

湿法腐蚀制备 GaN LED 蓝宝石图形衬底的工艺方法研究

徐文俊, 李海鸥, 李琦, 翟江辉, 何志毅, 李思敏

(桂林电子科技大学 广西信息科学实验中心, 广西 桂林 541004)

摘 要: 近几年来, 蓝宝石图形衬底(PSS)制备工艺技术已成为国内外研究 GaN 基发光二极管(LED)的热点问题. 该技术不仅能够降低 GaN 外延缺陷和位错密度, 还能够有效提高 LED 的光提取效率. 为了获得均匀性好的 PSS 及操作简便、成本较低的制备方法, 采用湿法腐蚀方式研制 C 面蓝宝石图形衬底; 利用自主设计的高温腐蚀系统, 在硫酸和磷酸配比为 3:1, 加热 280℃ 的条件下, 腐蚀 40 分钟得到深度大于 2 μm 的规整图形结构, 具有极高的图形占空比; 分析了时间、温度、腐蚀深度等因素与腐蚀速率的关系, 对 PSS 结构设计和实现具有参考意义.

关键词: 蓝宝石图形衬底; 湿法腐蚀; 腐蚀速率; GaN LED

中图分类号: TN205

文献标识码: A

文章编号: 1000-7180(2015)04-0102-05

Research on a Patterned Sapphire Substrate for GaN-Based LED and the Fabrication by Wet Etching

XU Wen-jun, LI Hai-ou, LI Qi, ZHAI Jiang-hui, HE Zhi-yi, LI Si-min

(Information Science Center of Guangxi, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: In recent years, Patterned Sapphire Substrate (PSS) has become a research hotspot of GaN-based Light Emitting Diode (LED), for the two significant advantages this technology has embraced; it can not only reduce the defects and dislocation density of GaN epitaxial film, but also significantly improve the Light Extraction Efficiency (LEE) of LED. In this paper, a type of PSS and the corresponding manufacturing method are introduced, the cost could stay low with the wet etching, and good uniformity could also be achieved; by using our independent-designed etching system and the sulfuric acid - orthophosphoric acid mixture, a patterned structure with high duty ratio is obtained under the temperature of 280℃ after the etching duration of 40 minutes, and the etching depth is more than 2 μm ; The main factors effecting on the etching rate such as duration, temperature and etching depth are also analyzed in this paper.

Key words: patterned sapphire substrate (PSS); wet etching; etching rate; GaN LED

1 引言

发光二极管(LED)作为第三代固态光源, 具有环保、节能、体积小、寿命长、色彩纯度高优良特性. 自 1994 年中村修二等人在 GaN 基蓝光 LED 研究方面取得突破性进展^[1]以来, LED 实用化技术飞速发展, 其相关产品被广泛应用于固态照明、交通指示、LCD 背光、全彩显示屏等, 在人们生产和生活中

的诸多领域扮演重要角色. 但是, 目前 LED 在亮度和发光效率等方面还远没有达到人们预期的最佳效果. 在 GaN LED 产品实用化生产中, 由于 GaN 材料具有很高的熔点和饱和蒸汽压, 使得制备大尺寸的 GaN 体单晶非常困难. 因此, 借助于异质外延的方式以解决此问题是一个很好的选择. 目前通常的做法是利用金属-有机物化学气相沉积法(MOCVD)在蓝宝石衬底上生长 GaN 薄膜材料. 但

收稿日期: 2014-07-01; 修回日期: 2014-08-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(61274077), 广西自然科学基金项目(2013GXNSFGA019003); 桂林电子科技大学研究生教育创新计划项目(GDYCSZ201449)

是,这种生长方法得到的 GaN 外延层位错密度较高,通常达到 $10^8 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [2],严重限制了 LED 发光效率的提升.究其原因是蓝宝石晶体和 GaN 之间存在较大的晶格失配和热膨胀系数失配现象.

1994 年 Kato 等人提出侧向外延(ELOG)技术[3],为降低 GaN 外延层位错密度,提高 GaN 薄膜质量提供了良好思路.但是,该方法必须采用间断生长,不利于提高生产效率和降低成本,同时样品和反应腔室的二次污染也限制了外延质量的进一步提高.在此基础上出现的新技术——图形化蓝宝石衬底(PSS),或称为蓝宝石图形衬底技术[4]解决了这个问题:在原本平整光滑的蓝宝石衬底表面制作具有细微结构的周期性排列图案,借此细微结构形成 GaN 的选择性生长,使 GaN 外延层生长由原来的纵向生长转变为横向生长为主导,且生长过程不需要间断.

PSS 不仅能够有效降低 GaN 外延材料的缺陷密度,提高 LED 器件的内量子效率,同时图形化的 GaN 和蓝宝石界面能够改变光线路径,使部分原本向下射出的光线折返回器件表面,从而提高了 LED 的光提取效率.正是兼有提高内量子效率和光提取效率这两方面的优势,PSS 技术迅速成为 GaN LED 的一个研究热点.图 1 形象说明了 PSS 结构对 GaN LED 的改善作用.

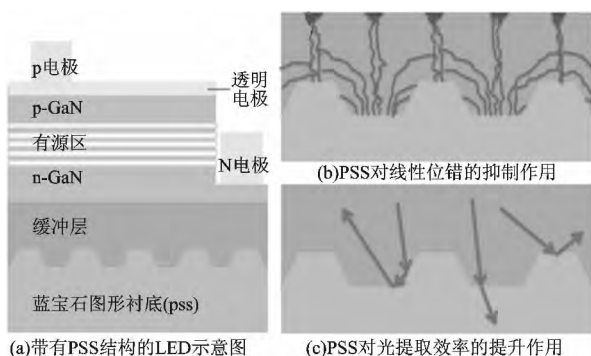


图 1 PSS 结构对 GaN LED 的改善作用

目前,与 PSS 相关的研究主要集中于小尺寸掩膜制备、制造工艺、形貌与外延生长以及提高发光效率的机理等几个方面[5].其中 PSS 的制备工艺是所有研究的基础,获得 PSS 成熟的工艺条件成为大规模商业应用的前提.已知的 PSS 制备方法[6]包括干法刻蚀、湿法腐蚀和高温固相反应生成.干法刻蚀因具有安全、高效、易控制等特点,已步入商业应用,但缺点是刻蚀设备较昂贵,图形均匀性受设备均匀性影响;高温固相反应法主要针对纳米级别的 PSS,因

为纳米尺寸的掩膜制备较难,且主反应能耗较高,此方法还有待研究;湿法腐蚀方法具有大规模、低成本、易操作等优点,具有较高的实用性价值.

本文依据已有的理论基础和研究成果,为研制基于蓝宝石衬底的高发光效率 GaN LED 器件,研究用高温湿法腐蚀方法制备蓝宝石图形衬底的工艺技术,以达到提高 GaN 层外延质量和器件光提取效率的目标.

2 湿法腐蚀制备 PSS 机理

蓝宝石是一种性质稳定、透光性好、成本比较低廉的晶体材料,成为外延 GaN 的主流衬底材料之一.同时,其化学性质非常稳定,常温下几乎不与酸、碱反应,使得在蓝宝石衬底上做出图形有很大困难.目前已知的湿法腐蚀蓝宝石方法,一般是先通过光刻或金属颗粒自组装等方式形成图形,再将图形转移到 SiO_2 、 SiN_x 或 Ni 上,然后选择用浓硫酸和浓磷酸混合液,或浓硫酸双氧水混合液,或以 NaOH、KOH 为反应液,在高温下进行腐蚀,腐蚀剂将破坏原子间的化学键.由于蓝宝石不同晶面的原子键排列不同,呈现出各向异性,在腐蚀过程中各个面的腐蚀速度会不同,腐蚀速度快的晶面会先消失,留下腐蚀速度慢的晶面组成 PSS 图形.通过湿法腐蚀方法形成的蓝宝石图形阵列结构都具有晶面平滑、图形方向一致、面与面之间角度固定等特点.有研究表明,腐蚀速率一般 C 面 > R 面 > M 面 > A 面[7].若是对 C 面蓝宝石进行有掩膜湿法腐蚀,将会露出类似截角锥体的晶体结构(如图 2 所示[8]):中间是 C 面,周围交替排列着一个 R 面和两个 N 面.

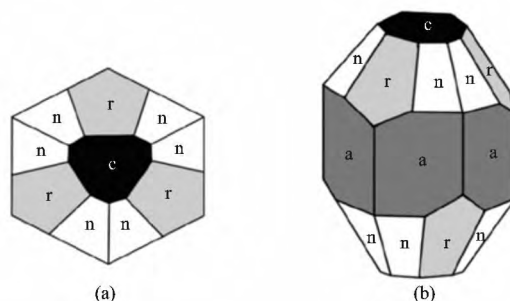


图 2 蓝宝石晶体结构示意图[8]

图 3 中列出了几种湿法腐蚀蓝宝石的扫描电子显微镜(SEM)照片,其中图 3(a)[9]所示为利用金属高温缩球形成的无规则金属岛作为掩膜刻蚀 SiO_2 ,继而获得无规则 PSS;图 3(b)[10]和(c)[11]分别表示利用 SiO_2 孔阵和点阵为掩膜进行腐蚀的微米级

PSS 形貌;表 3(d)^[12]表示 SiO_2 栅为掩膜腐蚀形成的 V 型槽 PSS,顶部为 GaN 薄膜外延,表明了 PSS 结构有效促使 GaN 进行区域选择性生长和横向生长;图 3(e)^[13]和(f)^[14]分别表示利用单光束和双光束干涉曝光技术制成的纳米级 PSS,可以看到图 3(e)中的图形大小稍有差别,图 3(f)在图 3(e)的基础上改善了光刻工艺,提高了其掩膜的均匀性,继而获得较为均匀的图形阵列。

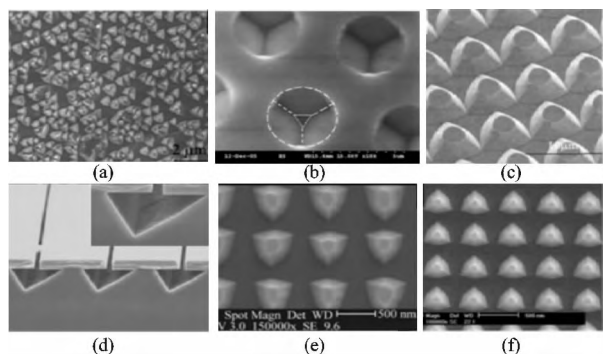


图 3 几种湿法腐蚀制作 PSS 的 SEM 照片

目前,关于 PSS 提高 LED 出光效率的理论研究还有待完善,而 PSS 提高 GaN 薄膜质量研究已经得到了大量的理论分析和实验证实。我们知道,蓝宝石不同晶面有着不同的原子排列,姑且把 PSS 图形分成 C 面区域和非 C 面区域两部分,来分析 GaN 在 PSS 上的生长模式:MOCVD 外延 GaN 的第一个阶段是附着和初步生长,GaN 外延更倾向于附着生长在 C 面蓝宝石上^[15],即发生区域选择性生长;接下来,在 PSS 的 C 面区域上,已附着的 GaN 将沿着与衬底垂直的方向(纵向)和平行的方向(横向)同时生长,与此同时线性位错也会沿着 GaN 的生长方向顺势延伸;对于未附着 GaN 的非 C 面区域,有 C 面上的 GaN 横向延伸过来,产生于 C 面衬底和 GaN 界面处的线性位错由于应力作用将会向非 C 面区域弯曲并消失。纵向生长会使位错延伸至表面,而横向生长模式能够有效地防止位错向表面延伸,因而降低了外延层的位错密度,提高了晶体质量。

对于各种类型的 PSS 来说,在一定范围内^[16]为提高 GaN 外延质量,应该提供更多的横向外延面积,换言之,就是需要 PSS 提供更多的非 C 面。其实现方式之一就是提高 PSS 图形占空比,延长腐蚀时间或加快腐蚀速率以能够露出更多的斜面。另外,按照蓝宝石晶体结构和腐蚀形貌可以想象,采用六角排布的掩膜与十字排布的掩膜相比,能够有效减少下台面面积。还有一点需要注意,对于类似图 3(c)、(e)、(f)中的结构,由于

上下台面都比较大,实际上有效的图形占空比并不是很高。有研究表明,上下台面同时进行横向外延会带来生长竞争,而这种竞争效应会带来负面影响^[17]。为避免此效应,一种可行的设计思路是使上下台面的高度差足够大,能保证在下台面生长的 GaN 未到达上台面的高度时,上台面的横向外延完全愈合,简单来说,对于 $4\mu\text{m}$ 周期的六角排布 PSS,假使 GaN 的横向和纵向生长速度相同,那么要求上下台面的高度差应不小于 $2\mu\text{m}$ 。

3 高温腐蚀系统和制备工艺

为满足实验所需的安全性、可控性和易操作性,自主搭建的加热腐蚀系统主要包括测温设备、加温设备和反应容器三部分:测温设备由 pt100 型热偶丝测温计和温度显示模块组成;加温设备要求灵活易操作,采用手动升降温方式,选用调压控温的 KDM 型调温电热套;出于安全考虑,腐蚀容器选用特制 400 室 ml 石英双嘴烧杯;另外包括支架、计时器、电源等辅助设备。系统示意图如图 4 所示。

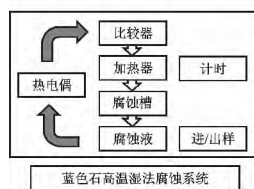


图 4 蓝宝石高温湿法腐蚀系统示意图

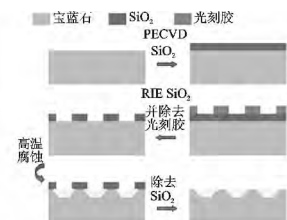


图 5 湿法腐蚀蓝宝石工艺流程图

工艺流程如图 5 所示,实验选用 2 英寸 C 面蓝宝石作为腐蚀基底:①利用 PECVD 生长一层约 50 nm 厚的致密 SiO_2 薄膜;②进行图形制作,利用紫外曝光的方式形成了周期为 $4\mu\text{m}$ 的六角形排布的光刻胶点阵图形;③进行图形转移,利用此胶点阵作为掩膜,RIE 刻蚀 SiO_2 后除去光刻胶形成 SiO_2 点阵;④采用质量分数为 98% 的浓硫酸和 85% 的浓磷酸配制腐蚀液(体积比 3:1,共 280 ml),在 $180\sim 280^\circ\text{C}$ 范围内对样本进行 5 min~3.5 h 的静置浸泡;⑤腐蚀后的样本在稀 HF 中浸泡 30 s,除去顶部 SiO_2 掩膜,得到 PSS。

4 结果和讨论

4.1 样品表征和分析

将所有样品送 SEM 观察并分析,发现经过湿法腐蚀制成的 PSS 图形排列规整,大小一致。另外可以看出,六角形排布与十字型排布相比能够有效

提升图形的占空比. 取代表性的三个样品, 在 260°C 下分别腐蚀 30 min、40 min、50 min 的 SEM 表面和断面图(图 6(a)~(c)所示)进行细致观察, 能够明显看到图 2 所示的结构特征. 随着腐蚀时间增加, 对比三个断面图发现: 腐蚀深度逐步增加; 下台面仍存

在并未完全消失; 通过测量上下台面(两个 C 面)的高度差可以得到腐蚀深度, 继而算出 C 面腐蚀速率; 其中腐蚀 40 min 后深度已超过 $2\text{ }\mu\text{m}$. 对比三个表面图发现: 上台面尺寸在逐步缩小, 说明在纵向腐蚀的同时也发生着其他晶面的侧向腐蚀.

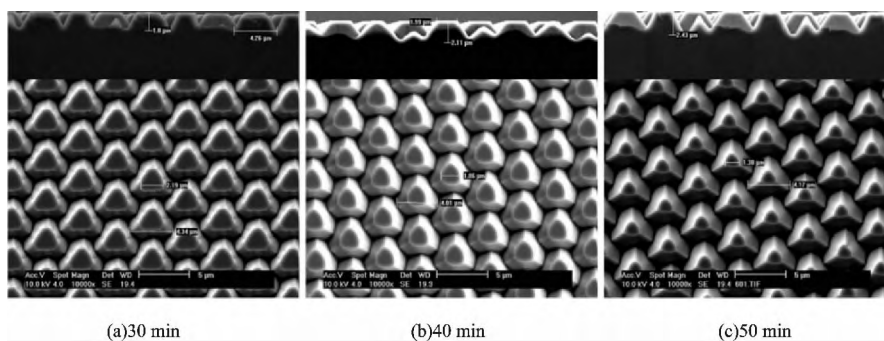


图 6 260°C 下腐蚀 30min 40min 50 min 的断面和表面

4.2 同温度下影响腐蚀速率的因素

要实现可生产性工艺技术, 必须明确找到腐蚀时间、温度与腐蚀速率、深度的相互关系曲线. 首先研究相同腐蚀温度下的腐蚀速率特性. 对所有腐蚀样本的腐蚀深度观测结果进行标点连线, 得到时间-深度的关系曲线(如图 7 所示), 连线的斜率即该时间段内的平均腐蚀速率. 实验发现, 在腐蚀深度较浅(小于 600 nm)的情况下, 相同温度下的腐蚀时间-深度曲线关系基本为线性, 这说明同温度下反应速率是基本恒定的. 在深度较大的情况下, 腐蚀时间-深度的曲线略有抑制, 反应速率有所减慢. 腐蚀速率的抑制分析可以认为: 随着腐蚀深度的增加, 反应产物更难排离表面, 同时新的腐蚀液到达表面受到阻碍, 腐蚀速率转变为反应物输运速率限制. 可以通过适当的搅拌反应液或者晃动样品来提高反应物输运速率, 维持腐蚀速率稳定.

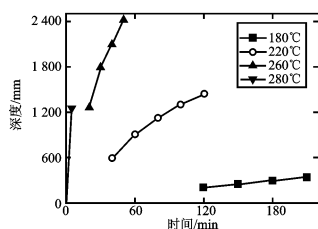


图 7 不同温度下腐蚀时间-深度关系图

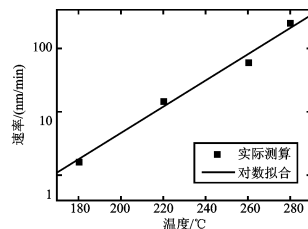


图 8 腐蚀温度-速率关系图

总体而言, 在腐蚀深度较浅时, 同温度下腐蚀速率基本恒定; 腐蚀深度增大到一定程度后, 腐蚀速率还受到腐蚀深度和腐蚀方式等因素的综合影响.

4.3 温度对腐蚀速率的影响

研究不同温度下的腐蚀速率变化曲线, 为提高测试精度, 采用了对数坐标拟合法作图(如图 8 所示). 实验发现, 在对数坐标中腐蚀速率和温度曲线拟合后基本呈线性分布, 这表明湿法腐蚀蓝宝石的腐蚀速率随着温度增长呈指数增加, 此结论与已有研究成果相吻合^[18]. 实验中产生的误差, 主要来自于手动添加 SEM 标尺的随机误差、进/出样导致的时间随机误差和加温系统的温度漂移引起的偶然误差. 其中, 与尺寸、时间方面引入的误差相比, 温度漂移引入的误差是主要因素.

5 结束语

近年来, GaN LED 应用得到飞速发展, 蓝宝石图形衬底作为兼顾提高 GaN 晶体质量和 LED 出光效率的有效手段而成为业界研究的热点之一. 湿法腐蚀工艺具有大规模、低成本、高度均匀性、易操作等显著优点, 被认为是一种可商业化大批量制造蓝宝石图形衬底的制备方法.

本文研究了一种可用于 GaN LED 蓝宝石图形衬底制备的湿法腐蚀工艺技术, 介绍了用自主搭建的高温湿法腐蚀系统, 简单有效的制备工艺方法制作 PSS 的流程, 并根据实验结果对腐蚀速率、时间、温度和深度的相互关系及影响因素进行了统计分析. 实验得到的深度大于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的 PSS 图形结构具有很高的图形占空比, 基本满足设计要求, 达到预期目标, 对研制高发光效率、低成本的 LED 器件有很好的应用价值.

参考文献:

- [1] Shuji Nakamura, Takashi Mukai, Masayuki Senoh. Candel-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes[J]. Appl phys lett, 1994(64): 1687-1689.
- [2] X A Cao, J A Teetsov, F Shahedipour-Sandvik, et al. Microstructural origin of leakage current in GaN/InGaIn Light-emitting diodes[J]. J Cryst Growth, 2004, 264 (1-3): 172-177.
- [3] Yoshiki Kato, Shota Kitamura, Kazumasa Hiramatsu, et al. Selective growth of wurtzite GaN and Al_xGa_{1-x}N on GaN/sapphire substrates by metalorganic vapor phase epitaxy[J]. J Cryst Growth, 1994, 144(3/4): 133-140.
- [4] Ashby C H, Mitchell C C, Han J, et al. Low-dislocation-density GaN from a single growth on a textured substrate [J]. Applied Physics Letters, 2000, 77(20): 3233-3235.
- [5] 汪明刚, 杨威风, 胡冬冬, 等. 图形化蓝宝石衬底技术综述[J]. 激光与光电子学进展, 2012(49): 35-43.
- [6] 桂全宏, 周福强, 汪桂根, 等. 高效大功率 LED 用蓝宝石图形衬底制备的研究进展[J]. 功能材料, 2012, 43 (21): 2886-2892.
- [7] KIM S J. Vertical electrode GaN-based light-emitting diode fabricated by selective wet etching technique [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44 (5): 2921-2921.
- [8] Liu L, Edgar J H. Substrates for gallium nitride epitaxy [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2002, 37(3): 61-127.
- [9] Yan Fawang, Gao Haiyong, Zhang Yang, et al. High-efficiency GaN-based blue LEDs grown on nano-patterned sapphire substrates for solid-state lighting[C]// Proc of SPIE. Bellingham, wa, USA: SEMI Ope IR, 2007: 1-7.
- [10] Lee Y J, Hwang J M, Hsu T C, et al. Enhancing the output power of GaN-based LEDs grown on wet-etched patterned sapphire substrates [J]. Photonics Technology Letters, IEEE, 2006, 18(10): 1152-1154.
- [11] Gao Haiyong, Yan Fawang, Zhang Yang, et al. Improvement of GaN-based light emitting diodes performance grown on sapphire substrates patterned by wet etching[C]// Proc of SPIE. Bellingham, WA, USA: SEMI OpenIR, 2007: 1-6.
- [12] J Wang, L W Guo, H Q Jia, et al. Origin of selective growth of GaN on maskless V-grooved sapphire substrates by metalorganic chemical vapor deposition[J]. Jpn J Appl Phys, 2005(44): 982-984.
- [13] Xuan Ming-dong, Dai Long-gui, JIA Hai-qiang, et al. Fabrication of large-area nano-scale patterned sapphire substrate with laser interference lithography[J]. Optoelectronics Letters, 2014(1): 51-54.
- [14] LongGui Dai, Fan Yang, Gen Yue, et al. Fabrication of 2-inch nano patterned sapphire substrate with high uniformity by two-beam laser interference lithography [C]// Proc SPIE 9277, Nanophotonics and Micro/Nano Optics II. Beijing, China: IEEE, 2014.
- [15] Chang-Chi Pan, Chi-Hsun Hsieh, Chih-Wei Lin, et al. Light output improvement of InGaIn ultraviolet light-emitting diodes by using wet-etched stripe-patterned sapphire substrates[J]. J Appl Phys, 2007, 102(8): 084503-084505.
- [16] 赵广才, 李培成, 郝跃. 腐蚀时间对蓝宝石衬底上外延生长 GaN 质量的影响 [J]. 发光学报, 2010, 31 (5): 624-627.
- [17] Lee Joonhee, Kim Dong-Ho, Kim Jaehoon, et al. Comparison of InGaIn-based LEDs grown on conventional sapphire and cone-shape-patterned sapphire substrate[J]. IEEE Transactions On Electron Devices, 2010, 57(1): 157-163.
- [18] Dwikusuma F, Saulys D, Kuech T F. Study on sapphire surface preparation for III-nitride heteroepitaxial growth by chemical treatments [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(11): G603-G608.

作者简介:

徐文俊 男, (1988-), 硕士, 研究方向为宽禁带半导体器件与工艺. E-mail: woshilaojun@126.com.

李海鸥(通讯作者) 男, (1974-), 博士, 教授, 研究方向为微波器件、微波集成电路设计.