

文章编号: 1004 - 0609(2004) S1 - 0381 - 05

氮化镓基高亮度发光二极管材料外延 和干法刻蚀技术^①

罗毅, 邵嘉平, 郭文平, 韩彦军, 胡卉, 薛松, 孙长征, 郝智彪

(清华大学 电子工程系 集成光电子学国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 通过对氮化镓(Gallium nitride, GaN)基蓝色高亮度发光二极管(High brightness light emitting diode, HB-LED)材料金属有机气相外延(Metal organic vapor phase epitaxy, MOVPE)生长技术的研究和优化以及在有源区内引入新型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱(Multiple quantum wells, MQWs)结构, 获得了高性能的 HB-LED 外延片材料。高分辨率 X 射线衍射(High resolution X-ray diffraction, HR-XRD)和变温光致荧光谱(Temperature dependent photoluminescence spectra, TD-PL Spectra)测量表明外延材料的异质界面陡峭, 单晶质量优异, 并由变注入电致荧光光谱(Injection dependent electroluminescence spectra, ID-EL spectra)测量获得: HB-LED 芯片的峰值发光波长在注入电流为 2 mA 至 120 mA 变化下蓝移量小于 1 nm, 电致荧光谱的半高全宽值(Full width half maximum, FWHM)在注入电流为 20 mA 时仅为 18 nm。此外, 还介绍了 GaN 基材料感应耦合等离子体(Inductively coupled plasma, ICP)干法刻蚀技术。考虑实际需要, 本文作者开发了 AlGaIn/GaN 异质材料的非选择性刻蚀工艺, 原子力显微镜(Atomic force microscope, AFM)观察得到 AlGaIn/GaN 刻蚀表面均方根粗糙度 RMS 仅为 0.85 nm, 与外延片的表面平整度相当。还获得了 AlGaIn/GaN 高选择比的刻蚀技术, GaN 和 AlGaIn 的刻蚀选择比为 60。

关键词: 氮化镓(GaN); 发光二极管(LED); 材料外延; 干法刻蚀

High performance gallium nitride based blue light emitting diode material epitaxy and dry etching fabrication technology

LUO Yi, SHAO Jiaping, GUO Wenping, HAN Yanjun,

HU Hui, XUE Song, SUN Changzheng, HAO Zhibiao

(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Department of Electronic Engineering,

Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The epitaxy technology of gallium nitride (GaN) based high brightness blue light emitting diode (HB-LED) materials grown by metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE) was studied. The $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ multiple quantum wells (MQWs) embedded epitaxial materials were characterized by high resolution X-ray diffraction (HR-XRD), temperature dependent photoluminescence (TD-PL) spectra and injection dependent electroluminescence (ID-EL) spectra, respectively. The HR-XRD and TD-PL results indicate that the HB-LED epitaxial wafers have excellent crystal quality with abrupt heterostructure interfaces. The blue-shift of the emission peak wavelength is less than 1 nm as the injection current varies from 2 mA to 120 mA, and the full width at half maximum (FWHM) of the electroluminescence spectrum at 20 mA is only 18 nm. These data are among the best results reported so far. Secondly, we discussed our work on dry etching

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(TG2000036601); 国家“八六三”计划资助项目(2001AA312190; 2002AA31119Z); 国家自然科学基金资助项目(60244001)

作者简介: 罗毅(1960-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 罗毅, 教授; 电话: 010-62782734; 传真: 010-62784900; E-mail: luoyi@mail.tsinghua.edu.cn; shaojiaping97@mail.tsinghua.edu.cn

of GaN related materials by inductively coupled plasma (ICP). For nonselective etching of AlGaIn/GaN heterostructure, the root-mean-square (RMS) surface roughness of the etched sample measured by atomic force microscope (AFM) is only 0.85 nm. On the other hand, we have demonstrated selectivity as high as 60 for AlGaIn over GaN.

Key words: GaN; LED; material epitaxy; dry etching; fabrication technology

由于氮化镓 III V 族宽禁带半导体材料的高亮度蓝/绿色发光二极管在信息显示和固态照明等领域具有广阔的应用前景^[1-3], 因此其材料外延^[4-5]和工艺制作技术^[6-7]是近年来的研究热点。

本研究首先通过在有源区内引入新型 $In_xGa_{1-x}N/GaN$ -多量子阱结构, 并对 MOVPE 外延过程中反应室压强、载气和反应源流量、衬底加热温度等各项生长参数进行优化, 获得了高质量的蓝色 HB-LED 外延片材料。高分辨率 X 射线衍射、变温光致荧光谱和变注入电致荧光谱的测量结果表明, 材料结晶质量良好、异质界面陡峭、具有优异的发光光谱特性。

由于 GaN 基材料具有特别稳定的物理化学性质, 无法采用传统的湿法化学腐蚀技术进行 LED 结构的台面刻蚀, 必须发展有关新型干法刻蚀技术。本文通过改变 ICP 刻蚀系统反应气体的种类和流量, 调节反应腔室压强, 优化反应等离子体的 ICP 耦合功率和 RF 射频功率等手段, 得到了极高平整度的 AlGaIn/GaN 异质材料非选择性刻蚀表面。同时, 本文还研究了可应用于提高 HB-LED 出光效率和其他 GaN 基光、电器件的 AlGaIn/GaN 异质材料高选择性刻蚀技术。

1 MOVPE 外延生长技术优化及有关测量结果

GaN 基 HB-LED 外延材料采用 AIXTRON-2000-HT MOVPE 设备在 (0001) 晶面蓝宝石 (Sapphire) 衬底表面进行生长。材料的外延结构如图 1 所示, 在 550 °C 生长约 30 nm 的低温 GaN 缓冲层; 随后升温至 1 040 °C 生长约 4 μm 的 Si 掺杂 GaN 体材料作为 n 型区; 接着降温到 700~ 740 °C 生长 5 个周期的 $In_xGa_{1-x}N/GaN$ 多量子阱作为有源区;

多量子阱生长结束后, 再升温至 900~ 920 °C 生长 p 型 AlGaIn 阻挡层和 p 型 Mg 掺杂 GaN 欧姆接触层。实验中, 反应室压强、载气和反应源的流量、衬底加热温度等条件为生长的优化参数。

生长结束后, 我们采用 Philips X'Pert MRD 设备对外延片材料进行了测试, 得到的 (0002) 晶面 HR-XRD 测量和拟合结果如图 2 所示, 各外延层的预期生长厚度及合金组分与实际值吻合良好, 异质界面陡峭, 单晶质量优异。

图 3 所示为 HB-LED 结构外延材料在 10~ 300

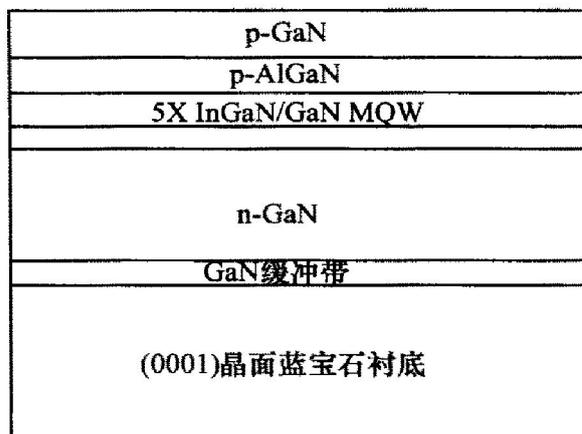


图 1 HB-LED 材料外延结构示意图

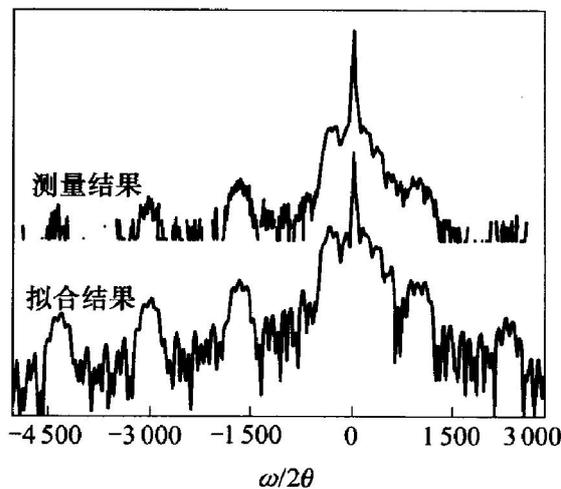


图 2 HB-LED 外延材料 (0002) 晶面优化生长条件下的 HR-XRD 测量及拟合结果

°C 温度范围内的变温 PL 谱峰值位置随温度变化曲线。

图中 PL 谱峰值位置通过高斯拟合得到, 随温度变化曲线的经验公式如下所示^[8-10]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (\beta + T) - \sigma^2 / k_B T$$

式中 α , β 为 Varshni 变量; $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K 为玻尔兹曼常量; σ 正比于 PL 光谱的半高全宽值。本文所用的拟合参数为: $E_g(0) = 2.665$ eV, $\alpha = 0.41$ meV/K, $\beta = 910$ K, $\sigma = 18.3$ meV。 $\sigma^2 = \sigma_{\text{alloy}}^2 + \sigma_{\text{roughness}}^2$, 式中 σ_{alloy} 与 $\sigma_{\text{roughness}}$ 分别表征有源区量子阱组分波动(alloy disorder)和厚度波动(interface roughness)导致的 PL 光谱高斯型展宽。计算得到 σ_{alloy} 约为 9.4 meV^[8-11], 则 $\sigma_{\text{roughness}}$ 仅为 15.7 meV、约合 0.6 个单原子层的量子阱厚度波动^[8], 表明经外延生长参数优化后, 量子阱界面起伏小, 光谱线宽窄, 合金质量优异。

上述外延材料制成器件后, 进行 HB-LED 芯片的变注入 EL 谱测试, 结果如图 4 所示:

由于采用了新型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ -多量子阱有源区结构, 并对各项外延生长参数进行了全面优化, 本文中 HB-LED 材料有效地抑制了发光复合过程中的极化效应, 所制成的 LED 芯片在注入电流从 2 mA 变化到 120 mA 时峰值发光波长基本保持不变(蓝移量 < 1 nm), 而相同条件下测量的某进口管芯在注入电流变化至 60 mA 时中心波长蓝移量已达 5 nm(在蓝绿光波段, 此蓝移量可被人眼明显觉察到); 注入电流 20 mA 时本文所示芯片的 EL 光谱半高全宽值仅为 18 nm, 且随注入电流变化较小(< 3 nm), 而该进口管芯 20 mA 时光谱半宽值

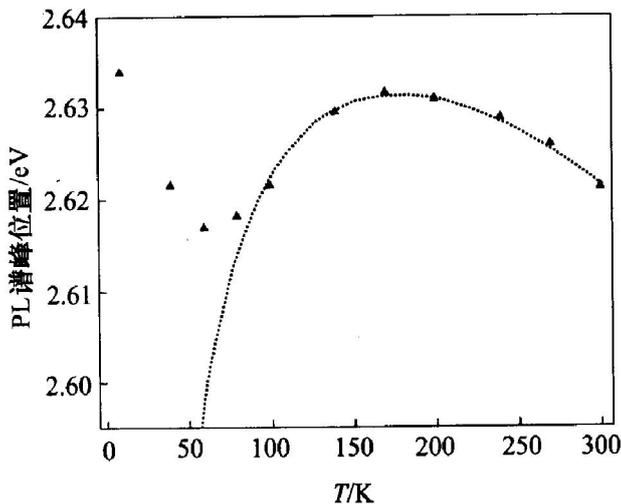


图 3 变温 PL 谱峰值位置随温度变化关系及理论拟合曲线

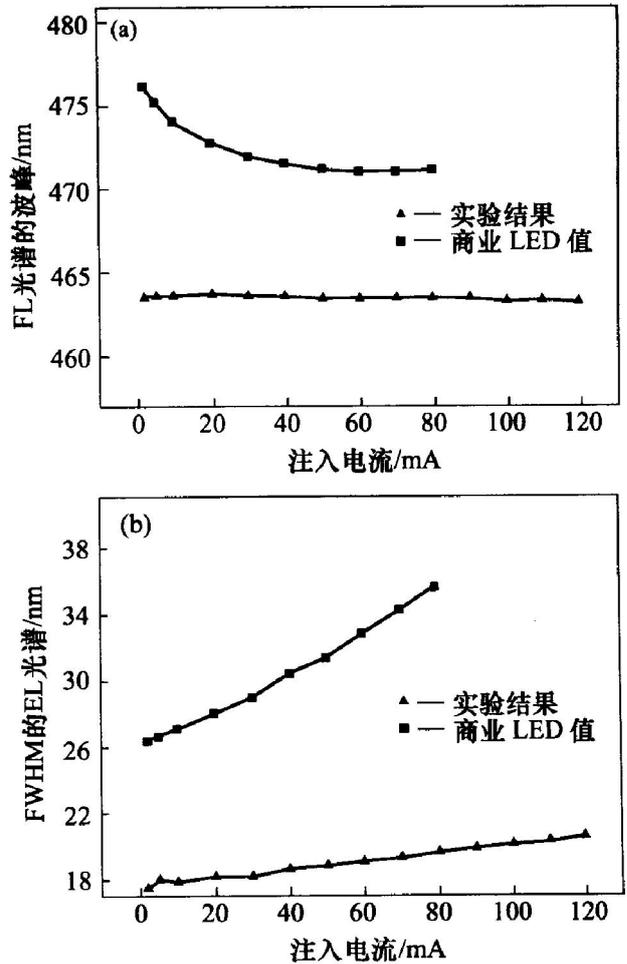


图 4 不同注入电流条件下 HB-LED 芯片的 EL 光谱特性
(a) 一芯片中心发光波长与注入电流关系;
(b) 一 EL 光谱半高全宽值随注入电流变化关系

已达 28 nm, 80 mA 即超过 35 nm。通过上述比较可知: 本文中 HB-LED 芯片的光谱特性比市场上商品化的 LED 器件具有明显优势, 据我们所知该光谱特性是国际最好水平。

2 ICP 干法刻蚀技术优化

本文采用 Oxford+Plasmlab-100 ICP 系统进行 GaN 基材料的干法刻蚀技术研究。经过各项反应刻蚀参数的优化, 有效降低了干法刻蚀造成的材料表面粗糙度劣化, 并在 AlGaIn/GaN 异质材料的非选择性和高选择性刻蚀两方面获得了迄今为止文献报导的两项最佳结果。

2.1 AlGaIn/GaN 材料非选择性高平整度刻蚀技术

由于 GaN 基 HB-LED 外延结构中引入了 Al-GaN 阻挡层, 所以在共面电极制作过程中, 刻蚀至 n 型 GaN 之前必须先完成高质量的 AlGaIn 外延层

刻蚀, 而 AlGaIn 材料存在着自掩膜效应等刻蚀障碍^[12], 难以形成低损伤、高平整度的 AlGaIn/GaN 刻蚀表面。所以发展 AlGaIn/GaN 材料的非选择性、高平整度刻蚀技术是 GaN 基 HB-LED 制作工艺中的一项重要研究内容。

本文采用 BCl_3/Cl_2 ($36 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}/6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 刻蚀气体, 在 2.67 Pa 腔室压强、 -350 V 直流偏置电压条件下获得了迄今为止文献报道中最为平整的 AlGaIn/GaN 材料刻蚀表面(如图 5 所示), 刻蚀后表面粗糙度与外延生长结束时材料表面粗糙度几乎相同(分别为 0.85 nm 和 0.84 nm)。

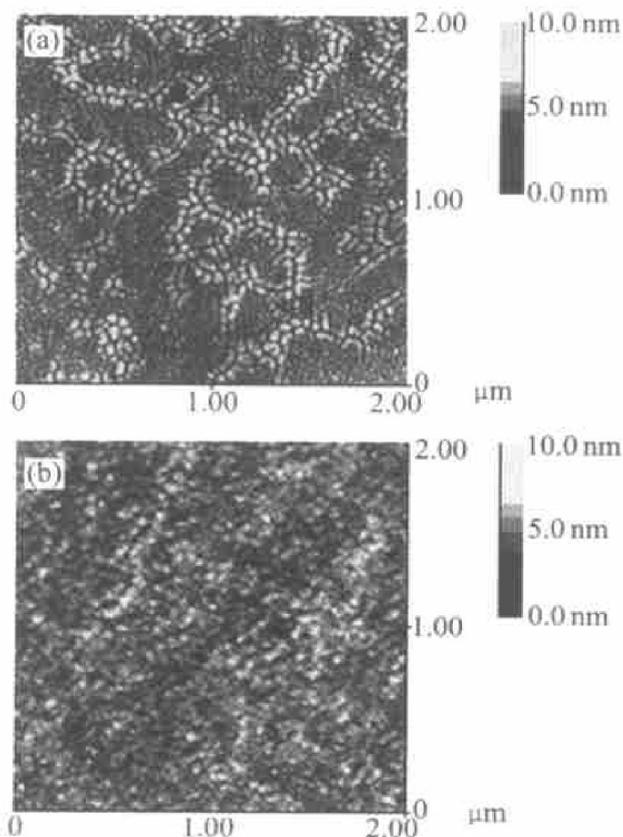


图 5 AlGaIn/GaN 异质材料表面的 AFM 测量结果
(a) 外延生长结束时 AlGaIn/GaN 外延材料表面均方根粗糙度 RMS 为 0.84 nm ;
(b) 最优化刻蚀条件下的 AlGaIn/GaN 材料表面均方根粗糙度 RMS 为 0.85 nm

2.2 AlGaIn/GaN 异质材料高选择比刻蚀技术

GaN 材料和 AlGaIn 材料的选择性刻蚀技术^[13] 有时是 GaN 基光、电器件制作中的必备技术。

本文采用 Cl_2/N_2 ($40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}/10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 刻蚀气体, 调节所通入的 O_2 流量($0 \sim 6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 获得了 GaN 与 AlGaIn 刻蚀选择比高达 60 的最优条件(O_2 流量为 $2 \text{ mL}/\text{min}$), 刻蚀选择比的

实验结果如图 6 所示。

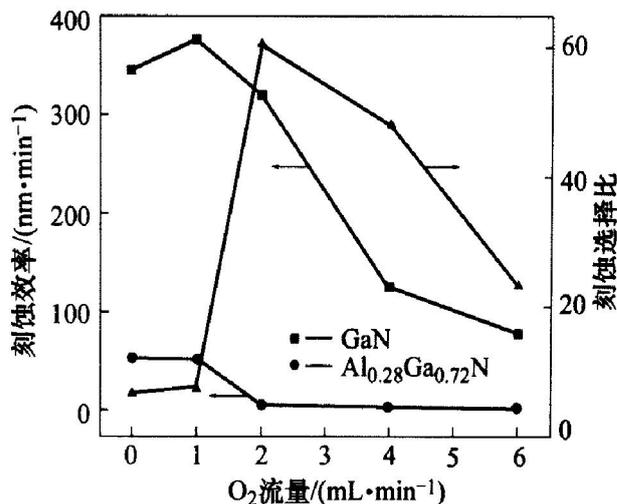


图 6 AlGaIn/GaN 材料高选择比刻蚀结果

3 结论

利用 MOVPE 设备, 通过优化 LED 材料结构和外延工艺, 生长出了高质量的 InGaIn/GaN-多量子阱 HB-LED 外延片, 并开发出独具特色的 ICP 干法刻蚀技术, 制得了光谱性能居国际领先水平的高亮度 GaN 基蓝光 HB-LED 器件。

参考文献

- [1] Nakamura S, Pearton S, Fasol G. The Blue Laser Diode: the Complete Story[M]. New York: Springer, 2000.
- [2] Morkoc H. Nitride Semiconductors and Devices[M]. Berlin: Springer, 1999.
- [3] Martin P S, Bhat J, Chen C H, et al. High Power White LED Technology for Solid State Lighting[EB/OL]. <http://www.lumileds.com/technology/>, 2001.
- [4] 郭文平, 胡 卉, 韩彦军, 等. 第八届全国 LED 产业研讨与学术会议论文集[C]. 青岛: 国际光电显示技术, 2002. 40-42.
- [5] O'Donnell K P, Pereira S, Martin R W, et al. Wishful physics - some common misconceptions about InGaIn[J]. Phys Stat Sol (a), 2003, 193(3): 532-536.
- [6] Luo Yi, Han Yanjun, Guo Wenping, et al. Fabrication of high-brightness blue InGaIn/GaN MQW LEDs[A]. Proceedings of SPIE[C]. Shanghai: The International Society for Optical Engineering, 2002. 197-198.
- [7] Shibata N. Fabrication of LEDs based on III-V Nitrides and their Applications[J]. Phys Stat Sol (a), 2002, 192

- (2): 254 - 260.
- [8] Monemar B, Amano H, Akasaki I, et al. Photoluminescence in n -doped $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$ multiple quantum wells [J]. MRS Internet J Nitride Semicond Res, 2002(7): 1 - 14.
- [9] Cheong M G, Suh E K, Lee H J. Properties of InGaN/GaN quantum wells and blue light emitting diodes [J]. J of Lumin, 2002, 99: 265 - 272.
- [10] Eliseev P G. The red $\sigma^2/k_B T$ spectral shift in partially disordered semiconductors [J]. J of Appl Phys, 2003, 93(9): 5404 - 5415.
- [11] Morkoc H, Carlo A D, Cingolani R. GaN-based modulation doped FETs and UV detectors [J]. Sol Stat Elec, 2002, 46: 157 - 202.
- [12] Wu Tong, Hao Zhibiao, Tang Guang, et al. Dry etching characteristics of AlGaIn/GaN heterostructures using inductively coupled H_2/Cl_2 , Ar/ Cl_2 and BCl_3/Cl_2 plasmas [J]. Jpn J Appl Phys, 2003, 42(3A): L257 - L259.
- [13] Han Yanjun, Xue Song, Guo Werrping, et al. Highly selective dry etching of GaN over AlGaIn using inductively coupled $\text{Cl}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ plasmas [J]. Jpn J Appl Phys, 2003, 42(10A): L1 139 - L1 141.

(编辑 李艳红)