



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월27일
(11) 등록번호 10-1125408
(24) 등록일자 2012년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 33/06 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2005-7022054
(22) 출원일자(국제) 2004년05월28일
심사청구일자 2009년04월22일
(85) 번역문제출일자 2005년11월18일
(65) 공개번호 10-2006-0015609
(43) 공개일자 2006년02월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/007792
(87) 국제공개번호 WO 2004/107460
국제공개일자 2004년12월09일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00154745 2003년05월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001196632 A*
JP2001077415 A
JP2001102633 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쥬메 27반 1고
(72) 발명자
시미즈 마사야
일본 에히메켄 니이하마시 호시고에쵸 20-1-150
사사키 마코토
일본 이바라키켄 츠쿠바시 아마쿠보 2-13-10-302
츠치다 요시히코
일본 이바라키켄 츠쿠바시 우메조노 2-14-31
(74) 대리인
강승욱, 나영환, 김진희

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 이용배

(54) 발명의 명칭 화합물 반도체 및 그 제조 방법

(57) 요약

화학식 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$, $0<x<1$, $0<y<1$, $0\leq z<1$)으로 나타내는 양자 우물층과, 상기 양자 우물층을 사이에 두는 2개의 장벽층으로 이루어지는 양자 우물 구조를 갖는 3-5족 화합물 반도체로서, 상기 장벽층과 상기 양자 우물층이, 이것을 반복하여 복수 회 갖는 다중 양자 우물 구조를 형성한 경우에 있어서의, 상기 다중 양자 우물 구조의 X선 회절에 의해 측정되는 양자 우물층에 있어서의 평균 InN 혼정비가, 상기 다중 양자 우물 구조를 갖는 3-5족 화합물 반도체로의 전하 주입에 의해 발광하는 발광 파장으로부터 산출되는 InN 혼정비에 대하여 42.5% 이하가 되도록 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 3-5족 화합물 반도체.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

화학식 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$, $0<x<1$, $0<y<1$, $0\leq z<1$)으로 나타내는 양자 우물층과, 상기 양자 우물층을 사이에 두는 2개의 장벽층으로 이루어지는 양자 우물 구조를 갖는 3-5족 화합물 반도체를 제조함에 있어서, 양자 우물층의 성장 종료 후로부터 장벽층 성장 시작까지의 성장 중단을, 양자 우물층의 성장 온도로 15분 이상의 시간 동안 실행함으로써, 양자 우물 구조의 X선 회절에 의해 측정되는 양자 우물층에 있어서의 평균 InN 혼정비가, 상기 3-5족 화합물 반도체로의 전하 주입에 의해 발광하는 발광 파장으로부터 산출되는 InN 혼정비에 대하여 42.5% 이하가 되도록 양자 우물 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 3-5족 화합물 반도체의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 성장 중단을, 3족 원료의 공급 정지 하에서 실시하는 것을 특징으로 하는 3-5족 화합물 반도체의 제조 방법.

청구항 5

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 화학식 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$, $0<x<1$, $0<y<1$, $0\leq z<1$)으로 나타내는 양자 우물층과, 상기 양자 우물층을 사이에 두는 2개의 장벽층으로 이루어지는 양자 우물 구조를 갖는 3-5족 화합물 반도체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 자외, 청색 혹은 녹색의 발광 다이오드 또는 자외, 청색 혹은 녹색의 레이저 다이오드 등의 발광 소자의 재료로서, 화학식 $\text{In}_a\text{Ga}_b\text{Al}_c\text{N}$ (단, $a+b+c=1$, $0\leq a\leq 1$, $0\leq b\leq 1$, $0\leq c\leq 1$)으로 나타내는 3-5족 화합물 반도체가 알려져 있다. 이하, 이 화학식 중의 a, b 및 c를 각각 InN 혼정비, GaN 혼정비 및 AlN 혼정비라 부르는 경우가 있다. 상기 3-5족 화합물 반도체에 있어서, 특히 InN을 혼정비로 5% 이상 포함하는 것은 InN 혼정비에 따라서 가시 영역에서의 발광 파장을 조정할 수 있기 때문에, 표시 용도에 특히 중요하다.

[0003] 상기 3-5족 화합물 반도체는 사파이어, GaAs, ZnO 등의 여러 가지 기판 상에 막을 형성하는 것이 시도되고 있는데, 격자 정수나 화학적 성질이 상기 화합물 반도체와 크게 다르기 때문에, 충분한 고품질의 결정을 얻지 못하고 있다. 이 때문에, 상기 화합물 반도체와 격자 정수, 화학적 성질이 매우 닮아 있는 GaN의 결정을 우선 성장시키고, 이 위에 상기 화합물 반도체를 성장시킴으로써 우수한 결정을 얻는 것이 시도되고 있다(일본 특허 공고 소55-3834호 공보).

[0004] 또한, $\text{In}_a\text{Ga}_b\text{Al}_c\text{N}$ (단, $a+b+c=1$, $0<a<1$, $0<b<1$, $0\leq c<1$)으로 나타내는 반도체를 양자 우물 구조로 함으로써, 고효율의 발광 소자가 실현되는 것이 보고되어 있지만(일본 특허 제3064891호 공보), 휘도의 점에서 반드시 충분히 만족할 수 있는 것은 아니다.

[0005] 한편, Si가 도핑된 GaN 위에, 660~780℃ 하에서, InGaN층을 성장시키고, 5~10초 성장 중단한 후, GaN을 성장시켜, 이 조건에서 InGaN층의 성장과 GaN의 성장을 반복함으로써 다중 양자 우물 구조를 형성하고, 이어서 1040℃에서 p-GaN층을 성장시킴으로써, 반도체를 제조하는 방법도 알려져 있는데, p-GaN층을 성장시킬 때에, InGaN층이 파괴되어, In 금속 혹은 InN 결정이 석출되어, 이로써 휘도가 현저히 저하되어 버리는 것도 알려져 있다(저

어널 오브 크리스탈 그로스 **248**, 498(2003)).

발명의 상세한 설명

- [0006] 본 발명의 목적은, 고휘도의 발광 소자로 될 수 있는 3-5족 화합물 반도체, 그 제조 방법 및 그 용도를 제공하는 데에 있다.
- [0007] 본 발명자들은, 이러한 상황 하에서 예의 검토한 결과, 다중 양자 우물 구조의 X선 회절에 의해 측정되는 양자 우물층에 있어서의 평균 InN 혼정비가, 전하 주입에 의해 발광하는 발광 파장으로부터 산출되는 InN 혼정비에 대하여 42.5% 이하라고 하는 특정한 평균 InN 혼정비를 갖는 화합물 반도체가, 고휘도의 발광 소자로 될 수 있음을 알아내는 동시에, 양자 우물층의 성장 종료 후로부터 다음 장벽층 성장 시작까지의 성장 중단을, 양자 우물층의 성장 온도로 10분 초과 시간 동안 실행하거나 또는 양자 우물층의 성장 온도보다 높은 온도라는 특정한 조건 하에서 실행함으로써, 고휘도의 발광 소자로 될 수 있는 화합물 반도체를 제조할 수 있음을 알아내어, 본 발명을 완성하였다.
- [0008] 즉, 본 발명은, [1] 화학식 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$, $0<x<1$, $0<y<1$, $0\leq z<1$)으로 나타내는 양자 우물층과, 상기 양자 우물층을 사이에 두는 2개의 장벽층으로 이루어지는 양자 우물 구조를 2개 이상으로 포함하는 다중 양자 우물 구조를 갖는 3-5족 화합물 반도체로서, 상기 다중 양자 우물 구조의 X선 회절에 의해 측정되는 양자 우물층에 있어서의 평균 InN 혼정비가, 상기 3-5족 화합물 반도체로의 전하 주입에 의해 발광하는 발광 파장으로부터 산출되는 InN 혼정비에 대하여 42.5% 이하인 것을 특징으로 하는 3-5족 화합물 반도체를 제공하는 것이다.
- [0009] 또한, 본 발명은, [2] 화학식 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$, $0<x<1$, $0<y<1$, $0\leq z<1$)으로 나타내는 양자 우물층과, 상기 양자 우물층을 사이에 두는 2개의 장벽층으로 이루어지는 단일 양자 우물 구조를 갖는 3-5족 화합물 반도체로서, 상기 장벽층과 상기 양자 우물층이, 이것을 반복하여 복수 회 갖는 다중 양자 우물 구조를 형성한 경우에 있어서, 상기 다중 양자 우물 구조의 X선 회절에 의해 측정되는 양자 우물층에 있어서의 평균 InN 혼정비가, 상기 다중 양자 우물 구조를 갖는 3-5족 화합물 반도체로의 전하 주입에 의해 발광하는 발광 파장으로부터 산출되는 InN 혼정비에 대하여 42.5% 이하가 되도록 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 3-5족 화합물 반도체를 제공하는 것이다.
- [0010] 또한, 본 발명은, [3] 화학식 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$, $0<x<1$, $0<y<1$, $0\leq z<1$)으로 나타내는 양자 우물층과, 상기 양자 우물층을 사이에 두는 2개의 장벽층으로 이루어지는 양자 우물 구조를 갖는 3-5족 화합물 반도체를 제조함에 있어서, 양자 우물층의 성장 종료 후로부터 장벽층 성장 시작까지의 성장 중단을, 양자 우물의 성장 온도로 10분 초과 시간 동안 실행하거나 또는 양자 우물의 성장 온도 이상의 온도에서 실행하는 것을 특징으로 하는 3-5족 화합물 반도체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

실시예

- [0056] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 자세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 실시예 1
- [0058] 사파이어 C면 상에, TMG와 암모니아를 원료로 하고, 캐리어 가스로서 수소를 이용하여 490℃에서, GaN 저온 성장 버퍼층을 약 50 nm 성장시켰다. 이어서, TMG의 공급을 일단 정지하고, 1090℃까지 온도를 올려, TMG와 암모니아와 실란을 원료로 하고, 캐리어 가스로서 수소를 이용하여, n형 GaN층을 약 3 μm 성장시키고, 실란의 공급을 정지하여 비도핑 GaN층을 약 0.3 μm 성장시켰다. 이어서 TMG의 공급을 정지하고, 720℃까지 온도를 내린 후, TEG와 TMI와 암모니아를 원료로 하고, 캐리어 가스로서 질소를 이용하여, 15 nm의 GaN층과 3 nm의 InGaN층을 5회 반복하여 성장시켰다. 자세한 성장 순서는, 암모니아와 TEG를 공급하여, 비도핑 GaN층을 15 nm 성장시킨 후, TEG의 공급을 정지하고, 암모니아와 캐리어 가스만 공급하여 성장 중단을 3분간 실시했다. 그 후 TMI와 다시 TEG를 공급하여, InGaN층을 3 nm 성장시켰다. 이 후, TMI와 TEG의 공급을 정지하고, 암모니아와 캐리어 가스만 공급하여, 성장 중단을 15분 실시했다.
- [0059] 이 GaN층 성장, GaN층의 성장 중단, InGaN층 성장, InGaN층의 성장을 5회 반복한 후, TEG와 암모니아를 공급하여, 비도핑 GaN층을 18 nm 성장시켰다. 이 비도핑의 GaN층을 성장시킨 후, 800℃까지 온도를 올려, TMA와 TEG 및 암모니아와 p형 도펀트 원료로서 비스에틸실클로펜타디에닐마그네슘을 공급하여, AlGaIn층을 25 nm 성장시켰다. AlGaIn층을 성장시킨 후, TMA, TEG 및 비스에틸실클로펜타디에닐마그네슘의 공급을 정지하여, 1050℃까지 온도를 올리고, TMG와 암모니아와 p형 도펀트 원료로서 비스에틸실클로펜타디에닐마그네슘을 공급하여, p형 GaN을

200 nm 성장시켰다. 이어서, 기판을 반응로에서 꺼내어, 암모니아와 산소를 포함한 질소 기류 하에서, 800℃에서 48초 동안 어닐링함으로써 3-5족 화합물 반도체를 제조했다.

[0060] X선 회절에 의한 다중 양자 우물 구조의 위상 반사를 평가한 바, InN 혼정비는, 다중 양자 우물 전체의 평균에서는 1.96%이며, 이 점에서 InGaN 활성층의 InN 혼정비는 11.76%인 것이 드러났다.

[0061] 얻어진 시료에, NiAu의 p전극, Al의 n 전극을 형성했다. 이렇게 해서 얻어진 LED 시료에 20 mA의 순방향 전류를 흘린 바, 어떤 시료도 명료한 청색 발광을 보였다. 휘도는 1795 mcd이며, 발광 파장은 470.8 nm이었다. 이 발광 파장으로부터, InGaN 활성층 중에 있어서의, InN 혼정비는 29.8%로 산출되었다.

[0062] 실시예 2

[0063] 실시예 1에 있어서, InGaN층을 3 nm 성장시킨 후의 성장 중단을, 15분에서 20분으로 변경한 것 이외에는 실시예 1에 준거하여, 3-5족 화합물 반도체를 제조했다.

[0064] X선 회절에 의한 다중 양자 우물 구조의 위상 반사를 평가한 바, InN 혼정비는 다중 양자 우물 전체의 평균에서는 1.915%이며, 이 점에서 InGaN 활성층의 InN 혼정비는 11.49%인 것이 드러났다.

[0065] 얻어진 시료에, NiAu의 p 전극, Al의 n 전극을 형성했다. 이렇게 해서 얻어진 LED 시료에 20 mA의 순방향 전류를 흘린 바, 어떤 시료도 명료한 청색 발광을 보였다. 휘도는 1175 mcd이며, 발광 파장은 476 nm이었다. 이 발광 파장으로부터, InGaN 활성층 중에 있어서의, InN 혼정비는 31.1%로 산출되었다.

[0066] 실시예 3

[0067] 실시예 1에 준거하여, GaN 저온 성장 버퍼층을 약 50 nm, n형 GaN층을 약 3 μ m, 비도핑 GaN층을 약 0.3 μ m 성장시켰다. 이어서, TMG의 공급을 정지한 후에, 770℃까지 온도를 내린 후, TEG와 TMI와 암모니아를 원료로 하고, 캐리어 가스로서 질소를 이용하여, 15 nm의 GaN층과, 720℃에서 3 nm의 InGaN층을 성장시키고, GaN층과 InGaN층을 5회 반복하여 성장시켰다. 자세한 성장 순서는, 770℃에서 암모니아와 TEG를 공급하여, 비도핑 GaN층을 15 nm 성장시킨 후, TEG의 공급을 정지하고 암모니아와 캐리어 가스만 공급하여, 5분간 성장 중단했다. 이 성장 중단 중에 720℃까지 온도를 내리고, 그 후 TMI와 다시 TEG를 공급하여, InGaN층을 3 nm 성장시켰다. 이후, TMI와 TEG의 공급을 정지하고, 암모니아와 캐리어 가스만 공급하여, 15분간 성장 중단했다. 이 성장 중단 중에 770℃로 다시 온도를 올려, 다시 GaN층을 성장시켰다.

[0068] 이 GaN층 성장, GaN층의 성장 중단(온도를 내림), InGaN층의 성장, InGaN층의 성장 중단(온도를 올림)을 5회 반복한 후, 실시예 1에 준거하여 비도핑 GaN층, AlGaIn층, p형 GaN층을 성장함으로써 3-5족 화합물 반도체를 제조했다.

[0069] X선 회절에 의한 다중 양자 우물 구조의 위상 반사를 평가한 바, InN 혼정비는, 다중 양자 우물 전체의 평균에서는 1.53%이며, 이 점에서 InGaN 활성층의 InN 혼정비는 9.18%인 것이 드러났다.

[0070] 얻어진 시료에, NiAu의 p 전극, Al의 n 전극을 형성했다. 이렇게 해서 얻어진 LED 시료에 20 mA의 순방향 전류를 흘린 바, 어떤 시료도 명료한 청색 발광을 보였다. 휘도는 3548 mcd이며, 발광 파장은 482.9 nm이었다. 이 발광 파장으로부터, InGaN 활성층 중에 있어서의, InN 혼정비는 32.5%로 산출되었다.

[0071] 비교예 1

[0072] 실시예 1에 있어서, InGaN층을 3 nm 성장시킨 후의 성장 중단을, 15분에서 5분으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1에 준거하여, 3-5족 화합물 반도체를 제조했다.

[0073] X선 회절에 의한 다중 양자 우물 구조의 위상 반사를 평가한 바, InN 혼정비는, 다중 양자 우물 전체의 평균에서는 3.29%이며, 이 점에서 InGaN 활성층의 InN 혼정비는 19.74%인 것이 드러났다.

[0074] 얻어진 시료에, NiAu의 p 전극, Al의 n 전극을 형성했다. 이렇게 해서 얻어진 LED 시료에 20 mA의 순방향 전류를 흘린 바, 어떤 시료도 명료한 청색 발광을 보였다. 휘도는 46 mcd이며, 발광 파장은 480 nm이었다. 이 발광 파장으로부터, InGaN 활성층 중에 있어서의, InN 혼정비는 31.9%로 산출되었다.

[0075] 비교예 2

[0076] 실시예 1에 있어서, InGaN층을 3 nm 성장시킨 후의 성장 중단을, 15분에서 10분으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1에 준거하여, 3-5족 화합물 반도체를 제조했다.

[0077] X선 회절에 의한 다중 양자 우물 구조의 위상 반사를 평가한 바, InN 혼정비는, 다중 양자 우물 전체의 평균으로 2.26%이며 InGaN 발광층의 InN 혼정비는, 13.56%인 것이 드러났다.

[0078] 얻어진 시료에, NiAu의 p 전극, Al의 n 전극을 형성했다. 이렇게 해서 얻어진 LED 시료에 20 mA의 순방향 전류를 흘린 바, 어떤 시료도 명료한 청색 발광을 보였다. 휘도는 163 mcd이며, 발광 파장은 464 nm이었다. 이 발광 파장으로부터, InGaN 발광층 중에 있어서의, InN 혼정비는 28.5%로 산출되었다.

[0079] 도 2에 실시예 1~3 및 비교예 1~2에 있어서의 발광 파장으로부터 산출되는 InN 혼정비(%)를 종축에, 다중 양자 우물 구조의 X선 회절에 의해 측정되는 InN 혼정비(%)를 횡축에 플롯했다. 실시예와 비교예의 플롯은 전하 주입에 의한 발광 파장으로부터 산출되는 InN 혼정비가, X선 회절로부터 얻어지는 InN 혼정비의 42.5%인 라인에 의해, 명료히 구별되는 것을 알 수 있다.

[0080] 도 3에 실시예 1~2 및 비교예 1~2에 있어서의 양자 우물층의 성장 종료 후로부터 다음 장벽층 성장 시작까지의 성장 중단 시간을 횡축에, 다중 양자 우물 구조의 양자 우물층의 X선 회절로부터 측정되는 InN 혼정비와 전하 주입에 의해 발광하는 발광 파장을 종축에 플롯했다. 놀랍게도, X선 회절로부터 얻어지는 In 혼정비가 감소하는 데에도 관계없이, 전하 주입에 의해 발광하는 발광 파장은 거의 변화가 없음이 드러났다. 이것은 X선 회절로 측정되는 활성층 중의 InN 혼정비를 컨트롤함으로써 발광 파장을 변화시키지 않고서 고휘도화하는 것이 가능하다는 것이 명료하게 드러나고 있다.

산업상 이용 가능성

[0081] 본 발명의 3-5족 화합물 반도체는, X선 회절에 의해 측정되는 다중 양자 우물 구조의 InN 혼정비가, 전하 주입에 의해 발광하는 발광 과장으로부터 산출되는 InN 혼정비에 대하여 42.5% 이하이기 때문에, 고휘도의 발광 소자로 될 수 있다.

[0082] 또한 본 발명에 따르면, 양자 우물층의 성장 종료 후로부터 다음 장벽층 성장 시작까지의 성장 중단을, 양자 우물층의 성장 온도로 10분 초과 시간 동안 실행하거나 또는 양자 우물층의 성장 온도보다 높은 온도로 실행한다고 하는 특정한 조건 하에서 실시함으로써, 고휘도의 발광 소자로 될 수 있는 3-5족 화합물 반도체를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 한 실시형태에 따른 소자의 구조를 도시하는 단면도이다.

[0012] 도 2는 X선 회절로부터 산출한 발광층의 InN 혼정비와 전하 주입에 의한 발광 파장으로부터 산출한 InN 혼정비의 관계를 도시한 도면이다. 파선은 발광 파장으로부터 구한 질화인듐 혼정비와 X선 회절로부터 구한 질화인듐 혼정비의 비가 0.425가 되는 라인이다.

[0013] 도 3은 성장 중단 시간과 X선 회절로부터 산출한 발광층의 InN 혼정비, 및 성장 중단 시간과 전하 주입에 의한 발광 파장으로부터 산출한 InN 혼정비의 관계를 도시한 도면이다.

[0014] 한편, 도면 중의 부호의 의미는 다음과 같다.

[0015] 1 : n형 GaN층 2 : 비도핑 GaN층

[0016] 3 : GaN층(장벽층) 4 : InGaN층(양자 우물층)

[0017] 5 : GaN층(장벽층, 제1캡층) 6 : Mg 도핑 AlGaN층(제2캡층)

[0018] 7 : p형 GaN층 8 : p 전극

[0019] 9 : n 전극

[0020] 본 발명에 있어서의 3-5족 화합물 반도체는, 화학식 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$, $0<x<1$, $0<y<1$, $0\leq z<1$)으로 나타내는 양자 우물층과, 상기 양자 우물층을 사이에 두는 2개의 장벽층으로 이루어지는 양자 우물 구조를 갖는 것이다.

[0021] 상기 양자 우물층은, 그 막 두께가 통상 5~90Å이다. 바람직하게는, 10~70Å, 보다 바람직하게는 15~60Å이다.

[0022] 또한 상기 양자 우물층은, 불순물이 도핑되어 있더라도 되어 있지 않더라도 좋고, 도핑되어 있는 경우는 그 농도가 너무 높으면 결정성을 저하시키는 경우가 있기 때문에, 통상 10^{21} cm^{-3} 이하이다.

- [0023] 또한 상기 장벽층으로서, $\text{In}_a\text{Ga}_b\text{Al}_c\text{N}$ ($a+b+c=1$, $0 \leq a < 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$)으로 나타내는 3-5족 화합물 반도체가 통상 이용된다. 이 층에는, 불순물이 도핑되어 있더라도 되어 있지 않더라도 좋다. 불순물로서는, 예컨대 Si, Zn, Mg, O 등의 원소를 들 수 있다. 이들 복수의 원소가 도핑되어 있더라도 좋다. 불순물이 도핑되어 있는 경우, 그 양은 통상 $10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 정도이다. 양자 우물층을 사이에 두는 2개의 장벽층은 동일하더라도 다르더라도 좋다.
- [0024] 장벽층의 막 두께는 통상 30~1000 Å이며, 바람직하게는 50~500 Å, 보다 바람직하게는 100~300 Å이다.
- [0025] 상기와 같은 양자 우물층과, 상기와 같은 장벽층으로, 양자 우물 구조가 구성되는데, 본 발명에 있어서는, 양자 우물 구조를 2개 이상으로 포함하는 다중 양자 우물 구조를 갖는 것이 바람직하다. 물론 단일의 양자 우물 구조를 갖고 있더라도 좋다.
- [0026] 또한 다중 양자 우물 구조를 갖는 경우는, 복수의 양자 우물층은 동일하더라도 다르더라도 좋고, 복수의 장벽층도 동일하더라도 다르더라도 좋지만, 동일한 양자 우물층과 동일한 장벽층이 교대로 반복된 구조를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0027] 본 발명의 3-5족 화합물 반도체는 상기와 같은 양자 우물 구조를 갖는 것인데, 다중 양자 우물 구조를 갖는 경우는, 상기 다중 양자 우물 구조의 X선 회절에 의해 측정되는 양자 우물층에 있어서의 평균 InN 혼정비가, 상기 3-5족 화합물 반도체로의 전하 주입에 의해 발광하는 발광 파장으로부터 산출되는 InN 혼정비에 대하여 42.5% 이하인 것을 특징으로 하고, 또한 단일 양자 우물 구조를 갖는 경우는, 상기 장벽층과 상기 양자 우물층이, 이것을 반복하여 복수 회 갖는 다중 양자 우물 구조를 형성한 경우에 있어서의, 상기 다중 양자 우물 구조의 X선 회절에 의해 측정되는 양자 우물층에 있어서의 평균 InN 혼정비가, 상기 다중 양자 우물 구조를 갖는 3-5족 화합물 반도체로의 전하 주입에 의해 발광하는 발광 파장으로부터 산출되는 InN 혼정비에 대하여 42.5% 이하가 되도록 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 다중 양자 우물 구조의 X선 회절에 의해 측정되는 양자 우물층에 있어서의 평균 InN 혼정비는, 상기 3-5족 화합물 반도체로의 전하 주입에 의해 발광하는 발광 파장으로부터 산출되는 InN 혼정비에 대하여 40% 이하인 것이 바람직하고, 35% 이하인 것이 보다 바람직하다. 가장 바람직하게는 30% 이하이다.
- [0029] 여기서, InN 혼정비의 측정은 X선 회절에 의해 실행한다. 예컨대, 다중 양자 우물 구조의 초격자의 위성 반사로부터 측정되는 InN 혼정비를, 양자 우물층과 장벽층의 평균적인 InN 혼정비로 하여, 양자 우물층과 장벽층의 막 두께의 비율로부터, 양자층의 InN 혼정비를 산출하는 방법을 들 수 있다.
- [0030] 또한 전하 주입에 의한 발광 파장으로부터, 양자 우물층에 있어서의 InN 혼정비의 산출은 이하의 방법으로 행한다.
- [0031] 일반적으로 발광 디바이스에 이용되는 반도체의 발광 파장 $\lambda(\text{nm})$ 은 상기 반도체의 밴드갭 에너지를 $E_g(\text{eV})$ 로 하면,
- [0032]
$$\lambda = 1240/E_g \quad (1)$$
- [0033] 로 나타낼 수 있다.
- [0034] 한편, 화합물 반도체인 경우의 밴드갭 에너지는 그 혼정비로부터 산출하는 것이 가능하다. 예컨대, InN과 GaN의 혼정인 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 의 경우에 있어서는, InN의 밴드갭 에너지는 0.8 eV이며, GaN의 밴드갭 에너지는 3.42 eV이기 때문에, 상기 화합물 반도체의 밴드갭 에너지(E_g)는,
- [0035]
$$E_g = 0.8x + 3.42(1-x) \quad (2)$$
- [0036] 로 나타낼 수 있다. 따라서, 상기 화합물 반도체의 InN 혼정비(x)는 (1)과 (2)로부터,
- [0037]
$$x = (3.42 - (1240/\lambda)) / (3.42 - 0.8)$$
- [0038] 로 산출할 수 있다. 발광 파장이 470 nm인 경우는 $x=0.298$ 이 된다.
- [0039] 상기한 InN 혼정비를 갖는 양자 우물 구조는 열처리함으로써 제조할 수 있다. 양자 우물층은 통상 650~850℃에서, 장벽층은 통상 650~1000℃에서 성장하는데, 예컨대 이 양자 우물층의 성장 종료 후로부터 다음 장벽층 성장 시작까지의 성장 중단을, 양자 우물층의 성장 온도로 10분 초과하는 시간 동안 실행하거나 또는 양자 우물층의 성장 온도보다 높은 온도에서 실행함으로써 제조할 수 있다.

- [0040] 상기 중단을 양자 우물층의 성장 온도에서 행하는 경우, 그 중단 시간은, 바람직하게는 12분 이상, 더욱 바람직하게는 15분 이상이며, 상한은 특별히 없지만 통상 60분 정도까지이다.
- [0041] 또한 상기 중단을 양자 우물층 성장 온도보다 높은 온도에서 실행하는 경우는, 양자 우물층의 성장 온도보다 10℃ 정도 이상 높은 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 30℃ 이상, 가장 바람직하게는 50℃ 이상 높은 것이 바람직하다. 상한은 특별히 없지만, 양자 우물층 성장 온도보다, 통상 100℃ 정도 높은 온도 이하에서 실시된다. 그 중단 시간은 온도에 따라 다르기도 하지만, 통상 1분 이상, 바람직하게는 3분 이상, 보다 바람직하게는 5분 이상, 가장 바람직하게는 7분 이상이며, 상한은 특별히 없지만 통상 60분 정도이다. 이러한 중단 시간은 양자 우물층 성장시킨 후의 장벽층 성장까지의 온도 상승 시간인 것이 바람직하다.
- [0042] 또한 성장 중단할 때에 있어서, 3족 원료의 공급은 정지된다. 5족 원료, 캐리어 가스는 공급하더라도 하지 않더라도 좋지만, 5족 원료는 공급하는 것이 바람직하며, 이 공급에 의해 양자 우물층에 있어서의 질소의 감소를 방지할 수 있다.
- [0043] 상기와 같은 열처리에 의해, 다중 양자 우물 구조의 X선 회절에 의해 측정되는 양자 우물층에 있어서의 평균 InN 혼정비를 저감시킬 수 있어, 상기와 같은 특정한 InN 혼정비를 갖는 양자 우물 구조를 제조할 수 있다.
- [0044] 상기 중단의 조건 이외에는 공지의 조건에 준거하여, 본 발명의 3-5족 화합물 반도체를 제조할 수 있다.
- [0045] 이어서, 본 발명의 3-5족 화합물 반도체를 이용한 소자의 구조의 일례를 도 1에 도시한다. 도 1에 도시하는 예는 n형 GaN층(1) 위에, 비도핑의 GaN층(2)이 적층되고, 또한 장벽층으로서의 GaN층(3)과 양자 우물층으로서의 InGaN층(4)이 교대로 5층 적층된 층과 이 위에 장벽층으로서의 GaN층(5)(제1캡층)으로 이루어지는 양자 우물 구조와, Mg 도핑 AlGaN층(7)(제2캡층), p형 GaN층(7)을 이 순서로 적층한 것이다. n형 GaN층(1)에 n 전극(9), p형 GaN층(7)에 p 전극(8)을 설치하여, 순방향으로 전압을 가함으로써, 전류가 주입되어 양자 우물층으로부터 발광을 얻을 수 있다.
- [0046] 상기와 같은 3-5족 화합물 반도체의 제조 방법으로서, 분자선 에피택시(이하, MBE라고 기재하는 경우가 있음)법, 유기 금속 기상 성장(이하, MOVPE라고 기재하는 경우가 있음)법, 하이드라이드 기상 성장(이하, HVPE라고 기재하는 경우가 있음)법 등을 들 수 있다. 이들 방법 중에서는, MOVPE법이, 대면적에 걸쳐, 균일한 결정 성장이 가능하기 때문에 중요하다.
- [0047] 또한 MOVPE법에 있어서는 다음과 같은 원료를 이용할 수 있다.
- [0048] 3족 원료로서는, 예컨대 트리메틸갈륨[(CH₃)₃Ga, 이하 TMG라고 기재하는 경우가 있음], 트리에틸갈륨[(C₂H₅)₃Ga, 이하 TEG라고 기재하는 경우가 있음] 등의 화학식 R₁R₂R₃Ga(여기서, R₁, R₂, R₃은 저급 알킬기를 나타냄)로 나타내는 트리알킬갈륨; 트리메틸알루미늄[(CH₃)₃Al, 이하 TMA라고 기재하는 경우가 있음], 트리에틸알루미늄[(C₂H₅)₃Al, 이하 TEA라고 기재하는 경우가 있음], 트리이소부틸알루미늄[(i-C₄H₉)₃Al] 등의 화학식 R₁R₂R₃Al(여기서, R₁, R₂, R₃은 저급 알킬기를 나타냄)로 나타내는 트리알킬알루미늄; 트리메틸아민아란[(CH₃)₃N:AlH₃]; 트리메틸인듐[(CH₃)₃In, 이하 「TMI」라고 기재하는 경우가 있음], 트리에틸인듐[(C₂H₅)₃In] 등의 화학식 R₁R₂R₃In(여기서, R₁, R₂, R₃은 저급 알킬기를 나타냄)으로 나타내는 트리알킬인듐, 디에틸인듐클로라이드[(C₂H₅)₂InCl] 등의 트리알킬인듐으로부터 1 내지 3개의 알킬기를 할로겐 원자로 교환한 것, 인듐클로라이드[InCl] 등 화학식 InX(X는 할로겐 원자)로 나타내는 할로겐화 인듐 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 혼합하여 이용된다.
- [0049] 이어서, 5족 원료로서는, 예컨대 암모니아, 히드라진, 메틸히드라진, 1,1-디메틸히드라진, 1,2-디메틸히드라진, t-부틸아민, 에틸렌디아민 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 혼합하여 이용된다. 이들 원료 중, 암모니아와 히드라진은 분자 중에 탄소 원자를 포함하지 않기 때문에, 반도체 속으로의 탄소 오염이 적어 적합하다.
- [0050] 상기 3-5족 화합물 반도체를 성장시키는 기관으로서, 사파이어, ZnO, ZrB₂ 등의 금속붕화물, SiC, GaN, AlN을 단독, 혹은 복수의 기관을 적층하여 이용하는 것이 가능하다.
- [0051] 또한 화합물 반도체의 p형층으로서, 화학식 In_gGa_hAl_iN (g+h+i=1, 0≤g≤1, 0≤h≤1, 0≤i≤1)으로 나타낼 수 있는 3-5족 화합물 반도체에 p형 도펀트를 도핑하여 형성한다. p형 도펀트로서 Mg, Zn, Ca 등의 금속이 이용된다. p형 도펀트는 유기 금속의 형태로 공급되는 것이 바람직하다.
- [0052] 특히, p형층에 In을 포함하는 화학식 p형 In_jGa_kN (j+k=1, 0<j≤1, 0≤k<1)으로 나타내는 3-5족 반도체는 비교

적 저온 예컨대, 650~950℃에서 결정 성장 가능하여, 양자 우물 구조의 열 열화를 억제하는 것이 용이하다.

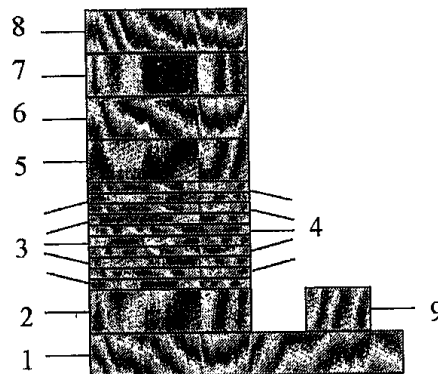
[0053] p형층을 성장시킨 후, 전극 형성하기 전 혹은 전극 형성한 후에, 전극과의 양호한 접촉 저항을 얻기 위해서 어닐링을 실시하더라도 좋다. 어닐링을 실시하는 분위기는 불활성 가스 속에서라도 좋다. 또한, 실질적으로 수소를 포함하는 가스라도 좋고, 혹은, 이들 가스에 산소를 포함하는 가스를 더하더라도 좋다. 어닐링의 온도는 통상 200~1000℃, 바람직하게는 400~800℃이다.

[0054] 양자 우물층과 p형층 사이에 캡층으로서 화학식 $In_lGa_mAl_nN$ ($l+m+n=1$, $0 \leq l \leq 1$, $0 \leq m \leq 1$, $0 \leq n \leq 1$)을 포함한 층을 1층 또는 2층 이상 형성하더라도 좋다. 특히 AlN 혼정을 포함하면 내열성이 향상되어, 발광층의 상 분리 등의 열 열화를 억제하는 경우가 있다. 상기 캡층에는 Mg, Zn, Ca 등의 p형 도펀트 및/또는, Si, O, S, Se 등의 n형 도펀트를 도핑하더라도 좋다.

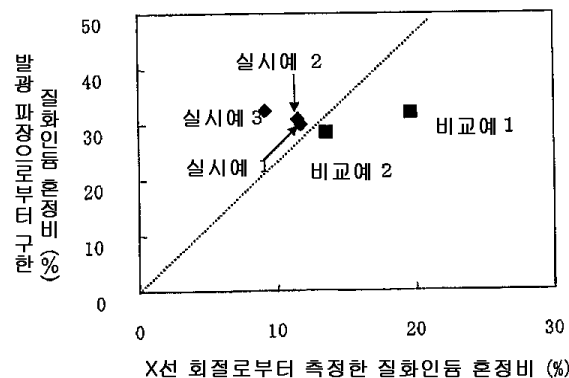
[0055] 본 발명의 3-5족 화합물 반도체를 제조함에 있어서, 바람직하게 이용되는 MOVPE법에 의한 결정 성장 장치로서는, 공지된 구조의 것을 이용할 수 있다. 구체적으로는, 기판의 상부로부터 원료 가스를 분무하는 것, 기판의 측방에서 원료를 분무하는 것 등을 예로 들 수 있다. 이들은, 기판을 대략 상향으로 배치한 것이지만, 반대로 기판을 하향으로 배치한 것도 이용할 수 있다. 이 경우, 원료를 기판의 하부에서 공급하는 것, 또는 기판의 측방에서 분무하는 것을 들 수 있다. 이들 반응로에서, 기판의 각도는 정확히 수평을 향하고 있을 필요는 없으며, 거의 수직, 또는 완전히 수직인 경우도 포함된다. 또한, 이들 기판과 가스 공급의 배치를 응용한, 복수장의 기판을 동시에 처리할 수 있는 성장 장치에 대해서도 마찬가지이다.

도면

도면1



도면2



도면3

