

类阳极氧化铝纳米结构 LED 的研究

郑雪¹, 江睿¹, 李谦¹, 王伟哲¹, 徐智谋¹, 彭静²

(1. 华中科技大学 光学与电子信息学院, 武汉 430074; 2. 武汉科技大学 理学院, 武汉 430081)

摘要: LED 具有高效、节能和环保等优势, 广泛应用于照明领域, 提高 LED 的发光效率一直是该领域的研究难点与热点。为了降低 GaN 材料与空气界面的全反射现象, 提高光提取效率, 本研究探讨了类阳极氧化铝 AAO(Anodic aluminum oxide)纳米结构 LED 器件的制备和性能。通过电感耦合等离子体(Inductively coupled plasma, ICP)刻蚀工艺的调控, 在 p-GaN 层表面制备了大面积有序孔洞纳米结构阵列, 可获得孔径 250~500 nm, 孔深 50~150 nm 的准光子晶体结构, 从而大幅提高了 LED 的发光强度, 其中孔径 400 nm、深度 150 nm 的纳米阵列 LED 相比于没有纳米阵列的 LED 发光强度提高达 3.5 倍。

关键词: 电感耦合等离子体(ICP)刻蚀; GaN; LED; 准光子晶体; 阳极氧化铝(AAO)模板

中图分类号: TN383 文献标识码: A

Research on Anodic Aluminum Oxide Nanostructured LEDs

ZHENG Xue¹, JIANG Rui¹, LI Qian¹, WANG Weizhe¹, XU Zhimou¹, PENG Jing²

(1. School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. College of Sciences, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: LED has the advantages of high efficiency, energy saving and environmental protection. It is widely used in the field of lighting. Improving the luminous efficiency of LED has always been a research difficulty and hot spot in this field. To reduce the total reflection phenomenon between GaN material and air and to improve the light extraction efficiency, fabrication and properties of the anodized aluminum oxide (AAO) nanostructured LED device were studied. Through inductively coupled plasma (ICP) etching process, large-area ordered pore nanostructure arrays were successfully fabricated on the surface of p-GaN layer, and the quasi-photon crystal structure with apertures of 250–500 nm and pore depths of 50–150 nm were obtained. The crystal structure greatly increases the luminous intensity of the LED, and the nano-array LED with pore diameter of 400 nm and depth of 150 nm is improved by 3.5 times in contrast to the LED without the nano-array.

Key words: inductively coupled plasma etching; GaN; LED; quasi-photon crystal; anodic aluminum oxide membrane

近年来, 基于 GaN 的发光二极管(Light-emitting diode, LED)广泛应用于商业照明中^[1-2], 与传统光源相比, GaN 基 LED 除了节能环保、启动快速、色

温宽、寿命长^[3]外, 还具有更大的调制带宽、调制性能好、响应灵敏度高^[4]优点。然而 LED 仍然面临着发光效率较低^[5-6]的问题, 要实现全面取代现有

收稿日期: 2019-05-24; 收到修改稿日期: 2019-09-08

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0403401)

National Key Research and Development Program of China (2017YFB0403401)

作者简介: 郑雪(1996–), 女, 博士研究生. E-mail: zhengxue@hust.edu.cn

ZHENG Xue (1996–), female, PhD candidate. E-mail: zhengxue@hust.edu.cn

通讯作者: 徐智谋, 教授. E-mail: xuzhimou@mail.hust.edu.cn

XU Zhimou, professor. E-mail: xuzhimou@mail.hust.edu.cn

的传统照明光源需要进一步提高发光效率。LED 的发光效率主要包括两部分,内量子效率(Internal quantum efficiency, IQE)和光提取效率(Light extraction efficiency, LEE)。内量子效率是电子转化为光子的效率,由于工艺进步及结构优化,当前 GaN 基 LED 的内量子效率已经接近理论上的极限值^[7],没有太大的提升空间。光提取效率是光子从 LED 芯片内部发射出来的效率,由于 LED 表面的全反射和菲涅尔反射等原因导致光提取效率比较低。全反射效应将载流子辐射复合产生的大部分光反射回了 LED 内部,并在经过多次反射后最终被 LED 本身所吸收,光转化为热量,从而降低 LED 的发光性能。因此提升光提取效率成为提高 LED 外量子效率的主要途径,为此,通过合理设计并优化 LED 的外延结构来提高光提取效率十分有意义。

目前常用的提高 LED 光提取效率的途径有光子晶体^[8-11]、表面粗化^[12-14]、纳米结构阵列^[15-16]、渐变折射率抗反射层等方式,但这些方式都需要昂贵的加工设备,如 FIB(Focused ion beam)、EBL (Electron beam lithography),导致成本提高,不利于产业化生产^[17]。研究表明,准光子晶体中也同样存在光子带隙,并且性能优于一般周期性的光子晶体。近年来,多孔类阳极氧化铝(AAO)纳米结构由于其具有准周期结构的特性逐渐被应用于准光子晶体 LED 的微结构制备领域。在本课题组之前的工作中^[18],基于时域有限差分法、等效介质理论等基础理论通过模拟仿真证实了类 AAO 纳米结构对 LED 光效等性能有提升作用。

相对于 GaN 的 n 型层^[19-20]和 LED 衬底蓝宝石层^[21],将纳米阵列制备在 GaN 的 p 型层^[22-24]上的工艺更为简单,也更易于工业化生产。本研究采用价格低廉且易于制备的多孔阳极氧化铝(Anodic aluminum oxide, AAO)作为模板在 LED 芯片的 p-GaN 层上制备大面积有序纳米阵列,在此基础上,通过 ICP 刻蚀技术对纳米阵列的深宽比进行精确调控并表征分析其光学性能,以研究不同结构参数的纳米阵列对 LED 光提取效率的影响,并探究最优出光效率的参数。在本研究中,孔径为 400 nm、深度为 150 nm 的类 AAO 纳米结构 LED 的出光效率最高,相对于无纳米结构 LED 提高了 3.5 倍。

1 实验方法

1.1 多孔阳极氧化铝掩模的制备

实验选取 0.2 mm 厚的铝箔(纯度为 99.999%),在阳极氧化之前,依次对铝箔进行退火、有机清洗

和电化学抛光。其中电化学抛光是在高氯酸和乙醇的混合溶液(体积比为 1:4)中进行,温度为 5 °C,电压为 18 V。然后在 -5 °C 的条件下,1wt%的磷酸溶液中使用 195 V 的电压制备 AAO。由于长时间的高压阳极氧化容易导致铝箔被烧穿^[25],本实验在传统的两步阳极氧化法的基础上改进为短时多步阳极氧化法,即在首次阳极氧化之后,用 6.1wt%的磷酸和 1.5wt%的三氧化铬混合溶液去除氧化层,重复多次阳极氧化和去除氧化层的过程,最后进行终次阳极氧化。使用饱和 CuCl₂ 溶液去除铝基底,再将独立的 AAO 膜放入 60 °C 的 5wt%磷酸溶液中 8 min 以去除阻挡层,得到通孔的 AAO 掩模。

1.2 GaN 基 LED 外延片的制备

通过 MOCVD 工艺在 C 面图形蓝宝石衬底(Patterned Sapphire Substrate, PSS)上依次外延 3.5 μm 的 u-GaN 层、2 μm 的 n-GaN 层、0.6 μm 的多量子阱层、0.2 μm 的 p-GaN 层,如图 1(a)所示。然后在 700 °C 下对外延片进行退火处理,最后将外延片在丙酮和酒精内分别超声 10 min,并用去离子水反复冲洗,在稀盐酸溶液中浸泡 10 min 以去除表面的氧化物。

1.3 GaN 表面纳米结构的制备

先对通孔的 AAO 掩模进行 ICP 刻蚀以调控孔径,再将 AAO 掩模转移至 GaN 片上,对 GaN 进行刻蚀从而将 AAO 的孔状结构完全转移至 p-GaN 层。两次刻蚀的参数见表 1。

1.4 GaN 基 LED 器件的制备

LED 芯片的制备过程如图 1 所示。将表面制备有纳米结构的 GaN 片经过清洁处理后在芯片表面沉积 ITO(Indium-tin-oxide)透明电极层,然后依次采用光刻、湿法腐蚀和 ICP 刻蚀的方式获得 n 电极处的台阶,最后通过蒸镀的方式获得 n 电极和 p 电极金属层(Au/Cr)。

1.5 形貌表征及性能测试

场发射扫描电子显微镜(Zeiss Gemini SEM 300)用于表征制造结构的表面形态和刻蚀轮廓。使用 Nano Measure 软件进行纳米颗粒尺度的统计分析。通过荧光光谱仪(Jasco FP-6500)在 350~600 nm 的波

表 1 ICP 刻蚀的参数设置
Table 1 Parameters of the ICP etching

Materials	Gas flow/sccm	Pressure/Pa	Power/W	Time/s
Al ₂ O ₃	BCl ₃	40	1.0664	400
	Ar	10		
GaN	BCl ₃	20	0.5332	550
	Cl ₂	30		

长范围内测量样品的光致发光(PL)谱图, 激发波长为 325 nm。

2 结果与讨论

蓝宝石是用于 GaN 基 LED 外延生长的常用商业衬底。然而, 蓝宝石和 GaN 之间的晶格失配高达 16%^[26], 导致 LED 结构中产生高密度位错, 降低迁移率并缩短载流子的寿命, 最终降低 LED 的性能。本研究中采用的 PSS 技术可以促进 GaN 薄膜的横向外延生长^[27], 并有效地抑制外延层的位错密度, 提高 LED 晶圆的结晶质量, 从而提高 IQE。另外, 衬底上的图案用作反射层以增加出射光线量, 有助于改善 LED 的发光效率。如图 1 中所示衬底为 650 μm 的 PSS。

图 1(b)中所示的 AAO 模板是通过在传统工艺上改进的多步阳极氧化法制备的, AAO 由一定大小的六角形单元胞密排而成。制备出的 AAO 外径由电压决定^[28], 即在恒定电压下, AAO 的外径即周期也恒定不变。在每一个六角形单元胞中心有一个小直径的圆孔, 该孔直径为内径。内径可以通过刻蚀的方式来扩大, 干法刻蚀相较湿法刻蚀能更精确地调控孔径, 垂直度更好。ICP 干法刻蚀是各向异性刻蚀, 对垂直方向的刻蚀速度远大于对侧壁的刻蚀速度。选用两端通孔的 AAO 进行 ICP 刻蚀, 则可以

保证刻蚀过程中只有横向刻蚀, 从而精确调控 AAO 的孔径。

采用 ICP 干法刻蚀技术对 AAO 进行不同程度的刻蚀, 刻蚀后的 SEM 如图 2(a1~a4)所示, 随着刻蚀时间的增长, 可以明显看出 AAO 孔壁被减薄, 即外径保持恒定的情况下内径逐渐增大。与图 2(a1~a4)相对应的粒径统计分布如图 2(b1~b4)所示。

图 3(a)给出了在 ICP 刻蚀时 AAO 孔径随时间的变化曲线, 刻蚀时间以 30 s 的梯度从 0 s 增加到 270 s, 从图中可以看出随着刻蚀时间的延长, AAO 的孔径逐渐增大。当刻蚀时间超过 270 s 时, AAO 模板的侧壁会逐渐被破坏。孔径增大的同时孔径增大的速率也在加快, 即刻蚀速率也逐渐增大, 如图 3(b)和表 2 所示。刻蚀速率增大的主要原因与刻蚀过程的物质输送机制^[29]有关, 随着孔径的增大, 孔道结构的深宽比逐渐减小, 刻蚀反应气体能够更好地流通到结构底部, 反应生成的产物运输阻碍也减小, 易于从结构中排出。

通过孔径随刻蚀时间变化的曲线, 可以精确地调控 AAO 模板的孔径, 从而将不同孔径的纳米阵列转移到 LED 芯片上, 以探究影响 LED 出光效率的最优参数。所制备的 AAO 纳米结构 LED 芯片截面图如图 4(a)所示, p-GaN 层表面大面积且均匀地继承了 AAO 模板的有序纳米结构。

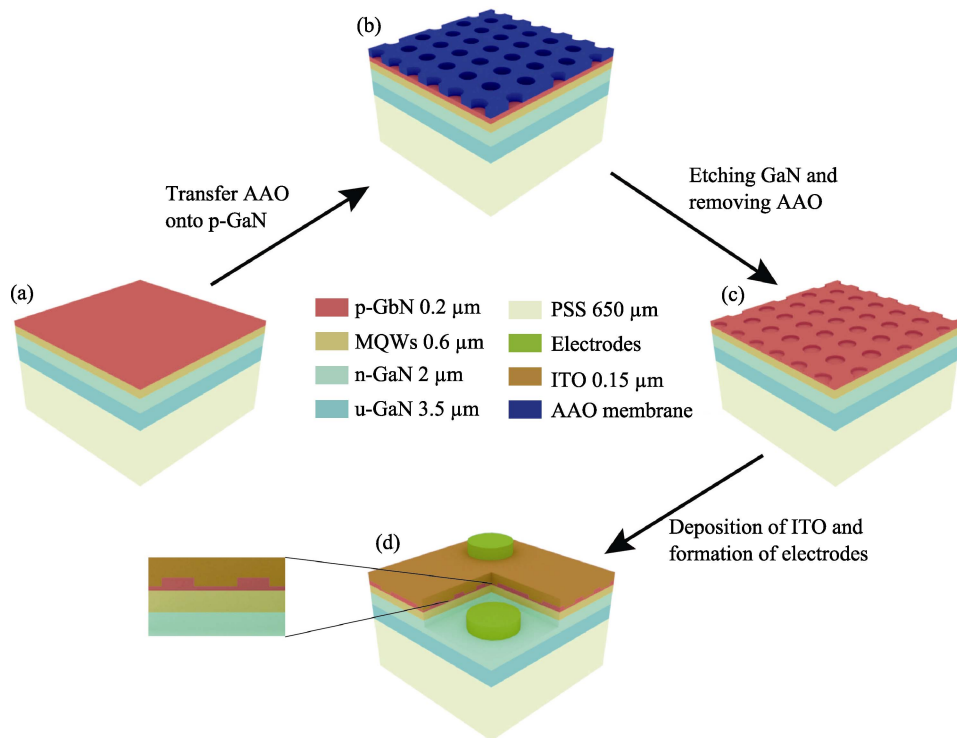


图 1 纳米结构 LED 芯片制备流程图

Fig. 1 Schematic of the fabrication process of nanostructured LED chip

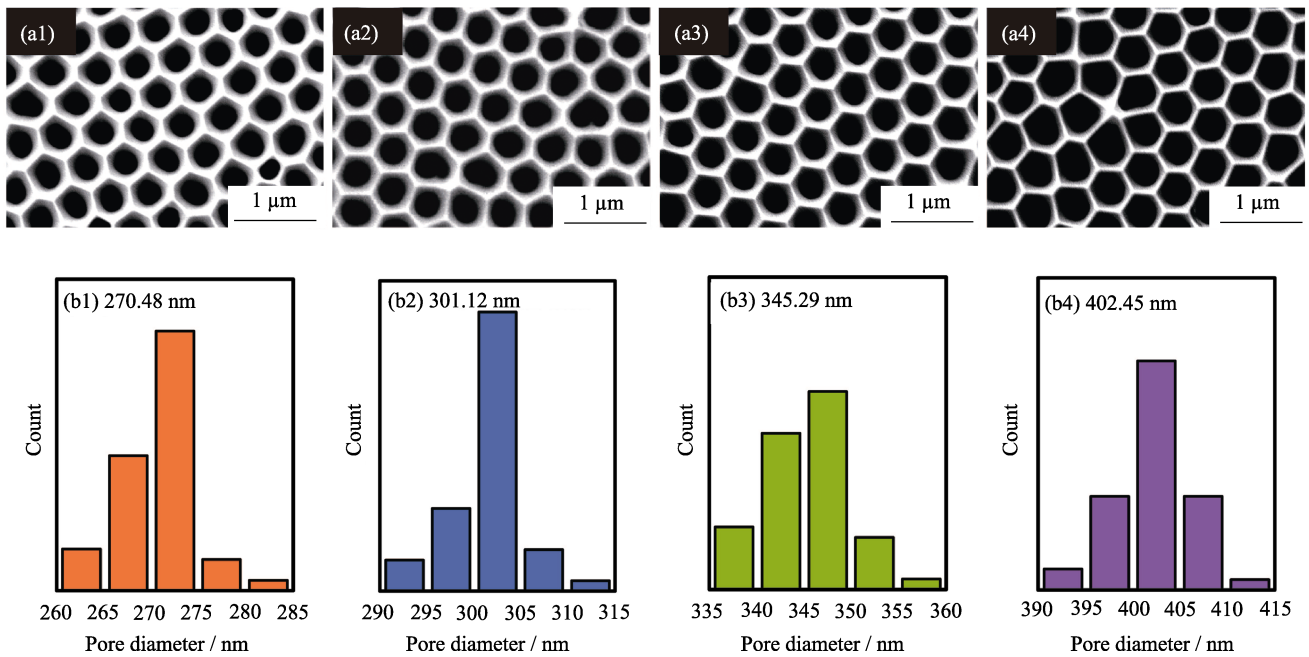


图 2 分别刻蚀 60、120、180 和 240 s 后的 AAO 膜的 SEM 照片(a1~a4)和分别统计(a1~a4)中的孔径分布图(b1~b4)

Fig. 2 SEM images of the AAO membrane which pore widening by increasing etching time and calculated scale distribution of the pore diameter in (a1-a4)

(a1) 60 s; (a2) 120 s; (a3) 180 s; (a4) 240 s. (b1-b4) correspond to (a1-a4)

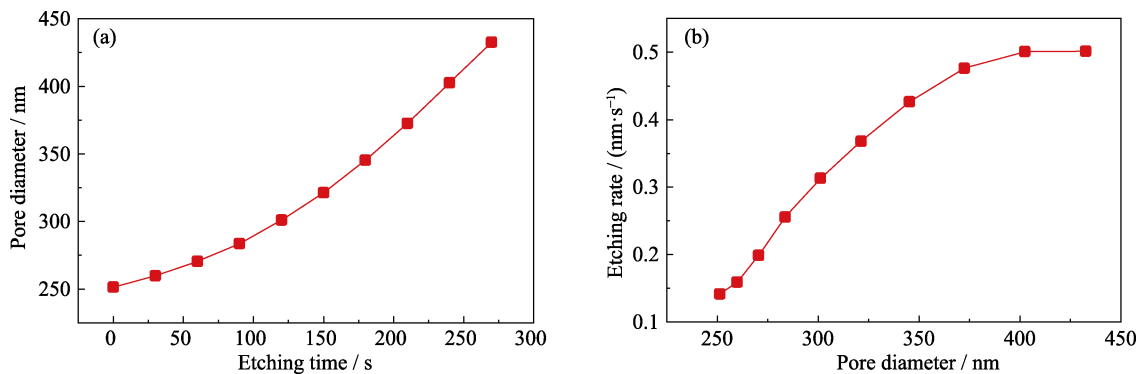


图 3 孔径随刻蚀时间的变化曲线(a)和刻蚀速率随孔径的变化曲线(b)

Fig. 3 Curve of the pore diameter with the etching time (a) and curve of the etching rate with the pore diameter (b)

表 2 ICP 刻蚀不同时长的孔径与刻蚀速率统计表

Table 2 Statistics of pore diameter and etching rate with ICP etching for different durations

t/s	D/nm	$V/(nm \cdot s^{-1})$
0	251.37	0.141
30	259.85	0.159
60	270.48	0.199
90	283.70	0.255
120	301.12	0.313
150	321.28	0.368
180	345.29	0.426
210	372.45	0.476
240	402.45	0.500
270	432.53	0.501

破坏有源发光层会减少 LED 有源层的有效发光面积, 并造成纳米结构表面的非辐射复合^[10], 从而降低 LED 的内量子效率。需要严格控制刻蚀时间, 将刻蚀深度控制在 200 nm 以内以免破坏有源层从而导致 LED 内量子效率降低, 图 4(a)中纳米结构的深度约为 150 nm。

经过后续的电流局限层、透明导电电极、PN 电极等工艺后, 成功制备了 AAO 纳米结构 LED 器件, 并对不同结构参数的 LED 器件以及未制备纳米结构的 LED 器件进行发光性能测试, 如图 5 所示, 发光峰均在 452 nm 左右。对于不同孔径的纳米结构 LED 器件, 如图 5(a)所示, 随着孔径的增大, 发光强度增加, 将刻蚀深度保持在 150 nm 不变, 纳米结

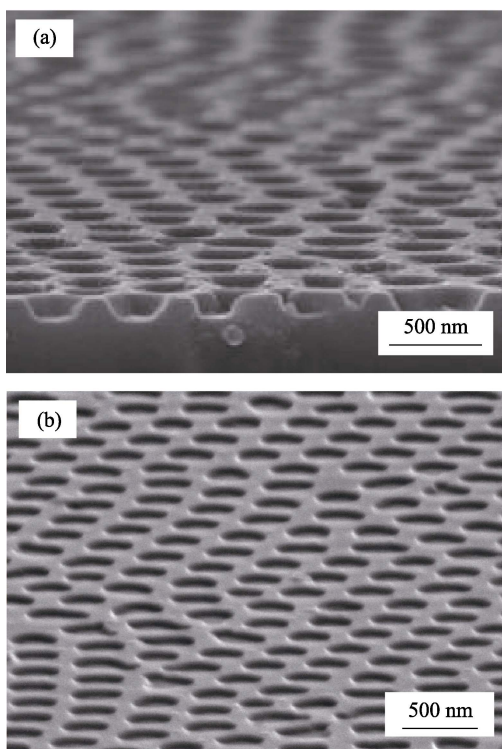


图 4 纳米结构 LED 芯片 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of nanostructured LED chip
(a) Cross sectional view; (b) Oblique view

构孔径为 300、350 和 400 nm 的 LED 器件, 其发光强度分别为未制备纳米结构 LED 器件的 3.01、3.22、3.50 倍。由于制备的 AAO 周期恒定, 孔径改变时相当于占空比改变, 300、350 和 400 nm 的 AAO 占空比分别为 0.62、0.72 和 0.82。

随着刻蚀深度的增加, LED 器件的发光强度增加, 如图 5(b)所示, 对于纳米结构孔径为 400 nm, 深度为 50、100 和 150 nm 的 LED 器件, 其发光强度分别为未制备纳米结构 LED 器件的 1.96、2.95 和 3.50 倍。

综合不同孔径和不同孔深的纳米结构对 LED 出光效率的影响, 得到最优参数是孔径 400 nm、孔深 150 nm, 该参数下的出光效率相对提升最显著。将最优参数的纳米结构 LED 与商用 LED 进行电致发光测试对比, 当 20 mA 电流注入时, 其发光强度相对商业 LED 提高约 11.3%。

原本由于蓝宝石衬底、GaN 材料和空气之间折射率的差异, 各界面间均存在全反射现象, 经上表面折射进入空气的光不到 5%^[30], 绝大部分光以导光模的形式在 LED 器件内部传播, 导致外量子效率低下。纳米结构的引入大大提高了 LED 器件的外量子效率, 由于周期排列的光栅衍射效应, 原本局限于 LED 芯片内部的导波模式被部分衍射到自由空间, 从而大幅度地提升 LED 器件的出光效率。

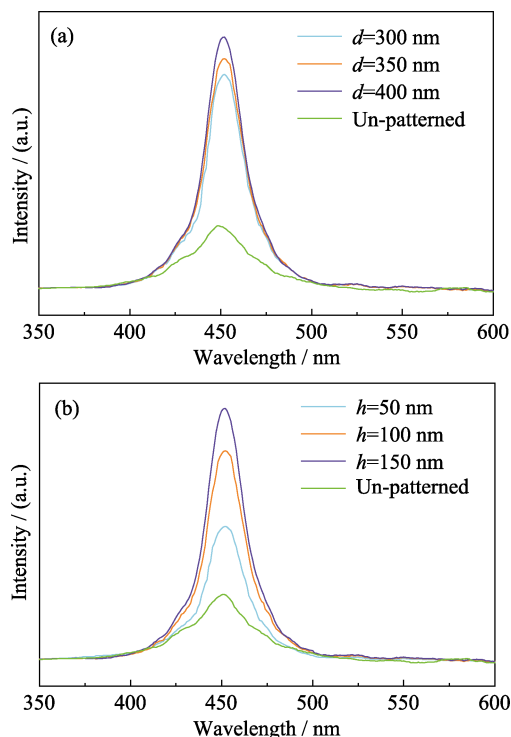


图 5 不同孔径(a)和不同深度的纳米结构 LED 的发光谱图(b)
Fig. 5 PL spectra of nanostructured LEDs with different pore diameter (a) and different depths (b)

3 结论

本研究通过调整 AAO 的制备工艺并结合 ICP 刻蚀技术成功制备出 250~500 nm 均匀有序的 AAO 纳米孔结构模板, 并将纳米阵列大面积地转移至 GaN 基 LED 芯片的 p-GaN 层上, 光致发光测试结果表明纳米结构能够明显提升 LED 器件的光效。对不同结构参数的纳米结构 LED 器件进行制备和表征, 得到最优参数的纳米结构是深度 150 nm、孔径为 400 nm 即占空比为 0.82 的孔状结构, 相对于未制备纳米结构的 LED 器件, 该参数下的发光强度提高达 3.5 倍。该方法不仅有效提高 LED 的出光效率而且简单廉价, 可重复性高, 拥有合理性与巨大的应用前景。

参考文献:

- [1] CHO J, PARK J H, KIM J K, *et al.* White light-emitting diodes: history, progress, and future. *Laser & Photonics Reviews*, 2017, **11(2)**: 1600147.
- [2] LI Y, WANG W, HUANG L, *et al.* High-performance vertical GaN-based near-ultraviolet light-emitting diodes on Si substrates. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6(42)**: 11255–11260.
- [3] LUO X, HU R, LIU S, *et al.* Heat and fluid flow in high-power LED packaging and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, **56**: 1–32.
- [4] FERREIRA R X G, XIE E, MCKENDRY J J D, *et al.* High bandwidth GaN-based micro-LEDs for multi-Gb/s visible light communications. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016,

- munications. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, **28(19)**: 2023–2026.
- [5] CHO J, SCHUBERT E F, KIM J K. Efficiency droop in light-emitting diodes: challenges and countermeasures. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, **7(3)**: 408–421.
- [6] WIERER JR J J, TSAO J Y, SIZOV D S. Comparison between blue lasers and light-emitting diodes for future solid-state lighting. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, **7(6)**: 963–993.
- [7] NAKAMURA S, KRAMES M R. History of gallium–nitride-based light-emitting diodes for illumination. *Proceedings of the IEEE*, 2013, **101(10)**: 2211–2220.
- [8] LAI C F, KUO H C, CHAO C H, *et al.* Structural effects on highly directional far-field emission patterns of GaN-based micro-cavity light-emitting diodes with photonic crystals. *Journal of Lightwave Technology*, 2010, **28(19)**: 2881–2889.
- [9] WANG S C, CHENG Y W, YIN Y F, *et al.* Interactions of diffraction modes contributed from surface photonic crystals and nano-holes in a GaN-based light-emitting diode. *Journal of Lightwave Technology*, 2011, **29(24)**: 3772–3776.
- [10] WIESMANN C, BERGENEK K, LINDER N, *et al.* Photonic crystal LEDs—designing light extraction. *Laser & Photonics Reviews*, 2009, **3(3)**: 262–286.
- [11] WEI T, HUO Z, ZHANG Y, *et al.* Efficiency enhancement of homoepitaxial InGaN/GaN light-emitting diodes on free-standing GaN substrate with double embedded SiO₂ photonic crystals. *Optics Express*, 2014, **22(104)**: A1093–A1100.
- [12] LIN C F, YANG Z J, ZHENG J H, *et al.* Enhanced light output in nitride-based light-emitting diodes by roughening the mesa sidewall. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2005, **17(10)**: 2038–2040.
- [13] LEE T X, GAO K F, CHIEN W T, *et al.* Light extraction analysis of GaN-based light-emitting diodes with surface texture and/or patterned substrate. *Optics Express*, 2007, **15(11)**: 6670–6676.
- [14] SONG J O, LEEM D S, KWAK J S, *et al.* Improvement of the luminous intensity of light-emitting diodes by using highly transparent Ag–indium tin oxide p-type ohmic contacts. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2005, **17(2)**: 291–293.
- [15] PARK H, BYEON K J, YANG K Y, *et al.* The fabrication of a patterned ZnO nanorod array for high brightness LEDs. *Nanotechnology*, 2010, **21(35)**: 355304.
- [16] AN S J, CHAE J H, YI G C, *et al.* Enhanced light output of GaN-based light-emitting diodes with ZnO nanorod arrays. *Applied Physics Letters*, 2008, **92(12)**: 121108.
- [17] SCHEERLINCK S, DUBRUEL P, BIENSTMAN P, *et al.* Metal grating patterning on fiber facets by UV-based nano imprint and transfer lithography using optical alignment. *Journal of Lightwave Technology*, 2009, **27(10)**: 1415–1420.
- [18] SUN T Y, ZHAO W N, WU X H, *et al.* Porous light-emitting diodes with patterned sapphire substrates realized by high-voltage self-growth and soft UV nanoimprint processes. *Journal of Lightwave Technology*, 2014, **32(2)**: 326–332.
- [19] ZANG K Y, CHUA S J, TENG J H, *et al.* Nanoepitaxy to improve the efficiency of InGaN light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 2008, **92(24)**: 243126.
- [20] RYU S W, PARK J, OH J K, *et al.* Analysis of improved efficiency of InGaN light-emitting diode with bottom photonic crystal fabricated by anodized aluminum oxide. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19(10)**: 1650–1655.
- [21] LEE J, KIM D H, KIM J, *et al.* GaN-based light-emitting diodes directly grown on sapphire substrate with holographically generated two-dimensional photonic crystal patterns. *Current Applied Physics*, 2009, **9(3)**: 633–635.
- [22] DAI T, ZHANG B, KANG X N, *et al.* Light extraction improvement from GaN-based light-emitting diodes with nano-patterned surface using anodic aluminum oxide template. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2008, **20(23)**: 1974–1976.
- [23] ZHOU W, MIN G, SONG Z, *et al.* Enhanced efficiency of light emitting diodes with a nano-patterned gallium nitride surface realized by soft UV nanoimprint lithography. *Nanotechnology*, 2010, **21(20)**: 205304.
- [24] FU X X, ZHANG B, KANG X N, *et al.* GaN-based light-emitting diodes with photonic crystals structures fabricated by porous anodic alumina template. *Optics Express*, 2011, **19(105)**: A1104–A1108.
- [25] LI Y, ZHENG M, MA L, *et al.* Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization. *Nanotechnology*, 2006, **17(20)**: 5101.
- [26] CUI L, WANG G G, ZHANG H Y, *et al.* Progress in preparation of patterned sapphire substrate for GaN-based light emitting diodes. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(9)**: 897–905.
- [27] LI G, WANG W, YANG W, *et al.* GaN-based light-emitting diodes on various substrates: a critical review. *Reports on Progress in Physics*, 2016, **79(5)**: 056501.
- [28] LEE W, KIM J C, GOSELE U. Spontaneous current oscillations during hard anodization of aluminum under potentiostatic conditions. *Advanced Functional Materials*, 2010, **20(1)**: 21–27.
- [29] KOKKORIS G, BOUDOUVIS A G, GOGOLIDES E. Integrated framework for the flux calculation of neutral species inside trenches and holes during plasma etching. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2006, **24(6)**: 2008–2020.
- [30] BORODITSKY M, YABLONOVITCH E. Light-emitting Diode Extraction Efficiency. *Light-Emitting Diodes: Research, Manufacturing, and Applications*, San Jose, 1997: 119–123.