

# 纳米压印技术制备表面二维光子晶体发光二极管

陈志远<sup>1</sup>, 刘宝林<sup>1\*</sup>, 朱丽虹<sup>1</sup>, 樊海涛<sup>2</sup>, 曾凡明<sup>1</sup>, 林 飞<sup>1</sup>

(1. 厦门大学物理与机电工程学院, 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 研究利用纳米压印技术在氮化镓(GaN)基发光二极管(LED)表面制备二维光子晶体结构对器件出光的影响. 利用聚合物(IPS)软模板二次压印技术, 在样品表面形成较为完整的掩膜, 通过感应耦合等离子体(ICP)刻蚀工艺分别在 p-GaN 层与 ITO 层成功制备了较大面积的光子晶体结构, 结构周期为 465 nm, 孔状结构直径为 245 nm. 制成芯片后对样品进行测试, 结果表明在 LED 表面制备二维光子晶体结构会导致 LED 芯片光谱峰值位置发生偏移, 同时在 p-GaN 层制备二维光子晶体结构能够将 LED 芯片的发光强度提高 39%, 而在 ITO 层所制备的光子晶体结构并未对器件的性能有显著的改善.

**关键词:** 纳米压印; 光子晶体; 氮化镓; 发光二极管

**中图分类号:** O 475

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0438-0479(2014)05-0693-06

发光二极管(LED)取代白炽灯与荧光灯成为下一代日常照明光源已经成为世界各国政府、科技界以及产业界的共识. 目前 LED 光提取效率较低是困扰学者们的一大难题, 产生这一问题的原因在于构成传统 LED 的主要材料氮化镓(GaN)具有较高的折射率, 因此 GaN 基 LED 芯片有源层产生的大部分光在 GaN 与空气界面处发生全反射从而难以从芯片中逃逸出去. 如何有效提高 LED 器件的光提取效率是这一领域目前的重点课题之一.

利用光子晶体结构提高 LED 器件的光提取效率是继 LED 倒装结构<sup>[1]</sup>、分布布拉格反射层(DBR)<sup>[2]</sup>和表面粗化技术<sup>[3]</sup>之后的又一重要方法. 目前利用光子晶体结构来提高 LED 器件性能的方法主要有以下几种: 1) 在 GaN 基 LED 的有源层制备光子晶体结构<sup>[4]</sup>, 利用光子晶体结构的光子禁带效应提高光提取效率; 2) 在 GaN 基 LED 的蓝宝石衬底制备光子晶体结构<sup>[5]</sup>, 研究表明这一方法在提高光提取效率的同时还能改善 GaN 晶体的生长质量; 3) 在 GaN 基 LED 的 p-GaN 层或 ITO 层表面制备二维光子晶体结构<sup>[6-8]</sup>, 利用光子晶体结构的光子禁带效应和衍射作用提高器件的光提取效率. Oder 等曾在 GaN 基 LED

的有源层成功制备二维光子晶体结构, 通过测试表明采用这类光子晶体结构能够将 LED 的发光强度提高 1 倍; Wu 等<sup>[9]</sup>则通过在 p-GaN 表面制备二维光子晶体结构来提高 LED 的光提取效率, 实验表明光子晶体 LED 的发光强度为普通 LED 的 1.9 倍. 由于在 LED 表面制备光子晶体结构的工艺流程较为简单且不会对 LED 有源层造成损伤, 因此这一方法正逐渐成为光子晶体 LED 领域的研究热点.

目前制备二维光子晶体结构的主要方法有电子束光刻<sup>[10]</sup>、光全息<sup>[11]</sup>和纳米压印<sup>[12]</sup>等. 相对于其他制备方法, 纳米压印技术具有工艺简单、结构完整、易大面积制备等优点, 故本文采用该技术来实现二维光子晶体结构的制备. 由于压印过程需要对模板及衬底施加一定的压力, 若模板与衬底均采用硬度较大的材料则可能导致模板和衬底发生损坏甚至碎裂. 因此, 本研究采用聚合物(IPS)软模板对样品表面进行压印, 能够在保护压印模板的同时在样品表面形成完整的纳米结构. 纳米压印之后对样品进行感应耦合等离子体(ICP)刻蚀从而在 p-GaN 和 ITO 层表面获得光子晶体结构, 最后将样品进行相关封装工艺并进行测试.

## 1 实验过程

### 1.1 GaN 基 LED 制备

本文使用的 GaN 基 LED 外延片以(0001)面蓝宝

收稿日期: 2013-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(11104230)

\*通信作者: bliu@xmu.edu.cn

石为衬底,通过金属有机物化学气相沉积技术(MOCVD)生长得到,生长设备由英国 Thomas Swan 公司制造.外延片结构包括低温 GaN 缓冲层、n 型 GaN、10 个周期 InGa<sub>N</sub>/GaN 量子阱、p 型 GaN 和 ITO 等.实验准备阶段将直径为 5.08 cm(2 英寸)的 LED 外延片切割为 3 份,分别用于制备 p-GaN 光子晶体结构、ITO 光子晶体结构和普通 LED 芯片以便进行后期测试与对比.

### 1.2 纳米压印制备 p-GaN 表面光子晶体结构

由于我们采用 IPS 软模板进行压印过程中图形的转移,因此在 p-GaN 表面进行纳米压印之前需完成 IPS 软模板的制备.本研究采用 Obducat 公司生产的 Ertie 6 紫外纳米压印设备完成整个压印过程.通过第 1 次压印将镍模板上的纳米结构复制到 IPS 软模板上,压印过程中首先将温度控制在 150 °C,在压强为 0.1 MPa 的条件下压印 60 s,之后将压强升高至 4 MPa 并继续保持压印状态 120 s,最终将温度降低至 110 °C 后脱模.本文中所采用的镍模板为立方晶格结构,其周期为 465 nm,孔状结构直径为 245 nm,图 1 为镍模板表面在扫描电子显微镜(SEM)下的图像.

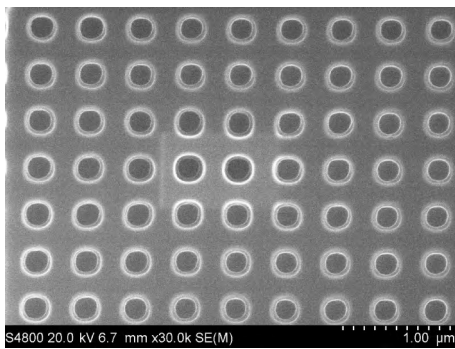


图 1 镍模板表面 SEM 图像

Fig. 1 The SEM image of the nickel template surface

由于刻蚀 GaN 的过程中 GaN 材料与二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)具有较高的选择比,因此压印之前我们先在 p-GaN 层上沉积一层 SiO<sub>2</sub> 作为最终刻蚀 p-GaN 层的掩膜.我们采用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)在 250 °C 条件下生长一层约 100 nm 厚的 SiO<sub>2</sub> 掩膜,所用设备为北京创微纳科技有限公司生产的 PECVD-2 型等离子体淀积台.SiO<sub>2</sub> 掩膜沉积完毕后利用旋转涂胶机制备胶体掩膜,在设备转速为 2 000 r/min 的条件下运行 1 min,最终在样品表面形成约 220 nm 厚的胶体掩膜.

第 2 次压印采用之前制备的 IPS 软模板对 p-GaN 层进行压印,压印过程温度控制在 65 °C,压强控制在

3 MPa,首先在无紫外照射的情况下压印 60 s 使压印胶在 IPS 软模板内完全填充,之后进行紫外照射并持续 60 s,最终再在无紫外照射的条件下持续压印 180 s 后完成压印并脱模.图 2 为压印之后胶体表面的原子力显微镜(AFM)扫描图片,从图中可以看出通过 IPS 软模板进行压印完整地实现了结构的复制,胶体表面较为平整,结构尺寸与初始镍模板完全一致.

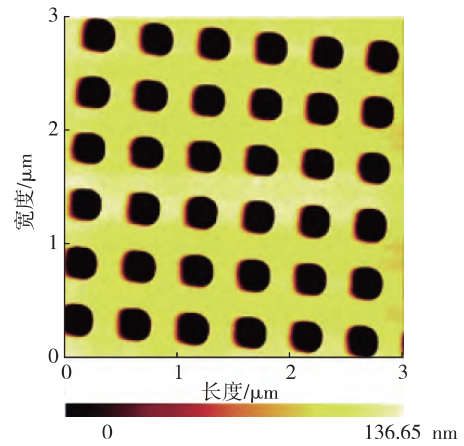


图 2 压印完成后样品表面胶体掩膜 AFM 图像

Fig. 2 AFM image of the sample surface after nanoimprint lithography

压印完成后利用等离子体去胶机将纳米结构底部的残胶去处,之后利用三氟甲烷(CHF<sub>3</sub>)气体对 SiO<sub>2</sub> 进行 ICP 刻蚀,即将胶体掩膜上的图形复制到 SiO<sub>2</sub> 上,刻蚀过程 ICP 功率为 300 W.图 3 为刻蚀之后 SiO<sub>2</sub> 掩膜的 SEM 图像,从图中可以看出 SiO<sub>2</sub> 掩膜仍保持了较高的完整性.在保证 p-GaN 从 SiO<sub>2</sub> 掩膜层中暴露出来后对 p-GaN 层进行 ICP 刻蚀,所用气体为氯气(Cl<sub>2</sub>)和三氯化硼(BCl<sub>3</sub>),最后用缓释氢氟酸溶液除去样品表面的 SiO<sub>2</sub> 掩膜,并对样品进行 ITO 层的蒸镀与退火以及电极的制备等,最终制成 LED 芯片.

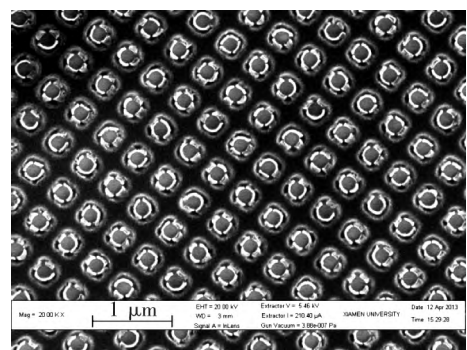


图 3 SiO<sub>2</sub> 刻蚀之后表面 SEM 图像

Fig. 3 SEM image of the surface after etching silica mask

### 1.3 纳米压印制备 ITO 表面光子晶体结构

在 ITO 层制备光子晶体结构同样采用了 IPS 软模板进行图形转移, 与在 p-GaN 层制备光子晶体结构不同, 在 ITO 层制备光子晶体结构不需要进行 SiO<sub>2</sub> 的沉积. IPS 软模板制备完毕之后, 直接在 ITO 层表面匀上压印胶并进行压印, 压印后同样采用等离子体去胶机去除残胶, 然后以压印胶为掩膜对 ITO 层进行 ICP 刻蚀, 刻蚀过程采用甲烷(CH<sub>4</sub>)/氢气(H<sub>2</sub>)作为反应气体, ICP 功率为 740 W. 刻蚀完成后用等离子体去胶机将残胶完全去除, 最后进行退火、电极的制备等工艺最终制成 LED 芯片. 图 4 为 AFM 下的 ITO 光子晶体图像, 从图中可以看出 ITO 表面光子晶体结构的周期与模板较为一致, 但是结构整体粗糙度较大, 孔状边界较为模糊, 我们猜测这一现象是由于刻蚀工艺及退火过程对 ITO 造成一定影响所导致的.

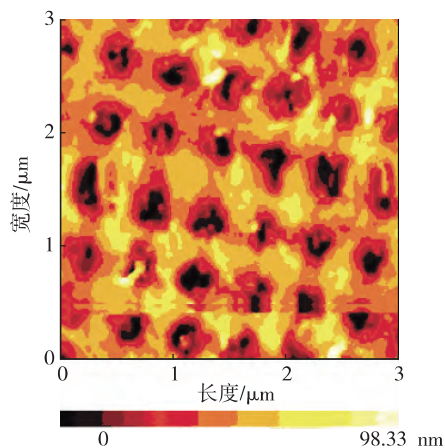


图 4 退火之后 ITO 表面光子晶体结构 AFM 图像

ig. 4 AFM image of the ITO photonic crystal after annealing

## 2 测试与分析

我们采用 HASS 2000 灯具性能测试系统分别对普通 LED 芯片、p-GaN 光子晶体结构 LED 芯片和 ITO 光子晶体结构 LED 芯片进行光谱峰值位置测试与光强测试. 首先, 对 3 种样品分别进行 10 mA 正向电流注入条件下的电致发光(EL)光谱测试, 测试结果如图 5 所示. 从图中可以看出 p-GaN 光子晶体 LED、ITO 光子晶体 LED 与普通 LED 的峰值分别位于 455, 453, 449 nm 处, 这一现象初步表明 p-GaN 光子晶体 LED 的光谱峰值相对于普通 LED 具有明显的红移现象. 为了进一步对这一现象进行研究, 我们对 3 种样品分别取 500 个有效测试点进行 60 mA 正

向电流注入条件下的 EL 光谱峰值测试, 对结果进行统计处理得到 3 类样品光谱峰值位置分布柱状图. 从图 6 中可以看出, p-GaN 光子晶体 LED 芯片的峰值位置主要位于 446~450 nm; ITO 光子晶体 LED 芯片的峰值位置主要位于 442~446 nm; 普通结构 LED 芯片的峰值位置与 ITO 光子晶体 LED 芯片相似, 主要位于 442~446 nm, 二者之间的区别在于普通结构 LED 芯片的峰值位置在 444~446 nm 内比例较大, 而 ITO 光子晶体 LED 芯片的峰值位置在 442~444 nm 内比例较大. 对表面二维光子晶体结构 LED 进行研究的学者同样发现了波峰偏移现象, 但是并未给出明确的解答<sup>[13]</sup>. 我们认为峰值波长存在差异的原因在于不同光子晶体结构对于不同波长的光起到的调制程度并不相同, 即特定光子晶体结构对特定波段的光起到的增强作用更为明显, 因此不同光子晶体结构会导致 LED 芯片的发光峰值发生不同方向与程度的偏移.

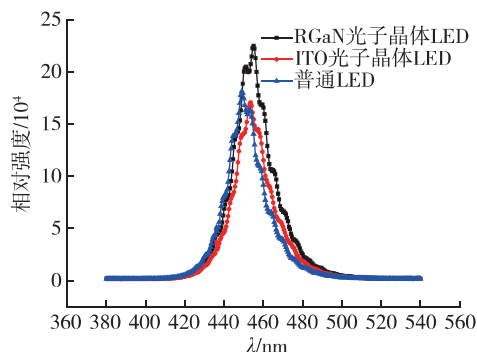
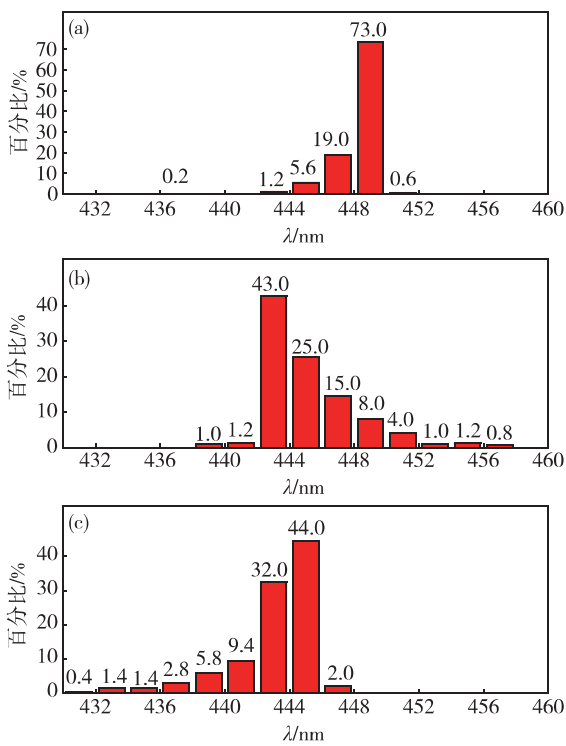


图 5 3 种样品的 EL 光谱

Fig. 5 Electroluminescence spectra of three samples

图 7 为 60 mA 电流注入条件下 3 种样品各 500 个有效测试点的相对光强分布柱状图, 图中横坐标为芯片测试点相对光强值(LOP), 纵坐标为测试点数目所占百分比. 从图中可以看出, p-GaN 光子晶体 LED 芯片的相对光强比普通 LED 有明显地提高, 普通 LED 芯片的光强主要分布在 28~34 之间, 而 p-GaN 光子晶体 LED 芯片 500 个测试点中有超过 90% 的发光强度超过 34. 继续对 p-GaN 光子晶体 LED 和普通 LED 各 500 个测试点的相对光强数据进行方差分析, 方差分析法通过检定值  $F$  和巧合概率  $P$  可以确定变量作用是否显著, 在本文中即表征 p-GaN 光子晶体结构的光强提升效果是否显著, 所得结果如表 1 和 2 所示. 从表中可以看出: 1) p-GaN 光子晶体 LED 相对光强的方差值比普通 LED 大, 这说明尽管 p-GaN 光子晶体结构能够提高 LED 芯片的发光强度, 但是由于



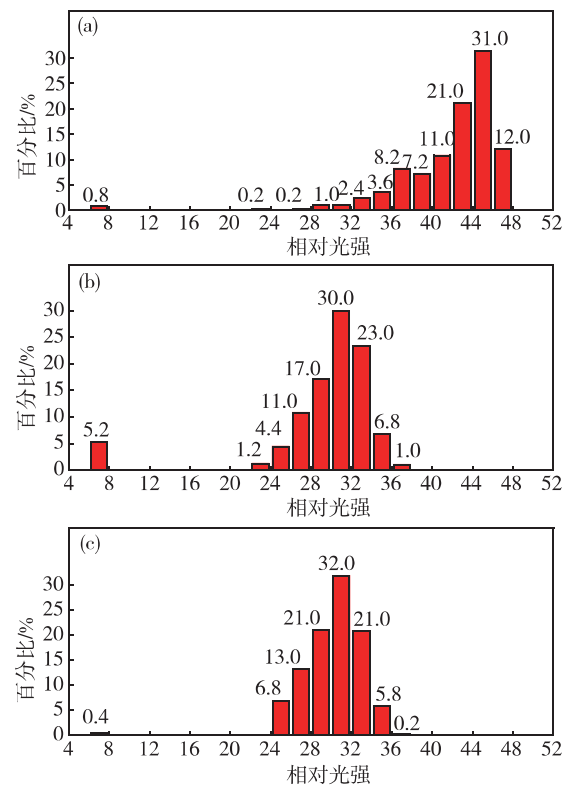
a) p-GaN 光子晶体 LED; (b) ITO 光子晶体 LED; (c) 普通 LED.

图 6 3 种样品光谱峰值位置分布

Fig. 6 Spectral distribution histograms of three samples

光子晶体为纳米量级结构, 工艺过程中的微小因素会导致同一芯片各处纳米结构的不同, 进而导致结构对芯片光强的提升能力不同; 2) 从表 2 中可以看出本次方差分析结果中的  $F$  值远大于 1, 而  $P$  值远小于显著水平 ( $\alpha = 0.05$ ), 这表明两组数据的组间差异远大于数据本身的组内差异, 即证明了 p-GaN 光子晶体结构能够有效地对 LED 芯片产生作用; 3) 通过对二者相对光强的平均值进行对比, 我们发现 p-GaN 光子晶体结构能够将 LED 芯片的光强提高约 39%. 而 ITO 光子晶体 LED, 其相对光强分布与普通 LED 芯片基本相同, 方差分析结果表明其相对光强较普通 LED 并未有明显提升.

表面二维光子晶体结构能够提高 LED 芯片光强的原因主要有 2 点: 1) 光子晶体结构特有的光子禁带能够使得频率落入其禁带范围内的光被禁止传播, 当这类特定频率的光从芯片有源层发射到芯片表面时会受到二维光子晶体结构的作用耦合成辐射模式从而逃逸出 LED 芯片; 2) 表面二维光子晶体结构还能够对光起到衍射作用, 当光入射到芯片表面时, 光子晶体的周期性结构能够对光波进行作用, 使得部分原本应该发生全反射的光被耦合成出射光从而进一步提



(a) p-GaN 光子晶体 LED; (b) ITO 光子晶体 LED; (c) 普通 LED.

图 7 3 种样品相对光强分布柱状图

Fig. 7 Relative luminous intensity distribution histograms of the three samples

表 1 测试点相对光强数据统计表

Tab. 1 Relative luminous intensity data table of the test points

LED 种类	观测数	求和	平均值	方差
p-GaN 光子晶体	500	20 966.77	41.933 54	25.827 12
普通	500	15 074.49	30.148 99	8.341 33

表 2 测试点相对光强数据方差分析

Tab. 2 Variance analysis of the relative luminous intensity data

差异源	变量	自由度	变量均方	$F$	$P$
组间	34 718.9	1	34 718.9	2 032.22	$6.3 \times 10^{-243}$
组内	17 050.06 998	17.084 23			

高了芯片的光提取效率. 为了分析本研究中光子晶体结构提高 LED 芯片发光强度的主要机制, 我们运用 RSOF 软件的 Bandsolve 模块对文中制备的光子晶体进行能带结构计算, 计算过程分别考虑了 p-GaN/空气界面与 ITO/空气界面 2 种情况. 计算结果如图 8 所示, 从图中可以看出在上述结构参数条件下 2 种界

面的光子晶体均未体现出光子禁带,因此本文研究制备的表面二维光子晶体是利用其自身周期性结构使入射光在其界面处发生衍射,导致部分本该发生全反射的光成功逃逸出 LED 芯片,最终提高芯片的光提取效率. ITO 光子晶体结构对光强的提高效果并不明显的主要原因有 2 点: 1) 由于光从 LED 芯片的有源区入射到 p-GaN 与 ITO 界面时存在全反射现象,只有约 16% 的光能够顺利进入 ITO 层; 2) 刻蚀工艺及退火过程可能对 ITO 材料造成一定影响,这些因素综合作用使得本文中 ITO 光子晶体结构并未有效提高 LED 芯片的发光强度.

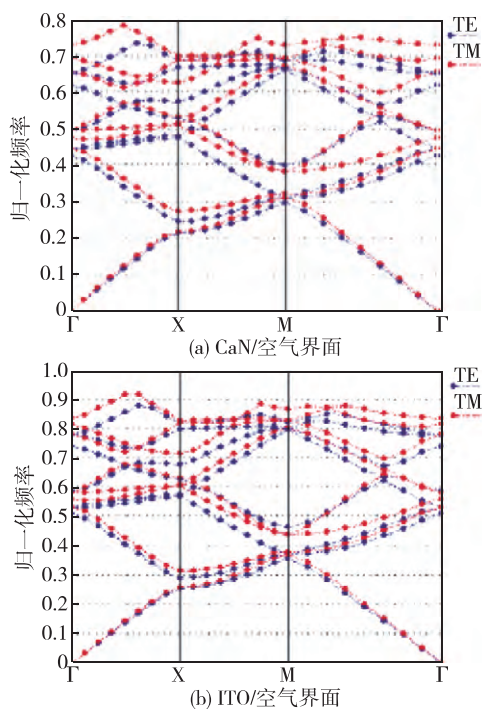


图 8 2 种界面条件下光子晶体能带结构

Fig 8 Photonic crystal band structure of two interface conditions

### 3 结 论

本文通过纳米压印技术在 GaN 基 LED 芯片的 p-GaN 层和 ITO 层分别制备了二维光子晶体结构,压印过程采用 IPS 软模板保证了结构的完整性与精确性,最终通过测试与数据分析证明了表面光子晶体结构确实能够提高 LED 芯片的发光强度. 本文的主要结论如下: 首先, LED 芯片表面光子晶体结构会对芯片光谱峰值位置产生一定影响,文中分析产生这一现象的原因可能是由于光子晶体结构会增强 LED 芯片内部特定波段光的出射,从而导致了光谱峰值位置相

对普通 LED 芯片发生偏移;其次, p-GaN 二维光子晶体结构确实能够有效地提高 LED 芯片的发光强度,文中 p-GaN 光子晶体 LED 的相对光强是普通 LED 的 1.39 倍;最后, ITO 光子晶体在本文中并未对 LED 芯片的光强有明显的作用,推测原因是光从 LED 芯片有源层出射的过程中在 p-GaN 与 ITO 界面由于存在全反射现象损耗较大,同时刻蚀以及退火过程会对 ITO 表面的光子晶体结构造成一定影响,这些因素综合导致了 ITO 光子晶体结构并未明显提高 LED 芯片的发光强度.

### 参考文献:

- [1] Kim H, Lee S N, Cho J. Electrical and optical characterization of GaN-based light-emitting diodes fabricated with top-emission and flip-chip structures[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2010, 13(3): 180-184.
- [2] Nakada N, Nakaji M, Ishikawa H, et al. Improved characteristics of InGaN multiple-quantum-well light-emitting diode by GaN/AlGaIn distributed Bragg reflector grown on sapphire[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(14): 1804-1806.
- [3] Fujii T, Gao Y, Sharma R, et al. Increase in the extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes via surface roughening[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(6): 855-857.
- [4] Oder T N, Kim K H, Lin J Y, et al. III-nitride blue and ultraviolet photonic crystal light emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(4): 466-468.
- [5] Khizar M, Fan Z Y, Kim K H, et al. Nitride deep-ultraviolet light-emitting diodes with microlens array[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(17): 173504.
- [6] Wu G M, Yen C C, Chien H W, et al. Effects of nanostructured photonic crystals on light extraction enhancement of nitride light-emitting diodes [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(15): 5074-5077.
- [7] Pudis D, Suslik L, Skriniarova J, et al. Effect of 2D photonic structure patterned in the LED surface on emission properties [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 269: 161-165.
- [8] Fan Y, Wang X. High light extracting efficiency of GaN-based LED based on photonic crystal[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 29: 2332-2336.
- [9] Orita K, Tamura S, Takizawa T, et al. High-extraction-efficiency blue light-emitting diode using extended-pitch photonic crystal[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, 43(8S): 5809.
- [10] Chow E, Lin S Y, Johnson S G, et al. Three-dimensional control of light in a two-dimensional photonic crystal

- slab[J]. *Nature*, 2000, 407(6807): 983-986.
- [11] Kim D H, Cho C O, Roh Y G, et al. Enhanced light extraction from GaN-based light-emitting diodes with holographically generated two-dimensional photonic crystal patterns [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(20): 203508.
- [12] Chang S J, Shen C F, Chen W S, et al. Nitride-based light emitting diodes with indium tin oxide electrode patterned by imprint lithography [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(1): 013504.
- [13] Byeon K J, Hwang S Y, Lee H. Fabrication of two-dimensional photonic crystal patterns on GaN-based light-emitting diodes using thermally curable monomer-based nanoimprint lithography [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(9): 091106.

## Fabrication of Two-dimensional Photonic Crystal Patterns on Light-emitting Diodes' Surface using Nanoimprint Lithography

CHEN Zhi-yuan<sup>1</sup>, LIU Bao-lin<sup>1\*</sup>, ZHU Li-hong<sup>1</sup>, FAN Hai-tao<sup>2</sup>, ZENG Fan-ming<sup>1</sup>, LIN Fei<sup>1</sup>

(1. School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University,

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** We fabricated two-dimensional photonic crystal patterns on GaN-based light-emitting diodes' (LEDs) p-GaN layer and indium tin oxide (ITO) layer respectively by using nanoimprint lithography. By using the soft template imprinting technology and the inductively coupled plasma (ICP) etching process, we successfully got nano-patterns in the samples' surface, and the pattern consists of a periodic array of holes of 245 nm diameter and 465 nm period. As a result, we found that the photonics crystal patterns on the LED's surface might cause the shifting of the LED's spectral peak, and the photonics crystal patterns on the p-GaN layer increased the LED's luminous intensity by 1.39 fold compared to the same LED sample without photonic crystal patterns, correspondingly the photonics crystal patterns on the ITO layer didn't increased luminous intensity significantly in this study.

**Key words:** nanoimprint lithography; photonic crystal; gallium nitride; light-emitting diodes