

自己組織化膜によるナノ凹凸構造を利用したLED高輝度化技術

Higher Luminescence LED Using Nanostructured Surface Fabricated by Self-Assembled Block Copolymer Lithography

藤本 明 浅川 鋼児

■ FUJIMOTO Akira

■ ASAKAWA Koji

発光ダイオード(LED)は携帯電話、パネル、信号、車のテールランプなどに使用されており、将来、車のヘッドライト、液晶ディスプレイのバックライト、照明などへの応用が期待されている。そのため、LEDの高輝度化が望まれ、その中でも光取出し効率を向上させることが必須となっている。

東芝は、光取出し効率向上のため、LEDの表面に反射防止と回折機能を持つナノ凹凸構造を提案した。このナノ凹凸構造は、ブロックコポリマーの自己組織化膜を用いたナノパターンニング法により形成している。これにより、光取出し効率において2.6倍、LEDチップにおいて1.5倍の輝度向上を実現した。

Light-emitting diodes (LEDs) are widely used in cellular phones, display panels, traffic signals, and automobile taillights. They are also expected to be used for automobile headlamps, LCD backlights, and interior illumination. Improvement of the light-extraction efficiency is desired in order to realize LEDs with higher luminescence.

Toshiba has proposed nanostructures for antireflection and diffraction on the LED surface. A nanostructure was fabricated on a semiconductor surface by lithography using a self-assembled block copolymer as a template. The extraction efficiency increased by 2.6 times and the luminescence of the LED tip improved by 1.5 times compared with conventional LEDs.

1 まえがき

発光ダイオード(LED)は、主にパネル、車のテールランプ、信号、及び携帯電話などポータブル機器のバックライトなどに用いられている。今後、車のヘッドライト、液晶ディスプレイのバックライト、照明などへの需要が大幅に伸びることが予想される。現状のLEDの輝度は50 lm/W前後であり、バックライトや照明などへ利用するには100 lm/W以上の明るいLEDが要求されている⁽¹⁾。

LEDの発光効率は、発光層で発光する際の内部量子効率と、その光を外部に取り出す光取出し効率の積により決まる。内部量子効率はこれまでに80%以上まで改善されている^{(2)~(4)}が、光取出し効率については改善の余地が残されている。

東芝は、LEDの光取出し効率向上のため、LEDの化合物半導体から成る表面に、無反射構造と回折構造の二つ機能を備えた新たなナノ凹凸構造を形成することを提案した。これにより、臨界角以内の浅い角度で入射した光は、無反射構造によって効率よく内部の光を取り出すことが可能である。また、これまで取り出せなかった臨界角以上の広角で入射した光は、-1次回折光として基板から外へ取り出すことが可能である。そのため、大幅な光取出し効率向上が見込まれる。

ここでは、当社が実際にナノ凹凸構造をブロックコポリマーの自己組織化によるナノパターンニング技術を用いてガリ

ウムリン(GaP)上に形成することにより、光取出し効率の大幅な向上とLEDチップ化したときの輝度向上を実現した内容について述べる。

2 ナノ凹凸構造の光取出し効率向上原理と構造最適化

2.1 光取出し効率向上の原理

回折格子と反射防止構造を取り入れたナノ凹凸構造の光取出し効率向上効果について説明する。ナノ凹凸構造は図1に示すような、円すい部、円柱部、メサ(台状)部を持つ構造である。臨界角以内の浅い角度で入射した光は、GaP平たん面においては30%前後の損失が発生する。この構造では、反射防止構造のため反射がほとんど起こらず、効率よく内部の光を取り出すことが可能である。一方、臨界角よりも広角で入射した光は、平たん面では決して外に出ることがない光を、回折格子が存在するため-1次回折光として基板から取り出すことが可能になる。反射防止+回折の二つの効果により、平たん面の場合と比較して大幅な光取出し効率向上が見込まれる。

2.2 ナノ凹凸構造の間隔最適化

ナノ凹凸構造では、臨界角内では無反射構造であるため回折は起きてはならず、臨界角より広角において-1次回折が起こる必要がある。図2のような1次元矩形(くけい)格子で最適な凹凸間隔を回折の(1)式から求めた。回折の式は

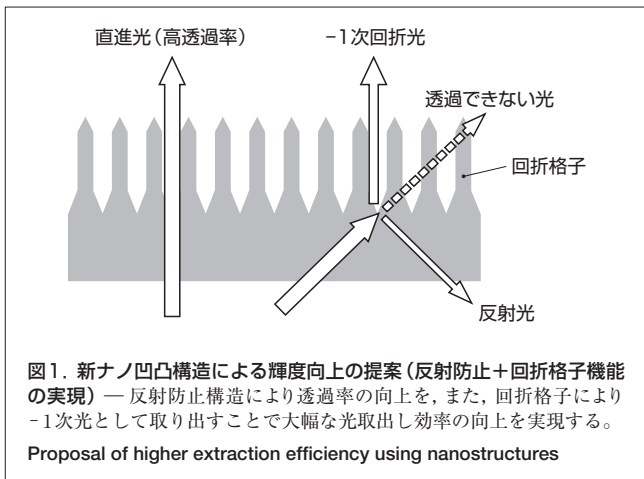
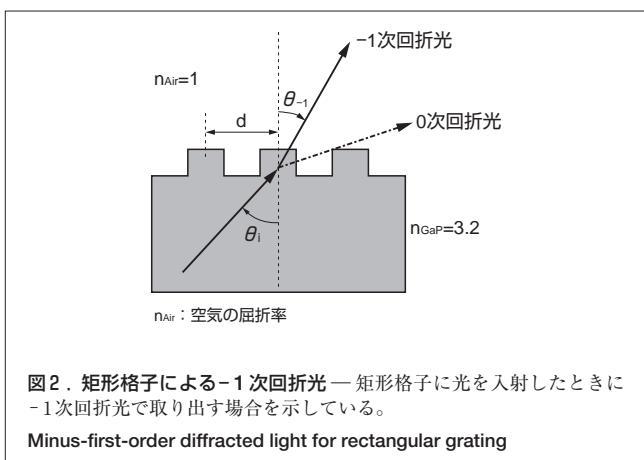


表1. GaP基板における-1次回折光の取出しが可能な入射角度
Incident angles able to be diffracted as minus-first-order diffracted light for GaP substrate

格子間隔 d (nm)	100	150	200	300	600
-1次回折光の取出しが可能な入射角(°)	なし	69~90	39~90	18~69	0~38

では、回折自体起こらない。凹凸間隔が150, 200, 300 nmでは臨界角(18°)以上の広角入射で光取出し可能な回折が起こることがわかる。更に、凹凸間隔が波長と同じ600 nmでは、回折する角度が38°内となり適さない。したがって、ナノ凹凸構造の最適な凹凸間隔は200 nm前後であることがわかった。



3 ナノ凹凸構造の形成プロセス

これまで述べてきたナノ凹凸構造を形成するため、ブロックコポリマーの自己組織化によるナノパターニング法を用いた⁽⁵⁾。ブロックコポリマーとは、二つのホモポリマーが1か所だけ化学結合した構造を持つポリマーである。それを薄膜にしてアニールすると、各々のポリマーの反発力から相分離を起こし、規則的なナノ構造を形成する。これが自己組織化である。これによってできた相分離構造をテンプレートとして、基板に転写する。

ブロックコポリマーの自己組織化パターンを用いたナノ凹凸構造の形成プロセスは、次のとおりである(図3)。

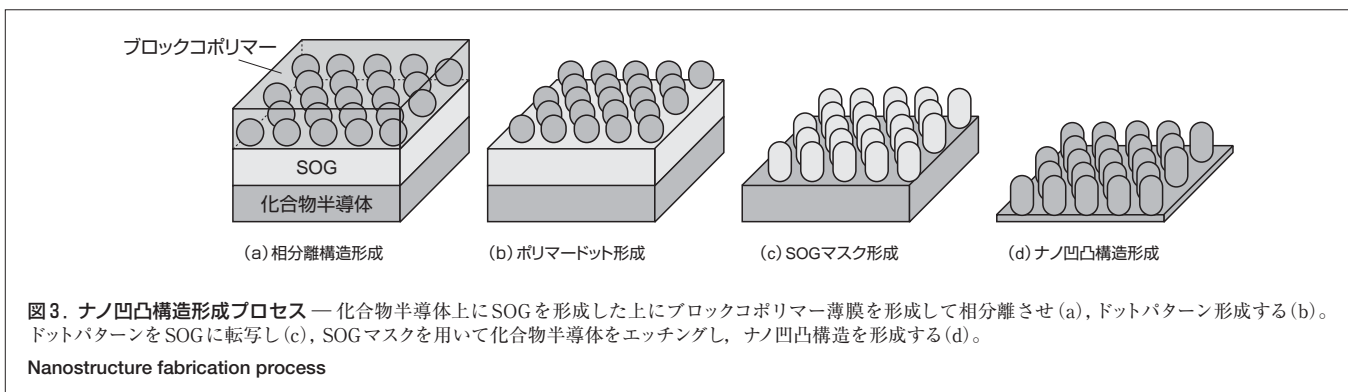
以下のように与えられる。

$$\sin \theta_m - n_{\text{GaP}} \sin \theta_i = m \frac{\lambda}{d} \quad (m=0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1)$$

- n_{GaP} : GaPの屈折率(3.2) θ_i : 入射角度
- θ_m : 出射角度 λ : 波長
- d : 回折格子の間隔 m : 回折次数

光取出しに関係する m は-1である。また、 $\lambda=600$ nmで計算した。(1)式から求めた-1次回折光の光取出し可能な入射角度の計算結果を表1に示す。凹凸の間隔が100 nm

- (a) 化合物半導体上に、エッチング耐性の高い有機系シリカのスピコート剤であるSOG (Spin On Glass)を形成する。その上にブロックコポリマーを塗布し、熱アニールを施して相分離させる。
- (b) 相分離したブロックコポリマーの球状領域以外を除去し、ドットパターンを形成する。
- (c) ドットパターンをSOGに転写する。
- (d) SOGドットマスクを用いて化合物半導体のエッチングを行い、ナノ凹凸構造を形成する。



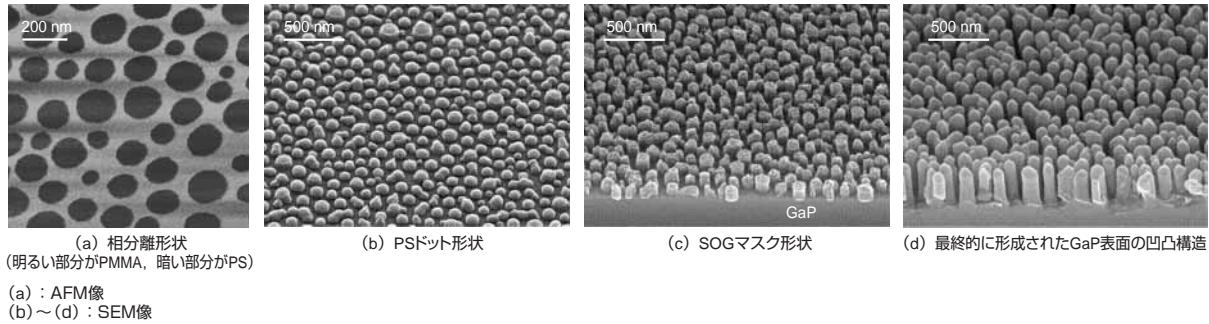


図4. 相分離構造とエッチング形状 — 相分離PSドット形状 (a), PSドット形状 (b), SOGマスク形状 (c)のプロセスを経て, GaP表面に直径100 nm, 間隔150 nm, 高さ400 nm程度のナノ凹凸構造を形成する (d).

Microphase-separated pattern and etching patterns

(b)のポリマードット形成法として, ドライエッチングを用いる。ドライエッチング耐性の異なる2種のポリマー材料を選択することで, 選択的にドットを形成できる。ブロックコポリマーとしてポリスチレン (PS) - ポリメタクリル酸メチル (PMMA) を選択した。PSのドライエッチング耐性がPMMAよりも3倍高く, PSドットを形成できる。

ブロックコポリマーの相分離構造の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を図4 (a)に示す。明るい部分がPMMAで, 暗い部分がPSである。直径100 nm, 間隔150~200 nm程度のPSドット形状の相分離構造を用いた。その後, PMMA除去のために酸素プラズマでエッチングを行い, PSドットパターンを形成した (図4 (b))。PSドットパターンをSOGに転写するため, 4フッ化炭素 (CF₄) RIE (Reactive Ion Etching) を行った。図4 (c)にSOGエッチング後の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。相分離パターンを忠実に転写できていることがわかる。最後に化合物半導体のエッチングのため, 塩素系ガスを用いて容量結合型プラズマ (ICP: Inductive Coupled Plasma) エッチングとアルゴン (Ar) スパッタリングを行った。図4 (d)のSEM像に示すように, GaP表面に, 直径100 nm, 間隔150 nm, 高さ400 nm程度のナノ凹凸構造を形成できた。

4 光取出し効率向上とLEDチップ化による輝度向上

4.1 光取出し効率向上

光取出し効率の簡易的な評価方法として, GaP基板裏面に赤色蛍光体層を形成し, 紫外線 (UV) 光を裏面から照射して赤色励起光を基板内に入射させる。基板表面から出てきた赤色光を積分球で集め, 光検出器で測定した。裏面に形成する蛍光体として赤色蛍光色素であるローダミン610をSOGに分散させて形成した (ピーク波長は600 nm)。

UV励起によって発光した赤色光を凹凸加工面から取り出した際の発光状態を図5に示す。明らかにナノ凹凸構造が

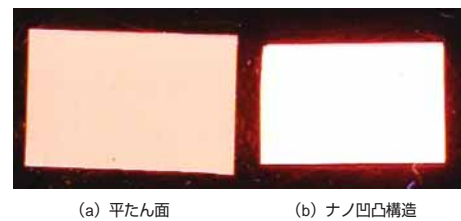


図5. ナノ凹凸構造と平坦面との発光比較 — 基板裏面に形成した蛍光体をUV励起して表面から赤色光を取り出した状態を示しており, ナノ凹凸構造を形成 (b)したものは, 平たん面 (a)に比べ2.6倍の光取出し効率向上を実現した。

Brightness comparison of nanostructured surface and flat surface

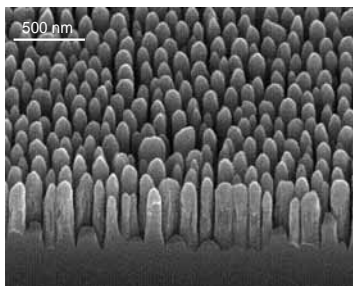
存在する場合は平たん面よりも明るいことがわかる。光検出器で測定したところ, 2.6倍の光取出し効率向上を実現していることが確認できた。

4.2 LED高輝度化

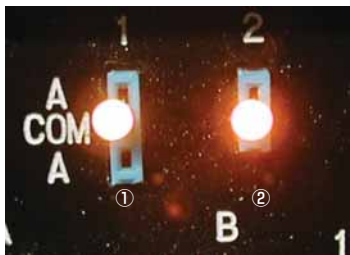
LED表面上にナノ凹凸構造を形成し, 輝度を評価した。評価に使用したLEDはガリウムヒ素 (GaAs) / インジウムガリウムアルミニウムリン (InGaAlP) / AlGaAs-LED (以下, AlGaAs-LEDと呼ぶ) であり, 発光光のピーク波長は590 nmであった。AlGaAs-LED表面エッチング後のSEM像を図6 (a)に示す。AlGaAs-LED表面には, 直径100 nm, 間隔150 nm, 高さ450~500 nmの凹凸形状を形成した。凹凸を形成したLEDをチップ化して輝度を評価した。表面を加工していないLEDと輝度を比較すると, 平均で1.5倍の向上を実現した。今回試作したLEDチップの発光している状態を図6 (b)に示す。図6 (b)の②が凹凸構造を形成したLEDであり, 表面加工をしていない①に比べ明るいことがわかる。

5 今後の課題と展望

GaP基板表面にナノ凹凸構造を形成した赤色蛍光体層は, 平たん構造に比べ, 2.6倍の光取出し効率を達成している。



(a) AlGaAs-LEDのエッチング形状 (SEM像)



(b) LEDの発光比較 (①平坦面, ②ナノ凹凸構造)

図6. AlGaAs-LED表面の凹凸形状とLEDの発光比較 — ナノ凹凸構造 (a)をLED表面に形成・チップ化して輝度を評価したとき、平坦面に比べて1.5倍の輝度向上を実現した (b)。

SEM image of nanostructured surface and brightness comparison of LED tips

しかし、LEDチップに適用した場合の輝度向上は1.5倍にとどまっている。現状のプロセスでは、LEDチップ表面にナノ凹凸構造を表面全体に形成できてなく、特に電極近傍には形成できていないことが原因である。したがって、チップ全面に形成できるようプロセスなどを改善する必要がある。また、現在は赤色LEDで光取出し効率向上を行っているが、今後、市場が大きく伸びると予想される白色LEDへの応用も同じ原理が適用できると考えている。白色LEDの場合には、サファイア基板又は窒化ガリウム (GaN) での加工が要求されており、加工方法や発光波長が異なるため、加工サイズなどを検討中である。

6 あとがき

LEDの光取出し効率向上のため、化合物半導体表面にブロックポリマーの自己組織化によるナノパターニング技術を用いて反射防止+回折機能を持つナノ凹凸構造を形成することを提案した。ナノ凹凸構造をGaP上に形成することにより2.6倍の光取出し効率の向上を、また、赤色AlGaAs-LEDチップでは1.5倍の輝度向上を実現した。この提案のナノ凹凸構造は、白色LEDにも展開が可能と期待される。

文献

- (1) 大久保聡. 光を余さずかき出して発光効率100 lm/W超へ. 日経エレクトロニクス. 2003.3.31, p.128 - 133.
- (2) R. K. Krames, et al. Introduction to issue on high efficiency light-emitting diodes. IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **8**, 2002, p.185 - 188.
- (3) K. Streubel, et al. High brightness AlGaInP light-emitting diodes. IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **8**, 2002, p.321 - 332.
- (4) Akasaki, I. Nitride semiconductors — impact on the future world. J. Cryst. Growth. **237 - 239**, Part2, 2002, p.905 - 911.
- (5) ASAKAWA, K., et al. Nanopatterning with Microdomains of Block Copolymers using Reactive-Ion Etching. Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 2002, p.6112 - 6118.



藤本 明 FUJIMOTO Akira

研究開発センター 先端機能材料ラボラトリー研究主務, 工博。ナノ構造を用いたLED高輝度技術の研究・開発に従事。応用物理学会会員。

Advanced Functional Materials Lab.



浅川 鋼児 ASAKAWA Koji

研究開発センター 先端機能材料ラボラトリー主任研究員。電子材料の研究・開発に従事。応用物理学会会員。米国Princeton大学客員研究員。

Advanced Functional Materials Lab.