

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

氮化鎵族光電材料與元件之研發(2/3) 子計畫一：氮化物藍光波段元件結構磊晶研究

Development of GaN-Based Optoelectronics Devices Processing Technology

計畫編號：NSC 89-2218-E-009-002

執行期限：88年8月1日至89年10月31日

主持人：陳衛國 交通大學電子物理系

一、中文摘要

本計畫為整合型總計畫氮化鎵族光電材料與元件之研發之子計畫一：氮化物藍光波段元件結構磊晶研究 (NSC89-2218-E-009-002)。本計畫於本年度執行之主要目的在於 GaN 族光電元件結構之研究與磊晶成長。在本計劃初期，我們已經成功的利用化學氣相磊晶法完成預定之目標，包括 1. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井結構之磊晶成長與特性分析。2. LED 元件結構之磊晶成長。3. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之磊晶成長。4. DBR 反射鏡之磊晶成長。元件結構磊晶成長與特性研究，其結果將深入討論如下。

關鍵詞： $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、DBR 布拉格反射鏡

Abstract

The goal of this project is the studies on the growth of GaN-based optoelectronic device structures. In the beginning, we have achieved the following studies, 1. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ multi-quantum well growth and studies. 2. LED device growth. 3. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ growth. 4. DBR structure growth. We will discuss the studies on these devices growth and properties.

Keywords: $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ multi-quantum well, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, DBR

二、緣由與目的

三五族氮化物半導體元件已經被廣泛應用在藍、紫光波長的光電元件上，在市面也已具有商業型的相關產品，包括發光二極體以及二極體雷射。這種藍光發光二極體(LED)，可以應用在全彩之室外顯示看板，以及紫光或藍光之照明，如辨識偽鈔、廣告燈、交通號誌等；如此，不僅增加了交通號誌之壽命，增加交通之安全性，更節省大量的能源，使國家之經費能做更有效之運用。另外，紫外光波長或藍光波長之二極體雷射，可以應用在高容量、高密度的光學資訊儲存系統上。目前市場上之 CD-ROM 光碟機而言，其光源為 AlGaAs 之半導體雷射，波長為 $0.78 \mu\text{m}$ ，而光碟容量僅僅只有 680 MB；另外，現行之 DVD-ROM 光碟系統，其光源為 $0.65 \mu\text{m}$

，現行之 DVD-ROM 光碟系統，其光源為 $0.65 \mu\text{m}$ 之紅光 AlGaInP 半導體雷射讀取頭，目前其光碟容量為 4.7 GB；對於下一代 DVD 系統，若以紫光之氮化鎵雷射做為光源($\sim 0.41 \mu\text{m}$)，則其所能容納之資訊將達到 18 GB。另外，對於目前之電腦週邊之雷射印表機而言，藍光雷射之應用也將大大提昇其列印品質與速度。同時，紫光雷射也可用於產生白光 LED 之激發螢光材料之光源。

這種紫外光波長或藍光波長之二極體雷射，可以應用在高容量、高密度的光學資訊儲存系統上。也正因為三五族氮化物半導體是現代高科技產業極重要的材料，近來更引起產業界與學術界的積極投入相關的研究。雖然，目前已有商業型的產品問世，但是對於三五族氮化物的研發仍有相當的挑戰性，例如提高發光二極體的亮度，增長二極體雷射之壽命，降低材料及元件之缺陷等。

三、結果與討論

1. MOCVD 機台之架設與驗收

本計劃分為三大部分，分別為事前評估，系統建立以及材料研究。

建立一台能夠準確控制材料成分、厚度、摻雜濃度、界面品質，而又能達到重複性以及均勻性的有機金屬化學氣相磊晶成長系統是此一計劃的核心重點。評估磊晶系統的原則為：

- i. 要求在台需有兩台以上的銷售紀錄，以確保產品品質及維修零件的流通性。
- ii. 要求維修迅速及服務便捷的考量，要求在台灣必須有零件庫存及維修人員。
- iii. 必須保證成長出 p 型摻雜氮化物磊晶層。
- iv. 氮化鎵磊晶成長系統和一般的有機金屬化學氣相磊晶系統的最大不同點為成長溫度超過 1000 及大量的氬氣。高溫大量的氬氣對密封墊圈是很大的損傷。為要求機台之耐用性，要求所有的質量控制器必須為金屬密封。
- v. 氮化鎵磊晶成長的機制，到目前為止尚未有定論。故如能對成長做即時的監控。可對成長有更進一步的了解。且對成長品質控制可更加精確。因此，成熟的即時監控系統配備是必須

，成熟的即時監控系統配備是必須的。

依據上面五項原則，本團隊在 88 年 1 月完成機台評估，並決定建議指定 EMCORE D75 機型為議價採購對象。88 年 2 月 10 日，交大經費稽核委員會一致通過指定 EMCORE 廠商進行一價。88 年 3 月 10 日與 EMCORE 完成議價。系統以 US\$546000 成交。此一費用包括 EMCORE D75 機台、運費、保險費、部分週邊設施、人員訓練等，分兩年付款。頭期款約 NT9,000,000，由國科會補助 NT7,000,000，交大補助 NT2,000,000。系統規格為單片兩吋，最高溫度 1200，不鏽鋼腔體，七條有機金屬供應源，一條氫化物摻雜源及一條氮氣源，並附有即時成長監控系統(Epimetrics)。材料驗收條件為：

- } 成長速率：氮化鎵在 1050 時，成長速率大於 2 微米/小時。
- } 表面平整度：以 100 倍 Nomarski 觀察，無缺陷。
- } 厚度均勻性：兩吋圓量 9 點，小於 4%。
- } 背景濃度：小於 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。
- } 電子遷移率：大於 $200 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。
- } n 型摻雜：介於 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 到 $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。
- } p 型摻雜：大於 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。
- } InGaN : In 百分比大於 15%。

88 年 6 月 21 日，負責人員前往美國 EMCORE 公司進行儀器操作訓練以及初步驗收。7 月 8 日，磊晶系統由美國裝運出口。7 月 13 日系統到達交大，並裝置於固態電子大樓 115 室，同時進行系統週邊設備安裝(包括系統用水、電及氣體等)。

Discovery 75 GaN system，包括有：

- € EMCORE TurboDisc susceptor for 75mm wafer carrier.
- € Water cooled Discovery 75 stainless steel vertical growth chamber.
- € Removable single zone resistive heater.
- € Linear transfer fork with manual joystick control.
- € Epimetric in-situ monitor with single head.
- € 共有七條 MO source line 包括有 $2 \times \text{TMGa}$ 、 $2 \times \text{TMIIn}$ 、 $1 \times \text{TMAI}$ 、 $2 \times \text{Cp}_2\text{Mg}$ 一條 SiH_4 line 一條 NH_3 line。

89 年 4 月 18 日，完成量子井發光二極體完整結構之成長，將結構各層成長品質及長晶特性詳列如下：

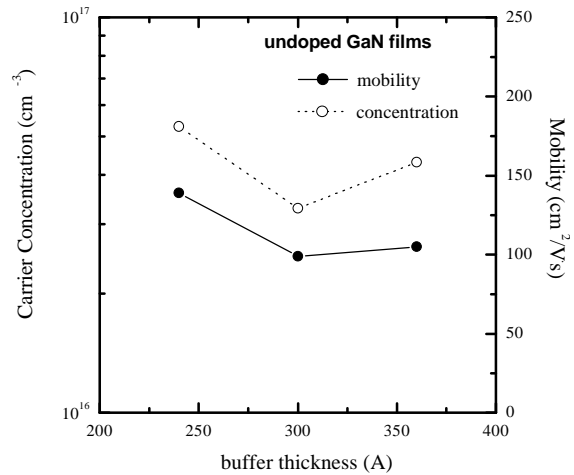
- a. 緩衝層(降低氧化鋁基板與氮化鎵磊晶層因晶格差異所造成之

應力)

在 485 低溫下成長 $260\text{\AA} \sim 360\text{\AA}$ 之緩衝層可有效地將 GaN 薄膜成長於氧化鋁基板上。

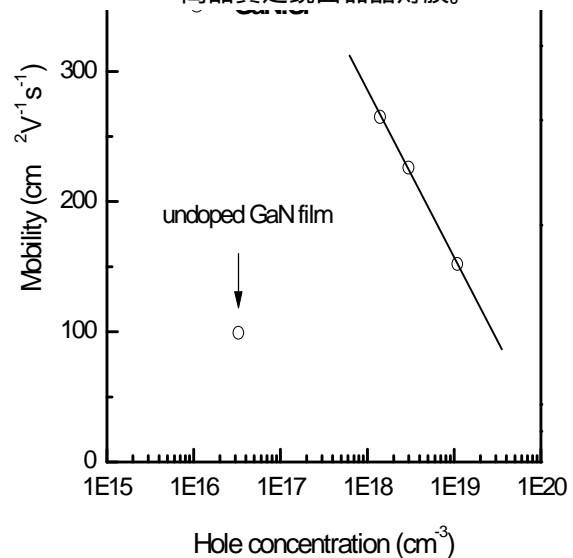
b. 氮化鎵磊晶層(未摻雜)：

採用 485 低溫下成長 $260\text{\AA} \sim 360\text{\AA}$ 之緩衝層，並在緩衝層成長 $2\mu\text{m}$ 高溫成長之磊晶層(見圖)，成長速率可達到 2.4 微米/小時，其背景濃度可利用調變緩衝層厚度得到最佳成長條件，其背景濃度最低低達到 $2.3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ，有效降低背景雜質濃度。



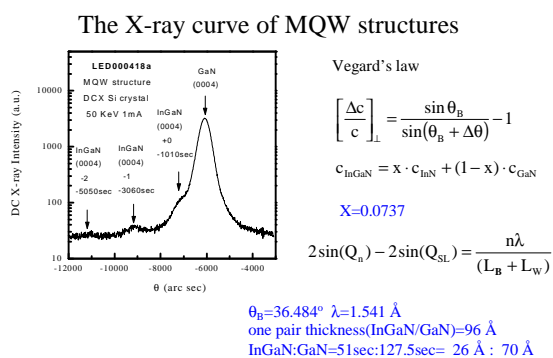
c. 氮化鎵磊晶層(n 型摻雜:Si; 發光二極體之 n 型摻雜層)：

在氮化鎵磊晶層背景濃度最佳成長條件下，利用 SiH_4 氣體源進行 n 型摻雜(見圖)，n 型摻雜濃度可高達 $1.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ，表面依然是高品質之鏡面磊晶薄膜。



d. 發光層(採用 InGaN/GaN 量子井結構為發光層)：

採用由 x-ray 繞射訊號所定義之平均 In 組成為 0.0737 時, well 26 Å, barrier 70 Å, 其 X-ray 與 PL 如圖所示, 發光波長為 450nm, 半高寬為 20 nm。本研究群已能控制 In 之融入率, 並達成 450 nm 發光波長之高品質 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQWs, 我們也成功地運用此 MQWs 於 LED 結構上, 圖中即為成長於 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQWs 發光二極體之 x-ray 繞射訊號, 可明顯觀測出繞射之衛星訊號並定義出 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 一個 pair 之實際厚度。



e. 氮化鎵磊晶層(p 型摻雜:Mg; 發光二極體之 p 型摻雜層): 在氮化鎵磊晶層背景濃度最佳成長條件下, 利用 Cp_2Mg 氣體源進行 p 型摻雜, p 型摻雜濃度可高達 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

2. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井結構之磊晶成長

由於主動層 (active layer) 在藍光發光二極體 (Blue-LED) 與二極體雷射 (LD) 中, 是主導元件成功與品質之重要因子。而主動層支援見結構中, 又以量子井結構最為重要, 包括量子井結構的設計與磊晶成長, 以藍光發光波長而言, 當以三元混晶之氮化鎵鎵/氮化鎵之多重量子井結構 ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQW) 為主要設計與製作 LED, LD 之考量。

在本計劃之初期目標我們已達成 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井結構的製作, 我們將就磊晶成長與其晶體結構之光學特性作以下之報告。

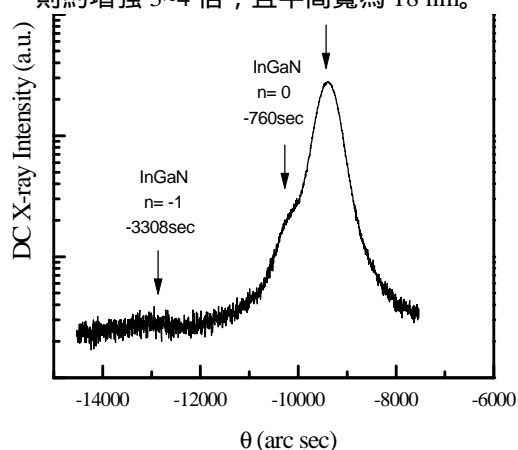
由於, 在高溫成長氮化鎵鎵薄膜

($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) 時, In 不易融入而使 In 之固態組成 x 無法提高; 為了提高 In 之固態組成, 我們必須降低磊晶成長溫度, 而降低薄膜晶體之品質。因此, 為了成長高品質之藍光多重量子井結構, 我們必須兼顧 In 之含量與薄膜之品質。為了達到藍光波長之發光元件

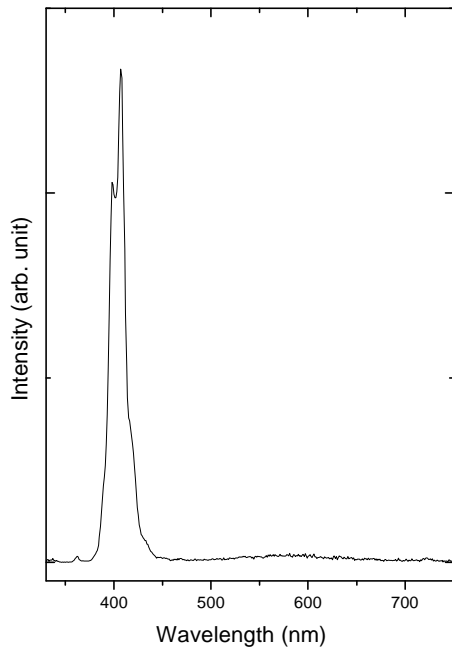
(LED, LD), In 之固態組成必須到達 0.2。 3

LD), In 之固態組成必須到達 0.2。我們利用 Emcore D75 型之低壓化學氣相磊晶系統來成長 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 之多重量子井結構, 使用 TMGa 與 TMIn 做為 III 族之反應源。對於 In 固態組成以及多重量子井之厚度分析, 我們利用 X-ray 量測來分析; 我們也利用冷激光光譜 (photoluminescence, PL) 來分析多重量子井發光之特性。

圖一為 720 磊晶成長之多重量子井結構之 X-ray 譜圖, 而 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 之對數共有 10 對, 而 TMGa 與 TMIn 之流量分別為 1.7 與 100 sccm。從圖中, 我們可看見多重量子井之 sideline peak, 根據分析, 此多重量子井之 In 組成約為 0.055, 而 InGaN (well) 之厚度為 28 Å, GaN (barrier) 為 47 Å。而從 PL 譜圖 (圖二), 其發光波長為 405 nm 之紫光, 半高寬 (FWHM) 約為 20 nm, 顯示了良好的發光特性。藉由調整 In 之組成與 well/barrier 厚度, 以及其他磊晶參數, 我們將得到更優良品質之 MQWs。當 In 組成 x 增為 0.06, well 為 25 Å, barrier 為 50 Å 時, PL 之發光強度則約增強 3~4 倍, 且半高寬為 18 nm。

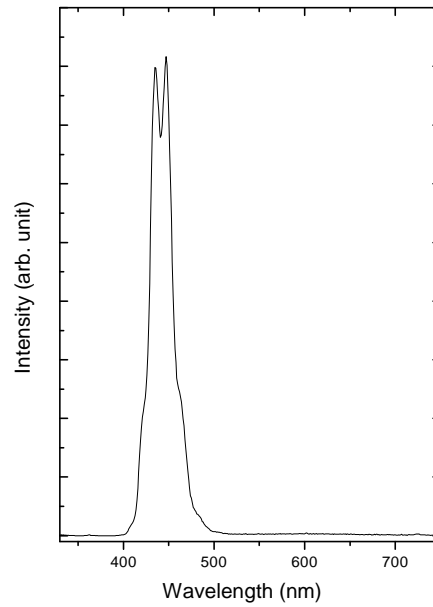
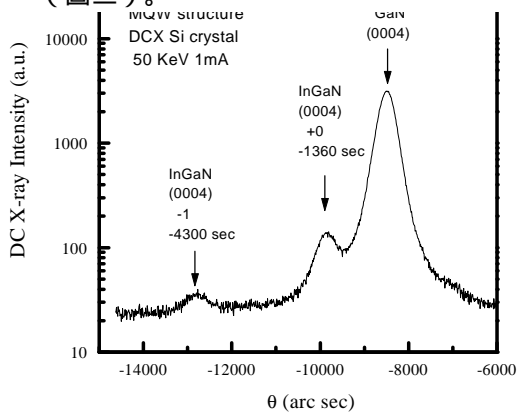


圖一



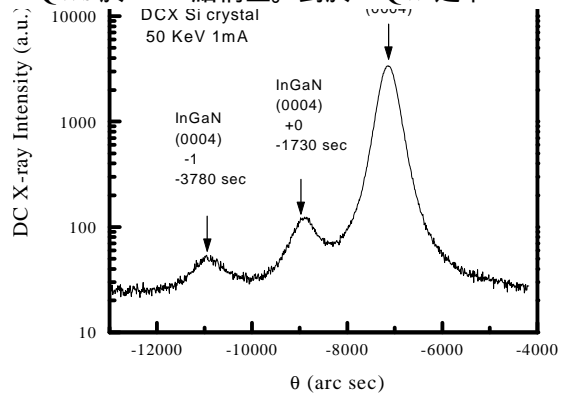
圖二

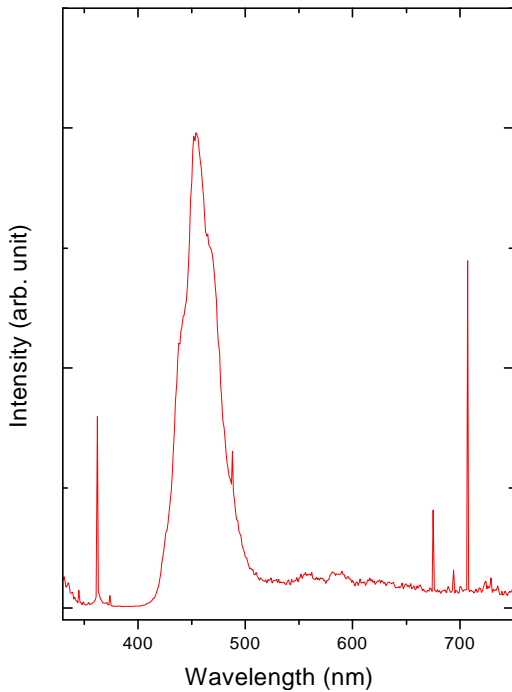
當磊晶溫度降到 690 時，In 之固態組成以達 0.1，well 為 25 Å，barrier 為 42 Å，此時 PL 之發光波長為 444 nm，半高寬為 34 nm (圖三)。



圖三

當 In 組成提高到 0.126 時，well 54 Å，barrier 41.5 Å，其 X-ray 與 PL 如圖四所示，發光波長為 454 nm，半高寬為 32 nm。總括以上之討論，本研究群已能控制 In 之融入率，並達成 450 nm 發光波長之高品質 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQWs，我們也成功地運用此 MQWs 於 LED 結構上。對於 MQW 之下





圖四

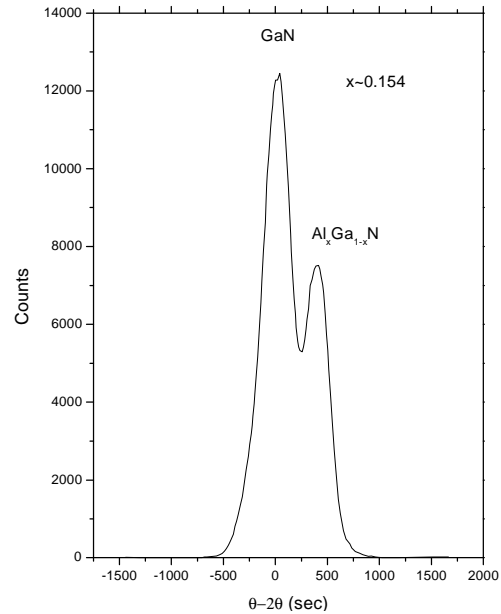
3. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之磊晶成長

另一方面，我們也完成了製作面射型雷射 (VCSEL) 鏡面 DBR 所需之三元 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 。對於成長高反射率之垂直布拉格反射鏡，有兩個重要的因素限制與影響著垂直布拉格反射鏡的品質。第一是 $\text{Al}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{N}$ 材料本身對雷射發光波長的吸收 (self-absorption)，其關係為 $\alpha(x_1)md_{x_1}$ ($\alpha(x_1)$ 是 $\text{Al}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{N}$ 之吸收係數， m 是布拉格反射鏡之結構週期層數， d_{x_1} 是每一層 $\text{Al}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{N}$ 之厚度)。對於高反射率 ($R > 90\%$) 的布拉格反射鏡， $\alpha(x_1)md_{x_1}$ 值必須小於 10^3 ；因此，這會限制了在較低能隙時， $\text{Al}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{N}$ 中 Al 的最低組成。另外，在 $\text{Al}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{N}/\text{Al}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{N}$ 長成多層的布拉格反射鏡結構時，其結構中的應力 (stress) 與量子侷限的效應會使得能隙往較大能量產生位移；因此，必須將 Al 的組成 x_1 稍稍提昇以符合高反射率的條件。再者，對於應力所產生或布拉格反射鏡多層界面中的缺陷，而導致一些次能隙的吸收，也必須藉由微調 Al 的組成 x_1 ，來達成所需的規格，這是非常重要的步驟。第二是， $\text{Al}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{N}$ 與 $\text{Al}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{N}$ 之間的晶格不匹配也是影響布拉格反射鏡品質的重要因素。對於太大的晶格不匹配，將無法有效控制布拉格反射鏡的品質。對於晶格匹配度 ($a_0(x_1) - a_0(x_2)/a_0(x_1)$) 必須小於 1%，又必須考量雷射發光波長與 x_1 大小；所以，這將會限制 x_2 的最大允許組成。

我們已經成功的磊晶成長 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ，其 X-ray 譜圖如圖五-七所示，而 Al 之固態組成已可達到 0.36，這將有助於未來 DBR 反射鏡之磊晶成長。我們已達成 $x=0.15$ 、0.27、0.36 之組成，其半高寬分別為 360、410、345 sec。

由此可知，我們已得到高品質之 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜。圖六是 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之光學顯微鏡之表面，發現當 Al 組成到 0.36 時，由於 critical thickness (約 300 nm) 之關係，表面亦有龜裂 (crack) 之現象 (圖八)。

接下來的研究，我們將控制磊晶因素來提高 AlGaIn 之品質，以減少其表面之龜裂情形，並將進行 DBR 之模擬與製作。



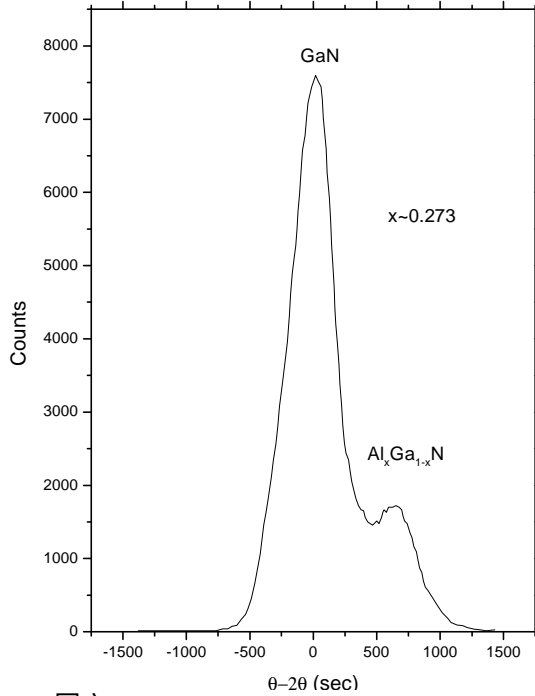
圖五

4. LED 之元件製作

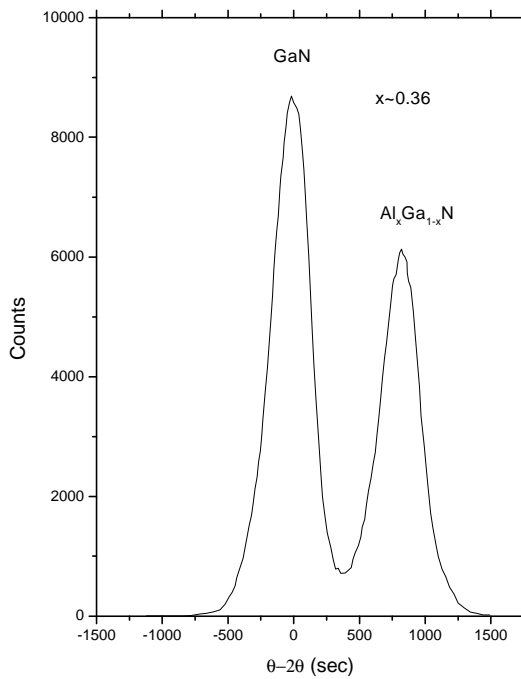
發光二極體之元件結構如下:

p-type GaN:Mg Layer	0.3 μm
InGaN/GaN MQW 5-pair active layer	
n-type GaN:Si layer	4 μm
undoped GaN	1 μm
Buffer Layer	30 nm
Al ₂ O ₃ Substrate	

將上述之 MQW-LED 結構結合上述之 n 型 GaN:Si、發光層 (GaN/InGaN 5-pair MQW)、p 型 GaN:Mg，採用 x-ray 繞射、PL 光譜量測兩吋晶片之磊晶特性，在 PL 光譜中定義發光波長 (見圖)，利用調變 In-GaN/GaN 結構之 well 與 barrier 之厚度可提高 In 含量之組成，利用能階在量子井結構中量化後產生高電子侷限及高光譜侷限效應，調變光激發之發光波長，所成長發光二極體結構之 PL 光譜中觀察到調變到 450 nm 之藍光波段，並且擁有 20 nm 非常窄之半高寬，並將此晶片進行發光二極體之元件製作。



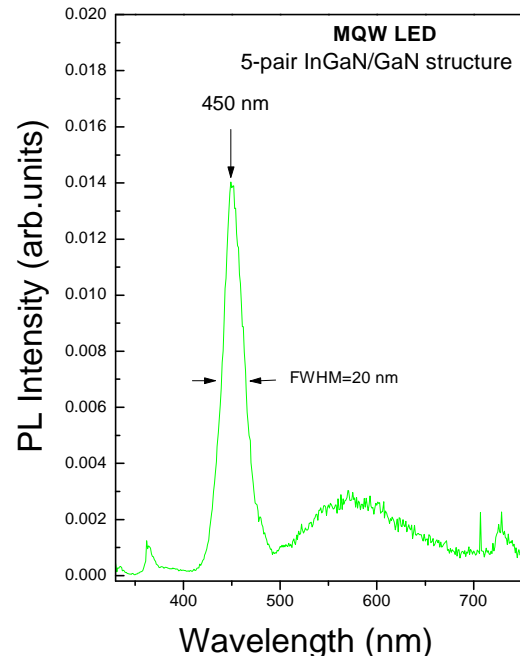
圖六



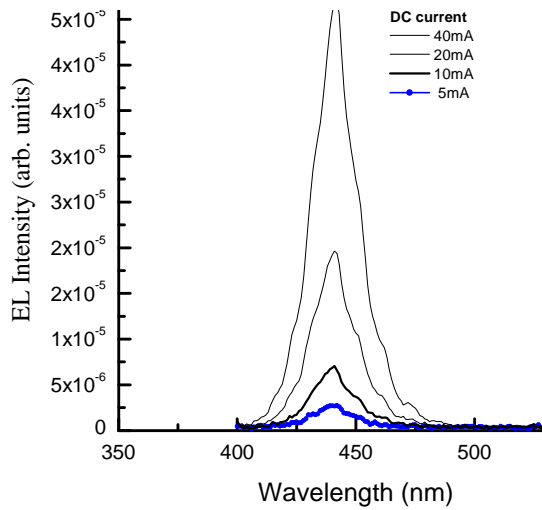
圖七



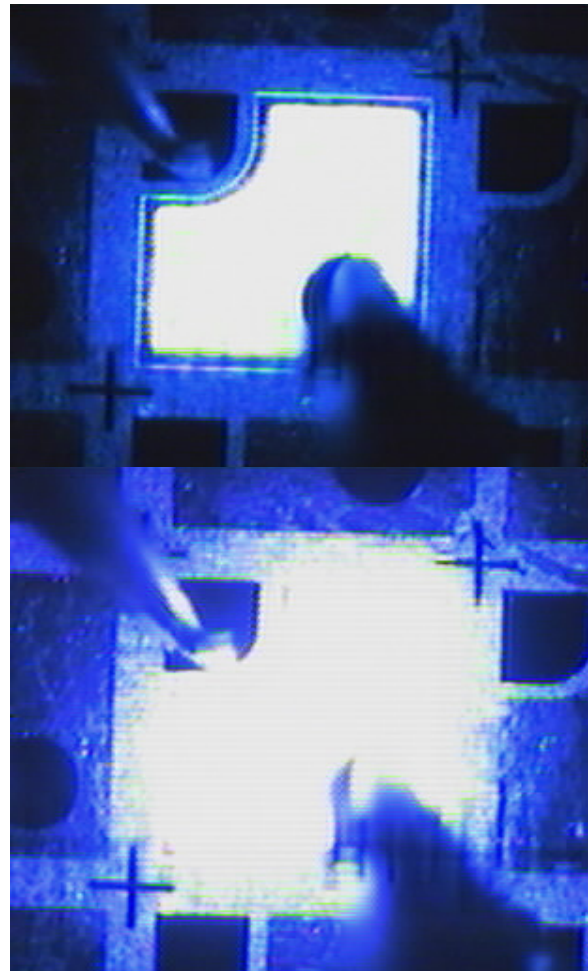
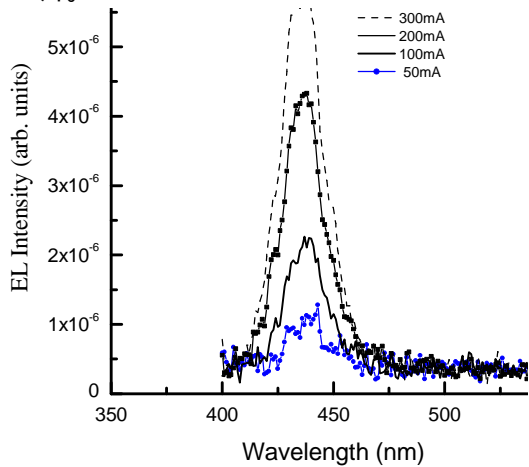
圖八 100X



將此發光二極體之元件進行電激發 (EL) 量測，並採用 DC 及 puls 兩種電流源驅動發光，所量測之發光波長落在 441 nm，其半高寬為 20 nm 與 PL 量測結果有相同窄之半高寬，量測光譜圖如下：



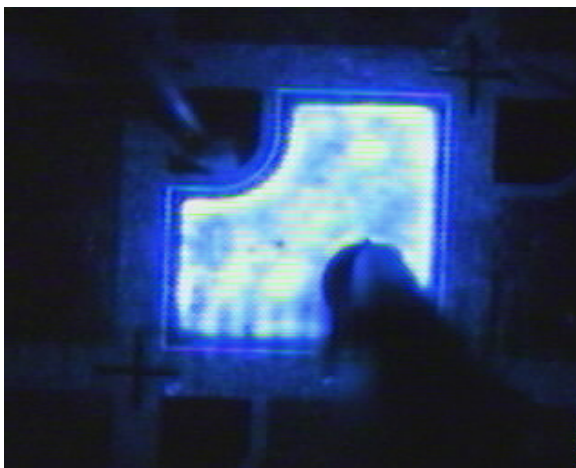
在採用 DC 及 puls 兩種電流源驅動發光，採不同驅動電流下所量測之發光波長均落在 441 nm 波長，由此得知此量子井結構之發光二極體有穩定且高亮度之發光特性，以下為發光二極體在不同電流下操作之照片，分別為 1 mA、10 mA、50 mA 之發光照片。

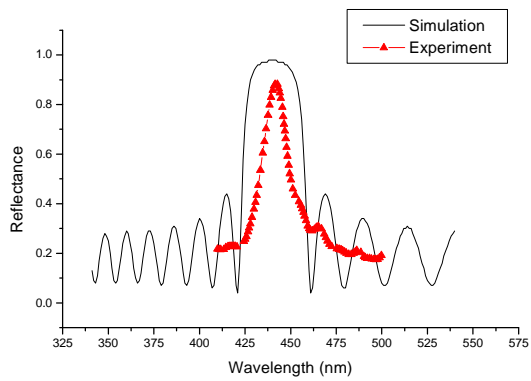


5. DBR 布拉格反射鏡之製作

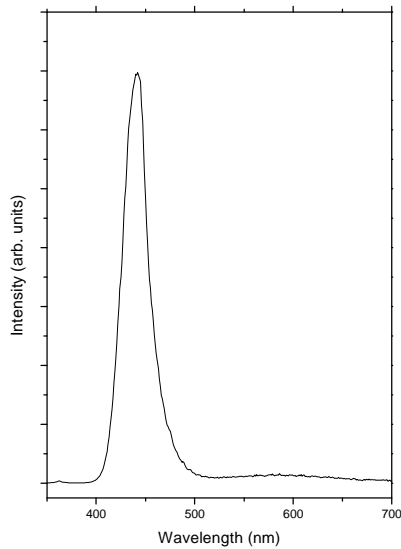
我們設計了布拉格反射鏡，採用了 40 膜對的 $\text{GaN}/\text{Al}_{0.35}\text{GaN}_{0.65}\text{N}$ ；我們也成功的利用有機化學氣相磊晶法，成長出品質良好的布拉格反射。圖九為理論模擬與實驗結果，理論模擬為在 440 nm 波長之反射率高達 98%，而實際成長之結果為在 436 nm 達 90% 之反射率，這是由於成長布拉格反射鏡時之晶格不匹配而導致薄膜表面有龜裂之現象所致。

我們接著在布拉格反射鏡上成長多重量子井結構，其發光譜線如圖十所示。我們發現成長在布拉格反射鏡上之量子井結構，其發光波長會有紅位移之現象，這是由於布拉格反射鏡在界面上有極大的應力(strain)所致。我們研究其現象並能控制磊晶條件，而使量子井結構之發光波長達到面射型雷射之所需。值得鼓舞與注意的是，我們能以有機金屬化學氣相磊晶法在長波長~440 nm 上，以能成長高達九成的反射率，我們具有製備高品質布拉格反射鏡的能力。唯尚須克服應力導致龜裂的現象，並努力提高布拉格反射鏡之反射率，以及降低其串聯電阻。





圖九



圖十

四、結論

總結而言，在本計劃我們已經成功的磊晶成長 undoped GaN、n 型 GaN、p 型 GaN、三元 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井結構、LED 結構、三元 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 以及 DBR 布拉格反射鏡；另外，我們也積極在進行製作面射型雷射之結構磊晶製作與設計。目前，我們已對這些材料之基本物理性質與磊晶參數已有了深入的瞭解，對於磊晶品質之控制我們也有非常清楚的紀錄與瞭解，我們相信對於未來雷射二極體元件(LDs)之磊晶成長，我們將會更得心應手。

未來將著手進行之磊晶元件包括，VCSEL 之成長、 InGaN/GaN MQWs 在 DBR 上之物理特性、以及其他有關之研究議題。

四、參考文獻

1. S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 34, L797 (1995).
2. S. Nakamura, T. Mokia, and M. Senoh, Appl. Phys. Lett. 64, 1689 (1994).
3. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyodo, Appl. Phys. Lett. 70, 868 (1996).
4. D. J. King, L. Zhang, J. C. Ramer, S. D. Hersee, and L. F. Lester, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 468, 421 (1997).

5. T. Mori, T. Kozawa, T. Ohwaki, Y. Taga, S. Nagai, S. Yamasaki, S. Asami, N. Shibata, and M. Koike, Appl. Phys. Lett. 69, 3537 (1996)
6. T. Kim, J. Khim, S. Chae, and T. Kim, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 468, 427 (1997)
7. F. Bernardini, V. Fiorentini and A. Bosin, Appl. Phys. Lett. 70, 2990 (1997)
8. H. Chen, R.D. Vispute, V. Talyansky, R. Enck, S.B. Ogale, T. Dahmas, S. Choojun, R.P. Sharma, T. Venkatesan, A.A. Iliadis, L.G. Salamanca-Riba, K.A. Jones, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 482 1015 (1998).
9. J. Zhang, K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro and K. Midorikawa, J. Cryst. Growth 189/190 725 (1998).
10. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyou, Y. Koyaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho, Appl. Phys. Lett. 72 2014 (1998)
11. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyou, Y. Koyaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho, Appl. Phys. Lett. 73 832 (1998)
12. W. S. Wongn, T. Sands, N. W. Cheung, M. Kneissl, D. P. Bour, P. Mei, L. T. Romano, and N. M. Johnson, Appl. Phys. Lett. 75 1360 (1999)