



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104241465 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201410486688. 9

B82Y 40/00(2011. 01)

(22) 申请日 2014. 09. 22

(71) 申请人 山东浪潮华光光电子股份有限公司
地址 261061 山东省潍坊市高新区金马路 9 号

(72) 发明人 王成新 徐明升 逯瑶 曲爽
徐现刚

(74) 专利代理机构 济南日新专利代理事务所
37224

代理人 王书刚

(51) Int. Cl.

H01L 33/00(2010. 01)

H01L 33/22(2010. 01)

G30B 33/08(2006. 01)

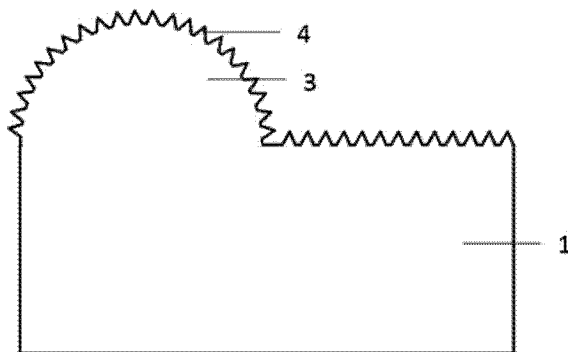
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种纳米粗化复合图形化的蓝宝石衬底及制备方法

(57) 摘要

一种纳米粗化复合图形化的蓝宝石衬底及其制备方法,该蓝宝石衬底上具有微米量级图形和纳米量级图形相结合的复合图形,在微米量级图形上设置纳米量级图形;制备方法:(1)在蓝宝石衬底上制备微米量级的图形;(2)在微米量级的图形上沉积一层二氧化硅薄膜;(3)在二氧化硅薄膜上再沉积一层的银薄膜;(4)使银薄膜团聚成银纳米颗粒;(5)将银纳米颗粒图形转移到二氧化硅薄膜上;(6)将银纳米颗粒腐蚀掉;(7)在蓝宝石微米图形上制备纳米量级图形;(8)腐蚀去除二氧化硅掩膜层;(9)清洗衬底。本发明在对微米尺寸的图形进行纳米粗化,可以更有效的改变光的传播方向,提高光逸出的几率,增加蓝宝石衬底 GaN 基 LED 的光提取效率和光输出功率。



1. 一种纳米粗化复合图形化的蓝宝石衬底,其特征是,该蓝宝石衬底上具有微米量级图形和纳米量级图形相结合的复合图形,在微米量级图形上设置纳米量级图形。

2. 根据权利要求1所述的纳米粗化复合图形化的蓝宝石衬底,其特征是,所述微米量级图形为微米量级的半球、圆台、圆锥、棱锥或棱台。

3. 根据权利要求1所述的纳米粗化复合图形化的蓝宝石衬底,其特征是,所述微米量级图形的高度为 $1\mu\text{m}$ – $10\mu\text{m}$,底面直径 $2\mu\text{m}$ – $20\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述的纳米粗化复合图形化的蓝宝石衬底,其特征是,所述纳米量级图形是棱锥、棱台、半球或其它任意不规则图形。

5. 根据权利要求1所述的纳米粗化复合图形化的蓝宝石衬底,其特征是,所述纳米量级图形的高度是 10nm – 500nm ,底面宽度是 1nm – 500nm 。

6. 一种权利要求1所述纳米粗化复合图形化的蓝宝石衬底的制备方法,其特征是,包括以下步骤:

(1) 在蓝宝石衬底上制备微米量级的图形;

(2) 在步骤(1)形成的微米量级的图形上沉积一层厚度 200nm – 1000nm 的二氧化硅薄膜;

(3) 在步骤(2)的二氧化硅薄膜上再沉积一层厚度 50nm – 500nm 的银薄膜;

(4) 将步骤(3)形成的衬底在空气或者氧气中退火,退火温度 300 – 900°C ,时间 30 秒– 1000 秒,使银薄膜团聚成银纳米颗粒,银纳米颗粒所形成的图形为银纳米颗粒图形;

(5) 将银纳米颗粒图形转移到二氧化硅薄膜上,在二氧化硅薄膜上形成纳米图形;

(6) 采用腐蚀液将银纳米颗粒腐蚀掉;

(7) 在蓝宝石微米图形上制备纳米量级图形;

(8) 采用腐蚀液去除二氧化硅掩膜层;

(9) 采用丙酮、乙醇和去离子水分别对步骤(8)所得衬底进行清洗,最终得到具有微米与纳米复合图形的蓝宝石衬底。

7. 根据权利要求6所述的纳米粗化复合图形化的蓝宝石衬底,其特征是,所述步骤(6)中的腐蚀液是氨水、双氧水和水的混合溶液,氨水与双氧水的体积比为 $1:3$ – $3:1$,氨水和双氧水的混合液与水的体积比为 $1:10$ – $1:0.2$ 。

8. 根据权利要求6所述的纳米粗化复合图形化的蓝宝石衬底,其特征是,所述步骤(8)中的腐蚀液是氢氟酸与水的混合溶液或者是氨水、双氧水和水的混合溶液,氢氟酸和水的体积比为 $2:9$ – $4:3$,氨水、双氧水和水的体积比为 $1:1:2$ 。

一种纳米粗化复合图形化的蓝宝石衬底及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于外延生长 GaN 晶体的纳米粗化复合图形化的蓝宝石衬底及其制备方法,属于半导体晶体制备技术领域。

背景技术

[0002] GaN 具有宽直接带隙、高电子饱和速度、高击穿电场和高热导率等特性,在光电子和微电子领域都有很大的应用潜力。GaN 和其它 III 组氮化物 (InN、AlN) 可以形成三元或者四元固溶体,其禁带宽度从 0.7eV 到 6.28eV,发光波长从红外到紫外可调,在蓝绿光和紫外波段光电子器件获得广泛应用。

[0003] 由于缺少大尺寸 GaN 衬底,目前 GaN 薄膜一般在蓝宝石、碳化硅以及硅等衬底上通过异质外延进行生长。蓝宝石由于价格便宜,透明度高,化学稳定性和热稳定性好,是目前商业化 GaN 基 LED 最常用的衬底。

[0004] GaN 薄膜与蓝宝石衬底的晶格失配度约 16%,因此蓝宝石衬底上外延生长的 GaN 薄膜具有较高的位错密度。另外 GaN 的折射率约 2.4,远大于空气的折射率,因此全反射效应会降低 LED 的光提取效率。

[0005] 在蓝宝石衬底上制备纳米或者微米量级的图形,可以使 GaN 发生横向外延,改善 GaN 薄膜的晶体质量。另外图形可以改变光线的传播方向,抑制全反射效应,提高 GaN 基 LED 的光提取效率。

[0006] 中国专利文献 CN102064088B 公开的《一种干法刻蚀与湿法腐蚀混合制备蓝宝石图形衬底的方法》,是通过二氧化硅或者氮化硅作掩膜,先利用 ICP 干法刻蚀二氧化硅或者氮化硅掩膜,形成规则的三角形和环形图形,然后采用采用硫酸和磷酸的混合溶液湿法腐蚀蓝宝石,制备出蓝宝石图形衬底。CN102184842B 公开的《一种湿法腐蚀与干法刻蚀相结合图形化蓝宝石的方法》,是在蓝宝石衬底上沉积一层二氧化硅膜;利用光刻技术在所述的二氧化硅膜上制备出带图形的光刻胶掩膜;将光刻图形刻蚀到二氧化硅膜上;以图形化的二氧化硅膜为掩膜,采用湿法腐蚀结合短时间干法刻蚀的方法,将图形刻蚀到蓝宝石衬底上;湿法腐蚀去掉二氧化硅膜,并将蓝宝石衬底清洗干净,完成图形化蓝宝石衬底的制备。

[0007] CN102881791A 公开的《一种蓝宝石 LED 图形衬底及其制备方法》,是预先在蓝宝石衬底上沉积 DBR,然后采用感应耦合等离子体 (ICP) 干法刻蚀技术制备图形,最后得到具有图形化 DBR 的蓝宝石衬底,实际上为在蓝宝石衬底上预先沉积 DBR 反射层的新型图形衬底。

[0008] CN102790150A 公开的《一种纳米碗状蓝宝石图形衬底的制作方法》,是在氯化铯纳米岛上沉积二氧化硅薄膜,之后通过超声法去除氯化铯纳米岛,二氧化硅成为刻蚀掩膜,采用 ICP 技术制备具有纳米碗状图形的蓝宝石衬底。

[0009] 上述文献中的图形化蓝宝石衬底都只是具有单一的微米量级的图形,其结构如图 1 所示,是在蓝宝石衬底 1 上制备出微米量级图形 2。GaN 基 LED 有源区发出的光经过微米尺寸的图形反射,能够改变传播方向,增加逸出几率,但是仍然有很大部分光因为全反射效应而限制在 GaN 薄膜和蓝宝石衬底内部,导致光输出功率偏低。

发明内容

[0010] 本发明针对现有图形化蓝宝石衬底存在的在用其制备的 GaN 基 LED (发光二极管) 的光提取效率较低的问题, 提供一种能够获得较高光提取效率 GaN 基 LED 的纳米粗化复合图形化的蓝宝石衬底, 同时提供一种该图形化蓝宝石衬底的制备方法。

[0011] 本发明的纳米粗化复合图形化的蓝宝石衬底, 其上具有微米量级图形和纳米量级图形相结合的复合图形, 在微米量级图形上设置纳米量级图形。

[0012] 所述微米量级图形为微米量级的半球、圆台、圆锥、棱锥或棱台。所述微米量级图形的高度为 $1\ \mu\text{m}$ – $10\ \mu\text{m}$, 底面直径 (棱锥和棱台的底面直径是其最长对角线) $2\ \mu\text{m}$ – $20\ \mu\text{m}$ 。

[0013] 所述纳米量级图形是棱锥、棱台、半球或其它任意不规则图形。所述纳米量级图形的高度是 10nm – 500nm , 底面宽度是 1nm – 500nm 。

[0014] 上述纳米粗化复合图形化的蓝宝石衬底的制备方法, 首先在蓝宝石衬底上制备微米量级图形, 然后再在微米量级图形上制备纳米量级图形; 具体包括以下步骤:

[0015] (1) 在蓝宝石衬底上制备微米量级的图形;

[0016] 该微米量级图形为微米量级的半球、圆台、圆锥、棱锥或棱台, 微米量级图形的高度为 $1\ \mu\text{m}$ – $10\ \mu\text{m}$, 底面直径 (棱锥和棱台的底面直径, 即其最长对角线) $2\ \mu\text{m}$ – $20\ \mu\text{m}$ 。

[0017] (2) 在步骤 (1) 形成的微米量级的图形上沉积一层厚度 200nm – 1000nm 的二氧化硅薄膜;

[0018] (3) 在步骤 (2) 的二氧化硅薄膜上再沉积一层厚度 50nm – 500nm 的银薄膜;

[0019] (4) 将步骤 (3) 形成的衬底在空气或者氧气中退火, 退火温度 300 – 900°C , 时间 30 秒– 1000 秒, 使银薄膜团聚成银纳米颗粒, 银纳米颗粒所形成的图形为银纳米颗粒图形;

[0020] 不同厚度的银薄膜, 配合控制退火温度和退火时间, 可以形成棱锥、棱台、半球或其它任意不规则的高度是 10nm – 500nm 以及底面宽度是 1nm – 500nm 的银纳米颗粒图形。

[0021] (5) 将银纳米颗粒图形转移到二氧化硅薄膜上, 在二氧化硅薄膜上形成纳米图形;

[0022] 通过现有常规 ICP 干法刻蚀或者湿法腐蚀的方法。ICP 干法刻蚀步骤: 将具有银纳米颗粒图形的蓝宝石衬底装入 ICP 刻蚀设备中, 设定 ICP 刻蚀设备工艺参数, 将光刻胶图形转移到蓝宝石衬底上。湿法腐蚀方法步骤, 用酸性溶液腐蚀具有银纳米颗粒图形的蓝宝石衬底, 将其图形转移到蓝宝石衬底上, 漂洗甩干。

[0023] (6) 采用腐蚀液将银纳米颗粒腐蚀掉;

[0024] 腐蚀液是氨水、双氧水和水的混合溶液, 氨水与双氧水的体积比为 $1:3$ – $3:1$, 氨水和双氧水的混合液与水的体积比为 $1:10$ – $1:0.2$;

[0025] (7) 在蓝宝石微米图形上制备纳米量级图形;

[0026] (8) 采用腐蚀液腐蚀去除二氧化硅掩膜层;

[0027] 腐蚀液是氢氟酸与水的混合溶液或者是氨水、双氧水和水的混合溶液, 氢氟酸和水的体积比为 $2:9$ – $4:3$, 氨水、双氧水和水的体积比为 $1:1:2$;

[0028] (9) 采用丙酮、乙醇和去离子水分别对步骤 (8) 所得衬底进行清洗, 最终得到具有微米与纳米复合图形的蓝宝石衬底。

[0029] 本发明在蓝宝石衬底上制备出微米量级图形和纳米量级图形的复合图形, 对微米

尺寸的图形进行纳米粗化,可以更有效的改变光的传播方向,提高光逸出的几率,增加蓝宝石衬底 GaN 基 LED 的光提取效率和光输出功率。

附图说明

[0030] 图 1 是常规图形化蓝宝石衬底的剖面示意图。

[0031] 图 2 是本发明的具有纳米粗化复合图形的蓝宝石衬底的剖面示意图。

[0032] 图 3 是本发明制备的蓝宝石衬底的局部放大剖面示意图。

[0033] 图中 :1、蓝宝石衬底 ;2、微米量级图形 ;3、复合图形 ;4、纳米量级图形。

具体实施方式

[0034] 如图 2 所示,本发明的纳米粗化复合图形化的蓝宝石衬底 1 上具有微米量级图形 2 和纳米量级图形相结合的复合图形,在微米量级图形 2 上设置纳米量级图形,形成具有纳米粗化的微米图形 3。本发明纳米粗化复合图形化的蓝宝石衬底的制备方法可按以下实施例所述进行。

[0035] 实施例 1

[0036] (1) 在蓝宝石衬底 1 上制备出微米量级图形 2。

[0037] 采用现有常规的 ICP 或者湿法腐蚀方法(在蓝宝石衬底上沉积一层二氧化硅掩膜;在掩膜层上涂上一层光刻胶,利用 ICP 设备刻蚀掩膜层,形成掩膜图形;用硫酸和磷酸混合溶液湿法腐蚀蓝宝石。)。微米量级图形可以是半球、棱锥或者棱台,图形的高度为 $1\mu\text{m}$,底面直径为 $2\mu\text{m}$ (棱锥和棱台的底面直径,即其最长对角线)。

[0038] (2) 清洗衬底,然后在微米量级图形 1 上沉积厚度 200nm 的二氧化硅薄膜。

[0039] (3) 清洗衬底,然后在二氧化硅薄膜上沉积厚度 50nm 的银薄膜,在空气中进行退火,温度 300 度,时间 1000 秒,使银薄膜团聚呈银纳米颗粒,银纳米颗粒所形成的图形为高度是 10nm、底面宽度 500nm 的不规则银纳米颗粒图形。

[0040] (4) 通过现有常规的 ICP 干法刻蚀图形转移方法将纳米颗粒图形转移到二氧化硅薄膜上,刻蚀气体为六氟化硫。

[0041] (5) 腐蚀去除银纳米颗粒,腐蚀液是氨水、双氧水和水的混合溶液,氨水与双氧水的体积比为 1:3,氨水和双氧水的混合液与水的体积比为 1:5;

[0042] (6) 采用现有常规的 ICP 干法刻蚀蓝宝石衬底,在微米图形上进行纳米粗化,得到纳米量级图形 4。

[0043] (7) 将步骤(6)所述的衬底放入氢氟酸和水的混合溶液(氢氟酸和水的体积比为 1:1)中腐蚀去除二氧化硅刻蚀掩膜,分别采用丙酮、乙醇和去离子水对所得衬底进行清洗,得到具有复合图形 3(微米量级图形 2 上具有纳米量级图形 4)的蓝宝石衬底,如图 2 和图 3 所示。

[0044] 实施例 2

[0045] (1) 与实施例 1 的步骤(1)相同。

[0046] (2) 清洗衬底,然后在微米量级图形 1 上沉积厚度 1000nm 的二氧化硅薄膜。

[0047] (3) 在步骤(2)的二氧化硅薄膜上再沉积一层厚度 500nm 的银薄膜;在氧气中退火,温度 900 度,时间 30s,使银薄膜团聚呈纳米颗粒,银纳米颗粒所形成的图形为高度为

30nm、底面宽度为 200nm 的不规则银纳米颗粒图形。

[0048] (4) 通过湿法腐蚀图形转移方法将纳米颗粒图形转移到二氧化硅薄膜上,具体是采用氢氟酸的水溶液(氢氟酸和水的体积比为 1:5)将纳米颗粒图形转移到二氧化硅薄膜上。

[0049] (5) 腐蚀去除银纳米颗粒,腐蚀液是氨水、双氧水和水的混合溶液,氨水与双氧水的体积比为 2:3,氨水和双氧水的混合液与水的体积比为 1:10。

[0050] (6) 采用硫酸和磷酸的混合溶液(硫酸和磷酸的体积比为 1:1)腐蚀蓝宝石衬底,在微米图形上进行纳米粗化,得到纳米量级图形 4。

[0051] (7) 与实施例 1 中步骤 (7) 不同的是氢氟酸和水的体积比为 4:9。

[0052] 实施例 3

[0053] (1) 与实施例 1 的步骤 (1) 相同。

[0054] (2) 在步骤 (1) 形成的微米量级的图形上沉积一层厚度 500nm 的二氧化硅薄膜;

[0055] (3) 在步骤 (2) 的二氧化硅薄膜上再沉积一层厚度 300nm 的银薄膜;在空气中进行退火,温度 700 度,时间 200s,使银薄膜团聚呈纳米颗粒,银纳米颗粒所形成的图形为高度为 155nm、底面宽度为 20nm 的不规则银纳米颗粒图形。

[0056] (4) 与实施例 (1) 中步骤 (4) 的过程相同。

[0057] (5) 腐蚀去除银纳米颗粒,腐蚀液是氨水、双氧水和水的混合溶液,氨水与双氧水的体积比为 3:1,氨水和双氧水的混合液与水的体积比为 1:0.2。

[0058] (6) 与实施例 (1) 中步骤 (6) 的过程相同。

[0059] (7) 将 (6) 所述的衬底放入氨水、双氧水和水的混合溶液中(氨水、双氧水和水的体积比为 1:1:2)腐蚀去除二氧化硅刻蚀掩膜,分别采用丙酮、乙醇和去离子水对所得衬底进行清洗,得到具有纳米粗化复合图形的蓝宝石衬底。

[0060] 实施例 4

[0061] (1) 与实施例 1 的步骤 (1) 相同。

[0062] (2) 在步骤 (1) 形成的微米量级的图形上沉积一层厚度 400nm 的二氧化硅薄膜;

[0063] (3) 在步骤 (2) 的二氧化硅薄膜上再沉积一层厚度 200nm 的银薄膜;在氧气中进行退火,温度 500 度,时间 500s,使银薄膜团聚呈纳米颗粒,银纳米颗粒所形成的图形为高度为 200nm、底面宽度为 1nm 的不规则银纳米颗粒图形。

[0064] (4) 与实施例 (2) 中步骤 (4) 的过程相同。

[0065] (5) 腐蚀去除银纳米颗粒,腐蚀液是氨水、双氧水和水的混合溶液,氨水与双氧水的体积比为 1:2,氨水和双氧水的混合液与水的体积比为 1:7。

[0066] (6) 与实施例 (1) 中步骤 (6) 的过程相同。

[0067] (7) 与实施例 1 中步骤 (7) 不同的是氢氟酸和水的体积比为 2:3。

[0068] 实施例 5

[0069] (1) 与实施例 1 的步骤 (1) 相同。

[0070] (2) 在步骤 (1) 形成的微米量级的图形上沉积一层厚度 800nm 的二氧化硅薄膜;

[0071] (3) 在步骤 (2) 的二氧化硅薄膜上再沉积一层厚度 400nm 的银薄膜;在空气中进行退火,温度 400 度,时间 700s,使银薄膜团聚呈纳米颗粒,银纳米颗粒所形成的图形为高度为 500nm、底面宽度为 70nm 的不规则银纳米颗粒图形。

[0072] (4) 与实施例 (1) 中步骤 (4) 的过程相同。

[0073] (5) 腐蚀去除银纳米颗粒, 腐蚀液是氨水、双氧水和水的混合溶液, 氨水与双氧水的体积比为 1:1, 氨水和双氧水的混合液与水的体积比为 1:1。

[0074] (6) 与实施例 2 中步骤 (6) 的过程相同。

[0075] (7) 与实施例 1 中步骤 (7) 不同的是氢氟酸和水的体积比为 4:3。

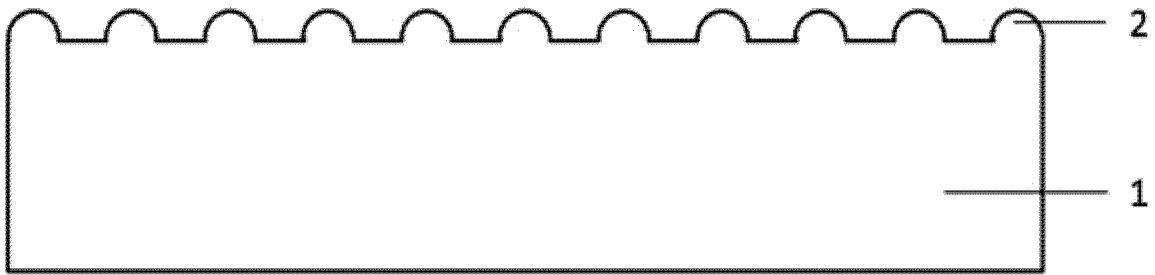


图 1

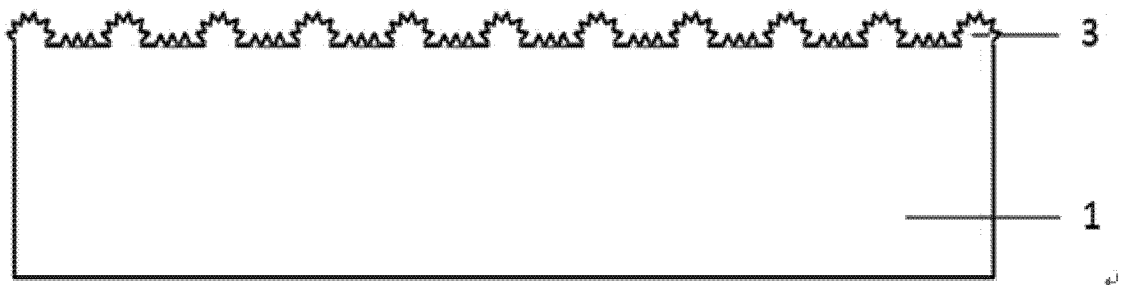


图 2

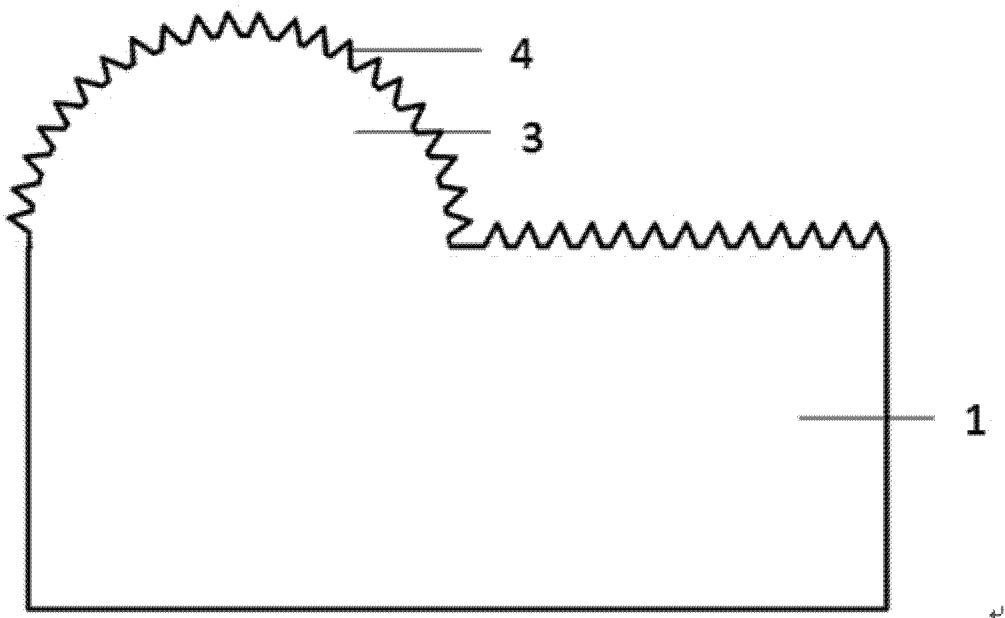


图 3