

ITO 退火对 GaN 基 LED 电学特性的影响

刘建朋 朱彦旭[†] 郭伟玲 闫微微 吴国庆

(北京工业大学, 北京光电子技术实验室, 北京 100124)

(2012 年 3 月 7 日收到; 2012 年 4 月 13 日收到修改稿)

近些年来,越来越多的发光二极管采用铟锡氧化物 (ITO) 作为电流扩展层,但是如果不对其进行任何处理,得到的发光二极管的电学特性很差,要得到好的电学特性需要对长有铟锡氧化物的发光二极管进行退火处理. 针对不同的退火时间和退火温度对发光二极管的电学特性影响不同的问题,通过测量不同条件下退火得到的发光二极管的理想因子和串联电阻,根据 Shah 等人提出的模型进行分析,推测出铟锡氧化物和 P 型氮化镓的接触特性. 结果表明:发光二极管的电学特性开始随着退火温度的升高和时间的增加到达一个优值,如果继续增加温度或者时间都会导致发光二极管电学特性的下降. 这样有利于优化退火温度和时间,得到电学性能较好的器件.

关键词: 铟锡氧化物 (ITO), 退火, 理想因子, 串联电阻

PACS: 73.61.Ey, 73.40.-c, 71.20.Mq, 85.30.-z

1 引言

近些年,高效率,大功率的氮化镓 (GaN) 基蓝光发光二极管 (LED) 有了很大的发展,被广泛应用于夜景装饰、交通信号灯指示、室内照明、汽车照明、大屏幕全彩显示、手机背光等领域,被认为是继白炽灯和荧光灯之后的第四代照明光源 [1].

然而为了进一步提高 LED 的性能,还有很多的问题要解决,由于 P 型 GaN 材料的空穴浓度低,出现电流扩展问题,为了解决电流扩展的问题,国内外很多人提出了用铟锡氧化物 (ITO) 作为电流扩展层 [2],提高了电流扩展的能力,然而 ITO 具有很高的载流子浓度,如果不进行任何处理,具有高载流子浓度的 ITO 在与具有低载流子浓度的 P 型 GaN 接触时会形成一个势垒 [3],进一步影响器件的电学性能. 为减小这种影响,在工艺中通常对 ITO 进行退火处理,然而对 ITO 的退火温度和时间不同,其结果得到的 LED 的电学性能也不同,很多文献只是定性的分析退火界面的变化 [4,5],初步解释了 ITO 不同退火条件下界面特性变化. 本文通过测量得不同退火条件下的 LED 的理想因子和串联电阻,根据 Shah 等人提出的模型 [6] 进行定量的分析,

并得出了 ITO 退火条件不同对 LED 整体电学特性的影响. 这对优化退火条件和器件性能有很好的指导作用.

2 理论分析与模拟

2.1 理想因子的计算

长 ITO 的 GaN 基 LED 的结构剖面图如图 1 所示,其中从上到下依次分别为, P 电极、ITO, P 型 GaN, InGaN/GaN 多量子阱、N 型 GaN 和 N 电极. 根据 Shah 等人提出的模型,其等效电路如图 1 所示 [6]. 图中,由于 P 型 GaN 的掺杂浓度较低,如果不进行处理在和 ITO 接触时产生一个 PN 结 [3],因此等效成一个反偏的二极管. 在多量子阱区域,由于在实际 ICP 刻蚀过程中,由于刻蚀原因会在表面产生漏电流 [7],可以等效为一个并联电阻,同时也会在制作过程中会产生阈值很低的寄生二极管在小电流下首先开启 [8],其结果等效为一个并联的二极管如图所示. 如果在制作 LED 工艺中加入钝化层后,可以极大地降低侧壁的漏电流 [9],这时就可以忽略和多量子阱并联的电阻和寄生二极管,那么变成图 2 所示:

[†] E-mail: zhuyx@bjut.edu.cn

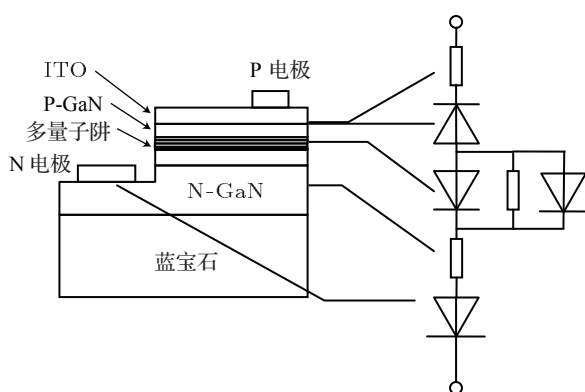


图1 GaN基LED结构示意图以及等效电路

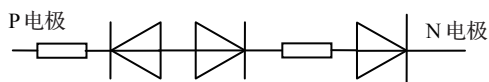


图2 简化后的等效电路

如图2所示,当LED工作在小电流下,串联电阻(ITO的电阻、P型GaN和ITO的接触电阻和N型GaN的电阻)的分压很小,可以忽略对电压的影响,因此可以忽略串联电阻的影响,则简化成图3所示:

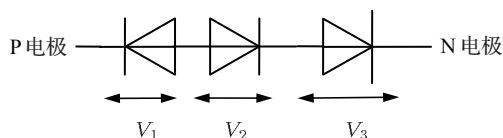


图3 小电流下的等效电路

对于二极管有:

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right], \quad (1)$$

其中 I_s 为饱和电流, q 为电子的电量, n 为理想因子, K 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度. 对于反偏的二极管也成立, 只不过理想因子发生变化 [6].

当 $qV \gg nKT$, 则有:

$$V = \frac{nKT}{q} (\ln I - \ln I_s), \quad (2)$$

在小电流下可以得出 [6]:

$$\begin{aligned} V &= \sum_i V_i \\ &= \sum_i \left[n_i \left(\frac{KT}{q} \right) \ln I - n_i \left(\frac{KT}{q} \right) \ln I_{Si} \right], \quad (3) \end{aligned}$$

化简得到:

$$\ln I = \frac{\left(\frac{KT}{q} \right)}{\sum_i n_i} V + \frac{\sum_i n_i \ln I_{Si}}{\sum_i n_i}, \quad (4)$$

可以看出, 后面的 $\frac{\sum_i n_i \ln I_{Si}}{\sum_i n_i}$ 是常量, 于是画出 $\ln I-V$ 曲线, 拟合得出曲线的斜率可以算出各个等效分立二极管的理想因子的总和 $\sum_i n_i$, 这便是实际LED的理想因子. 减小这个值可以提高LED在小电流下开启电压, 从而间接的降低LED的工作电压. 如图4所示为用Matlab模拟不同理想因子对LED的 $I-V$ 曲线影响 (在 $10 \mu A$ 情况下). 从模拟结果可以看到, 当理想因子不同时, 开启电压的变化, 当理想因子比较小的时候开启电压较小, 随着理想因子的变大, 其开启电压也逐渐变大.

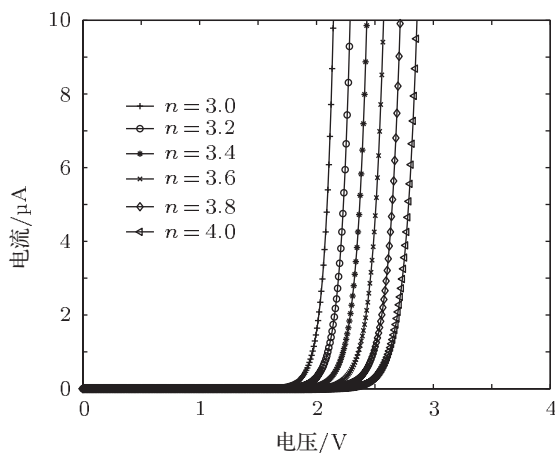


图4 不同理想因子的 $I-V$ 曲线

从上面分析和模拟结果可以得知LED的理想因子的大小和各个等效分立的部分也有直接的关系, 在实际制作LED的工艺步骤中通过对ITO进行不同温度的退火处理, 可以使ITO和P型GaN之间形成很好的欧姆接触, 从而降低LED器件的理想因子.

2.2 串联电阻的计算

随着外加电流的增大, PN结上的电压变化不再明显变化, 串联电阻上的电压变化会比较明显. 外加电压的增量大部分降落在串联电阻上, 因此串联电阻的大小会直接影响工作电压的大小. 在大电流的情况下我们根据图2所示, 将ITO和P型GaN的接触电阻和N型GaN电阻一并记做 R_s 如图5

所示 [8]:

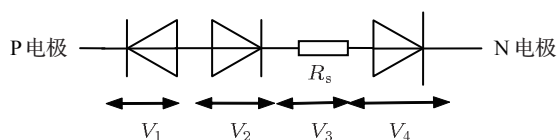


图5 大电流下的等效电路

在大电流下有:

$$\begin{aligned}
 V &= \sum_{i=1}^{i=4} V_i = V_4 + \sum_{i=1}^{i=3} V_i \\
 &= IR_s + \sum_{i=1}^{i=3} \left[n_i \left(\frac{KT}{q} \right) \ln I \right. \\
 &\quad \left. - n_i \left(\frac{KT}{q} \right) \ln I_{Si} \right], \quad (5)
 \end{aligned}$$

对两边求导数并化简可得:

$$I \frac{dV}{dI} = IR_s + \frac{qV}{KT} \sum_{i=1}^{i=3} n_i, \quad (6)$$

令 $n = \sum_{i=1}^{i=3} n_i$ 即:

$$I \frac{dV}{dI} = IR_s + n \frac{qV}{KT}, \quad (7)$$

得到只要画出 $I \frac{dV}{dI} - I$ 的曲线, 从斜率中可以得出串联电阻的大小, 当二极管完全开启后, 其 $I-V$ 曲线的斜率由 R_s 来决定, 因此 R_s 的大小直接决定了工作电压的大小, 图 6 模拟出了不同串联电阻对 LED $I-V$ 曲线的影响.

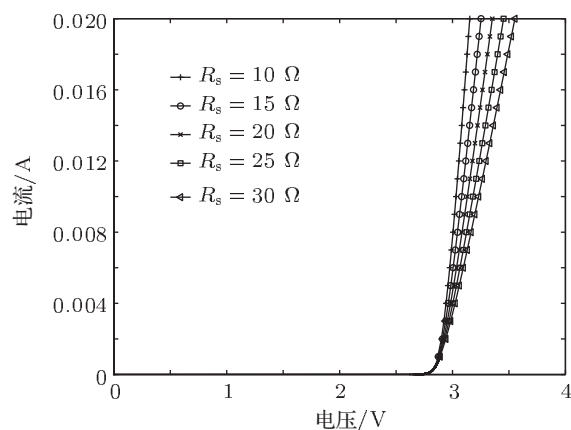


图6 不同串联电阻对工作电压的影响

从模拟结果可以看出, 工作电压的变化随着串联电阻变化较明显, 当串联电阻增大时, 工作电

压明显变高. 可见降低 LED 的串联电阻可以明显的降低 LED 的工作电压, 但是外延结构一旦确定好后, N 型 GaN 的电阻就确定了, 我们只有通过降低 ITO 和 P 型 GaN 的接触电阻, 从而得到工作电压低的 LED, 在实际的 LED 制造工艺中通过对 ITO 进行退火处理, 可以明显的降低串联电阻, 从而降低工作电压.

3 实验

本实验的外延片是从市场上买来的 GaN 外延片, 在淀积 ITO 前对 GaN 外延片先用丙酮, 无水乙醇及去离子水超声清洗, 用来去除 GaN 外延片表面的油污等有机物, 然后再用王水 ($HCl : HNO_3 = 3 : 1$) 煮沸 10 min, 不仅可以去掉表面的氧化层, 还可以提高 P 表面空穴的浓度对 P 型 GaN 的接触有很好的作用 [10,11], 最后用大量的去离子水清洗并用氮气枪吹干. 用电子束蒸发的方法淀积 240 nm 的 ITO 作为电流扩展层, 淀积的环境为: ITO 源材料 $In_2O_3 : Sn_2O_3 = 9 : 1$, 真空度为 7.78×10^{-2} Pa, 其温度为 $350^\circ C$, 沉积速率为 0.4 nm/s. 腐蚀 ITO 后, 将圆片分成 5 部分, 分别对长好 ITO 后在氮气的环境下用炉管进行不同温度和时间退火处理, 如表 1 所示, 然后进行 ICP 刻蚀, 随后淀积 15 nm/100 nm/30 nm/300 nm 的 Ti/Al/Ti/Au 金属作为 LED 的 P, N 电极, 最后长 200 nm 的 SiO_2 作为钝化层. 本实验制作的 LED 芯片尺寸为 $200 \mu m \times 254 \mu m$, 所得的数据都是利用 Keithley4200-SCS 半导体参数测试仪在黑箱子中测试得到.

表1 ITO 的处理情况

编号	ITO 退火条件
1#	未进行退火处理
2#	退火温度为 $500^\circ C$, 时间 30 min
3#	退火温度为 $550^\circ C$, 时间 30 min
4#	退火温度为 $600^\circ C$, 时间 30 min
5#	退火温度为 $550^\circ C$, 时间 40 min

4 实验结果与讨论

4.1 ITO 退火对理想因子的影响

对制作好的 LED 不进行划片裂片处理, 为了

排除 N 电极的影响, 进行 N-N 电极测试结果如图 7 所示.

从图 7 中可以看到, N-N 电极之间是电阻特性, 这表明 N 电极的金属和 N 型 GaN 之间的接触为欧姆接触, 这样在 N 电极和 N 型 GaN 之间没有引进肖特基势垒, 因此 N 电极接触不会产生寄生的二极管影响 LED 的理想因子, 并且也从图中可以得到各组 LED 中 N 电极和 GaN 之间的接触电阻差距很小 (1Ω 左右, 远小于电极间 N-GaN 的电阻), 可以近似认为各组 LED 的 N 电极和 GaN 之间的接触电阻相等.

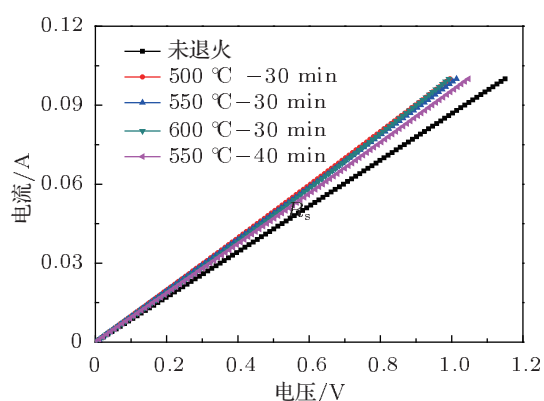


图 7 N-N 电极之间的 I - V 曲线

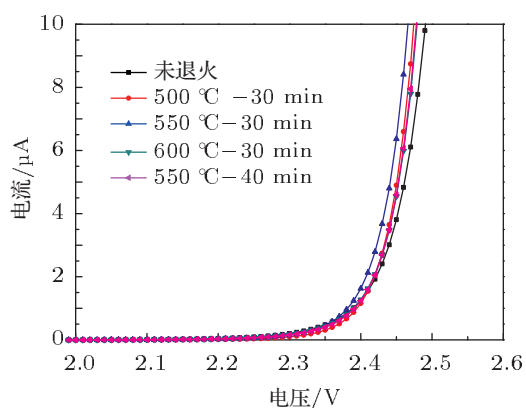


图 8 $10 \mu\text{A}$ 下 LED 的 I - V 曲线

如图 8 所示, 不同退火温度的 LED 在 $10 \mu\text{A}$ 下的开启电压不同, 从前面分析与模拟模型知道, 在小电流下, 即串联电阻影响不大的时候, 其理想因子的大小决定开启电压的大小, 从图 8 中可以看到没有退火的 LED 的开启电压最高, 从图 9 中 $\ln I$ - V 曲线中也可以看出在不退火的情况下其理想因子最大. 原因是由于 ITO 在没有退火时在和 P 型 GaN 接触时会形成一个势垒 [3], 由前面的分析模拟可以

知道, 这个寄生的势垒会影响 LED 的理想因子, 进一步影响 LED 的开启电压.

从图 8 和图 9 中还可以看出, 当 ITO 在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min 的退火条件下得到的开启电压最低, 理想因子最小. 通过对 ITO 层进行 SEM 分析如图 10: 可以看出在 ITO 层内含有 Ga 元素. 有人认为在退火后 Ga 原子扩散到了 ITO 层, 同时在 GaN 中留出一个 Ga 空位, 而 ITO 中的 In, Sn, O 原子会扩散到 GaN 层填补 GaN 空位, 从而在 ITO 和 GaN 层接触的界面处形成一种 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{O}_z$ 等的混合物质, 这种混合物质会影响 ITO 和 P 型 GaN 的界面特性, 使得界面组分发生变化 [5], 同时改变了界面附近 ITO 的功函数 [3], 最终导致 ITO 和 P-GaN 之间的接触特性会从二极管特性到欧姆接触变化 [12].

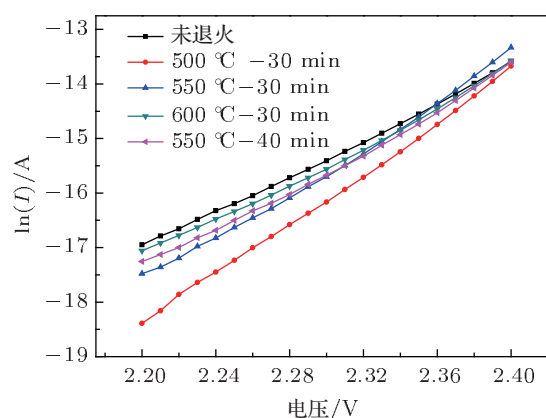


图 9 LED 的 $\ln I$ - V 曲线

从上图中我们得到开启电压和 ITO 退火温度有很大的联系, 当 ITO 退火时间一样时, 开启电压随着 ITO 退火温度其变化表现出先减小后增大的情况, 原因可能是因为退火温度不同时候, 界面产生的混合物质的组分随着退火温度的变化而变化, 而这种变化对界面处 ITO 和 P-GaN 的功函数的改变也不一样, 从而出现这样的现象. 而在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min 的退火条件下得到混合物对界面处 ITO 的功函数的改变适中, 从而得到的理想因子最小, 开启电压最小.

比较 $550 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min , 和 40 min 的退火条件可以看出, 在 30 min 的退火条件下得到的开启电压小. 这是因为随着退火时间的增长, 界面的混合物质也会随着退火时间的改变而发生变化, 进而影响了器件的理想因子和开启电压.

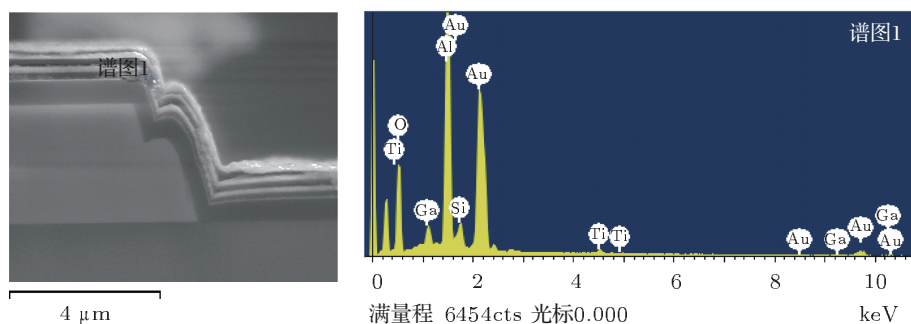


图 10 LED 样品 ITO 层测试 SEM 图谱

4.2 ITO 退火对串联电阻的影响

从图 11 和图 12 中我们得到在大电流下, 不同退火温度对串联电阻的影响, 由前面的分析模拟知道, 串联电阻的大小直接影响了 LED 工作电压的大小, 比较图 11 和图 12, 得出结论, 在 ITO 没有进行退火或处理的串联电阻最大, 这是因为在 ITO 未进行退火时, ITO 和 P-GaN 进行接触, 其表面产生一个势垒, 使得电子通过时困难, 因而增加了电阻. 当 ITO 进行退火是其接触电阻会变小, 因为在退火时候, ITO 和 P-GaN 的界面处产生 $In_xGa_{1-x}N$, $In_xGa_yN_z$ 等混合物质, 增加了 Ga 空穴, 从而降低了势垒高度, 减小了接触电阻 [5], 从结果可以得到, 在 500 °C, 30 min ($R_s = 7.3 \Omega$), 550 °C, 30 min ($R_s = 7.9 \Omega$), 600 °C, 30 min ($R_s = 7.9 \Omega$) 550 °C, 40 min ($R_s = 8.5 \Omega$), 可以看到温度退火温度升高时串联电阻会有一定程度的升高, 退火温度相同时, 退火时间的增加也会导致串联电阻的增加, 说明在 ITO 退火时, 在本实验中这四个条件 ITO 和 P-GaN 的混合物质对接触电阻的影响不大.

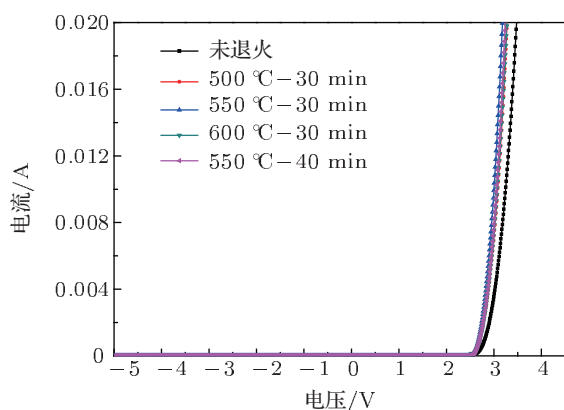


图 11 20 mA 下 LED 的 I-V 曲线

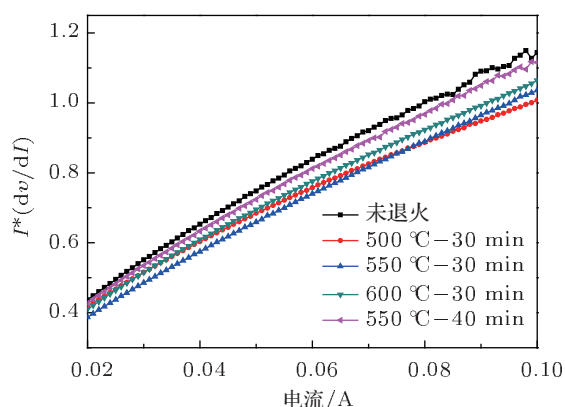


图 12 LED 的 dV/dI -I 曲线

可见在对 ITO 进行退后时候合适的退火条件对器件的电学性能有很大的影响.

5 结论

从上面的模拟和实验结果可以得到, 对 ITO 进行退火处理会直接影响 LED 理想因子 n 和串联电阻 R_s , 从而影响了 LED 的工作电压. 我们在提高 LED 的电学性能时, 主要尽可能低的降低这两个因数, 便可以得到低的工作电压.

实验结果表明: 在退火时间相同时, 随着退火温度的升高 LED 的电学特性会逐渐达到一个最优值, 当继续升高退火温度时候, 就会导致 LED 的电学特性的下降. 同样, 在一定的退火温度下, 退火的时间也有一个最优值, 超过这个时间继续增加时退火时间会导致 LED 电学特性的下降, 使得 LED 的工作电压较高. 这是因为在退火过程中 ITO 和 P-GaN 界面会生成混合物质, 这种物质随着退火温度

和时间的变化,其组分也发生变化,结果影响 ITO 和 P-GaN 的界面处的功函数,从而影响了器件的理想因子和串联电阻,进而影响器件的工作电压.

因此在生产 LED 工艺中,不断对进行 ITO 退火时温度和时间进行优化,得到最优的退火条件,有利于提高 LED 的电学性能.

-
- [1] Liu J B, Li P X, Hao Y 2005 *Chinese Journal of Quantum Electronics* **22** 673 (in Chinese) [刘坚斌, 李培咸, 郝跃 2005 量子电子学报 **22** 673]
- [2] Wang S J, Chen S L, Uang K M, Lee W C, Chen T M, Chen C H, Liou B W 2006 *Photonics Technology Letters* **18** 1146
- [3] Margalith T, Buchinsky O, Cohen D A, Abare A C, Hansen M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3930
- [4] Lo H M, Shei S C, Zeng X F, Chang S J, Lin H Y 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** 506
- [5] Kim D W, Sung Y J, Park J W, Yeom G Y 2011 *Thin Solid Films* **398-399** 87
- [6] Shah J M, Li Y L, Gessmann T, Schubert E F 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 2627
- [7] Li J, Fan G H, Yang H, Yao G R 2008 *Chinese Journal of Quantum Electronics* **25** 615 (in Chinese) [李军, 范广涵, 杨昊, 姚光锐 2008 量子电子学报 **25** 615]
- [8] Schubert E F 2006 *Light-Emitting Diode* (2nd Ed.) (New York: Cambridge University Press) pp63-69
- [9] Xue S, Han Y J, Luo Y 2006 *Semiconductor Opt. Electronics* **27** 164 (in Chinese) [薛松, 韩彦军, 罗毅 2006 半导体光电 **27** 164]
- [10] Zhao D S, Zhang S M, Zhu J J, Zhao D G, Duan L H, Zhang B S, Yang H 2007 *J. Semiconductors* **28** 545 (in Chinese) [赵德胜, 张书明, 朱建军, 赵德刚, 段俐宏, 张宝顺, 杨辉 2007 半导体学报 **28** 545]
- [11] Guo D B, Liang M, Fan M N, Shi H W, Liu Z Q, Wang G H, Wang L C 2007 *Chinese Journal of Semiconductors* **28** 1811 (in Chinese) [郭德博, 梁萌, 范曼宁, 师宏伟, 刘志强, 王国宏, 王良臣 2007 半导体学报 **28** 1811]
- [12] Chang K M, Chu J Y, Cheng C C 2005 *Solid-State Electronics* **49** 1381

The effect of ITO annealing on electrical characteristic of GaN based LED

Liu Jian-Peng Zhu Yan-Xu[†] Guo Wei-Ling Yan Wei-Wei Wu Guo-Qing

(Beijing Optoelectronic Technology Laboratory, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 7 March 2012; revised manuscript received 13 April 2012)

Abstract

In the recent years, more and more light-emitting diodes use indium tin oxide (ITO) as the current spreading layer. But if there is not any treatment, the electrical properties of light emitting diode are very poor. So to get excellent electrical properties of light emitting diode, annealing is an effective method to improve the electrical properties of light emitting diode using indium tin oxide as the current spreading layer. However, the annealing time and temperature can affect the electrical property of light emitting diode individually. In order to investigate this problem, we measured the series resistance and ideality factor of the light emitting diode got under different annealing time and annealing temperature. According to the model proposed by Jay M. Shah, we can infer the characteristics of indium tin oxide and P-type GaN contact. The results showed that: the electrical properties of the light-emitting diode can reach an excellent value with increasing annealing temperature and time, and if continuing to increase in temperature or time, it can lead to a decline in light-emitting diode electrical properties. It is very helpful to optimize the annealing temperature and time and manufacture excellent electrical properties of devices.

Keywords: ITO, annealed, ideality factors, series resistance

PACS: 73.61.Ey, 73.40.-c, 71.20.Mq, 85.30.-z

[†] E-mail: zhuyx@bjut.edu.cn