



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

理學碩士 學位論文

혼합소스 HVPE 방법을 이용한 비형광체 백색

발광다이오드 제작에 관한 연구

Study on the characteristics of non-phosphor white

LED grown by mixed-source HVPE



指導教授 安 亨 洙

2009年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科 半導體物理專攻

田 憲 洙

本 論 文 을 田 憲 洙 의  
理 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함 .

委 員 長      李 三 寧      印

委      員      梁      璿      印

委      員       安 亨 洙      印

2009年 2月

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

應 用 科 學 科 半 導 體 物 理 專 攻

# 목 차

Abstract

1. 서론 .....	1
2. 비형광체 백색 발광 다이오드 설계 .....	10
2.1 Hydride Vapor Phase Epitaxy .....	10
2.2 혼합소스 (mixed-source) HVPE .....	14
2.3 비형광체 백색 발광 다이오드 성장 .....	19
3. 비형광체 백색 발광 다이오드 특성분석 .....	25
3.1 구조분석 .....	25
3.2 결정성 분석 .....	27
3.3 비형광체 백색 발광 다이오드 제작 및 색특성 평가 .....	34
3.3.1 전류-전압 특성 .....	38
3.3.2 전류-광 특성 .....	40
3.3.3 램프의 색특성 .....	45
4. 결론 .....	59
참고문헌 .....	61

# Study on the characteristics of non-phosphor white LED grown by mixed-source HVPE

Hunsoo Jeon

Major in Semiconductor Physics

*Graduate School, Korea Maritime University*

Supervised by Professor Hyung Soo Ahn



The white light emitting diodes (LEDs) of non-phosphor were fabricated by mixed-source HVPE. The LED structure was made of p-n junction with double heterostructure. For the growth of the LED structure, multi-sliding boat system was introduced to the mixed-source HVPE.

The double heterostructure of the non-phosphor white LED was composed of Te-doped AlGa<sub>N</sub> as n-cladding layer, AlGa<sub>N</sub> as active layer, Mg-doped AlGa<sub>N</sub> as p-cladding layer, and Mg-doped Ga<sub>N</sub> as p-capping layer. Prior to growth of the double heterostructure,

single layers which consist of the LED structure were grown by the mixed-source HVPE, respectively. The crystal quality and optical properties of the layers were characterized by XRD, CRI and EL measurements.

The Al composition of the AlGa<sub>N</sub> layers was controlled by variation of temperature of source zone. In case of the LED structure, the composition of Al was in control of 16%. The carrier concentrations of Te-doped AlGa<sub>N</sub> layer were controlled by change of Te atomic fractions in the mixed-source. For the LED structure, the carrier concentration of the Te-doped AlGa<sub>N</sub> cladding layer was controlled in the order of  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . The hole concentrations of Mg-doped AlGa<sub>N</sub> layer and Mg-GaN layer were controlled by Mg atomic fraction in the mixed-source. The hole concentration of the Mg-doped GaN was controlled in the order of  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

The double heterostructure was grown consecutively by the mixed-source HVPE using the multi-sliding boat system. The characteristics of the LED were evaluated by I-V, CRI and electroluminescence. Even though the LED grown by the mixed-source HVPE need to be more improved in optical and electrical properties, it is worth to note that newly developed method of III-

Nitride semiconductor LED could be a candidate technology for the fabrication of low cost LEDs.



# 1. 서 론

III-V 계의 질화물 반도체 재료는 0.9 eV (InN) 에서 6.2 eV (AlN) 의 넓은 밴드갭과 뛰어난 화학적 안정성으로 인해 응용 분야가 많은 중요한 소재이다. 특히 직접 천이형(direct transition) 반도체로써 빠른 응답 속도, 큰 전자이동도, 열적·화학적 안정성을 견지하여 높은 온도에서 동작이 가능하기 때문에 안정성 및 신뢰성을 실현 할 수 있다. 이러한 특성을 바탕으로 화합물 반도체로써 자외선 영역에서 가시광선 영역의 파장까지 작동하는 레이저 다이오드 (laser diode, LD) 및 광 방출 소자 (light emitting diode, LED) 등으로 응용 되고 있다. 특히 최근 각광 받고 있는 LED에 사용되는 III-V족 질화물 반도체의 파장영역과 색의 변화를 표 1-1에 나타냈다.

에디슨이 백열전구 발명을 한지 1세기가 지난 지금, 우리는 21세기를 맞이하여 반도체 기술의 획기적인 발전에 의해 광통신에 이어 반도체 조명이라는 또 다른 빛의 혁명을 맞이하고 있다. 고휘도 LED를 이용한 반도체 조명이 바로 그 주역이다. 종래의 모든 빛의 근원되는 태양은 짧은 파장의 자외선으로부터, 사람의 시각이 감지해 낼 수 있는 가시광선, 그리고 파장이 긴 적외선 등의 넓은 영역의 파장을 연속적으로 포함하고 있다. 이와 같은 햇빛은 지구상에 존재하는 모든 동식물의 생명활동을 지탱해주는 근원이 될 뿐만 아니라, 우리의 일상생활을 지배하는 중요한 요



표1-1 질화물 반도체의 조성비에 따른 파장 대역

III nitrides	Wavelength (nm)	Color
AlN	200 - 300	Mid-ultraviolet
GaN	300 - 400	Near-ultraviolet
	400 - 450	Violet
	450 - 490	Blue
	490 - 560	Green
InGaN	560 - 590	Yellow
	590 - 630	Orange
	> 630	Red
InN	> 630	Red

소가 되기도 한다.

선사시대의 모닥불부터 등잔불, 가스등 등을 거쳐 지금의 백열전구, 형광등에 이르기까지 끊임없는 시도가 이루어져왔다. 그러나 사실상 조명을 위한 인공 광원의 효시는 1879년 에디슨이 발명한 탄소 필라멘트 백열전구라고 할 수가 있다. 1986년 일본의 Akasaki 교수가 AlN 버퍼층을 이용하여 고품위 GaN 결정을 성장하여 1987년에는 이를 이용하여 최초로 MIS 구조의 발광을 보고하면서 그 발전의 계기를 마련하였다. 그 후 동연구인에 의해 그때까지 p-n 접합방식의 발광소자에 가장 큰 걸림돌이 되고 있던 GaN의 p-도핑법을 Mg 도핑 및 LEEBI (low-energy electronbeam irradiation) 후처리를 이용하여  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 의 정공 농도를 얻었고 이 연구결과를 바탕으로 1991년에 p-n 접합식의 GaN LED를 발표하였다. 1994년에는 니치아 화학공업주식회사의 Shuji Nakamura가 저온 성장된 GaN 버퍼를 사용하여 양질의 질화갈륨 박막을 성장하고, 고효율의 GaN p-n 접합 LED 및 LD를 발표하였다. 그 후 LED는 양질의 InGaN/GaN 양자 우물 구조를 활성층으로 고휘도 청색 LED가 개발되면서 LED 연구가 급속도로 활성화 되었다. 1995년에는 고휘도 녹색 LED가 개발 됨에 따라 빛의 삼원색인 적색, 청색, 녹색 LED가 이용 가능하게 되었으며, 1996년에는 청색 LED에 형광물질을 결합 시켜서 구현한 백색 LED가 개발되기에 이르렀다.

이와 같은 기술의 혁신은 과거 진공관 시대에서 트랜지스터 시대로

변모하였고, 현재 CRT 모니터 시대에서 LCD 모니터 시대로 급격히 바뀌고 있는 것과 같이, 앞으로 백열전구 시대에서 LED 반도체 조명 시대의 변화를 기대 할 수가 있을 것이다. 또한 최근에 들어서 서울반도체, 삼성전기, LG 이노텍등의 LED를 제조하는 회사에서는 일반조명에 LED를 적용하기 위하여 고휘력의 power LED를 개발하여 조명용 LED 램프 및 BLU (Back Light Unit) 개발과 시장보급이 급속히 진행되고 있는 추세이다. 최근 우리나라에서는 『LED 조명 15/30 보급 프로젝트』를 본격적으로 추진할 계획이라고 발표하였으며, 2015년 까지 LED 조명 비중 30 %의 달성을 위하여 일반조명 및 전광판을 비롯하여 디스플레이 백라이트 등의 다양한 용도로 활용 가능한 LED의 중요성을 강조하고 있는 상황이다.



그림 1.1은 화합물 반도체 LED의 조명 효율 발전 추이를 보여주고 있다. 1990년도 중반에 접어들면서 적색 LED 뿐만 아니라 질화물 반도체 InGaN를 이용한 고휘도 청색 및 녹색 LED 구현이 가능하게 되었고 현재, InGaN의 In 구성에 따라 적색에서 near UV에 해당하는 빛을 얻을 수 있게 되었다. 그리고 조명 효율이 백열 전구 수준을 능가하게 되어 고휘도 충전연색 display를 비롯한 광범위한 분야로의 LED의 응용이 본격화되고 있다. 또한 1996년 InGaN 청색 LED에 형광 물질을 결합시켜서 구현한 고휘도 백색 LED의 등장은 마침내 반도체 조명 시대를 열기에 이르렀다.

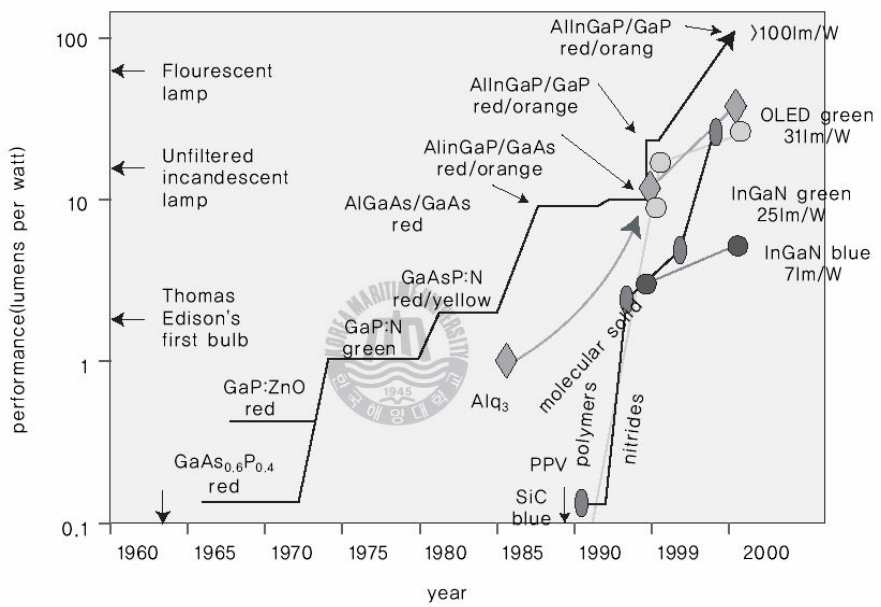


그림 1.1 화합물 반도체 LED의 조명 효율 발전 추이

LED는 기존의 광원에 비하여 극소형이며 소비 전력이 적고 (1/5 ~ 1/10), 수명이 기존의 전구에 비하여 10배 이상이며, 빠른 반응속도 (기존의 1000배)를 가지고 있다. 또한 기존의 광원들보다 진동이나 충격에 효과적으로 견디내는 뛰어난 내구성과 일반 조명의 광원들과 비교하여 빛을 낼 때 열의 발생이 심각하지 않아 열을 식히기 위한 쿨러와 같은 여타 장치의 필요를 줄이는 장점이 있다. 이와 더불어 자외선과 같은 유해파 방출이 없고, 수은 및 기타 방전용 가스를 사용하지 않는 환경 친화적인 광원이다.

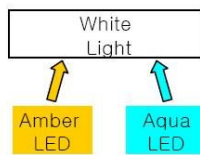
형광등을 대체할 일반 조명으로의 응용을 위해서는 우선 백색 LED를 이용한 백색광을 얻어야 한다. 현재 세계적으로 활발하게 진행되고 있는 GaN 백색 LED의 제작 방법으로는 모두 네 가지로 나눌 수가 있다. 단일칩 형태의 방법으로서 청색이나 혹은 UV LED 칩 위에 형광물질을 결합하여 백색을 얻는 각각의 방법과 멀티 칩 형태로 두 개나 혹은 세 개의 LED칩을 서로 조합하여 백색을 얻는 두 가지 방법으로 각각 나뉘게 된다. 그림 1.2에서는 백색 LED를 구현하기 위한 각각의 제작 방법을 나타낸 것이다. 백색 LED를 구현하는 방법으로는 처음으로 시도된 것은 멀티 칩을 사용하는 기술로서 빛의 삼원색인 RGB의 3개 칩을 조합하여 제작하는 것이다. 그러나 각각 칩마다 동작 전압의 불균일성, 주변 온도에 따라 각각의 칩이 출력의 변하여 색 좌표가 달라지는 현상등의 문제점들을 보이고 있다. 따라서 백색 LED 구현보다는 회로 구성을 통해 각각의

LED 밝기를 조절하여 다양한 색상의 연출을 필요로 하는 특수 조명 혹은 전광판과 같은 디스플레이의 목적에 적합한 것으로 판단된다. 최근에는 보색 관계를 갖는 2개의 LED를 결합하여 만드는 BCW(binary complementary white) LED가 출현하였다. 보색관계의 주황색과 청색을 섞으면 백색광이 되는데, 앞에서 기술한 바와 같이 주황색의 InGaAlP LED는 경우에 성능 지수가 100 lm/W를 초과함에 따라 현재 조합된 백색 LED의 조명 효율도 청색 LED의 효율만 높아진다면, 몇 년 후면 형광등보다 높은 LED 조명기기가 출현될 것이라고 전망된다. 그러나 칩에 따른 색 좌표와 상관 색온도 (Corelated Color Temperature: CCT)의 변화가 심하고 연색 평가지수(Color Rendering Index: CRI)의 한계가 있어서 양산에는 어려울 것으로 판단된다. 기술적인 면이나 가격적인 면을 고려하면 하나의 칩을 사용하는 기술이 앞에서 기술한 다른 기술보다 우위성이 있으므로 이에 대한 연구가 집중적으로 많이 이루어지고 있다. 1996년 일본 니치아 화학에서는 청색 LED를 여기광원으로 사용하고, YAG (Yttrium Aluminum Garnet)의 노란색(560 nm)을 내는 형광 물질을 접목시킨 형태의 백색 LED를 처음 개발하였다. 그러나 청색과 노란색과의 파장 간격이 넓어서 색분리로 인한 섬광효과 (Halo effect)로 인해 색 좌표가 동일한 백색 LED의 양산이 어렵고, 또한 조명 광원에서 중요한 변수인 CCT와 CRI의 조절도 비교적 어려운 편으로 알려져 있다. 이에 따라 적색을 내는 형광물질을 첨가하여 발광 스펙트럼을 넓혀서 이러

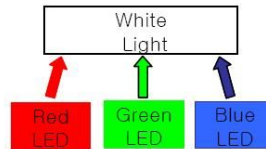


1. UV LED & RGB Phosphor

2. Blue LED & Yellow Phosphor



3. Binary Complementary



4. Multichip Solution

그림 1.2 백색 LED를 구현하기 위한 제작 방법

한 단점으로 보완하였다. 따라서 초기 제품에서는 CCT가 6000 K 정도, CRI가 80 미만이었으나 현재는 CCT도 3000 K 미만으로 조절이 가능하여 졌으며 CRI도 90이상을 만들 수가 있다. 그러나 적색 형광물질 때문에 CRI를 더 높이는 데는 한계가 있는 것으로 알려져 있다. 또한 형광체를 사용함으로써 친환경적이지 못한 단점이 있다 [1-9]. 백색 LED를 제작함에 있어서 가장 경제적이며 친환경적인 방법으로는 하나의 칩에서 형광체를 사용하지 않고 백색광을 발진하는 칩을 만드는 것이다.

본 연구에서는 질화물 반도체의 성장을 혼합소스 (mixed-source) HVPE법을 이용하여 p-n 접합방식의 더블헤테로구조 (DH : Double Hetero structure)의 비형광체 백색 LED 제작을 시도하였다. 혼합소스 HVPE법은 기존의 HVPE법과는 달리 금속 소스를 혼합하여 사용하기 때문에 장비의 구조가 간단하면서 여러 물질의 도핑이 가능해져 경제적인 장점이 있다. 혼합소스 HVPE에 의한 비형광체 백색 LED 제작을 위하여 우선 DH 구조를 구성하는 각 층의 성장을 먼저 실시하였으며, 성장 후 후공정을 통하여 각각의 칩을 패키징 공정까지 거친 후 만들어진 LED 소자의 전류-전압 (I-V: current-voltage) 측정과 전류-광출력 (EL: electroluminescence) 측정을 통하여 전기적, 광학적 특성을 평가하였다.



## 2. 비형광체 백색 발광 다이오드 설계

### 2.1 Hydride Vapor Phase Epitaxy

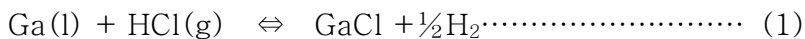
최근 GaN 물질을 기반으로 한 단파장 영역의 광소자 및 전자소자는 무시무시할 정도의 발전을 가져왔다. 하지만 bulk GaN 기판의 상용화의 어려움으로 인하여 사파이어, SiC 및 Si 기판에 GaN를 성장하고 있다. 이러한 문제는 소자의 성능 발전에 제약을 걸고 있는 실정이다. 그 결과, 후막 GaN heteroepitaxial 성장은 hydride vapor phase epitaxy (HVPE)를 이용하여 여러 연구기관에서 소자 개발에 있어 기판으로 사용되었다.



HVPE는 bulk GaN 기판 성장에 있어서 가장 많이 사용되는 장비이다. 또한 HVPE는 반도체 산업에서 30년 이상 사용되어온 가장 오래 사용되어온 방법이다. HVPE 방법은 수백 마이크로미터 ( $\mu\text{m}$ )의 두께를 가진 양질의 GaN 성장에 많이 이용되고 있다. 후막 GaN 성장에 사용되는 방법이고, 소자 구조의 형성에 있어서 quasi 기판을 성장하는 방법으로 격자 상수에 의한 in-plane anisotropy를 최소화 시키는 방법이다. 현재에는 metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE) 방법과 유사하게 TMGa, HCl 와  $\text{NH}_3$  를 precursors로 사용하여 박막 또는 후막 GaN 성장에 많이 사용된다 [10-11].

HVPE 방법은 성장영역에서 진공상태가 필요하지 않으므로 metal organic chemical vapor deposition (MOCVD)에 비하여 경제적이며, 구조가 간단하며 성장속도가 빠르다. 또한 저비용과 위험하지 않은 화학적 precursor를 사용하며, MOCVD에 비하여 1~2  $\mu\text{m}$ 의 넓은 밴드갭의 반도체 물질의 성장에 있어서 HVPE의 성장속도가 100배 정도 빠르다. 따라서 HVPE 방법은 defect가 거의 없는 후막성장 방법으로 적당하다. 또한 HVPE 방법은 유기금속을 원료로 사용하는 MOVPE와는 달리 금속 Ga을 소스로 사용하며 HCl을 직접 반응시켜 염화물을 형성하여  $\text{NH}_3$ 와 반응하는 특징을 지니고 있다. 따라서 MOVPE 방법에서 사용되는 인위적으로 제작된 유기금속 즉 TMGa과 TMAI과 같은 소스 내의 탄소 성분 등에 의한 불순물 영향이 HVPE 방법을 통해 성장된 질화물 반도체에서는 나타나지 않는다는 장점을 지니고 있다.

HVPE 방법에서 Ga 메탈은 III족 precursor로 사용된다. 성장온도가 800  $^{\circ}\text{C}$  에서 900  $^{\circ}\text{C}$  사이에서는 액상 Ga이 아래의 (1)식과 같이 hydrogen chloride (HCl)과 반응하여 gallium chloride ( $\text{GaCl}$ )을 형성한다. 기판에 성장될 때에는 아래의 (2)식과 같이  $\text{GaCl}$ 과 V족 precursor 인 ammonia ( $\text{NH}_3$ )와 반응하여 GaN가 형성되게 된다.



GaN는 여러가지 기판에 성장되는데 주로 사파이어 또는 SiC 기판에 성장된다. 위의 두가지 기판은 GaN와 큰 격자 부정합을 가지고 있어 AlN과 같은 격자 부정합을 줄여주는 버퍼층을 사용하게 된다. 이러한 버퍼층은 GaN 성장 시 반드시 필요한 층이며, threading dislocation을 없애기 위하여 항상 저온에서 성장된다 [12].

그림 2.2.1은 HVPE에서 GaN 성장 시 주 원료의 반응에 대한 설명이다. 경계층 (Boundary layer)을 통한 GaCl의 열분해와 확산은 성장 속도를 조절하는 주된 반응이다. 따라서 HVPE법으로 성장되는 GaN는 1000 °C 이상의 온도 영역에서 질량 수송에 큰 영향을 받아, Ga과 N의 공급량은 GaN 성장에 있어 중요한 영향을 준다. 사파이어 기판 위에 성장되는 과정을 살펴보면, N는 Ga과 화학적으로 반응을 한 후 3개의 dangling 결합을 갖는 불안한 상태로 기판 표면에 흡착되었다가 다시 탈착되는 반응이 일어난다. 그러므로 N 성분을 유지시켜 원활한 GaN의 성장을 진행시키기 위해서는 높은 농도의 N 성분을 공급하여 탈착을 억제시켜 주어야 한다.

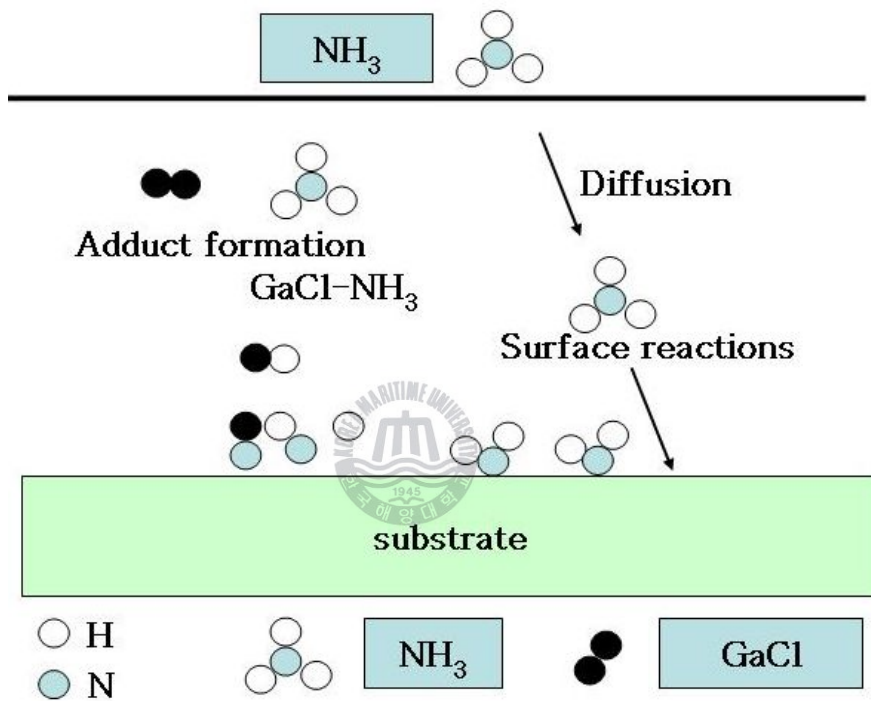


그림 2-5 반응관 내부의 gas 반응 모식도

## 2.2 혼합소스 (Mixed-source) HVPE

HVPE 방법을 이용한 GaN 성장의 연구[13-15]에서 있어서, 수평형의 hot-wall 반응관은 quartz로 만들어졌고, 기관의 위치는 증기압을 고려하여 수평으로 위치된다. 혼합소스 (mixed-source) HVPE 방법은 성장하고자 하는 메탈 물질과  $\text{NH}_3$ 가 성장 소스가 되어 InN, AlN, GaN 및 그들의 ternary/quaternary 화합물 성장에 사용된다. 혼합소스 HVPE 방법은 기존의 HVPE 방법의 대안의 성장방법이다.

기존의 HVPE 장치를 이용하여 AlGaN 결정을 성장[16-37]하기 위해서는 보통 Al 금속과 Ga 금속을 따로 장착하는 방법을 사용하기 때문에 장치가 복잡해지고 비용이 많이 드는 문제점이 있다. 즉, 기존의 HVPE 방법에서 GaN 성장시, Ga 금속에 HCl를 흘려 반응한 GaCl과  $\text{NH}_3$ 가 반응하여 결정을 성장하는데, AlGaN를 성장하기 위해서는 Al 금속에 HCl를 흘려 반응한 AlCl을 Ga 금속에 HCl을 흘려 반응한 GaCl 및  $\text{NH}_3$ 와 반응시켜 성장하게 된다. 따라서 두 개의 소스영역이 필요하며 도핑 시 추가되는 소스영역이 따로 더 필요하기 때문에 장치 또한 매우 복잡해진다. 그러나 mixed-source HVPE 방법에서는 그림 2.2.1과 같이 Ga 금속에 Al 금속을 직접 넣어 일정한 온도에서 포화 상태를 만들고 이를 chloride화시켜 AlGaN 결정을 성장하는 방법을 이용한다. 반응관 내에 III족 원료 금속인 Ga과 Al이 혼합된 (Ga+Al) 소스와 기관을 배치하

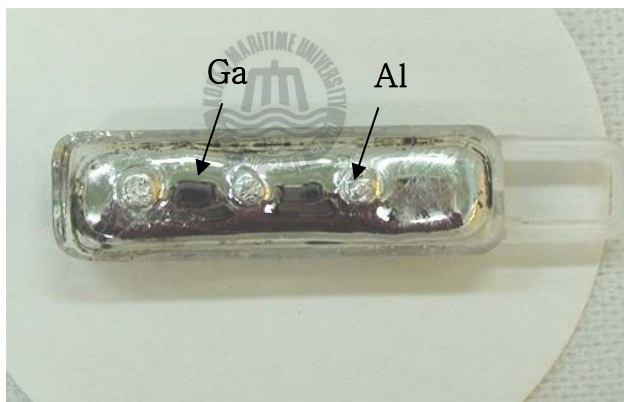
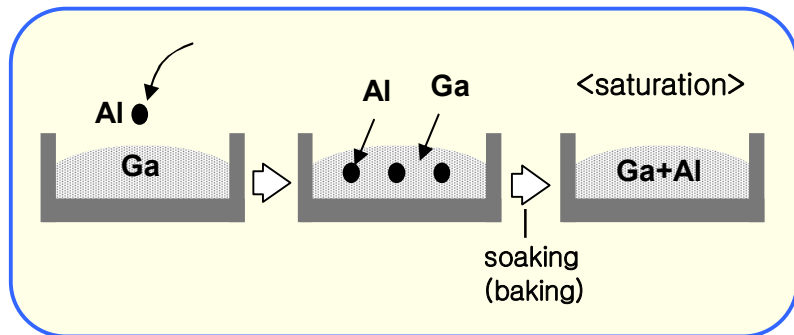


그림 2.2.1 (Ga+Al) 혼합소스 합성 개략도

고, V족 원료 가스인  $\text{NH}_3$ 와 (Ga+Al) 혼합물의 반응을 위한 HCl 및  $\text{N}_2$ 를 반응관으로 공급하여 기판 상에 AlGaIn결정을 성장시킨다. 이때, 원료로 (Ga+Al) 혼합물을 사용함으로써 소스의 온도 조절이 용이해지고, 성장되는 AlGaIn 결정의 Al과 Ga의 조성비를 간단하게 조절할 수 있다. 또한 Al의 반응성을 위한 HCl의 carrier gas를 별도로 필요로 하지 않게 된다. 이러한 성장방법은 기존의 성장방법인 liquid phase epitaxy (LPE) 방법을 HVPE 방법에 적용한 것이다.

본 연구에서 사용된 혼합소스 HVPE 장치는 그림 2.2.2과 같이 여섯 개의 온도영역을 가진 수평형 furnace 구조를 가진다. 성장 시 필요한 물질인  $\text{NH}_3$ 와 HCl 가스는 mass flow controller (MFC)에 의해 유량이 유지 되었고, 캐리어 가스로  $\text{N}_2$ 를 사용하였다. 그림 2.2.3과 같이 성장영역의 온도와 Ga 소스영역의 온도차이를 200 °C 정도를 유지하였다. GaIn 성장시 metallic Ga과  $\text{NH}_3$ 의 반응으로 성장하였다.

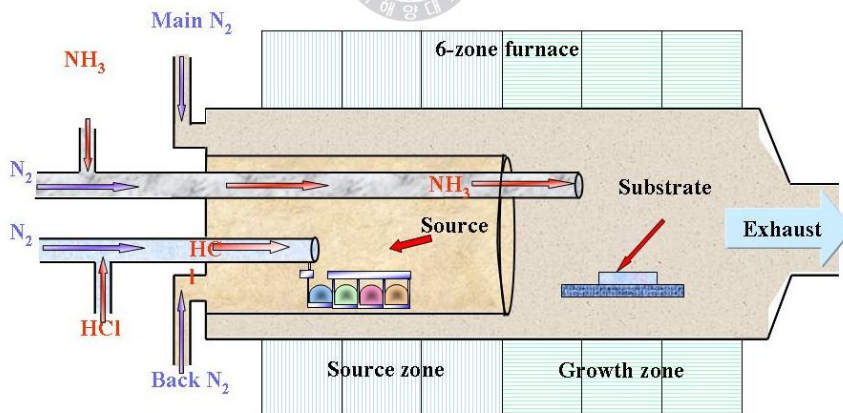
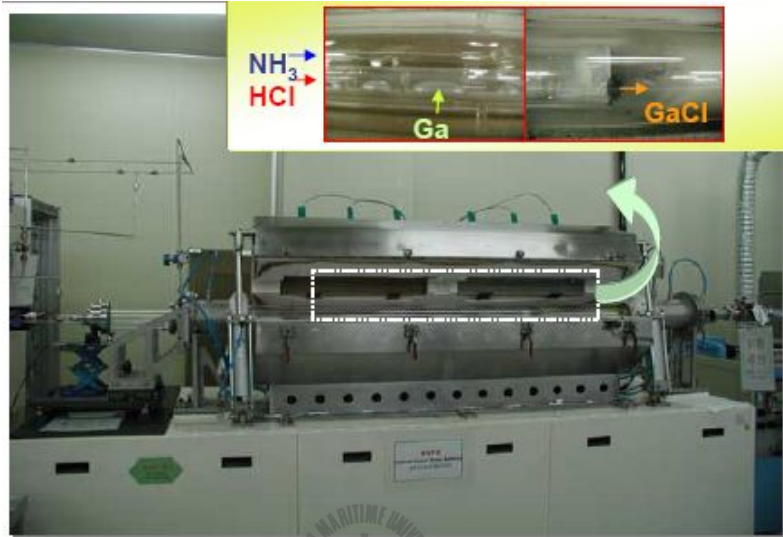


그림 2.2.2 혼합소스 HVPE 장치



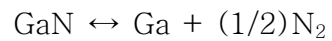
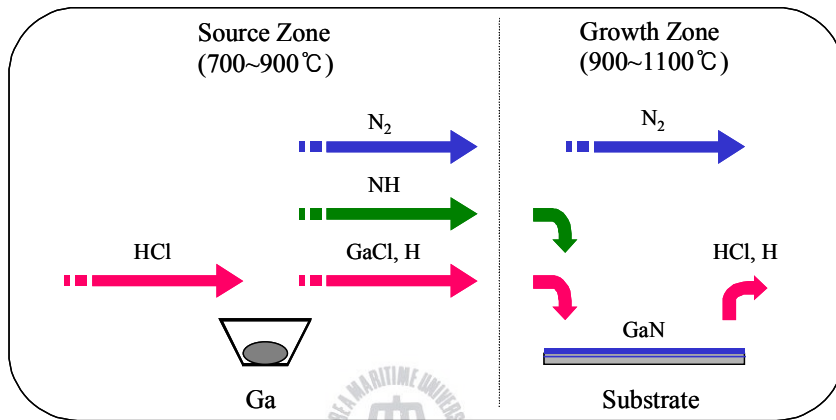


그림 2.2.3 HVPE 방법에 의한 GaN 성장

## 2.3 비형광체 백색 발광 다이오드 성장

비형광체 백색 발광 다이오드 소자 성장에 있어서 본 연구에서는 multi-sliding boat를 사용하였다. Multi-sliding boat는 주로 LPE에서 많이 사용된 방법으로 혼합소스 HVPE 방법이 multi-sliding boat의 이용을 가능하게 하며 이 방법으로 질화물 LED를 제작할 경우 그 파급 효과가 매우 클 것으로 예상된다.

Multi-sliding boat의 설계는 기본적으로 3가지 면에서 고려 되어야 한다. 먼저 HCl이 용액과 반응하여 chloride를 형성하여 multi-sliding boat를 지나면서 난기류를 생성하지 않도록 설계하여야 하며 multi-sliding boat 전 부분에서 열 흡수와 열 방사가 균일 하도록 설계되어야 한다. 열 흡수와 열 방사는 흑연 자체의 열 전도율이 매우 좋으므로 그 자체가 온도를 균일하게 하는 역할을 할 수 있도록 길게 만들어 주는 것으로 해결 할 수 있다. 그리고 난기류의 발생은 뚜껑 부분을 매끄럽게 하고 평탄하게 하여 최대한 난기류를 억제 할 수 있을 것이다. 마지막으로 고려되어야 할 사항으로 multi-sliding boat에서의 well 모양이며 metal 용액의 표면이 HCl과 많이 접촉을 하도록 가능한 얇고 넓은 well 모양이면 좋으나 반응관의 크기와 반응로의 온도 구배와 관련이 있으므로 이를 충분히 고려하여 설계를 하여야 한다.

본 연구에서는 4층을 연속적으로 성장 할 수 있도록 설계하였다. 그림

2.3.1은 multi-sliding boat의 개략도이다. Multi-sliding boat는 3 부분으로 구성되어 있다. 먼저 용액을 담은 well 부분으로 가로 20 mm 세로 260 mm 높이 13 mm의 흑연보트에 30 mm × 24 mm × 10 mm의 well을 40 mm의 주기로 4개를 배치하였다. 두 번째로 보트 덮개 부분(top plate)은 360 mm × 36 mm로 아래 well 부분을 완전히 밀폐하며 38 mm × 24 mm의 open 영역을 두어 top plate를 40 mm 이동할 때 마다 각각의 well이 open될 수 있도록 고안하였다. 이때 top plate는 앞에서 서술한 것과 같이 well 부분을 완전히 밀폐하면서 sliding이 가능하도록 하여 baking 시 각 well의 물질들이 기화되어 서로 혼합되지 않도록 하였으며 표면은 난기류를 발생하지 않도록 설계하였다.

본 연구에서 실행한 비형광체 백색 발광 다이오드의 성장에 사용된 각 층의 소스는 그림 2.3.1의 multi-sliding boat 각각의 well에 위치하였다. 비형광체 백색 발광다이오드의 구조 중 n-AlGaIn cladding 층을 성장하기 위하여 첫번째 well에 (Ga+Al+Te) 혼합소스를, 두번째 well에는 active 층을 성장시키기 위하여 (Ga+Al) 용액, 세번째 well에는 p-AlGaIn cladding 층을 성장하기 위한 (Ga+Al+Mg) 용액, 마지막으로 네번째 well에는 p-capping 층을 성장하기 위하여 (Ga+Mg) 용액을 각각 사용하였다. 각각의 층을 성장할 용액이 담겨있는 multi-sliding boat를 HVPE의 소스 영역에 위치시킨다 [38-40].

비형광체 발광 다이오드의 구조는 가장 기본 구조인 doublehetero

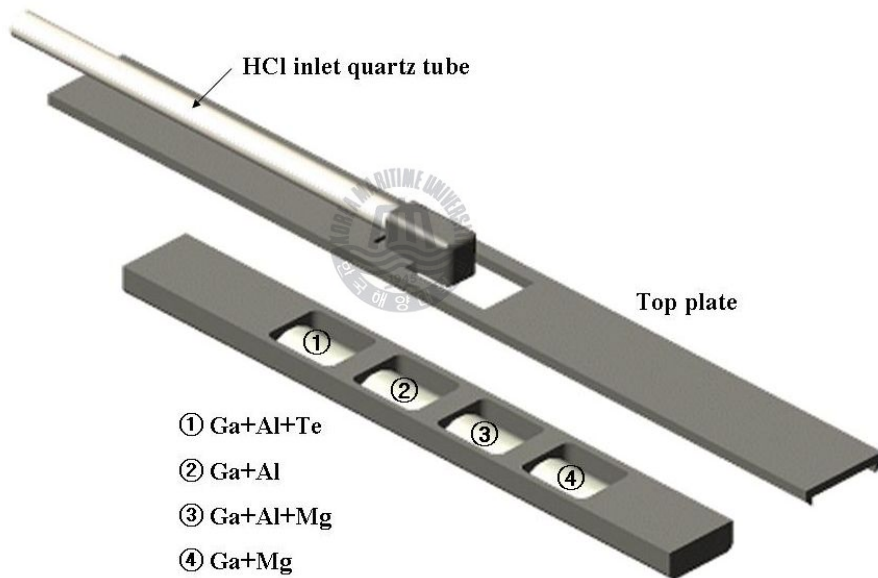
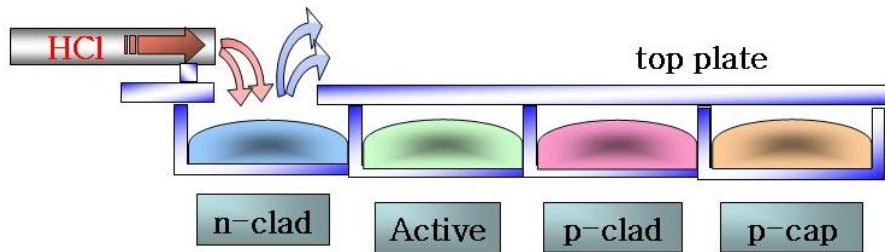


그림 2.3.1 Multi-sliding boat

(DH) 구조를 선택하였다. 이러한 구조는 energy bandgap이 큰 물질을 cladding층으로 하고 energy bandgap이 작은 활성층 (발광층)을 양측에서 끼워 넣는 sandwich 형태로 적층하여 구성한다. 기판은 2인치  $\text{Al}_2\text{O}_3$  위에 MOCVD로 GaN/AlN 버퍼층과  $2\mu\text{m}$  정도 두께의 undoped GaN층, n-GaN층이 각각 성장된 것을 사용하였다. Undoped GaN의 mobility 와 carrier concentration은 각각  $230\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$  와  $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  이다. DH 성장에 앞서 wafer를 유기세척과 HF 용액을 이용하여 클리닝 공정을 실시하였다. 또한 DH 성장에 앞서 HVPE의 quartz나 boat에 남아있는 dopant 등의 영향을 최소화 하기 위하여 source가 없는 quartz를 충분히 baking하였다. Te-doped AlGaIn cladding 층의 소스 영역 온도는  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , 성장 영역 온도는  $1090\text{ }^\circ\text{C}$ , HCl 가스의 유량은 20 sccm,  $\text{NH}_3$  가스의 유량은 800 sccm 으로 V/III ratio가 40이 되도록하여 10분간 성장하였다. 이때의 AlGaIn의 Al 조성은 16 %로 조절하였다. 그리고 Te의 캐리어 농도는  $1.0 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 으로 조절하였다. AlGaIn의 active 층의 소스 영역의 온도는  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , 성장 영역의 온도는  $1090\text{ }^\circ\text{C}$ 이고, HCl 가스의 유량은 20 sccm,  $\text{NH}_3$  가스의 유량은 800 sccm 으로 10분간 성장하였다. Mg-doped AlGaIn cladding 층은 소스 영역의 온도는  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , 성장 영역의 온도는  $1090\text{ }^\circ\text{C}$ , HCl 가스의 유량은 20 sccm,  $\text{NH}_3$  가스의 유량은 800 sccm 800 sccm 으로 V/III ratio가 40이 되도록하여 10분간 성장하였다. AlGaIn층의 Al 조성비는 16 %로 조절하였다. p-cladding

층인 Mg-doped AlGaIn은 3.3절에서도 언급하였듯이 양질의AlGaIn층 성장 자체도 어렵고 p-type 형성도 어렵기 때문에 DH 구조에서 가장 힘든 성장 층의 하나였다. 비록 홀 농도는 너무 낮아서 측정하지는 못하였지만 완성된 LED의 EL을 측정 결과로 판단할 때 어느 정도 carrier over flow는 방지하는 역할을 하였다고 판단한다. 그러나 보다 양호한 기능의 LED 제작을 위해서는 p-type AlGaIn에 대한 연구가 한층 더 진행되어야 할 것으로 판단된다. 그리고 Mg-doped GaN capping 층의 소스 영역의 온도는 900 °C, 성장 영역의 온도는 1090 °C, HCl 가스의 유량은 20 sccm, NH<sub>3</sub> 가스의 유량은 800 sccm 으로 40 초간 성장하였다. 홀 농도는 Mg의 원자분율을 이용하여  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 으로 조절하였다. 표 2.3.1에 본 연구에서 시행한 DH 구조 성장의 profile을 나타내었다.



표 2.3.1 DH 구조의 성장 profile

	n-cladding layer	active layer	p-cladding layer	p-capping layer
Source/growth temperature	900 °C /1090 °C	900 °C /1090 °C	900 °C /1090 °C	900 °C /1090 °C
Growth time	10 min	10 min	10 min	40 sec
Growth thickness	~5 μm	< 0.2 μm	~ 5 μm	~ 1 μm
Growth rate	5 μm/h	0.01 μm/min	3 μm/h	5 μm/h
Al composition	10 ~ 15 %		10 ~ 15 %	
Carrier concentration	5 x 10 <sup>17</sup> /cm <sup>3</sup>		1 x 10 <sup>17</sup> /cm <sup>3</sup>	3 x 10 <sup>17</sup> /cm <sup>3</sup>
V/III ratio	40	40	40	40
HCl (sccm)	20	20	20	20
NH <sub>3</sub> (sccm)	800	800	800	800
Main N <sub>2</sub> (sccm)	800	800	800	800
Back N <sub>2</sub> (sccm)	600	600	600	600
HCl N <sub>2</sub> (sccm)	200	200	200	200
NH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (sccm)	200	200	200	200

### 3. 비형광체 백색 발광 다이오드의 특성분석

#### 3.1 구조 분석

그림 3.1.1은 성장된 DH의 단면 scanning electron microscope (SEM) 사진으로 Te-doped AlGaIn 층은 10 분, 활성층인 AlGaIn 층은 10 분, Mg-doped AlGaIn 층은 10 분 그리고 Mg-doped GaN 층은 40 초간 각각 성장하였다. SEM 측정으로는 각 층의 두께는 확인하기는 어려웠으나, 선택 성장된 면은 아주 깨끗함을 보여주고 있다. 성장시간은 총 30분 40초이며 전체 선택성장된 두께가  $9.8 \mu\text{m}$ 이므로  $0.32 \mu\text{m}/\text{min}$ 의 성장율을 보여주고 있다. 따라서 일반적인 HVPE의 성장율에 비해 10배 이상의 성장율 감소를 얻을 수 있었으며 이는 multi-sliding boat를 가진 혼합소스 HVPE 방법이 DH와 같은 소자 성장에 적당함을 잘 알 수 있다.



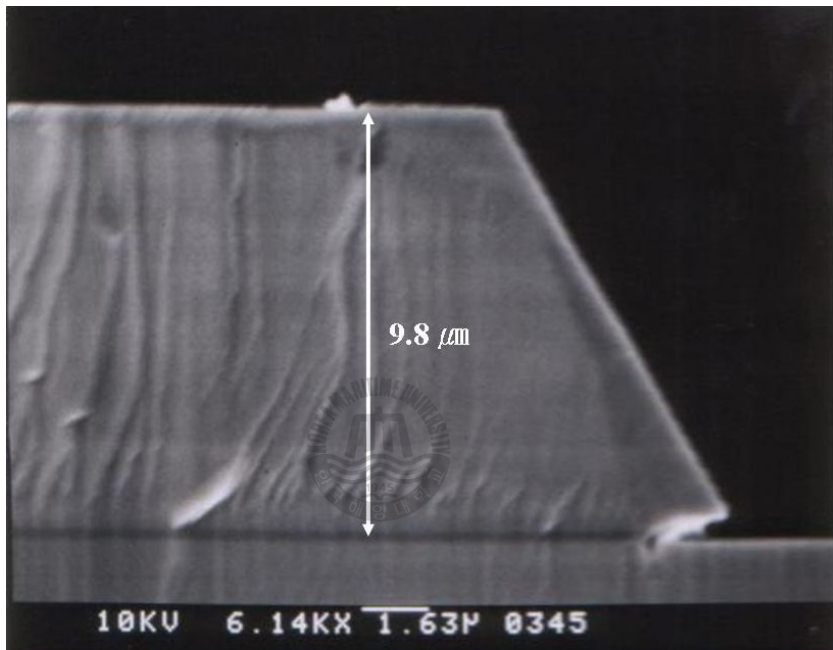


그림 3.1.1 성장된 DH의 단면 SEM 사진

### 3.2 결정성 분석

X-선에 의한 결정 평가 방법에는 회절법, 산란법 그리고 분광법이 있다. 이들 모두 구조 분석으로서 bulk 결정의 격자상수, 성장층의 격자정합, 격자 변형, 격자 결함 등을 평가할 수 있다. X-선 회절법은 결정으로부터의 회절 곡선 즉, 회절 X-선 intensity의 각도의존성이 가장 기본적인 측정량이다. 회절 곡선으로부터는 격자면간격 (격자정수) 또는 면방위를 알 수 있는 회절 각도, 격자면 배열의 완전성 즉, 격자점의 위치로부터 원자 변위 혹은 배열의 벗어남을 알 수 있는 FWHM 그리고 원자의 종류 또는 결정의 두께를 반영하는 회절강도를 통해 결정의 정보를 알 수 있게 된다.

먼저 활성층 성장시 Ga 20 g 용액에 Al을 0.6 g을 넣었으며 각각의 원자분율 ( $X_{Al}^I$ ) 0.072 (0.6 g)이었다. 이때의 소스영역과 성장영역의 온도는 각각 900 °C와 1090 °C로 하였다. HCl의 유량은 20 sccm이며 NH<sub>3</sub>는 800 sccm으로 하였다. 성장시간은 10 분으로 조성에 따라 차이는 있으나 20 μm/h의 성장율을 보였다. 성장한 AlGa<sub>0.072</sub>N 층의 Al 조성을 XRD를 이용하여 분석하였다.

시료의 크기는 1/4인치 정도였고 성장층의 두께 2 ~ 5 μm 정도였다. 먼저 시료의 Bragg 면을 찾아서 (0002) 면에 대해서  $2\theta - \omega$  scan을 하였다. (0002) 면은 격자상수 c 값을 알 수 있고, (20-24)와 (11-24)

면은 격자상수  $a$  값을 알 수 있지만, (0004), (0006) 면에 대해서는 측정을 하지 못하여 아래 ② 식을 사용하여  $a$  값을 구하였다. Al 조성  $x$ 가 아주 작아서 GaN와 AlGaIn peak가 구분이 되지 않는 경우에는 XRD mapping을 하였다. 버퍼층으로 사용한 GaN층을 기준으로 AlGaIn peak를 확인할 수 있었으며 (0002) 면에 대하여  $2\theta - \omega$  scan을 하여 면간 거리  $d$ 를 얻어 아래의 면간 공식을 이용하여

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{----- ①}$$

$$a = \frac{c \times 3.189}{5.185} \quad \text{----- ②}$$



격자상수  $c$ 와  $a$ 를 얻을 수 있었다. 이 두 값의 비가 곧 포아송비라고 하며 조성비  $x$ 를 0에서 1까지 각각 대입하면 그 함수가 로그함수와 같은 형태가 된다. 포아송비는 그 자체가 물질의 탄성적 변형에 의해 늘어난 정도/줄어든 정도를 의미하므로 이 값은 물질에 의해 정해진 값이라고 할 수 있다.

한 예로 포아송비는 길이가  $l$ 이고 폭이  $\omega$  인 일정한 시료가 있다면 그 시료는 시료의 길이 방향으로 당기는 힘을 받아 늘어나면 시료 길이 방향과 수직인 방향으로는 힘을 받지 않기 때문에 상대적으로 수축된다. 이 때의 시료 길이 방향의 변형된 정도 (늘어난 길이/원래 시료 길이)와 수직방향의 변형정도 ( $\Delta\omega/\omega$ )의 비를 나타낸 것을 포아송비라고 한다.

이 값은 물질에 의해 정해지며 차원이 없는 양으로 입방결정과 육방결정의 포아송비는 탄성정수를 이용해서 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다.

$$\frac{c\text{축 변형정도}}{a\text{축 변형정도}} = \frac{\Delta\omega/\omega}{\Delta l/l} = \sigma \text{ (포아송비)}$$

$$\text{육방정일 경우} \quad \sigma = \frac{C_{12}C_{33} - C_{13}^2}{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}$$

$$\frac{c' - \{5.185(1-x) + 4.982x\}}{a' - \{3.189(1-x) - 0.077x\}} = \frac{5.185(1-x) + 4.872x}{3.189(1-x) + 3.112x}$$

$$\frac{[\{c_{12AlN}x + c_{12GaN}(1-x)\} \cdot \{c_{33AlN}x + c_{33GaN}(1-x)\} - \{c_{13AlN}x + c_{13GaN}(1-x)\}]^2}{[\{c_{11AlN}x + c_{11GaN}(1-x)\} \cdot \{c_{33AlN}x + c_{33GaN}(1-x)\} - \{c_{13AlN}x + c_{13GaN}(1-x)\}]^2} \quad \text{--- ③}$$

그림 3.2.1은 K. Tsubouchi, N. Mikoshiba의 실험 결과, first-principles molecular dynamics 방법으로 이론적으로 계산한 V. A. Savastenko, A. U. Sheleg 그룹의 결과, pseudopotential local density approximation 방법으로 계산한 A. F. Wright의 결과 그리고 K. Shimada, T. Sota, K. Suzuki 그룹의 결과를 모아 ③ 식의 오른쪽 항을 Al 조성을 x 축으로 하고 포아송비를 y 축으로 하여 각각 표현하였다.

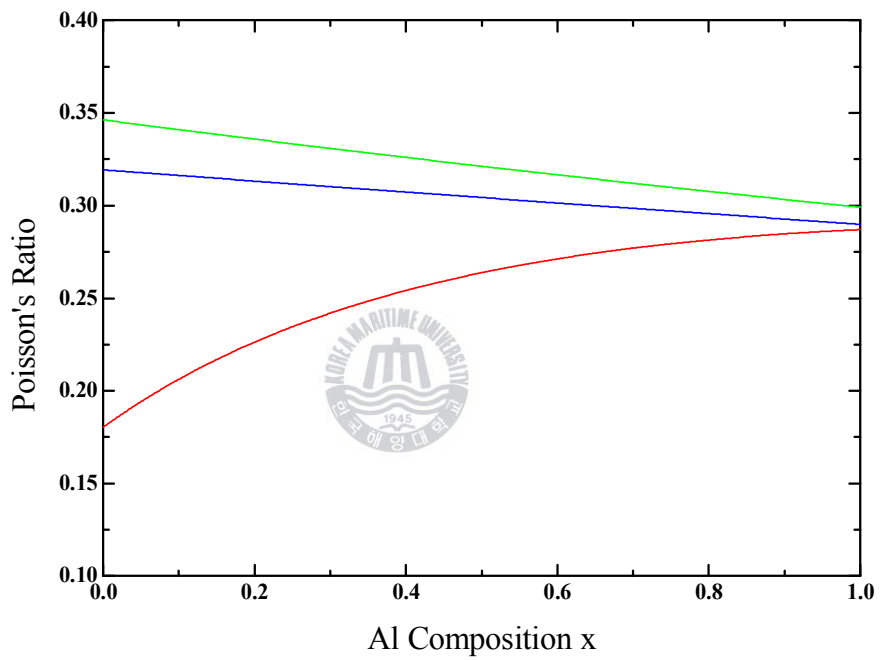


그림 3.2.1 Al 조성과 포아송비의 관계

여기서 붉은색은 K. Tsubouchi 등의 결과이며, 파란색은 V. A. Savastenko 등의 결과이며 녹색은 A. F. Wright의 결과를 보여주고 있다.

XRD로부터 격자상수  $a$ 와  $c$ 를 구하고 이를 ③ 식의 왼쪽 항에 대입하고 Al 조성  $x$ 를 0에서 1까지 변화시켜 이 값에 대응하는 포아송비 값들을 구한다. 이들 각각의 포아송비 값들은 ③의 오른쪽 항을 Al 조성과 포아송비의 관계 그래프에서 각각의 포아송비 값을 대응시켜 3개의 곡선과 만나는 각각의 점을 Al 조성으로 추정할 수 있다. 따라서 3개의 곡선을 모두 이용하게 되면 Al 조성이 작은 쪽은 오차가 커지는 문제점이 발생한다. 따라서 본 과제에서는 파란색의 V. A. Savastenko 등의 결과를 주로 참고로 하여 Al 조성을 추정하였다.

그림 3.2.2는 원자분율 ( $X_{Al}^1$ )이 0.072 (0.6 g)일 경우의 XRD 결과를 얻었으며 두 개의 peak이 관찰되었다. P1과 P2의 경우 (0002) 면의 결과로부터 ① 식을 이용하여 격자상수  $c = 5.117$  (peak1),  $c = 5.065$  (peak2)을 얻었고 ② 식으로부터는 격자상수  $a = 3.147$  (peak1),  $a = 3.115$ 을 각각 얻었다.

이 결과들로부터 포아송비 값들을 구하여 Al 조성과 포아송비의 관계 그래프로부터 Al 조성비를 각각 36.5 % (peak1)와 64.5 % (peak2)로 추정할 수 있었다.

XRD 결과에서 peak가 두 개가 관찰되는 것을 확인 할 수 있는데 그

이유로는 일반적으로 HVPE로 AlGaIn를 성장 할 경우 Al은 Ga에 비해  $\text{NH}_3$ 와 빠르게 반응하고 따라서 성장 초기의 높은 끈적 (sticking) 계수에 의해 일부 표면에 Al의 조성이 높은 부분이 존재할 수 있으며 이 결과 상대적으로 성장이 느린 부분이 발생하여 표면에 함몰된 부분들이 발생 하며, Al의 분포 차이로 인하여 AlGaIn 층이 평탄하지 않기 때문에 XRD 측정 시 두 개의 peak이 관찰되는 것으로 판단된다 [41-44]. 혼합소스 HVPE 방법에 있어 높은 Al 조성의 AlGaIn 결정 성장이 매우 힘들며 hillock 이나 island 모양의 결함을 줄일 수 있는 성장 조건의 개선이 필요하다고 판단된다.



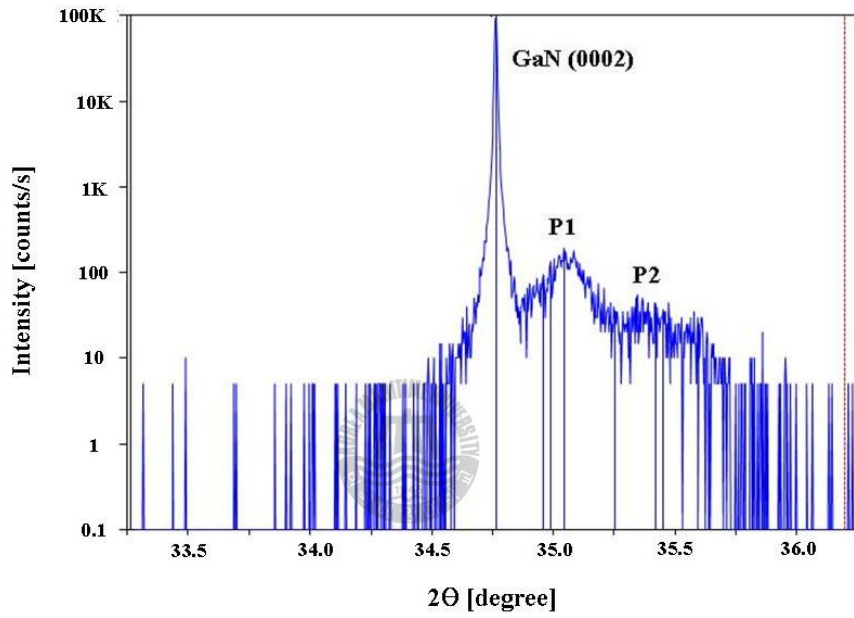


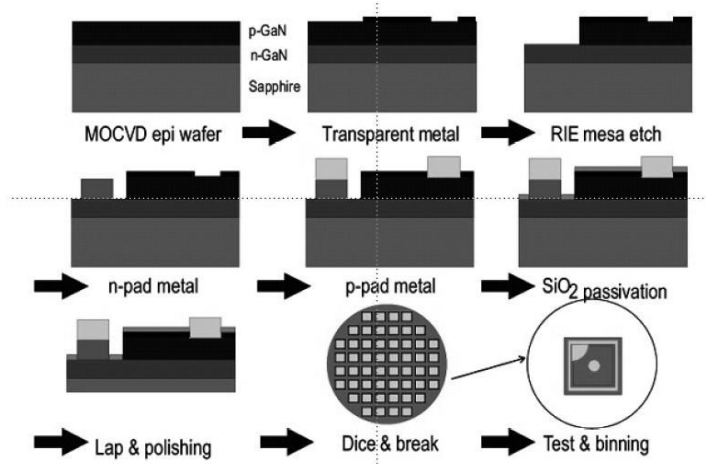
그림 3.2.2 원자분율 (X 1Al) 0.072의 AlGaIn active 층의 XRD 결과



### 3.3 비형광체 백색 발광 다이오드 제작 및 색특성 평가

HVPE 장비를 이용하여 mixed-source 방법으로 성장된 DH구조의 기판은 그림 3.3.1과 같이 포토공정, 전극형성 공정, dry etch 공정, polishing 공정, lapping공정 및 test 공정을 통하여 하나의 칩으로 분리되어진다. 이렇게 분리된 각각의 칩은 하나의 완벽한 발광 다이오드로 완성되기 위하여 패키징 공정을 거치게 된다. LED 패키징은 칩에 형성된 전극에 와이어 본딩(Wire Bonding)을 하고 발생한 열을 방출하기 위한 heat sink 설계와 균일한 색상 구현을 위한 형광체 도포, 빛을 발산하기 위한 렌즈장착등의 공정이 필요하다 (그림 3.3.2). 에피성장 층에서 전자와 정공의 결합하면서 방출되는 에너지는 95%가 열로 방출되며 실제 빛 에너지로 활용되는 비율은 5% 내외로 낮다. 전체 에너지의 95%가 열로 방출되기 때문에 실제 LED 패키징에서 가장 중요한 프로세스는 방출되는 열을 효율적으로 외부로 발산시키는 것이다. LED에서 온도(열)의 제어는 중요한 이유는 다음과 같은 세가지로 정리할 수 있다. 첫째, 발광과정에서 발생하는 열은 외부로 방출되는 빛을 감소시켜 효율을 떨어뜨리고, 둘째, 방출되는 에너지의 과장을 길게 하여 청색보다는 적색 계열의 빛을 발산시키고, 마지막으로 LED에 전류가 주입되었을 때 forward voltage를 감소시켜서 청색과 같은 단파장의 빛이 발산되기 어려워 지기 때문이다. LED에서 발생하는 열은 LED의 성능을 감소시키고, 주변 전자소자들

### Epi Waper에서 LED 칩 생산과정



자료: 광주과학기술원

그림 3.3.1 LED 칩 생산과정

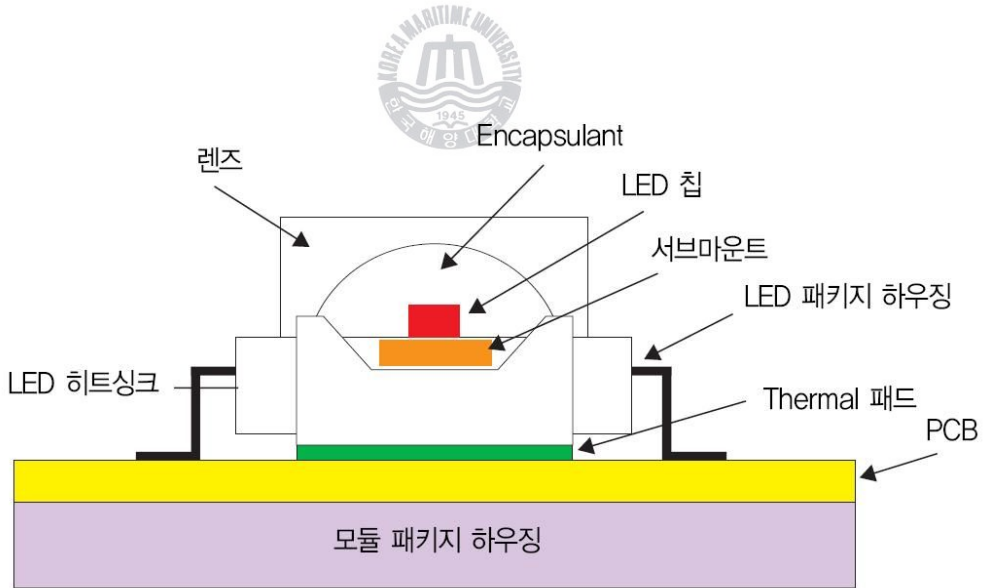


그림 3.3.2 LED 램프 및 칩의 기본 구조

의 수명을 단축시키기 때문에 패키징 공정에서 제어하는 가장 중요한 공정이며, LED의 적용범위 확대를 위하여 기본적으로 해결되어야 할 문제이다.

다시말해 패키징 공정의 핵심기술은 방출광을 최적으로 활용하기 위해서 칩 레벨에서부터 구조설계, 광학설계, 열설계, 패키징 공정기술을 들 수가 있는데, 초소형, 고성능 모듈의 경우 패키징 공정에서 회로, 모듈구조 등 최종 용도의 요건을 고려하는 패키징 기술을 도입하고 있다. LED 패키징 기술의 발전 방향은 응용제품의 종류에 따라 초박형 또는 초소형화(백라이트), 고출력화 (조명), 고집적화 (디스플레이)의 방향으로 발전하고 있으며 공통적으로 해결해야 하는 기술은 방열구조 설계 및 제작기술이다. LED 칩은 패키징 공정을 거쳐 광소자로 제조되는데, 이 광소자를 이용하여 각종의 LED 백라이트, LED 디스플레이, LED 조명 모듈이 만들어 지며, 이때 LED 응용제품의 유형에 따라 칩을 패키징하는 원리와 공정기술이 크게 달라진다. 즉, 고출력 LED 광원을 얻기 위한 LED 광소자의 출력이 계속 향상됨에 따라 패키지 및 모듈의 최적 설계조건이 바뀌고 있어서, 응용 제품이 다양하고 표준규격이 없기 때문에 매우 많은 종류의 패키지 형태가 있으나 대표적으로 램프형, SMD(surface mount device), COB(chip onboard), BLU(backlight unit)가 있다(그림 3.3.3).

본 연구에서 성장된 비형광체 백색 발광 다이오드 소자는 램프형으로 패키징되어 전류-전압 측정, 전류-광출력 측정 및 색측정 을 하였다.

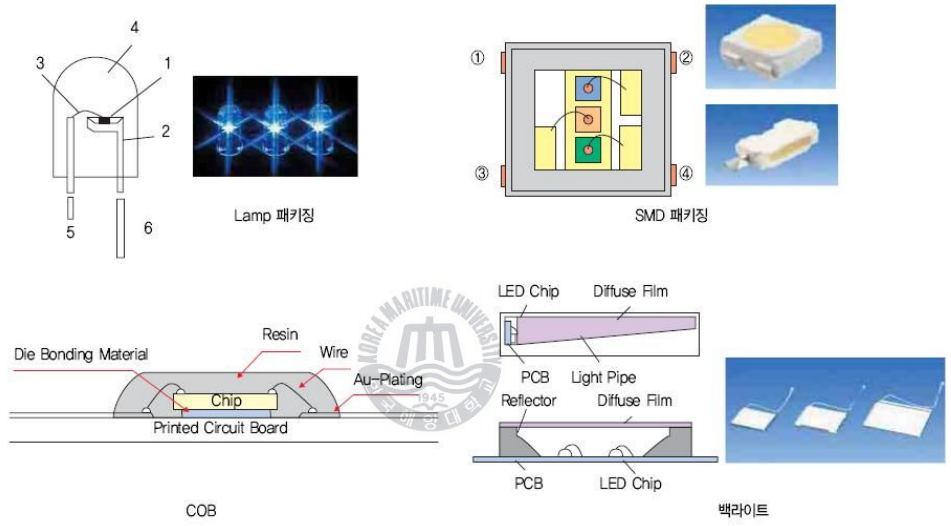
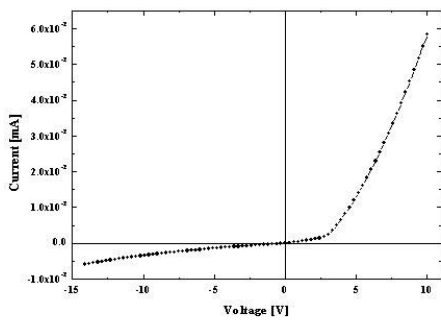


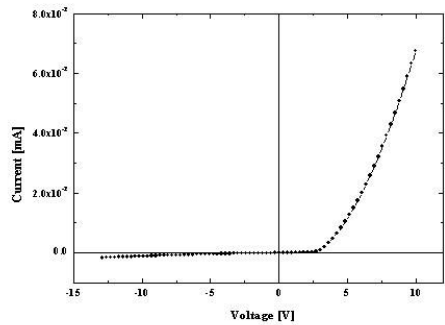
그림 3.3.3 여러 가지 형태의 LED 패키지

### 3.3.1 전류-전압 특성

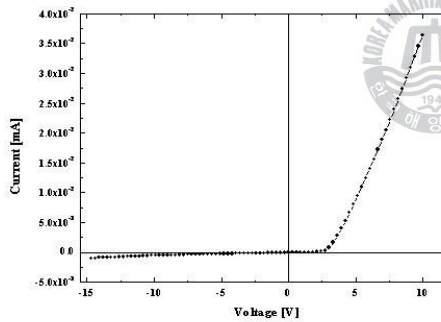
완성된 비형광체 백색 발광 다이오드 소자는 램프형으로 패키징된 상태로 성장 위치가 다른 4개의 소자를 대상으로 전류-전압 측정을 하였다. 그림 3.3.1은 4개 소자 각각의 전류-전압 특성 곡선을 나타내고 있다. Sample #1~#4의 turn-on voltage는 3~4 V 사이에 있으며, 저항은 수  $k\Omega$ 으로 매우 높게 측정되었다. 그리고 역방향일 때, 누설전류 (leakage current)는 sample #1은 -5 V에서  $-1.43 \mu A$ , sample #2는 -10 V에서  $-1.2 \mu A$ , sample #3에서는 -10 V에서  $-508 \mu A$ , sample #4는 -7 V에서  $-3.1 \mu A$ 가 각각 측정되었다. 높은 저항 및 역방향 특성에서 누설전류가 큰 이유는 interface 상태가 좋지 못한 것에 원인이 있을 수 있는데, interface에 존재하는 깊은 준위의 결함들에 의한 재결합 전류의 성분이 증가 할 수 있기 때문이다. 따라서 누설전류에 의한 전력 소모의 증가 및 결함에서의 비발광 재결합에 의한 효율의 감소와 이에 따른 열 발생 등으로 인한 소자의 수명이 짧아지는 원인으로 작용할 수 있다. Interface의 결함을 줄이고 소자의 전기적 특성을 향상시키기 위해서는 DH 성장 조건 및 공정 조건 등의 개선이 필요할 것으로 생각한다.



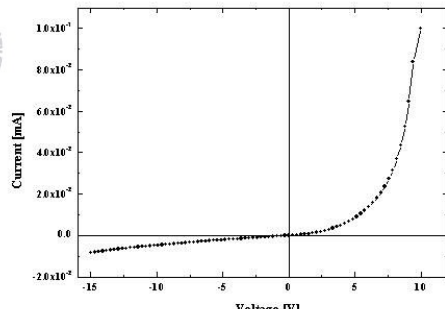
Sample #1



Sample #2



Sample #3



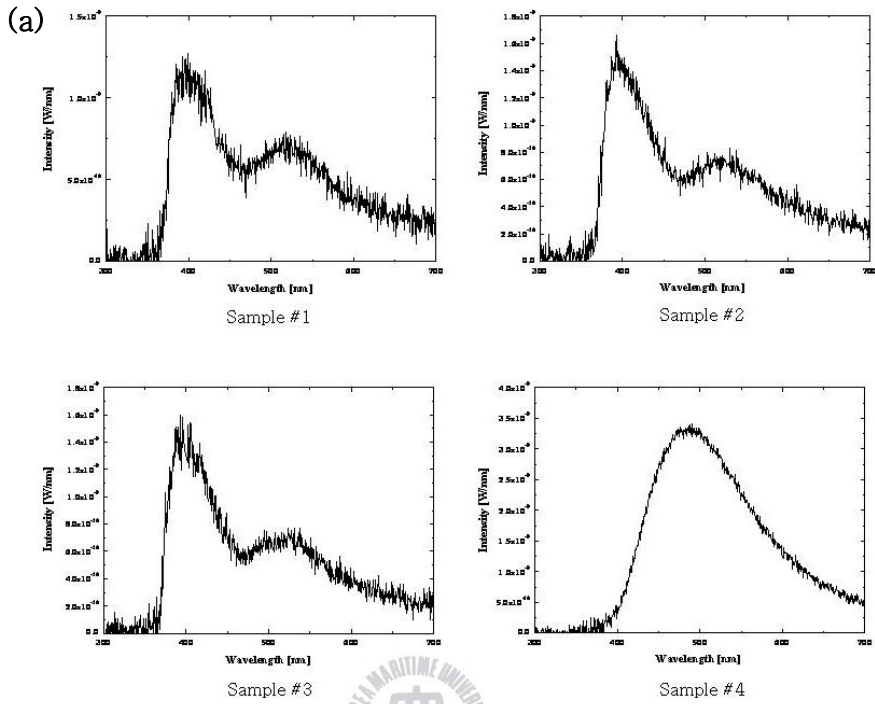
Sample #4

그림 3.3.1 비형광체 백색 발광 다이오드의 I-V 특성 곡선

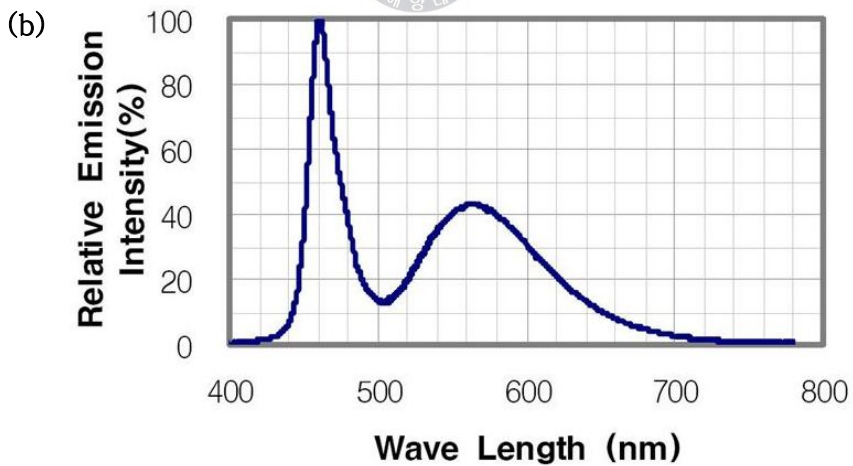
### 3.3.2 전류-광특성 특성

완성된 비형광체 백색 발광 다이오드 소자의 발광 특성을 알아보기 위하여 인가 전류 30 mA에서 각 sample별로 electroluminescence (EL)을 측정하였다. 그림 3.3.2.1에서 sample #1~#3 (그림 3.3.2.1 (a))은 중심파장이 400 nm의 파장과 550 nm 근처에서 파장이 측정되었다. 이것은 Al 물질이 AlGaIn 성장시 성장 메커니즘에 영향을 미쳐 550 nm 대역의 yellow band를 강하게 만든 것으로 판단된다. Sample #1~#3의 EL 파장은 마치 전형적인 형광체를 사용한 EL 파장(그림 3.3.2.1 (b))과 흡사하다. 400 nm 대역의 비율은 대략 60%이고, 550 nm 대역의 비율은 대략 30 %로 나타났다. 대부분의 상용화된 백색 발광소자의 경우, 청색 발광소자와 yellow로 발광하는 형광체인 cerium doped yttrium aluminum garnet (YAG:Ce<sup>3+</sup>) [45-47]를 사용한다. 이것은 청색계열의 peak은 상용화된 형광체 백색 발광소자에서와 같은 청색발광소자와 같은 역할을 하고, broad한 yellow계열의 peak은 형광체인 YAG:Ce<sup>3+</sup>의 역할을 하여 두가지의 색이 합쳐져서 마치 백색을 발광하는 것으로 보인다.

이와는 다르게 sample #4의 경우는 가시광 파장 영역인 400~700 nm 전 영역에서 broad한 peak이 나타났다. 이것은 가시광 영역의 전체의 색이 혼합되어 마치 백색으로 발광하는 것처럼 보이는 것으로 판단된다.



### Spectrum Distribution



삼성전기(株)의 SLSNNWH805TS LED

그림 3.3.2.1 비형광체 백색 발광 다이오드의 EL 특성



그림 3.3.2.2는 sample #1의 주입전류에 따른 EL 특성을 보여준다. 주입전류 10 mA(a)에서 30 mA(b), 50 mA(c)와 70mA(d)까지 변화시켜 보았다. 주입전류가 증가할수록 400 nm 대역의 파장의 분포는 크게 변화하지 않는 반면에, 550 nm 대역의 파장 분포는 주입 전류가 점점 증가할수록 전체 파장에서 차지하는 비율은 상대적으로 줄어드는 현상을 보였다. 그와는 반대로 700 nm 대역의 파장영역은 주입 전류가 증가할수록 전체 파장에서 차지하는 상대적인 비율은 증가하는 것을 볼 수 있었다.

이러한 현상은 비형광체 백색 발광 다이오드 DH 구조의 성장시 GaN의 방출 파장과 Al과 그외의 불순물과 관련된 방출파장이 합성되어 백색 광 파장이 방출된다고 판단된다. 혼합소스 HVPE법은 기존의 HVPE와 달리 소스를 혼합하여 주입하기 때문에 Cl 전구체가 각 소스들을 한번에 이동시키고, NH<sub>3</sub>에서 N이 이동되어 표면 위에 확산되어 화학적, 물리적으로 결합할 것으로 예상된다. 각 원소의 조성비와 반응성에 따라 Al 풍부한 영역에 AlGa<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>이 형성되어 임의의 마이크로 사이즈 혹은 나노 사이즈의 cluster를 형성하고 제한적인 구간별로 여러 원자들이 아주 다른 크기로 성장되어서, 이로부터 서로 다른 파장대의 빛의 방출이 합쳐져 육안으로는 백색이 관측된다고 판단된다 (그림 3.2.3.4).

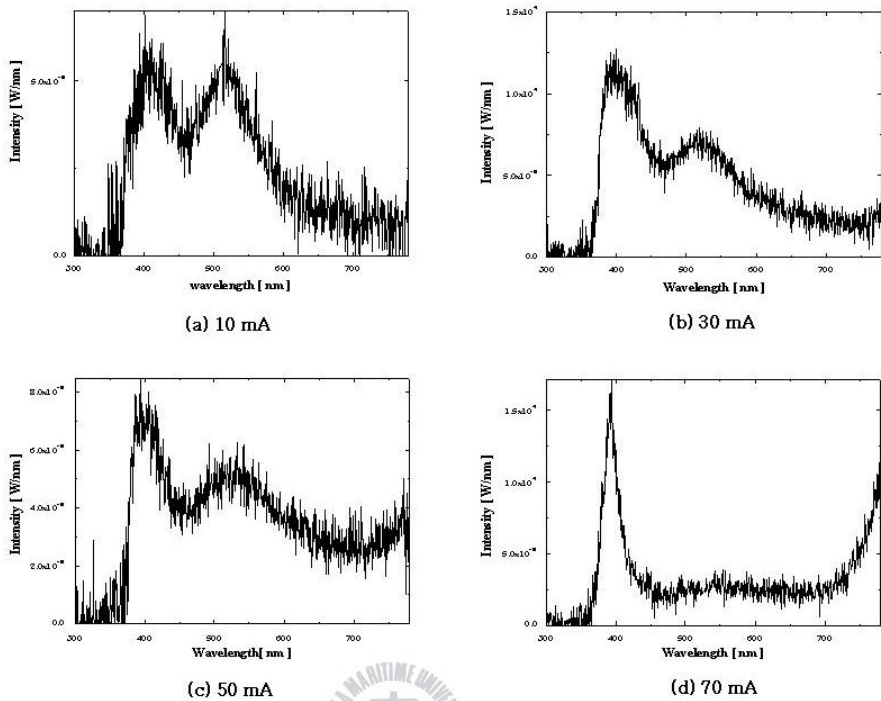


그림 3.3.2.2 주입전류에 따른 EL 특성

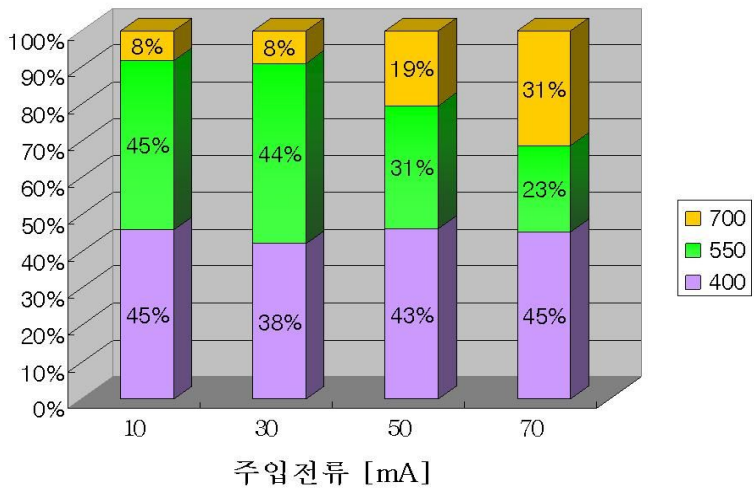


그림 3.3.2.3 주입전류에 따른 각 파장의 분포 비율

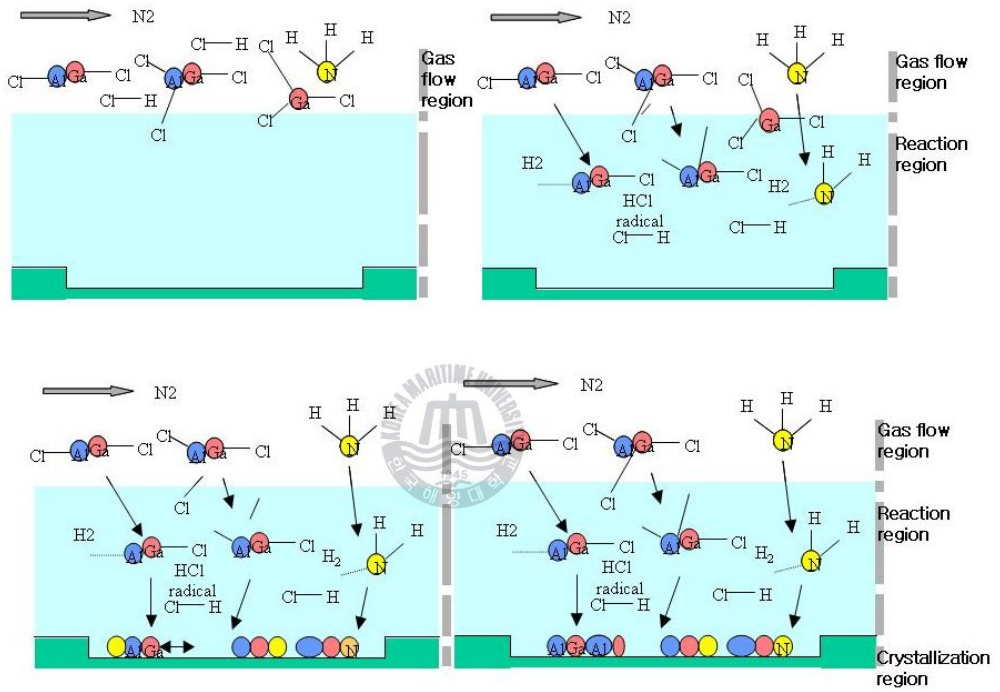


그림 3.2.3.4 Mixed-source HVPE 성장 메커니즘

### 3.3.3 램프의 색특성

앞 장에서 설명했던 바와 같이 백색광을 만드는 방법에는 많이 쓰이고 있는 네가지 방법이 있다. 첫번째 방법은 직접 색을 혼합하는 방법, 즉 적색, 청색, 녹색의 발광 다이오드의 색을 혼합하여 백색광을 만드는 방법이다. 반도체 LED를 사용한 경우도 460 nm(청색), 540 nm(녹색), 620 nm(적색)의 빛을 발하는 반도체 LED 세 개를 조합하여 백색 LED를 제작하고 있다. 두번째 방법은 청색의 발광 다이오드에 하나 혹은 그 이상의 가시광 영역의 형광체를 사용하는 방법, 세번째 방법으로 ultra violet (UV) 색의 발광 다이오드에 적색, 청색, 녹색의 형광체를 사용하여 백색광을 만드는 방법이 있다. 최근에 가장 많이 사용되고 있는 마지막 방법인 청색의 발광 다이오드에 yellow 형광체를 사용하여 백색광을 내는 방법이다. 이 방법은 적색, 청색, 녹색 각각의 발광다이오드를 이용하여 백색광을 내는 방법에 비하여 발광 효율은 떨어지지만, 구조가 간단하여 많이 사용되고 있다.

적색, 녹색, 청색의 광원을 이용하여 구현 가능한 색상은 CIE diagram을 이용하여 해석할 수 있다. 적색, 녹색, 청색 각각의 영역에 속하는 다양한 파장들 중에서 특정한 파장을 하나씩 선택하여 꼭지점으로 하는 삼각형을 그릴 경우 삼각형 내부에 속하는 색은 어느 것이든 상기에 선택한 세 개의 파장을 갖는 세 개의 독립된 반도체 LED를 조합

하여 구현할 수 있다.

형광체를 이용한 백색 LED는 하나의 LED와 그 위에 도포되는 형광체를 이용하기 때문에 많이 개발되고 있다. 질화물 청색 LED에 YAG와 같은 단일 형광체를 이용하는 경우 청색 LED의 청색 빛과 YAG의 여기 광에 의한 황색 계열의 빛의 상대 세기를 적절히 조절하면 CCT를 조정하는 것이 가능하다. 그러나, 이 경우 CRI 값이 대체적으로 70 정도의 낮은 값을 갖고 junction temperature에 따라서 10 이상의 CRI 값의 변화를 가져오는 문제점을 드러낸다.

반면에, 청색 LED와 녹색 및 적색의 빛을 각각 발하는 두 개의 형광체를 이용하면 90 이상의 높은 CRI 값을 갖는 백색 광을 CCT가 3000에서 7000 K 이상에 이르는 넓은 범위 내에서 구현하는 것이 가능하며, junction temperature 변화에 따른 CRI 값의 변화도 거의 없는 특성을 보인다. 그러나 질화물 청색 LED와 형광체를 이용하여 백색 LED를 제작하는 경우에 있어서 가장 문제가 되는 것은 현재까지 개발된 형광체의 광 변환효율이 높지 않아 발광 빛의 손실이 크다는 것이다. 따라서 질화물 청색 LED의 발광효율을 최대화시켜야 하며, 형광체의 광 변환효율을 개선하는 연구가 필요하다.

색은 빛이 있어야만 볼 수 있다. 어떤 광원이 백색으로 보인다면 색 좌표에 표시된 점의 위치가 넓은 범위에 걸쳐 나타나는 스펙트럼을 가진다는 것을 의미한다. 이것은 모든 물체에 대해 파장에 거의 무관하게

높은 반사성이 있음을 나타낸다. 색좌표에서 다른 포인트에 있다면 다른 색의 성질을 가지고 있음을 표시한다. 색의 성질이란 기준 광원에 의한 분광 분포와 임의의 측정 광원에 의한 분광 분포의 차이를 의미한다 .

### 3.3.3.1 색온도 (color temperature)

색온도는 크게 분포온도 (distribution temperature), 색온도 (color temperature), 상관색온도 (correlated color temperature) 세가지로 구분된다. 분포온도는 어느 시료 광원의 분광에너지 분포가 흑체의 분광에너지 분포와 가장 비슷할 때 그 흑체의 온도를 말하고, 색온도는 어느 시료 광원의 광색이 흑체의 색과 같을 때 그 흑체의 온도를 말한다. 상관색온도는 시료 광원과 흑체의 색이 정확하게 일치하는 경우는 드물고 보통은 가장 비슷한 색을 찾게 되며, 이 경우에도 색온도와 구분하여 상관색온도라고 한다. 어떤 온도에 대하여 흑체 복사체의 독특한 성질은 power의 스펙트럼 분포도가 다음의 Planck's Formula를 따른다는 것이다.

$$S_{\lambda} = C_1 / \lambda^5 [\exp(c_2 / \lambda T) - 1]$$

$S_\lambda$  는 nm 단위의 각 파장에 해당하는  $\mu\text{W}/\text{mm}^2$  단위의 spectral power이다.  $C_1$ 과  $C_2$ 는 상수로서 각각  $C_1=3.7415 \times 10^{20} \mu\text{W}/\text{mm}^2$  와  $C_2=1.4388 \times 10^7 \mu\text{W}/\text{mm}^2$  의 값을 가진다.  $\lambda$  는 nm 단위의 파장이고, T는 K (Kelvin) 단위의 온도를 가리킨다.

Graybody의 경우에는 Planck's formula에 주어지는  $S_\lambda$  에 복사율 (emissivity)이라 불리는 1보다 작은 수를 곱한다. 예를 들면, 형광등에 쓰이는 가장 보편적인 열 복사체인 텅스텐의 경우 0.3의 복사율을 가진다.

파장에 따라서 복사율이 변화함에도 불구하고, 텅스텐 램프에서 방출되는 빛의 스펙트럼 분포는 약간 온도가 다른 graybody의 스펙트럼 분포와 거의 일치한다. 그때의 온도를 램프의 색온도라 한다. 텅스텐의 복사율이 청색이나 적색의 것보다 높기 때문에 색온도는 실제의 텅스텐의 온도보다 높게 나타난다.

태양이나 달, 별들과 같은 다른 광원들 또한 graybody와 유사한 스펙트럼 분포도를 가지는 빛을 생산한다. 그들의 스펙트럼 분포도는 어떤 온도에서 graybody가 분출하는 스펙트럼 분포도와 정확히 일치하지는 않기 때문에 텅스텐 램프에 대하여 행해질 수 있었던 것처럼 스펙트럼 분포 곡선을 매치시킴으로써 그들을 위한 색온도는 결정될 수 없다. 그러므로 약간은 다른 방법으로 그들으리 위한 색온도를 얻을 수 있다. Visual color matching이나 색도도 (colorimetry) matching에 의해서

태양이나 달, 별들과 동일한 색을 가지는 혹은 소스가 홀로 백색으로 빛날 때 동일한 색을 가지는 graybody를 얻을 수 있다.

어떤 소스의 색질은 보통 그들이 가지는 색온도로 규정된다. 특히 직접적으로 비교될 수 있는 기준 광원의 색에 가장 근접한 색을 가지는 graybody의 색온도로 규정된다. 보통 어떤 임의의 소스의 색온도는 실제의 온도와 차이가 난다. 어떤때는 매우 상이한 경우도 있다. 예를들면, ‘태양광’ 형광등은 따뜻한 색을 가짐에도 불구하고 5000 K의 색온도를 가진다. 그러나, 맑은 하늘에서의 태양광은 차가운 느낌을 주면서도 12000 K의 색온도를 가진다.

임의의 한 소스를 보다 낮은 색온도를 가지는 다른 광원과 비교한다면, 전자는 후자보다 더 청색에 가까운 색을 가지게 된다. 이것은 모순적인 이론처럼 보이지만 청색 계통은 청색을 덜 포함한 것보다 더 차갑게 느껴진다고 알려져 있기 때문이다. 그러나 보다 청색적인 백색 발광다이오드는 보다 높은 색온도를 가지고 있다. 또 다른 예로, 노란색보다 낮은 색온도를 가지는 적색은 일반적으로 뜨거운 것의 대명사처럼 쓰인다. 그러나 노란색이 2000 K 정도이고, 적색은 1500 K 정도이다.

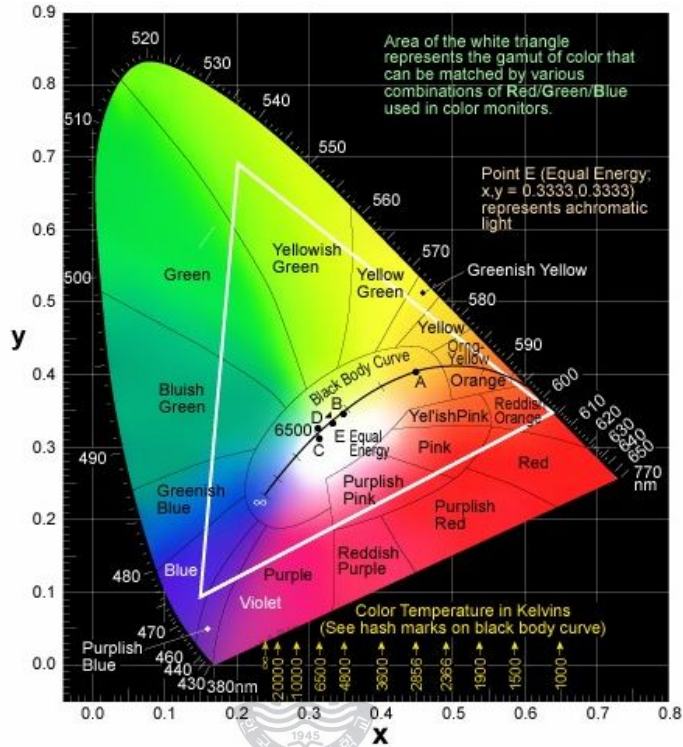
색온도를 색체학적으로 결정하기 위한 본질적인 그리고 근본적인 방법이 흔히 사용되는 색좌표이다. 이것은 CIE 1931 observer data에 의해 계산된다. 흑체의 색도도 (chromaticity)는 다양한 온도에 걸쳐서 나타나며 각각의 온도에서의 graybody들의 기준이 된다. 같은 온도를 가지



는 graybody는 같은 점에 표시된다.

임의의 광원의 색온도를 결정하기 위해서는 색도도의 흑체의 궤적 위의 점이 필요하다. 태양광이나 형광등 같은 광원들도 색도도에서의 graybody locus에 정확히 일치하지 않으므로 기하학적으로 가장 근접된 점을 선택한다. 그러기 위해서는 graybody locus에 수직으로 교차하면서 그려진 선들의 연장선이 필요하다. 색도도에서 흑체의 대응되는 온도가 나타내는 점과 graybody locus에서 출발한 isotherm 선이 만나는 점이 존재할 때 isotherm이 가리키는 온도를 그 광원의 상관색온도라고 한다.

앞에서 언급한 CIE 색좌표 (그림 3.3.3.1.1)의 표색법은 1931년에 처음으로 국제조명위원회 (CIE)에 의해 만들어졌다. CIE 표색법은 색을 수치적이고 객관적으로 표시하며, 분광 광도계나 필터식 색채계 등의 기기로 측색한 결과를 표시하는데 사용된다. CIE 표색법은 Grassman에 의해 밝혀진 색의 가법 혼합에 의한 컬러 매칭 법칙에 의거하고 있다. 1920년대와 30년대의 Wright와 Guild의 독자적인 연구를 통하여 실용적인 기본 삼원색광에 선택되었다. 이들은 분광의 중심이 700 nm (적색광), 546.1 nm (녹색광), 435.8 nm (청색광)에 있는 단색광들이며, 이 삼원색광의 양을 삼자극치 (tristimulus value : R, G, B)라고 한다. 이 삼자극치가 색온도나 CRI를 계산하는데 근간이 된다.



Source A ;  $x = 0.4476, y = 0.4075$  (텡스텐, 2856 K)

Source B ;  $x = 0.3485, y = 0.3517$  (정오의 태양, 4870 K)

Source C ;  $x = 0.3101, y = 0.3163$  (흐린날 태양, 6770 K)

Source D ;  $x = 0.3127, y = 0.3291$  (대낮, 6504 K)

Source E ;  $x = 0.3333, y = 0.3333$

From Introduction to Solid State Lighting A. Zukauskas, M. S. Shur, and R. Gaska, 27

Copyright © Wiley (2002). Used by permission of John Wiley and Sons, Inc.

그림 3.3.3.1.1 CIE 색좌표와 흑체복사 곡선

### 3.3.3.2 연색성 (color rendering index)

인공조명은 사람의 눈이 사물의 색을 자연광 아래에서처럼 제대로 인식할 수 있도록 해야 한다. 연색성이란 조명된 사물의 색채현 충실도를 나타내는 광원의 성질을 말하며 연색지수란 자연광에서 본 사물의 색과 특정 조명에서의 경우가 어느정도 유사한가를 수치로 나타낸 것이다.

측정 방법은 정해진 여덟 종류의 시험색을 측정하려고 하는 광원하에서 본 경우와 기준 광원 하에서 본 경우의 차이로 측정한다. 측정한 광원이 기준 광원과 같으면  $R_a=100$ 으로 나타내고 색차이가 클수록  $R_a$  값이 작아진다. 지수가 100에 가까울수록 연색성이 좋은 것을 의미하며 평균 연색지수가 80을 넘는 광원은 연색성이 좋다고 할 수 있다.

연색성을 계산하기 위하여 임의의 측정된 광원의 스펙트럼 분포와 기준 광원의 스펙트럼 분포가 필요하다. 이렇게 측정된 임의의 광원의 스펙트럼 분포로부터 상관색온도를 구한다. 산출된 상관색온도로부터 기준이 되는 기준 광원을 선택한다. 연색성을 계산하기 위한 기준 광원은 크게 두가지로 나뉘어진다. 5000 K 이하에서는 흑체이고, 5000 K 이상에서는 daylight (CIE 합성주광)이다. 기준 광원이 정해지면 측정 광원과 기준 광원에 대하여 13~15가지의 색채와 물체에 대해 색채값을 계산하여 각각에 대한 차이를 지수화한다.

색채는 1~8은 대표적인 색채들의 분광 반사율 값이고, 9~13은 대표

적인 물체들의 반사율 값을 말한다. 이렇게 구한 각각의 색채에 대한 지수 값들을 특수 연색지수라 하고, 특수 연색지수들의 평균값을 평균 연색지수 혹은 그냥 연색지수라고 한다.

먼저, CIE 1931 값들을 1960 좌표의 (u,v) 좌표계상으로 치환하면

$$u=4X/(X+15Y+3Z)$$

$$v=6Y/(X+15Y+3Z) \text{ 와 같이 된다.}$$

기준 광원으로부터 shift된 시험광원의 (u,v) 색좌표값은

$$u_{k,i} = \frac{10.872 + 0.404 \frac{c_r}{c_k} c_{k,i} - 4 \frac{d_r}{d_k} d_{k,i}}{16.518 + 1.481 \frac{c_r}{c_k} c_{k,i} - \frac{d_r}{d_k} d_{k,i}}$$

$$v_{k,i} = \frac{5.520}{16.518 + 1.481 \frac{c_r}{c_k} c_{k,i} - \frac{d_r}{d_k} d_{k,i}}$$

와 같이 된다. 여기서 k는 시험 광원을 의미하고, r은 기준 광원을 의미한다. 위의 식에 나오는 c와 d를 구하는 일반식은

$$c=(4-u-10v)/v$$

$$d=(1.708v+0.404-1.481u)/v$$

이다. 마지막으로 1964 space coordinate으로 변환하면

$$W_{r,i} = 25(Y_{r,i})^{1/3} - 17 \quad W_{k,i} = 25(Y_{k,i})^{1/3} - 17$$

$$U_{r,i} = 13W_{r,i}(u_{r,i} - u_r) \quad U_{k,i} = 13W_{k,i}(u_{k,i} - u_k)$$

$$V_{r,i} = 13W_{r,i}(v_{r,i} - v_r) \quad V_{k,i} = 13W_{k,i}(v_{k,i} - v_k)$$

와 같이 된다.

Space coordinate에 의하여 구해진 값에 의해 각각의 시험 색채들에 대한 color difference를 구하면

$$\Delta E_i = \sqrt{(\Delta U_i)^2 + (\Delta V_i)^2 + (\Delta W_i)^2}$$

가 된다. Color difference를 사용하여

$$R_i = 100 - 4.6 \Delta E_i$$

를 구하면 이 값이 각 색채들에 대한 특수 연색지수가 된다.

각 색채들에 대한 특수 연색지수들의 평균값을 구하면

$$CRI = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 R_i$$

가 되고 이것을 평균 연색지수 또는 연색지수라고 한다.



완성된 비형광체 백색 발광 다이오드 소자는 램프형으로 패키징 된 상태로 성장 위치가 다른 4개의 소자를 대상으로 색온도 및 연색성 측정을 하였다. 그림 3.3.3.1은 측정에 사용된 CIE 1931 색좌표이다. 그림 3.3.3.2는 주입전류에 따른 sample #1~#4번의 색좌표 상에서의 이동을 나타내었다. Pump 발광 다이오드와 형광체 발광 다이오드, 특히 적색 형광체를 사용한 저에너지 발광 다이오드의 양자결손은 에너지를 분산시키고, RGB 조합 발광 다이오드에 비하여 그러한 영향을 적게 받는다. Scattering과 absorption 는 패키징 공정에서 없어지게 된다. 하지만, 이 연구의 비형광체 백색 발광다이오드는 패키징 단계에서 형

광체를 사용한 발광 다이오드에 비하여 양자결손 및 분산을 극복한 것으로 판단된다.

그림 3.3.3.2와 같이 형광체를 사용한 백색 발광다이오드의 경우, 주입전류가 증가할수록 CIE 1931 그래프 상에서 청색쪽으로 이동하는 경향이 있으나, 본 연구의 비형광체 백색 발광다이오드는 주입전류가 증가할수록 노란색쪽으로 이동하는 경향을 보였다. 이것은 주입전류가 증가할수록 적색과 녹색영역의 스펙트럼이 청색 영역의 스펙트럼에 비하여 두드러지게 나타남으로 인하여 일어나는 현상으로 추측된다. 다시 말하면, 앞에서 언급했던 것처럼 본 연구의 비형광체 백색 발광다이오드의 mixed-source 방법의 DH 성장 과정에서 여러 개의 파장이 존재함을 의미한다.

표 3.3.3.1은 주입전류 30 mA에서의 sample #1~#4의 색온도 및 연색성을 나타낸 표이다. 일반적으로 연색성 지수가 80이면 warm 백색, 75이면 자연 백색, 70이면 cool 백색으로 알려져 있다.

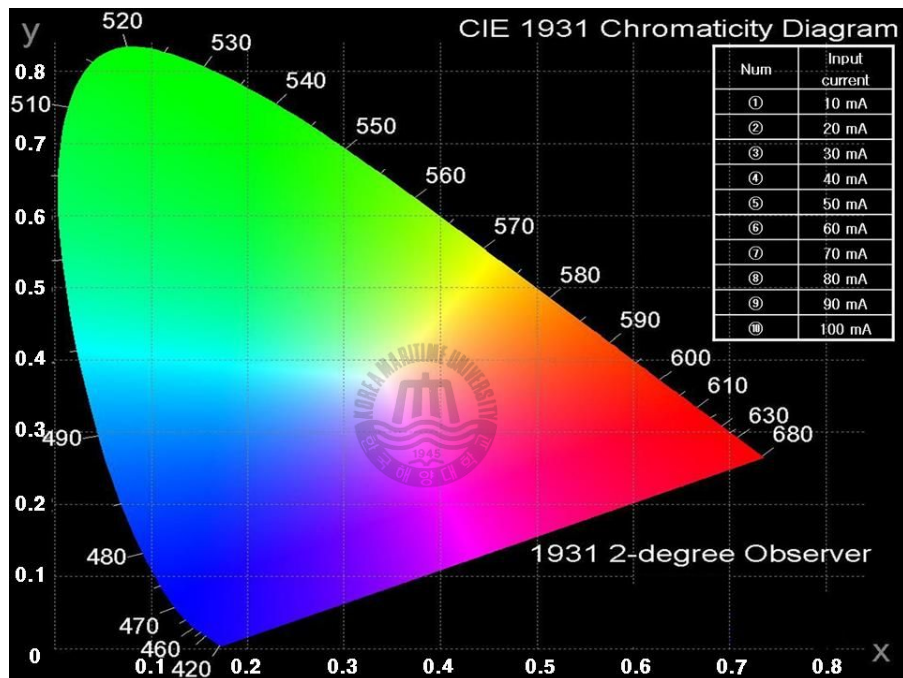


그림 3.3.3.1 본 연구에서 사용된 CIE 1931 색좌표

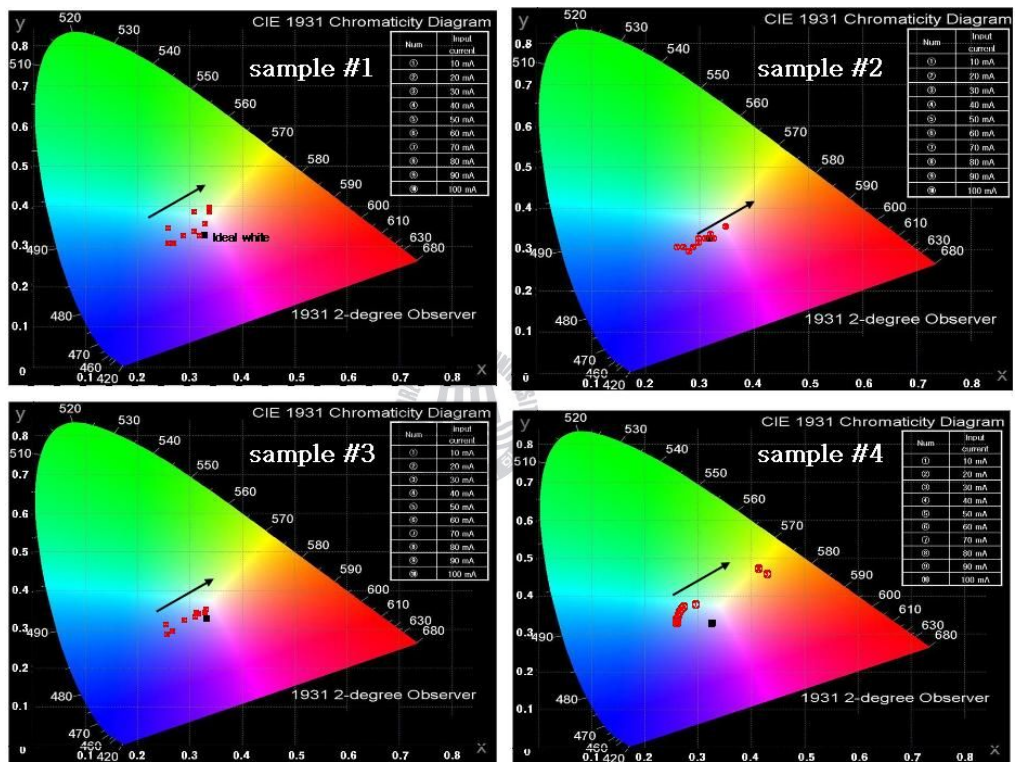


그림 3.3.3.2 주입전류에 따른 CIE 1931 색좌표 변화



표 3.3.3.1 주입전류 30 mA에서의 색특성 결과

Sample No.	Chrom x	Chrom y	Color Temp. (K)	CRI
#1	0.28	0.31	9098	86.78
#2	0.28	0.32	8885	84.62
#3	0.28	0.31	9139	85.85
#4	0.26	0.32	10500	75.82

## 4. 결 론

본 연구에서는 새로운 방법인 mixed-source HVPE 법을 이용하여 DH 구조의 (double heterostructure)의 비형광체 백색 발광 다이오드를 제작하였다. 이를 위하여 multi-sliding boat를 설계 및 제작하여 DH 구조를 성장할 수 있었다. DH 구조의 발광 다이오드는 Te-doped AlGaN의 n-cladding층, AlGaN의 active층, Mg-doped AlGaN의 p-cladding층 그리고 Mg-doped GaN의 p-capping층으로 구성되었다. AlGaN층의 Al 조성비는 소스 영역의 온도를 변화시켜 원자분율을 조절하는 방법을 이용하였으며 LED 구조 성장 시에는 Al의 조성비를 16 %로 조절하였다. 그리고 Te-doped AlGaN의 성장은 혼합소스에서의 Te 원자분율을 조절하여 캐리어 농도를 조절할 수 있었는데  $5.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 으로 조절하였다. Mg-doped AlGaN과 Mg-doped GaN 역시 홀 농도는 혼합소스에 넣는 Mg의 원자분율에 의하여 조절하였다. LED 구조 성장시에 Mg-doped GaN층의 홀 농도는  $3.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 으로 조절하였다.

Multi-sliding boat system을 이용하여 DH 구조를 연속적으로 성장하였으며 후공정 단계를 거쳐 램프형 패키징 공정 후 발광 다이오드를 하였다. 완성된 비형광체 백색 발광 다이오드는 I-V 및 EL 측정을 통하여 전기적, 광학적 특성을 확인하였다. 또한 색측정을 통하여 형광체를 사용한 백색 발광다이오드와 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 비록, mixed-

source HVPE에 성장된 발광다이오드의 전기적, 광학적 특성의 개선을 위해 DH 구조의 결정질 향상 및 공정 조건의 개선이 필요하지만 mixed-source HVPE 방법은 질화물 반도체 발광 다이오드의 새로운 제작 방법으로서 충분한 가능성이 있는 것으로 판단된다.



## 참 고 문 헌

- [1] C. J. Summers, B. Wagne and H. Menkara, Proceedings of SPIE, vol. 5187, 123 (2004),
- [2] J. S. Kim, Y.H. Park, S. M. Kim, J. C. Choi and H.L. Park, Solid State Commun. 133, 445 (2005).
- [3] R. M. Mach, G. O. Mueller, M. R. Krames and T. Trottier, IEEE J. Selected Top. Quant. Electron. 8 (2), 339 (2002).
- [4] J. K. Park, M. A. Lim, C. H. Kim, H .D. Park, J. T. Park and S. Y. Choi, Appl. Phys. Lett. 82 (5), 683 (2003).
- [5] A. Mills, Adv. Semicond. Mag. 8, 9 (2005).
- [6] Y. S. Lin, R. S. Liu and M. Cheng, J. Electrochem. Soc. 152 (6), J41 (2005).
- [7] Y. D. Huh, J. Hoon, Y. Kim and Y. R. Do, J. Electrochem. Soc. 150 (2), H57 (2003).
- [8] G. O. Mueller and R. M. Mach, Proceeding of SPIE 2002, vol. 4776, 122 (2002).
- [9] I. Niki, Y. Narukawa, D. Morita, S. Sonobe, T. Mitani, H. Tamaki, Y. Mruazaki, M. Yamada and T. Mukai, Proceeding of SPIE 2004, vol. 5187, 1 (2004).
- [10] O. Kryliouk, M. Reed, T. Dann, T. Anderson and B. Chai, Mater.

Sci. Eng. B66, 26 (1999).

[11] C. Park, S. Yeo, J.H. Kim, D. Yoon, T.J. Anderson, Thin Solid Films 498, 94 (2006).

[12] V. Naranyanan, K. Lorenz, W. Kim, S. Mahajan, Applied Physics Letters 78, 1544 (2001).

[13] E. Aujol, A. Trassoudaine, D. Castelluci and R. Cadoret, Mater. Sci. Eng. B 82, 65 (2001).

[14] P. R. Tavernier, E. V. Etzkorn, Y. Wang and D. R. Clarke, Appl. Phys. Lett. 77, 1804 (2000).

[15] T. Paskova, E. M. Goldys, R. Yakimova, E. B. Svedberg, A. Henry and B. Monemar, J. Crystal Growth 208, 18 (2000).

[16] I. Akasaki, III족 질화물 반도체 (Advanced electronics series, 배풍관) 241 (1999).

[17] Y. Ohki, Y. Toyoda, H. Kobayashi, I. Akasaki, Inst. Phys, Conf. Ser. 63, 479 (1981).

[18] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. 48, 353, (1986).

[19] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L2112 (1989).

[20] I. Akasaki, H. Amano, K. Itoh, N. Koide, and K. Manabe, Inst.

Phys, Conf. Ser. 129, 851 (1992).

[21] S. Nakamura, N. Iwata, M. Senoh, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 31, 1258 (1992).

[22] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Appl. Phys. Lett. 64, 1687, (1994).

[23] M. Koike, N. Shibata, H. Kato, S. Yamasaki, N. Koide, H. Amano, and I. Akasaki, Proceeding of Topical Workshop on III-V Nitrides (TWN'95), 45 (1995).

[24] M. Koike, N. Shibata, S. Yamasaki, S. Nagai, S. Asami, H. Kato, N. Koide, H. Amano, and I. Akasaki, Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 395, 889 (1996).

[25] M. Koike, S. Yamasaki, S. Nagai, N. Koide, S. Asami, H. Amano, and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. 68, 1403 (1996).

[26] M. Koike, N. Koide, S. Asami, J. Umazaki, S. Nagai, S. Yamasaki, N. Shibata, H. Amano, and I. Akasaki, SPIE (The International Society for Optical Engineering), Vol. 3002, 36 (1997).

[27] C. R. Lee, J. Crystal Growth 246, 25 (2002).

[28] T. Kato, Y. Honda, Y. Kawaguchi, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 1896 (2001).

[29] F. Fedler, R. J. Hauenstein, H. Klausung, D. Mistele, O.

Semchinova, J. Aderhold, and J. Graul, *Journal of Crystal Growth* 241, 535 (2002).

[30] J.K. Gillespie, R.C. Fitch, N. Moser, T. Jenkins, J. Sewell, D. Via, A. Crespo, A.M. Dabiran, P.P. Chow, A. Osinsky, M.A. Mastro, D. Tsvetkov, V. Soukhoveev, A. Usikov, V. Dmitriev, B. Luo, S.J. Pearton, and F. Ren, *Solid-State Electronics* 47, 1859 (2003).

[31] M. A. Mastro, D. Tsvetkov, V. Soukhoveev, A. Usikov, V. Dmitriev, B. Luo, F. Ren, K. H. Baik, and S. J. Pearton, *Solid-State Electronics* 48, 179 (2004).

[32] J. LaRoche, B. Luo, F. Ren, K. H. Baik, D. Stodilka, B. Gila, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, A. Usikov, D. Tsvetkov, V. Soukhoveev, G. Gainer, A. Rechnikov, V. Dimitriev, G. T. Chen, C. C. Pan, and J. I. Chyi, *Solid State Electronic* 48, 193 (2003).

[33] K. Tsubouchi and N. Mikoshiba, *IEEE Trans Sonics Uktraon.*, SU-32, 634 (1985).

[34] V. A. Savastenko and A. U. Sheleg, *phys. status solidi (a)*, 48, K135 (1978).

[35] A. F. Wright , *J. Appl. Phys.* 82, 2833 (1997).

[36] M. R. H. Khan, Y. Koide, H. Itoh, N. Sawaki and I. Akasaki, *Solid State Commun.* 60. 509 (1986).

- [37] P. M. Mooney, J. Appl. Phys. 67, R1 (1990).
- [38] S. L. Hwang, K. H. Kim, K. S. Jang, H. S. Jeon, W. J. Choi, J. H. Chang, H. S. Kim, M. Yang, H.S. Ahn, J.S. Bae and S.W. Kim, Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology Vol.16, No. 4 (2006) 157–161
- [39] K. H. Kim, H. S. Ahn, M. Yang, K.S. Jang, S. L. Hwang, W. j. Choi, C. R. Cho, S.W. Kim, Y. Honda, M.Yamaguchi, and N. Sawaki, J. Yoo. S. M. Lee, and M. Koike, phys. stat. sol. (c) 3, No.6, 1461~1465 (2006).
- [40] H. S. Ahn, K. H. Kim, M. Yang, J. Y. Yi, H. J. Lee, J. H. Chang, H. S. Kim, S.W. Kim, S. C. Lee, Y. Honda, M.Yamaguchi, and N. Sawaki, phys. stat. sol. (a) 202, 1048 (2005).
- [41] H. S. Ahn, K. H. Kim, M. Yang, J. Y. Yi, H. J. Lee, J. H. Chang, H. S. Kim, S. W. Kim, S. C. Lee, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki, phys. stat. sol. (a) 202, 1048 (2005).
- [42] F. Fedler, R. J. Hauenstein, H. Hauenstein, H. Klausing, D. Mistele, O. Semchinova, J. Aderhold and J. Graul, J. Cryst. Growth 241, 535 (2002).
- [43] T. Kato, Y. Honda, Y. Kawaguchi, M. Yamaguchi and N. Sawaki, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 1896 (2001).



- [44] S. J. Lee, C. S. Kim and S. K. Noh, K. S. Chung and K. S. Lee, J. Korean Phys. Soc. 51, 1050 (2007).
- [45] Z. Yang, X. Li, Y. Yang and X. Li, J. Lumin. 122–123, 707 (2007).
- [46] Y. Guangqing, D. Jiefei, R. Min, Y. Haidong, L. J. Hua and Chin, J. Lumin. 22, 21 (2001).
- [47] G. Xia, S. Zhou, J. Zhang and J.Xu, J. Cryst. Growth 279, 357 (2005).

