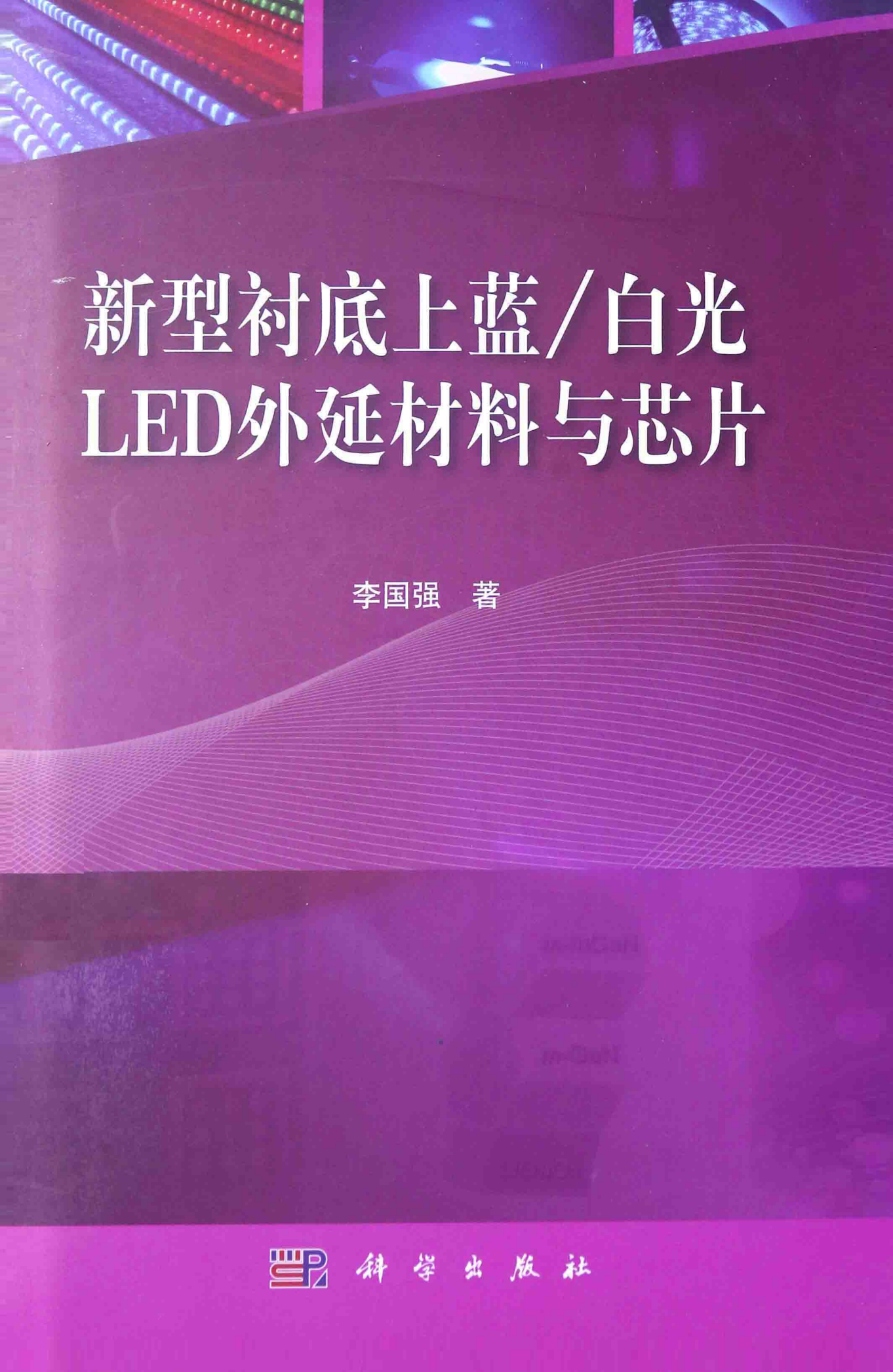


The background of the book cover is a deep purple. At the top, there are three rectangular insets: the left one shows a close-up of a circuit board with red and blue components; the middle one shows a bright blue light source; the right one shows a close-up of a blue LED chip. Below these, a large, wavy, light purple graphic element spans the width of the cover. The title is written in large, white, sans-serif characters.

新型衬底上蓝/白光 LED外延材料与芯片

李国强 著



科学出版社

新型衬底上蓝/白光 LED 外延材料与芯片

李国强 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书系统而完整地介绍了新型衬底材料上高效率 LED 材料与器件的研究进展,着重介绍了图形衬底、Si 衬底、金属衬底、新型氧化物衬底、自支撑 GaN 衬底和非极性衬底这六种新型衬底上的 LED 外延制备方法,论述了上述新型衬底上 LED 所具有的优势与面临的难题,阐述了相关的科学与技术问题,并对新型衬底上的 LED 外延材料与芯片的发展趋势进行了展望。

本书涵盖的内容广泛、资料翔实、图文并茂,具有较强的系统性、实用性、指导性和前瞻性,可用作高等学校半导体、光电子、材料科学与工程等学科专业的教辅用书,也可供半导体材料、光电器件等领域的科技工作者,特别是 LED 外延及芯片制作产业的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

新型衬底上蓝/白光 LED 外延材料与芯片/李国强著. —北京:科学出版社,2014

ISBN 978-7-03-038714-1

I. ①新… II. ①李… III. ①衬底材料-发光二极管-发光材料
IV. ①TN383 ②TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 031406 号

责任编辑:陈 婕 高 薇 / 责任校对:胡小洁

责任印制:肖 兴 / 封面设计:蓝正设计

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市文林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 6 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2014 年 6 月第一次印刷 印张:16 3/4 彩插:4

字数:335 000

定价:78.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

发光二极管(LED)具有高效、节能、安全、环保、寿命长、色彩丰富、耐振动、可控性强、易维护等特点,为光源的半导体照明技术引领了第三代照明革命。

目前,商用 GaN 基 LED 外延使用的衬底几乎都是异质衬底。大量研究表明,LED 外延材料的质量与器件的性能会受到衬底与外延层的晶格匹配度、热匹配度及衬底的热导率和电导率的影响。蓝白光 LED 的传统衬底蓝宝石,与 GaN 之间有着高达 13.3%的晶格失配和-25.5%的热失配,成为阻碍 LED 器件性能进一步提高的主要障碍。为了解决蓝宝石衬底的这些难题,李国强教授系统研究了多种 LED 的新型衬底材料,包括图形化蓝宝石衬底、Si 衬底、金属衬底、新型氧化物衬底、自支撑 GaN 衬底和非极性衬底等,使得许多新的外延技术和器件结构不断出现。随着这些新型衬底 LED 研究的逐步深入,目前蓝宝石基 LED 中的一系列难题将有望得到解决,同时 LED 的性能会得到更大提升,而且制造成本会显著下降。新型衬底的研究发展对于我国 LED 产业的发展具有极其重要的战略意义。目前,国内在传统蓝宝石衬底上的 LED 技术水平尚落后于国际先进水平。新型衬底上 LED 外延材料和芯片技术的研究对于我国半导体照明产业发展赶上国际先进水平具有十分重要的意义。

李国强教授在国外有过多年科研工作经历,先后在东京大学和牛津大学做过研究工作,对不同新型衬底材料上 LED 的外延生长及缺陷控制做过深入研究;回国后,在华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室工作,他结合国内外发展优势,带领研究小组继续开展新型衬底上的 LED 外延材料与芯片的研究工作;针对不同新型衬底材料的性质特点,通过选择并优化外延生长工艺,控制氮化物薄膜与这些新型衬底材料之间的界面反应,从而深入研究了氮化物 LED 外延在新型衬底上的微观缺陷形成、可控合成与生长模式之间的内在规律,并实现了高质量氮化物薄膜在不同新型衬底上的外延生长;同时在多种不同新型衬底上制备出了蓝/白光 LED 原型器件。迄今,李国强教授已主持了多项国家及省部级相关科研项目,在国际知名学术期刊上发表了一系列研究论文,申请了相当数量的专利,在该书所论述主题上取得了显著成绩。

该书是李国强教授多年研究工作的总结,阐述了 GaN 基 LED 不同衬底的特点,对目前国内外各种衬底上的 LED 外延与芯片的理论基础、相关核心技术及发展态势进行了深入的分析讨论,并与他所从事的相关研究成果有机结合。该书内容丰富、层次清晰、理论联系实际、深入浅出,兼具先进性和实用性。

相信该书的出版将为从事 LED 科学研究和工程实践的相关人员提供有益的帮助。衷心祝愿 LED 的科学研究和事业发展日益兴盛!



中国工程院院士

2013 年 12 月

前 言

照明,是人类日常生活的重要组成部分。回溯历史,照明科学技术的发展推动了人类社会的进步,并随着时间推移而影响越发深远。

时间进入 21 世纪的第二个十年,与人类社会的整体发展趋势一致,照明科技正朝着低碳化、经济化方向发展。作为照明领域的新生力,半导体发光二极管(LED)所代表的固态照明技术因其高效、节能、环保、长寿命,已成为照明领域的绝对主力,同时也是我国低碳经济发展的重要方向。处于 LED 技术核心、也是 LED 产业链上游的外延生长技术及芯片制造技术,也顺理成章地成为半导体材料科学及物理科学研究的热点。

目前,商用 LED 绝大部分是基于蓝宝石衬底上外延生长的(In)GaN 材料体系构建而成。这主要是由于蓝宝石在 LED 外延的高温生长条件下物理化学性质稳定、机械强度好,同时其生产工艺成熟、易于加工。然而,蓝宝石与(In)GaN 外延材料具有较大的晶格失配度,且导热性差、绝缘,不适合制造大功率高效 LED。为解决蓝宝石衬底上 LED 外延材料与芯片所面临的问题,与广大 LED 从业人员一样,一直以来,作者努力寻找替代传统蓝宝石的 LED 新型衬底材料,并尝试在多种不同新型衬底上制作 LED 外延材料与芯片,力求改善 LED 外延材料的质量,提高 LED 芯片的内外量子效率,希望通过 LED 技术的创新性发展,推动我国 LED 产业的高速前进。

目前科研工作者已经提出并实践过的 LED 新型衬底包括图形衬底、Si 衬底、金属衬底、新型氧化物衬底、自支撑 GaN 衬底、非极性衬底等。作者基于前期多年的研究经历,通过本书系统而完整地介绍了在这些新型衬底材料上的 LED 外延生长和芯片制造方面的科学与技术问题,以及目前国内外在新型衬底上的 LED 外延材料与芯片的发展状况。

全书共 8 章。其中,第 1 章介绍基于传统蓝宝石衬底上的 LED 外延材料与芯片的技术原理及目前的发展状况,并着重分析蓝宝石基 LED 面临的问题及局限。第 2 章全面解释 LED 新型衬底的含义及其主要种类。第 3 章~第 8 章依次介绍图形衬底、Si 衬底、金属单晶衬底、新型氧化物衬底、自支撑 GaN 衬底和非极性衬底这 6 种新型衬底的制备方法,以及这些新型衬底 LED 相对于蓝宝石 LED 的优势与不足;详细对比在这些新型衬底上进行 LED 外延材料生长与芯片制作与在传统蓝宝石衬底上的差异,以及面临的科学问题和因此而采用的科学手段和方法,并对各种新型衬底上的 LED 外延材料与芯片的发展趋势进行展望。

在本书的撰写过程中,作者所在课题组的其他成员,如高芳亮、周仕忠、王文樑、管云芳、林志霆、王海燕和林云昊等人为全书的资料收集及校对整理工作付出了辛苦的劳动,在此,对他们表示衷心的感谢。同时,感谢中国科学院王占国院士及中国工程院赵连城院士、周廉院士的支持与鼓励;感谢国家自然科学基金、广东省重大科技专项、广东省战略性新兴产业 LED 专项等项目对本书研究工作的支持。

本书可供半导体材料、光电器件等领域的科技工作者和高等院校师生参考,也可供 LED 从业人员,特别是 LED 外延及芯片制作产业的技术人员进行参考,还可用作材料科学与工程、物理学、化学等学科相关专业的教材。

知识的海洋浩瀚无垠,由于作者掌握的知识及水平有限,书中若存在疏漏和不当之处,敬请读者批评指正。

目 录

序

前言

第 1 章 传统蓝宝石衬底上蓝/白光 LED 外延材料及芯片	1
1.1 LED 的发展态势	1
1.1.1 LED 的优势	1
1.1.2 LED 的应用领域及发展	1
1.2 LED 的发展史	3
1.3 选用蓝宝石作为 LED 衬底的原因	4
1.4 蓝宝石的基本性质	5
1.4.1 蓝宝石的晶体结构	5
1.4.2 蓝宝石的物理性质	7
1.5 蓝宝石衬底上 LED 的器件结构	9
1.5.1 缓冲层	9
1.5.2 GaN 的掺杂	11
1.5.3 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多量子阱	12
1.5.4 电子屏蔽层	14
1.6 白光 LED 制程	15
1.6.1 多芯片组合型白光 LED	15
1.6.2 光转换型白光 LED	16
1.7 世界上主要的蓝宝石 LED 供应商	17
1.7.1 日亚化工	17
1.7.2 丰田合成	17
1.7.3 飞利浦照明	18
1.7.4 首尔半导体	18
1.7.5 其他	18
1.8 蓝宝石 LED 面临的问题与局限	18
1.8.1 晶体缺陷影响器件性能	19
1.8.2 导热性差导致热失效	20
1.8.3 极化影响发光效率	21
1.8.4 光提取率低	22

1.8.5 横向电流结构局限大	24
1.8.6 知识产权受限	24
1.9 传统蓝宝石衬底上 LED 外延材料及芯片的小结与展望	25
参考文献	26
第 2 章 新型衬底	29
2.1 概述	29
2.2 新型衬底的主要种类	33
2.2.1 图形化蓝宝石衬底	33
2.2.2 Si 衬底	35
2.2.3 金属衬底	36
2.2.4 新型氧化物衬底	37
2.2.5 自支撑衬底	41
2.2.6 非极性衬底	42
2.3 小结	44
参考文献	45
第 3 章 图形化蓝宝石衬底上蓝/白光 LED 外延材料及芯片	50
3.1 图形化蓝宝石衬底	50
3.2 PSS 的应用价值	51
3.2.1 传统蓝宝石衬底的不足	51
3.2.2 PSS 的优势	52
3.3 PSS 的制作	54
3.3.1 PSS 的制作工序	54
3.3.2 刻蚀方法	56
3.3.3 纳米压印刻蚀技术	59
3.4 PSS 供应商现状	61
3.5 PSS 的发展趋势	62
3.5.1 图案形状从简单向优化发展	62
3.5.2 PSS 与其他技术的结合	73
3.6 PSS 的图案设计	77
3.6.1 基于实验的图案设计	77
3.6.2 基于模拟的图案设计	80
3.7 PSS 的外延层生长及芯片性能	85
3.7.1 PSS 的外延层生长	85
3.7.2 PSS-LED 的材料及芯片性能	88
3.8 PSS 蓝宝石衬底上 GaN 基 LED 的小结与展望	93

3.8.1	PSS与激光剥离技术结合	94
3.8.2	PSS在大尺寸芯片上的应用	94
3.8.3	小结与展望	95
	参考文献	96
第4章	Si衬底上蓝/白光LED外延材料及芯片	103
4.1	Si衬底的定义	103
4.2	Si衬底材料的制备工艺	104
4.3	Si衬底供应商	106
4.4	Si衬底上LED外延材料发展的意义	106
4.5	Si衬底上LED外延材料与芯片的制备工艺	108
4.5.1	缓冲层技术	114
4.5.2	激光剥离技术	117
4.5.3	图形衬底技术	118
4.5.4	镜面结构	124
4.6	Si衬底LED外延材料及芯片的小结与展望	126
	参考文献	127
第5章	金属单晶衬底上蓝/白光LED外延材料及芯片	131
5.1	金属单晶衬底的定义及概述	131
5.2	金属单晶衬底上LED外延材料及芯片制备的意义	132
5.3	金属单晶衬底材料的制备工艺	132
5.3.1	金属单晶的生长工艺	133
5.3.2	金属单晶衬底的加工工艺	135
5.4	金属衬底上LED外延材料生长及芯片制备的工艺	137
5.4.1	激光剥离技术和PLD技术的介绍	137
5.4.2	激光剥离技术制备金属单晶衬底上的LED芯片	139
5.4.3	直接在金属单晶衬底上外延生长Ⅲ族氮化物薄膜	141
5.5	金属衬底上LED外延材料及芯片的小结与展望	158
	参考文献	159
第6章	新型氧化物衬底上蓝/白光LED外延材料及芯片	163
6.1	新型氧化物衬底定义及种类	163
6.1.1	新型氧化物衬底定义	163
6.1.2	新型氧化物衬底种类	164
6.2	新型氧化物衬底材料的制备工艺	167
6.2.1	新型氧化物单晶制备技术	167
6.2.2	新型氧化物单晶衬底的制备	173

6.3	新型氧化物衬底上外延生长氮化物薄膜的主要方法与工艺	174
6.3.1	缓冲层技术	175
6.3.2	衬底表面处理技术	179
6.3.3	气氛的调整	183
6.3.4	PLD 技术	184
6.3.5	其他	186
6.4	新型氧化物衬底 LED 芯片及器件	186
6.4.1	LiGaO ₂ 基 LED 芯片	186
6.4.2	MgAl ₂ O ₄ 基 LED 芯片	187
6.4.3	LiAlO ₂ 基 LED 芯片	187
6.4.4	LSAT 基 LED 芯片	188
6.5	新型氧化物衬底 LED 外延材料及芯片的小结与展望	191
	参考文献	192
第 7 章	自支撑 GaN 衬底上蓝/白光 LED 外延材料及芯片	195
7.1	自支撑 GaN 衬底的定义	195
7.2	发展自支撑 GaN 衬底上 LED 外延材料与芯片的意义	196
7.3	自支撑 GaN 衬底的制备	198
7.3.1	GaN 单晶厚膜的制备	198
7.3.2	自支撑 GaN 衬底的进一步加工	202
7.4	自支撑 GaN 衬底的供应	205
7.5	自支撑 GaN 衬底上 LED 外延材料生长及芯片制备的工艺	205
7.5.1	自支撑 GaN 衬底用于大功率 LED 垂直结构的外延生长	206
7.5.2	自支撑 GaN 作为半极性或非极性 LED 衬底材料	210
7.6	国内外主要研究团队	213
7.7	自支撑 GaN 衬底上外延材料及芯片的小结与展望	213
	参考文献	214
第 8 章	非极性衬底上蓝/白光 LED 外延材料及芯片	216
8.1	非极性 LED 的兴起	216
8.1.1	极性 LED 的局限及其解决方法	216
8.1.2	非极性 LED 的定义及其优势	219
8.2	非极性 LED 外延材料及芯片	221
8.2.1	非极性 LED 外延材料的发展现状	221
8.2.2	蓝宝石	223
8.2.3	γ -LiAlO ₂ 衬底	226
8.2.4	β -LiGaO ₂ 衬底	228

8.2.5 SiC 衬底及其优势	231
8.2.6 Si 衬底	235
8.2.7 自支撑非极性 GaN	236
8.2.8 其他衬底	247
8.3 非极性衬底上 LED 外延材料及芯片的小结与展望	248
参考文献	248

第 1 章 传统蓝宝石衬底上蓝/白光 LED 外延材料及芯片

1.1 LED 的发展态势

发光二极管(light-emitting diode, LED), 是一种半导体电子发光元器件。作为 21 世纪的新型绿色固态光源, LED 因其高效、节能、环保、寿命长、体积小等优点而在交通照明、装饰照明、显示照明等领域具有十分广阔的发展前景, 被称为下一代光源。

1.1.1 LED 的优势

与传统白炽灯及荧光灯相比, LED 具有以下优势:

(1) 发光效率高。目前 LED 的电光转化效率已经超过了 30%, 并且随着技术的进步, 该数值还会进一步提高。传统白炽灯的电光转化效率仅为 3%~5%, 荧光灯的电光转化效率为 20%~30%。

(2) 绿色环保。与荧光灯使用有毒元素汞不同, 制备 LED 所用的材料无毒无害, 具有绿色环保的优势。

(3) 寿命长。在合适的工作电流和电压下, LED 的使用寿命长达 10 万小时。

(4) 工作电压低。大多数 LED 在 3V 左右的电压下就可点亮, 且工作电流小, 是一种安全光源, 对于室外照明及室内照明都有很好的适用性。

(5) 体积小。可根据实际应用的要求, 制备成各种形状。

(6) 抗冲击和抗震性能好, 可靠性和稳定性高。

(7) 亮度可调。可通过调制供电电流的强弱来调节 LED 的发光强弱。

(8) 响应时间短。LED 灯的响应时间为纳秒级, 是白炽灯响应速度的 10^6 倍。

(9) 发光色彩可调。通过化学修饰法, 可便捷地调整材料的能带结构和禁带宽度, 从而实现红、黄、绿、蓝等各种出光颜色。结合荧光粉的应用, 还可实现白色光源的制备。

1.1.2 LED 的应用领域及发展

自 20 世纪 60 年代 LED 诞生以来, 其性能不断提高, 应用领域也随之不断拓宽。一开始 LED 仅作为指示光源应用于仪器仪表等设备, 后来随着各种光色的

LED 器件相继出现和 LED 发光效率的不断提升,其在交通信号灯、汽车照明、大面积显示屏等领域中得到了广泛应用,并且逐渐进入照明领域取代原有的白炽灯、荧光灯等老一代照明产品。

对于交通信号灯而言,传统上采用白炽灯作为照明光源,为了产生绿、黄、红等不同颜色的光信号,需要在灯源之外附加滤光片来过滤非目标颜色的光线。当经过有色滤光片后,信号灯的光损失率高达 90%。相比之下,作为光源的 LED 灯本身不需要附加滤光片便可以发出红、绿、黄光,其发出的光绝大部分都得到了有效利用。

除了交通信号灯外,汽车信号灯也是 LED 光源应用的重要领域。如今市场上的汽车均安装了 LED 高位刹车灯,由于 LED 具有纳秒级的快速响应能力,尾随车辆的司机可以及早地知道行驶状况,从而降低了汽车追尾事故的发生率。

自 20 世纪 90 年代以来,随着全彩色高亮度 LED 显示屏的成功研制和发展,以 LED 大屏幕显示为代表的市场十分活跃,带动了照明市场的需求提升。进入 21 世纪,大功率 LED 技术日新月异,LED 不仅在室外照明应用广泛,同时还以节能环保、体积小等优点逐渐替代白炽灯走进了人们的生活,成为室内照明应用的一大主力。此外,LED 在背光源、照明等领域的成功应用也推动了 LED 照明市场的迅速升温。为了适应 LED 显示应用市场的需求变化,我国在 LED 产品的技术开发方面积极开展工作,许多新技术成果应用于北京奥运会、上海世博会、新中国成立 60 周年庆典等重点工程,获得了各界人士的赞誉。

LED 之所以能代替白炽灯成为 21 世纪的新型固态光源,不仅是因为其自身具备的优异性质及广大的照明市场需求,还依托国家政策的扶持。国家发展和改革委员会公布了“中国淘汰白炽灯路线图”,指出从 2012 年 10 月 1 日起禁止和销售 100W 以上的普通照明白炽灯,把白炽灯的功率逐渐过渡到 60W、15W,并投入 22 亿元资金来支持 LED 灯的发展。2012~2014 年全球禁产禁用白炽灯的政策陆续实施,白炽灯将在 2014 年后从生产环节上彻底消失,因而发展起来的 LED 灯将迅速并全面地替代白炽灯走进老百姓的生活。根据《2013—2017 年中国 LED 照明产业市场前景与投资战略规划分析报告》,LED 的发展前景主要为满足照明市场的需求。广大的市场及源源不断的需求是 LED 得以持续发展的最大基石。总体而言,政策环境十分有利于 LED 照明的发展。首先,“节能减排”主题是目前全球关注且倡导的主题,LED 节能环保的特性有利于“节能减排”的积极推进;其次,白炽灯等传统光源技术无法适应新时代的科技发展主题,面临发展瓶颈;最后,LED 照明技术不断进步革新且生产成本不断降低,长期占领照明市场的阻力不大。受“十城万盏”政策的推动,我国 LED 照明市场需求持续增长,成为全球最重要的 LED 路灯市场之一。可想而知,LED 在照明应用领域的前景十分广阔。

1.2 LED的发展史

1907年, Round在碳化硅(SiC)材料中第一次观察到电致发光现象, 虽然其发出的黄光并不明亮, 但是却在历史上开创了固态发光的先河。随后, 俄国的 Losev 在1927年制造出第一个LED器件, 但由于该研究成果的效益不高, 所以一直未被重视。20世纪20年代晚期, 德国的 Gudden 和 Wichard 从锌硫化物与铜中提炼出黄磷, 并发现微弱的光线, 但发光亮度过于微弱, 且无实际应用价值, 未引起研究者的重视。从1936年 Destiau 发表关于硫化锌(ZnS)粉末发光的报告开始, 随着对电流的广泛认识和应用, 最终出现了“电致发光”这个术语。20世纪50年代, 英国科学家在电致发光的实验中使用半导体材料砷化镓(GaAs)发明了第一个具有现代意义的LED, 并于60年代实行商业化生产。然而, 第一个商用LED灯仅能发出人眼不可视的红外光。

一般认为, 第一个具有实用价值的可见光光谱(红色)LED是在1962年由 Holonyak 制备成功的。早在1960年,《电子周刊》就曾报道将在两年内生产出第一个实用的LED器件。当时, 通用电气公司的 Holonyak 博士正在研究一种关于宽带隙隧道二极管的特殊材料磷砷化镓(GaAsP)。1962年, 红外线 GaAs 半导体激光器的发明, 为具有更宽带隙的 GaAsP 器件的成功研制打下了坚实的基础。同年10月, Holonyak 在 GaAs 基体上使用磷化物成功发明了第一个 GaAsP 红光LED, 因此, 他被人们称为“LED之父”。同时, LED开始被定义为“以少数载流子注入及过剩载流子辐射复合为基础的可见光发射器”。随后, 磷化镓(GaP)的出现使得LED更高效, 发出的红光更亮, 甚至可以产生橙色的光。以 GaAsP 为原材料研制出的LED主要发出红光($\lambda=650\text{nm}$), 在驱动电流为20mA下, 光通量为千分之几流明, 相应的发光效率约0.1lm/W。

随着第一个 GaAsP 红光LED问世, 关于 II-VI、III-V 以及 IV-VI 族材料LED的研究成为了学者们的热点议题。在1961年, von Neumann 等提出LED发光的关键在于 GaAs 晶体中的 p-n 结可以发射出光子, 随后英国、美国和苏联等科学家把半导体激光器的理论付诸实践。

70年代中期, 在LED中引入了元素铟(In)和氮(N), 制得的LED器件可发出绿光($\lambda=555\text{nm}$)、黄光($\lambda=590\text{nm}$)和橙光($\lambda=615\text{nm}$), 发光效率也提高到1lm/W的水平。同时, 俄国科学家利用 SiC 制造出黄光的LED, 并且通过掺杂技术研制出绿光LED。

80年代早期, 出现了铝砷化镓(AlGaAs)的LED光源, 第一代高亮度的红光LED诞生, 使得红光LED的发光效率达到10lm/W, 随后 AlGaAs 基的黄光、绿光LED也陆续被发明。到了1987年, 惠普公司研制出的 AlGaAs 基LED灯已具备

商业应用的亮度标准,首次取代了传统的白炽灯灯泡,应用于汽车刹车灯和交通信号灯等方面。

20 世纪 90 年代早期,采用铟铝磷化镓(AlInGaP)生产出橘红、橙、黄和绿光的 LED,其亮度至少是 AlGaAs 基 LED 的两倍。然而,在之后很长的一段时间内都无法制备出发射蓝光的 LED,工程师只能采用已有颜色的光进行修饰来得到蓝光,如红光、绿光和黄光等。直到 1993 年,日本 Nichia(日亚)公司的 Shuji Nakamura(中村修二)博士克服了 InGaN 与蓝宝石衬底晶格间的不匹配及 p 型材料活化难等问题,制造出基于宽禁带半导体材料氮化镓(GaN)和氮化铟镓(InGaN),成功推出第一个具有历史意义和商用价值的蓝光 LED。

20 世纪 90 年代中期,出现了高亮度的 GaN 基 LED,当前制造蓝光 LED 的晶体外延材料主要为 InGaN ,发射波长的范围为 $450\sim 470\text{nm}$ 。高亮度蓝光芯片是白光 LED 的核心,在发蓝光的芯片上抹上荧光磷,然后荧光磷通过吸收来自芯片上的蓝色光源再转化为白光,便可制造出任何可见颜色的光。

2000 年,由 AlInGaP 为材料制成的 LED 在红色、橙色区域($\lambda=615\text{nm}$)的发光效率达到 100lm/W ,而由 InGaN 为材料制成的 LED 在绿色区域($\lambda=530\text{nm}$)的发光效率可以达到 50lm/W 。

随着 LED 材料技术越来越先进,LED 芯片光输出效率和可靠性逐渐提高,大功率的白光 LED 被广泛应用于照明领域,逐渐取代白炽灯和荧光灯照明,成为照明市场的主力。

图 1-1 给出了一种贴片式 LED 灯珠的示意图。



图 1-1 LED 实物示意图(一种贴片式 LED 灯珠)

1.3 选用蓝宝石作为 LED 衬底的原因

评价一种材料是否适用于 LED 芯片的衬底,主要有以下几条评判标准:

(1) 衬底材料与外延层材料的晶体结构匹配程度。外延材料与衬底材料的晶体结构相同或相近、晶格常数失配小,则在衬底上磊晶的性能更好、缺陷密度低。

(2) 衬底与外延膜的热膨胀系数匹配程度。材料间热膨胀系数的匹配极为重

要,若外延层与衬底材料在热膨胀系数上失配度过大,不仅会使外延磊晶质量下降,还会造成器件因工作发热而受损。

(3) 衬底与外延膜的化学稳定性匹配程度。衬底材料要具有较高的化学稳定性,在外延生长的温度和气氛中不易被分解和腐蚀,不能与外延膜发生化学反应,从而使外延膜质量下降。

(4) 材料制备的难易程度及成本的高低。生产中,衬底尺寸一般不小于 $2\text{in}^{\text{①}}$,考虑到产业化发展的需要,衬底材料的制备过程要尽可能简洁,成本不宜很高。

目前,绝大多数 GaN 基 LED 都以蓝宝石(sapphire)作为衬底材料。首先,蓝宝石与 LED 的发光材料 InGaN 外延层具有一定的晶格匹配性,因此能在蓝宝石上外延生长得到 InGaN 发光材料。其次,蓝宝石生产技术成熟、晶体质量高,为后续外延层的生长打下了良好基础。再次,蓝宝石的热稳定性高,能够承受 GaN 的高温生长环境。同时,蓝宝石的机械强度很高,不易损坏,易于处理和清洗。最后,蓝宝石对可见光具有良好的透过性,从 LED 量子阱有源层发出的光线几乎可以透过蓝宝石衬底,可有效提高 LED 的光线利用率。因此,大多数 LED 制备工艺都以蓝宝石作为衬底。

1.4 蓝宝石的基本性质

蓝宝石是目前 GaN 基 LED 的主流衬底材料,从其最先在 1969 年被用于 GaN 材料的外延开始^[1],至今仍然占据着 GaN 基 LED 衬底应用领域的最主要地位。尽管从现在的技术层面上看,蓝宝石并不是最适合于 GaN 材料外延生长的理想衬底,但仍然存在了解蓝宝石基本性质的必要性。通过对蓝宝石的晶体结构以及物理性质的了解,有助于研究开发基于新型衬底材料上的 LED。

1.4.1 蓝宝石的晶体结构

蓝宝石的分子式为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,矿物学上称为刚玉,其晶体结构属于三方晶系,具有六方结构,其空间群为 $R\bar{3}C5$ 。蓝宝石晶胞可采用六方晶胞和菱面体两种表示方法,在这里采用六方晶胞来讨论其晶体结构。蓝宝石的六方晶胞由 12 个 Al^{3+} 和 18 个 O^{2-} 组成。其中, O^{2-} 构成了六方堆积,18 个 O^{2-} 总共形成了 6 个密排面,每两个 O^{2-} 密排面夹着一个 Al^{3+} 构成的平面。 Al^{3+} 填入 O^{2-} 构成的八面体间隙中,填充率为 $2/3$ 。具体的晶体结构如图 1-2(b)所示。 O^{2-} 形成的密排面被称为 c 面,其晶面族指数为 $\{0001\}$,传统蓝宝石衬底使用 c 面来作为 GaN 材料的

^① in 为非法定单位, $1\text{in}=2.54\text{cm}$ 。