

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
H01L 33/00

(45) 공고일자 1992년06월26일
(11) 공고번호 92-005131

(21) 출원번호	특1989-0009713	(65) 공개번호	특1990-0002474
(22) 출원일자	1989년07월07일	(43) 공개일자	1990년02월28일
(30) 우선권 주장	63-170253 1988년07월08일 일본(JP)		
(71) 출원인	가부시키가이샤 도시바 아오이 조이치		
	일본국 가나가와현 가와사키시 사이와이구 호리가와정 72번지		
(72) 발명자	와타나베 마사유키		
	일본국 가나가와현 가와사키시 사이와이구 호리가와정 72번지 가부시키 가이샤 도시바 호리가와정공장내 나카지마 마사히로		
	일본국 가나가와현 가와사키시 사이와이구 호리가와정 72번지 가부시키 가이샤 도시바 호리가와정공장내		
(74) 대리인	김윤배		

심사관 : 김정국 (책자공보 제2827호)

(54) 녹색발광다이오드의 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

녹색발광다이오드의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 제조방법에 있어서 GaP단결정기판의 (110)벽개면과 농담줄무늬 및 협각을 나타낸 단면도.

제2도는 상기 협각과 액상성장층의 EPD간의 관계를 나타낸 도면.

제3도는 녹색LED칩의 단면도이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : N형 GaP단결정기판

2 : N형 액상성장층

3 : P형 액상성장층

6 : (110)벽개면

7 : 양극산화막의 농담줄무늬

8 : (111)면

A-A' : 산화막 농담줄무늬의 길이방향의 직선

B-B' : (111)면과 (110)벽개면의 교선

θ : 협각

[발명의 상세한 설명]

[산업상의 이용분야]

본 발명은 녹색발광다이오드(Light Emitting Diode, 이하 간단히 녹색LED라 칭한다)의 제조방법에 관한 것으로, 특히 높은 외부발광효율을 얻기 위해 사용되는 GaP단결정기판(웨이퍼)의 선별방법에 관한 것이다.

[종래의 기술 및 그 문제점]

종래, 녹색LED는 GaP단결정기판상에 액상성장법(LPE ; Liquid Phase Epitaxy)에 의해서 PN 접합층을 에피택셜성장 시킴으로써 제조된다. 제3도는 녹색LED의 모식적인 단면도의 일예를 나타낸 것으로, N형 GaP단결정기판(1)은 S(황) 또는 Te(테트륨)등을 도핑시킨 N형 전도성결정으로, 이 GaP단결정기판

(1)의 (111)주면상에 예컨대 실리콘을 도너불순물로 하는 N형 액상성장층(2)을, 이어서 Zn(아연)을 억셉터 불순물로 하는 P형 액상성장층(3)을 각각 형성시킨 것이다. 그리고, 높은 발광효율을 얻기 위해 N(질소)을 도핑해서 여기자(exciton)의 재결합발광에 필요한 질소분리전자트랩(N isoelectronic trap)을 형성시킨다. 이어서, 애노드(4)와 캐소드(5)간에 전류를 흘려주면, 발광층의 질소분리전자트랩에 포획되어 있던 여기자의 재결합에 의해 발광이 되는데, 이때 발광파장은 약 565nm이다. 여기에서 상기 N형 액상성장층(2)과 P형 액상성장층(3)의 두께는 25 μ m 내지 50 μ m 정도로 되어 있다.

일반적으로, 발광효율에 영향을 미치는 요인은 도핑된 질소의 농도, PN 접합근방의 캐리어농도분포 및, 접합에 주입된 소수캐리어의 수명시간(life time)등이다. 이 가운데 소수캐리어의 수명시간은 에피텍셜층의 에치피트밀도(Etch Pit Density : 이하 EPD라 칭한다)와 큰 관계가 있는 것으로 알려져 있는바, EPD가 1×10^5 개/cm² 이상이면, 수명시간이 급격히 짧아지고, 이에 따라 발광효율이 저하된다. 그리고, GaP단결정은 금지대폭이 넓어 비발광재결합 중심이 되는 불순물준위가 형성되기 쉬우며, 더우기 녹색LED의 경우는 발광준위가 알기 때문에 질소분리전자트랩에 포획된 여기자가 열적으로 해리된 후, 비발광재결합될 가능성이 높다. 이때문에 비발광재결합중심으로 작용하는 에피텍셜층의 EPD를 1×10^5 /cm² 이하로 억제시키는 것은 중요한 문제이다.

그런데, 에피텍셜층의 EPD는 GaP단결정기판(1)의 EPD가 그대로 인계되기 때문에 녹색LED에서는 EPD가 낮은 GaP단결정기판(1)을 사용하는 것이 중요하다. 그런데, 기판으로 사용되는 GaP단결정은 액체 캡슐인상법(Liquid Encapsulated Czochralski ; LEC법)에 의해 고온고압(1467 $^{\circ}$ C, 50기압이상)의 심한 열환경하에서 제조되기 때문에 EPD가 1×10^5 개/cm² 이하인 GaP단결정을 공업적으로 수율이 좋은 상태에서 생산하기 곤란하며, 이에 따라 GaP단결정의 안정공급 및 저가격화를 실현할 수 없다는 문제점이 있었다.

[발명의 목적]

본 발명은 상기한 문제점, 즉 녹색LED의 발광효율을 높이기 위해서는, 사용되는 GaP단결정기판에 포함된 EPD를 낮은 값으로 억제시키는 것이 매우 중요함에도 불구하고 종래 기술에서는 GaP단결정이 고온고압의 환경하에서 제조되기 때문에 만족할만한 정도의 낮은 EPD를 갖는 GaP단결정을 안정적으로, 또 저가격으로 제조할 수 없었다는 문제점을 해결하기 위해 발명된 것으로, 통상적으로 사용되는 시장레벨의 GaP단결정기판을 사용하더라도 외부발광효율이 높은 녹색LED를 저가격으로 재현성도 양호하게 제조할 수 있는 녹색발광다이오드(녹색LED)의 제조방법(특히, GaP단결정기판의 선별방법)을 제공하고자 함에 그 목적이 있다.

[발명의 구성]

상기 목적을 실현하기 위한 본 발명의 녹색LED의 제조방법은 GaP단결정기판의 (111)면상에 액상성장법으로 PN 접합층을 형성시켜 565nm 부근의 발광파장을 갖는 녹색LED를 제조하는 경우, 상기 GaP단결정기판의 (110)벽개면(壁開面)을 예컨대 1규정농도의 KOH수용액 중에서 양극산화시킴으로써 얻어지는 산화막 농도(濃度)줄무늬의 길이방향의 직선 및 이 벽개면과 상기 GaP단결정기판의 (111)면의 교선간의 협각이 5 $^{\circ}$ 를 넘지않는 GaP단결정기판만을 선별해 내어 녹색LED의 제조에 사용하도록 되어 있다.

[작용]

상기와 같이 되어 있는 본 발명은 액상성장공정을 개선시킴으로써 액상성장층(즉, 에피텍셜성장층)의 EPD를 줄이는 것을 목적으로 각종의 실험을 반복하는 과정에서 완성된 것이다. 즉, 실험과정에서 GaP단결정기판의 EPD가 동일하더라도 이 GaP단결정기판의 로트(lot : 인곳(ingot)의 단위)에 따라 적층된 액상성장층의 EPD에 있어 차이가 생겨남을 체험하고, 이 차이에 대해서 상세한 분석을 통해서, 다음과 같은 사실을 알 수 있었다. 즉, GaP단결정기판의 (110)벽개면을 1규정농도의 KOH수용액에서 양극산화시킴으로써 얻은 산화막의 농도줄무늬(제1도참조)의 줄무늬방향의 직선 및 벽개면과 (111)면의 교선간의 협각(夾角)은 여러가지 값을 갖는 바, 이 협각과 액상성장층의 EPD간에는 상관관계가 있다. 예컨대 제2도의 곡선(a)에 나타난 바와 같이 협각이 10 $^{\circ}$ 이상으로 큰 경우에는 GaP단결정기판의 EPD와 액상성장층의 EPD는 거의 1 : 1로 대응되지만, 협각이 작아짐에 따라 액상성장층의 EPD는 GaP단결정기판의 EPD에 비해 감소된다. 즉 협각이 5 $^{\circ}$ 로 되면 약 1/2로, 또 협각이 0, 즉 산화막의 농도줄무늬가 GaP단결정기판의 (111)면에 평행한 경우, 액상성장층의 EPD는 GaP단결정기판에 비해 거의 1/3로 감소된다.

본 발명은 상기의 사실에 기초해서 발명된 것으로, 상기 방법으로 협각이 5 $^{\circ}$ 이하인 GaP단결정기판 로트를 미리 선별하여 녹색LED의 제조에 사용함으로써, 예컨대 GaP단결정기판상의 EPD가 2×10^5 /cm² 정도인 경우에도 그 위에 성장되는 액상성장층의 EPD가 반감되어 원하는 바 높은 외부발광효율을 얻을 수 있게 된다. 즉, 일반적으로 상기한 바와 같이 협각이 5 $^{\circ}$ 이하인 GaP단결정기판을 사용함으로써, 이 GaP단결정기판상에 적층되는 액상성장층의 EPD를 이 GaP단결정기판의 EPD보다도 낮출 수 있어 결국, 높은 외부발광효율을 가진 녹색LED를 제조할 수 있게 된다.

[실시예]

이하, 도면을 참조해서 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 우선, LEC법에 의해(111)축방위로 인상육성(引上育成)된 직경 50mm의 S(황)가 도핑된 N형 GaP단결정 인곳(ingot)으로부터 얻은 웨이퍼 50장을 준비한다. 이 웨이퍼의 EPD는 2×10^5 개/cm² 이고, 전자농도(황의농도와 거의 동일)는 2×10^{17} atoms/cm³ 이다. 다음에는 상기 웨이퍼의 (110)벽개면을 1규정농도의 KOH수용액에서 양극산화시켜 산화막의 농도줄무늬를 형성시킨다. 이때, KOH수용액의 농도는 1규정농도에 한정시킬 필요는

없으며, 양극산화조건도 예컨대 수mA, 수분간 정도의 통전으로 산화막을 식별할 수 있을 정도로만 형성하기만 하면 된다.

제1도는 상기 농담줄무늬의 개요를 나타낸 모식도로서, 이 제1도에 있어서 N형 GaP단결정기판(1)의 (110)벽개면(6)상에 상기 농담줄무늬(7)가 형성되어 있다. 이 농담줄무늬(7)의 길이방향, 즉 줄무늬 방향의 직선(A-A') 및 이 (110)벽개면(6)과 웨이퍼의 (111)면의 교선(B-B')간의 협각(θ)을 조사해보면, 동일하게 그 값은 5° 이내에 있다. 이어서, 산화막을 제거한 후, 액상성장법을 사용해서 상기 (111)면(8)에 슬라이드보트법(slide boat method)으로 예컨대, 실리콘을 평균 1×10^{16} atoms/cm³ 정도로 도핑시킨 N형 액상성장층(2) 및, 아연(Zn)을 예컨대 1×10^{17} atoms/cm³ 정도로 도핑시킨 P형 액상성장층(3)을 각각 형성시킨다(제3도참조). 이때, 성장된 액상성장층(2, 3)의 EPD는 후술할 제2도의 EPD가 2×10^5 개/cm² 인 GaP단결정기판(1)을 사용하는 경우인 곡선(a)에 나타낸 바와 같이 1.0×10^5 개/cm² 이하로 반감된다.

제2도는 LEC법에 의해 형성되고, 로트가 다른 N형 GaP단결정기판(1)의 (111)면(8)상의 EPD가 2×10^5 개/cm² 및 1×10^5 개/cm² 인 각각의 경우에 대해서 협각(θ)과 액상성장층의 EPD간의 관계를 나타낸 것으로, 횡축은 GaP단결정기판(1)의 (110)벽개면(6)을 양극산화시킴으로써 얻어지는 농담줄무늬의 길이방향의 직선(A-A') 및 이 벽개면(6)과 (111)면(8)의 교선(B-B')간의 협각(θ)을 나타낸다. 또, 종축은 상기 GaP단결정기판(1)상에 액상성장법으로 N형 액상성장층(2) 및 P형 액상성장층(3)을 적층시킨 후 측정된 EPD를 나타낸다. 제2도에서 직선(a), (b)는 EPD각 각각 2×10^5 개/cm² 및 1×10^5 개/cm² 인 GaP단결정기판군에 있어서 협각(θ)과 액상성장층의 EPD간의 관계를 나타낸 것이다. 제2도에

의하면, EPD가 1×10^5 개/cm² 로 낮은 GaP단결정기판(1)은 물론, EPD가 2×10^5 개/cm² 로 높은 시장레벨의 GaP단결정기판(1)에 있어서도 협각(θ)이 감소됨에 따라 액상성장층의 EPD가 감소되며, 더우기 협각(θ)이 5° 이내라면, 원하는바 EPD가 낮은 액상성장층을 얻을 수 있다. 그리고, 이에 따라 제조된 녹색LED의 외부발광효율은 평균 0.5%이고, 표준편차(6)도 10%이내인 반면, 종래기술에서 얻어지는 외부발광효율은 평균 0.35%에 불과하고, 더우기 20~30%의 큰 표준편차(6)를 나타낸다. 즉, 본 실시예와 같이 양극산화막의 농담줄무늬(7)의 길이방향의 직선(A-A') 및 (111)면(8)과 (110)벽개면(6)간의 교선(B-B')에 의한 협각(θ)을 GaP단결정의 로트마다 조사하고, 5° 이내의 협각(θ)을 갖는 로트만을 고휘도용의 GaP단결정기판(1)으로 사용함으로써 녹색LED의 제품수율을 대폭적으로 향상시킬 수 있다. 또, 상기 실시예에서는 S(황)을 도핑시킨 N형 GaP단결정기판(1)에 대해서 설명하고 있지만, 그외에 Te(테트륨)이나 실리콘을 도핑시킨 N형 GaP단결정기판(1)을 사용해도 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있다.

[발명의 효과]

상술한 바와 같이 본 발명의 녹색발광다이오드(녹색LED)의 제조방법에 의하면, EPD가 2×10^5 개/cm² 인 시장레벨의 GaP단결정기판을 선별해서 사용함으로써 고휘도용의 높은 외부발광효율을 갖는 녹색LED를 저가격으로 재현성도 양호하게 제조할 수 있고, 제품의 수율도 향상시킬 수 있게 된다. 또, EPD가 낮은 GaP단결정기판을 사용하면, 보다 높은 외부발광효율을 갖는 녹색LED를 제조할 수 있어 본 발명에 의한 공업적효과를 더욱 확대시킬 수 있게 된다.

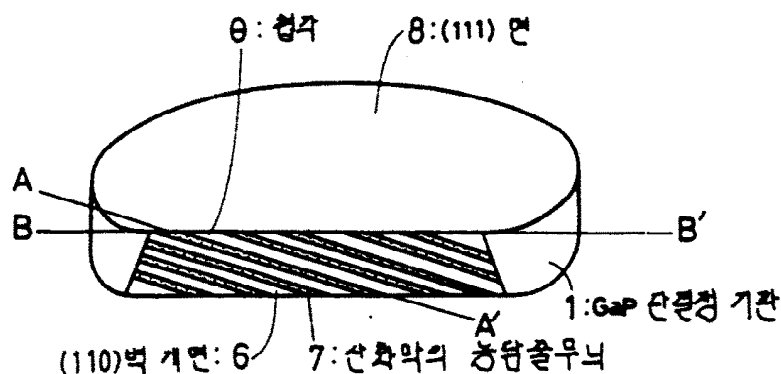
(57) 청구의 범위

청구항 1

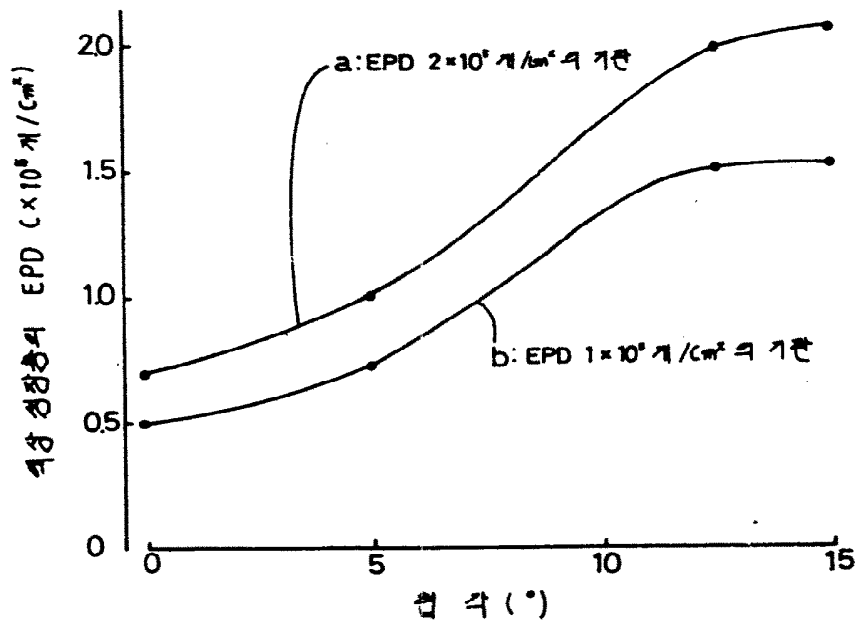
GaP단결정기판(1)의 (111)면(8)상에 PN접합을 갖는 액상성장층(2, 3)을 형성시켜 565nm부근의 발광파장을 갖는 녹색발광다이오드를 제조함에 있어서, 상기 GaP단결정기판(1)의 (110)벽개면(6)을 양극산화시켜 얻은 산화막 농담줄무늬(7)의 길이방향의 직선(A-A') 및, 상기(110)벽개면(6)과 상기 GaP단결정기판(1)의 (111)면(8)간의 교선(B-B')에 의한 협각(θ)이 5° 를 넘지 않는 GaP단결정기판(1)만을 선별해 내어 사용하도록 된 것을 특징으로 하는 녹색발광다이오드의 제조방법.

도면

도면1



도면2



도면3

