



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104593727 B

(45)授权公告日 2017.08.29

(21)申请号 201410816726.2

H01L 33/00(2010.01)

(22)申请日 2014.12.24

H01L 33/20(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 张改璐

申请公布号 CN 104593727 A

(43)申请公布日 2015.05.06

(73)专利权人 西安神光安瑞光电科技有限公司

地址 710100 陕西省西安市航天基地东长安街888号

(72)发明人 韩沈丹 黄宏嘉

(74)专利代理机构 西安智邦专利商标代理有限公司 61211

代理人 胡乐

(51)Int.Cl.

G23C 14/18(2006.01)

G25D 11/12(2006.01)

权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种利用AAO模板制备纳米图形化衬底的方法

(57)摘要

本发明属于LED图形化衬底技术领域,提供一种利用AAO模板制备纳米图形化衬底的方法,其步骤包括:在单晶衬底上制备出有序的AAO模板,然后使用湿法刻蚀或干法刻蚀将AAO模板的孔道复制到单晶衬底上,最终获得纳米孔道图形化衬底。采用本发明提供的纳米图形化衬底的制备方法,能够在降低制造成本的同时提高GaN基LED光效。

1. 一种利用AAO模板制备纳米图形化衬底的方法,其特征在于:在单晶衬底上制备出有序的AAO模板,然后使用湿法刻蚀或干法刻蚀将AAO模板的孔道复制到单晶衬底上,最终获得纳米孔道图形化衬底;其中,在单晶衬底上制备出有序AAO模板的过程包括以下步骤:

1) 在单晶衬底上物理溅射或热蒸镀一层高纯铝膜,然后高温退火,退火温度为300~350℃,时间1~2h;退火后,使用98%的 H_2SO_4 :30%的 H_2O_2 =3:1~4:1混合液清洗,甩干;所述高纯铝膜的厚度为2~10 μm ;

2) 对铝膜进行一次阳极氧化,然后溶解去除氧化层,在铝膜表面留下有序的凹坑;具体为:

采用浓度0.3~0.8mol/L硫酸作为电解液,氧化电压为10~25V,温度为0~5℃,氧化时间2~7h;

或者,采用浓度0.3~0.8mol/L草酸作为电解液,氧化电压为25~170V,温度为0~5℃,氧化时间3~5h;

或者,采用浓度0.3~0.8mol/L磷酸作为电解液,氧化电压为185~195V,温度为0~5℃,氧化时间1~2h;

或者,采用浓度0.3~0.8mol/L铬酸作为电解液,氧化电压为40~50V,温度为10~20℃,氧化时间0.5~2h;

一次阳极氧化完成后,采用质量分数为3~10%的 H_3PO_4 和质量分数为1~5%的 H_2CrO_4 的混合溶液,在40~80℃、3~5h反应溶解掉 Al_2O_3 薄层;

3) 对铝膜进行二次阳极氧化,直至将铝膜全部氧化,即得有序AAO模板;所述二次阳极氧化具体为:

采用浓度0.3~0.8mol/L硫酸作为电解液,氧化电压为10~25V,温度为0~5℃,氧化时间2~4h;

或者,采用浓度0.3~0.8mol/L草酸作为电解液,氧化电压为25~170V,温度为0~5℃,氧化时间3~8h;

或者,采用浓度0.3~0.8mol/L磷酸作为电解液,氧化电压为185~195V,温度为0~5℃,氧化时间0.5~1h;

或者,采用浓度0.3~0.8mol/L铬酸作为电解液,氧化电压为40~50V,温度为10~20℃,氧化时间0.5~2h。

2. 根据权利要求1所述的利用AAO模板制备纳米图形化衬底的方法,其特征在于,其衬底为蓝宝石单晶衬底或单晶硅衬底。

3. 根据权利要求1所述的利用AAO模板制备纳米图形化衬底的方法,其特征在于:

步骤1)中,物理溅射工艺的靶材纯度为99.99%的高纯铝靶,溅射温度80~150℃;热蒸镀工艺的蒸料选用纯度为99.99%的高纯铝,蒸发温度1000~1200℃。

4. 根据权利要求1所述的利用AAO模板制备纳米图形化衬底的方法,其特征在于:

所述湿法刻蚀的工艺为:采用 H_2SO_4 : H_3PO_4 =3:1~4:1混合液,200~300℃,刻蚀时间10~20min;

所述干法刻蚀的工艺为:ICP或RIE,刻蚀气体为30~100sccm的 BCl_3 和50~100sccm的 CHF_3 ,刻蚀速率控制在50~66nm/min,刻蚀时间为20~30min。

5. 根据权利要求1所述的利用AAO模板制备纳米图形化衬底的方法,其特征在于:

所述AAO模板的纳米孔道形状为柱形孔或是上大下小的V型孔,孔道尺寸为:孔径50~700nm,孔深0.5~2 μ m。

6. 根据权利要求5所述的利用AAO模板制备纳米图形化衬底的方法,其特征在于:

所述V型孔AAO模板的制备工艺为:阶梯降压法,即所述一次阳极氧化和二次阳极氧化过程中均按照0.5~2V的降幅逐步降压,直至电压降为0V停止,最终得到V型孔AAO模板。

一种利用AAO模板制备纳米图形化衬底的方法

技术领域：

[0001] 本发明属于LED图形化衬底技术领域，主要涉及一种图形化衬底的制备方法。

背景技术：

[0002] 图形化衬底是目前商业化应用较广的衬底技术，它不但能提升GaN基LED外延层的晶体质量而且可以改变外延层内的光路从而提高发光强度。但是PSS制程需要用到光刻技术，其核心设备光刻机价格昂贵，并且光刻技术的图形缺陷较多（如图形缺失、图形均匀性不佳等），这些因素都限制了图形化衬底技术的发展。

[0003] AAO (Anodic Aluminum Oxide) 模板也称多孔阳极氧化铝模板，这种材料可自组织生长成纳米级密排柱形的孔道结构。通过控制氧化条件（如电解液、氧化电压、温度等）可以得到十几纳米到几百纳米孔径范围的有序AAO模板。由于其价廉，制备工艺简单，以及有序的多孔结构和多样的组装方法，成为目前生长纳米量子点、纳米线及纳米管材料的有效模板。目前，AAO尚未见应用于LED图形化衬底技术。

发明内容：

[0004] 本发明提出一种纳米图形化衬底的制备方法，旨在降低制造成本的同时提高GaN基LED光效。

[0005] 本发明的技术方案如下：

[0006] 一种利用AAO模板制备纳米图形化衬底的方法，首先在单晶衬底上制备出有序的AAO模板，然后使用湿法刻蚀或干法刻蚀将AAO模板的孔道复制到单晶衬底上，最终获得纳米孔道图形化衬底。

[0007] 上述衬底可以是蓝宝石单晶衬底，也可以是单晶硅衬底。

[0008] 基于以上方案，本发明还进一步作如下优化：

[0009] 在单晶衬底上制备出有序AAO模板的过程具体包括以下步骤：

[0010] 1) 在单晶衬底上物理溅射或热蒸镀一层高纯铝膜，然后高温退火，清洗、甩干；

[0011] 2) 对铝膜进行一次阳极氧化，然后溶解去除氧化层，在铝膜表面留下有序的凹坑；其中阳极氧化过程中的电解液采用硫酸、草酸、磷酸、碲酸或其中任意两种酸液的混合液；

[0012] 3) 对铝膜进行二次阳极氧化，直至将铝膜全部氧化，即得有序AAO模板。

[0013] 进一步的参数优化：步骤1)中所述高纯铝膜的厚度为2~10 μm ；若采用物理溅射工艺，则靶材纯度为99.99%的高纯铝靶，溅射温度80~150 $^{\circ}\text{C}$ ；若采用热蒸镀工艺，则蒸料选用纯度为99.99%的高纯铝，蒸发温度1000~1200 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0014] 步骤1)所述高温退火的温度为300~350 $^{\circ}\text{C}$ ，时间1~2h；退火后，使用 H_2SO_4 (98%) : H_2O_2 (30%) = 3:1~4:1混合液清洗，甩干。

[0015] 步骤2)中一次阳极氧化的工艺为：

[0016] 采用浓度0.3~0.8mol/L硫酸作为电解液，氧化电压为10~25V，温度为0~5 $^{\circ}\text{C}$ ，氧化时间2~7h；

[0017] 或者,采用浓度0.3~0.8mol/L草酸作为电解液,氧化电压为25~170V,温度为0~5℃,氧化时间3~5h;

[0018] 或者,采用浓度0.3~0.8mol/L磷酸作为电解液,氧化电压为185~195V,温度为0~5℃,氧化时间1~2h;

[0019] 或者,采用浓度0.3~0.8mol/L砷酸作为电解液,氧化电压为40~50V,温度为10~20℃,氧化时间0.5~2h;

[0020] 一次阳极氧化完成后,采用质量分数为3~10%的 H_3PO_4 和质量分数为1~5%的 H_2CrO_4 的混合溶液,在40~80℃、3~5h反应溶解掉 Al_2O_3 薄层。

[0021] 步骤3)中二次阳极氧化的工艺为:

[0022] 采用浓度0.3~0.8mol/L硫酸作为电解液,氧化电压为10~25V,温度为0~5℃,氧化时间2~4h;

[0023] 或者,采用浓度0.3~0.8mol/L草酸作为电解液,氧化电压为25~170V,温度为0~5℃,氧化时间3~8h;

[0024] 或者,采用浓度0.3~0.8mol/L磷酸作为电解液,氧化电压为185~195V,温度为0~5℃,氧化时间0.5~1h;

[0025] 或者,采用浓度0.3~0.8mol/L砷酸作为电解液,氧化电压为40~50V,温度为10~20℃,氧化时间0.5~2h。

[0026] 若采用湿法刻蚀的工艺将AAO模板的孔道复制到单晶衬底上,则具体为:采用 $H_2SO_4:H_3PO_4=3:1\sim 4:1$ 混合液,200~300℃,刻蚀时间10~20min。

[0027] 若采用干法刻蚀的工艺将AAO模板的孔道复制到单晶衬底上,则具体为:ICP或RIE,刻蚀气体为30~100sccm的 BCl_3 和50~100sccm的 CHF_3 ,刻蚀速率控制在50~66nm/min,刻蚀时间为20~30min。

[0028] 上述AAO模板的纳米孔道形状为柱形孔或是上大下小的V型孔,孔道尺寸为:孔径50~700nm,孔深0.5~2 μm 。对于V型孔,这里的“孔径”指的是V型孔上端面的(最大)孔径。

[0029] 其中,V型孔AAO模板的制备工艺基于前述一次阳极氧化和二次阳极氧化的条件,采用阶梯降压法,即所述一次阳极氧化和二次阳极氧化过程中均按照0.5~2V的降幅逐步降压,直至电压降为0V停止,最终得到V型孔AAO模板。

[0030] 本发明具有以下有益效果:

[0031] 本发明不仅避免了昂贵的光刻技术及光刻制程的低成品率,降低了制造成本,提高了生产效率;而且由于阳极氧化及湿法腐蚀对样品的尺寸均无特别限制,因此可变换衬底尺寸,提高产能;此外,纳米图形化衬底可有效提高反光面积,在生长GaN外延层后,有利于光在外延层中的多次反射,从而改变光路提高外量子效应。

附图说明:

[0032] 图1为传统PSS制备流程图,采用匀胶、曝光、显影以及ICP等工艺,可制备出具有特定形状、尺寸的图形化蓝宝石衬底。

[0033] 图2为本发明的一个实施例流程图。

具体实施方式:

[0034] 以下结合图2,详细说明本发明的较佳实现工艺:

[0035] 1、在 Al_2O_3 单晶衬底上物理溅射或热蒸镀一层厚度为 $2\sim 10\mu\text{m}$ 的铝层,靶材选用纯度为99.99%的高纯铝靶,溅射温度 $80\sim 150^\circ\text{C}$,蒸发温度 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 。

[0036] 2、接着对长有铝膜的衬底片进行高温退火,退火温度 $300\sim 350^\circ\text{C}$,时间 $1\sim 2\text{h}$ 。退火后对衬底片使用 $\text{H}_2\text{SO}_4(98\%):\text{H}_2\text{O}_2(30\%)=3:1\sim 4:1$ 混合液清洗,甩干。

[0037] 3、对长有铝薄层的衬底片进行一次阳极氧化,采用浓度为 $0.3\sim 0.8\text{mol/L}$ 硫酸为电解液,氧化电压为 $10\sim 25\text{V}$,温度 $0\sim 5^\circ\text{C}$,氧化时间 $2\sim 7\text{h}$ 。(若采用浓度 $0.3\sim 0.8\text{mol/L}$ 草酸为电解液,氧化电压为 $25\sim 170\text{V}$,温度为 $0\sim 5^\circ\text{C}$,氧化时间 $3\sim 5\text{h}$;若采用浓度 $0.3\sim 0.8\text{mol/L}$ 磷酸为电解液,则氧化电压为 $185\sim 195\text{V}$,温度 $0\sim 5^\circ\text{C}$,氧化时间 $1\sim 2\text{h}$;若采用浓度为 $0.3\sim 0.8\text{mol/L}$ 砷酸,氧化电压为 $40\sim 50\text{V}$,温度为 $10\sim 20^\circ\text{C}$,氧化时间 $0.5\sim 2\text{h}$ 。)

[0038] 4、用质量分数为 $3\sim 10\%$ 的 H_3PO_4 和质量分数为 $1\sim 5\%$ 的 H_2CrO_4 的混合溶液,在 $40\sim 80^\circ\text{C}$, $3\sim 5\text{h}$ 反应溶解掉 Al_2O_3 薄层,在铝膜表面得到有序凹槽。

[0039] 5、接着进行二次阳极氧化,直至将衬底表面所有铝薄层氧化完全为止;氧化条件与第一次相同,只是二次氧化时间不同。例如采用硫酸作为电解液,二次氧化时间为 $2\sim 4\text{h}$;若采用草酸电解液,二次氧化时间为 $3\sim 8\text{h}$;若电解液为磷酸,二次氧化时间为 $0.5\sim 1\text{h}$;若电解液为砷酸,二次氧化时间为 $0.5\sim 2\text{h}$ 。

[0040] 6、使用湿法($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=3:1\sim 4:1$ 混合液, $200\sim 300^\circ\text{C}$, $10\sim 20\text{min}$)或干法(ICP或RIE,刻蚀气体为 $30\sim 100\text{sccm}$ 的 BCl_3 和 $50\sim 100\text{sccm}$ 的 CHF_3 ,刻蚀速率控制在 $50\sim 66\text{nm/min}$,刻蚀时间为 $20\sim 30\text{min}$),将AAO模板的孔道复制到单晶 Al_2O_3 衬底上。

[0041] 以下仅举一个具体实例,并说明其实验效果。

[0042] 首先在 Al_2O_3 单晶衬底上溅射沉积一层厚度为 $5\mu\text{m}$ 的铝层,铝靶材选用纯度为99.99%的高纯铝靶,溅射温度 120°C 。接着对长有铝膜的衬底片进行高温退火,退火温度 300°C ,时间 1h 。退火后对衬底片进行 H_2SO_4 和 H_2O_2 混合液清洗,甩干。对长有铝薄层的衬底片进行一次阳极氧化,采用浓度为 0.3mol/L 硫酸为电解液,氧化电压为 10V ,温度 3°C ,氧化时间 2h 。用质量分数为 6% 的 H_3PO_4 和质量分数为 1.8% 的 H_2CrO_4 的混合溶液,在 60°C , 3h 反应溶解掉 Al_2O_3 薄层,在铝膜表面得到有序凹槽。接着进行二次阳极氧化,氧化条件与第一次相同,但二次氧化时间为 2h ,直至将衬底表面所有铝薄层氧化完全为止,获得孔间距为 30nm 的AAO薄层。使用湿法刻蚀,腐蚀液为 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=3:1$ 混合液,腐蚀温度 260°C ,时间 15min ,将AAO模板的孔道复制到单晶 Al_2O_3 衬底上。最终获得表面为直径 60nm 、深 100nm 的纳米孔道图形化衬底。本实施例与传统图形化衬底制备相比,由于不再使用曝光机及涂胶显影机,成本降低至少 50% ;同时由于阳极氧化对样品尺寸及数量没有严格限制,从而产量可提升至少 20% 。

[0043] 使用此种纳米图形化衬底生长外延,采用MOCVD先 540°C 生长 20nm GaN缓冲层, 1080°C 生长 $2\mu\text{m}$ 的u-GaN,再 1050°C 生长 $3\mu\text{m}$ 的n-GaN,接着生长10对InGaIn/GaN多量子阱层,最后生长 $0.2\mu\text{m}$ 的p-GaN。TMGa、TMIn和 NH_3 分别作为Ga、In和N源, SiH_4 和 CP_2Mg 作为N型和P型掺杂源。对LED结构生长完的外延片进行XRD、PL及EL测试。EL测试结果为:200mA下LOP2值为950.42,比传统外延片提高了 5% ;PL结果显示,波长 455nm 下P.D(光探测强度)为80.5,比传统数据高提高 3% ;XRD结果显示:(002)和(102)面的半高宽均在 300arcses 左右,与传统数据相当。

[0044] 本发明同样适用于单晶硅衬底,由于单晶硅与外延GaN晶格失配度为17%~20%,蓝宝石与外延GaN晶格失配度为14%~16%,即蓝宝石衬底比单晶硅衬底外延质量稍好一些,但使用单晶硅衬底仍在外延可接受范围之内。

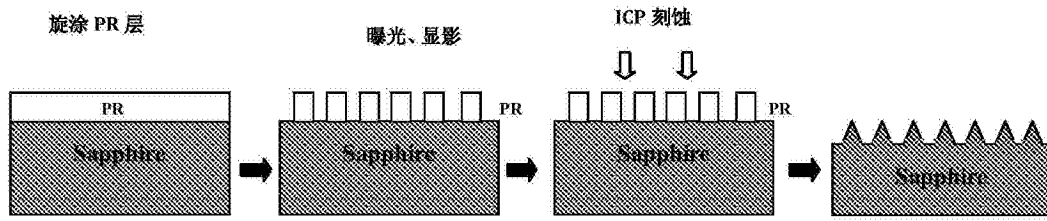


图1

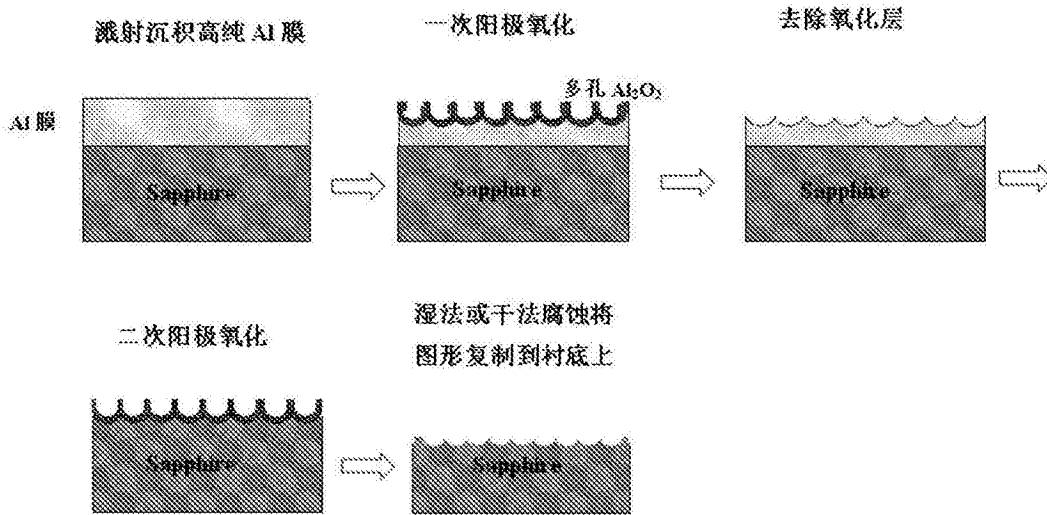


图2