

文章编号: 1000-7032(2015)12-1452-06

磁控反应溅射 AlN 缓冲层对 GaN 基 LED 器件性能的影响

农明涛, 苗振林*, 梁智勇, 周佐华, 蔡炳杰, 卢国军, 林传强, 张宇

(湘能华磊光电股份有限公司, 湖南 郴州 423000)

摘要: 以直流磁控反应溅射法(RMS)在图形化蓝宝石衬底上制备的 AlN 薄膜作为缓冲层,采用金属有机化学气相沉积法(MOCVD)外延生长了 GaN 基 LED。与 MOCVD 生长的低温 GaN 缓冲层相比,RMS 制备的 AlN 缓冲层具有表面更平整、颗粒更小的形核岛,有利于促进 GaN 外延的横向生长,减少了形核岛合并时的界面数量和高度差异,降低了缺陷和位错产生的几率。研究表明,溅射 AlN 缓冲层取代传统低温 GaN 缓冲层后,外延生长的 GaN 材料具有更高的晶体质量,LED 器件在亮度、漏电和抗静电能力等光电特性上均有明显提升。

关键词: 直流磁控反应溅射; 氮化铝缓冲层; 氮化镓基发光二极管; 金属有机化学气相沉积

中图分类号: TN303; TN304

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20153612.1452

Effect of AlN Buffer Layer Prepared by Reactive Magnetron Sputtering on GaN-based LEDs

NONG Ming-tao, MIAO Zhen-lin*, LIANG Zhi-yong,

ZHOU Zuo-hua, CAI Bing-jie, LU Guo-jun, LIN Chuan-qiang, ZHANG Yu

(Xiangneng Hualei Optoelectronic Co., Ltd., Chenzhou 423000, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhenlinmiao@163.com

Abstract: AlN films were prepared on patterned sapphire substrates (PSS) by direct-current reactive magnetron sputtering (RMS) and used as buffer layers. The crystal quality and optical properties of GaN films grown by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) with AlN buffer layers were investigated. Compared with conventional low temperature GaN buffer layers, the RMS AlN buffer layers have smoother and smaller nucleation islands, which benefits the lateral growth and the coalesce of three-dimensional GaN islands. It is found that GaN-based LEDs with RMS AlN buffer layers have higher light output power, lower electric leakage and stronger electrostatic discharge (ESD) characteristic owing to the lower threading dislocation density (TDD).

Key words: direct-current reactive magnetron sputtering; AlN buffer layer; GaN-based LEDs; metal-organic chemical vapor deposition

1 引 言

GaN 作为直接带隙半导体材料,具有禁带宽度大、击穿电场高、电子饱和漂移速度快等优

点^[1-2],被广泛应用于发光二极管(LEDs)、激光器(LDs)、探测器和高电子迁移率晶体(HEMTs)等光电子和微电子器件^[3-5]。然而,由于 GaN 和衬底(蓝宝石、Si、SiC 等)之间存在较大的晶格失配

和热失配^[6-7], 所以很难直接在异质衬底上生长高质量的 GaN 单晶薄膜。目前, 使用两步生长法在蓝宝石图形化衬底 (PSS) 上生长 GaN 材料是制备高性能 LED 器件的主流技术^[8]。两步生长法最先由 Nakamura 等^[9]报道, 首先在衬底上生长低温 GaN 缓冲层, 接着再通过高温退火后生长高质量 GaN 材料。两步生长法可显著减少晶格失配和热失配引起的位错等缺陷, 但在进一步抑制位错上仍有一定局限^[8]。PSS 生长技术可增强外延层的横向生长, 有效抑制位错的产生, 从而提高外延层薄膜质量^[10]; 同时 PSS 能够使原本在出射临界角范围外的光线通过图形的反射重新进入临界角内而从器件内逸出, 从而提高了光的提取效率^[11]。PSS 上两步生长法的使用大大地提升了 GaN 材料的晶体质量, 但在 PSS 图形顶部和平面部分依然会产生大量延伸至 GaN 材料表面的位错^[12], 形成非辐射复合中心和漏电通道, 严重影响 LED 器件的发光效率和电学特性^[13]。这些位错的产生与缓冲层成核岛大小、表面形貌有很大的关联^[14], 因此在 PSS 上制备高质量的缓冲层对 GaN 材料外延生长至关重要。虽然通过优化温度、压力、V/III 比、速率等^[15-18]生长参数可获得质量较好的缓冲层, 但受 MOCVD 系统的寄生反应的影响^[19], 很难在 PSS 上生长出更高质量的缓冲层来进一步提升 GaN 晶体质量和器件性能。因此, 利用其他设备来制备更优缓冲层成为获取更高质量 GaN 材料的新方向, 但目前相关研究仍然很少。

本文利用直流磁控反应溅射法在 PSS 上制备 AlN 薄膜, 作为 MOCVD 外延生长 GaN 的缓冲层。实验发现, 相比于普通 MOCVD 低温生长的 GaN 缓冲层, 溅射 AlN 缓冲层能明显提升 GaN 基 LED 器件材料的晶体质量和光电性能。

2 实 验

本实验利用型号为 iTop A230 的 RMS 设备在 PSS 上制备 AlN 缓冲层, 以纯度为 99.995% 的金属铝作为靶材, 以氩气、氮气和氧气为反应气体, 溅射偏压设置为 300 V。采用 Aixtron 公司 CRIUS I 型号 MOCVD 设备制备 GaN 基 LED 外延片, 以三甲基镓 (TMGa)、三甲基铟 (TMIn)、三甲基铝 (TMAI) 和氨气 (NH₃) 作为 Ga、In、Al 及 N 的来源, 以硅烷 (SiH₄) 和二茂镁 (Cp₂Mg) 作为 n 型与

p 型的掺杂源。

首先, 将 PSS 加热到 650 °C 左右, 通入 30 cm³/min 氩气、120 cm³/min 氮气和 1 cm³/min 氧气, 溅射偏压设置为 300 V, 在 PSS 表面上溅射 15 nm 厚的 AlN 薄膜。冷却后, 将 AlN/PSS 放入 MOCVD 反应腔, 升温至 1 050 °C 左右生长厚度为 3.0 μm 的非掺杂 GaN 和厚度为 3.0 μm 的 Si 掺杂 n-GaN。接着在 800 °C 生长厚度为 200 nm 的 InGaN/GaN 超晶格应力释放层, 之后生长 120 nm 的有源层, 即 750 °C/850 °C 交替温度生长 10 个周期厚度分别为 3 nm/9 nm 的 InGaN/GaN 多量子阱发光层 (MQW)。随后在 800 °C 生长厚度为 40 nm 的 p-AlGaIn 电子阻挡层, 再升温至 950 °C 生长厚度为 100 nm 的 Mg 掺杂的 p-GaN。

传统的低温 GaN 缓冲层制备 GaN 外延片工艺为: 首先在 1 100 °C 的 H₂ 氛围下高温烘烤衬底 360 s, 然后降温至约 540 °C 生长厚度为 15 nm 低温 GaN 缓冲层, 再升温至 1 050 °C 左右生长 u-GaN 及其他 LED 外延层。

我们利用溅射 AlN 缓冲层工艺和低温 GaN 缓冲层工艺生长了两组外延片样品 W1、W2, 两组样品只有缓冲层存在差异。将外延片样品 W1、W2 按照生产线上标准工艺制作成尺寸为 254 μm × 686 μm 的芯片样品 C1、C2。利用波长为 632.8 nm 的激光器进行原位监测以记录 GaN 生长各阶段的反射率强度变化, 利用型号为 D8 Discover 的高分辨率 X 射线衍射仪 (HRXRD) 和型号为 FEI OSIRIS 的透射电子显微镜 (TEM) 对 GaN 外延片样品的结晶质量进行表征, 使用型号为 LEDA-8F P7202 的半积分球全自动晶圆点测机测试芯片样品的光电特性。

3 结果与讨论

图 1 是基于不同缓冲层生长 GaN 外延材料的实时反射谱曲线。传统的低温 GaN 缓冲层工艺生长 GaN 外延材料可分为 3 个步骤: 第一阶段是缓冲层生长, 即低温 GaN 的沉积和再结晶阶段, GaN 先以立方相和六方相覆盖在 PSS 上形成薄膜, 再经过高温退火变成粗糙度很大的岛状结构^[20]; 第二阶段是合并生长, 即 GaN 由三维生长向二维生长的过渡阶段, 缓冲层的形核岛逐渐长大、合并, 并覆盖 PSS 顶部^[21]; 第三阶段是二维生长, 即 GaN 沿 c 轴方向逐层沉积形成表面光滑平

整的薄膜。本文的溅射 AlN 缓冲层工艺在生长 GaN 时直接从合并阶段开始。如图 1 所示,在缓冲层阶段(W1 和 W2 均为 0 ~ 1 000 s):W1 的起始反射率为 0.006 2,经过升温后变为 0.007 4;W2 的起始反射率为 0.005,经过 GaN 沉积退火后生成形核岛后的反射率为 0.005 2,其粗糙度比溅镀 AlN 缓冲层大,说明低温 GaN 缓冲层的形核岛比溅镀 AlN 缓冲层大。在合并生长阶段(W1 为 1 000 ~ 3 000 s, W2 为 1 000 ~ 3 600 s):W1 的反射率先小幅震荡后迅速上升到饱和区, GaN 以二、三维混合模式生长,形核岛经历多次纵向-横向的生长过程,缩小了每个形核岛最终合并时的厚度差异,减少合并时产生界面的数量,使 GaN 外延很快进入二维生长;而 W2 的反射率先降到 0,经过 1 500 s 三维生长后上升至震荡区, GaN 主要以三维模式生长形成厚度差异较大 GaN 晶粒,这些晶粒合并时会产生大量高度差异较大的界面,延长了 GaN 外延从三维向二维生长的过渡时间。在二维生长阶段(W1 为 3 000 ~ 4 800 s, W2 为 3 600 ~ 4 800 s):样品 W1 的反射率较高、振幅较大,说明样品 W1 的 GaN 表面粗糙度比 W2 低,其晶体质量优于 W2。

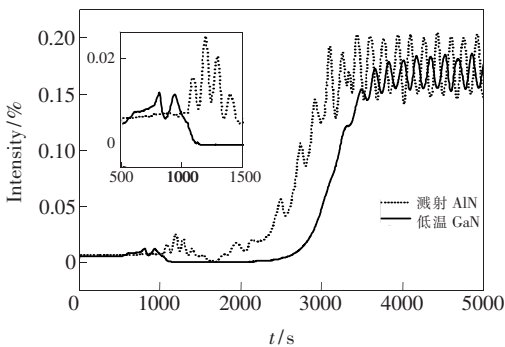


图 1 样品 W1、W2 的实时反射曲线,内插图为 500 ~ 1 500 s 生长曲线。

Fig. 1 *In-situ* reflectance curves of sample W1 and W2. Inset shows the curve of 500 - 1 500 s during epitaxy growth.

本文采用 TEM 观察了 W1 和 W2 的横截面,如图 2 所示。对比图 2(a)、(b)可以发现:样品 W1 的缓冲层(PSS 侧壁和底面)的粗糙度小于 W2,与图 1 中 W1 起始反射率高于 W2 相一致。更平整的表面形貌有利于 GaN 外延的横向生长,因而样品 W1 在更短时间内完成合并生长,其在图 1 中的反射率很快上升至震荡区;而样品 W2

的缓冲层具有更大的成核岛, GaN 外延生长从三维向二维过渡需要更多时间,其在图 1 中反射率较晚上升到震荡区。图 2(a)中 GaN 外延内部很少看到位错,其原因可能是样品 W1 具有更均匀平整的缓冲层表面形貌,为 GaN 外延提供一致性更好生长速率和生长方向,减少了合并生长阶段产生界面的数量及其高度差异,降低了位错产生的概率,提高了 GaN 外延的晶体质量和表面光滑度,这也是 W1 在二维生长的反射率较高、振幅较大的原因。在图 2(b)中可以看到大量的位错出现在 PSS 的底面上方和顶部附近,这是因为 W2 的缓冲层成核岛颗粒较大,导致 PSS 底面上方和顶部附近在 GaN 外延合并生长时产生大量高度差异较大的界面,每个 GaN 岛的晶格排列存在一定的差异,当不同 GaN 岛合并时往往会产生缺陷和位错以便释放应力,缺陷和位错的出现降低了外延片的晶体质量和表面光滑度,因而 W2 在二维生长的反射率较低、振幅较小。总之,从样品剖面的 TEM 图像可以直观地发现使用溅镀 AlN 缓冲层生长的 GaN 外延片样品 W1 的位错密度远远小于低温 GaN 缓冲层生长的 W2,表明 W1 的晶

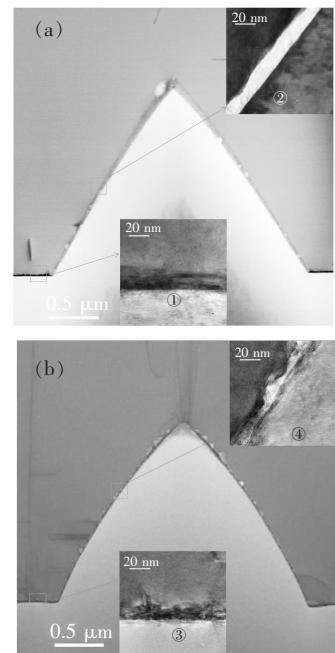


图 2 样品 W1 (a) 和 W2 (b) 的 TEM 照片,内插图①、②、③、④分别是 W1 底面、W1 斜面、W2 底面、W2 斜面的缓冲层形貌。

Fig. 2 TEM images of sample W1 (a) and W2 (b). Inset ①, ②, ③, ④ show the interface between buffer layers and GaN films.

体质量优于 W2。

为进一步对比不同缓冲层对 GaN 外延片晶体质量的影响,我们使用 XRD 测试了样品 W1 和 W2 的(002) 和(102) 面摇摆曲线,如图 3 所示。XRD(002)面摇摆曲线的半高全宽 $\Delta\omega_s$ 与薄膜中的螺位错密度 N_s 相关,而 XRD(102)面摇摆曲线的半高全宽 $\Delta\omega_e$ 与薄膜中的刃位错密度 N_e 相关,且满足以下关系^[22]:

$$N_s = \Delta\omega_s^2 / (4.35b_s^2), \quad (1)$$

$$N_e = \Delta\omega_e^2 / (4.35b_e^2), \quad (2)$$

其中 $b_s = 0.5185 \text{ nm}$ 和 $b_e = 0.3189 \text{ nm}$ 分别是螺位错和刃位错的伯格矢量。根据上式和 FWHM 数值可估算出 2 个样品的螺位错密度和刃位错密度,如表 1 所示。与样品 W2 相比,样品 W1 的螺位错密度和刃位错密度都有明显下降,说明溅射 AlN 缓冲层可大大提高外延薄膜的晶体质量,这与实时反射曲线和 TEM 图像的结果一致。

为阐明基于不同缓冲层生长 GaN 外延片的晶体质量对 LED 器件光电参数的影响,我们将外延样品 W1、W2 按照生产线上标准工艺制作成尺寸为 $254 \mu\text{m} \times 686 \mu\text{m}$ 的芯片样品 C1、C2。利用

表 1 样品 W1、W2 的 XRD 摇摆曲线的 FWHM 和位错密度

Table 1 FWHM of XRD rocking curves and dislocation density of sample W1 and W2

样品	FWHM (002)/arcsec	螺位错密度/cm ⁻²	FWHM (102)/arcsec	刃位错密度/cm ⁻²
W1	213.6	9.16E+07	167.3	1.49E+08
W2	332.3	2.22E+08	250.4	3.33E+08

点测机在正向 150 mA 下测试发光功率(LOP),在反向 -5 V 下测试漏电流(IR),在人体模式(HBM)2 000 V 下测试抗静电能力(ESD),求得所有芯粒光电参数的平均值,如表 2 所示。在 150 mA 电流驱动下,溅射 AlN 缓冲层制备的样品 C1 光输出功率为 128.4 mW,比低温 GaN 缓冲层制备样品 C2(118.6 mW)高 8.3%。在反向 5 V 电压下,样品 C1 的漏电流为 0.010 3 μA ,明显优于样品 C2(0.042 6 μA)。样品 C1 在人体模式(HBM)2 000 V 下的抗静电良率为 97.5%,比样品 C2(90.9%)高 6.6%。发光和漏电改善的主要原因是溅射 AlN 薄膜上生长的 GaN 基 LED 材料中的位错密度更低,减少了非辐射复合中心和漏电通道。同时,位错密度的降低减少了高压冲击下 LED 器件被击穿的通道,明显改善了器件的抗静电能力^[23]。此外,据相关文献报道,穿透位错能够沿着 c 轴生长方向到达量子阱有源区,并在有源区形成 V 型缺陷,破坏 InGaN/GaN 量子阱界面,进而影响量子阱发光特性^[24]。这意味着更低的位错密度会带来更高的发光效率,与本文实验结果十分吻合。另外,PSS 和缓冲层、缓冲层和 GaN 界面对 LED 器件出光效率也有很大的影响,溅射 AlN 缓冲层的界面更清晰和平整,其反射效率更高,因而亮度更高。

表 2 芯片样品 C1 和 C2 的主要光电参数测试值

Table 2 Main photoelectric properties of sample C1 and C2

样品	LOP(150 mA)/mW	IR (-5 V)/ μA	ESD 通过率
C1	128.4	0.010 3	97.5%
C2	118.6	0.042 6	90.9%

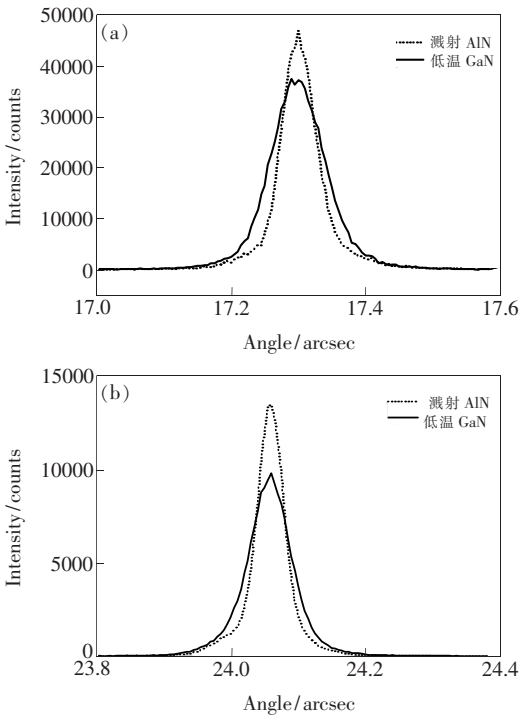


图 3 样品 W1、W2 的 XRD 摇摆曲线。(a) (002) 摇摆曲线;(b) (102) 摇摆曲线。

Fig. 3 XRD rocking curves of (002) (a) and (102) (b) crystal face

4 结 论

利用外延生长实时反射谱、XRD 和 TEM 研

究了直流磁控反应溅射 AlN 缓冲层对 PSS 外延 GaN 薄膜质量及 LED 器件性能的影响。结果表明,与 MOCVD 低温 GaN 缓冲层对比,溅射 AlN 缓冲层具有更平整的表面形貌和更小体积的形核岛,可促进 u-GaN 薄膜的横向外延,减少合并

时 PSS 底面上方和顶部附近产生界面的数量和高度差异,降低缺陷和位错产生的几率。晶体质量的提升降低了非辐射复合中心和漏电通道,明显改善了 LED 器件的亮度、漏电和抗静电能力。

参 考 文 献:

- [1] Nakamura S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes [J]. *Science*, 1998, 281(5379):956-961.
- [2] Chen Y, Wang W X, Li Y, *et al.* High quality GaN layers grown on SiC substrates with AlN buffers by metal organic chemical vapor deposition [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(9):896-901 (in Chinese).
- [3] Wang X L, Wang W X, Jiang Y, *et al.* Luminescent performances of green InGaN/ GaN MQW LED employing superlattices strain adjusting structures [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(11):1152-1158 (in Chinese).
- [4] Skierbiszewski C, Siekacz M, Turski H, *et al.* AlGaIn-free laser diodes by plasma-assisted molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Express*, 2012, 5(2):022104-1-3.
- [5] Chen X, Xing Y H, Han J, *et al.* Influence of Al composition on electrical and structural properties of $Al_xGa_{1-x}N$ /AlN/GaN HEMT materials grown by MOCVD [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2013, 34(12):1646-1650 (in Chinese).
- [6] Chen W C, Tang H L, Luo P, *et al.* Research progress of substrate materials used for GaN-based light emitting diodes [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2014, 63(6):8103-8103 (in Chinese).
- [7] Han N, Park Y J, Han M, *et al.* Threading dislocation reduction in epitaxial GaN using V-groove patterned sapphire substrate with embedded silica nanospheres [J]. *Mater. Lett.*, 2014, 123:97-100.
- [8] Huang H M, Yang G, Wang H, *et al.* Improvement of GaN thin-film quality grown on patterned sapphire substrate by high-temperature pre-growth treatment [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(8):980-985 (in Chinese).
- [9] Nakamura S. GaN growth using GaN buffer layer [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.* B, 1991, 30:1705-1707.
- [10] Shin H Y, Kwon S K, Chang Y I, *et al.* Reducing dislocation density in GaN films using a cone-shaped patterned sapphire substrate [J]. *J. Cryst. Growth*, 2009, 311(17):4167-4170.
- [11] Huang X H, Liu J P, Kong J J, *et al.* High-efficiency InGaN-based LEDs grown on patterned sapphire substrates [J]. *Opt. Express*, 2011, S4:A949-A955.
- [12] Kim T H, Ru H, Noh Y K, *et al.* Microstructural properties and dislocation evolution on a GaN grown on patterned sapphire substrate: A transmission electron microscopy study [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, 107(6):063501-1-4.
- [13] Sugahara T, Hao M, Wang T, *et al.* Role of dislocation in InGaN phase separation. [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, 37:L1195-L1195.
- [14] Guo R H, Lu T P, Jia Z G, *et al.* Effect of interface nucleation time of the GaN nucleation layer on the crystal quality of GaN film [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2015, 64(12):127305-1-5 (in Chinese).
- [15] Yi M S, Lee H H, Kim D J, *et al.* Effects of growth temperature on GaN nucleation layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(15):2187-2189.
- [16] Doverspike K, Rowland L B, Gaskill D K, *et al.* The effect of GaN and AlN buffer layers on GaN film properties grown on both *c*-plane and *a*-plane sapphire [J]. *J. Electron. Mater.*, 1995, 24:269-273.
- [17] Yang T, Uchida K, Mishima T, *et al.* Control of initial nucleation by reducing the V/III ratio during the early stages of GaN growth [J]. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2000, 180:45-50.
- [18] Kim D J, Moon Y T, Ahn K S, *et al.* *In situ* normal incidence reflectance study on the effect of growth rate of nucleation layer on GaN by metal-organic chemical vapor deposition [J]. *J. Vac. Sci. Technol.* B, 2000, 18:140-143.
- [19] Wang L, Wang L, Ren F, *et al.* GaN grown on AlN/sapphire templates [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2010, 59(11):8021-8025 (in Chinese).
- [20] Lee J H, Lee D Y, Oh B W, *et al.* Comparison of InGaN-based LEDs grown on conventional sapphire and cone-shape-

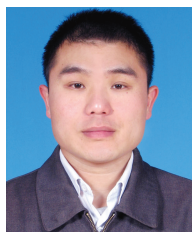
patterned sapphire substrate [J]. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, 2010, 57(1):157-163.

- [21] Liang M, Wang G H, Li H J, *et al.* Low threading dislocation density in GaN films grown on patterned sapphire substrates [J]. *J. Semicond.* (半导体学报), 2012, 33(11):113002-1-5 (in English).
- [22] Kang D H, Song J C, Shim B Y, *et al.* Characteristic comparison of GaN grown on patterned sapphire substrates following growth time [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, 46(4B):2563-2566.
- [23] Kong J, Feng M X, Cai J, *et al.* GaN grown on nano-patterned sapphire substrates [J]. *J. Semicond.* (半导体学报), 2015, 36(4): 043003-1-5 (in English).
- [24] Le L C, Zhao D G, Jiang D S, *et al.* Carriers capturing of V-defect and its effect on leakage current and electroluminescence in InGaN-based light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(25):252110-1-4.



农明涛(1987-),男,广西南宁人,助理工程师,2009年于厦门大学获得学士学位,主要从事 GaN 基 LED 材料和器件方面的研究。

E-mail: nongmingtao@163.com



苗振林(1978-),男,河南漯河人,高级工程师,2010年于北京大学获得博士学位,主要从事 GaN 基 LED 材料和器件方面的研究。

E-mail: zhenlinmiao@163.com

欢迎订阅 2016 年《人工晶体学报》

——EI 核心期刊(物理学类,化学类,材料科学类)

《人工晶体学报》(ISSN 1000-985X, CN11-2637/O7)是由中材人工晶体研究院有限公司主办,是国内唯一一本专门刊登人工晶体材料这一高新技术领域研究热点的国际性刊物。

《人工晶体学报》以论文和简报等形式报道我国在晶体材料:半导体材料、超导材料、红外材料、发光材料、新能源材料(太阳能电池材料、锂离子电池材料、固体氧化物燃料电池材料)、纳米材料、超硬材料和和高技术陶瓷在理论研究、生长技术、性能表征、加工以及生长设备等方面的最新科研成果,已成为世界了解我国人工晶体材料研究领域的重要窗口。《人工晶体学报》为中文核心期刊、中文科技核心期刊,美国“工程索引”(EI)核心期刊。全文电子版被“中国知网”、EI、美国《化学文摘》(CA)等收录。

《人工晶体学报》现为月刊出版,大十六开,每期约 300 页,2016 年每册定价 100 元,全年定价 1200 元,订阅本刊请直接与编辑部联系。

欢迎广大作者和读者踊跃投稿和订阅!

地 址:北京市朝阳区东坝红松园 1 号《人工晶体学报》编辑部 邮 编:100018

电 话:010-65491290

E-mail: jtxbbjb@126.com

网 址: www.jtxb.cn