

갈륨인 단결정 성장으로 이룩한 적색 발광 다이오드의 제작

(The Fabrication of Gallium Phosphide Red Light Emitting Diode by Liquid Phase Epitaxy)

金鍾國* · 閔碩基** · 金沃基*** · 崔永曠**** · 趙喜三雄*****

C. K. Kim, Suk-ki Min, O. K. Kim, Y. H. CHEA and H. S. Jo

要 約

파일럿 램프와 숫자표시를 목적으로 國內에서 처음으로 化合物半導體인 갈륨 인을 使用해서 發光 다이오드를 만들었다. 이같이 만든 다이오드는 밝고 선명한 붉은 빛을 냈으며 發光하는데 필요한 順方向 바이아스 電流는 5mA 이하였다. 다이오드의 p-n 接合面은 n型 GaP 單結晶 기판에 liquid phase epitaxy 方法으로 성장시켰고 이때의 Ga 용액의 온도는 약 1300°K 정도를 유지했다. 이렇게 하여 제조된 p-n 接合體에 wire bonding 으로 ohmic contact 시켜 다이오드를 제조했다. 갈륨인 發光다이오드는 매우 적은 電流로 發光되는 장점과 성장 반응시 질소를 불순물로 doping 시키면 녹색으로 發光되는 장점을 갖고 있으므로 앞으로 양산화의 전망이 매우 밝다.

ABSTRACT

Gallium phosphide light emitting diode (LED) has been fabricated first time for pilot lamp and numeric display purposes. Bright red light is obtained in forward bias at very low current of one to five mA.

A typical p-n junction is formed by liquid phase epitaxial growth on a n-type gallium phosphide substrate. The crystal growth is achieved at about 1300°K after the equilibrium of the gallium solution followed by tipping operation.

The ohmic contact is made by wire bonding by thermal compression technique. The entire process is well fit for laboratory scale to fabricate a few hundred diodes for mainly demonstration purpose. For mass production, a large sum of the capital investment is required. The great merit of gallium phosphide LED is at low current operation, and green light emission is also obtainable by nitrogen doping.

1. 序 論

Ge 및 Si 단결정을 재료로 사용한 transistor 가 미국 Bell 전화 연구소에서 발명된 이래 四族 元素인 silicon 을 대체할 수 있는 재료 혹은 이와 유사한 물질을 찾고 있던 차 III-V 族의 化合物 및 II-VI 族의 化合物 單結晶에 着眼한 것은 놀라운

일은 아니겠다. 물론 單一元素인 silicon 에 비해서 단결정 형성 과정이 어려울 것이고 또한 高純度를 얻을 수 있을 것인가 하는 문제는 오늘날에 와서도 큰 課題의 하나가 되어 있다. 뿐만 아니라 III-V 族 및 II-VI 族 化合物인 경우 p 또는 n-type 이 여러가지 실험 조건을 바꾸어도 잘 안되는 물질이 있어서 이들 化合物 半導體의 발전을 늦추고 있는 형편이며 앞으로 당분간은 電子工業에서 silicon 이 斷然 王位를 維持할 것이 기대

*, **, ***, ****, ***** , 正會員, 韓國科學技術研究所, Korea Institute of Science and Technology.

接受日字 : 1973. 5. 14.

된다.

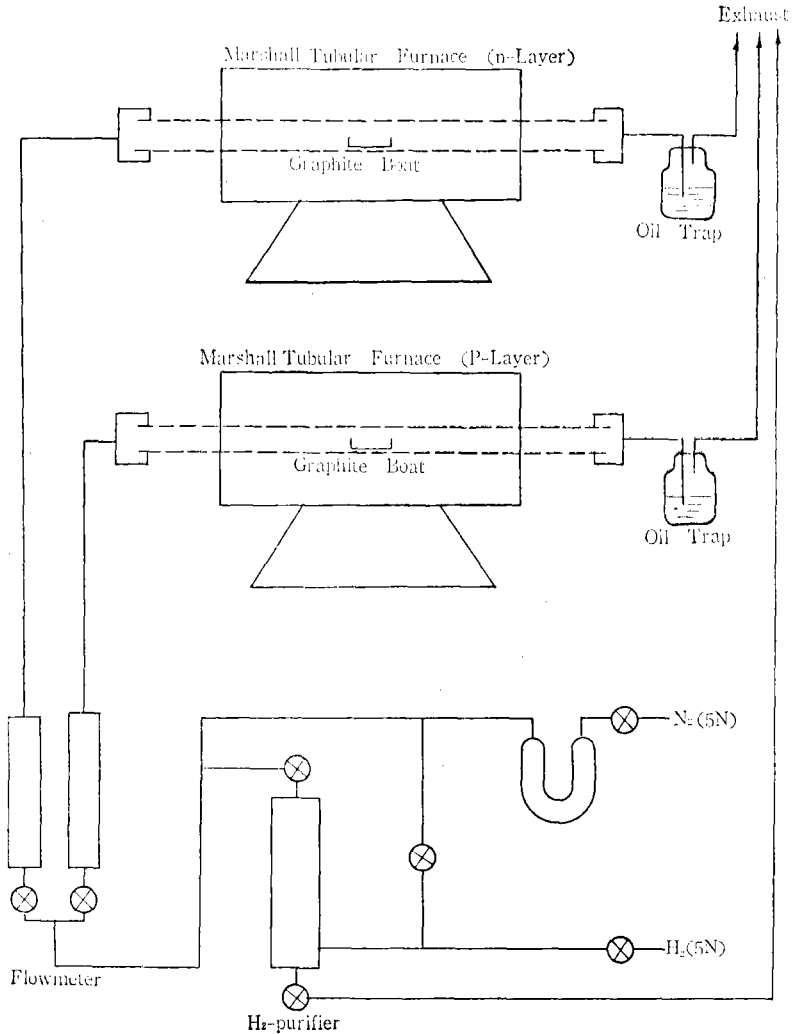
그러나 특기할 사실은 이들 化合物 半導體의 경우 silicon 이 갖지 못하는 特異한 전기적 性質을 갖는다는 데 있다 再言하면 silicon에 비해서 大體로 forbidden band gap이 크다는 點이다. InAs(0.42eV) 및 InSb (0.22eV)는 例外的인 存在이다. band gap energy가 約 1.8eV 以上이면 可視光을 얻을 수 있다는 것이 몇몇 이들 化合物 半導體의 特色이고 GaP(2.2eV at 300°K)의 가장 큰 매력은 역시 赤色 및 綠色을 얻을 수 있다는 데 기인한다. GaP의 可視光線을 1962년에 처음 發見한 것은 Gershenzon¹⁾이고 그後 主로 Bell 研究所에서 가장 활발히 연구가 進行되었다. 약 4~5년 전부터는 日本서도 벨 연구소의 개발을 部分的으로 모방하여 GaP의 發光素子の 연구가 시작되어 이제 電子部品の 하나로서 市販할 단계에 이르고 있다. 우리나라에선 지금까지 이 方面의 연구가 여러가지 經濟적인 여건으로 늦었으나 昨年 九月에 GaP의 發光素子 製造에 성공 그 實驗結果를 이 論文에 발표하고자 한다.

이 논문에서 강조하고 싶은 것은 흔히 알려진 소위 混晶 LED와 우리가 開發한 GaP의 LED를 뚜렷이 區別해야 한다는 點이다. 混晶 LED란 GaAs 단결정을 기판으로 하여 vapor-phase epitaxial growth 方法으로 GaAs, P_{1-x}를 成長시킨 후 Zn를 여러가지 化合物 형태로 하여 熱擴散시킨 것으로 赤色 發光뿐이며 電力 消耗가 GaP에 비해서 20배 높다는 短點을 가진데다가 GaAs, P_{1-x} 단결정 형성 過程을 Monsanto 및 Texas Instrument가 特許 獨占을 하고 있으므로 가격면으로 下落될 추세를 보이지 않으며 이 方法으로는 언제까지나 assembly 밖에는 큰 所得이 안 보인다는 큰 弱點을 소유하고 있다. 이에 비해서 GaP의 發光方式은 특히 日本서 크게 脚光을 받고 있으며 이의 開發은 우리나라 電子工業의 自律的인 成長에 直結되며 이의 개발 보편화가 앞으로 올 半導體 laser 통신 및 軍事 武器의 guidance system component로서 꼭 필요한 laser material technology와 連關된다는 데 큰 意義가 있다.

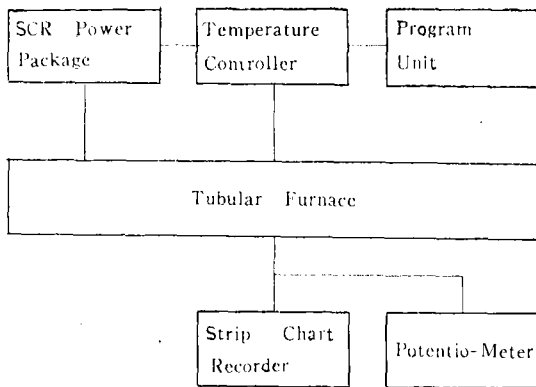
2. 實驗 方法

Liquid Encapsulated Czochralski (LEC) 方法으로 性長시킨 GaP ingot를 얇게 (280 μ m 정도) slice한 것을 잘 chemical polishing한 다음 <111>의 B-face를 기판으로 사용했다. 이 기판은 유황이 $1\sim 4\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 정도 doping된 것과 Se이 약 $\sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 정도 doping된 것이다. 이 기판을 pyrolytic graphite boat (Union Carbide社 제품)의 一端에 놓고 다른 一端에 Ga 금속 (6'N)에 GaP 복합결정을 성장온도에서 過飽和될 양을 넣고 n층 성장시는 Te 금속 p층 성장시는 Zn와 Ga₂O₃를 첨가 불순물(dopant)로 사용하여 liquid phase epitaxial growth (LPE) 方法으로 p-n 접합을 만들었으며 성장 온도는 約 1040°C 內外로 設定했으며 冷却速度는 1.0°C/min로 했다. 그림 (1)은 p-n junction을 成長시키기 위하여 본 연구소에서 택한 실험 장치의 block diagram이다.

본 연구에 사용된 액상 적층 성장 실험 장치는 그림 (2)와 같다. 이 장치의 큰 장점은 n-type 성장 전기로와 p-type 성장 전기로를 동시에 가동할 수 있도록 설계한 것이다. 이 장치의 주요 부분은 Ga 용액을 기판으로 흐를 수 있도록 하기 위한 tipping 장치위에 원통형 전기로(Marshall Furnace Co.), 가스 정제 장치, 석영관과 가스 통로등으로 되어 있다. 성장 실험에 사용한 가스는 고순도 수소(99.999%)와 질소(99.997%)가스인데 이를 다시 정제하여 사용했다. 전기로는 길이 24인치 구경 1 1/2인치의 것을 사용했으며 온도 구배를 자유로이 조절할 수 있도록 4cm 간격으로 16개의 shunt tap이 나와 있는 것이 특징이다. 전기로의 온도 조절기 및 temperature cooling을 위하여 programmable unit를 부착하여 실험의 정확성과 재현성을 기했다. 전기로 중심부의 온도는 Pt:10% Rh+Pt의 열전대로서 직접 recorder에 기록하는 동시에 수시로 potentiometer를 使用해서 測定에 正確을 기했다. 전기로 중심부의 결정성장 온도를 均一하게 유지하기 위하여 shunt 저항을 걸어줌으로써 10cm 길이의 flat zone을 얻었다. LPE 성장법으로 p-n jun-



1-(a)



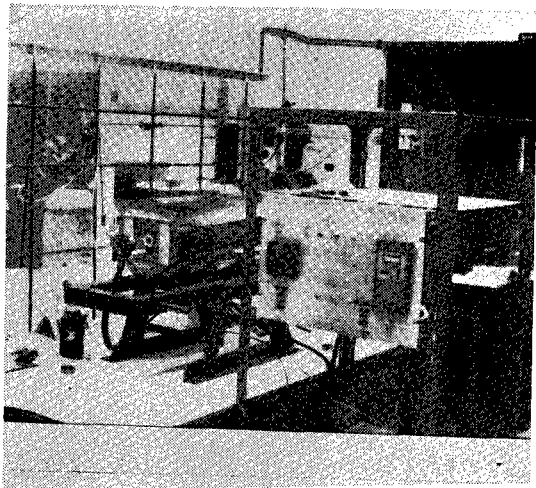
(b)

그림 1. (a) p-n 接合을 成長시키는 실험 장치의 block diagram

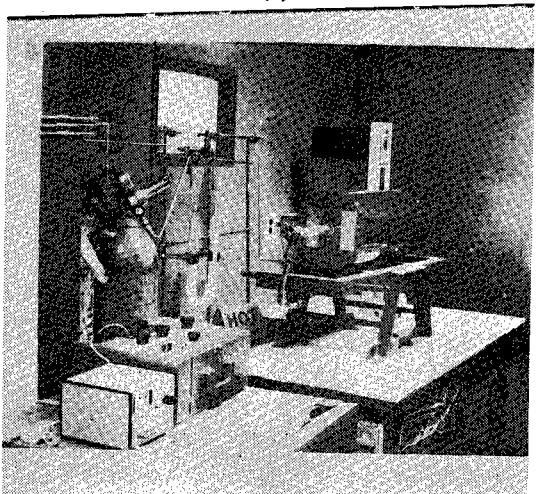
(b) 成長電氣爐의 溫度 調整 장치의 block diagram

ction이 형성된 wafer는 크기가 $0.4\text{mm} \times 0.4\text{mm}$ 되도록 diamond scribe로 절단하고 그림 (3)과 같은 모양으로 알루미늄 분말(800mesh)로 sand blast를 하여 n층이 노출되도록 하고 p층 및 n층에 전극을 부착시켰다.

전극 부착 방법은 수소 분위기 속에서 p-n 접합 성장이 된 chip을 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 정도로 가열하여 금선이 열에 의해 GaP 계면에서 합금 접촉이 되



(a)



(b)

그림 2. (a) p layer 액상 적층성장장치
(b) n⁺ layer 액상 적층성장장치

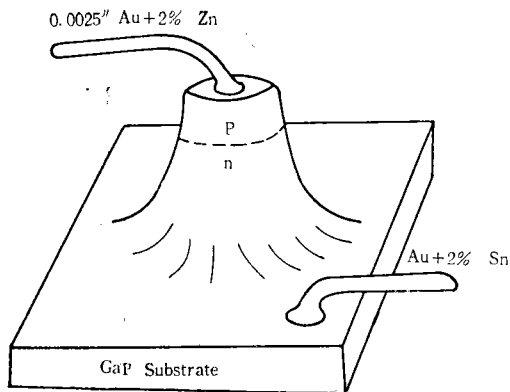


그림 3. Sand blast 된 p-n 接合層과 전극부차

도록 했다. Bonding 과정은 광학 현미경을 사용해서 육안으로 관찰하면서 재현성있게 노력했다. Wire bonding 이 끝난 것을 transistor header 위에 올려서 전극을 연결하고 이같이 하여 이룩된 diode 를 보호하고 또한 發光 反射를 높이기 위해서 epoxy dome 을 씌워서 그림 (4)와 같은 모양의 시제품을 만들었다.

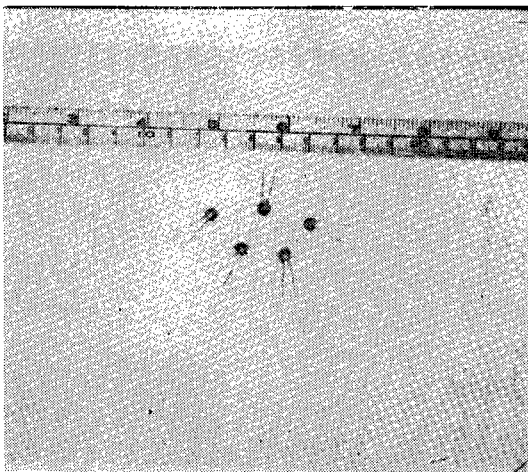


그림 4. 조립된 GaP LED 시제품

물리적 특성과 발광 효율 조사는 다음과 같이 진행했다. 먼저 기판면과 n 층 및 p 층의 etch pit 는 널리 사용되는 etchant 를 써서 이룩했고 금속 현미경을 사용하여 조사하였다. 또한 p-n 접합을 이루는 성장 단면의 결정도 역시 조사했다. LPE 성장층의 첨가 불순물의 농도 측정은 Schottky barrier diode 형성에 의한 방법으로 angle lapping 을 하고 gold dot 을 angle lapping 된 면위에 만든 다음 각 dot spot 마다 측정하는 방법을 택했다.^{2, 3)}

GaP 의 LPE 성장 접합층의 photoluminescence (PL) 및 electroluminescence (EL)는 PL 인 경우 p 층 쪽에 수은등에서 나오는 빛으로 여기시켜서 이때 접합면에서 recombine 될 때 나오는 spectra 를 측정했다. PL 측정 장치의 block diagram 은 그림 (5)와 같다.

EL 측정은 diode 에 forward bias 를 가하여 發散되는 빛을 그림 (5)와 같은 방식으로 측정했다.

발광 효율(external quantum efficiency)은 그림 (6)과 같은 방법으로 silicon solar cell 로

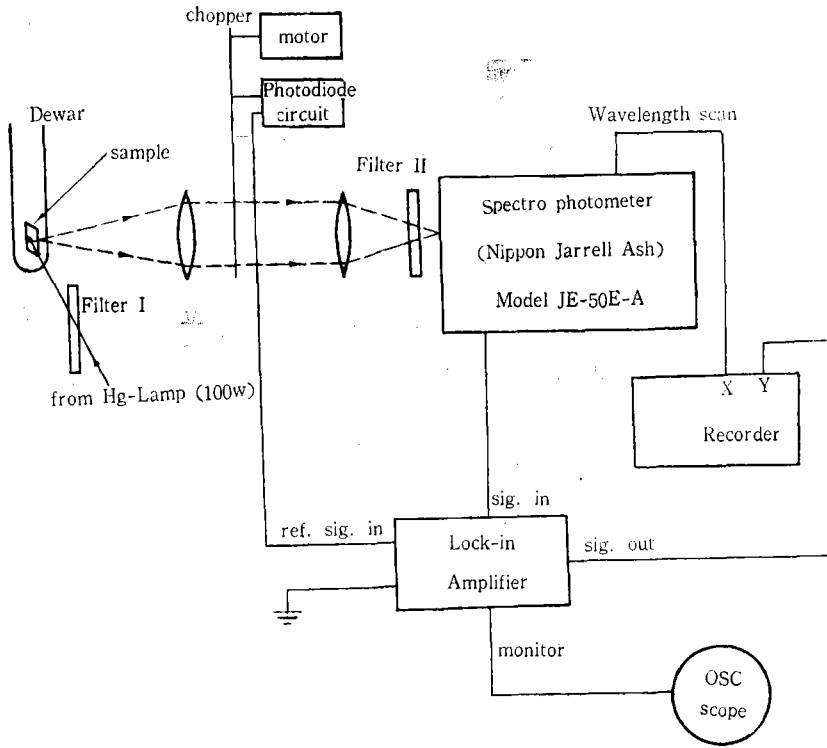


그림 5. Photoluminescence 측정 장치의 block diagram

detect 하는데 이때의 극소 전류를 potentiometer 로 측정했다.

3. 實驗 結果

이 實驗에는 接合層을 成長시키기 위해서 LEC 方法⁴⁾으로 生長시킨 單結晶을 使用했지만 最近 Sony 社에서 開發한 SSD(Synthesis, Solute Diffusion) 方法으로 生長시킨 것을 使用할 수도 있다. LEC 方法은 單結晶의 生長 速度가 빨라 量 産化에 적합하지만 發光 效率을 높이기 위해서는 n^+ 와 p 층을 이중으로 成長시켜야 된다는 단점⁵⁾ 을 갖고 있다. 반면에 SSD 方法은 單結晶의 生長 速度는 느리나(하루에 3mm 정도 生長됨) 그위에 p 層만 成長시켜도 發光 效率이 좋다는 장점이 있다^{6,7)}. 앞으로 GaP LED 를 量産化할 때 어느 方法으로 生長된 單結晶을 基板으로 使用하는 것이 經濟的으로 타당한 가는 충분히 검토되어야 할 問題이다.

GaP 基板의 B-face 에 n^+ layer 를 成長시킬 때 不純物로 사용된 Te 은 비교적 잘 doping($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 되어서 만족할 만한 n^+ layer 로 成長시킬 수 있었다. n^+ layer 위에 p layer 를 成長시킬 때에는 不純物로 사용된 Zn 의 vapor pressure 가 높기 때문에 쉽게 증발되며 이것이 發光 效率에 영향을 주는 큰 요소의 하나이고 산소의 濃度를 증가시키기 위해서 成長시 流通시켜 주는 질소가스의 流通速度 조절이 중요한 과제이다. 이상의 조건을 고려하여 pyrolytic graphite boat 에 石炭 뚜껑을 덮음으로써 Zn 및 산소의 doping 濃度를 증가시킬 수 있었다. 이렇게 해서 成長된 n^+ layer 와 p layer 에 doping 된 Te 및 Zn-O pair 의 濃度를 Schottky barrier 方法으로 測定한 結果 各各 $\sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 및 $\sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

LEC 法으로 生長시킨 GaP 單結晶 基板은 그 自體를 n -layer 로 사용해서 p -layer growth 를

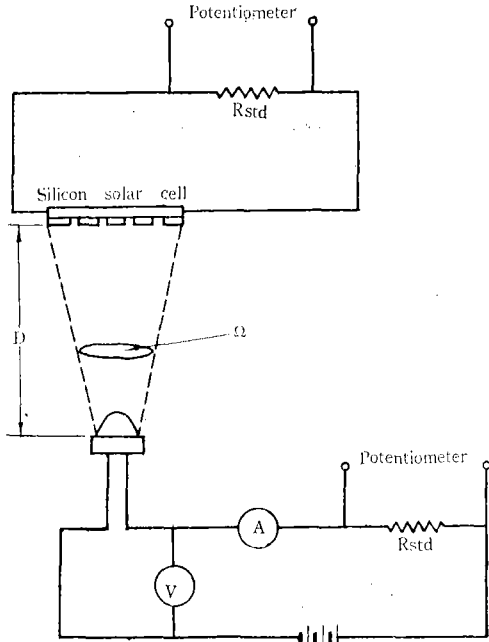


그림 6. External quantum efficiency 측정 장치의 block diagram

하면 발광효율이 0.1% 이하가 되어, 효율을 올리기 위해 一般적으로 n^+ layer 를 成長시킨 다음 p layer 를 成長시키는 double epitaxial growth

方法을 使用한다. 이 實驗에서 使用된 基板의 etch pit density 는 약 $1 \times 10^6 \text{ pits/cm}^2$ 로 測定되었으며 그 위에 n^+ layer 와 p layer 를 成長시켜서 etch pit density 를 測定한 結果 各各 $\sim 4 \times 10^4 \text{ pits/cm}^2$ 와 $\sim 6 \times 10^5 \text{ pits/cm}^2$ 으로 나타나 etch pit density 가 별로 적어지지 않았다. 이 density 를 적게 하기 위해서 成長溫度, 冷却速度 등의 因子를 變化시킬 必要가 있으며 이 etch pit density 가 發光效率에 어떤 影響을 주고 있는지는 아직 까지 잘 알려지고 있지 않기 때문에 앞으로 이 問題는 계속 규명 되어야 할 것이다. 다만 R. H. Saul, et. al⁸⁾에 의하여 double layer 로 成長시킨 후 600°C 내지 900°C 溫度로 약 20時間 동안 熱處理를 함으로써 發光效率을 몇배 정도 높일수 있었지만 이 實驗에서는 큰 效果를 얻지 못했다. Annealing condition 을 어떻게 할 것인지 또한 이때의 mechanism 이 어떻게 되어 효율이 數倍씩 오르는지는 상당한 論難이 있다.

Double layer 로 成長된 p-n 接合體를 diamond scribe 로 切斷할 때 切斷部에 stress 가 加하여져서 發光效率이 낮아진다. 그러므로 그림 (3)에 나타낸 바와 같이 이 部分을 sand blast 로 除去한 다음 王水로 2~3分間 etching 했다. 이렇게하여 노출된 p layer 와 n^+ layer 에는 導線附着時 ohmic contact 를 쉽게 形成시켜 주기 위해서 2% Zn 와 2% Sn 가 첨가된 金線을 使用해서 熱壓着(thermal compression)으로 附着시켰다. 導線附着時 GaP 表面상의 合金接觸狀態에 따라 再現性이 좌우되는데 再現性을 좋게 하기 위해서는

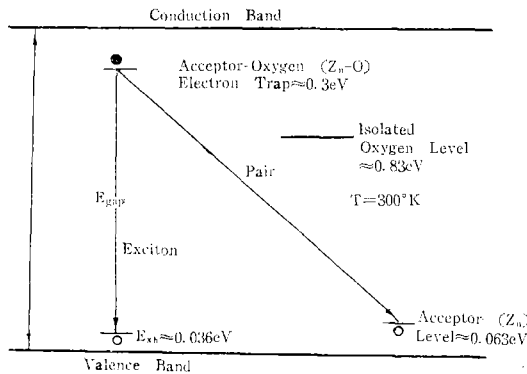


그림 7. GaP LED 의 발광과정과 energy level.

bonding 技術이 熟達되어야 했었다. 最近 Sony 會社에서는 이와같은 bonding 過程을 代치하기 위해서 p layer 와 n⁺ layer 에 金으로 眞空蒸着 시킨 다음 그 위에 conductive epoxy 로 電極을 接着시키는 方法을 보고하고 있다⁹⁾. Wire bonding 時의 酸化를 막기 위해서 雰圍氣 gas 로서 수소 질소 알곤 가스를 생각할 수 있겠는데 이 實驗에서는 수소 雰圍氣일 때 再現性이 가장 좋았다.

p layer 와 n⁺ layer 에 導線이 附着된 다음에는 이를 트랜지스타 헤다위에 붙이고 epoxy dome 을 씌워서 다이오드를 보호하는데 이때 epoxy 의 transmittance index 가 1.4 내지 1.6 정도 되는 것을 使用함으로써 發光되는 빛을 완전히 放射할 수 있도록 노력했다.

그림 (7)에서 GaP의 赤色可視光의 發光原理를 살펴보면, p-n 接合層의 順方向 바이어스를 가하여 少數의 carrier 電子를 注入시킬때 p 層內에서 이웃해 있는 Zn 와 산소의 電子가 Zn-O complex 를 만들어 이 complex 에 電子가 붙잡히게 되고 붙잡힌 電子때문에 Zn-O complex 는 電氣的으로 陰性이 되어서 hole 과 함께 exciton 을 만들게 된다. 이 exciton 이 decay 되면서 赤色發光을 하는 경우와 Zn acceptor 에 속박되어 있는 hole 과 recombination 하여 빛을 내게 되는 것이 一部이나 상온에서는 exciton 에 의한 發光 현상이 大部分 占有하는 것으로 알려져 있다.⁷⁾

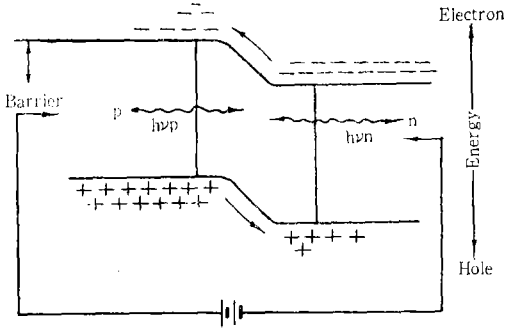


그림 8. p-n 접합층의 electroluminescence

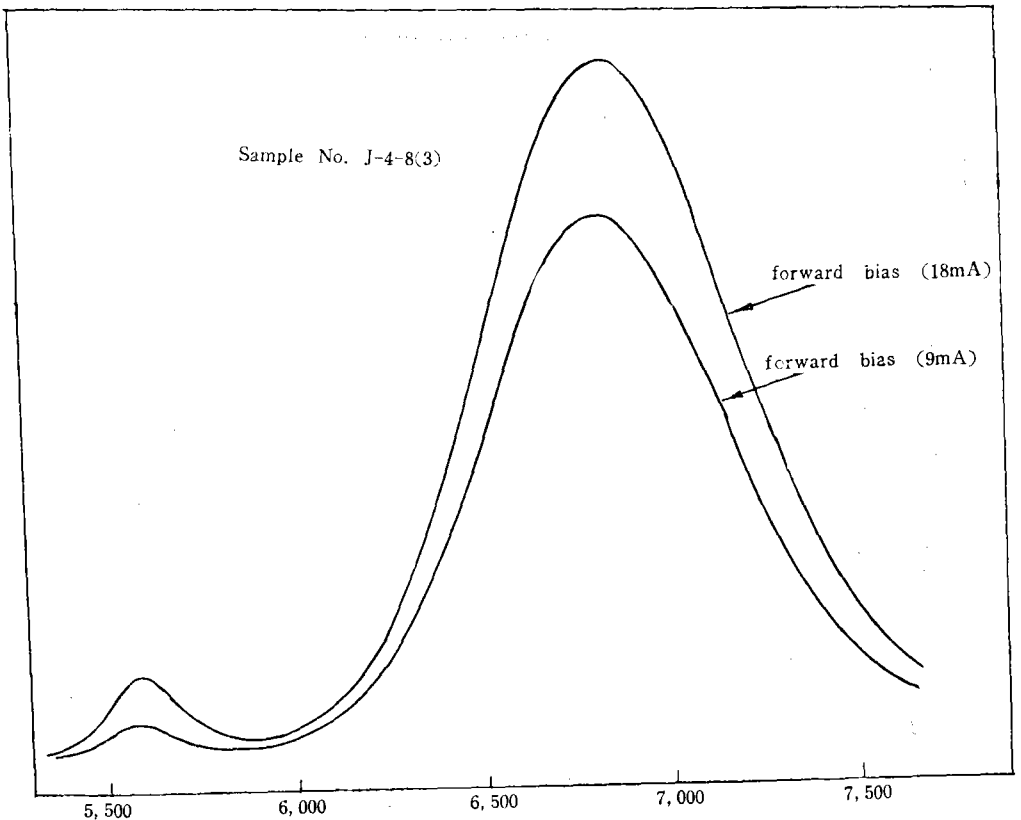


그림 9. Gap LED의 electroluminescence의 spectra

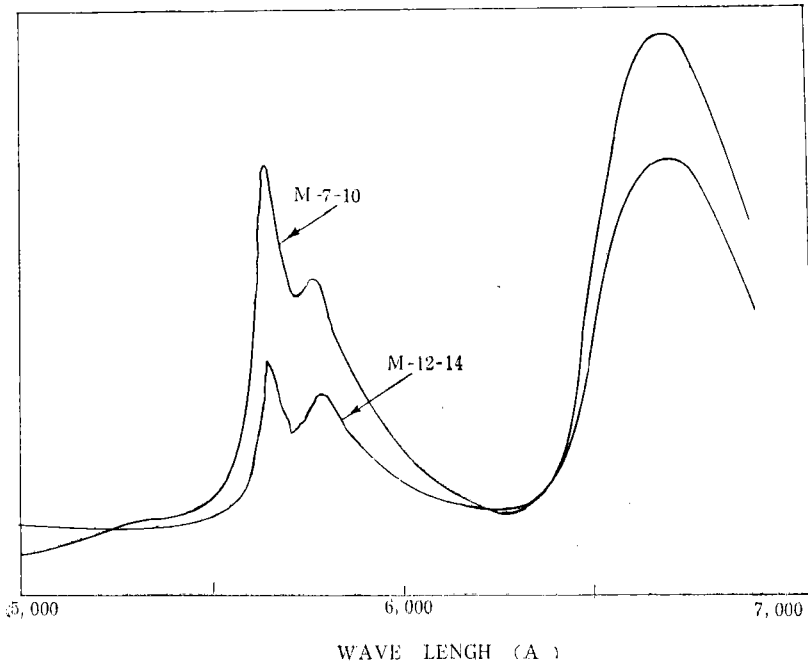


그림 10. GaP LED의 photoluminescence의 spectra

그림 (8)은 p層內에서 少數의 carrier인 電子가 다이오드의 順方向 바이어스 電壓에 의해 n層으로부터 注入되는 것을 나타낸 것이다. 이 注入된 電子란이 Zn-O complex에 붙잡혀 빛을 내는데 이 빛을 monochromater로 分光시켜서 그림 (9)에 나타냈으며 그림 (10)은 파장이 짧은 수은등으로 excite시켰을 때의 Zn-O complex가 recombination되는 photoluminescence의 spectra를 나타냈다. 두 그림에서 보면 6850Å에서 나타난 spectra는 Zn-O complex의 recombination을 나타낸 것이고 6000Å 이하에 나타난 spectra는 Zn-Si 또는 Zn-S complex의 recombination⁷⁾으로 추측되고 있으며 어째서 이런 不純物들이 單結晶成長時 doping되었는지는 규명되어질 문제이다. 끝으로 이 實驗에서 製造된 GaP LED의 發光效率(external quantum efficiency)測定은 效率이 알려진 GaP LED를 표준으로 하여 測定하는 方法과 絕對인 測定方法을 들 수 있다. 본 연구에서는 前者를 擇하여 silicon solar cell의 photocurrent를 比較함으로써 效率測定을 했으며 본 연구에서 얻어진 diode가 약 1% 가까운 效率를 熱處理 없이 얻어진 것은 큰 성과라 하겠다.

4. 結 論

우리의 손으로 最初로 赤色 發光 다이오드를 만드는데 성공했다. 실리콘 단결정도 생산안되는 현시점에서 III-V族 化合物 半導體를 기판으로 double layer liquid phase epitaxy 生長 方法으로 단결정을 기르고 p-n junction forward bias를 걸어 줌으로써 밝은 赤色을 얻을 수 있었다는 事實과 indicator lamp 및 numeric display에 利用度가 클 것임을 力說한다. 본 연구에서는 LPE 方法을 사용해서 結晶 성장을 시켰으나 vapor phase epitaxy 方法도 利用할 수 있을 것이다. 또한 Zn를 diffuse하여 p-n junction을 이룩할 수도 있다. 이번 實驗이 우리나라 電子工學會에 多少라도 刺戟이 되기를 바라며 더 仔細한 實驗의 인 內容에 대하여는 著者들에게 直接 問議있기를 바란다.

5. 감사의 말

이 연구에 있어서 丁元 박사의 아낌없는 協助와 지대한 관심과 격려에 대하여 마음 깊이 감사하며 延世大의 鄭重鉉 교수가 PL 및 EL 측정에서 있어 소중한 기기 사용을 허용해 주신데 감사하며 金仁甲씨의 bonding 및 crystal growth에 있

어서 忍耐力있는 勞苦를 眞心으로 감사합니다.
이 project 는 科學 技術處의 研究 資金으로 이룩
되었음을 밝혀 둡니다.

參 考 文 獻

1. M. Gershenzon, IRE Trans. Electron Devices, **ED9** (1962) 503.
2. D.C. Gupta, Solid State Tech. **11** (1968) 31.
3. A.R. Peaker, et. al., Solid State Electronics, **13**, (1970) 1407.
4. A. VonNeida, Personal Communication, 1972.
5. R. A. Logan, Personal Communication, 1972.
6. A. Kasami, Personal Communication, 1973.
7. H. Kukimoto, Personal Communication, 1973.
8. R.H. Saul, J. Armstrong, W.H. Hackett, Jr. Appl. Phys. Letters. **15**, (1969) 229.
9. 碓井節夫, エレクトロニクス ジャーナル, 3月號 (1973). pp. 318~322