



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201712891 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：105122161

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 13 日

(51)Int. Cl.：

H01L33/08 (2010.01)

H01L33/16 (2010.01)

H01L33/24 (2010.01)

(30)優先權：2015/07/13

英國

1512231.0

2016/01/05

英國

1600164.6

(71)申請人：卡亞奈米公司 (挪威) CRAYONANO AS (NO)

挪威

挪威科技大學 (挪威) NORWEGIAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND
TECHNOLOGY (NTNU) (NO)

挪威

(72)發明人：迪爾拉吉 達撒 L DHEERAJ, DASA L. (NO)；金東哲 KIM, DONG CHUL (KR)；

費南 伯強恩 歐夫 M (NO)；威曼 海爾吉 WEMAN, HELGE (CH)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：9 共 51 頁

(54)名稱

裝置

DEVICE

(57)摘要

一種發光二極體裝置，其包含：於石墨基板上生長之複數個奈米線或奈米錐，該等奈米線或奈米錐具有 p-n 或 p-i-n 接面，與該石墨基板電接觸之第一電極；與該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部接觸之光反射層，該光反射層視需要充當第二電極；視需要，與該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部電接觸之第二電極，該第二電極在該光反射層不充當電極之情況下係必不可少的；其中該等奈米線或奈米錐包含至少一個 III-V 族化合物半導體；且其中在使用中，光係自該裝置以大體上與該光反射層相對之方向發射。

A light emitting diode device comprising: a plurality of nanowires or nanopyrramids grown on a graphitic substrate, said nanowires or nanopyrramids having a p-n or p-i-n junction, a first electrode in electrical contact with said graphitic substrate; a light reflective layer in contact with the top of at least a portion of said nanowires or nanopyrramids, said light reflective layer optionally acting as a second electrode; optionally a second electrode in electrical contact with the top of at least a portion of said nanowires or nanopyrramids, said second electrode being essential where said light reflective layer does not act as an electrode; wherein said nanowires or nanopyrramids comprise at least one group III-V compound semiconductor; and wherein in use light is emitted from said device in a direction substantially opposite to said light reflective layer.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1 . . . 支撐件
- 2 . . . 中間層
- 3 . . . 石墨烯層
- 4 . . . 奈米線
- 5 . . . 填充劑
- 7 . . . 遮罩
- 8 . . . 基座
- 9 . . . 焊料層
- 10 . . . 電極
- 13 . . . 導電墊

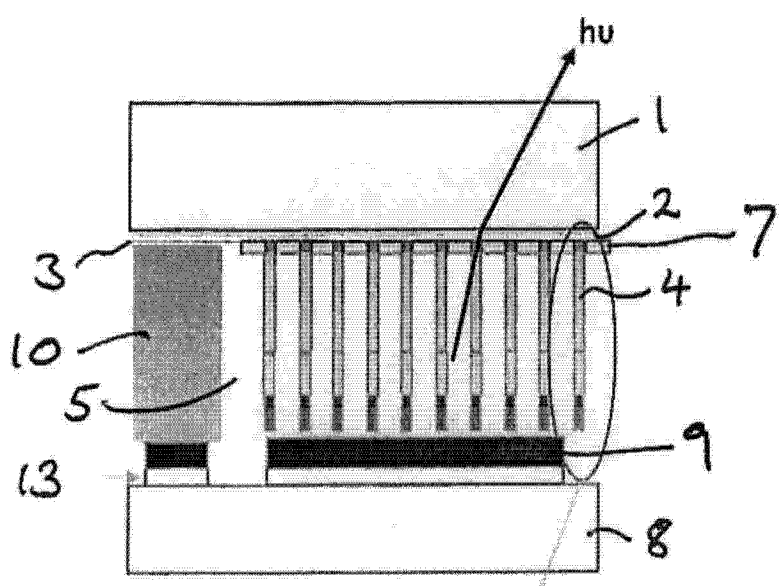


圖 1

發明摘要

※ 申請案號：105122161

※ 申請日：105/07/13

※IPC 分類：*H01L 33/08* (2010.01)

H01L 33/16 (2010.01)

H01L 33/24 (2010.01)

【發明名稱】

裝置

DEVICE

【中文】

一種發光二極體裝置，其包含：

於石墨基板上生長之複數個奈米線或奈米錐，該等奈米線或奈米錐具有p-n或p-i-n接面，

與該石墨基板電接觸之第一電極；

與該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部接觸之光反射層，該光反射層視需要充當第二電極；

視需要，與該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部電接觸之第二電極，該第二電極在該光反射層不充當電極之情況下係必不可少的；

其中該等奈米線或奈米錐包含至少一個III-V族化合物半導體；且其中在使用中，光係自該裝置以大體上與該光反射層相對之方向發射。

【英文】

A light emitting diode device comprising:

a plurality of nanowires or nanopyramids grown on a graphitic substrate, said nanowires or nanopyramids having a p-n or p-i-n junction,

a first electrode in electrical contact with said graphitic substrate;

a light reflective layer in contact with the top of at least a portion of said nanowires or nanopyramids, said light reflective layer optionally acting as a second electrode;

optionally a second electrode in electrical contact with the top of at least a portion of said nanowires or nanopyramids, said second electrode being essential where said light reflective layer does not act as an electrode;

wherein said nanowires or nanopyramids comprise at least one group III-V compound semiconductor; and wherein in use light is emitted from said device in a direction substantially opposite to said light reflective layer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|----|------|
| 1 | 支撐件 |
| 2 | 中間層 |
| 3 | 石墨烯層 |
| 4 | 奈米線 |
| 5 | 填充劑 |
| 7 | 遮罩 |
| 8 | 基座 |
| 9 | 焊料層 |
| 10 | 電極 |
| 13 | 導電墊 |

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

裝置

DEVICE

本發明涉及薄石墨層作為用於生長奈米線或奈米錐之透明基板之用途，該等奈米線或奈米錐可形成LED及光偵測器，例如，用於可見光或UV光譜中的光的發射或偵測之LED及光偵測器(特定言之，UV LED及UV光偵測器)。該等奈米線或奈米錐可設有導電及理想反射性頂部接觸電極材料以實現覆晶配置。

【先前技術】

近幾年來，隨著奈米技術變為重要工程規則，對半導體奈米結晶(諸如，奈米線及奈米錐)之興趣愈加強烈。已發現奈米線(一些作者亦稱為奈米鬚、奈米棒、奈米柱、奈米管柱等)於各種電裝置(諸如感測器、太陽能電池及發光二極體(LED))中之重要應用。

本發明涉及(特定言之)分別發射及偵測紫外線(UV)光譜中的光的LED及光偵測器。該UV光可歸類為三個不同波長類型：UV-A：315至400 nm，UV-B：280至315，及UV-C：100至280 nm。

UV-C光(尤其深UV (250至280 nm))之應用包括水及空氣純化，及藉由通過直接攻擊DNA的方式消滅細菌、病毒、原生動物及其他微生物以進行表面消毒。深UV消毒亦於化學選擇上提供許多有利之處。深UV消毒不可過量且不產生副產物、毒素或揮發性有機化合物。深UV光非常適用於處理對化學消毒劑變得極具抗性之微生物，因為其等無法對深UV輻射發展免疫力。

在衛生領域中，深UV光可有助於消毒醫學工具或消滅致命病毒(諸如H1N1及埃博拉(Ebola))。在食品加工中，UV光可有助於增加食品之儲架壽命。UV光發射器可應用於消費性電子產品(諸如淨水器、空氣淨化器、牙刷消毒器及其他衛浴產品)中。

當前UV發射器係通常基於昂貴、能量效率低下、體積龐大、易碎且難以處理掉之水銀燈。開發於UV區中發射(尤其於UV-C區中發射)之可靠且經濟之LED(其亦最難達成)將頗受關注。

小尺寸及低電力消耗、較長操作壽命、較少維護、環境友好及容易處理使得UV LED相較於水銀燈之類似物成為更具吸引力之解決方案。

UV LED通常使用III族氮化物半導體薄膜，尤其使用富Al之氮化物材料來製備。併入結構中之Al含量越高，則可達成之光之波長越深。若干研究組已證實使用AlGa_N、AlInGa_N及AlN製造基於薄膜之LED。然而，迄今為止，達成之最大外部量子效率(EQE)係針對UV-B及UV-C LED而言分別係介於2至6%之間及約1% [Kneissl, Semiconductor Sci and Tech. 26 (2011) 014036]。

製造UV LED (特定言之，基於AlGa_N、AlInGa_N及AlN薄膜之導致極低EQE之UV LED)中仍有許多問題。難以於可發生奈米線生長之習知支撐件(諸如藍寶石或矽)上生長高品質AlGa_N薄膜。製造具有與AlGa_N極相近之晶格匹配之AlN基板係昂貴的且缺乏大尺寸AlN晶圓。根據吾人之知識，最大可獲得之晶圓係1.5"晶圓且在265 nm下透明度為約60%。

為用作UV發射器，採用對UV光透明之電極材料可能亦為必要的。常見電極材料氧化銦錫(ITO)係對深UV區不透明的。仍有其他問題，諸如藍寶石基板/空氣界面處之較大內反射，其導致經反射之深UV光於LED內部之較大吸收。因此，藍寶石作為用於UV LED之基板

係不理想的。因此，本發明係關於基於與半導體材料之薄膜相對之奈米線或奈米錐之UV LED。

然而，UV奈米線(NW) LED已於文章Zhao, Scientific Reports 5, (2015) 8332中提出，該文章討論於Si上生長之氮極性AlGa_N NW，其等係深UV發射器。應注意用於奈米線生長之方法要求Ga_N NW桿(stem)於Si支撐件上生長。儘管基於此等NW之LED之內部量子效率(IQE)相較於基於薄膜之LED得到改善，但EQE因矽基板及頂部接觸件吸收所發射之光而仍較低。另外，此研究中所生長之奈米線被隨機定位，從而導致NW之組成及尺寸之不均勻性，從而減小裝置之性能。

理想地，本發明者尋求較佳基於AlGa_N、Al_N或AlInGa_N奈米線或奈米錐之UV LED。基於AlGa_N或AlInGa_N奈米線或奈米錐之材料係最適用於實現涵蓋整個UV-A、UV-B及UV-C帶之LED之材料。

因此，本發明者提出涉及奈米線(NW)或奈米錐(NP)於石墨基板(諸如石墨烯)上之生長之解決方案。特定言之，本發明者考慮使Al_N/AlGa_N/AlInGa_N NW或NP於石墨烯上生長。石墨烯既充當基板亦充當接觸NW之透明且導電之接觸件。由於石墨烯跨所有UV波長及(特定言之)對UV-C波長區透明，因此石墨烯可用作用於基於NW或NP之UV LED裝置之底部接觸件。此外，本發明者已知曉較佳裝置設計涉及覆晶設計，其中底部石墨接觸件/基板係用作LED之發射側，因為其改善光提取(light extraction)效率。

另外，需要較高載子注入效率以獲得LED之較高外部量子效率(EQE)。然而，隨著AlGa_N合金中之Al組成增加而增加之鎂受體之電離能使得難以於具有較高Al含量之AlGa_N合金中獲得較高空穴濃度。為獲得較高空穴注入效率(尤其在由高Al組成之包覆層中)，本發明者已設計許多可個別或一起使用之對策。

奈米線於石墨烯上之生長係非新穎的。於WO2012/080252中，有對使用分子束磊晶(MBE)使半導體奈米線於石墨烯基板上生長之討論。WO2013/104723涉及於‘252揭示內容上之改善，其中石墨烯頂部接觸件應用在於石墨烯上生長之NW上。然而，此等前述文獻未涉及UV LED覆晶。最近，本發明者已描述於石墨烯上生長之核殼奈米線(WO2013/190128)。

US 2011/0254034描述於可見光區中發射之奈米結構化LED。該裝置包含具有一組自基板凸出之奈米線之奈米結構化LED。該等奈米線具有p-i-n接面且各奈米線之頂部部分經亦可充當電極之光反射接觸層覆蓋。當在電極與光反射接觸層之間施加電壓時，光產生於奈米線內。

然而，之前無人考慮基於於石墨烯上生長之奈米線(NW)或奈米錐(NP)之LED覆晶。

【發明內容】

因此，自一個態樣可見，本發明提供一種發光二極體裝置，其包含：

於石墨基板上生長之複數個奈米線或奈米錐，該等奈米線或奈米錐具有p-n或p-i-n接面，

與該石墨基板電接觸之第一電極；

與該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部接觸之第二電極，其視需要呈光反射層之形式；

其中該等奈米線或奈米錐包含至少一個III-V族化合物半導體。在使用中，光較佳以大體上平行於奈米線之生長方向但與奈米線之生長方向相對之方向發射。

自另一態樣可見，本發明提供一種發光二極體裝置，其包含：

於石墨基板上(較佳通過該石墨基板上之可選空穴圖案化遮罩之

空穴)生長之複數個奈米線或奈米錐，該等奈米線或奈米錐具有p-n或p-i-n介面，

與該石墨基板電接觸之第一電極；

與該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部接觸或與第二電極接觸之光反射層，該第二電極與該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部電接觸，該光反射層視需要充當第二電極；

與該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部電接觸之第二電極，該第二電極在該光反射層不充當電極之情況下係必不可少的；

其中該等奈米線或奈米錐包含至少一個III-V族化合物半導體；且其中在使用中，光係自該裝置以大體上與該光反射層相對之方向發射。

自另一態樣可見，本發明提供一種發光二極體裝置，其包含：

於石墨基板上(較佳通過該石墨基板上之可選空穴圖案化遮罩之空穴)生長之複數個奈米線或奈米錐，該等奈米線或奈米錐具有p-n或p-i-n介面，

與該石墨基板電接觸之第一電極；

與該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部接觸之光反射層，該光反射層視需要充當第二電極；

與該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部電接觸之第二電極，該第二電極在該光反射層不充當電極之情況下係必不可少的；

其中該等奈米線或奈米錐包含至少一個III-V族化合物半導體；且其中在使用中，光係自該裝置以大體上與該光反射層相對之方向發射。

自另一態樣可見，本發明提供一種包含複數個磊晶生長於石墨基板上之III-V族化合物半導體奈米線或奈米錐之奈米結構化LED；其中

該等奈米線或奈米錐中之各者自基板凸出且各奈米線或奈米錐包含p-n或p-i-n-介面；

該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部部分係經光反射或透明接觸層覆蓋以形成與奈米線或奈米錐組接觸之至少一個接觸件；

電極係與該石墨基板電接觸；

該光反射或透明接觸層係經由該等奈米線或奈米錐與該第一電極電接觸。

自另一態樣可見，本發明提供如上文作為LED定義之LED裝置之用途，特定言之，於光譜之UV區中之用途。

在第二實施例中，本發明係關於光偵測器。相比於發射光，本發明之裝置可更適用於吸收光且接著產生光電流並因此偵測光。

因此，自另一態樣可見，本發明提供一種光偵測器裝置，其包含：

於石墨基板上生長之複數個奈米線或奈米錐，該等奈米線或奈米錐具有p-n或p-i-n-介面，

與該石墨基板電接觸之第一電極；

與該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部接觸之第二電極，其視需要呈光反射層之形式；

其中該等奈米線或奈米錐包含至少一個III-V族化合物半導體；且其中在使用中，光被吸收於該裝置中。

自另一態樣可見，本發明提供一種奈米結構化光偵測器，其包含於石墨基板上磊晶生長之複數個III-V族化合物半導體奈米線或奈米錐；其中

該複數個奈米線或奈米錐中之各者自基板凸出且各奈米線或奈米錐包含p-n-或p-i-n-介面；

各奈米線或奈米錐或來自該複數個奈米線或奈米錐之至少一組

奈米線或奈米錐之頂部部分係經透明接觸層覆蓋以形成與奈米線或奈米錐組接觸之至少一個接觸件；

電極係與該石墨基板電接觸；

該透明接觸層係經由該等奈米線或奈米錐中之p-n或p-i-n-接面與該第一電極電接觸。

自另一態樣可見，本發明提供如上文作為光偵測器定義之光偵測器裝置之用途，特定言之，於光譜之UV區中之用途。

定義

III-V族化合物半導體意謂包含至少一種來自III族之元素及至少一種來自V族之元素之半導體。可能存在不止一種來自各族之元素，例如AlGa_xN_{1-x} (即，三元化合物)、AlInGa_{1-x-y}N_{x+y} (即，四元化合物)等等。名稱Al(In)Ga_xN_{1-x}意謂AlGa_xN_{1-x}或AlInGa_{1-x-y}N_{x+y}，即，In的存在係可選的。括號中指示之任何元素可存在或可不存在。

術語奈米線在本文中用於描述具有奈米大小之固體線狀結構。奈米線較佳在奈米線之大部分(例如，其長度之至少75%)上具有均勻直徑。術語奈米線意欲涵蓋奈米棒、奈米柱、奈米管柱或奈米鬚之使用，其等中之一些可具有錐形端結構。該等奈米線可謂基本上呈一維形式，且其等寬度或直徑呈奈米大小且其等長度通常在幾百nm至幾μm之範圍內。理想地，該奈米線直徑係介於50與500 nm之間，然而，該直徑可超過幾微米(稱為微米線)。

理想地，該奈米線之底部及該奈米線之頂部之直徑應保持大約相同(例如，於彼此之20%內)。

術語奈米錐係指固體錐體型結構。術語錐體在本文中用於定義具有底部之結構，其側面逐漸變細成通常位於底部中心上方之單一點。將知曉單一頂點可呈倒角。該等奈米錐可具有多面，諸如3至8個面或4至7個面。因此，該等奈米錐之底部可為正方形、五邊形、六邊

形、七邊形、八邊形等等。當該等面自底部逐漸變細成中心點時(因此形成三角形面)，形成錐體。該等三角形面通常以(1-101個)或(1-102個)平面終止。具有(1-101個)小面之三角形側表面可收斂於單一點之尖端或可在收斂於尖端前形成新的小面((1-102個)平面)。在一些情況下，該等奈米錐係以其頂部以{0001}平面終止而經縮短。底部本身在開始逐漸變細以形成錐體結構之前可包含均勻橫截面之一部分。該底部之厚度可因此高達200 nm(諸如50 nm)。

該等奈米錐之底部之直徑跨其最寬點可為50及500 nm。該等奈米錐之高度可為200 nm至幾微米，諸如長度為400 nm至1微米。

將知曉基板攜載複數個奈米線或奈米錐。此可稱為奈米線或奈米錐之陣列。

用於基板或可能之頂部接觸件之石墨層係由石墨烯或其衍生物之單層或多層組成之薄膜。術語石墨烯係指呈蜂巢形晶體結構之 sp^2 鍵結之碳原子之平面片。石墨烯之衍生物係彼等具有表面修飾者。例如，氫原子可結合至石墨烯表面以形成石墨烷。具有結合至該表面之氧原子連同碳原子及氫原子之石墨烯稱為氧化石墨烯。該表面修飾亦可能藉由化學摻雜或氧/氫或氦電漿處理進行。

術語磊晶(epitaxy)來自希臘詞根epi(意謂「在...上」)及taxis意謂「以有序之方式」。奈米線或奈米錐之原子配置係基於基板之晶體結構。其係此項技術中熟習使用之術語。磊晶生長於本文中意謂模擬基板之定向之奈米線或奈米錐之基板上生長。

選擇性區域生長(SAG)係用於生長經定位之奈米線或奈米錐之最有前景之方法。此方法不同於金屬觸媒輔助氣液固(VLS)方法，其中金屬觸媒充當用於生長奈米線或奈米錐之成核位置。生長奈米線或奈米錐之其他無觸媒方法係自我組裝、自發MBE生長等等，其中奈米線或奈米錐於隨機位置中成核。此等方法使奈米線或奈米錐之長度及直

徑產生巨大波動。

SAG方法通常需要於基板上設有具有奈米空穴圖案之遮罩。奈米線或奈米錐於基板上之圖案化遮罩之空穴中成核。此產生奈米線或奈米錐之均勻尺寸及預定位置。

術語遮罩係指直接沈積於石墨層上之遮罩材料。理想地，該遮罩材料應在LED之情況下不吸收所發射之光(其可為可見光、UV-A、UV-B或UV-C)或在光偵測器之情況下不吸收感興趣之入射光。該遮罩亦應係不導電的。該遮罩可含有一或更多種材料，其包含 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 TiO_2 、 W_2O_3 等等。接著，該遮罩材料中之空穴圖案可使用電子束微影術或奈米壓模微影術及乾法或濕法蝕刻來製備。

MBE係於結晶基板上形成沈積物之方法。該MBE方法係藉由在真空中加熱結晶基板以便賦能於該基板之晶格結構來進行。然後，原子或分子質量束定向至該基板之表面上。上文使用之術語元素意欲涵蓋具有該元素之原子、分子或離子之應用。當定向原子或分子到達該基板之表面時，定向原子或分子遭遇如下文詳細描述之該基板之賦能晶格結構。隨著時間推移，進入之原子形成奈米線或奈米錐。

亦稱為金屬有機化學氣相沈積(MOCVD)之金屬有機氣相磊晶(MOVPE)係用於在結晶基板上形成沈積物之MBE之替代方法。在MOVPE之情況下，沈積材料係以金屬有機前驅物之形式提供，該等金屬有機前驅物一經到達高溫基板時分解，從而於基板表面上留下原子。另外，此方法需要載氣(通常係 H_2 及/或 N_2)以跨該基板表面輸送沈積材料(原子/分子)。此等原子與其他原子反應以於該基板表面上形成磊晶層。謹慎選擇沈積參數使得形成奈米線或奈米錐。

術語SPSL係指短週期超晶格。

將知曉奈米線或奈米錐具有p-n或p-i-n接面。接面之定向無關緊要(即，該接面可為n-i-p或n-p或p-i-n或p-n)。在大多數情況下，較佳

首先生長n型層，接著生長i(若使用)及p型層。

【實施方式】

本發明涉及呈覆晶配置之LED或呈覆晶配置之光偵測器。雖然本發明主要針對於LED進行描述，但讀者將知曉基本上相同裝置可用作光偵測器。另外，雖然本發明較佳涉及UV光之發射及偵測，但該裝置亦可適用於電磁光譜之其他區域(特定言之，可見光區)中。

本發明之裝置包含具有於石墨基板上生長之複數個奈米線或奈米錐之奈米結構LED。各奈米線或奈米錐自基板凸出且此等大體上包含p-n或p-i-n接面。為保持完整，一些奈米線或奈米錐可能出於一些原因而不含p-n或p-i-n接面。本發明係關於其中希望使所有奈米線或奈米錐均含有必要接面之裝置，但涵蓋其中一些奈米線或奈米錐可能不含此接面之裝置。理想地，所有奈米線或奈米錐均含有必要接面。

各奈米線或奈米錐之頂部部分可設有光反射層。此可僅接觸該等奈米線或奈米錐之頂部或涵蓋該等奈米線或奈米錐之頂部部分。該光反射層亦可充當用於裝置之頂部接觸電極或或者可提供單獨電極。若提供電極，則光反射層可與第二電極電接觸，該第二電極係與該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部電接觸。

亦提供通過導電石墨基板與各奈米線或奈米錐之底端部分電接觸之電極。因此存在經由頂部電極之電路，該頂部電極係經由該等奈米線或奈米錐中之p-n或p-i-n-接面與另一電極電接觸。

當在該等電極間施加正向電壓時，光(較佳係UV光)係產生於奈米線或奈米錐中之活性區中，裝置作為LED進行工作。

當在該等電極間施加反向電壓並曝露於光(較佳係UV光)時，奈米線或奈米錐中之活性區吸收光並將其轉化為光電流，裝置作為光偵測器進行工作。

讓奈米線或奈米錐磊晶生長會對成型材料提供均勻性，其可增

強各種成品性質(例如，機械、光學或電性質)。

磊晶奈米線或奈米錐可自固體、氣體或液體前驅物生長。因為基板充當種晶，所以經沈積之奈米線或奈米錐可呈現與基板之晶格結構及/或定向類似之晶格結構及/或定向。此不同於一些其他使多晶或非晶薄膜均勻沈積於單晶基板上之薄膜沈積方法。

用於奈米線或奈米錐生長之基板

用於生長奈米線或奈米錐之基板係石墨基板，更特定言之，其係石墨烯。如本文使用，術語石墨烯係指密集堆積成蜂巢形(六邊形)晶格之 sp^2 鍵結之碳原子之平面片。此石墨基板之厚度應較佳不超過20 nm。理想地，其應含有不超過10層石墨烯或其衍生物，較佳不超過5層(其稱為幾層石墨烯)。尤佳地，其係石墨烯之一個原子厚度平面片。

石墨之結晶或「薄片」形式由許多堆疊在一起之石墨烯片(即，超過10片)組成。因此石墨基板意謂形成自一或複數個石墨烯片之石墨基板。

若基板之厚度一般而言係20 nm或以下則較佳。石墨烯片堆疊以形成具有0.335 nm之平面間距之石墨。石墨基板較佳包含僅一些此等層且可理想地厚度小於10 nm。甚至更佳地，該石墨基板之厚度可為5 nm或以下。該基板之面積一般而言不受限制。此可為與 0.5 mm^2 一樣多或以上，例如，多達 5 mm^2 或以上(諸如多達 10 cm^2)。因此，該基板之面積僅受實際情況限制。

在一較佳實施例中，該基板係剝落自凝析石墨(Kish graphite)(單晶石墨)之層壓基板或係高度有序之熱解石墨(HOPG)。石墨烯亦可藉由昇華方法於SiC上生長，或藉由自我組裝方法於基板(諸如Si或Ge)上生長。石墨烯可甚至藉由MBE於此等基板上直接生長。

或者，該基板可藉由使用化學氣相沈積(CVD)方法於Ni薄膜或Cu

箔上生長。該基板可為於由(例如) Cu、Ni或Pt製成之金屬薄膜或箔上之CVD生長之石墨烯基板。

此等CVD生長之石墨層可藉由蝕刻或藉由電化學層離方法自金屬箔(諸如Ni或Cu薄膜)化學剝落。然後，將剝落後之石墨層轉移並沈積至支撐載體以用於奈米線或奈米錐生長。在剝落及轉移期間，可使用電子束阻劑或光阻劑以支撐薄石墨烯層。此等支撐材料可在沈積後藉由丙酮輕易移除。

雖然若使用未經修飾之石墨基板則較佳，但該石墨基板之表面可經修飾。例如，其可經氫、氧、氮、NO₂之電漿或其等組合處理。基板之氧化可增強奈米線或奈米錐成核。亦可較佳地是，預先處理該基板例如以於奈米線或奈米錐生長前確保純度。使用強酸(諸如HF或BOE)之處理係一種選擇。基板可用異丙醇、丙酮或n-甲基-2-吡咯啉酮清洗以消除表面雜質。

經清潔之石墨表面可藉由摻雜加以進一步修飾。摻雜物原子或分子可充當用於生長奈米線或奈米錐之種子。FeCl₃、AuCl₃或GaCl₃之溶液可用於摻雜步驟中。

石墨層(更較佳係石墨烯)因其等優異之光學、電、熱及機械性質而廣為人知。其等極薄但極牢固、輕、可撓及不可滲透。最重要地，在本發明中，其等係高度導電及導熱且透明。相較於目前商業上使用之其他透明導體(諸如ITO、ZnO/Ag/ZnO、摻Al之ZnO及TiO₂/Ag/TiO₂)，已證實石墨烯更透明(在波長為200至400 nm之感興趣UV光譜範圍中，透射率為~ 98%)且導電性更佳(針對1 nm厚度，片電阻< 1000 Ohm□⁻¹)。

用於基板之支撐件

該石墨基板可需要經支撐以容許奈米線或奈米錐於其上生長。該基板可支撐於任何種類之材料(包括習知半導體基板及透明玻璃)

上。若支撐件係透明的，則較佳使得該基板不阻擋光退出或進入該裝置。

較佳基材之實例包括熔融矽石、熔融石英、熔融氧化鋁、碳化矽或AlN。使用熔融矽石或石英較佳，尤其係熔融矽石。該支撐件應係惰性的。

該支撐件之厚度不重要，只要其發揮支撐該基板之作用且係透明的即可。術語透明在本文中用於意謂該支撐件容許光(特定言之，UV光)透射。特定言之，若該支撐件對UV-B及UV-C光透明則較佳。

理論上，奈米線或奈米錐一經生長，則該支撐件可經移除(例如，藉由蝕刻)或該等奈米線或奈米錐可自該支撐件剝落。若該支撐件經移除或可能經另一支撐件結構替代，則可容許於奈米線或奈米錐生長過程中使用不透明之支撐件。因此，在缺乏支撐件之情況下使用LED係位於本發明之範圍內。然而，若支撐件存在於LED裝置中則係較佳的。

中間層

該石墨基板係以片形式提供且可潛在具有高於所需片電阻之電阻。片電阻係標稱上厚度均勻之薄膜之側向阻力之衡量。為減小片電阻，若於石墨基板與支撐件之間提供中間層則係較佳的。該中間層較佳係六邊形氮化硼(hBN)或可為銀奈米線網路或金屬柵。該中間層可存在於奈米線或奈米錐生長前。

在一替代實施例中，該中間層可於已移除支撐件後施用。因此，NW可生長於攜載於支撐件上之石墨烯層上，然後移除該支撐件且然後將該中間層施用於該石墨烯基板之背面(即，與所生長之奈米線或奈米錐相對)上。

此中間層之存在減小石墨基板之片電阻且因此增強裝置之性能。事實上，已發現使用銀奈米線作為中間層可將石墨烯之片電阻減

小至低至 $16 \text{ ohms}\square^{-1}$ 。

用於減小片電阻之另一選擇係採用兩個或更多個不同之石墨層。雖然因此奈米線或奈米錐於石墨基板之表面上生長，但該裝置可在攜載奈米線或奈米錐之表面之相對面上設有其他石墨層。

同樣，中間層對光(特定言之對UV光及尤其UV-B及UV-C)透明將係重要的。

中間層之厚度並非至關重要，但其發揮減小片電阻之作用，理想地，僅可能薄，以進行其所需功能，且在hBN之情況下，其可為數個單層。因此，該中間層之厚度約與基板層之厚度相同。因此，合適之厚度係10至200 nm(諸如20至100 nm)。

奈米線或奈米錐之生長

為製造具有商業重要性之奈米線或奈米錐，較佳係此等奈米線或奈米錐於基板上磊晶生長。若生長垂直於基板發生則亦係理想的，且因此(理想地)係以[0001] (針對六邊形晶體結構)方向。

本發明者已判定石墨基板上之磊晶生長可能藉由於半導體奈米線或奈米錐中之原子與石墨烯片中之碳原子之間之可能晶格匹配判定。

石墨烯層中之碳碳鍵長度係約0.142 nm。石墨具有六邊形晶體幾何。本發明者先前已知曉石墨可提供其上可生長半導體奈米線或奈米錐之基板，因為生長中之奈米線或奈米錐材料與石墨基板之間之晶格失配可為極低的。

本發明者已知曉由於石墨基板之六邊形對稱性及以[0001]方向生長之具有六邊形晶體結構之奈米線或奈米錐之(0001)平面中之半導體原子之六邊形對稱，因此可於生長中之奈米線或奈米錐與基板之間達成晶格匹配。本文對科學之綜合性闡述可參見WO2013/104723。

不希望受理論之限制，由於石墨層中之碳原子之六邊形對稱

性，及以[111]方向生長之具有立方體晶體結構之奈米線或奈米錐之(111)平面中(或以[0001]結晶方向生長之具有六邊形晶體結構之奈米線或奈米錐之(0001)平面中)之原子之六邊形對稱性，因此當半導體原子放置於石墨基板之碳原子上(理想地，呈六邊形圖案)時，可於石墨基板與半導體之間達成緊密之晶格匹配。此係意外及驚人之發現且可使奈米線或奈米錐於石墨基板上磊晶生長。

如描述於WO2013/104723中之半導體原子之不同六邊形配置可使此等材料之半導體奈米線或奈米錐垂直生長以形成位於基於薄碳之石墨材料之頂部上之獨立奈米線或奈米錐。

在生長中之奈米錐中，三角形面通常以(1-101個)或(1-102個)平面終止。具有(1-101個)小面之三角形側表面可收斂於單一點之尖端或可於收斂於尖端前形成新的小面((1-102個)平面)。在一些情況下，該等奈米錐係以其頂部以{0001}平面終止而經縮短。

雖然於生長中之奈米線或奈米錐與基板之間無晶格失配係理想的，但例如相較於薄膜，奈米線或奈米錐可容納更多之晶格失配。本發明之奈米線或奈米錐可具有與基板多達約10%之晶格失配且磊晶生長仍係可能的。理想地，晶格失配應係7.5%或以下，例如，5%或以下。

就一些諸如六邊形GaN ($a = 3.189 \text{ \AA}$)、六邊形AlN ($a = 3.111 \text{ \AA}$)之半導體而言，晶格失配如此小($< \sim 5\%$)以至於可預期此等半導體奈米線或奈米錐之極佳生長。

奈米線/奈米錐之生長可通過通量比(flux ratio)控制。例如，若採用高V族通量，則促進奈米錐。

本發明中所生長之奈米線之長度可為250 nm至幾微米，例如，高達5微米。較佳地，該等奈米線之長度係至少1微米。在複數個奈米線生長之情況下，若其等全部滿足此等大小要求則較佳。理想地，於

基板上生長之奈米線之至少90%之長度將係至少1微米。較佳地，大體上所有奈米線之長度將係至少1微米。

奈米錐之高度可為250 nm至1微米，諸如高度為400至800 nm，諸如約500 nm。

此外，若所生長之奈米線或奈米錐具有相同大小(例如，至位於彼此之10%內)則較佳。因此，基板上之奈米線或奈米錐之至少90%(較佳係大體上全部)將較佳具有相同直徑及/或相同長度(即，至位於彼此之直徑/長度之10%內)。基本上，因此熟習技工正找尋均勻性及大小大體上相同之奈米線或奈米錐。

奈米線或奈米錐之長度通常藉由生長過程所運行之時間長度控制。較長過程通常導致(遠遠)更長之奈米線或奈米錐。

奈米線通常具有六邊形橫截面形狀。該奈米線可具有25 nm至幾百nm之橫截面直徑(即，其厚度)。如上所述，理想地，該直徑在奈米線之大部分上係恆定的。奈米線直徑可藉由操縱用以製造如下文進一步描述之奈米線之原子之比率加以控制。

此外，奈米線或奈米錐之長度及直徑可受其等形成時之溫度影響。較高之溫度促進高縱橫比(即，較長及/或較薄之奈米線或奈米錐)。直徑亦可藉由操縱遮罩層之奈米空穴開口大小加以控制。熟習技工可操縱生長過程以設計具有所需大小之奈米線或奈米錐。

本發明之奈米線或奈米錐係自至少一種III-V化合物半導體形成。較佳地，該等奈米線或奈米錐由僅視需要如下文討論摻雜之III-V族化合物組成。應注意可能具有不止一種不同III-V族化合物存在，但若所有存在之化合物係III-V族化合物則較佳。

III族元素選擇係B、Al、Ga、In及Tl。本文之較佳選擇係Ga、Al及In。

V族選擇係N、P、As、Sb。全部較佳，尤其係N。

當然，可能使用不止一種來自III族之元素及/或不止一種來自V族之元素。用於奈米線或奈米錐製造之較佳化合物包括AlAs、GaSb、GaP、GaN、AlN、AlGaInN、GaAs、InP、InN、InGaAs、InSb、InAs或AlGaAs。以基於Al、Ga及In之化合物與N之組合最佳。以使用GaN、AlGaInN或AlN更佳。

若奈米線或奈米錐由Ga、Al、In及N (連同如下文討論之任何摻雜原子)組成則最佳。

雖然使用二元材料係可行的，但本文較佳使用其中具有兩種III族陽離子及一種V族陰離子之三元奈米線或奈米錐，諸如AlGaInN。因此，該等三元化合物可具有式XYZ，其中X係III族元素，Y係不同於X之III族元素，及Z係V族元素。XYZ中之X相對於Y之莫耳比率較佳係0.1至0.9，即，該式較佳係 $X_xY_{1-x}Z$ ，其中下標x係0.1至0.9。

亦可使用四元系統且該等四元系統可由式 $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ 表示，其中A、B及C係不同III族元素及D係V族元素。同樣，下標x及y通常係0.1至0.9。熟習技工將明瞭其他選擇。

AlGaInN奈米線或奈米錐之生長尤其較佳。藉由含有此等奈米線或奈米錐之裝置所發射之光之波長可藉由操縱Al、In及Ga之含量定製。或者，該等奈米線或奈米錐之節距及/或直徑可經改變以變化所發射之光之性質。

若奈米線或奈米錐含有不同化合物之區域則更佳。因此，該奈米線或奈米錐可含有第一III-V族半導體(諸如GaN)之區域，接著不同III-V族半導體(諸如AlGaInN)之區域。奈米線或奈米錐可含有多個區域(諸如兩個或更多個或三個或更多個)。此等區域可為軸向生長之奈米線中之層或徑向生長之奈米線或奈米錐中之殼。

摻雜

本發明之奈米線或奈米錐需含有p-n或p-i-n接面。因此，本發明

之裝置(尤其彼等基於p-i-n接面之裝置)視需要於p型半導體與n型半導體區域之間設有未經摻雜之固有半導體區域。該等p型及n型區域通常經大量摻雜，因為其等用於歐姆接觸。

因此，奈米線或奈米錐較佳經摻雜。摻雜通常涉及將雜質離子引入奈米線或奈米錐內，例如，在MBE或MOVPE生長期間。摻雜濃度可控制於 $\sim 10^{15}/\text{cm}^3$ 至 $10^{20}/\text{cm}^3$ 。該等奈米線或奈米錐視需要可經p型摻雜或n型摻雜。經摻雜之半導體係非固有導體。

n(p)型半導體藉由以供體(受體)雜質摻雜固有半導體而具有大於空穴(電子)濃度之電子(空穴)濃度。適用於III-V化合物(尤其氮化物)之供體(受體)可為Si (Mg、Be及Zn)。摻雜物可於生長過程期間引入或藉由奈米線或奈米錐於其等形成後之離子植入引入。

如前文所述，需要較高載子注入效率以獲得LED之較高外部量子效率(EQE)。然而，隨AlGaIn合金中之Al組成增加而增加之鎂受體之電離能使得難以於具有較高Al含量之AlGaIn合金中獲得較高空穴濃度。為獲得較高空穴注入效率(尤其於由高Al組成之包覆層中)，本發明者已設計許多可個別或一起使用之對策。

因此，摻雜過程中仍有問題留待克服。若本發明之奈米線或奈米錐包含Al則較佳。使用Al係有利的，因為高Al含量導致高能帶間隙，使得實現自奈米線或奈米錐之活性層之UV-C LED發射及/或避免所發射之光吸收於經摻雜之包覆層/障壁層中。在能帶間隙較高之情況下，UV光不太可能被奈米線或奈米錐之此部分吸收。因此，使用AlN或AlGaIn奈米線或奈米錐係較佳的。

然而，p型摻雜AlGaIn或AlN以達成高導電性(高空穴濃度)係頗具挑戰，因為Mg或Be受體之電離能隨AlGaIn合金中之Al含量增加而增加。本發明者提出各種使具有較大平均Al含量之AlGaIn合金之導電性最大化(即，使空穴濃度最大化)之解決方法。

在奈米線或奈米錐包含AlN或AlGa_{1-x}N之情況下，藉由引入p型摻雜物達成高導電性頗具挑戰。一種解決方案依賴於短週期超晶格(SPSL)。在此方法中，吾人生長由具有不同鋁含量之交替層代替具有較高鋁組成之均勻AlGa_{1-x}N層組成之超晶格結構。例如，具有37%鋁含量之包覆層可經由(例如)：1.8 nm厚之交替Al_xGa_{1-x}N:Mg / Al_yGa_{1-y}N:Mg且 $x=0.42/y=0.32$ 組成之SPSL替代。於具有較低鋁組成之層中之受體之低電離能導致改善之空穴注入效率而未折中包覆層中之障壁高度。此效應額外藉由界面處之極化場增強。為得到更佳空穴注射，該SPSL後通常緊跟經高度p摻雜之Ga_{1-x}N:Mg層。

更一般而言，本發明者提出將經p型摻雜之Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N短週期超晶格(即，Al_xGa_{1-x}N及Al_yGa_{1-y}N之交替薄層)代替經p型摻雜之Al_zGa_{1-z}N合金(其中 $x < z < y$)引入奈米線或奈米錐結構內，其中Al莫耳分率 x 係小於 y 。應知曉 x 可低至0 (即，Ga_{1-x}N)且 y 可高至1 (即，AlN)。超晶格週期應較佳係5 nm或以下(諸如2 nm)，在該情況下，該超晶格將充當單一Al_zGa_{1-z}N合金(z 係 x 及 y 之層厚度加權平均值)，但其具有高於Al_zGa_{1-z}N合金之導電性之導電性，因為較低Al含量Al_xGa_{1-x}N層具有較高p型摻雜效率。

在包含經p型摻雜之超晶格之奈米線或奈米錐中，若p型摻雜物係鹼土金屬(諸如Mg或Be)則較佳。

解決摻雜含有Al之奈米線/奈米錐之問題之另一選擇遵循類似原則。代替含有超晶格之具有低Al含量或無Al含量之薄AlGa_{1-x}N層，可設計在AlGa_{1-x}N於奈米線或奈米錐內之生長方向上含有Al含量(莫耳分率)之梯度之奈米結構。因此，隨著奈米線或奈米錐生長，Al含量減小/增加且然後再增加/減小以於奈米線或奈米錐內產生Al含量梯度。

此可稱為極化摻雜。在一項方法中，層係自Ga_{1-x}N至AlN或AlN至Ga_{1-x}N分級。自Ga_{1-x}N至AlN及AlN至Ga_{1-x}N分級之區域可分別導致n型及p型

導電。此可因為相較於相鄰偶極具有不同量級之偶極之存在而發生。GaN至AlN及AlN至GaN分級之區域可額外分別經n型摻雜物及p型摻雜物摻雜。

在一較佳實施例中，p型摻雜係用於使用Be作為摻雜物之AlGaIn奈米線中。

因此，一個選擇將係以GaN奈米線/奈米錐開始並逐漸增加Al及逐漸減小Ga含量以形成AlN，可能超過100 nm之生長厚度。此分級區域可充當p型或n型區域，其分別取決於晶面、極性及Al含量是否於分級區域中減小或增加。然後實現相對方法以再次產生GaN以產生n或p型區域(與先前製備之區域相對)。此等分級區域可額外經n型摻雜物(諸如Si)及p型摻雜物(諸如Mg或Be)摻雜以分別獲得具有高電荷載子密度之n型或p型區域。晶面及極性藉由如此項技術中已知的奈米線/奈米錐之類型加以控制。

自另一態樣可見，因此，本發明之奈米線或奈米錐包含Al、Ga及N原子，其中在奈米線或奈米錐之生長期間，Al之濃度係經改變以於奈米線或奈米錐內產生Al濃度梯度。

在第三實施例中，含有Al之奈米線或奈米錐中之摻雜問題係使用穿隧接面解決。穿隧接面係位於兩種導電材料之間之障壁諸如薄層。在本發明之內文中，該障壁充當半導體裝置中間之歐姆電接觸。

在一項方法中，薄電子阻擋層係緊接於活性區嵌入，接著係具有Al組成高於活性層中所使用之Al含量之經p型摻雜之AlGaIn包覆層。經p型摻雜之包覆層後係經高度p型摻雜之包覆層及極薄穿隧接面層，接著係經n型摻雜之AlGaIn層。穿隧接面層係經選擇使得電子自p-AlGaIn中之價帶穿隧至n-AlGaIn中之導電帶，從而產生注射於p-AlGaIn層內之空穴。

更一般而言，若奈米線或奈米錐包含藉由Al層(諸如極薄Al層)隔

開之兩個經摻雜之Ga_N區域(一個經p型摻雜之區域及一個經n型摻雜之區域)則較佳。該Al層之厚度可為幾nm厚(諸如1至10 nm)。應知曉具有其他可充當穿隧接面(其包括經高度摻雜之InGa_N層)之可選材料。

特別出人意料地是，經摻雜之Ga_N層可於Al層上生長。

因此，在一個實施例中，本發明提供具有藉由Al層隔開之經p型摻雜之(Al)Ga_N區域及經n型摻雜之(Al)Ga_N區域之奈米線或奈米錐。

本發明之奈米線或奈米錐可經生長以具有徑向或軸向異質結構化形式。例如，就軸向異質結構化奈米線或奈米錐而言，p-n接面可藉由首先生長經p型摻雜之核，及然後繼續經n型摻雜之核(或反之亦然)而軸向形成。固有區域可定位於用於p-i-n奈米線或奈米錐之經摻雜之核之間。就徑向結構化奈米線或奈米錐而言，p-n接面可藉由首先生長經p型摻雜之奈米線或奈米錐核，及然後生長經n型摻雜之半導體殼(或反之亦然)而徑向形成。固有殼可定位於用於p-i-n奈米線或奈米錐之經摻雜之區域之間。

若奈米線軸向生長且因此於奈米線或奈米錐上自第一部分及第二部分軸向形成則較佳。該等兩個部分經不同摻雜以產生p-n接面或p-i-n接面。該奈米線之頂部或底部部分係經p型摻雜或經n型摻雜之部分。

在p-i-n奈米線或奈米錐中，當向各自p區及n區注射電荷載子時，其等於i區中重新結合，且此重新結合產生光。在p-n接面之情況下，重新結合將發生於空間電荷區中(因為無固有區)。該光隨機產生於各奈米線或奈米錐內部並朝所有方向發射。此結構之一個問題係所產生之光之相當一部分被浪費，因為僅一部分朝所需方向導出。因此，使用反射層以確保所發射之光朝所需方向(特定言之，相對於反射層)自裝置導出。特定言之，光通過基板及支撐層(此等係與光反射

層相對)反射出來。

在光偵測器實施例中，該反射層係不必要的，但若存在，則其可將光反射回至奈米線或奈米錐上以用於原本將損失之偵測。

本發明之奈米線或奈米錐較佳係磊晶生長。其等通過共價、離子或準凡得瓦(quasi van der Waals)結合以接合至下伏基板。因此，在基板之接面及奈米線或奈米錐之底部，晶面係磊晶形成於奈米線或奈米錐內。此等晶面以相同結晶方向以位於彼此之上之方式構建而成，因此容許奈米線或奈米錐之磊晶生長。較佳地，該等奈米線或奈米錐垂直生長。術語垂直在本文中用以意謂奈米線或奈米錐垂直於基板生長。將知曉在實驗科學中，生長角度可能不會恰好為 90° ，但術語垂直意謂該等奈米線或奈米錐係於垂直/垂線之約 10° 內，例如，於 5° 內。因為經由共價、離子或準凡得瓦結合之磊晶生長，所以預期奈米線或奈米錐與石墨基板之間將具有密切接觸。為進一步增強接觸性質，該石墨基板可經摻雜以匹配所生長之奈米線或奈米錐之主要載體。

因為奈米線或奈米錐係磊晶生長，其涉及在高溫下物理及化學接合至基板，所以底部接觸較佳係歐姆接觸。

將知曉基板包含複數個奈米線或奈米錐。較佳地，該等奈米線或奈米錐約彼此平行地生長。因此，若至少90%(例如，至少95%，較佳大體上所有)奈米線或奈米錐自該基板之相同平面以相同反向生長則較佳。

將知曉基板內具有許多可發生磊晶生長之平面。若大體上所有奈米線或奈米錐自相同平面生長則較佳。若該平面平行於該基板表面則較佳。理想地，該等所生長之奈米線或奈米錐係大體上平行的。較佳地，該等奈米線或奈米錐大體上垂直於該基板生長。

本發明之奈米線或奈米錐針對具有六邊形晶體結構之奈米線或

奈米錐應較佳以[0001]方向生長。若該奈米線具有六邊形晶體結構，則奈米線與石墨基板之間之(0001)界面表示軸向生長所發生之平面。該等奈米線或奈米錐較佳係藉由MBE或MOVPE生長。在MBE方法中，基板設有各反應物之分子束，例如，較佳同時施用之III族元素及V族元素。該等奈米線或奈米錐於石墨基板上之成核及生長之較高控制程度可以MBE技術藉由使用遷移強化磊晶(MEE)或原子層MBE(ALMBE)達成，其中例如該等III族及V族元素可交替供應。

在氮化物之情況下之較佳技術係電漿輔助固體源MBE，其中非常純之元素(諸如鎵、鋁及銦)於不同逸散元件(effusion cell)中經加熱，直至其等開始緩慢蒸發。rf-電漿氮源係通常用以產生氮原子之低能量束。然後使氣體元素濃縮於基板上，在該基板上其等可彼此反應。在鎵及氮之實例中，形成單晶GaN。使用術語「束」意謂來自電漿源之經蒸發之原子(例如，鎵)及氮原子不彼此相互作用或不與真空室氣體相互作用，直至其等到達該基板。

MBE以通常約 10^{-10} 至 10^{-9} 托之背景壓力發生於超高真空中。奈米結構通常緩慢生長，諸如以高達每小時幾 μm 之速度。此容許奈米線或奈米錐磊晶生長並最大化結構性能。

所發射之光之性質係奈米線或奈米錐之直徑及組成之功能。為調諧奈米線或奈米錐之能帶間隙，可使用溫度及通量。(奈米技術25(2014) 455201)。

在MOVPE方法中，將基板保持於反應器中，其中該基板設有載氣及各反應物之金屬有機氣體，例如，含有III族元素之金屬有機前驅物及含有V族元素之金屬有機前驅物。典型之載氣係氫、氮或該等兩者之混合物。奈米線或奈米錐於石墨基板上之成核及生長之較高控制程度可以MOVPE技術藉由使用脈衝層生長技術達成，其中例如III族及V族元素可交替供應。

奈米線或奈米錐之選擇性區域生長

本發明之奈米線或奈米錐係較佳藉由選擇性區域生長(SAG)方法生長。此方法可能需要沈積於石墨層上之具有奈米空穴圖案之遮罩。

為製造所生長之奈米線或奈米錐之高度及直徑具有更佳均勻性之奈米線或奈米錐之更規則陣列，本發明者設想於該基板上使用遮罩。此遮罩可設有規則空穴，其中奈米線或奈米錐可跨該基板於規則陣列中大小均勻地生長。該遮罩中之空穴圖案可使用習知光/電子束微影術或奈米壓模輕易製得。亦可使用聚焦離子術技術以在用於奈米線或奈米錐生長之石墨表面上產生成核位置之規則陣列。

因此，遮罩可施用至基板並經蝕刻以具有曝露基板表面之空穴(視需要呈規則圖案)。此外，可小心控制該等空穴之大小及節距。藉由規則佈置該等空穴，可生長奈米線或奈米錐之規則圖案。

此外，空穴之大小可經控制以確保各空穴中僅可生長一個奈米線或奈米錐。最後，該等空穴可製成其中該空穴足夠大以至於可容許奈米線或奈米錐生長之大小。以此方法，可生長奈米線或奈米錐之規則陣列。

藉由改變空穴之大小，可控制奈米線或奈米錐之大小。藉由改變該等空穴之節距，可最佳化來自奈米線或奈米錐之光之光提取。

該遮罩材料可為在沈積時不損害下伏基板之任何材料。該遮罩亦應對發射光(LED)及入射光(光偵測器)透明。最小空穴大小可為50 nm，較佳係至少100至200 nm。該遮罩之厚度可為10至100 nm，諸如10至40 nm。

該遮罩本身可由惰性化合物(諸如二氧化矽或氮化矽)製成。特定言之，空穴圖案化遮罩包含至少一種例如藉由電子束蒸發、CVD、PE-CVD、濺鍍或ALD沈積之絕緣材料(諸如SiO₂、Si₃N₄、HfO₂、TiO₂或Al₂O₃)。因此，該遮罩可藉由任何習知技術(諸如藉由電子束沈積、

CVD、電漿增強-CVD、濺鍍及原子層沈積(ALD))提供於基板表面上。

使用於奈米線生長前經氫化/氧化之Ti遮罩係特別佳，因為已發現此遮罩容許生長均勻NW(例如，參見J. Crystal Growth 311(2009) 2063-68)。

選擇性區域生長方法於預定位置產生具有均勻長度及直徑之奈米線或奈米錐。該等奈米線或奈米錐亦可在沒有具有奈米空穴圖案之遮罩之情況下生長。在此情況下，該等奈米線或奈米錐將具有非均勻之大小(長度及直徑)，且位於隨機位置。此等方法不同於用於其他類型之III-V奈米線或奈米錐(諸如GaAs)之生長之觸媒輔助生長方法。

在一個實施例中，若不使用遮罩以生長本發明之奈米線或奈米錐則較佳。此外，本發明者已發現奈米線密度可在沒有遮罩之情況下最大化。每平方微米至少20個奈米線之奈米線密度係可能的，諸如每平方微米至少25個奈米線。此等極高奈米線密度係(特定言之)與GaN或AlGaN奈米線相關聯。

就奈米線或奈米錐生長而言，可隨後將石墨基板溫度設定至適用於留待討論之奈米線或奈米錐之生長之溫度。生長溫度可介於300至1000°C之範圍內。然而，所採用之溫度係特定於奈米線或奈米錐中之材料之性質及生長方法。就藉由MBE生長之GaN而言，較佳溫度係700至950°C，例如，750至900°C，諸如760°C。就AlGaN而言，該範圍略高，例如780至980°C，諸如830至950°C，例如，840°C。

因此，將知曉奈米線或奈米錐可於奈米線或奈米錐內包含不同III-V族半導體，例如，以GaN桿開始，接著係AlGaN組分或AlGaInN組分等等。

於MBE中之奈米線或奈米錐生長可藉由同時開啟Ga逸散元件、氮電漿元件及摻雜元件之擋板(shutter)，從而開始經摻雜之GaN奈米

線或奈米錐(此處稱為桿)之生長來開始。GaN桿之長度可保持於10 nm至數百奈米之間。接著，可增加基板溫度(若需要)並開啟Al擋板以開始AlGaN奈米線或奈米錐之生長。可於石墨層上開始AlGaN奈米線或奈米錐之生長而不引起GaN桿之生長。經n型及p型摻雜之奈米線或奈米錐可藉由在奈米線或奈米錐生長期間分別開啟n型摻雜元件及p型摻雜元件之擋板而獲得。例如，Si摻雜元件用於奈米線或奈米錐之n型摻雜，及Mg摻雜元件用於奈米線或奈米錐之p型摻雜。

逸散元件之溫度可用以控制生長速率。如於習知平面(一層一層)生長期間量測之便捷生長速率係每小時0.05至2 μm ，例如，每小時0.1 μm 。Al/Ga之比率可藉由變化該等逸散元件之溫度而改變。

分子束之壓力亦可取決於所生長之奈米線或奈米錐之性質加以調節。適用於束等效壓力之水平係介於 1×10^{-7} 與 1×10^{-4} 托之間。

反應物(例如，III族原子及V族分子)之間之束通量比可經改變，較佳通量比係取決於其他生長參數及取決於所生長之奈米線或奈米錐之性質。在氮化物之情況下，奈米線或奈米錐始終在富氮條件下生長。

本發明之奈米線或奈米錐較佳包含n-p或n-i-p Al(In)GaN或AlGaN奈米線或奈米錐。活性層(i區域)可由 $\text{Al}_{x_1}\text{Ga}_{y_1}\text{N}/\text{Al}_{x_2}\text{Ga}_{y_2}\text{N}$ ($x_1 > x_2$ 且 $x_1+y_1 = x_2+y_2 = 1$)多量子井或超晶格結構組成。p區域可包括/包含電子阻擋層(單量子或多量子障壁層)以防止少數載子(電子)溢流至p區域內。

若奈米線或奈米錐設有多量子井，則其因此係較佳實施例。若奈米線或奈米錐設有電子阻擋層，則其因此係較佳實施例。理想地，該奈米線或奈米錐設有電子阻擋層及多量子井兩者。

因此，本發明之實施例採用多步驟，諸如兩個步驟生長程序，例如，以分別最佳化奈米線或奈米錐成核及奈米線或奈米錐生長。

MBE之顯著益處係可原位分析生長中之奈米線或奈米錐，例如藉由使用反射高能電子繞射(RHEED)。RHEED係通常用以表徵結晶材料之表面之技術。此技術無法輕易施用，其中奈米線或奈米錐係藉由其他技術(諸如MOVPE)形成。

MOVPE之顯著益處係奈米線或奈米錐可以快得多之生長速率生長。此方法有利於徑向異質結構奈米線或奈米錐及微米線(例如：具有由固有AlN/Al(In)Ga_N多量子井(MQW)組成之殼之經n型摻雜之Ga_N核、AlGa_N電子阻擋層(EBL)及經p型摻雜(Al)Ga_N之殼)之生長。此方法亦容許使用技術(諸如脈衝生長技術)或使用經修飾之生長參數(例如，較低之V/III莫耳比率及較高之基板溫度)之連續生長模式來生長軸向異質結構化奈米線或奈米錐。

更詳細而言，反應器在放置樣品後必須被排空，且經N₂淨化以移除該反應器中之氧及水。此舉係為避免在生長溫度下對石墨烯造成任何損害，且係為避免氧及水與前驅物間之非所欲反應。將總壓力設定至50與400托之間。在用N₂淨化該反應器後，將該基板在H₂氣氛下在約1200℃之基板溫度下進行熱清洗。然後可將該基板溫度設定至適用於留待討論之奈米線或奈米錐之生長之溫度。該生長溫度可為介於700至1200℃之範圍內。然而，所採用之該溫度係特定於奈米線或奈米錐中之材料之性質特異。就Ga_N而言，較佳溫度係800至1150℃，例如，900至1100℃，諸如1100℃。就AlGa_N而言，該範圍略高，例如900至1250℃，諸如1050至1250℃，例如，1250℃。

該等金屬有機前驅物就Ga而言可為三甲基鎵(TMGa)或三乙基鎵(TEGa)，就Al而言可為三甲基鋁(TMAI)或三乙基鋁(TEAI)，及就In而言可為三甲基銻(TMIn)或三乙基銻(TEIn)。用於摻雜物之前驅物就矽而言可為SiH₄及就Mg而言可為雙(環戊二烯基)鎂(Cp₂Mg)或雙(甲基環戊二烯基)鎂((MeCp)₂Mg)。TMGa、TMAI及TMIn之流動速率可維持

於5與100 sccm之間。NH₃流動速率可於5與150 sccm間改變。

特定言之，氣固生長之簡單使用可實現奈米線或奈米錐生長。因此，在MBE之情況中，將反應物(例如，In及N)在沒有任何觸媒之情況下簡單施用至基板可導致奈米線或奈米錐之形成。此形成本發明之另一態樣，其因此提供自上文描述之元素形成之半導體奈米線或奈米錐於石墨基板上之直接生長。因此，術語直接意謂在缺乏觸媒之情況下實現生長。

自另一態樣可見，本發明提供物質之組成，其包含於石墨基板上磊晶生長之複數個III-V族奈米線或奈米錐，其等較佳通過該石墨基板上之空穴圖案化遮罩之空穴磊晶生長，該等奈米線或奈米錐包含：

藉由充當多量子井之固有區隔開之n型摻雜區及p型摻雜區，該p型摻雜區包含電子阻擋層。

該等區域可藉由位於奈米線或奈米錐內之層或位於核上以產生該奈米線或奈米錐之殼表示。因此，本發明進一步提供於石墨基板上磊晶生長之複數個徑向III-V族奈米線或奈米錐，其等包含(以此順序)具有包含固有多量子井之殼之經n型摻雜之核、電子阻擋殼(EBL)及經p型摻雜之殼。n型摻雜區可包括/包含空穴阻擋層(單量子或多量子障壁層)以防止少數電荷載子(空穴)溢流至n型摻雜區內。

頂部接觸件

為產生本發明之裝置，奈米線或奈米錐之頂部需包含頂部電極，且就LED實施例而言，較佳係反射層。在一些實施例中，此等層可為相同裝置中之同一者。

在一個較佳實施例中，頂部接觸件係使用另一石墨層形成。然後，本發明涉及將石墨層放置於所形成之奈米線或奈米錐之頂部上以製造頂部接觸件。較佳地，石墨頂部接觸層大體上與基板層平行。亦將知曉石墨層之區域無需與該基板之區域相同。可能需要許多石墨層

以與具有奈米線或奈米錐陣列之基板形成頂部接觸件。

所使用之石墨層可與彼等上文結合基板詳細描述者相同。該頂部接觸件係石墨，更特定言之，其係石墨烯。此石墨烯頂部接觸件應含有不超過10層石墨烯或其衍生物，較佳係不超過5層(其稱為幾層石墨烯)。尤其較佳地，其係一個原子厚度平面石墨烯片。

石墨之結晶或「薄片」形式由許多(即，超過10片)堆疊在一起之石墨烯片組成。若頂部接觸件之厚度係20 nm或以下則更佳。甚至更佳地，該石墨頂部接觸件之厚度可為5 nm或以下。

當石墨烯直接接觸至半導體奈米線或奈米錐時，其通常形成肖特基(Schottky)接觸件，該接觸件藉由於接觸界面處產生障壁以阻礙電流流動。對沈積於半導體上之石墨烯之研究因此問題而已主要限制於石墨烯/半導體肖特基界面之使用。

將頂部接觸件施用至所形成之奈米線或奈米錐可藉由任何便利方法達成。可使用類似於彼等前文提及的用於將石墨層轉移至基板載體之方法。該等來自凝析石墨、高度有序之熱解石墨(HOPG)或CVD之石墨層可藉由機械或化學方法剝落。然後可將該等石墨層轉移至蝕刻溶液(諸如HF)或酸溶液內以移除Cu (Ni、Pt等) (尤其用於CVD生長之石墨層)及任何來自剝落過程之污染物。該蝕刻溶液可經進一步交換成其他溶液(諸如去離子水)以清潔該等石墨層。然後，可輕易將該等石墨層轉移至所形成之奈米線或奈米錐上以作為頂部接觸件。同樣，可使用電子束阻劑或光阻劑以在剝落及轉移過程期間支撐該等薄石墨層，其等於沈積後可被輕易移除。

若在蝕刻及沖洗後，在轉移至奈米線或奈米錐陣列之頂部之前，完全乾燥石墨層則較佳。為增強石墨層與奈米線或奈米錐之間之接觸，可在此「乾燥」轉移期間施加輕度之壓力及熱量。

或者，可將石墨層連同溶液(例如，去離子水)轉移至奈米線或奈

米錐陣列之頂部上。隨著溶液變乾，石墨層對下伏奈米線或奈米錐自然形成緊密接觸。在此「濕法」轉移方法中，溶液於乾燥過程期間之表面張力可彎曲或敲除該等奈米線或奈米錐陣列。為防止此現象，在使用此濕法轉移方法之情況下，較佳採用更堅固之奈米線或奈米錐。具有 $> 80\text{ nm}$ 之直徑之奈米線或奈米錐可能係合適的。或者，可使用支撐垂直奈米線或奈米錐結構之空穴圖案化基板。亦可使用臨界點乾燥技術以避免在乾燥過程期間由表面張力引起之任何損害。防止此損害之另一方法係使用支撐型電絕緣材料作為奈米線或奈米錐之間之填充材料(fill-in material)。該填充材料需對所發射之光透明。吾人討論下文之填充劑之用途。

若奈米線或奈米錐陣列上有水滴且嘗試用(例如)下文之氮將其移除，則該水滴將藉由蒸發變得較小，但該水滴因表面張力而將始終保持球形。此現象可損害或破壞該水滴周圍或內部之奈米結構。

臨界點乾燥避免此問題。藉由增加溫度及壓力，可移除液體與氣體之間之相邊界且可更輕易移除水。

同樣，可利用石墨頂部接觸件之摻雜。石墨頂部接觸件之主要載子可藉由摻雜控制為空穴或電子。較佳係在石墨頂部接觸件中及在半導體奈米線或奈米錐中具有相同摻雜類型。

因此，將知曉頂部石墨層及基板兩者皆可經摻雜。在一些實施例中，該基板及/或該石墨層係藉由化學方法摻雜，該化學方法涉及有機或無機分子(諸如金屬氯化物(FeCl_3 、 AuCl_3 或 GaCl_3)、 NO_2 、 HNO_3)、芳族分子或化學溶液(諸如氨)之吸收。

基板及/或石墨層之表面亦可藉由取代摻雜方法在其生長期間利用併入摻雜物(諸如B、N、S或Si)加以摻雜。

反射層/電極

該裝置設有兩個電極。第一電極係經放置以與石墨烯基板接

觸。該電極可能基於金屬元素(諸如Ni、Au、Ti或Al)或其混合物或其堆疊(諸如堆疊Ti/Al/Ni/Au)。亦可使用Pd、Cu或Ag。通常，該第一電極將係n電極。該電極可位於石墨基板之表面上或(較佳)位於與所生長之奈米線或奈米錐相同之表面上。

第二電極係作為頂部接觸件放置於所生長之奈米線或奈米錐之頂部上。此電極將通常係p電極。若此與該等奈米線或奈米錐形成良好歐姆接觸則較佳。合適之電極材料包括Ni、Ag、Pd及Cu。特定言之，可使用Ni/Au堆疊。此電極亦可充當散熱器。如下文中進一步詳細討論，本發明之LED裝置較佳係呈覆晶之形式。因此，頂部接觸電極位於覆晶總成之底部。因此，若電極反射光或設有光反射層則較佳。理想地，該光反射層係金屬光反射層。儘管使用PVD (物理氣相沈積)方法及熟知的遮罩技術係較佳方法，但該光反射接觸層可以數種方式形成。反射層較佳係由氯或銀製成，但亦可使用其他金屬或金屬合金。光反射層之目的係防止光以除較佳方向以外之方向離開結構，並將發射光聚焦至單一方向。另外，該光反射層可充當奈米線或奈米錐之頂部接觸電極。藉由LED所發射之光係以相對於反射層之方向(即，覆晶之頂部外)進行引導。在石墨烯頂部接觸層存在之情況下，較佳額外存在光反射層。

該反射層需反射光且亦可充當散熱器。合適之厚度係20至400 nm(諸如50至200 nm)。

在光偵測器實施例中，無需使用反射層但可使用此層，可能用以將入射光反射至奈米線或奈米錐上以增強光偵測。

填充劑

只要填充劑(例如)對UV光透明，則使用填充劑以圍繞覆晶總成係位於本發明之範圍內。填充劑可作為整體存在於奈米線或奈米錐之間之間隔中及/或該總成周圍。不同填充劑可用於奈米線或奈米錐之

間之間隔中而非作為整體用於總成中。

應用

本發明係關於LED，特定言之UV LED及尤其UV-A、UV-B或UV-C LED。該等LED係較佳設計成所謂之「覆晶」，其中該晶片相較於正常裝置係顛倒的。

整個LED配置可設有用於覆晶接合之接觸墊，其等經分佈及分離以減小平均串聯電阻。此奈米結構化LED可放置於具有對應於奈米線或奈米錐LED晶片上之p-接觸墊及n-接觸墊之位置之接觸墊之載體上且可使用銲接、超音波熔接、接合或藉由使用導電膠附接。該載體上之接觸墊可電連接至LED封裝之適當電源引線。

基於奈米線之LED裝置本身通常安裝於提供機械支撐及電連接之載體上。一種構築具有改善之效率之LED之較佳方法係製造覆晶裝置。具有高反射率之光反射層係形成於奈米線或奈米錐之頂部。作為過程之一部分移除初始支撐件，留下基板層，以容許光發射通過已針對奈米線或奈米錐形成基底之該基板層。若該支撐件係透明的，則當然無需將其移除。導向該等奈米線或奈米錐之頂部所發射之光在其遭遇反射層時經反射，因此為光離開結構產生明顯優勢之方向。產生結構之此方法容許以所需方向引導所發射之光之大得多部分，從而增加LED之效率。因此，本發明可製造可見光LED及UV LED。

本發明亦係關於光偵測器，其中該裝置吸收光並產生光電流。光反射層可將進入該裝置之光反射回到該等奈米線或奈米錐上以用於經增強之光偵測。

現將結合下列非限制性實例及圖式以進一步討論本發明。

【圖式簡單說明】

圖1顯示可能之覆晶設計。在其使用時，光係通過該裝置之頂部發射(以 $h\nu$ 標記)。支撐件1係較佳形成自熔融矽石(最佳選擇)、石英、

碳化矽、藍寶石或AlN。亦可能使用其他透明支撐件。較佳係使用熔融矽石或石英。在使用中，該支撐件(若仍存在)定位於該裝置之最上層，且因此，該支撐件對發射光透明並因此容許光輸出該裝置係重要的。

層2(其係較佳可選層)係定位於該支撐件與石墨烯層3之間以減小石墨烯之片電阻。適用於層2之材料包括惰性氮化物(諸如hBN)或金屬奈米線網路(諸如Ag奈米線網路)或金屬柵。

層3係可為一個原子層厚度之石墨烯層或更厚之石墨烯層(諸如厚度高達20 nm之石墨烯層)。

奈米線4係自基板層3磊晶生長。理想地，該等奈米線係形成自Al(In)GaN、AlN或GaN且經摻雜以產生n-i-p或n-p介面。

填充劑5可定位於所生長之奈米線之間。頂部電極/光反射層6係定位於奈米線4之頂部上。該光反射層亦可設有包含Ni或Au之p-電極。在使用中，此層反射由該裝置所發射之任何光以確保光係相對於反射層通過該裝置之頂部發射。此係所謂之覆晶配置，因為該裝置相較於習知LED係顛倒的。

電極10係定位於石墨烯層3上。該電極可包含Ti、Al、Ni或/及Au。該石墨烯層可設有遮罩7以容許奈米線在石墨烯上以確切位置生長。

整個裝置經由焊料層9焊接至基座8上之導電軌道/墊13。

當正向電流通過該裝置時，可見光或UV光(取決於物質之組成)產生於奈米線中並經發射(可能在自反射層上反射出該裝置之頂部後)。

當反向電流通過該裝置時且當該裝置曝露於可見光或UV光時，奈米線吸收可見光或UV光(取決於物質之組成)，且將其轉化為電流，作為光偵測器進行工作。

圖2顯示本發明之潛在奈米線。該奈米線係藉由在生長階段期間

改變所供應之元素而在軸向方向上提供不同組分。最初，經n型摻雜之GaN材料沈積，接著n-AlN或n-(Al)GaN沈積。如圖顯示之奈米線之中心部分係一系列自(In)(Al)GaN形成之多量子井。接著係基於AlGaN或(Al)GaN之經p型摻雜之區域，及基於p-Al(Ga)N之電子阻擋層，且最後係p-GaN層。

圖3顯示另一晶片設計，其中奈米線係徑向生長，從而產生核殼結構。在其使用中，光係通過裝置之頂部發射(以 $h\nu$ 標記)。支撐件1係較佳形成自熔融矽石或石英。在使用中，該支撐件(若仍存在)係定位於該裝置之最上層，且因此，該支撐件對發射光透明並因此容許光輸出該裝置係重要的。

層2(其係較佳中間層)係定位於支撐件與石墨烯層3之間以減小石墨烯之片電阻。適用於層2之材料包括惰性氮化物(諸如hBN)或金屬奈米線網路(諸如銀奈米線網路)或金屬柵。

層3係可為一個原子層厚度之石墨烯層或更厚之石墨烯層(諸如厚度高達20 nm之石墨烯層)。

奈米線4係自基板層3磊晶生長。理想地，該等奈米線係形成自Al(In)GaN、AlN或GaN且經摻雜以產生n-i-p或n-p接面。石墨烯可設有遮罩層7。

填充劑5可定位於所生長之奈米線之間。頂部電極/光反射層6係定位於奈米線4之頂部上。該光反射層亦可設有包含Ni或Au之p-電極或其本身可為電極。在使用中，此層反射由該裝置所發射之任何光以確保光係相對於反射層通過該裝置之頂部發射。此係所謂之覆晶配置，因為該裝置相較於習知LED係顛倒的。

電極10係定位於石墨烯層3上。當正向電流通過該裝置時，可見光或UV光(取決於物質之組成)產生於奈米線中並經發射(可能在自反射層上反射出該裝置之頂部後)。

整個裝置經由焊料層9焊接至基座8上之導電軌道/墊13。

當反向電流通過該裝置時且當該裝置曝露於可見光或UV光時，奈米線吸收可見光或UV光(取決於物質之組成)，且將其轉化為電流，作為光偵測器進行工作。

圖4顯示徑向生長但於殼配置中具有與如彼等圖2者相同之組分之奈米線。該奈米線係藉由在生長階段期間改變所供應之元素而在徑向方向上提供不同組分。最初，經n型摻雜之Ga₂N材料沈積，接著n-AlN或n-(Al)Ga₂N沈積。如圖顯示之奈米線之中心部分係一系列自(In)(Al)Ga₂N形成之多量子井。接著係基於Al(Ga)N之經p型摻雜之區域，及基於p-Al(Ga)N之電子阻擋層，且最後係p-GaN層。

圖5顯示光偵測器。在其使用中，光係通過裝置之頂部接收。支撐件1較佳係形成自熔融矽石、石英、碳化矽或AlN。較佳係使用熔融矽石或石英。在使用中，該支撐件(若仍存在)係定位於該裝置之最上層，且因此，該支撐件對接收光透明並因此容許光進入該裝置係重要的。

層2(其係較佳可選層)係定位於該支撐件與石墨烯層3之間以減小石墨烯之片電阻。適用於層2之材料包括惰性氮化物(諸如hBN)或金屬奈米線網路(諸如Ag奈米線網路)或金屬柵。

層3係可為一個原子層厚度之石墨烯層或更厚之石墨烯層(諸如厚度高達20 nm之石墨烯層)。

奈米線4係自基板層3磊晶生長。理想地，該等奈米線係形成自Al(In)Ga₂N、AlN或Ga₂N且經摻雜以產生n-i-p或n-p界面。

填充劑5可定位於所生長之奈米線之間。頂部電極層11係定位於奈米線4之頂部上。理想地，此電極係包含Ni或Au之p-電極。

電極10係定位於石墨烯層3上。該石墨烯層可設有遮罩7以容許奈米線在石墨烯上以確切位置生長。

整個裝置經由焊料層9焊接至基座8上之導電軌道/墊13。

當反向電流通過該裝置時且當該裝置曝露於可見光或UV光時，奈米線吸收可見光或UV光(取決於物質之組成)，且將其轉化為電流，作為光偵測器進行工作。

圖6：(a)顯示奈米線於石墨薄片上之生長及該等奈米線之頂部及底部接觸件之示意圖。藉由MBE選擇性生長於多層石墨烯薄片上之Ga₂N NW之傾斜視圖SEM影像(b)及高解析度SEM影像(c)。

將石墨薄片3 (或石墨烯)轉移至支撐基板(諸如熔融矽基板1)上。將遮罩材料7 (諸如Al₂O₃及SiO₂)沈積於該石墨薄片上。使用光微影術於該遮罩材料中蝕刻直徑為10 μm之大空穴使得石墨表面曝露於空穴中。將樣品轉移至MBE室內以供奈米線生長。將該基板加熱至生長溫度並使由Al及AlN組成之成核層沈積於該基板上，接著開始(Al)Ga₂N奈米線/奈米錐生長。

圖7：藉由MBE生長於(a)多層石墨烯薄片上之Ga₂N NW之傾斜視圖SEM影像。(b)藉由MBE生長於空穴圖案化多層石墨烯薄片上之Ga₂N NW。

將石墨薄片(或石墨烯)轉移至支撐基板(諸如熔融矽基板)上。將遮罩材料(諸如Al₂O₃及SiO₂)沈積於該石墨薄片上。使用電子束微影術於該遮罩材料中蝕刻直徑為1 μm之大空穴及直徑為~80 nm之若干小空穴使得該石墨表面曝露於該等空穴中。將樣品轉移至MBE室內以供奈米線生長。將該基板加熱至生長溫度並使由Al及AlN組成之成核層沈積於該基板上，接著開始(Al)Ga₂N奈米線/奈米錐生長。圖7顯示生長於大空穴區域(a)及小空穴圖案(b)中之Ga₂N奈米線之傾斜視圖SEM影像。

圖8顯示奈米錐之生長。支撐件1係較佳形成自熔融矽石(最佳選擇)、石英、碳化矽、藍寶石或AlN。亦可能使用其他透明支撐件。較

佳係使用熔融矽石或石英。在使用中，該支撐件(若仍存在)係定位於該裝置之最上層，且因此，該支撐件對發射光透明並因此容許光輸出該裝置係重要的。

層3係可為一個原子層厚度之石墨烯層或更厚之石墨烯層(諸如厚度高達20 nm之石墨烯層)。

奈米錐40係自基板層3磊晶生長。理想地，該等奈米線係形成自Al(In)GaN、AlN或GaN且經摻雜以產生n-i-p或n-p接面。核殼奈米錐可藉由在生長週期期間變化所供應之通量之性質而生長。

填充劑5可定位於所生長之奈米錐之間。頂部電極/光反射層(未顯示)可定位於奈米錐之頂部。該光反射層亦可設有包含諸如Ni或Au之導電材料之p-電極。在使用中，此層反射任何由該裝置所發射之光以確保光係相對於反射層通過裝置之頂部發射。此稱為覆晶配置，因為該裝置相較於習知LED係顛倒的。

石墨烯層可設有遮罩7以容許奈米錐在石墨烯上以確切位置生長。

圖9：藉由MOVPE生長於圖案化單層或雙層石墨烯上之GaN奈米錐之(a)低倍及(b)高倍傾斜視圖SEM影像。圖9(a)中之插圖顯示生長於石墨烯上之單一GaN奈米錐之高解析度SEM影像。

將石墨烯層轉移至支撐基板(諸如熔融矽石基板)上。將遮罩材料(諸如Al₂O₃及SiO₂)沈積於石墨烯上。使用電子束微影術於該遮罩材料中蝕刻數個直徑為~100 nm且節距在0.5與5 μm之範圍內之小空穴使得石墨烯表面曝露於該等空穴中。然後將樣品轉移至MOVPE反應器內以供奈米錐生長。將基板加熱至生長溫度並將由AlGaN組成之成核層沈積於基板上，接著生長(Al)GaN奈米錐。

圖9顯示於石墨烯上生長之圖案化GaN奈米錐之傾斜視圖SEM影像。

【符號說明】

1	支撐件
2	中間層
3	石墨烯層
4	奈米線
5	填充劑
6	頂部電極/光反射層
7	遮罩
8	基座
9	焊料層
10	電極
11	頂部電極層
13	導電墊
40	奈米錐

申請專利範圍

1. 一種發光二極體裝置，其包含：

於石墨基板上生長之複數個奈米線或奈米錐，該等奈米線或奈米錐具有p-n或p-i-n接面，

與該石墨基板電接觸之第一電極；

與該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部接觸之第二電極，其視需要呈光反射層之形式；

其中該等奈米線或奈米錐包含至少一個III-V族化合物半導體。

2. 如請求項1之發光二極體裝置，其包含：

於石墨基板上生長之複數個奈米線或奈米錐，該等奈米線或奈米錐具有p-n或p-i-n接面，

與該石墨基板電接觸之第一電極；

與該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部接觸或與第二電極接觸之光反射層，該第二電極與該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部電接觸，該光反射層視需要充當該第二電極；

視需要，與該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部電接觸之第二電極，該第二電極在該光反射層不充當電極之情況下係必不可少的；

其中該等奈米線或奈米錐包含至少一個III-V族化合物半導體；且其中在使用中，光係自該裝置以大體上與該光反射層相對之方向發射。

3. 一種光偵測器裝置，其包含：

於石墨基板上生長之複數個奈米線或奈米錐，該等奈米線或奈米錐具有p-n或p-i-n接面，

與該石墨基板電接觸之第一電極；

與該等奈米線或奈米錐之至少一部分之頂部接觸之第二電極，其視需要呈光反射層之形式；

其中該等奈米線或奈米錐包含至少一個III-V族化合物半導體；且其中在使用中，光被吸收於該裝置中。

4. 如任何前述請求項之裝置，其中該等奈米線或奈米錐係通過該石墨基板上之空穴圖案化遮罩之該等空穴來生長。
5. 如任何前述請求項之裝置，其中該等奈米線或奈米錐係磊晶生長。
6. 如任何前述請求項之裝置，其中該基板係石墨烯。
7. 如任何前述請求項之裝置，其中該基板之厚度高達20 nm。
8. 如任何前述請求項之裝置，其中該基板係具有多達10個原子層之石墨烯。
9. 如任何前述請求項之裝置，其中該裝置進一步包含與該石墨基板相鄰，與該等所生長之奈米線或奈米錐相對之支撐件。
10. 如任何前述請求項之裝置，其中該支撐件係熔融矽石或石英。
11. 如任何前述請求項之裝置，其中該裝置進一步包含與該石墨烯基板相鄰，與該等所生長之奈米線或奈米錐相對之中間層。
12. 如請求項11之裝置，其中該中間層係hBN、金屬柵或Ag奈米線網路。
13. 如任何前述請求項之裝置，其中該等奈米線或奈米錐包含GaN、AlGaN、InGaN或AlInGaN。
14. 如任何前述請求項之裝置，其中該等奈米線或奈米錐包含多量子井，諸如Al(In)GaN MQW。
15. 如任何前述請求項之裝置，其中該等奈米線或奈米錐含有電子阻擋層，其可為單一障壁或多量子障壁。

16. 如任何前述請求項之裝置，其於該UV光譜中發射或吸收。
17. 如任何前述請求項之裝置，其中奈米線內之該p-n或p-i-n接面係軸向的。
18. 如任何前述請求項之裝置，其中該等奈米線或奈米錐包含穿隧接面，諸如Al或高摻雜InGaN層。
19. 如任何前述請求項之裝置，其中該等奈米線或奈米錐包含(Al)GaN/AlGaN超晶格。
20. 如任何前述請求項之裝置，其中該等奈米線或奈米錐包含在該奈米線或奈米錐中沿某一方向(諸如軸向)具有漸增或漸減濃度之Al之AlGaN。
21. 如任何前述請求項之裝置，其中該等奈米線或奈米錐係使用Mg或Be加以摻雜。
22. 如請求項1至2或4至21之發光二極體裝置，其中該等奈米線或奈米錐之間之間隔係藉由對自該裝置所發射之光透明之支撐型電隔離填充材料加以填充。
23. 如請求項3至21之光偵測器裝置，其中該等奈米線或奈米錐之間之間隔係藉由對進入該裝置內之可見光及/或UV光透明之支撐型電隔離填充材料加以填充。
24. 一種物質之組成，其包含於石墨基板上磊晶生長之複數個III-V族奈米線或奈米錐，該等奈米線或奈米錐包含：
藉由充當多量子井之固有區隔開之n型摻雜區及p型摻雜區，
該p型摻雜區包含電子阻擋層。

圖式

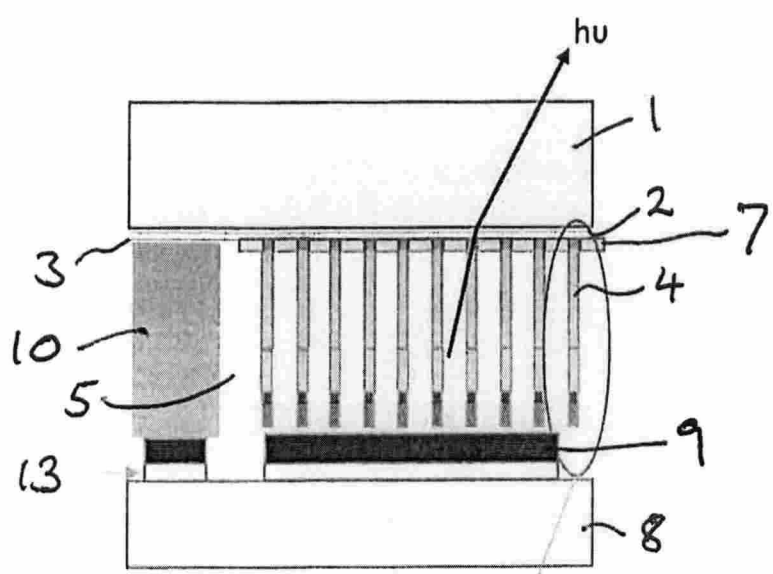


圖 1

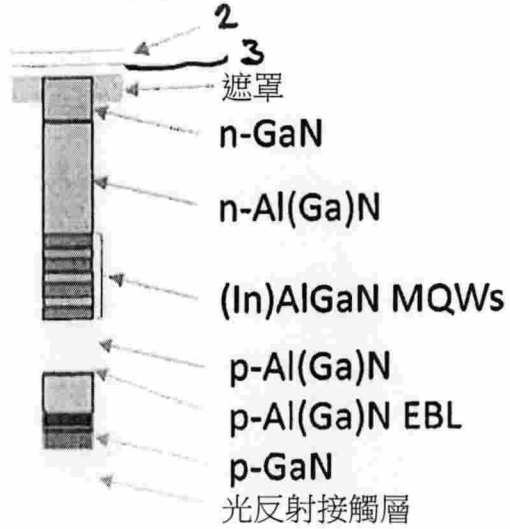


圖 2

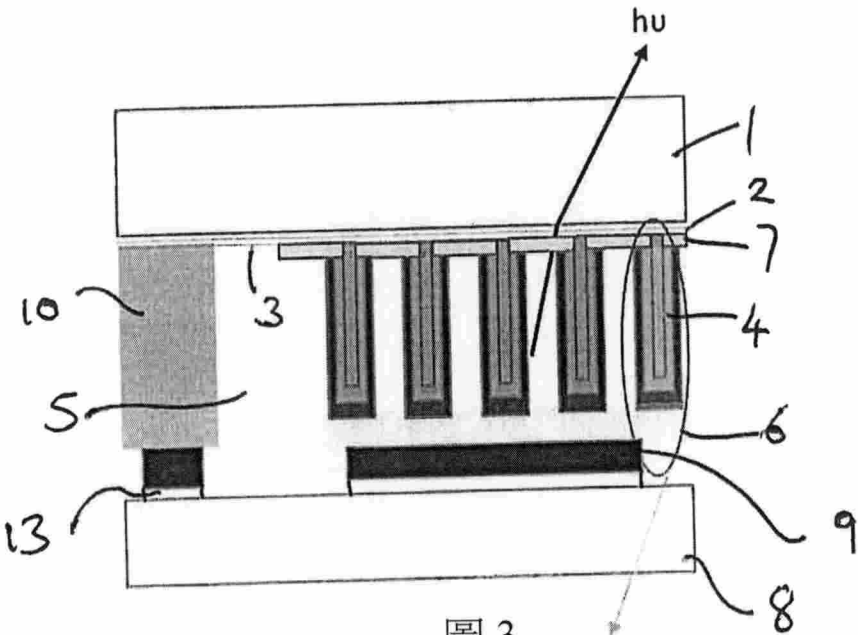


圖 3

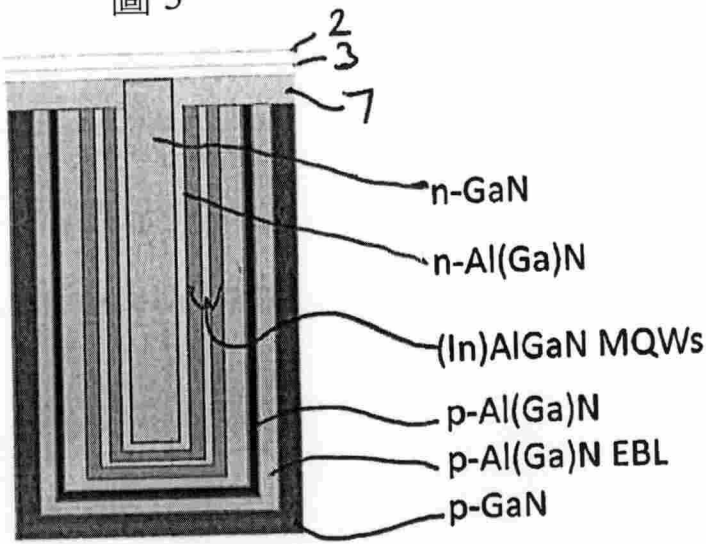


圖 4

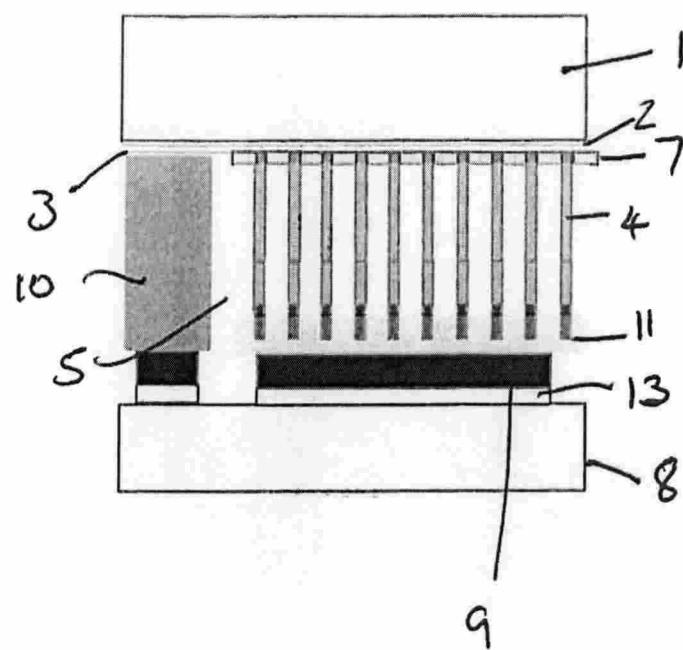
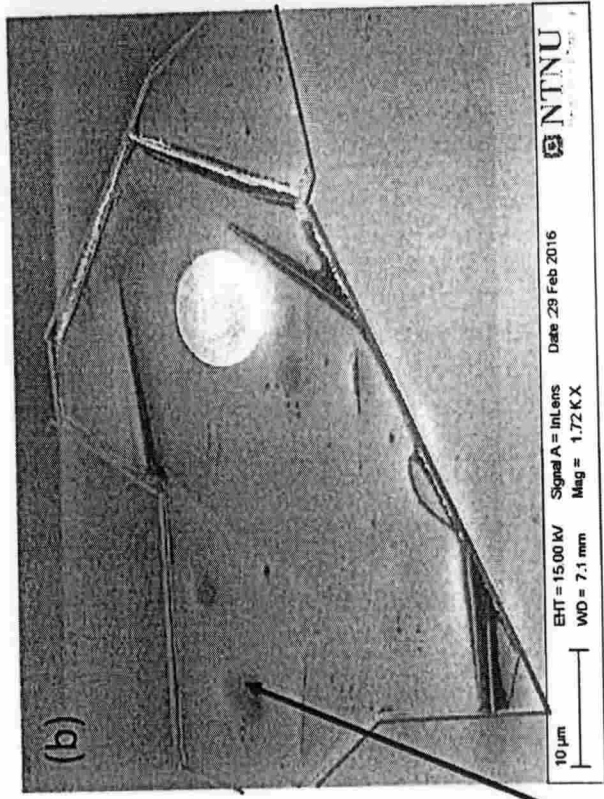
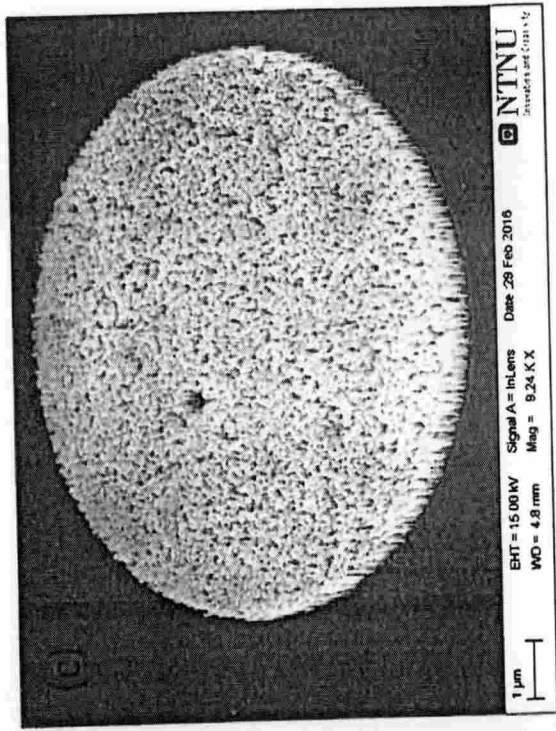
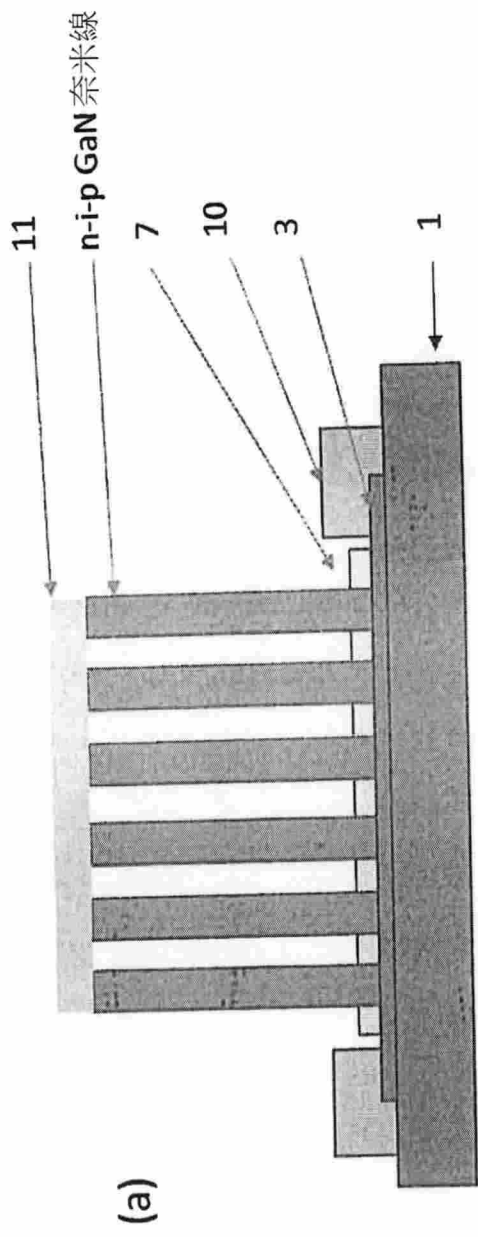


圖 5



凝析石墨薄片

圖 6

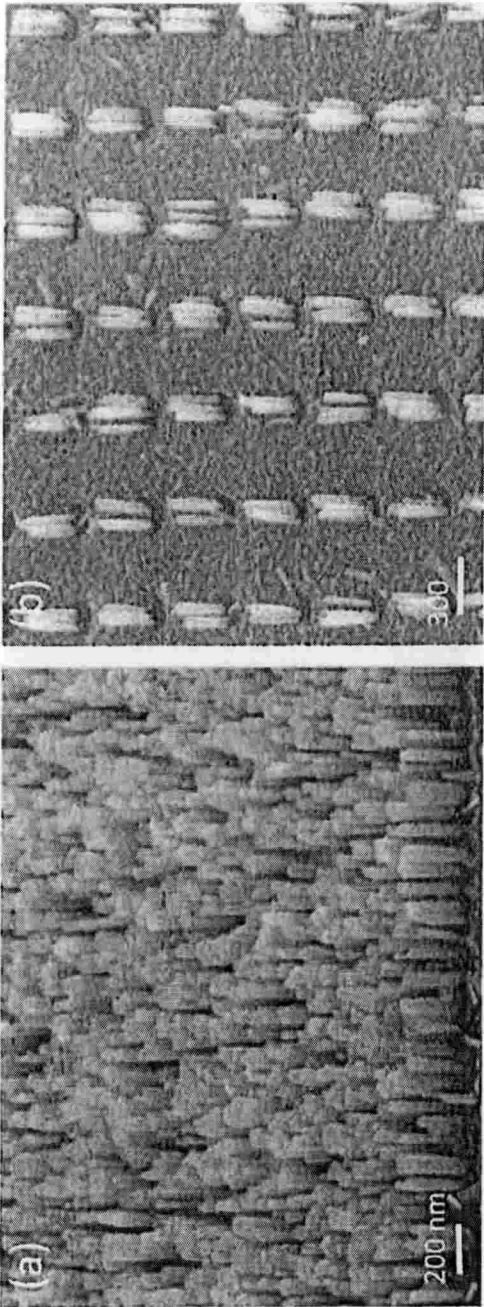


Figure 7

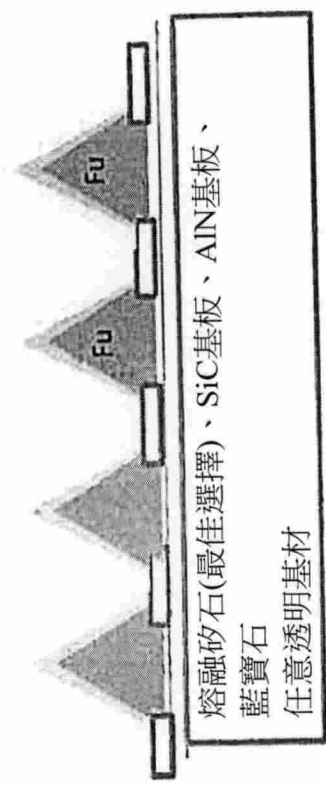
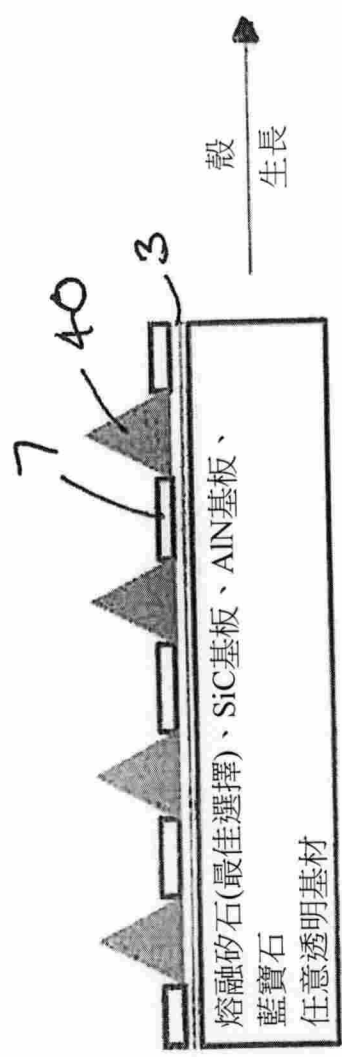


圖 8

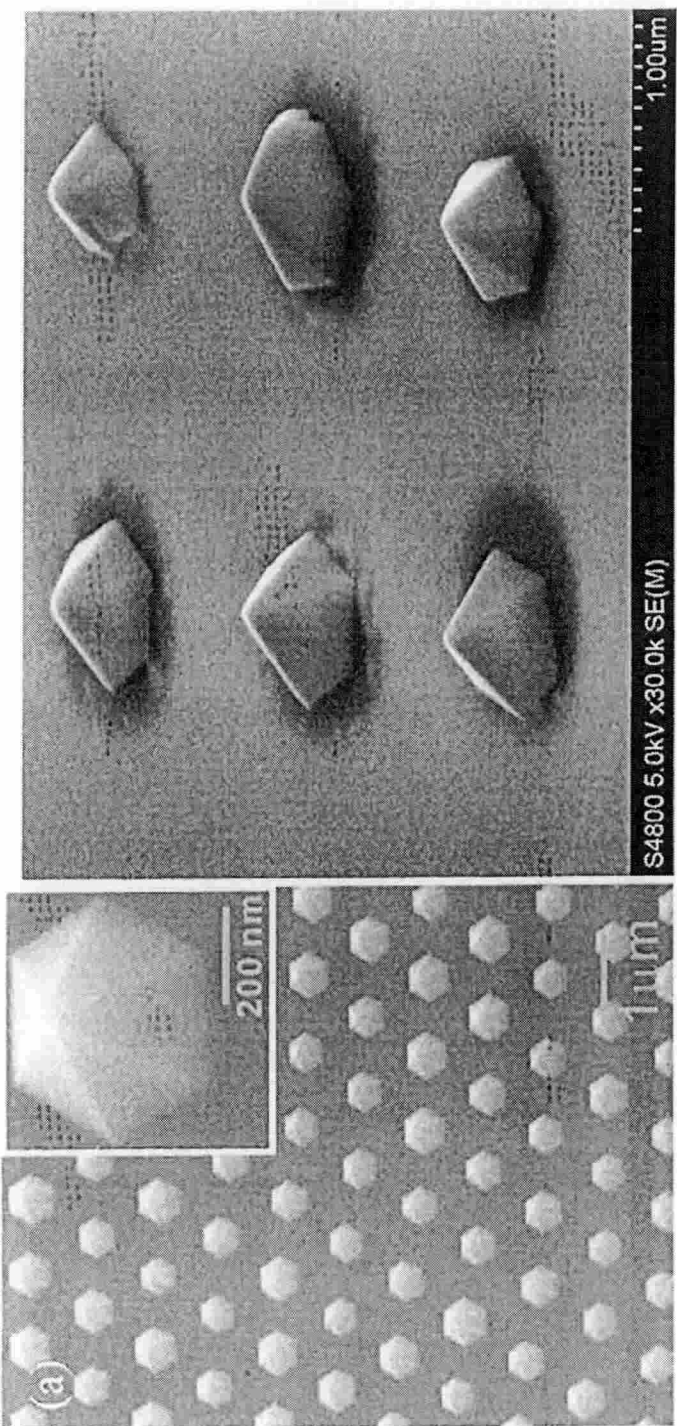


图 9