

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：15201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630150

研究課題名(和文) ZnOナノ粒子塗布型近紫外線LEDの開発

研究課題名(英文) Development of ZnO nanoparticle coated near uv light emitting diodes

研究代表者

藤田 恭久 (Fujita, Yasuhisa)

島根大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：10314618

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)： n型ZnO薄膜上の窒素ドープ酸化亜鉛(ZnO)ナノ粒子塗布層を用いた近紫外線LEDについて、発光機構の解明と特性改善を行った。その結果、p型粒子層からn型層へのホール注入の確認やp型粒子の歩留まり改善、リーク電流、発熱の低減を達成した。また、トータルの発光効率はいちももの、発光粒子の輝度が市販品なみであることを確認できた。

研究成果の概要(英文)： It was performed that the investigation of mechanism of electro-luminescence and improvement of device properties for near UV light emitting diodes using nitrogen doped ZnO nanoparticle layers deposited on n-type ZnO films. The observation of hole injection from p-type nanoparticles to n-type layers, the improvement of the yield of p-type nanoparticles preparation and reduction of leak current and temperature were accomplished. The brightness of the particles with luminescence was comparable to that of commercial near UV LEDs, though the total power was still weak.

研究分野：半導体工学

キーワード：酸化亜鉛 発光ダイオード 塗布型 ナノ粒子 p型 近紫外 低コスト 窒素ドープ

1. 研究開始当初の背景

白色 LED による照明装置は蛍光灯より高効率化が可能で省エネルギーに効果があると注目され、急激に市場を伸ばしている。しかし、既存技術の延長では直管型蛍光灯よりルーメン当たりの単価を下げることは困難であり、一般照明装置として普及するには既存の単結晶技術を超えた技術革新が必要である。本研究の申請者は、この問題を解決するために、2003 年に p 型伝導が期待できる窒素ドープ酸化亜鉛 (ZnO) ナノ粒子に関する基本特許 (引用文献) を出願し、図-1 に示す n 型 ZnO (GZO: ガリウムドープ ZnO) 付ガラス基板上に窒素ドープ ZnO ナノ粒子を塗布する構造の近紫外 LED を実現した (引用文献)。本研究の塗布型 LED は単結晶薄膜の代わりに 100~200 ナノメートル程度の伝導性を制御した粒子を基板上に塗布し、粒子 (粒子内は単結晶) で発光させることにより単結晶に匹敵する発光特性を得るものである。これは、空気中で亜鉛をアーク放電により蒸発させる方法で生成した p 型として働く窒素ドープ ZnO ナノ粒子の開発によって可能となったものである。本デバイスは ZnO の特徴である励起子発光を示し、電界効果型の EL (エレクトロルミネッセンス) のような欠陥発光が見られない。これは、電子とホールが注入されて効率良く励起子が生成されていることを示している。しかし、リーク電流や、電極部では発光しない粒子があるなど課題もある。本研究では、この新しいデバイスの理解を深め、課題を解決し、実用化への道を切り開くことに挑戦する。

2. 研究の目的

ZnO ナノ粒子塗布型 LED の pn 接合の形成場所等の発光機構の解明を行い、高効率化に必要な課題である p 型粒子特性の不均一性の改善、電極部の発光効率の低下機構の解明及び電極接触抵抗の低減を行う。さらにこれらの結果をもとに塗布型に適したデバイス構造を提案する。

3. 研究の方法

本研究の LED の基本的な作製方法を以下に示す。窒素ドープ ZnO ナノ粒子は図-2 に示すガス中蒸発法により生成した。減圧した窒素希釈の酸素 (20%) ガス中で導電性ハース上

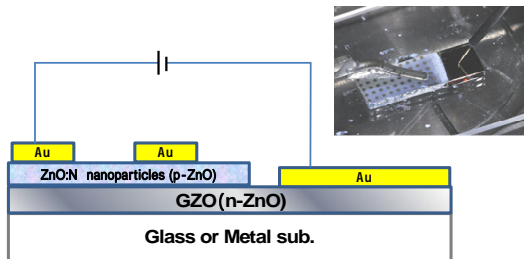


図-1 デバイスの構造と写真。

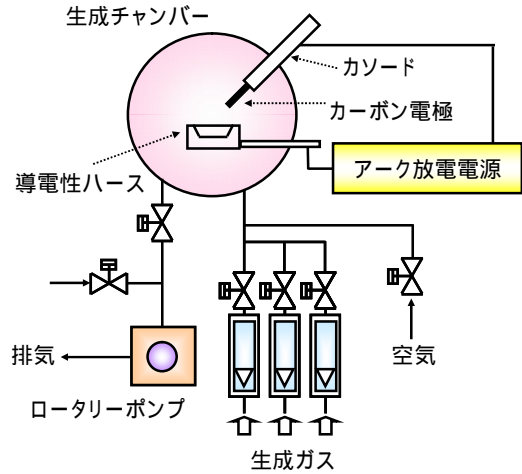


図-2 ガス中蒸発法による ZnO ナノ粒子生成装置。

に置いた金属亜鉛をアーク放電により蒸発させることにより、アークプラズマ中で窒素を励起して結晶中に導入した。ガス圧は 150 Torr、アーク電流は 50 A とした。この粒子をシリカ系バインダに溶き、スパッタまたは MOCVD (有機金属気相成長法) で成膜した n 型 ZnO 薄膜上に塗布し、200~300 で焼結して p 型層を形成した。これに金電極をつけたものが図-1 に示したデバイスである。

本研究では、窒素ドープ ZnO ナノ粒子を用いた塗布型 LED の発光機構を明らかにすること、高効率化に向けた課題の解決とデバイスの改良を行うために、以下の研究を実施した。

- (1) ナノ粒子の p 型特性の改善と歩留向上
ナノ粒子の p 型特性を改善するため、窒素ドープナノ粒子の新たな生成方法の開発を行う。
- (2) 発光メカニズムの解明
フォトルミネッセンスによる評価や MOCVD 法による発光層の挿入により、キャリアの注入状態や発光部位の確認を行う。
- (3) デバイスの課題解決と改良
成膜法の改善、電極部の消光と発熱を抑制するためのデバイス作製条件の最適化を行い、これらの問題を解決する。
- (4) デバイス構造のシミュレーション
デバイスシミュレータ ATLAS を用い、粒子の形状や組成による発光への影響、および放光のデバイス内部での屈折 / 反射 / 分散過程の解析、自己発熱効果と熱伝導および放熱のシミュレーションを行うことで、実デバイスの材料選定やプロセスへのフィードバックできる体制を構築する。

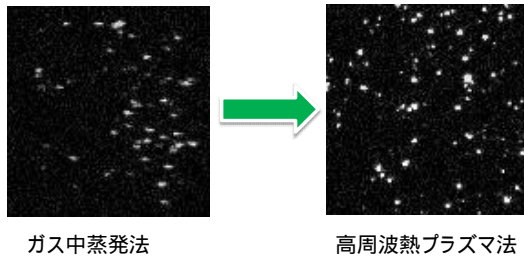


図-3 p型粒子の歩留り改善（電極 1.5x1.5mm）.

4. 研究成果

(1) ナノ粒子のp型特性の改善と歩留向上

アーク放電を用いたガス中蒸発法では、アーク放電の不安定さとカーボン電極の蒸発、亜鉛原料への粒子の堆積などが原因で放電が安定せず、n型粒子も形成されてしまう問題があった。本研究では、この問題を解決するために安定なプラズマを形成できる高周波熱プラズマ法による窒素ドーパ ZnO ナノ粒子の形成を行った。高周波熱プラズマ法では原料は粉体で供給し、プラズマ電極が不要なために電極の消耗や原料への粒子付着の問題が起らない。図-3 にガス中蒸発法と高周波熱プラズマ法で作製した窒素ドーパ ZnO ナノ粒子を用いて作製した LED の電極部の発光の様子を示す。同じ粒子密度で塗布しても高周波熱プラズマ法の方が発光する粒子が増加していることがわかった。この結果から、高周波熱プラズマ法を用いることにより p 型ナノ粒子生成の歩留まりが改善することが分かった。

(2) 発光メカニズムの解明

図-4 に LED デバイスのフォトルミネッセンス (He-Cd レーザ (325 nm) 励起) とエレクトロルミネッセンススペクトルの比較を示す。フォトルミネッセンスの場合、励起強度が低い時は欠陥や不純物に起因する発光が

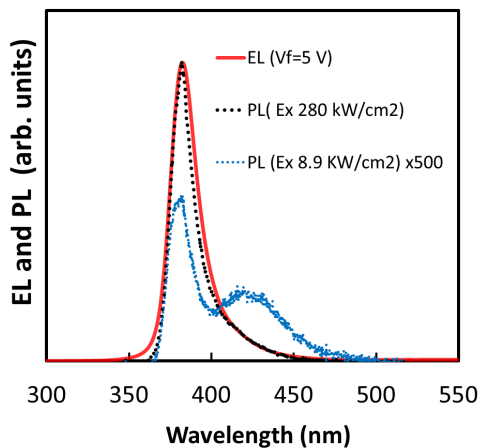


図-4 エレクトロルミネッセンスとフォトルミネッセンスの比較。

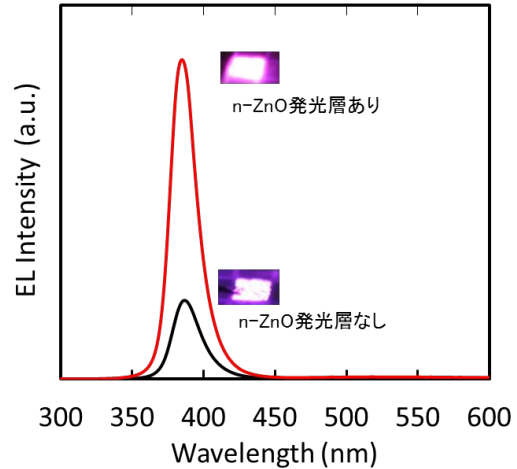


図-5 n 型 ZnO 発光層の有無によるエレクトロルミネッセンスの違い。

青色領域に見られたが、励起強度を強くすると準位密度で制限される欠陥発光や不純物による発光は飽和するため、励起子が主体の発光となった。エレクトロルミネッセンスはフォトルミネッセンスの強励起の場合とほぼ一致したスペクトルを示した。これは、電子とホール密度がフォトルミネッセンスの強励起の場合と同程度の非常に高密度となっていることを示している。このことから、本デバイスでは高密度なホール注入がなされていることがわかった。

図-5 に n 型 ZnO 発光層の有無によるエレクトロルミネッセンスの違いを示す。n 型 ZnO 発光層がない場合、n 型 ZnO 層はキャリア密度が 10^{21}cm^{-3} の GZO 透明導電膜である。これは自由電子が多いため非発光のオーグエ遷移が主体となりほとんど発光しない。そのため、発光はナノ粒子層側で起こっている。ここで GZO 層とナノ粒子層の間に n 型 ZnO 発光層を挿入した場合、発光が大幅に増大した。この結果はナノ粒子から n 型 ZnO 発光層にホールが注入されていることを示している。このことから、ナノ粒子層と n 型 ZnO 層の間に pn 接合が形成されていることが分かった。ナノ粒子層の発光が少ないのは、p 型電極が直接ナノ粒子層に蒸着されており、電極部での消光が生じているためと考えられる。

(3) デバイスの課題解決と改良

本デバイスの課題であるリーク電流について、粒子層の成膜法による違いを調べた。バーコーター法とスピコート法により成膜したデバイスの $I-V$ 特性の違いを図-6 に示す。この結果、スピコート法の方がリーク電流が小さいことがわかった。これは、バーコーター法では、凝集した粒子をバインダと混合して成膜を行っているため粒子界面がバインダで覆われていない割合が多く、表面電流がリーク電流に寄与したためと考えられる。スピコート法では塗布液が低粘度で良いため、溶剤に分散した粒子とバインダの

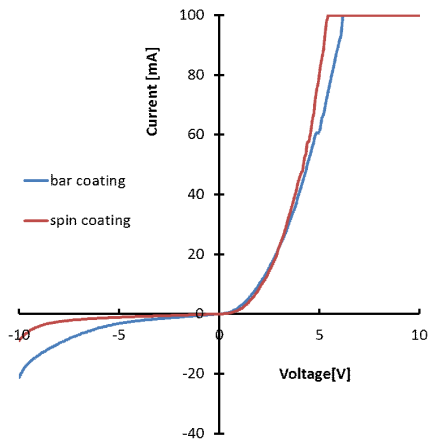


図-6 LED デバイスの I-V 特性 (成膜法による違い)。

混合液を脱気することにより良好な結果が得られた。リーク電流のもう一つの原因である n 型粒子の混入については、(1)で述べた高周波熱プラズマ法により改善可能なのことがわかった。

電極下でエレクトロルミネッセンスが消光する問題について、粒子層表面につける Au 電極の厚さを 30 nm 程度に薄くすることにより発光が観測されるようになった。さらに電極から発光部を離すためにはホール輸送層の挿入が有効であるが、現状では良いホール輸送層が作製できず、今後の課題となっている。

また、電極部の発熱の問題については、蒸着条件の改善により低減できたが、さらに低減するためにはデバイス構造の改善が必要である。

(4) デバイス構造のシミュレーション

窒素ドープ ZnO ナノ粒子 / GZO による pn 接合型 LED の開発のため、Silvaco 社製デバイスシミュレータ ATLAS (2D) を用いて解析を行うための環境を整えた。ここでは単純かつ究極の構造として、直径 300 nm の p-ZnO 粒子を Au 電極と GZO で挟み込んだ構造をガラス基板上に定義した。粒子の周りの空間は SiO₂ で埋め尽くしている。p-ZnO 粒子のキャリア濃度について、この粒子のみを敷き詰めた粒子層に対する Hall 効果測定では 10¹² cm⁻³ 台という値を得たが、シミュレータではここまで低濃度では発光ゲインが得られなかったため、今回は 1×10¹⁸ cm⁻³ とした。一方 ZnO 領域は 1×10²⁰ cm⁻³ とした。その他のパラメータは標準ライブラリーの値を用いた。

まず、構造最適化を目的として発光強度分布を解析した。その結果、p-ZnO 粒子 / GZO 界面近傍で生じた光は主に上下方向 (上層の Au 電極および下層の GZO 基板の方向) に向けて放出され、横方向 (基板表面と平行な方向) にはあまり放出されないことが分かった。た

だし、今回 Au 電極は半透明材料としたため、上方向の光は Au 電極直上では弱めとなった。次に、発熱による発光効率の低下防止を目的として温度分布を解析した。その結果、下側ガラス基板を室温で固定し、上側金電極を断熱した場合、電流を流し続けた場合の定常状態では ZnO 粒子と Au 電極付近が最も高温となり、400 K を超える計算となった。

今後、材料の形状や屈折率、熱伝導率などをより実際のデバイスに近づけることで、有益な解析が可能となり、N-ドープ ZnO ナノ粒子塗布型 LED の開発において、構造最適化や発熱解析の観点からフィードバックが可能となる。

上記に述べたように本研究により ZnO ナノ粒子塗布型 LED の発光の発光メカニズムの解明と課題解決に関して格段の成果を挙げることができた。電極部の消光現象の問題の解決が不完全であり、発光する粒子は図-3 に示すようにまだ少ない状態であるが、発光している部分の輝度については市販品と同程度が達成できた。今後、発光する粒子を増やし、出力効率の改善が成功した場合、塗布型 LED の実用化への道が開かれる。この技術では、安価なガラスやプラスチック基板と、原料効率が 100% 近い塗布プロセスを用いることにより基板や薄膜のコストを 1/1000 にすることを可能とし、電極部を含めても、蛍光灯より安価に照明装置を作製できる。さらにこの塗布型半導体プロセスを用いて塗布型太陽電池など省・新エネルギー技術へ向けた半導体プロセスの技術革新への寄与が期待できる。

<引用文献>

藤田恭久, “酸化亜鉛超微粒子および酸化亜鉛超微粒子の製造法”, 特許第 4072620 号。

藤田恭久, 「酸化亜鉛系発光素子」, 特許第 5277430 号。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

Yuto Hiragino, Toshimi Tanaka, Hiroshi Takeuchi, Akira Takeuchi, Jie Lin, Toshiyuki Yoshida and Yasuhisa Fujita “Synthesis of nitrogen-doped ZnO nanoparticles by RF thermal plasma”, Solid-State Electronics, 118, 41-45 (2016), 査読有。
DOI: 10.1016/j.sse.2016.01.003

Yasuhisa Fujita, Kyota Moriyama, Yuto Hiragino, Yutaka Furubayashi, Hideki Hashimoto, and Toshiyuki Yoshida, “Electroluminescence from nitrogen doped ZnO nanoparticles”, Phys. Status Solidi C11, No.7-8, 1260-1262 (2014),

査読有.
DOI:10.1002/pssc.201300645

[学会発表](計18件)

J. Lin, A. Neogi, Y. Fujita, "Localized surface plasmon effect for ZnO nanoparticles based devices", EMN Meeting on Light-Emitting Diodes 2016, (invited), 2016年3月1日, 成都(中華人民共和国).

Jie Lin, Hirotaka Tanada, Kenta Odawara, Yuto Hiragino, Yasuhisa Fujita, "Localized surface plasmon effect for ZnO nanoparticles based devices", JSAP OSA Joint Symposia 2015, 2015年9月13日, 名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市).

藤田 恭久, "たたら製鉄を起源とする島根のナノテク: 医療用ナノテクや、低価格で大量生産可能な光源材料", 第31回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム電気学会企画セッション「神々の国、センサー工学との接点を探して! たたらナノテク、古事記、しじみ」, 2014年10月21日, くにびきメッセ(島根県・松江市).

藤田 恭久, 清山 拓史, 狩野 祐太, 阿部 耕介, 平儀野 雄斗, 橋本 英樹, 吉田 俊幸, 「酸化亜鉛ナノ粒子塗布型紫外線発光ダイオード」, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 2014年9月20日, 北海道大学(北海道・札幌市).

藤田 恭久, 柳瀬 将吾, 「超低コスト簡易ナノ粒子塗布プロセスによる ZnO 近紫外線 LED の開発」, STARC ワークショップ 2014, 2014年9月3日新横浜国際ホテル(神奈川県・横浜市).

Yasuhisa Fujita, Ryosuke Tanino, Kazuki Hamada, Hideki Hashimoto Riruke Maruyama and Takeshi Isobe, "Evaluation of ZnO nanoparticles for devices and medical applications by Raman spectroscopy", The Second Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy, 2014年6月23日, 花蓮(台湾)

藤田 恭久, 清山 拓史, 狩野 祐太, 平儀野 雄斗, 橋本 英樹, 「酸化亜鉛ナノ粒子を用いた塗布型近紫外線発光ダイオードの開発」, 第351回蛍光体同学会講演会 2014年2月14日, 化学会館ホール(東京都・千代田区).

Yasuhisa Fujita, Kyota Moriyama, Yuto

Hiragino, Yutaka Furubayashi, Hideki Hashimoto, and Toshiyuki Yoshida, "Electroluminescence from nitrogen doped ZnO nanoparticles", The 16th International Conference on Compound and Related Materials (- 2013), 2013年9月13日, 長浜口イヤルホテル(滋賀県・長浜市).

[産業財産権]
出願状況(計1件)

名称: 酸化亜鉛微粒子の製造方法、酸化亜鉛微粒子
発明者: 藤田 恭久, 平儀野 雄斗, 田中 暁己, 竹内 浩
権利者: 島根大学
種類: 特許
番号: 特願 2014-191465
出願年月日: 平成 26 年 9 月 19 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤田 恭久 (FUJITA, Yasuhisa)
島根大学・大学院総合理工学研究科・教授
研究者番号: 10314618

(2) 研究分担者

吉田 俊幸 (YOSHIDA, Toshiyuki)
島根大学・大学院総合理工学研究科・教授
研究者番号: 50335551