

УДК 621.315.592

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ КОНТАКТОВ ИЗ ПЛЕНКИ ИТО ДЛЯ СВЕТОДИОДОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ГАЛЛИЯ

© 2013 г. К. Д. Ванюхин, Р. В. Захарченко, Н. И. Каргин, Л. А. Сейдман
ИФЯЭ НИЯУ «МИФИ»

Исследованы свойства пленок ИТО, полученных электронно-лучевым испарением в широком диапазоне режимов: давление кислорода составляло от $5 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-2}$ Па, скорость испарения 0,075—0,4 нм/с. Испарение проведено из гранул размером 3—6 мм, состоящих из смеси стехиометрических оксидов индия и олова в соотношении 9 : 1. Скорость нанесения поддерживали постоянной с помощью кварцевого датчика скорости нанесения и толщины пленки. Испарение останавливалось по достижении заданной толщины пленки 200 нм. После нанесения пленки проведен отжиг образцов в течение 30 с в среде азота или воздуха при температуре 300—700 °С. Изучение свойств полученных пленок проведено с целью выбора оптимальных условий нанесения и последующего отжига. Полученные в оптимальных условиях пленки ИТО были успешно использованы в структурах светодиодов в качестве прозрачных проводящих контактов в светодиодах на основе GaN.

Ключевые слова: пленки оксидов индия и олова, прозрачные и омические контакты, светодиоды, нитрид галлия, электронно-лучевое испарение, термический отжиг.

Введение

Смесь из стехиометрических оксидов индия и олова (ИТО) представляет собой широкозонный полупроводник *n*-типа проводимости с низким электрическим сопротивлением $(5—10) \cdot 10^{-4}$ Ом·см. Благодаря этим своим свойствам пленки ИТО создают омический контакт к *p*-GaN и обеспечивают хорошее растекание электрического тока по площади окна контакта. Поэтому их широко применяют в качестве прозрачных контактов в светодиодах на основе GaN [1—7]. Для получения прозрачных и проводящих пленок ИТО используют в основном два способа нанесения: магнетронное распыление и электронно-лучевое испарение. В работах [1, 8] было показано, что магнетронное распыление создает дефекты кристаллической структуры в подложке, существенно повышающие контактное сопротивление. Напротив, пленки, полученные электронно-лучевым испарением, не портили поверхность полупроводника, но после нанесения были непрозрачны и имели высокое удельное сопротивление [1, 2, 8].

В работах [1, 8—11] установили, что непрозрачность пленок ИТО после их нанесения электронным лучом на ненагретые подложки связана с двумя факторами. Во-первых, с их аморфной структурой, которая превращается в поликристаллическую после отжига,

как это показал анализ рентгенограмм отожженных образцов [1]. Во-вторых, в работах [10, 12—15] пришли к выводу, что непрозрачность пленок ИТО после их нанесения связана и с образованием дефицита кислорода в пленке из-за разложения оксидов при их испарении на субоксиды и кислород. В пленке были даже обнаружены частицы металлического индия [10, 12]. Компенсировать этот дефицит пытались с помощью последующего отжига пленок в среде, содержащей кислород. Однако его оптимальные условия (температура, атмосфера, продолжительность), по данным разных источников, различны и часто противоречат друг другу. Например, в работах [4, 5, 13] использовали отжиг в азоте, а в работах [10, 14—17] — отжиг в кислороде или на воздухе. В работах [4—6] применяли кратковременный отжиг (несколько минут) при высоких температурах 550—600 °С, а в работах [10, 11, 14—17] — длительный (десять минут или несколько часов) при сравнительно низких температурах 200—350 °С. Эти противоречивые данные были получены на различных установках для нанесения пленок и их термообработки. Поэтому трудно сопоставлять режимы. Кроме того, существуют и отдельные технологические особенности используемых процессов, одна из которых — испарение ИТО в вакууме [5, 6, 9, 11] или с напуском кислорода в камеру [4, 13—17].

Ниже рассмотрены различные технологические режимы формирования прозрачных проводящих пленок ITO, прослежена взаимосвязь их с параметрами пленок после термообработки и проведена оптимизация режимов их термообработки после нанесения с целью использования в качестве контактов к областям GaN *p*-типа проводимости в светодиодах.

Образцы и методы исследования

Нанесение тонких пленок ITO проводили методом электронно-лучевого испарения, позволяющим исключить негативное воздействие плазмы на кристаллическую структуру полупроводника. Нанесение слоя ITO осуществляли в установке Kurt J. Lesker PVD 250. Испарение вели электронным лучом из гранул размером 3—6 мм, состоящих из смеси стехиометрических оксидов индия и олова в соотношении 9 : 1. Расстояние от испарителя до подложек — 520 мм. Скорость нанесения поддерживали постоянной с помощью кварцевого датчика скорости нанесения и толщины пленки. Испарение останавливали по достижении заданной толщины пленки (200 нм), наиболее часто используемой в светодиодах.

После нанесения пленок ITO следовало формирование нужного рисунка контакта с помощью технологии обратной фотолитографии (техника lift-off), использующей двухслойную фоторезистивную маску. Поэтому нагрев подложек во время нанесения пленки не применяли. После формирования заданного рисунка следовал кратковременный (как правило, 30 с) термический отжиг при различной температуре 100—700 °С. Отжиг проводили при атмосферном давлении в печи RTP-600 в среде азота или воздуха.

В качестве подложек использовали стандартные покровные стекла размером 15 × 15 мм² толщиной 0,17 мм. Перед загрузкой в вакуумную камеру стекла подвергали стандартным процедурам отмывки. Кроме них, в качестве подложек использовали сапфировые пластины диаметром 50,8 мм с гетероструктурами на основе GaN (рис. 1), на которых предварительно формировали контакты к *n*-области GaN в виде четырехслойной металлизации Ti(20 нм)/Al(120 нм)/Ni(55 нм)/Au(45 нм), технология получения которой хорошо известна [7]. Непосредственно перед напылением системы металлизации или слоя ITO проводили химическую обработку в растворе HCl : HNO₃ (3 : 1) в течение 10 мин для удаления оксидов с поверхности *p*-GaN.

Кроме того, для сравнения были изготовлены светодиодные структуры, в которых вместо контактов ITO применяли контакты из двухслойного покрытия никель—золото толщиной 60 и 600 нм соответственно.

Толщину пленок измеряли на профилометре DektalXT Stylus Profiling System производства фир-

мы Bruker Nano GmbH (Германия), а их поверхностное сопротивление — на четырехзондовой установке RMS-EL. Оптическое пропускание пленок на стеклянной подложке измеряли на спектрофотометре СФ-26. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) контактов оценивали на установке Agilent B1500A.

Результаты и их обсуждение

При электронно-лучевом испарении металлов давление в вакуумной камере установки обычно понижается из-за поглощающего (геттерирующего) действия растущей пленки. В противоположность этому при испарении стехиометрических гранул ITO давление в вакуумной камере возрастало от 5 · 10⁻⁴ до ~2,7 · 10⁻³ Па за счет разложения молекул оксидов на субоксиды и свободный кислород. Из-за этого формирующаяся пленка содержала субоксиды индия и олова и имела дефицит кислорода. Поэтому полученные в первой серии экспериментов пленки ITO после нанесения без напуска кислорода были непрозрачные с высоким поверхностным электрическим сопротивлением 990 Ом/□.

После отжига в течение 30 с в азоте при 200 °С их электрическое сопротивление упало на два порядка (табл. 1). Как показано в работах [1, 8, 9, 11, 13, 14], это связано с тем, что нанесенные на ненагретые подложки пленки аморфны, и только отжиг при температуре выше 200 °С приводил к кристаллизации пленок, сопровождавшейся резким падением их электрического сопротивления. При дальнейшем повышении температуры отжига до 300 °С происходит рост размеров кристаллитов и увеличение концентрации вакансий в пленке, расположенных по границам зерен [8].

Тем не менее после отжига в азоте пленка оставалась непрозрачной из-за нескомпенсированного дефицита кислорода. Поэтому следующие отжижки пленок в течение 30 с проводили в среде воздуха (см. табл. 1). После отжига в воздухе также произошло резкое падение электрического сопротивления пленок. У пленок, отожженных в воздухе, кислородные вакансии в пленке заполняются атомами кислорода, что снижает концентрацию свободных носителей заряда [8]. Поэтому их сопротивление выше, чем у пленок, отожженных в азоте.

<i>p</i> -GaN (Mg) 0,12 мкм
<i>p</i> -AlGaIn (Mg) 0,03 мкм
Система InGaIn/GaN МКЯ 0,07 мкм
<i>n</i> -GaN (Si) 3 мкм
GaN 1 мкм
Сапфир 430 мкм

Рис. 1. Структура подложки для светодиодов на основе GaN

Таблица 1

**Параметры пленок ИТО, нанесенных
без напуска кислорода, после их отжига**

Температура отжига, °С	Электрическое сопротивление, Ом/□		Внешний вид пленки после отжига на воздухе
	Отжиг в азоте	Отжиг на воздухе	
Без отжига	990	990	Непрозрачная
100	960	—	То же
200	7,6	—	— « —
300	6,8	—	— « —
400	6,9	16	— « —
450		18	— « —
500	8,25	27	Частично прозрачная
550		39	Почти прозрачная
600	10,1	30	Прозрачная

У пленок, отожженных в воздухе при температуре 400 °С, начались изменения цвета поверхности пленки. Но частично прозрачной пленка стала только после отжига при 550 °С, а совершенно прозрачной — после отжига при 600 °С (ее пропускание показано на рис. 2, кривая 1). Таким образом, оптическое пропускание образцов пленок ИТО после отжига в воздухе растет с ростом температуры отжига, что соответствует результатам работ [9, 13, 14].

Во второй серии экспериментов для снижения дефицита кислорода в получаемых пленках провели их нанесение с напуском в вакуумную камеру кислорода до давления $4 \cdot 10^{-2}$ Па. Это давление близко к предельно допустимому давлению для безопасной работы электронно-лучевого испарителя. Результаты отжига пленок ИТО, полученных с напуском

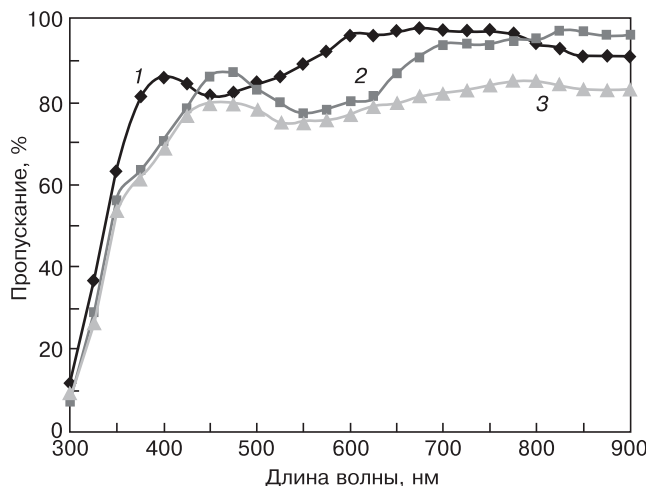


Рис. 2. Относительное пропускание образцов пленок ИТО, полученных в различных режимах нанесения и последующего отжига в воздухе:
1 — без напуска кислорода, после отжига 30 с при 600 °С;
2 — с напуском кислорода, после отжига 30 с при 600 °С;
3 — без напуска кислорода, после отжига 2 ч при 450 °С

кислорода, после их отжига в течение 30 с в азоте и воздухе, приведены в табл. 2.

У полученных с напуском кислорода пленок уже при температуре отжига 300 °С произошло резкое падение сопротивления пленки при отжиге как в азоте, так и на воздухе (табл. 2). При дальнейшем повышении температуры отжига поверхностное сопротивление медленно нарастает (см. табл. 2), как и у пленок, нанесенных без напуска кислорода (см. табл. 1). Кроме того, при отжиге в азоте сопротивление также падает значительно сильнее, чем при отжиге в воздухе, что согласуется с результатами работ [8, 14].

Таблица 2

**Параметры пленок ИТО, нанесенных
с напуском кислорода, после их отжига**

Температура отжига, °С	Электрическое сопротивление, Ом/□		Внешний вид пленки после отжига на воздухе
	Отжиг в азоте	Отжиг на воздухе	
Без отжига	1450	1450	Непрозрачная
100	1240	1200	То же
200	586	532	— « —
300	10	19,5	— « —
400	7,0	31,7	Частично прозрачная
500	7,3	39	Почти прозрачная
600	8,65	80	Прозрачная
700	10,1	—	—

Считали, что пленки, полученные с напуском кислорода, будут становиться прозрачными при термообработке даже в азоте, как это происходило в работах [3, 4, 13]. Однако это не подтвердилось. Эксперимент показал, что такие пленки, отожженные в азоте, оставались непрозрачными, вплоть до максимальной температуры отжига 700 °С. В то же время пленки, отожженные на воздухе, стали частично пропускающими свет уже при 400 °С, почти прозрачными при 500 °С, и совсем прозрачными при 600 °С (рис. 3, кривая 2). Отличие от результатов работ [3, 4, 13] объясняется, по-видимому, тем, что в них нанесение пленок проводили на нагретые до 300—350 °С подложки, на которых сразу формировались поликристаллические пленки.

Для дальнейшего снижения дефицита кислорода в пленках провели третью серию экспериментов, в которой их нанесение осуществляли не только с напуском в вакуумную камеру кислорода до давления $4 \cdot 10^{-2}$ Па, но и при существенно сниженной скорости нанесения пленки — 0,075 нм/с. Результаты термообработки таких пленок приведены в табл. 3.

У полученных с напуском кислорода и с низкой скоростью пленок после отжига при температуре

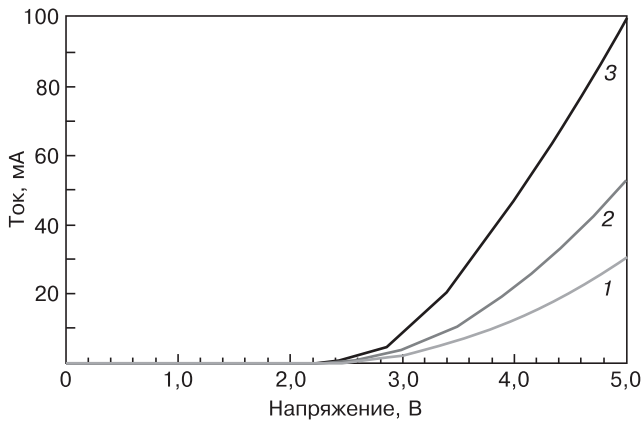


Рис. 3. ВАХ светодиодной структуры с контактом из пленки ITO (без его металлизации) после отжига на воздухе при различных температурах T , °C: 1 — 550; 2 — 600; 3 — 650

Таблица 3

Параметры пленок ITO, полученных с напуском кислорода и пониженной скоростью нанесения, после их отжига

Температура отжига, °C	Электрическое сопротивление, Ом/□		Внешний вид пленки после отжига на воздухе
	Отжиг в азоте	Отжиг на воздухе	
Без отжига	53300	53300	
400	9,7	50	Частично прозрачная
450	11	48	Почти прозрачная
500	13	66	То же
550	15	117	Прозрачная
600	20	—	—

400 °C произошло резкое падение сопротивления пленок (см. табл. 3), даже более сильное, чем в предыдущих случаях (см. табл. 2). Здесь при отжиге в азоте сопротивление также падает значительно сильнее, чем при отжиге на воздухе.

На рис. 2 показано относительное пропускание полученных пленок в оптическом диапазоне, т. е. отношение пропускания стеклянной пластины с пленкой к пропусканию ее без пленки. Оно достаточно высокое, соответствующее требованиям к прозрачному контакту светодиода на основе GaN. Из рис. 2 видно, что при толщине полученных пленок 200 нм поглощение в них невысокое, а потери пропускания связаны с отражением света от новых границ раздела пленка—воздух и пленка—стекло.

Во всех трех описанных выше экспериментах пленки ITO становились прозрачными только при термообработке на воздухе. Причем пленки, полученные с напуском кислорода и пониженной скоростью нанесения, содержали изначально, как и ожидалось, больше кислорода, из-за чего они становились прозрачными после отжига на воздухе при

более низкой температуре, но имели более высокое поверхностное сопротивление, чем пленки в предыдущих экспериментах.

Как видно из табл. 1—3, во время отжига на воздухе при определенных температурах в пленке был скомпенсирован образовавшийся при ее нанесении дефицит кислорода. Доокисление пленки при отжиге на воздухе идет благодаря диффузии послойно, начиная с поверхности, что проявляется сначала в изменении цвета поверхности пленки. Факт диффузии кислорода в пленку ITO подтвержден в работе [10], где наблюдали диффузию кислорода в пленку ITO и обратный процесс — выход кислорода из пленки при ее отжиге в вакууме.

Если рассматривать доокисление пленки как диффузионный процесс, то в проведенных экспериментах за 30 с пленка не успевала окислиться при температуре 550 °C и ниже. Однако и при более низких температурах (450 °C) можно достичь получения прозрачной пленки, но для этого требуется существенно более длительный отжиг. Это подтвердилось экспериментально: в рассматриваемом случае на это потребовалось ~2 ч (см. рис. 2). Это хорошо согласуется с результатами, полученными в других работах, в которых режим отжига мог варьироваться в широких пределах — от кратковременного отжига при высоких температурах [3—6] до низкотемпературного отжига в течение длительного времени: до 1000 мин при 125—165 °C [11] и 30—60 мин при 200—300 °C [10, 15, 16].

Полученные в настоящей работе пленки ITO имели достаточно низкое удельное электрическое сопротивление $(5,5—7,0) \cdot 10^{-4}$ Ом · см. Механизм повышения электропроводности пленки ITO в результате отжига описан в работах [8, 14], в которых установили, что на электрическое сопротивление пленок существенно влияют кислородные вакансии, являющиеся донорами, создающими в пленках свободные носители заряда — электроны. С ростом температуры отжига растет концентрация свободных электронов. При высоких температурах отжига на воздухе имеет место обратная тенденция: сопротивление растет с повышением температуры отжига из-за того, что больше атомов кислорода диффундируют по границам зерен, заполняя вакансии, что снижает концентрацию свободных носителей заряда [8].

Таким образом, полученные авторами результаты, в отличие от результатов работ [1, 2], показали, что среда, в которой проводят отжиг, существенно влияет на свойства пленок. Отличие результатов, по-видимому, связано с тем, что нанесение осуществляли на ненагретую подложку, а в работах [1, 2] — на нагретые до 350—450 °C, благодаря чему пленки росли сразу же поликристаллическими, и затем в той же вакуумной камере их обрабатывали в кислороде. Такие температуры подложки не могли быть использованы в настоящей работе, так как их не выдержали бы фоторезистивные маски, сформированные перед

нанесением пленки ИТО и используемые для последующего придания контактам ИТО заданного рисунка с помощью обратной фотолитографии.

Важно было не только получить пленки ИТО с заданными свойствами, но и сделать их пригодными для применения в конструкции светодиодов на основе GaN. В этом смысле главное — получить низкие контактные сопротивления. Качество сформированных авторами прозрачных контактов оценивали путем сравнения прямых ветвей ВАХ полученных диодных структур (см. рис. 3) с пленкой ИТО без металлического контакта к ней с ВАХ диодов с контактами из двухслойного покрытия никель—золото, как это делалось в работе [4].

Как видно из рис. 3, ток растет экспоненциально с ростом напряжения. При одинаковом прямом токе через диодную структуру, равном 20 мА (плотность тока — 13,2 А/см²), напряжение на диоде составляло 4,5 В после отжига при 550 °С, 3,95 В после 600 °С и 3,4 В после 650 °С (см. рис. 3). Таким образом, чем выше температура отжига, тем меньше сопротивление полученного диода в прямом направлении.

Для получения той же плотности тока к диоду с контактами к р-области в виде двухслойной пленки никель—золото необходимо было приложить напряжение 3,4 В. То есть сравнение ВАХ изготовленных светодиодных структур с контактами из пленки ИТО с диодами с контактами из двухслойного покрытия никель—золото, показало, что их ВАХ практически одинаковы и соответствуют обычным значениям для светодиодных структур [3], что свидетельствует о достаточно низком контактном сопротивлении прозрачного проводящего контакта из пленки ИТО даже без нанесенного на него металлического электрода.

Заключение

Показано, что режим нанесения и среда, в которой осуществляют нанесение пленок ИТО электронно-лучевым методом, слабо влияют на их оптические и электрические свойства. В то же время среда, в которой проводят отжиг, его температура и длительность существенно влияют на достигаемые свойства пленок ИТО. Установлено, что отжиг в азоте снижает сопротивление пленок, но не обеспечивает получения прозрачных пленок. А заданное оптическое пропускание пленок 80—90 % достигается только отжигом в воздухе при 500—600 °С при достаточно низком удельном сопротивлении пленок $(5,5—7,0) \cdot 10^{-4}$ Ом · см.

Используя такие прозрачные и проводящие пленки ИТО в качестве контактов к р-области GaN, получены структуры светодиодов. Их ВАХ были не хуже, чем у структуры с металлическими контактами из двухслойного покрытия никель—золото

вместо ИТО. При напряжении 3,4 В плотность тока составляла 13,2 А/см², что соответствует обычным значениям для такой структуры. Это говорит о том, что данная технология создания прозрачных проводящих контактов к р-GaN пригодна для использования в производстве светодиодов.

Библиографический список

1. Марков, Л. К. Отражающий р-контакт на основе тонких пленок ИТО для флип-чип-светодиодов AlGaInN / Л. К. Марков, И. П. Смирнова, А. С. Павлюченко, Е. М. Аракчеева, М. М. Кулагина // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, № 11. – С. 1564—1569.
2. Смирнова, И. П. AlGaInN-светодиоды с прозрачным р-контактом на основе тонких пленок ИТО. / И. П. Смирнова, Л. К. Марков, А. С. Павлюченко, М. В. Кукушкин // Там же. – 2012. – Т. 46, № 3. – С. 384—388.
3. Kow-Ming Chang. Highly reliable GaN-based light-emitting diodes formed by p-In_{0,1}Ga_{0,9}N-ITO structure / Kow-Ming Chang, Jiunn-Yi Chu, Chao-Chen Cheng. // IEEE Photonics Technol. Lett. – 2004. – V. 16, N 8. – P. 1807—1809.
4. Kow-Ming Chang. Investigation of indium-tin-oxide ohmic contact to p-GaN and its application to high-brightness GaN-based light-emitting diodes. / Kow-Ming Chang, Jiunn-Yi Chu, Chao-Chen Cheng // Solid State Electron. – 2005. – V. 49. – P. 1381—1386.
5. Kim, D. W. A study of transparent indium tin oxide (ITO) contact to p-GaN / D. W. Kim, Y. J. Sung, J. W. Park, G. Y. Yeom // Thin Solid Films. – 2001. – V. 398—399. – P. 87—92.
6. Hou Wenting. Evaluation of metal/indium-tin-oxide for transparent low-resistance contacts to p-type GaN / Wenting Hou, Ch. Stark, Shi You, Liang Zhao, Theeradetch Detchprohm, Ch. Wetzel. // Appl. Optics. – 2012. – V. 51, N 23. – P. 5596—5600.
7. Кузй, Р. Электроника на основе нитрида галлия / Р. Кузй. – М.: Техносфера, 2011. – 587 с.
8. Morgan, D. V. Annealing effects on opto-electronic properties of sputtered and thermally evaporated indium-tin-oxide films / D. V. Morgan, Y. H. Aliyu, R. W. Bunco, A. Salehi // Thin Solid Films. – 1998. – V. 312. – P. 268—272.
9. Habibi, M. H. The effect of annealing on structural, optical and electrical properties of nanostructured tin doped indium oxide thin films / M. H. Habibi, N. Talebian // Acta Chim. Slov. – 2005. – V. 52. – P. 53—59.
10. Neubert, T. Investigations on oxygen diffusion in annealing processes of non-stoichiometric amorphous indium tin oxide thin films / T. Neubert, F. Neumann, K. Schiffmann, P. Willich, A. Hangleiter // Thin Solid Films. – 2006. – V. 513. – P. 319—324.
11. Paine, D. C. A study of low temperature crystallization of amorphous thin film indium-tin-oxide / D. C. Paine, T. Whitson, D. Janiac, R. Beresford, Cleve Ow Yang, B. Lewis // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 85, N 12. – P. 8446—8450.
12. Zhu, F. Investigation of annealing effects on indium tin oxide thin films by electron energy loss spectroscopy / F. Zhu, C. H. A. Huan, K. Zhang, A. T. S. Wee // Thin Solid Films. – 2000. V. 359. – P. 244—250.
13. Neng Wan. Indium tin oxide thin films for silicon-based electroluminescence devices prepared by electron beam evaporation method / Neng Wan, Tao Wang, Hongcheng Sun, Guran Chen, Lei Geng, Xinhui Gan, Sihua Guo, Jun Xu, Ling Xu, Kunji Chen // J. Non-Crystalline Solids. – 2010. – V. 356. – P. 911—916.
14. Sonia Alves Cardoso Diniz, A. The effects of various annealing regimes on the microstructure and physical properties of ITO (In₂O₃: Sn) thin films deposited by electron beam evaporation for solar energy applications / A. Sonia Alves Cardoso Diniz // Renewable Energy. – 2011. – V. 36. – P. 1153—1165.
15. Belo, G. S. A simplified reactive thermal evaporation method for indium tin oxide electrodes / G. S. Belo, B. J. P. da Silva, E. A. de Vasconcelos, W. M. de Azevedo, E. F. da Silva Jr. // Appl. Surface Sci. – 2008. – V. 255. – P. 755—757.
16. Raoufi, D. Multifractal analysis of ITO thin films prepared by electron beam deposition method / D. Raoufi, H. R. Fallah, A. Kiasatpour, A. S. H. Rozatian // Appl. Surface Sci. – 2008. – V. 254. – P. 2168—2173.
17. George, J. Electrical and optical properties of electron beam evaporated ITO thin films / J. George, C. S. Menon // Surface and Coatings Technol. – 2000. – V. 132. – P. 45—48.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ с использованием оборудования ЦКП «Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников».