

## 激光剥离 GaN 表面的抛光技术

应磊莹<sup>1a</sup>, 刘文杰<sup>1b</sup>, 张江勇<sup>1a</sup>, 胡晓龙<sup>1b 2</sup>, 张保平<sup>1a, 1b</sup>

(1. 厦门大学 a. 信息科学与技术学院;

b. 物理与机电工程学院, 福建 厦门 361005; 2. 华南理工大学 物理与光电学院, 广州 510641)

**摘要:** 激光剥离 (LLO) 技术是研制新型氮化镓 (GaN) 基谐振腔结构光电子器件的关键技术。然而 LLO 后的 GaN 表面往往具有较大的粗糙度, 而制作谐振腔结构器件需要很高的表面平整度, 因此需要对 LLO 后的 GaN 表面进行抛光。分别采用金刚石粉抛光液和胶粒二氧化硅抛光液进行机械抛光和化学机械抛光 (CMP), 并对比了两种方法获得的抛光结果, 研究发现前者会在抛光后的 GaN 表面引入划痕, 而采用后者可以得到亚纳米级平整度的表面。进一步的实验结果表明, 胶粒二氧化硅抛光液同样适用于图形化衬底外延片激光剥离后的 GaN 表面抛光。

**关键词:** 激光剥离 (LLO); GaN; 化学机械抛光 (CMP); 垂直结构发光二极管 (VSLED); 谐振腔发光二极管 (RCLED); 垂直腔面发射激光器 (VCSEL)

中图分类号: TN305.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-353X (2014) 10-0758-05

### Polishing of Laser Lift-Off-Induced GaN Surface

Ying Leiying<sup>1a</sup>, Liu Wenjie<sup>1b</sup>, Zhang Jiangyong<sup>1a</sup>, Hu Xiaolong<sup>1b 2</sup>, Zhang Baoping<sup>1a, 1b</sup>

(1. a. School of Information Science and Engineering; b. School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract:** Laser lift-off (LLO) is a key technology in development of new GaN-based resonant-cavity optoelectronic devices. For cavity-dependent devices, a smooth surface is highly required. However, the GaN surface after LLO is usually rough, and the polishing is necessary. The mechanical polishing of diamond powder and the chemical mechanical polishing of colloidal silica were compared. It is found that diamond powder leads to scratches on the GaN surface whereas colloidal silica leads to smooth surface with sub-nanometer roughness. The experiment results indicate that polishing with colloidal silica solutions can be applied to smoothen the LLO-produced GaN surface from an epitaxial wafer grown on patterned-sapphire substrate.

**Key words:** laser lift-off (LLO); GaN; chemical mechanical polishing (CMP); vertical-structured light-emitting diode (VSLED); resonant-cavity light-emitting diode (RCLED); vertical-cavity surface emitting laser (VCSEL)

EEACC: 2550E

## 0 引言

由于其优异的物理化学性质以及高的辐射复合

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61274052, 61106044); 中国科学院纳米器件与应用重点实验室开放课题资助项目 (14ZS02)

通信作者: 张保平, E-mail: bzhang@xmu.edu.cn

效率, GaN 基材料被认为是最具有潜力的半导体光电子材料。GaN 基材料目前已经被广泛应用于从紫外到近红外的光电子器件研究, 如发光二极管 (LED)、垂直结构 LED (VSLED)、谐振腔发光二极管 (RCLED)、太阳电池、边发射激光器 (EEL) 和垂直腔面发射激光器 (VCSEL) 等<sup>[1-6]</sup>。特别是 GaN 基半导体激光器具有转换效

率高、体积小和可靠性高等优点,并且在高密度光存储、激光投影、生物医疗、激光显示和塑料光纤通信等方面具有潜在的应用优势,从而成为信息技术的关键器件。目前 GaN 基蓝紫光和蓝光 EEL 已经实现商业化,但是由于 EEL 的光斑呈椭圆形且光束发散角较大,使得其与光纤耦合时必须采用复杂的光束整形系统。与之相比, GaN 基 VCSEL 具有许多独特的优势:它不仅可以实现高密度二维集成和更高功率输出,而且还具有体积小、阈值低、圆形对称光斑、方向性强及与光纤高效耦合等优点。VCSEL 通常是在有源区上下设置两个具有高反射率的分布布拉格反射镜 (DBR) 以形成谐振腔结构,而激光是沿着外延生长方向射出。按目前 GaN 基 VCSEL 所采用的 DBR 结构,可以将其分为以下两种类型:混合腔结构 VCSEL 和全介质膜结构 VCSEL。混合腔结构 VCSEL 底部采用氮化物 DBR,在生长氮化物 DBR 时,由于组成 DBR 的两种材料之间具有较大的晶格失配和热失配,因此很难获得高质量的氮化物外延层;全介质膜结构 VCSEL 上下采用两个介质膜 DBR,从而避开制作高质量氮化物 DBR 的困难。

激光剥离 (LLO) 技术是制作 GaN 基 VSLED、RCLED 和 VCSEL 的关键技术。目前 GaN 基外延材料大多生长在蓝宝石衬底上,为了制作全介质膜谐振腔结构器件,需要采用 LLO 技术去除蓝宝石衬底。LLO 的基本原理是利用光子能量大于 GaN 带隙而小于蓝宝石带隙的激光辐照蓝宝石衬底,激光透过蓝宝石,在蓝宝石和 GaN 界面附近的 GaN 中产生强吸收,使得 GaN 发生热分解,生成氮气和低熔点的金属镓 (40 °C 以上是液态)。氮气挥发后可以实现 GaN 基外延层和蓝宝石衬底的分离<sup>[7]</sup>。然而,由于 GaN 材料与蓝宝石的晶格失配较大,初始生长的 GaN 缓冲层质量较差,再加上入射激光强度和光斑能量的不均匀性,导致 LLO 后的 GaN 表面比较粗糙,一般粗糙度均方根值 RMS ( $R_q$ ) 大于 15 nm (测量范围大于  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ )<sup>[8-9]</sup>。粗糙的表面会产生较大的散射损耗,而在 VCSEL 中低损耗的谐振腔是实现低阈值激射的关键<sup>[10]</sup>。另外, GaN 缓冲层具有很高的缺陷密度,会进一步增加器件的吸收和散射损耗。除此之外,有研究表明<sup>[11]</sup>,图形化蓝宝石衬底可以减少蓝宝石衬底上 GaN 外延层缺陷,提高材料质

量,因此,目前 GaN 基发光材料有相当一部分使用图形化蓝宝石衬底。但是在图形化衬底上外延的 GaN 材料缓冲层也呈现图形化,大大增加了器件的散射损耗。因此,为了制作高质量、低损耗的谐振腔,实现低阈值激射的 VCSEL,有必要采用抛光减薄技术去除 LLO 后的高缺陷 GaN 层,获得纳米级平整度的 GaN 表面。

目前对于 GaN 材料的抛光工艺有的研究报道较少,而且大部分都是集中在 Ga 面 GaN。德国和波兰的联合研究组采用 KOH 和 NaOH 溶液对 GaN 进行抛光,得到了  $R_q$  为 0.1 nm ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ) 的表面<sup>[12]</sup>。美国加州大学的研究组采用硅胶对 n 极性面 GaN 进行抛光,得到  $R_q$  为: 1.8 nm ( $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ ), 0.4 nm ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ )<sup>[13]</sup>。H. Aida 等人<sup>[14]</sup>也证明了胶粒二氧化硅抛光液能有效消除表面划痕。浙江大学孙强等人<sup>[15]</sup>采用过氧化氢与铁反应后的液体作为抛光液进行了 GaN 的抛光,表面粗糙度有所改善但是留有划痕。南京大学颜怀跃等人<sup>[16]</sup>采用 KOH 溶液对 GaN 进行抛光,得到无划痕的平整表面,其  $R_q$  为 0.565 nm ( $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ )。J. T. Chu 等人<sup>[17]</sup>用金刚石粉末抛光 LLO 后的 GaN 表面,获得了  $R_q$  为 1 nm ( $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ ) 的表面。

本文利用金属有机化学气相淀积 (MOCVD) 在蓝宝石衬底上生长的 GaN 基外延片,对 LLO 后的 GaN 表面 (n 极性面) 进行抛光。分别采用含有金刚石粉和胶粒二氧化硅抛光液进行实验研究,对比发现前者会给 GaN 表面带来划痕,而后者得到了极其平整的 GaN 表面。

## 1 实验过程

采用在平面蓝宝石衬底和图形化蓝宝石衬底上 MOCVD 生长的 GaN 基外延片,首先将外延片用高强度的树脂粘接剂粘合至石英基板上,然后采用波长为 248 nm 的 KrF 激光从蓝宝石衬底背面入射,使得蓝宝石与 GaN 外延层分离,实现 LLO。再用体积分数为 10% 的 HCl 溶液去除表面的 Ga。其次,用热熔的石蜡将 LLO 后样品的石英面粘附到载料配重盘上,然后再把配重盘放在抛光盘上,根据加减配重盘调节抛光压力。抛光时,抛光盘绕主轴以一定的速度旋转,配重盘在摩擦力的作用下亦随之旋转。本实验采用国产研磨抛光机对 LLO 后

的 GaN 表面进行抛光研磨, 抛光垫为 IC - 1000。并采用两种抛光方式进行实验: 一种是机械抛光, 采用金刚石粉抛光液; 另一种是化学机械抛光 (CMP), 采用 pH 值为 10 的碱性胶粒二氧化硅抛光液, 其中 SiO<sub>2</sub> 磨料的直径  $d_{SiO_2}$  约为 50 nm。采用金相显微镜和原子力显微镜 (AFM) 对抛光后的 GaN 表面进行表征。

## 2 结果与讨论

图 1 是 LLO 后抛光前 GaN 表面的 AFM 图,  $R_q$  为 8.9 nm ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ), 其中 GaN 外延层是在平面蓝宝石衬底上生长所得。LLO 后 GaN 表面的粗糙度主要来源于两个方面: 一是初始生长的 GaN 缓冲层中存在大量的位错, 造成 LLO 后表面不平; 二是由于入射激光能量随时间波动以及激光在样品表面光强分布不均匀。由于脉冲能量的波动造成不同区域激光辐照能量密度不均匀, 直接导致了 GaN 分解厚度不一致, 从而造成 LLO 后 GaN 表面的不平整。另一方面, 由于激光光斑有限, 所以在实际过程中, 一般采用扫描方式实现大面积剥离, 在激光光斑的边界处, 激光强度发生了突变, 造成表面激光强度的不均匀。

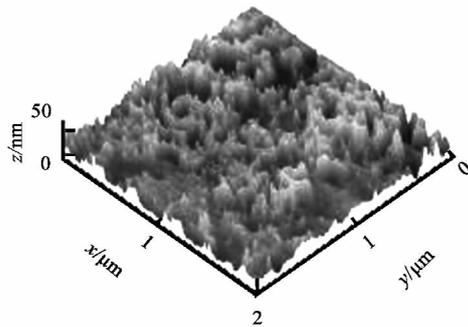


图 1 采用平面蓝宝石衬底外延片, LLO 所得 GaN 表面 AFM 图

Fig. 1 AFM image of LLO-induced GaN surface with a planar sapphire substrate

图 2 是平面蓝宝石衬底外延片 LLO 后采用金刚石粉抛光液抛光后的 GaN 表面 AFM 图, 所得  $R_q$  为 0.8 nm ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ )。此值虽然小于 J. T. Chu 等人<sup>[17]</sup>报道的 1 nm 的粗糙度, 但是可以看到表面存在一些不规则的划痕和缺陷。众所周知, 金刚石的硬度远大于 GaN, 所得结果表明, 虽然硬度较大的金刚石颗粒可以较容易地减薄和抛光 GaN 表面, 但同样由于其硬度太大而易造成 GaN 表面的损伤。划痕的存在无疑会带来较大的光散射损耗。

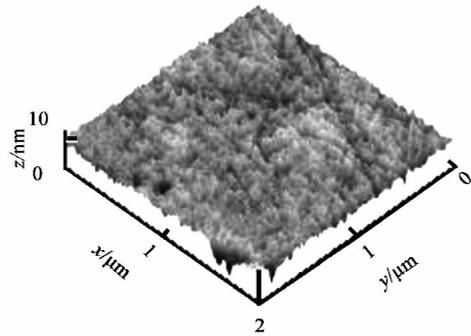


图 2 LLO 后采用金刚石粉抛光液抛光后的 GaN 表面 AFM 图

Fig. 2 AFM image of LLO-induced GaN surface after the polishing with the diamond powder

为获得平整无划痕的 GaN 表面, 本文采用了 CMP 技术。其原理是结合化学和机械抛光, 通过腐蚀剂的化学腐蚀和纳米颗粒的研磨作用去除基片表面不平整的部分以获得平整的基片表面。首先选择了碱性的化学腐蚀剂、硬度适中的抛光垫和含有较小尺寸纳米颗粒的抛光液, 然后对抛光垫的转速、抛光液的流量以及对基片的压力等各个条件进行优化, 最终成功获得了 LLO 后 GaN 的亚纳米级平整度的抛光表面。采用的碱性溶液环境可以起到对 n 极性面的 GaN 表面初步腐蚀和软化的作用, SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒则在外界压力下, 对软化后的 GaN 表面进行抛光。优化后的工艺参数如表 1 所示, 表中,  $\varphi_{SiO_2}$  为抛光液中 SiO<sub>2</sub> 磨料的体积分数,  $p$  为抛光压力 ( $1 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2} = 9.8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ),  $\omega$  为抛光垫转速,  $q_v$  为抛光液流量, 抛光速率为  $s$ 。

表 1 GaN 材料所用抛光参数

Tab. 1 Polishing parameters of GaN

$\varphi_{SiO_2}$	$d_{SiO_2}$	$p/l$	$\omega/l$	$q_v/l$	$s/l$
/%	/nm	( $\text{kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	( $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ )	( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	( $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ )
20	50	0.5	33	120	20

图 3 为抛光速率及  $RMS$  随压力的变化图。可

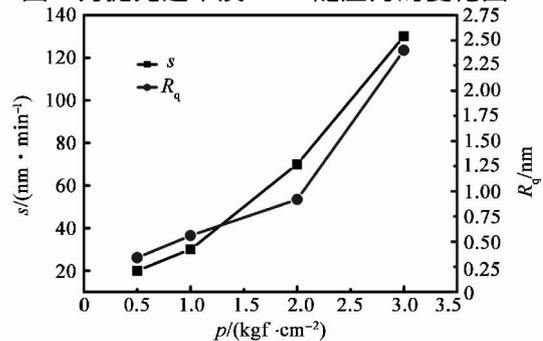


图 3 抛光速率及  $R_q$  随压力  $p$  的关系

Fig. 3 Dependence of the polishing rate and  $R_q$  on pressure

见, 压力越大, 抛光速率越大, 表面  $R_q$  也越大。为获得平整表面, 应采用较小的压力。

图 4 为平面蓝宝石衬底外延片 LLO 后采用胶粒二氧化硅抛光液抛光后的表面 AFM 图, 对应的  $R_q$  为 0.3 nm ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ )。所得  $R_q$  值不仅小于金刚石抛光后的表面粗糙度, 而且从 AFM 图可以看到表面没有任何划痕。如果选择更小的  $\text{SiO}_2$  颗粒, 预计可以得到更小的  $R_q$ 。根据理论计算, 当  $R_q$  从 5.3 nm 降低到 0.3 nm 时, 光的散射损耗从 2.4% 降低到 0.01%<sup>[18]</sup>。

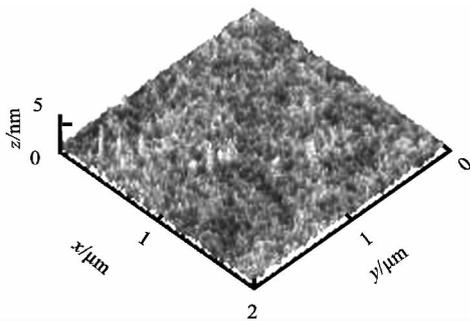
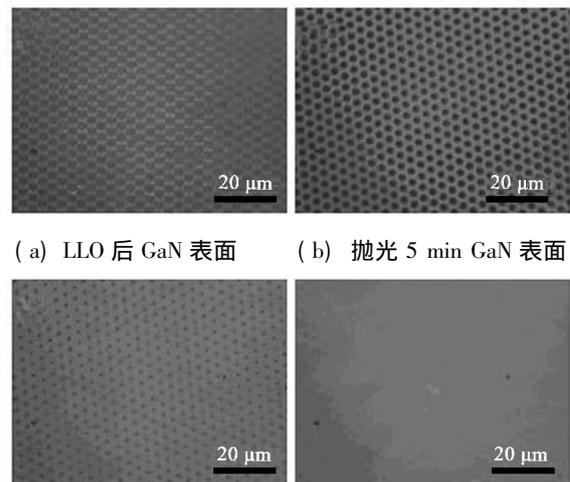


图 4 LLO 后采用胶粒二氧化硅抛光液抛光后的表面 AFM 像  
Fig. 4 AFM image of LLO-induced GaN surface after the polishing with the silica solution

由于图形化蓝宝石衬底可以提高 GaN 外延层质量, 减少缺陷, 目前的 LED 外延片大部分采用了图形化蓝宝石衬底, 为此针对图形化衬底上的外延片也进行了 LLO 和抛光实验。图 5 是图形化蓝宝石衬底上的外延片经过 LLO 后不同的抛光时间对应的金相显微镜图, 由于 GaN 外延层生长在图形化的蓝宝石衬底上, 所以在激光剥离后 GaN 表面呈现与图形衬底相同的形貌特征, 存在着周期性的圆形深坑, 如图 5 (a) 所示, 圆形深坑的高度差为 1.5 ~ 1.7  $\mu\text{m}$ , 对最终抛光的结果没有影响。因为在器件制作中需要抛掉约 5  $\mu\text{m}$  厚的 GaN。为获得平坦的 GaN 表面, 采用了与平面衬底相同的 CMP 条件对其表面进行了平坦化处理, 图 5 (b), (c) 和 (d) 分别为抛光 5, 10 和 15 min 后的 GaN 表面。可以看出, 随着抛光时间的增加, GaN 表面的深坑逐渐变小, 最后消失, 形成了平坦的表面。这些结果表明本文采用的 LLO 和抛光技术可以应用于图形化衬底外延片。



(a) LLO 后 GaN 表面 (b) 抛光 5 min GaN 表面  
(c) 抛光 10 min GaN 表面 (d) 抛光 15 min GaN 表面  
图 5 图形化蓝宝石衬底上的外延片经过 LLO 后不同的抛光时间对应的金相显微镜图

Fig. 5 Microscope pictures of GaN surfaces by LLO with different polishing times

上述结果表明, 与采用金刚石粉的机械抛光相比, CMP 更有利于获得平整的 GaN 表面。众所周知, GaN 是极稳定的化合物, 在室温下不溶于水、酸和碱, 无法实现常规的湿法腐蚀。而金刚石是硬度最大的材料, 用它对 GaN 进行机械抛光时虽然能够对 GaN 表面起到平坦化作用, 但同时也不可避免地对 GaN 表面带来划痕损伤。而采用碱性的胶粒二氧化硅抛光液进行 CMP 时, 碱性溶液可以作为催化剂, 使得 GaN 经过化学反应形成  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , 然后使之分解<sup>[19]</sup>。胶粒二氧化硅颗粒的存在可以提高抛光 GaN 的抛光速率, 同时由于它的硬度比金刚石小得多, 也不会 GaN 表面留下划痕。

### 3 结论

综上所述, 针对 LLO 所得的 n 极性 GaN 表面, 采用金刚石粉和胶粒二氧化硅两种抛光液进行了抛光实验, 发现前者会带来表面划痕, 而采用后者可以得到亚纳米级平整度的表面。进一步的实验表明胶粒二氧化硅抛光液可以适用于图形化衬底外延片 LLO 后的 GaN 表面。通过改善抛光条件, 获得了平整的抛光后 n 极性 GaN 表面, RMS 从抛光前的 8.9 nm 大幅度降低到抛光后的 0.3 nm, 实现了亚纳米级平整度的表面, 为制作高性能 GaN 基谐振腔结构器件打下了基础。

参考文献:

- [1] NAKAMURA S, MUKAI T, SENOH M. High-power GaN pn junction blue-light-emitting diodes [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1991, 30: 1998 - 2001.
- [2] LIU W J, HU X L, ZHANG J Y, et al. Low-temperature bonding technique for fabrication of high-power GaN-based blue vertical light-emitting diodes [J]. Optical Materials, 2012, 34 ( 8 ): 1327 - 1329.
- [3] HU X L, LIU W J, WENG G E, et al. Fabrication and characterization of high quality factor GaN-based resonant-cavity blue light-emitting diodes [J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2012, 24 ( 17 ): 1472 - 1474.
- [4] CAI X M, WANG Y, CHEN B H, et al. Investigation of InGaN p-i-n homojunction and heterojunction solar cells [J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2013, 25 ( 1 ): 59 - 62.
- [5] NAKAMURA S, SENOH M, NAGAHAMA S, et al. Room-temperature continuous-wave operation of InGaN multi-quantum-well structure laser diodes [J]. Applied Physics Letters, 1996, 69 ( 26 ): 4056 - 4058.
- [6] SHIMADA R, MORKOC H. Wide bandgap semiconductor-based surface-emitting lasers: recent progress in GaN-based vertical cavity surface-emitting lasers and GaN/ZnO-based polariton lasers [J]. Proceedings of the IEEE, 2010, 98 ( 7 ): 1220 - 1233.
- [7] KELLY M K, AMBACHER O, DAHLHEIMER B, et al. Optical patterning of GaN films [J]. Applied Physics Letters, 1996, 69 ( 12 ): 1749 - 1751.
- [8] MARTIN R W, KIM H S, CHO Y, et al. GaN micro-cavities formed by laser lift-off and plasma etching [J]. Materials Science and Engineering, 2002, B ( 93 ): 98 - 101.
- [9] TONG X L, LI L, ZHANG D S, et al. The influences of laser scanning speed on the structural and optical properties of thin GaN films separated from sapphire substrates by excimer laser lift-off [J]. Journal of Physics: D, 2009, 42: 045414.
- [10] LIU W J, CHEN S Q, HU X L, et al. Low threshold lasing of optically pumped GaN-based VCSELs with sub-nanometer roughness polishing [J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2013, 25 ( 20 ): 2014 - 2017.
- [11] LEE Y, HWANG J, HSU T, et al. Enhancing the output power of GaN-based LEDs grown on wet-etched patterned sapphire substrates [J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2006, 18 ( 10 ): 1152 - 1154.
- [12] WEYHER J L, MILLER S, GRZEGORYI, et al. Chemical polishing of bulk and epitaxial GaN [J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 182 ( 1/2 ): 17 - 22.
- [13] TAVERNIER P R, MARGALITH T, COLDREN L A, et al. Chemical mechanical polishing of gallium nitride [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5 ( 8 ): G61.
- [14] AIDA H, TAKEDA H, KOYAMA K, et al. Chemical mechanical polishing of gallium nitride [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158 ( 12 ): 1206 - 1212.
- [15] 孙强, 吴健, 李伟. GaN 晶片的 CMP 加工工艺研究 [J]. 轻工机械, 2011, 29 ( 5 ): 48 - 51.
- [16] YAN H Y, XIU X, LIU Z, et al. Chemical mechanical polishing of freestanding GaN substrates [J]. Journal of Semiconductors, 2009, 30 ( 2 ): 023003.
- [17] CHU J T, LU T C, YAO H H, et al. Room-temperature operation of optically pumped blue-violet GaN-based vertical-cavity surface-emitting lasers fabricated by laser lift-off [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2006, 45: 2556 - 2560.
- [18] 刘文杰. GaN 基垂直腔面发射激光器设计与研制 [D]. 厦门: 厦门大学, 2014.
- [19] LI D, SUMIYA M, FUKES S, et al. Selective etching of GaN polar surface in potassium hydroxide solution studied by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Journal of Applied Physics, 2001, 90 ( 8 ): 4219 - 4223.

( 收稿日期: 2014 - 06 - 18 )

作者简介:

应磊莹 ( 1963— ), 女, 浙江慈溪人, 硕士, 工程师, 主要负责研究半导体器件工艺;



张保平 ( 1963— ), 男, 河北无极人, 博士, 博导, 研究方向为半导体光电子学。