

Schlussbericht vom 16.12.202

zu IGF-Vorhaben Nr. 20963 BG

Thema

Reaktive Sputterabscheidung von nitridischen Halbleiterschichten

Berichtszeitraum

01.01.2020 bis 30.06.2022

Forschungsvereinigung

Europäische Forschungsgesellschaft Dünne Schichten e. V.

Forschungseinrichtung(en)

Forschungseinrichtung 1 : Optotransmitter-Umweltschutz-Technologie e.V. (OUT)

Forschungseinrichtung 2 : Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Berlin, Datum

Dr.-Ing. Stefan Seeger

Magdeburg, Datum

Prof. Dr. Armin Dadgar

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

1. Gegenüberstellung der Ziele und Ergebnisse

Die geplanten Arbeiten wurden gemäß dem Projektantrag von den Forschungseinrichtungen in Zusammenarbeit mit dem Projektbegleitenden Ausschuss (PbA) erfolgreich und nahezu vollständig erfüllt. Aufgrund von COVID19-bedingten personellen und technischen Herausforderungen ließen sich die geplanten Ziele mit Einschränkungen erreichen. Die nachstehenden Tabellen vergleichen jeweils die im Antrag gesetzten Ziele mit den erreichten Ergebnissen im bearbeiteten Projektzeitraum für beide Forschungseinrichtungen (OvGU und OUT e.V.).

OvGU Magdeburg:

Arbeitspaket	Ziel	Ergebnis
1. Konstruktive Maßnahmen	Einbau Kühlschild In-Situ Monitor installieren	✓ ✓
2. Targetmaterial und Prozesscharakterisierung	Target/Prozesskammer Reinheit Emissionsspektroskopie	✓ AIN und GaN in sehr guter Qualität
3. Plasmadiagnostik	Einfluss von Anregungsart auf Ionenverteilung	✓ Abstimmung von Metall- Reaktivgasen auf Schichtqualität
4. Entwicklung ternärer Nitride	Ko-Sputtern von zwei metallischen Targets	✓ AlGaIn in sehr guter Qualität
5. Dotierung von GaN Schichten	n-Dotierung über Co- sputtern von Si/Ge	Arbeiten begonnen, Verzögerung durch COVID19
6. Nitridische Absorber	Wachstum von InGaIn	Verzögerung durch COVID19
8. Elektronische und photonische Strukturen	TCN Schichten zur Kontaktierung	Vorergebnisse der anderen AP fehlen

Im Arbeitspaket 1 wurden erfolgreich die geplanten konstruktiven Maßnahmen durchgeführt: Einbau der wassergekühlten Hitzeschilde und Installation der *in situ*-Prozesskontrolle. Mit Hilfe von Sach- und Dienstleistungen aus der Wirtschaft erfolgten Erneuerung und Erweiterung der Software für die *in situ* Prozesskontrolle. In AP 2 und 3 wurden *in situ* Untersuchungen von reaktiven Magnetronspalterprozessen von AIN und GaN mit Blick auf Schichtwachstum und Oberflächenrauigkeit (Laytec) als auch hinsichtlich Plasmazusammensetzung (OES-Prozesskontrolle) mit Messtechnik von der Forschungseinrichtung OUT (EmiconSA) durchgeführt und ausgewertet. Die Entwicklung von reaktiven Sputterprozessen für AIN und GaN-Schichten auf Siliziumsubstraten konnte sehr erfolgreich abgeschlossen werden. Die erreichten Ergebnisse sind vergleichbar oder besser als die gesteckten Zielparameter. Maßstab hierfür sind epitaktische AIN- und GaM-Schichten, die mit Metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) hergestellt werden: niedrigere Wachstumstemperaturen beim reaktiven

Magnetronspütern (RMS) auf Si(111)-Substraten als bei MOVPE, Reduzierung des Gasdurchsatz von 2000 sccm (MOVPE) auf 20 sccm N_2/NH_3 (RMS), vergleichbare kristallographische Qualität (niedrige Versetzungsdichte $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, AlN; $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, 800 nm GaN) und geringere Oberflächenrauigkeit (0,14 nm (RMS) und 0,5 nm (MOVPE)). Die Entwicklung und Untersuchung von Co-Sputterprozessen vom Aluminium- und Galliumtarget ergeben, dass sich AlGaIn-Schichten allein über die Einstellungen der Sputterleistungen am Ga-Target und Al-Target in einem Bereich von 0 bis 85% Ga-Anteil mit sehr guter kristallographischer Qualität herstellen lassen. Die Herstellung ternärer Nitride (AlGaIn) wurde untersucht. REM-Untersuchungen an präparierten Probenquerschnitten von Co-gesputterten AlN/2x AlGaIn/GaN Schichtstapeln belegen, dass die Schichtstapel mit glatten Grenzflächen übereinander gewachsen sind, wie diese üblicherweise mittels Gasphasenepitaxie (MOVPE) hergestellt werden. Es bilden sich auch beim Stapeln mehrerer Schichten weiterhin glatte Grenzflächen aus. Es ist bislang keine Diffusion und dadurch Aufweichen der Grenzflächen beobachtet worden. Diese Ergebnisse belegen, dass RMS für die Herstellung von Gruppe-III-Nitriden geeignet und als energie- und kosteneinsparende Prozesstechnologie für die Herstellung von Wachstumsunterlagen (Templates) für Gasphasenepitaxie-Prozesse für LEDs einsetzbar ist. Industrievertreter aus dem PbA haben ihr Interesse an dieser Prozessentwicklung bekundet und sehen ein up-scaling auf industrielles Produktionsniveau (6-8 Inch Si-wafer) als ein realistisches und erreichbares Ziel. Durch die erheblichen Verzögerungen konnten die Arbeiten in AP 6 und 8 nicht mehr durchgeführt werden. Neben COVID19 bedingten Verzögerungen (Krankheit/ Schließungen) im Jahr 2020 und 2021, erschwerten auch die Lieferengpässe für Targetmaterial und Ersatzteile (Magnetrons) erheblich die Durchführung der geplanten Arbeiten.

OUT e.V. Berlin

Im AP 1 wurden *in situ* Prozesskontrolle (EmiconSA) und I-V-Messtechnik (Octiv Mono) in die Sputteranlage integriert. Plasmauntersuchungen mit der Emicon-Prozesskontrolle wurden in Kombination mit unserer eigenen Plasma- und Beschichtungssonde bei reaktiven Sputterprozessen eingesetzt. Der PbA unterstützte das Projekt wie geplant mit Dienst- und Sachleistungen: Fa. Thin Film Consulting stellt eine 200 mm Sputterquelle und Vakuumtechnik zur Verfügung und Fa. Sindlhauser Targetmaterialien für die Co-Sputterprozesse. Durch COVID19 hat sich unsere geplante Investition für eine Co-Sputteranlage von 2020 auf 2021 verzögert. Reaktive Magnetronspüternprozesse für halbleitendes Zn_3N_2 konnten erfolgreich entwickelt werden. Zielparameter wie optische Bandlückenenergie ($E_g=1,3 \text{ eV}$), kristallographische Eigenschaften (kubische Zn_3N_2 -Phase) und gute elektrische Transporteigenschaften (niedrige Ladungsträgerdichten) wurden erreicht und sind vergleichbar mit Ergebnissen aus der internationalen Fachliteratur (Stand 2021 / 2022). Erfolgreiche Entwicklung von reaktiven Sputterprozessen für Zn_3N_2 bildeten die Grundlagen für die Co-Sputterprozesse von $ZnSnN_2$. Zusätzlich wurden Studien über die Langzeitstabilität an den Zn_3N_2 -Schichten durchgeführt, da eine Veränderung der optischen und elektrischen Eigenschaften festgestellt wurde. Die Lagerung an Luftatmosphäre führt je nach kristallographischer Qualität und Schichtdicke zu Oxidation der Oberfläche von Zn_3N_2 -Schichten. Die Lagerung unter Luftausschluss verlangsamt zwar den Prozess, doch die Oberflächenoxidation erschwert die *ex situ* Untersuchungen (chemische Zusammensetzung (RBS) und AFM/REM), wenn diese nicht unmittelbar nach der Beschichtung erfolgen kann. Es wurde mit der Entwicklung von Abdeckschichten begonnen ($SiNx$, TiO_2). Lieferengpässe bei der Bereitstellung von speziellen Targetmaterialien (Verbindungs- und Legierungstargets)

schränkten die Co-Sputterprozesse auf die Verwendung von metallischen Targets (Zinn und Zink) ein. Hier zeigten die Ergebnisse aus AP 4, dass sich aufgrund der höheren Zink-Abscheiderate gegenüber Zinn mit metallischen Targets die Sputterprozesse nicht nur über die Veränderung der Sputterleistung sondern auch über die Wahl der Plasmaanregungsfrequenz (DC, HF13,56 MHz, 27,12 MHz) einstellen und optimieren lassen. Halbleitende ZnSnN₂-Schichten mit niedrigen Ladungsträgerdichten ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) sind zwar photoaktiv, aufgrund der geringen Ladungsträgerbeweglichkeiten in den nanokristallinen Schichten liefern aufgebaute Solarzellenstrukturen noch keine messbaren Wirkungsgrade. Im AP 8 wurden Dioden-Teststrukturen auf p-Silizium aufgebaut und untersucht. Messungen von IV-Kennlinien ergaben Sperrverhalten für n-leitendes Zn₃N₂ als auch n-leitendes ZnSnN₂ auf p-Silizium. Um die kristallographische Struktur zu verbessern, wurden ZnSnN₂ und Zn₃N₂-Schichten auf geheizten Substraten mit passender Gitterstruktur abgeschieden. Es stellte sich weder epitaktisches Schichtwachstum ein noch ließen sich die elektrischen Transporteigenschaften verbessern. Die Temperaturerhöhung verursachte in allen untersuchten Schichtsystemen (ZnSnN₂, Zn₃N₂) die Zunahme der Ladungsträgerdichten. In den reaktiven Sputterprozessen wurden Ionenenergieverteilungen von Plasmaspezies mit einem Massen-selektiven Energieanalysator gemessen. Die Ergebnisse helfen die Plasmaprozesse zu verstehen und die Prozessparameter für reaktives Sputtern von Nitridschichten zu optimieren. Aus dünnen Zn₃N₂-Schichten konnten erfolgreich erste FET-Teststrukturen auf oxidierten Siliziumsubstraten aufgebaut und untersucht werden (AP8).

Arbeitspaket	Ziel	Ergebnis
1. Konstruktive Maßnahmen	Einbau von <i>in-situ</i> Prozessanalyse (OES und MPS)	✓ Radiale Verteilungsmessungen bis 200mm Targetdurchmesser
2. Targetmaterial und Prozesscharakterisierung	Materialauswahl	✓ Zink (99,99 %) ✓ Zinn (99,99 %)
3. Plasmadiagnostik	Sputterprozesse für schadenfreies Schichtwachstum	✓ Reaktivgassputtern mit HF27,12 MHz, polykristalline Zn ₃ N ₂ -Schichten, Halbleiter
4. Entwicklung ternärer Nitride	Ko-Sputtern von zwei metallischen Targets	✓ Nanokristalline ZnSnN ₂ -Schichten, halbleitend (durch Covid19 verschoben)
5. Prozessoptimierung	Heteroepitaktisches Wachstum von ZnSnN ₂	durch Covid19 verspätet, Epitaxieprozesse nicht erreicht
6. Nitridische Absorber	ZnSnN ₂ -Abscheidung auf Rückkontakten	Verzögerung durch Covid19, ✓ Abscheidung erfolgreich
7. Erfolgskontrolle / Optimierung	Kurzzeittempern mit Blitzlampen	✓ Arbeiten durchgeführt, keine Verbesserung erreicht
8. Elektronische und photonische Strukturen	Testdiode ZnSnN ₂ /p-Si FET-Struktur mit Zn ₃ N ₂	✓ Diodenkennlinien ✓ n-Channel Transistor (FET)

2. Nutzen der Ergebnisse für KMU

Im Rahmen der Projektaktivitäten von ReSPuN hat die Universität Magdeburg (OVGU) reaktive Magnetronsputterprozesse für das epitaktische Wachstum von AlN und GaN Schichten auf Siliziumwafer entwickelt und untersucht. Für AlN-Schichten wurde eine kristallographische Qualität auf hohem Niveau erreicht (geringe Defektdichte), womit nachgewiesen wurde, dass die entwickelten Sputterprozesse für die Template-Herstellung für industrielle Anwendungen geeignet sind. Die technologischen Herausforderungen waren und sind beim GaN deutlich höher. Im Projekt ReSPuN wurden für die Sputterepitaxie von GaN-Schichten fundamentale Herausforderungen gelöst und erstmals eine sehr gute kristallographische Schichtqualität für undotiertes GaN mit diesem Verfahren erreicht. Für eine breite industrielle Anwendung von gesputterten GaN-Schichten ist jedoch eine weitere Reduktion der Defektdichten auf kleiner $1 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ und die erfolgreiche kontrollierte n- und p-Dotierung dieser GaN Schichten noch erforderlich. Diese Arbeiten werden aktuell, aus Haushaltsmitteln finanziert, weitergeführt um sie noch erfolgreich abschließen zu können.

Im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsprojekts wurden kommerzielle Plasma- und Beschichtungsprozesskontrollsysteme (KMU und nicht-KMU) eingesetzt und getestet. Für die Kontrolle des Schichtwachstums bei der Sputterepitaxie wurden optische Methoden zur Temperaturmessung (Pyrometer), Schichtdickenmessung (Reflektometrie) und Krümmungsmessung (Lasermessverfahren) wie sie standardmäßig bei MOVPE-Prozessen verwendet werden. In der optischen Beschichtungstechnologie (Filter, AR-coating, lowE) sind diese Techniken auch für das Magnetronspütern etabliert. Mit dem Aufbau und Ausbau von industriellen Magnetronsputterprozessen für Sputterepitaxie von aktiven Halbleiterschichten wird erwartet, dass der Bedarf für *in situ* Prozesskontrolle sowie die Anfertigung von Magnetronsputterquellen (Ga-Sputterprozesse) ebenfalls steigen wird.

In industriellen Produktionsprozessen für den Massenmarkt (z.B. LED-Beleuchtung) sind Magnetronsputterprozesse für Beschichtungen von Siliziumwafern mit einem Durchmesser von 150 mm 200 mm erforderlich. Hersteller von solchen Produktionsanlagen sind in der Regel Nicht-KMU, aber die Zulieferer sind oftmals kleine und mittelständische Unternehmen in den Bereichen Vakuumtechnik, Schweißtechnik (Rezipienten), Target- und Magnetronsputterquellen, Netzteile- und Generatoren.

Die aktuelle Materialbasis für Halbleiter und Transistoren ist immer noch Silizium. Alternative Technologien basierend auf Galliumnitrid (GaN) sind für die Leistungselektronik attraktiv. GaN-Transistoren haben höhere Schaltgeschwindigkeiten und können in einem kleineren Gehäuse mehr Strom tragen als Silizium-Transistoren und erhöhen dadurch die Effizienz für Leistungselektronik. Wachsende neue Anwendungen wie Rechenzentren, erneuerbare Energien und drahtlose Netzwerke der nächsten Generation (6G) erfordern hohe Schaltfrequenzen und ein effizientes Energiemanagement bei gleichzeitig hoher Leistungsdichte. Die GaN-Technologie erfüllt alle drei Anforderungen. Auf diese Weise unterstützt die GaN-Technologie nicht nur zukünftige Wachstumsmärkte, sondern trägt gleichzeitig zur Dekarbonisierung der Digitalisierung, der Energieverteilung und der Mobilität bei.

Im Bereich Solare Energieumwandlung sind hocheffiziente Silizium-Solarzellen verfügbar. Durch eine moderne Heterojunction/SmartWire-Technologie, können die Si-Wafer dünner sein