



Frank Lipski (Autor)
Hydrid-Gasphasen-Epitaxie zur Herstellung von GaN-Substraten geringer Krümmung



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6106>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



1 Einleitung

Das Materialsystem der Gruppe-III-Nitride besitzt gegenüber lange etablierten Halbleitermaterialien wie Silizium eine vergleichsweise junge Geschichte. Dennoch erlebt es seit einigen Jahren einen regelrechten Boom. Dies ist vor allem auf die Anwendung in optoelektronischen Bauelementen zurückzuführen. Die Bandlücken der Gruppe-III-Nitride (AlN, GaN, InN) erlauben es, damit das gesamte sichtbare Spektrum abzudecken. Da für den gelben bis infraroten Spektralbereich bereits mit AlGaInP bzw. GaP oder GaAs Materialien zur Verfügung stehen [1], konzentrierten sich die Entwicklungen bei den Nitriden auf GaInN/GaN-basierende Bauelemente, mit welchen vor allem der blaue Spektralbereich abgedeckt werden kann. Anfang der Neunziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts wurden zum ersten Mal auf diesem Material basierende helle Leuchtdioden (engl. „light emitting diode“: LED) von Nakamura vorgestellt [2]. Die Helligkeit und Effizienz konnte seitdem erheblich gesteigert werden. Mit Phosphoren als Konverterschicht kann mit auf InGaN basierenden LEDs auch weißes Licht erzeugt werden. Bei dieser Technik wird elektrische Energie nahezu verlustfrei in optische umgesetzt, was eine erhebliche Energieeinsparung ermöglicht und die bisherigen Beleuchtungstechniken abzulösen verspricht. Auf Grund der noch vergleichsweise hohen Herstellungskosten kommen LEDs derzeit vor allem dort zum Einsatz wo sich neben der Energieeinsparung auch die um 100 bis 1000 fach höhere Lebensdauer von LEDs auszahlt. Typische Anwendungsfelder sind Tagfahrlichter in der Automobilbranche [3] oder die Innenraumbeleuchtung von Passagierflugzeugen [4]. Im Bereich der Hintergrundbeleuchtung von LCD-Displays hat sich die LED-Technik bereits heute durchgesetzt [5]. Auch bei Lichtquellen im ultravioletten Spektralbereich gewinnen LEDs auf AlGaIn-Basis immer mehr an Bedeutung und beginnen bereits, herkömmliche Quecksilberdampf Lampen langsam zu verdrängen [6].

Auch Laserdioden können auf Basis von GaN hergestellt werden und finden sich mittlerweile, eingebaut in BluRay-Laufwerken, in vielen Haushalten. Auf Grund der kurzen Wellenlänge können sehr hohe Datendichten auf optischen Speichermedien erzielt werden. Als große Herausforderung gilt derzeit noch die Herstellung von Laserdioden im grünen Spektralbereich, wie sie zusammen mit blauen und roten Dioden für die Produktion kleiner farbiger Laserprojektoren benötigt wer-



den. Die besten Ergebnisse konnten auch hierbei mit Laserdioden auf InGaN-Basis erzielt werden [7].

Abgesehen von der Anwendung in optischen Bauelementen verspricht GaN auch bei der Verwendung in Hochfrequenz- und Hochleistungstransistoren erhebliche Vorteile gegenüber den bislang eingesetzten Technologien mit anderen Materialsystemen. Auf GaN basierende HEMTs (engl.: „high electron mobility transistor“) werden auf Grund der hohen Elektronenbeweglichkeit und hohen Sättigungsgeschwindigkeit schon heute für schnelle Schaltanwendungen in der Mikrowellentechnik, beispielsweise in Mobilfunk-Basisstationen eingesetzt [8]. Die hohe Durchbruchspannung in Verbindung mit der hohen thermischen Stabilität und thermischen Leitfähigkeit macht die Nitride für Leistungskonverter in zukünftigen Hybrid- und Elektrofahrzeugen oder in Solarmodulen überaus interessant [9].

Der Erfolg von GaN wird derzeit durch die in heutigem Material vorhandene hohe Defektdichte behindert. Diese ist eine Konsequenz aus dem Mangel an Volumenkristallen und entsteht bei dem noch üblichen Verfahren der Heteroepitaxie, wobei GaN auf einem Fremdsubstrat wie Saphir oder SiC epitaktisch abgeschieden wird [10]. Mit der Verfügbarkeit von GaN-Substraten für einen homoepitaktischen Prozess könnte die Defektdichte stark gesenkt werden und damit die Effizienz und Lebensdauer von Bauelementen, speziell Laserdioden, stark erhöht werden [11]. Die Herstellung von GaN-Substraten ist jedoch ungleich schwieriger im Vergleich zu anderen Materialsystemen wie Silizium oder Galliumarsenid. Das typische Ziehen aus einer Schmelze ist bei GaN nicht möglich. Der nötige Druck und die Temperatur sind zu hoch für eine technische Umsetzung, speziell für eine Massenproduktion. Die für die weitere Entwicklung der GaN-Technologie dringend benötigten Substrate müssen über alternative Methoden hergestellt werden. Derzeit konzentrieren sich die Forschungsarbeiten vor allem auf das Ammonothermalverfahren, das Na-Flux-Verfahren und die Züchtung mittels Hydrid-Gasphasen-Epitaxie (HVPE). Welches dieser Verfahren sich durchsetzen wird, ist derzeit noch unklar, allerdings scheint im Moment die Hydrid-Gasphasen-Epitaxie am weitesten entwickelt zu sein. Die inzwischen kommerziell erhältlichen GaN-Substrate werden nahezu ausnahmslos mit HVPE hergestellt, wie beispielsweise von Sumitomo [12]. Es handelt sich dabei streng genommen nicht um die Züchtung von Volumenmaterial, sondern es wird vielmehr nur die nötige Schichtdicke für ein einzelnes Substrat auf ein Fremdmaterial epitaktisch abgeschieden und anschließend abgetrennt. Die Ursache für dieses Vorgehen liegt in der geringen maximalen Schichtdicke beim GaN-Wachstum auf Fremdsubstraten. Diese liegt bei wenigen Millimetern mit HVPE [13]. Die genauen Details der Separationsprozesse der verschiedenen Hersteller sind dabei nicht bekannt.

Derzeit sind GaN-Substrate nur in sehr geringen Stückzahlen und zu sehr hohen Preisen erhältlich. Dies ist unter anderem auch in der geringen Ausbeute beim Separationsprozess begründet. Die von Fremdsubstraten abgelösten Wafer zeigen zudem eine erhebliche Krümmung ihrer Kristallebenen [14]. Dies erfordert nicht nur aufwendige Polierschritte für einen optischen Lithographie-Prozess bei Verwendung der Substrate, sondern verhindert auch die Nutzung dieser GaN-Substrate als Keim für eine Volumenzüchtung. Die Krümmung muss als eine potentielle Ursache für die begrenzte Schichtdicke beim GaN-Wachstum angesehen werden. Große Schichtdicken bzw. das Volumenwachstum sind jedoch nötig, um die Defektdichte weiter senken zu können, um Wafer mit semi- oder nichtpolaren Orientierungen aus einem Boule¹ sägen zu können, sowie zur kosteneffizienten Herstellung preisgünstiger Substrate.

Diese Arbeit widmet sich der Herstellung von GaN-Substraten mit einer möglichst geringen Krümmung. Hierzu wird GaN mit Hilfe der Hydrid-Gasphasen-Epitaxie auf Fremdsubstraten abgeschieden und es werden verschiedene Separationsmethoden diskutiert. Ziel ist es, einen möglichst gut reproduzierbaren Prozess bei minimalem Aufwand zu finden. Darüberhinaus wird die Ursache der Restverkrümmung separierter GaN-Schichten diskutiert und ein Ansatz zur Verringerung dieser Krümmung vorgestellt.

Die Gliederung der Arbeit stellt sich wie folgt dar. Zu Beginn werden in Kapitel 2 die Grundlagen der Gruppe-III-Nitride und GaN im Speziellen dargestellt. Im Anschluss werden in Kapitel 3 mögliche Herstellungsverfahren von GaN vorgestellt und es wird auf die Substratproblematik und die Konsequenzen der Heteroepitaxie eingegangen. Besonderes Augenmerk wird auf das Wachstum von dicken GaN-Schichten mit einem horizontalen HVPE-Reaktor, wie er in dieser Arbeit eingesetzt wird, gelegt. Kapitel 4 stellt verschiedene Ansätze und Konzepte zur Separation der GaN-Schichten vom Fremdsubstrat dar und es wird ein Prozess zur Ablösung vollständiger 2-Zoll-Wafer vorgestellt. Im Anschluss wird in Kapitel 5 die Ursache für die Restverkrümmung separierter GaN-Schichten diskutiert und eine Möglichkeit zu deren Verringerung vorgeschlagen. Abschließend werden in Kapitel 6 Untersuchungen zur Dotierung von GaN in der HVPE mit Silizium zur Herstellung leitfähiger Substrate und mit Eisen für semi-isolierende Substrate vorgestellt.

¹Boule ist ein aus dem Englischen stammender Begriff, welcher für die Bezeichnung von großen Einkristallen verwendet wird.

2 Grundlagen der Gruppe-III-Nitride

2.1 Kristallstruktur

Die thermodynamisch stabilste Konfiguration bei den Gruppe-III-Nitriden ist die hexagonale Wurtzit-Struktur, welche auch als α -Phase bezeichnet wird. Durch Wahl geeigneter Substrate, beispielsweise GaAs, und spezieller Herstellungsbedingungen kann auch eine metastabile Zinkblende-Gitterstruktur entstehen, bezeichnet als β -Phase. Die dabei vorhandene höhere Symmetrie verspricht eine Reihe von Vorteilen, jedoch ist die Herstellung sehr dicker Schichten derzeit nicht möglich und die bislang erzielte Kristallqualität ist im Vergleich zur α -Phase äußerst gering [15]. Die meiste Beachtung erhält die kubische Phase bisher zur Beschreibung von Stapelfehlern, wie sie vor allem beim nicht-polaren Wachstum auftreten. Die in dieser Arbeit behandelten Schichten lagen alle in der Wurtzit-Struktur vor und die weitere Diskussion von Kristalleigenschaften wird sich im Wesentlichen darauf beschränken.

Die Wurtzit-Struktur besitzt eine hexagonal geformte Einheitszelle, wie sie in Abb. 2.1 dargestellt ist. Bei dieser Symmetrie können gleichwertige Ebenen unterschiedliche Millersche Indizes bekommen (beispielsweise wäre die Ebene $\{100\}$ äquivalent zur Ebene $\{1\bar{1}0\}$). Aus diesem Grund ist es zweckmäßig, mit 4 Basisvektoren und entsprechend 4 Millerschen Indizes $(hijk)$ zu arbeiten. Gemäß Abbildung 2.1 liegen drei Basisvektoren in der Grundfläche, wo sie jeweils einen Winkel von 120° zueinander bilden und der 4. Vektor liegt senkrecht zu diesen. Da nach wie vor eine reale Gitterstruktur im dreidimensionalen Raum beschrieben wird, sind die Basisvektoren nicht voneinander unabhängig und es gilt $j = -(h+i)$.

Die genannte Beziehung muss für eine eindeutige Bezeichnung der Kristallebenen beachtet werden. Gemäß den etablierten Konventionen werden zur Beschreibung äquivalenter Richtungen spitze Klammern und zur Beschreibung äquivalenter Ebenen geschweifte Klammern verwendet. Für Ebenen bzw. Richtungen, welche häufig Verwendung finden, sind darüber hinaus spezielle Bezeichnungen üblich. In dieser Arbeit handelt es sich dabei in erster Linie um die c-Ebene $\{0001\}$ bzw. c-Richtung $\langle 0001 \rangle$, sowie die m-Ebene $\{1\bar{1}00\}$ und die a-Ebene $\{11\bar{2}0\}$ und die entsprechenden Richtungen.

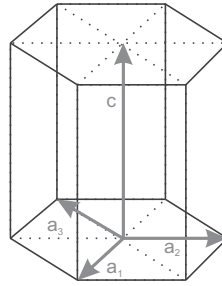


Abbildung 2.1: Einheitszelle bei hexagonaler Kristallstruktur.

Bei den hier beschriebenen Verbindungshalbleitern der Gruppe-III-Nitride ist jeder Gitterpunkt mit der Basis, bestehend aus Gruppe-III- und Stickstoff-Atom, besetzt, welche dabei entlang der c -Achse gegeneinander versetzt angeordnet sind. Liegt bei GaN das Metall-Atom über dem Stickstoff-Atom spricht man von Ga-Polarität (entspricht $\langle 0001 \rangle$) oder im umgekehrtem Fall von N-Polarität (entspricht $\langle 000\bar{1} \rangle$). Dies ist insofern von Bedeutung, da sich die jeweiligen Polaritäten in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden. Dies wird u.a. in Abschnitt 5.1.2 ausgenutzt. Von der Polarität zu unterscheiden ist die Terminierung. Dabei ist entscheidend, welche Spezies die letzte Atomlage an der Oberfläche besetzt. Man spricht entsprechend von Ga- oder N-Terminierung.

Die bei einem hexagonalen Kristall vorliegenden Gitterkonstanten werden mit a für die Basalebene und diejenige senkrecht dazu mit c bezeichnet. Die von Leszczynski et al. [16] bestimmten Gitterkonstanten für unverspanntes GaN¹ sind $a = 3,1878 \text{ \AA}$ und $c = 5,1850 \text{ \AA}$. Das Verhältnis von c/a weicht nur geringfügig vom idealen Wert hexagonaler Kristalle von $\sqrt{8/3} = 1,633$ ab. Die Folge sind jedoch Polarisierungseigenschaften bei den Nitriden [17].

Die Änderung der Gitterkonstanten im Falle ternärer Verbindungshalbleiter wie InGaN oder AlGaN folgt dem Vegardschen Gesetz

$$\begin{aligned} a_{A_x B_{1-x} N} &= x \cdot a_{AN} + (1 - x) \cdot a_{BN} \\ c_{A_x B_{1-x} N} &= x \cdot c_{AN} + (1 - x) \cdot c_{BN} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Dies führt zu Verspannungen beim pseudomorphen Abscheiden von ternären Epitaxieschichten unterschiedlicher Komposition, wie es beispielsweise in Abschnitt 4.3.2 der Fall ist.

¹Die Bestimmung der Gitterkonstanten mit hoher Genauigkeit ist erschwert durch die Tatsache, dass viele Effekte diese beeinflussen. Für eine experimentelle Bestimmung kommt mittels MOVPE homoepitaktisch gewachsenes GaN einem perfekten Kristall am nächsten.

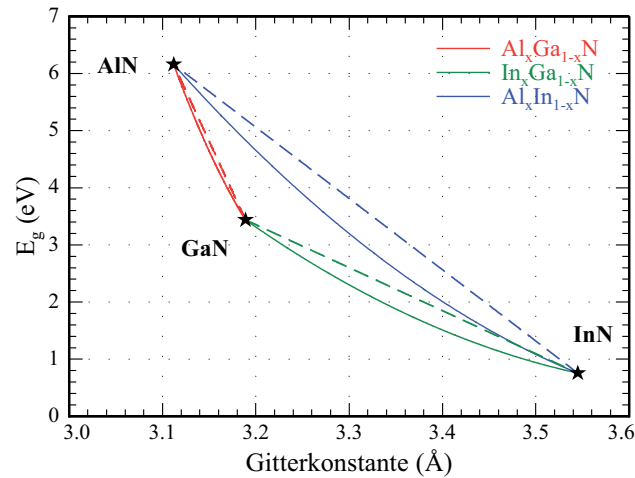


Abbildung 2.2: Bandlücke ternärer Verbindungshalbleiter mit und ohne Berücksichtigung des Bowing-Parameters. Die Gitterkonstante wurde dabei gemäß dem Vegardschen Gesetz linear interpoliert [19].

Bei der resultierenden Bandlücke muss ein sog. „Bowing“-Parameter b berücksichtigt werden und es gilt die experimentell gewonnene Formel [18]

$$E_g(A_xB_{1-x}N) = xE_g(AN) + (1-x)E_g(BN) - x(1-x)b \quad (2.2)$$

wobei x die Konzentration des Materials AN sei. Bei den III-V-Verbindungshalbleitern ist der Bowing-Parameter in der Regel positiv, so dass die Bandlücke kleiner wird, verglichen mit einer simplen linearen Interpolation (siehe Abb. 2.2). Es gibt eine Reihe von Ursachen für die Nichtlinearität, dazu gehören u.a. die unterschiedlichen Reaktionen der binären Komponenten auf hydrostatischen Druck, unterschiedliche Elektronegativitäten, unterschiedliche Bindungslängen und Fehlordnungseffekte [17]. Der Bowing-Parameter muss bei der Bestimmung der Komposition ternärer Halbleiter mittels optischer Methoden, wie beispielsweise Photolumineszenz, berücksichtigt werden.

2.2 Bandstruktur

Die Bandstruktur der Gruppe-III-Nitride weist am Γ -Punkt, also in der Mitte der Brillouin-Zone einen direkten Bandübergang auf, was eine effiziente Rekombination von Ladungsträgern ermöglicht und das Materialsystem für optische Anwendungen interessant macht. Die Größe der Bandlücke ist bei den verschiedenen Gruppe-III-Nitriden unterschiedlich und mit Hilfe von ternären Verbindungshalbleitern kann das komplette sichtbare Spektrum abgedeckt werden (siehe

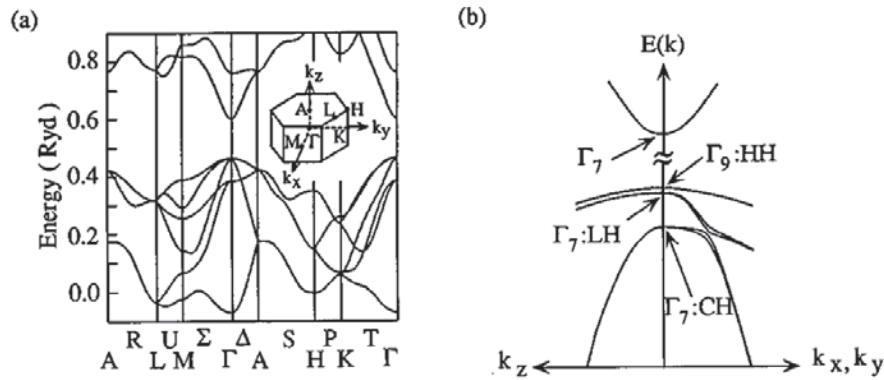


Abbildung 2.3: Berechnete Bandstruktur von GaN entlang der Symmetrieachsen (a) und in der Nähe des Γ -Punktes (b) nach [20]

Abb. 2.2). Für die optischen und elektrischen Eigenschaften ist in erster Linie ein schmaler k -Bereich um den Γ -Punkt interessant. Für GaN ist dieser in Abbildung 2.3 dargestellt. Während das zweifach entartete Leitungsband sehr gut durch eine parabolische Dispersionsrelation beschrieben wird, da es im Wesentlichen aus s -artigen Zuständen aufgebaut ist, kommt es beim Valenzband zu einer Aufspaltung. Bei einer Wurtzit-Struktur in insgesamt drei Subbänder auf Grund der Spin-Bahn-Kopplung und der Kristallfeld-Aufspaltung.

2.3 Kristalldefekte

Typisch für derzeit hergestellte Gruppe-III-Nitride ist die hohe Zahl von Defekten im Vergleich zu anderen Halbleitermaterialien wie z.B. GaAs oder Silizium [21]. Defekte sind Störungen in der periodischen Anordnung der Einheitszelle im Kristall. Man unterteilt die Defekttypen dabei folgendermaßen, wobei diese Defekte zueinander korreliert sind und oftmals gemeinsam auftreten.

Nulldimensional	Punktdefekte	Störungen der Symmetrie ohne weitere Ausdehnung im Kristall
Eindimensional	Versetzungen	Symmetrieverletzung entlang einer (gekrümmten) Linie
Zweidimensional	Flächendefekte	Störung der Symmetrie auf einer (beliebigen) Fläche
Dreidimensional	Volumendefekte	Beliebiges Volumen mit an jedem Punkt gestörter Symmetrie

2.3.1 Punktdefekte

Punktdefekte können in verschiedenen Ausprägungen auftreten. Bei Fehlstellen (engl. „vacancies“) bleiben Gitterplätze unbesetzt, während es ebenso zu Atomen auf Zwischengitterplätzen (engl. „interstitials“) kommen kann. Selbst die Vertauschung von Anionen und Kationen (engl. „antisite-defects“) ist möglich, allerdings selten, da die Bildungsenergie solcher Defekte sehr hoch ist. Bei mittels HVPE hergestelltem GaN mit n-Leitfähigkeit treten Ga-Fehlstellen als kompensierte intrinsische Akzeptoren auf [22]. Punktdefekte sind in der Regel sehr beweglich und diffundieren vergleichsweise leicht im Kristall und ändern sowohl optische als auch elektrische Eigenschaften des Kristalls. Dies wird beispielsweise bei der Dotierung ausgenutzt, um zusätzliche Ladungsträger zur Verfügung zu stellen. Negativ wirken sich nichtstrahlende Rekombinationszentren an Punktdefekten aus, da sie die Effizienz von Bauelementen reduzieren können. Eine weitere Folge von Punktdefekten ist oft auch eine hydrostatische Verspannung im Kristall [23].

2.3.2 Versetzungen

Versetzungen sind ein sehr häufiger Defekttyp in GaN. Die Reduktion der Versetzungsdichte verspricht derzeit noch viel Verbesserungspotential bei auf GaN basierenden Bauelementen. Zur Beschreibung der unterschiedlichen Arten von Versetzungen werden zwei Vektoren verwendet. Einer der Vektoren wird hierbei durch die Versetzungslinie selbst beschrieben und der zweite durch den sog. Burgersvektor \vec{b} . Diesen erhält man durch einen Umlauf um die Versetzungslinie. In einem perfekten Kristall ergibt sich ein geschlossener Umlauf, im Fall einer vorhandenen Versetzung beschreibt der Burgersvektor die Linie von Anfang zum Ende des Umlaufs. Liegen Versetzungslinie und Burgersvektor senkrecht zueinander, spricht man von Stufenversetzungen, liegen sie parallel, handelt sich um eine Schraubenversetzung (siehe Abb. 2.4). Auch gemischte Versetzungen, welche sowohl eine Stufen- als auch Schraubenkomponente besitzen, sind möglich. Wird der Burgersvektor von kompletten Gittervektoren beschrieben, handelt sich um eine vollständige Versetzung. Bei Burgersvektoren, die kleiner als der Gitterabstand sind, handelt es sich um partielle Versetzungen meist in Verbindung mit Stapelfehlern, welche in c-orientiertem GaN aber selten anzutreffen sind.

Liegt die Versetzungslinie in der Wachstumsebene, handelt es sich in der Regel um eine Fehlanpassungsversetzung (engl. „misfit dislocation“) und dient dem Spannungsabbau. Diese Versetzungstypen treten hauptsächlich im Grenzbereich von Substrat und Epitaxie-Schicht auf und eine Ausbreitung in Wachstumsrich-

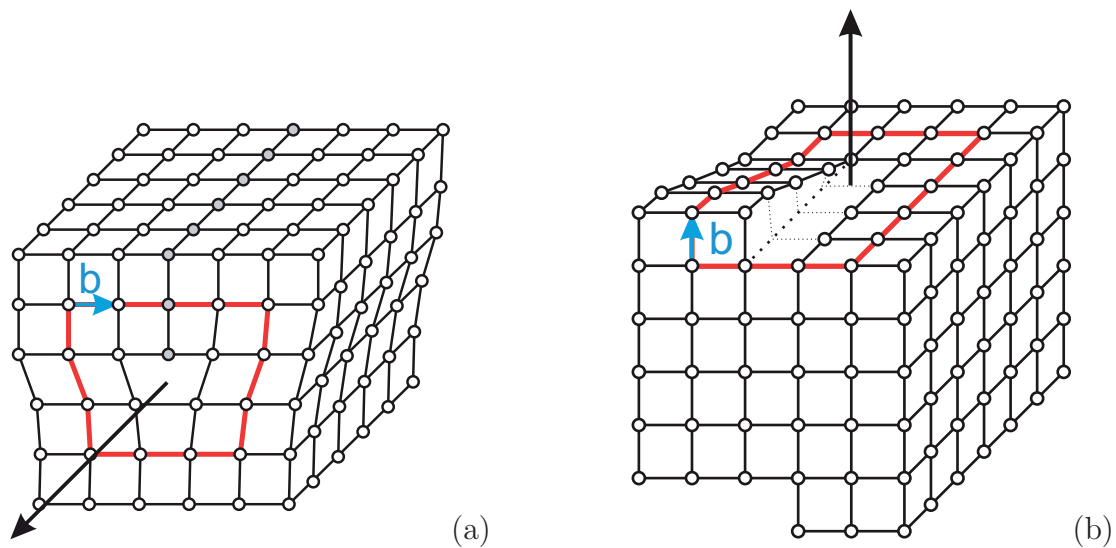


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung von Stufen-(a) und Schraubenversetzung (b).

tung tritt nicht auf. Verläuft die Versetzungslinie dagegen in Wachstumsrichtung, so bezeichnet man sie im Englischen als „threading dislocation“ (TD).

Die Ursache für die hohe Anzahl an Versetzungen bei den Gruppe-III-Nitriden ist durch die übliche Heteroepitaxie auf Fremdsubstraten begründet (siehe Abschnitt 3.5). Die Theorie der Versetzungen ist insgesamt sehr komplex und für eine ausführlichere Beschreibung sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [24, 25]

2.3.3 Flächendefekte

Bei zweidimensionalen Störungen des Kristallgitters spricht man von Flächendefekten. Ein typischer Vertreter hierfür ist der sog. Stapelfehler. Dieser tritt in einer hexagonalen Struktur auf, wenn die übliche Stapelfolge ABABAB zu ABCBCBC geändert ist. Mit den Großbuchstaben werden dabei Atompaarebenen aus Gruppe III-Atom und Stickstoff-Atom bezeichnet. Eine genauere Beschreibung hierzu findet sich u.a. in [26]. Stapelfehler stellen eine ernsthafte Problematik beim Wachstum von nicht-polar orientiertem GaN auf Fremdsubstraten dar [27], jedoch ist ihre Anzahl bei polarem Wachstum vernachlässigbar gering und ihr Auftreten beschränkt sich auf einen kleinen Bereich nahe der Substrat-Grenzfläche.