



先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業 フォトンファクトリーの産業利用促進 利用報告書

課題番号： 2013I009

研究責任者： 川村朋晃、日亜化学工業株式会社

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-11A

利用期間： 2014年1月～2014年12月

軟 X 線蛍光 XAFS を用いた GaN 中 Mg ドーパントの局所構造解析 XAFS Measurement of Mg Impurities in GaN layers using Partial Fluorescence Yield

川村朋晃¹, 志岐成友², 吉成篤史¹, 榊篤史¹

Tomoaki Kawamura¹, Shigetomo Shiki², Atsushi Yoshinari¹, and Atsushi Sakaki¹

日亜化学工業¹, 産業技術総合研究所²

Nichia Corporation¹, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology²

白色LEDの性能に重要な影響を与えるGaN中Mgドーパントの局所構造解析をMg蛍光収量XAFS法により行った。超伝導検出器(STJ検出器)を用いた予備測定ではMg-K蛍光X線とGa-L蛍光X線を分離して測定することに成功し、Mg XAFS測定の見通しを得ることができた。しかしビームライン改造後の本測定時では信号強度が予想以上に弱く、良好なMg XAFSプロファイルを得ることはできなかった。今後はビームライン性能の向上によりMg吸収端領域でのXAFS測定が安定的にできるようになることを期待したい。

Local structures of Mg impurities in GaN epitaxial layers were investigated using partial fluorescence yield XAFS technique. According to the preliminary experiment, both fluorescence yield of Mg -K and Ga -L had been clearly distinguished with using the Superconducting Tunneling Junction (STJ) detector. Additionally, obvious Mg XAFS spectra had been observed, suggesting the possibility of measuring the XAFS spectra of several Mg arrangements in GaN layers. However, we could not obtain good XAFS spectra after beamline re-structuring since signal intensity of Mg was too weak, and wish improvement of beamline performance in future.

キーワード： 窒化物半導体, 軟 X 線, XAFS, Mg ドーパント, STJ 検出器, 局所構造解析

1. はじめに： LED照明として用いられる照明器具には窒化物半導体を用いたpn接合型LEDチップが搭載されており、p型半導体にはMg原子、n型半導体にはSiをドーパしたGaNが用いられている。また発光層にはInGaN層が用いられる。図1にLEDチップの構造図の一例を示す。

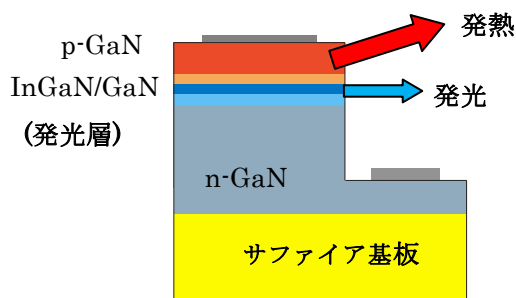


図1 LEDチップ構造

通常の窒化物LEDではn-GaN層およびp-GaN層から電子およびホールを注入し、InGaN/GaN層で両者を結合させることにより発光させる。LEDの発光強度の増大や高効率化の手段として駆動電流の増加があるが、これは同時に熱損失によるLEDチップの発熱を招き、省エネルギー効果の低下、蛍光体やパッケージ材料の劣化などの問題を引き起こす。

LEDチップの発熱は主に抵抗率が大きいp-GaN層で生じており、発熱に伴う問題を解決するためにはp-GaN層の抵抗率の低下が有効である。p-GaNの高い抵抗率の原因として当初ドーパントであるMgとHの結合によるキャリア補償メカニズムが提案され、電子線照射や熱アニールによるH₂のアウトガス処理による抵抗率の低下も確認している[1-2]。しかしp-GaN

の抵抗率は H 脱離処理を行った後でも n-GaN よりも一桁程度大きく、この要因として近年 Mg-空孔結合[3]や Mg 複合体[4]の存在によるキャリア補償メカニズムが提案されている。しかしその具体的な構造は依然として不明であり、Mg ドーパントの局所構造を明らかにすることはプロセスの改良および p-GaN 層の抵抗率低下の実現に重要な要素となる。

GaN中MgドープメントのXAFS解析には下記のような困難があり、これまでほとんど行われてこなかった。以下にGaN中Mg XAFS測定における問題点を示す。

- (1) MgのXAFS測定に必要なエネルギー領域(吸収端1310eV)は硬X線用結晶分光器および軟X線用回折格子分光器の中間領域であり、これまで十分な強度が得られるビームラインがなかった。
- (2) Mgの吸収端近傍にマトリックスであるGaのL吸収端(1120eV)が存在し、Mgの信号のみを独立して測定することが困難であった。

このうち(1)については近年の回折格子およびビームライン光学技術の進展に伴い1keV以上の領域においても十分なフラックスが得られる放射光ビームラインの利用が可能となってきた。

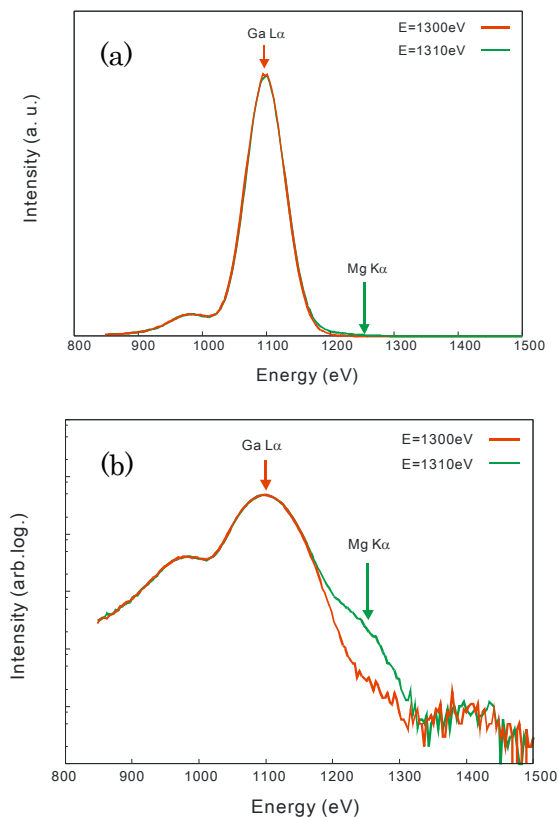


図2 SDDによるGaN:MgのMCAスペクトル

一方(2)はMg XAFS測定においてはより本質的な問題となる。図2(a), (b)に軟X線用SDD半導体

検出器(分解能100-150eV)で測定したGaN:Mgの蛍光X線スペクトルを示す。

図2(a)に示すようにE=1098eVにGa Lαに起因する強い蛍光X線ピークが観測されていることが判る。またMgの吸収端より高エネルギー側(1310eV)で測定したプロファイルでは1200eV近傍の強度が若干増加していることが判る。図2(b)に示すように強度をlogスケールで表示することにより、この領域での強度の増加がMg Kαに対応していることが判る。しかしGa Lαの強度が非常に強く、Mg KαのXAFS信号を抽出するためにはGa LαおよびMg Kαのピークプロファイルフィッティングやバックグラウンド評価が必要となり、Mg XAFS信号の正確な測定は容易ではない。これに対して産業技術総合研究所が開発した高いエネルギー分解能を持つ超伝導検出器(STJ検出器、図3)[5]を用いることにより、これまで困難であったGaN中のMg不純物のXAFS解析の可能性がある¹。

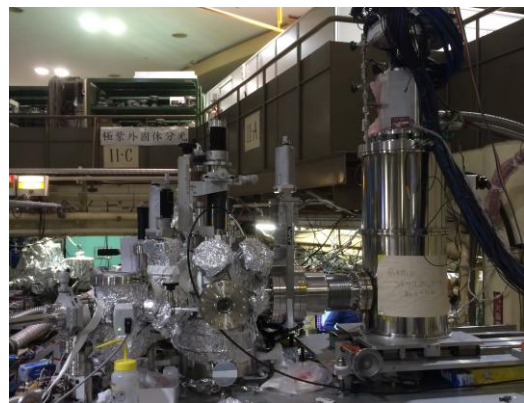


図3 BL-11AにおけるSTJ検出器

そこで今回のトライアルユースはMgの蛍光X線励起が可能なフォトンファクトリーのビームラインBL-11AとSTJ検出器を組み合わせることにより、p-GaN中のMg不純物のXAFS法による局所構造解析の確立を目的として行った。

2. 実験:

本トライアルユースでは3回のビームタイムが割り当てられる予定であったことから、下記のステップで測定を進めることとした。以下に各ステップにおける当初の目標を示す。

¹ なお本検出器を用いた蛍光X線分析装置は「超伝導蛍光収量X線吸収微細構造分析装置」としてナノテクプラットフォーム共用事業の一環として利用可能である。

第1ステップ: GaN中の微量Mgの蛍光XAFS測定が可能であることを確認するための予備測定として、(1) XAFS測定時におけるGa-L蛍光X線の影響、(2) Mg XAFS信号強度の評価を行う。またGaN中微量MgのXAFS解析におけるその他の問題点抽出を図る。なおこの段階では試料としては高濃度p-GaN(Mgドーズ量約 $10^{20}/\text{cm}^3$)を用い、標準試料としてレジン封止したMgO粉体を用いる。

第2ステップ: 第1ステップでMgのXAFS測定が可能であることを確認した後に、熱アニール条件等の試料の処理条件が異なる試料を用い、Mg XAFS測定によりGaN中Mgの局所構造解析が可能かどうかの確認を行う。

第3ステップ: 第2ステップでMg XAFS測定による局所構造解析が可能であることが確認できた後に、ドーズ量を変えた試料を測定し、本手法の測定限界を把握するとともに今後の進め方に対する指針を得る。

Mg XAFS測定の測定配置を図4に示す。試料配置は通常の蛍光X線のXAFS測定と同様に入射ビームに対して 45° にセットし、試料から発生する蛍光X線をSTJ検出器により測定する。なおSTJ検出器の素子あたりの最大計数率は1000cps程度であり、素子数が100個であることを考慮すると、今回の測定での最大計数率は10万cps程度と見込んでいる。またSTJ検出器によるXAFS測定では各エネルギーにおけるMCAスペクトルも合わせて保存できるため、妨害元素の蛍光X線除去等は測定後に行った。

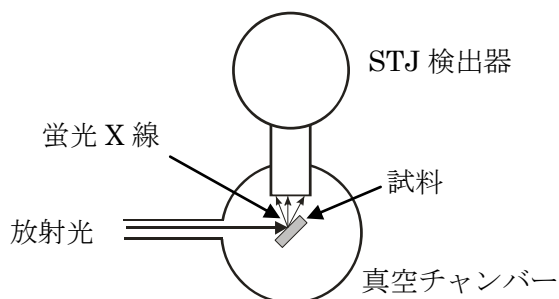


図4 STJ検出器を用いた実験配置(平面図)

3. 結果および考察:

第1ステップ(2014年2月8日):

最初にGaN中のMg蛍光X線が分離可能であることを確認するために、Mg吸収端よりも高エネルギー領域で発光スペクトルを測定した。図5にGaN:Mg(ドーズ量 $10^{20}/\text{cm}^3$)のMCAスペクトルを

示す。STJ検出器を用いることによりSDD検出器では分離することができなかったGa-L吸収端の種々の各準位からの蛍光X線(Ga L α , β_1 , $\beta_{3,4}$, L $_1$)を明瞭に区別できていることが判る。

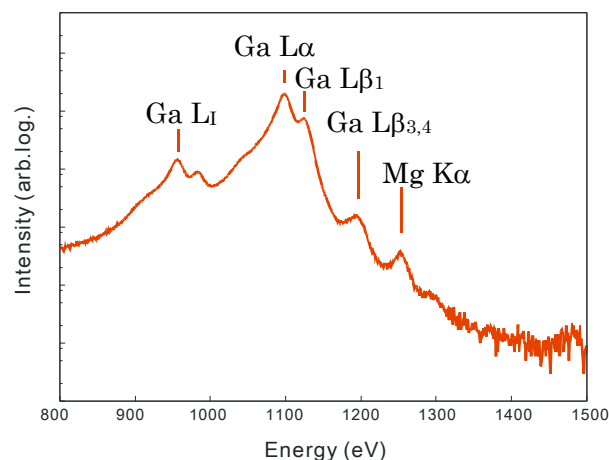


図5 STJ検出器によるGaN:MgのMCAスペクトル

次にMgのXAFS信号の測定が可能であることを確認するため、標準試料であるMgOのXAFS測定を行った。図6にMgOにおけるMgのXAFSスペクトルを示す。吸収端からの立ち上がりも含め、STJ検出器を用いることにより明瞭なXAFSスペクトル測定が可能であることが判る。

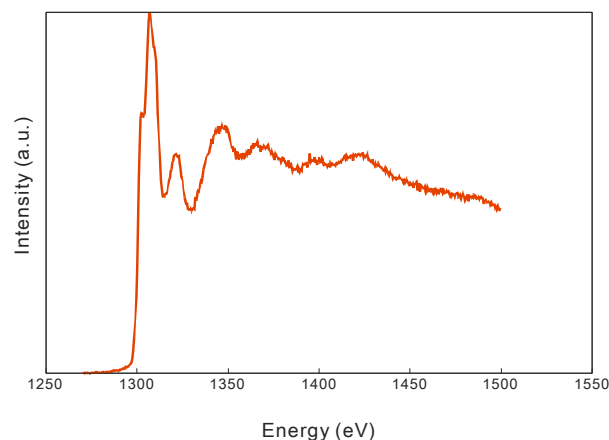


図6 MgOのXAFSスペクトル

MgOのXAFSスペクトルの測定を確認後、引き続き高濃度GaN:MgのXAFS測定を行った。なおGaN中のMg信号強度はMgOと比較すると2桁程度小さく、GaN:Mgの測定には約8時間を要した。

図7にGaN中のMg XAFSスペクトルを示す。MgOと比較すると、S/Nは良いとはいえないがMgに起因するXAFS振動を観察することができている。また今回長時間測定においてSTJ検出器制御系にデータ取りこぼしが生じる場合があるという問題が判明した。図7の図中に短時間測定(赤線)および長時間測定(緑線)における I_0 プロフ

ファイルを示す。短時間測定では I_0 はビームラインの分光特性を反映しているのに対し、長時間測定では I_0 強度が鋸状に大きく変動していることが判る。このため測定時間を増やしたにも関わらず信号強度の低下および I_0 による割り算に問題が生じた(図中の矢印で示されるスパイク状のノイズは I および I_0 のカウント不足に伴う誤差に起因する可能性が高い)。

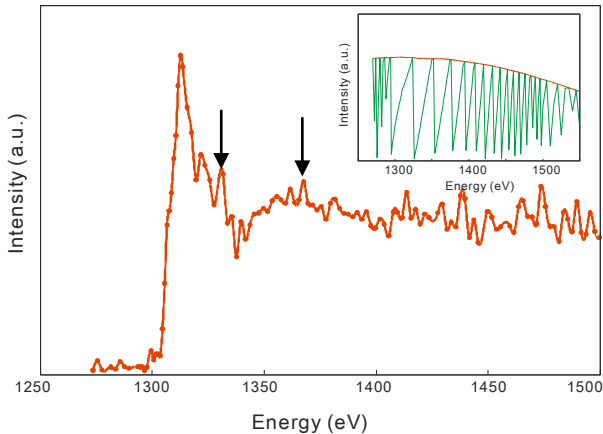


図7 GaN:MgのXAFSスペクトル。図中は入射ビーム強度のエネルギー依存性を示す。

上記で述べたように制御系の不具合はあったが、予備測定の結果からSTJ検出器制御系の改良や測定時間の延長により、GaN中MgのXAFS測定ができる見通しを得た。

第2ステップ(2014年6月27日-28日)および第3ステップ(2014年11月16日-17日):

当初の計画では2014年春季ビームタイムに第2ステップ、2014年秋季ビームタイムに第3ステップの検討を実施する予定であったが、2014年3月以降に行われたビームライン改造およびその後の立ち上げ状況が思わしくなく、残念ながら6月および11月のビームタイムでは2月の予備測定以上の情報は得られなかった。このためここでは今後のビームライン改良に有効と思われるMgOのXAFS測定結果から得られたビームライン性能に関する結果について簡単に示す。

蛍光X線強度およびエネルギー分解能:

ここでは6月および11月にMgO試料のMg吸収端近傍で測定した蛍光X線強度および分解能について述べる。最初に蛍光X線強度および分解能の定義を図8に示す。蛍光X線強度は図中に示すように吸収端より高エネルギー側で測定したXAFSスペクトルを一次関数で近似し、近似式から求めた吸収端での信号強度を蛍光X線強度とした。また”エネルギー分解能”は蛍光X線強度の25%および75%となるエネルギーの幅と定義

した。なおここで定義した”エネルギー分解能”はMgの自然幅の値も含んでおり、ビームラインの分解能と直接対応するものではないが、各ビームタイムで同一試料を測定しており、ビームタイム毎のXAFS測定における強度、分解能の指標として用いることが可能と考えている。

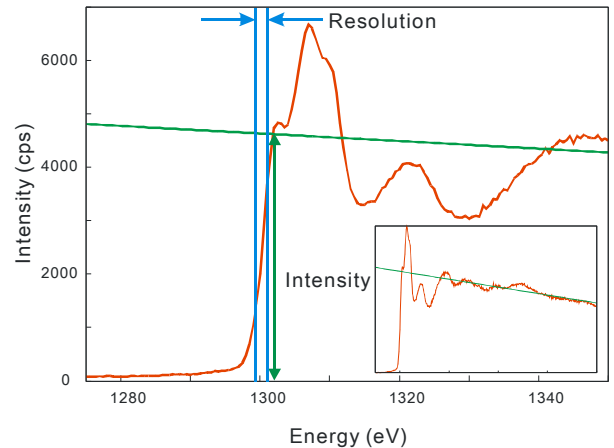


図8 MgOによる信号強度および分解能の定義

図9に前述の定義によりMgOスペクトルから求めた蛍光X線強度および分解能の推移を示す。なお測定試料や試料配置はすべて同じ条件で測定を行っている。改造前(2014/2)と比較すると、改造後の立ち上げ初期(2014/6)では強度は約1/3、分解能は一桁程度悪化していることが判る。また2014/11月の測定では分解能は改造前と同程度に回復したが、強度は1/30程度に低下していることが判明した。

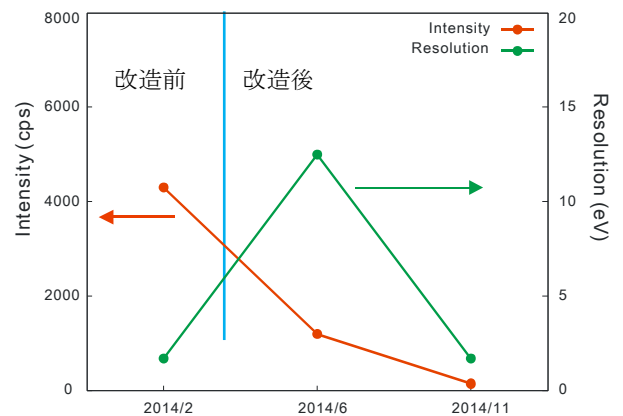


図9 Mg信号強度および分解能の推移

GaN:Mgの測定には十分なフラックスと適度なエネルギー分解能の入射ビームがあれば良いが、2014/6時点ではMg-K吸収端での分解能が約17eVと予想よりも悪いこと、また強度も改造前よりも弱くGaN:MgのXAFS測定は困難と判断し、STJ検出器の制御系の動作テストを主に行い、併せてGaN:MgのXAFSスペクトル測定を行っ

た。

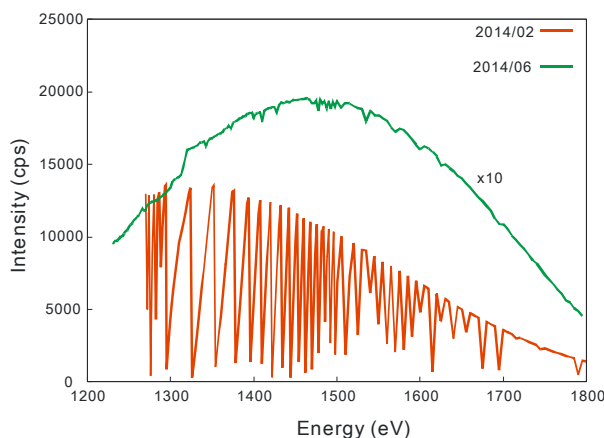


図10 Ga-L α 強度(2014/2および2014/6)

図10に長時間測定におけるGa-L α 蛍光X線強度の入射エネルギー依存性を示す。2014/2の測定で見られた鋸状の強度変動は2014/6の測定では見られず、制御系の改良により入射ビーム強度と同様のプロファイルが得られていることが判る。なお2014/6の測定では前述の信号強度の低下以外にもエネルギーキャン中にサファイア基板から生じた強いAl-K α が観測されたためMgOとは異なる条件で測定を行った。このためGaN:MgではGa-L α の強度は2014/2と比較すると約1/10となっている。図11に参考までに2014/6に測定したGaN:MgのMg-K α スペクトルを示す。2014/2と比較するとMgの吸収端までは識別できているが、XAFS振動の観測は困難であることが判る。

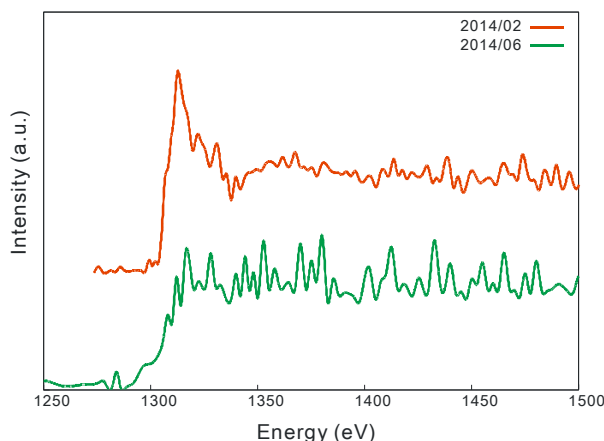


図11 Mg XAFSスペクトル(2014/2および2014/6)

なお2014/11のビームタイムにおいては信号強度がさらに弱く、得られたデータの質も良くなかったため、測定結果は割愛する。

図12に2014/2に測定したGaN:Mg, MgOの

Mg XAFS スペクトルおよびGa-K 吸収端で測定したGaのXAFSスペクトルを示す。GaN:Mg中MgのXAFSスペクトルのS/Nが悪いため定量的な比較は困難であるが、 $\Delta E > 50\text{eV}$ 以降のXAFSスペクトルの形状とGaNのGaスペクトル形状が比較的似ていることから、GaN中のMgは格子間サイトではなくGaN結晶の原子サイトに存在している可能性が高いと思われる。なおMg-MgクラスタリングやMg-空孔の存在については今回の測定結果から言及することは困難であり、今後質の良いXAFSスペクトルを得る必要があると思われる。

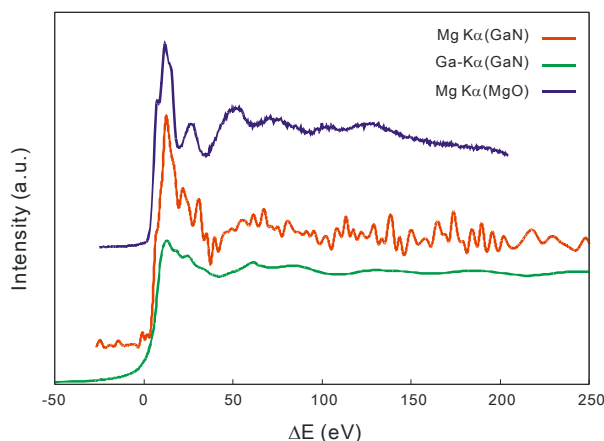


図12 Mg およびGa XAFSスペクトル

4. まとめおよび今後の進め方：

今回実施したトライアルユース「軟X線蛍光XAFSを用いたGaN中Mgドーパントの局所構造解析」で得られた結果を列記する。

- (1) 予備測定の結果からGaN中に $10^{20}/\text{cm}^3$ 程度トープしたMgのXAFS解析の可能性を確認した。またGaN:MgのMgおよびGaのXAFSスペクトルを比較することにより、GaN中のMgはGaまたはNサイトに置換して存在している可能性が高いと思われる。
- (2) 当初の目標であったプロセス処理条件によるMg原子の局所構造の違いや測定限界の確認等については、ビームライン改造後における問題のため確認することはできなかった。

今回のトライアルユースでは予備測定においてGaN中MgのXAFS測定の手応えを得ることができたことは収穫であった。本測定として予定していたビームタイムでは信号強度が弱く、残念ながら予定していた測定を行うことはできなかった。なお今回のトライアルユースの結果から判断すると、本テーマについては施設利用による放射光利用は時期尚早と考える。今後はビームラインの安定的な運用が可能になった後

に P 型あるいは G 型等の課題申請にて臨むのが
適当と思われる。

謝辞

本トリアルユースに際していろいろお世話
頂いた PF 産業利用促進グループ 須田山様, 古
室様に感謝致します。また STJ 検出器利用に関
して便宜を図って頂いた産業総合研究所先端計
測研究グループの浮辺様, 松林様, 小池様に感
謝致します。

参考文献

- [1] H. Amano, *et al.*, JJAP 28 (1989) L2112.
- [2] S. Nakamura, *et al.*, JJAP 31 (1992) 1258.
- [3] S. Hautakangas, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 90 (2003)
137402.
- [4] Z. Liliental-Weber, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 81
(2002) 4748.
- [5] S. Shiki, *et al.*, J. Low Temp. Phys. 176 (2014)
604.

*tomoaki.kawamura@nichia.co.jp