

Синие флип-чип светодиоды на основе AlGaInN с удаленной сапфировой подложкой

© И.П. Смирнова[¶], Л.К. Марков, Д.А. Закгейм, Е.М. Аракчеева, М.Р. Рымалис

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 15 февраля 2006 г. Принята к печати 27 февраля 2006 г.)

Рассматриваются характеристики светодиодов на основе AlGaInN с удаленной сапфировой подложкой. Для удаления подложки применялся метод лазерного отделения (lift-off). Подложка удалялась с готового светодиодного кристалла, смонтированного методом флип-чип на кремниевой плате. С целью увеличения эффективности вывода света на поверхности *n*-GaN был создан рассеивающий рельеф методом реактивного ионного травления в газовой смеси Cl₂: Ar. В результате этой операции было достигнуто увеличение внешней квантовой эффективности светодиодного кристалла на 25–30%. Светодиоды, изготовленные из кристаллов, полученных описанным способом, устойчиво работают в диапазоне токов накачки до 300 мА, достигая оптической мощности 110 мВт.

PACS: 85.60.Jb, 85.40.Ls

1. Введение

В настоящее время разработка высокоэффективных мощных светодиодных кристаллов, излучающих в синем и ультрафиолетовом диапазонах, является одной из основных задач в исследовании полупроводниковых приборов на основе нитрида галлия и его твердых растворов. Несмотря на большое количество работ, направленных на повышение внешнего квантового выхода излучения, его значение в лучших образцах светодиодов не превышает 40–50% [1]. Наиболее эффективными способами преодоления этой проблемы представляются создание рассеивающих свет поверхностей [2], микрорезонатора внутри активной области [3], фотонного кристалла [4], а также применение флип-чип конструкции светодиодного кристалла [5,6].

Внешняя квантовая эффективность светодиодного кристалла определяется двумя основными величинами — внутренней эффективностью полупроводниковой гетероструктуры и эффективностью вывода света из светодиодного кристалла. Основным физическим эффектом, ограничивающим эффективность вывода света, является эффект полного внутреннего отражения на границе материала с высокой оптической плотностью (полупроводника) и материала с низкой оптической плотностью (сапфировой подложки и(или) воздуха). Свет, распространяющийся в полупроводнике под углом, превосходящим угол полного внутреннего отражения, оказывается захваченным в волновод, образованный полупроводниковым слоем, и распространяется в нем, постепенно затухая. Для светодиодных кристаллов на основе AlGaInN-гетероструктур критический угол составляет ~ 23° (показатели преломления GaN и сапфира соответственно 2.5 и 1.6), и, следовательно, вывод света с поверхности кристалла не превышает 5%.

Конструкция флип-чип светодиодного кристалла с отражающим верхним контактом и глубокой мезоструктурой (вывод света через сапфировую подложку), предложенная и подробно рассмотренная в работе [6], является весьма эффективной с точки зрения вывода света из кристалла. В этой конструкции оптимизация углов наклона боковых стенок мезоструктуры позволяет добиться увеличения внешней квантовой эффективности на 10–15%. Однако эффективность вывода света падает с увеличением геометрических размеров кристалла, поскольку для кристаллов большого размера меньше удельный вклад в общий поток света, отраженного от наклонных боковых стенок мезоструктуры [7]. С другой стороны, создание светодиодных кристаллов с большой оптической мощностью излучения требует использования большой площади активной области ($\geq 1 \text{ мм}^2$). Это требование особенно жестко для квантово-размерных InGaIn/GaN-структур, для которых, как известно, характерно быстрое падение внутреннего квантового выхода излучения с ростом плотности тока. Это означает, что в кристаллах большой площади на первый план выходит проблема повышения эффективности вывода света путем создания рассеивающих поверхностей на границах полупроводник/подложка и(или) полупроводник/металл.

Для создания рассеивающих свет поверхностей вовлечение в обработку *p*-слоя гетероструктур кажется на первый взгляд вполне обоснованным, так как он расположен сверху структуры и доступен. Однако такой подход имеет определенные недостатки в силу малой толщины *p*-слоя (как правило, десятые доли мкм) и, следовательно, близости *p*–*n*-перехода, а также нестабильности *p*-поверхности по отношению к различным способам обработки. Указанных недостатков лишен *n*-слой, однако для получения доступа к нему подложку необходимо удалить. Обычно применяется метод удаления сапфировых подложек, использующий поглощаемое материалом GaN излучение мощного коротковолнового

[¶] E-mail: irina@quantum.ioffe.rssi.ru

(как правило, эксимерного) лазера (lift-off) [8–11]. Длина волны лазерного излучения подбирается таким образом, чтобы сапфировая подложка являлась для него прозрачной. Облучение со стороны сапфира обеспечивает резкий нагрев приграничных областей GaN, приводящий к его термическому разложению на металлический Ga и N₂, что и обеспечивает отделение гетероструктуры от подложки. Рассеивающие поверхности затем могут быть созданы фотоэлектрическим травлением [12,13] открывшейся поверхности в растворах КОН [2] или же реактивным ионным травлением в плазме газовой смеси BCl₃/Cl₂ [14]. Так, в работе [2] наблюдалось появление на поверхности шестиугольных пирамидок с размерами в сотни нанометров, наличие которых приводило к увеличению эффективности вывода света более чем в 2 раза. Согласно статье [14], в результате обработки поверхность была покрыта шарообразными структурами с диаметром от 500 нм до 1 мкм. При этом также существенно увеличивалась эффективность вывода света.

Светодиодная структура с удаленной сапфировой подложкой часто используется для конструирования так называемых „вертикальных“ чипов, геометрия которых предполагает расположение контактных площадок по обе стороны от гетероструктуры. Такая возможность появляется после удаления непроводящей сапфировой подложки. Среди преимуществ „вертикального“ чипа можно назвать эффективное растекание тока и возможность получения малых значений последовательных сопротивлений. В то же время его недостатком является потеря части активной области из-за необходимости нанесения контакта на *n*-область. Использование полупрозрачных контактов также приводит к потере части излучения при прохождении его через контакт. Альтернативным вариантом является перевернутая, или флип-чип, геометрия кристалла, при которой обе контактные площадки вынесены на одну сторону гетероструктуры, а противоположная сторона используется исключительно для вывода света. Такая конструкция свободна от основного недостатка вертикальных чипов — потери части излучающей поверхности из-за нанесенного на нее контакта. Кроме того, положительным моментом является удобство монтажа кристалла, что особенно существенно при производстве белых светодиодов, когда необходимо закрыть кристалл ровным слоем люминофорного покрытия.

2. Изготовление экспериментальных образцов

В настоящей работе было осуществлено удаление сапфировой подложки с полностью сформированного светодиодного кристалла оригинальной меза-планарной конструкции, смонтированного по методу флип-чип на кремниевую подкристалльную плату. Последняя представляла собой чипы из окисленного кремния с нане-

сенной ответной разводкой металлических контактных площадок. Светодиодный кристалл имел *p*-контакт прямоугольной формы с размерами 350 × 450 мкм, окруженный „вилкой“ *n*-контакта. Общие размеры кристалла составляли 650 × 900 мкм. Для его изготовления использовалась AlGaInN-гетероструктура с длиной волны излучения 470 нм. Более подробно процесс изготовления кристаллов описан в [6]. Следует отметить, что светодиод был полностью готов перед процедурой отделения подложки (lift-off), что позволяло контролировать на каждой стадии процесса обработки любые характеристики, как оптические, так и электрические.

Излучение эксимерного KrF-лазера с длиной волны 248 нм и длительностью импульса 30 нс направлялось на гетероструктуру через сапфировую подложку. В процессе разложения нитрида галлия происходит резкое выделение газообразного азота и гетероструктура испытывает сильный механический удар, тем больший, чем больше энергии она поглощает. Поэтому для успешного отделения структуры от подложки желательно, чтобы плотности энергии лазерного излучения были близки к пороговым значениям. Изменение плотности энергии производилось перемещением кристаллов относительно фокуса кварцевой линзы. Найденные экспериментально оптимальные величины лежали в диапазоне 400–450 мДж/см². При меньших значениях плотности энергии оставались островки с неизменными свойствами, препятствующие удалению сапфира. Минимизировать вероятность разрушения структуры можно также, обеспечивая ее хороший механический контакт с носителем, которым в нашем случае являлась кремниевая подкристалльная плата. При этом, как это характерно для геометрии флип-чип, участки, расположенные вне контактных площадок, изначально были лишены поддерживающей опоры. Поэтому, для того чтобы избежать повреждений структуры, при монтаже кристалла на подкристалльную плату наряду с пайкой контактных площадок использовалась эпоксидная смола, заполнявшая все имеющиеся пустоты и являвшаяся дополнительной опорой для кристалла.

При проведении операции отделения подложки с объектами, большими, чем площадь пятна лазерного излучения, необходимо сканировать их лазерным лучом. При этом может возникнуть ряд технологических трудностей. Так, например, в [12] предлагается обеспечивать эффективный отвод образующихся газов, начиная сканирование с края пластин. В нашем случае кристалл целиком попадал в зону облучения, и процесс проходил под воздействием одиночного импульса. При этом часто удаление сапфировой подложки протекало под действием сил, возникающих при выделении газообразного азота. Иногда подложка удерживалась слоем металлического Ga. В этом случае она легко отделялась при нагреве образца до температур выше температуры плавления галлия (29.75°C).

3. Характеристики экспериментальных образцов

На рис. 1 показана поверхность светодиодного кристалла сразу после удаления сафира. Снимки получены при помощи сканирующего электронного микроскопа. На поверхности структур присутствует металлический галлий. Так как он непрозрачен в видимом диапазоне, образование его на поверхности в результате процедуры lift-off приводит к резкому ухудшению оптических характеристик кристалла. Как правило, это выражается в том, что сразу после удаления сапфировой подложки квантовая эффективность кристалла падает приблизительно вдвое: до значений 40–60% от исходного уровня. На рис. 2 приведены зависимости внешней квантовой эффективности кристалла от тока накачки на разных

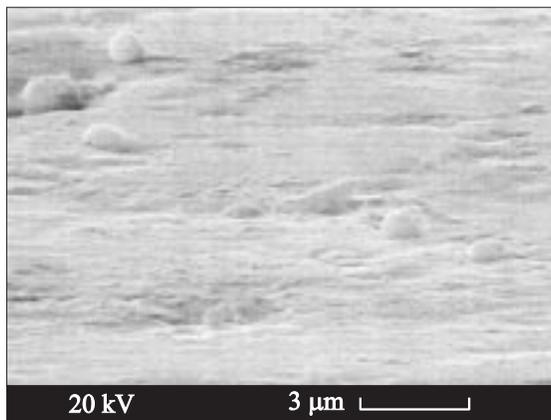


Рис. 1. Микрофотография поверхности кристалла после удаления сапфировой подложки.

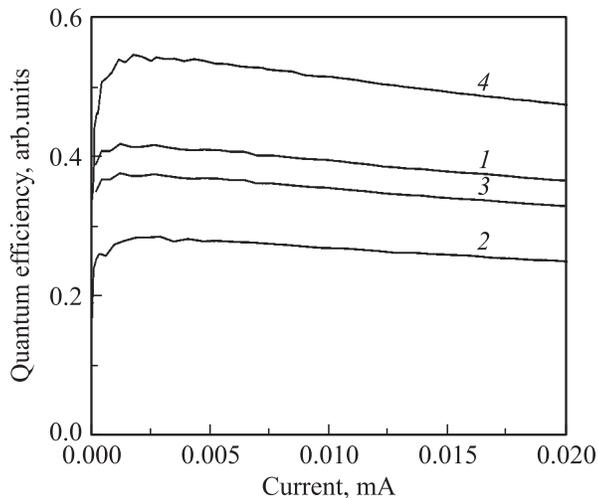


Рис. 2. Зависимости внешней квантовой эффективности светодиодных кристаллов от тока накачки на разных стадиях обработки поверхности n -GaInN: 1 — исходный образец до отделения подложки, 2 — непосредственно после отделения подложки, 3 — после травления в растворе KOH, 4 — после реактивного ионного травления в плазме $Ag : Cl_2 = 10 : 15$.

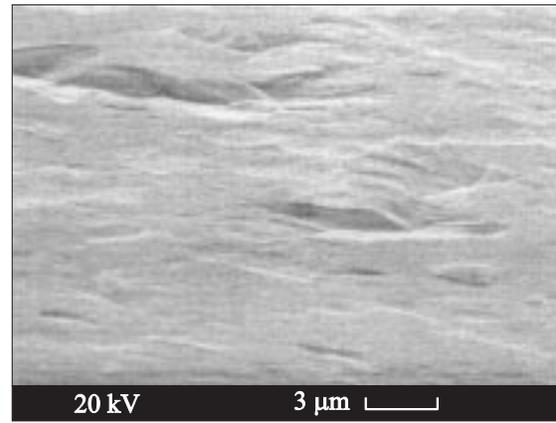


Рис. 3. Микрофотография поверхности структуры после травления в течение 1 мин в 40%-м растворе KOH при комнатной температуре.

стадиях обработки. Как видно из рисунка, квантовый выход после облучения (кривая 2) существенно меньше, чем до удаления подложки (кривая 1). Поэтому на следующей стадии необходимо удалить образовавшийся галлий с поверхности структуры. Известно, что результат может быть достигнут несколькими способами. Галлий легко растворяется в серной или соляной кислоте, реагирует со щелочами, а также легко взаимодействует с галогенами (кроме йода). Наши эксперименты по травлению в растворах HCl и KOH подтвердили возможность эффективного удаления галлия с поверхности (структура становится прозрачной). Однако квантовая эффективность кристалла хоть и выросла существенно, но не достигала значений, характерных для исходных кристаллов, оставаясь на уровне 90% от первоначальных значений (кривая 3 на рис. 2). Как правило, к указанному результату приводило травление в 40%-м водном растворе KOH. На рис. 3 изображена поверхность структуры, полученная в результате травления в течение 1 мин в 40%-м растворе KOH при комнатной температуре. Дальнейшее увеличение времени в несколько раз не приводило к изменению квантового выхода. К сожалению, существенное изменение времени или температуры травления, при которых можно было бы рассчитывать на растрав поверхности гетероструктур, было невозможно из-за ограниченной химической стойкости механических контактов как на самом кристалле, так и на подкристалльной кремниевой плате.

Как отмечалось выше, альтернативным вариантом обработки поверхности является травление в хлорсодержащей плазме. Наши эксперименты с реактивным ионным травлением показали, что этот метод позволяет наряду с удалением галлия создать на поверхности образца рассеивающую поверхность, способствующую более эффективному выводу излучения из кристалла. В нашем случае эта методика была особенно полезна, так как, в отличие от травления в растворах, при

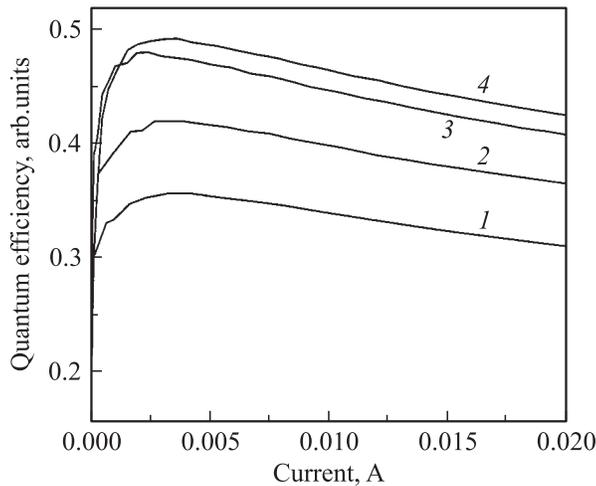


Рис. 4. Зависимости квантовой эффективности кристалла от тока накачки для различного времени реактивного ионного травления, мин: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 3, 4 — 4.

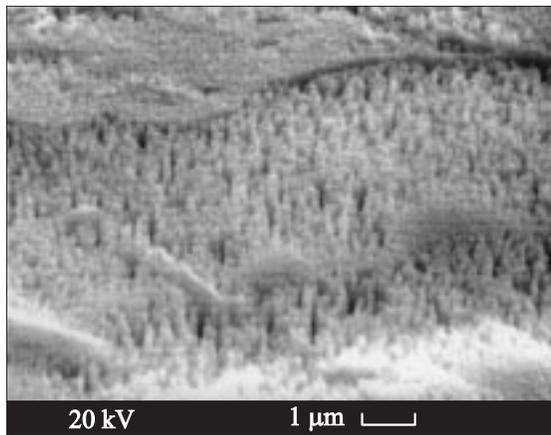


Рис. 5. Микрофотография поверхности структуры, полученной в результате травления в газовой смеси $\text{Cl}_2 : \text{Ar}$.

реактивном ионном травлении воздействию подвергается только внешняя поверхность кристалла, контакты же полностью защищены. Травление в газовой смеси $\text{Cl}_2 : \text{Ar} = 10 : 15$ ведет к существенному увеличению внешней эффективности светодиодного кристалла (кривая 4 на рис. 2). Как правило, нам удавалось поднять ее на 25–30% по сравнению с исходным значением. Развитие процесса во времени показано на рис. 4, где приведены зависимости квантовой эффективности кристалла от тока накачки для разных времен травления в диапазоне от 1 до 4 мин. Как видно из рисунка, результат воздействия зависит от времени, и постепенно квантовая эффективность выходит на насыщение.

Исследование поверхности травления в сканирующем электронном микроскопе обнаружило наличие микрорельефа в виде трубочек или пирамидок с характерными размерами в сотни нанометров (рис. 5), присутствие которых и объясняет увеличение излучающей способности

кристалла. Следует отметить, что поверхность образцов, сформированная в результате отслоения подложки, не была идеально ровной. На ней, как правило, обнаруживались кратеры микрометровых размеров. При травлении поверхности наиболее активно рельеф развивался внутри кратеров, на ровных участках он был менее выражен. Так как кратеры покрывали лишь небольшую часть поверхности образца ($\sim 20\text{--}30\%$), очевидно, что при получении рельефа на всей поверхности образца можно ожидать намного более существенного увеличения эффективности вывода света. К сожалению, решение этой задачи путем увеличения времени травления не представляется возможным в силу ограниченности толщины n -слоя (3–4 мкм), так как фронт травления участков на дне кратеров довольно быстро подходит к области p – n -перехода и в кристаллах возникают электрические утечки. С этой точки зрения значительно увеличить время травления и создать более эффективные рассеивающие поверхности можно было бы при использовании эпитаксиальных структур, выращенных на толстых (10–15 мкм) буферных слоях (templates) GaN.

К интересным результатам привели эксперименты, в которых образец располагался не перпендикулярно к направлению движения ионов при травлении. Травление под углом 45° приводит к результату, аналогичному полученному ранее. Однако повернув плоскость образца с вытравленным в перпендикулярном направлении рельефом на угол 45° и дополнительно протравив его в таком положении в течение 1–2 мин, удается наблюдать небольшое увеличение квантовой эффективности кристалла (на несколько процентов по сравнению с первоначальным значением).

Из кристаллов, полученных описанным методом с отделением подложки, были изготовлены светодиоды по обычной технологии: подкристалльная плата напаивалась на корпус светодиода, контакты платы распайвались на выводы корпуса и конструкция герметизировалась

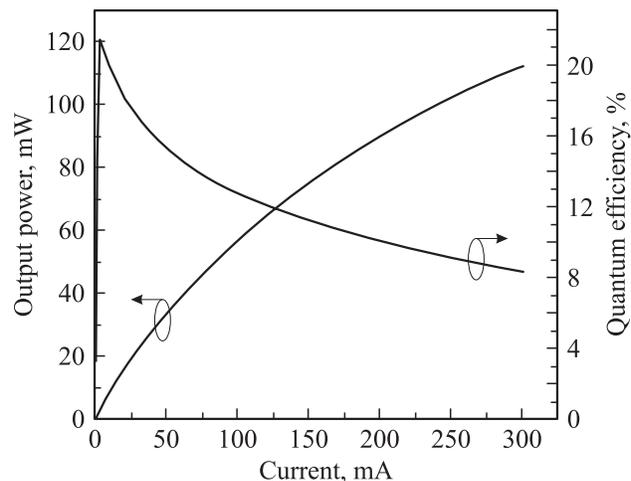


Рис. 6. Зависимости выходной оптической мощности и внешней квантовой эффективности светодиодов с удаленной сапфировой подложкой от тока накачки.

линзой из эпоксидного компаунда. На рис. 6 приводятся зависимости внешней квантовой эффективности и оптической мощности светодиодов с удаленной сапфировой подложкой от тока накачки. Из рисунка видно, что светодиод устойчиво работает в области токов до 300 мА и имеет максимальную выходную оптическую мощность 110 мВт, а полученное максимальное значение эффективности превышает 21%.

4. Заключение

В настоящей работе впервые была осуществлена операция удаления подложки „lift-off“ на готовом светодиоде на кристалле, смонтированном способом флип-чип на кремниевой плате. Для создания рассеивающей поверхности с целью увеличения эффективности вывода света из кристалла применялось реактивное ионное травление в газовой смеси Cl_2 : Ar. В результате этого увеличение внешней квантовой эффективности светодиода кристалла составило 25–30%. Поскольку полученный микрорельеф занимает лишь небольшую часть поверхности кристалла, можно рассчитывать на существенно больший прирост эффективности в случае, если удастся такой рельеф создать на всей поверхности. В связи с этим весьма перспективным, на наш взгляд, представляется использование для технологии „lift-off“ эпитаксиальных структур, выращенных на толстых (10–15 мкм) буферных слоях GaN, поскольку обычная толщина n -GaN (3–4 мкм) в гетероструктурах не позволяет полностью реализовать возможности методики реактивного ионного травления для создания микрорельефа на поверхности n -GaN.

Список литературы

- [1] M. Yamada, T. Mitani, Y. Narukawa, S. Shioji, I. Niki, S. Sonobe, K. Deguchi, M. Sano, T. Mukai. *Jap. J. Appl. Phys.*, **41**, L1431 (2002).
- [2] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E.L. Hu, S.P. DenBaars, S. Nakamura. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 855 (2004).
- [3] Y.C. Shen, J.J. Wierer, M.R. Krames, M.J. Ludowise, M.S. Misra, F. Ahmed, A.V. Kim, G.O. Mueller, J.C. Bhat, S.A. Stockman, P.S. Martin. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2221 (2003).
- [4] J.J. Wierer, M.R. Krames, J.E. Epler, N.F. Gardner, M.G. Crawford, J.R. Wendt, J.A. Simmons, M. Sigalas. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3885 (2004).
- [5] J.J. Wierer, D.A. Steigerwald, M.R. Krames, J.J. O’Shea, M.J. Ludowise, G. Christenson, Y.-C. Shen, C. Lowery, P.S. Martin, S. Subramanya, W. Gotz, N.F. Gardner, R.S. Kern, S.A. Stockman. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3379 (2001).
- [6] Д.А. Закгейм, И.П. Смирнова, И.В. Рожанский, С.А. Гуревич, М.М. Кулагина, Е.М. Аракчеева, Г.А. Онушкин, А.Л. Закгейм, Е.Д. Васильева, Г.В. Иткинсон. *ФТП*, **39** (7), 885 (2005).
- [7] V.A. Zabelin, D.A. Zakheim, S.A. Gurevich. *IEEE J. Quant. Electron.*, **40** (12), 1675 (2004).
- [8] W.S. Wong, T. Sands, N.W. Cheung, M. Kneissl, D.P. Bour, P. Mei, L.T. Tomano, N.M. Johnson. *Appl. Phys. Lett.*, **75** (10), 1360 (1999).
- [9] J. Xu, R. Zhang, Y.P. Wang, X.Q. Xiu, B. Shen, S.L. Gu, Y. Shi, Z.G. Liu, Y.D. Zheng. *Mater. Lett.*, **56**, 43 (2002).
- [10] T. Ueda, M. Ishida, M. Yuri. *Appl. Surf. Sci.*, **216**, 512 (2003).
- [11] W.S. Wong, T. Sands, N.W. Cheung, M. Kneissl, D.P. Bour, P. Mei, L.T. Romano, N.M. Johnson. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1360 (1999).
- [12] M.S. Minsky, M. White, E.L. Hu. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1531 (1996).
- [13] Y. Gao, M.D. Craven, J.S. Speck, S.P. DenBaars, E.L. Hu. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3322 (2004).
- [14] D.W. Kim, H.Y. Lee, M.C. Yoo, G.Y. Yeom. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 052108 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

AlGaInN based blue flip-chip light-emitting diodes with a removed sapphire substrate

I.P. Smirnova, L.K. Markov, D.A. Zakheim, E.M. Arakcheeva, M.R. Rymalis

loffe Physico-Technical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract In this paper, we consider characteristics of AlGaInN based light-emitting diodes with detached sapphire substrate. The substrate was removed with the help of the laser lift-off method from the flip-chip already mounted on a silicon submount. To increase the external quantum efficiency a scattering n -surface was produced by means of the reactive ion etching in the Cl_2 : Ar gas mixture. As a result, the external quantum efficiency was increased by 25–30%. LEDs based on the chips, fabricated by the method described operate in the range of currents up to 300 mA, the maximum output power being 110 mW.