

Frank Stefan Habel

---

# Methoden zur Defektreduktion von Galliumnitrid-Substraten und -Quasisubstraten

---



# Methoden zur Defektreduktion von Galliumnitrid-Substraten und -Quasisubstraten



## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
der Fakultät für Ingenieurwissenschaften  
der Universität Ulm

von

**Dipl.-Ing. Frank Stefan Habel**

aus Ulm

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. F. Scholz  
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. J. Zweck  
Amtierender Dekan: Prof. Dr.-Ing. H.-J. Pfeleiderer  
Datum der Promotion: 13.07.2006

## **Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2006

Zugl.: Bonn, Univ., Diss., 2006

ISBN 10: 3-86727-998-5

ISBN 13: 978-3-86727-998-7

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2006

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2006

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 10: 3-86727-998-5

ISBN 13: 978-3-86727-998-7

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kristalldefekte</b>	<b>5</b>
2.1	Materialeigenschaften von Galliumnitrid . . . . .	5
2.2	Potenzielle Substrate für GaN . . . . .	8
2.3	Ursache von Versetzungen . . . . .	15
2.4	Auswirkungen von Versetzungen . . . . .	17
2.4.1	Effekte bei der Epitaxie . . . . .	17
2.4.2	Auswirkung auf Bauelemente . . . . .	18
2.5	Nachweis von Versetzungen . . . . .	21
2.5.1	Nasschemische Ätzverfahren . . . . .	21
2.5.2	Transmissions-Elektronenmikroskopie . . . . .	22
2.5.3	Dark-Spot-Analyse . . . . .	24
2.5.4	Röntgendiffraktometrie . . . . .	25
2.5.5	Ätzen mit gasförmigem HCl . . . . .	26
2.6	Konzepte für die Reduktion der Versetzungsdichte . . . . .	30
2.6.1	Nukleationsschichten . . . . .	30
2.6.2	Erhöhung der Schichtdicke . . . . .	31
2.6.3	Wachstum auf strukturierten Substraten . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Wachstum auf strukturierten Substraten</b>	<b>33</b>
3.1	Metallorganische Gasphasenepitaxie . . . . .	34
3.2	Grundlagen des strukturierten Wachstums . . . . .	35
3.2.1	Modellierung . . . . .	38

3.2.2	Anisotropie . . . . .	40
3.2.3	Markerschichten . . . . .	42
3.3	Einfluss der Prozessparameter . . . . .	46
3.3.1	Temperatur und Druck . . . . .	46
3.3.2	V/III-Verhältnis . . . . .	51
3.3.3	Trägergas . . . . .	54
3.3.4	Einfluss der Maskengeometrie . . . . .	56
3.3.5	Resultierender Wing-Tilt . . . . .	61
<b>4</b>	<b>Herstellung von Quasisubstraten</b>	<b>65</b>
4.1	Epitaxial Lateral Overgrowth . . . . .	66
4.2	FACELO . . . . .	74
4.3	Auswirkungen auf Bauelemente . . . . .	83
<b>5</b>	<b>Wachstum dicker Schichten</b>	<b>85</b>
5.1	Hydrid-Gasphasenepitaxie . . . . .	86
5.2	Verspannung und Risse . . . . .	89
5.3	Aufbau des HVPE-Reaktors . . . . .	92
5.4	Grundlegende Epitaxieparameter . . . . .	94
5.4.1	Trägergas-Zusammensetzung . . . . .	95
5.4.2	V/III-Verhältnis . . . . .	96
5.4.3	Reaktordruck . . . . .	97
5.4.4	Orientierung der Templates . . . . .	98
5.5	Eigenschaften der HVPE-Schichten . . . . .	100
5.6	Steigerung der Schichtdicke . . . . .	105
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>107</b>
	<b>Formelzeichen und Abkürzungen</b>	<b>110</b>
	<b>Vorveröffentlichungen</b>	<b>112</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>116</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Durch ihre rasante Entwicklung in den letzten Jahren nimmt das Materialsystem der nitridischen III-V-Verbindungshalbleiter mittlerweile eine bedeutende Rolle in der Halbleiter-Industrie ein. Zu den herausragenden Eigenschaften dieser Materialien gehört neben einer ausgezeichneten thermischen, mechanischen und elektrischen Stabilität vor allem die große und direkte Bandlücke, die ausgehend von 0,7 eV bei Indiumnitrid (InN) über 3,4 eV bei Galliumnitrid (GaN) bis hin zu 6,2 eV bei Aluminiumnitrid (AlN) einen weiten Bereich umfasst. Dies ist insbesondere für optoelektronische Bauelemente sehr interessant, da dieses Materialsystem mit den ternären Verbindungshalbleitern InGaN und AlGaN theoretisch den gesamten Spektralbereich von Rot bis Ultraviolett abdecken kann.

Gerade für kurzweilig emittierende Bauelemente im ultravioletten bis grünen Spektralbereich sind diese Verbindungshalbleiter das Material der Wahl. Vor der Etablierung der Gruppe-III-Nitride musste zur Herstellung von blau emittierenden Leuchtdioden (LEDs) auf den indirekten und daher ineffizienten Halbleiter Siliziumcarbid (SiC) zurückgegriffen werden. Andere direkte Halbleiter mit hohem Bandabstand wie Zinkoxid (ZnO) oder Zinksulfid (ZnS) befinden sich erst in der Entwicklungsphase.

Erst die Entwicklung der effizienten und lichtstarken GaN-basierenden LEDs mit blauer Emission vervollständigte das LED-Farbspektrum und ermöglichte damit die Realisierung von hellen Multicolor-LED-Anzeigen mit den drei Grundfarben Rot, Grün und Blau [1].

Darüber hinaus können ultraviolette GaN-LEDs mit Hilfe der Lumineszenz-Konversion durch entsprechende Phosphore zur Erzeugung von Licht in den verschiedensten Farben eingesetzt werden. Auf diese Weise ist auch die Herstellung von weiß emittierenden LEDs möglich. Diese sind wesentlich effizienter als Glühlampen und haben eine längere Lebensdauer.

Für die Technologie der optischen Datenspeicherung sind GaN-basierende Laserdioden von

großem Interesse, da die mögliche Datendichte optischer Speichermedien, wie etwa der DVD (Digital Versatile Disk), mit abnehmender Wellenlänge quadratisch ansteigt.

Des Weiteren schreitet auch die Entwicklung von elektronischen Hochleistungs-Bauelementen auf GaN-Basis immer weiter voran. Die Gruppe-III-Nitride weisen eine hervorragende thermische Stabilität und eine gute thermische Leitfähigkeit auf und verfügen ebenso über eine relativ hohe Beweglichkeit der Ladungsträger. Daher eignen sie sich gut für die Herstellung von Transistoren, die gleichzeitig hohe Ausgangsleistungen und gute Hochfrequenzeigenschaften bieten.

Bei der fortschreitenden Entwicklung und Verbesserung der GaN-basierenden Bauelemente stößt man immer mehr an die Grenzen, die durch Versetzungen im Halbleiter vorgegeben werden. Versetzungen können als nichtstrahlende Rekombinationszentren wirken und dadurch die Effizienz der Bauelemente verringern. Versetzungen, die als geladene Störstellen im Kristallgitter fungieren, setzen die Beweglichkeit der Ladungsträger herab. Versetzungen können ebenso als Diffusionspfade wirken und so die Lebensdauer der Bauelemente reduzieren.

Ursache für die hohe Versetzungsdichte ist das heteroepitaktische Wachstum auf Fremdsubstraten wie Saphir oder Siliziumcarbid. Differenzen zwischen den Gitterkonstanten von GaN und dem Fremdsubstrat werden durch den Einbau von Versetzungen ausgeglichen.

Bislang muss auf Fremdsubstrate zurückgegriffen werden, da GaN selbst als Substratmaterial noch kaum erhältlich ist. Dies liegt daran, dass GaN nicht durch herkömmliche Züchtungsmethoden wie das Czochralski-Verfahren hergestellt werden kann, da GaN bei Erhitzung nicht schmilzt, sondern in Gallium und Stickstoff zerfällt. Nur unter einem extrem hohem Druck, der technisch kaum praktikabel ist, wäre eine Züchtung aus der Schmelze denkbar.

## Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Grundlage für die weitere Verbesserung GaN-basierender Bauelemente ist die Reduktion der Versetzungsdichte. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dieser Thematik und zeigt verschiedene Lösungen dieser Problematik auf.

Kapitel 2 beschäftigt sich mit der Entstehung und den Auswirkungen der Kristalldefekte. Zu Beginn werden einige Substratmaterialien vorgestellt und deren Eignung für das epitaktische Überwachsen mit GaN erörtert. Verschiedene Mechanismen, die zur Entstehung von Versetzungen führen können, werden diskutiert. Ein wichtiger Punkt ist auch die Beschreibung der Einflüsse von Versetzungen auf die Eigenschaften der Bauelemente. Abschließend werden verschiedene Verfahren zum Nachweis von Versetzungen und zur Bestimmung der Versetzungsdichte gegenübergestellt.

Eine Möglichkeit, die Versetzungsdichte zu reduzieren, liegt in der Verwendung strukturierter Substrate. Grundlegende Untersuchungen hierzu sind in Kapitel 3 dargelegt. Die Entstehung und Ausbreitung der einzelnen Kristallfacetten werden für Strukturen entlang unterschiedlicher Kristallrichtungen betrachtet. Ein wesentlicher Teil des Kapitels beschäftigt sich damit, wie sich mit Hilfe der Epitaxieparameter die einzelnen Facetten beeinflussen beziehungsweise gezielt steuern lassen. Dieses Vorwissen ist notwendig, um den Wachstumsprozess so gestalten zu können, dass die Herstellung geschlossener Schichten mit geringer Versetzungsdichte erzielt werden kann. Derartige Prozesse werden anschließend in Kapitel 4 beschrieben. Die Realisierung von Quasisubstraten nach dem Verfahren des epitaktischen lateralen Überwachsens (Epitaxial Lateral Overgrowth, ELO) und des facettenkontrollierten epitaktischen lateralen Überwachsens (Facet Controlled Epitaxial Lateral Overgrowth, FACELO) sowie die Eigenschaften dieser Quasisubstrate werden eingehend dargelegt.

Ein Verfahren zur Realisierung von GaN-Substraten wird in Kapitel 5 vorgestellt. Mittels Hydrid-Gasphasenepitaxie (Hydride Vapor Phase Epitaxy, HVPE) können auf Grund der hohen Wachstumsrate sehr dicke GaN-Schichten abgeschieden werden, die auch als Substrate für weitere Epitaxie-Schritte verwendet werden können. Nach der Untersuchung der wichtigsten Epitaxieparameter werden die Eigenschaften der HVPE-Schichten beschrieben. Abschließend wird mit diesem Verfahren die Herstellung von GaN-Wafern mit einer Schichtdicke von über 250  $\mu\text{m}$  gezeigt und somit die Eignung dieser Technologie für die Produktion von GaN-Substraten demonstriert.



# Kapitel 2

## Kristalldefekte

Eine große Schwierigkeit für die Gruppe-III-Nitride ist die hohe Versetzungsdichte dieser Materialien bei der Abscheidung auf Fremdsubstraten. In diesem Kapitel wird die Substrat-Problematik bei diesem Materialsystem erläutert sowie potenzielle Fremdsubstrate beschrieben. Es werden die Ursachen und die Auswirkungen von Kristalldefekten diskutiert sowie Methoden zur Bestimmung der Versetzungsdichte vorgestellt. Schließlich werden verschiedene Strategien zur Reduzierung der Versetzungsdichte aufgezeigt.

### 2.1 Materialeigenschaften von Galliumnitrid

Die Gruppe-III-Nitride sind aus der heutigen Halbleitertechnologie nicht mehr wegzudenken. Ausgehend von Galliumnitrid (GaN) mit seiner Bandlücke von 3,39 eV bei Raumtemperatur decken diese mit Indiumnitrid (InN) und Aluminiumnitrid einen Bandlückenbereich von 0,7 eV bis 6,2 eV ab (Abbildung 2.1).

In modernen Bauelementen werden in der Regel Heterostrukturen verwendet, welche durch Potenzialbarrieren die Verteilung der Ladungsträger beeinflussen (Electron Confinement). Bei optoelektronischen Bauelementen wird so der interne Wirkungsgrad entscheidend verbessert [2]. Laserdioden nützen Doppelheterostrukturen gleichzeitig als Lichtwellenleiter. Die leitenden Kanäle mit zweidimensionalem Elektronengas (2DEG) in den heutigen Feldeffekt-Transistoren (FETs) werden ebenso durch Heterostrukturen realisiert [3–6]. Die ternären Verbindungshalbleiter  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  und  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  spielen daher eine wichtige Rolle. Darüber hinaus ist heute auch das ternäre Material  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [7, 8] oder sogar das quaternäre  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$  [9,10] in der Forschung von Interesse, da diese Materialien vielversprechende Kandidaten für Halbleiter mit größerem Bandabstand darstellen, welche sich gitterangepasst

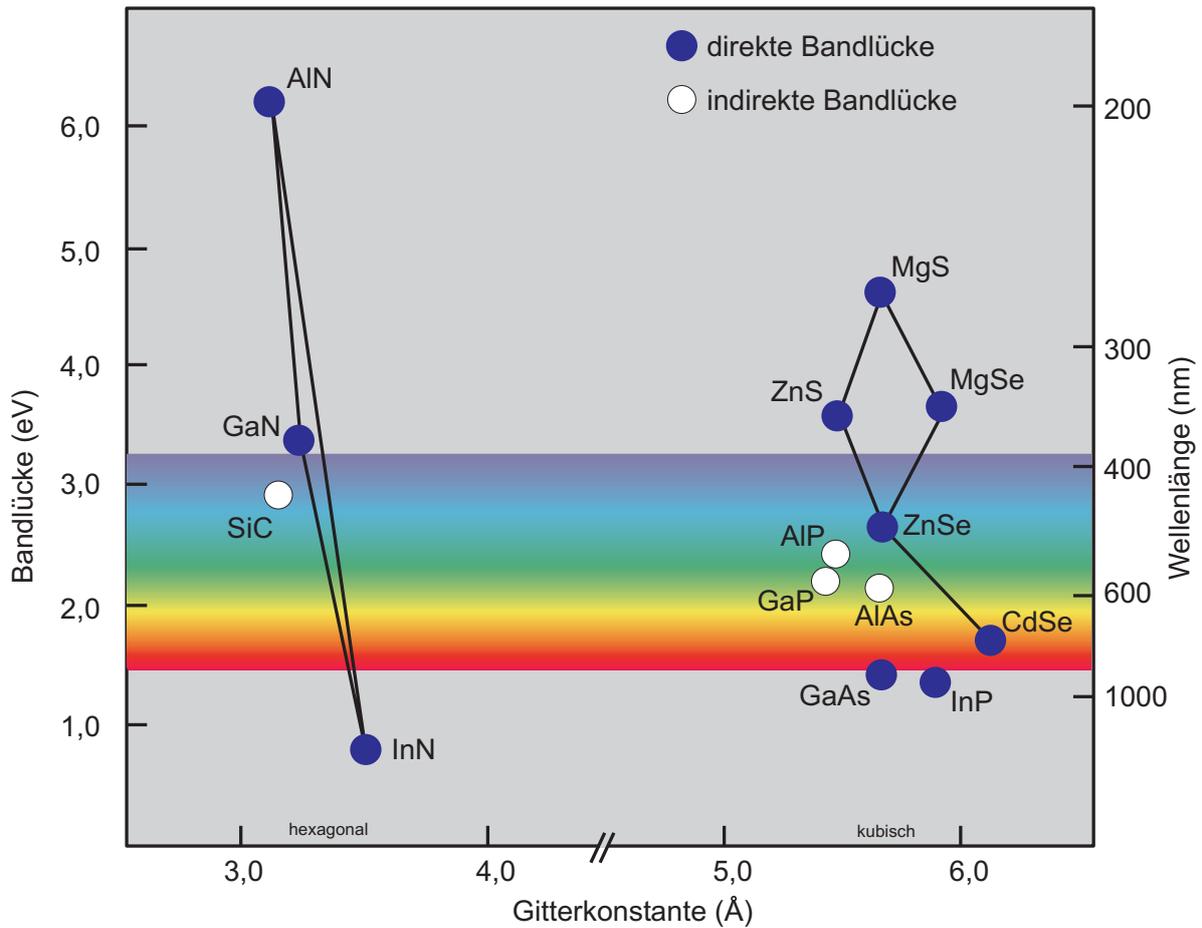


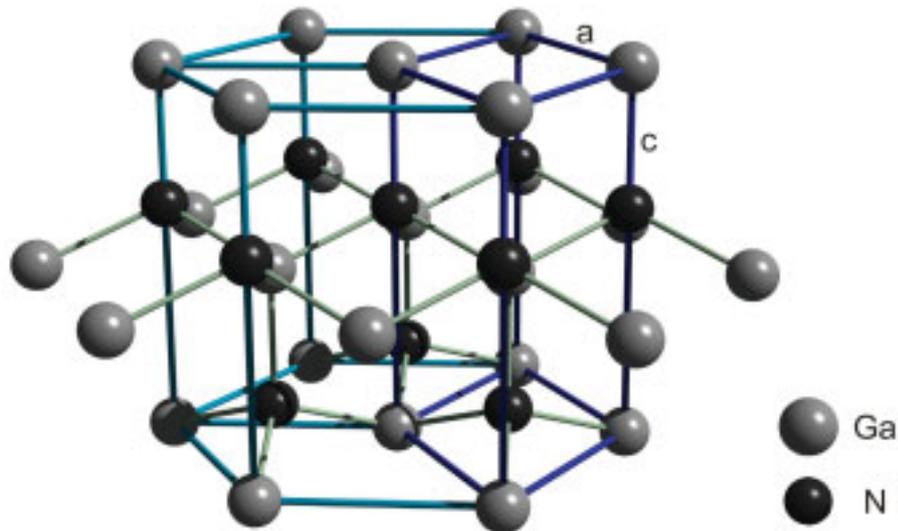
Abbildung 2.1: Bandabstände und Gitterkonstanten von Verbindungshalbleitern.

zu GaN wachsen lassen. Sowohl bei der Entwicklung von hoch-reflektierenden Bragg-Spiegeln [11] als auch für die Verbesserung von Feldeffekt-Transistoren [12] könnten diese Halbleiter einen Beitrag leisten, wengleich die epitaktische Abscheidung mit guter Qualität noch eine Herausforderung darstellt.

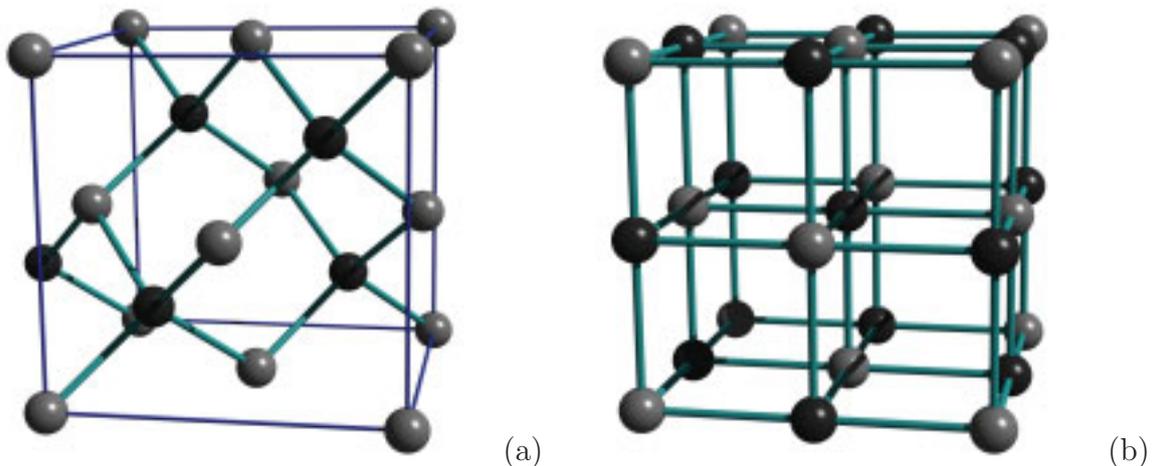
Die energetisch bevorzugte Kristallstruktur für GaN stellt das hexagonale Wurtzitgitter dar (Abbildung 2.2). Dieses besteht aus zwei hexagonalen Gittern, welche um  $\frac{5}{8}c$  in  $c$ -Richtung gegeneinander verschoben sind, was einer ABAB Stapelfolge entspricht. Die Gitterkonstanten betragen bei GaN  $a = 3,189 \text{ \AA}$  und  $c = 5,185 \text{ \AA}$  [13]. Durch diesen Aufbau ergibt sich eine polare Struktur des Gitters, die sich in den ausgeprägten piezoelektrischen Eigenschaften der Kristalle widerspiegelt [14–16]. Die piezoelektrischen Felder werden beispielsweise in Feldeffekt-Transistoren genutzt, um am Übergang zwischen zwei verschiedenen Materialien ein zweidimensionales Elektronengas zu erzeugen [3–6].

Bei einer Stapelfolge ABCABC hingegen entsteht die kubische Zinkblende-Struktur (Abbil-

dung 2.3a), welche zwar energetisch weniger günstig ist, aber als „Defekt“ auftreten kann, beispielsweise beim Anwachsen auf einem kubischen Substrat. Die Gitterkonstante beträgt in diesem Fall etwa  $4,5 \text{ \AA}$  [17–19]. Nur durch Verwendung entsprechender kubischer Substrate und unter speziellen Epitaxiebedingungen lässt sich GaN in dieser kubischen Phase in begrenztem Umfang synthetisieren [20–22]. In seltenen Fällen kann GaN auch in Steinsalz-Struktur auftreten [23, 24] (Abbildung 2.3b). Diese Phase entsteht jedoch nur unter enorm hohem Druck [25].



**Abbildung 2.2:** Das Wurtzitgitter ist die energetisch günstigste Kristallstruktur für GaN.

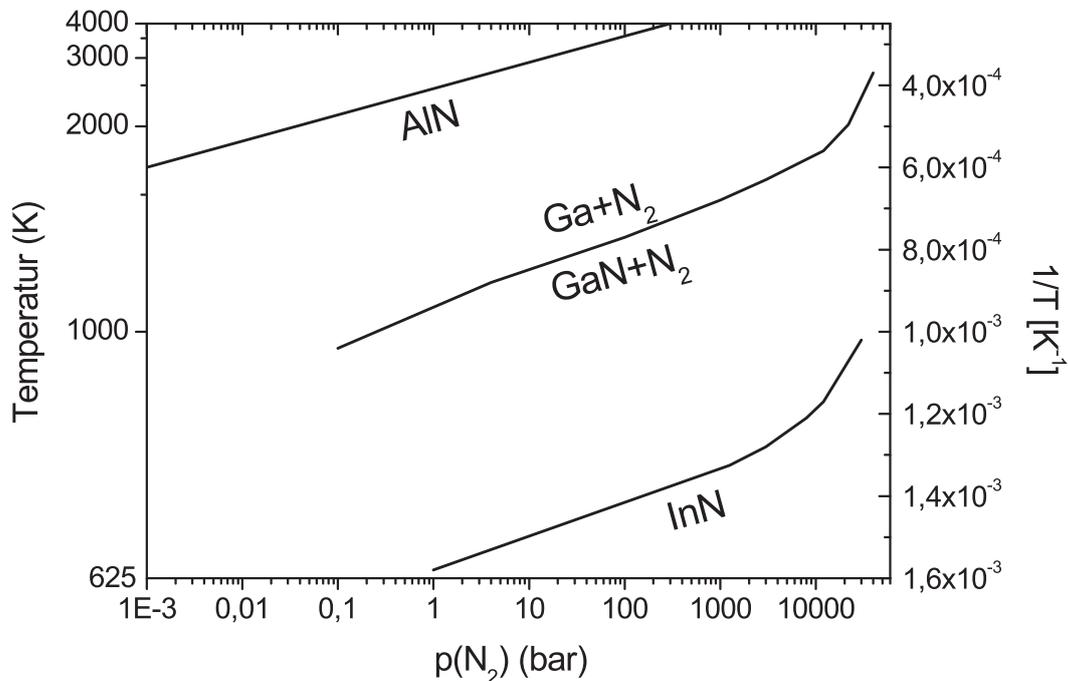


**Abbildung 2.3:** GaN tritt in seltenen Fällen auch in Zinkblende-Struktur (a) oder in Steinsalz-Struktur (b) auf.

## 2.2 Potenzielle Substrate für GaN

### GaN-Kristalle zur Homoepitaxie

Für epitaktisches Wachstum von Kristallschichten benötigt man geeignete Substrate. In der Regel wird hierzu ein Wafer aus demselben Material verwendet. Für fast alle Halbleiter können Wafer hergestellt werden, indem man nach dem Czochralski-Verfahren Kristalle aus der Schmelze zieht [26]. Bei Galliumnitrid ist dies jedoch nicht möglich, da dieses Material unter technisch realisierbaren Bedingungen bei Erhitzung nicht schmilzt, sondern in Gallium und Stickstoff zerfällt [27]. Ein entsprechendes Phasendiagramm von GaN sowie InN und AlN ist in Abbildung 2.4 dargestellt.



**Abbildung 2.4:** Phasendiagramm von AlN, GaN und InN; oberhalb der jeweiligen Kurve zerfallen die Halbleiter in ihre Bestandteile [27].

Grund für diese Eigenschaften ist die hohe Bindungsenergie von  $N_2$  mit 9,72 eV pro Molekül zusammen mit der hohen Verdampfungsenthalpie des Galliums von 2,81 eV pro Atom, obgleich die Bindungsenergie von GaN mit 9,12 eV pro Atompaar ebenfalls sehr hoch liegt [28]. Dies hat zur Folge, dass das Gleichgewicht bei der Synthese von GaN entsprechend der Gleichung



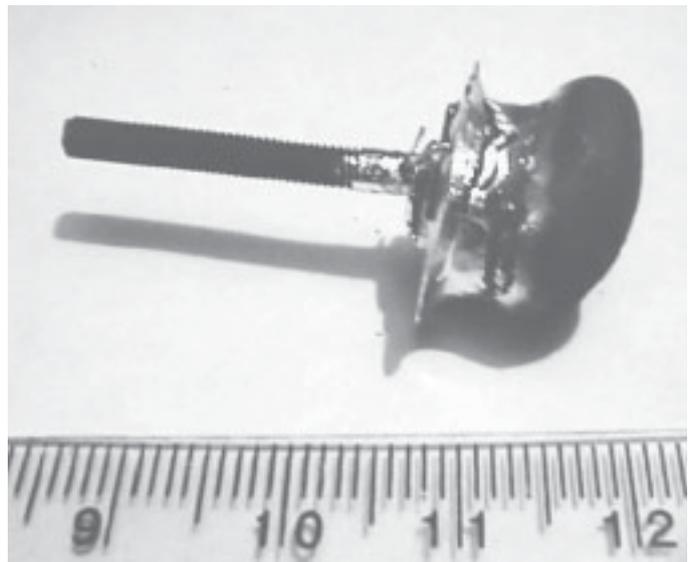
stark zu den Ausgangsmaterialien Gallium und Stickstoff verschoben ist.

Um GaN trotzdem in flüssigem Zustand zu erhalten, sind Temperaturen von über 2200 °C notwendig. Der notwendige Druck, um eine Zersetzung zu verhindern, liegt bei etwa 6 kbar [29]. Daher ist eine Züchtung aus der Schmelze technisch nur schwer realisierbar.

Dennoch gibt es Ansätze, unter extrem hohem Druck und extrem hohen Temperaturen aus Gallium und Stickstoff Kristalle zu züchten. Porowski et al. konnten bei einem Stickstoff-Druck von 12 bis 20 kbar und einer Temperatur zwischen 1400 °C und 1700 °C Galliumnitrid-Plättchen mit einer Größe bis zu 100 mm<sup>2</sup> herstellen (Abbildung 2.5). Die typische Wachstumsdauer für solche GaN-Plättchen beträgt 120 bis 150 Stunden [30]. Die Kristallqualität ist hervorragend, die Halbwertsbreiten der Röntgen-Messungen liegen bei nur 20 bis 40 Bogensekunden. Die geringe Größe dieser Kristalle sowie der hohe Aufwand und auch die mangelnde Reproduzierbarkeit des Verfahrens lassen jedoch bislang eine industrielle Verwendung nicht zu.



**Abbildung 2.5:** GaN-Plättchen [30]  
(Linienabstand 1 mm).



**Abbildung 2.6:** GaN-Kugel [31] (Skala in cm).

Ein ähnliches Verfahren wurde von Sukhoveyev et al. vorgestellt [31]. Im Gegensatz zu den Hochdruckverfahren wird hierbei ein Graphit-Stab als Kristallisationskeim eingesetzt. Bei einer Temperatur im Bereich von 850 °C bis 1000 °C und einem Druck von weniger als 2 bar können dann aus einer auf Gallium basierenden Schmelze Kristalle gezogen werden. Dabei

erhält man GaN-Kugeln mit einem Durchmesser von etwa 20 mm und einer Länge von etwa 15 mm (Abbildung 2.6). Allerdings sind diese Kugeln aus einzelnen Kristalliten zusammengesetzt und daher als Substrat für die Epitaxie ungeeignet.

Die derzeit vielversprechendste Methode zur Herstellung von Galliumnitrid-Wafern ist das epitaktische Wachstum dicker Galliumnitrid-Schichten. Dazu eignet sich die Hydrid-Gasphasen-Epitaxie (Hydride Vapor Phase Epitaxy, HVPE) besonders, da mit diesem Verfahren Wachstumsraten von mehr als 100  $\mu\text{m}$  pro Stunde möglich sind. Dieses Epitaxieverfahren wird in Kapitel 5 im Detail diskutiert. Wie bei allen Epitaxieverfahren ist auch beim Wachstum mit HVPE stets ein geeignetes Substrat notwendig. Die Abscheidung von Schichten mit einer Dicke von mehreren hundert Mikrometern ist daher nicht trivial, da in Abhängigkeit des gewählten Substrats durch die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten so starke Verspannungen auftreten, dass der Wafer sich wölbt oder zerbricht. Eine beliebige Steigerung der Schichtdicke wird darüber hinaus auch durch parasitäre Depositionen erschwert, welche die Gasflüsse beeinträchtigen und sogar den Reaktor selbst beschädigen können. Neben einer hohen Schichtdicke ist auch eine gute Kristallqualität erforderlich, um die gewachsenen Schichten als Substrate für Bauelemente einsetzen zu können. Der Einsatz von Fremdsubstraten führt auch hier zunächst wieder zu einer hohen Versetzungsdichte, die jedoch mit zunehmender Schichtdicke abnimmt (siehe Abschnitt 2.6.2).

Nach der Abscheidung von mehreren hundert Mikrometern Material ist die Galliumnitrid-Schicht stabil genug, um sie vom Substrat abzulösen und auf diese Weise freistehende GaN-Substrate zu erhalten. Auch die Ablösung stellt eine Herausforderung dar, da Fremdsubstrate wie Saphir oder Siliziumcarbid chemisch inert sind und daher nicht durch nasschemisches Ätzen entfernt werden können. Alternativen stellen rein mechanisches Läppen oder, im Falle von Saphir, das Laser-Liftoff-Verfahren dar. Gelingt es, die Schichtdicke noch weiter zu steigern, so kann der gewachsene Kristallzylinder in einzelne Wafer zersägt werden [32].

## Fremdsubstrate

Solange Galliumnitrid selbst als Substratmaterial nicht zur Verfügung steht, muss bei der Epitaxie auf Fremdsubstrate zurückgegriffen werden. Hierbei gilt es, eine Reihe von Anforderungen zu beachten. Die Gitterkonstanten des Substrats sollten so gut wie möglich mit denen von Galliumnitrid übereinstimmen, um die Entstehung von Versetzungen und mechanischen Spannungen zu vermeiden. Auch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sollten keine große Abweichung zeigen, da sonst beim Abkühlen von Wachstumstemperatur auf Raumtemperatur Verspannungen im Wafer auftreten, die zu einer Verformung oder gar zum Zerreißen der Schicht führen können. Die Stabilität des Materials gegenüber den verwend-