.2 電性分析	30
3.3.3 內部量子效率	33
3.3.4 光激發螢光光譜儀(PL)分析	37
3.3.5 X 光繞射分析(X-ray Diffraction, XRD)	39
3.3.6 Etching Pits Density 分析	43
3.3.7 穿透式電子顯微鏡(TEM) 與掃描穿透式電子顯微鏡 (STEM)分析	47
3.3.8 氮化鎵成長階段示意圖	52
3.3.9 不同電漿處理下的氮化鎵成長比較	54
第四章 結論	60
參考文獻	61

圖目錄

圖 1-1 LED 近七年內於各項應用的產值趨勢	2
圖 1-2 LED 發光原理	4
圖 1-3 LED 結構中的多重量子井	4
圖 2-1 LED 中各材料之能隙與晶格常數、晶體結構關係圖	6
圖 2-2 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ 合金中各成分比例與能隙和晶格常數關係圖...	7
圖 2-3 當光由密介質(GaN)進入疏介質(air)時，入射角超過臨界 角時即會產生全反射	11
圖 2-4 利用表面粗化(surface roughening)改善光取出效率	11
圖 2-5 利用覆晶式處理(flip-chip)以及鏡面反射(mirror reflector) 改善光取出效率	12
圖 2-6 標準 ELOG 流程示意圖	13
圖 2-7 ELOG 下磊晶 GaN 的 TEM 影像	14
圖 2-8 (a) 藉由 PSS 改善內部量子效率 (b) 藉由 PSS 提升光取出效率	15
圖 2-9 利用濕式蝕刻所形成圖案化藍寶石基板，其角錐具有特定斜 面	17

圖 2-10 利用不同時間的二次蝕刻製造出相同高度但角錐斜面角度	
不同的 PSS 基板.....	17
圖 2-11 利用乾式蝕刻所產生的 PSS 擁有較為垂直的側壁.....	20
圖 2-12 ICP 配置示意圖.....	21
圖 3-1 (a)經由濕式蝕刻 c-sapphire 後磊晶 GaN 的橫截面 TEM 影像	
(b)為圖(a)中所圈選的 GaN_I 繞射影像	
(c)為圖(a)中所圈選的 GaN_{II} 繞射影像.....	23
圖 3-2 藉由電漿處理改變氮化鎵晶核成長層的分佈.....	25
圖 3-3 本實驗所使用的光罩排列示意圖.....	27
圖 3-4 本實驗流程示意圖.....	28
圖 3-5 LED 之磊晶結構示意圖.....	28
圖 3-6 WPSS、DWPSS I 與 DWPSS II 的表面形貌.....	30
圖 3-7 光輸出功率隨著電流改變的變化圖.....	32
圖 3-8 WPSS、DWPSS I、DWPSS II 在低溫(8K)與高溫(300K)的	
環境下，不同能量下的發光波長與發光強度關係圖.....	35
圖 3-9 WPSS、DWPSS I、DWPSS II 的內部量子效率與激發能量	
關係圖.....	36

圖 3-10	三種 PSS 基板下，PL 各發光波長與發光強度關係圖 ...	38
圖 3-11	在 TEM 影像中，利用 $g \cdot b \neq 0$ 的方式顯現螺旋性差排以及刃差排之對比於材料 A 及材料 B 中	40
圖 3-12	材料 A 及材料 B 的 x-ray rocking curve 圖	40
圖 3-13	不同 GaN 晶面方向的 XRC 圖 (a) GaN-(002) ; (b) GaN-(102)	42
圖 3-14	利用 KOH 蝕刻 n-GaN 表面一分鐘後，於表面形成六角形腐蝕坑	44
圖 3-15	藉由 TEM 中 $g \cdot b \neq 0$ 會顯現對比的方式，可由 $g=002$ 得知含有螺旋分量或是 $g=110$ 時含有刃差排分量，得知兩種差排皆會於試片表面形成腐蝕坑	44
圖 3-16	將磊晶後的元件研磨至裸露出虛線圈起的區域，再用純磷酸進行蝕刻、計算 etching pits density	45
圖 3-17	經過 210°C 純磷酸蝕刻五分鐘 n-GaN 於 (a)WPSS ; (b)DWPSS I ; (c)DWPSS II 表面所形成之腐蝕坑.....	46
圖 3-18	LED 結構成長於 WPSS、DWPSS I、DWPSS II 之 TEM 橫截面影像	49

圖 3-19 氮化鎵成長於各基板 (a)WPSS ; (b)DWPS I ; (c)DWPS II	
角錐斜面之 STEM 橫截面影像.....	52
圖 3-20 於 WPSS 上的氮化鎵成長示意圖	53
圖 3-21 於 DWPS 上的氮化鎵成長示意圖	54
圖 3-22 CF_4 與 PSS 表面經過不同時間反應後，改變基板粗糙度以	
及磊晶關係	56
圖 3-23 經過不同氣體 (a) BCl_3 ; (b) CF_4 轟擊 PSS 後的表面形貌	
AFM 影像	57
圖 3-24 經過不同氣體 (a) BCl_3 ; (b) CF_4 轟擊 PSS 後的橫截面	
AFM 影像	57
圖 3-25 成長薄層氮化鎵磊晶層於不同氣體 (a) BCl_3 ; (b) CF_4 轟擊	
PSS 後的 SEM 影像	58
圖 3-26 不同氣體 (a) BCl_3 ; (b) CF_4 轟擊 PSS 後，氮化鎵磊晶層厚	
度與蝕刻時間變化關係圖	59
圖 3-27 各蝕刻氣體下，基板斜面端的磊晶層厚度和基板底面端的	
磊晶層厚度比值與電漿處理時間關係圖	59

表目錄

表 2-1 藍寶石基板與氮化鎵之間各材料係數比較.....	9
表 2-2 不同時間的二次蝕刻製造出角錐斜面角度不同的 PSS 基板 可進一步提升元件效率	18
表 3-1 藉由不同時間電漿處理於濕式蝕刻形成的 PSS 可進一步提 升 LED 元件效率	25
表 3-2 LED-WPSS、LED-DWPSS I 與 LED-DWPSS II 的電性量測 結果	31
表 3-3 WPSS、DWPSS I 與 DWPSS II 其 PL 半高寬(FWHM)值與 曲線下積分面積	38
表 3-4 螺旋差排以及刃差排各係數差異.....	40
表 3-5 不同 GaN 晶面方向的 XRC 半高寬值.....	43
表 3-6 經過 210°C 純磷酸蝕刻五分鐘後，於 WPSS、DWPSS I、 DWPSS II 表面所形成之腐蝕坑密度.....	47

第一章

緒論

1.1 發光二極體

隨著全球人口攀升以及能源消耗日漸增加，節能減碳以及環保意識逐漸抬頭，綠能產業近年來在全球皆蓬勃發展中，其中發光二極體(light emitting diode，LED)相較傳統白熾燈泡不僅發光效率可提升十倍、使用壽命延長十倍，耗電量更可節能 90%。由於高亮度、顏色變化多、壽命長、耗電量小以及體積小等優點使 LED 被稱為第四代照明光源而普遍應用於固態照明(Solid State Lighting)、顯示裝置等用途。2010 年上海世界博覽會使用約 10.3 億顆 LED 發光二極體晶片於發光燈具、建築設計、戶外顯示螢幕等方面，圖 1-1 也顯示 LED 在近七年內於各項應用的產值不斷攀升，正說明著 LED 不管在現在或是未來，將越來越在人類生活占據一席之地 [1]。

台灣的 LED 產業發展已有 30 年的歷史，在上游基板、磊晶、晶粒製造以及下游封裝等作業皆成熟發展，同時在 2011 年成為僅次於韓國的全球第二大 LED 供應國，預計 2012 年總產能可占全球的 25%，成為全球最大的單一生產區。隨著電價高漲以及節能意識抬頭，國人對於 LED 的接受度已越來越高，不少專家已將 2012 年稱為 LED 照明元年，顯示 LED 進入一般民眾生活的機率日漸提升；行政院經濟部更預計在 2012 年推廣 [LED 路燈示範城市計劃]、「2012 年 LED 路燈節能示範計畫」與「擴大設

置 LED 路燈節能專案計劃」等 3 項計劃，預計可換裝約 32.6 萬盞 LED 路燈，節約 1.43 億度電，減少 8.75 萬公噸二氧化碳排放。在政府推廣以及民眾購買意願漸升的情況下，相信 LED 取代白熾光源、省電燈泡的時機是指日可待 [2-5]。

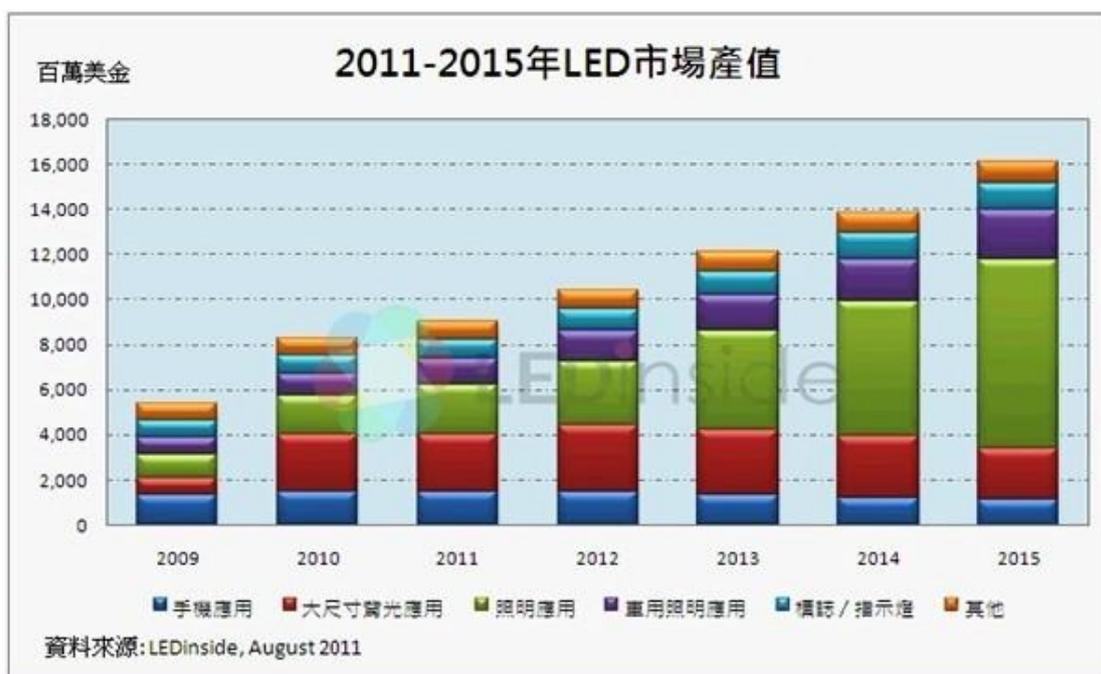


圖 1-1 LED 近七年內於各項應用的產值趨勢[1]

1.2 發光二極體理論

LED 發光機制主要是利用在順向偏壓下的 p-n junction 介面中，於傳導帶(conduction band)的電子和位於價帶(valance band)的電洞復合而放出光，如圖 1-2 所示，放出光的波長則與材料能隙($E_g = h\lambda$)大小相呼應。在 LED 發光二極體中，會在 p-n 半導體間成長一層發光主動層(active layer)，其利用一層能隙較寬與一層能隙較窄的材料互相重疊使電子電洞對被侷限於能隙較窄的量子井(quantum well)中，再進一步進行復合發出光，如此重複性的結構稱為多重量子井(multi quantum well , MQW)可提升發光效率，如圖 1-3 所示。

而一般電子電洞對復合過程又分為兩種，分別為輻射復合(radiative recombination ，或稱直接復合)以及非輻射復合(nonradiative recombination ，或稱間接復合)。一般電子電洞對復合後發出如能隙大小相對波長的光稱為輻射復合；而電子電洞對也有可能在晶體缺陷處復合，這些缺陷會在能隙中形成一個或多個能階，可稱為復合中心(recombination center)或是陷阱能階(trap state)，使得電子轉化為聲子而放出熱，使周圍原子動能增加，LED 元件溫度升高，此時稱為非輻射復合。

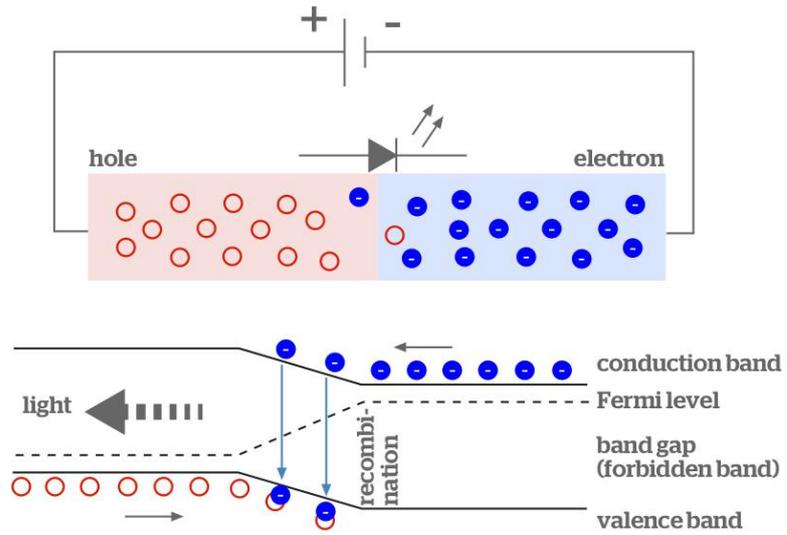


圖 1-2 LED 發光原理[6]

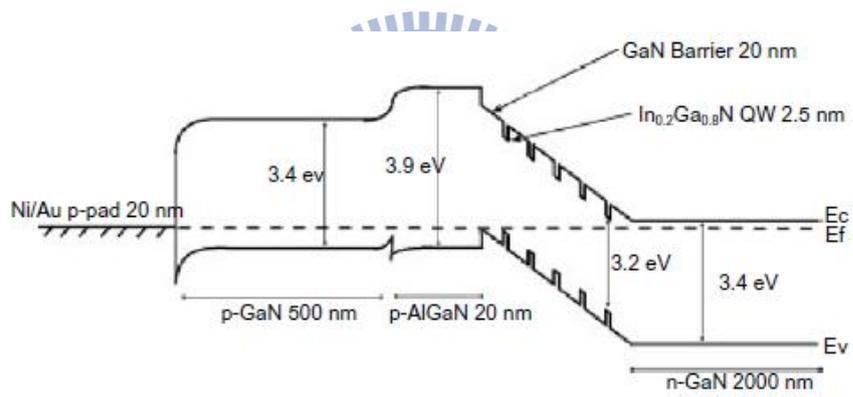


圖 1-3 LED 結構中的多重量子井[7]

第二章

發光二極體簡介

2.1 發光二極體材料介紹

由於 LED 是利用 p-n junction 接面中電子電洞對復合而放出光，放出光的波長和能量會與 junction 中的 p 型、n 型半導體中的能隙大小息息相關，而能隙大小又與晶格常數密切相關，可由圖 2-1 看出晶格常數與能隙大小之間的關係。

由圖 2-1 可看出，LED 材料中並沒有一般半導體中常見的矽(Si)、鍺(Ge)等四族元素，這是由於這兩種材料屬於間接能隙(indirect band-gap)材料，當傳導帶中的電子與價帶中電洞復合時，會經過動量轉換使得放出光波長改變、轉換效率降低，同時也因為其能隙對應出的波長屬紅外光區，屬人眼中看不見的波段，使此二種材料並不適用於 LED。而 GaN、InN、AlN 等 III-V 族材料，擁有直接能隙(direct band-gap)的優點，電子電洞復合過程中不需要動量轉換，適合作為發光元件的材料，雖然三者材料之間有些能隙極高或是極低，但可藉由參雜一些金屬元素使三五族材料變成三元(ternary)或是四元(quaternary)化合物，使能隙可由 6.5 eV 到 0.7 eV 隨之改變，如圖 2-2 所示，所對應之發光波長包含從深紫外光到遠紅外光波段範圍，顯示這些材料可廣泛應用到各種發光元件上。

而氮化鎵(GaN)的能隙大小為 3.5eV 且屬直接能隙，可應用於藍光 LED

製作上；也可藉由參雜銦(In)使其成為 $Ga_xIn_{1-x}N$ ，進一步改變能隙和發光波段，使波長涵蓋藍光、綠光、紫光等範圍。但若以傳統拉晶的方式成長 GaN，需在高熔點(~2800k)及高壓(~40kbar)環境下成長而極為困難，因此多選用特定基板再於其上磊晶成長氮化鎵薄膜。而由於 GaN 為對稱六方晶系的纖鋅礦(wurtzite)結構，為了對應磊晶層的結構，目前可使用 SiC 與藍寶石基板(Al_2O_3 , sapphire)做為磊晶成長時的基板。然而碳化矽基板因為價格過於昂貴，故目前只用在少量生產的製程；藍寶石則因其具有高機械強度、熱穩定性、光穿透性及低成本等優點，為現今 GaN 磊晶時所採用的主要基板。

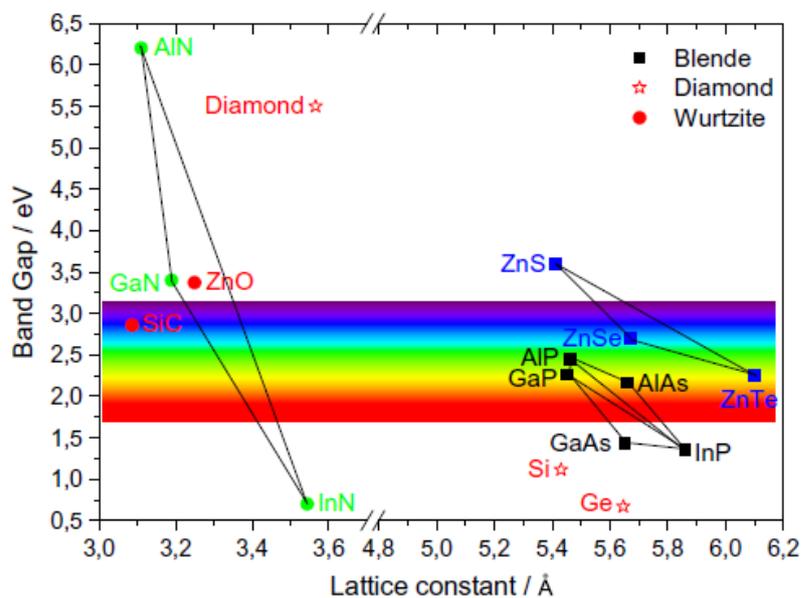


圖 2-1 LED 中各材料之能隙與晶格常數、晶體結構關係圖[7]

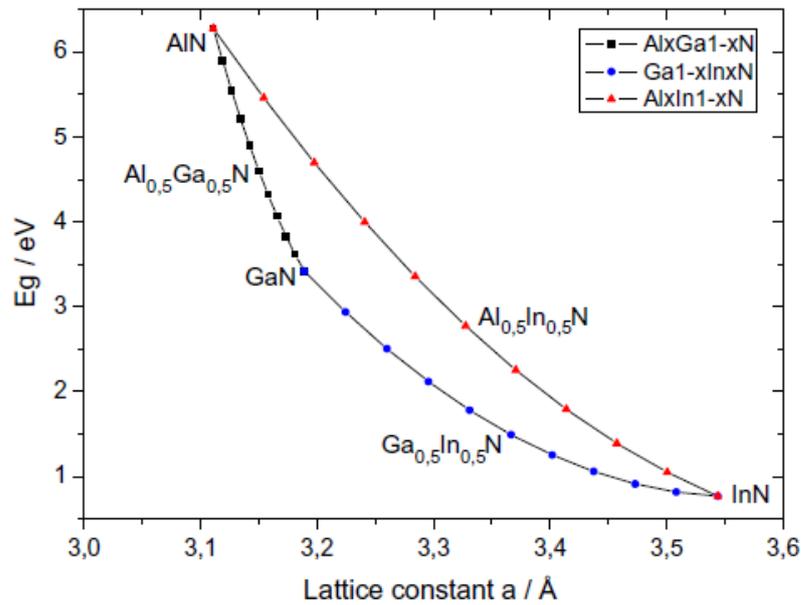


圖 2-2 $Al_xGa_yIn_zN$ 合金中各成分比例

與能隙和晶格常數關係圖 [7]



2.2 發光二極體效率

LED 元件發光效率的好壞可由元件效率以及熱效應所決定。熱效率受到缺陷、元件封裝等影響；而元件效率則與元件內部結構有關，一般可用輻射發光效率 (Radiant Efficiency, η_R) 表示。輻射發光效率又被稱為功率轉換效率 (Wall-plug Efficiency, η_{wp})，為光輸出功率與電輸入功率之比，可由以下公式表示：

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

其中 η_{EXE} 為外部量子效率 (external quantum efficiency, η_{EXE})，

η_v 為電壓效率。

而外部量子效率又可以下列公式表示：

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

其中 η_{IQE} 為內部量子效率 (internal quantum efficiency , IQE) , 與磊晶內部品質有關。

η_{LEE} 為光取出效率 (light-extraction efficiency , LEE) , 與元件表面結構、光由二極體發出並入射空氣的角度有關。

η_{inj} 為電流注入效率 (Injection efficiency) , 當電流注入元件後有良好的分佈、且各磊晶層間的接觸電阻降低時, 效率即高。因此電流注入效率主要與電流分佈層 (current spreading layer) 有關。

由以上公式可看出, 決定元件的發光效率的原因與外部量子效率有關, 而外部量子效率又主要決定於內部量子效率、光取出效率。

2.2.1 內部量子效率 (internal quantum efficiency , IQE)

內部量子效率 (η_{IQE}) 定義為每秒由元件內部發光層產生的光子數與每秒由外部注入元件的電子數之比值。理想情況下, 當元件外部每注入一個電子時, 應會在元件主動區激發出一對電子電洞對, 電子-電洞復合後再放出一個光子。但實際上受限於元件本身的缺陷存在會進一步影響電子電洞復合的位置, 使得復合後無法放出光子, 反而以熱能的形式代替, 形成非輻射復合。

由以上敘述可以得知, 內部量子效率與元件內部磊晶的品質息息相

關，例如磊晶結構、缺陷、雜質等。由於藍寶石基板與氮化鎵磊晶層間的晶格常數差異造成的晶格不匹配(lattice mismatch)約達 42%，兩材料間熱膨脹係數差也約達 34%，各實際係數值可見表 2-1，這樣的差異之下會使得大量的錯位差排(misfit dislocation)在基板與磊晶層之間的介面處產生；另外加上氮化鎵磊晶成長時，磊晶縫合處產生的缺陷，兩種缺陷使得大量的穿隧性差排(threading dislocation) (10^8 - 10^{10} cm⁻²)於磊晶層和介面處產生並向上成長，使得發光主動層遭到破壞。由於磊晶層內部的缺陷會扮演電子-電洞對的非輻射復合中心，如此的情況下不但降低元件放出的光子數量，還增加元件內部的熱能降低其效率。由此可知，降低元件內部的差排密度將是提升磊晶內部品質的一大關鍵。



表 2-1 藍寶石基板與氮化鎵之間各材料係數比較

	Lattice constant (Å)	Coefficient Thermal Expansion ($10^{-6}/K$)	Refractive index
sapphire	a = 4.785	7.5 (a-axis)	n = 1.7
	c = 12.991	8.5 (c-axis)	
	m = 4.144		
GaN	a = 3.189	5.59 (a-axis)	n = 2.5
	c = 5.185	3.17 (c-axis)	
	m = 2.762		

2.2.2 光取出效率(Light-extraction efficiency , LEE)

光取出效率(η_{LEE})定義為元件外部所量測到的光子數與內部主動層所產生的光子數之比值。由於 LED 結構中各層材料不同，連帶其折射係數各不相同，例如 sapphire 折射係數為 1.7， GaN 折射係數為 2.5，空氣折射係數為 1。根據斯奈爾定律(Snell's law)，當光由密介質(即高折射係數)進入疏介質材料時，會有臨界角存在，因此 GaN 與 sapphire、GaN 與空氣、sapphire 與空氣間的臨界角分別為 43.84° 、 23.57° 、 35.03° 。當入射光角度大於全反射角時，即會發生全反射，如圖 2-3，使得從主動區產生的光無法射出元件。而射不出元件的光改為在元件內部進行反射，當這些光行經內部缺陷時，可能會被缺陷所吸收而轉化為熱能，如此不僅使光取出效率降低，還進一步降低元件效率。

由以上敘述可知，即便元件內部主動層可以發出一定數量的光，由於臨界角偏小的關係，實際上可由外部偵測到的光仍占少數，大部分的光還是侷限於元件內部而無法發出。為了提升光取出效率，不少相關的研究已蓬勃發展，例如表面粗化(surface roughening) [8]、覆晶式處理(flip-chip) [9]、鏡面反射(mirror reflector) [9] 以及圖案化藍寶石基板(pattern sapphire substrate) [10] 等方式，如圖 2-4、2-5 所示。以上方式主要原理皆為藉由改變元件四周的表面形貌，使光形成多重反射，增加光的行走路徑來提升光萃取的機會。

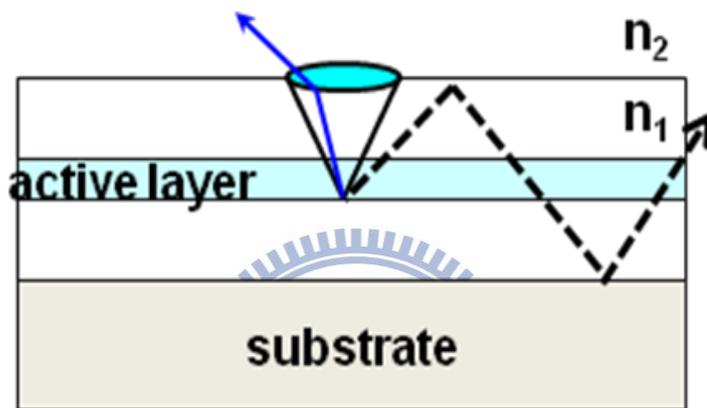
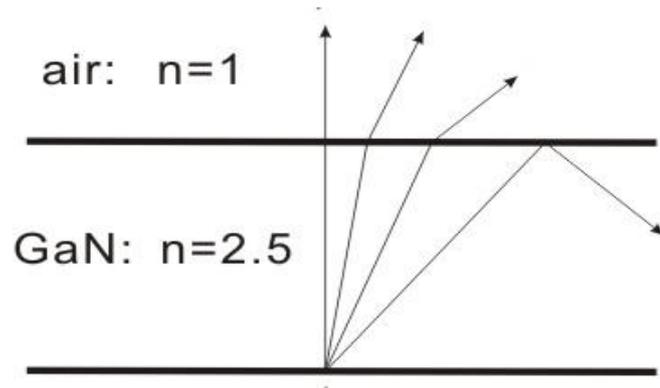


圖 2-3 當光由密介質(GaN)進入疏介質(air)時，入射角超過臨界角時即會產生全反射。

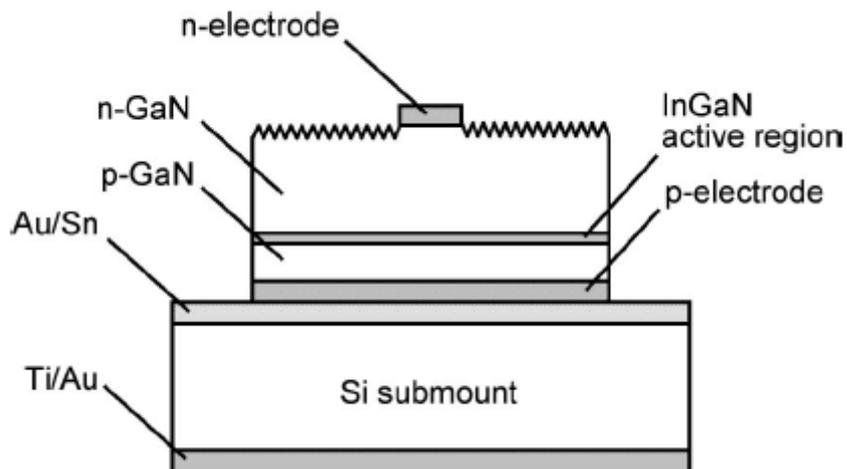


圖 2-4 利用表面粗化(surface roughening)改善光取出效率[8]

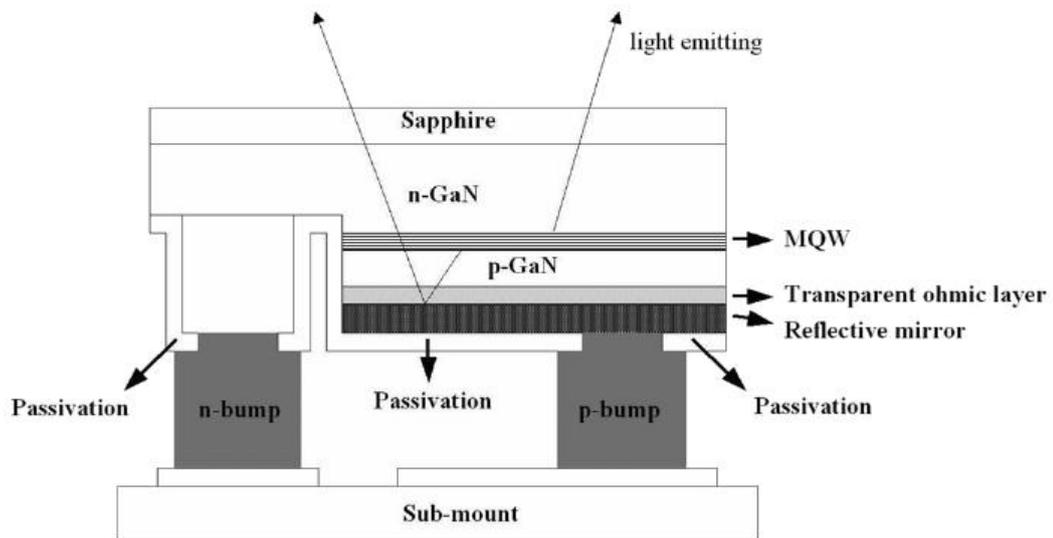
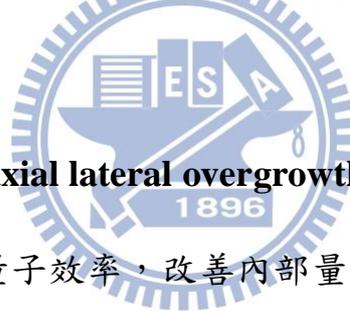


圖 2-5 利用覆晶式處理(flip- chip)以及鏡面反射(mirror reflector)

改善光取出效率[9]



2.3 磊晶側向成長(epitaxial lateral overgrowth , ELOG)

為了增加 LED 外部量子效率，改善內部量子效率為主要關鍵方法之一，其中提升磊晶品質更是主要目標。為了降低磊晶層中穿隧性差排的數量，目前已有許多方法被提出，例如側向磊晶成長(epitaxial lateral overgrowth , ELOG)、AlN / GaN 緩衝層(buffer layer)、懸空晶圓磊晶法(pendeo – epitaxy , PE)等[11-19]，以上方法主要皆為利用磊晶層的側向成長使得差排彎曲，減少差排穿透破壞主動層的機會。以下簡介磊晶側向成長的原理與機制。

標準磊晶側向成長第一步為在異質基板上成長一層 GaN 晶核成長層(nucleation layer)，接著在其上利用黃光微影製程製造一層 SiO₂ 或 SiN 的

條狀遮罩 (strip mask)。接著利用選擇性磊晶的關係使得 GaN 只會在遮罩間的空白區域 (window) 成長，之後在高溫環境下使超過遮罩層厚度的磊晶層側向成長，兩邊側向成長的磊晶層縫合並形成平坦的 GaN 薄膜，如圖 2-6 所示 [20]。

由圖 2-6 可看出，原先在基板與晶核成長層間形成大量穿隧性差排，這些差排部分因為上方矽化物遮罩的關係而無法繼續往上成長，部分隨著底部 bottom c-plane 成長氮化鎵的方向往上成長，另一部分差排則隨著 GaN 側向成長的關係而轉向 (bending)，如此可減少差排破壞主動層的數量。

由圖 2-7 的 TEM 橫截面影像可證明在基板 (A region) 與晶核成長層 (B region) 間出現大量穿隧性差排，矽化物 (C region) 遮罩上方的磊晶層 (E region) 幾乎沒有差排存在，而主要的穿透性差排則來自於遮罩間的空白區域 (D region) [21]，顯示此方法可有效減少差排破壞主動層的數量。

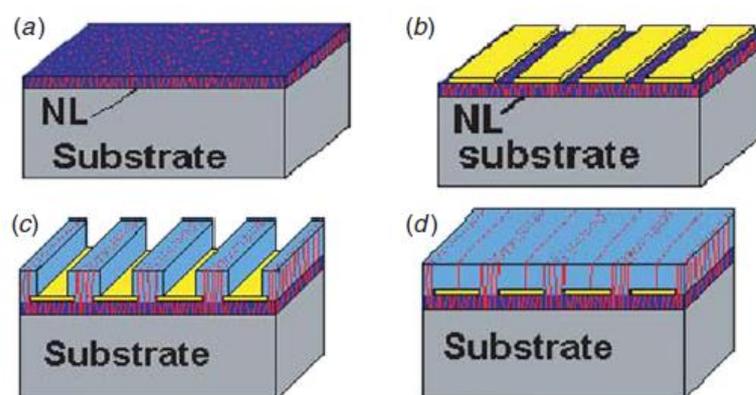


圖 2-6 標準 ELOG 流程示意圖 [20]

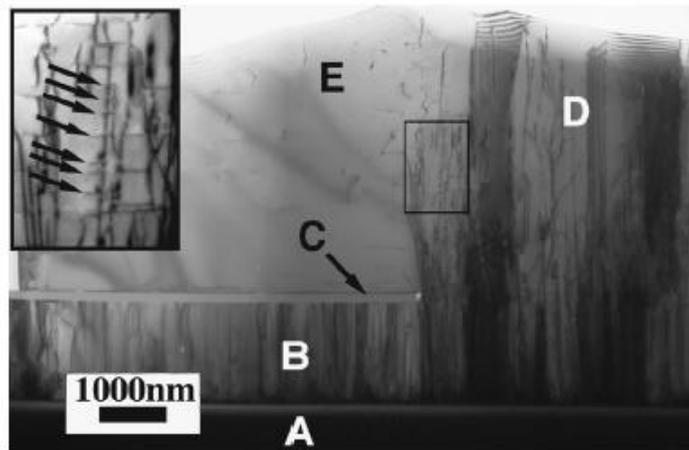


圖 2-7 ELOG 下磊晶 GaN 的 TEM 影像[21]

2.4 圖案化藍寶石基板(pattern sapphire substrate , PSS)

雖然側向磊晶成長可以減少穿透性差排的數量，但此方法須藉由二次磊晶的方式才可完成，對於成本以及時間花費上都較高昂。加上二次磊晶可能會對試片帶來多餘的汙染，因此近年來發展出以圖案化藍寶石基板的方式做為改善效率之辦法。此方法保存了磊晶側向成長的優點，並且在改善內部量子效率的同時提升光取出效率。藉由黃光微影以及蝕刻製程，可以製造出不同形貌、間距、排列的圖案化基板。

利用圖案化基板的角錐來遮蓋住部分底部裸露的 bottom c-plane，以減少由介面處產生的錯位差排(misfit dislocation)；另外當 GaN 磊晶層由基板開始成長時，由於圖案化基板具有不同的高低起伏，使得由底面成長出的磊晶層遇到轉折處的基板時會往側向轉折，形成類似側向磊晶成長的結構，如此也使得差排轉向，減少穿透性差排破壞主動層的機會，如圖 2-8 (a)

所示。另一方面，由於基板具有不同高低起伏的表面形貌，使得由主動層發出的光在內部反射的機會提升，光離開元件內部的路徑變多，進一步增加元件的光取出效率，如圖 2-8 (b) 所示。

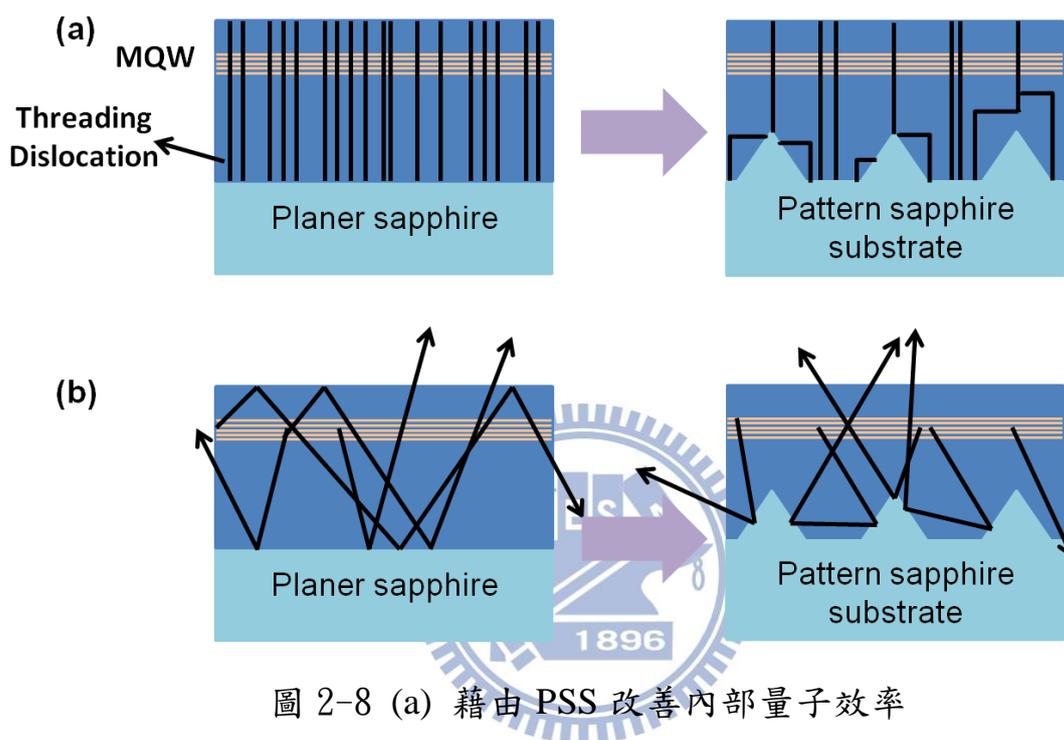


圖 2-8 (a) 藉由 PSS 改善內部量子效率

(b) 藉由 PSS 提升光取出效率

藉由黃光微影搭配上蝕刻製程可製作出藍寶石基板，一般蝕刻又分為濕式蝕刻 (wet etching) 以及乾式蝕刻 (dry etching)，以下簡介兩種蝕刻製程。

2.4.1 濕式蝕刻 (Wet etching)

濕式蝕刻為一等向性蝕刻 (isotropy etching)，利用化學溶液擴散至基板表面，並與基板反應產生各種生成物，這些生成物可能為固態、液態或氣

態，最後這些生成物藉著擴散方式隨溶液離開基板，形成基板蝕刻。由於此方式相較乾式蝕刻具有設備價格較低、可同時產生大量基板，以及較不會在基板表面造成物理性傷害等優勢，一般工業界在製作藍寶石基板較傾向選用濕式蝕刻的方式。

隨著不同材料的成分不同，其相對應的蝕刻溶液會有所不同，因此可針對特定材料選定高蝕刻比的蝕刻溶液，藉此提升異質材料間的蝕刻選擇比。另外在同一種材料裡也可能存在不同晶格面的結構、不同的面密度，以及不同能量的原子鍵結，這些種種的不一致皆會使得蝕刻速率有所差異。因此濕式蝕刻與乾式蝕刻最大的差異在於濕式蝕刻會在蝕刻後表面形成特定斜面的晶面，如圖 2-9 所示[22]。

在選擇相同晶格面基板的前提下，濕式蝕刻速率主要與溶液濃度、蝕刻溫度、蝕刻時間有關。本實驗室在 2010 年發表的研究結果中[23]，成功利用硫酸與磷酸之混酸進行一次與二次蝕刻，配合特定的蝕刻溫度與時間製造出不同高度、角度的藍寶石基板。藉由改變角錐斜面的角度以及基板底部 c-plane 面積比，大幅提升元件的內部量子效率以及光取出效率，如圖 2-10、表 2-2 所示。

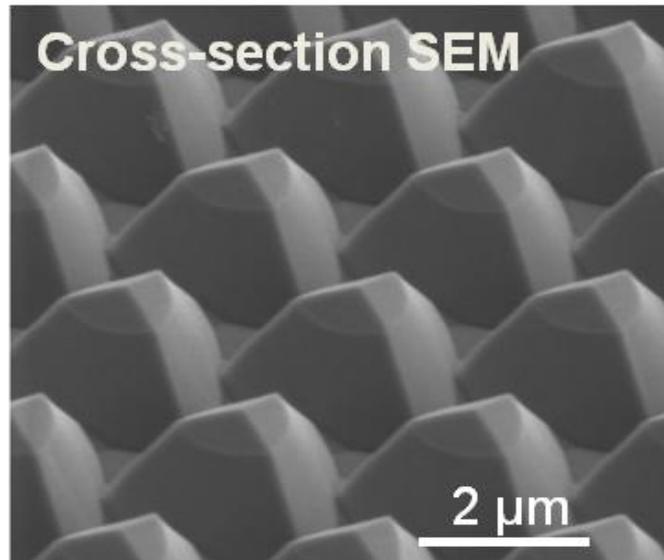


圖 2-9 利用濕式蝕刻所形成圖案化藍寶石基板，其角錐具有特定斜面[22]

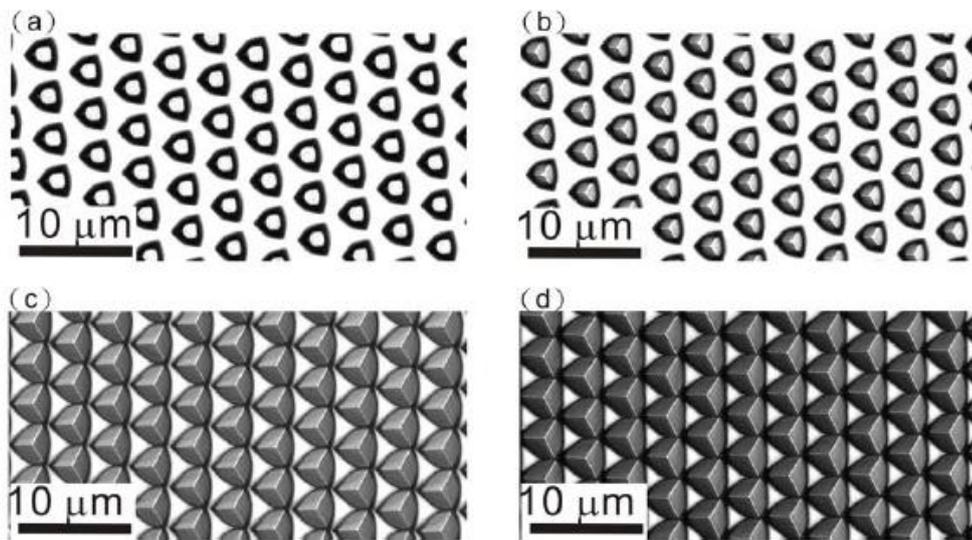


圖 2-10 利用不同時間的二次蝕刻製造出相同高度但角錐斜面角度不同的

PSS 基板[23]

表 2-2 不同時間的二次蝕刻製造出角錐斜面角度不同的 PSS 基板可進一步提升元件效率[23]

	Patterned sapphire substrate			GaN on PSS			Light-emitting diodes		
	Pyramid protrusion			XRD FWHM (arcsec)			Average intensity (mcd)	Output power (mW)	η_{int} (%)
	Etched depth (μm)	c-area ratio (%)	Slanted angle ($^\circ$)	(002)	(102)	EPD ($\times 10^7 \text{ cm}^{-2}$)	RT, 20 mA		
A-PSS	1.20	59.6	57.4	269.3	410.3	4.31	91.2	15.2	56.5
B-PSS	1.20	47.5	45.3	264.1	353.6	1.11	121.6	17.2	60.7
C-PSS	1.20	21.6	38.3	251.5	312.6	0.87	131.2	18.5	61.6
D-PSS	1.20	9.6	31.6	243.4	301.2	0.52	140.0	20.8	66.1

2.4.2 乾式蝕刻(Dry etching)

隨著現今半導體製程中，所需材料尺寸越來越小的情況下，乾式蝕刻由於對微結構控制良好因此孕育而生[24]。相對於濕式蝕刻，乾式蝕刻屬於非等向性蝕刻(anisotropy etching)，因此可製造出較為垂直性的側壁以及特定形貌、尺寸的 pattern [25-30]，如圖 2-11 所示。

而乾式蝕刻多為使用電漿(plasma)輔助達到蝕刻試片的效果。電漿為包含正離子、負離子、自由基(radical)以及電子的複合解離氣體。產生電漿的來源分為數種，本實驗利用電感耦合式電漿(Inductively-Coupled Plasma, ICP)利用電磁感應將氣體解離出電子，藉由電子與氣體分子連續碰撞後，解離的氣體離子以及電子快速增加。同時利用電場及磁場使電子受力，使其增加平均自由路徑以及有效碰撞頻率，進一步提高解離出的離子密度，得到高密度電漿($10^{10} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$)。並且利用外加一射頻偏壓(RF bias : 13.56 MHz)於電極處，吸引正離子轟擊試片表面以提高蝕刻效率

[31,32]，圖 2-12 為 ICP 配置示意圖。

一般電漿與試片的蝕刻關係分為三種，一種為離子轟擊(Bombard)表面為主的物理性蝕刻，另一種為電漿中離子或是自由基與基板表面原子產生反應的化學性蝕刻，第三種為包含前兩項的物理與化學性蝕刻。以下簡介各類乾式蝕刻。

i. 濺射蝕刻(sputter etching)

濺射蝕刻屬物理性蝕刻，將惰性氣體分子(例如氬氣)通於腔體並施予電壓，利用衍生的二次電子將其解離或激發成離子以及電子，再藉由電場加速使正離子轟擊基板表面達到蝕刻之目的。此種物理性蝕刻具有非常好的方向性，可產生極為垂直的圖案化基板，但對於材料間的選擇比也就較低，容易使得光阻遮罩一起被蝕刻掉。另外被轟擊出的反應物多為非揮發性，容易殘留於試片表面和腔體內部，也會因轟擊效應使得被蝕刻層表面產生損傷。

ii. 電漿蝕刻(plasma etching)

電漿蝕刻屬化學性蝕刻，利用電場將反應性氣體解離成帶電離子、電子以及自由基。利用反應性電漿離子與基板表面原子間產成化學反應，產生具揮發性的生成物，最後藉由真空幫浦抽走帶離腔體達到蝕刻之目的。

此種方式與濕式蝕刻原理類似，具有較佳的等向性和高蝕刻速率，並且可藉由調控反應性氣體的比例流量得到較佳的蝕刻選擇比，相對濺射蝕刻的表面損傷也較不嚴重。

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

反應性離子蝕刻屬結合物理性轟擊蝕刻以及化學性的反應蝕刻。利用離子轟擊將試片表面的原子鍵結破壞，同時也可以將沉積於基板表面的反應生成物打掉，再利用電漿與基板表面產生化學反應達到蝕刻目的。此種乾蝕刻方式具有高方向性(非等向性)和高蝕刻選擇比的雙重優點，可得較高的蝕刻速率。

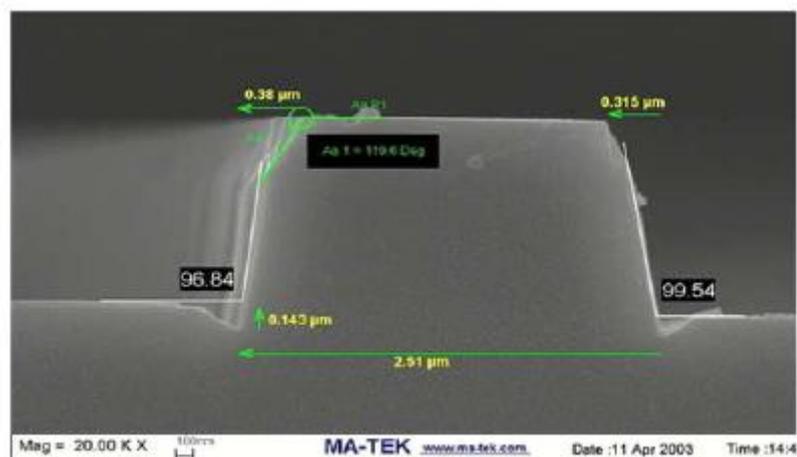


圖 2-11 利用乾式蝕刻所產生的 PSS 擁有較為垂直的側壁[30]

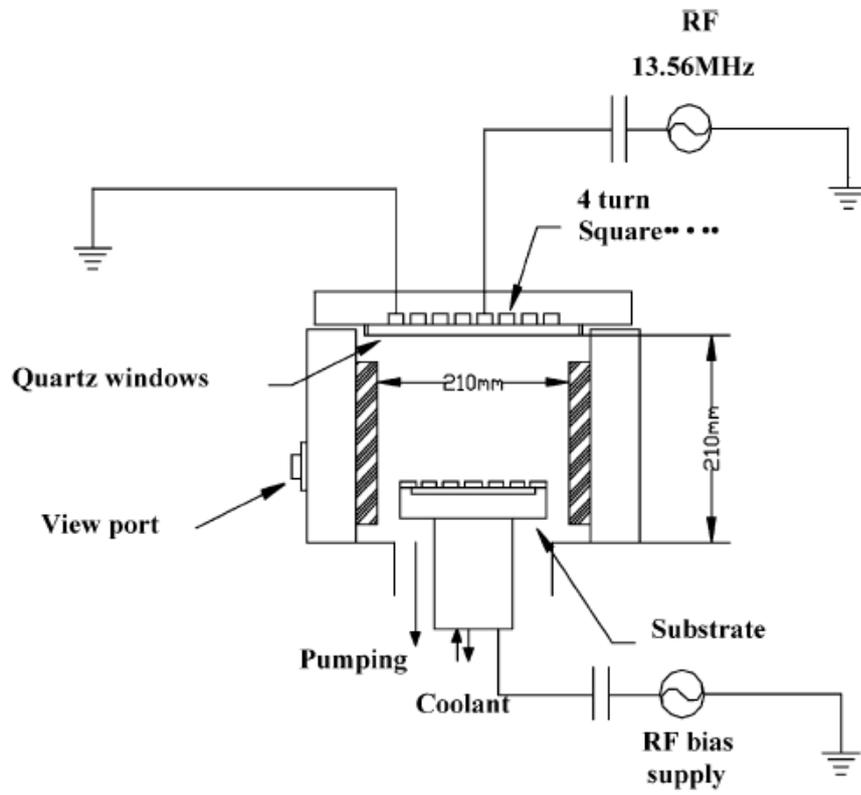


圖 2-12 ICP 配置示意圖[28]



第三章

電漿處理後的濕式蝕刻圖案化藍寶石基板之研究

3.1 研究動機

傳統 PSS 基板多以黃光微影搭配蝕刻製程之方式製作，由於濕蝕刻具有成本消耗較低、製成簡單、單次產量較高以及表面傷害較低等優點，一般多選擇以此方式製作。然而由於藍寶石基板會因不同晶格面具有不同鍵結能的關係，濕式蝕刻速率會隨著晶面有所不同，因此最後基板會產生特定的斜面。由於 sapphire (即藍寶石基板)與氮化鎵晶體結構皆為六方堆積 (hexagonal)，隨著各軸向原子堆積的不同，sapphire 在特定晶格面的情況下才會成長出特定晶面的氮化鎵。而不同晶面的氮化鎵原子堆疊方式也大不相同，影響到磊晶出來的氮化鎵極性，有可能會進一步產生內建電場使得能帶扭曲、發光波段位移等問題。

在本實驗室先前發表的研究中顯示出，透過濕式蝕刻後的基板所磊晶出的氮化鎵，會在靠近基板斜面端產生不同結構的磊晶層 [23]。由圖 3-1(a) 可看出，在靠近角錐的地方含有兩種不同結構的氮化鎵，分別標記為 GaN_I 和 GaN_{II} 。其中 GaN_I 是從基板底面 (即 bottom c-plane) 開始磊晶， GaN_{II} 則是從角錐斜面處開始磊晶。藉由圖 3-1 (b)、(c) 的 TEM 電子繞射圖形分析，可得知 GaN_I 為纖鋅礦結構 (wurtzite structure)； GaN_{II} 則為閃鋅礦結構 (zinblende structure)， GaN_I 與藍寶石基板之間的方向關係為 sapphire

$(0001) \parallel \text{GaN}_I(0001) \cdot \text{sapphire}(11\bar{2}0) \parallel \text{GaN}_I(1\bar{1}00)$ ， GaN_{II} 與 sapphire 間則無特殊相對應的結構。由於一般由 sapphire 磊晶出的氮化鎵皆為 wurtzite 結構，因此推測在氮化鎵中異質的 zinblende 結構會影響到其磊晶性質。

另一方面，文獻也指出，隨著氮化鎵磊晶層側向成長並縫合於圖案化藍寶石基板的上方時，可能會在磊晶層與基板間產生空孔，進而影響磊晶層性質[33]。

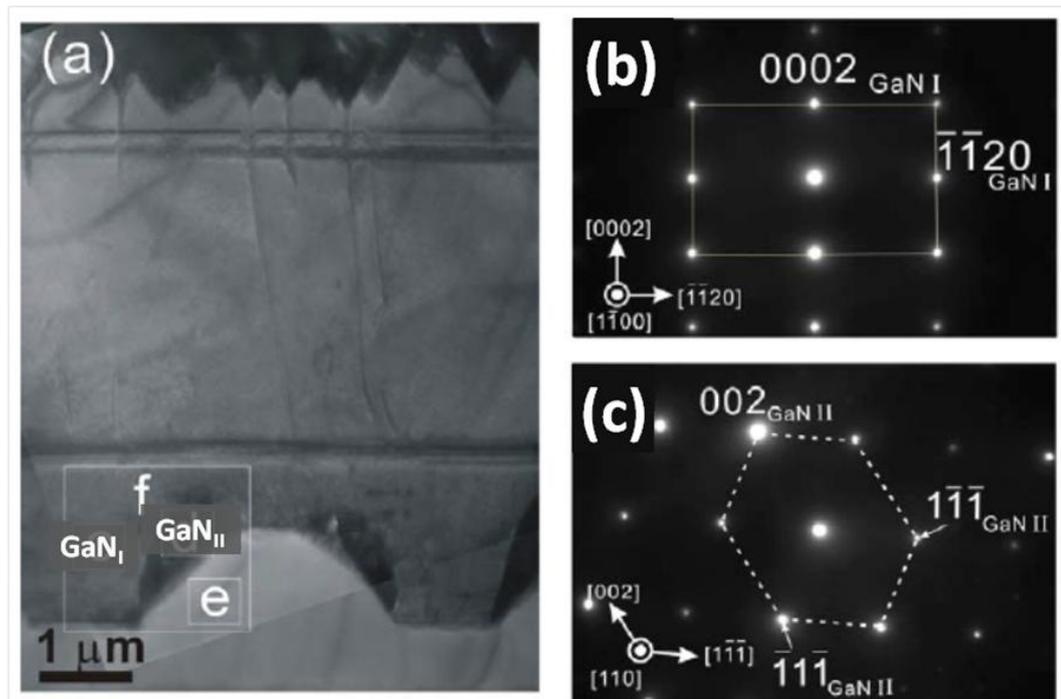


圖 3-1 (a)經由濕式蝕刻 c-sapphire 後磊晶 GaN 的橫截面 TEM 影像

(b)為圖(a)中所圈選的 GaN_I 繞射影像

(c)為圖(a)中所圈選的 GaN_{II} 繞射影像[23]

由於濕式蝕刻形成的圖案化藍寶石基板必定會產生特殊角度之斜面，影響後續成長的氮化鎵結構，近日已有人提出利用電漿蝕刻處理過的圖案化藍寶石基板來取得較高品質的氮化鎵薄膜[34]。此實驗利用氣體 CF_4 來蝕刻已經由濕式蝕刻處理而產生的 PSS 基板，藉由電漿離子轟擊圖案化基板使得表面粗糙度提高，改變氮化鎵晶核成長層的分佈，進一步提升磊晶層性質。

由圖 3-2 可看出，由濕式蝕刻所形成的基板 A，其上方的氮化鎵是由基板斜面端開始成長；而增加電漿處理過後的基板 B 與基板 C，其上方的氮化鎵逐漸轉由基板底面端開始成長。同時由表 3-1 也可看出，於基板 B 與基板 C 上方製作的 LED 元件具有較佳的發光功率。

但在較長時間電漿處理過後的基板 D (電漿處理 16 分鐘)，其上方已無法成長完整的氮化鎵薄膜，顯示藍寶石基板在長時間電漿處理過後開始受到破壞，影響後續的磊晶成長。這是由於 CF_4 與 sapphire 之間屬物理性轟擊 [35]，此方法破壞斜面鍵結的同時會連帶破壞底部露出的 bottom c-plane。有鑑於 c-plane 在磊晶時為主要晶格面，本次實驗提出另一種反應性氣體來處理圖案化藍寶石基板，希望可以藉由此方式改善氮化鎵磊晶品質，並進一步提升 LED 元件效率。

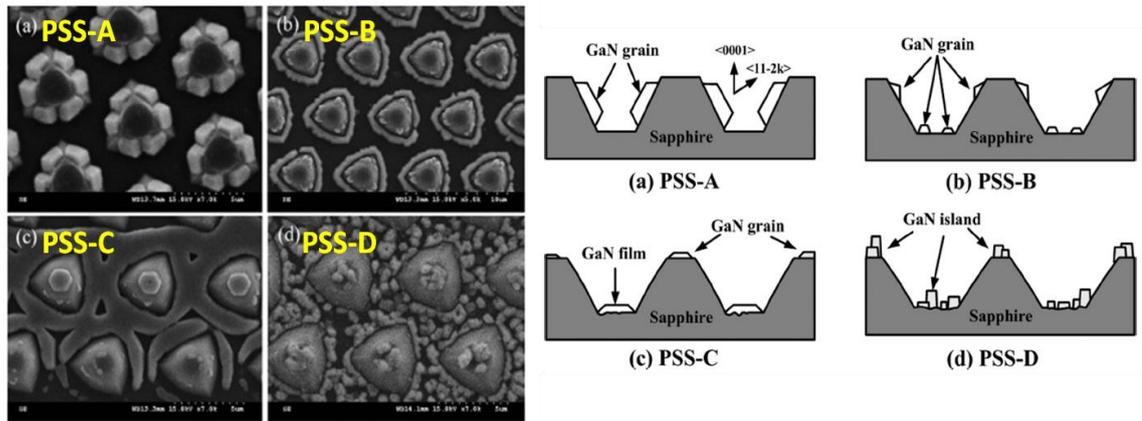


圖 3-2 藉由電漿處理改變氮化鎵晶核成長層的分佈

(圖中 A、B、C、D 分別為電漿處理 0、4、12、16 分鐘)[34]

表 3-1 藉由不同時間電漿處理於濕式蝕刻形成的 PSS 可進一步提升 LED 元件效率 [34]

	V_F (V)	I_L (μ A)	Average intensity (mcd)	Output power (mW)
	at 20 mA	at -5 V	at 20 mA	
LED-PSSA	3.243	0.0368	117	20.5
LED-PSSB	3.212	0.0169	127	23.4
LED-PSSC	3.207	0.0154	134	25.6

3.2 實驗流程

本實驗製作三種基板來探討經過乾式蝕刻處理後的圖案化藍寶石基板上的 GaN-base LED 特性提升。先利用電漿輔助化學氣相沉積 (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 在 c-plane (0001) sapphire 上沉積一層 220 nm 厚度的 SiO_2 薄膜。再在其上懸塗光阻，經過黃光微影製程後開出直徑 $2\mu\text{m}$ 、間距 $1\mu\text{m}$ 的點狀圖案，如圖 3-3。將圖案化的光阻視為遮罩，利用氧化物蝕刻緩衝液 (buffer-oxide etching, BOE) 將 SiO_2 薄膜蝕刻出光罩圖形，並將其利用為 SiO_2 蝕刻遮罩。接著將基板放入恆溫 270°C 下的硫磷酸混酸溶液，進行第一次與第二次濕式蝕刻，本實驗將此時得到的圖案化藍寶石基板命名為 WPSS。接著利用高密度活性離子蝕刻系統 (high density plasma – reactive ion etching, HDP-RIE)，將經過濕式蝕刻產生的 PSS 基板做進一步的表面處理。在機台功率 900W 的情況下，利用 BCl_3 做為反應性氣體，用乾式蝕刻對 PSS 基板表面反應 300 秒與 600 秒，本次實驗將此時得到的圖案化藍寶石基板分別命名為 DWPSS I 與 DWPSS II。整個實驗流程如圖 3-4 所示，圖中圈起的基板即為本實驗所選擇比較的三種基板。

在進行標準 RCA clean 清洗基板後，利用有機金屬氣相磊晶系統 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) 在其上成長 LED 結構。由 PSS 基板往上包括磊晶緩衝層 (buffer layer)、undoped-GaN layer、Si-doped

n-GaN layer、Si-doped AlGa_N cladding layer、InGa_N-Ga_N 多重量子井 (multiple quantum well, MQW)、Mg-doped AlGa_N cladding layer 以及 Mg-doped p-GaN layer，整體元件結構如圖 3-5 所示。

完成 LED 結構後利用 ICP 蝕刻出 mesa 並讓部分 Si-doped Ga_N 裸露出來以便後續製作 n-pad。接著沉積 indium tin oxide (ITO) 以及電流分佈層 (current spreading layer)，最後在 p-side 與 n-side 兩邊蒸鍍 Cr/Au 電極以完成整個 LED 元件。

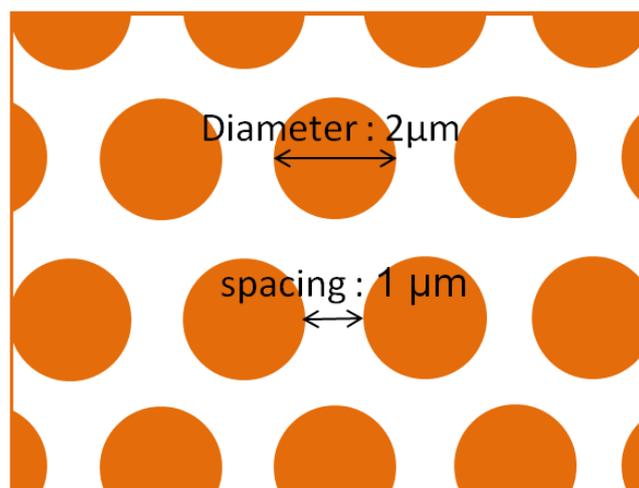


圖 3-3 本實驗所使用的光罩排列示意圖

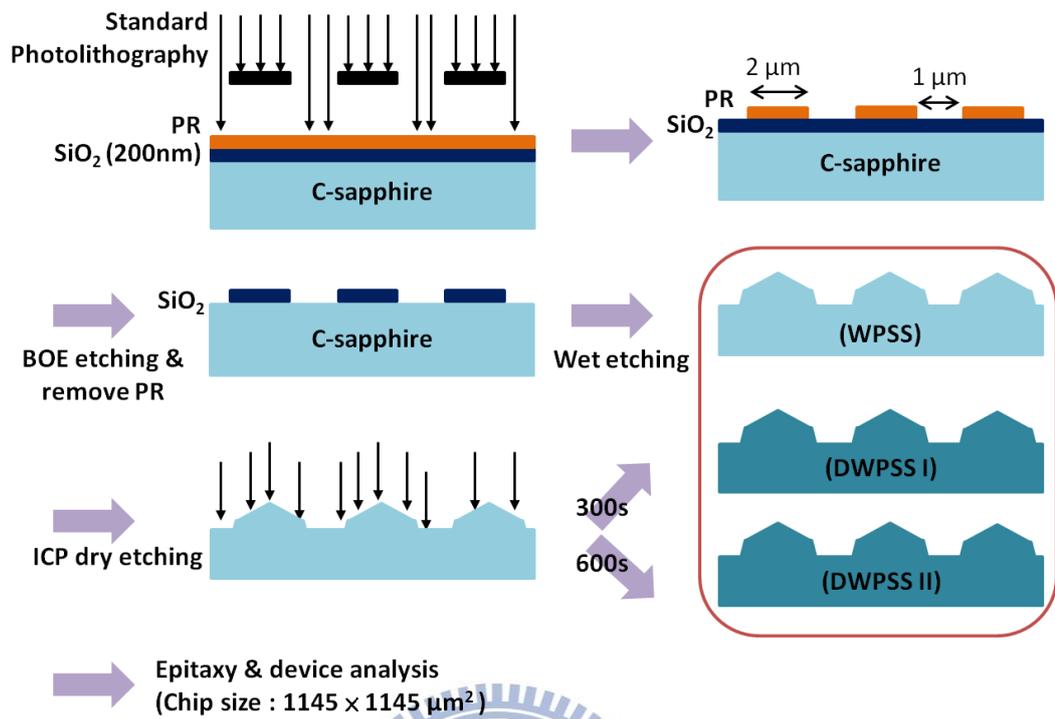


圖 3-4 本實驗流程示意圖



圖 3-5 LED 之磊晶結構示意圖

3.3 實驗結果與討論

3.3.1 乾蝕刻處理後的 PSS 表面形貌觀察

經過硫磷混酸所蝕刻過後的基板，會由於前面所述的濕式蝕刻特性而產生特定的斜面，形成底部六角錐狀且斜面相互對稱的結構。由於二次蝕刻的關係，會使得錐狀 pattern 在斜面處產生轉折點，可由先前發表的實驗結果得知各面方向[22]。由於 WPSS、DWPSS I、DWPSS II 皆來自於濕式蝕刻製程，可由圖 3-6 看出三種基板皆有相近形貌。

而乾式蝕刻處理過後的 PSS 基板其表面形貌如圖 3-6 所示，經過電漿轟擊圖案化基板表面 300 秒與 600 秒後，角錐斜邊的轉折處略為不明顯，但整體形貌並無太大變化。

藉由原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)量測可得知，WPSS、DWPSS I 與 DWPSS II 中 pattern 底面寬度以及高度分別接近為 $2.6\mu\text{m}$ 以及 $1.2\mu\text{m}$ 。

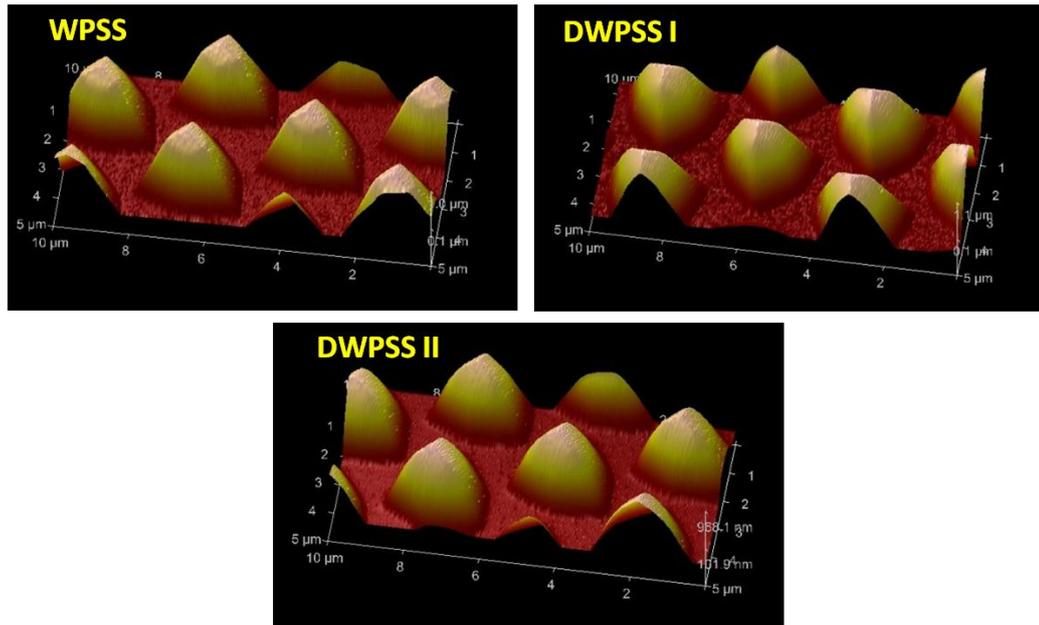


圖 3-6 WPSS、DWPSS I 與 DWPSS II 的表面形貌

3.3.2 電性分析

在 WPSS、DWPSS I 與 DWPSS II 三種基板上成長 LED 結構後，其電性結果如表 3-2 所示。由表中的第一項可看出，三種不同基板成長出的 LED 結構擁有相近 3.7 V 的起始電壓(forward voltage)，此結果意味著，經過乾式蝕刻處理過的 PSS 基板並不會對後續磊晶造成不良影響。

圖 3-7 繪出隨著輸入電流的增加下 LED 元件之光輸出功率的改變。在固定電流 350 mA 下，LED-WPSS、LED-DWPSS I、LED-DWPSS II 的輸出功率分別為 425.5 mW、437.6 mW 以及 453.8 mW。相較於 LED-WPSS、LED-DWPSS I，LED-DWPSS II 分別提升了 6.7% 與 3.7% 的光輸出功率。而在固定電流 1000 mA 下，LED-WPSS、LED-DWPSS I、LED-DWPSS II

的輸出功率則分別為 1045.7 mW、1059.5 mW 以及 1139.0 mW，LED-DWPSS II 在此時相較於 LED-WPSS，更提升了 8.9% 的光輸出功率。由結果可看出，利用乾式蝕刻處理過後的圖案化藍寶石基板可提升後續成長的元件之效率；隨著乾式蝕刻處理的時間上升，對於光輸出功率的改善也有效提升。

表 3-2 LED-WPSS、LED-DWPSS I 與 LED-DWPSS II 的

電性量測結果

	Vf (V)	Output power (mW)		Enhancement (%, at 1000 mA)
		350 mA	1000 mA	
LED-WPSS	3.7	425.5	1045.7	0
LED-DWPSS I	3.7	437.6	1059.5	1.3
LED-DWPSS II	3.7	453.8	1139	8.9

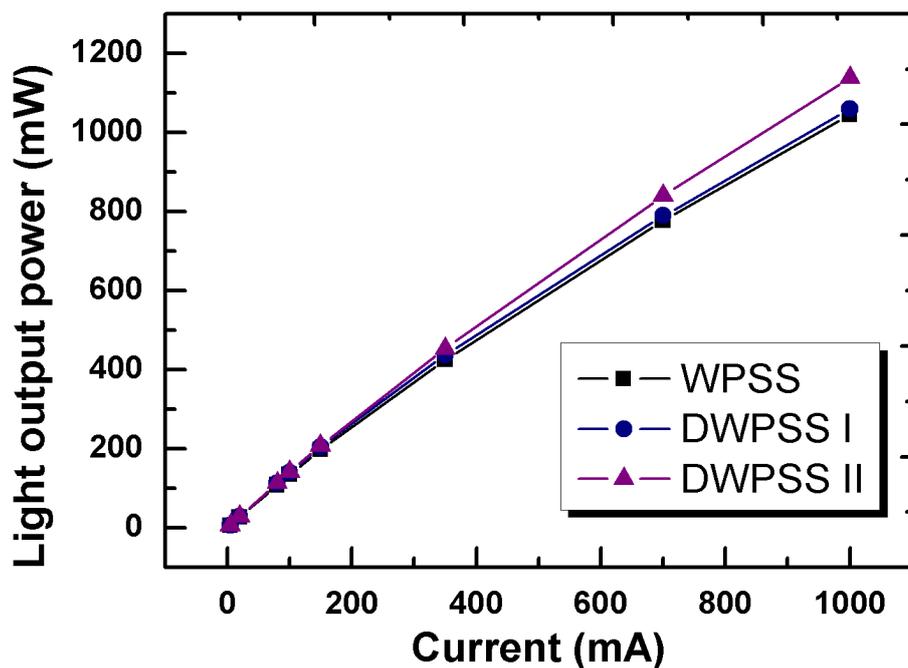


圖 3-7 光輸出功率隨著電流改變的變化圖

由於本實驗選擇的三種基板 WPSS、DWPSS I 與 DWPSS II 具有相近的表面形貌、大小以及高度，因此三種基板的光取出效率(η_{LEE})應是極為相近的，我們可以推測電性的改善主要來自於內部量子效率(η_{IQE})的提升，因此接下來將進一步探討內部磊晶性質的改善，除了內部量子效率的量測之外，再更進一步討論發光主動層、氮化鎵磊晶層以及穿隧性差排數量的變化。

3.3.3 內部量子效率(internal quantum efficiency , IQE)

為了得知內部量子效率，一般可使用變溫 PL (temperature-dependent photoluminescence) 來進行量測：利用雷射激發 LED 主動層中的電子電動對，同時改變外在的操作溫度，分別取低溫(接近 8K)以及室溫(300K)的量測條件。由於低溫環境下可限制缺陷對電子電洞對複合的影響，我們可假設低溫(8K)下的發光功率為百分之百，再藉由高溫下所量測出的發光效率與低溫所得的發光效率相除之比值，即可得知內部量子效率。

本次實驗利用變溫 PL 的量測方式，在低溫(LT, 8K)及高溫(RT, 300K)的環境下，施予不同的能量來激發電子電洞對，各能量下的發光波長與發光強度關係圖如圖 3-8 所示。隨著施予的雷射能量上升，所得出的發光強度越強，可利用以下公式計算出內部量子效率(η_{IQE}):

$$\eta_{IQE} = C \frac{I_{RT} / E_{RT}}{I_{LT} / E_{LT}}$$

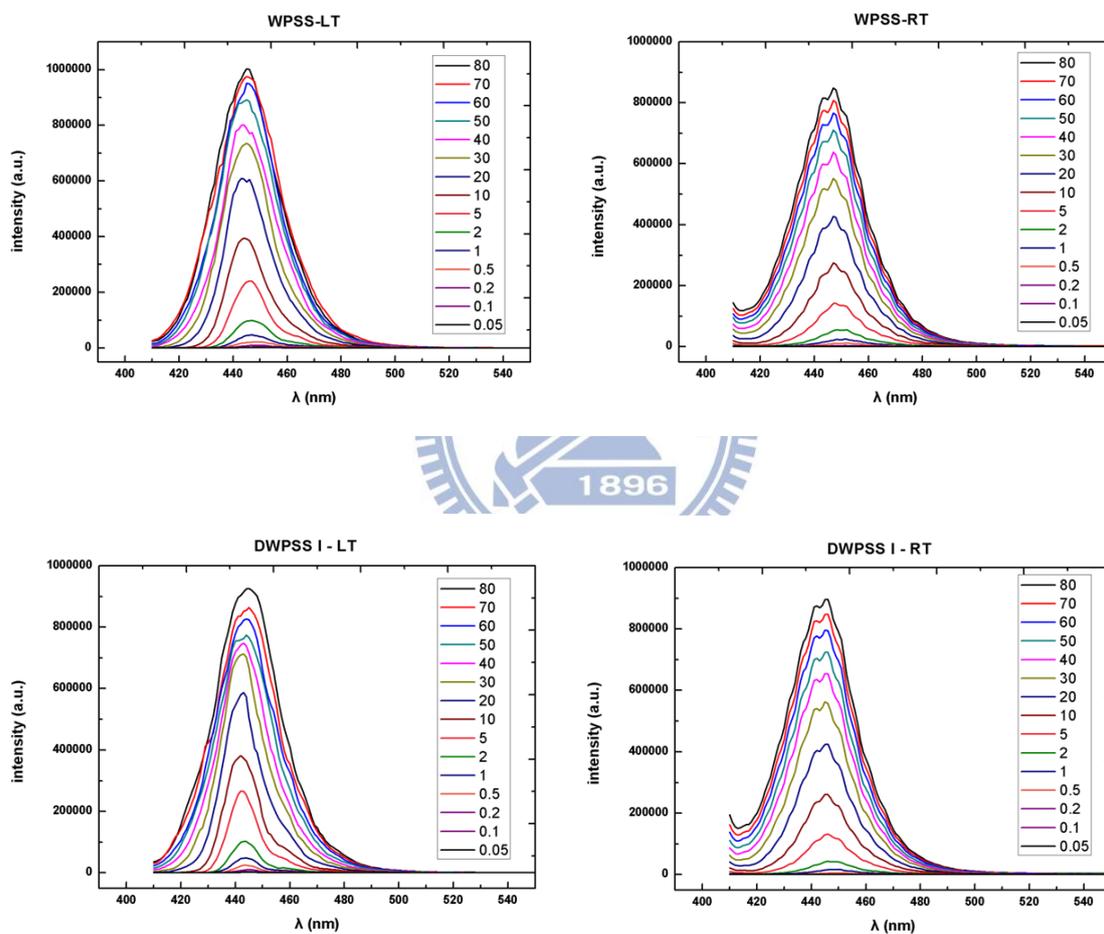
其中 I_{RT} 與 I_{LT} 分別為高溫以及低溫下的 PL 發光強度，

E_{RT} 與 E_{LT} 則分別為高溫以及低溫下的激發能量 [36]。

藉由相除高溫與低溫下的發光強度與雷射能量的比值，並將低溫下的發光效率峰值視為百分之百且校正(normalized)量測出的全部數值後，所繪出之趨勢圖如圖 3-9 所示，圖中圈起的數值即為各基板實際得知的內部量子效率值。

經過計算後，可得知 LED - WPSS、LED - DWPSS I、LED - DWPSS II

的內部量子效率分別為 48.8%、55.2%、58.6%，其中經過 600 秒乾蝕刻處理後的基板 - DWPSS II，相較 WPSS 可有效提升百分之二十的內部量子效率。顯示經過電漿處理過後的圖案化藍寶石基板可改善其上磊晶層的性質，而較長時間的電漿處理可更有效的改善其性質。



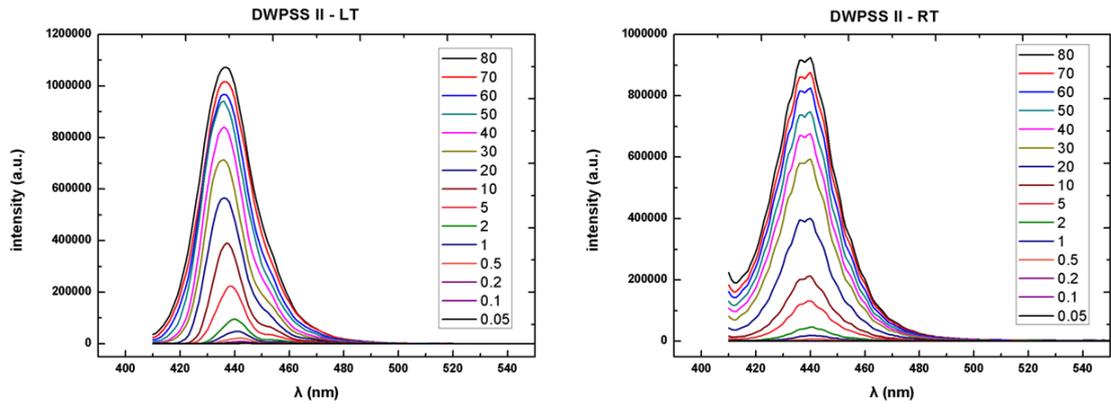
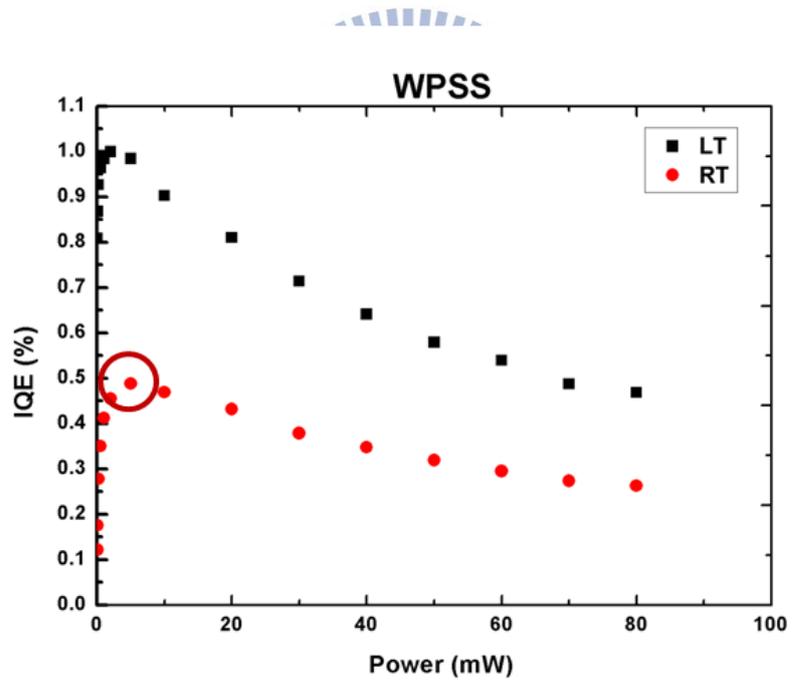


圖 3-8 WPSS、DWPSS I、DWPSS II 在低溫(8K)與高溫(300K)的環境下，
不同能量下的發光波長與發光強度關係圖



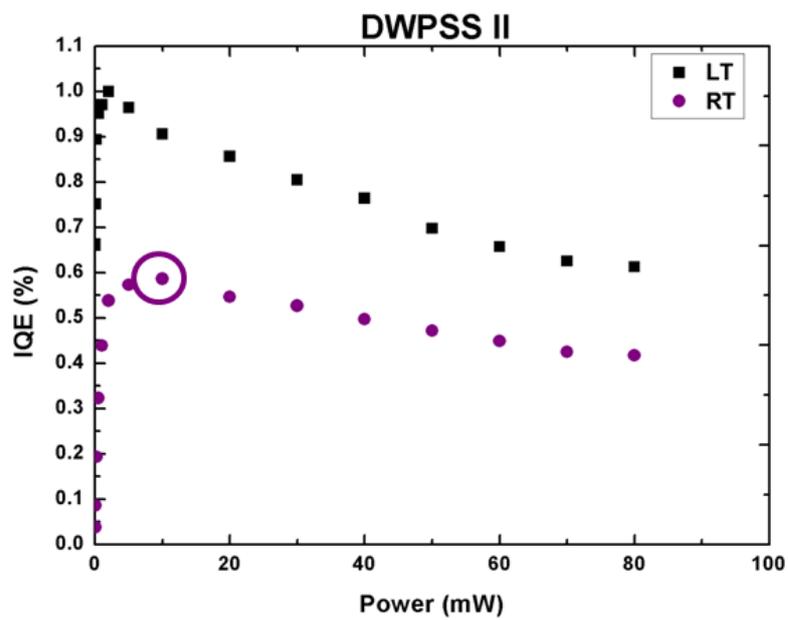
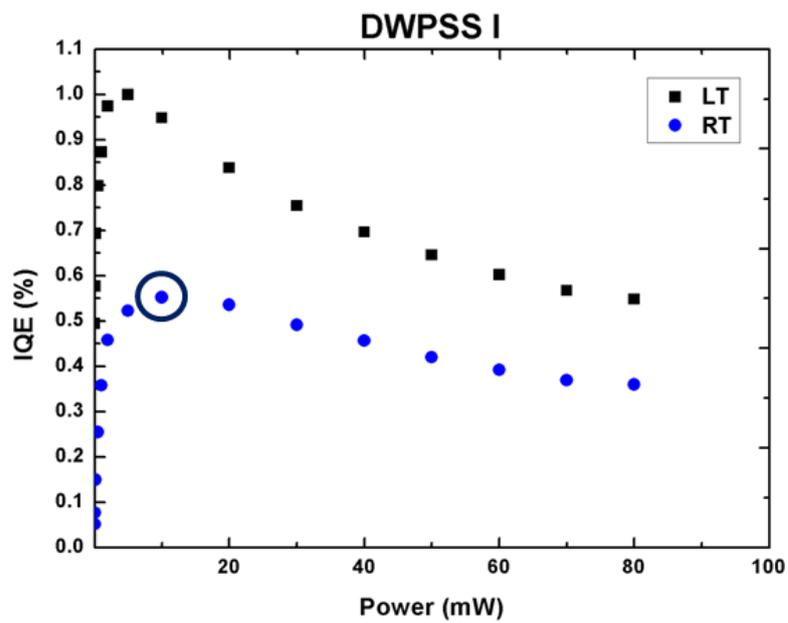


圖 3-9 WPSS、DWPSS I、DWPSS II 的內部量子效率與
激發能量關係圖

3.3.4 光激發螢光光譜儀 (photoluminescence , PL) 分析

光激發螢光光譜儀 (photoluminescence , PL) 藉由光子激發元件中的發光主動層-多重量子井(MQW) , 可激發電子電洞對使得電子躍遷 , 再經過電子電洞對復合後發出光[37]。本實驗使用連續藍光氦鎘雷射 (Helium-Cadmium Laser) , 其波長為 325 nm , 平均輸出功率為 30 mW 。

隨著量測元件發出光的各波長與強度 , 若得出的發光波段越寬則顯示多重量子井的發光波長越不一致、性質越不佳 , 因此可以利用發光峰之半高寬(Full Width at Half Maximum , FWHM) 做為判斷主動層好壞的依據: 半高寬越窄 , 發光波長越一致 , MQW 磊晶層品質越佳。圖 3-10 繪出磊晶氮化鎵於三種 PSS 基板上 , 各發光波長與發光強度關係圖 , 由圖可知 , 三種基板在波長 450nm 左右皆有明顯波峰 , 顯示光是由磊晶主動層中發出。各峰值其半高寬值可見表 3-3 , 可看出隨著增加電漿處理 , 發光峰值的半高寬值開始減小 ; 電漿處理時間越長 , 半高寬值越趨減小 , 顯示電漿處理可提升多重量子井的磊晶性質。另外 DWSS II 基板也有效增加曲線下積分面積 , 相對 WSS 基板可提升 21% , 顯示乾蝕刻處理也可提升多重量子井的總發光亮度。

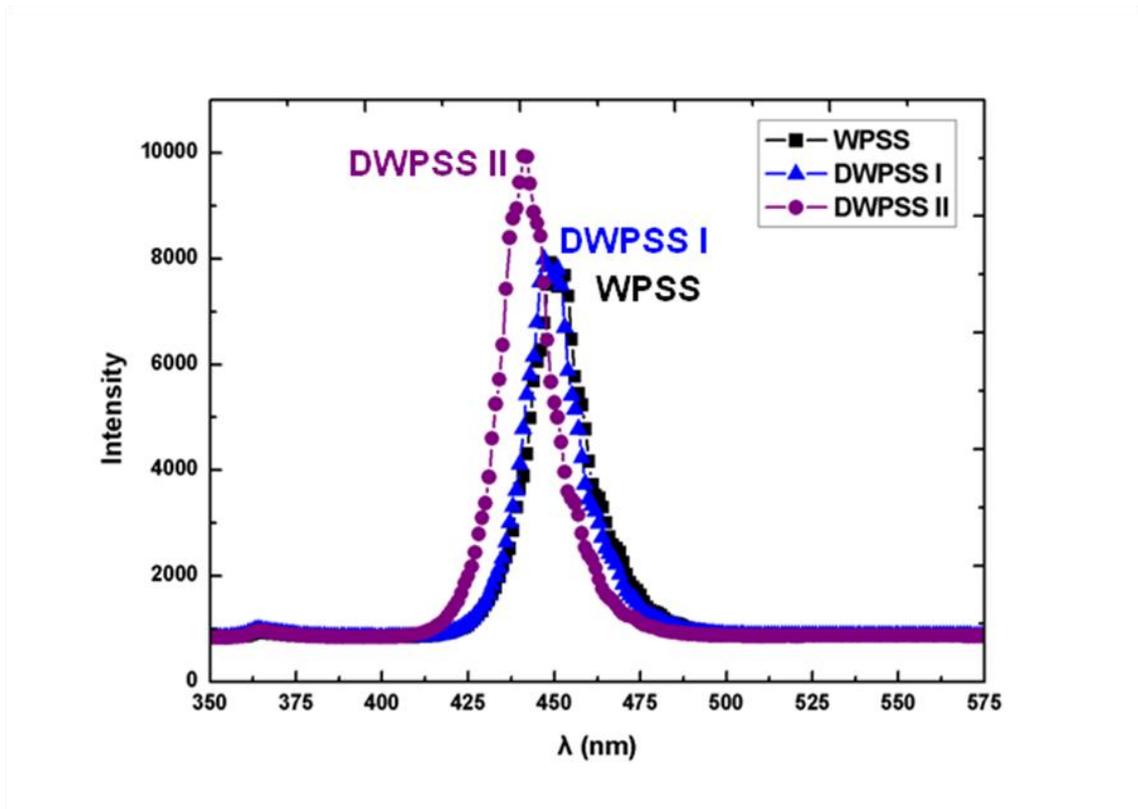


圖 3-10 三種 PSS 基板下，PL 各發光波長與發光強度關係圖

表 3-3 WPSS、DWPSS I 與 DWPSS II 其 PL 半高寬(FWHM)值與

曲線下積分面積

	MQW FWHM (nm)	Integral of area under curve
WPSS	21	1.4×10^5
DWPSS I	19.9	1.4×10^5
DWPSS II	19.2	1.7×10^5

3.3.5 X 光繞射分析(X-ray Diffraction , XRD)

本實驗利用 X-ray rocking curve (XRC) 來量測元件中 GaN 磊晶層品質。1996年發表的文獻顯示[38]，在 c-plane 藍寶石基板與氮化鎵磊晶層之間形成的穿隧性差排含有螺旋差排(screw dislocation)分量與刃差排(edge dislocation)分量。其中螺旋差排的柏格斯向量(Burgers vector)為(002)方向且為剪應力的形變(shear strain)，會扭曲氮化鎵晶面(hkl)中 l 不為零的晶面；而刃差排的柏格斯向量(Burgers vector)則為(110)方向且為平面應力的形變(plane strain)，會扭曲氮化鎵晶面(hkl)中 h 或 k 不為零的晶面，表3-4列出螺旋差排以及刃差排之間係數差異。另外藉由穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy , TEM)觀察中，當關係式 $g \cdot b \neq 0$ 時畫面會出現對比的方法，可在 $g = 002$ 時看出螺旋性差排分量、在 $g = 110$ 時看出刃差排分量。由實際 TEM 影像圖3-11看出，無論在 $g = 002$ 或是 $g = 110$ 的情況下，差排數量差異不大，顯示在材料A中螺旋差排以及刃差排數量相差不多；而在材料B中， $g = 110$ 時有大量的差排出現，顯示此材料中大部分差排均含有刃差排分量。此結果可與圖3-12的 x-ray rocking curve 圖相呼應，材料A中 GaN(002) 以及 GaN(102) 面的半高寬都很寬，代表此材料中含有相近含量的螺旋差排以及刃差排；但材料B的 GaN(002) 半高寬很窄，GaN(102) 半高寬卻相對很寬，顯示在材料B中主要差排皆含有刃差排分量。

表3-4 螺旋差排以及刃差排各係數差異

	Burgers vector	Distort GaN (hkl) plane	Contrast in TEM
Pure Screw Dislocation	$b = 1/3 [000]$	$l \neq 0$	When $g = 002$ visible
Pure Edge Dislocation	$b = 1/3 [110]$	h or $k \neq 0$	When $g = 110$ visible

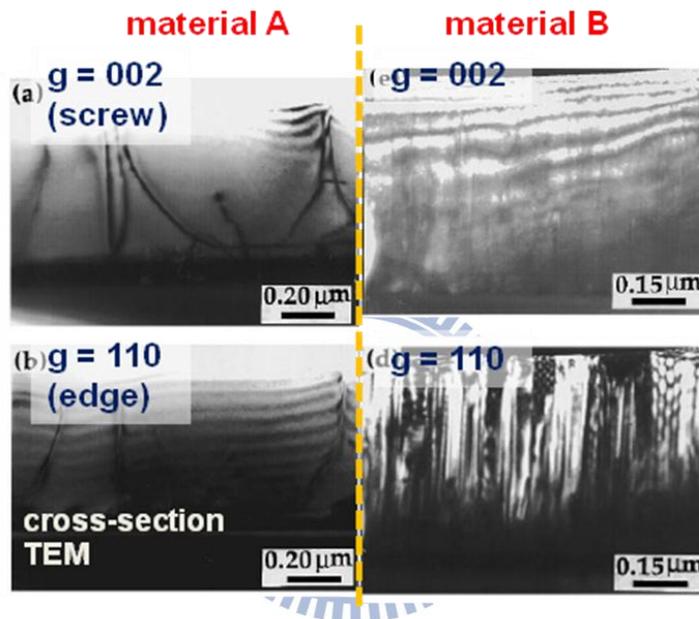


圖3-11 在TEM影像中，利用 $g \cdot b \neq 0$ 的方式顯現螺旋性差排以及刃差排之對比於材料A及材料B中[38]

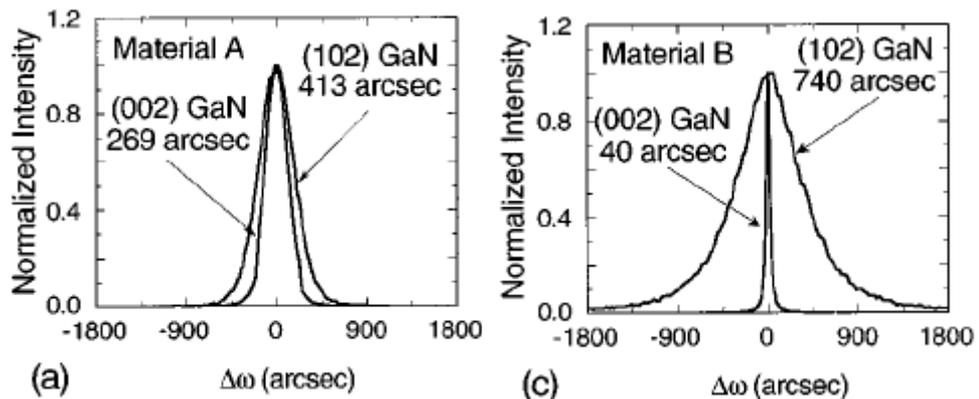


圖3-12 材料A及材料B的x-ray rocking curve圖[38]

因此我們可利用觀察 XRC 中 GaN (002) 面的半高寬值判斷其螺旋性差排及具有螺旋差排分量之混合差排 (mix dislocation) 的數量多寡、利用 GaN(102) 面的半高寬值判斷所有差排 (即同時含有刃差排及螺旋性差排分量) 的多寡。

本實驗於各基板針對 GaN (002) 與 GaN (102) 兩方向做 ω -scan，圖 3-13 分別為此兩方向的 rocking curve 圖，並將各波峰的半高寬值統整於表 3-5。

由分析結果可得知，磊晶於 DWPSS I 與 DWPSS II 的 GaN(002) 面與 GaN (102) 面的半高寬值皆小於 WPSS 基板，顯示電漿處理過後的 PSS 可降低 GaN 磊晶層中的螺旋差排和刃差排的數量，進一步提升磊晶層的性質。另外隨著乾式蝕刻處理時間增加，GaN(002) 與 GaN(102) 半高寬值越趨減小，顯示藉由較長時間的電漿處理的 DWPSS II 基板，更可有效提升磊晶品質。

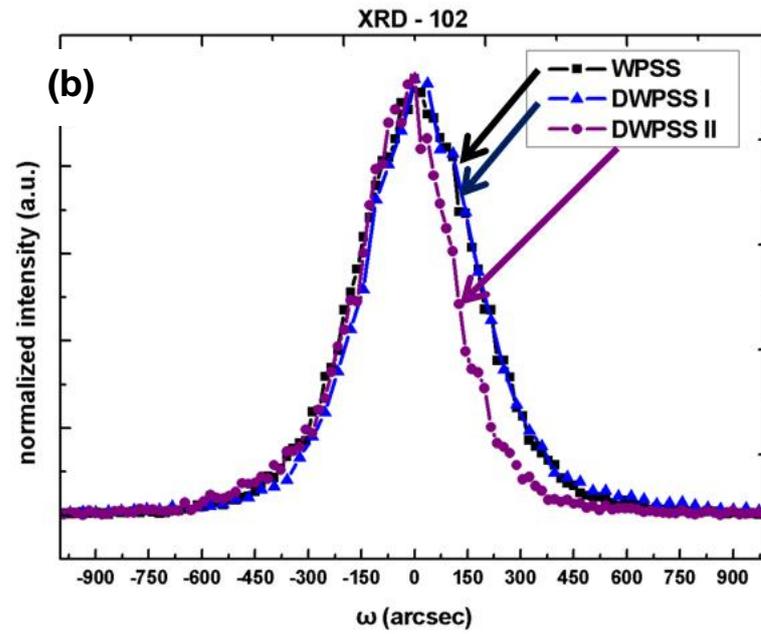
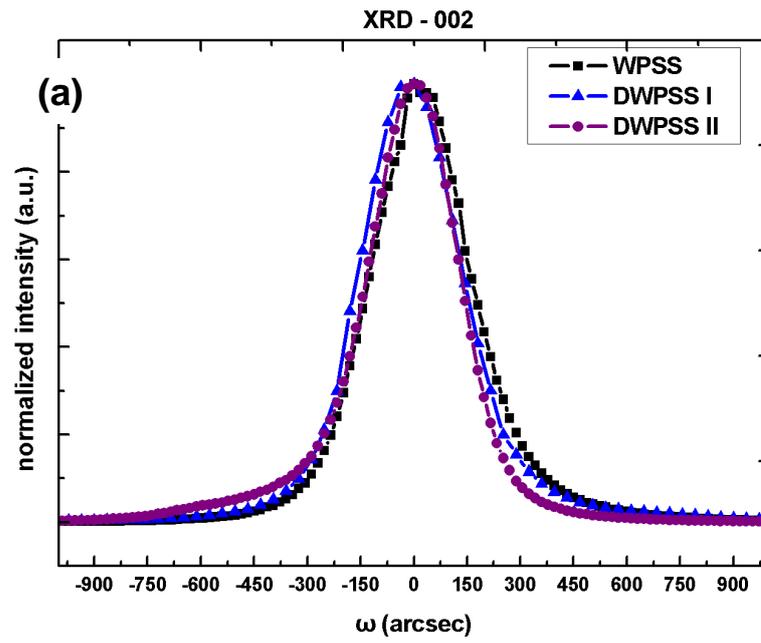


圖 3-13 不同 GaN 晶面方向的 XRC 圖
 (a) GaN-(002) (b) GaN-(102)

表 3-5 不同 GaN 晶面方向的 XRC 半高寬值

	XRC FWHM	
	GaN (002)	GaN (102)
WPSS	340.9	408.1
DWPSS I	335.6	384.1
DWPSS II	308.6	338.6

3.3.6 Etching pits density (EPD) 分析

如第二章第一節所述，藍寶石基板與氮化鎵磊晶層之間會因為晶格常數以及熱膨脹係數差異的關係，在基板與磊晶層之間產生各種穿隧性差排。這些差排相較周圍具有較高的能量，屬較不穩定的區域，因此當試片遇到酸鹼性溶液時，差排處的蝕刻速度較快而於試片表面形成腐蝕坑 (etching pit) [39]。文獻指出 [40]，利用 KOH 溶液在 360°C 下蝕刻 n-GaN 表面一分鐘後，會於差排上方形成表面六邊形的腐蝕坑，如圖 3-14。藉由 TEM 中 $g \cdot b \neq 0$ 會顯現對比的分析方法後，可得知含有螺旋分量或是刃差排分量的差排皆會於蝕刻過後在試片表面形成腐蝕坑，其側邊形狀呈倒三角形，如圖 3-15 所示。因此本實驗利用此方法估算於磊晶層內部的差排數量。

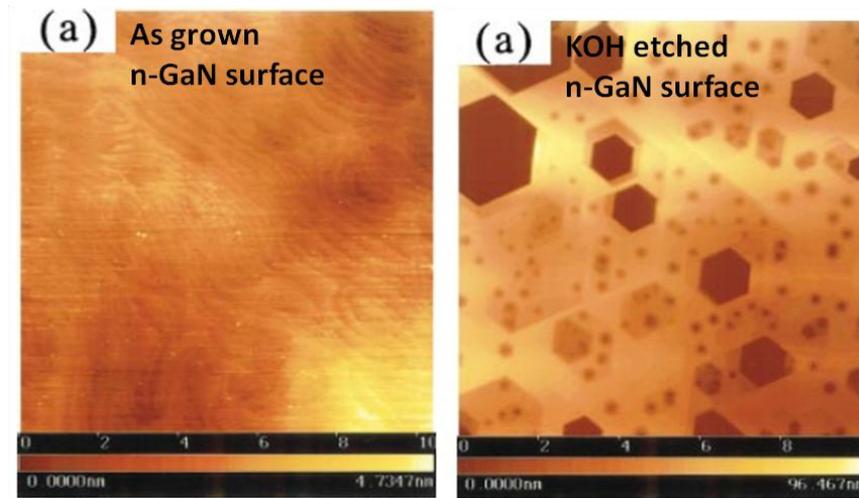


圖 3-14 利用 KOH 蝕刻 n-GaN 表面一分鐘後，
於表面形成六角形腐蝕坑[40]

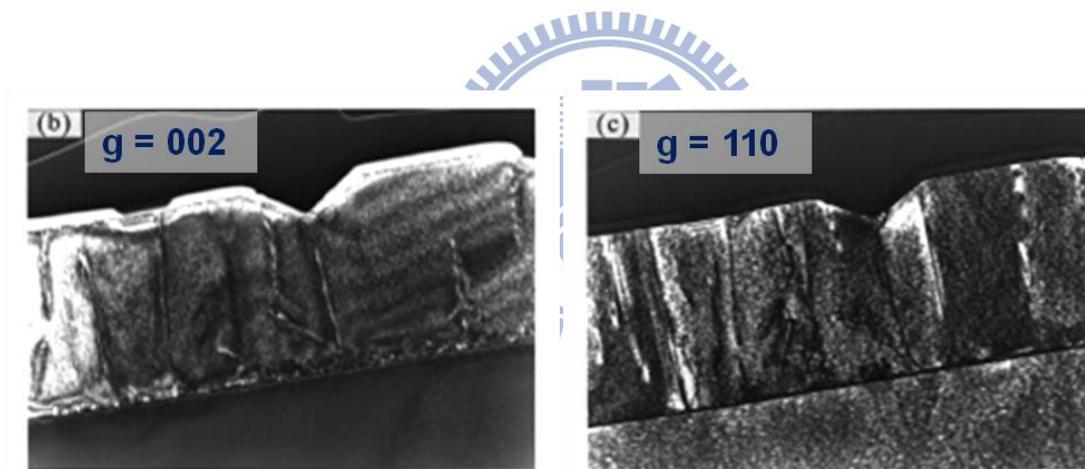


圖 3-15 藉由 TEM 中 $g \cdot b \neq 0$ 會顯現對比的方式，在 $g = 002$ 時看出含有螺旋分量或是 $g = 110$ 時含有刃差排分量，得知兩種差排皆會於試片表面形成腐蝕坑[40]

本實驗先將已磊晶並切割完成的元件研磨至主動層之下，裸露出 n-GaN 及 undoped-GaN，如圖 3-16 中虛線圈起的區域，接著利用純磷酸為蝕刻溶

液，在 210°C 下蝕刻 n-GaN 於 WPSS、DWPSS I、DWPSS II 三種基板上，蝕刻時間為五分鐘。蝕刻過後的表面 SEM 俯視圖如圖 3-17，腐蝕坑密度則統計於表 3-6。可由圖表結果看出，增加電漿處理於 WPSS 基板上後，DWPSS I 與 DWPSS II 的 EPD 皆下降，顯示 n-GaN 中的穿隧性差排數量降低；電漿處理的時間越長，EPD 下降越明顯，顯示 DWPSS II 磊晶層中缺陷數量較低、性質較好。

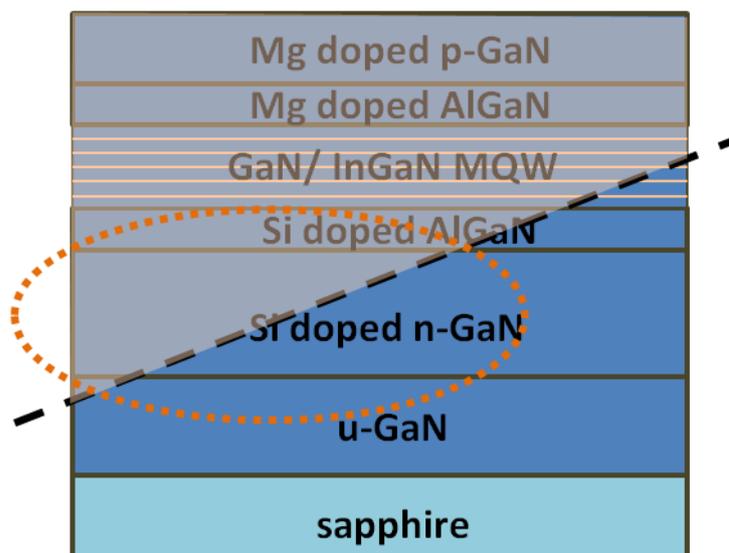


圖 3-16 將磊晶後的元件研磨至裸露出虛線圈起的區域，再用純磷酸進行蝕刻、計算 etching pits density

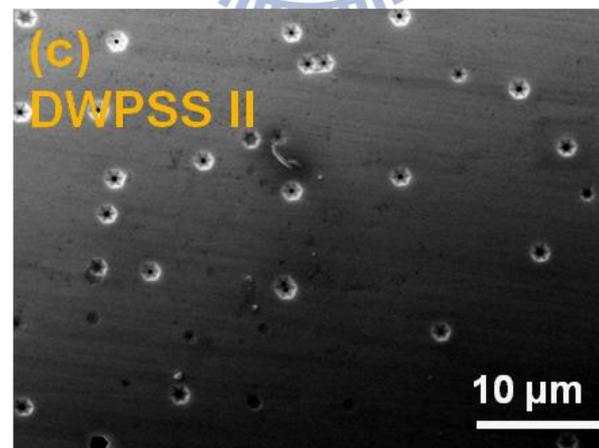
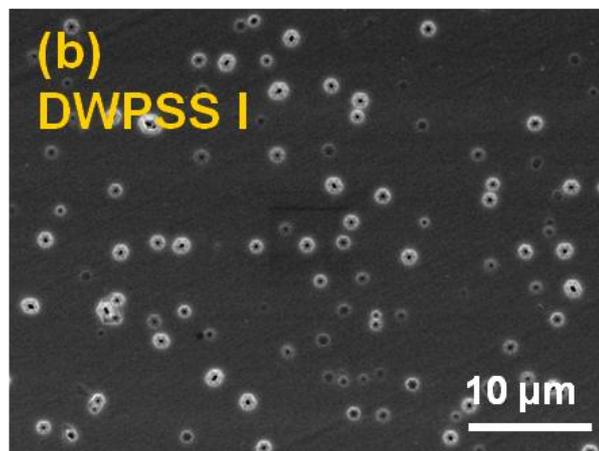
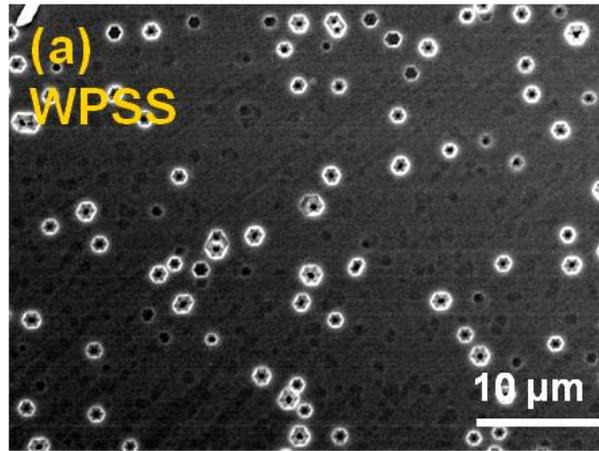


圖 3-17 經過 210°C 純磷酸蝕刻五分鐘 n-GaN 於(a)WPSS ;
(b)DWPSS I ; (c)DWPSS II 表面所形成之腐蝕坑

表 3-6 經過 210°C 純磷酸蝕刻五分鐘後，於

WPSS、DWPSS I、DWPSS II 表面所形成之腐蝕坑密度

	WPSS	DWPSS I	DWPSS II
EPD (cm ⁻²)	1.1x10 ⁷	9.1x10 ⁶	3.4x10 ⁶

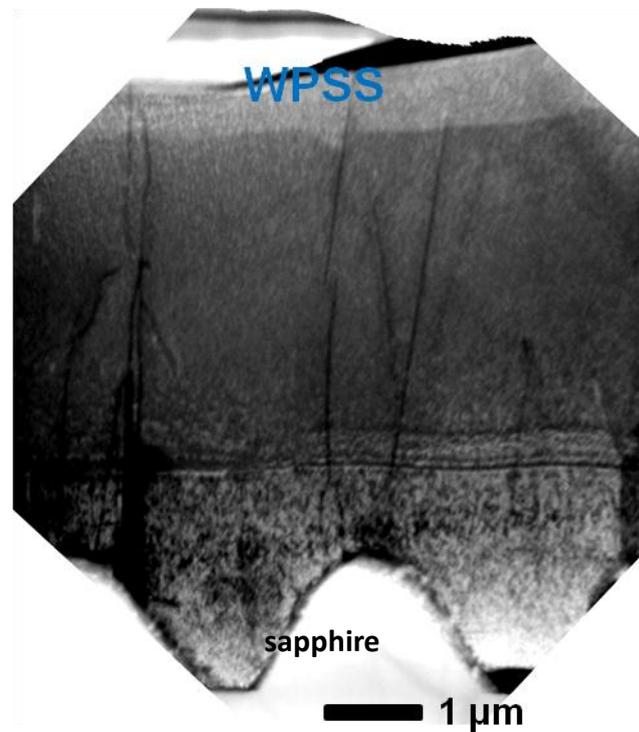
3.3.7 穿透式電子顯微鏡(TEM)與掃描穿透式電子顯微鏡(STEM)

分析

由前述分析可得知藉由增加電漿處理於濕式蝕刻所形成的 PSS 基板上，可有效降低氮化鎵磊晶層中的穿隧性差排密度、減少差排破壞主動層的機會，進一步提升磊晶品質。除了利用上述方法估算差排數量外，為了瞭解磊晶過程中的差排行進方向以及晶粒成長之變化，接著將利用穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy, TEM)分析磊晶層中的橫截面。其中 TEM 試片是由聚焦離子束顯微鏡(focused ion beam, FIB)所製作，所顯示區域為微區觀察，實際穿隧性差排數值仍是以 EPD 方式計算為準。

圖 3-18 為 LED 結構成長於 WPSS、DWPSS I、DWPSS II 之橫截面影像，sapphire 左半邊凌線部分為角錐斜面與斜面的交接處，右半邊凌線則由斜面側壁投影而來。由圖可看出，於 WPSS 基板上成長的磊晶層具有較多的差排在其中，其來自於底部裸露出的 bottom c-sapphire 與氮化鎵磊晶層介面晶格常數差異以及晶粒縫合時產生的縫合缺陷。而增加電漿處理於 PSS 基板上後，成長於 DWPSS I 與 DWPSS II 上的氮化鎵含有較少的穿隧性差

排，其中於 DWPSS I 橫截面影像中的黑點來自於利用 FIB 製作試片時鎵原子形成的 Ga drop；隨著乾式蝕刻處理時間的增加，DWPSS II 基板上的磊晶層中差排數量較 DWPSS I 上的磊晶層更低，顯示電漿處理會影響到基板與磊晶層間的關係，減少差排產生，進一步使得發光主動層被破壞的機會降低，提升磊晶品質。



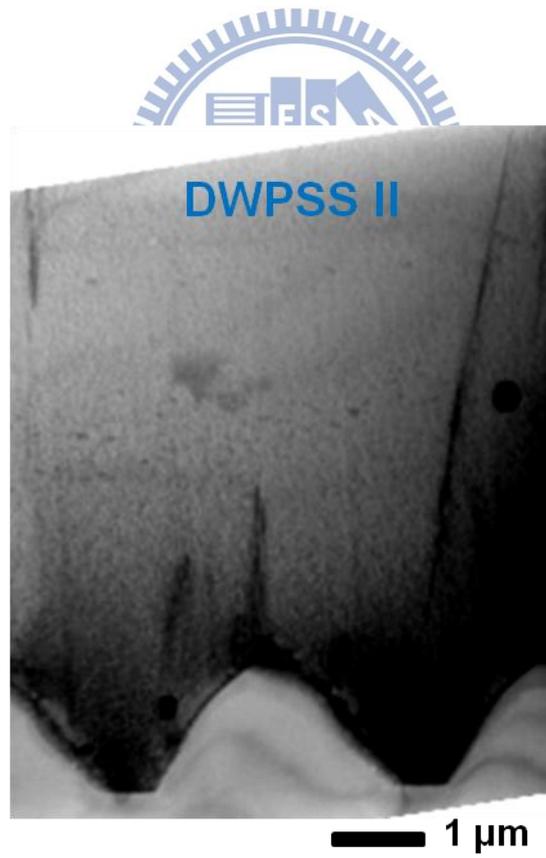
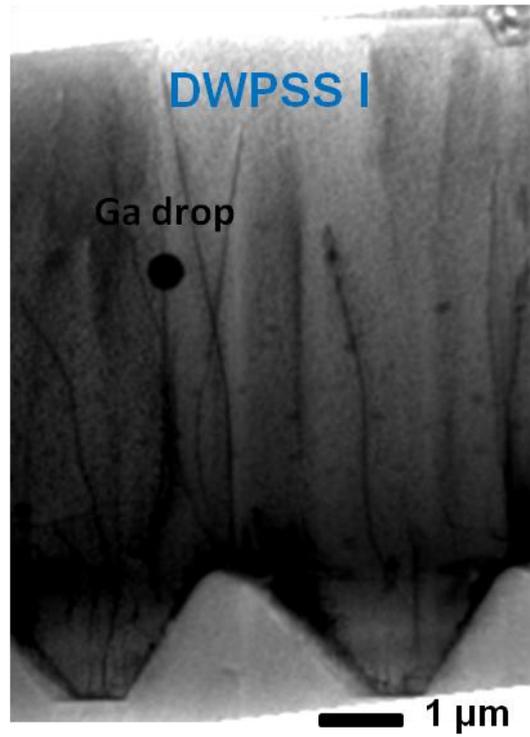
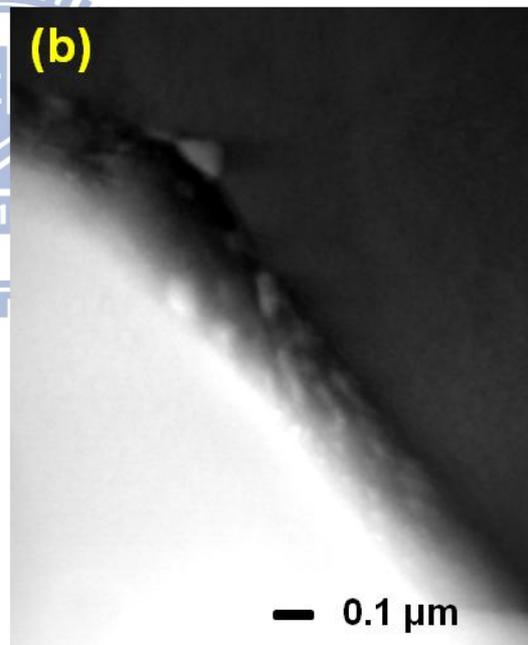
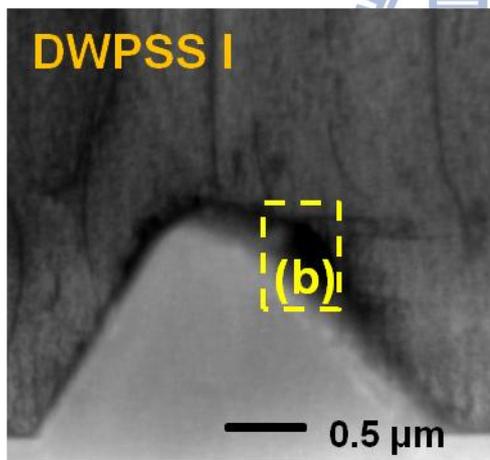
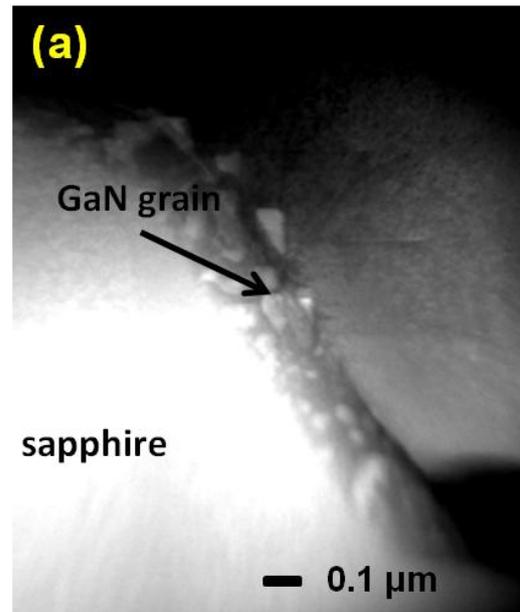
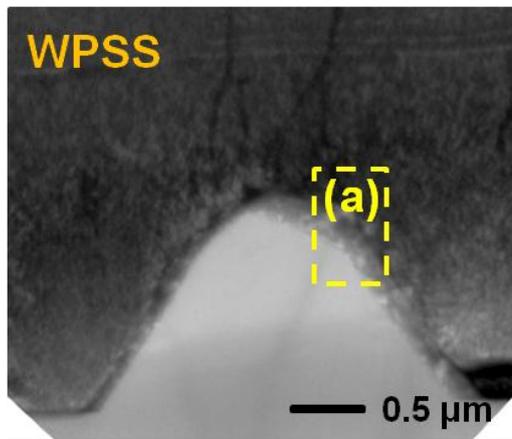


圖 3-18 LED 結構成長於 WPSS、DWPSS I、DWPSS II 之

TEM 橫截面影像

為了觀察電漿處理對 PSS 基板之角錐斜面的影響，我們使用掃描穿透式電子顯微鏡(scanning transmission electron microscopy, STEM)做進一步的分析。

圖 3-19 為靠近基板角錐斜面的 STEM 橫截面影像，可看出在角錐斜面處有不同大小及數量的氮化鎵晶粒在其上。在 WPSS 基板上的氮化鎵晶粒數量多且大小不一，顯示由濕式蝕刻所形成的圖案化藍寶石基板，其斜面可使得氮化鎵晶層成核於其上，但在此斜面上的氮化鎵晶粒成長速率不相同，使得晶粒大小不一。而藉由增加電漿處理於濕蝕刻所形成的圖案化藍寶石基板後，DW PSS I 與 DW PSS II 角錐斜面上氮化鎵晶粒變小、數量也下降；隨著電漿處理的時間上升，以 BCl_3 轟擊圖案化藍寶石基板 600 秒的 DW PSS II，其角錐斜面上幾乎已無明顯的氮化鎵晶粒，顯示較長時間的電漿處理下使得斜面較不易磊晶。



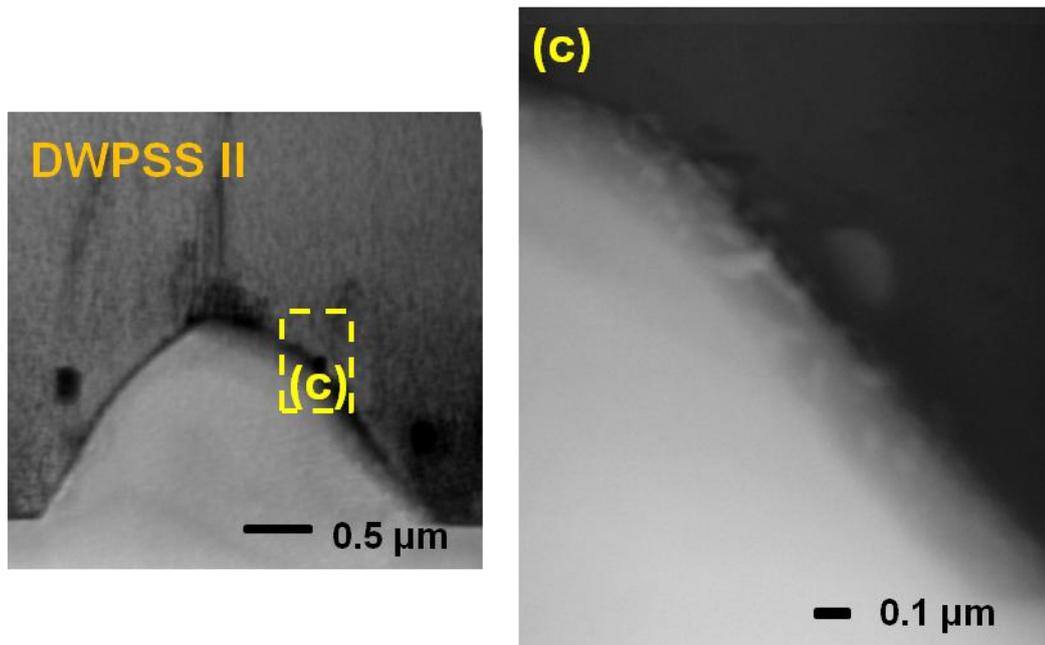


圖 3-19 氮化鎵成長於各基板(a)WPSS；(b)DWPSS I；(c)DWPSS II

角錐斜面之 STEM 橫截面影像

3.3.8 氮化鎵成長階段示意圖

由圖 3-18 與圖 3-19 的 TEM 橫截面影像可看出磊晶層中內部差排變化以及各基板角錐斜面上的晶粒成長情形，我們進一步推估氮化鎵的成長過程。

圖 3-20 為在濕式蝕刻所形成的圖案化藍寶石基板 - WPSS 上的氮化鎵成長圖。第一階段為 GaN 成核階段，在角錐斜面以及基板底面 (bottom c-sapphire) 皆會於其上成核；第二階段角錐斜面與基板底部上的氮化鎵晶粒開始成長；第三階段角錐斜面上方的晶粒持續成長，另外部分氮化鎵由基板底部向上成長的同時，會於角錐上方產生側向成長，使得差排也產生彎

曲(bending)的現象；第四階段為磊晶完成示意圖。

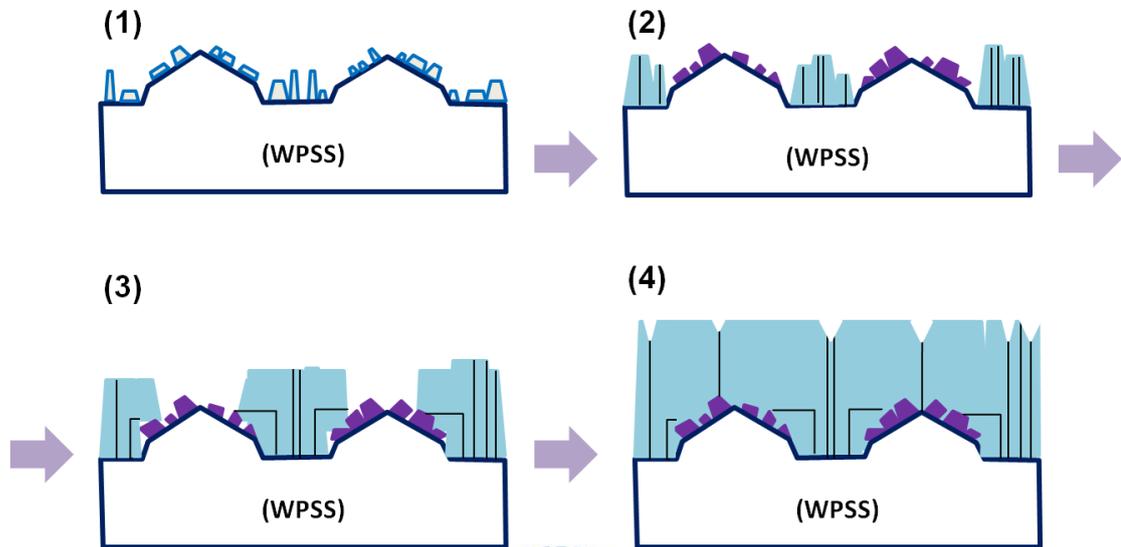


圖 3-20 於 WPSS 上的氮化鎵成長示意圖

圖 3-21 為利用電漿處理在濕式蝕刻所形成的圖案化藍寶石基板 - DWPSS 上的氮化鎵成長圖。第一階段為氮化鎵成核階段，此時由於 sapphire 表面曾與乾蝕刻氣體- BCl_3 反應，影響基板表面鍵結使得氮化鎵較不易成核於其上；第二階段時由於 bottom c-plane 成長速度較其他平面快且較易成長，因此開始向上成長氮化鎵晶粒，另外角錐斜面部分仍是不易成長晶粒。第三階段由基板底部 c-plane 成長的氮化鎵速度快於角錐斜面上的晶粒成長速度，部分由基板底部向上成長的氮化鎵會於角錐上方產生側向成長，連帶使得部份穿隧性差排彎曲；第四階段晶粒縫合後並向上成長，形成完整的磊晶結構。

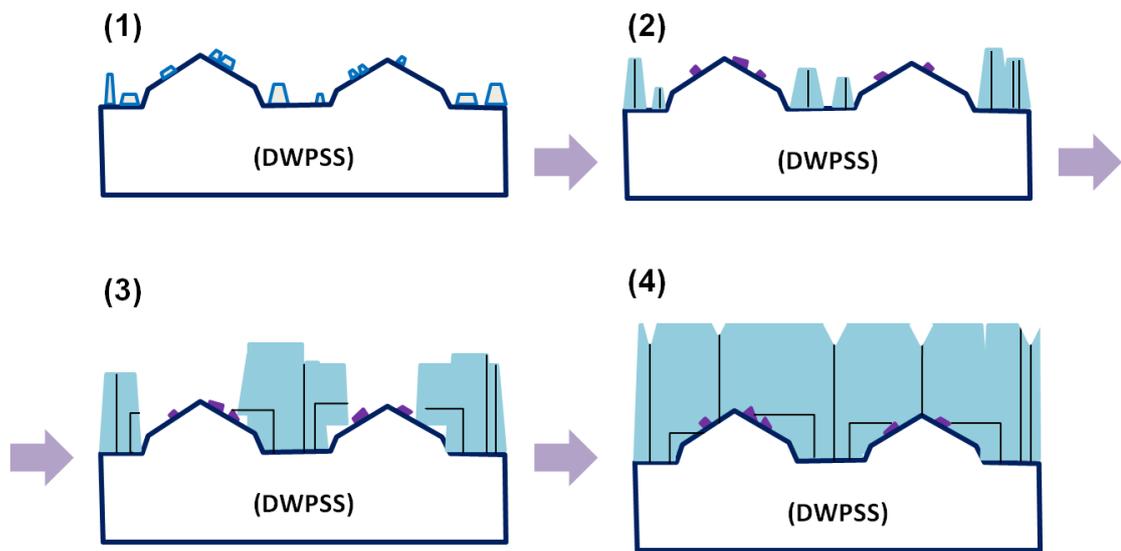


圖 3-21 於 DWPSS 上的氮化鎵成長示意圖

3.3.9 不同表面處理下的氮化鎵成長比較

由第三章第一節以及圖 3-2 可看出，利用氣體 CF_4 同樣也可以改善濕式蝕刻所形成的圖案化藍寶石基板表面，提升 GaN 磊晶品質以及 LED 元件效率。但由於 CF_4 與藍寶石基板屬物理性蝕刻的關係[35]，兩者間純粹藉由帶電離子(電漿)轟擊基板表面而不與基板產生化學反應，在長時間由 CF_4 電漿轟擊 sapphire 基板表面的情況下，會同步使得角錐斜面以及底部 bottom c-plane 表面粗糙度上升，使得氮化鎵難以成核於其上，如圖 3-22 所示。

本實驗實際利用氣體 BCl_3 以及 CF_4 轟擊經過濕式蝕刻所產生的圖案化藍寶石基板，在 pattern 的高度、底寬相近的情況下，其經過不同氣體轟擊後的基板表面形貌以及橫截面 AFM 影像如圖 3-23 及圖 3-24 所示。兩種氣

體轟擊後的 PSS 表面形貌並無太大差異，但由橫截面可看出，經過 CF_4 氣體轟擊過的基板表面其角錐的轉折處較不明顯，顯示氣體 CF_4 相較 BCl_3 對於藍寶石基板表面較具破壞性。

接著再實際成長薄層氮化鎵層於各基板，所得表面形貌如圖 3-25 所示。由圖 3-25 可看出，於兩種基板的角錐上方三斜面具有不一樣的磊晶情形，其中在經過 BCl_3 氣體轟擊過後的基板，氮化鎵會在角錐上三面成長出較為平坦的磊晶層；而經過 CF_4 氣體轟擊過後的基板，其角錐上三面的氮化鎵形貌較為不規則。

而利用 FIB 量測，可以得知在不同氣體的情況下，隨著電漿處理的時間增加，基板各處的磊晶層厚度變化，所得關係圖如圖 3-26 所示。可由圖 3-26(a) 看出，隨著 BCl_3 電漿處理的時間上升，會使得基板斜面端的磊晶層厚度下降，但基板底部的磊晶層厚度則變動不大；由圖 3-26 (b) 則可得知，隨著 CF_4 電漿處理的時間增加，基板斜面端以及底面端的磊晶層厚度皆會下降。我們進一步將各蝕刻氣體下，基板斜面端的磊晶層厚度除以基板底面端的磊晶層厚度，所得比值與電漿處理時間關係圖如圖 3-27 所示，比值越低代表單位時間內氮化鎵於基板斜面端的成長比例越低。由圖 3-27 可看出，隨著電漿處理的時間增加，磊晶厚度比值逐漸下降，顯示兩種氣體皆會抑制於基板斜面端的磊晶成長。但其中 BCl_3 的比值更低，顯示 BCl_3 在改變基板斜面端與磊晶層的關係時，並不會進一步影響到基板底部的磊晶情

形。

相對 CF_4 與藍寶石基板間屬物理性蝕刻的關係，本次實驗所選擇的反應氣體- BCl_3 則與藍寶石基板有著化學性蝕刻的關係[25, 41]。 BCl_3 與藍寶石基板之間主要是靠自由基 - BCl 與 sapphire 反應，當角錐斜面與 BCl 自由基的反應時間越長，斜面上的鍵結改變，氮化鎵晶粒越不易成長於其上。另外一般在利用乾式製程蝕刻藍寶石基板時多選擇以 BCl_3 為主的反應性氣體[25-30]，也說明此氣體相較 CF_4 較不易破壞底部 bottom c-plane。因此可得知相較氣體 CF_4 ， BCl_3 對於基板底部的破壞性較低，更可有效抑制氮化鎵於基板斜面端的生成。

有鑑於基板底部 c-plane 為氮化鎵磊晶成長的主要晶面，我們可推測 BCl_3 相較 CF_4 為較佳的電漿反應氣體。

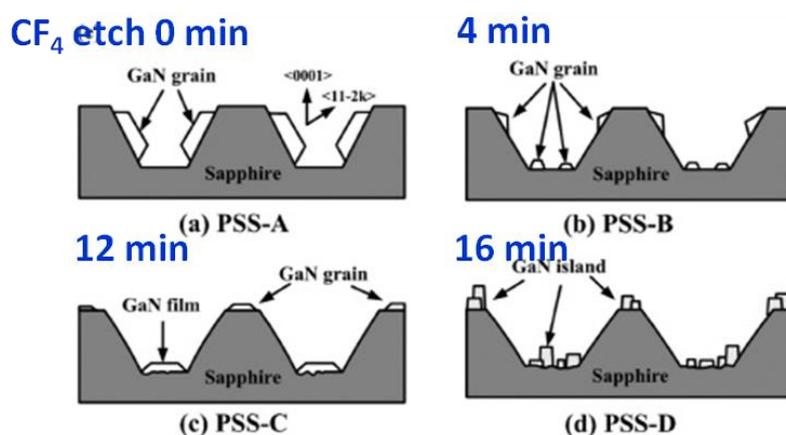


圖 3-22 CF_4 與 PSS 表面經過不同時間反應後，改變基板粗糙度以及磊晶關係[34]。

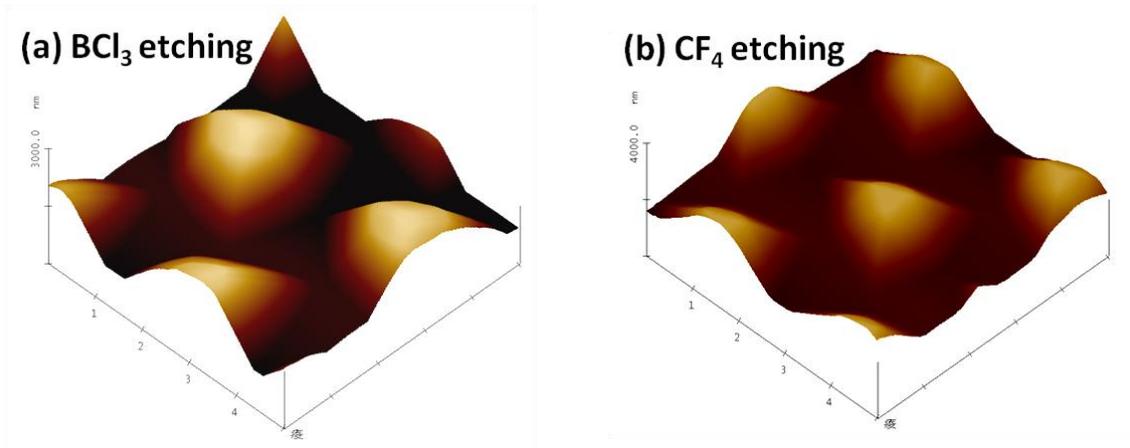


圖 3-23 經過不同氣體 (a) BCl_3 ; (b) CF_4 轟擊 PSS 後的
表面形貌 AFM 影像

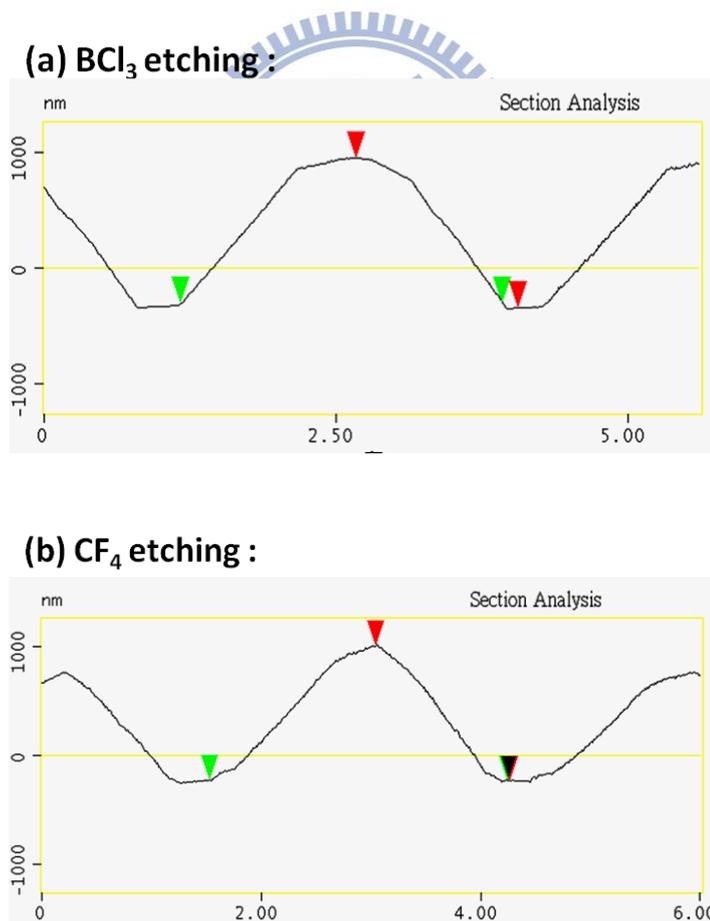
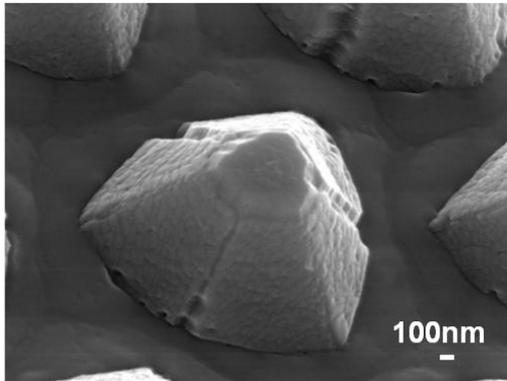


圖 3-24 經過不同氣體 (a) BCl_3 ; (b) CF_4 轟擊 PSS 後的
橫截面 AFM 影像

(a) BCl_3 etching 600s



(b) CF_4 etching 450s

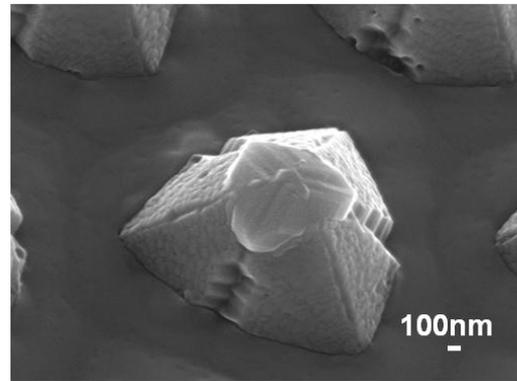
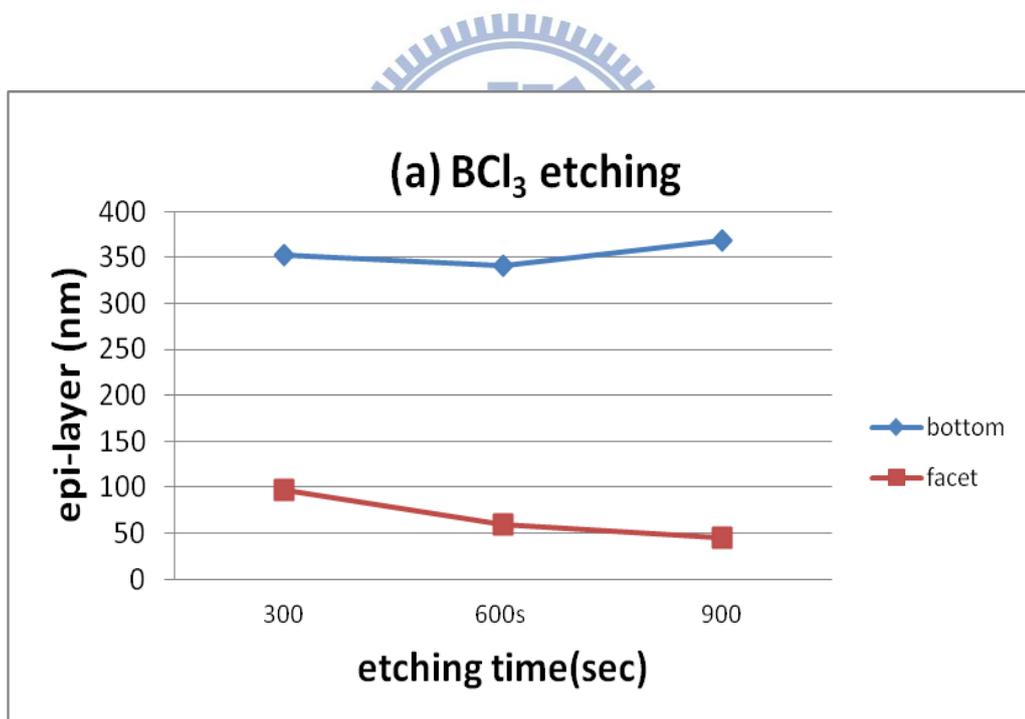


圖 3-25 成長薄層氮化鎵磊晶層於不同氣體 (a) BCl_3 ; (b) CF_4

轟擊 PSS 後的 SEM 影像



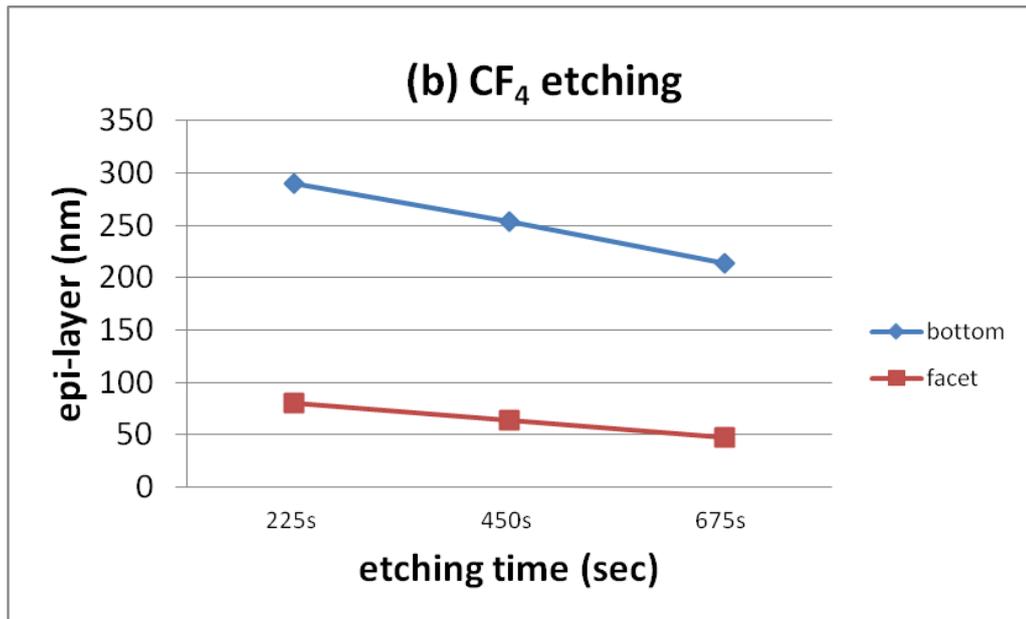


圖 3-26 不同氣體 (a) BCl₃ ; (b) CF₄ 轟擊 PSS 後，
氮化鎵磊晶層厚度與蝕刻時間變化關係圖

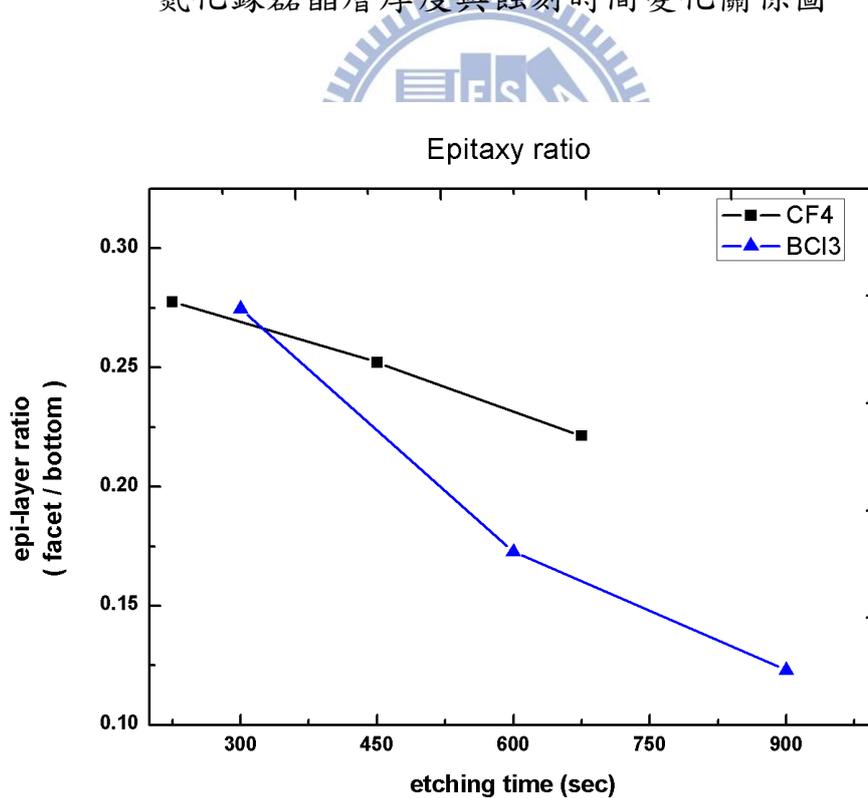


圖 3-27 各蝕刻氣體下，基板斜面端的磊晶層厚度和基板底面端的磊晶層厚度比值與電漿處理時間關係圖

第四章

結論

本實驗成功結合濕式蝕刻和乾式蝕刻製造表面修正後的圖案化藍寶石基板。藉著利用 BCl_3 為主的電漿對 PSS 表面蝕刻 300 秒與 600 秒後，形成 DWPSS I 與 DWPSS II 兩基板。在經過成長完整 LED 結構於其上後，於固定電流 350 mA 下，LED-DWPSS II 相較於 LED -WPSS、LED-DWPSS I，可提升 6.7% 和 3.7% 的光輸出功率。而在固定電流 1000mA 下，LED-DWPSS II 在此時相較於 LED-WPSS，更提升了 8.9% 的光輸出功率。

藉由 PL、XRD、EPD 等分析，可看出藉由電漿處理於 PSS 基板上，DWPSS I 與 DWPSS II 無論是在發光主動層、氮化鎵磊晶層皆可得到較佳的磊晶性質；而較長時間的電漿處理，更可得到較佳的磊晶性質，提高內部量子效率。由 STEM 圖可看出，以 BCl_3 為主的電漿會與藍寶石基板斜面表面反應，影響其表面鍵結，隨著電漿處理的時間增加，氮化鎵會越難以磊晶成長於角錐斜面上。

相對 CF_4 與藍寶石基板間屬物理性蝕刻的關係，本次實驗所選擇的反應氣體- BCl_3 則與藍寶石基板屬化學性蝕刻的關係，藉著自由基- BCl 與基板反應，使 bottom c-plane 較不會受到破壞，更可有效抑制氮化鎵於基板斜面處成長，進一步提升磊晶品質。

參考文獻

- [1] LEDinside August 2011, 下修 2011 年高亮度 LED 產值預估為 90 億美元, LED 電視背光產值年衰退 18%, <http://www.ledinside.com.tw/node/16609>
- [2] Research digitimes, http://www.digitimes.com.tw/tw/rpt/rpt_4.asp?CnIID=3
- [3] 通訊台灣產業王, <http://industry.teema.org.tw/comm/NewsContent.asp?id=2306>
- [4] 工業技術研究院 工研院電子報, <http://www.itri.org.tw/chi/>
- [5] Semiconductor Today, <http://www.semiconductor-today.com/>
- [6] http://www.sakma.com/index.php?page=el-led&hl=en_EN
- [7] U. Lafont, H. v. Zeijl, and S. v. d. Zwaag, *Microelectronics Reliability*, **52**, 71 (2012)
- [8] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 855 (2004)
- [9] S. J. Chang, W. S. Chen, Y. C. Lin, C. S. Chang, T. K. Ko, Y. P. Hsu, C. F. Shen, J. M. Tsai, and S. C. Shei, *IEEE Trans. Adv. Packaging*, **29**, 403 (2006)
- [10] J. H. Cheng, Y. C. Sermon Wu, W. C. Liao, and B. W. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 051109 (2010)
- [11] T. Nishinaga, T. Nakano and S. Zhang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L964 (1988).
- [12] T.S. Zheleva¹, W.M. Ashmawi, and K.A. Jones, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **176**, 545 (1999).
- [13] H. Miyake, A. Motogaito, and K. Hiramatsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**,

- L1000 (1999).
- [14] P. Fini, L. Zhao, B. Moran, and M. Hansen, H. Marchand, J. P. Ibbetson, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1706 (1999).
- [15] H. Amano, N. Sawai, I. Akasaki and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 353 (1986)
- [16] S. Nakamura. *Japan, J. appl. Phys.*, **30**, L1705 (1991).
- [17] 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).
- [18] J. N. Kuznia, M. A. Khan, D. T. Olson, R. Kaplan, and J. Freitas, *J. Appl. Phys.* **73**, 4700 (1993).
- [19] K. Uchida, K. Nishida, M. Tadano and H. Munekata. *J. Cryst. Growth*, **189–190**, 270 (1998).
- [20] P. Gibart, *Rep. Prog. Phys.*, **67**, 667 (2004)
- [21] H. Marchand, X. H. Wu, J. P. Ibbetson, P. T. Fini, P. Kozodoy, S. Keller, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 747 (1998)
- [22] 蕭豐慶，藍寶石基板上圖案的形貌與其對氮化鎵磊晶成長的影響，國立交通大學碩士論文，75，民99
- [23] 鄭季豪，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，國立交通大學博士論文，55，民99
- [24] C. H. Hsu, H. C. Lo, C. F. Chen, C. T. Wu, J. S. Hwang, Debajyoti Das, Jeff Tsai, L. C. Chen, and K. H. Chen, *Nano Lett.*, **4**, 471 (2004)

- [25] C. H. JEONG, D. W. KIM, K. N. KIM and G. Y. YEOM,
Jpn. J. Appl. Phys., **41**, 6206 (2002)
- [26] D.W. Kim, C.H. Jeong, K.N. Kim, H.Y. Lee, H.S. Kim, Y.J. Sung and
G.Y. Yeom, Thin Solid Films, **435**, 242 (2003)
- [27] C.H. Jeong, D.W. Kim, J.W. Bae, Y.J. Sung, J.S. Kwak, Y.J. Park and G.Y.
Yeom, Mater. Sci. Eng., **B93**, 60 (2002)
- [28] C.H. Jeong, D.W. Kim, H.Y. Lee, H.S. Kim, Y.J. Sung and G.Y. Yeom,
Surf. Coat. Technol., **171**, 280 (2003)
- [29] S. H. Park, H. Jeon, Y. J. Sung, and G. Y. Yeom, Appl. Opt., **40**, 3698
(2001)
- [30] Y.P. Hsu, S.J. Chang, Y.K. Su, J.K. Sheu, C.H. Kuo, C.S. Chang
and S.C. Shei, Opt. Mater., **27**, 1171 (2005)
- [31] 張家豪，魏鴻文，翁政輝，柳克強，李安平，寇崇善，吳敏文，曾錦
清，蔡文發，鄭國川，物理雙月刊，二十八卷二期，440，2006
- [32] 龍柏華，何孝恆，光連雙月刊，五十三期，34，2004
- [33] C. C. Pan, C. H. Hsieh, C. W. Lin and J. I. Chyi, J. Appl. Phys., **102**,
084503 (2007)
- [34] K. C. Shen, D. S. Wu, C. C. Shen, S. L. Ou, and R. H. Horng,
J. Electrochem. Soc., **158**, H988 (2011)
- [35] P. W. Leech, J. Vac. Sci. Technol. A, **16**, 2037 (1998)
- [36] M. Nagashima, Y. Ueki, C. Sasaki, Y. Yamada, T. Taguchi, K.
Tadatomo, H. Okagawa and H. Kudo, Appl. Phys. Lett., **83**, 4906
(2003)
- [37] 謝嘉民，賴一凡，林永昌，枋志堯，奈米通訊，第十二卷第二

期，28，2005

- [38] B. Heying, X. H. Wu, S. Keller, Y. Li, D. Kapolnek, B. P. Keller, S. P. DenBaars and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 643 (1996)
- [39] P. Visconti, K. M. Jones, M. A. Reshchikov, R. Cingolani and H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 22 (2000)
- [40] K. Shiojima, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 37 (2000)
- [41] H. Kazumi, R. Hamasaki, K. Tago, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 4829 (1997)

