

國立交通大學

光電半導體與奈米科技產業研發碩士班

碩士論文

覆晶式發光二極體 P 型氮化鎵高反射
鉑/銀/鉑/金歐姆電極之研究

**Highly reflective Pt/Ag/Pt/Au ohmic contacts to
p-type GaN for flip-chip LED**

研究生：林洋森

指導教授：周武清 教授

中華民國九十七年一月

覆晶式發光二極體 P 型氮化鎵高反射
鉑/銀/鉑/金歐姆電極之研究

**Highly reflective Pt/Ag/Pt/Au ohmic contacts to
p-type GaN for flip-chip LED**

研 究 生：林洋森

Student : Yang-Sem Lin

指 導 教 授：周武清 教授

Advisor : Prof. Wu-Ching Chou

國 立 交 通 大 學

光電半導體與奈米科技產業研發碩士班

碩 士 論 文

A Thesis
Submitted to College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master
in
Industrial Technology R & D Master Program on
Optoelectronics and Nano Technology
January 2008
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年一月

覆晶式發光二極體 P 型氮化鎵高反射

鉑/銀/鉑/金歐姆電極之研究

研究生：林洋森

指導教授：周武清 博士

國立交通大學

理學院光電半導體與奈米科技產業研發碩士班

中文摘要



我們利用鉑/銀/鉑/金的金屬組合，具有高反射率及低電阻的特性，運用在 p 型氮化鎵歐姆接觸電極上，經過 270°C 熱處理之後，鉑與 p 型氮化鎵半導體相互擴散形成鉑-鎵合金，半導體中鎵金屬的空缺增加 p 型氮化鎵載子濃度，降低蕭基界面位障，使費米能階往低能量方向移動，在外加偏壓時形成良好的歐姆接觸。在電流 20mA 下的順向電壓值可降低至 2.96V，在波長 470nm 的反射率也可維持在高水準 86%，運用在覆晶式元件軸向光強度比傳統覆晶發光二極體元件提升 36%。

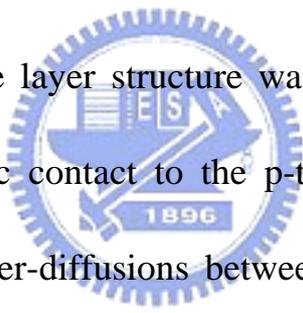
Highly reflective Pt/Ag/Pt/Au ohmic contacts to p-type GaN for flip-chip LED

Student : Yang-Sem Lin

Advisor : Dr. Wu-Ching Chou

Industrial Technology R & D Master Program of Science College
National Chiao Tung University

Abstract



Pt/Ag/Pt/Au multiple layer structure was used as highly reflective and low-resistivity Ohmic contact to the p-type semiconductor. Under 270°C heat treatment, inter-diffusions between Pt and Ga atoms at the interface of the metal contact and the p-type GaN occur. It results an increase in the carrier concentration in the p-type GaN and further lowers the Schottky barrier and Fermi level to form good Ohmic contact. At 20 mA injection, the turn-on voltage can be reduced to 2.96 V and the reflectivity can be maintained at 86% at 470 nm. The luminous intensity of flip-chip LED with mirror system is raised by 36% higher than that of conventional flip-chip LED.

誌謝

我終於辦到了，雖然研究所之路很艱辛，但沒有關係，只要能享受到這甜美的成功果實，一切都是值得的，從考進交大那一刻起就開始接受修課的考驗，到公司實習是挑戰，寫論文也是另一個挑戰，還好有許多的貴人相助，讓我順利完成學業，圓了我的夢。

感謝我的家人，最疼愛我的阿公，阿嬤，及一直鼓勵我唸書的叔叔，姑姑，有你們的支持，才有今天的我，如果沒有你們，就不可能拿到從小夢寐以求的交大研究所學歷，這份榮耀是屬於你們的。

這篇論文能夠完成，由衷的感謝指導教授周武清老師的支持與教導，提供良好的研究環境，在我錯誤迷惘之時，指正思考方向及主軸，讓我回到學校就感受到有如回家中的溫暖，倍感溫馨；也感謝專班老師陳衛國教授及林烜輝教授的指導；這兩年來學到很多東西感謝我的啟蒙學長阿邦帶我學光譜，李寧學長、京玉學長教我磊晶技術，還有繼祖學長、彥承學長、文忠學長、瑞泰學長、筱筑、阿吉、少甫、沛雯、鏡學、復凱、子德、毛頭、膺中；也感謝晶元光電研發試量產處提供我實習的環境，青山、子傑哥、吉興、俊毅及所有同仁帶我進入發光的LED世界，感謝你們在百忙之中還能為我解惑。

我親愛的朋友們，因為有你的支持才有今日的洋森，我將在人生旅途中繼續努力，繼續接受挑戰，我需要你們的繼續支持，共同努力，以完成更多不可能的任務。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
第一章 導論	1
第二章 氮化鎵二極體發光原理.....	4
第三章 半導體製程及特性量測.....	14
3.1 實驗架構.....	14
3.2 製程.....	15
3.2.1 氮化鎵二極體結構試片準備.....	15
3.2.2 定義乾蝕刻元件區域.....	15
3.2.3 乾式蝕刻元件區域.....	16
3.2.4 定義P型金屬區域.....	16
3.2.5 蒸鍍 P 型歐姆接觸金屬電極.....	17
3.2.6 定義n型金屬區域.....	17
3.2.7 蒸鍍n型歐姆接觸金屬電極.....	17
3.2.8 高溫爐管熱處理.....	18
3.3 特性量測.....	19

第四章 結果與討論	23
4.1 歐姆電極材料之選擇	23
4.1.1 鉑	23
4.1.2 銀	24
4.1.3 鉑/銀/鉑/金 厚度比例對反射率的影響	26
4.2 三種不同蒸鍍熱處理條件的比較	27
4.2.1 鉑/銀/鉑/金	27
4.2.2 鉑/銀/鉑/金 經過 600°C 熱處理	28
4.2.3 鉑 600°C 熱處理/銀/鉑/金	29
4.3 熱處理溫度 270°C 及 380°C 之比較	30
第五章 結論	42
參考文獻	43

第一章 序論

自從1962年，通用電子公司(General Electric Company)的Nick Holonyak Jr. 研發出第一顆可見光波段的發光二極體(Light Emitting Diode, LED)研究至今已有近四十年的歷史。發光二極體具有耗電量少，壽命長，反應速度快，體積小等優點而被廣泛的應用在指示及顯示各種裝置上，包括手機按鍵燈，汽車內部指示燈，交通號誌和顯示器的背光模組及戶外大型全彩顯示器。紅光、綠光及黃光發光二極體的順利研發，很快就得到高亮度的商業產品，但是藍光二極體的進展卻一直非常緩慢。

藍光二極體主要的半導體材料是氮化鎵及氮化鋁，氮化物半導體因為沒有晶格常數配合的基板，所以晶體在成長過程中形成高密度的缺陷，且p型氮化鎵不易製成，所以進展遲緩。在1983年日本S.Yoshida在藍寶石基板上先高溫成長氮化鋁做緩衝層，生長出結晶較好的氮化鎵，之後名古屋大學的 I. Aksaski 和 H. Amano 利用有機金屬氣相沉積法[1、2]，在藍寶石基板上低溫成長一層薄的氮化鋁，再以約1000°C高溫成長氮化鎵。直到1991年日亞公司S.Nakamura改用非晶體氮化鎵材料以低溫先成長為緩衝層〔3〕，再以高溫成長得到如鏡面般平坦的氮化鎵薄膜。

1991年p型氮化鎵的問題也獲得突破，I. Aksaski 等人將鎂 (Mg) 摻雜在氮化鎵裡，再以電子束照射得到p型氮化鎵[4]。後來S.Nakamura發現電子

束只是使氮化鎵的溫度升高，使Mg-H 複合物中的氫與鎂分離，而使鎂被活化而產生低阻抗的氮化鎵，他更發現如果以700°C左右的熱退火也可以將氫趕走，使鎂活化而完成p型氮化鎵成長〔5〕。利用以上二個發現，日亞公司在1993年宣佈成功開發1燭光(Cd)的藍光發光二極體，壽命可長達數萬小時。此消息發表後，立刻引起全世界的注意，目前世界各地已有許多團體對此類材料做研究。

目前發光二極體量產後的主要研究課題在於提升發光效率，提昇白光發光效率的方法包括改善元件內部效率、光取出效率、散熱能力以及螢光粉的轉換效率等，並期望在未來幾年，白光二極體發光效率可以提昇至足以取代現行照明光源的水準，推廣於路燈照明及家用照明應用，使得能源的利用更有效率。

適用於高效率氮化鎵發光二極體的材料要具有高反射率及高熱穩定性，許多的團隊已研發出在n型氮化鎵歐姆接觸的材料[6-11]，其電阻值可以降到 $10^{-5} \sim 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，已可滿足光電元件的要求。但是對於p型氮化鎵歐姆接觸的材料選擇就相對的困難，第一項原因是在磊晶過程中，p型氮化鎵的載子濃度無法有效的被提高至 $>10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上，二是p型氮化鎵材料具有高功函數的特性，缺乏一種功函數比它大的金屬，所以在選擇製作低接觸電阻、高反射率的歐姆電極材料上需多費心思。常見適用於p型氮化鎵材料之高功函數金屬有鉑(Pt 5.65 eV)，鎳(Ni 5.15 eV)，鈀(Pd 5.12 eV)，

金 (Au 5.1eV)。近年報導中，鎳/金[12]、鈦/鋁/鉑/金[13]、鉑/鎳/金[14]、鉑/鈮/金[6]、鋅-鎳合金/銀[15]、鉑/銻[16]、鎳/銀/金[17]、及氧化鈮參雜鎂[18]，已用在p型氮化鎵歐姆接觸電極。

另一方面銀金屬的高反射率(>90%)，近年來已逐漸取代鋁金屬被廣泛的使用，但由於它的功函數低難形成良好的歐姆接觸，鉑材料具有高穿透性與蕭基特性可使元件上之電流傳導更為均勻，也可與p型氮化鎵形成良好歐姆接觸，在本篇論文利用鉑/銀/鉑/金做為p型氮化鎵歐姆接觸電極，並將活性層發出的光反射由透明藍寶石基板發出，可減少電極材料本身吸光所造成的損失，利用適當比例的鉑/銀厚度組合及高溫爐管熱處理的方式提升光電特性，得到高反射率為86%的鉑/銀/鉑/金歐姆反射電極層，軸向光強度比傳統覆晶發光二極體提升了36%，也使20毫安培電流下的順向電壓降至2.96伏特。

第二章 氮化鎵二極體發光原理

發光二極體是一種PN接面結構，當外加順向偏壓時電子及電洞會由N及P型半導體結構流到PN接面處結合並放出光子(photon)，所發出的光波長與半導體材料的能隙有關如式2-1所示。其中氮化鎵的能隙是 3.4 eV、氮化鋁是 6.3 eV、氮化銦是 0.7 eV，做成混合晶體時，可以將能階由0.7 eV 連續改變至6.3 eV，如圖2-1所示，因此，可以獲得從紅外光到紫外光的廣大發光範圍[19]。

$$\lambda \text{ (nm)} = hc / E_g(\text{eV}) = 1240(\text{eV} \cdot \text{nm}) / E_g(\text{eV}) \quad (\text{公式 2-1})$$

E_g : 能隙 (Energy band gap)

c : 光速(the speed of light) $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$

h : 普朗克常數 $6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$

半導體發光二極體的輻射發光效率又稱為功率轉換效率 (Wall-Plug efficiency, η_{wp}) 是光輸出功率(P_{out})與電輸入功率(P_{in})之比。但是電輸入功率會受金屬與半導體的歐姆接觸良窳影響，以 η_v 表示之，而光輸出功率則與PN接面結構設計有關，因此 η_{wp} 可以公式2-2表示。

$$\eta_{wp} = P_{out} / P_{in} = \eta_{ext} \times \eta_v \quad (\text{公式 2-2})$$

η_{ext} : 外部量子效率

η_v : 電壓效率

外部量子效率 (External quantum efficiency) 數值則可由式2-3表示 [19] 。

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{inj}} \times \eta_{\text{rad}} \times \eta_{\text{opt}} \quad (\text{公式 2-3})$$

η_{inj} : 電流注入效率 (Injection efficiency)

η_{rad} : 內部量子效率 (Internal quantum efficiency or Radiative efficiency)

η_{opt} : 光取出效率 (Optical efficiency or Light-extraction efficiency)

η_{inj} 數值的提升主要是使電流能有良好的分佈及減少各材料間的接觸電阻。 η_{rad} 數值的大小主要是由磊晶的品質來決定的，以現今的發展情況已可使內部量子效率達到70%左右。而光取出效率 η_{opt} 則是目前發展高亮度高功率發光二極的瓶頸也是大家所關注的焦點，主要的概念是藉由結構及材料的改變以減少發光層產生的光在二極體內部的損耗。

近年常用的製作高功率發光二極體元件，依製程方式可區分為表面織狀結構，高反射鏡面，覆晶技術及幾何形變[20]。1993年時 I. Schnitzer 等人率先利用改變表面結構使外部量子效率由9%提高至30%。主要是藉由織狀或p型氮化鎵表面粗糙的結構來減少全反射的發生機率，如圖2-2(b)增加光的射出路徑進而提高元件的發光亮度 [21] 。而 C. Huh 及 T. Fujii [22] 等人也利用此方式有效的提高元件的發光效率，若結合粗糙表面加上高反射率材料，如銀、鋁做為反射層，將光反射至元件表面射出，使二極體發出的光不被藍寶石基板吸收，提升光的取出效率得到更好的成效如圖2-2(c) 所示。

當光從高折射率的半導體材料 ($n_{\text{GaN}}=2.5$) 傳至空氣中 ($n_{\text{air}}=1$) 時，只有在臨界角之內之光可以完全被射出，其他的光則在內部反射或被吸收，Osram 公司利用幾何形變的方法，將成長在平面方形碳化矽基板的氮化鎵發光二極體做成斜邊後，使光放出效率由25%增加至52%。

近年來覆晶式元件技術漸漸的被應用在發光二極體上，由於藍寶石基板傳導能力不佳，造成元件熱散逸的障礙，此技術可改善晶片之散熱能力，也有助於元件之效率提昇以及使用壽命之延長，覆晶式元件可增進氮化鎵發光二極體晶粒發光效率或是提昇晶粒總光亮度輸出，因為電流分散層 (Current Spreading Layer) 及導線大多為吸光材料而使得元件所發出的光有一部份被其所吸收，而使得外部量子效應下降。覆晶技術以正面朝下的方式將元件接合於子接板上，從藍寶石基板輸出的總光能可提高為傳統正面發光二極體的1.6倍[23]，2001年美國 LumiLeds 公司也將波長435nm及515nm的藍光及綠光發光二極體以覆晶的方式製作，元件完成後之示意圖則如圖2-3所示，外部量子效應 EQE 也可提高達21%，同時元件也有不錯的功率轉換效率達20%。由此可知，以覆晶技術來改善發光二極體之發光效率，在高亮度發光二極體的研製技術上扮演了一個非常重要的角色。

金屬跟半導體接觸時有兩種情況：(1)為歐姆接觸(ohmic contact)，只要稍加偏壓則電子就可以在金屬與半導體間傳導。(2)為蕭特基接觸(Schottky contact)，此時電子必須先克服位能障(蕭特基位障)，才能在金屬與半導體之

間傳導。

當金屬與半導體緊密接觸時，必須滿足兩個條件：(1)在熱平衡狀態下，金屬與半導體的費米能階達到一致。(2)金屬與半導體的真空能階(vacuum level)連續。圖2-4、2-5則為金屬與p型半導體接觸前後，形成蕭特基接觸及歐姆接觸示意圖，而其中， $q\Phi_s$ 為半導體功函數， qV_p 為價帶到費米能階的能量差。

根據Schottky及Mott所提出之理論[24]，若不考慮界面能態之影響，則n型與p型半導體的位障高度可表示為式2-4，2-5：

$$q\Phi_{Bn} = q\Phi_m - X \quad \text{n型半導體 (公式 2-4)}$$

$$q\Phi_{Bp} = X + E_g - q\Phi_m \quad \text{p型半導體 (公式 2-5)}$$

$q\Phi_{Bn}$ 為金屬與n型半導體理想界面位障高度

$q\Phi_{Bp}$ 是金屬和p型半導體理想界面位障高度

$q\Phi_m$ 為金屬功函數

X電子親和力(electron affinity)

E_g 為半導體的能隙

位障高度定義為一個電子從費米能階激發至真空能階所需的能量，電子親和力定義為導帶底端與真空能階的位能差，若要消除此位障，對n型半導體而言，須選用功函數較n型半導體電子親和力低的金屬，而對p型半導

體而言，則須選用功函數較p型半導體功函數高的金屬，如此才能獲得較好的歐姆接觸。

在良好的金屬/半導體界面中為了提高元件操作特性，降低歐姆接觸的電阻值是一個基本要求，它不僅可以減少界面兩端的電壓降，並且可以避免不必要的時間延遲，歐姆接觸可以讓電子或電洞在進入或離開半導體時，只遇極小的阻力，所以選擇功函數適合的金屬是必要的。



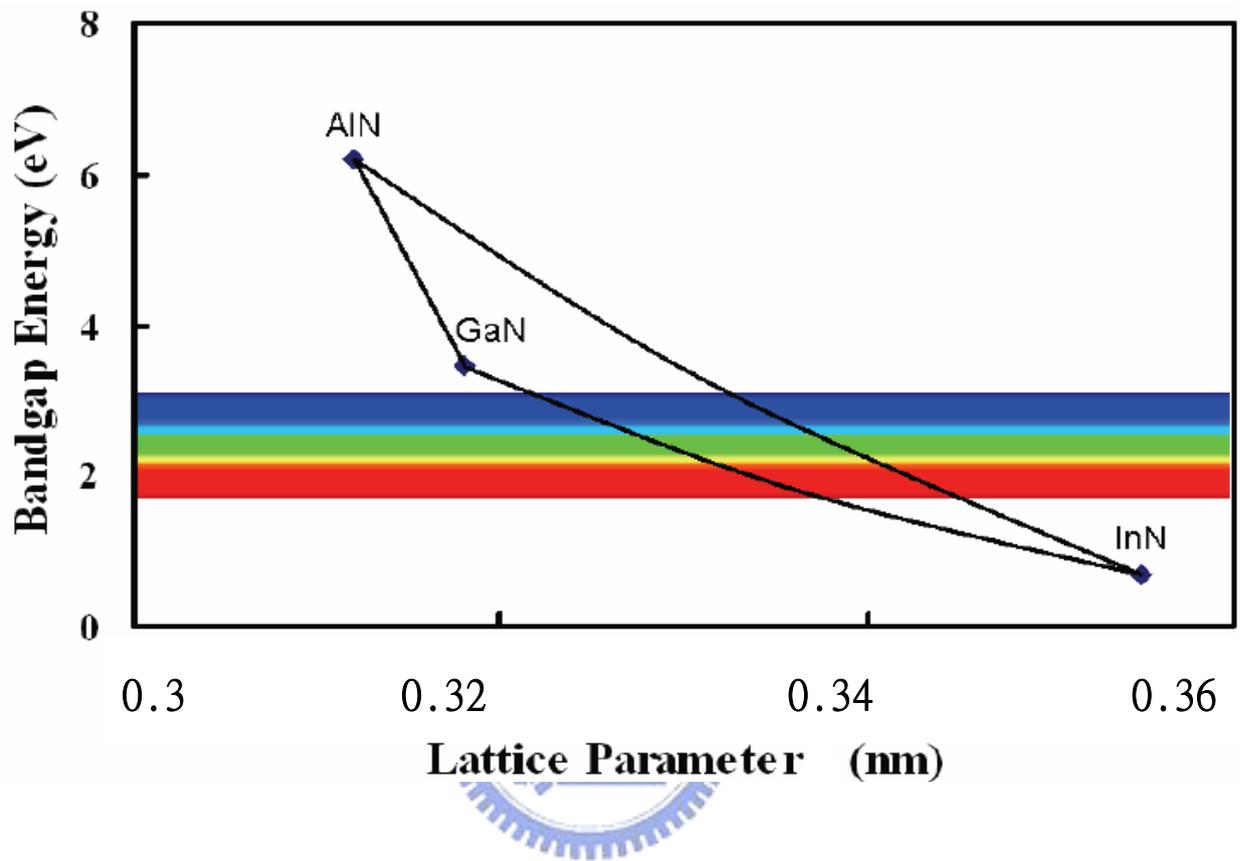


圖 2-1 氮化物半導體能隙與晶格關係圖[19]

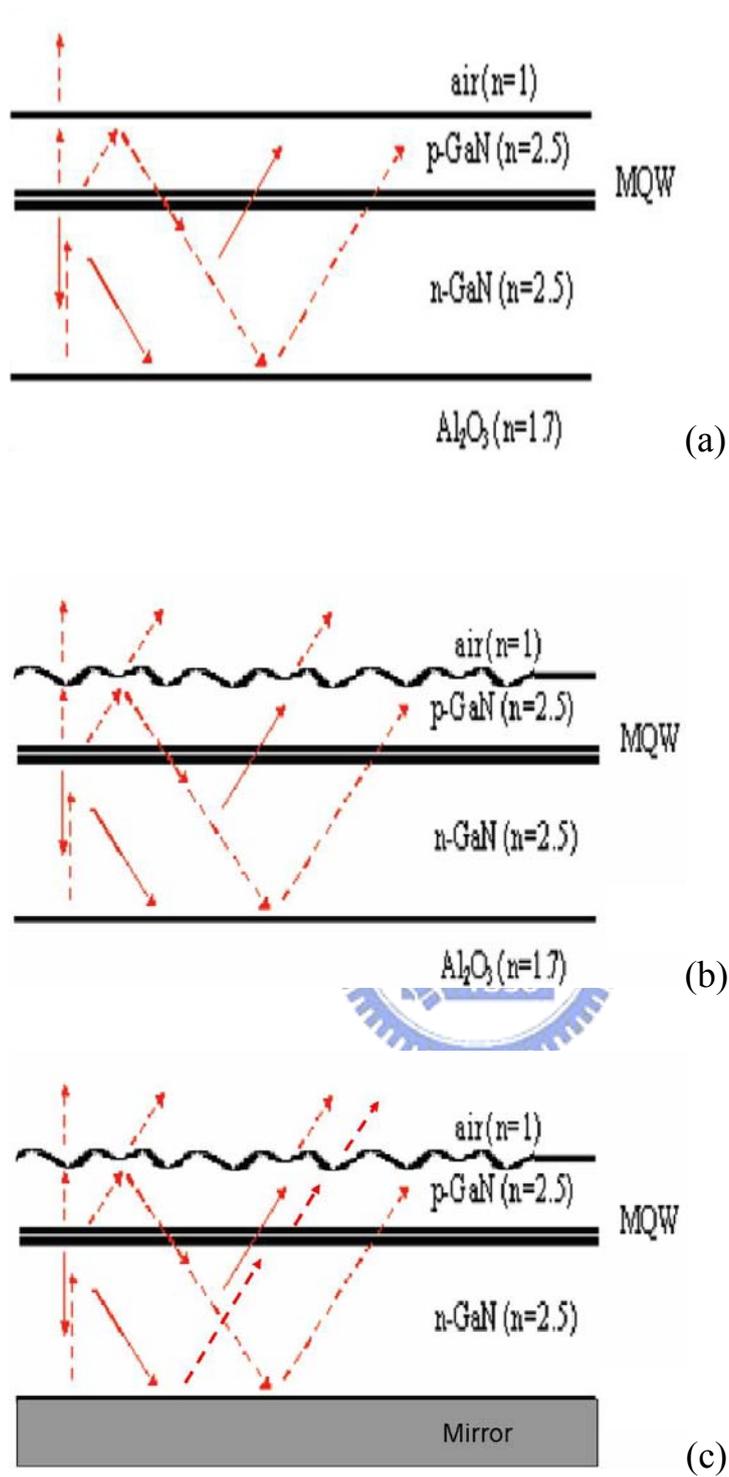


圖2-2 利用表面織狀結構及高反射率材料增加出光效率

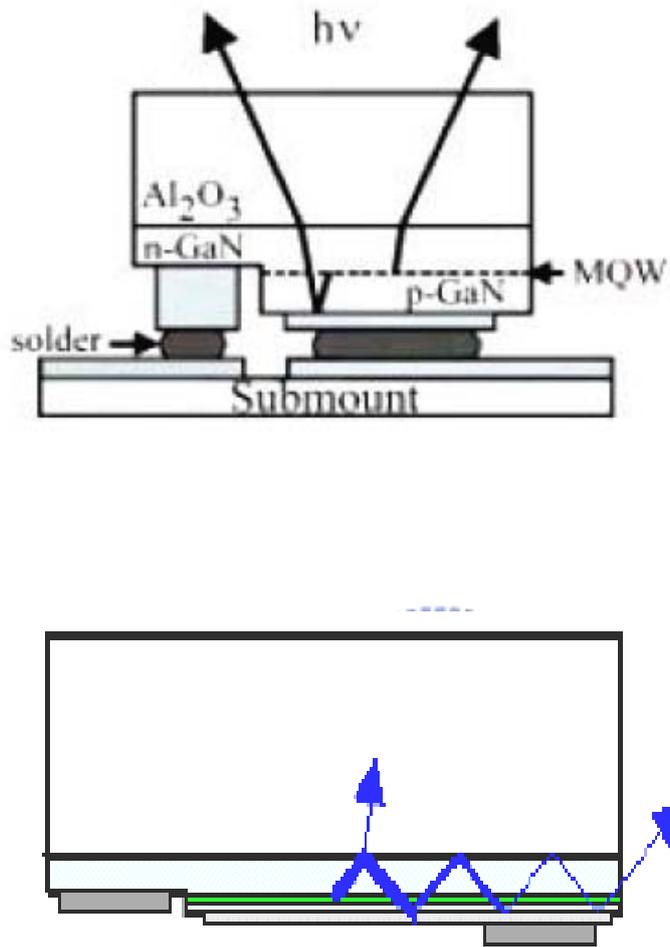


圖 2-3 2001 年美國 LumiLeds 公司覆晶式發光二極體結構示意圖

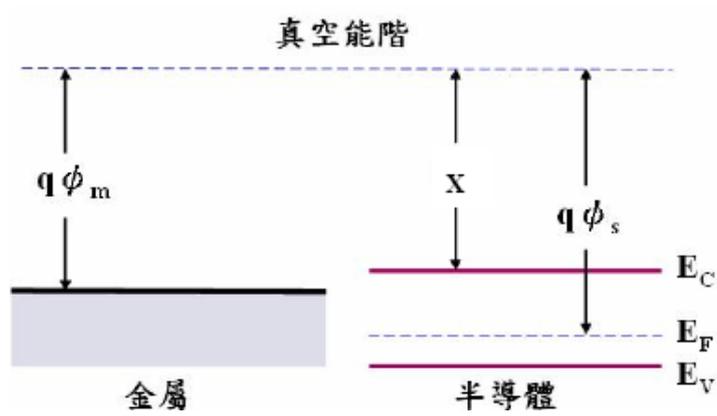


圖2-4 (a) 金屬與p型半導體未接觸前 ($q\Phi_m < q\Phi_s$)

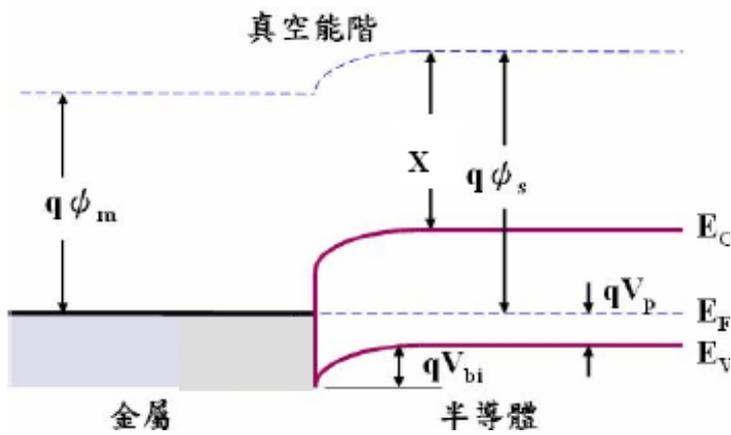


圖2-4(b) 金屬與p型半導體接觸達熱平衡後 (蕭特基接觸) [24]

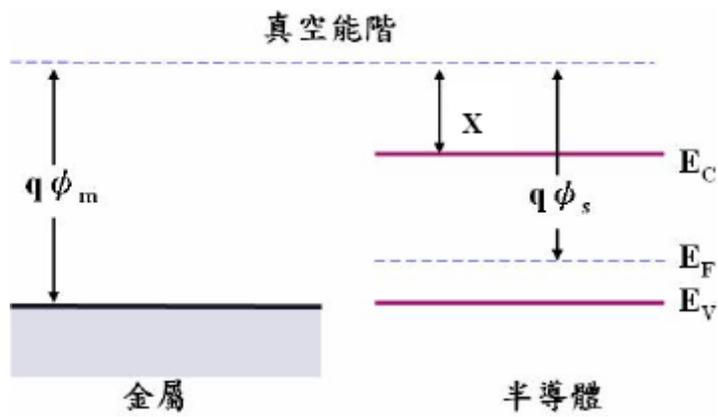


圖2-5(a) 金屬與p型半導體未接觸前 ($q\Phi_m > q\Phi_s$)

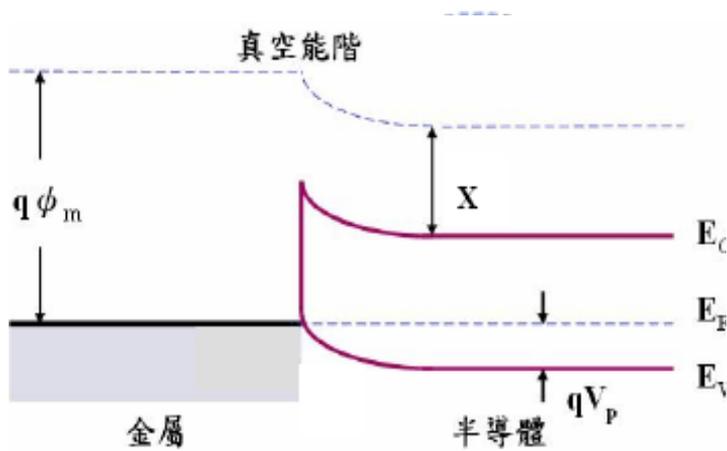


圖2-5(b) 金屬與p型半導體接觸達熱平衡後 (歐姆接觸) [24]

第三章 半導體製程及特性量測

在本章節中，將介紹製作 p 型氮化鎵歐姆接觸電極的各個製程步驟，將簡單介紹所用到的半導體量測及分析技術。

3.1 實驗架構

不同厚度比例的鉑/銀/鉑/金歐姆接觸電極對反射率會有影響，首先尋找出最佳的條件鉑 10Å/銀 2000Å/鉑 400Å/金 2000Å 做為歐姆電極層的厚度選擇。為了解鉑與銀對熱處理溫度穩定性，先將鉑與銀分別鍍在玻璃基板上，再以不同溫度做熱處理，量測其穿透率及反射率的變化，由文獻中可知，分段蒸鍍與分段熱處理對反射率及電性會有影響，所以我們以三種不同的條件進行實驗，可以發現一次蒸鍍完成再用 600°C 熱處理的方式，可以得到較佳的電壓降，也不會有金屬電極剝落的風險，唯反射率下降太多，所以我們進行第二階段的實驗，以一次蒸鍍完成的方式，但降低熱處理溫度，以求達到高反射率及較佳電流電壓特性，且在常壓常溫與空氣接觸後不會發生電極剝落的現象，再利用點測機比較輸出光強度之差異。

3.2 製程

3.2.1 氮化鎵二極體結構試片準備

本文所應用之發光二極體是由有機金屬化學氣相沈積法(MOCVD)所長成之藍光磊晶片，經過拋光後，先用80°C熱鹽酸溶液浸泡三分鐘，以去除磊晶造成的表面銻聚集，然後將晶片浸入55°C丙酮(ACE)中，用超音波振盪器振盪加強清洗五分鐘，再浸入異丙醇溶液(IPA)一分鐘，去除表面之有機物及油脂，最後以去離子水(DI water)沖洗並以氮氣吹乾附著於試片表面的水分，送入90°C烤箱烘烤二十分鐘，完成晶片清洗。

3.2.2 定義乾蝕刻元件區域

(1)上光阻層：使用正光阻 AZ5200 以旋轉塗佈機先後以 300rpm / 5sec、3000rpm / 20sec 之轉速均勻地將光阻塗佈於試片上，厚度約4 μ m。

(2)軟烤光阻：為了去除光阻內水份，將試片置於溫度90°C烤箱中烘烤二十分鐘。

(3)曝光：使用(QUINTEL Q-4000型)的光罩對準機曝光十秒。

(4)顯影：使用顯影液D35:H₂O=1:4，顯影約三十秒後再以去離子水清洗，並以氮氣槍吹乾。

(5)硬烤光阻：為了去除光阻中的溶劑並強化光阻，將試片進行120°C二十分鐘之硬烤。

3.2.3 乾式蝕刻元件區域

(1)乾式蝕刻：電感耦合電漿蝕刻機(Inductive Coupling Plasma Etching，ICP)，利用高能的電漿打斷氮化物的高能鍵結，蝕刻P型氮化鎵和活性層，直到露出n型氮化鎵，蝕刻之後(MESA)深度約 $1.2\ \mu\text{m}$ ，如圖3-1(a)。

(2)活化處理：用ACE溶液將光阻去除，用 600°C 高溫爐管進行熱處理十分鐘活化氮化鎵中的鎂參雜。

3.2.4 定義P型金屬區域

(1)上光阻層：使用負光阻 L300 21cp 以旋轉塗佈機先後以 $300\text{rpm} / 5\text{sec}$ 、 $3000\text{rpm} / 20\text{sec}$ 之轉速均勻地將光阻塗佈於試片上，厚度約 $3\ \mu\text{m}$ 。

(2)軟烤光阻：為了去除光阻內水份，將試片置於 90°C 烤箱中烘烤十五分鐘，以利光阻之附著。

(3)曝光：使用(QUINTEL Q-4000型)的光罩對準機曝光七秒。

(4)硬烤光阻：為了去除光阻中的溶劑並強化光阻，將試片進行十五分鐘 105°C 之硬烤。

(5)顯影：使用顯影液DPD200，顯影約九十秒後再以去離子水清洗，並以氮氣槍吹乾。

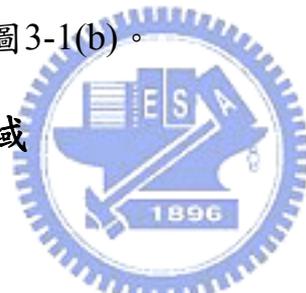
3.2.5 蒸鍍P型歐姆接觸金屬電極

傳統覆晶元件的電極製作是先利用電子束蒸鍍機(E-gun Evaporator)鍍上厚度為2600Å的氧化銻錫(ITO)透明導電層，減少電流擁塞，增強電流分佈的均勻性，再依序蒸鍍鉻/鉑/金的金屬電極層，其厚度分別為300/400/14000Å。

歐姆接觸電極反射層是用電子束蒸鍍機，蒸鍍鉑/銀/鉑/金的金屬層，其厚度分別為10/2000/400/2000Å，之後使用去光阻液AZ300T加熱至55°C，浸泡十分鐘將光阻去除及剝離金屬(Lift-off)，再以丙酮溶液洗淨，烘烤乾後完成P型金屬電極，樣貌如圖3-1(b)。

3.2.6 定義n型金屬區域

製作步驟同“3.2.4”



3.2.7 蒸鍍n型歐姆接觸金屬電極

由於本論文是要比較不同材料的P型歐姆接觸金屬電極，所以在n型氮化鎵歐姆接觸金屬電極的製作是利用電子束蒸鍍機(E-gun Evaporator)鍍上相同的鉻/鉑/金材料，其厚度分別為300Å /400Å /14000Å，蒸鍍完成後用溫度為55°C的去光阻液AZ300T浸泡十分鐘，將光阻去除及剝離金屬(Lift-off)，再用丙酮溶液洗淨，烘烤乾後完成n型金屬電極，其樣貌如圖3-1(c)。

3.2.8 高溫爐管熱處理

為了解高溫活化對歐姆接觸金屬製程之影響，以高溫管狀爐為加熱源，加熱時爐內氣氛為通入氮氣，依各爐管熱處理條件，分別進行不同溫度 270°C、380°C、600°C 的熱處理十分鐘或不經過此熱處理製程，完成氮化鎵二極體元件的製作。



3.3 特性量測

試片表面的檢視是使用掃描式電子顯微鏡 (HITACHI S-3000N)的電子束掃描，與表面型態交互作用後，收集發出的二次電子，然後以相同的掃描速率顯示於螢幕上，使螢幕影像即為試片表面特徵。二次電子像解析度(SEI Resolution)為3nm，背向電子像解析度(SEI Resolution)是4nm，放大倍率由 5~300000倍，加速電壓 0.5~30 kV，探針電流 10^{-12} ~ 10^{-8} A，能隨著加速電壓及工作距離改變而自動校正。

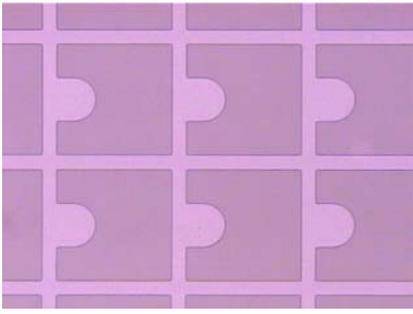
量測反射電極材料的反射率與穿透率之儀器為 (HITACHI U4100 spectrometer)光譜儀，功能包含穿透率量測、5度角反射量測與散射量之量測，掃描範圍可由可見光至近紅外光 170nm~3200nm。本實驗中所使用的量測範圍為波長400nm~680nm，透過完成蒸鍍實驗條件之玻璃基板進行量測，反射率量測使用的基準片為鋁金屬，因此，所量得之反射率數據需乘上0.92做修正，即為對銀金屬的反射率實際值，而穿透率量測是使光透過空玻璃校正，不需經過鋁基準片，所以量測之數據即為實際穿透率。

發光二極體元件在未封裝之前，只能量測到元件軸向所發出的光強度，而覆晶發光二極體元件是使光從背面藍寶石基板發出，所以使用 (WECON PB220) 背向式收光系統。將探針接觸到發光二極體的電極上，利用光學顯微鏡聚焦收光後，經由光譜儀及光檢測器(Photo Detector)上，利用光纖的傳輸將光轉換成電的訊號，再傳送至轉阻放大器(Transimpedance

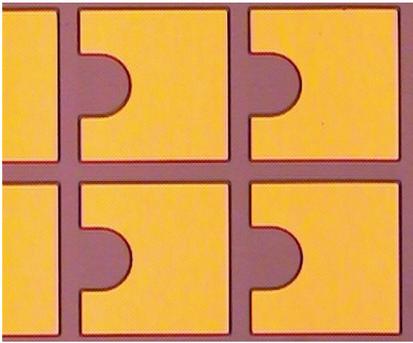
Amplifier)將訊號放大，以量取光的強度，最後傳送至電腦做分析繪製，如

圖3-2為光強度量測系統圖。

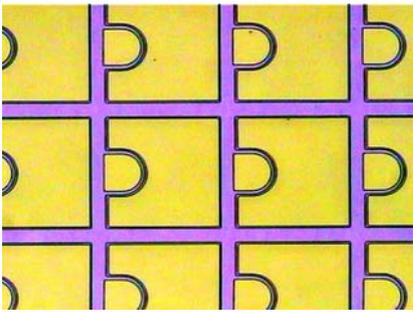




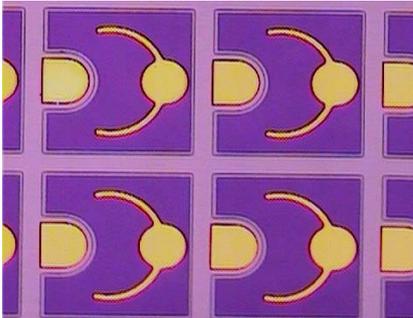
(a) 乾式蝕刻MESA圖形



(b) 鍍上p型歐姆接觸金屬電極



(c) 鍍上n型歐姆接觸金屬電極



(d) 傳統元件

圖 3-1 光學顯微鏡圖片

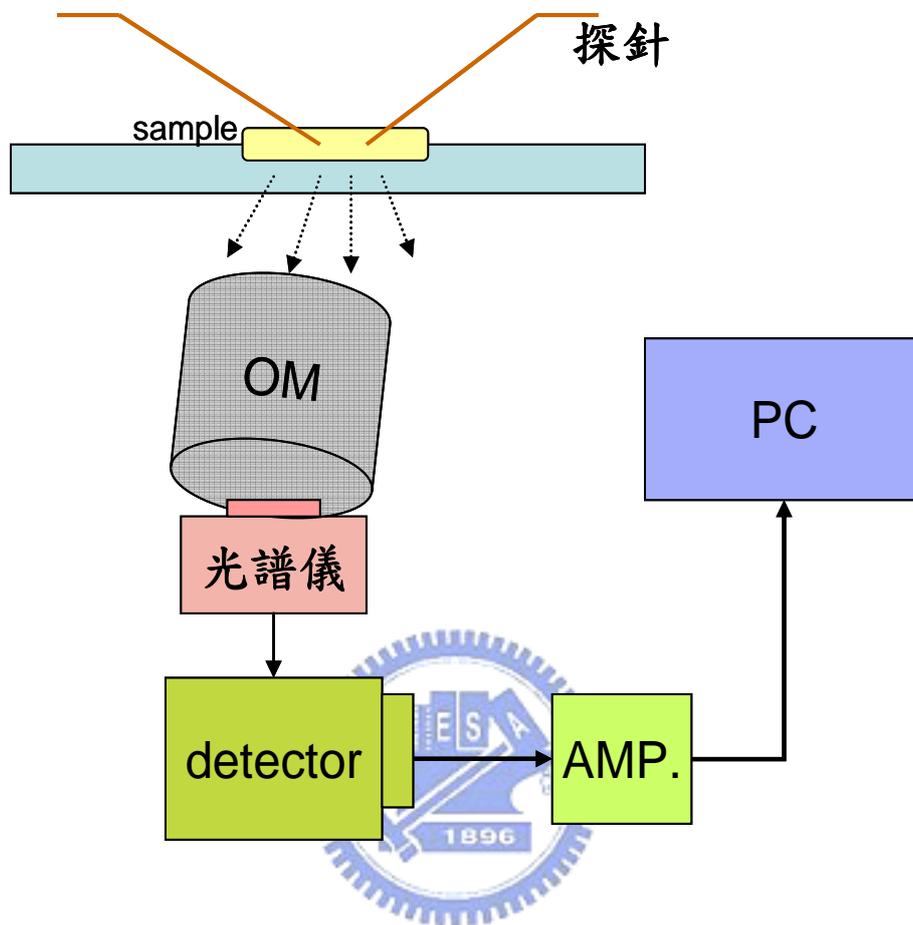


圖 3-2 光強度分析系統示意圖

第四章 結果與討論

4.1 歐姆電極材料之選擇

4.1.1 鉑

為提升發光二極體的效率，必須研發適用於P型氮化鎵半導體材料而且同時具有高反射率及熱穩定性的歐姆接觸電極，由於P型氮化鎵半導體具有高功函數的特性，所以在選擇適用的電極材料上會更加困難，文獻[14]指出隨著歐姆電極的功函數增加，電阻值會相對的呈指數下降，欲形成良好歐姆接觸需利用高功函數金屬，如鉑(Pt 5.65 eV)，鎳(Ni 5.15 eV)，鈀(Pd 5.12 eV)，金(Au 5.1 eV)，在本實驗中將以鉑金屬與P型氮化鎵半導體形成良好歐姆接觸。

本論文中所用之玻璃為康寧公司出品之玻璃基板，以ACE溶液清洗5分鐘，再用去離子水洗淨，使潔淨度達到合乎需求，用電子束蒸鍍機將鉑金屬厚度10Å蒸鍍在玻璃基板上，比較不同溫度之爐管熱處理對穿透率之影響，根據圖4-1中可以發現鉑在經過熱處理製程後會提升其穿透率，尤其在經過十分鐘的高溫600°C爐管後，在波長470nm的穿透率可由71%提昇至75%，這使我們相信高溫熱處理對鉑金屬的穿透率是有幫助的，可減少光被電極本身吸收而損失，進而提升光的萃取效率。

4.1.2 銀

歐姆接觸金屬層不只要能提升電性，還要能提升光性，目前世界各研究團隊製作方式是以歐姆電極層再加上反射電極層的方式，由於高功函數鉑金屬的反射率過低，無法將覆晶式發光二極體元件所發出的光從電極反射經由透明的藍寶石基板發出，因此必須在鉑歐姆接觸層上再加鍍高反射率的金屬，做為反射金屬層而提升軸向光的出光效率。

圖4-2 厚度為2000Å的銀、鋁和金之反射率對光波長關係圖，銀金屬表現出最高的反射率，在470nm波段可達到94%，其次是鋁金屬反射率有86%，而金在長波段580~680nm尚可維持90%以上的反射率，但在短波段的反射率卻逐漸下降至低於40%，不利於應用在藍光二極體元件上，所以最適用於金屬層的高反射率材料應該是銀金屬。

將厚度2000Å的銀金屬蒸鍍到玻璃基板上，再經過270°C、380°C與600°C不同溫度的高溫爐管，熱處理製程雖然可提升鉑的穿透率及元件電性，但是卻降低了銀的反射率如圖4-3所示，這是我們所不樂見的。反射率隨著熱處理溫度提升逐漸的劣化，甚至在經過380°C熱處理十分鐘後會低於鋁的反射率，無法發揮其高反射率材料的功用，反射率下降之原因在於銀的氧化或是銀粒子的聚集。圖4-4(a)為利用掃描式電子顯微鏡拍攝銀金屬未經熱處理前之表面形貌，圖4-4(b)為銀金屬經過600°C熱處理十分鐘後之表面形貌，形成島狀聚集且變的粗糙，降低了全反射效應，部分的光會形成穿透

或是被內部所吸收，而無法有效的為我們所利用，所以利用反射金屬層提升亮度的關鍵在於防止銀金屬表面的結構變化，[25]文獻報導另一種預防方式，在快速熱退火的製程中，可參雜鎂當阻絕層，防止氧擴散進入銀及鎳金屬中，使銀金屬保有平整的表面形態及高反射率，而我們認為合適的熱處理製程條件，若以非參雜的方式改善，應該要降低爐管熱處理溫度至380°C以下。



4.1.3 鉑/銀/鉑/金 厚度比例對反射率的影響

我們考慮不同的鉑厚度對反射率的表現以做為適當的厚度選擇，試片的製備是在洗淨的玻璃基板上蒸鍍厚度分別為 10 \AA 、 50 \AA 、 100 \AA 的鉑金屬，再依序鍍上相同厚度的銀 2000 \AA 、鉑 400 \AA 、金 2000 \AA ，鉑與金在此是考量日後製作元件的需求，有利於元件的散熱，而且有利於封裝製程，為測試釘線強度做準備。不同鉑厚度之反射率對波長關係如圖4-5所示，在鉑 50 \AA ， 100 \AA 的蒸鍍厚度條件下，在 470nm 的反射率大約只有80%，而當厚度越薄時可減少鉑的吸光性質，使反射率有明顯的改善，在鉑厚度減少至 10\AA 時反射率可提升至88%，在蒸鍍厚度小於 10\AA 時，由於薄膜厚度太薄均勻性不佳，可能導致量測誤差過大而不精確，在此不列入討論，所以由以上實驗可知，鉑 10\AA / 銀 2000\AA / 鉑 400\AA / 金 2000\AA 可做為最佳歐姆電極層的厚度選擇。

4.2 三種不同蒸鍍熱處理條件的比較

在本節中我們以三種不同的蒸鍍熱處理條件，一次蒸鍍完成與分段蒸鍍的方式，經過熱處理製程後之差異，對反射率及元件電性之影響，如表4-1所示。

	歐姆電極條件	反射率	順向電壓(20mA)	電極黏合狀況
1.	Pt/Ag/Pt/Au	88%	3.04 V	良好
2.	Pt/Ag/Pt/Au (600°C)	70%	2.92 V	良好
3.	Pt (600°C)/Ag/Pt/Au	92%	3.02 V	剝落

表4-1 不同蒸鍍熱處理條件的比較

4.2.1 鉑/銀/鉑/金

使用電子束蒸鍍機一次蒸鍍完成之鉑/銀/鉑/金歐姆電極，依(4.1.3)之結果，選擇最佳厚度分別為10Å/2000Å/400Å/2000Å，此條件在沒有經過任何的熱處理活化製程，其反射率可達到88%，如圖4-6所示，利用電流電壓曲線量測，在20mA操作電流下，如圖4-7所示，量測到的順向電壓值為3.04V，因電極與p型氮化鎵半導體已形成良好歐姆接觸，使得順向電壓值也低於傳統的氧化銻錫2600Å/鉻300Å/鉑400Å/金14000Å 金屬電極的3.08V。在電壓(-5V)之弱電流也在標準範圍內，確實對元件的電性不會造成影響，可證實鉑/銀/鉑/金高反射歐姆電極運用在覆晶元件上之可行性。

4.2.2 鉑/銀/鉑/金 經過600°C熱處理

依然使用一次蒸鍍方式完成鉑/銀/鉑/金歐姆電極，也不改變金屬厚度，在蒸鍍完成後，一起進行十分鐘高溫爐管600°C熱處理製程，順向電壓降至最低的2.92V，如圖4-7所示，比傳統電極條件之順向電壓再降低了0.16V。高溫爐管600°C熱處理有效的降低半導體元件的電壓值，當高功函數金屬鉑與p型半導體接觸時，熱處理使鉑金屬往兩側的銀金屬及p型氮化鎵半導體擴散更加劇烈，相互形成鉑-鎵合金，半導體中鎵金屬的空缺改變了p型氮化鎵表面的狀態，而增加p型氮化鎵載子濃度，修補磊晶載子濃度不夠高之問題，降低了蕭基界面位障，使費米能階往低能量方向移動，在外加偏壓時，多數載子的流動變得比較容易，而形成良好的歐姆接觸[6、16、26]。

經過 600°C 熱處理後雖形成良好的歐姆接觸，但卻使反射率降低至 70%，如圖 4-6 所示，反射率比熱處理前減少了 18%，這是因為金屬層間過度的相互擴散，使高反射率的銀金屬層無法完全發揮其功用[25]，如(4.1.2) 銀形成島狀聚集且表面型態高低起伏，減低了全反射效應，部分的光會形成穿透或是被內部所吸收，使反射率下降，就無法達到利用反射金屬層提升軸向光的出光效率的目的，這是我們所不願見到的結果。

4.2.3 鉑600°C熱處理/銀/鉑/金

欲維持銀金屬的高反射率，就不能使銀金屬因熱處理而過度擴散，我們以分段蒸鍍之方式，鉑金屬先經過600°C熱處理十分鐘，以求良好的歐姆接觸，再依序蒸鍍銀/鉑/金，金屬層厚度條件相同不變，

此時的銀金屬反射層因為沒有受到熱處理的影響，所以能維持92%的高反射率，其值高於(4.2.1)之88%，原因是高溫熱處理對鉑金屬的穿透率是有幫助的如(4.1.1)所示，鉑金屬經過600°C的熱處理後，在波長470nm的穿透率可小幅提昇至75%，所以使鉑600°C熱處理/銀/鉑/金條件的歐姆接觸電極具有最高的反射率92%，如圖4-6所示。

但是其缺點在於二次分段蒸鍍的方式，使得鉑金屬熱處理過後，暴露在空氣之中，與空氣中之氧氣與水氣作用，在表面形成氧化層，造成位能障，阻礙載子的流動，在20mA操作電流之順向電壓值為3.02V，如圖4-7所示，並不如(4.2.2)條件之電壓2.92V理想，且氧化物使鉑與銀的接面附著性不佳，造成電極金屬剝落的嚴重問題，不能成為可靠之製程。

總和以上三種製程條件，以(4.2.2)鉑/銀/鉑/金一次蒸鍍完成後，再經過600°C熱處理十分鐘的條件電性較佳，唯獨其反射率不佳，所以需降低爐管熱處理的溫度，以求高反射率、低接觸電阻的歐姆電極材料，所以設計了以下降低熱處理溫度的實驗。

4.3 熱處理溫度270°C及380°C之比較

P型氮化鎵歐姆電極材料鉑/銀/鉑/金依序蒸鍍完成後，再經過不同溫度270°C或380°C熱處理十分鐘的條件及沒有經過爐管熱處理，與傳統元件鉻/鉑/金電極層之比較。

利用電流電壓特徵曲線圖4-8可發現，在傳統電極元件操作20mA電流之順向電壓為3.08V，而未經過熱處理之順向電壓為3.04V，經過了270°C十分鐘熱處理條件後，由於各金屬層之間的微幅擴散，形成鎵金屬的空缺，降低蕭基界面位能障，增強了歐姆接觸效應，可使順向電壓值降低至2.96V，380°C熱處理則降至2.94V，可見熱處理溫度270°C與380°C對電流電壓特性之差異不明顯，皆能使P型氮化鎵歐姆電極材料鉑/銀/鉑/金達到我們的要求。

反射率沒有經過熱處理時為88%，如圖4-9所示在經過270°C熱處理之後只有微幅下降至86%，經過380°C熱處理之後反射率為77%，高反射率能使二極體發出的光減少損失而增加外部量子效應，所以以反射率的觀點來看，要使元件能輸出更強的光，最佳的選擇是270°C熱處理製程。

由於是覆晶式光電元件，所以目前我們的實驗只能考慮到背向的發光，至於整體的總發光效率，元件需要經過封裝後，然後以積分球量測才能算是真正的敘述發光效率；在利用背向式量測系統量測光強度可以發現，光從活化層發出後，經過我們設計的歐姆反射電極層，將光反射至透光的藍寶石基板射出，再由量測系統收光，如圖4-10所示，傳統氧化銻錫/

鉻/鉑/金電極元件無反射鏡面的效果，在操作電流20mA時的軸向光強度為470mcd，而未經熱處理的鉑/銀/鉑/金電極，量測到的光強度為656mcd，比傳統式電極提升了39%，經過380°C熱處理之鉑/銀/鉑/金電極條件之光強度為較低的575mcd，而經過270°C熱處理之鉑/銀/鉑/金電極元件光強度只有微幅下降至641mcd，且比傳統覆晶發光二極體元件提升36%的軸向光強度，此實驗結果比較能合乎我們的需求。



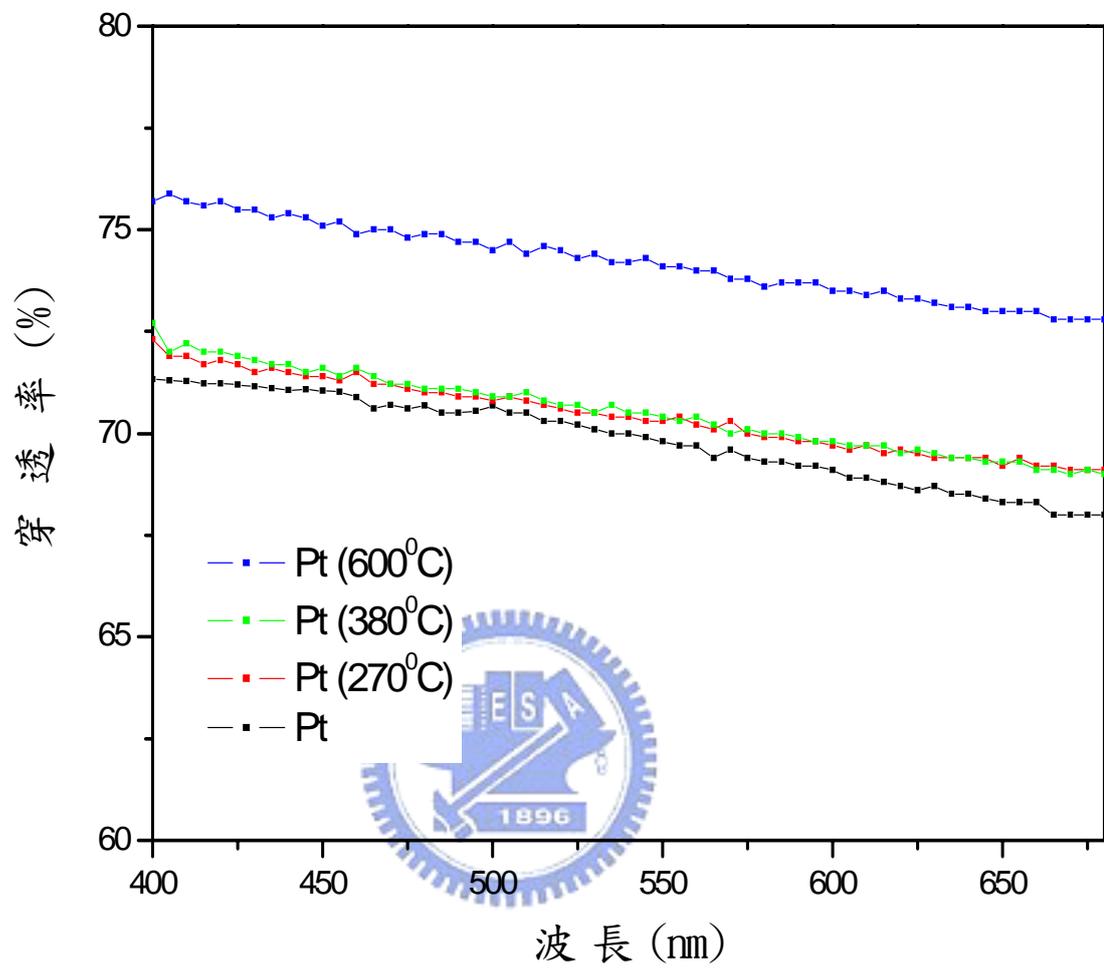


圖4-1 鉑金屬在熱處理前及不同溫度熱處理後穿透率對波長關係圖

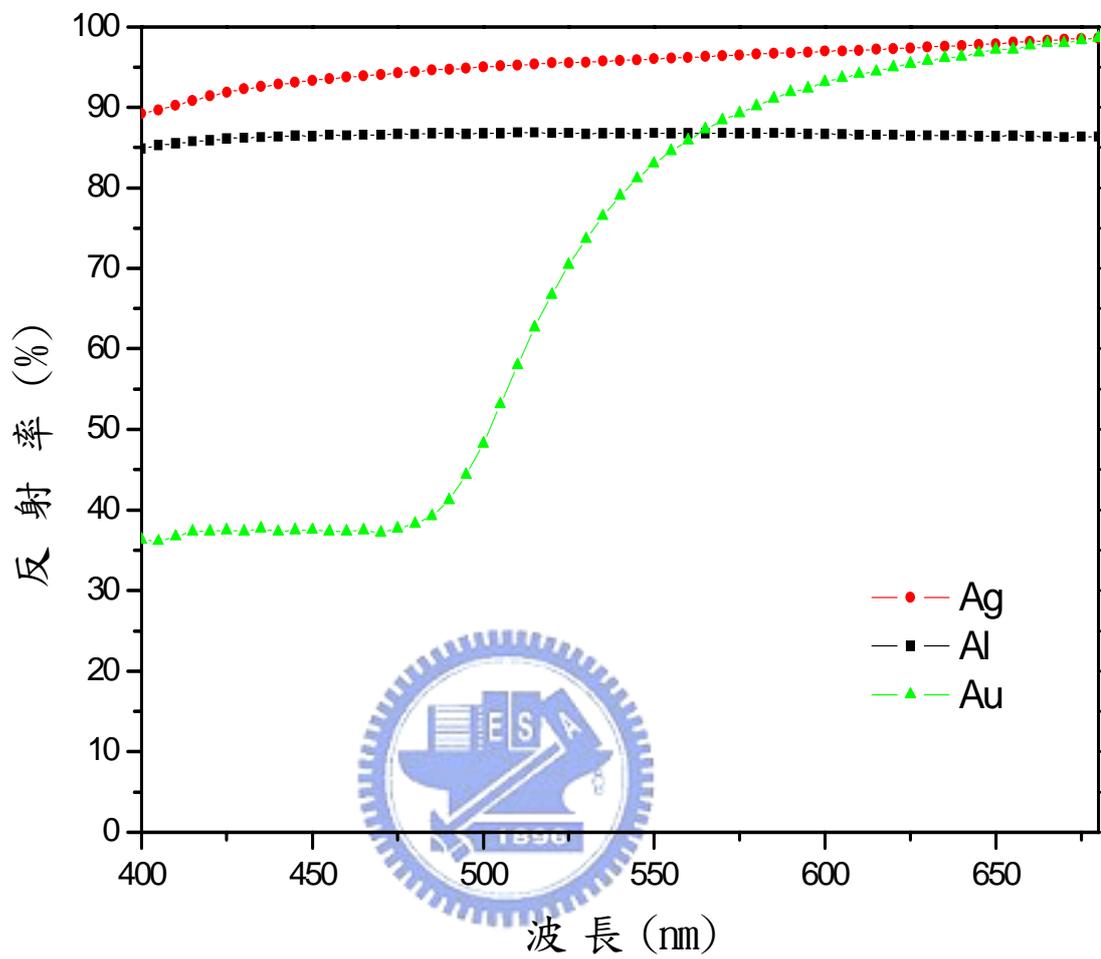


圖4-2 銀、鋁和金之反射率對光波長關係圖

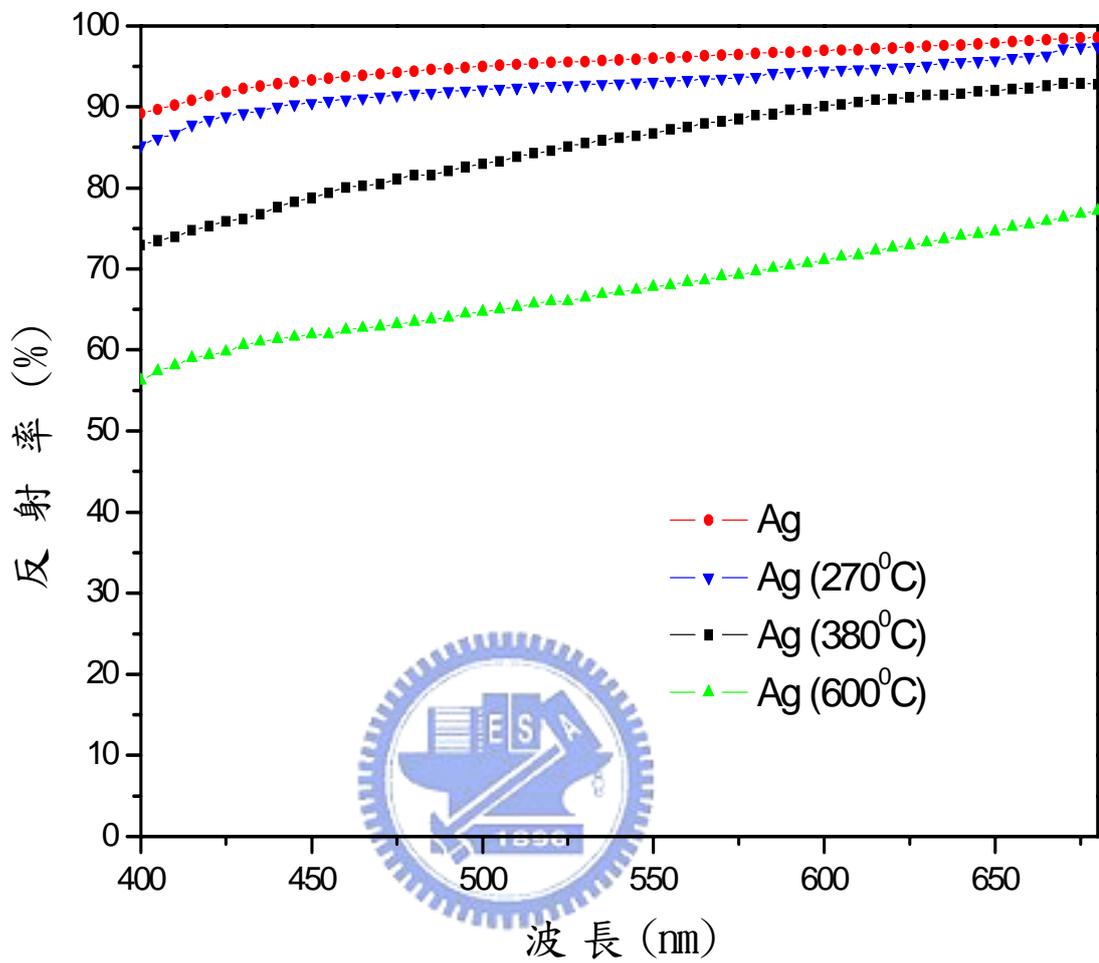


圖4-3 銀金屬在熱處理前及不同溫度熱處理後反射率對波長關係圖

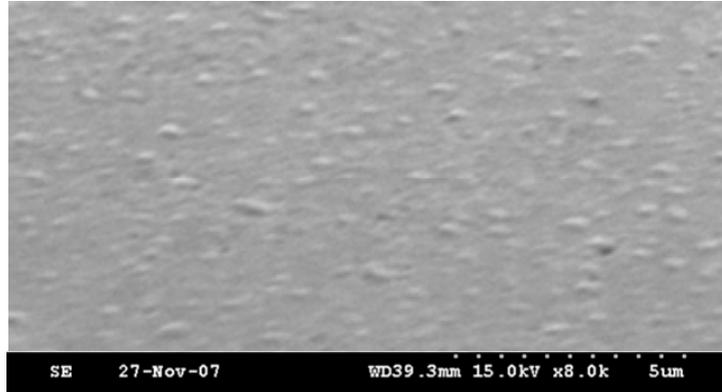


圖4-4(a) 掃描式電子顯微鏡拍攝銀金屬未經熱處理之表面形貌

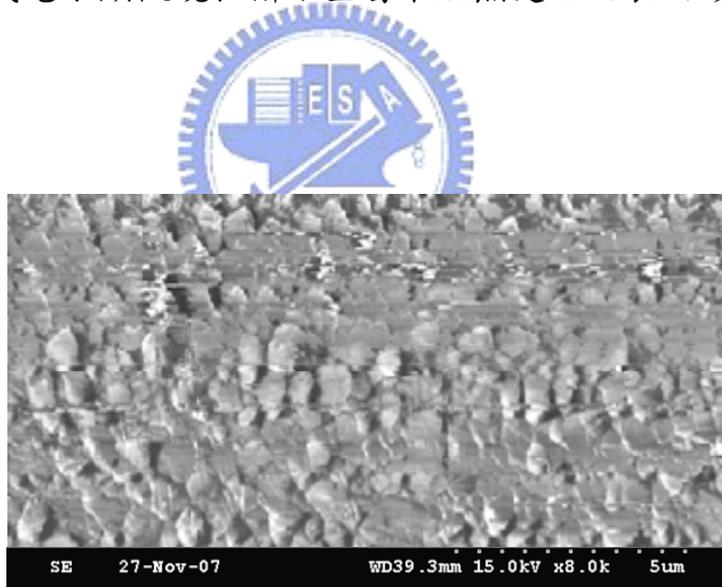


圖4-4(b) 掃描式電子顯微鏡拍攝銀金屬經過600°C熱處理後表面形貌

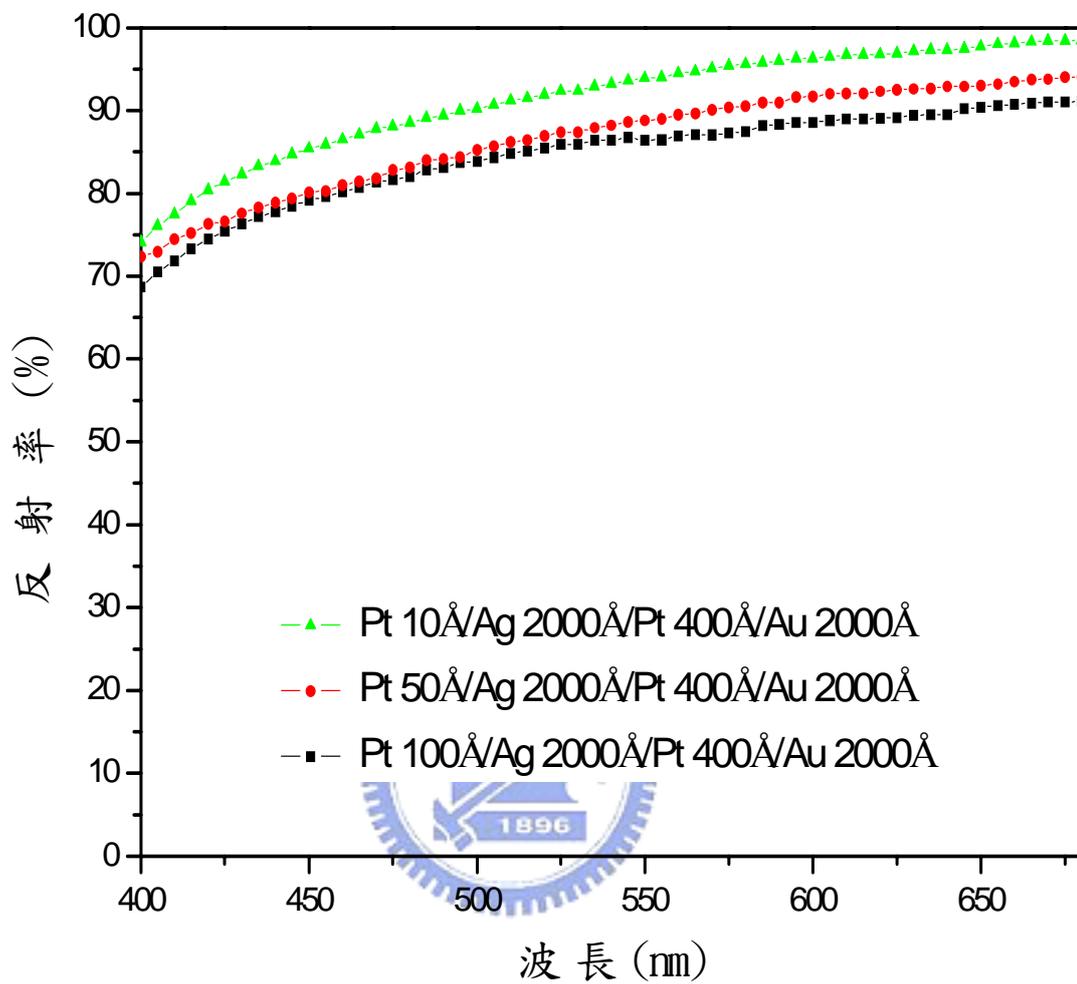


圖4-5 不同鉑厚度之反射率對波長關係圖

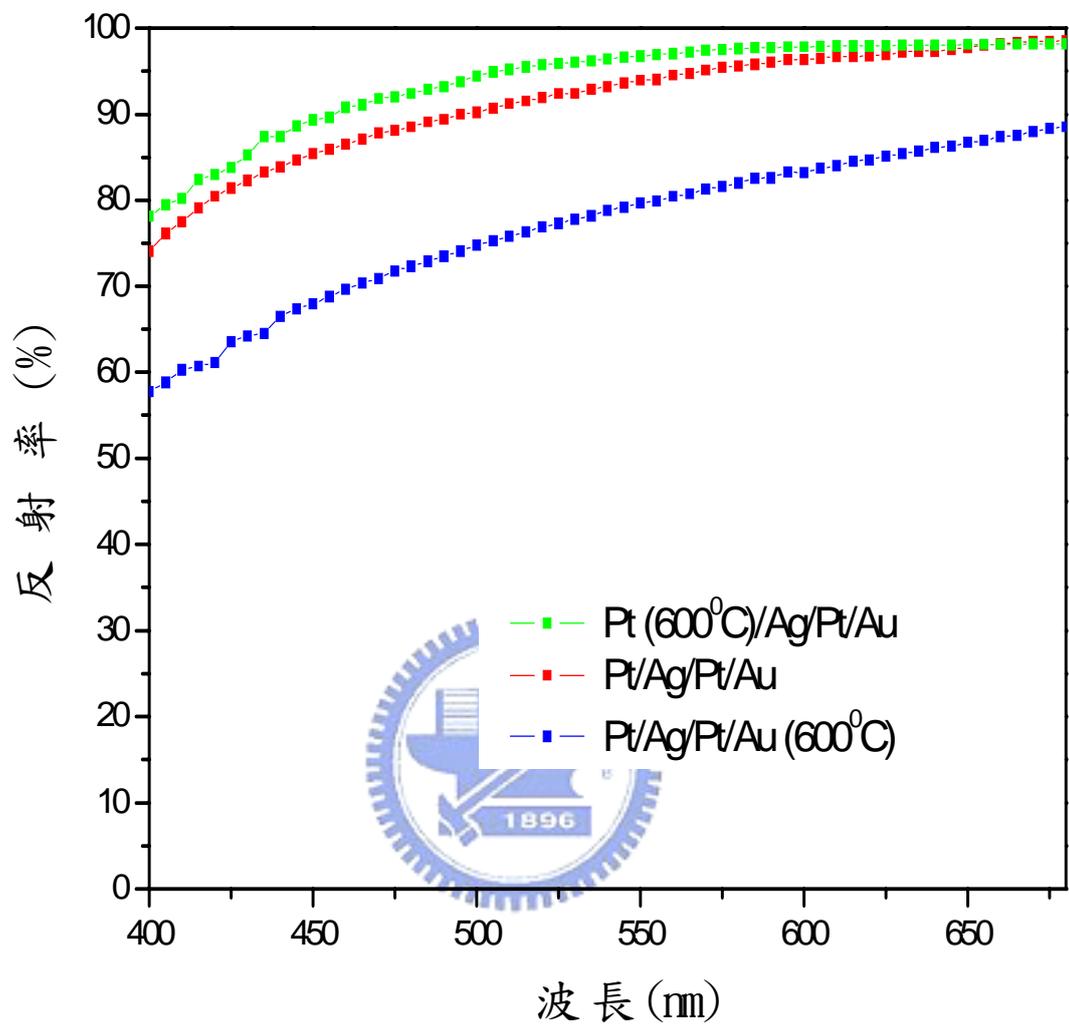


圖4-6 不同蒸鍍熱處理條件之鉑/銀/鉑/金反射率對波長關係圖

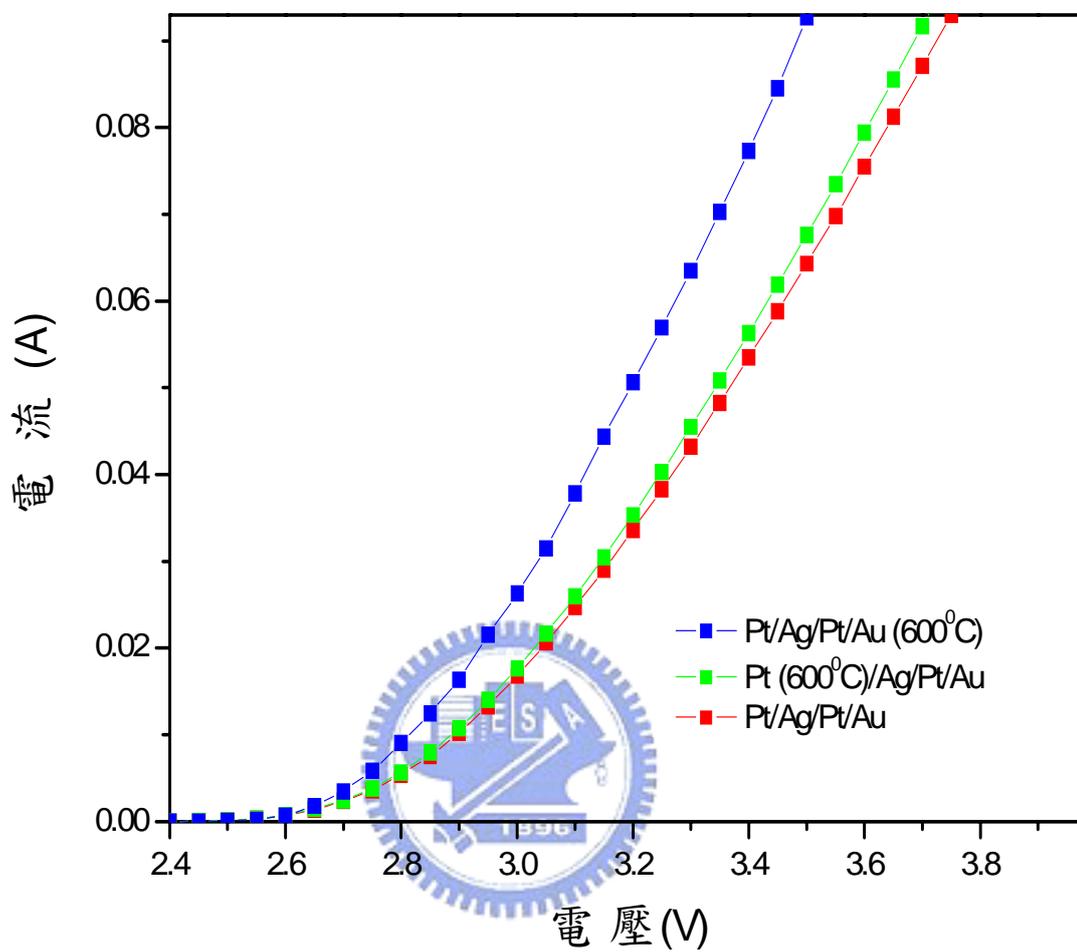


圖4-7 三種鉑/銀/鉑/金蒸鍍熱處理條件下，氮化鋅二極體之電流電壓曲線圖

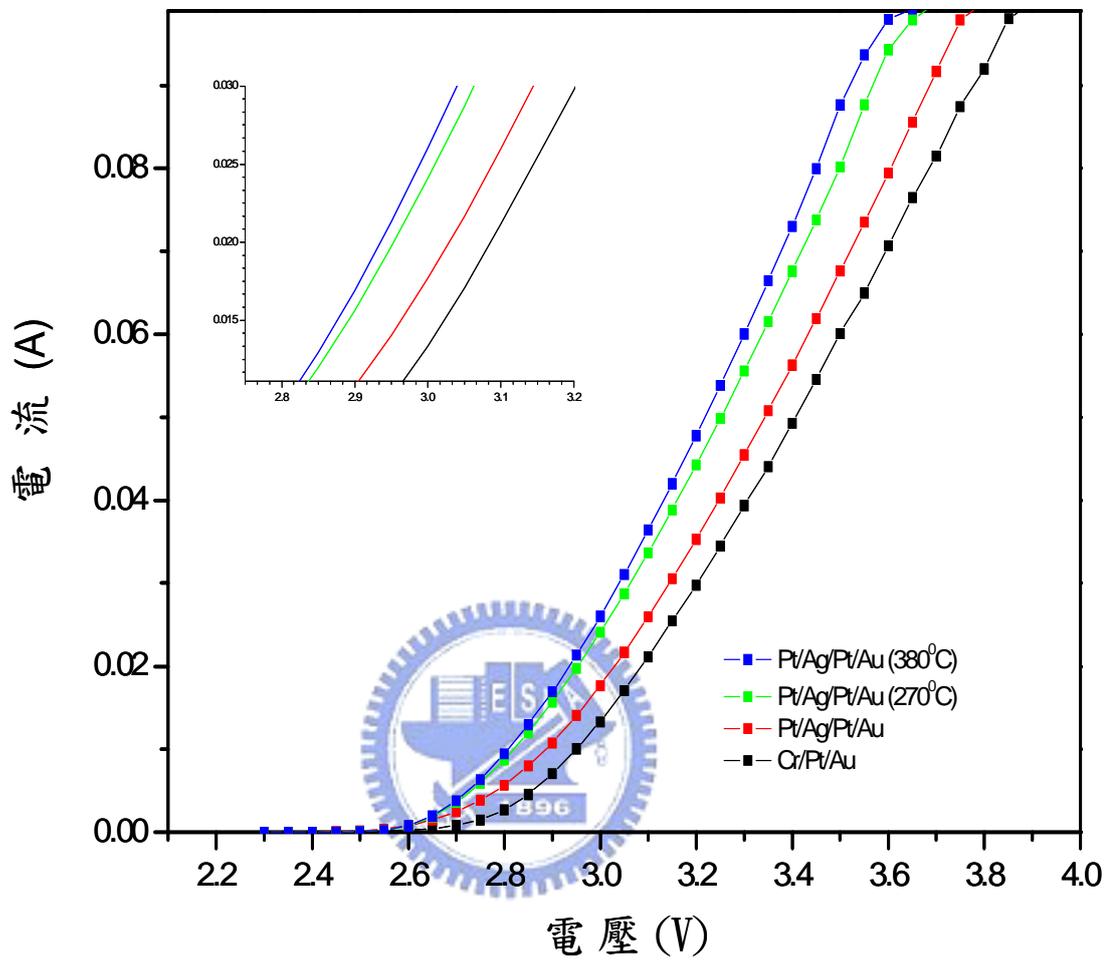


圖4-8 金屬電極在不同熱處理溫度下，氮化鎵二極體之電流電壓曲線圖

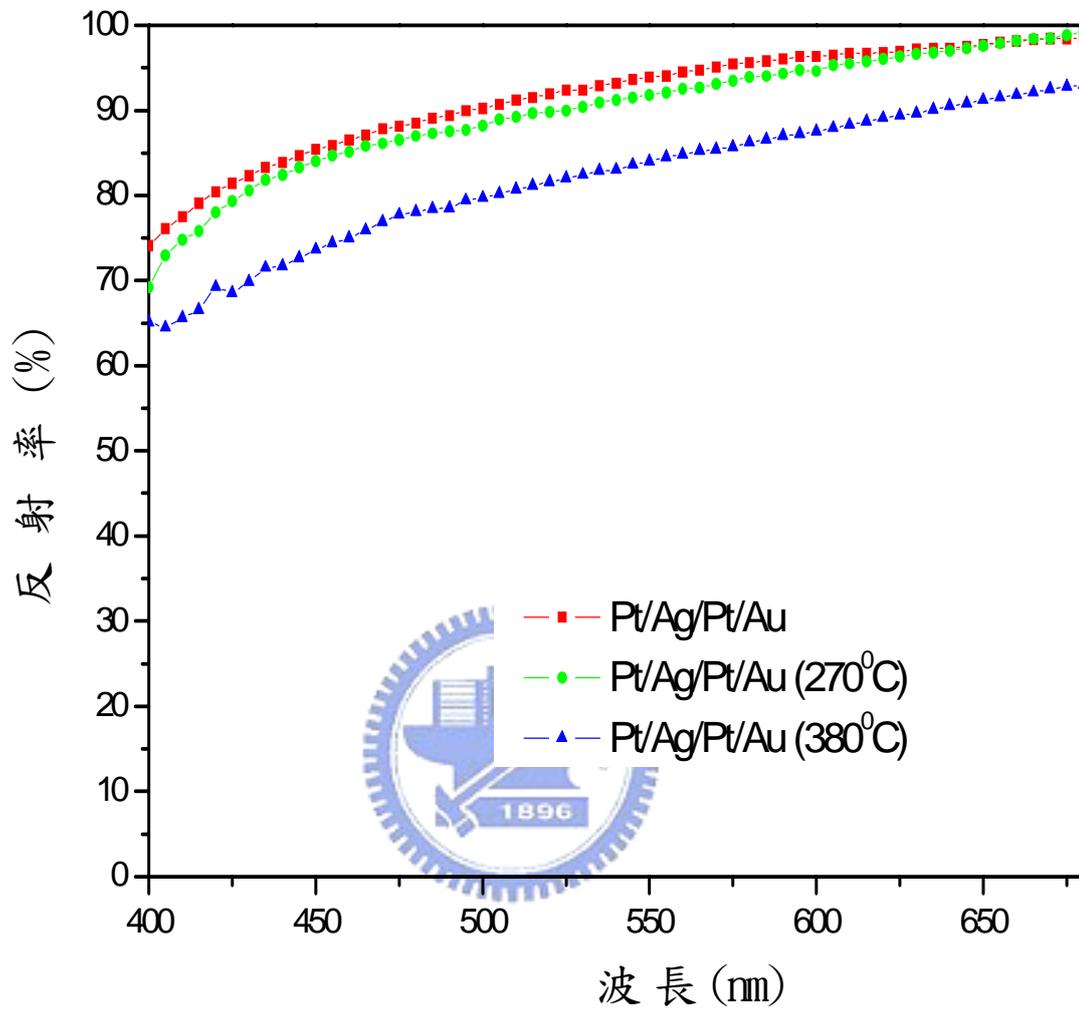


圖4-9 不同熱處理溫度下反射率對波長之關係圖

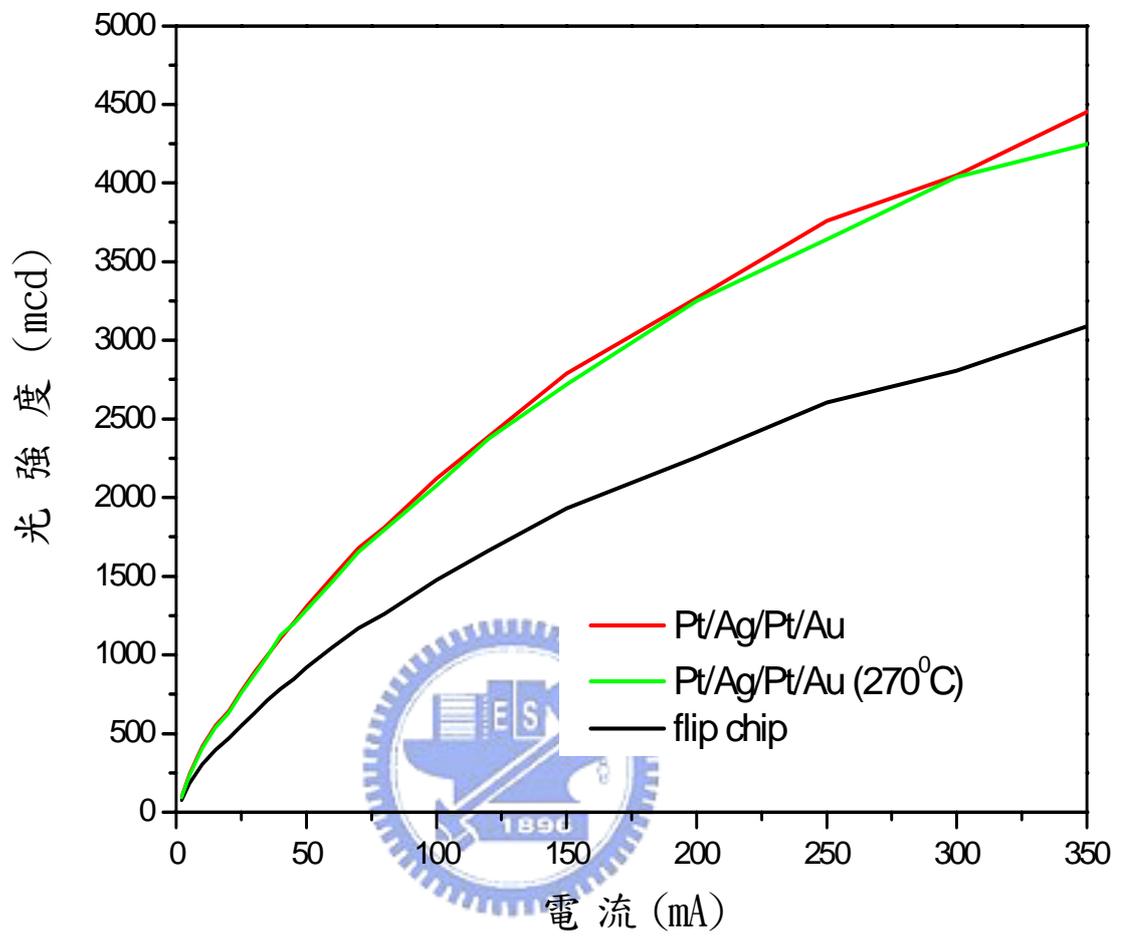


圖4-10 各種製程下發光二極體的光強度對電流之關係圖

第五章 結論

在氮化鎵半導體元件中，對於 p 型氮化鎵歐姆接觸材料的選擇一直是個困擾的問題，不只要能提升電性且要使光經過反射於表面發出增進出光效率，兼俱低接觸電阻及高反射率的歐姆電極材料是難以找尋，需以多層蒸鍍的金屬層結構代替，來改善元件之光電特性，利用銀金屬的高反射率特性提升光強度，但由於它的功函數低難形成良好的歐姆接觸，需使用高功函數的鉑金屬降低位能障，達到良好的歐姆接觸。

厚度為 10/2000/400/2000Å 的鉑/銀/鉑/金組合，運用在製作 p 型氮化鎵歐姆接觸電極，鉑 600°C 熱處理/銀/鉑/金分段蒸鍍熱處理條件雖然可得到較高的反射率，但是接面附著性不佳，造成電極金屬剝落的問題，不能成為可靠之製程，一次蒸鍍完成為最佳蒸鍍條件；銀在經過高溫爐管熱處理製程後，使反射率劣化，需改以較低溫的熱處理方式，當鉑/銀/鉑/金經過 270°C 爐管十分鐘熱處理後，使電流 20mA 下的順向電壓值降低至 2.96V，波長 470nm 的反射率也可維持在高水準 86% 為最佳的條件選擇。

將鉑/銀/鉑/金運用在覆晶式發光二極體元件時，歐姆反射電極層使光反射至透光的藍寶石基板發出，高反射率的特性減少電極材料本身吸光所造成的損失，操作在 20mA 電流時可比傳統覆晶發光二極體元件提升了 36% 的軸向光強度。

參考文獻

- [1] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. 48, 353 (1986)
- [2] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Jpn, J. Appl, phys. 28, L2112 (1989)
- [3] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Jwasa, Jpn, J. Appl, phys. 31, 1258 (1992)
- [4] I. Akasaki, Jpn, J. Appl, phys. Vol 30, pp L1708 (1991)
- [5] S. Nakamura, M. Senoh, T. Muka, Jpn, J. Appl, phys. Vol 30, pp L1708 (1991)
- [6] Han-Ki Kim, Tae-Yeon Seong, Ilesanmi Adesida, Chak Wah Tang and Kei May Lau, Appl. Phys. Lett. 84, 10 (2004).
- [7] S Ruvimov, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, D.J. Qiao, S.S. Lau, and P. K. Chu, Appl. Phys. Lett. 73, 1556 (1996)
- [8] S.-H. Lim, J. Washburn, and Z. Liliental-Weber, Appl. Phys. Lett. 78, 3797 (2001)
- [9] J. A. Bardwell, G. I. Sproule, Y. Lin, H. Tang, J B. Webb, J. Fraser, and P. Marshall, J. Vac. Sci. Technol. 20, 1444 (2002)

- [10] V. Kumar, L. Zhou, D.Selvanathan, and I. Adesida, J. Appl. Phys. 92, 1712 (2002)
- [11] T. Jang, S. N. Lee, O. H. Nam, and Y. Park, Appl. Phys. Lett. 88, 193505 (2006)
- [12] T. Maeda, Yasuo Koide, and Masanori Murakami, Appl. Phys. Lett. 75, 26 (1999)
- [13] Ching-Ting Lee and Hsiao-Wei Kao, Appl. Phys. Lett. 76, 17 (2000)
- [14] Ja-Soon Jang, In-Sik Chang, Han-Ki Kim, Tae-Yeon Seong, Seonghoon Lee, and Seong-Ju Park, Appl. Phys. Lett. 74, 1 (1999)
- [15] June-O Song and Dond-Seok Leem, J. S. Kwak, P. H. Nam, and Y. Park, Tae-Yeon Seong, Appl. Phys. Lett. 83, 24 (2003)
- [16] Jae-Ryoung Lee, Suk-In Na, Jin-Hee Jeong, Seung-Nam Lee, Ja-Soon Jang, Suk-Hun Lee, Jong-Je Jung, June-O Song, Tae-Yeon Seong, Journal of Electrochemical Society, 152 (1) G 92-94 (2005)
- [17] Liann-Be Chang, Ching-Chuan Shiue, and Ming-Jer Jeng, Appl. Phys. Lett. 90, 163515 (2007)
- [18] June-O Song, Dong-Seck Leem, J. S. Kwak, O. H. Nam, Y. Park, and Tae-Yeon Seong, IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTER, VOL. 16, NO. 6, (2004)

- [19] Andreas Hangleiter, “A New Age for Optoelectronics” MRS Bulletin, (2003)
- [20] 現代半導體發光及雷射二極體材料技術 史光國
- [21] C. Huh, Kug-Seung Lee, Eun-Jeong Kang, and Seong-Ju Park , J. Appl. Phys. Vol. 93, 11, pp. 9383 (2003)
- [22] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. Vol. 84, 6, pp. 855 (2004)
- [23] J. J. Wierer, D. A. Steigerwald, M. R. Krames, J. J. O'Shea, M. J. Ludowise, G. Christenson, Y.-C. Shen, C. Lowery, P. S. Martin, S. Subramanya, W. Götz, N. F. Gardner, R. S. Kern, and S. A. Stockman, Appl. Phys. Lett. 78, 3379~3381 (2001)
- [24] Semiconductor Physics & Devices, Donald A. Neamen
- [25] Ho Won Jang, Jun Ho Son, and Jong-Lam Lee, Appl. Phys. Lett. 90, 012106 (2007)
- [26] Ho Won Jang, and Jong-Lam Lee, Appl. Phys. Lett. 85, 24 (2004)