

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 19820061151784

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

GaN LED 器件外延膜的激光剥离的研究

Research on laser lift-off of GaN LED thin films

黄 瑾

指导教师姓名: 刘宝林教授

专 业 名 称: 凝聚态物理

论文提交日期: 2009 年 5 月

论文答辩时间: 2009 年 6 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

GaN LED 器件外延膜的激光剥离的研究

摘要

GaN 及其化合物是直接带隙半导体材料，它的禁带宽度从 1.9eV~6.2eV 连续可调，发光范围覆盖了从红色到紫外的光谱，GaN 材料是一种理想的短波长发光材料。它主要用于制作蓝、紫、紫外发光二极管 (LED)，激光器 (LD)、紫外 (UV) 光电探测器等光电子器件。GaN 和 Si 之间的晶片键合和激光剥离工艺可以很方便的实现不同材料的集成，为 GaN 基材料的外延生长、器件的工艺制作提供一个新的研究方向。

本文利用键合和激光剥离技术，实现了 $\Phi 2$ 英寸 GaN LED 器件外延薄膜的激光剥离，并且实现蓝宝石衬底的重新利用。通过理论计算优化激光剥离的参数，利用衬底加热的方式实现降低阈值密度快速的激光剥离。目前国内外还没有这样的报道。并获得了以下的研究结果。

(1) 实现 2 英寸 GaN LED 外延膜的大面积完整剥离，剥离后的表面非常完整，没有裂纹。剥离后的样品保留了 InGaN/GaN 有源层结构。剥离后表面粗糙度增大，一方面是由于在剥离过程中 GaN 薄膜的热分解引起的；另一方面是由于剥离开后的表面原来与蓝宝石相连，蓝宝石和 GaN 的晶格失配较大。

(2) 在剥离掉的蓝宝石 (α -Al₂O₃) 衬底上成功的外延生长 InGaN/ GaN MQW's LED 器件结构，实现了蓝宝石衬底的重复利用，并与同一生长条件下有蓝宝石衬底上的 GaN LED 对比。对比结果表明，剥离掉的蓝宝石衬底上重新生长的 GaN LED 外延膜比较后者，PL 峰值波长发生蓝移，这是由于外延生长前对剥离掉的蓝宝石进行正面抛光处理，衬底正面抛光使 GaN LED 外延膜应力发生释放。

(3) 理论上分析了强和 GaN 分解温度的关系，提出一种可以通过降低气压实现快速、低功率激光剥离 GaN 基外延膜的方法。

(4) 通过加热衬底温度，减小激光剥离的阈值功率密度，放大光斑，实现快速的激光剥离。

本论文得到国家自然科学基金 60276029 和福建省自然科学基金 A0210006 的资助。

关键词：GaN；激光剥离；蓝宝石衬底抛光；衬底加热

Abstract

GaN is a very favorable materials system for short-wavelength optical device. The band gap of GaN-based material can be tuned between 1.9 eV and 6.2 eV, ranging from red to ultraviolet (UV). The GaN-based systems have promising applications in the optoelectronic industry, in particular blue/UV light LEDs, laser diodes(LD), UV detectors. A combination of wafer bonding and thin-film lift-off offers the greatest flexibility of joining dissimilar materials and provides a new research for growth and device fabrication.

In this article successful separation of GaN from GaN /sapphire structures was accomplished by laser lift-off, and the reutilization of sapphire substrate was realized. We also optimize the parameters of lift-off process, and lower the threshold energy density to quick laser lift off process. There are not such reports at home and abroad yet. Main works include:

(1)A thin GaN LED films, grown on 2 inch diameter sapphire substrates, was separated by laser lift-off. The transferred GaN thin film is smooth and intact .It remains the InGaN/GaN MQW's structural and it is rougher compared the one before the lift-off process. It is due to thermodynamic decomposition of GaN film in the lift-off process and high lattice mismatch between the GaN and sapphire

(2)InGaN/ GaN multi-quantum-wells (MQW's) structure was grown on the separated sapphire substrate later and compared with that of grown on the conventional substrate in the same condition. PL spectrum and Raman spectrum indict that PL peak blueshift due to the relaxation of GaN LED films after sapphire polishing process. By the comparison of XRD spectrum, the mechanical polishing process takes bad effect to the GaN films quality. In order to improve the quality of crystal quality, further study about polishing technique of sapphire substrate must be carried out.

(3)By analyzing the relationship between the pressure and decompose temperature of GaN, a novel method was presented to lower energy density and aim fast processing.

(4)We achieve fast processing of laser lift-off by heating the substrate which

can lower threshold density and magnify the facula.

Keywords : GaN; laser lift-off; polishing technique of sapphire substrate

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 GaN 材料的晶体结构与性质	1
1.3 GaN 基材料的生长	4
1.4 GaN 材料键合与激光剥离技术的研究进展	5
1.4.1 GaN 与 Si 片的键合技术	5
1.4.2 GaN 基外延层膜的激光剥离	6
1.4.3 GaN 基 LED 激光剥离	7
1.4.4 激光剥离技术在激光器中的应用	8
1.5 材料表征	9
1.5.1 X 射线双晶衍射技术	9
1.5.2 原子力显微镜 (AFM)	10
1.5.3 拉曼测试	11
1.5.4 PL 测试	12
1.6 本论文工作的内容和创新	12
第二章 降低气压快速激光剥离 GaN 基外延膜的理论分析	17
2.1. 引言	17
2.1. GaN 分解热力学分析: 分解温度与压强的关系 ...	17
第三章 2 英寸 GaN LED 外延膜的激光剥离及其衬底的重复利 用	24

3.1 引言	24
3.2 2 英寸 GaN LED 外延膜激光剥离的实验过程	24
3.2.1 清洗	25
3.2.2 激光剥离	25
3.2.3 剥离前后的 GaN 性质	28
3.3 在剥离后的衬底上重新生长的 GaN LED 性质	32
第四章 GaN 快速激光剥离的研究	38
4.1 引言	38
4.2 利用金属作为中间层实现 GaN 外延薄膜的转移	38
4.2.1 键合金属的选择	38
4.2.2 试验过程	39
4.2.3 结果与分析	41
4.3 利用加热衬底方式进行激光剥离的研究	45
4.3.1 理论分析	45
4.3.2 试验过程	49
4.3.3 试验结果	51
4.4 激光过程中需要注意的方面	57
4.5 小结	57
第五章 结论	59
硕士期间发表的论文目录	60
研究生期间获得的奖励	61
致谢	62

Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Basic structure and properties of GaN-based materials	1
1.3 The growth of GaN	4
1.4 The process of bonding and laser lift-off of GaN and Si	5
1.4.1 Bonding technology of GaN and Si	5
1.4.2 Laser lift-off of GaN films.....	6
1.4.3 Laser lift-off of GaN LEDs	7
1.4.4 The application of laser lift-off in GaN LDs.....	8
1.5 The characterization methods of materials	9
1.5.1 Double crystal X ray diffraction (DCXRD)	9
1.5.2 Atomic Force Microscope (AFM)	10
1.5.3 Raman test.....	11
1.5.4 PL test.....	12
1.6 The contents and highlights of the article	12
Chapter 2 Theoretical analysis of fast process of laser lift-off by reducing the pressure	17
2.1 Introduction	17
2.2 The relationship between decomposition temperature and pressure	17
Chapter 3 Study of GaN based-LED laser lift-off technique	

and the reutilization of sapphire substrate.....	24
3.1 Introduction	24
3.2 Experimental process of 2 inch GaN LED films laser lift-off..	24
3.2.1 Wafer cleaning	25
3.2.2 Laser lift-off	25
3.2.3 Characteristics before and after laser lift-off.....	28
3.3 Characteristics of GaN LED grown on the separated sapphire substrate	32
Chapter 4 The research on fast laser lift-off	38
4.1 Introduction	38
4.2 The GaN film transfer using metal as bonding layer	38
4.2.1 Choice of bonding layer	38
4.2.2 Experiment process	39
4.2.3 Results and analysis	41
4.3 Research on laser lift-off by hoting the substrate	45
4.3.1 Theoretical analysis	45
4.3.2 Experiment process	49
4.3.3 Experimental results.....	51
4.4 Tips on process of laser lift-off.....	57
4.5 Summary.....	57
Chapter 5 Conclusion	59
Papers.....	60

Rewards.....	61
Acknowledgments.....	62

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

由于 GaN 基光电子器件在应用领域的快速发展,目前III-V族氮化物半导体受到广泛的关注。GaN 材料具有大的饱和电子漂移速率、高结温、大的能带偏移和击穿场(3×10^6 V/cm),这些特点注定它们特别适用于高温、高频大功率、抗辐射、抗腐蚀的电子器件。除此之外, GaN 材料是一种理想的短波长发光材料, GaN 及其化合物的禁带宽度从 1.9eV~6.2eV 连续可调,发光范围覆盖了从红色到紫外的光谱。它主要用于制作各种各样的蓝、绿、白光发光二极管(LED),蓝紫、紫外激光器(LD)、紫外(UV)光电探测器等光电子器件^{[1][2]},是第三代半导体材料的佼佼者,有着广阔的应用前景,引起了许多学科专家的极大兴趣。GaN 和 Si 之间的晶片键合和激光剥离工艺可以为 GaN 基材料的外延生长、器件的工艺制作提供一个全新的研究方向。

1.2 GaN 材料的晶体结构与性质

在通常情况下, GaN 及其有关化合物一般以三种晶体结构形式存在:具有六方对称性的纤锌矿结构(Wurtzite),和立方对称的闪锌矿结构(Zincblende),以及岩盐矿结构(Rocksalt)。三种结构如图 1-1 所示。

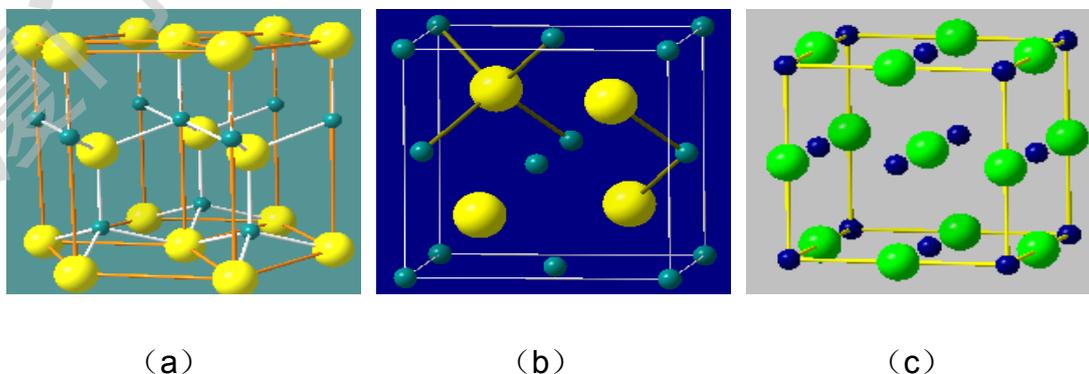


图 1-1 GaN 的三种基本结构

(a) 纤锌矿结构 (b) 闪锌矿结构 (c) NaCl 结构

六方对称的纤锌矿结构是 GaN、AlN、InN 及相关化合物的稳定结构，其单胞包含四个原子，由两套密排六方点阵沿 c 轴方向平移 $5c/8$ 套构而成，沿晶胞 $\langle 0001 \rangle$ 方向原子呈 ABABABAB.....顺序堆垛。具有立方对称性的闪锌矿结构为亚稳相，具有立方单胞，由两套面心立方点阵沿对角线方向平移 $1/4$ 对角线长度套构而成，沿晶胞 $\langle 111 \rangle$ 方向呈 ABCABC.....顺序堆垛。食盐结构是一种只有在高压情况下才存在的相。

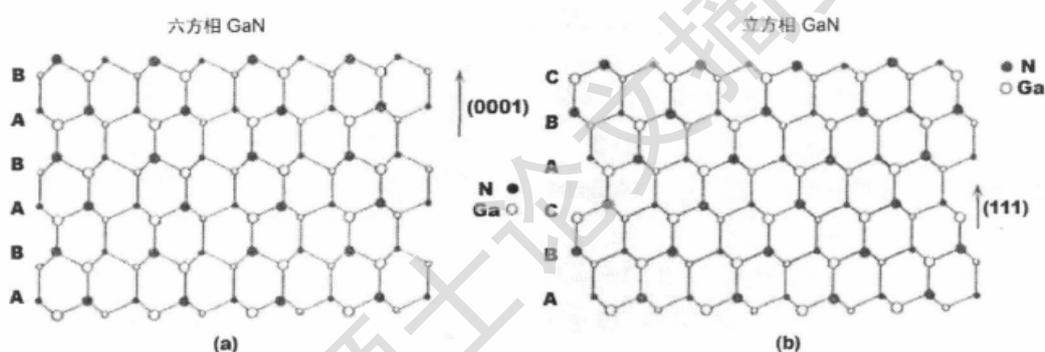


图 1-2 纤锌矿型和闪锌矿型晶体结构堆垛方式

(a) 六方相在 $[11\bar{2}0]$ 轴沿 $[0001]$ 方向的堆垛 (b) 立方相在 $[011]$ 轴沿 $[111]$ 方向的堆垛

表 1-1 列出了六方纤锌矿结构 GaN 晶体的基本性能。

表 1-1 六方 GaN 基材料参数^[3]

	六方纤锌矿 GaN
禁带宽度	$E_g(300\text{k}) = 3.39\text{eV}; E_g(1.6\text{k}) = 3.503\text{eV}$
带隙温度系数	$dE_g/dT = 6.0 \times 10^{-4} \text{eV/K} \quad (T > 180\text{K})$ $E_g = 3.503 + (5.08 \times 10^{-4} T^2) / (T - 996) (\text{eV})$ $E_g = 3.46 - (5.08 \times 10^{-4}) T (\text{eV}) \quad (300 - 900\text{K})$
带隙压力系数	$dE_g/dP = 4.2 \times 10^{-3} \text{eV/kba} \quad (300\text{K})$
比热	$C_p(T) = 9.1 + (2.15 \times 10^{-3} T) (\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})$

热膨胀系数	$\Delta a/a=5.59 \times 10^{-6}/K$ $\Delta c/c=3.17 \times 10^{-6}/K$ (300-700K); $7.75 \times 10^{-6}/K$ (700-900K)
热导率	$K=1.3W/cm \cdot K$ (25-360K)
泊松比	0.372
杨式模量	150Gpa(<0001>方向)
折射率	$n(1eV) = 2.33$; $n(3.38) = 2.67$
GaN 键能	2.2eV
分解温度	850°C
熔点	1700°C
自发极化常数	-0.029(cm ⁻²)
压电极化常数	$e_{33}=0.44, 0.65, 0.73, 1$ (cm ⁻²) $e_{31}=-0.49, -0.36, -0.33, -0.22$ (cm ⁻²)
形变势	4eV
摩尔质量	83.728g/mol
比重	3014kg/m ³
介电常数	$\epsilon_r \approx 8.9, 9.5$; $\epsilon_i \approx 5.35$
电子亲和能	$\approx 4.1eV$
电子有效质量	$m_c^*=(0.22 \pm 0.03)m_0$
电子态密度	$N_c=2.60 \times 10^{18}cm^{-3}$
空穴有效质量	$m=0.05 m_0$
德拜温度	600K
声子模式	$A_1(TO)=533cm^{-1}$ $E_1(TO)=558 cm^{-1}$ $E_2(Low)=144 cm^{-1}$, $E_2(High)=568 cm^{-1}$ $A_1(LO)=731cm^{-1}$ $E_1(LO)=741cm^{-1}$

1.3 GaN 基材料的生长

GaN是蓝光器件材料，从20世纪70年代初就对它开展了研究工作，但进展很慢，直到最近几年才获得突破性的进展。GaN制作的蓝色高度发光二极管已成为商品在市场上销售。

GaN的熔点约为1700℃，在这个温度下氮的蒸气压可达 $4.5 \times 10^9 \text{Pa}$ 。即使在1200~1500℃温度范围内生长，氮的压力仍然为 $1.5 \times 10^9 \text{Pa}$ ，并且N在Ga中的溶解度低于1%，因此，很难生长体单晶。由于得不到GaN衬底材料，所以GaN只能在合适的衬底上进行异质外延生长，所采用的外延方法有HVPE、MBE、MOCVD及离子体激活N₂辅助外延生长等。其中MOCVD是使用最广泛和实用的外延生长方法，具有很强的工业应用背景。MBE能够生长出高质量的GaN，但生长速度较慢，一般用于实验室研究。氢化物气相外延技术由于生长速率高(>100μm/h)，制造成本低，成为目前制备GaN衬底最有希望的技术^[4]。

当前商品化的GaN器件普遍选用(0001)面α-Al₂O₃(蓝宝石)衬底、(0001)面6H-SiC衬底、Si衬底等^[5]。衬底的选择要考虑晶格失配度，热膨胀系数失配度，价格是否适宜等因素。因此它们有各自的优缺点。Si衬底价格低，最大尺寸能达到12寸，加工、集成都比较方便，但是Si衬底与GaN之间几乎100%的热失配，极大地限制了GaN薄膜的生长和质量。SiC衬底上的器件质量最好，但价格昂贵，不适于大批生长。蓝宝石的价格相对低廉，通过生长工艺的优化，可以得到器件质量的材料，LED、LD等基本都是使用它作为衬底，是目前研究与产业化中最为常用的衬底。但是蓝宝石作为发光二极管(LED)衬底存在以下缺点：**(1)**存在着较大的晶格失配和热膨胀，导致GaN外延层中包含大量缺陷和位错^[6]。**(2)**蓝宝石较差的导热性，不利GaN基器件的散热。**(3)**蓝宝石导电性能差，只能做成n、p电极同侧的台面结构，这样减少了有源层的发光面积，提高器件的开启电压^[7]。这些难题促使了GaN外延层和蓝宝石衬底分离技术的研究和发展。

1.4 GaN 材料键合与激光剥离技术的研究进展

其中激光剥离技术是解决这一问题的重要方法之一。激光剥离技术利用紫外波段的激光光源($E_{g\text{laser}} > E_{g\text{GaN}}$)透过蓝宝石衬底辐照样品,使蓝宝石/GaN界面处的GaN吸收激光能量,GaN材料温度迅速升高,发生热分解生成金属Ga以及 N_2 。 N_2 逸出,加热样品至金属Ga的熔点(30°C),使Ga融化,即能实现蓝宝石与GaN的分离^{[8]-[12]}。

剥离之前将GaN基外延片键合在其他高电导率、热导率衬底上,再结合激光剥离技术可以获得无蓝宝石衬底的GaN基光电子和电子器件。由于激光剥离技术能够从根本解决蓝宝石衬底对GaN基LED带来的不利影响,并且高效率、低损伤,成为新的研究热点。

1.4.1 GaN 与 Si 片的键合技术

晶片键合技术(wafer bonding technique)^{[13]-[15]}一般是指不经过任何微胶层或施加外力的情况下把两个镜面抛光的晶片在室温下键合在一起的过程。在实际应用中,这种技术一般运用于微电子或者光电子领域的半导体晶片的键合,如Si或GaAs等。键合的主要方法有:熔融键合(fusion bonding)^[16]、阳极键合(anodic bonding)^[17]、低温玻璃键合(low temperature glass bonding)^[18]、低温共熔体键合(eutectic bonding)^[19]、粘合键合(adhesive bonding)^[20]、直接键合(direct bonding)^[21]、低温真空键合(low temperature UHV bonding)^[22]。

在这些键合方法中,低温共熔体键合是最具有发展与应用潜力的一种键合方法。低温共熔体键合是指在键合的晶片的界面上采用溅射或者蒸发的方法蒸上一层熔点较低的金属,以这层金属为键合介质的键合技术。所采用的共熔体的熔点温度一般较低,如AuBe、AuGe合金等,其作用是为了在较低的退火温度下完成材料性质差别较大的金属之间的键合。由于金属具有很好的延展性,可以抑制键合晶体的热应力的释放。金属层的作用不但是将两个晶片键合到一起,而且还可以作为反射层以提高器件的光释放效率。这种技术的缺点在于金属层在比较高的

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库