

國 立 清 華 大 學

碩士論文

**p-GaN/Ni/Ag/Al 反射式歐姆電極之
光電特性與熱穩定性研究**

所 別：材料科學與工程研究所

學號姓名：9631564 楊承勸

指導教授：黃倉秀 博士

中 華 民 國 九 十 八 年 六 月

摘要

本論文以電子槍蒸鍍系統製備 p-GaN 的反射式歐姆電極 Ni(10nm)/Ag(200nm) 、 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm) 、 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm) 、 Ni(2nm)/Ag(150nm) 、 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm) 、 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm) 、 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)等七組試片，旨在研究 Ni/Ag/Al 薄膜厚度、Al 膜層的添加以及爐管與快速退火爐兩種退火條件，對於 Ni/Ag/Al 反射式歐姆電極光電特性的影響。探討內容包含反射式歐姆電極的光反射率、金屬薄膜片電阻與特徵接觸電阻，以及各性質之熱穩定性，並使用掃描式電子顯微鏡觀察試片表面樣貌，分析 Ni/Ag 厚度與 Al 薄膜的添加對於抑制退火後 Ag 薄膜凝聚的效果。研究結果顯示，退火以後 Ni/Ag 會發生劇烈凝聚現象，使得光反射率下降，部分電極甚至呈現半透明，片電阻因而大幅增加，且即使增厚 Ni/Ag 薄膜，光電性質之熱穩定性仍極差。Ni/Ag/Al 在同樣的退火條件下，覆蓋 Al 薄膜明顯抑制了 Ag 膜的凝聚，經長時間時效退火後仍具有一定的反射率，金屬薄膜片電阻與特徵接觸電阻數值亦大致無顯著變化。Al 薄膜的添加不僅不會造成歐姆接觸劣化，更可增進反射式電極之熱穩定性。綜合考量光反射率、金屬薄膜片電阻以及特徵接觸電阻，發現經長時間退火後 Ni/Ag/Al 表現比 Ni/Ag 優異，且 Al 薄膜厚度為 2 nm 時可以得到最佳結果。若以製作發光二極體之 p-GaN 反射式電極的觀點而言，p-GaN/Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)在空氣流通的石英爐管中，500 °C 退火 5 分鐘後，可以得到在 460 nm 的光反射率為 65%，金屬薄膜片電阻為 $0.15 \Omega/\square$ ，特徵接觸電阻為 $2.2 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}^2$ ，且各性質都具有良好的熱穩定性。

致 謝

首先，學生十分感謝指導教授黃倉秀博士這兩年來的悉心指導。黃老師認真求知的態度、條理分明的邏輯概念、以及深厚的學識與實務經歷，幫助我完成這篇論文。尤其在試片製備上更仰賴黃老師的專業，讓我能順利進行後續的熱處理及分析工作。黃教授的各項指導都讓我受益良多，也使我更了解自身能力的不足，需再加以突破。

感謝實驗室的彭鈺仁學長，給予我許多實驗與論文上的建議；感謝已畢業的陳禹睿及柯建宇學長帶領我學習各項實驗操作；還有感謝胡塵滌教授實驗室的羅元宏與黃立陽同學於光學顯微鏡觀察的協助，使我能順利完成實驗；特別感謝實驗室同伴陳融詳同學，在這兩年碩士研究生活中與我相互協助與交流。感謝上述學長與同學，與你們的互動讓我獲益良多。

我最感謝的是父母多年來的支持與鼓勵，有你們的開明與教導才有今日的我。當然，我也由衷感謝我的女朋友陳婷婷，總是在我有困難的時候，適時伸出援手，加上身旁同學們的支持，給我莫大的幫助和鼓勵，我才能克服每一個困難，完成碩士學業。

最後，我願將這份成果，與我身邊的人共享。

目 錄

摘要.....	I
致謝.....	II
目錄.....	III
表格目錄.....	IV
圖片目錄.....	V
第一章 緒論	
1-1 前言	1
1-2 基本理論	3
1-3 文獻回顧	7
1-4 研究動機與目的	13
第二章 實驗	
2-1 試片設計	15
2-2 實驗方法	15
第三章 結果與討論	
3-1 SEM 觀察 Al 覆蓋層對 Ag 反射層凝聚現象之抑制效果....	20
3-2 退火對各試片光反射率及其熱穩定性的影響.....	22
3-3 退火對金屬薄膜片電阻及其熱穩定性的影響.....	26
3-4 CTLM 量測結果與分析	27
第四章 結論.....	31
參考文獻.....	34
表格.....	表 1 ~ 表 6
圖片	圖 1 ~ 圖 54

表 格 目 錄

表 1： 形成 p-GaN 反射式歐姆電極之不同金屬膜層組合之比較。

表 2： 各組試片經不同條件退火後之金屬薄膜片電阻值(單位： Ω/\square)。

(a) Ni(10nm)/Ag(200nm)，(b) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)，

(c) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)，(d) Ni(2nm)/Ag(150nm)，

(e) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)，

(f) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)，

(g) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)。

表 3： 各組試片經不同條件退火後再經 400 °C 熱穩定性測試不同時間後之金屬薄膜片電阻值(單位： Ω/\square)。

(d) Ni(2nm)/Ag(150nm)，(e)

Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)，(f) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)，(g)

Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)。

表 4： 退火前後，各組試片由 CTLM 量測的遷移長度、p-GaN 片電阻及特徵接觸電阻。

(a) Ni(10nm)/Ag(200nm)，(b)

Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)，(c) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)。

表 5： FA 退火後再經 400 °C 長時間時效退火後各組試片之遷移長度、

p-GaN 片電阻及特徵接觸電阻。

(d) Ni(2nm)/Ag(150nm)，(e)

Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)，(f) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)，(g)

Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)。

表 6： RTA 退火後再經 400 °C 長時間時效退火後各組試片之遷移長度、

p-GaN 片電阻及特徵接觸電阻。

(d) Ni(2nm)/Ag(150nm)，(e)

Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)，(f) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)，(g)

Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)。

圖 片 目 錄

- 圖1：典型的藍光 GaN LED 的元件結構。
- 圖2：覆晶式 GaN 發光二極體的元件結構。
- 圖3：特徵接觸電阻與載子濃度及金半接面蕭基能障高度的關係。
- 圖4：CTLTM 圖形的定義。
- 圖5：本實驗所使用的 CTLTM 圖形以及分析方法的示意圖。
- 圖6：各金屬之反射率[54]。
- 圖7：石英基板之穿透率。
- 圖8：實驗流程圖。
- 圖9：階梯式的電流掃描測量電壓值。
- 圖10：經 FA 退火 5 分鐘後，以 SEM 觀察試片之表面樣貌。
(a) Ni(2nm)/Ag(150nm)，(b) Ni(10nm)/Ag(200nm)，
(c) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)，
(d) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)，
(e) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)，
(f) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)。
- 圖11：經 RTA 退火 1 分鐘後，以 SEM 觀察試片之表面樣貌。
(a) Ni(2nm)/Ag(150nm)，(b) Ni(10nm)/Ag(200nm)，
(c) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)，
(d) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)，
(e) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)，
(f) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)。
- 圖12：經爐管退火 5 分鐘與 RTA 退火 1 分鐘後，以 SEM 觀察試片之表面樣貌。Ni(2nm)/Ag(150nm)：(a) FA5，(b) RTA1，

Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)：(c) FA5，(d) RTA1。

圖13：未退火試片之反射率比較。

圖14：Ni(2nm)/Ag(150nm)與 Ni(10nm)/Ag(200nm)於爐管退火 5 分鐘前後的反射率變化。

圖15：Ni(2nm)/Ag(150nm)與 Ni(10 nm)/Ag(200nm)於 RTA 退火 1 分鐘前後的反射率變化。

圖16：Ni(10nm)/Ag(200nm)、Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)、Ni(10nm)/Ag(200 nm)/Al(10 nm)和 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(15nm)經爐管退火 5 分鐘前後的反射率差異。

圖17：Ni(10nm)/Ag(200nm)、Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)、Ni(10nm)/Ag(200 nm)/Al(10 nm)和 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(15nm)經 RTA 退火 1 分鐘前後的反射率差異。

圖18：Ni(2nm)/Ag(150nm)、Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)、Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)和 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)經爐管退火 5 分鐘前後的反射率差異。

圖19：Ni(2nm)/Ag(150nm)、Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)、Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)和 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)經 RTA 退火 1 分鐘前後的反射率差異。

圖20：Ni(2nm)/Ag(150nm)經爐管退火 5 分鐘前後及再經 400 °C 熱穩定性測試 20 分鐘後的反射率變化。

圖21：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)經爐管退火 5 分鐘前後及再經不同時間 400°C 熱穩定性測試後的反射率變化。

圖22：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)經爐管退火 5 分鐘前後及再經不同時間的 400 °C 熱穩定性測試後的反射率變化。

圖23：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)經爐管退火 5 分鐘前後及再經不同

時間的 400°C 熱穩定性測試後的反射率變化。

圖24： Ni(2nm)/Ag(150nm)經 RTA 退火 1 分鐘前後及再經 400 °C 熱穩定性測試 20 分鐘後的反射率變化。

圖25： Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)經 RTA 退火 1 分鐘前後及再經不同時間的 400 °C 熱穩定性測試後的反射率變化。

圖26： Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)經 RTA 退火 1 分鐘前後及再經不同時間的 400 °C 熱穩定性測試後的反射率變化。

圖27： Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)經 RTA 退火 1 分鐘前後及再經不同時間的 400 °C 熱穩定性測試後的反射率變化。

圖28： 爐管退火 5 分鐘與 RTA 退火 1 分鐘前後，各組試片的金屬薄膜片電阻。

圖29： Ni(2nm)/Ag(150nm) 、 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm) 、 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm) 和 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm) 經爐管退火 5 分鐘前後再經 400 °C 熱穩定性測試的金屬薄膜片電阻與退火時間的變化。

圖30： Ni(2nm)/Ag(150nm) 、 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm) 、 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm) 和 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm) 經 RTA 退火 1 分鐘前後再經 400 °C 熱穩定性測試的金屬薄膜片電阻與退火時間的變化。

圖31： 試片經爐管退火 5 分鐘後，其五種 CTLM 環寬之電流－電壓特徵曲線圖。(a) Ni(10nm)/Ag(200nm) ，
(b) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm) ，
(c) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm) 。

圖32： 試片經 RTA 退火 1 分鐘後，其五種 CTLM 環寬之電流－電壓特徵曲線圖。(a) Ni(10nm)/Ag(200nm) ，

(b) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm) ,

(c) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm) 。

圖33： Ni(10nm)/Ag(200nm)經爐管退火 5 分鐘前後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

圖34： Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)經爐管退火 5 分鐘前後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

圖35： Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)經爐管退火 5 分鐘前後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

圖36： Ni(10nm)/Ag(200nm)經 RTA 退火 1 分鐘前後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

圖37： Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)經 RTA 退火 1 分鐘前後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

圖38： Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)經 RTA 退火 1 分鐘前後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

圖39： 各組試片經 RTA 退火 1 分鐘或爐管退火 5 分鐘前後，由 CTLM 量測獲得的遷移長度。

圖40： 各組試片經 RTA 退火 1 分鐘或爐管退火 5 分鐘前後，由 CTLM 量測得到的 p-GaN 片電阻。

圖41： 各組試片經 RTA 退火 1 分鐘或爐管退火 5 分鐘前後，由 CTLM 量測得到的特徵接觸電阻。

圖42： 各試片經爐管退火 5 分鐘後，再經 400 °C 熱穩定性測試後，其 CTLM 環寬 10 μm 之電流－電壓特徵曲線圖。(a) Ni(2nm)/Ag(150nm) , (b) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm) , (c) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm) , (d) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm) 。

圖43： 各試片經 RTA 退火 1 分鐘後，再經 400 °C 熱穩定性測試後，其

CTLM 環寬 $10\ \mu\text{m}$ 之電流－電壓特徵曲線圖。(a) Ni(2nm)/Ag(150nm)，(b) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)，(c) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)，(d) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)。

圖44：Ni(2nm)/Ag (150 nm)經爐管退火 5 分鐘後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

圖45：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)經爐管退火 5 分鐘後，再經不同時間的 $400\ ^\circ\text{C}$ 熱穩定性測試後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

圖46：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)經爐管退火 5 分鐘後，再經不同時間的 $400\ ^\circ\text{C}$ 熱穩定性測試後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

圖47：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)經爐管退火 5 分鐘後，再經不同時間的 $400\ ^\circ\text{C}$ 熱穩定性測試後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

圖48：Ni(2nm)/Ag(150nm)經 RTA 退火 1 分鐘後，再經 $400\ ^\circ\text{C}$ 熱穩定性測試 20 分鐘後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

圖49：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)經 RTA 退火 1 分鐘後，再經不同時間的 $400\ ^\circ\text{C}$ 熱穩定性測試後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

圖50：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)經 RTA 退火 1 分鐘後，再經不同時間的 $400\ ^\circ\text{C}$ 熱穩定性測試後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

圖51：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)經 RTA 退火 1 分鐘後，再經不同時間的 $400\ ^\circ\text{C}$ 熱穩定性測試後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

圖52：各組已退火試片在 $400\ ^\circ\text{C}$ 熱穩定性測試後，遷移長度與退火時間之變化關係。

圖53： 各組已退火試片在 400 °C 熱穩定性測試後，p-GaN 片電阻與退火時間之變化關係。

圖54： 各組已退火試片在 400 °C 熱穩定性測試後，特徵接觸電阻與退火時間之變化關係。



第一章

緒論

1-1 前言

III-V 族半導體是製作發光電子元件的重要化合物材料，目前在發光二極體 (LED) 與雷射二極體 (LD) 的範疇中，氮化鎵(GaN)系被廣泛地應用於綠、藍、紫外光之發光二極體及雷射二極體等發光元件 [1~3]。紅、綠和藍光為色光三原色，高亮度藍光發光二極體是現今可攜式電子產品、顯示器背光源及照明設備的重要元件；紫外光發光二極體則可應用於白光照明光源、生物檢測及環境保護等方面；而藍光雷射二極體能將現在的光學儲存系統，推進到更高密度的讀寫技術。故藍光與紫外光 GaN 發光元件值得深入研究與發展。

GaN 之所以受到矚目，可從其材料特性看起：能隙寬 (3.4 eV)，為直接能隙半導體，且擁有高飽和漂移速度 (Saturation Drift Velocity)、高崩潰電場 (Breakdown Electrical Field) 及高熱穩定性等優點。以理論而言，GaN 十分適合作為藍光 LED 的發光材料。然而早期 GaN 於光電半導體的應用發展並不順遂。從美國的 RCA 公司在 1960 年代首先製作出 GaN 單晶的 LED，往後十年一直無法克服 p-type GaN 始終為絕緣體的問題。因此 80 年代時，部分藍光半導體元件都以碳化矽(SiC)或是 II-VI 族硒化鋅(ZnSe)的研究為主。直到 1989 年，日本名古屋大學的 Akasaki 利用電子束照射成功活化摻入 Mg 之 p-GaN，其導電性質總算顯現。三年後，日本日亞化學工業(Nichia Chemical Corp.)的 Nakamura 開發出以 InGaN/GaN 磊晶之藍光 LED，進一步提昇光取出效率，GaN 系 LED 才開始受到世人矚目。

對於藍光發光二極體或雷射二極體而言，活性層量子井的品質、

磊晶薄膜的缺陷密度和欧姆电极的电阻都会影响元件的亮度与寿命。而成长 GaN 磊晶层所需的基板，除了少数使用 SiC，如美国 Cree 公司，其他大多数都选用非导体之 Al_2O_3 基板。加上 p-GaN 中 Mg 的活化不易，造成片电阻偏大。故制作 GaN 系发光二极管元件的欧姆电极结构上有别于 GaAs 与 GaP 等系列之发光二极管；其正负电极乃位于同一侧，且选择适当的欧姆电极材料较为困难。

典型的 GaN LED 结构如图 1 所示，其发光层产生的光，会穿过 p-GaN 上方透明导电层电极放出，且部分光线会被焊垫区域遮蔽，致使发光效率受到限制。由 Lumiled 公司所发展的覆晶式(Flip chip)发光二极管(如图 2 所示)，利用反射式电极，一方面光线由蓝宝石基板射出，避免电极的吸收，并藉由较厚的反射层提升光取出效率，另一方面也可增加散热面积，改善散热效率。故优秀的反射式欧姆接触电极必须要具备下述特质：

1. 高反射率
2. 低金属薄膜片电阻
3. 低特征接触电阻
4. 良好的热稳定性
5. 与 p-GaN 有良好附着性

对 p-GaN 之欧姆电极而言，要完全达成上述目标并不容易，尤其是制作低电阻的欧姆电极。n-GaN 欧姆电极在目前的技术上已能做到极低之特征接触电阻，如选用 Ti/Al 电极之特征接触电阻可低至 $10^{-6} \sim 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$ [4~7]。制作 p-GaN 欧姆电极较为困难乃因为没有高功函数的金属足以和 p-GaN 直接形成欧姆接触，且 p-GaN 中能有效活化的 Mg 掺杂浓度有限更是主要因素。因此学界与业界纷纷投注心力研发合适的电极材料与结构，值得我们再仔细研究。

1-2 基本理論

1-2-1 金屬/半導體歐姆接面的基本理論

依照金屬/半導體接面的基本理論[8~10]，當金屬和半導體兩者相互接觸之後，費米能階(Fermi level)會連成一線，半導體的價電帶(valance band)和傳導帶(conduction band)會彎曲，而形成能障。載子通過金屬/半導體接面能障的機制，將會隨著溫度、接面能障以及半導體內的載子濃度而改變。若載子濃度較低($<10^{17} \text{ cm}^{-3}$)，則載子大多會以熱游子發射(Thermionic Emission，簡稱為 TE)的方式翻越能障。若半導體的載子濃度增加，半導體接面的空乏區寬度將會變窄，載子則有可能穿隧(tunnelling)通過能障。如果半導體的載子濃度很高($>10^{19} \text{ cm}^{-3}$)，載子穿隧過能障的機率將非常高。載子穿隧的機率可用能量參數 E_{00} 來評估

$$E_{00} = \frac{q \bar{h}}{2} \sqrt{\frac{N_d}{m^* \epsilon}} \quad (1)$$

其中：

q ：基本電荷。

\bar{h} ：簡化浦朗克常數。

N_d ：載子濃度。

m^* ：載子有效質量。

ϵ ：半導體介電常數。

由此公式得知，若載子的濃度越高，則 E_{00} 值越大，穿隧的機率也越高。以載子濃度低的半導體為例，此時 E_{00} 較小，所以在室溫環境下， $kT/E_{00} \gg 1$ ，其載子主要以熱游子發射的方式翻越能障。若是



高載子濃度的半導體，其 E_{00} 較大，或是在低溫的環境之下，其 $kT/E_{00} \ll 1$ ，載子的穿隧效應將成為電流傳輸的主導機制；這也是形成歐姆接觸的主要原理。

1-2-2 特徵接觸電阻

特徵接觸電阻(specific contact resistance, r_c)常被用來評估接觸電阻的大小，定義為

$$r_c \equiv \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{V=0}^{-1} \quad (2)$$

其中：

J ：電流密度。

V ：外加電壓。

基於簡單的能帶模型， r_c 可以用理論推算出來[11~13]。對熱游子發射的導電機制而言($kT/E_{00} \gg 1$)，

$$r_c \doteq C_1 \exp(q\Phi_b / kT) \quad (3)$$

其中：

$$C_1 = \frac{k}{q A^* T}$$

Φ_b ：能障高。

$$A^*：理查森常數 = \frac{4\pi q k^2 m^*}{h^3}$$

T ：絕對溫度。

若是穿隧效應(或稱場發射，Field Emission，簡稱 FE)的導電機

制，即 $(kT/E_{00}) \ll 1$ ，

$$r_c \doteq C_2 \exp\left[\frac{2\sqrt{\varepsilon m^*}}{\hbar}\left(\frac{\Phi_b}{\sqrt{N_d}}\right)\right] \quad (4)$$

其中：

C_2 ：稍受溫度影響的係數。

對於 $kT/E_{00} \doteq 1$ 的情況，則稱為熱游子場發射(Thermionic Field Emission，簡稱 TFE)的導電機制，

$$r_c \doteq C_3 \exp\left[-\frac{\Phi_b}{E_{00} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right)}\right] \quad (5)$$

其中：

C_3 是 Φ_b 和 T 的函數。

圖 3 說明在不同的載子傳導機制中， r_c 和載子濃度及能障高度的關係圖。在 FE 區域內， $\ln(r_c)$ 與 $(1/N_d)$ 保持線性的關係；在 TE 區域內， $\ln(r_c)$ 與 N_d 無關， r_c 只隨能障的下降而降低；介於 FE 和 TE 之間，則由 TFE 銜接。因此若要得到特徵接觸電阻小的歐姆接觸，就需要設法降低接面能障的高度以及增加半導體的載子濃度。

1-2-3 環形遷移長度量測法 (Circular Transfer Length Method, CTLM) 的理論

如圖 4 和圖 5 所示，本論文採用 CTLM[14] 分析 p-GaN/Ni/Ag 及 p-GaN/Ni/Ag/Al 歐姆接觸的特徵接觸電阻(r_c)。若外加電流(i_0)在

CTLTM 圖形的內外圓之間，則兩個電極的電壓降(ΔV)為[15]：

$$\Delta V = \frac{i_0 R_{sg}}{2\pi} \left[\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + \frac{L_t}{r_1} \frac{I_0(r_1/L_t)}{I_1(r_1/L_t)} + \frac{L_t K_0(r_2/L_t)}{r_2 K_1(r_2/L_t)} \right] \quad (6)$$

其中：

I_0 、 I_1 、 K_0 、 K_1 為 Modified Bessel Function.

R_{sg} ：半導體薄膜片電阻。

L_t ：遷移長度。

如果內圓半徑 $r_1 > 4L_t$ ，則 $I_0/I_1 \doteq 1$ 、 $K_0/K_1 \doteq 1$ [16]，上述第(6)式可化簡為：

$$\Delta V = \frac{i_0 R_{sg}}{2\pi} \left[\ln\left(\frac{r_1 + d}{r_1}\right) + L_t \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_1 + d} \right) \right] \quad (7)$$

如果 $r_1 \gg d$

依照泰勒展開式取第一項線性近似

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \quad (8)$$

where $-1 < x \leq 1$

則第(7)式可化簡為第(9)式

$$R = \frac{R_{sg}}{2\pi r_1} [d + 2L_t] \quad (9)$$

其中：

$R = (\Delta V / i_0) =$ 總串接電阻。

又特徵接觸電阻(r_c)為[14]：

$$r_c = L_t^2 R_{sg} \quad (10)$$

因此理論上，我們可以由測量兩組不同的 d 和其各別相對應的 R 求得 R_{sg} 和 L_t ，再以第(10)式求得特徵接觸電阻(r_c)，但是在實驗上，量測誤差是很難完全避免的，所以如圖 5 所示，本實驗以 5 組不同的 d 和其各別相對應的 R ，做線性回歸來求取第(9)式的 R_{sg} 和 L_t ，再進一步以第(10)式求得特徵接觸電阻(r_c)。

1-3 文獻回顧

p-GaN 電極導電層分成透光式及反射式兩種，透光式歐姆電極為典型的 LED 所用，常見的電極材料為金屬薄膜(如：Ni/Au、Pt/Au 等)，與透明導電氧化物(如：ITO)；而反射式歐姆電極在光反射性的考量下，多以 Al 或 Ag 為主要的反射層材料。由文獻的研究結果可知，影響歐姆接觸電極性質的控制參數包括：熱處理溫度及氣氛、金屬薄膜厚度、p-GaN 表面處理等。

先從鍍金屬膜之前的 p-GaN 表面處理方法談起。最常見的方法為化學性表面處理，以化學溶液清潔 GaN 表面，如使用王水[17]、HCl[18]、KOH[18]或 BOE[19]等。表面處理的目的，不外乎希望盡量清除半導體表面的污染物，另一方面則希望藉由去除表面氧化物改變金屬/半導體的界面性質，以期降低蕭基(Schottky)能障改善載子流通，得到低電阻的歐姆接觸。然 Ishikawa 等人[19]指出，提昇 p-type

元素的摻雜程度(doping level)和促使金屬/半導體發生反應(選擇適當金屬材料與熱處理條件)，才能更進一步降低金屬/半導體間的接觸電阻。

要在 p-GaN 做出良好的歐姆接觸，除了要考量金屬/半導體間的附著性、接觸特性與金屬層的熱穩定性等問題，Ohba 等人[20]提出以 MOCVD 製備 p-GaN 時，因為通入的反應氣體中含有大量 H 元素，H 在反應過程中容易與摻雜的 Mg 鍵結，並發現 H 原子濃度隨 Cp_2Mg 流量呈線性成長，說明了 H 在 GaN 中會與 Mg 形成某種複合體，此 Mg-H 複合體愈多，意謂能有效貢獻載子濃度的 Mg 愈少，進而導致金屬/半導體界面的電阻上升，因此 H 原子濃度高低是 p-GaN 導電性之關鍵。不過當他們以二次離子質譜儀(SIMS)比較 p-GaN 經退火前後的 H 原子縱深分布，即發現經退火後的 p-GaN 內 H 原子濃度比未退火 p-GaN 來得低，證實熱處理能有效降低 p-GaN 電阻率。

Ni/Au 是最早且最普遍被採用的透光式歐姆接觸電極，目前文獻發表之數值約落在 $10^{-3} \sim 10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}^2$ 之間[21~23]，較佳的熱處理條件是在氧化環境下進行 500 °C 的退火處理，Au/Ni 厚度比為 1~3 以及總膜厚低於 20 nm，有較佳特徵接觸電阻[24~25]與穿透率(> 70%)。金屬膜厚係為影響電流橫向傳導性、光穿透率與特徵接觸電阻三者關鍵，故膜厚比例與總膜厚須折衷拿捏；為了有高度透光性，以 ITO 作為電極看似是不錯的選擇，其可見光穿透率約 90 %，電阻率亦低($< 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)，但 ITO 與 p-GaN 直接接觸僅能形成整流型接面，因此 Horng 等人[26]以 Ni/ITO 與 p-GaN 接觸，在大氣下經 600 °C 退火後得到的藍光穿透率高於 80%，而特徵接觸電阻約為 $10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，約較 Ni/Au 高兩個數量級。

目前透光式歐姆電極雖能達到夠低的接觸電阻，但是無法避免部

分光線被焊墊遮蔽。儘管光取出效率能仰賴 p-GaN 表面粗化技術得到提昇[27]，但發光產生的熱能大多只能經由導熱性差的藍寶石基板傳遞出去，熱量過度累積勢必造成發光效率衰退與元件壽命衰減。為解決此問題，覆晶式 LED 結構得以問世。Chen 等人[28]將覆晶式(FC)與傳統非覆晶式(NFC)元件實際做個比較，不過在其 p-GaN 上方預先製作了 Si-doped n^+ -InGaN/GaN 超晶格的結構，電極才接著鍍上去。其覆晶式的 p-GaN 電極採用 Ni(2.5nm)/Ag(200nm)，且以 RTA 退火處理不同時間；非覆晶式的 p-GaN 電極則選用 ITO 及 Ni/Au 這兩種結構。其研究結果發現，在相同磊晶結構及晶粒尺寸下，FCLED 在適當的退火處理後，發光強度高於 NFCLED，加上 FCLED 無論退火與否，其輸出功率與壽命測試都優於 NFCLED，顯示覆晶式元件為極佳的 LED 結構改良方式。

覆晶式發光二極體之反射式歐姆電極的結構設計，以雙層薄膜組合最為基本。第一層為中間層，介於 p-GaN 與反射層之間，須具備良好附著性與形成歐姆接觸；第二層即為反射層，要有高度反射率，以彌補光線在中間層傳遞的損失。先從反射層材料的選用看起，於 500 nm 以下波段比較各種金屬材料的反射率(如圖 6 所示)，可發現 Al 和 Ag 之藍光反射率最為優秀。Al 與 p-GaN 間附著性佳，但無法直接與其形成歐姆接觸，且熱處理之後 Al 原子又會擴散進入 p-GaN 磊晶層，導致內部量子效率下降與接觸電阻上升，故 Al 不適合單獨作為歐姆接觸材料；Ag 雖然反射率較 Al 略高，但純 Ag 與 p-GaN 間附著性差[29,30]，且亦無法形成良好的歐姆接觸，一旦退火就非常容易凝聚，更甚者會形成島嶼狀結構，造成光性與電性劣化。另一方面，純 Ag 電極之 LED 在操作上還存在逆向漏電流過大的問題[31]。

為了克服上述困難，添加中間層乃最常見的改善方法。中間層材

料如 ITO 或 Ni 等，一方面可作為擴散阻障層，犧牲部分的反射率來阻止 Al 的熱擴散，又提升整體熱穩定性[32,33]；另一方面，可大幅改善 p-GaN 與 Ag 之間的附著性，並形成良好的歐姆接觸。Waki 等人[34]發現，未添加 Ni 層的試片要在高於 600 °C 的熱處理中，其載子才得以活化；然鍍有 Ni 之試片僅須 200 °C 退火就能活化載子，於 600 °C 退火後的載子濃度更比未鍍 Ni 層的試片高一個數量級，認為是 Ni 經退火後的催化效應讓 H 原子從 GaN 表面釋放，使 H 原子濃度減低，電洞濃度因而增加，接觸電阻得以改善。此外，Hong 等人[31]使用 MZO/Ag 電極結構的 LED，在逆向偏壓(0~-10 V)時，其漏電流較純 Ag 歐姆電極元件小了 3~5 個數量級，明顯改善漏電流的問題。然而添加中間層並無法有效防止 Ag 在熱處理後的凝聚行為，因此還需要從結構面或材料面進行改良。

文獻刊載的雙層設計有：Ni/Ag[35,36]、Ir/Ag[37]、Cu-Ni/Ag[38]、Zn-Ni/Ag[39]、MZO/Ag[31]、MIO/Ag[40]、IZO/Ag[41]、ICO/Ag[42]、CIO/Ag[43]和 TZO/Ag[44]等，可見各研究團隊仍大多選用 Ag 作為反射層，為改善 Ag 經退火後的嚴重凝聚，有人以 Ag 合金代替原始純 Ag 膜，如 Ni/Ag(Al)[45]；或在 Ag 膜上方覆蓋一層或多層的純金屬膜，如 Ni/Ag/Pt[46]、Ni/Ag/Mg[36]、Ni/Ag/Au[47]與 Ni/Ag/Ru/Ni/Au[48]均屬此類；甚至將 Ag 合金直接鍍在 p-GaN 上，如 AgCu[49]和 AgAl[29]。以上這些文獻[29,35~43,45~49]顯示，經 500~550 °C 退火後都能得到低特徵接觸電阻($10^{-3} \sim 10^{-6} \Omega\text{-cm}^2$)，於 460 nm 波長也有不錯的反射率(80~90%)。值得一提的是，文獻上的研究結果的反射率量測資訊常不甚明確，測量的基準也多未說明，加上少有用 SEM 探討表面形貌或完整的光電性質之熱穩定性研究，因此本論文將之納為探討釐清的研究方向。以上所提到之文獻[29,35-49]相關數據另整理於

表 1。

至於何種氣氛是適當的退火環境，Jang 等人[50]建議，Ni/Ag 需在氧氣中退火才能形成良好歐姆接觸，於 500 °C 退火後可得到最低之特徵接觸電阻($6.6 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}^2$)；相較之下，於氮氣環境中經 500 °C 退火所得之特徵接觸電阻為 $1.8 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}^2$ 。因此，認定氧化退火處理是 Ni/Ag 形成歐姆接觸的關鍵。他們更藉由 SIMS 縱深分析發現，於氧氣退火後的 Ni/Ag 試片中，大部分的 Ag 會向內擴散至界面處，而部分的 Ga 亦向外擴散至表面，且界面處出現明顯的 O 訊號與 Ni 重疊，顯示界面的 Ni 已氧化。進一步由同步輻射光電子發射光譜 (Synchrotron Radiation Photoemission, SRPES) 分析界面，發現 Ga/N 比值於氧氣退火後下降，意謂 GaN 表面下方產生 Ga 空位，增加表面淨空孔濃度，導致表面費米能階往 Ga 空位能階下降，界面的有效蕭基能障隨之降低，進而得到較低的接觸電阻。此外，他們由 500 °C 之自由能的變化，佐證 NiO 與 Ag-Ga 固溶體都比 Ni_3Ga_2 和 Ag_2O 容易生成 (NiO ：-106 kJ/mol， Ni_3Ga_2 ：-33.8 kJ/mol，Ag：Ga(4:1)：-11.6 kJ/mol， Ag_2O ：+2.1 kJ/mol)。

Jang 等人的另一次研究[51]發現，Ni 的厚度也會影響最佳退火參數及特徵接觸電阻，以同樣在氧氣下退火 1 分鐘而言，當 Ni 為 2 nm 時，退火溫度 400 °C 可得到最低的特徵接觸電阻；當 Ni 的厚度為 5、10、20 nm 時，經 500 °C 退火才可得到最低的特徵接觸電阻；若 Ni 層厚度愈大，其最低特徵接觸電阻值也將愈大。另外 Ni/Ag 在 500 °C 退火後 Ag-O 鍵結也會產生，說明了 Ag 經退火後不僅會與擴散出來的 Ga 形成固溶體，亦會發生氧化。Zhao 等人亦指出[35]，Ni/Ag 於 550 °C 退火後，Ga 與 Ag 相互擴散形成固溶體，以致 GaN 表面連帶產生許多 Ga 空位，表面淨空孔濃度增加而得到低特徵接觸電阻

($2.5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}^2$)。又由高解析 X 光繞射分析發現，Ag(111)訊號強度隨著退火溫度提高而增加，並估算 Ag 膜內的差排密度變化，於 550 °C 退火將得到最低的差排密度，顯示 Ag 在熱處理後的晶格排列愈趨整齊，載子在晶格內的傳遞障礙減少，認為是導致低接觸電阻的原因之一；另一方面，其掃描式電子顯微鏡照片中可清楚看到，500 °C 退火後 Ag 薄膜已有破孔出現，550 °C 退火後 Ag 薄膜更凝聚成島嶼狀，我們可推測此時電極之反射性不佳。

關於抑制 Ag 凝聚的方法，先從製作合金電極的方法來看，Kim 等人[52]以 Ag-Al 合金蒸鍍之薄膜(Al：5.4~3.1 at.%)，經 400 °C 及 600 °C 熱處理一小時，發現並未生成孔洞，片電阻也未上升，X 光繞射分析亦無 Ag-Al 化合物的訊號，Ag 的晶格常數沒有變化，不過 Ag 訊號有明顯增強，代表結晶程度與晶粒尺寸都有提升，推測這是促使片電阻下降的因素。Sugawara 等人[53]利用濺鍍製備 Ag-Au 合金(Au：1.2~4.9 at.%)及 Ag-Al 合金(Al：0.1~4.3 at.%)薄膜，經 400 °C 及 500 °C 熱處理一小時，發現 Ag-Au 薄膜仍有大量孔洞出現，Ag-Al 薄膜則沒有孔洞出現，顯示添加少量 Al 對 Ag 薄膜凝聚有卓越的抑制功效；其歐傑成份縱深分析(AES)更指出，Ag-Al 薄膜表面，及其與 SiO₂ 基板的介面上皆有 Al 氧化物的形成，而薄膜表面之 Al 氧化層較介面處的厚，推測是抑制 Ag 凝聚的主要原因。Kim 等人[29]則利用電子槍在 p-GaN 上蒸鍍一層 200 nm 厚的 Ag_{0.95}Al_{0.05} 合金薄膜，在大氣下進行 1 分鐘的 500 °C 快速退火(RTA)，發現純 Ag 薄膜有凝聚及脫落現象，Ag-Al 薄膜仍相當完整，其 X 光光電子能譜(XPS)分別對薄膜表面及距離表面 100 nm 深的地方進行分析，結果顯示薄膜表面的 Al 已成氧化態，但薄膜內 Al 的鍵能與金屬 Al 相同，代表尚未被氧化；此外，其退火後的特徵接觸電阻為 $5.3 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}^2$ ，顯示

添加微量 Al 經退火後所生成的氧化鋁，並不會造成電性上的劣化，反而加強 Ag 薄膜的高溫熱穩定性，且 Ag-Al 電極之 LED 的輸出功率更隨退火溫度升高而增加，於 500 °C 達到最高輸出功率。

蒸鍍合金材料之成分並不如純金屬較易精確控制，從實驗再現性來考量，純金屬薄膜應比合金材料適合應用。另一方面，Jang 等人[36]比較 Ni/Ag 與 Ni/Ag/Mg 電極 LED 經退火後的光電性質優劣，發現兩者於 450 °C 的氧氣環境中退火 2 分鐘後，特徵接觸電阻大致都為 $10^{-5} \Omega\text{-cm}^2$ ，表示表層 Mg 的氧化不會造成電阻劣化；然 Ni/Ag 與 Ni/Ag/Mg 兩者經退火後之 460 nm 波長的反射率，分別為 76.7%及 82.5%。他們以 SEM 觀察表面形貌來探討造成此差異的原因，發現 Ni/Ag 的表面會形成不規則的蟲狀島嶼結構，Ni/Ag/Mg 的表面卻十分光滑；故可認為 Ni/Ag 電極的反射光線將有部分因穿透而損失，並指出使用 Mg 覆蓋層有抑制 Ag 凝聚的效用。此研究結果提供了添加覆蓋層來改善 Ag 凝聚的概念，故本論文設計將 Al 薄膜覆蓋 Ni/Ag，取代以往 Ag-Al 合金的反射層，期望得到相同的抑制 Ag 凝聚的效果。

有關以 Ag 為反射層基底的相關研究非常多，大家共同的目標皆是想辦法找出，如何在達到低接觸電阻及高反射率的要求下，同時具備良好的熱穩定性。

1-4 研究動機與目的

氧化的 Ni/Ag 目前被廣泛應用於覆晶式發光二極體的 p-GaN 歐姆電極之製作，然文獻都指出 Ni/Ag 在高溫熱處理後勢必發生 Ag 凝聚現象，導致光電特性劣化。以純金屬薄膜容易蒸鍍的概念取代較難控制成分的合金薄膜，因此本論文研究利用 Al 薄膜作為 Ni/Ag 之覆蓋層，探討 Al 薄膜抑制 Ag 凝聚的效果。

本論文旨在研究 p-GaN 之 Ni/Ag 與 Ni/Ag/Al 反射式電極之特性差異，綜合比較歐姆電極的反射率、特徵接觸電阻及金屬薄膜片電阻。以製作反射式電極的觀點而言，反射率和接觸電阻皆為重要的考量。我們鍍製兩種厚度組合之 Ni/Ag (10 nm/200 nm 與 2 nm/150 nm)，並分別再覆蓋各種厚度的 Al 薄膜 (2 nm、5 nm、10 nm)，比較各層膜厚對光電性質的影響及高溫退火後 Al 抑制 Ag 薄膜凝聚的能力。退火環境為空氣氛圍之石英爐管(FA)，與氧氣流通之快速退火爐(RTA)，於 500 °C 熱處理不同時間後，綜合比較 Ni/Ag 與 Ni/Ag/Al 經不同退火條件前後，歐姆電極的光反射率、金屬薄膜片電阻、特徵接觸電阻及 p-GaN 片電阻的變化，另輔以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察其表面樣貌的差異。再將退火處理後的試片置於空氣氛圍之石英爐管中，進行 400 °C 的時效測試，檢視 Ni/Ag 與 Ni/Ag/Al 的光電性質能否具備良好的熱穩定性。



第二章

實驗

2-1 試片設計

本實驗使用的 p-GaN 磊晶片，大小為 2 吋，是以有機金屬氣相沉積法(MOCVD)，依序將 undoped GaN 及 Mg-doped p-GaN 磊在 (0001) 藍寶石(Sapphire)基板上，磊晶層厚度皆為 $2\ \mu\text{m}$ ，活化後的 p-GaN 載子濃度約為 $7.25 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ 。

為比較各膜厚的影響，七組電極設計如下：
Ni(10nm)/Ag(200nm) 、 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm) 、
Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm) 、 Ni(2nm)/Ag(150nm) 、
Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm) 、 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm) 和
Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)，每一組各使用二分之一晶片。在蒸鍍金屬薄膜後，將上述每一晶片再切割成若干小片，利用濕式蝕刻法定義出環形遷移長度量測(CTLM)圖形後，分別送進石英爐管 5 分鐘及快速退火爐 1 分鐘做 $500\ ^\circ\text{C}$ 的熱處理，以比較不同退火條件造成的影響。其後再將各退火過之試片進行不同時間的 $400\ ^\circ\text{C}$ 爐管時效退火，每次 20 分鐘，至多三次，作為熱穩定性之測試。

另一方面，光反射率的實驗是將金屬薄膜蒸鍍於 1 mm 厚的石英基板上，圖 7 為石英基板未蒸鍍金屬時的光穿透率。同時，為了確保金屬薄膜厚度的一致性，量測光反射率的試片和量測電性的試片是同時蒸鍍的。

2-2 實驗方法

圖 8 為本實驗的各項流程，每項流程將於下文詳細敘述。

(1) GaN 晶片清洗

- (a) 將 GaN 晶片浸泡於丙酮(ACE)，並放入超音波震洗器裡震洗 5 分鐘。
- (b) 將 GaN 晶片浸泡於異丙醇(IPA)，並放入超音波震洗器裡震洗 5 分鐘。
- (c) 將 GaN 晶片浸泡於去離子水中，並放入超音波震洗器裡震洗 5 分鐘。
- (d) 將 GaN 晶片浸泡於沸騰王水 ($\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$, 70°C 以上) 10 分鐘。
- (e) 用去離子水洗淨 GaN 晶片。
- (f) 以氮氣槍吹乾。

(2) 石英玻璃清洗

- (a) 以中性清潔劑刷洗乾淨。
- (b) 將石英玻璃浸泡於丙酮(ACE)，並放入超音波震洗器裡震洗 5 分鐘。
- (c) 將石英玻璃浸泡於異丙醇(IPA)，並放入超音波震洗器裡震洗 5 分鐘。
- (d) 將石英玻璃浸泡於去離子水中，並放入超音波震洗器裡震洗 5 分鐘。
- (e) 以氮氣槍吹乾。

(3) 蒸鍍金屬薄膜

- (a) 在 p-GaN 磊晶片放入真空腔之前，先於 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ 中浸泡 30 秒後，立即用去離子水洗淨晶片，再以氮氣槍吹乾，快速將 GaN 晶片及石英基板放入真空腔中，並馬上抽真空。
- (b) 待真空腔壓力降至 3×10^{-7} Torr 之後，開始蒸鍍金屬薄膜。

(c) 以電子槍蒸鍍系統鍍製金屬薄膜。利用電子槍依先後順序沈積 Ni 膜、Ag 膜及 Al 膜，膜厚及鍍膜速率以石英晶體震盪器監控。鍍膜速率皆保持在 0.1 nm/sec 左右。

(d) 待鍍膜程序結束後，取出試片並儲存於乾燥箱內。

(4) 蝕刻 CTLM 圖形

(a) 將晶片切割成數小片，依序浸泡於丙酮(ACE)，異丙醇(IPA)，去離子水中，放入超音波震洗器裡各震洗 1 分鐘。

(b) 本實驗以蝕刻金屬薄膜的方式定義 CTLM 圖形[14](圖 4 和圖 5)。圖中 r_1 為環的內徑，固定為 $165\ \mu\text{m}$ ，改變環的外徑 r_2 ，其中 $d = (r_2 - r_1) = \text{環寬}$ 。本實驗的環寬 d 有五種數值，分別為 $10\ \mu\text{m}$ 、 $15\ \mu\text{m}$ 、 $20\ \mu\text{m}$ 、 $25\ \mu\text{m}$ 、 $30\ \mu\text{m}$ 。在蝕刻金屬薄膜之前，先以黃光微影製程定義 CTLM 圖形。

(c) 先以 5500 rpm 的轉速旋塗 AZ-1500 光阻於 GaN 晶片上，再放入烤箱中以 $80\ ^\circ\text{C}$ 烘烤 15 分鐘。取出晶片並曝光 20 秒，再以 $\text{D-35} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$ 的正光阻顯影液顯影 30 秒，並隨即用去離子水洗淨 GaN 晶片，最後旋乾晶片。

(d) Al 膜以 $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$ 蝕刻，且加熱至 $50\ ^\circ\text{C}$ 以上，蝕刻速率約為 1 nm/sec。

(e) Ag 膜以 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 5$ 蝕刻，室溫下的蝕刻速率約為 15 nm/sec。

(f) Ni 膜以 $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3 : 2$ 蝕刻，室溫下的蝕刻速率約為 0.5 nm/sec。

(g) 蝕刻後以 ACE 洗淨光阻。

(h) 再用去離子水洗淨 GaN 晶片

(i) 最後以氮氣槍吹乾晶片。

(5) 熱處理

- (a) 於 p-GaN 試片上的薄膜蝕刻定義出 CTLM 圖形後，分別將 p-GaN 電性量測試片及石英基板試片進行熱處理。
- (b) 石英爐管熱處理在大氣氛圍下進行，退火溫度為 500°C ，並以兩段式的加熱過程，避免爐管內外的溫度差別太大。先以溫控器設定爐溫，待爐溫穩定後，將試片擺放在爐口預熱 3 分鐘後，推入爐中央的恆溫區，待設定的退火時間達到，再將試片拉至爐口待冷 3 分鐘，最後取出試片。
- (c) 快速退火爐升溫速率設定為 $100^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ，試片推入爐內後打開氧氣閥，流量控制在 $3\text{ l}/\text{min}$ ，待流通 10 分鐘後再進行退火。退火完成後，等爐內溫度降至 50°C 以下才取出試片。
- (d) 熱穩定性測試：將已退火之試片送進石英爐管，於大氣氛圍中進行不同時間的 400°C 退火，每次 20 分鐘，最多三次。

(6) 特徵接觸電阻(specific contact resistance)的量測

- (a) 將兩枝鎢鋼針分別接觸到 CTLM 圖形，圓心接到 KEITHLEY 236 的正極，外圓接到負極。通入階梯式的電流，以 1 毫秒的延遲時間(delay time)量取電壓值，如圖 9 所示。
- (b) 將量測到的 I-V 讀值，做一次線性回歸以後(x 軸為電壓 V，y 軸為電流 I)，可以得到一條近乎通過原點的直線，此直線斜率的倒數即為總串接電阻 R 值。不同的環寬 d 可以得到不同的 R 值。
- (c) 以不同環寬所得到的電阻 R 值為 y 軸，與其相對應的 d 值為 x 軸作圖，可以得到數個接近同一條直線的點，再把這些點做一次線性回歸分析，最後可以得到一斜率為 S、x 軸截距為 X_i 的直線。經下列計算後可以求得 R_{sg} 、 L_t 、 r_c 。

$$S = R_{sg} / (2 \pi r_l) \quad (11)$$

$$X_i = 2 L_t \quad (12)$$

$$r_c = L_t^2 R_{sg} \quad (13)$$

其中， R_{sg} ：半導體片電阻， L_t ：遷移長度， r_c ：特徵接觸電阻。

(7) 光反射率的量測

- (a) 本實驗使用的量測儀器為 HITACHI U-3010 Photometer，量測置具為 5° 角反射儀。
- (b) 室溫下，將置具所附的鏡面 Al 板校正片之反射率定為 100%。
- (c) 量測光束的行進路程：光束先穿透過石英基板，經由金屬薄膜反射，再次穿透過石英基板後由光偵測器接收。
- (d) 掃描波長範圍：300~800 nm。

(8) 金屬薄膜片電阻的量測

使用四點探針量測石英基板表面金屬薄膜的片電阻 R_{sm} 值。以 KEITHLEY 224 供應定電流(0.01 A)，再以 KEITHLEY 197 量取電壓值，經下式計算後求得金屬薄膜的片電阻 R_{sm} 值。

$$R_{sm} = (V/I) \times (C.F.) \quad (14)$$

其中 V 為電壓， I 為電流，(C.F.)為修正因子。

因為本實驗的金屬薄膜厚度在 152~162 nm 之間(遠小於四點探針的針間距 1.58 mm)，且試片寬度約為 1 cm，故修正因子(C.F.)參照以 3.85 代入[55]。

(9) SEM 分析

- (a) 量測儀器為場發射掃描式電子顯微鏡(FESEM)，型號為 JEOL JSM-6500F。
- (b) 觀察各試片經不同退火條件後之表面形貌，工作電壓為 15 kV，放大倍率為 5000 倍。

第三章

結果與討論

3-1 SEM 觀察 Al 覆蓋層對 Ag 反射層凝聚現象之抑制效果

圖 10 為六組試片進行爐管退火 5 分鐘後的 SEM 影像。由圖 10-a 與圖 10-b 可看到，Ni/Ag 退火後出現明顯的 Ag 凝聚與破孔現象：Ni(2nm)/Ag(150nm)表面的金屬膜分離為許多獨立蟲狀島嶼，呈現不連續結構；Ni(10nm)/Ag(200nm)的表面出現許多巨大的 Ag 凝聚顆粒(白色球狀)與破孔(黑色圓點)。相形之下，Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)和 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)之表面 Ag 凝聚顆粒與破孔都較小，Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm) 和 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)的表面甚至相當平滑，僅有極少數的孔洞產生。證實 Al 薄膜能有效地抑制 Ag 膜在退火後的凝聚行為，和 Chou[45]等人使用 Ag-Al 合金的抑制效果相似；且採用 Ni/Ag/Al 三層結構對 Ag 薄膜凝聚的抑制作用，與 Jang[47]等人的 Ni/Ag/Mg 一樣可行。我們發現，隨著 Al 厚度增大，Ag 薄膜凝聚顆粒與破孔的數量將大幅減少，表面形貌即愈趨平滑。此外，Ni(10nm)/Ag(200nm)經爐管退火 5 分鐘後，其表面的破孔和凝聚並不致於讓金屬膜分離成許多獨立的蟲狀島嶼，圖 10-b 顯示其粗糙的表面仍為連續膜結構，故凝聚程度較 Ni(2nm)/Ag(150nm)輕微(圖 10-a)；由圖 10-c 與圖 10-d 比較可看出，Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)表面的凝聚顆粒與孔洞數量都少於 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)。我們認為選用較厚的 Ni/Ag 膜進行退火時，較厚的 Ni 膜可增加 Ag 與 GaN 之附著性，且 Ag 膜愈厚愈不易凝聚，Ag 膜的凝聚程度即相對較小。然而 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm) 和 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)兩者的 SEM 影像(圖 10-e 和圖 10-f)並

無明顯差異，應當是 Al 膜厚度增大至一定程度時，Ag 薄膜的凝聚現象幾乎被完全抑制，Ni/Ag 膜厚影響凝聚的差異就微乎其微了。

圖 11 為六組試片經 RTA 退火 1 分鐘後的 SEM 影像，同樣可觀察到 Ni/Ag/Al 的結構退火後凝聚現象較 Ni/Ag 輕微。另一方面，由圖 10-a 和圖 11-a 的比較可發現，Ni(2nm)/Ag(150nm)在爐管退火 5 分鐘後的凝聚現象比經 RTA 退火 1 分鐘後的結果嚴重許多，表示爐管退火 5 分鐘較 RTA 退火 1 分鐘容易加劇 Ag 薄膜的凝聚；類似的情形亦出現在 Ni(10nm)/Ag(200nm)該組，其爐管退火 5 分鐘後的表面有巨大的 Ag 凝聚顆粒，RTA 退火 1 分鐘後的表面雖然也粗糙不平、孔洞分布，但看不出明顯的 Ag 凝聚點，再次顯示爐管退火 5 分鐘的影響較 RTA 退火 1 分鐘大。不過一旦我們添加上 Al 覆蓋層，爐管退火和 RTA 退火的差異將會縮小，如圖 10-c 和圖 11-c 之 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)，經兩種退火後的 Ag 凝聚顆粒或破孔分布皆相近。比較圖 10-d 與圖 11-d 亦可見 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)經 RTA 退火 1 分鐘後幾乎沒有 Ag 凝聚顆粒，但孔洞分布與爐管退火 5 分鐘類似。Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm) 和 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)兩組則無論經過爐管退火 5 分鐘或 RTA 退火 1 分鐘後，其表面都十分平滑。因此得知 Al 薄膜除了能抑制 Ag 薄膜的凝聚，更能縮小爐管退火 5 分鐘與 RTA 退火 1 分鐘影響試片表面形貌的差異。

圖 12 為 Ni(2nm)/Ag(150nm)與 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)兩種結構經不同方式退火後的 SEM 影像。結果顯示，只要覆蓋 2 nm 厚的 Al 薄膜(圖 12-c 和圖 12-d)，在 FA 或 RTA 兩種退火條件的處理後，試片表面的凝聚現象就能有顯著改善。

3-2 退火對各試片光反射率及其熱穩定性的影響

本論文中光反射率的量測以 Al 鏡校正，因此所有的反射率量測數據皆為其相對值。本實驗以石英作為基板材料，來模擬覆晶式 GaN LED 反射率在退火前後的變化。圖 7 顯示未鍍膜的石英基板在波長 300 nm 至 800 nm 的穿透率維持在 94% 左右，可見反射率的變化是由後來鍍上的金屬材料造成的影響。

圖 13 為未退火的純 Ag 與其餘十組試片之反射率數據。純 Ag 的反射率值在波長 360 nm 到 800 nm 皆超過 100%，表示純 Ag 的反射率比 Al 鏡高，其反射率更高於其餘十組有 Ni 層之試片，意謂 Ni 薄膜的吸光性會造成反射率下降。十組試片的前六組與後四組之 Ni 膜厚度分別為 2 nm 和 10 nm，後者的反射率較前者低，顯示 Ni 膜愈厚，反射率愈低。如 Chang[48] 等人比較三種 Ni 厚度(1 nm、3 nm 和 5 nm) 之 Ni/Ag/Au 的退火後反射率，Ni 為 5 nm 厚的 Ni/Ag/Au 之反射率最低。值得注意的是，在 320 nm 波長以下的紫外光區段中，Ni 層厚度為 10 nm 的試片，其反射率竟高於純 Ag 或 Ni 膜厚為 2 nm 的試片，推測是較厚的 Ni 膜性質近似純 Ni，而純 Ni 之紫外光反射率可能優於純 Ag，故得到此種結果。再比較 Ni 厚度同為 2 nm 的六組試片，於 460 nm 藍光波長之反射率都在 77% 至 80% 之間，因此我們可得知 Ag 的厚度在 150~300 nm 或 Al 超薄覆蓋層的有無，都不太影響退火前的反射率；在光線入射面的 Ni 層才是影響反射率的主因。

圖 14 至圖 15 探討 Ni/Ag 試片在退火前後的反射率變化。Ni(2nm)/Ag(150nm) 與 Ni(10nm)/Ag(200nm) 在爐管退火或 RTA 退火後，反射率皆明顯下降。圖 14 顯示經過爐管退火 5 分鐘後，Ni(2nm)/Ag(150nm) 在 300 nm 至 800 nm 波長範圍的反射率都低於 Ni(10nm)/Ag(200nm)，從兩者的 SEM 結果(圖 10-a 與圖 10-b)可得知，

Ni(2nm)/Ag(150nm)經爐管退火 5 分鐘後，其蟲狀島嶼結構讓可反射光線的薄膜面積減少許多，因而導致反射率大幅下降；反觀圖 15 中，兩組試片經 RTA 退火 1 分鐘後，Ni(2nm)/Ag(150nm)的反射率竟高於 Ni(10nm)/Ag(200nm)，兩者的 SEM 影像(圖 11-a 和圖 11-b)卻顯示 Ni(2nm)/Ag(150nm)的破孔面積比 Ni(10nm)/Ag(200nm)來得大，推測較厚的 Ni/Ag 膜雖有較輕微的凝聚程度，但過厚的 Ni 層將吸收大量光線，大幅減少光反射量。因此欲製作高反射率之歐姆電極，其 Ni 膜厚度不宜過厚。

圖 16 與圖 17 為 Ni(10 nm)/Ag(200 nm)、Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)、Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm) 和 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(15nm)經爐管退火 5 分鐘或 RTA 退火 1 分鐘前後的反射率變化。退火後，各組的反射率皆下降，但是 Ni/Ag/Al 的反射率降幅明顯低於 Ni/Ag，表示添加 Al 覆蓋層確實能提昇退火後的光反射率。配合各組試片的 SEM 影像(圖 10-b、圖 10-d、圖 10-f、圖 11-b、圖 11-d 及圖 11-f)，可知是 Al 的抑制 Ag 薄膜凝聚效果減少破孔生成，退火後反射率因此提昇。另一方面，Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)與 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(15nm)的退火後反射率幾乎重疊，暗示 Al 膜厚度一旦高於 10 nm，退火後的反射率即無差異。再從圖 16 和圖 17 比較爐管退火 5 分鐘和 RTA 退火 1 分鐘對試片反射率的影響，發現 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)或 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(15nm)經兩種退火條件後的反射率幾乎相同，其餘兩組受不同退火條件則有些許差異：Ni(10nm)/Ag(200nm)經爐管退火 5 分鐘後與經 RTA 退火 1 分鐘後所測得的藍光(460 nm)反射率大致相同，但其爐管退火後的紫外光(350 nm)反射率(~35%)明顯優於 RTA 退火後的紫外光反射率(~15%)；

Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)經爐管退火後的藍光反射率(~48%)更高於經 RTA 退火後的藍光反射率(~25%)，說明了 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al 以爐管退火處理應可得到較佳的藍、紫外光反射率。然而 Ni(10nm)/Ag(200nm)和 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)經 RTA 退火 1 分鐘後的 Ag 凝聚現象(圖 11-b 與圖 11-d)，都比爐管退火 5 分鐘(圖 10-b 與圖 10-d)輕微，孔洞也較少，光性反而不如爐管退火。此結果若歸因於孔洞較少或是 Al 層阻隔使接觸 Ni 層的氧氣不足，導致 Ni 無法完全形成半透明的 NiO 才讓反射率偏低，卻與擁有最佳藍光反射率的 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)矛盾；因此推測應有其他原因造成 Ni(10nm)/Ag(200nm)和 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)在 RTA 退火後的反射率偏低，尚待進一步詳細的界面分析研究。

圖 18 為 Ni(2nm)/Ag(150nm)、Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)、Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)和 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)經爐管退火 5 分鐘前後的反射率變化。可看出 Ni(2nm)/Ag(150nm)在 300 nm 至 800 nm 波長範圍中，其退火後反射率低於 20%，乃四組最差；在藍光波長(460 nm)時，三組 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al 的退火後反射率約在 62~65%，而退火後的紫外光(350 nm)反射率高低順序是 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm) > Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm) > Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)，其中 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)在 330 nm 至 500 nm 波段的退火後反射率普遍略低於另外兩組 Ni/Ag/Al，但該試片的表面形貌(圖 1-e)十分平滑，可見造成反射率略低的原因並非破孔所致，應由其他因素造成。另一方面，本實驗的 Ni(2nm)/Ag(150nm)經爐管退火 5 分鐘後的反射率較 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al 低了約 40%，但 Jang[36]等人之 Ni/Ag 在退火後的反射率僅較 Ni/Ag/Mg 低 5%，他們從 SEM 照片認為 Ni/Ag 在退

火後形成島嶼結構而導致反射率損失，然該 SEM 觀察倍率較低 (2000X)，並不足以清楚看出電極是否形成不連續膜；或許較為連續薄膜結構，才造成該 Ni/Ag 在退火後反射率下降不多。

圖 19 為 Ni(2nm)/Ag(150nm)、Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)、Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)與 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)經 RTA 退火 1 分鐘前後的反射率變化。四組試片經退火後的藍光(450 nm)反射率大致相同，但 Ni(2nm)/Ag(150nm)之紫光(400 nm)反射率明顯優於 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al，意謂 Ni 膜較薄的 Ni/Ag 結構以 RTA 退火方式也能得到不錯的藍、紫光反射率。另一方面，在 350 nm 到 500 nm 的波長範圍中，Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)經 RTA 退火後的反射率略低於另兩組 Ni/Ag/Al 試片，此結果與該試片經爐管退火後的反射率表現類似。推測是 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)在退火處理後，於 Ag/Al 界面產生某種 Ag_xAl_y 化合物，而消耗了反射層的 Ag，純 Ag 膜厚減少才造成反射率略微下降。

為探討試片在退火後的反射率熱穩定性，從圖 20 至圖 27 為經過爐管退火 5 分鐘或 RTA 退火 1 分鐘前後之 Ni(2nm)/Ag(150nm)和 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al 四組試片，再進行不同時間的 400 °C 爐管時效退火後之反射率變化。結果顯示，Ni(2nm)/Ag(150nm)經爐管退火或 RTA 退火再時效退火 20 分鐘後，反射率都普遍低於 10%；以肉眼觀察就能看出試片為半透明狀態，顯示 Ni/Ag 結構的熱穩定性極差。相較之下，Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)經爐管退火 5 分鐘再時效退火 20 分鐘，其藍光(460 nm)反射率下降約 7%，即使時效退火至 60 分鐘後，其藍光反射率變化亦不到 5%。而 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)經 RTA 退火 1 分鐘再時效 20 分鐘時，其藍光反射率大致沒有改變，直到時效退火 40 分鐘之後，藍光反射率才下降 5%左右。其餘

Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al 試片經時效退火 20~60 分鐘後，藍光反射率變化都在 5%以內，尤其 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)經 RTA 退火後至 60 分鐘時效測試完畢之反射率幾無變化。顯示鍍有 Al 覆蓋層的試片，其光反射率具有良好的熱穩定性，且 Al 膜愈厚，反射率熱穩定性愈佳；而將試片以 RTA 退火處理也能得到較爐管退火略微優秀的熱穩定性。此外，因 Al 膜過厚將可能導致反射率略微下降，綜合而言 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)與 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)經爐管退火 5 分鐘或 RTA 退火 1 分鐘進行熱處理有較優秀的藍光反射率(~65%)，其熱穩定性僅略差於 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)。

3-3 退火對金屬薄膜片電阻及其熱穩定性的影響

圖 28 為七組試片經爐管退火 5 分鐘或 RTA 退火 1 分鐘後的金屬薄膜片電阻變化，數據整理於表 2。在退火後，除了 Ni(2nm)/Ag(150nm)和 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)片電阻顯著增大，其餘各組的金屬片電阻都在 0.1~0.2 Ω/\square 範圍內變動。Ni(2nm)/Ag(150nm)經爐管退火 5 分鐘後的金屬片電阻陡升(>10⁷ Ω/\square)，從其 SEM 影像(圖 10-a)可知，表面的金屬膜為不連續的島嶼狀分布，導致膜層之橫向無法導電。另一方面，Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)經爐管退火或 RTA 退火後的金屬片電阻略增大至約為 0.43 Ω/\square ，其值約為退火前的兩倍；推測由於表面的 Al 與 Ag 膜反應生成 Ag_xAl_y 化合物，該化合物的電阻比純 Ag 或 Al 大，才導致片電阻值略上升。綜合而言，Ni 層的厚度並不影響退火前後的金屬片電阻；Al 覆蓋層與 Ni/Ag 厚度比必須慎選，以避免 Ag_xAl_y 化合物於退火後產生或退火後的表面 Ag 層凝聚為不連續結構，使薄膜的橫向導電性劣化。對於 Ni/Ag/Al 或有適當厚度比之 Ni/Ag 而言，爐管退火 5 分鐘和 RTA 退火 1 分鐘所得的金屬片電

阻值大致相同。

圖 29 與圖 30 為 Ni(2nm)/Ag(150nm)、Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)、Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm) 和 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm) 經爐管退火 5 分鐘或 RTA 退火 1 分鐘前後，再經 400 °C 熱穩定性測試的金屬片電阻值變化，數據整理於表 3。退火時間座標軸零點表示時效退火起點。首先發現，即便 Ni(2nm)/Ag(150nm) 在 RTA 退火 1 分鐘後的片電阻與退火前相近，但是經時效退火 20 分鐘後，其金屬片電阻將劇增至 $10^7 \Omega/\square$ ，與該結構經爐管退火 5 分鐘後的片電阻表現相同，顯然 Ni(2nm)/Ag(150nm) 的金屬片電阻之熱穩定性極差。反觀退火後的 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al 在時效退火 60 分鐘期間，Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm) 與 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm) 的金屬片電阻為 0.15~0.18 Ω/\square ，數值變化甚小；Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm) 則大致在時效退火 40 分鐘後，片電阻值由 0.42 Ω/\square 略降至 0.35 Ω/\square 左右，推測是長時間退火使金屬內部晶粒長大，減少載子流動的障礙，使得金屬片電阻略微下降。Ni/Ag/Al 結構的金屬片電阻熱穩定性較 Ni/Ag 優秀許多，爐管退火 5 分鐘與 RTA 退火 1 分鐘所得之金屬片電阻也大致相同。在本研究中，Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm) 和 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm) 的退火後金屬片電阻都約為 0.15 Ω/\square ，並具有良好熱穩定性。

3-4 CTLM 量測結果與分析

CTLM 分析方法只能適用於歐姆接觸，所以我們必須先行檢驗各試片的電流對電壓之特徵曲線，是否為正負偏壓對稱的直線。圖 31 和圖 32 為 Ni(10nm)/Ag(200nm)、Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm) 和 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm) 經爐管退火 5 分鐘或 RTA 退火 1 分鐘

後，由每組的五種 CTLM 環寬(10 μm 、15 μm 、20 μm 、25 μm 和 30 μm) 所測得之電流對電壓特徵曲線。各組的每種環寬都符合歐姆接觸的直線 I-V 關係；且環寬愈大，其 I-V 斜率愈小，即電阻愈高。其餘的 Ni(2nm)/Ag(150nm)和 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al 在退火後的 I-V 關係亦都符合歐姆接觸特性，故不一一附上。

圖 33 至圖 38 為 Ni(10nm)/Ag(200nm)、Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)和 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)經爐管退火 5 分鐘或 RTA 退火 1 分鐘前後，五種 CTLM 環寬對應之總串接電阻值的線性回歸，各組皆可得到適當的回歸直線。

圖 39 為七組試片經爐管退火 5 分鐘或 RTA 退火 1 分鐘前後所測得的 CTLM 遷移長度，數據整理於表 4、表 5 與表 6。各組在退火前後的遷移長度皆低於 40 μm ，小於本論文 CTLM 圖形的環內徑 165 μm 的四分之一(41 μm)，符合 CTLM 的線性近似簡化條件(4 倍的遷移長度<環內徑)。圖 40 則為七組試片經爐管退火 5 分鐘或 RTA 退火 1 分鐘前後，由 CTLM 測得的 p-GaN 片電阻，數據整理於表 4、表 5 與表 6。七組經退火前後的 p-GaN 片電阻皆約為 $10^5 \Omega/\square$ ，其變化不大，反映出 p-GaN 磊晶層在退火後並沒有發生再活化現象。

圖 41 即為七組試片退火前後，由 CTLM 量測得到的特徵接觸電阻，數據整理於表 4、表 5 與表 6。從 $r_c = L_t^2 R_{sg}$ 關係式可知，由於 p-GaN 片電阻在退火前後的改變不大，故特徵接觸電阻的變化趨勢與遷移長度近似。經退火處理後，每組試片的特徵接觸電阻都會下降至 $10^{-1} \sim 10^{-2} \Omega\text{-cm}^2$ 之間，其中 Ni 厚度為 2nm 的試片的特徵接觸電阻大致略低於 Ni 厚度為 10 nm 的試片，Ni(10nm)/Ag(200nm)經退火後的特徵接觸電阻約為 Ni(2nm)/Ag(150nm)三倍，儘管差異不大但可認為過厚的 Ni 膜並無法改善歐姆接面導電性。Jang[51]等人比較四組不同

Ni 厚度的 Ni/Ag 結構(Ni : 2、5、10 與 20 nm ; Ag : 120 nm)，結果指出經 500 °C 退火後，Ni(5nm)/Ag(120nm)的特徵接觸電阻較另三組試片低了一個數量級，另三組數值則十分相近，顯示 Ni 膜厚度應適當選用。本實驗結果也顯示 Ag、Al 膜厚和 Al 覆蓋層的有無對於特徵接觸電阻幾乎沒影響，而爐管退火 5 分鐘或 RTA 退火 1 分鐘都能讓特徵接觸電阻下降，所得數值也無太大差異。在本論文中，Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)經爐管退火 5 分鐘有最低的特徵接觸電阻(約 $2.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$)，和大部分文獻的特徵接觸電阻($10^{-4} \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$)比較之下，高出了二到四個數量級，僅 Chou 等人[45]之 Ni/Ag(Al)的特徵接觸電阻與本實驗同為 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 數量級。造成如此差異的原因，推測可能是試片在蒸鍍完電極之後，於大氣環境儲放過久導致界面的 Ni 部分氧化，其後在熱處理時可反應的 Ni 量不足以造成再活化作用，因而未得到較低的特徵接觸電阻。

圖 42 和 圖 43 列出 Ni(2nm)/Ag(150nm)、Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)、Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm) 與 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)經爐管退火 5 分鐘或 RTA 退火 1 分鐘後，再經 400°C 熱穩定性測試不同時間，由各組的 10 μm 環寬所測得之 I-V 特徵曲線。在時效退火期間，惟 Ni(2nm)/Ag(150nm)較不符合直線 I-V 關係，該組於爐管退火後再時效退火 20 分鐘，或經 RTA 退火後再進行時效退火 40 分鐘，這兩種狀況下的 I-V 曲線斜率都極小，表示 Ni(2nm)/Ag(150nm)在時效退火期間的電阻值比時效退火前大了數十到數百倍，某些 I-V 量測甚至偏離了歐姆接觸特性，所以 Ni(2nm)/Ag(150nm)在後續的 CTLM 量測中，僅為理論程序之估算值。圖 44 至圖 51 為前述四組試片的五種環寬對應總串接電阻之線性回歸，由線性回歸直線的 x 軸截距與斜率，分別獲得圖 52 的遷移長

度與退火時間變化圖，以及圖 53 的 p-GaN 片電阻與退火時間變化圖，數據整理於表 5 與表 6。在圖 52 中，Ni(2nm)/Ag(150nm)在時效退火期間的遷移長度為 50 μm 以上，顯然不符合 CTLM 的線性簡化條件，故僅以虛線示意；其餘各組在時效退火期間的遷移長度皆小於 10 μm ，符合 CTLM 簡化的必要條件。由圖 53 我們可大致知道，Ni(2nm)/Ag(150nm)的 p-GaN 片電阻在爐管退火後再時效退火 20 分鐘就會劇烈上升，或經 RTA 退火處理後，於時效退火 40 分鐘後開始上升；其餘各組在時效測試完畢後的 p-GaN 片電阻值幾乎沒有顯著變化，仍約為 $10^5 \Omega/\square$ 。顯示 p-GaN 經 60 分鐘時效退火的過程中都仍無法再次活化。

圖 54 為四組試片經爐管退火 5 分鐘或 RTA 退火 1 分鐘後，再經時效退火不同時間，以 CTLM 量測得到的特徵接觸電阻與時效退火時間變化，數據整理於表 5 與表 6。Ni(2nm)/Ag(150nm)的特徵接觸電阻在時效退火期間大幅上升，雖然僅為參考數值，但也反映 Ni/Ag 若長時間處於高溫環境，其歐姆接觸電性極易劣化，且經爐管退火 5 分鐘後的熱穩定性比 RTA 退火 1 分鐘更差。其餘 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al 各組的特徵接觸電阻並無顯著變化，如同圖 44 之遷移長度和圖 45 的 p-GaN 片電阻在時效退火期間改變甚小，熱穩定性十分良好，各組之特徵接觸電阻值為 2×10^{-2} 至 $8 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}^2$ ，各特徵接觸電阻互相差異並不大。因此得知 Al 覆蓋層膜厚對特徵接觸電阻幾乎沒影響，但有無 Al 覆蓋層是影響接觸電阻熱穩定性之關鍵；此外，爐管退火 5 分鐘或 RTA 退火 1 分鐘對於 Ni/Ag/Al 之熱穩定性結果沒有明顯差異。

第四章

結論

本論文主要探討 Ni(10nm)/Ag(200nm) 、 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm) 、 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm) 、 Ni(2nm)/Ag(150nm) 、 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm) 、 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm) 、 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm) 等七組試片，於 500 °C 不同退火爐條件下退火後，其光反射率、金屬薄膜片電阻以及特徵接觸電阻的變化，並探討在 400 °C 時效退火的熱穩定性。其結果摘述如下：

1. 從掃描式電子顯微鏡照片可以看到，Ni/Ag 退火後會發生 Ag 薄膜凝聚，尤以 Ni(2nm)/Ag(150nm) 最為嚴重，其孔洞過大而導致薄膜分離成蟲狀島嶼，乃七組試片中唯一於退火後形成不連續結構之薄膜。相形之下，Ni(10nm)/Ag(200nm) 有巨大的凝聚顆粒與破孔，但薄膜仍為連續結構。Ni/Ag/Al 僅有些許小孔洞與 Ag 凝聚顆粒出現，薄膜仍保有相當的完整性。以 2 nm 厚的 Al 薄膜覆蓋 Ni/Ag 就能有效抑制 Ag 薄膜凝聚現象；若 Al 薄膜厚度增大(5~10 nm)，更掩蓋 Ni/Ag 厚度之影響。對各組試片而言，爐管退火 5 分鐘造成的 Ag 薄膜凝聚現象較 RTA 退火 1 分鐘嚴重。
2. 在退火前，Ni 為 2 nm 之試片的反射率高於 Ni 為 10 nm 之試片，且相同厚度之 Ni/Ag 或 Ni/Ag/Al 的光反射率大致相同。經爐管退火 5 分鐘後，Ni(2nm)/Ag(150nm) 因 Ag 薄膜凝聚成不連續膜，其反射率低於經相同退火條件的 Ni(10nm)/Ag(200nm)。經 RTA 退火 1 分鐘後，Ni(10nm)/Ag(200nm) 則因較厚 Ni 膜有較強吸光性，其反射率反而低於仍為連續薄膜結構的 Ni(2nm)/Ag(150nm)，顯示較

厚的 Ni/Ag 雖可避免 Ag 膜嚴重凝聚，但勢必犧牲相當程度的光反射量。整體而言，Ni/Ag 之退火後反射率普遍低於 Ni/Ag/Al，證實 Al 薄膜的覆蓋能抑制 Ag 薄膜凝聚，有效提升試片於退火後的反射率，且爐管退火 5 分鐘與 RTA 退火 1 分鐘對各試片之反射率影響差異不大。將退火後之 Ni(2nm)/Ag(150nm) 與 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al 做 400 °C 不同時間的熱穩定性測試下，Ni(2nm)/Ag(150nm)經 20 分鐘時效退火後，其反射率劣化至 10% 以下，然 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al 於時效退火 60 分鐘後，反射率變化皆未超過 5%，顯示以 Al 薄膜覆蓋 Ni/Ag 可得到良好的熱穩定性。

3. 退火前，七組試片之金屬薄膜片電阻大致相同($\sim 0.15 \Omega/\square$)。經爐管退火 5 分鐘的 Ni(2nm)/Ag(150nm)，其金屬片電阻因形成不連續薄膜而劇增至 $10^7 \Omega/\square$ ，而退火後的 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)，其金屬片電阻略升至 $0.43 \Omega/\square$ 左右，推測有是因導電性較差的 Ag_xAl_y 化合物產生；其餘試片經退火後的金屬片電阻都維持於 $0.1\sim 0.2 \Omega/\square$ 之間，顯示適當厚度的 Ni/Ag 與 Ni/Ag/Al 於退火後的金屬片電阻大致相同，且爐管和快速退火爐兩種退火條件所得之金屬片電阻也大致相同。退火後的 Ni(2nm)/Ag(150nm)與 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al 再經 400 °C 不同時間的熱穩定性測試下，Ni/Ag 的金屬片電阻在時效退火 20 分鐘後即嚴重劣化($>10^7 \Omega/\square$)，然 Ni/Ag/Al 因 Al 抑制了 Ag 薄膜的凝聚，其金屬薄膜片電阻變動皆不超過 $0.1 \Omega/\square$ ，顯示 Ni/Ag/Al 的金屬片電阻熱穩定性遠比 Ni/Ag 優異。
4. 各組試片於退火前即已呈現歐姆接面特性，但是接觸電阻較大。在退火後遷移長度均大幅下降，p-GaN 片電阻則未見明顯變化。

Ni 為 2 nm 之試片的特徵接觸電阻略微低於 Ni 為 10 nm 之試片。相同厚度之 Ni/Ag 或 Ni/Ag/Al 在兩種退火條件前後的特徵接觸電阻則相差不大，數值皆在 $2\sim 8\times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}^2$ 範圍內變動。Ni 膜愈厚會使特徵接觸電阻略微升高，而 Ag/Al 薄膜厚度與退火方式對接觸電阻沒有顯著的影響。在 Ni(2nm)/Ag(150nm) 與 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al 之熱穩定性測試方面，顯示覆蓋 Al 薄膜之 Ni/Ag/Al 其特徵接觸電阻具備優秀的熱穩定性。

5. 綜合考量光反射率、金屬薄膜片電阻、特徵接觸電阻與熱穩定性，Ni/Ag/Al 表現比 Ni/Ag 優異許多，且 Al 的厚度為 2 nm 時可以得到最佳結果。若以製作 p-GaN 覆晶式 LED 電極的應用觀點而言，Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm) 在石英爐管內，於大氣環境下進行 500 °C 退火 5 分鐘後，可以得到於 460 nm 具 65% 的光反射率，金屬薄膜片電阻約為 $0.15 \Omega/\square$ ，特徵接觸電阻約為 $2.2\times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，且熱穩定性佳的歐姆電極。

參考文獻

1. S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **34**, L797 (1995).
2. S. Nakamura, T. Mokia, and M. Senoh, Appl. Phys. Lett. **64**, 1689 (1994).
3. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyodo, Appl. Phys. Lett. **70**, 868 (1996).
4. Z. Fan, S. N. Mohammad, W. Kim, O. Aktas, A. E. Botchkarev, and H. Morkoc, Appl. Phys. Lett. **68**, 1672 (1996).
5. S. J. Cai, R. Li, Y. L. Chen, L. Wong, W. G. Wu, S. G. Thomas, and K. L. Wang, Electron. Lett. **34**, 2354 (1998).
6. J. D. Guo, C. I. Lin, M. S. Feng, G. C. Chi, and C. T. Lee, Appl. Phys. Lett. **68**, 235 (1996).
7. B. P. Luther, S. E. Mohny, T. N. Jackson, M. A. Khen, Q. Chen, and J. W. Yang, Appl. Phys. Lett. **70**, 57 (1997).
8. A. Y. C. Yu, Solid State Electron. **13**, 239 (1970).
9. C. Y. Chang, Y. K. Fang, and S. M. Sze, Solid State Electron. **14**, 541 (1971).
10. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York), p.245, 1981.
11. F. A. Padovani and R. Stratton, Solid State Electron. **9**, 695 (1966).
12. C. R. Crowell and V. L. Rideout, Solid State Electron. **12**, 89 (1969).
13. R. Stratton and F. A. Padovani, Solid State Electron. **10**, 813 (1967).
14. G. S. Marlow, and M. B. Das, Solid State Electron. **25**, 91 (1982).

15. V. Y. Niskov and G. A. Kubetskii, *Sov. Phys. Semicond.* **4**, 1553 (1971).
16. W. G. Bickley, *Bessel Functions*, pp. 220-225. University Press, Cambridge (1960).
17. J. K. Kim, J. L. Lee, J. W. Lee, H. E. Shin, Y. J. Park, and T. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2953 (1998).
18. J. Sun, K. A. Rickert, J. M. Redwing, A. B. Ellis, F. J. Himpsel, and T. F. Kuech, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 415 (2000).
19. H. Ishikawa, S. Kobaya, Y. Koide, S. Yamasaki, S. Nagai, J. Umezaki, M. Koike, and M. Murakami, *J. Appl. Phys.* **81**, 1315 (1997).
20. Y. Ohba and A. Hatano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1367 (1994).
21. L. C. Chen, F. R. Chen, J. J. Kai, L. Chang, J. K. Ho, C. S. Jong, C. N. Huang, C. Y. Chen, C. C. Chiu, and K. K. Shih, *J. Appl. Phys.* **86**, 3826 (1999).
22. Y. Koide, T. Maeda, T. Kawakami, S. Fujita, T. Uemura, N. Shibata, and M. Murakami, *J. Electron. Mater.* **28**, 341 (1999).
23. J. C. Jan, K. Asokan, J. W. Chiou, W. F. Pong, P. K. Tseng, M. H. Tsai, Y. K. Chang, Y. Y. Chen, J. F. Lee, J. S. Wu, H. J. Lin, and C. T. Chen, L. C. Chen, F. R. Chen, and J. K. Ho, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2718 (2001).
24. J. K. Sheu, Y. K. Su, G. C. Chi, P. L. Koh, M. J. Jou, C. M. Chang, C. C. Liu and W. C. Hung, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2340 (1999).
25. J. K. Ho, C. S. Jong, C. C. Chiu, C. N. Huang, K. K. Shih, L. C. Chen, F. R. Chen, and J. J. Kai, *J. Appl. Phys.* **86**, 4491 (1999).
26. R. H. Horng, D. S. Wu, Y. C. Lien, and W. H. Lan, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2925 (2001).
27. C. Huh, K. S. Lee, E. J. Kang, and S. J. Park, *J. Appl. Phys.* **93**, 9383 (2003).

28. W. S. Chen, S. C. Shei, S. J. Chang, Y. K. Su, W. C. Lai, C. H. Kuo, Y. C. Lin, C. S. Chang, T. K. Ko, Y. P. Hsu, and C. F. Shen IEEE Trans. on Electron Devices **53**, 32 (2006).
29. J. Y. Kim, S. I. Na, G. Y. Ha, M. K. Kwon, I. K. Park, J. H. Lim, and S. J. Park, Appl. Phys. Lett. **88**, 043507 (2006).
30. J. O. Song, J. S. Kwak, Y. Park, and T. Y. Seong, Appl. Phys. Lett. **86**, 062104 (2005).
31. H. G. Hong, J. O. Song, T. Lee, I. T. Ferguson, J. S. Kwak, and T. Y. Seong, Mater. Sci. Eng. B. **129**, 176 (2006).
32. C. L. Lin, S. J. Wang, and C. Y. Liu, Electrochemical and Solid-State Lett. **8**, G265 (2005).
33. S. Y. Kim and J. L. Lee, Electrochemical and Solid-State Lett. **7**, G102 (2004).
34. I. Waki, H. Fujioka, M. Oshima, H. Miki and A. Fukizawa Appl. Phys. Lett. **78**, 2899 (2001).
35. D. S. Zhao, S. M. Zhang, L. H. Duan, Y. T. Wang, D. S. Jiang, W. B. Liu, B. S. Zhang, and H. Yang, Phys. Lett. **24**, 1741 (2007).
36. H. W. Jang, J. H. Son, and J. L. Lee, Appl. Phys. Lett. **90**, 012106 (2007).
37. K. Y. Ban, H. G. Hong, D. Y. Noh, J. I. Sohn, D. J. Kang, and T. Y. Seong, Mater. Sci. Eng. B. **133**, 26 (2006).
38. D. S. Leem, J. O. Song, H. G. Hong, J.S. Kwak, Y. Park and T. Y. Seong, Phys. Stat. Sol. (a). **201**, 2823 (2004).
39. J. O. Song, D. S. Leem, J. S. Kwak, O. H. Nam, Y. Park, and T. Y. Seong, Appl. Phys. Lett. **83**, 4990 (2003).
40. J. O. Song, D. S. Leem, J. S. Kwak, O. H. Nam, Y. Park, and T. Y. Seong. IEEE Phot. Tech. Lett. **16**, 1450 (2004).
41. K. Y. Ban, H. G. Hong, D. Y. Noh, T. Y. Seong, J. O. Song, and D. Kim, Semicond. Sci. Technol. **20**, 921 (2005).

42. D. S. Leem, T.W. Kim, T. Lee, J. S. Jang, Y. W. Ok, and T. Y. Seong, Appl. Phys. Lett. **89**, 262115 (2006).
43. J. O. Song, J. S. Kwak, and T. Y. Seong, Appl. Phys. Lett. **86**, 062103 (2005).
44. H. G. Hong, K. Y. Ban, J. O. Song, J. Cho, Y. Park, J. S. Kwak, I. T. Ferguon, and T. Y. Seong, Phys. Stat. Sol. (c)**3**, 2133 (2006).
45. C. H. Chou, C. L. Lin, Y. C. Chuang, H. Y. Bor, and C. Y. Liu Appl. Phys. Lett. **90**, 022103 (2007).
46. H. X. Ma, Y. J. Han, W. J. Shentu, X. P. Zhang, and Y. Luo, Chin. Phys. Lett. **23**, 2299 (2006).
47. L. B. Chang, C. C. Shiue, and M. J. Jeng, Appl. Phys. Lett. **90**, 163515 (2007).
48. H. W. Jang and J. L. Lee, Appl. Phys. Lett. **85**, 4421 (2004).
49. J. H. Son, G. H. Jung, and J. L. Lee, Appl. Phys. Lett. **93**, 012102 (2008).
50. H. W. Jang and J. L. Lee, Appl. Phys. Lett. **85**, 5920 (2004).
51. H. W. Jang, J. H. Son, and J. L. Lee, J. Electrochem. Soc. **155**, H563 (2008).
52. H. C. Kim and T. L. Alford, J. Appl. Phys. **94**, 5393 (2003).
53. K. Sugawara, M. Kawamura, Y. Abe, and K. Sasaki, Microelectron. Eng. **84**, 2476 (2007).
54. 李正中，薄膜光學與鍍膜技術，藝軒圖書出版社，2002 年，144 頁。
55. S. M. Sze, *Semiconductor devices, physics and technology* (Wiley ; Bell Telephone Lab, New York), p.37, 1985.

表 1：形成 p-GaN 反射式歐姆電極之不同金屬膜層組合之比較。

金屬（厚度 nm）	p-GaN c.c. (cm ⁻³)	Rc(Ω-cm ²)	反射率	退火條件	文獻來源
Ni/Ag (5/120)	2×10 ¹⁷	2.50×10 ⁻⁴		550°C, 氧氣, 1min	[35]
Ir/Ag (1/250)	5×10 ¹⁷	3.26×10 ⁻⁴	75% at 405nm	530°C, 空氣, 1min	[37]
Cu-Ni/Ag (5/200)	5×10 ¹⁷	6.00×10 ⁻⁶	82.6% at 460nm	450°C, 空氣, 1min	[38]
Zn-Ni/Ag (2.5/200)	5×10 ¹⁷	1.40×10 ⁻⁴		530°C, 空氣, 1min	[39]
MZO/Ag (2.5/250)	4×10 ¹⁷	3.83×10 ⁻⁴	83% at 405nm	530°C, 空氣, 1min	[31]
MIO/Ag (2.5/200)	5×10 ¹⁷	7.80×10 ⁻⁵		530°C, 空氣, 1min	[40]
IZO/Ag (3/250)	4×10 ¹⁷	5.51×10 ⁻⁴	82.3% at 405nm	530°C, 空氣, 1min	[41]
ICO/Ag (2.5/250)	6×10 ¹⁷	3.42×10 ⁻⁴		530°C, 空氣, 1min	[42]
CIO/Ag (3/250)	5×10 ¹⁷	1.28×10 ⁻⁵	90% at 460nm	530°C, 空氣, 1min	[43]
TZO/Ag (2.5/250)	4×10 ¹⁷	1.58×10 ⁻⁴	76% at 405nm	530°C, 空氣, 1min	[44]
Ni/Ag(Al) (5/150)	2×10 ¹⁷	~10 ⁻²	86% at 460nm	500°C, 空氣, 5min	[45]
Ni/Ag/Pt (3/120/3)	3×10 ¹⁷	2.60×10 ⁻⁵	82% at 460nm	500°C, 氧氣, 3min	[46]
Ni/Ag/Mg (1/150/50)	3×10 ¹⁷	9.00×10 ⁻⁶	82% at 460nm	450°C, 氧氣, 2min	[36]
(Ni/Ag)-annealed/Au(1/150/50)		3.44×10 ⁻⁴	92% at 465nm	500°C, 氧氣, 10min	[47]
Ni/Ag/Ru/Ni/Au(5/120/50/20/50)	3×10 ¹⁷	5.2×10 ⁻⁵	90% at 460nm	500°C, 氧氣, 1min	[48]
AgCu (150)	3×10 ¹⁷	8.60×10 ⁻⁶	84% at 460nm	400°C, 空氣, 1min	[49]
Ag _{0.95} Al _{0.05} (200)	3×10 ¹⁷	5.30×10 ⁻⁴	86.7% at 465nm	500°C, 空氣, 1min	[29]

表 2：各組試片經不同條件退火前後之金屬薄膜片電阻值(單位：

Ω/\square)。

(a) Ni(10nm)/Ag(200nm)，(b) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)，

(c) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)，(d) Ni(2nm)/Ag(150nm)，

(e) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)，(f) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)，

(g) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)。

退火條件 試片	Before FA5	FA5	Before RTA1	RTA1
a	0.105 ± 0.006	0.202 ± 0.002	0.104 ± 0.001	0.112 ± 0.0008
b	0.111 ± 0.005	0.110 ± 0.003	0.123 ± 0.0006	0.139 ± 0.0008
c	0.100 ± 0.001	0.107 ± 0.0009	0.128 ± 0.0008	0.097 ± 0.001
d	0.136 ± 0.0004	$>10^7$	0.150 ± 0.0004	0.124 ± 0.0007
e	0.158 ± 0.0008	0.151 ± 0.0004	0.154 ± 0.001	0.147 ± 0.0003
f	0.166 ± 0.0007	0.151 ± 0.0009	0.166 ± 0.0006	0.175 ± 0.001
g	0.177 ± 0.0004	0.420 ± 0.001	0.177 ± 0.001	0.409 ± 0.0007

表 3：各組試片經不同條件退火後再經 400 °C 熱穩定性測試不同時間後之金屬薄膜片電阻值(單位： Ω/\square)。

(d) Ni(2nm)/Ag(150nm)，(e) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)，

(f) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)，(g) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)。

已退火處理 試片/時效退火時間(min)		FA5	RTA1
d	0	$>10^7$	0.124 ± 0.0007
	20		$>10^7$
	40		
	60		
e	0	0.151 ± 0.0004	0.147 ± 0.0003
	20	0.170 ± 0.001	0.151 ± 0.0004
	40	0.169 ± 0.004	0.158 ± 0.001
	60	0.169 ± 0.007	0.160 ± 0.004
f	0	0.151 ± 0.0009	0.175 ± 0.001
	20	0.178 ± 0.0005	0.179 ± 0.0007
	40	0.176 ± 0.0009	0.185 ± 0.002
	60	0.183 ± 0.001	0.183 ± 0.001
g	0	0.420 ± 0.001	0.409 ± 0.0007
	20	0.413 ± 0.004	0.419 ± 0.002
	40	0.420 ± 0.011	0.382 ± 0.009
	60	0.341 ± 0.005	0.344 ± 0.022

表 4：退火前後，各組試片由 CTLM 量測的遷移長度、p-GaN 片電阻及特徵接觸電阻。

(a) Ni(10nm)/Ag(200nm)，(b) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)

(c) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)。

Characteristic Samples		Transfer Length (μm)	Sheet Resistance of p-GaN (Ω/\square)	Specific Contact Resistance ($\Omega\text{-cm}^2$)
a	Before FA5	23.9	7.79×10^4	0.446
	FA5	10.1	8.07×10^4	0.083
	Before RTA1	19.7	1.09×10^5	0.421
	RTA1	11.3	7.37×10^4	0.094
b	Before FA5	30.0	8.19×10^4	0.74
	FA5	8.0	9.58×10^4	0.062
	Before RTA1	22.0	1.03×10^5	0.501
	RTA1	6.8	1.08×10^5	0.050
c	Before FA5	25.4	1.09×10^5	0.701
	FA5	8.5	1.05×10^5	0.076
	Before RTA1	37.6	7.42×10^4	1.046
	RTA1	10.2	1.02×10^5	0.106

表 5：FA 退火後再經 400 °C 長時間時效退火後各組試片之遷移

長度、p-GaN 片電阻及特徵接觸電阻。

(d) Ni(2nm)/Ag(150nm)，(e) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)，

(f) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)，(g) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)。

Characteristic Samples		Transfer Length (μm)	Sheet Resistance of p-GaN (Ω/\square)	Specific Contact Resistance ($\Omega\text{-cm}^2$)
d	FA5	6.9	6.78×10^4	0.032
	FA5+20	54.0	1.17×10^5	34.0
	FA5+40	369.7	3.15×10^5	431.0
	FA5+60	4614.3	2.64×10^5	5626.1
e	FA5	5.6	7.06×10^4	0.022
	FA5+20	6.9	6.75×10^4	0.032
	FA5+40	7.5	5.90×10^4	0.033
	FA5+60	4.5	7.15×10^4	0.014
f	FA5	7.1	8.23×10^4	0.042
	FA5+20	9.0	6.63×10^4	0.053
	FA5+40	7.2	7.14×10^4	0.037
	FA5+60	12.0	6.28×10^4	0.090
g	FA5	7.2	8.20×10^4	0.042
	FA5+20	8.2	6.97×10^4	0.047
	FA5+40	7.7	7.20×10^4	0.043
	FA5+60	8.2	7.25×10^4	0.049

表 6：RTA 退火後再經 400 °C 長時間時效退火後各組試片之遷移

長度、p-GaN 片電阻及特徵接觸電阻。

(d) Ni(2nm)/Ag(150nm)，(e) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)，

(f) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)，(g) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)。

Characteristic Samples		Transfer Length (μm)	Sheet Resistance of p-GaN (Ω/\square)	Specific Contact Resistance ($\Omega\text{-cm}^2$)
d	RTA1	6.5	8.90×10^4	0.038
	RTA1+20	7.5	8.16×10^4	0.046
	RTA1+40	67.8	5.86×10^4	2.69
	RTA1+60	95.0	3.17×10^5	28.6
e	RTA1	7.7	1.27×10^5	0.076
	RTA1+20	7.0	1.26×10^5	0.062
	RTA1+40	7.1	1.23×10^5	0.062
	RTA1+60	7.4	1.26×10^5	0.069
f	RTA1	6.7	1.11×10^5	0.050
	RTA1+20	7.4	1.01×10^5	0.056
	RTA1+40	7.5	9.80×10^4	0.056
	RTA1+60	8.3	1.01×10^5	0.069
g	RTA1	6.2	9.99×10^4	0.038
	RTA1+20	5.9	1.03×10^5	0.035
	RTA1+40	6.5	9.31×10^4	0.039
	RTA1+60	6.8	9.62×10^4	0.045

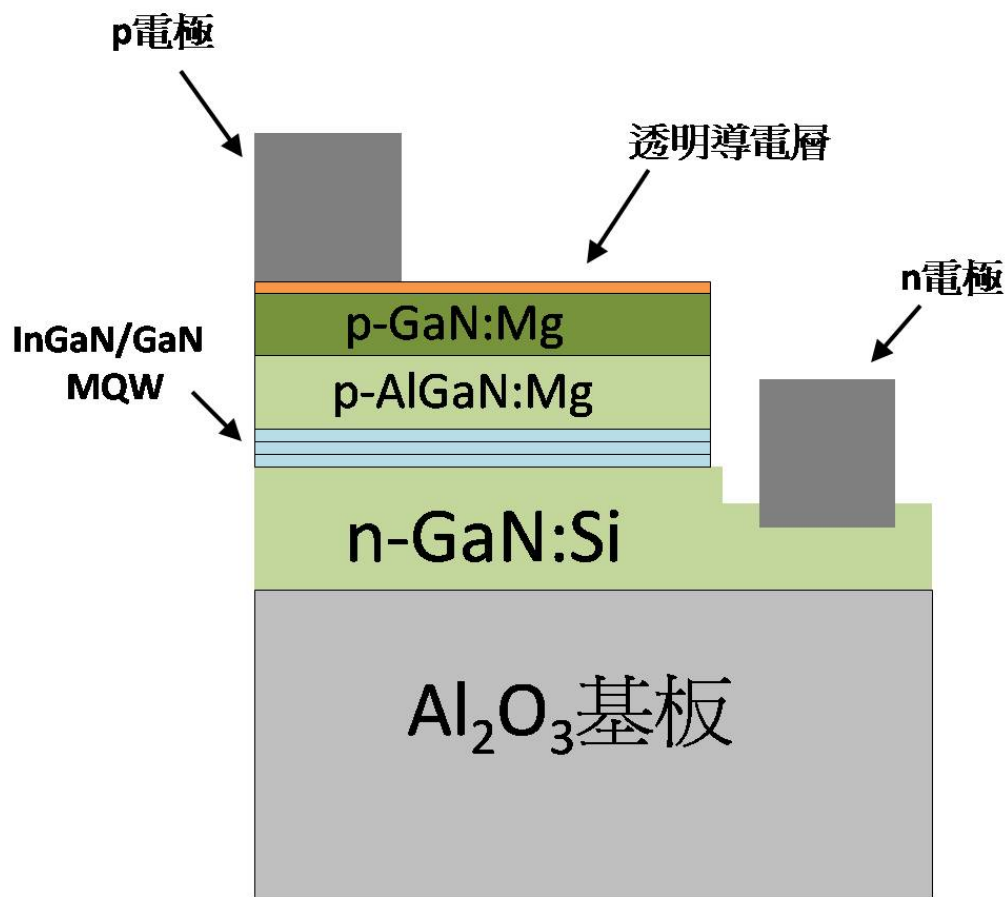


圖 1：典型的藍光 GaN LED 的元件結構。



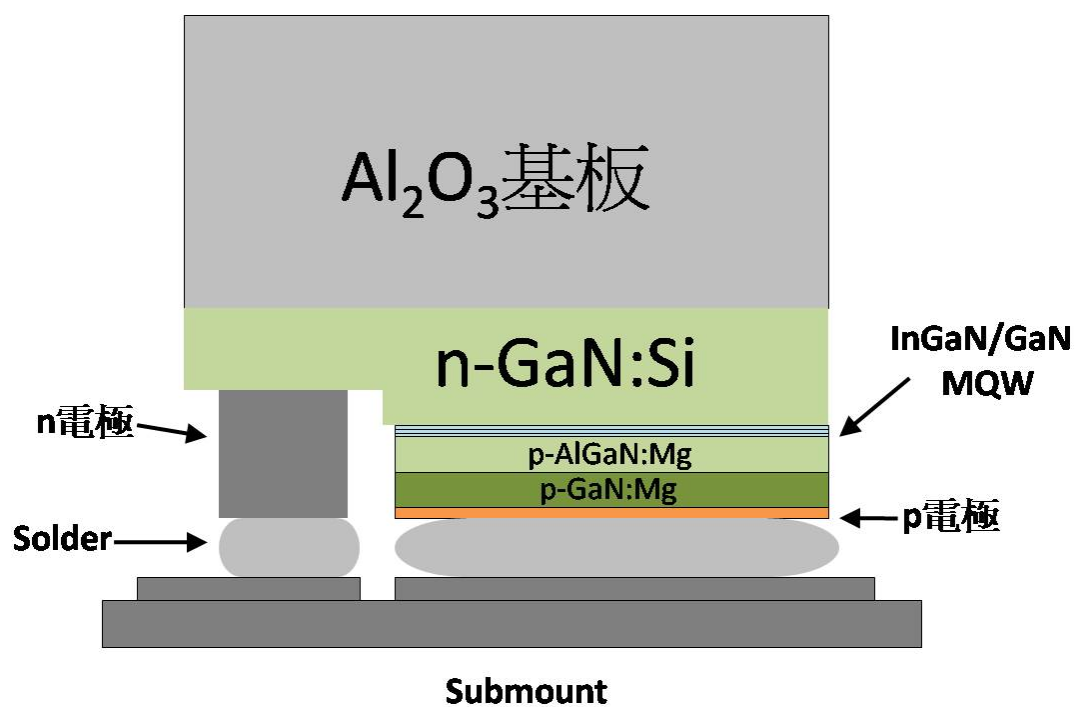


圖 2：覆晶式 GaN 發光二極體的元件結構。



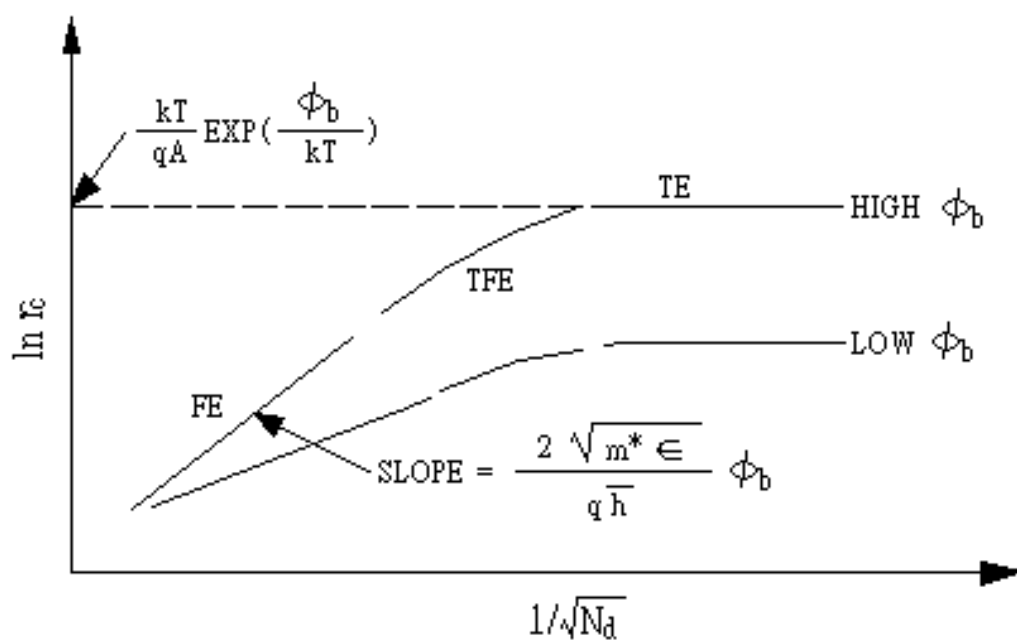


圖 3：特徵接觸電阻與載子濃度及金半接面蕭基能障高度的關係。



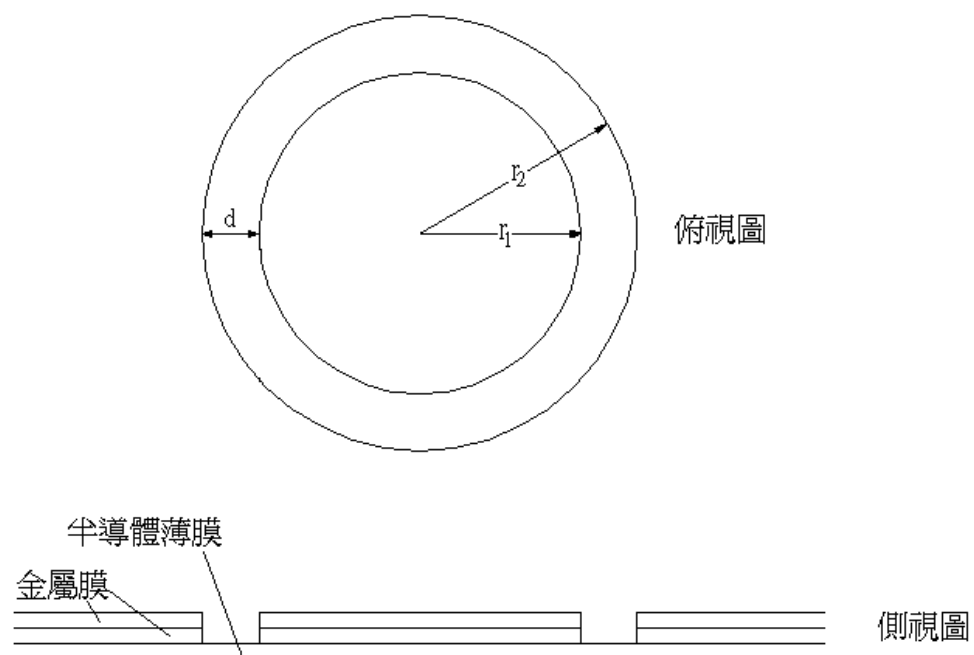
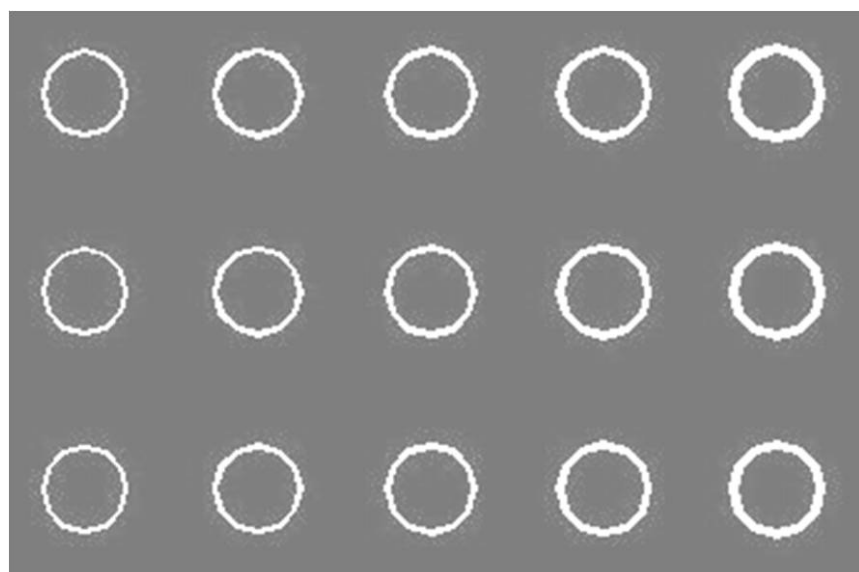


圖 4：CTLM 圖形的定義。





metal

bare semiconductor

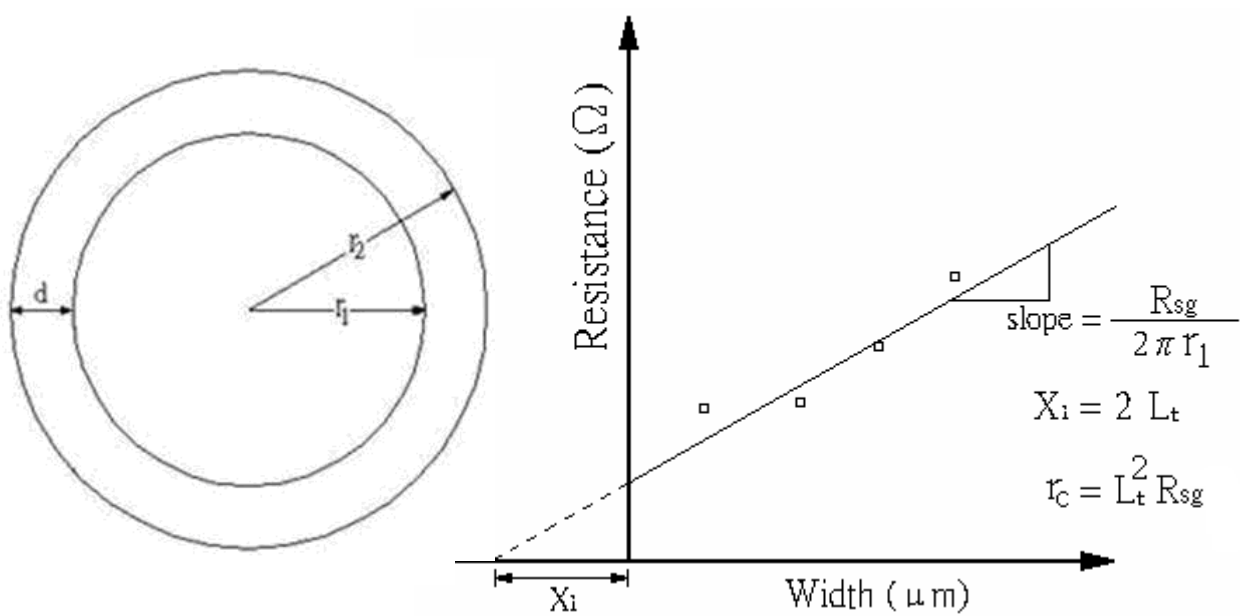


圖 5：本實驗所使用的 CTLM 圖形以及分析方法的示意圖。

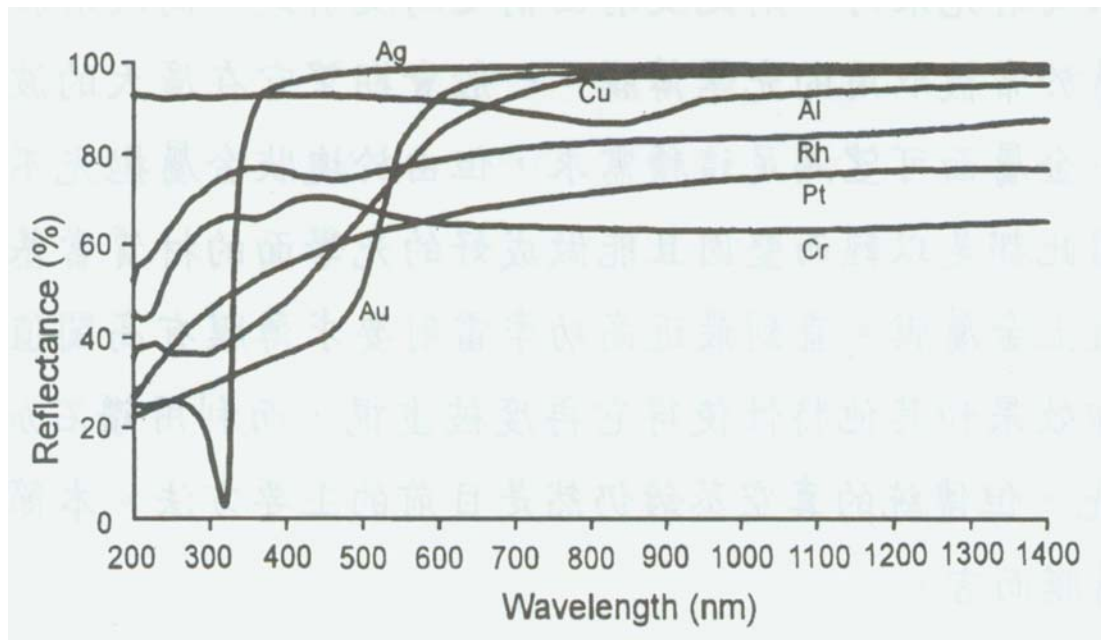


圖 6：各金屬之反射率[54]。



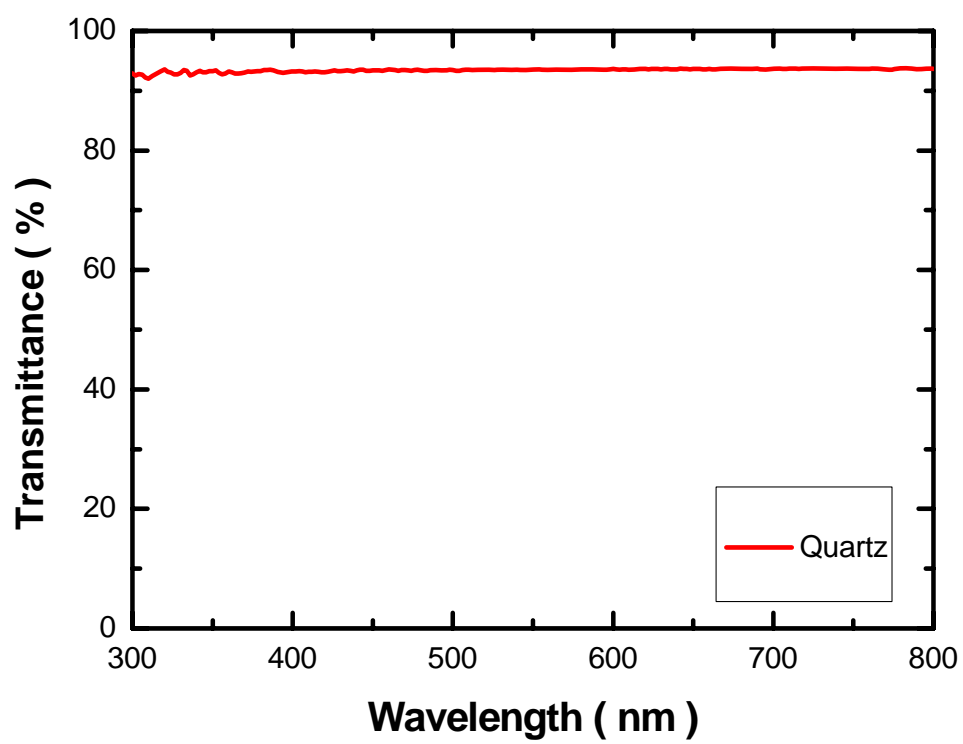


圖 7：石英基板之穿透率。



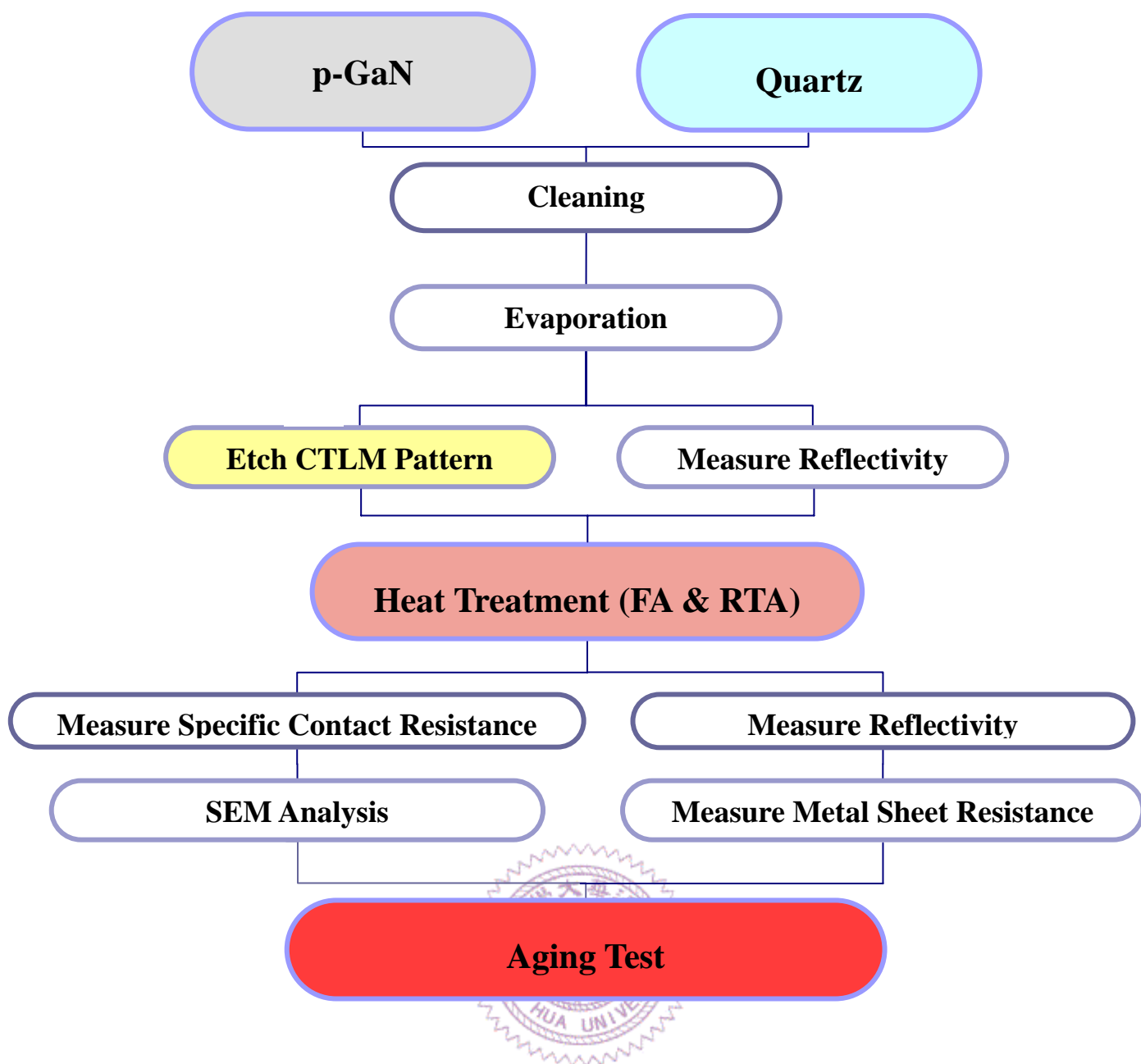


圖 8：實驗流程圖。

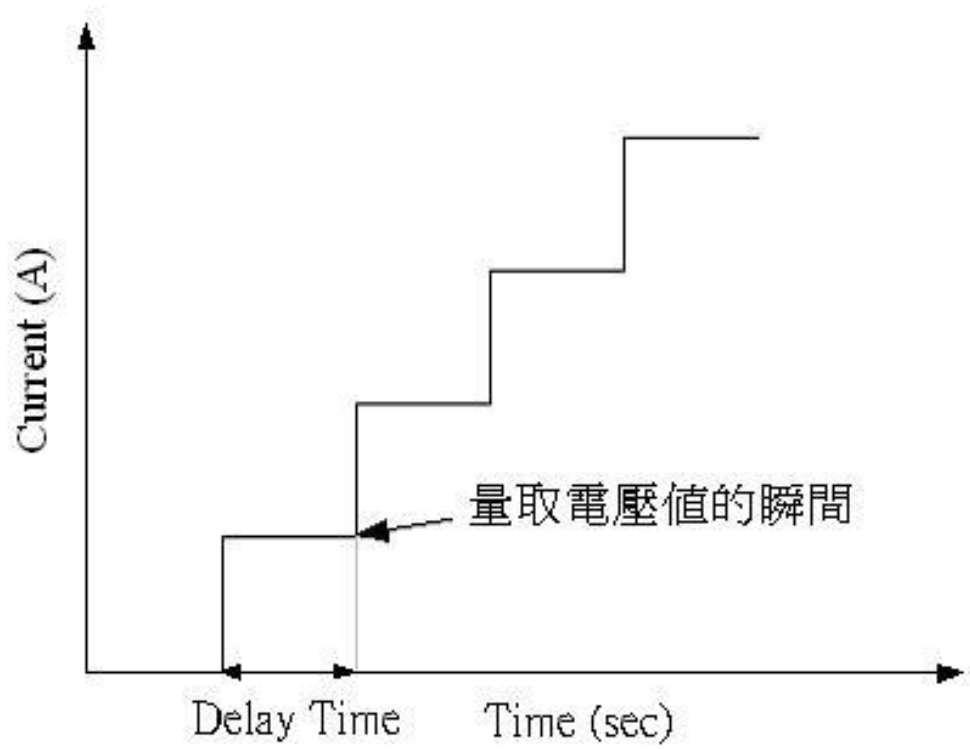


圖 9：階梯式的電流掃描測量電壓值。



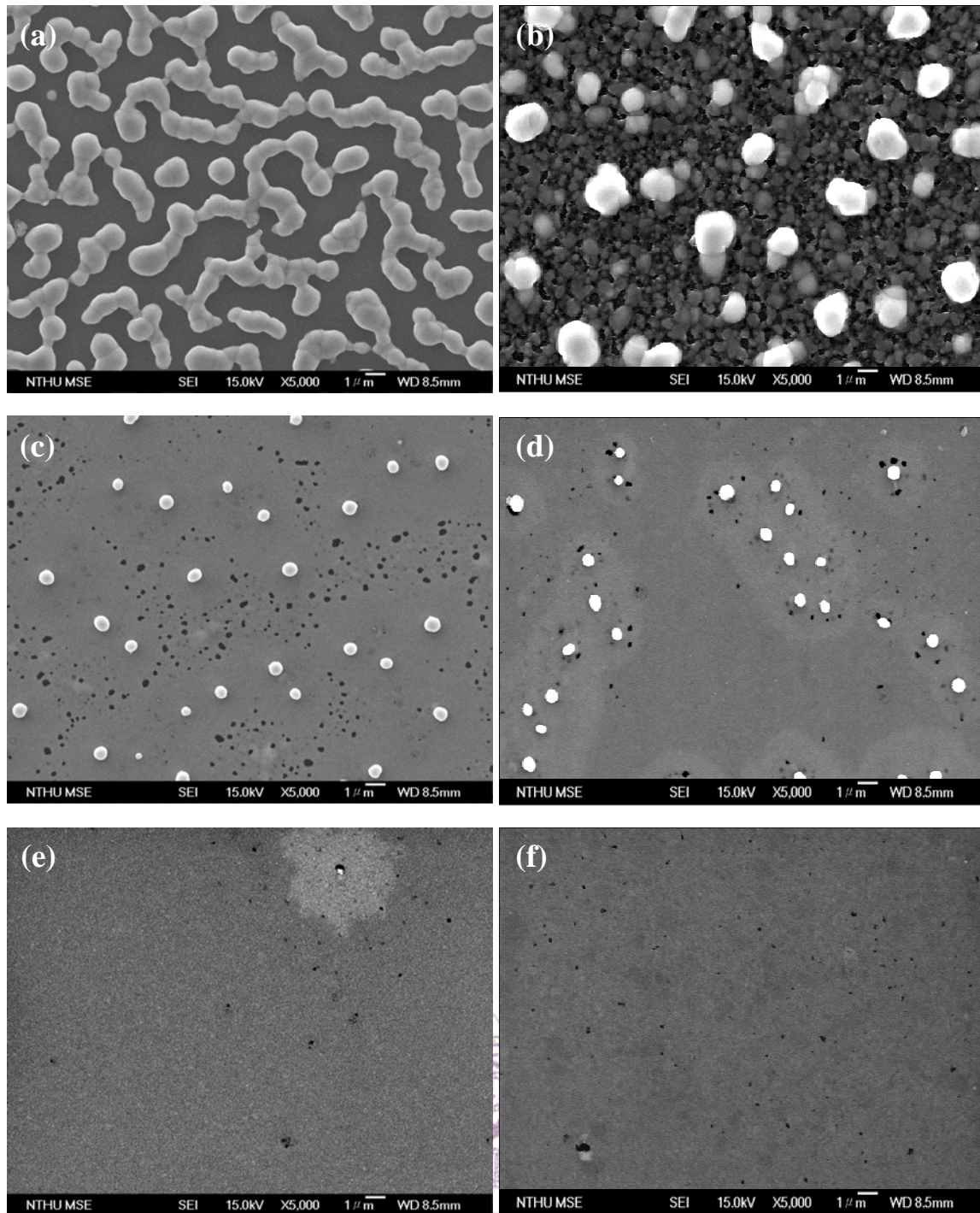


圖 10：經 FA 退火 5 分鐘後，以 SEM 觀察試片之表面樣貌。

(a) Ni(2nm)/Ag(150nm)，(b) Ni(10nm)/Ag(200nm)，

(c) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)，(d) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)，

(e) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)，(f) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)。

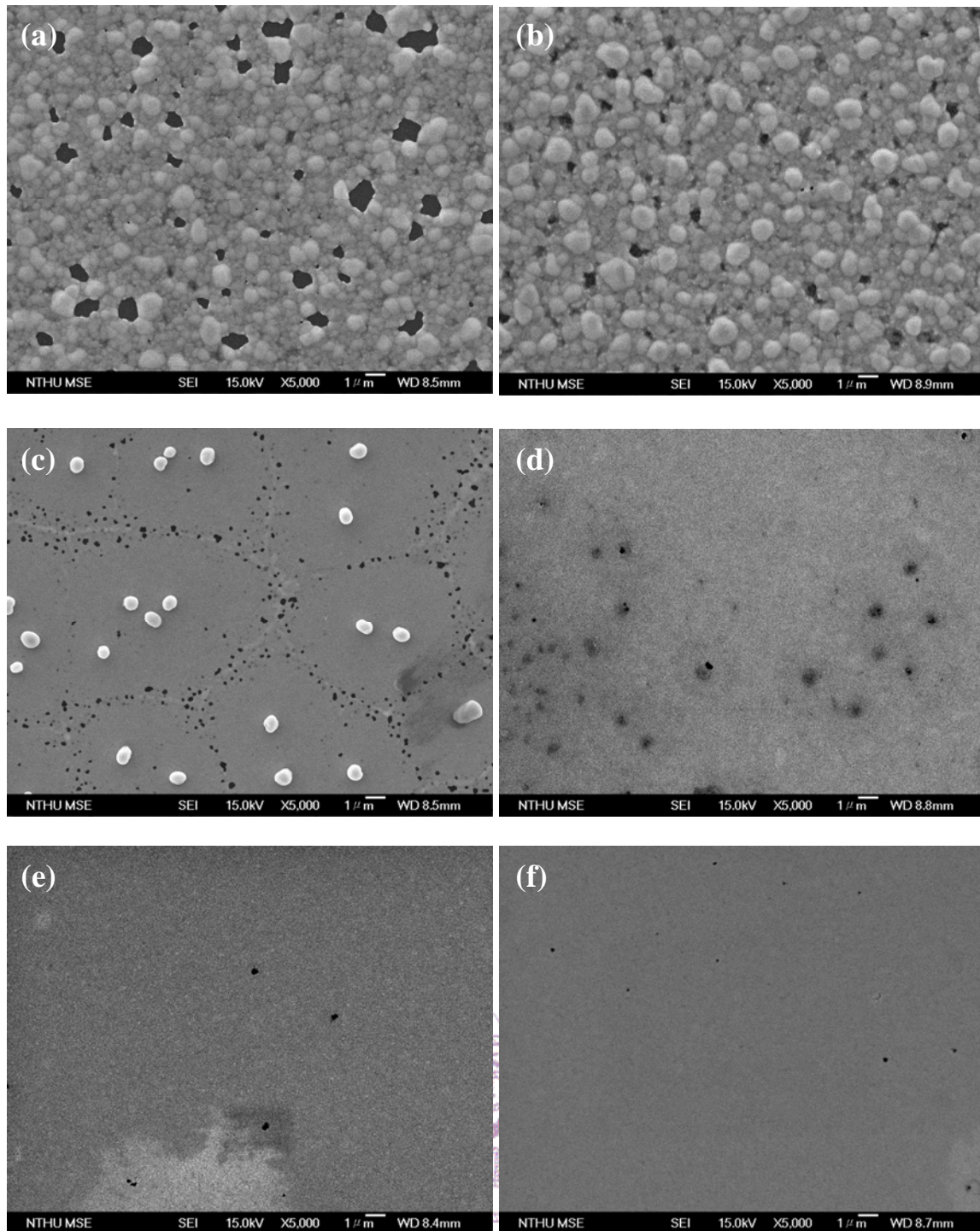


圖 11：經 RTA 退火 1 分鐘後，以 SEM 觀察試片之表面樣貌。

(a) Ni(2nm)/Ag(150nm)，(b) Ni(10nm)/Ag(200nm)，

(c) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)，(d) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)，

(e) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)，(f) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)。

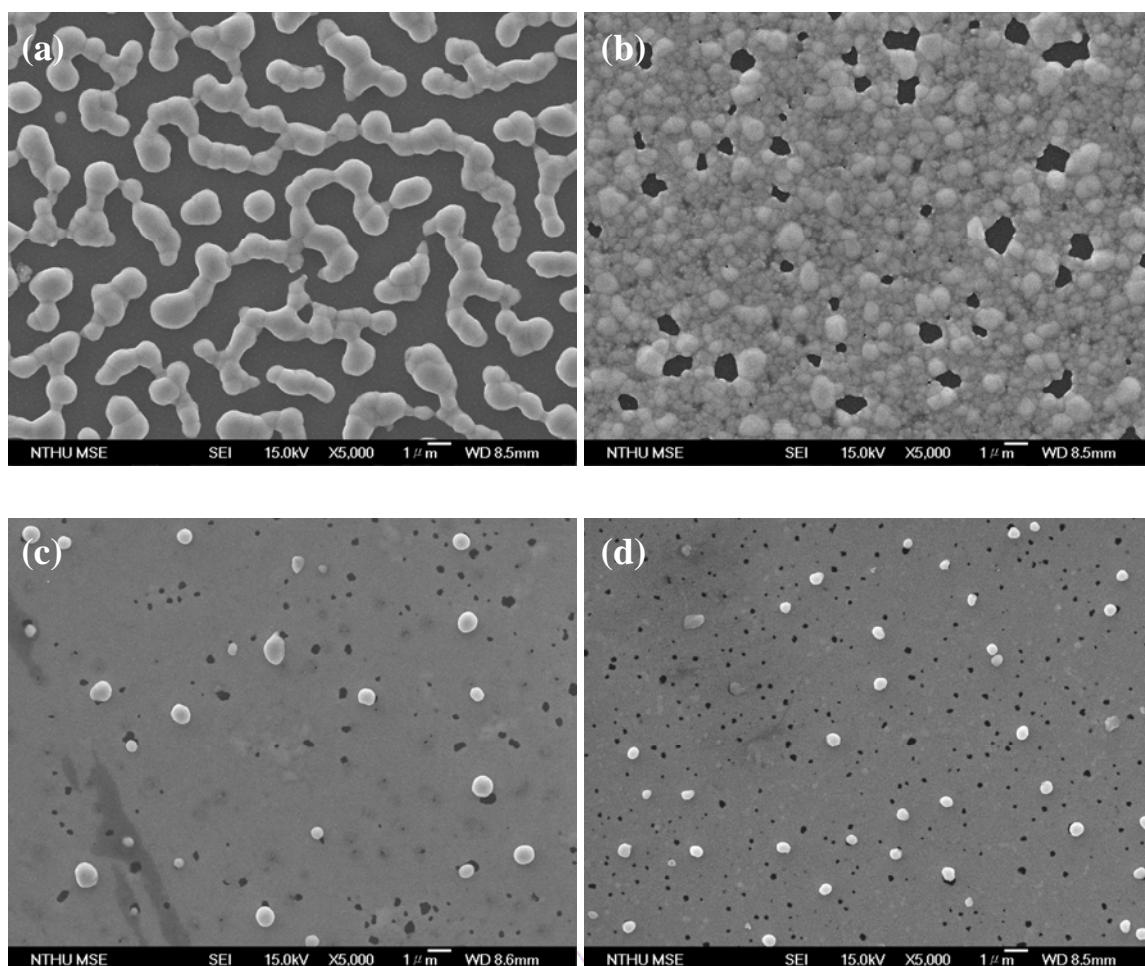


圖 12：經爐管退火 5 分鐘與 RTA 退火 1 分鐘後，以 SEM 觀察試片之表面樣貌。

Ni(2nm)/Ag(150nm)：(a) FA5，(b) RTA1，

Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)：(c) FA5，(d) RTA1。

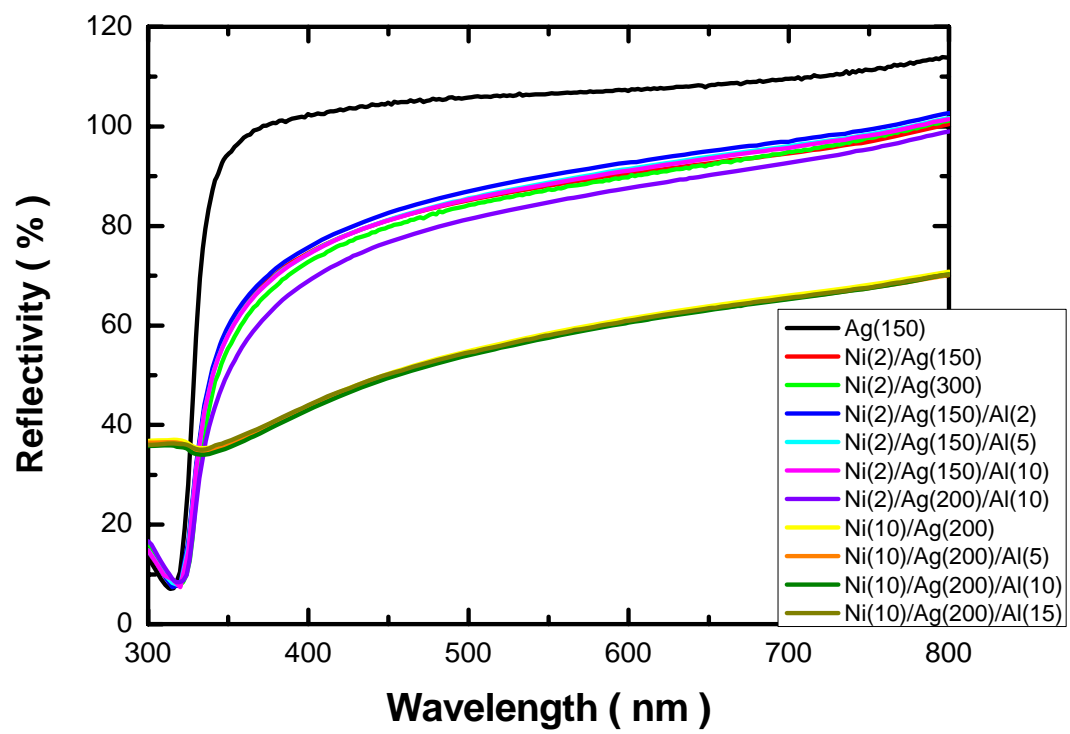


圖 13：未退火試片的反射率比較。



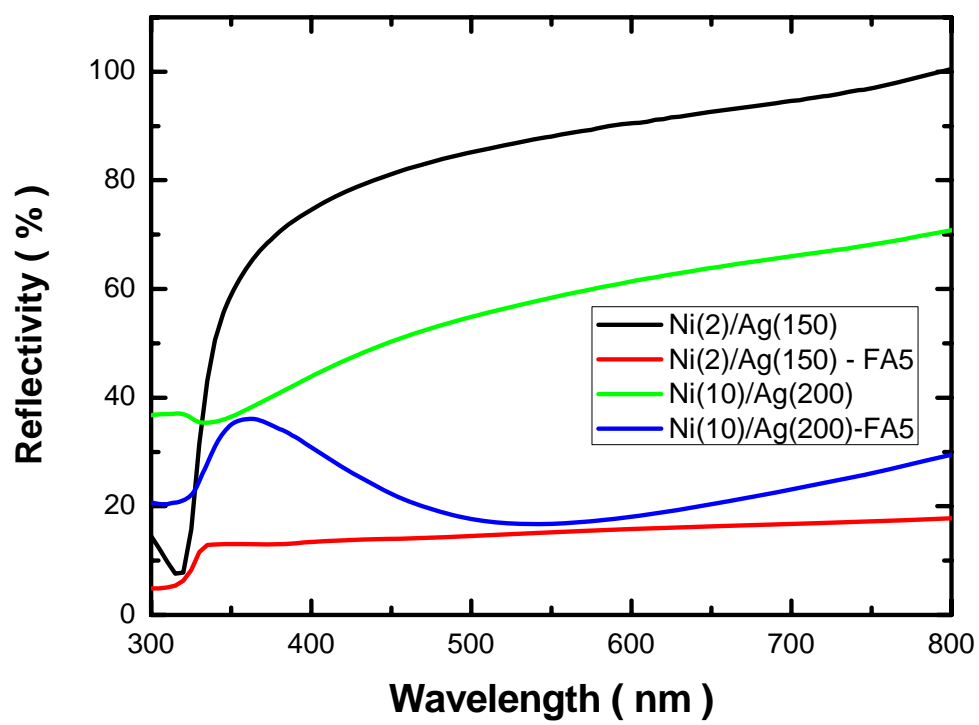


圖 14：Ni(2nm)/Ag(150nm)與 Ni(10nm)/Ag(200nm)於

爐管退火 5 分鐘前後的反射率變化。

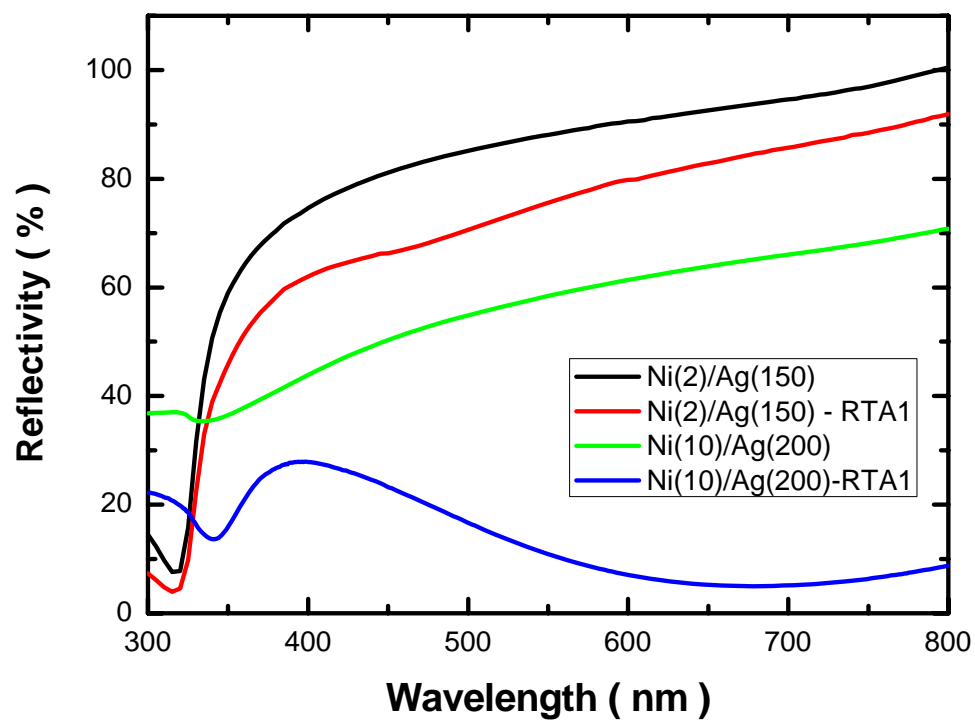


圖 15：Ni(2nm)/Ag(150nm)與 Ni(10 nm)/Ag(200nm)於

RTA 退火 1 分鐘前後的反射率變化。

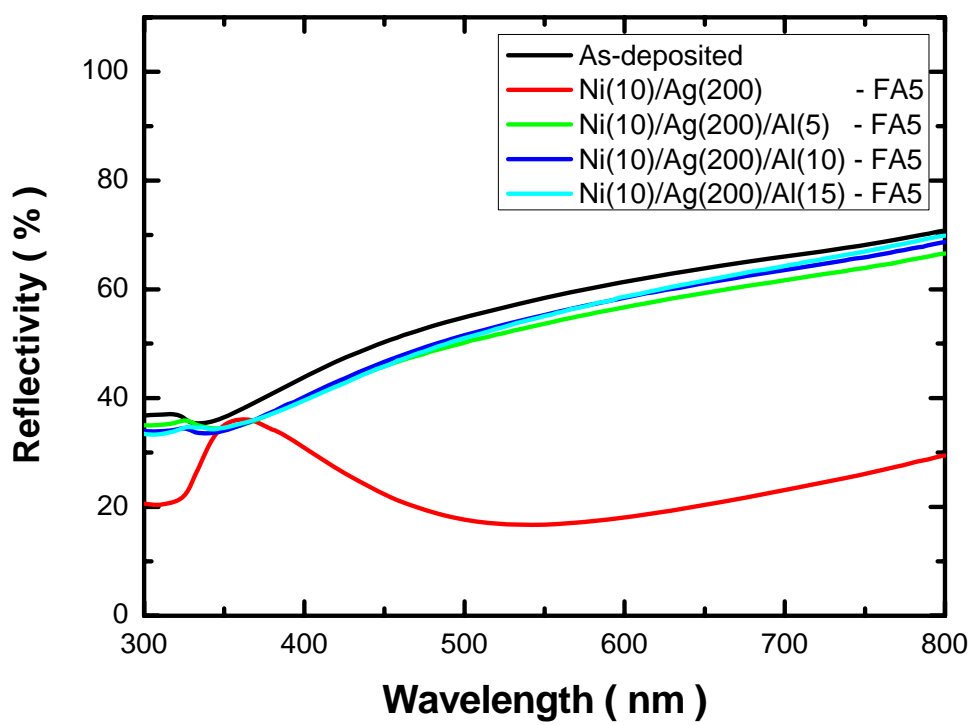


圖 16：Ni(10nm)/Ag(200nm)、Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)、
Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)和 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(15nm)
經爐管退火 5 分鐘前後的反射率差異。

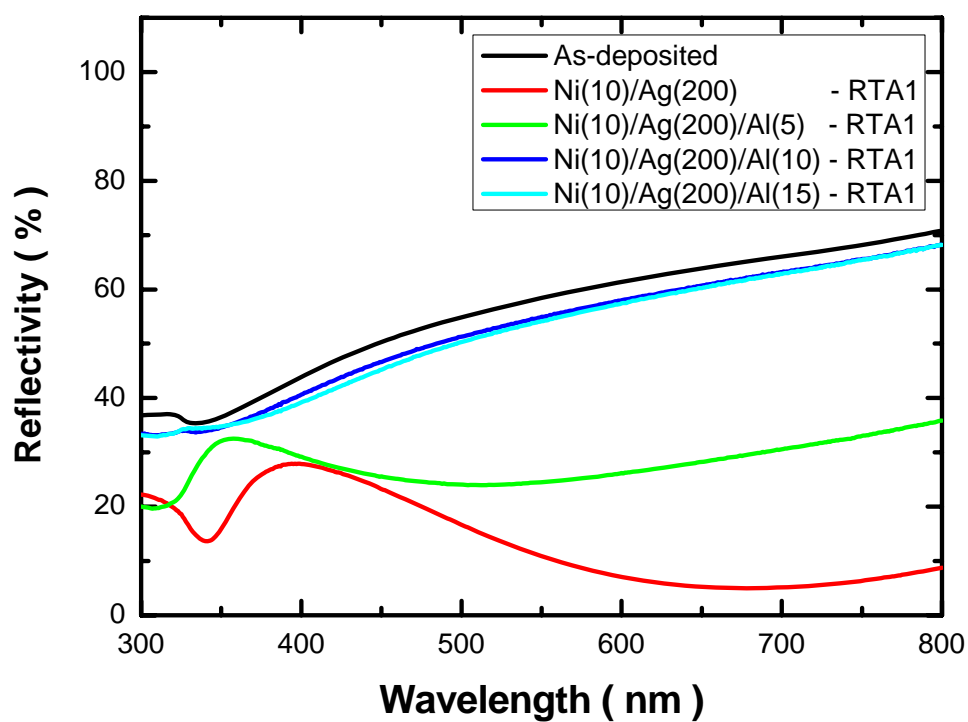


圖 17：Ni(10nm)/Ag(200nm)、Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)、
Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)和 Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(15nm)
經 RTA 退火 1 分鐘前後的反射率差異。

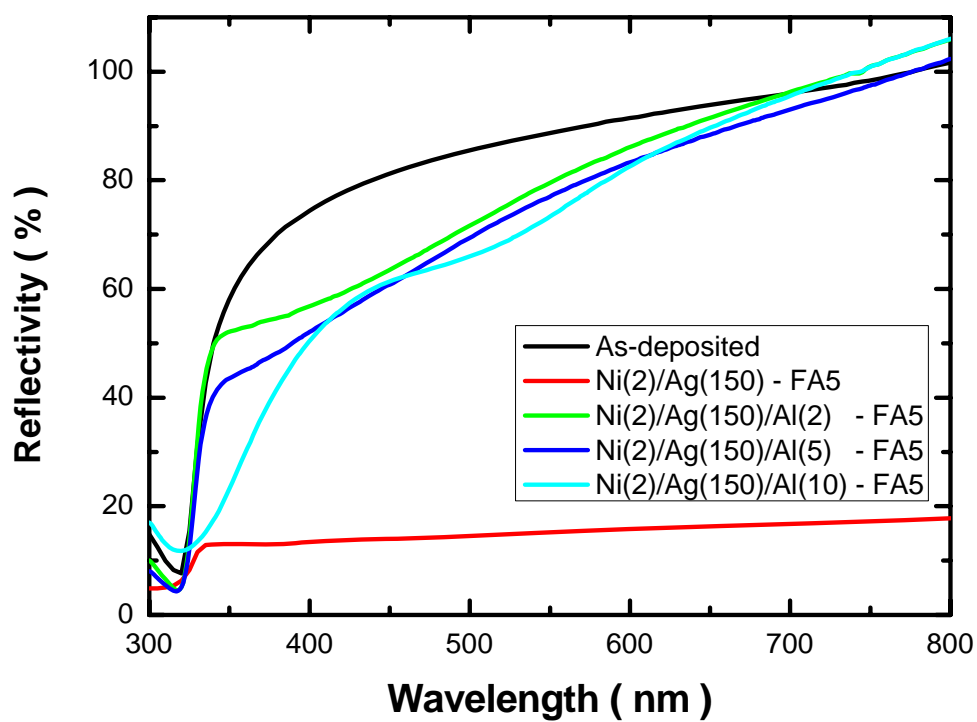


圖 18：Ni(2nm)/Ag(150nm)、Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)、
Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)和 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)
經爐管退火 5 分鐘前後的反射率差異。

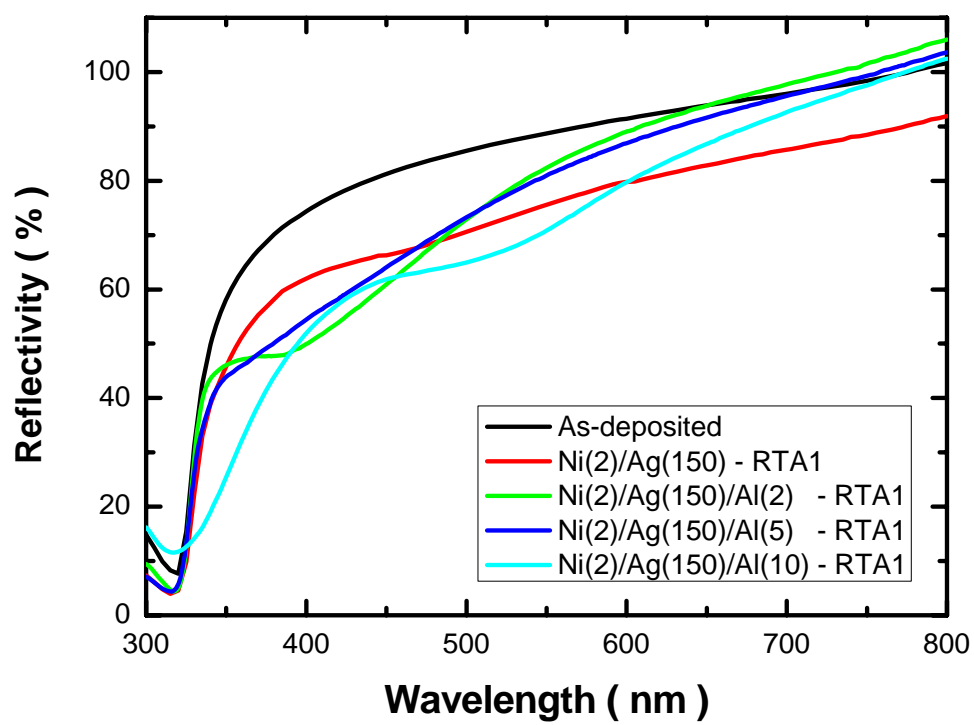


圖 19：Ni(2nm)/Ag(150nm)、Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)、
Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)和 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)
經 RTA 退火 1 分鐘前後的反射率差異。

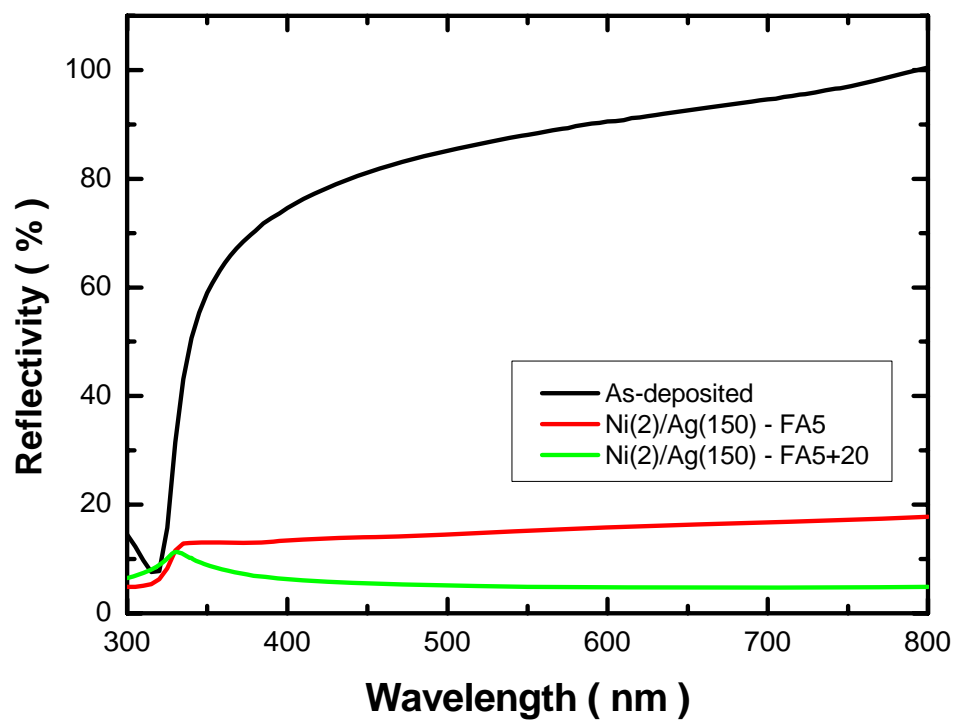


圖 20：Ni(2nm)/Ag(150nm)經爐管退火 5 分鐘前後及再經 400 °C

熱穩定性測試 20 分鐘後的反射率變化。

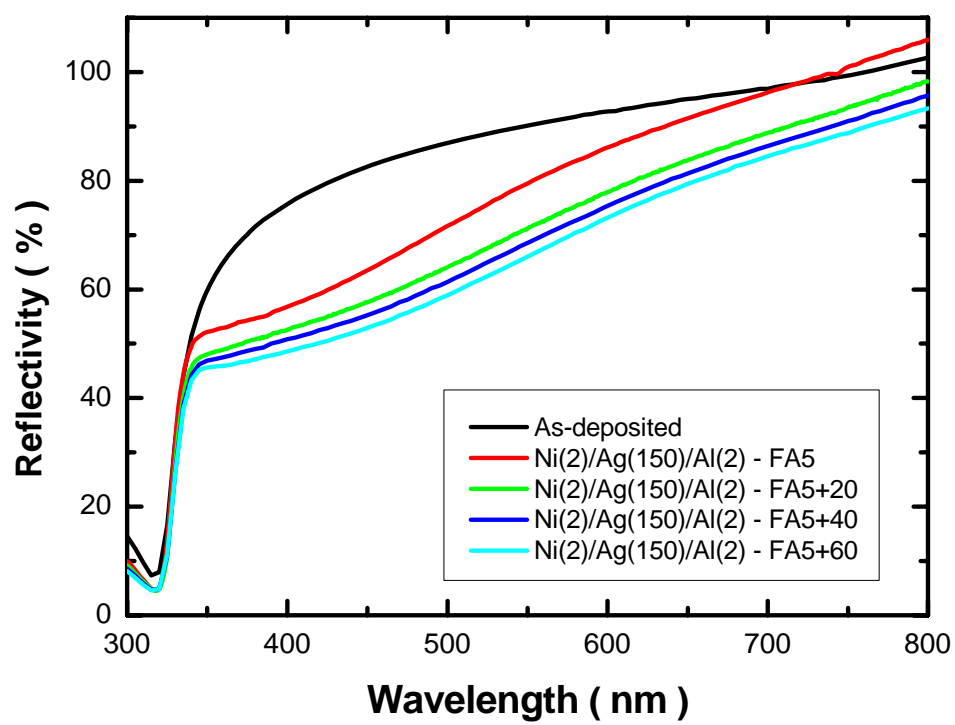


圖 21：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)經爐管退火 5 分鐘前後

及再經不同時間的 400 °C 熱穩定性測試後的反射率變化。

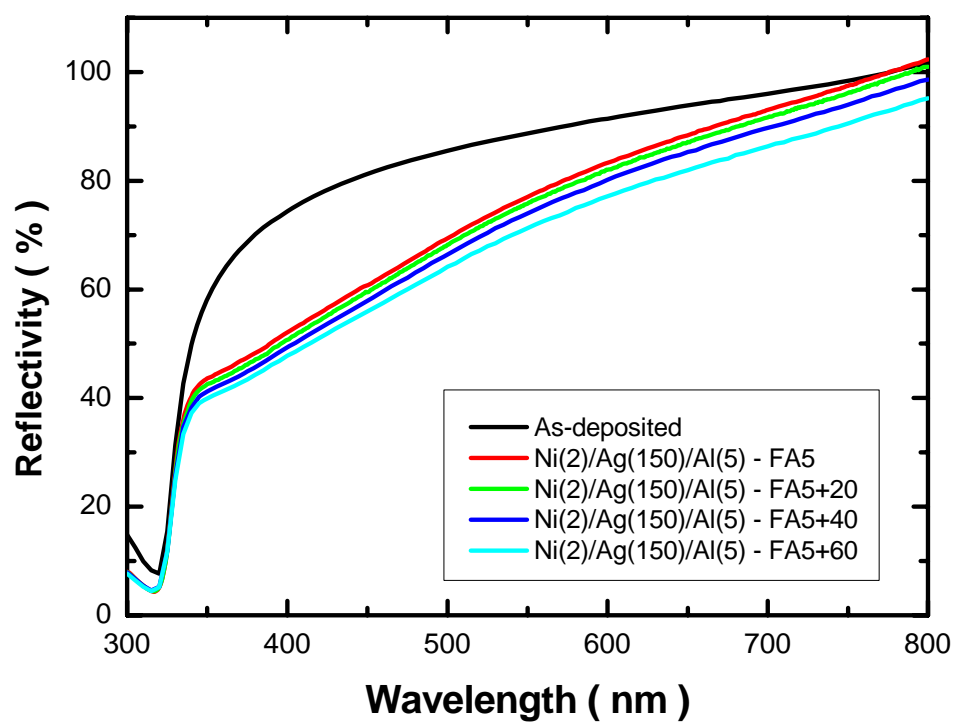


圖 22：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)經爐管退火 5 分鐘前後

及再經不同時間的 400 °C 熱穩定性測試後的反射率變化。

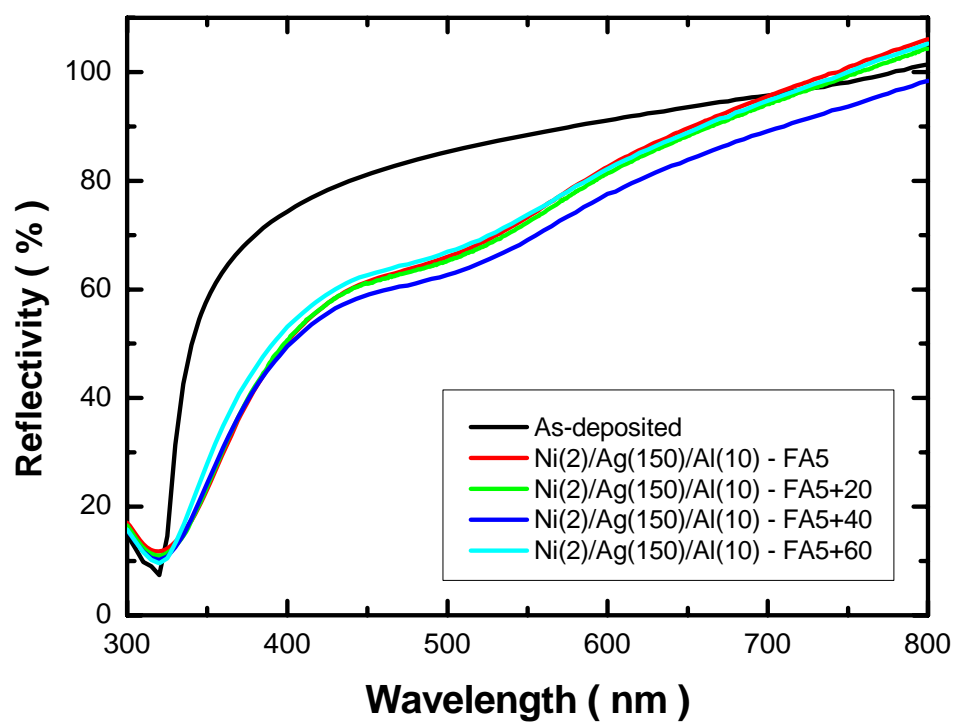


圖 23：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)經爐管退火 5 分鐘前後

及再經不同時間的 400 °C 熱穩定性測試後的反射率變化。

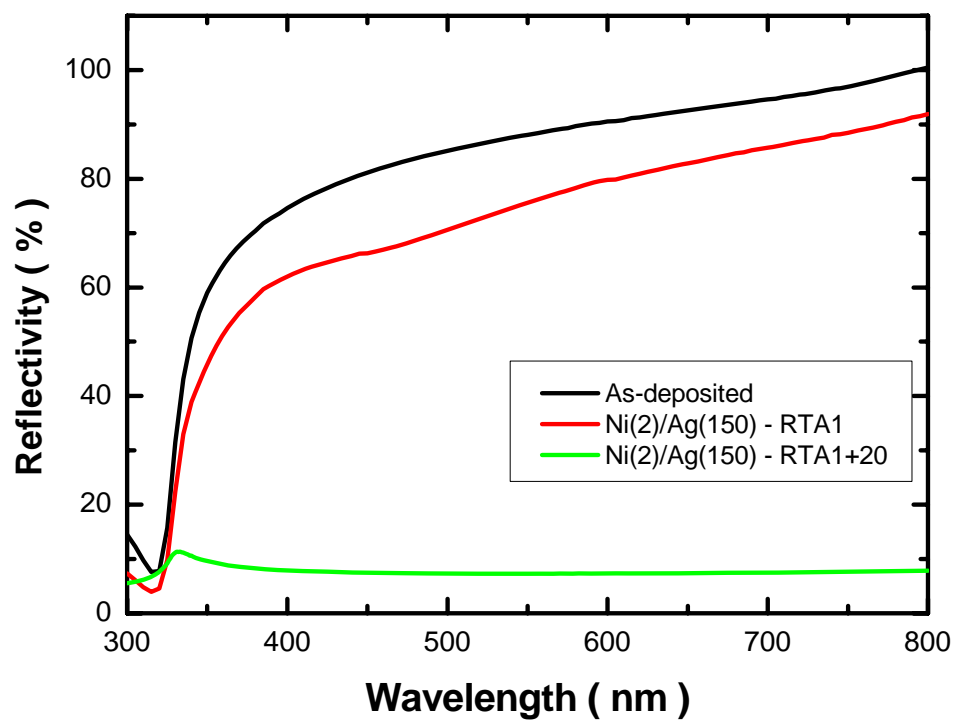


圖 24：Ni(2nm)/Ag(150nm)經 RTA 退火 1 分鐘前後及再經 400 °C

熱穩定性測試 20 分鐘後的反射率變化。

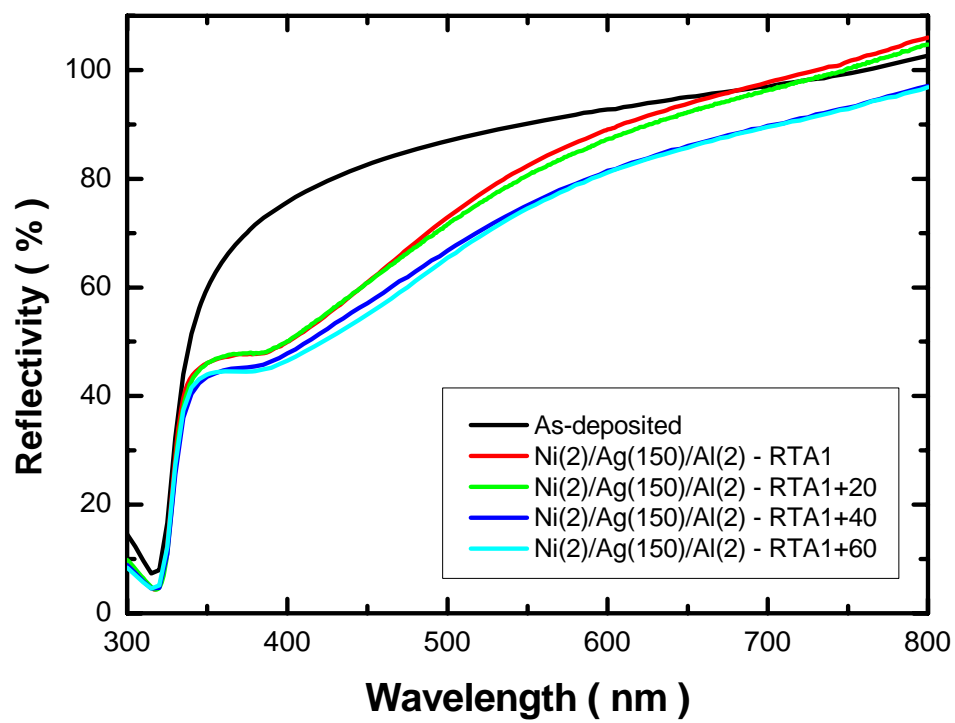


圖 25：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)經 RTA 退火 1 分鐘前後

及再經不同時間的 400 °C 熱穩定性測試後的反射率變化。

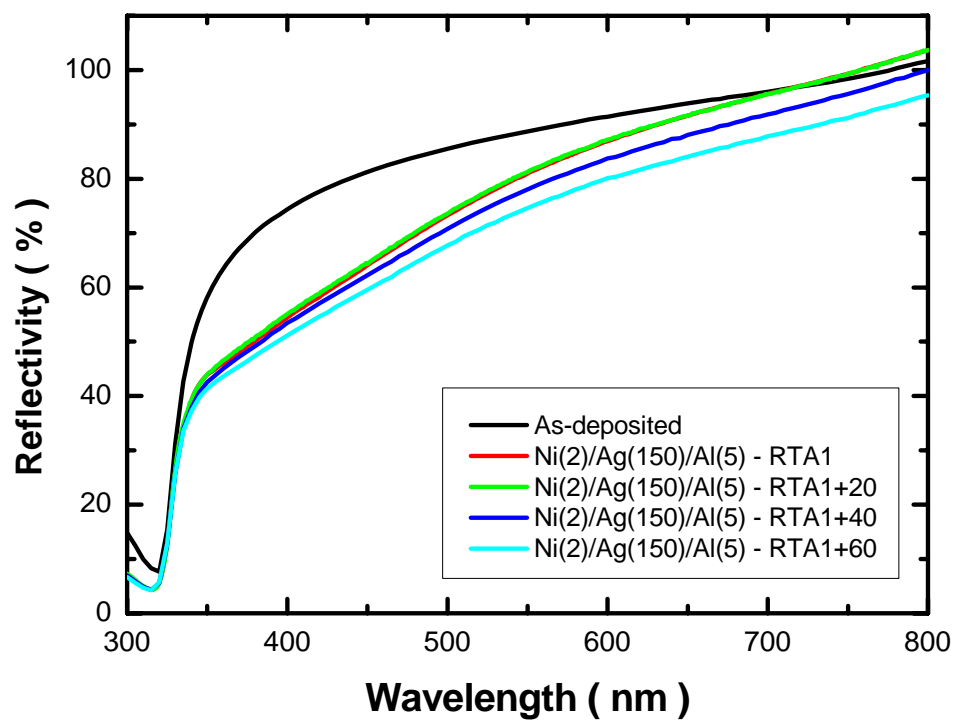


圖 26：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)經 RTA 退火 1 分鐘前後

及再經不同時間的 400 °C 熱穩定性測試後的反射率變化。

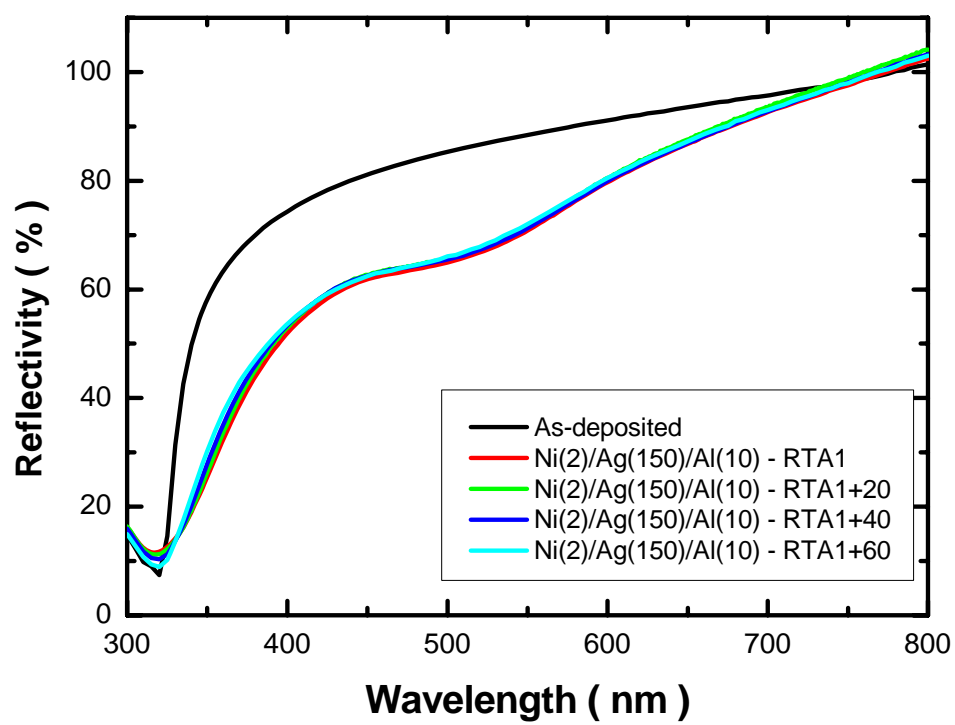


圖 27：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)經 RTA 退火 1 分鐘前後

及再經不同時間的 400 °C 熱穩定性測試後的反射率變化。

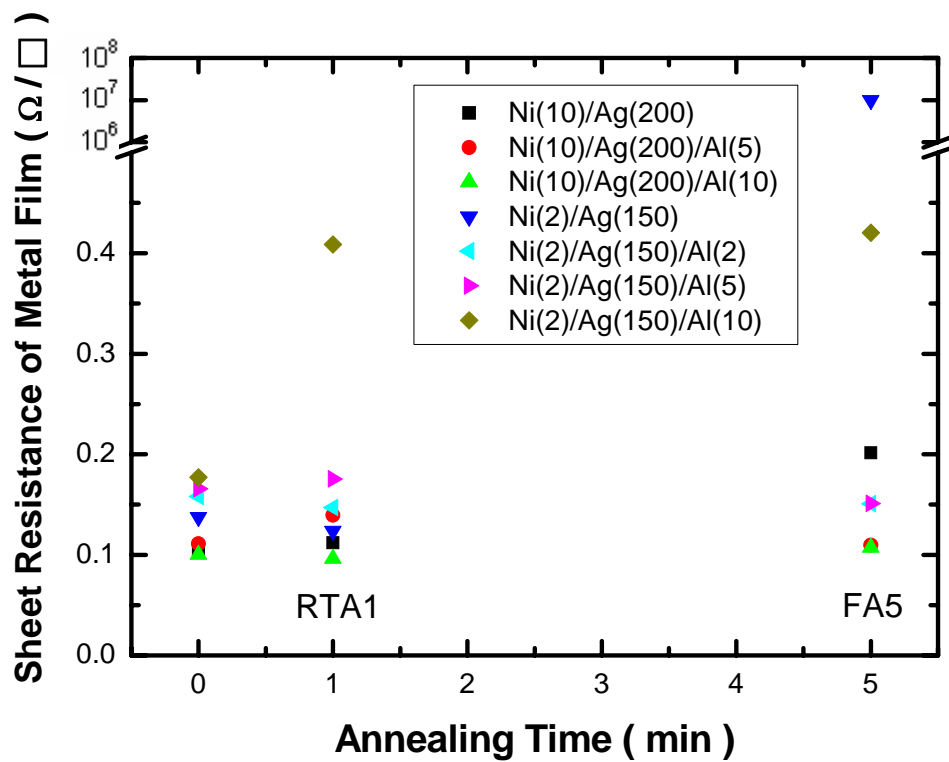


圖 28：爐管退火 5 分鐘與 RTA 退火 1 分鐘前後，各組試片的金屬薄膜片電阻。

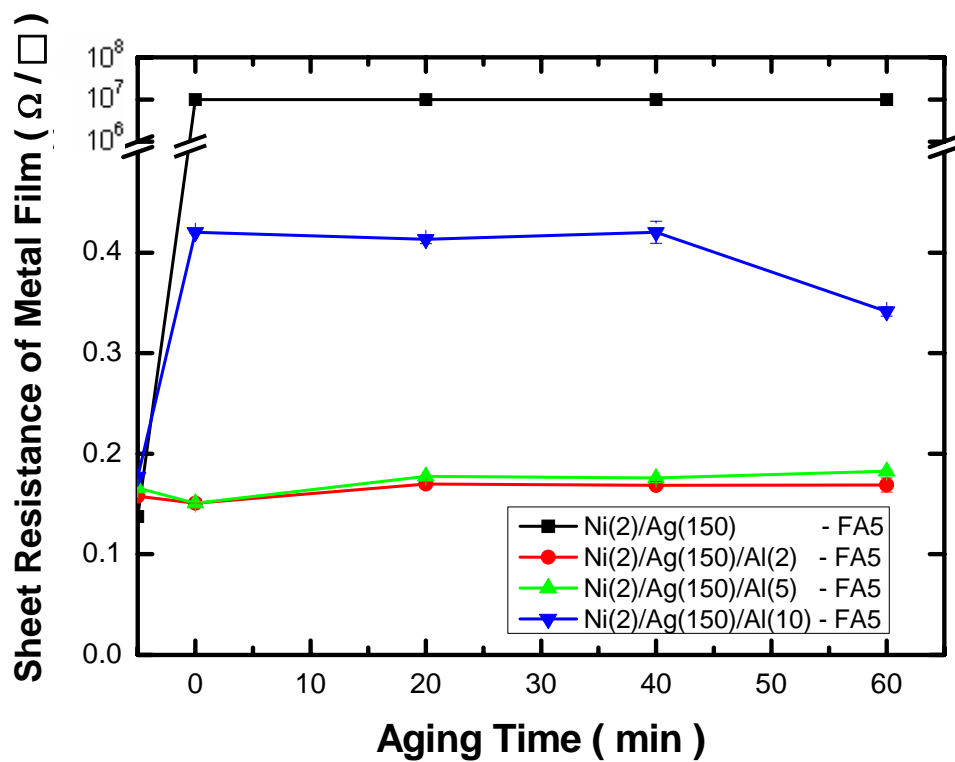


圖 29：Ni(2nm)/Ag(150nm)、Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)、

Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)和 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)

經爐管退火 5 分鐘前後再經 400 °C 熱穩定性測試的金屬薄膜

片電阻與退火時間的變化。

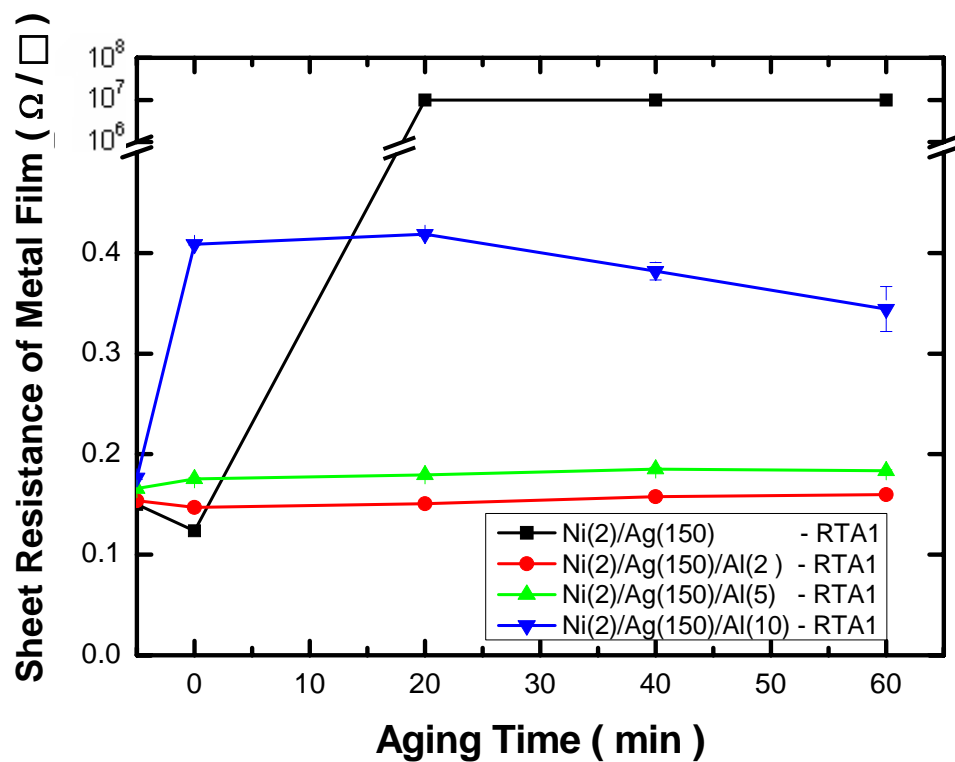


圖 30：Ni(2nm)/Ag(150nm)、Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)、

Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)和 Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)

經 RTA 退火 1 分鐘前後再經 400 °C 熱穩定性測試的金屬薄膜

片電阻與退火時間的變化。

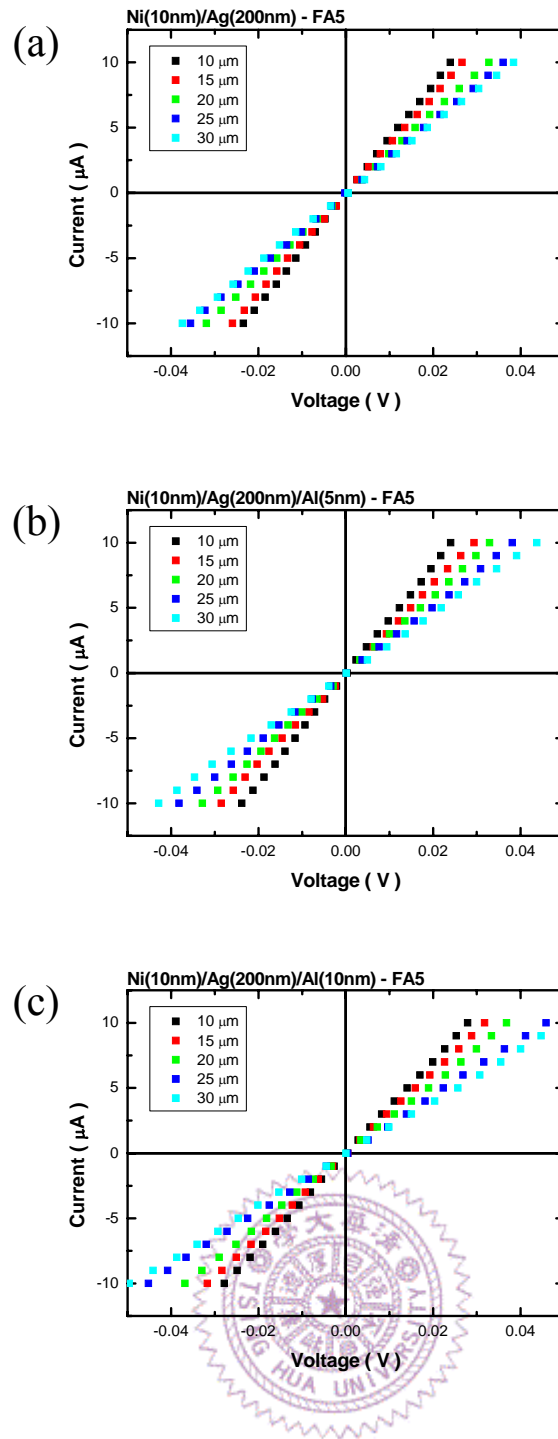


圖 31：試片經爐管退火 5 分鐘後，其五種 CTLM 環寬之

電流－電壓特徵曲線圖。

(a) Ni(10nm)/Ag(200nm)，(b) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)，

(c) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)。

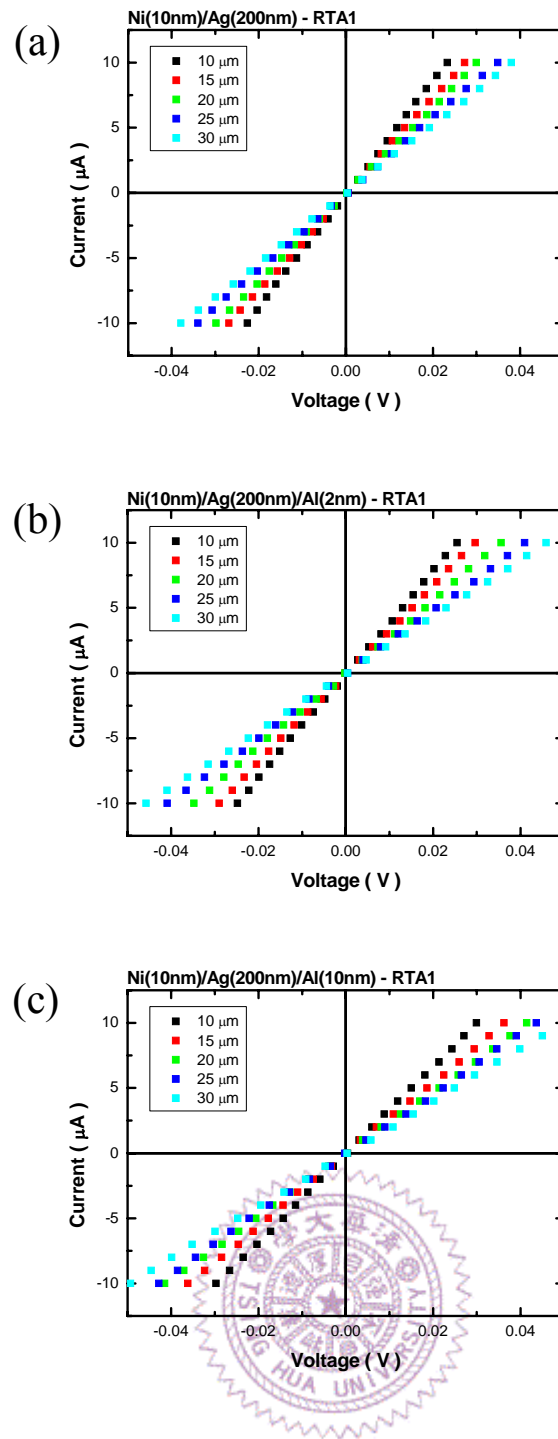


圖 32：試片經 RTA 退火 1 分鐘後，其五種 CTLM 環寬之電流－電壓特徵曲線圖。

- (a) Ni(10nm)/Ag(200nm)，(b) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)，
(c) Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)。

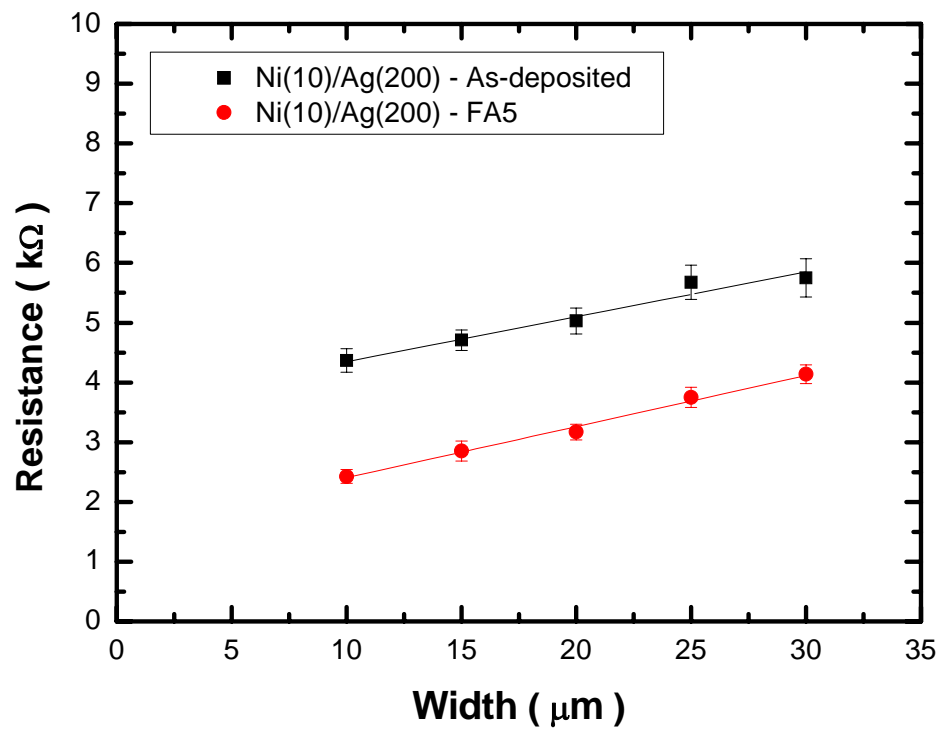


圖 33：Ni(10nm)/Ag(200nm)經爐管退火 5 分鐘前後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

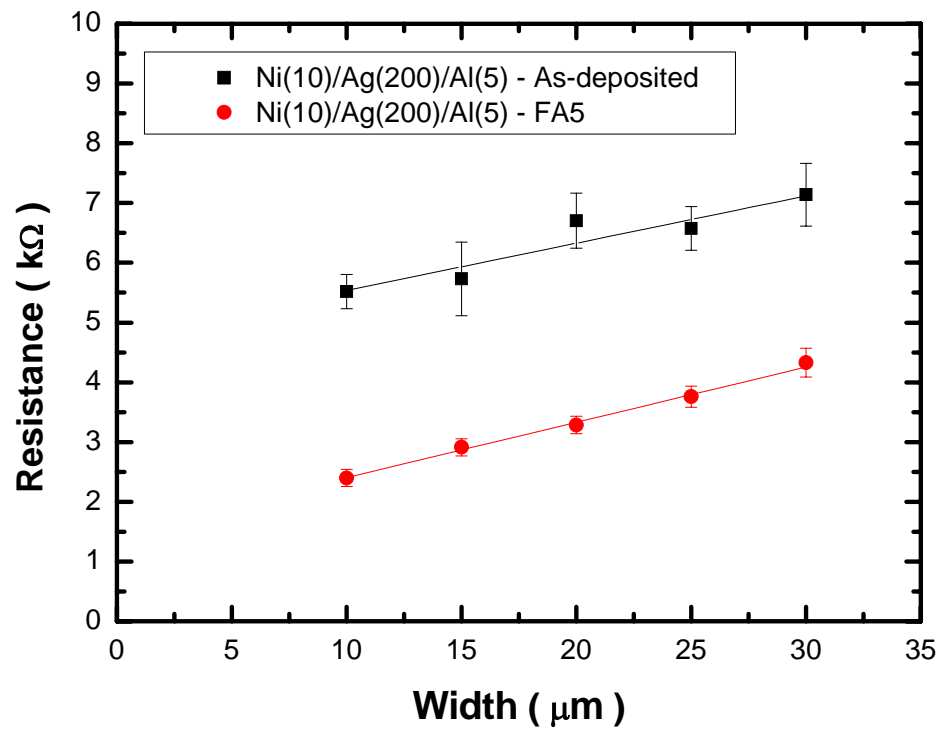


圖 34：Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)經爐管退火 5 分鐘前後，

其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

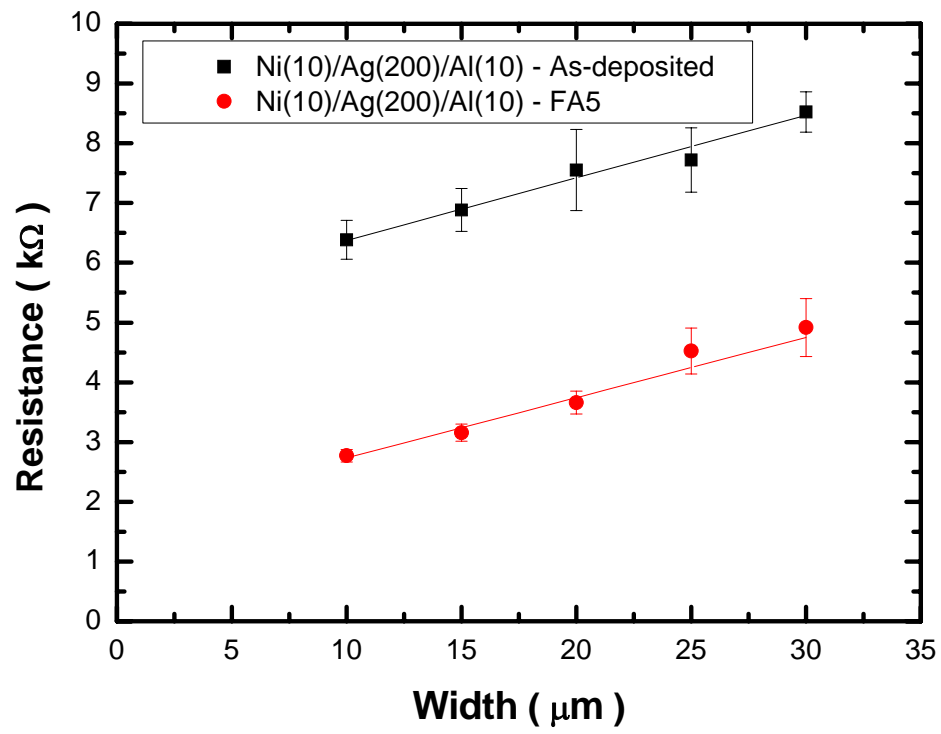


圖 35：Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)經爐管退火 5 分鐘前後，
其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

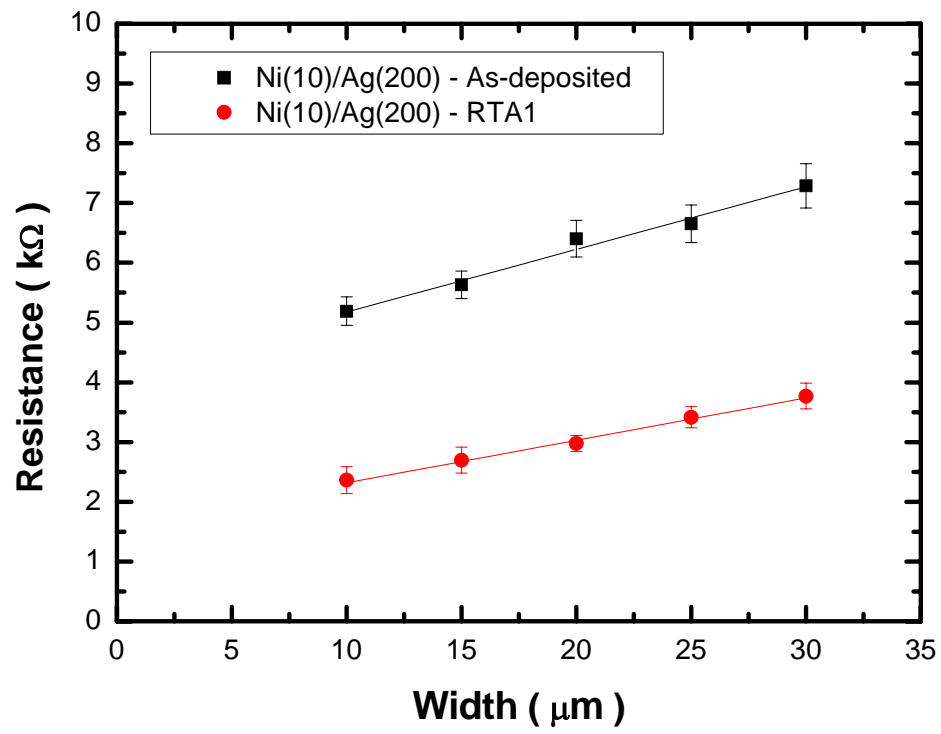


圖 36：Ni(10nm)/Ag(200nm)經 RTA 退火 1 分鐘前後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

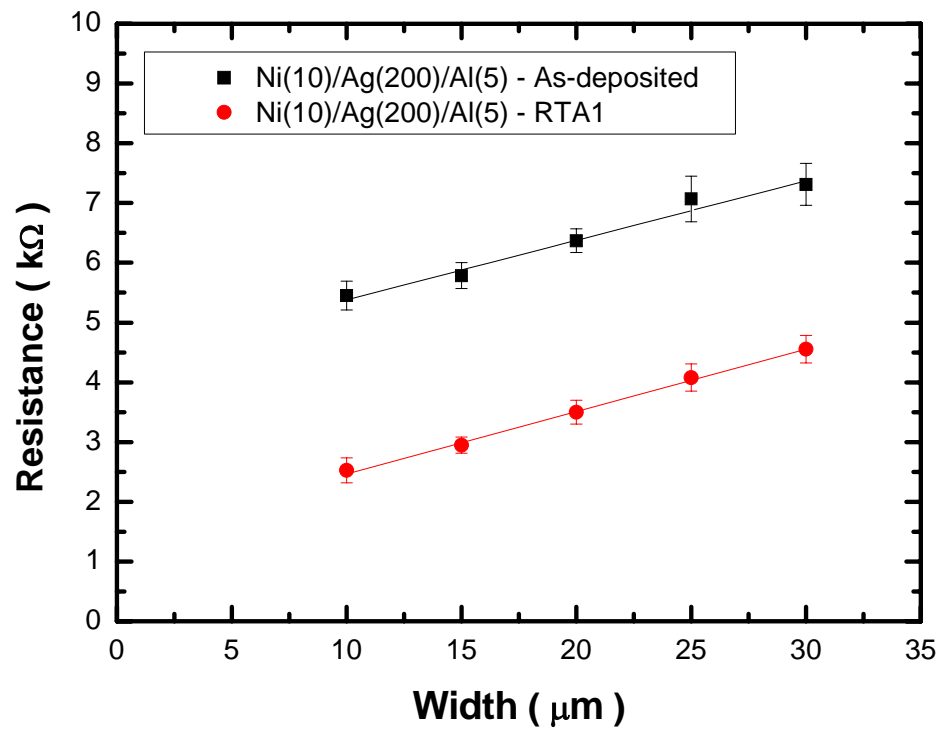


圖 37：Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(5nm)經 RTA 退火 1 分鐘前後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

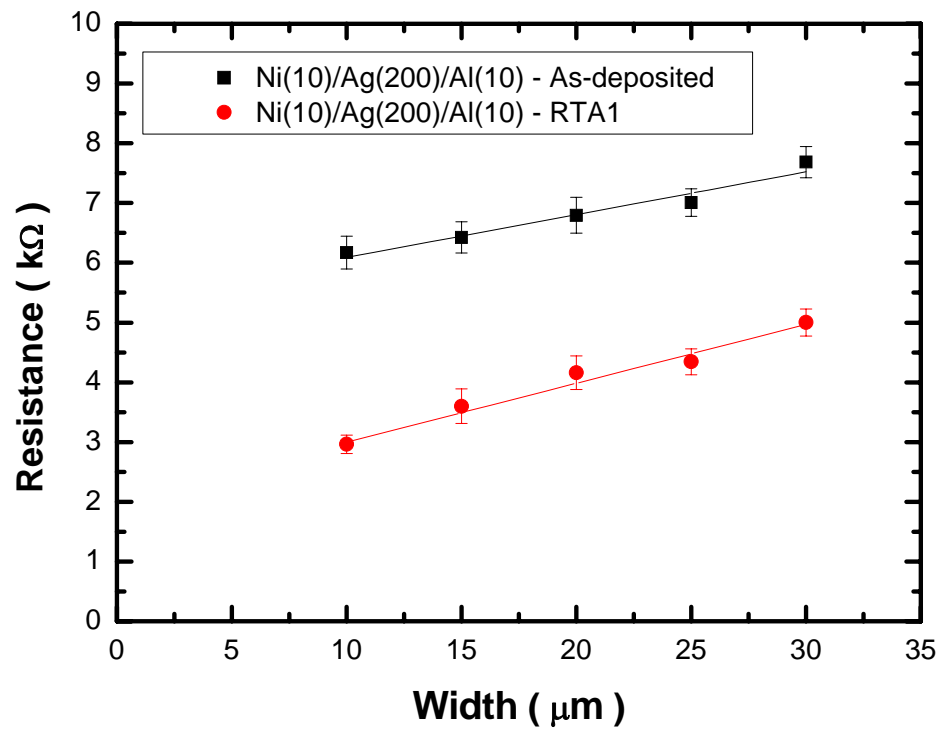


圖 38：Ni(10nm)/Ag(200nm)/Al(10nm)經 RTA 退火 1 分鐘前後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

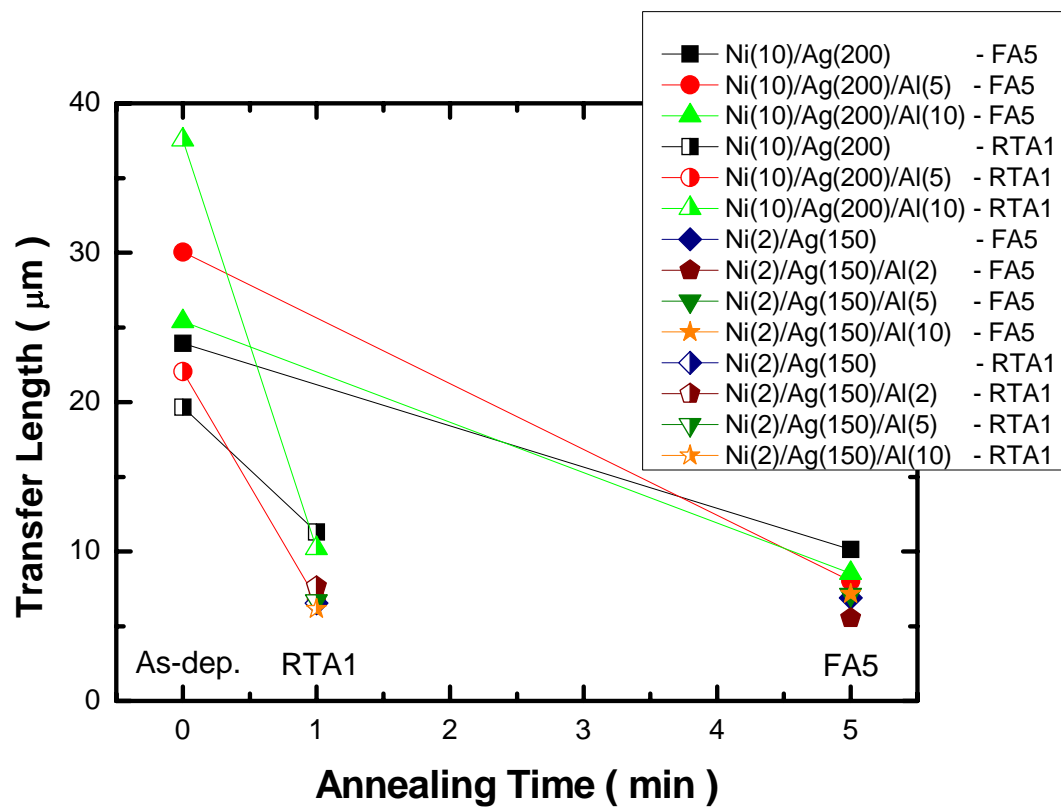


圖 39：各組試片經 RTA 退火 1 分鐘或爐管退火 5 分鐘前後，
由 CTLM 量測獲得的遷移長度。

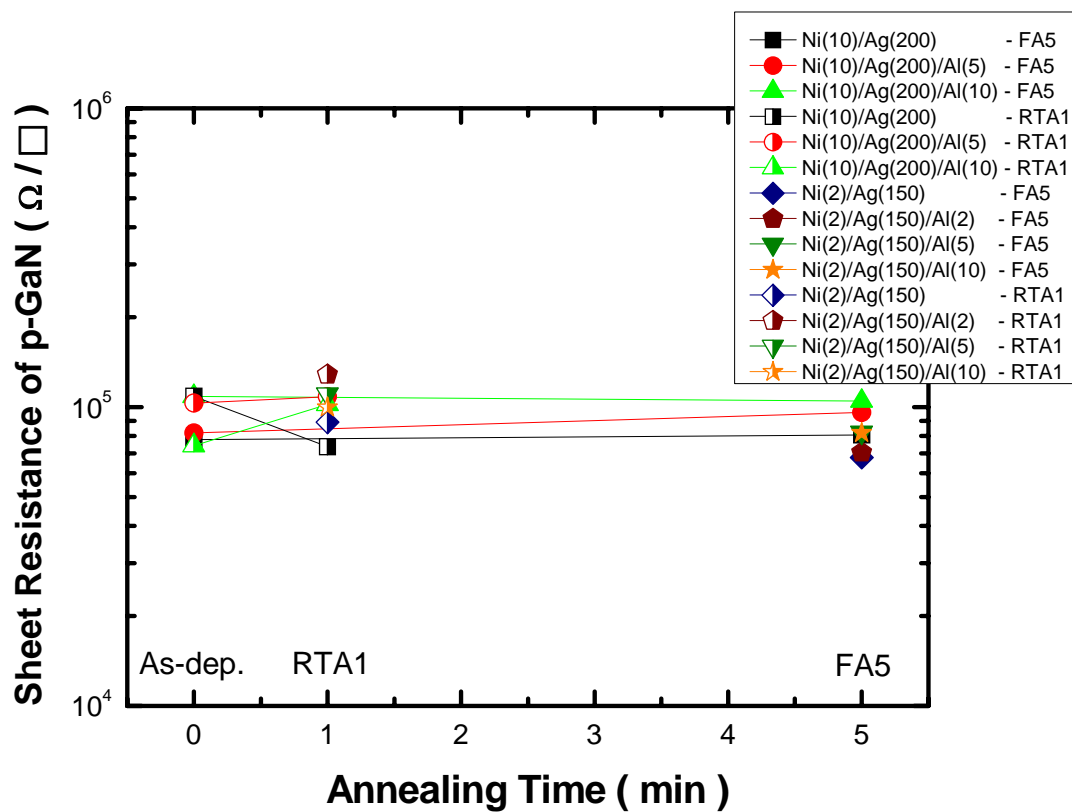


圖 40：各組試片經 RTA 退火 1 分鐘或爐管退火 5 分鐘前後，
由 CTLM 量測得到的 p-GaN 片電阻。

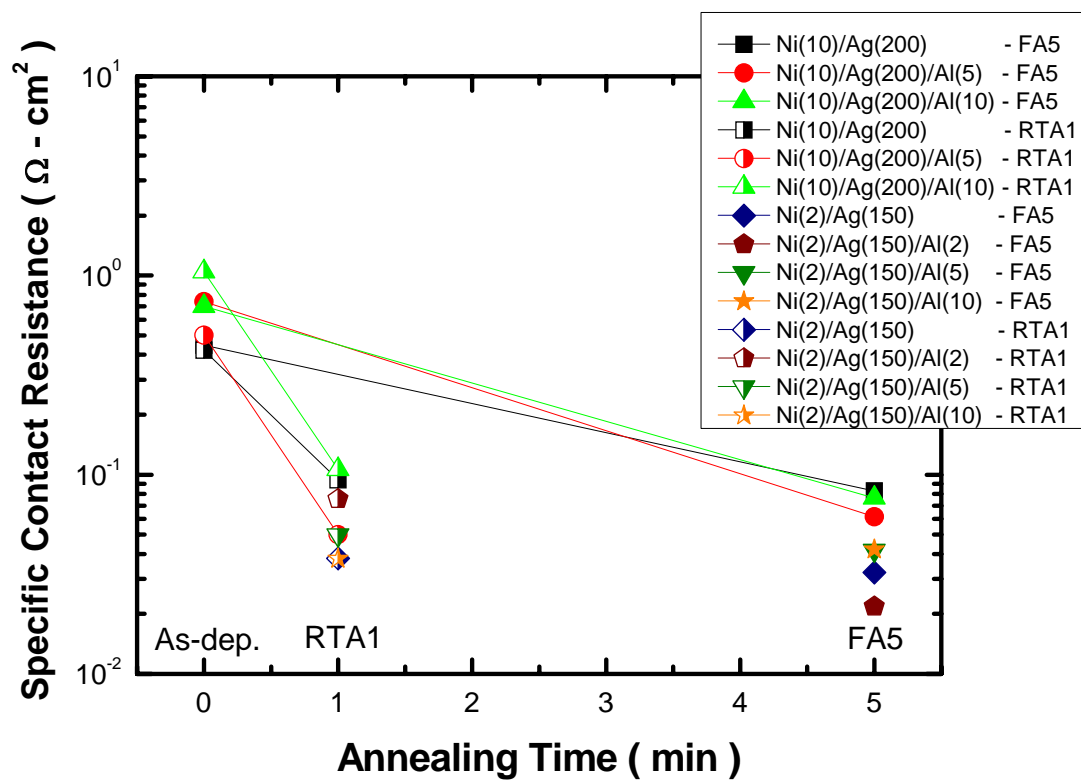


圖 41：各組試片經 RTA 退火 1 分鐘或爐管退火 5 分鐘前後，
由 CTLM 量測得到的特徵接觸電阻。

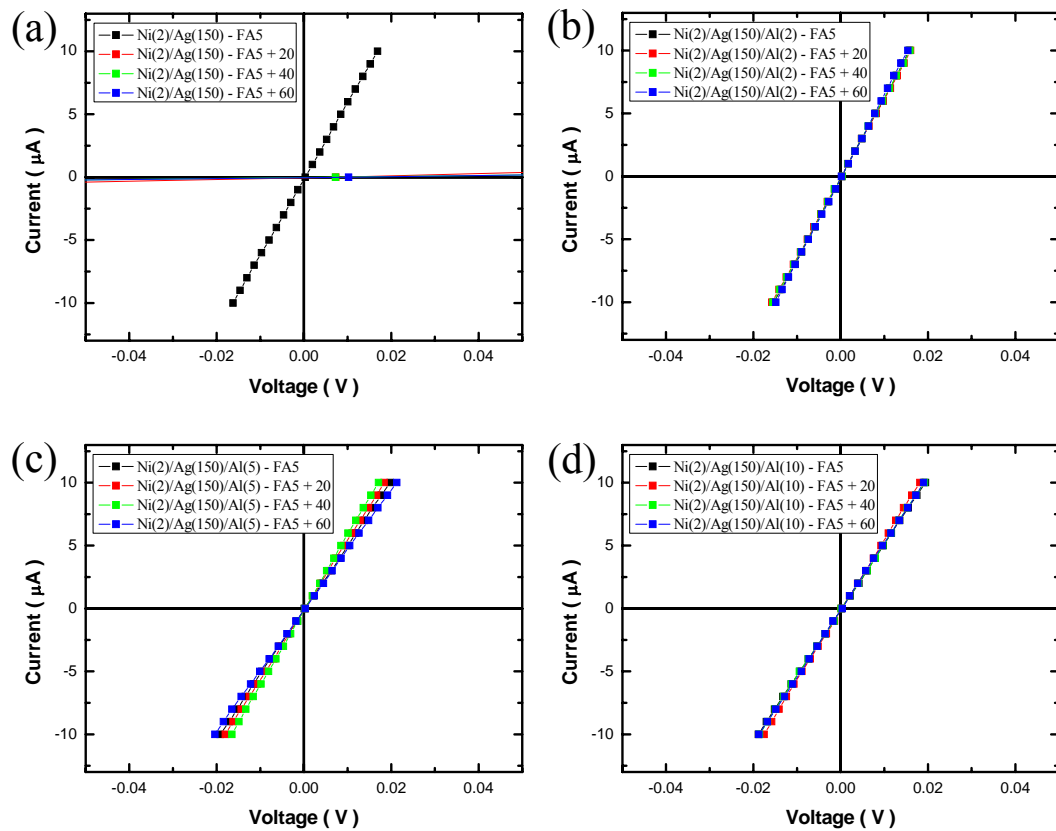


圖 42：各試片經爐管退火 5 分鐘後，再經 400 °C 熱穩定性測試後，

其 CTLM 環寬 10 μm 之電流－電壓特徵曲線圖。

(a) Ni(2nm)/Ag(150nm)，(b) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)，

(c) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)，(d) Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)。

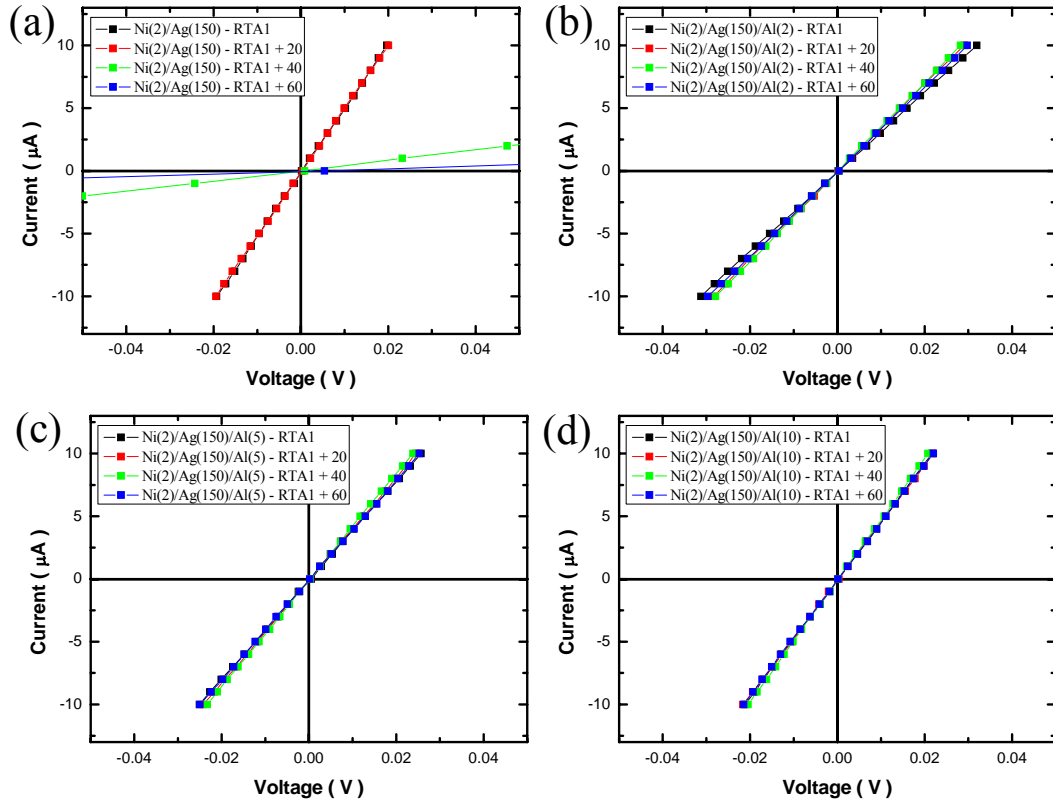


圖 43：各試片經 RTA 退火 1 分鐘後，再經 400°C 熱穩定性測試後，

其 CTLM 環寬 $10\ \mu\text{m}$ 之電流－電壓特徵曲線圖。

(a) $\text{Ni}(2\text{nm})/\text{Ag}(150\text{nm})$ ，(b) $\text{Ni}(2\text{nm})/\text{Ag}(150\text{nm})/\text{Al}(2\text{nm})$ ，

(c) $\text{Ni}(2\text{nm})/\text{Ag}(150\text{nm})/\text{Al}(5\text{nm})$ ，(d) $\text{Ni}(2\text{nm})/\text{Ag}(150\text{nm})/\text{Al}(10\text{nm})$ 。

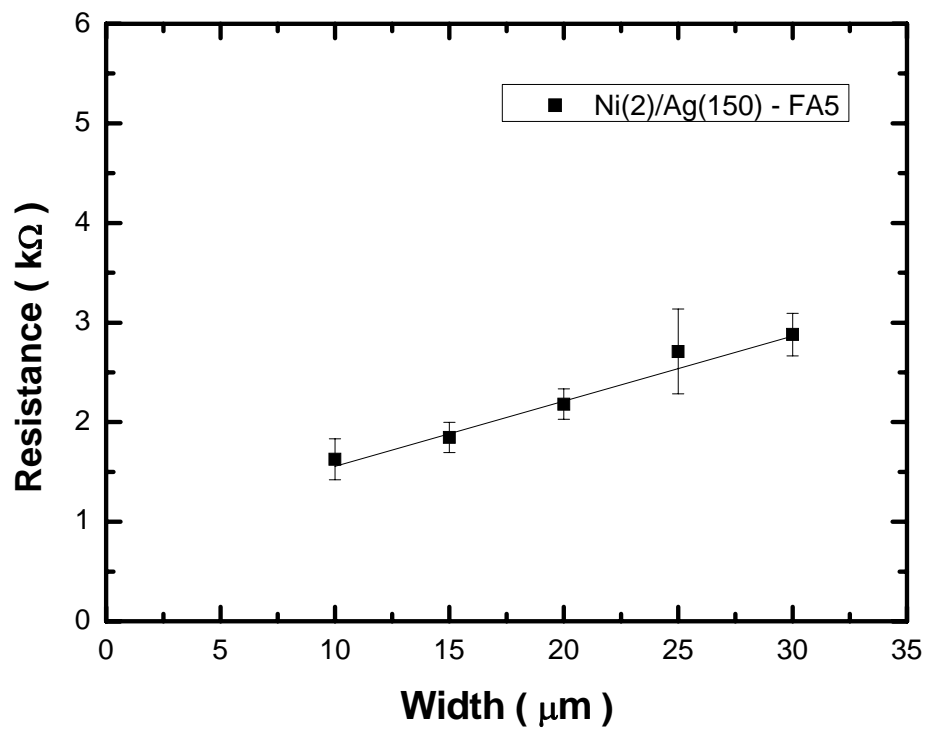


圖 44：Ni(2nm)/Ag (150 nm)經爐管退火 5 分鐘後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

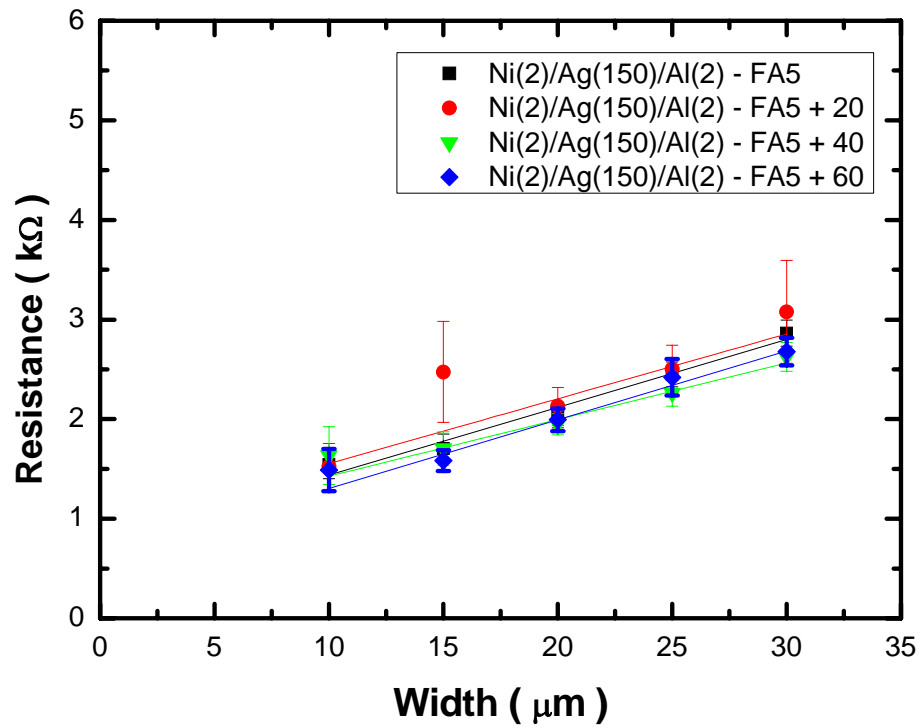


圖 45：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)經爐管退火 5 分鐘後，再經不同時間的 400 °C 熱穩定性測試後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

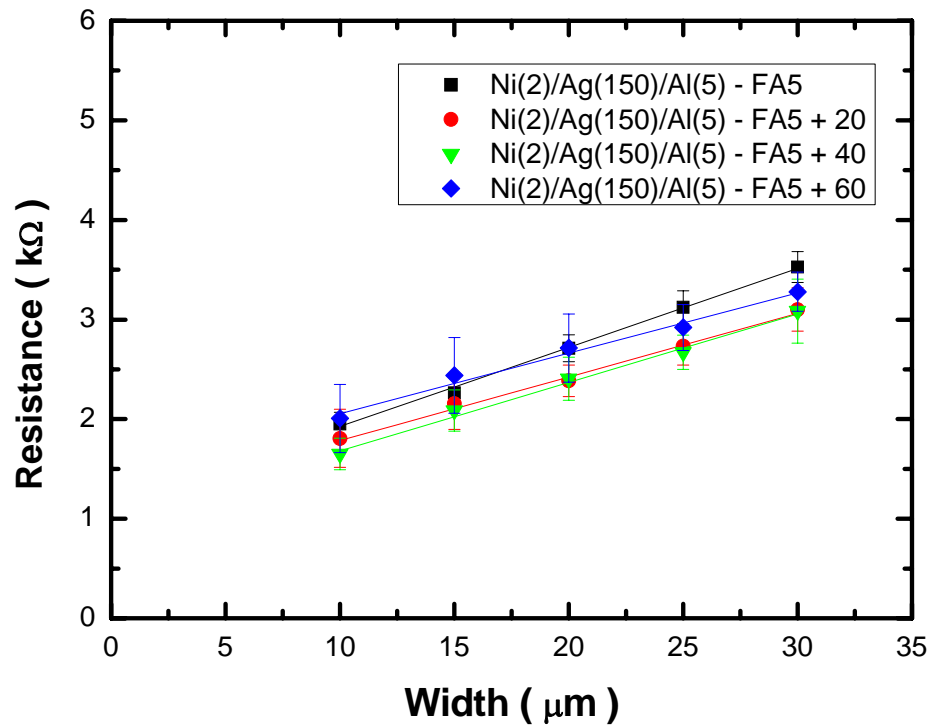


圖 46：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)經爐管退火 5 分鐘後，再經不同時間的 400 °C 熱穩定性測試後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

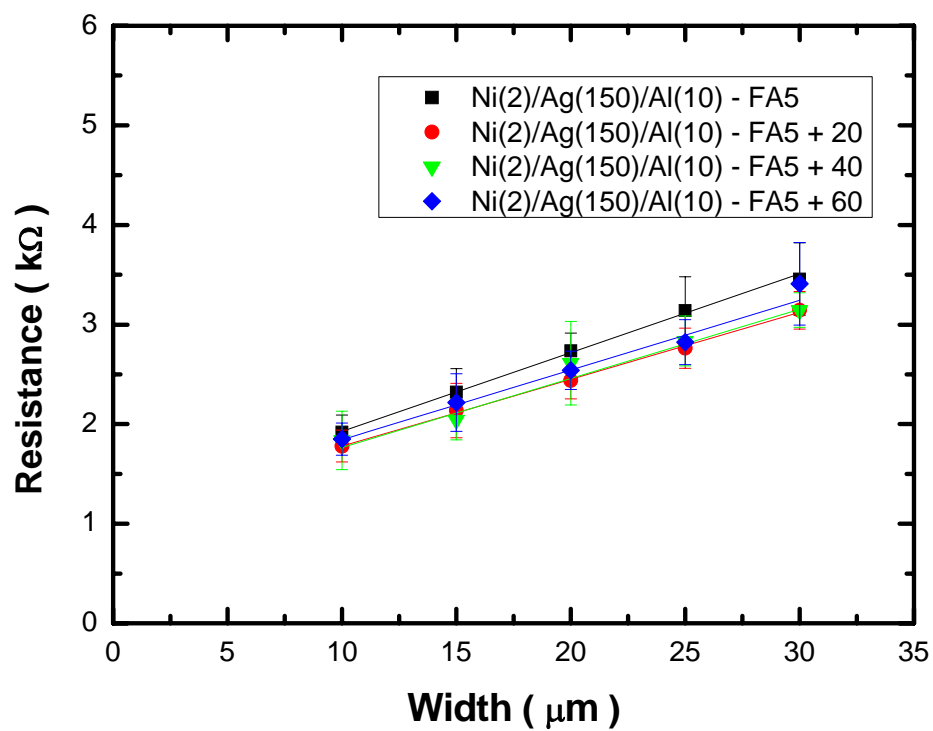


圖 47：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)經爐管退火 5 分鐘後，再經不同時間的 400 °C 熱穩定性測試後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

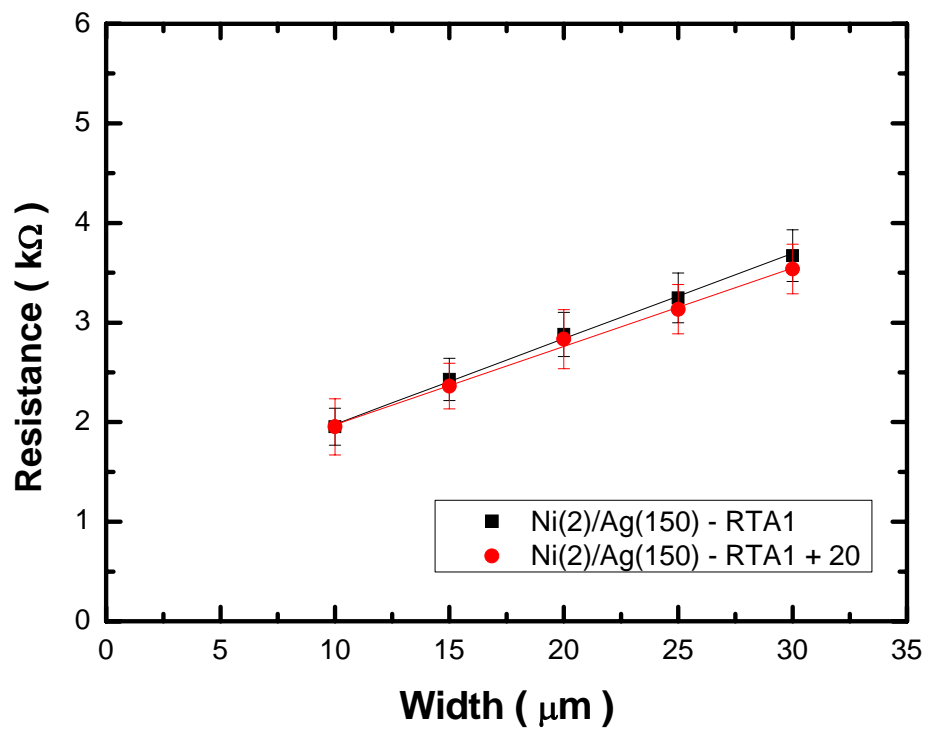


圖 48：Ni(2nm)/Ag(150nm)經 RTA 退火 1 分鐘後，再經 400°C

熱穩定性測試 20 分鐘後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

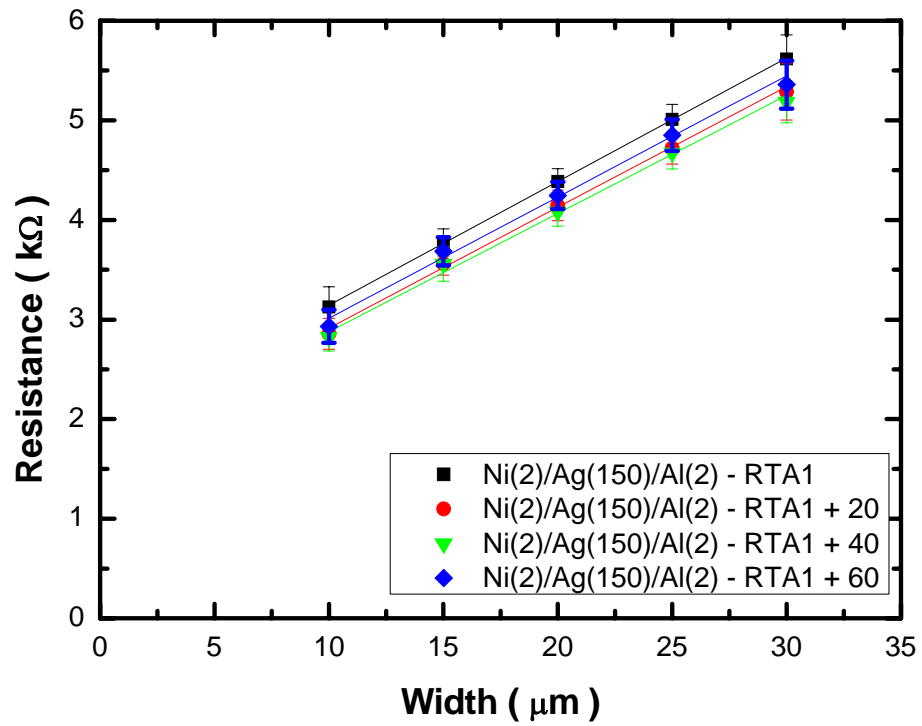


圖 49：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(2nm)經 RTA 退火 1 分鐘後，再經不同時間的 400 °C 熱穩定性測試後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

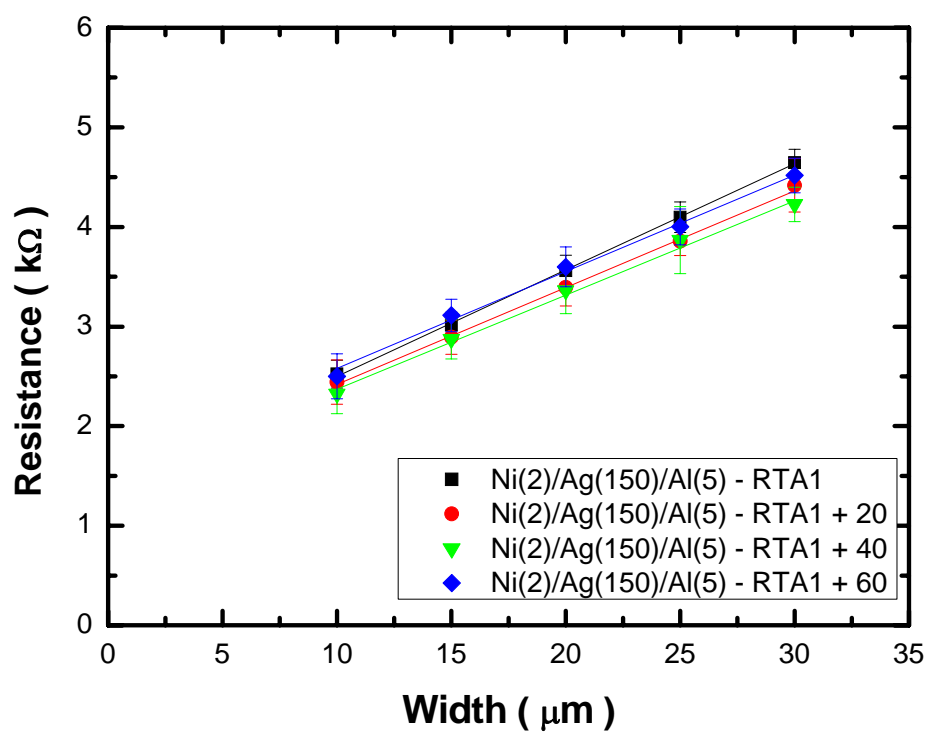


圖 50：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(5nm)經 RTA 退火 1 分鐘後，再經不同時間的 400 °C 熱穩定性測試後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

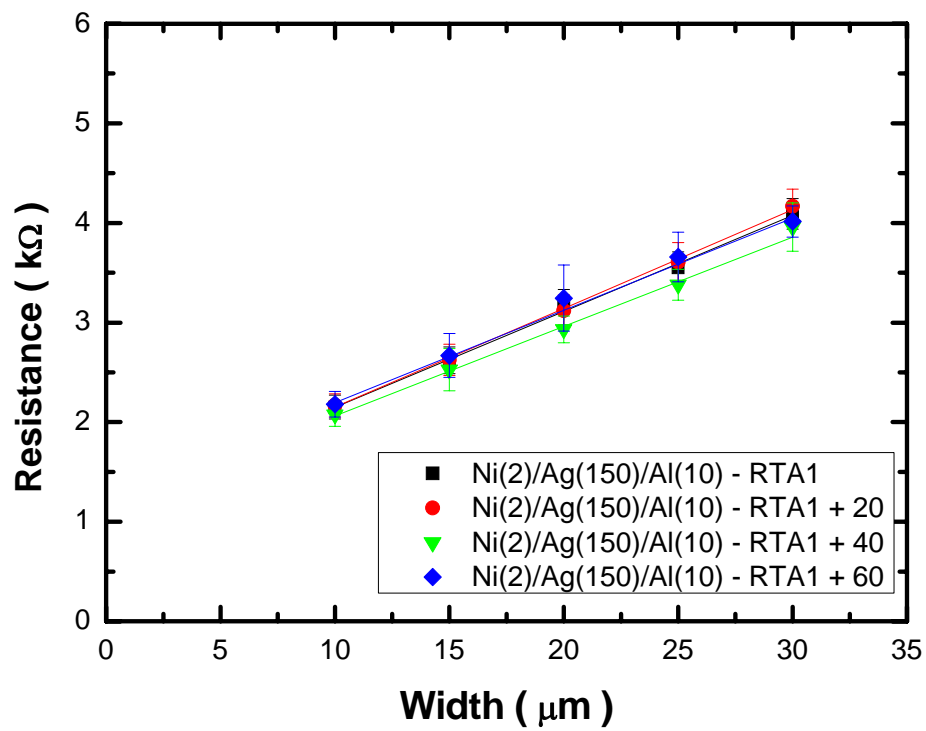


圖 51：Ni(2nm)/Ag(150nm)/Al(10nm)經 RTA 退火 1 分鐘後，再經不同時間的 400 °C 熱穩定性測試後，其電阻值與 CTLM 環寬之對應關係。

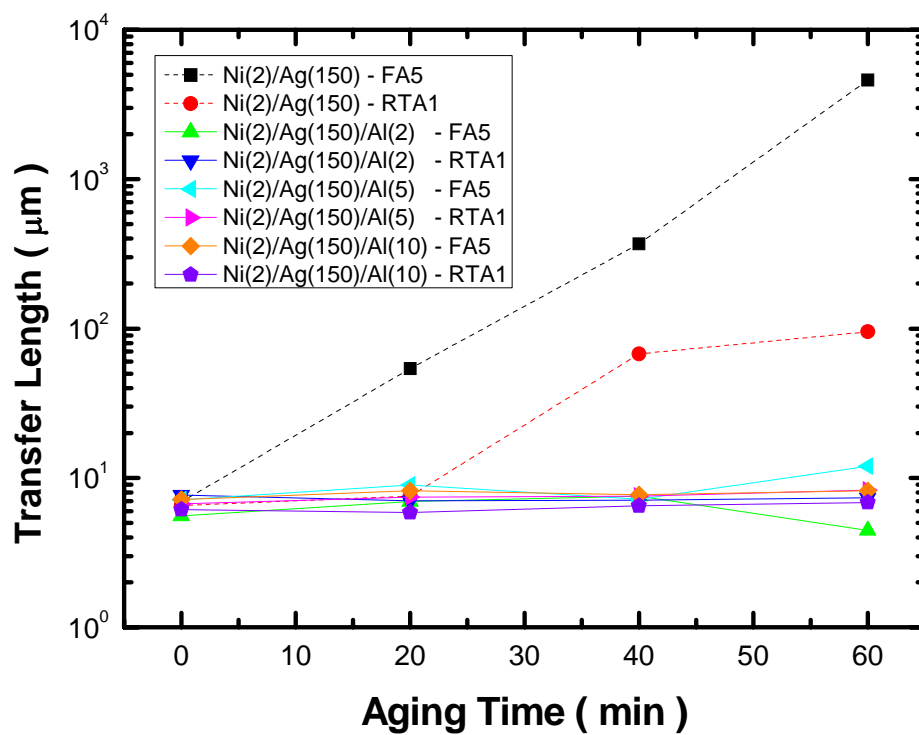


圖 52：各組已退火試片在 400 °C 熱穩定性測試後，遷移長度與退火時間之變化關係。

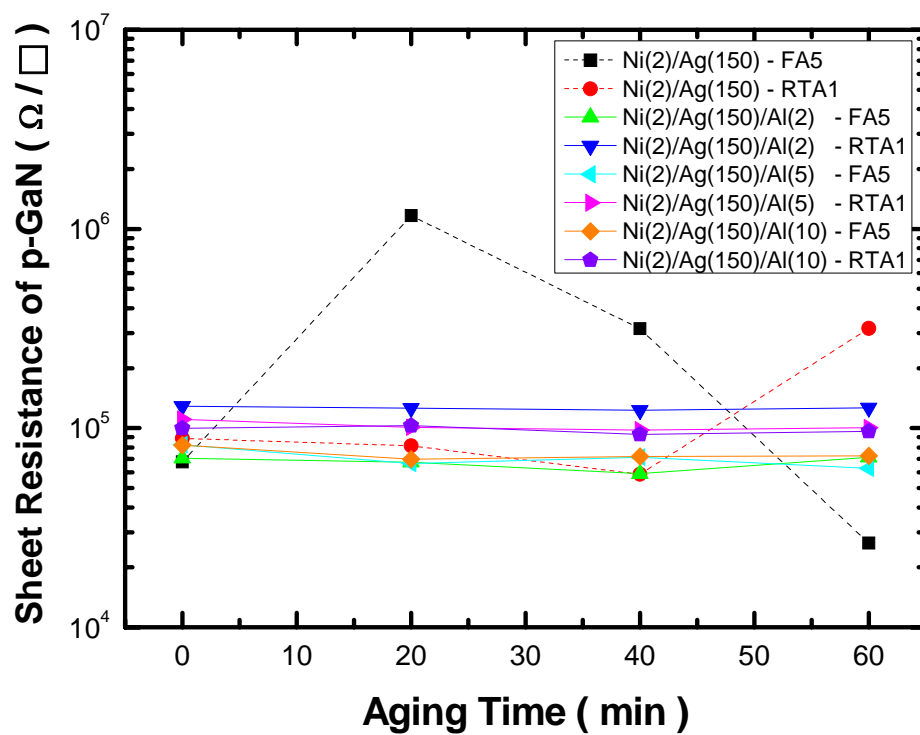


圖 53：各組已退火試片在 400 °C 熱穩定性測試後，p-GaN 片電阻與退火時間之變化關係。

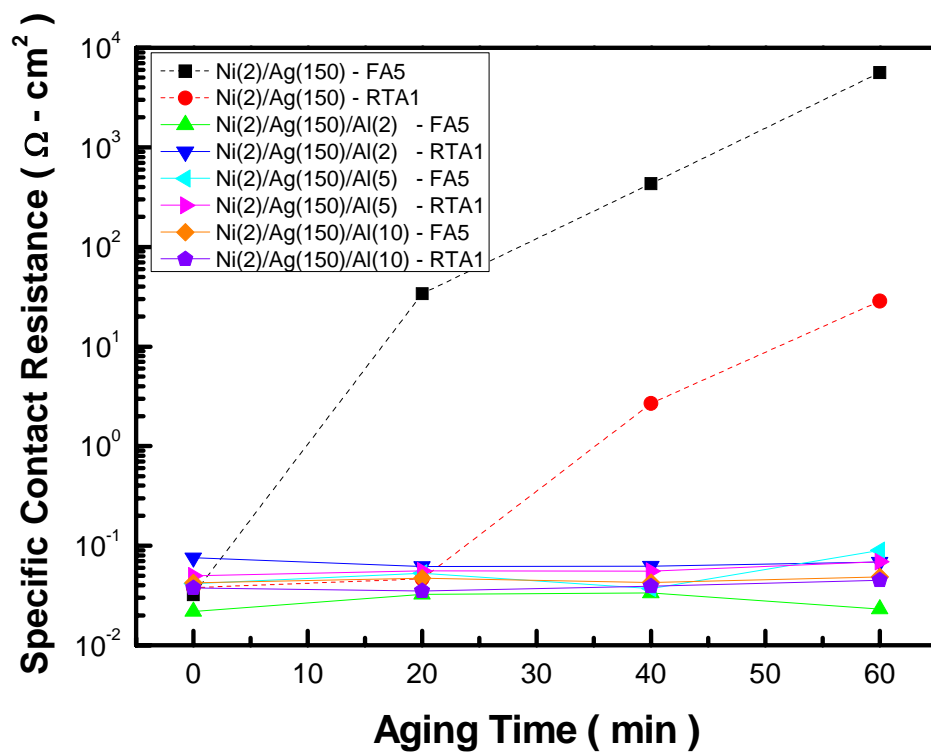


圖 54：各組已退火試片在 400 °C 熱穩定性測試後，特徵接觸電阻與退火時間之變化關係。