
3 Metallorganische chemische Gasphasen-deposition

Die metallorganische chemische Gasphasendeposition (metalorganic chemical vapour deposition, MOCVD) bzw. Gasphasenepitaxie (metalorganic vapour-phase epitaxie, MOVPE) ist ein Verfahren zur Herstellung dünner Schichten, bei dem die Ausgangsmaterialien in Form von metallorganischen Verbindungen angeboten werden, die in einem Trägergasstrom über eine heiße Substratoberfläche geleitet werden. Die Unterscheidung von MOCVD und MOVPE erfolgt nach der erreichten Schichteigenschaft; von MOVPE wird i.a. nur gesprochen, wenn es sich um epitaktische Schichten auf einkristallinen Substraten handelt.

Seit den ersten Experimenten von Manasevit und Simpson [Man69] zur MOVPE von III-V-Verbindungen im Jahre 1968 hat sich diese Abscheidemethode zu einer industriell genutzten Prozeßtechnik etabliert, mit der 1996 bereits 15% der Grundstrukturen für optoelektronische Bauelemente hergestellt wurden [Moo97]. Gegenüber der Flüssigphasenepitaxie (liquid-phase epitaxy, LPE) und der Gasphasenepitaxie mit Halogeniden oder Hydriden (vapour-phase epitaxy, VPE) hat die MOVPE u. a. den Vorteil, daß damit sehr abrupte Grenzflächen in Multischichtsystemen (Multiquantentrogstrukturen) hergestellt werden können [Raz94]. Dieses ist auch mittels Molekülstrahlepitaxie (molecular-beam epitaxy, MBE) möglich, jedoch zeichnet sich die MOVPE-Methode gegenüber der MBE dadurch aus, daß sie ohne Ultrahochvakuum(UHV)-Bedingungen auskommt und eine großflächige Abscheidung bei hoher Homogenität zuläßt. Industrielle MOVPE-Reaktoren erlauben die gleichzeitige Beschichtung von bis zu 95 2''-Substraten.

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen des MOCVD-Prozesses eingeführt. Eine Beschreibung der in dieser Arbeit benutzten Anlage schließt sich im zweiten Unterkapitel an. Abschließend werden die Auswahl der hier verwandten metallorganischen Ausgangsstoffe („precursor“) diskutiert und ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften benannt.

3.1 Prinzip des MOCVD-Prozesses

Anders als bei der VPE als Abscheidemethode im thermodynamischen Gleichgewicht, in der über eine Temperaturdifferenz das Reaktionsgleichgewicht von den Edukten zu den Produkten verschoben wird, handelt es sich bei der MOCVD um einen Nicht-

Gleichgewichts-Prozeß. Hier können thermodynamische Betrachtungen nur grobe Anhaltspunkte für die makroskopischen Größen des Wachstumsprozesses, wie z. B. eine obere Grenze für die Wachstumsrate liefern [Raz94]. Entscheidend für ein Verständnis des MOCVD-Prozesses ist eine Betrachtung der Reaktions- und Oberflächenkinetik.

Obwohl es noch kein universelles mechanistisches Modell des MOCVD-Prozesses gibt, können die Grundlagen der Schichtabscheidung in einem vereinfachten, mehrstufigen Modell verstanden werden [Kis94]. Als meistuntersuchter Prozeß wird die MOCVD von GaAs als prototypisches System behandelt, das im wesentlichen auch zum Verständnis des Wachstums von II-VI-Halbleitern herangezogen werden kann [Geb98]. Auf die Besonderheiten und eigenen Ergebnisse der II-VI-MOCVD wird in Kap. 5 eingegangen.

In Abb. 3.1 ist ein einfaches Modell der metallorganischen Gasphasendeposition dargestellt. Ein Trägergas sättigt im Dampf der organischen Ausgangsverbindungen, die das abzuscheidende Element in schwach gebundener, meist alkylierter Form enthalten, und wird in den Reaktor geleitet. Dort findet eine thermische Zerlegung der Metallorganika über dem geheizten Substrat statt, die durch katalytische Oberflächenreaktionen unterstützt wird. Der Abscheideprozeß kann dann in folgende Einzelschritte, die mit unterschiedlichen Zeitkonstanten ablaufen, gegliedert werden:

1. Homogene Gasphasenreaktionen, bei der die Edukte z.T. vorzerlegt werden,
2. Diffusion der z.T. vorzerlegten Edukte durch die sogenannte Diffusionsrandschicht („diffusion boundary layer“) zur Wachstumsoberfläche,
3. Adsorption und weitere Zerlegung an der heißen Oberfläche,
4. Desorption der organischen Reste,
5. Oberflächendiffusion,
6. Einbau in die wachsende Kristallschicht durch Chemisorption oder konkurrierend Desorption.

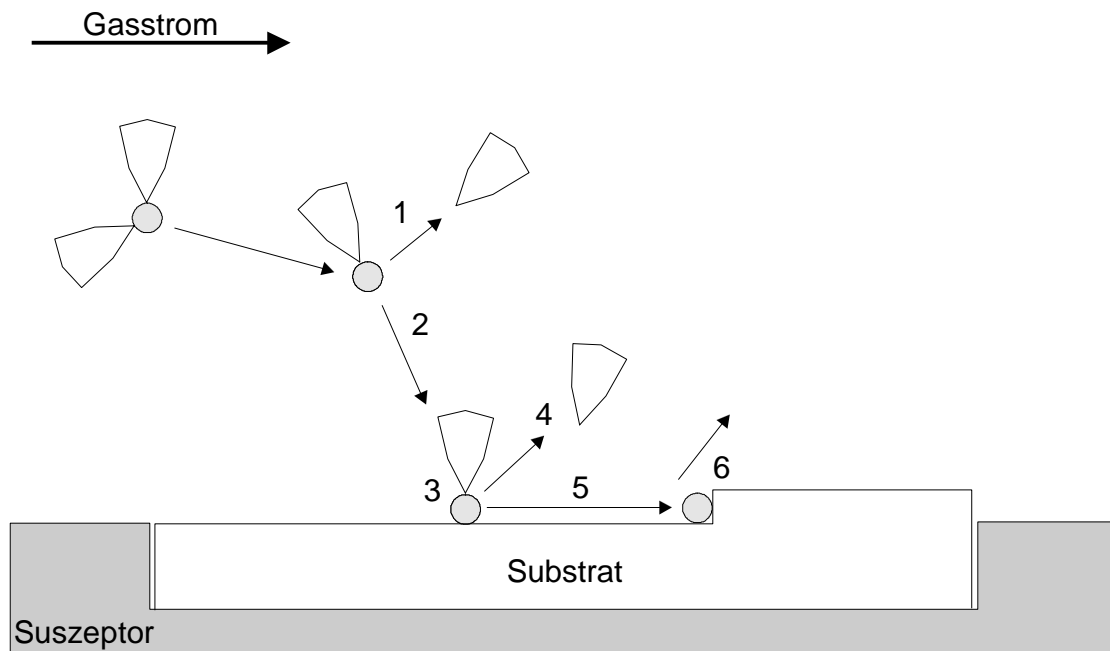


Abb. 3.1: Schematisches Modell der metallorganischen Gasphasendeposition. Erklärung siehe Text.

Die Wachstumsgeschwindigkeit wird hauptsächlich durch die Zeitkonstanten der Zerlegungsreaktionen und der Diffusion bestimmt, wobei der Prozeß mit der größeren Zeitkonstante die Wachstumsrate dominiert. So lassen sich abhängig von der Substrattemperatur drei Wachstumsbereiche unterscheiden (siehe Abb. 3.2):

- Kinetisch kontrollierter Wachstumsbereich:
Mit steigender Temperatur nimmt die Anzahl der zerlegten Moleküle zu. Die Wachstumsrate r kann hier durch den Boltzmann-Faktor beschrieben werden:

$$r \propto \exp\left[-\frac{E_A}{k_B T}\right] \quad (3.1)$$

mit E_A als Aktivierungsenergie der Pyrolyse, k_B als Boltzmannkonstante und T als Wachstumstemperatur.

- Diffusionskontrollierter Wachstumsbereich:
Hier sind alle Quellenmoleküle thermisch zerlegt und die nur schwach

temperaturabhängige Diffusion der Ausgangsstoffe zur Oberfläche bestimmt die Wachstumsrate.

- Bereich der Desorption und Vorausfälle:
Mit höheren Temperaturen sinkt die Wachstumsrate wieder bedingt durch verstärkte Desorption und/oder parasitäre Vorausfälle. Dabei zerlegen sich die Quellenmoleküle weit vor Erreichen der Wachstumsoberfläche. Somit verarmt die Gasphase in Richtung des Substrats und es kommt zu Abscheidungen im vorderen Bereich des Reaktorrohrs.

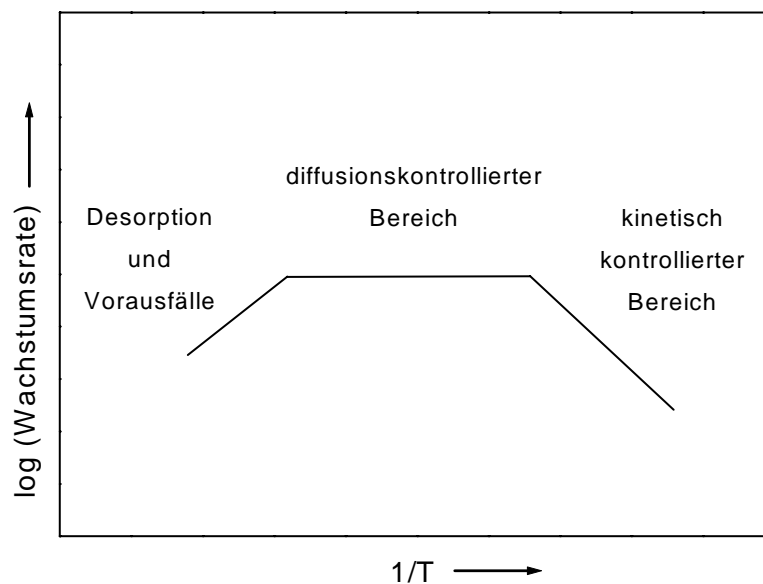


Abb. 3.2: Schematisches Arrheniusdiagramm der Wachstumsrate beim MOCVD-Prozeß.

Üblicherweise werden für die Epitaxie Temperaturen im diffusionskontrollierten Wachstumsbereich gewählt, da in diesem Bereich die größte Wachstumseffizienz erzielt wird und geringe Temperaturschwankungen kaum Einfluß auf die Schichteigenschaften haben. Im Falle der MOCVD von II-VI-Verbindungen steigt der Einbau von Dotierstoffen, die substitutionell Anionenplätze besetzen, mit abnehmender Temperatur an [Lak93], so daß eine möglichst niedrige Temperatur im diffusionskontrollierten Bereich angestrebt wird.

Der Einfluß weiterer Prozeßparameter wird im folgenden kurz diskutiert:

- **Reaktordruck:**
Mit sinkendem Reaktordruck p nimmt die Wahrscheinlichkeit für Vorreaktionen der Edukte durch Stöße in der Gasphase gemäß der kinetischen Gastheorie ab. Bei höherem Reaktordruck stehen mehr Edukte im Reaktor zur Verfügung, allerdings erhöht sich auch die Wahrscheinlichkeit für parasitäre Vorreaktionen in der Gasphase.
- **Gasflußgeschwindigkeit:**
Ziel ist es durch eine genügend hohe Strömungsgeschwindigkeit einen laminaren Fluß im Reaktor einzustellen und so auch eine größere Schichthomogenität zu erreichen. Allerdings sinkt bei diffusionskontrolliertem Wachstum mit zunehmender Gasflußgeschwindigkeit die Wachstumsrate. Die Abhängigkeit der normierten Wachstumsrate $R=R(x)$ entlang der Strömungsrichtung x von der Gasflußgeschwindigkeit v kann im isothermen¹ Fall über folgenden Zusammenhang beschrieben werden [Sta95a]:

$$R(x) \propto D(T) \exp\left(\frac{D(T)x}{v}\right) \quad (3.2)$$

mit $D(T)$ als Diffusionskoeffizient. Gasflußgeschwindigkeit v und Reaktordruck p sind jedoch über den Gesamtfluß miteinander verknüpft.

- **Partialdruckverhältnis der metallorganischen Ausgangsstoffe:**
Die chemische Zusammensetzung der heranwachsenden Schicht wird durch die Partialdrücke der Komponenten über der Schicht gesteuert. Da die metallorganischen Ausgangsstoffe unterschiedliche Pyrolyseeigenschaften und Flüchtigkeiten besitzen, hängt die Zusammensetzung der Schicht nur mittelbar mit den molaren Eingangsflüssen und somit Partialdrücken der Ausgangsstoffe zusammen. Das Einstellen des Partialdruckverhältnisses (VI/II-Verhältnis) ist Hauptaufgabe bei der Schichtoptimierung.

3.2 MOCVD-Anlage

Für die Herstellung sämtlicher, in dieser Arbeit beschriebener Schichten wurde eine kommerzielle MOCVD-Anlage der Firma AIXTRON vom Typ AIX 200SC verwandt, die im Rahmen dieser Arbeit eingefahren wurde. Eine schematische Skizze, die die wichtigsten Komponenten enthält, ist in Abb. 3.3 dargestellt. Anhand ihrer Funktionen läßt sich die Anlage in vier Baugruppen aufteilen: das Gasmischsystem, den Reaktor, das Abgassystem und die Anlagensteuerung. Sie werden im folgenden beschrieben:

¹ Für die Diffusionsrandschicht wird in erster Näherung ein Temperaturgradient vernachlässigt.

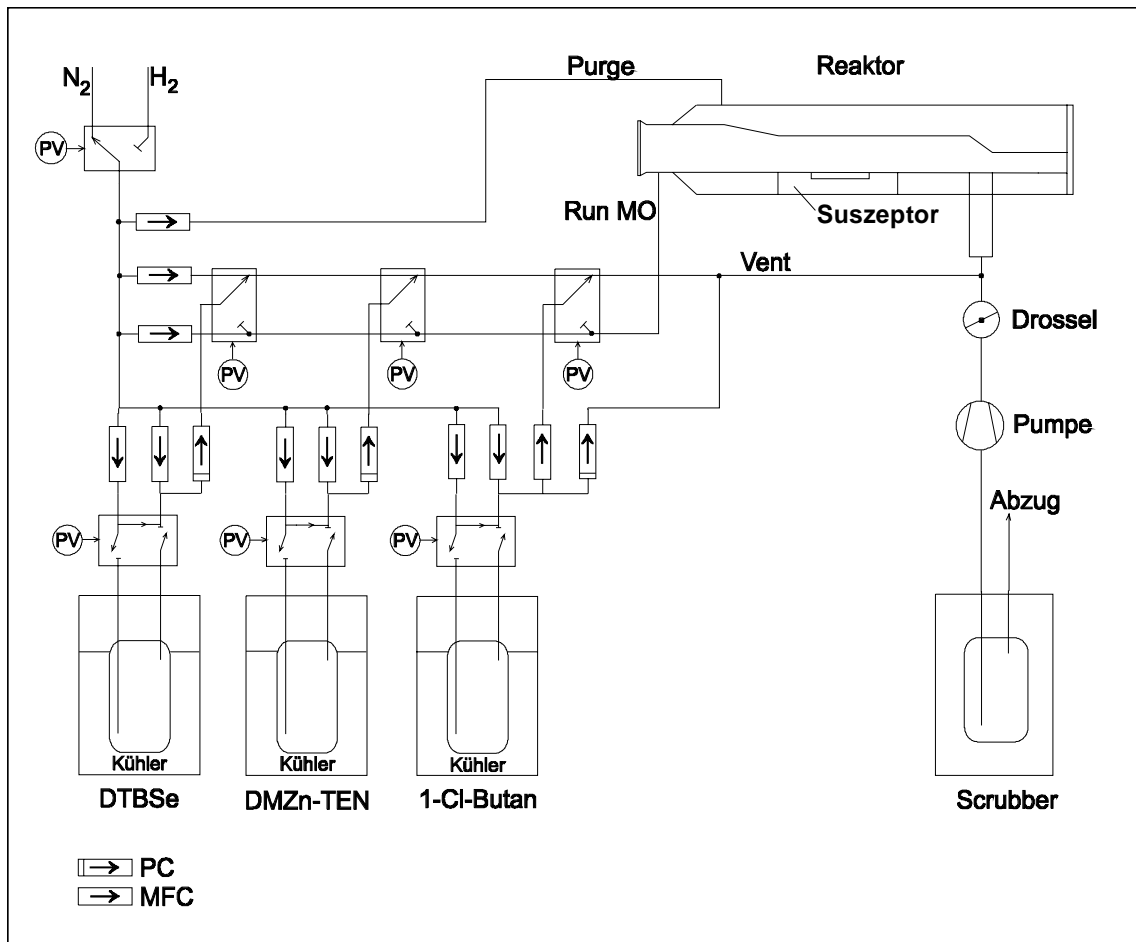


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau der verwendeten MOCVD-Anlage AIX 200SC. Neben den eingezeichneten Quellen für Zn, Se und Cl verfügt die Anlage noch über 3 weitere Quellen für Cu, Ga und einen alternativen Se-Precursor, deren Anwendung aber in dieser Arbeit nicht behandelt wird. PC: Druckregler, MFC: Massenflußregler, PV: pneumatisches Ventil.

Gasmischsystem

Im Gasmischsystem werden die Gasflüsse geregelt und die molaren Flüsse der metallorganischen Verbindungen eingestellt. Dazu stehen Massenflußregler (MFC, mass flow controller) mit einer Genauigkeit von besser als $\pm 1\%$ bezogen auf maximalen Durchfluß zur Verfügung, mittels pneumatisch betriebener Mehrwegeventile können die

Gasflüsse mit kurzen Schaltzeiten umgeschaltet werden. Um Verunreinigung der Gase im Mischsystem weitestgehend zu vermeiden, besteht die Gasleitung aus elektropoliertem Edelstahl und wird auf eine hohe Dichtigkeit aller Verschraubungen mit Leckraten $< 10^{-9}$ mbarl⁻¹s⁻¹ geachtet.

Die MOCVD-Anlage kann mit Stickstoff oder Wasserstoff betrieben werden. Der aus einem Flüssiggastank mit Verdampfer stammende Stickstoff wird mit einem Getter-Reiniger nachgereinigt und dient als Spülgas. Für die Prozessierung wird grundsätzlich nur Wasserstoff als Trägergas verwendet, da dieser in einer Palladium-Diffusionszelle mit höherer Reinheit aufbereitet werden kann.

Die metallorganischen Ausgangsverbindungen, zumeist Flüssigkeiten, lagern in Edelstahlflaschen, die in Temperaturbädern mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ auf konstanter Temperatur gehalten werden. Wegen der Abhängigkeit des molaren Flusses der Metallorganika von den jeweiligen Dampfdrücken in den Quellflaschen und somit der Quelltemperatur ist das Einhalten einer definierten Temperatur nötig. Durch elektrisch ansteuerbare Druckregler (PC, pressure controller) wird der Druck in den Quellflaschen festgelegt.

Zum Betrieb einer Quelle wird ein kontrollierter Eingangsfluß („source flow“) des Trägergases durch die Stahlflasche („bubbler“) geleitet, das sich im Dampf über dem Flüssigkeitsspiegel sättigt. Mit einem weiteren Flußregler („pusher“) an jeder Quelle können unterschiedliche Flüsse verschiedener Quellen ausgeglichen und die Gasflußgeschwindigkeiten nivelliert werden. Mit einem Mehrwegeventil, dem sogenannten Run-Vent-Ventil, kann der Fluß aus einer Quelle abrupt geschaltet und wahlweise in den Reaktor oder ins Abgassystem geleitet werden. Der Aufbau der Dotierquelle unterscheidet sich leicht von den übrigen Quellen. Zur feineren Dosierung wird der hochverdünnte Quellfluß nicht direkt sondern über einen weiteren Massenflußregler zum Run-Vent-Ventil weitergeleitet.

Die Formeln zur Berechnung der molaren Flüsse bzw. Partialdrücke der Metallorganika befinden sich im Anhang.

Reaktor

Der MOCVD-Reaktor besteht aus zwei in horizontaler Lage ineinandersteckenden Quarzglasstuben mit einem Gaseinlaßkopf aus Edelstahl, einem Probensuzzeptor, einem Abgasstutzen und einem nach hinten zu öffnenden Flansch. Das innere Reaktorrohr („liner“) besitzt einen rechteckigen Querschnitt und ist unter dem Gesichtspunkt eines laminaren Strömungsprofils konstruiert; in diesem findet der MOCVD-Prozeß statt. Durch das äußere Reaktorrohr wird ein Spülfluß („purge“) des Trägergases geleitet, um so die Wände des inneren Tubus zu kühlen.

Ein mit Siliziumcarbid beschichteter Graphitblock bildet den Suszeptor. Zur Substrataufnahme ist in diesen Block ein rotierbarer Teller eingelassen, der über einen

steuerbaren Gasfluß zur Drehung gebracht wird („gas foil rotation“). Durch Rotation der Substrate kann eine höhere Schichthomogenität erreicht werden. Im Kern des Suszeptors wird über ein Thermoelement die Prozeßtemperatur gemessen. Die Beheizung des Suszeptorblocks erfolgt von außen über eine Infrarotstrahlungsheizung. Temperaturen bis 850°C mit einer Stabilität von $\pm 0,2^\circ\text{C}$ sind so einzustellen.

Zum Be- und Entladen des Reaktors kann dieser in eine mit getrocknetem Stickstoff gefüllte Handschuhbox geöffnet werden. Die Inertgasatmosphäre verhindert das Eindringen von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit in den Reaktorbereich.

Abgassystem

Über eine Drehschieberpumpe werden die Prozeßgase aus dem MOCVD-Reaktor gepumpt. Ihr vorgeschaltet sind ein Partikelfilter und ein Drosselventil, mit dem ein Reaktordruck im Bereich von $p = 5 \dots 1000$ mbar eingestellt werden kann. Bevor die Prozeßgase in den Abzug gelangen, werden sie durch eine Gaswäsche („scrubber“) geleitet, in der die giftigen Substanzen durch Besprühen mit 9%iger NaOCl-Lösung ausgewaschen werden.

Anlagensteuerung

Über eine WINDOWS-Oberfläche eines Personalcomputers können alle pneumatischen Ventile, Massenfluß- und Druckregler einzeln angesprochen sowie Reaktordruck und -temperatur vorgegeben werden. MOCVD-Prozesse werden über Abfolgeprogramme („Rezepte“) gesteuert, durch die alle Anlagenparameter festgelegt und Prozeßabläufe im Sekundentakt ausgeführt werden. Zur Betriebssicherheit werden viele Funktionen wie Gasversorgung, Abluftstrom, H_2 - oder H_2Se -Austritt mit Sensoren überwacht, bei Störungen wird die Anlage automatisch in einen sicheren Zustand überführt.

3.3 Organische Ausgangsverbindungen

An die in der MOCVD verwandten metallorganischen² Verbindungen werden folgende Anforderungen gestellt:

- Die chemische Bindung zwischen dem Metall oder Nichtmetall und dem organischen Rest sollte die schwächste Bindung sein, damit bei möglichst

² Auch die organischen Verbindungen von Nichtmetallen wie Selen, Chlor usw. werden aus sprachlicher Konvention unter dem Begriff der metallorganischen Precursor gefaßt.

niedrigen Temperaturen das in die wachsende Schicht einzubauende Atom abgespalten wird.

- Der organische Rest sollte möglichst stabil sein und das Wachstum nicht behindern.
- Genügend hoher Dampfdruck (1-100 mbar) bei Zimmertemperatur.
- Hohe Reinheit, damit im Wachstumsprozeß keine unerwünschten Verunreinigungen eingebaut werden.
- Stabilität der Quelle über einen längeren Zeitraum.
- Möglichst geringe Toxizität.

Die ersten MOCVD-Experimente zur Herstellung von ZnSe wurden von W. Stutius berichtet [Stu78, Stu81, Stu82]. Als Quellen dienten Dimethylzink (DMZn) und Selenwasserstoff (H_2Se). Wegen der Toxizität von H_2Se (MAK = 50 ppb) und der auftretenden Vorreaktionen, die eine großflächige, homogene Abscheidung verhindern, wurde dazu übergegangen, in der MOCVD von ZnSe Selen auch in Form von organischen Verbindungen anzubieten [Heu95a+b]. Zur Verfügung stehen u.a. Diethylselenid (DESe), Diallylselenid (DASE), Diisopropylselenid (DIPSe) und Ditertiärbutylselenid (DTBSe) [Heu95a+b]. Die meist genutzten Zinkverbindungen sind DMZn, Diethylzink (DEZn) und DMZn-Triethylamin (DMZn-TEN) [Geb98]. Die Temperaturbereiche und Wachstumsraten für verschiedene Kombinationen von Zink- und Selenverbindungen sind in Abb. 3.4 dargestellt.

Wie aus dem Arrheniusdiagramm in Abb. 3.4 zu ersehen ist, sind bei Kombination mit DTBSe die niedrigsten Wachstumstemperaturen im diffusionskontrollierten Bereich möglich³. Vorteil einer niedrigen Wachstumstemperatur sind i.a. eine geringere Anzahl thermisch bedingter Gitterdefekte und eine verminderte Interdiffusion an Grenzflächen. Im Falle der II-VI-Epitaxie steigt mit abnehmender Temperatur, wie bereits erwähnt, auch der Einbau von Dotierstoffen.

³ Mit Selenol-Verbindungen sind Abscheidungen im diffusionskontrollierten Bereich bis $T = 280^\circ C$ möglich, es wurde jedoch über Probleme bezüglich einer Herstellung von hoher Reinheit bei diesen Verbindungen berichtet [Nis93].

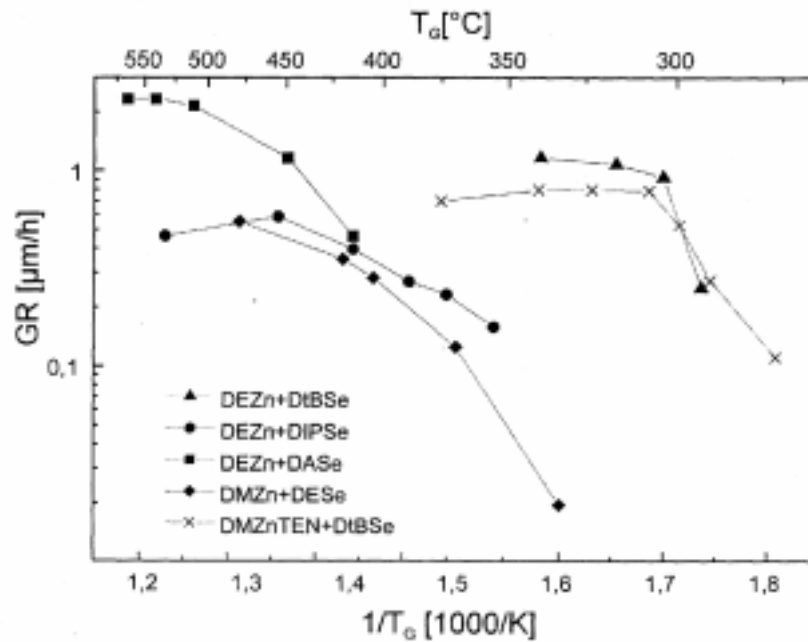


Abb. 3.4: Wachstumsraten für verschiedene Kombinationen von Zn- und Se-Quellen nach [Geb98].

Die ersten erfolgreichen MOCVD-Experimente von ZnSe mit DtBSe und DMZn-TEN wurden von Kuhn et al. [Kuh92] berichtet. Untersuchungen von J. Söllner [Söl96] zeigten, daß im Vergleich zur Kombination von DtBSe mit DEZn die Verwendung von DtBSe mit DMZn-TEN zur höheren optischen Qualität der ZnSe-Schichten führte. Daher wurde in dieser Arbeit diese Quellenkombination verwandt. Als Dotierstoffverbindung zur n-Dotierung diente 1-Chlor-Butan (1-Cl-Bt), das sich in verschiedenen Arbeitgruppen bewährte [Kam88, Sta94, Her96]. Die Ausgangsverbindungen wurden von der Firma EPICHEM bezogen. Die Strukturformeln der Verbindungen sind in Abb. 3.5 dargestellt.

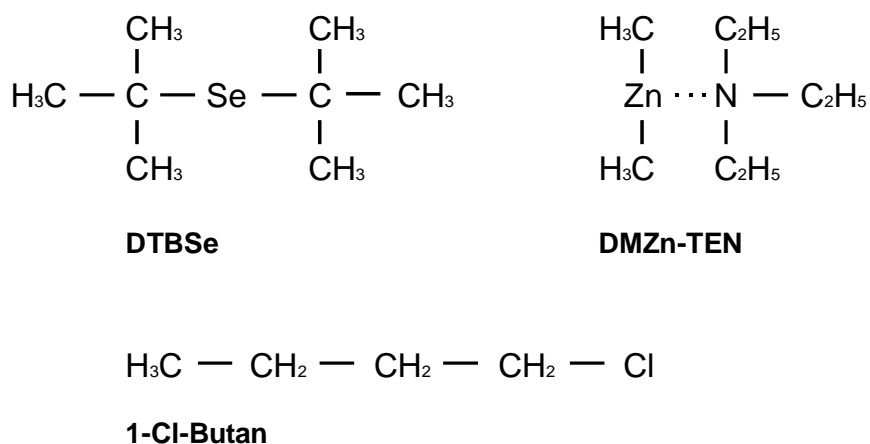


Abb. 3.5: Chemische Strukturformeln der in dieser Arbeit verwandten Quellenmaterialien.

Für die Dampfdrücke der metallorganischen Verbindungen finden sich bei den verschiedenen Arbeitsgruppen z. T. erheblich voneinander abweichende Werte. Daher sind die in der Literatur angegebenen Partialdruckverhältnisse nicht direkt miteinander zu vergleichen. Die in dieser Arbeit angegebenen molaren Flüsse bzw. Partialdrücke von DTBSe und DMZn-TEN gehen auf eigene Verbrauchsberechnungen (siehe Anhang) zurück, die Werte für 1-Cl-Butan beruhen auf den Herstellerangaben. In Tab. 3.1 werden die in dieser Arbeit benutzten Dampfdruckwerte $p(\vartheta)$ bei einer Quelltemperatur von $\vartheta = 17^\circ\text{C}$ den Werten anderer Arbeitsgruppen gegenübergestellt.

Die zum Teil großen Abweichungen der Dampfdruckwerte haben ihre Ursache zum einen in ihrer experimentellen Bestimmung, zum anderen im Vorhandensein von Verunreinigungen in den Quellen, die je nach Hersteller und Charge variieren können. Insbesondere tritt in der Selenquelle DTBSe auch DTB-diselenid als Nebenprodukt der Synthese auf [Hah98a].

Tab. 3.1: Dampfdrücke ϑ bei $T = 17^\circ\text{C}$ der in dieser Arbeit benutzten precursor. Die aus Verbrauchsberechnungen ermittelten eigenen Werte werden mit denen anderer Arbeitsgruppen⁴ verglichen.

Precursor	Summenformel	p($\vartheta = 17^\circ\text{C}$) [mbar] nach [Söl96]	p($\vartheta = 17^\circ\text{C}$) [mbar] nach [Hah98a]	p($\vartheta = 17^\circ\text{C}$) [mbar] diese Arbeit
DMZn-TEN	$(\text{CH}_3)_2\text{Zn} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	17,3	18,5	10,6
DTBSe	$((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{Se}$	1,4	5,8	2,3
1-Cl-Bt	$(\text{C}_4\text{H}_{10})\text{Cl}$	-	110,0	113,0 (EPICHEM)

⁴ Repräsentativ für die AG Heime/Heuken an der RWTH Aachen werden die Werte nach J. Söllner [Söl96] zitiert, für die AG Gebhardt an der Universität Regensburg die Werte nach B. Hahn [Hah98].