

第一章 緒論

氮化鎵材料由於其寬能隙(常溫下約為 3.4eV)以及它是直接能隙材料的關係，因此很適合當藍綠光發光材料元件的材料，例如發光二極體(LED)、雷射二極體(LD)⁽¹⁻³⁾等。此類光電元件的開發使得全彩電子資訊普及化得以實現，目前已有大型全彩平面顯示器用於戶外展示，除此之外其他的應用還包括交通號誌燈、交通警示燈、照明光源等用途。而且將氮化鎵藍光半導體雷射應用於高容量密度的光資訊儲存技術上，例如未來光碟機、數位影音光碟機(DVD)燈資訊家電用品的光學讀寫頭，可以提高數倍的儲存容量，因此成為光資訊儲存系統所需的重要光源。另外它也可以運用在高速電子傳輸電晶體(HEMT)紫外光感測元件上。

早在 1972 年氮化鎵材料就開始被研究，並由美國 RCA 公司成功的延至出藍色金屬絕緣半導體發光二極體(GaN MIS LED)⁽⁴⁾，當時因為還沒成長 P 型氮化鎵的技術，所以還沒有 PN 接面的發光二極體；因為面臨兩大問題：一是找不到合適的長晶基板，二則是 P 型氮化鎵的長晶技術尚未成熟。這個問題後來到 1981 年被日本名古屋大學赤琪教授(Professor Akasaki)利用藍寶石(sapphire)當基板，氧化鋁當緩衝層(buffer layer)，有機金屬(CP₂Mg)當作摻雜鎂的來源，得到了第一顆 PN 接面的藍光二極體；之後日亞化學的中村修二等人成長氮化鎵 / 氮化鎵多重量子井結構的主動層，並以氧化鋁鎵及氮化鎵做為障壁層，成功的改進了氮化鎵發光二極體的長晶技術。

但是 P 型氮化鎵磊晶層的濃度一直無法提升與 N 型氮化鎵相比，因為雖然使用鎂(Mg)當作受子何其他元素比起來有較低的活化能⁽⁵⁾〈光游離能 250meV，熱游離能約 150~250meV〉，但在 MOCVD(有機金屬化學氣相磊晶系統)的磊晶過程中，NH₃釋放出的 H 原子與 Mg 形成複合中心，而複合中心所屬的深層能階汲走了大部分的電洞載子，造成了半絕緣性的半導體性質，而在熱退火活化的過程中，只有約 1%的 Mg 摻雜被活化。所以一般而言，P 型氮化鎵的電洞濃度約 10¹⁷cm⁻³，因此經由熱激發所產生的載子主導了整個金屬與半導體之間的接觸而

導致高的接觸電阻。所以爲了達到更低的接觸電阻，更高的電洞濃度是必須的。而也因爲這個原因目前在藍光氮化鎵發光二極體的特性上因爲載子擴散不易，因而產生電流擁擠效應，並且使用金屬電極會使在發光層複合產生的光大部分都被電極遮蓋。如此大幅的減低了發光效率，並且使得元件的壽命減短。

爲了解決這個問題，必須使用一透明電極來取代傳統的金屬電極，使得電流均勻分布讓主動層發光效率提升。而做爲一透明電極材料應符合三個要素：(一) 低的接觸電阻率，以降低氮化鎵發光二極體的工作電壓。(二) 高的透光率，使得主動層發出的光能有效穿透避免被反射與吸收。(三) 電極本身要有低的電阻率使得電流可以均勻分布。由於 P 型氮化鎵的高功函數(work function) $\sim 7.5\text{eV}$ ，一般的金屬功函數不符合與 P 型氮化鎵歐姆接觸的要求，所以早期選用鎳、金合金金屬薄膜作爲透明導電薄膜。根據 Jin-Kuo Ho 與 Y.K.Su 等人的文獻⁽⁶⁾上提到使用鎳金薄金屬作爲透明電極可以將比接觸電阻做到 $10^{-4}\Omega\text{-cm}^2$ 。但是使用金屬薄膜爲了增加其可見光區的穿透度，必須製成極薄的膜，然而當金屬膜再相當薄的時後(約 100 Å)，容易形成島狀的不連續膜使得薄膜電阻增加，當島狀薄膜更進一步變大時也會因散射效應使得穿透度降低。而使用金屬氧化物半導體薄膜在可見光的範圍內會有較高的穿透率，但是導電度卻較金屬薄膜來的低一些；因此爲的提升金屬氧化物的導電性通常會加入一些雜質，摻雜的方式主要有兩種：(一) 參入比原來化合物的陽離子多一價的金屬離子或是原化合物陰離子少一價的非金屬離子。(二) 製造非計量比的半導體化合物(non-stoichiometric)⁽⁷⁾。這兩種方式都能提高金屬氧化物薄膜的導電性。而它的性質與摻雜的雜質成分有很大的關係；因此在雜質的選用上必須注意雜質的離子半徑需接近化合物的金屬離子半徑，並且不會與原來的化合物生成其他的結構。所以要得到良好的導電膜要注意控制膜的氧化狀態與選用適當的摻雜。

氧化銦錫(ITO)是目前最爲人所注意的 TCO 材料之一，它即是以四價的 Sn 來置換三價的 In 來提高導電性。而它也是一種寬能隙的材料($E_g > 3\text{eV}$)所以可見光的能像不足以將價帶的電子激發至導帶，只有波長在 350-400nm(紫外光)以

下才可以，所以 ITO 對可見光幾乎為透明。由於良好的導電性與透光度因此目前被廣為運用在電子與光電產業上，如液晶平面顯示器、太陽能電池及光電偵測器上。一般濺鍍 ITO 所用的靶材有氧化銦與氧化錫粉體燒結而成的陶瓷靶以及銦錫合金製成的金屬靶，而 ITO 鍍膜的性質取決於本身的物理特性，包括結晶性、雜質濃度、缺陷特性與計量比等。為了應用於平面顯示器等後續製程步驟，如何控制 ITO 本身在製作時的參數影響薄膜的物理特性，便是一個值得研究的方向。近年來大家也在研究應用至氮化鎵材料的藍光發光二極體上做為透明電極，以改善電流擁擠效應並提升發光效率。但是 ITO 的功函數約為 4.4eV ，與 P 型氮化鎵的介面為蕭特基接觸 (Schottky contact)，這會提高氮化鎵 LED 的 V_f ，因而如何來改善 ITO 與 P 型氮化鎵的接觸便是一個重要的課題。

本論文將就如何改善 ITO 與 P 型氮化鎵的接觸並與使用鎳金金屬薄膜透明電極 LED 做一比較，而分成第一章 緒論簡單介紹研究的目的；第二章 介紹實驗設備與流程架構以及理論基礎；第三章 ITO 薄膜的製程參數影響以及退火後的電性與光學分析；第四章 將 ITO 與 P 型氮化鎵接觸特性的研究與改進並應用至氮化鎵發光二極體；第五章 結論。