

用于 GaN 基发光二极管的蓝宝石图形衬底制备进展

崔林¹, 汪桂根¹, 张化宇¹, 周福强¹, 韩杰才^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学 深圳研究生院, 深圳 518055; 2. 哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150080)

摘要: 近几年, 图形化蓝宝石衬底因其作为 GaN 基发光二极管外延衬底, 不仅能降低 GaN 外延薄膜的线位错密度, 还能提高 LED 的光提取效率而引起国内外许多科研机构的广泛研究兴趣. 本文综述了图形化蓝宝石衬底提高 GaN 基发光二极管性能的作用机理, 重点评述了目前图形化蓝宝石衬底的制备方法(湿法刻蚀、干法刻蚀、固相反应)和图形尺寸(微米图形化、纳米图形化), 分析比较了不同制备方法和图形尺寸制备蓝宝石图形衬底对 GaN 基发光二极管性能改善, 最后针对蓝宝石图形衬底制备存在的问题对其今后的发展方向做出了展望.

关键词: 图形化蓝宝石衬底; 氮化镓; 发光二极管; 横向外延过生长; 综述

中图分类号: TN304 文献标识码: A

Progress in Preparation of Patterned Sapphire Substrate for GaN-based Light Emitting Diodes

CUI Lin¹, WANG Gui-Gen¹, ZHANG Hua-Yu¹, ZHOU Fu-Qiang¹, HAN Jie-Cai^{1,2}

(1. Shenzhen Graduate School, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China; 2. Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: GaN-based light emitting diodes are extensively used for light emitting diodes in the green to ultraviolet (UV) wavelength region and have already been widely used in traffic signals, outdoor displays, full-color displays and back lighting in liquid-crystal displays. Although GaN-based light emitting diodes are commercially available, it is still difficult to manufacture highly efficient GaN-based light emitting diodes due to the high dislocation density and the low light extraction efficiency. Patterned sapphire substrates for GaN-based light-emitting diodes have attracted much interest in recent years because it can not only reduce the threading dislocation density of epitaxial GaN films, but also improve the light extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes. A comprehensive review is presented on the mechanisms responding for performance enhancement of GaN-based light emitting diodes on patterned sapphire substrates, methods of preparing patterned sapphire substrates and pattern-size of patterned sapphire substrates. What is more, improved performance of GaN-based light-emitting diodes on patterned sapphire substrates prepared by different methods and pattern-size are further discussed in detail. In view of the existing problems, the prospects for future development of patterned sapphire substrates are also proposed.

Key words: patterned sapphire substrate; GaN; LED; epitaxial lateral overgrowth; review

近年来高亮、大功率 GaN 基发光二极管(LED) 源^[4-5]、固态照明^[6-7]、全彩显示屏等^[8-10]. 这些商业深受重视, 广泛应用于交通信号灯^[1-3]、LCD 背光应用要求 LED 在亮度和发光效率方面具有优良的

收稿日期: 2011-12-18; 收到修改稿日期: 2012-03-02

基金项目: 国家自然科学基金(50902028, 51172054); 深圳市基础研究计划项目(JC200903120169A); 哈尔滨工业大学科研创新基金(HIT.NSFIR.2011123)

National Natural Science Foundation of China (50902028, 51172054); Basic Research Plan Program of Shenzhen City in 2009 (JC200903120169A); Natural Scientific Research Innovation Foundation in Harbin Institute of Technology (HIT.NSFIR. 2011123)

作者简介: 崔林(1983-), 男, 博士研究生. E-mail: cuilin0512@gmail.com

通讯作者: 汪桂根, 副教授. E-mail: wanggghit@163.com

性能. 目前, 由于高质量、成本合适的 GaN 同质衬底很难制备, 而蓝宝石具有化学和物理性质稳定、透光性好、成本合适等优点^[11], 因此被广泛用做 GaN 基发光二极管外延衬底. 但 GaN 外延薄膜与底部的蓝宝石衬底的晶格常数失配(16%)和热膨胀系数失配(34%)很大, 导致在 GaN 外延薄膜产生高达 $10^9 \sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 的线位错密度. 高的线位错密度将影响外延薄膜的光学和电学特性, 从而使器件的可靠性和内量子效率降低. 另一方面, GaN 的折射率 ($n=2.5$) 大于空气的折射率 ($n=1$) 和蓝宝石衬底的折射率 ($n=1.78$), 因此光逃逸角锥的临界角 ($\sim 23^\circ$) 非常小, 造成有源层产生的光子只有 $\sim 4\%$ 从表面溢出, 而大部分光子逐渐消失于内部全反射, 并转化成热能.

为了提高 GaN 基发光二极管的输出功率, 必须改善 LED 光提取效率和内部量子效率. 采用横向外延过生长(ELOG)^[12-15]、悬臂外延生长(PE)^[16-18]等多种生长方法, 来改善 GaN 外延薄膜性能. ELOG 技术被普遍认为是极有效的一种减少线位错密度的生长方法, 然而, ELOG 技术是一种耗时工艺, 并且经常要求两步生长, 这就会引入非故意掺杂或污染. 最近报道表明, 采用图形化蓝宝石作为 GaN 基发光二极管外延衬底, 不仅能有效降低 GaN 外延薄膜的线位错密度, 还能提高 LED 的光提取效率^[19-22]. 另外, 图形化蓝宝石衬底上生长氮化物外延薄膜工艺, 属于单步生长工艺, 不发生任何生长中断, 具有产量高的特点, 从而引起国内外广泛关注. 目前, 图形化蓝宝石衬底已经成功地用于制备大功率 GaN 基发光器件, 成为国内外研究机构的主要研究课题. 本文主要对近几年用于 GaN 基发光二极管性能的图形化蓝宝石衬底制备进展进行综述.

1 图形化蓝宝石衬底作用机理

1.1 降低 GaN 外延薄膜线位错密度

蓝宝石图形衬底制备 GaN 外延层中线位错的侧向生长过程演示, 如图 1 所示^[23]. 在高温条件下, 在蓝宝石图形衬底上制备 GaN 外延层, 通过增大 V、III 元素比, 使 GaN 的横向生长速度大于纵向生长速度, 发生横向生长. 当横向生长达到一定程度后, 便会使两翼在蓝宝石相邻图形之间处聚合, 得到全覆盖的 GaN 外延层. 由于横向外延生长, 使蓝宝石图形上方 GaN 外延层线位错弯曲 90° , 使线位错不能到达薄膜表面, 这样可以大大降低 GaN 外延薄膜的线位错密度^[24-28].

1.2 提高 GaN 基发光二极管发光效率

以图 2 制备在图形化蓝宝石衬底(虚线)和普通

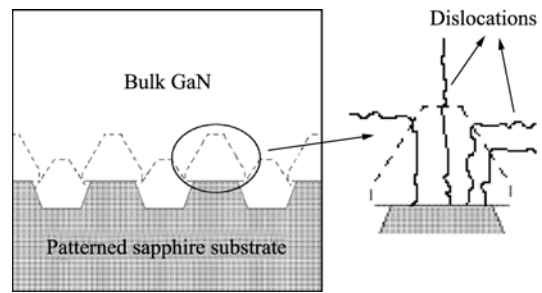


图 1 蓝宝石图形衬底制备 GaN 外延层中线位错的侧向生长过程^[19]

Fig. 1 Lateral growth process of dislocation in GaN epitaxial layers on patterned sapphire substrates^[19]

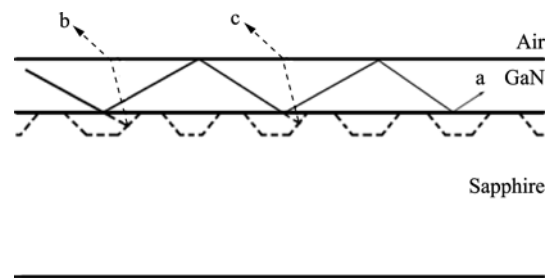


图 2 制备在图形化蓝宝石衬底(虚线)和普通蓝宝石衬底(实线)上 GaN 基发光二极管中发光射线跟踪原理图^[29]

Fig. 2 A schematic ray tracing of light for the LEDs grown on planar substrate (solid line) and patterned substrate (dash line)^[29]

蓝宝石衬底(实线)上 GaN 基发光二极管中发光射线跟踪原理图^[29]来进行说明, 由于 GaN 的折射率 ($n=2.5$) 大于空气的折射率 ($n=1$) 和蓝宝石衬底的折射率 ($n=1.78$), 根据斯涅尔定律^[30-33], 其全内反射角则只有 23° , 所以大部份从有源区所发射的光线, 将被局限于 GaN 内部, 这种被局限的光有可能会被较厚的基板所吸收, 转化为热能. 图 2 中 a 射线跟踪路径图, 表明普通蓝宝石衬底上 GaN 基发光二极管, 当入射光线的入射角大于逃逸角锥的临界角, 则会产生全内反射, 强度将逐渐被减小, 直至被完全吸收. 图 2 中 b 和 c 射线跟踪路径图, 表明蓝宝石图形衬底上 GaN 基发光二极管, 当入射光线的入射角大于逃逸角锥的临界角, 在蓝宝石图形侧面发生反射可以改变入射光线方向, 使在 GaN/空气界面处入射光线的入射角小于逃逸角锥的临界角, 在 GaN 表面被提取出来, 从而可以大大提高 GaN 基发光二极管的发光效率.

2 用于 GaN 基发光二极管的蓝宝石图形衬底制备进展

蓝宝石图形衬底按图形尺寸划分为: 微米图形化和纳米图形化. 蓝宝石图形衬底制备工艺大体分

为两种: 刻蚀法和固相反应法. 采用刻蚀法制备图形化蓝宝石衬底, 首先在蓝宝石衬底上制备刻蚀用的掩膜, 利用干法或湿法刻蚀技术刻蚀蓝宝石, 并去掉掩膜材料. 采用固相反应法制备图形化蓝宝石衬底, 先在蓝宝石衬底溅射金属铝膜, 采用标准光刻工艺形成图形化光刻胶, 接着在图形化光刻胶上溅射金属铝膜, 剥离工艺制备图形化金属铝膜, 最后采用固相反应使图形化铝膜转化为图形化单晶 Al_2O_3 , 获得蓝宝石图形衬底. 蓝宝石图形衬底对 GaN 基发光二极管性能改善主要体现在两个方面: GaN 外延薄膜位错密度的降低和 GaN 基发光二极管的光提取效率的提高.

2.1 微米图形化蓝宝石衬底

2.1.1 湿法刻蚀

湿法刻蚀微米图形化蓝宝石衬底一般用图形化 SiO_2 膜作为湿法刻蚀掩膜, 采用标准光刻工艺制备图形化 SiO_2 刻蚀掩膜^[34-43].

Feng 等^[40]将 InGaN 多量子阱结构 GaN 基蓝光 LED 通过金属有机物化学气相沉积(MOVPE)制备在图形化蓝宝石衬底上. 标准的光刻工艺制备图形化 SiO_2 掩膜, 采用 BCl_3 和 Cl_2 刻蚀气体, 电感耦合等离子体(ICP)技术对蓝宝石衬底进行刻蚀, 获得图形化蓝宝石衬底. 刻蚀结果表明, 刻蚀速率大约 90 nm/min, 氧化物和蓝宝石的刻蚀选择比为 2, 图形化蓝宝石衬底表面粗糙度为 0.28 nm. 图形化蓝宝石衬底上制备 LED 在 465 nm 电致发光峰强比普通蓝宝石衬底上制备 LED 的发光峰强提高. 在室温 20 mA 电流驱动下, 图形化蓝宝石衬底上制备的 LED 功率较普通蓝宝石衬底上制备的 LED 功率提高 25%.

Gao 等^[41]为了提高 LED 的光输出功率, 将 InGaN/GaN 结构 LED 制备在锥体图形化蓝宝石衬底上(图 3). 首先 PECVD(等离子体增强化学气相沉积)淀积 SiO_2 膜, 采用标准光刻工艺图形化光刻胶, 接着以图形化光刻胶为掩膜, 在 BOE(缓冲氧化层刻蚀液)中对 SiO_2 膜进行湿法刻蚀, 接着用 $V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{H}_2\text{O}_2)=2:1$ 刻蚀液去除光刻胶, 以图形化 SiO_2 掩膜, $3\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{H}_3\text{PO}_4$ 混合刻蚀液中对蓝宝石衬底进行湿法刻蚀, 用 HF 液去除 SiO_2 掩膜. 在锥体图形化蓝宝石衬底上, 采用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)技术制备 InGaN/GaN 结构 LED. 在 20 mA 电流驱动下, 制备在锥体图形化蓝宝石衬底 InGaN/GaN 结构 LED 的光输出功率较普通蓝宝石衬底 InGaN/GaN 结构 LED 的光输出功率提高 37%.

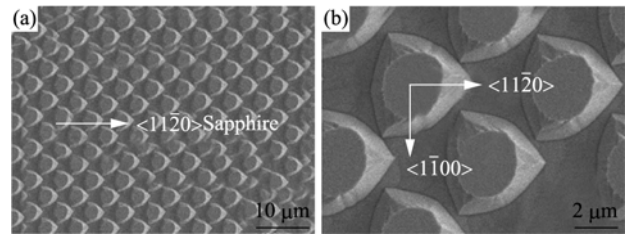


图 3 湿法刻蚀图形化蓝宝石衬底图形低放大倍数(a)和高放大倍数(b)的 SEM 照片^[41]

Fig. 3 SEM images at different magnifications of sapphire substrate patterned by wet etching^[41]

Yao 等^[42]采用 MOCVD 在图形化蓝宝石衬底外延低位错密度的 GaN 层. 首先 PECVD 淀积 SiO_2 膜, 采用标准光刻工艺制备图形化 SiO_2 掩膜, 在 280℃, $3\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{H}_3\text{PO}_4$ 混合刻蚀液中对蓝宝石衬底进行湿法刻蚀, 最后用缓冲氧化层刻蚀液(BOE)去除 SiO_2 膜, 获得图形化蓝宝石衬底. 图形化蓝宝石衬底上外延 GaN 薄膜(0002)面和(10 $\bar{1}$ 2)面 XRD 摇摆曲线的 FWHM(半峰宽)分别为 312.8 arcsec 和 298.08 arcsec. 图形化蓝宝石衬底上外延 GaN 薄膜的均方根表面粗糙度为 0.233 nm.

Kissinger 等^[43]用 MOCVD 单步生长工艺将 InGaN 多量子阱结构 LED 制作在一个凸透镜图形化蓝宝石衬底上. 首先将作为刻蚀掩膜的 SiO_2 膜用 PECVD 淀积在蓝宝石衬底上, 接着采用 ICP 刻蚀 SiO_2 膜, Cl_2 和 Ar 刻蚀气体, 在蓝宝石衬底上获得凸透镜图形 SiO_2 掩膜. 在 130℃, $V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{H}_2\text{O}_2)=2:1$ 刻蚀液刻蚀蓝宝石衬底. 图形化蓝宝石衬底被清洗后在 H_2 环境下加热到 1040℃进行热刻蚀. 室温下, 在 20 mA 正向电流驱动下, 制备在凸透镜图形化蓝宝石衬底蓝光 LED 器件的输出功率和发光强度分别为 69.3 μW 和 159.2 mcd. 在 20 mA 正向电流驱动下, 凸透镜图形化蓝宝石衬底上蓝光 LED 器件光输出功率较普通蓝宝石衬底上 LED 器件光输出功率提高 50%. 在 20 mA 正向电流驱动下, 凸透镜图形化蓝宝石衬底上蓝光 LED 器件发射角度是 161.46°, 较普通蓝宝石衬底上 LED 器件发射角度提高 1.17 倍. 另外, 凸透镜图形化蓝宝石衬底上制备 GaN 的 HR-XRD 曲线的 FWHM 减小, 结果表明凸透镜图形化蓝宝石衬底有效地改善了 GaN 晶体质量.

2.1.2 干法刻蚀

干法刻蚀微米图形化蓝宝石衬底常采用光刻胶^[44-49]、金属 Ni^[50]、 SiN_x ^[51]、 SiO_2 ^[52], 微米聚苯乙烯球^[53]等作为干法刻蚀蓝宝石衬底掩膜材料.

Kim 等^[48]采用 AZ9260 光刻胶作为掩膜, 利用 BCl_3 基电感耦合等离子体对 $\phi 2$ inch 的(0001)面蓝宝石

石衬底进行高速率刻蚀. 分析调节刻蚀气体组分, 电感功率, 直流偏压对蓝宝石刻蚀的影响. 实验结果表明, BCl_3/Cl_2 组成刻蚀气体, 可以获得 380 nm/min 刻蚀速率. BCl_3/HBr 组成刻蚀气体, 可以获得各向异性刻蚀; 电感功率和直流偏压增加, 几乎线性的增加蓝宝石和光刻胶的刻蚀速率. $\text{BCl}_3/\text{HBr}/\text{Ar}$ 组成刻蚀气体, 1400 W 电感功率, -800 V 直流偏压下, 可以获得 550 nm/min 的最高刻蚀速率, 刻蚀断面夹角 75° , 光刻胶的刻蚀选择比大约是 0.87 .

为了改善外量子效率, Lee 等^[49]通过 MOCVD 技术在 CSPSS(圆锥体蓝宝石图形衬底)上生长了高质量 InGaN/GaN 膜(图 4). 首先光刻胶被旋涂在(0001)面蓝宝石衬底上, 标准光刻工艺形成间距不同的方形光刻胶图形, 在 140°C 硬烘烤下变成圆锥型光刻胶, 接着 Cl_2 作为刻蚀气体, 对蓝宝石衬底进行 ICP 刻蚀, 获得圆锥体图形化蓝宝石衬底. 在 20 mA 电流驱动下, 圆锥体图形化蓝宝石衬底上制备 LED 输出功率是 16.5 mW , 相对于普通蓝宝石衬底上制备 LED 输出功率提高 35% .

Hsu 等^[50]在 $\phi 2 \text{ inch}$ (0001)面蓝宝石衬底淀积金属 Ni, 接着利用标准光刻技术制备沿着 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方向的金属 Ni 图形, $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 组成刻蚀气体, 利用 ICP 对蓝宝石衬底进行刻蚀研究. 在电感功率 600 W , 射频功率 150 W , Cl_2 和 BCl_3 组成刻蚀气体, 工作压力 0.7 Pa 下, 获得刻蚀蓝宝石最高速率 100 nm/min . 调节刻蚀工艺条件可以获得高各向异性刻蚀轮廓粗糙的边墙, 这种结构可以减少线位错, 并且增加光输出功率和器件寿命.

Chang 等^[51]将 460 nm InGaN 基 LED 制备在次微米间距半球形图形化蓝宝石衬底上. 首先 PECVD 淀积 SiN_x 膜, 利用紫外光刻技术在 SiN_x 膜

上形成图形聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 然后通过热回流技术减小 PMMA 图形间的间距, 形成半球形图形 PMMA, 通过反应离子刻蚀技术, 使光刻胶图形转移到 SiN_x 膜上, BCl_3 刻蚀气体, 用 ICP 对蓝宝石进行干法刻蚀. 分别在次微米间距半球形图形化蓝宝石衬底和普通蓝宝石衬底上 MOCVD 外延 GaN 层 ($10\bar{1}2$) 面摇摆曲线的 FWHM(半峰宽)是 262 arcsec 和 480 arcsec . 在 20 mA 电流驱动下, 在次微米间距半球形图形化蓝宝石衬底和普通蓝宝石衬底上 LED 的光输出功率分别为 5.86 和 4.05 mW , 表明次微米间距半球形图形化蓝宝石衬底上 LED 的光输出功率较普通蓝宝石衬底上 LED 的光输出功率提高 44% .

Wuu 等^[52]将近紫外氮化物基 LED 分别制备在湿法刻蚀获得的锥体图形化蓝宝石衬底和干法刻蚀获得的柱体图形化蓝宝石衬底. PECVD 淀积 SiO_2 膜, 采用标准光刻工艺图形化 SiO_2 膜. 在 280°C 下, $V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{H}_3\text{PO}_4)=3:1$ 刻蚀液中, 以图形 SiO_2 膜为掩膜对蓝宝石衬底进行湿法刻蚀, 获得锥体图形化蓝宝石衬底. 以图形 SiO_2 膜为掩膜采用 Cl_2 和 BCl_3 刻蚀气体电感耦合等离子体刻蚀技术对蓝宝石衬底进行干法刻蚀, 获得柱体图形化蓝宝石衬底. 制备在锥体图形化、柱体图形化、普通蓝宝石衬底上 403 nm InGaN 基 LED 的光输出功率分别是 8.82 、 7.85 和 6.88 mW , 表明锥体图形化蓝宝石衬底上 LED 的光输出功率较普通蓝宝石衬底上 LED 的光输出功率提高 25% .

Soh 等^[53]将 InGaN/GaN 量子阱的蓝光 LED 结构制备在微米半球形图形化蓝宝石衬底. 微米半球形图形化蓝宝石衬底的制备工艺: 首先单分子层的 PS(聚苯乙烯)球被旋涂在蓝宝石衬底上, 接着用 PS 球做刻蚀掩膜, 采用 BCl_3 和 Cl_2 刻蚀气体 ICP(电感耦合等离子体)技术对蓝宝石衬底进行刻蚀. 制备在微米半球形图形化蓝宝石衬底和普通蓝宝石衬底的 InGaN/GaN 量子阱的内量子效率分别为 56% 和 50% .

2.2 纳米图形化蓝宝石衬底

2.2.1 湿法刻蚀

湿法刻蚀纳米图形化蓝宝石衬底一般用图形化 SiO_2 作为湿法刻蚀掩膜, SiO_2 纳米球^[54]和金属 Ni 纳米岛^[55]等材料制备图形化 SiO_2 刻蚀掩膜.

Chan 等^[54]为了提高 GaN 基 LED 输出功率, GaN 基 LED 被制备在纳米图形化蓝宝石衬底上. 首先 PECVD 淀积 SiO_2 膜, 通过提拉技术在 SiO_2 膜制备 $\phi 750 \text{ nm}$ SiO_2 单层纳米球, SiO_2 纳米球作为掩膜采

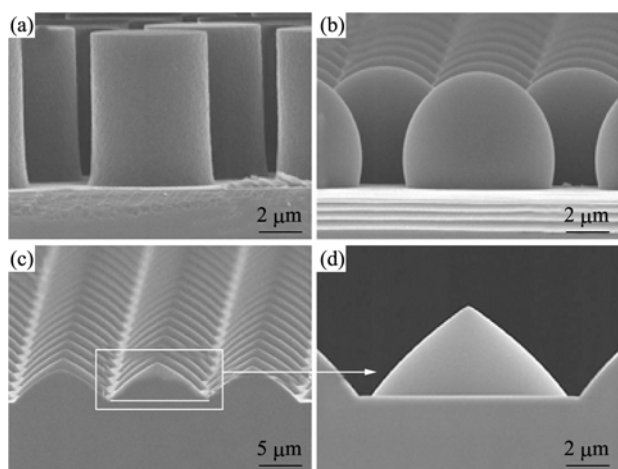


图 4 圆锥体蓝宝石图形衬底制备工艺过程的 SEM 照片^[49]
Fig. 4 SEM images of the fabricated CSPSS process^[49]

用 BCl_3 和 Ar 刻蚀气体在 ICP 系统中对 SiO_2 膜进行刻蚀, 以图形化 SiO_2 膜为掩膜, 用 H_2SO_4 和 H_3PO_4 刻蚀液对蓝宝石衬底进行湿法刻蚀, 最后用 HF 溶液去除 SiO_2 . 纳米图形化蓝宝石衬底制备 LED 的输出功率较普通蓝宝石衬底制备 LED 的输出功率提高 76%. 纳米图形化蓝宝石衬底上制备 GaN(0002)面和(10 $\bar{1}$ 2)面的 ω 扫描曲线的 FWHM 减小, 表明纳米图形化蓝宝石衬底改善 GaN 晶体质量.

Yan 等^[55]采用化学湿法刻蚀工艺制备了纳米图形化蓝宝石衬底(图 5). PECVD 淀积 SiO_2 膜, 接着 15 nm 的金属 Ni 层通过电子束蒸发在 SiO_2 膜, 接着金属 Ni 层被在 850 $^\circ\text{C}$ 下快速热退火(RAT)1 min, 获得金属 Ni 纳米岛. 金属 Ni 纳米岛作为 SiO_2 膜的掩膜, C_4F_8 刻蚀气体对 SiO_2 膜进行 ICP 刻蚀, 接着以 SiO_2 掩膜, 在高温的 $V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{H}_3\text{PO}_4)=3:1$ 化学刻蚀液中刻蚀蓝宝石, 残余的 SiO_2 掩膜用 HF 溶液去除. 在 20 mA 电流驱动下, 纳米图形化蓝宝石衬底上制备 LED 和普通宝石衬底上制备 LED 的光输出功率分别为 13.78 和 9.28 mW. 因此, 纳米图形化蓝宝石衬底上制备 LED 的输出功率较普通宝石衬底上制备 LED 的输出功率提高了大约 46%.

2.2.2 干法刻蚀

干法刻蚀微米图形化蓝宝石衬底常采用光刻胶^[56-57]、金属 Al^[58]、纳米聚苯乙烯球^[59-60]、聚合物^[61]、 SiO_2 ^[29]、 SiO_2 纳米球^[62]等材料作为干法刻蚀掩膜.

Lee 等^[56]将半微米周期的光子晶体模式插入到 GaN 外延层和蓝宝石衬底之间, 来提高 GaN 基 LED 器件的光提取效率(图 6). 一个二维 600 nm 晶格周期的正方晶格柱状阵列被直接制备在蓝宝石衬底, 通过全息光刻和随后的 ICP 刻蚀. 一个标准的 GaN 基 LED 异质结构被制备在纳米蓝宝石图形衬底上. 在 20 mA 电流驱动下, 光子晶体图形化蓝宝石衬底

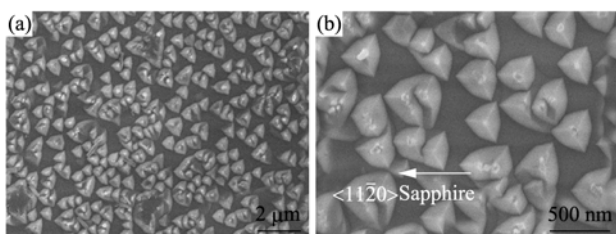


图 5 化学刻蚀纳米图形化蓝宝石衬底表面形貌低倍放大(a)和高倍放大(b)的 SEM 照片^[55]

Fig. 5 SEM surface morphologies of nano-patterned sapphire substrate prepared by chemical wet etching^[55]

(a) Pyramidal patterns in large-scale observed at a low magnification; (b) Pyramidal patterns observed at a relatively high magnification

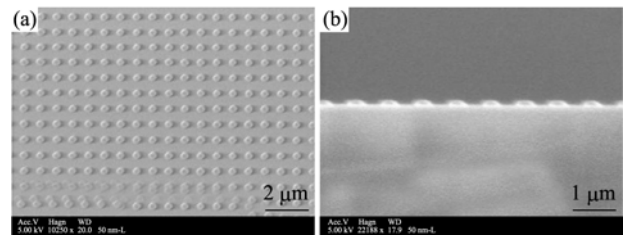


图 6 二维光子晶体表面模式蓝宝石衬底的 SEM 照片: (a) 平面图(b)侧面图^[56]

Fig. 6 SEM images of sapphire substrate with a 2D-PC surface pattern, (a) plan view and (b) side view^[56]

上制备 LED 的输出功率较普通宝石衬底上制备 LED 的输出功率提高了大约 40%.

Akihiro 等^[57]为了提高光提取效率引入一种蛾眼结构图形化蓝宝石衬底, 这种结构由周期性的锥体组成, 并且周期性锥体的间距是光波长的大小. 蛾眼结构图形化蓝宝石衬底是通过低能量电子束投影光刻(LLEEPL)和 BCl_3 气体干法刻蚀制备. 利用 MOVPE 技术 450 nm 的 GaInN/GaN 结构 LED 被分别制备在普通蓝宝石衬底和蛾眼结构图形化蓝宝石衬底上. 蛾眼结构图形化蓝宝石衬底上 LED 室温 PL 谱的发射峰强是普通蓝宝石衬底上 LED 室温 PL 谱的发射峰强的 1.6 倍. 在 50 mA 电流注入下, 蛾眼结构图形化蓝宝石衬底上 LED 的输出功率是普通蓝宝石衬底上 LED 的输出功率的 3.6 倍.

Lee 等^[58]应用一种新型金属接触式压印光刻技术制备图形化蓝宝石衬底. 首先通过压印技术将图形化金属铝膜图形从 Si 模板直接转移到蓝宝石衬底上, 接着用图形化金属铝膜做掩膜, 采用 ICP 对蓝宝石衬底进行刻蚀. 接触式光刻技术优点在于能够直接、容易、大面积的制备亚微米或者纳米级图形化蓝宝石衬底, 并且因为金属膜的高刻蚀选择比, 所以可以获得较深的刻蚀深度. 红光 AlGaInP 基 LED 制备在这种通过金属接触式压印光刻技术获得图形直径 400 nm 蓝宝石图形衬底上的光提取效率较制备在普通蓝宝石衬底上的光提取效率提高 23%.

Chen 等^[60]在通过纳米球刻蚀技术制备纳米图形化蓝宝石衬底上制备了 450 nm 发射波长的 GaN 基 LED(图 7). 首先旋涂直径 500 nm 的聚苯乙烯球刻蚀掩膜, 采用 BCl_3 和 Cl_2 刻蚀气体 ICP 技术对蓝宝石衬底进行刻蚀. 在 20 mA 电流驱动下, 纳米图形化蓝宝石衬底制备 LED 的输出功率较普通蓝宝石衬底和微米图形化蓝宝石衬底制备 LED 的输出功率分别提高 1.3 和 1.1 倍.

Huang 等^[61]将 GaN 基 LED 制备在纳米压印刻

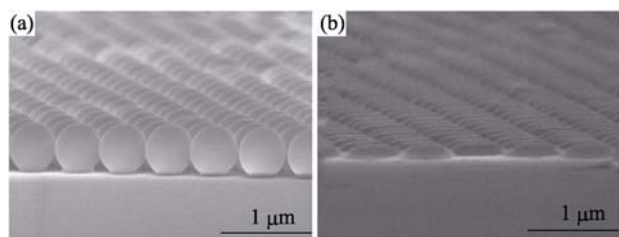


图 7 六角形紧密堆积单层聚苯乙烯球(a)和图形化蓝宝石(b)衬底的 SEM 照片^[60]

Fig. 7 SEM images of (a) a hexagonal close-packed monolayer of polystyrene spheres with 500 nm diameter on top of the sapphire substrate and (b) NPSS^[60]

蚀制备的纳米孔图形化蓝宝石衬底. 首先旋涂聚合物层, 把图形化模板放在聚合物层上面, 在模板上施加压力, 加热蓝宝石衬底至聚合物的玻璃转化温度, 接着蓝宝石衬底和模板冷却到室温, 剥离模板图形化聚合物作为掩膜, 采用 BCl_3 和 Ar 刻蚀气体 ICP 技术对蓝宝石衬底进行刻蚀, 最终用 O_2 刻蚀气体 RIE(反应离子刻蚀)技术对聚合物进行去除, 获得图形化蓝宝石衬底. 在 20 mA 电流驱动下, 纳米压印刻蚀制备的纳米孔图形化蓝宝石衬底上制备 InGaN/GaN 多量子阱 LED 的光输出功率较普通蓝宝石衬底上制备 InGaN/GaN 多量子阱 LED 的光输出功率提高 1.3 倍. 在 20 mA 电流驱动下, 纳米压印刻蚀制备的纳米孔图形化蓝宝石衬底上制备 InGaN/GaN 多量子阱 LED 的插座效率较普通蓝宝石衬底上制备 InGaN/GaN 多量子阱 LED 的插座效率提高 30%.

Gao 等^[29]为了提高 GaN 基 LED 的性能, 采用干法刻蚀工艺制备纳米图形化蓝宝石衬底. PECVD 淀积 SiO_2 膜, 接着金属 Ni 层通过电子束蒸发技术被沉积在 SiO_2 膜, 接着金属 Ni 层被在 850°C 下快速热退火(RAT)1 min, 获得金属 Ni 纳米岛. 金属 Ni 纳米岛作为 SiO_2 膜的掩膜, C_4F_8 刻蚀气体对 SiO_2 膜进行电感耦合等离子体刻蚀. 最终以 SiO_2 纳米岛作为蓝宝石衬底掩膜, 采用 BCl_3 和 Cl_2 刻蚀气体 ICP 技术对蓝宝石衬底进行刻蚀, 用 HF 溶液去除残余的 SiO_2 掩膜. 测试结果表明, 在相同电流驱动下, 制备在纳米图形化蓝宝石衬底 LED 的光输出功率和插座效率较普通蓝宝石衬底 LED 提高很多.

2.2.3 固相反应

Park 等^[63]采用固相反应技术制备蓝宝石图形衬底. 首先在蓝宝石衬底上磁控溅射一层~10 nm 铝膜, 然后采用电子束光刻技术制备出图形 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)掩膜, 再次溅射铝膜, 剥离铝膜, 在蓝宝石上得到周期排列的图形化铝

膜, 最后两步热退火固相反应, 制备出纳米级别的蓝宝石图形衬底.

Ee 等^[64]在固相反应制备的蓝宝石图形衬底上采用金属有机物化学气相淀积(MOVPE)外延 GaN, 并对蓝宝石图形衬底上 LED 性能进行评价(图 8). 固相反应制备的蓝宝石图形衬底工艺: 采用电子束光刻技术制备图形化电子束光刻胶, 在图形化电子束光刻胶上淀积 100 nm 左右金属铝膜, 剥离工艺制备图形化金属铝膜, 图形化金属铝膜低温热处理转化为图形化多晶 Al_2O_3 , 接着图形化多晶 Al_2O_3 高温热处理转化为单晶 Al_2O_3 , 获得纳米图形化蓝宝石衬底. 在固相反应法图形化蓝宝石衬底上制备 InGaN 量子阱结构 LED 的输出功率较普通蓝宝石衬底上制备 InGaN 量子阱结构 LED 的输出功率提高 24%.

3 影响蓝宝石图形衬底作用因素

蓝宝石图形衬底对 GaN 基发光二极管性能改善作用主要体现在两个方面: GaN 外延薄膜线位错密度的降低和 GaN 基发光二极管的光提取效率的提高. 从用于 GaN 基发光二极管的蓝宝石图形衬底制备研究进展来看, 蓝宝石图形衬底作用影响因素主要包括两点: 图形制备方法和图形尺寸.

3.1 制备方法

目前蓝宝石图形衬底制备方法主要分为: 湿法刻蚀、干法刻蚀、固相反应法.

湿法刻蚀制备蓝宝石图形衬底通常采用的刻蚀溶液有 H_3PO_4 、 H_2SO_4 等, 刻蚀温度一般在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 之间, 通过调节溶液混合比例、溶液温度、刻蚀时间等来调节刻蚀速率与深度. 但是, 湿法刻蚀一般是各向同性刻蚀, 把图形化掩膜图形转移到蓝宝石衬底上的同时, 刻蚀不仅纵向进行, 也会向着横向进行, 会使图形失真, 甚至使线宽失真. 干法

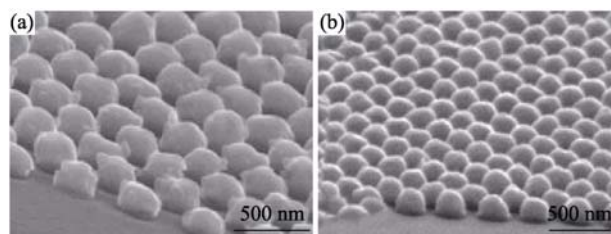


图 8 铝纳米结构矩阵在 450°C 氧化(a)和在 1200°C 退火转变为单晶 Al_2O_3 (b)的 SEM 照片^[64]

Fig. 8 SEM images of (a) aluminum nanostructure array after oxidation at 450°C and (b) epitaxial conversion to single crystal Al_2O_3 after annealed at 1200°C ^[64]

刻蚀技术是国际上普遍采用的制备蓝宝石图形衬底的方法. ICP 刻蚀技术由于能够控制等离子体密度和轰击能量, 适于辉光放电时自动匹配网络等优点而广泛应用于制备蓝宝石图形衬底. 一般以 BCl_3 或 Cl_2 或两者的混合物作为化学反应气体, 以 HBr 、 Ar 等作为物理性离子轰击的辅助气体, 通过控制工作压强、反应气体流量、磁场强度和直流偏压等参数, 可以控制刻蚀速. 但是, 干法刻蚀容易对蓝宝石基片表面, 特别是台面边缘部位造成一定的污染和损伤, 不利于外延层晶体质量的进一步提高. 固相反应制备蓝宝石图形衬底是首先在蓝宝石上制备周期图形化金属铝膜, 由于金属铝膜熔点为 660°C , 所以需要图形化金属铝膜进行两步热处理实现固相反应, 获得蓝宝石图形衬底. 固相反应整套工艺不需要对蓝宝石进行刻蚀, 避免了刻蚀技术制备蓝宝石衬底的缺点.

3.2 图形尺寸

纳米图形蓝宝石衬底相对微米图形蓝宝石衬底而言, 不仅其图案尺寸更小, 能够在有限区域内更有效地降低外延位错密度, 提高外延晶体质量, 同时可增加光线反射路径, 提高光线提取效率. Gao 等^[35]采用相同工艺将 InGaN/GaN 结构 LED 分别制备在普通蓝宝石衬底、微米图形蓝宝石衬底、纳米图形蓝宝石衬底上. 其微米图形蓝宝石衬底和纳米图形蓝宝石衬底采用湿法刻蚀技术制备. 测试结果表明, 在 20 mA 电流驱动下, 纳米图形蓝宝石衬底和微米图形蓝宝石衬底上 InGaN/GaN 结构 LED 的输出功率较普通蓝宝石衬底上 InGaN/GaN 结构 LED 的输出功率分别提高 48% 和 29%. Su 等^[65]采用

相同工艺将 InGaN/GaN 结构 LED 分别制备在普通蓝宝石衬底、微米图形蓝宝石衬底、纳米图形蓝宝石衬底上. 其微米图形蓝宝石衬底和纳米图形蓝宝石衬底采用干法刻蚀技术制备. 测试结果表明, 在 20 mA 电流驱动下, 纳米图形蓝宝石衬底、 $2\ \mu\text{m}$ 图形蓝宝石衬底、 $3\ \mu\text{m}$ 图形蓝宝石衬底上 InGaN/GaN 结构 LED 的输出功率较普通蓝宝石衬底上 InGaN/GaN 结构 LED 的输出功率分别提高 30%、20%、17%(图 9). 由此可见, 纳米图形化蓝宝石衬底较微米图形化蓝宝石衬底更进一步提高 GaN 基发光二极管的性能.

4 展望

理论和实践已经证明, 用于 GaN 基发光二极管的图形化蓝宝石衬底, 不仅能降低 GaN 外延薄膜的线位错密度, 还能提高 LED 的光提取效率. 一般采用湿法或干法刻蚀技术制备蓝宝石图形衬底. 湿法刻蚀一般是各向同性刻蚀, 把图形化掩膜图形转移到蓝宝石衬底上的同时, 刻蚀不仅纵向进行, 也会向着横向进行, 会使图形失真, 甚至使线宽失真. 而干法刻蚀容易对蓝宝石基片表面, 特别是台面边缘部位, 造成一定的污染和损伤, 不利于 GaN 外延层晶体质量的进一步提高. 固相反应制备蓝宝石图形衬底, 整套工艺不需要对蓝宝石进行刻蚀, 避免了刻蚀技术制备蓝宝石衬底的缺点. 纳米图形化蓝宝石衬底较微米图形化蓝宝石衬底更进一步提高 GaN 基发光二极管的性能. 结合固相反应技术和纳米图形化技术可以很好的克服目前制备图形化蓝宝石衬底面临的问题. 然而, 目前固相反应纳米图形化蓝宝石衬底制备要求用纳米图形化光刻胶作为掩膜, 采用电子束光刻技术制备纳米图形化光刻胶掩膜, 工艺成本高、效率低不适合商业化. 如何大量、低成本制备出纳米图形化掩膜仍是未来研究固相反应纳米图形化蓝宝石衬底的一个重点. 所以许多新的纳米图形化蓝宝石衬底制备方法和技术值得进一步探索.

参考文献:

- [1] Ju Inchan, Kwon Yongwook, Shin Chan-Soo, *et al.* High-power GaN-based light-emitting diodes using thermally stable and highly reflective nano-scaled Ni-Ag-Ni-Au mirror. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2011, **23(22)**: 1685–1687.
- [2] Seo Tae Hoon, Lee Kang Jea, Park Ah Hyun, *et al.* Enhanced light output power of near UV light emitting diodes with graphene/indium tin oxide nanodot nodes for transparent and current spreading electrode. *Optics Express*, 2011, **19(23)**: 23111–23117.

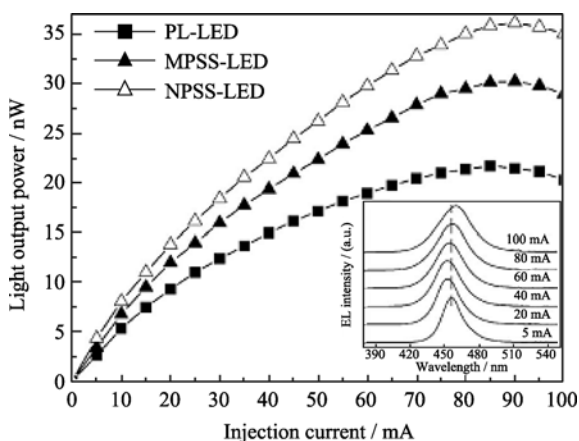


图9 非图形化蓝宝石衬底 LED(方形)、微米蓝宝石图形衬底 LED(实三角形)、纳米蓝宝石图形衬底 LED(空三角形)的光输出功率与注入电流关系曲线^[65]

Fig. 9 Light output power in relation to injection current for the PL-LED (squares), MPSS-LED (filled triangles), and NPSS-LED (open triangles)^[65]

- [3] Lee Yeeu-Chang, Chen Chih-Yeeu, Chou Yen-Yu, *et al.* Fabrication of high-refractive-index microstructures and their applications to the efficiency improvement of GaN-based LEDs. *Optics Express*, 2011, **19**(23): A1231–A1236.
- [4] Lee Sang-Jun, Cho Chu-Young, Hong Sang-Hyun, *et al.* Improved performance of GaN-based light-emitting diodes with high-quality GaN grown on InN islands. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, **44**(42): 425101–1–5.
- [5] Sheu J K, Tu S J, Lee M L, *et al.* Enhanced light output of GaN-based light-emitting diodes with embedded voids formed on Si-implanted GaN layers. *IEEE Electron Device Letters*, 2011, **32**(10): 1400–1402.
- [6] Lin Yu-Sheng, Yeh J Andrew. GaN-based light-emitting diodes grown on nanoscale patterned sapphire substrates with void-embedded cortex-like nanostructures. *Applied Physics Express*, 2011, **4**(9): 092103–1–3.
- [7] Lee Hee-Kwan, Kim Myung-Sub, Yu Jae-Su. Light-extraction enhancement of large-area GaN-based LEDs with electrochemically grown ZnO nanorod arrays. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2011, **23**(17): 1204–1206.
- [8] Sun Yongjian, Trieu Simeon, Yu Tongjun, *et al.* GaN-based LEDs with a high light extraction composite surface structure fabricated by a modified YAG laser lift-off technology and the patterned sapphire substrates. *Semiconductor Science and Technology*, 2011, **26**(8): 085008–1–5.
- [9] Kao C C, Su Y K, Lin C L. Enhancement of light output power of GaN-based light-emitting diodes by a reflective current blocking layer. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2011, **23**(14): 986–988.
- [10] Chiu Ching-Hsueh, Tu Po-Min, Lin Chien-Chung, *et al.* Highly efficient and bright LEDs overgrown on GaN nanopillar substrates. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2011, **17**(4): 971–978.
- [11] Wang Guigen, Zuo Hongbo, Zhang Huayu, *et al.* Preparation, quality characterization, service performance evaluation and its modification of sapphire crystal for optical window and dome application. *Material and Design*, 2010, **31**(2): 706–711.
- [12] Hsu Hsiao-Chiu, Su Yan-Kuin, Huang Shyh-Jer, *et al.* Effects of trimethylgallium flow rate on a-plane GaN growth on r-plane sapphire during one-sidewall-seeded epitaxial lateral overgrowth. *Applied Physics Express*, 2011, **4**(3): 035501–1–3.
- [13] Hong Kim-Eun, Chan Kim-Kyoung, Ho Kim-Dong, *et al.* InGaN/GaN white light-emitting diodes embedded with europium silicate thin film phosphor. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2010, **46**(9): 1381–1387.
- [14] Huang Chen-Yang, Ku Hao-Min, Liao Chen-Zi, *et al.* MQWs InGaN/GaN LED with embedded micro-mirror array in the epitaxial-lateral-overgrowth gallium nitride for light extraction enhancement. *Optics Express*, 2010, **18**(10): 10674–10684.
- [15] Oliver R A, Bennett S E, Sumner J, *et al.* Scanning capacitance microscopy studies of GaN grown by epitaxial layer overgrowth. *Journal of Physics Conference Series*, 2010, **209**: 012049–1–4.
- [16] Roskowski A M, Preble E A, Einfeldt S, *et al.* Investigations regarding the maskless pendeo-epitaxial growth of GaN films prior to coalescence. *IEEE J. Quantum Electron*, 2002, **38**(8): 1006–1016.
- [17] Bishop S M, Park J S, Gu J, *et al.* Growth evolution and pendeo-epitaxy of non-polar AlN and GaN thin films on 4H-SiC (11 $\bar{2}$ 0). *Journal of Crystal Growth*, 2007, **300**(1): 83–89.
- [18] Liliental-Weber Z. TEM studies of GaN layers grown in non-polar direction: Laterally overgrown and pendeo-epitaxial layers. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310**(17): 4011–4015.
- [19] KANG Dong-Hun, SONG Jae-Chul, SHIM Byung-Young, *et al.* Characteristic comparison of GaN grown on patterned sapphire substrates following growth time. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, **46**(4B): 2563–2566.
- [20] Jeong Seong-Muk, Kissinger Suthan, Kim Dong-Wook, *et al.* Characteristic enhancement of the blue LED chip by the growth and fabrication on patterned sapphire (0001) substrate. *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312**(2): 258–262.
- [21] Song Jae-Chul, Lee Seon-Ho, Lee In-Hwan, *et al.* Characteristics comparison between GaN epilayers grown on patterned and unpatterned sapphire substrate (0001). *Journal of Crystal Growth*, 2007, **308**(2): 321–324.
- [22] Wang Woei-Kai, Wu Dong-Sing, Lin Shu-Hei, *et al.* Efficiency improvement of near-ultraviolet InGaN LEDs using patterned sapphire substrates. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2005, **41**(11): 1403–1409.
- [23] Yamada M, Mitani T, Narukawa Y, *et al.* InGaN-based near-ultraviolet and blue-light-emitting diodes with high external quantum efficiency using a patterned sapphire substrate and a mesh electrode. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2002, **41**(2): L1431–L1433.
- [24] Jun Park-Dong, Lee Jeong-Yong. Dislocation reduction in GaN epilayers by maskless pendeo-epitaxy process. *Journal of the Korean Physical Society*, 2004, **45**(5): 1253–1256.
- [25] Liu Hai-Ping, Chen In-Gann, Tsay Jenq-Dar, *et al.* Influence of growth temperature on surface morphologies of GaN crystals grown on dot-patterned substrate by hydride vapor phase epitaxy. *Journal of Electroceramics*, 2004, **13**(1/2/3): 839–846.
- [26] Kappers M J, Datta R, Oliver R A, *et al.* Threading dislocation reduction in (0001) GaN thin films using SiN_x interlayers. *Journal of Crystal Growth*, 2007, **300**(1): 70–74.
- [27] HIRAMATSU Kazumasa, MOTOGAITO Atsushi, MIYAKE Hideto, *et al.* Crystalline and optical properties of ELO GaN by HVPE using tungsten mask. *IEICE Trans. Electron.*, 2000, **E83-C**(4): 620–626.
- [28] Nakamura Shuji. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light emitting diodes and laser diodes. *Science*, 1998, **281**: 956–961.
- [29] Gao Haiyong, Yan Fawang, Zhang Yang, *et al.* Fabrication and characterization of GaN-based LEDs grown on nanopatterned sapphire substrates. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2008, **205**(7): 1719–1723.
- [30] Zhao Shuang, Wang Kai, Chen Fei, *et al.* Lens design of LED searchlight of high brightness and distant spot. *Journal of the Optical Society of America a - Optics Image Science and Vision*, 2011, **28**(5): 815–820.
- [31] Zhmakin A I. Enhancement of light extraction from light emitting diodes. *Physics Reports - Review Section of Physics Letters*, 2011, **498**(4/5): 189–241.
- [32] Zheng Zhen-rong, Hao Xiang, Liu Xu. Freeform surface lens for LED uniform illumination. *Applied Optics*, 2009, **48**(35): 6627–6634.
- [33] Kim Hyunsoo, Ahn Kwang-Soon. Enhanced light extraction of GaN-based light emitting diodes fabricated with deeply etched mesa holes. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2010, **13**(4): H131–H133.
- [34] Lee Yeeu-Chang, Ni Ching-Huai, Chen Chih-Yeeu, *et al.* Enhancing light extraction mechanisms of GaN-based light-emitting di-

- odes through the integration of imprinting microstructures, patterned sapphire substrates, and surface roughness. *Optics Express*, 2010, **18**(S4): A489–A498.
- [35] Gao Haiyong, Yan Fawang, Zhang Yang, *et al.* Enhancement of the light output power of InGaN/GaN light-emitting diodes grown on pyramidal patterned sapphire substrates in the micro- and nano-scale. *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**(1): 014314–1–5.
- [36] Cheong H S, Kim H G Kim H Y, *et al.* Enhanced light output from aligned micropit InGaN-based light emitting diodes using wet-etch sapphire patterning. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(13): 131107–1–4.
- [37] Wu D S, Wang W K, Wen K S, *et al.* Fabrication of pyramidal patterned sapphire substrates for high-efficiency InGaN-based light emitting diodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, **153**(8): G765–G770.
- [38] Wu D S, Wang W K, Wen K S, *et al.* Defect reduction and efficiency improvement of near-ultraviolet emitters via laterally overgrown GaN on a GaN/patterned sapphire template. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(16): 161105–1–3.
- [39] Wang Jing, Guo L W, Jia H Q, *et al.* Fabrication of patterned sapphire substrate by wet chemical etching for maskless lateral overgrowth of GaN. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, **153**(3): C182–C185.
- [40] Feng Z H, Qi Y D, Lu Z D, *et al.* GaN-based blue light-emitting diodes grown and fabricated on patterned sapphire substrates by metalorganic vapor-phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **272**(1-4): 327–332.
- [41] Gao Haiyong, Yan Fawang, Zhang Yang, *et al.* Improvement of GaN-based light emitting diodes performance grown on sapphire substrates patterned by wet etching. *Proc. of SPIE*, 2007, **6841**: 684107–1–6.
- [42] Yao Guangrui, Fan Guanghan, Li Shuti, *et al.* Improved optical performance of GaN grown on patterned sapphire substrate. *J. Semicond.*, 2009, **30**(1): 013001–1–4.
- [43] Kissinger Suthan, Jeong Seong-Muk, Yun Seok-Hyo, *et al.* Enhancement in emission angle of the blue LED chip fabricated on lens patterned sapphire (0001). *Solid State Electronics*, 2010, **50**(5): 509–515.
- [44] Lee Jae-Hoon, Hwang Seok-Min, Kim Nam-Seung, *et al.* InGaN-based high-power flip-chip LEDs with deep-hole-patterned sapphire substrate by laser direct beam drilling. *IEEE Electron Device Letters*, 2010, **31**(7): 698–700.
- [45] Lee Kyu-Seung, Kwack Ho-Sang, Hwang Jun-Seok, *et al.* Spatial correlation between optical properties and defect formation in GaN thin films laterally overgrown on cone-shaped patterned sapphire substrates. *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**(10): 103506–1–4.
- [46] Oh Tae Su, Lee Yong Seok, Jeong Hyun, *et al.* Characteristics of GaN-based light emitting diode grown on circular convex patterned sapphire substrate. *Phys. Status Solidi C*, 2009, **6**(2): 589–592.
- [47] Park Si-Hyun, Jeon Heonsu, Sung Youn-Joon, *et al.* Refractive sapphire microlenses fabricated by chlorine-based inductively coupled plasma etching. *Applied Optics*, 2001, **40**(22): 3698–3702.
- [48] Kim D W, Jeong C H, Kim K N, *et al.* High rate sapphire etching using BCl_3 -based inductively coupled plasma. *Journal of the Korean Physical Society*, 2003, **42**: S795–S799.
- [49] Lee Joonhee, Kim Dong-Ho, Kim Jaehoon, *et al.* Comparison of InGaN-based LEDs grown on conventional sapphire and cone-shape-patterned sapphire substrate. *IEEE Transactions On Electron Devices*, 2010, **57**(1): 157–163.
- [50] Hsu Y P, Chang S J, Su Y K. ICP etching of sapphire substrates. *Optical Materials*, 2005, **27**(6): 1171–1174.
- [51] Chang Chia-Ta, Hsiao Shih-Kuang, Chang Edward-Yi, *et al.* 460-nm InGaN-based LEDs grown on fully inclined hemisphere-shape-patterned sapphire substrate with submicrometer spacing. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2009, **21**(19): 1366–1368.
- [52] Wu Dong-Sing, Wu Hsueh-Wei, Chen Shih-Ting, *et al.* Defect reduction of laterally regrown GaN on GaN/patterned sapphire substrates. *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311**(10): 3063–3066.
- [53] Soh C B, Dai K H, Liu W, *et al.* Enhancement in light extraction efficiency from GaN based LEDs with nanopores ITO p-contact grown on patterned sapphire substrate. *Phys. Status Solidi B*, 2010, **247**(7): 1757–1760.
- [54] Chan Chia-Hua, Hou Chia-Hung, Tseng Shao-Ze, *et al.* Improved output power of GaN-based light-emitting diodes grown on a nanopatterned sapphire substrate. *Applied Physics Letters*, 2009, **95**(1): 011110–1–3.
- [55] Yan Fawang, Gao Haiyong, Zhang Yang, *et al.* High-efficiency GaN-based blue LEDs grown on nano-patterned sapphire substrates for solid-state lighting. *Proc. of SPIE*, 2007, **6841**: 684103–1–7.
- [56] Lee Joonhee, Kim Dong-Ho, Kim Jaehoon, *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.
- [57] Akihiro Ishihara, Ryouzuke Kawai, Thukasa Kitano, *et al.* Growth and characterization of GaN grown on moth-eye patterned sapphire substrates. *Phys. Status Solidi C*, 2010, **7**(7/8): 2056–2058.
- [58] Hsieh Yi-Ta, Lee Yung-Chun. Direct metal contact printing lithography for patterning sapphire substrate and enhancing light extraction efficiency of light-emitting diodes. *J. Micromech. Microeng.*, 2011, **21**(1): 015001–1–6.
- [59] SU YanKuin1, HUANG ChunYuan, CHEN JianJhong, *et al.* Improvement of extraction efficiency for GaN-based light emitting diodes. *Sci. China Tech. Sci.*, 2010, **53**(2): 322–325.
- [60] Chen J J, Su Y K, Lin C L, *et al.* Enhanced output power of GaN-based LEDs with nano-patterned sapphire substrates. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2008, **20**(13): 1193–1195.
- [61] Huang H W, Huang J K, Lin C H, *et al.* Efficiency improvement of GaN-based LEDs with a SiO_2 nanorod array and a patterned sapphire substrate. *IEEE Electron Device Letters*, 2010, **31**(6): 582–584.
- [62] Mastro Michael A, Kim Byung-Jae, Jung Younghun, *et al.* Gallium nitride light emitter on a patterned sapphire substrate for improved defectivity and light extraction efficiency. *Current Applied Physics*, 2011, **11**(3): 682–686.
- [63] Park Hyoungjoon, Chan Helen M, Vinci Richard P. Patterning of sapphire substrates via a solid state conversion process. *Journal of Materials Research*, 2005, **20**(2): 417–423.
- [64] Ee Yik-Khoon, Biser Jeffrey M, Cao Wanjun, *et al.* Metalorganic vapor phase epitaxy of III-nitride light-emitting diodes on nanopatterned AGOG sapphire substrate by abbreviated growth mode. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2009, **15**(4): 1066–1072.
- [65] Su Y K, Chen J J, Lin C L, *et al.* Pattern-size dependence of characteristics of nitride-based LEDs grown on patterned sapphire substrates. *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311**(10): 2973–2976.