

# 國立交通大學

電機學院 電子與光電學程

碩士論文

化學機械研磨法之垂直結構發光二極體

A Novel Method producing vertical LED using Chemical Mechanical  
Polishing

研究生：朱國雄

指導教授：黃遠東教授

郭浩中教授

化學機械研磨法之垂直結構發光二極體

A Novel Method producing vertical LED using Chemical Mechanical Polishing

研究生：朱國雄

Student : Kuo-Hsiung Chu

指導教授：黃遠東

Advisor : Yang-Tung Huang

郭浩中

Advisor : Hao-Chung Kuo

國立交通大學

電機學院 電子與光電學程

碩士論文

A Thesis

Submitted to College of Electrical and Computer Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Electronics and Electro-Optical Engineering

June 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年六月

# 化學機械研磨法之垂直結構發光二極體

學生：朱國雄

指導教授：黃遠東  
郭浩中

國立交通大學 電機學院 電子與光電學程碩士班

## 摘 要

目前 GaN 發光二極體主要採用藍寶石作為基板。藍寶石是絕緣體而且不具有良好的熱傳導性，從而限制了大功率發光二極體的發展。本論文設計了一種全新的垂直結構發光二極體的製作工藝。

本論文提出了一種全新的藍寶石基板移除方法，即採用化學機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing, CMP) 的方法。通過引入研磨阻止層製程，本論文實現了穩定重復藍寶石基板移除。在此基礎上，本論文將氮化鎵薄膜移轉至導電性導熱性較佳的銅基板上，並製作出了垂直結構發光二極體樣品。本論文測試了相關樣品的光電特性，現階段的樣品仍然存在正向電壓高的問題，但是樣品的反向電特性正常。樣品的發光亮度也需要進一步提升。

# A Novel Method producing vertical LED using Chemical Mechanical Polishing

student : Chu Kuo Hsiung

Advisors : Dr. Yang-Tung Huang

Dr. Hao-Chung Kuo

Degree Program of Electrical and Computer Engineering

National Chiao Tung University

## ABSTRACT

Currently most of the GaN light emitting diode(LED) use sapphire as substrate. However sapphire is an insulator and is not a good conductor of heat. All these properties limit the progress of high power LED. Hence in this article we design a novel process of vertical structure LED for high power purpose.

In this article, we propose a novel method to remove sapphire which is using chemical mechanical polishing (CMP). By introducing polishing stop layer, we succeed in removing sapphire substrate. This result is reproducible. From this results, this article transfer the GaN LED on copper substrate and produce the vertical structure LED. The prototype is tested for electrical and optical properties. The forward voltage of the prototype is high and need to be further optimized. The reverse properties of the prototype is good. The light output of the prototype also needs to be optimized further.

## 誌謝

這是一條漫長的路，當初只為著簡單的理想，從未想過是如此艱辛漫長。感謝黃遠東教授和郭浩中教授辛苦的教導與鼓勵。多少次想放棄，沒有他們的鼓勵，走不完這個階段，感謝口試委員吳孟奇教授和盧廷昌副教授的指導建議，使論文更完善。

香港應科院的袁述博士、宏深、立閔、Limin、Iris、Shengmei、Joe，你們是一群認真工作的好伙伴。謝謝你們持續不段的努力與良好的合作。感謝大可認真的穿梭於香港與深圳，努力協調實驗進度與整理數據。

在求學這段期間，從深愛的臺灣至大陸工作，在大陸四年半的時間中，建了兩個工廠、架構了兩條生產線。期間更經歷父親從生病到今年三月過逝，任性的我一向很少跟父親說話，不過我想他會了解的。

家人的忍耐與協助，支撐著我在工作與學業間緩步前進。米娜和我的小女兒宥柔讓我更明瞭家庭的充實與美好及深深的責任。更期待家庭新成員的加入，我即將出生的小孩，讓生活更加圓滿。我也期許自己再走過這一條漫長的路之後，能更堅毅的面對生活中的各種挑戰，不放棄對生命的愛好，對理想的堅持，對別人的關心。

## 目錄

中文提要	.....	i
英文提要	.....	ii
誌謝	.....	iii
目錄	.....	iv
圖目錄	.....	vi
表目錄	.....	viii
符號說明	.....	ix
一、	緒論	1
1.1	高效率的發光二極體應用在固態照明的回顧	1
1.2	論文回顧	3
1.3	論文架構	6
二、	LED 理論和 CMP LED 之結構設計	12
2.1	理論背景	12
2.1.1	發光二極體機構	12
2.1.2	發光二極體可靠性	17
2.2	CMP LED 之結構設計	20
2.3	CMP LED 之製程簡介	23
2.4	多晶鑽石層應力分析模擬	29
三、	結果與討論	41
3.1	多晶鑽石層	41
3.1.1	多晶鑽石層掃描電子顯微鏡 (SEM) 照片	41
3.1.2	晶種層生長	41
3.1.3	多晶鑽石層生長後樣品分析	43
3.1.4	鈍化層對鑽石層生長的影響	43
3.1.5	鑽石層生長質量研究	44
3.2	CMP 移除藍寶石基板	45
3.2.1	藍寶石基板移除	45
3.2.2	CMP 後清洗	47
3.2.3	SIMS 測試結果	47
3.3	元件之器件特性	48
3.4	類金剛石碳層	49
3.4.1	DLC 材料生長	49
3.4.2	DLC 材料分析	50
3.4.3	多晶鑽石層與 DLC 層對比	50
3.4.4	DLC 元件之元件特性	51
四、	結論與未來研究方向	73
4.1	結論	73

4.1.1	多晶鑽石層.....	73
4.1.2	化學機械研磨 (CMP) .....	73
4.1.3	採用 CMP 法製備垂直結構 LED .....	74
4.1.4	類金剛石碳(DLC) .....	74
4.2	未來研究方向 .....	75
	參考文獻 .....	76



## 圖目錄

圖 1	LED 在照明應用的發展	7
圖 2	美國建築物的照明耗電量佔建築物總電量的 30%	7
圖 3	未來發光二極體可能取代現階段照明	8
圖 4	可見光發光二極體的發光效率和相對應的材料	8
圖 5	氮化物的晶格常數和能階	9
圖 6	高功率 LEDs 的外部量子效率	9
圖 7	標準 LED 示意圖	10
圖 8	垂直結構 LED 示意圖	10
圖 9	具有藍寶石基板和銅熱沉的 GaN 發光二極體所能承受的最大電流	11
圖 10	具有藍寶石和銅熱沉的 GaN 發光二極體 L-I 曲線對比	11
圖 11	材料中的輻射複合和非輻射複合	30
圖 12	主動層區域中載子注入輻射複合, 非輻射複合及載子洩漏示意架構圖	30
圖 13	氮化鎵發光二極體的光子發光路徑示意圖	31
圖 14	LED 出光量與節溫的關係	31
圖 15	峰值波長與節溫的關係	32
圖 16	LED 器件壽命與節溫的關係	32
圖 17	CMP 示意圖	33
圖 18	晶圓的磊晶結構	33
圖 19	CMP LED 第一版光罩	34
圖 20	CMP LED 第二版光罩	35
圖 21	CMP LED 之製程簡介	37
圖 22	2" 樣品模擬模型	38
圖 23	模擬採用的加熱曲線	38
圖 24	模擬採用的兩種不同的晶粒設計	38
圖 25	生長在 Si 上的多晶鑽石層硬度及彈性模量測試結果	52
圖 26	多晶鑽石層在 GaN 表面生長後的照片	53
圖 27	晶種層生長示意圖	53
圖 28	多晶鑽石生長樣品表面成核密度與樣品生長前處理的關係	54
圖 29	樣品表面殘餘於鑽石晶體密度與鑽石生長成核密度關係	54
圖 30	p-p 電性測試示意圖	55
圖 31	鈍化層破損區域鑽石層生長後分析	55
圖 32	鑽石層生長疏鬆區域會造成藍寶石基板移除後表面裂痕	56
圖 33	在非鑽石層生長區域生長的鑽石	56
圖 34	Logitech PM5 CMP 設備	57

圖 35	厚度測試取樣點在樣品上的位置	57
圖 36	CMP 完成後的晶粒顯微鏡照片	58
圖 37	未被去除的研磨顆粒污染	58
圖 38	CMP 前後元件結構對比	59
圖 39	SIMS 取樣點示意圖	59
圖 40	SIMS 測試結果	60
圖 41	點亮的晶粒	60
圖 42	樣品的 I-V 曲線	61
圖 43	與普通標準發光二極管 I-V 測試結果對比	61
圖 44	樣品的反向漏電測試結果	62
圖 45	鑽石層的生長選擇性差導致發光效率變低	62
圖 46	FCVA 生長系統示意圖	63
圖 47	DLC 材料生長溫度測試	63
圖 48	DLC 薄膜電子顯微鏡照片	64
圖 49	DLC 薄膜生長示意圖	64
圖 50	退火後 DLC 層從樣品表面脫落	65
圖 51	採用 DLC 為研磨停止層的芯片	65
圖 52	DLC 為研磨停止層樣品的 I-V 曲線	66



## 表目錄

表 1	模擬採用的材料物理常數	39
表 2	750 度退火條件模擬結果	39
表 3	不同晶粒設計鑽石層應力模擬結果	40
表 4	CMP 後晶粒出現裂縫與模擬結果相一致	40
表 5	不同晶種層處理方式與樣品表面形成的結晶核密度對應	67
表 6	退火前後 p-p 測試結果對比	67
表 7	各步驟樣品厚度測試結果	68
表 8	藍寶石移除過程	69
表 9	兩種不同材料生長方法比較	71
表 10	多晶鑽石層與 DLC 層製程比較	72



## 特殊符號

A	非輻復合常數
B	雙分子復合常數
d	活性層(active region)的厚度
$E_g$	電子或電洞所放出的能量
eV	電子伏特 (能量單位)
$G_{gen}$	注入電子率
H	晶片表面 pattern 突出部分的高度
$h$	普朗克常數
J	通過活性層 (active region) 的電流密度
$K_p$	Preston 常數 (機台性能的參數)
L	荷重 (壓力)
$N_T$	導致非輻復合的缺陷密度
n	活性層 (active region) 中電子的密度
$P_{sp}$	自發性產生光能量
p	活性層 (active region) 中電洞的密度
q	電子電荷量
$R_l$	載子洩漏率
$R_{nr}$	非輻射復合率
$R_{rec}$	主動區域每單位容積復合率
$R_{sp}$	自發性電子復合率
S	面積
s	移動量
t	研磨時間
V	主動區域體積
$\nu$	頻率
$\eta_i$	每秒注入主動層區域的電子
$\eta_{int}$	內部量子效率
$\eta_r$	輻射效率
$\rho_c$	特殊接觸電阻
$\tau$	載子壽命

## 一、緒論

### 1.1 高效率的發光二極體應用在固態照明的回顧

發光二極體曾經只能使用在指示燈上，由於 LED 應用於固態照明技術上的突破，LED 已取代傳統照明技術運用在交通號誌燈，出口告示和其他特別應用光源技術。在近幾年來 LED 主要應用產品和相應預測的發光效率如圖 1，在圖中顯示出使用 LED 技術及對高的發光效率需求呈現出強烈的成長趨勢。因為從固態照明的考量，LED 的發光效率應該大於日光燈管的發光效率，日光燈管發光效率至少有 80lm/W。LED 的應用是多樣的和重要的，而 LED 的最終目標是完全取代傳統照明(鎢絲燈、日光燈)，在未來實現應用在固態照明上。依照美國能源部統計，建築物消耗佔美國總電力的 71%。如圖 2 所示。在建築物的電力消耗中有 30%是照明使用。假設合理的成長率，在 2025 年之前，美國可能使用 11000Twh 在照明電力。在全世界作為照明的能源估計是美國的三到四倍。假如固態照明可能達到 50%效率而且取代現有白光燈源技術，用在照明的電力將可能節省 62%。如圖 3 所示。圖 3 表示 LED 應用產品在幾十年內的演變。LED 照明應用開始於 2000 年，而主要著重於 LCD 背光源應用。在二十年之後，LED 預期能普遍使用在固態照明。除此之外，固態照明在能源製造中的節省也可能對環境產生很大的衝擊。由於固態照在節約能源同時也可減少碳排放量，因此 LED 在節約能源和保護環境上扮演一個重要角色。

LED 從 1960 年代發展，在室溫下經由固體內電子的作用直接將能量轉成光。紅光的 GaAsP/GaAs 是第一個使用的材料，然而由於 GaAsP 和 GaAs 的晶格不匹配，在 GaAsP 磊晶層上出現一群錯位缺陷。相較于傳統白熾燈或日光燈，這一個原型 LED 元件的發光效率是明顯的低( $\sim 0.1 \text{ lm/W}$ )。經過將近 50 年的持續發展，LED 的發光效率已超越傳統光源，打開了使用固態照明的一扇窗。可見光譜 LED 發光效率的歷史發展和相對應的磊

晶材料如圖 4。依照圖 4，現今可見光 LED 主要由 AlGaInP 和 InGaN 兩種材料主導。圖 5 描述了氮化物的能階圖。氮化物從 1990 年代初期開始發展，在波長 365nm 紫外光到 550nm 的深綠光源中成為主要商業可用的 LED 材料。目前氮化物通常長在藍寶石 (sapphire) 或碳化矽 (SiC) 的基板上。氮化物材料長在晶格不匹配的基板上，通常須承受高密度的錯位缺陷。載子會從這些錯位缺陷漏電和產生非輻射結合，從而降低元件效能。而且在 InGaN 薄膜中，纖維鋅礦(wurtzite)晶格造成了自發性放射和壓電極性，沿著 c-axis 有著很大內置電極使得元件操作及光學特性變的複雜。因此當設計高亮度的 InGaN 藍色或綠色 LED，須作全面性的考量。如圖 5 所示，高功率 LED 呈現非凡的表現。圖 6 反應 III-V 材料特性，對 InGaN 材料為主的 LED，雖然有較差的磊晶品質。特別是在成長相對低 InN 摻雜比成份的多層 InGaN 量子井時比起含 In 束多或量子點形成時，依然得到相當高的內部量子效率。此外由於 InGaN 和空氣的折射率差較小，InGaN 比 AlGaInP 有較大的發光圓錐。然而，當作固態照明考量，現在 LED 的效率仍太低，需要更進一步提升。除此之外，為照明應用，我們必須考量封裝損失和螢光粉轉換效率。而照明所需 LED，在特性需求上不同於一般傳統的 LED，須具備較好的散熱能力，更好的元件壽命，本論文的主要目的是研究新的製程方法，應用於設計和製造能夠提高 LED 效能的垂直型 LED 元件。

## 1.2 論文回顧

LED (Light Emitting Diode)，又稱發光二極體，它是利用固體半導體材料作為發光材料，當在其兩端加上正向電壓時，半導體中的載流子發生複合，放出過剩的能量，而引起光子發射並產生可見光。LED為全固體發光體，具有能耗低、環保、壽命長等優點，在通用照明領域有著巨大的應用潛力。自1960年以來，發光二極體 (LED) 已被廣泛地運用於改善人們的生活，以砷化鎵 (GaAs)、磷化鋁銦鎵 (AlGaInP) 材料為基礎的發光二極體，實現了紅光至黃綠光波段的電致發光。二十世紀，90年代以來，GaN材料藍光的高亮度化使紅、綠、藍三基色完備的發光體系得以建立。把紅、綠、藍發光二極體按比例組合起來就可以獲得清晰的全彩色顯示。鑒於其種種優勢，除了可以應用在交通指示燈、大面積顯示幕方面，在節能照明光源方面的應用技術也是日趨成熟，有巨大的應用潛力。而獲得高亮度的藍光LED是發展大功率白光LED的重要基礎。

LED晶粒有兩種基本結構，橫向結構和垂直結構。橫向結構LED晶粒的兩個電極在LED晶粒的同一側，電流在n和p型限制層中橫向流動不等的距離；垂直結構的LED晶粒的兩個電極分別在LED磊晶層的兩側，由於圖形化電極和全部的p型限制層作為第二電極，使得電流幾乎全部垂直流過LED磊晶層，極少有橫向流動的電流，這樣可以改善平面結構的電流分佈問題，提高發光效率，也可以解決P電極的遮光問題，擴大LED的發光面積。製造大功率LED的發展趨勢就是製造垂直結構的LED。圖7是標準LED晶粒示意圖，圖8為垂直結構LED晶粒示意圖。

由於自然界缺乏 GaN 單晶材料，GaN 單晶基板的生長又極其困難，因此 GaN 材料的生長主要採用異質磊晶的方法，通常選用藍寶石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 作為異質磊晶的基板。而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  導電性能差，常溫下電阻率大於  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ ，導致 GaN 基元件無法製作垂直結構的 LED；另外藍寶石與 GaN 有 16% 的晶格失配，造成磊晶晶體結構中存在高密度的線缺陷，加之  $\text{Al}_2\text{O}_3$

導熱性能不佳，熱導率約為  $0.25\text{W/cm}\cdot\text{K}$ ，使得 GaN 基元件的散熱問題突出，在大功率 LED 元件中尤其嚴重。這些難題促使了 GaN 磊晶層和藍寶石基板分離技術的研究和發展。

1998 年美國 Lumileds 公司首先提出將覆晶焊應用於 GaN 發光二極體封裝工藝，以解決藍寶石基板的散熱不良問題。覆晶焊工藝具有發光效率高，散熱較好，正向電壓低的優點。但是由於覆晶焊工藝複雜，生產成本較高，目前仍然需要不斷改進。[4-6]

生產以藍寶石為生長基板的傳統標準型 LED，可用製程方法製造出垂直結構氮化鎵基 LED，採用的製程方法主要可包括：鐳射剝離法 (laser lift off, LLO)[7-15]、化學剝離法 (Chemical Lift Off, CLO) [16-17]、化學機械研磨法 (Chemical Mechanical Polishing, CMP)[18-19]、和豐田方法[20]。

鐳射剝離是現在應用最為廣泛的一種技術。Kelly、Wong[7-11] 等人採用鐳射輻照的方法，實現了 GaN 磊晶層和藍寶石基板的分離。其基本原理是利用光子能量大於 GaN 帶隙而小於藍寶石帶隙的短波長的鐳射輻照藍寶石基板，鐳射透過藍寶石後，在藍寶石和 GaN 介面處產生吸收，使得 GaN 發生熱分解，生成氮氣和低熔點的金屬鎵，通過熔化鎵實現 GaN 磊晶層和藍寶石基板的分離。目前較常使用的激光波長為 248nm 或 355nm。但採用這種方法也存在一些缺點：(1) 鐳射分離的過程中產生大量的熱應力，從而導致了 GaN 層在剝離前破裂；(2) 在運用鐳射剝離的技術過程中，經鐳射照射後，金屬 Ga 被遺留在 n-GaN 的表面。Ga 顆粒不僅對元件性能有很大的危害，而且在之後的步驟中需要用濕化學腐蝕劑去除，使得製程變複雜，對元件的性能也有一定的影響；(3) 鐳射加工過程中產生的衝擊波對發光層有影響，影響發光性能；(4) 整個設備昂貴，技術要求較高。

由於鐳射剝離法存在著一些弊端，一些研究小組開始尋求新的基板剝離的方法。H. L. Zhu 等人提出了一種新的去除藍寶石基板的方法——化學機械研磨/拋光法 (Chemical Mechanical Polishing, CMP)。[18-19] 這種方法的原理是：在與藍寶石基板表面有化

學反應的漿料環境中，將化學方法與機械方法相結合的研磨拋光方法。這種方法具有設備便宜，製程簡單，生產成本低等優點，被認為是最有可能取代 LLO 的新一代基板剝離技術。

由於採用了導電導熱的基板來代替藍寶石基板，元件在大電流下的出光效率有明顯的提高。圖9是採用藍寶石基板和銅基板的GaN發光二極體所能承受的最大電流對比。[15] 圖10是採用藍寶石基板和銅基板的GaN發光二極體的L-I曲線。[15] 從以上兩張圖中可以了解，具有銅基板的GaN發光二極體能夠承受更大的電流以及在大電流下有更高的發光效率。

化學剝離法主要是通過在生長 GaN 薄膜之前，在藍寶石表面生長 CrN 緩衝層，然後在 Cr 腐蝕溶液中，通過化學蝕刻將緩衝層腐蝕掉，最後導致 LED 結構與藍寶石基板分離。[16-17] 豐田法是採用在藍寶石生長基板上生長一金屬層，例如，鈾、金、鈦等，在金屬層上生長中間媒介層和氮化鎵基磊晶層（包括氮化鎵基第一類型限制層、發光層；氮化鎵基第二類型限制層等）。在氮化鎵基第二類型限制層上鍵合一導電支持基板，該導電支持基板的另一面層疊第二電極。加溫至金屬層熔化時，可以分離出藍寶石生長基板和氮化鎵基 LED 的結構。[20]

基於化學機械研磨/拋光法（Chemical Mechanical Polishing, CMP）將化學方法與機械方法相結合的研磨拋光方法。這種方法具有設備便宜，製程簡單，生產成本低，且尚未有此方法之垂直結構氮化鎵基 LED 的研究等優點，所以本論文研究如何將藍寶石基板用化學機械研磨/拋光法移除，製造出垂直結構氮化鎵基 LED。

### 1.3 論文架構

第一章是回顧高效率可見光 LED 應用於固態照明的發展過程，討論各種製造出垂直結構氮化鎵基 LED 的製程方法，比較各種製程方法優缺點及論文研究動機。

在第二章，我們介紹 LED 基礎科學和幾個重要的準則或物理參數來定義和判斷 LED 的效能，照明用 LED 的可靠性是極重要的考量，所以討論影響發光二極體可靠性因素及如何設計垂直型式的結構氮化鎵基 LED，並作製程簡介及研磨阻止層製程應力分析模擬。

第三章主要討論 CMP 的表面處理狀態及 CMP LED 元件特性。第四章為總結前通過引入研磨阻止層製程，本論文實現了穩定重復藍寶石基板移除。在此基礎上，本論文將氮化鎵薄膜移轉至導電性導熱性較佳的銅基板上，並製作出了垂直結構發光二極體樣品的結論與未來研究方向。

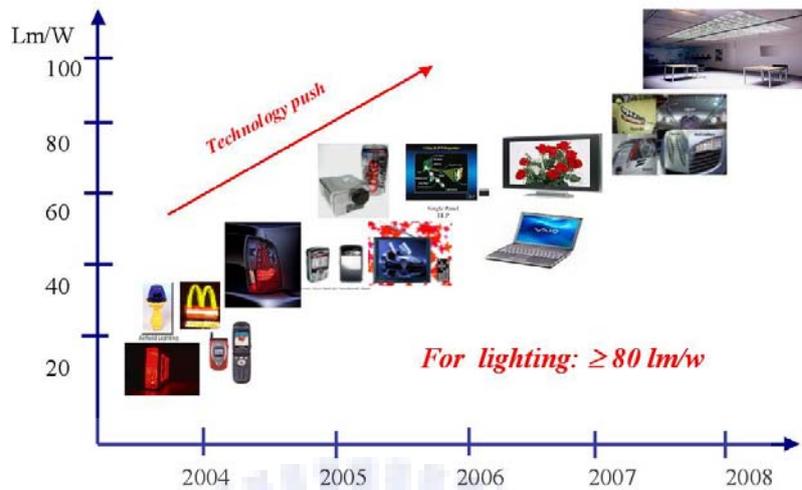


圖 1 LED 在照明應用的發展

資料來源：Epistar Corporation

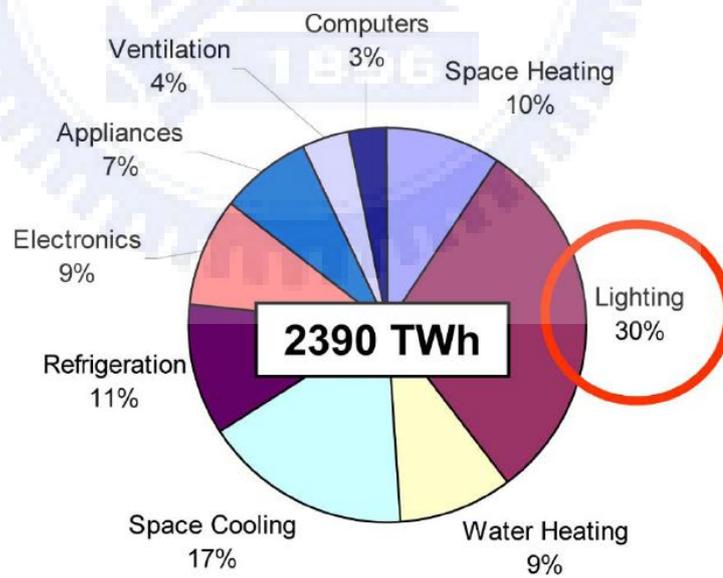


圖 2 美國建築物的照明耗電量佔建築物總電量的 30% [1]

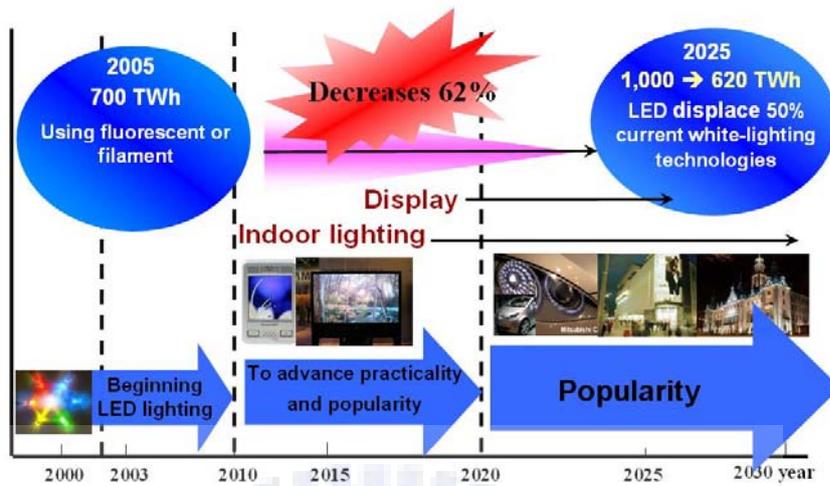


圖 3 未來發光二極體可能取代現階段照明 [1]

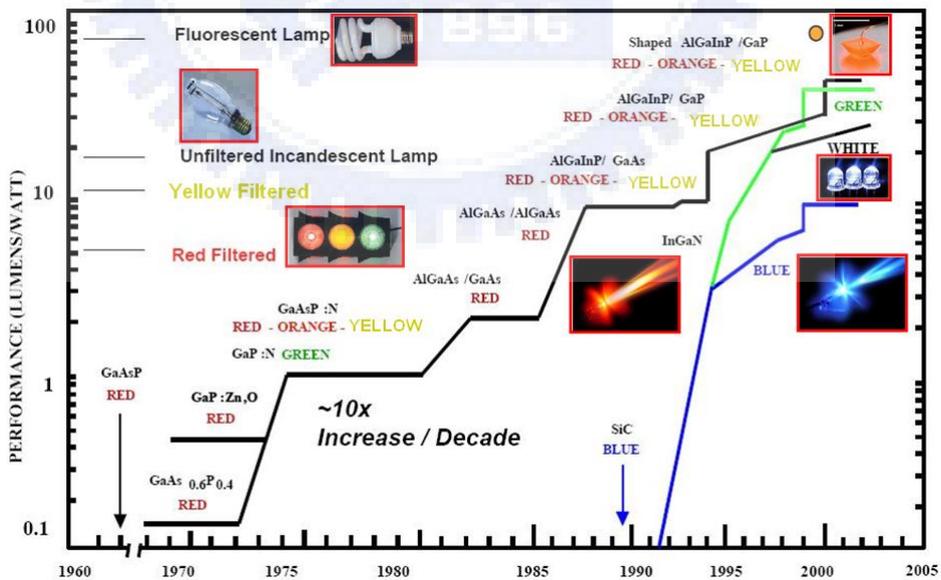


圖 4 可見光發光二極體的發光效率和相對應的材料[2]

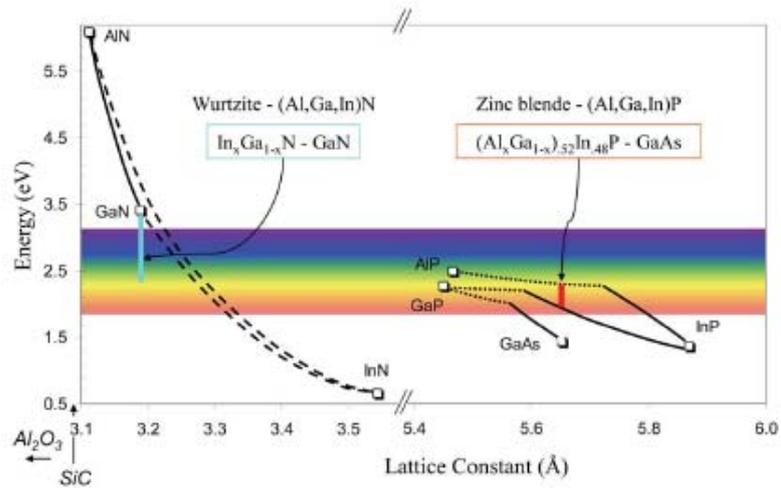


圖 5 氮化物的晶格常數和能階[3]

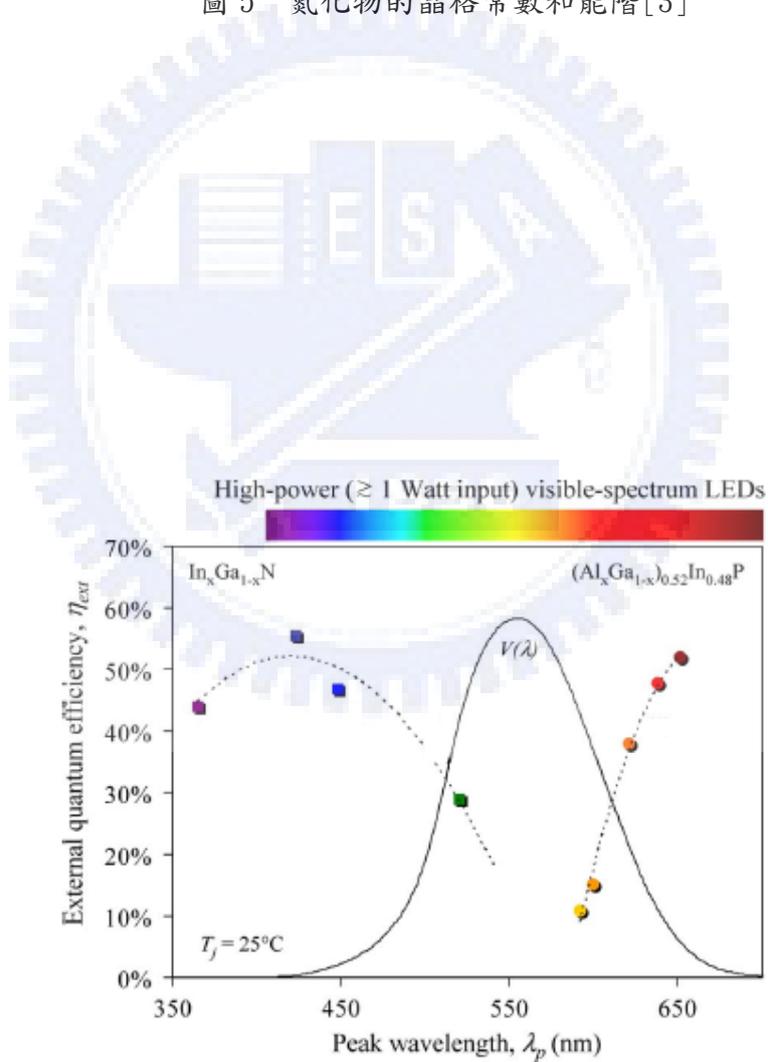


圖 6 高功率 LEDs 的外部量子效率

資料來源：Philips Lumileds Corporation

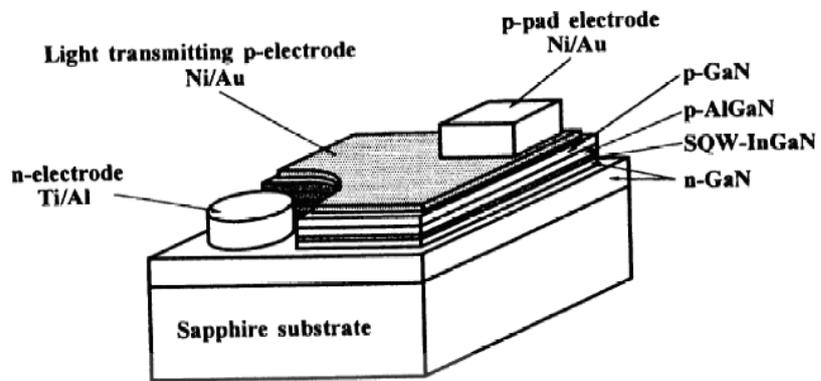


圖 7 標準 LED 晶粒示意圖

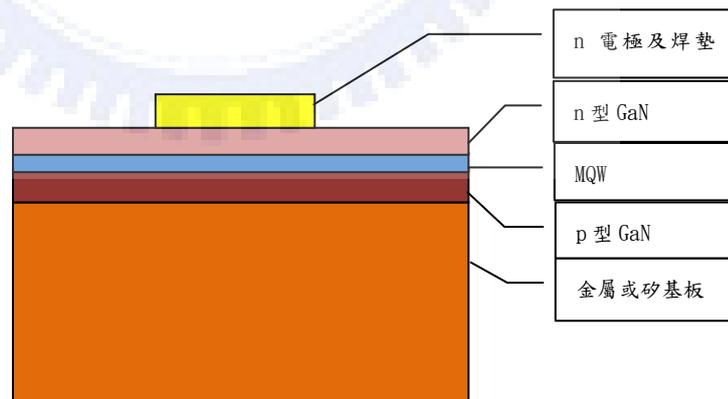


圖 8 垂直結構 LED 晶粒示意圖

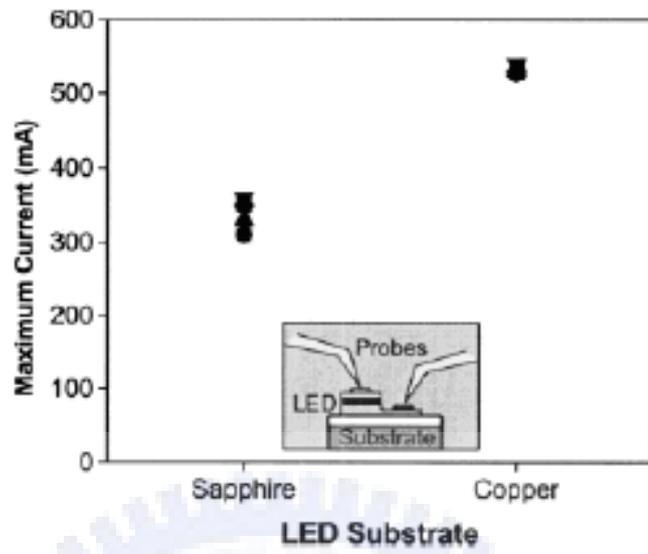


圖 9 具有藍寶石基板和銅基板的 GaN 發光二極體所能承受的最大電流[15]

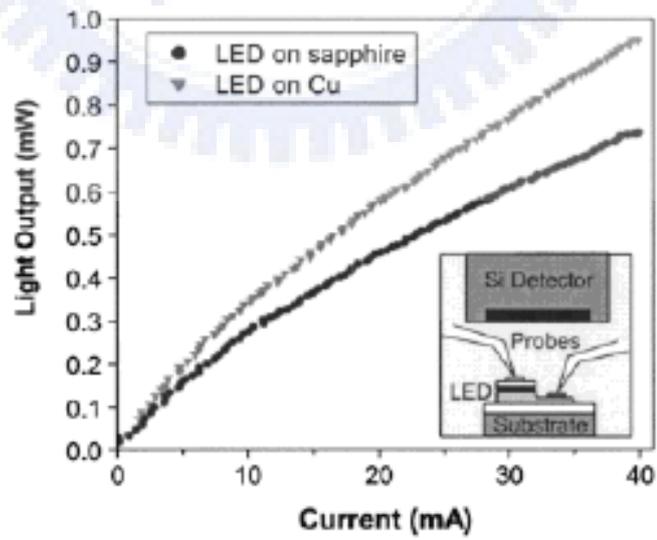


圖 10 具有藍寶石和銅基板的 GaN 發光二極體 L-I 曲線對比[15]

## 二、LED 理論和 CMP LED 之結構設計

### 2.1 理論背景

#### 2.1.1 發光二極體機構

發光二極體將電能轉換成光譜為可見光或部份為紅外光的光能而輻射出來，輻射能量的轉換發生於兩個階段：首先，由於施加電能使得半導體中的載子能量高於平衡狀態的值。其次，這些載子在更高的能階狀態下，以光子自發輻射的狀態釋放出它們的能量。而這些量能相當於半導體能隙  $E_g$  的大小。對於均勻摻雜 p 和 n 型半導體的物質。當連接結合時會形成一個 P-N 接面，在 P-N 接面提供一個順向偏壓時，電流載子的能量增加，在順向偏壓下，少數載子注入接面的兩側，且這些多餘的少數載子（excess minority carries）擴散至接面與多數載子複合，這整個自發放（spontaneous emission）的過程描述於圖 11。在接面兩側多數的少數載子會與多數的載子複合輻射而產生頻率為  $\nu$  的光子。其關係式如下所示

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

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形式消失在晶格中。輻射複合的比率正比于順向偏壓的注入比例。儘管有部分的少數載子擴散至連接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。

在本章中，我們介紹和推導幾個重要的物理參數，包括內部量子和外部量子效率，用來分析 LED 效率。從成長速率方程式和討論整個系統穩定下，也就是載子產生率等於載子複合率，導出輻射結合和非輻射結合的內部量子效率，然後依序得到其他 LED 相關效率值(內部內部量子和外部量子效率)。

對雙異質主動區域，注入電流提供產生條件和各種輻射及非輻射複合過程就如同過載提供複合條件。在主動層區域的載子濃度穩定的就類似水庫，同時在注入水和流出水，如圖 12。在圖 12 中  $\eta_i(I/eV)$  每秒定容積注入主動層區域的電子。 $\eta_i$  是一部份主動層產生載子的電流而  $V$  是主動層區域的容積，生成程式由下式決定。[21]

$$\frac{dn}{dt} = G_{gen} - R_{rec} \quad (2)$$

$G_{gen}$  是注入電子率， $R_{rec}$  是主動區域每單位容積複合率。

複合過程相應發生自發發射率、非輻射結合率、載子洩漏率，如圖 13 所描述。載子洩漏率發生在軸向，側向的能階障壁不夠高時，因此整個複合率如下所示：

$$R_{rec} = R_{sp} + R_{nr} + R_l \quad (3)$$

一般描述載子壽命由自然衰退  $t$ 。沒有光子產生項下，載子衰減率方程式是

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \frac{n}{\tau} \\ \frac{n}{\tau} &= R_{sp} + R_{nr} + R_l \end{aligned} \quad (4)$$

載子方程式同樣可表示成

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\eta_i I}{eV} - \frac{n}{\tau} \quad (5)$$

單位體積內自發性光子產生率相當於自發性電子複合率， $R_{sp}$ ，因為由定義每次電子電洞對輻射結合時，光子就產生。在穩定狀態下( $dn/dt = 0$ )，光子產生率等於複合率。

$$\frac{\eta_i I}{eV} = \frac{n}{\tau} = R_{sp} + R_{nr} + R_l \quad (6)$$

自發性產生光能量， $P_{sp}$ 是由單位時間每一單位體積產生的光子乘上每個光子能量  $h\nu$  和主動區域體積  $V$ 。

$$P_{sp} = h\nu V R_{sp} = \eta_i \eta_r \frac{h\nu}{e} I \quad (7)$$

輻射效率  $\eta_r$  定義為

$$\eta_r = \frac{R_{sp}}{R_{sp} + R_{nr} + R_l} \quad (8)$$

通常  $\eta_r$  依靠載子濃度， $\eta_i \eta_r$  的乘積是內部量子效率  $\eta_{int}$ ，根據方程式 7，內部量子效率可定義如下：

$$\eta_{int} = \frac{P_{sp} / (h\nu)}{I / e} = \eta_i \eta_r \quad (9)$$

=(每秒從主動區發出的光子數目/每秒注入 LED 的電子數目)

因此內部量子效率和在主動區域產生載子的終端電流比例  $\eta_i$  有關及整個載子複合中輻射複合率  $\eta_r$  有關。根據等式 8，我們可以由增加輻射複合率,  $R_{sp}$ , 或減少非輻射複合率,  $R_{nr}$ , 及載子洩漏率  $R_l$  來提升內部量子效率。因此在此階段是由適當 LED 結構設計成長層的品質作為主要內部量子效率改善方法。

在理想 LED 中，在主動層發射出的光子可以到外面空間。這樣的一個 LED 有 100% 光萃取，然而在實際情況不是所有主動層會發生的能量可以發射到自由空間，源由幾種可能損失的機構。例如 LED 基板的再吸收，接觸金屬表面的反射，而最常發生的是半導體和空間介面的全反面。光的萃取率定義為：

$$\eta_{extraction} = \frac{p/(h\nu)}{P_{sp}/(h\nu)} \quad (10)$$

=(放射到自由空間的光子數量/主動區域所放射出的光子數量)

這裡 p 為放射到空間的能量

對傳統 LED，由於半導體材料折射率和周遭介質折射率(封裝的膠或空氣)差異很大，光的萃取率、出光率很小。如圖 13 所示。大部份 LED 的光萃取率小於 50% 而且主要和放射波長及晶粒大小有關。這基本上在晶粒設計時採折衷辦法，大面積尺寸的晶粒產生更多的光，但跑出的光會更少。而另一方面，比較小的晶粒有比較高的整體效率，但放射出比較少的光。因為 LED 結構光萃取效率相當低，相當多的研究者花了很多努力在加強光萃取率。這些研究技術包括晶粒形狀、表面粗化、光子晶體、共振腔 LED。以上的技術通常包括複雜和高成本元件製程。

外部量子效率定義為：

$$\eta_{ext} = \frac{P/(h\nu)}{I/e} = \eta_{int}\eta_{extraction} \quad (11)$$

=(每秒放射到空間的光子數量/每秒注入 LED 的電子數量)

外部量子效率給出有用的光子數量和注入電子數量的比例。依據方程式 10，由 LED 晶粒放射到外的光子數量主要由兩個因素決定：內部量子效率和外部量子萃取率。為了要加大 LED 發出功率，我們可以加強內部量子效率或光萃取效率，或者我們可以設計一個新的 LED 結構來增加兩者效果。過去數十年已有許多學者專注於此目標。

InGaN 材料 LED 由於沒有適當的基板，藍寶石基板的主要問題是藍寶石材料的導電導熱性能差。而影響量子效率的一重要因素為接面溫度，接面溫度的影響在以下章節作討論，而藍寶石基板散熱性差，LED 作用時導致熱量無法良好散熱，導致接面溫度升高，影響元件的光電特性和使用壽命。

## 2.1.2 發光二極體可靠性

許多研究工作表明有一些物理機制可能會限制 GaN-LED 壽命的可靠性。在高電流和高溫下, 影響 GaN-LED 可靠性退化的原因有很多:

- (1) 非輻射複合缺陷的產生, 限制了元件的內量子效率; [22-24]
- (2) 歐姆接觸的電學性能的改變, 以及由於材料電阻率的升高引起的電流和發光堵塞現象; [25-26]
- (3) 電荷注入到活化層(active layer)機構的改變 (單純的穿隧效應, 缺陷(trap)/聲子(phonon)輔助穿隧效應, 熱輻射等); [27]
- (4) 氫的產生與受主摻雜濃度的改變; [27]
- (5) 在量子井中局部 In 濃度的改變; [27]
- (6) 環氧樹脂透鏡和塑膠封裝性能的改變, 導致了透射率的減少。[27]

在很多情況下, 高電流與高溫共同決定了元件性能的退化。在穩定狀態下 LED 速率方程為:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{J}{qd} - (Bnp + AN_T n) = 0 \quad (12)$$

J: 通過活性層 (active region) 的電流密度

d: 活性層(active region)的厚度

B: 雙分子復合常數

A: 非輻復合常數

$N_T$ : 導致非輻復合的缺陷密度

n 和 p: 活性層 (active region) 中電子與空穴的密度

q: 電子電荷量

在高電流注入條件下：

$$n \approx p \gg N_a N_d \quad (13)$$

所以式 12 可以被改寫為：

$$Bn^2 + AN_T n - \frac{J}{qd} = 0 \quad (14)$$

如果整個復合過程由輻射復合主導，則  $AN_T n \ll Bn^2$ ，所以：

$$L = Bn^2 \approx \frac{J}{qd} \quad (15)$$

此前的 GaN 研究表明在小電流老化測試中，發光二極體出現光衰是因為非輻復合濃度增加造成的。

元件不同部分退化具有不同的物理機構，從晶片角度主要關心的是活化層性能的退化以及 P-型接觸和半導體層的退化。

- (1) 在低電流密度老化試驗(室溫下  $32\text{A}/\text{cm}^2$ )中，發現會導致 LED 活性層(active layer)性能的退化，主要是由於非輻射復合速率的增加。結果表明低電流密度老化會導致元件性能的降低，並且這個效應在較低電流時更加明顯。此類退化與非輻射復合中心的產生有關，導致了輻射效率的減少。[27]
- (2) 高溫會導致 p 型歐姆接觸與 p 區半導體層的退化。高溫下的 GaN 發光二極體的光電特性測試證實這一判斷。試驗發現高溫導致了明顯的光衰。這與發光二極體串聯電阻的增加是有關係的。退化是由於鈍化層和 p 型邊表面之間界面的相互作用造成的。在 PECVD 製造鈍化層的時候會引入氫，氫會與受主雜質結合，從而導致了 p 型有效摻雜濃度的降低。這會導致 p 型半導體和 p 型接觸性能的退化，導致電流和發光在樣品表面的均勻分布出現問題，最終

導致了光衰[27]

LED元件的出光量與元件接面溫度的關係如圖14所示。[28]當接面溫度升高時，藍、綠和白光LED 元件的出光量基本呈線性下降，但綠光LED出光量下降的速率比藍光、白光LED下降的速率快。

圖15是GaN基藍光LED峰值波長與PN接面溫度的關係曲線。[29]當PN接面溫度小於一定溫度時，隨pn接面溫度的升高峰值波長變短；當PN接面溫度高於一定溫度時，隨PN接面溫度的升高峰值波長又變長。對於目前商品化生產的白光LED（藍光晶片+螢光粉）來說，如果藍光波長發生改變，元件輸出白光的色度和色溫也將發生改變。

圖16是美國照明研究中心(Lighting Research Center)通過測試、概率統計得出的LED壽命與接面溫度關係圖。圖中的橫坐標是元件接面溫度，縱坐標是元件半衰期，單位是小時。元件半衰期是指LED元件輸出的光通量從初始值衰減到初始值的一半時所經歷的時間。因此，LED 元件的PN接面溫度對LED元件的光通量、波長、色度、元件壽命都存在直接影響。

如何將LED 元件的PN接面溫度控制在較好的操作使用範圍，是元件可靠度的重要討論議題。

## 2.2 CMP LED 之結構設計

本實驗為製造出一新型 LED，此 LED 結構有一研磨停止層(polishing stop layer)，再由研磨方式完全去除藍寶石基板，再將晶圓用電鍍方式，以銅為基板，CMP 製程的垂直結構發光二極體。

採用研磨方式完全去除藍寶石基板的關鍵在於在樣品表面生長一層研磨停止層 (polishing stop layer)，該研磨停止層的作用在於當樣品部分區域的藍寶石基板已經完全被移除而暴露出氮化鎵晶層時，能夠阻止對氮化鎵晶層的研磨，而其他藍寶石基板未被去除的區域則能夠不受影響繼續進行研磨，直到藍寶石基板被完全去除為止。選擇合適的研磨停止層是保證完全去除藍寶石基板而不損傷氮化鎵晶層的關鍵。

在高溫等離子體環境下生長鑽石層時對樣品元件的保護，本實驗採用二氧化矽層對整個樣品表面進行保護，因為鑽石層的生長溫度比較高，為了保護樣品的半導體元件性能，儘量減少鑽石生長對整個元件的光電特性產生的影響，但由於鑽石層生長在高溫環境，考慮到氮化鎵晶層的晶生長溫度，本實驗的鑽石層的生長溫度為 750 度。

因為是要製造整個半導體元件，樣品表面必須生長歐姆接觸層等結構，而這些區域是不能夠生長鑽石層的。選擇鑽石層的生長區域就很重要。本實驗在鑽石種子層生長(即晶種層)時採用光阻阻擋的辦法將不需要生長鑽石層的區域保護起來。本論文設計採用 CMP 的辦法完全移除藍寶石基板，化學機械平坦化是表面全局平坦化技術中的一種，既可以認為是化學增強型機械拋光也可以認為是機械增強型濕法化學蝕刻。該製程使用具有研磨性和腐蝕性的磨料，並配合使用拋光墊和支撐環。拋光墊的尺寸通常比晶片或需要研磨的樣品要大。拋光墊和晶片被一個可活動的拋光頭壓在一起，而塑膠的支撐環則用於保持晶片的位置。晶片和拋光墊同時轉動(通常是以相反的方向轉)，但是它們的中心並不重合。在這個過程中晶片表面的材料和不規則結構都被除去，從而達到平坦化

的目的。平面化後的晶片表面使得乾蝕刻法蝕刻中的圖樣的成型更加容易。平滑的晶片表面還使得使用更小的金屬圖樣成為可能，從而能夠提高集成度。

因為目前還沒有針對移除藍寶石基板的研磨液可供選擇，本實驗所採用的研磨液是根據藍寶石基板的實際情況自行配比並在實驗過程中不斷改善的。採用  $Al_2O_3$  作為有效的研磨顆粒，並使用有機溶液和調節溶液的 PH 值來提高整個研磨液的穩定性，避免研磨液的凝結與沉澱。本實驗採用的研磨液呈微鹼性，PH 值在 7-8 之間。選擇鹼性溶液的原因是[17]：

- a. 鹼性溶液對設備的腐蝕性較酸性溶液小
- b. 酸性溶液在研磨的過程中會產生離子污染，這種污染是很難清洗的
- c. 鹼性溶液有助於提高研磨液的穩定性。

本實驗採用氧化鋁顆粒 (Alumina) 作為化學機械研磨的研磨顆粒。在溶液中氧化鋁顆粒會發生如下的反應：



如上反應式所示， $\alpha$ -氧化鋁顆粒與水反應，形成水合  $\alpha$ -氧化鋁。水合  $\alpha$ -氧化鋁的硬度會低於  $\alpha$ -氧化鋁。同時，藍寶石基板 ( $Al_2O_3$ ) 和水合  $\alpha$ -氧化鋁與鹼性溶液反應，形成溶于水的  $AlO^{2-}$ 。

基本上，CMP 是藉由懸濁細小粒子的研磨液與具有彈性的研磨墊之間的相對運動，作用在晶片表面來達到平坦化或移除的效果的。研磨墊特性的不同，決定了研磨的均勻度。研磨墊在晶片表面移動時，接觸點粒子被壓在晶片表面，藉由晶片表面與粒子之間的滑

動摩擦而有磨耗的作用。

CMP 動力學可以用 Preston 方程來表示：[30]

$$\frac{\partial H}{\partial t} = K_p \cdot \frac{L}{S} \cdot \frac{\partial s}{\partial t} \quad (20)$$

其中： H：晶片表面形貌突出部分的高度

t：研磨時間

L：荷重（壓力）

S：面積

s：移動量

K<sub>p</sub>：Preston 常數（機台性能的參數）

圖 17 為本論文實驗採用 CMP 設備的示意圖。



### 2.3 CMP LED 之製程簡介

本實驗所採用的 GaN 磊晶片是以藍寶石(sapphire,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )為基板材料，如圖 18 所示。基板材料厚度在 420 微米左右。採用 AlN 作為基板與氮化鎵之間的緩衝層，然後成長非摻雜的氮化鎵 (undoped GaN) 約 2 微米厚度，Si 摻雜的 n 型氮化鎵約 2 微米，覆蓋有 5 對氮化銦鎵/氮化鎵(InGaN/GaN)每對約 15 納米的多層量子井結構(multiple quantum wells, MQWs)，最後是大約 1 微米左右厚的以鎂摻雜的 p 型氮化鎵薄膜。

本實驗設計的元件採用 NiAu 作為 p 型歐姆接觸，初期元件設計時，並沒有採用反射鏡製程，這是為了避免反射鏡層製程對整體製程的影響，降低製程的複雜性。因為垂直結構發光二極體的設計工作電流往往較大，一般設計工作電流在 350 毫安培或以上，因此採用氧化銦錫 (ITO) 透明電極可能會出現可靠性的問題。所以在元件設計上採用較為傳統的 NiAu 電極。

本實驗設計的元件採用銅基板來替代藍寶石基板。選擇銅作為導電導熱基板的主要原因在於銅的良好導電導熱性能，以及相對低的價格。採用電鍍銅的方法製造銅基板，而電鍍銅是一種相對比較穩定的製程，能夠降低製程的難度。採用銅基板所出現的一些問題會在今後的改善試驗中逐步改善。

n 型歐姆接觸採用的是 Ti/Al/Ti/Au 電極，其中 Au 層的厚度為 1.5 微米，這是為了方便打線和探針測試工作。

採用 CMP 辦法將藍寶石基板完全移除是本垂直結構發光二極體元件製作的關鍵，由於藍寶石基板在 2 英寸範圍內本身的厚度均勻性在 2-3 微米左右，而磊晶生長的厚度均勻性也有 1-2 微米左右，為了保證能夠完全去除藍寶石基板並且能夠不損傷到 GaN 磊晶層，本實驗採用了研磨停止層。當藍寶石基板被局部去除後，該區域的研磨停止層能夠阻止裸露出的氮化鎵磊晶層被進一步研磨去除，但又不影響其餘未去除藍寶石基板區域的研

磨進程。因為藍寶石材料的硬度指數為 9，為了保證能夠阻止研磨的同時，藍寶石基板的移除工作順利進行，研磨停止層的材料必須在硬度上高於藍寶石基板。本實驗採用工業級鑽石層來作為研磨停止層，保護局部露出來的氮化鎵晶層。採用此種辦法，能夠穩定的重複移除藍寶石基板。

本論文初始設計製程時只採用了 3 道光罩(mask)，如圖 19 所示。

1. 發光區域和乾蝕刻法蝕刻區域的製作 (MESA)；
2. 鑽石研磨停止層區域的製作和 p 型歐姆接觸區域的製作；
3. n 型氮化鎵乾蝕刻法蝕刻區域製作和 n 型歐姆接觸區及焊墊的製作。

為使研磨停止層能夠有效的工作，晶片設計中研磨組織層在晶片的發光區內也有生長，為使電流能夠均勻分布，在發光區內的研磨組織層並沒有連接起來形成閉路。但是後續的 CMP 研磨實驗發現在研磨停止層的尖端在藍寶石基板移除後容易出現微裂痕，導致元件漏電或失效。對晶片研磨停止層設計式樣的模擬應力分析證明了研磨組織層的尖端是應力集中區域。鑽石層模擬應力分析詳見本文 2-4 節。

因此本論文實驗改進了晶片的光罩設計，該進後的光罩變為 4 道光罩，晶片的設計也做了改進。新光罩包括：

1. 發光區域和乾蝕刻法蝕刻區域的製作 (MESA)；
2. 鑽石研磨停止層區域的製作和 p 型歐姆接觸區域的製作；
3. n 型氮化鎵乾蝕刻法蝕刻區域製作
4. n 型歐姆接觸區及焊墊的製作。

圖 20 為本論文設計的第二版光罩，在這版光罩中做了如下改進：

1. 減少晶片表面鑽石層的應力集中區域，取消了鑽石層尖端，將鑽石層連接起來形成閉合結構
2. 將切割道(cutting street)寬度從 110 微米增加到 300 微米

本製程所需要用到的設備包括電子式蒸鍍機 (e-beam evaporator)，PECVD，ICP，磁控濺射設備 (sputter)，曝光機，研磨減薄 (grinding)，拋光 (lapping)，CMP，測試設備等。

本垂直結構發光二極體的製作流程如下：

1. 發光區域和鑽石研磨停止層的製作；

(1) 樣品表面清洗，將 2 英寸晶片放入丙酮 (Acetone) 和異丙醇 (Isopropyl Alcohol, IPA) 有機溶劑內各以超聲波震盪器震盪 5 分鐘，這主要是為了去除晶片表面的油脂，有機物等雜質，之後再以去離子水 (de-ionized water, DI water) 沖洗，之後再以氮氣槍將晶片表面吹乾即完成清洗步驟。

(2) 二氧化矽蝕刻阻擋層生長，本製程採用等離子體輔助化學氣相沉積系統 (PECVD) 來製造二氧化矽蝕刻阻擋層。因為本製程所需要乾蝕刻法蝕刻的氮化鎵磊晶層深度在 5-6 微米左右，光阻光罩無法承受如此長時間的蝕刻過程，所以必須採用二氧化矽來作為蝕刻的阻擋層 (hard mask)，本製程生長的二氧化矽厚度為 1.4-1.5 微米。

(3) 曝光定義發光區域及乾蝕刻法蝕刻區域，整個曝光製程包括 HMDS 增黏劑的塗布和烘烤，光阻的塗布和烘烤，以及曝光顯影過程。

(4) 濕法蝕刻二氧化矽蝕刻阻止層，採用二氧化矽蝕刻液 (Buffered Oxide Etcher, BOE) 溶液在室溫下腐蝕二氧化矽蝕刻阻止層，並用去離子水沖洗 4 次後用氮氣槍吹乾。將晶片放入丙酮和異丙醇有機溶液內各以超聲波震盪器震盪 5 分鐘以去除二氧化矽表面

上的光阻，採用去離子水反復沖洗後用氮氣槍吹乾。

(5)乾蝕刻法蝕刻氮化鎵磊晶層，目前氮化鎵蝕刻採用乾蝕刻法蝕刻，本製程採用 ICP 乾蝕刻法蝕刻機蝕刻，化學反應氣體包括氯氣 ( $\text{Cl}_2$ )，氦氣 (He) 等。蝕刻深度為 5-6 微米。

(6)二氧化矽蝕刻阻止層去除，乾蝕刻法蝕刻後，採用 BOE 溶液完全去除二氧化矽蝕刻阻止層，並用去離子水反復沖洗後用氮氣槍吹乾。

(7)鈍化層生長，為了保護乾蝕刻法蝕刻後暴露出來的量子井，防止完成後的元件出現漏電的情況，需要在晶片的表面生長鈍化層保護。本製程採用 PECVD 生長二氧化矽/氮化矽鈍化層。其中  $\text{SiO}_2$  層厚度為 3000Å， $\text{SiN}_x$ :H 層的厚度為 1000Å。

(8)鑽石研磨停止層區域的製作，鑽石的硬度為 10，能夠在藍寶石完全去除的區域有效的保護暴露出來的 GaN 磊晶層，從而達到在 2 英寸晶片上完整去除藍寶石基板的目的。

(9)鈍化層窗口製作，採用乾蝕刻法蝕刻的辦法蝕刻二氧化矽/氮化矽鈍化層，將需要蒸鍍 p 型接觸金屬的區域暴露出來。

## 2. 製作 p 型歐姆接觸；

(1)製作 p 型歐姆接觸，採用電子束蒸鍍 (e-beam evaporator) 的方法蒸鍍 p 型歐姆接觸。GaN 為寬頻隙半導體材料，p 型氮化鎵具有相當高的功函數 (6.5eV)，所以也就需要相當高功函數的金屬材料與之匹配以減少接觸電阻和工作電壓，與 p 型氮化鎵功函數相近的金屬材料有鎳 (Ni, 5.15eV)，金 (Au, 5.1eV)，鈀 (Pd, 5.12eV)，鉑 (Pt, 5.65eV)，所以為了是電流能夠在氮化鎵表面均勻分佈，降低工作電壓，本製程採用 NiAu 為 p 型電極。採用電子束蒸鍍機 (e-beam evaporator) 蒸鍍，蒸鍍完成後將晶片浸沒入丙酮溶液之中做金屬剝離 (metal lift of) 後完成。

(2)金屬高溫融合 (alloy)，NiAu p 型接觸需要經由熱融合 (alloy) 才能達到最佳的

歐姆接觸 (ohmic contact) 不同的金屬組合和厚度需要不同的融合溫度。經由傳輸線模型 (transmission line model, TLM) 可以算出特殊接觸電阻 (specific contact resistance  $\rho_c$ ) 從而得知該金屬組合和厚度的最佳融合溫度。對於本實驗，最佳的融合溫度在 450C，氮氣環境下融合 20 分鐘。

### 3. 銅電鍍；

本實驗採用銅基板來替代藍寶石基板，達到提高元件的導熱性的目的，採用電鍍的辦法製作。

(1)電鍍預鍍層的製作，為了保證電鍍的順利進行，必須要在元件表面濺鍍一層連續的金屬層作為電鍍預鍍層。預鍍層必須和元件表面黏合很好才能保證電鍍出來的銅能夠與元件黏合很好。本實驗採用濺射的辦法製作預鍍層，以保證金屬層與元件的黏合，本實驗採用 Ti/Au 金屬層作為電鍍的預鍍層。(2)採用電鍍的辦法製造銅導電導熱基板以替代藍寶石基板。製造出來的銅基板厚度為 200 微米左右。

### 4. 藍寶石基板移除；

本實驗採用 3 個步驟將藍寶石基板完全移除，在初始階段採用比較快速的減薄，當藍寶石厚度減少到一定程度後，改為速度較慢的研磨，以減小藍寶石基板在移除過程中所產生的應力問題。最後當研磨到一定程度後，改由化學機械研磨 (CMP) 的辦法將藍寶石基板完全去除。

(1)研磨減薄 (grinding)，首先將元件用蠟固定在陶瓷研磨盤上。本實驗採用 NTS 的減薄設備將藍寶石基板從 420 微米左右減薄至 40 微米左右。

(2)拋光 (lapping)，當藍寶石基板的厚度減至 40 微米左右後，將陶瓷研磨盤移至 NTS 研磨設備繼續減薄。本實驗採用銅基研磨盤進行拋光，採用 6 微米金剛石粉含油基研磨液。研磨將藍寶石基板繼續減去 30 微米左右。

(3)化學機械研磨 (CMP)，當藍寶石基板被減至 10 微米左右，由於減薄產生的應力原因，用於發光二極體晶片生產的減薄設備已經不能再繼續對藍寶石基板進行減薄了。要完全移除藍寶石基板就需要使用化學機械研磨 (CMP)。主要是通過調節研磨液的 PH 值來實現的。研磨液中的金剛石顆粒大小為 1-3 微米。

5. n 型歐姆接觸區及焊墊的製作；

(1) 乾蝕刻法蝕刻 n 型歐姆區域，在藍寶石基板完全去除後首先暴露出來的是磊晶生長時的磊晶緩衝層和未摻雜氮化鎵層，要減小 n 型歐姆接觸電阻，降低工作電壓就必須將磊晶緩衝層和未摻雜的氮化鎵層蝕刻去除，蝕刻至 n 型摻雜氮化鎵層。本實驗採用乾蝕刻法蝕刻去除緩衝層和未摻雜層並採用光阻做阻擋層 (hard mask)。

(2)本實驗採用電子束蒸發 TiAlTiAu 作為 n 型歐姆接觸，蒸鍍完成後將元件浸入丙酮溶液中進行金屬剝離工作。製程示意圖如圖 21。

## 2.4 鑽石層應力模擬分析

由於多晶鑽石層是在高溫下生長的，生長的鑽石層在降至室溫的時候會經歷較大的應力。在減薄研磨去除藍寶石基板的過程中發現某些晶粒設計出現了多晶鑽石層脫落的現象。實驗中快速退火也會引發鑽石層脫落。為了研究不同的晶粒設計造成的鑽石層應力分佈情況，本實驗對多晶鑽石層在樣品表面的應力分佈情況做了模擬。

本論文採用 ABAQUS 軟件對樣品進行模擬分析。首先建立一個 2 英寸氮化鎵模型（沒有鑽石層）。如圖 22 所示，模擬假設只有樣品邊緣能夠接觸到基板，接觸區以紅線表示。這是因為在高溫下氮化鎵晶圓會出現變形翹曲 (warp)，只有樣品邊緣能夠接觸到基板。本模擬採用了長時間退火和短時間退火兩種退火方式來評估樣品表面的應力狀態。兩種不同退火方式的加熱曲線如圖 23 所示。表 1 是本模擬所採用的材料物理常數。

表 2 是 750 度退火條件下採用以上兩種不同退火方式的表面應力分佈模擬結果。可以看到在 750 下較長退火時間可以在樣品表面獲得較均勻的溫度和應力分佈。模擬選取了兩種晶粒設計進行應力分佈的模擬分析，這兩種晶粒設計分別是設計 a 在藍寶石移除後最常觀察到鑽石層脫落，設計 b 在藍寶石移除後最不常觀察到脫落的。如圖 24 所示。模擬使用的材料物理常數如表 1。模擬結果如表 3 所示：晶粒設計 a 的鑽石層尖端在鑽石層與藍寶石介面產生較高的應力為 3.9GPa，遠遠大於晶粒設計 b 的 2.3GPa。

此鑽石層與藍寶石介面的應力是鑽石層脫落的源頭，而此脫落現象會在樣品減薄研磨過程中生長。從而導致鑽石層完全脫落。從模擬結果可以得知在生長多晶鑽石層需要：

- 採取較長的退火時間以提高樣品表面溫度和應力分佈的均勻性
- 晶粒設計採用 B 設計，以降低鑽石層尖端的應力。

表 4 是 CMP 後在光學顯微鏡下觀察到的晶粒照片，氮化鎵晶層出現裂痕的位置與模擬顯示的應力分佈相當一致。

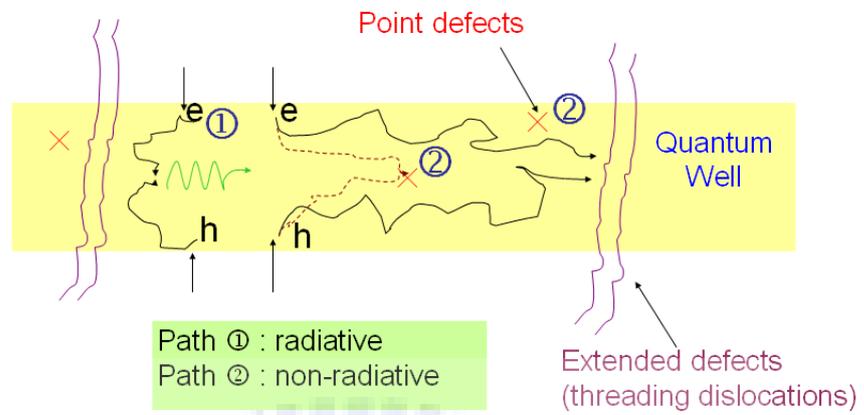


圖 11 材料中的輻射複合和非輻射複合

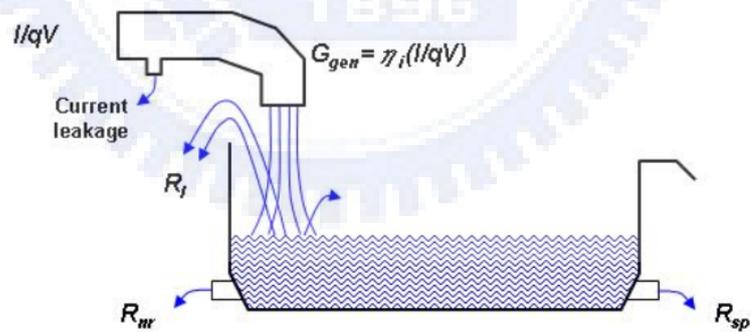


圖 12 主動層區域中載子注入 輻射複合, 非輻射複合及載子洩漏示意架構圖

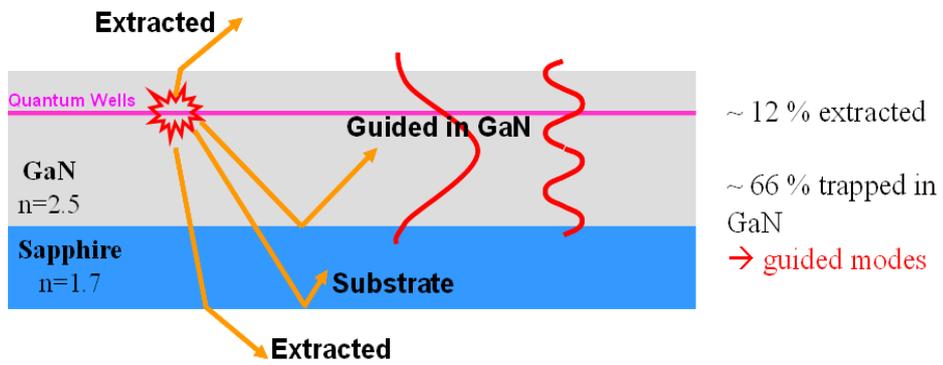


圖 13 氮化鎵發光二極體的光子發光路徑示意圖。

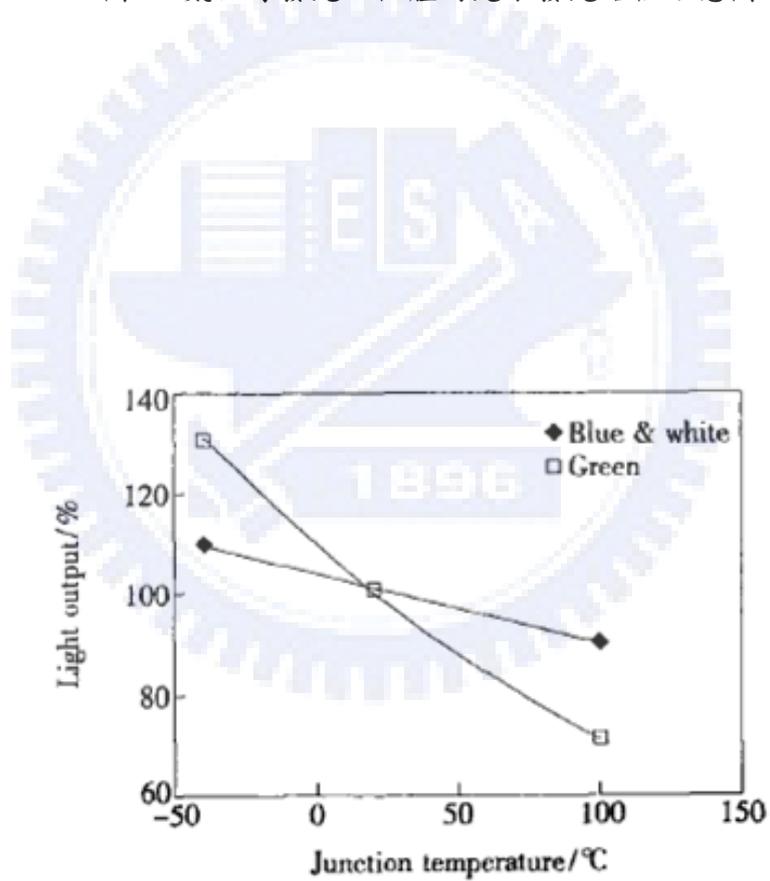


圖 14 LED 出光量與接面溫度的關係[28]

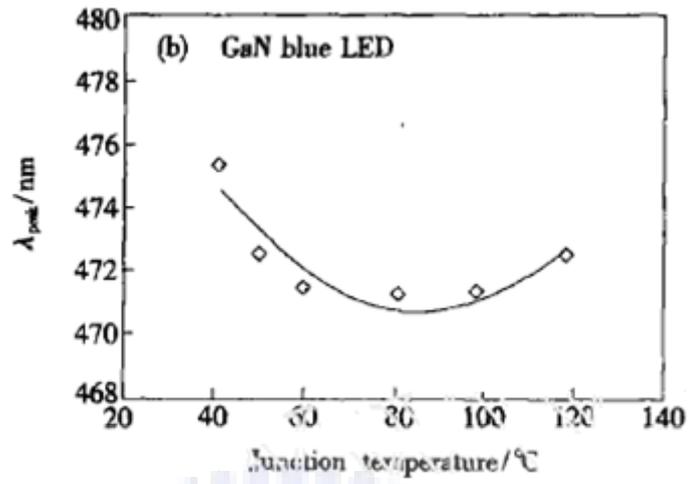


圖 15 峰值波長與接面溫度的關係[29]

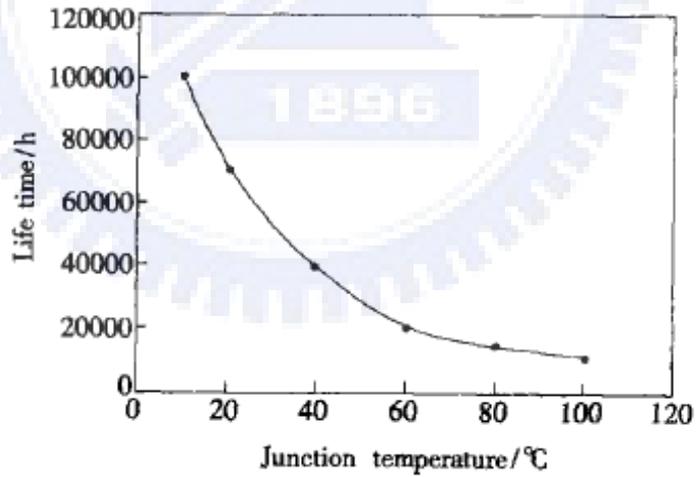


圖 16 LED 元件壽命與接面溫度的關係

資料來源：美國照明研究中心(Lighting Research Center)

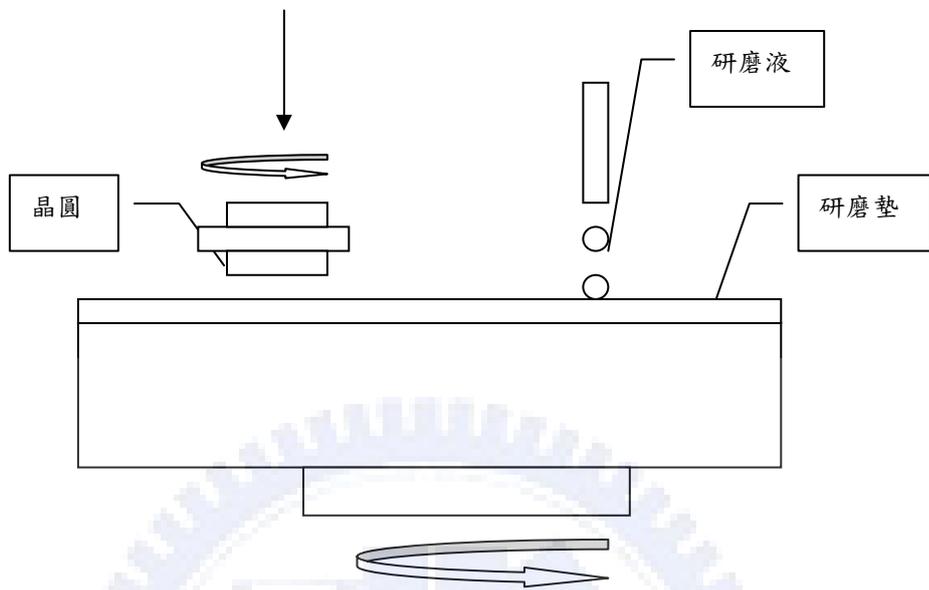


圖 17 CMP 示意圖

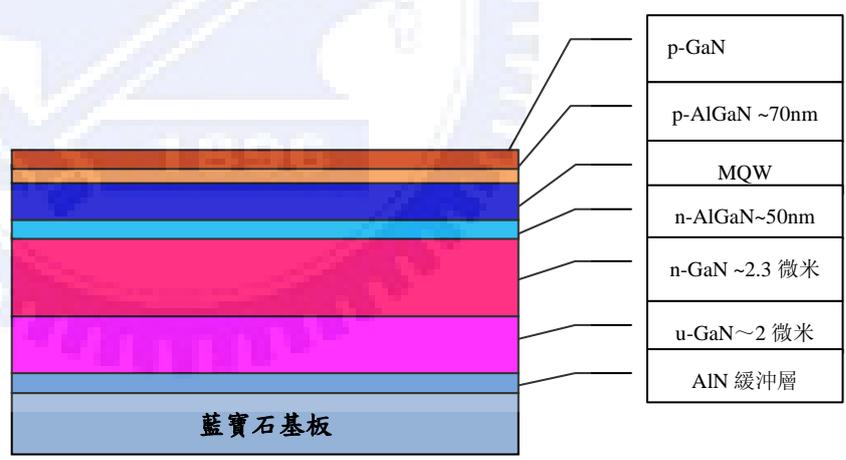
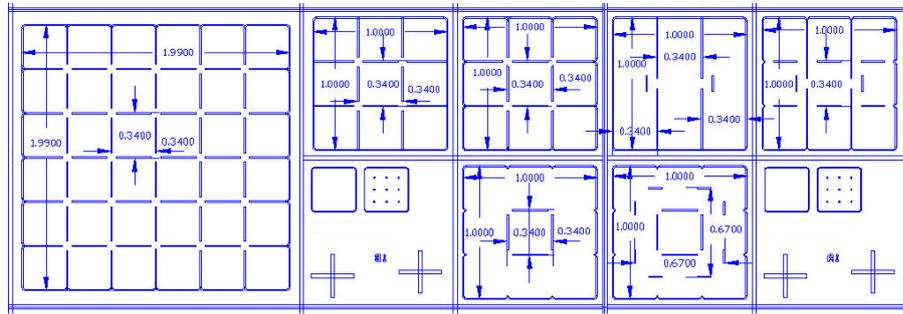


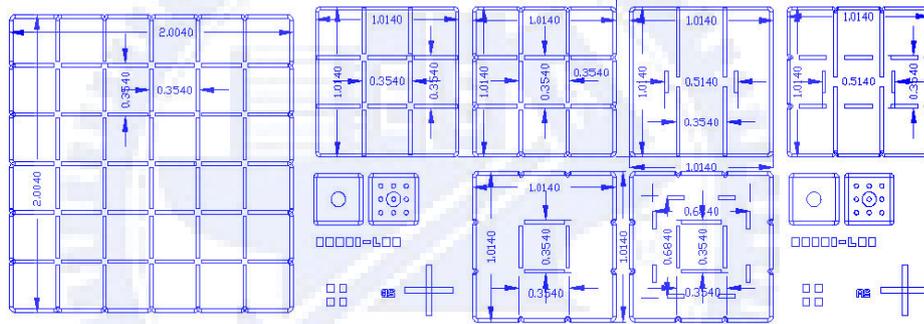
圖 18 晶圓的磊晶結構

資料來源：新世紀光電

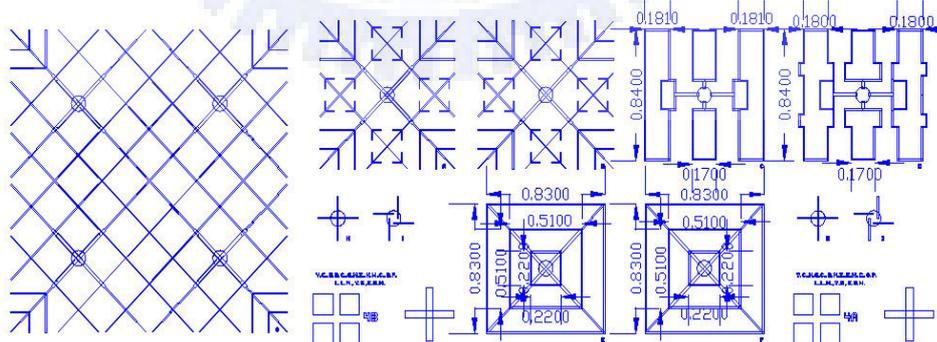
## 光罩設計



### 1. 發光區域和乾蝕刻法蝕刻區域 (MESA)

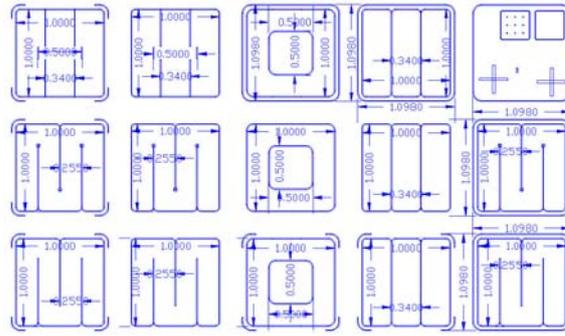


### 2. 鑽石研磨停止層區域的製作和 p 型歐姆接觸區域

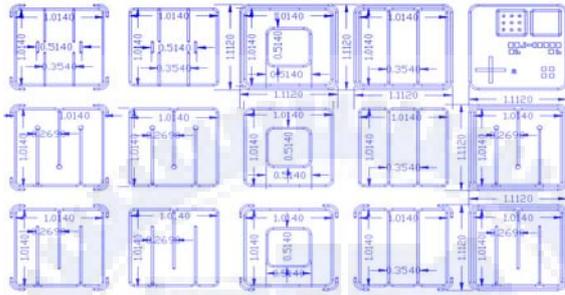


### 3. n 型氮化鎵乾蝕刻法蝕刻區域製作和 n 型歐姆接觸區及焊墊

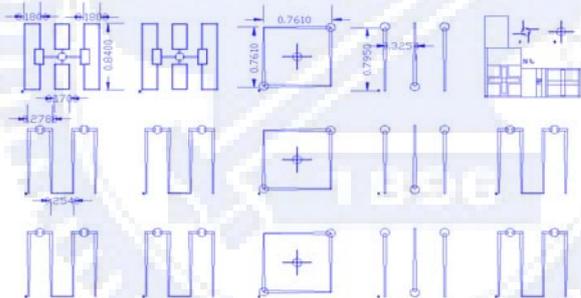
圖 19 CMP LED 第一版光罩



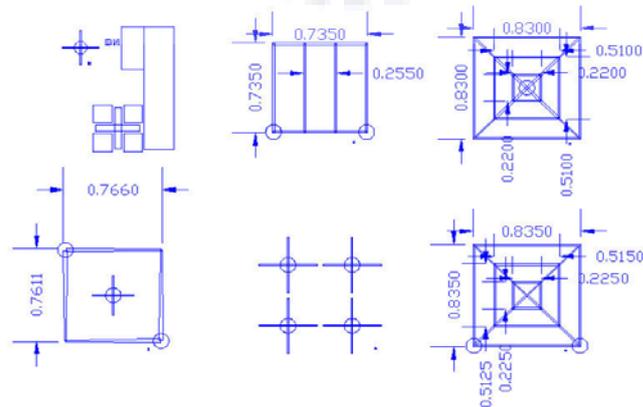
1. 發光區域和乾蝕刻法蝕刻區域的製作 (MESA)



2. 鑽石研磨停止層區域的製作和 p 型歐姆接觸區域



3. n 型氮化鎵乾蝕刻法蝕刻區域

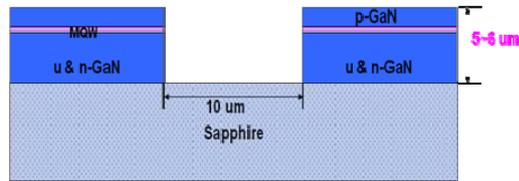


4. n 型歐姆接觸區及焊墊的製作。

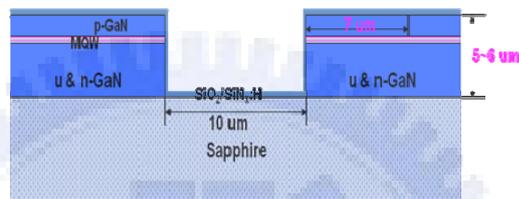
圖 20 CMP LED 第二版光罩

## 製程示意圖

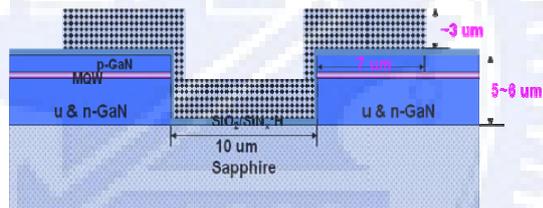
### 1. 發光區域和鑽石研磨停止層的製作



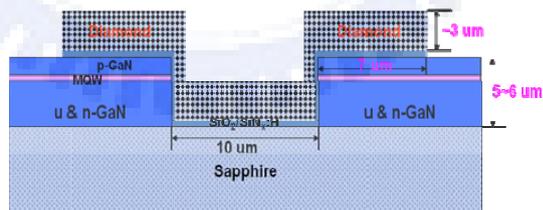
#### 鈍化層生長



#### 鑽石研磨停止層區域的製作

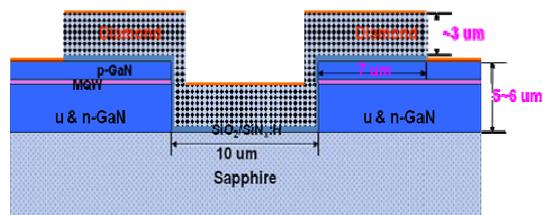


#### 鈍化層窗口製作



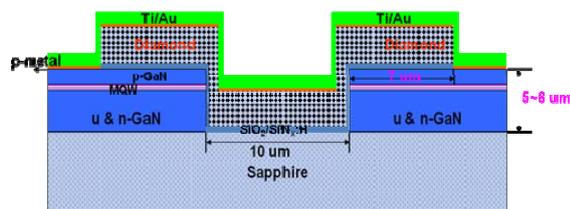
### 2. 製作 p 型歐姆接觸

#### p 型歐姆接觸區域的製作

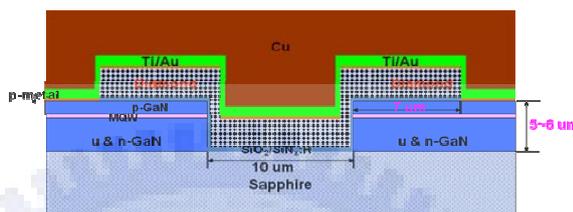


### 3 · 銅電鍍

#### 電鍍預鍍層的製作

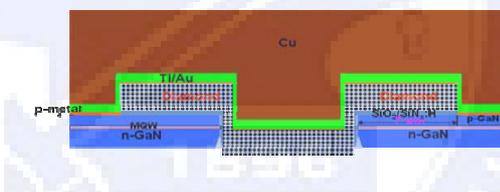


#### 銅電鍍



### 4 · 藍寶石基板移除

藍寶石基板完全去除後的元件示意圖如下：



### 5 · n 型歐姆接觸區及焊墊的製作

n 型氮化鎵乾蝕刻法蝕刻區域製作 n 型歐姆接觸區及焊墊的製作

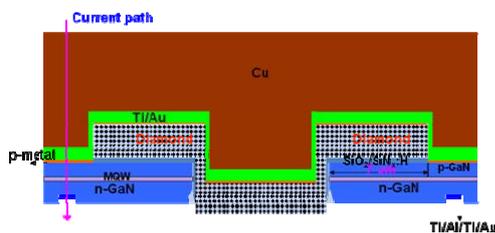


圖 21 CMP LED 之製程簡介

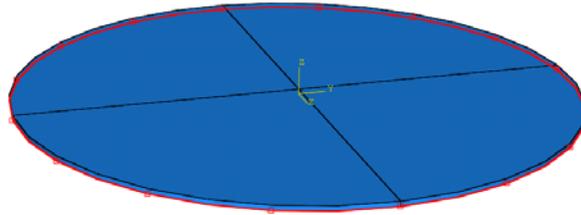


圖 22 2” 樣品模擬模型

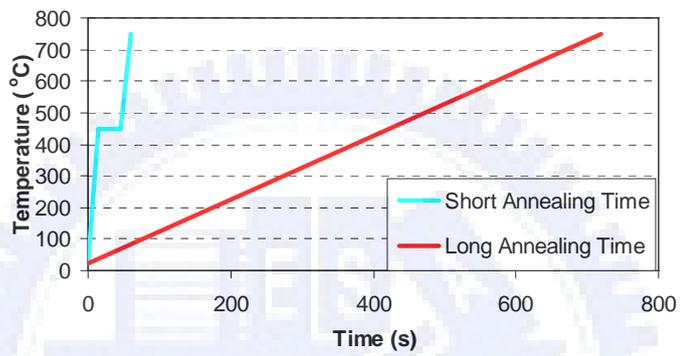
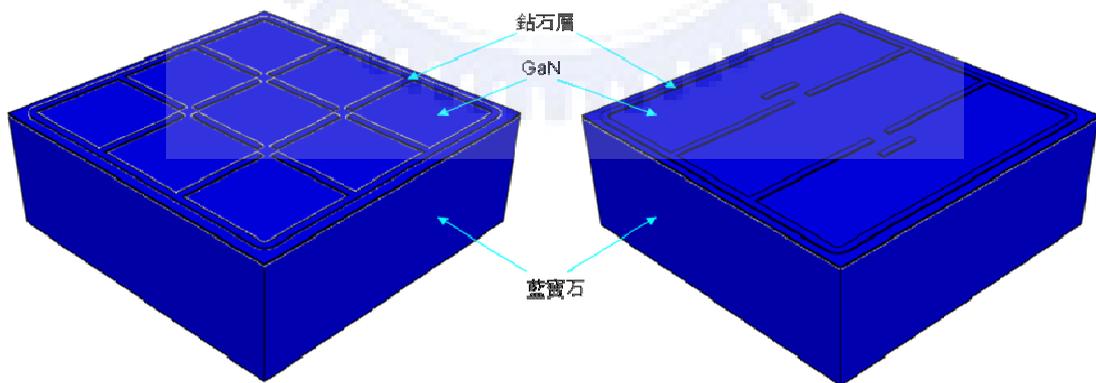


圖 23 模擬採用的加熱曲線



最常出現鑽石層脫落的晶粒設計

最不常出現晶粒脫落的晶粒設計

晶粒設計 a

晶粒設計 b

圖 24 模擬採用的兩種不同的晶粒設計

表 1 模擬採用的材料物理常數

	彈性模量 (GPa)	波森比	熱膨脹系 數 $10^{-6}/K$	密度 ( $kg/m^3$ )	熱容 (J/kgC)	導熱系數 (W/mC)
藍寶石	435	0.25	5.8	3980	761	32
鑽石	1000	0.2	1	3500	510	1500
氮化鎵	373	0.352	3.5	6100	490	187

表 2 750 度退火條件模擬結果

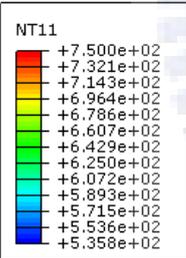
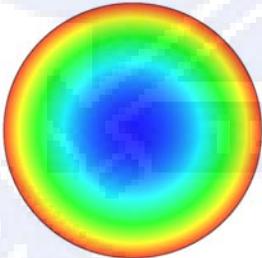
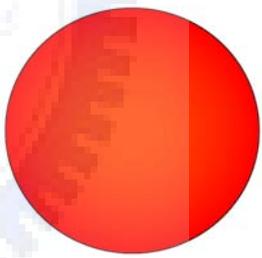
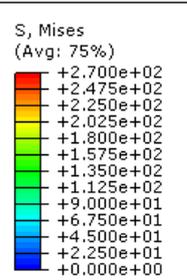
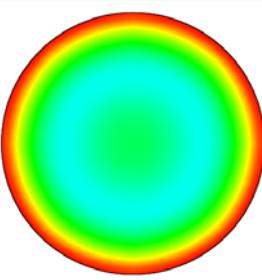
標度	表面溫度分佈	
	短時間退火	長時間退火
 <p>NT11</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>+7.500e+02</li> <li>+7.321e+02</li> <li>+7.143e+02</li> <li>+6.964e+02</li> <li>+6.786e+02</li> <li>+6.607e+02</li> <li>+6.429e+02</li> <li>+6.250e+02</li> <li>+6.072e+02</li> <li>+5.893e+02</li> <li>+5.715e+02</li> <li>+5.536e+02</li> <li>+5.358e+02</li> </ul>		
樣品表面溫度差	215 度	15 度
	表面 Mises Stress 分佈	
 <p>S, Mises (Avg: 75%)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>+2.700e+02</li> <li>+2.475e+02</li> <li>+2.250e+02</li> <li>+2.025e+02</li> <li>+1.800e+02</li> <li>+1.575e+02</li> <li>+1.350e+02</li> <li>+1.125e+02</li> <li>+9.000e+01</li> <li>+6.750e+01</li> <li>+4.500e+01</li> <li>+2.250e+01</li> <li>+0.000e+00</li> </ul>		
樣品表面應力差	269MPa	49Mpa

表 3 不同晶粒設計鑽石層應力模擬結果

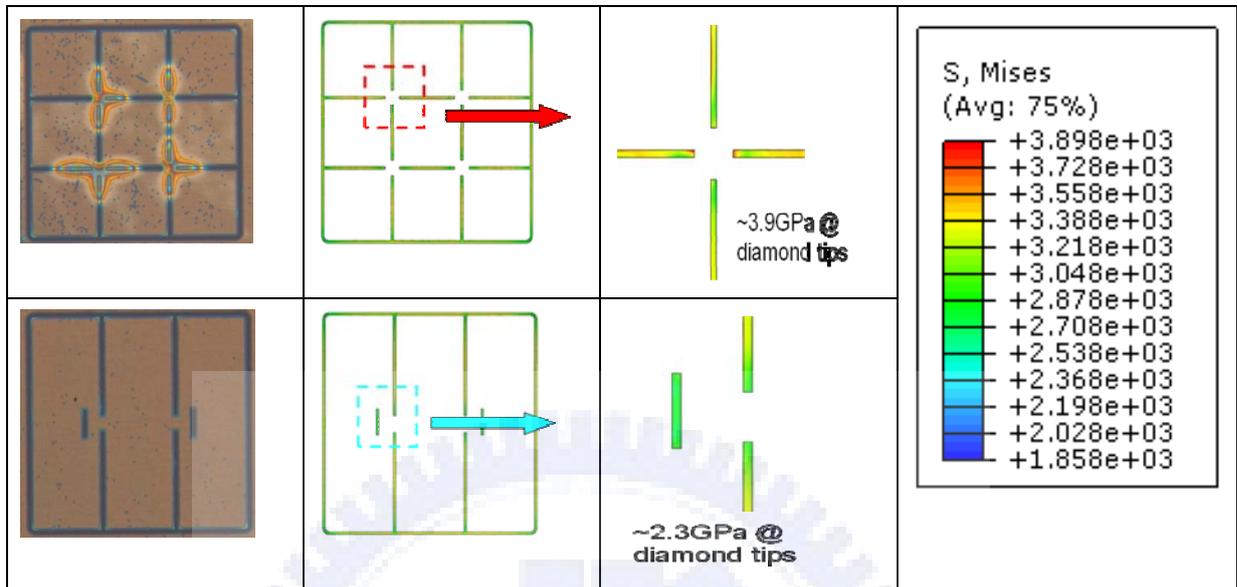
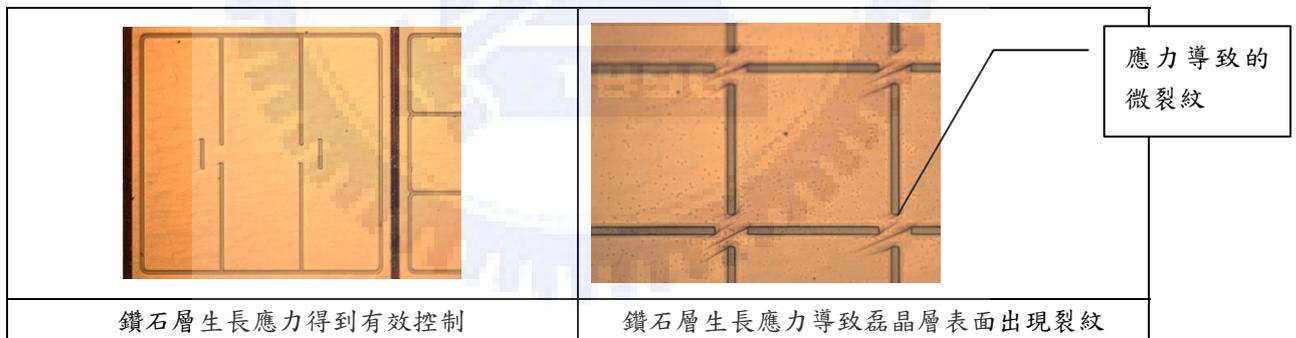


表 4 CMP 後晶粒出現裂縫與模擬結果相一致



## 三、 結果與討論

### 3.1 多晶鑽石層 (Poly-Diamond)

鑽石是已知材料中硬度最高的，其摩氏硬度達到 10，而藍寶石材料的硬度值為 9。所以鑽石能夠作為研磨停止層的材料。本論文採用多晶鑽石層作為研磨停止層的材料。圖 25 為生長在 Si 表面的多晶鑽石層硬度和彈性模量的測試結果。

#### 3.1.1 多晶鑽石層掃描電子顯微鏡 (SEM) 照片

圖 26 是在 GaN 樣品表面形成 3 微米厚的多晶鑽石層的掃描電子顯微鏡照片。圖片顯示多晶鑽石層能夠較好的生長在 GaN 樣品表面，其側壁傾角大於 85 度。照片也顯示出鑽石層生長的緻密性不夠，鑽石層表面能夠觀察到有空隙 (voids) 和裂縫存在，這種缺陷對 CMP 移除藍寶石基板的影響會在以下部分討論。

#### 3.1.2 晶種層生長

之前的研究證明鑽石無法在完全沒有缺陷或表面沒有鑽石晶種的樣品表面形成結晶核，即多晶鑽石層無法在沒有晶種的情況下生長。[31]

一般在樣品表面形成晶種的方法有

- 採用鑽石粉在樣品表面留下劃痕
- 將樣品與鑽石粉置入超聲波槽中，利用超聲波震蕩摩擦樣品表面
- 氫氣-甲烷等離子體中對樣品施加負的 DC 偏壓

本論文採用第二種方法在樣品表面製造晶種層。

圖 27 為晶種層的生長示意圖

步驟 a) 在樣品表面塗布光阻，採用黃光製程將需要生長多晶鑽石層的區域暴露出來。

本實驗採用 AZ5214 光阻，光阻的厚度為 1.4 微米。

步驟 b) 將樣品與鑽石粉同時置於超聲波槽中，利用超聲波震蕩使鑽石粉顆粒在樣品表面形成刮劃痕和殘留鑽石晶體。實驗採用的鑽石粉顆粒直徑大小為 6-12 微米。光阻保護不要生長多晶鑽石層區域不受到鑽石粉顆粒的作用。晶種層對於多晶鑽石層生正作用的幾種可能性：[31-33]

- 鑽石粉在樣品表面殘留有鑽石晶體
- 在樣品表面形成能量較高的表面形貌
- 在樣品表面形成缺陷
- 樣品表面形成碳化物等

如圖 28 所示，晶種的製造方法對於多晶鑽石層生長時形成結晶核密度有很大的影響。  
[32]

表 5 是不同晶種層處理方式與樣品表面形成的結晶核密度對應關係。

一般來說表面殘余的鑽石晶體密度 (residual diamond particle density, RDD) 越高，樣品在多晶鑽石生長時表面形成的成核中心密度 (diamond nucleation site density, NSD) 就越高。[31] 如圖 29 所示。

### 3.1.3 多晶鑽石層生長後樣品分析

本論文對生長了多晶鑽石層的樣品進行了一系列的分析，確認該製程能夠被應用於製造垂直結構晶片。由於多晶鑽石層在生長時經歷了長時間的高溫和氫氣環境，此生長過程對半導體樣品的影響是本論文關心的課題。

如圖 30 所示，在多晶鑽石層生長後。將覆蓋在 p 型歐姆接觸區域的鈍化層窗口打開，用探針在同一晶粒的 p 型歐姆接觸區域進行點測。電流源及測試設備為 HP4156 半導體特性測試機。

測試結果顯示樣品在 30V 測試電壓下不發光，電流在 nA 級別。顯示樣品的半導體特性受到一定程度的損傷。這是因為在高溫生長過程中，生長環境中的氫氣與氮化鎵磊晶中的 p 型鎂摻雜產生了作用，導致 p 型有效摻雜濃度降低。

為了證明此作用存在，本論文將樣品置於 750 度氫氣環境下退火，以去除 p 型氮化鎵中的氫，達到活化 p 摻雜的作用。退火後的樣品進行如上相同的測試發現，在 30V 的測試條件下，樣品可以發光，電流增加至微安層級。

表 6 為退火活化前後樣品電特性的對比。本論文也發現在氫氣環境中退火並不能完全恢復樣品的電特性，顯示除了鈍化以外，在生長過程中還有別的反應發生。高溫及氫氣氫生長過程對樣品的影響還需要進行進一步的實驗來確認。

### 3.1.4 鈍化層對鑽石層生長的影響

本論文對樣品氧化矽/氮化矽 ( $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 鈍化層在多晶鑽石層生長中出現破損區域進行了進一步的觀察，如圖 31，從圖中我們可以清楚的發現相對於鈍化層破損區域成份分析中出現了鋁 (Al)，顯示該區域氮化鎵在高溫製程過程中出現分解，從而露出了氮化鋁鎵 (AlGaIn) 和氮化鎵。而鈍化層保護完好區域則沒有發現氮化鎵分解的跡象。

此前研究證明氮化鎵在超過 600 攝氏度的環境下即會出現分解反應。[22]這也證明在多晶鑽石層生長製程中鈍化層製程對樣品的保護十分重要。

### 3.1.5 鑽石層生長質量研究

多晶鑽石層在溝道中會生長出現緻密性問題，此鬆散的鑽石層結構會導致應力不均勻從而在完全移除藍寶石基板後在氮化鎵表面出現裂痕。

造成這種情況的原因有：

- 溝道中晶種層生長不夠緻密導致多晶鑽石層生長出現疏鬆
- 在晶種層生長完畢後去除光阻保護層時，採用了超聲波去光阻，導致部分溝道中的晶種同時被去除

通過改善晶種層生長製程以及不採用超聲波去光阻製程，基本能夠消除這個問題。圖 32 顯示在出現鑽石層生長疏鬆的區域在 CMP 移除氮化鎵基板後出現裂痕。多晶鑽石層在樣品表面的生長選擇性也很重要。由於本論文實驗在製造晶種層時採用光阻保護非多晶鑽石層生長區域。而晶種層製造需要在超聲波槽中以超聲波震蕩鑽石粉顆粒以對樣品表面產生摩擦與劃痕，而在這個過程中，如果超聲波的功率過大，鑽石粉顆粒會破壞光阻，在樣品表面留下劃痕或殘留顆粒，導致鑽石層生長選擇性出現問題。如圖 33 所示，多晶鑽石生長在非生長區域，生長在非生長區域的多晶鑽石會導致後續生長的金屬層出現黏附性的問題，也會阻擋晶粒發出的亮光，導致製造出來的晶粒亮度偏低。。

## 3.2 CMP 研磨去除藍寶石基板

### 3.2.1 藍寶石基板移除

本論文嘗試各種不同的化學機械拋光方法和條件，設法在整個 2” 晶圓上移除藍寶石基板，並且多次重複了實驗。

CMP 移除藍寶石基板的流程如下：

1. 上蠟：首先用研磨臘將晶圓固定在 6” 陶瓷研磨盤上。陶瓷研磨盤在熱板上被加熱到 110 度。晶圓固定好後陶瓷研磨盤冷卻至室溫。
2. 減薄 (grinding)：然後採用 NTS 3 片減薄機 (grinding machine) 將藍寶石基板減薄 380 微米。減薄採用鑽石砂輪盤以及製程冷卻水 (PCW) 降溫。
3. 研磨 (lapping)：減薄後的樣品使用 NTS 研磨機 (lapping machine) 將藍寶石基板厚度減少 30 微米。研磨採用銅基研磨盤以及 6 微米鑽石研磨液。
4. 化學機械研磨-1 (CMP-1)：減薄研磨後的藍寶石基板厚度大約在 10 微米左右。此時已經不能夠使用標準的減薄研磨製程移除藍寶石基板。本論文採用化學機械研磨的方法繼續移除藍寶石基板。本論文採用 Logitech PM5 設備進行 CMP 製程，並採用 Rohm Hass 研磨墊。第一輪化學機械研磨使用 3 微米 Alumina 研磨液進行研磨，時間為 9.5 小時。
5. 化學機械研磨-2 (CMP-2)：經歷第一輪的化學機械研磨後，有部分區域的藍寶石基板已經完全被移除，GaN 磊晶層開始出現。第二輪 CMP 在設備及研磨墊不更換的情況下，使用 1 微米 Alumina 研磨液進行研磨，時間為 8.5 小時，直至藍寶石基板完全被去除。

圖 34 是 Logitech PM5 CMP 設備及 CMP 進行時配重和研磨液滴入方式的示意照片。

本實驗在藍寶石基板移除過程中的每個步驟都對樣品進行了厚度測試，測試每個移除

步驟樣品的厚度及均勻性。

厚度測試採用在樣品表面取 5 點進行厚度測試，取樣點在樣品上的位置如圖 35。

表 7 是各步驟樣品表面厚度測試結果。從表 7 數據可以得知：

- 研磨停止層有效。當測試點 1, 4, 5 區域的藍寶石基板被完全去除後，研磨停止層能夠有效的阻擋暴露出來的氮化鎵晶層被進一步移除，直至整個藍寶石基板被完全移除。這也是本論文實驗能夠重復去除藍寶石基板的關鍵。
- 整體研磨厚度均勻性控制很好，基本都能在 5% 以下。較好的厚度均勻性控制能夠有效的減少研磨時出現的應力問題，減少樣品出現裂痕的幾率。

如圖 36 所示，藍寶石基板完全移除後的顯微鏡照片證實 CMP 後研磨停止層保持完好，晶粒保持完整，表面沒有裂痕等損傷。顯示研磨停止層在 CMP 過程中對 GaN 晶層的保護是有效的。

表 8 顯示了整個藍寶石基板移除過程中，藍寶石逐漸減薄，GaN 晶層逐步暴露的過程。

### 3.2.2 CMP 後清洗

由於 CMP 研磨液 (slurry) 中存在的大量的及其微小的顆粒，本實驗所使用的研磨液中氧化鋁 (Alumina) 顆粒為 1-3 微米。使得 CMP 後的清洗十分重要和困難。由於本實驗中藍寶石移除後，氮化鎵磊晶片是黏附在金屬導電導熱基板上，很難採用化學清洗的辦法來去除晶片表面遺留下來的研磨液顆粒殘餘，本實驗採用在丙酮溶液中超聲振動的辦法能夠基本去除晶片表面的小顆粒，但仍然需要做進一步的製程改善工作。圖 37 顯示未被完全去除乾淨的 CMP 研磨液顆粒聚集在鑽石層邊緣。

### 3.2.3 SIMS 測試結果

為了確認本論文 CMP 實驗是否將藍寶石基板完全去除，我們將 CMP 去除藍寶石基板的樣品進行二次離子質譜術 (secondary ion mass spectrometry, SIMS) 成分分析。本論文的 SIMS 實驗是在香港科技大學 (Hongkong University of Science & Technology, HKUST) 完成的。圖 38 是 CMP 移除藍寶石基板前後的元件結構對比示意圖。本實驗設計的 SIMS 測試從藍寶石移除的 n 型 GaN 面開始，穿越含 In 的量子井以及 Mg 摻雜的 p 型 GaN 層直至銅基板。圖 39 顯示的是本 SIMS 測試的取樣點。圖 40 是 SIMS 測試結果。如圖 40，代表 Al 元素的信號在樣品表面及 n-GaN 區域一直處於處於背景噪聲水平。Al 元素信號在接近量子井時開始升高，這與外延結構中 n-AlGaIn 以及量子井結構中的 AlGaIn，量子井後的 p-AlGaIn 相符合。本 SIMS 結果中 O 信號較高是因為此次 SIMS 實驗採用的是氧等離子體轟擊。而由於在氧等離子體環境下探測矽 (Si) 元素非常困難，因此矽元素信號在整個 n-GaN 區間內處於無法讀出的現象。

### 3.3 元件之元件特性

本論文製造的晶粒進行了測試，樣品能夠均勻的發光。如圖 41 所示，晶粒在 5mA 的驅動電流下均勻發光的照片。本實驗測試結果也發現在氮氣環境下退火活化只能有限度的恢復半導體樣品的電特性，長時間在高溫及氫氣環境下生長對半導體樣品的特性影響是很大的。從測試結果可以看到，目前製造的晶粒正向電壓均偏大，在 20mA 的時候達到 6V 左右，遠遠大於普通標準晶片 20mA 時 3.0-3.2V 的標準。造成開啟電壓高的原因正在研究中，並且在 n 型歐姆接觸上實施了一系列的實驗。造成正向電壓非常高最可能的原因是由於多晶鑽石層高溫生長造成 p 型 GaN 磊晶層的退化。確認這個原因仍然需要進一步的實驗。

圖 42 是測得晶粒的 I-V 曲線，20mA 時的正向電壓仍然偏高，是今後實驗改進的努力方向。

圖 43 是採用 CMP 製造的垂直結構發光二極管一普通標準發光二極管 I-V 測試結果對比，顯示在 I-V 特性上仍然有差距，需要進一步改進。[34]測試也證明晶粒的反向漏電特性是正常的。如圖 44 所示。

測試時也發現當多晶鑽石層生長選擇性出現問題的時候，在非鑽石層生長區域生長的多晶鑽石會吸收發出的光造成晶粒亮度偏低，如圖 45 所示。所以多晶鑽石層生長時的選擇性控制是整個鑽石層生長製程中很關鍵的一步。

### 3.4 類鑽石碳層(diamond like carbon, DLC)

由於多晶鑽石層生長過程經歷了長時間的高溫和氫氣氣氛。這種生長過程對於半導體樣品的光電特性影響很大。為了消除多晶鑽石層高溫製程對樣品的影響，提高製造出來的晶粒特性，本論文另研究了一種能夠替代多晶鑽石作為研磨停止層的材料，就是類鑽石碳(diamond like carbon, DLC)。

#### 3.4.1 DLC 材料生長

表 9 是兩種不同材料製造方法的比較。DLC 能夠在較低的溫度下生長成膜，這就大大降低了整體製程的難度和複雜性。[35]本論文採用真空陰極弧沉積法(Filtered Cathode Vacuum Arc, FCVA)生長類鑽石碳(DLC)。生長 DLC 材料的設備如圖 46 所示。

本論文首先研究了 DLC 生長是樣品表面的溫度。將一組溫度探測模塊貼在一片晶片上，並放入 FCVA 設備腔內模擬整個 DLC 生長過程。去除溫度探測模塊，模塊溫度顯示區域變黑的部分會指出整個製程所經歷的最高溫度。實驗測試結果如圖 47 所示。

測試顯示，DLC 生長時樣品表面溫度最高不超過 160 度，這樣的生長溫度是遠遠低於多晶鑽石層的生長溫度。能夠有效的消除多晶鑽石層生長時由於長時間高溫生長所帶來的問題。

### 3.4.2 DLC 材料分析

圖 48 是 DLC 材料生長後，樣品表面電子顯微鏡 (SEM) 照片，可以看到 DLC 薄膜在樣品的表面覆蓋性和緻密性都很好。

如圖 49 所示，本實驗生長的 DLC 包括 3 層：硬質 DLC，軟質 DLC，Ti 金屬層。硬質 DLC 因為硬度高是研磨停止層，但是硬質 DLC 的黏附性很差，軟質 DLC 作為後續薄膜生長的過渡有較好的黏附性，而鈦金屬層作為黏結層保證整個 DLC 結構與後續生長薄膜的黏附性。

### 3.4.3 多晶鑽石層與 DLC 層對比

表 10 是多晶鑽石層製程與 DLC 層製程製程比較。從表中可以得知，這兩種生長製程在 p 歐姆接觸生長順序上有所不同，這是因為

- DLC 薄膜在高溫下會出現於樣品表面脫落 (peeling) 的現象。如圖 50，為經歷 12 分鐘 550 度退火後，DLC 層從樣品表面脫落的顯微鏡照片。因此本實驗在生長 DLC 研磨停止層之前先進行 p 型金屬的蒸鍍與融合。
- 多晶鑽石層製程的高溫會使 p 型歐姆接觸失效

DLC 製程取消了晶種層，大大簡化了製程的複雜性，但由於 DLC 是帶光阻生長，且生長溫度是在 150 度左右，選擇合適的剝離光阻是製程是否成功的關鍵。由於 DLC 生長在低溫下進行，因此生長後的樣品無需進行退火活化。

總體而言，由於 DLC 生長製程具有生長溫度低，製程較簡單的特點，是生長研磨停止層的較好的選擇。多晶鑽石層製程也有一定的改善空間，需要進一步實驗。

#### 3.4.4 DLC 元件之元件特性

採用 DLC 為研磨停止層的元件在經過 CMP 移除藍寶石基板後，本論文對樣品在探針臺上進行點測。測試採用的是 HP4156 半導體特性測試儀。圖 51 是採用 DLC 為研磨停止層的樣品點亮後的照片。由於還沒有對未摻雜的 GaN 緩沖層進行蝕刻去除和製作 n 型歐姆接觸，電流在 GaN 磊晶表面的分布不均勻，樣品表面的發光亮度不一致有部分區域較暗。

樣品的 I-V 測試結果如圖 52。從樣品的 I-V 曲線上我們可以看出，樣品在 20mA 下的正向電壓為 4.12V，遠遠低於多晶鑽石層為研磨停止層樣品的 6V。而且由於該樣品還沒有蝕刻為摻雜的 GaN 磊晶層以及蒸鍍 n 型歐姆接觸，實際完成後的元件在 20mA 時的正向電壓還有進一步下降的空間。顯示 DLC 的低溫生長製程對於樣品的損傷會比較小，所完成的元件具有較好的元件特性。



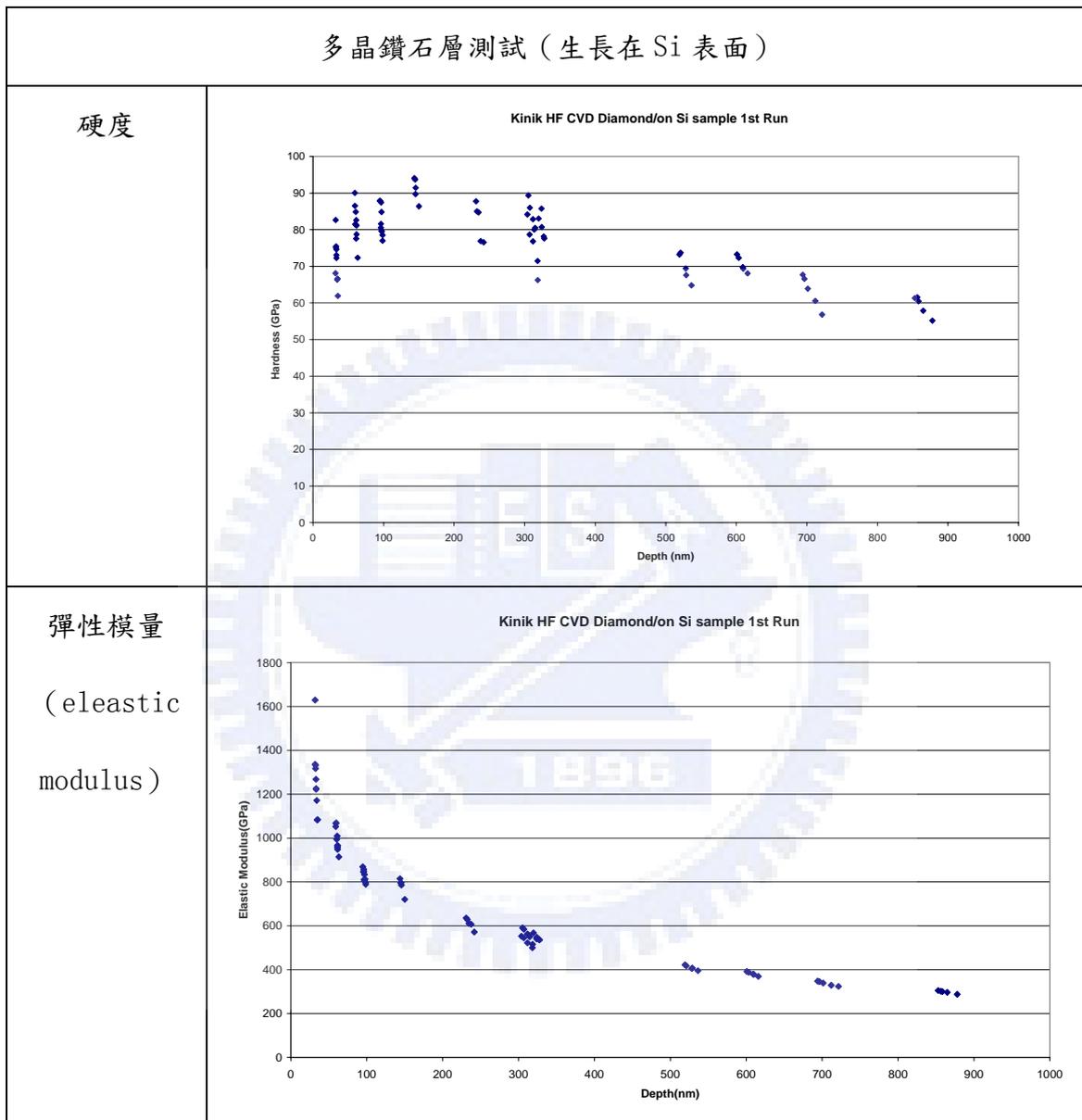


圖 25 生長在 Si 上的多晶鑽石層硬度及彈性模量測試結果

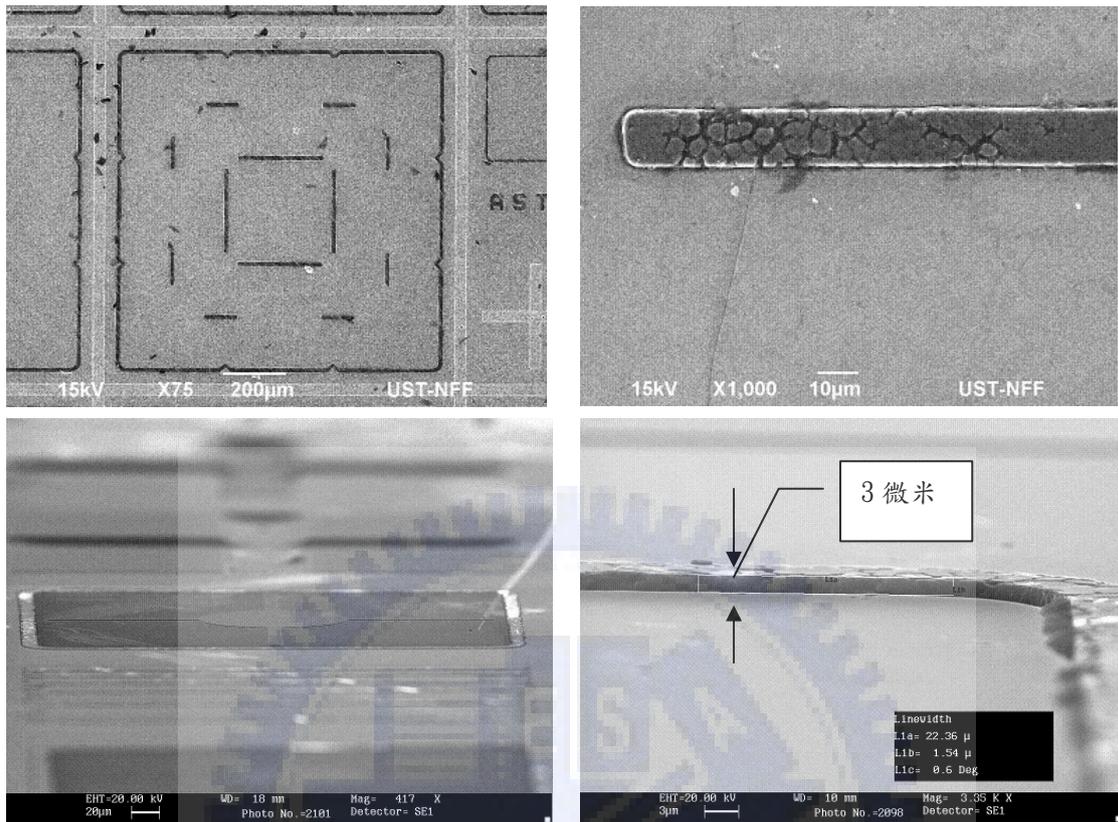
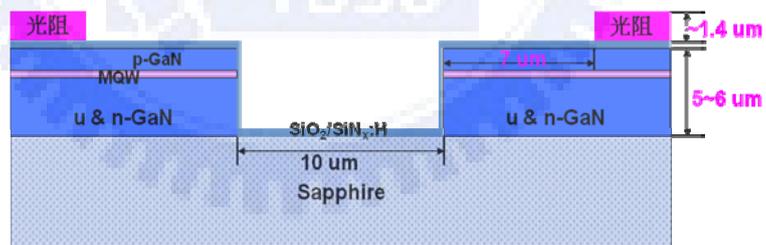
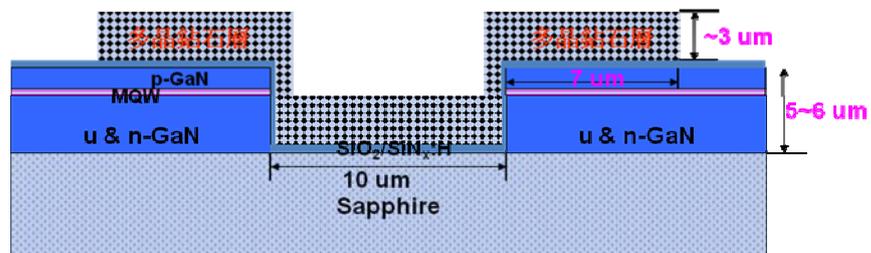


圖 26 多晶鑽石層在 GaN 表面生長後的照片



a) 晶種層曝光



b) 晶種層生長

圖 27 晶種層生長示意圖

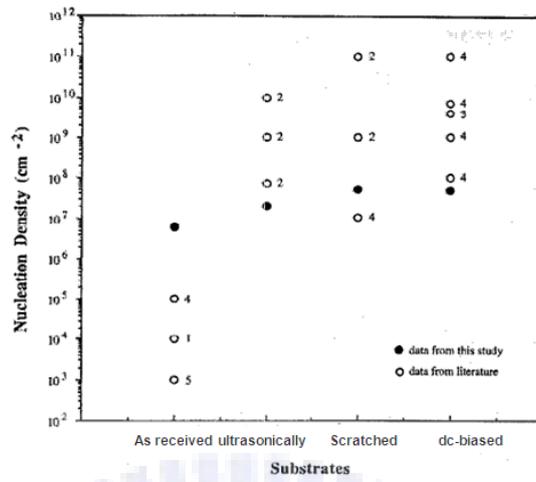


圖 28 多晶鑽石生長樣品表面成核密度與樣品生長前處理的關係[32]

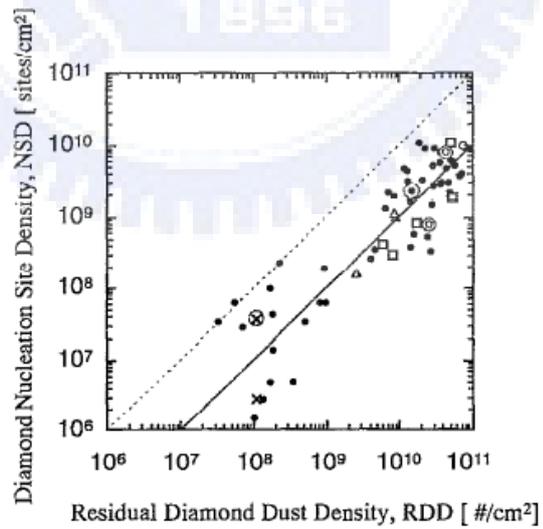


圖 29 樣品表面殘餘鑽石晶體密度與鑽石生長成核密度關係[31]

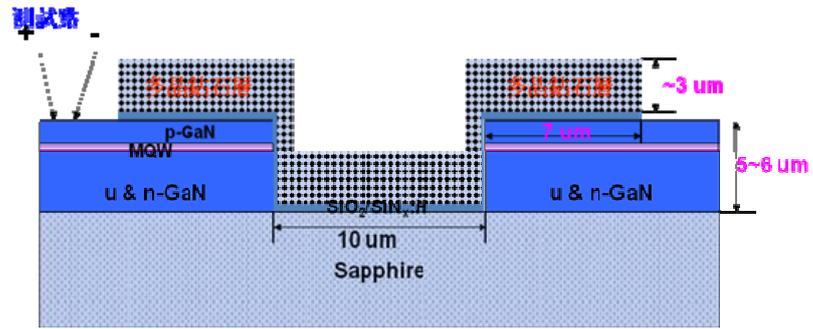
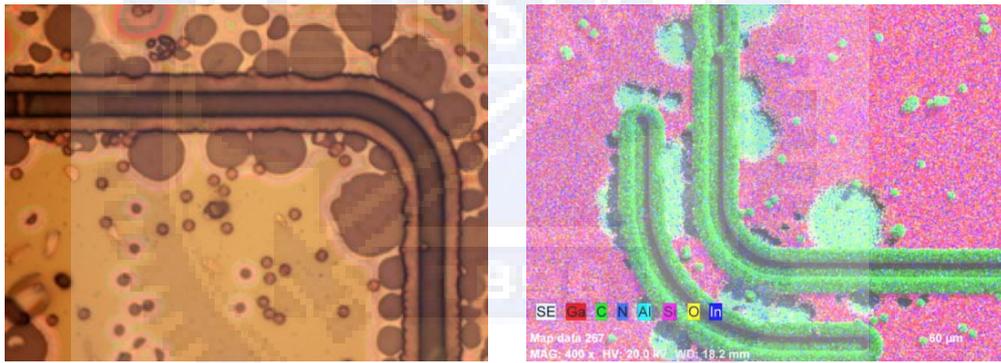


圖 30 p-p 電性測試示意圖



鈍化層破損區域的顯微鏡照片

鈍化層破損區域的 EDX 分析結果

圖 31 鈍化層破損區域鑽石層生長後分析

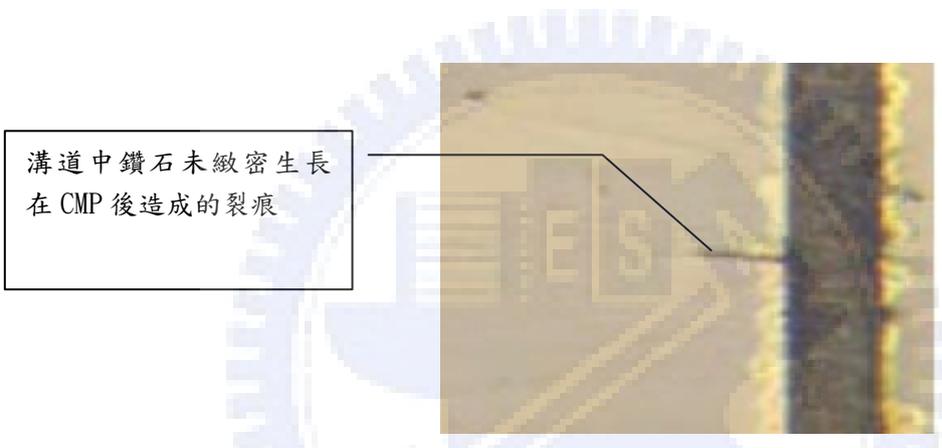
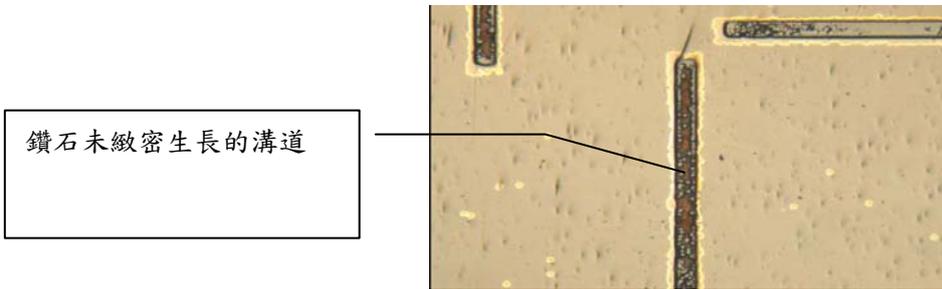


圖 32 鑽石層生長疏鬆區域會造成藍寶石基板移除後表面裂痕

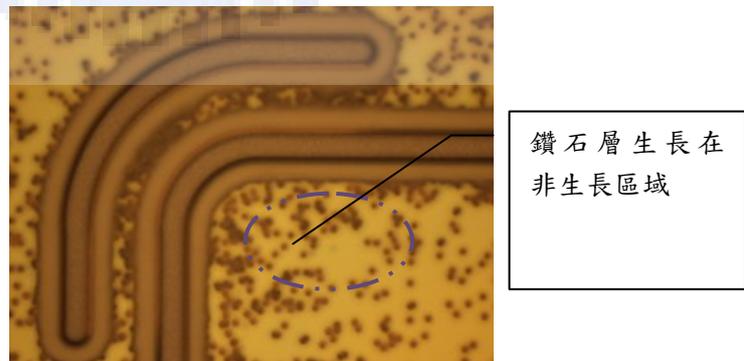


圖 33 在非鑽石層生長區域生長的鑽石



圖 34 Logitech PM5 CMP 設備

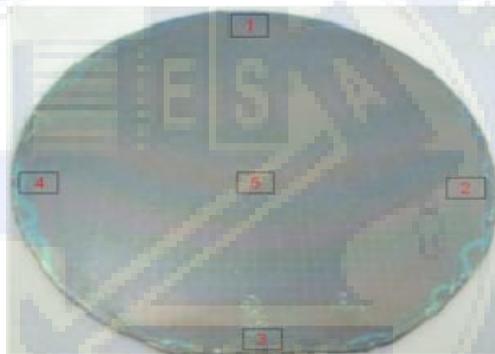


圖 35 厚度測試取樣點在樣品上的位置

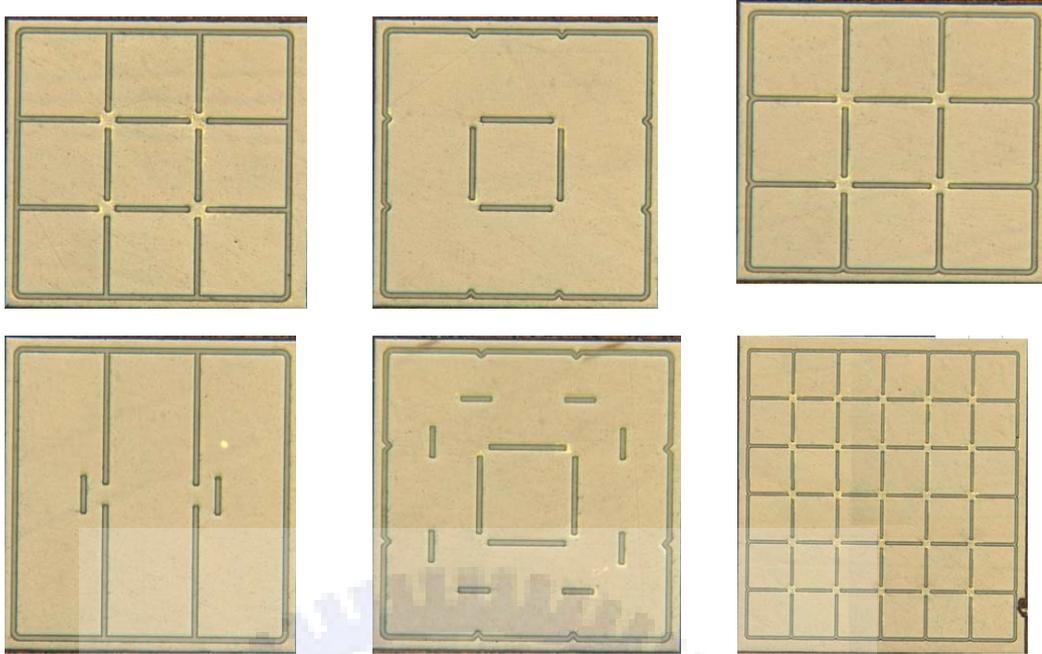


圖 36 CMP 完成後的晶粒顯微鏡照片

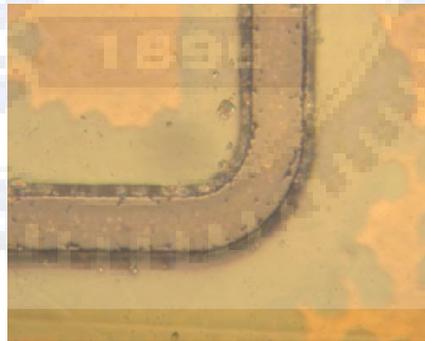


圖 37 未被去除的研磨顆粒污染

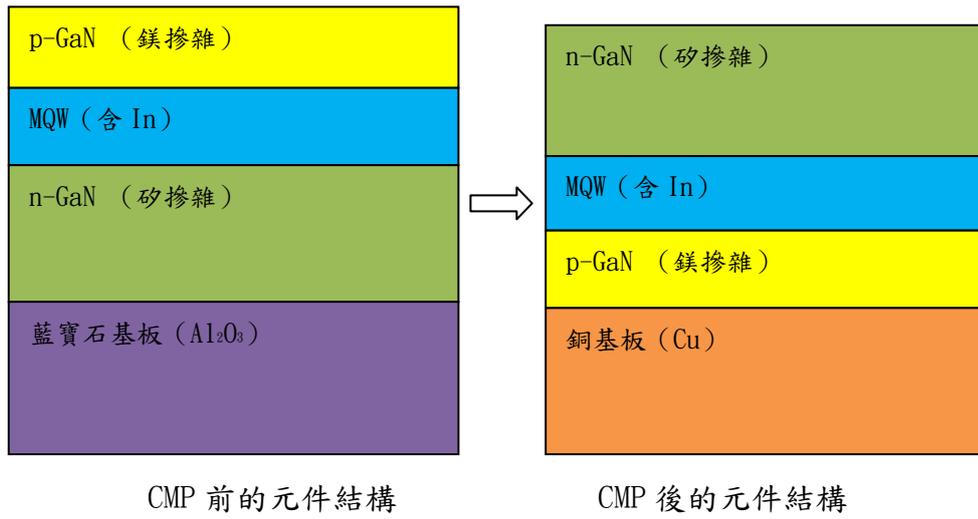


圖 38 CMP 前後元件結構對比

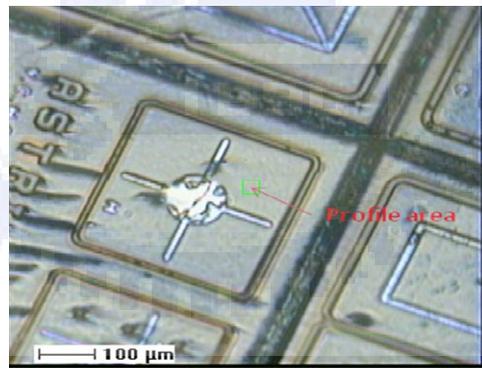


圖 39 SIMS 取樣點示意圖

Sample Parameter	Analysis Parameter	Sputter Parameter	 <small>ION Technology Micro-Sputter</small>
Sample:	PI: B1	PI: Q2	
Origin:	Energy: 25 keV	Energy: 3 keV	
Polarity: positive	Current: 1.00 pA	Current: 28.00 nA	
File: GA5_111.tfd	Area: 29.3x29.3 $\mu\text{m}^2$	Area: 120.0x120.0 $\mu\text{m}^2$	
Comments: ; ;			

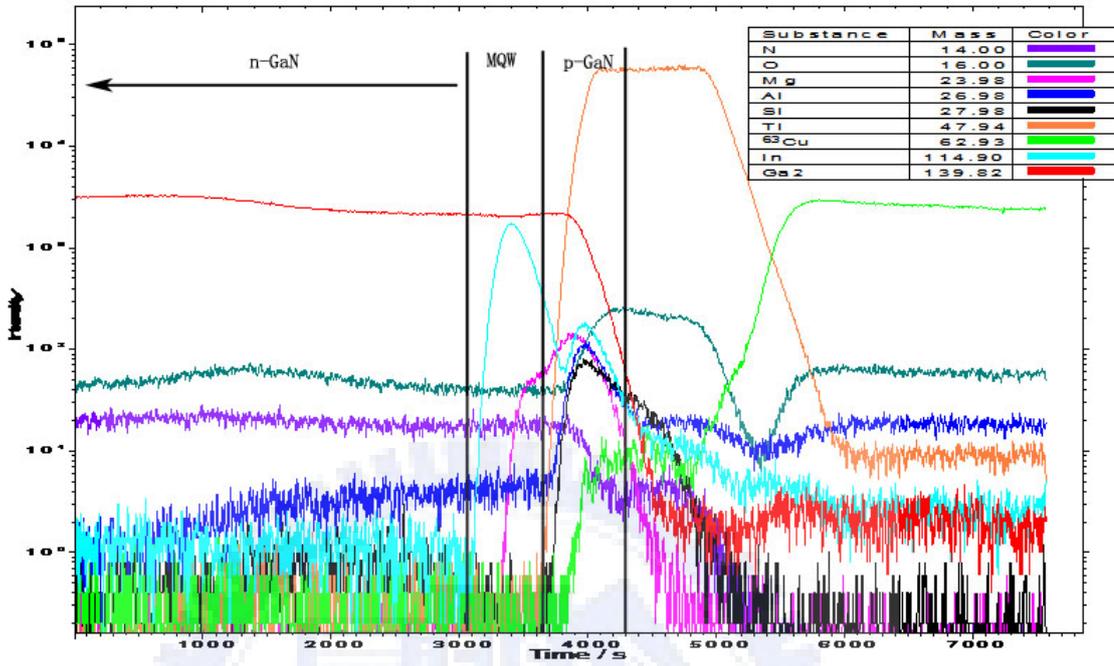


圖 40 SIMS 測試結果

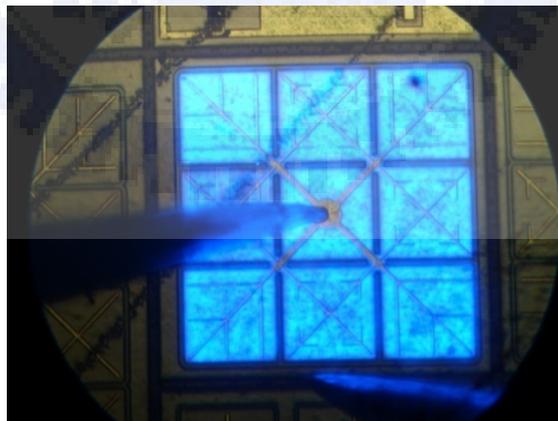


圖 41 點亮的晶粒

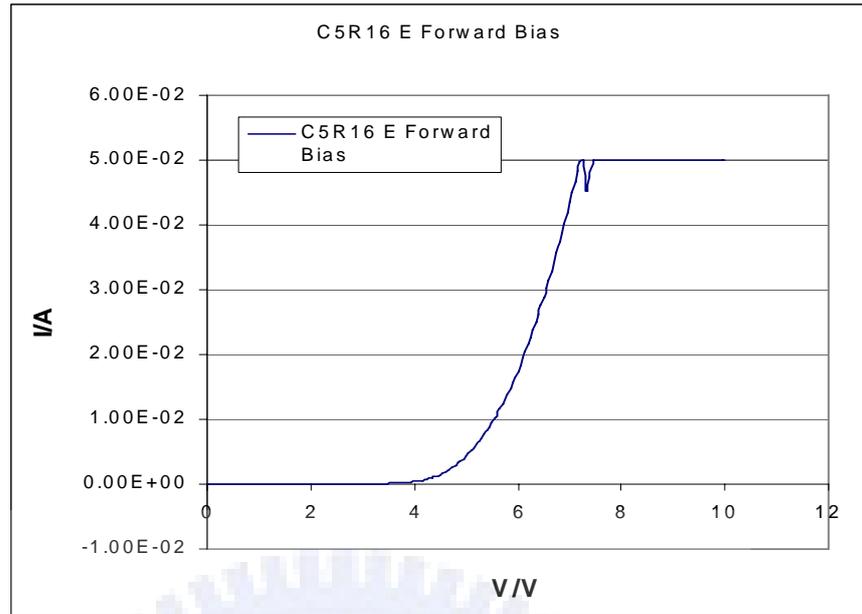


圖 42 樣品的 I-V 曲線

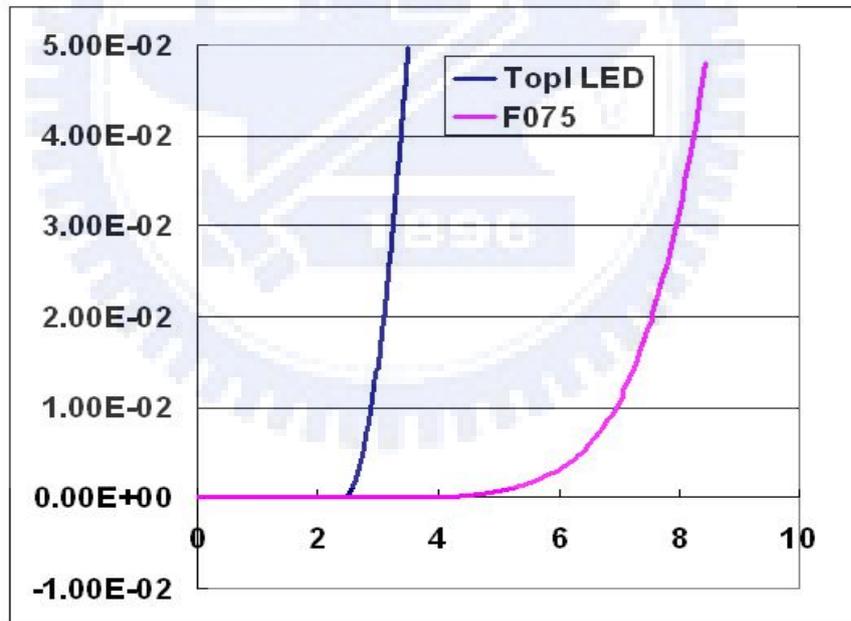


圖 43 與普通標準發光二極體 I-V 測試結果對比

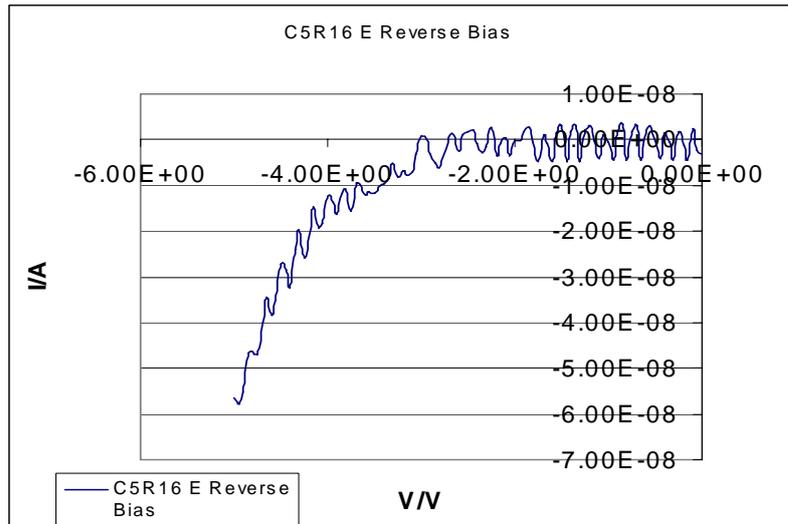


圖 44 樣品的反向漏電測試結果

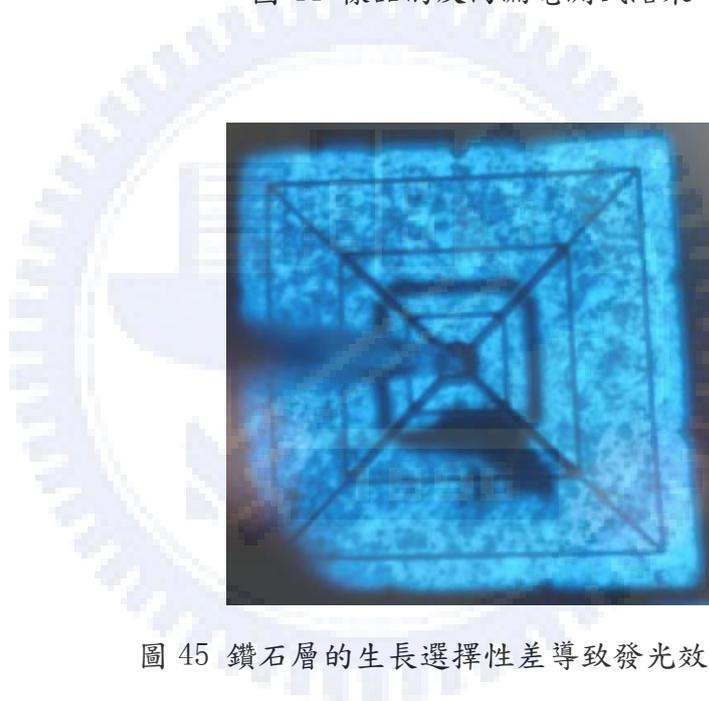
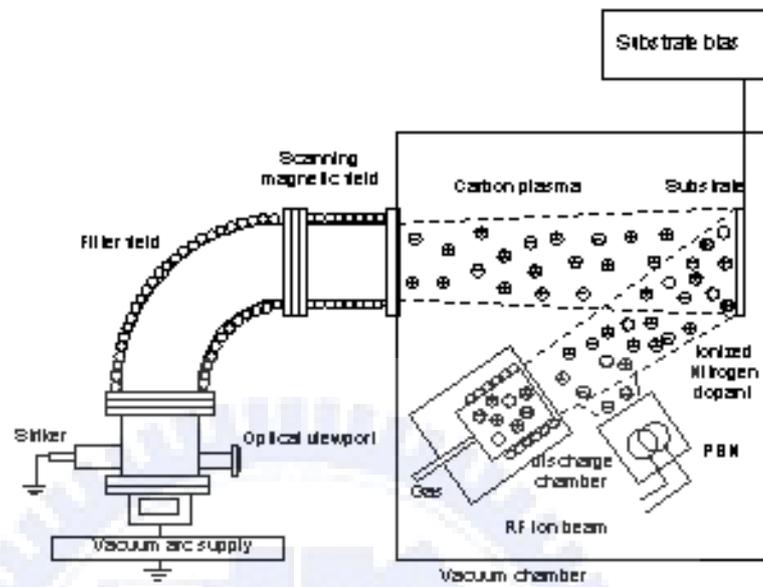


圖 45 鑽石層的生長選擇性差導致發光效率變低



**Schematic Diagram of the FCVA System**

圖 46 FCVA 生長系統示意圖

資料來源：Nanofilm Technologies International Pte. Ltd Singapore



圖 47 DLC 材料生長溫度測試

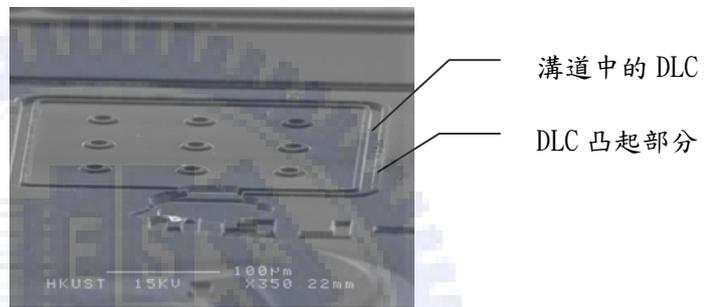
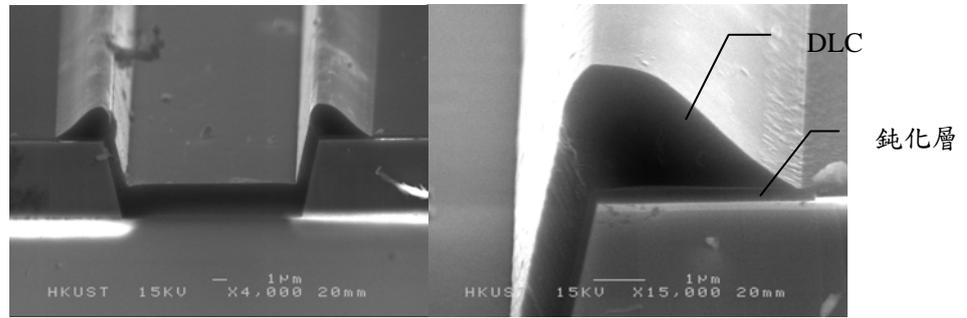


圖 48 DLC 薄膜電子顯微鏡照片

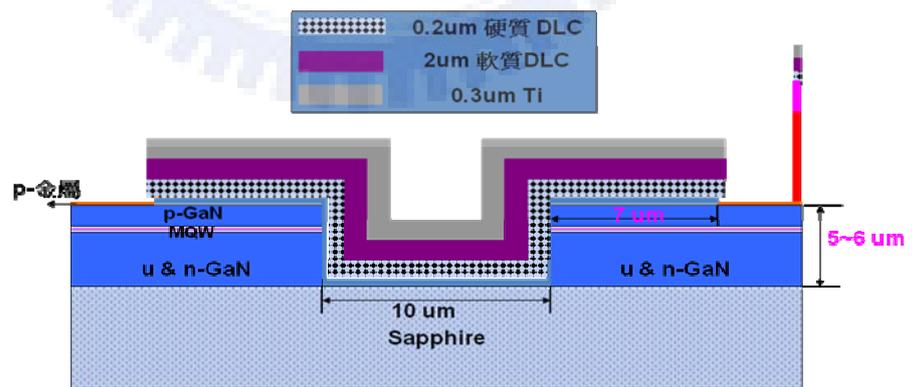


圖 49 DLC 薄膜生長示意圖



圖 50 退火後 DLC 層從樣品表面脫落

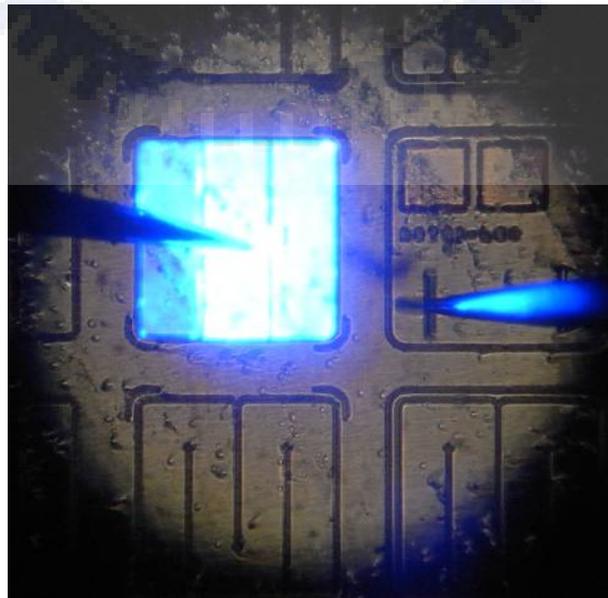


圖 51 採用 DLC 為研磨停止層的芯片

DLC樣品I-V 曲線

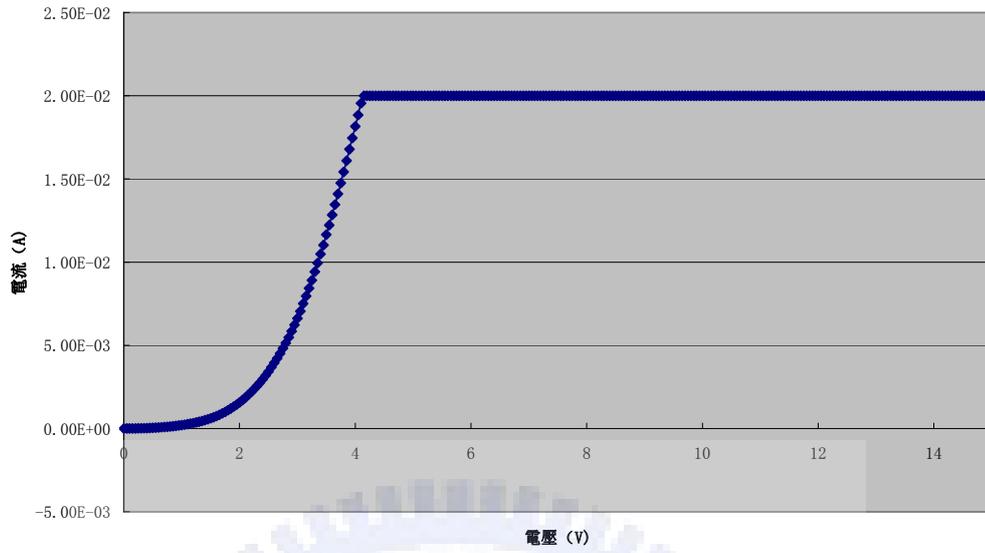


圖 52 DLC 為研磨停止層樣品的 I-V 曲線



表 5 不同晶種層處理方式與樣品表面形成的結晶核密度對應[32]

晶種層製造方法	形成結晶核密度
未處理矽表面 (fresh Si surface)	$10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$
超聲槽鑽石粉震蕩摩擦劃刮 Si 表面	$10^7 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$
DC 偏壓 Si 表面	$10^9 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$
結晶核密度得出：所有樣品均在 CVD 生長 80 分鐘後在 SEM 下觀察	

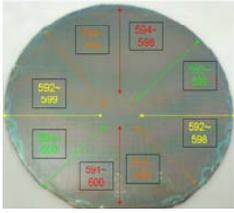
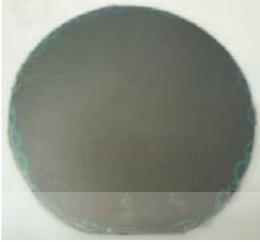
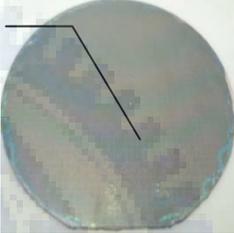
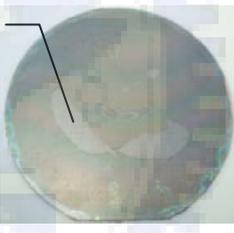
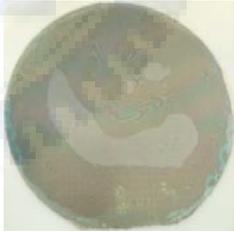
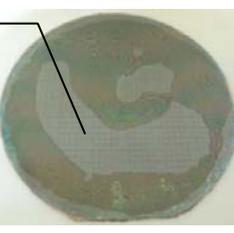
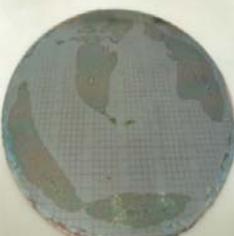
表 6 退火前後 p-p 測試結果對比

30V p-p 測試對比		
	退火前	退火後
電流	~nA	~uA
是否發光	不發光	發光

表 7 各步驟樣品厚度測試結果

	1	2	3	4	5	均勻性
原始厚度(微米)	597	594	593	594	598	0.84%
藍寶石減薄 380 微米 (grinding)	209	210	210	210	213	1.9%
藍寶石研磨去除 30 微米 (lapping)	177	176	174	173	183	5.6%
3 微米 Alumina 研磨液 7 小時	172	172	169	168	168	2.4%
3 微米 Alumina 研磨液 9.5 小時	172 能夠觀察到 GaN 磊晶層	169	167	166 能夠觀察到 GaN 磊晶層	167 能夠觀察到 GaN 磊晶層	3.6%
1 微米 Alumina 研磨液 8.5 小時	172	169	167	166	167	3.6%
藍寶石基板完全移除						

表 8 藍寶石移除過程

<p>原始狀態</p>	
<p>減薄後</p>	
<p>研磨後</p>	<div data-bbox="687 786 906 958" style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> <p>藍寶石基板顯示出薄膜干涉條紋</p> </div> 
<p>7 小時 3 微米 Alumina 研磨液 CMP</p>	<div data-bbox="687 1034 906 1207" style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> <p>有 GaN 磊晶層開始出現</p> </div> 
<p>8 小時 3 微米 Alumina 研磨液 CMP</p>	
<p>9.5 小時 3 微米 Alumina 研磨液 CMP</p>	<div data-bbox="687 1532 906 1704" style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> <p>氮化鎵磊晶層區域逐漸擴大</p> </div> 
<p>2 小時 1 微米 Alumina 研磨液 CMP</p>	

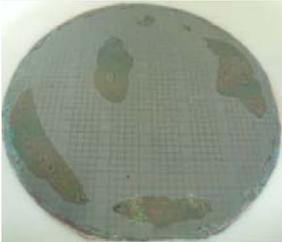
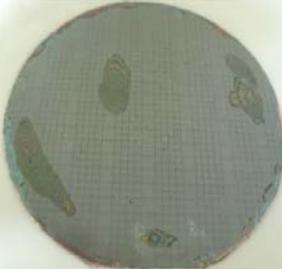
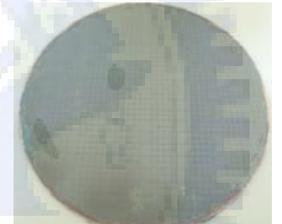
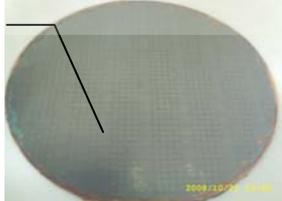
<p>3 小時 1 微米 Alumina 研 磨液 CMP</p>	
<p>4 小時 1 微米 Alumina 研 磨液 CMP</p>	
<p>5 小時 1 微米 Alumina 研 磨液 CMP</p>	
<p>6 小時 1 微米 Alumina 研 磨液 CMP</p>	
<p>8 小時 1 微米 Alumina 研 磨液 CMP</p>	
<p>8.5 小時 1 微米 Alumina 研磨液 CMP</p>	<div data-bbox="673 1480 885 1653" style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> <p>藍寶石基板被 完全移除</p> </div> 

表 9 兩種不同材料生長方法比較

材料名稱	晶種層	生長方式	生長條件	厚度	製程方式
多晶鑽石	需 6-12 微米鑽石粉在超聲波下摩擦樣品表面，在樣品表面植入晶種	熱化學氣相沉積法(hot filament CVD)	750 度 32 小時	~3 微米	樣品表面選擇性生長（未生長區域在晶種層時用光阻保護）
DLC (無定形碳)	無	電弧蒸發沉積法(FCVA)	155 度	~3 微米	光阻剝離製程

表 10 多晶鑽石層與 DLC 層製程比較

步驟	多晶鑽石層	DLC 製程
01	MESA	MESA
02	鈍化層生長	P 型歐姆接觸
03	晶種層區域曝光	鈍化層
04	晶種層生長及多晶鑽石生長	DLC 生長曝光及 DLC 生長
05	氮化鎵活化退火及 p 開金屬窗口	DLC 剝離
06	P 歐姆接觸	鈍化層開窗口
07	銅導電導熱基板電鍍	銅導電導熱基板電鍍
08	藍寶石基板移除	藍寶石基板移除
09	n-GaN 乾蝕刻法蝕刻	n-GaN 乾蝕刻法蝕刻
10	n 型歐姆接觸	n 型歐姆接觸

## 四、 結論與未來研究方向

### 4.1 結論

#### 4.1.1 多晶鑽石層

本論文對化學機械研磨過程中所需的研磨停止層材料進行了詳細的研究。本論文採用在 750 度氮氣環境下生長多晶鑽石層，生長的多晶電子顯微鏡照片證明樣品表面形成了較為緻密的多晶鑽石層結構，鑽石層具有較高的側壁傾角。生長的鑽石層仍然存在疏鬆多孔區域，對藍寶石移除後的晶體質量有很大的影響。

由於多晶鑽石層的生長需要長時間的高溫及氮氣氣氛，對樣品產生了很大的影響，生長鑽石層的樣品需要在 750 度氮氣環境下進行退火，以恢復生長時遭到破壞的光電特性。實驗發現退火並不能完全恢復樣品的光電特性，詳細的破壞機制仍然需要進一步的研究。

多晶鑽石層生長的選擇性會影響到元件的發光等性能，實驗發現生長選擇性與晶種層生長有關，通過改善晶種層的生長製程能夠提高多晶鑽石層的生長選擇性。

#### 4.1.2 化學機械研磨 (CMP)

本論文設計了一套用於完全去除藍寶石基板的化學機械研磨 (CMP) 流程。整個流程包括樣品上蠟固定，減薄，研磨以及採用不同大小的研磨粉顆粒進行化學機械研磨。採用該流程能夠重復穩定的去除藍寶石基板。去除基板後的光學顯微鏡照片顯示晶粒表面沒有受到劃痕損傷，顯示研磨停止層能夠有效的保護藍寶石基板移除區域。去除基板後的樣品在探針測試時能夠點亮。[34]

#### 4.1.3 採用 CMP 法製造垂直結構 LED

本論文提出了一種採用化學機械研磨方法移除藍寶石基板製造垂直結構發光二極管的製程方法並製造出了移除藍寶石基板的垂直結構 LED 晶粒，並進行了測試。測試結果顯示晶粒能夠均勻發光，但是正向電壓偏高，20mA 下達到 6V 左右，顯示晶粒的電學特性仍然需要改進。晶粒的反向漏電正常，說明整個元件製作過程中鈍化層對量子井的保護有效，整個元件加工製程也沒有對樣品產生損傷。

#### 4.1.4 類金剛石碳(DLC)

針對多晶鑽石層在生長過程中由於高溫 and 氫氣環境對樣品產生的損傷，本論文尋找了一種能夠在較低溫度下生長的研磨停止層材料，類金剛石碳 (DLC) 材料。實驗證實此種材料的生長溫度為 160 度左右。電子顯微鏡照片顯示 DLC 材料能夠均勻的覆蓋在樣品表面。本論文也提出了一個採用 DLC 為研磨停止層的垂直結構發光二極管製造製程流程。採用該流程的樣品在電學特性測試上具有比採用多晶鑽石層製程樣品在 20mA 的測試電流下有更低的正向電壓。說明 DLC 的低溫生長製程對半導體樣品的損傷較小，是 CMP 製造垂直結構 LED 中較可行的製程方案。該製程仍然需要進一步實驗改善。

## 4.2 未來研究方向

下一步的研究方向將整合磊晶生長使 LED 的磊晶結構更加適合垂直結構 LED 的特性。這其中包括在磊晶生長時調整氮化鎵緩沖層的結構和厚度，最大程度的降低藍寶石基板剝離是產生的結構損傷。

下一步的磊晶調整實驗也會試圖將研磨停止層材料直接生長在藍寶石基板上，以減少在晶片製程中生長研磨停止層對樣品形成的損傷。也會嘗試在藍寶石基板上直接生長化學剝離層，例如 CrN 或 ZnO 結構，在採用 CMP 將藍寶石基板減薄至一定程度之後，採用化學剝離的方式移除藍寶石基板，減少製程時間以及樣品的損傷。晶片製程中將會引入更多增加元件發光效率的結構，這些結構包括表面粗化結構例如表面微透鏡或光子晶體結構，反射鏡結構等。晶粒的光電特性也需要進一步實驗改善。



## 參考文獻

- [1]. James Brodrick, IEEE Journal of Display Technology, pp. 91-97 (2007)
- [2]. Craford M. G. "The brightness future of light-emitting diodes," Plenary talk on light emitting diodes at the MRS Fall Meeting, Boston Massachusetts December (1999).
- [3]. Michael R. Krames et al, IEEE Journal of Display Technology, pp. 160-175 (2007)
- [4]. J. J. Wierer, D. A. Steigerwald, M. R. Krames, J. J. O'Shea, M. J. Ludowise, G. Christenson, Y.-C. Shen, C. Lowery, P. S. Martin, S. Subramanya, W. Gotz, N. F. Gardner, R. S. Kern, and S. A. Stockman, Appl. Phys. Lett., Vol. 78, No 22, 3379 (2001)
- [5]. Yanxu Zhu, Chen Xu, Xiaoli Da, Ting Liang, Jianming Zhang and Guangdi Shen, Solid State Electronics, 51(2007) 674-677
- [6]. O. B. Shchekin, J. E. Epler, T. A. Trottier, T. Margalith, D. A. Steigerwald, M. O. Holcomb, P. S. Martin, and M. R. Krames, Appl. Phys. Lett. 89, 071109 (2006)
- [7]. M. K. Kelly, O. Ambacher, R. Dimitrov, R. Handschuh and M. Stutzmann, phys. Stat. sol. (a) 159 (1997) R3
- [8]. M. K. Kelly, O. Ambacher, R. Dimitrov, R. Handschuh and M. Stutzmann, Appl. Phys. Lett. 69, 1749(1996)
- [9]. Claudio R. Miskys, Michael K. Kelly, Oliver Ambacher and Martin Stutzmann, phys. Stat. sol. (c) 0, No 6, 1627-1650 (2003)
- [10]. W. S. Wong, T. Sands and N. W. Cheung, Appl. Phys. Lett. 72(5), 2 Feb 1998
- [11]. W. S. Wong, T. Sands, N. W. Cheung, M. Kneissl, D. P. Bour, P. Mei, L. T. Romano and N. M. Johnson, Appl. Phys. Lett. 75, 1360 (1999)
- [12]. Chen-Fu Chu, Chang-Chin Yu, Hao-Chun Cheng, Chia-Feng Lin and Shing-Chung Wang, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42(2003)pp. L147-L150
- [13]. Chen-Fu Chu, Fang-I Lai, Jung-Tang Chu, Chang-Chin Yu, Chia-Feng Lin, Hao-Chung Kuo and S. C. Wang, J. Appl. Phys. Vol. 95 3916(2004)
- [14]. Jung-Tang Chu, Hung-Wen Huang, Chih-Chiang Kao, Wen-Deng Liang, Fang-I Lai, Chen-Fu Chu, Hao-Chung Kuo and Shing-Chung Wang, Jap. J. Appl. Phys. Vol. 44, No. 4B, 2005, pp. 2509-2511
- [15]. Bee Sim Tan, Shu Yuan and Xue Jun Kang, Appl. Phys. Lett. Vol. 84, 2757(2004)

- [16].H. Goto, S. W. Lee, H. J. Lee, Hyo-Jong Lee, J. S. Ha, M. W. Cho and T. Yao, Phys. Stat. Sol. (c) 5, No. 6, 1659-1661(2008)
- [17].Jun-Seok Ha, S. W. Lee, Hyo-Jong Lee, S. H. Lee, H. Goto, T. Kato, Katsushi Fujii, M. W. Cho and T. Yao, IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 20, No 3, 175(2008)
- [18].Honglin Zhu, Luiz A Tessaroto, Robert Sabia, Victor A. Greenhut, Maynard Smith, Dale E. Niesz, Applied Surface Science 236(2004)120-130
- [19].P. R. Tavernier, T. Margalith, L. A. Coldren, S. P. DenBaars and D. R. Clarke, Electrochemical and Solid-State Letters 5(8) G61-G64 (2002)
- [20]. Koike *et. al*, US Patent 6679947 , (2004 )
- [21]. 郭浩中，賴芳儀，郭守義，LED原理與應用，五南圖書出版股份有限公司，臺北，民國98年
- [22].T. Egawa, T. Jimbo, and M. Umeno, J. Appl. Phys., vol. 82, no. 11, pp. 5816–5821, Dec. 1997
- [23].X. A. Cao, P. M. Sandvik, S. F. LeBoeuf, and S. D. Arthur, Microelectron. Reliab., vol. 43, no. 12, pp. 1987–1991, Dec. 2003.
- [24].T. Yu, S. Shang, Z. Chen, Z. Qin, L. Lin, Z. Yang, and G. Zhang, J. Lumin., vol. 122/123, pp. 696–699, Jan.–Apr. 2007
- [25].D. L. Barton, M. Osinski, P. Perlin, P. G. Eliseev, and J. Lee, Microelectron. Reliab., vol. 39, no. 8, pp. 1219–1227, Aug. 1999.
- [26].G. Meneghesso, S. Levada, R. Pierobon, F. Rampazzo, E. Zanoni, A. Cavallini, A. Castaldini, G. Scamarcio, S. Du, and I. Eliasevich, IEDM Tech. Dig., 2002, pp. 103–106.
- [27].Matteo Meneghini, Lorenzo-Roberto Trevisanello, Gaudenzio Meneghesso and Enrico Zanoni, IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, Vol. 8, No 2, 323, 2008
- [28].ArikM, Petroski J, Weaver S. Proc. IEEE Intersociety Conf. Thermal Phenomena [C].2002,1132120.
- [29].Gu Y, Narendran N. Third International Conference on Solid State Lighting, Proc1 SPIE [C]. 2004, 5187: 1072114.
- [30].王建榮，林必窈，林慶福，半導體平坦化CMP技術，全華科技圖書股份有限公司，

臺北，民國 89 年。

- [31].Manabu Ihara, Hiroshi Komiyama and Tatsuya Okubo, Appl.Phys.Lett. 65(9), 29 August 1994
- [32].F. Arezzo, N. Zacchetti and W. Zhu, J. Appl. Phys. 75(10), 15 May 1994
- [33].P.W.May, H.Y. Tsai, W.N Wang and J. A. Smith, Diamond and Related Materials, 15(2006) 526-530
- [34].Joe Chan, Shengmei Zheng, Iris Sit, Limin Lin, Hung Shen Chu, Yong Cai, Shu Yuan, Dake Wu, Martin Chu, Jui-Hung Yeh and Carson Hsieh, Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors, 2009
- [35].J. Robertson, Pure & Appl. Chem., Vol. 66, No. 9, 1789-1796, 1994

