



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 101 36 605 B4** 2007.05.03

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **101 36 605.1**
(22) Anmeldetag: **16.07.2001**
(43) Offenlegungstag: **30.04.2003**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **03.05.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C30B 29/38** (2006.01)
C30B 25/00 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Forschungsverbund Berlin e.V., 12489 Berlin, DE

(74) Vertreter:
Anwaltskanzlei Gulde Hengelhaupt Ziebig & Schneider, 10179 Berlin

(72) Erfinder:
Richter, Eberhard, 10318 Berlin, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
EP 10 45 431 A1
EP 08 65 088 A2
P.R. Tavernier et al.: Two-Step growth of high-quality GaN by hydride vapor-phase epitaxy. In: Appl. Physics Lett. Vol. 77(12), 2000, S. 1804-6;
Jeong-wook L. et al.: Low temperature buffer growth to improve hydride vapor phase epitaxy of GaN. In: Materials Science and Engineering B59, 1999, S. 12-15;
Growth of gallium nitride by hydride vapor-phase epitaxy. In: J. Cryst. Growth 178, 1997, S. 147-156;

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Wachsen von Galliumnitrid-Halbleitermaterial**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Wachsen von Galliumnitrid-Halbleitermaterial auf einem Saphir-Substrat, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
– aus einem Galliumvorrat wird in einem Reaktor unter Stickstoff als Schutzgas und unter Anwesenheit von Ammoniak (NH₃) und Salzsäuregas (HCl) bei einem im wesentlichen konstanten V/III-Partialdruckverhältnis von 30 bis 40 und einer Substrattemperatur von 550 bis 650 °C in einer Prozesszeit von 5 bis 15 Minuten auf dem Saphir-Substrat Galliumnitrid aufgewachsen,
– unter Aufrechterhalten der Schutzgasatmosphäre und unter weiterer Anwesenheit von Ammoniak wird die Substrattemperatur auf 1000 bis 1090 °C erhöht,
– die Prozessbedingungen werden für eine Zeit von mindestens 5 bis maximal 20 Minuten konstant gehalten,
– unter im wesentlichen Aufrechterhalten der Prozessbedingungen und erneutem Zufluss von Salzsäure wird einkristallines Galliumnitrid aufgewachsen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Wachsen von Galliumnitrid-Halbleitermaterial auf einem Saphir-Substrat. Das Substrat kann zur Herstellung von elektronischen Bauelementen oder als homoepitaktisches Substrat für die Epitaxie von weiteren Schichten dienen.

[0002] Galliumnitrid (GaN) wird als Halbleitermaterial für den Aufbau von optischen Bauelementen wie LEDs vom gelben bis zum UV-Bereich oder UV-Sensoren und Feldeffekttransistoren bereits weithin benutzt. Da bisher kein industriell anwendbares Verfahren zur Herstellung von GaN als Substratmaterial zur Verfügung steht, wird GaN auf ein fremdes Substrat, meist Saphir, aufgebracht.

Stand der Technik

[0003] Bekannt ist der Einsatz von ex-situ Vorprozessen wie das Aufspütern von Zinkoxid-Schichten (ZnO) auf das Substrat zur Erzeugung einer reaktiven Oberfläche auf dem Saphir, z. B. aus Molnar et al, J. Crys. Growth 178, 147 (1997). Andere Vorprozesse sind als in-situ-Prozesse bekannt wie beispielsweise die Verwendung einer Galliumchlorid-Vorbehandlung (GaCl) bei hohen Temperaturen (1030°C) für das darauffolgende Wachstum von GaN-Schichten in der Hydrid-Gasphasenepitaxie (HVPE – Hydride Vapor Phase Epitaxy) aus Naniwae et al, J. Crys. Growth 99, 381 (1990).

[0004] Die Verwendung von bei niedrigen Temperaturen abgeschiedenen Pufferschichten in der HVPE führte jedoch zu polykristallinem oder minderwertigem Material.

[0005] Deshalb werden GaN-Schichten in der HVPE homoepitaktisch auf vorher mittels MOVPE (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy) erzeugten GaN Schichten gewachsen, bekannt aus Paskova et al, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 5S1, W3.14 (2000). Dies hat den Nachteil, dass das Wachstum von GaN in der HVPE von der Reproduzierbarkeit eines anderen Wachstumsverfahrens abhängt, das vorher in einer anderen Reaktionskammer durchgeführt werden muß.

[0006] Durch Kelly et al, Jpn. J Appl. Phys. 38, L217 (1999) wurde ein Verfahren vorgeschlagen, in einem einstufigen Prozess dicke GaN-Schichten wachsen zu lassen. Das Saphir-Substrat muss jedoch vorher ex-situ mit ZnO beschichtet worden sein und anschließend mittels Lasertechnologie wieder abgetrennt werden.

[0007] Aus Tavernier et al, Appl. Phys. Lett. 77, 1804 (2000) ist außerdem ein Zweischrittprozess zur Bildung einer Nieder-Temperatur-GaN-Pufferschicht

für das darauffolgende Wachstum von GaN-Schichten in der HVPE unter Atmosphärendruck bekannt. Der Prozess erfordert jedoch zunächst die Erzeugung kleinster Aluminiumnitrid-Keime (AlN) durch Nitridierung der Saphiroberfläche, gefolgt von einer GaN-Abscheidung und nachfolgend eine komplizierte Bewegung des Substrates im Reaktor zur Steuerung der Oberflächentemperatur. Außerdem ist die GaN-Pufferschicht mittels Röntgenbeugung nicht nachweisbar, was auf einen polykristallinen oder amorphen Charakter der Abscheidung schließen ließ. Infolgedessen entsteht in der Pufferschicht auch keine ideale ebene Oberfläche mit hexagonaler Kristallstruktur, sondern eine zufällige Verteilung einzelner, verschieden großer und verschieden geformter Kristallite. Dies führt zwangsläufig zu Störungen des darauffolgenden Kristallwachstums, weshalb sich die Untersuchungen auf den oberflächennahen Bereich dicker Schichten (20 µm und mehr) beschränken.

Aufgabenstellung

[0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Wachsen von GaN anzugeben, das einfach durchführbar ist, sich für die industrielle Anwendung eignet und mit dem hochwertige GaN-Schichten herstellbar sind.

[0009] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch die Merkmale des Anspruchs 1. Zweckmäßige Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0010] Danach wird das Verfahren mit folgenden Schritten durchgeführt:

- aus einem Galliumvorrat wird in einem Reaktor unter Stickstoff als Schutzgas und unter Anwesenheit von Ammoniak (NH₃) und gasförmiger Salzsäure (HCl) bei einem im wesentlichen konstanten V/III-Partialdruckverhältnis von 30 bis 40 und einer Substrattemperatur von 550 bis 650 °C in einer Prozesszeit von 5 bis 15 Minuten auf dem Saphir-Substrat Galliumnitrid aufgewachsen,
- unter Aufrechterhalten der Schutzgasatmosphäre und unter weiterer Anwesenheit von Ammoniak wird die Substrattemperatur auf 1000 bis 1090 °C erhöht,
- die Prozessbedingungen werden für eine Zeit von mindestens 5 bis maximal 20 Minuten konstant gehalten,
- unter im wesentlichen Aufrechterhalten der Prozessbedingungen und erneutem Zufluss von Salzsäure wird einkristallines Galliumnitrid aufgewachsen.

[0011] Die abgeschiedene GaN Pufferschicht von 30 bis 70 nm Dicke ist mit Röntgenbeugung nachweisbar und zeigt einheitlich die gleiche kristallographische Orientierung wie das Substrat, In vorteilhafter Weise wird der Prozess in einem mehrzonigen Hori-

zontal-Quarz-Reaktor durchgeführt.

[0012] Um Reste, insbesondere von Kohlenwasserstoffverbindungen, auf der Substratoberfläche zu beseitigen, wird das Saphir-Substrat vor dem Aufwachsen von Galliumnitrid zweckmäßig durch Aufheizen auf eine Temperatur von 1000 bis 1100 °C unter Stickstoffatmosphäre gereinigt.

[0013] Mit dem Verfahren gelingt es, in einem ersten Schritt eine Niedertemperatur-GaN-Nukleationsschicht aufwachsen zu lassen, die in einem zweiten Schritt rekristallisiert und dann ideale hexagonale Formen als Grundlage für das darauffolgende Wachsen einer einkristallinen GaN-Schicht bildet.

[0014] Das Verfahren hat den Vorteil, dass es unter Verwendung eines konventionellen Reaktors reproduzierbar das nachfolgende Wachstum hochwertiger GaN-Schichten erlaubt, wodurch die Notwendigkeit von ex-situ Prozessen vor dem Wachstum wie das Aufputtern von ZnO oder der Gebrauch von in der MOVPE gewachsenen Templates entfällt. Durch Elektronenmikroskopie und Dünnschicht-Röntgenbeugung kann gezeigt werden, dass der Nukleationsvorgang sehr dichte Nukleationzentren liefert, deren Orientierung mit der Substratorientierung übereinstimmt, und das laterale Wachstum epitaktischer GaN-Schichten befördert.

Ausführungsbeispiel

[0015] Die Erfindung soll anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

[0016] Die GaN-Schichten wurden durch Niederdruck-HVPE unter Verwendung eines Horizontal-Quarz-Reaktors gewachsen. Die Reaktionskammer wird in einem fünfzonigen Ofen geheizt. Ein einzelnes 2-Zoll-Substrat kann auf einen rotierenden Substrathalter in Zone 4 geladen werden. Das Trägergas Stickstoff wird in Zone 1 eingelassen.

[0017] Das 2 Zoll (0001) Saphirsubstrat wird in-situ bei 1050°C unter reinem Stickstoff für 5 min. gereinigt. Dann wird die Temperatur der Ga-Quelle (800°C) und des Substrats (600°C) eingestellt.

[0018] In einer separaten Quarzröhre in Zone 2 bildet sich aus HCl und metallischem Ga GaCl und wird durch eine Dusche oberhalb des Substrates injiziert. Ein NH₃/N₂-Gemisch wird durch eine Düse in Zone 3 kurz vor dem Substrathalter eingebracht. Die Flussraten des Trägergases (2 l/min), in der Gruppe-III-Linie (0.5 l/min) und in der Gruppe V-Linie (3 l/min), entsprechend einem Partialdruckverhältnis von V/III = 35, werden konstant gehalten. Alle Prozessschritte werden bei 2 × 10⁴ Pa Gesamtdruck durchgeführt, um GaN-Abscheidungen an den Reaktorwänden zu minimieren.

[0019] In einem ersten Schritt wird die Niedertemperatur-GaN-Nukleationsschicht innerhalb von 10 min gebildet.

[0020] In dem zweiten Schritt wird das Substrat innerhalb von ca. 20 min. unter konstanter Ammoniakstabilisierung auf 1060°C erwärmt. Nach einer Rekristallisationszeit von 5 min. wird der HCl-Fluss über das Ga eingeschaltet und das Wachstum der GaN-Schicht beginnt.

[0021] Das GaN-Schichtwachstum wird im Temperaturbereich von 1000 bis 1090°C bei verschiedenen V/III-Verhältnissen unter Verwendung verschiedener H₂/N₂-Gemische im Trägergas und daraus resultierenden Wachstumsraten von 20 bis 110 µm/h durchgeführt. Die Prozessbedingungen für dieses Wachstum sind an sich bekannt und unterscheiden sich nicht von den oben diskutierten Vorgängerlösungen.

[0022] Die Bildung der Niedertemperatur-GaN-Nukleationsschicht kann schrittweise mit Hilfe von Atomkraftmikroskopie (AFM), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Dünnschicht-Röntgenbeugung (TFXRD) charakterisiert werden.

[0023] Atomkraftmikroskopische Untersuchungen vor und nach dem Ausheizschritt für das Substrat zeigen, dass sich die Oberflächenmorphologie dabei nicht ändert. Es kann jedoch beobachtet werden, dass das Fehlen dieses Schrittes, wahrscheinlich verursacht durch Kohlenwasserstoffreste, zu makroskopischen Störungen in den GaN-Schichten führt.

[0024] In einem REM-Bild der Oberfläche nach der GaN Deposition bei 600°C zeigt sich, dass die Oberfläche mit Körnern homogener Größe bedeckt ist, die sich aus der REM-Aufnahme zu etwa 20 bis 40 nm bestimmen lässt. Einige lokale Fluktuationen der Korndichte sind sichtbar, die zu verwachsenen Körnern oder auch kleinen Löchern führen. Obwohl die Schicht aus vielen kleinen Kristalliten besteht, zeigen die Resultate der TFXRD-Charakterisierung, dass sie entsprechend der Substratorientierung ausgerichtet sind. Im allgemeinen kann ein polykristalliner Charakter einer Schicht über Bragg-Reflexionen in der Pulver-Beugungsgeometrie mit konstantem Einfallswinkel ω von 3° und Durchfahren des Winkels 2θ identifiziert werden. Nach dem vorliegenden Verfahren werden jedoch keine Bragg-Reflexionen beobachtet. Weiterhin werden in der $\theta/2\theta$ -Bragg-Brentano-Geometrie, Bragg-Reflexionen nur an c-Flächen ((0002), (0004)) beobachtet. Daraus folgt, dass durch diesen ersten Schritt eine kristalline Schicht erzeugt wird, die aus sehr dichten GaN-Keimen mit einer der Substratorientierung identischen Orientierung besteht. Die Halbwertsbreite dieser Schicht im üblichen ω -scan beträgt bereits weniger als 400 arcsec.

[0025] Bei dem Verfahren nach Tavenier, s. o., ist der Hochheizprozess besonders kritisch für die Ausbildung der Pufferschicht. Im vorliegenden Fall haben REM Untersuchungen von abgebrochenen Hochheizvorgängen aber keine bemerkbare Änderung der Oberfläche während dieses Prozessschritts gezeigt. Erst nach einer zusätzlichen Ausheilzeit unter NH_3 -Stabilisierung für 5 min. rekristallisiert die dünne Nukleationsschicht unter Bildung einer nahezu vollständig geschlossenen, ebenen Oberfläche.

[0026] Die Oberfläche ist geglättet, begleitet von der Bildung von Wachstumsplateaus und Löchern, die beide hexagonale Formen zeigen. Infolge der Rekristallisation zeigen ω -Rockingkurven am (0002)-Reflex ein Anwachsen der Intensität um etwa eine Größenordnung und eine Verringerung der Halbwertsbreite von $385''$ zu $320''$. Es wird also das laterale Wachstum des epitaktischen Films offensichtlich befördert.

[0027] Die Oberflächen der GaN-Schichten, die bei hoher Temperatur auf der Nieder-Temperatur-GaN-Pufferschicht gewachsen wurden, und die zum Vergleich auf MOVPE-Templates gewachsen wurden, zeigen gleichermaßen gestufte Oberflächen, die auf einen Quasi-2D-Mehrschicht-Wachstumsmodus hinweisen. Die Höhe der Stufen sowie deren Form und die Ausdehnung der Terrassen hängen von den spezifischen Wachstumsbedingungen der GaN-Schicht ab. Typische Stufenhöhen im Bereich von 3 bis 15 nm wurden mit dem Atomkraftmikroskop bestimmt. Spirales Wachstum wurde in keinem Fall beobachtet. GaN-Schichten von $3,5 \mu\text{m}$ Dicke sind transparent, spiegelartig und ohne makroskopische Defekte wie Risse oder Ätzgruben. Die nichtoptimierte Dickenhomogenität beträgt nach Reflexionsmessungen $\pm 7\%$ über den 2 Zoll Durchmesser. Die Dichte von die Oberfläche durchstoßenden Versetzungen im Bereich von 10^8 cm^{-2} wurde durch lichtverstärktes chemisches Ätzen bestimmt. Bei GaN-Schichten, die auf MOVPE-Templates abgewachsen wurden, wurde eine Ladungsträgerkonzentration von $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ mit einer Elektronenbeweglichkeit von $665 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht. Hingegen ist die Auswertung des Hall-Effektes bei GaN-Schichten, die nach dem vorliegenden Verfahren auf Nieder-Temperatur-GaN-Pufferschichten gewachsen wurden, kompliziert, da das GaN in dem Saphir/GaN Grenzflächengebiet eine sehr hohe Leitfähigkeit zeigt. Diese Beobachtung stimmt mit Hall-Effekt-Auswertungen von in der HVPE nach Vorbehandlungen mit ZnO oder GaCl gewachsenen GaN-Schichten überein. Die freien Elektronenkonzentrationen nahe der Schichtoberfläche wurden mit CV-Messungen zu etwa $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt. Das Katholumineszenzspektrum bei 90 K wird durch einen bandkantennahen Exzitonübergang bei 3,463 eV mit einer Halbwertsbreite von 16,9 meV dominiert. Die Lumineszenz der gelben Bande ist vernachlässigbar. Halbwertsbreiten der ω -Rockingkurve von $266''$ und der

$\omega/2\theta$ -Kurve von $192''$ wurden erreicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Wachsen von Galliumnitrid-Halbleitermaterial auf einem Saphir-Substrat, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

- aus einem Galliumvorrat wird in einem Reaktor unter Stickstoff als Schutzgas und unter Anwesenheit von Ammoniak (NH_3) und Salzsäuregas (HCl) bei einem im wesentlichen konstanten V/III-Partialdruckverhältnis von 30 bis 40 und einer Substrattemperatur von 550 bis 650 °C in einer Prozesszeit von 5 bis 15 Minuten auf dem Saphir-Substrat Galliumnitrid aufgewachsen,
- unter Aufrechterhalten der Schutzgasatmosphäre und unter weiterer Anwesenheit von Ammoniak wird die Substrattemperatur auf 1000 bis 1090 °C erhöht,
- die Prozessbedingungen werden für eine Zeit von mindestens 5 bis maximal 20 Minuten konstant gehalten,
- unter im wesentlichen Aufrechterhalten der Prozessbedingungen und erneutem Zufluss von Salzsäure wird einkristallines Galliumnitrid aufgewachsen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Prozess in einem mehrzonigen Horizontal-Quarz-Reaktor durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Saphir-Substrat vor dem Aufwachsen von Galliumnitrid durch Aufheizen auf eine Temperatur von 1000 bis 1100 °C unter Stickstoffatmosphäre gereinigt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen