



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104425666 B

(45)授权公告日 2019.02.15

(21)申请号 201310382220.0

H01L 21/3065(2006.01)

(22)申请日 2013.08.28

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104425666 A

CN 1716655 A, 2006.01.04,  
CN 102593288 A, 2012.07.18,

(43)申请公布日 2015.03.18

审查员 林少华

(73)专利权人 中国科学院物理研究所  
地址 100190 北京市海淀区中关村南三街  
八号

(72)发明人 夏晓翔 刘哲 杨海方 李俊杰  
顾长志

(74)专利代理机构 北京智汇东方知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11391  
代理人 范晓斌 郭海彬

(51)Int.Cl.

H01L 33/22(2010.01)

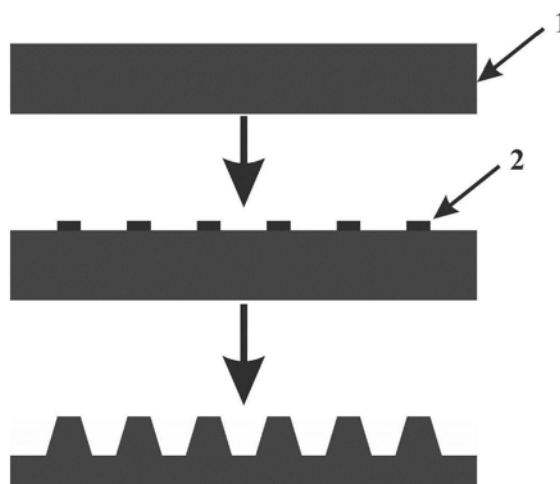
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

## (54)发明名称

氮化镓材料层表面粗化的方法

## (57)摘要

本发明公开了一种氮化镓材料层表面粗化的方法,包括:在所述氮化镓材料层的上表面形成一层掩膜,所述掩膜成形为在所述上表面分散分布的多个柱体;采用电感耦合等离子体刻蚀工艺,利用刻蚀气体对所述上表面进行刻蚀;其中,在将所述掩膜完全刻蚀掉后再刻蚀预定时间,以在所述氮化镓材料层的所述上表面对应于所述多个柱体的位置处分别得到基本为六棱锥形状的凸起。本发明采用干式刻蚀法在氮化镓材料层表面粗化得到形状规则、分布均匀的六棱锥形状的凸起。其中,六棱锥形状的凸起的形状、尺寸和周期均为可控,方法简单,适用于增强GaN基LED的发光效率。



1. 一种氮化镓材料层表面粗化的方法,包括:

在所述氮化镓材料层的上表面形成一层掩膜,所述掩膜成形为在所述上表面分散分布的多个柱体,所述掩膜的各个柱体的横向尺寸为500~1000nm;

采用电感耦合等离子体刻蚀工艺,利用刻蚀气体对所述上表面进行刻蚀;其中,在将所述掩膜完全刻蚀掉后再刻蚀预定时间,以在所述氮化镓材料层的所述上表面对应于所述多个柱体的位置处分别得到基本为六棱锥形状的凸起;

所述刻蚀气体为包含氯气和三氯化硼的混合气体或包含氯气和四氯化硅的混合气体;混合气体中的氯气与三氯化硼或四氯化硅的摩尔比均为1:1~10:1;所述氮化镓材料具有纤锌矿结构。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述掩膜的各个柱体为扁平状,厚度为100~300nm。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述掩膜的各个柱体为圆柱体。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的方法,其特征在于,在所述电感耦合等离子体刻蚀工艺中,进行刻蚀时的气压为3~12mTorr,RF功率为40~90W,ICP功率为250~600W。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述预定时间为5~20min。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述氮化镓材料层由包括氮化镓、AlGa<sub>N</sub>, InGa<sub>N</sub>,以及掺杂碳、硅、锗、氧、硫、硒、铍、镁、钙、锌或镉元素的氮化镓中的一种或多种材料形成。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,混合气体中的氯气与三氯化硼或四氯化硅的摩尔比为4:1~6:1。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,混合气体中的氯气与三氯化硼或四氯化硅的摩尔比为5:1。

9. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述掩膜的厚度为100~200nm。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述掩膜的各个柱体的横向尺寸为650~750nm。

11. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述预定时间为7~12min。

## 氮化镓材料层表面粗化的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及二极管发光与应用领域,特别是涉及一种对氮化镓基二极管的氮化镓材料层表面进行粗化的方法。

### 背景技术

[0002] 发光二极管(LED)具有长寿命,低功耗,无污染等特点,广泛应用于当今社会的诸多领域,包括显示,照明,装饰,以及指示用灯等。但发光效率偏低一直是实现高效LED的一个瓶颈。提高LED发光效率的两个基本途径是提高其内量子效率和光提取效率。由于工艺进步和结构优化等原因,内量子效率已达到了较高水平,以GaN基蓝光LED为例,其内量子效率已经达到了80%以上。但是,LED的光提取效率依然很低。由于LED半导体材料的折射率较大(GaN为2.5左右,GaP为3.4左右),当入射角大于临界角的时候,入射光会因在界面处发生全发射被反射回LED内部而被损耗掉,无法辐射出LED,从而导致LED的光提取效率较低。对于GaN基LED,GaN半导体材料与空气界面的临界角约为 $23^\circ$ ,因此GaN基LED的光提取效率非常低(约为4%),这大大限制了GaN基LED的应用。

[0003] 近年来,针对提高LED光提取效率的研究工作已有很多进展。其中主要包括LED芯片表面粗化、LED芯片塑形、嵌入周期性光子晶体、梯度折射率增透薄膜、蓝宝石基底图形化等。从应用范围来看,表面粗化能够有效提高光提取效率,也因此广泛应用于商用高能LED中。表面粗化包括在LED表面直接生长表面粗糙的p型帽层和对LED表面进行后处理两种粗化方式。前者存在工艺不稳定以及降低LED可靠性的缺陷,因此不及后者常用。对LED表面进行后处理包括采用湿式腐蚀法或干式刻蚀法在GaN材料表面制备锥状结构。根据理论模拟计算,六棱锥结构具有非常好的光提取效果。但由于GaN材料是耐久性非常好的材料,目前的表面粗化结构主要利用湿式腐蚀法实现,其实现的粗化结构为无规则的锥形结构,粗化结构的形状、尺寸及周期基本不可控。而利用干式刻蚀法制备规则GaN材料六棱锥结构目前还具有较大的挑战。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对现有技术中存在的上述缺陷,提供一种新的GaN材料层表面粗化的方法,采用干式刻蚀法在GaN材料层表面得到形状规则、分布均匀的六棱锥形状的凸起。

[0005] 为了实现上述目的,本发明提供了一种氮化镓材料层表面粗化的方法,包括:

[0006] 在所述氮化镓材料层的上表面形成一层掩膜,所述掩膜成形为在所述上表面分散分布的多个柱体,所述氮化镓材料具有纤锌矿结构;

[0007] 采用电感耦合等离子体刻蚀工艺,利用刻蚀气体对所述上表面进行刻蚀;其中,在将所述掩膜完全刻蚀掉后再刻蚀预定时间,以在所述氮化镓材料层的所述上表面对应于所述多个柱体的位置处分别得到基本为六棱锥形状的凸起。

[0008] 这里的“基本为六棱锥形状的凸起”可以包括接近六棱锥形状的六棱台和六棱锥。

[0009] 在一种实施方式中,所述刻蚀气体可以为包含氯气和三氯化硼的混合气体或包含氯气和四氯化硅的混合气体。

[0010] 在一种实施方式中,混合气体中的氯气与三氯化硼或四氯化硅的摩尔比均为1:1~10:1,优选为4:1~6:1,更优选为5:1。

[0011] 在一种实施方式中,所述掩膜的各个柱体可以为扁平状,其厚度可以为100~300nm,进一步可以优选为100~200nm。在一种实施方式中,所述掩膜的各个柱体的横向尺寸可以为500~1000nm,进一步可以优选为650~750nm。

[0012] 在一种实施方式中,所述掩膜的各个柱体可以为圆柱体。

[0013] 在一种实施方式中,在所述电感耦合等离子体刻蚀工艺中,进行刻蚀时的气压可以为3~12mTorr,RF功率可以为40~90W,ICP功率可以为250~600W。

[0014] 在一种实施方式中,所述预定时间可以为5~20min,进一步可以优选为7~12min。

[0015] 在一种实施方式中,所述氮化镓材料层可以由包括氮化镓、AlGaN, InGaN,以及掺杂碳、硅、锗、氧、硫、硒、铍、镁、钙、锌或镉元素的氮化镓中的一种或多种材料形成。

[0016] 本发明至少存在以下技术效果:

[0017] 1) 本发明通过微加工方法产生光刻胶图形并转移到掩膜上,然后利用电感耦合等离子体刻蚀工艺,在掩膜消耗完全后继续刻蚀,在GaN材料层表面形成六棱锥凸起结构,省略了在掩膜腐蚀液中清洗去除掩膜的步骤。

[0018] 2) 本发明通过控制反应气体的比例,调节化学刻蚀和物理溅射的比例,在GaN材料层表面形成GaN六棱锥凸起结构。该结构具有较大表面积的倾斜侧面,能够减少全内反射,有利于提高GaN基LED的光提取效率。

[0019] 3) 本发明采用干式刻蚀法在GaN材料层表面得到形状规则、分布均匀的六棱锥凸起结构。其中,六棱锥的形状、尺寸和周期均为可控,方法简单,适用于增强GaN基LED的发光效率。

## 附图说明

[0020] 图1为按照本发明实施例的在氮化镓材料层表面进行粗化的流程示意图。

[0021] 图2为按照本发明实施例1将氮化镓材料层表面粗化后的扫描电子显微镜照片。

[0022] 图3为按照本发明实施例3将氮化镓材料层表面粗化后的扫描电子显微镜照片。

[0023] 图4是利用不同比例的反应气体进行刻蚀,所得对应样品的扫描电子显微镜照片:下方图像是俯视图,上方图像是对应放大的侧视图。

[0024] 图中各附图标记如下:

[0025] 1. 氮化镓材料;2. 掩膜。

## 具体实施方式

[0026] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对具体实施例进行详细描述。

[0027] 常规的GaN基发光二极管包括半导体衬底,以及外延生长在半导体衬底上的n型GaN材料层/发光层/p型GaN材料层。这里的GaN材料一般具有纤锌矿结构。其中,n型或p型GaN材料层可以由包括GaN、AlGaN, InGaN,以及掺杂碳、硅、锗、氧、硫、硒、铍、镁、钙、锌或镉

元素的GaN中的一种或多种材料形成。

[0028] 本发明采用电感耦合等离子体刻蚀工艺在GaN层表面制备用于增强LED发光效率的周期性GaN六棱锥结构。制备GaN六棱锥结构方法的流程如图1所示,可以包括以下步骤:

[0029] 步骤1:通过微纳加工方法在氮化镓材料1表面制备具有多个柱体结构的掩膜2。

[0030] 其中,微加工方法与现有技术中的相同,可以采用激光干涉曝光产生光刻胶图形,并通过金属镀膜、剥离及刻蚀工艺将光刻胶图形转移到掩膜2上。掩膜2的各个柱体为扁平状,厚度为100~300nm。掩膜2的各个柱体的横向尺寸为500~1000nm,优选为650~750nm。这里的横向尺寸是指柱体的横截面上相距最远的两点的直线距离,例如对于圆柱体,其横向尺寸指的是圆形横截面的直径;而对于三棱柱,其横向尺寸指的是三角形横截面的最长边。掩膜2的材料可以选自铬,金,铝,氮化硅,氧化硅,碳化硅或氧化铝中的一种。

[0031] 步骤2:采用电感耦合等离子体刻蚀工艺,利用刻蚀气体对步骤1得到的具有柱体结构的掩膜2的样品进行刻蚀,待将掩膜2完全刻蚀掉后,再刻蚀预定时间,在氮化镓材料1表面得到六棱锥或六棱台结构。

[0032] 在步骤2中,刻蚀气体可以为包含 $\text{Cl}_2$ 和 $\text{BCl}_3$ 的混合气体,也可以为包含 $\text{Cl}_2$ 和 $\text{SiCl}_4$ 的混合气体。混合气体中还可以包括惰性气体如Ar、He等。刻蚀气体中 $\text{Cl}_2$ 与 $\text{BCl}_3$ 或 $\text{SiCl}_4$ 的摩尔比可以为1:1~10:1,腔体气压为3~12mTorr,RF功率和ICP功率分别为40~90W和250~600W;其中,ICP功率表征着等离子体密度,RF功率表征着等离子体能量。对于不同厚度的掩膜2,完全刻蚀掉的时间会有些差别,在本发明的刻蚀参数下,一般需要1~3min可完全将其刻蚀掉。将掩膜2完全刻蚀掉后继续再刻蚀5~20min即可停止刻蚀,优选为7~12min。

[0033] 下面通过更具体的实施例,详细描述本发明的内容。

[0034] 实施例1

[0035] 通过微纳加工方法在GaN材料表面制备具有棱柱阵列结构的金属铬掩膜,每个圆柱体的直径为500nm,厚度为200nm。利用电感耦合等离子体刻蚀工艺对具有金属铬圆柱体结构掩膜的样品进行刻蚀,调节 $\text{SiCl}_4$ 和 $\text{Cl}_2$ 流量分别为10sccm和50sccm,腔体气压为12mTorr,RF功率和ICP功率分别为75W和300W,刻蚀总时间为8min,得到样品图2示出的是实施例1得到的GaN材料表面六棱台结构的扫描电子显微镜照片。从图2可以看出,六棱台结构非常规则,分布均匀,尺寸基本相同。

[0036] 实施例2

[0037] 通过微纳加工方法在GaN材料表面制备具有棱柱阵列结构的金属铬掩膜,每个圆柱体的直径为500nm,厚度为200nm。利用电感耦合等离子体刻蚀工艺对具有金属铬圆柱体结构掩膜的样品进行刻蚀,调节 $\text{BCl}_3$ 和 $\text{Cl}_2$ 流量分别为10sccm和30sccm,腔体气压为12mTorr,RF功率和ICP功率分别为75W和300W,刻蚀总时间为8min,在GaN材料表面得到六棱锥阵列结构。

[0038] 实施例3

[0039] 通过微纳加工方法在GaN材料表面制备具有圆柱体阵列结构的二氧化硅掩膜,每个棱柱的横截面为边长700nm的正方形,每个棱柱的厚度为150nm。利用电感耦合等离子体刻蚀工艺对具有二氧化硅棱柱结构掩膜的样品进行刻蚀,调节 $\text{BCl}_3$ 和 $\text{Cl}_2$ 流量分别为10sccm和50sccm,腔体气压为7mTorr,RF功率和ICP功率分别为75W和400W,在样品底部通入He气作为冷却气体,刻蚀总时间为10min,得到样品。图3示出的是实施例3得到的六棱锥结构的扫

描电子显微镜照片。从图3可以看出,六棱锥结构非常规则,分布均匀,尺寸基本相同。六棱锥的尺寸在650nm左右,排列周期在350nm左右。从图中没有发现任何可分辨的缺陷,相比现有技术中已记载方法获得的GaN材料六棱锥结构,本发明制备的样品从形状的规则度、均一性、以及样品质量方面均要好很多。

[0040] 表1 实施例4~8的制备工艺参数

[0041]

	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
Cl <sub>2</sub> :BCl <sub>3</sub> (摩尔比)	1:5	1:2	1:1	2:1	5:1
掩膜直径 (nm)	750nm	750nm	750nm	750nm	750nm

[0042] 表1示出了实施例4~8的制备工艺参数,除刻蚀气体中Cl<sub>2</sub>与BCl<sub>3</sub>摩尔比和掩膜直径外,其余参数均与实施例3相同。而在实施例4~8中,制备参数除了Cl<sub>2</sub>与BCl<sub>3</sub>摩尔比不同外,其他参数均相同。图4示出了实施例4~8获得的样品的扫描电镜图像。从图4可以看出,刻蚀气体中Cl<sub>2</sub>与BCl<sub>3</sub>的摩尔比会影响到刻蚀样品的形貌。当Cl<sub>2</sub>与BCl<sub>3</sub>摩尔比为1:5时,刻蚀的样品为圆台凸起结构,圆台凸起结构分布很均匀,尺寸也基本相同。当Cl<sub>2</sub>与BCl<sub>3</sub>摩尔比增至1:2时,刻蚀样品基本出现了六棱台的结构,底边的六边形较为明显,但侧棱没有明显突出。随着Cl<sub>2</sub>与BCl<sub>3</sub>摩尔比增加,刻蚀样品的六棱锥结构越来越明显,六棱锥的侧棱越来越突出,侧面也越来越平坦。当Cl<sub>2</sub>与BCl<sub>3</sub>摩尔比增至5:1时,形成的凸起最接近规则六棱锥结构。但当Cl<sub>2</sub>与BCl<sub>3</sub>摩尔比增加至大于10:1时,刻蚀得到的凸起的侧面由上下两个不同面的平面组成,无法形成六棱锥结构。由此可见,刻蚀气体中Cl<sub>2</sub>与BCl<sub>3</sub>摩尔比的选取对最终是否能形成六棱锥或六棱台形状起着关键的作用。

[0043] 在电感耦合等离子体刻蚀过程中,一般包括物理溅射和化学刻蚀。物理溅射是指活性粒子对样品表面的轰击作用,包括打断化学键、加速反应物脱落以及促进样品表面化学反应等。在物理溅射过程中会出现各向异性刻蚀特性,但同时会带来很明显的刻蚀损伤。化学刻蚀是指刻蚀气体通过辉光放电产生活性粒子,与样品表面相互作用产生易挥发性产物脱离样品表面。化学刻蚀的离子能量低,可以降低刻蚀损伤,但将导致在纵横方向的刻蚀速率基本相同,从而表现出各向同性刻蚀特性,这将会损失关键尺寸的图形传输。只有平衡刻蚀机制中的化学刻蚀和物理溅射过程,才能实现低损伤、高精度图形传输的刻蚀结果。发明人发现,通过控制刻蚀气体比例,能够实现化学刻蚀与物理溅射协同作用,更具体地,在本发明中,吸附到纤锌矿GaN表面的Cl自由基与纤锌矿GaN发生化学反应,在物理刻蚀的协同作用下,不同晶面的纤锌矿GaN具有不同的刻蚀速度,而对(10-11)面的刻蚀速度最快。因此(10-11)面及其六个等效的晶面在刻蚀中更容易显露出来,从而获得六棱锥或六棱台结构。本发明通过合理的选择刻蚀参数,使得刻蚀样品结构接近甚至达到规则六棱锥结构,并且样品刻蚀损伤小,表面没有明显缺陷。

[0044] 值得注意的是,实施例3和实施例8的区别仅在于掩膜的大小,但从图3和图4可以看出,实施例3的六棱锥的顶部比实施例8更为尖锐,更加接近规则六棱锥结构。发明人认为这是由于小的掩膜容易被刻蚀掉,因此,被掩膜所覆盖的GaN材料会在表面掩膜刻蚀掉后逐渐被刻蚀,进而与一开始就被刻蚀的侧面连为一体。但是掩膜也不能太小,否则太快被刻蚀掉后,得不到预先设定的形貌。在本发明中,掩膜的直径优选为650~750nm,掩膜的厚度优选为100~200nm。进一步地,还可以通过选取不同尺寸的掩膜,刻蚀获得不同尺寸的六棱锥

结构。

[0045] 当以 $\text{Cl}_2$ 与 $\text{SiCl}_4$ 作为刻蚀气体时,尽管只在实施例1中示出 $\text{Cl}_2$ 与 $\text{SiCl}_4$ 的摩尔比例为5:1的情况,但经过实验发现, $\text{Cl}_2$ 与 $\text{SiCl}_4$ 的摩尔比例也符合上述 $\text{Cl}_2$ 与 $\text{BCl}_3$ 的摩尔比例关系,即 $\text{Cl}_2$ 与 $\text{SiCl}_4$ 的摩尔比可选为1:1~10:1,优选为4:1~6:1,更优选为5:1。

[0046] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为在本发明的保护范围之内。

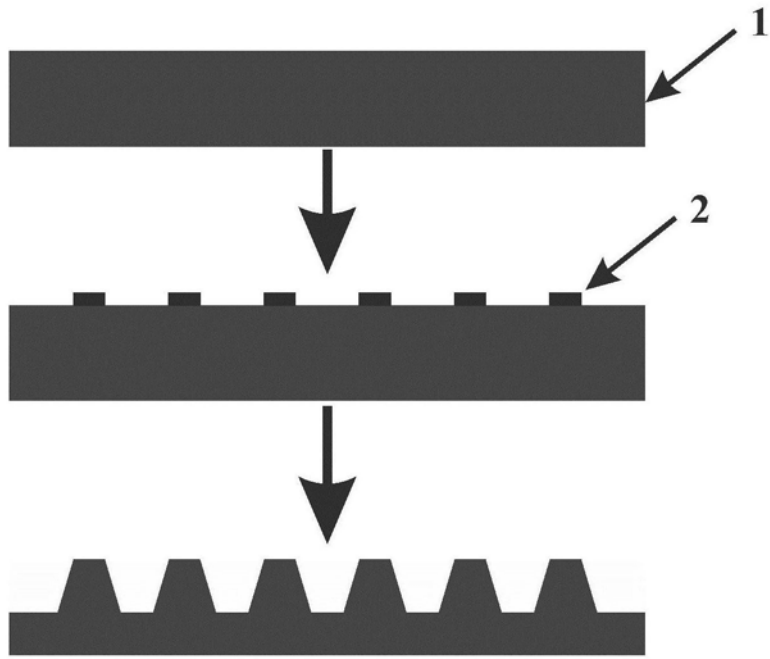


图1

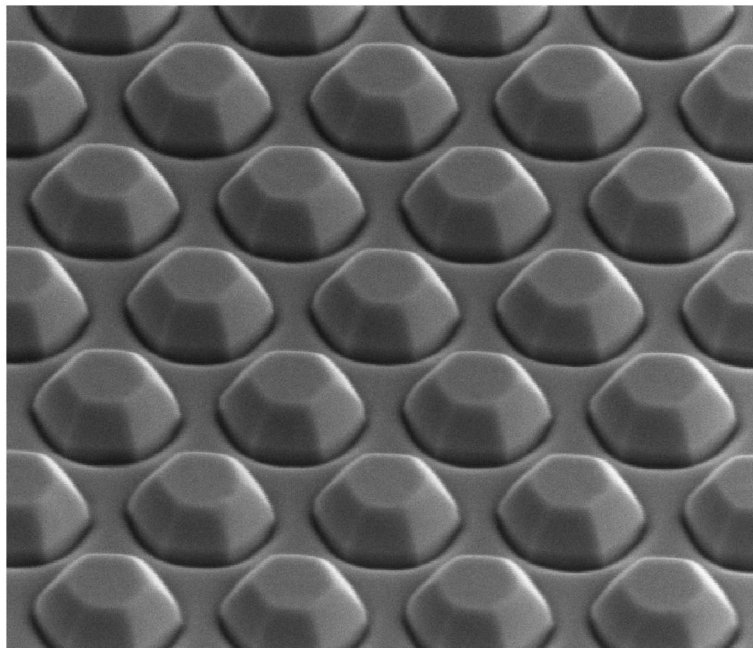


图2



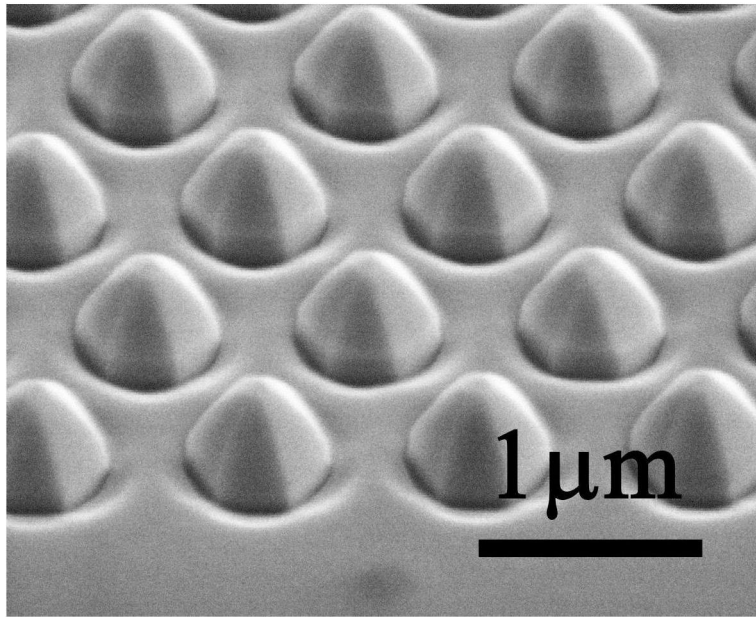


图3

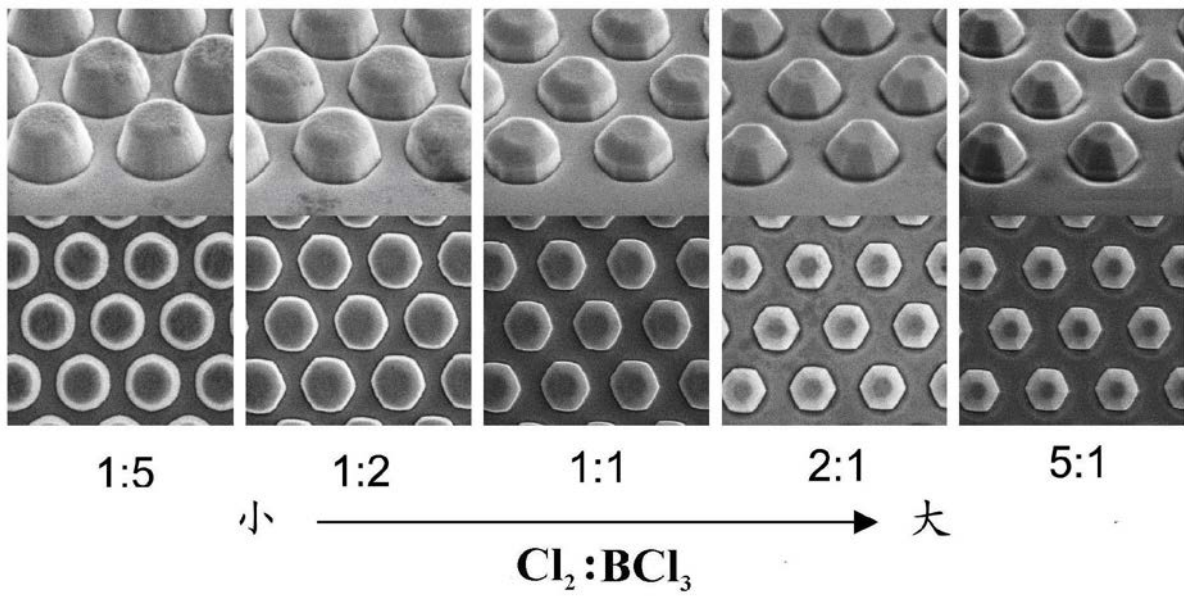


图4