

Исследование методов текстурирования светодиодов на основе гетероструктур AlGaAs/GaAs

© А.В. Малевская, Н.Д. Ильинская, Н.А. Калюжный, Д.А. Малевский, Ю.М. Задиранов,
П.В. Покровский, А.А. Блохин, А.В. Андреева

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

E-mail: amalevskaya@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 13 мая 2021 г.

В окончательной редакции 31 мая 2021 г.

Принята к публикации 31 мая 2021 г.

Проведены исследования методов текстурирования световыводящей поверхности ИК-светодиодов (длина волны 850 нм) на основе гетероструктур AlGaAs/GaAs с береговскими отражателями. Разработаны методы жидкостного и плазмохимического травления твердого раствора для создания пиков (пирамид) различной формы высотой 0.2–1.5 мкм. Проведена оценка влияния методов текстурирования, а также конфигурации пиков на интенсивность электролюминесценции светодиодов. Достигнуто увеличение интенсивности электролюминесценции на 25%.

Ключевые слова: светодиод, текстурирование, методы травления, электролюминесценция.

DOI: 10.21883/FTP.2021.11.51565.9679

1. Введение

Инфракрасные (ИК) светодиоды с длиной волны излучения 850 нм используются в различных областях: в пультах дистанционного управления, в камерах видеонаблюдения, в охранных системах для ИК подсветки. Развитие технологии эпитаксиального роста гетероструктур AlGaAs/GaAs обеспечивает достижение внутреннего квантового выхода светодиодов, близкого к 100%. Однако эффективность вывода излучения из кристалла значительно ниже, вследствие больших значений коэффициента отражения излучения на гетерогранице полупроводник-воздух. Одним из наиболее простых и распространенных методов увеличения эффективности вывода излучения является текстурирование световыводящей поверхности светодиода с использованием технологии жидкостного химического и плазмохимического травления [1–3]. Формирование микрорельефа может быть проведено либо в диэлектрическом покрытии, формируемом на световыводящей поверхности [4], либо непосредственно в твердом растворе AlGaAs [5].

В настоящей работе представлены исследования различных методов текстурирования световыводящей поверхности светодиодов на основе гетероструктур AlGaAs/GaAs. Разработаны и оптимизированы методы плазмохимического и жидкостного химического травления твердого раствора $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$ для формирования пиков (пирамид) различной конфигурации.

Использование методов плазмохимического травления световыводящей поверхности является весьма трудозатратным и дорогостоящим методом. Травление осуществляется через маску из сфер полистирола, формиру-

емую на поверхности гетероструктуры [6,7]. Равномерное распределение сфер на поверхности светодиода осуществляется при их переносе с поверхности воды, затем проводится оптимизация диаметра сфер в кислородной плазме и непосредственно травление твердого раствора AlGaAs в плазме BCl_3 .

Альтернативным методом текстурирования световыводящей поверхности светодиодов является жидкостное химическое травление, которое можно проводить как с использованием фоторезистивной маски, так и непосредственно через маску фронтального омического контакта, что значительно облегчает технологический процесс.

2. Гетероструктура AlGaAs/GaAs

Исследования проводились на гетероструктурах AlGaAs/GaAs, выращенных методом МОС-гидридной эпитаксии на подложках n -GaAs (рис. 1). Рост гетероструктуры начинался с формирования отражателей на основе широкозонного слоя n - $Al_{0.9}Ga_{0.1}As$ (300 нм) и берегового отражателя (БО) [8], выполненного из 15 пар слоев n - $Al_{0.9}Ga_{0.1}As/n$ - $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$. Активная область включает шесть квантовых ям InGaAs, заключенных между широкозонными эмиттерами и барьерными слоями $Al_xGa_{1-x}As$ ($x = 0.2–0.4$) n - и p -типа. Рост гетероструктуры завершался кристаллизацией сильно легированных слоев p^+ - $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$ (4–6 мкм), обеспечивающих снижение сопротивления растекания фронтальной p -области гетероструктуры, и контактного слоя p^+ -GaAs, необходимого для снижения переходного контактного сопротивления фронтального омического контакта [9].

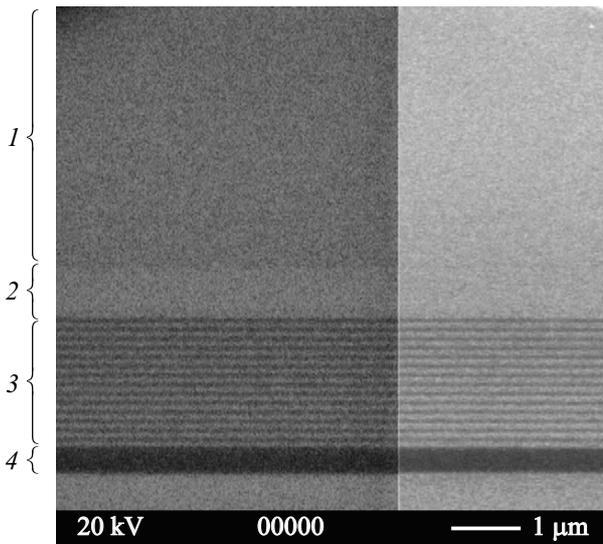


Рис. 1. Изображение, выполненное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), скола гетероструктуры AlGaAs/GaAs, где 1 — твердый раствор $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$, 2 — активная область и широкозонные эмиттеры, 3 — БО, 4 — слой $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$.

3. Постростовая технология формирования чипов светодиодов

Постростовая технология формирования светодиодов на основе гетероструктуры AlGaAs/GaAs включает несколько этапов:

- создание полоскового фронтального омического контакта p -типа проводимости;
- формирование сплошного тыльного омического контакта n -типа проводимости;
- формирование разделительной мезаструктуры;
- текстурирование световыводящей поверхности светодиодов;
- осаждение просветляющего покрытия.

Текстурирование светодиодов проводилось по маске полоскового фронтального омического контакта с использованием методов плазмохимического и жидкостного химического травления твердого раствора $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ для увеличения эффективности вывода излучения.

Осаждение просветляющего покрытия на основе слоев $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2$, оптимизированного на длину волны излучения 850 нм, проводится на светоизлучающую поверхность светодиодов и на область разделительной мезаструктуры. Формирование просветляющего покрытия на светоизлучающей поверхности обеспечивает снижение френелевского отражения на границе раздела полупроводник-воздух. Осаждение диэлектрических слоев $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2$ на область разделительной мезаструктуры обеспечивает ее пассивацию и защиту, что приводит к снижению токов утечки p – n -перехода по боковой

поверхности мезы. Также слои просветляющего покрытия выполняют защитную функцию при проведении последующих технологических операций по разварке и корпусированию светодиодов.

4. Методы текстурирования световыводящей поверхности гетероструктур

Проведены исследования плазмохимического метода текстурирования световыводящей поверхности светодиода. С использованием маски полоскового фронтального контакта проводилось предварительное травление контактного слоя GaAs в местах, свободных от контакта для вскрытия нижележащего слоя твердого раствора p^+ - $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$. На поверхности твердого раствора формировалась маска из сфер полистирола путем переноса их с поверхности 40%-го раствора этилового спирта, обеспечивающего увеличение смачиваемости поверхности и равномерности распределения сфер.

Травление осуществлялось на установке плазмохимического травления STE ICP 200e (SemiTEq). Предварительно проводилось формирование сфер полистирола в кислородной плазме для задания оптимальной топологии маски и получения необходимого диаметра микросфер. Текстурирование твердого раствора проводилось в плазме трихлорида бора (BCl_3), что обусловлено его меньшей токсичностью и меньшей химической активностью по сравнению с чистым хлором. По сравнению с хлоруглеродными соединениями BCl_3 обладает меньшей степенью полимеризации в условиях разряда, что предотвращает загрязнение установки и гетероструктуры в процессе травления [10].

Для формирования пиков (пирамид) на световыводящей поверхности светодиода были разработаны оптимальные режимы плазмохимического травления слоя $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ со скоростью ~ 1 – 1.2 мкм/мин. Высота пиков на световыводящей поверхности составила

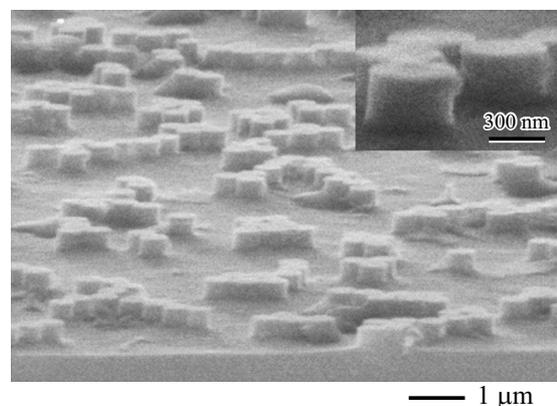


Рис. 2. Фотография СЭМ скола гетероструктуры AlGaAs/GaAs после текстурирования поверхности в плазме BCl_3 .

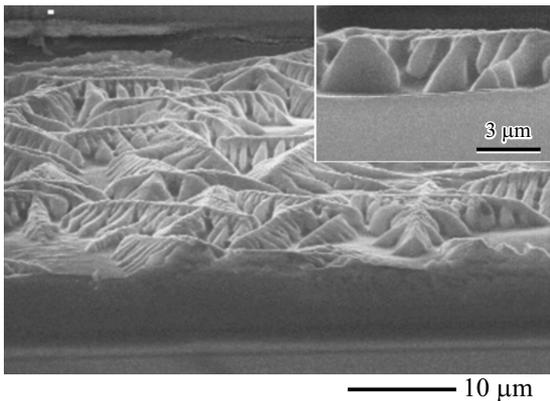


Рис. 3. Изображение СЭМ скола гетероструктуры AlGaAs/GaAs после текстурирования поверхности в разбавленной азотной кислоте.

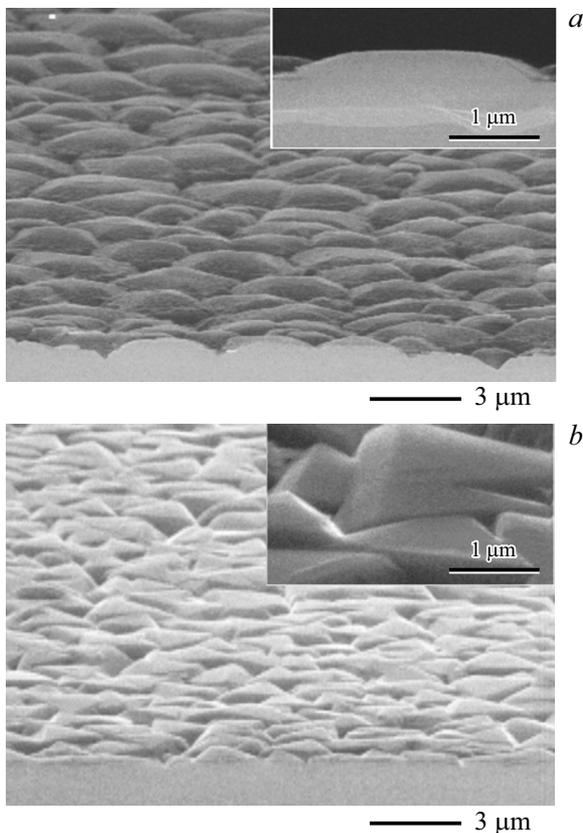


Рис. 4. Изображение СЭМ скола гетероструктуры AlGaAs/GaAs после текстурирования поверхности в травителе HF:NH₄F:H₂O₂ в течение 30 с (а) и 100 с (b).

0.2–0.4 мкм (рис. 2), что обеспечило максимальное увеличение интенсивности электролюминесценции на длине волны 850 нм [3,5].

Было проведено исследование методов жидкостного химического травления в травителях на основе азотной кислоты различной концентрации, а также на основе плавиковой кислоты, фтористого аммония и перекиси

водорода. Текстурирование в разбавленной азотной кислоте можно проводить в едином технологическом цикле в одном растворе и для стравливания контактного слоя p^+ -GaAs на световыводящей поверхности светодиода, и для травления твердого раствора p^+ -Al_{0.2}Ga_{0.8}As на глубину 2–3 мкм для формирования пирамид текстурирования высотой 1–2.5 мкм (рис. 3). Однако при использовании азотной кислоты различной концентрации (HNO₃ 20–25%) скорость травления имеет очень большую величину, она составляет 0.5–0.7 мкм/с, что приводит к снижению точности профиля текстурированной поверхности. Даже при очень коротком времени травления, в течение 2 с, высота пирамид превышает 1 мкм. Изменение концентрации HNO₃ ведет к нарушению баланса окислителя и восстановителя в растворе, что препятствует нормальному протеканию химических реакций и приводит к снижению плотности расположения пиков на поверхности гетероструктуры.

Затем была проведена разработка и исследование травителя на основе плавиковой кислоты, фтористого аммония и перекиси водорода (HF:NH₄F:H₂O₂ в соотношении массовых частей 6 : 42 : 8). Данный состав оказался оптимальным, однако при его использовании наблюдается селективность травления по отношению к контактному слою p^+ -GaAs. Поэтому текстурирование необходимо проводить в два этапа. Предварительно осуществляется удаление контактного слоя в травителе на основе перекиси водорода и аммиака для вскрытия нижележащего слоя твердого раствора p^+ -Al_{0.2}Ga_{0.8}As. На втором этапе проводится травление в травителе HF:NH₄F:H₂O₂ в течение 15–100 с. На начальном этапе текстурирования твердого раствора (до 30 с) наблюдается формирование полусфер высотой 0.2–0.5 мкм (рис. 4, а). При увеличении времени обработки до 60–100 с происходит сглаживание фронтальной поверхности полусфер и образование усеченных пирамид, с основанием ~1–2 мкм (рис. 4, б). Скорость травления p^+ -Al_{0.2}Ga_{0.8}As составляет 0.8–1.2 мкм/мин, что позволяет проводить контролируемое текстурирование поверхности с формированием пиков различной высоты 0.2–1 мкм.

5. Характеристики светодиодов

Для анализа влияния процесса текстурирования твердого раствора Al_{0.2}Ga_{0.8}As на параметры светодиодов проведены исследования изменения сопротивления растекания тока верхнего широкозонного окна и интенсивности электролюминесценции при травлении поверхности гетероструктуры различными методами. Сопротивление растекания влияет на равномерность распределения тока, протекающего через p - n -переход. Интенсивность электролюминесценции характеризует эффективность вывода излучения из кристалла. Текстурирование поверхности светодиода приводит к уменьшению толщины слоя широкозонного окна и, соответственно,

Сопротивление растекания тестового образца 1×1 мм

№ образца	Метод текстурирования	Глубина травления, мкм	Сопротивление растекания, Ом · кв
1	Без текстурирования	0	30
2	Травление в плазме BCl_3	0.2–0.4	38
3	Химическое травление в $\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}:\text{H}_2\text{O}_2$	0.3–0.5	40
4	Химическое травление в HNO_3 (25%)	3	50

к увеличению сопротивления растекания тока, но также и обеспечивает увеличение эффективности вывода излучения в многопроходных структурах. Достижение оптимального соотношения минимального сопротивления растекания тока и максимальной интенсивности электролюминесценции светодиодов обеспечивает увеличение эффективности работы прибора.

Для измерения сопротивления растекания тока были изготовлены тестовые образцы, представляющие собой квадрат 1×1 мм с двумя полосковыми контактами, расположенными по противоположным сторонам на расстоянии 600 мкм друг от друга. Измерение сопротивления проводилось омметром между двух фронтальных контактов тестового образца (см. таблицу). Измеряемое таким образом значение сопротивления соответствует сумме слоевого сопротивления и сопротивления контакта металл–полупроводник для обоих контактов. По данным метода ТЛМ (Transmission Length Method) [11], контактное сопротивление составляет не более 0.1 Ом, что значительно меньше слоевого, и им можно пренебречь.

Для проведения анализа эффективности вывода излучения из кристалла светодиода оптоволоконным спектрометром с собирающей (коллимирующей) линзой, позволяющей захватить существенную часть излучения

светодиода, проведено сравнение электролюминесценции на длине волны 850 нм кристаллов с разными методами текстурирования при одинаковой токовой нагрузке (рис. 5). Это позволило качественно сравнить эффективность вывода излучения из кристаллов. Так как различие в исследуемых образцах было только в методах обработки световыводящей поверхности, то разница в интенсивности свечения позволяет качественно оценить влияние формы микрорельефа на эффективность вывода излучения из светодиода.

Для анализа методов текстурирования проведены измерения интенсивности электролюминесценции для светодиодов без обработки световыводящей поверхности, с текстурированием в плазме BCl_3 , в травителе на основе разбавленной азотной кислоты и на основе плавиковой кислоты, фтористого аммония и перекиси водорода. Использование травителя на основе разбавленной азотной кислоты для текстурирования светоизлучающей поверхности приводит к существенному увеличению сопротивления растекания — более чем в 1.6 раза, деградации параметров светодиодов при несущественном увеличении интенсивности электролюминесценции. При текстурировании светодиода в плазме BCl_3 весьма затруднительно обеспечить равномерное травление поверхности гетероструктуры, однако при этом достигнуто увеличение интенсивности электролюминесценции на 20% при высоте пиков 0.2 мкм (рис. 5, кривая 2). Использование травителя на основе плавиковой кислоты, фтористого аммония и перекиси водорода приводит к небольшому увеличению сопротивления растекания тока и позволяет проводить формирование пиков пирамид высотой 0.2–0.5 мкм различной конфигурации. Максимальное увеличение интенсивности электролюминесценции на 25% достигнуто при текстурировании в $\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}:\text{H}_2\text{O}_2$ в течение 30 с (рис. 5, кривая 3).

6. Заключение

Проведены исследования и разработки различных методов текстурирования световыводящей поверхности AlGaAs/GaAs светодиодов. Максимальное увеличение интенсивности электролюминесценции на 25% достигнуто методом жидкостного химического травления в $\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}:\text{H}_2\text{O}_2$ световыводящей поверхности гетероструктур при глубине травления 0.2–0.5 мкм. Данные исследования проведены на гетероструктурах с бреггов-

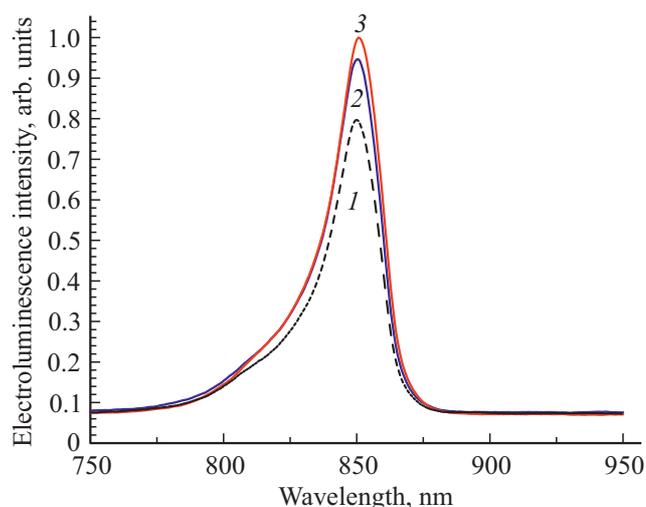


Рис. 5. Влияние методов текстурирования поверхности AlGaAs/GaAs-светодиодов на интенсивность электролюминесценции: 1 — без текстурирования, 2 — текстурирование в плазме BCl_3 , 3 — текстурирование в травителе $\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}:\text{H}_2\text{O}_2$.

ским отражателем, обеспечивающим эффективное отражение излучения, падающего под углами, близкими к 90° . Более полное отражение излучения обеспечивается при изготовлении светодиодов с тыльным серебряным зеркалом. На таких образцах эффект от текстурирования световыводящей поверхности может существенно возрасти.

Благодарности

Авторы выражают благодарность С.И. Трошковой, С.А. Минтаирову, А.Н. Паньчаку, Р.А. Салию, В.М. Андрееву за помощь и консультации при проведении экспериментов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Qin, X. Guo, W.J. Jiang, R. Fang, G. Di Shen. Proc. SPIE-OSA-IEEE Asia Communication and Photonics (Shanghai, China, 2009) v. 7635, p. 763505-1.
- [2] E.F. Shubert. *Light-emitting diodes* (Rensselaer Polyt. Inst., N.Y., USA, 2018) ed. 3, p. 660.
- [3] R. Windisch, B. Dutta, M. Kuijk, A. Knobloch, S. Meinschmidt, S. Schoberth, P. Kiesel, G. Borghs, G.H. Döhler, P. Heremans. IEEE Trans. Electron Dev., **47** (7), 1492 (2000).
- [4] Патент RU25054867, 20.07.2013.
- [5] I. Schnitzer, E. Yablonovitch, C. Caneau, T.J. Gmitter, A. Scherer. Appl. Phys. Lett., **63**, 2174 (1993).
- [6] J. Rybczynski, U. Ebels, M. Giersig. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, **219**, 1 (2003).
- [7] R. Windisch, S. Schoberth, S. Meinschmidt, P. Kiesel, A. Knobloch, P. Heremans, B. Dutta, G. Borghs, G.H. Döhler. J. Opt. A: Pure Appl. Opt., **1**, 512 (1999).
- [8] V.M. Lantratov, V.M. Emelyanov, N.A. Kalyuzhnyy, S.A. Mintairov, M.Z. Shvarts. Adv. Sci. Techn., **74**, 225 (2010).
- [9] А.В. Малевская, Н.А. Калужный, Д.А. Малевский, С.А. Минтаиров, Р.А. Салий, А.Н. Паньчак, П.В. Покровский, Н.С. Погапович, В.М. Андреев. ФТП, **55** (7), 614 (2021).
- [10] F.F. Chen, J.P. Chang. *Lecture Notes on Principles of Plasma Processing* (N.Y., Kluwer/Plenum, 2002) p. 249.
- [11] H.H. Berger. Solid State Electron., **15**, 145 (1972).

Редактор А.Н. Смирнов

Investigation of methods for texturing light-emitting diodes based on AlGaAs/GaAs heterostructures

A.V. Malevskaya, N.D. Il'inskaya, N.A. Kalyuzhnyy, D.A. Malevskiy, Yu.M. Zadiranov, P.V. Pokrovskiy, A.A. Blokhin, A.V. Andreeva

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Investigations of methods for texturing the light-emitting surface of IR light-emitting diodes (wavelength 850 nm) based on AlGaAs/GaAs heterostructures with Bragg reflectors have been carried out. Developed were methods of liquid and plasma-chemical etching of solid solution for creating peaks (pyramids) of different form 0.2–1.5 μm height. Estimation of the effect of texturing methods and also configuration of peaks on light-emitting diode electroluminescence intensity has been performed. The increase of the electroluminescence intensity by 25% has been achieved.