

# 氮化鎵超晶格層利用不同長晶溫度製作發光二極體特性之探討與研究

李繼永<sup>1</sup> 黃雅庸<sup>2</sup> 游宗吉<sup>2</sup> 黃琪聰<sup>1</sup> 柯鴻禧<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>南開科技大學多媒體動畫應用系

<sup>2</sup>南開科技大學電子工程所

南投縣草屯鎮中正路 568 號

## 摘要

以金屬有機物化學氣相沉積(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)法成長氮化鎵結構,在圖形化藍寶石基板(PSS)上沉積有機金屬,以成長為藍光二極體(Blue Light Emitting Diode; BLED)。過程中,探討N-GaN之超晶格層底層於不同的溫度下,利用MOCVD所製作出的發光二極體,其各種效能受製程之影響。另以電激光量測儀量測出發光強度,膜厚儀量測粗糙度和厚度,藉由螢光光譜儀量測出波長, X光繞射儀則量測半寬高,掃描式電子顯微鏡,觀察有機金屬沉積在圖形化藍寶石基板上,其表面形態是否有沉積出缺陷。本研究中共採用三種溫度分別為 1120 °C、1135 °C及1145 °C,三種溫度各做了10組MOCVD磊晶實驗,由實驗結果對磊晶所反應之各種數據加以比較,更在產品良率的考量下,以1135 °C的平均結果,獲得發光強度為137.6 mcd、粗糙度-170 nm、厚度是7.522 μm、波長為447.2 nm、半寬高是176.13 nm,是三種長晶溫度中,成效最佳的一種。而利用SEM 觀察沉積形態,也沒發現有高缺陷密度,因此在N-GaN 超晶格層上,改變溫度是一項可以提昇發光強度的良好製程。

**關鍵詞:** 氮化鎵, 粗糙度, 缺陷, 磊晶

## Explore the Characteristics of Light-Emitting Diode Developed by Growing GaN Superlattice Layer with Different Temperatures

CHI-YUNG LEE<sup>1</sup>, YA-YONG HUANG<sup>2</sup>, TSUNG-CHI YU<sup>2</sup>, CHI-TSUNG HUANG<sup>1</sup> AND HONG-HSI KO<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Multimedia Animation and Application, Nan Kai University of Technology

<sup>2</sup>Department of Electronic Engineering, Nan Kai University of Technology

No. 568, Chung Cheng Rd., Taso Tun, Nan Tou 54243, Taiwan

### ABSTRACT

In this study, the blue light emitting diode(BLED) is implemented by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) which grows GaN layers by depositing metal on patterned sapphire substrate (PSS). The characteristics of BLED are investigated under different temperatures when

growing N type GaN superlattice layer in MOCVD process. The light-intensity, film thickness and roughness, wavelength, full width at half maximum and defects of deposited layer are characterized by electroluminescence, thickness gauge, fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy, individually. Three growing temperatures, 1120 °C, 1135 °C and 1145 °C, and 10 samples at each temperature were made in the experiments. The experimental results, to the average and consider the yield, are optimized for 1135 °C samples which shows the luminous intensity of 137.6 mcd, roughness of 170 nm, thickness of 7.522 μm, wavelength of 447.2 nm and full width at half maximum of 176.13 nm. The high defect density did not find when observing the deposition morphology by SEM. Therefore, controlling temperature when growing the N type GaN superlattice layer can easily improve the luminous intensity of BLED.

**Key words:** GaN, roughness, defect, epitaxy

## 一、前言

1962 年，世界上出現了第一顆紅光的發光二極(Light Emitting Diode, LED)，是由美國通用公司尼克何倫亞克(Nick Holonyak Jr) 所發明，後來隨著時間的演進，紅、綠光的發光效率及亮度也漸漸的提高。但在三原色中有了紅光及綠光，獨缺少了藍光，因為藍光在材料上的問題，導致一直無法更進一步的發展。一直到 1994 年，日亞公司的中村修二(Shuji Nakamura)利用氮化鎵(GaN)材料成功地開發出藍光 LED[1]。這個發明使得全彩的三原色被齊，就此開起白光世代的來臨，其中最為著名的發明就是在藍光晶片上塗佈 YAG 螢光粉，由於製程簡單，為目前最廣泛的白光 LED 之設計。

LED[2,3]可使用的時間比一般燈泡多出好幾百倍，消耗的能源卻只有一般燈泡 10%，且現在全世界面臨能源短缺的新挑戰，而 LED 的出現，則為下一代的照明創造了新契機。LED 只需幾伏特的電壓就能驅動，安全性也大大提升。隨著時間的演進，LED 的發光效率及輸出的功率也都有很大的進步，也普遍的被應用在各種產品上。

台灣目前已成為全球可見光 LED 下游封裝產品最大供應中心，高亮度 LED 也已進入世界排名，全球競爭力大幅提升。台灣在發光二極體產業僅次於日本、美國，排名世界第三。台灣 LED 中下游的晶粒切割、封裝和應用產業結構完整，上游磊晶片的研發、生產也在快速成長中，將具有成為全球第一大 LED 生產國的實力。

## 二、實驗步驟與方法

本研究採用有機金屬化學氣相沉積法的磊晶系統，為德國愛思強(Aixtron)的低壓磊晶系統 G5 機型，屬於低壓型

MOCVD (low pressure metal-organic chemical vapor deposition)，但與一般 MOCVD 之不同點，在於多了一組真空幫浦來提供反應所需的壓力平衡，是屬於在壓力接近常壓(大氣壓)下所進行反應的一種磊晶方式。其系統架構包含：一、材料供應系統(source system)；二、加熱系統(heating system)；三、真空系統(vacuum system)；四、氣體供應系統(gas supply system)；五、反應腔(reactor)；六、排氣系統(exhaust system)；七、恆溫系統(Cooling System)等項。

首先利用 Aixtron G5 行星反應爐低壓磊晶系統，生產 4 吋藍光磊晶 GaN。其中分別進行三種不同 N\_GaN 底層溫度分別為 1120 °C、1135 °C 及 1145 °C，每個溫度以 10 組實驗做為研究分析，以藍寶石(sapphire)為基板，氮氣(N<sub>2</sub>)為承載氣體，化學反應氣體採用三甲基鎵(trimethylgallium, TMGA)及氨氣(NH<sub>3</sub>)，藉以在反應爐內部進行氣體化學反應及表面反應。利用高溫氣體解離反應生成 Ga 及 N 原子，進而在藍寶石基板上生成固態氮化鎵。圖形化藍寶石基板(Nano-Patterned Sapphire Substrate, NPSS)是以製程(圖 1)或蝕刻(圖 2)方式形成圖形化基板，在藍寶石基板上設計製作出奈米級特定規則的微結構圖案，藉以控制 LED 之輸出光形式，在圖形化基板上成長 LED 結構(圖 1)，並同時減少生長在藍寶石基板上的(GaN 之間)差排缺陷，改善磊晶質量，並提升 LED 內部量子效率，以增加光萃取率。為了要堆積氮化鎵薄膜，特將藍寶石基板放置在核心反應爐，晶片承載盤(如圖 3 所示)等待生長氮化鎵薄膜，而反應爐內各項化合物參數之決定，是由機台上的主電腦撰寫程式去控制電力系統和氣體的配送。金屬有機化合物(MO SOURCE)先氯化，再將其蒸氣用輸送氣體(carrier gas) 推送至反應爐，反應爐內的各項化合物蒸氣受能量激化而反應分解，即於表面形成

固態薄膜。

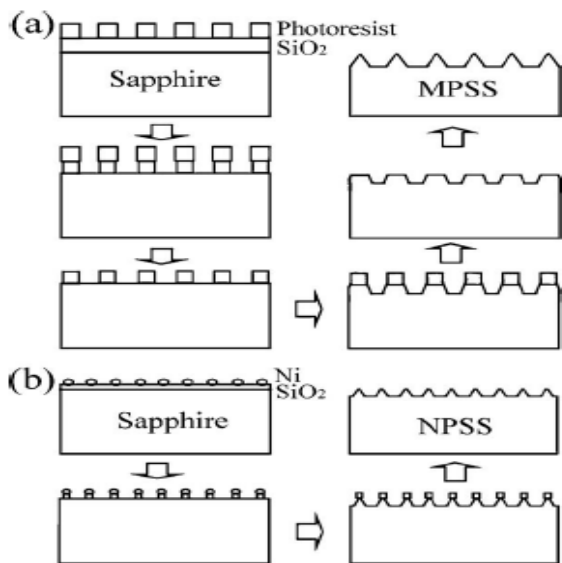


圖 1. 製程方式形成圖形化基板

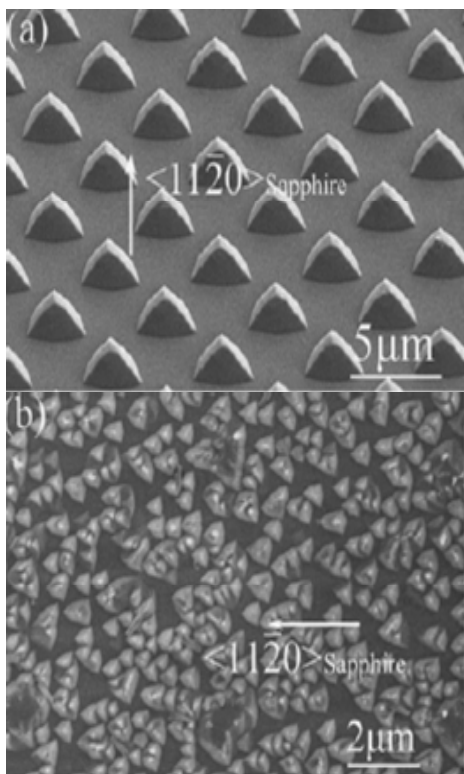


圖 2. 蝕刻方式形成圖形化基板

其實驗步驟如下：1.將要堆積氮化鎵薄膜圖形化藍寶石基板放置在反應腔石墨承載盤上蓋下反應腔。2.通入 $H_2$ ，並將反應腔升溫到 $1130\text{ }^\circ\text{C}$ ，將基板做清潔，反應腔的壓力保持在常壓中，例如： $100\text{ kPa}$ 。3.利用 $H_2$ 當作載運氣體，通入

$(CH_3)_3In$ 、 $(CH_3)_3Ga$ 和 $NH_3$ 。4. $(CH_3)_3In$ 、 $(CH_3)_3Ga$ 和 $NH_3$ 會在高溫的反應腔中裂解反應，而產生 $InGaN$ 和 $CH_4$ ， $InGaN$ 分解的有機金屬會沉積在基板上， $CH_4$ 是氣體會被排出反應腔。5.成長到期望厚度之後，停止成長並降溫到室溫，然後在氮氣環境下取出磊晶片。



圖 3. Aixtron(G5)行星反應爐

反應腔是 MOCVD 磊晶系統中最重要的一環，因為要磊晶出高品質的藍光 GaN 發光二極體晶體，是需要靠著反應腔內流場穩定性，溫度的控制與導入反應氣體的方式等因素，各種參數設定會對沉積物的均勻性有著很重要的影響。磊晶成長必要參數包含以下：反應腔流場控制參數、氣體控制參數、V 與 III 的比例參數、溫度控制參數，壓力控制參數，控制所有 III 族金屬源及 V 族氣體源的 MFC，也就成為磊晶過程時重要的質量控制儀器，經由 MFC 控制後的氣體比例，就會在反應腔體內經由高溫化學氣相反應後，產生氮化鎵薄膜堆積在圖形化藍寶石基板上。

### 三、結果與討論

本研究採用三種溫度分別為  $1120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1135\text{ }^\circ\text{C}$  及  $1145\text{ }^\circ\text{C}$ ，且各做了 10 組 MOCVD 磊晶實驗，由實驗結果探討  $N\_GaN$  超晶格層於不同溫度之設定下，對磊晶所產生反應實驗數據。

當磊晶製程時間固定為 10 小時與溫度設置在  $1120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1135\text{ }^\circ\text{C}$  及  $1145\text{ }^\circ\text{C}$  時，每個溫度各做了 10 組研究，電激光量測儀使用電流  $20\text{ mA}$ ，量測磊晶片發光強度。

研究數據如下， $N\_GaN$  底層溫度  $1120\text{ }^\circ\text{C}$  發光強度平均為  $124.88\text{ mcd}$ ， $N\_GaN$  底層溫度為  $1135\text{ }^\circ\text{C}$ ，發光強度平均

為 137.6 mcd，N\_GaN 底層溫度為 1145 °C，發光強度平均為 147.04 mcd。

再者，電激光量測儀使用電流 20 mA，量測順向電壓 (Vf)，量測實驗數據如下，N\_GaN 底層溫度 1120 °C，順向

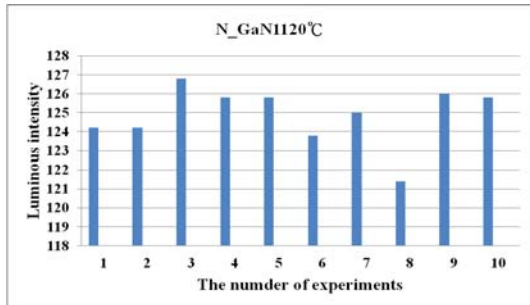


圖 4. N\_GaN 1120 °C 10 組發光強度(mcd)數據圖

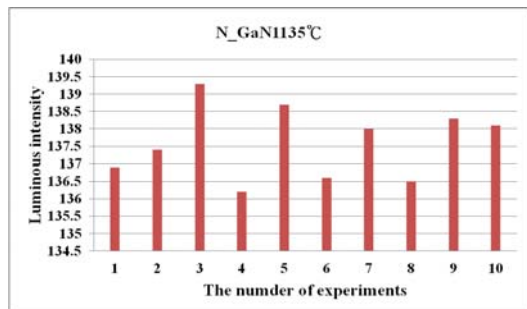


圖 5. N\_GaN 1135 °C 10 組發光強度(mcd)數據圖

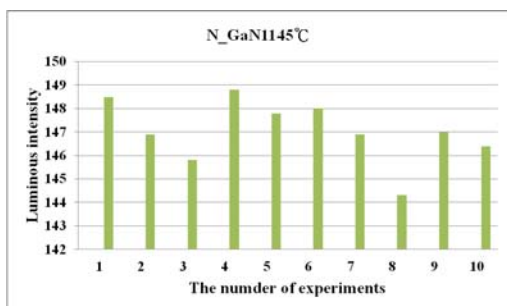


圖 6. N\_GaN 1145 °C 10 組發光強度(mcd)數據圖

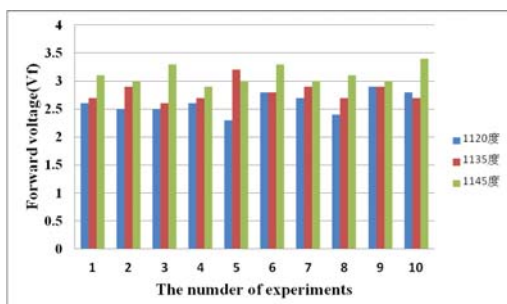


圖 7. N\_GaN 三種不同溫度順向電壓(Vf)比較圖

電壓平均為 2.61 V；N\_GaN 底層溫度 1135 °C，順向電壓為 2.81 V；N\_GaN 底層溫度 1145 °C，順向電壓平均為 3.11 V，順向電壓數據如圖 7 所示。以上數據顯示 N\_GaN 底層溫度越高，相對的順向電壓也相對上升。因此如果要把順向電壓壓制下來，可以在 N\_GaN 和 MQW 發光層，提高 SiH<sub>4</sub> 摻雜濃度以提升電子數量壓制順向電壓，還有一種方法是在 P\_type 提高 Mg 摻雜濃度，以提升電洞數量壓制順向電壓，以上三種方法都能獲得改善。

藉由螢光光譜儀量測波長，確定實驗結果是否為所需的藍光發光波長，發覺在三種不同溫度下，其平均波長為：(1) N\_GaN 底層溫度 1120 °C，波長平均為 446.45 nm；(2) N\_GaN 底層溫度 1135 °C，波長平均為 447.92 nm，(3) N\_GaN 底層溫度 1145 °C，波長平均為 450.24 nm，發光波長數據如表 1 所示。

研究中使用光繞射儀(X-ray Diffractometer，XRD)來量測 002 晶格面，X 光繞射儀量測半高寬，即函數峰值一半處相距的寬度，得知磊晶製程多重量子井晶格中的密度，晶格密度數值越小，代表晶格與晶格間密度越好，晶格密度數值越大，可能會有高密度缺陷產生。實驗中 3 種不同溫度下的平均半高寬如下：(1) N\_GaN 底層溫度 1120 °C，半高寬平均為 117.15 nm，(2) N\_GaN 底層溫度 1135 °C，半高寬平均為 176.13 nm；(3) N\_GaN 底層溫度 1145 °C，半高寬平均為 186.93 nm，半高寬數據如圖 8 所示。

表1. N\_GaN 30組不同成長溫度波長(nm)數據表

組別	1120 度	1135 度	1145 度
1	444.1	449.1	449.3
2	447.4	448.8	451.6
3	446.8	447.4	450.1
4	447.6	447.8	452.2
5	448.4	448.6	449.5
6	444.8	448.4	451.1
7	447.3	448.1	448.7
8	444.1	447.3	451.2
9	445.9	446.9	449.2
10	448.1	446.8	449.5
平均(nm)	446.45	447.92	450.24

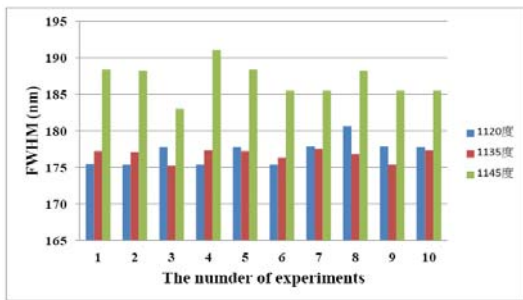


圖 8. N\_GaN 三種不同底層溫度半寬高(nm)比較圖

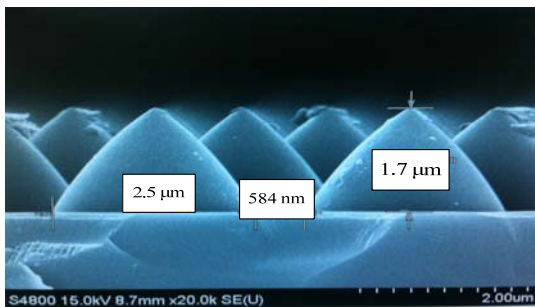


圖 9. 未成長氮化鎵圖形化藍寶石基板形態

當成長時間設定為 10 小時，未成長氮化鎵圖形化藍寶石基板基座(圖 9)規格採用高 1.7  $\mu\text{m}$ 、間距 584 nm 及寬 2.5  $\mu\text{m}$ ，N\_GaN 底層溫度設置在 1120  $^{\circ}\text{C}$ 、1135  $^{\circ}\text{C}$ 、1145  $^{\circ}\text{C}$ ，有於 GaN 和 sapphire 基板晶格常數差異大，在長晶過程中會有造成高缺陷密度，而高缺陷密度會造成 LED 電性及發光效率不佳[4,5]，使用 AlN or GaN 緩衝層(buffer)可以減少缺陷密度。所以長晶完成後使用掃描式電子顯微鏡(圖 10)，觀察氮化鎵在圖形化藍寶石基板上的沉積形態，且氮化鎵成長於基板中間之側視圖如圖 11 所示。



圖 10. 掃描式電子顯微鏡

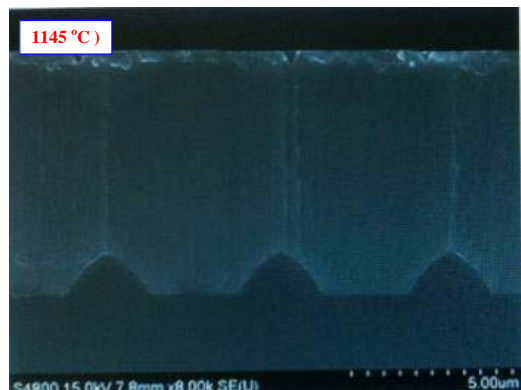
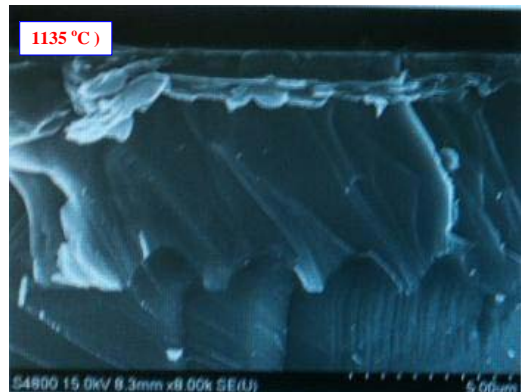
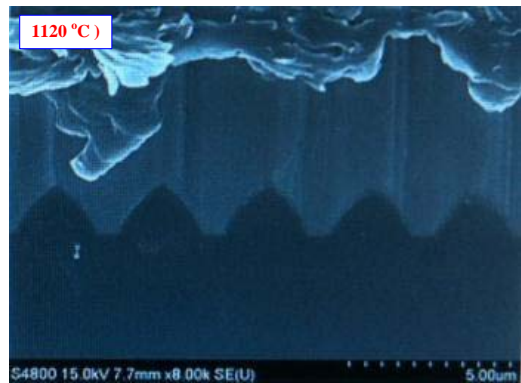


圖 11. N\_GaN 成長氮化鎵於圖形化基板中間側視圖

在掃描式電子顯微鏡觀察下，N\_GaN 1145  $^{\circ}\text{C}$  成長氮化鎵圖形化藍寶石基板邊緣側視圖出現了缺陷(如圖 12)，解決缺陷問題可以在 Buffer 上把成長速率減緩，以降低 N\_GaN 磊晶層的缺陷密度。

#### 四、結論

一個 LED 磊晶製程欲達到完整的發光結構，須經過好幾層不同摻雜濃度和好幾層薄膜沉積，而要連續完成所有的沉積層步驟，需耗費 9~10 個小時以上的時間，且 MOCVD 反應爐的內部流場穩定性、溫度的控制與導入反應氣體的

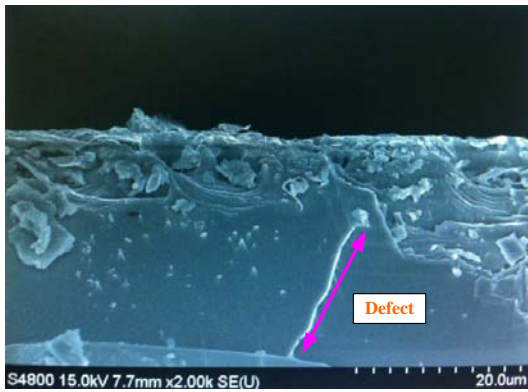


圖 12. N-GaN 1145 °C 成長氮化鎵圖形化藍寶石基板邊緣側視圖

方式等因素，皆會影響所生成薄膜的製程特性，各參數對於沉積物之均勻性(uniformity)的影響重大，因此有任何參數異常或偏移，皆會使產品品質受到損害。本研究將磊晶製程時間固定為 10 小時，且溫度設置在 1120 °C、1135 °C 及 1145 °C，每個溫度各做了 10 組研究。電激量測儀使用電流 20mA，來量測磊晶片的發光強度，分別獲得 124.88、137.6 及 147.04 mcd；量測順向電壓則分別得到 2.61、2.81 及 3.11 V；以上兩項量測似乎以 1145 °C 為較佳狀況，但在成長厚度分別為 7.485、7.522 及 7.495 μm 時，其粗糙度卻為 180、170 及 17.7 nm，粗糙度的數據越低，將導致後製程中的品質嚴重變差甚至報廢。因此，1145 °C 製程將不是最佳狀態，而在良率的考量，以 1135°C 的發光強度 137.6 mcd、粗糙度 170 nm、厚度 7.522 μm、波長 447.2 nm、半高寬 176.13 nm 為最佳。

### 參考文獻

1. Terao, Shinji, Motoaki Iwaya, Ryo Nakamura, Satoshi Kamiyama, Hiroshi Amano and Isamu Akasaki (2001) Fracture of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  Heterostructure - Compositional and Impurity Dependence -, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L195-L197
2. Cho, S. I., K. Chang, and M. S. Kwon (2008) Growth temperature dependence of strain in a GaN epilayer, grown on a c-plane sapphire substrate, *J. Mater. Sci.* **43**, 406-408.
3. Jin, S. X., J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jianga (2000) InGaN/GaN quantum well interconnected microdisk light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3236-3238.

4. Fujii, T., Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, S. P. DenBaars and S. Nakamura (2004) Increase in the extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes via surface roughening, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 855-857.
5. Benamara, M., Z. Liliental-Weber, S. Kellermann, W. Swider, J. Washburn, J. Mazur, and E. D. Bourret-Courchesne (2000) Study of high-quality GaN grown by OMVPE using an intermediate layer, *Journal of Crystal Growth*, **218**, 447-450.