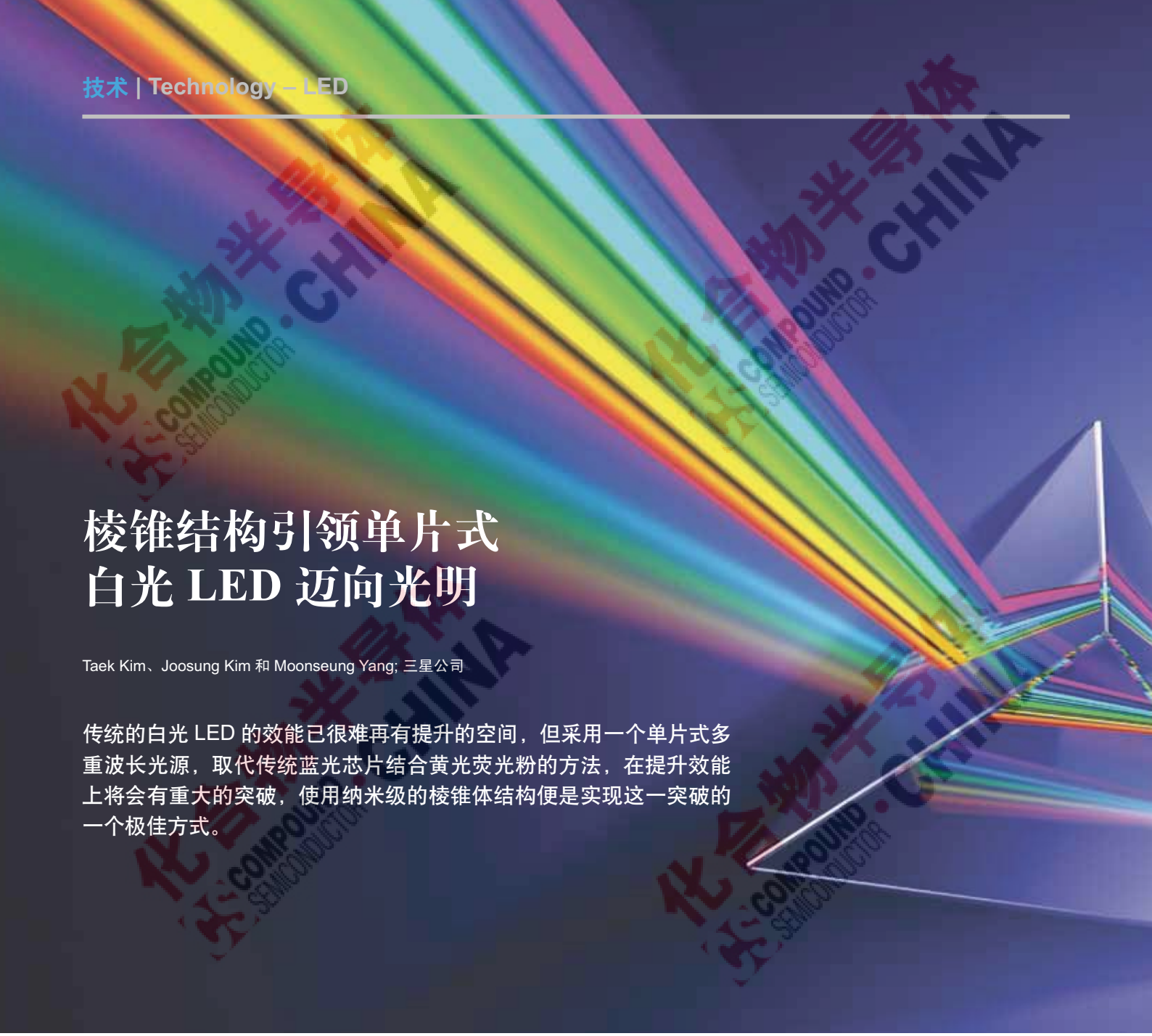


棱锥结构引领单片式白光 LED 迈向光明

Taek Kim、Joosung Kim 和 Moonseung Yang; 三星公司

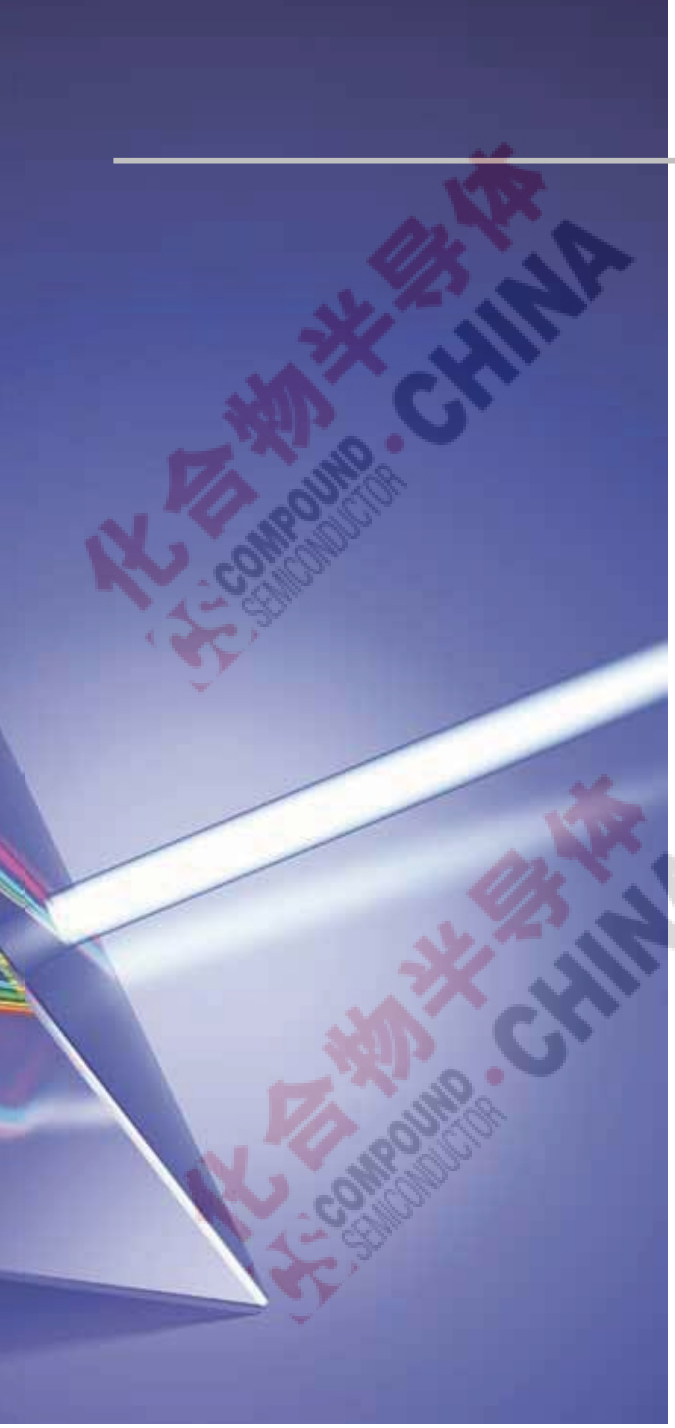
传统的白光 LED 的效能已很难再有提升的空间，但采用一个单片式多重波长光源，取代传统蓝光芯片结合黄光荧光粉的方法，在提升效能上将会有重大的突破，使用纳米级的棱锥体结构便是实现这一突破的一个极佳方式。

或许就在 2012 年，LED 即将完全主宰显示器背光的市场，这将驱使 LED 芯片制造商猎食这一新的有利可图的应用市场。目前为止 LED 最大的应用是通用照明。LED 的生产商已准备好去挖掘这个市场，但惟有当他们能大幅降低每流明的成本时才会大举进军，而透过提升发光效率能实现此目标。

白光 LED 将驱动这项照明革命。传统白光 LED 由发射蓝光的芯片及由吸收蓝光而放出黄光的荧光粉结合而成。在这样的装置中，由混色而成的白光之发光效率受到限制。即使蓝光芯片和荧光粉的效率都非常高，芯片放出光子的能量及实际被荧光粉吸收的能量间的差距，仍造成不可避免的能量损失。此外，使用荧光粉也有个实行上的缺点，将荧光粉涂布于 LED 芯片上将增加制造成本。

终极的解决方式就是单片式白光 LED，发出多重光谱，如蓝、黄或三原色。然而，制造这样一个装置相当具有挑战。氮化铟镓 (InGaN) 蓝光 LED 在长波长下效率骤降，而磷化铟镓 (InGaP) 红光 LED 在短波长下则效率锐减，这些缺点合起来导致缺乏效率的绿光和黄光射极，称为绿光能隙 (green gap)，阻碍了单片式白光 LED 的发展。

在三星公司的研究机构 SAIT(Samsung Advanced Institute of Technology) 已经着手开发另一种全新的 LED 结构，我们利用纳米级的棱锥结构来制造单片式白光 LED，能顺利解决绿光能隙的问题。



为什么不用荧光粉?

高质量且价格实惠的 LED 灯泡是固态照明的终极目标。现在市面上已经可以买到色彩质量佳且高发光效率的 LED，但对消费者而言成本仍然太高。显而易见，大量生产可降低芯片成本，采用大尺寸硅晶圆能够获得更高的利润。我们已经发展出这样的技术，且最近已应用于蓝光 LED 的生产，其在 4 吋及 8 吋硅芯片上以电流 350mA 驱动下可产生 510mW 的功率。但既然最终是要降低整个经营成本，比起降低制造成本，提升发光效率会更为有效。这是因为加强发光效率能带来三个层面的效益：对芯片而言可降低每流明的成本，对整个灯具而言能降低封装成本，针对使用上而言可以降低耗电量。

在芯片制造大厂的实验室中，最佳的白光 LED 之发光效率超过 200lm/W。在 350mA 驱动电流下，美国 Cree 公司创下发光效率 231lm/W 的记录。纪录无疑的仍会继续往上增加，但能提升的空间不多了，因为荧光粉转换白光 LED（phosphor-converting white LED）的理论最大发光效率为 263lm/W。

理论值限制之最大发光效率的关键因素是史托克转换（Stokes shift）能量损失。当以蓝光激发黄光荧光粉时该损失达 20%，且当蓝光被用以激发较长波长的荧光粉，如橘光荧光粉时，则该损失会更大。橘光荧光粉是被用来产生居住照明市场所需的暖白色调光源。利用混色方式所结合出的白光在发光效率上亦会产生限制，因人眼对绿色敏感，而传统白光 LED 缺乏会对光源效率有很大的影响的绿光光谱。综合此因素，对于广泛的发光光谱结合荧光粉所发出的光，人眼对其光波长反应迟钝；更糟的是，暖白光中的可见光则更严重。

去除波长的转换可避开这些问题，且可增加理论最大发光效率到超过 400lm/W。但建构这样的装置非常棘手，因为不只是制造一个能产生多色光之波长的单一芯片，并且要能发出高效率的绿光、黄光、甚至是红光。

单片式白光 LED 的障碍

氮化物 LED 的绿光能隙源自于富含铟氮化

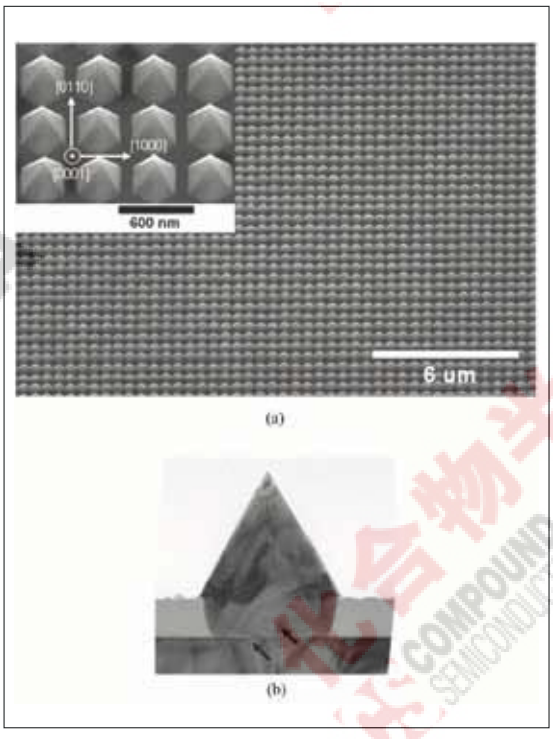
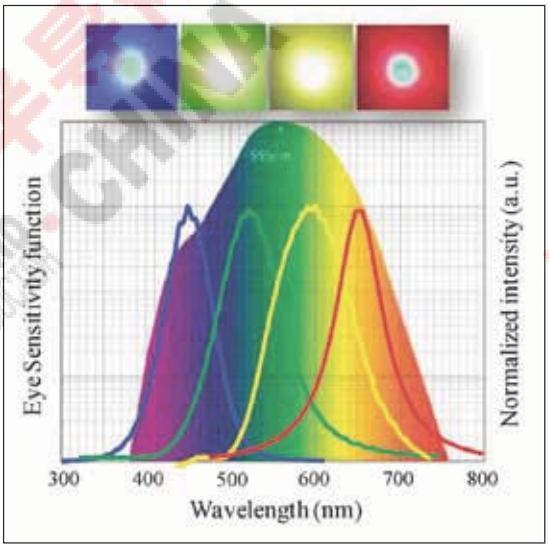


图 1：(a)纳米棱锥数组的SEM图，其中插图表示结晶方向。(b)横截面TEM显示，线差排在传入氮化铟镓层之前被终止。



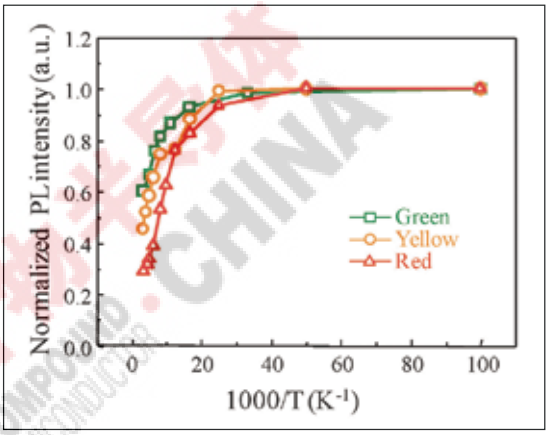


图2：(a)(上图)平面区(蓝光)及纳米棱锥(绿光、黄光、红光)上的氮化铟镓之PL光谱图；将人眼感光度的函数重迭作为参考。(b)(下图)纳米棱锥上积分后的绿光、黄光、红光氮化铟镓PL强度与温度间之关系。

铟镓的晶体质量不佳，以及三族氮化物在c平面上的极化性质所导致的。巨观的极化现象于此材料中，引起垂直量子阱平面的压电场。压电场在电子井中将电子与电洞拉开，导致自发辐射率的衰退，此现象称为量子局限史塔克效应。

当波长增加，效率的衰退更为严重。铟含量需提高来达到长波长，而这增加了量子阱的应变，导致更高的压电场而阻碍辐射复合。若要容纳更多的铟则需要较大的应变与较低的成长温度，而这更恶化了发光效率，因为产生很多非辐射复合中心，如点、线缺陷。有一延伸的研究指出，利用氮化镓（GaN）成长于半极化或非极化的基板来避开压电场，已在实验阶段证明是可行的。这可由蓝宝石（sapphire）或氮化镓之一来制造。然而，非极化与半极化膜成长于蓝宝石上时会产生迭层缺陷（stacking fault），而独立式（free standing）氮化镓基板则太昂贵不适合用来制造LED。包含台湾大学，许多团队正在研究一具潜力的替代方式，透过应变控制来降低电场，比如多重量子阱（multi quantum wells, MQW）的预应变（pre-straining）方式。

用氮化铟镓纳米结构来建构LED是一个更新且具有潜力的概念，利用这些结构放射正蓝光到红光的方式已被证实可行。这引起相当大的关注，因为这样的方式有希望能克服绿光能隙的问题，而实现多色光的白光LED。纳米结构的优点包括半极化和非极化氮化镓的成长、光萃取（light extraction）的提升、因为纳米结构微小的特征能有效降低应变，进而达到更佳的晶体质量。

我们已使用这类结构，特别是使用纳米级棱锥与氮化铟镓来产生磊晶层，其可放出高效率的绿光、黄光与红光。此外，我们已制作出单片式LED，可放射出由不同量子阱混色而成的白光。

关闭绿光能隙

我们使用有机金属化学气相沉积法（Metal-organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD）去生长氮化铟镓/氮化镓（InGaN/GaN）多重量子阱（MQW），或成长双异质结构（Double heterostructure, DH）于纳米尺寸的氮化镓六角棱锥上。其制备方式系透过选择性的成长于已图案化的c平面氮化镓模板上，模板上有具圆开孔的100纳米厚的氮化硅（SiN）膜。

透过独有的成长制程，图案化后的晶圆，形成无意的氮化镓六角棱锥掺杂。随着三个氮化铟镓量子阱与氮化镓电障层（GaN barrier）或一个氮化铟镓/氮化镓双异质结构的增加，则成长制程终结。三元层成长条件需小心选择来控制放射波长及效率。其中氮化硅膜在成长制程后不需进行移除。

这些棱锥数组结构的六个晶面可以很清楚的在扫描式电子显微镜（scanning electron microscopy, SEM）及穿透式电子显微镜（transmission electron microscopy, TEM）下看到（见图1）。根据高分辨率的X光散射，所有的晶面是半极化{1,1,-2,2}平面。此方法的好处之一是差排现象在传入氮化铟镓层之前会终止，如图1(b)的TEM横截面图所示。透过因氮化镓及介电层罩之间的热应力不匹配（thermal mismatch）所出现的纳米级孔洞，选区成长（selective-area growth）时的差排现象将会被过滤掉。

我们能用纳米椎体结构产生广泛的颜色及高发光效率，光激发荧光光谱（Photoluminescence, PL）量测展现绿、黄、红光的放射结果，见图2(a)。根据10到300K的温度范围中，一般化后积分的

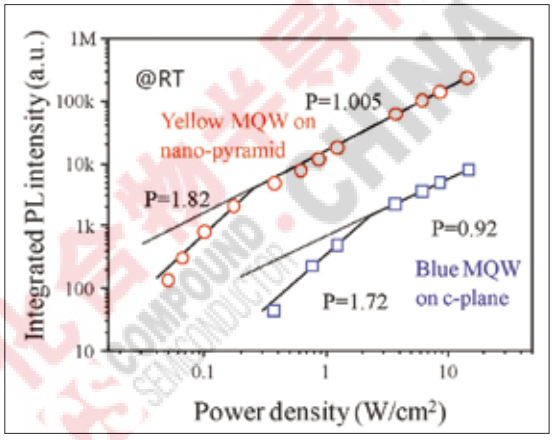


图3：纳米椎体上黄光氮化铟镓MQW及c平面基材上蓝光氮化铟镓MQW的积分光激发荧光光谱强度，随激发功率强度变化的函数。光强度(L)正比于IP，其中I为载子密度而P为幂次。如果P=1，辐射复合为主导。如果P>1，则Shockley-Read-Hall非辐射性复合为主导。

光激发荧光光谱强度（normalized integrated PL density）之阿瑞尼士曲线图（Arrhenius plot）所得的绿光、黄光、红光的内部量子效率分别为61%、45%及29%，见图2（b）。

为了确认高发光效率的原因，我们比较纳米棱锥黄光MQW，和另一晶圆上成长在c平面的蓝光MQW。两种结构的光激发荧光光谱显示，激发功率和光激发荧光光谱强度存在一线性关系，且发射出黄光的结构存在较低的入射功率，这显示比起蓝光MQW有较少的缺陷，见图3。

透过低温下测量发射峰随激发功率变化偏移的函数，我们已确定压电场的强度，见图4。光生载子会遮蔽压电场，因此可从激发功率对发射峰造成的蓝偏移（blue shift）估计压电场强度。再一次的，我们比较发射出黄光与蓝光的结构；

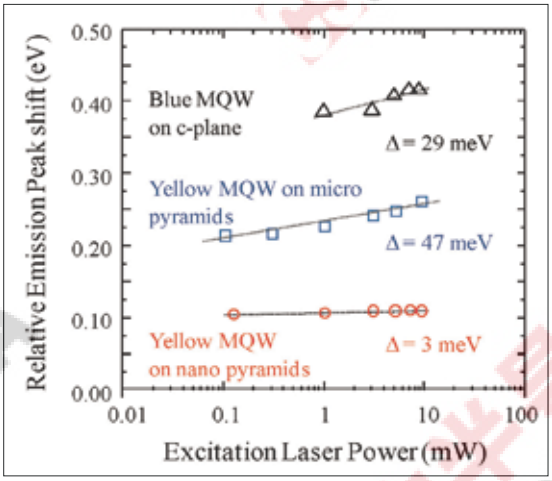


图4：三种结构之发射峰偏移量为入射强度变化的函数。由于三种结构发射波长不同，将可比较它们的相对发射峰偏移量。

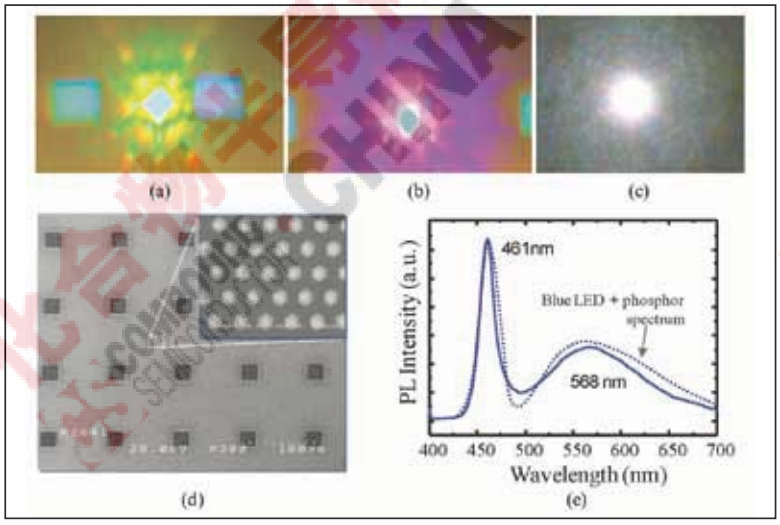


图5: 光激发荧光光谱图。(a)纳米椎体结构。(b)微平面区。(c)用5微米直径的光束取得的显微光激发荧光光谱图，显示由蓝光、黄光组成的白光。(d)发射出白光的SEM结构图，黑色方型区域为微米级的平面区。其中插图(e)为(d)结构的纳米棱锥数组图中的光激发荧光光谱，荧光粉转换白光LED的光谱图则以虚线表示作为比较。

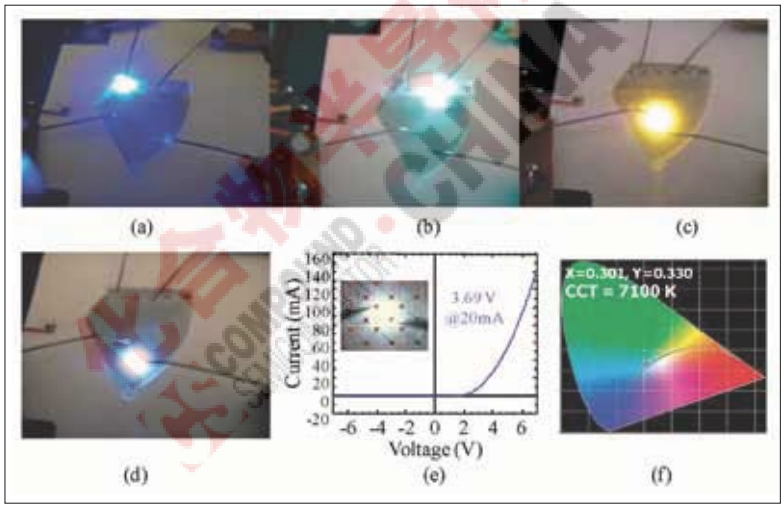


图6: 来自于同样基材的蓝光(a)、青光(b)、黄光(c)及白光(d)的LED。蓝光LED结构成长于平面区的c平面上，青光和黄光LED结构成长于纳米棱锥上，而白光LED成长于平面区及纳米棱锥混合的平面上。(e)白光LED的I-V曲线。(f)白光LED的色温。

在蓝光 MQW 中，当激发功率从 1mW 增加到 10mW，发生的蓝偏移为 29meV，这即显示出其产生的压电场大小。相比之下，黄光量子阱的蓝偏移小到几乎可以忽略。

因为这些纳米结构中半极化平面或应变的释放，使压电场被强烈抑制。而为了证实是否真实存在于我们发射黄光的棱锥中，我们将这些结构放大，建构底径 2 微米的等量角锥，发现这次的蓝偏移变为 47meV。

当放射集中到约 570nm 时，蓝偏移相对较小，显示半极化成长平面的显著影响。相较之下，在 500nm 条件下放射的 MQW 结构，激发功率产生巨大的 143meV 的蓝偏移。

然而，微米级角锥的蓝偏移仍远远大过纳米级的结果。我们的结论是，纳米级角锥 {1122} 晶面上的 MQW 成长，透过其半极化成长平面与应变释放，能有效抑制压电场。

打造白光光源

用选择性成长氮化铟镓的一个好处是，透过成长方式和成长条件的改变，可变换其位置。这点有着非常重要的意涵，氮化铟镓层的波长在纳米棱锥上及平面基材上是不同的，因此可能实现多重波长的放射现象。我们成长氮化铟镓 MQW 于纳米图案化结构上，有 20μm x 20μm 面积的开孔让晶体沿平面成长。Micro-PL 光谱显示，磊晶结构激发出的白光，系透过平面区域发出的蓝光以及纳米棱锥发出的黄光混和而成的。（如图 5）

在纳米棱锥的 MQW 中，拥有较高的铟含量能产生较长的波长，这并非简单的由于不同的沉积平面。而是因为铟遭受侧向的蒸气扩散及从介电层屏蔽到氮化镓椎体的表面迁移所导致的，进而使得铟的含量增加。

事实上，我们发现当移除氮化硅再成长氮化铟镓 MQW，椎体的发射峰减少 15nm。我们也学到，透过调整这些纳米椎体的间距，可以控制这些椎体上量子阱的发射波长。

藉由改变磊晶图案的选择性，我们制作出多重波长的 LED。（如图 6 所示，蓝光、青光、黄光及白光 LED 均来自于相同的基版）。白光是由纳米椎体上氮化铟镓 MWQ 放出的黄光，以及微米大小的平面区域放出的蓝光结合而成的。

在 20mA 下装置的顺向电压是 3.69V，由于纳米结构上 p 型透明导电层有较高的电阻率，这数值高于预期。然而，其开启电压低于蓝光 LED，这是因为黄光 MQW 的能隙较低所致。此条件下的 LED 的色温为 7100K，但经由纳米角锥与平面区之间的面积比的调整，可有效降低色温。

我们的努力展现纳米棱锥 LED 的惊人潜力。由于缺陷的减少、应变的释放、以及压电场的抑制，纳米棱锥 LED 可在广泛的光谱范围间产生高发光效率。

然而，挑战依然存在。其中最大的挑战是如何在氮化铟镓层拥有均匀的电流；因为三维的几何结构使电流穿过最短路径时发生壅塞。虽然壅塞不如在纳米棒中那么严重，但对高功率 LED 而言，均匀的入射电流是绝对必要的；我们将试图克服此问题，且试着开发更高含量的 p 型掺杂于 {1122} 的晶面，这是降低 LED 操作电压的必要步骤。