

發明專利說明書 200607089

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93123806

※ 申請日期：93.8.9.

※IPC 分類：H01L 29/02

一、發明名稱：(中文/英文)

製作自行聚合奈米粒之方法

PROCESS FOR MANUFACTURING SELF-ASSEMBLED NANOPARTICLES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

National Chiao Tung University

代表人：(中文/英文)

張俊彥/Chun-Yen Chang

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

國 籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 陳衛國/Wei-Kuo Chen

2. 李明知/Ming-Chih Lee

3. 周武清/Wu-Ching Chou

4. 陳文雄/Wen-Hsiung Chen

5. 柯文政/Wen-Cheng Ke

住居所地址：(中文/英文)

1. 新竹市民享路 159 巷 10 號

2. 新竹市建中一路 27 號 4F-2

3. 苗栗縣後龍鎮復興里 63 之 1 號
4. 新竹市建中路 98 號 12F-5
5. 苗栗縣苑裡鎮客庄里 9 鄰 110-2 號

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 5. 中華民國

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為：93 年 6 月 4 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：
本案未在國外申請專利

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

3. 苗栗縣後龍鎮復興里 63 之 1 號
4. 新竹市建中路 98 號 12F-5
5. 苗栗縣苑裡鎮客庄里 9 鄰 110-2 號

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 5. 中華民國

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為：93 年 6 月 4 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：
本案未在國外申請專利

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種用以成長奈米粒的方法，係可在任何晶格匹配度材料之緩衝層上，不需透過圖案遮罩（mask）之製作，即可自行聚合方式（self-assembled）成長包含 III-V 族、II-VI 族或 IV-IV 族材料之二元、三元以上化合物之奈米粒為特徵。

該方法係在基板上先成長任一種材料之緩衝層，然後於適當溫度範圍內完成週期性流量調制磊晶成長，包含：在通入第二反應物前，先通入清除氣體並調制第一反應物至較低第一莫耳流量範圍，致使通入之第二反應物得以在緩衝層上形成金屬或該高金屬含量化合物島狀物，再通入清除氣體以清除殘餘未形成金屬或高金屬含量化合物島狀物之第二反應物，再調制第一反應物至較高第二莫耳流量範圍使該金屬或該高金屬含量化合物島狀物可以形成奈米粒。最後在完成週期性流量調制磊晶成長後，於較高之成長溫度下進行再結晶化步驟，以形成結構性佳之高品質奈米粒。

六、英文發明摘要：

This invention provides a novel process for fabrication self-assembled nanoparticles which are formed on buffer layers without additional process of mask making and allowed for any degree of lattice mismatch due to materials; that is, nanoparticles of two components, three or more components comprising Groups III-V, II-VI or IV-VI could be grown characteristically by self-assembled process according to this invention.

Said process for fabrication self-assembled nanoparticles in periodic flow rate modulate is provided with a first process, where by applying a buffer layer, a second process where turn on the purge gas and modulated the first precursor to the lower first flow rate, then the second precursor is supplied to the buffer layer to form a metal-rich island on the buffer layer, and a third process, where turn on purge gas again and modulated the first precursor to the higher second flow rate onto the buffer layer on which the metal-rich island is formed in the second process, the metal-rich island is formed the nanoparticles of the ternary and quaternary III-V, II-VI and IV-IV semiconductor material. Finally, the sample was recrystallized under the first precursor flow at high temperature to form high quality nanoparticles.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (4) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- | | |
|---|-------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 緩衝層 |
| 3 | 清除氣體 |
| 4 | 第一反應物 |
| 5 | 第二反應物 |
| 6 | 島狀物 |
| 7 | 奈米粒 |

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

玖、發明說明：

(一)發明所屬之技術領域

本發明係關於一種新穎的奈米粒製作技術，特別關於週期性流量調控磊晶成長方法。

本發明適用於任何異質結構半導體光電元件及所有光電半導體產品之製作，例如發光二極體、雷射二極體之製造；該光電半導體產品進一步可應用在包含室內外照明設備、汽車照明、交通號誌燈、液晶顯示螢幕背光源或行動電話背光源、廣告看板、影印機、DVD讀寫頭等，以及單電子電晶體等奈米產業之相關產品。

(二)先前技術

在半導體光電元件製作之領域，有關高發光效率、低消耗功率、高溫度穩定性等元件特性之提昇，一直是產業界與學術機構長久以來積極追求的目標。以第 1 圖之藍光發光二極體結構為例 (L. Sugiura, J. Appl. Phys. 81, 1633 (1997))，影響其發光效率的重要因素，首先是該發光層之設計，其次是晶格不匹配問題。發光層之設計，其發展從早期的 p/n 界面，經雙異質結構，到後期的多層量子井結構，逐步地使其發光效率隨著發光層結構的進步而有所提昇。另一方面，元件結構中基板與磊晶層間或者發光層中能障層 (barrier layer) 與位井層 (well layer) 材料間之晶格不匹配問題，由於大量的缺陷，如差排 (dislocation)、疊差 (stacking fault) 的產生而影響發光效率，原因在於這些缺陷一般將伴隨著非輻射再結合中心 (non-radiation

recombination center)的形成，致使載子復合後，無法以放光形式釋放能量，而是以熱能形式釋放，導致其發光效率之銳減。因此關於提高發光效率之半導體光電元件製作之技術，目前此一領域的討論主要在於發光層之設計與晶格不匹配度材料系統之選擇性。

根據近年來之研究發現，在 InGaN/GaN 多層量子井製作之藍光發光二極體中，當銦組成提高時，該量子井結構內會有三維島狀之奈米粒形成，而這些奈米粒由於具有載子侷限效應，因此可以有效地大幅提昇發光元件之發光效率。由於半導體材料由微米級縮小到奈米粒之奈米級尺度時，該奈米粒內將具有三維（3-D）之載子侷限效應，且其中之態密度亦如原子能階一般地具有分離性。1982 年日本東京大學 Y. Arakawa 教授便曾利用奈米粒結構中低維度的特性，預測出以奈米粒製作之雷射二極體（Laser diode, LD），將可以大幅度地提昇發光效率同時具有較低的起始電流（ 45 A/cm^2 ，低於量子井雷射二極體約八倍）及較高的溫度穩定性等優越特性。

有關前述奈米粒結構中能態密度分離之低維度特性，其係藉由控制奈米粒之幾何大小，獲得紅、綠及藍光波段之發光，經混合該三種顏色波段之色光後，即可成為白光光源；此技術觀念未來極具潛力，可應用於高發光效率、高演色性、低成本之白光發光二極體（light emitting diode, LED）之製作；另一方面，因奈米粒衍生的應用，還包含了單電子電晶體（single electron transistor, SET），由於其僅

需要一個電子就可以作動，然而相較傳統電晶體，該作動卻需要約 10 萬個電子，因此它的啓動電壓將減低到傳統電晶體的 10 萬分之一，因而具有低損耗、低操作功率等優點，因此近幾年來已經引起國內外大型半導體光電廠商之競相投入該技術之研究發展。

習知用以成長奈米粒之技術，包含：（1）最常使用的 Stranski-Krastanow (S-K) 成長方法；（2）Anti-Surfactant 成長方法；（3）選擇性沉積成長方法。

S-K 成長方法(如第 2 圖所示)，其先決條件是緩衝層與磊晶薄膜間之晶格不匹配度必須大於 2% 以上，當利用磊晶薄膜成長達到臨界厚度(t_c)時，其累積的應變能量($\gamma_{strain, tc}$)，可以達到滿足 S-K 模式成長奈米粒之條件式，該式即，緩衝層之表面能($\gamma, buffer$) < 磊晶薄膜之表面能(γ, epi) + 緩衝層與磊晶薄膜間界面之表面能($\gamma, interface$) + $\gamma, strain(tc)$ ；滿足該式之條件，則能使磊晶薄膜成長型態，由二維平鋪型成長轉變為三維之島狀（或錐狀）奈米粒成長，此種成長模式轉變之方法目前已廣泛地被應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 等材料之奈米粒製作上。Nakada Yoshiaki 等所擁有之專利，JP 10289996 及 JP 9283737 中揭示一種使用 S-K 成長模式，係成長 InAs 奈米粒於 GaAs 緩衝層之技術；再者，Daudin 等人於 Phys. Rev. B 56, 7069 (1997) 發表之 "Stranski-Krastanov growth mode during the molecular beam epitaxy of highly strained GaN"，係先將

(0001)面之藍寶石基板放入 MBE 系統成長腔內，將基板於氮電漿環境下進行氮化(Nitridation)處理，接著在 500°C 的溫度下成長約 15ML 厚之 AlN 緩衝層，然後將溫度升高至 650 °C 成長 2 μ m 厚度之 GaN 緩衝層，之後再成長厚度為 200 nm 之 AlN 緩衝層，接著再於 710°C 的溫度下成長 4ML 的 GaN 奈米粒；又，Miyamura 等人於 2002 年發表在 Appl. Phys. Lett. 80, 3937 (2002) "High density and size-controlled GaN self-assembled QDs grown by MOCVD" 中揭示使用低壓有機金屬氣相沉積系統(MOVPE)於 200 torr 壓力下成長 GaN 奈米粒於 AlN 緩衝層上，並使用三甲基鋁(TMAI)與三甲基鎵(TMGa)為 III 族反應氣體，氨氣(NH₃)為 V 族反應氣體。然而，上述採行這種成長模式轉變方法之奈米粒，因與緩衝層間存在著晶格不匹配，而使奈米粒內有差排、疊差等缺陷形成，影響到奈米粒本身之光電特性；其次，S-K 成長方法必須選擇晶格不匹配度大於 2% 以上之材料系統，大幅降低用以成長奈米粒材料之選擇性。以目前在藍光發光二極體、藍光雷射二極體等光電元件中，被廣泛使用之 III 族氮化物材料系統為例，能夠符合該 S-K 模式之氮化鎵(GaN)緩衝層，限於氮化鋁(AlN)材料（其晶格不匹配度約 2.4%）；其係於成長 $t_c=2\sim 4$ ML 之 GaN 沾濕層(wetting layer)後，再於 AlN 緩衝層上形成三維島狀之 GaN 奈米粒；然而因為 AlN 之近乎絕緣特性，使得該所製得之 GaN/AlN 奈米粒材料系統對於元件製作並無特別之貢獻。

Anti-Surfactant 成長方法，係為克服 S-K 成長模式下

之奈米粒製作只能應用於有限材料系統之缺點。日本物理化學研究院 Tanaka 等人於 1996 年發表於 Appl. Phys. Lett. 69, 4096 "Self-assembling GaN quantum dots on AlGaIn surfaces using a surfactant", 係在低晶格不匹配度 ($\sim 0.3\%$) 之 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 緩衝層上，以成長 GaN 奈米粒之技術，其步驟為：在成長 GaN 奈米粒之前，先在 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 緩衝層之表面通入三乙基矽 (TESi)，以此降低 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 之表面能，而使其滿足奈米粒成長條件式， $\gamma_{\text{AlGaIn}} < \gamma_{\text{GaN}} + \gamma_{\text{interface}}$ ，以成長 GaN 奈米粒。

選擇性沉積方法係為東京大學 Arakawa 教授之研究團隊於 2002 年發表於 Journal of Crystal Growth 237,1312 (2002) "Fabrication of GaN quantum dots by metalorganic chemical vapor selective deposition", 係在緩衝層上先製作 SiO_2 之圖案遮罩，隨後在無 SiO_2 圖案遮罩之處，成長出六角錐體結構，再於其上成長多層量子井結構，他們認為在六角錐體之頂點會有奈米粒之形成。然而此方式製作之奈米粒需要額外的圖案遮罩，而增加製作成本，若將之應用於奈米粒相關之半導體光電元件時，難以達到所希冀之成本目標。

相對於以上之習知技術，本發明申請人經潛心研究與多次實驗證實，而提出一種新穎性及進步性兼具之奈米粒成長方法，係以週期性流量調控磊晶成長方式製作奈米粒，不需要額外之圖案遮罩製作，可快速且為二元或同時是多元材料，而可成長高品質奈米粒無材料限制之緩衝層上

；本發明所具之新穎性及進步性方面，可由日本應用物理期刊已接受本發明相關理論與數據所印證，本發明內容隨後並於該刊 2004 年 6 月登出 (Wei-Kuo Chen et al. "Formation of Self-organized GaN Dots on $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ by Alternating Supply of Source Precursors", Japanese Journal of Applied Physic, Vol.43, No.6B, 2004, PP.L780~783, June, 2004) 。

(三)發明內容

本發明關於一種新穎的奈米粒製作技術，特別關於週期性流量調控磊晶成長之方法，其適用於任何異質結構半導體光電元件之製作。

由於前述之現有成長奈米粒之方法仍有許多待克服的問題，例如 S-K 成長方法中，奈米粒與緩衝層之間存在著晶格不匹配問題，導致奈米粒中存在缺陷而降低奈米粒品質，以及，由於需要晶格不匹配度 >2% 以上之材料系統而減少可以成長奈米粒之材料選擇性，另外選擇性成長方法，由於需額外增加圖案遮罩之製作成本，亦不符合低元件製作成本之要求。

因此，本發明的首要目的在於提供一種新穎的奈米粒製造方法，可以應用於半導體光電元件之製造，有效地提昇元件之發光效率、降低功率損耗並擁有較高的溫度穩定性。

本發明的第二目的在於提供一種以自行聚合 (Self-assembled) 方式製作奈米粒之方法，藉由該自行聚合方

式，奈米粒可成長於任何材料緩衝層上，並增加奈米粒材料之選擇性；利用本發明之自行聚合（Self-assembled）方式製作奈米粒之方法，另可於極低晶格不匹配度，甚至是相同晶格之緩衝層上成長奈米粒，以降低奈米粒中之缺陷密度。根據本發明之第二目的，即該方法不需要藉由圖案遮罩之製作，便可於任何材料之緩衝層上成長奈米粒，故可降低元件之製作成本。

根據本發明之奈米粒製造方法，係使用週期性流量調控磊晶成長奈米粒，而為一種新穎的、自行聚合方式及不需製作圖案遮罩為特徵，其步驟為：在一基板上先成長任一種材料之緩衝層，然後於適當溫度範圍內完成週期性流量調控磊晶成長；所謂『週期性流量調控磊晶成長』包含：在通入第二反應物前，先通入清除氣體並調控第一反應物至較低第一莫耳流量範圍內，使通入之第二反應物得以在緩衝層上形成金屬或該高金屬含量化合物島狀物，然後通入清除氣體以清除未形成島狀物之第二反應物，接著再調控第一反應物至較高的第二莫耳流量範圍使該島狀物可以形成奈米粒。最後經完成複數次週期性流量調控磊晶成長後，於較高溫度下進行再結晶化步驟，以形成結構佳之高品質奈米粒。

在週期性流量調控磊晶成長方法中，金屬或高金屬含量化合物島狀物之形成主要是藉由 Volmer-Webber (V-W) 成長模式，該式即，緩衝層之表面能 $\gamma_{buffer} <$ 金屬或高金屬含量化合物島狀物之表面能 $\gamma_{island} +$ 緩衝層與金屬

或高金屬含量化合物島狀物界面之應變能 $\gamma_{\text{interface}}$ ，或者滿足緩衝層與金屬或高金屬含量化合物島狀物之間晶格不匹配度 $> 10\%$ 之條件。因此，金屬或高金屬含量化合物島狀物的形成，主要是經由調控第一反應物至低於第一莫耳流量範圍，使之滿足 V-W 模式之成長條件下，不足以跟第二反應物形成二維平鋪成長之化合物薄膜，而是成爲金屬或高金屬含量化合物之島狀物。

本發明之週期性流量調控磊晶成長方法以成長奈米粒之學理如第 4 圖所示，先提供一基板 1 (第 4 (a) 圖)，並在基板上成長緩衝層 2 (第 4 (b) 圖)，通入清除氣體 3 並調控第一反應物 4 至低於第一莫耳流量 (第 4 (c) 圖) 下，使得隨後通入之第二反應物 5 得以在緩衝層上形成含有金屬或高金屬含量化合物之島狀物 6 (第 4 (d) 圖)。在該島狀物形成後，通入清除氣體 (第 4 (e) 圖) 以清除未形成島狀物之殘餘第二反應物，隨後再調控第一反應物至高於第二莫耳流量範圍 4 (第 4 (f) 圖)，使該島狀物在充足的第一反應物莫耳流量下，得以形成結構佳之高品質奈米粒 7，至此便完成一個成長週期。奈米粒的幾何形狀與大小可以經由調控第一反應物與第二反應物莫耳流量及通入時間來控制。

本發明之第三目的除了二元化合物之外，另可成長三元或以上化合物之奈米粒。

藉自行聚合方式以成長包含 III-V 族、II-VI 族或 IV 族材料之二元化合物之奈米粒，並可符合各類型奈米粒

半導體光電元件之規格。表一列出目前在半導體光電元件製作中最常使用之 II、III 及 IV 族金屬晶格常數與表面能的數值。本發明成長二元奈米粒之方法，其中第一反應物可以為週期表中 V 族、VI 族及 IV 族所有元素，第二反應物可以為週期表中 III 族、II 族及 IV 族所有元素，因此所成長之奈米粒為 III-V、II-VI 與 IV-IV 族化合物；此外，根據本發明之週期性流量調控磊晶成長方法，其中除了第一反應物與第二反應物，另外亦可以分別由複數反應物所組成，因此可以成長三元，或四元以上之化合物奈米粒。

表一 II、III、IV 族金屬之晶格常數與表面能

金屬名稱	鎵(Ga)	鋁(Al)	銦(In)	鋅(Zn)	鎘(Cd)	矽(Si)	鍺(Ge)
晶格常數(Å)	4.15	4.05	3.25	2.66	2.98	5.431	5.658
表面能(meV/Å ²)	44.8	58.7	35.4	49.2	38.1	55.4	33.1

有關三元或以上化合物奈米粒之成長方法，根據前述週期性流量調控磊晶法，其步驟如下所描述：在成長具有三種反應物之三元化合物奈米粒時，調控反應物莫耳流量程序為，在調降第一反應物莫耳流量至較低第一莫耳流量後，將第二反應物與第三反應物同時通入(如第 7 圖所示)或者可先通入第二反應物，再通入第三反應物(如第 8 圖所示)，以形成由第二與第三反應物元素組成之金屬與高金屬含量化合物島狀物於緩衝層上，再調升第一反應物莫耳流量至較高第二莫耳流量使其成為結構性

良好之三元化合物奈米粒，包含：AlGaAs、InGaAs、AlInAs、AlGaP、InGaP、AlInP、AlAsP、InAsP、GaAsP、AlGaN、InGaN、AlInN、AlAsN、InAsN、GaAsN、ZnCdSe、ZnHgSe、ZnCdTe、ZnSeTe、SiCGe。準此，相同之步驟方法亦可以使用於成長具有四種反應氣體以上之四元以上化合物奈米粒，包含：AlInGaAs、AlInGaP、AlInAsP、InGaAsP、AlAsPN、InAsPN、GaAsPN、AlInGaN。

有關依上述第二及第三目的所製得之二元及三元以上奈米粒上尚可運用於 UV-LED（發光波長低於 370 nm）之製作，配合 R-G-B 三色螢光粉而混合成爲演色度高於 90% 以上之白光 LED；目前國內大廠積極開發的 UV-LED 製作技術以 AlGaN 爲主（藉由提高 Al 組份達到更短的波長，最佳在 280 或 254 nm，其類似習用日光燈管塗覆之螢光粉），但高 Al 組份的 AlGaN 薄膜之品質極差，致該以 AlGaN 爲製作 UV-LED 主要技術之發光效率不高。本發明依上述目的所製得之二元及三元以上奈米粒，特別是 GaN 及 AlGaN 奈米粒爲發光層所製成之 UV-LED 發光效率將可獲得大幅提昇。

本發明之最後一個目的係提供高品質及結構佳之奈米粒。

本發明藉由二個以上之溫度調控，可進而控制奈米粒的密度與結構品質，其方法爲在較低溫度下先形成高密度之島狀物，隨後調升成長溫度以再結晶化該島狀物，使成爲結構佳之奈米粒；再者，該奈米粒之成長，尙

可經由複數次之成長週期來控制奈米粒的幾何形狀與大小。

在以複數成長週期成長奈米粒時，可以在第一成長週期時，以較低溫度先形成密度較高的奈米粒，於第二成長週期後調高成長溫度以成長結構佳之奈米粒，其方法為在較低之第一成長溫度下通入第二反應物，使其形成高密度之金屬鎵或高金屬鎵含量化合物島狀物，再調升成長溫度至較高之第二成長溫度後通入第一反應物，以形成結構佳的高品質奈米粒結構，而其中第二反應溫度必須足以使奈米粒再結晶化(recrystallization)之溫度範圍。這種方法成長之奈米粒不但具有低溫成長之高密度特性，而且還兼具高溫成長之品質優點。

(四)實施方式

本發明揭示如下列之實施例，但不受該實施例所侷限。

週期性流量調控磊晶成長，係於低晶格不匹配度~0.25%之 11%鋁組成氮化鋁鎵緩衝層上，成長氮化鎵奈米粒。

實施例 1 (GaN 奈米粒之成長)

首先將兩吋(0001)C 面之氧化鋁基板 1，放入低壓有機金屬氣相沉積(LP-MOCVD)系統之反應腔(reactor)中，升高反應腔溫度至 1120°C，並通入氫氣，於氫氣環境下對基板進行十分鐘的熱處理。維持相同腔溫度下，通入莫耳流量為 6.98×10^{-6} mole/min 之三甲基鋁(TMAI)、 $4.42 \times$

10^{-1} mole/min 之三甲基鎵 (TMGa) 及 8.79×10^{-2} mole/min 之氨氣 (NH_3) 為反應氣體，以成長厚度約 $0.5 \mu\text{m}$ 、鋁組成占 11% 之氮化鋁鎵薄膜 2 為緩衝層。隨後，將反應腔溫度降低至 900°C ，反應腔壓力控制在 200 mbar，再進行所謂『週期性流量調控磊晶成長』。該週期性流量調控磊晶成長包含：

第一清除階段(如第 5 圖(a))，通入清除氣體(氫氣 3) 以清除殘餘之過量 NH_3 反應物，並將 NH_3 反應物 4 調控至較低第一莫耳流量範圍 (1.79×10^{-2} mole/min)，以使下一步驟通入之 TMGa 反應物可以在低於第一莫耳流量下，於 $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 緩衝層上形成金屬鎵或高金屬鎵含量化合物之島狀物，但不會形成二維平鋪成長之 GaN 薄膜；此外，調控 NH_3 反應物於較低之第一莫耳流量，使避免在 900°C 低成長溫度環境下， $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 緩衝層表面之氮原子蒸發，而降低氮化鋁鎵緩衝層表面氮空缺陷形成。

TMGa 反應物通入階段(如第 5 圖(b))，開啓 TMGa 反應物 5，莫耳流量設定為 8.84×10^{-5} mole/min，通入 20 秒以形成金屬鎵或高金屬鎵含量化合物之島狀物 6 於 $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 緩衝層上。由於 $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 表面能為 $107 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ ，其小於含高金屬鎵化合物島狀物之表面能 ($45 \text{ meV}/\text{\AA}^2$) 與含金屬鎵化合物島狀物與 $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 緩衝層之界面應變能 ($268.5 \text{ meV}/\text{\AA}^2$) 之總和，而可滿足 V-W 模式之三維島狀物成長條件，因而在 $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 緩衝層上形成島狀物 6。

第二清除階段(第 5 圖(c))，關閉 TMGa 反應物，通入清除氣體 3 共 5 秒鐘，以清除未形成島狀物之殘餘 TMGa 反應物。

NH₃ 反應物通入階段(第 5 圖(d))，將 NH₃ 反應物 4 之莫耳流量，由低於第一莫耳流量調控到高於第二莫耳流量 (1.79×10^{-1} mole/min)，通入 10 秒，以使島狀物在充足 NH₃ 反應物莫耳流量下，可以形成品質良好之 GaN 奈米粒 7。

第 6 圖所示為週期性流量調控磊晶成長方法中，另一種反應物流量調控方式，即在上述之週期性流量調控磊晶成長方法中，第一清除階段之反應物 NH₃ 莫耳流量調控亦可以在清除階段時間內逐步調控到較低第一莫耳流量 (1.79×10^{-2} mole/min) (第 6 圖(e)所示)。在調控關閉 TMGa 反應物後，反應物 NH₃ 莫耳流量調控亦可以在清除階段時間內由較低第一莫耳流量逐步調控到較高第二莫耳流量 (1.79×10^{-1} mole/min) (第 6 圖(f)所示)。

實施例 2 (三元或以上化合物奈米粒之成長)

在成長具有三種反應物之三元化合物奈米粒時，調制反應物莫耳流量程序為，在調降第一反應物莫耳流量至較低第一莫耳流量後，將第二反應物與第三反應物同時通入(如第 7 圖所示)或者可先通入第二反應物，

再通入第三反應物(如第 8 圖所示)，以形成由第二與第三反應物元素組成之金屬與高金屬含量化合物島狀物於緩衝層上，再調升第一反應物莫耳流量至較高第二莫耳流量使其成為結構性良好之三元化合物奈米粒，如：AlGaAs,

InGaAs, AlInAs, AlGaP, InGaP, AlInP, AlAsP, InAsP, GaAsP, AlGaN, InGaN, AlInN, AlAsN, InAsN, GaAsN, ZnCdSe, ZnHgSe, ZnCdTe, ZnSeTe、SiCGe 等。相同之步驟方法亦可以使用於成長具有四種反應氣體以上之四元以上化合物奈米粒，如：AlInGaAs、AlInGaP、AlInAsP、InGaAsP、AlAsPN、InAsPN、GaAsPN、AlInGaN 等。

有關實施例 1 及 2 中所製得之 GaN 及 AlGaN 奈米粒上尚可運用於 UV-LED ($< 370 \text{ nm}$) 之製作，配合 R-G-B 三色螢光粉而混合成爲演色度高於 90% 以上之白光 LED。

實施例 3 (成長高品質奈米粒之溫度調控)

(一) 溫度與成長模式之關係

第 10 圖爲本發明使用週期性流量調控磊晶法於不同成長溫度下成長之氮化鎵奈米粒原子力顯微影像圖，當成長溫度界於 $840\sim 940^\circ\text{C}$ 時，我們可以在 $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 緩衝層上發現到六角形狀之氮化鎵奈米粒，且溫度越高其六角形狀結構越明顯，意指其結構品質越佳；然而當成長溫度高於 960°C 時，我們並沒有觀察到氮化鎵奈米粒之形成(第 10 (f) 圖)。因此得知在調控反應物莫耳流量法中成長溫度高於 960°C 時，成長模式將從較低溫度狀態之三維島狀成長模式改變爲二維平面成長模式。而一般 MOVPE 成長氮化鎵從三維改變到二維模式之成長溫度約爲 800°C 左右，這也意味著本發明提出之方法可以在較高的溫度下成長奈米粒，因此可以獲得結構品質較佳之奈

米粒。

(二) 溫度與奈米粒幾何大小、密度之關係

第 11 圖為氮化鎵奈米粒之平均高度、寬度與成長溫度關係圖，圖中可以發現奈米粒的寬度隨著成長溫度增高而有變大的趨勢，這是由於在較高溫度之生長環境下，Ga 吸附原子在 $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$ 緩衝層上之遷移距離比低溫環境來的長，導致奈米粒的直徑在高溫生長環境下較低溫度生長環境為大。而奈米粒的高度也隨著成長溫度增高也有增高趨勢，其高度最大值約出現在 900°C ；不過，當溫度高於 900°C 時，奈米粒的高度反而下降，這是因為當成長溫度較高時，Ga 吸附原子的去吸附效應也越明顯，將導致可參與反應形成奈米粒之反應物濃度下降，因此奈米粒的高度隨溫度升高反而下降。

此外，由第 11 圖之插圖奈米粒密度與成長溫度之關係圖可以發現到，當成長溫度由 840 增加至 900°C 時，奈米粒密度的改變由 1.7×10^9 降至 $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ；而成長溫度高於 900°C 時，可以發現到奈米粒的密度劇烈下降，至 960°C 時，則完全看不到奈米粒之存在，此結果顯示出週期性流量調控磊晶法中，成長溫度為控制奈米粒密度極為重要之參數。

(三) 溫度對奈米粒品質之影響

第 12 圖為氮化鎵奈米粒在不同成長溫度下之室溫顯微螢光光譜圖。在 840°C 成長溫度下，雖然經由原子力顯微影像圖可以看到六角形狀之氮化鎵奈米粒，然而其光譜

訊號為一寬廣的躍遷發光譜圖，推測可能為低溫成長下，氮氣分解效率不高，致使氮化鋁鎵緩衝層表面之鋁原子與通入之鎵反應物形成交互擴散，而形成結構不好之氮化鋁鎵奈米粒。而當成長溫度升高至 900°C 時，我們可以清楚地觀察到，除了位於 342 nm 有一相關於鋁組成 11% 之氮化鋁鎵之躍遷譜峰 (peak) 外，還有一個位於 362 nm 半高寬為 49 meV 相關於氮化鎵奈米粒之譜峰。這也是目前國內外唯一在沒有成長 capping layer 且於室溫下使用微螢光光譜觀測到氮化鎵奈米粒的光譜訊號。當繼續拉高成長溫度至 960°C 時，我們發現到與 900°C 成長之奈米粒一樣具有 342 nm 與 362 nm 的譜峰，而由先前原子力顯微鏡觀察得知， 960°C 成長溫度下沒有氮化鎵奈米粒形成，但卻有 362 nm 相關於氮化鎵訊號，因此我們更可以肯定 960°C 成長時，成長模式已改變為二維平面成長模式。相較於 840°C 與 900°C 成長之奈米粒光譜訊號，我們可以得知在 900°C 之成長溫度下，可以獲得一品質較佳的奈米粒，過低的成長溫度將使奈米粒品質變差。

第 13 圖所示為在固定 900°C 之成長溫度下，改變 TMGa 反應物通入時間參數所成長之氮化鎵奈米粒原子力顯微影像圖，圖中可以發現到 GaN 奈米粒大小隨 TMGa 通入時間縮短而變小，由第 14 圖氮化鎵奈米粒直徑、高度與 TMGa 通入時間關係圖得知，當 TMGa 通入時間減為 5 秒時，可以獲得直徑約 100 nm 高度為 5 nm 的氮化鎵奈米粒。而由量子點密度與 TMGa 通入時間關係圖(如第 14 圖之插圖)

可以得知，當 TMGa 通入時間超過 10 秒以上時，奈米粒的密度隨著 TMGa 通入時間增長而下降，而原子力顯微影像圖亦顯示奈米粒有聚合現象發生，因此 TMGa 通入時間亦為奈米粒大小控制之重要因素。

(五)圖式簡單說明

第 1 圖 為習知一般發光二極體結構內差排缺陷分佈示意圖。

第 2 圖 為習知 S-K 模式之奈米粒的成長示意圖。

第 3 圖 為使用習知 S-K 模式於 GaAs 緩衝層成長 $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 奈米粒之 TEM 剖面圖。

第 4 圖 為根據本發明之週期性流量調控磊晶成長奈米粒之原理示意圖。

第 5 圖 為根據本發明之週期性流量調控磊晶法中調控反應物莫耳流量時序圖。

第 6 圖 為根據本發明之週期性流量調控磊晶法中另一種調控反應物莫耳流量時序圖。

第 7 圖 為根據本發明之週期性流量調控磊晶法成長三元化合物奈米粒，當第二及第三反應物同時通入時序圖。

第 8 圖 為根據本發明之週期性流量調控磊晶法成長三元化合物奈米粒，當第二反應物先通入後、再通入第三反應物時序圖。

第 9 圖 為根據本發明之週期性流量調控磊晶法中，以複數成長週期成長奈米粒，藉由溫度調控成長高

密度高品質奈米粒程序圖。

第 10 圖 為根據本發明之不同成長溫度之氮化鎵奈米粒，其原子力顯微鏡影像圖：(a) 840, (b)870, (c)900, (d) 930, (e)940 及 (f)960°C。

第 11 圖 為根據本發明之氮化鎵奈米粒，其直徑、高度與成長溫度關係圖，其中插圖所示為奈米粒密度與成長溫度關係圖。

第 12 圖 為根據本發明之氮化鎵奈米粒，分別於(a)840°C, (b)900°C 及 (c)960°C 成長溫度下之室溫顯微光螢光光譜圖。

第 13 圖 為根據本發明之不同 TMGa 反應物通入，於不同時間下之氮化鎵奈米粒原子力顯微鏡影像圖：(a)20, (b)15, (c)10, (d) 7, (e)5 及 (f)0 秒。

第 14 圖 為根據本發明之氮化鎵奈米粒，其直徑、高度與 TMGa 反應物通入時間關係圖，其中插圖所示為奈米粒密度與 TMGa 反應物通入時間關係圖。

主要元件之代表符號

- 1 基板
- 2 緩衝層
- 3 清除氣體
- 4 第一反應物
- 5 第二反應物
- 6 島狀物
- 7 奈米粒

- 11 藍寶石(0001)基板
- 12 緩衝層
- 13 n-GaN
- 14 n-AlGa_N 鍍層
- 15 GaN 活性層
- 16 P-AlGa_N 鍍層
- 17 P-GaN 接觸層
- 18 纖維鋅礦

拾、申請專利範圍：

1. 一種製作二元化合物自行聚合發光材料奈米粒之方法，包含下列步驟：

(I) 提供一基板，並先於該基板上形成一磊晶緩衝層；

(II) 先維持第 n 反應物於一莫耳流量；

(III) 在一適當成長溫度或二個以上之成長溫度下，完成週期性流量調控磊晶成長；

(IV) 維持第 n 反應物於一莫耳流量下，並調升反應腔溫度 \geq 奈米粒成長時之溫度，再結晶化奈米粒後，降低反應腔溫度至室溫。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 (III) 包含：

(a) 第一清除 (purge) 階段：通入清除氣體，以清除殘餘過量之第 n 反應物；並將第 n 反應物調控至較低第一莫耳流量範圍；

(b) 第 n-1 反應物通入階段：調控開啓第 n-1 反應物，以形成金屬或高金屬含量化合物島狀物於緩衝層上；

(c) 第二清除階段：調控關閉第 n-1 反應物，通入清除氣體，以清除殘餘之未參與形成金屬或高金屬含量化合物島狀物之第 n-1 反應物；

(d) 第 n 反應物通入階段：將第 n 反應物莫耳流量調控至較高第二莫耳流量，使金屬或高金屬含量化合物島狀物形成該二元化合物奈米粒結構。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，可用於包含 MOCVD、MBE、HVPE 之磊晶系統。

- 4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中二元化合物奈米粒包含 III-V、II-VI 或 IV-IV 族化合物。
- 5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中二元化合物奈米粒包含導體、半導體、絕緣體、超導體或磁性材料。
- 6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中第 n 反應物係選自 VVI 或 IV 族其中任一元素反應物。
- 7.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中第 n-1 反應物係選自 III、II 或 IV 族其中任一元素反應物。
- 8.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中二元化合物奈米粒成長溫度為 100-1500°C。
- 9.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，更包含調整一成長溫度以控制該奈米粒之密度範圍於 10^3 至 10^{11} cm⁻²。
- 10.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，更包含調整一成長溫度以控制該奈米粒結構之品質。
- 11.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，更包含以複數週期性流量調控磊晶，以控制奈米粒結構之大小。
- 12.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中當以複數週期性流量調控成長二元化合物奈米粒時，二階段溫度成長更包含在較低第一溫度下完成第一成長週期，調控成長溫度在較高第二溫度下完成其他成長週期。
- 13.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，更包含調整反應物之通入時間，以控制奈米粒結構之大小。
- 14.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中反應物之載流氣體為氫氣、氮氣，或氫氣與氮氣之混和氣體、或其他惰性

氣體。

15. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中清除氣體為氫氣、氮氣、或氫氣與氮氣之混和氣體、或其他惰性氣體。
16. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，當使用包含 MBE 之磊晶系統成長奈米粒時，各反應物之莫耳流量控制為反應源端可以控制溫度之 0-100% 範圍。
17. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，當使用含 MOCVD 之磊晶系統成長奈米粒時，各反應物之莫耳流量控制為該流量計可以控制流量之 0-100% 範圍。
18. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該第 n 與第 n-1 反應物莫耳流量為該反應物源端所能控制之 0-100% 的莫耳流量範圍。
19. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中第一清除階段之清除氣體通入時間 t_p 為 0 秒或 1 秒(含)以上之時間。
20. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中第一清除階段，將該第 n 反應物調控至較低第一莫耳流量，以使該第 n 反應物不足以與該第 n-1 反應物形成 III-V、II-VI 或 IV-IV 族化合物薄膜，而形成金屬或高金屬含量化合物島狀物。
21. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中第一清除階段，該第 n 反應物之較低第一莫耳流量可以為零。
22. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中第一清除階段，該第 n 反應物莫耳流量調控至第一莫耳流量之調控方式可以為直接切換或為逐步調控方式。

- 23.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中第 n-1 反應物通入階段，該第 n-1 反應物莫耳流量調控開啓方式爲直接切換或爲逐步調控方式，以形成該金屬或高金屬含量化合物島狀物。
- 24.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中第二清除階段，清除氣體通入時間 t_p 爲 0 秒或 1 秒(含)以上之時間。
- 25.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中第二清除階段，該第 n-1 反應物莫耳流量調控關閉方式，爲直接切換或爲逐步調控。
- 26.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中第 n 反應物通入階段，將該第 n 反應物調控至較高第二莫耳流量，以使該第 n-1 反應氣體與該金屬或高金屬含量化合物島狀物形成 III-V、II-VI 或 IV-IV 族化合物奈米粒結構，包含 GaAs、InAs、AlAs、GaP、InP、AlP、GaN、InN、AlN、ZnSe、ZnTe、CdSe、CdTe、HgTe、HgSe、SiGe、SiC。
- 27.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中第 n 反應物通入階段，該第 n 反應物莫耳流量調控至較高第二莫耳流量之調控方式，爲直接切換或爲逐步調控方式以形成 III-V、II-VI 或 IV-IV 族化合物奈米粒結構。
- 28.一種製作三元化合物自行聚合發光材料奈米粒之方法，包含下列步驟：
- (I) 提供一基板，並先於該基板上形成一磊晶緩衝層；
 - (II) 先維持第 n 反應物於一莫耳流量；
 - (III) 在一適當成長溫度或二個以上成長溫度下，完成週

期性流量調控磊晶成長；

(IV) 維持第 n 反應物於一莫耳流量下，並調升反應腔溫度 \geq 奈米粒成長時之溫度，再結晶化奈米粒後，降低反應腔溫度至室溫。

29. 如申請專利範圍第 28 項之方法，其中(III)包含：

(a) 第一清除(purge)階段：通入清除氣體，以清除殘餘過量之第 n 反應物；並將第 n 反應物調控到較低第一莫耳流量；

(b) 第 n-1 與第 n-2 反應物通入階段：調控開啓第 n-1 與第 n-2 反應物，以形成金屬或高金屬含量化合物島狀物於緩衝層上；

(c) 第二清除階段：調控關閉第 n-1 與第 n-2 反應物，通入清除氣體，以清除殘餘之未參與形成金屬或高金屬含量化合物島狀物之第 n-1 與第 n-2 反應物；

(d) 第 n 反應物通入階段：將第 n 反應物莫耳流量由較低第一莫耳流量調控到較高第二莫耳流量，使金屬或高金屬含量化合物島狀物形成該三元化合物奈米粒結構。

30. 如申請專利範圍第 28 或 29 項之方法，可用於包含 MOCVD、MBE、HVPE 之磊晶系統。

31. 如申請專利範圍第 28 或 29 項之方法，其中三元化合物奈米粒結構包含 III-III-V、III-V-V、II-II-VI、II-VI-VI 或 IV-IV-IV 族化合物。

32. 如申請專利範圍第 28 或 29 項之方法，其中三元化合物

奈米粒包含導體、半導體、絕緣體、超導體或磁性材料。

33. 如申請專利範圍第 28 或 29 項之方法，其中第 n 反應物係選自 V、VI 或 IV 族其中任一元素反應物。
34. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中第 n-1 與第 n-2 反應物係選自 III、II 或 IV 族其中任一元素反應物。
35. 如申請專利範圍第 28 或 29 項之方法，其中三元化合物奈米粒成長溫度約為 100-1500°C。
36. 如申請專利範圍第 28 或 29 項之方法，更包含調整一成長溫度以控制該奈米粒之密度範圍於 10^3 至 10^{11} cm^{-2} 。
37. 如申請專利範圍第 28 或 29 項之方法，更包含調整一成長溫度以控制該奈米粒結構之品質。
38. 如申請專利範圍第 28 或 29 項之方法，更包含以複數週期性流調控磊晶，以控制該奈米粒結構之大小。
39. 如申請專利範圍第 28 或 29 項之方法，其中當以複數週期性流量調控成長三元化合物奈米粒時，二階段溫度成長更包含在較低第一溫度下完成第一成長週期，調控成長溫度在較高第二溫度下完成其他成長週期。
40. 如申請專利範圍第 28 或 29 項之方法，更包含調整該反應物之通入時間以控制該奈米粒結構之大小。
41. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中反應物之載流氣體為氫氣、氮氣、或氫氣與氮氣之混和氣體、或其他惰性氣體。
42. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中清除氣體為氫氣、

氮氣、或氫氣與氮氣之混和氣體、或其他惰性氣體。

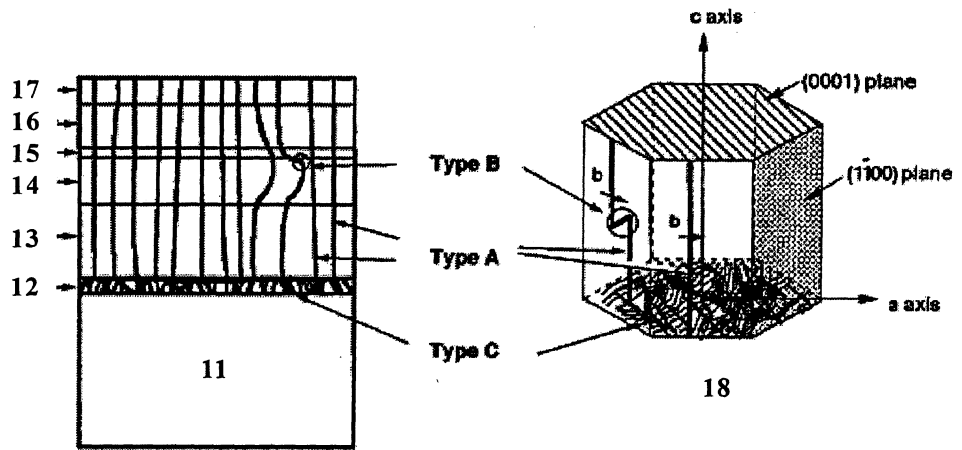
43. 如申請專利範圍第 28 或 29 項之方法，當使用含 MBE 之磊晶系統成長奈米粒時，各反應物之莫耳流量控制為反應源端可以控制溫度之 0-100% 範圍。
44. 如申請專利範圍第 28 或 29 項之方法，當使用含 MOCVD 之磊晶系統成長奈米粒時，各反應物之莫耳流量控制為該流量計可以控制流量之 0-100% 範圍。
45. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中該第 n、第 n-1 與第 n-2 反應物莫耳流量，為該反應物源端能控制之 0-100% 的莫耳流量範圍。
46. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中第一清除階段，清除氣體通入時間 t_p 為 0 秒或 1 秒(含)以上之時間。
47. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中第一清除階段，將該第 n 反應物調控至較低第一莫耳流量，以使該第 n 反應物不足以與該第 n-1 反應物與第 n-2 反應物形成 III-III-V、III-V-V、II-II-VI、II-VI-VI 或 IV-IV-IV 族化合物薄膜，而形成金屬或高金屬含量化合物島狀物。
48. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中第一清除階段，該第 n 反應物之較低第一莫耳流量為零。
49. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中第一清除階段，該第 n 反應物莫耳流量調控至第一莫耳流量之調控方式，為直接切換或為逐步調控。
50. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中第 n-1 與第 n-2 反應物通入階段，該第 n-1 與第 n-2 反應物莫耳流量調控開

啓方式為直接切換或為逐步調控方式，以形成該金屬或高金屬含量化合物島狀物。

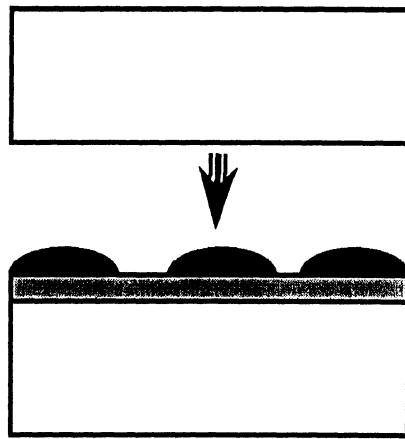
51. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中第 n-1 與第 n-2 反應物通入階段，該第 n-1 及第 n-2 反應物之通入順序係同時通入。
52. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中第 n-1 與第 n-2 反應物通入階段，該第 n-1 及第 n-2 反應物之通入順序係先選擇通入其中之一反應物，而後再通入另一反應物。
53. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中第二清除階段，清除氣體通入時間 t_p 為 0 秒或 1 秒(含)以上之時間。
54. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中第二清除階段，該第 n-1 與第 n-2 反應物莫耳流量調控關閉方式，為直接切換或為逐步調控。
55. 如申請專利範圍第 28 或 29 項之方法，其中第 n 反應物通入階段，將該第 n 反應物調控至較高第二莫耳流量，以使該第 n 反應物與該金屬或高金屬含量化合物島狀物形成 III-III-V、III-V-V、II-II-VI、II-VI-VI 或 IV-IV-IV 族化合物奈米粒結構，包含 AlGaAs、InGaAs、AlInAs、AlGaP、InGaP、AlInP、AlAsP、InAsP、GaAsP、AlGaN、InGaN、AlInN、AlAsN、InAsN、GaAsN、ZnCdSe、ZnHgSe、ZnCdTe、ZnSeTe、SiCGe。
56. 如申請專利範圍第 28 或 29 項之方法，其中第 n 反應物通入階段，將該第 n 反應物莫耳流量調控至較高第二莫耳流量範圍之調控，為直接切換或為逐步調控，以形成

III-III-V、III-V-V、II-II-VI、II-VI-VI 或 IV-IV-IV 族
化合物奈米粒結構。

拾壹、圖式：



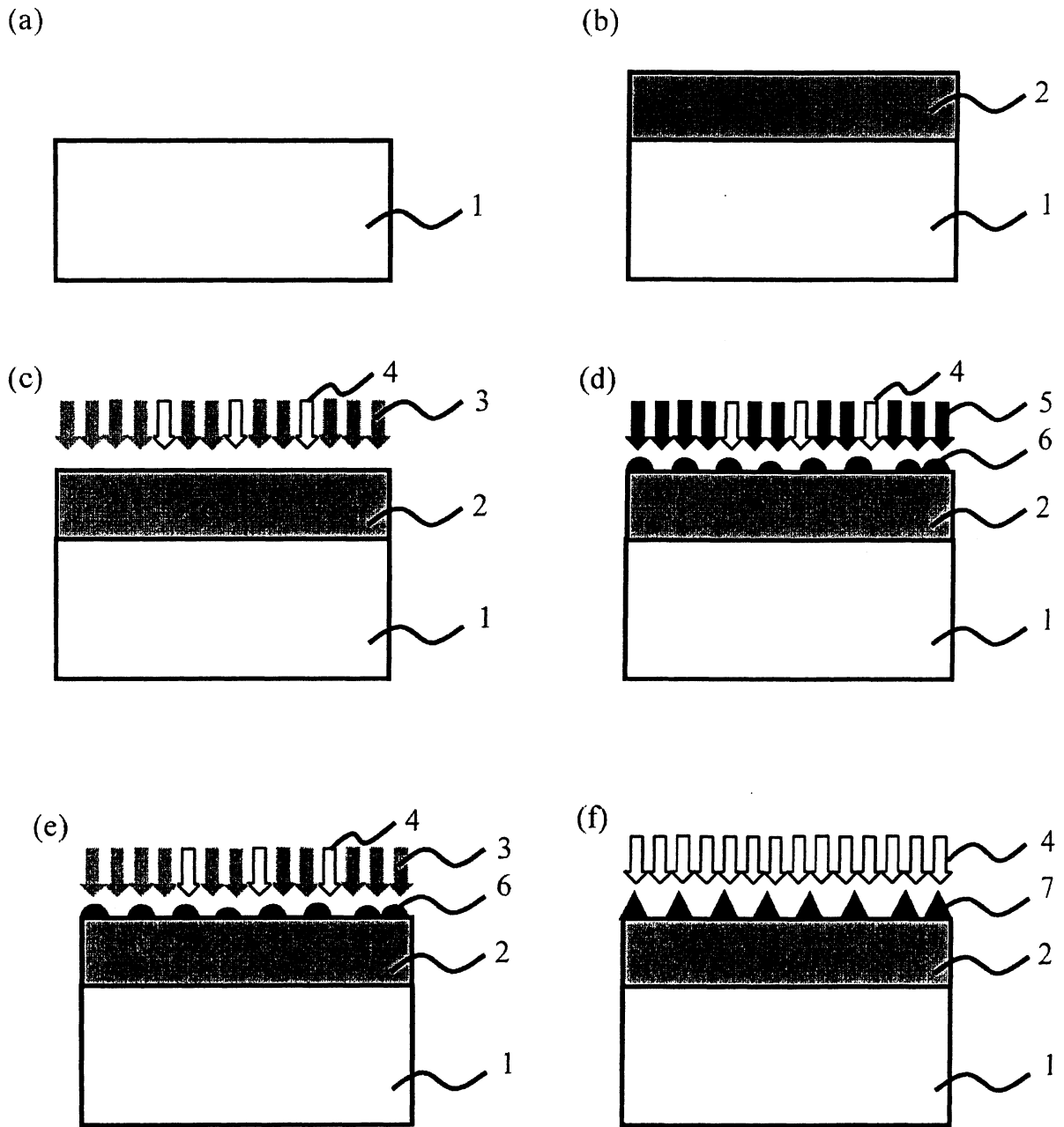
第 1 圖



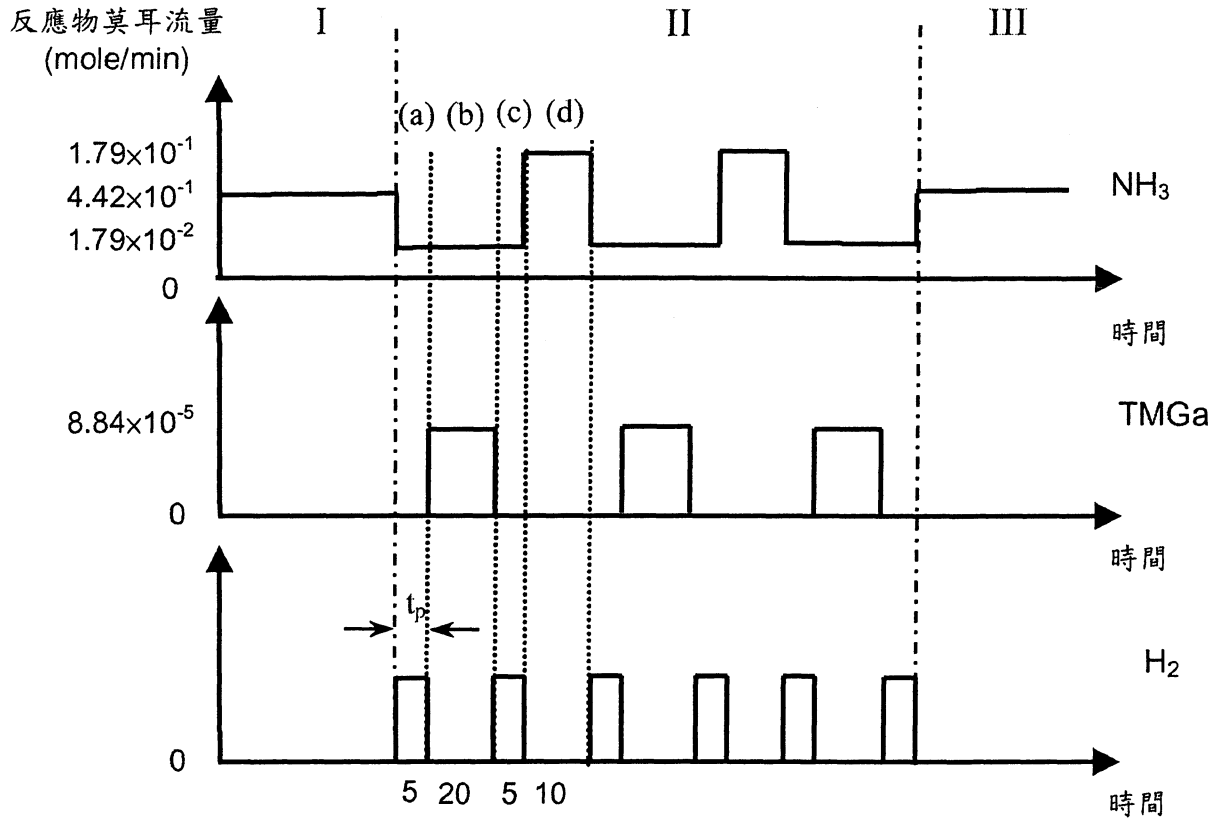
第 2 圖



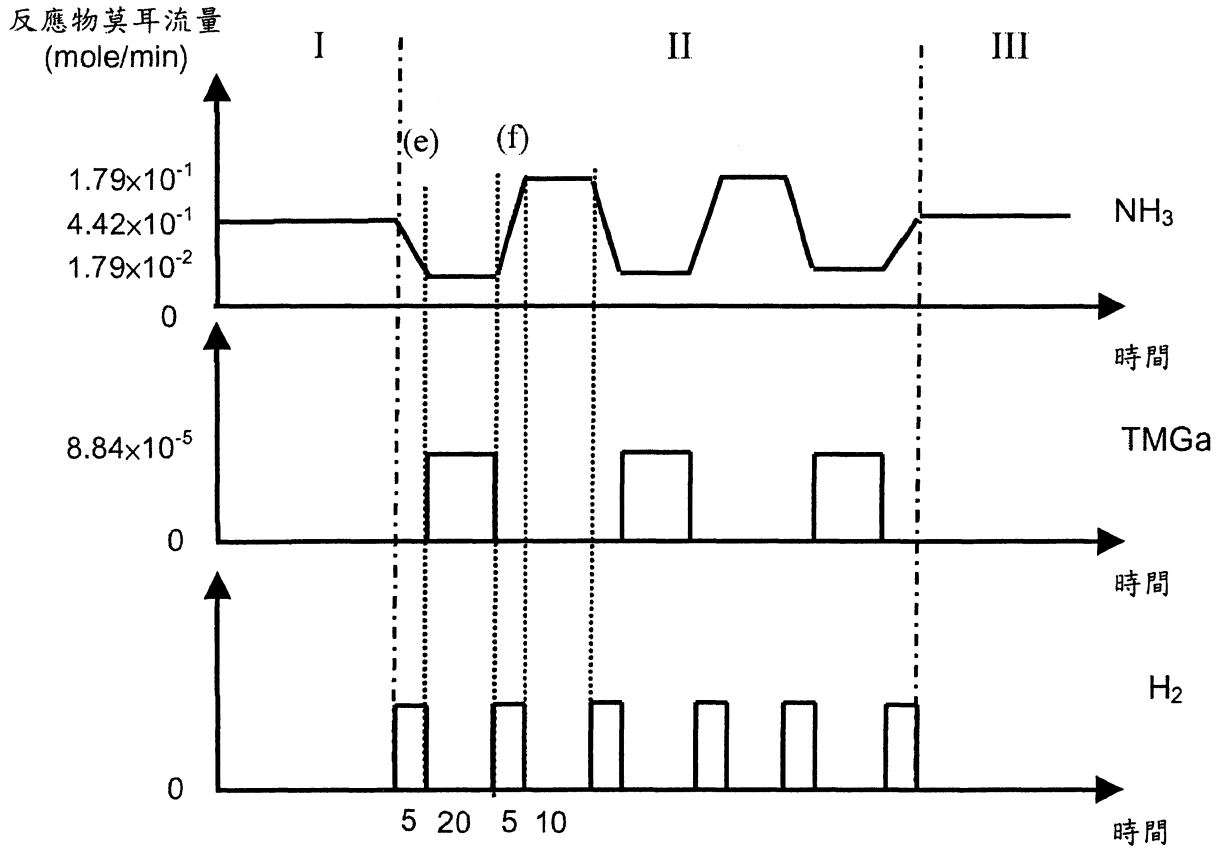
第3圖



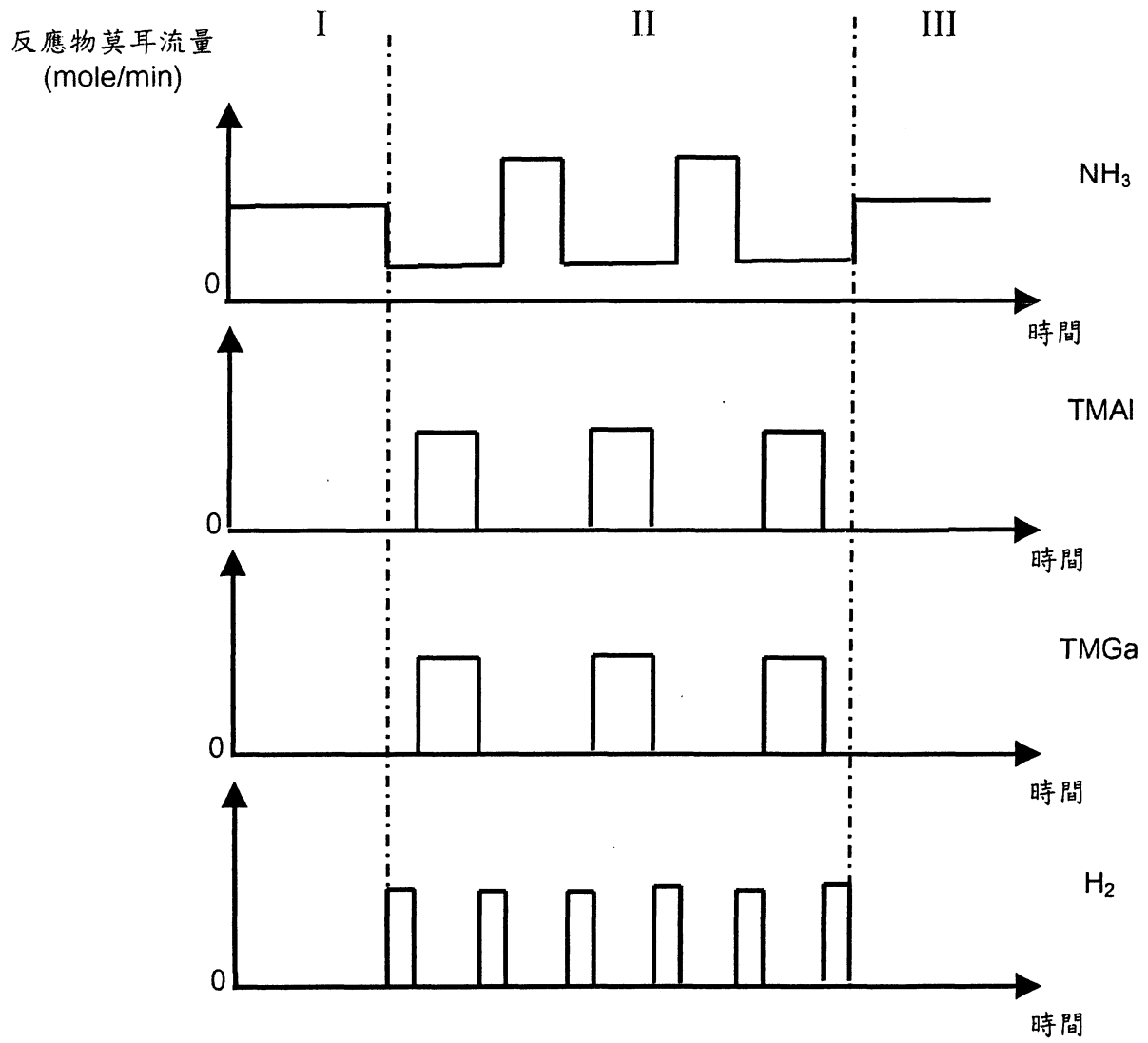
第 4 圖



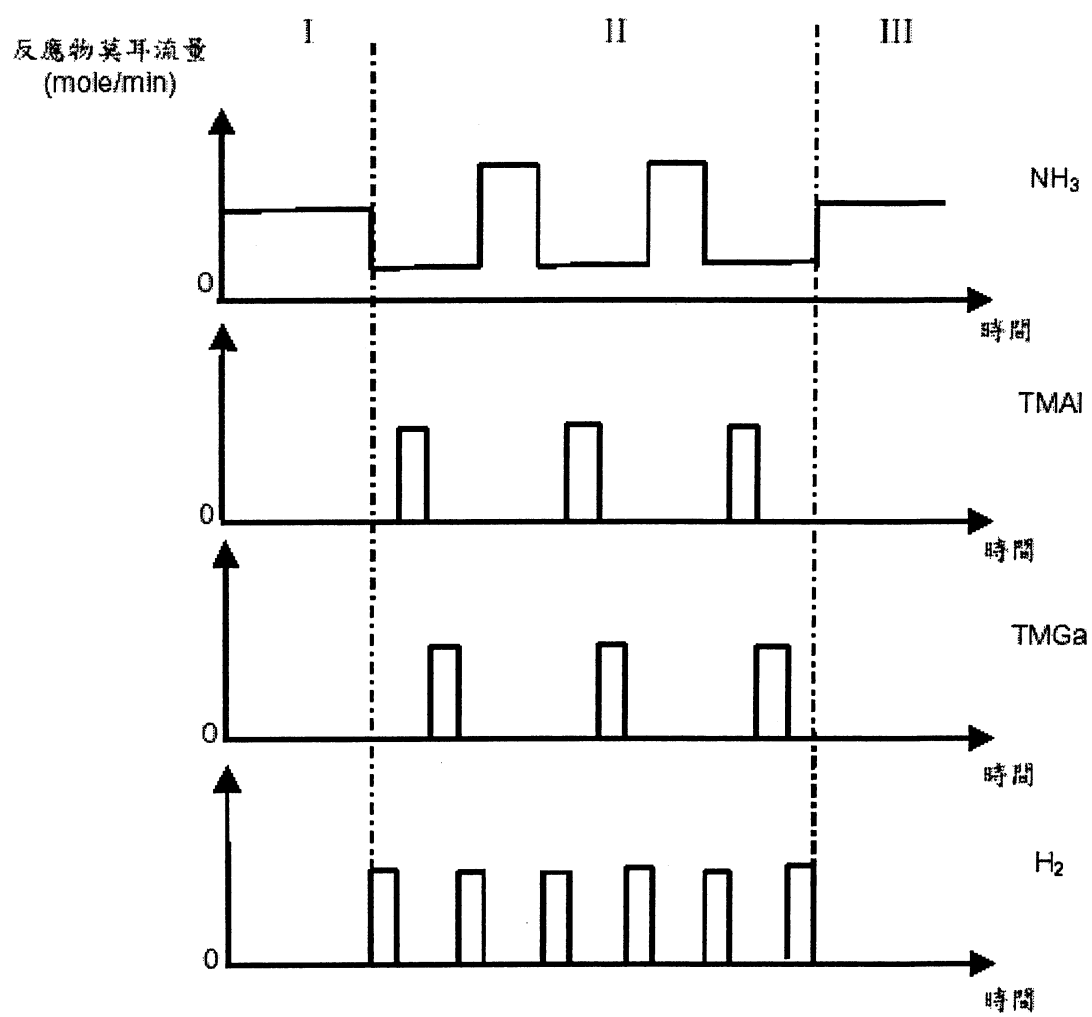
第 5 圖



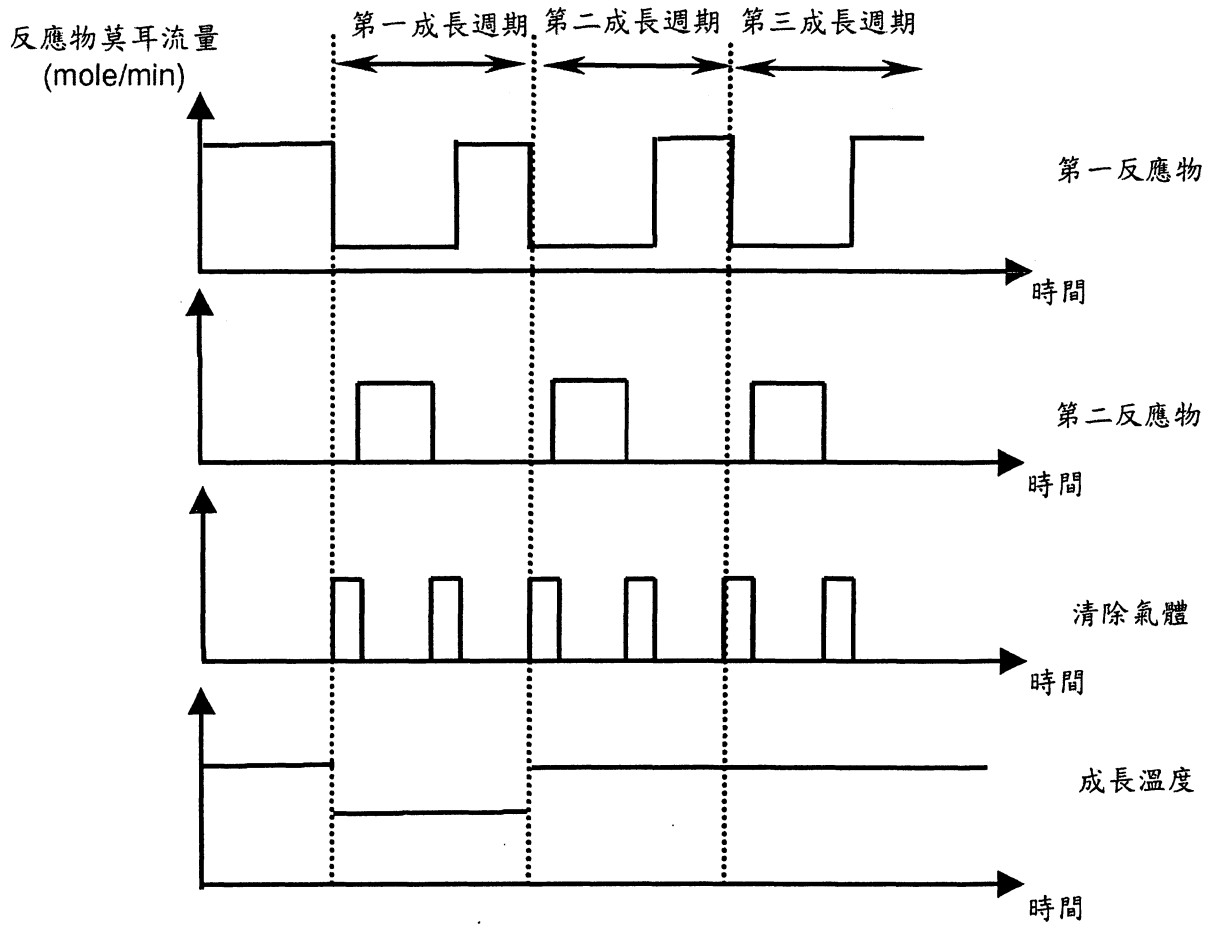
第 6 圖



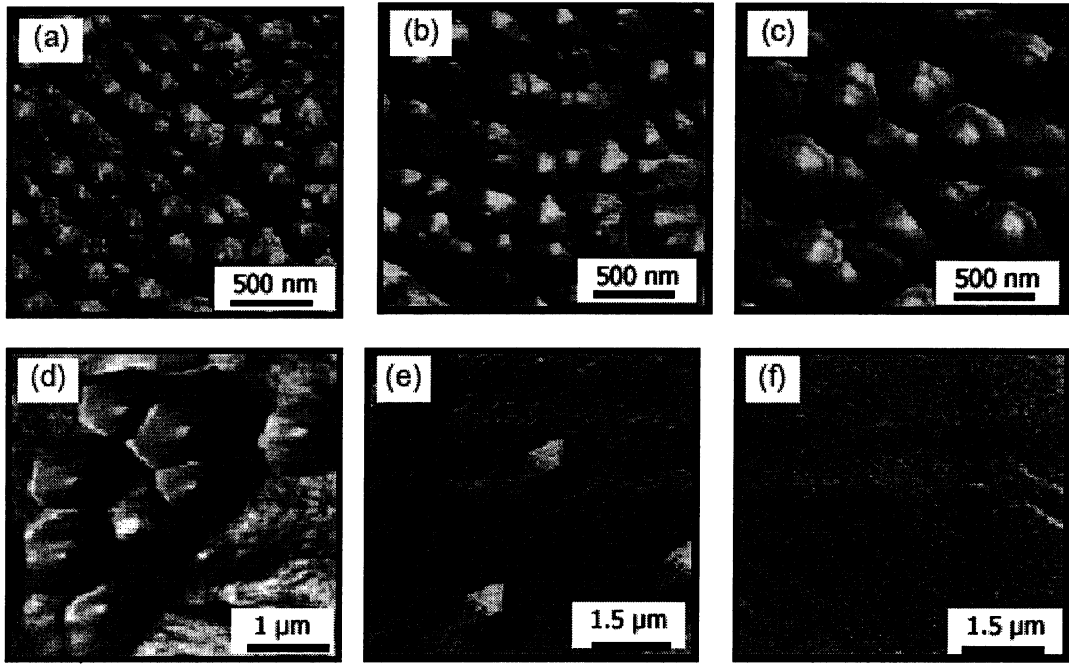
第 7 圖



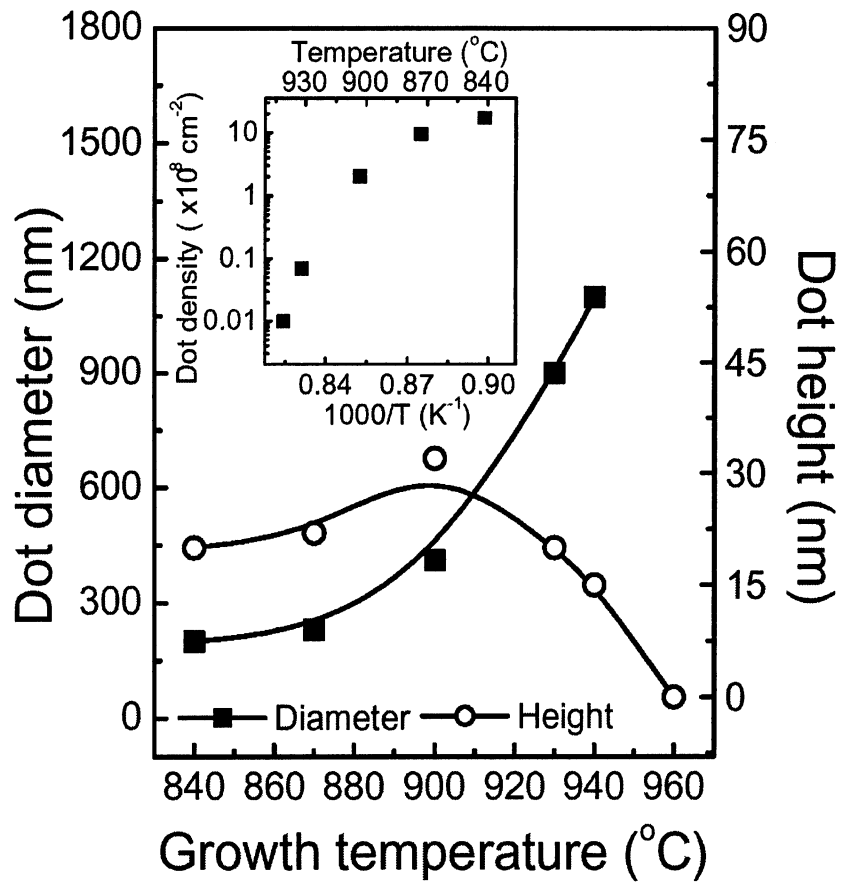
第 8 圖



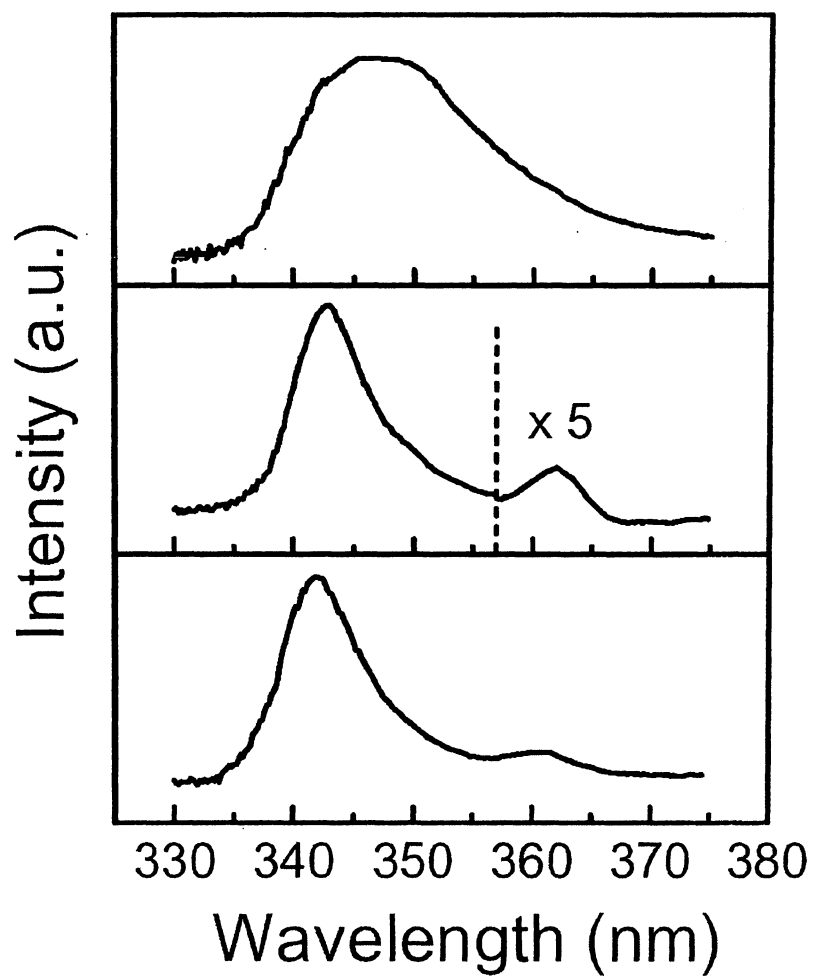
第9圖



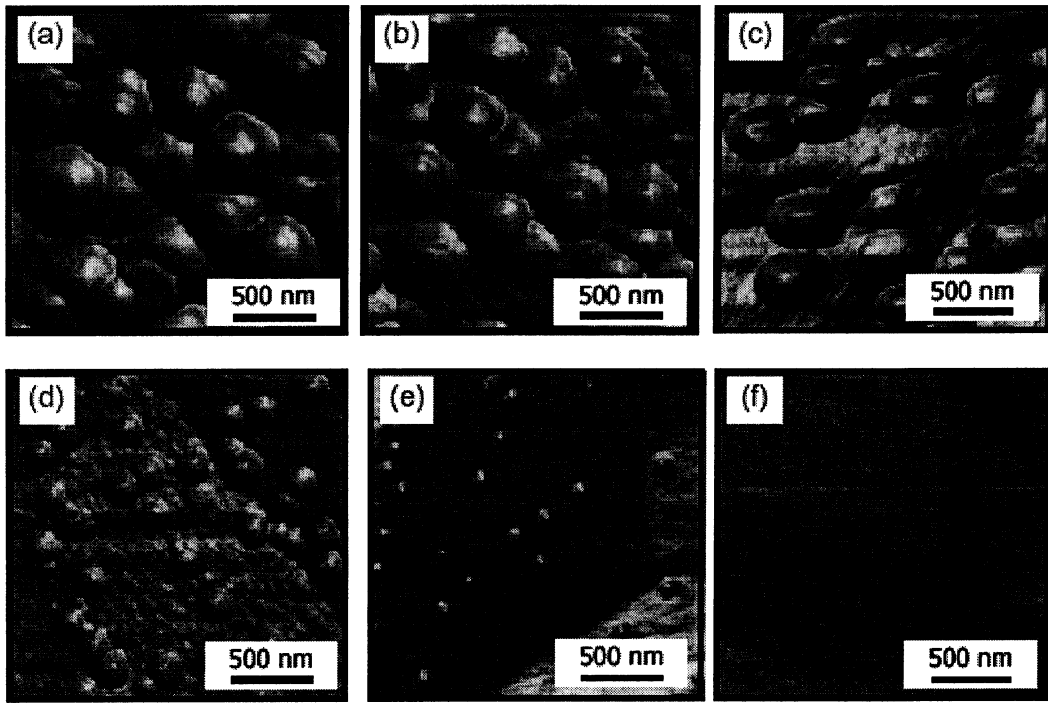
第 10 圖



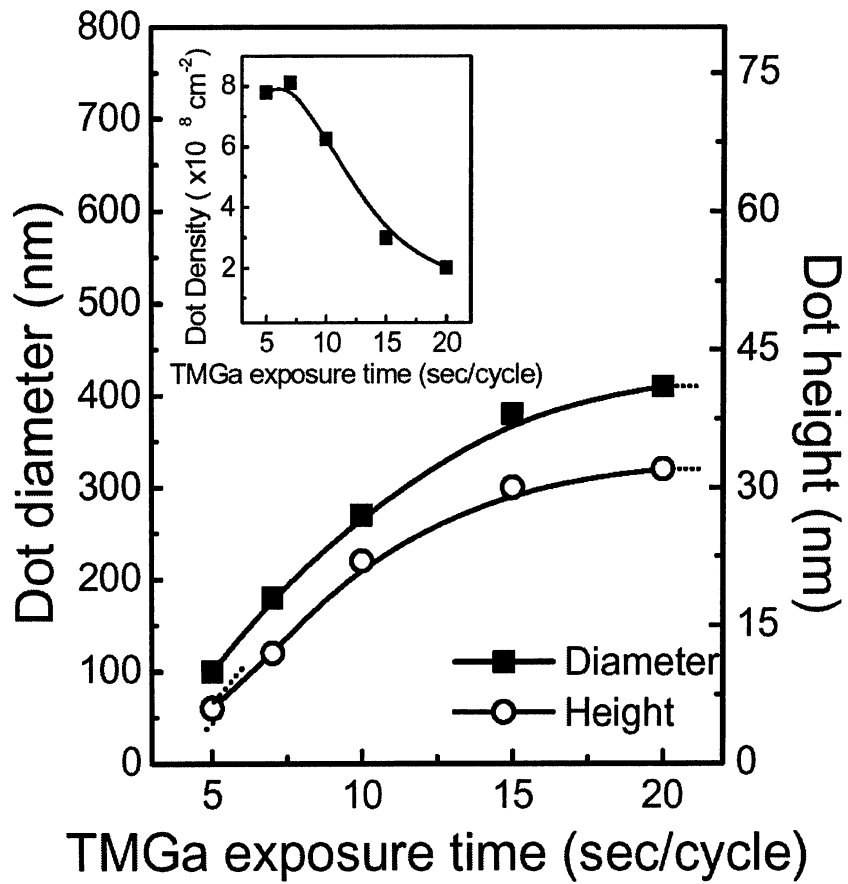
第 11 圖



第 12 圖



第 13 圖



第 14 圖



密度高品質奈米粒程序圖。

第 10 圖 為根據本發明之不同成長溫度之氮化鎵奈米粒，其原子力顯微鏡影像圖：(a) 840, (b) 870, (c) 900, (d) 930, (e) 940 及 (f) 960°C。

第 11 圖 為根據本發明之氮化鎵奈米粒，其直徑、高度與成長溫度關係圖，其中插圖所示為奈米粒密度與成長溫度關係圖。

第 12 圖 為根據本發明之氮化鎵奈米粒，分別於 (a) 840°C, (b) 900°C 及 (c) 960°C 成長溫度下之室溫顯微光螢光光譜圖。

第 13 圖 為根據本發明之不同 TMGa 反應物通入，於不同時間下之氮化鎵奈米粒原子力顯微鏡影像圖：(a) 20, (b) 15, (c) 10, (d) 7, (e) 5 及 (f) 0 秒。

第 14 圖 為根據本發明之氮化鎵奈米粒，其直徑、高度與 TMGa 反應物通入時間關係圖，其中插圖所示為奈米粒密度與 TMGa 反應物通入時間關係圖。

主要元件之代表符號

01 型態 A

02 型態 B

03 型態 C

04 a 軸

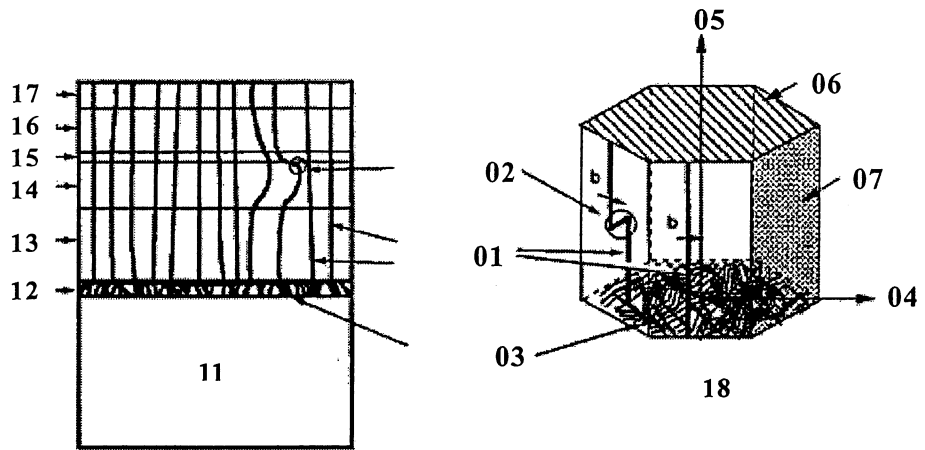
05 c 軸

06 (0001) 平面

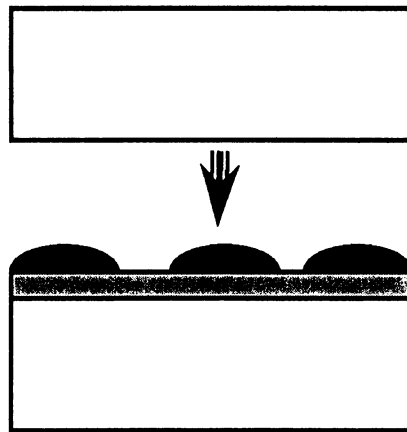
07 (1100) 平面

- 1 基板
- 2 緩衝層
- 3 清除氣體
- 4 第一反應物
- 5 第二反應物
- 6 島狀物
- 7 奈米粒
- 11 藍寶石(0001)基板
- 12 緩衝層
- 13 n-GaN
- 14 n-AlGa_N 鍍層
- 15 GaN 活性層
- 16 P-AlGa_N 鍍層
- 17 P-GaN 接觸層
- 18 纖維鋅礦

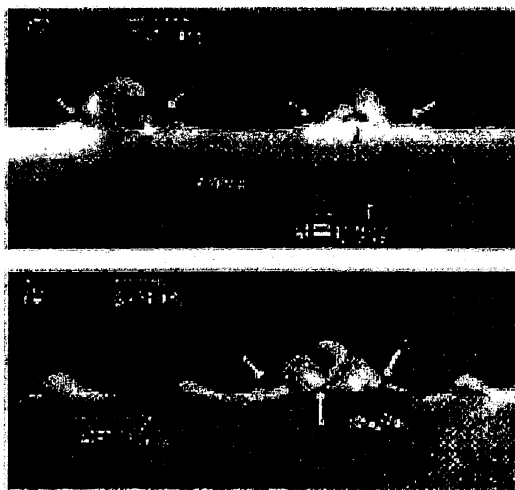
拾壹、圖式：



第 1 圖



第 2 圖

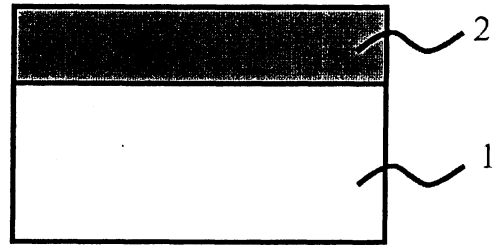


第3圖

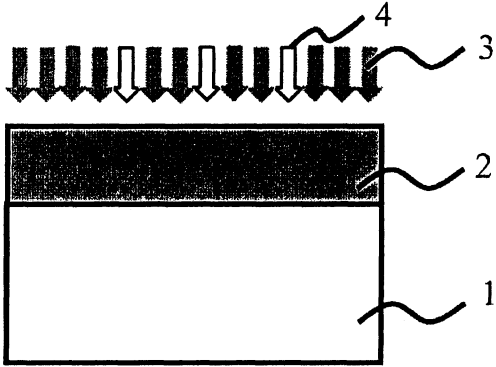
(a)



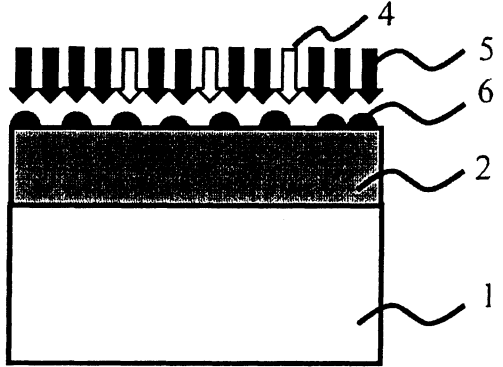
(b)



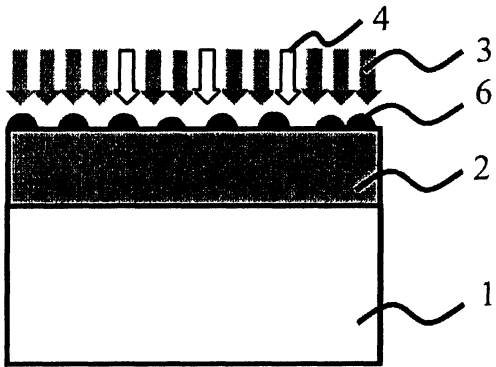
(c)



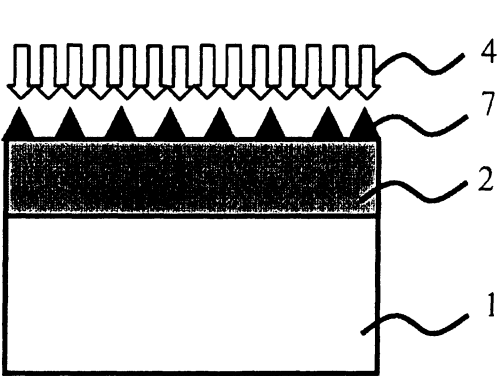
(d)



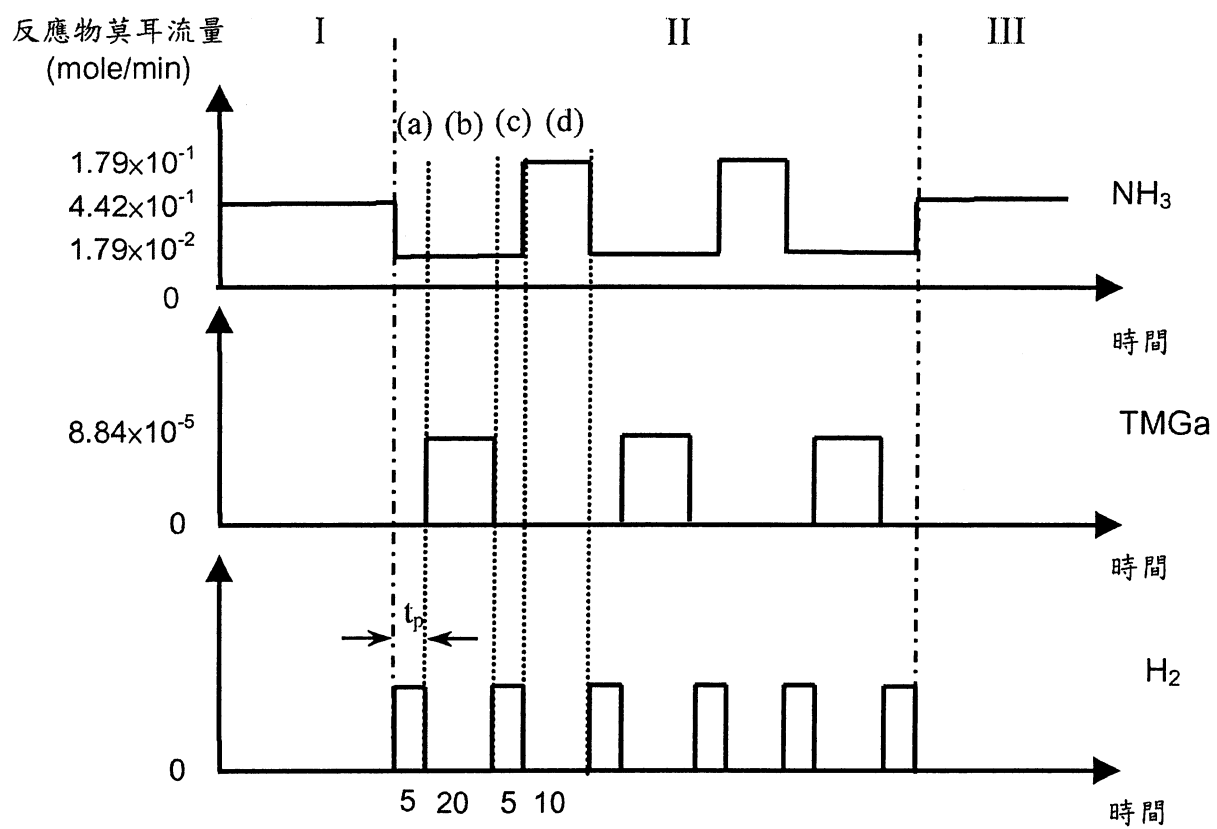
(e)



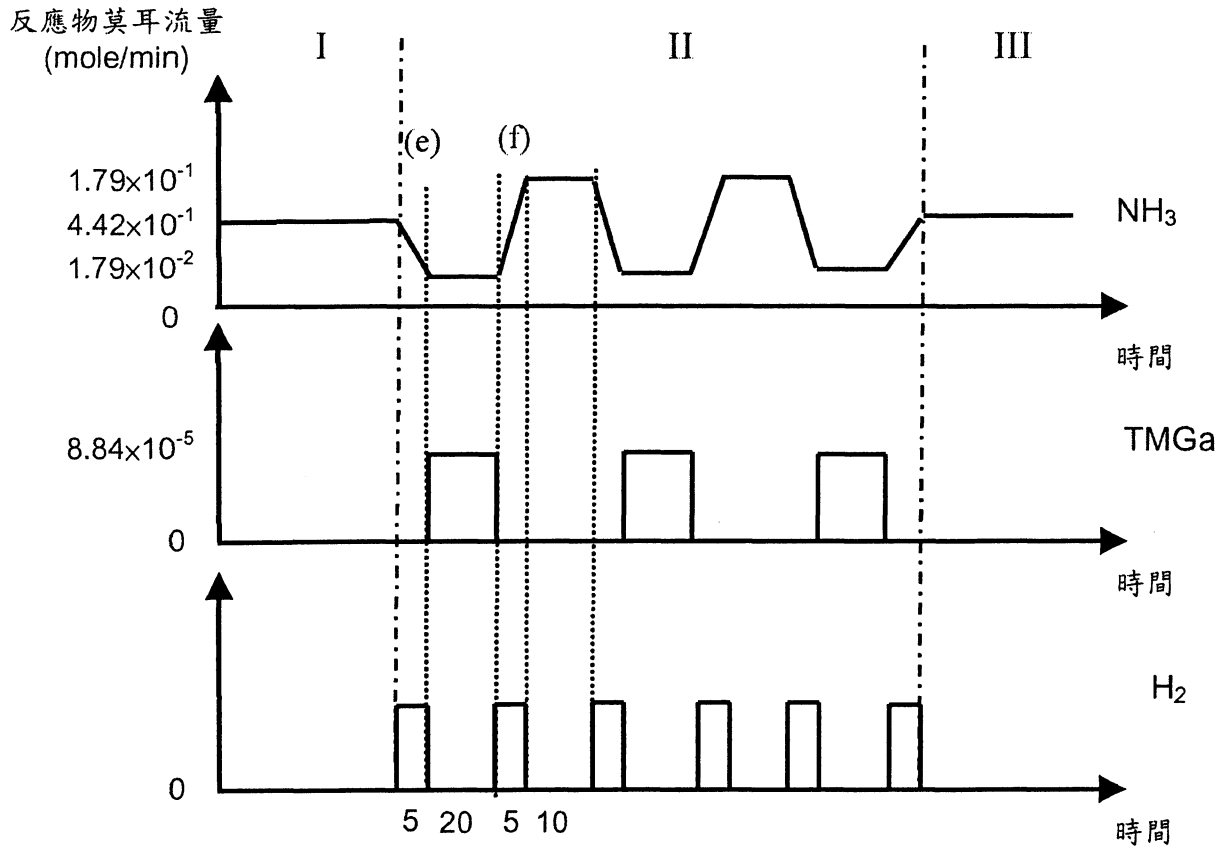
(f)



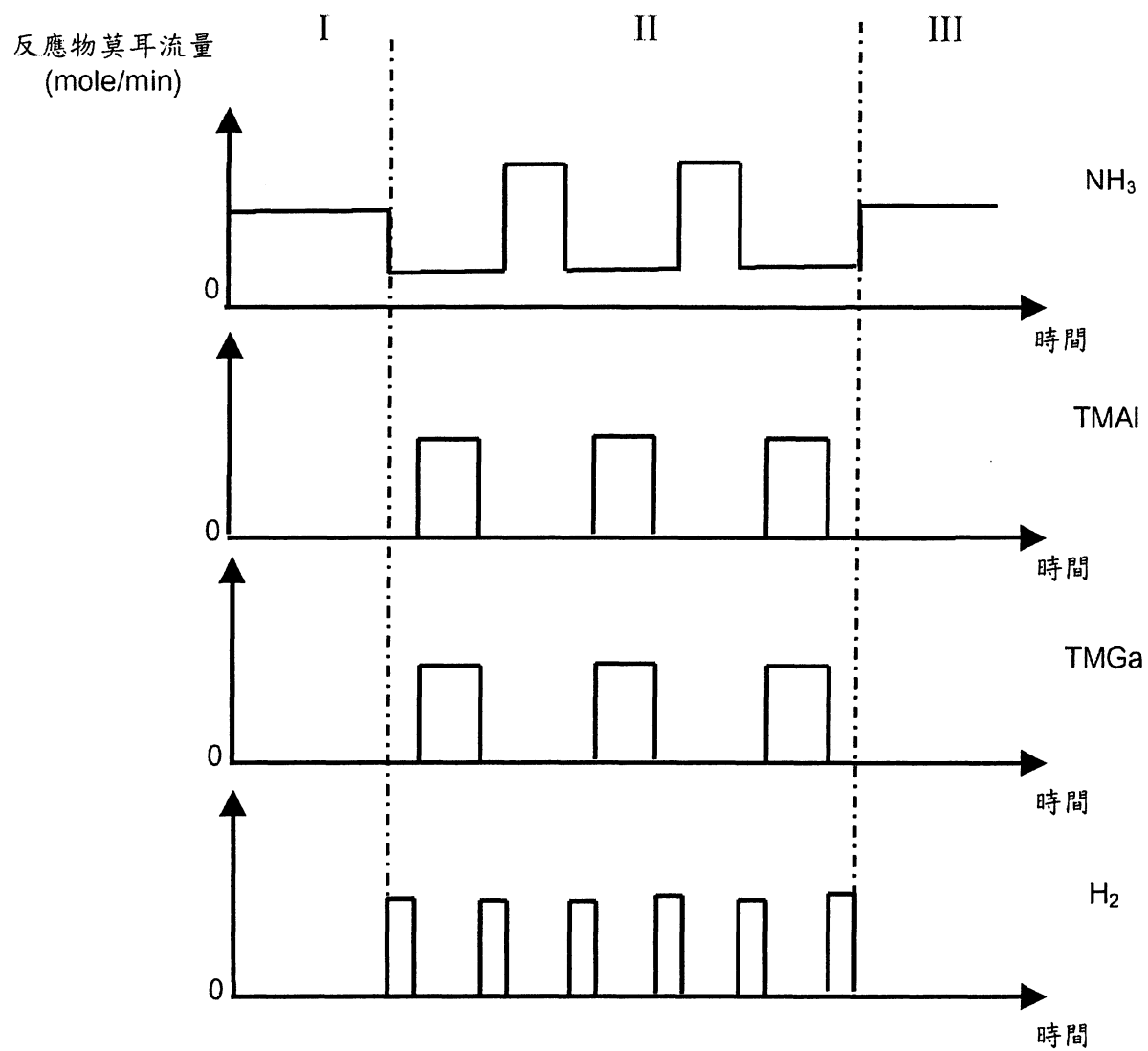
第 4 圖



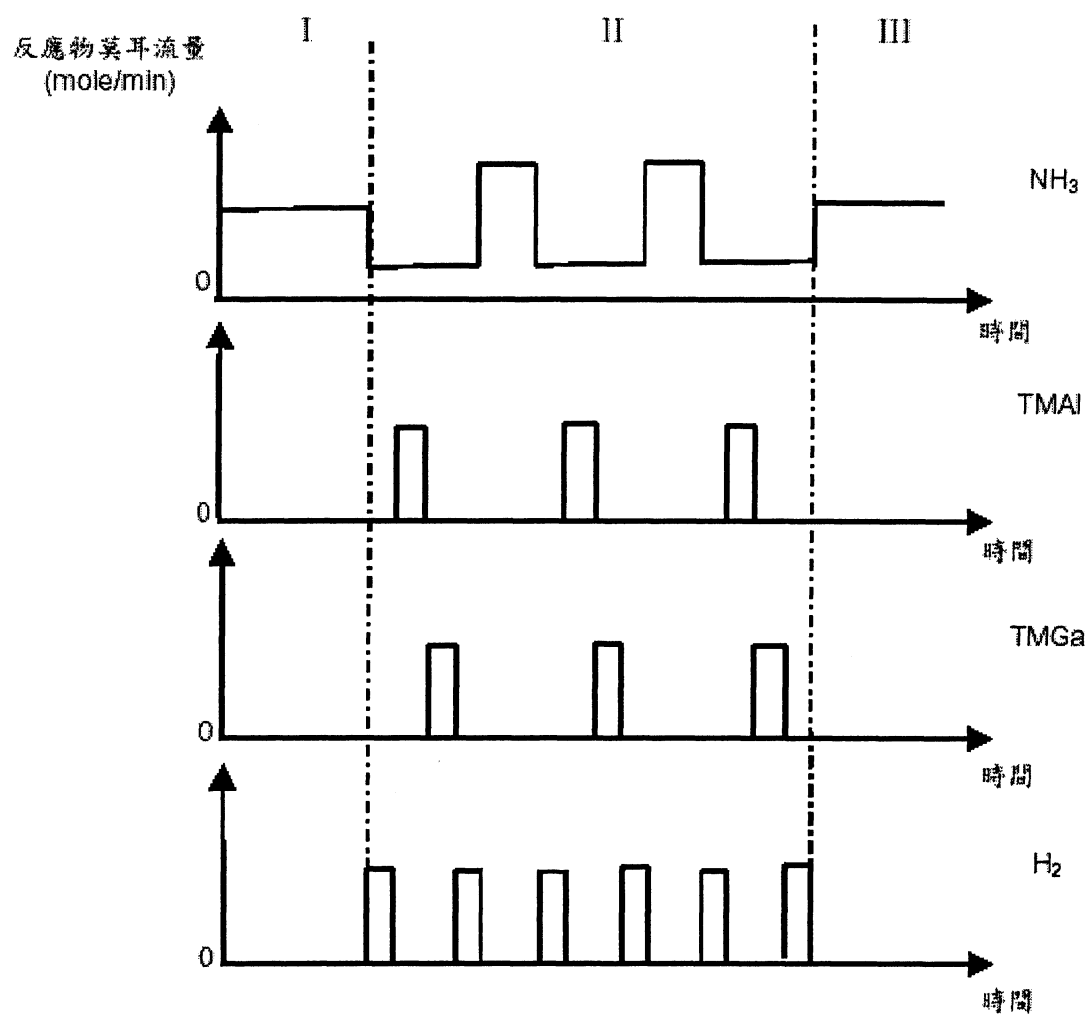
第 5 圖



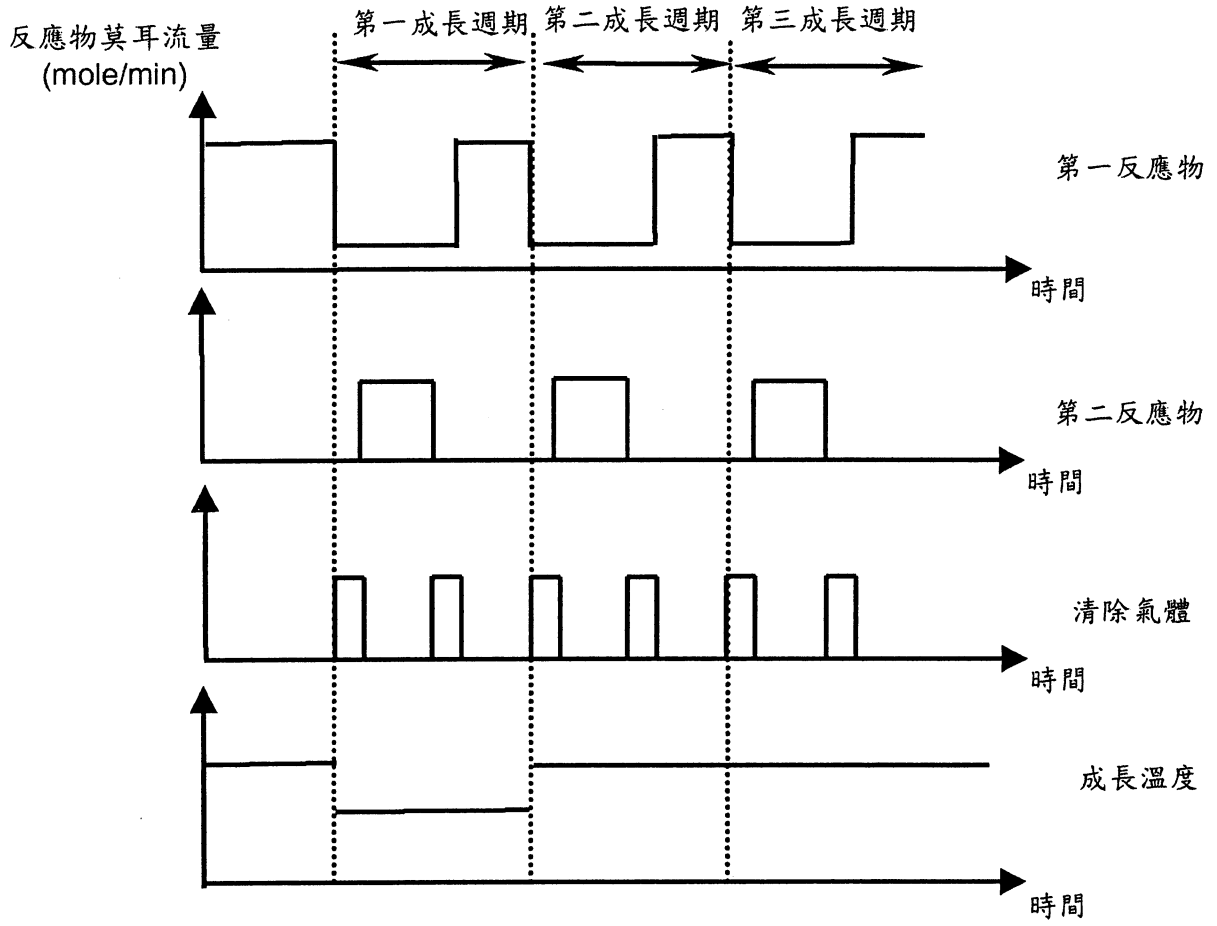
第 6 圖



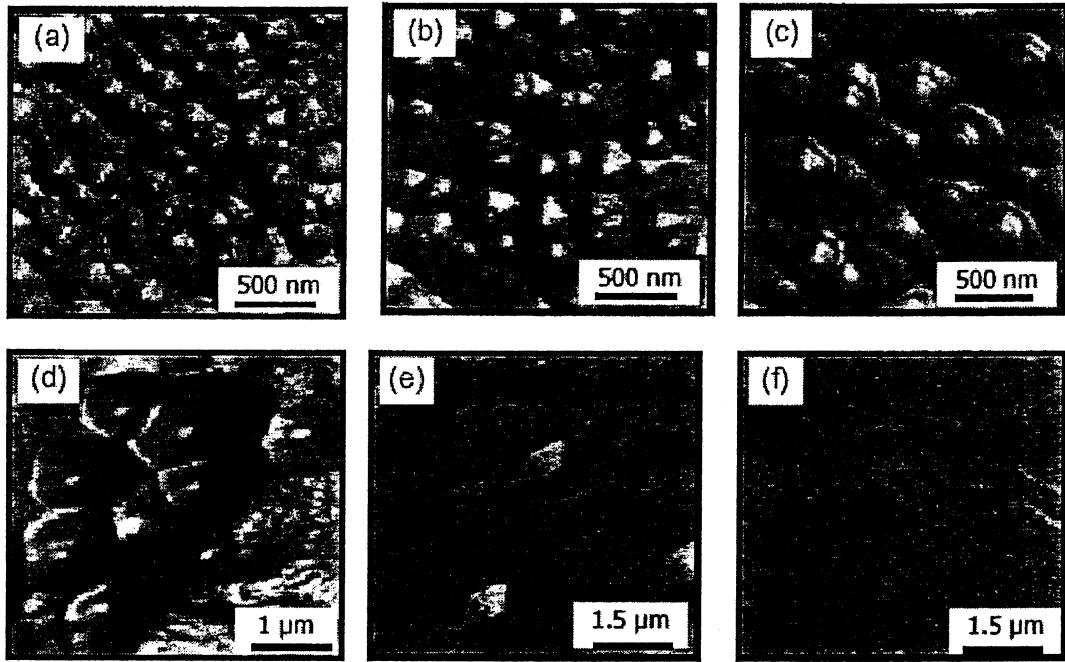
第7圖



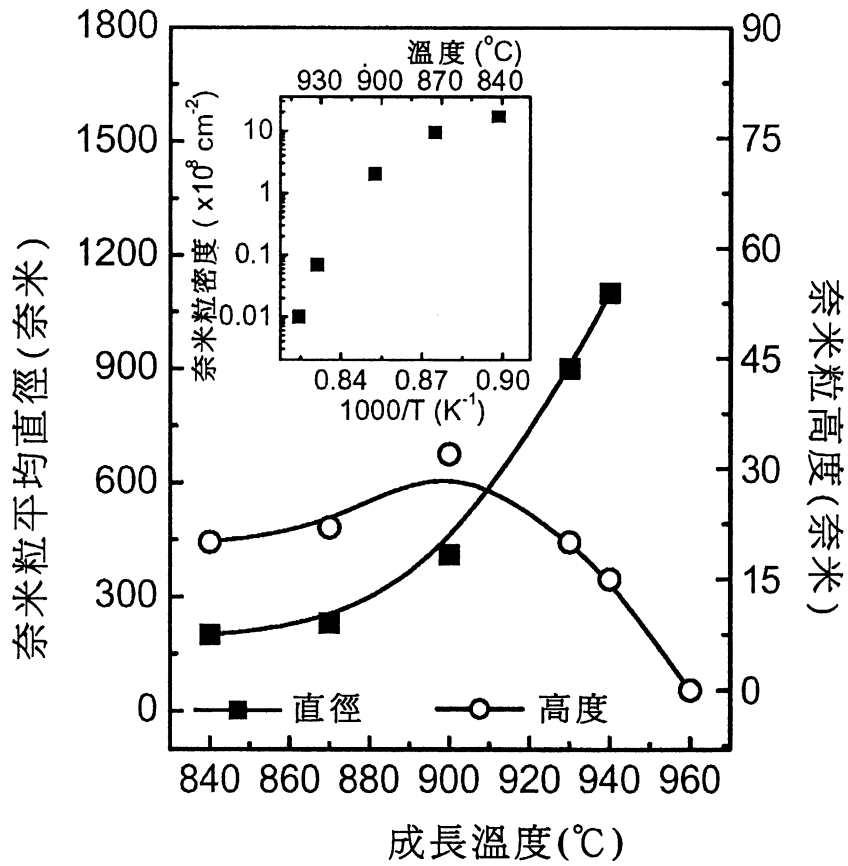
第 8 圖



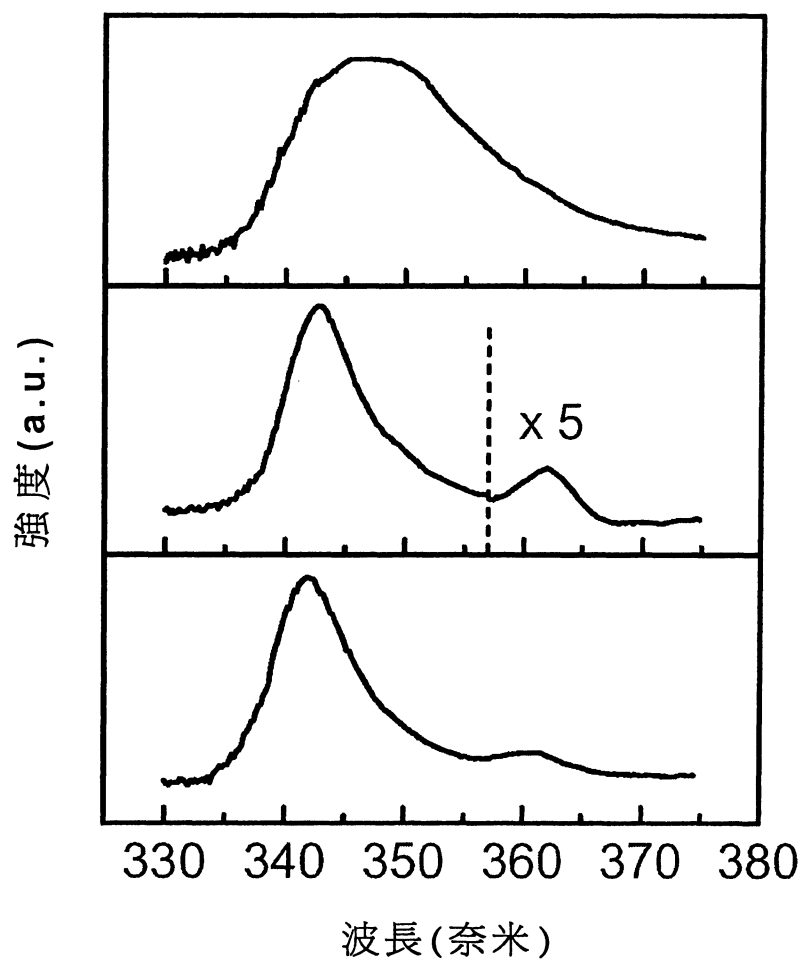
第9圖



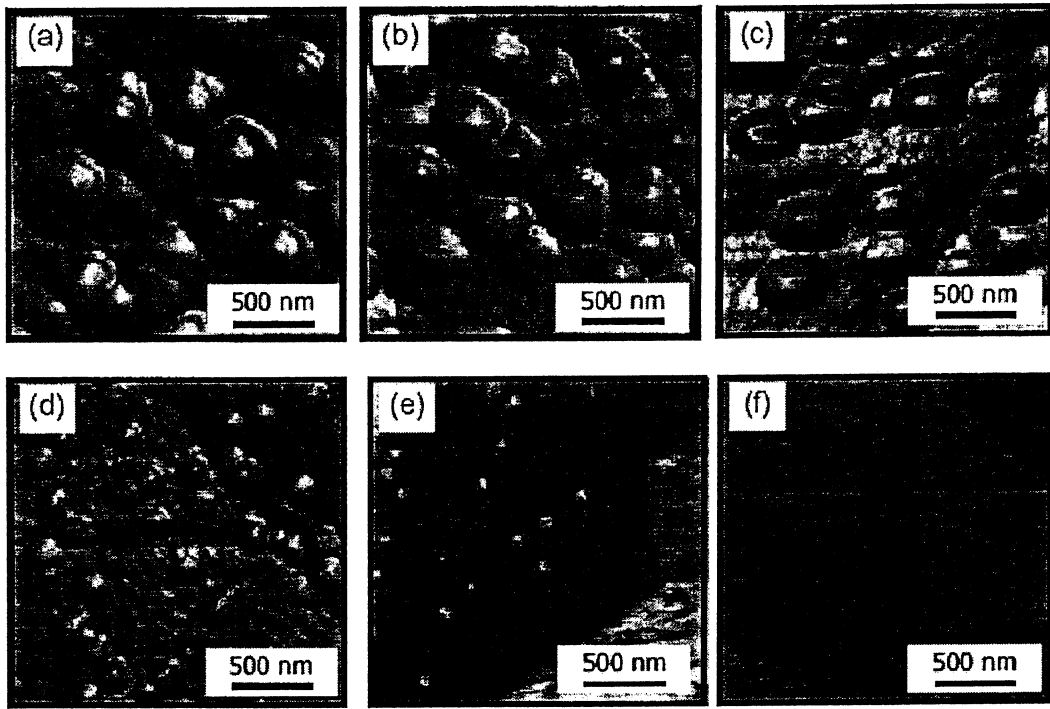
第 10 圖



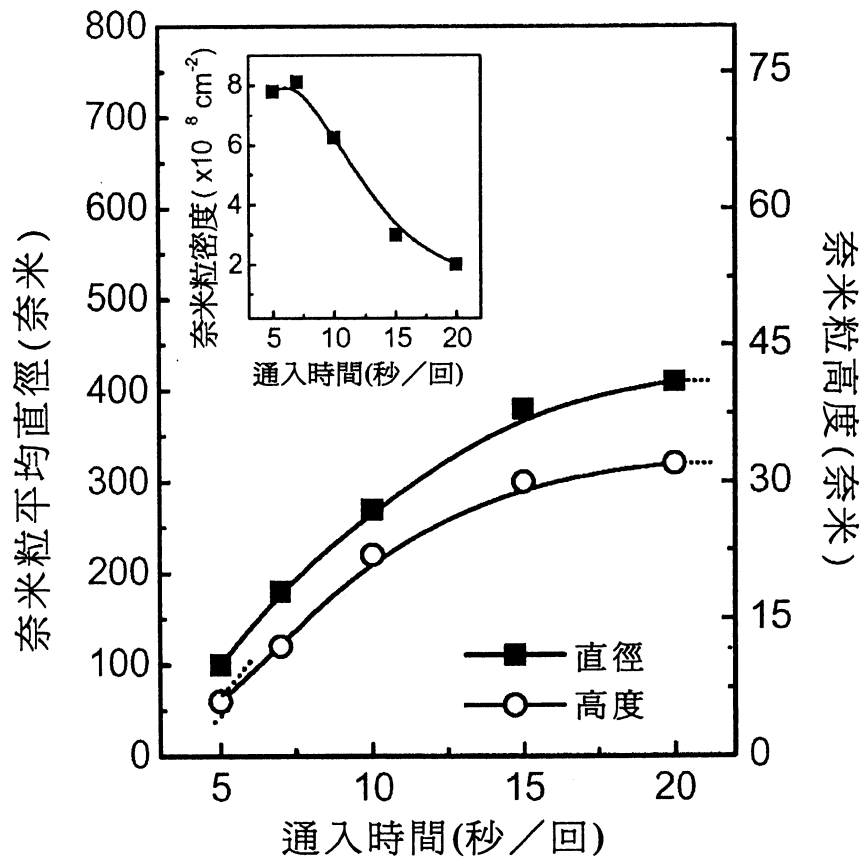
第 11 圖



第 12 圖



第 13 圖



第 14 圖