



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월04일
(11) 등록번호 10-0755656
(24) 등록일자 2007년08월29일

(51) Int. Cl.

H01L 33/00(2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0076368

(22) 출원일자 2006년08월11일

심사청구일자 2006년08월11일

(56) 선행기술조사문헌

KR10199880063861 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

삼성전기주식회사

경기도 수원시 영통구 매탄동 314

(72) 발명자

김경국

경기 수원시 영통구 망포동 방죽마을영통뜨란채아파트 1006-304

최광기

경기 수원시 영통구 망포동 늘푸른벽산아파트 110-2002

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 씨엔에스·로고스

전체 청구항 수 : 총 21 항

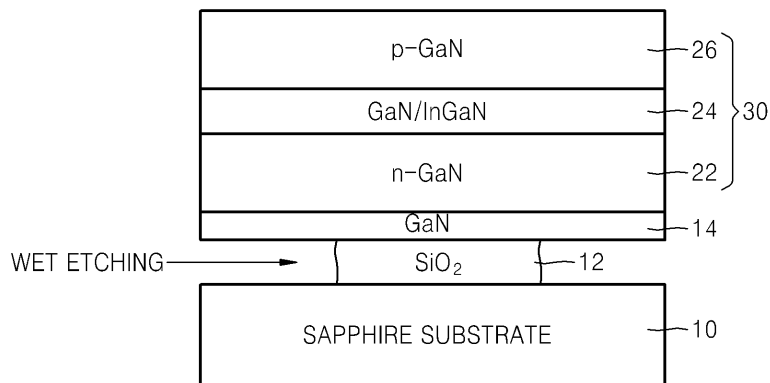
심사관 : 최광섭

(54) 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법

(57) 요약

고효율 및 고출력의 특성을 갖는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법이 개시된다. 본 발명에 따른 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법은, 기판 상에 습식 식각성이 우수한 특성을 갖는 희생층을 형성하는 단계, 상기 희생층 상에 형성되는 것으로, 결정성장을 위한 반응가스 분위기에서 상기 희생층을 보호하고 그 위에 형성되는 반도체층의 에피성장을 용이하게 하는 보호층을 형성하는 단계, 상기 보호층 상에 n형 반도체층, 활성층 및 p형 반도체층을 포함하는 반도체 소자를 형성하는 단계 및 상기 희생층을 습식식각하여 상기 기판을 상기 반도체 소자로부터 분리/제거하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도2d



(72) 발명자

송준오

경기 용인시 기흥구 중동 어은목마을 한라비발디아
파트 4004-1004

윤석호

서울 서초구 반포4동 미도아파트 307-1401

백광현

경기 수원시 영통구 영통동 황골마을1단지아파트
138-405

김현수

경기 화성시 병점동 안화동마을주공7단지 703-1905

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050013047 A

KR1020050013048 A

KR1020050070459 A

KR1020050104750 A

KR1020050123028 A

KR1020050013054 A

특허청구의 범위

청구항 1

기관 상에 습식 식각성이 우수한 특성을 갖는 희생층을 형성하는 단계;

상기 희생층 상에 형성되는 것으로, 결정성장을 위한 반응가스 분위기에서 상기 희생층을 보호하고 그 위에 형성되는 반도체층의 에피성장을 용이하게 하는 보호층을 형성하는 단계;

상기 보호층 상에 n형 반도체층, 활성층 및 p형 반도체층을 포함하는 반도체 소자를 형성하는 단계; 및

상기 희생층을 습식식각하여 상기 기관을 상기 반도체 소자로부터 분리/제거하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 희생층은 SiO₂, GeO₂ 및 SnO₂으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 제1 산화물, ZnO, MgO, BeO, CaO, CdO, MnO, NiO, CuO, Cu₂O, AgO, Ag₂O 및 WO₃으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 제2 산화물, Cr₂O₃, CrO₃, Al₂O₃, In₂O₃, B₂O₃, Ga₂O₃, Ti₂O₃ 및 CoO으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 제3 산화물, ITO(Indium Tin Oxide), IZO(In_xZn_(1-x)O), AZO (Al-doped ZnO) 및 ZnMgO으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 어느 하나를 포함하는 제4 산화물로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 어느 하나로 형성되는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 희생층은 실리콘나이트라이드(SiN), 실리콘옥시나이트라이드(SiON) 및 ZnS으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 어느 하나로 형성되는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 희생층은 CVD(Chemical Vapor Deposition) 또는 PVD(Physical Vapor Deposition)를 포함하는 기상증착법에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 희생층은 0.01 μ m 내지 20 μ m의 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 보호층은 SiC, GaAs, AlAs, InAs, AlGaAs, III족-질화물 및 IV족-질화물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나로 형성되는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 III족-질화물은 GaN, AlN, InN, TiN, BN, TiN, InGaN 및 AlGaN으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 IV족-질화물은 SiN, CN 및 SiCN으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 보호층은 PVD(Physical Vapor Deposition)법에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 PVD법은 스퍼터링법, MBE법(Molecular Beam Epitaxy) 또는 증발법(Evaporator)을 포함하는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 보호층은 0.01 μ m 내지 20 μ m의 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 습식식각 공정은 상기 희생층을 선택적으로 식각할 수 있는 산 또는 알칼리 계열의 에천트를 이용하는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 산계열의 에천트는 불산, 염산, 황산, 질산 또는 인산 용액을 포함하는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 희생층을 형성하는 단계와 상기 보호층을 형성하는 단계 사이에,

상기 희생층을 질소, 산소 및 아르곤으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 가스분위기 또는 진공분위기에서 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 열처리는 상기 희생층을 100 $^{\circ}$ C 내지 1400 $^{\circ}$ C 온도범위에서 0.1분 내지 180분 동안 유지시키는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 열처리 온도는 상기 기판이 장입된 반응챔버 내부의 온도를 초당 1 $^{\circ}$ C 내지 100 $^{\circ}$ C의 비율로 상승시켜 도달되는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 보호층을 형성하는 단계와 상기 반도체 소자를 형성하는 단계 사이에,

상기 보호층을 질소, 산소 및 아르곤으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 가스분위기 또는 진공분위기에서 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 열처리는 상기 보호층을 100℃ 내지 1400℃ 온도범위에서 0.1분 내지 180분 동안 유지시키는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 열처리 온도는 상기 기판이 장입된 반응챔버 내부의 온도를 초당 1℃ 내지 100℃의 비율로 상승시켜 도달되는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 반도체 소자는 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)법에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

상기 기판은 사파이어 기판, Si 기판, GaAs 기판 또는 SiC 기판을 포함하는 것을 특징으로 하는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <9> 본 발명은 반도체 발광소자의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 비교적 간단하고 쉬운 공정으로 고효율 및 고휘력의 특성을 갖는 질화물계 반도체 발광소자를 제조할 수 있는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법에 관한 것이다.
- <10> 화합물 반도체를 이용한 발광소자, 그 중에서도 특히, 질화물(GaN, AlN, InN) 반도체 계열의 발광소자에 관한 많은 연구개발이 이루어지고 있으며, 발광다이오드(LED; light emitting diode), 레이저다이오드(LD; laser diode), 평판디스플레이용 백라이트(BLU) 등과 같은 많은 발광소자 제품이 개발되어 이미 상용화가 이루어진 상태다.
- <11> 최근 우수한 광효율 특성을 활용한 고휘도 제품에 대한 수요가 급격히 증가되고 있기 때문에, 고전류 인가가 가능한 고휘도 제품에 대한 개발이 요구된다. 이러한 고휘도 제품 중 대표적인 것이 조명용 발광소자이다. 그러나 이와 같은 고휘도 제품의 질화물 발광소자는 고전류의 인가가 요구되기 때문에, 소자의 작동 중에 많은 양의 열이 발생될 수 있다. 이러한 열의 발생은 소자의 수명을 단축시키는 아주 주요한 요인으로 지적되고 있다. 따라서, 조명용 고휘도 발광소자 제품의 개발을 위해 내열성 발광소자 개발이 먼저 해결되어야 될 주요한 핵심과제

라 할 수 있다.

- <12> 지금까지 개발되어 상용화된 질화물 반도체를 이용한 발광소자는 대부분 사파이어 기판 위에 질화물 박막을 성장시켜 제조될 수 있다. 따라서, 사파이어 기판은 상기 발광소자의 제조 후에도 계속적으로 질화물 박막과 일체형으로 남아있게 된다. 이렇게 남아있는 사파이어 기판은 질화물 반도체보다 열전도도가 낮기 때문에, 상기 질화물 발광소자의 작동시 발생하는 열을 충분히 발산시키지 못하고 있다. 따라서, 상기 발광소자를 구성하는 질화물 박막의 온도를 증가시킬 수 있으며, 이는 상기 발광소자의 수명과 효율을 감소시키는 원인이 될 수 있다. 따라서, 사파이어 기판의 낮은 열도도로 인한 방열 문제는 질화물 발광소자의 제조 후, 상기 사파이어 기판을 제거하는 것이 최선의 해결책으로 제시되고 있다.
- <13> 이를 위하여 현재 가장 많이 활용하는 방법이 레이저를 이용한 Laser Lift-Off(LLO)법이다. 이 방법은 레이저를 조사시켜 사파이어 기판과 질화물 박막의 계면에서 질화물을 용해시킴으로써, 상기 사파이어 기판을 질화물 박막으로부터 제거하는 방법이다. 더욱 상세하게는, 미국 공개특허, US 20050247950 A1에 개시된 LLO 공정(Laser Lift-Off process)이 참조될 수 있다. 그러나, LLO 방법에 의할 경우, 사파이어 기판이 제거될 수는 있으나, LLO 공정에서 발생하는 고열로 인해 질화물 박막이 손상을 입을 수 있다는 단점이 있다. 이러한 손상은 상기 질화물 박막의 광특성을 저하시키는 주요한 원인으로, LLO 공정에서는 피할 수 없는 단점이다.
- <14> 또한, LLO 공정을 위해서는, 질화물 박막을 예폭시로 고정해야 하는데, 이 과정에서 질화물 박막이 예폭시에 완벽하게 접착되지 않으면, 사파이어 기판의 리프트 오프 과정에서 상기 질화물 박막에 크랙이 발생할 수 있다. 이렇게 발생된 크랙은 제조된 제품의 수율을 크게 떨어뜨리는 원인이 될 수 있으며, 상용화 과정에서 많은 어려움을 야기시킬 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <15> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 종래기술의 문제점을 개선하기 위한 것으로, 고효율 및 고출력의 특성을 갖는 질화물계 반도체 발광소자를 제조할 수 있는 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법을 제공함에 있다.

발명의 구성 및 작용

- <16> 본 발명에 따른 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법은,
- <17> 기판 상에 습식 식각성이 우수한 특성을 갖는 희생층을 형성하는 단계;
- <18> 상기 희생층 상에 형성되는 것으로, 결정성장을 위한 반응가스 분위기에서 상기 희생층을 보호하고 그 위에 형성되는 반도체층의 에피성장을 용이하게 하는 보호층을 형성하는 단계;
- <19> 상기 보호층 상에 n형 반도체층, 활성층 및 p형 반도체층을 포함하는 반도체 소자를 형성하는 단계; 및
- <20> 상기 희생층을 습식식각하여 상기 기판을 상기 반도체 소자로부터 분리/제거하는 단계;를 포함한다.
- <21> 여기에서, 상기 희생층은 SiO₂, GeO₂ 및 SnO₂으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 제1 산화물, ZnO, MgO, BeO, CaO, CdO, MnO, NiO, CuO, Cu₂O, AgO, Ag₂O 및 WO₃으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 제2 산화물, Cr₂O₃, CrO₃, Al₂O₃, In₂O₃, B₂O₃, Ga₂O₃, Ti₂O₃ 및 CoO으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 제3 산화물, ITO(Indium Tin Oxide), IZO(In_xZn_(1-x)O), AZO (Al-doped ZnO) 및 ZnMgO으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 어느 하나를 포함하는 제4 산화물로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 어느 하나로 형성될 수 있다. 또는, 상기 희생층은 실리콘나이트라이드(SiN), 실리콘옥시나이트라이드(SiON) 및 ZnS으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 어느 하나로 형성될 수 있다.
- <22> 상기 보호층은 SiC, GaAs, AlAs, InAs, AlGaAs, III족-질화물 및 IV족-질화물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나로 형성될 수 있다. 여기에서, 상기 III족-질화물은 GaN, AlN, InN, TiN, BN, TiN, InGaN 및 AlGaN으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함한다. 그리고, 상기 IV족-질화물은 SiN, CN 및 SiCN으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함한다.
- <23> 본 발명에 따르면, 비교적 간단하고 쉬운 공정으로 고효율 및 고출력의 특성을 갖는 질화물계 반도체 발광소자가 제조될 수 있다.
- <24> 이하에서는, 본 발명에 따른 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법을 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

이 과정에서 도면에 도시된 층이나 영역들의 두께는 명세서의 명확성을 위하여 과장되게 도시된 것이다.

- <25> 도 1은 본 발명에 따라 제조된 질화물계 반도체 발광소자의 단면도이다.
- <26> 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 질화물계 반도체 발광소자는 보호층(14) 및 상기 보호층(14) 상에 순차로 적층된 n형 반도체층(22), 활성층(24) 및 p형 반도체층(26)을 포함하는 반도체 소자(30)를 구비한다. 여기에서, n-전극(50)과 p-전극(60) 각각은 상기 보호층(14)의 하면과 p형 반도체층(26)의 상면에 형성되었다.
- <27> 이와 같은 구조의 질화물계 반도체 발광소자에서, 상기 n-전극(50)과 p-전극(60) 사이에 소정의 전압이 인가되면, 상기 n형 반도체층(22)과 p형 반도체층(26)으로부터 각각 전자들(electrons)과 정공들(holes)이 상기 활성층(24)으로 유입되어, 이들이 활성층(24) 내에서 결합함으로써 활성층(24)으로부터 광이 출력될 수 있다. 특히, 도 1과 같은 구조로 제조된 질화물계 반도체 발광소자는 기판을 포함하지 않고 질화물 박막만으로 구성되기 때문에, 소자의 작동시 발생하는 발열문제가 크게 개선될 수 있다. 따라서, 고효율 및 고출력의 특성을 갖는 발광 다이오드(light emitting diode) 또는 레이저다이오드(laser diode)와 같은 발광소자의 제조가 가능할 수 있다. 여기에서, 각각의 물질층의 재질 및 그 형성방법에 관한 상세한 설명은 생략하고, 본 발명에 따른 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법의 상세한 설명에서 함께 기술하기로 한다.
- <28> 도 2a 내지 도 2f는 본 발명에 따른 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법을 보여주는 공정도이다.
- <29> 도 2a를 참조하면, 사파이어 기판, Si 기판, GaAs 기판 또는 SiC 기판과 같이 반도체 제조공정에서 일반적으로 이용될 수 있는 기판(10) 상에 화학적 리프트-오프(chemical lift-off)를 위해 습식 식각성이 우수한 특성을 갖는 희생층(12)을 형성한다.
- <30> 상기 희생층(12)은 SiO₂, GeO₂ 및 SnO₂으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 제1 산화물, ZnO, MgO, BeO, CaO, CdO, MnO, NiO, CuO, Cu₂O, AgO, Ag₂O 및 WO₃으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 제2 산화물, Cr₂O₃, CrO₃, Al₂O₃, In₂O₃, B₂O₃, Ga₂O₃, Ti₂O₃ 및 CoO으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 제3 산화물, ITO(Indium Tin Oxide), IZO(In_xZn_(1-x)O), AZO (Al-doped ZnO) 및 ZnMgO으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 어느 하나를 포함하는 제4 산화물로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 어느 하나로 형성될 수 있다. 또는, 상기 희생층(12)은 실리콘나이트라이드(SiN), 실리콘옥시나이트라이드(SiON) 및 ZnS으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 어느 하나로 형성될 수도 있다. 이들 열거된 물질들 이외에도 습식 식각성이 우수한 물질이면 상기 희생층(12)의 형성물질로 이용될 수 있다.
- <31> 이들 열거된 물질들 중, 특히 SiO₂으로 상기 희생층(12)을 형성할 경우, MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)법에 의한 질화물 박막의 성장분위기, 예를 들어 고온/고압의 수소분위기에서 상기 희생층(12)이 식각되지 않고 충분한 내식성을 가지는 등 매우 안정적인 특성을 보였다.
- <32> 또한, 사파이어 기판(10) 위에 아연산화물(ZnO)로 상기 희생층(12)을 형성할 수 있다. 이러한 아연산화물 박막 위에 성장되는 질화물 박막의 품질은 매우 우수할 수 있다. 구체적으로, 아연산화물 박막은 결정구조가 질화물 반도체와 같은 우루자이트(wurzite) 결정구조를 가지고 있으며, 격자간격(lattice parameter)의 차이가 2% 정도에 불과하여, 고품위의 아연산화물 박막이 성장될 경우, 상기 아연산화물 박막 위에 우수한 결정성의 고품위 질화물 박막을 성장시키는 것이 가능할 수 있다. 상기 고품위 질화물 박막의 성장은 우수한 광소자의 제조를 위해 필수적이다.
- <33> 상기 희생층(12)은 CVD(Chemical Vapor Deposition) 또는 PVD(Physical Vapor Deposition)를 포함하는 기상증착법에 의해 형성될 수 있다. 예를 들어 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)법 또는 스퍼터링(sputtering)법 등이 이용될 수 있다. 특히, 상기 고품위의 아연산화물 박막을 형성하기 위해서, 스퍼터링법에 의한 고온 박막성장방법이 이용될 수 있으며, 그 결과 결정성과 광특성이 우수한 아연산화물 박막이 성장될 수 있다. 특히, 상기 스퍼터링법은 대면적의 박막 성장을 가능하게 하고, 또한 성장속도가 높기 때문에 양산화 측면에서 매우 유리한 장점을 가지고 있다.
- <34> 바람직하게, 상기 희생층(12)은 0.01 μ m 내지 20 μ m의 두께로 형성될 수 있다. 상기 희생층(12)이 0.01 μ m 이하로 너무 얇을 경우, 후속되는 습식 식각 공정에서 상기 희생층(12)의 선택적 식각이 곤란할 수 있고, 또한 식각 시간의 제어가 어려울 수 있다. 그리고, 상기 희생층(12)이 20 μ m 이상으로 너무 두꺼울 경우, 상기 희생층(12)의 식각 시간이 길어질 수 있다. 따라서, 상기 희생층(12)의 형성두께는 0.01 μ m 내지 20 μ m의 두께로 제한하는 것이 바람직하다.

- <35> 바람직하게, 상기 희생층(12)을 형성한 후에 상기 희생층(12)을 질소, 산소 및 아르곤으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 가스분위기 또는 진공분위기에서 열처리하여 상기 희생층(12)의 표면 거칠기(surface roughness) 특성을 개선할 수 있다. 상기 열처리는 상기 희생층(12)을 100℃ 내지 1400℃ 온도범위에서 0.1분 내지 180분 동안 유지시켜 수행되며, 이 때 상기 기판(10)이 장입된 반응챔버(미도시) 내부의 온도를 초당 1℃ 내지 100℃의 비율로 상승시켜 상기 열처리 온도에 도달되는 급속열처리 방법을 수행하는 것이 바람직하다.
- <36> 도 2b를 참조하여, 상기 희생층(12) 상에 SiC, GaAs, AlAs, InAs, AlGaAs, III족-질화물 및 IV족-질화물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나로 보호층(14)을 형성한다. 상기 보호층(14)은 질화물 박막의 결정성장을 위한 반응가스 분위기, 예를 들어 고온/고압의 수소분위기에서 상기 희생층(12)을 보호할 수 있을 뿐만 아니라, 상기 보호층(14) 위에 형성되는 반도체층의 에피성장을 용이하게 할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에서 상기 보호층(14)은 그 위에 형성되는 질화물 박막의 에피성장을 위한 씨드(seed)층으로서의 기능도 함께 수행할 수 있다.
- <37> 여기에서, 상기 III족-질화물은 GaN, AlN, InN, TiN, BN, TiN, InGaN 및 AlGaIn으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 그리고, IV족-질화물은 SiN, CN 및 SiCN으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- <38> 상기 보호층(14)은 PVD(Physical Vapor Deposition)법, 예를 들어 스퍼터링법, MBE법(Molecular Beam Epitaxy) 또는 증발법(Evaporator)에 의해 형성될 수 있다. 상기 스퍼터링법은 대면적의 박막 성장을 가능하게 하고, 또한 성장속도가 높기 때문에 양산화 측면에서 매우 유리한 장점을 가지고 있다.
- <39> 바람직하게, 상기 보호층(14)은 0.01 μ m 내지 20 μ m의 두께로 형성될 수 있다. 상기 보호층(14)이 0.01 μ m 이하로 너무 얇을 경우, 질화물 박막의 결정성장을 위한 반응가스 분위기, 예를 들어 고온/고압의 수소분위기에서 상기 희생층(12)을 제대로 보호하지 못하여, 상기 희생층(12)에 손상이 가해질 수 있다. 또한, 상기 보호층(14)은 상기 희생층(12)의 보호 및 씨드층으로서의 기능을 수행하기 위한 최소두께만으로도 충분한 것이므로, 20 μ m 이상으로 너무 두꺼울 필요는 없다.
- <40> 바람직하게, 상기 보호층(14)을 형성한 후에 상기 보호층(14)을 질소, 산소 및 아르곤으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 가스분위기 또는 진공분위기에서 열처리하여 상기 보호층(14)의 표면 거칠기(surface roughness) 특성 및 결정성을 개선할 수 있다. 상기 열처리는 상기 보호층(14)을 100℃ 내지 1400℃ 온도범위에서 0.1분 내지 180분 동안 유지시켜 수행되며, 이 때 상기 기판(10)이 장입된 반응챔버(미도시) 내부의 온도를 초당 1℃ 내지 100℃의 비율로 상승시켜 상기 열처리 온도에 도달되는 급속열처리(Rapid Thermal Annealing;RTA) 방법을 수행하는 것이 바람직하다.
- <41> 종래 질화물 박막의 성장법으로서, 대면적과 대용량의 박막 성장이 가능하며 특히 성장된 질화물 박막 특성의 우수성으로 인해 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)법을 이용하는 것이 일반적이다. 이러한 MOCVD 법으로 질화물 박막, 예를 들어 GaN 박막을 성장시킬 경우, "N" 소스로 암모니아(NH₃) 또는 하이드리진(NH₅) 가스를 이용하며, "Ga" 소스로 트리메틸갈륨(TMGa)을 이용한다. 그리고, 상기 트리메틸갈륨(TMGa)을 수송하는 캐리어 가스로 수소(H₂)를 이용하게 된다. 그러나, 상기 희생층(12)이 아연산화물(ZnO)로 형성될 경우, 상기 캐리어 가스로 이용되는 수소는 ZnO 박막에 치명적일 수 있으며, 또한 상기 암모니아 또는 하이드리진 가스가 분해되면서 발생하는 수소도 마찬가지로 ZnO 박막에 치명적일 수 있다. 그 이유는 MOCVD법에서 주로 이용되는 암모니아(NH₃)나 수소(H₂) 가스로 인해서 아연산화물 박막이 환원분위기에 존재하게 되어 아연산화물 박막이 건식식각되는 현상이 발생하기 때문이다. 특히, 이와 같은 건식식각 속도는 매우 빨라서 보통 500℃ 이상의 온도에서 암모니아와 수소가스 분위기에서 5분 이내에 1마이크로(μ m) 두께의 아연산화물 박막이 식각되어 없어진다. 따라서, 질화물 박막이 성장하기 전에 이미 아연산화물 박막이 식각되기 때문에, 종래에는 아연산화물 박막 위에 MOCVD 법에 의한 질화물 박막의 성장은 불가능하였다.
- <42> 그러나, 본 발명에 의하면, 먼저 고온 스퍼터링법에 의해 상기 희생층(12) 상에 질화물 박막을 성장시키기 때문에, 상기 ZnO 희생층(12) 상에 GaN 보호층(14)을 형성하는 것이 가능할 수 있다. 그리고, 그 다음에 상기 GaN 보호층(14) 상에 MOCVD법으로 질화물 박막을 성장시키게 되는데, 이 과정에서, 상기 GaN 보호층(14)은 암모니아와 수소 가스 분위기에서 상기 ZnO 희생층(12)의 식각현상을 억제하는 기능을 할 뿐만 아니라, 상기 질화물 박막의 에피성장을 용이하게 하는 씨드층으로서의 기능을 할 수 있다. 그 결과, 상기 아연산화물 박막 상에 고품위의 질화물 박막이 MOCVD법으로 성장될 수 있었다.

- <43> 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 ZnO 박막이 수소분위기에 취약한 단점을 해결하기 위해, 상기 희생층(12)을 SiO₂ 으로 형성하는 것을 고려할 수 있다. ZnO 박막이 질화물 박막과의 격자 불일치(lattice mismatch)가 매우 적어 고품위 질화물 박막 성장에 유리한 장점이 있으나, 질화물 박막의 성장을 위한 1000℃ 이상의 고온 및 수소 분위기에 상기 ZnO 박막이 노출될 경우, 수소로 인한 식각의 가능성이 있고, 또한 온도에 대한 저항성이 안정적이지 못한 단점이 있기 때문에, 상기 ZnO 박막의 일부가 식각되면서 산소가 발생할 수 있다. 그리고, 이 때 발생한 산소가 질화물 박막에 도핑되면서 질화물 박막의 특성을 저하시킬 수 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 방법으로 상기 희생층(12)을 SiO₂ 박막으로 형성하는 방안이 제시될 수 있다. SiO₂는 이미 MOCVD법에 의한 질화물 박막 성장 분위기에서 그 안전성이 검증된 물질로 1000℃ 이상의 고온 및 고압의 수소분위기에서도 매우 안정적인 특징을 가질 수 있다. 따라서, 상기 희생층(12)을 SiO₂으로 형성할 경우, 질화물 박막의 성장과정에서 수소 가스에 대한 내식각성이 충분히 강하다는 장점이 있다.
- <44> 그러나, MOCVD법에 의한 경우, 열역학적으로 SiO₂ 박막 위에 질화물 박막을 성장시키는 것이 불가능하다. 따라서, 상기 SiO₂ 박막 위에 질화물 박막의 성장을 위한 씨드층의 기능을 할 수 있는 박막을 추가로 형성하여야 한다. 이 경우 고품위의 질화물 박막이 성장을 가능하게 하는 버퍼용 질화물계 박막이나 SiC등의 박막 성장이 바람직하다. 이러한 박막 성장은 스퍼터링법 같은 PVD법이 제안될 수 있다.
- <45> 본 발명에서는 질화물 박막의 성장을 위해서 SiO₂ 박막 위에 AlN 또는 GaN 박막을 스퍼터링(sputtering)법으로 성장시켰으며, 상기 GaN 박막 상에 MOCVD법으로 질화물 박막을 성장시킬 수 있었다.
- <46> 도 2c를 참조하면, 상기 보호층(14) 상에 n형 반도체층(22), 활성층(24) 및 p형 반도체층(26)을 포함하는 반도체 소자(30)를 형성한다. 여기에서, 상기 반도체 소자(30)를 구성하는 상기 n형 반도체층(22), 활성층(24) 및 p형 반도체층(26) 각각은 MOCVD법에 의해 형성될 수 있다. 예를 들어, MOCVD 공정으로부터 트리메틸갈륨(TMGa)과 암모니아(NH₃)를 반응시켜 GaN계열의 박막을 형성할 수 있다.
- <47> 상기 n형 반도체층(22)은 AlInGa계 III-V족 질화물 반도체 물질로 형성하되, 특히 n-GaN층으로 형성하는 것이 바람직하다. 상기 n형 반도체층(22)은 상기 보호층(14) 상에서 호모 에피택시 성장 또는 헤테로 에피택시 성장에 의해 형성될 수 있다. 그리고, 상기 p형 반도체층(26)은 p-GaN 계열의 III-V족 질화물 반도체층으로 형성하되, 특히 p-GaN층 또는 p-GaN/AlGaN층으로 형성하는 것이 바람직하다.
- <48> 상기 활성층(24)은 In_xAl_yGa_{1-x-y}N(0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1 그리고 0 ≤ x+y ≤ 1)인 GaN계열의 III-V족 질화물 반도체층으로 형성하되, 특히 InGaN층 또는 AlGaN층으로 형성하는 것이 바람직하다. 여기에서, 상기 활성층(24)은 다중양자우물(multi-quantum well, 이하 'MQW'라 함) 또는 단일양자우물 중 어느 하나의 구조를 가질 수 있으며, 이러한 활성층(24)의 구조는 본 발명의 기술적 범위를 제한하지 않는다. 예를 들어, 상기 활성층(24)은 GaN/InGaN/GaN MQW 또는 GaN/AlGaN/GaN MQW 구조로 형성되는 것이 가장 바람직할 수 있다.
- <49> 도 2d 및 도 2e를 참조하면, 상기 희생층(12)을 선택적으로 습식식각하여 상기 기판(10)을 상기 반도체 소자(30)로부터 분리/제거한다. 상기 습식식각 공정에서, 상기 희생층(12)을 식각하기 위해 산 또는 알칼리 계열의 에천트를 이용할 수 있다. 예를 들어, 상기 산계열의 에천트는 불산, 염산, 황산, 질산 또는 인산 용액을 포함한다. 예를 들어, 상기 염산 용액(염산과 물과의 혼합용액이며, 용액 농도는 1% 내지 100%로 제어될 수 있다)을 이용하여 상기 희생층(12)을 선택적으로 습식식각할 수 있었다. 그리고, 이 때 상기 사파이어 기판(10)과 질화물 박막(14, 22, 24, 26)은 염산에 대한 내식성이 매우 우수하여, 장시간 동안 염산 용액에 노출되어 있어도 박막의 손상이 없다는 장점을 가지고 있다. 특히, 이러한 습식식각 공정은 화학적인 반응으로 수행되기 때문에, 상기 기판(10)의 분리과정에서 외부로부터 기계적인 힘이나 고열이 공급되지 않는다. 따라서 분리된 질화물 박막은, 즉 반도체 소자(30)는 기판위에 성장된 경우와 같이 손상을 입지 않은 상태로 분리가 될 수 있다. 이와 같은 습식 식각공정을 이용한 화학적 리프트-오프(chemical lift-off)에 의해 기판(10) 상에 형성된 반도체 소자(30)로부터 상기 기판(10)이 쉽게 분리 및 제거될 수 있으며, 특히 이 과정에서 상기 반도체 소자(30)에 물리적 손상을 남기지 않기 때문에, 제조되는 질화물계 반도체 발광소자의 광출력이 향상될 수 있고, 특히 높은 수율이 기대될 수 있다. 또한, 이와 같이 제조된 질화물계 반도체 발광소자는 기판(10)을 포함하지 않고 질화물 박막만으로 구성되기 때문에, 소자의 작동시 발생하는 발열문제가 크게 개선될 수 있다.
- <50> 또한, 상기 사파이어 기판(10)은 내식성(내산성)이 충분히 우수하여, 기판(10) 위에 형성된 희생층(12), 즉 ZnO 또는 SiO₂와 같은 산화물 박막이 습식식각으로 완전히 제거된 후에, 상기 사파이어 기판은(10) 깨끗하게 복원되

어 박막의 성장기관으로서 재활용이 가능하였다. 이러한 장점으로 인해, 생산되는 제품의 가격 경쟁력을 획기적으로 향상시킬 수 있다는 효과를 얻을 수 있다.

<51> 도 2f를 참조하면, 상기 보호층(14)의 하면과 p형 반도체층(26)의 상면에 도전성 물질, 예를 들어 Au, Al, Ag와 같은 금속물질 또는 투명한 전도성 산화물로 n-전극(50) 및 p-전극(60)을 형성한다. 상기 투명한 전도성 산화물은 ITO(Indium Tin Oxide), ZITO(Zinc-doped Indium Tin Oxide), ZIO(Zinc Indium Oxide; 아연 인듐 산화물), GIO(Gallium Indium Oxide), ZTO(Zinc Tin Oxide), FTO(Fluorine-doped Tin Oxide), AZO(Aluminium-doped Zinc Oxide), GZO(Gallium-doped Zinc Oxide), $In_4Sn_3O_{12}$ 또는 $Zn_{(1-x)}Mg_xO$ (Zinc Magnesium Oxide, $0 \leq x \leq 1$)으로 이루어지는 그룹에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 구체적인 예로서, $Zn_2In_2O_5$, $GaInO_3$, $ZnSnO_3$, F-doped SnO_2 , Al-doped ZnO , Ga-doped ZnO , MgO , ZnO 등이 있다.

<52> <실시예>

<53> PECVD 방법으로 사파이어(0001) 기판 상에 SiO_2 박막을 1 μm 두께로 형성하였다. 그 다음에, 상기 SiO_2 박막을 질소 분위기에서 열처리하였다. 구체적으로, 상기 기판이 장입된 반응챔버 내부의 온도를 초당 20 $^\circ C$ 내지 100 $^\circ C$ 의 비율로 상승시켜, 900 $^\circ C$ 의 온도에서 3분 동안 유지하였다.

<54> 그리고나서, RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 상기 SiO_2 박막 상에 GaN 박막을 성장시켰다. 이 때, 소스타겟으로 GaN 물질을 이용하였으며, 상기 GaN 박막의 성장온도는 상온 내지 750 $^\circ C$ 범위로 유지하였다. 그 다음에, 상기 GaN 박막을 질소 분위기에서 열처리하였다. 구체적으로, 상기 기판이 장입된 반응챔버 내부의 온도를 초당 20 $^\circ C$ 내지 100 $^\circ C$ 의 비율로 상승시켜, 800 $^\circ C$ 내지 900 $^\circ C$ 의 온도범위에서 1분 내지 3분 동안 유지하였다.

<55> 그 다음에, 상기 GaN 박막 상에 질화물 박막을 성장시키기 위해 상기 적층물이 형성된 기판을 MOCVD 반응챔버에 장입하였으며, 상기 반응챔버 내에 Ga 소스와 N 소스를 공급하여 550 $^\circ C$ 내지 1000 $^\circ C$ 온도범위에서 질화물 박막, 구체적으로 GaN 박막을 성장시켰다. 여기에서, 상기 Ga 소스로 트리메틸갈륨(TMGa)을 이용하였고, 상기 N 소스로 암모니아(NH_3)를 이용하였으며, 또한 상기 Ga 소스를 운반하기 위한 캐리어 가스(carrier gas)로 질소 또는 수소를 이용하였다.

<56> 그리고나서, 상기 질화물 박막이 형성된 기판을 염산 또는 질산용액(염산과 물과의 혼합용액 또는 질산과 물과의 혼합용액)에 넣어서 상기 SiO_2 박막을 습식 식각하였으며, 그 결과 상기 질화물 박막으로부터 사파이어 기판이 완전히 분리되었다. 상기 습식식각 공정에서, 상기 염산 또는 질산용액의 온도는 상온 내지 100 $^\circ C$ 온도범위로 유지되었으며, 이들 용액의 농도는 1% 내지 100%로 제어되었다.

발명의 효과

<57> 본 발명에 따르면, 비교적 간단하고 쉬운 공정으로 고효율 및 고출력의 특성을 갖는 질화물계 반도체 발광소자가 제조될 수 있다. 구체적으로, 기판 상에 형성된 반도체 소자로부터 상기 기판이 화학적 리프트-오프(chemical lift-off)에 의해 쉽게 분리 및 제거될 수 있으며, 특히 이 과정에서 상기 반도체 소자에 물리적 손상을 남기지 않기 때문에, 제조되는 질화물계 반도체 발광소자의 광출력이 향상될 수 있고, 특히 높은 수율이 기대될 수 있다. 또한, 이와 같이 제조된 질화물계 반도체 발광소자는 기판을 포함하지 않고 질화물 박막만으로 구성되기 때문에, 소자의 작동시 발생하는 발열문제가 크게 개선될 수 있다. 따라서, 고효율 및 고출력의 특성을 갖는 발광다이오드(light emitting diode) 또는 레이저다이오드(laser diode)와 같은 발광소자의 제조가 가능할 수 있다. 또한, 기타 다른 반도체 소자의 개발에도 본 발명의 기술이 쉽게 적용될 수 있어, 그 응용범위가 매우 크다.

<58> 이상에서, 이러한 본원 발명의 이해를 돕기 위하여 몇몇의 모범적인 실시예가 설명되고 첨부된 도면에 도시되었으나, 이러한 실시예들은 예시적인 것에 불과하며 당해 분야에서 통상적 지식을 가진 자라면 상기 실시예로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점이 이해되어야 할 것이다. 따라서, 본 발명은 도시되고 설명된 구조와 공정순서에만 국한되는 것은 아니며, 특허청구범위에 기재된 발명의 기술사상을 중심으로 보호되어야 할 것이다.

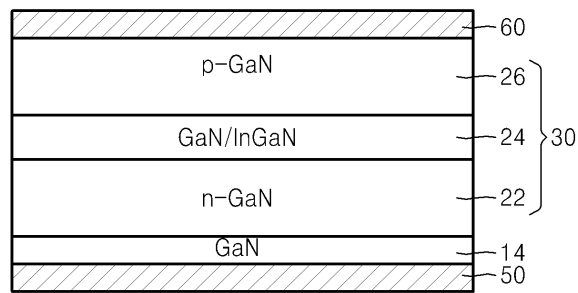
도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명에 따라 제조된 질화물계 반도체 발광소자의 단면도이다.

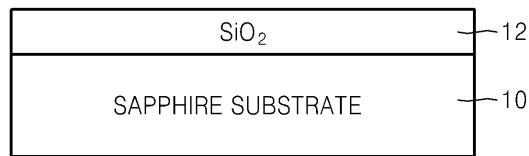
- <2> 도 2a 내지 도 2f는 본 발명에 따른 질화물계 반도체 발광소자의 제조방법을 보여주는 공정도이다.
- <3> < 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>
- <4> 10:기판 12:희생층
- <5> 14:보호층 22:n형 반도체층
- <6> 24:활성층 26:p형 반도체층
- <7> 30:반도체 소자 50:n-전극
- <8> 60:p-전극

도면

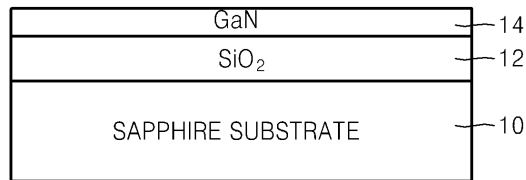
도면1



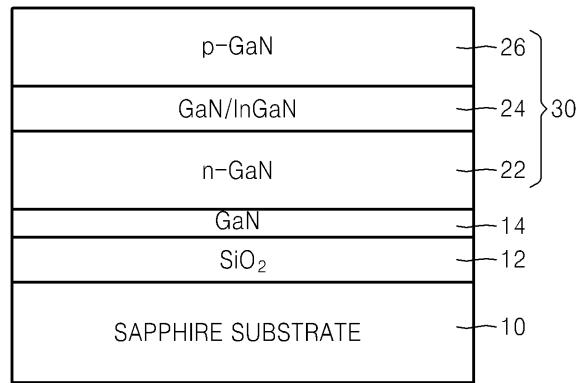
도면2a



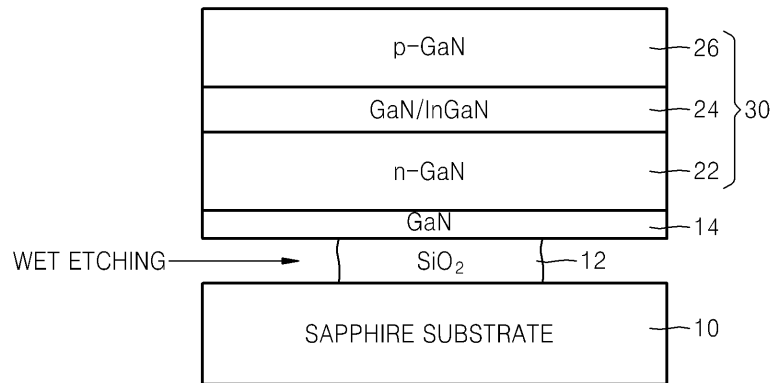
도면2b



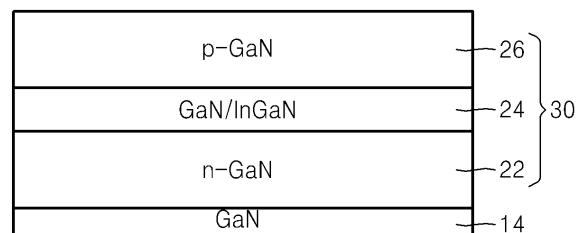
도면2c



도면2d



도면2e



도면2f

