

文章编号:1001-5078(2007)01-0062-04

# 激光剥离技术实现 GaN 薄膜从蓝宝石衬底移至 Cu 衬底

方 圆<sup>1</sup>, 郭 霞<sup>1</sup>, 王 婷<sup>1</sup>, 刘 斌<sup>1</sup>, 沈光地<sup>1</sup>, 井 亮<sup>2</sup>, 陈 涛<sup>2</sup>

(1. 北京工业大学电子信息与控制工程学院, 北京 100022; 2. 北京工业大学激光学院, 北京 100022)

**摘 要:**在 GaN 薄膜表面电镀厚 100 $\mu\text{m}$  的、均匀的金属铜作为转移衬底。采用激光剥离技术, 在 400 $\text{mJ}/\text{cm}^2$  脉冲激光能量密度条件下, 成功地将 GaN 薄膜从蓝宝石衬底转移至 Cu 衬底。激光剥离后 Cu 衬底上 GaN 薄膜的扫描电子显微镜(SEM)测试结果表明, 电镀 Cu 衬底与 GaN 之间形成致密的结合, 对 GaN 薄膜起到了很好的支撑作用。同时铜的延展性好, 使得 GaN 薄膜内产生的应力得到有效释放, 保持了剥离后 GaN 薄膜的完整性。激光剥离后 GaN 表面残留物的 X 射线光电子能谱(XPS)分析显示, 激光辐照产生的金属 Ga 部分与空气中的氧结合形成  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , 这是剥离后 GaN 表面后处理困难的原因, 并给出了相应的解决方法。

**关键词:** GaN; 激光剥离; SEM 分析; XPS 分析

**中图分类号:** TN36; TN304.055 **文献标识码:** A

## Transferring GaN Film from Sapphire to Cu Substrate by Laser Lift-off

FANG Yuan<sup>1</sup>, GUO Xia<sup>1</sup>, WANG Ting<sup>1</sup>, LIU Bin<sup>1</sup>, SHEN Guangdi<sup>1</sup>, JING Liang<sup>2</sup>, CHEN Tao<sup>2</sup>

(1. Institute of Electronic Information & Control Engineering, Beijing University of Technology;

2. College of Laser engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:** 100 $\mu\text{m}$  thick Cu substrate was deposited on the GaN surface by electroplating. Using the pulse laser at the energy density of 400 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , the GaN film was successfully transferred from sapphire to Cu. The scanning electron microscopy (SEM) images of the GaN film on Cu indicate that the electroplating Cu substrate formed compact bonding with the GaN film and supported the film firmly during the laser lift-off process. The GaN kept intact due to the excellent ductibility of the Cu substrate by releasing the strain stress producing by the laser lift-off in GaN film effectively. The X-ray electron spectroscopy (XPS) result shows that part of the metal Ga produced by laser irradiation was oxidated to  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  when exposing to the air. This will cause troubles for GaN surface cleaning. Related surface treatment method was given in the paper.

**Key words:** GaN film; laser lift-off; SEM analyse; XPS analyse

### 1 引 言

由于直接生长厚层 GaN 困难, 目前 GaN 基发光二极管 LEDs (light-emitting diodes) 普遍采用价格低的蓝宝石作为异质衬底<sup>[1-2]</sup>。然而, 蓝宝石与 GaN 材料的晶格失配较大, 造成 GaN 外延层中存在高密度的线位错, 降低了 GaN 材料的质量<sup>[3-5]</sup>。此外, 蓝宝石的导电以及导热性能比金属差, 这影响了 GaN 基 LED 器件的电学和光学性能。

克服蓝宝石衬底带来的不利影响, 提高 GaN 基 LED 器件的光电性能, 成为目前 GaN 基 LED 器件

**基金项目:** 国家 973 计划 (2006CB604902); 北京市人才强教计划项目 (05002015200504); 北京市教委 (KZ200510005003); 国家自然科学基金 (60506012) 资助。

**作者简介:** 方 圆 (1982 -), 女, 硕士研究生, 主要从事半导体光电子器件以及薄膜方面的研究。E-mail: fangyuan@emails.bjut.edu.cn

**收稿日期:** 2006-11-13

的研究热点。激光剥离技术是解决这一问题的重要方法之一。激光剥离技术是采用紫外波段的激光光源透过蓝宝石衬底辐照样品,使蓝宝石/GaN 界面处的 GaN 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( $30^\circ\text{C}$ ),使 Ga 融化,即能实现蓝宝石与 GaN 的分离<sup>[6-10]</sup>。Wong W S<sup>[9]</sup> 等人报道了采用 Si 衬底作为激光剥离的转移衬底,激光剥离前,将 GaN 与 Si 键合在一起。但由于 Si 与 GaN 的键合工艺较复杂,且键合强度与键合均匀性很难控制,从而影响激光剥离的稳定性。

本文采用电镀工艺在 GaN 薄膜表面电镀一层均匀的 Cu 作为转移衬底。Cu 的延展性好,能有效释放剥离过程中 GaN 内产生的应力,保证剥离后 GaN 薄膜的质量。同时 Cu 的热传导系数高,作为 GaN 器件的衬底解决了器件的散热问题。此外,采用 XPS 测试分析了激光剥离后 GaN 表面元素状态,得到 GaN 表面残留物难以去除的原因,并给出相应的解决措施。

## 2 实验

为了更好地研究电镀 Cu 衬底在激光剥离中的作用,实验中采用在  $400\mu\text{m}$  厚的蓝宝石衬底上 MOCVD 外延厚度为  $4\mu\text{m}$  的单层 U-GaN 作为原始样品。将蓝宝石背面抛光,减少粗糙的蓝宝石表面对激光光束的散射,并提高入射到 GaN 材料激光的光束均匀性。接下来的实验过程为:

(1) 表面清洗:将原始样品分别放入王水以及稀盐酸中煮沸,以去除样品表面可能的金属以及油玷污。随后将样品置于红外烘箱烘干;

(2) 溅射 Ti/Au:为增强电镀时 Cu 衬底对 GaN 薄膜的黏附性,在 GaN 表面溅射金属层 Ti/Au ( $20\text{nm}/200\text{nm}$ );

(3) 电镀 Cu:将样品置于电镀级  $\text{CuSO}_4$  溶液中通电约 70min,在 Ti/Au 金属表面电镀上一层均匀的厚度约为  $100\mu\text{m}$  的金属 Cu,形成蓝宝石/GaN/Ti/Au/Cu 的结构。铜作为 GaN 薄膜的转移衬底。利用激光划片机将 2in 大圆片样品切割成尺寸为  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  的方形样品;

(4) 激光剥离:采用波长  $248\text{nm}$ 、脉冲宽度 30ns 的 KrF 准分子激光器(LPX150)作为激光光源。对原始光束采用无阶梯诱导空间非相干(EFISI)<sup>[11]</sup> 光束平滑技术实现光束均匀化。通过石英平凸透镜,将原始光斑聚焦成尺寸为  $0.5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$  的方形光斑。脉冲激光能量密度的大小通过调节激光器的工作电压得到。将样品置于数控平移台上,平移台

以  $0.5\text{mm}$  的步长移动实现对样品的扫描。为了便于产生的  $N_2$  逸出样品,减小气体在 GaN 薄膜中产生的应力,激光辐照从样品边缘开始;

(5) 去除蓝宝石:将激光辐照后的样品加热至金属 Ga 的熔点( $30^\circ\text{C}$ ),去除蓝宝石,完成 GaN 薄膜由蓝宝石衬底向 Cu 衬底的转移,其过程如图 1 所示。

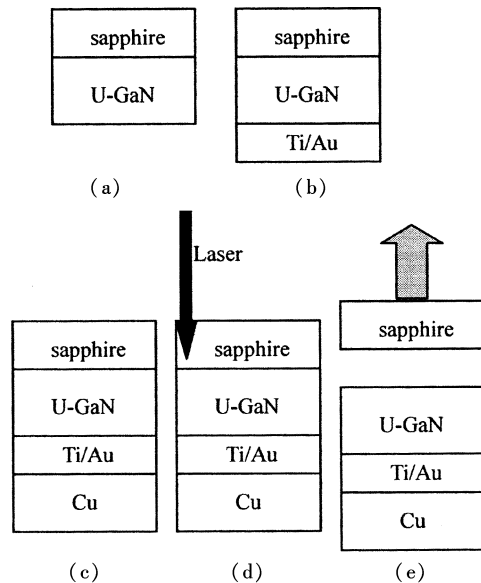


图1 激光剥离技术将 GaN 膜从蓝宝石衬底转移至 Cu 衬底的工艺步骤

(a) 原始样品; (b) 溅射 Ti/Au; (c) 电镀 Cu 衬底; (d) 激光辐照; (e) 去除蓝宝石

Fig. 1 the schematic process of transferring GaN film from sapphire substrate to Cu substrate

(a) original sample; (b) Ti/Au deposition; (c) Cu substrate electroplating; (d) laser scanning; (e) sapphire removing

## 3 结果与讨论

采用能量密度分别为  $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ ,  $360\text{mJ}/\text{cm}^2$ ,  $390\text{mJ}/\text{cm}^2$  的脉冲激光辐照样品后,透过蓝宝石面用光学显微镜观察样品,如图 2 所示。结果表明:激光能量密度为  $300\text{mJ}/\text{cm}^2$  时,样品表面没有发生任何变化。当能量密度增加至  $360\text{mJ}/\text{cm}^2$  时,在蓝宝石/GaN 膜界面处出现了一些银色亮点,经过 EDS 能谱分析,确定这些亮点为激光辐照时 GaN 热分解产生的金属 Ga。随着激光能量密度的继续增大,亮点的密度也随之增大并开始连接成片。当激光能量达到  $400\text{mJ}/\text{cm}^2$  时,面积为  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  的 GaN 样品成功地从蓝宝石上分离下来。

图 3(a) 为激光剥离后 Cu 衬底上 GaN 薄膜剖面 SEM 测试图,样品测试角度与水平面成  $30^\circ$ 。从图上可以清楚地看到,样品 GaN/Ti/Au/Cu 经过激光剥离后,Cu 衬底没有脱离 GaN 薄膜,保持了结构

的完整性。这说明电镀 Cu 与 GaN 薄膜之间形成了致密的结合,对 GaN 膜起到很好的支撑作用。

图 3(b)为剥离后样品表面 SEM 测试图,由图看出经过能量密度为  $400\text{mJ}/\text{cm}^2$  的激光辐照后,样品表面结构特性完好,没有出现裂缝。这是由于 Cu 衬底的延展性好,能有效释放剥离过程中产生的应力,避免了 GaN 薄膜内裂纹的产生。

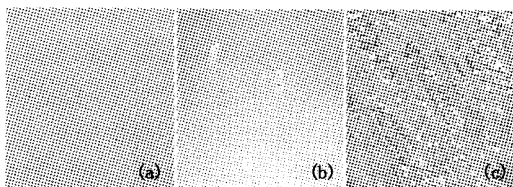


图2 不同能量密度下激光辐照时样品表面的显微镜照片  
(a)  $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ ; (b)  $360\text{mJ}/\text{cm}^2$ ; (c)  $390\text{mJ}/\text{cm}^2$

Fig.2 microscope photos of samples irradiated by pulse laser with different energy density of

(a)  $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ ; (b)  $360\text{mJ}/\text{cm}^2$ ; (c)  $390\text{mJ}/\text{cm}^2$

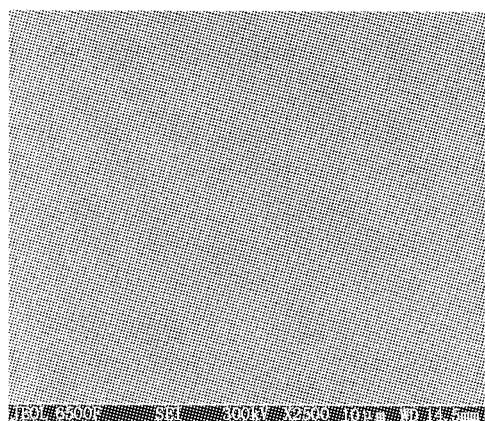
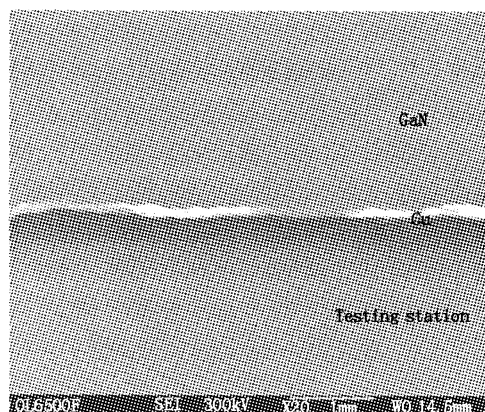


图3 Cu衬底上GaN膜

(a)剖面SEM图; (b)表面SEM图

Fig.3 SEM images of GaN film transferred to Cu substrate

(a) cross section; (b) top surface

采用 MK II X 射线光电子能谱仪对激光剥离后的 GaN 薄膜进行 XPS 测试,以确定经过激光辐照后 GaN 膜表面 Ga 元素的化学状态,如图 4 所示。XPS

探测深度  $< 5\text{nm}$ 。图中 Ga3d 的束缚能为  $19.7\text{eV}$ ,与标准谱中  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  中 Ga 元素的束缚能 ( $19.6 \sim 21.0\text{eV}$ ) 相比最为接近,据此判定 GaN 表面存在一部分  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 。这是由于激光剥离后,表面 GaN 分解产生的一部分金属 Ga 在空气中被氧化形成。常规工艺中,激光剥离后,应将 GaN 薄膜置于盐酸中  $1 \sim 2\text{min}$  以去除表面的金属 Ga 残留物,而 Ga 被氧化后生成的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  较 Ga 不易溶解于盐酸。这在我们的实验中也得到证实:将剥离后的样品置于盐酸中浸泡  $2\text{min}$  后进行测试,发现此时样品表面元素 XPS 测试结果与没有经过盐酸处理的样品表面 XPS 结果相比基本没有区别,盐酸浸泡过的样品表面仍然存在大量  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 。这就使得后续工艺难以进行。因此,当激光剥离去除蓝宝石后,应尽可能快地将样品置于盐酸中,去除金属 Ga,而防止其在空气中被大量氧化。

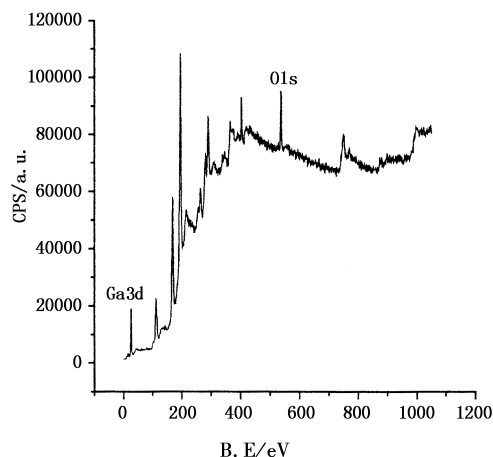


图4 激光剥离后 GaN 膜表面 XPS 测试谱

Fig.4 XPS spectrum of the GaN surface after laser lift-off

#### 4 结论

采用电镀方法在厚度为  $4\mu\text{m}$  的 GaN 膜表面电镀一层厚  $100\mu\text{m}$  的均匀金属铜作为转移衬底。在脉冲激光能量密度为  $400\text{mJ}/\text{cm}^2$  的条件下, KrF 准分子激光光束完整地将 GaN 膜从蓝宝石衬底转移至 Cu 衬底。对转移后的 GaN 膜进行了 SEM 和 XPS 测试。SEM 测试表明, Cu 衬底与 GaN 薄膜之间形成了致密的结合,对 GaN 膜具有很好的支撑作用。此外,电镀 Cu 延展性及导热性均好,能有效地将激光辐照过程中在 GaN 内产生的应力和热量释放出去,保证了剥离后 GaN 薄膜的完整性。XPS 测试还说明,激光剥离过程中产生的金属 Ga 部分与空气中的氧发生反应生成  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 。在采用激光剥离技术制备垂直结构 LED 时,这种氧化将不利于样品表面

处理以及后工艺的进行。应尽可能快地将激光剥离后的 GaN 膜置于盐酸中,去除金属 Ga,防止其氧化。

#### 参考文献:

- [1] 段猛,郝跃. GaN 基蓝色 LED 的研究进展[J]. 西安电子科技大学学报,2003,30:60-65.
- [2] Daniel A Steigerwald, Jerome C Bhat, Dave Collins, et al. Illumination With Solid State Lighting Technology [J]. IEEE J. Selec. Topi. Quant. Electron., 2002,8(2): 310-320.
- [3] 梁春广,张冀. GaN——第三代半导体的曙光[J]. 半导体报,1992,20(2):89-99.
- [4] Plano W E, Major J S, Welch D F. X-ray studies of high quality GaN grown on 0001 sapphire[J]. Electronics Letters, 1994, 30:2079-2081.
- [5] Shen X Q, Matsuhata H, Okumura H. Reduction of the threading dislocation density in GaN films grown on vicinal sapphire (0001) substrates[J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 86:021912-021914.

- [6] Kelly M K, Ambacher O, Dahlheimer B, et al. Optical patterning of GaN films [J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 69: 1749-1751.
- [7] Wong W S, Sands T, Cheung N W. Damage-free separation of GaN thin films from sapphire substrates [J]. Appl. Phys. Lett., 1997, 72: 599-601.
- [8] Bee Sim Tan, Shu Yuan, Xue Jun Kang. Performance enhancement of InGaN light-emitting diodes by laser lift-off and transfer from sapphire to copper substrate [J]. Appl. Phys. Lett., 2004, 84:2757-2759.
- [9] Wong W S, Cho Y, Weber E R, et al. Structural and optical quality of GaN/metal/Si hetero structure fabricated by excimer laser lift-off [J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75: 1887-1889.
- [10] Wong W S, Sands T, Cheung N W, et al. Fabrication of thin-film InGaN light-emitting diode membranes by laser lift-off [J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75:1360-1363.
- [11] 向益准,单玉生,龚堃,等. 高功率 KrF 准分子激光光束平滑技术实验研究 [J]. 原子能科学与技术, 2003, 37(2):101-105.

(上接第 52 页)

是用 320 × 256 MCT 制冷式中波 IRFPA 热像仪样机采集到的基于均匀背景的原图像部分 (128 × 128), 图 2 是用原始方法 (将灰度值直接作为像元响应率,再用国标<sup>[3]</sup>中对盲元的定义进行判断)检测的结果,图 3 是直接采用 3 倍标准差检测的结果,图 4 是采用基于滑动窗口的 3 倍标准差检测的结果。

采用不同方法进行盲元检测所得统计数据如表 1 所示。从检测结果与原始图像的对照以及统计数据 (如表 1) 可以看到,原始方法检测明显存在严重误判现象;直接采用“3 $\sigma$ ”进行检测时又由于非均匀性的影响存在漏判现象;而采用加窗的“3 $\sigma$ ”检测方法却可以精确地检测出盲元的数量和准确地定位出盲元的位置。

表 1 盲元检测结果统计

Tab. 1 statistical result of bad pixels detection

	原始方法	“3 $\sigma$ ”方法	加窗“3 $\sigma$ ”方法
盲元数	371	144	261
盲元率 (%)	2.261	0.878	1.521

另外,为了进一步提高运算速度,可以先对整幅图像进行一次粗判断 (阈值为  $\sigma$ ),然后再用加窗算法对已判断出的结果进行精判断,实验结果表明其检测速度可以提高 10 ~ 20 倍。

#### 5 结束语

本文提出了一种基于滑动窗口的自适应阈值盲元检测方法。该方法将滑动窗口和“3 $\sigma$ ”原则相结合实现了对盲元的自动检测,既提高了盲元检测精度,又降低了检测的复杂性;仿真结果表明,新的盲元检测方法对盲元的查找速度快,定位准确,即使在系统受到噪声干扰的情况下,同样可以获得较高的检测精度,是一种比较实用的检测方法。另外,需要说明的是原始图像中水平条纹的存在不是 IRFPA 本身的问题,而是成像系统中存在的一种干扰,如何解决干扰在相关的文章中将会详细论述。

#### 参考文献:

- [1] 石岩,毛海岑,张天序,等. 一种新的基于特征直方图分解的红外焦平面阵列无效像元判别方法 [J]. 红外与毫米波学报,2005,24(2):119-124.
- [2] Schulz M, Caldwell L. Nonuniformity correction and collectability of infrared focal plane arrays [J]. Infrared Physics & Technology, 1995, 36:763-777.
- [3] The technical norms for measurement and test of characteristic parameters of infrared focal plane arrays [P]. GB/T 17444, 1998.
- [4] 周慧鑫,殷世民,刘上乾,等. 红外焦平面器件盲元检测及补偿算法 [J]. 光子学报, 2004, 33(5):598-600.
- [5] 赖睿,刘上乾,周慧鑫,等. 红外焦平面阵列盲元检测技术研究 [J]. 半导体光电, 2005, 26(3):199-201.