Schlussbericht

AlN-Substrate mit definierten Eigenschaften

(„AlN-Substrate“, TP1)

im Verbundprojekt	Zwanzig20 – Advanced UV for Life – AlN-Substrate
Förderkennzeichen	**03ZZ0112A**
Zuwendungsempfänger	Forschungsverbund Berlin e.V., Rudower Chaussee 17, 12489 Berlin – ausführende Stelle: Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ), Max-Born-Str. 2, 12489 Berlin
Laufzeit des Vorhabens	01.08.2015 – 31.12.2017
tatsächliche Gesamtkosten	670.632,11 €
erhaltene Fördersumme	670.632,11 €

Ansprechpartner	Prof. Dr.-Ing. Matthias Bickermann
Telefon	(030) 6392-3047
Fax	(030) 6392-3003
E-Mail	matthias.bickermann@ikz-berlin.de

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Im „Advanced UV for Life“ Konsortium werden kommerziell noch nicht verfügbare UV-C-Emitter und Detektoren benötigt. Die nach aktuellem Stand vielversprechendste Technologie für diese Bauelemente basiert auf AlGaN-Epitaxieschichten mit hohem Al-Gehalt und sehr hoher struktureller Qualität. Die hohe strukturelle Qualität ist eine unbedingt notwendige Voraussetzung für die Epitaxie und Herstellung von UV-C-Bauelementen, da Versetzungsdichten über 10^7 cm^{-2} in den aktiven Schichten die Effizienz (Quantenausbeute, z.B. bei LEDs somit die Lichtausbeute) aufgrund erhöhter nicht-strahlender Rekombination stark herabsetzen. Zusätzlich ist nur bei bestimmten Orientierungen des Substrates ein sog. epitaktisches Stufenflusswachstum möglich, so dass geeignete Substrate beispielsweise auch keinerlei Kleinwinkelkorngrenzen oder starke Gitterbiegungen aufweisen dürfen. Die entsprechenden Anforderungen an die kristalline Perfektion der epitaktischen Schichten werden durch mit Röntgen-Rockingkurven-Halbwertsbreiten (XRC-FWHM) im Bereich von 13–25 arcsec ohne Nebenpeaks charakterisiert. Solche Werte können aufgrund der Gitterfehlpassung, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der strukturell-chemischen Kompatibilität nur auf AlN-Substraten mit sehr hoher kristalliner Perfektion erreicht werden.

Strategisches Gesamtziel des Verbundvorhabens war die Entwicklung einer Technologie zur industriellen Herstellung von AlN-Substraten für das epitaktische Wachstum von AlGaN-Strukturen für Emitter und Sensoren im UV-C-Wellenlängenbereich (230–300 nm). Das Verbundvorhaben war darauf angelegt, zeitkritische Schlüsselelemente zum Erreichen dieses Ziels zu untersuchen und zu entwickeln, um die Ziele und die Roadmap der anschließenden Technologie-Verbundvorhaben genauer spezifizieren zu können, aber auch, um den Partnern epitaxiefähige AlN-Substrate als erste Testmuster für die Entwicklung von dezidierten Bauelementen bereitzustellen.

Die Aufgabe im Teilprojekt war die AlN-Kristallzüchtung mittels physikalischem Gasphasentransport (sog. PVT-Verfahren). Dieses Verfahren stellt aktuell die aussichtsreichste Herstellungsmethode für AlN-Volumenkristalle und Substrate dar. Die Grundlagen des Verfahrens wurden am IKZ u.a. Im Rahmen des BMBF geförderten regionalen Wachstumskerns „Berlin WideBaSe“ untersucht. Als technologischem Hauptweg zu den im Konsortium benötigten AlN-Substraten wurde die Herstellung kleiner AlN-Kristalle mit einer Versetzungsdichte $< 10^3$ cm^{-2} durch spontane Nukleation und eine anschließende iterative Aufweitung des Kristall- und Substratdurchmessers durch homoepitaktisches Wachstum identifiziert. Für die industrielle Anwendung von AlN-Substraten ist ein großer Durchmesser bei niedriger Defektdichte entscheidend, daher war auch eine Demonstration der Durchmessererweiterung Bestandteil des Vorhabens.

Die Evaluation zur Herstellung von AlN-Substraten wurde in vier Teilprojekten durchgeführt, die die wichtigsten Kriterien für einen Einsatz in industriellen Anwendungen in der UV-C-Optoelektronik abdecken. Der erste Bereich diente der Erarbeitung eines reproduzierbaren Züchtungsprozesses auf Basis einer AlN-spezifischen Züchtungsanlagengeneration und definierter Ausgangs- und Tiegelmaterialien sowie optimierter Prozessparameter. Zweitens sind für ein vorteilhaftes Design der UV-C-Lichtemitter AlN-Substrate mit möglichst hoher UV-Transparenz bei der Emissionswellenlänge wichtig. Damit verbunden war die Aufgabe, den Einbau der Hauptverunreinigungen Kohlenstoff und Sauerstoff in den AlN-Einkristallen während der Kristallzüchtung gezielt zu beeinflussen, über eine geeignete Prozessführung oder die Verwendung alternativer Materialien wie z.B. Wolfram oder TaN im Züchtungsaufbau. Die erfolgreiche Kombination von struktureller Perfektion und hoher UVC-Transparenz ist dann auch ein Alleinstellungsmerkmal und damit ein klarer Wettbewerbsvorteil der AlN-Substrate im Konsortium gegenüber den anderen Forschungsgruppen und Firmen geworden.

Für die weitere Evaluation in Epitaxie und Bauelententwicklung war das dritte Teilprojekt vorgesehen, eine Konfektionierung der Kristalle in Substrate mit epitaxiefähiger Oberflächenbeschaffenheit. Die Technologie zur Waferpräparation mit definierter, extrem genauer Fehlorientierung und chemo-mechanischer Endpolitur (CMP) sollten v.a. von den Industriepartnern entwickelt werden. Das IKZ hatte dazu bereits umfangreiche Vorarbeiten geleistet, hier war es

die Aufgabe, diese weiterzuführen und an die Industriepartner im Konsortium zu transferieren. Im letzten Teilprojekt sollte das Herstellungsverfahren im Vergleich zur HVPE-Methode sowie ggf. Kombinationen daraus evaluiert und bzgl. Qualität, Erfüllung der anwendungsspezifischen Eigenschaften, Wirtschaftlichkeit und Kostenstruktur bewertet werden. Dazu wurden spezifische, an industrielle Prozesse angelehnte Züchtungsversuche durchgeführt. Die Evaluation selbst wurde vom Industriepartner FCM durchgeführt und koordiniert.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

In Berlin existieren mehrere Unternehmen und Forschungseinrichtungen, die sich mit der Entwicklung und Vermarktung von kristallinen Materialien, Halbzeugen, Technologien, Bauelementen und Systemlösungen auf der Basis von breitlückigen Halbleitern des (AlGaIn)N-Materialsystems beschäftigen. Im Rahmen des BMBF-geförderten regionalen Wachstumskerns Berlin WideBaSe (2010–2013) wurden die vorhandenen Kompetenzen gebündelt und begonnen, dass umfassende Potential der Region zu nutzen.

Die vorangegangenen Arbeiten des IKZ auf dem Gebiet der Züchtung von AlN-Einkristallen mit dem PVT-Verfahren basierten auf der Technologieentwicklung zur Züchtung von SiC-Einkristallen, die gemeinsam mit einem Industriepartner bis zur technologischen Reife gebracht wurde (4H, 6H-SiC, Ø 2“). Auf dieser Basis wurden Schlüsseltechnologien für die AlN-Züchtung (Quellpulversynthese, Tiegelaufbau und Prozessführung) entwickelt und nutzbar gemacht. Währen der Projektlaufzeit von „Berlin WideBaSe“ wurde gezeigt, dass die Heteroepitaxie von AlN-Volumenkristallen auf SiC-Fremdsubstraten die Anforderungen an die kristalline Perfektion und an den über den Substratdurchmesser konstanten Fehlschnitt nicht genügen. Auch in anderen Einrichtungen wurde die AlN-Volumenkristallzüchtung auf SiC-Fremdsubstraten eingestellt (Insolvenz der CrystalN GmbH) oder die Entwicklung stagniert auf niedrigem Niveau (Nitride Crystals Inc.). Als vielversprechende Alternative wurde am IKZ die Eigenkeimgewinnung über die spontane Nukleation von freistehend gewachsenen AlN-Kristallen entwickelt. Aus diesen Kristallen konnten {0001} orientierte Wafer als AlN-Keime für die weitere Volumenkristallzüchtung gewonnen werden. Dieser Ansatz wurde – wenn auch mit großem materiellen und zeitlichen Aufwand – von der US-Firma HexaTech Inc. erfolgreich beschritten, er wurde deshalb auch als maßgebliche Strategie für das Verbundvorhaben „AlN-Substrate“ identifiziert.

Schon vor Beginn des Projektes gab es eine Zusammenarbeit mit den Partnern im Verbundprojekt. Die Firma CrysTec GmbH sammelte erste Erfahrungen auf dem Gebiet des AlN-Waferings von AlN-Volumenkristallen aus dem IKZ im Rahmen von "Berlin WideBaSe". Die Oberflächenqualität der bei Crystec polierten AlN-Substrate wurde im FBH mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) im Ansatz untersucht. Mit der Firma FCM verbindet uns eine langjährige Zusammenarbeit bei der Herstellung von Galliumarsenid und verwandten Kristallmaterialien, aber bislang nicht auf dem Gebiet der Herstellung von AlN-Kristallen und Substraten.

Das Verbundvorhaben wurde von den Verbundpartnern arbeitsteilig und vernetzt bearbeitet. Die Rechte an den Ergebnissen und der Umgang mit Erfindungen wurden in einem Kooperationsvertrag geregelt. Bei der Gestaltung des Kooperationsvertrags wurden die im Gemeinschaftsrahmen der Europäischen Kommission für staatliche FuE-Beihilfen enthaltenen Vorgaben für die Zusammenarbeit von Unternehmen und Forschungseinrichtungen eingehalten.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Aus den bestehenden Kompetenzfeldern der Partner ergab sich eine klare Aufteilung der Aufgaben im Verbundvorhaben. Die intensive Zusammenarbeit zwischen den Partnern im Rahmen dieses Verbundvorhabens war dabei unerlässlich zur Bearbeitung der komplexen Aufgabenstellungen entlang der Prozesskette von der Kristallzüchtung über die Konfektionierung bis zur Qualifikation durch erste Tests in der Epitaxie.

Die Qualifizierung und Optimierung der AlN-Kristallzüchtung mittels PVT-Verfahren erfolgte am IKZ. Hier wurden auch alternative Technologien zur Steigerung der UV-C-Transparenz untersucht. Das FBH entwickelte und testete das HVPE-Verfahren. FCM als potentieller Verwerter beteiligte sich beratend an diesen Arbeiten und evaluierte die Technologien, um eine Entscheidungsgrundlage für die weitere technologische Ausrichtung der AlN-Substrattechnologie im Konsortium zu erstellen. Die Konfektionierung der Substrate wurde arbeitsteilig von FCM (Basistechnologie Drahtsägen für AlN), CrysTec (Kristallorientierung, Ausbohren, mechanische Politur und Charakterisierung) und IKZ (chemo-mechanische Endpolitur) durchgeführt. Dazu wurde ein durchgehendes Materialfluss-Konzept erstellt und praktiziert. Im „Joint Lab“ von FBH und der Technischen Universität Berlin wurden im Rahmen der Zusammenarbeit und gemeinsamen Zielsetzung im Konsortium „Advanced UV for Life“ erste Tests der epitaxietauglich konfektionierten AlN-Substrate durchgeführt, d.h. Schichtsysteme auf AlN-Substraten hergestellt und evaluiert.

4. Stand der Wissenschaft und Technik vor Projektbeginn

AlN-Volumenkristalle werden praktisch ausschließlich durch die Sublimationszüchtung (PVT-Verfahren) hergestellt [1]. Andere Züchtungsverfahren, wie die Hochtemperatur-Gasphasenepitaxie (HTCVD/HVPE), die Lösungszüchtung oder die Ammonothermalsynthese spielen zur Herstellung von AlN-Volumenkristallen aktuell keine Rolle. Die Ursachen liegen in inhärenten Limitierungen in Bezug auf die maximal erreichbare Schichtdicke, die Wachstumsgeschwindigkeit und/oder die Kristallqualität. Das HVPE-Verfahren nimmt dabei eine Sonderstellung ein, weil es einer Forschergruppe gelungen ist, strukturell hochwertige UV-transparente freistehende AlN-Substrate zu erzeugen. Dazu wurden mittels HVPE Schichten auf mit PVT hergestellte AlN-Substrate aufgebracht und die AlN-Substrate anschließend mechanisch entfernt, so dass freistehende HVPE-Schichten übrig bleiben [2]. Auch mittels HVPE gewachsene AlN-Dickschichten auf AlN-Substraten können somit zur Herstellung effizienter Bauelemente beitragen.

Die PVT-Züchtung von AlN hat in den letzten Jahren wesentliche Fortschritte hin zu einer kommerziellen Technologie vollziehen können [3]. Die Firma Hexatech Inc. (USA) bietet kommerziell 1“-Substrate an und hat in entsprechenden Publikationen die exzellente kristalline Qualität der Substrate [4–6] und der darauf hergestellten Epitaxieschichten [6] demonstrieren können. Publizierte Bestwerte und die Qualität tatsächlich verfügbarer Substrate [7] klaffen aber weit auseinander. Kristalle mit bis zu 33 mm Durchmesser wurden mittels einer jahrelangen Evolution durch Wachstum auf Substraten der jeweils vorherigen Generation hergestellt. Die ursprünglich eingesetzten AlN-Keime waren nur ca. 5 mm im Durchmesser und wurden durch Kornselektion bei polykristalliner Abscheidung gewonnen [8,9].

Die verwendete Züchtungstechnologie ermöglicht offenbar die Beibehaltung der exzellenten strukturellen Qualität in den folgenden Generationen. Offensichtlich ist es Hexatech Inc. gelungen, das Problem der spannungsfreien Halterung der AlN-Keime, das auch im vorliegenden Basisprojekt bearbeitet wurde, zu lösen. Andererseits war es den Forschergruppen, die den Ansatz verfolgten, AlN-Kristalle auf SiC-Substraten herzustellen, nicht gelungen, den damit verbundenen Verlust an struktureller Qualität in den AlN-Kristallen zu vermeiden [10,11]. Auch die im Rahmen von „Advanced UV for Life“ durchgeführte Technologieevaluierung 2014 hat ergeben, dass solche Kristalle nicht für Substrate in der UV-C-Optoelektronik verwendet werden können.

Für eine effiziente Nutzung in einem Bauelement (UV-C-LED) mit Lichtauskopplung über das Substrat sind Absorptionskoeffizienten $\alpha < 50\ cm^{-1}$, besser noch $\alpha < 15\ cm^{-1}$ notwendig [12]. Während Hexatech Inc. „UV-C-transparente Substrate“ mit $\alpha < 100\ cm^{-1}$ bei 265 nm spezifiziert [7] und „normale“ Substrate auch Werte von $\alpha > 1000\ cm^{-1}$ aufweisen können [13], konnte die CrystAl-N GmbH Substrate mit $\alpha < 30\ cm^{-1}$ liefern, Substratbereiche mit $\alpha < 15\ cm^{-1}$ wurden demonstriert [12]. Diese Werte werden nur durch HVPE-Dickschichten unterboten, bei denen Werte unterhalb $10\ cm^{-1}$ publiziert sind [14].

Es ist offensichtlich, dass eine Verunreinigung des Kristalls mit Kohlenstoff die UVC-Transparenz stark vermindert [13]. CrystAl-N GmbH erreichte die relativ hohe Transparenz dadurch,

dass die Züchtung in einem kohlenstofffreien Aufbau (Tiegel und Strahlungsschilde aus Wolfram) bei niedrigen Temperaturen erfolgt – leider sind diese Bedingungen aber nicht geeignet, um kristalle hoher struktureller Qualität herzustellen. Jedenfalls scheint eine leicht erhöhte Sauerstoffkonzentration die UV-C-Transparenz noch zu verbessern [11,15], wobei Substrate mit Verunreinigungskonzentrationen von [C] ≈ [O] ≈ $5x10^{18}$ cm^{-3} (IKZ) bzw. $2{\cdot}10x^{19}$ cm^{-3} (Hexatech Inc.) wiederum UV-C-Absorption zeigen. Bei Hexatech Inc. und auch am IKZ werden TaC-Tiegel und Graphitmaterialien im Aufbau verwendet, was den hohen Einbau an Kohlenstoff erklärt. Am IKZ ist es kurz vor Projektbeginn jedoch gelungen, durch eine Änderung der Prozessparameter (Optimierung des Temperaturfelds und der Setupmaterialien) den Kohlenstoffgehalt zu erniedrigen und gleichzeitig den Sauerstoffeinbau zu erhöhen mit dem Resultat, dass Kristalle reproduzierbar mit [C] ≈ $3x10^{18}$ cm^{-3} und [O] ≈ $1x10^{19}$ cm^{-3} Absorptionswerte von $\alpha < 80$ cm^{-1} bei 265 nm aufweisen [15]. Diese Thematik wurde deshalb als eine Zielaufgabe in das Verbundvorhaben aufgenommen

Die Konfektionierung von Kristallen zu epitaxietauglichen Substraten mittels Rundschleifen/Ausbohren, Sägen, Läppen, mechanischem und chemo-mechanischem Polieren wird als proprietäres Know-How angesehen und ist daher nicht öffentlich bzw. nur in der Patentliteratur dokumentiert [16]. Die „Advanced UV for Life“-Technologieevaluierung hat dabei gezeigt, dass die Oberfläche kommerziell erhältlicher AlN-Substrate zumeist nicht epitaxietauglich ist. Die Epitaxietauglichkeit ist aber die wesentliche Voraussetzung für die weiteren Arbeiten zur Materialtechnologie im Konsortium, die sich auf die Herstellung (Epitaxie) effizienter LED-Lichtquellen konzentrieren. Die strukturelle Qualität und Endpolitur der Substrate ist entscheidend, um die Ergebnisse klar zu den evtl. kostengünstigeren, aber wesentlich defektreicheren Epitaxieschichten auf AlN-Templates auf Saphir oder Silizium [17] z.B. aus dem Verbundprojekt „UV Power“ abgrenzen zu können. So wurde u. a. in der Roadmap „Materialtechnologie /hocheffiziente UV-C-LEDs“ der Einsatz von AlN-Substraten ab dem Ende des hier beschriebenen Verbundvorhabens fest eingeplant.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Bemühungen die AlN-Züchtungstechnologie vom Verständnis der Grundlagen bis hin zu einer industriellen Anwendung wissenschaftlich und technologisch zu begleiten, ist beim IKZ seit der Gründung der Themengruppe AlN 2005 ein wesentliches Forschungsthema. Neben dem Verbundvorhaben wurden und werden weitere Formen der Zusammenarbeit mit Forschungseinrichtungen und Industrieunternehmen betrieben, die das Ziel haben, die Züchtungstechnologie von AlN-Volumenkristallen zu verbessern sowie die Charakterisierung von AlN-Substraten mit im Verbund nicht vorhandenen Methoden zu unterstützen.

Außerhalb des Verbundprojekts, aber innerhalb des Konsortiums hat die TU Berlin (AG Kneissl) in der Projektlaufzeit erste UV-C-LED- und Laser-Teststrukturen auf AlN-Substraten des IKZ prozessiert und damit erste Schritte zur Validierung der Gesamttechnologie unternommen. Mit einer Gruppe an der TU Clausthal (Prof. Holger Fritze) werden seit Mai 2017 die elektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften von AlN-Kristallen bei hohen Temperaturen in einem DFG-Projekt gemeinsam untersucht. Weitere universitäre Zusammenarbeiten gab und gibt es mit der TU Clausthal (Dr. Lilienkamp / Auger-Elektronenspektroskopie-Messungen), der North Carolina State University (Prof. Collazo / thermische Leitfähigkeitsmessungen), der TU Bergakademie Freiberg (Jachalke / Messung des pyroelektrischen Effektes) und der TU Chemnitz (Dr. Lehmann / Test von AlN Schottkydioden). Ferner wurde die Röntgentopographie-Expertise von Dr. Kirste am Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik genutzt, um die Versetzungsverteilung in unseren AlN-Substraten zu charakterisieren. Die aus den Zusammenarbeiten gewonnenen Erkenntnisse sind jeweils in die Arbeiten im Verbundvorhaben mit eingeflossen. Auf industrieller Ebene ist die langjährige Kooperation mit FCT Ingenieurkeramik GmbH zu nennen. FCT entwickelte für das IKZ gasdichte und hochtemperaturstabile Tantalkarbidplatten, welche letztlich im Standard-AlN-Züchtungsaufbau verwendet wurden, und hat in zwei ZIM-Projekten zusammen mit dem IKZ die Herstellung von weiteren speziellen Tiegelmaterialien (u.a. Tantalnitrid) erforscht.

REFERENZEN

[1] M. Bickermann, Growth and Properties of Bulk AlN Substrates, in: III-Nitride Ultraviolet Emitters: Technology and Applications, eds. M. Kneissl and J. Rass, Springer International Publishing 2016, pp. 27-46.

[2] T. Kinoshita, K. Hironaka, T. Obata, T. Nagashima, R. Dalmau, R. Schlesser, B. Moody, J. Xie, S. Inoue, Y. Kumagai, A. Koukitu and Z. Sitar, Applied Physics Express 5 (2012) 122101.

[3] C. Hartmann, A. Dittmar, J. Wollweber and M. Bickermann, Semiconductor Science and Technology 29 (2014) 084002.

[4] B. Raghothamachar, R. Dalmau, B. Moody, S. Craft, R. Schlesser, J. Q. Xie, R. Collazo, M. Dudley and Z. Sitar, Materials Science Forum 717-720 (2012) 1287-1290.

[5] R. Dalmau, B. Moody, J. Xie, R. Collazo and Z. Sitar, Physica Status Solidi A 208 (2011) 1545-1547

[6] R. Dalmau, B. Moody, R. Schlesser, S. Mita, J. Xie, M. Feneberg, B. Neuschl, K. Thonke, R. Collazo, A. Rice, J. Tweedie and Z. Sitar, Journal of the Electrochemical Society 158 (2011) H530-H535.

[7] http://www.hexatechinc.com/aln-wafer-sales.html

[8] Z.G. Herro, D. Zhuang, R. Schlesser, R. Collazo and Z. Sitar, Journal of Crystal Growth 286 (2006) 205-208.

[9] Z. G. Herro, D. Zhuang, R. Schlesser and Z.Sitar, Journal of Crystal Growth 312 (2010) 2519-2521.

[10] http://www.nitride-crystals.com/C-Plane-AlN-Substrate.htm

[11] M. Bickermann, B. M. Epelbaum, O. Filip, B. Tautz, P. Heimann and A. Winnacker, Physica Status Solidi C 9 (2012) 449-452.

[12] M. Bickermann, B. M. Epelbaum, O. Filip, P. Heimann, S. Nagata and A. Winnacker, Physica Status Solidi C 7 (2010) 21-24.

[13] R. Collazo, J. Q. Xie, B. E. Gaddy, Z. Bryan, R. Kirste, M. Hoffmann, R. Dalmau, B. Moody, Y. Kumagai, T. Nagashima, Y. Kubota, T. Kinoshita, A. Koukitu, D. L. Irving and Z. Sitar, Applied Physics Letters 100 (2012) 191914.

[14] T. Nagashima, Y. Kubota, T. Kinoshita, Y. Kumagai, J. Xie, R. Collazo, H. Murakami, H. Okamoto, A. Koukitu and Z. Sitar, Applied Physics Express 5 (2012) 125501.

[15] C. Hartmann, J. Wollweber, A. Dittmar, K. Irmscher, A. Kwasniewski, F. Langhans, T. Neugut and M. Bickermann, Japanese Journal of Applied Physics 52 (2013) 08JA06.

[16] K. Moeggenburg (Cabot Microelectronics Corporation, Aurora, USA), Patentanmeldung US 2010/0062601 A1.

[17] M. Kneissl, A Brief Review of III-Nitride UV Emitter Technologies and Their Applications, in III-Nitride Ultraviolet Emitters: Technology and Applications, eds. M. Kneissl and J. Rass, Springer International Publishing 2016, pp. 1-25.

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Die Projektausgaben entsprachen weitestgehend der ursprünglichen Planung. Den weitaus größten Anteil an den Projektausgaben hatten die Personalausgaben. Im Verlauf des Vorhabens wurden aufgetretene Minderausgaben umgewidmet, um die aufgetretenen prozesstechnischen Ursachen für Versetzungsbildung und die aufgetretenen Streuzentren mittels analytischer Verfahren aufzuklären. Das Vorhabensende wurde um fünf Monate aufgeschoben, um den Materialbedarf für die Entwicklungen zum Sägen und Polieren besser zu befriedigen und um Arbeiten an einzelnen Meilensteinen fortzusetzen bzw. abzuschließen.

AP 1: Qualifizierung des AlN-Herstellungsprozesses

AP 1.1 Inbetriebnahme des Prototypreaktors

Der IKZ-intern konzipierte, konstruierte und gebaute Prototypreaktor für die AlN-Sublimationszüchtung wurde unter Verwendung verschiedener Standardrezepturen (Quellmaterialreinigung, freistehendes Kristallwachstum, Wachstum auf AlN-Keimen) fristgerecht in Betrieb genommen (Abb. 1).

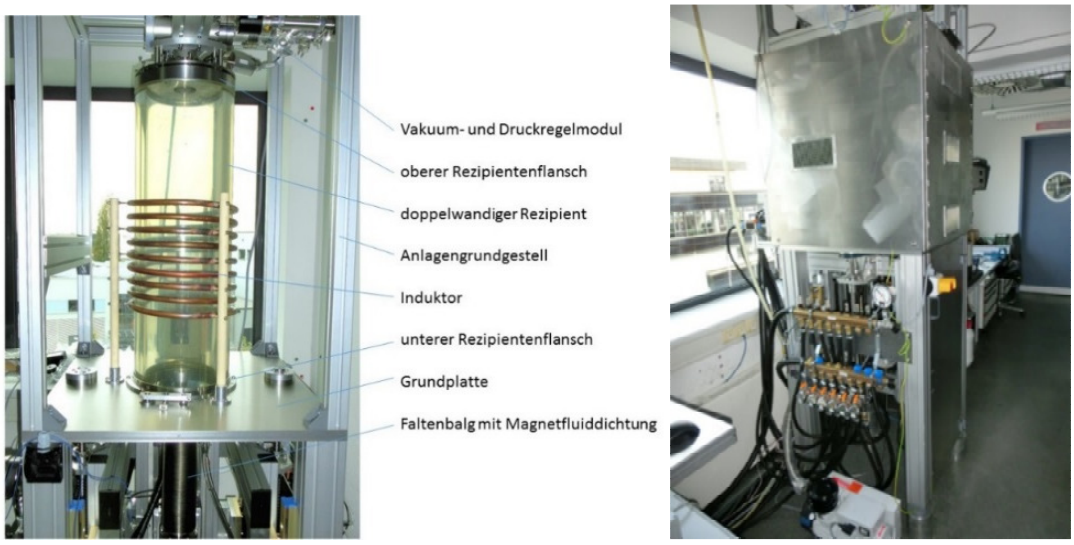

Abb. 1: Prototypreaktor für die AlN-Sublimationszüchtung; In-house-Beschaffung IKZ. Links: Darstellung der wesentlichen Komponenten (doppelwandiger Rezipient, Induktor, Spindeldurchführung, Vakuum- und Druckregelmodul); Darstellung ohne Sicherheitsverkleidung. Rechts: Seitenansicht mit galvanischen Verbindungen, Splitterschutz und Kühlwasserpanel.

Im Vergleich zu konventionellen Konstruktionen von Forschungsreaktoren wurde bei der Konzeption auf industrienahe Lösungen geachtet. So wurde die Zugänglichkeit für den Service optimiert: Einzelne Module sind separat demontierbar und die Dichtungen des doppelwandigen Glasrezipienten sind für die heliumbasierte Lecksuche zugänglich. Die Antriebseinheit ist durch einen symmetrischen Aufbau frei von mechanischen Verspannungen. Durch galvanische Verbindung aller Komponenten in Verbindung mit einem Splitterschutz (gegen Bruch des Glasrezipienten) im Rezipientenbereich werden die EMV-Grenzwerte deutlich unterschritten (Abb. 1 rechts). Durch die Beladung der Ziehspindel unterhalb der Grundplatte ist ein vergleichsweise großer Freiraum gegeben, was Probleme beim Tiegelhandling reduziert.

Die Langzeitstabilität der Anlagenparameter und die damit verbundene Reproduzierbarkeit der Prozessführung wurde anhand der Materialstabilität der verschiedenen Dichtungsmodule, der Temperaturstabilität und Wechselbeständigkeit der Komponenten des Rezipienten sowie der Wiederholgenauigkeit von Anlagenbewegungen untersucht. Dazu wurden Versuchsreihen durchgeführt, bei denen aus dem praktisch relevanten Parameterfenster vor allem die Maximalwerte genutzt wurden (1700°C bis 2500°C, 10 mbar bis 900 mbar N_2) bzw. über mehrere

Stunden die Extrempositionen der Spindel gehalten wurden, mit der sich die Position des Induktors relativ zum Züchtungsaufbau einstellen lässt. Die Leckrate des Gesamtsystems lag bei diesen Versuchen trotz der großen gekühlten Innenfläche bereits nach einer Stunde Pumpzeit unter dem Zielwert von 5×10^{-5} mbar l/s und blieb auch bei den größten Leistungsumsätzen von zirka 20 kW unterhalb dieser Grenze.

Durch Einführung moderner Regelalgorithmen in der SPS-Steuerung ist es jetzt am Prototypreaktor prinzipiell möglich, lineare Temperaturrampen ab 0,01 K/min sowie Leistungsrampen ab 0,01 W/min zu nutzen. Die genaue Kontrolle kleiner Leistungen (< 3 kW) wurde durch die Anschaffung neuer Generatoren erstmalig ermöglicht. Damit konnten zum Prozessende die Kristalle mit Absolutgenauigkeiten von bis zu 0,1 K/min zur Vermeidung thermischer Spannungen abgekühlt werden. Auch während des Wachstums kann nun die Temperatur bzw. Leistung iterativ den Änderungen an der Wachstumsphasengrenze angepasst werden. Das ist für Züchtungsexperimente mit mehr als zwei Tagen Wachstumsdauer unbedingt notwendig.

Eine große Verbesserung der Prozessstabilität und Reproduzierbarkeit wurde auch durch eine Übergabe von der Temperaturregelung an eine Leistungsregelung erreicht. Hier wird ausgehend von der ermittelten Referenzleistung zum Erreichen der gewünschten Züchtungstemperatur im weiteren Züchtungsverlauf ein zeitlich vorgegebenes Leistungsprofil gefahren. Das führt bei Langzeitversuchen zu einer deutlichen Stabilisierung der Züchtungsbedingungen, da z.B. eine Verschmutzung der Pyrometerlöcher nicht länger unerwünschte Auswirkungen auf die Züchtungstemperatur im Tiegel hat.

Kleinere Softwaremängel und Probleme mit der Kühlwassertemperatur des verwendeten HF-Generators (Fa. TRUMPF Hüttinger) konnten zeitnah behoben werden. Der Prototypreaktor ist bei allen anfallenden Aufgaben (Tiegelsinterung, AlN-Quellmaterialreinigung, Aufbau zur spontanen Kristallisation von AlN, AlN-Volumenkristallzüchtung) für den industrienahen Einsatz geeignet. In der Projektlaufzeit wurde ein neuer Reaktor aufgebaut und nach Plan betrieben (Meilenstein 1). Aus IKZ-internen Mitteln wurde ein zweiter identischer Reaktor aufgebaut und in Betrieb genommen.

Da die Reproduzierbarkeit von Versuchsrezepturen auf verschiedenen Züchtungsanlagen durch Anlagenspezifika begrenzt ist, muss diese auch bei formal gleicher Induktor/Tiegelanordnung bei jeder Anlage spezifisch geprüft und gegebenenfalls durch Anpassungen bei Erdungen, Abschirmungen und Regelparametern gewährleistet werden. Dies wurde für die beiden Prototypanlagen erfolgreich durchgeführt. Die Qualifizierung dieses Reaktortyps ist damit positiv abgeschlossen.

AP 1.2 /1.3 Lösungsansätze zu Problemen der Reproduzierbarkeit / Weiterentwicklung der Pulver-und Tiegelpräparation

Zusätzlich zur Abstimmung der Reaktorkomponenten (siehe oben) müssen transient auftretende Effekte und Degradationsprozesse während der verschiedenen Aufgaben geeignet berücksichtigt werden, z.B. durch dynamische, an die Tiegel- oder Isolationsstandzeit gekoppelte Leistungsanpassungen. In vielen Fällen ist es unumgänglich, zuerst die Komplexität des Aufbaus zu reduzieren, um den Einfluss von unbeabsichtigten Variationen und Ungenauigkeiten zu minimieren. Dann kann man die Degradation oder Variation (z.B. der exakten Tiegelposition im Setup) besser kontrollieren. Die Reproduzierbarkeit des Züchtungsprozesses wird vor allem durch folgende Parameter bestimmt, die im Vorhaben untersucht wurden:

a) <u>Degradation der Setupkomponenten</u>

Zur Degradation der Setupkomponenten wurden schwerpunktmäßig die Wärmedämmung (Graphitfilz) und der Tiegelaufbau untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass eine systembedingte Alterung der Wärmedämmung durch den Eintrag von parasitärem AlN in gewissem Maße durch angepasste Prozessparameter, wie Temperatur und Spindelposition, kompensiert werden kann. Abb. 2 zeigt den quantitativen Effekt der Degradation anhand des mittels numerischer Simulation berechneten thermischen Felds im Züchtungsaufbau. Dargestellt sind die axialen Temperaturverläufe des nicht degradierten Standardsetups bei 12,5 kW Leistung, einem stark degradierten Setup bei 12,5 kW Leistung sowie einem stark degradierten Setup bei

gleicher oberer Pyrometerdtemperatur wie dem nicht degradierten Standardsetup (T = 2125°C). Die benötigte Leistung liegt im letzten Fall bei 17,1 kW, die Temperatur und insbesondere die Temperaturdifferenz im Tiegel ist gegenüber dem Standardsetup stark erhöht.

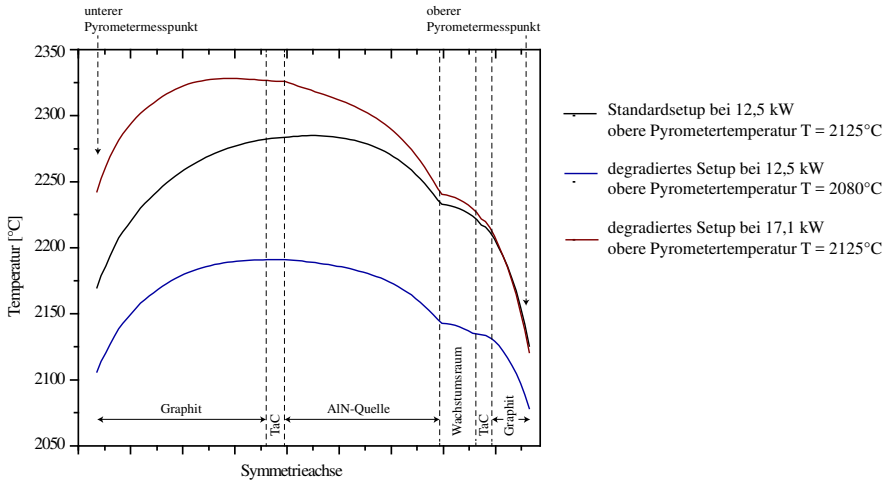

Abb. 2: Berechnete (numerische Simulation) axiale Temperaturverläufe verschiedener Züchtungssetups: (i) Standard bei 12,5 kW, (ii) degradiert bei 12,5 kW, (iii) degradiert bei 7,1 kW Leistung.

Zusätzlich zu der Degradation der Wärmedämmung kommt es zu einer Abnahme der Übersättigung mit zunehmender Wachstumszeit aufgrund abnehmendem Temperaturgradienten mit zunehmender Kristalllänge. Bei temperaturgesteuerten Wachstumsversuchen führt die Degradation des Setups zu einem höheren Temperaturgradienten und damit zu höherer Übersättigung und Wachstumsgeschwindigkeit. Die sinkende Übersättigung mit zunehmender Kristalldicke hat dagegen eine geringere werdende Wachstumsrate zur Folge. Im Verlauf des Züchtungsexperiments können die Bedingungen an der Phasengrenze über die Verschiebung der Induktionsspule und die Regelung der Pyrometertemperatur reproduzierbar stabilisiert werden.

Aus Berechnungen und vergleichenden Experimenten wurde bestimmt, dass bei Vorgabe einer konstanten Züchtungstemperatur ab einer Leistungszunahme von $dP/dt > 35$ W/h die Degradation des Setups durch die Verringerung der Temperaturdifferenz $\Delta T = T(\text{Pyro-oben}) - T(\text{Pyro-unten})$ mit $d(\Delta T)/dt \sim -dP/dt$ kompensiert werden muss. Bis zu diesem Zeitpunkt ist es ausreichend, die Abnahme der Übersättigung mit zunehmender Wachstumszeit über Steuerungsvorgaben mit $\Delta T \sim t$ und $T(\text{Pyro-oben}) \sim -t$ zu berücksichtigen. Die Kompensation der Alterung mit diesem Steuerungsmodell ist jedoch nur in gewissen Grenzen möglich, danach ist zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit ein regelmäßiger Austausch der Graphitfilzteile notwendig.

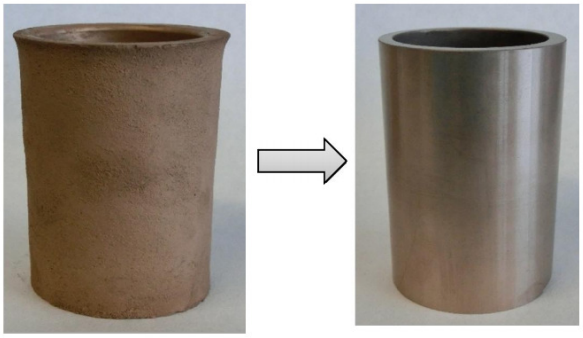

Abb. 3: Dicht gesinterter TaC-Tiegel (links) und geschliffener TaC-Tiegel mit abgerundetem Tiegelboden (rechts).

Die im IKZ entwickelte Herstellung von binderfreien kalt-isostatisch gepressten TaC-Tiegeln in zwei Verfahrensschritten ist ein zentraler Baustein der Züchtungstechnologie. TaC-Tiegel und TaC-Scheiben wurden zur Verbesserung der geometrischen Definition, Maßhaltigkeit und Reproduzierbarkeit generell rund- und plangeschliffen (< 3 µm Diamantkörnung), siehe Abb. 3. Simulationen und Experimente zeigten, dass auch nicht einfach zu erkennende Haarrisse einen vergleichsweise starken Einfluss auf Materialverlust und Wachstumsrate haben. Deshalb wurde die Tiegelgeometrie mittels numerischer Simulationen auf geringe Spannungen im inneren Bodenbereich optimiert. Insbesondere runde Bodenformen können der Risskeimbildung an den Stellen maximaler Spannung entgegenwirken.

Interne Kostenabschätzungen haben für Tiegel einen Stückpreis von zirka 1000 € ergeben. Eine lange Nutzungsdauer ist daher aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten wesentlich. Es wurde versucht, gerissene Tiegel durch einen Graphitmantel zu stabilisieren, Graphit wird in Tiegelnähe aber durch chemischen Angriff massiv abgetragen. Durch eine weiter verbesserte Konstruktion konnten letztlich Tiegel-Standzeiten von mehr als ≥ 500h unter Beibehaltung nahezu identischer Wachstumsbedingungen erreicht werden. Die Rissbildung war dabei verlangsamt und hatte weniger kritische Auswirkungen auf die Perfektion der Kristalle. Insgesamt kann eine Erhöhung der Reproduzierbarkeit in Verbindung mit einer erhöhten Ausbeute an AlN-Kristallen bei noch besser konstant gehaltener Wachstumsrate festgestellt werden.

b) Verunreinigungskonzentrationen im AlN-Quellpulver

Durch mehrfache Wiederverwendung des bei der Kristallzüchtung nicht sublimierten AlN-Pulvervorrats und optimierten mehrstufigen Reinigungs- und Sinterprozessen für neues AlN-Ausgangsmaterial ist es gelungen, Die Verunreinigungskonzentrationen im Ausgangsmaterial von 0,5–1 Gew.-% Sauerstoff und 100 ppm Kohlenstoff (kommerziell erhältliches AlN-Pulver) reproduzierbar auf < 100 ppm Sauerstoff und < 40 ppm Kohlenstoff zu senken. Möglich wurde dies u.a. durch die im Projekt erworbenen neuen Generatoren, welche die sehr kleinen Leistungsrampen und damit sehr kleinen Temperaturrampen ermöglichen, die für ein effizientes Quellmaterialreinigen erforderlich sind. Der Einsatz von hochreinem Quellmaterial bei der Züchtung hat neben der Verbesserung der UV-C-Transparenz direkten Einfluss auf die Reproduzierbarkeit, da hohe und variable Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentrationen die Degradation der Setupbestandteile beschleunigen bzw. weniger vorhersagbar machen.

c) Temperaturmessung

Eine klassische Temperaturmessung mittels Thermoelement ist bei der AlN-Sublimationszüchtung wegen der Kombination aus sehr hoher Prozesstemperatur, der Anwesenheit chemisch korrosiver Gase und induktiv bedingter elektrischer Störungen nicht möglich. Bei der indirekten optischen Messung wird auf Quotientenpyrometer zurückgegriffen, deren Messfleck auf geometrische Vertiefungen im Tiegelaufbau (Pyrometerlöcher) gerichtet wird, die nahezu eine Schwarzkörpercharakteristik bereitstellen. Es konnte gezeigt werden, dass Messfehler in Abhängigkeit von der Versuchsdauer auftreten, die durch eine Verschiebung der Messpunkte in den Pyrometerlöchern entstehen. Ursache sind Justagetoleranzen und zeitabhängig temperaturbedingte Längenänderungen im Tiegelaufbau. Die messtechnische Variation der Temperatur über den Durchmesser eines Pyrometerlochs kann bis zu 20 K betragen und damit zu einem unerwünschten Prozessverlauf führen. Durch Bau einer Pyrometeraufnahme und deren programmtechnische Einbindung wurde die Möglichkeit geschaffen, die Pyrometer während laufender Züchtungsprozesse auf die Maximaltemperatur in der Öffnung des Pyrometerlochs zu justieren und die Prozessfluktuationen auf Werte um 5 K zu stabilisieren.

d) Keimhalterung mit reproduzierbaren Eigenschaften

Die Keimhalterung muss notwendigerweise technologische und kristallografische Eigenheiten berücksichtigen, die im klassischen Verständnis der Kristallzüchtung als schwer vereinbar gelten. Für die Durchmesseraufweitung muss die Bildung von Seitenfacetten im Anwachsbereich des Kristalls vermieden werden. Dies erfolgt durch den Einsatz großer lateraler Temperaturgradienten, die jedoch nicht unbedingt geeignet sind, strukturell perfekte Kristalle zu züchten. Auch die Vermeidung parasitärer Nukleation durch möglichst geringe Übersättigung im Umfeld des AlN-Keimes widerspricht dem Wunsch nach einer hohen Wachstumsgeschwindigkeit und nahezu ebener Phasengrenze des Kristalls. Da das Keimhalterdesign während der Züchtung

messtechnisch nicht zugänglich ist und die Relevanz von Änderungen lediglich am Resultat beurteilt werden können, wurden numerische Berechnungen (Virtual Reactor for AlN, STR GmbH) der Strömungs- und Konzentrationsfelder am Keim durchgeführt.

Zentrale Elemente der auf diesem Weg entwickelten Keimhaltergeometrie sind Strahlungsschilde im Bereich des Keims, die mit Kombinationen aus massiven Elementen (schlechte Wärmeleitung bei hohen Temperaturen) und Hohlräumen (sehr gute Wärmeleitung bei hohen Temperaturen durch Strahlungstransport) zur Optimierung des thermischen Feldes am Keim und über dem Kristall eingesetzt werden. Es wird ein leicht konvexes Temperaturfeld (moderater radialer Temperaturgradient, Abb. 4a) angestrebt, da dies eine Durchmesseraufweitung und ein Wachstum ohne zusätzliche Defekte wie Kleinwinkelkorngrenzen und Basalflächenversetzungen begünstigt. Ein weiteres zentrales Element sind konzentrisch angeordnete Ausbrüche (analog zum sog. „Makarov-Verfahren“), die zu einem Abbau der Majoritätskomponenten und zur Vermeidung parasitärer Nukleation neben dem Keim führen. Auch die Konstruktion der Keimhalterung wurde optimiert: Der Einbau erfolgt nun selbstzentrierend und selbstjustierend, so dass Einbaufehler vermieden und die Reproduzierbarkeit deutlich erhöht wird.

Druch den Einsatz eines Keimhalters mit 12 mm Blendendurchmesser konnten Kristalle mit Durchmessern von etwa 14–15 mm innerhalb einer Züchtung reproduzierbar gewachsen werden (Abb. 4b). Die Kristalle zeichnen sich durch eine N-polare (000-1)-Facette auf der Wachstumsoberfläche sowie ausgeprägte hexagonale Seitenfacetten ({10-10}-Facetten) aus. Die Aufweitung des Kristalls erfolgt über das Wachstum auf diesen Seitenfacetten (Abb. 4c). Diese Kristalle bildeten die Basis für die in Abschnitt AP 1.5 beschriebene Entwicklung großer defektarmer AlN-Kristalle.

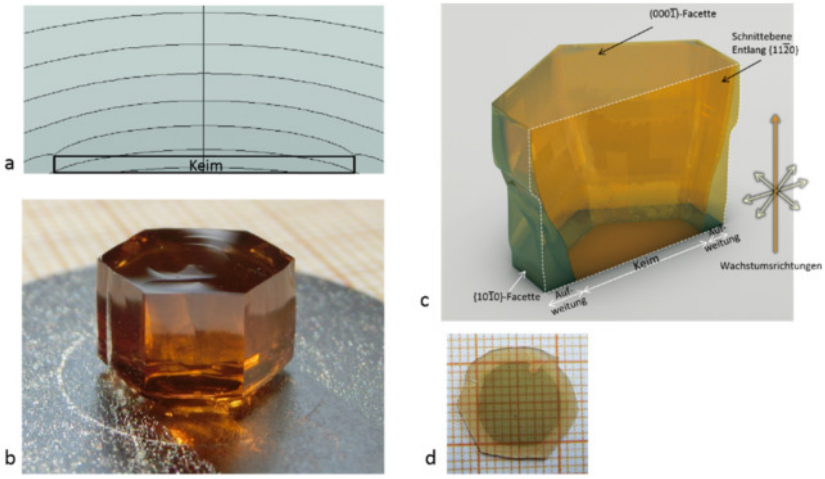

Abb. 4: a) Berechnetes Temperaturfeld am Keim (Seitenansicht, Ø 12 mm), der Abstand der Isothermen beträgt 1K; b) gewachsener AlN-Kristall (Foto); c) 3D-Schema eines AlN-Kristalls mit zonarer Struktur; d) Poliertes c-orientiertes AlN-Substrat aus dem Kristall, Ø 14mm (Foto).

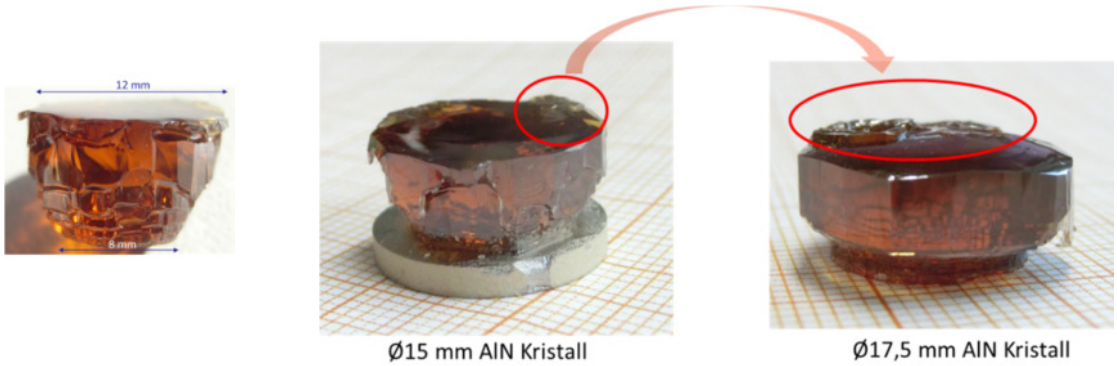

Abb. 5: Durchmesseraufweitung von 8 mm auf 17,5 mm nach drei AlN-Kristallgenerationen (Fotos).

Mit den beschriebenen technologischen Verbesserungen wurde Meilenstein 2 „Qualifizierung des AlN-Züchtungsprozesses (PVT-Verfahren) bzgl. struktureller Qualität: Reproduzierbare Herstellung von AlN-Kristallen und -Substraten mit geringer Defektdichte (keine Mosaizität, weniger als 5 mm² Fläche mit Versetzungsnestern, auf der Restfläche Versetzungsdichte $< 10^3$ cm^{-2}) auf mind. 15 mm einkristallinem Durchmesser“ vollständig erfüllt. Im Zuge der weiteren Kristallaufweitung wurden Kristalle mit einem Durchmesser bis zu 17,5 mm gezüchtet (Abb. 5). Dabei wurde jedoch beobachtet, dass am Kristallrand durch parasitäres Wachstum oder zu große radiale Temperaturgradienten (was zur Polygonisation von Versetzungen führt) Strukturdefekte entstehen, sich in den folgenden Kristallgenerationen tendenziell ausbreiten und die Ausbeute signifikant verringern (markierte Bereiche in Abb. 5).

Dieses Problem der Defektbildung in nachfolgenden Züchtungsgenerationen konnte im Vorhabenzeitraum nicht vollständig gelöst werden. Der Meilenstein MS3 (Durchmesser von 20 mm, weniger als 5 mm² Fläche mit Versetzungsnestern) wurde somit nicht erreicht. Das IKZ hat sich mit den Partnern darauf geeinigt, stattdessen an alternativen Ansätzen für eine weitere Durchmesservergrößerung zu arbeiten. Unter den Lösungsansätzen, die bis zum Ende des Vorhabenzeitraumes verfolgt wurden, sind zu nennen: Die Entwicklung eines für größere Kristalldurchmesser geeigneten Keimhalterdesigns, der konsequente Austausch bzw. die Nachbearbeitung von Tiegel- und Aufbauteilen nach bestimmten Gebrauchsdauern, um Risse zu Vermeiden und um Spaltmaße und Strömungsbedingungen konstant zu halten, sowie konstruktive Änderungen im Züchtungsaufbau für eine noch bessere und konsequentere Selbstjustage. Die Bewertung dieser Maßnahmen und der damit erzielten Ergebnisse ist zum Zeitpunkt der Berichtsabgabe noch nicht abschließend möglich.

AP 1.4 Qualifizierung für industrielles Umfeld

Mit dem Projektpartner FCM wurden seit Projektstart regelmäßig Treffen durchgeführt, bei denen technologische Entwicklungen abgestimmt und auch angestoßen wurden, um einen späteren Technologietransfer zu erleichtern. Davon waren zunächst die Konzeption, der Aufbau und die Inbetriebnahme des Prototypreaktors betroffen. Im Weiteren wurden auch industrierelevante Fragen zur Ausgestaltung des Züchtungsverfahrens gemeinsam diskutiert und experimentell evaluiert.

Die für den Einsatz in einem industriellen Umfeld wichtige Qualifikation der Kosteneffizienz wird aus verschiedenen Faktoren wie Kristallausbeute, Reproduzierbarkeit des Prozesses, Zeitbedarf, Standzeit der Komponenten des Züchtungsaufbaus u.a.m. gebildet. Die dazu durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse sind unmittelbar in die Entwicklung eingeflossen und mit ihr untrennbar verwoben und in „AP 1.2 Lösungsansätze zu Problemen der Reproduzierbarkeit“ mit beschrieben. Daneben stehen vor allem die Erreichbarkeit der Zielparameter für ein kommerziell interessantes Produkt „AlN-Substrate“ und die Betrachtung weiterer Züchtungsvarianten für eine nachhaltige Umsetzung der Technologie im Fokus. Auf diese Punkte wird im Abschlussbericht von FCM detailliert eingegangen, siehe hierzu auch AP 4.

AP 1.5 / 1.5-E1 Untersuchung der gezüchteten Kristalle

Die gezüchteten Kristalle wurden mit verschiedenen Charakterisierungsverfahren ausführlich untersucht. Die strukturelle Qualität der gezüchteten AlN-Kristalle lässt sich durch ein homogenes Stufenflusswachstum, eine geringe Dichte an Versetzungen (messbar z.B. mit nasschemischem Ätzen der Oberfläche oder röntgenographischen Methoden, siehe unten) sowie die Abwesenheit von Korngrenzen und parasitärem Kristallwachstum an den Rändern (Abb. 5 als Gegenbeispiel) charakterisieren. Abb. 6 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristalloberfläche. Es hat sich aber herausgestellt, dass mit dieser Methode auch für die Epitaxie sehr kritische Strukturprobleme nicht reproduzierbar ausgeschlossen werden können. Deshalb wurden standardmäßig röntgenographische Untersuchungen an polierten Proben vorgenommen.

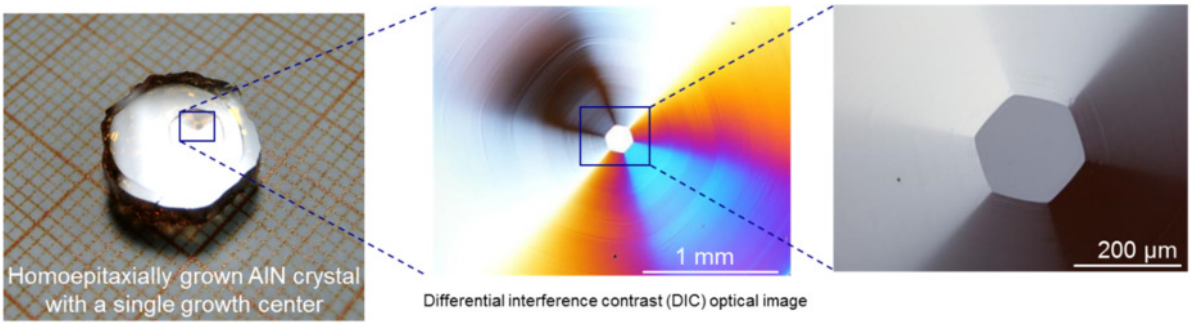

Abb. 6: AlN-Kristall auf AlN-Keimscheibe gewachsen. Links: Fotographie auf Millimeterpapier. Man sieht nur ein Wachstumszentrum, von dem ein Stufenfluss über die gesamte Oberfläche ausgeht. Mitte und rechts: Detailaufnahmen mit Interferenzkontrastmikroskopie.

Bereiche hoher Kristallqualität, die den Anforderungen an eine defektarme Epitaxie in jedem Fall entsprechen, zeichnen sich durch Rockingkurven-Halbwertsbreiten (gemessen bei offenem Detektor) unterhalb von ca. 25 arcsec aus. Bei diesen Werten tragen Versetzungen nicht mehr zur Verbreiterung der Kurve bei, d.h. die Versetzungsdichte ist kleiner als 10^7 cm^{-2}. Solche Werte wurden regelmäßig erreicht. In Röntgen-Transmissionstopogrammen führen selbst Versetzungsdichten von einigen 10^5 cm^{-2} zu einem Überlappen der Strukturen und absolutem Kontrastverlust. Röntgenaufnahmen von beidseitig polierten AlN-Kristallscheiben (Abb. 7a) zeigen, dass auf über 90% der nutzbaren Fläche nur sehr wenige Durchstoßversetzungen (< 10^3 cm^{-2}) auftreten. Nur am Rand und in einigen lokalen Versetzungsnestern wird dieser niedrige Wert überschritten. Die strukturelle Qualität der gesamten Substratfläche erfüllt alle Anforderungen an die Epitaxie (Meilenstein 2).

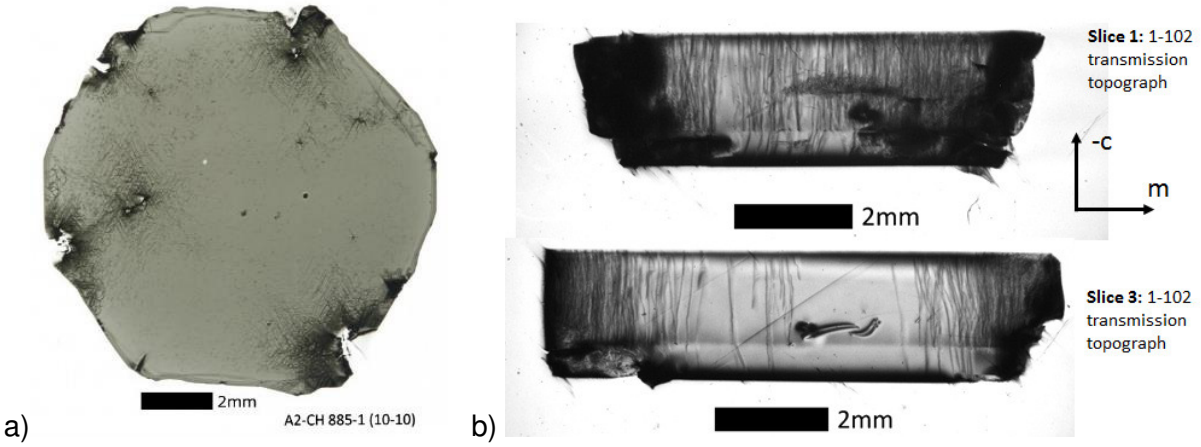

Abb. 7: Darstellung der Versetzungsdichte in einem AlN-Kristall durch Röntgen-Transmissionstopographie (Lang-Kamera) polierter Kristallscheiben. (a) c-orientierte Kristallscheibe für die Epitaxie; (b) Längsschnitte durch den gewachsenen Kristall. Slice 1: Randbereich des Kristalls, Versetzungsdichte ~10^4 cm^{-2}; Slice 3: Schnitt durch Mittelteil des Kristalls, Versetzungsdichte zentral < 10^3 cm^{-2} bis ~10^4 cm^{-2} im Randbereich; Probendicke jeweils 1,1 mm.

Nicht alle hergestellten Kristalle wiesen diese hohe strukturelle Qualität auf. Ausgedehnte Kristalldefekte und hohe Versetzungsdichten wurden unter anderem bei Kristallen beobachtet, die bei zu niedrigerer Temperatur (< 2000°C) oder zu hohen Wachstumsgeschwindigkeit (> 200 µm/h) hergestellt wurden. Auch bei Kristallen, bei denen aufgrund von Dotierung oder Verunreinigungskonzentrationen zu Beginn des Wachstums Ausscheidungen oder kontaminierte Grenzflächen entstanden sind, oder Kristalle, die durch parasitäres Wachstum oder zu hohe thermische Gradienten im Keimbereich Verspannungen am Kristallrand gebildet haben, wurden strukturelle Defizite gefunden. Da Röntgentopogramme aufwändig herzustellen sind, wurden auch andere Messverfahren herangezogen. Laserstreutomogramme (LST-Verfahren) an Kristallstücken zeigen nur dekorierte Versetzungen, während am Randbereich eher undekorierte Versetzungen auftreten (siehe dazu auch Abb. 13 in AP 2.7). Nasschemisches Ätzen (in

NaOH-KOH-Schmelzen bei ca. 300°C) führt zur Dekoration der Durchstoßpunkte an der Oberfläche. Diese Ätzgruben müssen jedoch mit Rasterkraft- oder Rasterelektronenmikroskopie ausgewertet werden, da verschiedene Versetzungstypen zu unterschiedlich großen Ätzgruben führen. Für verlässliche Ergebnisse muss ein Überlappen der Ätzgruben vermieden werden.

Ein wesentliches Ergebnis der Untersuchung war, dass die Keimhalterung einen bedeutenden Einfluss auf die kristallografische Perfektion der gezüchteten AlN-Kristalle hat. In Abb. 7b ist klar zu erkennen, dass die Versetzungsdichte in den frei über dem Keim gewachsenen Kristallbereichen eine Größenordnung niedriger ist als die in den über der Halterung/Blende gewachsenen Kristallbereichen. Somit führt der anfängliche Verlust an Kristalldurchmesser, der durch die mechanische Halterung und die Sublimation der Ränder entsteht, zu einer Verschlechterung der kristallinen Qualität an den Rändern und damit auch in den Bereichen, die anschießend die Durchmessererhaltung und -erweiterung ausmachen. Zusätzlich geht die Vergrößerung der AlN-Kristalle mit größeren thermischen Spannungen und damit höheren Versetzungsdichten einher. Um diese höheren Versetzungsdichten vermeiden zu können, haben wir den Bildungsmechanismus näher untersucht.

Experimente mit kurz auf Züchtungstemperatur hochgeheizten Proben zeigen ein thermisches Ätzen der Oberfläche und eine verstärkte Sublimation in Verbindung mit einer erhöhten Sauerstoffkonzentration zu Beginn des Wachstumsprozesses. Danach sind mehrere Szenarien denkbar, die zu einer Versetzungsbildung führen. So kann eine Aufrauhung der Keimoberfläche im Bereich der Blende zu einer Vielzahl von Wachstumszentren führen, deren Koaleszenz die beobachtete erhöhte Versetzungsdichte erklärt. Oder der Kristall wächst im weiteren Verlauf lateral an der Blende an, und an diesen Kontaktstellen werden Versetzungen gebildet. Für beide Szenarien gibt es Hinweise und auch entsprechende Ideen, um die Ursachen abzumildern. Wir haben als Konsequenz nur noch chemo-mechanisch endpolierte Keimoberflächen eingesetzt sowie die thermischen Gradienten am Keim optimiert, um die Makrostufenbildung während des thermischen Ätzens zu verringern. Im Rahmen der Experimente ist es bislang jedoch noch nicht gelungen, die oben genannten Probleme zufriedenstellend und nachhaltig zu lösen.

AP 2: Evaluation geeigneter Züchtungstechnologien für UV-C-transparente AlN-Kristalle

AP 2.4 Eingrenzung der Prozessparameter

AlN-Kristalle, die gleichzeitig eine hohe UV-C-Transparenz und eine geringe Defektdichte zeigen, wurden bislang in der Literatur nicht vorgestellt. Es ist bekannt, dass die UV-C-Transparenz durch Kohlenstoff bzw. durch kohlenstoffbasierte Defekte beeinträchtigt wird. Bei einer typischen Verunreinigungskonzentration im Bereich von einigen 10^{19} cm^{-3}, wie sie in kommerziellen AlN-Kristallen durchweg erreicht wird, bildet sich eine für die UVC-Transparenz schädliche Absorptionsbande (Peak-Maximum bei 265 nm) aus, die den Kristall für Messungen intransparent macht (Absorptionskoeffizienten $\alpha > 100$ cm^{-1}), d.h. bei UV-C-Emittern lässt sich die Lichtausbeute durch solche Substrate nicht mehr messen.

Als Resultat unserer Untersuchungen haben wir demonstriert, dass zwei Bedingungen zugleich zu erfüllen sind, um AlN mit Absorptionskoeffizienten < 25 cm^{-1} bei 265 nm herzustellen:

$$[O] + [Si] > 3\,[C] \qquad (1)$$

$$[C] + [O] + [Si] < 10^{19}\ cm^{-3} \qquad (2)$$

Im beladenen Züchtungsreaktor mit seiner großen inneren Oberfläche (Graphitfilz, AlN-Pulver) und gekühlten Anlageninnenwänden ist Sauerstoff quasi ubiquitär vorhanden. Das gilt auch für Kohlenstoff, der als Konstruktionswerkstoff (Graphit) und in den TaC-Tiegeln eingesetzt wird und jeweils mit mehr oder minder hoher Reinheit hergestellt worden ist. Damit ist es außerordentlich schwierig, die benötigten Fremdstoffpegel konstant und reproduzierbar einzustellen. Dazu kommt, dass beide Elemente bei Züchtungstemperatur über

$$C + \tfrac{1}{2}\,O_2 \leftrightarrow CO \qquad (3)$$

im Gleichgewicht mit gasförmigem CO stehen, das aus dem Tiegel entweichen kann.

Die am IKZ erarbeitete Problemlösung auf Grundlage des erprobten Standardaufbaus beruht auf einer Kombination aus Prozessparametern, die sowohl den flächenspezifischen Elementeinbau für Kohlenstoff und Sauerstoff als auch eine Getterwirkung von Wolfram und Tantal nutzen. Der Kohlenstoffeinbau wird reduziert, indem z.B. durch Degradation aus der Graphitfilz-Isolation, dem Suszeptor oder dem TaC-Tiegel entstandene sublimierende Kohlenstoffspezies mit Wolframblechen im Aufbau reagieren und dort gebunden werden:

$$2\,W + C \rightarrow W_2C \qquad (4)$$

Eine Weiterreaktion zu WC muss jedoch vermieden werden, weil diese Verbindung bei über 2000°C wieder Kohlenstoff abgeben kann. Analog kann grobes TaC-Pulver aus der AlN-Quelle austretende Sauerstoffspezies entfernen, indem es dem Ausgangsmaterial beigemischt wird:

$$2\,TaC + Al_2O(g) + N_2(g) \leftrightarrow Ta_2C + CO(g)\uparrow + 2\,AlN \qquad (5)$$

Die damit erreichbare Absenkung der Konzentrationen an Kohlenstoff und Sauerstoff in den AlN-Kristallen ist in Abb. 8a gezeigt. Aus Abb. 8b ist zu sehen, dass die bei geringer Sauerstoffkonzentration entstehende Absorption im Wellenlängenbereich um 265 nm (M3) durch einen Sauerstoffüberschuss [O] > 3 [C] (M2) unterbunden werden kann, ohne gleich einen Anstieg der Untergrundabsorption durch eine insgesamt sehr hohe Verunreinigungskonzentration (M1) zu verursachen.

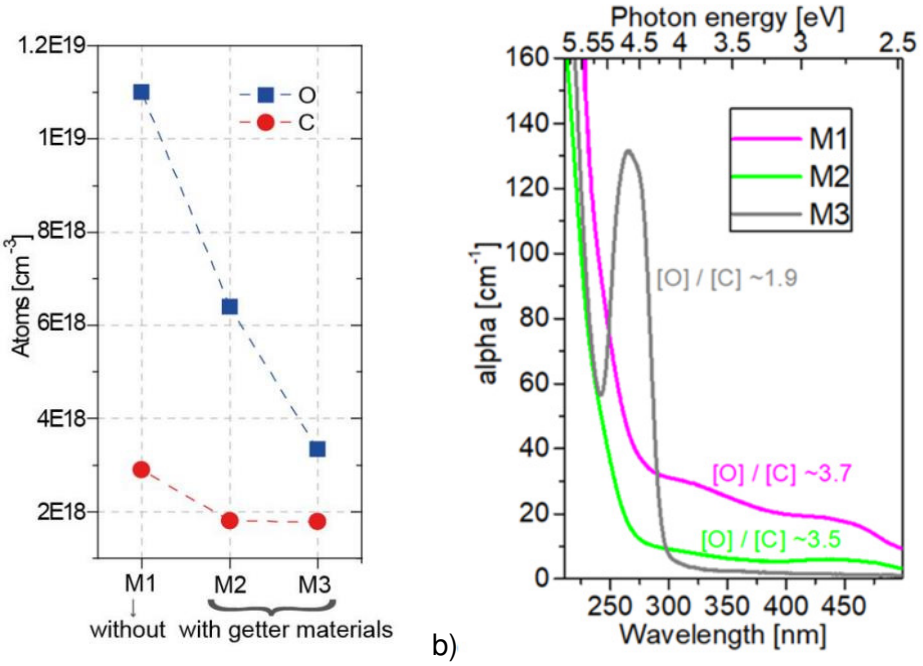

Abb. 8: (a) Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentration in AlN-Kristallen ohne und mit Einsatz von Gettermaterialien im Tiegel; (b) optische Absorption dieser Substrate im UV-Wellenlängenbereich.

Es ist uns gelungen, bei Wachstum auf der N-polaren (000-1)-Facette im Temperaturfenster 2030–2050°C mit W- und TaC-Gettermaterialien im Tiegel extrem geringe Absorptionswerte von lokal minimal $\alpha_{265\,nm} < 30\ cm^{-1}$ reproduzierbar zu erzeugen – und das auf dem gesamten einkristallinen Durchmesser des Kristalls von über 10 mm bei weiterhin sehr hoher kristallografischer Perfektion (XRC-FWHM < 15 arcsec). Diese Substrate wurden ab 2016 auch regelmäßig für die Partner im Verbundvorhaben bereitgestellt. In einzelnen Kristallbereichen wurden Bestwerte von $\alpha_{265\,nm} < 15\ cm^{-1}$ gemessen [C. Hartmann et al., CrystEngComm 18 (2016) 3488–3497].

Spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Intensität der UVC-Bande durch Bestrahlung mit UV-C-Licht (Abb. 9) bzw. Röntgenstrahlung abnimmt. Dies bestätigt die von uns postulierte Umladung der Kohlenstoffdefekte $C_{related}$ in Abhängigkeit vom Fermi-Niveau [K. Irm-

scher et al., J. Appl. Phys. 114 (2013) 123505]. Dominieren O bzw. Si (Gleichung 1), so befindet sich das Ferminiveau weit in der oberen Hälfte der Bandlücke, weil diese Punktdefekte als Donatoren wirken. Dadurch ist der $(C_{related})^{x-2}$ Ladungszustand stabil, welcher keine Absorption im UV-Bereich verursacht. Im anderen Fall [O] + [Si] < 3 [C] befindet sich das Ferminiveau in der Mitte der Bandlücke: $(C_{related})^{x-1}$ ist stabil, und damit auch der für die starke UV-C-Absorption verantwortliche optische Übergang (Abb. 10). Durch Bestrahlung mit UV-C- bzw. Röntgenstrahlung kann das Quasi-Ferminiveau durch Ladungsträgertrapping in die obere Bandhälfte geschoben werden. Test-LEDs, prozessiert an der TU-Berlin auf im Vorhaben hergestellten AlN-Substraten mit vorhandener UVC-Absorptionsbande zeigten den gleichen Bestrahlungseffekt: Die Effizienz der LED steigt während der Emission (um 270 nm) an, da die Bestrahlung die UV-C-Absorption im Bereich um den elektrischen Kontakt verringert. Die damit verbundene Gelbfärbung des betroffenen Areals ist auf die Bildung von sauerstoffhaltigen Defektkomplexen zurückzuführen. Bei Raumtemperatur erreicht die UV-C-Absorption erst einige Tage nach dem Ende des LED-Betriebs wieder ihren ursprünglichen Wert.

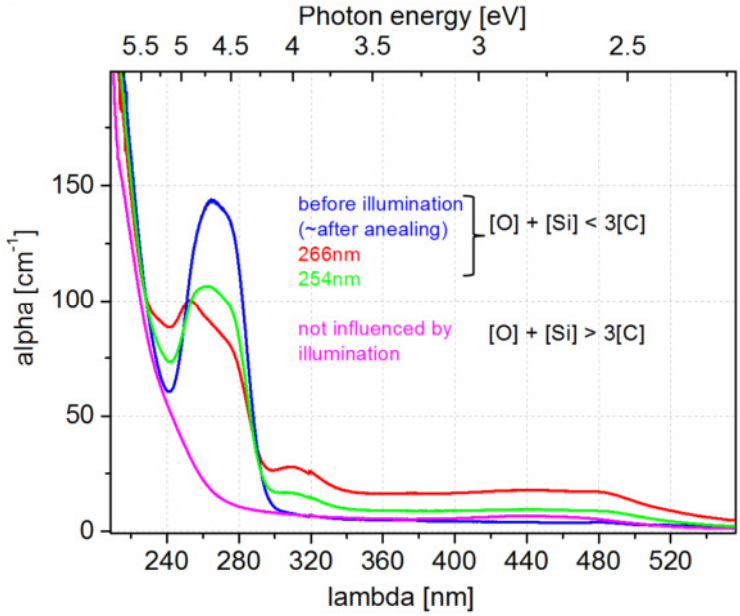

Abb. 9: Verringerung der UV-C-Absorptionsbande einer AlN-Probe bei 4,7 eV (265 mm) bei Bestrahlung durch UV-C-Licht der Wellenlängen 266 nm (frequenzvervierfachter Nd:YAG-Laser, rote Kurve) bzw. 254 nm (Quecksilberdampflampe, grüne Kurve). Die blaue Kurve zeigt den Absorptionsverlauf vor Bestrahlung, in etwa identisch zum Verlauf nach einer Stunde Tempern der Probe bei 150°C. Die Absorption des UV-C-transparenten Kristalls (magentafarbene Kurve) wird durch Bestrahlung nicht beeinflusst.

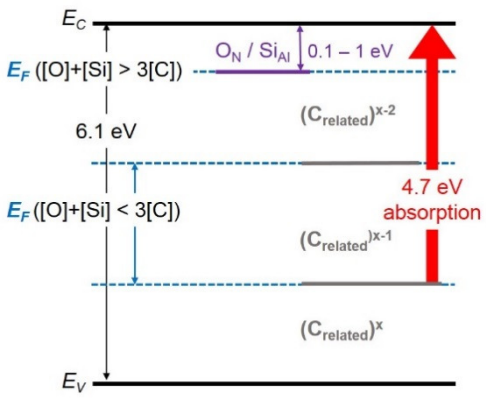

Abb. 10: Energiediagramm für AlN mit Umladungsniveaus von kohlenstoffhaltigen Defekten und den flachen Donatoren Sauerstoff und Silizium. Die Bereichsgrenzen bzw. die Lage des Ferminiveaus für kohlenstoffdominierte ([O] + [Si] < 3[C]) bzw. sauerstoff- oder siliziumdominierte ([O] + [Si] > 3[C]) AlN-Proben sind als gestrichelte Linien ausgeführt. Die kohlenstoffinduzierte UVC-Absorptionsbande bei 4,7 eV wird unterdrückt, wenn das Ferminiveau über dem oberen $(C_{related})^{x-1/x-2}$ Umladungsniveau liegt, in diesem Fall bei hoher Sauerstoff- oder Siliziumdotierung. Der Ladungszustand x für die geringste Elektronenbesetzung der kohlenstoffhaltigen Defektkomplexe wird als 0 oder +1 angenommen.

Die in diesem Arbeitspaket erhalten Resultate stellen mit Blick auf die spätere industrielle Anwendung ein optimales Resultat dar, da die Anwendung der modifizierten Standardtechnologie im Vergleich zu den unten beschriebenen Alternativen besonders kosteneffizient ist. Meilenstein 5 ist durch die vorgelegten Resultate vollständig erfüllt.

AP 2.5 Züchtung in kohlenstoffreduzierter Atmosphäre: Reiner Wolframaufbau

Obwohl Meilenstein 5 bereits im Standardsetup erfüllt wurde, wurde die AlN-Kristallzüchtung in einem reinen Wolframaufbau (W-Setup) im Rahmen der Evaluierung der Züchtungstechnologie (AP 4.2) untersucht. Im Kern geht es um die Verwendung von Wolfram-Strahlungsblechen (anstelle eines Graphit- oder Oxid-Isolierfilzes) als Mittel zur Wärmedämmung und die damit verbundene besonders hohe Reinheit des Züchtungssetups. Da Strahlungsbleche bei Züchtungstemperatur hell glühen (wobei die Isolationswirkung von der Temperatur und auch vom Emissionskoeffizienten abhängt), liegt die Außentemperatur solcher Anordnungen immer weit über 1000°C. Damit verbunden werden flüchtige Verbindungen stark reduziert, die Reinheit des Systems steigt.

Im Vorhabenzeitraum wurden drei W-Setups aufgebaut und getestet. Die ersten beiden Aufbauten konnten die Anforderungen nicht erfüllen. Essentiell für das Design des W-Setups ist die vollständige galvanische Trennung der Schildlamellen (Abb. 11a), um die Induktion von Ringströmen zu vermeiden, die die Strahlungsschilde aufheizen würden. Die Konstruktion sollte zu einer effizienten Hochfrequenzeinkopplung in den Suszeptor führen, das Handling erleichtern und die Standzeit der Schildkonstruktion erhöhen. Dennoch sind die Wärmeverluste gegenüber einem Graphitfilz und damit die erforderliche Leitungsaufnahme deutlich erhöht. In den ersten beiden W-Setups hat sich jeweils die Schildkonstruktion nach erstmaligem Gebrauch so verzogen und versprödet, dass der Aufbau nur einmalig verwendbar war.

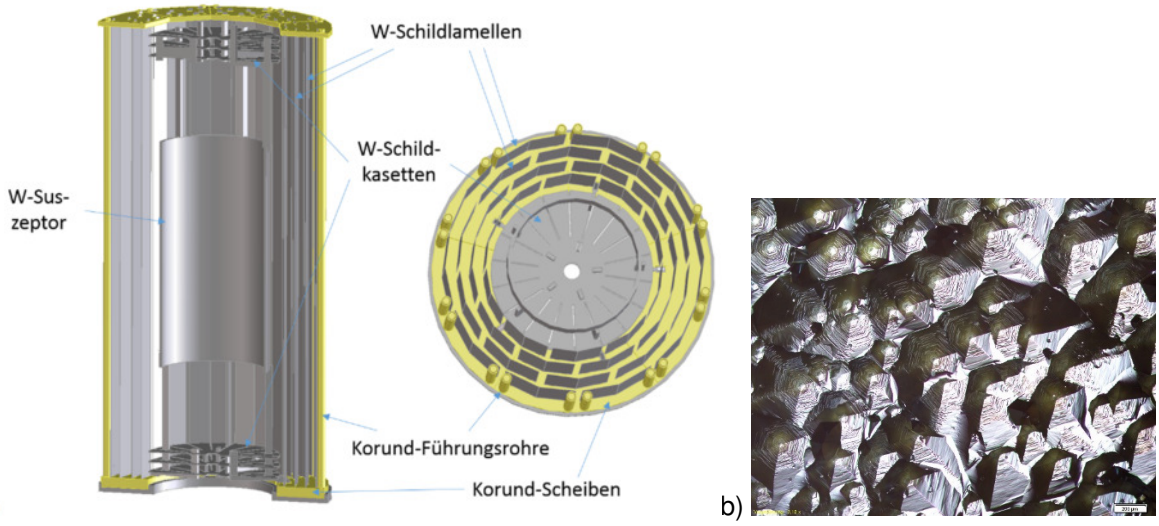

Abb. 11: Kohlenstofffreier Wolfram-Aufbau für die AlN-PVT-Einkristallzüchtung; (a) Aufbauskizze mit 100 mm freiem Innendurchmesser des HF-Suszeptors; (b) in diesem Aufbau gewachsene AlN-Kristalle zeigen multiple Wachstumszentren einer Al-polaren Oberfläche trotz N-polarer Keimvorgabe; optisches Mikroskopbild, Skalenstrich 200 µm.

Erste Züchtungsversuche im optimierten W-Setup zeigten, dass die Temperaturen im Tiegel aufgrund der maximal abrufbaren Generatorleistung (30 kW) auf 2050°C begrenzt sind. Auch biegen sich die Wolframlamellen unter thermischer Belastung durch, so dass der Aufbau unter Züchtungsbedingungen sichtbar degradiert. Trotz dieser Einschränkungen konnten AlN-Volumenkristalle homoepitaktisch gewachsen werden. Die Oberflächenmorphologie deutet trotz N-polarer Keimvorgabe auf Al-polares Wachstum mit mehreren Wachstumszentren hin (Abb. 11b). Dies kann seine Ursache in der niedrigen Temperatur oder der Abwesenheit von Kohlenstoff haben (siehe AP 2.4). Aufgrund der unterschiedlichen Polarität und der Kolumnarstruktur der Kristalle war ein direkter Vergleich der Züchtungsergebnisse (z.B. strukturelle Qualität) mit den Experimenten im Aufbau mit Graphitfilz nicht möglich. Im Rahmen der Evaluation für eine industrielle Nutzung ist klar geworden, dass sowohl die Degradation des Aufbaus als auch die Effizienz der Isolationswirkung noch weiter verringert werden müssen, z.B. durch weitere Verbesserungen am Design des Aufbaus. Aufgrund langer Herstellungs- und Lieferfristen konnte eine weitere Optimierung während der Laufzeit nicht mehr durchgeführt werden.

AP 2.6 Züchtung in kohlenstoffreduzierter Atmosphäre: Ersatz des Kohlenstoffsuszeptors durch TaN

Neben dem reinen Wolframaufbau wurde der Einsatz poröser Tantalnitridkörper als Ersatz für die Graphitfilz-Isolation untersucht. Das war möglich, weil in einem ZIM-Projekt (Förderkennzeichen KF2194408-IKZ) mit einem externen Industriepartner TaN-Probenkörper unterschiedlicher Struktur und Dichte (Filz und Schaum) entwickelt und zum Patent angemeldet wurden. Die Zielsetzung lag wiederum auf einem kohlenstofffreien, aber hochreinen Züchtungsaufbau zur Verbesserung der optischen Eigenschaften der AlN-Kristalle. Wie beim W-Setup besteht die Schwierigkeit darin, die elektrische Leitfähigkeit in Form der induzierten Ringströme zu minimieren, um die thermische Isolationswirkung zu gewährleisten, denn auch TaN ist metallisch leitfähig, und gleichzeitig die Degradation der Bauteile im Betrieb zu minimieren.

In einer ersten Testserie wurde untersucht, welche Formkörper bei Züchtungsbedingungen sowohl formstabil als auch elektrisch isolierend sind. Erwartungsgemäß waren diese beiden Eigenschaften nicht vollständig vereinbar. Schließlich wurden TaN-Schaumzylinder verwendet, die einen guten Kompromiss der Eigenschaften erwarten ließen. Weitere Einsatzzeiten bei Züchtungstemperaturen (2050-2150°C) zeigten jedoch, dass verbliebene Restverunreinigungen (v.a. Kohlenstoff) zu lokaler Zersetzung des Materials und zu Rissen im Zylinder führten (Abb. 12). Wir vermuten, dass der Kohlenstoffeintrag beim Sintern des TaN-Schaums aus dem Poren- und Bindemittelresten entsteht. Es bedarf einer weiteren Entwicklung, um schon im Sinterprozess die Verunreinigung mit Kohlenstoff zu verhindern, z.B. durch Sintern des TaN-Schaums in dem neu entwickelten W-Setup. Dennoch ist die Stabilität der Schaumkörper praktisch begrenzt. Letztendlich würde sich der Einsatz einer TaN-Schaumisolation in der industrienahen Fertigung nicht rechnen, da mit dem Einsatz von Gettermaterialien und dem W-Setup effiziente und preiswertere Alternativen zur Verfügung stehen.

Abb. 12: Kohlenstofffreier TaN-Schaum-Aufbau für die AlN-Einkristallzüchtung, Durchmesser rund 110 mm, nach Einsatz bei 2100°C

AP 2.7 / 2.7-E1 / 2.7-E2 Untersuchung der gezüchteten Kristalle

Die Ergebnisse zur Verbesserung der UV-Transparenz wurden schon in AP 2.5 gezeigt. Das hierbei gesetzte Ziel wurde alleine durch den Einsatz von Gettermaterialien und optimierten Züchtungsbedingungen erreicht und war nicht von AlN-Kristallen aus dem W-Setup oder dem Einsatz von TaC-Schaumkeramiken abhängig. Des Weiteren sollten die Auswirkungen von Streuzentren sowie der Versetzungsbildung an den Außenfacetten des Kristalls auf die strukturelle Qualität analysiert werden. Beide Beobachtungen haben sich im Verlauf des Vorhabens als kritisch für die Erfüllung der Zielvorgaben herausgestellt. Über die Versetzungsbildung an den Außenfacetten wurde bereits in AP 1.5 berichtet. Auf die Streuzentren wird im Folgenden eingegangen.

In verschiedenen Kristallen zeigten sich nebelartig verteilte Streuzentren (Abb. 13b). Anfänglich und auf Basis orientierender elektronenmikroskopische Messungen war vermutet worden, dass diese auf Wolframoxid zurückzuführen sind. Neuere Ergebnisse haben allerdings gezeigt, dass diese Streuzentren auch entstehe können, wenn der Züchtungsaufbau kein Wolfram enthält. Die weiteren Untersuchungen haben die Vermutung bestätigt, dass insbesondere die Streuzentren an der Grenzfläche zum Keim durch eine hohe Sauerstoffkonzentration entstehen. Aufgrund der im Verlauf des Vorhabens verbesserten Reinheit des Ausgangsmaterials, aber auch der optimierten Prozessbedingungen konnte die Sauerstoffkonzentration zu Beginn des Kristallwachstums soweit gesenkt werden, dass Ausscheidungen nicht mehr als grauer Schleier im Kristall mit bloßem Auge zu erkennen sind. Zwar werden im Kernbereich des Kristalls (Wachstum auf der (000-1)-Zentralfacette) und auch an der Grenzfläche zum Keim (Abb. 13c) weiterhin Versetzungen durch nanometergroße Ausscheidungen dekoriert (Abb. 13a und 13e). Es gibt aber keine freien Ausscheidungen mehr im Kristallvolumen. Somit wurde das Ausscheidungsproblem prozesstechnisch gelöst.

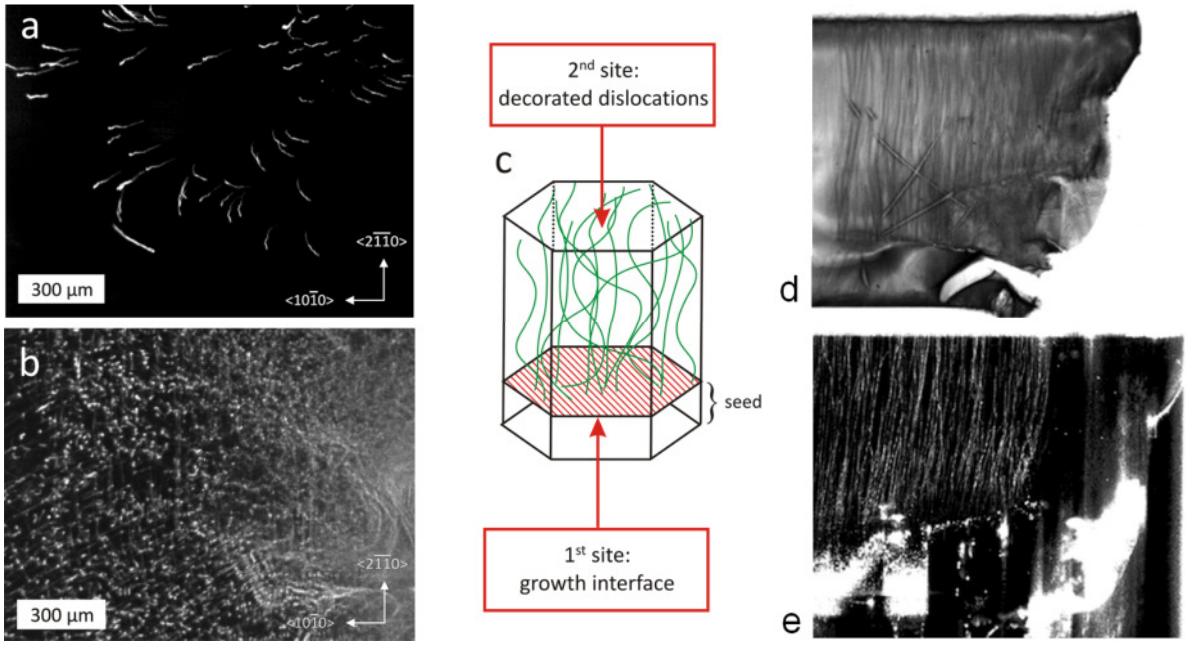

Abb. 13: (a) und (b) Aufnahmen eines horizontalen Bereichs innerhalb eines AlN-Kristalls mittels 3D-Laserstreutomographie zur Visualisierung dekorierter Versetzungen und Ausscheidungen: (a) Kristall gewachsen mit geringem Temperaturgradienten am Keim, ca. 5 K/cm, (b) Kristall mit hohem Temperaturgradienten, ca. 40 K/cm. (c) Schemazeichnung mit typischen Ausscheidungsbereichen. (d) und (e) Versetzungen in Transmissionsaufnahmen durch einen ca. 1,5 mm dicken Längsschnitt-Teilbereich des AlN-Kristalls, Wachstumsrichtung nach oben, unten ist der AlN-Keim, rechts der Randbereich des Kristalls zu sehen: (d) Röntgentopographieaufnahme, (e) Laserstreutomographie der gleichen Stelle.

Im Randbereich der Kristalle, bei dem sich das Wachstum auf den Seitenfacetten manifestiert, ist die Sauerstoffkonzentration geringer als im Zentralbereich und auch die Dekoration der röntgentopographisch nachweisbaren Versetzungen (Abb. 13d) ist nicht mehr mittels Laserstreutomographie zu erkennen (Abb. 13e). Letztlich wurden keine direkten Auswirkungen der Bildung von nanoskaligen Ausscheidungen an Versetzungen auf die weitere strukturelle Qualität der Kristalle (z.B. XRC-FWHM) mehr beobachtet.

AP 3: Qualifizierung des AlN-Waferingprozesses

AP 3.4 Bereitstellung des CMP-Prozesses am IKZ

Der AlN-Waferingprozess umfasst alle Prozessschritte, um aus AlN-Volumenkristallen epitaxietaugliche AlN-Substrate herzustellen. Die Entwicklungsarbeiten im Verbundvorhaben wurden vor allem bei den Industriepartnern FCM (Kristalle vororientieren und in Scheiben trennen)

und CrysTec (mechanische Politur und Feinorientierung der Scheiben) durchgeführt. Die Entwicklungsergebnisse werden daher auch umfassend durch diese Partner dargestellt. Das IKZ war jedoch mit vier wichtigen Arbeitsaufgaben eingebunden. Zum einen haben die Mitarbeiter des Wafering-Teams am IKZ mit ihrer Erfahrung die Industriepartner zu den Trenn- und Polierprozessen von AlN beraten. Zum zweiten wurden während des Verbundvorhabens AlN-Kristalle am IKZ selbst getrennt und die Scheiben auf der Al-polaren Oberfläche poliert, um Material für weitere Untersuchungen zu erhalten. Insbesondere zu Beginn der Projektlaufzeit wurden damit auch Verbund- und Konsortialpartner beliefert. Während der gesamten Laufzeit wurde die Präparation für diejenigen Kristalle und Substrate am IKZ durchgeführt, die als Keime für die AlN-Kristallzüchtung weiter verwendet werden, also mit mechanischer bzw. chemo-mechanischer Politur auf der N-polaren Oberfläche. Die vierte, in diesem AP zu bearbeitende Aufgabe war die chemo-mechanische Endpolitur (CMP) der durch CrysTec vorpolierten Al-polaren Oberfläche der AlN-Substrate. Sie soll im Folgenden detailliert dargestellt werden.

Die am IKZ bereits vor Projektbeginn entwickelte CMP-Technologie für AlN-Substrate basiert auf der Auswahl eines spezifischen Läppkorns und der genauen Einstellung des pH-Wertes der Suspension. Im Rahmen des Verbundvorhabens wurde dieser Prozess durch systematische Änderungen der Bearbeitungsparameter der verwendeten Logitech-Maschine PM5 – Rotationsgeschwindigkeit des Tellers, Auflagekraft, pH-Wert und Läppkorn der Poliersuspension, Poliertuchsorte und -härte – weiter optimiert, um die bisher bei 10 h liegende Bearbeitungszeit pro Probenteller deutlich zu senken und um den Randausschluss durch sphärische Flächenanteile („Randabfall“) zu minimieren. Im Ergebnis dieser Entwicklung liegt der Randausschluss jetzt bei ca. 300 µm (Abb. 14) bei einer Bearbeitungszeit von nur noch 2 h für die Endpolitur.

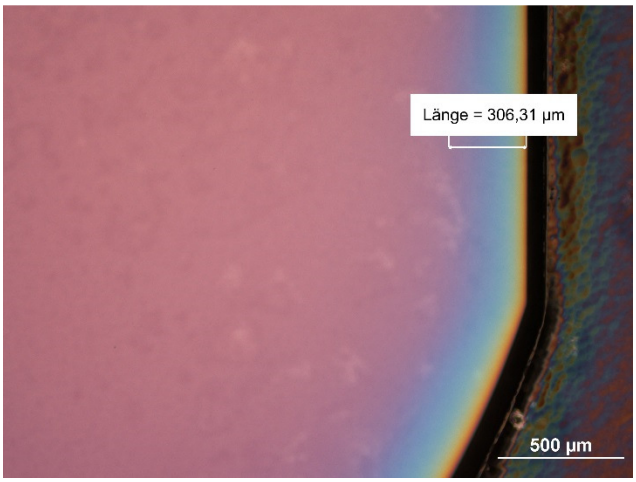

Abb. 14: AlN-Substrat (Teilaufnahme), Lichtmikroskop mit Nomarski-Kontrast: Oberfläche durch CMP finalisiert (2 h Endpolitur), Randausschluss 306 µm.

Die Spezifikationen und entsprechenden Untersuchungs- und Dokumentationsmethoden wurden in den ersten sechs Monaten vereinbart und entsprechend umgesetzt. Eine Herausforderung bei der Durchführung der projektierten Arbeiten war die Übergabe zwischen den Verbundpartnern entlang der Prozesskette. Als Lösungsbeispiele sind die Einführung einer prozesssicheren Markierung der Al-polaren Oberfläche nach dem Trennen und die Fixierung der Proben auf einem IKZ-kompatiblen Polierteller zu nennen, der auf der CrysTec-Polierauflage geeignet reversibel befestigt ist. Denn ein „Umkitten“ der Substrate zwischen mechanischer und chemo-mechanischer Politur ist nicht möglich.

Eine weitere Limitierung besteht in der unterschiedlichen optimalen Probenzahl/-fläche auf den CrysTec- und den IKZ-Maschinen, bedingt durch unterschiedliche Anpressdrucke und Maschinenaufbauten. Die erfolgreiche Lösung bestand schließlich darin, für die mechanische Politur bei CrysTec zusätzliche Opferscheiben (Saphir oder AlN-Reststücke) aufzubringen, die vor der Übergabe an das IKZ wieder entfernt wurden. Mit den genannten Maßnahmen konnten

am IKZ die Endpoliturarbeiten wie oben beschrieben durchgeführt werden. Trotz der (technisch limitierten) geringen Anzahl gleichzeitig bearbeitbarer Proben bei der erfolgreichen CMP am IKZ sind keine Gründe erkennbar, die der Realisierung einer Bearbeitung industriell-relevanter Stückzahlen auf größeren Maschinen mit den nun etablierten Prozessparametern entgegenstehen würden.

Die endpolierten (d.h. CMP-behandelten) AlN-Substrate sind am IKZ mittels Dunkelfeldmikroskopie, Nomarski-Mikroskopie sowie Profilometrie auf Oberflächenbeschaffenheit und -topologie untersucht worden. Es zeigte sich, dass endpolierte AlN-Substrate typischerweise frei von Kratzern, Staub und anderen Bearbeitungsresten sind. Röntgenografische Untersuchungen (Rockingkurven, Topogramme) sowie XPS-Messungen haben ergeben, dass die entwickelte CMP eine vollständige Entfernung der durch die Wafringprozesse zerstörten Oberflächenschicht gewährleistet und chemische Rückstände durch die Endreinigung komplett entfernt werden. Dennoch wurden unterschiedliche Endreinigungs- und Passivierungsmethoden ausprobiert, um Substrate übergeben zu können, die mit der üblichen Vorreinigung, aber ohne weitere Ätzschritte direkt in der Epitaxie einsetzbar sind.

Etwa 50 AlN-Substrate wurden während der Laufzeit erfolgreich beim Konsortialpartnern FBH mit einer Homoepitaxieschicht versehen, allerdings jeweils unter Verwendung des Standardprozesses zur Abscheidung auf Saphirsubstraten. Einige Substrate wurden anschließend an der TU Berlin (Arbeitsgruppe Michael Kneissl) weiter epitaxiert und zu Bauelementen prozessiert. Der Randausschluss und auch die Substratgröße spielen für diese Voruntersuchungen keine entscheidende Rolle. Nachdem Ende 2015 festgestellt wurde, dass nur exakt orientierte AlN-Substrate – die Al-polare Oberfläche 0,15°±0,05° verkippt in Bezug auf die (0001)-Basalebene – zu einem Stufenflusswachstum in der Epitaxie führen, mussten die davor gewonnenen Ergebnisse teilweise neu interpretiert werden.

Generell wurde die im Vorhaben vorgesehene Prozesskette eingehalten und alle Partner an der Entwicklung beteiligt. Die Gesamtbearbeitungszeit der Substratpräparation vom versenden des Kristalls bis zur Endpolitur war allerdings mit typischerweise mehreren Monaten durchgehend zu lang. Eine Ursache war, dass aufgrund der Schwierigkeiten bei der Prozessentwicklung nicht die ursprüngliche Anzahl an AlN-Kristalle an die Partner geliefert werden konnte. Dadurch mussten mehrere Lieferungen jeweils zu einem Bearbeitungsschritt gebündelt werden, der entsprechend seltener ausgeführt wurde. Aber auch die Prozesskette selbst kann effizienter ausgeführt werden. Gegen Projektende wurde das orientierungsgenaue Sägen an „as-grown“ AlN-Kristallen eingeführt, so dass die Vororientierung bei CrysTec entfallen kann, die als separater Schritt zur Bearbeitungsdauer beigetragen hat. Weiterhin kann nach abgeschlossenem Technologietransfer der CMP an die Industriepartner der gesamte Läpp- und Politurprozess unter Einhaltung der Oberflächenorientierung bei diesen angesiedelt werden. Mit der Probenübergabe kann dann auch die Anpassung an die unterschiedlichen Poliermaschinen bei CrysTec und IKZ entfallen. Dieser Transfer konnte allerdings im Vorhaben noch nicht abgeschlossen werden.

AP 4: Definition der Randbedingungen einer Weiterentwicklung des AlN-Züchtungsverfahrens

AP 4.2 Experimentelle Arbeiten zur Weiterentwicklung des Züchtungsverfahrens im Kooperation mit FCM

Die experimentellen Arbeiten zur industrierelevanten Bewertung des PVT-Züchtungsverfahrens umfassten spezifische, an industrielle Prozesse angelehnte Züchtungsversuche und Untersuchungen der Kristalle, um die Wirtschaftlichkeit, die Kostenstruktur und das Potential der im Teilprojekt erarbeiteten Technologien abzuschätzen und vergleichen zu können. Die Ideen wurden jeweils in bilateralen Gesprächen mit FCM diskutiert und gegebenenfalls umgesetzt. So haben einige gezielte Züchtungsversuche u.a. zum Test von zu Tiegeldesigns, Suszeptorgröße und Keimposition stattgefunden, deren Ergebnisse unter den einzelnen Punkten in den APs 1 und 2 subsummiert und bei FCM in die Bewertung eingeflossen sind.

Wichtiger war jedoch die allgemeine Technologieevaluation mit der Fragestellung, inwiefern die erzielten Ergebnisse – und hier insbesondere die strukturelle Qualität, die UV-C-Transparenz und die Reinheit der Materialien im Züchtungsaufbau – für die geplante Kommerzialisierung relevant und ausreichend sind. Details zu den Betrachtungen sind dem Vorhabenbericht „Freiberger AlN-Substrate – FAST“ des Industriepartners FCM zu entnehmen. Wir verweisen hier insbesondere auf die Abschnitte zur AP 4.1 Industrietauglichkeit, (a) „Bewertung der Prozess-, Material- und Anlagenparameter für das PVT-Verfahren“ und (b) „Einschätzung des Standes bei der PVT-AlN-Kristallzüchtung aus industrieller Sicht“.

2. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Der Entwicklungsstand der AlN-Kristallzüchtung und des Waferings zu epitaxietauglichen AlN-Substraten zu Beginn des Projektes ließ eine unmittelbare industrielle Verwertung nicht zu. Angesichts der großen technischen, wissenschaftlichen und merkantilen Risiken war eine Weiterentwicklung nur über eine Projektförderung realisierbar. Die Entwicklung einer industriell relevanten AlN-Züchtungstechnologie konnte dabei nur im Verbund mit industriellen Partnern stattfinden, wobei die Verbundpartner zugleich Kompetenzen einbrachten, die im IKZ nicht vorhanden sind. Die Prozessentwicklung am IKZ erforderte zusätzliche finanzielle und personelle Kapazitäten, die sich nicht aus der Grundfinanzierung des Instituts tragen ließen. Eine EU-Förderung war und ist aufgrund fehlender Partner im EU-Ausland mit Expertise bei der anwendungsorientierten AlN-Epitaxie, Waferpräparation und Bauelementtechnologie nicht möglich.

Die Weiterentwicklung der Technologie als Ergebnis des Verbundvorhabens, aber auch die beginnende kommerzielle Herstellung von AlN-Substraten durch andere Marktteilnehmer und die somit zu erwartete Marktwirksamkeit von AlN-Kristallen und Substraten lässt diese Förderung in hohem Maße gerechtfertigt erscheinen. Diese Aussage ist auch in den Schlussberichten der Industriepartner zu finden.

3. Voraussichtlicher Nutzen

Die in der Vorhabensbeschreibung genannte wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit hat sich im Projektverlauf bestätigt und wird auch in die Zukunft hineinwirken. Das Vorhaben hat zum einen die technologischen Grundlagen für nachfolgende Forschungs- und Entwicklungsprojekte gelegt. So werden die Verbundpartner zusammen mit der TU Berlin im Konsortium an der Nutzung der AlN-Substrattechnologie für LEDs arbeiten, die in einem Wellenlängenbereich um 230 nm emittieren. Am IKZ haben wir mit der im Vorhaben gewonnenen Expertise bereits weitere Projektmittel (z.B. als Sachbeihilfe der DFG und in Form von BMWi-geförderten ZIM-Projekten) auf dem Gebiet der AlN-Materialtechnologie und Charakterisierung einwerben können, weitere Projekte sind in Planung. Zum anderen haben im Vorhabenzeitraum zwei Bachelor- und zwei Masterstudierende sowie zwei Doktoranden auf dem Gebiet der AlN-Kristallzüchtung am IKZ ihre Abschlussarbeiten durchgeführt. Auch nach Abschluss des Vorhabens wurde noch eine Masterarbeit zum Thema des defektselektiven Ätzens von AlN durchgeführt.

Durch das Vorhaben hat die Forschung zu AlN-Kristallen und Substraten am IKZ international weiter an Sichtbarkeit gewonnen. Die Ergebnisse der Arbeiten wurden in der wissenschaftlichen Community in Fachzeitschriften publiziert (siehe unten). Insbesondere wurden wir auf vier internationalen Fachtagungen (IWBNS-IX, ISGN-6, DRIP-17, IWUMD-17) gebeten, unsere Forschung als „eingeladenen Vortrag“ vorzustellen; auf weiteren internationalen und nationalen Fachtagungen haben wir reguläre Vorträge gehalten, siehe unten.

Für eine wesentliche Verbreitung der Ideen und Erfolge der „Advanced UV for Life“-Materialtechnologie hat Matthias Bickermann durch die Organisation eines Symposiums zum Thema „AlN and AlGaN Materials and Devices“ auf der Herbsttagung der Europäischen Materials Research Society (EMRS) 2016 in Warschau, Polen, 19.-22. September 2016 gesorgt. Im Symposium wurden 32 eingeladene und 14 weitere Vorträge von Experten aus aller Welt (und dem Konsortium) u.a. über UV-Emitter und Bauelemente auf AlN-Substraten gehalten.

4. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die Ankündigungen und Fortschritte anderer Forschergruppen und Firmen auf dem Gebiet der AlN-Kristallzüchtung und zugehörigem Wafering lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die Firma Hexatech Inc. (USA) hat im April 2017 eine vertragliche Zusammenarbeit mit dem Konsortialpartner OSRAM Opto Semiconductors auf dem Gebiet der Entwicklung, Herstellung und Belieferung von AlN-Substraten bekannt gegeben. Im April 2018 wurde die Herstellung von 2-Zoll-Substraten für OSRAM annonciert. Auf der Homepage offeriert die Firma weiterhin 1-Zoll-Substrate für mehrere tausend Euro pro Stück, Kunden berichten von erheblichen Lieferschwierigkeiten und kleinen verfügbaren Stückzahlen. Aufgrund einer deutlich höheren Verunreinigungskonzentration sind die UV-C-Transparenz und Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu den IKZ-Substraten geringer.

Die Firma Crystal IS Inc. (USA, Teil des japanischen Asahi Kasei-Konzerns) hat 2016 bekannt gegeben, für die eigene Verwendung 2-Zoll-Substrate auf AlN-Keimen herzustellen. Die Firma plant auch zukünftig nicht, Substrate zu verkaufen. Die Verunreinigungskonzentration scheint niedriger zu sein als bei Hexatech-Substraten, die UV-C-Transparenz ist aber nicht so hoch wie im IKZ-Material. Seit 2017 adressiert die Firma mit ihren Bauelementen auf AlN-Substraten zusätzlich zum Desinfektionsmarkt (265-280 nm) auch den Markt für Emitter und Sensoren bei 230 nm und arbeitet dazu mit mehreren Firmen zusammen.

Die Firma CrystAl-N GmbH (Ausgründung der Universität Erlangen), die die kommerzielle Herstellung von AlN-Substraten mit Hilfe von AlN-auf-SiC-Templates verfolgt hat, hat 2016 ihren Geschäftsbetrieb eingestellt und wurde 2018 aufgelöst. Dr. Boris Epelbaum arbeitet seitdem für das von der Bayerischen Forschungsstiftung geförderten Projekt „UNIQUE“ am Fraunhofer IISB. Dort werden AlN-Kristallzüchtungsexperimente mit verschiedenen Tiegelmaterialien durchgeführt um eine bayerische Wertschöpfungskette aufzubauen. Beteiligt sind u.a. die Firmen AproTec (Anlagenbau), OSRAM (Epitaxie), Schott (Einhausung) und Dr. Hönle AG (Module); Ergebnisse sind nicht bekannt.

Ein Markteintritt weitere Firmen oder neue Forschergruppen, die dezidiert an der Herstellung von AlN-Kristallen mittels PVT auf AlN-Keimen arbeiten, sind uns (mit Ausnahme des IISB, siehe oben) nicht bekannt. Es scheinen sich einige chinesische, japanische und koreanische, zumeist akademisch geprägte Aktivitäten im Aufbau zu befinden, die Technologien basieren aber jeweils auf dem Einsatz von SiC-Wafern als Keime, oder die Nukleation erfolgt spontan auf der Pulveroberfläche.

5. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Buchkapitel

- M. Bickermann, Growth and Properties of Bulk AlN Substrates, in: III-Nitride Ultraviolet Emitters - Technology and applications, M. Kneissl and J. Rass (eds.), Springer Series in Materials Science 227, Springer Verlag 2016, ISBN: 978-3-319-24098-5, Chapter 2 (2016)

Veröffentlichte Paper

- T. Wernicke, M. Martens, C. Kuhn, C. Reich, F. Mehnke, J. Jeschke, M. Feneber, J. Rass, J. Enslin, M. Lapeyrade, U. Zeimber, A. Mogilatenko, S. Einfeldt, V. Kueller, S. Hagedorn, A. Knauer, C. Hartmann, J. Wollweber, R. Goldhahn, M. Bickermann, M. Weyers, M. Kneissl, Challenges for AlGaN Based UV Laser Diodes, in: Light, Energy and the Environment 2015, Optical Society of America, Suzhou, 2015, pp. DM2D.4.
- C. Hartmann, J. Wollweber, S. Sintonen, A. Dittmar, L. Kirste, S. Kollowa, K. Irmscher, M. Bickermann, Preparation of deep UV transparent AlN substrates with high structural perfection for optoelectronic devices, CrystEngComm, 18 (2016) 3488-3497.
- F. Langhans, S. Kiefer, C. Hartmann, T. Markurt, T. Schulz, C. Guguschev, M. Naumann, S. Kollowa, A. Dittmar, J. Wollweber, M. Bickermann, Precipitates originating from tungsten

crucible parts in AlN bulk crystals grown by the PVT method, Crystal Research and Technology, 51 (2016) 129-136.

- A. Mogilatenko, A. Knauer, U. Zeimer, C. Hartmann, H. Oppermann, M. Weyers, Silicon induced defect reduction in AlN template layers for epitaxial lateral overgrowth, Journal of Crystal Growth 462 (2017) 18-23.
- R. Rounds, B. Sarkar, D. Alden, Q. Guo, A. Klump, C. Hartmann, T. Nagashima, R. Kirste, A. Franke, M. Bickermann, Y. Kumagai, Z. Sitar, R. Collazo, The influence of point defects on the thermal conductivity of AlN crystals, Journal of Applied Physics, 123 (2018) 185107.
- R. Rounds, B. Sarkar, A. Klump, C. Hartmann, T. Nagashima, R. Kirste, A. Franke, M. Bickermann, Y. Kumagai, Z. Sitar, R. Collazo, Thermal conductivity of single-crystalline AlN, Applied Physics Express, 11 (2018) 071001.

Konferenzbeiträge

- 9. Internationaler Workshop über Nitrid-Volumenkristalle (IWBNS-IX), Oak Valley, Wonju, Südkorea, 2.-6. November 2015: Eingeladener Vortrag über "Tailoring Electrical and Optical Properties of AlN During Seeded AlN Bulk Growth" (M. Bickermann)
- 6. Internationales Symposium über die Züchtung von Nitriden (ISGN-6), Hamamatsu, Japan, 8.-12. November 2015: Eingeladener Vortrag über "Deep UV Transparent AlN Substrates with High Crystalline Perfection for Optoelectronic Devices" (M. Bickermann) und Poster über "Preparation of Semi-insulating and Weak n-type Conducting AlN Substrates" (M. Bickermann)
- DGKK-Arbeitskreis "Epitaxie von III-V-Halbleitern", Göttingen, 10.-11. Dezember 2015: Vortrag über "Bulk AlN Substrates for Deep-UV Optoelectronic Applications" (M. Bickermann)
- Internationaler Workshop über nitrid-basierte Halbleiter 2016 (IWN 2016), Orlando, Florida, USA, 2.-7. Oktober 2016: Vortrag über "Epitaxial Growth and Characterization of Deep UV AlGaN Devices on Bulk AlN Substrates" (M. Bickermann) und Poster über "Strongly Enhanced Deep UV Transparency of AlN Bulk Crystals Grown by Physical Vapor Transport" (M. Bickermann)
- Gemeinsame Jahrestagung der DGKK und der SSC (DKT 2017), Universität Freiburg/Breisgau, 8.-10. März 2017: Vortrag über "Status of AlN Bulk Crystal Growth for Use as Substrates in Deep-UV Applications" (M. Bickermann)
- Compound Semiconductor Week 2017 (CSW 2017), Berlin, 14.-18. Mai 2017: Vortrag über "Status of AlN Bulk Crystal Growth for Use as Substrates in Deep-UV Applications" (M. Bickermann)
- 10th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors (IWBNS-X), Nuuksio Natinoal Park, Espoo, Finland, 18.-22.9.2017: Vortrag über “In-situ doping of AlN bulk crystals during physical vapor transport” (C. Hartmann)
- 17. Konferenz über Defektbeobachtung und -physik in Halbleitern (DRIP-17), Valladolid, Spanien, 8.-12. Oktober 2017: Eingeladener Vortrag über "Defects in AlN Bulk Crystal Substrates for UV LEDs and Lasers" (M. Bickermann)
- Internationaler Workshop über UV-Materialien und Bauelemente 2017 (IWUMD-2017), Fukuoka, Japan, 14.-18. November 2017: Eingeladener Vortrag über "Status and Challenges of AlN Bulk Crystal Growth for Use as Substrates in Deep-UV Applications" (M. Bickermann)
- Internationale Konferenz zu UV-LED-Technologien und Anwendungen von IUVA und AUVL (ICULTA 2018), Berlin, 22.-25. April 2018: Poster über "Strongly improved UV transparency of bulk AlN crystals grown by PVT" (C. Hartmann)