材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022111104

Ag/p-GaN 欧姆接触的图形化及表面处理工艺研究

殷 杰，潘 赛，周玉刚*，张 荣，郑有炓

（南京大学 电子科学与工程学院 江苏省光电信息功能材料重点实验室，南京 210023）

摘 要： 研究了 Ag/p-GaN 欧姆接触的工艺，得到较为优化的工艺方法并应用于器件制备。分别采用直接剥离 Ag、氧等离子体去底胶后剥离 Ag 和湿法腐蚀 Ag 三种工艺制备 Ag 图形，对比了三种工艺样品的粘附性及接触电性，发现直接剥离 Ag 工艺存在 Ag 脱落问题，去底胶后剥离 Ag 工艺无法形成欧姆接触，而腐蚀后退火的样品则可以实现较好的粘附和较佳电性；通过 XPS 分析了不同工艺对接触特性影响的机理。进一步，对比优化了 Ag 蒸发前表面化学处理工艺，结果表明酸性溶液处理或碱性溶液处理可以有效降低欧姆接触电阻率，酸性溶液处理略优。优化后的欧姆接触工艺可应用于可见光及深紫外 LED 器件制备，器件电学性能如下：在 40 A/cm^2 电流密度下，蓝色发光二极管电压为 2.95 V，紫外发光二极管电压为 6.01 V。

关键词： Ag；p-GaN；欧姆接触；发光二极管

中图分类号： TN364.2 **文章编号：** 1001－5868(2023)05－0694－05

Research on Patterning and Surface Treatment Process of Ag/p-GaN Ohmic Contact

YIN Jie, PAN Sai, ZHOU Yugang, ZHANG Rong, ZHENG Youdou

(School of Electronic Science and Engin., Nanjing University, Nanjing 210023, CHN)

Abstract: The influences of the process conditions on Ag/p-GaN ohmic contact have been studied. An optimized process was obtained and applied in the fabrication of devices. Ag patterns were prepared by three kinds of processes: direct lift-off, lift-off after an oxygen plasma treatment, and wet etching. The adhesive and electrical properties of the samples which were fabricated by the three kinds of processes were compared. It was found that the Ag layer is easy to peel off after direct lift-off process, and the ohmic contact could not be formed after an oxygen plasma treatment. In contrast, the wet-etch samples showed better adhesion and electrical properties after annealing. The mechanism of the influences of different processes on the contact performances were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy. Furtherly, surface chemical treatments before Ag deposition were compared and optimized. The results showed that acidic or alkaline solution treatment could effectively reduce ohmic contact resistivity, and the effect of acidic solution treatment was slightly better. The optimized ohmic contact process can be applied to fabricate the visible light and deep ultraviolet (DUV) LED devices. At 40 A/cm^2 current, the voltages of the fabricated blue LEDs and DUV LEDs were 2.95 and 6.01 V, respectively.

Key words: Ag; p-GaN; ohmic contact; light emitting diode

收稿日期：2022－11－11.

基金项目：国家重点研发计划项目(2021YFB3601000，2021YFB3601001)；江苏省重点研发计划产业前瞻与关键核心技术项目(BE2022070-4).

* **通信作者：**周玉刚 **E-mail:** ygzhou@nju.edu.cn

0　引言

GaN 基半导体在光电子器件领域有着广泛的应用。蓝绿光及白光 LED 已经商业化，广泛地应用于通用照明、景观照明、显示屏、背光源等；近紫外 LED 也成功应用于紫外固化、曝光等领域。近年来，AlGaN 基深紫外 LED 由于在消毒杀菌方面得到初步应用，其器件性能持续提升而备受关注[1-2]。GaN 基 Micro-LED 被认为是下一代显示技术，是当前的研究热点。

金属-半导体接触对上述器件的光输出功率、光提取效率、可靠性[3]有重要影响。采用 Ti/Al 可以较容易地实现 n-GaN 上低电阻欧姆接触[4]。各种金属，如 Ni[5]，Pd[6]，Rh[7]和 Ag，被用于形成 p 型接触。其中，Ag 因其在可见光波长范围内的高反射率而更具吸引力。尽管 Ag 在深紫外波段具有较强的吸收率，但 Ag 薄膜在退火后易形成 Ag 纳米点结构，在覆盖上反射金属或者透明导电层后，可以形成较好的欧姆接触并且吸收较低，因此 Ag 基 p 区欧姆接触在深紫外 LED 中也得到采用[8-9]。

我们先前通过优化退火条件，已成功实现了基于 Ag 基 p-GaN 欧姆接触蓝光和紫外 LED，以及高波长选择性的紫外探测器等多种器件[9-11]。同时也发现，尽管 Ag 与 p-GaN 可以形成低至约 10^{-4} Ω·cm^2 的接触电阻率，但工艺条件会影响接触电阻率及 Ag 图形的完整性。由于 Ag 与 p-GaN 的粘附性较差，其工艺实现存在一定的困难，良率偏低，这不利于该工艺的产业化应用。同时，表面处理条件对 Ag 基 p-GaN 欧姆接触电阻有影响，也需要进一步优化。一些研究者报道了在 Ag 和 p-GaN 之间增加 Ni 等粘附金属层或采用其他接触方案来解决这些问题[11-12]，然而，插入粘附金属层会显著降低 Ag 的反射率，或者不如单层 Ag 一样易于形成纳米点，不利于实现高反射或者高透射的电极。因此，需要进一步探索能改善 Ag 基 p-GaN 欧姆接触的粘附性和接触电阻的工艺条件，以实现高良率的高质量无插入粘附金属层的 Ag 基 p-GaN 欧姆接触。

本文分别采用了直接剥离、去底胶剥离与湿法腐蚀工艺来制备 Ag 图案，并研究了不同工艺方法实现 Ag 基欧姆接触的特性。通过 X 射线光电子谱(XPS)研究了其机理，并对比了其退火前后的接触粘附性。研究发现，腐蚀后退火的样品可以实现较好的粘附和较佳电性。此外，还讨论了不同化学处理对 Ag 和 p-GaN 之间的接触特性的影响。经过优化后的欧姆接触工艺可应用于可见光及深紫外 LED 器件的制备。

1　实验过程

首先，采用金属有机化合物化学气相沉积(MOCVD)方法在 2 inch(0001)蓝宝石(Al_2O_3)衬底上生长 2.5 μm 厚的非故意掺杂 GaN 缓冲层；随后生长 1.8 μm 厚的 Mg 掺杂 p-GaN 层，掺杂浓度约为 8×10^{18} cm^{-3}。在采用化学方法进行表面处理之前，所有的样品分别在丙酮和乙醇中超声清洗 5 min，然后用去离子水冲洗。

腐蚀和剥离工艺分别用于 Ag 的图形化。Ag 腐蚀工艺是指蒸发 Ag 薄膜后，通过光刻工艺在 Ag 薄膜上形成光刻胶图案，以此作为掩膜腐蚀 Ag。Ag 剥离工艺是指形成光刻胶图案，然后蒸发 Ag，最后去除光刻胶。这两种工艺各有优缺点。湿法腐蚀工艺的一个缺点是 Ag 的腐蚀液通常也会对 Al 等金属产生腐蚀。如果事先形成了含有 TiAl 结构的 n 区接触，在 p 区接触金属 Ag 的腐蚀过程中，n 区接触金属也会受到腐蚀。因此，必须严格控制工艺中的过腐蚀程度，对工艺过程控制要求较高。相比之下，Ag 剥离工艺对工艺管控的要求相对较低。然而，在实验中我们发现，Ag 在 GaN 表面的粘附性相对较差，这可能导致图形不完整。此外，光刻后的底胶残留也可能影响其粘附性。因此，我们还对比分析了等离子体处理对欧姆接触和粘附性的影响。实验中采用等离子体刻蚀设备(PE)进行氧等离子体去底胶，工艺条件为气体流量 30 cm^3/min，功率 50 W，时间 30 s。

综上，本研究对比了三种不同的工艺的粘附性，即湿法刻蚀、无去底胶工艺的 Ag 剥离(以下简称为“直接剥离”)、氧等离子体去底胶后 Ag 剥离(以下简称为“去底胶剥离”)。粘附性测试采用 3M 600 型单面胶带，粘贴在三种工艺之后形成的圆形传输线模型(CTLM)图案上，压实后迅速揭开，随后在显微镜下观察图案的完整情况，并和测试前的图案进行对比。三种工艺中都采用了电子束蒸发沉积的 200 nm 厚的 Ag 薄膜。为了测量 Ag 接触电阻率，Ag 的图形为 CTLM 图案，如图 1 所示。CTLM 图案的圆环的内圆半径都为 100 μm，6 个圆环的外圆半径依次从 106 μm 递增到 136 μm。Ag 接触的退

火条件为 N_2∶O_2=10∶0.6 的气氛中，450 ℃下快速热退火 1 min。接触的 *I-V* 特性采用 Keithley 2636B 源表进行测量。为了对比分析不同图形化工艺对欧姆接触性能的影响机理，我们对样品进行了 X 射线光电子谱(XPS)分析。由于 XPS 具有一定的穿透深度，在工艺中沉积了较薄的 Ag(5 nm)用于 XPS 实验。

本文中的 p-GaN 外延采用金属有机化合物化学气相沉积(MOCVD)方法生长。首先，在 2 英寸(0001)蓝宝石(Al_2O_3)衬底上生长了 2.5 μm 厚的非故意掺杂 GaN 缓冲层，随后生长了 1.8 μm 厚的 Mg 掺杂 p-GaN 层，其中 p-GaN 层中空穴掺杂浓度约为 8×10^{18} cm^{-3}。化学方法表面处理之前，所有的样品分别在丙酮和乙醇中超声清洗 5 min，然后用去离子水冲洗。

实验中进一步对比了不同化学表面处理对欧姆接触的影响。这部分样品在清洗之后分成三组：第一组没有经过任何处理，而其他两组分别在酸性溶液(HCl∶H_2O=1∶5)和碱性溶液($NH_3\cdot H_2O$∶H_2O_2∶H_2O=1∶1∶10)中浸泡 10 min。这部分样品随后采用湿法腐蚀进行 Ag 图形化。

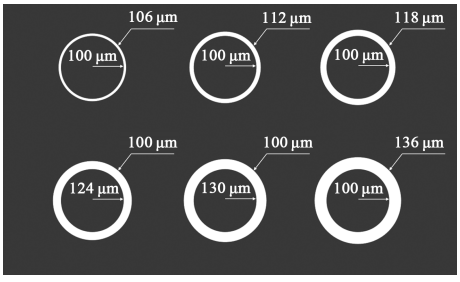


图 1 圆形传输线模型图案

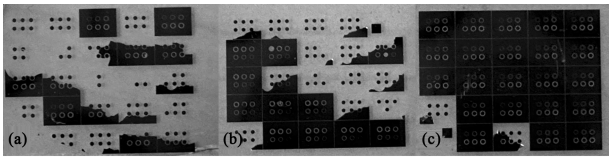
2 结果与讨论

首先对比了湿法刻蚀、直接剥离、去底胶剥离三种方法制备的 Ag 图形的完整性。每个样品上共有 24 个 CTLM 单元。在光学显微镜下估算 24 个 CTLM 单元上 Ag 覆盖面积和，将其除以版图面积，计算得到相应的完整度，结果如表 1。从表中第 1 列数据可以发现，在用胶带测试前，直接剥离样品在剥离过程中就发生了图案脱落的情况，而湿法腐蚀样品及去底胶剥离样品的完整度为 100%。这表明，由于 Ag/p-GaN 粘附性不强，剥离工艺中的超声波会导致 Ag/p-GaN 界面处剥离。去底胶可以改善剥离工艺中 Ag 的粘附性，这可能是由于氧等离子体去底胶工艺中去除了底胶，同时等离子刻蚀作用使表面粗糙化，从而增强了 Ag 的粘附性[13]。

随后对上述图形进行了粘附性测试，撕胶带后得到其完整性，结果如表 1 第 2 列数据所示。图 2 展示了未退火样品在经过 3M 胶带粘附性测试后的完整性情况。可以观察到，在撕胶带后，剥离样品的完整度进一步下降，而去底胶剥离样品完整性最差，湿法腐蚀样品完整性相对较好，但仍然存在一定的 Ag 脱落。去底胶剥离样品的脱落严重，分析认为虽然去底胶有利于改善粘附的均匀性，但由于氧表面等离子体处理导致 GaN 表面氧化，产生了 Ga_2O_3[14]，使 Ag 与 GaN 表面的粘附强度降低，从而在撕胶带的作用力下出现更大面积的脱落。

表 1 不同工艺下退火前 Ag 与 p-GaN 间完整度的粘附性测试结果

工艺	粘附测试前	粘附测试后
直接剥离	82%	52%
去底胶剥离	100%	33%
湿法刻蚀	100%	93%



(a) O 等离子体剥离工艺 (b) 无等离子体剥离工艺 (c) 湿法刻蚀工艺

图 2 未退火样品撕胶带后完整性测试结果

接下来，对湿法刻蚀、直接剥离、去底胶剥离三种方法制备的 Ag 图形进行退火，然后测试它们的粘附性和欧姆接触特性。图 3 所示为湿法腐蚀、直接剥离、去底胶剥离三种方法制备的 Ag 图形在退火前后的 *I-V* 特性。直接剥离样品和腐蚀样品在退火前后 *I-V* 特性都是线性的，而去底胶剥离样品在退火前后的接触特性都表现为非欧姆特性。

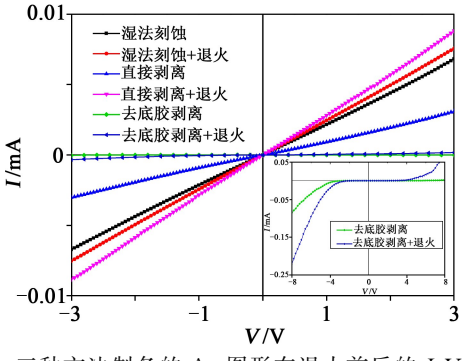


图 3 三种方法制备的 Ag 图形在退火前后的 *I-V* 特性

为了分析其背后的机理，我们测量了三组样品退火前后 Ga 3d 和 O 1s 的 XPS 能谱。

图 4 所示为 Ga 3d 电子束缚能。可见，湿法腐蚀和直接剥离样品的 Ga 3d 电子束缚能峰值相差不大，退火前后 Ga 3d 电子束缚能峰值变化也不大。退火前去底胶剥离样品的 Ga 3d 电子束缚能较另外两个样品高约 2.5 eV。去底胶剥离样品退火后的 Ga 3d 电子束缚能比退火前降低了约 0.7 eV，但仍然比其他两组样品退火后高约 1.6 eV。Ga 3d 电子束缚能的增加意味着 GaN 表面的费米能级向导带移动，导致表面空穴浓度降低，p 接触势垒高度增加，导致非欧姆接触的形成。以上现象可能是由于氧等离子处理在 p-GaN 表面引入了氧掺杂和缺陷，而氧掺杂和缺陷通常充当施主杂质，导致空穴浓度降低，甚至表面形成 n 型，从而形成了非欧姆接触。

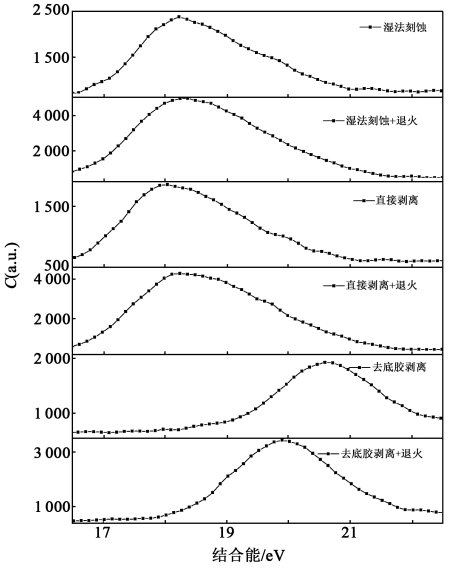


图 4　三种方法制备的 Ag 图形在退火前后的 Ga 3d XPS 谱

图 5 所示为 O 1s 电子束缚能。O 1s 峰可以分解为 Ga—O 峰和 Ag—O 峰。退火后湿法腐蚀和直接剥离样品的 Ga—O 峰强度增加较为明显，从而导致 O 1s 结合能峰值明显变大。由于 GaN 表面处 Ga 与 O 的结合有利于 Ga 空位的形成，空穴浓度提高有利于形成欧姆接触。去底胶剥离样品退火后 Ga—O 峰没有明显增加，O 1s 结合能变化不明显。氧等离子处理导致 GaN 表面的 Ga 氧化。由于在 Ag 蒸发前的 GaN 表面 Ga 的氧化，不利于退火后形成 Ga 空位；同时，由于 O 为施主型杂质。以上两个因素都不利于欧姆接触的形成。

综上，三组样品中直接剥离工艺存在 Ag 脱落问题，去底胶剥离样品无法形成欧姆接触，仅湿法腐蚀工艺能够保证图形完整且欧姆接触特性良好。但由于退火前湿法腐蚀样品在粘附性测试后仍然存在部分脱落，因此进一步测试了其退火后的粘附性。图 6 为湿法腐蚀样品退火后粘附测试后的外观，可以看到退火后没有 Ag 脱落情况发生。这表明 Ag 退火后粘附性有较大改善，从而有利于后续工艺的良率和样品可靠性的提高。

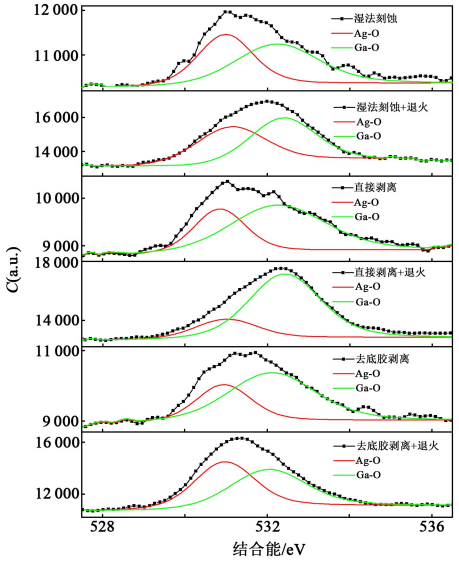


图 5　三组样品退火前后的 O 1s XPS 能谱

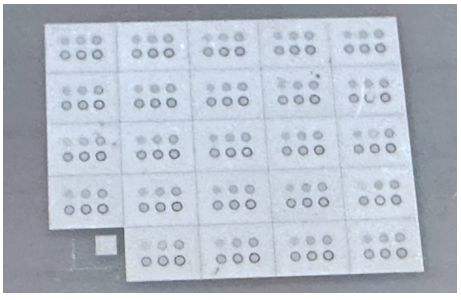


图 6　湿法腐蚀 Ag 工艺的样品粘附性测试结果

为了进一步优化接触电阻率，对比研究了 Ag 蒸发前不同表面化学处理对欧姆接触电阻的影响，结果如表 2 所示。结果表明，酸性溶液处理和碱性溶液处理的样品的欧姆接触电阻率明显好于未处理样品。酸性溶液处理的效果比碱性溶液处理的效果略好，这可能是由于 HCl 对 GaN 表面的腐蚀作用更强，更有利于露出新鲜的 GaN 表面，从而减少表面缺陷导致的施主掺杂。

我们采用了以上酸处理表面结合湿法刻蚀工艺形成 Ag/p-GaN 接触，成功制备了峰值波长分别为 445 nm 的蓝色发光二极管和 272 nm 的紫外发光二极管，它们的 J-V 特性如图 7 所示。在电流密度为 40 A/cm^2 时，紫外发光二极管和蓝色发光二极管的电压分别为 6.01 和 2.95 V。这表明，采用此工艺制备的发光二极管具有良好的电学特性。

表 2 不同表面处理 Ag/p-GaN 接触退火前后的接触电阻率

样品	处理方法	退火情况	$\rho_c/(\Omega\cdot cm^2)$
1	未处理	退火前	3.12×10^{-3}
2	未处理	退火后	9.41×10^{-4}
3	HCl (1∶5)	退火前	2.17×10^{-3}
4	HCl (1∶5)	退火后	6.14×10^{-4}
5	$NH_3\cdot H_2O+H_2O_2$(1∶1∶10)	退火前	2.22×10^{-3}
6	$NH_3\cdot H_2O+H_2O_2$(1∶1∶10)	退火后	6.99×10^{-4}

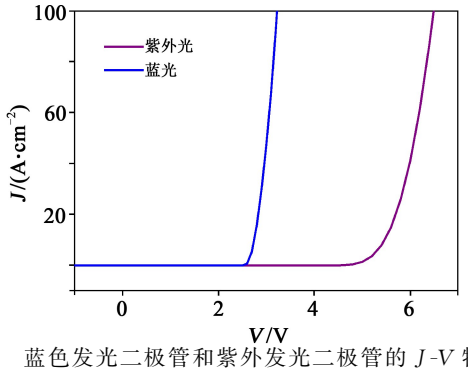


图 7 蓝色发光二极管和紫外发光二极管的 J-V 特性

3 结论

分别采用直接剥离 Ag、氧等离子体去底胶后剥离 Ag 和湿法腐蚀 Ag 三种工艺制备 Ag 图形，对比研究了三种工艺样品的粘附性和接触电性，发现采用直接剥离 Ag 工艺制备的欧姆接触存在 Ag 脱落问题，去底胶后剥离 Ag 工艺无法形成欧姆接触，而腐蚀后退火的样品则可以实现较好的粘附和较佳电性；采用 XPS 分析了不同工艺对接触特性的影响机理。进一步，对比优化了 Ag 蒸发前表面化学处理工艺，结果表明酸性溶液处理或碱性溶液均可以有效降低欧姆接触电阻率，酸性溶液处理略优。将优化后的欧姆接触工艺应用于可见光及深紫外 LED 器件的制备，器件电学性能如下：在 40 A/cm^2 电流密度下，蓝色发光二极管电压为 2.95 V，紫外发光二极管电压为 6.01 V。

参考文献：

[1] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes[J]. Appl. Phys. Lett., 1994, 64: 1687-1689.

[2] Nakamura S, Senoh M, Iwasa N, et al. Superbright green InGaN single-quantum-well-structure light-emitting diodes [J]. Jap. J. of Appl. Phys., 1995, 34: L1332-L1335.

[3] Pearton S J, Zolper J C, Shul R J, et al. GaN: Processing, defects, and devices[J]. J. of Appl. Phys., 1999, 86: 1-78.

[4] Luther B P, Mohney S E, Jackson T N, et al. Investigation of the mechanism for ohmic contact formation in Al and Ti/Al contacts ton-type GaN[J]. Appl. Phys. Lett., 1997, 70: 57-59.

[5] Tseng C L, Youh M J, Moore G P, et al. Mechanism for the increased light transmission through Ni/Au/ZnO contacts on p-GaN for high power optoelectronic devices[J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 83(18): 3677-3679.

[6] Cho H K, Hossain T, Bae J W, et al. Characterization of Pd/Ni/Au ohmic contacts on p-GaN[J]. Solid-State Electron., 2005, 49: 774-778.

[7] Song J O, Leem D S, Kwak J S, et al. High-quality nonalloyed rhodium-based ohmic contacts to p-type GaN[J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 83: 2372-2374.

[8] Zhang N, Xu F J, Lang J, et al. Improved light extraction efficiency of AlGaN deep-ultraviolet light emitting diodes combining Ag-nanodots/Al reflective electrode with highly transparent p-type layer[J]. Opt. Express, 2021, 29: 2394-2401.

[9] Chen W, Zhou Y, Yu X, et al. The effect of the original thickness of Ag in the graphene-Ag nanodots transparent conductive layer on the electrical and optical properties of GaN-based UV-LEDs[J]. IEEE Trans. on Electron Devices, 2018, 65: 3803-3808.

[10] 梁志斌，张齐轩，许朝军，等. 基于银纳米薄膜欧姆接触的高波长选择性紫外探测器研究[J]. 半导体光电，2020，41(1)：64-67.
Liang Zhibin, Zhang Qixuan, Xu Chaojun, et al. High wavelength-selective ultraviolet detector based on Ag-nanofilm ohmic contact[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2020, 41(1): 64-67.

[11] Pan S, Lu Y, Liang Z, et al. Optimization of annealing conditions for Ag/p-GaN ohmic contacts[J]. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process, 2021, 127: 870.

[12] Lin N M, Shei S C, Chang S J. Investigation of Ni/Ag contact to p-GaN with an O_2 plasma treatment and its application to GaN-based LEDs[J]. Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science, 2012, 209: 1568-1574.

[13] 吕 玲，龚 欣，郝 跃. 感应耦合等离子体刻蚀 p-GaN 的表面特性[J]. 物理学报，2008，57(2)：1128-1132.
Lü Ling, Gong Xin, Hao Yue. Properties of p-type GaN etched by inductively coupled plasma and their improvement[J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(2): 1128-1132.

[14] Pal S, Mahapatra R, Ray S K, et al. Microwave plasma oxidation of gallium nitride[J]. Thin Solid Films, 2003, 425: 20-23.

作者简介：

殷 杰(1998—)，男，硕士生，主要从事 GaN 基光电器件方面的研究；

周玉刚(1975—)，男，博士，教授，主要研究方向包括 GaN 基半导体材料与器件、深紫外 LED 与 Micro-LED，以及光电器件系统集成与可靠性。