

纳米压印技术制备表面光子晶体 LED 的研究*

彭静^{1)†} 徐智谋²⁾ 吴小峰²⁾ 孙堂友²⁾

1) (武汉科技大学理学院, 武汉 430081)

2) (华中科技大学光学与电子信息学院, 武汉 430074)

(2012 年 6 月 15 日收到; 2012 年 8 月 24 日收到修改稿)

利用表面光子晶体能大幅提高发光二极管 (LED) 的外量子效率, 但如何制备大面积的纳米光子晶体是该研究方向的主要难点之一. 本文基于纳米压印技术在氮化镓基发光二极管 (GaN-LED) 表面制作孔状二维光子晶体. 通过以金属和聚合物双层掩膜干法刻蚀法, 得到了很好的光子晶体图形转移效果. 最终在 LED 的 p-GaN 层表面获得了大面积光子晶体, 周期为 450 nm, 纳米孔直径为 240 nm. 器件测试结果显示, 有表面光子晶体的 LED 比没有光子晶体的 LED, 光致发光强度峰值提高到了 7.2 倍.

关键词: 光子晶体, 纳米压印, 发光二极管

PACS: 61.72.uj, 78.55.-m, 73.21.Fg

DOI: 10.7498/aps.62.036104

1 引言

氮化镓基发光二极管 (GaN-LED) 具有能耗低、寿命长、性能稳定和环保等优点, 广泛应用于户外显示、交通信号灯和照明等领域. 但是目前 GaN-LED 的外量子效率还处于比较低的水平, 有源层发出的光在经过 LED 内部的吸收、损耗以及在铟锡氧化物 (ITO) 层与空气层界面的反射等, 最终只有不到 5%^[1] 的光能量逃逸出来, 大部分的光最终转化热能, 并且这部分热能对 LED 的寿命及稳定性有一定的损害^[2]. 因此, 如何提高 LED 的出光效率成为了该领域研究的热点与难点课题之一.

目前, 提高 LED 的外量子出光效率的方法主要有表面粗化^[3]、倒装结构^[4]、生长布拉格反射层^[5]和光子晶体^[6]等. 其中, Fan 等^[7-9]分析了光子晶体结构 LED 的高出光效率的原因, 并将其称之为光子晶体发光二极管 (photonic crystal LED, PC-LED). 由于其大幅提高出光效率, 使 PC-LED 的研究逐渐得到了人们的重视. 在 LED 上制作光子晶体的方式主要有三种: 1) 将光子晶体制作在 LED

上表层如铟锡氧化物 (ITO) 层或者 p 型 GaN 层, 称之为表面光子晶体技术^[10]; 2) 将光子晶体制作在 GaN 的 n 型层上^[11]; 3) 将光子晶体层制作在 LED 衬底如蓝宝石层上^[12]. 其中第一种方式以其工艺相对简单, 易于工业化生产等优点成为该领域研究的热点.

制作光子晶体纳米图形主要有电子束光刻技术、纳米压印技术和全息曝光技术. 其中, 纳米压印技术具有生产效率高、成本低和工艺过程简单等优点^[13,14]. 本文将对纳米压印技术制作表面 PC-LED 及性能进行研究.

2 实验

2.1 多量子阱 LED 的制备

本研究中, 我们使用 InGaN/GaN 多量子阱 LED (MQW-LED) 为芯片基底. 芯片采用金属有机化学气相沉积技术在 (0001) 面蓝宝石衬底表面生长, 其外延结构如图 1 所示. 首先, 在蓝宝石衬底上生长约 30 nm 的低温 GaN 缓冲层. 然后, 将衬底温度升高到 1040 °C, 生长约 4 nm 的 Si 掺杂 n 型 GaN

* 国家自然科学基金 (批准号: 61076042, 60607006)、国家重大科学仪器专项 (批准号: 2011YQ16000205) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2011AA03A106) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: jingmathfly@yahoo.com.cn

层. 随后降温到 900 °C 左右生长约 50 nm 的 n 型 AlGaIn, 再将衬底温度降低到 700—740 °C, 生长 5 个周期具有极平整界面的 InGaIn(1.8 nm)/GaIn(11 nm) 多量子阱作为发光区. 在多量子阱生长结束后, 升温至 900 °C 左右生长约 50 nm 的 p 型 AlGaIn 和 140 nm 的 p 型 GaIn. 外延片制作完成后进行退火处理, 等待 p-GaIn 表面制作光子晶体, 然后采用感应耦合等离子体刻蚀技术进行 n 型台面的刻蚀, 制备 n 电极. 制作完成的单个 LED 芯片尺寸为 1 mm × 1 mm.

2.2 表面形貌分析

在 Olympus BX51 光学显微镜下观察 MQW-LED 的 p-GaIn 层的表面形貌. 用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, FSEM, 荷兰 FEI 公司 Sirion 200) 观察光子晶体的形貌结构.

2.3 光学性能测试

利用分子荧光光度计 (PL, Jasco FP-6500) 测试样品的光致发光 (PL) 谱图, 激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$, 扫描波长范围 300—700 nm.

3 结果和讨论

3.1 表面光子晶体的制备

PC-LED 性能的好坏, 关键是表面光子晶体的制备. 实验采取两种方法来制备光子晶体, 主要过程都包括三个部分: 1) 模板的制备; 2) GaIn 表面光子晶体图案的制备; 3) 将外延片经过划片、蒸渡 ITO 层、制作 ODR 和封装等工艺制成 LED 器件.

3.1.1 单层掩膜刻蚀法

3.1.1.1. 制备工艺

1) 硬模板和软模板的制备

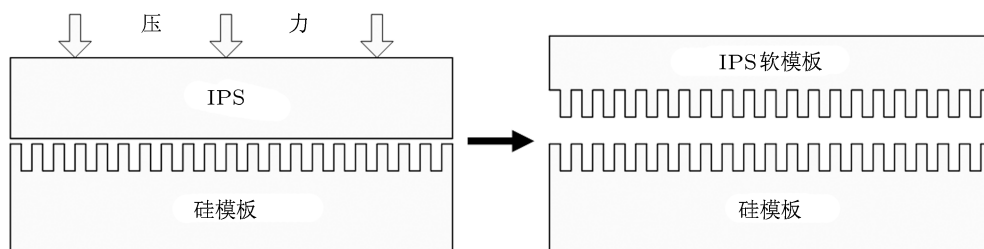


图 3 IPS 软模板的制备流程

硬模板采用电子束光刻和干法刻蚀制备, 即在匀有 PMMA 胶的硅片上使用电子束写出所设计的图形, 随后用干法刻蚀将图形转移到 Si 片上, 得到压印所需要的 Si 模板, 其 SEM 照片如图 2, 纳米孔直径约 300 nm, 间距约 450 nm.

然后, 采用纳米压印技术通过一次硬压印过程将硬模板图形转移到 IPS 软模板 (Obduct 公司生产的一种聚合物软模板材料) 上, 在软模板上得到与硬模板图形互补的图案, 工艺参数: 压强 $30 \times 10^5 \text{ Pa}$, 温度 150 °C, 具体工艺流程如图 3.

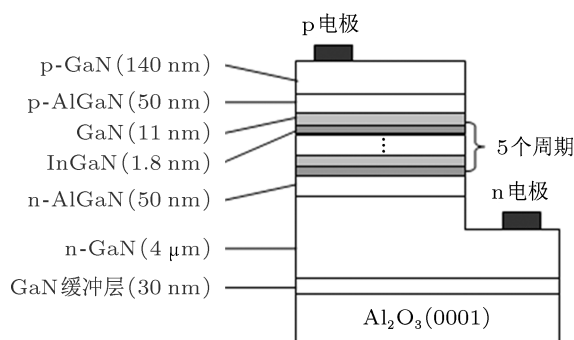


图 1 MQW-LED 器件结构示意图

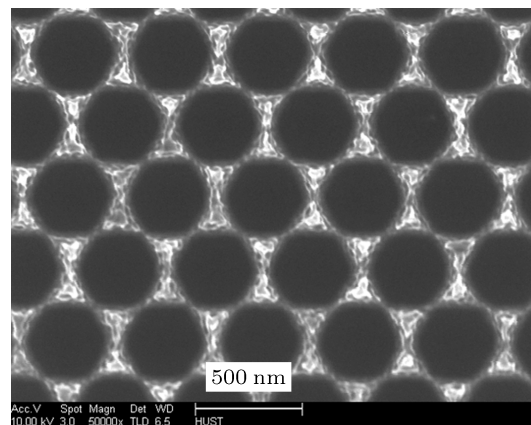


图 2 硅模 SEM 图

2) 光子晶体图案的转移

首先, 采用如图 1 所示的 MQW LED 芯片结构设计, 通过上述工艺获得性能良好的外延片, 结构如图 4(a) 所示. 然后, 清洗并烘干 GaN 外延片, 包括使用丙酮和乙醇超声清洗外延片, 用 RCA1 ($\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2=5:1:1$) 清洗外延片 10 min, 用去离子水冲洗 5 min, 在 100°C 热板上烘干. 第三步在外延片上旋涂 STU 型紫外压印胶 (Obduct 公司生产), 胶厚为 150 nm, 并在热板上前烘 3 min, 如图 4(b). 第四步进行紫外软压印过程, 即将软模板覆盖在匀有压印胶的外延片上, 而

后进行一次紫外软压印过程, 压强 $35\times 10^5\text{ Pa}$, 时间 15 min, 紫外曝光 10 s, 如图 4(c). 第五步脱模并使用等离子去胶机去掉光子晶体图形底部的残胶, 使得在压印胶图形底部暴露出 p 型层, 如图 4(d) 和 4(e). 第六步以光刻胶为掩膜, 选用 Cl_2/BCl_3 气体干法刻蚀 P-GaN, 得到 p 型层上的光子晶体图形, 见图 4(f). 然后使用等离子去胶机去掉余下的光刻胶, 如图 4(g). 最后, 将制备有光子晶体图案的 GaN 外延片经过划片、蒸镀 ITO 层、制作 ODR、封装等工艺即得所述有光子晶体的 LED 芯片, 见图 4(h).

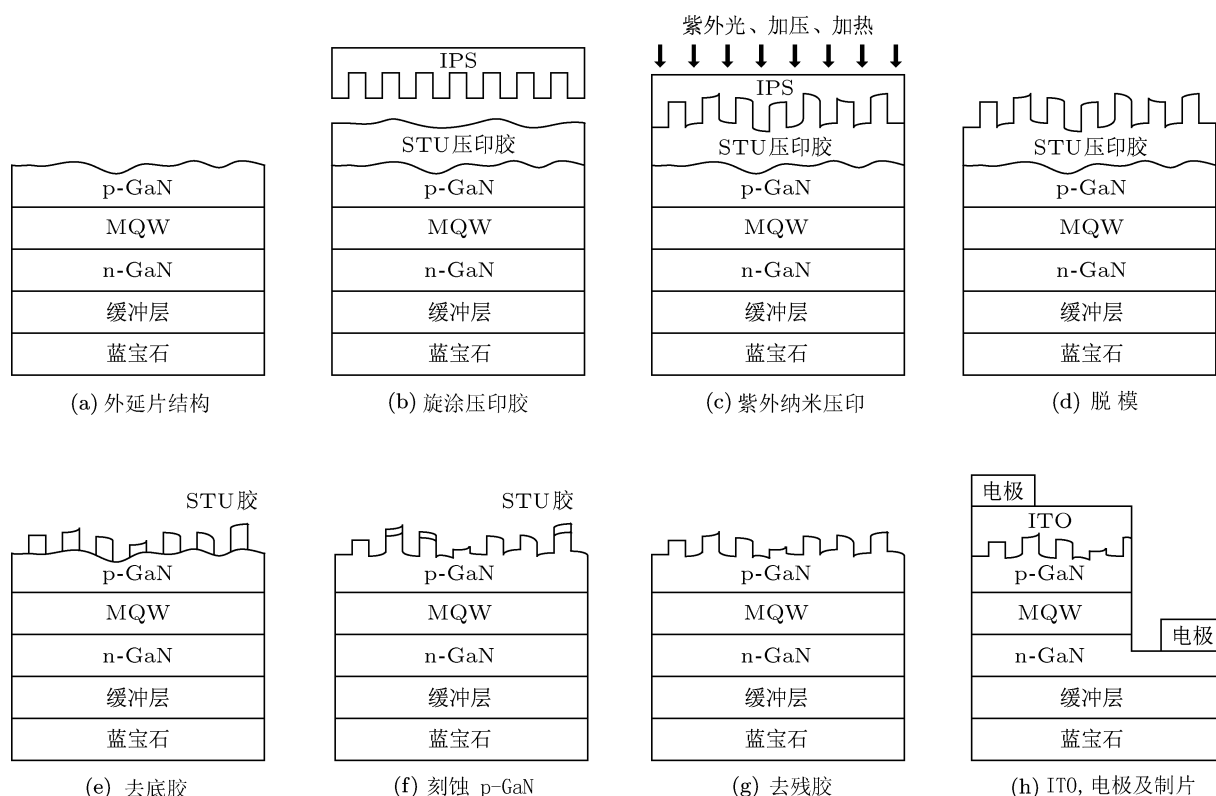


图 4 PC-LED 单层掩膜刻蚀法制备流程

3.1.1.2. 图形的表征

经过外延生长后的 p 型 GaN 表面并不是非常平整的, 图 5 为 p-GaN 在金相显微镜下放大 500 倍的照片, 可以明显的看出其表面具有微米级别的起伏变化. 不平整的 GaN 表面, 造成了匀胶的起伏不均. 压印之后残胶厚度变得差别不一, 使得在去残胶后掩膜的厚度不一致, 有高有低, 如图 4(e) 所示. 刻蚀之后, 通过 SEM 观察发现光子晶体图形较差, 有的区域有光子晶体图形, 有的地方没有光子晶体图形, 而且光子晶体图形也不均匀, 如图 6 所示.

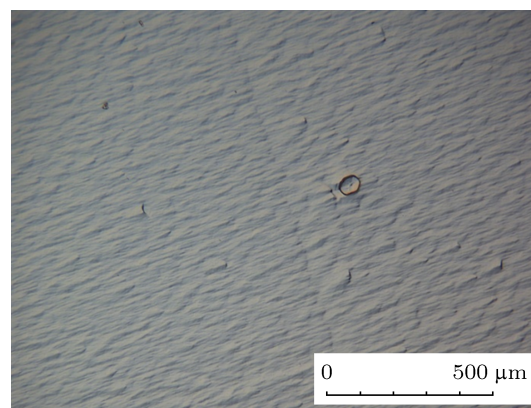


图 5 GaN 外延片金相图

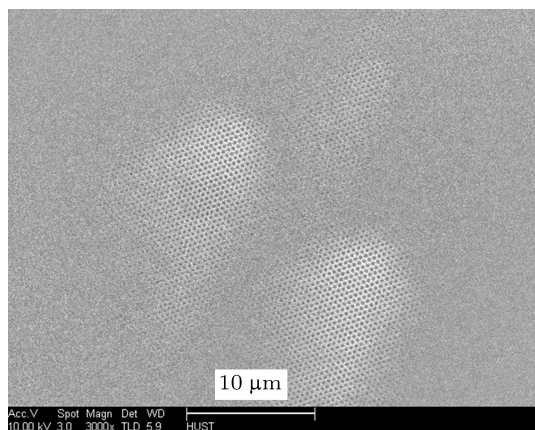


图6 p-GaN表面光子晶体 SEM图

3.1.2 双层掩膜刻蚀法

为了改善 p 型层不平整表面造成的图形转移

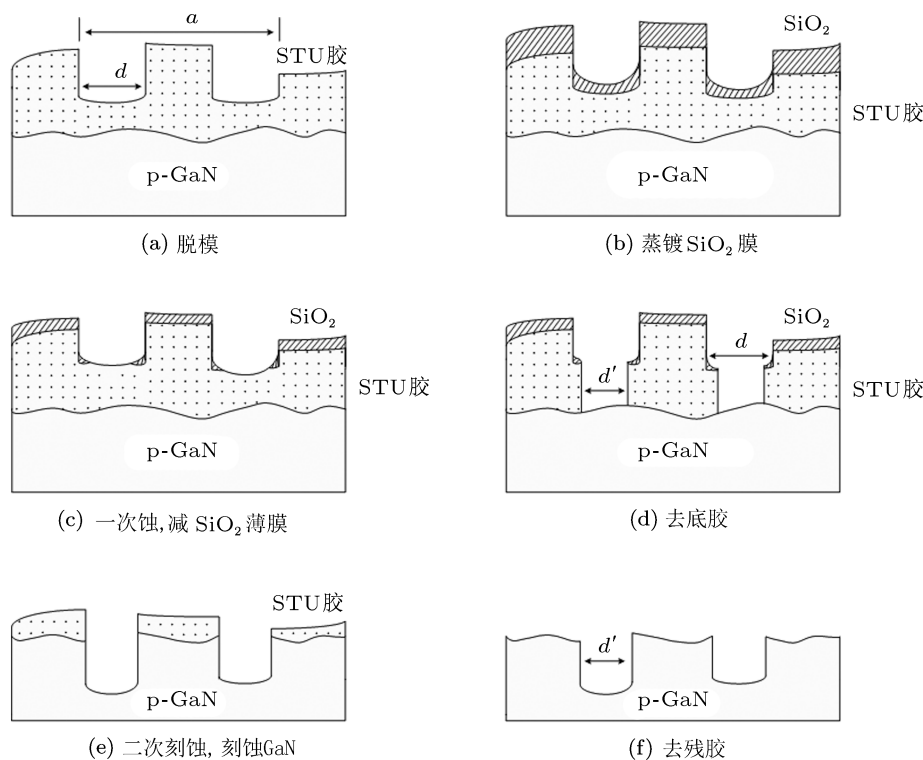


图7 双层掩膜刻蚀流程图

图8示出了二步刻蚀法制备的 GaN 表面 SEM 图, 纳米孔直径约 250 nm, 间距约 450 nm. 与原始模版尺寸图2比较, 周期几乎没有改变, 但光子晶体孔的尺寸变小. 与图6比较, 可见通过工艺的改进, 在整个表面得到了尺寸完整的光子晶体. 因为使用氧气对压印胶有较大的刻蚀速率, 但是对于 SiO_2 却几乎没有刻蚀效果, 这样相对就大大提高

效果差的问题, 改进了实验方案中的干法刻蚀步骤, 提出了使用双层掩膜进行干法刻蚀的方案, 即将图4所示的实验第5步和第6步改为如图7所示的步骤. 压印脱模之后, 在经过紫外曝光后的 STU 胶上蒸镀一层约 50 nm 厚的 SiO_2 膜. 因为纳米孔直径尺寸等原因, SiO_2 膜更容易在光子晶体图案的孔壁上方以及纳米孔底边缘聚集, 造成孔壁上面的 SiO_2 膜的厚度要大于纳米孔底的 SiO_2 膜的厚度, 如图7(b). 干法刻蚀去掉了底部的 SiO_2 膜后, 在纳米孔之间的孔壁上面还留有一定厚度的 SiO_2 膜, 如图7(c). 等离子去胶机去掉孔底残余的 STU 胶, 使用氧气作为反应气体, 如图7(d). 然后以 SiO_2 膜和 STU 胶双层膜为掩膜刻蚀 GaN, 如图7(e). 最后去掉残胶, 如图7(f), 光子晶体图形转移完成.

了掩膜层的厚度, 增加了可以刻蚀 GaN 的厚度, 有效地解决了因为 p 型层不平整表面带来的刻蚀深度较浅以及部分区域没有图形的现象, 将光子晶体图形均匀地转移到了 GaN 表面上, 见图8(a). 另外, 因为在纳米孔底部越靠近孔壁的部分, 其 SiO_2 膜的厚度越厚. 因此, 在刻蚀去掉纳米孔底部大部分的 SiO_2 膜后, 靠近孔壁部分还会残留部分的

SiO₂, 见图 7(b). 由于存在这部分残留的 SiO₂, 从图 8(b) 中可以明显地发现在刻蚀完成之后, 光子晶体的孔径要明显小于模板的孔径, 从 300 nm 缩小到了 250 nm, 但是光子晶体周期 (即晶格常数) 几乎保持不变, 因此转移到 GaN 上的光子晶体其占空比有增大趋势.

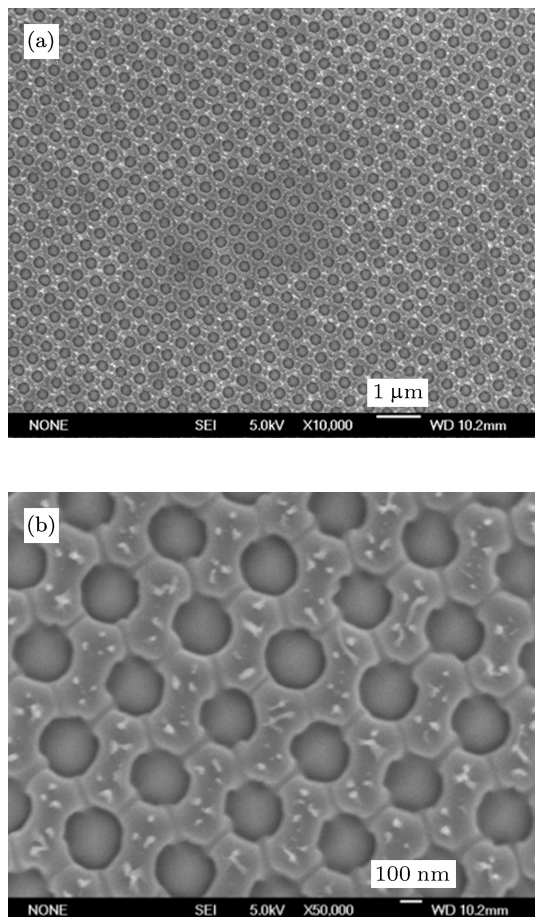


图 8 二步刻蚀法制备的 GaN 表面 SEM 图

3.2 性能测试

实验制作了三种样品来测试 PL 谱线. 样品 1 为没有光子晶体的 LED (NoPc), 样品 2 为改进前工艺制备的光子晶体 LED (Pc1); 样品 3 为双层掩膜刻蚀法制备的光子晶体 LED 样品 (Pc2). 图 9 示出了三种样品 LED 的 PL 谱. 其中样品 2 测得最高的 PL 谱强度是样品 1 的 2.1 倍; 而样品 3 测试的最高 PL 强度分别是样品 1 和样品 2 的 7.2 倍和 3.4 倍. 将样品 2 和样品 3 的 PL 曲线与样品 1 的 PL 曲线对比可以得知, 加入光子晶体后, PL 谱峰值强度大大增加, 可见光子晶体的引入大大增加了 LED 的

外量子效率. 光子晶体提高外量子效率主要是利用光子带隙原理^[8]以及光子晶体对光的衍射作用^[9]. 禁带效应原理主要表现在: 频率落在禁带范围内的光子被禁止传播. 在 LED 芯片上集成光子晶体结构, 当 LED 中导光模的频率落在光子晶体的禁带以内时, 光波将被耦合成在自由空间中的辐射模式, 在这种情况下, 可以大幅增加光的提取效应. 衍射效应主要表现在: 光子晶体构成了一种类光栅的结构, 当光束进入 p-GaN 的表层的出射光和周期与光波长相当的光栅结构发生作用时, 光波就会被调制, 一些本来难以出射的光束被耦合成出射光, 由于光栅衍射效应, 原本因全反射被限制在 p-GaN 半导体材料中的光束可以出射到空间中, 则可以提高 LED 芯片的出光效率和控制光的空间分布.

另外, 综合图 6 与图 8 的 SEM 图片, 并对比样品 2 与样品 3 的 PL 曲线, 发现样品 3 的 PL 谱峰值强度远高于样品 2, 可见, 表面尺寸完整的光子晶体出光效率更好.

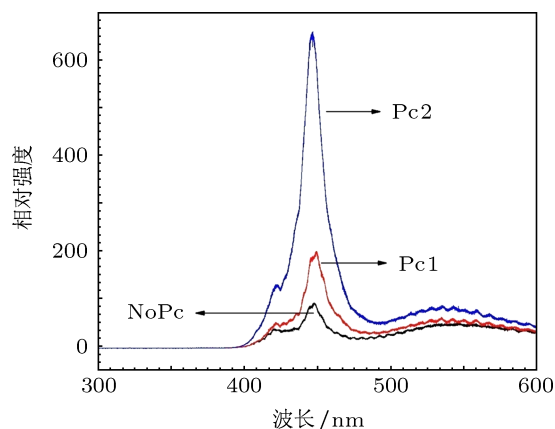


图 9 三种样品 LED 外延片的 PL 谱

因此, 采用双层掩膜刻蚀法的实验方案可以有效克服 GaN 外延片不平整表面带来的图形转移效果欠佳问题, 从而获得更高的出光效率, 这对于 PC-LED 的工程化应用将具有很好的指导意义.

4 结论

本文研究了纳米压印技术制作 PC-LED. 光子晶体引入了光子带隙, 抑制了部分的导波模式的光场, 增加了辐射光场, 从而提高 LED 的外量子效率. 本文创新地采用了双层膜掩膜干蚀方法, 较好地解决了 GaN 外延片的不平整 p 型层表面造成的光子

晶体图形转移效果差的问题. 器件测试结果显示, 有表面光子晶体的 LED 的发光强度普遍高于没有光子晶体的 LED, 光致发光峰值可提高到 7.2 倍, 表明光子晶体的引入可以很好的提高 LED 的外量子效率. 改进后的双层掩膜法所制备的 PC-LED 是改进前单层掩膜法试验所得试样的光致发光强度峰

值的 3.4 倍. 这主要是因为双层掩膜法能够有效提高光子晶体图形转移的质量, 从而提高了出光效率. 此外, 采用双层膜掩膜方法使得转移后的光子晶体其占空有变大趋势, 如若控制相关参数, 可以用相同的硬模板得到不同占空比的光子晶体图案, 而无需制作不同占空比的硬模板.

-
- [1] Boroditsky M, Yablonovitch E 1997 *Proc. SPIE* **3002** 119
 - [2] Xiong W 2009 *M. S. Dissertation* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [熊慰 2009 硕士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]
 - [3] Lee K S, Kang E J, Park S J 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9383
 - [4] Wierer J J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3379
 - [5] Kim J K, Gessmann T, Luo H, Schubert E F 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4508
 - [6] Yablonovitch E 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 2059
 - [7] Fan S, Villeneuve P R 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 3294
 - [8] Li X L, 2009 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Jiaotong University) (in Chinese) [李小丽 2009 博士学位论文 (上海: 上海交通大学)]
 - [9] Ichikawa H, Baba T 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 457
 - [10] Kim D H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 3508
 - [11] Long D H, Hwang I K, Ryu S W 2009 *IEEE J. Sele. Top. Quan. Electro.* **15** 1257
 - [12] Lee J, Kim D H, Kim J, Jeon H 2009 *Cur. Appl. Phys.* **9** 633
 - [13] Liu W, Wang L 2010 *China Communications* **7** 134
 - [14] Jung G Y 2006 *Nano. Lett.* **6** 351

A study of LED with surface photonic crystal structure fabricated by the nanoimprint lithography*

Peng Jing^{1)†} Xu Zhi-Mou²⁾ Wu Xiao-Feng²⁾ Sun Tang-You²⁾

1) (College of Sciences, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

1) (School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 15 June 2012; revised manuscript received 24 August 2012)

Abstract

Surface photonic crystal (PC) structure can improve the external quantum efficiency of light-emitting diode (LED). However, it is very difficult to fabricate large area and uniform nanometer photonic crystal structure in this field. In this paper, two-dimensional PC with hole-like structure is successfully transferred to the surface of gallium nitride LED (GaN-LED) by the mental-polymer double-layer mask dry etching technology combined with the nanoimprint lithography. The large area nanometer PC patterns with pore diameter of 240 nm and period of 450 nm are obtained. The results show that the photoluminescence peak intensity of LED with the PC structure is 7.2 times higher than that of the conventional LED.

Keywords: photonic crystal, nanoimprint lithography, light-emitting diode

PACS: 61.72.uj, 78.55.—m, 73.21.Fg

DOI: 10.7498/aps.62.036104

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61076042, 60607006), the Special Project on Development of National Key Scientific Instruments and Equipment of China (Grant No. 2011YQ16000205) and the National High Technology Research and Development Program of China (2011AA03A106).

† Corresponding author. E-mail: jingmathfly@yahoo.com.cn