

先進薄膜材料與元件實驗室致力於開發新穎之材料製程技術，並運用於光電半導體元件實作上。目前實驗室已開發完成之材料製程技術包含：(1)微/奈米混成式圖案藍寶石基板製程技術、(2)濺鍍系統成長氮氧化銦奈米粒製程技術、(3)石墨烯透明導電電極製程技術。上述製程技術已陸續成功運用於太陽能電池、發光二極體等光電半導體元件，有效提升元件性能。

### (1) 微/奈米混成式圖案藍寶石基板製程技術

**※研究計畫內容：**本計劃在目前業界使用之微米尺度圖案藍寶石基板(直徑/間距/高度=2.6/0.2/1.6  $\mu\text{m}$ )上，利用陽極氧化鋁(AAO)遮罩技術製備微/奈米尺度複合圖案藍寶石基板，藉由高漫射率圖案結構，增加 LED 光萃取效率；並利用 GaN 薄膜在奈米孔洞圖案上成長具側向磊晶成長特性，期待降低 LED 結構中差排缺陷密度。

**※目前研究成果：**現階段研究中我們已成功在直徑/間距/高度=2.6/0.5/1.6  $\mu\text{m}$  圖案基板上製備奈米孔洞圖案，並完成 LED 性能驗證，LED 成長於磷酸 AAO 製備之微/奈米尺度複合圖案藍寶石基板(孔洞圖案直徑/深度約 150/100 nm)，LED 晶粒放於 Ag-TO 封膠後，整體功率可提昇 2-3%。

更進一步，我們在目前業界最高亮度 LED 使用之 PSS(圖案間距縮小至 0.2  $\mu\text{m}$ )上嘗試製備奈米孔洞圖案。經過許多挫敗後，在 2014 年 12 月中，我們已找出 AAO 遮罩、ICPRIE 蝕刻參數，如圖 1 所示，成功製備出微/奈米尺度複合圖案藍寶石基板。後續光譜漫射率量測、GaN 薄膜成長與特性量測、LED 磊晶性能驗證均已持續進行中。期待能為國內 LED 產業注入新的技術。

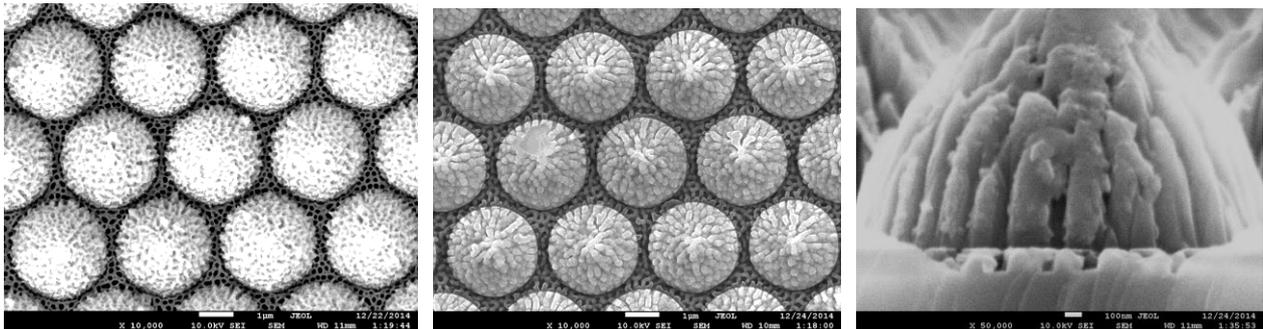


圖 1 (a)圖案間距 0.2  $\mu\text{m}$  PSS 上製備 AAO 遮罩層，完成微/奈米尺度複合圖案藍寶石基板 SEM(b)俯視、(c)側視圖。

### (2) 濺鍍系統成長氮氧化銦奈米粒製程技術

**※研究計畫內容：**傳統上成長奈米粒技術中最常使用的 Stranski-Krastanow (S-K) 成長方法，必須是在緩衝層與磊晶薄膜間晶格不匹配度大於 2% 以上之前提下，利用磊晶薄膜成長達到臨界厚度  $t_c$  時，累積足夠的應變能量  $\gamma_{\text{strain}}(t_c)$ ，在滿足 S-K 模式成長奈米粒之條件下，即緩衝層表面能 ( $\gamma_{\text{buffer}}$ ) < 磊晶薄膜表面能 ( $\gamma_{\text{epi}}$ ) + 緩衝層與磊晶薄膜間界面表面能 ( $\gamma_{\text{interface}}$ ) +  $\gamma_{\text{strain}}(t_c)$ ，使磊晶薄膜從二維平鋪成長改變為三維島狀奈米粒成長。此種成長方法已經被廣泛地運用於晶格不匹配度約 5~7% 之 III-V 或 II-VI 族化合物半導體如 InAs/GaAs、ZnTe/ZnSe 等材料系統上之奈米粒製作。

**※目前研究成果：**如圖 2 所示，我們先在藍寶石基板上成長 InON 奈米粒，成長溫度在 500 度，以成長 200 nm 厚度之 InON 薄膜計算鍍率約為 0.88  $\text{\AA}/\text{sec}$ 。如圖 16(b)所示，成長 56 秒後，薄膜厚度應為 4.9 nm，AFM 影像圖顯示表面相當平整；增加成長時間至 5 分鐘，膜厚約 26.4 nm，InON 表面呈現高密度島狀物(高/直徑=3/40 nm)。進一步使用基板表面前處理技術，處理時間為 5 秒，如圖 3(a)所示，基板表面隱約可看到許多小白斑點；如圖 3(b)在長 30 秒後(薄膜厚度約 2.6nm)，表面即出現奈米粒結構，密度  $2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、高度/直徑=6.9/46.2 nm；如圖 3(c)當成長時間增加至 56 秒(薄膜厚度約 4.9 nm)，奈米粒密度  $2.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、高度/直徑=7.2/52.8 nm；如圖 3(d)當成長時

間增加至 5 分鐘(薄膜厚度約 26.4 nm)，奈米粒密度  $4.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、高度/直徑=5.5/53.8 nm。

使用射頻磁控濺鍍系統成長薄膜，一般認為以 kinetic 機制主導。基板表面端的成長狀態幾乎決定了接下來薄膜的成長結果。上述關於 InON 奈米粒研究成果亦顯示，改變基板端狀態條件，可以獲得高密度的 InON 奈米粒。而成長相關機制研究探討，可能原因包含：基板表面能改變，致使沾濕層厚度下降，在較薄厚度下即可累積足夠應力，形成奈米粒結構；亦或，基板表面前處理後，將影響到基板表面成核狀態，造成某些區域 InON 無法成核成長，這項推論在圖 3(b)(c)中，InON 奈米粒密度幾乎維持不變可獲得證實。後續相關 InON 成長機制研究討論，亦將是板研究計畫重點。

圖 4 所示，利用基板表面前處理技術，已可以在 p-GaN 薄膜上成長 InON 奈米粒。InON 奈米粒高度/直徑 $\sim 24 / 110 \text{ nm}$ ，密度約 $\sim 7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。經由 XRD 分析結果顯示，主要(222)In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 (100)InN 混晶結構。

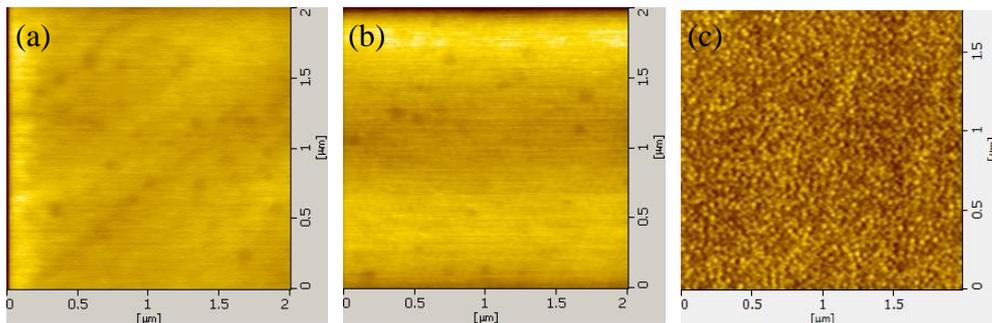


圖 2 sapphire 表面成長 InON 奈米粒 AFM 影像圖，(a)sapphire，成長 InON 時間(b)56 秒(c)5 分鐘。

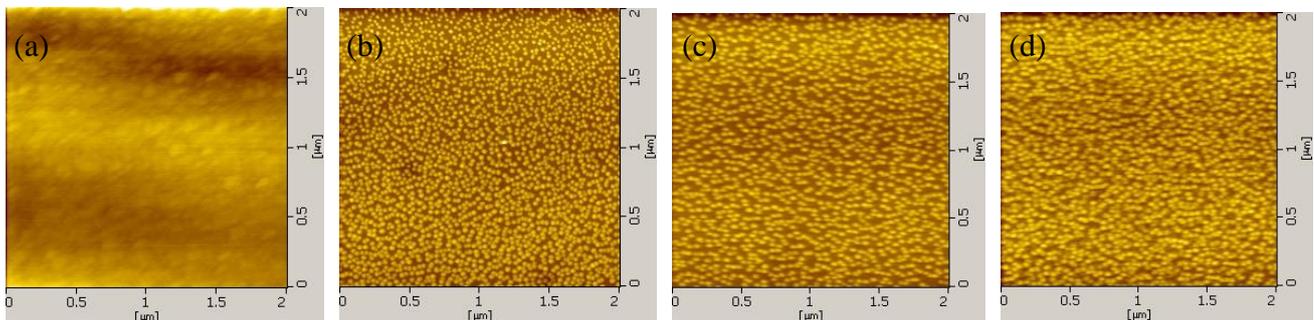


圖 3 sapphire 表面經前處理後成長 InON 奈米粒 AFM 影像圖，InON 成長(a)0 秒(b)30 秒(c)56 秒(d)5 分鐘。

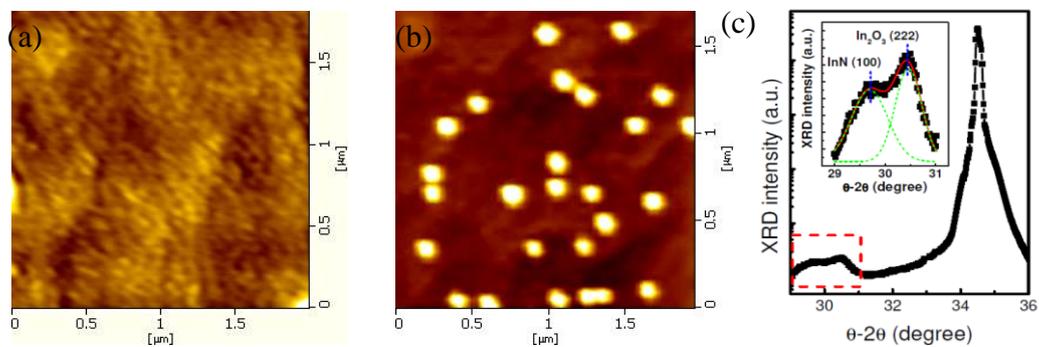


圖 4 (a)p-GaN 表面經前處理後(b)成長 2 分鐘之 InON 奈米粒 AFM 影像圖。(c)XRD 譜圖。

### (3) 石墨烯透明導電電極製程技術

※研究計畫內容：計畫提出以 InN 做為吸光主動層，吸收太陽光譜中約佔 40% 之紅外光能量；並利用高功函數(4.5 eV)與高穿透率(可見光>95%)之石墨烯薄膜，做為太陽能電池結構中之透明導電層，嘗試製作出氮化銦薄膜太陽能電池。

※主要研究成果：

(A) 單層石墨烯薄膜與歐姆接點製備：計畫中以銅箔作為基板，使用低壓化學氣相沉積系統，有效的成長一定面積且均勻的石墨烯薄膜。並以拉曼光譜儀、紫外線/可見光分光光譜儀、四點探針以及電流電壓特性量測系統等分析石墨烯之光電特性。實驗結果指出 1000°C 是最適合石墨烯成長的溫度、且生長時間控制在 5 分鐘也能有效降低石墨烯的缺陷數量且為單層結構；此外我們固定甲烷流量及通入時間，對降溫方式做了改變(圖 5)，發現快速降溫的石墨烯擁有較低的半高寬以及較高的 2D/G 值且高達 2.5 以上(圖 5(a))，其片電阻值約為 1500Ω/sqr.，透光率更可達 97%(圖 5(b))。

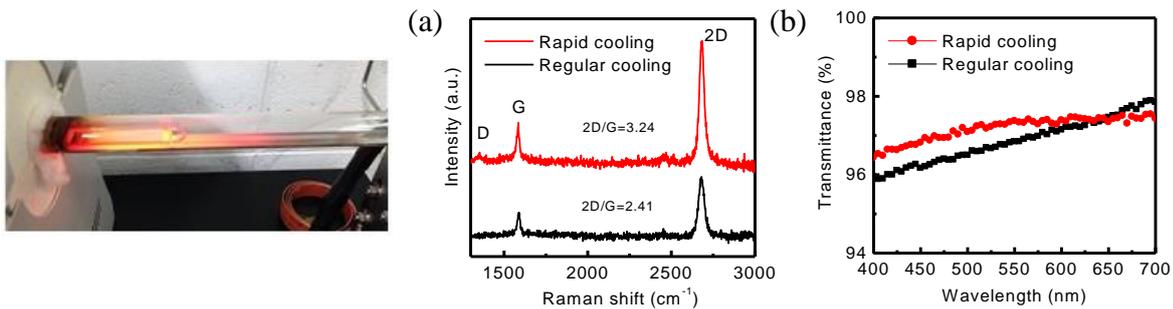


圖5 以快速降溫及自然降溫成長之石墨烯(a)拉曼光譜比較圖，(b)透光率比較圖。

進一步地，如圖 6(a)所示，將石墨烯轉印至 p-GaN 薄膜上，並使用金/鈦兩種金屬製作傳輸線模型於石墨烯上，並計算出石墨烯與金屬電極間的特徵接觸電阻值  $\rho_c$  為  $5.75 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。最後，成功製備具歐姆特性之石墨烯/p-GaN 結構(如圖 6(b) sample II)，並指出 p-GaN 薄膜特性影響接點特性，透過變溫 I-V 以及 XPS 分析。我們認為 p-GaN 薄膜表層之 n 型反轉層結構有利於石墨烯歐姆接點製作。

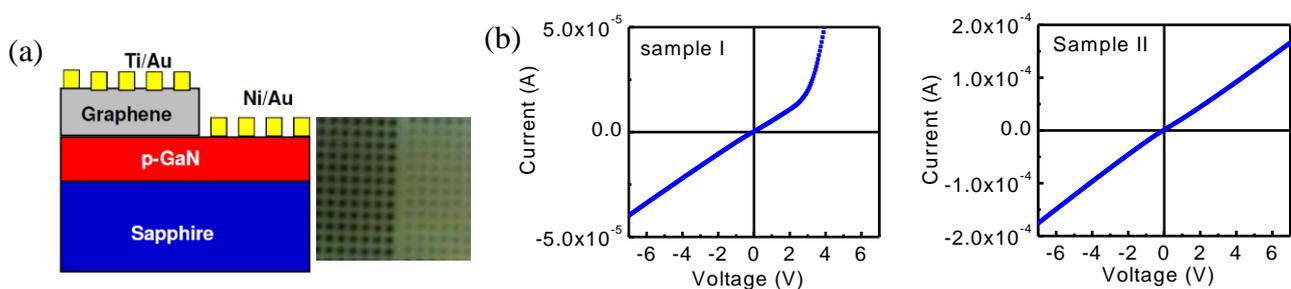


圖 6 (a) 石墨烯/p-GaN 結構示意圖，(b) Sample I、Sample II 之 I-V 曲線圖。

### (B) 石墨烯/InN/p-GaN 太陽能電池製備與光電物理特性研究

圖 7 為(002)2 $\theta$  掃描譜圖，確認本研究利用射頻磁控濺鍍系統可在 p 型氮化鎵薄膜上成長具(002)單晶結構 InN 薄膜。圖 8 所示為本研究完成之石墨烯/InN/p-GaN 太陽能電池結構圖，我們分別製作 AZO 電極(面積  $0.2 \times 0.2 \text{ cm}^2$ )及石墨烯電極(面積  $0.4 \times 0.4 \text{ cm}^2$ )。在 AM1.5G 標準光源照射下進行光轉換效率量測。圖 8(a)為不同厚度 InN/p-GaN 異質結構太陽能電池 I-V 曲線圖，該系列樣品為使用 AZO 當透明導電電極，圖中可發現到 InN 薄膜厚度在 250 nm 時，可以獲得最高之光電轉換效率，為 0.68%，厚度為 50 nm 之 InN，電池效率僅為 0.12%。此類型電池其開路電壓高達 2.29 V，但短路電流密度僅

約  $1.04 \text{ mA/cm}^2$ ，且 F.F. 均偏低。Hall 實驗資料亦顯示載子遷移率為  $77 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、載子濃度為  $6.79 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  數量級。此結果均顯示出電池結構中 InN 薄膜材料品質有待後續改善。

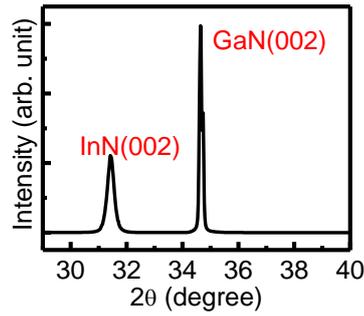


圖7 以磁控濺鍍系統成長InN薄膜之(002) 2θ掃描譜圖。

圖 8(b) 比較以 AZO 及石墨烯為透明導電電極之 300 nm 厚度 InN/p-GaN 異質結構太陽能電池 I-V 曲線圖，AZO 電極之電池效率為 0.38%，而以石墨烯電極之電池效率約為 0.15%，顯示石墨烯當透明導電電極仍有些技術瓶頸有待克服。例如：石墨烯在大面積範圍下，不容易控制均為單層結構，石墨烯厚度只要多一層，透光率約降低 2-3%，因此會使短路電流密度降低，為未來須克服主要問題。

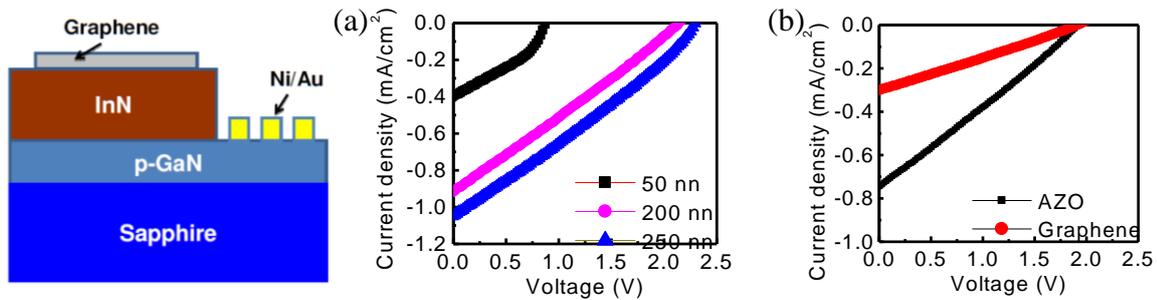


圖 8 石墨烯/InN/p-GaN 太陽能電池結構圖。(a)AZO/不同厚度 InN/p-GaN 太陽能電池 I-V 曲線圖，(b)石墨烯/300-nm 厚度 InN/p-GaN 太陽能電池 I-V 曲線圖。。