반도체및디스플레이장비학회지 제3권 제4호(2004년 12월)
Journal of the Semiconductor & Display Equipment Technology, Vol. 3, No. 4. December 2004.

InGaN계 다중양자우물구조를 병렬 집적화한 백색광소자의 특성 연구

김근주† · 이기형
†전북대학교 기계공학과

White Light Emitting Diode with the Parallel Integration of InGaN-based Multi-quantum Well Structures

Keun Joo Kim†, and Kee Hyung Lee
†Department of Mechanical Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

ABSTRACT

The parallel multi-quantum well structures of blue and amber lights were designed and grown in metal-organic chemical vapor deposition by utilizing integration process on epitaxial layers. Samples were deposited for 5 periods-InGaN multi-quantum well layers for blue light emission and partially etched in order to regrow the 3 periods-InGaN multi-quantum wells for amber light. The blue and amber photoluminescence spectra were observed at the peak wavelengths of 475 and 580 nm, respectively. The chromatic coordinates of the white emitting diode were 0.31 and 0.34.

Key Words : White LED, Photoluminescence, InGaN Multi-quantum Well, Integrated Process

1. 서 론

최근에 등색(amber) InGaN계 단일 양자우물구조(SQW)를 갖는 발광다이오드(LED)가 제작되었다[1]. 이러한 단일 InGaN SQW구조의 LED는 외부양자효율이 3.3% 이고, 외부출력이 594 nm 파장에서 1.4mW이다. 또한 청색 LED에 형광물질(phosphor)을 도포한 백색 LED가 제작되고 있다[2]. 청색발광에 의한 에너지가 형광물질의 황색으로의 색변환에 사용되는 여기 메커니즘(excitation mechanism)을 활용한 경우이다. 이러한 칩으로부터의 일부 청색의 발광과 일부 청색의 형광 색변환에 의한 황색의 색 혼합으로 백색을 발광하게 된다[3]. 현재 어떠한 색변환도 사용하지 않고 순수 InGaN계 저차원 구조를 활용한 백색구현으로 발광효율을 극대화하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

Si(111)기판 위에 응력이 완전히 완화된 AlN박막을 형성한 다음, 다시 GaN 양자점(quantum dot)을 형성하면 30Å 정도에서 소성변형이 일어난다[4, 5]. 이러한 응력완화현상을 이용하여 다양한 크기의 양자점 입자를 형성함으로써 양자크기효과와 박막의 응력변형효과에 따라 여러 스펙트럼의 백색발광이 가능하다.

본 연구에서는 InGaN 다중양자우물 (MQW)층을 포함하는 청색 발광층과 일부 청색 발광 활성층을 식각하여 다시 그 위에 황색이나 등색 발광층을 재 증착하여 두 개의 발광 활성층이 병렬로 배열하게 하는 백색 LED칩을 제작하였다.

2. 실험방법

InGaN 반도체 박막을 유기금속 화학증착 장치(MOCVD)의 수직형 반응로에서 성장하였다. 이러한 반도체 단결정 박막의 성장은 압력이 200 mbar에서 온도는 780°C에서 수행되었다. 기판으로 사용된 사파이어 웨이퍼는 C(0001)면을 갖으며 직경 2인치이다. Ga, In, Mg 유기금속원으로는 Trimethylgallium(TMGa), Trimethylindium(TMIn), bis-cyclopentadienyl magnesium (CP_2Mg) 과, 암모니아(NH_3), 실란(SiH_4)가스가 사용되었다. 기판은 먼저 1030°C로 수소분위기에서 가열되었다가, 온도를 490°C로 낮추면서 GaN 핵 형성

†E-mail : kimk@chonbuk.ac.kr

완충층(buffer layer)을 성장하였다. 완충층의 두께는 약 300Å으로 증착하였다.

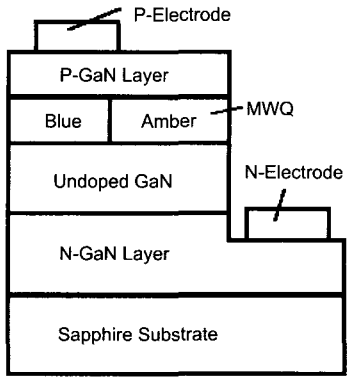

Fig. 1. Schematic diagram of white LED epitaxial structure.

Table 1. Manufacturing processes of white LED.

1	사파이어기판 세정	9	등색양자층 성장
2	완충층 성장	10	lift-off 공정
3	n-GaN 성장	11	p-GaN 성장
4	청색 양자층성장	12	열처리 공정
5	산화막 증착	13	금속투명층 증착
6	포토공정	14	n-GaN 식각
7	산화막 식각	15	n-형 전극증착
8	청색 양자층 식각	16	p-형 전극증착

제작된 백색LED의 구조는 Fig. 1과 같으며, 제조공정 순서는 Table 1과 같다. 기존의 LED 제조공정은 MOCVD로 박막성장을 한 다음, 후속의 전극 증착 및 포토/식각 공정을 수행하는데 반해, 본 연구의 새로운 시도는 후속공정 후에도 MOCVD장비에서의 박막을 재성장하는 공정을 포함하는 증착/포토/식각의 반도체 집적공정 개념의 전공정을 반복 수행을 하는 점이다.

먼저 개별적으로 적층구조의 시료를 청색 및 등색 LED구조에 대해 각각 제작하여 특성을 확인하였다. 청색 개별시료의 경우, 5 주기를 갖는 양자우물의 적층 구조를 형성하는데 있어, 공정조건은 발표된 논문을 참조하였다[6].

등색 개별시료의 경우, 적층구조의 공정조건은 Fig. 2에 나타내었다. 400 mbar의 공정압력에서 수소가스, 암모니아, 및 TMGa의 유량은 각각 7.3 slm, 3.5 slm, 150 μmol/min이다. 먼저, n-GaN 박막층은 2.0 μm의 두께로 SiH_4가스 유량이 15 nmol/min상태에서 1130°C 온도에서 60 분간 성장하였다.

등색발광층의 InN/InGaN 3 주기 MQW 구조를 성장하였으며, 200 mbar, 700°C에서 먼저 GaN층을 150Å, InGaN층을 50Å성장한 다음, 양자우물 양쪽 계면을 질화처리 하였다. 양자우물은 500°C에서 25Å의 폭으로 성장하였다. 다시 InGaN/GaN층을 성장하였으며, 우물 보호캡층을 300Å 두께로 성장하였다.

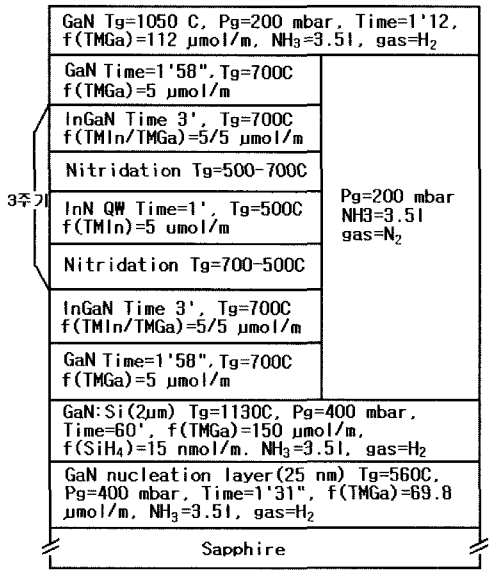

Fig. 2. Growth conditions for amber LED in MOCVD on pressures, gas flow rates and growth temperatures.

Fig. 1에서처럼 집적구조의 시료를 제작하기 위해, 청색활성층을 일부 제거하고 등색 활성층을 재성장하기 위해 먼저, 식각 공정을 수행하였다. 국산 제작된 유도결합성 플라즈마(ICP) 식각장치로 n-GaN층까지 NCl_3/Cl_2 식각가스 분위기에서 식각하였다. 식각공정시 SiO_2산화막 마스크를 남겨 둔 채로 등색 활성층을 성장한 다음, lift-off 공정으로 두 활성층을 형성하고, 다시 p-GaN층을 성장하였다. 또한 p-GaN층을 전기적으로 활성화하기 위해, 800°C로 열처리(annealing)공정을 수행하였다.

성장된 백색 에피웨이퍼를 Fig. 3의 칩 상태로 제조하기 위해서 에피층 식각, 투명전극 증착, n-형 전극, p-형 전극 등의 공정을 수행하였다.

에피층 식각공정에서는 n-형 전극의 Ohmic접촉층을 노출시키기 위한 공정으로 사파이어 기판이 절연체이기 때문에 상부에 두 전극을 형성하게 된다. 이러한 two-top방식의 식각공정을 수행하기 위해, 먼저 표면을 아세톤과 메탄올 및 순수로 초기세정을 한 다음, 불산

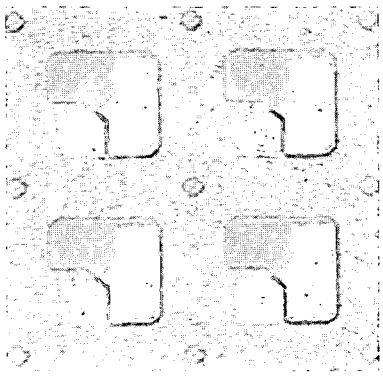

Fig. 3. Fabricated white LED chips on wafer.

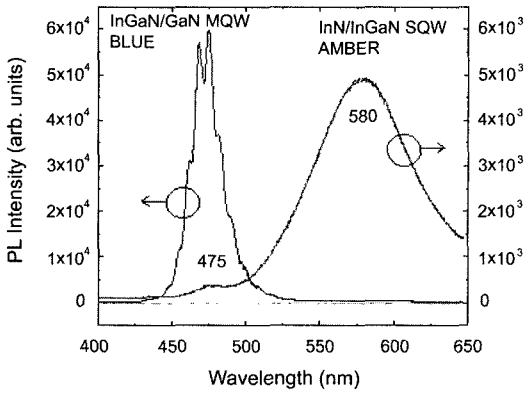

Fig. 4. PL spectra from individual blue and amber LEDs.

용액에서 10분간 전처리하고 포토레지스트(P/R)를 코팅하고 노광시켜 현상하였다. 그 다음, Cl_2/BCl_3(30/15 sccm) 가스분위기에서 GaN박막 플라즈마 식각공정을 수행하였다.

투명전극공정에서는 초기세정과 왕수처리 후에 포토공정을 수행한 다음, 불산 및 온수처리 후에 Ni/Au(20/60Å) 층을 e-beam으로 증착하였다. Lift-off 공정을 아세톤, DPS-1000N 및 IPA치환으로 수행한 후 오믹 열처리를 550°C에서 N_2 분위기에서 1분간 수행하였다.

N-형 금속배선 증착 공정은 초기세정 및 포토공정을 수행하고 불산 및 온수처리를 수행한 다음, Ti/Al(200/5000Å)를 열증기 증착하였다. Lift-off공정을 수행하고서 오믹 열처리를 수행하였다. P-형 금속배선 증착공정에서는 초기세정 후 Ni/Au (30/1200 nm)층을 e-beam증착한다 다음 lift-off 공정 및 열처리공정을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

제작된 박막의 광학적 특성을 파악하였다. Fig. 4는 청색 및 등색의 photoluminescence (PL) 스펙트럼으로, 주피크 파장이 각각475, 580 nm이며, 발광세기는 청색 PL이 등색PL보다 한 order 큰 세기를 보인다. 청색 LED구조는 5주기 MQW구조를 갖고 있어 발광세기가 크지만, 등색의 경우는 3주기의 MQW로 발광세기가 상대적으로 약하다. 반폭치는 110 meV를 갖는 청색의 경우보다 275 meV를 갖는 등색의 경우가 훨씬 크다.

InGaN층은 발광특성이 양호하여, 조금의 In량으로도 상온에서 GaN층의 에너지밴드-밴드 발광특성을 크게 향상시킨다. 그 이유는 InGaN층의 In성분이 질서도를 갖지 않고 밴드를 왜곡시켜 운반전하의 깊은 준위의 국소에너지 상태를 형성하기 때문이다.[7] 여러 가시영역 발광파장의 활성층으로 GaN층 대신에 InGaN층을 사용하게 된다. 이러한 InGaN 활성층은 GaN/사파이어 기판간의 격자 부정합으로 기인된 $10^8/cm^2$의 많은 전위밀도를 포함한다. 이러한 전위밀도에도 불구하고 발광특성이 매우 양호하다.

In량이 커짐에 따라 InGaN층은 청색에서 적색으로 파장이 변화되어 가는데, 이는 등색이나 적색은 밴드-밴드천이에서 운반전하의 재결합에 기원됨을 의미하며, 등색이 580 nm에서 주피크로 발광되지만 475 nm 근처에 약한 피크를 형성함으로써 In의 InGaN층내의 상분리를 가져온다[8-10].

Fig. 5는 3주기 MQW 등색 LED구조의 이중X-선 회절실험 (DCXD)으로 GaN(0001)면과 InN(0001)면의 회절각도가 34.4° 와 31.4° 이다. 따라서 33.4°, 32.6°의 InGaN박막의 In성분은 Vegard 법칙으로 해석하면 각각33.3%, 60% 정도에 해당한다. 이는 33%의 In을 함유하는 양자장벽과 60%를 차지하는 양자우물의 형상

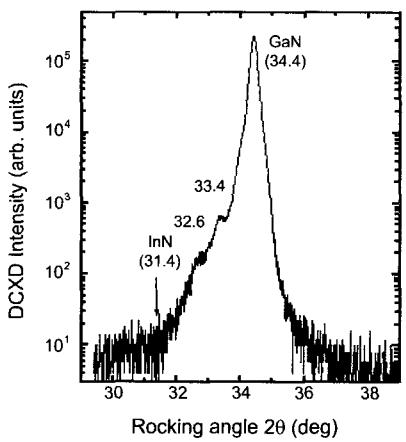

Fig. 5. DCXD spectrum of InN/InGaN MQW.

을 의미하며, 양자우물주위의 In함량이 매우 커서 InGaN결정 박막의 성분이 불균일하게 분포할 수 있다.

양자우물 활성층의 InN/InGaN 이종접합에서 결정격자에 변형율이 발생한다. 스트레스가 없는 경우의 회절각도보다 인장 변형된 격자의 회절피크 각이 작아지고, 압축 변형된 격자에서 회절각이 커진다. GaN결정의 회절각도보다 원소가 큰 In이 함유된 InGaN합금층의 결정 회절각도가 작아지게 된다. 하지만 압축과 인장변형이 혼재되고 굽힘이 일어난 불균일 변형상태인 경우, 회절각도 좌우 위치에서 회절세기가 비교적 작은 피크들이 집합하여 광폭의 넓은 회절밴드를 형성한다. 결정질의 특성은 Bragg법칙으로부터 X-선의 파장 λ는 결정면간 거리 d와 입사각θ와의 다음 관계식을 성립한다.

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

위 식을 양변 미분하면 다음과 같다.

$$\Delta(2\theta) = -2((\Delta d)/d)\tan\theta \quad (2)$$

회절각도 위치 주위에서 각도변화로 회절스펙트럼이 넓혀지는 것은 결정 면간 거리의 변형율(strain)이 생기기 때문이다. 이러한 변형율은 회절세기의 각도분포을 매우 넓게 만들며, Fig. 5에서처럼 GaN 회절각과 InN 회절각의 사이에서 매우 넓은 회절분포가 형성됨을 알 수 있다. 회절각도 2θ=32.6°에서 반폭치이 Δ(2θ) = 0.5° 이고 면간 거리의 변화율은 Δd/d = 0.0149이다. 이러한 면간 변화율은 인장과 압축변형율을 모두 포함하며, 따라서 최대압축 변형율은 면간 변화율의 반절에 해당한다. 즉 최대압축 변형율은 $\varepsilon = 7.45 \times 10^{-3}$가 된다. GaN의 영률(Young's modulus)이 $E = 377$ GPa이므로 InGaN층에 작용하는 압축응력은 $\sigma = 2.81$ GPa이 된다.

Fig. 6은 백색LED의 표면에서 측정된 PL발광특성이다. 청색파장 영역에서 강한 발광세기를 보이며, 등색파장 영역에서의 발광세기는 상대적으로 낮다. 이는 InN/InGaN 다중양자우물층의 In성분의 결정내의 질서도가 함량이 상대적으로 많아짐에 따라 떨어지며, 양자우물의 형성이 양호하지 못함을 의미한다.

특히 매우 넓게 분포하는 등색 스펙트럼은 발광의 근원이 양자우물뿐 만 아니라, 양자우물을 포함하는 우물 근처의 다양한 크기의 저차원 양자점(quantum dot)들에 기인할 수 있다. 많은 스트레스와 변형율에 의한 양자활성층의 왜곡은 기판으로부터의 부정합 전위가 통과하면서 발광효율이 낮아지는 원인이 된다. 또한 In함량이 많은 InGaN층의 저온성장은 상전이 선도에 있어서 금속색상(metallic phase)의 불완전한 결정성장을 가져와 발광효율이 낮게 된다.

Fig. 7은 백색발광소자의 발광지수를 나타내는 색좌표이다. 색좌표 (chromatic co.: x=0.31,y=0.34)는 등색이 상대적으로 세기가 약하여, 초록색 쪽으로 색좌표가 다소 치우치는 현상을 보인다. 이러한 보색관계의 두 청색과 등색을 발광하는 양자우물층을 병렬로 한 칩내에 제작한 백색 칩의 발광 가능성을 확인하였다.

CIE 1964 색좌표에 의한 백색 LED의 분류를 Table II에 나타내었다. 청색에 YAG 형광체를 도포하여 색변환한 최초의 일본 Nichia사의 phosphor LED는 청색이 우세한 좌표영역에 위치한다. 양자우물영역에 양자점을 형성하여 양자크기효과(quantum size effect)를 이용한 발광형태의 양자점 백색 LED 와 본 연구에서의 청색 및 등색 두 종류 양자우물을 병렬로 집적공정작업을 통해 제작한 parallel형 백색 LED는 모두 녹색영역이 우세한 영역에 위치함을 알 수 있다.

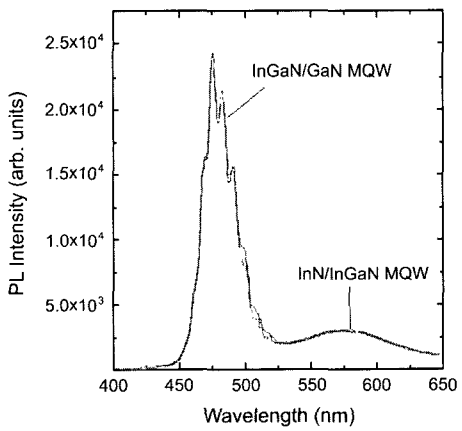

Fig. 6. White light photoemission spectrum from the blue and amber LED one chip.

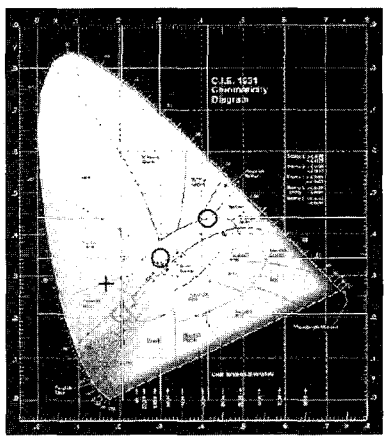

Fig. 7. Chromatic coordinates for white light photoemission spectrum.

Table 2. Chromatic coordinates for white LEDs

백색LED	색좌표		참고문헌
	x	y	
phosphor 형	0.29	0.30	Ref. 3
양자점 형	0.31	0.35	Ref. 5
parallel 형	0.31	0.34	본 연구
순수백색	0.33	0.33	CIE 1964기준

4. 결 론

본 연구에서는 InGaN 다중양자우물층을 포함하는 청색 발광층과 일부 청색 발광 활성층을 식각하여 다시 그 위에 등색 발광층을 나란히 증착하여 두 개의 발광 활성층이 병렬로 배열하게 하는 백색 LED칩을 제작하였다. 제작된 소자의 발광파장은 475nm와 580 nm에서 피크를 형성하며, 청색의 발광세기가 상대적으로 커서 녹색편이가 생기며 색좌표는 (3.1, 3.4)를 가짐을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 1999년도 한국학술진흥재단 (KRF-99-E00198)의 지원연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. Mukai, T., Narimatsu, H. and Nakamura, S., "Amber InGaN-Based Light-Emitting Diodes Operable at High Ambient Temperatures", Jpn. J. Appl. Phys. (37), pp. L479-481, 1998.
2. Bando, K., Noguchi, Y., Sakano, K. and Shimizu, Y., Tech. Digest, Phosphor Res. Soc., 264th meeting, November 29, 1996.
3. Nakamura, S. and Fasol, G., "The Blue Laser Diode", (Springer, Berlin 1997) pp. 217-221.
4. Widmann, F., Simon, J., Daudin, B., Feuillet, G., Rouviere, J. L., Pelekanos, N. T. and Fishman, G., "Blue-light emission from GaN self-assembled quantum dots due to giant piezoelectric effect", Phys. Rev. B (58), pp. R15989-R15992, 1998.
5. Damilano, B., Grandjean, N., Semond, F., Massies, J. and Leroux, M., "From visible to white light emission by GaN quantum dots on Si(111) substrate", Appl. Phys. Lett., (75), pp. 962-964, 1999.
6. Kim, K. and Yang, J. J., "A study on the III-nitride light emitting diode with the chip integration by meyal interconnection" J. of the Semicon. & Display Equip. Technol., (3), pp. 31-35, 2004.
7. Mukai, T., Yamada, M. and Nakamura, S., "Characteristics of InGaN-based UV/Blue/Green/Amber/Red light-emitting diodes", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38, pp. 3976-3981, 1999.
8. Ho, I. and Stringfellow, G. B., "Solid phase immiscibility in GaInN", Appl. Phys. Lett. (69), pp. 2701-2703, 1996.
9. Singh, R., Doppalapudi, D., Moustakas, T. D. and Romano, L. T., "Phase separation in InGaN thick films and formation of InGaN/GaN double heterostructures in the entire alloy composition", Appl. Phys. Lett. (70), pp.1089-1091, 1996.
10. McCluskey, M. D., Romano, L. T., Krusor, B. S., Bour, D. P., Johnson, N. M. and Brennan, S., "Phase separation in InGaN/GaN multiple quantum wells", Appl. Phys. Lett. (72), pp. 1730-1732, 1998.
11. Cullity, B. D., "Elements of X-ray diffraction", 2nd Ed. (Addison-Wesley Publishing, Philippines, 1978), p. 286.