

第四章 ITO 與 P 型氮化鎵接觸與氮化鎵發光二極體的應用

4.1.1 發光二極體簡述

在半導體和積體電路的發展中，發光元件及受光元件具有等量的地位，前者用來將電信號變成光信號，後者則是用來將光信號轉換成電信號。本論文所討論的發光二極體(LEDs)即是透過電子由高電位能的導電帶與在低電位能的價電帶的電洞結合過程並放出光能，而達到將電能轉換成光能的效應。

發光二極體產業，從 1968 年全球第一顆可見光發光二極體問世，至今經過三十幾年的努力，不論在材料或者製程技術上都有很好的進展，使發光二極體具有輝煌的歷史，更開創未來亮麗的前景。發光二極體是一種 p-n 接面，它能發射出紫外線、可見光或紅外線的自發輻射光。可見光的波長約在 380nm~760nm 之範圍，其中紅光、綠光及黃光發光二極體均逐漸研發成功，並可以得到非常高的亮度，但是藍光發光二極體的進展卻一直非常緩慢。可以實現藍色發光二極體的材料有碳化矽(SiC)、硒化鋅(ZnSe)及氮化鎵(GaN)等族，其中又因為 GaN 和 ZnSe 是直接能隙型的材料，因此可以得到高亮度。但 ZnSe 的材料有可靠度的問題，此類材料多在約 300°C 的低溫成長，因此用此類材料做成的發光元件壽命均很短。近年來 GaN 在藍光發光元件上的應用迅速蓬勃發展，日亞公司在 1993 年宣佈成功開發光度 1 燭光(Cd)的 GaN 藍光發光二極體(LED)，壽命長達數萬小時。此消息發表後，立刻引起全世界注意，目前全球各地已有很多團體在研究此類材料之製造、性質及應用。但對於 GaN 發光元件而言，p 型氮化鎵(p-GaN)接觸電阻一直無法發達到使元件操作性能更好的低阻值要求。因此在本章中，我們將著重於把本實驗室所研究的低阻值 p 型金屬電極應用於氮化鎵發光二極體上，並期望能達到更佳的操作性能。

4.1.2 發光二極體原理⁽³⁰⁾

發光二極體將電能轉換成光譜為可見光或部分紅外光的光能而輻射出來，輻射能量的轉換發生於兩個階段：首先，由於施加電能使得半導體中的載子能量高於平衡狀態的值，其次，這些載子在更高的能階狀態下，以光子自發輻射的狀態釋放出它們的能量，而這些能量相當於半導體能隙 E_g 的大小。對於均勻摻雜 p 和 n 型半導體的物質，當這兩界面結合時會形成一個 p-n 界面，在 p-n 界面提供一個順向偏壓時，電流載子的能量增加，在順向偏壓下，少數載子注入界面的兩側，且這些多餘的少數載子(excess minority carries)擴散至界面與多數載子複合，這整個自發放射(spontaneous emission)的過程描述於圖 4-1。

在界面兩側多數的少數載子會與多數的載子複合輻射而產生頻率為 ν 的光子，其關係式如下所示

$$h\nu = E_g \quad (4.1)$$

少部分的少數載子會以非輻射的方式複合，而這些載子的能量則是以熱的形式消失在晶格中。輻射複合的比率正比於順向偏壓的注入比例。儘管有部分的少數載子擴散至遠離界面的區域而發生複合，大多數的複合作用還是發生在界面邊界。依照這種方式，二極體的順向電流流動式依靠少數載子的注入，被注入的少數載子在該區域與多數載子進行複合來放出能量。當施加逆向偏壓於發光二極體時，橫過空乏區不會發生載子注入的情形，因而也不會有光的放射。

少數載子與多數載子複合放出的能量和光的關係可以下式所示。

$$E_\lambda = h\nu \quad (4.2)$$

E_λ ：電子或電洞所放出的能量

在實際發光二極體的情況， E_λ 隨著所使用物質的能隙和使用的情況而不同，以及摻雜種類和摻雜量的不同， E_λ 的值會有稍微的差異性，由圖 4-2 來說明半導體材料特性對於光的放射時，放射的波長或能量接近於能隙的大小是很重要的。我們有興趣的躍遷過程有：帶到帶(band to band)、雜質到帶(impurity to band)、施體到受體(donor to acceptor)、激子(exciton)的躍遷。

文獻中⁽³¹⁾提到 GaN 材料中有可能發生的光激發躍遷過程有：激子的躍遷

(excitonic transition)、帶到受體或施體到帶躍遷(free to bound transition)、施體到受體躍遷(donor to acceptor transition)、缺陷相關的躍遷(defect related transition)。由於材料特性使得氮化鎵材料具有更多種形式的躍遷，因此發光光譜更加複雜，如圖 4-3 所示。

總之，發光二極體放出光的波長主要與樣品的摻雜、雜質能階的範圍及提供的電壓有關。

4.2 透明電極的穿透率

在此章節中我們比較使用鎳/金金屬膜作為透明電極與 ITO 透明電極在可見光區的透光性。在試片的準備上一樣如同第三章量測 ITO 穿透光譜的方法，使用石英玻璃，實驗前試片清潔方法同前面章節所述。

我們使用電子束蒸鍍的方法，在試片上蒸鍍 Ni/Au 厚度為 50/50Å，參考過文獻的記載後我們嘗試使用爐管熱退火與快速熱退火的方式來觀察其透光情形的改變，如圖 4-4 所示。可以從穿透光譜的量測上發現使用爐管退火的方式⁽³²⁾擁有較佳的透光度，在藍色可見光區有 60%左右的透光性。而使用快速熱退火(RTA)的方式則達不到良好的穿透性，並且使用快速熱退火的方法容易使得 Ni/Au 金屬薄膜產生聚集現象，形成島狀的不連續膜因而增加薄膜的電阻並因為散射的效應而使得透光度降低。

相較於 ITO 薄膜對於藍光應用區的透光性在 80%以上，與使用爐管熱退火後的 Ni/Au 金屬薄膜做一比較，如圖 4-5 所示；在我們處理過後的試片上對於應用波段，ITO 擁有高於 Ni/Au 25%左右的透光度。

4.4 接觸電阻量測

要判斷一個接觸特性的好壞，主要是測量其比接觸電阻值(specific contact resistance) ρ_c 來決定。其定義為電流垂直行向電極，單位面積的接觸電阻值。單位為 $\Omega\text{-cm}^2$ 。在量測的方式上我們使用 CTLM 的方法。

試片的製作方法介紹如下：

1. 清洗 P 型氮化鎵試片
2. 曝光顯影
3. 蒸鍍接觸金屬 Ni/Au 50/50 A 與濺鍍 ITO 2000A
4. 使用丙酮將光阻剝離
5. 將試片退火後進行量測

由於 ITO 的功函數約為 4.4eV 而 P 型氮化鎵的功函數為 7.5eV，一般要將 ITO 能夠與 P 型氮化鎵達成良好的接觸並不容易，示意圖如 4-6 所示。根據 D.W. Kim⁽³³⁾等人提出的文獻指出使用退火的方式可以改善接面所造成的位障，我們也使用 500°C 與 600°C 的溫度與氮氣環境下進行 RTA 的處理，其結果如圖 4-7 及圖 4-8 所示，退火後的接面電性的確是有改善，但是仍呈現整流的特性。

而 D.S. Wu⁽³⁴⁾等人為了改善 ITO 與 P 型氮化鎵的接面特性，提出了使用 Ni 做為介面層，並在空氣環境、溫度 600°C 下進行快速熱退火得到了歐姆接觸的特性。在解釋上是因為空氣中所含的氧氣會因為高溫而擴散進入 ITO 與 Ni，並與 Ni 形成氧化鎳(NiOx)，而在形成氧化鎳的過程降低的與 P 型氮化鎵的位障，並且由於氧氣與氫氣的結合能力較 Mg-H 鍵結能力強，所以活化了表面在成長 P 型氮化鎵時未被活化的摻雜-鎂，所以改善了接面的電性。而我們也從這樣的做法上得到了類似的結果，如圖 4-9 所示。

只是在這樣的做法上氧氣也同時擴散進入了 ITO 薄膜中，因而導致薄膜的片電阻大幅上升，這將不利於做為應用到氮化鎵藍光 LED 的透明電極。所以我們嘗試在試片上先讓 P 型氮化鎵上蒸鍍 Ni，然後 RTA 在氧氣環境下形成 NiOx，再濺鍍 ITO 薄膜，最後使用曝光顯影及酸蝕刻的方法做出 CTLM 的試片。對於 ITO 薄膜的蝕刻我們使用 HCl:H₂O=1:10 的溶液，其蝕刻速率為 10Å/sec。

在 P 型氮化鎵表面形成 NiO 的溫度我們嘗試了 350°C 到 550°C 的溫度，在實驗結果發現，在 350°C 時 ITO 濺鍍上去先不退火即達到歐姆接觸，但是隨著溫度升高至 550°C 時我們發現並不是一個良好的線性關係，如圖 4-10 所示；可是在參考的文獻上⁽³⁵⁾提到，一個接觸電阻的好壞與本身的 I/V 特性是否為線性並

不重要，只要接觸電阻與界面電壓及元件的電阻或操作電壓小即可。所以推測我們所觀察到的現象應是由於 NiO 具有鎳空隙或是氧空隙而具有 P 型半導體的特性，在根據 Sato 等人以濺鍍的方式發現其電洞濃度達到 $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ，所以由於介面的高濃度載子而使得歐姆接觸容易形成。

而後在使用 Ni/Au 的試片上我們參考文獻使用爐管在 500°C 氮氣環境下退火五分鐘亦得到歐姆接觸，最後我們將之與形成 NiO 之後在濺鍍 ITO 的條件做比較如圖 4-11 所示，並將量測的結果換算得出比接觸電阻值做一比較，使用 Ni/Au 薄膜與 NiO/ITO 350°C 和 550°C 的 ρ_c 分別為 $2.34 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}^2$ 、 $3.26 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}^2$ 與 $2.52 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}^2$ 。

4.5 發光二極體元件製作流程

本實驗所使用的晶片是以有機金屬氣相磊晶法(MOCVD)在氧化鋁基板上成長，各層結構由下而上分別為氧化鋁基板、n 型氮化鎵層、InGaN 多重量子井與 P 型氮化鎵層，厚度分別為 450、3.5、0.6、0.3 μm ，結構如附圖 4-12 所示。

(一) 製作以鎳金和 ITO 為透明電極發光二極體流程如下：

1. 晶片清洗

如附表 4-1 所示

2. 蝕刻 mesa 結構

使用第一道光罩以影像反轉的光阻製程，以蒸鍍方法用 Ni 做為遮罩(mask)並用丙酮來掀去要蝕刻的部分，再以 ICP 做乾式蝕刻至 N 型氮化鎵，再以硝酸洗去 mask。

3. P 型氮化鎵透明電極

使用第二道光罩製作透明電極光阻圖案，然後以電子鎗蒸鍍 Ni/Au : 50/50A 和濺鍍 ITO 2000A 為透明電極，再利用丙酮做掀覆(lift-off)。Ni/Au 使用爐管退火 500°C 氮氣 5 分鐘。ITO 則不退火。

4. P 型與 N 型金屬接觸電極

分別利用第三道與第四道光罩來定義圖形，並分別蒸鍍 Ni/Au 200/1500A 與 Ti/Al/Ni/Au 200/1000/200/1500 A，做為 P 型與 N 型氮化鎵的接觸電極。最後再使用 RTA 氮氣環境下 500°C 1 分鐘退火形成合金。

其中每一次電極的蒸鍍前均以 HCl:H₂O=1:10 浸泡三分鐘來去除表面氧化物。

(二) 製作 NiO/ITO 為透明電極發光二極體製程：

1. 清洗晶片

步驟同上

2. 以電子束蒸鍍 Ni 50A，然後使用 RTA 在氧氣環境下 550°C 1 分鐘形成 NiO，再濺鍍 ITO 薄膜 2000A。

3. 再以電子束蒸鍍 Ni 1000A 並使用曝光顯影製程定義蝕刻圖案，然後以 HNO₃:H₂O=1:3 與 HCl:H₂O=1:10 分別將鎳與氧化鎳及 ITO 蝕刻後，以 ICP 乾蝕刻至 N 型氮化鎵。

4. 最後分別以電子束蒸鍍 P 型與 N 型金屬接觸電極，退火條件同上。製作元件流程如 4-13 所示。

4.6 發光二極體元件特性比較

最後我們將製作完成的元件以光學量測系統，如附圖 4-14 所示；來進行光性與電性的量測。設備是使用電腦來控制所有的儀器運作包括量測與實驗數據的紀錄，並使用一般最普及的 NB-GPIB IEEE-488 卡來做儀器間的連結，使用的連續電流源是 KEITHLEY 238，測量 LED 光強的是 Newport Model 1835-c。並使用 Triax 320 來量測發光光譜，及使用 CCD 拍下 LED 的光強分佈影像，如圖 4-15 與圖 4-16 所示。

我們將使用 Ni/Au、ITO 和 NiO/ITO 作為透明電極的 LED 做電性與光性上的比較；首先我們先看到 I-V 曲線，如圖 4-17 所示，由於 ITO 與 P 型氮化鎵為整流接觸，因此有著最高的起始電壓值為 4.26V 其阻值也最大為 73.5Ω，而使用 Ni/Au 與 NiO/ITO 的元件，起始電壓分別為 3.26 與 3.28V，阻值分別為 42.4

Ω 與 47.8Ω 。而從出光輸出強度的表現上，因為 Ni/Au 有著最差的透光度，而使用 ITO 的元件其出光強度約較 Ni/Au 增加 38%，但是使用 NiO/ITO 卻又較 ITO 的光強增加了 10%。如圖 4-18 與圖 4-19 所示。利用 Triax 320 量測元件發光的中心波長在 457.6nm。

我們從穿透光譜的分析上看出在發光波長區域 ITO 透光度約為 83%，而 Ni/Au 的透光度約為 60%，在這透光度增加的比例上也與實際量測到增加的光強相差不大，但是使用 NiO/ITO 在穿透光譜顯示的透光性並沒有較 ITO 來的好，於是我們使用 SEM(掃描式電子顯微鏡)試圖觀察試片表面的情形，如圖 4-20 與 4-21 所示；由於我們在成長 P 型氮化鎵時使用較低的溫度成長(850°C)，因此在顯微鏡的觀察下，有著較粗糙的表面，所以在 ITO 鍍膜時會因為基板表面型態而使得膜的緻密性較差，在製程上使用硝酸洗去遮罩 mask 時，也造成了 ITO 的表面被蝕刻，而造成一個粗糙的表面而增加了光子的萃取效率⁽³⁶⁾。但也推測因為 ITO 表面的蝕刻使得表面被破壞增加了薄膜的片電阻使得比起 Ni/Au 在電流操作下有著較高的阻值，以及在發光強度分佈圖上有較 Ni/Au 擴散差的情形。

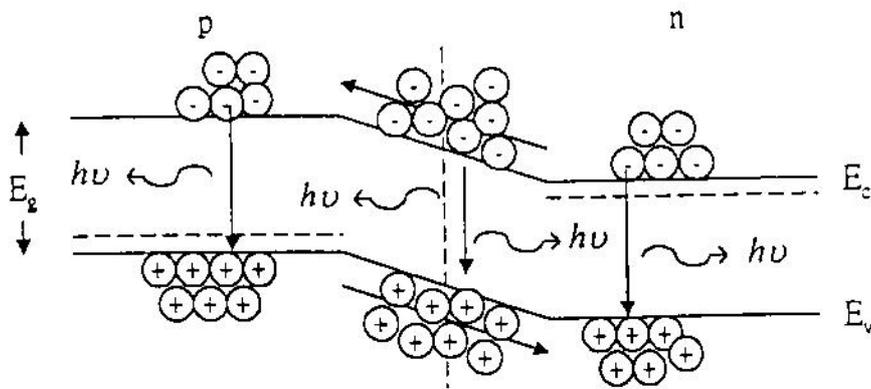


圖 4-1 光子的自發放射過程

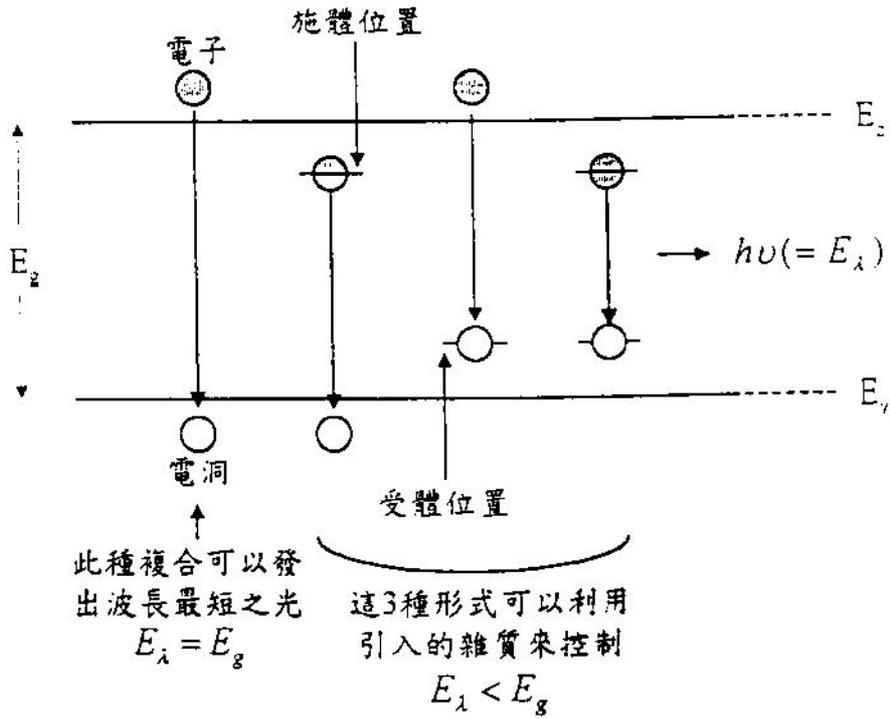


圖 4-2 發光二極體中各種形式的複合過程

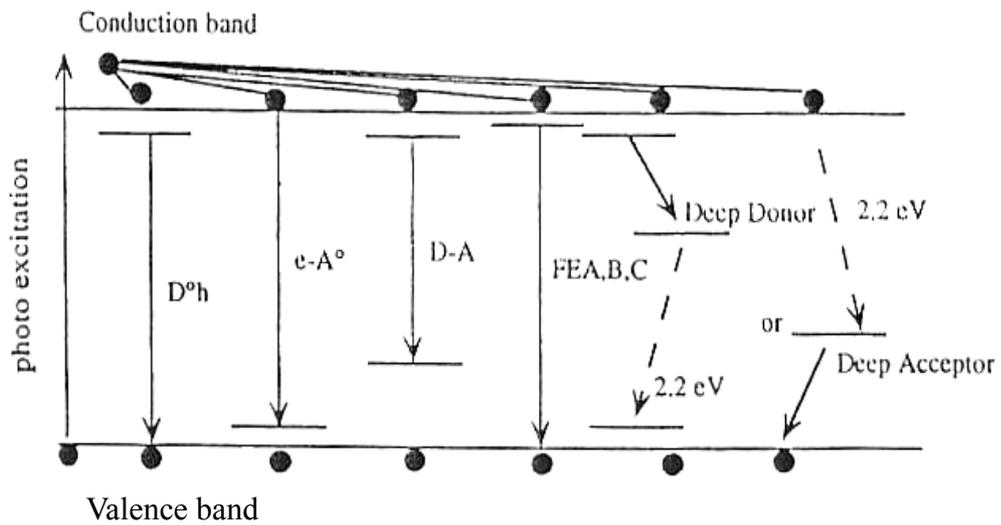


圖 4-3 氮化鎵材料中各種光激發的躍遷過程

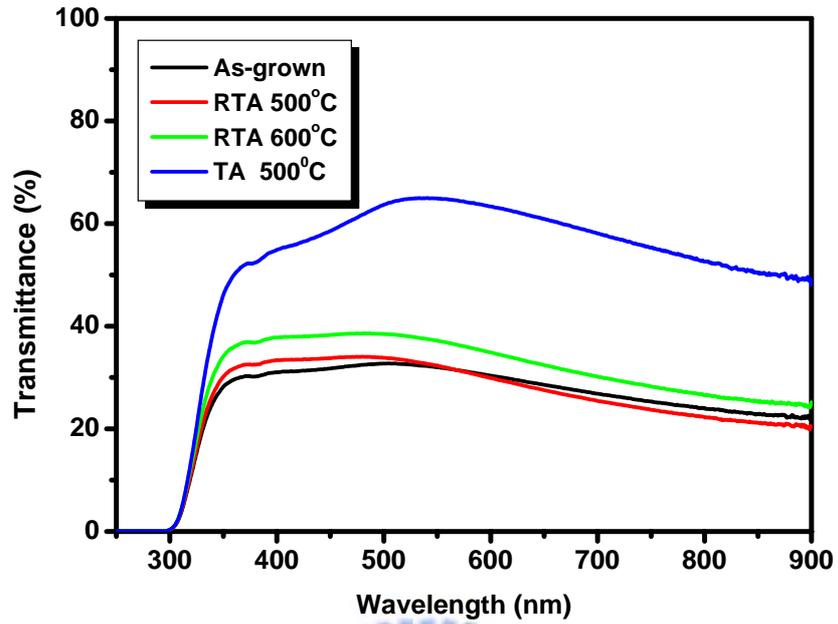


圖 4-4 Ni/Au 金屬膜退火後的透光度比較

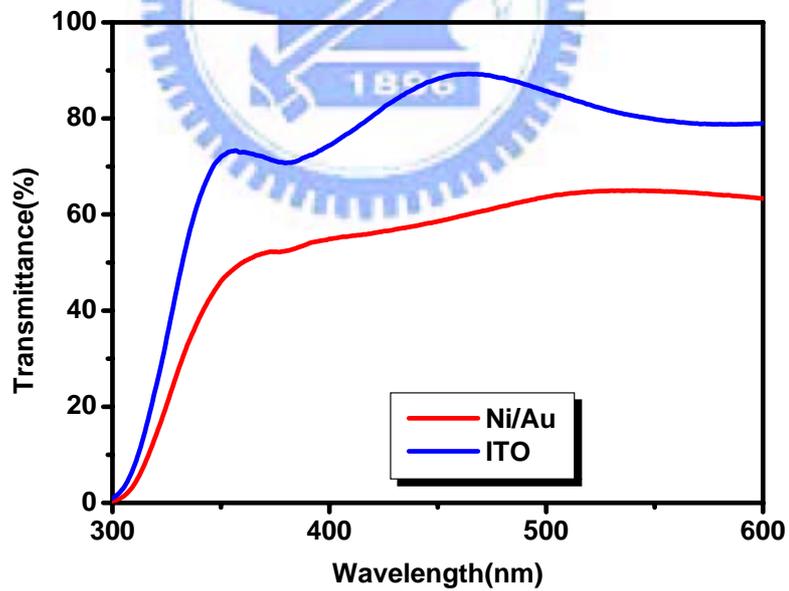


圖 4-5 ITO 對 Ni/Au 透光率的比較

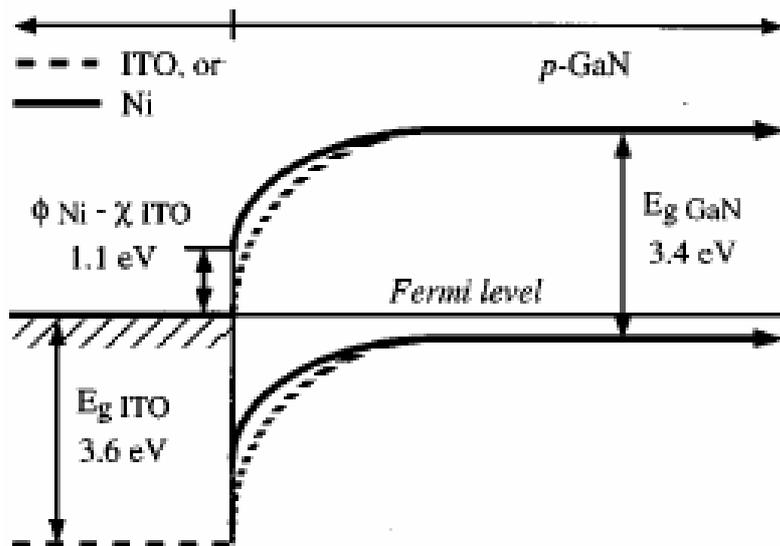


圖 4-6 ITO 與 P 型氮化鎵接觸示意圖

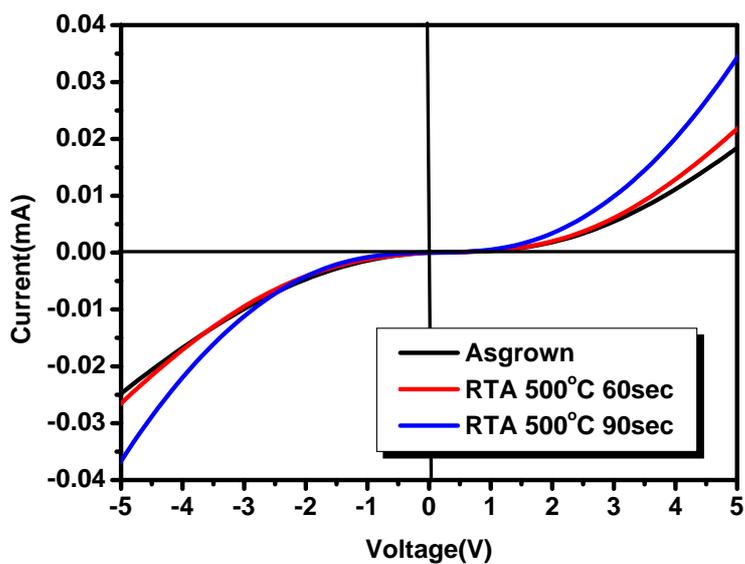


圖 4-7 500°C RTA 後的 I-V 曲線

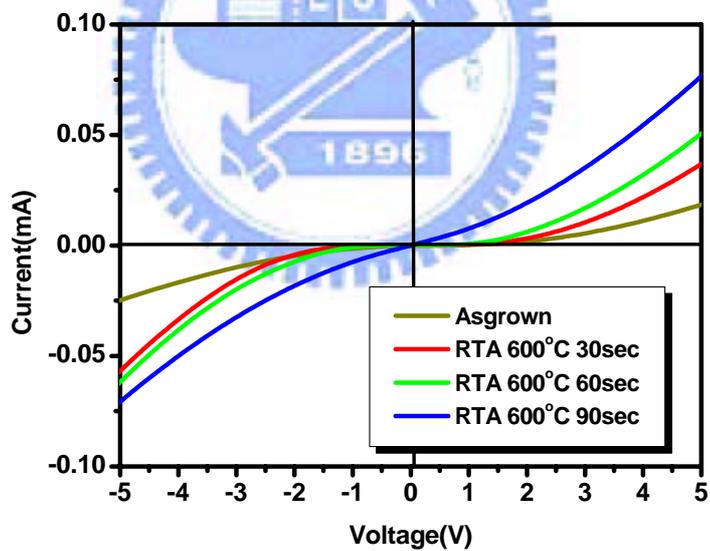


圖 4-8 600°C RTA 後的 I-V 曲線

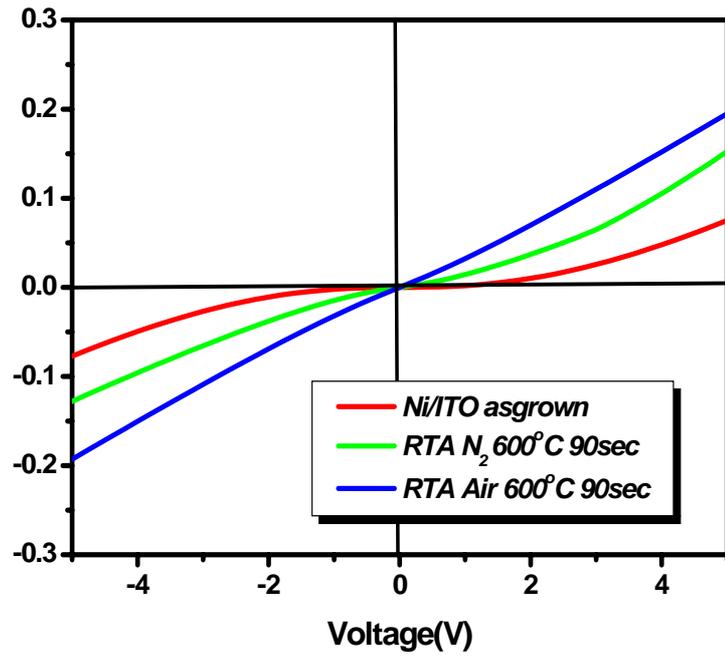


圖 4-9 使用 Ni 為介層在空氣與氮氣下退火的 I-V 曲線

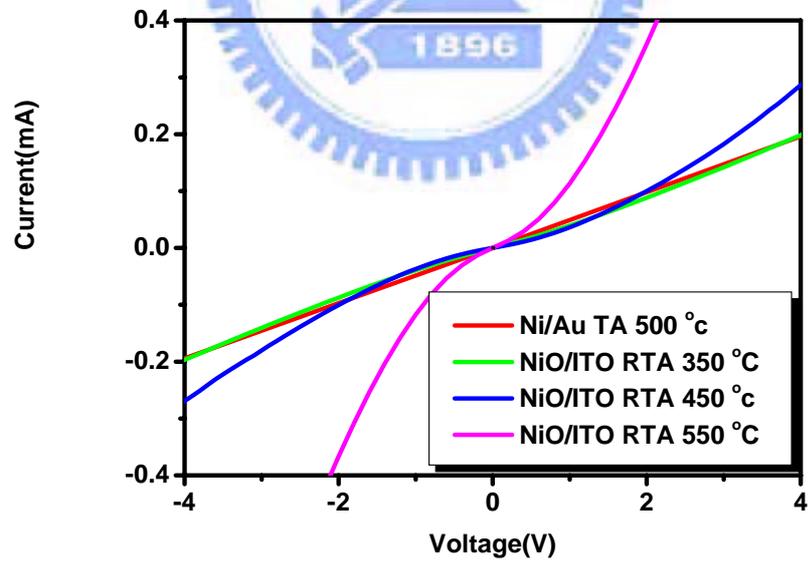


圖 4-10 NiO/ITO 及 Ni/Au 與 P 型氮化鎵接觸的 I-V 曲線

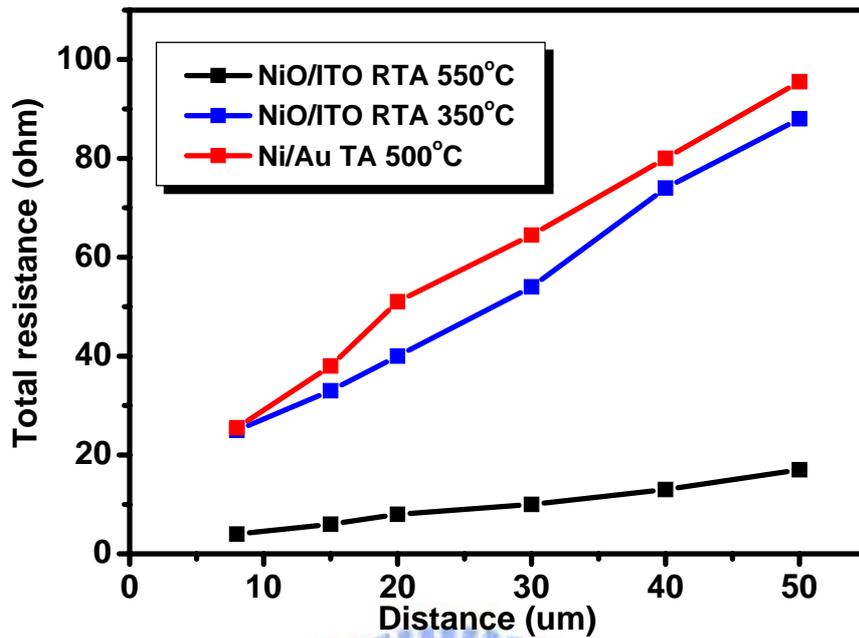


圖 4-11 CTLM 量測結果

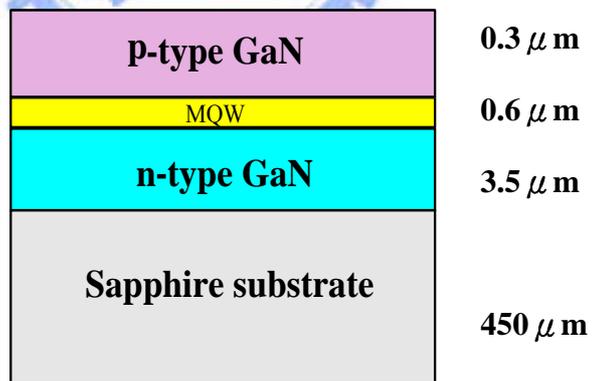


圖 4-12 氮化鎵 LED 試片磊晶結構圖

1. 去離子水沖洗三分鐘
2. 丙酮 ACE(C₃H₆O)配合超音波震盪器泡三分鐘
3. HCl:H₂O = 1:1 泡三分鐘去除表面氧化層
(native oxide)
4. 去離子水沖洗三分鐘後用氮氣吹乾

表 4-1 晶片清洗流程

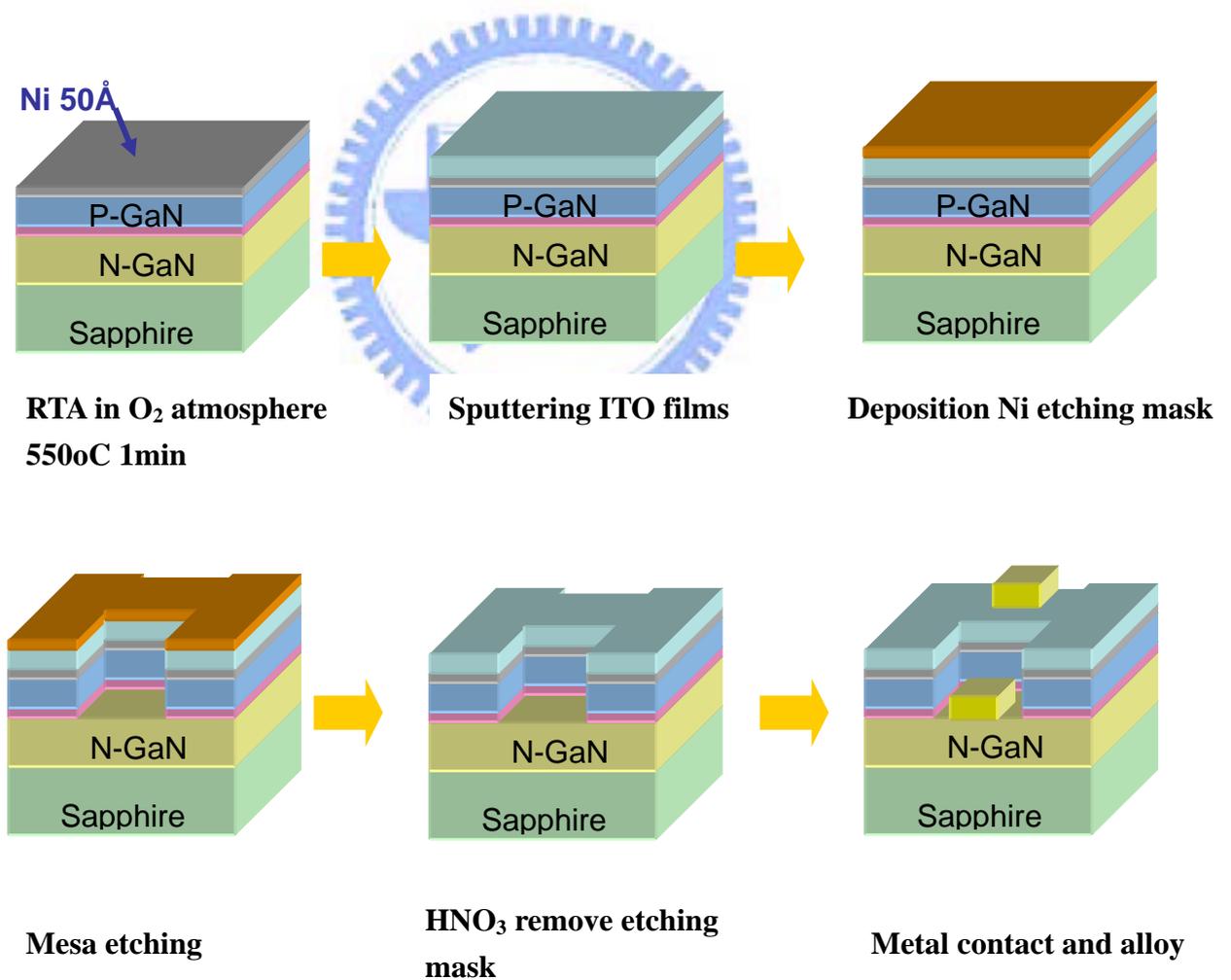


圖 4-13 NiO/ITO 透明電極 LED 製作流程

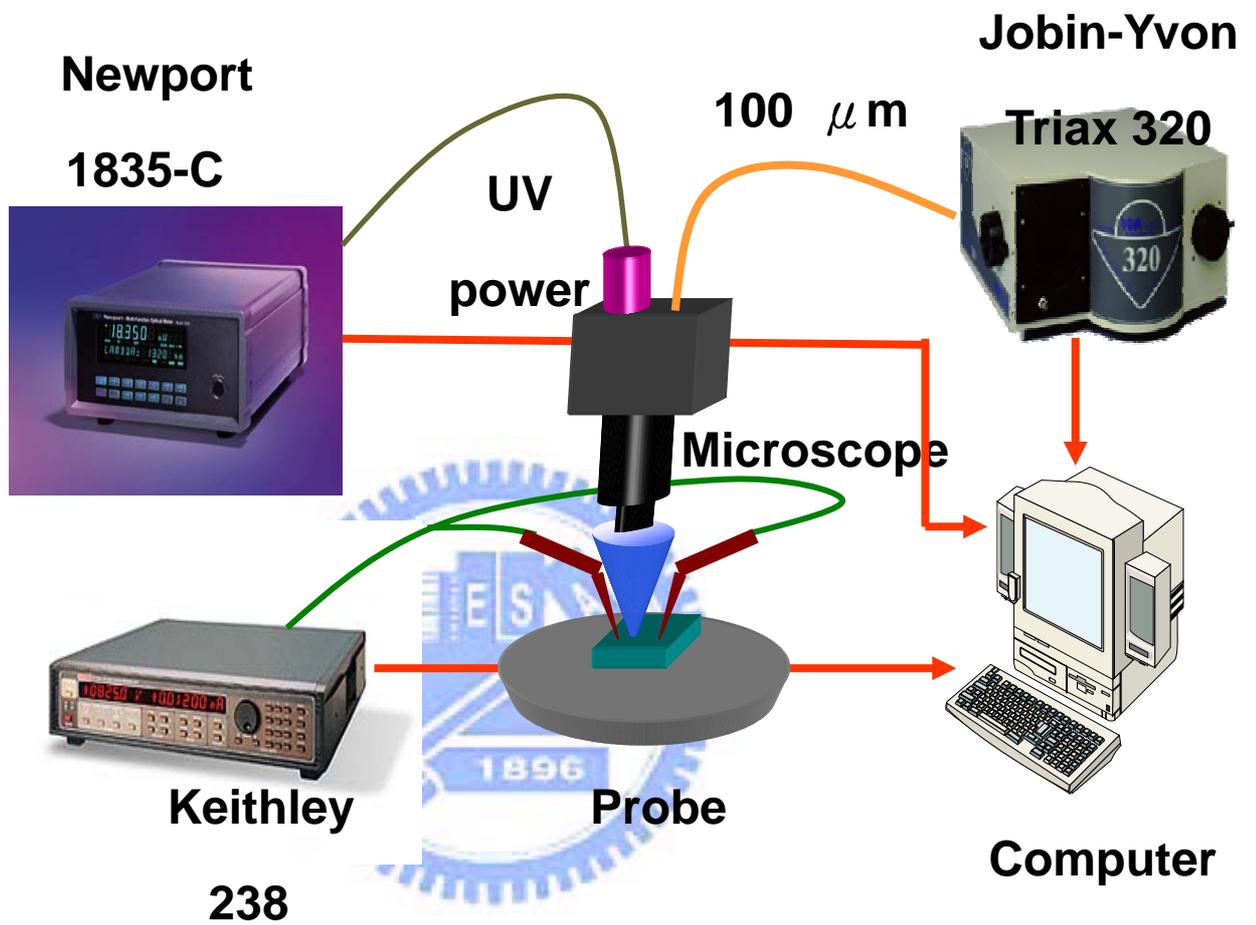
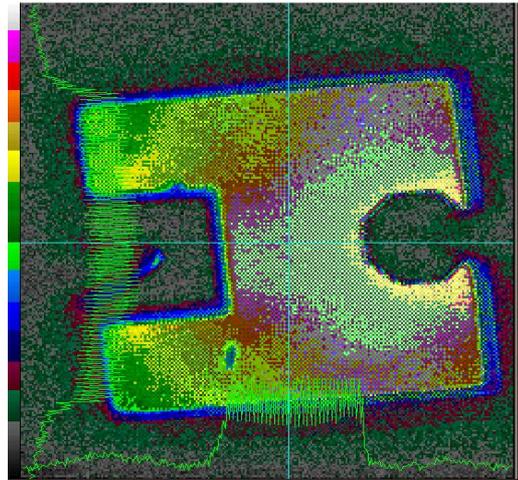
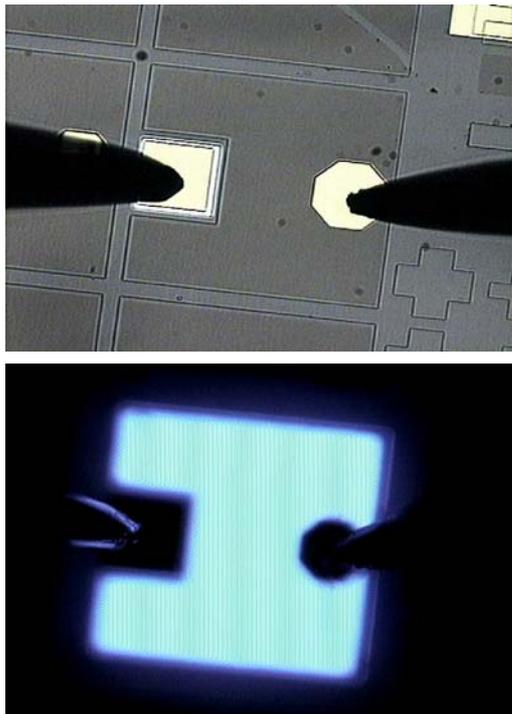
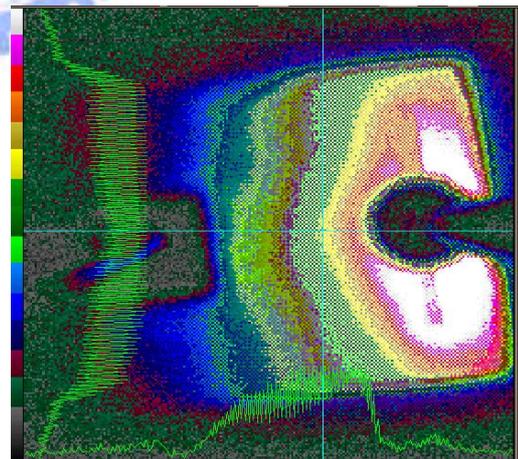
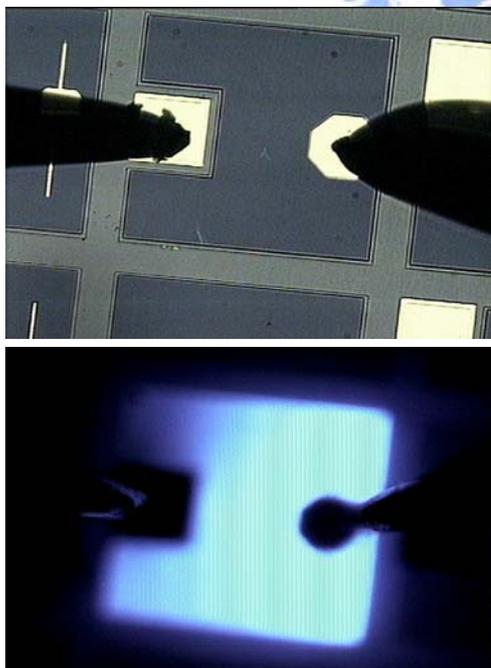


圖 4-14 光學量測系統



@ 20mA

圖 4-15 Ni/Au LED 發光圖片



@ 20mA

圖 4-16 NiO/ITO LED 發光圖片

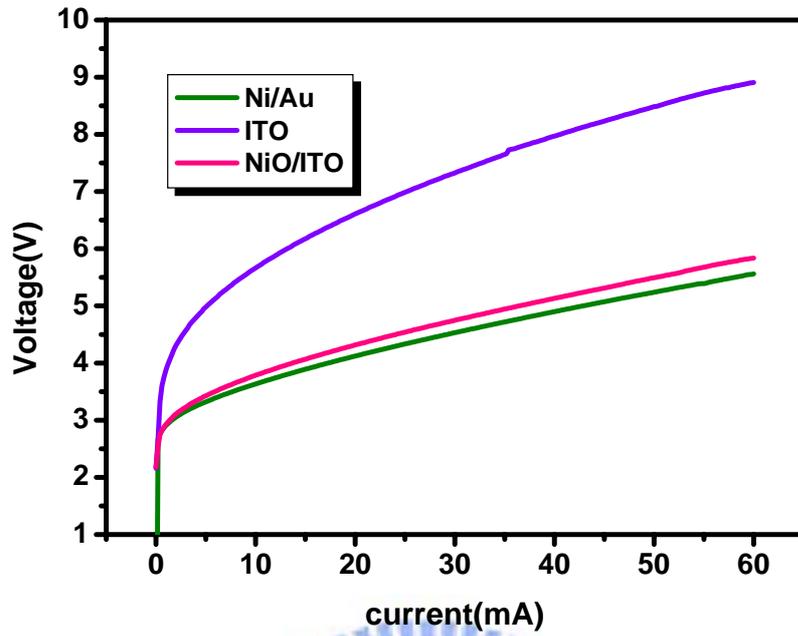


圖 4-17 不同透明電極 LED 的 I-V 曲線

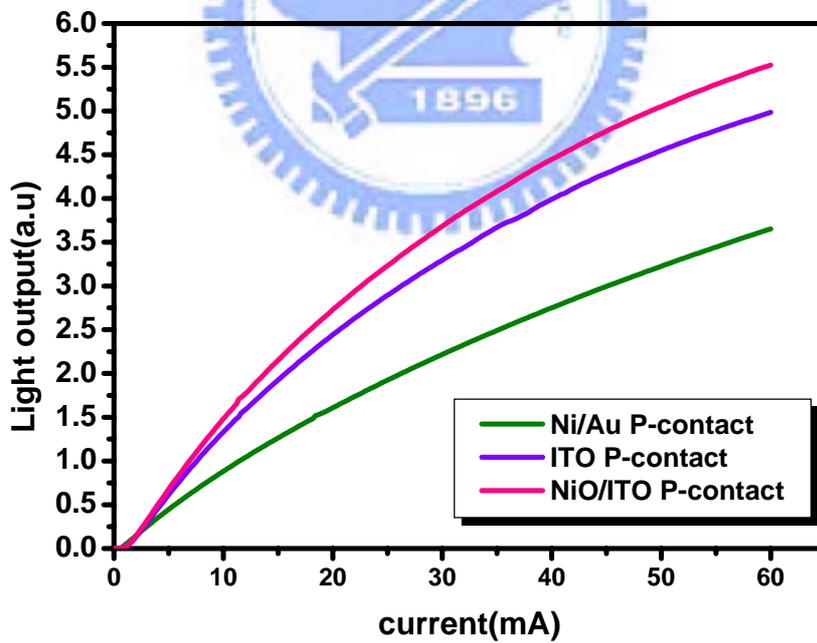


圖 4-18 不同透明電極的 L-I 曲線

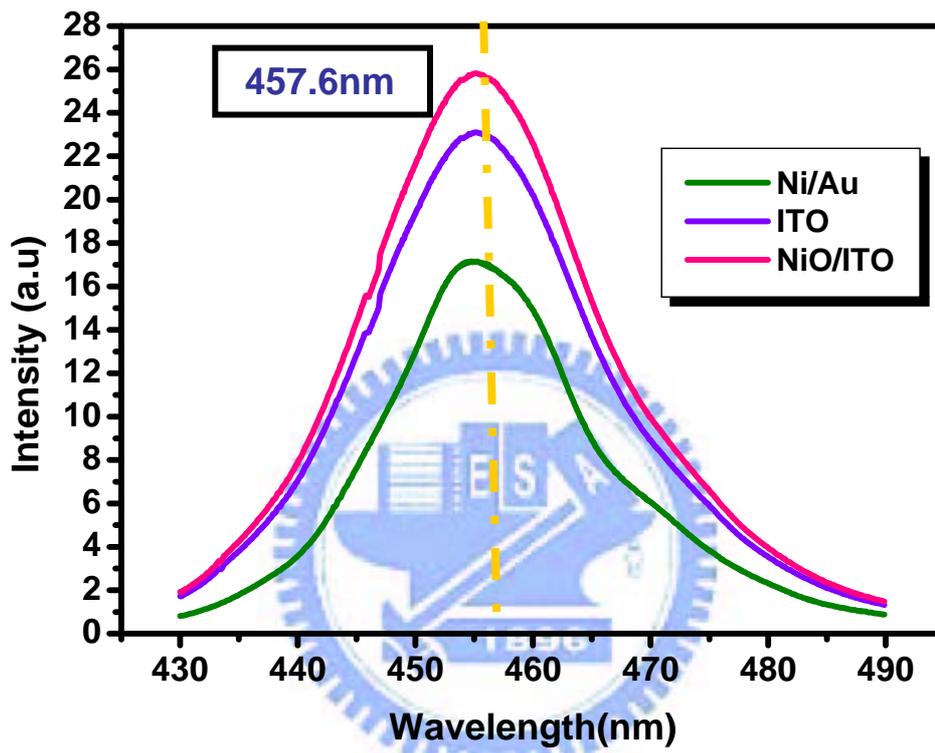


圖 4-19 不同透明電極 LED 發光光譜圖

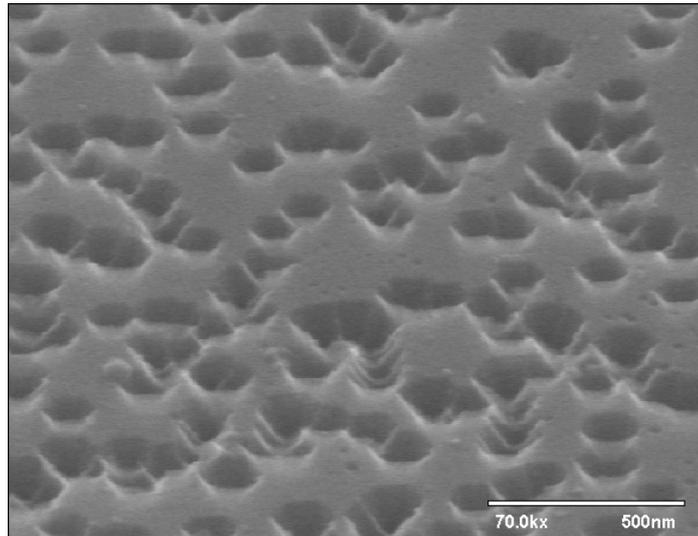


圖 4-20 低溫成長 P 型氮化鎵表面 SEM 圖

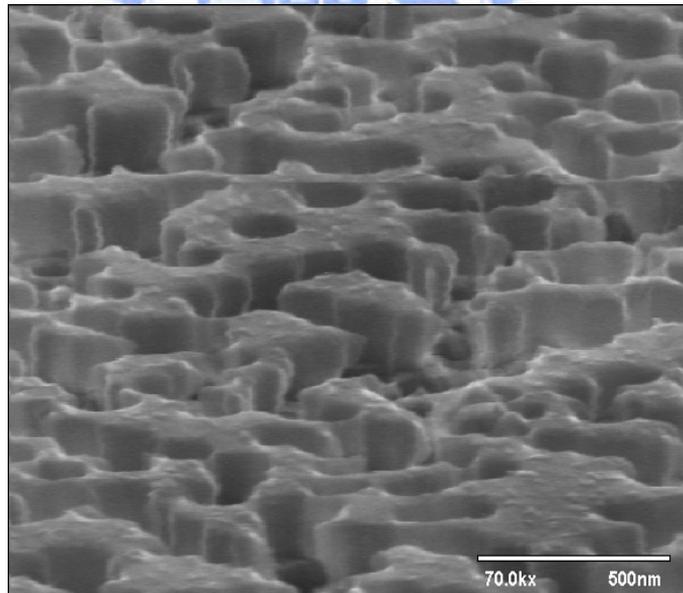


圖 4-21 蝕刻後的 ITO 薄膜表面 SEM 圖