

# 第一章緒論

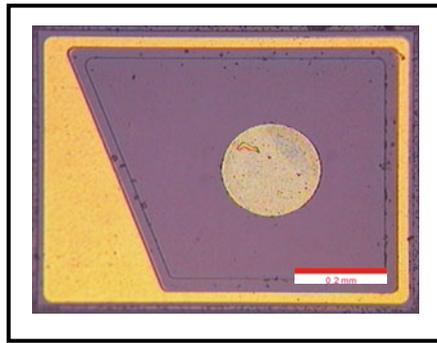
## 1.1 前言

現今環保意識高漲及石油日漸飆漲之驅使下，開發高品質、省電、環保的新光源是未來照明光源之需求。發光二極體(White Light LED，簡稱LED)具有省電、體積小、發熱量低、壽命長、無汞、耐震、等等優點；且一些先進開發國家亦就此議題紛紛投入積極開發。目前搭配發光二極體形成白光的組合方式有許多選擇，例如：藍光二極體搭配黃色螢光粉，結合三原色(紅、黃、綠)發光二極體，紫外光發光二極體搭配三原色螢光粉等方式；以 GaN 為基礎之半導體材料應用相當廣泛，目前多應用於綠光及藍光至紫外光範圍之發光二極體，因此要產生高效率白光 LED，GaN-based 之 LED 在此扮演舉足輕重的角色。

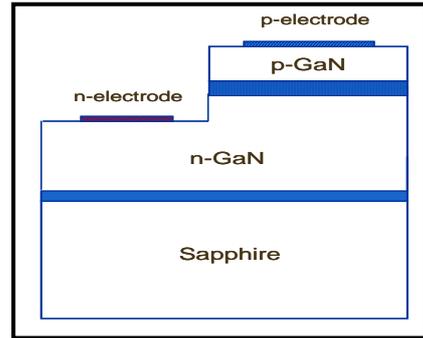
儘管磊晶技術提供三五族化合物半導體有更多元素組合之選擇，然而其磊晶層與基板之間仍有原子晶格匹配之條件限制，讓其特性表現多少受到壓抑，如長在 Sapphire 基板上之 GaN 藍光 LED 則有基板不導電與散熱不佳的問題，由於其為熱之不良導體，載子結合過程所產生大量的熱局限在主動層附近，高溫之下容易造成發光效率、波長、飽和電流的影響甚至是結構之破壞；而其不易導電的特性也使得正負電極必須做在同一面上，如此必須犧牲部分的發光面積而致使亮度下降(圖 1-1)。基於此一限制，為了提升元件特性，晶圓接合(Wafer Bonding)技術之發展因而產生，其在三五族

化合物半導體發光元件之應用可大致分為晶片直接鍵結(Direct Bonding)與共晶鍵結(Eutectic Bonding)兩種。為了避免高溫產生的熱應力影響接合，以金屬作為中間層是很好的方法，利用不同金屬間產生共晶的特性可以降低接合的溫度，提高接合的良率。目前許多研究已在探討適宜的取代基板，如 Cu、Si 以及 GaAs 等等[1,2]，其中 Si 具有易於切割和價格低廉的特點，因此作為取代基板較有優勢。

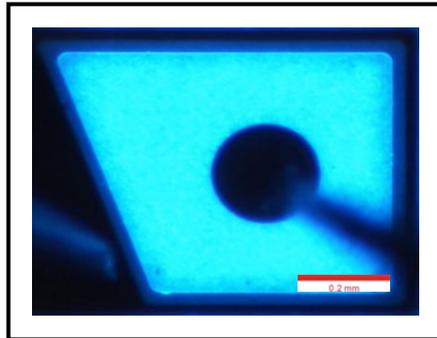
藉由晶圓接合和雷射剝離基板技術的搭配，可以將氮化鎵薄膜轉移到其它基板上（圖 1-2）。如此一來，還是可以先在藍寶石基板上成長高質量的氮化鎵薄膜，然後藉由晶圓接合將氮化鎵/藍寶石與導電性和導熱性佳而又適合加工的基板接合，然後再用雷射剝離技術將氮化鎵薄膜與生長基板（藍寶石）分離，以達到轉移到導電性和導熱性佳的基板上。這樣一來，當在做發光二極體製程時，不必因為藍寶石是絕緣體而把電極做在同側而犧牲部分發光面積；因此在發展高功率、高電流的元件不會因藍寶石導熱性的不佳而妨礙元件的表現。



(a) 傳統 LED 電極在同側



(b) 傳統 LED 側視圖



(c) 用電流 0.5mA 點亮 LED，可發現因電極同側犧牲部份發光層。

圖 1-1 傳統氮化鎵 LED 電極同側的情形。

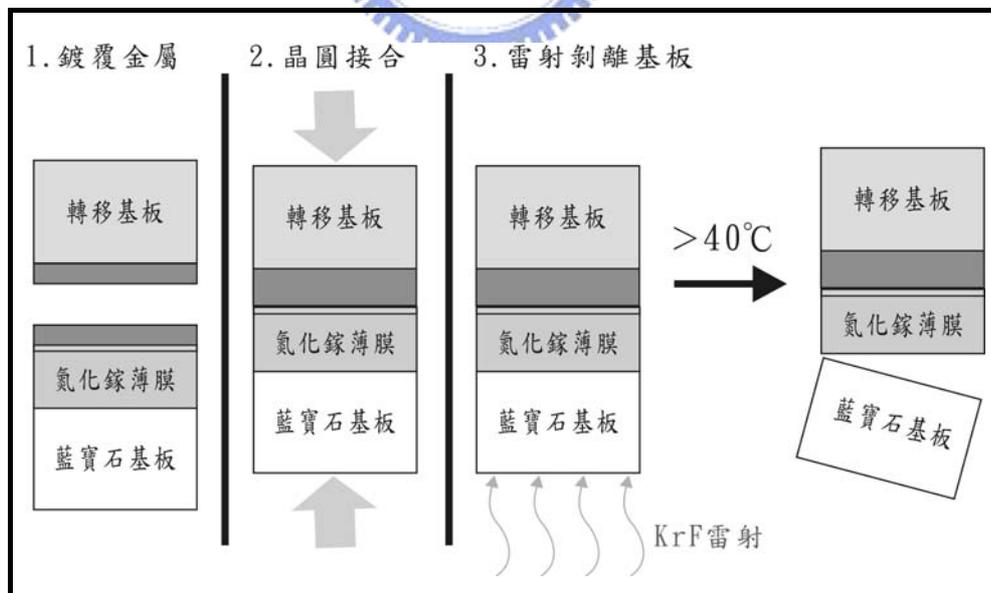


圖1-2 藉由晶圓接合和雷射剝離基板將氮化鎵轉移到其它基板。

## 1.2 研究方法與展望

在已經發表之相關論文中，用來鍵結 GaN LED 晶片與 Si 晶片的共晶系統有很多種，常見的有 In-Pd, Au-Sn, Pb-Sn, In-Sn, Au-Si, Au-Au 等等，由於我們在 LED 封裝方面已有使用 Au-Sn 合金之經驗，因此本研究之共晶系統將以 Au-Sn 合金為主要研究對象。圖 1-3 所示的就是 Au-Sn 合金相圖，由圖中可以發現 Au 與 Sn 之比例為 80:20 時，其共晶之溫度 280°C 為其鄰近區域之相對最低點，因此我們即採用此一共晶組成做為晶片鍵結之金屬。在 260~400°C 的低溫下利用晶圓接合(Wafer Bonding)以及雷射剝離技術(Laser Lift-Off, LLO)將 GaN 薄膜轉移至 Si 基板上，探討不同接合金屬結構及不同溫度下接合效果的差異，以及對歐姆接觸電性、反射率的影響。

對於晶圓接合的訴求，本研究希望能採低溫接合，這樣可以降低熱應力對於接合晶片的影響，且可避免高溫造成金屬之間相互擴散，而對元件的特性有所影響。本實驗之最終目的為使氮化鎵 LED 薄膜，完整且均勻地轉移到導電及導熱性佳的矽基板上，因此對於晶圓接合的要求列出下列幾個要點：

1. 接合層必須有低的電阻，使最終接合結果符合 p 型氮化鎵歐姆接觸的要求。
2. 接合層對於氮化鎵和轉移基板有足夠的黏附度。
3. 降低接合退火溫度，使熱膨脹及金屬相互擴散的影響降低。

4. 接合强度够大足以接受雷射剝離的考驗。
5. 接合成功的再現性要好。

而在雷射剝離基板的製程上，本實驗的訴求是將藍寶石基板去除而得到均勻和完整的氮化鎵薄膜轉移薄膜。雷射剝離基板是利用光與物質交互作用的原理，選擇適當波長的雷射光其光子能量太小不足以激發藍寶石到激發態，讓藍寶石無法吸收此一能量的光子，可是卻可以被氮化鎵吸收而激發的光子；換言之，雷射光穿過藍寶石直到介面的氮化鎵才被吸收，氮化鎵將雷射光以熱的非游離輻射的形式將能量釋出，如此一來氮化鎵因為吸收雷射光而溫度升高。在這個研究上，已經有許多團體選擇用不同雷射光源去分解氮化鎵，目前以 KrF248nm 的準分子雷射為最廣泛被採用。利用此方法，本實驗讓在藍寶石與氮化鎵的介面處產生了局部高溫。隨著雷射能量密度的提高，介面處的溫度亦提高了，等到溫度超過氮化鎵的分解溫度時(接近 1,000°C)，氮化鎵會分解成為鎵金屬和氮氣，如此一來在介面處的氮化鎵便和藍寶石基板分離了，這樣便達到去除藍寶石生長基板的目的。

藉由晶圓接合和雷射剝離基板的技術，我們可以擷取以藍寶石為基板生長高品質氮化鎵薄膜的好處，然後將高品質的氮化鎵族發光二極體薄膜轉移到導電性、導熱性佳的基板之優點，而可以把氮化鎵整合在用磊晶方法無法生長的基板上，以達到高功率、高輸出之發光二極體元件。

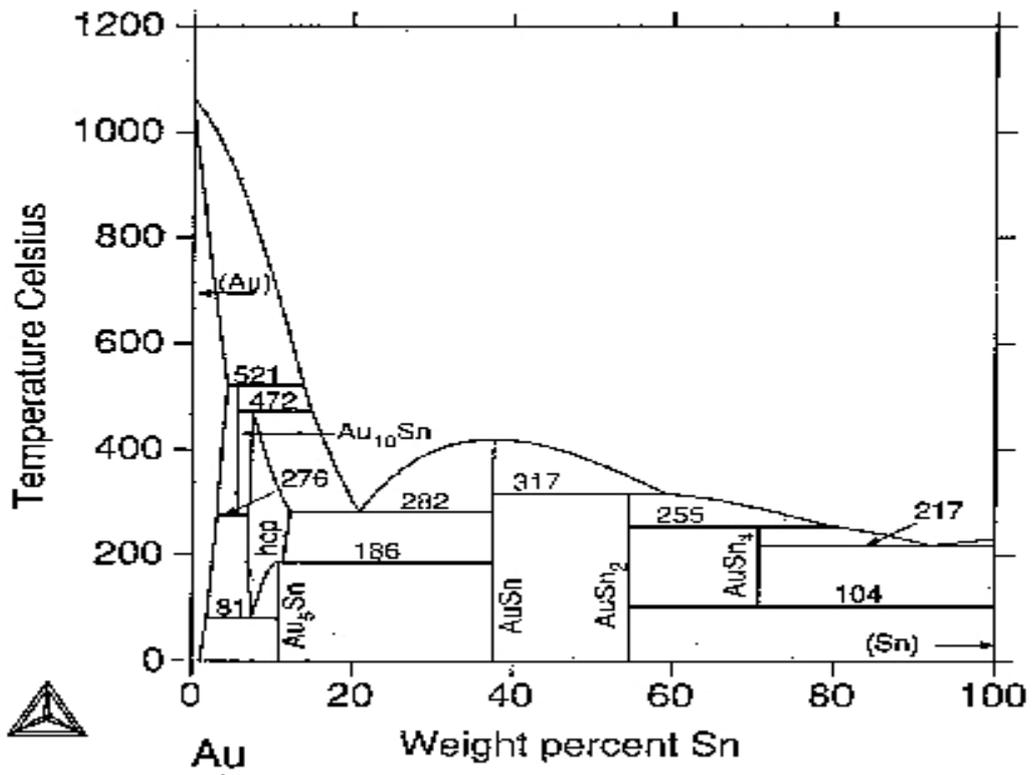


圖 1-3 Au-Sn 合金相圖

## 第二章文獻回顧與理論背景研究

### 2.1 晶圓接合技術

晶圓接合技術是將兩片晶圓互相接合，再進一步使表面原子反應產生鍵結，讓兩片平面彼此間的鍵結能達到一定強度，而使這兩片晶圓純由原子鍵結成為一體。這種特性能使接合介面表保持絕對純淨，避免無預期之化學黏接物雜質污染，以符合現代微電子材料、光電材料及奈米材料等級微機電嚴格製做要求。這種技術可以接合不同晶格、不同種類之單晶或多晶材料。這項複合之材料具有不同的物理性質（如熱傳導度、機械強度）、化學性質（如活化能）、電子性質（如原子能帶）等，以製造具備特殊物理或化學特性之先進高性能光電材料，例如垂直腔式面射型雷射二極體（VCSEL）光電材料，或耐高溫電子材料，如絕緣層矽晶圓（SOI），或將矽和 III-V 半導體的整合在一起，發展光電積體電路（optoelectronic integration circuits）和 MMICs（monolithic microwave integrated circuits）。

#### 2.1.1 晶圓接合技術的種類〔3〕

一般晶圓接合的製程中有許多種類，以中間介質層（Intermediate layer）的有無來區分，晶圓接合可被分為兩大類：直接晶圓接合（Direct wafer bonding）與間接晶圓接合（Indirect wafer bonding）。

##### 1. 直接晶圓接合

所謂直接晶圓接合即是在晶圓接合時不靠任何的中間介質層，例如：膠或者金屬層，直接由晶圓相互接觸後，經由高溫及同軸壓力使兩片晶圓產生接合，其主要有以下幾類接合法：

(1) 融合接合 (Fusing bonding)：

一般的泛指的晶圓接合就是所謂的融合接合，將欲接合的試片經清洗、旋乾後在微潔淨室內直接面對面接觸。利用二晶圓間的凡得瓦力或氫鍵的力量使其自然接觸在一起，再放置氣氛爐中作高溫退火處理。一般來說 Si/Si 接合的溫度約為  $1000^{\circ}\text{C}$ ，GaAs/GaAs 接合溫度大多為  $700\sim 900^{\circ}\text{C}$ ，使二試片間產生共價鍵結而成為一體，使界面強度能達到如塊材般的水準。



(2) 陽極接合法 (Anodic bonding) [4]：

當兩晶圓之接合兩端為導體 (或半導體) 及內含離子之絕緣體 (如鉀鈉玻璃) 時，可使用陽極鍵合法做晶圓接合。正極 (陽極) 接於導體或半導體晶圓材料，負極 (陰極) 接於含離子之絕緣體。加以電壓充電時，因界面不允許電流穿過，故在兩端接觸面附近形成電荷聚集現象，因此在兩結合面空間產生靜電場，吸引兩擬鍵合之晶圓片，並且可透過加熱的輔助將接合強度增強。

(3) 低溫接合：

一般的接合過程中的高溫製程，雖可增加接合強度，但高溫往往對

材料性質產生很大影響，尤其近年來異質材料接合時熱應力常導致接合試片破裂或是無法接合大尺寸的試片。此外現今三度空間微電子元件及微機電元件製作對溫度非常敏感，低溫接合是不可避免的趨勢，低溫接合的方法主要有：(i) 長時間的低溫退火 (ii) 超高真空中進行接合退火 (iii) 表面活化晶圓接合 (Surface activated bonding ; SAB)

## 2. 間接晶圓接合

間接接合顧名思義是利用中間介質層來進行晶圓接合，而非靠兩晶片本身來接合。目的是為了要降低接合的溫度或者是比較特別的用途例如合金化之用，接合方式有下列幾種：

### (1) 金屬共晶接合法 (Eutectic bonding) :

這方法是事先將兩具有共晶相的金屬分別鍍在兩不同的晶片上，例如 Au-Sn、In-Pd、Pb-Sn、In-Sn [5][6]，經過清洗再將兩晶片接觸，接著於共晶溫度下執行退火，此時這兩層金屬就會產生共晶相，利用此方式材料就能在較相對低溫下進行接合。

### (2) 中間介質層接合法：

在欲接合的晶圓表面上先塗佈或濺鍍上一層具有高流動性、低熔點的薄膜當作接合介質層，使接合的溫度不用很高就可以達到一定的強度。這些化學物質均有一種特性，亦即在室溫下為黏稠狀的液體，但再行升溫退火後會變為硬化的材料。製程大概如下：首先將化學物質塗佈在晶圓表

面，接著退火之後這些化學物質會變的較為穩定並且具有強度，可以將兩晶片黏貼固定。目前使用較多的大多是旋塗式玻璃（Spin on glass：SOG）和 BCB（Bzocyclobutene）膠，這些膠大多使用於異質材料之低溫接合。

### 2.1.2 晶圓接合技術的優點

晶圓接合的優點大致而言有下列幾項〔7〕：

1. 使晶格不匹配（lattice mismatch）所產生的差排（dislocation）和缺陷（defect）僅限於接合界面區域，而不會延伸至元件活性層而影響元件特性。
2. 接合面牢固，接合的材料像單一的晶體材料一樣完全適合於切割、研磨以及拋光等機械加工技術。
3. 直接接合晶片，可以實現低電阻歐姆性質的導電特性及高透明度的光學性質，滿足了光電元件的要求。
4. 增加了元件設計的自由度。
5. 簡化了現有的技術，降低了光電元件集成的難度。
6. 設備簡單、價格便宜。

### 2.1.3 影響晶圓接合品質的因素〔8〕

晶圓的品質對於晶圓接合的成敗是影響很大，因此在晶圓接合製程上對於晶圓的品質有很高的要求。底下說明一些在晶圓接合前，要注意的

事項。

### 1. 晶片表面平坦度

晶圓接合的最主要要求就是平坦度 (Flatness)、平行度 (Parallelism) 和晶圓表面的平滑度 (Smoothness)，這是晶圓接合的基本要求，特別是晶圓直接接合之應用。平坦度就是整片晶片的較為巨觀厚度變化，而平行度就是兩晶片的相對翹曲程度，另外平滑度就是一般泛指的晶片表面較為微觀的粗糙度。直覺的可以瞭解，當這些值都很大時晶圓接合成功的比例將大大降低。就算晶圓接合住了，接合成功的區域比例也是相對的低很多。

### 2. 晶圓表面不潔物的影響

除此之外，晶圓的潔淨程度也影響著接合的狀況。晶圓接合對於潔淨度的要求不外乎是零污染和無不潔粒子。而一般的污染物多為一些有機物和一些金屬離子殘留。這些污染物經常造成接合區域變少，金屬離子殘留影響接合面電性，為了去除這些粒子及污染物，勢必要在晶圓接合前做清潔的工作。

清潔的方式有很多種，包括了：一些有機化學溶劑、酸鹼溶液甚至是臭氧或電漿清洗。清潔工作是為了確保晶圓接合的品質，這些殘留物無論是有機或無機都會明顯的影響接合介面物理性質。因此，晶圓接合的清潔工作幾乎是這項技術的主角。一般而言，一個極小的不潔粒子，就有可能造成比起粒子尺寸大許多的無接合區域。

清潔的方式有很多種，包括了：一些有機化學溶劑、酸鹼溶液甚至是臭氧或電漿清洗。清潔工作是為了確保晶圓接合的品質，這些殘留物無論是有機或無機都會明顯的影響接合介面物理性質。因此，晶圓接合的清潔工作幾乎是這項技術的主角。一般而言，一個極小的不潔粒子，就有可能造成比起粒子尺寸大許多的無接合區域。

接著討論不潔粒子的影響，首先假設不潔粒子是不可壓縮的，粒子半徑為  $h$ ，直徑為  $H=2h$ ，並且遠小於晶圓的厚度  $t_w$  (i.e.,  $h \ll t_w$ )，並造成大於  $t_w$  的未接合面積  $R$  (i.e.,  $2t_w < R$ )，可以利用下列關係式來表達  $R$  [9] [10]:

$$R = \left[ \frac{2}{3} E' \frac{t_w^3}{\gamma} \right]^{\frac{1}{4}} h^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

$$E' = E / (1 - \nu^2)$$



$R$  : 未接合區域面積       $t_w$  : 晶圓厚度       $E$  : 揚氏模數  
 $\gamma$  : 晶圓表面能       $\nu$  : 浦菘比       $h$  : 不潔粒子半徑

對以(100)的矽而言  $\nu = 0.29$ ，利用 4 吋厚大約為  $525 \mu\text{m}$  的晶圓，利用上面的式子做運算，一個直徑大約  $1 \mu\text{m}$  大小的粒子大約會造成約  $0.5 \text{ cm}$  的未接合區域 (圖 2-1)。因此，不潔粒子對於晶圓接合良率的影響可見一斑。另一方面，殘留金屬離子影響的範圍則多在電性，但是這裡不做討論。

For 4-in. Silicon

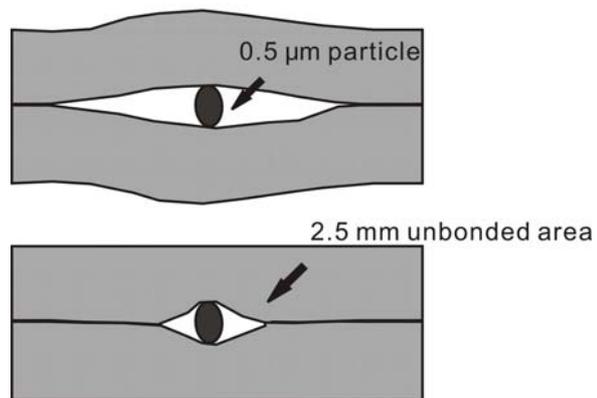


圖 2-1 晶片微小不潔粒子對接合介面的影響。〔8〕

### 3. 均勻而持續的壓力

在晶圓接合時，隨著溫度的升高而施壓力於試片上，使晶圓表面的原子能互相接觸，進而產生共價鍵結達到接合的目的。不過壓力的給於必須適當，壓力也大大，晶圓會破裂；若是施加太小，會使晶圓接合時接觸面積不完全。因此壓力的施加大小去決於接合溫度和接合材料的不同

在晶圓接合的過程中，壓力的給於是透過接合夾具因溫度變化而產生的。在接合過程中如何提供均勻而持續的壓力使一個非常重要的技術，因此夾具的設計是非常重要的。目前晶圓接合使用的夾具有非常多的種類，在圖 2-2 所示的夾具為 Z. L. Liao 和 D. E. Mull 在 1990 年設計的晶圓接合器，這是利用石墨與石英熱膨脹不同所設計的夾具。在夾具的內部的一部份是石英其餘都是石墨，由於石英的熱膨脹係數 ( $0.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) 小於石墨 ( $9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ )，於是在加熱後石墨膨脹比較多，可是石英卻比較小。因此石英限制石墨對外的膨脹，而對試片產生均勻的壓力。

因此很多接合夾具都是利用材料熱膨脹係數不同所設計的。而本實驗室所採用的接合夾具，則利用此法所設計改進的 (圖 2-3)。這個夾具主要為三種材料所構成，分別是以鉬 (Mo,  $5.27 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) 為材料的螺絲組、以不鏽鋼 (Stainless Steel,  $16 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) 為材料的圓片組和以石墨做成的晶圓墊片組。三者熱膨脹係數不同，不鏽鋼和石墨的膨脹比鉬大，因此升高溫度時鉬螺絲會限制不鏽鋼和石墨的向外膨脹，而會對晶圓試片產生壓

力。利用這個原理，我們可以經由對溫度的控制，使接合夾具對接合晶圓給於均勻且持久的壓力。

#### 4. 接合溫度的取捨

當兩個不同材料要接合，在高溫製程步驟時，會因為熱膨脹係數的不同導致在接合材料上產生應力場。當應力場超過臨界值，應力將透過許多不同的方式來釋放應力。釋放應力的方式包括有接合分開、產生破裂、塑性變形或是形成不匹配的差排。不過如果基底上只有一層非常薄的薄膜，這樣即使熱應力超過臨界值，差排也不會形成。只有當薄膜的厚度超過一個臨界值時，由熱應力所產生的差排才會產生。

原則上接合溫度希望是越低越好。這是因為不同材料的晶圓其熱膨脹係數不同。如果接合的溫度太高，晶圓間熱膨脹係數差異的影響就會增大。而且高溫製程會影響元件的表現，因此低溫接合已是晶圓接合一個重要的趨勢了。在接合的過程中，接合介面處的原子數量會因傳輸而重新分配。原子數量的傳輸在異質介面處是很重要的，可以使表面的粗糙趨於平緩。

因此為了使兩個不同材料的晶圓得到高品質的接合，必須注意兩個重點。第一個重點是應變能的釋放。第二個重點是在低溫進行晶圓接合。兩片晶圓的熱膨脹係數差異越大，則越要降低退火時的溫度，以避免過大的應力產生。

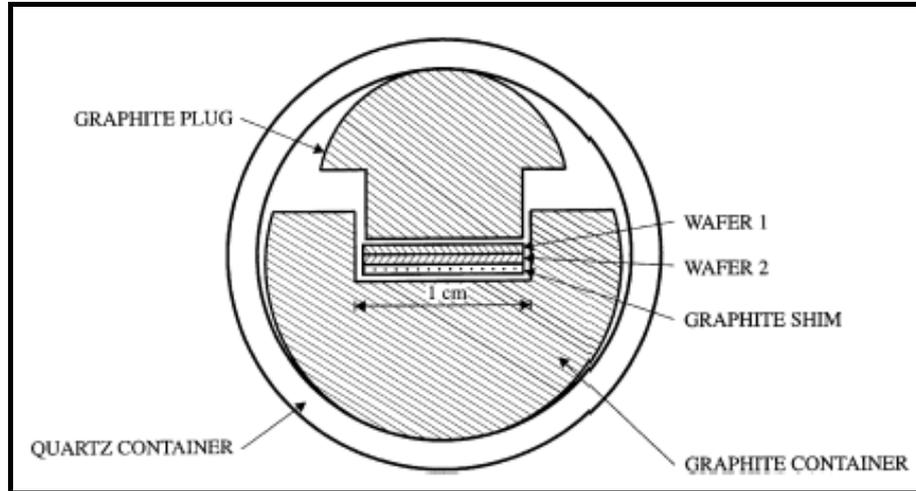


圖 2-2 Z. L. Liau 和 D. E. Mull 用石墨和石英所設計的夾具。〔8〕

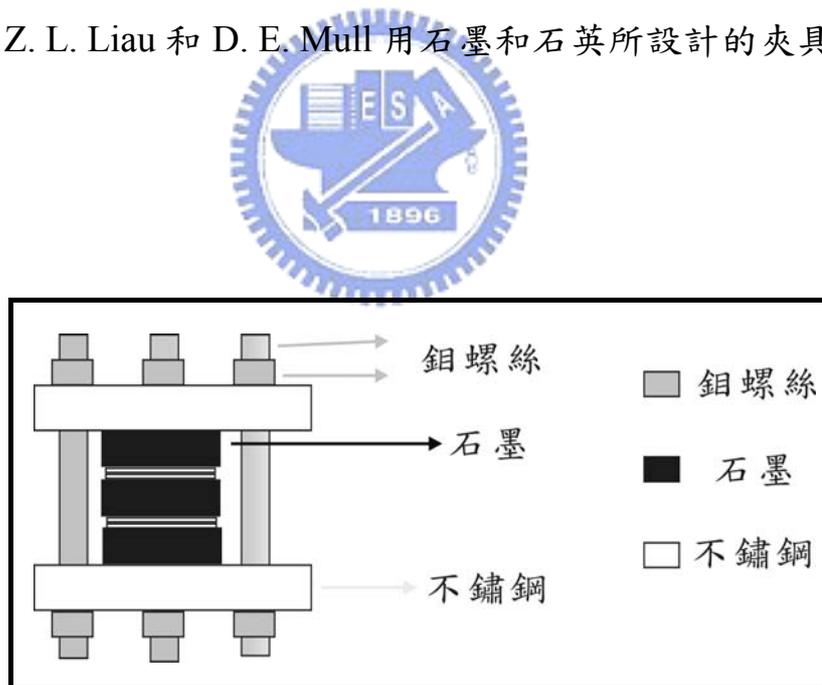


圖 2-3 本實驗室設計用來晶圓接合的夾具。

## 2.2 高亮度高功率發光二極體

半導體發光二極體之研究到現在已有近四十年的歷史，紅光、綠光及黃光發光二極體均逐漸研發成功，且可以得到非常高的亮度成為商業產品。但是藍光二極體的進展卻一直非常緩慢，直到日本日亞（Nichia）公司利用氮化鋁銦鎵一族之材料到亮度極高的藍光及綠光二極體，使得紅、藍、綠三基本色之光源齊全，而全彩的夢想得以實現，且可見光發光二極體中的高亮度高功率發光二極體的研發也大幅提升了發光二極體的應用層面。此外，發光二極體與其它照明系統比較起來可以節省 80-90% 以上的功率，以氮化鎵為材料所研發的白光發光二極體可以取代現在的照明系統，使得能源的利用更有效率。



### 2.2.1 簡介藍光發光二極體的發展 [11]

可以實現藍色發光二極體的材料有碳化矽（SiC）、硒化鋅（ZnSe）及氮化鎵（GaN）等族。其中最先商品化的是 SiC，半導體結晶依其能隙構造，分為直接能隙及間接能隙兩大種。GaN 與 ZnSe 等是直接能隙型，而 SiC 則屬於間接能隙型，因此得到高亮度非常不易，因而其用途不廣。雖然 ZnSe 與 GaN 是直接能隙型的材料，但是 ZnSe 一類的材料有可靠度的問題。此類材料多在約 300°C 左右的低溫成長，用此類材料做成的發光二極體生命均很短。另外一方面，氮化鎵(GaN)的能隙是 3.4 eV、AlN 是 6.3 eV、InN

是 2.0 eV，做成混合晶體時，可以將能階由 2.0 eV 連續改變至 6.3 eV，因此，可以獲得從紫外線到黃光範圍的顏色 [ 12 ] (圖 2-4)。

GaN 的材料研究也已超過二十年，由於氮化鎵受限於物理特性，使其無法如 GaAs，InP，SiC 等其他化合物半導體一樣，可直接由液相拉晶的方式成長大尺寸的塊材及基板。因此氮化鎵元件之磊晶必須製作在晶格常數不匹配的其他基板上，所以晶體在成長過程中形成了高密度的缺陷，造成了氮化鎵材料及元件發展的最大瓶頸；且 p 型 GaN 不易製成，所以進展遲緩，這些問題直到 1983 年，日本田貞史博士 (S. Yoshida) 等人用氮化鋁 (AlN) 在藍寶石 (Sapphire) 基板上先用高溫成長做緩衝層，再在其上生長氮化鎵之結果較好，之後名古屋大學的赤崎勇教授 (I. Akasaki) 等人發現以有機金屬氣相沉積法 (MOCVD)，均勻的在低溫下長一層薄的 AlN，再在其上以高溫 (約 1000°C 左右) 成長 GaN 可以得到像鏡面的表面。1991 年日亞公司研究員中村修二 (S. Nakamura) 改用非晶體 GaN 以低溫先成長為緩衝層 (Buffer Layer) [ 13 ]，再以高溫成長 GaN 時亦得到鏡面般平坦的膜。

而如何做 p-GaN 磊晶層之問題也獲得突破，在 1989 年赤崎勇教授等人首先將鎂 (Mg) 摻雜在 GaN 裡使其成長 [ 14 ]，長成後進行電子束照射以得到 p 型 GaN。後來日亞公司的中村修二，發現電子束不過是使 GaN 的溫度升高，使 Mg-H 錯合物 (complex) 中的氫與鎂分離，而使鎂被活化而產生低阻抗的 GaN。他更發現如果以 700°C 左右的熱退火也可以將氫趕

走，使鎂活性化而完成 p 型的工作 [ 15 ]。

利用以上二個發現，日亞公司 1993 年宣佈成功開發光度一燭光 (Cd) 的藍光發光二極體，壽命長達數萬小時。此消息發表後，立刻引起全世界的注意，目前全球已有很多團體在研究此類材料之製造、性質及應用。

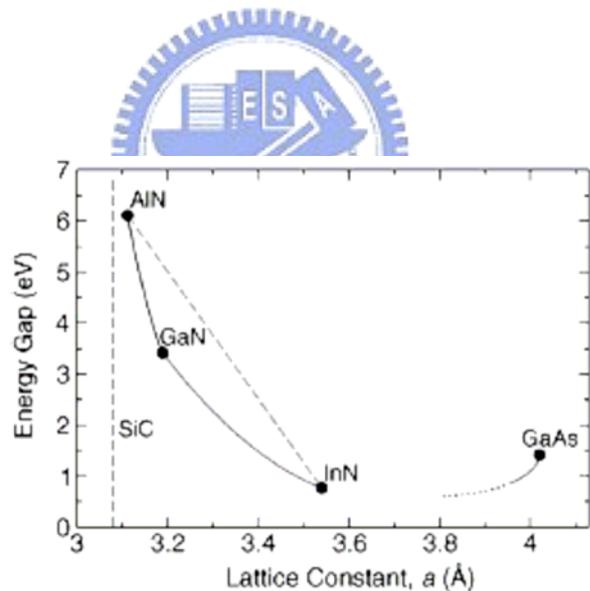


圖 2-4 三五族化合物半導體之能隙與晶格常數關係圖。[ 12 ]

## 2.2.2 高功率藍光發光二極體

因雷射剝離技術及晶圓接合技術的搭配，而讓發光二極體能朝高亮度高功率特性的方向發展，使其有更大的發揮空間和前景。因此，有許多的研究團隊致力於提高發光二極體的發光亮度及其功率，在不考慮磊晶品質的條件下，依現在的研究發現主要的概念有二方面：提高光取出效率（Light-extraction efficiency）及減少熱效應（Joule-heat effect），以下分別對這兩個主題作說明。

### 1. 提高光取出效率（Light-extraction efficiency）

半導體發光二極體的輻射發光效率（Radiant efficiency,  $\eta_R$ ）又被稱為功率轉換效率（Wall-Plug efficiency,  $\eta_{wp}$ ）是光輸出功率與輸入功率之比，其數值如式 2.2 所示。

$$\eta_{wp} = \eta_{ext} \times \eta_v \quad (2.2)$$

$\eta_{ext}$ ：外部量子效率       $\eta_v$ ：電壓效率

而外部量子效率（External quantum efficiency）數值的大小則可由下面的公式做表示 [16]：

$$\eta_{ext} = \eta_{inj} \times \eta_{rad} \times \eta_{opt} \quad (2.3)$$

$\eta_{inj}$ ：電流注入效率（Injection efficiency）

$\eta_{rad}$ ：內部量子效率（Internal quantum efficiency or Radiative efficiency）

$\eta_{opt}$ ：光取出效率（Optical efficiency or Light-extraction efficiency）

$\eta_{inj}$  數值的提升主要是使電流能有良好的分佈及減少各材料間的接觸電阻。關於電流分散層 (Current Spreading layer) 則有 X. A. Cao 等人 [17] 及等人 J. Song [18] 的研究，在此不做描述。 $\eta_{rad}$  數值的大小主要是由磊晶的品質來決定的，以現今的發展情況已可使內部量子效率達到 70% 左右，而光取出效率 ( $\eta_{opt}$ ) 則是目前發展高亮度高功率發光二極體的瓶頸也是大家所關注的焦點，主要的概念是藉由結構及材料的改變以減少發光層產生的光在二極體內部的損耗。

近幾年以來已經有很多研究團體發表了製作高亮度高功率發光二極體的方法，依其製程方式大約可以區分為：

(1) 幾何變形 (Geometrically deformed):

當光從高折射率的半導體材料 ( $n_{GaN}=2.5$ ) 傳至空氣中 ( $n_{air}=1$ ) 時，只有在臨界角 (Critical Angle) 內之光可以完全被射出，其它的光則在內部反射或被吸收。Schad 等人 [19] 用理論計算有斜邊結構的 Sapphire ( $n_{Sap}=1.785$ ) 與 SiC ( $n_{SiC}=2.7$ ) 基板中傾斜角  $\tau$  對光取出功率之影響 (圖 2-5)，發現當  $\tau = 64^\circ$  時，光取出效率增加最多 (圖 2-6)。如圖 2-7 所示，如為傳統的方形結構則其光取出路徑只有編號為(1)的區域，當傾斜  $64^\circ$  時則光取出路徑包含了(1)及(2)的區域，大幅提高了光的取出機率使其亮度提升。Osram 公司利用此法，將原本的平面方形 SiC 基板 GaN 發光二極體做成斜邊後 (ATON) 使光放出效率由 25% 增加至 52%。

## (2) 覆晶技術 (Flip-chip technology) :

主要是因為發光二極體的封裝方式的限制 (圖 2-8), 使得元件的發光效率主要是由上部取出的光來決定。而因為電流分散層 (Current Spreading Layer) 及導線大多為吸光材料而使得元件所發出的光有一部份被其所吸收, 而造成發光強度的下降。使用覆晶技術主要是讓光從透明的藍寶石基板取出而提升元件發光亮度 (圖 2-9)。J. J. Wierer 等人 [ 20 ] 利用此法使外部量子效率相較於傳統藍光發光二極有 1.6 倍的提升 (圖 2-10)。

## (3) 表面織狀結構 (Surface texturing) :

主要是藉由表面粗糙的結構來減少全反射的發生, 利用增加光的射出路徑進而提高元件的發光亮度 (圖 2-11) [ 21 ]。在 1993 年時 I. Schnitzer 等人率先利用此種表面組織結構使外部量子效率由 9% 增高至 30%。而 C. Huh 及 T. Fujii [ 22 ] 等人也利用此方式有效的提高元件的發光效率 (圖 2-12)。

## (4) 反射鏡面 (Reflective mirror)。

因為紅光發光二極體所使用的砷化鎵 (GaAs) 基板為不透明的吸光材料, 藉由布拉格反射層 (Distributed Bragg Reflector: DBR) [ 23 ] (圖 2-13) 及高反射率的金屬 [ 24 ] (如: Ag、Pt、Al) 使二極體發出的光不被吸收 (圖 2-14)。而對於藍光發光二極體則無吸光基板的問題, 因此、大多會配合晶

圓接合技術將磊晶層轉移置至高導熱的導電基板上，讓它不因散熱限制而可加大驅動電壓，有效提升發光亮度。



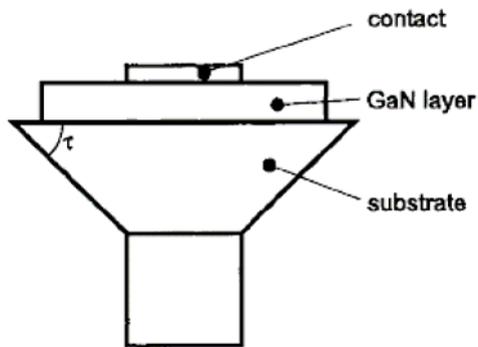


圖 2-5 幾何改變形狀 LED 示意圖 (ATON)。<[ 19 ]

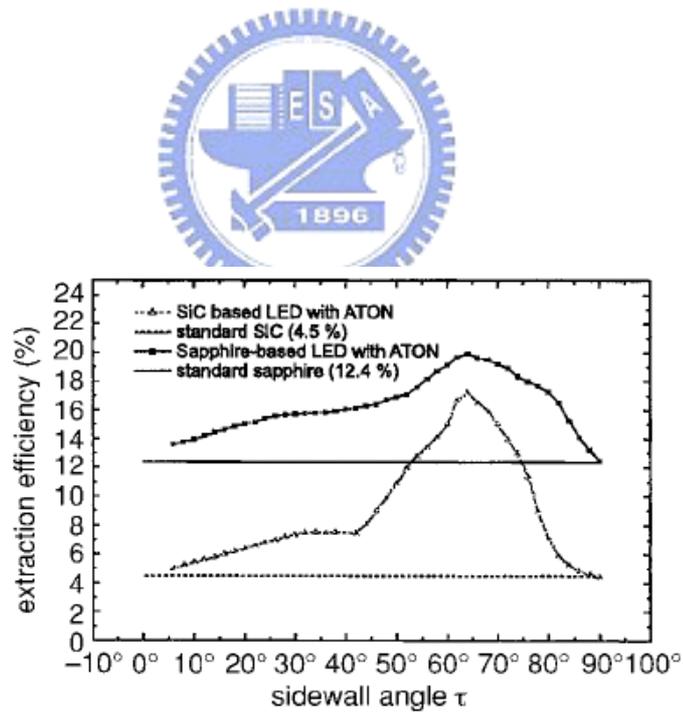


圖 2-6 比較 SiC 及 Sapphire 基板用 ATON 結構之光取出效率與角  $\tau$  之關

係圖。<[ 19 ]

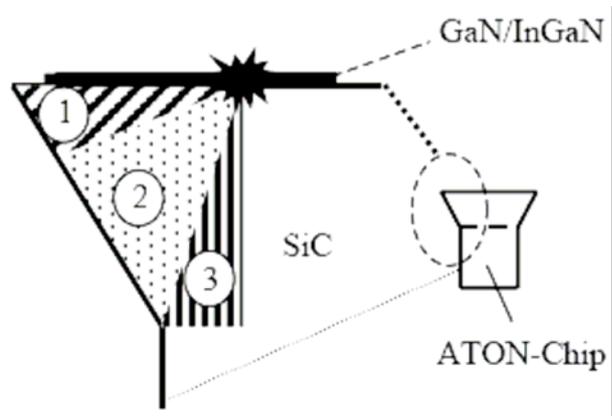


圖 2-7 ATON-Chip 的光取出路徑示意圖。〔19〕

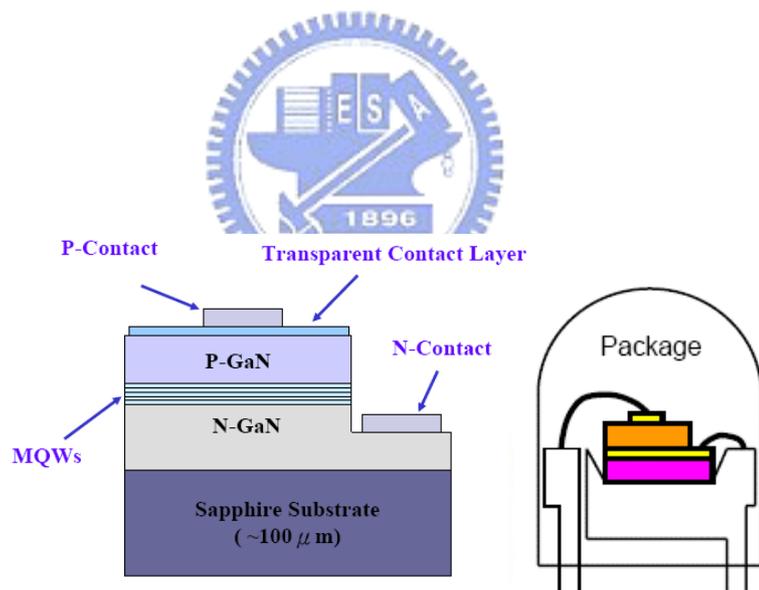


圖 2-8 傳統的發光二極體封裝示意圖。〔20〕

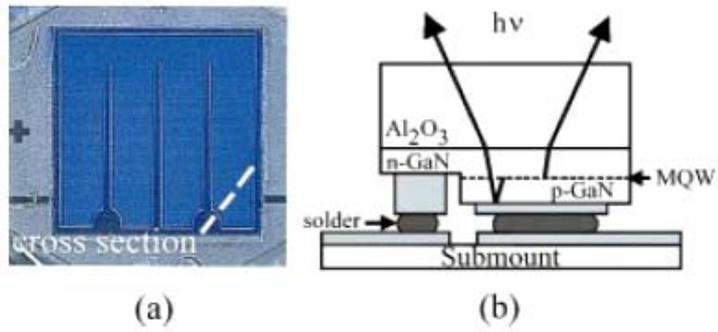


圖 2-9 覆晶型發光二極體結構示意圖。〔20〕

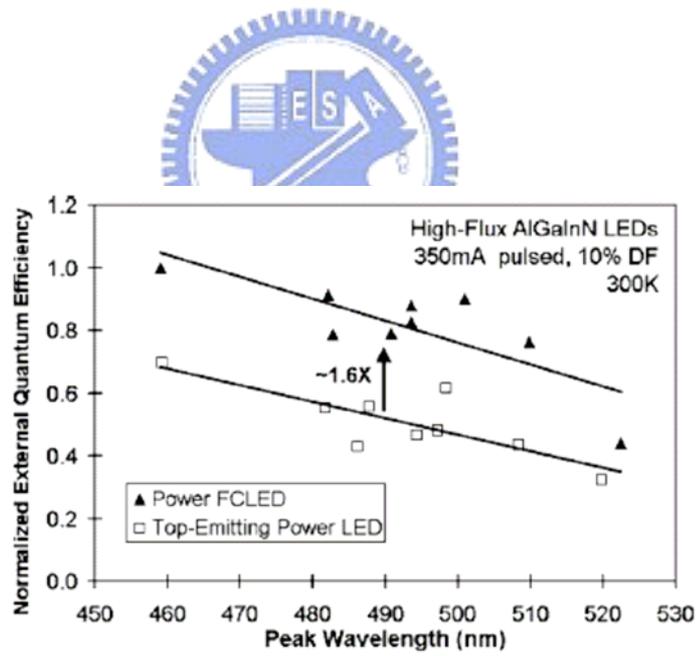


圖 2-10 覆晶型與傳統發光二極體光取出效率比較圖。〔20〕

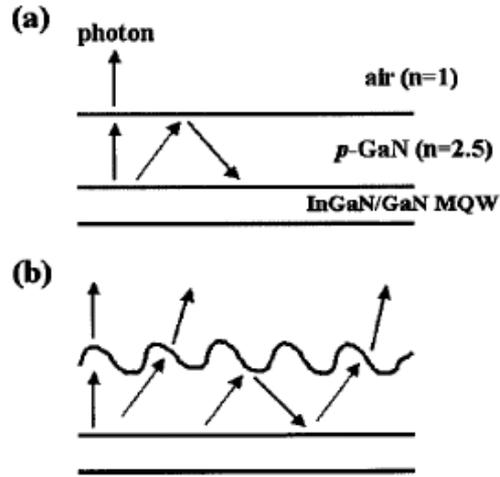


圖 2-11 不同表面粗糙度的可能光行進路徑。〔21〕

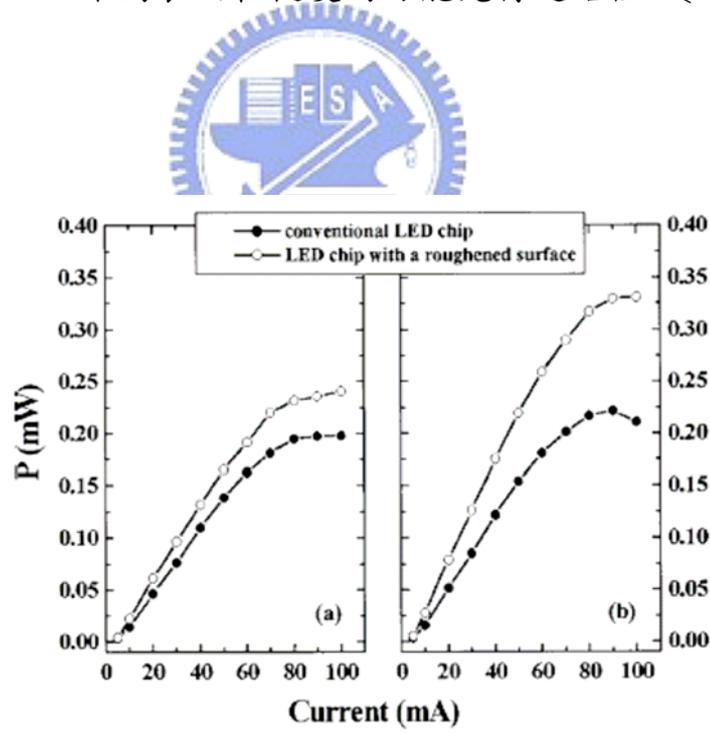


圖 2-12 傳統與經表面粗糙化的 LED 分別在(a) Sapphire 和(b)

Transparent metal layer 面檢測的發光功率差異。〔22〕

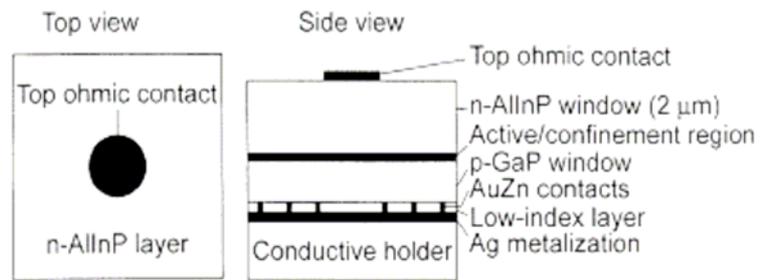


圖 2-13 DBR 型發光二極體示意圖。〔 23 〕

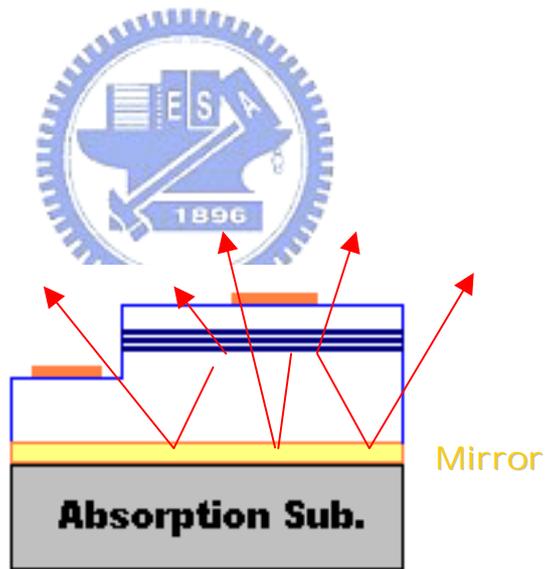


圖 2-14 利用鏡面反射層防止光被吸光基板所吸收。

## 2. 減少熱效應 (Joule-heat effect)

隨著順向注入電流的增加也使得發光二極體產生較多的熱能，因為基板的導熱性不佳造成熱能聚集而使得二極體的特性下降 [25]。經由導熱基板的替換或加大元件尺寸 [26] 可提升其發光功率。

在導熱基板的置換上，R. H. Horng、D.S. Wu 等人 [27][28] 及 NaKamura 等人 [34ref. increase] 利用高導熱的導電性基板去取代藍寶石，如表 2-1。配合鏡面反射層 (Al、Pt、Ag) 的應用，使其對於元件的亮度及功率都有大幅的提升。

D. S. Wu 使用  $p^+$ -Si sub. 及 Ag mirror layer 使元件在 20mA 驅動電流下，發光強度有 2 倍的提升，也使元件能在 700mA 電流下驅動，與傳統藍寶石基板相比約有 2 倍的提升 (圖 2-15)。Horng 等人也使用電鍍銅及 Ag mirror 的方法提升其散熱性和銅不易切割的問題，使元件在 20mA 驅動下，發光強度有約 1.5 倍的提升，驅動電流也可提升至 180mA，與傳統藍寶石基板相較約有 2.5 倍的提升 (圖 2-16)

	Thermal Conductivity (W/m-K)
Sapphire	39
Copper	401
Aluminum	247
Silicon	141
Nickel	90

表 2-1 各種塊材材料的熱傳導係數。

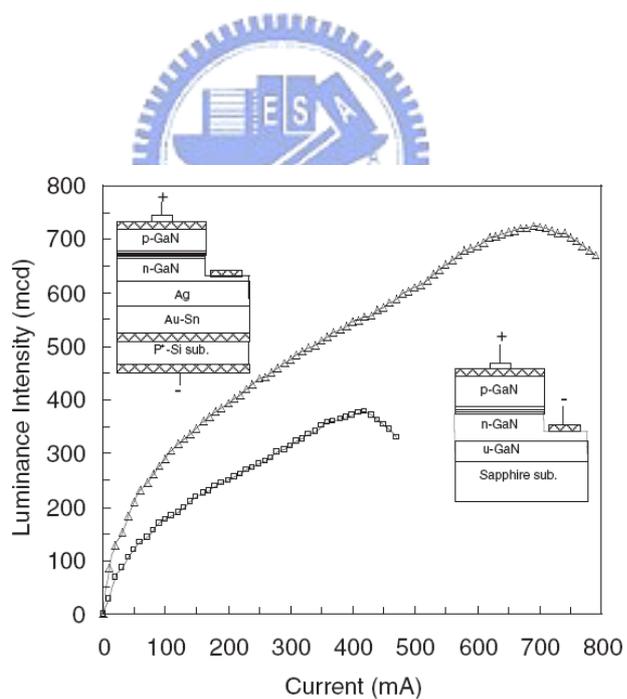


圖 2-15 Si sub.與 Sapphire sub.藍光發光二極體的 L-I 圖。〔27〕

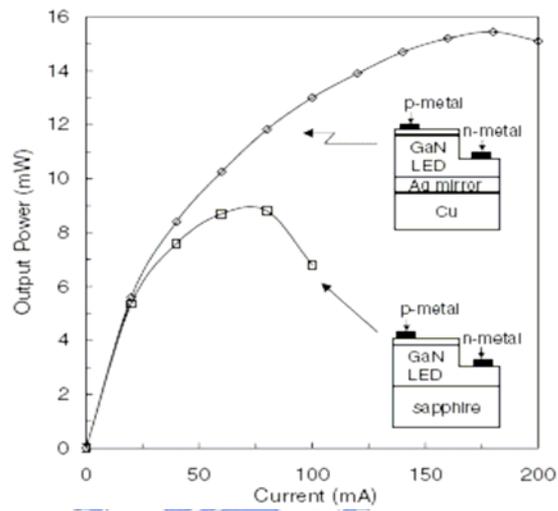


圖 2-16 Electroplating Cu sub.與 Sapphire sub.藍光發光二極體的 L-I

圖。〔 28 〕

## 2.3 雷射剝離技術 (Laser Lift-Off)

在剝離藍寶石基板的研究中，可以用幾種不同的方法來完成，例如用化學-機械方式去除藍寶石 [29]，或利用濕式蝕刻將犧牲層蝕刻掉 [30]，或者使用脈衝雷射步驟來完成 [31~33]。然而由於藍寶石基板太硬，且又沒有適當有效的濕式蝕刻方法可以蝕刻氮化鎵和與其相容的材料。因此目前在分離氮化鎵薄膜的技術上，雷射剝離技術是比較可行的方法。

雷射剝離基板是利用光與物質交互作用的原理，利用所謂選擇性能隙製程 (bandgap-selective processing)。即選擇適當波長的雷射光，其光子能量太小不足以激發藍寶石到激發態，讓藍寶石無法吸收此一能量的光子，可是卻可以被氮化鎵吸收而激發的光子。換言之，雷射光穿過藍寶石直到界面的氮化鎵才被吸收，氮化鎵將雷射光以熱的形式將能量釋出，如此一來氮化鎵因吸收雷射光而溫度升高。利用此法，我們讓在藍寶石與氮化鎵的界面處產生了局部高溫 (圖 2-17)。隨著雷射能量密的提高，界面處的溫度亦提高了，等到溫度超過氮化鎵的分解溫度時 (接近  $1000^{\circ}\text{C}$ )，氮化鎵會分解成鎵金屬和氮氣。這時候只要將試片加熱至鎵的熔點 ( $42^{\circ}\text{C}$ ) 以上，即可把鎵熔化而可以輕易的將氮化鎵與藍寶石基板分離，而達到去除藍寶石生長基板的目的。

目前雷射剝離製程技術已經被許多學術團體研究和應用。M. K. Kelly 等人 [34] 首先發表可以用脈衝雷射穿過透明的藍寶石基板到達與其界面

處氮化鎵薄膜，使其因高溫而分解而分離其生長基板。M. K. Kelly 等人是使用 Q-switched Nd-YAG 三倍頻的雷射，這樣的光子能量是 3.49 eV 剛好超過氮化鎵的吸收邊界 (absorption edge)，而可以被氮化鎵所吸收。W. S. Wong 等人 [31][32] 也發表了紫外線雷射的製程分離氮化鎵薄膜，他們是用 KrF 準分子雷射，光子能量是 5 eV。

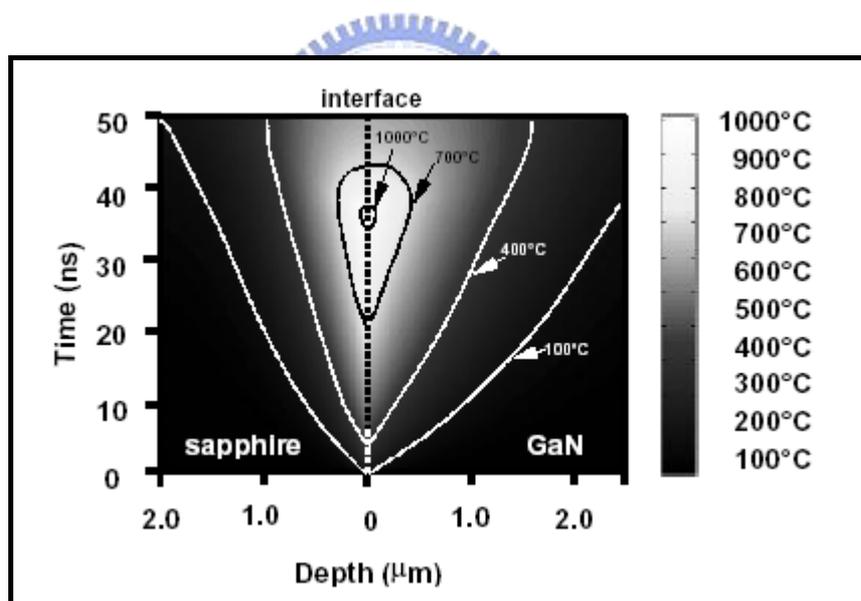


圖 2-17 用 38 ns, 0.6 J/cm<sup>2</sup> 單一脈衝雷射打在 GaN/Sapphire 界面處，氮化鎵薄膜的溫度隨時間和試片厚度之變化情形。[31]

### 第三章 實驗方法與晶圓接合介質的設計

本實驗使用金屬共晶接合法 (Eutectic bonding)，在共晶溫度下執行退火，此時這兩層金屬就會產生共晶相，利用此方式材料就能在較相對低溫下進行接合；並比較不同的接合金屬設計其接合結果之差異。

#### 3.1 試片準備與清洗

實驗中所使用的是(0001)的 sapphire 基板，以 MOCVD 的方式將 GaN 薄膜沉積在其表面上，以此取代一般的 LED 結構，單純來做接合以及雷射剝離的探討。因為夾具的限制，所以所使用的試片大小為  $1 \times 1 \text{cm}^2$ 。兩者先進行 5min 的丙酮 (ACE) 超音波振盪，再異丙醇 (IPA) 超音波振盪 5min 後以去離子水 (D.I. Water) 清洗 5min，以去除表面上的雜質顆粒後以電子槍蒸鍍系統在試片上蒸鍍金屬 Ti(300Å)/Pt(100Å)/Au(50Å)；惰性金屬 Ti/Pt/Au 為半導體上常見的 P 型歐姆接觸材料，其中 Ti 之作用在於增強金屬與半導體之間的附著能力，Au 則是低阻抗之最佳材料，然而其特性易於擴散進入半導體內部而形成深層缺陷，故需要加上一層特性穩定的 Pt 來當作 Au 與半導體之間的隔絕層，選擇加鍍 50Å 的 Au 是為了加強其與鍵結金屬 Au-Sn 之黏著能力，而又不可影響 Au-Sn 之組成比例，然後再以熱阻蒸鍍系統將 Au-Sn 金屬蒸鍍上去。

試片接合前兩者再進行 5min 的丙酮 (ACE) 超音波振盪，異丙醇 (IPA) 超音波振盪 5min 後以去離子水 (D.I. Water) 清洗 5min，以去除

表面上的雜質顆粒，待試片旋乾後置於 IPA 中做初步接合，然後將其置入接合夾具中再送進爐管內進行接合，如圖 3-1 所示。所使用的夾具是由不鏽鋼和鉬螺絲、螺帽所組成，利用不鏽鋼和鉬之間熱膨脹係數的差異來對試片加壓，用以增加試片間的接觸面積以提升接合的品質。



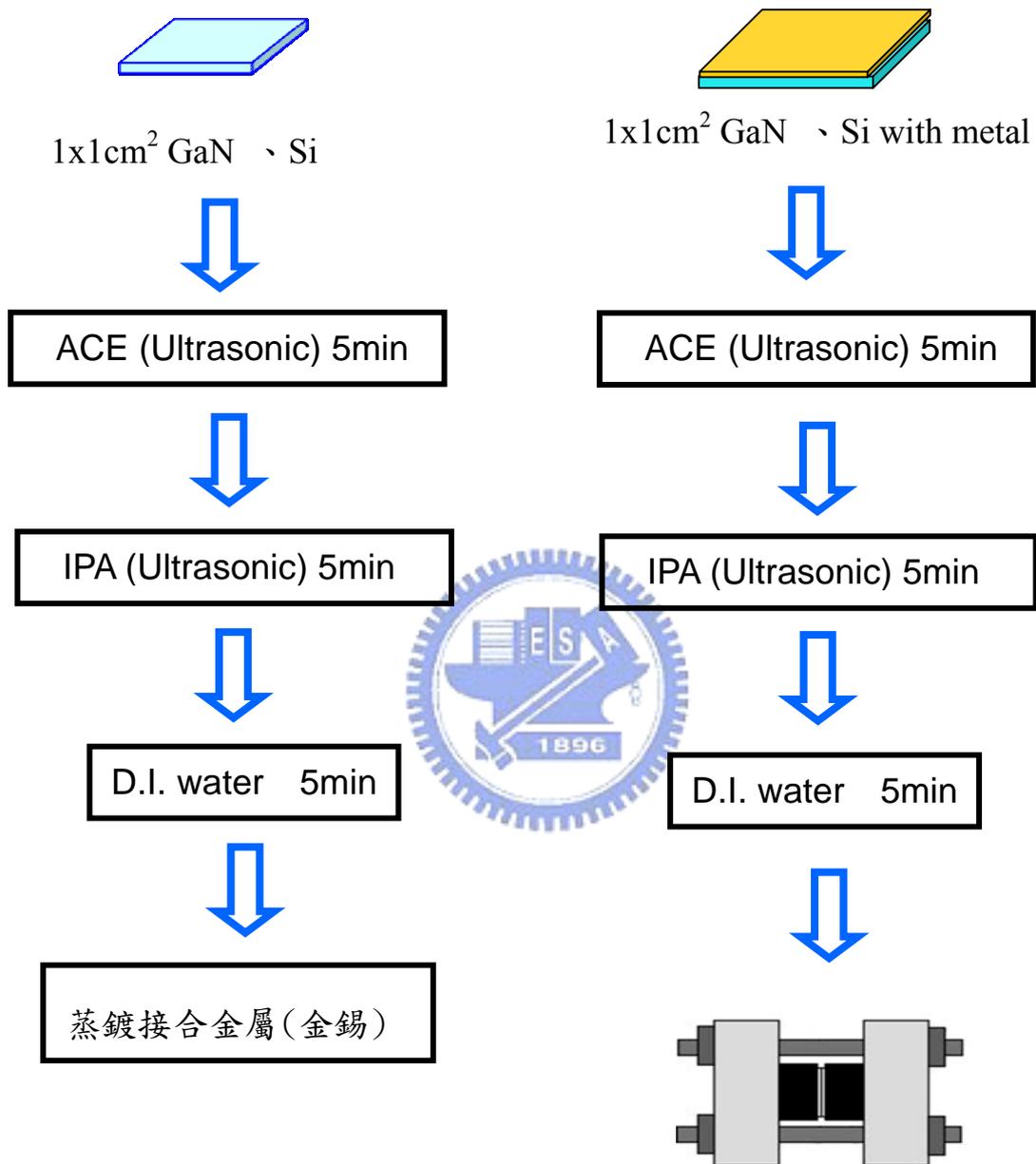


圖 3-1 試片清潔流程圖

接合溫度各 280°C、320°C、400°C 時間皆為 30min，接合好之試片利用準分子雷射做雷射剝離，將 GaN 薄膜轉移至 Si 基板上。實驗流程如

圖 3-2 所示

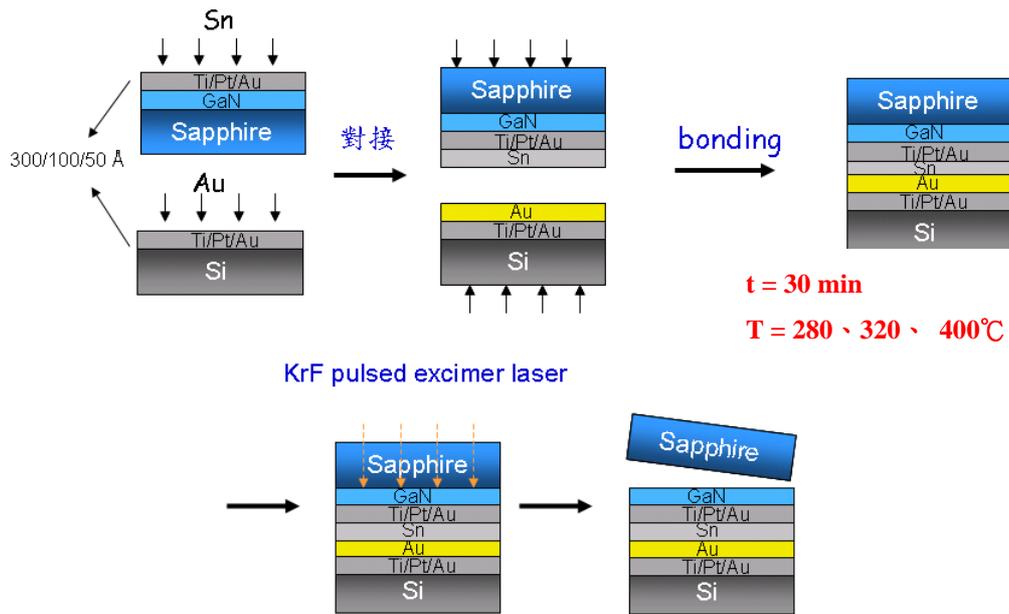


圖 3-2 實驗流程圖

### 3.2 接合介質的選擇

利用 Au-Sn 合金相圖中(圖 1-3)，當 Au 與 Sn 之比重量比為 80 : 20 時，其共晶溫度 280°C 為其鄰近區域之相對最低點，因此我們採用此一共晶組成，作為晶片鍵結之接合金屬。為了增進 Au 與 Sn 之間的擴散效果，我們使用了 Au/Sn/Au 的方式，亦即增加 Au 和 Sn 接觸的面積以便形成更多的介金屬相。

為了進一步探討擴散形成介金屬相對於接合的影響，我們採用了  $\text{Au}_{80}\text{Sn}$  合金作為中間層，亦即在 Si 側及 sapphire 側皆鍍附一層  $\text{Au}_{80}\text{Sn}$  合金進行接合。文獻指出在加熱的過程中，在接合介面處會先形成  $\text{AuSn}_4$ ，接著在 Au 與  $\text{AuSn}_4$  的介面會持續進行反應形成  $\text{AuSn}$  及  $\text{AuSn}_2$ [35]，是屬於完整的層狀型態。實驗中採用合金的目的是為了使介金屬產生非層狀分佈的現象，藉此觀察對與接合過程是否有良好的助益。

三種不同的 Au/Sn 金屬結構設計： $\text{Au/Sn}$ 、 $\text{Au/Sn/Au}$  以及  $\text{AuSn}$  合金，如圖 3-3 所示。厚度分別為 0.8/0.7、0.8/0.7/0.8 和  $2\mu\text{m}$ ，觀察不同結構下其共晶現象的差異並分析對接合效果產生的影響；接合好之試片利用 excimer laser 做雷射剝離，將 GaN 薄膜轉移至 Si 基板上，由於不同條件下之接合區域大小不同，因此轉移的面積即可作為接合品質之依據。

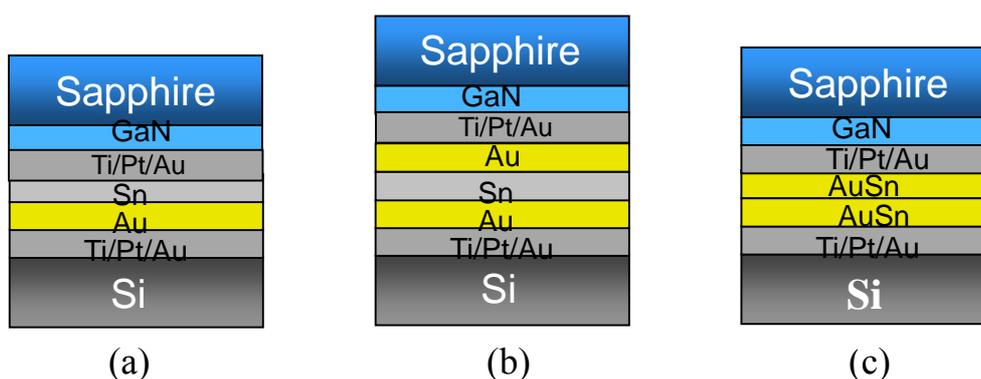


圖 3-3 金屬結構圖 (a) $\text{Au/Sn}$  (b) $\text{Au/Sn/Au}$  (c) $\text{AuSn}$  合金

## 第四章 結果與討論

### 4.1 Au/Sn 金屬結構晶圓接合

Au/Sn 試片接合後之 O.M.圖如圖 4-1 所示，可以看到在每個試片中都有牛頓環的存在，顯示其接合效果並不佳。由於 Au 與 Sn 之間是利用介面形成的 AuSn、AuSn<sub>2</sub> 及 AuSn<sub>4</sub> 等介金屬層來做接合[35]，因此原子間的擴散程度是影響接合的重要關鍵之一，在這裡可以合理的推測 Au/Sn 結構於 280~320°C 下，30 分鐘的短暫時間並無法達成良好的質量傳遞，致使接合的效果受到影響。

雷射剝離是利用 GaN 與 sapphire 界面對雷射能量的吸收而使界面的 GaN 分解成 Ga 和 N<sub>2</sub>。而未接合的區域由於並無鍵結，雷射能量所產生的高熱無法散逸並完全由 GaN 薄膜吸收，造成大量的分解形成碎裂的現象，這可說明成功轉移的區域即為接合良好的區域。雷射剝離後的結果如圖 4-2 所示，以黑色框標示部分代表的是 GaN 薄膜成功轉移的區域，可以看到隨著溫度的上升而轉移的區域變大，在 400°C 下約可達到 40% 左右。

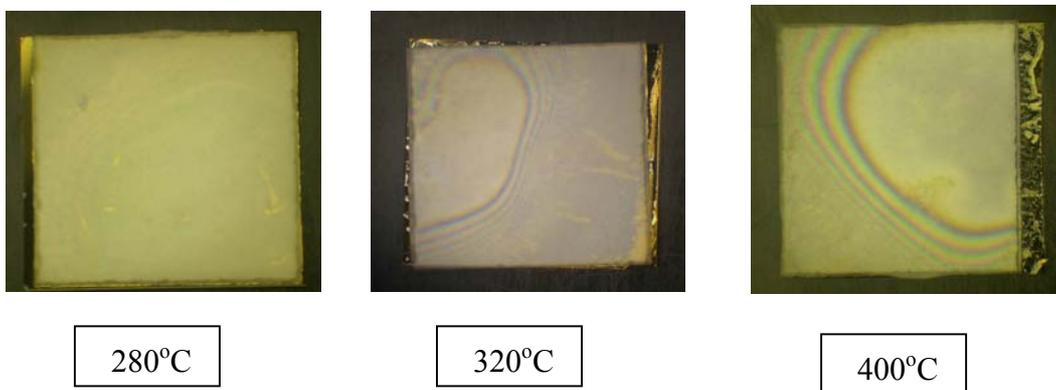


圖 4-1 Au/Sn 試片接合後之 O.M.圖

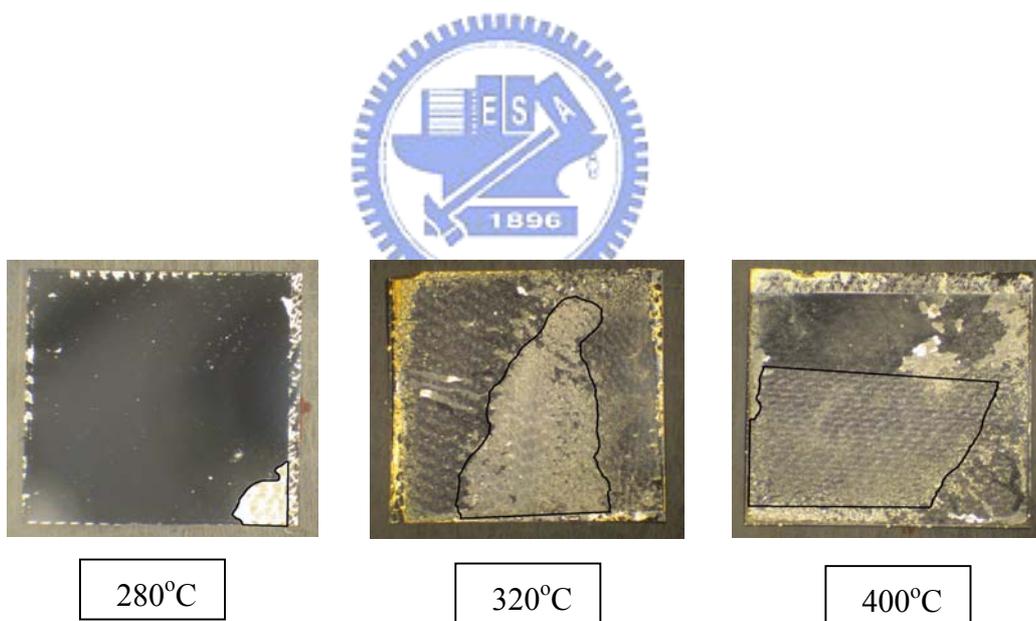


圖 4-2 Au/Sn 試片雷射剝離後之 O.M.圖

## 4.2 Au/Sn/Au 金屬結構晶圓接合

為了增進 Au 與 Sn 之間的擴散效果，我們使用了 Au/Sn/Au 的方式，亦即增加 Au 和 Sn 接觸的面積以便形成更多的介金屬相。

接合結果如圖 4-3 所示，牛頓環已幾乎不再出現，證明具有較好的擴散效果，Au 與 Sn 的兩個接面間皆可形成足夠的 AuSn、AuSn<sub>2</sub> 及 AuSn<sub>4</sub> 促進接合。雷射剝離後的結果如圖 4-4 所示，280°C 的部分由於溫度較低，擴散的進行較為緩慢，介金屬相不足的情況下造成在 sapphire 剝離後有 Au 和 Sn 介面分離的現象，因此圖中在分離的區域仍有明顯 Au 的色澤存在。隨著溫度的上升，接合的效果有良好的提升，320°C 已有四成以上可以成功的轉移，至 400°C 則提高至九成以上，這也證明了結構二(Au/Sn/Au)具有較好的擴散效果。



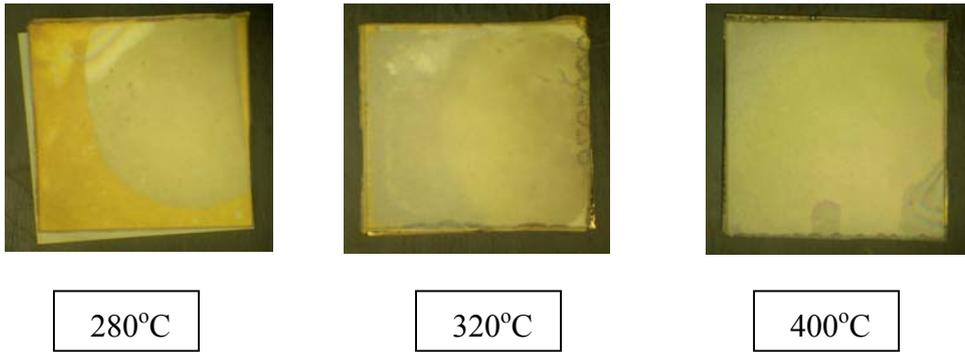


圖 4-3 Au/Sn/Au 試片接合後之 O.M.圖

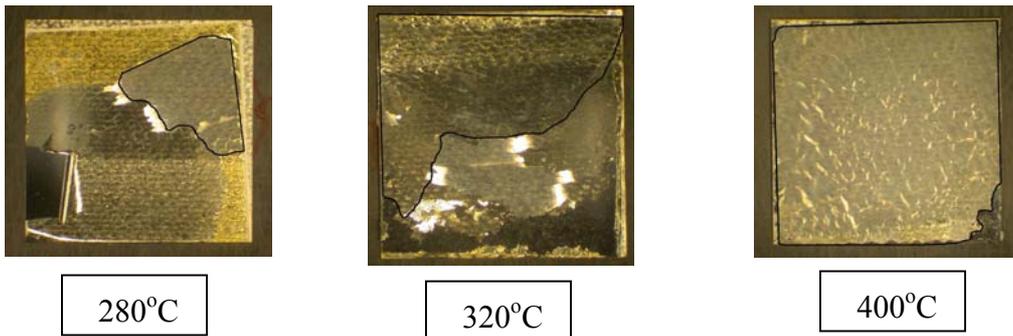


圖 4-4 Au/Sn/Au 試片雷射剝離後之 O.M.圖

### 4.3 Au<sub>80</sub>Sn 合金晶圓接合

為了進一步探討擴散形成介金屬相對於接合的影響，我們採用了 Au<sub>80</sub>Sn 合金作為中間層。圖 4-5 為接合後之結果，並無發現牛頓環，相較於 Au/Sn 及 Au/Sn/Au 結構，其接合介面的色澤非常均勻完整，沒有氣泡和未接合區域的產生；圖 4-6 所示為雷射剝離後之結果，320°C 之轉移面積為 70% 左右，至 400°C 可達到 100%，顯示以 AuSn 合金作為中間層的確具有很好的效果，推測是因為形成了 AuSn、AuSn<sub>2</sub> 及 AuSn<sub>4</sub> 的非連續區域而大幅提升接合的良率，而轉移的 GaN 薄膜皆很平整，並無波浪狀的突起。

針對 AuSn 合金試片在 400°C 接合之結果作截面 SEM 分析，從 SEM 結果發現金屬層於 Si 側並非呈平面，而是不規則的波浪狀分佈如圖 4-7，觀察相圖後得知 Au 與 Si 在此溫度下有共晶相的存在，進一步以 EPMA 做成份分佈之分析，如圖 4-8 所示，Au 的確是在 Si 中有較明顯的擴散現象，因此這波浪狀的結構可確定是為 Au 與 Si 反應後所形成。

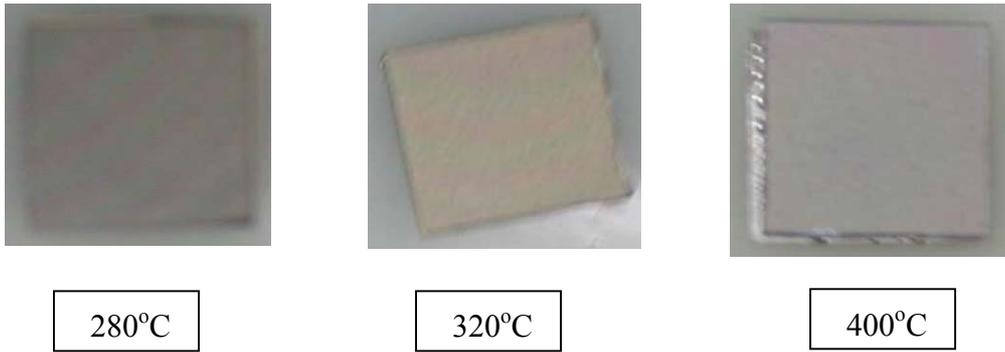


圖 4-5  $Au_{80}Sn$  合金試片接合後之 O.M.圖

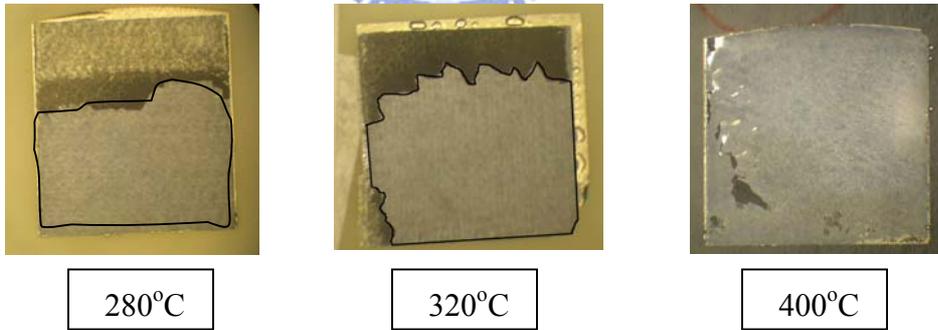


圖 4-6  $Au_{80}Sn$  合金試片雷射剝離後後之 O.M.圖

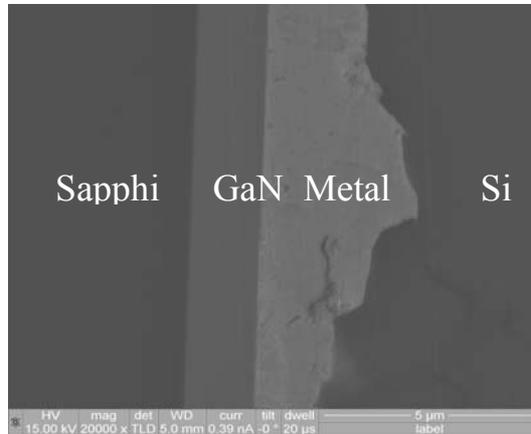


圖 4-7 AuSn 合金試片於 400°C 接合後之截面 SEM 圖

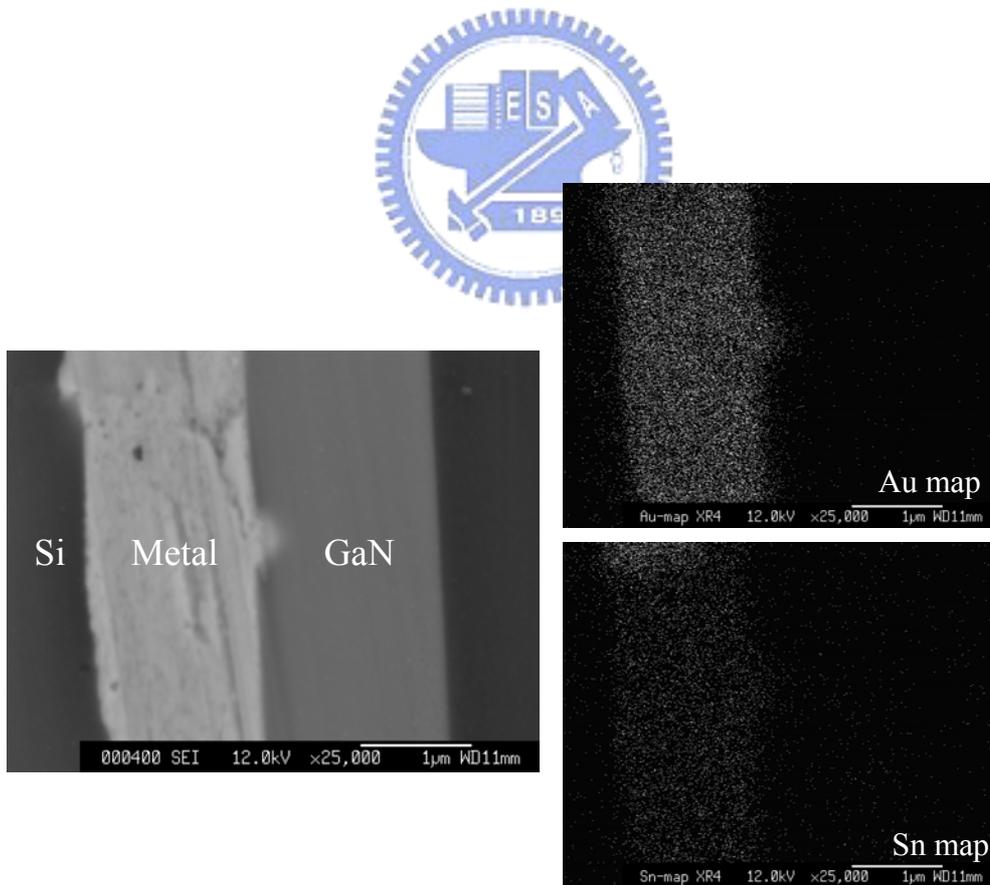


圖 4-8 EPMA 分析圖

#### 4.4 增加阻障層厚度改善 Au<sub>80</sub>Sn 合金晶圓接合

前述 SEM 所觀察得到之波浪狀結構，由於其分佈之不均勻性，容易造成應力的累積，亦即在高溫冷卻的過程中容易因金屬與 Si 之間的熱膨脹係數不同而造成碎裂剝離，這可說明為什麼試片在雷射剝離之後 GaN 薄膜會有波浪狀突起的現象。為了解決這個問題，我們利用降低接合溫度 (260°C)、Ti/Pt 加厚(300/100→300/500 Å, 400°C)以及引入 TaN 做為擴散阻障層(1000Å, 400°C)這三種方式以期減少 Au 與 Si 的反應，結構如圖 4-9 所示。

這三種試片經過接合之後作 SEM 分析，藉由 SEM 之觀察得知：260°C 之試片由於溫度較低，因此界面仍保持平整。Ti/Pt 加厚對於抑制 Au 擴散已有明顯的作用，界面雖仍有些微波浪狀起伏，但相較於 Ti/Pt(300/100 Å)400°C 之試片已改善許多；TaN 對 Au 擴散之抑制亦有很好的效果，圖中界面處呈現平整的狀態，並無波浪狀結構的產生。如圖 4-10 所示。

圖 4-11 為接合與雷射剝離後之情形，其中低溫接合以及 TaN 試片的 GaN 薄膜無法成功的轉移，在雷射照射之後隨即掀離試片表面。而 Ti/Pt 加厚的試片 GaN 可 100%成功轉移。低溫接合由於低於共晶溫度兩者界面 AuSn 反應尚不夠，使得接合強度太小無法承受雷射剝離過程所產生的熱應力，而造成試片掀離。而 Ti/Pt 加厚的試片對防止 Au 擴散的效果比未加厚的試片好，界面處所產生的不規則結構也減少許多，所以雷射剝離可得到 GaN 100%成功轉移；TaN 為一氮化合物非純金屬，其與 AuSn 金屬間的附

著性較差，使得試片在雷射剝離後發生剝離現象。

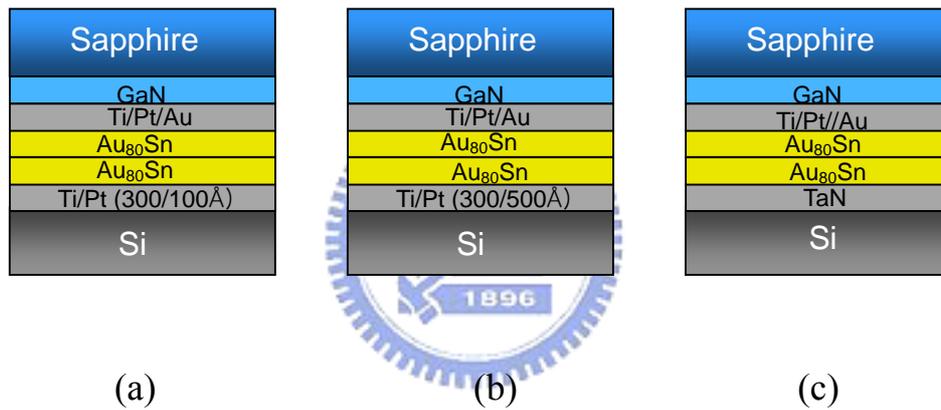


圖 4-9 減少 Au 與 Si 反應之三種試片 (a)Ti/Pt(300/100Å), 260°C

(b)Ti/Pt(300/500Å), 400°C (c)TaN barrier, 400°C

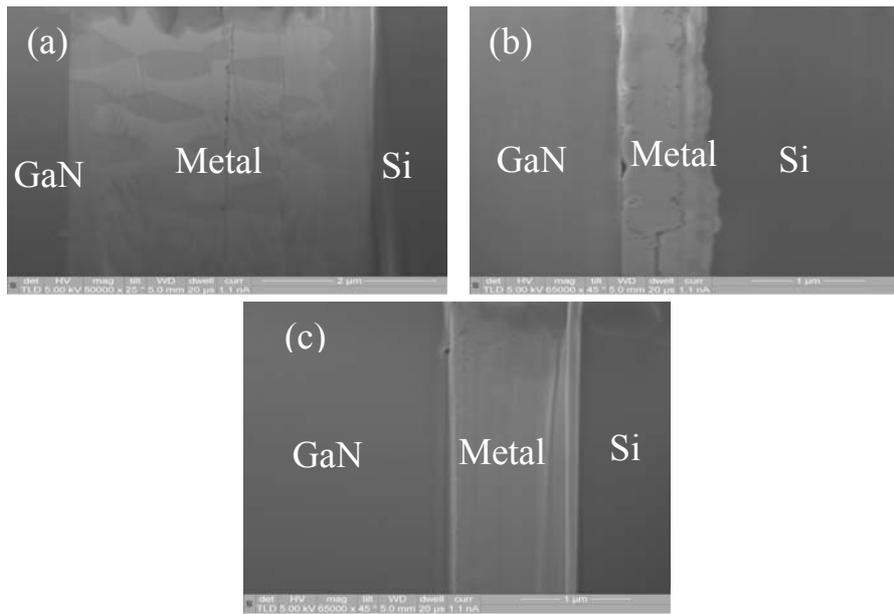


圖 4-10 試片截面 SEM 圖 (a)Ti/Pt(300/100Å), 260°C

(b)Ti/Pt(300/500Å), 400°C (c)TaN barrier, 400°C

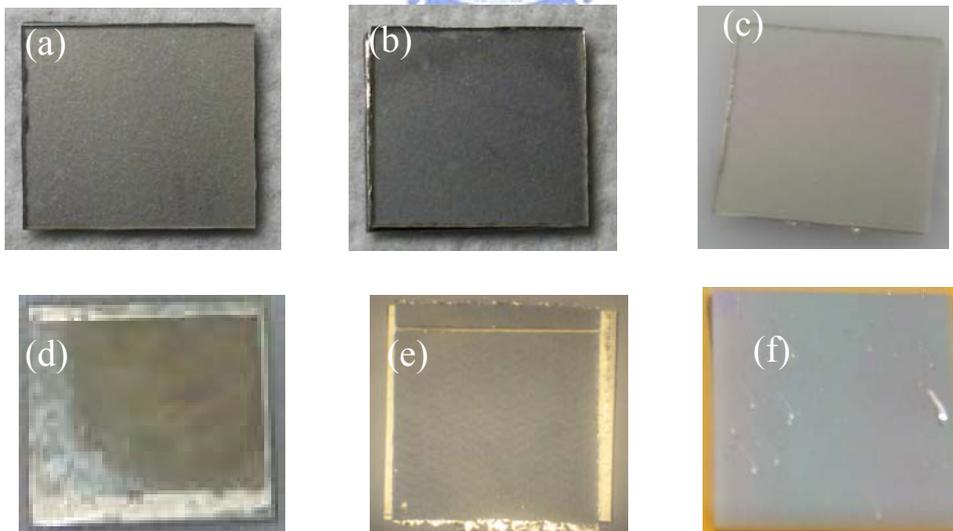


圖 4-11 (a)(d)Ti/Pt(300/100Å), 260°C , (b)(e)Ti/Pt(300/500Å), 400°C

(c)(f) TaN barrier, 400°C bonding & LLO 圖

## 4.5 電性

本實驗的最終目的是利用上述之晶圓接合技術結合雷射剝離製程，製作出“薄型化氮化鎵發光二極體”。目前已經可以使用 Ti/Pt/Au 與接合金屬 Au<sub>80</sub>Sn 合金完成晶圓接合與雷射剝離製程，成功地將氮化鎵薄膜轉移至 Si 晶片上；然而考慮到低電阻及透光性，金屬 Ti/Pt/Au 對 GaN 而言並非是 P 型歐姆接觸之最好的選擇，因此對於使用在 GaN 上之 P 型歐姆接觸的金屬材料組成有待更進一步的探討。

首先我們取得已經磊晶成長一層 p 型 GaN 薄膜之 Sapphire 晶片，然後在其上分別蒸鍍歐姆接觸金屬(ex: Ni/Au)與晶圓鍵結金屬 Au<sub>80</sub>Sn，再將試片置入爐管，模擬晶圓鍵結時之溫度和時間進行退火，退火後以 Keithley 236 量其 I-V 曲線，觀察其形成 P 型歐姆接觸情形。

### 4.5.1 Ni/Au

一般常用在 GaN LED 之歐姆接觸電阻為 Ni/Au，因此我們嘗試將蒸鍍在 Sapphire 上之金屬改為 Ni/Au，然後再蒸鍍 Au<sub>80</sub>Sn 合金來做晶圓接合。圖 4-12 為 Ni/Au/Au<sub>80</sub>Sn 試片退火後經 I-V 量測之結果，顯示出鍍上 Ni/Au 與 Au<sub>80</sub>Sn 之試片在接合溫度 400°C N<sub>2</sub> 下退火 30min，不能形成 p 型 GaN 歐姆接觸。圖 4-13 為 Ni/Au 與 Au<sub>80</sub>Sn 之試片在接合溫度 400°C 下退火 30min 之 Auger 縱深圖。我們將只鍍 Ni/Au 試片於 400°C N<sub>2</sub> 下退火 30min，亦能

形成 p 型歐姆接觸，只是電阻值較正常值高一些，我們推論當 AuSn 做為接合金屬時，由於高溫下其破壞了 Ni 與 O<sub>2</sub> 的鍵結，以致於 Ni 無法結合氧氣形成過渡金屬氧化物 NiO<sub>x</sub>，因此無法與 p 型 GaN 薄膜形成低電阻之 p 型歐姆接觸，而失去原本之歐姆接觸特性，且在 auger 元素縱深分析中亦測不到氧的訊號，更可証實我們的推論。

在晶圓接合方面，Ni/Au/AuSn 之組合在雷射剝離後，發現 GaN 無法順利的轉移(如圖 4-14 所示)，此為 Ni/Au 與 GaN 的附著性較差導致；在電性及接合方面 Ni/Au 皆失敗，故無法選用 Ni/Au 做為歐姆接觸層。

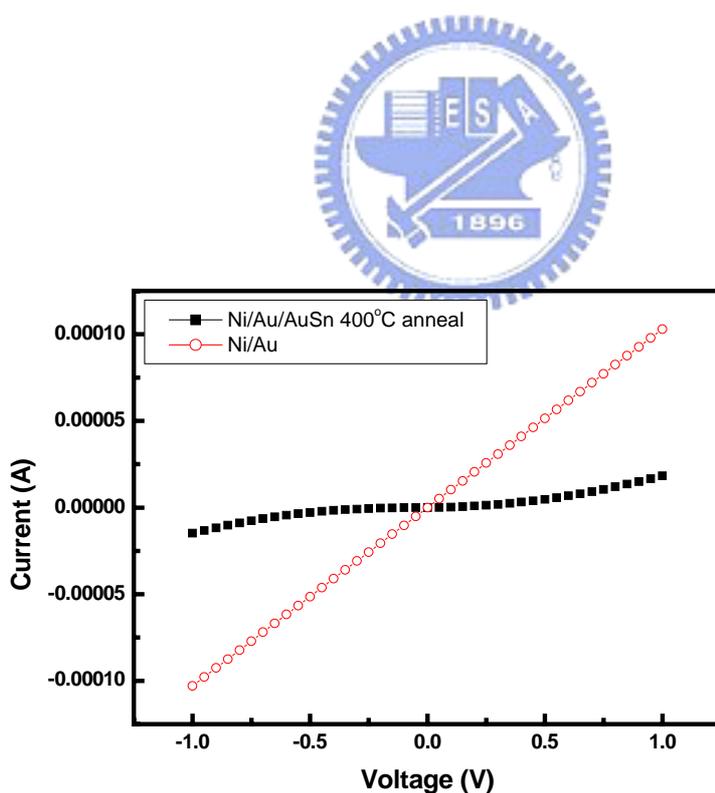


圖 4-12 Ni/Au and Ni/Au/AuSn 400°C 30min 之 I-V 曲線

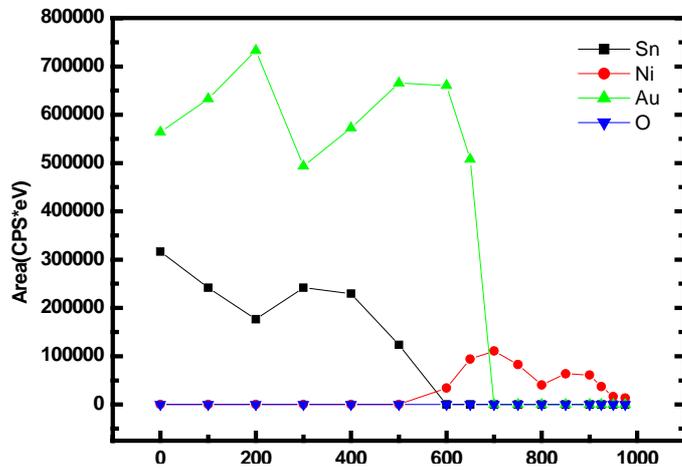
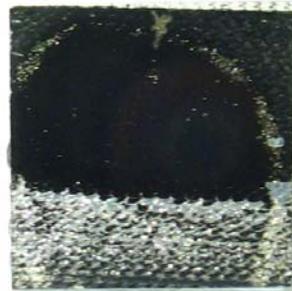


圖 4-13 Ni/Au/AuSn 400°C 30min auger 縱深圖



(a) bonding



(b) LLO

圖 4-14 Ni/Au/AuSn (a) bonding (b) LLO 之 OM 圖

## 4.5.2 Ni/Ag

由於鏡面對元件光強度具有增益之功效，故考慮加入高反射率材料來製作歐姆接觸反射層。因為銀具有高的反射率(>95%)及低的接觸電阻( $10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ )，是一滿具吸引人的材料，且文獻上亦指出，Ni/Ag 與 P-GaN 可得到不錯之特徵接觸電阻( $6.5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ ) [ 36 ]，所以我們選用 Ni/Ag 做為 P-GaN 之歐姆接觸反射層。

在電性方面經實驗後所測試的最佳熱處理條件為  $500^\circ\text{C}$ ，可獲得最低特徵接觸電阻  $\rho_c = 8.9 \times 10^{-4} \text{ohm-cm}^2$ ；在 Ni/Ag 之後鍍  $\text{Au}_{80}\text{Sn}$  合金再模擬接合的溫度和時間做退火，圖 4-15 為試片退火後之 I-V 量測結果，由結果顯示出 Ni/Ag/AuSn 經  $400^\circ\text{C}$  退火 30 min 不能形成 p-GaN 歐姆接觸特性。為了減少 AuSn 與 NiAg 的反應所以將接合溫度降低為  $300^\circ\text{C}$ ，但考慮 AuSn 界面須有足夠的擴散反應，才有良好的接合強度，故增加接合時間為 50min；我們先做電性上的測試：把 Ni/Ag/AuSn 經  $300^\circ\text{C}$  退火 50 min 亦能形成 p 型歐姆接觸，只是電阻值較正常值高一些，如圖 4-16 所示之 I-V 圖。我們判斷在  $300^\circ\text{C}$  下 AuSn 與 Ni/Ag 仍會相互反應只是比  $400^\circ\text{C}$  緩和，因此須在 NiAg 與 AuSn 之間加入一擴散阻障層，阻擋 NiAg 和 AuSn 的反應。在此我們選用 Pt 作擴散阻障層，圖 4-17 為加入擴散阻障層後經  $300^\circ\text{C}$  退火 50min 之 I-V 曲線，由實驗結果得：Pt 確實可有效地阻擋 NiAg 和 AuSn 之交互反應。

在晶圓接合方面，Ni/Ag/AuSn 之組合分別在 400°C 30min 和 300°C 50min 做晶圓接合，經由雷射剝離後均可得到 GaN 100%轉移至 Si 上，但經由電性測試：400°C 30min 電性無法形成歐姆接觸特性，300°C 50min 電性仍為歐姆接觸特性，故晶圓接合條件改為 300°C 50min；圖 4-18 所示為 400°C 30min 和 300°C 50min 晶圓接合和雷射剝離後之 OM 圖。



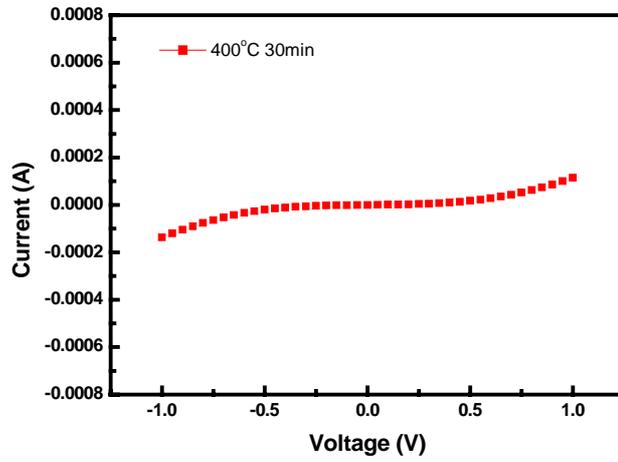


圖 4-15 NiAg/AuSn 試片 400°C 30min 退火後之 I-V

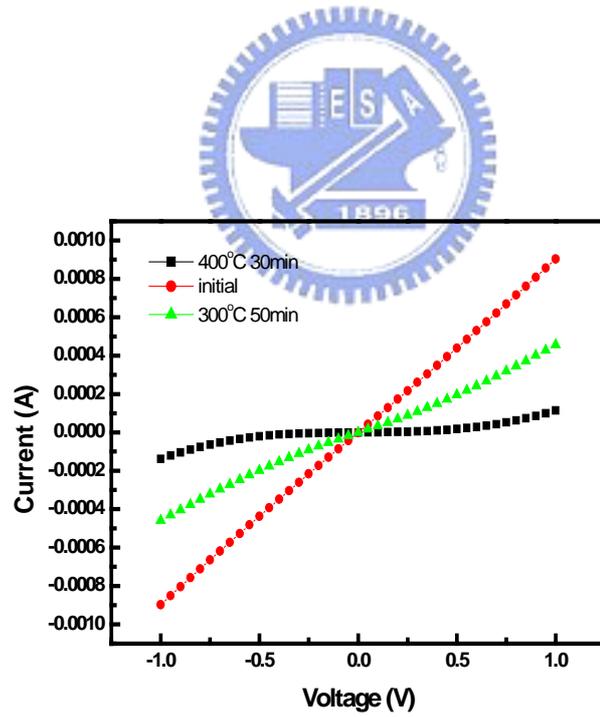


圖 4-16 Ni/Ag 和 NiAg/AuSn 試片 400°C 30min、300°C 50min

退火後之 I-V

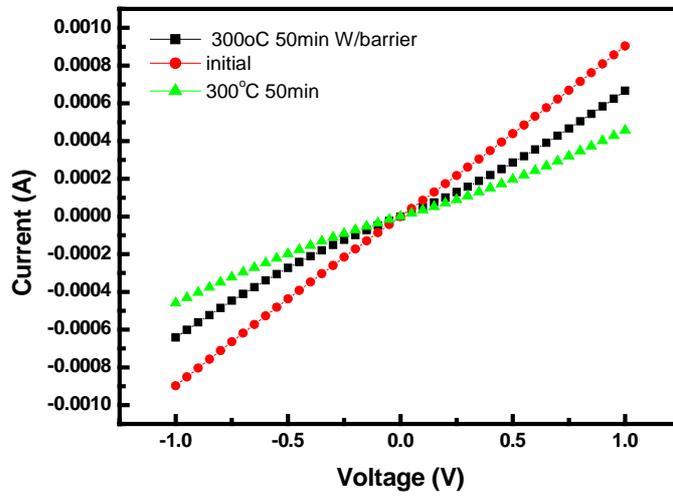


圖 4-17 NiAg/AuSn 加入擴散阻障層後 300°C 50min 退火後之 I-V 曲線

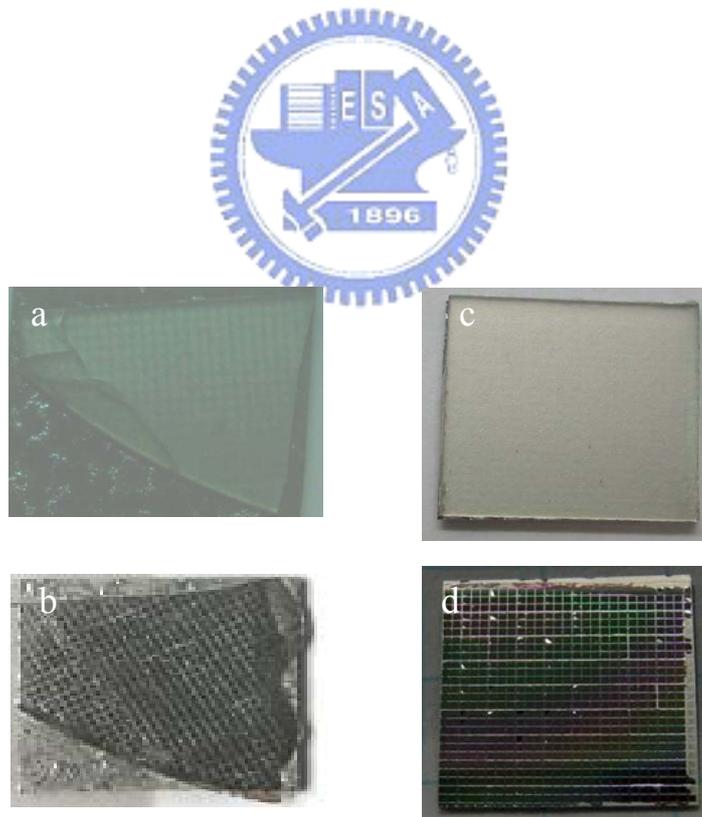


圖 4-18 (a)(b) 400°C 30min , (c)(d)300°C 50min bonding & LLO 圖

## 4.6 反射率探討

針對所得到較佳電性的金屬組合 Ni/Ag，討論其反射率經過高溫長時間退火(即接合時之溫度和時間)，其反射率是否受溫度及金、錫元素的影響，並比較退火前和退火後的反射率變化。

### 4.6.1 反射率量測介紹

反射率量測儀器是使用 Lambda 40P，量測方法為：用一標準試片校正後再量欲測的試片，所得到的值為相對於校正片之相對反射率，將量測所得之反射率相對值乘以校正因子即為金屬反射層的實際反射率。

考慮 GaN 的能帶約 3.4eV 易吸收波長在 365 nm 附近的光，嚴重影響量測的數據，所以我們以玻璃基板(corning 7059 glass substrate)做為試片的基板，大小約為 2.5 cm x 1.5 cm。

### 4.6.2 Ni/Ag 反射率

Ni/Ag 在電性方面以大氣環境下 500°C 10min 退火後，可得到最低特徵接觸電阻  $\rho_c=8.9 \times 10^{-4}$  ohm-cm<sup>2</sup>，而反射率只有 52%(在 UV 波段我們以 365nm 作為參考基準)，由於高溫 Ag 產生聚集現象使得反射率變差 [37]；而本實驗目的是希望藉由高反射率的鏡面以提升元件的發光強度，故希望元件的反射率高、電性可以符合 LED 元件要求即可；因此我們再調整 Ni/Ag

的熱處理溫度希望得到較高的反射率。實驗結果如圖 4-19 所示，熱處理溫度為 350°C 之反射率最大為 80%，最低特徵接觸電阻  $\rho_c=5\times 10^{-3}$  ohm-cm<sup>2</sup>。

Ni/Ag 之反射率得到最佳化後，鍍上接合金屬 Au<sub>80</sub>Sn 合金，再把 Ni/Ag/AuSn 放進爐管模擬接合時之溫度、時間予以熱處理，結果如圖 4-20 所示，退火後之 Ni/Ag/AuSn 其反射率大幅下降僅 20%左右，影響反射率變差的因素為 AuSn 與 Ag 相互反應。因此須在 NiAg 與 AuSn 之間加入一擴散阻障層，阻擋 NiAg 和 AuSn 的反應。在此我們選用 Pt 作擴散阻障層，圖 4-21 為加入擴散阻障層後之反射率，其反射率在 365nm 波段達 85%完全不受 AuSn 之影響。

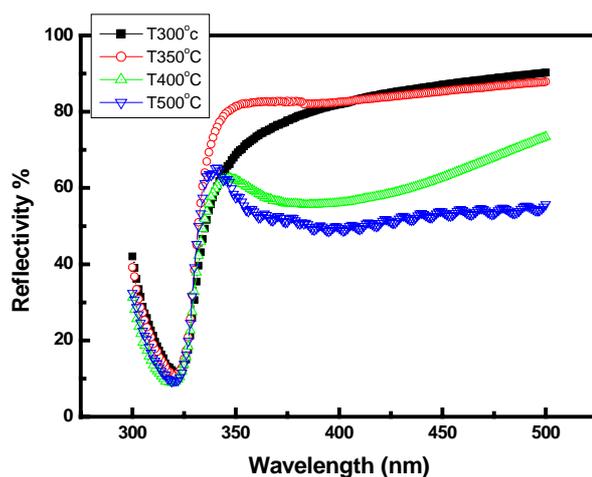


圖 4-19 Ni/Ag 在 300°C~500°C 退火後之反射率

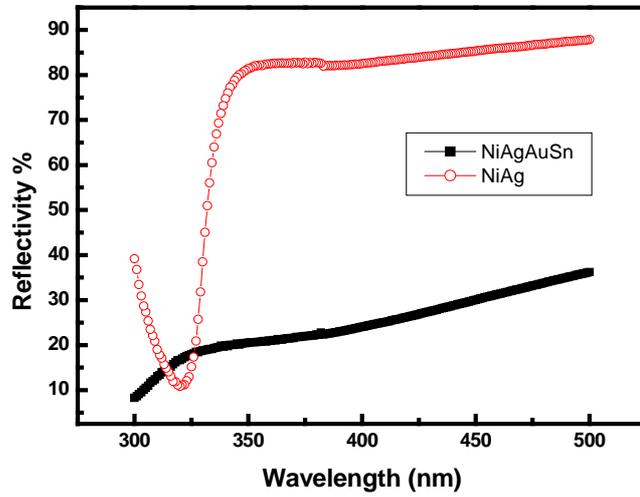


圖 4-20 300°C 退火 50min 之 Ni/Ag 和 Ni/Ag/AuSn 反射率

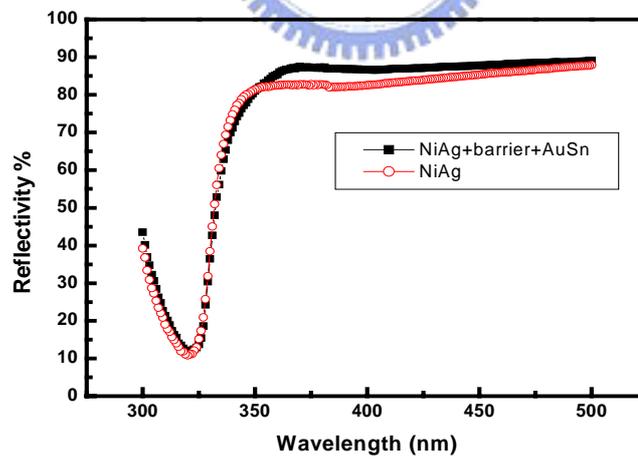


圖 4-21 Ni/Ag/AuSn 加入擴散阻障層在 300°C 退火之反射率

## 4.7 元件製作

本實驗透過晶圓接合及雷射剝離製程，已成功的將氮化鎵薄膜轉移到矽晶片上，且在接合製程中對電性和反射率的影響降至最低；利用前述方法我們選用 Ni/Ag 做為歐姆接觸反射層應用於垂直式薄型 GaN-LED 之製作，並與 Sapphire 為基板之平面式 LED 做一比較。

### 4.7.1 元件製作流程

1. 晶片清洗：ACE、IPA 煮沸，D.I. water 沖洗 5min
2. 定義 mesa：利用黃光微影製程開出  $300\mu\text{m}\times 300\mu\text{m}$  之 pattern，再用 RIE 蝕刻出電流隔離走道
3. passivation：以 PECVD 成長  $\text{SiO}_2$  作為保護層
4. p-GaN metallization：以 E-gum 蒸鍍 Ni/Ag 再以爐管退火，Ag 在此不僅為作為歐姆金屬，亦作為反射鏡
5. 蒸鍍 bonding metal：以 thermal coater 蒸鍍  $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$  合金 1um
6. 晶圓接合：將 LED 晶片和 Si 對接，置入爐管於  $300^\circ\text{C}$  下退火 50min
7. Laser-Lift-Off：以準分子雷射照射，使 sapphire 和 GaN 分離
8. wet etch：用 HCL 將 Ga 去除
9. RIE 將 u-GaN 蝕刻去除
10. N-GaN metallization：以 E-gum 蒸鍍 Ti/Au，作為 N-GaN 之歐姆接

觸層

11. Si metallization：以 E-gum 蒸鍍 Ti/Au，作為 Si 之歐姆接觸層

流程圖如圖 4-22 所示



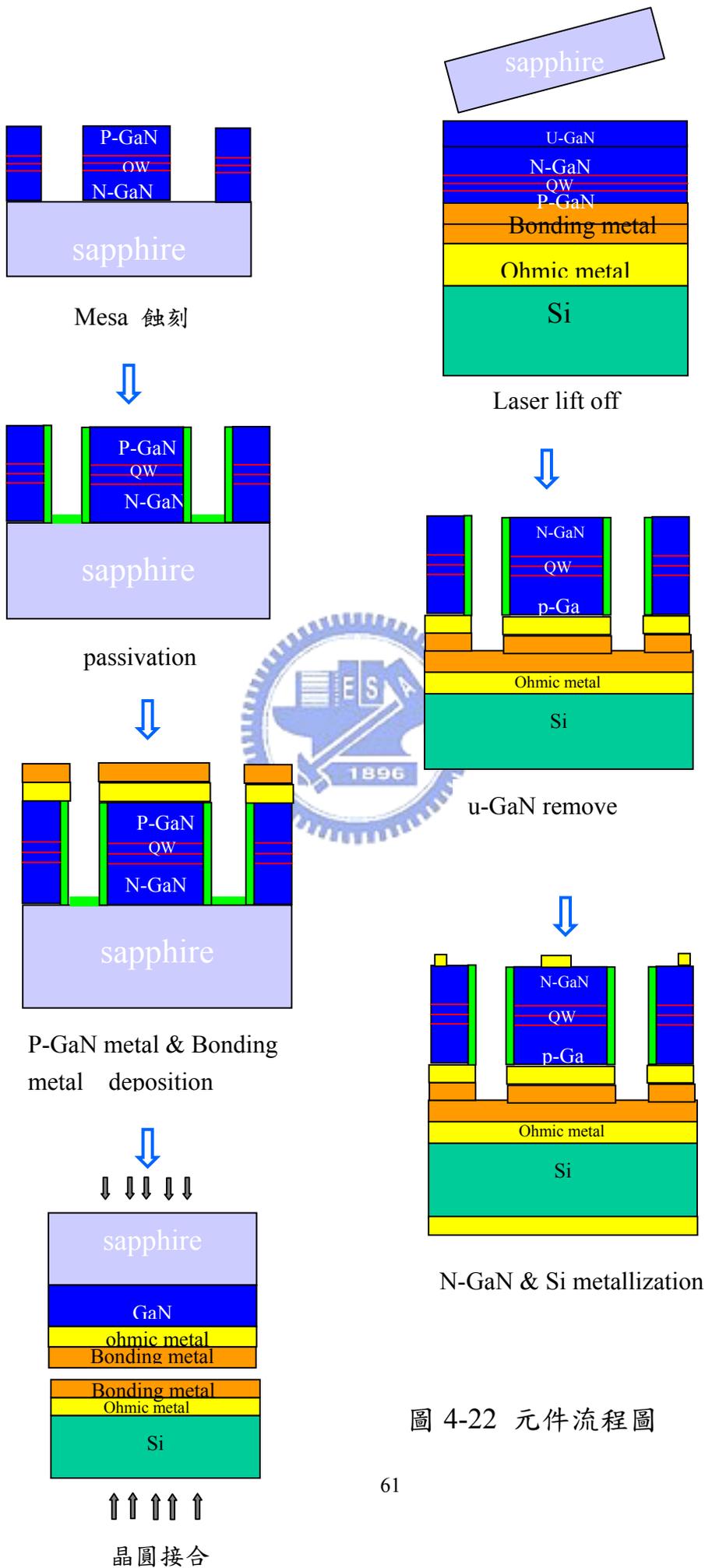


圖 4-22 元件流程圖

## 4.7.2 元件電性、亮度

我們利用晶圓接合和雷射剝離技術，成功地製作出垂直式薄型 GaN-LED，並將垂直式薄型 GaN-LED 和標準製程製作之平面型 LED 在電性、亮度、波長做一比較；圖 4-23 為為標準製程平面型(std)與垂直式薄型化(thin GaN)之示意圖，圖 4-24、4-25 為標準製程平面型與垂直式薄型化製程之 LED 分別在順向偏壓及逆向偏壓操作下之 I-V 特性。標準製程之 LED 其  $V_f$  值在 20mA 為 3.3V，薄型化製程之 LED 其  $V_f$  值在 20mA 為 5V，而漏電流在 -5V 兩者皆小於 1 $\mu$ A，而薄型化製程之 LED 其  $V_f$  值較高的原因為：P-GaN 歐姆接觸金屬與 AuSn 在晶圓接合時，因 AuSn 的擴散關係使歐姆接觸金屬之特徵接觸電阻值增加，且整體元件的串聯電阻較高，所以其順向偏壓亦增加；薄型化製程 LED 之發光強度在 20mA 操作下較標準製程 LED 增加 2 倍如圖 4-26 所示，此乃垂直式薄型 LED 的發光面積較標準製程製作之平面型 LED 的發光面積大，且加入鏡面反射層，所以大大地增加其發光效率；而圖 4-27 為垂直式薄型化製程 LED 發光的外觀；在電激發光下比較兩者之波長如 4-28 所示，這說明試片經過晶圓接合和雷射剝離製程後，仍保留原來之發光品質。

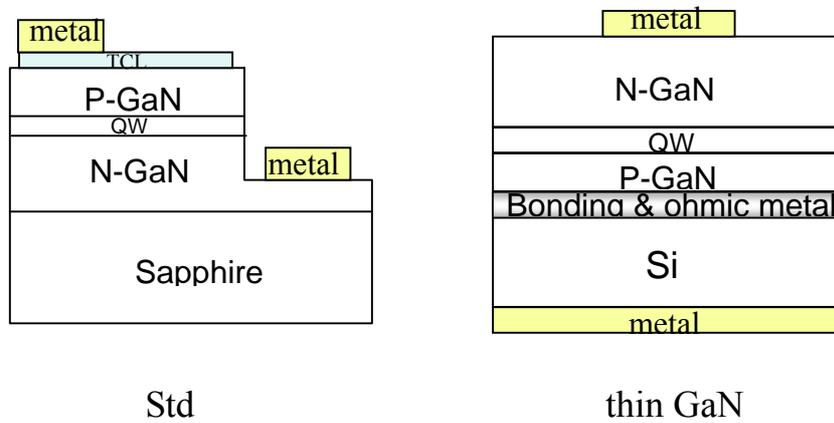


圖 4-23 標準製程平面型(std)與垂直式薄型化(thin GaN)之示意圖

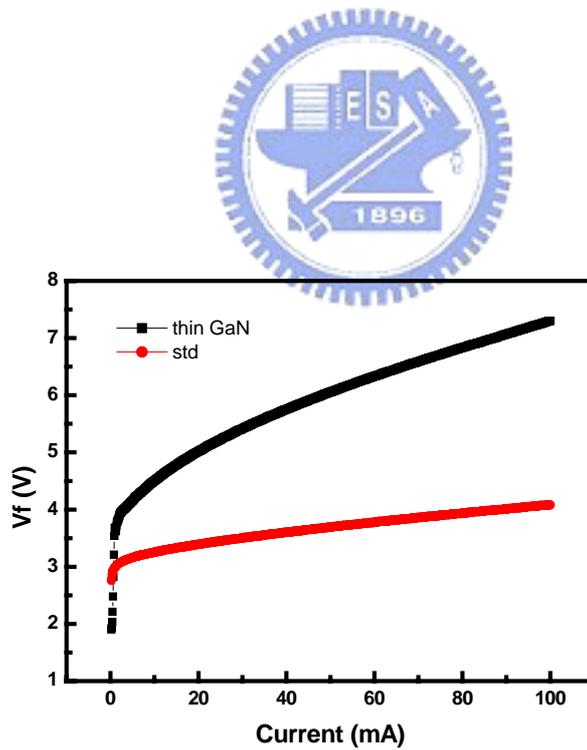


圖 4-24 標準製程平面型與垂直式薄型化順向偏壓之 I-V 特性曲線

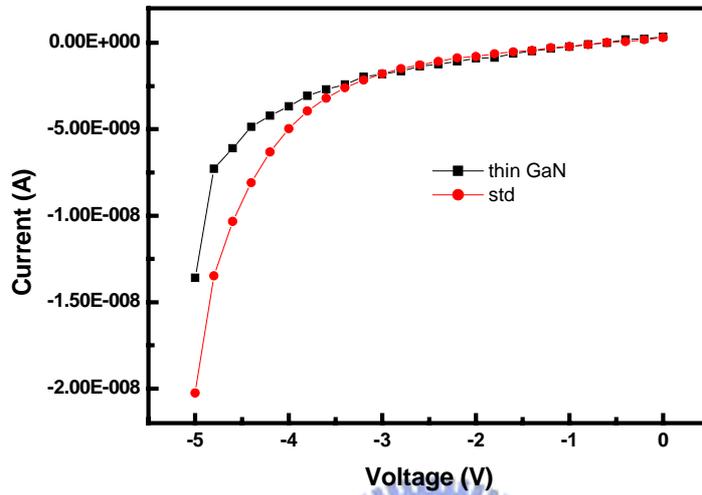


圖 4-25 標準製程平面型與垂直式薄型化逆向偏壓之 I-V 特性曲線

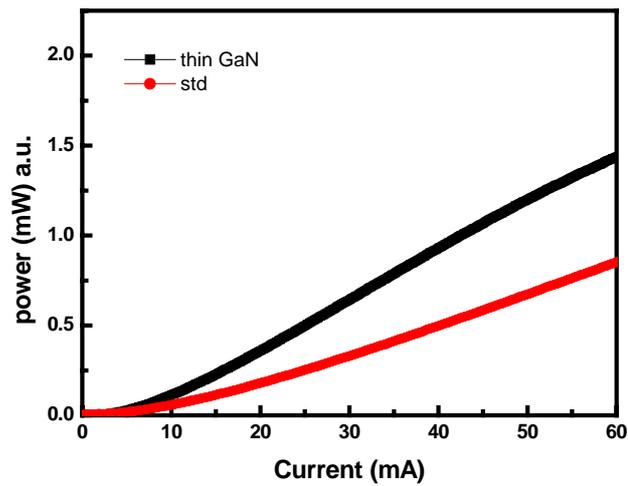


圖 4-26 標準製程平面型與垂直式薄型化之發光強度

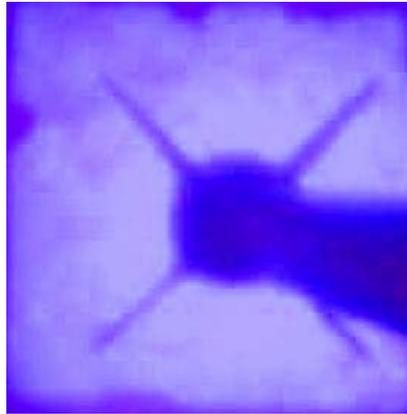


圖 4-27 垂直式薄型化製程 LED 發光的外觀

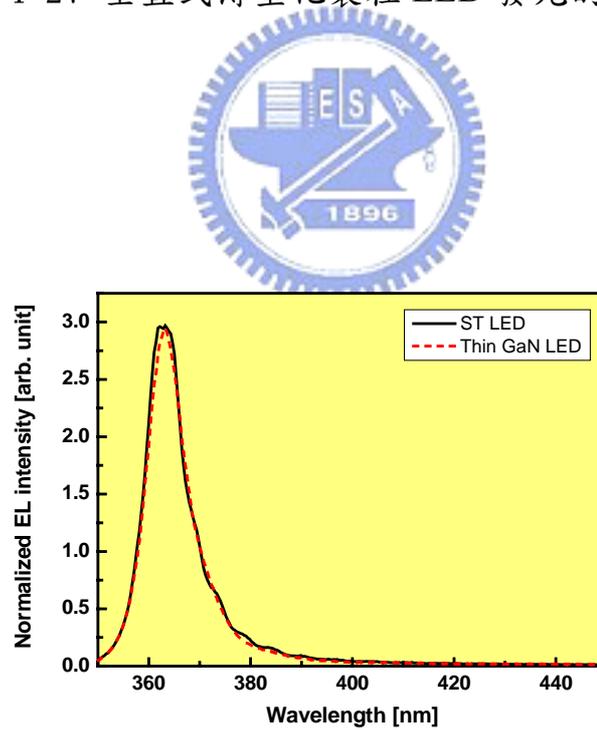


圖 4-28 電激發光下標準製程平面型與垂直式薄型化之波長

## 第五章 結論與未來工作

### 5.1 結論

本研究透過晶元接合的方式已成功的將 GaN 薄膜以 AuSn 做為中間層轉移至 Si 基板。實驗中採用了三種不同的結構(Au/Sn、Au/Sn/Au、AuSn 合金)，並在不同的溫度下(280~400°C)比較其接合以及雷射剝離的效果，結果發現 Au/Sn 及 Au/Sn/Au 的試片皆無法有效的轉移，而 AuSn 合金的試片則效果良好，在 400°C 的退火溫度下即可達到 100% 的轉移，GaN 薄膜表面沒有波浪狀隆起產生。

為了避免 Au 的擴散，本實驗使用降低接合溫度(260°C)、Ti/Pt 加厚(300/100Å→300/500Å)以及引入 TaN 做為擴散阻障層等三種方式。SEM 的結果顯示低接合溫度以及 TaN 皆能有效防止 Au 與 Si 的反應，界面處並無產生波浪狀的結構；而 Ti/Pt 加厚的試片對防止 Au 擴散的效果比未加厚的試片好，界面處所產生的不規則結構也減少許多。雷射剝離的情形則以 Ti/Pt 加厚的試片最佳，可達 100% 完整的轉移；TaN 的試片與之相較則遜色許多，GaN 薄膜在雷射照射後即整面掀離，這或許是由於 TaN 對於 GaN 附著性不佳所導致。

元件製作方面採用 NiAg 做為元件 p-GaN ohmic reflector metal 將往下之光反射回來，增加元件發光強度。而金錫合金在接合環境下，對 P-GaN 歐姆接觸特性及反射鏡會影響，電阻變大、反射率變差；我們引用 Pt 作為擴

散阻擋層，在晶圓接合時阻擋 AuSn 與 NiAg 之交互擴散反應，避免電性及反射率受到破壞，且利用晶圓接合和雷射剝離技術，成功地製作出垂直式薄型氮化鎵發光二極體。

## 5.2 未來工作

在未來工作裏將針對 AuSn 在電性和反射率之影響做進一步分析，找出最佳之防範措施，以降低元件的順向電壓( $V_f$ )。雷射剝離後的元件製程製作尚未最佳化，希望藉由製程的改善使元件的特性和表現更好。



## 參考文獻

1. Bee Sim Tan, Shu Yuan and Xue Jun Kang, *Appl. Phys. Lett.* 84, 2757 (2004)
2. 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.* 77, 2822 (2000)
3. 劉柏均,「三五族化合物半導體晶圓接合之基本研究及應用」,國立交通大學,博士論文,民國94年7月
4. 李天錫等編著,「晶圓鍵合技術及其應用」,工業材料雜誌,170期,146-157頁,民國90年2月
5. Shao-Hua Huang, Ray-Hua Horng, Shun-Cheng Hsu, Tsung-Yu Chen and Dong-Sing Wu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, 3028 (2005)
6. Dong-Sing Wu, Shun-Cheng Hsu, Shao-Hua Huang and Ray-Hua Horng, *Phys. Stat. Sol. (a)* 201, 2699 (2004)
7. 彭顯智,「不同旋轉角度之砷化鎵晶圓接合」,國立交通大學,碩士論文,民國93年7月
8. 盧昶鳴,「藉由晶圓接合和雷射剝離技術的搭配將氮化鎵薄膜整合在銅或矽基板上」,國立交通大學,碩士論文,民國91年6月
9. K.T. Wan, et al. "Pressurized internal lenticular cracks at healed mica interface" *J. Mater. Res.*, 8, 1993
10. Q. T. Tong and U. Gösele, "Semiconductor wafer bonding : recent developments" *Mater. Chem. and phys.*, 37, 1994
11. 史光國,「現代半導體發光及雷射二極體材料技術」,全華科技圖書股份有限公司,民國90年5月
12. Andreas Hangleiter, "III-V Nitrides: A New Age for Optoelectronics", *MRS Bulletin*, 2003.

13. S. Nakamura, "Laser Deposition of AlN Thin Films on InP and GaAs" Jpn. J. Appl. Phys. , vol. 30, 1991
14. I. Akasaki, "P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)" Jpn. J. Appl. Phys. , vol. 28, 1989.
15. S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, "Highly P-Typed Mg-Doped GaN Films Grown with GaN Buffer Layers" Jpn. J. Appl. Phys. , vol. 30, 1991.
16. A. Zakauskas, M. S. Shur and R. Caska, "Introduction to Solid-State Lighting" John Wiley and Sons, 2002.
17. X. A. Cao, et al. "Optimization of current spreading metal layer for GaN/InGaN-based light emitting diodes" Solid-State Electronics, vol. 46, 2002.
18. June-O Song, et al. "Improvement of the light output of InGaN-based light-emitting diodes using Cu-doped indium oxide/indium tin oxide p-type electrodes," Appl. Phys. Lett. vol. 86, 2005.
19. S. S. Schad et al. "Extraction Efficiency of GaN-based LEDs," Phys. Stat. Sol.(a) vol. 188, 2001.
20. J. J. Wierer et al. "High-power AlGaInN flip-chip light-emitting diodes," Appl. Phys. Lett. Vol. 78, no. 22, 2001.
21. C. Huh et al. "Improved light-output and electrical performance of InGaN-based light-emitting diode by microroughening of the p-GaN surface," J. Appl. Phys. Vol. 93, no. 11, 2003.
22. T. Fujii et al. "Increase in the extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes via surface roughening," Appl. Phys. Lett. Vol. 84, no. 6, 2004.
23. T. Gessmann et al. "Omnidirectional Reflective Contacts for Light-Emitting

- Diodes,” IEEE electron device letters, vol. 24, no. 10, 2003.
24. R. H. Horng et al. “Characterization of Large-Area AlGaInP/Mirror/Si Light-Emitting Diodes Fabricated by Wafer Bonding,” Jpn. J. Appl. Phys., vol. 43, no. 5A, 2004.
25. 余彬海，王焱浩 “Junction Temperature and Thermal Resistance Restrict the Developing of High-power LED,” Chinese Journal of Luminescence, vol.26, no.6, 2005.
26. K. R. Krames et al. “High-Brightness AlGaInP light-emitting diodes,” Proc. SPIE, vol. 3938, no. 2, 2000.
27. D. S. Wu et al. “Vertical-conducting p-side-up GaN/mirror/Si light-emitting diodes by laser lift-off and wafer-transfer techniques,” Phys. Stat. sol. (a) vol. 201, no. 12, 2004.
28. R. H. Horng et al. “High-Power GaN Light-Emitting Diodes with patterned copper substrates by electroplating,” Phys. Stat. Sol. (a), vol. 201, no. 12, 2004.
29. J. Haisma, et al. “Silicon-on-Insulator Wafer Bonding-Wafer Thinning Technological Evaluations” Jpn. J. Appl. Phys. , vol. 28, 1989.
30. T. Detchprohm, et al. J. Cryst. Growth, 128, 384, 1993.
31. W. S. Wong, et al. Proceedings of the Symposium on LED for Optoelectronic Applications and the 28<sup>th</sup> State of the Art Programs on Compound Semiconductors, 98-2, 377, 1998.
32. W. S. Wong, T. Sands, and N. W. Cheung, “Damage-free separation of GaN thin films from sapphire substrates” Appl. Phys. Lett. Vol. 72, 1998.
33. M. K. Kelly, et al. “Optical Process for Liftoff of Group III-Nitride Films” Physica Status Solidi (A), vol. 159, no. 1, 1997.

34. J. M. Poate, J. W. Mayer, editors, "Laser Annealing of Semiconductors",  
Academic Press, New York, 1982.
35. T. Yamada, K. Miura and M. Kajihara, *J. Mate. Scie.* 39, 2327, 2004.
36. Ho Won Jang, Jong-Lam Lee, *Appl. Phys. Lett.* 85, 5920, 2004
37. Ja-Yeon Kim, et al. *Appl. Phys.Lett.*88, 043507, 2006

