

研究テーマ ナノワイヤ蛍光体による偏光白色 LED の開発

研究代表者

石川 史太郎 北海道大学 量子集積エレクトロニクス研究センター

共同研究者

三宮 工 東京工業大学 物質理工学院

寺迫 智昭 愛媛大学 大学院理工学研究科



1. 研究の背景と達成目標

革新的新材料発現は、歴史的に絶大なインパクトを世の中にもたらしてきた。現在、物質・材料分野の飛躍的進展にはナノ領域の科学の開拓が不可欠との共通認識から、世界各国で研究が重点的に行われている。青色ダイオードや通信レーザーなどに用いられる GaN、GaAs といった化合物半導体は、代表的な高効率発光性半導体材料である。これらは、電子バンド構造中の電子および正孔が運動量 0 となる Γ 点で発光型遷移を行うことで、理想的な高効率で波長の揃った発光を放出する。従って、多波長の光を理想効率で発光させる半導体材料は存在しない。ナノワイヤは、結晶成長で自己形成される直径数 100nm 以下の1次元細線構造である。従来の薄膜技術の枠組みを打破する革新的ナノ材料として注目され、2000 年以降急速にその研究が発展している。薄膜と比べて大きな実効表面積や、結晶格子定数の大きく異なる材料間でも高品質結晶が作製可能な特徴があり、これらを用いた Si 上高密度トランジスタや太陽電池、発光素子、バイオセンサーなど、各種次世代デバイス実現が期待されている。[Yang ら, Nano Lett. 10, 1529, 2010 (Perspective Review) など]。このような中で本研究では、申請者が近年開発した偏光型白色発光を伴う「半導体・酸化物複合ナノワイヤ」[代表石川ら, Nano Lett. 14, 7024, 2014./ Adv. Opt. Mat., 4, 2017, 2016.]を用いた、従来に無い偏光した白色 LED を提案する。これを用いて既存のフォトニクス材料・応用の枠組みを打破した、新しい「偏光白色 LED 産業」の創造を目指す。

具体的には、独自に開発した偏光型白色発光ナノワイヤを用い、低価格・高効率な青紫 LED の蛍光体に应用することで従来存在しなかった「偏光白色 LED」を実現する。さらに、これを用いることで実現可能となる新産業創出を提案する。前述のように液晶ディスプレイではバックライトから均質な偏光白色光を得るには高額な偏光板と光拡散フィルムが必要となり、これらが液晶ディスプレイの価格や厚みを単純に増加させている。本研究提案光源を開発できれば、これらをナノワイヤ蛍光材料のみで置き換え、ディスプレイを薄型化および低消費電力化させられる。これにより、スマートフォンなど携帯型ディスプレイ機器の劇的な低消費電力化、薄型化が可能になる。充電後使用可能時間の倍増および薄型軽量化により、情報社会基盤でのエネルギー消費を大きく低減させることができる。また現在白色 LED は自動車のヘッドライトに利用されるようになり、その明るさ、低消費電力性から従来のハロゲンランプを全面的に置き換えつつある。一方その指向性と明るさがデメリットとなり、対向車や後続車からライトが特に直視時に眩しく感じられることが指摘されている。偏光白色 LED をヘッドライトを用いれば、偏光が強く保存された LED 直視部位の光量を大きく減衰させ、周囲の偏光成分の小さい領域をより明確に認識することができ、安心・安全性が向上することが見据えられる。

これらから本研究では、①白色偏光ナノワイヤ作製、②その発光メカニズム解明による高効率化、③ナノワイヤの大容量化による LED 応用の展望実証を目指した。特に、本研究でより大面積に高品質結晶が得られる条件を見出していく。高い偏光・発光効率を有する試料作製のため原子レベルで構造制御可能な分子線エピタキシャル成長を用いる。これにより発光メカニズムや構造依存性を詳細に解明し、大量生産技術転用時の設計指針として研究を行った。

主な研究成果と社会、学術へのインパクト

実用レベル偏光白色 LED 実現の展望を示すため、その材料開発に重点を置きその特性評価、大容量化に取り組んだ。下記の成果が得られ、社会・学術へ貢献可能な基盤技術を構築できたと考えている。

- ・紫外 LED 励起で目視可能な発光実証に成功(図 1)

高強度な白色発光が得られる白色発光ナノワイヤの合成条件を探求、最適化することで、図1に示すように、白色ナノワイヤを合成した基板上に 365nm の LED 励起で明瞭な白色発光を観測することができた。

- ・ナノワイヤ平面転写と低損傷発光強度確認

ラビング処理の手法、素材などを探求し、Si 基板上に垂直に配向して成長するナノワイヤをラビング処理により平面に 80%以上の収率で転写、確かな白色発光を得ることに成功した。

- ・単一のナノワイヤからの白色偏光を確認

透過型電子顕微鏡を用いたカソードルミネッセンス観察から、これまで報告例のない、単独のナノワイヤからの白色偏光が得られた。応用にも有効な広い可視域の波長範囲で偏光を示す新たな物質の提案を行えると考えている。

- ・ウエファスケールの Si 基板上ナノワイヤの合成に成功(図 2)

ナノワイヤの大容量合成に取り組んだところ、2インチウエハ全面で良好な GaAs/AlGaO ナノワイヤを均質に合成することに成功した。ワイヤ本数はおよそ7億本で、日刊工業新聞紙面に掲載頂くことができ、新しい Si/GaAs 接合構造から太陽電池応用へも大きな期待が寄せられるなど、想定を上回る成果が得られたと考えている。



図 1. 365nmLED で励起した目視可能な白色発光

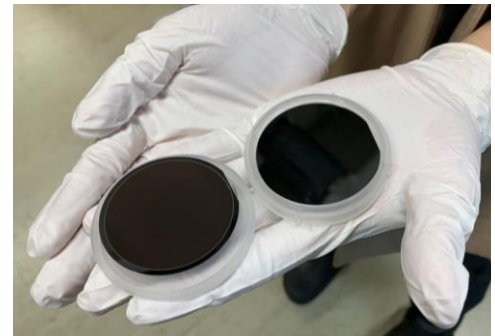


図 2. 2インチ基板全面の大容量(7億本程度)ナノワイヤ試料外観

2. 研究成果

2-1. 高発光強度ナノワイヤ合成条件の最適化

ナノワイヤ合成条件の最適化を目的として、合成機器の高精度化と配列試料フォトルミネッセンス(PL)評価手法確立を実施した。白色発光する酸化物ナノワイヤは高精度に時間・温度を制御可能な加熱炉を準備し、最大の発光強度が得られる合成条件を検討した。評価もワイヤ配列に対して高精度にワイヤの縦方向・横方向から測定可能なステージの設置や再現性に優れた評価機構を構築した。その結果、酸化温度・酸化時間が白色発光強度に与える影響を詳細に検討することが可能となり、その最適化から室温で目視可能な良好な白色発光を示す試料作製に成功した。同 PL セットアップでは配列試料からの偏光特性も表面および側面から測定可能であり、可視全域でおよそ 40%以上の偏光が得られることを確認した。

2- 2. ラビング処理によるナノワイヤ配列平面塗布と発光観測

本研究構想温度やナノワイヤ成長条件を検討することにより、基板から垂直に成長した配向の揃ったナノワイヤを、高密度に形成することができた。ワイヤの密度は約 $5.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ となった。同試料を、カーボンテープ上にラビングした。図1にラビング処理後のカーボンテープ表面観察結果を示す。画像に傾斜はつけていない。図のように、ナノワイヤ配列はおおよそ同じ方向に揃えて転写することができた。また、若干先端で束ねられる傾向を示し、大気中の水蒸気の影響やワイヤ間で発生する Van der Waals 力の影響が懸念された。転写された表面のワイヤ密度は約 $4.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であった。この結果は、垂直に存在した成長直後の Si 基板上のワイヤと比較して、

転写後の密度は 17%の減少に留まるもので、実用可能な水準で平面のカーボンテープに転写を行えたことを示している。この結果から、ラビング処理による整列したワイヤ配列の平面転写について基盤技術を構築できた。

3-3. 単一ナノワイヤ偏光特性

単一の AlGaOx ナノワイヤの光学特性を走査型透過電子顕微鏡(STEM)により角度分解偏光 CL 測定でその偏光特性を調べた。同ナノワイヤは、300nm から 700nm の広い帯域で 40%以上の偏光を示した。さらに、波長 300nm から 340nm の間で、短い波長刻み幅で測定を行ったところ、全ての測定波長で同様の偏光特性が観測された。この結果から、試料の偏光状態は波長に依存せず、一様になることを確認した。

3-4. 成果のまとめ

1.室温発光強度の最適化、2.ラビング手法の確立、3.高度配列からの偏光発光の実現、に成功した。課題設定した、単体および配列ナノワイヤ合成条件の最適化とそれを可能にする評価手法の確立は予定通り実施できた。発光強度は室温で十分目視可能であり、その観察・記録は一般的なスマートフォンなどのカメラ等でも可能な水準の強度とサイズとなった。また、ラビングによるワイヤ配列の平面転写についても進展を得ることができ、高度に整列した配列からの発光観測にも成果が得られ、これらを統合した高度な平面配列からの発光を得ることが期待できる。また、デバイス実現に有望な平面転写でも高い発光強度を保持した転写に成功しており、励起・照明手法と合わせて目標の偏光白色 LED 要素技術が確立できたと考えている。

3. 今後の展開

デバイス実現を見据えた下地素材の抽出や整列を阻害すると思われる水蒸気など環境起源の同定、それに適したラビング手法の検討による表面高精度ナノワイヤ転写手法の確立を行うことができた。デバイス作製のための転写試料に対する市販 LED を用いた励起手法の検討から、より高輝度、高効率に偏光したナノワイヤの実現に取り組むことができる。また、ここまでで得られた高強度発光試料のより詳細な微視的構造と発光・偏光の相関について明らかにすることで、更なる提案デバイス高機能化のための学理追及も進める。懸念される部分は、これまで発光効率、量子効率の定量評価を実施していない。従って、今後は外部委託を含めた定量評価を実施し、実用可能な産業応用技術として研究を進展させることができると考えられる。また研究をこれまで行ったことで、技術的、学術的にも新しい着想と展開も考えられるようになった。特に Si ウエハ全面で高密度・高品質で得られるようになった大容量ナノワイヤの成果は、本課題の LED 実現において低価格化、高品質化を大きく進展させることに留まらず、下地の Si 基板および GaAs の機能を有効活用することで新奇な高効率太陽電池が実現する可能性が考えられる。また、単一のナノワイヤから得られた良好な白色偏光特性、想定長さ方向に限らず、短軸の同径方向で得られた高い光の偏向性能は、微小なナノ構造を反映した偏光の物理機構の解明と、光回路への集積の展望も大きく拡大する成果であると考えている。

発表実績

・学術論文

1. AlGaOx nanowires obtained by wet oxidation as a visible white phosphor under UV-LED illumination”, Takeru Tanigawa, Rikuo Tsutsumi and Fumitaro Ishikawa, Japanese Journal of Applied Physics, 61, SD1005, 2022.
2. Wafer-scale integration of GaAs/AlGaAs core-shell nanowires on silicon by the single process of selfcatalyzed molecular beam epitaxy
Keisuke Minehisa, Ryo Murakami, Hidetoshi Hashimoto, Kaito Nakama, Kenta Sakaguchi, Rikuo Tsutsumi, Takeru

Tanigawa, Mitsuki Yukimune, Kazuki Nagashima, Takeshi Yanagida, Shino Sato, Satoshi Hiura, Akihiro Murayama, Fumitaro Ishikawa,

Nanoscale Advances, 5, 1651, 2023. 【本成果は、日刊工業新聞 2023 年 2 月 10 日 紙面 28 面、日本経済新聞 2023 年 2 月 7 日 Web などに掲載された】

・国際学会発表

1. AlGaOx Nanowires Phosphor Obtained by Wet Oxidation of AlGaAs Providing a White Light Under UV-LED illumination,

Takeru Tanigawa, Rikuo Tsutsumi, Fumitaro Ishikawa,

34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2021), October 26-29, ONLINE.

2. Growth of vertically aligned GaAs nanowire ensembles by molecular beam epitaxy and their transfer to planar substrate by simple rubbing method,

Koki Okano, Rikuo Tsutsumi, Mitsuki Yukimune, Fumitaro Ishikawa

33rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, October 19, ONLINE.

3. Wavelength dependence of light polarization characteristics of whiteluminescence from AlGaOx nanowires showing white luminescence,

Tomoki Sadayasu, Jun Natsui, Naoki Yamamoto, Naoki Yamamoto, Takumi Sannomiya, Fumitaro Ishikawa,

33rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, October 19, ONLINE.

・国内学会発表

1. AlGaOx Nanowires Phosphor Providing White Light Obtained by Wet Oxidation of AlGaAs

T. Tanigawa, R. Tsutsumi and F. Ishikawa,

40th Electronic Materials Symposium EMS-40, 2021 年 10 月 11 日, オンライン開催

2. ラビング処理によるナノワイヤ配列の平面塗布,

岡野 昂輝, 堤 陸朗, 行宗詳規, 石川 史太郎

第 81 回 応用物理学会秋季学術講演会, 2020 年 9 月 8-11 日, オンライン開催

3. 水蒸気酸化で作製した白色蛍光体 AlGaOx ナノワイヤの発光効率の最適化

谷川武瑠, 堤陸郎, 石川史太郎, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 2021 年 9 月 13 日, オンライン開

4. 白色発光する AlGaOx ナノワイヤの偏光特性の波長依存性

貞安 朋樹, 夏井 潤, 山本 直紀, 三宮 工, 石川 史太郎

第 81 回 応用物理学会秋季学術講演会, 2020 年 9 月 8-11 日, オンライン開催

5. GaAs/AlGaAs ナノワイヤの水蒸気酸化で実現する AlGaOx 白色蛍光体“

谷川 武瑠, 堤 陸郎, 石川 史太郎,

第 13 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会, 2021 年 12 月 2 日, リジェール松山 (ハイブリッド開催)

6. 白色蛍光体 AlGaOx ナノワイヤのラビング処理及びその特性評価” ,

谷川武瑠, 岡野昂輝, 石川史太郎,

第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 2022 年 9 月 23 日, 東北大学 など.