

GaN基发光二极管衬底材料的研究进展*

陈伟超¹⁾²⁾ 唐慧丽^{1)†} 罗平¹⁾ 麻尉蔚¹⁾ 徐晓东¹⁾ 钱小波¹⁾
姜大朋¹⁾ 吴锋¹⁾ 王静雅¹⁾ 徐军^{1)‡}

1)(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

2)(中国科学院大学, 北京 100049)

(2013年11月1日收到; 2013年12月17日收到修改稿)

GaN基发光二极管(LED)作为第三代照明器件在近年来发展迅猛. 衬底材料作为LED制造的基础, 对器件制备与应用具有极其重要的影响. 本文分析综述了衬底材料影响LED器件设计与制造的关键特性(晶格结构、热胀系数、热导率、光学透过率、导电性), 对比了几种常见衬底材料(蓝宝石、碳化硅、单晶硅、氮化镓、氧化镓)在高质量外延层生长、高性能器件设计和衬底材料制备方面的研究进展, 并对几种材料的发展前景做出了展望.

关键词: 发光二极管, 氧化镓, 蓝宝石, 碳化硅

PACS: 81.15.-z, 68.60.-p, 71.55.Eq

DOI: 10.7498/aps.63.068103

1 引言

自从1993年InGaN蓝光发光二极管(LED)投入市场以来, LED发光效率实现了质的飞跃. 以GaN为代表的III族氮化物半导体材料成为固态照明领域最具前景的材料, 为高效率LED白光照明的商业化发展提供了可能. 随后, 1996年GaN基白光LED入驻照明市场, 成功实现商业化, 奠定了以蓝光芯片激发黄色荧光粉的白光照明方案. 之后, 白光LED以这一方案为基础得到了飞速发展.

在照明器件的发展历史上, 白光LED的发展速度是史无前例的. 以发光效率为例, LED在近20年得到了迅猛发展. 图1^[1]展示了几种主要照明器件发光效率的发展历史, 可以直观地看出其性能提升速度之快. 直到目前, LED仍然以Haitz定律所描述的速度发展——亮度约每18—24个月可提升1倍, 价格每10年为原来的1/10.

随着LED输出功率的不断提高, 高亮度LED正在不断拉近与传统照明器件在亮度上的距离. 这

一过程也使得LED的优势越发明显. LED具备发光效率高、响应时间短、光谱可调范围大、寿命长、材料无污染等诸多优势, 使得其成为代替现有照明器件的最佳选择^[2-4]. 世界各国都在大力支持与推广高亮度LED的研发和应用. 目前LED已经被广泛应用于室内照明、交通信号灯、汽车灯具、全彩色显示器等诸多领域^[5], 其市场在全球范围内不断扩大.

经历了飞速的发展, 目前商用LED性能已经达到额定功率1 W下197 lm/W的高效率输出^[6], 然而与LED理论光效值(260—300 lm/W)仍然存在很大差距. 并且在高功率、高亮度应用领域, 其性价比不如荧光灯、钠灯等传统器件. 为了进一步拓宽LED的应用领域, 需要研制功率更高、效率更高、成本更低的LED. 而LED器件制造是涉及多种材料制造技术的复杂过程. 研发核心材料的制备技术具有重要意义.

GaN基LED的核心为多层膜结构, 包括P型半导体层、N型半导体层和多层量子阱有源层.

* 上海市科委科技基金(批准号: 13521102700)和国家自然科学基金(批准号: 61177037)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: custang@163.com

‡ 通讯作者. E-mail: xujun@mail.shnc.ac.cn

GaN 薄膜通过同质外延 (GaN 衬底) 或异质外延 (非 GaN 衬底) 技术在衬底上生长. 衬底材料是 GaN 外延膜生长的基础, 同时又往往是构成 LED 器件的主要组成, 对 LED 器件的制备及性能具有至关重要的影响. 本文从影响 LED 器件设计与制造的关键因素分析, 综述了几种常见衬底材料 (蓝宝石、碳化硅、单晶硅、氮化镓、氧化镓) 的研究进展, 并对它们的发展前景做出了展望.

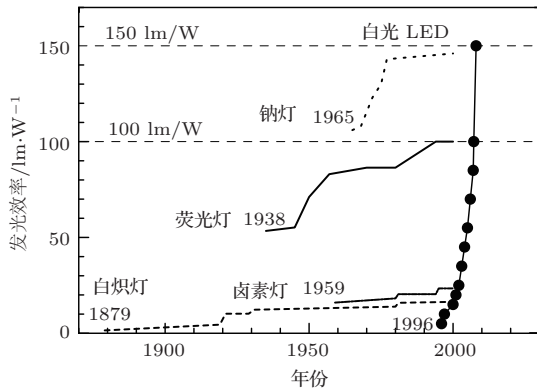


图1 几种白光光源 (高压钠灯、荧光灯、白炽灯、卤素灯和白光 LED) 发光效率发展历史

2 LED 的制备与影响其性能的关键因素以及衬底材料对其的影响

表征 LED 性能首要考虑的参数有: 发光效率 (η_L) 与光通量 (Φ_e), 其与 LED 工作时的正向电压 (V_f)、正向电流 (I_f), 以及内量子效率 (IQE)、外量子效率 (EQE)、光提取率 (LEE) 的关系为^[7]

$$\eta_L = \frac{\phi_e}{V_f I_f}, \quad (1)$$

$$\phi_e = \text{EQE} \times I_f \times h\nu, \quad (2)$$

$$\text{EQE} = \text{IQE} \times \text{LEE}, \quad (3)$$

$$\eta_L = \frac{\text{EQE} \times h\nu}{V_f}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{IQE} &= \frac{\text{单位时间内有源层发出的光子数}}{\text{单位时间内注入器件的电子数}} \\ &= \frac{P_{\text{in}}/h\nu}{I/e}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{LEE} &= \frac{\text{单位时间内发出到 LED 外部的光子数}}{\text{单位时间内有源层发出的光子数}} \\ &= \frac{P/h\nu}{P_{\text{in}}/h\nu}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{EQE} &= \frac{\text{单位时间内发出到 LED 外部的光子数}}{\text{单位时间内注入器件的电子数}} \\ &= \frac{P/h\nu}{I/e}. \end{aligned} \quad (7)$$

从以上几式可以看出: 提高发光效率 (η_L) 直观的方法可通过提高芯片的 EQE, 或降低芯片的正向电压 (V_f) 实现. 而提高 EQE 可通过提高 IQE 与 LEE 实现. IQE 所表征的是电子与空穴在有源层发生辐射复合和非辐射复合的比例, 与有源层的结晶质量密切相关. 有源层中的各种缺陷是非辐射复合通道, 对 IQE 影响显著. 图 2^[8] 展示了相同工艺下两种 LED 器件中有源层的位错密度, 以及这两种 LED 的 EQE 随电流增大的变化. EQE 的差别间接反映了 IQE 的差别. 如图所示, 两种器件随着 I_f 的增大, 均存在一定程度的 EQE 下降, 且在不同 I_f 条件下位错密度较低器件的 IQE 显著高于位错密度较高的器件, 可见外延膜的结晶质量对于 IQE 具有重要影响.

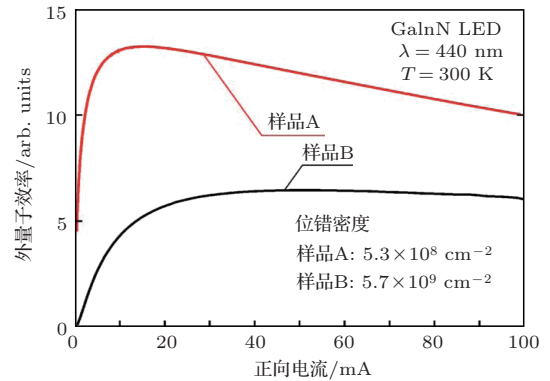


图2 两种位错密度的 LED 的外量子效率随着正向电流的变化

而衬底材料与 GaN 的晶格失配与热失配会直接影响 GaN 薄膜的结晶质量. GaN 主要通过金属有机化学气相沉积 (MOCVD)、金属有机气相外延 (MOVPE) 等气相外延方法生长. 气体原料经反应后生成 GaN 气体, 并根据衬底的晶格结构沉积生长形成单晶薄膜. 衬底材料表面的部分缺陷会被继承到薄膜中, 同时衬底与薄膜晶格参数的差异又会造成界面附近处的 GaN 层的晶格扭曲, 产生应力, 从而引起缺陷. 外延生长过程温度高于 1000 °C, 在生长结束冷却过程中衬底与 GaN 薄膜的热膨胀系数的差异又会再次在界面处引起应力, 引起晶片扭曲、制造缺陷, 严重时可能导致薄膜开裂. 因此, 选择与 GaN 晶格失配与热失配都较小, 且结晶完整性好的衬底材料是生长高质量外延层和提高 IQE 的主要手段.

LEE 表征的是从器件逃逸到空气中的光子数占有源层产生光子数的比例. 衬底作为 LED 的主要组成会接触到大量光子, 因此衬底对可见光吸收

率的大小会显著影响LEE. 此外, 由于GaN折射率为2.5, 光溢出临界角只有 23.5° , 有源层产生的大部分光会因全反射和Fresnel反射滞留在器件内部并转变为热能耗散掉[9], 衬底的表面形貌和形状会直接影响器件内部的光传输路径. 目前衬底表面粗糙化是提高LEE的主要技术之一.

由(1)式可知, 提高光通量(Φ_e)最直接的办法是提高正向电流(I_f). 但是 I_f 的提高一方面将引起EQE的下降(所谓的efficiency droop效应), 另一方面将引起器件发热量增加, 温度升高. 温度过高将导致器件寿命降低、IQE下降、封装材料的老化变色而降低光输出, 严重时将导致器件损坏[10,11]. 因此抑制droop效应与控制散热也是高亮度LED设计需要考虑的重要问题.

关于droop效应的成因, 很多学者提出了不同的理论, 并提出了改进方法. 有人认为是由于俄歇复合的强化作用所导致的[12]; 有人认为是由于载流子浓度过高溢出有源层而导致的[13], 改进的办法是插入间隔层和量子阱垒层[14,15]; 也有人认为是C面GaN外延层的极化作用所导致. 目前较普遍被接受的改进方法是通过增加有源层中量子阱层的厚度, 或者改进器件结构而降低载流子的流失[16]. 而使用非极性或半极性外延层, 一方面降低了C面GaN的极化作用, 另一方面可实现量子阱厚度的提高. 生长非极性或半极性外延层需要使用特定衬底材料及结晶取向.

关于散热控制, 衬底材料的导热性能是重要的考量指标. 目前改进LED散热的方案主要有: 采用热导率更高的衬底材料, 将衬底材料剥离, 采用倒装结构. 衬底材料被剥离的难易程度和透光性在其中具有重要影响.

此外, 衬底材料的导电性也影响到器件的设计. 根据电极的分布形式, LED可分为垂直型和水平型, 如图3所示. 与水平型相比, 垂直型LED具有诸多优势. 首先, 垂直型LED将导电衬底作为下电极, 器件上表面只有一个电极, 增大了发光区域的面积. 另外, 垂直型LED具有更加均匀的电流密度分布, 避免了水平型结构由于电流密度分布不均产生的局部过热, 能够承载更高的正向电流. 此外, 垂直型LED的结构更加简单, 制备更加容易[17]. 因此衬底材料的导电性能也是LED器件制备所要关注的重要性质.

当然, 衬底材料本身的造价以及与之相配套的LED制备成本也是重要考量标准.

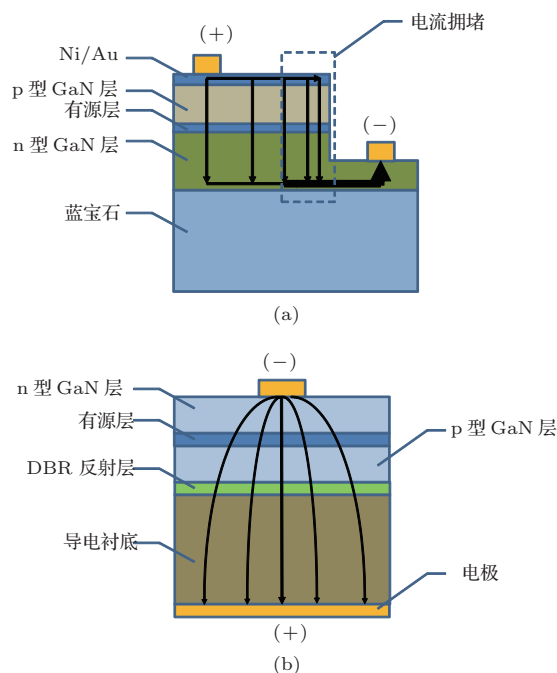


图3 两种LED结构及电流密度分布 (a) 水平型结构; (b) 垂直型结构

3 几种衬底材料的特性与应用现状

3.1 蓝宝石

蓝宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)又称刚玉, 属于三方晶系, 空间群为 $D_{3d}^6\text{-}R\bar{3}c$. 目前, 蓝宝石是商业应用最为广泛的LED衬底材料, 占据着LED衬底市场的绝大部分, 其基本特性见表1.

衬底材料对器件IQE的影响主要通过影响外延膜的结晶质量实现. C面蓝宝石与GaN的晶格失配为13.9%, 在各种衬底材料中仅优于Si, 与GaN的热失配为30%, 也比较高. 然而即便如此, 在早期使用中蓝宝石衬底就体现了其独特的优势, 所生长的GaN薄膜与SiC衬底上生长的薄膜位错密度相当[18], 且蓝宝石使用熔体法技术生长, 工艺更成熟, 可获得较低成本、较大尺寸、高质量的单晶, 适合产业化发展, 因此是LED行业应用最早也是最为广泛的衬底材料. 早期LED直接使用平面蓝宝石衬底生长GaN, 位错密度达 2×10^{10} — $10 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, EQE最高仅为4%[19]. 为了进一步提高GaN外延膜的质量, 研究人员开发了很多技术, 其中缓冲层技术(buffer layer)、横向外延生长技术(lateral epitaxial overgrowth, LEO)和图形化衬底技术(patterned sapphire substrate, PSS)对外延层质量的提高具有显著作用, 对LED制备工艺的发展具有深远的影响.

缓冲层材料能够改善蓝宝石衬底表面与 GaN 的润湿性, 提供成核中心, 缓解生长过程中由于晶格失配与热失配造成的应力^[20,21], 降低晶片的弯曲度^[22], 减少外延层缺陷的产生, 能够显著改善 GaN 外延层表面粗糙度以及表面晶向的均匀性^[23], 早在 20 世纪 80 年代就被开发用来提高蓝宝石衬底上 GaN 外延层质量^[24]. 目前已经被使用过的缓冲层材料有: GaN^[25], AlN^[24], ZnO^[26,27] 等, 其中 GaN 与 AlN 使用最为普遍.

横向外延生长技术 (ELO) 是一种能够显著降低外延层位错密度的技术, 其主要特点是在 GaN 外延层上制作掩膜, 使得后续 GaN 外延生长于特

定的区域, 在生长过程中会产生岛状台阶面, 从而发生横向生长. 横向生长过程中大部分位错能够随着台阶面的合并而终止在掩膜附近处, 使得延伸至上表面的位错密度明显降低. ELO 技术最早开发用于提高 GaAs 外延生长薄膜质量^[44], 后被用于 GaN 外延生长, 并被发展和改进, 生成了诸如: facet initiated ELO^[45], facet controlled ELO^[46], air-bridged ELO^[47,48] 等技术. GaN 薄膜的质量也被不断提高. 目前, ELO 技术是在蓝宝石衬底上生长 GaN 质量最好的技术, 位错密度可控制在 10^7 cm^{-2} 以下. 最新的 ELO 技术实现了位错密度为 $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 的高质量 GaN 外延层生长^[49].

表 1 几种 LED 衬底的主要特性对比

| 性质 | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 3C-SiC | 4H-SiC | 6H-SiC | $\alpha\text{-GaN}$ | Si | $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ |
|--|--|------------------------------|--|--|--|--------------------------|--|
| 晶体结构 | Trigonal (三方) | Zinc blende (闪锌矿) | Wurtzite (纤锌矿) | Wurtzite (纤锌矿) | Wurtzite (纤锌矿) | Diamond (金刚石) | Monoclinic (单斜) |
| 晶格常数/ \AA | $a = 4.7602$ $c = 12.9933$ ^[28] | $a = 4.3596$ ^[29] | $a = 3.0730$ $c = 10.053$ ^[30] | $a = 3.0730$ $c = 15.118$ ^[29] | $a = 3.1829$ $c = 5.1850$ ^[31] | 5.4432 ^[32] | $a = 12.214$, $b = 3.0371$, $c = 5.7981$; $\beta = 103.83^\circ$ ^[33] |
| 晶格失配率/% | 13.9 | 3.4 | 3.4 | 3.4 | 0 | 16.9 ^[34] | 8.5 ^[35] |
| 线性热膨胀系数 $/10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (300 K) | $\alpha_c = 8.1$ $\alpha_a = 7.3$ ^[36] | 3.8 | | $\alpha_c = 4.7$ $\alpha = 4.3$ ^[29] | $\alpha_c = 3.17$ $\alpha_a = 5.59$ | 2.6 ^[37] | $\alpha_c = \alpha_b = 4.2$ $\alpha_a = 1.4$ ^[38] |
| 热失配率/% | 30.3 | 32.02147 | | 15.92129 | 0 | 53.48837 | 24.86583 |
| 热导率/ $\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (300 K) | 0.3 | 3.6 | 3.7 | 4.9 | 2.3 ^[39] | 1.3 ^[40] | 0.13 ^[41] |
| 导电性 | 不导电 | 导电 | 导电 | 导电 | 导电 | 导电 | 导电 |
| 带宽/eV (300 K) | 8.7 ^[42] | 2.36 ^[30] | 3.23 | 3 | 3.4 | 1.12 | 4.9 ^[43] |

虽然 ELO 技术可生长高质量外延层, 但是工艺复杂, 中途需要制作掩膜, 且外延生长需要分两次进行, 制作成本高. 在 ELO 技术的基础上发展的 PSS 技术, 应用相似的原理, 在经过刻蚀的图形化衬底上直接生长 GaN 外延层, 可直接通过单次生长得到较高质量的外延层, 具有更高的性价比. 目前 PSS 技术生长外延层位错密度在 $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 左右^[9]. 以现有的外延生长技术, 在 PSS 上制备的高性能 LED 其 IQE 普遍高于 80%^[1].

衬底材料对 LEE 的影响, 直观地表现在衬底材料对发射光的吸收程度与反射程度. 蓝宝石衬底在 $0.24\text{--}5 \mu\text{m}$ 的吸收率很低, 有源层向底部所发出的可见光绝大部分不被衬底吸收, 可简单地通过在芯片外部制作反射层提高 LEE, 目前大部分 LED 均采用这种设计. 由于 GaN 折射率为 2.5, 光

溢出临界角只有 23.5° , LEE 低于 20%. 提高 LEE 可通过增加蓝宝石衬底表面的粗糙程度, 使得原本束缚于 LED 内部的光可通过散射改变入射角而提高溢出率. 图 4 所示的 PSS 技术即是通过类似原理提高 LEE^[1,50,51].

LED 主要通过芯片底部热传导散热, 将衬底置于器件底部的正装结构是 LED 最常见的设计. 而常温下蓝宝石热导率仅为 $0.3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 相比于 SiC, Si 和 GaN 明显较低. 目前 LED 行业改进蓝宝石衬底 LED 芯片散热性能的主要手段有: 倒装结构与衬底剥离技术.

图 5^[52] 为正装结构与倒装结构的示意图. 倒装结构改变了热传导的路径, 使得热传递路径不再需要经过衬底, 从而基本忽略了衬底对散热的影响. 器件倒装后, 蓝宝石衬底成为窗口, 由于蓝宝

石具有很高的透过率, 器件的光输出性能不会受到影响. 相反, 由于器件倒装, 电极置于底部, 电极对输出光的吸收作用被减弱, 反而能提高LEE^[53-55]. 商品化LED性能参数也明显体现了倒装结构散热性能方面的优势, 具体参数如表2所示.

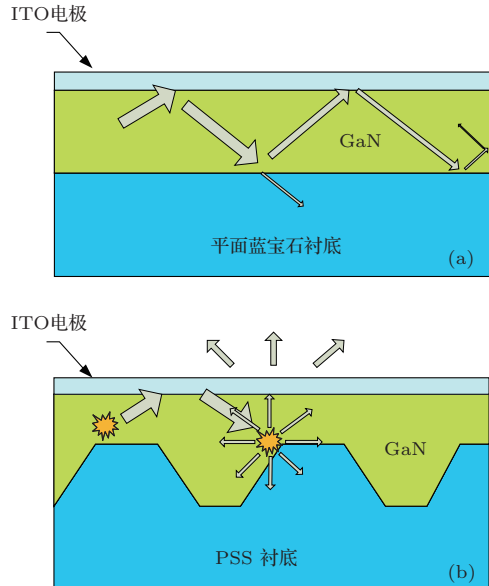


图4 两种LED内部光路对比 (a) 使用平面衬底的LED; (b) 使用PSS衬底的LED

将芯片从蓝宝石衬底上剥离后转移到热导率更高的衬底上也是一种改善器件热导率的手段. 目前可用的剥离方法有激光剥离法 (laser lift-off, LLO)、化学剥离法 (chemical lift-off, CLO).

LLO的原理是将高能量紫外激光照射到衬底上, 激光通过蓝宝石衬底时基本不被吸收, 而接触到Ga₂O₃层后产生强烈吸收, 使局部区域瞬间到达1000 °C的高温, 导致衬底附近的Ga₂O₃层气化而使芯片与衬底脱离. LLO是目前普遍应用的技术, 由于剥离过程会产生高温, 对外延层会产生一定破坏, 且需要多次照射才能将芯片脱离, 成本较高^[56]. 相比之下, CLO不会对外延层产生热震动的破坏, 成本也更低, 因此也受到了广泛的关注. Fujii等^[57]使用CrN作为缓冲层, 在蓝宝石衬底上制作LED芯片, 并通过CLO成功将芯片剥离后转移到金属衬底, 实现了更低热阻、更低开启电压与更高光输

出. Rogers等^[58]使用ZnO作为缓冲层在蓝宝石衬底上生长Ga₂O₃层, 并使用HCl作为腐蚀剂将其成功剥离. Tsai等^[35]使用Ga₂O₃作为缓冲层在蓝宝石衬底上制作LED, 并使用HF作为腐蚀剂将其成功剥离. Lin等^[59]在PSS衬底上使用AlN缓冲层制作了LED, 并使用KOH作为腐蚀剂将其剥离.

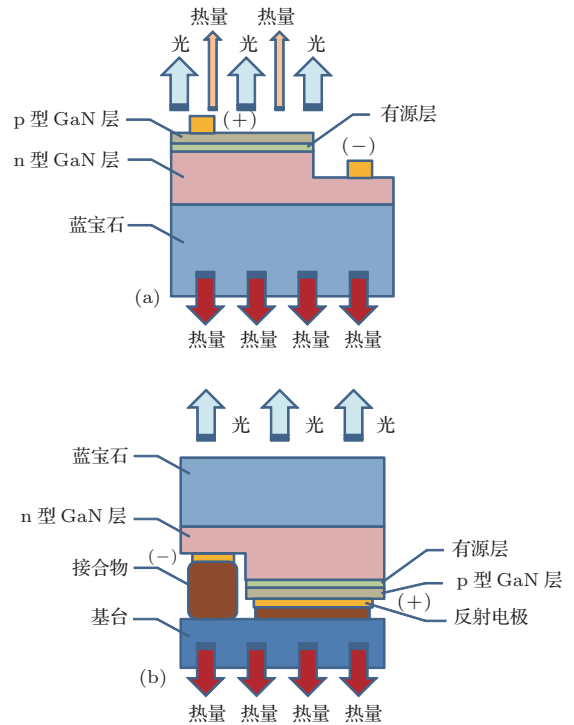


图5 两种LED设计结构示意图及传热模式对比 (a) 正装结构; (b) 倒装结构

蓝宝石衬底制备技术在近年来也得到了迅速的发展. 目前LED衬底级蓝宝石的生长技术有: 泡生法 (kyropoulos)、热交换法 (heat exchanger method)、提拉法 (czochralski)、导模法 (edge defined fed film growth)、下降法 (vertical bridgman)、水平定向凝固法 (horizontal directed crystallization). 其中泡生法以其高质量、大尺寸、低成本优势, 成为目前主流的蓝宝石生长技术. 近年来, 国内泡生法技术发展迅速, 实现了从30 kg到60 kg再到80 kg的跨越式发展, 大大降低了蓝宝石衬底的制造成本. 目前来看, 生长更大尺寸蓝宝石泡生法

表2 几种不同结构LED器件的热阻值对比

| 公司 | 型号 | 衬底材料 | LED结构 | 光通量 (lm @ 350 mA)/lm | 热阻 $R_{\theta JS}/K \cdot W^{-1}$ |
|----------|-------------------|------|-------|----------------------|-----------------------------------|
| Nichia | NCSW119B | 蓝宝石 | 正装水平 | 148 | 9 |
| Lumileds | LUXEON TLXH7-FW57 | 蓝宝石 | 倒装水平 | 143 | 3 |
| Cree | XLamp XP-G2 | 碳化硅 | 正装垂直 | 147 | 4 |

技术仍具发展潜力, 并且泡生法 C 向生长蓝宝石技术一旦突破, 将有望在更大程度上降低蓝宝石成本. 此外, 导模法多片生长技术、连续加料技术、多坩埚下降法等技术的发展也将对蓝宝石制备产业带来重大影响. 目前蓝宝石作为 LED 衬底材料, 其晶体质量已经能够满足大部分日常与商用的需要. 更低成本、更大尺寸、更高质量仍然是蓝宝石生长技术的发展目标, 前景广阔.

3.2 碳化硅

碳化硅属于 IV-IV 族半导体材料, 是目前市场占有率仅次于蓝宝石的 LED 衬底材料. SiC 具有多种晶型, 可分为三大类: 立方型 (如 3C-SiC)、六角型 (如 4H-SiC) 和菱形 (如 15R-SiC), 绝大部分晶体为 3C, 4H 和 6H 三种晶型, 其中 4H, 6H-SiC 主要用作 GaN 衬底.

在本文所述的所有异质外延衬底 (蓝宝石、碳化硅、硅、氧化镓) 中, 碳化硅具有最低的晶格失配与热失配, 最适合生长高质量 GaN 外延层. 然而,

由于碳化硅与 GaN 的润湿性较差, 生长 GaN 之前一般会使用一层缓冲层^[60]. 最常使用的缓冲层材料为 AlN. 生长在 SiC 衬底上的 AlN 层一般具有较高的位错密度, 使得 GaN 外延层位错密度也较高, 一般为 10^8 — 10^9 cm^{-2} 与平面蓝宝石衬底上生长的 GaN 层位错密度相当. 早期报道的 GaN/SiC 位错密度达 1×10^9 cm^{-2} ^[60,61], 与最近文献报道的 (6×10^8 — 9×10^8 cm^{-2}) 较相近^[62]. 单纯从位错密度数据来看, 平面 SiC 衬底上生长的 GaN 质量优于平面蓝宝石衬底, 劣于 PSS. 然而, X 射线双晶摇摆曲线测试 (XRC) 显示, SiC 上生长的 GaN 的半高宽 (FWHM) 明显低于平面蓝宝石, 甚至优于 PSS 衬底. 这可能是源于 SiC 具有比蓝宝石小得多的热失配, 使得生长的 GaN 薄膜应力较低. 在此引用了一些文献报道的数据对比了 SiC 与蓝宝石上生长的 GaN 薄膜质量, 见表 3.

虽然 SiC 衬底上生长的 GaN 位错密度一般较 PSS 上的高, 但是器件性能上却优于 PSS. 目前行业内 LED 最高发光效率的记录是由美国 Cree 公司使用 SiC 衬底制造的 LED, 光效为 $276 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ ^[76]

表 3 SiC 与蓝宝石上 GaN 性能参数对比

| 衬底技术 | 年份 | 作者 (单位) | 生长厚度/ μm | GaN 位错密度/ cm^{-2} | XRC(0002) FWHM/($''$) | XRC(10-12) FWHM/($''$) |
|---------|------|---|---------------------|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Cho E | | | | | | |
| | 2013 | (Ferdinand-Braun-Institute) ^[62] | 1.5 | 6×10^8 — 9×10^8 | 155—225 | 300—350 |
| | 2011 | 陈耀 (中国科学院物理研究所) ^[63] | 2 | | 130—250 | 252—410 |
| | 2010 | Qu S (山东大学) ^[64] | 4.5 | | 159 | 194 |
| 平面 SiC | 2010 | Reitmeier Z J (North Carolina State University) ^[65] | 1 | 1.4×10^9 | 200 | |
| | 2001 | Lee C D (Carnegie Mellon University) ^[66] | 1 | 1×10^9 | | |
| | 1998 | Hanser A D (North Carolina State University) ^[61] | 1 | 1×10^9 | 235 | 346 |
| 蓝宝石 ELO | | | | | | |
| | 2013 | Shieh C Y (National University) ^[67] | 4 | 7×10^7 | 334 | 488 |
| | 2010 | Cheng J H (National Chiao Tung University) ^[68] | 3 | 4×10^7 | 243—269 | 301—410 |
| 蓝宝石 PSS | | | | | | |
| | 2013 | Naniwae K (Meijo University) ^[69] | 3 | 1.9×10^8 | | |
| | 2013 | Svensk O (Aalto University) ^[70] | 5.5 | 1.6×10^8 | | |
| | 2012 | 黄小辉 (中国科学院苏州纳米所) ^[71] | 3.5 | 1×10^8 | 246—303 | 219—288 |
| | 2010 | Su Y K (National Cheng Kung University) ^[72] | 2 | 1×10^8 | 300 | |
| 平面蓝宝石 | | | | | | |
| | 2011 | Park H (Korea University) ^[73] | 2 | | 294.4 | 388 |
| | 2009 | Wuu D S (National Chung Hsing University) ^[74] | | 1.4×10^9 | 224 | 486 |
| | 2007 | Song J C (Chonbuk National University) ^[75] | | 2×10^9 | 515.4 | |

关于 LEE 的影响, 由于碳化硅会吸收 380 nm 以下的紫外光, 因而不适合用来研发 380 nm 以下的紫外 LED, 并且碳化硅的折射率为 2.65, 高于 GaN, 因此从有源层向下发射的光向上反射的概率较蓝宝石更低. Iwaya 等^[77] 使用反应离子刻蚀法, 用 CF_4 气体在 SiC 衬底表面刻蚀出一层微米级粗糙层, 可提高界面处的光反射, LEE 提高了 3 倍. 工程上使用倒金字塔形状的 SiC 衬底来提高光溢出概率, 如图 6 所示. 还有类似 PSS 上使用的增加衬底表面与 LED 上表面粗糙度的方法提高光溢出概率^[78].

碳化硅具有很好的导电性能, 可用来制作垂直型 LED. 与蓝宝石衬底上制备的水平型器件相比较, 碳化硅上制备垂直型器件的工艺更简单, 所能承载的正向电流更高. 碳化硅具有所述材料中最好的热导率, 使得器件能够在高功率下具备更低的温度, 适合在高 I_f 、高温条件下使用.

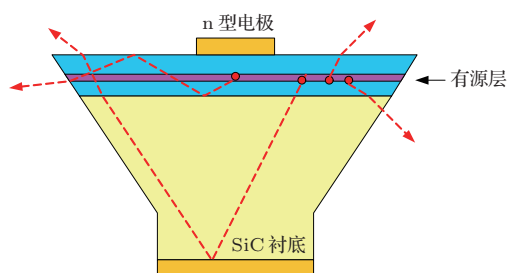


图 6 衬底倒金字塔设计提高 LEE 示意图

碳化硅非常适合作为 LED 衬底材料. 然而, 由于生长高质量、大尺寸 SiC 单晶难度较大, 且 SiC 为层状结构易于解理, 加工性能较差, 容易在衬底表面引入台阶状缺陷, 影响外延层质量. 同尺寸的 SiC 衬底价格为蓝宝石衬底的几十倍. 高昂的价格限制了其大规模应用.

目前碳化硅主要通过物理气相运输法 (physical vapor transport, PVT) 生长. 国外研制 SiC 衬底的著名企业有: 美国 Cree 公司, 德国 SiCrystal 公司, 日本新日铁公司、昭和电工公司. 其中 Cree 公司是世界最大的 SiC 基板供应商, 可提供 3—6 英寸的 SiC 基板, 2012 年 8 月开始供应 6 英寸 4H-SiC 基板, 在行业内处于领先地位^[79]. SiCrystal 公司可提供 2—4 英寸的 4H, 6H-SiC 基板微管密度小于 30 cm^{-2} ^[80]. 新日铁和昭和电工公司目前可提供 3—4 英寸的 4H-SiC 基板. 我国研发 SiC 衬底起步较晚, 目前主要研发单位有: 山东天岳先进材料科技有限公司、天科合达蓝光半导体公司、中国科学

院上海硅酸盐研究所. 目前, 山东天岳已经实现了 2—4 英寸 SiC 衬底的批量生产, 微管密度小于 50 cm^{-2} ; 天科合达已经实现了 2—3 英寸微管密度小于 30 cm^{-2} 的 SiC 衬底的批量生产, 中国科学院上海硅酸盐研究所也已经成功生长了 2—4 英寸高质量 SiC 晶体. 高质量、低成本的 SiC 单晶的生长技术目前仍是拓宽其衬底材料应用的重要方向. 然而, 目前 SiC 制备方法单一 (PVT 法), 通过技术改进降低生产成本的渠道较窄.

3.3 单晶硅

硅材料是目前应用最广泛、制备技术最成熟的半导体材料. 由于单晶硅材料生长技术成熟度高, 容易获得低成本、大尺寸 (6—12 英寸)、高质量的衬底, 可以大大降低 LED 的造价. 并且, 由于硅单晶已经大规模应用于微电子领域, 使用单晶硅衬底有望实现 LED 芯片与集成电路的直接集成, 有利于 LED 器件的小型化发展. 因此使用单晶硅作为 LED 衬底一直是本行业梦寐以求的事情. 此外, 与目前应用最广泛的 LED 衬底——蓝宝石相比, 单晶硅在性能上还有一些优势: 热导率高、导电性好, 可制备垂直结构, 更适合大功率 LED 制备. 然而, 由于 Si 单晶与 GaN 存在很大的晶格失配 (16.9%) 和热失配 (57%), 外延生长过程中薄膜会受到巨大的热应力而导致外延层产生大量缺陷甚至发生龟裂. 因此在硅衬底上生长高质量 GaN 薄膜存在很大难度.

为了在 Si 衬底上生长较高质量的 GaN 薄膜, 目前已经应用的技术主要有: 缓冲层技术、衬底图形化技术、ELO 技术. 这些技术思路都是来源于蓝宝石衬底的相关技术. 缓冲层一方面可以作为 Si 衬底的保护层, 防止高温生长环境中氨气、氢气与 Si 的反应, 另一方面可缓解生长过程中由于晶格失配与热失配导致的应力, 可显著减少薄膜开裂, 降低晶片的弯曲度^[81]. 已经研究的缓冲材料有: 3C-SiC^[82], AlN^[83], GaN^[84], AlGaIn^[85], Si_xN_y ^[86]. 目前普遍使用的材料有: 低温条件下生长的 AlN 层 (LT-AlN)、高温条件下生长的 AlN 层 (HT-AlN) 和 AlGaIn 超晶格层^[87–89]. 图形化技术与 ELO 技术的应用也显著降低了薄膜生长过程中产生的应力, 提高了外延 GaN 层的结晶质量^[90–92]. 目前单晶硅衬底上生长的 GaN 薄膜已经可以达到位错密度 $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, (10 $\bar{1}2$) 面 XRC FWHM 450 arcsec 的质量^[93].

Si在可见光波段存在吸收,从有源层向下发射的几乎50%的光都可被衬底吸收,因而LEE很低^[94].针对这一问题,研究人员开发了一系列技术,如:分布式布拉格反射层(DBR)可大幅度提高光反射率^[95],衬底剥离技术与衬底键合技术可大幅度提高器件的输出功率,并显著降低了器件的电阻^[93,96,97].

从1999年第一个GaN/Si LED出现^[83],到2002年商品化GaN/Si LED就已经问世,但是由于性能与其他衬底材料(蓝宝石、碳化硅)制备的LED相差很大而没有被广泛应用.随着外延技术的提高与新技术的出现,Si衬底上GaN薄膜的质量得到迅速提高,使用Si衬底的LED器件性能也不断提高.GaN/Si LED的大规模产业化又被重新激起,国际大厂开始引进并推广GaN/Si技术.2010年德国Azzurro公司授权GaN-on-Si技术予德国Osram公司.2013年4月日本东芝公司收购美国普瑞光电(Bridgelux)的技术,并开始8英寸GaN-on-Si外延片生产,目前已经推出350 mA驱动下最大功率为1 W的商品化LED,最大光效在112 lm/W.国内江西晶能光电公司在2012年发布批量生产的HB-LED芯片.350 mA驱动下实现140—150 ml/W的光效^[98];江西晶瑞光电也已推出了类似性能的LED产品.GaN/Si LED产业发展迅速.

虽然,Si衬底本身低廉的价格与配套的大面积外延生长在低成本方面对其他衬底材料具有压倒性的优势,然而,由于Si与GaN巨大的晶格失配与热失配,在Si衬底上生长出与主流衬底材料上质量相当的GaN外延层需要更多的生长步骤与更复杂的工艺.LED结构设计更复杂,外延生长技术难度更大,成本也更高.且目前GaN/Si HB-LED在大功率性能上与主流器件相比仍然具有一定差距,进一步发展更先进、成本更低的外延生长技术是其发展方向.

3.4 GaN

GaN自然是最适合用来作为GaN外延膜生长的衬底材料.同质外延生长从根本上解决了使用异质衬底材料所遇到的晶格失配与热失配问题,将生长过程中由于材料之间性质差异所引起的应力降到最低,能够生长出异质衬底无法相比的高质量GaN外延层.GaN衬底最突出的优势在于适合高

质量外延层生长与低droop效应的高功率、高光效器件.

早在20世纪90年代,GaN衬底已被成功用于LD的制造.随后,开展了用GaN衬底制作LED的研究.1998年Sasaokaa等^[99]在氢化物气相外延(HVPE)法生长的GaN衬底上制作LED,其光输在同样电流密度下高出GaN/Al₂O₃ LED一倍以上,归因于同质外延生长的高质量有源层.然而GaN衬底的出现所改变的不仅仅是外延层薄膜质量.

块状GaN单晶的出现为高质量亚极性(semi-polar)、非极性(non-polar)薄膜的生长提供了可能.传统LED器件使用(0001)面衬底,外延层以[0001]方向层叠排列,导致强烈极化场.这种极化场所引发的Stark量子限制效应(quantum confined Stark effect, QCSE)会降低器件的效率,并被很多人认为导致产生droop效应^[16,100].不同晶面上生长的GaN/GaN LED的droop效应得到了广泛的研究,并得到了一些高性能结果.2011年,水平结构GaN/GaN LED(使用非极性晶面)可实现最高EQE为52.6%.电流密度从35—200 mA·cm⁻²变化下droop效应仅为14.3%,最大输出功率30.2 mW^[101].2012年,垂直结构GaN/GaN LED实现了电流密度为24 A·cm⁻²条件下EQE为73.1%,1 kA·cm⁻²条件下EQE为55.3%的高光效,输出功率从0到0.8 W,droop效应仅为24%^[102].目前GaN/GaN LED已经实现商品化量产.

GaN衬底上能够实现超低位错密度的外延层生长,这一方面源于同质外延生长较异质外延生长更容易获得高质量薄膜,另一方面源于GaN衬底本身的位错密度就很低.目前生长GaN衬底的方法有:HVPE、氨热法(ammonothermal)和低压助溶剂法(solution growth at lower pressure),其中HVPE是目前应用最广泛的技术.HVPE法通过在蓝宝石或GaAs衬底上使用ELO技术异质外延生长GaN衬底,能以100—200 μm/h的速率生长,可生长c面,a面,m面衬底,位错密度在10⁷ cm⁻²以下.氨热法生长速度在50 μm/day,生长方向为m向,可生长位错密度小于10⁴ cm⁻²的高质量块状单晶.低压助溶剂法生长速度在10—20 μm/h,生长质量较差.目前国际范围内出产GaN衬底的主要厂商有:日本的三菱化学、住友电工、日立电缆、古河机械,美国的Kyma,法国

的Lumilog, 波兰的氨热公司. 国内苏州纳米所也已经实现HVPE法2—3英寸高质量GaN衬底批量生产.

使用GaN衬底无需缓冲层, 可实现最简单的LED结构, 外延生长的成本大大降低. 同质外延生长可获得高质量外延层, 器件性能较异质外延有大幅度提高. 高质量亚极性、非极性GaN衬底有望进一步提高光效, 抑制droop效应, 实现高功率、高效率输出. GaN优良的导热性质也适合大功率器件上的应用. 然而, GaN单晶的生长成本较高、尺寸较小将对其应用造成障碍. GaN体单晶制备技术的研发是重要发展方向.

3.5 β -Ga₂O₃

β -Ga₂O₃属于单斜晶系, 与GaN的晶格失配仅为8.5%, 是近年来发展起来的新型GaN衬底材料. 作为透明导电氧化物的一种, β -Ga₂O₃在可见光波段透过率>80%, 且具有高禁带宽度(4.8 eV), 可透过波长最短为260 nm的紫外光, 从可见光LED对衬底材料的应用要求来看, 其透光性可与蓝宝石相当. β -Ga₂O₃为n型半导体, 具有一定的导电性能, 可通过掺杂改变其导电性, 具有类似SiC的特性. β -Ga₂O₃具备蓝宝石的透光性与碳化硅的导电性, 且可使用熔体法实现大尺寸生长, 因此可被视为是一种可替代蓝宝石和SiC的理想GaN衬底材料.

2005年第一个使用 β -Ga₂O₃衬底的蓝光LED的出现使得 β -Ga₂O₃作为GaN衬底而受到关注. 随后, β -Ga₂O₃衬底生长GaN薄膜的工作得到重视和开展. 但由于 β -Ga₂O₃生长技术没有得到广泛推广, 目前相关的研究报道主要来自少数几家具有 β -Ga₂O₃单晶生长技术的单位. 即便如此, β -Ga₂O₃衬底上生长GaN薄膜的质量也在近几年得到迅速提高. 2005年在 β -Ga₂O₃衬底上使用低温GaN缓冲层生长GaN层(0002)XRC FWHM为1200 arcsec^[103], 到2012年, 使用双低温GaN缓冲层生长GaN层(0002)XRC FWHM为550 arcsec, 其质量已与使用平面蓝宝石衬底生长的GaN薄膜质量相当^[104]. β -Ga₂O₃的热导率很低, 仅为蓝宝石的一半. 然而, 由于 β -Ga₂O₃同时具有优良的导电性与透光性, 因此在其上的LED器件的设计也更具灵活性. 使用倒装结构, 如图7所示: 将衬底作为出光口置于上方, 将下方作为散热通道可忽略衬底热导率较低的缺陷. 与蓝宝石衬底上制备的水

平倒装结构不同, β -Ga₂O₃衬底上制备的垂直倒装结构的制作工艺更简单, 器件的热阻也更低, 可实现更高 I_f 驱动下大功率输出.

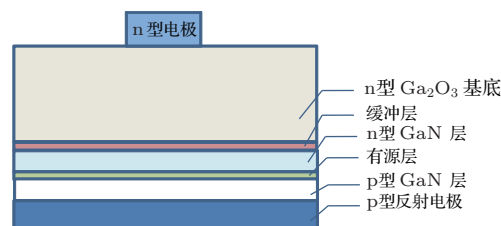


图7 n型Ga₂O₃衬底上制作的LED芯片结构

最近在国际上, β -Ga₂O₃衬底上制备的LED器件取得了突破性进展. 2012年, 日本信息通信研究机构(NICT)和田村制作所使用 β -Ga₂O₃衬底试制出300 μ m \times 300 μ m的LED元件, 热阻远小于同尺寸横向结构的市售产品, 据称可实现后者5倍以上的光输出功率, 通过改进发光层及光提取构造, 有望将光输出功率再提高2倍. 2013年1月田村制作及其子公司光波公司在“日本第3届LED及有机EL照明展”上分别展出了使用 β -Ga₂O₃衬底的300 μ m见方和2 mm见方的蓝色LED芯片的两种白光LED. 2 mm见方的产品为6A驱动型, 其亮度约为500 lm, 研发目标是提高至蓝宝石衬底型产品难以实现的2000—3000 lm^[105].

β -Ga₂O₃的诸多优良性能使得其作为LED衬底可能在未来得到广泛应用, 因此 β -Ga₂O₃的单晶生长技术研究具有重要意义. 目前大尺寸 β -Ga₂O₃的生长方法主要有: 光学浮区法(Fz)、提拉法(Cz)和导模法(EFG). 大尺寸晶体最早通过Fz技术得到成功生长. 在此基础上, 最早GaN/Ga₂O₃ LED使用的1英寸 β -Ga₂O₃(100)衬底被成功制备. 目前掌握该生长技术的单位有: 日本早稻田大学、光波公司, 中国上海光机所. Cz法最大可生长 Φ 18—22 mm \times 40—65 mm晶体, 掌握该技术的单位有: 德国Leibniz晶体生长研究所、德国Hahn-Meitner研究所. EFG法可生长50 mm \times 3 mm \times 70 mm的片状晶体. 具体生长方法以及晶体质量见表4.

β -Ga₂O₃衬底上外延生长GaN薄膜的研发时间不长, 薄膜质量的提高速度很快. 虽然到目前为止 β -Ga₂O₃衬底上外延层质量与其他主流衬底相比略显不足, 然而随着外延技术的不断改进, 制备GaN薄膜的质量也会随之提高. 目前外延工艺技术大多只着重于对缓冲层的研究, 而随着衬底图形化技术、ELO技术的引入, 在 β -Ga₂O₃衬底上有

膜制备出质量优于蓝宝石的 GaN 薄膜. 另一方面, β -Ga₂O₃ 衬底本身的制备技术的发展对外延层质量的提高也有重要意义. 导模法技术是目前生长

β -Ga₂O₃ 质量最好、尺寸最大的技术, 可直接生长 (100) 片状晶体, 便于后续衬底的加工, 是目前最有前景的生长技术.

表 4 β -Ga₂O₃ 单晶生长研发单位及晶体尺寸与性能参数

| 年份 | 单位 | 生长方法 | 尺寸/mm | (100)XRC FWHM/($''$) | EPD/cm ⁻² |
|------|---|------|-------------|------------------------|--|
| 2008 | 日本 Namiki 公司 [106] | EFG | 50 × 3 × 70 | 70—160 | 9 × 10 ⁴ —4 × 10 ⁵ |
| 2004 | 早稻田大学、日本光波公司 [107] | Fz | Φ25 × 70 | 324 | |
| 2010 | 德国 Leibniz 晶体生长研究所 [108] | Cz | Φ22 × 65 | | |
| 2000 | 德国 Hahn-Meitner Institut, Berlin、日本东北大学 [109] | Cz | Φ10 × 20 | | |
| 2006 | 上海光机所、上海通用电气 [110] | Fz | Φ10 × 20 | 100 | |

4 总结与展望

衬底材料所需性能是由 LED 器件的使用性能决定的. 高功率、高光效是 LED 器件发展的必然方向. 而衬底材料作为 LED 的核心——有源层结构生长的基础, 其晶体结构与配套的外延生长技术决定了器件核心结构的结晶质量. 衬底材料作为 LED 器件本身的主要组成, 其特性 (透光性、导热性、导电性) 与造价也对器件的适用性有重要影响.

蓝宝石最早应用于制备 LED, 也是目前该行业使用最广泛的衬底材料. 蓝宝石衬底上 GaN 外延生长技术已趋成熟, 使用 PSS, ELO 技术可实现高质量外延层生长. 与其他异质外延衬底相比, 目前蓝宝石衬底上生长的外延层质量属于最高级别. 较大尺寸、低成本、高质量蓝宝石衬底已实现大规模工业化生产, 且晶体生长技术仍具发展空间. 在今后一段时间, 蓝宝石仍将是 LED 行业的主流衬底材料. 然而, 导电性差、热导率低限制了其在大功率器件中的应用. 虽然衬底剥离技术可一定程度上克服这些弱势, 但是衬底剥离难免会对外延层造成损伤, 且增加了器件制备的复杂性.

单晶硅、碳化硅、氮化镓在热导率与导电性方面均优于蓝宝石. 单晶硅衬底尺寸最大、成本最低. 目前额定功率 1 W 光效大于 100 lm/W 的产品开始投入市场. 然而由于存在巨大的晶格失配与热失配, 外延生长过程复杂, 生长薄膜质量与蓝宝石衬底还有一定距离. 随着外延技术的进一步提高, 其有望在更大功率器件上得到应用. 碳化硅、氮化镓总体性能均优于蓝宝石, 适合高光效、大功率器件上的应用, 然而目前衬底本身的制备技术限制了其

应用. 氧化镓作为新型透明导电衬底, 可制备垂直倒装结构 LED, 适合应用于大功率器件, 在近年来得到迅速发展, 并有望替代蓝宝石和碳化硅实现大规模商品化. 外延生长技术提升薄膜质量具有较大空间. 熔体法大尺寸单晶生长技术发展处于起步阶段, 有望在未来制备出高质量、大尺寸、低成本的 β -Ga₂O₃ 单晶衬底, 前景广阔.

参考文献

- [1] Yukio N, Masatsugu I, Daisuke S, Masahiko S, Takashi M 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 354002
- [2] 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]
- [3] Kong Y C, Zheng Y L, Chu R M, Gu S L 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1756 (in Chinese)[孔月婵, 郑有焯, 储荣明, 顾书林 2003 物理学报 **52** 1756]
- [4] Xu G Z, Liang H, Bai Y Q, Liu J M, Zhu X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5344 (in Chinese) [徐耿钊, 梁琥, 白永强, 刘纪美, 朱星 2005 物理学报 **54** 5344]
- [5] Xing Y H, Han J, Deng J, Li J J, Xu C, Sheng G D 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1233 (in Chinese) [邢艳辉, 韩军, 邓军, 李建军, 徐晨, 沈光地 2010 物理学报 **59** 1233]
- [6] Epistar Announces 100, 120, and 150 lm/W Chipsets for Warm White Lighting Market Anonymity http://www.led-professional.com/products/leds_led_modules/epistar-announces-100-120-and-150-lm-w-chipsets-for-warm-white-lighting-market [2012-1-2]
- [7] Schubert E F 2006 *Light-Emitting Diodes* (2nd Ed.) (New York: Cambridge University Press) p86
- [8] Schubert M F, Chhajed S, Kim J K, Schubert E F, Koleske D D, Crawford M H, Lee S R, Fischer A J, Thaler G, Banas M A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 231114
- [9] Tadatomo K, Okagawa H, Ohuchi Y, Tsunekawa T, Imada Y, Kato M, Taguchi T 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L583

- [10] Pimputkar S, Speck J S, DenBaars S P, Nakamura S 2009 *Nat. Photon.* **3** 180
- [11] Li B Q, Liu Y H, Feng Y C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 477 (in Chinese) [李炳乾, 刘玉华, 冯玉春 2008 物理学报 **57** 477]
- [12] Shen Y C, Mueller G O, Watanabe S, Gardner N F, Munkholm A, Krames M R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 141101
- [13] Vampola K J, Iza M, Keller S, DenBaars S P, Nakamura S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 061116
- [14] Zhang Y Y, Fan G H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 018502 (in Chinese) [张运炎, 范广涵 2011 物理学报 **60** 018502]
- [15] Liu M L, Min Q Y, Ye Z Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 178503 (in Chinese) [刘木林, 闵秋应, 叶志清 2012 物理学报 **61** 178503]
- [16] Den Baars S P, Feezell D, Kelchner K, Pimputkar S, Pan C C, Yen C C, Tanaka S, Zhao Y, Pfaff N, Farrell R, Iza M, Keller S, Mishra U, Speck J S, Nakamura S 2013 *Acta Mater.* **61** 945
- [17] Mendes M, Fu J, Porneala C, Song X, Hannon M, Sercel J 2010 *SPIE Proceedings* San Francisco, USA, February 17, 2010 p75840T
- [18] Ambacher O 1998 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** 2653
- [19] Lester S D, Ponce F A, Craford M G, Steigerwald D A 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1249
- [20] Rieger W, Metzger T, Angerer H, Dimitrov R, Ambacher O, Stutzmann M 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 970
- [21] Amano H, Iwaya M, Kashima T, Katsuragawa M, Akasaki I, Han J, Hearne S, Floro J N A, Chason E, Figiel J 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** L1540
- [22] Shin I S, Lee D, Lee K H, You H, Moon D Y, Park J, Nanishi Y, Yoon E 2013 *Thin Solid Films* **546** 118
- [23] Iwaya M, Takeuchi T, Yamaguchi S, Wetzell C, Amano H, Akasaki I 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** L316
- [24] Amano H, Sawaki N, Akasaki I, Toyoda Y 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 353
- [25] Nakamura S, Mukai T, Senoh M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1687
- [26] Wang S J, Li N, Park E H, Feng Z C, Valencia A, Nause J, Kane M, Summers C, Ferguson I 2008 *Phys. Status Solidi C* **5** 1736
- [27] Chen L C, Huang J B, Cheng P J, Hong L S 2007 *Semicond. Sci. Technol.* **22** 1178
- [28] Lewis J, Schwarzenbach D, Flack H D 1982 *Acta Crystallogr. A* **38** 733
- [29] O'Connor J R, Smiltens J 1960 *Silicon Carbide—A High Temperature Semiconductor* (London: Pergamon Press) p147
- [30] Levinshtein M E, Rumyantsev S L, Shur M S 2001 *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, SiC, BN, SiC, SiGe* (New York: John Wiley & Sons) p93
- [31] Leszczynski M, Teisseyre H, Suski T, Grzegory I, Bockowski M, Jun J, Palosz B, Porowski S, Pakula K, Baranowski J M, Barski A 1996 *Acta Phys. Pol. A* **90** 887
- [32] Dutta B N 1962 *Phys. Status Solidi* **2** 984
- [33] Ahman J, Svensson G, Albertsson J 1996 *Acta Crystallogr. Sect C* **52** 1336
- [34] Egawa T, Shuhaimi B A B A 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 354008
- [35] Tsai T Y, Ou S L, Hung M T, Wu D S, Horng R H 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** H1172
- [36] Yim W M, Paff R J 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 1456
- [37] Okada Y, Tokumaru Y 1984 *J. Appl. Phys.* **56** 314
- [38] Yamaga M, Villora E G, Shimamura K, Ichinose N, Honda M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 155207
- [39] Mion C 2006 *Ph. D. Dissertation* (Raleigh: North Carolina State University)
- [40] Glassbrenner C J, Slack G A 1964 *Phys. Rev.* **134** A1058
- [41] Villora E G, Shimamura K, Ujiie T, Aoki K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 202118
- [42] Lee Y C, Lu T Y, Lai Y H, Chen H L, Ma D L, Lee C C, Cheng S C 2013 *Opt. Mater.* **35** 1236
- [43] Tippins H H 1965 *Phys. Rev.* **140** 316
- [44] Ujiie Y, Nishinaga T 1989 *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** L337
- [45] Sakai A, Sunakawa H, Usui A 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2259
- [46] Honda Y, Iyechika Y, Maeda T, Miyake H, Hiramatsu K 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L309
- [47] Kidoguchi I, Shibashi A, Sugahara G, Tsujimura A, Ban Y 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 453
- [48] Kidoguchi I, Ishibashi A, Sugahara G, Ban Y 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3768
- [49] Zhang W, Liu P, Jackson B, Sun T, Huang S J, Hsu H C, Su Y K, Chang S J, Li L, Li D, Wang L, Hu X, Xie Y H 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 144908
- [50] Gao H, Yan F, Zhang Y, Li J, Zeng Y, Wang G 2008 *Solid State Electron.* **52** 962
- [51] Gao H, Yan F, Zhang Y, Li J, Zeng Y, Wang G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 014314
- [52] Introduction to Arima's Flip Chip LED (FCLED), Anonymity <http://www.aocepi.com/html/ProductDoc/FlipChipLED.pdf> [2013-10-24]
- [53] 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, Gotz W, Gardner N F, Kern R S, Stockman S A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3379
- [54] Zhong G M, Du X Q, Tang J L, Dong X K, Lei X H, Chen W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 127803 (in Chinese) [钟广明, 杜晓晴, 唐杰灵, 董向坤, 雷小华, 陈伟民 2012 物理学报 **61** 127803]
- [55] Zhang J M, Zou D S, Xu C, Gu X L, Sheng G D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6003 (in Chinese) [张剑铭, 邹德恕, 徐晨, 顾晓玲, 沈光地 2007 物理学报 **56** 6003]
- [56] Ryu J H, Chandramohan S, Kim H Y, Kim H K, Kang J H, Hong C H, Kyong C H, Song H D, Kwon H K 2011 *J. Cryst. Growth* **314** 66
- [57] Fujii K, Lee S, Ha J S, Lee H J, Lee H J, Lee S H, Kato T, Cho M W, Yao T 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 242108
- [58] Rogers D J, Teherani F H, Ougazzaden A, Gautier S, Divay L, Lusson A, Durand O, Wyczisk F, Garry G, Monteiro T, Correia M R, Peres M, Neves A, McGrouther D, Chapman J N, Razeghi M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 071120

- [59] Lin C F, Dai J J, Wang G M, Lin M S 2010 *Appl. Phys. Express* **3** 092101
- [60] Lahreche H, Vennégués P, Vaille M, Beaumont B, Laügt M, Lorenzini P, Gibart P 1999 *Semicond. Sci. Technol.* **14** L33
- [61] Hanser A D, Wolden C A, Perry W G, Zheleva T, Carlson E P, Banks A D, Therrien R J, Davis R F 1998 *J. Electron. Mater.* **27** 238
- [62] Cho E, Mogilatenko A, Brunner F, Richter E, Weyers M 2013 *J. Cryst. Growth* **371** 45
- [63] Chen Y, Wang W X, Li Y, Jiang Y, Xu P Q, Ma Z G, Song J, Chen H 2011 *Chin. J. Lumin.* **32** 896 (in Chinese) [陈耀, 王文新, 黎艳, 江洋, 徐培强, 马紫光, 宋京, 陈弘 2011 发光学报 **32** 896]
- [64] Qu S, Li S, Peng Y, Zhu X, Hu X, Wang C, Chen X, Gao Y, Xu X 2010 *J. Alloy. Compd.* **502** 417
- [65] Reitmeier Z J, Einfeldt S, Davis R F, Zhang X, Fang X, Mahajan S 2010 *Acta Mater.* **58** 2165
- [66] Lee C D, Sagar A, Feenstra R M, Sarney W L, Salamanca-Riba L, Hsu J W P 2001 *Phys. Status. Solidi. A* **188** 595
- [67] Shieh C Y, Li Z Y, Kuo H C, Chi G C 2013 *Gallium Nitride Materials and Devices VIII* San Francisco, USA, February 02, 2013 p862529
- [68] Cheng J H, Wu Y S, Liao W C, Lin B W 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 051109
- [69] Naniwae K, Mori M, Kondo T, Suzuki A, Kitano T, Kamiyama S, Iwaya M, Takeuchi T, Akasaki I 2013 *SPIE Proceedings* **8641** 86410G
- [70] Svensk O, Ali M, Riuttanen L, Törmä P T, Sintonen S, Suihkonen S, Sopanen M, Lipsanen H 2013 *J. Cryst. Growth* **370** 42
- [71] Huang X H, Liu J P, Fan Y M, Kong J J, Yang H, Wang H B 2012 *Chin. Phys. B* **21** 037105
- [72] Su Y K, Chen J J, Lin C L, Kao C C 2010 *Phys. Status Solidi C* **7** 1784
- [73] Park H, Byeon K J, Jang J J, Nam O, Lee H 2011 *Microelectron. Eng.* **88** 3207
- [74] Wu D S, Wu H W, Chen S T, Tsai T Y, Zheng X, Horng R H 2009 *J. Cryst. Growth* **311** 3063
- [75] Song J C, Lee S H, Lee I H, Seol K W, Kannappan S, Lee C R 2007 *J. Cryst. Growth* **308** 321
- [76] Improvement in light extraction efficiency in group Anonymity <http://www.compoundsemiconductor.net/csc/news-details/id/19736020/name/Cree-smashes-R&D-record-with-276-lpw-LE.html> [2013-2-13]
- [77] Iwaya M, Kasugai H, Kawashima T, Iida K, Honshio A, Miyake Y, Kamiyama S, Amano H, Akasaki I 2006 *Thin Solid Films* **515** 768
- [78] Yamada M, Mitani T, Narukawa Y, Shioji S, Niki I, Sonobe S, Deguchi K, Sano M, Mukai T 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** L1431
- [79] Cree Introduces 150-mm 4HN Silicon Carbide Epitaxial Wafers Anonymity <http://www.cree.com/news-and-events/cree-news/press-releases/2012/august/150mm-wafers#sthash.QKvaGJbU.dpuf> [2012-8-30]
- [80] Silicon Carbide Product Specification Anonymity <http://www.sicrystal.de/index.php/en/produkt-spezifikationen-en> [2012-2-27]
- [81] Li J, Lin J Y, Jiang H X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 171909
- [82] Takeuchi T, Amano H, Hiramatsu K, Sawaki N, Akasaki I 1991 *J. Cryst. Growth* **115** 634
- [83] Guha S, Bojarczuk N A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 415
- [84] Ishikawa H, Yamamoto K, Egawa T, Soga T, Jimbo T, Umeno M 1998 *J. Cryst. Growth* **189–190** 178
- [85] Able A, Wegscheider W, Engl K, Zweck J 2005 *J. Cryst. Growth* **276** 415
- [86] Hageman P R, Haffouz S, Kirilyuk V, Grzegorzczuk A, Larsen P K 2001 *Phys. Status. Solidi. A* **188** 523
- [87] Dadgar A, Poschenrieder M, Bläsing J, Fehse K, Diez A, Krost A 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3670
- [88] Kim M H, Do Y G, Kang H C, Noh D Y, Park S J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2713
- [89] Cheng K, Leys M, Degroote S, Daele B, Boeykens S, Derluyt J, Germain M, Tendeloo G, Engelen J, Borghs G 2006 *J. Electron. Mater.* **35** 592
- [90] Feltin E, Beaumont B, Laügt M, de Mierry P, Vennégués P, Lahreche H, Leroux M, Gibart P 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3230
- [91] Strittmatter A, Rodt S, Reißmann L, Bimberg D, Schröder H, Obermeier E, Riemann T, Christen J, Krost A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 727
- [92] Kawaguchi Y, Honda Y, Matsushima H, Yamaguchi M, Hiramatsu K, Sawaki N 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** L966
- [93] Drechsel P, Stauss P, Bergbauer W, Rode P, Fritze S, Krost A, Markurt T, Schulz T, Albrecht M, Riechert H, Steegmüller U 2012 *Phys. Status. Solidi. A* **209** 427
- [94] Zhou W, Tao M, Chen L, Yang H 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 103105
- [95] Ishikawa H, Zhang B, Asano K, Egawa T, Jimbo T 2004 *J. Cryst. Growth* **272** 322
- [96] Zhang B, Egawa T, Ishikawa H, Liu Y, Jimbo T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 071113
- [97] Xiong C B, Jiang F Y, Fang W Q, Wang L, Mo C L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3176 (in Chinese)[熊传兵, 江凤益, 方文卿, 王立, 莫春兰 2008 物理学报 **57** 3176]
- [98] Lattice Power: volume production of 6" GaN-on-Si LED chip will start in 2014, Anonymity <http://lights.ofweek.com/2013-06/ART-8460-2200-28693463.html> [2013-6-18]
- [99] Sasaoka C, Sunakawa H, Kimura A, Nido M, Usui A, Sakai A 1998 *J. Cryst. Growth* **189–190** 61
- [100] Tao R C, Yu T J, Jia C Y, Chen Z Z, Qin Z, Zhang G Y 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2603
- [101] Zhao Y, Tanaka S, Pan C C, Fujito K, Feezell D, Speck J S, DenBaars S P, Nakamura S 2011 *Appl. Phys. Express* **4** 082104
- [102] Cich M J, Aldaz R I, Chakraborty A, David A, Grundmann M J, Tyagi A, Zhang M, Steranka F M, Krames M R 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 223509
- [103] Shimamura K, Villora E G, Domen K, Yui K, Aoki K, Ichinose N 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** L7

- [104] Ito S, Takeda K, Nagata K, Aoshima H, Takehara K, Iwaya M, Takeuchi T, Kamiyama S, Akasaki I, Amano H 2012 *Phys. Status Solidi C* **9** 519
- [105] TAMURA shows GaN-on-Ga₂O₃ White LEDs Anonymity http://www.ledth.com/jskt/n863339376_2.html [2013-1-21]
- [106] Aida H, Nishiguchi K, Takeda H, Aota N, Sunakawa K, Yaguchi Y 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 8506
- [107] Villora E G, Shimamura K, Yoshikawa Y, Aoki K, Ichinose N 2004 *J. Cryst. Growth* **270** 420
- [108] Galazka Z, Uecker R, Irmscher K, Albrecht M, Klimm D, Pietsch M, Brutzam M, Bertram R, Ganschow S, Fornari R 2010 *Cryst. Res. Technol.* **45** 1229
- [109] Tomm Y, Reiche P, Klimm D, Fukuda T 2000 *J. Cryst. Growth* **220** 510
- [110] Zhang J G, Xia C T, Deng Q, Xu W S, Shi H S, Wu F, Xu J 2006 *J. Phys. Chem. Solids* **67** 1656

Research progress of substrate materials used for GaN-Based light emitting diodes*

Chen Wei-Chao¹⁾²⁾ Tang Hui-Li^{1)†} Luo Ping¹⁾ Ma Wei-Wei¹⁾ Xu Xiao-Dong¹⁾
 Qian Xiao-Bo¹⁾ Jiang Da-Peng¹⁾ Wu Feng¹⁾ Wang Jing-Ya¹⁾ Xu Jun^{1)‡}

1) (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 1 November 2013; revised manuscript received 17 December 2013)

Abstract

GaN-based light emitting diodes (LEDs) as the third generation of lighting devices, have been rapidly developed in recent years. Substrate materials, serving as the LED manufacturing basis, have great influences on the production and application of LED. The critical characteristics of substrate affecting the design and fabrication of LED are its crystal structure, thermal expansion coefficient, thermal conductivity, optical transmittance, and electrical conductivity. In this paper, we compare several common substrate materials, namely, sapphire, silicon carbide, silicon, gallium nitride and gallium oxide, review the research progress of the substrate materials in the aspects of high quality epitaxial growths, high performance device designs and preparations of substrates, and comment on their further development.

Keywords: light-emitting diodes, gallium oxide, sapphire, silicon carbide

PACS: 81.15.-z, 68.60.-p, 71.55.Eq

DOI: 10.7498/aps.63.068103

* Project supported by the Shanghai Committee of Science and Technology, China (Grant No. 13521102700) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61177037).

† Corresponding author. E-mail: custang@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: xujun@mail.shcnc.ac.cn