面向柔性光电子器件的低温外延技术

罗毅^{1,2*}, 于汪洋^{1,2}, 王健^{1,2}, 郝智彪^{1,2}, 汪莱^{1,2}, 孙长征^{1,2}, 韩彦军^{1,2},
熊兵^{1,2}, 李洪涛^{1,2}

1. 北京信息科学与技术国家研究中心集成光电子学重点实验室, 北京 100084

2. 清华大学电子工程系, 北京 100084

* 通信作者. E-mail: luoy@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2018-04-20; 接受日期: 2018-04-27; 网络出版日期: 2018-06-13

国家重点基础研究发展计划 (973) (批准号: 2015CB351900)、国家自然科学基金 (批准号: 51561165012, 61574082)、国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0205800) 和清华大学自主科研计划 (批准号: 20161080068) 资助项目

摘要 柔性光电子器件需要在金属、玻璃、塑料等柔性非单晶衬底上制作或承载光电转换薄膜, 已有的实现柔性光电子器件的方法分为两大类: 直接在非单晶衬底上沉积有机光电转换薄膜; 或者将外延生长的无机光电转换薄膜从单晶衬底转移到非单晶衬底. 前者无法在柔性非单晶衬底上制作无机光电子器件, 后者存在大面积转移的困难. 如果能够在非单晶的柔性衬底上直接外延生长无机光电子器件, 将为柔性无机光电子器件开辟一条新的技术路线和研究方向. 传统的无机光电子器件的外延生长通常需要足够高的外延生长温度和耐高温的单晶衬底, 前者裂解反应物并向其提供原子表面迁移能力, 后者提供无机光电转换薄膜的晶格排列方式. 通过电磁场耦合降低外延生长所需的温度, 则有可能在柔性非单晶衬底上直接外延生长无机光电子薄膜. 本文综合分析了国际上的低温外延技术的研究现状, 并着重介绍了本研究团队提出的低温外延方法——电感应耦合等离子体金属有机物化学气相外延 (inductive coupled plasma metal organic vapor phase epitaxy, ICP-MOVPE), 包括 ICP-MOVPE 的设计思路、反应腔内等离子体的模拟仿真和该设备进行 III 族氮化物半导体外延生长的初步结果.

关键词 柔性光电子器件, 非单晶衬底, 大面积低温外延, ICP-MOVPE, 电磁场耦合

1 引言

柔性光电子器件具有可弯曲、可伸缩、便于携带等优点, 一直以来是光电子器件的重要研究方向^[1~3]. 目前, 柔性光电子器件主要有两种实现方式: 一种是在非单晶的柔性衬底上直接沉积有机光电转换薄膜; 一种是将无机半导体器件的功能层与原衬底层剥离转移到柔性的基底上^[4~6]. 前者仅能

引用格式: 罗毅, 于汪洋, 王健, 等. 面向柔性光电子器件的低温外延技术. 中国科学: 信息科学, 2018, 48: 688–700, doi: 10.1360/N112018-00097
Luo Y, Yu W Y, Wang J, et al. Low-temperature epitaxial technology for flexible optoelectronic devices (in Chinese). Sci Sin Inform, 2018, 48: 688–700, doi: 10.1360/N112018-00097

图1 (网络版彩图) III-V 族半导体器件的应用场景

Figure 1 (Color online) Application scenarios of III-V semiconductor devices

制作有机材料的光电器件,器件的长期稳定性和可靠性受限;后者存在无机光电薄膜大面积转移的困难^[7].如果能在非单晶的柔性基底上通过直接外延的方式得到无机半导体光电薄膜,有望为柔性光电子器件开辟新的研究方向和技术路线^[8,9].

如图1所示,在无机半导体中,以GaN基半导体器件为代表的III-V族氮化物半导体器件在光电照明及显示、功率器件等领域已有了十分广泛的应用^[10~13].然而,GaN基无机光电子器件的外延生长通常需要耐高温的单晶衬底和足够高的外延生长温度^[14~17].前者裂解反应物并向其提供原子表面迁移能力,后者提供无机光电转换薄膜的晶格排列方式.对于GaN基半导体薄膜,外延生长温度一般要达到 $\sim 1000^{\circ}\text{C}$.而通常的柔性衬底,包括塑料、玻璃和金属薄片,很难耐受这么高的生长温度^[18,19].为此,需要将无机光电转换薄膜的生长材料降低到柔性衬底可以承受的范围^[20].本文综合分析了国际上低温外延技术的研究现状,并着重介绍了本研究团队提出的低温外延方法——电感应耦合等离子体金属有机物化学气相外延(inductive coupled plasma metal organic vapor phase epitaxy, ICP-MOVPE),包括ICP-MOVPE的设计思路、反应腔内等离子体的模拟仿真和该设备进行III族氮化物半导体外延生长的初步结果.

2 III 族氮化物半导体低温外延技术的研究现状

国际上现有的低温外延技术,从原理上可以分为物理气相外延和化学气相外延两大类.物理气相外延以分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)为基础,包括等离子体辅助分子束外延(plasma-assisted molecular beam epitaxy, PA-MBE)^[21]、脉冲激光沉积(pulse laser deposition, PLD)^[22]、脉冲溅射沉积(pulse sputter deposition, PSD)^[23];化学气相外延以金属有机物化学气相外延(metal-organic vapor phase epitaxy, MOVPE)为基础,包括远程等离子体化学气相沉积(remote plasma chemical vapor deposition, RPCVD)^[24]、电子回旋共振等离子体增强金属有机化学气相沉积(electron cyclotron resonance plasma enhanced metal-organic vapor phase epitaxy, ECR-PEMOCVD)^[25].这些低温外延技术的基本思想是:通过电磁场耦合的方式裂解反应源,增强活性反应物原子的迁移能力,从而降低对外延生长温度的要求.

图2为PSD的原理示意图,它以脉冲磁控溅射的方式产生包含Ar离子和N活性粒子的等离子体,其中的Ar离子轰击Ga靶,Ga原子从高密度的Ar离子中获得足够高的迁移能力,运动到衬底表面,和衬底表面的活性N原子结合生成GaN^[23].

图3为RPCVD的结构示意图^[24],采用微波频段的电磁场让气体中的电子产生回旋共振来裂解 N_2 , NH_3 等含氮气源,产生的大量活性N原子运动到衬底表面,和活性Ga源反应结合生成GaN.为了抑制预反应,RPCVD的V族源距离衬底较远,而III族源在衬底附近通入.

国际上相关的研究机构,采用上述的外延技术进行了III族氮化物的低温外延实验研究.2008年,澳

图 2 PSD 低温外延技术的原理示意图
Figure 2 Schematic diagram of PSD low temperature epitaxial technology

图 3 RPCVD^[24] 的低温外延技术原理示意图
Figure 3 Schematic diagram of RPCVD^[24] low temperature epitaxial technology

大利亚的 BluGlass 公司采用 RPCVD 技术, 在 700°C 下, 采用玻璃衬底生长得到了 GaN, PL 测试显示该结果与市售的蓝宝石上高温生长的 GaN 有着可比的光谱. XRD 极图中 6 个分立的峰表明生长的 GaN 在 a 面和 c 面有着规律的结晶^[24]. 2012 年, BluGlass 公司在官网上公布了其低温外延获得的 n-GaN 的载流子浓度为 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $297 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$; 2013 年, 进一步公布了获得的 p-GaN 的载流子浓度为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 电阻率为 $1 \Omega \cdot \text{cm}$. 尽管他们已经通过 RPCVD 技术制备了具有单晶特性的 GaN, 但是很难获得大面积均匀等离子体, 成为实际应用的主要困难^[26].

2013 年, 华南理工大学的李国强研究组在 $\text{La}_{0.3} \text{Sr}_{1.7} \text{AlTaO}_6$ (LSAT) 衬底上, 采用 PA-MBE 的外延方式在 500°C 温度下生长 GaN 的结果, LSAT 在高温下会有严重的界面反应, 因此需要在低温下进行生长, 由于 LSAT 衬底与 GaN 只有 1.0% 和 3.6% 的晶格失配和热失配, 因此在低温下也获得了较好的晶体质量. 其表面粗糙度均方根粗糙度 (root mean square, RMS) 为 1.2 nm, 其摇摆曲线 (0002) 面和 $\{10\bar{1}2\}$ 面的 FWHM 分别为 198 弧秒和 400 弧秒^[27]. 然而, MBE 需要超高真空, 另外在实际应

用中也很难获得大面积的 LAST 单晶衬底.

2014 年, 大连理工大学采用 ECR-MOVPE 式的低温外延技术, 在玻璃衬底上低温生长 GaN, 以铺镍的玻璃作为衬底, 在 480°C 温度下生长 GaN 为高 c 轴多晶, 表面粗糙度为 6.9 nm^[28]. 与 RPCVD 类似, ECR-MOVPE 也难以实现大面积外延.

2014 年, 日本东京大学的 Fujioka 研究组报道了其利用 PSD 技术在多层石墨烯/非晶 SiO₂ 衬底上在 750°C 温度下生长 GaN 的结果, 摇摆曲线 (0002) 面的 FWHM 为 37 弧分. 同年也报道了在多层石墨烯/玻璃衬底上在 550°C ~ 760°C 温度下制备了 InGaN 基红、绿、蓝 LED, 其变温 PL 测得的内量子效率为 7.4%^[29,30]. 然而, PSD 技术是建立在 MBE 的基础上的, 需要和 MBE 相同量级的超高真空, 成为商业化应用的最大困难.

2017 年, 清华大学罗毅研究组采用 PA-MBE 技术在镀 Ti 的石英玻璃上进行 GaN 的低温外延, 在这种钛预取向层上生长的多晶低温 GaN 的晶体质量比直接长在石英玻璃上的非晶低温 GaN 有了明显改善, 具有 (0002) 面最优结晶取向^[31]. 然而, PA-MBE 需要超高真空, 难以实现大面积外延.

综上所述, 目前的国内外对低温外延的研究仍存在 3 方面的问题:

(1) 所涉及的物理气相外延技术, 普遍需要 MBE 的超高真空, 难以实现大规模的量产; 所涉及的化学气相外延技术, 电磁场耦合方式主要以微波电子回旋共振 (electron cyclotron resonance, ECR) 来产生等离子体, 难以实现大面积的外延生长.

(2) 大部分外延生长技术, 还需要较高的温度 (~600°C), 金属衬底勉强能够耐受, 无法用于玻璃薄片和塑料衬底等柔性衬底.

(3) 低温外延生长动力学的研究相对滞后, 且缺少对等离子体参与后的晶体外延的低温生长模型的研究.

从上述原理中不难明白, 当有了电磁场能量耦合之后, 可以降低外延生长温度, 但要实现大面积外延, 则仍有两个主要条件: (1) 外延方式原理上具备实现大面积的可能. 以 MBE 为代表的物理气相沉积等方式, 由于反应源特别是金属源一般是以高能分子束的形式喷射到衬底上, 反应腔必须处于高真空的状态, 在实现低温大面积外延上受到了限制, 同时高真空反应腔的操作与维护变得更为复杂. (2) 产生等离子体的方式具备实现大面积的可能性, ECR-MOVPE 式的低温外延方式, 由于电子回旋共振 (electron cyclotron resonance, ECR) 在产生等离子体的过程中存在模式跳变的可能, 难以产生大面积均匀的等离子体, 因此在实现大面积上也存在一定的困难^[24,28,32].

所以, 一种合适的面向低温大面积外延的方式, 应该能实现同时解决对上述两个问题. 以 MOVPE 为代表的化学气相外延法, 由于反应源是以气流的形式通入到反应腔, 在衬底上方通过扩散的形式来进行外延, 理论上这种外延方式具备实现大面积外延的可能; 另一方面, 通过对比各类等离子体的产生方式, 可以发现电感应耦合式等离子体 (inductive coupled plasma, ICP) 具有大面积、高密度的优势, 已经广泛应用在非晶材料的等离子体增强的化学气相沉积 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 技术中^[33~39]. 表 1^[33~42] 中给出了 4 种主要的低温等离子体的产生方式, 其中 CCP 为电容耦合等离子体 (capacitively coupled plasma, CCP); HWP 为螺旋波等离子体技术 (helicon wave plasma, HWP).

3 电感应耦合等离子体金属有机物化学气相外延 (ICP-MOVPE) 技术

本研究团队提出一种电感应耦合等离子体金属有机物化学气相外延^[43], 以实现非单晶柔性衬底上的光电转换薄膜的低温外延.

表 1 4 种主要的低温等离子体产生方式的优缺点对比 [33~42]

Table 1 Comparison of the advantages and disadvantages of the four major low-temperature plasma generation methods [33~42]

	CCP	ICP	ECR	HWP
Pressure (Pa)	10 ~ 100	0.4 ~ 40	0.1 ~ 0.7	0.05 ~ 1
Constraint magnetic field B (T)	0	0	0.1	0.01
Electron density n_e (cm ⁻³)	10 ¹⁰	10 ¹¹ ~ 10 ¹²	10 ¹¹ ~ 10 ¹²	10 ¹² ~ 10 ¹⁴
Advantages	The reaction chamber is simple to make	Produce high density plasma; low cost; the plate type ICP can produce large area homogeneous plasma	High plasma density; high energy conversion rate (> 95%)	The external magnetic intensity required is much smaller than the ECR; it has very high plasma density
Disadvantages	The plasma density produced is low	Energy coupling technology is difficult (plate type)	There is the possibility of pattern jumping; it is difficult to produce large homogeneous plasma	It is difficult to produce large area homogeneous plasma

3.1 ICP-MOVPE 的反应腔结构

ICP-MOVPE 的结构示意图如图 4 所示, 反应腔的顶部设计成平面 ICP 结构, 包括平板螺旋电感线圈和石英介质窗. V 族源通过注入环通入到反应腔内, 射频电磁波通过匹配网络加载到电感线圈后, 会在反应腔内产生轴向感生射频电场加速电子, 被电场加速的电子与气体分子发生剧烈频繁的碰撞, 使气体分子被激发、电离及离解而形成等离子体. 反应腔中部设计成 MOVPE 的喷淋头结构, 等离子体产生后通过喷淋头向衬底扩散. 为保证衬底上方的均匀流场, 反应腔底部设计成高速旋转的样品盘, 通过旋转产生了向下的“泵效应”, 依靠流体的粘性力和旋转离心力的作用, 气流以层流的形式扩散到衬底上方, 以此实现均匀的外延效果.

另外, 由于等离子体中的多数粒子处于激发态, 具有较高的能量, 为避免反应源到达衬底前在衬底上方的预反应, 分别从反应腔的不同位置通入 III 族源和 V 族源. V 族源裂解所需的能量较高, 从 ICP 石英窗正下方通入, 由电感应耦合等离子体进行裂解. III 族源裂解所需的能量较低, 从喷淋头注入孔通入, 以衬底加热的方式进行裂解. 在到达衬底表面前, III 族源和 V 族源相互隔离, 有效抑制了预反应 [44].

3.2 ICP-MOVPE 中等离子体分布特性研究

从图 5 可以看出, 以 N₂ 能量作为基态能级, 氮等离子体中的各类活性粒子所具备的能量都足够支持其与 Ga 原子反应生成 GaN. 而晶体的外延生长, 除了考虑化学反应过程外, 还应注重晶体的表面粗糙度、晶体质量等多类特性, 由于等离子体的粒子组成较为复杂, 有必要研究不同粒子对晶体外延的作用, 以期通过调控外延中的反应化学过程来实现提升晶体质量的目标. 有研究表明, 带电粒子的“轰击”会恶化晶体质量.

因此, 基于原有的 ICP 腔室结构, 设计了具有离子过滤结构的喷淋头 (ion-filter showerhead, IF-SH) 结构. 从图 6 仿真结果中可以看出, 过滤结构的引入能够有效限制带电粒子的分布, 同时衬底上

图 4 ICP-MOVPE 反应腔截面示意图 [43]

Figure 4 Schematic diagram of ICP-MOVPE reaction cavity [43]

图 5 各类氮活性粒子能量分布及其与 GaN 结合能的关系

Figure 5 Energy distribution of various nitrogen active particles and the relationship with GaN binding energy

方的中性活性粒子仍保持较高的浓度,而且相比较下,中性活性粒子再经过 SH 结构后再衬底上表面的分布更加均匀 [45].

3.3 低温生长动力学模型

为研究清低温下生长动力学的过程,我们通过理论推导构建了低温下原子在衬底表面迁移距离的理论模型.结合实验验证该模型能反映温度、Ga 束流和 N 束流等生长条件与材料质量的内在物理关系,为低温外延的实验研究提供理论指导 [20].

图 6 等离子体在传统 ICP 腔室与 IF-ICP 腔室内的分布情况对比

Figure 6 Comparison of the distribution of plasma in the ICP chamber and the IF-ICP chamber

为了更好地展现表面 Ga 原子的迁移长度与 GaN 材料生长质量之间的关系, 我们定义并推导了归一化迁移长度 (normalized diffusion length, NDL) 为

$$\text{NDL} = \sqrt{D_{s0} \exp\left(-\frac{E_{\text{SD}}}{k_{\text{B}}T}\right) \frac{v_{\text{Ga}}}{v_{\text{N}}^2 S_0^2}}. \quad (1)$$

从 NDL 的推导过程可以看出宏观生长工艺参数与微观表面原子迁移的一些关系^[20], 例如: 生长温度和 N 束流分别决定了表面 Ga 原子的迁移速率和迁移时间, 而表面 Ga 原子的密度则由 Ga 束流和 N 束流共同决定.

温度决定了表面 Ga 原子的扩散速率, Ga 束流影响表面 Ga 原子的平均间距, N 束流决定了表面 Ga 原子的迁移时间, 同时其也影响表面 Ga 原子的平均间距. 当 NDL 较小, Ga 原子迁移距离比其平均间距还小, 无法平整生长; 当 NDL 较大时, Ga 原子会聚集成团簇, 导致岛状生长, 也获得不了平整表面; 因此要获得平整生长, NDL 的取值需要在一定范围内.

低温下生长模式可以根据 NDL 数值粗略的划分成 3 个区域: (1) 较低的 NDL 生长的 GaN 薄膜的表面粗糙且缺陷密度较大; (2) 适中的 NDL 能生长出表面平整的 GaN 薄膜, 但其缺陷密度仍较大; (3) 较大的 NDL 能极大地降低 GaN 薄膜中缺陷的密度, 但其表面会由于三维岛状生长而粗糙化. 从图 7 中能看到, 在低温生长时, 很难同时获得平整表面和低缺陷密度, 因此在低温生长时需要按实际需求选取合适的 NDL.

3.4 ICP-MOVPE 的生长规律及材料特性

2017 年, 我们基本完成了自主设计的 ICP-MOVPE 的系统搭建和调试, 并开始进行 GaN 薄膜的初步低温外延生长. 压强为 1 Pa 的条件下, 生长温度为 450°C, NH₃ 流量为 70 sccm, TMGa 的流量为 10 sccm, 改变 RF 功率, 得到了较好的生长规律变化结果. 从图 8 和 9 中可以看出, 随着 RF 功率的增加, 生长速率逐渐增加, 而且 XRD 测试 GaN 的摇摆曲线的半高全宽逐渐变小, 证明晶体质量逐渐变好. ICP-MOVPE 的生长气压比传统的 MOVPE 低 4 个数量级, 而与我们的设计范围基本吻合.

图 10 为 1 Pa 下生长的典型样品测试结果, XRD 的 2 θ 扫描曲线测试到了较强的 GaN 的 (002) 峰, 同时并未测到立方相的 GaN 峰位, 代表生长中没有发生相分离现象. 根据电子背散射衍射 (electron

图 7 表面粗糙度 RMS 和 Raman E_2 (TO) 模峰位与 NDL 的关系Figure 7 Relationship among surface roughness RMS, Raman E_2 (TO) modal peak and NDL

图 8 (a) RF 功率与生长速率的关系; (b) RF 功率与 XRD 摇摆曲线半高全宽的关系

Figure 8 (a) Relationship between RF power and growth rate; (b) RF power and XRD swing curve

backscattered diffraction, EBSD) 的测试结果可以看出, ICP-MOVPE 生长样品主要为六方相的 GaN. 图 11(左) 表示的是在一定范围内的晶粒取向分布, 体现的是 Z 方向 (生长方向) 的结晶取向, 红色区域代表的是 (0002) 取向的 GaN, 图中红色区域连的面积越大, 代表晶粒尺寸越大. 黑色区域代表晶粒边界、非晶 GaN 或者表面粗糙区域. 图 11(右) 是 $\{10\bar{1}2\}$ 方向的极图, 体现的是样品的面内结晶取向信息, 从极图中可以看出, 生长样品得到的主要是六方相 GaN. 但图中断续的红色区域代表当前生长的 GaN 薄膜表面连平效果还不够好, 根据 Scherrer 公式计算得到当前样品的平均晶粒尺寸约为 47 nm, 过小的晶粒尺寸表明低温下原子表面迁移效果还有待增加.

图 9 3 个样品的 5 μm×5 μm 范围内的 AFM 测试结果

Figure 9 The AFM test results within 5 μm×5 μm of the 3 samples of (a) 30 Pa RMS = 19.2 nm; (b) 10 Pa RMS = 19.4 nm; (c) 1 Pa RMS = 9.48 nm

图 10 ICP-MOVPE 生长样品的 XRD 的 2θ 测试结果

Figure 10 XRD test results of ICP-MOVPE growth samples

4 总结与展望

本文从无机半导体材料的制备原理出发, 提出了基于低温外延技术直接在柔性基底上获得无机半导体功能器件的新思路. 通过综合对比现有的国内外研究组已使用的各类低温外延技术, 阐述了现有低温外延技术在原理上无法实现大面积外延的限制因素, 着重介绍了将 ICP 于 MOVPE 技术相结合的 ICP-MOVPE 新型低温外延技术解决方案. 同时, 为了提升外延晶体的质量, 设计了具有离子过滤功能的喷淋头结构, 并采用计算流体力学 (computational fluid dynamics, CFD) 的方法仿真分析了该过滤结构能降低衬底上方的带电粒子浓度 ~1 个量级, 而保持中性活性粒子浓度基本不受影响. 在 450°C 的温度条件下, 利用 ICP-MOVPE 技术初步实现了 GaN 的低温生长, 得到了平均晶粒尺寸 ~46.9 nm

图 11 ICP-MOVPE 生长样品的 EBSD 测试结果

Figure 11 EBSD test results of ICP-MOVPE growth samples

的六方相多晶 GaN, 实验验证了此技术路线的可行性. 针对本研究, 仍存在 3 方面值得改进与深入研究之处.

(1) 目前的生长温度范围约在 $400^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$, 在柔性基底的选择上, 柔性金属箔和聚酰亚胺 (polyimide, PI) 衬底等软化温度较高的非单晶衬底能耐受此温度. 若要实现面向各类柔性衬底的外延, 下一步需要考虑如何进一步降低生长温度.

(2) 当前得到的 GaN 样品仍为多晶样品, 尚未达到制备薄膜型光电子器件的条件. 通过 ICP 的引入, 已经实现了反应源的低温裂解, 也证明了随等离子体耦合功率的提高对提升晶体质量有正向促进作用. 下一步的研究重点是在低温下能尽可能提高外延表面原子的迁移和并入能力, 以期外延层表面的连平效果更好, 得到缺陷和位错密度更低的 III 氮化物半导体薄膜, 从而在此基础上进行光电子原型器件的研究与制备.

(3) 柔性基底为非晶基底, 要实现面向柔性基底的无机半导体低温外延, 需解决共格生长的问题. 本研究组在基于 PA-MBE 的低温外延的相关研究工作已经证明通过采用合适的预取向层作为中间过渡层, 可以实现在非晶衬底上的外延, 得到单晶特性较好的 GaN 晶体薄膜^[31, 46, 47]. 后续研究工作将基于 ICP-MOVPE 外延方法, 重点研究柔性衬底的共格生长.

参考文献

- 1 Sher C W, Chen K J, Lin C C, et al. Large-area, uniform white light LED source on a flexible substrate. *Opt Express*, 2015, 23: A1167–A1178
- 2 Hu J, Li L, Lin H, et al. Flexible integrated photonics: where materials, mechanics and optics meet. *Opt Mater Express*, 2013, 3: 1313–1331
- 3 Chen Y, Li H, Li M. Flexible and tunable silicon photonic circuits on plastic substrates. *Sci Rep*, 2012, 2: 622
- 4 Chang R F, Zhang Y H, Song J Z. Recent advances in mechanics of stretchable designs. *Chin J Sild Mech*, 2016, 37: 95–106 [常若菲, 张一慧, 宋吉舟. 可延展结构的设计及力学研究新进展. *固体力学学报*, 2016, 37: 95–106]
- 5 Chang R F, Feng X, Chen W Q, et al. Mechanics designs for stretchable inorganic electronics. *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 2079–2090 [常若菲, 冯雪, 陈伟球, 等. 可延展柔性无机电子器件的结构设计力学. *科学通报*, 2015, 60: 2079–2090]
- 6 Feng X, Lu B W, Wu J, et al. Review on stretchable and flexible inorganic electronics. *Acta Phys Sin*, 2014, 63: 014201 [冯雪, 陆炳卫, 吴坚, 等. 可延展柔性无机微纳电子器件原理与研究进展. *物理学报*, 2014, 63: 014201]
- 7 Park S, Ahn J, Feng X, et al. Theoretical and experimental studies of bending of inorganic electronic materials on

- plastic substrates. *Adv Funct Mater*, 2010, 18: 2673–2684
- 8 Bolat S, Sisman Z, Okyay A K. Demonstration of flexible thin film transistors with GaN channels. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 233504
- 9 Kim H, Ohta J, Ueno K, et al. Fabrication of full-color GaN-based light-emitting diodes on nearly lattice-matched flexible metal foils. *Sci Rep*, 2017, 7: 2112
- 10 Lee C H, Kim Y J, Hong Y J, et al. Flexible inorganic nanostructure light-emitting diodes fabricated on graphene films. *Adv Mater*, 2011, 23: 4614–4619
- 11 Nakamura S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes. *Science*, 1998, 281: 956–961
- 12 Li D, Sun X, Song H, et al. Realization of a high-performance GaN UV detector by nanoplasmonic enhancement. *Adv Mater*, 2012, 24: 845–849
- 13 Shen L, Heikman S, Moran B, et al. AlGaIn/AlN/GaN high-power microwave HEMT. *IEEE Electron Device Lett*, 2001, 22: 457–459
- 14 Maruska H P, Tietjen J J. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal GaN. *Appl Phys Lett*, 1969, 15: 327–329
- 15 Amano H, Sawaki N, Akasaki I, et al. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer. *Appl Phys Lett*, 1986, 48: 353–355
- 16 Amano H, Kito M, Hiramatsu K, et al. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI). *Jpn J Appl Phys*, 1989, 28: L2112–L2114
- 17 Nakamura S, Mukai T, Senoh M, et al. Thermal annealing effects on P-Type Mg-doped GaN Films. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31: L139–L142
- 18 Nakamura S, Iwasa N, Senoh M, et al. Hole compensation mechanism of P-Type GaN films. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31: 1258–1266
- 19 Nakamura S, Pearton S, Fasol G. *The Blue Laser Diode: the Complete Story*. Berlin: Springer, 2000
- 20 Wu C, Yu J, E Y, et al. Model for low-temperature growth of gallium nitride. *Cryst Growth Des*, 2016, 16: 5023–5029
- 21 Yu K M, Ting M, Novikov S V, et al. Effects of native defects on properties of low temperature grown, non-stoichiometric gallium nitride. *J Phys D Appl Phys*, 2015, 48: 385101
- 22 Yang W, Wang W, Liu Z, et al. Effect of AlN buffer layer thickness on the properties of GaN films grown by pulsed laser deposition. *Mater Sci Semicon Process*, 2015, 39: 499–505
- 23 Sato K, Ohta J, Inoue S, et al. Room-temperature epitaxial growth of high quality AlN on SiC by pulsed sputtering deposition. *Appl Phys Express*, 2009, 2: 011003
- 24 Martin C, Butcher K S A, Wintrebert-Fouquet M, et al. Modeling and experimental analysis of RPCVD based nitride film growth. In: *Proceedings of Integrated Optoelectronic Devices*, San Jose, 2008. 689407
- 25 Qin F-W. PEMOCVD method with RHEED in situ monitoring and low temperature growth of GaN based films. Dissertation for Ph.D. Degree. Dalian: Dalian University of Technology, 2004 [秦福文. RHEED 原位监测的 PEMOCVD 方法及 GaN 基薄膜低温生长. 博士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2004]
- 26 Franz G. *Low Pressure Plasmas and Microstructuring Technology*. Berlin: Springer, 2009
- 27 Wang W, Yang H, Li G. Achieve high-quality GaN films on La_{0.3}Sr_{1.7}AlTaO₆ (LSAT) substrates by low-temperature molecular beam epitaxy. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15: 2669–2674
- 28 Zhong M M, Qin F W, Liu Y M, et al. Low-temperature growth of high c-oriented crystalline GaN films on amorphous Ni/glass substrates with ECR-PEMOCVD. *J Alloys Compd*, 2014, 583: 39–42
- 29 Shon J W, Ohta J, Ueno K, et al. Fabrication of full-color InGaN-based light-emitting diodes on amorphous substrates by pulsed sputtering. *Sci Rep*, 2014, 4: 5325
- 30 Shon J W, Ohta J, Ueno K, et al. Structural properties of GaN films grown on multilayer graphene films by pulsed sputtering. *Appl Phys Express*, 2014, 7: 085502
- 31 Yu J, Wang J, Lu B, et al. Characteristics of hexagonal c-oriented titanium film as the template for GaN epitaxy on glass substrate by electron beam evaporation. *Thin Solid Films*, 2017, 624: 160–166
- 32 Butcher K S A, Kemp B W, Hristov I B, et al. Gallium nitride film growth using a plasma based migration enhanced afterglow chemical vapor deposition system. *Jpn J Appl Phys*, 2012, 51: 1–2
- 33 Kao C C, Kuo H C, Yeh K F, et al. Light-output enhancement of nano-roughened GaN laser lift-off light-emitting

- diodes formed by ICP dry etching. *IEEE Photon Technol Lett*, 2007, 19: 849–851
- 34 Chang-Zheng S, Jin-Bo Z, Bing X, et al. Vertical and smooth, etching of InP by $\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}$ inductively coupled plasma at room temperature. *Chin Phys Lett*, 2003, 20: 1312–1314
- 35 Wu T, Hao Z B, Tang G, et al. Dry Etching characteristics of AlGaIn/GaN heterostructures using inductively coupled H_2/Cl_2 , Ar/Cl_2 and BCl_3/Cl_2 plasmas. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42: L257–L259
- 36 Martinu L, Poitras D. Plasma deposition of optical films and coatings: a review. *J Vacuum Sci Tech A-Vacuum Surfs Films*, 2000, 18: 2619–2645
- 37 Wei P, Li X, Li T, et al. Surface passivation of $\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$ photodiode with high-quality SiN layer fabricated by ICPCVD at the lower temperature. *Infrared Phys Tech*, 2014, 62: 13–17
- 38 Barankin M D, Gonzalez H E, Ladwig A M, et al. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of zinc oxide at atmospheric pressure and low temperature. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2007, 91: 924–930
- 39 Kyrylov O, Cremer R, Neuschütz D, et al. Correlation between plasma conditions and properties of (Ti,Al)N coatings deposited by PECVD. *Surf Coatings Tech*, 2002, 151–152: 359–364
- 40 Yasui K, Hoshino S, Akahane T. Epitaxial growth of AlN films on Si substrates by ECR plasma assisted MOCVD under controlled plasma conditions in afterglow region. *Appl Surf Sci*, 2000, 159–160: 462–467
- 41 Zhi A B, Qin F W, Zhang D, et al. Low-temperature growth of highly c-oriented InN films on glass substrates with ECR-PEMOCVD. *Vacuum*, 2012, 86: 1102–1106
- 42 Fu S, Chen J, Zhang H, et al. Characterizations of GaN film growth by ECR plasma chemical vapor deposition. *J Cryst Growth*, 2009, 311: 3325–3331
- 43 Luo Y, Wang J, Hao Z B, et al. Epitaxial growth device and method of compound semiconductor based on ICP. Patent No. 201410053424.4. [罗毅, 王健, 郝智彪, 等. 基于 ICP 的化合物半导体的外延生长装置及方法. 专利号: 201410053424.4]
- 44 Wu C, Wang J, Zhang W, et al. Modeling and simulation of ion-filtered inductively coupled plasma using argon plasma. *Jpn J Appl Phys*, 2015, 54: 036101
- 45 Yu W Y, Wang J, Wu C, et al. Simulation of nitrogen plasma in ion-filtered ICP chamber. *International Nano-Optoelectronic Workshop, iNOW*, 2017
- 46 Yu J, Wang L, Hao Z, et al. Theoretical study on critical thickness of heteroepitaxial h-BN on hexagonal crystals. *J Cryst Growth*, 2017, 467: 126–131
- 47 Yu J, Hao Z, Li L, et al. Influence of dislocation density on internal quantum efficiency of GaN-based semiconductors. *AIP Adv*, 2017, 7: 035321

Low-temperature epitaxial technology for flexible optoelectronic devices

Yi LUO^{1,2*}, Wangyang YU^{1,2}, Jian WANG^{1,2}, Zhibiao HAO^{1,2}, Lai WANG^{1,2}, Changzheng SUN^{1,2}, Yanjun HAN^{1,2}, Bing XIONG^{1,2} & Hongtao LI^{1,2}

1. *State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics of Electronic Engineering, Beijing National Research Center for Information Science and Technology, Beijing 100084, China;*

2. *Department of Electronic Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

* Corresponding author. E-mail: luoy@tsinghua.edu.cn

Abstract Flexible optoelectronic devices need to make or load photoelectric conversion films on metal, glass, plastic and other flexible non-single crystal substrate. The existing methods for realizing flexible optoelectronic devices fall into two categories: deposition of organic optoelectronic conversion films directly on non-single-crystal substrates or transferring the epitaxial growth of the inorganic optoelectronic conversion film from a single-crystal substrate to non-single-crystal substrate. The former cannot be used to produce inorganic optoelectronic devices on flexible non-single-crystal substrates, and the latter requires a difficult large-area transfer. If the inorganic optoelectronic devices can be extended directly on the flexible non-single-crystal substrate, a new technological and research direction will be developed for flexible inorganic optoelectronic devices. Traditional epitaxial growth of inorganic optoelectronic devices often requires a high epitaxial growth temperature and a single-crystal substrate with a high softening temperature. The former dissolves the reactants and provides the atomic surface with migration capability, and the latter provides the lattice arrangement of the inorganic optoelectronic conversion films. It is possible to directly grow the inorganic optoelectronic thin film on the flexible non-single-crystal substrate through the coupling of an electromagnetic field to reduce the temperature required by the epitaxial growth. This paper analysis the research status of low-temperature epitaxy technology, and emphatically introduces the low-temperature epitaxial method proposed by our research team-inductively coupled plasma metal-organic chemical vapor phase epitaxy (ICP-MOVPE)-including the design concept of ICP-MOVPE, the simulation of the plasma in the reaction chamber, and the preliminary results of this equipment for the epitaxial growth of III-nitride semiconductors.

Keywords flexible optoelectronic devices, non-single crystal substrate, large area epitaxy, ICP-MOVPE, electromagnetic field coupling

Yi LUO was born in Beijing in 1960. He received the B.S. degree from Tsinghua University, Beijing, China, and the M.S. and Ph.D. degrees from the University of Tokyo, Tokyo, Japan, in 1983, 1987, and 1990, respectively, all in electronics engineering. His research interests include the area of compound semiconductor-based integrated optoelectronic devices for fiber communications and GaN-based light-emitting diodes for semiconductor lighting.