



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108767071 B

(45)授权公告日 2019.08.02

(21)申请号 201810371709.0

H01L 33/50(2010.01)

(22)申请日 2018.04.24

审查员 张佳良

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108767071 A

(43)申请公布日 2018.11.06

(73)专利权人 华灿光电(苏州)有限公司

地址 215600 江苏省苏州市张家港市经济  
开发区晨丰公路

(72)发明人 魏晓骏 郭炳磊 李鹏 胡加辉

(74)专利代理机构 北京三高永信知识产权代理  
有限责任公司 11138

代理人 徐立

(51)Int.Cl.

H01L 33/00(2010.01)

H01L 33/30(2010.01)

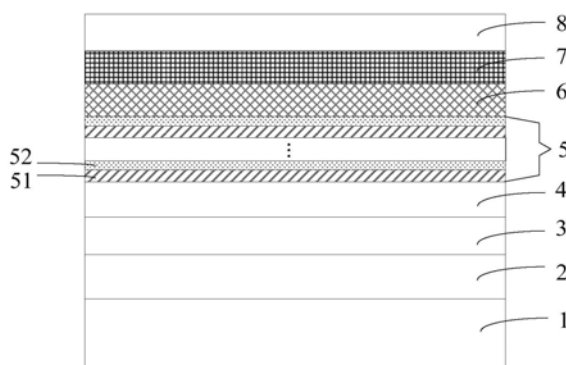
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

### (54)发明名称

一种白光发光二极管外延片及其制备方法

### (57)摘要

本发明公开了一种白光发光二极管外延片及其制备方法,属于半导体技术领域。包括衬底,以及依次层叠在衬底上的缓冲层、未掺杂的GaN层、N型层、有源层、第一MoS<sub>2</sub>、第二MoS<sub>2</sub>层和P型层,有源层包括交替生长的In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N阱层和GaN垒层,0.1≤x≤0.18,电子和空穴在有源层中复合发出蓝色可见光,第一MoS<sub>2</sub>层为本征MoS<sub>2</sub>层,电子和空穴在第一MoS<sub>2</sub>层中复合发出红色可见光,第二MoS<sub>2</sub>层为掺O的MoS<sub>2</sub>层,电子和空穴在第二MoS<sub>2</sub>层中复合发出绿色可见光,则LED最终可发出白光,无需使用荧光粉。



1. 一种白光发光二极管外延片,所述白光发光二极管外延片包括衬底,以及依次层叠在所述衬底上的缓冲层、未掺杂的GaN层、N型层、有源层和P型层,其特征在于,

所述有源层包括交替生长的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 阱层和GaN垒层, $0.1 \leq x \leq 0.18$ ,所述白光发光二极管外延片还包括设置在所述有源层和所述P型层之间的第一 $\text{MoS}_2$ 层和第二 $\text{MoS}_2$ 层,所述第一 $\text{MoS}_2$ 层为本征 $\text{MoS}_2$ 层,所述第二 $\text{MoS}_2$ 层为掺O的 $\text{MoS}_2$ 层。

2. 根据权利要求1所述的白光发光二极管外延片,其特征在于,所述第一 $\text{MoS}_2$ 层的厚度为0.65~1.95nm。

3. 根据权利要求1或2所述的白光发光二极管外延片,其特征在于,所述第二 $\text{MoS}_2$ 层的厚度为0.65~1.95nm。

4. 一种白光发光二极管外延片的制造方法,其特征在于,所述制造方法包括:

提供一衬底;

在所述衬底上依次生长缓冲层、未掺杂的GaN层、N型层和有源层,其中,所述有源层包括交替生长的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 阱层和GaN垒层, $0.1 \leq x \leq 0.18$ ;

在所述有源层上形成第一 $\text{MoS}_2$ 层,所述第一 $\text{MoS}_2$ 层为本征 $\text{MoS}_2$ 层;

在所述第一 $\text{MoS}_2$ 层上生长第二 $\text{MoS}_2$ 层,所述第二 $\text{MoS}_2$ 层为掺O的 $\text{MoS}_2$ 层;

在所述第二 $\text{MoS}_2$ 层上生长P型层。

5. 根据权利要求4所述的制造方法,其特征在于,所述在所述有源层上形成第一 $\text{MoS}_2$ 层,包括:

采用机械剥离的方法从 $\text{MoS}_2$ 片上剥离出 $\text{MoS}_2$ 层;

将所述 $\text{MoS}_2$ 层转移到所述有源层上形成所述第一 $\text{MoS}_2$ 层。

6. 根据权利要求5所述的制造方法,其特征在于,所述采用机械剥离的方法从 $\text{MoS}_2$ 片上剥离出 $\text{MoS}_2$ 层,将所述 $\text{MoS}_2$ 层转移到所述有源层上形成所述第一 $\text{MoS}_2$ 层,包括:

将所述 $\text{MoS}_2$ 层剥离到聚二甲基硅氧烷基板上;

将所述聚二甲基硅氧烷基板上的所述 $\text{MoS}_2$ 层转移到所述有源层上。

7. 根据权利要求4或5所述的制造方法,其特征在于,所述在所述第一 $\text{MoS}_2$ 层上生长第二 $\text{MoS}_2$ 层,包括:

以 $\text{MoO}_3$ 和硫粉为原料,采用化学气相沉积法在所述第一 $\text{MoS}_2$ 层上生长第二 $\text{MoS}_2$ 层。

8. 根据权利要求7所述的制造方法,其特征在于,所述采用化学气相沉积法在所述第一 $\text{MoS}_2$ 层上生长第二 $\text{MoS}_2$ 层,包括:

在生长温度为500~700℃,生长压力为5~100mTorr的化学气相沉积腔室中,采用Ar为载气,在所述第一 $\text{MoS}_2$ 层上生长第二 $\text{MoS}_2$ 层。

9. 根据权利要求4或5所述的制造方法,其特征在于,所述第一 $\text{MoS}_2$ 层的厚度为0.65~1.95nm。

10. 根据权利要求4或5所述的制造方法,其特征在于,所述第二 $\text{MoS}_2$ 层的厚度为0.65~1.95nm。

## 一种白光发光二极管外延片及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及半导体技术领域,特别涉及一种白光发光二极管外延片及其制备方法。

### 背景技术

[0002] LED (Light Emitting Diode, 发光二极管) 是一种能发光的半导体电子元件。其核心部分是由P型半导体和N型半导体组成的晶片,在P型半导体和N型半导体之间有一个过渡层,称为PN结。在某些半导体材料的PN结中,注入的少数载流子与多数载流子复合时会把多余的能量以光的形式释放出来,从而把电能直接转换为光能。

[0003] 现有蓝光LED包括衬底和设置在衬底上的外延层,外延层包括依次层叠在衬底上的缓冲层、未掺杂的GaN层、N型层、有源层、电子阻挡层和P型层。当有电流通过时,N型层的电子和P型层的空穴进入有源层复合,发出我们需要的蓝色波段的可见光。对于蓝光LED,要使其最终发出白光,通常需要在蓝光LED进行封装时,加入黄色荧光粉,然后采用封装透镜封装,蓝光LED激发黄色荧光粉即可发出白色波段的可见光。

[0004] 在实现本发明的过程中,发明人发现现有技术至少存在以下问题:

[0005] 由于LED在封装时封装透镜采用的材料为环氧树脂材料,在光照以及温升的影响可能会导致环氧树脂明显变成黄色,继而变成褐色,封装透镜变成褐色会影响其反射性,并且使得发出的蓝光不足以激发黄色荧光粉,导致无法发出白光。

### 发明内容

[0006] 为了解决中蓝光LED发出的蓝光不足以激发黄色荧光粉,无法发出白光的问题,本发明实施例提供了一种白光发光二极管外延片及其制备方法。所述技术方案如下:

[0007] 一方面,本发明提供了一种白光发光二极管外延片,所述白光发光二极管外延片包括衬底,以及依次层叠在所述衬底上的缓冲层、未掺杂的GaN层、N型层、有源层和P型层,

[0008] 所述有源层包括交替生长的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 阱层和GaN垒层, $0.1 \leq x \leq 0.18$ ,所述白光发光二极管外延片还包括设置在所述有源层和所述P型层之间的第一 $\text{MoS}_2$ 层和第二 $\text{MoS}_2$ 层,所述第一 $\text{MoS}_2$ 层为本征 $\text{MoS}_2$ 层,所述第二 $\text{MoS}_2$ 层为掺O的 $\text{MoS}_2$ 层。

[0009] 进一步地,所述第一 $\text{MoS}_2$ 层的厚度为0.65~1.95nm。

[0010] 进一步地,所述第二 $\text{MoS}_2$ 层的厚度为0.65~1.95nm。

[0011] 另一方面,本发明提供了一种白光发光二极管外延片的制造方法,所述制造方法包括:

[0012] 提供一衬底;

[0013] 在所述衬底上依次生长缓冲层、未掺杂的GaN层、N型层和有源层,其中,所述有源层包括交替生长的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 阱层和GaN垒层, $0.1 \leq x \leq 0.18$ ;

[0014] 在所述有源层上形成第一 $\text{MoS}_2$ 层,所述第一 $\text{MoS}_2$ 层为本征 $\text{MoS}_2$ 层;

[0015] 在所述第一 $\text{MoS}_2$ 层上生长第二 $\text{MoS}_2$ 层,所述第二 $\text{MoS}_2$ 层为掺O的 $\text{MoS}_2$ 层;

- [0016] 在所述第二MoS<sub>2</sub>层上生长P型层。
- [0017] 进一步地,所述在所述有源层上形成第一MoS<sub>2</sub>层,包括:
- [0018] 采用机械剥离的方法从MoS<sub>2</sub>片上剥离出MoS<sub>2</sub>层;
- [0019] 将所述MoS<sub>2</sub>层转移到所述有源层上形成所述第一MoS<sub>2</sub>层。
- [0020] 进一步地,所述采用机械剥离的方法从MoS<sub>2</sub>片上剥离出MoS<sub>2</sub>层,将所述MoS<sub>2</sub>层转移到所述有源层上形成所述第一MoS<sub>2</sub>层,包括:
- [0021] 将所述MoS<sub>2</sub>层剥离到聚二甲基硅氧烷基板上;
- [0022] 将所述聚二甲基硅氧烷基板上的所述MoS<sub>2</sub>层转移到所述有源层上。
- [0023] 进一步地,所述在所述第一MoS<sub>2</sub>层上生长第二MoS<sub>2</sub>层,包括:
- [0024] 以MoO<sub>3</sub>和硫粉为原料,采用化学气相沉积法在所述第一MoS<sub>2</sub>层上生长第二MoS<sub>2</sub>层。
- [0025] 进一步地,所述采用化学气相沉积法在所述第一MoS<sub>2</sub>层上生长第二MoS<sub>2</sub>层,包括:
- [0026] 在生长温度为500~700℃,生长压力为5~100mTorr的化学气相沉积腔室中,采用Ar为载气,在所述第一MoS<sub>2</sub>层上生长第二MoS<sub>2</sub>层。
- [0027] 进一步地,所述第一MoS<sub>2</sub>层的厚度为0.65~1.95nm。
- [0028] 进一步地,所述第二MoS<sub>2</sub>层的厚度为0.65~1.95nm。
- [0029] 本发明实施例提供的技术方案带来的有益效果是:
- [0030] 由于有源层的In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N阱层中, $0.1 \leq x \leq 0.18$ ,则有源层发出蓝色波段的可见光,通过在有源层和P型层之间设置第一MoS<sub>2</sub>层和第二MoS<sub>2</sub>层,第一MoS<sub>2</sub>层为本征MoS<sub>2</sub>层,本征MoS<sub>2</sub>层的能级较低,可发出的能量E在1.5eV左右,相应地,电子和空穴在第一MoS<sub>2</sub>层复合可发出红色波段的可见光,第二MoS<sub>2</sub>层为掺O的MoS<sub>2</sub>层,由于第二MoS<sub>2</sub>层的能级较高,可发出的能量E在2eV左右,相应地,电子和空穴在第二MoS<sub>2</sub>层复合可发出绿色波段的可见光。则发出蓝色波段的可见光的有源层与发出红色波段的可见光的第一MoS<sub>2</sub>层以及发出绿色波段的可见光的第二MoS<sub>2</sub>层相配合,最终可使得LED发出白光,在封装过程中无需使用荧光粉,避免了LED发出的光不足以激发荧光粉发出白光的情况发生。同时由于第二MoS<sub>2</sub>层的能级高于第一MoS<sub>2</sub>层,因此第二MoS<sub>2</sub>层可充当电子阻挡层阻挡电子,使得电子和空穴能够在有源层、第一MoS<sub>2</sub>层和第二MoS<sub>2</sub>层复合发光,提高了LED的发光效率。

## 附图说明

- [0031] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。
- [0032] 图1是本发明实施例提供的一种白光发光二极管外延片的结构示意图;
- [0033] 图2是本发明实施例提供的一种白光发光二极管外延片的制造方法的方法流程图。

## 具体实施方式

- [0034] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本发明实施方式作进一步地详细描述。

[0035] 本发明实施例提供了一种白光发光二极管外延片,图1是本发明实施例提供的一种白光发光二极管外延片的结构示意图,如图1所示,白光发光二极管外延片包括衬底1,以及依次层叠在衬底1上的缓冲层2、未掺杂的GaN层3、N型层4、有源层5、第一MoS<sub>2</sub>层6、第二MoS<sub>2</sub>层7和P型层8。

[0036] 其中,有源层5包括交替生长的In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N阱层51和GaN垒层52, $0.1 \leq x \leq 0.18$ ,第一MoS<sub>2</sub>层6为本征MoS<sub>2</sub>层,第二MoS<sub>2</sub>层7为掺0的MoS<sub>2</sub>层。

[0037] 由于有源层的In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N阱层中, $0.1 \leq x \leq 0.18$ ,则有源层发出蓝色波段的可见光,通过在有源层和P型层之间设置第一MoS<sub>2</sub>层和第二MoS<sub>2</sub>层,第一MoS<sub>2</sub>层为本征MoS<sub>2</sub>层,本征MoS<sub>2</sub>层的能级较低,可发出的能量E在1.5eV左右,相应地,电子和空穴在第一MoS<sub>2</sub>层复合可发出红色波段的可见光,第二MoS<sub>2</sub>层为掺0的MoS<sub>2</sub>层,由于第二MoS<sub>2</sub>层的能级较高,可发出的能量E在2eV左右,相应地,电子和空穴在第二MoS<sub>2</sub>层复合可发出绿色波段的可见光。则发出蓝色波段的可见光的有源层与发出红色波段的可见光的第一MoS<sub>2</sub>层以及发出绿色波段的可见光的第二MoS<sub>2</sub>层相配合,最终可使得LED发出白光,在封装过程中无需使用荧光粉,避免了LED发出的光不足以激发荧光粉发出白光的情况发生。同时由于第二MoS<sub>2</sub>层的能级高于第一MoS<sub>2</sub>层,因此第二MoS<sub>2</sub>层可充当电子阻挡层阻挡电子,使得电子和空穴能够在有源层、第一MoS<sub>2</sub>层和第二MoS<sub>2</sub>层复合发光,提高了LED的发光效率。

[0038] 在本发明实施例中,第一MoS<sub>2</sub>层6发出的能量E=1.5eV,第二MoS<sub>2</sub>层7发出的能量E=2eV,根据公式:波长=1240/E,即可计算得到第一MoS<sub>2</sub>层6的波长为682.6nm,第二MoS<sub>2</sub>层7的波长为512nm。因此,第一MoS<sub>2</sub>层6可发出红色的可见光,而第二MoS<sub>2</sub>层7可发出绿色的可见光。

[0039] 进一步地,第一MoS<sub>2</sub>层6的厚度为0.65~1.95nm。若第一MoS<sub>2</sub>层6的厚度过薄,则无法发出红色的可见光,若第一MoS<sub>2</sub>层6的厚度过厚,会吸光,降低LED的发光效率。

[0040] 在本实施例中,第一MoS<sub>2</sub>层6可采用机械剥离的方法从MoS<sub>2</sub>片上剥离得到。

[0041] 优选地,第一MoS<sub>2</sub>层6的厚度为0.65nm。此时电子和空穴在第一MoS<sub>2</sub>层6中的复合发光效率最好。

[0042] 进一步地,第二MoS<sub>2</sub>层7的厚度为0.65~1.95nm。若第二MoS<sub>2</sub>层7的厚度过薄,则无法发出绿色的可见光,同时起不到阻挡电子的作用,若第二MoS<sub>2</sub>层7的厚度过厚,则会阻挡空穴,同时还会吸光,影响发光效率。

[0043] 优选地,第二MoS<sub>2</sub>层7的厚度为0.65nm。此时电子和空穴在第二MoS<sub>2</sub>层7中的复合发光效率最好。

[0044] 在本实施例中,第二MoS<sub>2</sub>层7在生长温度为500~700℃,生长压力为5~100mTorr的化学气相沉积腔室中,以MoO<sub>3</sub>和硫粉为原料,Ar为载气生长而成。

[0045] 可选地,衬底1可以为(0001)晶向的蓝宝石衬底。

[0046] 可选地,缓冲层2可以为GaN层,厚度可以为15~35nm。

[0047] 可选地,未掺杂的GaN层3的厚度可以为1~5μm。

[0048] 可选地,N型层4可以为掺Si的GaN层,其中Si的掺杂浓度范围为 $10^{18} \text{cm}^{-3}$ ~ $10^{19} \text{cm}^{-3}$ ;N型层4的厚度可以为1~5μm。

[0049] 可选地,有源层5可以由5~11个周期的In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N阱层51和GaN垒层52超晶格结构组成,其中,每层In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N阱层51的厚度可以为2~3nm,每层GaN垒层52的厚度可以为9~

20nm。

[0050] 可选地,P型层8可以为掺Mg的GaN层,P型层8的厚度可以为5~300nm。

[0051] 实施例二

[0052] 本发明实施例提供了一种白光发光二极管外延片的制造方法,适用于实施例一提供的白光发光二极管外延片,图2是本发明实施例提供的一种白光发光二极管外延片的制造方法的方法流程图,如图2所示,该制造方法包括:

[0053] 步骤201、提供一衬底。

[0054] 可选地,衬底为(0001)晶向的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 蓝宝石衬底。

[0055] 具体地,该步骤201包括:

[0056] 在氢气气氛下,高温处理衬底8min。其中,反应室温度为1000~1200℃,反应室压力控制在200~500torr。

[0057] 步骤202、在衬底上生长缓冲层。

[0058] 具体地,缓冲层为GaN层,厚度为15~35nm。反应室温度为400~600℃,反应室压力控制在400~600torr。

[0059] 进一步地,步骤202还包括:

[0060] 反应室压力不变,温度升高至1000℃~1200℃,对缓冲层进行原位退火处理5~10min。

[0061] 步骤203、在缓冲层上生长未掺杂的GaN层。

[0062] 在本实施例中,未掺杂的GaN层厚度为1~5 $\mu\text{m}$ 。生长未掺杂的GaN层时,反应室温度为1000~1100℃,反应室压力控制在100~500torr。

[0063] 步骤204、在未掺杂的GaN层上生长N型层。

[0064] 在本实施例中,N型层为掺Si的GaN层,Si掺杂浓度在 $10^{18}\text{cm}^{-3}$ ~ $10^{19}\text{cm}^{-3}$ 之间,厚度为1~5 $\mu\text{m}$ 。生长N型层时,反应室温度为1000~1200℃,反应室压力控制在100~500torr。

[0065] 步骤205、在N型层上生长有源层。

[0066] 有源层可以包括5~11个周期的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 阱层和GaN垒层超晶格结构, $0.1 \leq x \leq 0.18$ 。其中,每层 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 阱层的厚度为2~3nm,每层GaN垒层的厚度为9~20nm。

[0067] 具体地,生长有源层时,反应室压力控制在100~500torr。生长 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 阱层时,反应室温度为720~829℃。生长GaN垒层时,反应室温度为850~952℃。

[0068] 需要说明的是,在本实施例中,有源层发出蓝色的可见光。

[0069] 步骤206、在有源层上形成第一 $\text{MoS}_2$ 层。

[0070] 具体地,第一 $\text{MoS}_2$ 层为本征 $\text{MoS}_2$ 层,厚度为0.65~1.95nm。若第一 $\text{MoS}_2$ 层的厚度过薄,则无法发出红色的可见光,若第一 $\text{MoS}_2$ 层的厚度过厚,会吸光,降低LED的发光效率。

[0071] 在本实施例中,可以采用机械剥离的方法从 $\text{MoS}_2$ 片上剥离出 $\text{MoS}_2$ 层,然后将该 $\text{MoS}_2$ 层转移到有源层上形成第一 $\text{MoS}_2$ 层。

[0072] 具体地,可以将从 $\text{MoS}_2$ 片上剥离出的 $\text{MoS}_2$ 层放置到由PDMS(polydimethylsiloxane,聚二甲基硅氧烷)材料制成的基板上,然后将该聚二甲基硅氧烷基板上的 $\text{MoS}_2$ 层转移到有源层上,形成第一 $\text{MoS}_2$ 层。

[0073] 在本实施例中,第一 $\text{MoS}_2$ 层的厚度为0.65nm。

[0074] 需要说明的是,电子和空穴在第一 $\text{MoS}_2$ 层中复合发光,发出的是红色波段的可见

光。

[0075] 步骤207、在第一MoS<sub>2</sub>层上生长第二MoS<sub>2</sub>层。

[0076] 具体地,第二MoS<sub>2</sub>层为掺O的MoS<sub>2</sub>层,厚度为0.65~1.95nm。若第二MoS<sub>2</sub>层的厚度过薄,则无法发出绿色的可见光,同时起不到阻挡电子的作用,若第二MoS<sub>2</sub>层的厚度过厚,则会阻挡空穴,同时还会吸光,影响发光效率。

[0077] 具体地,步骤207包括:

[0078] 以MoO<sub>3</sub>和硫粉为原料,采用化学气相沉积法在第一MoS<sub>2</sub>层上生长第二MoS<sub>2</sub>层。

[0079] 其中,采用化学气相沉积法在第一MoS<sub>2</sub>层上生长第二MoS<sub>2</sub>层,包括:

[0080] 在生长温度为500~700℃,生长压力为5~100mTorr的化学气相沉积腔室中,采用Ar为载气,在第一MoS<sub>2</sub>层上生长第二MoS<sub>2</sub>层。

[0081] 在本实施例中,第二MoS<sub>2</sub>层的厚度为0.65nm。

[0082] 需要说明的是,电子和空穴在第二MoS<sub>2</sub>层中复合发光,发出的是绿色波段的可见光。

[0083] 步骤208、在第二MoS<sub>2</sub>层上生长P型层。

[0084] 在本实施例中,P型层为掺Mg的GaN层,厚度为5~300nm。生长P型层时,反应室温度为850~1050℃,反应室压力控制在100~300torr。

[0085] 外延片生长结束后,将反应腔温度降低至650℃~850℃,在氮气气氛中将外延片退火处理5~15min,然后降至室温,外延生长结束。

[0086] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

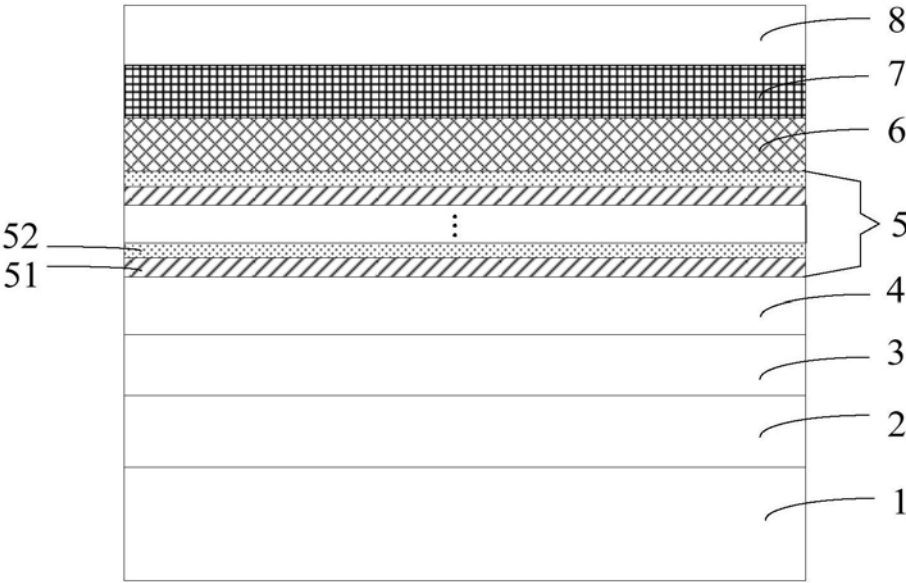


图1



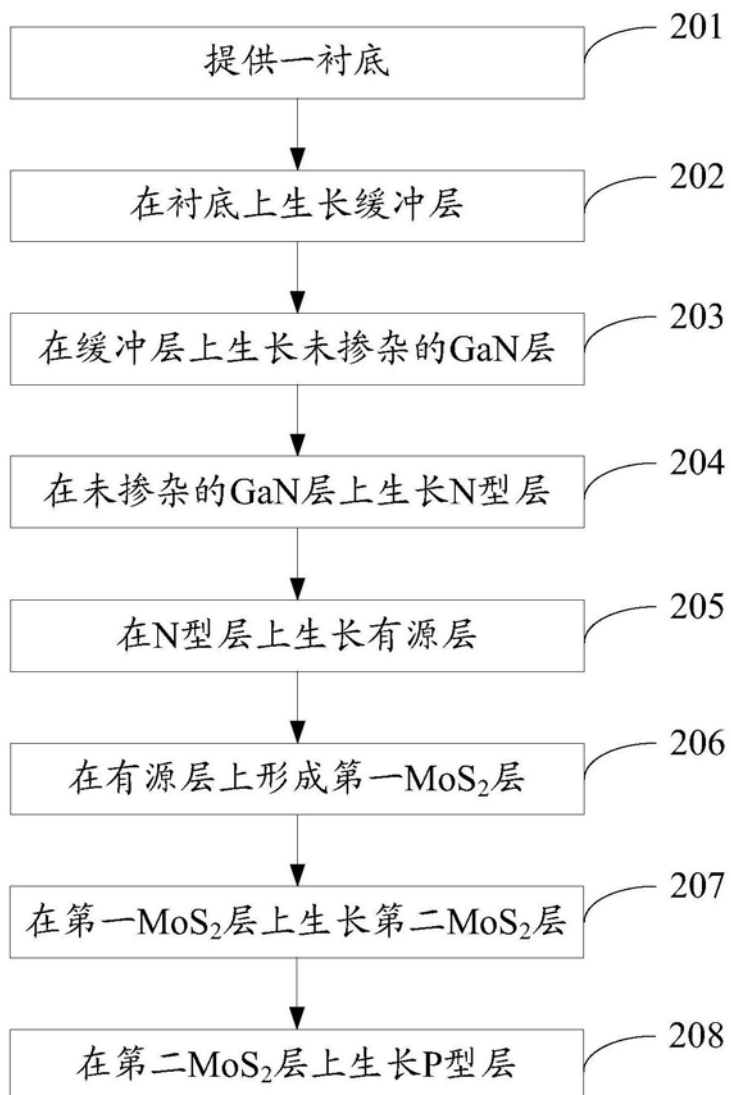


图2