

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. <i>H01L 33/00</i> (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년05월23일 10-0582250 2006년05월15일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2002-7009406	(65) 공개번호	10-2002-0077890
(22) 출원일자	2002년07월22일	(43) 공개일자	2002년10월14일
번역문 제출일자	2002년07월22일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2001/000465	(87) 국제공개번호	WO 2001/56088
국제출원일자	2001년01월24일	국제공개일자	2001년08월02일

(81) 지정국 국내특허 : 캐나다, 중국, 대한민국, 싱가포르, 미국,

 EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 JP-P-2000-00024843 2000년01월28일 일본(JP)

(73) 특허권자 도꾸리쓰교세이호징 가가꾸 기쥬쓰 신키 기꼬
 일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고

 오리따 마사히로
 일본국, 치바켄, 후나바시시, 미야마, 5쵸메 7반 9고

 오따 히로미찌
 일본국 가나가와켄, 가와사끼시, 다카쓰꾸, 시또세, 1184, 그랜드올, 비202

(72) 발명자 호소노, 히데오
 일본국, 카나가와켄, 야마또-시, 쓰루마2786,4-212

 오따, 히로미치
 일본국, 카나가와켄, 가와사끼-시, 타카쓰-꾸, 시또세, 그랜드올, 비202

 오리따, 마사히로
 일본국, 치바켄, 후나바시-시, 미야마5쵸메, 7-9

 카와무라, 케니찌
 일본국, 카나가와켄, 사가미하라-시, 히가시린칸3쵸메, 8-2, 마이손-이스트, 203

 사루꾸라, 노브히꼬
 일본국, 아이찌켄, 오키자끼-시, 타쓰미미나미2-쵸메, 3-1, 메이다이지-즈 따꾸, 6-403

 히라노, 마사히로
 일본국, 도쿄도, 세따가야-꾸, 6마쓰바라, 5-쵸메, 5-6

(74) 대리인 홍성표
 선종철
 최병길

심사관 : 최광섭

(54) N형 산화아연층과 P형 반도체 층을 가지는 발광 다이오드 및 레이저 다이오드

요약

SrCu₂O₂막 위에 n형 ZnO를 성장하여 다이오드특성이 발현된다는 것은 확인되어 있으나, 다이오드로부터의 발광은 확인되어 있지 않았다.

본 발명은 투명기판 위에 적층한 발광특성을 나타내는 n형 ZnO층 위에 SrCu₂O₂, CuAlO₂, 또는 CuGaO₂로 이루어지는 P형 반도체 층의 하나를 적층하여 형성한 p-n접합으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 반도체 자외 발광소자이다. 투명기판은 단결정 기판, 특히 원자형상으로 평탄화한 산화이트륨 부분안정화 지르코니아(YSZ)(111)기판이 좋다. 투명기판 위에 기판 온도 200~1200℃에서 n형 ZnO를 성장하고, 다시 그 위에 SrCu₂O, CuAlO₂ 또는 CuGaO₂로 이루어지는 p형 반도체층을 성장한다. 기판을 가열하지 않고, n형 ZnO를 성장하고, 이 ZnO막 표면에 자외광을 조사하여 결정화를 진행시킬 수도 있다.

색인어

발광 다이오드, 레이저 다이오드, 백 라이트, 디스플레이, 박막

명세서

기술분야

본 발명은 전류 주입에 의해 자외선 발광되는 자외발광 다이오드 및 레이저 다이오드에 관한 것이다.

배경기술

고도 정보화사회의 발달에 수반하여 기록미디어의 고밀도화(高密度化)가 진행되고 있다. 예를 들면 광디스크의 기록·재생은 콤팩트 디스크(compact disk)에서 더욱 고밀도 기록이 가능한 디지털 비디오 디스크에로 변화하였다. 광디스크에서는 기록·재생은 광을 사용하여 행하므로 파장이 짧은 광을 사용할 수 있으면 기록밀도를 증가시킬 수 있다.

그러므로, 반도체 레이저(이하 LD)로서는, 종래, 콤팩트 디스크용으로는 적외광의 GaAlAs계가, DVD용으로는 적외의 GaInAlP계가 실용화되고 있다. 또한 보다 더욱 단파장의 청색을 내는 GaN계 등의 실용화가 진행되고 있다.

또 발광다이오드(이하 LED)는 주로 디스플레이용으로서 사용되고 있으며, GaAs계, GaP계, GaN계의 실용화에 의해 3색의 디스플레이가 가능해졌다. 또한 액정 백 라이트용, 살균용, 자외선 경화수지용 광원 등으로서 자외광 LED의 개발이 진행되고 있다.

GaN보다 단파장의 발광재료로서는 산화아연을 들 수 있다. 산화아연(이하 ZnO)은 높은 전기전도성, 가시영역에서의 광투과성을 이용하여 태양전지용 투명 도전막으로서 검토되고 있는 외에, 녹색의 형광재료로서도 널리 응용되어, 예를 들면 저속 전자선 충격형 EL디바이스로서 실용화되고 있다.

ZnO는 실온에서의 밴드 갭이 약 3.38eV의 직접천이형 반도체이고, 자외광 여기(勵起)에 의해 자외영역(실온에서는 파장 약 380nm)의 형광을 나타낸다는 것이 알려져 있으므로, ZnO를 사용한 발광다이오드나, 레이저다이오드를 제작할 수 있으면 형광체의 여기광원(勵起光源)이나 초고밀도 기록미디어에 응용할 수 있다고 생각되고 있다.

발명의 상세한 설명

[발명의 개시]

[발명이 해결하고자 하는 과제]

일반적으로 발광다이오드나 레이저다이오드를 제작하기 위해서는 p형 반도체와 n형 반도체를 접합할 필요가 있다. n형 ZnO박막은 용이하게 제작할 수 있지만, p형 ZnO박막에 관한 기술은 1999년에 오사카대학 가와아이(川合)에 의해 비로서 보고되었다. 이것은 ZnO의 Zn 일부를 Ga로 치환한 소결체 타겟(target)을 사용하여, PLD법에 의해 N₂O가스 내에서 성막(成膜)함으로써, co-dope효과에 의해 홀 농도가 증가하므로 p형화할 수 있다고 설명되어 있다.

그러나, 본 발명의 출원 시에 있어서, ZnO박막의 p형 특성을 다른 연구기관이 확인하였다는 보고가 없다. 또 애초부터 ZnO는 산소결함(격자간 아연)에 의해 n형으로 되기 쉽고, p형 반도체를 안정적으로 제작하는 것이 곤란한 재료이므로, p-n접합에의 전류주입에 의한 LED의 제작이 곤란하다는 문제가 있다. n형 ZnO와 p형 ZnO의 접합에 의한 다이오드는 이제 까지 보고되어 있지 않다.

n형 ZnO와의 접합에 적합한 p형 반도체로서 SrCu₂O₂가 있다. SrCu₂O₂는 실온에서의 밴드 갭이 약 3.2eV이고 간접천이형 반도체라고 보고되어 있으나, 에너지 밴드 계산결과에서는 직접천이형이 시사(示唆)되고 있다. 또 K⁺이온 등의 첨가에 의해 p형 전도를 나타낸다(Kudo, Yanagi, Hosono, Kawazoe. APL. 73, 220 (1998))

Kudo 들의 보고에 따르면, 펄스 레이저 퇴적법에 의해 제작한 SrCu₂O₂박막의 캐리어농도, 이동도(移動度)는 각각 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $0.5 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 이다. 결정계(結晶系)는 정방정계(공간군 : I41/a), 격자상수는 $a = b = 0.5480 \text{nm}$, $c = 0.9825 \text{nm}$ 이며, ZnO의 (0001)과 SrCu₂O₂의 (112)의 격자 정합성(整合性)은 19%이지만, SrCu₂O₂의 격자상수의 5배와 ZnO의 격자상수의 6배가 거의 일치하므로, ZnO 위에 헤테로 에피택셜(hetero epitaxial)성장시킬 수 있다. 또 퇴적 시의 기판온도가 200℃ 이상이면 단일상(單一相)으로서 형성할 수 있다.

Kudo 들은 SrCu₂O₂막 위에 n형 ZnO를 성막하여 다이오드 특성이 발현하는 것을 확인하였다(Kudo, Yanagi, Hosono, Kawazoe, Yano. APL. 75, 2851). 그러나 Kudo 들의 제작 프로세스에서는 기판 위에 SrCu₂O₂막을 제작한 후에 ZnO막을 제작하므로, 결정성이 양호한 ZnO막을 제작할 수 없었다.

결정성이 양호한 ZnO막을 제작하기 위해서는 기판 온도를 예를 들면 500℃ 이상으로 하는 것이 필요하며, SrCu₂O₂막이 분해하거나 ZnO막과 반응하거나 하여, 다이오드 특성이 상실되기 때문이다. 그래서 Kudo 들은 다이오드로부터의 발광이 확인되어 있지 않았다.

또, n형 ZnO와의 접합에 적합한 p형 CuAlO₂ 및 CuGaO₂가 있다. CuAlO₂는 데라퍼 사이트형이라고 하는 구조를 갖는 결정이고 p형 전도를 나타내는 반도체이며, H. Kawazoe 들에 의해 발견되어 보고되었다(Nature, vol. 389, p.939 (1997)). 밴드 갭은 3.1eV 이상이며, 1Ωcm 정도의 저항률을 가진 박막이 얻어지고 있다.

또, CuGaO₂는 데라퍼 사이트형이라고 하는 구조를 갖는 결정이고 p형 전도를 나타내는 반도체이다. 이들 p형 투명반도체는 다이오드 등의 제작에 유망하다는 것은 쉽게 생각할 수 있으나, 현실적으로 다이오드가 제작된 예는 현재로서는 존재하고 있지 않으며, 발광다이오드의 제작 예도 존재하지 않는다.

[과제를 해결하기 위한 수단]

본 발명에서는 결정성이 양호한 n형 ZnO막을 사용하여, 이것에 SrCu₂O₂, CuAlO₂ 또는 CuGaO₂막을 적층(積層)하여 p-n 접합을 제작하고, ZnO층에서 자외광을 발하는 것을 특징으로 한 발광다이오드에 관한 것이다. 또한 이 발광다이오드의 제작방법으로서, 투명기판 상에 ZnO를 결정성 양호하게 적층하고, 다시 SrCu₂O₂, CuAlO₂ 또는 CuGaO₂막을 적층하여, 본 발명의 발광다이오드를 제작하는 제조방법을 제공한다.

즉, 본 발명은 투명기판 상에 적층한 밴드 갭 부근의 고유 발광만을 나타내는 n형 ZnO층 위에 SrCu₂O₂, CuAlO₂ 또는 CuGaO₂로 이루어지는 p형 반도체 층의 하나를 적층하여 형성한 p-n접합으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 자외발광 다이오드이다.

또, 본 발명은 투명기판이 단결정(單結晶) 기판인 것을 특징으로 하는 상기 발광다이오드이다.

또, 본 발명은, 단결정 기판은 원자형상으로 평탄화한 산화이트륨 부분안정화 지르코니아(YSZ)(111)기판인 것을 특징으로 하는 상기 발광다이오드이다.

또, 본 발명은 ZnO층측 전극으로서, 투명기판과 ZnO층과의 사이에 투명전극을 삽입한 것을 특징으로 하는 상기 발광다이오드이다.

또, 본 발명은 p형 반도체층측 전극으로서, p형 반도체층 상에 Ni를 적층한 것을 특징으로 하는 상기 발광다이오드이다.

또, 본 발명은 투명기판 상에 헤테로 에피택셜 성장한 인듐 주석 산화물(ITO)층을 투명 부(負)전극층으로서 가지며, ITO층 상에 헤테로 에피택셜 성장한 ZnO층을 발광층으로서 가지며, ZnO층 상에 p형 반도체층을 정공주입층(正孔注入層)으로서 가지며, p형 반도체층 상에 Ni층을 정(正)전극층으로서 갖는 것을 특징으로 하는 상기 발광다이오드이다.

또, 본 발명은 1가 금속원소를 Sr위치에 20원자% 이하 치환한 SrCu₂O₂박막을 사용하는 것을 특징으로 하는 상기 발광다이오드이다.

또, 본 발명은 투명기판 상에 기판온도 200~1200℃에서 n형 ZnO를 성막하고, 다시 그 위에 기판온도 200~800℃에서 SrCu₂O₂로 이루어지는 p형 반도체층을 성막하는 것을 특징으로 하는 상기 발광다이오드의 제조방법이다.

또, 본 발명은 투명기판 상에 200~1200℃에서 n형 ZnO를 성막하고, 다시 그 위에 기판온도 500~800℃에서 CuAlO₂ 또는 CuGaO₂로 이루어지는 p형 반도체층을 성막하는 것을 특징으로 하는 상기 발광다이오드의 제조방법이다.

또, 본 발명은 투명기판 상에 기판을 가열하지 않고 n형 ZnO를 성막하고, 이 ZnO막의 표면에 자외광을 조사(照射)하여 결정화를 진행시키고, 다시 그 위에 기판을 가열하지 않고 SrCu₂O₂, CuAlO₂ 또는 CuGaO₂로 이루어지는 p형 반도체층을 성막하고, 이 p형 반도체층에 자외광을 조사하여 결정화를 진행시키는 것을 특징으로 하는 상기 발광다이오드의 제조방법이다.

또, 본 발명은 산화이트륨 부분안정화 지르코니아(YSZ) 단결정을 광학연마(光學研磨)하여 1000~1300℃로 가열함으로써 원자형상의 평탄화 구조로 한 투명기판을 사용하는 것을 특징으로 하는 상기 발광다이오드의 제조방법이다.

[발명을 실시하기 위한 최선의 형태]

본 발명의 발광다이오드는 공진(共振)구조를 형성함으로써 레이저 다이오드로 할 수 있다. 구체적으로는 반응성 에칭에 의해 스트라이프형 구조로 한 소자의 장축(長軸) 단면(端面)에 각각 전반사(全反射) 및 부분반사 미러(mirror)를 제작하여 파브리-펠로(Fabry-Perot)공진기를 형성한다. SrCu₂O₂ 및 ITO는 ZnO보다 금제대폭(禁制帶幅)이 넓고 굴절률이 작으므로, 양 층은 ZnO층에 대하여 세로방향의 전류 및 광 은폐층(隱蔽層)으로서 기능한다. 또, 스트라이프구조에 의해 가로방향의 전류 및 광 은폐가 실현되고 있다. 따라서 이렇게 하여 제작한 스트라이프구조 다이오드에 순방향(順方向)으로 전류를 주입하면, 고효율의 발광이 얻어지고, 임계값 이상에서는 레이저 발진광(發振光)을 얻을 수 있다.

ZnO층과 이 층을 협지하는 양 층 사이의 굴절률 차를 크게 하면, 광 은폐효과가 증가하여 레이저발진 임계값을 저감할 수 있다. 이를 위해서는 SrCu₂O₂ 대신에 CuAlO₂ 또는 CuGaO₂를 사용하면 된다. 또 ZnO층과 ITO층과의 사이에 Mg치환 ZnO층을 삽입해도 된다.

p-n접합을 형성하는 캐리어농도가 낮은 p형 반도체층 상에 캐리어농도가 높은 p형 반도체층을 적층하고, 이 층에 전극을 형성함으로써, 양호한 오믹(ohmic)전극이 얻어져 전류임계값을 저감할 수 있다.

다이오드 내의 ZnO층이 양호한 밴드 갭 부근의 고유 발광만을 나타내기 위해서는 X선회절법에 있어서 ZnO 결정상(結晶相)의 (0002)면의 로킹 커브에 있어서의 반치폭(半值幅)이 1도 이하로 충분히 좁아야함이 필요하다. 반치폭은 바람직하기로는 0.5도 이하이고, 더욱 바람직하기로는 0.3도 이하이며, 이 값은 ZnO층의 결정성의 양호함과 상관된다.

본 발명의 발광다이오드는 380nm의 자외선을 발광하는 것에 특징이 있고, 녹색을 지워서 자외선만으로 하는, 즉 밴드 갭 부근의 고유 발광만을 나타내도록 하기 위해서는, ZnO층의 결정성을 충분히 높여 ZnO 격자 내에 존재하는 산소결손이나 과잉 Zn이온의 농도를 충분히 낮추지 않으면 안 된다.

투명기관은 실온에서 ZnO로부터의 파장 380nm의 발광이 잘 투과하는 것이어야 바람직하다. 380nm에 있어서의 광투과율은 바람직하기로는 50~100%이고, 더욱 바람직하기로는 80~100%이다.

투명기관으로서는 예를 들면 폴리카보네이트, 폴리메타크릴산 메틸 등의 플라스틱 기관, 석영유리, 내열유리 등의 유리기관, 산화이트륨 부분안정화 지르코니아(YSZ) (111)면, 사파이어(0001)면 등의 결정성 기관 등을 들 수 있으나, ZnO층, SrCu₂O₂층, CuAlO₂층, CuGaO₂층 등의 성막 프로세스에 견딜 수 있는 화학적 성질을 가진 것이 필요하다. 유리기관이나 결정성 기관은 광 투과율을 높이기 위해 양면이 광학연마해 놓은 것이 바람직하다.

투명기관에 결정성(結晶性) 기관을 사용하면, 기관의 결정면의 질서구조가 ZnO층의 결정성에 반영하여 ZnO층의 결정성이 높아져 발광특성이 개선되므로 바람직하다. 결정성 기관에는 YSZ(111)면, 사파이어(0001)면 등이 있는데, ZnO결정격자(結晶格子)와의 정합성(整合性)이 높은 것이 바람직하다.

또 후술하는 바와 같이, 투명기관과 ZnO층과의 사이에 투명 부전극층을 사용하는 경우에는 투명 부전극층의 재료와 격자 정합(格子整合)하는 결정(結晶)을 기관으로서 채용하는 것이 바람직하다. 예를 들면 투명 부전극 재료에 인듐 주석 산화물(ITO)을 사용하는 경우에는 YSZ(111)기관이 특히 적합하다. ITO의 격자가 YSZ와 매우 잘 적합하기 때문이다.

투명기관 위에는 결정성이 좋은 ZnO층을 성막한다. ZnO의 캐리어농도는 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 의 범위로 하지 않으면 안 된다. 캐리어농도가 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 보다 낮을 경우에는 접합부에 있어서의 공핍층의 두께가 너무 커져서 발광에 적합하지 않고, $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 보다 높을 경우에는 공핍층의 두께가 너무 작아져서 발광에 적합하지 않다. 보다 더욱 바람직하기로는 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 의 범위이다.

ZnO막의 상부에 SrCu₂O₂막을 성막하는 경우에 대하여 이하 상세히 설명한다. SrCu₂O₂층의 캐리어농도는 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 의 범위이다. 캐리어농도가 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 보다 낮을 경우에는 ZnO층에 주입할 수 있는 정공(正孔)이 적어져서 발광에 적합하지 않다. 캐리어농도가 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 보다 높을 경우에는 발광효율이 떨어져 발광에 적합하지 않다. SrCu₂O₂층의 캐리어농도는 보다 더 바람직하기로는 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 이다.

본 발명의 발광다이오드에서는 ZnO층에 부전압(負電壓)을, SrCu₂O₂층에 정전압(正電壓)을 가하여 발광시킨다. 전압을 가하기 위한 전극은 ZnO층과 오믹접속을 얻을 수 있는 부전극재료를 사용하고, SrCu₂O₂층과 오믹접속을 얻을 수 있는 정전극재료를 사용하면 된다. ZnO층과 오믹접속을 얻기 위한 전극재료로서는 일반적으로는 Ag가 흔히 사용되고 있다.

또, SrCu₂O₂층과 오믹접속을 얻기 위한 전극재료로서는 Ni, Pt 등처럼 일함수가 작은 것을 사용할 필요가 있다. Au, Ag 등처럼 일함수가 큰 전극재료를 사용하면 SrCu₂O₂층의 일함수가 작으므로 오믹접속을 얻을 수 없기 때문이다.

이들 전극재료는 각 층과의 접촉면에 사용하면 되므로, 예를 들면 Cu선의 표면을 Ag로 피복한 것을 정전극에, Cu선의 표면을 Ni로 피복한 것을 부전극으로 하여, 예를 들면 뿔납을 사용하여 각 층에 장착시켜도 된다. 이때 정전극을 ZnO층에 장착하기 위해서는 ZnO층이 표면에 나와 있도록, SrCu₂O₂층의 일부가 결여(缺如)되어 있는 구조로 하면 된다.

본 발명의 발광다이오드에서는 부전극층을 투명기판과 ZnO층과의 사이에 끼우고, 정전극층을 SrCu₂O₂층의 상부에 배치해도 된다. 이와 같은 구조로 하면, 발광다이오드에 접속하는 리드선에 적당한 코팅을 할 필요가 없고, 예를 들면 Cu선을 부전극층과 정전극층에 각각 접속하면 된다. 부전극층에는 투명전극재료를 사용하여 ZnO층으로부터의 발광이 부전극층 및 투명기판을 통하여 외부에 출광(出光)할 수 있도록 해 둔다.

부전극층에 적합한 투명전극재료로서는 예를 들면 ITO, AZO(Al을 도프한 ZnO), GZO(Ga을 도프한 ZnO), InGaO₃(ZnO)m (m은 자연수), In₂O₃(ZnO)m (m은 자연수), SnO₂, Ga₂O₃ 등을 사용할 수 있다. 투명기판에 단결정 기판을 사용하는 경우에는 기판 재료의 격자 및 ZnO의 격자와 정합하는 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면 투명기판에 YSZ(111) 단결정을 사용하는 경우에는 ITO, AZO, GZO, InGaO₃(ZnO)m, In₂O₃(ZnO)m이 적합하다.

본래라면, 정전극층에도 투명전극을 사용할 수 있으면, ZnO층으로부터의 발광을 SrCu₂O₂층 및 정전극층을 통하여 외부에 출광시킬 수 있는 것인데, 현재로서는 정전극층에 적합한 투명전극재료가 발견되어 있지 않으므로, 예를 들면 Ni이나 Pt 등의 금속재료를 사용하여 정전극층을 형성한다. 정전극층의 위에는 다시 별도의 금속층을 적층하여 리드선 등과의 접속성을 높여도 된다.

본 발명의 발광다이오드에서는 상술한 SrCu₂O₂층 대신에 CuAlO₂층 또는 CuGaO₂층을 사용해도 된다. 즉, ZnO층에 부전압을, CuAlO₂층 또는 CuGaO₂층에 정전압을 가하여 발광시킨다. 이때, 정전극 재료는 CuAlO₂층 또는 CuGaO₂층과 오믹 접촉을 할 수 있는 것이면 되며, Ni, Pt 등처럼 일함수가 작은 것을 사용한다. 또 정전극층을 CuAlO₂층 또는 CuGaO₂층의 상부에 배설해도 되며, 예를 들면 Ni이나 Pt 등의 금속재료를 사용하여 정전극층을 형성한다. 정전극층의 위에는 다시 별도의 금속층을 적층하여 리드선의 접속성을 높여도 된다.

본 발명의 레이저 다이오드에 있어서, Mg치환 ZnO층이라는 것은 ZnO결정의 Zn사이트를 Mg이온에 의해 치환한 것이며, (Zn_{1-x}Mg_x)O₂라는 화학식으로 기술된다. x는 치환률이며 0 < x < 0.2의 범위이다. 캐리어농도가 낮은 p형 반도체층은 SrCu₂O₂, CuAlO₂층 또는 CuGaO₂로 이루어지는 p형 반도체층 중의 하나인데, 예를 들면 SrCu₂O₂의 경우, SrCu₂O₂를 그대로 사용하거나, 불순물(dopant)로서 가하는 K의 양을 제한하여 캐리어농도를 낮게 억제한다. 캐리어농도는 예를 들면 1×10¹⁶/cm³~1×10¹⁹/cm³의 범위에서 선택한다. 캐리어농도가 높은 p형 반도체층은 SrCu₂O₂, CuAlO₂층 또는 CuGaO₂로 이루어지는 p형 반도체층 중의 하나인데, 캐리어농도가 낮은 p형 반도체에 사용한 재료와 같은 것이 바람직하며, 예를 들면 SrCu₂O₂의 경우, 불순물로서 가하는 K의 양을 약간 많게 하여 캐리어농도를 약간 높게 한다. 캐리어농도는 캐리어농도가 낮은 p형 반도체의 캐리어농도보다 클 필요가 있으며, 예를 들면 1×10¹⁷/cm³~1×10²⁰/cm³의 범위에서 선택한다.

본 발명의 발광다이오드는 성막방법에 의해 제조한다. PLD, MBE, 스퍼터링, 진공증착, CVD 등을 들 수 있는데, 기판을 변질시키지 않고 또한 충분히 결정성이 양호한 ZnO막을 형성할 수 있는 방법을 선택하는 것이 중요하다.

ZnO층과 SrCu₂O₂층을 적층하는 방법으로서, 예를 들면 PLD법, 스퍼터링법, CVD법, MBE법, 진공증착법 등을 선택할 수 있다. PLD법은 ZnO층과 SrCu₂O₂층을 결정성 양호하게 제조하는데 적합한 한편, 현재까지 개발되어 있는 장치에서는 성막면적이 예를 들면 직경이 20mm 정도로 한정되는 점에서 양산상의 과제가 있다. 다만 근년에는, 직경 6인치 정도의 면적에 균일하게 성막하는 PLD장치가 시판되기 시작하였다.

스퍼터링법은 대면적 성막에 적합하고 양산성이 높은 방법인 한편, 막이 플라즈마에 노출되므로 ZnO층과 SrCu₂O₂층의 결정성이 PLD막 정도로는 높일 수 없다. 다만 근년에는, 헬리콘·스퍼터장치, 이온빔·스퍼터장치 등, 막이 플라즈마에 노출되지 않는 방식의 장치가 시판되고 있다.

CVD법은 ZnO층과 SrCu₂O₂층을 대면적으로 균질성(均質性) 양호하게 성막하기에 우수한 방법인 한편, 원료가스에 함유된 C 등의 불순물이 층 내에 함유되기 쉽다. MBE법은 PLD법과 마찬가지로 ZnO층과 SrCu₂O₂층을 결정성 양호하게 제조하기에 우수한 방법이지만, 성막용기 내에 산소가스를 도입할 필요가 있으므로, 원료에 금속을 사용하는 경우, 금속의 표면이 산화되어버려 분자선을 만들기 어렵다는 과제가 있다.

진공증착법은 가장 간편한 방법이지만, 대면적의 성막을 하기 어렵고 SrCu_2O_2 의 화학조성을 제어하기 어렵다는 결점이 있다. 각 성막법에는 각각 특징이 있으므로 바람직한 특징에 착안하여 성막법을 선택하면 된다.

또, 성막방법은 기판재료에 따라 제한되는 수가 있다. 기판에 플라스틱기판을 사용하는 경우에는, 기판온도를 100°C 이상으로 상승시키면 기판이 변질되기도 하므로, 변질이 일어나는 온도보다 낮은 온도에서 성막해야 한다. CVD법, MBE법 등, 원료의 산화반응을 기판 표면에서 진행시킬 필요가 있는 방법은 적합하지 않다.

PLD법이나 스퍼터링법 등은 플라스틱기판 상에도 ZnO 나 SrCu_2O_2 를 성막할 수 있다. 단, 각 층의 결정성을 충분히 높일 수 없으므로, 광 조사(照射) 등 적당한 방법으로 결정화를 진행시키는 것이 바람직하다. 예를 들면 스퍼터링법을 이용하는 경우, 기판을 가열하지 않고 이른바 실온성막조건에서 ZnO 층을 성막한다.

ZnO 는 결정화 온도가 낮으므로 실온 성막에 의해서도 결정성 ZnO 층을 얻을 수 있다. 단, 발광효율을 높여 보다 더 밝은 발광다이오드를 제조하기 위해서는 ZnO 층의 결정성은 충분히 높은 것이 바람직하므로, 예를 들면 KrF 엑시머 레이저광 등의 자외광을 ZnO 층 표면에 조사하여 결정화를 진행시키는 것이 적당하다.

그 후에, 재차 스퍼터링법에 의해 SrCu_2O_2 막을 실온 성막하고, 자외광을 조사하여 결정화를 진행시킨다. 플라스틱기판과 ZnO 층과의 사이에 끼우는 투명 부전극층도 같은 방법에 의해 형성할 수 있다. SrCu_2O_2 층 상에 형성하는 금속 정전극층은 실온 성막만으로 충분하다. 금속층에 자외광을 조사하여도 반사해버리므로 개질(改質)효과를 기대할 수 없다.

어떤 성막방법이건 간에, 기판에 유리기판이나 단결정 기판을 사용하는 경우에는 ZnO 층을 적층할 때에 기판 온도를 예를 들면 1000°C 까지 상승시킬 수 있으므로, 그 온도범위 내에서 ZnO 층의 결정성을 충분히 높일 수 있다. ZnO 층의 성막 온도로서는 $200^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 가 바람직하다. 200°C 이하에서는 결정화가 충분히 진행되지 않고, 1200°C 이상에서는 ZnO 의 성분이 기상(氣相) 중에 승화하기 시작한다.

투명기판과 ZnO 층 사이에 투명 부전극층을 끼우는 경우에는 투명 전극재료와 ZnO 가 계면에서 반응하지 않는 온도역(溫度域)을 선택하여 ZnO 층을 성막하지 않으면 안 된다. 예를 들면 투명전극으로서 ITO를 사용하는 경우에는 ZnO 층의 성막 온도는 $200^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 의 범위로 한정된다. 1000°C 이상에서는 ITO와 ZnO 가 반응하여 별개의 층을 형성하기 시작하여, ITO와 ZnO 의 사이에 이상적인 계면을 형성할 수 없기 때문이다.

또, SrCu_2O_2 층을 적층할 때의 온도는 200°C 에서 800°C 사이에서 선택할 수 있다. 200°C 보다 낮으면 SrCu_2O_2 층이 결정화되지 않고, 800°C 보다 높으면 바탕재인 ZnO 층과의 반응이 진행하기 시작하여 이상적인 $\text{ZnO}/\text{SrCu}_2\text{O}_2$ 계면을 형성할 수 없다.

SrCu_2O_2 층 대신에 CuAlO_2 층 또는 CuGaO_2 층을 형성하는 경우에도 SrCu_2O_2 층을 형성하는 경우와 동일한 성막방법을 이용할 수 있다. CuAlO_2 층 또는 CuGaO_2 층을 형성할 때의 온도는 500°C 에서 800°C 의 범위에서 선택할 수 있다. 500°C 보다 낮으면 CuAlO_2 층 또는 CuGaO_2 층이 결정화되지 않고, 800°C 보다 높으면 바탕재인 ZnO 층과의 반응이 진행하기 시작하여 이상적인 $\text{ZnO}/\text{CuAlO}_2$ 계면 또는 $\text{ZnO}/\text{CuGaO}_2$ 계면을 형성할 수 없다.

특히, 성막법으로서 PLD법을 채용하여, 예를 들면 YSZ(111) 단결정 기판 상에 본 발명의 발광다이오드를 제조하는 경우에는, 결정성이 양호한 ZnO 층을 형성하고 ZnO 층과 SrCu_2O_2 층의 계면을 이상적으로 형성하여, 발광효율이 양호한 발광다이오드를 제조할 수 있다.

광원에는 ZnO 및 SrCu_2O_2 의 밴드 갭보다 큰 광 에너지를 가진 레이저, 예를 들면 KrF 엑시머 레이저나 ArF 엑시머 레이저를 사용한다. 밴드 갭보다 작은 광 에너지를 가진 레이저광은, ZnO 타깃이나 SrCu_2O_2 타깃에 흡수되지 않고 애블레이션(ablation)현상을 일으킬 수 없다.

밴드 갭보다 큰 광 에너지를 가진 레이저광은 ZnO 타깃이나 SrCu₂O₂ 타깃에 흡수되어 에블레이션현상을 일으켜, 타깃에 대하여 배치한 기판 상에 타깃물질을 퇴적시켜 성막할 수 있다. 다만, 진공 자외광은 대기 중에서 산소에 흡수되어버리므로, 광로(光路)를 진공으로 할 필요가 있어 장치가 복잡해져, 관리가 번잡해지고 고가로 된다. 이점, KrF 엑시머 레이저광은 대기중의 산소에 흡수되지 않고, 충분히 강한 광이 얻어지고, 레이저장치가 널리 시판되고 있으므로 적합하다.

예를 들면, 투명기판에 YSZ(111)기판을 사용하면, ZnO층을 결정성 양호하게 형성할 수 있을 뿐만 아니라 투명전극으로서 ITO를 선택할 수 있으므로, 발광효율이 좋은 발광다이오드를 제조할 수 있다. YSZ(111)면은 ITO(111)면과 격자정합하고, ITO(111)면은 ZnO(0001)면과 격자정합하기 때문이다. 이와 같은 격자정합의 특장을 살리기 위해서는 YSZ(111)면은 충분히 평탄화하는 것이 바람직하다.

Al₂O₃나 SrTiO₃ 단결정 기판 등에서는 대기 중 또는 진공 중, 고온에서 처리함으로써 결정의 스텝과 테라스의 구조를 관찰할 수 있을 정도로 평탄화할 수 있다는 것이 알려져 있다. 이와 같은 구조는 일반적으로 원자형상 평탄화 구조라고 한다.

본 발명자들은 양면을 광학연마한 YSZ 단결정을 1000℃~1300℃에서 열처리하여 동일한 원자형상 평탄화 구조가 형성된다는 것을 발견하고, 본 발명의 발광다이오드의 기판으로서 사용하면 적합하다는 것을 찾아내었다. 원자형상 평탄화한 기판은 타깃에 대향시켜, 예를 들면 30~70mm 떨어지게 하여 배치한다. 타깃 및 기판은 자전기구에 의해 회전시키는 것이 바람직하다.

진공용기는 용기 내에서 수증기 성분을 제거하기 위해 1×10⁻⁵Pa 이하의 도달진공도(到達眞空度)를 부여하는 것이 적당하다. 수증기 성분의 제거는 SrCu₂O₂층이 물과 화학적으로 반응하기 쉬운 성질을 가지고 있으므로 제조상의 요점이다. 용기의 진공도를 충분히 높여 수증기 성분을 제거한 후에 건조한 산소를 용기 내에 도입한다.

ITO 부전극층을 형성할 때에는 1×10⁻⁴Pa ~ 100Pa의 산소가스를 용기 내에 도입한다. 1×10⁻⁴Pa 이하에서는 기판 상에 금속 In이 석출하여 바람직하지 않다. 100Pa 이상에서는 타깃에 레이저광을 조사했을 때에 형성되는 블룸(bloom)이 작아져 효율적으로 성막을 할 수 없다.

기판온도는 300℃ ~ 1200℃의 범위에서 선택할 수 있다. 300℃ 이하에서는 ITO의 결정화가 충분히 진행되지 않고, 1200℃ 이상에서는 ITO 성분이 기상(氣相)중에 소실(消失)되기 시작하여 효율적인 성막이 되지 않는다. 기판온도는 보다 더 바람직하기로는 500℃~900℃의 범위이며, 이 온도범위에서 YSZ(111)면상에 헤테로 에피택셜 성장한 ITO막을 제조할 수 있다.

타깃에는 예를 들면 SnO₂를 10wt% 함유한 ITO 소결체를 사용한다. 타깃은 충분히 치밀한 것이 바람직하다. ITO층의 두께는 50nm~2000nm의 범위가 바람직하다. 50nm 이하에서는 ITO층이 너무 얇아서 저항이 높아져서 부전극층으로서의 기능을 충분히 수행하지 않는다. 2000nm 이상에서는 ITO층이 너무 두꺼워 광투과율이 내러가 외부에 출광할 수 있는 광량이 작아진다.

레이저의 광량은 성막속도를 통해 ITO층의 결정성, 입(粒) 구조, 표면 평탄성, 투명전도성에 영향을 미치므로, 적당한 값으로 선택해야 한다. 이 광량은 장치의존의 수치인데, 실시 예에 기재한 PLD장치의 경우, 1~10J/cm²의 범위로 선택하였더니 적합한 막이 얻어졌다.

ZnO층을 형성할 때는 1×10⁻⁴Pa~100Pa의 산소가스를 용기 내에 도입한다. 1×10⁻⁴Pa 이하에서는 기판 상에 금속 Zn이 석출하여 바람직하지 않다. 100Pa 이상에서는 타깃에 레이저광을 조사했을 때에 형성되는 블룸이 작아져 효율적으로 성막을 할 수 없다.

기판온도는 300℃~1000℃의 범위에서 선택할 수 있다. 300℃ 이하에서는 ZnO층이 충분히 결정화되지 않아 양호한 발광특성을 기대할 수 없다. 1000℃ 이상에서는 ITO층과 ZnO층의 사이에서 반응이 진행하기 시작하여 ITO층과 ZnO층의 이상적인 계면을 형성할 수 없다. 기판온도는 보다 더 바람직하기로는 500℃~800℃의 범위이다. 이 온도범위에서 ITO(111)면 상에 ZnO(0001)면을 헤테로 에피택셜 성장시킬 수 있다.

타깃에는 ZnO 소결체를 사용한다. 타깃은 충분히 치밀한 것이 바람직하다. ZnO층의 두께는 20nm~2000nm의 범위가 바람직하다. 20nm 이하에서는 ZnO층이 너무 얇아서 발광현상이 효율적으로 일어나지 않게 된다. 2000nm 이상에서는 ZnO막이 너무 두꺼워 광투과율이 내려가 외부에 출광되는 광량이 작아진다.

레이저의 광량은 성막속도를 통해 ZnO층의 결정성, 입 구조, 표면 평탄성, 투명도전성에 영향을 미치므로, 적당한 값으로 선택하지 않으면 안 된다. 이 광량은 장치의존의 수치인데, 실시예에 기재한 PLD장치의 경우, $1\sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ 의 범위로 선택하였다니 적합한 막이 얻어졌다.

ZnO층과 SrCu_2O_2 층의 이상적인 계면을 형성하기 위해서는 SrCu_2O_2 층을 형성하는 단계에서 ZnO층의 표면이 충분히 평탄화되어 있는 것이 필요하다. 일반적으로 PLD법에서는 드롭렛(droplet)라고 하는 반구형의 돌기가 박막 표면에 형성되기 쉽다는 것이 알려져 있다. 이와 같은 돌기는 ZnO층과 SrCu_2O_2 층의 계면에서 pn접합을 만들어, ZnO층 내에 SrCu_2O_2 층 내에서 효율적으로 정공(正孔)을 주입하여, 정공과 전자(電子)의 재결합을 시키는데 있어서 대단히 바람직하지 않다.

그래서, 진공용기 내에서 $800^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ 에서 어닐(anneal)하거나, 가스 클러스터 빔을 ZnO층 표면에 조사하거나, 진공용기 밖으로 꺼내어 적당한 연마재로 연마하는 등의 방법에 의해 ZnO층 표면을 평탄화하는 것이 바람직하다. 평탄화가 불충분하면 발광효율이 떨어져, 그 중에는 발광하지 않는 다이오드가 제조되어 수율을 현저히 저하시키는 일이 있을 수 있다.

SrCu_2O_2 층을 형성할 때는 $1\times 10^{-4}\text{Pa}\sim 100\text{Pa}$ 의 산소가스를 용기 내에 도입한다. $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ 이하에서는 기판 상에 금속 Sr나 Cu가 석출하여 바람직하지 않다. 100Pa 이상에서는 타깃에 레이저광을 조사했을 때 형성되는 불륨이 작아져서 효율적으로 성막할 수 없다. 기판온도는 $250^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 의 범위에서 선택할 수 있다. 250°C 이하에서는 상이 충분히 결정화되지 않아 양호한 발광특성을 기대할 수 없다. 800°C 이상에서는 ZnO층과 SrCu_2O_2 층의 사이에서 반응이 진행하기 시작하여 ZnO층과 SrCu_2O_2 층의 이상적인 계면을 형성할 수 없다.

기판온도는 더욱 바람직하기로는 $300^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ 의 범위이다. 이 온도범위에서 ZnO(0001)면 위에 SrCu_2O_2 층을 형성할 수 있다. 특히 500°C 부근의 온도를 선택하면 ZnO(0001)면 위에 SrCu_2O_2 층을 헤테로 에피택셜 성장시킬 수 있다. 타깃에는 SrCu_2O_2 소결체를 사용한다. 불순물로서 1가의 금속을 Sr위치에 20원자% 이하 치환할 수 있다. 예를 들면 K를 0.3~5mol% 함유시키면, 막 내의 정공농도를 높일 수 있다. 타깃의 조성(燒成)은 Ni, Ar 등의 불활성 가스 내에서 행한다.

타깃은 충분히 치밀함이 바람직하지만 통상은 곤란하므로, 고온 프레스법, 열간 정수압 프레스법 등을 적용하면 적합하다. SrCu_2O 층의 막두께는 20nm~2000nm의 범위가 바람직하다. 20nm 이하에서는 SrCu_2O 층이 너무 얇아서 ZnO층에의 정공의 주입이 효율적으로 이루어지지 않게 된다. 2000nm 이상에서는 SrCu_2O 막이 너무 두꺼워서 재료의 낭비이다.

레이저의 광량은 성막속도를 통해 SrCu_2O 층의 결정성, 입 구조, 표면 평탄성, 투명 도전성에 영향을 미치므로, 적당한 값으로 선택해야 한다. 이 광량은 장치의존의 수치인데, 실시예에 기재한 PLD장치의 경우, $1\sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ 의 범위로 선정하였다니 적합한 막이 얻어졌다.

CuAlO_2 층 또는 CuGaO_2 층을 형성할 때는 $1\times 10^{-4}\text{Pa}\sim 100\text{Pa}$ 의 산소가스를 용기 내에 도입한다. $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ 이하에서는 기판 상에 금속 Cu, Al, Ga가 석출하여 바람직하지 않다. 100Pa 이상에서는 타깃에 레이저광을 조사했을 때 형성되는 불륨이 작아져 효율적으로 성막이 되지 않는다. 기판온도는 $500^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 의 범위에서 선택할 수 있다. 500°C 이하에서는 층이 충분히 결정화되지 않아 양호한 발광특성을 기대할 수 없다. 800°C 이상에서는 ZnO층과 SrCu_2O 층의 사이에서 반응이 진행하기 시작하여 ZnO층과 SrCu_2O 층의 이상적인 계면을 형성할 수 없다.

기판온도는 보다 더 바람직하기로는 $650^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ 의 범위이다. 이 온도범위에서 ZnO(0001)면 상에 SrCu_2O 층을 형성할 수 있다. 특히 700°C 부근의 온도를 선택하면 ZnO(0001)면 상에 SrCu_2O 층을 헤테로 에피택셜 성장시킬 수 있다.

타깃에는 CuAlO_2 소결체 또는 CuGaO_2 소결체를 사용한다. 불순물로서 1가의 금속 예를 들면 K를 0.3~5mol% 함유시키면, 막 내의 정공농도를 높일 수 있다. 타깃의 조성은 N_2 , Ar 등의 불활성 가스 내에서 행한다. 타깃은 충분히 치밀한 것이 바람직하며, 통상은 곤란하므로 고온프레스법, 열간 정수압 프레스법 등을 적용하면 적합하다. CuAlO_2 층 또는 CuGaO_2 층의 두께는 20nm~2000nm의 범위가 바람직하다. 20nm 이하에서는 CuAlO_2 층 또는 CuGaO_2 층이 너무 얇아서 ZnO층에의 정공의 주입이 효율적으로 이루어지지 않게 된다. 2000nm 이상에서는 CuAlO_2 층 또는 CuGaO_2 층이 너무 두꺼워서 재료의 낭비이다.

레이저의 광량은 성막속도를 통해 SrCu_2O 층의 결정성, 입 구조, 표면 평탄성, 투명도전성에 영향을 미치므로, 적당한 값으로 선택해야만 한다. 이 광량은 장치의존의 수치인데, 실시예에 기재한 PLD장치의 경우, $1\sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ 의 범위로 선택하였더니 적합한 두께가 얻어졌다.

정전극층으로서 Ni층이 특히 적합하다. Ni층은 어떤 성막법을 이용하여 제조하여도 되지만, Ni타깃을 사용하면 PLD법으로도 성막할 수 있고, 이 경우, Ni층 성막용의 새로운 설비를 필요로 하지 않는다. 단, Ni타깃은 레이저광을 반사하므로 성막효율은 상당히 낮다. 성막효율이란 점에서 보면, 스퍼터링법, 증착법 등이 바람직한 방법이다. 또한 Ni층 위에는 적당한 금속층을 형성하여 예를 들면 Cu의 리드선과의 접속성을 높일 수 있다.

또, Ni은 에칭속도가 매우 늦은 재료이므로 SrCu_2O 층과 오믹접합이 가능하고, 또한 에칭성이 양호한 전극재료가 있으면 이것을 정전극층 재료로서 사용하는 것이 더욱 바람직하다. SrCu_2O 층 대신에 CuAlO_2 층 또는 CuGaO_2 층을 사용하는 경우에도 동일하다.

실시예

다음에 실시예를 들어 본 발명을 상세히 설명한다.

[실시예 1]

[적층막의 제작]

SnO_2 를 10wt% 함유한 In_2O_3 (이하 ITO)소결체, ZnO소결체, $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{O}_2$ (x는 Sr사이트에 치환한 K이온의 치환률이며, $x\leq 0.2$ 이다)소결체, 금속 Ni를 타깃으로서 사용하였다. 이들 소결체 타깃을 PLD 챔버(chamber) 내에 도입하고, 챔버 내를 1×10^{-6} Pa의 진공상태로 하였다.

다음에, 표면 거칠기 1nm 이하로 연마된 YSZ(111)기판을 타깃에 대향한 30mm 위쪽에 세트하였다. 분위기가스로서 산소 가스를 2×10^{-3} Pa도입하였다. 기판을 900°C 로 가열한 후, 석영유리창을 통하여 KrF(248nm)엑시머 레이저 펄스를 ITO 타깃 표면에 1펄스의 에너지밀도가 $6\text{J}/\text{cm}^2$ 로 되도록 조사하여 성막을 행하였다.

ITO박막의 막 두께가 800nm로 되었을 때에 레이저를 중단하고 기판온도를 800°C 로 설정하였다. 다음에 ZnO박막을 1펄스의 에너지밀도가 $5\text{J}/\text{cm}^2$ 로 되도록 하여 성막을 행하였다. ZnO박막의 막 두께가 400nm로 되었을 때에 레이저 조사를 중단하고 기판온도를 350°C 로 설정하였다.

다음에, SrCu_2O 층 박막을 1펄스의 에너지밀도가 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 로 되도록 하여 성막을 행하였다. SrCu_2O 박막의 막 두께가 200nm로 되었을 때에 레이저 조사를 중단하고 기판온도를 250°C 로 설정하고, Ni타깃에 레이저광을 조사하고, Ni박막을 성막하였다. Ni박막의 두께가 20nm로 되었을 때에 레이저 조사를 중단하고 적층막을 대기중으로 취출했다. 또 전류주입용 리드선으로서 Au를 피복한 W침을 사용하기 위해 적층막의 Ni표면에 스퍼터링법에 의해 Au코팅을 하였다. Au박막의 두께는 100nm이다.

[메사형 구조의 제작]

상기 적층막의 표면에 시판의 포토레지스트(A2제 P4620)를 두께가 5 μ m로 되도록 스핀코팅(2000r.p.m., 20s)하고, 90 $^{\circ}$ C에서 30분 건조시켰다. 다음에 직경 500 μ m의 원형 포토마스크를 통하여 자외광을 조사(20mW, 10s)하고, 시판의 현상액(AZ제, 라베롭과)에 침지하여 패턴을 형성하였다. 이 상태에서는 패턴의 밀착성, 에칭 내성(耐性)이 불충분하므로 대기 중에서 110 $^{\circ}$ C, 30분, 이어서 200 $^{\circ}$ C, 1시간 가열처리를 하였다.

[반응성 이온에칭]

CF₄가스 및 Ar가스를 사용하여 반응성 이온에칭법에 의해 메사형 구조의 소자를 제작하였다. 먼저, Au층 및 Ni층을 CF₄가스를 사용하여 가스압 4.5Pa, RF출력 250W로 에칭하였다. 계속해서 SrCu₂O층, ZnO층, ITO층을 Ar가스를 사용하여 가스압 4.5Pa, RF출력 250W로 에칭하였다. 이때 ITO층은 200nm 에칭하였다.

[전기특성 및 발광특성]

상기 메사형 구조 디바이스의 ITO부분 및 Au 위에 W제 탐침(探針)을 접촉시켜, ITO층을 부극, Au층을 정극에 연결하여 전류를 흐르게 한 바, 인가전압 0.3V 이상에서 급격히 전류값이 증가하였다. 또, 부(負)의 전압을 인가한 경우에는 전류가 흐르지 않았다. 이것은 p-n접합 다이오드의 특성이다. 발광은 0.3V 이상에서 급격히 증가하였다. 발광파장은 약 380nm 였다.

[비교 예]

[적층막의 제작]

실시 예와는 성막 순서를 역으로 하여, 기판 위에 SrCu₂O를 먼저 성막하고, 그 위에 ZnO를 성막하였다. 또한 이 경우, 고도전성을 나타내는 p형 투명 전극재료가 존재하지 않으므로 전극으로서 Ni를 피복한 유리기판을 사용하였다.

먼저, SnO₂를 10wt% 함유한 In₂O₃(이하 ITO)소결체, ZnO소결체, SR_{1-x}K_xCu₂O₂소결체, 금속 Ni를 타깃으로 사용하였다. 이들 소결체 타깃을 PLD 챔버 내에 도입하고, 챔버 내를 1 \times 10⁻⁶Pa의 진공상태로 하였다. 다음에 Ni를 증착한 SiO₂ 유리기판을 타깃에 대향한 30mm 위쪽에 세트하고, 분위기가스로서 산소가스를 2 \times 10⁻³Pa 도입하였다. 기판을 350 $^{\circ}$ C로 가열한 후, 석영유리창을 통하여 KrF(248nm) 엑시머 레이저 펄스를 SrCu₂O 타깃 표면에 1펄스의 에너지밀도가 2J/cm²로 되도록 조사하여 성막을 행하였다.

SrCu₂O박막의 막 두께가 200nm로 되었을 때에 레이저를 중단하고, 다음에 ZnO박막을 1펄스의 에너지밀도가 5J/cm²로 되도록 하여 성막을 하였다. ZnO박막의 막 두께가 400nm로 되었을 때 레이저 조사를 중단하였다. 다음에, ITO박막을 1펄스의 에너지밀도가 6J/cm²로 되도록 하여 성막을 하였다. ITO박막의 막 두께가 800nm로 되었을 때 레이저 조사를 중단하고 적층막을 대기 중에 꺼내었다. 제작한 적층막을 메사형으로 가공하고 전류-전압특성을 측정한 바, p-n접합을 반영한 비선형 특성이 얻어졌다. 그러나 발광을 볼 수는 없었다.

산업상 이용 가능성

결정성이 양호한 ZnO층의 위에 SrCu₂O, CuAlO₂, CuGaO₂를 적층하여 형성한 p-n접합을 갖는 것을 특징으로 하는 본 발명의 발광다이오드에 의해 실온에서 파장 380nm의 자외광을 용이하게 얻을 수 있게 되었다.

본 발명의 발광다이오드는 미세 가공에 의해 매우 소형화할 수 있으므로 광기록 미디어로서 적합하며, 종래의 발광다이오드보다 파장이 짧으므로 보다 더 기록밀도가 높은 광기록 미디어가 실현 가능하게 되었다.

또, 본 발명의 발광다이오드는 자외광을 발하므로 모든 가시 형광체용 여기광원으로서 적합하며, 초소형 또는 초대형으로 박판형(薄板型)의 광원이 실현 가능해지고, 조명이나 디스플레이에 응용이 가능하게 되었다.

또, 본 발명의 발광다이오드는 자외광을 발하므로 근년 개발이 진행되고 있는 수소발생용 광촉매의 여기광원으로서 적합하며, 예를 들면 자동차 엔진용 수소원 시스템에의 응용이 가능하게 되었다. 본 발명의 발광다이오드는 자원절약, 저환경부하(低環境負荷)이므로 사회의 영속적 발전에 기여하는 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 자외발광 다이오드를 도시한 것으로, 1:YSZ(111) 기판, 2:ITO 층, 3:n형 산화아연(ZnO) 층, 4:p형 층, 5:Ni 층을 나타낸다.

도 2는 본 발명의 자외발광 다이오드를 도시한 것으로, 1:YSZ(111) 기판, 2:ITO 층, 3:n형 (ZnMg)O 층, 4:n형 산화아연(ZnO) 층, 5:p형 정공주입층, 6:p형 반도체 층, 7:Ni 층을 나타낸다.

도 3은 종래의 발광 다이오드의 YSZ(111) 기판을 도시한 것으로, 1:YSZ(111) 기판, 2:Ni 층(전극), 3:p형 층, 4:n형 산화아연(ZnO) 층, 5:전극을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

투명기판 상에 적층한 밴드 갭 부근의 고유 발광만을 나타내는 n형 ZnO층 상에 SrCu2O2, CuAlO2 또는 CuGaO2로 이루어지는 p형 반도체 층의 하나를 적층하여 형성한 p-n접합으로 이루어진 자외 발광 다이오드에 있어서,

상기 투명기판은 원자형상 평탄화 구조로 한 산화이트륨 부분안정화 지르코니아(YSZ)(111) 단결정 기판이고, 상기 투명기판 상에 헤테로 에피택셜 성장한 인듐 주석산화물(ITO)층을 투명 부전극층(負電極層)으로서 가지며, ITO층 상에 헤테로 에피택셜 성장한 ZnO층을 발광층으로서 가지며, ZnO층 상에 p형 반도체층을 정공주입층(正孔注入層)으로서 가지고 있는 것을 특징으로 하는 자외 발광 다이오드.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

제 1항에 있어서, 상기 p형 반도체 층은 SrCu2O2 층이며, 상기 SrCu2O2 층의 Sr위치에 치환된 20원자% 이하의 1가 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 자외 발광 다이오드.

청구항 8.

투명기판 상에 적층한 밴드 갭 부근의 고유 발광만을 나타내는 n형 ZnO층 상에 SrCu2O2를 포함하는 p형 반도체를 적층하여 형성한 p-n접합으로 이루어진 자외 발광 다이오드의 제조방법에 있어서,

원자형상 평탄화 구조로 한 산화이트륨 부분안정화 지르코니아(YSZ)(111) 단결정으로 이루어진 투명기판 상에 기판온도 200~1200℃에서 n형 ZnO를 성막(成膜)하고, 다시 그 위에 기판온도 200~800℃에서 SrCu2O2로 이루어지는 p형 반도체층을 성막하는 것을 특징으로 하는 자외 발광 다이오드의 제조방법.

청구항 9.

투명기판 상에 적층한 밴드 갭 부근의 고유 발광만을 나타내는 n형 ZnO층 상에 CuAlO2 또는 CuGaO2를 포함하는 p형 반도체를 적층하여 형성한 p-n접합으로 이루어진 자외 발광 다이오드의 제조방법에 있어서,

원자형상 평탄화 구조로 한 산화이트륨 부분안정화 지르코니아(YSZ)(111) 단결정으로 이루어진 투명기판 상에 기판온도 200~1200℃에서 n형 ZnO를 성막(成膜)하고, 다시 그 위에 기판온도 500~800℃에서 CuAlO2 또는 CuGaO2로 이루어지는 p형 반도체층을 성막하는 것을 특징으로 하는 자외 발광 다이오드의 제조방법.

청구항 10.

투명기판 상에 적층한 밴드 갭 부근의 고유 발광만을 나타내는 n형 ZnO층 상에 SrCu2O2, CuAlO2 또는 CuGaO2를 포함하는 p형 반도체를 적층하여 형성한 p-n접합으로 이루어진 자외 발광 다이오드의 제조방법에 있어서,

원자형상 평탄화 구조로 한 산화이트륨 부분안정화 지르코니아(YSZ)(111) 단결정으로 이루어진 투명기판 상에 기판을 가열하지 않고, n형 ZnO를 성막하고, 이 ZnO막 표면에 자외광을 조사하여 결정화를 진행시키고, 다시 그 위에 기판을 가열하지 않고, SrCu2O2, CuAlO2 또는 CuGaO2로 이루어지는 p형 반도체층을 성막하고, 이 p형 반도체층에 자외광을 조사(照射)하여 결정화를 진행시키는 것을 특징으로 하는 자외 발광 다이오드의 제조방법.

청구항 11.

산화이트륨 부분안정화 지르코니아(TSZ) 단결정을 광학연마하고, 1000~1300℃로 가열함으로써 원자형상 평탄화 구조로 한 투명기판을 사용하는 것을 특징으로 하는 제 8항 내지 제 10항중 어느 한 항 기재의 자외 발광 다이오드의 제조방법.

청구항 12.

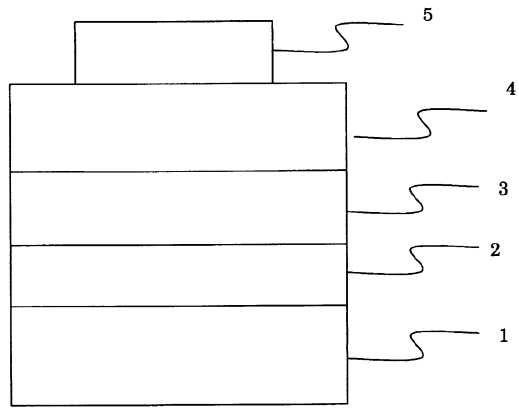
원자형상 평탄화 구조로 한 산화이트륨 부분안정화 지르코니아(YSZ)(111) 단결정으로 이루어진 투명기판 상에 적층한 밴드 갭 부근의 고유 발광만을 나타내는 n형 ZnO층 상에 SrCu2O2, CuAlO2 또는 CuGaO2로 이루어지는 p형 반도체 층의 하나를 적층하여 형성한 p-n접합으로서, 상기 n형 ZnO층은 단결정 기판상에 헤테로 에피택셜 성장시킨 Mg치환 ZnO 상에 헤테로 에피택셜 성장시킨 것이며, 캐리어 농도가 낮은 p형 반도체를 정공주입층으로서 가지며, 상기 캐리어 농도가 낮은 p형 반도체층 상에 캐리어 농도가 높은 p형 반도체층을 가진 것을 특징으로 하는 자외발광 레이저 다이오드.

청구항 13.

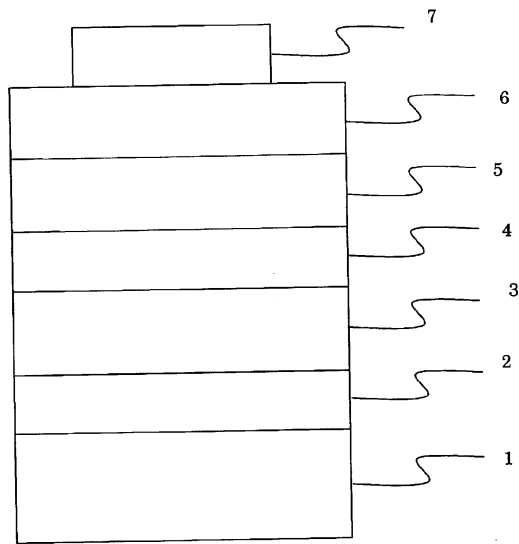
청구항 1에 있어서, 상기 p형 반도체층 상에 Ni층을 정전극층(正電極層)으로서 가지고 있는 것을 특징으로 하는 자외 발광 다이오드.

도면

도면1



도면2



도면3

