

Gruppe-iii-nitrid-basierte schichtenfolge, bauelement und verfahren zur herstellung

WO 2013010533 A1

ZUSAMMENFASSUNG

Gruppe-III-Nitrid-basierte Schichtenfolge (100), zumindest umfassend eine $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ -basierte Keimschicht (102) und eine $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ -Schicht (103) auf einem Gruppe-IV-Substrat (101) mit $x < 0.2$ und $x + y \leq 1$, wobei die $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ -Keimschicht (102) auf dem Substrat (101) angeordnet ist und $x > 0.2$ gilt.

BESCHREIBUNG (OCR-Text kann Fehler enthalten)

Gruppe-III-Nitrid-basierte Schichtenfolge, Bauelement und Verfahren zur Herstellung

Die Erfindung betrifft eine Gruppe-III-Nitrid-basierte Schichtenfolge, sowie daraus hergestellte Bauelemente und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Gruppe-III-Nitrid-basierte Schichtenfolgen sind aufgrund der direkten Bandlücke für eine Vielzahl von Anwendungen wie lichtemittierende Dioden und Hochspannungs- und Hochfrequenztransistoren hervorragend geeignet. Darüber hinaus sind sie durch die theoretisch sehr große einstellbare Bandlücke vom UV- Bereich mit 6.2 eV durch Aluminiumnitrid (AlN) über 3.4 eV durch Galliumnitrid (GaN) bis in den IR-Bereich mit 0.68 eV durch Indiumnitrid (InN) hervorragend für Lichtemitter, Photodetektoren als auch photovoltaische Zellen geeignet. Letztere werden gegenwärtig zum Großteil auf der Basis von Silizium und neuerdings auch von Chalkogeniden und III-V-Halbleitern realisiert. Bei letzteren handelt es sich meist um Arsenid- oder Phosphid- basierte Mehrfachsolärzellen, die sehr hohe Wirkungsgrade bei relativ hohem Preis erzielen.

Gruppe-III-Nitride haben gegenüber herkömmlichen Zellen einen großen Vorteil in Bezug auf Temperaturstabilität, chemische Resistenz und Strahlungsresistenz. Letztere ist entscheidend für Weltraumanwendungen. Das Wachstum von Gruppe- III-Nitriden auf einer Vielzahl von Heterosubstraten wie Saphir oder Siliciumcarbid (SiC) ist seit Jahren bekannt und auch das Wachstum auf Siliziumsubstraten gewinnt aufgrund von Skalierungs- und Preisvorteilen zunehmend an Bedeutung. Auf SiC und Silicium (Si) wird dazu in der Regel eine Gruppe-III-Nitridschicht mit einer Al-haltigen Keimschicht vom Typ AlGa_{1-x}N (SiC) bzw. AlN (Si und SiC) aufgebracht, um darauf eine Bauelementschicht, meist basierend auf einem dicken GaN-Puffer, zu realisieren. Es gibt mehrere Gründe, warum dies für Solarzellen nicht erwünscht ist. So führt ein Si/AlN Übergang zu einer hohen Barriere und einem isolierenden Übergang, der für vertikalen Stromfluss ungeeignet ist. Ager et al. [Joel W. Ager III, et al., Phys. Status Solidi C 6, S413 (2009)] haben gezeigt, dass zwischen p-Si und n- GaInN mit In-Konzentrationen > 30 % der Bandoffset zwischen dem Siliziumvalenzband und dem GaInN-Leitungsband verschwindet, was zu einem nahezu verschwindenden elektrischen Widerstand über die Grenzfläche führt. Solch ein Übergang ist sowohl für eine Vielzahl von Bauelementen, wie zum Beispiel vertikalen Dioden als Schalter oder für LEDs, als auch für Solarzellen sehr interessant.

Hauptproblem bei der Herstellung von GaInN-Pufferschichten ist das Wachstum,

Veröffentlichungsnummer	WO2013010533 A1
Publikationstyp	Anmeldung
Anmeldenummer	PCT/DE2012/000737
Veröffentlichungsdatum	24. Jan. 2013
Eingetragen	19. Juli 2012
Prioritätsdatum	21. Juli 2011
Auch veröffentlicht unter	DE102011108080A1
Erfinder	Armin Dadgar , Alois Krost
Antragsteller	Otto-Von-Guericke-Universität Magdeburg
Patentzitate (2), Nichtpatentzitate (5), Klassifizierungen (7), Legal Events (1)	
Externe Links:	Patentscope , Espacenet

ANSPRÜCHE (OCR-Text kann Fehler enthalten)

Patentansprüche

- Gruppe-III-Nitrid-basierte Schichtenfolge (100), zumindest umfassend eine $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ -basierte Keimschicht (102) und eine $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ -Schicht (103) auf einem Gruppe-IV-Substrat (101) mit $x < 0.2$ und $x + y < 1$, wobei die $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ -Keimschicht (102) auf dem Substrat (101) angeordnet ist und $x > 0.2$ gilt.
- Schichtenfolge nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Gruppe-III-Nitrid-Schichtenfolge, die auf einer p-leitenden Substratoberfläche angeordnet ist.
- Schichtenfolge nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch eine AlGaInN-Keimschicht (102) mit einer Bandlückenenergie, die unterhalb der darauffolgenden Schicht (103) liegt.
- Schichtenfolge nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch das Wachstum einer Keimschicht (102) im System $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ mit $y < 0.2$.
- Schichtenfolge nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch die Verwendung dieser in einer Diode.
- Schichtenfolge nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch die Verwendung dieser in einer photovoltaischen Zelle.
- Bauelement mit einer Gruppe-III-Nitrid-basierte Schichtenfolge (100), zumindest umfassend eine $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ -basierte Keimschicht (102) und eine $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ -Schicht (103) auf einem Gruppe-IV-Substrat (101), welches $x < 0.2$ enthält, wobei die $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ -Keimschicht (102) auf dem Substrat (101) angeordnet ist und mindesten $x > 0.2$ aufweist. Verfahren zur Herstellung einer Gruppe-III-Nitrid-basierten Schichtenfolge (100), zumindest umfassend folgende Schritte:
 - Bereitstellung eines Gruppe-IV-Substrats (101)
 - Herstellen einer oxidfreien Gruppe-IV-Substratoberfläche

insbesondere auf Siliziumsubstraten, wo eine Reaktion zwischen Gallium und dem Silizium zum sogenannten meltback etching führt [siehe z. B. Kapitel IV von A. Dadgar in III-V Compound Semiconductor: Integration with Silicon-based Micro-electronics, Editoren T. Li, M. Mastro, und A. Dadgar (CRC Press, Boca Raton, FL, 2010)]. Das meltback etching, besonders ausgeprägt bei Verfahren die Schichten aus der Gasphase abscheiden, führt zu einer Löcherbildung in Siliziumsubstraten und zur Ausbildung von Silizium-Stickstoffreichen Ausscheidungen, bzw. einer hohen und meist unerwünschten Siliziumdotierung der wachsenden Schicht durch das ausgelöste Silizium. Dies ist beispielhaft in Abbildung 4 gezeigt, wo das Siliziumsubstrat (401) mit GaInN (402) bewachsen wurde und die durch meltback etching gebildeten Löcher im Substrat (403) teilweise wieder mit GaInN gefüllt sind. Insgesamt führt das Wachstum mit GaInN Keimschicht zu einer starken Unordnung der darauffolgenden Schicht. Unabhängig vom meltback etching ist die Bekeimung mit dieser Verbindung auf einer Vielzahl von Substraten wie zum Beispiel Si, Germanium (Ge), Diamant (C) oder Mischungen davon nicht ideal und führt zu einer starken Verdrehung und Verkippung der Kristallite, die in Abbildung 4 zu erkennen ist und die Schicht- und Bauelementeigenschaften negativ beeinflussen.

- Aufbringen einer $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ -basierten Keimschicht (102) mit $x > 0.2$ auf das Substrat (101) und

- Aufbringen mindestens einer weiteren $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ Schicht (103) mit $x < 0.2$ auf der Keimschicht (102).

Angestrebt wird für einen niedrigen Widerstand bei vertikaler Stromleitung ein geringer Bandoffset der Halbleiter bei bestmöglicher Kristallqualität was mit InGaN auf Silizium prinzipiell machbar ist [Joel W. Ager III, et al., Phys. Status Solidi C 6, S413 (2009)]. Dabei ist das direkte Wachstum von GaN Schichten auf Silizium und die Problematik des meltback etching bekannt und stellt ein ungelöstes Problem dar. Bekannt ist ebenfalls, dass zur Vermeidung des meltback etching AlN-basierte Keimschichten verwendet werden, die jedoch eine hohe Bandlückenenergie aufweisen und daher für vertikalen Stromfluss ungeeignet sind [siehe z. B. Kapitel IV von A. Dadgar in III-V Compound Semiconductor: Integration with Silicon-based Microelectronics, Editoren T. Li, M. Mastro, und A. Dadgar (CRC Press, Boca Raton, FL, 2010)]. Es ist nun die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, das Problem des auftretenden meltback etching, einer geringen Kristallqualität und den üblicherweise auch hohen vertikalen Widerstand bei konventionellen Keimschichten zu lösen. Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Gruppe-III-Nitrid-basierte Schichtenfolge nach Anspruch 1, sowie ein Bauelement mit einer Gruppe-III-Nitrid-basierten Schichtenfolge nach Anspruch 7 und ein Verfahren zur Herstellung einer Gruppe-III-Nitrid-basierten Schichtenfolge nach Anspruch 8. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Erfindungsgemäß wird eine Gruppe-III-Nitrid-basierte Schichtenfolge zur Verfügung gestellt, zumindest umfassend eine $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ -basierte Keimschicht (102) und eine $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ -Schicht (103) auf einem Gruppe-IV-Substrat (101), mit $x < 0.2$ und $x + y < 1$, wobei die $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ -Keimschicht (102) auf dem Substrat (101) angeordnet ist und $x > 0.2$ gilt.

Der Vorteil einer solchen Schichtenanordnung besteht darin, dass gegenüber einer Schichtenfolge mit einer Keimschicht mit $\text{Al} < 20\%$ eine verbesserte Schichtqualität erzielt wird, insbesondere eine in der Literatur als meltback etching bezeichnete Reaktion von Gallium und Silizium unterdrückt wird und der elektrische Widerstand über die Gruppe-III-Nitrid / Silizium Grenzfläche sehr gering ist. Dabei beziehen sich Prozentangaben der Gruppe-III-Elemente immer auf deren Anteil innerhalb der Gruppe-III-Elemente, d. h. die Summe der Gruppe-III-Elementkonzentration beträgt 100 %.

Im Folgenden soll die Erfindung anhand der Anwendung in Solarzellen beschrieben werden, ist jedoch nicht darauf beschränkt, sondern prinzipiell für alle Anwendungen, bei denen ein vertikaler Stromfluss angestrebt wird, anwendbar.

Dabei ist die Keimschicht die Gruppe-III-Nitridschicht, welche den Übergang vom Substrat mit entweder anderer Symmetrie, wie zum Beispiel im Fall von Zinkblendestrukturen mit zweizähliger (110), vierzähliger (001) oder dreizähliger (111) Symmetrie der Oberflächenatome [A. Dadgar et al., New Journal of Physics 9, 389 (2007) und F. Reiher, et al., Journal of Crystal Growth 312, 180 (2010)] oder bei hexagonalen Kristallen, wie sie z. B. vom SiC bekannt sind, mit abweichender Gitterkonstante zur Gruppe-III-Nitrid-Pufferschicht realisiert. Für einen hochwertigen Kristall sollte eine möglichst gleichmäßige Ausrichtung der aufwachsenden Schicht erfolgen. Da das Wachstum in der Regel von Inseln ausgeht, müssen daher diese Inseln möglichst gut zueinander orientiert sein, damit sie bei der Koaleszenz zu einer geschlossenen Schicht keine oder nur wenige neue Gitterfehler erzeugen. Ideal ist dabei eine AlInN-Keimschicht, also eine galliumfreie Keimschicht, jedoch sind geringe Gallium-Beimengungen in der angegebenen Höhe von bis zu 20 % des Gruppe-III-Anteils tolerabel, ohne eine nennenswerte Verschlechterung der Keimschicht zu erzielen und um weiterhin das unerwünschte meltback etching ausreichend zu unterdrücken.

Vorteilhaft kann eine Galliumbeimischung sein, um die Bandlückenenergie etwas zu senken und so einen besseren Stromfluss über die Gruppe-III-Nitrid - Substratgrenzfläche zu ermöglichen. Entscheidend ist, dass Aluminium in ausreichender Konzentration enthalten ist, um die oben beschriebenen Effekte zu minimieren. So sollte die Al-Konzentration mindestens bei 20 %, ideal über 30 % liegen. Der Rest der Verbindung ist vorteilhaft bestehend aus Indium, welches kein meltback etching verursacht. Mit diesem Al- und In-reichen AlGaInN Material wird ebenfalls ein sehr geringer Bandoffset an der Grenzfläche zum Substrat, insbesondere vom Silizium- oder Germaniumsubstrat zur Gruppe-III-Nitridschicht ohne meltback etching Effekte bei einer hohen Orientierung der Kristallite erzielt. Darauf folgt eine Schicht aus GaInN der gewünschten Konzentration.

Durch die zusätzliche AlInN- / GaInN-Grenzfläche wird bei geschickter Wahl der Komposition kein zusätzlicher Bandoffset eingeführt und somit ist die zusätzliche Schicht ohne nennenswerte negative Auswirkung auf die Leitfähigkeit der

Gesamtstruktur. Durch die verbesserten kristallographischen Eigenschaften ist im Gegenteil diese sogar verbessert. Es kann jedoch je nach Struktur auch erwünscht sein, einen geringen Bandoffset an der AHnN- / GaInN-Grenzfläche zu erzielen um so z. B. eine unerwünschte Minoritätsladungsträgerrekombination an der nahe am Substrat gelegenen defektreichen AHnN-Schicht zu verhindern. So ist bei Löchern als Minoritätsladungsträger eine kleine Barriere im Valenzband und analog bei Elektronen als Minoritätsladungsträger eine Barriere im Leitungsband insbesondere für photovoltaische Anwendungen vorteilhaft.

Durch eine Barriere können Minoritätsladungsträger quasi reflektiert werden und zur Raumladungszone diffundieren, anstatt im Bereich an oder nahe der Si- Grenzfläche zu rekombinieren, was den Wirkungsgrad erhöht. Dies kann ebenfalls durch eine durch eine Dotierung erzeugtes Gegenfeld und durch ein an der Heterogrenzfläche AHnN / GaInN entstehendes piezoelektrisches Feld realisiert werden. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sieht eine Schichtenfolge vor, bei der eine AlGaInN-Keimschicht eine Bandlückenenergie aufweist, die unterhalb der darauffolgenden Schicht liegt.

In der Regel ist im AllnN ein höherer In-Gehalt im Vergleich zum GaInN anzustreben, da das AllnN eine etwas höhere Bandlückenenergie besitzt.

In photovoltaischen Zellen, in denen man anstrebt, Mehrfachzellen auf der Basis von Gruppe-I II-Nitriden mit einer Siliziumbasiszelle zu vereinen, kann das eigentlich als Keimschicht dienende AllnN auch als photovoltaische Zelle dienen, muss dann aber entsprechend dick mit über hundert Nanometern Dicke hergestellt werden, um eine ausreichende Effizienz als Einzelzelle in einem Mehrfachzellen- system aufzuweisen.

Um einen möglichst geringen vertikalen elektrischen Widerstand zu erzielen, ist eine n-leitende Gruppe-III-Nitrid-Schichtenfolge, die auf einer p-leitenden Substratoberfläche angeordnet ist, vorteilhaft. Bei Mehrfachsolarzellen ist solch ein Übergang anstelle eines sonst üblichen Tunnelkontakts zwischen den Zellen notwendig und mit dieser Methode einfacher zu realisieren, als deldotierte p- und n-leitende Schichten für einen Tunnelkontakt. Dies kann zum Beispiel während des Wachstums realisiert werden, indem durch das Einleiten eines oder mehrerer der Gruppe-I II-Elemente vor dem Gruppe-V-Element beim Keimschichtwachstum diese Gruppe-I II-Elemente eine p-Dotierung in der Oberflächenschicht des Substrats erzeugen. Zudem ist bei dieser Schichtfolge auch eine geringe Si-Eindiffusion in die Gruppe-I II-Nitrid Keimschicht vorteilhaft, da diese die n-Typ Dotierung erhöht.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist eine Schichtenfolge vorgesehen, die durch das Wachstum einer Keimschicht (102) im System

$Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ mit $y < 0.2$ gekennzeichnet ist.

Eine Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass die Schichtenfolge in einer Diode oder einer photovoltaischen Zelle verwendet wird.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist ein Bauelement mit einer Gruppe-I II-Nitrid-basierten Schichtenfolge, zumindest umfassend eine $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ -basierte Keimschicht (102) und eine $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ -Schicht (103) auf einem Gruppe-IV-Substrat (101), welches $x < 0.2$ enthält, wobei die $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ - Keimschicht (102) auf dem Substrat (101) angeordnet ist und mindesten $x > 0.2$ aufweist.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer Gruppe-III-Nitrid-basierten Schichtenfolge zur Verfügung gestellt, zumindest umfassend folgende Schritte:

- Bereitstellung eines Gruppe-IV-Substrats (101)
- Aufbringen einer $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ -basierten Keimschicht (102) mit $x > 0.2$ auf das Substrat (101),
- Aufbringen mindestens einer weiteren $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ Schicht (103) mit $x < 0.2$ auf der Keimschicht (102).

Beispielhaft werden Ausführungsformen der Erfindung anhand der nachfolgenden Figuren dargestellt und näher beschrieben.

Als Anwendungsbeispiel soll die Verwendung der Schichtenfolge in einer Diode, insbesondere die Verwendung in einer photovoltaischen Zelle, beschrieben werden.

Es zeigen:

Fig. 1 : eine schematische Darstellung eines Schichtenaufbaus einer Gruppe-III- Nitrid-basierte Schichtenfolge,

Fig. 2: den schematischen Verlauf der Bandlückenenergie zwischen Grupp-IV- Substrat und Keimschicht,

Fig. 3: den schematischen Verlauf der Bandlückenenergie zwischen Gruppe-IV- Substrat und einer Keimschicht mit Kompositionsgradienten und

Fig. 4: Zeigt den Querschnitt des Schichtenaufbaus einer InGaN Schicht im Transmissionselektronenmikroskop.

Eine einfache Zelle ist in Figur 1 gezeigt. Das Substrat 101 ist hier entweder nur ein idealerweise p-leitender Träger oder eine n/p-Siliziumzelle, ideal mit einer oberen zur Schicht 102 weisenden p-leitenden Siliziumschicht. Die Schicht 102 ist dann die erfindungsgemäße AlGaInN-Schicht. Die Schicht 101 kann aber auch Substratmaterialien oder dünne Schichten auf einem Trägersubstrat im System SiGeC umfassen. Speziell SiGe-Verbindungen sind bei einer Solarzelle interessant, um eine bessere Effizienz durch eine besser angepasste Bandlücke zu erzielen.

Ideal ist eine Keimschicht im System $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ mit $x > 20$. Sie hat zudem idealerweise eine In-Konzentration zwischen 40-50 % bzw. $0.4 < 1-x-y < 0.5$ und wenn ternär, also ohne Ga-Beimengung realisiert ($y = 0$), eine entsprechende Al-Konzentration von 60-50 % ($0.5 < x < 0.6$), welche zu einem geringen Anteil Ga von bis zu 20 % ($y < 0.2$) enthalten kann.

Hergestellt werden kann solche eine Schicht mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOCVD, MOVPE) oder anderen Halbleiterbeschichtungsverfahren wie Molekularstrahlepitaxie MBE, Hydrid-gasphasenepitaxie (HVPE) oder Sputterverfahren, wobei hier der Prozess anhand des derzeit für die Gruppe-III-Nitride gebräuchlichen MOVPE-Verfahren beschrieben wird. Dazu wird ein idealerweise vorher deoxidiertes und wasserstoffterminiertes Siliziumsubstrat in den MOVPE-Reaktor gelegt und unter Wasserstoff- oder Stickstoffträgergas auf ca. 670 °C geheizt.

Der Beschichtungsprozess erfolgt dann ideal bei einem Druck um 100 mbar, nachdem das Trägergas auf Stickstoff umgeschaltet wurde, beginnend mit dem Einleiten von trimethyl-aluminium (TMAI), optional auch trimethyl-indium (TMIIn) und ggf. eines n-Typ Dotanden wie Silizium oder Germanium, z. B. mittels SiH_4 - oder GeH-Zufuhr in den Reaktor für ca. 10 s, gefolgt von Ammoniak. Es wird dann für ca. 10 Minuten eine Schicht AlInN gewachsen, die ca. 10 nm dick ist. Der Dotand in der AlInN Schicht kann auch mit dem Ammoniak in den Reaktor geschaltet werden, dies ist mit identischem Ergebnis möglich. Auch ist eine vorherige Beschichtung des Substrats mit Si oder Ge oder Kombinationen davon denkbar. So kann eine p-Schicht auch epitaktisch gewachsen werden oder durch das Wachstum einer Schicht aus Si, Ge oder SiGe die Oberflächen- und / oder Kontakteigenschaften verbessert werden. Nach dem Wachstum der AlInN Schicht wird die Zufuhr von TMAI und TMIIn beendet und trimethyl-gallium (TMGa) und TMIIn mit einem Dotanden, in der Regel einem n-Dotanden in den Reaktor geleitet, um die Schicht 103 und nachfolgende Schichten zu wachsen. Es ist aber auch das Einleiten eines p-Dotanden möglich, um eine untere n-AlInN/p-GaInN-Zelle zu realisieren. In diesem Fall sollte die Schicht 102 mindestens 50 nm dick sein.

Zur Kompositionsanpassung kann im Zeitraum der Wachstumsunterbrechung die In-Zufuhr bestehen bleiben, um die meist vorhandene In-Anreicherungsschicht an der Oberfläche der Schicht zu erhalten und damit den In-Einbau konstant zu halten. In der Regel wächst bei diesem Vorgehen kein InN, da dieses einen zu hohen Dampfdruck hat, also instabil ist.

Für die Realisierung einer Solarzelle auf n-Silizium wird in ein Beschichtungs-System, wie zum Beispiel eine Molekularstrahlepitaxie (MBE) oder eine metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE, MOCVD), ein n-Typ Siliziumsubstrat eingelegt. Dieses wurde vorher idealerweise nasschemisch deoxidiert und mittels Flusssäureätzung wasserstoffterminiert; dies kann jedoch auch durch Ausheizen im Reaktor geschehen.

Das Substrat wird dann geheizt und das Wachstum der Keimschicht durch das Einleiten der Gruppe-III-Ausgangsstoffe begonnen. Dabei müssen diese nicht zwingend gleichzeitig eingeleitet werden, je nach Prozessführung kann man zum Beispiel Aluminium vorher einleiten, da dies gut ins Silizium diffundiert und dort eine in diesem Beispiel erwünschte p-leitende Oberflächenschicht erzeugt. Es kann jedoch auch die frühe Einleitung von Indium vorteilhaft sein um eine InAnreicherung zu erzielen. Dies ist wichtig, um von vorneherein eine homogene AlInN-Konzentration der Keimschicht zu erzielen. Daher kann ein Prozess entweder die gleichzeitige Einleitung der Elemente vorsehen, das nacheinander folgende Einschalten oder z. B. eine Al-Einleitung zur p-Schichterzeugung, gefolgt von einer alleinigen Einleitung von Indium zur Anreicherung, gefolgt vom Öffnen der Aluminiumquelle und allgemein des Stickstoff-Ausgangsstoffs. Die Keimschicht wird dann idealerweise 10 bis 20 nm dick gewachsen.

Prinzipiell reicht auch eine 1 nm dicke AlInN-Schicht aus, vorteilhaft ist jedoch eine Schichtdicke über 5 nm. Ideal ist die Schicht geschlossen, so dass die darauffolgende GaInN Schicht keine Berührung zum Substrat haben kann, wie es bei Kraterbildung in der Keimschicht oder einem Inselwachstum der Fall sein könnte. Diese möglichst geschlossene Bedeckung des Substrats bedingt wesentlich die angestrebte Schichtdicke. Die Keimschicht ist ideal n-Typ dotiert, was mittels Silizium oder Germanium in der Regel sehr gut gelingt. Damit lässt sich ein in Figur 2 schematisch gezeigter Verlauf der Bandlückenenergie E über der Koordinate x, die in diesem Fall vom Substrat zur Gruppe-III-Nitridschicht läuft, einer Schichtenfolge erzielen, der einen geringen Widerstand über die Gruppe-IV-/ Gruppe-III-Nitridgrenzfläche sicherstellt. Hier bezeichnet E_c das Leitungsband, E_F das Fermi-niveau und E_v das Valenzband im Gruppe-IV Substrat 201 und der darauffolgenden Keimschicht 202.

Die darauffolgende GaInN-Schicht wird anschließend bei nahezu derselben Temperatur gewachsen. Hier besteht der Vorteil in der Vorgehensweise, dass AlInN einen höheren In-Einbau als GaInN vorzuweisen hat und durch den höheren In-Gehalt im AlInN im Vergleich zum GaInN die Bandlückenenergien vergleichbar sind. Bei der Realisierung einer vertikalen Diode, z. B. für Leistungsbaulemente, wird in einer vorteilhaften Ausführung eine AlGaInN-Keimschicht 102 mit einer Bandlückenenergie unterhalb der der darauffolgenden Schicht 103 verwendet. Dies ermöglicht, dass keine zusätzlichen, den Ladungsträgertransport störenden Energiebarrieren, in der Pufferstruktur vorhanden sind.

Sinnvoll ist dabei auch ein gradierter Übergang von AlInN zu GaInN, der einen allmählichen Wechsel der Leitungs- und Valenzbandenergien ermöglicht und somit den seriellen Widerstand minimiert. Dies ist schematisch im Beispiel in Figur 3 gezeigt auch hier ist die Bandlückenenergie E über der Koordinate x aufgetragen, die in diesem Fall vom Substrat zur Gruppe-III-Nitridschicht läuft. Ausgehend vom Siliziumsubstrat 301 wird eine AlInN-Schicht 302 gewachsen, welche dann über AlGaInN 303 zu GaInN 304 gradiert wird. Dabei sinkt der In-Gehalt und die Bandlückenenergie nimmt insgesamt zu. Eine Verstärkung des Gradienten lässt sich auch erreichen, indem die Temperatur beim Wachstum leicht erhöht oder die In-Zufuhr reduziert wird.

Ein zunehmender Ga-Gehalt bietet die Möglichkeit, eine zunehmende Gitterkonstante des Materials zu realisieren und damit auch vorteilhaft eine leicht kompressive Vorspannung zu erzeugen, welche einer Rissbildung beim Wachstum dicker Schichten entgegenwirkt. Nach diesem Puffer folgt das Material der Wahl für das Bauelement: so ist ein Gradient bis zum GaN unter Umständen sinnvoll, um mit einer hochwertigen GaN n/p-Diode einen vertikal kontaktierten Hochspannungsschalter zu realisieren, aber auch ein auf GaInN basierender Hochstromschalter ist mit dieser Konfiguration realisierbar.

Figur 4 zeigt den Querschnitt des Schichtenaufbaus einer direkt auf Silizium 401 gewachsenen InGaN Schicht 402 im Transmissionselektronenmikroskop. Deutlich sind hier die Löcher 403 im Bereich des Siliziumsubstrats zu erkennen, die durch das meltback etching ausgelöst werden. Die Anzahl dieser Löcher lässt sich durch das erfindungsgemäße Verfahren deutlich reduzieren, bzw. eliminieren was zu einer verbesserten Schichtqualität führt. Erfindungsgemäße Bauelemente können auch andere als die hier aufgeführten Beispiele sein und mit allen Verfahren zur Halbleiterabscheidung hergestellt werden. So ist insbesondere auch ein n-Si bzw. n-Ge-I AlGaInN-Übergang für einige Bauelemente sinnvoll bzw. kann bei geeigneter Bandlückenenergie des G r u p p e- 111 - N it r i d s auch zu niedrigen Serienwiderständen führen.

Dabei wird bei der Herstellung der Schichten grundsätzlich kein epitaktisches Wachstum vorausgesetzt, auch wenn dies in der Regel vorteilhaft für die Bauelementeigenschaften ist.

Darüber hinaus können die Schichten auch geringe Konzentrationen an anderen Gruppe-V-Elementen enthalten. So ist z. B. das Wachstum von AlInN, ausgehend von einer AlInAs-Schicht, die zu AlInN durch Nitridierung umgewandelt wird, auch ein sinnvoller Weg, die erfindungsgemäßen Bauelemente zu erhalten.

PATENTZITATE

Zitiertes Patent	Eingetragen	Veröffentlichungsdatum	Antragsteller	Titel
EP2056339A1 *	15. Aug. 2007	6. Mai 2009	Showa Denko K.K.	Verfahren zum herstellen eines gruppe-iii-nitrid-verbund-halbleiter-leuchtbauelements, gruppe-iii-nitrid-verbund-halbleiter-leuchtbauelement und lampe
US20060157730 *	15. März 2006	20. Juli 2006	Sanken Electric Co., Ltd.	Nitride-based semiconductor device of reduced voltage drop

* Vom Prüfer zitiert

NICHTPATENTZITATE

Referenz	
1	A. DADGAR ET AL. NEW JOURNAL OF PHYSICS Bd. 9, 2007, Seite 389
2	A. DADGAR: 'III-V Compound Semiconductor: Integration with Silicon-based Microelectronics', 2010, CRC PRESS
3	F. REIHER ET AL. JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH Bd. 312, 2010, Seite 180
4	JOEL W. AGER III ET AL. PHYS. STATUS SOLIDI C Bd. 6, 2009, Seite S413
5	* NEFF H ET AL: "Photovoltaic properties and technological aspects of In1-xGaxN/Si, Ge (0<x<0.6) heterojunction solar cells", SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 90, Nr. 7-8, 5. Mai 2006 (2006-05-05), Seiten 982-997, XP028002211, ISSN: 0927-0248, DOI: 10.1016/J.SOLMAT.2005.06.002 [gefunden am 2006-05-05]

* Vom Prüfer zitiert

KLASSIFIZIERUNGEN

Internationale Klassifikation	H01L21/02 , H01L21/20
Unternehmensklassifikation	H01L21/02378 , H01L21/02381 , H01L21/02458 , H01L21/0254 , H01L21/0262

JURISTISCHE EREIGNISSE

Datum	Code	Ereignis	Beschreibung
Country of ref document: EP			

13. März 2013 121

Kind code of ref document: A1

Ref document number: 12766860

[Google-Startseite](#) - [Sitemap](#) - [USPTO-Bulk-Downloads](#) - [Datenschutzerklärung](#) - [Nutzungsbedingungen](#) - [Über Google Patente](#) - [Feedback geben](#)

Daten bereitgestellt von IFI CLAIMS Patent Services.

© 2012 Google

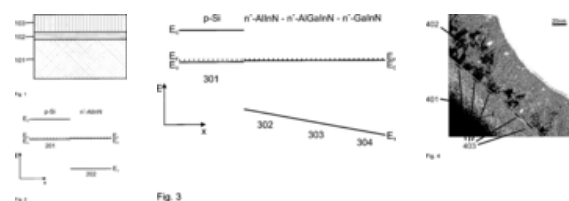
Gruppe-III-Nitrid-basierte Schichtenfolge, Bauelement und Verfahren zur Herstellung

DE 102011108080 A1

ZUSAMMENFASSUNG

Gruppe-III-Nitrid-basierte Schichtenfolge (100), zumindest umfassend eine $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ -basierte Keimschicht (102) und eine $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ -Schicht (103) auf einem Gruppe-IV-Substrat (101) mit $x < 0.2$ und $x + y \leq 1$, wobei die $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ -Keimschicht (102) auf dem Substrat (101) angeordnet ist und $x > 0.2$ gilt.

BILDER (3)



BESCHREIBUNG

- [0001] Die Erfindung betrifft eine Gruppe-III-Nitrid-basierte Schichtenfolge, sowie daraus hergestellte Bauelemente und Verfahren zu ihrer Herstellung.
- [0002] Gruppe-III-Nitrid-basierte Schichtenfolgen sind aufgrund der direkten Bandlücke für eine Vielzahl von Anwendungen wie lichtemittierende Dioden und Hochspannungs- und Hochfrequenztransistoren hervorragend geeignet. Darüber hinaus sind sie durch die theoretisch sehr große einstellbare Bandlücke vom UV-Bereich mit 6.2 eV durch Aluminiumnitrid (AlN) über 3.4 eV durch Galliumnitrid (GaN) bis in den IR-Bereich mit 0.68 eV durch Indiumnitrid (InN) hervorragend für Lichtemitter, Photodetektoren als auch photovoltaische Zellen geeignet. Letztere werden gegenwärtig zum Großteil auf der Basis von Silizium und neuerdings auch von Chalkogeniden und III-V-Halbleitern realisiert. Bei letzteren handelt es sich meist um Arsenid- oder Phosphid-basierte Mehrfachsolarzellen, die sehr hohe Wirkungsgrade bei relativ hohem Preis erzielen.
- [0003] Gruppe-III-Nitride haben gegenüber herkömmlichen Zellen einen großen Vorteil in Bezug auf Temperaturstabilität, chemische Resistenz und Strahlungsresistenz. Letztere ist entscheidend für Weltraumanwendungen. Das Wachstum von Gruppe-III-Nitriden auf einer Vielzahl von Heterosubstraten wie Saphir oder Siliziumcarbid (SiC) ist seit Jahren bekannt und auch das Wachstum auf Siliziumsubstraten gewinnt aufgrund von Skalierungs- und Preisvorteilen zunehmend an Bedeutung. Auf SiC und Silizium (Si) wird dazu in der Regel eine Gruppe-III-Nitridschicht mit einer Al-haltigen Keimschicht vom Typ AlGaIn (SiC) bzw. AlN (Si und SiC) aufgebracht, um darauf eine Bauelementschicht, meist basierend auf einem dicken GaN-Puffer, zu realisieren.
- [0004] Es gibt mehrere Gründe, warum dies für Solarzellen nicht erwünscht ist. So führt ein Si/AlN Übergang zu einer hohen Barriere und einem

ANSPRÜCHE (8)

- Gruppe-III-Nitrid-basierte Schichtenfolge (100), zumindest umfassend eine $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ -basierte Keimschicht (102) und eine $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ -Schicht (103) auf einem Gruppe-IV-Substrat (101) mit $x < 0.2$ und $x + y \leq 1$, wobei die $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ -Keimschicht (102) auf dem Substrat (101) angeordnet ist und $x > 0.2$ gilt.
- Schichtenfolge nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Gruppe-III-Nitrid-Schichtenfolge, die auf einer p-leitenden Substratoberfläche angeordnet ist.
- Schichtenfolge nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch eine AlGaInN-Keimschicht (102) mit einer Bandlückenenergie, die unterhalb der darauffolgenden Schicht (103) liegt.
- Schichtenfolge nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch das Wachstum einer Keimschicht (102) im System $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ mit $y < 0.2$.
- Schichtenfolge nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch die Verwendung dieser in einer Diode.
- Schichtenfolge nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch die Verwendung dieser in einer photovoltaischen Zelle.
- Bauelement mit einer Gruppe-III-Nitrid-basierte Schichtenfolge (100), zumindest umfassend eine $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ -basierte Keimschicht (102) und eine $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ -Schicht (103) auf einem Gruppe-IV-Substrat (101), welches $x < 0.2$ enthält, wobei die $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ -Keimschicht (102) auf dem Substrat (101) angeordnet ist und mindesten $x > 0.2$ aufweist.

isolierenden Übergang, der für vertikalen Stromfluss ungeeignet ist. Ager et al. [Joel W. Ager III, et al., Phys. Status Solidi C 6, S413 (2009)] haben gezeigt, dass zwischen p-Si und n-GaN mit In-Konzentrationen > 30% der Bandoffset zwischen dem Siliziumvalenzband und dem GaInN-Leitungsband verschwindet, was zu einem nahezu verschwindenden elektrischen Widerstand über die Grenzfläche führt. Solch ein Übergang ist sowohl für eine Vielzahl von Bauelementen, wie zum Beispiel vertikalen Dioden als Schalter oder für LEDs, als auch für Solarzellen sehr interessant.

8. Verfahren zur Herstellung einer Gruppe-III-Nitrid-basierten Schichtenfolge (100), zumindest umfassend folgende Schritte: – Bereitstellung eines Gruppe-IV-Substrats (101) – Herstellen einer oxidfreien Gruppe-IV-Substratoberfläche – Aufbringen einer $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ -basierten Keimschicht (102) mit $x > 0.2$ auf das Substrat (101) und – Aufbringen mindestens einer weiteren $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ Schicht (103) mit $x < 0.2$ auf der Keimschicht (102).

- [0005] Hauptproblem bei der Herstellung von GaInN-Pufferschichten ist das Wachstum, insbesondere auf Siliziumsubstraten, wo eine Reaktion zwischen Gallium und dem Silizium zum sogenannten meltback etching führt [siehe z. B. Kapitel IV von A. Dadgar in III–V Compound Semiconductor: Integration with Silicon-based Microelectronics, Editoren T. Li, M. Mastro, und A. Dadgar (CRC Press, Boca Raton, FL, 2010)]. Das meltback etching, besonders ausgeprägt bei Verfahren die Schichten aus der Gasphase abscheiden, führt zu einer Löcherbildung in Siliziumsubstraten und zur Ausbildung von Silizium-Stickstoffreichen Ausscheidungen, bzw. einer hohen und meist unerwünschten Siliziumdotierung der wachsenden Schicht durch das ausgelöste Silizium. Dies ist beispielhaft in gezeigt, wo das Siliziumsubstrat (401) mit GaInN (402) bewachsen wurde und die durch meltback etching gebildeten Löcher im Substrat (403) teilweise wieder mit GaInN gefüllt sind. Insgesamt führt das Wachstum mit GaInN Keimschicht zu einer starken Unordnung der darauffolgenden Schicht. Unabhängig vom meltback etching ist die Bekeimung mit dieser Verbindung auf einer Vielzahl von Substraten wie zum Beispiel Si, Germanium (Ge), Diamant (C) oder Mischungen davon nicht ideal und führt zu einer starken Verdrehung und Verkipfung der Kristallite, die in zu erkennen ist und die Schicht- und Bauelementeigenschaften negativ beeinflussen.
- [0006] Angestrebt wird für einen niedrigen Widerstand bei vertikaler Stromleitung ein geringer Bandoffset der Halbleiter bei bestmöglicher Kristallqualität was mit InGaN auf Silizium prinzipiell machbar ist [Joel W. Ager III, et al., Phys. Status Solidi C 6, S413 (2009)]. Dabei ist das direkte Wachstum von GaN Schichten auf Silizium und die Problematik des meltback etching bekannt und stellt ein ungelöstes Problem dar. Bekannt ist ebenfalls, dass zur Vermeidung des meltback etching AlN-basierte Keimschichten verwendet werden, die jedoch eine hohe Bandlückenenergie aufweisen und daher für vertikalen Stromfluss ungeeignet sind [siehe z. B. Kapitel IV von A. Dadgar in III–V Compound Semiconductor: Integration with Silicon-based Microelectronics, Editoren T. Li, M. Mastro, und A. Dadgar (CRC Press, Boca Raton, FL, 2010).]
- [0007] Es ist nun die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, das Problem des auftretenden meltback etching, einer geringen Kristallqualität und den üblicherweise auch hohen vertikalen Widerstand bei konventionellen Keimschichten zu lösen.
- [0008] Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Gruppe-III-Nitrid-basierte Schichtenfolge nach Anspruch 1, sowie ein Bauelement mit einer Gruppe-III-Nitrid-basierten Schichtenfolge nach Anspruch 7 und ein Verfahren zur Herstellung einer Gruppe-III-Nitrid-basierten Schichtenfolge nach Anspruch 8. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.
- [0009] Erfindungsgemäß wird eine Gruppe-III-Nitrid-basierte Schichtenfolge zur Verfügung gestellt, zumindest umfassend eine $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ -basierte Keimschicht (102) und eine $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ -Schicht (103) auf einem Gruppe-IV-Substrat (101), mit $x < 0.2$ und $x + y \leq 1$, wobei die $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ -Keimschicht (102) auf dem Substrat (101) angeordnet ist und $x > 0.2$ gilt.
- [0010] Der Vorteil einer solchen Schichtenanordnung besteht darin, dass gegenüber einer Schichtenfolge mit einer Keimschicht mit $\text{Al} < 20\%$ eine verbesserte Schichtqualität erzielt wird, insbesondere eine in der Literatur als meltback etching bezeichnete Reaktion von Gallium und Silizium unterdrückt wird und der elektrische Widerstand über die Grupp-III-Nitrid/Silizium Grenzfläche sehr gering ist. Dabei beziehen sich Prozentangaben der Gruppe-III-Elemente immer auf deren Anteil innerhalb der Gruppe-III-Elemente, d. h. die Summe der Gruppe-III-Elementkonzentration beträgt 100%.
- [0011] Im Folgenden soll die Erfindung anhand der Anwendung in Solarzellen beschrieben werden, ist jedoch nicht darauf beschränkt, sondern prinzipiell für alle Anwendungen, bei denen ein vertikaler Stromfluss angestrebt wird, anwendbar.
- [0012] Dabei ist die Keimschicht die Gruppe-III-Nitridschicht, welche den Übergang vom Substrat mit entweder anderer Symmetrie, wie zum Beispiel im Fall von Zinkblendestrukturen mit zweizähliger (110), vierzähliger (001) oder dreizähliger (111) Symmetrie der Oberflächenatome [A. Dadgar et al., New Journal of Physics 9, 389 (2007) und F. Reiher, et al., Journal of Crystal Growth 312, 180 (2010)] oder bei hexagonalen Kristallen, wie sie z. B. vom SiC bekannt sind, mit abweichender Gitterkonstante zur Gruppe-III-Nitrid-Pufferschicht realisiert. Für einen hochwertigen Kristall sollte eine möglichst gleichmäßige Ausrichtung der aufwachsenden Schicht erfolgen. Da das Wachstum in der Regel von Inseln ausgeht, müssen daher diese Inseln möglichst gut zueinander orientiert sein, damit sie bei der Koaleszenz zu einer geschlossenen Schicht keine oder nur wenige neue Gitterfehler erzeugen.
- [0013] Ideal ist dabei eine AlInN-Keimschicht, also eine galliumfreie Keimschicht, jedoch sind geringe Gallium-Beimengungen in der angegebenen Höhe von bis zu 20% des Gruppe-III-Anteils tolerabel, ohne eine nennenswerte Verschlechterung der Keimschicht zu erzielen und um weiterhin das unerwünschte meltback etching ausreichend zu unterdrücken.

- [0014] Vorteilhaft kann eine Galliumbeimischung sein, um die Bandlückenenergie etwas zu senken und so einen besseren Stromfluss über die Gruppe-III-Nitrid-Substratgrenzfläche zu ermöglichen. Entscheidend ist, dass Aluminium in ausreichender Konzentration enthalten ist, um die oben beschriebenen Effekte zu minimieren. So sollte die Al-Konzentration mindestens bei 20%, ideal über 30% liegen. Der Rest der Verbindung ist vorteilhaft bestehend aus Indium, welches kein meltback etching verursacht. Mit diesem Al- und In-reichen AlGaInN Material wird ebenfalls ein sehr geringer Bandoffset an der Grenzfläche zum Substrat, insbesondere vom Silizium- oder Germaniumsubstrat zur Gruppe-III-Nitridschicht ohne meltback etching Effekte bei einer hohen Orientierung der Kristallite erzielt. Darauf folgt eine Schicht aus GaInN der gewünschten Konzentration.
- [0015] Durch die zusätzliche AlInN-/GaInN-Grenzfläche wird bei geschickter Wahl der Komposition kein zusätzlicher Bandoffset eingeführt und somit ist die zusätzliche Schicht ohne nennenswerte negative Auswirkung auf die Leitfähigkeit der Gesamtstruktur. Durch die verbesserten kristallographischen Eigenschaften ist im Gegenteil diese sogar verbessert.
- [0016] Es kann jedoch je nach Struktur auch erwünscht sein, einen geringen Bandoffset an der AlInN-/GaInN-Grenzfläche zu erzielen um so z. B. eine unerwünschte Minoritätsladungsträgerrkombination an der nahe am Substrat gelegenen defektreichen AlInN-Schicht zu verhindern. So ist bei Löchern als Minoritätsladungsträger eine kleine Barriere im Valenzband und analog bei Elektronen als Minoritätsladungsträger eine Barriere im Leitungsband insbesondere für photovoltaische Anwendungen vorteilhaft.
- [0017] Durch eine Barriere können Minoritätsladungsträger quasi reflektiert werden und zur Raumladungszone diffundieren, anstatt im Bereich an oder nahe der Si-Grenzfläche zu rekombinieren, was den Wirkungsgrad erhöht. Dies kann ebenfalls durch eine durch eine Dotierung erzeugtes Gegenfeld und durch ein an der Heterogrenzfläche AlInN/GaInN entstehendes piezoelektrisches Feld realisiert werden.
- [0018] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sieht eine Schichtenfolge vor, bei der eine AlGaInN-Keimschicht eine Bandlückenenergie aufweist, die unterhalb der darauffolgenden Schicht liegt.
- [0019] In der Regel ist im AlInN ein höherer In-Gehalt im Vergleich zum GaInN anzustreben, da das AlInN eine etwas höhere Bandlückenenergie besitzt.
- [0020] In photovoltaischen Zellen, in denen man anstrebt, Mehrfachzellen auf der Basis von Gruppe-III-Nitriden mit einer Siliziumbasiszelle zu vereinen, kann das eigentlich als Keimschicht dienende AlInN auch als photovoltaische Zelle dienen, muss dann aber entsprechend dick mit über hundert Nanometern Dicke hergestellt werden, um eine ausreichende Effizienz als Einzelzelle in einem Mehrfachzellensystem aufzuweisen.
- [0021] Um einen möglichst geringen vertikalen elektrischen Widerstand zu erzielen, ist eine n-leitende Gruppe-III-Nitrid-Schichtenfolge, die auf einer p-leitenden Substratoberfläche angeordnet ist, vorteilhaft. Bei Mehrfachsolarzellen ist solch ein Übergang anstelle eines sonst üblichen Tunnelkontakts zwischen den Zellen notwendig und mit dieser Methode einfacher zu realisieren, als deltadotierte p- und n-leitende Schichten für einen Tunnelkontakt. Dies kann zum Beispiel während des Wachstums realisiert werden, indem durch das Einleiten eines oder mehrerer der Gruppe-III-Elemente vor dem Gruppe-V-Element beim Keimschichtwachstum diese Gruppe-III-Elemente eine p-Dotierung in der Oberflächenschicht des Substrats erzeugen. Zudem ist bei dieser Schichtfolge auch eine geringe Si-Eindiffusion in die Gruppe-III-Nitrid Keimschicht vorteilhaft, da diese die n-Typ Dotierung erhöht.
- [0022] Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist eine Schichtenfolge vorgesehen, die durch das Wachstum einer Keimschicht (102) im System $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ mit $y < 0.2$ gekennzeichnet ist.
- [0023] Eine Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass die Schichtenfolge in einer Diode oder einer photovoltaischen Zelle verwendet wird.
- [0024] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist ein Bauelement mit einer Gruppe-III-Nitrid-basierten Schichtenfolge, zumindest umfassend eine $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ -basierte Keimschicht (102) und eine $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ -Schicht (103) auf einem Gruppe-IV-Substrat (101), welches $x < 0.2$ enthält, wobei die $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ -Keimschicht (102) auf dem Substrat (101) angeordnet ist und mindesten $x > 0.2$ aufweist.
- [0025] Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer Gruppe-III-Nitrid-basierten Schichtenfolge zur Verfügung gestellt, zumindest umfassend folgende Schritte:
- Bereitstellung eines Gruppe-IV-Substrats (101)
 - Aufbringen einer $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ -basierten Keimschicht (102) mit $x > 0.2$ auf das Substrat (101),
 - Aufbringen mindestens einer weiteren $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ Schicht (103) mit $x < 0.2$ auf der Keimschicht (102).
- [0026] Beispielhaft werden Ausführungsformen der Erfindung anhand der nachfolgenden Figuren dargestellt und näher beschrieben.
- [0027] Als Anwendungsbeispiel soll die Verwendung der Schichtenfolge in einer Diode, insbesondere die Verwendung in einer photovoltaischen Zelle, beschrieben werden.
- [0028] Es zeigen:
- [0029] 1: eine schematische Darstellung eines Schichtenaufbaus einer Gruppe-III-Nitrid-basierte Schichtenfolge,
- [0030] 2: den schematischen Verlauf der Bandlückenenergie zwischen Grupp-IV-Substrat und Keimschicht,
- [0031] 3: den schematischen Verlauf der Bandlückenenergie zwischen Gruppe-IV-Substrat und einer Keimschicht mit Kompositionsgradienten und
- [0032] 4: Zeigt den Querschnitt des Schichtenaufbaus einer InGaN Schicht im Transmissionselektronenmikroskop.
- [0033] Eine einfache Zelle ist in 1 gezeigt. Das Substrat 101 ist hier entweder nur ein idealerweise p-leitender Träger oder eine n/p-Siliziumzelle, ideal mit einer oberen zur Schicht 102 weisenden p-leitenden Siliziumschicht. Die

Schicht 102 ist dann die erfindungsgemäße AlGaInN-Schicht. Die Schicht 101 kann aber auch Substratmaterialien oder dünne Schichten auf einem Trägersubstrat im System SiGeC umfassen. Speziell SiGe-Verbindungen sind bei einer Solarzelle interessant, um eine bessere Effizienz durch eine besser angepasste Bandlücke zu erzielen.

- [0034] Ideal ist eine Keimschicht im System $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ mit $x > 20$. Sie hat zudem idealerweise eine In-Konzentration zwischen 40–50% bzw. $0.4 < 1 - x - y < 0.5$ und wenn ternär, also ohne Ga-Beimengung realisiert ($y = 0$), eine entsprechende Al-Konzentration von 60–50% ($0.5 \leq x \leq 0.6$), welche zu einem geringen Anteil Ga von bis zu 20% ($y \leq 0.2$) enthalten kann.
- [0035] Hergestellt werden kann solche eine Schicht mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOCVD, MOVPE) oder anderen Halbleiterbeschichtungsverfahren wie Molekularstrahlepitaxie MBE, Hydrid-gasphasenepitaxie (HVPE) oder Sputterverfahren, wobei hier der Prozess anhand des derzeit für die Gruppe-III-Nitride gebräuchlichen MOVPE-Verfahren beschrieben wird. Dazu wird ein Idealerweise vorher deoxidiertes und wasserstoffterminiertes Siliziumsubstrat in den MOVPE-Reaktor gelegt und unter Wasserstoff oder Stickstoffträgergas auf ca. 670°C geheizt.
- [0036] Der Beschichtungsprozess erfolgt dann ideal bei einem Druck um 100 mbar, nachdem das Trägergas auf Stickstoff umgeschaltet wurde, beginnend mit dem Einleiten von trimethyl-aluminium (TMAI), optional auch trimethyl-indium (TMIn) und ggf. eines n-Typ Dotanden wie Silizium oder Germanium, z. B. mittels SiH_4 - oder GeH_4 -Zufuhr in den Reaktor für ca. 10 s, gefolgt von Ammoniak. Es wird dann für ca. 10 Minuten eine Schicht AlInN gewachsen, die ca. 10 nm dick ist. Der Dotand in der AlInN Schicht kann auch mit dem Ammoniak in den Reaktor geschaltet werden, dies ist mit identischem Ergebnis möglich.
- [0037] Auch ist eine vorherige Beschichtung des Substrats mit Si oder Ge oder Kombinationen davon denkbar. So kann eine p-Schicht auch epitaktisch gewachsen werden oder durch das Wachstum einer Schicht aus Si, Ge oder SiGe die Oberflächen- und/oder Kontakteigenschaften verbessert werden.
- [0038] Nach dem Wachstum der AlInN Schicht wird die Zufuhr von TMAI und TMIn beendet und trimethyl-gallium (TMGa) und TMIn mit einem Dotanden, in der Regel einem n-Dotanden in den Reaktor geleitet, um die Schicht 103 und nachfolgende Schichten zu wachsen. Es ist aber auch das Einleiten eines p-Dotanden möglich, um eine untere n-AlInN/p-GaInN-Zelle zu realisieren. In diesem Fall sollte die Schicht 102 mindestens 50 nm dick sein.
- [0039] Zur Kompositionsanpassung kann im Zeitraum der Wachstumsunterbrechung die In-Zufuhr bestehen bleiben, um die meist vorhandene In-Anreicherungsschicht an der Oberfläche der Schicht zu erhalten und damit den In-Einbau konstant zu halten. In der Regel wächst bei diesem Vorgehen kein InN, da dieses einen zu hohen Dampfdruck hat, also instabil ist.
- [0040] Für die Realisierung einer Solarzelle auf n-Silizium wird in ein Beschichtungssystem, wie zum Beispiel eine Molekularstrahlepitaxie (MBE) oder eine metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE, MOCVD), ein n-Typ Siliziumsubstrat eingelegt. Dieses wurde vorher idealerweise nasschemisch deoxidiert und mittels Flusssäureätzung wasserstoffterminiert; dies kann jedoch auch durch Ausheizen im Reaktor geschehen.
- [0041] Das Substrat wird dann geheizt und das Wachstum der Keimschicht durch das Einleiten der Gruppe-III-Ausgangsstoffe begonnen. Dabei müssen diese nicht zwingend gleichzeitig eingeleitet werden, je nach Prozessführung kann man zum Beispiel Aluminium vorher einleiten, da dies gut ins Silizium diffundiert und dort eine in diesem Beispiel erwünschte p-leitende Oberflächenschicht erzeugt. Es kann jedoch auch die frühe Einleitung von Indium vorteilhaft sein um eine In-Anreicherung zu erzielen. Dies ist wichtig, um von vorneherein eine homogene AlInN-Konzentration der Keimschicht zu erzielen.
- [0042] Daher kann ein Prozess entweder die gleichzeitige Einleitung der Elemente vorsehen, das nacheinander folgende Einschalten oder z. B. eine Al-Einleitung zur p-Schichtenzeugung, gefolgt von einer alleinigen Einleitung von Indium zur Anreicherung, gefolgt vom Öffnen der Aluminiumquelle und allgemein des Stickstoff-Ausgangsstoffs. Die Keimschicht wird dann idealerweise 10 bis 20 nm dick gewachsen.
- [0043] Prinzipiell reicht auch eine 1 nm dicke AlInN-Schicht aus, vorteilhaft ist jedoch eine Schichtdicke über 5 nm. Idealerweise ist die Schicht geschlossen, so dass die darauffolgende GaInN Schicht keine Berührung zum Substrat haben kann, wie es bei Kraterbildung in der Keimschicht oder einem Inselwachstum der Fall sein könnte. Diese möglichst geschlossene Bedeckung des Substrats bedingt wesentlich die angestrebte Schichtdicke.
- [0044] Die Keimschicht ist ideal n-Typ dotiert, was mittels Silizium oder Germanium in der Regel sehr gut gelingt. Damit lässt sich ein in 2 schematisch gezeigter Verlauf der Bandlückenenergie E über der Koordinate x, die in diesem Fall vom Substrat zur Gruppe-III-Nitridschicht läuft, einer Schichtenfolge erzielen, der einen geringen Widerstand über die Gruppe-IV-/Gruppe-III-Nitridgrenzfläche sicherstellt. Hier bezeichnet E_C das Leitungsband, E_F das Fermi-niveau und E_V das Valenzband im Gruppe-IV Substrat 201 und der darauffolgenden Keimschicht 202.
- [0045] Die darauffolgende GaInN-Schicht wird anschließend bei nahezu derselben Temperatur gewachsen. Hier besteht der Vorteil in der Vorgehensweise, dass AlInN einen höheren In-Einbau als GaInN vorzuweisen hat und durch den höheren In-Gehalt im AlInN im Vergleich zum GaInN die Bandlückenenergien vergleichbar sind.
- [0046] Bei der Realisierung einer vertikalen Diode, z. B. für Leistungsbaulemente, wird in einer vorteilhaften Ausführung eine AlGaInN-Keimschicht 102 mit einer Bandlückenenergie unterhalb der der darauffolgenden Schicht 103 verwendet. Dies ermöglicht, dass keine zusätzlichen, den Ladungsträgertransport störenden Energiebarrieren, in der Pufferstruktur vorhanden sind.
- [0047] Sinnvoll ist dabei auch ein gradierter Übergang von AlInN zu GaInN, der einen allmählichen Wechsel der Leitungs- und Valenzbandenergien ermöglicht und somit den seriellen Widerstand minimiert. Dies ist schematisch

im Beispiel in 3 gezeigt auch hier ist die Bandlückenenergie E über der Koordinate x aufgetragen, die in diesem Fall vom Substrat zur Gruppe-III-Nitridschicht läuft. Ausgehend vom Siliziumsubstrat 301 wird eine AlInN-Schicht 302 gewachsen, welche dann über AlGalN 303 zu GalN 304 gradiert wird. Dabei sinkt der In-Gehalt und die Bandlückenenergie nimmt insgesamt zu.

- [0048] Eine Verstärkung des Gradienten lässt sich auch erreichen, indem die Temperatur beim Wachstum leicht erhöht oder die In-Zufuhr reduziert wird.
- [0049] Ein zunehmender Ga-Gehalt bietet die Möglichkeit, eine zunehmende Gitterkonstante des Materials zu realisieren und damit auch vorteilhaft eine leicht kompressive Vorspannung zu erzeugen, welche einer Rissbildung beim Wachstum dicker Schichten entgegenwirkt. Nach diesem Puffer folgt das Material der Wahl für das Bauelement: so ist ein Gradient bis zum GaN unter Umständen sinnvoll, um mit einer hochwertigen GaN n/p-Diode einen vertikal kontaktierten Hochspannungsschalter zu realisieren, aber auch ein auf GalN basierender Hochstromschalter ist mit dieser Konfiguration realisierbar.
- [0050] 4 zeigt den Querschnitt des Schichtenaufbaus einer direkt auf Silizium 401 gewachsenen InGaN Schicht 402 im Transmissionselektronenmikroskop. Deutlich sind hier die Löcher 403 im Bereich des Siliziumsubstrats zu erkennen, die durch das meltback etching ausgelöst werden. Die Anzahl dieser Löcher lässt sich durch das erfindungsgemäße Verfahren deutlich reduzieren, bzw. eliminieren was zu einer verbesserten Schichtqualität führt.
- [0051] Erfindungsgemäße Bauelemente können auch andere als die hier aufgeführten Beispiele sein und mit allen Verfahren zur Halbleiterabscheidung hergestellt werden. So ist insbesondere auch ein n-Si bzw. n-Ge-/AlGalN-Übergang für einige Bauelemente sinnvoll bzw. kann bei geeigneter Bandlückenenergie des Gruppe-III-Nitrids auch zu niedrigen Serienwiderständen führen. Dabei wird bei der Herstellung der Schichten grundsätzlich kein epitaktisches Wachstum vorausgesetzt, auch wenn dies in der Regel vorteilhaft für die Bauelementeigenschaften ist.
- [0052] Darüber hinaus können die Schichten auch geringe Konzentrationen an anderen Gruppe-V-Elementen enthalten. So ist z. B. das Wachstum von AlInN, ausgehend von einer AlInAs-Schicht, die zu AlInN durch Nitridierung umgewandelt wird, auch ein sinnvoller Weg, die erfindungsgemäßen Bauelemente zu erhalten.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

- [0053] Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.
Zitierte Nicht-Patentliteratur

- [0054] Ager et al. [Joel W. Ager III, et al., Phys. Status Solidi C 6, S413 (2009) **[0004]**
Kapitel IV von A. Dadgar in III-V Compound Semiconductor: Integration with Silicon-based Microelectronics, Editoren T. Li, M. Mastro, und A. Dadgar (CRC Press, Boca Raton, FL, 2010) **[0005]**
Joel W. Ager III, et al., Phys. Status Solidi C 6, S413 (2009) **[0006]**
Kapitel IV von A. Dadgar in III-V Compound Semiconductor: Integration with Silicon-based Microelectronics, Editoren T. Li, M. Mastro, und A. Dadgar (CRC Press, Boca Raton, FL, 2010) **[0006]**
A. Dadgar et al., New Journal of Physics 9, 389 (2007) **[0012]**
F. Reiher, et al., Journal of Crystal Growth 312, 180 (2010) **[0012]**

PATENTZITATE

Zitiertes Patent	Eingetragen	Veröffentlichungsdatum	Antragsteller	Titel
US20100133658 *	28. Apr. 2008	3. Juni 2010	Armin Dadgar	Nitride semiconductor component layer structure on a group iv substrate surface

* Vom Prüfer zitiert

NICHTPATENTZITATE

Referenz	
1	* " Crack-free GaN/Si(111) epitaxial layers grown with InAlGaN alloy as compliant interlayer by metalorganic chemical vapor deposition ", J. Wu et al., J. Cryst. Growth 279 (2005), S. 335-340.
2	* " Growth and characterization of GaN films on Si(111) substrate using high-temperature AlN buffer layer ", X. Ni et al., Surface & Coatings Technology 198 (2005) 350-353.
3	* " Low-temperature/high-temperature AlN superlattice buffer layers for high-quality AlxGa1-xN on Si(111) ", Ph. Saengkaew et al., J. Cryst. Growth 311 (2009), S. 3742-3748.
4	A. Dadgar et al., New Journal of Physics 9, 389 (2007)
5	Ager et al. [Joel W. Ager III, et al., Phys. Status Solidi C 6, S413 (2009)
6	F. Reiher, et al., Journal of Crystal Growth 312, 180 (2010)
7	Joel W. Ager III, et al., Phys. Status Solidi C 6, S413 (2009)
8	Kapitel IV von A. Dadgar in III-V Compound Semiconductor: Integration with Silicon-based Microelectronics, Editoren T. Li, M. Mastro, und A. Dadgar (CRC Press, Boca Raton, FL, 2010)

* Vom Prüfer zitiert

KLASSIFIZIERUNGEN

Internationale Klassifikation	C30B25/18 , C30B29/38 , H01L21/20 , H01L21/329 , H01L31/06 , H01L31/18 , H01L33/30
Unternehmensklassifikation	H01L21/0262 , H01L21/0254 , H01L21/02458 , H01L21/02378 , H01L21/02381

JURISTISCHE EREIGNISSE

Datum	Code	Ereignis	Beschreibung
11. Dez. 2012	R016		

[Google-Startseite](#) - [Sitemap](#) - [USPTO-Bulk-Downloads](#) - [Datenschutzerklärung](#) - [Nutzungsbedingungen](#) - [Über Google Patente](#) - [Feedback geben](#)

Daten bereitgestellt von IFI CLAIMS Patent Services.

© 2012 Google