

Growth and optical characteristics of the non-phosphor white LED by mixed-source HVPE

E.J. Kim, H.S. Jeon, S.H. Hong, Y.H. Han, A.R. Lee, K.H. Kim, H. Ha, M. Yang, H.S. Ahn[†], S.L. Hwang*, C.R. Cho** and S.W. Kim***

Department of Applied Science, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

**Samsung Electronics, Suwon 443-742, Korea*

***Department of nanomedical engineering fusion technology, Busan University, Miryang 627-706, Korea*

****Department of Physics, Andong National University, Andong 760-749, Korea*

(Received October 30, 2008)

(Accepted January 14, 2009)

Abstract In this paper, we report on the growth and optical characteristics of white-LED without fluorescent material. The growth of DH (double heterostructure) with AlGaIn active layer was performed on a n-GaN/(0001) Al₂O₃ by the mixed-source HVPE and multi-sliding boat. The CRI (color rendering index) of packaging device charged in the range 72-93 with CIE chromaticity coordinates ($x = 0.26 \sim 0.34$, $y = 0.31 \sim 0.40$). And CCT (correlated color temperature) values was measured 5126~10406 K with increasing injection current. The CIE point of conventional phosphor white LED shifts blue region, but CIE point of non-phosphor white LED shifts opposite direction. These results show the mixed-source HVPE can be possible to newly fabricate method of phosphor free white LED with high CRI value.

Key words Growth, Optical characteristics, Non-phosphor, White LED, Mixed-source, HVPE, Color temperature, CIE, Color rendering index, AlGaIn

혼합소스 HVPE에 의한 비형광체 백색 LED의 성장과 광 특성

김은주, 전현수, 홍상현, 한영훈, 이아름, 김경화, 양민, 하홍주, 안형수[†], 황선령*, 조채용**, 김석환***

한국해양대학교 반도체물리학과, 부산, 606-791

*삼성전자 주식회사, 수원, 443-742

**부산대학교 나노융합기술학과, 밀양, 627-706

***안동대학교 물리학과, 안동, 760-749

(2008년 10월 30일 접수)

(2009년 1월 14일 심사완료)

요약 본 논문에서는 형광체가 없는 백색 LED의 성장과 광학적인 특성을 분석하였다. 혼합소스 (mixed-source) HVPE (hydride vapor phase epitaxy) 방법과 다중성장보트를 이용하여 MOCVD로 얇게 성장한 n-GaN 위에 활성층을 AlGaIn으로 한 이중접합구조(DH: Doublehetero structure)를 성장하고, 패키징 단계를 거쳐 비형광체 단일칩 백색 LED 램프를 제작하였다. 패키징 한 소자를 주입전류 10~100 mA로 변화시켜 측정한 결과 색 연색성 값은 72-93, 색좌표의 좌표값은 X값은 0.26~0.34, Y값은 0.31~0.40에서 가지며, 색온도는 5126~10406 K 범위에서 측정되었다. 또한 주입전류 증가 시, 형광체를 사용한 백색 LED는 청색 영역으로 이동하지만, 제작된 백색 LED는 황색영역으로 색좌표가 이동하였다. 이러한 특성을 통하여 고감도의 색 연색성 값을 가지는 비형광체 백색LED의 성장 가능성을 확인하였으며, 광 특성 분석 결과를 통하여 혼합소스의 성장 메커니즘을 제안하고자 한다.

1. 서론

종래에는 점광원으로서 휴대폰 분야에 중점을 두었던

LED 분야가 충전연색(full color)의 구현이 가능하게 됨에 따라 신호등, BLU, 조명분야로 그 입지가 넓어지고 있다. 또한 기존의 광원보다 처리 속도가 빠르며, 소비 전력이 적어 에너지 절약형 소자로서 백열등, 형광등 등을 대체 할 고효율의 백색 LED를 상용화하기 위하여 생산 단가를 낮추기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-5].

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-410-4781

Fax: +82-51-404-4871

E-mail: ahnhs@hhu.ac.kr

백색 LED를 조명으로 사용하기 위하여 갖추어야 할 조건으로 광출력, 고휘도, 고효율과 같은 특성 뿐 아니라 이를 조절하고 질을 향상시키기 위하여 CCT(Correlated color temperature: 상관 색온도), CRI(Color rendering index: 색 연색성 계수) 등과 같은 백색 LED의 특성 분석이 필요하다[6, 7]. 연색성(CRI)은 태양광을 물체에 비출 때 15개의 기준색상을 인지하는 정도로서, 0에서 100까지의 수치를 가지며, CRI값이 높을수록 태양광에 근접하므로 고감도의 광원으로서 응용될 수 있다. 색온도(CCT)는 빛의 색이 고온의 고체에서 나오는 빛과 비교할 때 광속을 상관시켜 표시한 것 즉, 발광체의 온도를 나타내는 방법 중 하나로서, 색온도가 높을수록 눈이 부시고 푸른 색을 띠는 백색이 된다. 백열전구처럼 따뜻한 느낌의 백색인 경우 색온도가 보다 낮은 수치를 가진다. 일반적인 백색 LED의 경우 3200 K 및 5500 K에서 60~70 정도의 CRI를 제공하며 이상적인 백색 LED는 5600 K에서 색좌표($x = 0.33$, $y = 0.33$)값을 가진다 [4, 8].

이러한 백색 LED를 구현하는 방법은 크게 두가지로 구분되며 첫째, RGB LED를 조합하는 방법과 둘째, 청색이나 UV LED에 형광물질을 여기시키는 방법이 있다. 전자의 방법은 각각의 LED를 발광시키기 위해 사용되는 물질이 다를 뿐만 아니라 발광 파장 또한 다르기 때문에 이들을 각각 제어해야하는 어려움이 따른다. 후자의 방법 중 청색 LED에 형광체를 여기시키는 방법은 발광효율이 우수한 반면 낮은 CRI를 가지며, CRI가 변하는 특징이 있어 태양광에 가까운 백색광을 얻는 데 어려움이 따른다[9, 10]. 최근에 UV LED에 형광물질을 여기시키는 방법이 연구되고 있으며, 이는 고전류 하에서 사용이 가능하며 색감이 가장 우수하여 활발하게 연구되고 있다. 하지만 세 개의 LED를 조합하여 각 LED

의 제어의 복잡함, 값비싼 생산비용과 형광체를 전량 수입에 의존하고 있어 비형광체 단일칩 백색 LED의 개발이 시급한 실정이다[11].

따라서 본 논문에서 혼합소스 HVPE와 multi-sliding boat를 이용하여 활성층을 AlGaIn으로 한 비형광체 백색 LED를 제작하였으며, 제작된 백색 LED 소자의 광학적인 특성을 분석하기 위한 색좌표, CCT, CRI를 조사하여 백색 LED 제작 가능성을 확인하였다.

2. 실험

기존의 HVPE 방법과 달리 혼합소스 HVPE와 다중성장보트(multi-sliding boat)를 도입하여 이종접합 구조를 성장였다. 혼합소스 HVPE의 혼합소스는 녹아 있는 Ga에 첨가하고자 하는 물질을 혼합하여 안정화 된 상태에서 성장하는 방법이다. 다중성장보트는 Fig. 1과 같이 혼합소스를 담을 수 있는 부분과 덮개(top-plate)부분으로 나뉘어져 있다. 소스를 담는 부분은 4칸으로 되어 있어 연속성장이 가능하며, 덮개 부분은 한 칸만 열릴 수 있도록 되어 있어 한 층의 성장 시, 다른 소스들은 막혀 있어 반응 할 수 없다. 또한 덮개 부분의 소스와 HCl이 반응하기 용이하도록 덮개와 HCl관이 끼워진 구조로 설계하였으며, 다음 층의 성장 시 이를 밀어줌에 따라 다음 층의 소스가 열려 화학적인 반응을 통해 연속적으로 성장된다.

먼저 혼합소스를 이용하여 이종접합구조의 성장을 위하여 혼합소스를 준비하여 소스 영역에 위치 시켰다. 제일 아래층은 활성층에는 Te이 도핑된 AlGaIn로 n-클래딩(Te + Al + Ga)층이 성장되며, 발광하는 파장이 결정되는 활성층(Al + Ga)은 AlGaIn으로 여기서 전자와 정공

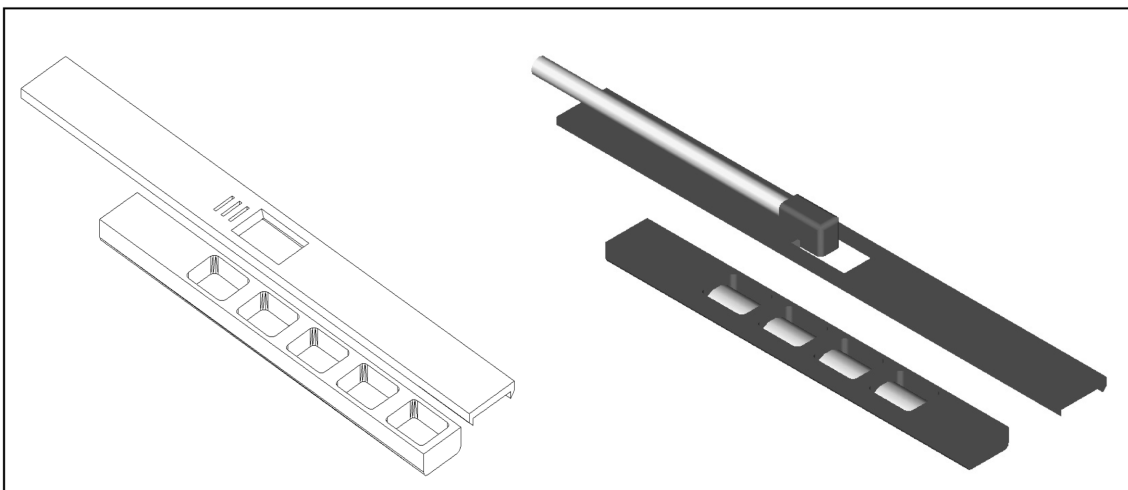


Fig. 1. The schematic image of Multi-sliding boat with mixed-source HVPE.

이 재결합하여 광을 방출하게 된다. 그 다음은 AlGaIn로 Mg를 도핑 한 p-클래딩(Mg + Al + Ga)층 이 위치하여 정공을 집적 시켜주며, 맨 위층에는 전자와 재결합할 정공이 생성되는 Mg이 도핑된 p-GaN(Mg + Ga)층 을 성장한다. 이때의 소스영역의 온도는 900°C, 성장영역의 온도는 1090°C로 유지하였으며, NH₃와 HCl의 가스 유량은 각각 800 sccm, 20 sccm으로 하였다. 연속성장시 반응관 내부에 남아있는 소스를 고려하여 시간간격을 두고 다음 층을 성장하였다. 다음으로 전극형성 공정, 건식 식각(dry etching) 공정, 웨이퍼 표면 연마(polishing & lapping) 공정 및 테스트 공정을 통하여 하나의 칩으로 분리 되어진다.

위의 과정을 거친 칩(chip)을 알루미늄 리드 프레임에 본딩(bonding) 한 뒤, 에폭시를 칩 위에 경화시켜 에폭시 렌즈를 몰딩하여 제작된 백색 LED의 광 특성을 확인하기 위해 색좌표, 색온도, 색 연색성 계수 등을 조사 하였다.

3. 결과 및 고찰

제작된 백색 LED 램프의 CRI, CCT, 색좌표의 특성 분석은 조명으로 활용하는데 매우 중요한 파라미터이다.

Fig. 2는 주입전류를 10~100 mA로 증가시킨 색좌표이다. 기존의 형광체를 이용한 백색 LED의 경우 청색영역으로 이동하는데 반하여, 제작된 백색 LED는 황색 영역으로 이동하는 것을 확인할 수 있으며, 이에 따라 색좌표의 좌표 또한 증가한다.

형광체가 있는 경우 전류가 증가함에 따라 청색 LED의 광이 증가하여 색좌표상의 좌표가 청색으로 이동하나, 본 연구에서 제작된 백색 LED는 형광체가 없이 백색

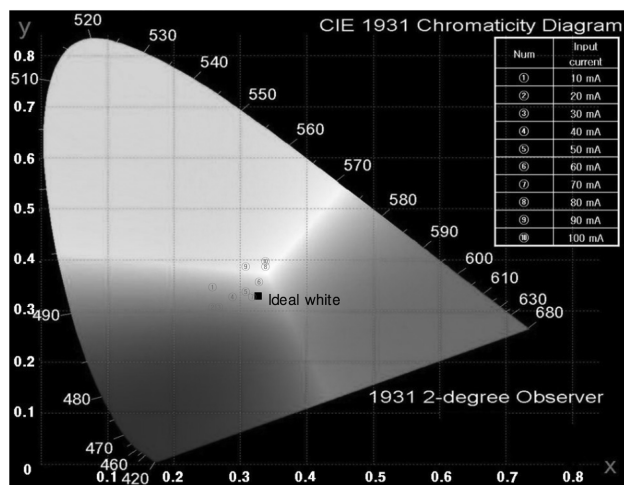


Fig. 2. The CIE 1931 chromaticity coordinates of non-phosphor white LED.

Table 1
The measured parameter of non-phosphor white LED

| Current [mA] | Chromaticity 1931 2deg | | Color temp. [K] | General CRI |
|--------------|------------------------|-------|-----------------|-------------|
| | CIE x | CIE y | | |
| 10 | 0.26 | 0.35 | 9238 | 72.57 |
| 20 | 0.26 | 0.31 | 10406 | 81.59 |
| 30 | 0.27 | 0.31 | 9809 | 85.98 |
| 40 | 0.29 | 0.33 | 7728 | 87.66 |
| 50 | 0.31 | 0.34 | 6675 | 89.29 |
| 60 | 0.33 | 0.36 | 5598 | 91.37 |
| 70 | 0.32 | 0.33 | 5936 | 93.14 |
| 80 | 0.34 | 0.39 | 5126 | 88.54 |
| 90 | 0.31 | 0.39 | 6188 | 82.50 |
| 100 | 0.34 | 0.40 | 5374 | 82.90 |

LED를 형성하고 있음을 보여주는 중요한 결과이다.

Table 1은 백색 LED 램프에 대한 색좌표, 색온도, 색 연색성 계수를 이용하여 주입전류의 변화에 따라 측정된 값을 정리한 것이다. 이상적인 백색 LED의 경우 색좌표가(0.33, 0.33)을 가지며, 일반 조명용 전통적인 램프의 백색은 전구색(2850 K)와 주광색(6500 K)으로 나뉘어진다. 이는 사람마다 백색을 보는 관점이 다르므로 수치적으로 나타낸 것으로서, 5600 K을 기반으로 높을수록 차가운 느낌의 백색을 나타내며, 낮을수록 따뜻한 느낌의 백색을 나타낸다. 또한 색연색성은 실내 조명용의 백색 광원이 되기 위해서는 80 이상, 세밀한 곳을 보아야 하는 특수용으로는 95 이상의 색연색성 계수를 가져야만 한다[12]. 이를 비교하기 위해 예를 들면, 백열등의 경우 80, 형광등의 경우 90, 형광체를 이용한 백색 LED의 경우 70의 값을 가진다[7].

측정 결과, 주입 전류가 낮을 때에는 색온도가 높으므로 차가운 느낌의 백색을 가지며, 색좌표 또한 청색 영역에서 좌표를 가진다. 주입전류가 높아짐에 따라 색좌표가 황색 영역으로 이동하면서 60~70 mA의 주입전류에 백색에 가장 근접한 색좌표와 색온도를 가지며, 높은 CRI 값을 확인하였다. 하지만 70 mA보다 높은 전류에서는 색좌표가 황색 영역으로 이동함과 동시에 CRI 지수 또한 낮아지며, 색온도도 불안정함을 확인할 수 있다. 결과적으로 주입전류가 70 mA일 때 색좌표가(0.32, 0.33), 색온도가 5936 K이고, 색연색성 계수가 93으로 우수한 고감도 비형광체 단일칩 백색 LED의 제작 가능성을 확인하였다.

Fig. 3은 주입전류 변화에 따른 CRI와 CCT의 관계를 나타내었다. 형광체를 사용한 백색 LED에서는 주입전류가 증가할수록 CRI와 CCT가 비례적으로 증가하는 반면, 제작된 비형광체 백색 LED의 경우 반비례적인 관계를 가지므로서 형광체를 이용한 백색 LED와 다른 경향을 보이고 있다[13].

Fig. 4는 주입전류 변화에 따른 EL 스펙트럼이다. 주

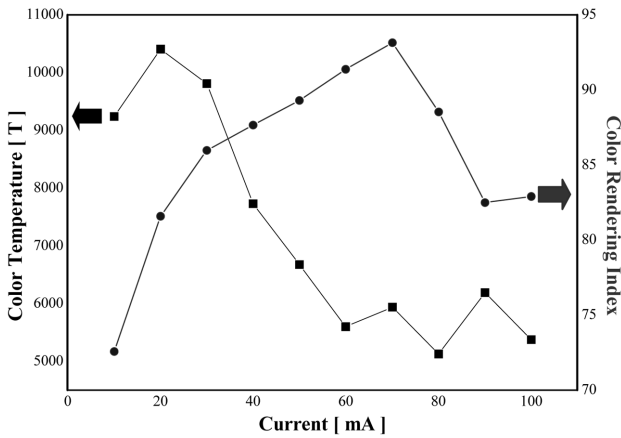


Fig. 3. The Color temperature and color rendering index of non-phosphor white LED.

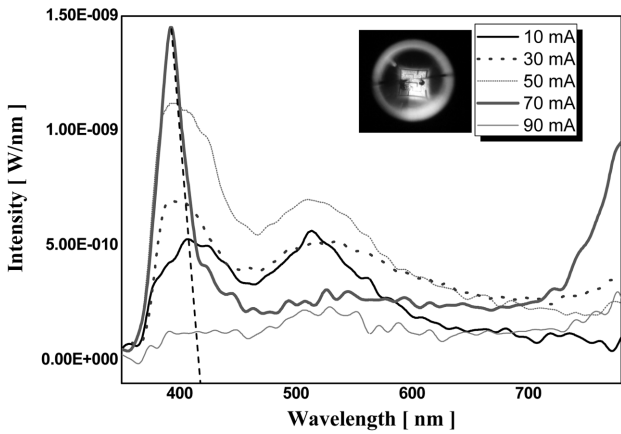


Fig. 4. The EL spectrum measurement depending on injection current (Inset emission image of non-phosphor white LED).

입전류가 10 mA일 때 407 nm, 510 nm 영역부근에서 두드러진 peak를 확인할 수 있으며, 80 mA 이상의 주입 전류에서는 모든 peak들의 세기가 약해지는 것으로 보아, 결함이 많아지고, 사파이어에서부터 전해지는 열적 효과에 의해 소자의 특성이 현저히 나빠지는 것으로 나타난다[15].

위의 특성들을 미루어 보아 형광체를 이용한 백색 LED와는 주입전류에 따른 색좌표의 이동방향과 색온도와 색연색성의 연관성에서도 다른 경향을 나타내었으며, 여러 기판과 활성층을 이용하지 않았으므로 비형광체 단일칩 백색 LED임을 증명하였다. 본래 활성층을 AlGaIn으로 한 LED의 경우 UV 발광소자로서 이용되지만, 청색 영역과 황녹색 영역의 밴드에서 피크를 가진 것으로 보아 본래의 HVPE 성장메커니즘과 달리 혼합소스를 이용함에 따른 성장 메커니즘에 의한 것으로 판단된다.

본 연구에서 형광체를 사용하지 않은 백색 LED를 제작하기 위하여 활성층인 AlGaIn 성장 시 첨가되는 Al은 530°C 이상의 온도에서 N₂와 미리 반응하여, Al의 표면

에 절연 특성을 가진 얇은 AlN 막이 형성된다. 이 얇은 막은 HCl과 Al의 반응을 방해하여 중간물질인 AlCl₃의 형성 가능성이 낮아지게 된다[16]. Ga의 경우 N₂와 미리 반응하지 않으므로 중간물질인 GaCl이 만들어지지만, 상대적으로 Al에 절연막이 덮힌 소스에서는 중간물질을 만들지 못하여 대부분 GaN가 형성되며 AlCl₃가 형성된 부분에서는 AlGaIn이 형성될 수 있다. 따라서 캐리어 가스인 N₂와 소스물질간의 반응성에 따라 성장영역에 도달하기 전 혼합소스의 중간물질인(Al + Ga)Cl이 형성되거나 GaCl만이 형성될 수가 있다. 따라서 청색 영역의 세기가 강하게 나타나게 된다. 또한 AlGaIn 박막 성장시 Al의 함량이 많아질수록 여러 결함 (defect)들의 영향으로 표면의 갈라짐(crack) 등 고품질의 결정성을 가지는 AlGaIn 박막을 얻기가 어려워지며[17], 대기압의 HVPE 반응관 내부에 존재하는 산소, 탄소 등의 불순물에 의해 홀과 자유전자가 포획준위를 형성 하여 발광에 기여하는 것으로 판단된다. 하지만 정공의 포획 후 전자의 포획단계가 즉시 뒤따르지 않으면 정공은 열적으로 재여기되어 가전자대역으로 되돌아갈 수 있다. 이 과정에서 재결합을 지연시키게 되므로 많은 에너지가 필요로 하게 된다. 따라서 황색의 파장 영역에 기인된 발광은 여러 결함과 불순물 들에 의해 포획되어 하나의 포획 준위가 형성되어 발광에 기인하며, 청색영역의 발광 세기 보다 약하게 나타나는 것으로 판단된다. 최종적으로 보색관계인 청색과 황색 밴드의 발광이 혼합되어 백색으로 나타나며, 청색과 황색의 발광 세기가 비슷하게 나타나는 주입전류 70 mA에서 가장 백색에 근접하게 나타난다.

Fig. 4에 삽입된 사진은 패키징 된 LED의 발광사진으로서, 칩에서 발광되는 것을 자세히 보면, 부분적으로 다양한 색상이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 따라서 혼합소스 HVPE 방법으로 성장 시, 화학적, 물리적 흡착 단계에서 Al의 뭉침 현상에 의해 국소적으로 클러스터들이 존재함의 가능성을 보여준다. 결국 클러스터들이 다른 파장 대에서 발광하여 에폭시 램프를 통과해 비취지므로 발광 색은 서로 다른 파장의 발광들이 혼합 되어 최종적으로 패키징된 LED는 백색으로 나타난다.

4. 결 론

혼합소스 HVPE와 multi-sliding boat를 이용하여 활성층을 AlGaIn으로 한 이중접합구조를 성장하였으며, 이를 패키징 단계를 거친 LED의 광학적인 분석 결과를 통하여 성장메커니즘을 나타내었다. 주입전류의 변화에 따른 광 특성 분석을 통하여 70 mA일 때 색좌표, 색온도, 색연색성 계수가 이상적인 백색 LED와 가장 근접하게 나타나는 것으로 보아 비형광체 단일칩 백색 LED의

제작 가능성을 확인하였다. 하지만 LED 한 개당 광속이 약하기 때문에 제작된 단일칩 LED는 발광효율이 일반적인 백색 LED에 비해 다소 부족한 면이 있다. 향후 조명으로로서의 백색 LED를 위하여 이중접합구조의 성장조건의 최적화, 조성비의 조절, 고출력패키지 기술 확보 등을 통하여 발광효율을 보완한다면, 기존의 백색 LED보다 제작이 간편하고 경제적인 고감도의 연색성을 가지는 동시에 고효율의 백색 광원을 구현할 수 있으리라 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 부산 테크노 파크의 지원하에 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] C.H. Chen, S.J. Chang and Y.K. Su, "Nitride-based cascade near white light-emitting diodes", IEEE Photon. Technol. Letters 14 (2002) 908.
- [2] H.V. Demir, S. Nizamoglu, T. Ozel, E. Mutlugun, L.O. Huyal, E. Sari, E. Holder and N. Tian, "White light generation tuned by dual hybridization of nanocrystals and conjugated polymers", New J. Physics 9 (2007) 362.
- [3] Z. Yang, G. Yang, S. Wang, J. Tian, X. Li, Q. Guo and G. Fu, "A novel green-emitting phosphor $\text{NaCaPO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ for white LEDs", Materials Letters 62 (2008) 1884.
- [4] S. Dalmaso, B. Damilano, C. Pernot, A. Dussaigne, D. Byrne, N. Grandjean, M. Leroux and J. Massies, "Injection dependence of the electroluminescence spectra of phosphor free GaN-based white light emitting diodes", Phys. Stst. Sol. 192 (2002) 139.
- [5] K.S. Kong, J.I. An and S.J. Rhee, "Measurement of piezoelectric effect and reduction of strain in InGaN/GaN quantum well with superlattice buffer", J. of KIEEME (in Korean) 21 (2008) 503.
- [6] K.J. Choi, S.D. Jee, C.H. Kim, S.H. Lee and H.K. Kim, "Luminescence characteristics of $\text{Mg}^{2+} \text{Ba}^{2+}$ Co-doped $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ yellow phosphor for light emitting diodes", J. Kor. Ceram. Soc. 44 (2007) 147.
- [7] X.M. Yu, C.J. Zhou, C.S. Lam, W.Y. Wong, X.L. Zhu, J.X. Sun, M. Wong and H.S. Kwok, "A yellow-emitting iridium complex for use in phosphorescent multiple-emissive-layer white organic light-emitting diodes with high color quality and efficiency", J. Organ. Chem. 693 (2008) 1518.
- [8] S.J. Yeh, H.Y. Chen, M.F. Wu, L.H. Chan, C.L. Chiang, H.C. Yeh, C.T. Chen and J.H. Lee, "All non-dopant red-green-blue composing white organic light-emitting diodes", Organic Electronics 7 (2006) 137.
- [9] J.K. Park, M.A. Lim, C.H. Kim and H.D. Park, "White light-emitting diodes of GaN-based $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ and the luminescent properties", Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 683.
- [10] P. Li, Z. Yang, Z. Wang and Q. Guo, "White-light-emitting diodes of UV-based $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4 : \text{Dy}^{3+}$ and luminescent properties", Materials Letters 62 (2008) 1455.
- [11] M.K. Hwang, C.S. Huh and Y.J. Seo "Optic characteristics comparison and analysis of SMD type Y/G/W HB LED", Journal of KIIEE 18 (2004) 15.
- [12] M. Shatalov, S. Wu, V. Adivarahan, W.H. Sun, A. Chitnis, J. Yang, Y. Bilenko, R. Gaska and M.A. Khan "White light generation using 280nm light emitting diode pumps", Phys. State. Sol. (c) 2 (2005) 2832.
- [13] Y. Narukawa, J. Narita, T. Sakamoto, T. Yamade, H. Narimatsu, M. Sano and T. Mukai, "Recent progress of high efficiency white LEDs", Phys. Stat. Sol. 204 (2007) 2087.
- [14] J.K. Park, C.H. Kim, S.H. Park and H.D. Park, "Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1647.
- [15] R.H. Horng, Y.L. Chen and D.S. Wu, "Red-enhanced white light-emitting diodes using eternal AlGaInP epilayers with various aperture ratios", J. Lumin. 128 (2008) 647.
- [16] "Vacuum Science and Technology: Nitrides as seen by the Technology 2002", Tanya Paskova, Bo Monemar Ed., 1 (Research Signpost, India, 2002) p.87.
- [17] Y. Koide, N. Itoh, K. Itoh, N. Sawaki and I. Akasaki, "Effect of AlN buffer layer on AlGaIn/ α - Al_2O_3 heteroepitaxial growth by metalorganic vapor phase epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys. 27-7 (1988) 1156.