

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

雷射剝離對發光二極體中圖形化藍寶石基板
的影響

Effect of laser lift-off process on the pattern
sapphire substrates of LED device

研究生：方星凱

指導教授：吳耀銓 教授

中華民國一零二年八月

雷射剝離對發光二極體中圖形化藍寶石基板的影響

**Effect of laser lift-off process on the pattern sapphire
substrates of LED device**

研究生：方星凱

Student: Hsin Kai Fang

指導教授：吳耀銓

Advisor: YewChung Sermon Wu

國立交通大學

材料與工程學系

碩士論文

A Thesis

1896

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Material Science and Engineering

August 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年八月

雷射剝離對發光二極體中圖形化藍寶石基板的影響

研究生：方星凱

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

目前在改良發光二極體(Light-emitting diode, LED)元件效能及應用的技術包括了圖形化藍寶石基板(Patterned sapphire substrate, PSS)、雷射剝離(Laser lift-off)等。結合上述兩種技術不但可以增加 LED 的光取出率、提升 LED 的內部量子效率，也能降低熱效應對元件所造成的影響。然而當結合 PSS 及 LLO 兩種技術時，LED 的漏電流往往會有些許的提升；另外，我們發現 PSS 的表面形貌在經過 LLO 之後與原 PSS 的形貌有明顯的不同，且此現象原因尚未被討論。本論文係對於 LLO 後的 PSS 做研究並且討論其產生變化的原因。

本實驗利用鹽酸(HCl)、磷酸(H₃PO₄)以及氫氧化鉀(KOH)在不同的溫度下，依步驟清洗雷射玻璃後的圖形化藍寶石基板用以區別其表面的殘留物，並且利用 SEM 觀察其表面，藉此評估圖形化藍寶石

基板重複使用的可行性。在經過雷射剝離的製程後，從剝離能量 E_1 以及 E_b 可觀察到，圖形化藍寶石基板的高度有明顯的下降，從原本的 $1.5 \mu\text{m}$ 分別降至 1.43 以及 $1.29 \mu\text{m}$ ，將試片進一步的利用鹽酸及磷酸清洗過後更降至 $1.16 \mu\text{m}$ 及 $1.04 \mu\text{m}$ 。

此外，由 TEM、EDX 分析可以得知，圖形化藍寶石基板頂部部分的單晶氧化鋁因為在短時間內快速的升、降溫，在過程中轉變成為非晶質的結構。此現象可由簡單的司乃爾定律解釋：頂部能量密度原本就較大，再加上部分光線在到達氮化鎵層之前就在圖形化藍寶石基板內發生全反射，導致 PSS 頂部溫度急遽上升，使得不但氮化鎵分解，氧化鋁也達到軟化甚至融化的溫度。顯示雷射剝離後藍寶石基板若要回收再利用，必須在圖形化方式進一步作改良。

Effect of laser lift-off process on the pattern sapphire substrates of LED device

Student : Hsin-Kai Fang

Advisor : Pro. Yew Chung Sermon Wu

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Current LED manufacture technology including pattern sapphire substrate (PSS) and laser lift-off (LLO). When we combine this two technology not only can increase light extraction efficiency and internal quantum efficiency, but also can decrease the effect of joule heat effect.

However when we come by PSS and LLO two technology the leakage current might increase several times. We also found that the PSS morphology after LLO is different from the original PSS, and this phenomenon hasn't been discussed yet.

In this experiment we use hydrochloric acid , phosphoric acid and potassium hydroxide to clean PSS at different temperature step by step.

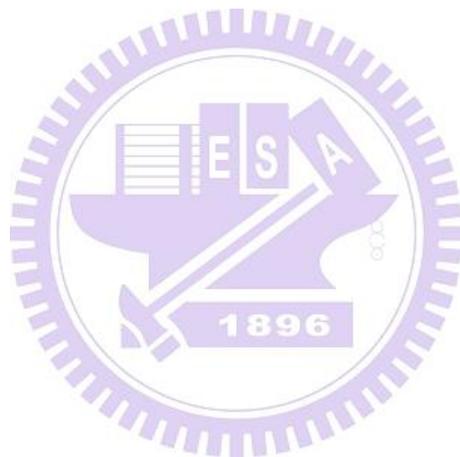
We use SEM analysis to evaluate PSS is reusable or not. After the laser lift off ,the height of PSS on E_1 and E_b was decrease to $1.43 \mu\text{m}$ and $1.29 \mu\text{m}$ from $1.5 \mu\text{m}$, and further decrease to $1.16 \mu\text{m}$ and $1.04 \mu\text{m}$ after hydrochloric acid and phosphoric acid cleaning.

By TEM and EDX analysis we know that the sapphire on the top of PSS change to amorphus aluminum oxide from crystal structure because of the temperature increase in a very short time. We can explain this via

Snall's law. The original energy density on top of PSS is larger than the energy density on bottom of PSS. Too much energy may cause large density of defect and increase the leakage current.

Moreover, because of the nitrogen gap between PSS and GaN layer, the internal reflection will happen inside the PSS ,and cause more energy density on top of PSS. As a result, the sapphire on top of PSS may melt and turn to liquid phase, and finally formed amorphous aluminum oxide.

The experiment shows that if we want to reuse the PSS after LLO, we must change the shape of PSS.



誌謝

首先我要感謝吳耀銓老師，在這兩年來您不斷的指導我這位非純材料背景的學生，因為您的督促、提醒以及教導，我才能從交大材料研究所畢業，謝謝您！

另外，也要特別感謝陳智老師以及廖崢學長撥空成為我的口試委員，你們的建議以及問題都使我更加的成長並使我的論文更加完善。

實驗上要特別感謝廖崢學長、博文哥(林博文)、哈哈哥(謝承佑)、陳建誌、陳俞中、張勝傑以及張岱民學長，這兩年沒有你們的陪伴我絕對沒有辦法在今天完成我的碩士論文。

首先要謝謝崢哥，沒有您實驗上的幫忙我是沒有可能完成我的碩士論文的。再來也要感謝博文哥不厭其煩的提供試片給我做實驗並提供我許多意見。

哈哈哥你給了我很多研究上以及實驗上甚至是人生規劃上的建議，這些建議都對我非常有幫助，謝謝你。

陳建誌、陳俞中、張勝傑學長感謝你們在我最危急的時候頻頻讓我插隊做實驗，除了實驗上的幫助，你們也是很好休閒活動的夥伴，這些大恩大德小弟是不會忘記的！小卷哥，雖然你在最後才被拉上火線，可是你對我實驗上的幫助是最大的，經過跟你不斷的討

論我才能不斷的是我的實驗更加完整並獲得最後的成果，謝謝你！
再來是要感謝胡人立學長、邱郁珈以及牛振儀學姊，跟你們的相處
可以說是非常的愉快。雖然你們都跑得很快，但是你們在實驗上的
訓練以及教導都使得我在後來的碩士生涯更加順利。

在此還要感謝跟我同屆的林敬富、葉俊彥以及黃冠賓，你們不
管是在研究上、課業上或是休閒上都是很好的夥伴，我一定不會忘
記我們一起發牢騷、背地裡說人家壞話的日子的！希望你們在未來
都有很好的發展，也希望還沒有畢業的可以順利畢業。

陳孟彥、鄭建煊、黃偉倫、黃群哲、林家振，謝謝你們在實驗
上以及其他的幫忙，希望你們的碩士生涯都可以非常順利。

最後要感謝我的父母，在這兩年不管是精神上或是經濟上都非
常的支持我，讓我能順利得拿到碩士學位，爸爸、媽媽謝謝你們！

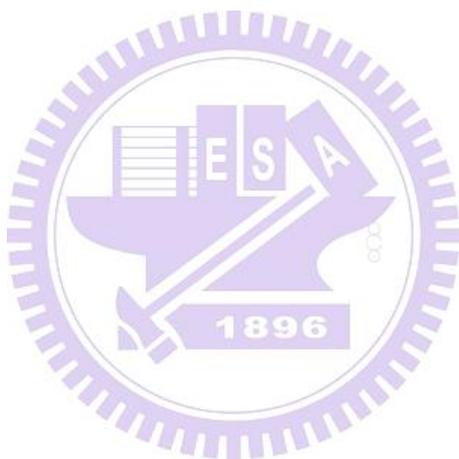
目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
誌謝.....	V
目錄.....	VII
表目錄.....	X
圖目錄.....	XI
一、 緒論.....	1
1.1 發光二極體.....	1
1.2 發光二極體原理.....	3
二、 發光二極體簡介.....	5
2.1 LED 發光材料簡介.....	5
2.2 發光效率.....	7
2.2.1 內部量子效率.....	8
2.2.2 光取出率.....	10
2.3 圖形化藍寶石.....	12
2.3.1 濕式蝕刻.....	13

2.3.2	乾式蝕刻	15
2.4	雷射剝離	16
三、	雷射剝離能量對長在圖形化藍寶石基板發光二極體的影響研究	18
3.1	研究動機	18
3.2	實驗流程	21
3.3	實驗結果與討論	24
3.3.1	雷射剝離後圖形化藍寶石基板的表面形貌比較	24
3.3.2	經過鹽酸水溶液清洗後的表面形貌比較	32
3.3.3	經過高溫磷酸清洗後的表面形貌比較	34
3.3.4	經過高溫 KOH 清洗後的表面形貌比較	34
3.3.5	氮化鎵磊晶層表面形貌	36
3.3.6	利用光學 Snell's law 及 Fresnel 關係式探討其光學路徑及能量大小	37
3.3.7	頂部非晶氧化鋁的成因討論	44
3.3.8	底 c-plane 附近的非晶氧化鋁	46
3.3.9	在 PSS 上的 LED 元件經雷射剝離後漏電流增加的原因	47

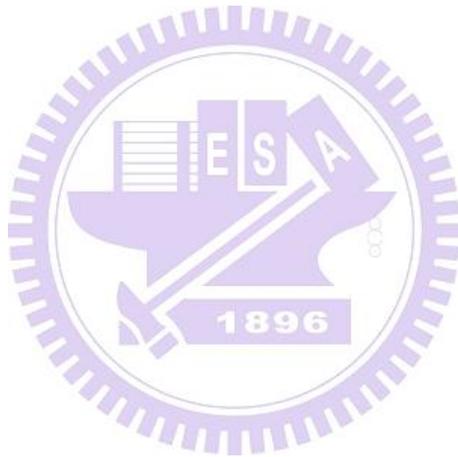
四、 結論.....48

參考文獻.....50



表目錄

表 3-1 藍寶石與矽基板性質比較.....	19
表 3-2 雷射剝離能量大小以及掃描次數.....	21
表 3-3 本實驗角度反射率及穿透率.....	43



圖目錄

圖 1-1	高亮度 LED 近七年產值趨勢.....	2
圖 1-2	LED 發光原理	4
圖 1-3	多重量子井示意圖.....	4
圖 2-1	LED 材料能隙與晶格對照圖.....	6
圖 2-2	III-V 族 LED 材料發展概況.....	6
圖 2-3	側向磊晶成長技術.....	9
圖 2-4	懸空磊晶成長流程圖.....	9
圖 2-5	空氣、氮化鎵、藍寶石折射率以及光線路徑、光逃逸角示意圖.....	11
圖 2-6	利用鏡面反射及覆晶處裡來增加光取出率.....	11
圖 2-7	藉由 PSS 改變內部量子效率	13
圖 2-8	藉由 PSS 改變光取出率	13
圖 2-9	濕蝕刻不同時間的形貌差別	14
圖 2-10	利用濕蝕刻所製作的圖形化藍寶石基板.....	15
圖 2-11	利用乾蝕刻所製作的圖形化藍寶石基板.....	16
圖 3-1	圖形化藍寶石再利用流程圖	19
圖 3-2	有無雷射剝離對逆偏壓漏電流的影響.....	20

圖 3-3 經 KrF 雷射後對磊晶層利用 TEM 對差排數量分析.....	20
圖 3-4 圖形化藍寶石基板 LED 磊晶結構示意圖	22
圖 3-5 本實驗雷射剝離示意圖	22
圖 3-6 實驗流程圖	23
圖 3-7 未磊晶前圖形化藍寶石基板 SEM 圖.....	25
圖 3-8 E_1 雷射剝離後未清洗 SEM 圖	25
圖 3-9 E_b 雷射剝離後未清洗 SEM 圖	25
圖 3-10 E_1 未蝕刻有、無拖曳物 SEM 圖 tilt 52°.....	26
圖 3-11 E_b 未蝕刻有、無拖曳物 SEM 圖 tilt 52°	26
圖 3-12 E_1 未蝕刻側面圖.....	27
圖 3-13 E_b 未蝕刻側面圖.....	27
圖 3-14 能量 E_1 未蝕刻橫截面 TEM	28
圖 3-15 能量 E_1 未蝕刻有拖曳物橫截面 TEM	28
圖 3-16 能量 E_b 未蝕刻橫截面 TEM	28
圖 3-17 能量 E_b 未蝕刻有拖曳物橫截面 TEM	28
圖 3-18 PSS 部分的 diffraction pattern	29
圖 3-19 E_1 未蝕刻頂部分析結果.....	30

圖 3-20	E_1 未蝕刻頂部有拖曳物分析結果.....	30
圖 3-21	E_b 未蝕刻頂部分析結果.....	31
圖 3-22	E_b 未蝕刻有拖曳物頂部分析結果.....	31
圖 3-23	E_1 鹽酸蝕刻後 SEM 圖	33
圖 3-24	E_b 鹽酸蝕刻後 SEM 圖	33
圖 3-25	E_1 鹽酸蝕刻過後有拖曳物 SEM 圖	33
圖 3-26	E_b 鹽酸蝕刻過後有拖曳物 SEM 圖	33
圖 3-27	E_1 經過高溫磷酸清洗後 SEM tilt 52°	35
圖 3-28	E_b 經過高溫磷酸清洗後 SEM tilt 52°	35
圖 3-29	E_1 磷酸蝕刻後側拍 SEM 圖	35
圖 3-30	E_b 磷酸蝕刻後側拍 SEM 圖	35
圖 3-31	剝離後氮化鎵層圖形化圓錐.....	36
圖 3-32	入射光、反射光、折射光角度示意圖	37
圖 3-33	PSS 角度示意圖	41
圖 3-34	s 波能量密度分布	42
圖 3-35	p 波能量密度分布	42
圖 3-36	反射率及穿透率對角度能量強度分布	43

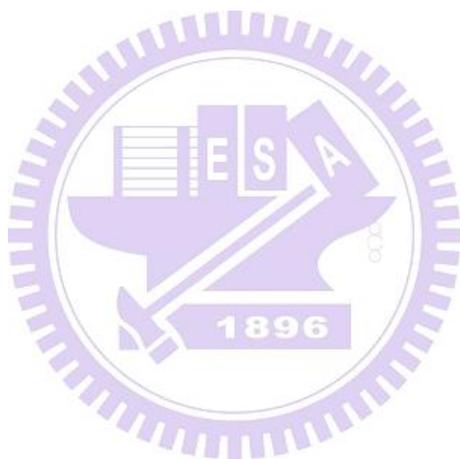
圖 3-37 雷射剝離光行徑示意圖45

圖 3-38 因氮氣層影響而造成光路徑改變示意圖45

圖 3-39 在不同能量密度下溫度與脈衝寬度的關係圖46

圖 3-40 能量 E_1 底面上觀察到的非晶質 TEM.....47

圖 3-41 能量 E_b 底面上觀察到的非晶質 TEM.....47



一、緒論

1.1 發光二極體

為了因應全球暖化及溫室效應，在強調環保、節能減碳的今日，發光二極體(light emitted diode, LED)已陸續取代低效率、高耗能的發光源，並逐漸利用在交通號誌、車燈、手機、數位相機等可攜式電子產品，以及各種照明用途上。LED 為冷性發光，隨著 LED 照明光效和產品質量不斷提升，壽命可達十萬小時，且具有體積小、驅動電壓低、耗電量低、反應速率快、無須暖燈時間、無汞汙染問題、耐震性佳等優點。據研究顯示，在相同的照明度下，LED 的耗電量為傳統白熾燈泡 1/8、螢光燈的 1/2，而且最大耐用壽命可達到 20 倍之多。以台灣舉例，當 25% 的白熾燈泡與 100% 的日光燈被白光 LED 取代時，每年可節省 110 億度的用電量，約當減少一座核電廠的發電量，同時也可以減少五億公升原油的消耗量。LED 節能的綠色效果可見一斑。不僅如此，近年來隨著電腦的普及，及網路的發達，LED 更在顯示器背光源市場大放異彩，使得需求量節節上升。圖 1-1 也顯示從 2009 年開始，LED 產值不斷提升[1-2]。

隨著國家政策不遺餘力推動戶外照明普及，以及節能補貼首次將 LED 燈具納入推廣補貼名單，很多業內人士預測 2013 年將迎來 LED 室內照明元年，且 LED 商業照明將打頭陣帶動 LED 室內照明的普及[3]。

(單位：十億美元)

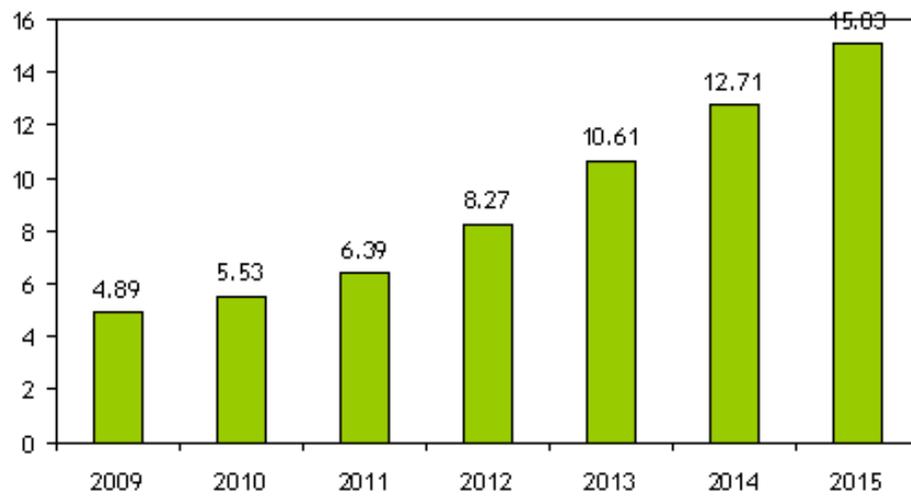
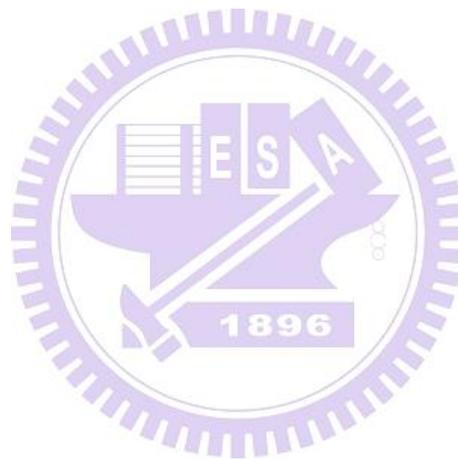


圖 1-1 高亮度 LED 近七年產值趨勢[1]



1.2 發光二極體原理

LED 的發光原理是利用 p-n junction 在順向偏壓下，傳導帶(conduction band)的電子和位於價帶(valance band)的電洞復合放出能量因而產生光子，其能量大小約為圖 1-2 中 E_g ($E_g=hf$)， E_g 大小則與材料能隙有關。在發光二極體中，電子電洞對主要是在多重量子井(multiple quantum well, MQW)發生復合。由圖 1-3 可看到，在 p-n junction 間會相互堆疊能隙較寬以及相對較窄的結構，此結構即為多重量子井，不但可以侷限電子電動對的復合區域進行復合放出光子，還能提升發光效率。

一般復合的種類可以分為兩種，一為輻射復合(radiative recombination)也稱直接復合，另一種則為非輻射復合(nonradiative recombination)也稱間接復合。一般理想狀態若放出光子為能量為相對能隙大小的波長，稱為輻射性復合。若因為結構中的缺陷而導致原本的能隙中出現一個或多個能接並形成復合中心，導致放出的能量不是放出光子而產生聲子，聲子會使周圍原子動能增加進一步使得 LED 元件溫度上升，此復合稱為非輻射性復合。

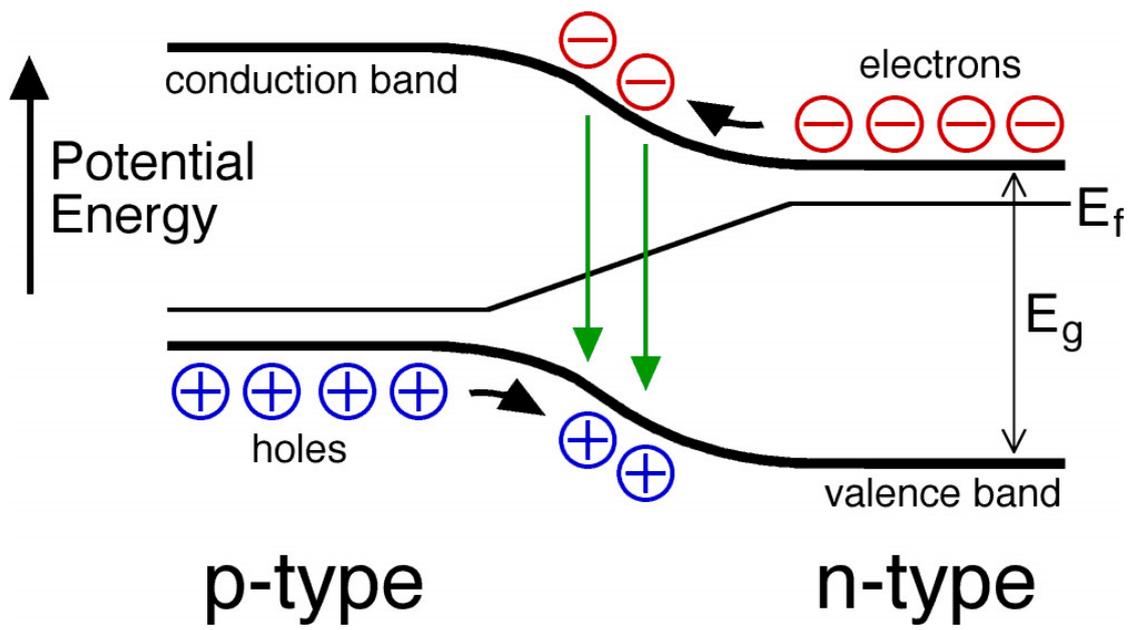


圖 1-2 LED 發光原理[4]

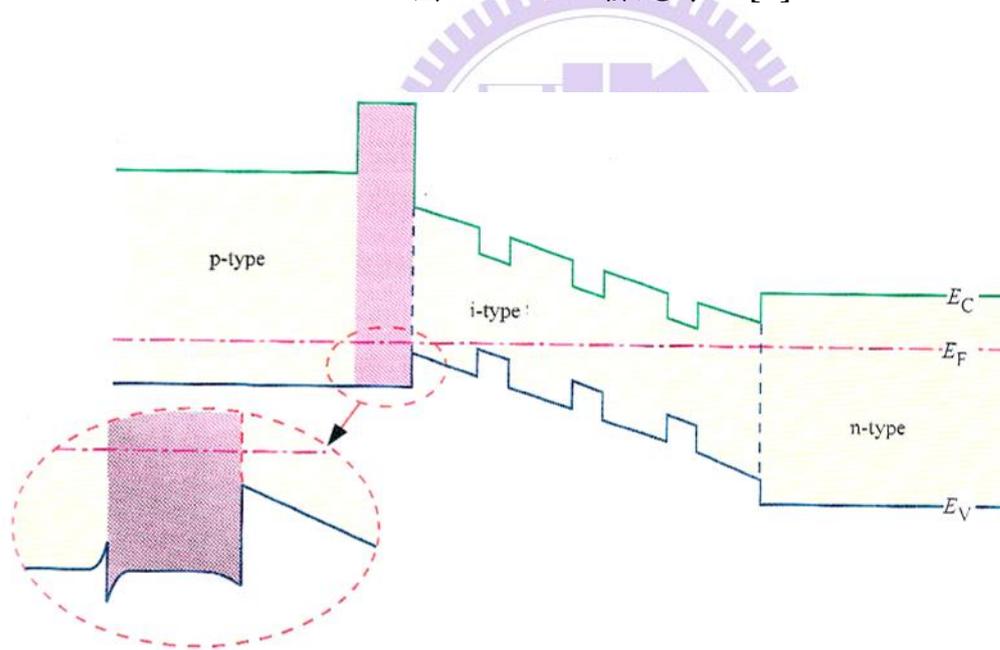


圖 1-3 多重量子井示意圖[5]

二、發光二極體簡介

2.1 LED 發光材料簡介

LED 是利用 p-n junction 中電子與電洞的復合來放出能量產生光線，因此能隙的大小對於放出光的波長有直接的影響。

世界第一顆發光二極體是在 1907 年由美國 Henry Joseph Round 使用碳化矽(SiC)材料製備的[7]，SiC 在後來與 II-VI 族材料成為最早一代的發光材料。數年後，Heinrich Welker 利用 III-V 族元素作為發光材料，也因此 III-V 族慢慢引起了重視。初期的亮度及應用性都沒有辦法有突破性的提升。直到後來 20 世紀後半段，不管是在材料的選用或是磊晶的技術都有重大的發展。其中日本 S.Nakamura[8][9]技術團隊發展出的 GaN 系列結構 LED 更是促成近十幾年來 LED 的大量應用[10]。

有趣的是半導體產業中常見的材料：矽(Si)、鍺(Ge)卻不常在 LED 材料中出現。原因是矽與鍺的能隙太小(Si：1.12 eV、Ge：0.67 eV)，放出的能量都位於紅外光區，無法作為可見光的發光材料；不僅如此，從圖 2-1 中可以看到矽與鍺都屬於間接能隙半導體，也就是當電子與電洞復合時必須消耗額外的動量，此額外的消耗將導致電能轉換為光能的效率大幅降低。III-V 族許多材料都擁有直接能隙的特點如：GaAs、InP、GaN、InN、AlN。利用合金的方式可將元素比例做調整，可獲得不同的合金能隙，例如將 GaN($E_g=3.5\text{eV}$)、InN($E_g=1.89\text{eV}$)、AlN($E_g=6.28\text{eV}$)混和成多元

的合金，可以將其能隙控制在 2.0eV~6.3eV，如此 LED 便可得在可見光區域獲得全彩化。

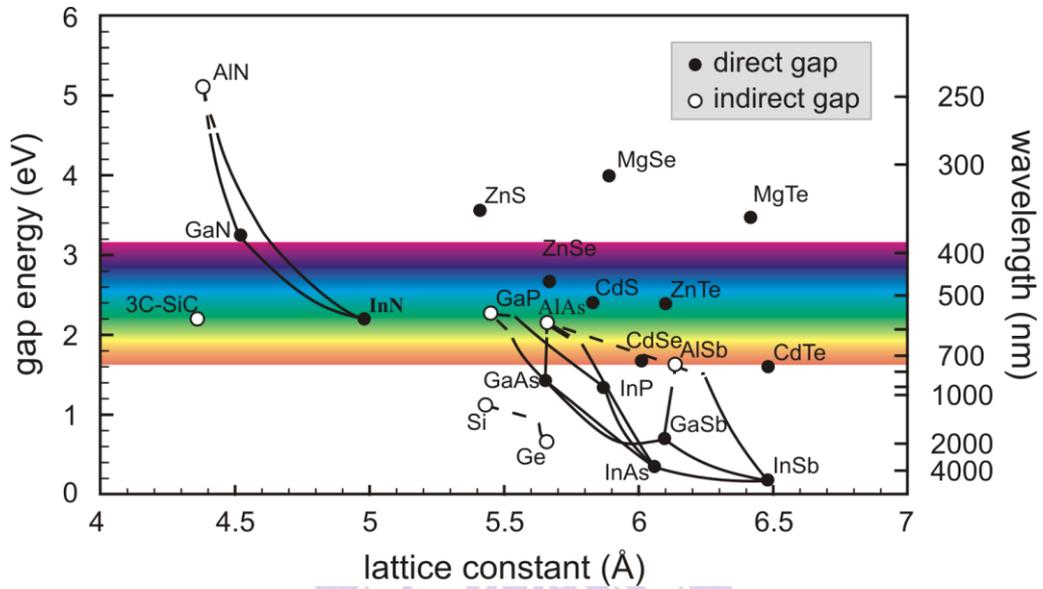


圖 2-1 LED 材料能隙與晶格對照圖[6]

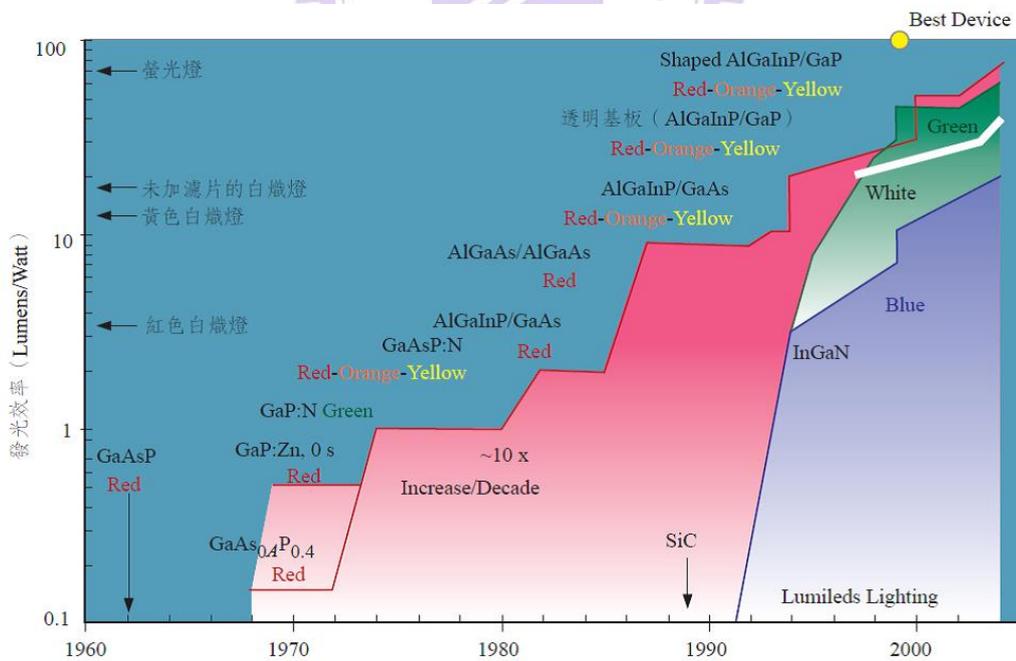


圖 2-2 III-V 族 LED 材料發展概況[5]

2.2 發光效率

LED 發光效率的提升一直是 LED 產業研究發展的一大主軸，如何提升各部分的效率一直是專家研究的重點。

LED 的效率可以由下式求出：

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

其中 η_{wp} 是 LED 的功率轉換效率(Wall-plug Efficiency)，也就是一般所稱的輻射發光效率(Radiant Efficiency, η_R)， η_v 則為電壓效率。上式中的 η_{ext} 又可以用更詳細的方式來表示，如下式所示：

$$\eta_{ext} = \eta_{inj} \times \eta_{rad} \times \eta_{opt}$$

其中 η_{inj} 為電流注入效率(Injection efficiency)， η_{rad} 為內部量子效率(Internal quantum efficiency, IQE)， η_{opt} 則為光取出效率(Light-extraction efficiency, LEE)。

η_{inj} 的大小主要與電流的分散程度以及各材料間的阻抗有關，當電流在注入 LED 結構時若有良好的分布，即能提升 η_{inj} ，在此不多做敘述。

η_{rad} 內部量子效率定義為：每秒發光層放出的光子數與注入 LED 元件電子數的比值，若為理想狀態內部量子效率為 1，也就是每個注入元件的電子在與電洞復合後都會放出光子。

η_{opt} 光取出效率則定義為逃離元件的光子數目與量子井產生的光子數目比值。由於 LED 元件與空氣的折射率差異，從量子井產生的光子很有可

能因為行經元件與空氣界面時的角度大於臨界角而無法逃離。另外部分的光子能量也有可能遭基板或是量子井吸收因而產生熱使得元件效率降低。

2.2.1 內部量子效率

內部量子效率的大小主要取決於元件整體磊晶的品質及設計。一般藍寶石基板所成長的氮化鎵層會因為晶格係數差異(16%)以及熱膨脹係數的差異(27%)，在磊晶升降溫時造成大量的貫穿性差排缺陷，這些缺陷會成為元件的非輻射複合中心，當電子與電洞對在此複合時會形成大量的熱而不是放出光子。同時，貫穿性差排缺陷也會降低載子的遷移率(Mobility)，使得元件的效率下降。目前降低差排缺陷所使用的方法有側向磊晶成長技術(Epitaxial lateral overgrowth, ELOG)、空橋式側向磊晶成長技術(Air-bridges lateral growth, ABLEG)及懸空磊晶成長(Pendeo-epitaxy growth, PE)[11]等方式，其主要的概念都是利用障礙物阻止差排成長或是用側向磊晶使差排轉向，以達到發光層差排密度大幅減少的目的。

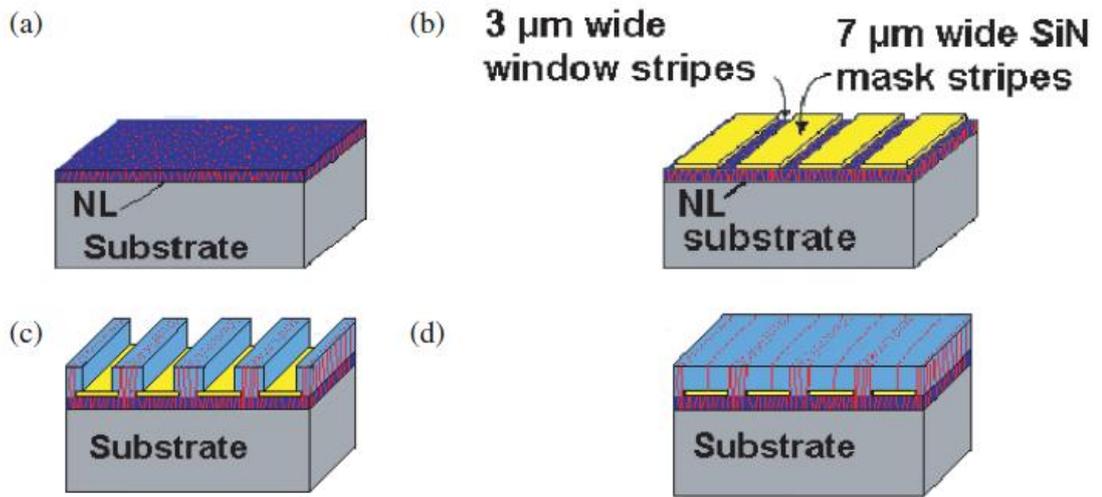


圖 2-3 側向磊晶成長技術[11]

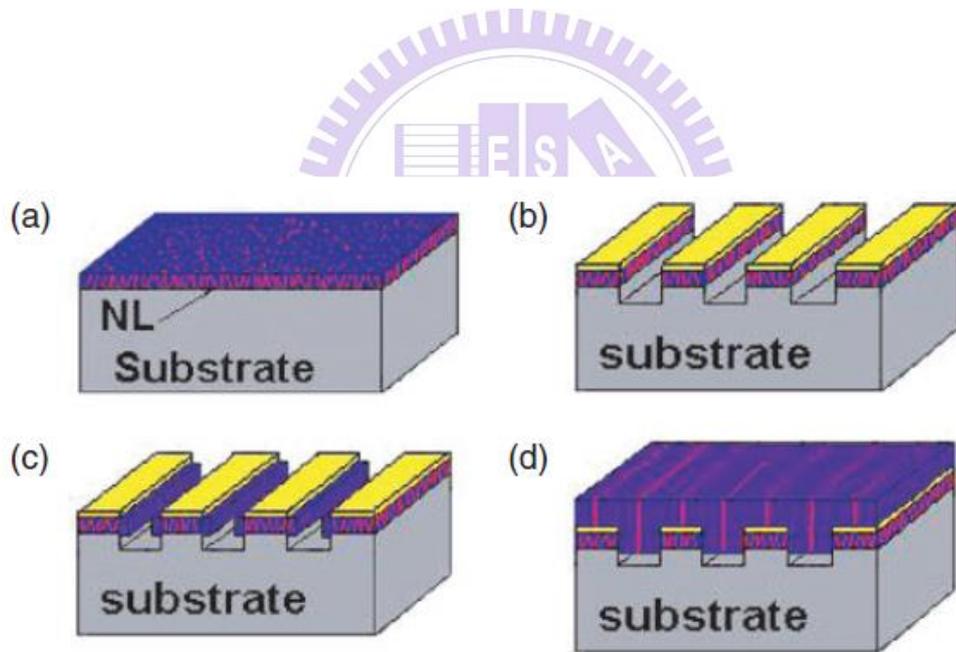


圖 2-4 懸空磊晶成長流程圖[11]

2.2.2 光取出效率

光取出效率(η_{opt})的定義為多重量子井放出的光子數目與元件外實際測量到的光子數目比值。根據斯乃爾定律(Snell's law)，光由密介質進入疏介質時，會存在有一個能穿透界面的最大角度，也就是臨界角 θ_c ，若角度大於臨界角，將會發生全反射。由於 LED 元件是由多種折射率不同的物質所組成的結構，在不同結構介面處就必須考慮全反射角的問題。空氣的折射率是 1，藍寶石的折射率是 1.7，氮化鎵的折射率則為 1.5，利用斯乃爾定律可以得到氮化鎵與空氣介面的臨界角為 23.57° ，氮化鎵與藍寶石介面的臨界角為 43.84° ，藍寶石與空氣介面的臨界角則為 35.03° ，當光子因全反射而無法逃逸出元件時，可能會被磊晶層缺陷吸收而轉化成熱能，光取出率與元件效率都會因為此現象而降低。

由於氮化鎵與空氣介面的全反射角偏小，可以知道在量子井所放出的光子將有一大部分會反射回元件內部。為了減少全反射增加光取出率，有不少研究針對這個問題來討論，改良光取出率的方法如表面粗化(surface roughening)[12-13]，覆晶處理(flip-chip)[14]、鏡面反射(mirror reflector)[14]以及圖案化藍寶石基板(pattern sapphire substrate, PSS)[15]等方式，圖 2-7 即為覆晶處理與鏡面反射結合後的示意圖。上述的方法的原理都是利用改變元件的幾何形狀來使得光子路徑改變，以增加逃逸出元件的機率。

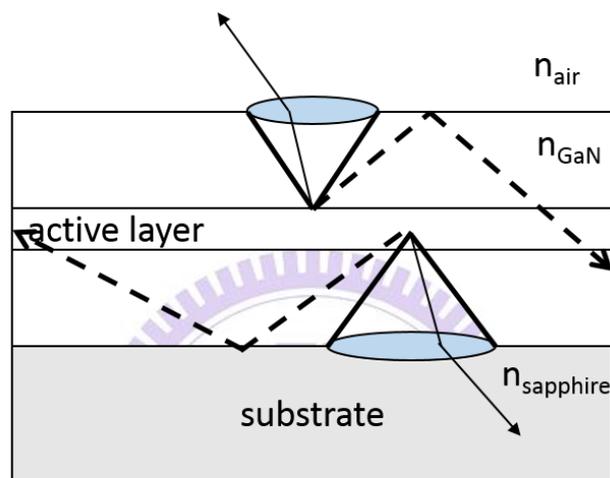
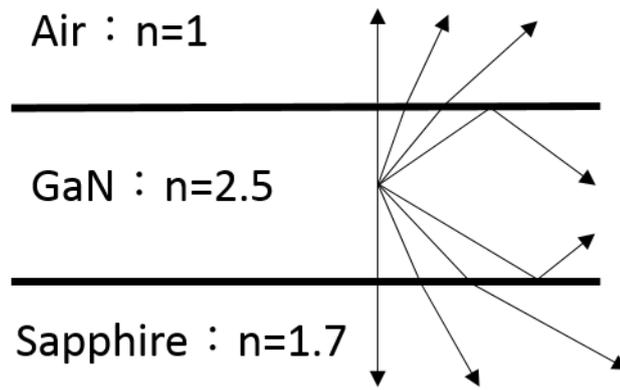


圖 2-5 空氣、氮化鎵、藍寶石折射率以及光線路徑、光逃逸角示意圖

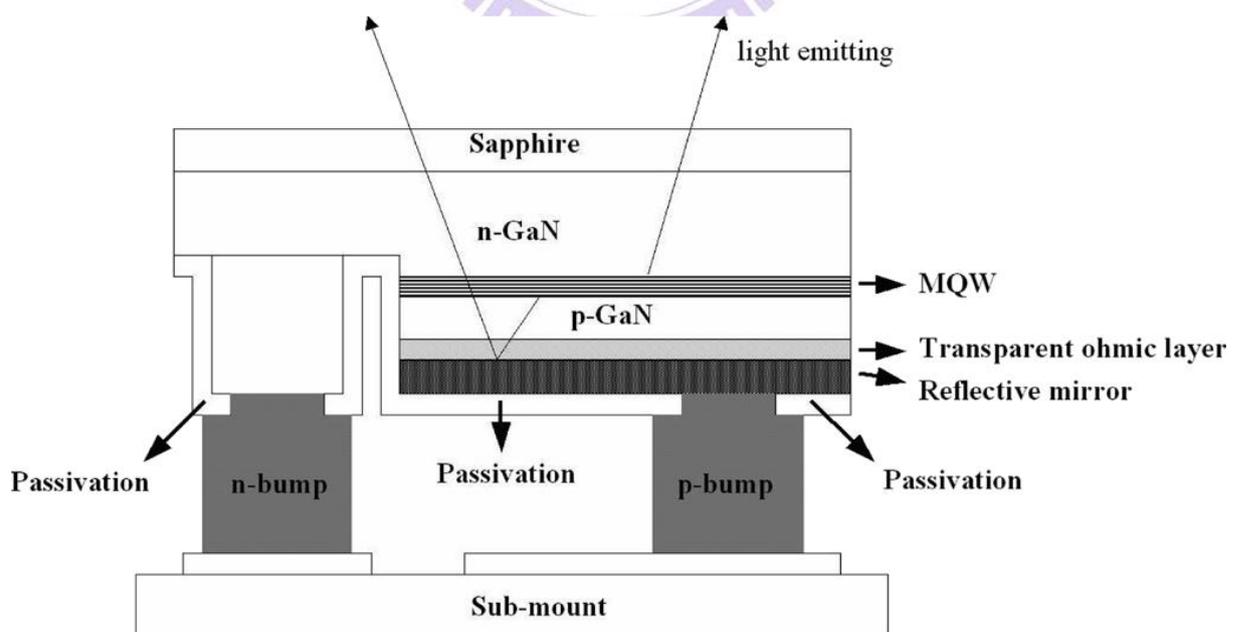


圖 2-6 利用鏡面反射及覆晶處理來增加光取出率[14]

2.3 圖形化藍寶石基板(Pattern sapphire substrate, PSS)

以往若要側向磊晶增加磊晶品質，必須在第一次磊晶後將試片取出，利用黃光製程製造遮罩後再繼續磊晶，此步驟不但增加製造 LED 元件的成本，也增加試片遭到汙染的風險，因此發展出圖形化藍寶石的方法來改善上述的問題。

為了增加磊晶的品質以及改變光子路徑提升光取出率，圖形化藍寶石是一個很好的方法。其製作方法並不複雜，首先利用黃光製程可在平片藍寶石上蓋上不同形狀、間距及排列的遮罩(mask)，接著再利用乾蝕刻(Dry etching)或濕蝕刻(Wet etching)即可獲得所要的圖形化藍寶石基板。圖形化後，部分的 bottom c-plane 被圖形化所取代，因為晶格不匹配所產生的差排數將減少；另外，由於基板的有高低起伏，底層磊晶層在基板轉折處會轉向，使得差排延伸方向改變(bending)終止於介面或是與對向的差排互相抵銷，不至於影響發光層的磊晶品質。

另外，由於基板有規則的起伏，光子的路徑會因為基板的起伏而改變，原本方向大於臨界角的光子有機會改變路徑因而逃出元件，導致光取出率上升。

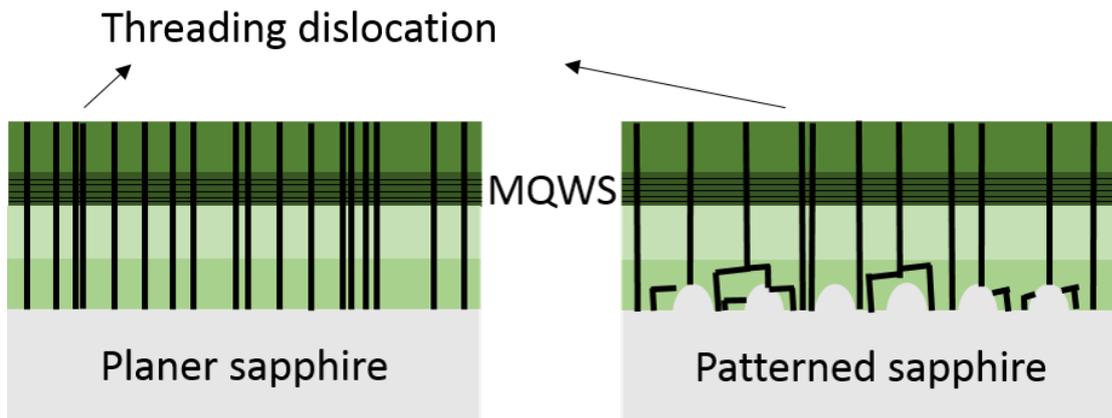


圖 2-7 藉由 PSS 改變內部量子效率

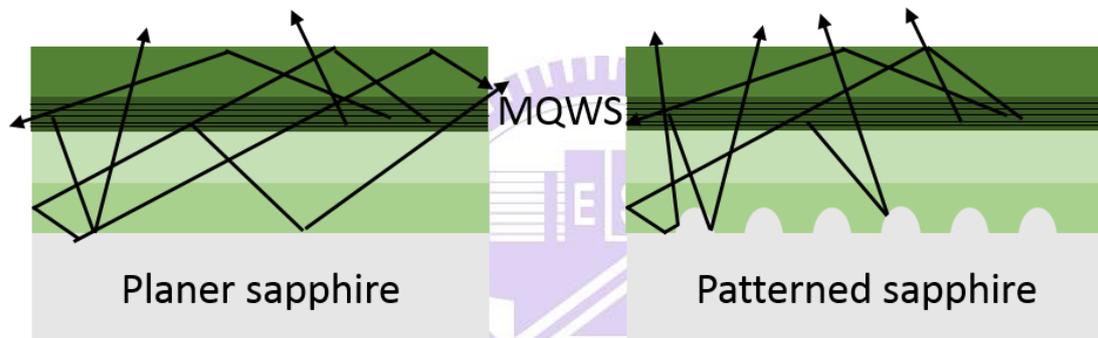


圖 2-8 藉由 PSS 改變光取出率

2.3.1 濕式蝕刻(Wet etching)

濕式蝕刻是一種等向性蝕刻(isotropy etching)，主要是利用化學溶液與基板的反應來塑造圖形化基板的形貌。由於方便大量生產且所需設備價格低，其成本相對於乾蝕刻低廉許多，且濕蝕刻不會像乾蝕刻一樣對基板的表面造成物理性的傷害。利用高選擇比的蝕刻溶液，藉由蝕刻的時間慢慢增加，可明顯的區分遮罩以及基板的部分。在同一材料中，各晶面勢必有不同的自由能，此自由能的差異將會造成蝕刻速率的差別，因此，濕蝕刻

後基板常常會出現特定斜面的晶面。本實驗室在 2010 年發表了利用硫酸與磷酸混酸在固定高溫下，進行一次以及二次蝕刻，製造出不同形貌的 PSS，並成功的提升了元件的內部量子效率以及光取出率。

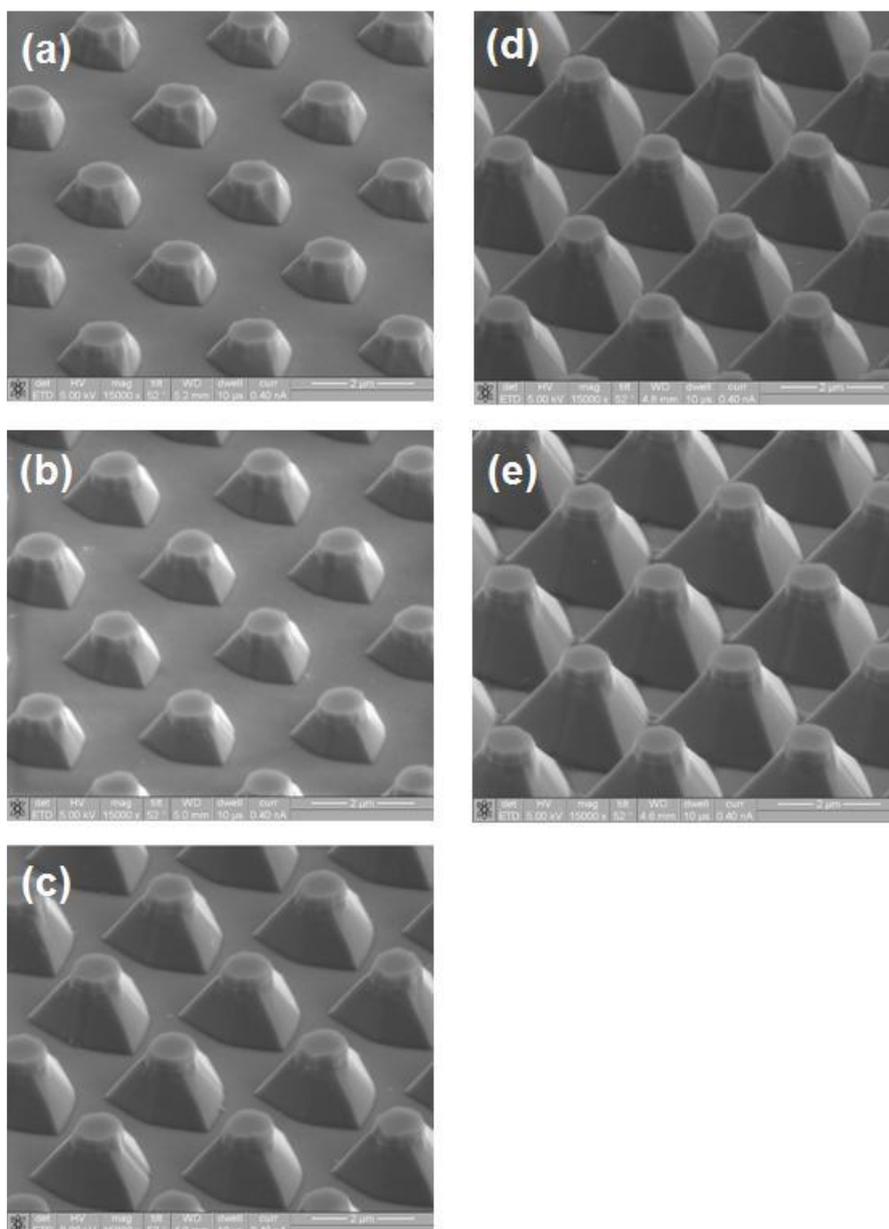


圖 2-9 濕蝕刻不同時間的形貌差別[16]

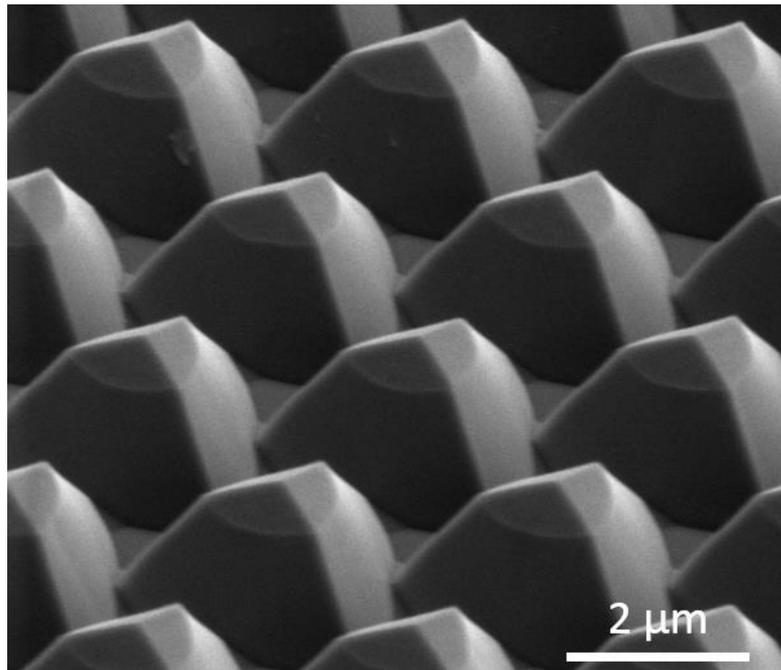


圖 2-10 利用濕蝕刻所製作的圖形化藍寶石基板[16]

2.3.2 乾式蝕刻(Dry etching)

乾式蝕刻為非等向性(anisotropy etching)的蝕刻，主要是利用加熱或是外加電場使得氣體產生游離，再利用這些游離的氣體對基板進行蝕刻。乾蝕刻的機制主要分為兩種，第一種為利用離子轟擊表面的物理性蝕刻，第二種則為利用離子與基板表面產生反應的化學性蝕刻，隨著蝕刻種類的不同，利用的機制也不同。

現今利用的乾蝕刻種類主要可以分為三種，以物理性蝕刻為主的濺射蝕刻(sputter etching)、以化學性蝕刻為主的電漿蝕刻(plasma etching)以及同時利用物理性和化學性蝕刻的反應性離子蝕刻(reactive ion etching, RIE)。利用乾蝕刻不但可以製作出側壁較垂直的圖形，也能利用遮罩的設計來製作許多不同形狀的圖形。

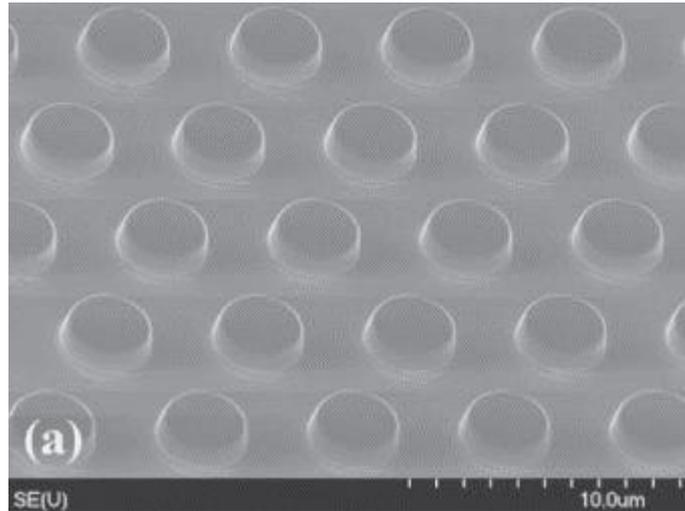


圖2-11 利用乾蝕刻所製作的圖形化藍寶石基板[17]

2.4 雷射剝離

早期 LED 結構多以 sapphire 基板為主，sapphire 基板擁有熱穩定性高、價格低等優點，但由於具有“高電阻”與“低導熱”等限制使得 LED 元件的效能及應用性受到諸多限制：由於高電阻的特性，傳統 LED 元件必須犧牲部份發光層來製作元件電極，熱傳導係數低則造成元件發光所產生的熱沒有辦法順利排出而產生焦耳熱效應，進而造成元件的光電效率降低。為了改善前述問題，必須嘗試將結構轉換至導電及導熱性佳的基板，因此發展出雷射剝離(laser lift-off, LLO)的方法。舉例來說，在 2002 年 Luo 等人[18]利用雷射剝離將氮化鎵薄膜以黏膠作為接著劑接合在矽基板上成功的提升元件的發光效率。2004 年 Tan[19]等人也利用類似的技術將剝離後的氮化鎵層接於銅基板上，發光效率也比傳統的藍寶石基板元件高出許多。

1996年Kelly[20]等人首先發現以波長為355nm的三倍頻鈹鈮鋁石榴石雷

射(third harmonic Nd:YAG laser)射入氮化鎵，氮化鎵吸收了雷射能量後溫度增加至900°C左右，並分解成鎵金屬以及氮氣，後來[21]延伸運用此方法，將雷射光從藍寶石的背面射入。由於藍寶石的能隙大於雷射能量，Nd:YAG laser並不會被藍寶石吸收，能直接穿透至氮化鎵層，利用不斷來回的2D掃描即可使氮化鎵層與藍寶石基板分離。在1997年Wong等人[22]利用波長為248nm的氟化氬準分子雷射(KrF excimer laser)為雷射光源，也成功地將藍寶石與氮化鎵層分離。在後來的期間，有許多以上述兩種雷射作為雷射剝離光源在LED上的研究，但究竟是以哪種雷射能讓LED有較好的表現一直沒有定論。一直到2007年，Wu[23]等人利用氮化鎵層對雷射的吸收係數比較，以及雷射剝離漏電流大小的差異來斷定利用KrF雷射對氮化鎵磊晶層的傷害較小，從此之後雷射剝離技術所使用的光源多為KrF excimer laser。

三、雷射剝離能量對長在圖形化藍寶石基板發光二極體的影響

3.1 研究動機

雷射剝離雖可增加 LED 的效率及應用性，但其逆偏壓漏電流相對於傳統 LED 較大的問題一直為人所詬病，其原因包括了接合時所造成的缺陷以及雷射剝離對磊晶層造成的損傷，如 Hsu[24][25] 等人曾提到雷射剝離後會增加磊晶層內部螺旋差排的數量，因而成為非輻射復合的中心。我們也發現在經過雷射剝離後，在 PSS 上的元件漏電流往往較在平片藍寶石上的元件大上許多。以同樣以 45mil 的元件為例，平片藍寶石與 PSS 製作的元件在偏壓為 -5V 下漏電流分別為 0.08 μA 以及 0.23 μA ，若換算成單位面積的電流可得到其電流密度分別為 $6.123 \times 10^{-5} \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ 與 $1.760 \times 10^{-4} \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ ，可發現 PSS 上元件的漏電流相較於平片上元件的漏電流大了六倍之多，因此我們希望藉由利用不同能量的 KrF 雷射來討論漏電流大小的原因，也藉此機會觀察其經過雷射剝離後的表面形貌。

另外，雷射剝離產出的 LED 良率目前仍無法與傳統 LED 相比，也因此將高亮度元件的單位價格墊高。我們希望藉由簡單的方式清洗雷射剝離後的圖形化藍寶石基板，使其在不用磨平、乾蝕刻以及其餘昂貴的步驟下直接重新磊晶，並達成圖形化藍寶石基板重複使用的目的。

特性	(111)矽	藍寶石
價格/單位面積(a.u.)	1	10
導電特性	半導體	絕緣體
導熱特性	1.3 W/cm · K	0.41 W/cm · K
製程步驟	簡易	複雜

表 3-1 藍寶石與矽基板性質比較

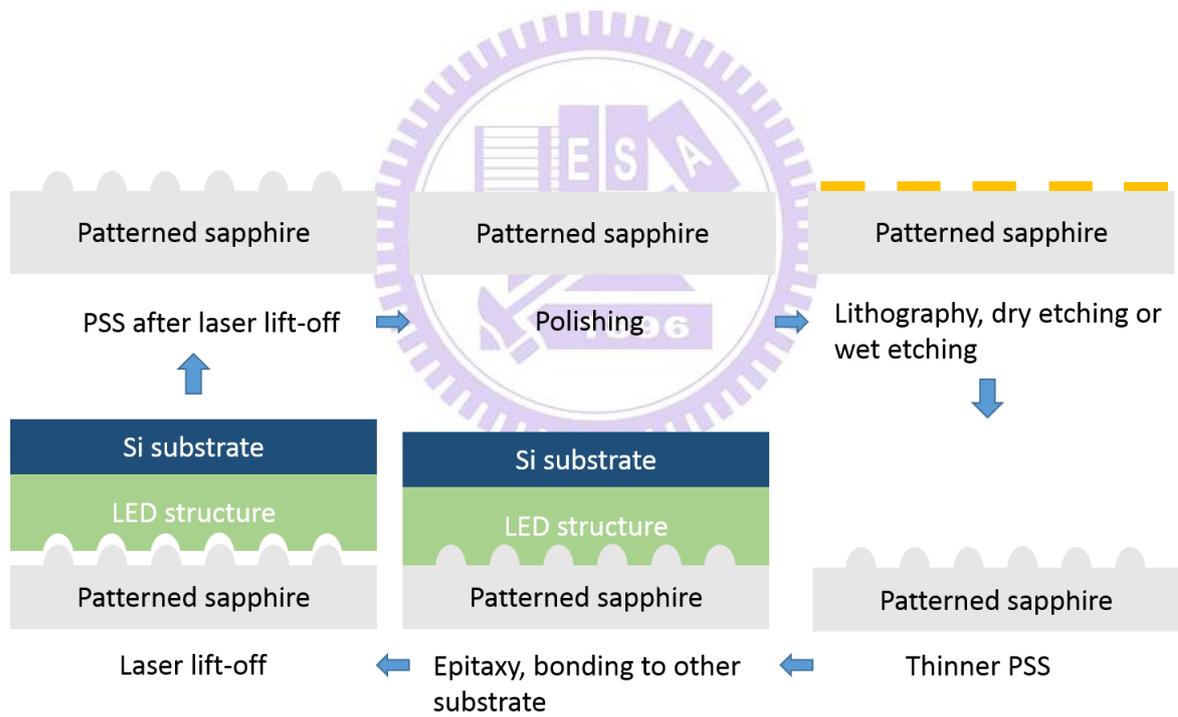


圖 3-1 圖形化藍寶石再利用流程圖

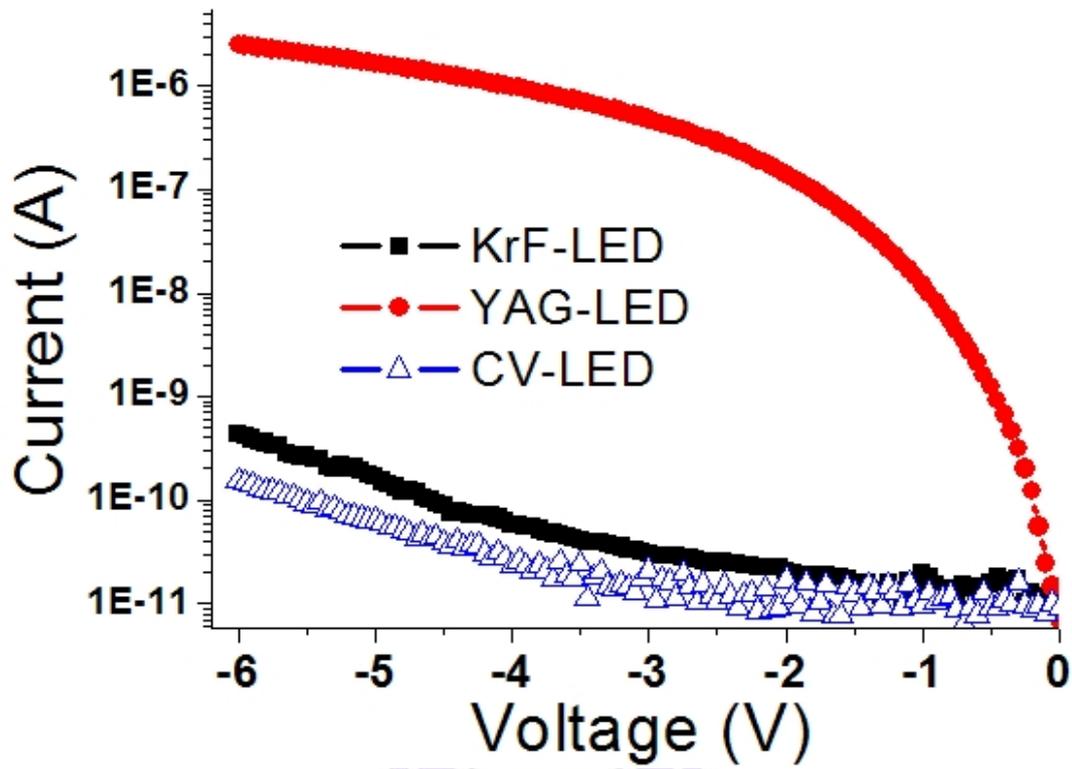


圖 3-2 有無雷射剝離對逆偏壓漏電流的影響[16]

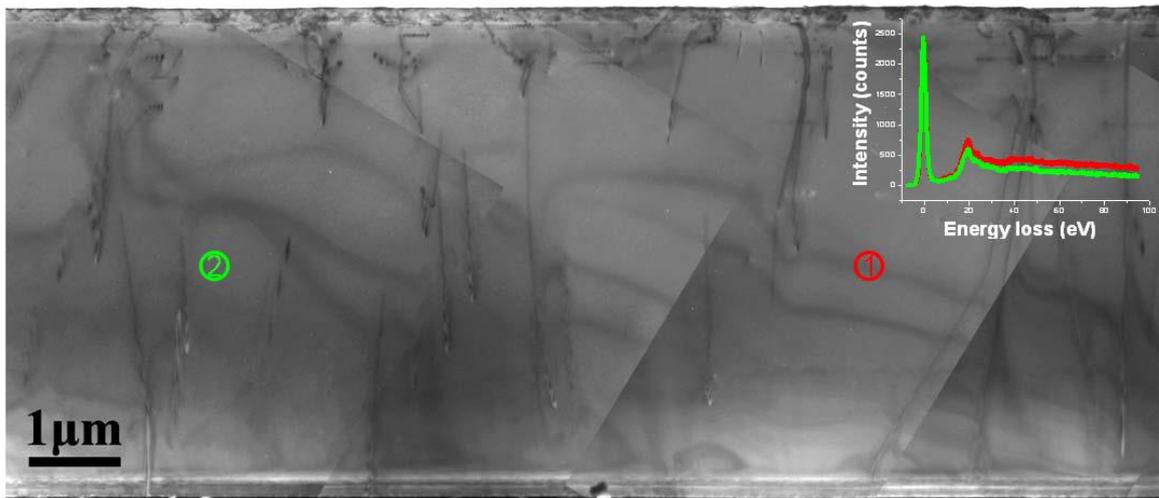


圖 3-3 經 KrF 雷射後對磊晶層利用 TEM 對差排數量分析[16]

3.2 實驗流程

本實驗係觀察在經過雷射剝離後，圖形化藍寶石基板一系列表面型態。首先，利用黃光製程在 c-plane sapphire 上製作出圓形陣列遮罩，接下來利用高密度電漿離子蝕刻系統(High density plasma reactive ion etching, HDP-RIE)對基板做乾式蝕刻，製作出間距為 $3\mu\text{m}$ 、高度約為 $1.5\mu\text{m}$ 的圖形化藍寶石基板。再依序成長 LED 結構，其中主要包括了長晶前的磊晶緩衝層 (buffer layer)、undoped-GaN layer、Si-doped n-GaN layer、Si-doped AlGaN、InGaN/GaN 多重量子井(multiple quantum well, MQW)、Mg-doped AlGaN 以及 Mg-doped p-GaN layer。完成後，與替代藍寶石的矽基板做接合，再將藍寶石基板背面研磨拋光至適合的厚度以利雷射分解 (laser decomposition)。

接下來以 KrF excimer laser 為光源，經由 sapphire 基板背面照射至 PSS 與氮化鎵磊晶層介面進行雷射剝離。根據能量的不同來設計兩組實驗，兩組的雷射能量為 920 mJ/cm^2 以及 960 mJ/cm^2 ，分別以 E_1 、 E_b 作為其代號。之所以將能量 E 設計為 920 mJ/cm^2 的原因是因為在此能量是磊晶層剛好能從 PSS 分離的臨界能量。

在基板部分，將雷射剝離後基板破片，先將部分試片浸入常溫的鹽酸水溶液 ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$) 五分鐘以去除殘留在圖形化藍寶石基板上的 Gallium 金屬。去除完 Ga 金屬後再將部分試片分別浸入 150°C 純磷酸以及

100°C 25%的氫氧化鉀水溶液二十分鐘以去除殘留的 GaN 以及非晶的氧化鋁。

另一方面，經 KrF 雷射剝離，接合在矽基板上的 GaN 結構部分則持續製程做成垂直式的 LED 元件。

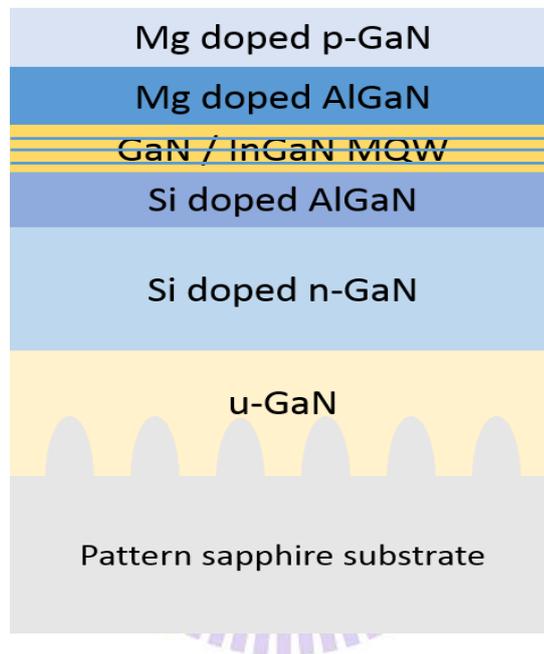


圖 3-4 圖形化藍寶石基板 LED 磊晶結構示意圖

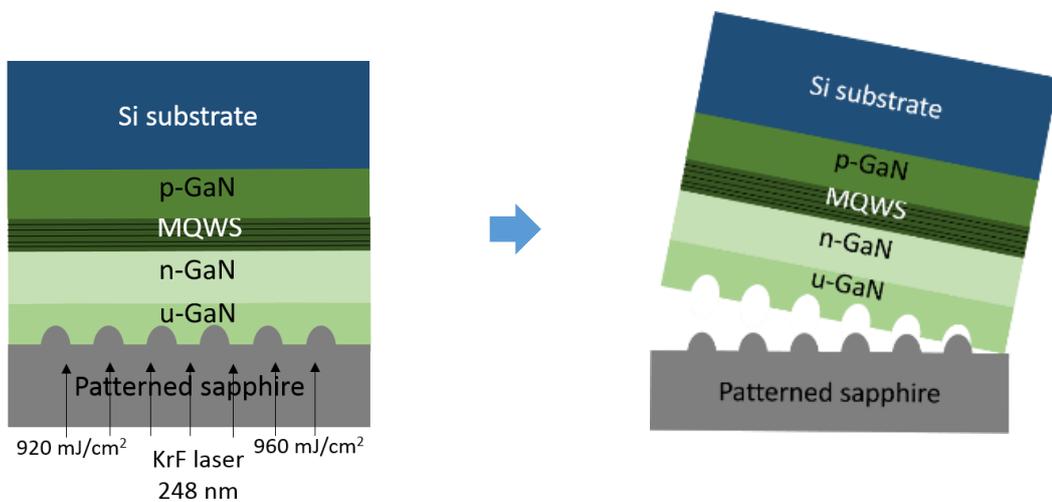


圖 3-5 本實驗雷射剝離示意圖

Scanning energy	E_1 (920 mJ/cm ²)	E_{big} (960 mJ/cm ²)
Scanning times	1	1

表 3-2 雷射剝離能量大小以及掃描次數

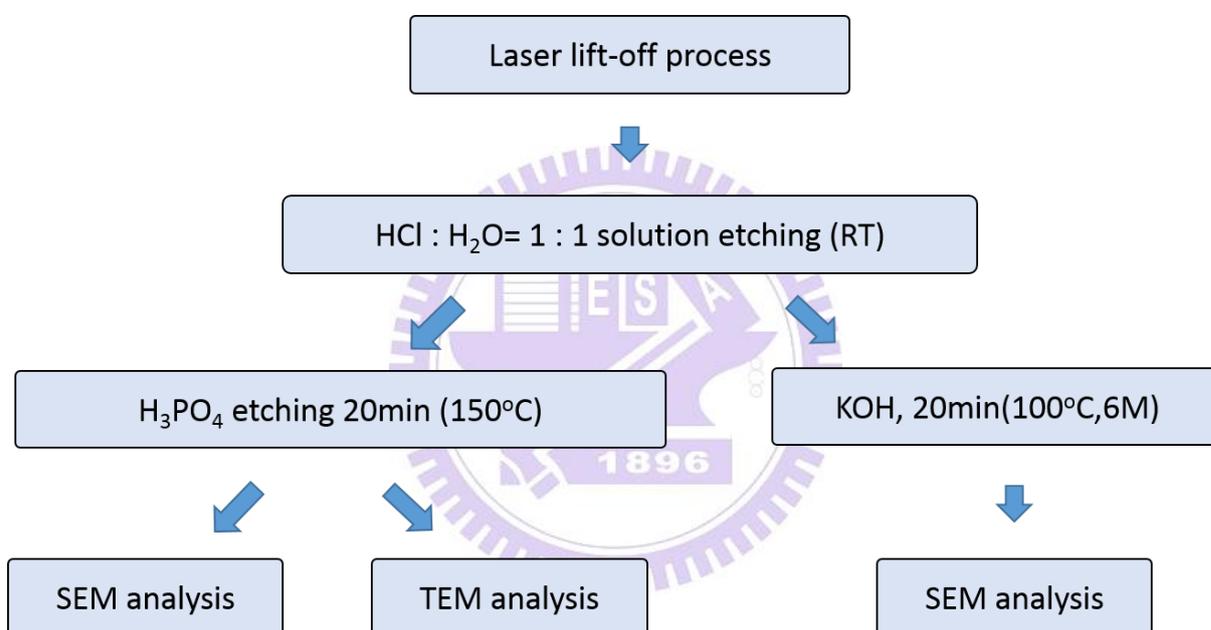


圖 3-6 實驗流程圖

3.3 實驗結果與討論

3.3.1 雷射剝離後圖形化藍寶石基板的表面形貌比較利用掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)從圖 3-7 可得知原 PSS 的形貌。由於製作乾蝕刻遮罩前會先將光阻 reflow，光阻因而形成類似半球的形狀：中心較厚，邊緣較薄。在此情況下中間部分光阻較耐蝕刻，而能製作出此種類似圓錐形間距為 $3\mu\text{m}$ 、高度為 $1.5\mu\text{m}$ 的圖形化藍寶石基板。

從圖 3-7 及 3-8 中可以看到在經過雷射剝離後的 PSS 的尖頂部分明顯鈍化，其中經能量 E_b 又較能量 E_1 鈍化明顯。即使如此，能量 E_1 在經過剝離後高度降至 $1.43\mu\text{m}$ ， E_b 高度則下降較多至 $1.29\mu\text{m}$ 。另外，圓錐周圍以及底 c-plane sapphire 上都有未知的殘留物，此現象在平片藍寶石的雷射剝離底 c-plane 也有發現，我們認為可能是鎳金屬以及氮化鎳殘留在 PSS。不僅如此，部分雷射剝離後的 PSS 在頂部會有一小團看似遭到拖曳的物質，也因此在這個部分的 PSS 高度有可能會大於原 pattern 的高度。

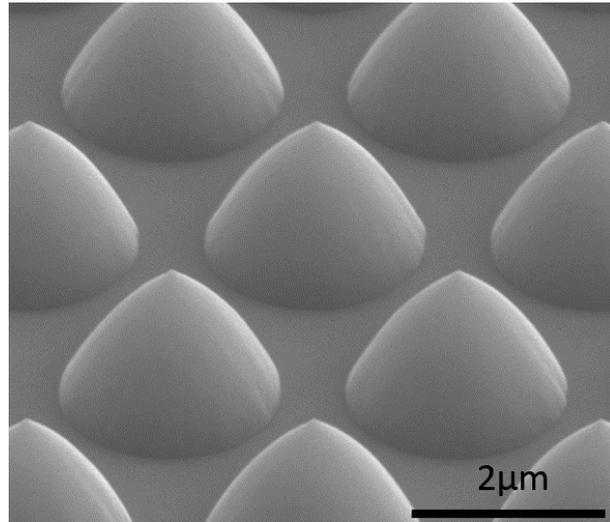


圖 3-7 未磊晶前圖形化藍寶石基板 SEM 圖

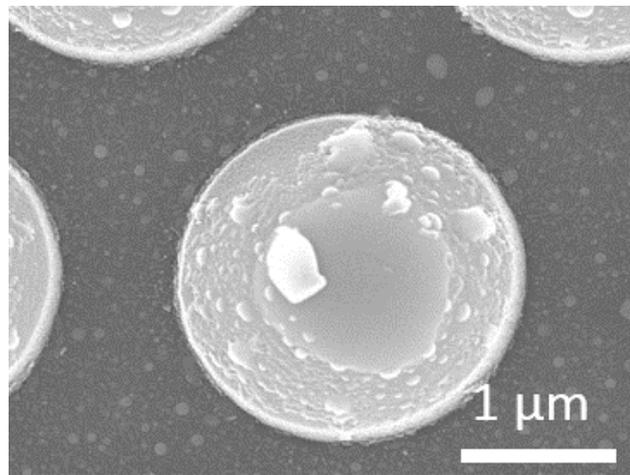


圖 3-8 E₁ 雷射剝離後未清洗 SEM 圖

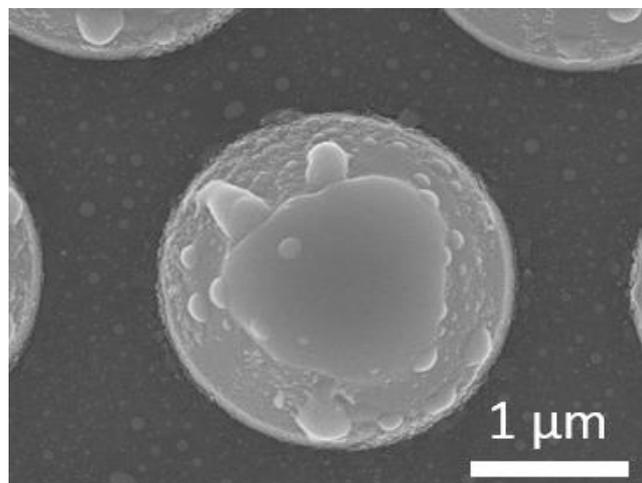


圖 3-9 E_b 雷射剝離後未清洗 SEM 圖

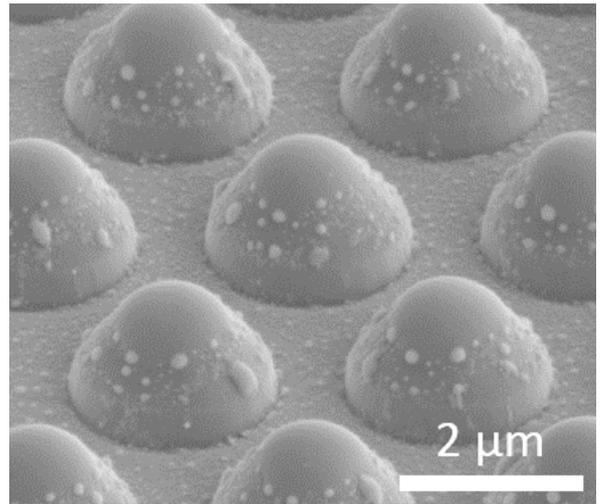
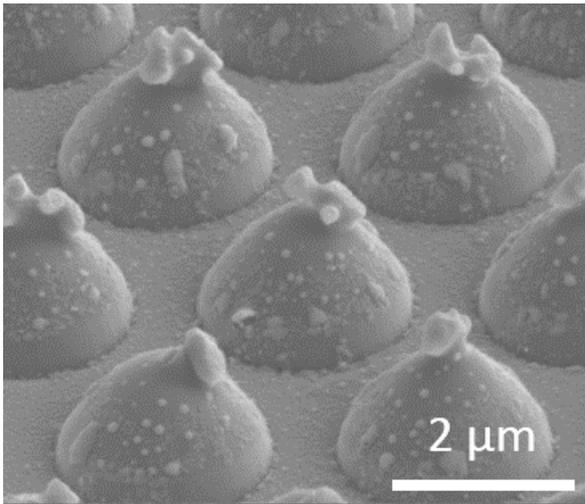


圖 3-10 E_1 未蝕刻有、無拖曳物 SEM 圖 tilt 52°

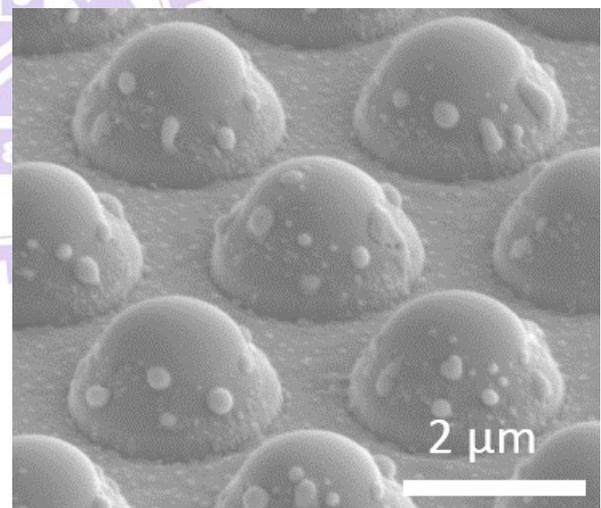
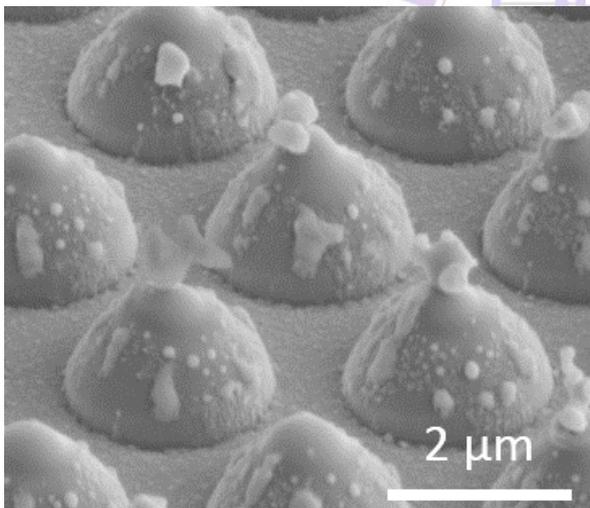


圖 3-11 E_b 未蝕刻有、無拖曳物 SEM 圖 tilt 52°

接下來利用聚焦離子束(Focused Ion Beam, FIB)將試片製作成穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)試片並對其橫截面做分析。從圖 3-11、3-12 中可觀察到不管有沒有拖曳物，其頂部物質都與原本的藍寶石不同。經由能量散佈分析儀做定性分析(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDX)後，在 beam 寬為 2 nm、分析時間為 25s 的條件下，分析結果顯示頂部主要成分仍為鋁、氧以及微量的鎵金屬，基板部分的元素組成也與頂部非常相近。接下來我們利用 X-ray diffraction pattern 對頂部及圖形化基板部分做分析，發現頂部並無 diffraction pattern 出現，因此我們推斷其結構從原來的三方晶系轉變為非晶質結構。

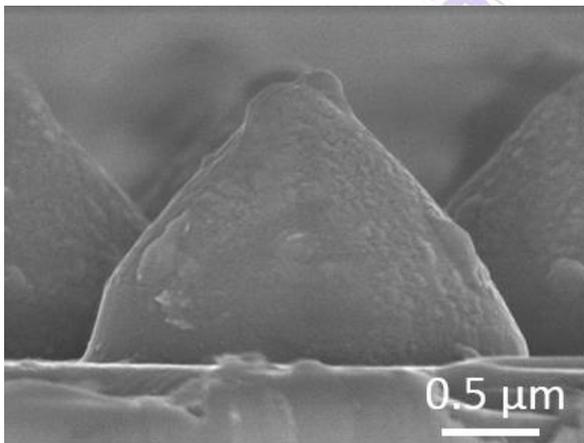


圖 3-12 E₁ 未蝕刻側面圖

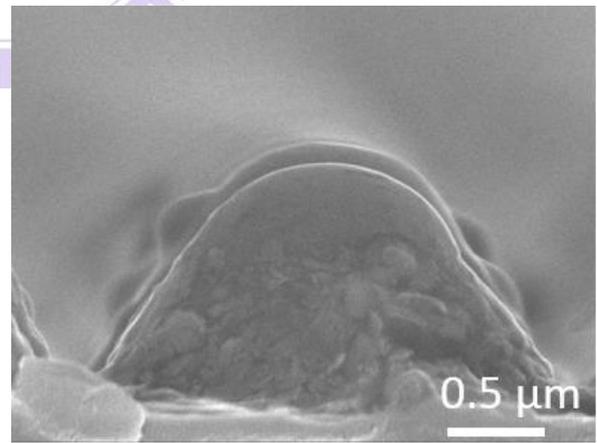


圖 3-13 E_b 未蝕刻側面圖

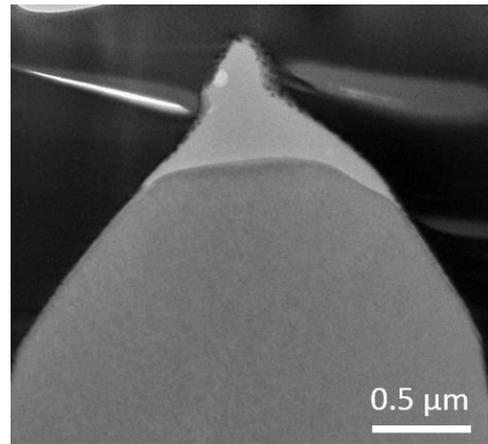
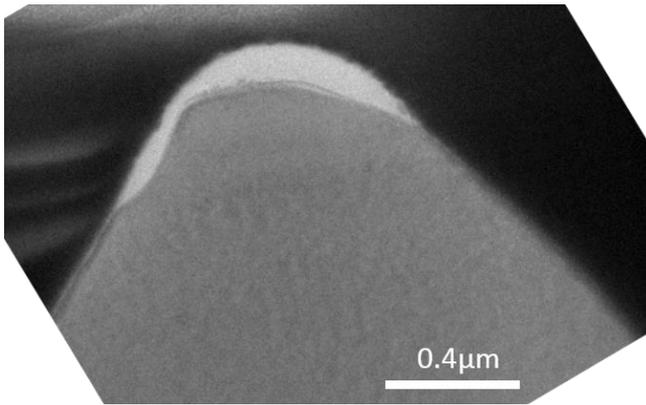


圖 3-14 能量 E_1 未蝕刻橫截面 TEM 圖 3-15 能量 E_1 未蝕刻有拖曳物橫
截面 TEM

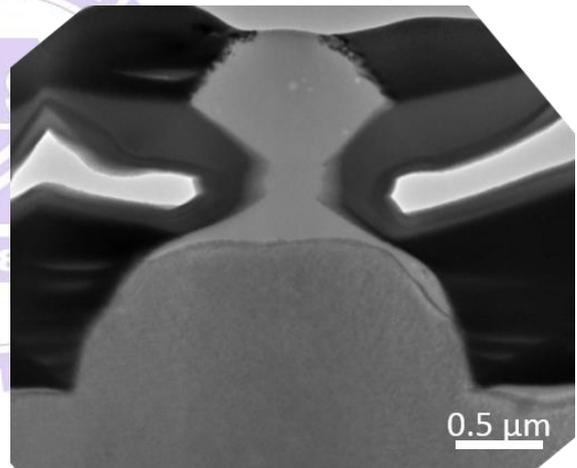
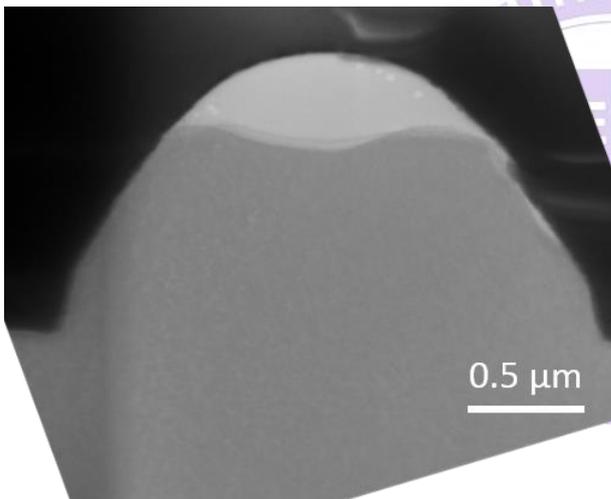


圖 3-16 能量 E_b 未蝕刻橫截面 TEM

圖 3-17 能量 E_b 未蝕刻有拖曳
物橫截面 TEM

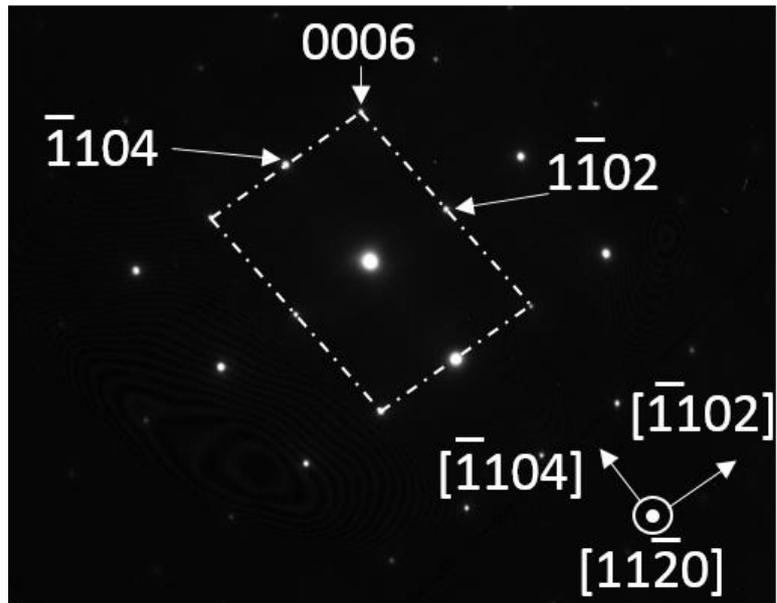
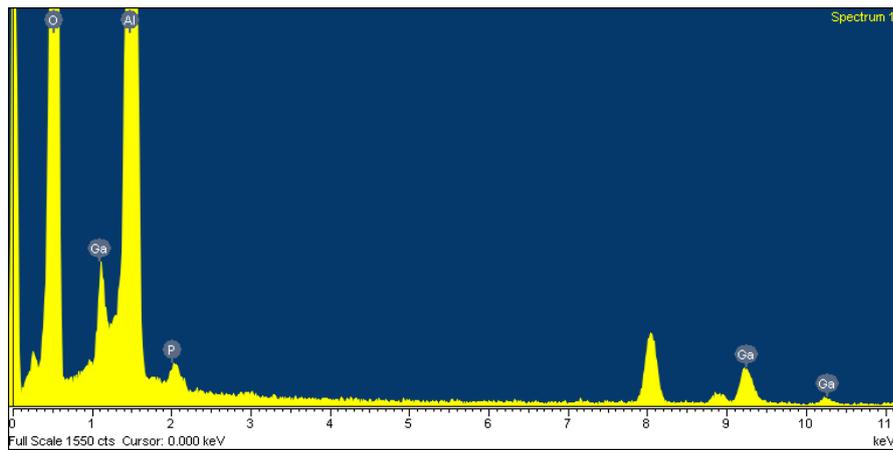


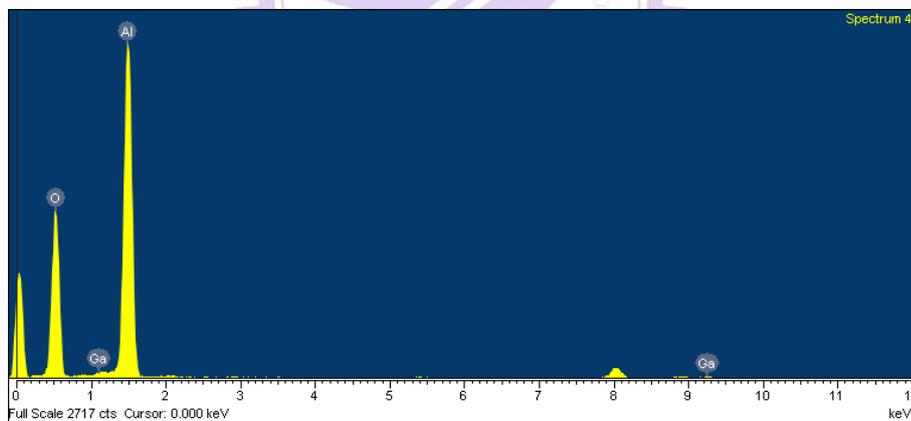
圖 3-18 PSS 部分的 diffraction pattern





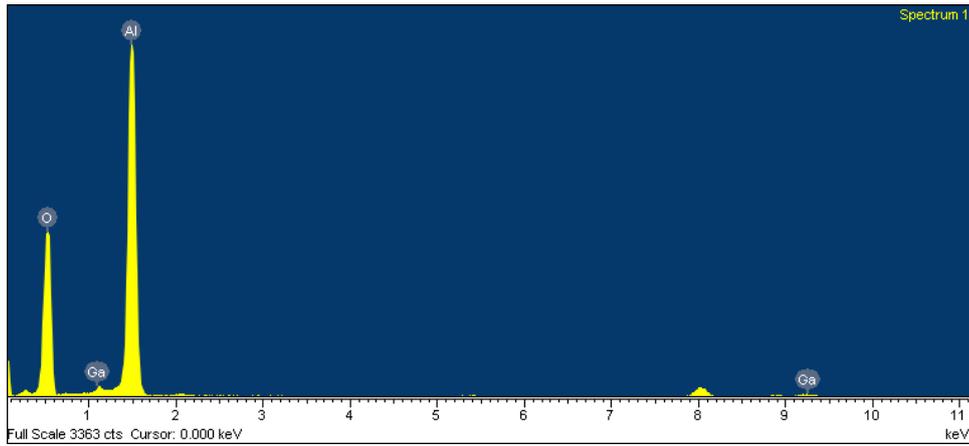
Element	Weight%	Atomic%
O K	41.78	55.13
Al K	56.61	44.29
P K	0.23	0.16
Ga K	1.39	0.42
Totals	100.00	

圖 3-19 E₁ 未蝕刻頂部分析結果



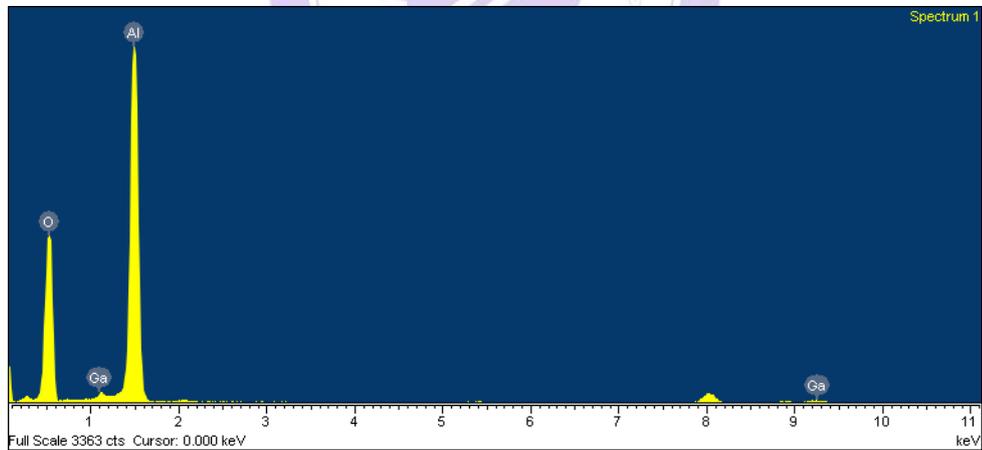
Element	Weight%	Atomic%
O K	43.35	56.47
Al K	56.17	43.39
Ga K	0.48	0.14
Totals	100.00	

圖 3-20 E₁ 未蝕刻頂部有拖曳物分析結果



Element	Weight%	Atomic%
O K	40.06	53.07
Al K	59.63	46.83
Ga K	0.31	0.09
Totals	100.00	

圖 3-21 E_b 未蝕刻頂部分析結果



Element	Weight%	Atomic%
O K	40.66	53.94
Al K	58.06	45.67
Ga K	1.28	0.39
Totals	100.00	

圖 3-22 E_b 未蝕刻有拖曳物頂部分析結果

3.3.2 經過鹽酸水溶液清洗後的表面形貌比較

由於鹽酸水溶液可將活性較大的金屬反應成離子，在此選用鹽酸水溶液($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$)作為去除殘餘 Ga 金屬的溶液。

經過常溫的鹽酸水溶液清洗五分鐘後可發現圓錐圖形化基板側壁顆粒減少了許多，底 c-plane sapphire 上的顆粒也被鹽酸清洗乾淨，由此可知 PSS 側壁上與底 c-plane sapphire 上所殘留的顆粒多為 Ga 金屬。然而，在圖形化基板的側壁上仍有一些殘留顆粒，其頂部也與原 pattern 形貌不同。還有，前節所提的遭拖曳物質仍然存在，因此排除其為拖曳物為鎳金屬的可能性。

高度方面，在經過鹽酸水溶液清洗後高度並無大幅度的變化，可以應證前節所敘述，因為頂部的殘留物鎳金屬的含量並不多。

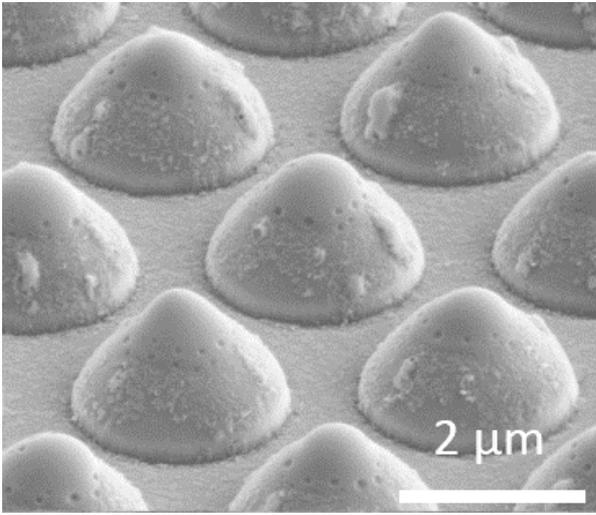


圖 3-23 E₁ 鹽酸蝕刻後 SEM

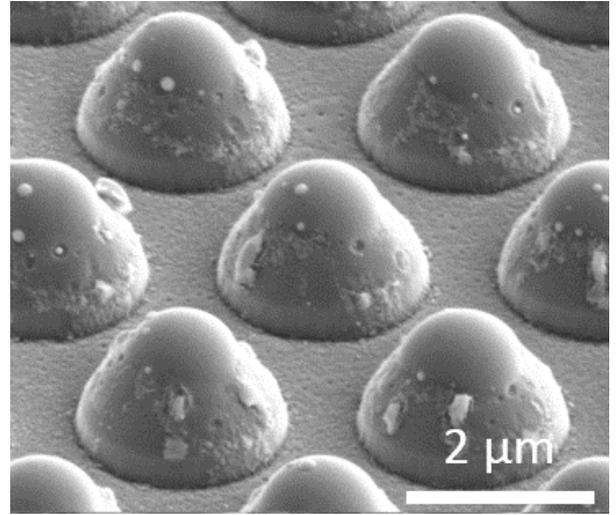


圖 3-24 E_b 鹽酸蝕刻後 SEM

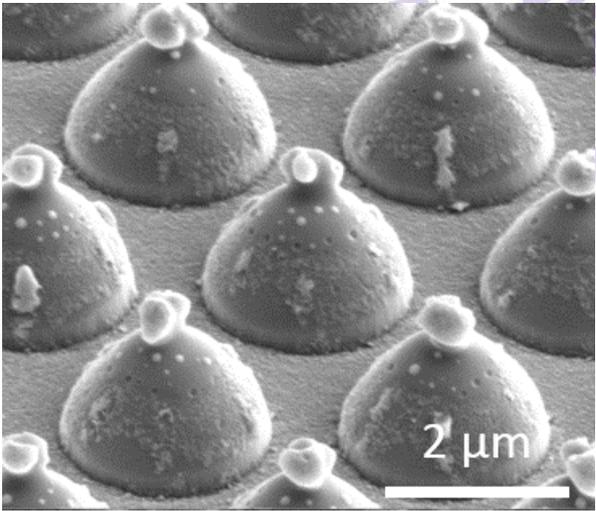


圖 3-25 E₁ 鹽酸蝕刻過後有
拖曳物 SEM

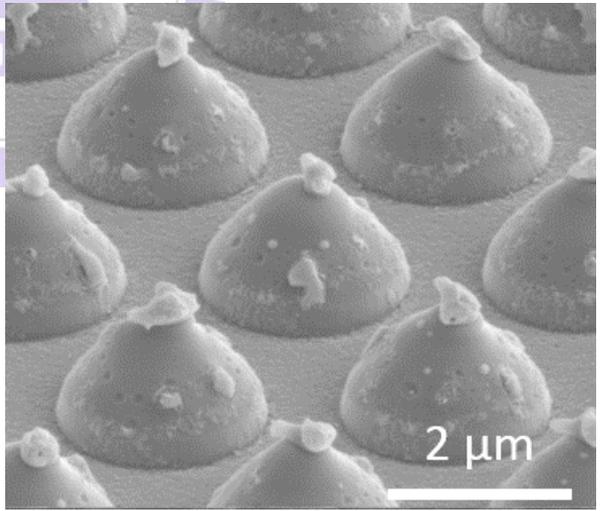


圖 3-26 E_b 鹽酸蝕刻過後有
拖曳物 SEM

3.3.3 經過高溫磷酸清洗後的表面形貌比較

為了去除頂部非晶質的氧化鋁，我們選用 150°C 的純磷酸作為清洗的溶液。通常磷酸在高溫(超過 230 °C)會對藍寶石基板上蝕刻出特定的平面，在此溫度仍不至於對有晶格的藍寶石基板造成蝕刻。

在泡入 150 °C 純磷酸二十分鐘的清洗過後，從圖可以觀察到 PSS 圓錐側壁的殘留物質明顯的被清除了，不只如此頂部非晶質的氧化鋁也被去除殆盡，PSS 的高度也因此有明顯的下降：能量 E_1 及 E_b 分別從剝離完的高度 1.42 μm 及 1.29 μm 降至 1.16 μm 及 1.04 μm 。同時也可以觀察到底 c-plane sapphire 有不平整的跡象，因此推論除了圖形化藍寶石基板頂部有形成非晶質的氧化鋁之外，底部也有部分氧化鋁形成非晶質。實驗至此發現 PSS 的形狀已與一開始的形狀有很大差異。

3.3.4 經過高溫 KOH 清洗後的表面形貌比較

在經過 KOH 清洗過後，其表面型態大致上與用高溫磷酸清洗的結果相同，唯一的一點差異就是 KOH 在此溫度對於 PSS 頂部的非晶氧化鋁蝕刻能力較差，因此需要較久的時間才能徹底將頂部的非晶質氧化鋁蝕刻掉。

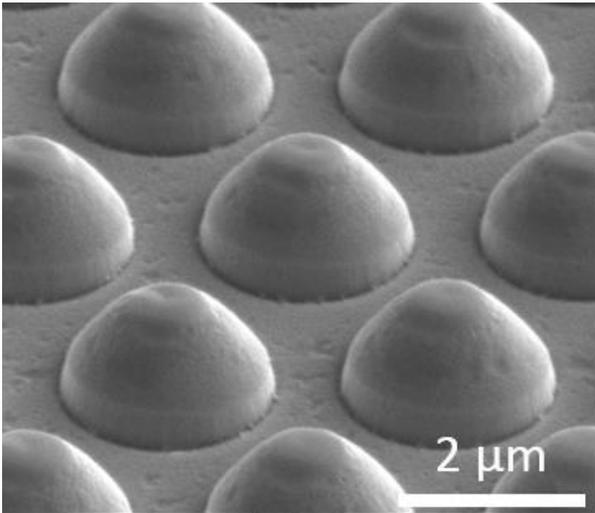


圖 3-27 E₁ 經過高溫磷酸清洗後 SEM tilt 52°

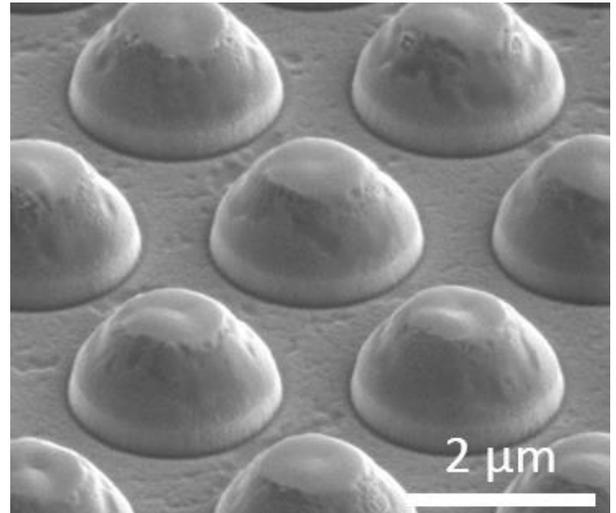


圖 3-28 E_b 經過高溫磷酸清洗後 SEM tilt 52°

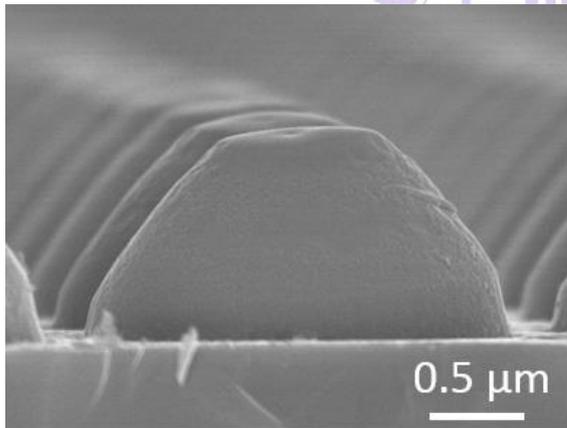


圖 3-29 E₁ 磷酸蝕刻後側拍 SEM

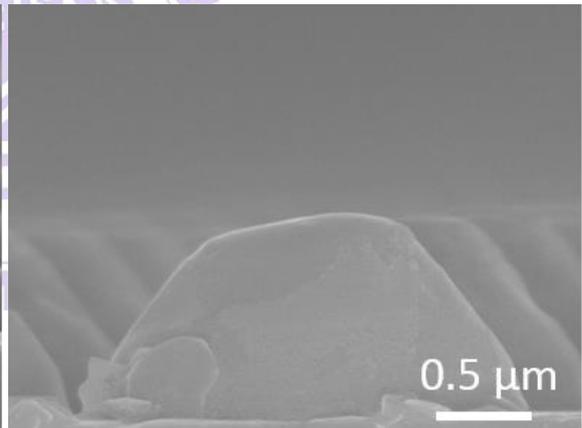


圖 3-30 E_b 磷酸蝕刻後側拍 SEM

3.3.5 氮化鎵晶層表面形貌

利用 SEM 觀察接合在矽基板上的氮化鎵層，可觀察到其形貌對應 PSS 為凹下的圓錐陣列，不論能量為 E_1 或是 E_b ，少部分凹下的圓錐頂部有小區域的未知物，且利用鹽酸水溶液清洗後仍無法去除此未知物。經由 EDX 分析後，其分析結果主要成分為氧及鋁，比例與前兩節所提到的拖曳物成分相似，可以推論其為因拖曳物造成的非晶氧化鋁殘留物，如圖。在此也觀察到圓錐的側壁有許多孔洞，這是因為氮化鎵層表面在雷射剝離時會吸收雷射能量使得溫度迅速上升超過 900°C ，此時氮化鎵會分解成液態的鎵金屬和氮氣，在體積急速膨脹下造成小規模爆炸的結果。此外，經過鹽酸清洗過後，非圖形化的平面部分在 SEM 下觀察有較為粗糙的跡象，表示在經過雷射剝離後，氮化鎵層的表面也會有殘留的鎵金屬存在。

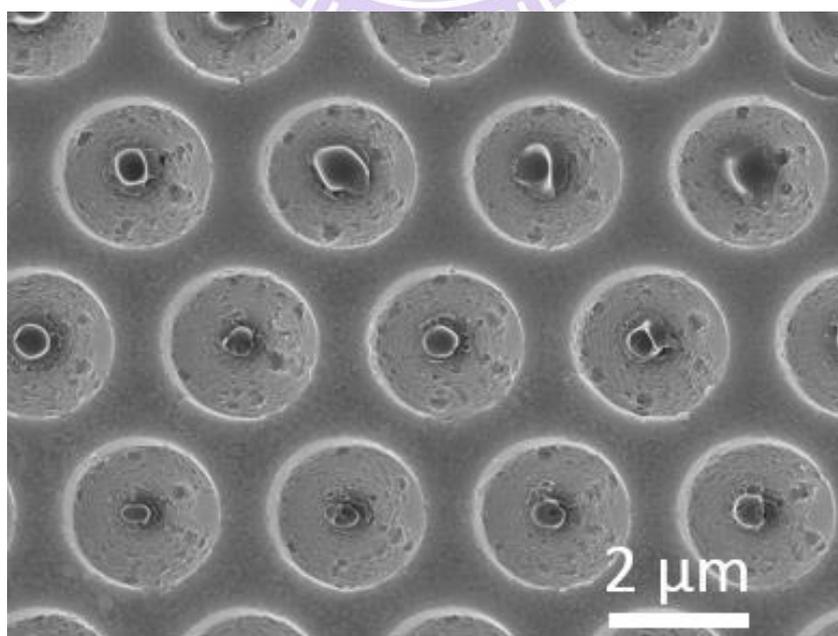


圖 3-31 剝離後氮化鎵層圖形化圓錐

3.3.6 利用光學 Snell's law 及 Fresnel 關係式探討其光學路徑及能量大小

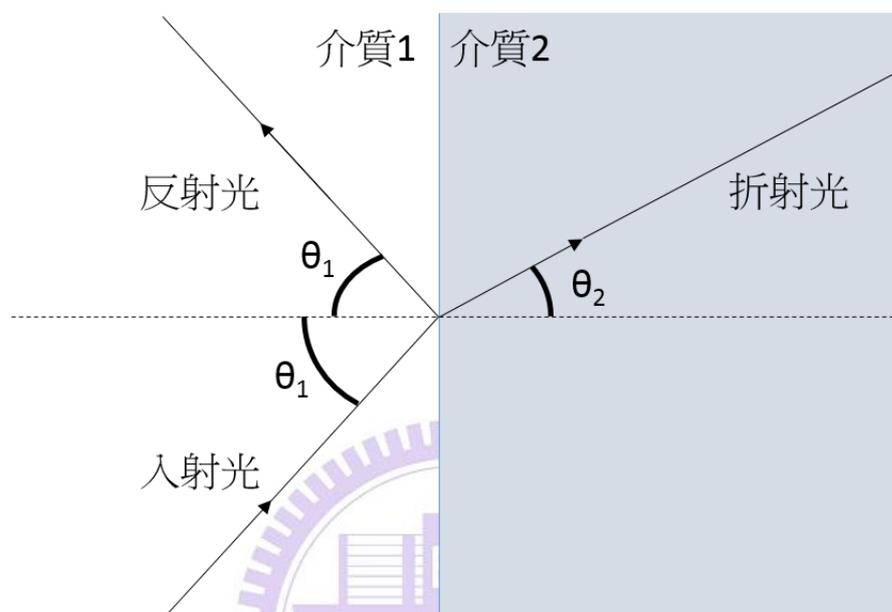


圖 3-32 入射光、反射光、折射光角度示意圖

圖 3-32 為一光線從光疏介質進入一光密介質的示意圖 θ_1 及 θ_2 分別為光線的入射角以及折射角，其角度關係可由司乃耳定律(Snell's law)： $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$ 得知。又可從 Fresnel 關係得知當光線由一透明介質進入另一透明介質且兩者折射率不同時，光線的能量將有部分會穿透部分會反射。

在討論 Fresnel 關係式與本實驗的關聯前，先概略介紹 Fresnel 其原理與公式。

首先假設電磁波為平面諧和波，並可以將其電場垂直於入射面叫做橫電模態(Transverse electric mode，簡稱 TE 模，也常叫做 S 波)，電場分量平行於入射面的波則稱為橫磁模態(transverse magnetic mode，簡稱 TM 模或 p 波)。在此先定義 n_1 、 n_2 分別為入射光與折射光在兩種不同物質的折射率。 r_s 、 r_p 、 t_s 以及 t_p ， r_s 、 r_p 分別為反射的波與入射波的 S 波和 p 波振幅比， t_s 及 t_p 則為折射光波與入射波的振幅比， R_s 、 R_p 、 T_s 、 T_p 則分別為反射光 S 波、p 波與入射光能量比以及折射光 S 波、p 波與入射光能量比。在經過一連串的數學推導後可得到：

$$r_s = \frac{\cos \theta_1 - n \cos \theta_2}{\cos \theta_1 + n \cos \theta_2} \quad (1) \quad r_p = \frac{-n \cos \theta_1 + \cos \theta_2}{n \cos \theta_1 + \cos \theta_2} \quad (2)$$

在這邊 $n = \frac{n_2}{n_1}$ ，若利用司乃耳定律與(1)、(2)式做聯立即可得到

$$r_s = \frac{-\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \quad (3)$$

$$r_p = \frac{-\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)} \quad (4)$$

$$t_s = \frac{2\cos\theta_1\sin\theta_2}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \quad (5)$$

$$t_p = \frac{2\cos\theta_1\sin\theta_2}{\sin(\theta_1 + \theta_2)\cos(\theta_1 - \theta_2)} \quad (6)$$

因為反射光與入射光能量比 $R = |r^2|$ ，將(3)、(4)式平方後便可得到反射光與入射光的能量比：

$$R_s = |r_s^2| = \left| \frac{-\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \right|^2 \quad (7)$$

$$R_p = |r_p^2| = \left| \frac{-\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)} \right|^2 \quad (8)$$

再根據能量守恆原理即可得到 $T = 1 - R$ 。注意，此處 $T \neq |t^2|$ ，必須多乘一項 $\left(\frac{n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1}\right)$ ，因此 $T = \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1} \times |t^2|$ ，詳細原因在此不討論。

除了光的行進路徑，還必須考慮由於 PSS 為類似圓錐形，其單位面積的能量密度與底面入射能量密度會有不同必須做修正。從圖 3-32 可知 PSS 斜面的面積正弦值剛好為在底 c-plane 的投影面積，此面積與入射雷射垂直，其能量密度分別為前節所提到的 920 mJ/cm^2 以及 960 mJ/cm^2 。若要將實驗能量密度轉換為實際的能量密度，就必須同時考慮單位面積能量減少及光的反射、穿透問題。經過整理後可得下式， I 為入射光源強度、 A 為圓錐側邊在底 c-plane 上的投影面積、 θ 為圓錐側壁與底 c-plane 的夾角， R 則為先前提過的反射能量與入射能量比值。因此，經由(9)式便可計算出雷射光在圖形化基板側壁實際的能量密度。

$$\frac{I}{\frac{A}{\cos \theta}} \times (1 - R) = \frac{I}{A} \cos \theta \times (1 - R) \quad (9)$$

假設我們所使用的 KrF 雷射光源為理想的雷射偏振光，雷射照到 PSS 與氮化鎵晶層介面時只需要考慮 R_s 或 R_p 即可。圖 是圖形化基板的示意圖，由於圖形化基板非完美的圓錐，因此將其大約的分成五個角度來做分析，角度分別為 69° 、 58.5° 、 52.5° 、 47° 以及 43° 。氮化鎵的折射率為 2.5，藍寶石的折射率則為 1.7，若基板與磊晶層完全的密合，雷射從藍寶石射入氮化鎵時，不管任何角度大部分雷射都將穿透介面進入氮化鎵層進行雷射剝離熱分解反應。

從文獻中[26]可知，若以 KrF 雷射光源進行氮化鎵的雷射剝離，其分解臨界能量密度大約在 320 mJ/cm^2 左右，但是一般為了確保藍寶石基板與氮化鎵層能完全的分離，實際能量密度會比 320 mJ/cm^2 再大一些。

若雷射為單純 S 波，可從經由式(9)計算得到從底部至頂部的雷射能量大小，我們發覺當雷射為 S 波時，不管能量密度為 E_i 或 E_b ，圖形化基板底部實際能量密度分別約為 240 mJ/cm^2 以及 250 mJ/cm^2 ，都未達到前段最低的臨界分解能量。

若雷射為單純 p 波，同樣計算其底部至頂部的雷射能量大小。以能量密度 E_i 計算，底部能量大約在 317 mJ/cm^2 左右，與前面所提的臨界分離能量密度 320 mJ/cm^2 非常相近，因此推論 KrF 雷射光源在進行雷射剝離時的性質與純 p 波較相近。值得一提的是，PSS 與底 c-plane 的角度非常接近布魯斯特角(Brewster angle)，本實驗的布魯斯特角約為 55.8° 。當角度為布

魯斯特角時反射率會降到零，p 波光線會完全的穿透，因此當 PSS 設計為這種形狀時，能確保雷射光的大部分能量進入氮化鎵磊晶層。

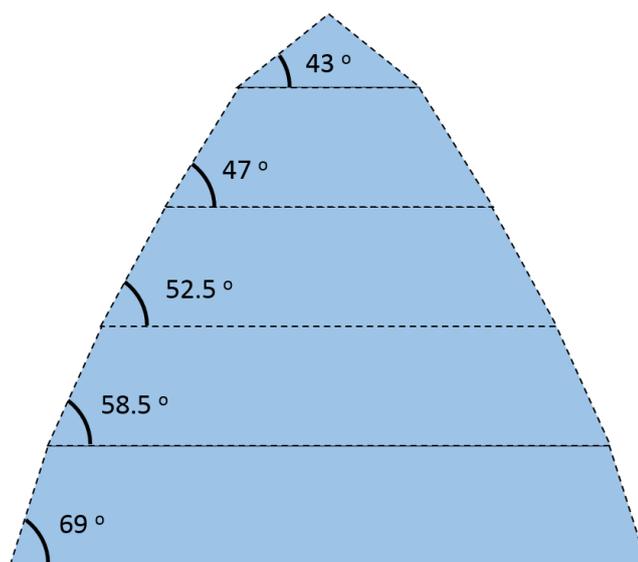


圖 3-33 PSS 角度示意圖

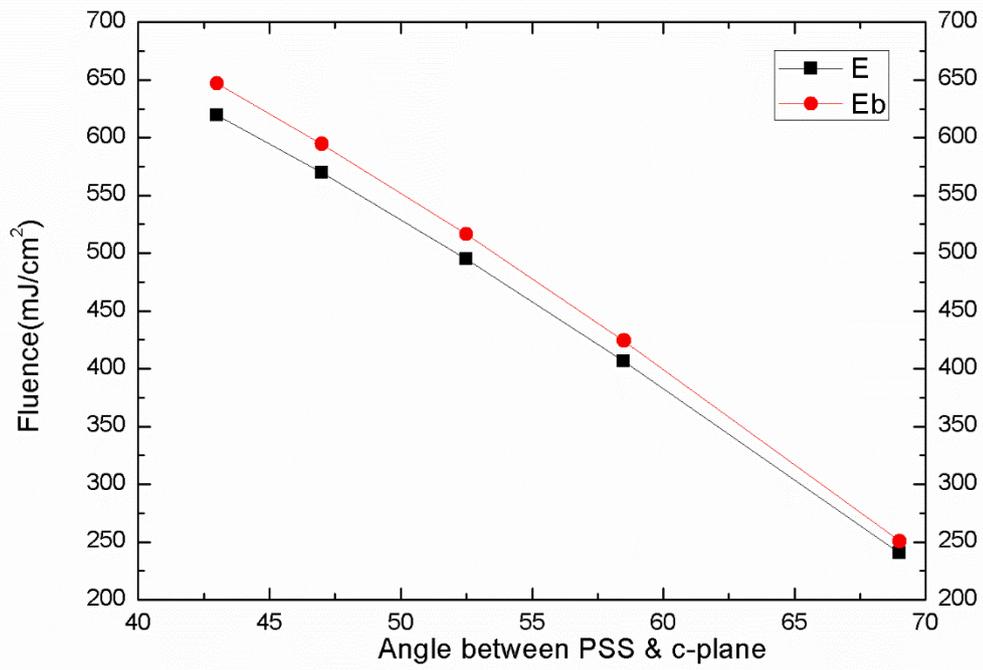


圖 3-34 s 波能量密度分布

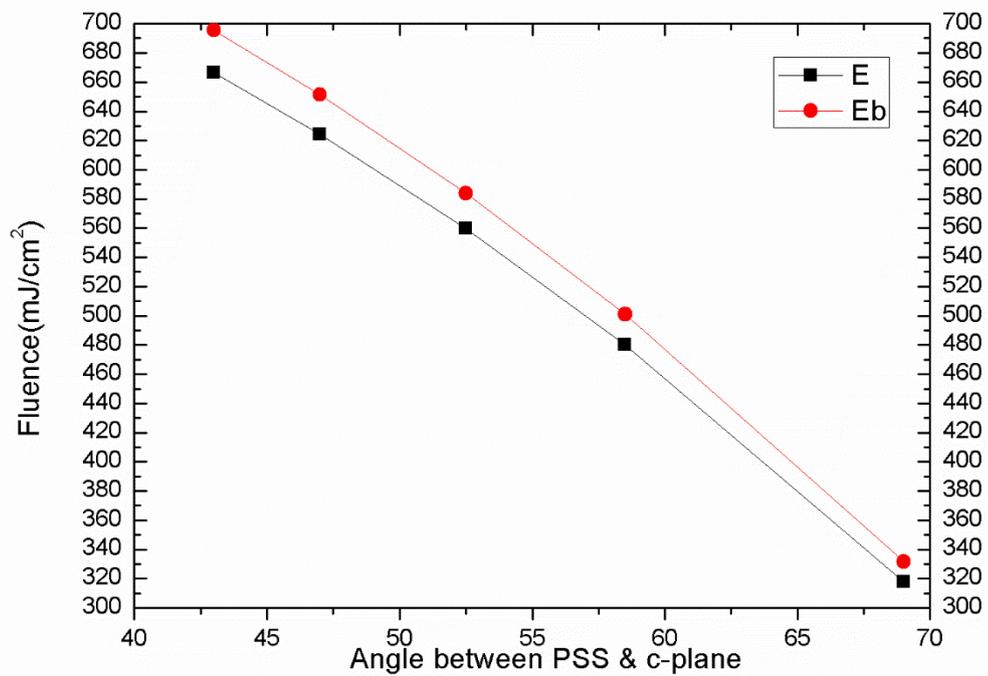


圖 3-35 p 波能量密度分布

θ_1	$R_s = r_s^2 $	$R_p = r_p^2 $	$T_s = t_s^2 $	$T_p = t_p^2 $
69	0.271	0.036	0.729	0.964
58.5	0.154	8.58E-04	0.846	0.999
52.5	0.116	9.39E-04	0.884	0.999
47	0.092	0.005	0.908	0.995
43	0.079	0.009	0.921	0.991

表 3-3 本實驗角度反射率及穿透率

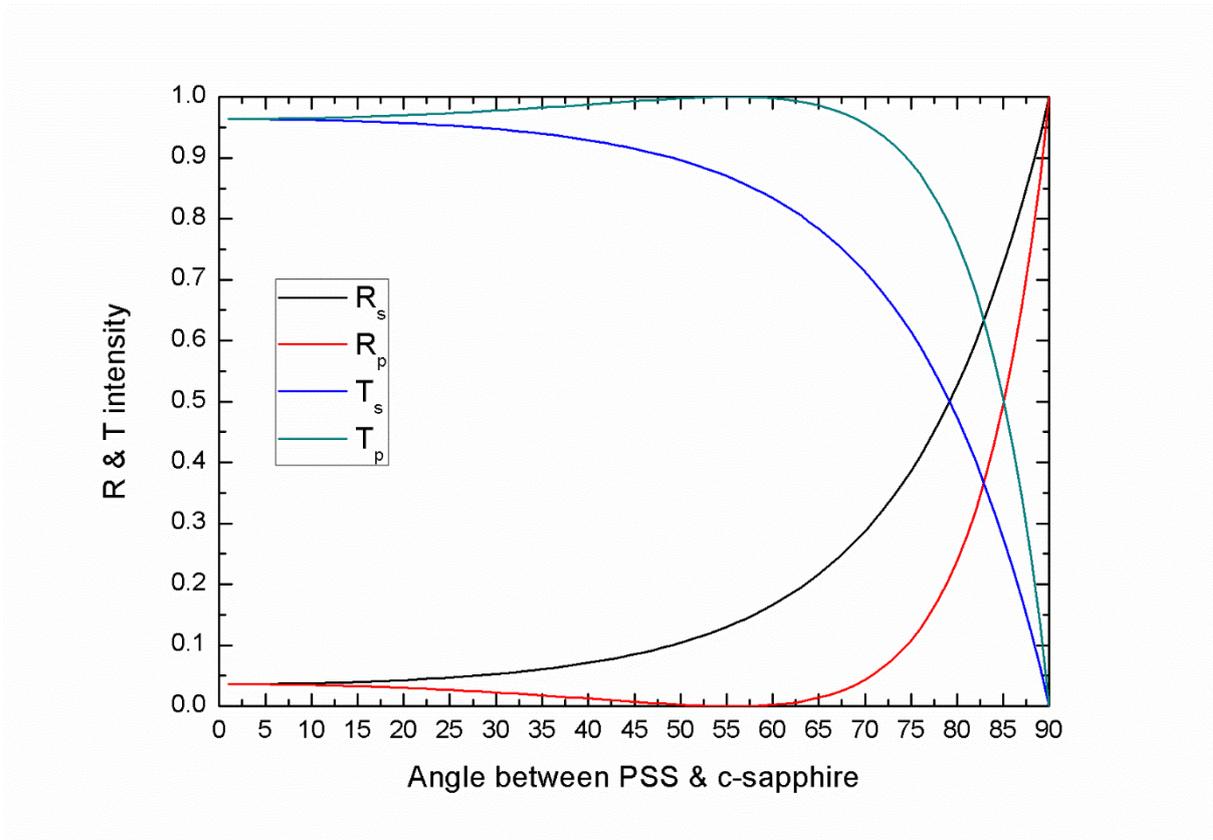


圖 3-36 反射率及穿透率對角度能量強度分布

3.3.7 頂部非晶氧化鋁的成因討論

由於氮化鎵與藍寶石折射率(2.5、1.7)以及對 KrF 雷射吸收係數的差異，在進行雷射剝離實驗時藍寶石可視為透明，能量密度在沒有減少的情況下進入氮化鎵磊晶層。隨著氮化鎵分解量增加，藍寶石基板與氮化鎵磊晶層中間會分解產生一層氮氣，此結果將導致雷射由 PSS 進入空氣的角度皆大於臨界角，無法直接進入磊晶層，大部分雷射必須經過一次甚至多次的反射才有能進入磊晶層進行氮化鎵的分解。如此基板頂部的能量密度將大增，溫度也勢必較 PSS 下半部高出許多。隨著脈波寬度(pulse width)以及能量密度的增加，分解區域的溫度也會迅速的上升。從先前的論文[26]可知，能量密度、脈波寬度與溫度的關係。以本實驗為例，能量密度 E_1 頂部的能量密度約為 666 mJ/cm^2 ， E_0 頂部能量密度更高達 695 mJ/cm^2 ，在不考慮光線反射集中的條件下頂部溫度即能到達約 2000K。若加上因反射的光線集中因素且參考先前研究的脈衝寬度，按照圖 3-38 趨勢觀察，溫度會及有可能提升到超過 2300K，此溫度與氧化鋁的熔點非常相近。因此我們推測頂部氧化鋁因為在進行雷射剝離時急速升溫而變成液態氧化鋁，在沒有特別條件下冷卻至常溫，因而形成非晶的氧化鋁結構。

非晶質的氧化鋁形成的原因我們認為有幾個，第一是 PSS 在超過熔點高溫時間非常短，在冷卻的時候並沒有足夠時間讓原子擴散。另外，導熱係數的差異也有可能是形成非晶質的原因，由於氮化鎵的導熱係數為

130W/mK，藍寶石的導熱係數約為 27~35W/mK，因此 PSS 頂部在冷卻時氮化鎵層所排出的熱能會較多，也代表冷卻的方向是由上而下，在沒有理想成核點的條件下，融化的氧化鋁在冷卻後形成非晶質的結構。

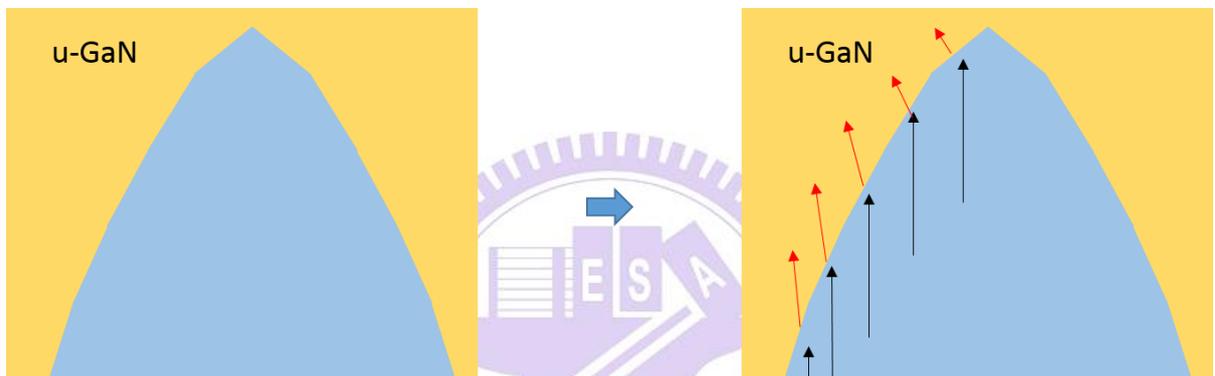


圖 3-37 雷射剝離光行徑示意圖

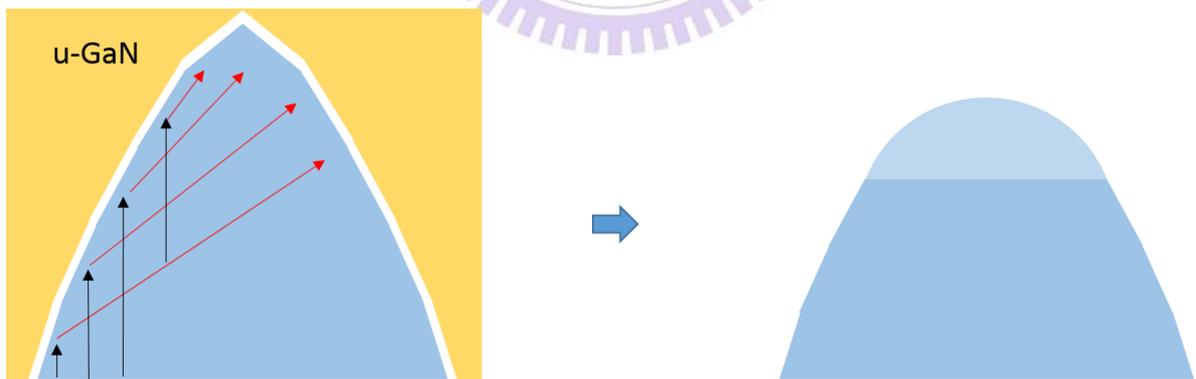


圖 3-38 因氮氣層影響而造成光路徑改變示意圖

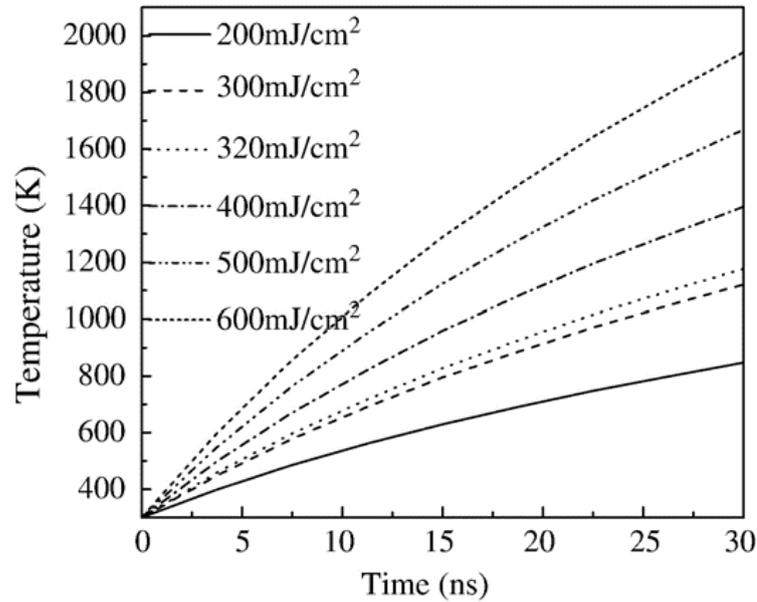


圖 3-39 在不同能量密度下溫度與脈衝寬度的關係圖[26]

3.3.8 底 c-plane 附近的非晶氧化鋁

在前面 TEM 的分析中也曾觀察到底部的 c-plane 的藍寶石也有些微的部分轉變為非晶質。從圖中可觀察到底 c-plane 附近有非常小一部分顏色與基板不同，圖則就看的較清楚顏色明顯不同。同樣利用 EDX 分析後發現元素組成與 PSS 頂部的元素組成非常類似，且在此區域利用 XRD 分析也無 diffraction pattern 出現。

在垂直入射的條件下，反射率可以利用簡單的 $\left(\frac{n_2-n_1}{n_2+n_1}\right)^2$ 來做計算，將氮化鎵以及藍寶石的折射率帶入可得反射率約為 3.63%，由此推得穿透率約為 96.37%，再將 E 以及 E_b 能量帶入可得底 c-plane 的能量密度約為 886.6 mJ/cm² 及 925.15 mJ/cm²，因此我們可以推論當能量密度大於 886 mJ/cm² 時，不管有無圖形化的基板，表面都有機會形成非晶質的氧化鋁。

3.3.9 在 PSS 上的 LED 元件經雷射剝離後漏電流增加的原因

從前面的討論可以知道，PSS 頂部與 PSS 的底部能量相差甚大，也就是說有部分區域的氮化鎵層在分離後仍持續得到 KrF 雷射的能量。由於吸收能量遠大於剝離所需要的能量，氮化鎵層溫度持續的增加，也因此磊晶層內部可能造成更多結構上損傷，也因此增加了差排的密度，最後導致漏電流的增加。

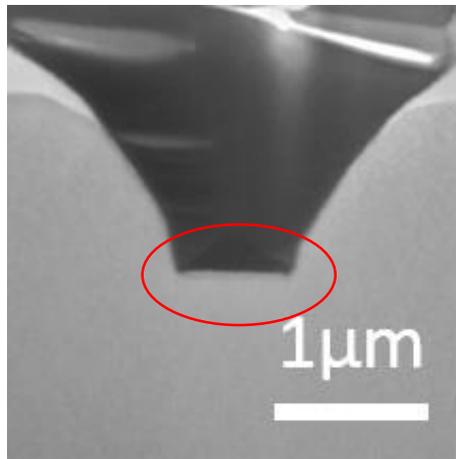


圖 3-40 能量 E_1 底面上觀察到的非晶質 TEM

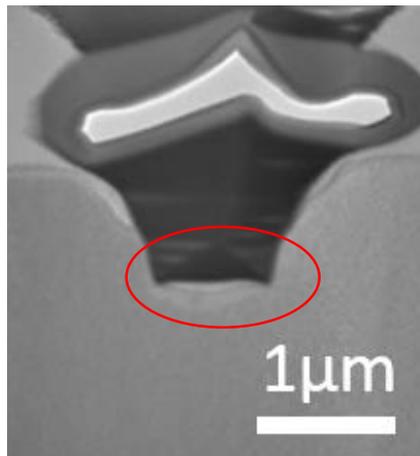


圖 3-41 能量 E_b 底面上觀察到的非晶質 TEM

四、結論

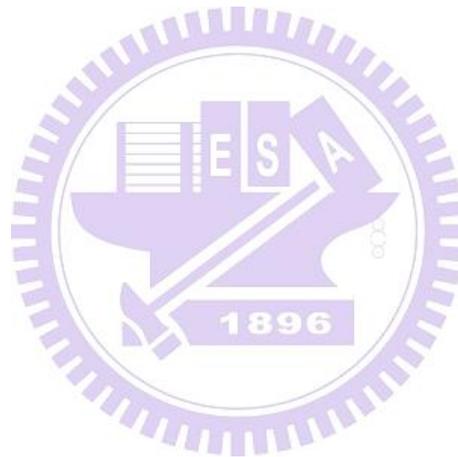
本實驗利用鹽酸、磷酸清洗經不同能量密度的雷射剝離後圖形化藍寶石基板。利用不同的剝離能量密度 E_1 、 E_b 我們發現藍寶石的高度從原本剝離後的 $1.43\mu\text{m}$ 、 $1.29\mu\text{m}$ ，在經由鹽酸蝕刻後高度並無太大變化，分別為 $1.42\mu\text{m}$ 及 $1.29\mu\text{m}$ ，接下來用 150°C 磷酸進一步清洗後高度分別降至 $1.16\mu\text{m}$ 及 $1.04\mu\text{m}$ ，原始乾蝕刻製作 PSS 的尖頂將不復存在。

藉由 TEM、EDX 分析發現不論是 E_1 或是 E_b ，在經過雷射剝離後，其圖形化基板頂部都將出現非晶質的氧化鋁，底 c-plane 也有相同的結果。頂部非晶質的原因為在分解的短時間內基板與磊晶層中間會有氮氣層，使得光線在 PSS 內發生全反射，因而改變 PSS 頂部雷射的能量密度造成部分溫度升高超過 2300K ，以致原本單晶的氧化鋁融化冷卻後形成非晶的氧化鋁。底部原因則是因為垂直入射，超過 96% 能量可以進入磊晶層，導致介面處溫度急速上升。

圖形化基板方面，本實驗由於最高能量密度與最低能量密度差距甚大導致溫度過高而造成氧化鋁的熔化。此圖形化基板的角度接近布魯斯特角可以提供相對較大的光線穿透率，卻導致基板形貌改變。未來若想重複使用基板可考慮與底 c-plane 角度較小的圖形以降低能量密度差異，避免基板的熔化。

綜觀上述所有結果，我們認為經過這種類似圓錐的圖形化藍寶石基板

在 $920\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以及 $960\text{mJ}/\text{cm}^2$ 這兩個能量下，雷射剝離後的藍寶石難以重新使用，或許經由圖形化基板角度的改變或是嘗試不同樣貌的圖形化基板可以使得重複利用圖形化藍寶石基板的可能性增加。



參考文獻

- [1] 科技產業資訊室 高亮度 LED 市場規模於 2015 年可達 150 億美元，
http://cdnet.stpi.narl.org.tw/techroom/market/eedisplay/2010/eedisplay_10_005.htm
- [2] 邱永漢，LED 產業新版圖/財訊出版社編著，2006 年 9 月
- [3] LEDinside LED 商業照明將打頭陣，帶動 LED 室內照明普及
<http://www.ledinside.com.tw/news/20130625-26908.html>
- [4] http://chemistry.beloit.edu/edetc/SlideShow/slides/pn_junction/pn_junction.html
- [5] 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，2009 年 6 月。
- [6] http://web.tiscali.it/decartes/phd_html/node4.html
- [7] H.J. Round, *Elect. World* **49**, 309 (1907).
- [8] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705 (1991).
- [9] S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1708 (1991).
- [10] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1998 (1991).
- [11] Pierre Gibart, *Rep. Prog. Phys.* **67**, 667 (2004).
- [12] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 855 (2004).

- [13] Chun-Fu Tsai, Yan-Kuin Su, Chun-Liang Lin, Japanese Journal of Applied Physics, 51, 01AG04(2012)
- [14] 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)
- [15] J. H. Cheng, Y. C. Sermon Wu, W. C. Liao, and B. W. Lin, Appl. Phys. Lett., 96, 051109 (2010)
- [16] 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
- [17] Chun-Fu Tsai, Yan-Kuin Su, and Chun-Liang Lin, Jpn. J. Appl. Phys. 51, (2012) 01AG04.
- [18] Z. S. Luo, Y. Cho, V. Loryuenyong, T. Sands, N. W. Cheung, and M. C. Yoo, IEEE Photon. Tech. Lett., 14 1400 (2002).
- [19] B. S. Tan, S. Yuan, and X. J. Kang, , Appl. Phys. Lett., 84 2757 (2004).
- [20] M. K. Kelly, O. Ambacher, B. Dahlheimer, G. Groos, R. Dimitrov, H. Angerer, and M. Stutzmann., Appl. Phys. Lett. 69 1749 (1996)
- [21] M. K. Kelly, O. Ambacher, R. Dimitrov, R. Handschuh, and M. Stutzmann, Phys. Status Solidi A, 159, R3 (1997).
- [22] W. S. Wong, T. Sands, and N. W. Cheung, Appl. Phys. Lett., 72, 599 (1998).
- [23] Y. S. Wu, J. H. Cheng, W. C. Peng, Hao Ouyang, Appl. Phys. Lett. 90, 251110 (2007).
- [24] J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, S. N. G. Chu, C. H. Chen, L. N. Pfeiffer Appl. Phys. Lett. 78, 3980 (2001).

- [25] J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, R. J. Molnar, B. Heying, and J. S. Speck *Appl. Phys. Lett.* 81, 79 (2002).
- [26] Ting Wang, Yuan Fang, Xia Guo, Guangdi Shen, Zhanzhong Cui, *Thin Solid Films* 515, p.3854 – 3857(2007).
- [27] CHEN Ming, ZHANG Jiang-Yong, LV Xue-Qin, YING Lei-Ying, ZHANG Bao-Ping, *CHIN. PHYS. LETT.* Vol. 30, No. 1 ,014203 (2013).
- [28] M. H. Doan, S. Kim, J. J. Lee, H. Lim, F. Rotermund, *AIP Advances* 2, 022122 (2012).
- [29] Yongjian Sun¹, Simeon Trieu, Tongjun Yu, Zhizhong Chen, Shengli Qi, Pengfei Tian, Junjing Deng, Xiaoming Jin and Guoyi Zhang, *Semicond. Sci. Technol.* 26, 085008(2011).
- [30] X L Tong, L Li, D S Zhang, Y T Dai, D J Lv, K Ling, Z X Liu, P X Lu, G Yang, Z Y Yang and H Long, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 045414 (2009).
- [31] Ji-Hao Cheng, YewChung Sermon Wu, Wei Chih Peng and Hao Ouyang, *J. Electrochem. Soc.* , Volume 156, Issue 8, Pages H640-H643(2009).
- [32] Yongjian Sun, Tongjun Yu, Huabo Zhao, Xudong Shan, Xinzheng Zhang, *J. Appl. Phys.* 106, 013101 (2009)
- [33] Yongjian Sun, Tongjun Yu, Zhizhong Chen, Xiangning Kang, Shengli Qi, Minggang Li, Guijun Lian, Sen Huang, Rongsi Xie and Guoyi Zhang, *Semicond. Sci. Technol.* 23, 125022 (2008).
- [34] Hyun Kyong Cho, Sun-Kyung Kim, Duk Kyu Bae, Bong-Cheol Kang, Jeong Soo Lee, and Yong-Hee Lee, *IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS*, VOL. 20, NO. 24, DECEMBER 15, 2008.
- [35] Dong-Joon Kim, Hyun-Min Kim, Myung-Geun Han, Yong-Tae Moon, Seonghoon Lee, and Seong-Ju Park, *J. Vac. Sci. Technol. B* 21(2), Mar/Apr, 2003.
- [36] 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).