GaN LED 연구의 역사

DOI: 10.3938/PhiT.23.050

류 한 열

A Brief History of GaN LED Research

Han-Youl RYU

In this article, the history of GaN-based blue-light-emitting diode (LED) research is reviewed. Starting from the early works on GaN materials by Philips and RCA, this article focuses on the research and development on GaN LEDs conducted by Akasaki and Amano at Nagoya University and by Nakamura at Nichia Chemical Corporation. Emphasis is placed on the fact that the realization of efficient GaN-based blue LEDs is due to two breakthrough technologies, the low-temperature AlN or GaN buffer technology for high-quality crystal growth and the activation technology of Mg-doped GaN for p-type conduction. The history of GaN LED development is expected to provide insight into the ways to realize innovative technologies.

서 론

2014년 노벨 물리학상은 백색 발광다이오드(light-emitting diode; LED) 기반 고효율 친환경 조명의 핵심 기술인 GaN 청색 LED를 실현한 공로로 3명의 일본계 연구자들에게 수여되었다. 청색 LED가 개발됨으로써 이를 황색 형광체와 결합하거나 적색과 녹색 LED와 조합하는 방식들로 백색 LED를 구현할 수 있게 되었다. 최초의 가시광 LED의 역사는 1962년 Holonyak과 Bevacqua가 GaAsP 물질에서 적색 LED를 구현하면서 시작되었다.^[1] 적색 LED의 발명은 III-V 화합물 반도체가 연구되기 시작한 지 불과 10여 년 만에 이루어진 성과였다. 적색 LED가

Fig. 1. Bandgap energy versus lattice constant of III-V nitride semiconductors at room temperature.^[3]

발명된 지 불과 6년 후인 1968년에는 Logan 등에 의해서 질소가 첨가된 GaP p-n 접합으로부터 녹색 LED가 구현되었다.^[2] 하지만, 청색 LED는 최초의 적색 LED가 발명된 지 30여 년 후에야 실현이 된다. 청색 LED에 대한 연구는 1960년대부터 이루어지기 시작했는데, 청색 빛을 방출할 수 있는 후보 반도체 물질로서 SiC, ZnSe, GaN 등에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다. 이 중에서 GaN만 청색 빛을 효율적으로 방출하여 실용화된 청색 LED의 물질로 성공할 수 있었다. 그림 1에서 보듯이 GaN 물질은 상온에서 밴드갭 에너지가 3.4 eV로서 대략 365 nm 파장의 근자외선 빛을 방출하게 된다.^[3] GaN에 In을 첨가한 InGaN 반도체에서는 In 조성을 적절하게 조절함으로써 450 nm 파장 부근의 청색 빛을 방출할 수 있다. InGaN에서 In 조성을 더욱 늘리게 되면 녹색, 노란색, 오렌지색의 LED도 구현할 수 있다. GaN에 Al을 첨가한 AlGaIn 반도체에서는 350 nm

저자약력

류한열 교수는 KAIST 박사(2002)로서, 일본 NTT Basic Research Laboratories와 삼성종합기술원(2002-2008)을 거쳐 2008년부터 현재까지 인하대학교 물리학과 교수로 재직 중이다. (hanryu@inha.ac.kr)

REFERENCES

- [1] N. Holonyak, Jr. and S. F. Bevacqua, Appl. Phys. Lett. **1**, 82 (1962).
- [2] R. A. Logan, H. G. White and W. Wiegman, Appl. Phys. Lett. **13**, 139 (1968).
- [3] E. F. Schubert, *Light-emitting diodes*, 2nd edition (Cambridge University Press, 2006).

이하 파장의 자외선 LED를 구현할 수 있다.

GaN 기반 화합물 반도체는 고품질의 결정 성장과 p-n 접합 다이오드 구조의 구현이 매우 어려워서 청색 LED는 오랜 기간에 걸쳐 몇 번의 기술적 돌파(breakthrough)를 통해서 구현될 수 있었다. 사실 청색 LED 물질로서 GaN 반도체에 대한 연구는 1960년대 이전까지도 거슬러 올라간다. Philips Research Laboratories에서는 1960년경에 GaN powder에서 광발광(photoluminescence; PL) 측정을 통해 발광 현상을 관찰하였다.^[4] 또한 Radio Corporation of America(RCA)에서는 1968년에 청색 LED를 구현하기 위해 GaN 단결정 성장을 시도하였고, 1971년에는 도핑된 GaN 박막에 전류 주입을 통한 청색의 전기 발광(electroluminescence; EL) 현상을 관찰하였다.^[5] 이후 한동안 GaN LED 관련 연구는 거의 중단되었으나, 1980년대에 일본 나고야 대학의 Isamu Akasaki 교수 그룹에서는 고품질의 GaN 결정을 성장하고 GaN에서 p형 전도도를 얻기 위한 연구를 꾸준히 해 왔다. 1989년에 Akasaki 교수와 대학원생인 Hiroshi Amano 등에 의해 p형 전도성을 띠는 GaN 반도체가 세계 최초로 실현됨으로써 GaN LED의 실용화에 대한 연구가 본격적으로 이루어지기 시작하였다.^[6] 1992년에는 Akasaki 그룹에서 근자외선과 청색 파장 영역의 빛을 방출하는 p-n 접합 GaN LED를 구현하였다. 일본의 니치아 화학 회사(Nichia Chemical Corporation)에서는 1989년부터 Shuji Nakamura가 연구를 주도하여 대량 생산이 가능한 고품질의 p형 GaN 단결정 박막성장 기술을 개발하였다. Nakamura는 1993년에 InGaN 이종접합 구조에 기반한 고효율의 청색 LED를 실현하였다.^[7,8] 이 성과를 바탕으로 Nichia사는 1990년대 중반에 GaN 기반 청색 LED를 상용화하기 시작하였고, 곧바로 청색 LED에 황색 형광체를 결합한 백색 LED도 성공적으로 개발하여 상용화하였다. 이제 GaN 기반 청색 LED가 상용화되기 시작한 지 20년 정도 흘렀다. 그 동안 청색 및 백색 LED의 효율이 지속적으로 향상되어 백열등은 물론 형광등의 효율도 훨씬 증가하게 되었고, 백열등과 형광등에 기반한 전통 조명을 본격적으로 대체하기 시작하였다. 본 기고에서는 이러한 LED 조명 혁명을 가능하게 한 GaN 청색 LED의 연구개발 역사를 소개한다. GaN LED 연구가 시작된 1960년경부터 이번 노벨 물리학상을 수상하게 된 연구 업적이 이루어진 1990년대 중반까지의 연구개발 과정을 정리하였다. 시작은 비록 미미하였으나 결과적으로 창대한 성과를 거둔 이 세기의 발명품에 대한 역사로부터 혁신적인 연구와 기술 개발에 대한 통찰력을 얻고자 한다.

1980년대 이전의 청색 LED 연구

1960년대 이후 청색 LED의 후보 물질로서 SiC, ZnSe,

GaN에 대한 연구가 이루어지기 시작하였다. SiC와 ZnSe의 밴드갭 에너지는 각각 3.0 eV와 2.7 eV로서 청색 빛의 파장 영역에 해당한다. SiC는 당시 p-n 접합 다이오드 소자가 가능하여 전류 주입에 의한 청색 빛의 방출이 비교적 용이하였으나, SiC는 간접 천이형 반도체로서 발광 효율이 매우 낮다는 치명적인 약점이 있었다. 1993년까지도 SiC로 만든 청색 LED의 효율은 0.03%에 불과하여 널리 활용되기에는 한계가 있었다. ZnSe는 직접 천이형 반도체로서 높은 발광 효율이 기대되고 GaAs와 격자 상수가 유사해서 GaAs 기판에서도 성장이 가능하다는 장점이 있었다. ZnSe 결정의 전위 밀도(dislocation density)는 10^3 cm^{-2} 이하로서 전위 밀도가 10^9 cm^{-2} 에 달했던 GaN에 비해 결정성이 상대적으로 우수하여 1980년대에 청색 LED의 물질로서 활발한 연구가 이루어졌다. 하지만 ZnSe는 기계적, 화학적으로 견고하지 못 하고 특히 수명이 짧아 상용 LED로 활용하기에는 한계가 있었다.^[9]

청색 발광 소자로서 GaN에 대한 연구는 이미 1950년대 말부터 이루어지기 시작하였다. 당시 GaN의 밴드갭 에너지가 근자외선 영역에 대응된다고 알려지면서, Philips Research Laboratories에서는 GaN 물질의 광학적 특성에 대한 연구를 시작하였다. 실제 H. G. Grimmeiss와 H. Koelmans는 1960년경에 PL 측정을 통해 넓은 파장 영역에 걸쳐서 GaN의 광방출 현상을 확인하였다.^[4] 하지만, 당시 GaN 단결정의 성장은 매우 어려웠고 암모니아와 액체 Ga 금속을 고온에서 반응시켜 powder 형태의 작은 결정으로만 합성이 가능하였다. 즉, p-n 접합 형태 LED 소자의 실현은 불가능한 상황이었고, 이에 따라 Philips의 연구원들은 GaN LED에 대한 연구를 중단하였다.

이후에 GaN에 대한 연구는 1960년대 후반부터 CRT 컬러 TV를 생산하는 RCA사에서 이루어지기 시작하였다. RCA 중앙 연구소에서는 천연색의 평판 TV를 구현하고 싶어 하였는데, 당시 GaAsP를 이용한 적색 LED와 GaP:N을 이용한 녹색 LED는 이미 존재하고 있는 상황이었으므로 청색 LED의 개발이 필요하였다. 이에 따라 RCA에서는 청색 LED 구현을 위해

REFERENCES

- [4] H. G. Grimmeiss and H. Koelmans, Z. f. Naturforsch. **14a**, 264 (1959).
- [5] J. I. Pankove, E. A. Miller, D. Richman and J. E. Berkeyheiser, J. Lumin. **4**, 63 (1971).
- [6] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2112 (1989).
- [7] S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L8 (1993).
- [8] S. Nakamura, S. Pearton and G. Fasol, *The blue laser diode* (Springer, 2000).
- [9] D. B. Eason *et al.*, Appl. Phys. Lett. **66**, 115 (1995).

Fig. 2. Blue light emission found in 1972 caused by recombining electron-hole pairs created in a highly resistive GaN structure.^[3]

서 1968년부터 GaN 단결정 성장 연구를 시작하였다. 1969년에 Paul Maruska와 James Tietjen은 hydride vapor-phase epitaxy (HVPE) 기술을 이용하여 sapphire 기판 상에서 GaN 단결정 박막을 성장하는 데 성공하였다.^[10] Maruska는 GaN 박막에 아무런 도핑을 하지 않았음에도 n형 반도체의 특성을 띠는 것을 발견하였다. 이는 GaN 결정의 결함(defect)이 전자의 전도성을 좋게 함으로써 인위적인 도핑 없이도 자연적으로 n형 반도체의 특성을 갖게 되기 때문이다. Maruska는 p형 GaN를 만들기 위한 p형 도핑 물질로 Zn를 고려하였으나, Zn의 농도를 상당히 높였음에도 GaN 박막은 절연성이었고 p형 전도성을 얻을 수 없었다.

1971년에 RCA의 Jacques Pankov는 p-n 접합 구조 대신 n형 GaN와 Zn를 도핑한 절연층, 인듐으로 된 표면전극으로 이루어진 metal-insulator-semiconductor(MIS) 형태의 소자를 만들어 전류 주입을 통해 청색의 발광 현상을 관찰하였다.^[5] 이 MIS 형태의 청색 LED가 세계 최초의 전류주입형 GaN 발광 소자였다. 1972년에는 Zn 대신 Mg을 GaN에 도핑한 MIS 소자를 만들었는데, 그림 2에서 보는 바와 같이 이 소자에서 중심 파장 430 nm의 청색 발광이 관찰되었다. 하지만, Mg을 도핑한 GaN 박막도 p형 전도성을 보이지는 않았다. GaN에 Zn나 Mg과 같은 받게 물질을 도핑하여도 p형 전도성을 띠지 않는 이유는 나중에 Shuji Nakamura에 의해 밝혀졌는데, 수소가 Zn나 Mg에 복합체(complexes)를 형성하여 p형 도핑을 passivation시키기 때문이다.^[8,11] Sapphire 기판 상에서 HVPE 방법으로 성장된 GaN 박막의 낮은 결정성도 큰 문제였는데, 이는 GaN 표면이 전이 금속 불순물에 의해 오염되기 때문이다. 이러한 문제들로 인하여 1970년대 후반까지 RCA 연구소를 비롯하여 많은 연구원들이 GaN LED에 대한 연구를 중단하게 된다. 그림 3은 1969년부터 2002년까지 GaN 연구와 관련하여 발표된 논문의 수를 보여준다.^[12] 1971년에 MIS 청색 LED가 구현된 이후로 수년 간 GaN 물질에 기반한 청색 LED

Fig. 3. Number of publications (INSPEC) and activities related to nitrides between 1969 and 2002.^[12]

에 대한 연구가 활발하게 이루어졌으나, 1970년대 말부터 1980년대까지는 연간 논문 발표 편수가 전 세계적으로 단 10~20편 정도뿐이었고, 대신 이 시기에는 ZnSe 물질에 기반한 청색과 녹색 LED의 연구가 활발하게 이루어졌다.

나고야 대학에서의 GaN LED 연구

RCA의 Maruska와 Pankov의 연구가 종료된 이후 GaN LED에 대한 연구는 크게 위축되었지만, 이 시기에 일본의 Isamu Akasaki 박사는 GaN LED에 대한 연구를 여전히 진행하고 있었다. 그는 Matsushita Research Institute Tokyo (MRIT)에 재직 중이던 1973년 GaN 단결정 성장과 p-n 접합 다이오드에 대한 개발을 진행하였고, 1978년에는 HVPE 방법으로 RCA에서 발표한 것을 능가하는 수준의 MIS형 GaN 발광 소자를 실현하였다. 운이 좋게도 Akasaki가 GaN 결정 성장 연구를 진행하던 시기에는 molecular beam epitaxy(MBE),^[13]

REFERENCES

- [10] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969).
- [11] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1258 (1992).
- [12] I. Akasaki, Proc. IEEE **101**, 2200 (2013).
- [13] A. Y. Cho and J. R. Arthur, Prog. Solid State Chem. **10**, 157 (1975).

metalorganic vapor phase epitaxy(MOVPE)^[14]와 같은 에피택시 결정 성장 기술이 등장하면서 고품질의 박막 성장이 가능하게 되었고, 이에 따라 GaN 결정 성장에도 새로운 가능성이 열리게 되었다. Akasaki는 HVPE 방법의 경우 성장 속도가 너무 빨라서 고품질의 얇은 박막 성장이 어렵고 도핑의 제어도 쉽지 않음을 인식하고 있었고, MOVPE 방법을 이용할 경우 성장 속도와 도핑 밀도 제어가 더 용이할 것으로 예상하여 1979년부터 세계 최초로 MOVPE 방법을 GaN 결정 성장 연구에 활용하기 시작하였다.

MOVPE는 metalorganic chemical vapor deposition(MOCVD) 또는 organometallic vapor phase epitaxy(OMVPE)으로도 불리는데 금속을 포함한 프리커서를 기체 상태로 반응물에 투입한 후 화학 반응을 통하여 화합물 반도체를 성장시키는 방법이다. GaN 박막을 성장시키기 위한 Ga source로는 기본적으로 TMGa ((CH₃)₃Ga) 또는 TEGa ((C₂H₅)₃Ga)이 사용되고, N source로는 NH₃ 기체가 사용되고 있다. 이에 대한 기본적인 반응식은 아래와 같다.^[15]

MOVPE를 이용한 GaN 박막 증착에서는 우선 일반적으로 사용되는 TMGa와 NH₃ source를 MOVPE 반응물에 기체 상태로 투입한다. 반응로 내의 기판 상부에 경계층 내부로 기체가 들어가면, TMGa는 CH₃와 Ga으로, NH₃는 N과 H로 각각 열분해가 이루어진다. 이후 기판 표면에서 Ga 원자와 N 원자가 이동하다 기판의 표면 에너지를 낮출 수 있는 위치에 증착되고, 반응에 사용되지 않는 CH₃와 H₂는 외부로 배출된다. InGaN 및 AlGaN 합금(alloy)을 성장시키기 위해서는 위 식에서 TMIn ((CH₃)₃In) 및 TMAI ((CH₃)₃Al) 등을 추가적으로 투입하여 각각의 박막을 성장시키면 된다. 이때, InGaN 및 AlGaN 박막에서의 In과 Al 조성은 각각 (TMIn/(TMGa+TMIn)) 및 (TMAI/(TMGa+TMIn))의 mole 비로 제어한다.

Akasaki는 1981년에 Nagoya 대학으로 옮겨서 GaN 연구를 계속 진행하게 된다. 이곳에서 Hiroshi Amano와 같은 대학원생들의 도움을 받아서 GaN 결정 성장 연구에 더욱 매진할 수 있게 되었다. 고품질의 GaN 박막을 얻기 위해서 이상적으로는 GaN 벌크 기판을 이용하는 것이 바람직하지만 당시에는 GaN 기판을 얻기 힘든 상황이었으며, 현재까지도 GaN 기판의 저결합화와 대구경화에는 어려움을 겪고 있는 상황이다. Akasaki 교수는 RCA 팀에서와 같이 sapphire를 기판으로 이용하여 GaN 박막 성장을 시도하였다.^[12] Sapphire는 1000도 이상의 온도에서 에피택시 성장이 이루어지는 MOVPE 환경에서도 견딜 수 있는 견고한 물질이고 GaN와 유사한 결정 대칭성을 갖고 있다는 장점이 있었지만, GaN와의 격자상수 차이가 15% 정도

Fig. 4. Growth of GaN on sapphire using an AlN buffer layer.

로 커서 매우 높은 밀도의 전위 결함(dislocation)이 발생하게 된다. 이러한 높은 전위 결함 밀도는 활성층의 품질을 저하시켜 발광 효율을 감소시키기도 하고, 인위적으로 도핑을 하지 않은 GaN 결정에서도 높은 n형 전도성을 보이게도 한다. 실제 sapphire 기판 위에서 성장된 GaN에서는 의도적으로 도핑을 하지 않은 경우에도 n형 전하 밀도가 10¹⁹ cm⁻³ 이상이 되는 것으로 알려져 있는데, 이러한 경우에는 Zn나 Mg와 같은 받개 원소를 아무리 많이 첨가하더라도 p형 전도성을 나타내는 것은 어렵다.

Akasaki 교수 연구실은 이러한 격자상수 부정합에 의한 전위 발생을 줄이기 위해 1985년에 AlN 완충층(buffer layer) 기술을 개발하였다.^[16] 완충층은 기본적으로 GaN 및 sapphire와 물리적 특성이 비슷해야 하고 sapphire 기판의 결정 정보가 유지될 수 있을 정도로 충분히 얇아야 한다. Sapphire 기판 위에 GaN을 성장하기 전 수십 nm 정도 두께의 얇은 AlN 박막을 500도 정도의 낮은 온도에서 성장시키면 AlN의 핵형성(nucleation)이 이루어지고 이후로 1000도까지 온도를 올리게 되면 GaN 성장에 적합한 방향으로 AlN의 결정화가 이루어진다. 이러한 AlN 완충층 위에서 GaN을 성장하게 되면 초기에는 전위 밀도가 매우 높지만 GaN층이 두꺼워짐에 따라 전위 밀도가 급격히 감소하게 된다.^[12] 그림 4는 AlN 완충층 도입을 통한 GaN의 전위 감소 현상을 도식적으로 보여준다. 이러한 전위 밀도 감소로 GaN 층의 n형 전하 밀도도 10¹⁷ cm⁻³ 이하로 감소시킬 수 있었고, 이로 인하여 p형 전도성을 갖는 GaN의 실현이 한결 용이해지게 된다. AlN 완충층은 또한 전자의 이동도(mobility)를 수백 cm²V⁻¹s⁻¹로 향상시키고 활성층의 결함 감소로 인한 발광 효율 상승에도 기여하였다. 이러한 저온 AlN 완충층의 도입은 Akasaki 그룹이 GaN LED 개발에 있어

REFERENCES

- [14] H. M. Manasevit, F. M. Erdman and W. I. Simpson, J. Electrochem. Soc. **118**, 1864 (1971).
- [15] S.-N. Lee, Journal of Light Emitting Diodes **6**, 1 (2014).
- [16] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).

Fig. 5. Mg activation energy is plotted as a function of bandgap energy of Mg-doped p-type InGa_N, GaN, and AlGa_N.^[17]

크게 기여한 첫 번째 돌파 기술(breakthrough technology)이라고 할 수 있다.

Akasaki 그룹의 두 번째 돌파 기술은 p형 전도성을 갖는 GaN 층을 구현함으로써 p-n 접합 GaN LED 소자가 가능하게 한 것이다. 당시 우수한 전도성을 갖는 p형 GaN 반도체를 구현하는 것이 GaN LED 관련 연구에서 가장 중요한 문제라고도 할 수 있었다. p형 전도도를 갖는 GaN 박막의 구현이 어려웠던 원인들로는 앞에서 기술한 바와 같이 높은 전위 밀도로 인하여 도핑을 하지 않아도 자연스럽게 n형 전도도를 띠게 되는 것과 GaN에 이용되는 p형 도핑 물질의 활성화 에너지(activation energy)가 상당히 높게 되는 것을 들 수 있다. 그림 5는 p형 GaN, InGa_N, AlGa_N 물질의 조성에 따른 Mg 활성화 에너지를 보여준다.^[17] GaN의 경우 Mg의 활성화 에너지는 170 meV로서 상온의 열에너지보다 훨씬 커서 도핑한 Mg의 밀도에 비해 실제로 이온화된 Mg의 밀도는 10%도 되지 않는다. 이러한 문제는 GaN보다 밴드갭 에너지가 더 큰 AlGa_N의 경우에 더 심각해져서 실제 AlGa_N 기반 자외선 LED 제작에 있어서 큰 문제가 되고 있는 실정이다. 반면에 GaN보다 밴드갭이 작은 InGa_N의 경우 In 조성의 증가에 따라 Mg 활성화 에너지가 낮아지기 때문에 비교적 우수한 p형 특성을 나타내게 된다.

그런데 앞에서 기술한 이러한 p형 도핑과 관련된 문제들은 Zn나 Mg와 같은 p형 도핑 물질을 많이 첨가하게 되면 원리적으로는 해결될 수 있는 문제들이다. 하지만 실제로는 p형 도핑 물질을 아무리 많이 첨가하더라도 p형 전도성이 전혀 나타나지 않았다. 나고야 대학의 Akasaki와 Amano 연구팀은 1989년 Zn 또는 Mg이 도핑된 GaN 박막에 저에너지 전자빔 조사(low energy electron beam irradiation; LEEBI) 방법을 통해서 세계 최초로 p형 전도성을 갖는 GaN 반도체를 실현하였다.^[18] 당시에는 LEEBI 방법이 어떤 원리에 의해서 p형 전도

Fig. 6. (a) Schematic of the two-flow MOVPE reactor developed by Nakamura at Nichia. (b) Schematic of principle of the two-flow MOVPE.^[21]

성을 일으키는지 이해를 하지 못했는데, 몇 년 후 니치아 화학 회사의 Nakamura 등에 의해서 물리적인 원인이 밝혀졌다. Zn나 Mg을 GaN에 도핑을 하면 수소가 이들 도핑 물질에 Mg-H 또는 Mg-defect 복합체를 형성하여 p형 도핑을 passivation시키기 때문에 p형 전도성을 얻기가 어렵지만, LEEBI 공정은 이들 복합체의 결합을 끊는 에너지를 제공해 줌으로써 p형 전도성을 갖는 GaN 박막 특성을 얻을 수 있게 된 것이다.^[8,11] 어쨌든 Akasaki와 Amano 연구팀에서 이룬 p형 도핑 기술로 인하여 p-n 접합 형태의 GaN LED 및 laser diode(LD) 소자의 실현이 가능해졌다. 나고야 대학에서는 AlGa_N/GaN 이종접합구조(heterostructure)를 성장하여 LED 구조를 제작하였고, 1992년에는 세계 최초로 p-n 접합 GaN LED를 실현한 결과를 발표하였다.^[6,19] 1995년에는 GaN p-n 접합 구조에 기반한 LD 발진 결과도 발표하였다.^[20]

니치아 화학 회사에서의 GaN LED 연구

나고야 대학의 Akasaki-Amano 연구팀이 이룬 고품질의 GaN 박막결정의 성장과 p-n 접합 GaN LED 실현의 성과로 인해 많은 연구자들이 GaN LED 연구에 대해 관심을 갖게 되었다. 그림 2에서 보듯이 나고야 대학에서 p-n 접합 GaN LED 결과를 발표한 1990년대 초반부터 GaN과 관련된 논문의 발표 수가 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 당시 일본 토

REFERENCES

- [17] S. N. Lee, T. Sakong, W. Lee, H. Paek, J. Son, E. Yoon, O. Nam and Y. Park, J. Cryst. Growth **261**, 249 (2004).
- [18] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2112 (1989).
- [19] I. Akasaki, H. Amano, K. Itoh, N. Koide and K. Manabe, Int. Phys. Conf. Ser. **129**, 851 (1992).
- [20] I. Akasaki, H. Amano, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka and M. Koike, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1517 (1995).

Fig. 7. Schematic of growth processes of a GaN film on a sapphire substrate using the low-temperature (LT) GaN buffer layer.

쿠시마에 소재한 작은 중소기업이었던 니치아 화학 회사에 근무하고 있던 Shuji Nakamura 연구원도 나고야 대학의 GaN LED 연구 성과에 큰 영감을 받은 사람들 중 한 명이었다. 그는 1979년에 토쿠시마 대학에서 전자공학 석사학위를 받은 후 니치아 사에 입사한 평범한 연구원이었다. Nakamura는 입사 후 10년여 동안 화합물 반도체 관련 연구를 수행해 왔지만 상업화에 성공한 결과를 거두지는 못하였다. 그는 그 동안의 실패를 만회할 야심찬 계획으로 GaN LED 관련 연구를 수행하고자 하였다. 그는 니치아 사의 창업자인 Nobuo Ogawa 사장의 전폭적인 지원을 약속 받고 1989년부터 GaN LED 연구를 시작하였다. 1989년은 나고야 대학에서 p형 전도성을 갖는 GaN 박막 성장에 성공한 해이다. Nakamura가 GaN LED 연구를 시작한 이때까지 그는 단 한 건의 학술지 논문 게재와 학술대회 발표 실적도 없었다.^[8]

Nakamura는 GaN LED 연구를 본격적으로 시작한 지 몇 해 지나지 않아 가시적인 성과를 거두기 시작하였다. 1990년에 그는 two-flow MOVPE 방식을 통해 GaN 박막의 결정질을 크게 향상시킬 수 있었다.^[21] 그림 6은 Nakamura가 개발한 two-flow MOVPE 장치를 개략적으로 보여준다. 이 방식에서는 main gas flow가 기판의 수평 방향으로 흘러서 박막의 측면 성장을 촉진시켜 결정질 향상을 가져올 수 있다. GaN이 측면 성장이 되면 기판에서부터 올라오는 스레딩 전위(threading dislocation)의 영향을 줄일 수 있어 상대적으로 전위 밀도가 낮은 고품질의 박막 성장이 가능하다. Subflow는 기판의 수직 방향으로 흘러 들어와서 main flow의 방향을 제어하는 역할을 한다.

Nakamura는 또한 기존에 나고야 대학에서 이룬 GaN 결정 성장에 대한 성과들을 대체할 수 있는 기술들을 개발하였다. 이러한 대체 기술들은 특허 확보의 관점에서 매우 중요하다.

Fig. 8. Resistivity of Mg-doped GaN as a function of annealing temperature.

Nakamura는 Akasaki와 Amano 그룹이 발표한 저온 AlN 완충층 대신 저온에서 성장된 GaN 완충층을 도입하여 전위 밀도 감소 및 결정질 향상 효과를 거두었다.^[22] GaN 완충층의 역할은 나고야 대학에서 개발한 AlN 완충층의 역할과 유사하다. 그림 7은 sapphire 기판 상에 저온 GaN 완충층을 사용하여 고품질의 GaN 박막을 성장하는 과정을 도식적으로 보여준다. 그림에서 1단계에서는 저온 GaN 완충층 성장 후 GaN island가 형성되는 것을 나타내고, 2단계는 이 island로부터 측면성장이 이루어지는 단계이며, 3단계는 측면 성장된 GaN가 합체(coalescence)되는 단계이다. 마지막으로 측면 성장이 촉진되며 거울 면 형태의 표면을 갖는 GaN 박막을 얻을 수 있는 단계이다.

Nakamura는 이에 더해서 나고야 대학에서 개발한 LEEBI 방법을 대체할 p형 전도성을 갖는 GaN 박막 생성 기술을 개발하였다. 그는 급속 열처리(rapid thermal process) 방법을 통해 비교적 간단하게 저저항의 p형 전도성을 갖는 GaN 박막 특성을 얻을 수 있었다.^[23] 그림 8은 Mg이 도핑된 GaN에서 어닐링(annealing) 온도에 따른 비저항의 변화를 보여준다. 대략 400도 이상에서부터 비저항이 감소하기 시작하여 600도 이상에서는 1 Ωcm 정도의 낮은 비저항 값이 얻어짐을 볼 수 있다. 또한 앞에서 기술한 바와 같이 Nakamura는 수소가

REFERENCES

- [21] S. Nakamura Y. Harada and M. Seno, Appl. Phys. Lett. **58**, 2021 (1991).
- [22] S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1705 (1991).
- [23] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh and N. Iwasa, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L139 (1992).

Fig. 9. Structure of a blue LED with a double heterojunction InGaIn/AlGaIn.^[26]

GaN의 p형 전도성을 제한해 왔던 요인임을 밝혀내었다. LEEBI 방법은 우수한 p형 GaN을 형성하는 데 활용할 수 있었지만 양산에는 적합하지 않은 단점이 있었다. 이에 반해 Nakamura가 개발한 열처리 방법은 양산에 일반적으로 적용되는 기술이었다. 즉 이는 GaN 기반 p-n 접합 LED의 양산 기술이 확보됨을 의미하는 것이다. 니치아 사는 열처리 방법을 이용한 p형 GaN 제작 기술에 대한 특허를 확보하였다.^[24] 이 기술을 대체할 수 있는 방법으로 삼성에서는 자외선 조사 방법(UV irradiation)을 이용하여 p형 GaN 반도체 특성을 얻는 방법을 개발하기도 하였다.^[25]

니치아 사는 Nakamura 등이 확보한 GaN 결정 성장 기술을 바탕으로 GaN 기반 청색 LED를 개발하였다. Nakamura는 InGaIn/GaN, InGaIn/AlGaIn의 이중접합구조 및 양자우물(quantum well) 성장 기술도 확보하여 그림 9에서 보는 것과 같은 청색 LED 구조를 제작하였다. 1994년에 이 LED 구조에서 당시로는 상당히 높은 2.7%의 외부양자효율 값을 보고하였다.^[26] 그림 10은 이 당시에 니치아 사에서 개발한 청색 LED의 사진이다. Nakamura는 이에 그치지 않고 불과 1년 후에는 GaN 청색 LED에서 10% 이상의 효율을 달성하였고, 녹색과 황색 LED도 실현하였다.^[27] 또한, 1996년에는 상온에서 연속 발진하는 청색 LD 개발에도 성공하였다.^[28] 니치아 사는 이러한 연구개발의 성과를 바로 양산 기술로 개발하여 1990년대 중반에 청색 LED를 상용화하기 시작하였다. 그리고 청색 LED에 황색 형광체를 도포하여 백색 LED도 구현하였다. 그림 11은 니치아에서 개발한 형광체 변환 백색 LED의 동작 원리를 보여준다. GaN LED 칩에서 방출된 청색광 중 일부는 형광체에서 흡수된 후 황색으로 방출되고 일부는 형광체에서 흡수되지 않은 채 방출된다. 이 황색광과 청색광이 혼합되어 백색광이 실현되는 것이다. 니치아 사는 원래 TV용 형광체를 개발하던 회사로서 형광체에 대한 기술을 이미 확보하고 있었고, 특히 니

Fig. 10. Array of InGaIn/GaN blue LEDs manufactured by Nichia Chemical corporation.

치아 사가 개발한 YAG 형광체는 스펙트럼 및 안정성에 있어서 백색 LED 제작에 이상적인 형광체로 알려져 있다. 니치아 사는 GaN LED의 개발에 힘입어 작은 중소기업에서 수조 원의 매출을 올리는 기업으로 성장하게 된다.

Nakamura는 니치아사에서 수십 년 동안 미완의 영역으로 남아 있었던 청색 LED의 상용 기술 개발에 성공하였지만, 직무 발명 보상에 대한 문제로 회사와 갈등을 겪게 된다. 니치아 사는 청색 LED 개발에 대한 보상으로 Nakamura에게 2만 엔의 보상을 지급하였는데, 이는 수조 원의 매출을 올린 발명에 대한 보상으로 Nakamura가 받아들이기에는 너무 작은 것이었다. Nakamura는 1994년에 토쿠시마 대학에서 박사 학위를 받았고 1999년에는 미국 캘리포니아 산타바바라 대학으로 교수로 채용이 된다. 이후로 Nakamura와 니치아사의 갈등은 표면화되어 Nakamura는 니치아사를 상대로 GaN 청색 LED 발명의 대가로 200억 엔을 지급하라는 소송을 하게 된다. 1심에서는 이것이 그대로 받아들여졌으나, 2심에서는 8억 4천만 엔 지급에 합의하게 된다. 이는 일본 회사가 직원에게 지급한 최대 규모의 보상이었다. Nakamura는 산타바바라 대학에서도 차세대 GaN 발광 소자와 관련된 연구를 지속하는데 무극성(nonpolar) LED/LD와 GaN 벌크 기판 상에 성장된 LED/LD 관련 연구를 해 오고 있다. Nakamura는 청색 LED 상용화 기술 개발에 가장 크게 기여한 공로로 이번에 노벨 물리학상 수

REFERENCES

- [24] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, US Patent 5306662 (1994).
- [25] O. H. Nam *et al.*, Phys. Status Solidi A **201**, 2717 (2004).
- [26] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, Appl. Phys. Lett. **64**, 1687 (1994).
- [27] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L797 (1995).
- [28] S. Nakamura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **69**, 4056 (1996).

Fig. 11. Principle of a phosphor-conversion white LED using a blue LED chip and a yellow phosphor.

상 이전에도 많은 상을 수상하였는데, 특히 2006년에 수상한 Millennium Technology Prize는 공학 분야의 연구자에게 수여하는 최고의 상으로 알려져 있다.

니치아 사는 Nakamura와 결별한 이후에도 GaN LED 관련 연구개발을 지속적으로 진행하여 LED의 효율을 계속 향상시켜왔다. 현재 LED 분야는 전 세계적으로 경쟁이 매우 치열한 산업 분야로서 미국의 Philips와 Cree, 독일의 Osram, 대만의 Epistar, 대한민국의 삼성, LG, 서울반도체 등의 경쟁한 기업들이 LED 산업의 주요 player들이다. 니치아 사는 청색 LED를 최초로 상용화한 지 20여 년이 흐른 현재까지 이러한 기업들과의 경쟁에서 한 번도 뒤쳐지지 않고 세계 1위 LED 업체로서의 위상을 계속 유지하고 있다. 니치아는 수 년 전에 이미 200 lm/W 이상의 효율을 내는 백색 LED를 개발한 바 있다.^[29] 또한 니치아사에서 개발한 청색과 녹색 LD의 성능은 2위 업체인 Osram의 성능을 훨씬 뛰어넘는 수준이다. 니치아 사는 형광등을 생산하는 작은 중소기업에서 시작하였지만, Nakamura의 발명에 힘입어 세계 최고의 LED 회사로 도약하였고, 지속적인 기술 발전을 통하여 20년 이상 세계 최고의 위상을 유지하고 있다.

결론

본 기고에서는 1960년경부터 1990년대 중반까지 GaN 기반 청색 LED의 연구개발 역사를 정리하였다. 그림 12는 연도에 따른 GaN 청색 LED 효율의 발전 추이를 보여준다.^[12] 1970년대에 RCA에서 HVPE 방법으로 MIS 형태의 GaN LED에 대한 연구개발이 이루어졌지만, 이 LED의 효율은 0.1% 정도에 불과해서 연구가 지속되지 못하였다. 나고야 대학의 Akasaki와 Amano는 1980년대 이후 MOVPE 방법으로 GaN 결정을 성장하기 시작하였는데, 저온 성장 AlN 완충층 도입과 전자빔 조사를 이용한 p형 GaN 개발을 통해 p-n 접합 형태의 GaN

Fig. 12. Chronological change in external quantum efficiency of GaN-based blue LEDs (1971-2000).^[12]

LED를 최초로 실현하였다. 니치아 사의 Nakamura는 열처리 방법을 이용하여 p-n 접합형 GaN 청색 LED의 양산화 기술 개발에 성공하였고 이는 청색 LED의 상용화로 이어졌다.

GaN 청색 LED의 연구개발 역사는 혁신적인 연구 성과 창출에 관하여 몇 가지 시사점을 던져 준다. Akasaki와 Nakamura는 당시 대부분의 연구자들이 관심을 두지 않았던 GaN 물질에 대한 연구를 끈질기게 진행하여 결국 세계적인 연구 성과를 이룰 수가 있었다. 나고야 대학의 신임 교수였던 Akasaki는 수 년 동안 별다른 연구 성과가 없었음에도 지속적으로 연구를 수행할 수 있었다. 작은 중소기업이었던 니치아 사의 창업자는 성공 가능성이 낮았던 기술 개발에 대해 전폭적인 지원을 해 주어 GaN LED의 상용화 기술 개발이 가능하게 되었다. 이는 유행에 민감하고 이미 어느 정도 성공을 이룬 분야에 연구비가 주로 지원되고 있으며 단기간의 실적으로 평가를 하는 우리나라 정부와 민간의 연구개발 풍토를 한번 돌이켜보게 한다. 또한 노벨상은 세계 최고 수준의 연구개발 성과에 주는 것이 아니라 세계 최초의 과학적 발견과 발명에 수여하는 것임을 염두에 둘 필요가 있다.

REFERENCES

- [29] Y. Narukawa *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 354002 (2010).