硅衬底 GaN 蓝色发光材料转移前后应力变化研究*

熊传兵¹²^{*} 江风益¹² 方文卿¹² 王 立¹² 莫春兰¹²

前昌大学教育部发光材料与器件工程研究中心,南昌 330047)
 2) 晶能光电(江西) 有限公司,南昌 330096)
 (2007年9月18日收到2007年10月24日收到修改稿)

利用外延片压焊和湿法腐蚀技术将硅衬底上生长的 InGaN 多量子阱发光二极管(LED)薄膜材料转移到了新衬底上.研究结果表明,转移后的 LED 薄膜中 GaN 层受到的张应力变小,InGaN 层受的压应力变大.去除转移后 LED 薄膜中过渡层后,GaN 层受到的张应力变大,而铟镓氮层受到的压应力基本不变.将转移后的薄膜做成垂直结构的 LED 芯片后,其光电性能明显改善.

关键词:GaN,发光二极管,硅衬底,应力 PACC:7280E,7360L,7865P,7860F

1.引 言

近几年来,在硅衬底上生长 GaN LED 成为研究 热点,并且取得了显著进展[1—10].由于硅衬底和 GaN 之间存在巨大的晶格失配和热膨胀系数失配, 因而要生长出没有裂纹的 GaN LED 薄膜 合适的缓 冲层是必不可少的563. 如果将导电硅衬底上生长 的 GaN LED 薄膜直接做成上下电极结构的 LED, 会 由于缓冲层的存在而使得器件的工作电压偏高⁷¹. 如果做成同侧结构的 LED^{11,12]},会由于硅衬底和 p 型透明电极对光的吸收而使其电光转换效率变低; 同时 p 电极和 n 电极位于同侧时 在正向电流较大 时导致的电流拥挤效应也会使得发光效率变低[13]. 如果将硅衬底上生长的 InGaN LED 薄膜转移到新的 衬底上制备上下电极结构的 LED,由于克服了上述 同侧电极结构器件的缺点会使得器件的光电性能明 显改善^[89,12,14].将蓝宝石衬底上生长的 InGaN MOW LED 薄膜转移到新的衬底上,也会使得器件的性能 有所提高^{15]}. 尽管将 GaN LED 薄膜从外延衬底转 移到新衬底后会引起性能变化的报道较多[16-19] 然 而 据我们所知 对 GaN LED 薄膜转移过程中各层 应力状态变化的情况还鲜有报道.

本文研究了将 Si(111)衬底上生长的 InGaN MQW LED 薄膜转移到新硅衬底上制备上下电极结 构 LED 过程中薄膜应力状态的变化,并对不同应力 状态下的器件性能进行了初步研究.

2.实验

本文的 GaN MQW LED 薄膜是用 MOCVD 方法 在 S(111) 衬底上生长的,其结构包括多层缓冲层、N 型 GaN 层、InGaN/GaN 多量子阱层和 p型 GaN 层 其 详细外延结构及生长过程参见文献 101. 本文将 5.08 cm 外延片分割成 3 部分,一部分用传统 GaN LED 芯片工艺将其制备成同侧结构 LED,这里称其 为样品 1. 另外两部分通过外延片压焊和湿法腐蚀 技术将其 LED 薄膜转移到新的硅衬底上制备上下 电极结构的 LED 芯片,具体芯片制备过程参见文献 [8.9]. 上下电极结构芯片样品 2 保留发光区域的 缓冲层 仅将芯片中央焊盘底下的缓冲层去除并刻 蚀到 n 型 GaN 层所在的深度,然后制备 n 型欧姆接 触电极及金属引线焊盘,上下电极结构芯片样品3 去除整个发光区域的缓冲层并刻蚀到 n 型 GaN 层 所在的深度 然后在芯片中央制备 n 型欧姆接触电 极及金属引线焊盘, 3种样品的芯片面积均为 240

† E-mail: chuanbingxiong@ncu.edu.cn

^{*} 国家高技术研究发展计划(863)项目(批准号 2005AA311010 ,2003AA302160)和信息产业部电子发展基金(批准号(2004)125(2004)479) 资助的课题。

 $\mu m \times 240 \mu m$.

所有性能测试均在室温下进行,XRD结果测试 仪器为英国 Bede 公司生产的 D1 三轴晶系统,电致 发光谱测试仪器为国产 WDP500-D 光栅单色仪,*I-V-L* 的测试仪器为国产 PMS-50 光电性能测试仪.

3. 结果与讨论

3.1.XRD 分析

图 1 是本文 3 种样品的(002)面的 XRD θ —2 θ 扫描图谱的比较结果 左上角的插图是 GaN(002)峰 的放大比较图. 图中样品 1 是在外延片生长完成后 进行测试的 /样品 2 是将 InGaN MQW LED 薄膜从生 长衬底 S(111) 转移到新的硅衬底后进行测试的 ,此 时样品的缓冲层朝上 ρ 型层朝下 ;样品 3 是 LED 薄 膜转移到新衬底后 ,用 ICP 刻蚀的方法去除缓冲层 后进行测试的.



图 1 三种样品(002)面 XRD *θ*—2*θ* 扫描图谱的比较(左上角的 插图为 GaN(002)峰的放大比较图)

将 3 个样品的 GaN(002)的衍射峰 20 值(见图 1 中的插图)与自由支撑的 GaN 薄膜的 2θ 值^[8]进行 比较,可以得知3种样品的GaN(002)峰的2θ值均 大于自由支撑 GaN 的值,其中样品 1 的 2θ 值大于 样品 3 样品 3 的 20 值大于样品 2. 众所周知,如果 InGaN MOW LED 薄膜里的 GaN 002)峰的 20 值大于 自由支撑 GaN 薄膜或粉末 GaN 的 2θ 值,则表明该 LED 薄膜里的 GaN 层受到张应力,且其 2θ 值越大 受到的张应力越大^[8]. 样品 1 的 2 θ 值大于样品 2 的 2θ 值表明: GaN LED 薄膜从生长衬底 Si(111)转 移到新的衬底后其 GaN 层受到的张应力减小, 张应 力减小的原因可能是由于去除了生长衬底所引起 之间热膨胀系数失配所引起的张应力. 样品 3 的 GaN(002)20 值大于样品 2 的值表明 转移后的 GaN LED 薄膜在去除缓冲层后,其 GaN 层受到的张应力 会增大. 从图中可以看出 样品 1 和样品 2 均有 AIN (002)峰,样品 3 由于去除了缓冲层而没有 AlN(002) 峰. 转移到新衬底上的 GaN LED 薄膜去除缓冲层后 其 GaN 层的张应力会增大是由于以下原因引起的: 在硅衬底上生长 GaN LED 时低温 AIN 缓冲层对 GaN 会产生一定的压应力^[22],在去除样品 3 的缓冲层后 由于没有了 AIN 对 GaN 的压应力作用,所以其 GaN 层表现为张应力增大;也有可能是因为去除缓冲层 后 整个 GaN LED 薄膜的厚度变薄使得其强度变 小 从而 GaN 受到的张应变增大. 尽管去除了缓冲 层后样品 3 中 GaN 层的张应力会增大,但其张应力 比样品 1(即外延片)上的 LED 薄膜的 GaN 层受到的 张应力小. 图 1 中样品 1 的 AlN(002) 2θ 值大于样 品1的AIN(002)峰的值也可以归因为去除了Si (111) 対底使得热失配所造成的张应力获得部分释 放所造成的.

在 GaN/InGaN MQW LED 里面,由于 InGaN 的晶 格常数大于 GaN 的晶格常数,InGaN 的热膨胀系数 小于 GaN 的热膨胀系数,阱层的生长温度低于垒层 及 n 型和 p 型 GaN 的生长温度,所以 InGaN 阱层会 受到压应力,而且 InGaN 卫星峰的 2θ 值越小其受到 的压应力越大^[21].比较图 1 中 InGaN 卫星峰的位置 可知 样品 1 卫星峰的 2θ 值大于样品 2 的值,而样 品 2 的值与样品 3 的值基本一致.这说明当 GaN LED 薄膜转移到新的衬底后,其阱层 InGaN 受到的 压应力会增大,这是因为 GaN LED 薄膜转移到新衬 底后其 GaN 层的张应力减小导致了 InGaN 层受的压 应力增大所造成的. 然而,转移后的薄膜在去除缓 冲层后 尽管 GaN 层的张应力增大,而其 InGaN 层的 应力基本没有明显变化(图1中去除缓冲层后卫星 峰的位置基本没有变化). 这可能是因为转移后的 GaN LED 薄膜由于 p 层朝下且通过压焊金属与新硅 衬底压焊在一起,由于 p 型层的厚度很薄(约100 nm),因而 InGaN MQW 层离压焊金属距离较近,压 焊金属可能起到了阻碍 InGaN MQW 层发生应变的 作用.

3.2.EL 光谱分析

图 2 是 3 种样品的 EL 光谱的比较结果 图中虚 线为高斯拟合线性 ,EL 光谱是在室温下给芯片通 5 mA 正向直流电流获得的. 从图中可以看出样品 2 的主波长相对样品1存在红移,而样品2和样品3 的主波长基本没有移动. InGaN MOW LED 的发光波 长取决于阱层的组分、厚度及阱层压电效应的强弱, 本文外延片压焊是在相对较低的温度完成的,它不 会引起量子阱的组分和厚度发生变化^[8,9],故可以 认为引起波长发生变化的主要原因是压电效应,众 所周知,由于 GaN 基半导体材料是极性较强的半导 体材料 在 InGaN MOW LED 里面阱层所受到的压应 力会导致能带倾斜 阱层的能带倾斜会导致发光波 长的红移和电子空穴复合概率的降低 阱层发光的 光子能量减小值为 $eE_{m}d$ (E_{m} 是由于应变所产生的 压电极化的场强, e 是电子电量, d 是阱层的厚度), 这种现象叫做 QCSE 效应^[23-25]. 由前面 XRD 测试 结果的讨论可知样品 2 和样品 3 的 InGaN 层受到的 压应力比样品1大,这说明样品2和样品3的阱层 的 QCSE 效应比样品 1 严重,这就造成了样品 2 和 样品 3 的 EL 波长相对样品 1 存在红移. 由于样品 2 和样品 3 的 InGaN 层受到的压应力基本一致,这就 导致了样品2和样品3的主波长基本一致.综上所 述 XBD 和 EL 光谱所反应的阱层的应变状态变化 的信息是一致的.

从图 2 中可以看出 3 种样品的 EL 光谱均存在 干涉现象 样品 2 的干涉现象比样品 1 强 样品 1 的 干涉现象比样品 3 强 样品 3 仅显示较弱的干涉现 象. 样品 1 的干涉现象是由于量子阱发出的光一部 分透过 p 型层及透明电极从芯片正面发射 ,另一部 分透过 n 型层及缓冲层经生长衬底 S(111)反射后 再从芯片正面发射 ,这两部分光发生了干涉. 样品 2 的干涉现象是由于从 InGaN 发出的光一部分透过 n



图 2 三种样品在 5 mA 正向直流电流情况下的电致发光光谱的 比较(图中虚线为高斯拟合线性. 左上角的插图为样品 2 的芯片 上表面的 SEM 形貌(5000 倍), 右下角的插图为样品 3 的芯片上 表面的 SEM 形貌(5000 倍))

型层及缓冲层直接从芯片正面发射,另一部分透过 p型层经"GaN/金属"界面反射后再从正面发射,这 两部分光发生了干涉,样品2的干涉现象比样品1 强是由于样品 2 的" GaN/金属 "界面比样品 1 的 Si (111) 衬底对可见光的反射率高的原因所造成的. 样品3的干涉现象比较微弱是由于其芯片的上表面 是在去除缓冲层时经 ICP 刻蚀过的表面,其表面形 貌比较粗糙(如图2中右下角的插图所示),粗糙的 表面起到了扰乱干涉现象发生的作用.图2中左上 角的插图是样品 2 的芯片上表面的 SEM 形貌图,该 表面是生长 GaN LED 薄膜时缓冲层和 S(111)衬底 所形成的界面 从图中可以看出该界面光滑平整 ,它 不会阻碍干涉现象的发生,所以样品2的干涉现象 比样品1和3强.样品3的相对较粗糙的表面是在 减薄 GaN LED 薄膜至 n型 GaN 的过程中形成的,并 不是为了提高出光效率而故意对其表面进行粗化 的,所以它的表面虽然较粗糙,但与为了提高出光效 率而故意对其表面进行粗化处理^[26]的芯片相比其 表面还是相对较为平坦的,这就是样品3的干涉现 象虽然比较弱但还是存在一定干涉现象的原因.

3.3. I-V-L 曲线分析

图 3 是 3 种样品的电流电压特性(*I-V* 特性)和 电流光输出特性(*I-L* 特性)的比较结果,图 3(a)为 *I-V* 特性的比较,图 3(b)为 *I-L* 特性的比较.

从图中的 *L-V* 特性可以看出:在 20 mA 正向电流情况下,同侧电极结构的样品1的正向电压为





图 3 室温正向直流连续波情况下获得的 3 种样品的 *LV-L* 曲线 (a) *LV* 特性的比较 ;(b) *LL* 特性的比较

3.65 V, 上下电极结构样品 2的正向电压为 3.21 V; 在 500 mA 正向电流情况下,样品 1 的正向电压为 13.88 V 样品 2 的正向电压为 4.74 V 样品 3 的正向 电压为 4.68 V. 当正向电流增加到 560 mA 时 同侧 电极结构芯片样品 2 失效,其失效形式表现为芯片 表面的氧化镍金透明电极被烧毁 :而上下电极结构 芯片样品 2 和 3 ,当正向电流增加到 1000 mA 时 ,却 没有发现芯片有损伤. 比较图中 3 种样品的 LV 特 性曲线可以看出 样品 2 和 3 的串连电阻明显低于 样品1的串连电阻,上下电极结构样品具有更低的 串连电阻是由于:一方面,上下电极结构样品其 p型 侧的电流是通过欧姆接触层和金属压焊层厚度方向 到达新衬底的,而同侧电极结构样品其 p 型侧的电 流是通过薄的氧化镍金扩展后再经 p 型层注入量子 阱的 因而上下电极结构样品比同侧结构样品的 p 型侧的横向电阻小得多;另一方面,由于上下电极结 构芯片的 n 型电极位于芯片中央,它具有比同侧结 构芯片更弱的电流拥挤效应,这也使其串连电阻比 同侧电极结构芯片的串连电阻小^[8].

从图中的 *LV* 曲线还可以看出,当电流小于 300 mA 时样品 3 的 *LV* 曲线在样品 2 之上,当电流大于 300 mA 时样品 3 的 *LV* 曲线在样品 2 之下,这是由 于样品 3 的串连电阻比样品 2 稍大所造成的. 样品 3 的 n 型层在去除缓冲层时经过了 ICP 刻蚀减薄, 所以其 n 型层的串连电阻比样品 2 大. 当电流较大时,串连电阻大的样品芯片温度会升高,它会导致芯 片的禁带宽度及开启电压变小,从而导致正向工作 电压稍有变小^[27].

从图 3(b)的 1-L 曲线可以看出,随着芯片正向 电流的增大,上下电极结构芯片样品2和3的光输 出在正向电流高达 1000 mA 时其光输出尚未出现饱 和现象 然而同侧结构芯片样品 1 在正向电流增加 到 380 mA 时其光输出即达到饱和.上下电极结构 芯片电光转化效率明显提高可能是因为其光抽取效 率的提高所引起的,其光抽取效率的提高可归因为 上下电极结构样品的 p 型欧姆接触金属具有比同侧 结构芯片的硅衬底更高的反射率 ;上下电极结构芯 片由于芯片上表面是 n 型层或 n 型层和缓冲层 .它 不像同侧结构芯片上表面的氧化镍金那样会吸收量 子阱发出的光:上下电极结构芯片由于两个电极位 于发光薄膜两侧因而具有比同侧结构芯片更高的发 光薄膜利用率.图 3(b)中,在相同电流尤其是较大 电流时 样品 2 的光输出大于样品 3 的光输出 这是 由于样品 2 的 n 型侧的串连电阻比样品 3 小,使得 样品2的芯片温度比样品3低,从而使得样品2中 的量子限制效应比样品 3 强,减少了由于热效应使 载流子从阱层逸出的现象[28].

虽然本文制备的上下电极结构芯片的电光转换 效率与蓝宝石和碳化硅衬底上的最高亮度芯片相比 还存在一定差距,但其芯片的光输出在 1000 mA 时 尚未出现饱和现象,所允许的电流密度比蓝宝石衬 底的倒装结构芯片^[29]所允许的电流密度还大得多, 达到了半导体激光器的电流密度量级,这对于发展 功率型半导体照明芯片具有重要现实意义.

4. 结 论

S(111) 衬底上生长的 InGaN MQW LEDs 薄膜用 外延片压焊和湿法腐蚀技术转移到新的硅衬底后, 由于去除了 S(111) 衬底, LED 薄膜的 GaN 层受到的 张应力变小, InGaN 层受到的压应力变大.转移后的 薄膜去除缓冲层后, GaN 层受到的张应力变大,而 InGaN 层受到的压应力基本不变.转移后的薄膜做成上下电极结构的 LED 芯片后,其光电性能比原位 生长的同侧结构芯片的光电性能明显提高,不去除 缓冲的芯片比完全去除缓冲层的上下电极结构芯片 具有更高的光输出功率和更低的串连电阻.本文上 下电极结构 LED 芯片所允许的电流密度达到了半 导体激光器电流密度量级,它对于发展大功率半导 体照明芯片具有重要现实意义.

- [1] Zhang B S , Liang H , Wang Y , Feng Z H , Kar Wei Ng , Kei May Lau 2007 J. Cryst. Growth 298 725
- [2] Egawa T , Zhang Y , Nishikawa N , Ishikawa H , Jimbo T , Umeno M 2002 J. Appl. Phys. 91 528
- [3] Krost A , Dadgar A 2002 Mater . Sci . Eng . B 93 77
- [4] Zamir S , Meyler B , Salzman J 2001 Appl. Phys. Lett. 78 288
- [5] Wang D, Jia S, Chen K J, Lau K M, Dikme Y, Gemmern P V, Lin Y C, Kalisch H, Jansen R H, Heuken M 2005 J. Appl. Phys. 97 56103
- [6] Honda Y, Kuroiwa Y, Yamaguchi M, Sawaki N 2002 Appl. Phys. Lett. 80 222
- [7] Yang J W , Lunev A , Simin G , Chitnis A , Shatalov M , Asif Khan M , Van Nostrand J E , Gaska R 2000 Appl. Phys. Lett. 76 273
- [8] Xiong C B , Jiang F Y , Fang W Q , Wang L , Liu H C , Mo C L 2006 Sci. China , Ser. E 49 313
- [9] Xiong C B , Jiang F Y , Fang W Q , Wang L , Mo C L , Liu H C 2007 J. Lumin. 122-123 185
- [10] Mo C L , Fang W Q , Pu Y , Liu H C , Jiang F Y 2005 J. Crys. Growth 285 312
- [11] Tran C A, Osinski A, Karlicek R F, Jr, Berishev I 1999 Appl. Phys. Lett. 75 1494
- [12] Zhang B J , Egawa T , Ishikawa H , Liu Y , Jimbo T 2003 Jpn . J. Appl. Phys. 42 L226
- [13] Shih C F , Chen N C , Chang C A , Liu K S 2005 Jpn. J. Appl. Phys. 44 L140
- [14] Kim H , Park S J , Hwang H , Park N M 2002 Appl. Phys. Lett. 81 1326
- [15] Wang S J , Uang K M , Chen S L , Yang Y C , Chang S C , Chen T M , Chao-Hsuing Chen C H , Liou B W 2005 Appl. Phys. Lett. 87 11111

- [16] Chu C F , Lai F I , Chu J T , Yu C C , Lin C F , Kuo H C , Wang S C 2004 J. Appl. Phys. 95 3916
- [17] Wong W S , Sands T , Cheung N W 1998 Appl. Phys. Lett. 72 599
- [18] Tavernier P R, Clarke D R 2001 J. Appl. Phys. 89 1527
- [19] Funato M, Fujita SZ, Fujita SG 2000 Appl. Phys. Lett. 77 3959
- [20] Pschenrieder M, Schulze F, Bläsing J, Dadgar A, Diez A, Christen J, Krost A 2002 Appl. Phys. Lett. 81 1591
- [21] Bai J, Wang T, Sakai S 2001 J. Appl. Phys. 90 1740
- [22] Bläsing J, Reiher A, Dadgar A, Diez A, Krost A 2002 Appl. Phys. Lett. 81 2722
- [23] Perlin P, Kisielowski C, Iota V, Weinstein B A, Mattos L, Shapiro N A, Kruger J, Weber E R, Yang J 1998 Appl. Phys. Lett. 73 2778
- [24] Luo Y, Guo W P, Shao J P, Hu H, Han Y J, Xue S, Wang L, Sun C Z, Hao Z B 2004 Acta Phys. Sin. 53 2720 (in Chinese)[罗毅、郭文平、邵嘉平、胡 卉、韩彦军、薛 松、汪 莱、孙长征、郝智彪 2004 物理学报 53 2720]
- [25] Gu X L, Guo X, Wu D, Xu L H, Liang T, Guo J, Shen G D 2007
 Acta Phys. Sin. 56 4977 (in Chinese) [顾晓玲、郭 霞、吴
 迪、徐丽华、梁 庭、郭 晶、沈光地 2007 物理学报 56 4977]
- [26] Fujii T , Gao Y , Sharma R , Hu E L , DenBaars S P , Nakamura S 2004 Appl. Phys. Lett. 84 855
- [27] Schubert E F 2002 Light Emitting Diodes (CambridgE) P55
- [28] Kim H , Park S J , Hwang H , Park N M 2002 Appl . Phys. Lett. 81 1326
- [29] Wierer J J , Steigerwald D A , Krames M R , O 'Shea J J , Ludowise M J , Christenson G , Shen Y C , Lowery C , Martin P S , Subramanya S , Götz W , Gardner N F , Kern R S , Stockman S A 2001 Appl . Phys . Lett . 78 3379

Change in stress of GaN light-emitting diode films during the process of transferring the film from the S(111) growth substrate to new substrate *

Xiong Chuan-Bing^{1 (2)}, Jiang Feng-Yi^{1 (2)}, Fang Wen-Qing^{1 (2)}, Wang Li^{1 (2)}, Mo Chun-Lan^{1 (2)}

1 🗴 Education Ministry Engineering Research Center for Luminescence Materials and Devices , Nanchang University , Nanchang 330047 , China)

2 X Lattice Power Photoelectricity (Jiangxi) Corporation , Nanchang 330096 , China)

(Received 18 September 2007; revised manuscript received 24 October 2007)

Abstract

InGaN multiple-quantum-well (MQW) light-emitting diod (LED) thin films were successfully transferred from the original Si (111) substrate to new Si substrate, and then the vertical structure LEDs were fabricated. After the original substrate removal, the residual tensile stress in GaN layer of the transferred film is partially relaxed, while the compressive stress in InGaN well layer is increased. When the buffer layer of the transferred LED film was eliminated, the tensile stress in GaN layer was shown to increase. However, the compressive stress in InGaN well layer was kept unvaried. The performance of the vertical LEDs was significantly improved compared with the lateral LEDs.

Keywords : GaN , light-emitting diodes , silicon substrate , stress PACC : 7280E , 7360L , 7865P , 7860F

^{*} Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant Nos. 2005AA311010, 2003AA302160), and the Electronic Development Fundation from Ministry of Information Industry of China (Grant Nos. (2004) 125 and (2004) 479).

[†] E-mail : chuanbingxiong@ncu.edu.cn