

两步刻蚀法去除 GaN-LED 刻蚀中引入的损伤*

宋颖婷[†] 郭 霞 艾伟伟 周跃平 沈光地

(北京工业大学光电子技术实验室, 北京 100022)

摘要: 通过实验方法找出了去损伤刻蚀的最佳工艺参数,并研究了利用 ICP 两步刻蚀法去除刻蚀损伤的实验过程及结果.从实验结果可以看出,当 ICP 功率为 750W 时,刻蚀引入的损伤最小,刻蚀引起的损伤层厚度最大为 25nm.去损伤刻蚀法能有效去除损伤,使采用两步刻蚀法的发光二极管的正向导通电压与反向漏电流均下降,发光亮度增大,非辐射复合比例减小,器件的发光效率和可靠性均得到了提高.

关键词: 两步刻蚀法; GaN-LED; 刻蚀损伤; PL 特性; $I-V$ 特性

EEACC: 2550G; 4260

PACC: 5275R

中图分类号: TN305

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)09-1635-05

1 引言

自第一只 GaN-LED 研制成功以来, GaN-LED 已被广泛应用于大屏幕全彩色显示、高效率光源、高密度蓝光 DVD 存贮光盘等方面.由于很难制备高质量的 GaN 单晶材料,大部分 GaN 基光电子器件都是制作在绝缘的蓝宝石衬底上,因此在 GaN-LED 制备中就必须将 LED 外延结构从表面去除部分材料至重掺杂的 n 型 GaN,如图 1 所示,并分别在 p 型和 n 型 GaN 材料上制备 p 型和 n 型电极. GaN 的化学键能较高,为 8.92eV,高的结合能和宽带隙使氮化物材料本质上是化学惰性的,在常温下不受化学酸和碱等溶液的腐蚀,用化学腐蚀法腐蚀 GaN 等材料,无论是腐蚀速率还是腐蚀的各

向异性都不能令人满意.因此在 GaN 基 LED 的制备中就必须采用干法刻蚀技术.

干法刻蚀技术是化学反应与物理轰击作用相结合的刻蚀方法,所以在 GaN-LED 制备中,难免会引入损伤,如等离子体中的异质元素会在离子的物理作用下注入到半导体材料中;电子或等离子体的轰击会引起晶体缺陷和化学键的断裂,从而引起晶格损伤;材料表面某种成分的首先溅射,形成非化学计量的表面;刻蚀生成物或其他污染物沉积在刻蚀表面和侧壁产生表面和侧壁污染等,这些现象都会给 LED 的刻蚀台面和侧壁带来一定的损伤,从而在材料的禁带中引入深能级,形成非辐射复合中心,影响器件的电学和光学特性,甚至影响器件的正常工作.随着时间的推移,这些损伤可能会循着某种轨迹扩散到材料内部,导致器件的失效.可见等离子体刻蚀损伤在半导体器件的电学与光学性能、可靠性方面起着至关重要的作用,因此众多科研工作者在研究刻蚀引入的损伤类型及基本原理的同时^[1-3],利用相关手段测试分析刻蚀对材料及器件造成的影响^[4-16],并通过调节 ICP 刻蚀参数或刻蚀后处理工艺来减少损伤.如 Lee 等人^[7,17]先后利用 PECVD N_2 等离子体处理及 N_2 等离子体处理 + N_2 高温快速退火的方法减小了刻蚀引入的损伤; Moon 等人^[18]利用 900 $^{\circ}C$ NH_3 中高温快速退火的方法恢复了 p-GaN 刻蚀损伤; Kim 等人^[19]研究了 PECVD N_2O 等离子体钝化的方法,使反向漏电流下降了三个数量级,并有效提高了器件的可靠性.但是这些方法均是采用刻蚀工艺完成后另加入处理工艺以减小

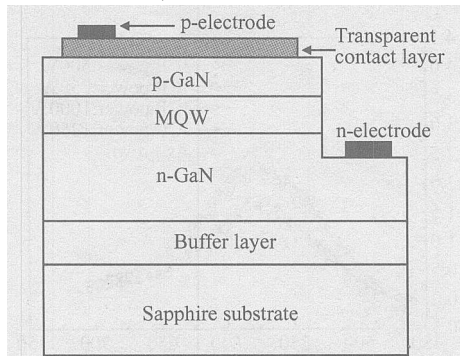


图 1 GaN-LED 截面图
Fig. 1 Cross section of GaN-LED

*国家自然科学基金(批准号:60506012),北京市教委(批准号:KZ200510005003),北京市科技新星计划(批准号:2005A11)和北京市优秀人才计划(批准号:20051D0501502)资助项目

[†]通信作者. Email: yingping047@emails.bjut.edu.cn

损伤,这就增加了工艺步骤,提高了工艺的复杂程度,使生产成本提高,而且由于这些方法本身的局限性也不可能使刻蚀损伤完全恢复.本文提出了两步刻蚀去损伤的方法,也就是利用无损伤刻蚀工艺条件去除损伤层,并通过测试 n -GaN 材料的光致发光谱、器件的电学与光学特性,证明了两步刻蚀法能够有效去除刻蚀引入的损伤.

2 实验

所有 LED 样品均在 MOCVD 设备上制备, Ga, Mg, N 和 Si 源分别为三甲基镓 (TMGa)、二茂镁 (Cp_2Mg)、蓝氨和硅烷 (SiH_4). 材料结构为基本 LED 结构,外延生长过程如下:先在 (0001) 面蓝宝石衬底上低温沉积 30nm 的 GaN 缓冲层;然后升温到 1030 生长 $3\mu m$ 厚掺 Si 浓度为 $5 \times 10^{18} cm^{-3}$ 的 n -GaN 层;5 个周期厚度为 3nm/10nm 的 $In_{(0.2-0.3)}$ -GaN/GaN 多量子阱有源区;再降温生长 150nm 的高掺杂 p -GaN 欧姆接触层.然后将 MOCVD 生长的 GaN 基材料外延片高温退火,清洗完毕置入 PECVD 腔室中,在 350 高温下生长 SiO_2 ,作为刻蚀掩膜用.

将在蓝宝石衬底上外延生长的 n -GaN 片划成 $5mm \times 5mm$ 的小样品,利用不同的工艺条件刻蚀样品,刻蚀的厚度均为 750nm,这样就避免了由于材料本身厚度造成的室温 PL 测试结果误差.通过 n -GaN 的 PL 与不同 ICP 刻蚀功率的关系,找出引入损伤最小的 ICP 功率;通过 PL 与不同去损伤刻蚀时间的关系,找出去损伤刻蚀的最佳时间.实验过程中都要通过不同刻蚀工艺参数下的刻蚀速率,计算刻蚀 750nm 厚度时所需的刻蚀时间.

将用 MOCVD 生长后的 LED 结构圆片划成 $5mm \times 5mm$ 的三个小样品.对三个样品进行不同的工艺处理,样品的刻蚀厚度也都是 750nm.样品 A 为正常刻蚀,RF 功率为 100W,不加上去损伤刻蚀;由于 RF 功率较小时,刻蚀引入的损伤也较小^[10,14],而腔室压强等其他工艺条件对材料损伤影响不大^[10,13],所以样品 B 刻蚀的 RF 功率为 60W;样品 C 利用正常工艺刻蚀一定时间(由刻蚀速率和去损伤刻蚀的速率和时间决定),再加上通过室温 PL 测试找到的最优刻蚀条件和时间进行去损伤刻蚀.刻蚀后的三个样品按同样的条件同样的流程做好电极,压焊到管座上,并测试器件的电学和光学特性.

3 结果与分析

刻蚀引入的不仅仅是晶格本身的物理损伤,还会引入异族元素的注入,或者使材料本身的某种元

素首先溅射,形成非化学配比表面.刻蚀生成物不能及时抽走对刻蚀表面也是一种损伤,这些损伤均能引入深能级及复合中心,减小辐射复合的比例,从而使材料的发光强度减弱^[11].

图 2 是 n -GaN 样品 PL 与不同 ICP 功率的关系图,从图中可以看出,刻蚀后样品的发光强度下降幅度大于 46%,且不同的 ICP 功率对刻蚀表面发光的影响程度不同.相对于其他条件刻蚀的样品,ICP 功率为 750W 时,刻蚀的 n -GaN 近带边辐射发光强度最大,且与缺陷相关的黄光带辐射最弱,也就是说 ICP 为 750W 时引入的损伤最小. ICP 功率较小为 500W 时,样品表面温度较低,刻蚀生成物不易挥发,且刻蚀气体的电离不够充分,参与物理轰击的离子较少,反应生成物不能及时抽走而粘附在刻蚀表面,造成表面的损伤,所以 PL 强度较小. ICP 功率为 1000W 和 1250W 时,刻蚀样品的表面粗糙度较大^[10],所以 PL 强度有所减弱.而当 ICP 功率为 750W 时,刻蚀的化学反应与物理轰击达到平衡,此时刻蚀对表面造成的损伤最小,所以 ICP 功率为 750W 是最佳去损伤刻蚀条件之一.

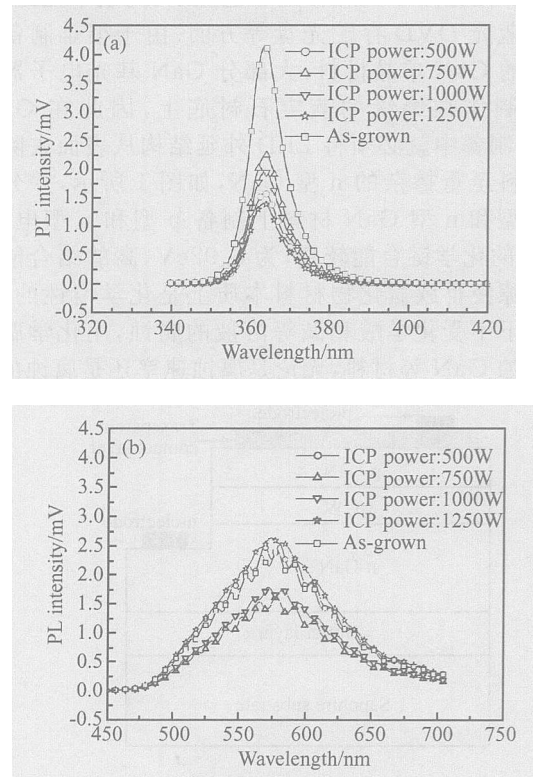


图 2 不同 ICP 功率刻蚀 n -GaN 的室温 PL 谱 (a) 近带边辐射;(b) 黄光带

Fig. 2 PL spectra of n -GaN etched at different ICP powers (a) Near band edge emission peak; (b) YL peak

由 Lee 等人^[7]的研究可知,RF 功率控制等离子体轰击样品的能量,其值越大,对刻蚀表面的物理

作用越大,引入的损伤也越大,所以,我们选择 ICP 刻蚀设备所能允许的最小 RF 功率 20W 作为第二步去损伤刻蚀的工艺参数之一。

刻蚀过程中引入的异族原子注入、晶格缺陷及表面玷污,都有一定的深度^[20]。从图 3 可以看出,去损伤刻蚀时间为 30s 时,PL 强度急剧增大;去损伤刻蚀时间大于 30s 后,PL 强度基本趋于稳定,与实际生长样品的 PL 相当,说明去损伤刻蚀有效地去除了损伤层,且没有引入额外的损伤。在以上刻蚀条件下, n -GaN 材料的刻蚀速率为 50nm/min,可见刻蚀引入的损伤层厚度最大为 25nm。为排除其他不稳定因素,去损伤刻蚀时间选为 1min。

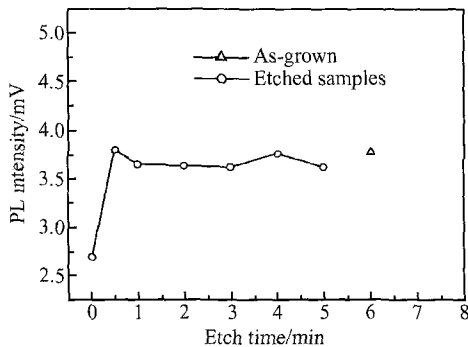


图 3 不同去损伤刻蚀时间下 n -GaN 样品的室温 PL 谱 对应波长为 363.9nm。

Fig. 3 Room temperature PL spectrum of n -GaN etched at different second step times

图 1 中 ICP 功率为 750W 时刻蚀样品的 PL 相对于未经刻蚀样品的 PL 强度有所下降,主要原因是因为图 1 中刻蚀的 RF 功率为 60W。可见,60W 的 RF 功率也足以对刻蚀表面造成损伤。

图 4 为 LED 的正向 I - V 特性,从图中可以看出,加入去损伤刻蚀步骤的样品的正向导通电压最小,为 3.75V。这是因为第一步刻蚀使表面的粗糙度增大,从而使器件的正向导通电压增大^[10],样品 C 加入的去损伤刻蚀工艺去掉了表面粗糙的 n -GaN,提高了其欧姆接触特性,使器件的正向导通电压降低。而样品 B 的正向导通电压为 3.93V,比样品 A 的 4.08V 小,但要比加入去损伤刻蚀工艺的样品 C 的导通电压大,说明调节刻蚀工艺参数可以达到减小损伤的目的,但效果并不明显。

图 5 是 LED 器件的反向 I - V 特性,从图中可以看出,加入去损伤刻蚀工艺后,器件的反向漏电流变小,表明去损伤刻蚀去掉了第一步刻蚀对侧壁造成的损伤。样品 B 的反向漏电流最大,主要原因是由于材料在样品 B 的刻蚀条件下,刻蚀速率较小,使刻蚀时间加长,即样品暴露在等离子体中的时间加长,造成较大的损伤。

去损伤刻蚀法有效去除了刻蚀引入的损伤,还

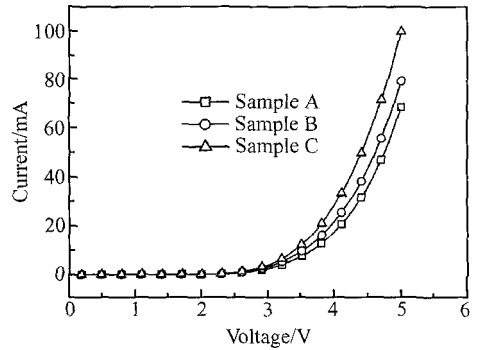


图 4 以不同工艺参数刻蚀样品的正向 I - V 特性

Fig. 4 Forward I - V characteristic of LEDs etched by different processes

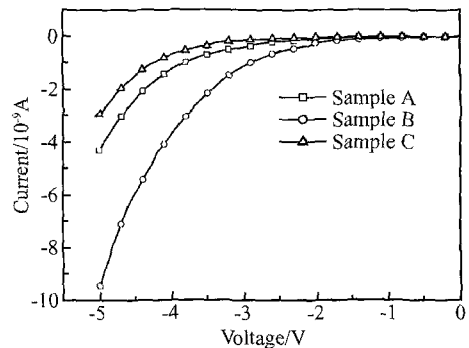


图 5 不同工艺参数刻蚀样品的反向漏电流

Fig. 5 Reverse leakage current of LEDs etched by different processes

表现在器件的光学特性上。图 6 是三个样品 EL 谱的比较。三个样品的 EL 峰值分别为 524, 526 和 525nm,说明去损伤刻蚀对样品发光波长没有影响。加入去损伤刻蚀工艺后的样品 C,发光强度最强。这说明去损伤刻蚀步骤能有效地去除刻蚀引入的损伤,从而提高器件的发光效率。

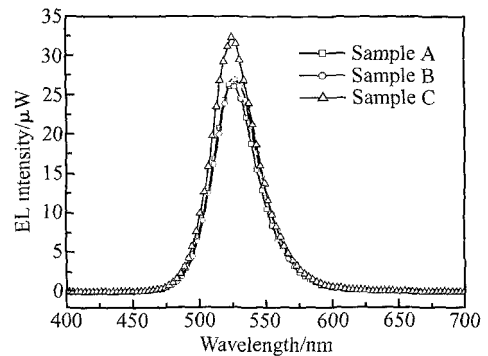


图 6 InGaN/GaN 多量子阱 LED 在 20mA 下的 EL 谱

Fig. 6 EL spectra of InGaN/GaN MQW LEDs at 20mA

4 结论

本文提出了两步刻蚀法去除刻蚀中引入的损伤,提高发光二极管性能的方法.通过 PL 谱测试,得出当 ICP 功率为 750W 时刻蚀引入损伤最小.优化的 ICP 功率和较小的 RF 功率虽然可以改善 LED 的正向电学特性,但刻蚀速率慢,刻蚀时间增长,样品在等离子体中暴露的时间加长,引入了较多的损伤,因而使器件反向漏电流增大.去损伤刻蚀使器件的正向导通电压和反向漏电流下降,并使器件的电致发光谱增强,提高了 LED 的发光效率.

参考文献

- [1] Singh R. High-density plasma etching of GaN -nitrides: process development, device applications and damage remediation. Boston University College of Engineering, 2003: 130
- [2] Haberer E D, Chen C H, Abare A, et al. Channeling as a mechanism for dry etch damage in GaN . *Appl Phys Lett*, 2000, 76(26): 3941
- [3] Haberer E D, Chen C H, Hansen M, et al. Enhanced diffusion as a mechanism for ion-induced damage propagation in GaN . *J Vac Sci Technol B*, 2001, 19(3): 603
- [4] Cho H, Vartuli C B, Abernathy C R, et al. Cl_2 -based dry etching of the AlGaInN system in inductively coupled plasmas. *Solid-State Electron*, 1998, 42(12): 2277
- [5] Han Yanjun, Xue Song, Wu Tong, et al. $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{BCl}_3$ ICP nonselective etching of $\text{GaN}/\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{N}$. *Science in China E*, 2004, 34(3): 345 (in Chinese) [韩彦军, 薛松, 吴桐, 等. $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{BCl}_3$ 感应耦合等离子体 $\text{GaN}/\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{N}$ 的非选择性刻蚀. *中国科学 E*, 2004, 34(3): 345]
- [6] Kim H S, Lee Y H, Yeom G Y, et al. Effects of inductively coupled plasma conditions on the etch properties of GaN and ohmic contact formations. *Mater Sci Eng*, 1997, B50: 82
- [7] Lee J M, Chang K M, Kim S W, et al. Dry etch damage in n -type GaN and its recovery by treatment with an N_2 plasma. *J Appl Phys*, 2000, 87(11): 7667
- [8] Choi K J, Jang H W, Lee J L. Observation of inductively coupled-plasma-induced damage on n -type GaN using deep-level transient spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(8): 1233
- [9] Yang H S, Han S Y, Baik K H, et al. Effect of inductively coupled plasma damage on performance of GaN/InGaN multi-quantum-well light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 102104
- [10] Hahn Y B, Choi R J, Hong J H. High-density plasma-induced etch damage of InGaN/GaN multiple quantum well light-emitting diodes. *J Appl Phys*, 2002, 92(3): 1189
- [11] Shul R J, Zhang L, Baca A G, et al. Inductively coupled high-density plasma-induced etch damage. *Solid-State Electron*, 2001, 45: 13
- [12] Rong B, van der Drift E, Reeves R J, et al. Inductively coupled plasma etching of GaN and its effect on electrical characteristics. *J Vac Sci Technol B*, 2001, 19(6): 2917
- [13] Shul R J, Zhang L, Baca A G, et al. Inductively coupled plasma-induced etch damage of GaN p - n junctions. *J Vac Sci Technol A*, 2000, 18(4): 1139
- [14] Khan F A, Zhou L, Kumar V. Plasma-induced damage study for n - GaN using inductively coupled plasma reactive ion etching. *J Vac Sci Technol B*, 2001, 19(6): 2926
- [15] Cao X A, Zhang A P, Dang G T, et al. Schottky diode measurements of dry etch damage in n - and p -type GaN . *J Vac Sci Technol A*, 2000, 18(4): 1144
- [16] Mouffak Z, Bensaoula A, Trombetta L. The effects of nitrogen plasma on reactive-ion etching induced damage in GaN . *J Appl Phys*, 2004, 95(2): 727
- [17] Lee J M, Huh C, Kim D J, et al. Dry-etch damage and its recovery in InGaN/GaN multi-quantum-well light-emitting diodes. *Semicond Sci Technol*, 2003, 18: 530
- [18] Moon Y T, Kim D J, Park J S, et al. Recovery of dry-etch-induced surface damage on Mg -doped GaN by NH_3 ambient thermal annealing. *J Vac Sci Technol B*, 2004, 22(2): 489
- [19] Kim H M, Huh C, Park S J. Reduction in leakage current of InGaN -based light-emitting diodes by N_2O plasma passivation. *Solid State Lighting*, Proc of SPIE, 2002, 4776: 247
- [20] Pearton S J, Shul R J, Ren Fan. A review of dry etching of GaN and related materials. *MRS Internet J Nitride Semicond Res*, 2000, 5(11): 7

Damage Removal in GaN-LEDs by Two-Step Etching Technology*

Song Yingping[†], Guo Xia, Ai Weiwei, Zhou Yueping, and Shen Guangdi

(Beijing Optoelectronic Laboratory, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: A two-step etching technology is used and the optimized etching parameter is found by experiment to remove etching damage in GaN-LEDs. The PL intensity of the sample etched by ICP with a power of 750W is decreased a little. The thickness of the etch damage layer is less than 25nm. The forward turn-on voltage and reverse leakage current of the LED that was etched by the two-step etching technology are reduced noticeably. The EL intensity is increased, indicating that the leakage current and the rate of nonradiative recombination both decreased. The optical efficiency and device reliability are also improved.

Key words: two-step etching; GaN-LED; etch damage; PL; I-V

EEACC: 2550G; 4260 **PACC:** 5275R

Article ID: 0253-4177(2006)09-1635-05

*Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60506012), the Beijing Education Committee (No. KZ200510005003), the Scientific and Technologic Program for New Stars of Beijing (No. 2005A11), and the Foundation of Excellent Persons of Beijing (No. 20051D0501502)

[†]Corresponding author. Email: yingping047@emails.bjut.edu.cn