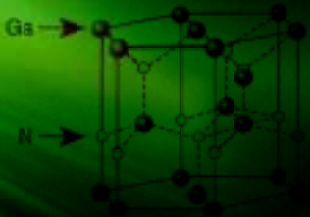


藍綠光發光二極體

依照日本官方的報導，如使用白光發光二極體做為全國照明光源，則每年可節省相當於五座核能發電廠的發電量。藍綠光發光二極體是目前日常生活中非常重要的產品，本文由半導體的基本觀念切入，進而說明發光二極體的發光原理與不同顏色的由來，再針對氮化鎵材料、藍綠光發光二極體的元件結構、製造方法及如何以氮化鎵晶片研製白光發光二極體做淺顯的介紹。

莊賦祥

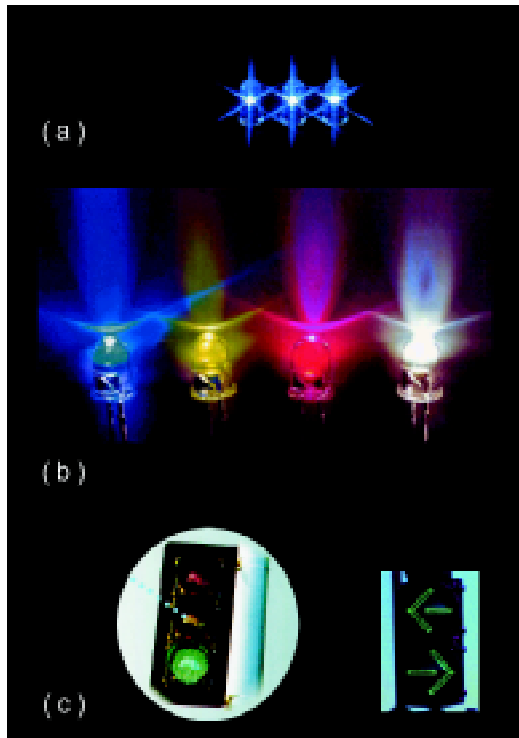


週期表中三族、五族材料，是半導體材料中做為光源、光偵測材料的主流，其重要性相當於矽單晶片在積體電路中的地位。目前所使用的三五族材料，發展較成熟的有：(1)磷化銦系列，為光纖通信的主動元件，發光波段為紅外波段（1.3微米~1.5微米，1微米=10⁻⁶公尺），做為語音、數據、影像之傳輸；(2)磷化鎵及砷化鎵系列材料，則使用在紅、黃、綠可見光波段顯示器。而藍綠光之氮化鎵系列材料目前仍在研發試產階段，屬於半成熟的材料。

藍綠光發光二極體成熟後，將可使發光二極體顯示器達到全彩化目標，更可使數位影音光碟之存取密度大增，是一非常關鍵性的材料。由於我國在發光二極體產業早有基礎，且產值為世界第二，所以對於氮化鎵之藍綠光發光二極體自然是需求甚高。

自從1960年代發光二極體開始商品化以來，由於具有高耐震性、壽命長，同時耗電量少、發熱度小，所以其應用範圍遍及日常生活中的各項用品，如家電製品及各式儀器之指示燈或光源等。近年來，因多色彩及高亮度化之發展，應用範圍更朝向戶外顯示器發展，如大型戶外顯示看板及交通號誌燈。紅藍綠是全彩的三原色，對於全彩色戶外顯示看板而言，高亮度藍色或綠色發光二極體是不可或缺的。

日本日亞化學公司（Nichia）於1995年10月宣稱成功研製藍光（波長450奈米，1奈米=10⁻⁹公尺）及綠光（波長520奈米）具高亮度之氮化鎵鎵發光二極體，1998年底又宣布成功研製可連續操作且壽命長達一萬小時的藍光雷射二極體，在全球光電產業界造成很大的震撼，不論官方、學術界、研究單位或產業界都積極投入經費及人力積極研究發展。1奈米到底有多長呢？將1公分平均分割成一千萬段，每一段的長度即為1奈米。



http://www.LIGHTEMITTINGDIODES.org

(a) 及 (b) 為各種顏色之發光二極體，(c) 是用發光二極體所做成之交通號誌燈

為何要研製藍光發光二極體

答案主要有三：可做全彩顯示器，可做交通號誌燈，可做白光照明燈源。目前市面上已銷售多年的各種不同顏色的發光二極體，包括紅光、綠光、橙光及黃光。但是藍光及綠光之發光體，欲達到顯示器實用程度之高效率且高亮度，則仍處於研發階段。若以氮化鎵／氮化鎵／鋁氮化鎵為基礎材料，來研製高亮度的藍光及綠光發光體，配合原來已發展成熟的紅光發光二極體，則可達成全彩顯示器之研製目標。

另外，目前所使用的燈泡型交通號誌，因燈泡裝置較耗電、壽命短，且有「疑似點燈」之狀況（當太陽直射燈泡時），易造成交通事故，若能以高亮度紅藍綠光發光二極體取代傳統的燈泡，將可大大提高交通號誌燈之鮮明度。

將藍色發光二極體的技術稍加改良，即可進一步研製藍光半導體雷射，利用此種短波長藍光半導體雷射取

代目前光碟機所使用的紅光半導體雷射（光學讀寫頭），能增大光碟記錄容量三倍以上。也就是說，未來可以在 12 公分直徑的光碟上，錄下約三小時的動態電影，這將是令人興奮的消息。

藍光發光二極體晶片加上鈾鋁石榴石黃光螢光粉，利用藍光激發黃色螢光粉產生黃光，同時也有部分藍光放射出來，藍黃混合之後可形成白光。白光發光二極體的優點相當多：壽命長、省電、低壓驅動、安全又具環保效果，效果因而已被歐美科學家視為二十一世紀的照明光源。

氮化鎵亦可做成紫外光發光二極體，是短波長光源，而短波長光源屬於高能量光源，因此可應用於醫療、食物處理、溫室栽培、等各類新興應用上。

從週期表看半導體

週期表中左邊第一欄的元素稱「一 A 族元素」，該族元素的原子是在「填滿」的電子軌道外放了一個電子，該電子受原子核的束縛很小，容易脫離而成為導電的自由電子。因此，一 A 族元素是高導電體。二 A 族元素、三 A 族元素等原子，因外圍負電電子及原子核內正電質子逐漸增加，使得原子核對外圍電子的束縛力漸增，外圍電子便逐漸安定，其導電性也漸減而逐漸無法成為導電的自由電子，直到八族則成為最安定的非導體「鈍氣」。所謂的「半導體」自然便是由介於導體與非導體中間的「三、四、五族元素」所構成的材料。

四族元素中介於「石」部旁與「金」部旁中間的「矽」和「鍺」，是最典型的半導體元素，其中的矽又具備便宜及易形成氧化絕緣膜等特性而成最普遍使用的半導體材料，甚至造就了積體電路工業。

科學家認為矽和鍺的半導體特性，是因為其單晶體的原子各貢獻出外圍的四個電子與四週的原子，以「SP³」結構的方式結合，使每一原子都感受到其外圍猶如有八個電子（矽 - 矽鍵結 $4 + 4 = 8$ ）而處於某種程度的安定性所致。於是科學家推測，原本分列為金屬的三族元素和非金屬的五族元素，其外圍軌道的電子數分別是 3 和 5，將此二族元素以 1：1 的方式化合，應該也有機會以「SP³」結構的方式結合（鎵 - 砷鍵結 $3 + 5 = 8$ ），

而成為「化合物半導體」。砷化鎵、磷化鎵等便是典型的三族、五族化合物半導體。

半導體有由單一元素所形成的半導體，稱為「元素型半導體」，如矽和鍺；有由兩種以上元素化合而成的「化合物半導體」，如三族、五族的砷化鎵、磷化鎵、氮化鎵等。

化合物半導體有一特色，以三族、五族化合物半導體為例，只要符合「三族總原子數：五族總原子數 = 1 : 1」之原則，可以取兩種以上的三族元素和兩種以上的五族元素化合成複雜的化合物半導體，如鋁鎵_{1-x}、砷、鎵砷磷_{1-x-y}、(鋁鎵_{1-x})_y銻_{1-y}磷、銻鎵_{1-x}、砷磷_{1-y}、銻鎵_{1-x}、氮、鋁鎵_{1-x}、氮等。如此一來，半導體材料的世界就變得多彩多姿。

能帶形成的原因

所有物質都是由「原子」組成，而無數個相同的原子(例如：矽原子)規則排列所形成的固體，就稱為「單晶體」(例如：矽單晶)，把單晶體切成餅乾樣的薄片就稱為單晶片(例如：矽晶片)。

原子的中心是帶正電子的原子核，原子核外面圍繞著帶負電的電子，電子圍繞原子核的運轉就如衛星繞行星一般，只在特定的軌道上運轉，每一軌道代表不同的能量，所以稱為「能階」(例如：1s、2s、2p、...)。電子只能在能階上停留，不會在能階和能階之間停留；而且處於愈外圍(高)能階軌道的電子，代表能量愈高。當原子和原子之間的距離很遠時，每一原子內的電子只受該原子的原子核所束縛，電子軌道以單純

三 A	四 A	五 A
5 硼 B	6 碳 C	7 氮 N
13 鋁 Al	14 矽 Si	15 磷 P
31 鎵 Ga	32 鍺 Ge	33 砷 As
49 銻 In	50 錫 Sn	51 銻 Sb
81	82	83

週期表中三 A、四 A 及五 A 族元素

的「能階」型態存在，每一能階至多只容納兩個電子(此為氫原子能階的模型)。

當無數個原子聚在一起，原子和原子的距離也拉近時，不同原子的電子和原子核間起了交互作用，使得電子存在的軌道，由單一軌道的能階變成混成軌域，當原子與原子更接近達至穩定的晶格常數距離時，軌域又分開變成帶狀軌道的「能帶」。能帶內的電子可以連續存在，但能帶和能帶之間則不會存在電子，稱為「能隙」，

電子與電洞均不會在能隙內停留。較高能量區域未填滿電子的能帶稱為「導電帶」，較低能量區域填滿電子的能帶則稱為「價電帶」，導電帶與價電帶間的空白區域就稱為「能隙」。

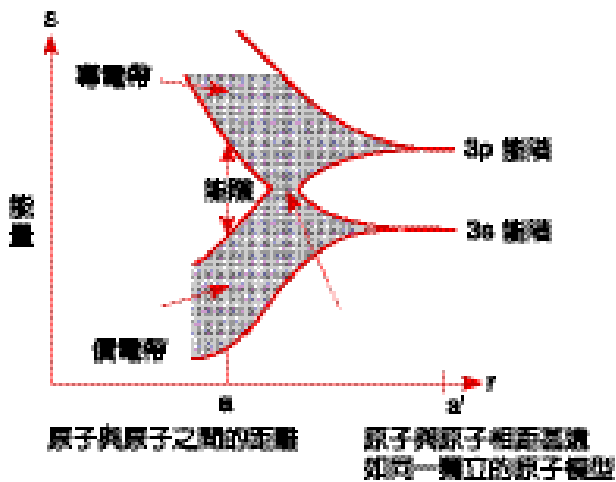
當電子獲得足夠能量由價電帶跳躍至導電帶時，此電子即可在導電帶內任意移動而傳導，即為導電狀態。金屬材料能隙非常小，甚至價電帶與導電帶還會重疊，因此，在室溫環境下價電帶的電子即很容易跳至導電帶而傳導。

絕緣體材料之能隙高度很大(大於9電子伏特)，在室溫環境下，價電帶內的電子幾乎無法跳至導電帶進行傳導，因而無法導電。

半導體材料之能隙大小(約介於1~3電子伏特之間)，恰好介於導體與絕緣體之間，在室溫環境下，價電帶內的電子會有極少數電子含有足夠熱能，而跳至導電帶來進行傳導。只要適當給予半導體材料一些能量或激發價電帶的電子，即可跳至導電帶而傳導。在半導體材料中，這種藉著熱運動由價電帶跳至導電帶而導電的

三族、五族化合物半導體材料之能隙與發光波長之關係

材料與參數	氮化鎵	銻 _{0.14} 鎵 _{0.86} 氮	銻 _{0.24} 鎵 _{0.76} 氮	磷化鎵	砷化鎵	磷化銻
能隙(電子伏特)	3.4	3.1	2.8	2.26	1.43	1.35
波長(奈米)	365	400	445	548	867	918
顏色	紫外	淺藍	藍	綠	紅外	紅外



半導體能帶與能隙形成之原因：原子和原子的距離拉近時，不同原子的電子和原子核間起了交互作用，使得電子存在的軌道，由單一軌道的能階變成混成軌域，當原子與原子更接近達至穩定的晶格常數距離（圖中橫軸的 a 值）時，軌域又分開變成帶狀軌道的「能帶」。

電子數量極少，在一般情況下，導電性比導體低很多，而又不完全絕緣，所以稱為半導體。

發光之波長與能隙之關係，前頁表中列舉了由短波長至長波長之三族、五化合物半導體材料之能隙與發光波長之關係，其換算公式為波長(微米) = 1.24 / 能隙(電子伏特)。半導體的發光現象一般是由導電帶的電子掉下來與價電帶的電洞復合後，將能量以光的形式釋放出來而發光。因此，發光波長與能隙有非常密切的關係。而表示波長的單位有三種，其關係式為 1 微米 = 1000 奈米 = 10,000 埃。

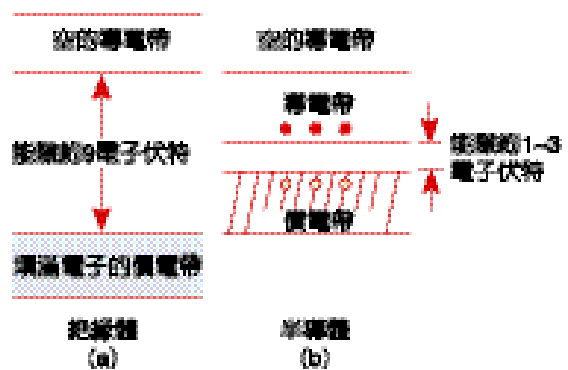
在發光波峰 550 奈米以下的短波長綠色和藍色的領域裡，以前是找不到「有希望的材料」，然而最近開發成功並商品化的氮化鎵材料，即成為可以填補這片「空白領域」最有希望的材料。

氮化鎵材料概述

氮化鎵系列材料系統氮化鋁 - 氮化鎵 - 氮化銦比起砷化鎵，是「寬」能隙半導體材料，其能隙與晶格常數，由能隙大的氮化鋁（能隙 = 6.2 電子伏特），到氮化鎵（能隙 = 3.4 電子伏特），再到能隙較小的氮化銦（能隙 = 2.0 電子伏特），可以隨意調整三元合金，如調變氮化鋁鎵及氮化銦鎵（連結氮化鎵 - 氮化銦之線條

即是）之能隙即可調變其波長，因而能製作出不同顏色的發光二極體及雷射二極體。

以磊晶技術成長在藍寶石基板上的氮化鎵材料，是屬於六方晶型之晶體結構，藍寶石基板亦為六方晶體，但兩者之晶格常數大小不同。磊晶成長於藍寶石基板上的氮化鎵，其晶格常數比藍寶石約小 16%。其他三族、五族系列化合物如砷化鎵、磷化鎵、磷化銦等之晶格結構均屬立方晶型。



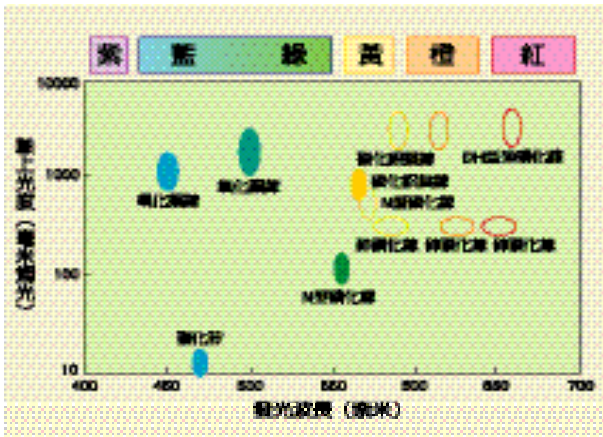
絕緣體與半導體能隙大小之差異；絕緣體材料之能隙高度很大，導體材料之能隙很小，半導體材料之能隙大小恰好介於導體與絕緣體之間，在室溫環境下，價電帶內的電子會有極少數電子含有足夠熱能，而能由價電帶跳至導電帶來進行傳導。

氮化鎵系列的 N 型與 P 型摻雜

氮和鎵其外圍軌道的電子數分別是 3 和 5，以「sp³」結構的方式結合，使每一原子都感受到外圍猶如有八個電子而處於某種程度的安定性。

若在純的氮化鎵晶體中摻入矽（四族）元素雜質，矽原子會取代部分鎵原子的位置，鎵原子外圍只需三個電子，但矽原子的最外圍有四個電子，其中三個電子會入境隨俗和周圍的氮原子結合，多出來的一個電子便會四處遊蕩而提高導電度。此電子藉著室溫的熱能躍遷到導電帶而成為解離的自由電子。

因為電子帶負電，這種因摻入雜質元素而引發出「多餘的自由電子」來導電的半導體，取其「negative」的第一個字母，稱為「N 型半導體」。此 N 型半導體在能隙中有一費米階（Fermi level）非常接近導電帶，稱為 N 型半導體的費米階。反之，在純的氮化鎵晶體中摻入



各種發光二極體材料、顏色與亮度：短波長的綠色和藍色的領域裡，以前是還找不到「有希望的材料」，最近開發成功並予以商品化的氮化鎵材料，成為填補這片「空白領域」最有希望的材料。

鎂（二A族）元素雜質，鎂元素外圍只有二個電子，不管是取代鎵原子或氮原子，均會使氮化鎵晶體的電子海中出現「電子空缺」的效應，有如海中的氣泡一般，而稱為「電洞」。電洞周圍的電子會移入填補該空缺，而造成猶如電洞往另一方向移動的效應。

相對於電子，電洞是帶正電，所以電洞的移動也有導電的效果，這種因摻入雜質元素而引發「多餘電洞」的半導體，取其「positive」的第一個字母，稱為「P型半導體」。價電帶內的電子在室溫下會藉著熱能躍遷到此一費米階，因而在價電帶內遺留空缺而形成電洞。

發光二極體工作原理

當P型半導體與N型半導體形成一個接著界面時，其能帶結構並未施加任何電壓（或稱偏壓），此時P型半導體的費米階與N型半導體的費米階相互對齊，且在界面處形成一電場（即存在一電位能），這會使導電帶和價電帶彎曲。P、N半導體導電帶的高度落差便是阻止電子流動的能障。

當接合的兩層半導體同屬一材質時，此種接面稱為同質接面；若兩者分屬不同

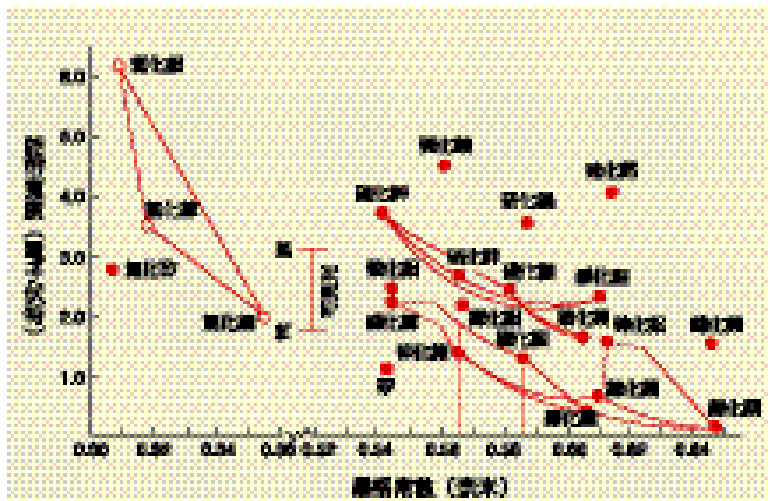
材質（例如：氮化鋁鎵／氮化鎵、氮化鎵鎵／氮化鎵或氮化鋁鎵／氮化鎵，此種接面稱為異質接面。

將一乾電池的正電壓接到P型半導體，負電壓接到N型半導體，此種P型接正電壓，N型接負電壓的電路接法，稱為順向偏壓。此時負電壓端的所有能階皆會往上提升（相對於正電壓端），因而破壞原先的平衡狀態（P型半導體的費米階與N型半導體的費米階不再對齊），且電子在導電帶中向左流動時所遇到的能障也降低，因而非常容易流通，在電路中形成「導通」狀態，電流也因此急速上升。

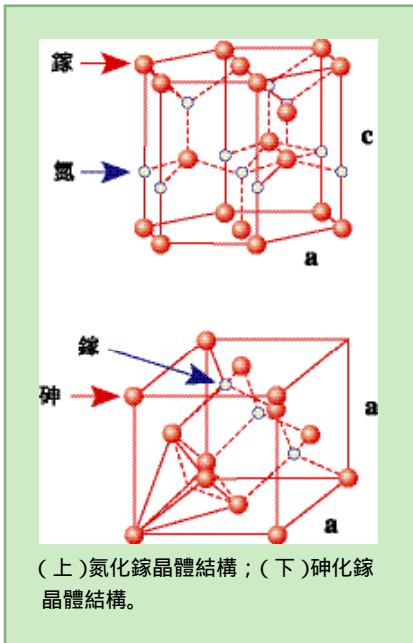
在一適當的順向偏壓下，電子、電洞由乾電池分別注入N、P兩端後，便會在P/N界面區域結合而發光，即電子由高能量狀況掉回低能量狀態與電洞結合，將能量以光的形式釋放出來。外部的乾電池會不斷地由N側注入（補充）電子，並由P側注入電洞，使得「電子、電洞結合而發光」的動作持續進行，這就是發光二極體的發光原理。

雙異質接面結構可提高發光效率

在同質接面結構中，電子在半導體導電帶中向左流很順利，電洞在半導體價電帶中向右流也很順利，因沒有很大的能障，使電子與電洞相遇而復合（產生光）的



氮化鎵系列材料其能隙與晶格常數之關係如圖左半部所示；藉由調整氮化鎵鎵（連結氮化鎵 - 氮化鎵之線條即是）三元合金之組成，來調整其能隙即可調整其波長，因而能製作出不同顏色的發光二極體。



機率極低，亦即發光效率很低。為提高電子、電洞復合機率，便運用雙異質結構，使中間發光層的能隙，小於兩旁束縛層的能隙高度。在藍綠光發光二極體中所使用的材料如氮化鋁鎵 / 氮化鎵

鎵，當發光層與束縛層兩者之間的能隙差愈大，則注入發光層的載子（即電子及電洞）的局限效果愈好，如此即可成功地製造高效率的藍綠光發光二極體元件。

藍光發光二極體之發展

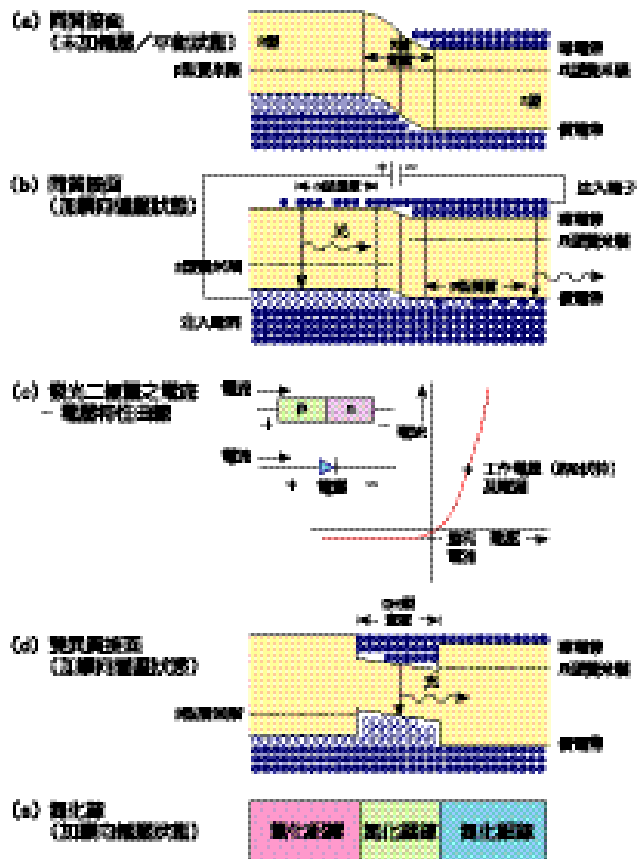
藍光材料及元件之研究很早，在 1972 年時，美國廣播公司（Radio Corporation of America，RCA）的潘口（Pankove）先生即成功研製氮化鎵藍光發光二極體（以金屬 - 絕緣體 - 半導體結構為主），當時因 P 型氮化鎵不易成長，所以無法成功地研製 PN 接面的發光二極體。

直到 1981 年，日本名古屋大學赤崎（Akasaki）教授才成功研製 PN 接面的氮化鎵發光二極體，其 P 型氮化鎵是以有機金屬的二環戊基鎂為摻雜鎂的來源，其成長完的薄膜，必須再經過低能量電子束照射，使鎂原子活化，才可以得到 P 型的氮化鎵薄膜。再加上他使用氮化鋁為緩衝層，成長於藍寶石基板上，由此得到第一顆亮度為 10 微燭光的 PN 接面氮化鎵發光二極體。

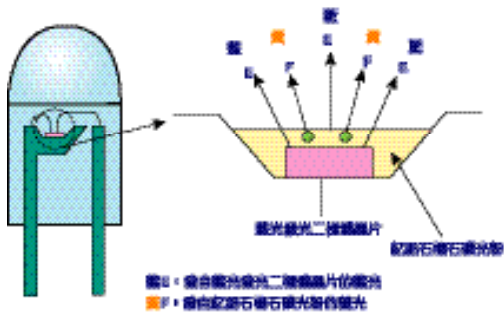
日亞化學公司的中村（Nakamura）博士在 1989 年才開始進行氮化鎵之研究，率先以獨創的兩流路法之有機金屬氣相沈積反應器來成長高品質的氮化鎵薄膜。他先用低溫成長氮化鎵薄膜為緩衝層，並以二環戊基鎂為 P 型摻雜之來源，將剛成長出的鎂摻雜氮化

鎵薄膜經直接熱處理，而不採用赤崎教授所用的低能量電子束照射方法，在 1991 年 3 月即研製出第一顆 PN 同質接面的發光二極體。後來又成功成長氮化鎵鎵薄膜，在 1992 年 12 月成長出高功率雙異質接面氮化鎵發光二極體，接著試成長單量子井結構及多量子井結構的發光二極體，以氮化鋁鎵或氮化鎵為局限層，在 1994 年及 1995 年，陸續發表亮度 12 燭光之藍綠光及綠光發光二極體，且在 1996 年宣布大量出售藍綠光之發光二極體。

由中村博士之研究歷程可知，研發成功的緩衝層、P 型層、氮化鎵鎵主動層、及歐姆性接觸等技術為藍色發光二極體向產業邁進一大步的重要因素。而其結構先由同質 PN 接面，再演進異質接面（甚至雙異質接面），

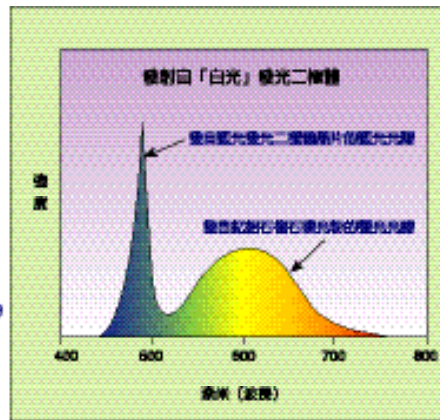


發光二極體工作原理：在一適當的順向偏壓下，電子、電洞由乾電池分別注入 N、P 兩端後，便會在 P/N 界面區域結合而發光。



(a)

白光發光二極體 (a) 技術原理，(b) 二波長白光發光二極體光譜；以氮化鎵系列藍光晶片加上黃色螢光粉，利用藍光激發黃色螢光粉產生黃色光，同時也有部分藍光放射出來，配合黃色即形成藍黃混合二波長之白光。



(b)

最後演進至單量子井及多量子井結構。

藍綠光發光二極體元件結構

以雙異質結構之氮化鋁鎵 / 鎵_{1-x}氮 / 氮化鋁鎵而言，其主發光層為鎵_{1-x}氮，當鎵含量 $x = 0.06$ 並摻雜適當的雜質時，則可發藍光，波長 450 奈米。若將鎵組成比例增加至 $x = 0.19$ 時，可調將其發光波長從 450 奈米增加到 500 奈米之綠光。

氮化鋁鎵為束縛層，其作用如發光二極體工作原理所示，可將注入的電子及電洞局限在主發光層，以增加電子-電洞復合之機率，提高發光效率。當發光層與束縛層之能隙相差愈大時，兩材料間之晶格常數也愈差愈大，致使晶格不匹配程度愈高，造成磊晶成長的困難，致使薄膜品質不良，所研製之發光二極體發光效率顯得極差，這將是下一階段所需克服的問題。

以氮化鎵晶片研製白光發光二極體

台灣家庭照明以民國 85 年為例，用電量約 200 億度，若所有照明改採用白光發光二極體燈，則每年至少省下 120 億度的用電量，相當於一座核能發電廠一年的發電量。在日本，依照官方的報導，使用白光發光二極體照明，每年可節省相當於五座核能發電廠的發電量。也因此歐、美、日等照明有關的大公司，如奇異、飛利

浦、惠普、西門子等均已積極投入研發工作。

白光發光二極體係由日本日亞化學公司第一個將其商品化，以二波長為主，主要技術原理係以氮化鎵系列藍光晶片加上黃色螢光粉，利用藍光激發黃色螢光粉產生黃色光，同時也有部分藍光放射出來，配合黃色即形成藍黃混合二波長白光，目前二波長白光發光效率已達 18 流明 / 瓦，預計未來可達 50 流明 / 瓦。

三波長白色光之原理，是以紫外光之氮化鎵發光二極體晶片激發塗在其表面及周圍的螢光粉（內含紅、綠、藍三色混合），使產生三波長白光。此種白光光色較均勻，不會像二波長白光有偏色現象（偏黃或偏藍）。

白色發光二極體與一般照明比較，除了省電外（用電量是一般燈泡的八分之一至十分之一，日光燈的二分之一），還有壽命長（可達五萬小時以上）、不發熱，對於廢棄物的處理既安全又環保（無汞污染）。因此，白光發光二極體被喻為「綠色照明光源」的明日之星。

三族氮化合物半導體材料氮化鎵、氮化鋁、氮化鎵，由於其直接式寬能隙（大於 3 電子伏特），強勁的化學結合鍵（高硬度）與良好的熱傳導性（高耐熱），將是所有光電材料中最具潛力的一個系統。這類半導體是在藍綠光操作範圍、高溫、高功率下潛力極佳的微電子及光電元件材料。這在極待開發的高密度儲存元件中所需的讀寫頭藍雷射二極體、全彩顯示器及白光照明的研發方面將是眾所注目的焦點。

莊賦祥

虎尾技術學院光學電子學系