

PECVD 沉积 SiO₂ 和 SiN_x 对 p-GaN 的影响

陈宇¹, 严丽红², 王良臣¹

(1.中科院半导体研究所 半导体集成技术工程研究中心, 北京 100083;

2.贝联(上海)有限公司, 上海 200118)

摘要: 在等离子增强化学气相沉积法(PECVD)沉积 SiO₂ 和 SiN_x 掩蔽层过程中, 分解等离子体中浓度较高的 H 原子使 Mg⁻ 受主钝化, 同时在 p-GaN 材料表面发生反应形成浅施主特性的 N_V⁺ 空位。高能离子轰击造成的材料深能级缺陷增多以及沉积形成致密的 SiO₂ 和 SiN_x 材料, 阻碍了 H 原子向外扩散, 使 H 原子在 Ni/Au 电极与 p-GaN 的界面处聚集, 造成 p-GaN 近表面附近区域 Mg-H 络合物密度的提高, 空穴浓度急剧下降, 导致 Ni/Au 透明电极 I-V 特性严重恶化。选择较低的射频功率(15 W, 13.56 MHz)沉积模式, 经过适当的退火, 可以减小沉积 SiO₂ 过程对 p-GaN 的影响。

关键词: 等离子增强化学气相沉积法; SiO₂; SiN_x; p-GaN; I-V 特性

中图分类号: TN304.055 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2276(2007)02-0214-05

Influence of PECVD generated SiO₂ and SiN_x layers on p-GaN

CHEN Yu¹, YAN Li-hong², WANG Liang-chen¹

(1.Engineering Research Center for Semiconductor Integrated Technology, Institute of Semiconductor, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China; 2.Bi-Link(Shanghai)Co.,Ltd, Shanghai 200118, China)

Abstract: The I-V characteristics of the Ni/Au Schottky contacts will get worse after SiO₂ and SiN_x deposition on p-GaN through PECVD. The main degradation mechanism appears to be the competition between the decreases of the hydrogen passivation of Mg acceptors and the ion-induced deep traps, and the increases of the creation of nitrogen vacancies and the gathering of hydrogen in p-GaN material in the course of PECVD deposition. Ion-induced damage did appear to play a significant role. Influence of PECVD generated SiO₂ passivation layers on p-GaN were reduced when using low RF power(15 W, 13.56 MHz) and performing post annealing.

Key words: PECVD; SiO₂; SiN_x; p-GaN; I-V characteristics

0 引言

制备 GaN 基 LED 时, 通常采用感应耦合等离子体(ICP)干法刻蚀技术形成台面和电极, 刻蚀较深, 因此, 使掩蔽层材料获得较高的刻蚀选择比是非常重要的。目前, 常用于 ICP 干法刻蚀的掩膜主要有三种: 光刻胶、SiO₂/SiN_x 和 Ni 等金属材料。虽然光刻胶的制作工艺简单, 但是, 光刻胶的刻蚀选择比很低, 采用等离子体 Cl₃ 和 BCl₃ 刻蚀气体, GaN 对 AZ9260 光刻胶的刻

蚀选择比低于 0.6:1^[1]。而且, 经过 ICP 刻蚀后, 剩余光刻胶掩膜不能用湿法化学去除, 只能用 O₂ 等离子体, 增加了工艺复杂性。采用 Ni 金属作掩膜层可以获得高的刻蚀选择比, 但是, 常选用 Ni/Au 作为 p-GaN 的电极, 这给剩余 Ni 掩蔽材料的去除带来不便。所以, 目前 ICP 干法刻蚀 GaN 最常用的掩蔽层材料为等离子增强化学气相沉积法(PECVD)沉积 SiO₂ 和 SiN_x。

Baik 等人的研究表明, PECVD 沉积 SiO₂ 对 n-GaN

收稿日期: 2006-09-15; 修订日期: 2006-10-20

基金项目: 国家科技攻关计划资助项目(2003BA316A01)

作者简介: 陈宇(1975-), 男, 陕西大荔人, 博士, 主要从事 GaN 基功率型发光二极管(LED)的研究。

Email: chenyu.nm@163.com

电特性的影响较小^[2-3]。Luo 发现 PECVD 沉积 SiN_x 对 n-GaN 光致荧光谱(PL 谱)的特性影响较小^[3-5]。Pearson 等人研究了空穴浓度在 9×10¹⁷ cm⁻³ 的 p-GaN 表面沉积 180 nm SiO₂ 掩蔽层并在 N₂ 中退火后, O 原子不同程度地扩散入 GaN 中, 特别是在 900 °C 退火后, 扩散深度为 0.18 μm^[4]。Kao 等人利用溅射技术在掺 Mg 的 GaN 外延层沉积了 500 nm 厚的 SiO₂ 掩蔽层, 经退火后, 空穴浓度增加, PL 谱强度提高, 获得了较低的电阻率, 分析表明, 在 N₂ 中 850~950 °C 之间退火时, SiO₂ 掩蔽层在防止从 Mg-H 络合物中裂解出的 Mg 向外扩散方面起重要作用^[6]。对于 PECVD 沉积 SiO₂ 和 SiN_x 对 p-GaN 电特性的影响未见报道, 而制约功率型 LED 的 p-GaN 电极的因素有两个: 一是 p-GaN 掺杂浓度难以达到空穴可以隧穿肖特基势垒的水平; 二是缺少比 p-GaN 功函数(7.5 eV)更高的金属或金属体系, 这从材料上限制了 p-GaN 电极的制备, 因此, 要减小 p-GaN 电极的比接触电阻率, 必须研究 PECVD 沉积 SiO₂ 和 SiN_x 工艺过程对 p-GaN 特性的影响。

1 实验

在蓝宝石衬底上生长的 GaN 基材料的结构如图 1 所示, 掺 Mg 的 p-GaN 掺杂浓度为 5×10¹⁷ cm⁻³。

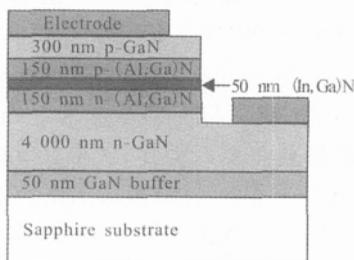


图 1 GaN 基材料的结构示意图

Fig.1 Structure of GaN-based material

采用英国 STS 公司的 PECVD 设备沉积 700 nm 厚的 SiO₂ 和 SiN_x 材料作掩蔽层, 沉积的条件如表 1 所示。

表 1 PECVD 沉积 SiO₂ 和 SiN_x 的条件

Tab.1 Deposition conditions of PECVD of SiO₂ and SiN_x on p-GaN

Category	Temperature/°C	RF power/W	Pressure/133.3Pa	Gas flow/sccm			
				SiH ₄	N ₂ O	NH ₃	N ₂
SiO ₂	300	15	0.9	150	1 420	0	392
SiN _x	250	60	500	600	0	20	1 960

为了更加深入地研究沉积 SiO₂ 和 SiN_x 对 p-GaN 的影响, 把带有掩蔽层的材料分别在 750 °C、800 °C 的 N₂ 中退火 5 min, 再利用缓冲 HF 酸(HF: NH₄F: H₂O= 3 ml:6 mg:10 ml)将 SiO₂ 和 SiN_x 腐蚀掉, 然后用 EB 电子束蒸发 Ni2 nm/Au2 nm 透明电极, 剥离后, 对电极在 N₂: O₂=2: 1 中进行不同温度的快速退火 30 s, 测试电极的 I-V 特性。

为了研究 PECVD 沉积过程中射频功率 RF 对 GaN 基材料性能的影响, 1~6# 试样采用 13.56 MHz, 7# 试样采用 13.56 MHz 和 380 K 不同频率, 保持气体流量、真空度、温度等参数不变, 改变射频功率(如表 2 所示), 沉积相同厚度 SiO₂ 700 nm, 然后腐蚀去 SiO₂, 对样品 PL 谱进行测量。

表 2 PECVD 沉积 SiO₂ 的不同射频功率

Tab.2 Change of plasma power during PECVD of SiO₂

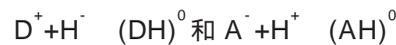
Group	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
RF/W	0	15	30	50	100	200	15 W(13.56 MHz) +200 W(380 K)

2 结果分析与讨论

2.1 PECVD 沉积 SiO₂ 和 SiN_x 时与 p-GaN 材料的反应机理

PECVD 沉积 SiO₂ 和 SiN_x, 常用的反应气体有 SiH₄、N₂O 和 NH₃, N₂ 主要起调节腔室压强和带走反应残留气体的作用。在沉积过程中, SiH₄、N₂O 和 NH₃ 等离子体裂解出大量的活性 H 原子和 O 原子, 将通过以下机理改变 p-GaN 的电学特性^[7-9]:

(1) 反应激活的 H 原子对施主或受主原子的钝化作用, 降低了材料中的有效电子或空穴的浓度:



(2) H 原子在 p-GaN 材料的表面, 发生反应形成可挥发性的氢化物而择优的损失 N 元素, 从而形成具有浅施主特性的 N_V⁺ 空位:



(3) 通过高能离子对 p-GaN 表面的轰击产生深能级缺陷态。

(4) 在沉积 SiO₂ 的过程中, 具有施主特性的 O 向 GaN 中的扩散, 可以补偿 Mg⁺ 受主。

因此, 在制备功率型 LED 的过程中, 研究 PECVD 沉积 SiO₂ 和 SiN_x 对 p-GaN 电学特性的影响, 优化 PECVD 工艺是十分重要的。

2.2 PECVD 沉积 SiO₂ 和 SiN_x 掩蔽层对 P-GaN 电特性的影响

图 2 是 SiN_x 作掩蔽层的 GaN 基材料在 800 °C N₂ 中进行退火后的 Ni/Au 透明电极的 I-V 特性。可以看出, 退火温度升高, I-V 特性斜率逐渐增加, 接触电阻减小; 未退火时 I-V 特性呈现出欧姆接触, 但是接触电阻较大, 这是因为 SiN_x 材料中含有大量的 N 原子, 带有 SiN_x 掩蔽层的 GaN 材料在高温退火过程时, N 原子从 SiN_x 掩蔽层向 p-GaN 材料扩散, 补偿了在 p-GaN 中存在的具有浅施主特性的 N_v⁺ 空位, 提高 p-GaN 表面空穴浓度, 因此, 未退火即可形成欧姆接触。但在 p-GaN 材料内部空穴浓度仍然较低, 所以整个欧姆接触电阻较大。

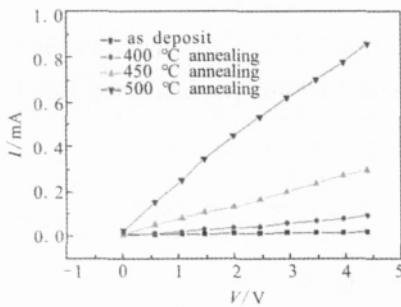


图 2 SiN_x 作掩蔽层的退火温度对 Ni/Au 透明电极的 I-V 特性的影响

Fig.2 I-V characteristics of Ni/Au electrode after SiN_x deposition subsequent annealing at different temperatures

图 3 是带有 SiO₂ 掩蔽层的 GaN 基材料在 800 °C N₂ 中进行退火后的 Ni/Au 透明电极的 I-V 特性。与图 2 的最大区别是, 在未退火时 I-V 特性是非线性的, 这表明 SiO₂ 作掩蔽层进行材料退火时, p-GaN 表面的 N 空位密度远远大于 SiN_x 作掩蔽层时的密度。

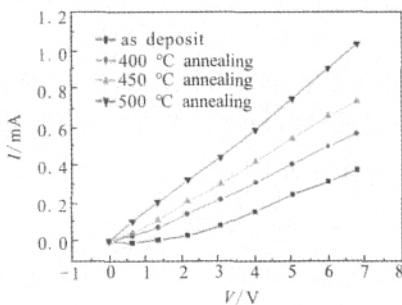


图 3 SiO₂ 作掩蔽层的退火温度对 Ni/Au 透明电极的 I-V 特性的影响

Fig.3 I-V characteristics of Ni/Au electrode after SiO₂ deposition subsequent annealing at different temperatures

分别把原始晶片和带有 SiO₂ 和 SiN_x 掩蔽层 GaN 基材料分别进行 750 °C、800 °C 退火后, 腐蚀掉掩蔽

层, EB 蒸发 Ni/Au 透明电极, 测试 Ni/Au 透明电极 I-V 特性如图 4 所示, 结果表明: SiO₂ 作掩蔽层的 I-V 特性优于 SiN_x 作掩蔽层; 同样的 Ni/Au 电极退火条件下, 随着材料退火温度升高, 欧姆接触电阻降低。

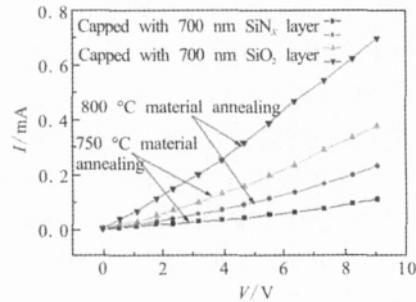


图 4 材料退火后 Ni/Au 透明电极的 I-V 特性

Fig.4 I-V characteristics of Ni/Au electrode after annealing of material

PECVD 沉积 SiO₂ 和 SiN_x 时, SiH₄、NH₃ 等离子中存在高浓度的 H 原子扩散到 p-GaN 中, 一方面 H 原子和 GaN 发生反应形成可挥发性的氢化物而择优地损失 N 元素, 形成具有浅施主特性的 N_v⁺ 空位; 另一方面, H 原子加剧了对 Mg⁺ 受主的钝化作用。在 N₂ 中进行材料退火后, Mg-H 络合物的结构遭到破坏, H 原子从 p-GaN 向 N₂ 中扩散, 而且退火激活 Mg⁺ 受主, 使得空穴浓度得到提高, 因此 Ni/Au 透明电极的 I-V 特性变好。又由于 PECVD 沉积 SiN_x 材料比 SiO₂ 致密, SiN_x 掩蔽层对 H 原子的向外扩散有着比 SiO₂ 更强的阻挡作用, 因此带有 SiN_x 掩蔽层的 p-GaN 中的 Mg-H 络合物的裂解效率要低得多, 使得在 p-GaN 中留存有大量 H 原子。虽然对材料退火 N 原子也会向 p-GaN 中扩散, 但是, 扩散的深度要小得多。综合考虑这些因素, 在相同的退火条件下, 带有 SiN_x 掩蔽层的 p-GaN 材料内的空穴浓度比 SiO₂ 掩蔽层的 p-GaN 的材料低, Ni/Au 透明电极的 I-V 特性要差。因此, PECVD 沉积 SiN_x 比 SiO₂ 材料对 p-GaN 的 I-V 特性的负面影响大。

2.3 制备 SiO₂ 作掩蔽层不同的工艺对 p-GaN 电特性的影响

为了消除 PECVD 沉积 SiO₂ 对在 p-GaN 外延层蒸发 Ni/Au 透明电极的影响, 对经过不同工艺过程后获得的 Ni/Au 透明电极的 I-V 特性的测试结果如图 5 所示。从图 5 中曲线 a~c 可以看出, 沉积 SiO₂ 材料使得 Ni/Au 的电特性变差。这是由于 H 原子的内扩散形成 Mg-H 络合物, 使得 p-GaN 中的 Mg⁺ 受主钝化, 在 N₂: O₂=2: 1 中退火去除 SiO₂ 可以使 p-GaN 中的 H 向外扩散, 同时提高退火温度增加 Mg-H 络合物的分

解效率, 因而 p-GaN 中空穴浓度提高, Ni/Au 透明电极的 I-V 特性逐渐恢复。

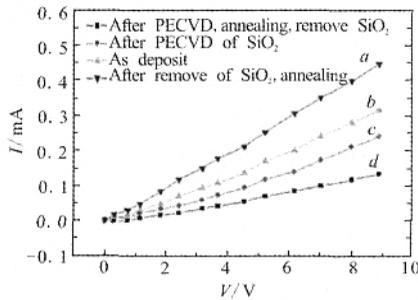


图 5 Ni/Au 透明电极的 I-V 特性与退火温度的关系
Fig.5 Dependence of I-V characteristics on annealing temperatures of Ni/Au electrode

曲线 d 是带有 SiO₂ 掩蔽层退火后 Ni/Au 透明电极的 I-V 特性, SiO₂ 材料的阻碍使 H 不能顺利扩散出来, 因而 H 在 Ni/Au 电极与 p-GaN 的界面处聚集, 造成 p-GaN 的近表面附近区域 Mg-H 络合物的密度大幅度提高, 空穴浓度急剧下降。其结果是, 将 SiO₂ 腐蚀以后得到的 Ni/Au 透明电极的 I-V 特性严重恶化。

2.4 PECVD 沉积过程中射频功率 R_f 对 GaN 基材料的影响

射频功率 R_f 主要是通过通过在基片上附加一个射频电压的方法实现高能离子从等离子区到基片表面的加速, 轰击的离子能量由等离子势和所加偏压的差值决定, 此能量为 $W^+ = eV_{pp}/2$, V_{pp} 为所加射频电压的峰值^[9]。射频偏压的主要作用是控制轰击掩膜表面的离子能量, 它的大小决定了高能离子能量的大小以及对 p-GaN 表面的轰击产生深能级缺陷态密度的高低。

采用不同射频功率 PECVD 沉积 SiO₂, 腐蚀去除后, 对比不同的 GaN 基材料的 PL 谱 (图 6), 可以看出,

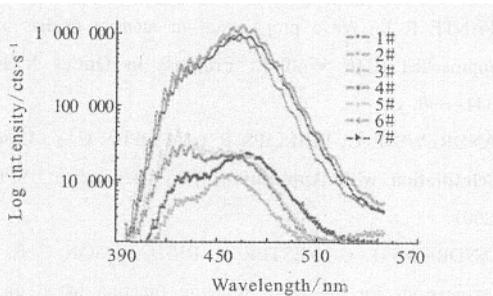


图 6 不同射频功率 PECVD 沉积 SiO₂ 对 GaN 基材料的 PL 谱的影响

Fig.6 Dependence of PL spectra of GaN-based material on plasma power of PECVD of SiO₂

采用高频 13.56 MHz 沉积模式, 保证正常启辉, 在射频功率小于 30 W 时与原始 GaN 基材料的 PL 谱强度相

比变化不大; 随着 PECVD 沉积功率增大, GaN 基材料 PL 谱峰值强度明显降低; 采用高频和低频 358 K 变化沉积模式, PL 谱的强度较低, 表明器件的损伤已经很严重。所以在制备功率型 LED 器件过程中, 介质膜沉积 SiO₂ 应采用高频 13.56 MHz 和较低的射频功率 15 W 的沉积模式, 以降低对器件造成的损伤。

图 7 是在不同功率下采用不同晶元片沉积 SiO₂ 前后的反向 I-V 特性, 可以看出, 随着 PECVD 射频功率的增加, 反向漏电增大, 这主要是由于 p-GaN 和 H 原子发生反应, 形成具有浅施主特性的 N_V⁺ 空位; 同时 H 原子的存在加剧了对 Mg⁺ 受主的钝化作用, 降低了有效载流子浓度, 增加了漏电通道。

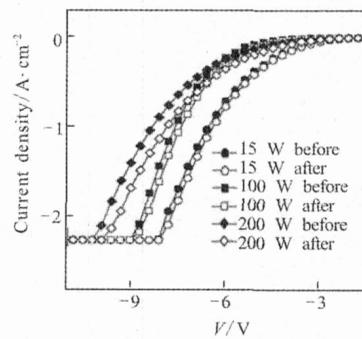


图 7 不同射频功率沉积 SiO₂ 前后的 p-GaN 反向 I-V 特性
Fig.7 Reverse I-V characteristics after and before plasma power of PECVD of SiO₂

3 结 论

通过研究 PECVD 沉积 SiO₂ 和 SiN_x 作为 ICP 干法刻蚀掩蔽层时所遇到的复杂物理和技术问题, 比较了不同工艺对 p-GaN 的 I-V 特性的影响。结果表明, PECVD 沉积 SiO₂ 和 SiN_x 时等离子体较高密度的 H 原子对 Mg⁺ 受主强烈的钝化作用和掩蔽层致密性的阻碍, 导致 p-GaN 电特性变差, 特别是在带有 SiO₂ 掩蔽层进行退火后, 使得 Ni/Au 透明电极 I-V 特性严重恶化。因此, 在 ICP 刻蚀后应立即去除剩余的 SiO₂, 并进行适当的退火, 可以使 p-GaN 的电特性部分恢复。最后研究了 PECVD 沉积 SiO₂ 射频功率对 GaN 基材料的影响, 选择高频 13.56 MHz 和较低的射频功率沉积模式, 可以减小对器件的损伤, 同时减小了反向漏电。

参考文献:

[1] BAIK K H, LUO B, PEARTON S J, et al. Influence of SiO₂ PECVD layers on p-GaN rectifier [J]. Appl Phys Lett, 2002, 81: 803-806.

- [2] LUO B, JOHNSON W J, REN F, et al. Effect of plasma enhanced chemical vapor deposition of SiN_x on n-GaN Schottky rectifiers [J]. *Solid State Electronics*, 2002, 46: 705-710.
- [3] LUO B, BAIK K, REN F, et al. Comparison of the effects of deuterated SiN_x films on GaN and GaAs rectifiers [J]. *Solid-State Electron*, 2002, 46: 1453-1457.
- [4] Kim Hyunsoo, Kim Dong-Joon, Park Seong-Ju, et al. Effect of an oxidized Ni/Au p-contact on the performance of GaN/InGaN multiple quantum well light-emitting diodes [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 82(17): 1506-1508.
- [5] Hsu Chin-Yuan, Lan Wen-How, Wu. YewChung Sermon Effect of thermal annealing of Ni/Au ohmic contact on the leakage current of GaN based light emitting diodes [J]. *Applied Physics Letter*, 2003, 83(12): 2447-2449.
- [6] KAO C J, CHEN M C, TUN C J, et al. Comparison of low-temperature GaN, SiO_2 , and SiN_x as gate insulators on AlGaIn/GaN heterostructure field-effect transistors [J]. *J Appl Phys*, 2005, 98: 064506.
- [7] CHOI C S, KIM T H, HONG J H, et al. Effect of deposition condition of PECVD SiO_2 on etch rate for GaN-based LED [J]. *Theories and Applications of Chem Eng*, 2001, 7 (2): 5199-5192.
- [8] BAIK K, LUO B, KIM J, et al. Electrical characteristics of p-GaN Schottky rectifiers after PECVD SiN_x passivation [J]. *Solid - State Electron*, 2002, 46(9): 1459-1462.
- [9] KANG Yong, LI Xue, XIAO Ji-rong, et al. Low vacuum annealing impact on current-voltage characterization of GaN MSM UV detectors [J]. *Infrared and Laser Engineering* (亢勇, 李雪, 肖继容, 等. 低真空退火对 GaN MSM 紫光探测器伏安特性的影响. *红外与激光工程*), 2005, 34 (1): 15-18.

(上接第 170 页)

形式, 得出非高斯函数形式的像面光强分布新形式。

参考文献:

- [1] FEIZULIN Z I, KRAVTSOV Y A. Broadening of a laser beam in a turbulent medium [J]. *Radiophys Quantum Electro*, 1967, 10: 33-35.
- [2] WANG S C H, PLONUS M A. Optical beam propagation for a partially coherent source in the turbulent atmosphere [J]. *J Opt Soc Am*, 1979, 69: 1297-1304.
- [3] ANDREWS L C, MILLER W B, Ricklin J C. Spatial coherence of a Gaussian-beam wave in weak and strong optical turbulence [J]. *J Opt Soc Am A*, 1994, 11(5): 1653-1660.
- [4] Andrews L C, Phillips R L, Hopen C Y. *Laser Beam Scintillation with Applications* [M]. Washington USA: SPIE Press, 2001.
- [5] YURE H T. Short-term average optical-beam spread in a turbulent medium [J]. *J Opt Soc Am*, 1973, 63(5): 567-572.
- [6] CHARNOTSKII M I. Short-exposure imaging and short-term laser beam spread in turbulent atmosphere [C] // *Proceedings of SPIE, Propagation and Imaging through the Atmosphere*, 1997, 3125: 252-262.
- [7] CHARNOTSKII M I. Short-term laser beam spread in turbulent atmosphere [C] // *Proceedings of SPIE, Atmospheric Propagation and Remote Sensing II*, 1993, 1968: 389-400.
- [8] MASINO A J, YOUNG C Y, ANDREWS L, et al. Mean irradiance: experimental and theoretical results [C] // *Proceedings of SPIE, Atmospheric Propagation II*, 2005, 5793: 178-184.
- [9] LUTOMIRSKI R F, YURA H T. Propagation of a finite optical beam in an inhomogeneous medium [J]. *Appl Opt*, 1970, 10(7): 1652-1658.
- [10] YURA H T. Mutual coherence function of a finite cross section optical beam propagating in a turbulent medium [J]. *Appl Opt*, 1972, 11(6): 1399-1405.
- [11] TAVIS M T, YURA H T. Short-term average irradiance profile of an optical beam in a turbulent medium [J]. *Appl Opt*, 1976, 15(11): 2922-2931.
- [12] DRE'GE E M, SKINNER N G, BYME D M. Analytical far-field divergence angle of a truncated Gaussian beam [J]. *Appl Opt*, 2000, 39(27): 4918-4925.
- [13] FANTE R L. Wave propagation in random media: a systems approach [C] // Wolf E. *Progress in Optics XXII*, 1985: 341-398.
- [14] ANDREWS L C, PHILLIPS R L, HOPEN C Y. *Laser Beam Scintillation with Applications* [M]. Bellingham: SPIE Press, 2001.
- [15] ANDREWS L C, VESTER S, RICHARDSON C E. Analytic expressions for the wave structure function based on a bump spectral model for refractive index fluctuations [J]. *J Mod Opt*, 1993, 40(5): 931-938.
- [16] LUTOMIRSKI R F, WOODIE W L, BUSER R G. Turbulence-degraded beam quality: improvement obtained with a tilt-correcting aperture [J]. *Appl Opt*, 1977, 16(3): 665-673.