スクリーン印刷により電極形成した GaN 系青色発光ダイオードの作製と評価†

重宗 翼* 小泉 淳* 柏木 行康** 垣内 宏之*** 竹村 康孝**** 古田 晋也*****
山本 真理** 斉藤 大志** 高橋 雅也** 大野 敏信** 中許 昌美** 青柳 伸宜***
吉田 幸雄*** 村橋 浩一郎**** 大塚 邦顕**** 藤原 康文*

Fabrication and Characterization of GaN-Based Blue Light-Emitting Diode with Electrodes Formed by Screen Printing

by

Tasuku SHIGEMUNE*, Atsushi KOIZUMI*, Yukiyasu KASHIWAGI**, Hiroshi KAKIUCHI***, Yasutaka TAKEMURA****,
Shinya FURUTA*****, Mari YAMAMOTO**, Masashi SAITOH**, Masanari TAKAHASHI**, Toshinobu OHNO**,
Masami NAKAMOTO**, Nobuyoshi AOYAGI***, Yukio YOSHIDA***, Koichiro MURAHASHI****, Kuniaki OTSUKA****
and Yasufumi FUJIWARA*

We fabricated Ag electrodes on GaN-based blue light-emitting diodes (LEDs) by direct screen printing with Ag nanoparticle paste instead of commonly used dry processes. After the direct screen printing of Ag nanoparticle pastes on p-type GaN, successive sintering was carried out at 450°C for 30 min. LEDs with a square electrode size of 0.5 mm showed a threshold and operating voltage of 3.3 and 4.4 V, respectively. The maximum emission efficiency was obtained at 13 mA. These results suggest that screen printed Ag electrodes have a potential for use in GaN-based blue LEDs.

Key words:

GaN, LED, Printed electronics, Nanoparticle paste

1 結 言

発光ダイオード(LED)は、白熱電球や蛍光灯と比較して発光効率がよく、低消費電力、低発熱などの特徴を有することから、案内表示や大型ディスプレイなどに幅広く使用されている。特に、GaN 系半導体材料を用いた青色LEDは、より長波長域である緑色、さらには蛍光体を用いることで混合色である白色への変換も容易であることから、照明用途に使われ始めている^{1)~4)}。このようなGaN 系LEDは、主にサファイア基板上にInGaN/GaN 系半導体を有機金属気相成長法(OMVPE)により積層する工程と、上部のn型電極とp型電極をスパッタリングや電子ビーム蒸着などにより作製する工程の2つのプロセスを経て作製される。これらの電極形成プロセスは、いずれも大型の高真空装置を必要とする。

一方、ナノ粒子(np)ペーストは、近年のプリンテッド・エレクトロニクスの主要材料として広く検討されている材料である^{5)~7)}。プリンテッド・エレクトロニクスとは、これまでフォトリソグラフィとエッチングを組み

合わせて形成されていた樹脂基板上の微細電子回路パターンを、導電ペーストを印刷して直接パターンニングしたのちに熱処理することで形成する技術であり、作業工程の短縮や使用材料の節約、廃液の減少に大きな効果が見込まれている。特に、線幅が10 μmに満たない微細配線を含む回路を直接形成する場合、その印刷解像度を高めるため、直径が1~100 nmという極めて微小な金属微粒子からなるnpペーストが用いられる。

我々は、LEDの電極形成プロセスについて、銀npペーストを用いたスクリーン印刷と焼成、すなわちウェットプロセスによるGaN基板上への直接電極形成技術の適用に着目した。また、本技術は電極の面積化にも適していると考えられる。InGaN系LEDは、電流密度の増加につれて発光効率が減少する「効率droop」が起きることが知られており^{8),9)}、高輝度の発光を妨げることから、その原因の解明に向けた研究が行われてきている^{10)~12)}。効率droopの影響を小さくするためには、電流密度を低減すればよい。以上の観点から本研究では、大型銀電極をウェ

† 原稿受理 平成26年3月13日 Received Mar.13,2014

©2015The Society of Materials Science, Japan

* 大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 〒565-0871 吹田市山田丘

Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka Univ., Yamadaoka, Suita, 565-0871

** 大阪市立工業研究所 〒536-8553 大阪市城東区森之宮

Osaka Municipal Technical Research Institute, Joto-ku, Osaka 536-8553

*** 大研化学工業(株) 〒536-0011 大阪市城東区放出西

Daiken Chemical Co., Ltd., Joto-ku, Osaka 536-0011

**** 奥野製薬(株) 〒538-0044 大阪市鶴見区放出東

Okuno Chemical Industries Co., Ltd., Tsurumi-ku, Osaka 538-0044

***** (株)巴製作所 〒552-0001 大阪市港区波除

Tomoe Works Co., Ltd., Minato-ku, Osaka 660-0092

ットプロセスで形成した GaN 系青色 LED の作製と、その電氣的・光学的特性について報告する。

2 実験方法

InGaN/GaN 多重量子井戸を持つ青色 LED 構造は、OMVPE 装置 (大陽日酸製 SR-2000) により作製した。In、Ga、Al、N、Si、Mg 原料として、それぞれトリメチルインジウム (TMIn)、トリメチルガリウム (TMGa)、トリメチルアルミニウム (TMAI)、アンモニア (NH_3)、モノメチルシラン (MMSi)、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp_2Mg) を用いた。キャリアガスには、純化装置を通した水素ガス、窒素ガスを用いた。成長は、2 インチサファイア基板上に低温 GaN パッファ層を 30 nm 積層し、その後、昇温して無添加 GaN 層を 1.1 μm 、Si 添加 GaN を 2.5 μm 成長した後に、 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸構造を 6 周期成長した。InGaN と GaN の膜厚は、それぞれ 2.5 nm、13.5 nm とした。さらに、電子ブロッキング層の Mg 添加 AlGaIn 層を 20 nm、Mg 添加 GaN 層を 100 nm 成長した。成長後、 N_2 雰囲気にて 800°C にて 10 分間の熱処理を行うことによって、Mg アクセプタの活性化を行った。作製した試料構造を Fig. 1 に示す。活性化した Mg 添加 GaN の膜厚については、OMVPE 装置に取り付けた LayTech 社製の EpiTT を用いて、成長中の基板における光干渉から測定した。

作製した GaN 基板 (Mg 添加 p-GaN) 上に、スクリーン印刷によって電極形成を行った。電極材料には、反射電極として有望な銀を用いた。銀 np ペースト (大研化学

Fig. 1 Schematic drawing of blue InGaN/GaN LED structures.

Fig. 2 Optical image of screen printed Ag np paste on sapphire substrate.

Fig. 3 Photograph of light emission from InGaN/GaN multiple quantum well LED with screen printed Ag electrode (0.5 mm $\times$ 0.5 mm).

Fig. 4 I - V characteristic of InGaN/GaN multiple quantum well LED with screen printed Ag electrode (0.5 mm $\times$ 0.5 mm).

工業(株)製 NAG-38F) をスクリーン印刷により直接印刷し、銀電極を形成した。スクリーン印刷では、GaN 基板上に電極形状の開口を持つスクリーンマスクをセットし、ゴム製スキージを用いてスクリーンマスク上の銀 np ペーストを掃引することで、銀 np ペーストがスクリーンマスクを通過して GaN 基板上に印刷される。GaN は平坦性が非常に高く、かつ溶剤をまったく吸収しないため、一般的な樹脂基板やグリーンシートと比べてペーストの乗りが悪く、印刷が難しい。さまざまな条件を検討した結果、現在は GaN 基板上に 20 μm 程度の細線も印刷することが可能となった。任意形状の印刷テストとして、銀 np ペーストによる GaN 基板へのスクリーン印刷の例 (大阪大学学章) を Fig. 2 に示す。電氣的・光学的特性を検討するためのサンプルについては、スクリーン印刷後、450°C にて 30 分間の焼成を行って銀電極とした。また、n 電極にはインジウムを用いた。

InGaN/GaN 多重量子井戸を有する GaN 基板上にスクリーン印刷と焼成によって銀電極を作製した試料に対して、電氣的特性 (I - V) と光学的特性 (I - L) の評価を行った。

Fig. 5 I/L characteristic of InGaN/GaN multiple quantum well LED with screen printed Ag electrode ($0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$).

3 結果および考察

InGaN/GaN 多重量子井戸構造を有する GaN 基板上にスクリーン印刷によって形成した銀電極における発光の様子を Fig. 3 に示す。銀電極サイズは、 $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ であり、この写真は電極側から撮影したものである。電極内で発光を確認できるのは、電極形成時のムラが原因と考えられる。また、電極周囲の発光は、基板内を伝搬した光によるものである。

銀電極サイズ $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ の試料について、電流電圧特性を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、立ち上がり電圧は 3.3 V であり、GaN 系青色 LED として典型的な値であった。20 mA 駆動時の動作電圧は 4.4 V が得られた。また、微分抵抗は約 100Ω と比較的高く、これは電極と半導体の界面における接触抵抗が高い事が要因であると考えられる。

次に、銀電極サイズ $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ の試料について、発光強度の電流依存性を Fig. 5 に示す。電流の流れ始めから発光が観測されたことから、漏れ電流は小さいことがわかった。また、相対的な量子効率、13 mA において最大となった。

以上の結果より、スクリーン印刷を用いて形成した電極において、接触抵抗については改善の余地があるものの、一般的な GaN 系青色 LED と同等な立ち上がり電圧と発光特性を示すことが分かり、銀ナノ粒子を用いたスクリーン印刷による LED 電極形成の可能性が示された。

4 結言

GaN 基板上に、銀 np ペーストのスクリーン印刷と焼成によって直接銀電極を形成した。得られた電極は接触抵抗が高いものの、立ち上がり電圧は典型的な値が得られ、漏れ電流も小さいことがわかった。これらの結果は、LED の電極を形成する手段としての、ウェットプロセスの可能性を示すものであった。

本研究の一部は、独立行政法人科学技術振興機構研究展開事業研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)シーズ顕在化タイプおよびハイリスク挑戦タイプ、文部科学省都市エリア産学官連携促進事業(大阪中央エリア)の支援を受けて行われた。

参考文献

- 1) S. Nakamura and G. Fasol, "The blue laser diode: GaN based light emitters and lasers" Springer, Berlin (1997).
- 2) Y. Narukawa, I. Niki, K. Izuno, M. Yamada, Y. Murazaki, and T. Mukai, "Phosphor-conversion white light emitting diode using InGaN near-ultraviolet chip," Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 41, No. 4A, pp. L371-373 (2002).
- 3) Y. Narukawa, M. Sano, M. Ichikawa, S. Minato, T. Sakamoto, T. Yamada, and T. Mukai, "Improvement of luminous efficiency in white light emitting diodes by reducing a forward-bias voltage," Japanese Journal of Applied Physics, Vol., 46, No. 40, pp. L963-L965 (2007).
- 4) K. Ota and M. Komurasaki, "Present status and future of light emitting diode(LED)," Journal of applied physics, Vol. 81, No. 6, pp. 493-496 (2012).
- 5) S. E. Habas, H. A. S. Platt, M. F. A. M. van Hest, and D. S. Ginley, "Low-cost inorganic solar cells: From ink to printed device", Chemical Reviews, Vol. 110, No. 11, pp. 6571-6594 (2010).
- 6) Y. Kashiwagi, M. Yamamoto, M. Saitoh, T. Ohno and M. Nakamoto, "Large-Scale synthesis of inorganic nanoparticles by controlled thermolysis", Science & industry, Vol. 86, No. 5, pp. 164-171 (2012).
- 7) M. Nakamoto, M. Yamamoto, Y. Kashiwagi, M. Saitoh, M. Takahashi and T. Ohno, "Electrode and writing formation for printed electronics by screen printing using nanoparticle ink", Science & industry, Vol. 86, No. 8, pp. 279-285 (2012).
- 8) T. Mukai, M. Yamada, and S. Nakamura, "Characteristics of InGaN-based UV/blue/green/amber/red light-emitting diodes," Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 38, No. 7A, pp. 3976-3981 (1999).
- 9) M. R. Krames, O. B. Schekin, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers, and M. G. Craford, "Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting," Journal of Display Technology, Vol. 3, Issue 2, pp. 160-175 (2007).
- 10) Y. C. Shen, G. O. Müller, S. Watanabe, N. F. Gardner, A. Munkholm, and M. R. Krames, "Auger recombination in InGaN measured by photoluminescence," Applied Physics Letters, Vol. 91, Issue 14, pp. 141101/1-3 (2007).
- 11) K. T. Delaney, P. Rinke, and C. G. Van de Walle, "Auger recombination rates in nitrides from first principles," Applied Physics Letters, Vol. 94, Issue 19, pp. 191109/1-3 (2009).
- 12) J. Piprek, "Efficiency droop in nitride-based light-emitting diodes," physica status solidi (a), Vol. 207, Issue 10, pp. 2217-2225 (2010).