

GaAs 吸收衬底生长的立方相 GaN 发光二极管的 工艺设计与实现*

孙元平 张泽洪 赵德刚 冯志宏 付 羿 张书明 杨 辉

(中国科学院半导体研究所 集成光电子学国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 利用光学薄膜原理, 计算了采用晶片键合技术来提高以 GaAs 为衬底的立方相 GaN 的出光效率的理论可行性. 以 Ni 为粘附层, Ag 为反射层的 Ni/Ag/Au 薄膜体系可以使立方 GaN 的出光效率从理论上提高 2.65 倍左右. 实验结果证实, 利用键合方法实现的以 Ni/Ag/Au 作为反射膜的样品的光反射率比未做键合的 GaN/GaAs 样品的光反射率在理论计算的 459.2nm 处提高了 2.4 倍.

关键词: 立方相 GaN; 晶片键合; 工艺设计

PACC: 7855; 7865

中图分类号: TN304.2+3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)09-1001-05

1 引言

最近几年, 宽禁带 GaN 基半导体材料由于在蓝绿光发光器件中有着十分重要的应用前景, 引起了众多实验工作者的极大兴趣, 对其物理性质以及实际应用进行了广泛的研究^[1,2]. GaN 材料按照其结构类型, 可以分为稳态的六方相和亚稳态的立方相两种结构. 其中, 六方相 GaN 一般是在蓝宝石衬底上, 以 MOCVD 方法生长得到的. 但是由于蓝宝石极难解理, 给后工艺制作带来了很大的困难, 特别是在制作激光器方面, 难以形成一个理想的谐振腔, 这就促使了以 GaAs 为衬底的立方相 GaN 材料的研究发展. 立方相 GaN 是在 GaAs 衬底上, 以 MOCVD 方法生长的. 由于 GaAs 衬底的易解理性, 给立方相 GaN 的后工艺制作带来了很大的方便; 特别是在制作激光器方面, 很容易形成理想的谐振腔. 在制作 LED 方面, 也取得了很大的发展. 目前, 中国科学院半导体研究所的杨辉研究员领导的小组已经完成了立方相 GaN 的发光二极管研制(LED)^[3], 正在进行下一步的研究工作^[4,5].

但是, 由于 GaAs 衬底对可见光有着较强的吸

收作用, 使得立方相 GaN LED 的出光效率极低, 大大限制了器件向实际应用方向的发展. 针对于此, 人们进行了许多研究, 其中较为常用的方法是利用 DBR 提高 LED 的出光效率^[6,7]. 但是这种方法只是对于垂直入射的光具有较高的反射率, 而对于斜入射的光则没有太大的效果. 另一种方法则是利用晶片键合的技术将器件结构键合到一个新的衬底上, 并且去除吸收作用较强的原衬底. 在 AlGaInP/GaAs LED^[8,9]上, 通过键合技术把该结构键合到玻璃上并且去除了 GaAs 衬底, LED 的出光效率增加到键合前的 3 倍以上. 由于 GaAs 衬底上生长的立方相 GaN LED 是一种全新的器件结构, 目前尚没有关于这方面的研究. 因此, 利用晶片键合的方法来提高立方相 GaN 发光器件的出光效率是一种全新的尝试.

本文利用光学薄膜的原理^[10], 首次对实际的晶片结构和多种金属薄膜进行了计算模拟, 证明利用 Ni/Ag/Au 多层膜的反射率可以比原生长的 GaN/GaAs 结构的出光效率提高 2~4 倍. 用晶片键合技术得到的 GaN/Ni/Ag/Au/In/Au/Pt/Ti/Si 结构的全反射谱的实验结果表明, 反射效率在 459.2nm 波长时提高了 2.4 倍, 为在 GaAs 吸收衬底上生长

* 国家自然科学基金(批准号: 69825107), NSFC-RGC 联合基金(批准号: 5001161953, N-H KU 028/00) 资助项目

2001-12-28 收到, 2002-04-08 定稿

发光器件的研制提供了一个新的思路.

2 理论

图 1 所示为一个多层薄膜系统. 在这个膜系中, 光的入射膜层是介质膜, 其折射率 n_0 是一个实数. 中间的几层薄膜为吸收膜, 如金属膜、半导体薄膜等, 其折射率是一个复数, 可以表示成为: $N_i = n_i - jk_i$, 最后的一层或者为介质膜, 或者为吸收膜, 在这里我们先假设为介质膜, 在吸收膜的情况下只需将之替换成复折射率即可.

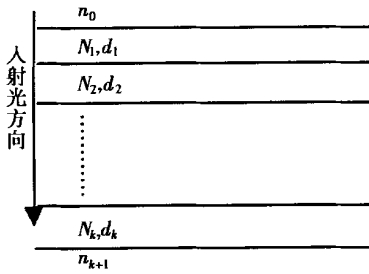


图 1 计算用多层膜系统示意图

Fig. 1 Schematic map of the calculated multi-films system

利用薄膜的干涉矩阵方法, 这个薄膜系统的干涉矩阵可以表示成:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{i=1}^k \begin{bmatrix} \cos \bar{\delta} & j \sin \bar{\delta} / \bar{\eta} \\ j \bar{\eta} \sin \bar{\delta} & \cos \bar{\delta} \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ \bar{\eta}_{+1} \end{bmatrix} \quad (1)$$

其中, $\bar{\delta}$ 表示位相厚度.

$$\begin{aligned} \bar{\delta} &= \frac{2\pi}{\lambda} N_r d_r \cos \bar{\theta} \\ &= \frac{2\pi}{\lambda} (n_r - jk_r) d_r \cos \bar{\theta} = \delta' - j\delta'' \end{aligned} \quad (2)$$

所以,

$$\cos \bar{\delta} = \frac{1}{2} [(e^{j\bar{\delta}} + e^{-j\bar{\delta}})] = \frac{1}{2} [(e^{\delta'} + e^{-\delta'}) \cos \delta'' + j(e^{\delta'} - e^{-\delta'}) \sin \delta''] = c' + c'' \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \sin \bar{\delta} &= \frac{1}{2} [(e^{\delta'} + e^{-\delta'}) \sin \delta'' - j(e^{\delta'} - e^{-\delta'}) \cos \delta''] \\ &= s' + s'' \end{aligned} \quad (4)$$

式中的 $\bar{\eta}$ 是修正导纳, 对于 S 偏振和 P 偏振来说, 可以分别表示为:

$$\begin{aligned} \bar{\eta} &= (n_r - jk_r) \cos \bar{\theta} && \text{对于 S 偏振} \\ \bar{\eta} &= (n_r - jk_r) / \cos \bar{\theta} && \text{对于 P 偏振} \end{aligned} \quad (5)$$

一般膜层系统的反射率为

$$R = \left[\frac{\eta_B - C}{\eta_B + C} \right] \left[\frac{\eta_B - C}{\eta_B + C} \right] \quad (6)$$

最终得到的反射率为

$$R = (R_s + R_p) / 2 \quad (7)$$

我们采用的实际模型如图 2 所示, 图中的虚线框表示 GaAs 衬底最终是要被去除的. GaN 薄膜是在吸收的 GaAs 衬底上生长的, 在它的上面用溅射的方法依次溅射上几层金属薄膜; 在另一块基片 Si 上同样采取溅射的方法依次溅射上 Ti/Pt/Au, 以便和 Si 片形成欧姆接触, 在随后的晶片键合过程中与 GaN 基片上的金属完成金属之间键合, GaAs 衬底通过化学腐蚀的方法去除. 由于要将计算结果与样品的全反射率相比较, 因此在计算中选择的入射光束为从空气中入射到去除 GaAs 衬底的样品的表面.

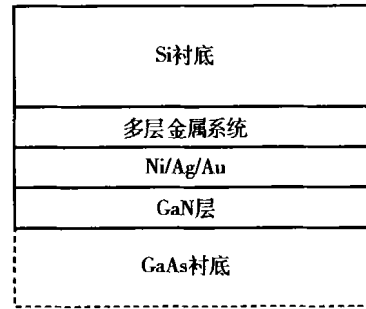


图 2 键合样品的实际模型

Fig. 2 Real model of the bonded samples

根据这个模型, 考虑到与 GaN 之间的欧姆接触与粘附力的问题, 与 GaN 接触的第一层金属我们采用了 Ni. 第二层金属采用了具有较高反射率的 Ag 作为反射膜, 用以增加 GaN 有源区发出的光透过 Ni 后的反射率. 为了防止入射光线在透过 Ag 层后被下层的金属层再吸收, Ag 层的厚度被增加为 500nm, 这样就可以把它看作是体材料. 入射光线在 Ag 层发生最终的反射与吸收, 而与下面的金属层无关.

GaN LED 的发光波长在 460nm 左右, 因此我们选取了入射光的波长 $\lambda = 459.2\text{nm}$. 在这个波长下, 从 Edward D. Palik 编辑的《Handbook of optical constants of solids》中查得的相应数据为: GaAs: $n = 4.694, k = 0.696$; Ni: $n = 1.64, k = 2.71$; Ag: $n = 0.144, k = 2.56$. GaN 的折射率为一个实数, 为 2.4^[2]. 根据以上这些数据, 利用多层薄膜反射率

的计算方法,我们计算了未作键合处理的 GaN/GaAs 样品与做过键合后的,不同 Ni 层厚度的 GaN/Ni/Ag/Au/金属/Si 样品在不同入射角度的反射率,计算结果如图 3 所示。

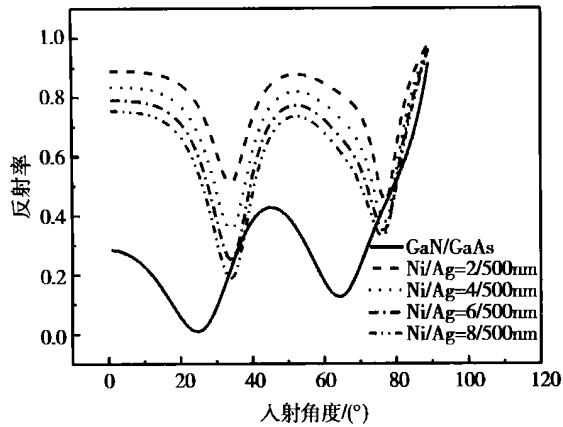


图 3 利用光学薄膜原理计算的 GaN/GaAs 以及利用不同的金属薄膜键合后的样品反射率的比较

Fig. 3 Reflectivity comparison of calculated GaN/GaAs and metal mediated bonded samples

3 实验

实验所采用的立方相 GaN 外延层是在掺 Si 的 GaAs(001) 衬底上利用 MOCVD(金属有机物化学气相外延)方法外延生长的。H₂ 被用来作为载气, NH₃、TEGa、CP₂Mg 分别被用作 N、Ga、Mg 的源。首先在 550℃, GaAs 衬底上生长 5min 的 GaN 缓冲层,然后在 850℃下分别生长 n-GaN、InGaN 有源区和 p-GaN 层。取出样品,在氮气、750℃下退火 5min,以激活掺镁的 p-GaN 层;然后在 1%的 HF 溶液中浸泡 1min,去除样品表面的氧化膜。利用常规的清洗工艺清洗,氮气吹干后,在真空度小于 1.33×10^{-8} Pa 的溅射炉中依次淀积上 Ni/Ag/Au = 8/500/80nm 的多层金属膜。Si 衬底也利用相同的清洗工艺清洗,并且在溅射炉中溅射上 Ti/Pt/Au/In = 40/75/100/4000nm 的多层金属膜。溅射金属膜后的 Au/Ag/Ni/p-GaN 样品在 400℃、空气中快速退火 1min; In/Au/Pt/Ti/Si 片在 400℃、氮气的保护下退火 1min,以保证淀积的金属与半导体形成良好的欧姆接触。

特制的不锈钢器具(我们称之为“键合器”)中,通过轴向压力压合在一起。在扩散炉中 230℃以及氮气保护下退火 15min,然后在氮气的保护下冷却至室温,完成键合过程。键合后的样品放入 NH₄OH : H₂O₂ = 1 : 10 的腐蚀液中浸泡 2h,以去掉 GaAs 衬底。在腐蚀过程中要不时地进行搅拌,使腐蚀的过程均匀。如果要加快腐蚀速度,可以适当提高双氧水在溶液中的比例。我们测量了腐蚀后样品和生长的 GaAs/GaN 样品的全反射谱。由于 GaN 的波段处于紫外部分,在全反射谱的测量中我们采用了氙灯来作为入射光源,这是由于它含有比较强的紫外成分。由氙灯发出的光经过一个透镜聚光后入射到单色仪上,再经过一个透镜聚光后入射到样品上,经过锁相放大器后再利用计算机来进行数据采集,就得到了样品的全反射谱。

4 结果及讨论

由理论计算所得到的入射光以不同角度入射到样品的表面后的反射率如图 3 所示,入射光的方向是从空气中入射到样品的表面。从图中可以看出,在入射光的波长 $\lambda = 459.2\text{nm}$ 下,入射到 GaAs 衬底上生长的 GaN 薄膜上的光在经过 GaAs 衬底的强烈吸收后的反射率很低,在相当大入射角度的范围内只在 20%左右;在垂直入射的情况下, GaAs 衬底上外延生长的 GaN 薄膜的反射率为 28.42%。而采取 Ag 作为反射膜,入射到 GaN/Ni(2nm)/Ag(500nm)薄膜系统的反射率为 88.93%,比未作键合处理的 GaN/GaAs 样品的反射率提高了 3 倍多。随着 Ni 膜层的增厚,由于金属层的吸收作用随着厚度的增加而增强,反射率有下降的趋势。在 GaN/Ni(8nm)/Ag(500nm)的情况下,入射光的反射率在垂直入射的条件下反射率下降为 75.45%。尽管这样,反射率仍然增加为原来的 2.65 倍。

因此,采用 Ag 作为反射膜以增加 GaN LED 的出光效率,是一个较好的提高以 GaAs 为衬底生长的 LED 出光效率的方法。考虑到在以后的晶片键合过程中要经过退火处理,这样 Ni 层就会因为与 GaN 发生物理或者化学反应而变薄,使反射率增加。但是如果 Ni 层太薄,就有可能完全反应,使金属薄膜与 GaN 表面的附着力变小,在以后的工艺处理中会发生脱落的现象。

淀积上金属膜的立方相 GaN 晶片和 Si 片放在

实验得到的未经过键合的 GaN/GaAs 样品和

经过键合并且去除掉 GaAs 衬底的样品的全反射谱如图 4 所示(已经归一化)。经过键合的样品中,在 459.2nm 波长处,其峰值强度为 1486.9(a.u.),而对于 GaN/GaAs 样品来说,其反射光的强度仅为 618.6(a.u.)。键合样品的反射光的强度大约是未经过键合的样品的 2.4 倍,这就大大提高了样品入射光的反射效率。但是,这个结果与我们计算所得到的反射率的增强效果是有一定的差距的,其值大约少了 0.25 倍。造成这个差距的原因是多方面的。一方面,在键合的过程中金属与 GaN 薄层之间会发生一定的互扩散和反应。从我们测量的键合后的样品的 XRD 谱的分析可知,键合的过程中 Ni、Au 会通过扩散而到达 GaN 的表面并与之发生反应,生成了 Ni₃N 和 AuGa₂^[11]。正是由于这个反应,使 Ni 与 GaN 的界面变得粗糙,使入射到界面上的光线发生了漫反射,这就改变了入射光的入射角度,使参与全反射的入射光的比率增加;同时,界面上新物质的产生也会改变界面物质的折射率,使消光系数增大,增大了膜层对于入射光束的吸收作用。另一方面,退火的过程中 Ni 层与 Ag 层之间的界面也会发生金属之间的扩散,这就使 Ag 层的界面变得模糊,使透射到 Ni/Ag 界面的光线发生了漫反射。这样,由 Ag 层反射回来的光线的角度就会发生变化,当到达了 Ni/GaN 的界面时,发生全反射的机会就会大大增多,从而使出射光线的几率大大减少,这样也会减少出光效率。尽管如此,利用键合方法得到的结构仍然会大大提高光的出光效率。

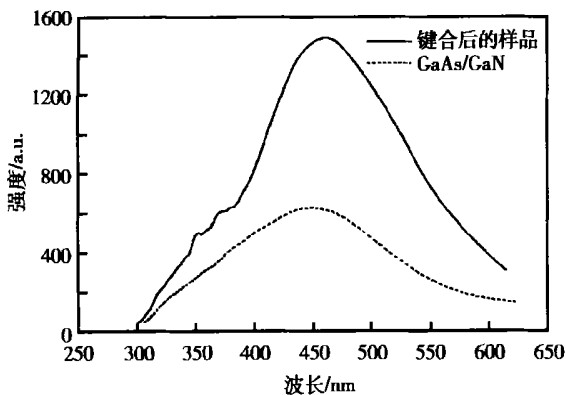


图 4 键合样品和生长后的样品的全反射谱的比较

Fig. 4 Full reflectance spectra comparison of as-grown and bonded samples

5 结论

我们用光学薄膜的原理从理论上提出了一种改善在 GaN 发光波长范围内具有强吸收效果的 GaAs 衬底上外延生长的立方相 GaN 的发光效率的有效方法。通过理论计算可以得到,利用晶片键合方法将外延层转移到新的 Si 衬底上,利用金属 Ag 层作为反射层的结构的出光效率在 459.2nm 处将会比原来提高 2.65~3 倍。利用晶片键合所得到的 GaN/Ni(2nm)/Ag(500nm)/Au(80nm)/多金属层/Si 的结构在 459.2nm 处的反射率提高到原来的 2.4 倍。由于金属/GaN、Ni/Ag 的界面会发生互扩散反应,这就改变了入射光在界面的反射角度,从而发生全反射,使出光效率大大少于理论的计算值。

参考文献

- [1] Shuji N, Gerhard F. The blue laser diode. Springer, 1997
- [2] Shuji N. Introduction to nitride semiconductor blue lasers and light emitting diodes. UK Talyor Francis Ltd, 1999
- [3] Yang Hui, Zheng L X, Li J B, et al. Cubic-phase GaN light-emitting diodes. Appl Phys Lett, 1999, 74(17): 2498
- [4] Li Shunfeng, Yang Hui, Xu Dapeng, et al. Growth of high quality cubic-phase InGaN. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21(6): 548 (in Chinese) [李顺峰, 杨辉, 徐大鹏, 等. 高质量立方相 InGaN 的生长. 半导体学报, 2000, 21(6): 548]
- [5] Sun Xiaoling, Yang Hui, Li Guohua, et al. Study of optical characteristics of cubic GaN grown on GaAs (001) by MOCVD. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20(3): 225 (in Chinese) [孙小玲, 杨辉, 李国华, 等. GaAs(001) 衬底上 MOCVD 生长的立方相 GaN 外延薄膜的光学性质研究. 半导体学报, 1999, 20(3): 225]
- [6] Wierer J J, Kellogg D A, Holonyak N. Appl Phys Lett, 1999, 74(7): 926
- [7] Diagne M, He Y, Zhou H, et al. Appl Phys Lett, 2001, 79(22): 3720
- [8] Horng R H, Wu D S, Wei S C, et al. Appl Phys Lett, 1999, 75(2): 154
- [9] Horng R H, Wu D S, Wei S C, et al. Appl Phys Lett, 1999, 75(20): 3054
- [10] Lin Yongchang, Lu Weiqiang. Principles of optical films. Beijing: National Defense Industry Press, 1990: 56 (in Chinese) [林永昌, 卢维强. 光学薄膜原理. 北京: 国防工业出版社, 1990: 56]
- [11] Sun Yuanping, Fu Y, Feng Z H, et al. Science China, to be published

Design of High Brightness Cubic-GaN LED Grown on GaAs Substrate^{*}

Sun Yuanping, Zhang Zehong, Zhao Degang, Feng Zhihong, Fu Yi, Zhang Shuming and Yang Hui

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The feasibility of improving the light extraction efficiency of GaN/GaAs optical devices by using wafer-bonding technique is calculated by the principles of optical thin films. The light extraction efficiency can be improved by 2.65 times when a thin Ni layer is used as an adhesive layer and Ag layer as a reflective layer. Experimental results show that the reflectivity at 459.2nm of the bonded samples is improved by 2.4 times than the as-grown samples.

Key words: cubic-GaN; wafer-bonding; design process

PACC: 7855; 7865

Article ID: 0253-4177(2002)09-1001-05

^{*} Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 69825107), NSFC-RGC Joint Program(Nos. 5001161953 and N-HKU028/00)