



## *Abschlußbericht*

zum Verbundprojekt

Untersuchung der Möglichkeiten zur Züchtung von  
SiC-Einkristallen und zur Bereitstellung von Wafern aus SiC

**Aufbau der Anlagenbasis, Kristallzüchtung und Bereitstellung  
von SiC-Wafern**

# **Institut für Kristallzüchtung**

im Forschungsverbund Berlin e.V.

## **Verbundprojekt „Untersuchung der Möglichkeiten zur Züchtung von SiC-Einkristallen und zur Bereitstellung von Wafern aus SiC“**

**Teilvorhaben: Aufbau der Anlagenbasis, Kristallzüchtung und  
Bereitstellung von SiC-Wafern**

**Förderkennzeichen : 01 M 2952 B**

**Projektleiter: Dr. D. Siche**

**Abschlußbericht**  
für die Projektlaufzeit vom 01.04.96-30.06.00

### **Autoren**

- **Züchtung**

Dr. Rost, Schulz und Dr. Wollweber

- **Präparation**

Lux, Dr. Rost

- **Modellierung**

Müller, Schulz

- **Analytik**

Dolle, Dr. Doerschel, Dr. Eiserbeck, Dr. Irmischer, Dr. Wagner

- **CVD**

Dr. Wagner

# INHALT

## I. Rahmenbedingungen

1. Aufgabenstellung .....	1
2. Voraussetzungen .....	1
3. Planung und Ablauf .....	2
4. Internationaler Entwicklungsstand.....	2
5. Kooperationen.....	4

## II.a Darstellung der Ergebnisse

1. MLM-Anlagenschema .....	5
2. Modellierung.....	5
2.1 Software .....	6
2.2 Materialparameter.....	6
2.3 Temperaturfeld.....	8
2.4 Chemische und instationäre Simulation .....	10
3. Tiegelaufbau .....	11
3.1 Abstand Quelle – Keim.....	11
3.2 Isolierung .....	11
3.3 Sigraflex - Folie .....	13
3.4 Tiegelabdichtung und Zusatzquellen .....	14
4. Quellmaterial.....	16
4.1 Synthese und Reinheit .....	16
4.2 Sintern und Graphitieren.....	17
4.3 Stöchiometrie .....	18
5. Keim.....	19
5.1 Orientierung .....	19
5.2 Fixierung.....	20
5.3 Rückseitenversiegelung .....	21
6. Versuchsparameter.....	25
6.1 Züchtungsregime .....	25
6.2 Anfangsstadien.....	26
6.3 Längenwachstum .....	28
7. Kristallbearbeitung.....	29
7.1 Keimpräparation .....	29
7.2 Analytik .....	31

8. Stickstoffdotierung.....	34
8.1 Hintergrunddotierung.....	34
8.2 Phasengrenzmarkierung.....	36
8.3 Stickstoffeinbau .....	37
9. Defektanalytik.....	40
9.1 Polytypie .....	40
9.2 Hohlräume und Röhren (Hollowpipes).....	42
9.3 Mikroröhren (Micropipes) .....	42
9.4 Domänen.....	44
9.5 Einschlüsse.....	45
9.6 Mechanische Spannungen.....	48
9.7 Versetzungen .....	50
10. Technologischer Stand.....	51
10.1 Kristalldurchmesser und Perfektion.....	51
10.2 Waferqualität .....	54
11. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) .....	58
11.1 Ziel.....	58
11.2 Schichteigenschaften .....	58
Literatur.....	60

## **II.b Nutzen**

1. Verwertbarkeit der Ergebnisse.....	64
2. Fortschritte bei anderen Stellen .....	64
3. Veröffentlichungen zum Projekt.....	64

## I. Rahmenbedingungen

### 1. Aufgabenstellung

Das Ziel des ersten am IKZ bearbeiteten Projektes zur Züchtung von 6H-SiC Einkristallen bestand in der Entwicklung einer eigenständigen Materialbasis auf der Grundlage von 35 mm Wafern. Die ursprüngliche Aufgabenstellung orientierte sich an der damals vom Marktführer Cree Inc. publizierten Spezifikation für SiC – Wafer. In ca. 3 Jahren Projektlaufzeit sollten zunächst 30 mm Durchmesser mit einer Mikroröhrendichte  $\mu\text{PD} < 400 \text{ cm}^{-2}$  und zum Projektende 2“-Wafer mit gesenkter  $\mu\text{PD}$  erreicht werden. Der Durchmesser wurde in einer Arbeitsplanänderung vom März 1998 auf 35 mm korrigiert. Dieser Wert resultierte aus einem Kompromiß zwischen der Forderung nach Industrienähe sowie dem finanziellen und zeitlichen Aufwand für Forschung und Entwicklung. Der Verzicht auf eine weitere Durchmesserentwicklung lies Kapazitäten für zusätzliche Untersuchungen der Züchtungsbedingungen offen. Weitere Teilaufgaben wurden wie folgt definiert:

- Untersuchung der Bedingungen an der Keimrückseite in Verbindung mit der Optimierung der Temperaturgradienten als einer wesentlichen Quelle für Perfektionsstörungen (Hohlkristalle, Micropipes)
- Senkung der  $\mu\text{PD}$  bei optimierter Wachstumsrate und Verbesserung der Reinheit der Kristalle (Senkung der Hintergrunddotierung; Reinheit des Quellmaterials)
- Herstellung von Material mit einer Hintergrunddotierung  $N_{\text{D}}-N_{\text{A}} < 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , bzw. kontrollierbarer Stickstoffdotierung im Bereich zwischen  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$
- Chemische Gasphasenabscheidung bei hohen Temperaturen (High-Temperature-Chemical-Vapour-Deposition - HTCVD) zum Test der Eignung von Wafern als Epitaxiesubstrate, zur Nutzung der systembedingten höheren Reinheit und Perfektion für das Wachsen dickerer Schichten und zur Untersuchung von Keimbildung und Dotierbarkeit, um die Ergebnisse auf die Modified-Lely-Method (MLM) anzuwenden.

Zur Problematik der Stickstoffdotierung und der prozeßbegleitenden Modellierung wurde jeweils ein Promotionsthema vergeben.

### 2. Voraussetzungen

Das hohe Anwendungspotential für SiC hatte Anfang der 90er Jahre in den USA zur massiven Förderung der Firma Cree Inc. geführt, die sich daraufhin zum Marktführer mit Monopolstellung entwickelte. In Deutschland lief zwischen 1993 und 1995 ein Verbundprojekt zwischen der Firma Siemens und der Universität Erlangen mit dem Ziel, eine eigene Materialbasis aufzubauen.

Dabei zeigte sich, daß eine weitere Verstärkung der Forschungsaktivitäten, und insbesondere die Mitarbeit des industrienah arbeitenden Institutes für Kristallzüchtung, sinnvoll ist. Am IKZ gab es langjährige Erfahrungen sowohl auf dem Gebiet der Einkristallzüchtung von II-VI Verbindungshalbleitern aus der Gasphase, als auch bei der Entwicklung induktiv beheizter Anlagen (für die Si-Floating Zone-Züchtung) im industriellen Maßstab. Die am Institut vorhandenen Gruppen, die sich mit der Kristallpräparation und Analytik sowie der Modellierung von Züchtungsprozessen beschäftigten, verfügten über wesentliche apparative Grundlagen für die Themenbearbeitung, die allerdings ergänzt werden mußten.

Die bis dahin nur aus zwei wissenschaftlichen Mitarbeitern bestehende Gruppe für Gasphasenzüchtung wurde mit Hilfe junger, in anderen Gruppen bereits erfolgreicher, Kollegen zu einer der leistungsfähigsten Arbeitsgruppen des IKZ ausgebaut. Durch ein

umfassendes Literaturstudium (ohne technologische Detailvermittlung), Kooperationsverhandlungen und mit Unterstützung des Projektpartners Zentrale Technik (ZT EN 6) der Siemens AG konnten die technologischen Erfordernisse definiert werden. Die projektvorbereitenden Arbeiten konzentrierten sich auf den Aufbau und die Einrichtung der Arbeitsräume, das Literaturstudium, die Aufnahme von Kooperationen und die Analyse von Fremdmustern. Bei Siemens entwickelte Züchtungsanlagen konnten käuflich erworben werden. Je ein Standard-Synthese- und Züchtungsrezept wurden nach Lieferung der 3 Anlagen übergeben. Dank dieser Starthilfe war ein erfolgreicher Projektabschluß in der vorgegebenen Zeit realistisch.

### **3. Planung und Ablauf**

Im Ende Januar 1996 eingereichten Projektantrag wurde ursprünglich von einem Bearbeitungszeitraum von 1/96 bis 12/99 ausgegangen. Nach dem Eingang des Bewilligungsbescheides 5/96 wurde der Starttermin auf den 01.04.96 korrigiert. Diese Verschiebung bewirkte, daß erst im Dezember 1996 mit den experimentellen Arbeiten begonnen werden konnte. Bis dahin wurden grundlegende Bestellungen bzgl. der Geräte und Anlagen für die Materialsynthese, für die Züchtung und die Waferpräparation realisiert.

Weiterhin wurden alle wesentlichen Publikationen zur SiC - Einkristallzüchtung (einschließlich Patentrecherche) sowie einige fundamentale Arbeiten zur Epitaxie, Modellierung und Defektanalyse ausgewertet.

Die Arbeiten zur Modellierung wurden von einem Doktoranden mit Hilfe der kommerziellen CapeSim Software durchgeführt. Die Kristallbearbeitungsstrecke mußte für SiC in der entsprechenden Arbeitsgruppe des IKZ neu aufgebaut werden. Bedingt durch den Umzug in den Institutsneubau fiel die SiC – Züchtung für 10 Wochen aus. Ende Februar 1998 war sie als eine der ersten Arbeitsrichtungen wieder arbeitsfähig.

Im März 1998 wurde der ursprüngliche Arbeitsplan nach Erreichen eines relativ stabilen Züchtungsregimes in Abstimmung mit dem Kooperationspartner Siemens Erlangen den veränderten Erfordernissen angepaßt. Neben der Senkung des Zieldurchmessers (vgl. I.1) war die Entlastung von Waferlieferungen an den Partner förderlich, da es in der Entwicklungsphase problematisch war, den Eigenbedarf an Keimwafern zu befriedigen. Die Ergebnisse wurden dem Projektpartner Zentrale Technik (ZT EN 6) der Siemens AG in Quartalsberichten (internen Fortschrittsberichten) zur Verfügung gestellt. Zu dieser Zeit wurde auch beschlossen, statt einer Gattersäge eine CVD – Anlage anzuschaffen, die in der Folge zur Grundlage neuer Projekte wurde.

Mit der kostenneutralen Verlängerung um ein halbes Jahr bis zum 30.06.00 wurde eine Projektlaufzeit von 4 Jahren und 3 Monaten erreicht. Durch die Verlängerung konnten die Arbeiten zum Durchmesser 35 mm, zur Keimrückseite und zur Dotierung erfolgreich abgeschlossen werden. Ein Folgeprojekt zur Züchtung des 4H-Polytyps wurde ohne Arbeitsunterbrechung und daher ohne wesentlichen Verlust von Erfahrungsträgern eingeworben.

### **4. Internationaler Entwicklungsstand**

Im Projektantrag wurde der Ende 1995 erreichte Stand dokumentiert. Die damals von Jacobs [1] im Auftrag des IKZ erstellte Studie enthält wesentliche Aspekte der SiC-Problematik. Die Polytypie (Strukturmodifikationen durch unterschiedliche Stapelfolgen der SiC-Schichten) modifiziert Materialeigenschaften, wie z.B. die Energielücke  $E_g$ . Neben der bei tieferen Temperaturen entstehenden kubischen  $\beta(3C)$ -Struktur entsteht bei  $T > 2000$  °C eine Vielzahl

von hexagonalen  $\alpha$ -Strukturen, deren prominenteste Vertreter der 6H- und der 4H-Polytyp sind. Das Phasendiagramm des Si-C-Systems erklärt, warum sich die Züchtung aus der Gasphase, insbesondere die modifizierte Lely-Methode (MLM), durchgesetzt hat. Eine stöchiometrische Schmelze zerfällt bei Temperaturen über 3000°C. Die Si-Schmelzlösung wäre bei  $T > 2000^\circ\text{C}$ , einer für akzeptable Wachstumsraten erforderlichen Temperatur, sehr aggressiv, der Dampfdruck zu hoch und die Bildung von Si-Einschlüssen sehr wahrscheinlich.

Für den Umgang mit Gasphasensystemen sind Diagramme zu den Druckverhältnissen im Züchtungsraum, wie sie bereits von Knippenberg [2] publiziert wurden (s. Abb. 2), von fundamentaler Bedeutung.

Beim MLM-Verfahren hat sich wegen der geringen Standzeit der Graphit-Widerstandsheizler die induktive Heizung etabliert. Für den Tiegelaufbau und die Keimanordnung existieren unterschiedliche Lösungen. Damals wie heute werden sie nur schematisch (Keim oben oder unten) publiziert. Nach Tairov [3] ist die Keimhalterung am Tiegeldeckel vorteilhaft, da keine Kontamination der Keimoberfläche mit Quellenmaterial auftreten kann.

Der damals erreichte Stand wurde auf der International Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM-95) in Kyoto/Japan vom September 1995 [4] dargelegt. In induktiv geheizten Anlagen wurde vorwiegend der besser beherrschte 6H-Polytyp gezüchtet und bei Temperaturen deutlich unter 2000 °C epitaktisch 3C-Schichten auf Si-Substrat abgeschieden.

Die US-amerikanische Fa. Cree Research Inc. hatte ihre Vormachtstellung auf dem Gebiet der Einkristallzüchtung ausgebaut und bis heute halten können. Tsvetkov [5] berichtete auf der ICSCRM-95 über die  $\mu\text{PD}$  in 4H-SiC-Substraten mit 30 mm Durchmesser. Die  $\mu\text{PD}$  wurde in die Kategorien L - low  $< 50 \text{ cm}^{-2}$  und C - standard  $< 400 \text{ cm}^{-2}$  (typisch  $200 \text{ cm}^{-2}$ ) eingeteilt. In ausgewählten 35 mm 6H-Substraten wurde eine  $\mu\text{PD}$  von  $17 \text{ cm}^{-2}$  erreicht.

Heute bieten neben der Firma Cree auch Sterling Semiconductor und die SiCrystal AG 6H-2"-Wafer an. Cree hat den 3"-Wafer am Markt eingeführt und einen 4"-Prototyp-Wafer hoher Perfektion vorgestellt. Die  $\mu\text{PD}$ -Klassifikation für 4H-SiC von Cree lautet jetzt: 0-standard:  $> 50 \text{ cm}^{-2}$ , S - selected:  $30 - 50 \text{ cm}^{-2}$ , L - low:  $< 30 \text{ cm}^{-2}$ . Hieran wird die schnelle Entwicklung der letzten Jahre deutlich. Anhand der Waferpreise kann aber davon ausgegangen werden, daß die Ausbeute in der L - Klasse eher gering ist. Dies und die Einteilung in Produktions- und Forschungsmaterial mit 90 und 70% nutzbarer Waferfläche lassen erahnen, daß auch heute längst nicht alle Fragestellungen gelöst sind.

Das grundsätzliche Problem des Fehlens eines inerten und dichten Tiegels, bewirkt die relativ problemlose Stickstoff-Dotierbarkeit aus der Gasphase. Andererseits kann bei der p-Dotierung mit Aluminiumkarbid im Quellpulver das Aluminium entweichen, so daß eine homogene Dotierung erschwert wird.

Ein weiteres, wegen der schwierigen Temperaturmessung und der geringen Möglichkeiten der Prozeßüberwachung bedeutsames Problem besteht in der Modellierung des Züchtungsvorganges. Hierzu existierten Erfahrungen an der Universität Erlangen [6], die als Basis für eigene Arbeiten in Zusammenarbeit mit dem WIAS Berlin nutzbar waren. In üblichen Programmen werden Wärme- und Massetransport, das Strahlungsfeld, die Strömungsverhältnisse und die in der Gasphase und an den Grenzflächen ablaufenden chemischen Reaktionen berücksichtigt.

Für die eigene Simulation wurde die Software der CAPE Simulations Inc. [7] des MIT genutzt.

Der Einsatz von Transport- oder/und Reaktionsgasen (z.B. Silan und Propan) erfolgte bisher nur zur epitaktischen Schichtabscheidung. Die schwedische Gruppe in Linköping [8] hatte mit dem Ziel der Volumenkristallzüchtung unter Einsatz einer Hochtemperatur-Heißwand-CVD Schichtdicken bis zu 1 mm in guter Perfektion erreicht. Wegen der geringen Ausnutzung der

eingesetzten Gase bei um ein Vielfaches höheren Raten als sie bei der klassischen Kaltwand-CVD üblich sind, blieb man bei der Epitaxie dicker Schichten.

## **5. Kooperationen**

Die Startphase des Projektes wurde besonders intensiv zur Informationsgewinnung und Aufnahme von Kooperationen mit Hilfe gegenseitiger Kurzaufenthalte genutzt. Dies betraf die ETU St. Petersburg (Kristallzüchtung), das Weierstraß-Institut (WIAS) Berlin (Modellierung) sowie die Uni Erlangen und Siemens Erlangen (Kristallzüchtung und Analytik). Weitere Kontakte konnten auf der 1. Europäischen SiC-Konferenz (07.10.-09.10.96 in Heraklion, Kreta) geknüpft werden. Aus den vielfältigen Kontakten zum Aufbau einer Systemmodellierung wurde die Software CapeSim von Prof. Motakef (CAPE Simulation, USA) ausgewählt. Von Freitronics erhaltene Wafer wurden zur Erprobung der Oberflächenpräparation und der am Institut vorhandenen analytischen Methoden eingesetzt. Einige Wafer aus St. Petersburg dienten der Vervollkommnung unserer Analytik und dem Erfahrungsgewinn der Bearbeiter.

Konsultationen mit den Verbundpartnern und Arbeitskontakte dienten der Nutzung vorhandener Erfahrungen zur Vorbereitung des Aufbaus der modernen Zuchtungsanlagen und des entsprechenden technologischen und analytischen Umfeldes.

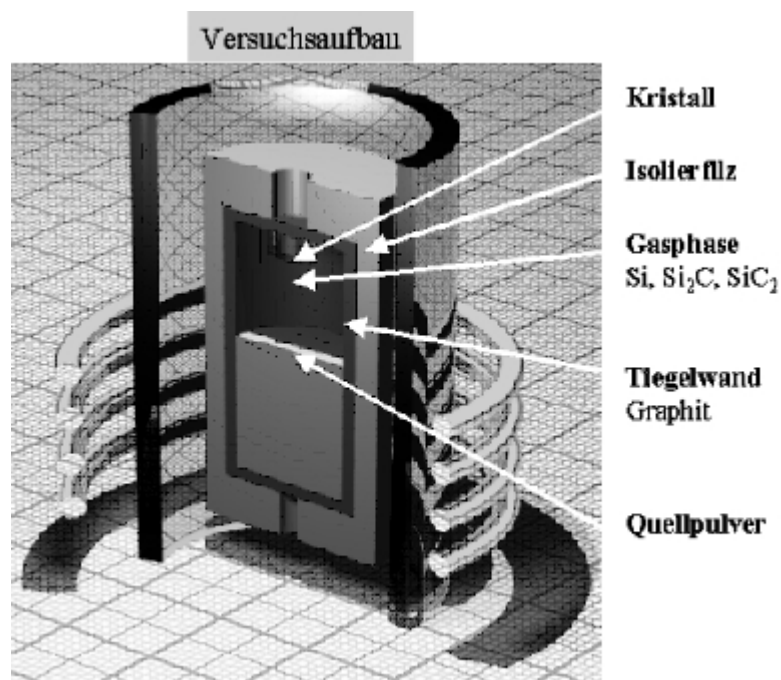
In der gesamten Projektlaufzeit kam es zu einer stabilen Zusammenarbeit mit der Firma Siemens Erlangen (FCM Freiberg spielte nur zeitweise eine Rolle als möglicher Waferproduzent) und dem WIAS Berlin. Alle anderen Kontakte waren zeitlich und thematisch stärker begrenzt.

## II. Darstellung der Ergebnisse

### 1. MLM - Anlagenschema

Für die SiC-Massivkristallzüchtung hat sich die 1978 von Tairov et al. [9] publizierte Modified-Lely-Methode (MLM) durchgesetzt. Sie besteht in der Weiterentwicklung des 1955 von Lely [10] eingeführten Verfahrens. Durch Keimvorgabe gelang es erstmals größere, wenn auch zunächst defektreichere Kristalle zu züchten.

Zum Verständnis der beschriebenen Experimente ist es international üblich, sich auf schematische, das Wesentliche zeigende Darstellungen des Züchtungstiegels zu beschränken.



Der Tiegel befindet sich in einem doppelwandigen wassergekühlten Glasrohrrezipienten. Er wird induktiv mit ca. 10 kW bei 10 kHz beheizt und ist mit einem Filzkörper isoliert. Im Filz befinden sich oben und unten Bohrungen für die pyrometrische Temperaturmessung. Die Spule kann relativ zum Tiegel bewegt werden. Es kann Hochvakuum gepumpt werden oder dem Rezipienten werden über Massenflußregler Inert – und Dotiergase zugeführt.

Der Tiegel ist in den Quell-, Gas- und Züchtungsraum gegliedert. Letzterer wird nach oben durch den Keimhalter abgeschlossen.

### 2. Modellierung

Die Modellierung ist notwendig, da der Züchtungsprozeß bei hohen Temperaturen über 2000°C den meßtechnischen Zugang erschwert. Die Pyrometermeßpunkte liegen außerhalb des Züchtungsraumes und liefern eine qualitative Aussage zum realisierten Temperaturbereich. Der obere Meßpunkt, nach dem auch die Temperaturregelung erfolgt, kann als Bezugspunkt für eine inverse Simulation dienen. Die Heizleistung wird rechnerisch geändert, bis die an diesem Punkt vorgegebene Temperatur erreicht ist.

Die Prozeßmodellierung wurde auf einer IBM RS6000 WS und einem PC mit Intel Pentium<sup>TM</sup>- Prozessor durchgeführt. Sie erfordert neben geeigneten Programmen

Materialdaten zur Wärmestrahlung und -leitung, zum Massetransport und ggf. zu chemischen Prozessen im Gasraum. Diese sind insbesondere für hohe Temperaturen und in ihrer Temperaturabhängigkeit nicht genau bekannt, was zu Unsicherheiten führt. Da sich viele Parameter (z.B. Dichte der Quelle, Leckrate des Tiegels, Isolationsvermögen des Filzes, Zusammensetzung der Gasphase) zeitlich ändern, ist die Modellbildung nur unter Näherungen möglich, deren Zulässigkeit bisher nicht immer erwiesen ist.

Trotz der genannten Einschränkungen stellt die züchtungsbegleitende Modellierung ein wertvolles und unverzichtbares Hilfsmittel zum Verständnis des Prozesses dar.

## 2.1 Software

Um möglichst schnell Aussagen zum Züchtungssystem des IKZ zu erhalten, wurde das kommerzielle Modellierungstool CapeSim der Fa. CAPE Simulations, Boston, USA (Prof. Motakef), welches auf einer work-station (WS) läuft, erworben.

Der allgemeine Teil des Programms enthält einen Finite-Elemente Solver zur Modellierung des Temperaturfeldes. Der SiC spezifische Programmteil enthält eine Grundgeometrie (SiC-Züchtungs-Simulator), die sich mit einem geringen Aufwand an die konkreten Tiegelaufbauten anpassen läßt. Das Programm ist 2D-axisymmetrisch, stationär oder transient, der Stofftransport kann durch Strömung und Diffusion berücksichtigt werden, Spannungen und Deformationen im Kristall können eingeschlossen werden.

Schwierigkeiten bereitet die numerische Simulation der Diffusion und der Reaktionen im porösen Graphit, des Kristallwachstums, des Sinterns des Quellmaterials und der Veränderung der Oberfläche des Graphits (Emissivität). Die HF-Heizung kann nicht berücksichtigt werden. Sie wird daher extern mit dem Programm MAXWELL 2D berechnet, einem axisymmetrischen 2D - FEM-Programm zur Modellierung der Wirbelströme im Graphitsuszeptor. Die Schnittstelle zwischen PC und WS wird mit Programmen in Fortran und C realisiert.

Auf Grund der vorliegenden Erfahrungen gibt die Komplexität der bei der SiC-Züchtung ablaufenden physikalischen und chemischen Vorgänge Anlaß zu der Annahme, daß das Züchtungssystem nicht durch ein einziges numerisches Programm vollständig beschrieben werden kann.

## 2.2 Materialparameter

Die wichtigsten Materialparameter für die Berechnung des Temperaturfeldes sind die thermische Leitfähigkeit und das Emissionsvermögen von Kohlenstoff und Siliciumkarbid. Bei induktiver Heizung wird wirken Tiegelaufbau und –material auf das Temperaturfeld. Der wachsende Kristall und die graphitierende und sinternde Quelle ändern die Bedingungen an der Phasengrenze. Grundlage für die Berücksichtigung des Massetransportes in der Gasphase und der Reaktionschemie sind die Partialdrücke der Systemkomponenten.

### Graphit

Polykristalliner Graphit [11] ist porös. Sein Emissionsvermögen ist u.a. von der thermischen „Vorgeschichte“ (Messungen während des Aufheizens und Abkühlens) [12] und der Oberflächenrauigkeit abhängig. Die Dichtewerte liegen zwischen  $1,666$  und  $1,789 \text{ gcm}^{-3}$ , bis  $2500\text{K}$  existieren Abweichungen in der thermischen Leitfähigkeit bis zu 20%.

Formeln für die Behandlung von thermischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der offenen Porosität (7-15 %) wurden auf der Grundlage der Kontinuumstheorie evaluiert [13].

## SiC

Härte, Temperaturbeständigkeit und chemische Resistenz sind herausragende Eigenschaften des Siliciumkarbids. Meßergebnisse existieren überwiegend für polykristalline Proben mit den Parametern Porosität, Polytyp und Korngröße.

Die thermische Leitfähigkeit wurde z.B. von [14] untersucht und theoretisch verifiziert [15]. Sie ist durch Phononenstreuung dominiert, Untersuchungen zur Anisotropie fehlen jedoch weitgehend. Die Abb. 1 verdeutlicht, wie stark die Meßergebnisse streuen und wie wenig bei Temperaturen über 1500K bekannt ist.

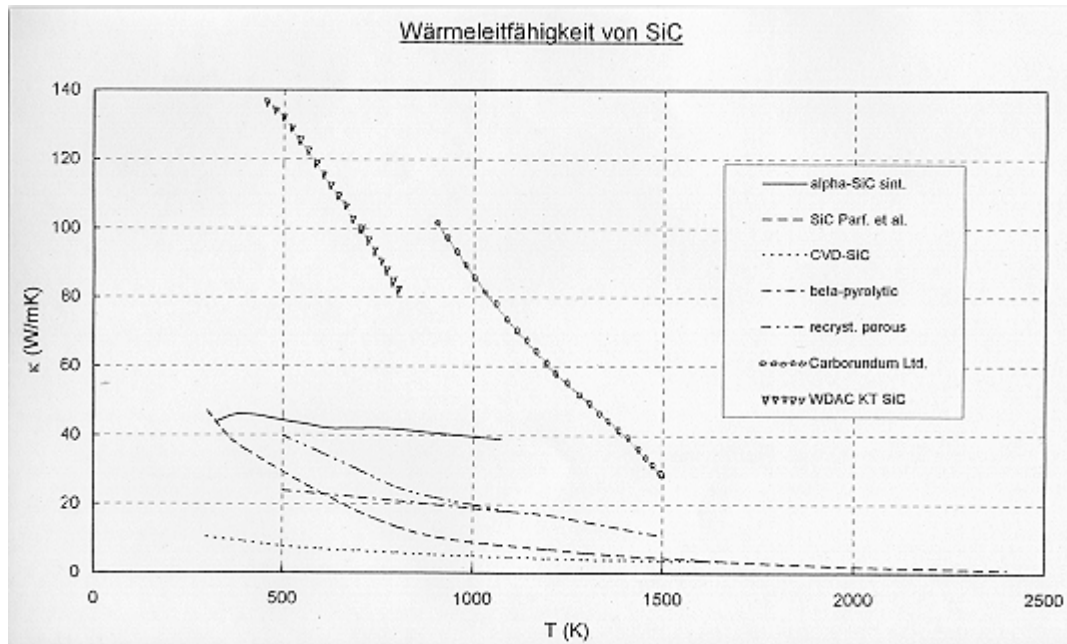


Abb. 1: Wärmeleitfähigkeit für SiC aus unterschiedlicher Herstellung

Für SiC - Pulver wurden an der Uni Erlangen experimentell Daten bestimmt. Da das Sintern des Quellpulvers nicht berücksichtigt wurde, ist ihre Relevanz für den Gesamtprozeß zweifelhaft.

## Argon

Die Wärmeleitfähigkeit von Argon bei 2000K beträgt 0,0506 kcal /mhK und bei 3000K 0,0704 kcal /mhK.

## p-T - Phasendiagramm

Für die Züchtung aus der Gasphase und deren Modellierung arbeitet man mit den Partialdrücken der Gasphasenspezies. Sie wurden massenspektroskopisch im thermodynamischen Gleichgewicht von verschiedenen Autoren (z.B. Drowart [16], Lilov [17] und Rocabois [18]) bestimmt. Die Abb.2 zeigt die Verhältnisse in der Gasphase für die Hauptkomponenten.

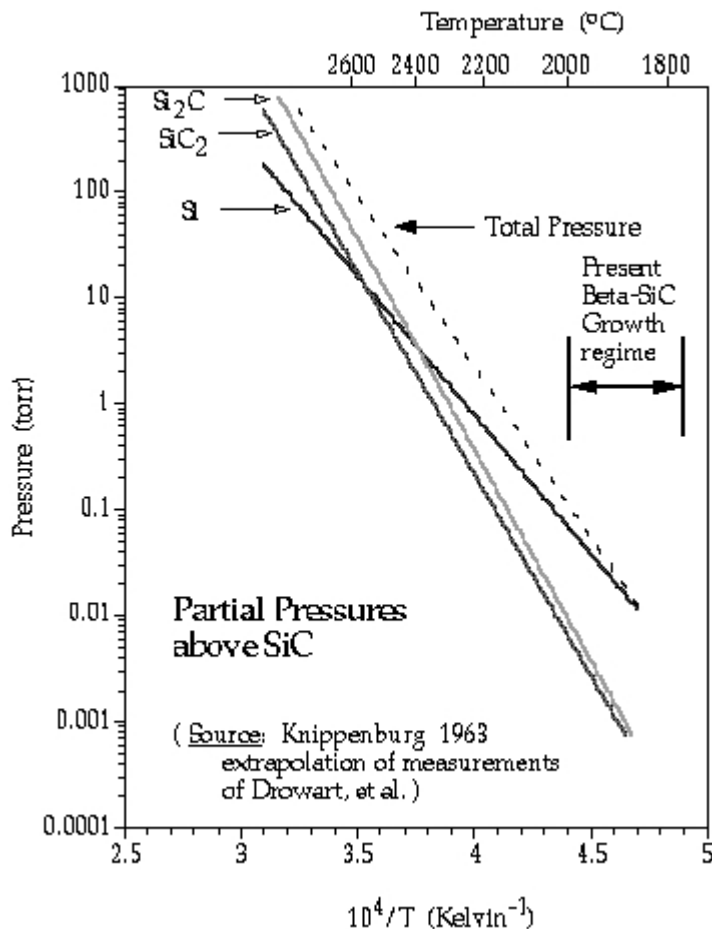


Abb. 2: Dampfdruckkurven im SiC:C - System

Bei der MLM-Züchtung im porösen Graphittiegel mit Hauptleckrate für Silicium befindet man sich immer auf der C-reichen Seite des Phasendiagramms.

### 2.3 Temperaturfeld

Gelöst wurde die *inverse Aufgabenstellung*. Die Regelung des Leistungseintrages erfolgt im Experiment bis  $T_{\text{Pyrometer}} = T_{\text{Soll}}$  gilt. Die Leistung wird daher rechnerisch nach jedem Iterationsschritt des FEM-Solvers korrigiert. Es wurden *Randbedingungen* erster Art (virtuelle Strahlungsflächen ober- und unterhalb der Pyrometerlöcher), zweiter Art (Symmetrieachse  $dT/dR = 0$ ), dritter Art (äußerer Rand des Graphitfilzes, Übergang Tiegel/Züchtungskammer) berücksichtigt.

Zunächst wurde stationär die durch Geometrieänderungen und Austausch oder Ergänzung von Tiegelmaterialein verursachte Änderung des Temperaturfeldes im Tiegel berechnet. Der Meßwert des oberen Pyrometers diente auch als Referenzwert für die Modellierungsrechnungen. Die außerhalb des Züchtungsraumes liegenden Temperaturmeßpunkte beschreiben die Verhältnisse im Tiegel in der Tendenz richtig.

Die Effektivität der Modellierung wurde durch eine Programmentwicklung zur Erfassung von Geometrieänderungen im Tiegelaufbau verbessert. Die Parameteroptimierung in der „Standardanordnung“ wurde Ende 1997 abgeschlossen. Dargestellt sind in der (Abb. 3) die

Isothermenverläufe im Tiegel sowie der axiale Verlauf von Temperatur und Temperaturgradient.

Mit der Temperaturfeld – Simulation, der Variation des Pyrometerlochdurchmessers und der Nutzung einer anisotrop wärmeleitfähigen Sigraflex-Folie (vgl. Kap. 3.3) wurde experimentell die konvexe Form der Phasengrenze eingestellt, die zum Auswachsen von kleineren Keimen auf größere Kristalldurchmesser erforderlich ist.

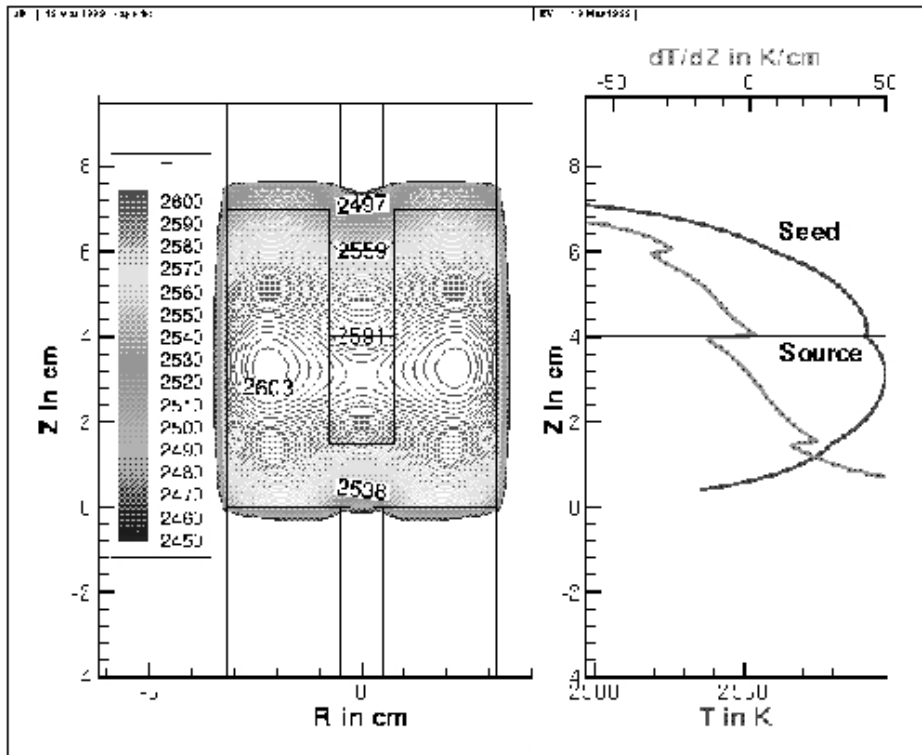


Abb. 3: Temperaturfeld in einem kleinen Referenztiegel

## 2.4 Chemische und instationäre Simulation

Im stationären Modell wurde eine thermodynamischen Datenbasis zur Berechnung des Stofftransportes einbezogen. Die Software ChemSage liefert den Gleichgewichtszustand des

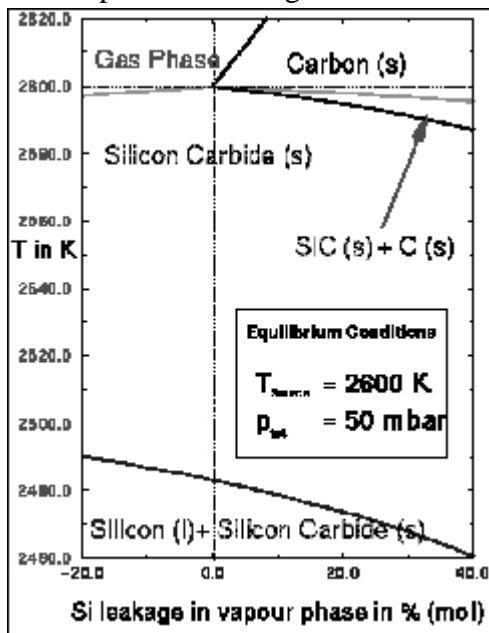


Abb. 4:  
Pseudo – Phasendiagramm,  
berechnet aus der  
Abkühlung einer 2600 K heißen  
Quelle im Gleichgewicht mit  
der Gasphase  
in Abhängigkeit vom  
Si- Verlust

Systems (Abb. 4) über die Minimierung der freien Enthalpie (Gibbssches Potential) [19]. Es wird eine Voraussetzung geschaffen, Wärme- und Stofftransport zu verbinden. Die Minimierung muß sich dann auf ein dynamisches Gleichgewicht beziehen, für dessen Einstellung die Sublimationsrate, der Transport (zunächst nur Stefan - Fluß und Diffusion), die Leckrate und die Wachstumskinetik verantwortlich sind.

Parallel zu den Arbeiten am IKZ wurde durch die Mathematiker des WIAS [20] ein instationäres Modell entwickelt. Es entstand in enger Zusammenarbeit mit der Kristallzüchtungsgruppe am IKZ und ist in der Lage das Temperaturfeld während der Aufheizphase zu beschreiben. In der nächsten Entwicklungsstufe wird ein Maxwell – Solver für die Erfassung der Heizquellenverteilung eingebunden. Damit werden die quasistationären Ergebnisse (für das Erreichen des thermischen Gleichgewichtes) mit den stationären Rechnung vergleichbar und die wichtigste Voraussetzung für eine zukünftige Anwendung des Programms im IKZ ist erfüllt.

Da das Wachstum vor Erreichen des thermischen Gleichgewichtes einsetzt, ist die Aufheizphase für die Keimbildung und die ersten Wachstumsstadien von besonderem Interesse. Hier und bezüglich der Reaktion des Systems auf Parameterschwankungen (T, p) liegen die Anwendungspotentiale der zeitabhängigen Simulation.

### 3. Tiegelaufbau

Im vorliegenden Kapitel werden die allgemeinen Auswirkungen von Geometrieänderungen und der Einsatz spezieller Materialien diskutiert.

In ca. halber Tiegelhöhe sind die Wärmequellen konzentriert. Dort ist die Abnutzung am größten. Die Wandstärke verringert sich und erhöht den induktiven Widerstand. Die Wärmequellen werden in Richtung der Zylinderenden gedrängt. Das Temperaturfeld wird somit unkontrolliert modifiziert.

Mit dem Tiegelaufbau kann aber, durch die Modellierung unterstützt, das Temperaturfeld auch definiert beeinflusst werden. Die Wärmequellen können gezielt verdrängt und das Verhältnis von Wärmeleitung zu Strahlung (Strahlungsräume) lokal verändert werden. Damit wird der Isothermenverlauf verändert. Graphit mit besonders geringer Dichte oder Materialien mit anisotroper Wärmeleitfähigkeit können alternativ oder zusätzlich verwendet werden.

#### 3.1 Abstand Quelle – Keim

Der Abstand zwischen Quelle und Keim ( $L$ ) bestimmt die diffusive Transportlänge und damit zu einem bedeutenden Teil die Wachstumsrate  $R$ . Im diffusiv begrenzten System wird somit  $R \sim L^{-1}$  erwartet. Während die Keimposition bzw. die Lage der wachsenden Phasengrenze (PG) relativ genau bekannt sind, ist es sehr schwierig, die Position des Quellpulvers zu definieren. Da sich das Quellpulver i.A. nicht in einem isothermen Bereich befindet, wird der Dampfdruck durch die zeitabhängige Position des wirksamen Temperaturmaximums und nicht durch die Pulveroberfläche bestimmt. Trotzdem soll  $L$  hier als grobe Näherung für den Abstand zwischen der wachsenden PG und der Pulveroberfläche verwendet werden. Daraus folgt, daß  $L$  grundsätzlich nicht kleiner gewählt werden kann als die gewünschte Kristalllänge.

Außerdem kann die  $L$  – Wahl nicht unabhängig vom Temperaturfeld erfolgen. In Gebieten großer aufgeprägter axialer Temperaturgradienten würde ein großes  $L$  zu hohe Übersättigungen am Keim und damit instabiles Wachstum zur Folge haben. Mit einer genügend langen und richtig positionierten Spule kann dies verhindert werden.

Durch eine  $L$  - Verkürzung bei unveränderter Spulen- und Quellenposition gelangte der Keim weiter in das Tiegelinnere, in die Nähe des Temperaturprofil - Sattelpunktes. Dort sind die Gradienten geringer und die Isothermen verlaufen weniger konvex. Der  $L$  – Verkürzung sind jedoch aus Perfektionsgründen (vgl. auch Kap. 9.5 zu den Graphiteinschlüssen) und wegen der sinkenden Wachstumsraten Grenzen gesetzt.

Schließlich ist der Parameter  $L$  von Bedeutung im sogenannten Aspektverhältnis  $A = D / L$  ( $D$  - Innendurchmesser des Zuchtungsraumes), mit dessen Hilfe abgeschätzt wurde, daß der konvektive Anteil am Gesamttransport vernachlässigbar ist.

#### 3.2 Isolierung

Das Isolationsvermögen des Filzkörpers variiert mit den Lieferchargen des Herstellers und nimmt von Versuch zu Versuch ab. Die Ummantelung des Heizzylinders mit einer Sigraflex - Folie (vgl. Kap.3.3) sollte den Isolierfilz vor eindringendem Silicium schützen. Dies gelang nicht. Der Bedarf an Heizleistung stieg weiterhin um ca. 100 W pro Versuch, verursacht durch eine Massenzunahme bis zu 20 g.

Dafür erhöhte die Sigraflex-Folie ( $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$ ), die selbst kaum angegriffen wurde, die Standzeit des Heizzylinders.

Der Wechsel der Isolierfilz - Charge hatte bei gleicher Filzdicke ( $d = 15 \text{ mm}$ ) eine Senkung der Wachstumsrate zur Folge (Abb. 5). Der Einfluß eines höheren Argondurchsatzes (Meßpunkte 1) und der Hinterlegung einer  $0,5 \text{ mm}$  dicken SIGRADUR-Scheibe (Meßpunkt 2) war dagegen vergleichsweise gering.

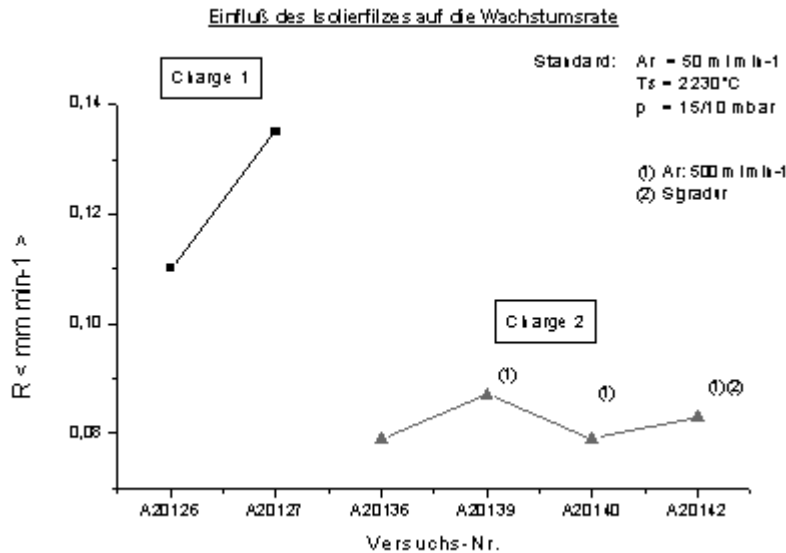


Abb. 5: Einfluß der Isolierfilzcharge auf die Wachstumsrate

Die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  sinkt mit der Alterung des Filzmantels (schlechtere Isolation, bzw. bessere radiale und axiale Wärmeleitung). Der Temperaturverlauf zeigte, daß mit wachsender Dicke des oberen Filzdeckels innerhalb einer Charge  $\Delta T$  sinkt. Zur Aufrechterhaltung der Substrattemperatur  $T_K$  wird weniger Leistung benötigt und gleichzeitig eine geringere Quelltemperatur  $T_S$  erzielt. Unterschiede im  $\Delta T$  bei jeweils gleicher Deckeldicke sind auf den Einfluß der Filzcharge zurückzuführen. Der Einfluß der Deckeldicke dominiert gegenüber den anderen Parametern. Ein Chargenwechsel kann  $\Delta T$  in beide Richtungen verändern, führte hier aber wegen der besseren radialen Isolation des Filzmantels zur  $\Delta T$  - Senkung.

In einer speziellen Versuchsreihe wurde der Einfluß der Wandstärke des Isolierfilzes auf das thermische Verhalten des Züchtungssystems untersucht. Dazu wurde ein Isolierfilz der Charge A mit einem Tiegel ohne Füllung (Ausschaltung der Isolationsabnahme durch SiC – Einbau) unter prozeßnahen Bedingungen und definiertem Regime geheizt. Für zwei um  $60\text{K}$  verschiedene Soll-Temperaturen am fiktiven Keim wurden die dazugehörigen, ebenfalls fiktiven Quelltemperaturen  $T_U$  pyrometrisch gemessen und die Temperaturdifferenz sowie die Leistungsaufnahme bestimmt. Die Wandstärke des ISO-Filzzyinders variierte zwischen  $15 \text{ mm}$  und  $9 \text{ mm}$ . Sie wurde nach jedem Versuch durch mechanischen Abtrag von der Außenwand des Zylinders um  $1,5 \text{ mm}$  verringert. Ein zu Vergleichszwecken unter ähnlichen Prozeßbedingungen und mit einer vergleichbaren Isolierfilzcharge B durchgeführtes Experiment mit einem Zylinder der Wandstärke  $20 \text{ mm}$  erlaubte eine Extrapolation zu größeren Dicken. Die sonstigen Parameter wurden konstant gehalten.

Mit wachsender Filzwandstärke steigen die gemessene fiktive Quelltemperatur  $T_U$  und die dazugehörige Temperaturdifferenz  $\Delta T$  für die beiden Meßreihen. Sie erreichen aber bei großen Wandstärken konstante Werte. Die Leistungsaufnahme (Abb. 6) zeigt entsprechend einen gegensätzlichen Verlauf.

Mit zunehmender Wandstärke der Isolation wird insbesondere der bei der Züchtungstemperatur dominierende Wärmeverlust durch Strahlung reduziert. Damit wird die Quelle kälter. Gleichzeitig muß weniger Leistung ins System induktiv eingekoppelt werden, um die fiktive Keimtemperatur (Sollwert) einzustellen. Außerdem erkennt man, daß sich bei gleicher Wandstärke mit der Sollwert-Temperatur im begrenzten Umfang das  $\Delta T$  einstellen läßt.

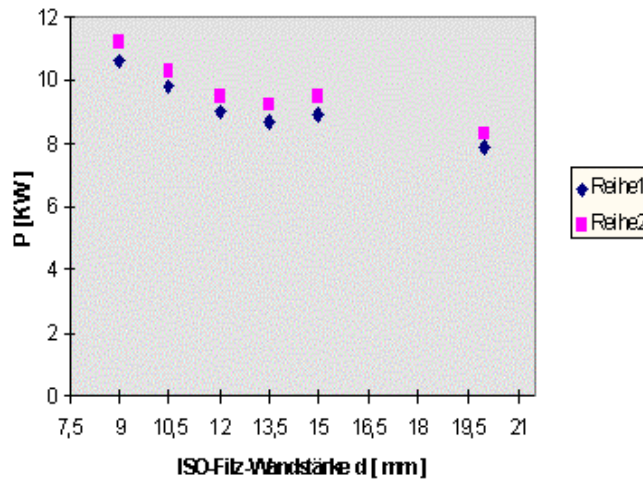


Abb. 6:  
Leistungsbedarf in  
Abhängigkeit von  
der Filzwandstärke

Es zeigt sich, daß eine Optimierung der Wandstärke des Filzes durchaus sinnvoll ist. Eine zu geringe Wandstärke des Isolierfilzes erhöht die zum Ausgleich des Strahlungsverlustes erforderliche Leistung. Angesichts der relativ langen Prozeßdauer ist dies ökonomisch relevant. Eine zu große Wandstärke hingegen isoliert den Züchtungsraum derart, daß die Einstellung eines genügend großen axialen Temperaturgradienten und damit vertretbarer Wachstumsraten durch eine definierte Wärmeabfuhr durch Keim und Kristall erschwert ist.

Zur pyrometrischen Temperaturmessung werden Bohrungen im Isolierfilzdeckel und Boden angebracht. Da eine Temperaturmessung im Tiegelinneren wegen der damit verbundenen Störung des Temperaturfeldes nicht möglich ist, wird statt der Keimtemperatur durch das obere Pyrometerloch ein Wert auf dem Tiegeldeckel gemessen. Aus der Modellierung folgt, daß die Keimtemperatur je nach Tiegelaufbau 50 – 150 K über dem pyrometrischen Meßwert liegt. Gleichzeitig ermöglicht das obere Pyrometerloch die Keimkühlung. Der Lochdurchmesser hat somit einen sehr starken Einfluß auf die Temperaturgradienten und die Wachstumsrate. Er wurde in den Versuchen um den Faktor 3 variiert.

Der Temperatur der Quelle wird ein Meßwert im unteren Pyrometerlochbereich zugeordnet. Er dient als Kontrollwert, z.B. für die Temperaturfeld – Modellierung. Von Nachteil ist die Verstärkung der thermischen Inhomogenitäten in der Quelle durch dieses Pyrometerloch.

### 3.3 Sigraflex - Folie

Die stark anisotrop wärmeleitfähige Sigraflex - Graphitfolie ( $\lambda_{\parallel} : \lambda_{\perp} \approx 10:1$ ) kann das Temperaturfeld lokal verändern. Zum beschleunigten Auswachsen der Kristalle auf größere Durchmesser wurde die Konvexität der PG durch eine Sigraflexfolie erhöht. Hierzu wurde ein Folienring konzentrisch zum Keim auf den Keimhalter gelegt. Damit wurde das Keimumfeld thermisch besser isoliert und die Kühlwirkung des Keimdeckelloches verstärkt. Die Modellierung ergab sehr konvexe Isothermen und der Kristall wuchs unter starker Ribbildung, d.h. zu schnell von einem 1“ - Keim ausgehend auf 40 mm Durchmesser aus (Abb. 7). Ordnet man dagegen die Folie koaxial zum Wachstumsraum an, d.h. zur

Auskleidung der Züchtungskammerwand, wird die PG weniger konvex und der einkristalline, weniger ausgewachsene Bereich ist deutlicher vom polykristallinen Randgebiet abgegrenzt. Den Gradienten senkt diese Maßnahme kaum und ein heizender Strahlungsraum außerhalb der Kammerwand wirkt ähnlich. Daher wurde die Folie im Tiegelinneren nicht mehr verwendet.

Eine andere Möglichkeit den Gradienten zu senken, besteht in der Veränderung der Tiegelgeometrie, insbesondere im Keimdeckelbereich, und in der Spulenpositionierung. Mit größerem Aspektverhältnis wird die Geometrieänderung weniger effektiv und der mögliche Weg für die Spulenverschiebung kürzer. Eine Relativbewegung zwischen Keim und Quelle könnte dem entgegenwirken [21].

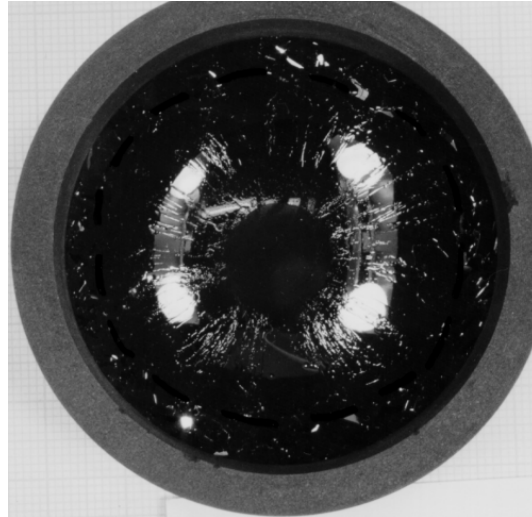


Abb. 7: Kristall mit stark konvexer Phasengrenze; der einkristalline Bereich grenzt sich kaum vom polykristallinen ab und wurde daher nachträglich gekennzeichnet; ausgeprägte Rißbildung.

Ein behutsames Vergrößern des Kristalldurchmessers ist demnach eine Voraussetzung zur Beherrschung der Rißproblematik. Sie ist über den Zusammenhang zwischen axialen und radialen Temperaturgradienten ( $G_z$  und  $G_r$ ) an das Problem der Keimversiegelung (Kap. 5.3) gekoppelt.

Der Einkristall in Abb. 7 ist koaxial von polykristallinem SiC umgeben. Selten gelingt es, ein Verwachsen beider Bereiche zu verhindern. Der Vorteil besteht nach Tairov [22] darin, daß neben dem axialen Materialtransport im radialen Temperaturgradienten ein zusätzlicher Transport vom polykristallinen Rand zum Einkristall auftritt und die Wachstumsrate steigt. Dieser Effekt konnte nicht bestätigt werden, was möglicherweise auf geringere radiale Gradienten zurückzuführen ist. Nachteilig ist, daß der Einkristall aus der polykristallinen Umgebung herausgesägt und rundgeschliffen werden muß.

### 3.4 Tiegelabdichtung und Zusatzquellen

Die Poren des Tiegelgraphits bewirken eine Leckrate vor allem für kleinere Moleküle mit höherem Partialdruck. Hinsichtlich der Dotierbarkeit mit Stickstoff aus der Gasphase ist dies vorteilhaft, bezüglich der Änderung der Zusammensetzung der Gasphase durch dominierenden Si-Verlust nachteilig. Daher gibt es Bestrebungen, das Züchtungsgefäß abzudichten.

In der Literatur ist Tantalcarbid wegen seiner Gasdichtheit bei hohen Temperaturen und einer aggressiven Gasphase als mögliches Material in der Sublimationszüchtung beschrieben. Da Formteile aus Tantalcarbid nicht zu erwerben sind, wurden für die Versuche Tantal-Halbzeuge eingesetzt. Auch hier ist die geringe Auswahl an Halbzeugen gewünschter Abmessungen problematisch. Ein Vergleich von physikalischen Eigenschaften ist in der Tab. 1 zu finden.

Parameter	Ta	TaC	SIGRADUR	Graphit	6H-SiC
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	16,65	14,99	1,416	1,73	3,14
Gitterkonstante a (nm)	0,3301	0,446			a=3,08 c=15,12
Gittertyp	bcc	fcc			hcp
T <sub>m</sub> (K)	3290	4153			
$\lambda_{RT}$ (W/mK)	57	22	6,8-12 (RT-2400°C)	65-13 (RT-2500°C)	330-24 (RT-2500°C)
$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> /K)	6,3	6,29 (RT-1100°C)	3,5-5,5 (RT-2400°C)	3,8-5,5 (1000-2400°C)	5,3 (1100°C)

Tabelle 1: Züchtungsrelevante Eigenschaften verschiedener Materialien

Vodakov et al. [23] beschrieben, daß mit einer speziellen Vorbehandlung des Tantals die Standzeit verbessert wird. Mit der oberflächennahen Karbidisierung wird die Bildung des Silicides weitgehend unterdrückt und die zurückbleibende C- Komponente kann gegettert werden. Während der Züchtung wurde Ta unterschiedlich eingesetzt. Folien sollten den Verlust der Quelle verringern und Rohre zusätzlich die Stöchiometrieabweichung direkt an der Phasengrenze gasförmig - fest verändern. Während die Folien in den äußeren Regionen des Züchtungsgefäßes angeordnet wurden, hatten die Rohre direkten Kontakt mit dem wachsenden Kristall.

Aus der Tab. 1 wird ersichtlich, daß bei der Reaktion von Ta zu TaC eine deutliche Volumenänderung stattfindet. Da sich die Folien verwerfen, sind sie nicht mehrfach verwendbar. Die Volumenänderung ist auch noch bei Rohren erkennbar. Eingesetzt wurden Wandstärken von 1,6 mm, wodurch eine Mehrfachnutzung möglich war.

Bereits karbidisierter Ta- Folie änderte weder das Temperaturfeld noch die Kristallqualität, da die Züchtungskammer nur teilweise ausgekleidet war. Kristalle aus einer Tantalumgebung wurden mit DLTS - Messungen an der Friedrich - Schiller - Universität Jena untersucht. Der N<sub>2</sub>- Gehalt betrug ca.  $1,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und die Ta - Konzentration  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Längsschnitte von Kristallen, die in einem massivem Ta - Rohr gezüchtet wurde, zeigten im Vergleich zur Standard- Züchtungskammer eine etwas geringere Dichte von Einschlüssen. Aber nach wenigen Versuchen wurde das Ta – Rohr so spröde, daß ein Trennen von Rohr und Kristall nur noch zerstörend möglich war. Die danach sichtbare Rohr- Bruchfläche war einheitlich gefärbt, d.h. die Karbidisierung war vollständig.

Zusammenfassend wurde eingeschätzt, daß keine oder nur geringe Verbesserungen des Kristallwachstums nachweisbar waren, was weder den Mehraufwand noch die erhöhten Kosten bezüglich des Einsatzes in der Sublimationszüchtung rechtfertigte.

Eine vollständige Tiegelabdichtung sollte theoretisch mit Glaskohle (Produktname: SIGRADUR G) möglich sein. Die Herstellung und Materialeigenschaften sind bei Dübgen et al. [24] beschrieben. Halbzeuge werden aus einem Kunststoff mit aromatischem Kohlenstoffgerüst (Phenolharz) über Formgebung, Vernetzung, Festphasenpyrolyse bis 1000°C und einer Hochtemperaturbehandlung bis 3000°C hergestellt. Es wird völlige Gasdichtheit erreicht. Bei den üblichen Graphiten beträgt die offene Porosität 15%. Tiegel

und Deckel aus SIGRADUR wurden in einigen Züchtungsversuchen eingesetzt. Dabei ist es nicht gelungen die Züchtungskammer hermetisch zu schließen. Der Si-Verlust war nur geringfügig kleiner und es kam zu einer langzeitstabilen unbeabsichtigten Stickstoffdotierung aus dem herstellungsbedingt stark stickstoffhaltigen SIGRADUR (einige at%). Aus diesen Gründen wurde vom weiteren SIGRADUR-Einsatz zur Tiegelabdichtung abgesehen. Bei der Versiegelung der Keimrückseite (s. Kap. 5.3) war SIGRADUR dagegen sehr nützlich.

Als Alternative zur Tiegelabdichtung wurden zur Kompensation des Si-Verlustes Zusatzquellen eingesetzt. Durch SiC-Pulver im äußeren, heißeren Tiegelbereich verlagerte sich der Verlust nach außen und das Pulver war bald verbraucht. Versuche mit 2 % Silan in Argon waren auch nicht erfolgreich. Da unklar ist, welcher Si-Partialdruck bei angenommener vollständiger (endothermer) Zersetzung des Silan außerhalb des Tiegels beim Züchtungsdruck herrscht, weiß man nicht, wieviel Silicium wirklich in den Tiegel gelangt. Der Rezipient zeigte nach jedem Versuch starke Beläge und die Kristalle hatten immer noch Graphiteinschlüsse, wenn auch in geringerer Konzentration.

## 4. Quellmaterial

Qualität und Reproduzierbarkeit des Ausgangsmaterials sind für die Züchtung von SiC-Einkristallen aus der Gasphase eine wesentliche Voraussetzung. Manche Autoren setzen SiC-Pulver aus der Schleifmittelherstellung (z.B. Elektroschmelzwerk Kempten [25]) nach einer chemischen Reinigung ein. Das ist aufwendig, teuer und die erzielte Reinheit bleibt unbefriedigend. Um definierte Verhältnisse im Ausgangsmaterial zu erhalten wurde von der Firma Siemens ein Syntheserezept für eine eigene Quellmaterial-Präparationsstrecke übernommen.

### 4.1 Synthese und Reinheit

Die Reaktion von Silicium und gemahlenem bzw. feinkörnigem Graphit ist im starken Maße von der Temperatur und der Qualität (Porosität, Korngröße) des Graphits abhängig. In fein pulverisierten Mischungen aus Silicium und Graphit beginnt die Reaktion unter Normaldruck bei ca. 1150°C und ist nach 3h bei 1300°C im wesentlichen noch unvollständig. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt jedoch mit dem Verdichtungsgrad. Wegen der besonders heftigen Reaktion sollte deshalb keine Pressung der pulverförmigen Ausgangsstoffe erfolgen [26]. Eine katalytische Wirkung geht von geringen Sauerstoffmengen (200 ppm) im Ar aus [27] (über die Bildung von CO und SiO). Größere Mengen führen zur unerwünschten Bildung von SiO<sub>2</sub>-Belägen im Synthesetiegel. Sauerstoff wird vor allem durch das natürliche Oxid des Si-Pulvers eingebracht.

Experimente zur Penetration von Graphit durch geschmolzenes Silicium führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Die Reaktion des Kohlenstoffs mit dem Silicium ist im allgemeinen unvollständig. Kohlenstoff läßt sich gegebenenfalls durch Oxidation an Luft (800°C, 200 Stunden) entfernen [28]. Silicium kann verdampft werden [29]. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit, Siliciumstücke von einigen Millimetern Größe einzusetzen, die chemisch gereinigt werden können.

Dagegen führte die Umsetzung von Silicium/Graphit-Pulvermischungen zur annähernd vollständigen Reaktion. Das spektralreine C-Pulver wurde nicht analysiert. Das Si-Pulver wird im Präparationsprozeß in der Größenordnung einiger ppm kontaminiert, zunehmend mit kleinerer Korngröße. Die Abb. 8 zeigt die Ergebnisse der LA-ICP-MS (Laser Ablation – Inductive Current – Mass Spectroscopy) Spurenanalyse (E. Hoffmann, Inst. für

Spektrochemie und angewandte Spektroskopie - ISAS). Bei den hohen Züchtungstemperaturen werden die hohen, vermutlich aus der Graphitbearbeitung stammenden Aluminiumkonzentrationen im Synthesepulver nicht in den Kristall eingebaut. Nach wiederholter Verwendung der vorher nicht ausgeheizten Tiegel sinkt der Fremdstoffgehalt um eine Größenordnung.

Eine röntgenographische Analyse ergab, daß das synthetisierte Pulver zu mehr als 90% aus 3C-SiC besteht und einige Prozent Silicium und Kohlenstoff in elementarer Form enthält.

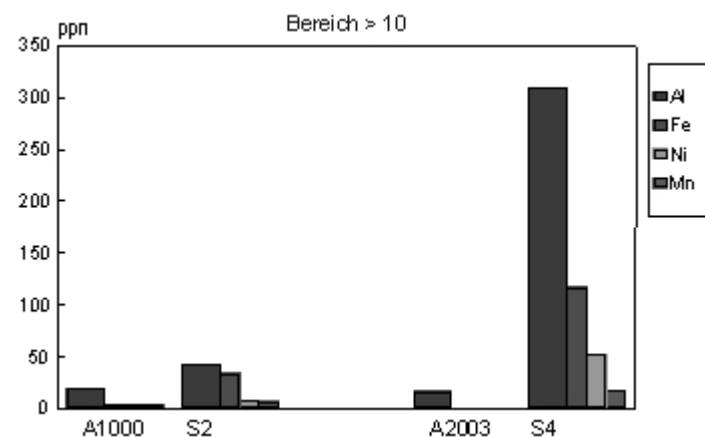
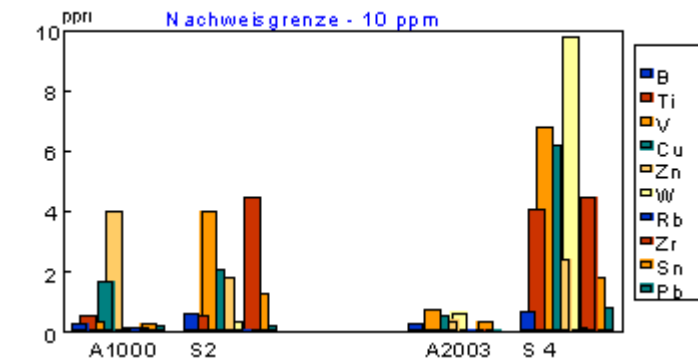


Abb. 8:  
Spurenanalyse mit der  
LA – ICP – MS  
am Quellpulver  
(Synthesen S2 und 4)  
und am Kristall  
(A1000 und A2003)  
für verschiedene  
Konzentrationsbereiche

## 4.2 Sintern und Graphitieren

Temperaturgradienten im Quellpulver fördern das Sintern und Graphitieren. Wellmann et al. [30] haben die Quelle in verschiedenen Züchtungsphasen röntgenographisch in situ abgebildet. Nach wenigen Stunden bildet sich auf der Pulveroberfläche eine rekristallisierte SiC – Kappe, was auf einen großen axialen Gradienten hinweist.

Durch Sintern wird die Pulveroberfläche kleiner, Silicium geht verloren oder reagiert mit der Tiegelwand und die Quelle wird graphitiert. Die Graphitdeckschicht zwischen dem Sinterkörper und der Position der ehemaligen Pulveroberfläche bleibt erhalten.

Die Temperaturfeld - Modellierung ergibt, daß der Gradient im Pulver nur einige  $Kcm^{-1}$  beträgt. Der Isothermenverlauf ist aus dem Längsschnitt durch eine benutzte Quelle ersichtlich. Die Abdampfkanäle stehen senkrecht zu den Isothermen, d.h. in Richtung der aus axialen und radialen Anteilen bestehenden effektiven Gradienten (Abb. 9). Man erkennt auch einen unerwünschten Materialtransport zum Tiegelboden. Dieser Transport innerhalb der

Quelle konnte durch einen zusätzlich im oberen Tiegelbereich angebrachten Graphitring, der die Wärmequellen in Richtung Quelle verschob, verringert werden.



Abb. 9: Längsschnitt durch eine benutzte SiC - Quelle

Nach dem Versuch ist die Quelle nur zu 5 – 20 m% verbraucht. Die Graphitschicht wird vom Sinterkern abgesaugt und es wird frisches Quellpulver nachgefüllt. Der Einfluß der Quellstruktur (nur frisches Pulver, nachgefüllt, nur Graphit entfernt und nicht nachgefüllt) auf die Kristallperfektion wurde von Rost et al. [31] publiziert.

Für einen industriellen Prozeß birgt das Nachfüllen der Quelle Unsicherheiten bzgl. einer Kontamination und reproduzierbarer Startbedingungen. Da Hochtemperatur – Sintern ein sehr effektiver Reinigungsschritt ist, besteht andererseits ein großes Interesse am Recycling des sehr sauberen Sinterkerns.

#### 4.3 Stöchiometrie

Für die Pulversynthese werden die stöchiometrisch gemischten Elementpulver verwendet. Da Si bevorzugt verdampft, wurde dem SiC-Pulver zusätzlich 1 und 5 m% Si-Pulver beigemischt. Dies führte, bezogen auf die gesamte Prozeßzeit, zu etwas geringeren Wachstumsraten. Nach Garcon [32] sinkt die Rate mit Si-Zugabe von 1,8 auf 0,6 mmh<sup>-1</sup>, nach Heydemann [33] steigt sie von 0,6 auf 1,3 mmh<sup>-1</sup>.

Der Einfluß verschiedener Si- Gehalte der Gasphase auf die ersten, mit der Epitaxie vergleichbaren Wachstumsstadien, wurde in Abbruchversuchen untersucht. Es kamen benutzte, von der Graphitschicht befreite Quellen (höchste Reinheit, stöchiometrisches SiC) (1), „stöchiometrisches“ Pulver ohne (2) und mit 1 m% (3) bzw. 10 m% (4) Si - Pulverzugabe zum Einsatz. Die Abb. 10 zeigt die Morphologie der nach Abbruch im Anfangsstadium erhaltenen Schichten der angegebenen Dicke. Die beste Perfektion wurde bei leichtem Si - Überschuß mit der Quelle (3) erhalten. Die TTPL - Spektren (Peppermüller, Universität Erlangen) zeigten für die Schicht 1 den Polytyp 15R, für die anderen 6H. Aluminium- und Titan- korrelierte Linien waren nicht nachweisbar.

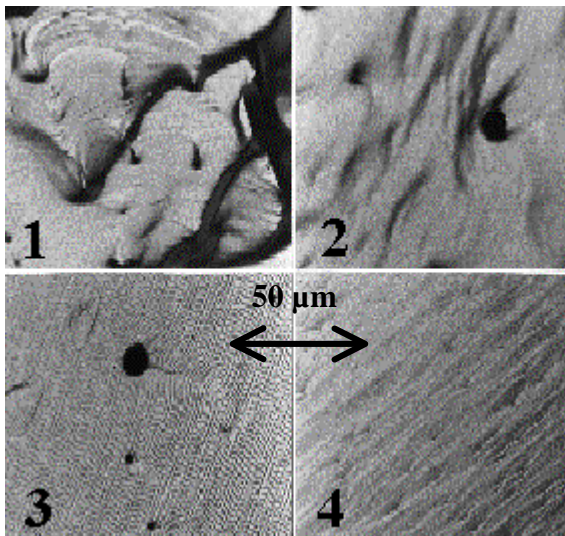


Abb. 10: Abbruchversuche

1 – 40  $\mu\text{m}$  dicke sehr rauhe  
15R-Schicht, gesinterte Quelle

2 – wie 1, weniger rauhe 6H-Schicht,  
stöchiometrisches Pulver

3 – 20  $\mu\text{m}$  dicke homogen terrassierte  
6H-Schicht,  
1 m%-Si-Überschuß

4 – wie 3, enger terrassierte 6H-  
Schicht, 10 m%-Si-Überschuß,  
hohe  $\mu\text{PD}$

## 5. Keim

Als Kristallisationskeime wurden anfangs einkristalline Plättchen aus dem Acheson – Prozeß verwendet. Sie lieferten maximal 1  $\text{cm}^2$  große Flächen, hatten wenig Micropipes, waren stark verunreinigt und erforderten einen sehr hohen Präparationsaufwand.

Aus den ersten polytypreinen und makrodefektarmen 6H– Kristallen, die auf solchen Plättchen wuchsen, wurden Keimwafer präpariert. Problematisch dabei war, daß die Vergrößerung des Durchmessers ohne übermäßige Generation neuer Defekte nur sehr behutsam erfolgen konnte. Die qualitativen Anforderungen an die Keimscheibe ähneln daher denen an ein Epitaxiesubstrat. Über nahezu den gewünschten Kristalldurchmesser muß ein einkristalliner, möglichst perfekter Keim zur Verfügung gestellt werden. Da es mit fortschreitendem Kristallwachstum zu einer geringfügigen Verbesserung der Perfektion kommt, findet man im zuletzt gewachsenen Material die am besten für neue Keime geeigneten Scheiben. Die Entwicklung einer höheren Kristallperfektion bei gleichzeitig wachsenden Durchmesser ist daher ein langwieriger Prozeß.

### 5.1 Orientierung

SiC gehört zu den polaren Verbindungshalbleitern. Jeder Wafer besitzt eine Si- und eine C-terminierte Oberfläche mit unterschiedlicher Oberflächenenergie (vgl. Kap. 5.3) und damit unterscheiden sich Ätz- und Wachstumsprozesse auf diesen Flächen stark voneinander. Die Polarität des Keimes ist daher auch ein wesentlicher Parameter für den wachsenden Polytyp. (vgl. Kap. 9.1). Nach Stein et al. [34] ist die Vorgabe der Si- terminierten 6H – Fläche notwendig um den 6H– Polytyp zu züchten, während 4H immer die C– Seite des 4H- oder 6H– Keimes erfordert. Dagegen gelang es Schulz et al. [35] nicht, auf der C– Fläche eines 6H– Keimes einen stabilen 4H– Polytyp zu züchten. Während das Wachstum der Facette auf der Si – Seite über einen Spiralmechanismus läuft, entsteht auf der C– Seite ein sechszähliges Gratkreuz (s. Abb. 11). Die Grate zeigen in  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  - Richtung, die Mikrostrufen zwischen

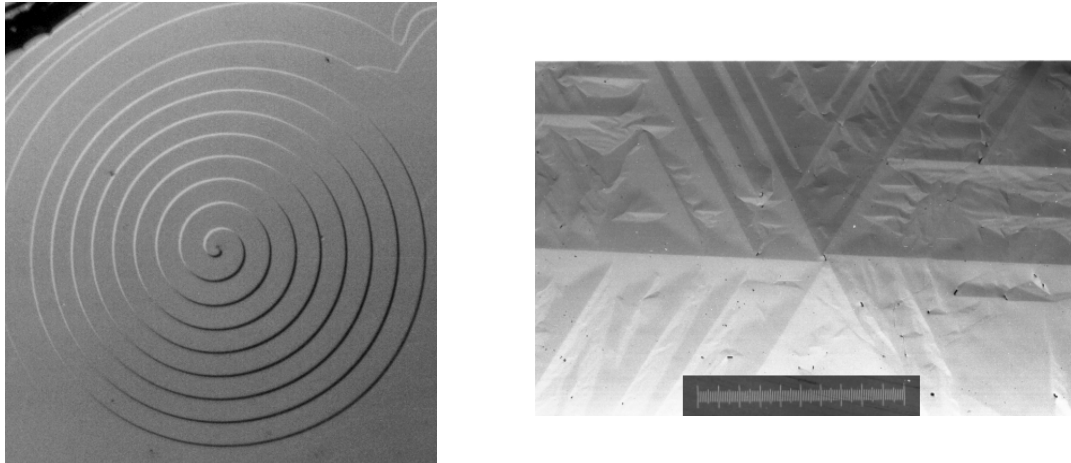


Abb. 11: links: (0001) - Facette mit Spiralstufen (Stufenweite ca. 10  $\mu\text{m}$ )  
und rechts: (0001) - Facette mit Kreuz (1 mm - Maßstab)

ihnen verlaufen entlang der  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  - Richtung. Die Keimwafer wurden anfangs on - orientiert (senkrecht zur c - Achse) aus den Kristallen gesägt. Mit wachsendem Kristalldurchmesser und größeren Facetten kam es auf der Facette häufiger zur Bildung von Sekundärkeimen und Domänen. Dieser Effekt ließ sich durch Verwendung von  $3,5^\circ$  nach  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  off - orientierten Keimen vermeiden. Ähnlich wie bei der Epitaxie erwies sich die off - Orientierung generell als günstig für die Keimbildung und für das Wachstum über das Stufen - Regime. Die Verwendung von parallel zur c - Achse präparierten Keimen wurde von Takahashi et al. [36] vorgeschlagen, um  $\mu\text{P}$  - freies Material zu erhalten. Weil dies mit der Generation einer sehr hohen Dichte von Stufenversetzungen verbunden war, wurde dieser Weg hier nicht weiter verfolgt.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Keimorientierung besteht in der Phasengrenzkinetik. Die Wachstumsrate ist von der Orientierung abhängig und nimmt von der  $\langle 000\bar{1} \rangle$  - über die  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  - zur  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  - Richtung um jeweils 10 - 20 % zu. Entsprechend ist bei Stickstoffdotierung die eingebaute Stickstoffkonzentration in der (0001) - Fläche am niedrigsten, nimmt für die (11 $\bar{2}$ 0) und (1 $\bar{1}$ 00) - Fläche zu und ist am höchsten in der (0001) - Fläche (vgl. Kap. 8.3).

## 5.2 Fixierung

Die Kristallisationswärme wird durch den Keim und den Keimdeckel hindurch über das obere Pyrometerloch im Isolierfilzdeckel abgeführt. Effizienz und Homogenität der Keimkühlung hängen entscheidend vom guten Flächenkontakt bei der Keimbefestigung ab.

Die schnellste Variante einen Keim mit geringen Abmessungen und unregelmäßiger Umrandung (Achesonkeim) am oberen Tiegeldeckel zu halten, ist eine mechanische Halterung. Der spezielle Nachteil bei der Züchtung des 6H - Polytyps bestand in der Notwendigkeit, die Keimverbiegung zu minimieren sowie Keimrückseite und Deckel zu polieren, um den Flächenkontakt zu verbessern.

Als Alternative wurden Versuche zum Kleben mit Fotolack durchgeführt. Das übliche Kleben mit karamelisiertem Zucker generierte beim Entgasen zusätzliche Poren.

Selbst besonders zähflüssiger Fotolack verliert beim Erwärmen seine Viskosität und durchdringt im Substrat vorhandene Pipes. Durch ein Vernetzen des Lacks (Durchstrahlen der

Probe mit UV-Licht) vor dem Graphitieren bei 500°C kann dies vermieden werden. Beim Graphitieren entsteht trotz der Gasbläschen, die sich während der Umwandlung bilden, eine relativ gasdichte Graphitschicht. Gleichzeitig haftet der Keim am abgedichteten Graphitdeckel. Probleme ergaben sich für versiegelte Keime wegen der begrenzten Durchstrahlbarkeit der TaC- Schichten. Besonders größere Keimwafer konnten nicht porenfrei geklebt werden. Sie lösten sich bereits während der ersten Wachstumsstadien vom Deckel und es wurde daher weiter mechanisch fixiert.

### 5.3 Rückseitenversiegelung

Der 6H-Polytyp wächst stabil nur auf der Si - Seite von 6H- Keimen. Die Keimrückseite ist folglich die C- Seite. Bei der Züchtung des 4H- Polytyps ist es umgekehrt. Die freie Oberflächenenergie der C- Seite wurde von Yakimova [37] zu  $718 \text{ erg cm}^{-2}$  bestimmt, die der Si- Seite zu  $1767 \text{ erg cm}^{-2}$ . Aus energetischen Gründen wäre es günstiger, auf der C- Seite zu züchten. Leider ist ein stabiles Wachstum des 6H- Polytyps dort nicht möglich. Nicht nur das Wachstum, auch die Sublimation findet bevorzugt auf der C- Seite statt, insbesondere verdampft Si von der Keimrückseite.

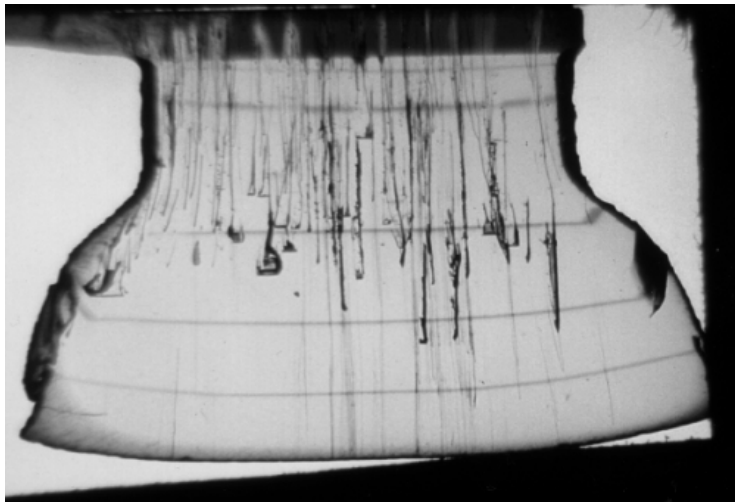


Abb. 12:  
Längsschnitt mit  
N<sub>2</sub> - Dotierstreifen, max.  
Kristalldurchmesser 16 mm,  
N<sub>2</sub> -dotierter Keim oben

Lange Zeit war die Vermeidung der Porenentstehung an der Keimrückseite ein ungelöstes Problem. Hohlräume zwischen Deckel und Keim wachsen von der Keimrückseite beginnend in den Kristall hinein (Abb. 12). Sie enden in größeren Hohlräumen, von denen Mikropipes ausgehen (Abb. 13). Vermutlich waren die  $\mu\text{Ps}$  aber vorher vorhanden und begünstigten die Porenwanderung. Dadurch wird bis zur Hälfte des Materials unbrauchbar. Da 6H- SiC bei höheren Temperaturen als der 4H- Polytyp gezüchtet wird, sind auch die Temperaturgradienten höher und fördern die Zerstörung.

Ein lückenfüllender Kitt oder eine Versiegelung der Keimrückseite sollten das Problem lösen. Das Kleben mit Zucker erzeugte zusätzlich Poren. Außerdem kann eine starre Keim- Deckel- Verbindung nach Tuominen et al. [38] zur Defektgeneration führen. Eine Senkung der Temperaturgradienten verlangsamt zwar die Porenwanderung in den Kristall, senkt aber auch die Rate des Kristallwachstums.

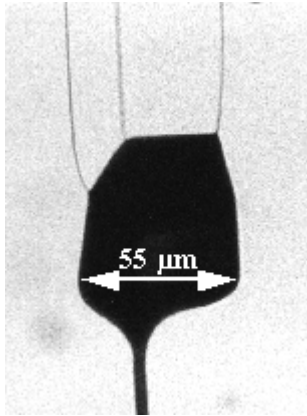


Abb. 13:  
 Facettierte Pore (Platelet)  
 mit Diffusionskanal;  
 Wanderung entlang der drei Mikropipes  
 nach oben  
 durch Umsublimation des SiC  
 von oben nach unten und partiellem  
 Materialverlust durch den Kanal

Das Material einer Versiegelungsschicht sollte hochtemperaturbeständig und nicht kontaminierend sein. Dafür in Frage kommen pyrolytisch abgeschiedenes Graphit sowie die Karbide von Tantal, Wolfram und Molybdän. Diese Metalle wurden von Geib et al. [39] unter dem Aspekt der Stabilität auf Silicium und eines hohen Schmelzpunktes ausgewählt und bezüglich ihrer Eignung als Kontaktmetall bis 800°C untersucht.

In den technischen Daten der Fa. Balzers Materials (1996) sind wesentliche Parameter der in Frage kommenden Sputtertargets tabelliert. Sie sind in der folgenden Tabelle 2 mit den in [39] publizierten Werten der Standard - Bildungsenthalpie aufgeführt.

Der Tantaleinsatz wurde bereits im Kap. 3.4 zur Tiegelabdichtung erwähnt. Durch die Bildung eines Silicid- Karbid- Gemisches dehnt sich die Folie aus und verwirft sich, was ihren Einsatz an der Keimrückseite verhindert. Zum Einsatz des schlecht zu bearbeitenden Wolframs oder des Molybdäns sind keine Ergebnisse bekannt. Aus der Tabelle 2 kann man folgern, daß hinsichtlich des Dampfdruckes TaC, W<sub>2</sub>C und Mo<sub>2</sub>C, hinsichtlich der chemischen Stabilität gegenüber SiC das W<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>C und TaC in der entsprechenden Reihenfolge in Frage kommen. Unter diesen Umständen wurde TaC gewählt.

Die Schicht sollte auf SiC haftfest und gasdicht sein. Bereits vorhandene Micropipes oder gar Hohlkristalle können nicht geschlossen, die weitere Generation dieser Defekte kann aber durch eine Versiegelung verhindert werden.

	$-\Delta H / \text{kcalg}^{-1}\text{at}^{-1}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T(10^{-2}\text{mbar}) / ^\circ\text{C}$	$p_{\text{krit}}$	chem. Stab.	therm. Zersetzung
<b>TaC</b>	38,0	3880	$\approx 3000$	1	7	-
(Ta <sub>2</sub> C)	46,0	-			8	?
Ta <sub>2</sub> Si	10,1	-			5	?
<b>W<sub>2</sub>C</b>	6,3	2860	2650	2	1	-
WC	8,4	-			3	?
WSi <sub>2</sub>	7,5	2160	2200	4	2	+
Mo <sub>2</sub> C	11,0	2687	$\approx 2600$	3	6	+
MoSi <sub>2</sub>	9,3	2050	2200	4	4	-
Si		1410	1630		-	-
SiC		>2700	1860		-	+

Tabelle 2: Bewertung verschiedener Sputtermaterialien nach Dampfdruck und chemischer Stabilität gegenüber SiC (Hochtemperaturbeständigkeit) ( $\Delta H$ - Bildungsenthalpie,  $T_m$ - Schmelztemperatur,  $T(10^{-2}\text{mbar})$ - für den Druck p erforderliche Temperatur)

Zum Versiegeln der C- Keimrückseite wurden seit Anfang 1998 verschiedene Versuche durchgeführt. Die pyrolytische Abscheidung von Kohlenstoff und das Aufdampfen von Schichtfolgen aus Graphit und Tantal waren nicht erfolgreich.

Parallel zum Versiegeln wurde das Abdichten durch Hinterlegen mit Glaskohlenstoff (SIGRADUR) untersucht. Die bei Züchtungstemperatur im Verhältnis zum Graphit ca. nur halb so große Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda_{2200K} = 12 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) ließ eine nicht akzeptable Senkung der Wachstumsrate beim Einsatz 1 mm dicker Scheiben befürchten. Aber erste Versuche zeigten, daß dies nicht eintrat und so konnten unbearbeitete, gereinigte Scheiben mit nur 10-20  $\mu\text{m}$  Verbiegung eingesetzt werden. Außerdem war die Oberflächenwelligkeit in neueren SIGRADUR- Chargen weniger ausgeprägt.

Bei der thermischen Modellierung der Wirkung einer SIGRADUR- Scheibe wurden im Wachstumsraum vor dem Keim für  $dT/dx = 5 \text{ Kcm}^{-1}$  berechnet. Die besser isolierende SIGRADUR- Scheibe verringerte lokal den Gradienten im Keim. Im kleineren Gradienten wanderten durch Fehlanpassung zwischen Keim und Graphitdeckel entstandene Hohlräume weniger stark. Größere Fehlanpassungen zwischen Keim und Scheibe hatten jedoch die gleiche Wirkung wie zwischen Keim und Graphitdeckel.

Für die Verringerung der Plateletdichte ist daher nicht so sehr die Erhöhung des rückseitigen Gradienten, sondern vielmehr die relative Abdichtung gegen den Siliciumverlust bedeutsam. Bei gutem Flächenkontakt des Keimes an die gasdichte Scheibe ist der Strömungswiderstand des engen Spaltes für Si - Dampf groß genug, um einen ausreichenden Siliciumpartialdruck an der Keimrückseite aufrechtzuerhalten. Ausreichend bedeutet groß genug, um das weitere Ausdampfen von Si aus Hohlräumen bzw. die SiC- Umsublimation in diesen zu unterdrücken. Insbesondere wurde es möglich, an Stelle der polierten Keimrückseite eine geläppte zu verwenden.

Die Hinterlegung mit SIGRADUR- Scheiben brachte eine deutliche Senkung der Poren- und Plateletdichte. Die Porenentstehung konnte stark verringert, ihre Wanderung erschwert werden.

Der SIGRADUR- Einsatz hat somit einen wesentlichen Schub bei der Verbesserung der Kristallperfektion gebracht, war aber aufwendig, teuer und nur begrenzt reproduzierbar.

Die verwendeten Chargen waren durch Verbiegungen der Scheiben von 10 – 60  $\mu\text{m}$ , vereinzelt bis 90  $\mu\text{m}$  gekennzeichnet. Die chargenabhängige Schwankungsbreite führte immer häufiger zu einer ungenügenden Abdichtung insbesondere im mittleren Keimbereich. Wegen des damit nur unvollständig erreichbaren Schutzes und der größeren Industrienähe eines Sputterprozesses wurde letzterer intensiver untersucht. In einer Übergangszeit wurde zur effektiveren Senkung der Defektdichte auch die aufwendigere Kombination beider Methoden verwendet.

Seit Juni 1999 wurde wegen der Probleme beim Hinterlegen mit SIGRADUR die TaC - Beschichtung der Keimrückseite forciert und führte zur Vermeidung von Poren und Platelets und auf einigen 6H- Scheiben zu Mikropipedichten  $< 50 \text{ cm}^{-2}$ .

Ein Hochvakuum - Pumpstand wurde mit einem Planar Magnetron nachgerüstet. Mit maximal 600W und 13,56 MHz wurde von einem geklemmten 3“ - Sintertarget im Argon - Plasma TaC abgetragen. In Versuchen zur Optimierung der Abscheidung auf SiC wurde ein Parametersatz für die Erzeugung geschlossener, hafter und hochtemperaturbeständiger Schichten gefunden.

Die Messung der Schichtdicke erfolgte mit dem AFM über 150  $\mu\text{m}$  Scanlänge. Wegen der geringen Steilheit der erzeugten Stufe war das eigentlich zu kurz. Mit dem Laserprofilier gemessene Stufen erschienen wegen der geringen Empfindlichkeit im Submikrometerbereich 2 - 3 mal dicker. Mit einem alpha - step Gerät gelangen genauere Messungen.

Die Abb. 14 zeigt die Oberfläche einer gesputterten TaC - Schicht nach 60 h Züchtungsdauer. Bei der Züchtungstemperatur findet neben der Verdampfung eine Rekristallisation statt, die zur Kornstruktur und zur partiellen Degradation führt.

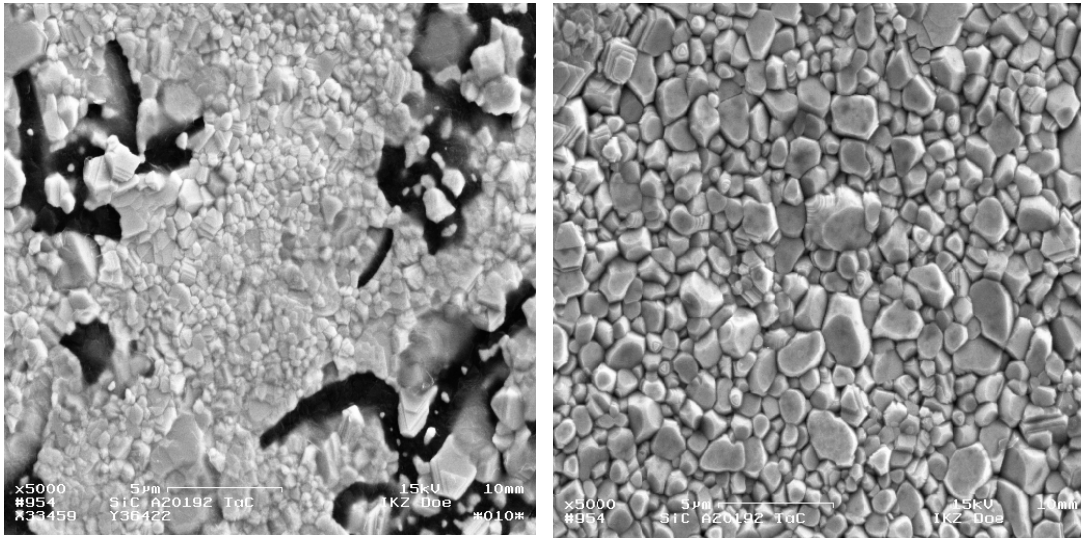


Abb. 14: 1µm dicke TaC - Schicht auf der C- Seite (Keimrückseite) nach dem Züchtungsversuch, Bereiche unterschiedlicher Degradation bei gleicher Vergrößerung

EDX-Untersuchungen mit dem REM an TaC - Sputterschichten ergaben Hinweise auf einen erhöhten O<sub>2</sub> - Gehalt, der wahrscheinlich aus dem Target stammt. Das Sintertarget hatte eine Reinheit von 99,5%. Der Kohlenstoffanteil wurde mit 6,2 % angegeben. Die Daten eines zweiten Targets zeigten, daß die erreichte Sinterdichte von 10,18 gcm<sup>-3</sup> und deren Reproduzierbarkeit relativ gering ist. Es werden nur ca. 68 % der Dichte von massivem TaC (14,99 gcm<sup>-3</sup>, Advanced Ceramics) erreicht. Das bedeutet, beim Sintern ohne Zusätze verbleiben viele Poren, möglicherweise weil synthetisiertes TaC – Pulver Tantaloxid enthält, das beim Sintern nicht entweicht.

Bei gutem Flächenkontakt zwischen dem versiegelten Keim und dem SIGRADUR konnte die Politur der Keimrückseite entfallen. Die bisher mit einer geläpften C- Seite beschichteten Wafer haben zu keinen auffälligen Plateletbildungen in den gewachsenen Kristallen geführt. Wie die Analyse des Längsschnittes (Abb. 15) zeigt, dringen im Keimbereich keine neuen Röhren in den gewachsenen Kristall ein. Die sichtbaren Pipes waren bereits im Keim vorhanden, oder entstanden während des Wachstums.



Abb. 15: Längsschnitt durch einen 30 mm Kristall, geläppte Rückseite TaC-beschichtet

Die notwendige Dicke der versiegelnden TaC – Schicht hängt neben der Flächenpolarität und dem Temperaturgradienten wesentlich von der Rauigkeit der geläpften Rückseite ab.

## 6. Versuchsparameter

### 6.1 Züchtungsregime

Der Parameter axiale **Spulenposition** wirkt hauptsächlich über das mit größerer Entfernung der Spulenmitte vom Keim wachsende  $\Delta T$  (Erhöhung der Quelltemperatur). Dabei steigt gleichzeitig geringfügig die Heizleistung, da der in Keimnähe liegende obere Meßpunkt zu tieferen Temperaturen driftet und die Regelung dem entgegenwirkt. Dem Ziel, die Phasengrenze bei annähernd gleicher Temperatur zu halten, wird dadurch entgegengesteuert. Gleichzeitig wird das Temperaturmaximum in tiefer liegende, weniger verbrauchte Quellpulvergebiete verschoben und die Übersättigung wird erhöht.

Die Keimkühlung und damit die **Temperaturgradienten**  $dT/dx$  an der wachsenden Phasengrenze sind auf andere Weise ggf. auch zeitabhängig einstellbar [40]. Der Lösungsansatz einer zweiten Spule und die Verschiebung von Blenden wurden experimentell wegen des sehr hohen Aufwandes nicht überprüft. Stationär wurde der Durchmesser des Pyrometer - Meßloches im Isolierfilz verändert.

Der deutlichste Effekt wurde über die Variation der **Übersättigung**  $\Delta T$  erzielt. Anfangs wurde die Wachstumsrate der Kristalle auf Werte um  $0,3 \text{ mmh}^{-1}$  erhöht, die unter Einbeziehung des polykristallin, auf dem Graphit um den Kristall herum gewachsenen SiC ermittelte Materialtransportrate  $R$  betrug  $10^{-6} \text{ molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Die Übersättigung wurde für einen mit Ar eingestellten Totaldruck  $p_{\text{tot}}$  untersucht, der deutlich über dem Komponentendampfdruck liegt. Für höhere  $p_{\text{tot}}$  sinkt der Anteil des Stefanflusses zugunsten der Diffusion und  $R(\Delta T)$  geht noch später in die Sättigung. Die Obergrenze dürfte durch das Einsetzen der Konvektion erreicht werden. Umgekehrt darf man bei kleinerem  $p_{\text{tot}}$  mit einer geringeren  $R$ -Abhängigkeit von  $\Delta T$  im Bereich größerer  $\Delta T$  - Werte rechnen.

Die **Transportlänge**  $L$  (Abstand zwischen wachsender Phasengrenze und Quellpulver) hat Auswirkungen auf die Transportrate (vgl. Kap. 3.1) und die Zusammensetzung der Gasphase. Da die Quellpulverhöhe sich während des Versuches kaum verringert, kann  $L$  nicht kleiner gewählt werden, als die angestrebte Kristalllänge.

Die integrale Transportrate verringerte sich mit der **Züchtungszeit** bei kleinen Raten von einigen  $100 \mu\text{mh}^{-1}$  nur wenig. Hofmann [41] erklärte die mit der Zeit (1-20h) sinkende Rate ( $1,2-0,6 \text{ mmh}^{-1}$ ) allein mit der durch den wachsenden Kristall schlechteren Kühlung der PG. Bedeutsamer ist aber der wachsende Siliciummangel.

Wie zu erwarten war, sinken die Raten im diffusionsbegrenzten System mit steigendem **Totaldruck**  $p_{\text{tot}}$  zwischen 5 und 100 mbar bei vergleichbarem  $\Delta T$ . Abweichungen sind durch die ratenerhöhende Wirkung des Si- Überschusses zu Prozeßbeginn bedingt (vgl. Kap. 6.3). Oberhalb 100 mbar wird in der Literatur das Auftreten der Konvektion vermutet.

Als weiterer Parameter wurde der Einfluß des **Inertgasstromes** auf die Temperaturverteilung untersucht. Ein erhöhter Argondurchsatz bei konstantem Druck steigert die Wachstumsrate im zeitlichen Verlauf des Züchtungsprozesses. Das Trägergas Argon durchströmt den Rezipienten (Tiegel) gegen den Materialstrom und kühlt daher den Keimbereich stärker als die Quelle. Damit bietet sich theoretisch die Möglichkeit, neben der Spulenverschiebung den Argonstrom zur Steuerung der Wachstumsrate einzusetzen. Versuche ergaben eine Erhöhung der Temperaturdifferenz zwischen Keim und Quelle um 30K, wenn der Gasstrom um eine Größenordnung erhöht wird. Mit dem Argonstrom hat man ein kostspieliges Instrument zur Erhöhung der Wachstumsrate. Mit zehnfachem Argonverbrauch war maximal eine Verdoppelung möglich. Daß sich die Senkung der Anfangsrate über den Abbau des Si-Schwalles positiv auf die Kristallperfektion auswirkt, ist nicht wahrscheinlich. Si- Überschuß in der Quelle hatte zu einem perfekteren Wachstumsstart geführt. Auch hier scheint die in [40] beschriebene Ratensteuerung wirksamer zu sein.

Nachdem die Wirkung verschiedener Parameter erläutert wurde, wird mit der Abb. 16 der Ablauf eines Züchtungsversuches schematisch beschrieben. Der Tiegel wird bei  $T > 1000\text{ °C}$  unter Hochvakuum ausgeheizt. Danach wird unter hohem Argondruck die Züchtungstemperatur eingestellt. Damit soll 3C - Wachstum bei tieferen Temperaturen

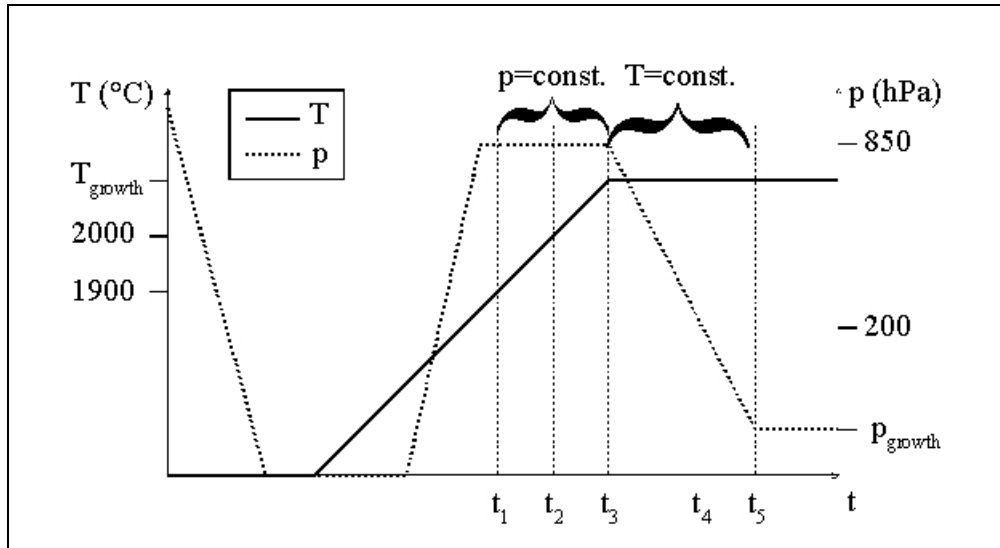


Abb. 16: Temperatur – Druck - Zeitregime

vermieden werden. Abbruchversuche zeigten, daß infolge des bereits in der Temperaturrampe vorhandenen Gradienten ein stark diffusionsbegrenztes Wachstum dünner 6H – Schichten schon bei Temperaturen um  $1900\text{ °C}$  stattfand. Nach Erreichen der Züchtungstemperatur bei  $t_3$  wird auf den Züchtungsdruck abgepumpt und bei  $t_5$  liegt dann der eigentliche Wachstumsstart.

## 6.2 Anfangsstadien

Die Analyse der ersten Wachstumsphasen aus den bereits in Kap. 4.3 beschriebenen Abbruchversuchen (vgl. Abb. 10) zeigte, daß mit einem Si- Überschuß von 1 at% im Quellpulver ein perfekterer Wachstumsstart (Stufenfluß statt Inselwachstum) und höhere Wachstumsraten zu Prozeßbeginn möglich sind. Aus der Abb. 17 erhält man zusätzliche Informationen.

Mit einer stöchiometrischen Quelle (Si- Überschuß  $x = 0$ ) wird auf dem nicht oxidierten Keim die Störschicht dekoriert (a). Insbesondere beginnt das Wachstum an Polierriefen und inselförmig auf der übrigen Keimoberfläche. Nach der Koaleszenz dieser Inseln verbleiben in der Nähe der Keimoberfläche Poren (Kap. 9.3), die sich in den gewachsenen Kristall bewegen.

Mit 1 % Si- Überschuß heilt die Störschicht aus (b), die erzielte Schichtdicke ist vierfach höher und durch den Stufenfluß nimmt die Rauigkeit ab (AFM – Profil). Die im Bild (b) von rechts nach links fließenden Stufen wachsen hinter größeren Hindernissen (Pipes) nicht sofort zusammen, was zu linearen Defekten, den Vorstufen von Domänen (Kap. 9.4) führt.

Wird der Si- Überschuß auf 10 % erhöht, kommt es verstärkt zum „step bunching“, dem Auflaufen von Stufen (hier an Si- reichen Tröpfchen). Das AFM – Profil zeigt die Entstehung einer Überstruktur, verbunden mit hoher Rauigkeit.

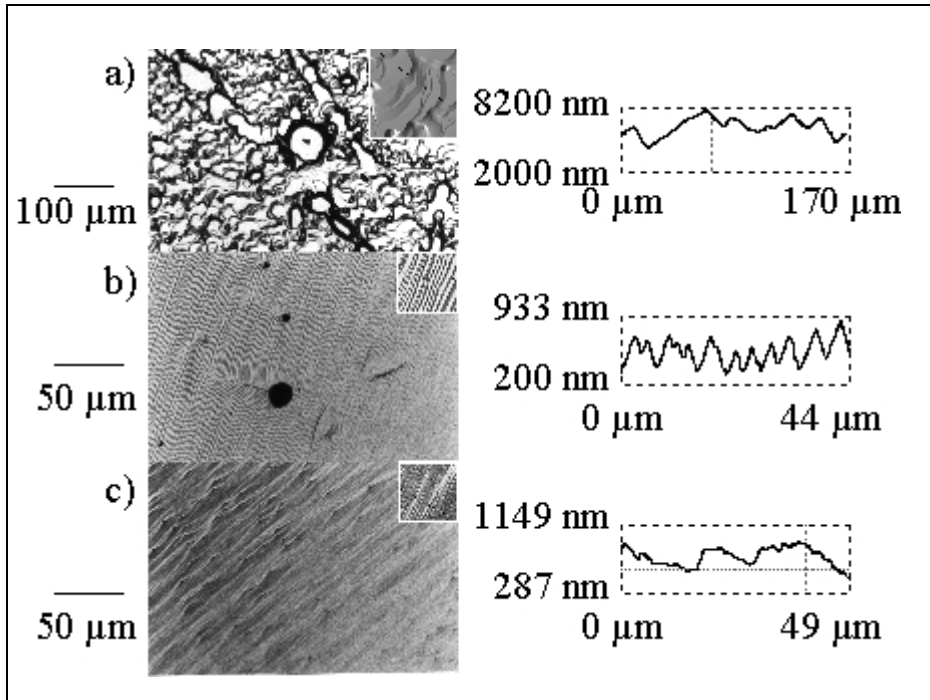


Abb. 17: Schichtoberflächen nach Versuchsabbruch  
bei  $t_4$  aus Abb. 16 ( $T_{\text{growth}}$ , 200 hPa)  
a)  $x = 0$ ,  $d \sim 3 \mu\text{m}$ , b)  $x = 0,01$ ,  $d \sim 12 \mu\text{m}$ , c)  $x = 0,1$ ,  $d \sim 12 \mu\text{m}$   
(Insert: AFM – Bilder, rechts AFM – Profile)

Zur Überprüfung der tolerierbaren Rauigkeit der Keimoberfläche wurde in einem Versuch die bearbeitungsbedingte Störschicht durch KOH – Ätzen entfernt. Das wäre attraktiv, da man dieses Defektätzen ohne wiederholte Politur anwenden könnte. Auf dem KOH – geätzten Wafer war mit 1% Si- Überschuß in der Quelle ein Einkristall gewachsen. Im Längsschnitt (Abb. 18) sind an der rauhen Grenzfläche verschiedene Polytypie zu erkennen. In der linken Bildhälfte entsteht direkt an der Keimoberfläche ein 15R – Band.

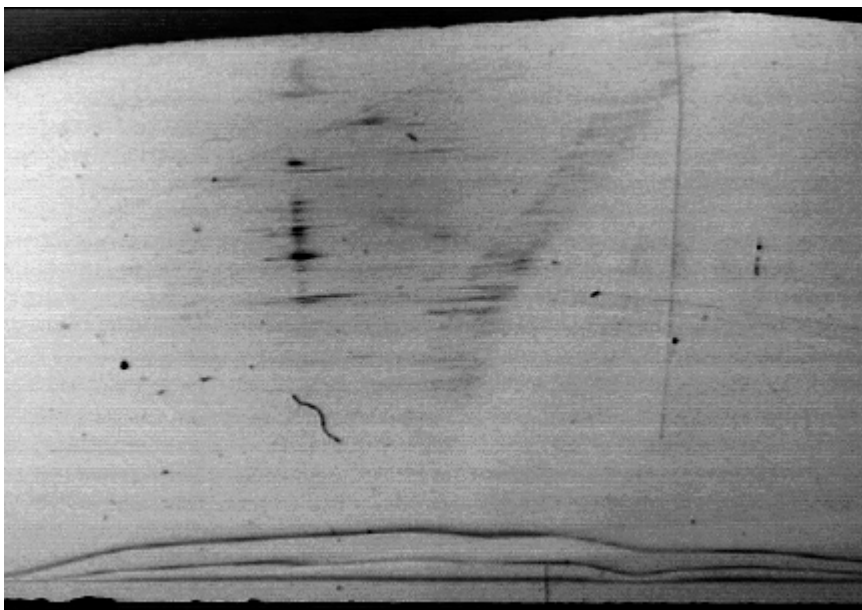


Abb. 18:  
Längsschnitt  
mit 15R-Polytyp

Es zieht sich parallel zur oben erkennbaren Facette entsprechend der off-Orientierung von  $\alpha = (3,3 \pm 0,2)^\circ$  als gelbes Band zum rechten Kristallrand. Zusätzlich markieren die Dotierstreifen eine stark deformierte Phasengrenze. Nach einigen mm Wachstum entstehen außerdem schwarze Graphiteinschlußbänder. Die gleichmäßigen horizontalen, über das gesamte Bild laufenden Streifen sind durch die CCD – Kamera und die Bildbearbeitung bedingt.

Das Aufwuchsverhalten auf Keimen war von den bearbeitungsbedingten Störschichten abhängig [42]. Aus den Electron-Channeling-Pattern des REM wurde über den Kontrast der Pseudo - Kikuchi - Linien auf die Perfektion einer oberflächennahen Schicht geschlossen [43]. Es zeigte sich, daß oberflächennahe (einige 10 nm dicke) Störschichten durch Si-Überschuß in der Quelle ausheilen, oder durch thermische Oxidation und HF – Ätzen abgetragen werden können. Im Gegensatz zur Epitaxie war dagegen die Reustraughigkeit der polierten Oberfläche von untergeordneter Rolle.

### 6.3 Längenwachstum

Die Wachstumsrate wurde in Abhängigkeit vom Ar - Druck und von der Zeit (Einfluß der Kristalllänge und indirekt der Nichtstöchiometrie) bestimmt. Die Porenwanderung im Kristall konnte anhand der verschobenen Streifensegmente verfolgt werden. Außerdem wurde die Form der Phasengrenze PG dokumentiert und mit den berechneten Wachstumsisothermen verglichen.

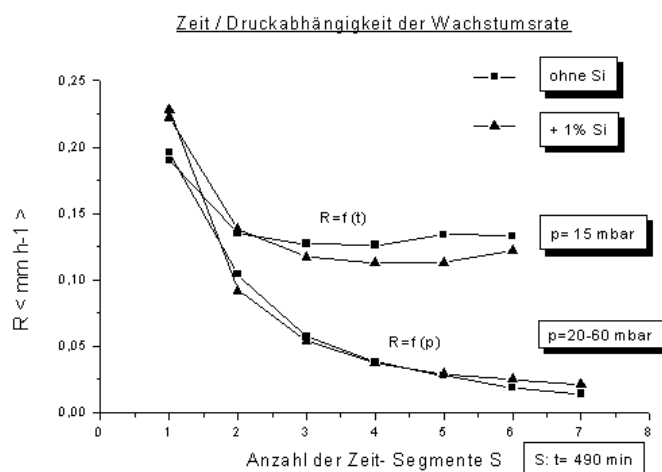


Abb. 19:  
 $R(t)$  für  $p = \text{const.}$   
 und  
 $R(p,t)$   
 in den Zeitsegmenten S,  
 je Kristall eine Kurve

Die Zeit- und Druckabhängigkeit der Wachstumsrate wurde bei vergleichbaren sonstigen Parametern „in situ“ ermittelt. Unter Nutzung der von Müller et al. [44] publizierte Methode der Markierung der Phasengrenze mit Hilfe von Dotierungsmarken wurden die Wachstumsraten für jeweils gleiche Zeitsegmente bestimmt. Gleichzeitig wurde die Stöchiometrie in der Gasphase durch Zugabe einer Überschusskomponente (z.B. 1 at% Silicium) zum SiC - Quellpulver geändert. Die Ergebnisse sind in Abb. 19 dargestellt.

Es zeigte sich, daß für jeweils gleiche Stöchiometrieverhältnisse die Werte der Wachstumsrate in den ersten drei Zeitsegmenten (ca. 1500 min.) nahezu identisch sind, obwohl in den Segmenten unterschiedliche Systemdrücke anlagen. Die Zugabe einer Überschusskomponente (1% Si) führt, bezogen auf das jeweilige Zeitsegment, zu einer ca. 10 %-igen Zunahme der Wachstumsrate. Nach den ersten drei Zeitsegmenten ist der Stöchiometrieinfluß durch den Verlust an Silicium infolge des höheren Partialdampfdruckes abgeklungen und die Werte der Wachstumsrate stellen sich entsprechend dem anliegenden Systemdruck ein.

In den ersten Phasen eines Züchtungsprozesses wird also die Wachstumsrate bezogen auf eine bestimmte Tiegelkonfiguration und Übersättigung von der Stöchiometrie bestimmt. Der Stöchiometrieeffekt dominiert gegenüber dem Druckeffekt und der Druck muß ein Vielfaches des Züchtungsdrucks betragen, um ein langsames Anwachsen zu bewirken. Erst nach Abklingen des Stöchiometrieeffektes scheint eine Beeinflussung der Wachstumsrate mit Hilfe geringfügiger Systemdruckänderungen sinnvoll.

Die sich mit fortschreitender Prozeßzeit verringernde Wachstumsrate ist die Hauptursache für das begrenzte Längenwachstum. Länger zu züchten ist unwirtschaftlicher, als in der gleichen Zeit zwei kürzere Kristalle herzustellen.

Da längere und wirtschaftlich hergestellte Kristalle erstrebenswert sind, gab es verschiedene Versuche zur Kompensation des Siliciumverlustes.

Der wenig erfolgreiche Versuch, Silicium kontinuierlich über Silan nachzuführen, wurde bereits im Kap. 3.5 zur Tiegelabdichtung erwähnt.

In Versuchen mit Zusatzreservoir, in denen eine ausreichende Menge SiC- bzw. Si- Pulver zur Erzeugung eines entsprechenden Gegendruckes außerhalb der Züchtungskammer positioniert war, wurde der Siliciumverlust im Inneren deutlich reduziert. Der Verlust wurde nach außen verlagert. Die Wachstumsrate änderte sich gegenüber den Standardversuchen nur bei Zusatz von elementarem Silicium.

## 7. Kristallbearbeitung

In der Arbeitsgruppe Kristallbearbeitung mußte eine Bearbeitungsstrecke für das schwer zu bearbeitende SiC (Mohs – Härte 9) aufgebaut werden. Dazu gehörten das Vorbereiten und Sägen der Kristalle, die Waferpräparation, die Herstellung von Längsschnitten und die begleitende Analytik. Das Hauptziel war dabei die Herstellung möglichst ungestörter, ebener Substratoberflächen. Da die ersten Stadien des MLM – Züchtungsprozesses einer Epitaxie gleichen, sind dies Forderungen, wie sie auch an Epitaxiesubstrate gestellt werden.

### 7.1 Waferpräparation

Die Beherrschung eines eigenen Züchtungs- und Bearbeitungsprozesses ist die Grundlage einer eigenen Materialbasis. Erste Züchtungsversuche wurden auf schwer präparierbaren Acheson-Keimplättchen durchgeführt.

Bei Erreichen von Kristalldurchmessern  $> 30$  mm wurde in  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  - Richtung eine Phase (Flat) angeschliffen, da überwiegend eine off – Orientierung von ca.  $3,5^\circ$  in diese Richtung verwendet wurde.

Das Sägen der Kristalle erfolgt auf einer Innenbordmaschine bei gleichzeitiger Kristallrotation. Der Kristall wird mit der Keimrückseite aufgeklebt, so daß zuerst die Kristallkappe entfernt wird. Der Wafer 1 stammt demnach aus dem keimfernen Bereich des Kristalls.

Die 6H- Züchtung erfolgt auf der Si- Seite des Keimes. Die Oberfläche der Kristallkappe entspricht dieser Fläche. Beim Sägen mit Kristallrotation bleibt in der Kristallachse ein Zapfen stehen, der mit der gesägten Scheibe weg bricht und durch den weiteren Blattvorschub am Kristallstumpf, der auch durch die Si- Seite begrenzt ist, abgeschliffen wird. Daher sind die gesägten Wafer auf der Si- Seite glatt und haben auf der C- Seite einen Zapfen. Da sie für die weitere Bearbeitung aufgeklebt werden, beginnt man mit der Bearbeitung der C- Seite.

Dickenunterschiede  $< \pm 10\mu\text{m}$  gestatteten, auf das Schleifen (hohe Bruchgefahr) zu verzichten und über Läpp- und Polierschritte zur hochwertigen Substratoberfläche zu gelangen.

Mit größerem Kristalldurchmesser traten Abweichungen der Scheibendicke von bis zu  $50\mu\text{m}$  beim Sägen  $650\mu\text{m}$  dicker Wafer auf. Mit größeren Diamantkorn besetzte Sägeblätter (D126 statt D91) und deren Verwendung für maximal 30 Schnitte brachten eine Reduktion der Dickeninhomogenitäten auf  $\pm 5\mu\text{m}$ . Den größeren Schneidverlusten stehen eine wesentlich kürzere Läppzeit und der Verzicht auf das Schleifen gegenüber.

Bearbeitungsschritt	Störschichtdicke	Rauigkeit/ $\mu\text{m}$	Bemerkungen
Sägen	$< 3 - 5\mu\text{m}$	$< 10\mu\text{m}$	raue Oberflächen, Gräben, zerklüftete Bereiche, Risse
Läppen (Borkarbid, $12\mu\text{m}$ )	$< 2\mu\text{m}$	$2\mu\text{m}$	Risse ( $2\mu\text{m}$ ), hohe EPD, tiefe Spannungsfelder
Läppen (Borkarbid, $9\mu\text{m}$ )	$0,5 - 1\mu\text{m}$	$1\mu\text{m}$	Spannungsfelder bis $2\mu\text{m}$ , Mikrorisse
Polieren (Diamant, $3\mu\text{m}$ )	$0,1 - 0,25\mu\text{m}$	$50\text{nm}$	Spannungsfelder bis $0,5\mu\text{m}$
Polieren (Diamant, $1\mu\text{m}$ )	$20 - 60\text{nm}$	$< 10\text{nm}$	homogen verspannte Oberflächenschicht

Tabelle 3: Korngrößen und Störschichten einzelner Bearbeitungsschritte

Die Waferpräparation umfaßt das Kantenverrunden, Läppen, Vor- und Endpolitur (Tab. 3) sowie die Reinigungsprozesse. Für den Läpp- und Polierprozeß wurde Borkarbid als schonenderes Läppmittel benutzt.

Die Si-Seitenbestimmung könnte zerstörend durch KOH-Ätzung erfolgen. Die Keime werden jedoch oxidiert. Das schützt die Oberfläche bis zum Einsatz bei der Züchtung, ermöglicht wegen der unterschiedlichen Oxidschichtdicke die Seitenbestimmung und gestattet den Ätzabtrag der nach der mechanischen Politur gestörten Oberfläche.

Zu den anisotropen Materialeigenschaften gehört auch die Härte. Wenn das Sägeblatt infolge fortgeschrittenen Verschleißes nicht mehr zum Wafersägen taugt, wird es für Schnitte in Wachstumsrichtung, d.h. parallel zur c – Richtung eingesetzt. Hier sind die Härte und die Anforderungen an die Oberflächenqualität meistens geringer. Längsschnitte dienen u.a. der Analytik (vgl. Kap. 9):

(a) der Keim – Kristall – Grenzfläche, d.h. des Anwachsverhaltens

(b) von Polytypeinschlüssen

(c) der Lage und Größe von Hohlräumen (Platelets und Voids), röhrenartigen Defekten (Mikro- und Hollowpipes) und Einschlüssen (Graphitpartikel).

Außerdem sind Untersuchungen zur Homogenität des Stickstoffeinbaus möglich und es können mit Hilfe von Stickstoffdotierungsmarken die Position und Form der Phasengrenze, d.h. auch die Wachstumsrate und mit Einschränkungen das Temperaturfeld bestimmt werden.

## 7.2 Analytik

Generell besteht bei der Rückseitenvesiegelung durch Hinterlegung einer SIGRADUR-Scheibe (vgl. Kap. 5.3) die besondere Notwendigkeit, den Keimwafer nicht nur bzgl. seiner Defektdichte, sondern auch bzgl. seiner Verbiegung zu charakterisieren. Bei der Bearbeitung treten Waferverbiegungen bis 20  $\mu\text{m}$  auf (s. Abb. 20) und eine mechanische Anpassung des Keimes an die SIGRADUR-Scheibe wird erschwert. Die Scheibenverbiegung war auch Anlaß, Spannungen im Wafer zu untersuchen. Lang - Topogramme zeigen makroskopische Verspannungen.

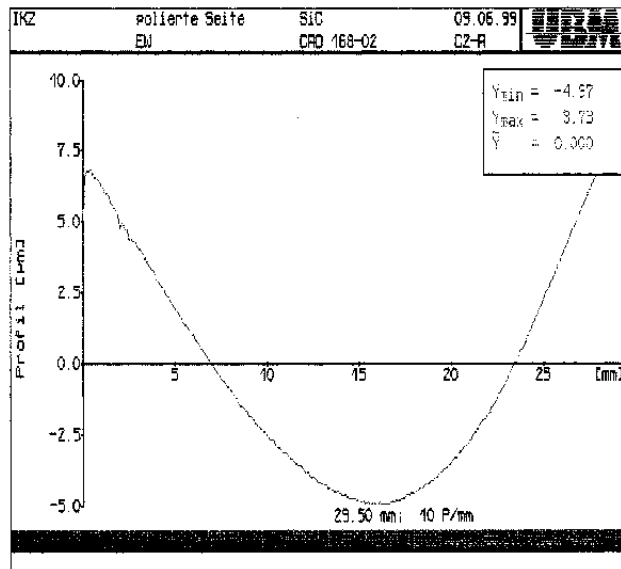


Abb. 20: Oberflächenprofil eines polierten Wafers

Messungen mit einem Spannungsmeßgerät werden im Kap. 9.6 zur Abbildung 39 diskutiert, da die Bearbeitung nur eine der möglichen Ursachen für Spannungen im Wafer darstellt.

Die nach dem letzten Polierschritt (0,25  $\mu\text{m}$  Diamantkorn) verbleibende Rauigkeit wurde am AFM ermittelt und mit der nach dem Oxidieren oder RIE - Ätzen erhaltenen verglichen (Abb. 21 a und b).

TEM - Bilder (Abb. 22) zeigen, daß die Störschicht nach dem letzten Polierschritt 20 - 60 nm dick ist und die mit ihr verbundenen Spannungen maximal 130 nm tief in das Material hinein reichen. An einzelnen Proben in Rossendorf durchgeführte, nicht optimierte RIE - Ätzungen hinterließen eine wenige nm dicke amorphe Schicht (keine LEED - Reflexe), die ebenfalls entfernt werden muß. Daher wurde auf das RIE - Ätzen verzichtet, oxidiert und mit dem Oxid die Störschicht entfernt. In TEM - Bildern an Substraten mit aufgewachsener Kristallschicht waren unabhängig von der Stöchiometrie der Gasphase keine Störschichten mehr zu erkennen.

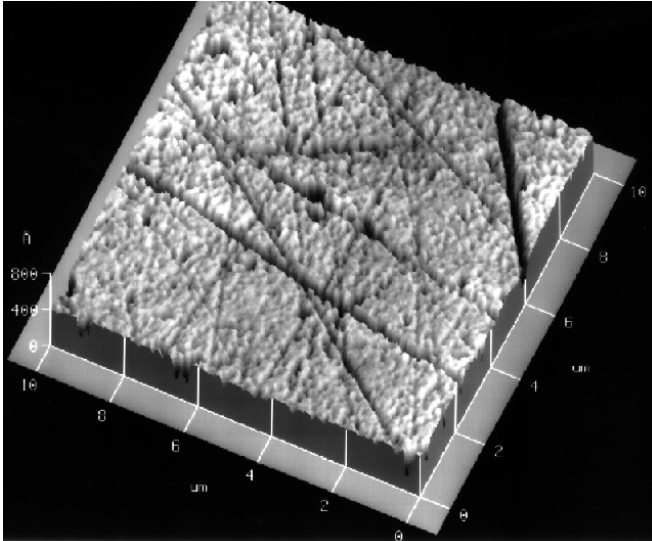


Abb. 21 a:  
 Oberfläche der Probe 10056-14  
 AFM - Bild einer Fläche von  
 10 x 10  $\mu\text{m}$ , Höhenskala bis 800  $\text{\AA}$   
 mechanisch poliert mit  
 0,25  $\mu\text{m}$  Diamantkorn

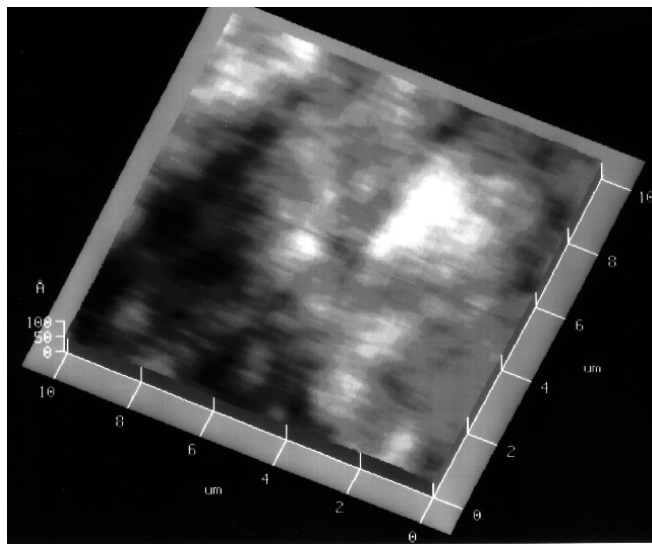


Abb. 21 b:  
 wie 2a, aber Höhenskala 100  $\text{\AA}$   
 zusätzlich  
 thermisch oxidiert und  
 ca. 100 nm Oxid mit HF / Wasser  
 abgeätzt

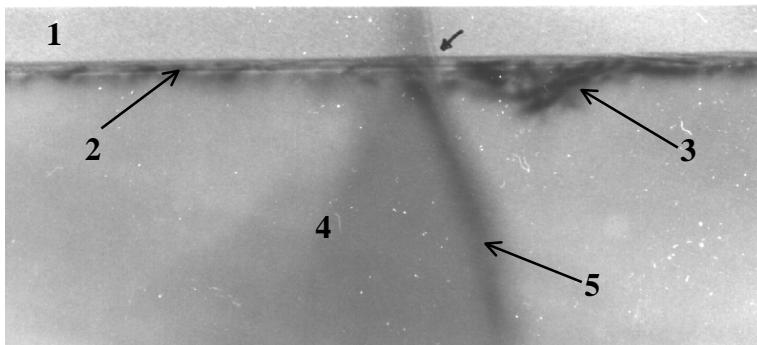
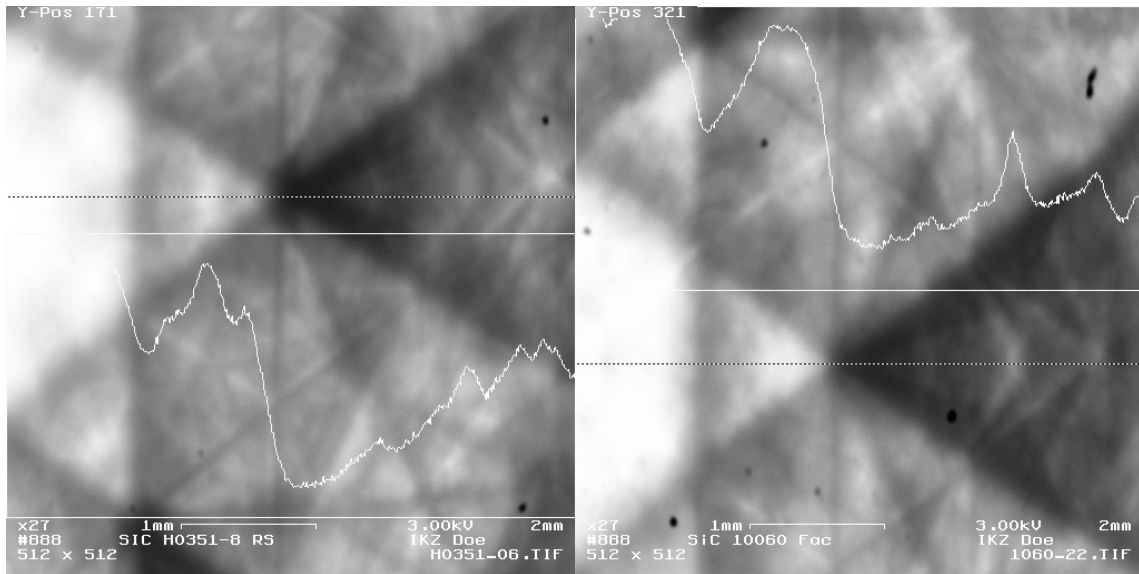


Abb. 22:  
 Störschicht auf der Probe 30029  
 (HVEM, 1000kV, 140.000x)  
 1 - Kleber  
 2 - stark gestörte oberflächen-  
 nahe Schicht  
 3 - Spannungsschicht,  
 (2) teilweise überlagernd  
 4 - ungestörter Kristall  
 5 - Dickenkontrast durch  
 ungleichmäßigen Abtrag

Zur Beurteilung der Oberflächenpräparation für Keimscheiben und in Vorbereitung eines Projektes zur CVD von SiC- Schichten auf SiC- Substraten wurden am REM die Störschichtdicken der Keimoberflächen über die Auswertung des Kontrastes der Pseudo - Kikuchi - Linien der Electron-Channeling-Pattern untersucht (Abb. 23).



a) 4H - Si - Seite

b) Referenzprobe, 6H - Si - Seite

Abb. 23: Electron - Channeling - Pattern

Die Streuung der Blochwellen erfolgt an den oberflächennahen Netzebenen eines  $3,5 \times 3,5$  mm Scanbereiches. Die optimale Beschleunigungsspannung (das Signal des gestörten Bereiches zum Untergrund wird maximal) lag bei 3 kV. Ein linearer Intensitätsscan über einen typischen Probenbereich soll die Kontrastaussage relativ zur Referenzprobe quantifizieren. Der Vergleich der 4H- Probe mit der 6H- Referenzprobe (frei gewachsene Facette) ist möglich, wenn man eine zusätzlich auftretende Linie höherer Ordnung ignoriert.

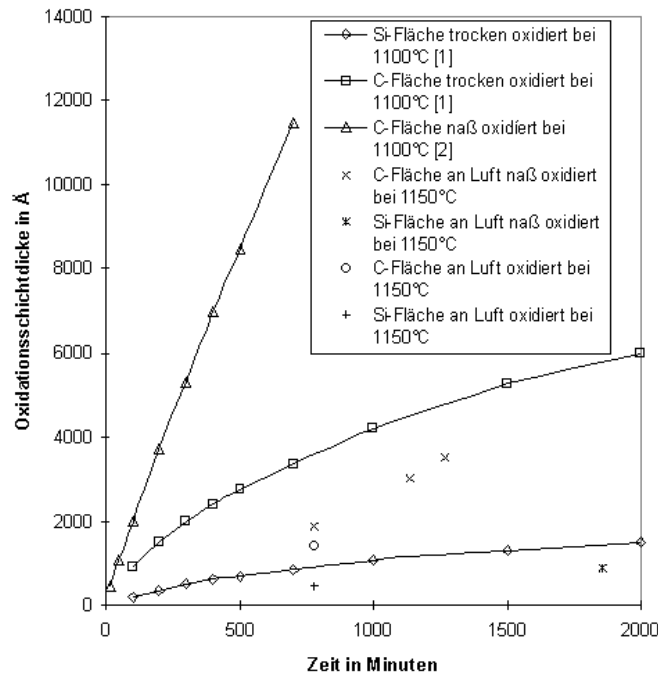


Abb. 24: Experimentell ermittelte Oxidschichtdicken im Vergleich zu Literaturwerten  
 [1] – C.E. Ramberg, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) L214-16  
 [2] – M.R. Melloch, MRS Bulletin, March (1997) 42

Die Oberflächenpolarität hat keinen Einfluß auf den Kontrast. Nach der Oxidation (Abb. 24) über 20 h bei 1100 °C an feuchter Luft und Ätzabtrag erreicht die C- Seite hinsichtlich der gestörten Schicht die Perfektion der Si- Seite. Die erzielte Rauigkeit wird dagegen auf der Si- Seite größer, auf der C- Seite kleiner. Der Einfluß der Oberflächenstörschicht auf die ersten Wachstumsstadien wurde im Kap. 6.2 beschrieben.

## 8. Stickstoffdotierung

### 8.1 Hintergrunddotierung

Eine der Voraussetzung für die kontrollierte Dotierung ist die hohe Reinheit des Ausgangsmaterials. Die in der Abb. 25 dargestellten Partialdruckkurven wurden an der TU Bergakademie Freiberg mit Hilfe der im Kap. 2.4 erwähnten ChemSage - Software berechnet. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß wesentliche, aus der Halbleitertechnologie bekannte Verunreinigungen bei der Züchtungstemperatur (2100 – 2300 °C) einen höheren Dampfdruck haben als die Si- C- Spezies und damit flüchtig sind. Das betrifft vor allem Cu, Al und Fe, während B und V schwerer zu entfernen sind.

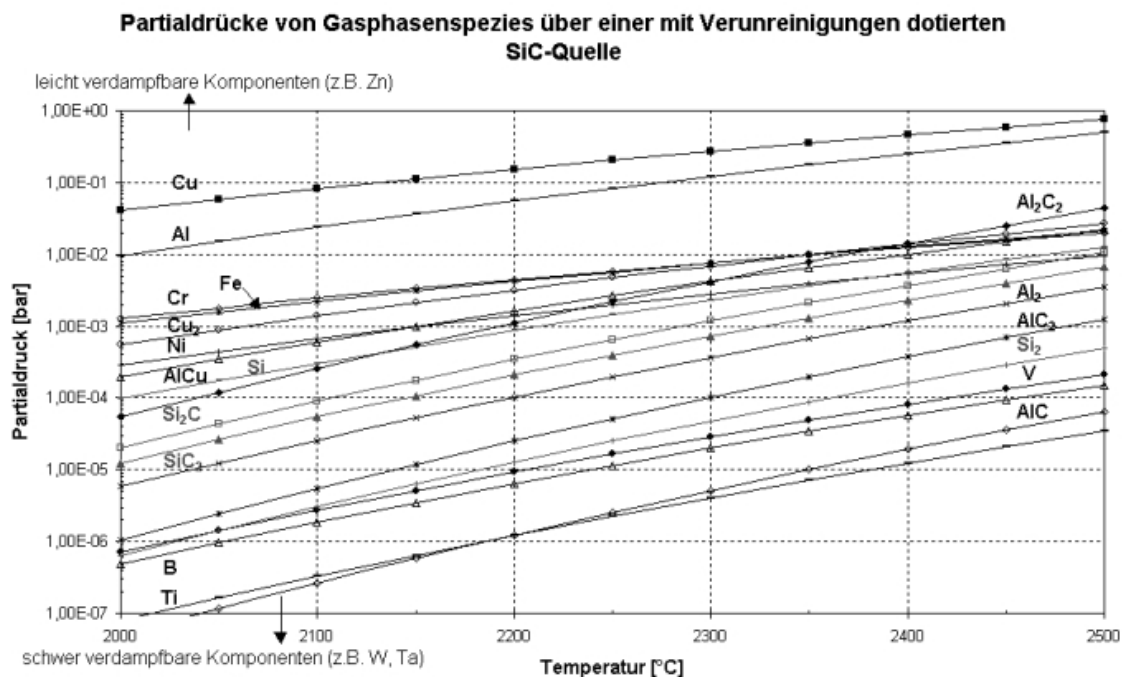


Abb. 25: Dampfdruckdiagramme üblicher Verunreinigungselemente

Die Photolumineszenz ist eine übliche qualitative Methode der Spurenanalyse. Am LAP in Erlangen wurden Tieftemperatur - Photolumineszenzmessungen (TTPL) bei 8 K vom kantennahen Emissionsbereich (410 nm) bis zum IR (1600 nm) an einigen Längsschnitten und an dünnen Schichten aus Abbruchversuchen durchgeführt. Als Beispiel dient der

Längsschnitt eines 6H- Kristalls, der mit Si- Reservoir auf N<sub>2</sub> - dotiertem Keim mit einer Rate von 0,2 mmh<sup>-1</sup> gewachsen ist.

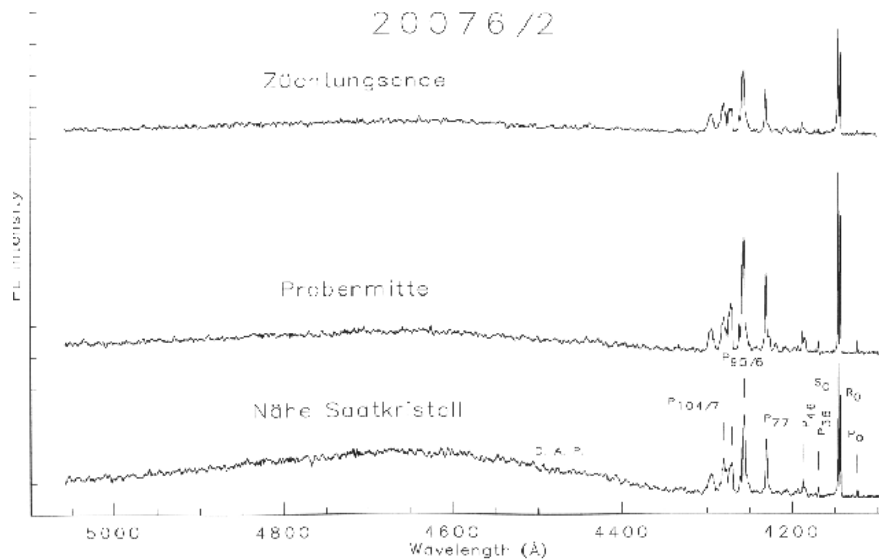


Abb. 26: TTPL - Spektrum im kantennahen Emissionsbereich für drei axiale Positionen auf dem Längsschnitt eines 6H SiC - Kristalls

Die Abb. 26 zeigt das kantennahe Spektrum für verschiedene axiale Positionen. Der Einfluß der Keimkristalldotierung und des stärkeren N<sub>2</sub> – Einbaus in den ersten Wachstumsstadien verringert sich mit fortschreitendem Wachstum und die Linien der Exzitonen am N<sub>2</sub> - Donator werden schärfer. Der langwellige Ausläufer der R<sub>0</sub>/S<sub>0</sub> - Linie wird auf mechanische Spannungen im Kristall zurückgeführt. Die geringe Intensität des DAP - Spektrums weist auf eine hohe Reinheit hin. Die scharfen Emissionslinien im IR - Spektrum (ohne Abb.) konnten den bekannten V<sup>4+</sup> und Cr<sup>3+</sup> - Linien nicht zugeordnet werden. Es wurde Fe, Ta oder Mo vermutet.

Mit der Benutzung von Ta im Züchtungssystem und der W-Kontamination im Syntheseprozess stellte sich die Frage nach der elektrischen Wirksamkeit dieser Metalle im SiC. Während das elektrische Verhalten üblicher Dotanden und Kontaktmaterialien wie N<sub>2</sub>, V, B, Ti oder Al gut untersucht wurde, war zur elektrischen Aktivität von Tantal und Wolfram im SiC in der Literatur nichts zu finden.

Eine Gruppe am Institut für Festkörperphysik der Uni Jena konnte für die Durchführung entsprechender Untersuchungen gewonnen werden. Sie hat das Ta-Niveau mit DLTS in Ta-implantierten 4H-Schichten untersucht, wobei die eindeutige Zuordnung der Peaks erst mit Radiotracer-Experimenten gelang [45]. Das Niveau liegt 680±40 meV unter dem Leitungsband und hat einen Einfangquerschnitt von  $\sigma = 8 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-2}$ . Die Zeitkonstante der Elektronenemission hängt stark von der elektrischen Feldstärke ab, was auf den (einfachen) Donatorcharakter des tiefen Niveaus hinweist. An einer 6H - Probe, die im IKZ mit TaC-Umgebung des Keimes gezüchtet wurde, konnte das gleiche Niveau nachgewiesen werden, wenn man den Leitungsbandoffset von 220 meV zwischen 4H und 6H berücksichtigt. Die entsprechende Ta-Konzentration wurde zu  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt.

Anders verhält sich Wolfram. In den implantierten Proben wird eine sehr tiefe, intensive akzeptorartige Störstelle gefunden. Der DLTS - Peak lag bei 470 - 480 K. Die IKZ - Probe wurde bis 500 K gemessen, ohne das ein Peak auftrat. Frühere Messungen mit der Laserablationsmassenspektroskopie hatten an verschiedenen Kristallen Wolfram - Konzentrationen von 0,2 - 0,7 ppm ergeben. Diese waren elektrisch nicht nachweisbar, d.h. in den

implantierten Proben haben möglicherweise Implantationsdefekte das Akzeptorniveau verursacht. Ausführlicher werden diese Ergebnisse in [46] dargestellt.

## 8.2 Phasengrenzmarkierung

Die Methode der Markierung der Phasengrenze durch kurzzeitige Änderung der Stickstoffkonzentration in der Gasphase wurde zuerst von Müller et al. [47] publiziert. Im undotierten Material wird durch Zugabe von Stickstoff (15 min. Dauer) ein dunkler Streifen erzeugt. Diese Streifen haben eine sehr steile Anstiegsflanke, was für den ungehinderten  $N_2$ - Zutritt durch die poröse Tiegelwand spricht. Das Abklingen des  $N_2$  – Einbaus erfolgt dagegen sehr viel langsamer, da das Züchtungssystem den auf der großen inneren Oberfläche (Graphit, Quellpulver und Isolierfilz) gespeicherten Stickstoff relativ langsam abgibt. Dieser Memory – Effekt ist auch dafür verantwortlich, daß in den markierten Kristallen die Hintergrunddotierung kaum unter  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  sinkt.

Die Dotierungsmarken wurden gesetzt, um verschiedene Wachstumssegmente voneinander zu trennen, die zeitliche Abhängigkeit der Wachstumsrate zu untersuchen und die Form der Phasengrenze zu beurteilen. Die Anstiegsflanke der viele Stunden einer hohen Temperatur ausgesetzten Wachstumsstartmarke war nicht von der einer später erzeugten Marke zu unterscheiden. Aus der fehlenden Abflachung wird auf die Vernachlässigbarkeit der Stickstoffdiffusion in SiC geschlossen.

Das Temperaturfeld, facettiertes Wachstum, die Homogenität der Keimkühlung sowie die Porenwanderung im bereits kristallisierten Material sind über die Markierung ebenfalls besser zu untersuchen. Die Abb. 27 zeigt, daß viele Poren von der ungeschützten Keimrückseite

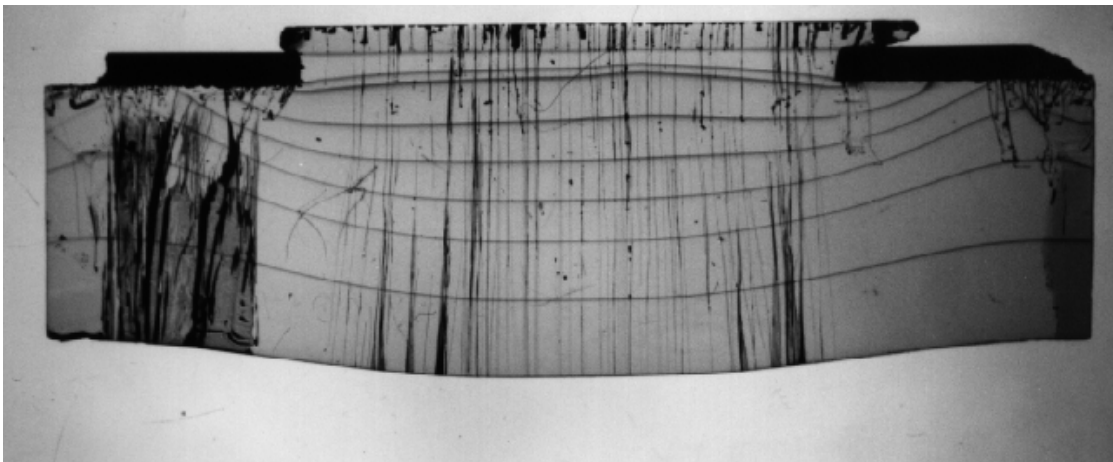


Abb. 27: Längsschnitt durch einen 25 mm Kristall, der auf unversiegeltem Keim im Druckbereich von 50 – 5 mbar gewachsen ist.

durch den Kristall wandern, daß die Wachstumsrate anfangs am Rand wegen der Kühlwirkung des Keimdeckels höher ist als im Zentrum und die Kühlung durch das zentrale Pyrometerloch erst später dominant wird und daß wegen der gleichen Zeitabstände zwischen den Dotierungsstreifen die Rate mit sinkendem Druck steigt (der letzte, bei 5 mbar unten gewachsene Abschnitt ist länger als der zweite, bei 50 mbar oben in Keimnähe gewachsene).

### 8.3 Stickstoffeinbau

Alle wesentlichen Ergebnisse zu den hier beschriebenen Untersuchungen sind in den Arbeiten von Schulz [48] und Schulz et al. [49, 50] enthalten.

In einem Dual – Seed – Versuch [51] (Anordnung zweier Halbscheiben eines Wafers, gleichzeitiges Angebot der Si- und der C- Oberfläche) wurde der Stickstoffeinbau in Abhängigkeit vom eingestellten Stickstoffgehalt der Gasphase von 2, 9, 17 und 29% untersucht. In einem Versuch wurde somit der Einfluß der begrenzten Reproduzierbarkeit verschiedener Versuche ausgeschlossen. Die Bereiche unterschiedlicher Stickstoffkonzentrationen, bzw. Zeiten unterschiedlicher Flüsse, wurden durch Dotierungsmarken (hier undotierte Kristallstreifen) begrenzt. Am Längsschnitt wurde in den Konzentrationsbereichen mit Hilfe der SIMS und mit CV- Messungen die Stickstoffkonzentration bzw. deren elektrische Aktivität bestimmt.

Die Abb. 28 zeigt, daß die Stickstoffkonzentration mit dem vorhandenen Massenflußregler (MFC) im Bereich von  $4 \cdot 10^{18}$  -  $3 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$  einstellbar war. Mit 30%  $\text{N}_2$  im Gas wurde ein oberer Grenzwert erreicht, der scheinbar eine durch Substrattemperatur, Wachstumsrate, Orientierung u.ä. vorgegebene Löslichkeitsgrenze darstellt. Der untere Bereich unterliegt einer stärkeren Schwankungsbreite, da der MFC dort ungenauer arbeitet. Weitere Abweichungen resultieren aus lateralen Inhomogenitäten, da teilweise mehrere Meßpunkte je Streifen erfaßt wurden. Der Wert für das undotierte Material liegt wegen des Memory - Effektes mit über  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  relativ hoch. Für eine nicht dotierte Referenzprobe wurde ein Basiswert von  $7,3 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$  erreicht. Dabei wurden weder bzgl. der Quelle noch des Tiegels besondere Maßnahmen zu Senkung der  $\text{N}_2$ - Konzentration ergriffen.

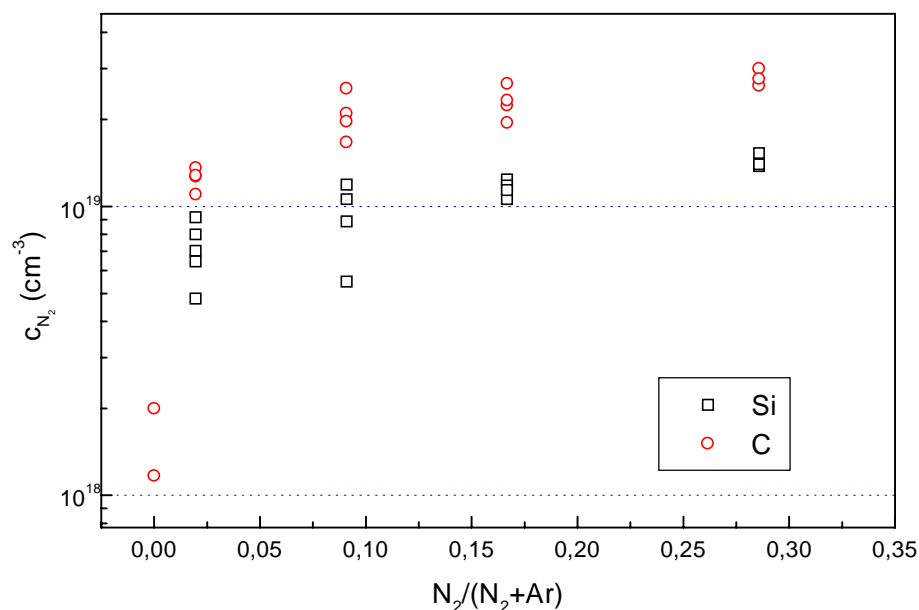


Abb. 28: Abhängigkeit der Stickstoffkonzentration auf der Si- und C- Seite vom Stickstofffluß

Die verschiedenen Stickstoffströme wurden im gleichen Versuch mehrmals nacheinander eingestellt, um die Zeitabhängigkeit des Einbaus zu untersuchen. Da sich die Wachstumsrate bei diesem Versuch nur unwesentlich änderte, konnte auch keine Zeitabhängigkeit des Einbauverhältnisses gefunden werden. Das Konzentrationsniveau ist auf der C- Seite doppelt so hoch wie auf der Si- Seite. Da Stickstoff als Donator auf C- Platz eingebaut wird, ist dies

plausibel. Die Fluktuationen sind auch größer. Das ist vermutlich auf Störungen der Wachstumsstabilität zurückzuführen, die auf der C- Seite auch unterschiedliche Polytype entstehen lassen. Zu den weiteren Abhängigkeiten existiert teilweise widersprüchliche Literatur und eine experimentell noch zu belegende Arbeitshypothese. Bei Si - Überschuß und entsprechendem C- Defizit ist der Stickstoffeinbau nach dem site – competition – Modell [52] erhöht. Dem Stöchiometrieinfluß ist die Wachstumskinetik überlagert. Auf der Si- Seite wird in die Facette mehr Stickstoff eingebaut als in den äußeren Gebieten. Wäre das rein stöchiometrisch bedingt, müßte die Gasphase vor der Facette Si - reicher sein, was der bevorzugten Generation von C- Einschlüssen in diesem Bereich widerspricht. Möglicherweise wird, obwohl die axiale  $\langle 0001 \rangle$  - Wachstumsrate der Facette geringer ist, beim schnellen radialen Wachsen in  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  - Richtung wird mehr Stickstoff eingebaut als in den gleichmäßiger im Stufenfluß wachsenden Randbereichen. Diese Vorstellung ist zu den gründlichen Untersuchungen von Ohtani [53] kompatibel. Danach sinkt die Stickstoff - Konzentration von  $(000\bar{1})C$ , über  $(1\bar{1}00)$  und  $(11\bar{2}0)$  und ist für  $(0001)Si$  minimal. Die Abhängigkeit des Stickstoffeinbaus von der Orientierung ist aber für höhere Kristallisationstemperaturen und geringeren Si - Verlust schwächer [54].

Die Versuche zur Untersuchung des Einflusses von Fehlorientierungen wurden im Konzentrationsbereich  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \leq c_{N_2} \leq 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  durchgeführt. Um in diesen geringen Konzentrationsbereich zu gelangen, wurde ein Stickstoff (2%) - Argon - Gemisch verwendet. Da sich die Temperatur der Phasengrenze mit der Wachstumszeit erhöht, wird wegen des site-competition - Effektes weniger Stickstoff in den Kristall eingebaut. Ein unterschiedlicher Einbau zwischen on- und einige Grad off- orientierten Kristallen lag innerhalb des Meßfehlers.

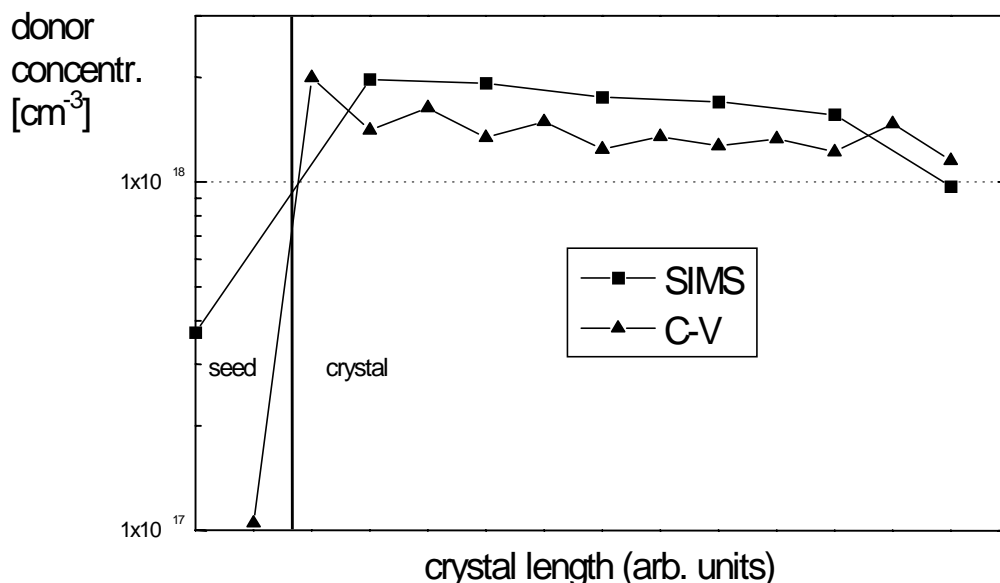


Abb. 29: SIMS - und CV – Messungen an einem  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  -  $N_2$  - dotierten Kristall

Die mit der CV – Messung bestimmte effektive Donatorkonzentration stimmt innerhalb des Meßfehlers mit der chemischen Stickstoffkonzentration (SIMS – Messung) gut überein.

Versuche zur Stickstoffverteilung in undotierten Kristallen weisen vom Aufbau her Besonderheiten auf. Der Quellpulvertiegel und der Züchtungskammerdeckel sind mit Pyrographit beschichtet.

Für den Versuch 228 wurde dem Quellmaterial ein Pulver zugesetzt, das aus einer normalen Pulversynthese, 1 m% Si und 5 m% Tantal bestand. Die Versuchsführung beinhaltete einen Zwischenschritt bei 1700 °C, bei dem auf 50 hPa evakuiert wurde, um danach die

Temperaturrampe fortzusetzen. Dieser Schritt führte zu keinerlei Polytypinstabilitäten, jedoch wurde die Phasengrenze deutlicher sichtbar. Wahrscheinlich war ein erhöhter Stickstoffeinbau die Ursache, aber im Mikroskop waren auch einige Partikel erkennbar.

Die mittlere Wachstumsrate war mit ca.  $0,26 \text{ mmh}^{-1}$  relativ hoch. Auf ca.  $2/3$  der Länge zeigte sich in den äußeren Kristallbereichen eine Graphitierung. Die (0001) - Facette auf der leicht konvexen Phasengrenze war zur Peripherie in  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  - Richtung verschoben und in diesem Bereich entstand ein parasitäres Korn.

Die Quelle war nach dem Versuch, wie nach anderen Versuchen auch, graphitisiert. Der erhoffte Ta- Gettereffekt bzgl. des überschüssigen Kohlenstoffs war kaum wirksam und ein Ta-Einbau in den Kristall wurde erwartet. Die Einschlußdichte war sehr hoch.

Die C-V-Messungen bestätigten, was schon visuell qualitativ am Kristall erkennbar war. Die Stickstoffkonzentration war im Durchschnitt sehr niedrig. Es wurden Konzentrationen bis  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ermittelt. Eine geeignete Versuchsführung senkt das N- Hintergrundniveau. Die über den Kristallradius gemessene Stickstoffverteilung ist homogen (Abb. 30).

Der starke axiale Konzentrationsgang läßt die Schlußfolgerung zu, daß die Pump- und Ausheizzyklen zu verlängern sind, um auch am Kristallanfang Konzentrationen  $< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  zu ermöglichen. Diesbezüglich kann auch das Verhältnis der in beiden Versuchen erreichten Konzentrationsniveaus interpretiert werden. Wäre der Memory – Effekt wirksam, müßte das Niveau im später durchgeführten Versuch 229 niedriger sein.

Bei gleichem Züchtungsregime verhält es sich aber entgegengesetzt. Im Kristall 229 könnte die intensivere  $\text{N}_2$  – Kontamination einer längeren Belüftungsphase wirksam gewesen sein.

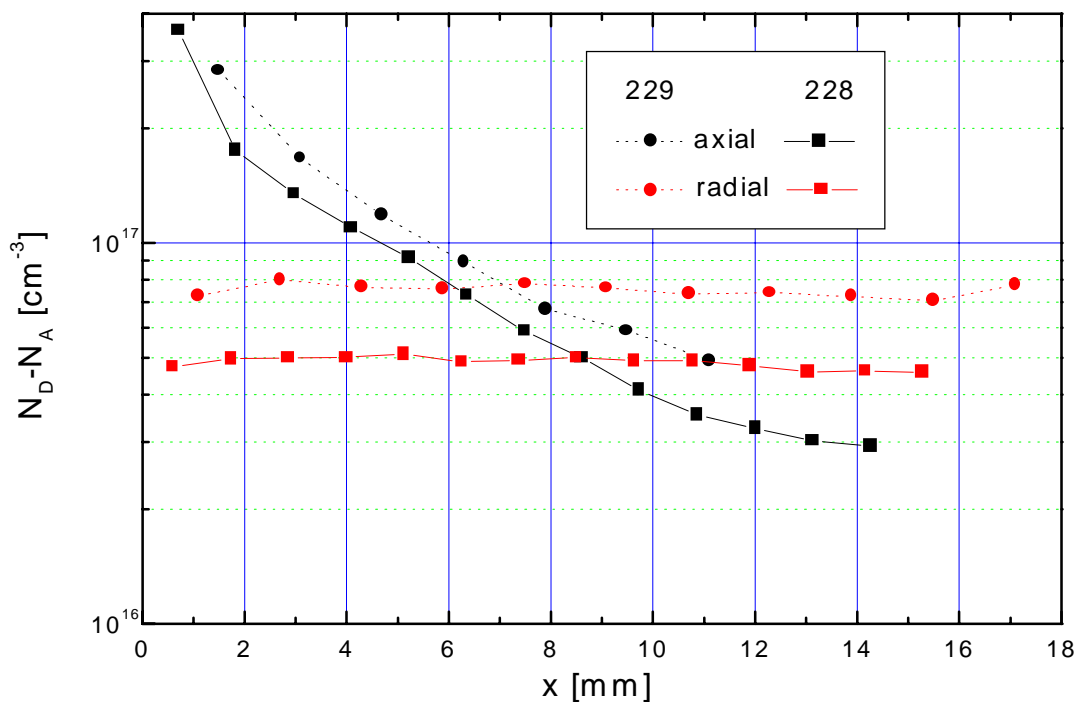


Abb. 30: Stickstoffverteilung in zwei nacheinander gezüchteten Kristallen

In früheren Versuchen zur Stickstoffdotierung wurde eine Abnahme der Wachstumsrate um den Faktor 2 mit steigender Stickstoffkonzentration beobachtet. Als Ursache wurde allein der site competition – Effekt genannt. Stickstoff konkurriert mit dem Kohlenstoff und behindert dabei das Wachstum. In einigen Keimen befand sich ein, durch das Anschneiden eines konvexen Dotierstreifens entstandener Doterring. Im Längsschnitt erscheinen dann im Keim axialsymmetrisch zwei grün gefärbte Dotierbereiche. Bei der Analyse der Phasengrenzform

stellte sich heraus, daß die Phasengrenze über diesen Bereichen zurückblieb, d.h. daß die Wachstumsrate undotierten Materials lokal kleiner wird. Das läßt sich mit der lokal schlechteren Wärmeabfuhr durch verringerte Strahlungstransmission in N<sub>2</sub>-dotierten Bereichen erklären. Die Rate bei der Züchtung dotierten Materials wird also zusätzlich immer auch durch geringere Temperaturgradienten an der Phasengrenze verringert.

## 9. Defektanalytik

### 9.1 Polytypie

Aufgrund der verschiedenen Möglichkeiten, Silicium– Kohlenstoff– Tetraeder in aufeinanderfolgenden Schichten anzuordnen, sind über 200 verschiedene Polytype bekannt. Einige Eigenschaften der wichtigsten Polytype sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt.

Polytyp	Stapelfolge	Gitterplätze		Hexagonalität in %	Energielücke E <sub>g</sub> /eV (RT)
		hexagonal	kubisch		
2H	AB	1		100	3,35
3C	ABC		1	0	2,30
4H	ABCB	1	1	50	3,28
6H	ABCACB	1	2	33	3,08
15R	ABCACBCABA CABCB	2	3	40	3,03

Tabelle 4: Ausgewählte Eigenschaften wichtiger SiC– Polytype  
(H - hexagonal, C - kubisch und R – rhomboedrisch)

In der Einkristallzüchtung spielen bisher nur der 6H- und der 4H– Polytyp eine Rolle, da entsprechende Anwendungen der Wafer als Substrate in der Optoelektronik bzw. in der Leistungselektronik von Interesse sind. Der 15R – Polytyp tritt z.B. als unerwünschter Einschluß bei der 6H – Züchtung auf, wurde in letzter Zeit aber auch für spezielle Bauelemente gezielt von Schulze et al. [55] gezüchtet. Der kubische Polytyp konnte bisher nur als Schicht auf Fremdsubstrat hergestellt werden und der 2H- Polytyp ist nicht relevant.

Es gibt Bestrebungen, bzgl. des Polytyps und damit der elektronischen Eigenschaften eine Hetero – Epitaxie zu entwickeln. Da sich die Gitter in der a – Ebene kaum unterscheiden, tritt kein Gittermisfit auf. Allgemein ist man aber in der Volumenkristallzüchtung bemüht, nur einen Polytyp im Kristall stabil zu züchten. Hier ist es der 6H – Polytyp.

Für die stabile polytypreine Züchtung gibt es mehrere Kriterien:

- Keimpolarität                    6H auf der Si – Fläche (Oberflächenenergie 2,5 x größer)  
4H auf der C – Fläche (eines 4H – Keimes)
- Keimorientierung                Eine off – Orientierung der (0001) Fläche um 3,5° nach  
<11 $\bar{2}$ 0> verbessert die Reproduzierbarkeit des Keimpolytyps.
- Keimtemperatur                    3C (T < 2000 °C), 4H (2000 – 2200 °C)  
6H (T > 2200 °C)
- Gasphase                            Si – Überschuß fördert 3C, C – Überschuß die Hexagonalität
- Dotierung                            N auf C – Platz erhöht C – Überschuß und fördert Hexagonalität  
Sc und Ce (in SiC gering löslich) senken als  
„surfactant“ die Oberflächenenergie der Keime und  
stabilisieren die Hexagonalität

Keimpolarität und Orientierung wurden bereits im Kap. 5.1 diskutiert. Die Einflüsse der Zusammensetzung der Gasphase und vor allem der Dotierung sind im Vergleich zur Keimtemperatur bei der Züchtung des 6H- Materials von untergeordneter Bedeutung. Es konnte weder eine Wirkung der N<sub>2</sub> - Dotierung noch ein Umschlag von 6H nach 4H mit fortschreitendem Wachstum unter Si- Verlust beobachtet werden. Dagegen wirkten rauhe Keimoberflächen (Abb. 18 in Kap. 6.2) und fehlender Si- Überschuß in der Quelle destabilisierend.

Zum Polytypnachweis dienen hauptsächlich optische Methoden, welche die unterschiedlichen Energielücken (Absorption und Lumineszenz) ausnutzen. Leicht N<sub>2</sub> - dotiertes 6H - Material ist grün, 15R - Einschlüsse erscheinen gelblich (s. Abb. 18) und 4H- Material ist bräunlich. Das SiC besitzt als indirekter Halbleiter einen sehr geringen Wirkungsgrad der strahlenden Bandkantenrekombination. Daher sind für den Kathodolumineszenz (CL) - Modus des Raster - Elektronenmikroskopes (REM) bei der Untersuchung des N<sub>2</sub> - dotierten SiC die Übergänge von stickstoffgebundenen Exzitonen und eine um die Exzitonen-Bindungsenergie verringerte Bandlücke maßgeblich (Abb. 31). Mit Hilfe monochromatischer Abbildungen,

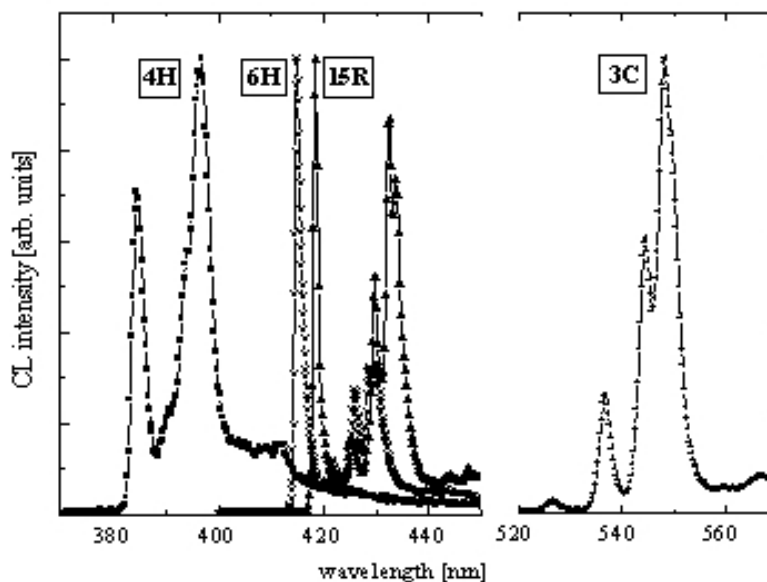


Abb. 31: CL - Spektren verschiedener Polytype

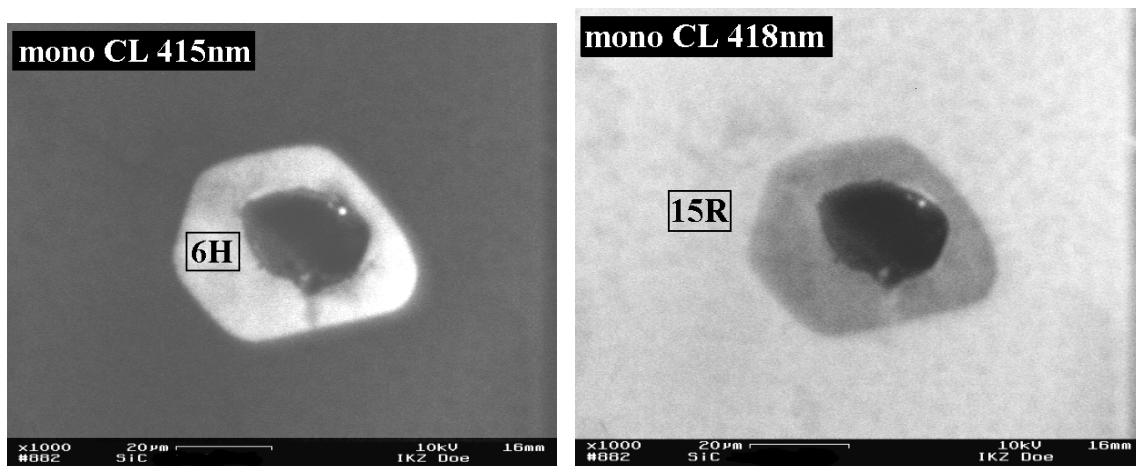


Abb. 32: Monochromatische CL - Bilder eines Micropipes im 15R - Material mit 6H - Umgebung

in denen die Wellenlänge entsprechend der maximalen Lumineszenz - Intensität des gesuchten Polytyps gewählt wird, können selbst mikroskopisch kleine Polytypeinschlüsse nachgewiesen werden. Die Abb. 32 zeigt, daß im Spannungsfeld um eine Micropipe herum ein anderer Polytyp entstehen kann.

## 9.2 Hohlräume und Röhren (Hollowpipes)

Die Ursache für die Entstehung makroskopischer, mit dem bloßen Auge zu erkennender röhrenartiger Defekte wurde zuerst von Stein [56] beschrieben. Im Kapitel 5.3 zur Rückseitenversiegelung wurde gezeigt, wie man ihre Entstehung weitestgehend vermeiden kann. Da diese sehr großen Defekte (Durchmesser  $> 20 \mu\text{m}$  bis zu mehreren  $100 \mu\text{m}$ ) bei unangemessener Prozeßführung auftreten können, werden sie der Vollständigkeit halber hier

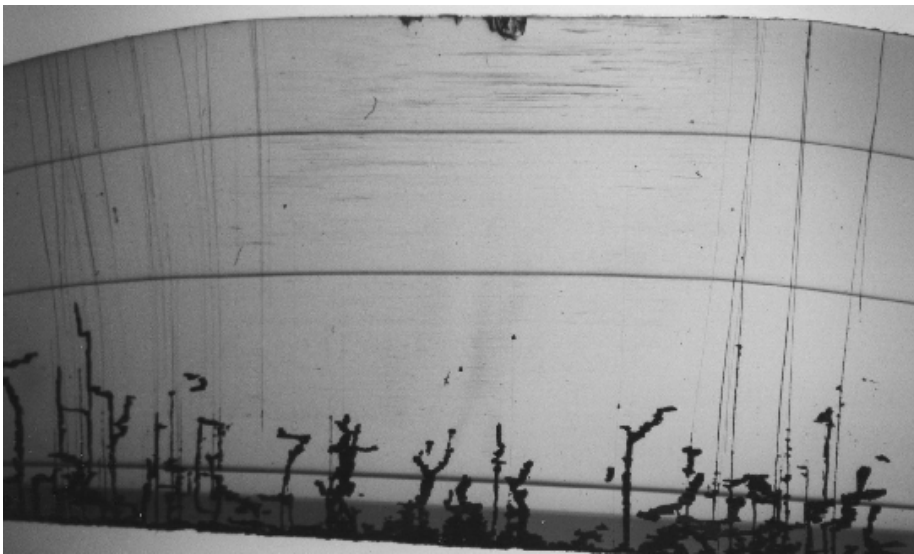


Abb. 33: Längsschnitt durch einen Kristall ohne Rückseitenversiegelung

nochmals kurz beschrieben. Die Abb. 33 zeigt das massive Auftreten von Röhren, wenn die Keimrückseite ungeschützt ist. Bei einer Kristalllänge von 12 mm ist ca. ein Drittel durch Röhren zerstört. Im zuletzt gewachsenen oberen Drittel des Kristalls erkennt man zusätzlich die im Kap. 9.5 beschriebenen Einschlußbänder. Die Enden der Röhren sind häufig dicker und, wie in der Abb. 13 besser zu erkennen ist, facettiert (Platelets). Damit reflektieren sie einfallendes Licht sehr gut und man erkennt sie im nicht zu hoch dotierten Kristall mit bloßem Auge. Weniger groß sind die Poren, die an der Keimoberfläche durch Si - Mangel und Inselwachstum generiert werden. Wie im Kap. 6.2 beschrieben, können sie durch Si- Überschuß im Quellpulver vermieden werden.

## 9.3 Mikroröhren (Micropipes)

Mikroröhren oder sogenannte Micropipes ( $\mu\text{Ps}$ ) laufen senkrecht zur Phasengrenze durch den gesamten Kristall. In Abb. 33 ist die Phasengrenze durch Stickstoffstreifen markiert und man erkennt, daß die  $\mu\text{Ps}$  außerhalb der Facette, im Gegensatz zu den Hollowpipes, durch die konvexe Phasengrenze zum Kristallrand gedrängt werden. Ihr Durchmesser liegt in nicht exakt definierten Grenzen von ca.  $0,5 - 20 \mu\text{m}$ . Kleinere werden als Nanopipes, größere als Hollowpipes (Kap. 9.2) bezeichnet. Ihre Dichte, die Micropipe - Dichte ( $\mu\text{PD}$ ) ist inhomogen im Kristall verteilt und wird mit verschiedenen Verfahren bestimmt. Neben ungewöhnlichen

Nachweisverfahren (z.B. durch Elektrolyse), hat sich zur Gewinnung eines qualitativen Überblicks das Polarisationsbild des Wafers durchgesetzt (vgl. Kap. 10.2). Mit diesem zerstörungsfreien Verfahren lassen sich Verspannungen sichtbar machen, die um größere Micropipes herum weit in das Kristallgitter reichen.

Die genaue Bestimmung der  $\mu$ PD (wie auch der Versetzungsdichte EPD) eines Wafers erfolgt in den beiden Schritten Nachweis und Auswertung. Durch eine KOH - Ätzung werden die Mündungen der Micropipes an der Oberfläche erweitert. Im Idealfall entstehen facettierte Gruben, deren Dichte mit einer automatischen Bildauswertung oder über den zu eichenden reflektierten Anteil des eingestrahnten Lichtes zu ermitteln ist.

Langsameres Ätzen bei tieferen Temperaturen ist reproduzierbarer, führt aber zu verrundeten Gruben. Für die automatische Auswertung der  $\mu$ PD bei geringer Vergrößerung (Erfassung einer großen Probenoberfläche) ist dies eine mögliche Variante.

Die im polarisierten Licht gezeigten Wafer gestatten nur einen qualitativen Überblick über die Verteilung von Defekten auf der Waferfläche, deren kristalline Umgebung verspannt ist. Um z.B. solche Abbildungen automatisch auszuwerten, wäre eine Eichung notwendig. Diese erfolgt bislang durch das klassische Ätzen mit KOH bei 500 °C und aufwendige Auszählen unter dem Mikroskop. Dabei wäre aus praktischen Gründen ein Verzicht auf aggressive Alkalischmelzen sowie eine geringere Ätztemperatur wünschenswert. Die Suche nach alternativen Ätzmitteln, um auf schonendere Weise zu aussagefähigen Ätzbildern zu kommen, wurde zwar betrieben, war aber letztlich erfolglos.

In der Literatur finden sich Hinweise, daß Siliciumkarbid von Mineralsäuren (Phosphorsäure, Schwefelsäure) oder konzentrierter Natronlauge in Gegenwart von Eisen(III) schon unterhalb 200° C angeätzt wird. Weder mit Schwefelsäure noch mit Phosphorsäure waren nach jeweils 1h Ätzzeit Veränderungen der Oberflächen zu erkennen. Es war auch keine Masseabnahme der Probewafer festzustellen. Die Behandlung mit wäßriger alkalischer Eisen(III)-salzlösung zeigte schon nach 30 min deutliche Ätzspuren auf der Si- Seite, die nach 90 min die gesamte Oberfläche bedeckten (Überätzung). Es handelt sich dabei um Strukturen von unregelmäßig verfilzten Nadeln und schwach erkennbaren flachen hexagonalen Gruben. Die C- Seite der Wafer war unverändert. Auch nach einer kürzeren Ätzzeit mit unvollständigem Oberflächenangriff waren die hexagonalen Ätzgruben nicht deutlicher ausgeprägt und die Nadelstrukturen überwogen.

Das Bild eines KOH – geätzten 6H– Wafers wird im Kap. 9.7 zur Versetzungsdichte diskutiert. Werden  $\mu$ Ps auf geätzten 6H– Oberflächen mit dem REM untersucht (Abb. 34),

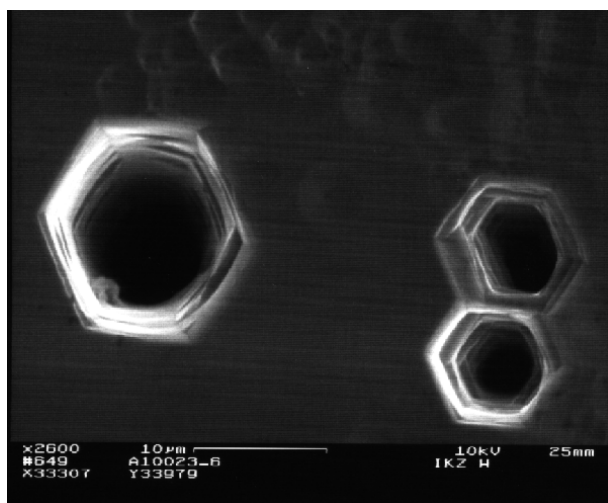


Abb. 34:  
Micropipes  
in einem 6H – SiC – Kristall,  
REM (SE- Mode)

erkennt man im Sekundärelektronen - Modus, daß die Mündungen trichterförmig erweitert und hexagonal facettiert sind.

## 9.4 Domänen

Durch eine zu schnelle Vergrößerung des Kristalldurchmessers traten zunehmend lineare, radial ausgerichtete Defekte außerhalb des Bereiches der zentralen Facetten auf. Diese Defekte werden als Risse (oder Domänen) bezeichnet, obwohl sie gewachsen sind und nicht durch Abkühlung des Kristalls entstehen.

Bei der Verringerung des axialen Temperaturgradienten durch Verkürzung des Abstandes Quelle – Keim ( $L$ ) gelangte der Keim weiter in das Tiegelinnere. Dort sind zwar die Gradienten geringer, aber die Isothermen verlaufen deutlich konvexer. Dies führte zu radialen Domänenbildungen, die außerhalb der Facette im gekrümmten Bereich der Phasengrenze auftreten. Vermutlich gehen sie von einer Micropipe - Ansammlung am Facettenrand aus und wachsen nach außen. Nach einem Modell von Vodakov et al. [57] wachsen einzelne Bereiche im Stufenfluß-Regime strahlenförmig zum Rand, koaleszieren unvollständig und bilden an den seitlichen Grenzflächen die (häufig durch Pipes dekorierten) Risse. In off-orientierten Substraten liegt die Facette exzentrisch und die Rißquellen befinden sich an dem Facettenrand, der weiter im Kristallinneren, d.h. im Bereich der stärkeren Krümmung der Phasengrenze liegt.

Verstärkt traten Risse auch dann auf, wenn die Konvexität der PG durch eine Sigraflexfolie zu stark erhöht wurde, um das Auswachsen zum größeren Durchmesser zu beschleunigen (vgl. Abb. 7 im Kap. 3.3).

Lineardefekte als Vorstufe der Domänengrenzen wurden in der Bewegungsrichtung von Wachstumsstufen hinter den Pipes beobachtet. Bei größeren Pipedurchmessern und wenn im Substrat bereits Kleinwinkelkorngrenzen vorhanden sind, ist die Koaleszenz der Wachstumsstufen gestört. Für die Entstehung der Domänengrenzen ist zusätzlich die Überschreitung kritischer radialer Temperaturgradienten verantwortlich. Befinden sich bereits Domänen im Keim, wachsen sie durch den gesamten Kristall. Die Verteilung der Mikropipes und Domänengrenzen wird im polarisierten Licht sichtbar gemacht (Abb. 35). Diese Methode wurde im Projekt zuerst von Siemens benutzt. Sie ist ungenauer als ein Röntgentopogramm, aber wegen des geringen Aufwandes zur Routinecharakterisierung der Keime geeignet.

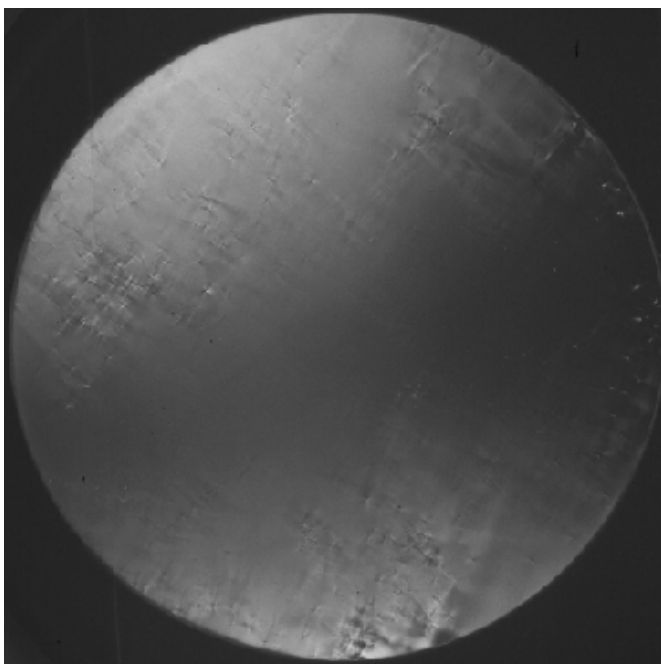


Abb. 35:  
Beidseitig polierter  
30 mm Wafer  
auf  $3,5^\circ$  off – orientiertem Keim  
zwischen  
gekreuzten Polarisatoren

Man erkennt drei Gebiete mit erhöhter  $\mu$ PD und Domänen am unteren Rand.

Ein deutlicher Fortschritt bei der Senkung der Mikropipedichte und bei der Erweiterung des domänenfreien Kristalldurchmessers von 20 auf 30 mm wurde im März 1999 durch den Einsatz von vier 4H - Wafern des Projektpartners Zentrale Technik (ZT EN 6) der Siemens AG erzielt. Es konnte ein domänenfreier 6H - Kristalle gezüchtet werden, aus dem wiederum 6 Keimwafer hoher Qualität gewonnen wurden.

## 9.5 Einschlüsse

Als Folge einer Senkung des Abstandes Quelle – Keim (L) zur Verbesserung der Kristallperfektion bei der Züchtung im kleineren Gradienten, wurden in den Kristallen zunehmend wenige Mikrometer große, dunkle Objekte (Partikel) in relativ hoher Dichte beobachtet. Die von Rost et al. [58] vorgestellten Ergebnisse erregten auch das Interesse der Fa. Cree, was die Wichtigkeit der Thematik unterstreicht.

Nach Form und Farbe handelt es sich um Kohlenstoffeinschlüsse (Graphitierung), deren Entstehung kontrovers diskutiert und hier mit dem Siliciummangel in der Gasphase begründet wird. Die Analytik ist wegen der geringen Ausdehnung (wenige  $\mu\text{m}$ ) und der dispersen Verteilung (keine scharfen Konturen) sehr schwierig.

Erst nach mehreren TEM - Zielpräparationen in Gebieten hoher Dichte über  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  war man an der Humboldt - Universität erfolgreich. Die Abb. 36 zeigt einen Einschuß, von dem das EEL (Elektronenenergie – Verlust) -Spektrum gemessen wurde.



Abb. 36:  
ca.  $1 \mu\text{m}$  großer Einschuß  
im SiC - Einkristall  
(TEM, 30 000 x)

Die Spektren der SiC-Matrix und eines Partikels sind in Abb. 37 dargestellt. Im Gebiet des Partikels findet man nur Kohlenstoff, wobei der scharfe Vorpeak der C - K - Kante auf einen großen Anteil an  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem C hinweist. Im Partikelbereich aufgenommene Nanobeugungsdiagramme (ca. 10 nm Strahldurchmesser, ohne Abb.) zeigen im Unterschied zur SiC-Matrix lediglich ein diffuses Ringsystem, was auf amorphen Kohlenstoff hinweist.

Mit der Auger - Sonde wurden an der Universität Erlangen Spaltflächen untersucht. An den Partikeln gingen die C- und Si- Signale zurück. Es gab Hinweise auf Sauerstoff, was vermutlich mit dem oberflächennahen Untersuchungsgebiet zusammenhängt.

Im EDX - Modus des Raster Elektronenmikroskops (REM) zeigte sich auf einer polierten Scheibe an Einschlüssen eine, auf eine partikelfreie Referenzstelle bezogene Anreicherung des Kohlenstoffgehaltes. Aus der Abhängigkeit von der Anregungsenergie und damit von der Eindringtiefe konnte der Einschuß von Diamant- Polierkörnern weitestgehend ausgeschlossen werden, was Messungen an einer Spaltfläche bestätigten.

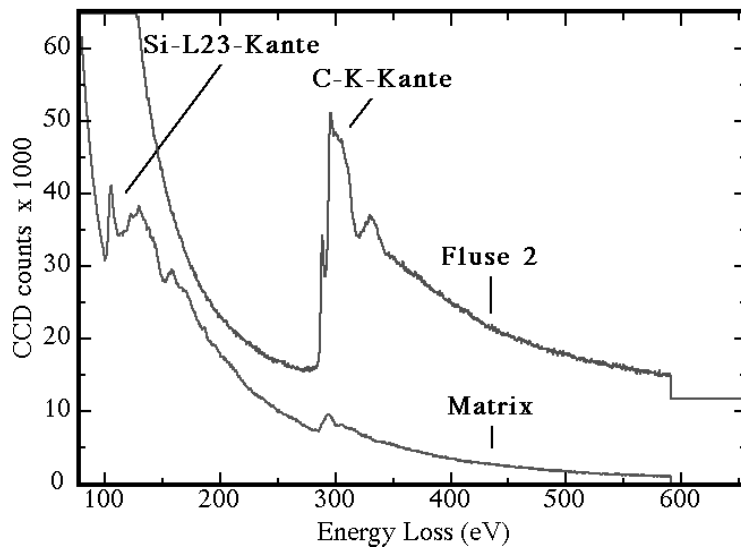


Abb. 37:  
EEL – Spektren  
im Einschluß  
und in der  
Umgebung

Die Graphitierung beginnt nach wenigen Millimetern Wachstum im Kristallzentrum und erfaßt mit fortschreitendem Prozeß den gesamten Kristalldurchmesser. Das von einigen Autoren vertretene Modell, daß durch den Stefanfluß Graphitpartikel oder gar SiC - Kristallite aus der Quelle auf die Phasengrenze (PG) gelangen, wird für unwahrscheinlich gehalten. Zunächst sind die Wachstumsraten deutlich kleiner als die der Abschätzung zugrundeliegenden  $1 \text{ mmh}^{-1}$  und damit erreicht der Stefanfluß geringere Werte (Vodakov et al. [57]). Außerdem wurden zur Vermeidung der Unterkühlung der Quellenoberfläche Graphitblenden im Strahlungsraum zwischen Keim und Quelle eingesetzt. Auf diesen Blenden kam es zur Kristallisation [59]. Es wurde auch kein Einfluß auf die Partikeldichte gefunden, obwohl die Blenden den direkten Teilchenstrom verhinderten. Poröse Graphitscheiben direkt auf dem Quellpulver konnten die Partikelbildung auch nicht verhindern.

Unser Modell basiert auf der Graphitierung der PG infolge eines kritischen Siliciummangels. Durch die L- Verkürzung wurden die axialen Temperaturgradienten  $G_{ax}$  insbesondere im Kristallzentrum verringert und damit das Porenwachstum gebremst. Gleichzeitig erhöhte sich die Konvexität der PG und es verringerte sich die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Keim und Quelle. Unter sonst gleichen Bedingungen steht bei kleinerem  $\Delta T$  weniger Si an der wachsenden PG zur Verfügung. Insbesondere nach Abklingen des anfänglichen „Si-Schwalls“ kann es daher zur Graphitierung der Kristalloberfläche kommen. Die Modellierung zeigt, daß die Temperaturgradienten  $G_{ax}$  vor der PG vom Kristallzentrum zum Rand wachsen und damit das Wachstum im Randbereich länger stabilisieren. Das von der Quelle anströmende Si wird zunächst in den Randbereichen konzentriert und kann dort die Graphitierung länger verhindern als im Kristallzentrum. Schließlich ist vor der Facette eine höhere Übersättigung erforderlich, da die Stufendichte gering ist.

Die Klassifikation der Einschlüsse erfolgte mikroskopisch nach:

- Typen: - statistisch verteilt  
- schicht- oder streifenförmig angeordnet  
- defektdekorierend
- Größe ca. 1 - 50  $\mu\text{m}$ , unregelmäßig geformt

Die Partikeldichte ist makroskopisch inhomogen im Kristall verteilt:

- radial: - in den Randbereichen deutlich reduziert bzw. partikelfrei
- unter der Facette erhöht
- axial: - in Keimnähe meist partikelfrei
- mit wachsender Prozeßdauer, zum Kristallende in einem sich trichterförmig erweiternden Bereich zunehmend (Si-Verlust, kleinere  $G_{ax}$ )

Die Partikeldichte variiert mit allen die Zusammensetzung der Gasphase in Richtung C-Überschuß ändernden Parametern. Streifen hoher Dichte können durch T-Erhöhung und p-Senkung entstehen. An den Streifen kann die Gitterinformation verloren gehen und es werden parasitäre Keime gebildet (s. Abb. 38).

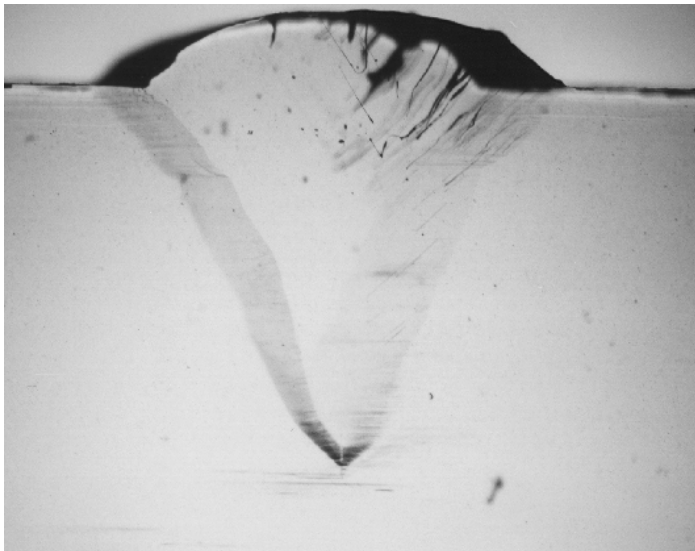


Abb. 38:  
Partikelschichten  
parallel zur Phasengrenze,  
hier mit parasitärer  
Keimbildung an der Schicht  
und auswachsenden Korn  
(Kornlänge 3 mm)

Das „**Konzentrationsmodell**“ (C - Übersättigung der Gasphase) zur Partikelgeneration wird durch folgende Argumente gestützt:

- anhaltender Si-Verlust
- späteres Einsetzen der Graphitierung
- Zunahme der Graphitierung mit der Prozeßdauer
- Partikeldichtevariation (Fluktuation der Gasphasenzusammensetzung durch  $dT/dt$ ;  $\Delta p_i$ ...)
- Verhältnis von Temperaturgradient  $G$  (z-axial, r-radial) und Übersättigung  $\Delta T$

Mit Hilfe des Abstandes zwischen Quelle und Keim ( $L$ ) kann das Verhältnis  $G_z - \Delta T$  geändert werden (bei konstantem Durchmesser des Pyrometerlochs am Keim und gleicher Spulenbewegung zur Quelle).

Kleines  $L$  oder  $G_z$  bedeutet:

- => geringere Wachstumsrate trotz höherer Keimtemperatur
- => instabiles Wachstum mit zunehmendem  $\Delta T$
- => Konzentrationsstreuung bei Fluktuation der Wachstumsbedingungen
- => stark fehlorientiertes Wachstum

Bei großem  $L$  oder  $G_z$ :

- => stabileres Wachstum trotz höherem  $\Delta T$  und  $R$
- => reduzierte Fremdpartikeldichte

Nachteil des großen L: Konvexität der PG und Spannungen zunehmend ( $G_r$  ist auch höher)  
Mit einem größeren L und entsprechend größerem inneren, aus der Modellierung erhaltenen  $\Delta T$ , konnte die Graphitierung verringert, aber nicht vollständig vermieden werden.

Mit einer kleinen Versuchsanlage von Rohmfeld et al. [60] erhaltene Ergebnisse zeigen, daß der in den Kristall eingebaute Kohlenstoff überwiegend aus der keimnahen Graphitwand und nur zu 27% aus der Quelle stammt. Dieser erstaunlich geringe Anteil wird mit großer Wandnähe (bei kleinem Tiegeldurchmesser) und großen Gradienten erklärt. Unter der Annahme, daß 2/3 des erforderlichen Graphites aus dem Tiegel freigesetzt werden, wäre dieser nach kurzer Zeit verbraucht. Im thermodynamischen Gleichgewicht muß die Gasphase wegen des höheren Silicium – Partialdampfdruckes  $p_{Si}$  immer einen bestimmten absoluten Si-Überschuß besitzen. Im dichten Züchtungstiegel wäre dieser Überschuß bei der geringeren Keimtemperatur größer als für das Wachstum eines stöchiometrischen Kristalls erforderlich. Es könnten Si – Tröpfchen entstehen. Die Leckrate des Graphittiegels und die Reaktion des Siliciums mit der Tiegelwand bewirken dagegen, daß der absolute Si- Überschuß abnimmt und ein relativer Si- Mangel bzw. C- Überschuß auftritt. Der wachsende Kristall versucht daher, den relativen Si- Mangel in der Gasphase durch Verdampfen von Si auszugleichen und graphitiert wie zuvor die Quelle, wenn die Si - Übersättigung zu gering und die Phasengrenztemperatur zu hoch ist. Alle bisherigen Versuche, die Einschlußdichte durch Verringerung der Leckrate zu senken, waren erfolglos, da keine vollständige Abdichtung gelang. Der Tiegel wurde mit Pyrographit beschichtet und es wurden Tantal – Rohre eingesetzt, um die Getterwirkung bezüglich der überschüssigen C – Komponente zu nutzen (vgl. Kap.3.5). Die Getterwirkung von Ta im Quellpulver reichte ebenfalls nicht aus.

Nach dem bisherigen Stand der Untersuchungen konnten keine oder nur geringfügige Verbesserungen des Kristallwachstums festgestellt werden. Der Mehraufwand sowie die höheren Kosten sind z.Z. nicht zu rechtfertigen.

Eindeutig waren dagegen die Erfolge beim Züchten mit abgesenkter Substrattemperatur. In Anordnungen mit nur einer Heizzone ist dies automatisch mit einer geringeren Quelltemperatur verbunden, bei der relativ mehr Si frei wird. Da insgesamt weniger Quellmaterial verdampft, wurde den sinkenden Wachstumsraten mit Hilfe eines größeren Pyrometerloches (größere Gradienten) entgegengewirkt.

Nachteilig ist, daß bei geringeren Substrattemperaturen eine erhöhte Tendenz für die Koaleszenz von Mikropipes zu Domänen beobachtet wird. In Bereichen höherer Pipedichte entstehen bevorzugt Domänenwände.

Eine weitere Ursache für die Entstehung von Einschlüssen wurde in der abnehmenden Verdampfungseffizienz der sinternden und graphitierenden Quelle vermutet. So unterschieden sich eine vollständig aus Pulver bestehende Quelle, eine nur mit frischem Pulver nachgefüllte Quelle und ein gesinterter, von der Graphitschicht befreiter Quellenkern voneinander im Einfluß auf die Partikeldichte (Rost et al. [58]).

## 9.6 Mechanische Spannungen

Für Bauelementeanwendungen ist die Perfektion des Wafers bestimmend. Seine inneren Spannungen haben aufgrund unterschiedlicher Entstehungsmechanismen verschiedene Reichweiten.

Durch einen unterschiedlichen finalen Bearbeitungszustand der Oberflächen (Wachstumsseite poliert mit Korngröße 1  $\mu\text{m}$ , Rückseite geläppt mit 9  $\mu\text{m}$  Korn) wird die Kristallscheibe gleichmäßig verspannt und verbogen. Die Laser-Profilier– Messungen (Abb. 20, Kap. 7.2) ergeben konkave polierte Vorderseiten und konvexe geläppte Rückseiten. Damit ist im Keimzentrum ein guter Wärmekontakt zum Keimdeckel garantiert.

Dem Isothermenverlauf entsprechend, d.h. speziell in Bereichen nichtlinearer radialer Temperaturgradienten, entstehen bereits im gewachsenen Kristall Verspannungen. Sie führen zur azimutal inhomogenen Verbiegung der gesägten Wafer, die auf einem Träger geklebt weiter bearbeitet werden. Nach dem Ablösen erhält man eine sogenannte Kartoffelchipform. Weniger weit reichen Verspannungen die durch Wandkontakt am Kristallumfang entstehen. Sie werden durch eine erhöhte Versetzungsdichte, im Extremfall durch ein Kleinwinkel-Korngrenzennetzwerk abgebaut. Mosaizität tritt in größeren Bereichen mit sehr geringen Orientierungsabweichungen auf. An den Subkorngrenzen lassen sich kaum Verspannungen nachweisen. Domänen und Micropipes führen dagegen zu lokal starker Gitterverspannung. Eine  $\mu\text{P}$  wird von einem Spannungskreuz umgeben, daß um ein Vielfaches des  $\mu\text{P}$  - Durchmessers in den Kristall reicht und zum  $\mu\text{P}$ - Nachweis im polarisierten Licht (s. Abb. 35) benutzt wird.

Messungen mit einem Spannungsmeßgerät (MeßlaserScan mit 0,5 mm Schrittweite unter Ausnutzung der Doppelbrechung) ergaben die in der Abbildung 39 dargestellte Spannungsverteilung. Rechts von der Farbskala wird die Spannung in  $\text{kgcm}^{-2}$ , links davon die Flächenhäufigkeit in % angegeben.

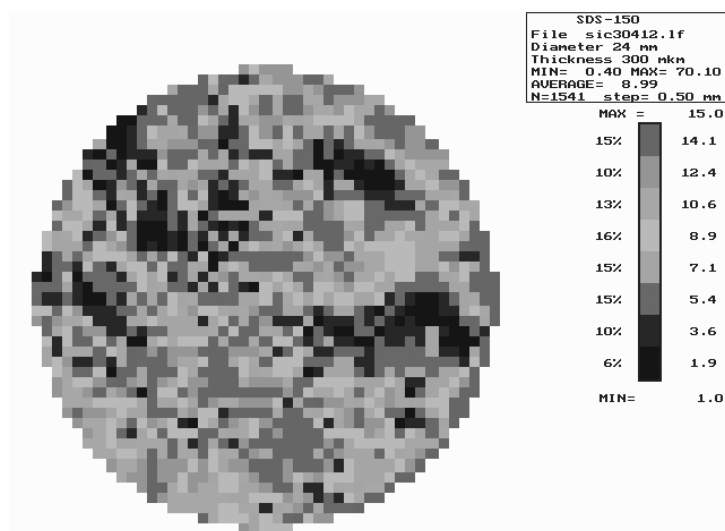


Abb. 39:  
 Laserscan der Verspannung eines  
 30 mm IKZ - Wafers  
 (Randausschluß 3 mm)

Die Wafer - Charakterisierung über Röntgen - Techniken, z.B. mittels Lang - Topographie gewinnt mit zunehmender Kristallperfektion an Bedeutung. Verspannungen, Mosaizität, Domänen und hohe Versetzungsdichten spiegeln sich in der Intensitätsverteilung wider. Im folgenden sind Transmissions - Lang - Topogramme dargestellt. Nachteilig sind die erforderliche Rückseitenpolitur und die ca. 20 h Meßzeit.

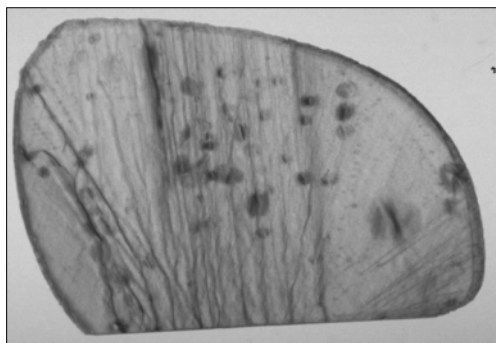


Abb. 40:  
 Acheson - Plättchen  
 Größte Ausdehnung 19 mm.

Das gesamte Plättchen kommt zur Abbildung. Im Volumen sind Defekte, wie Micropipes sichtbar.

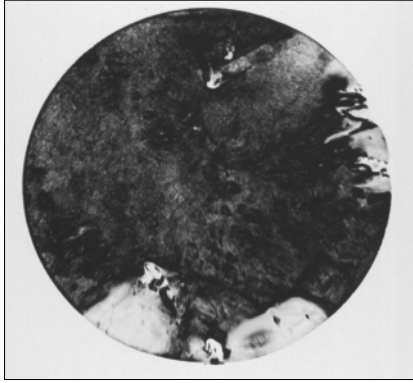


Abb. 41:  
 Wafer  
 Ø30mm  
 (Das abgebildete Oberflächengebiet  
 befindet sich in einem Winkelbereich  
 von 23 arc sec.)

Bei der in Abb. 41 gezeigten, aus einem später gezüchteten Kristall präparierten Scheibe gelingt es, größere Bereiche abzubilden. Die Kontrast-Unterschiede in mittleren Bereich sind weniger ausgeprägt und es deutet sich ein Versetzungsnetzwerk an. Es gibt weiterhin im Randbereich stark verkippte Bereiche (Domänen), die sich bei weiterer Verwendung dieser Scheibe als Keim in den Kristall fortsetzen.

### 9.7 Versetzungen

Im SiC treten Schrauben- und Stufenversetzungen auf. Das Wachstum läuft auf den (0001)Si-Facetten über einen Spiralmechanismus ab, häufig über mehrere Spiralen. Die Wachstumsspirale kann nach Strunk [61] aber nicht die sie verursachende Versetzung charakterisieren. Diese kann sehr wohl aus Schrauben- und Stufenanteilen gemischt sein.

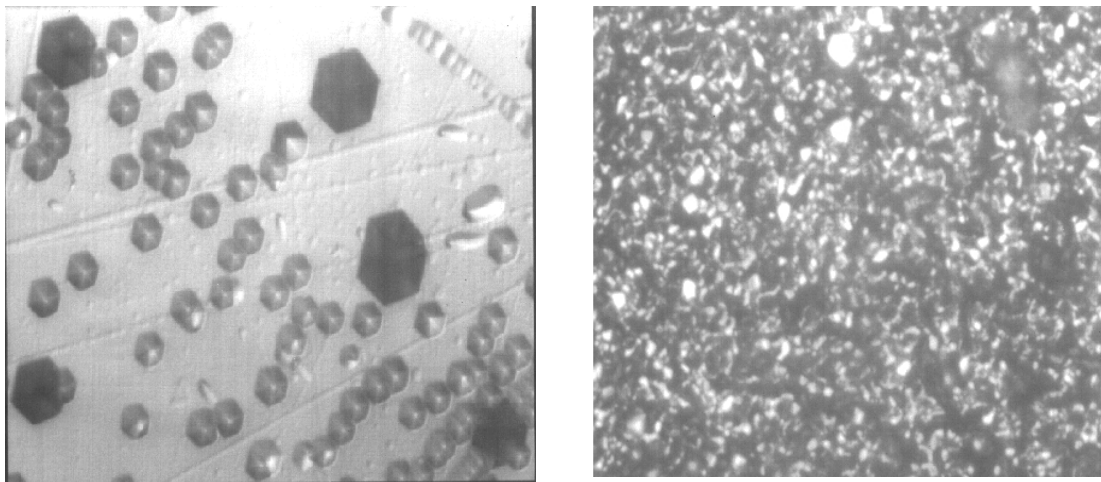


Abb. 42: KOH - geätzte 6H-Scheibe (links: Si - Fläche,  $EPD = 7 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ,  
 1 cm  $\Leftrightarrow$  28  $\mu\text{m}$ ; rechts: stark angegriffene C - Fläche, 1 cm  $\Leftrightarrow$  11  $\mu\text{m}$ )

Die Versetzungsdichte (EPD) wird (wie die  $\mu\text{PD}$ ) in den beiden Schritten Nachweis und Auswertung bestimmt. Durch eine KOH-Ätzung werden die Durchstoßpunkte der Versetzungslinien an der Oberfläche erweitert. Die Dichte der Gruben (pits) wurde an einzelnen Wafern am Mikroskop ausgezählt. Die automatische Bildauswertung ist ungenauer, da es häufig zu Überlappungen kommt.

Zum Ätzverhalten von 6H-SiC sind fundamentale Arbeiten z.B. von Yakimova et al. [62] und zur Ätzkinetik von Katsuno et al. [63] erschienen.

Die Polarität der SiC – Oberflächen kommt auch im unterschiedlichen Ätzverhalten der Si- Seite und der C- Seite zum Ausdruck. Für die automatische EPD - Auswertung sind facettierte Gruben vorteilhaft. Sie entstehen bevorzugt bei höherer Ätztemperatur und kürzeren Zeiten, z.B. 480°C und 4 min. wie in der Abb. 42 dokumentiert wird.

Die großen dunklen Pits lassen sich den  $\mu$ Ps zuordnen, die mittleren den Schraubenversetzungen und die verrundeten, weniger kontrastreichen den Stufenversetzungen. Im linken Bild erscheint oben rechts ein versetzungsdekoriertes tiefer Kratzer, während die anderen Kratzer viel flacher sind.

Der große Nachteil des KOH – Ätzens besteht in der Zerstörung der Oberflächenpolitur und einer Kalium – Kontamination. Intensives Reinigen und Nachpolieren sind erforderlich. Von Vorteil ist, daß ohne großen meßtechnischen Aufwand ein schneller Überblick zur Verteilung von Versetzungsdichten und Korngrenzen möglich ist. Oberflächen mit höherer EPD wirken matt glänzend (vgl. Kap.10.2).

## 10. Technologischer Stand

Die Arbeiten zur 6H – Kristallzucht wurden unter technologischen Voraussetzungen durchgeführt, die denen einer Produktion im wesentlichen entsprechen. Ein weiteres wichtiges Kriterium für industrielle Relevanz ist der industriennahe Kristalldurchmesser von 35 mm, der zum Ende des Projektes erreicht wurde. Am Markt sind inzwischen 2“ – Wafer eingeführt. Untersuchungsergebnisse, die auf der Basis von 30 - 35 mm – Kristallen gefunden wurden, sind industriell verwertbar. Ein weiteres Kriterium besteht in der Perfektion, der Kristalllänge und der Dotierung, die für einen bestimmten Parametersatz erzielt werden. Diese Eigenschaften definieren innerhalb einer gewissen, von der erreichten Reproduzierbarkeit abhängigen Bandbreite, den sogenannten Arbeitskristall. Er bildet die Basis für gezielte Parameteränderungen.

### 10.1 Kristalldurchmesser und Perfektion

Begonnen wurde die Prozeßentwicklung auf Acheson – Keimen (s. Abb. 40). Die ersten, mit einer Rate von  $100 \mu\text{m h}^{-1}$  gewachsenen „Kristalle“ hatten eine Länge von 2 – 3 mm.

Der in der Abb. 43 von der Seite und in der Draufsicht dargestellte Kristall wurde mit  $R= 0,3 \text{ mm h}^{-1}$  gezüchtet. Er hatte eine Länge von 15,5 mm und wurde aus der polykristallinen Umgebung gesägt. Die erkennbare Vasenform kann folgendermaßen beschrieben werden.

Von links nach rechts sieht man den 1 mm dicken Achesonkeim, ein zylindrischer, nur sehr gering facettierter Bereich ist 1 mm lang mit Graphitkontakt gewachsen, es folgt ein Gebiet der Verbreiterung und schließlich, bedingt durch die wachsende polykristalline Konkurrenz und die konkaven Wachstumsisothermen, kommt es zur langsamen, unerwünschten Durchmesserabnahme. Zwar lassen sich aus diesen längeren Kristallen mehr Wafer schneiden, aber die Perfektion war meist ungenügend. Die rechte Seite der Abb. 43 zeigt, wie zerklüftet die Kristalloberfläche ist. Im Randbereich der konkaven Phasengrenze wurden Hollowpipes und eine sehr hohe  $\mu$ PD gefunden.

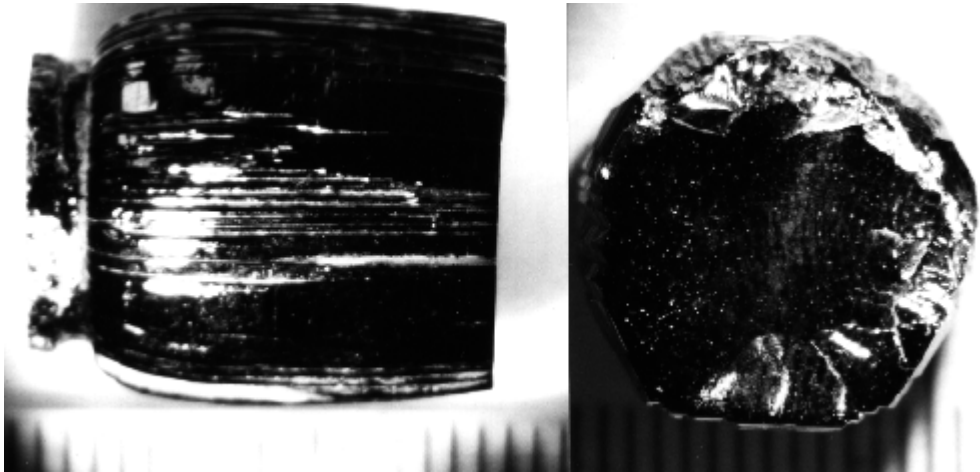


Abb. 43: Aus der polykristallinen Umgebung herauspräparierter Kristall  
( $\varnothing$  14 mm, l = 15,5 mm)

Typisch für alle in polykristalliner Umgebung gewachsenen Kristallbereiche ist die ausgeprägte Facettierung auf dem Kristallmantel.

Bis zum Sommer 1997 konnte der Kristalldurchmesser auf 18 mm gesteigert werden. Die Rate (und damit die Kristalllänge) wurden verringert, was die Perfektion verbesserte. Auf der Phasengrenze befanden sich eine große Zentralfacette, eingefasst von einem Gebiet höherer  $\mu$ PD und ein polykristalliner Randbereich.

Der Kristalldurchmesser wurde bis Ende 1997 auf 25 mm, bei einzelnen Kristallen auf 30 mm

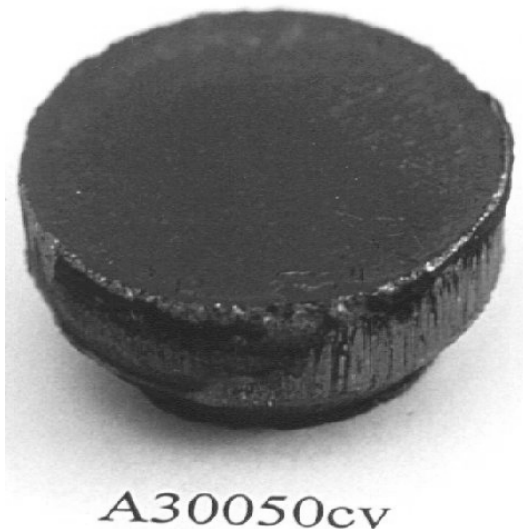


Abb. 44:  
Kristall mit konischem Übergang  
zum  $\varnothing$  = 30 mm, l = 13mm

erweitert (Abb. 44). In diesen Kristallen war das Randgebiet noch stark gestört. Die Kristalllänge wurde erneut von einigen Millimetern auf über 20 mm erhöht, was sich hinsichtlich der Perfektion (Wachstum mit höherer Rate) als nachteilig erwies.

Im Sommer 1998 erreichte der Durchmesser mit hoher Perfektion 30 mm, die Boule-Durchmesser über 40 mm. Das Randgebiet der Boules war teilweise polykristallin, Rißbildungen zogen sich radial einige mm weit bis in das einkristalline Gebiet. Axial lagen in Keimnähe Hohlkristalle, die das zuerst gewachsene Gebiet unbrauchbar machten. Im

Waferzentrum wurden teilweise Domänen beobachtet, die durch off - orientierte Keime und Züchtung bei kleineren Gradienten vermeidbar sind. Daher wurde über ein Jahr lang die Perfektion auf der Basis eines Kristalldurchmesser von 30 mm verbessert.

Von diesen Kristallen wurde ausgegangen, um einen Kristalldurchmesser von 35 mm zu erreichen. Zusätzlich zu den qualitativ besten 6H-SiC - Kristalle aus eigener Entwicklung kamen einige 4H-SiC - Wafer der Firma Freitronics mit einem Durchmesser von 30 mm zum Einsatz. Die 3°-8° off- orientierten 4H - Wafer stammten aus Kristallen, die nach der Züchtung rundgeschliffen wurden, wobei das Gebiet der Facette teilweise außerhalb des verbleibenden Bereiches lag. Die Randlage der Facette begünstigte das Auftreten von Subkörnern, die sich beim Versuch der Durchmesserergrößerung weit in den gewachsenen Kristall ausdehnten. Mit 8° off - Orientierung der Wafer gelangte soviel Information der 4H- Stapelfolge an die Oberfläche, daß kein stabiles 6H- Wachstum möglich war. Die Polytypumwandlung gelang problemlos nur für die geringeren off - Orientierungen. Deutlich bessere Ergebnisse wurden auf den eigenentwickelten, 3,5°- off - orientierten 6H- Keimen erzielt. Die Perfektion der eingesetzten Keimwafer wird im polarisierten Licht beurteilt. Viele Wafer hatten Gebiete erhöhter Micropipedichte. Es zeigte sich, daß diese Gebiete eine Vorstufe der Domänenentstehung sind. Mit sehr geringer Rate von ca.  $130 \mu\text{m h}^{-1}$  gelang ein Auswachsen von 30 mm auf 31 mm Durchmesser, ohne daß stärker gestörte Randbereiche entstanden. Beim weiteren Auswachsen auf 35 mm sind aus den Gebieten erhöhter Micropipedichte vereinzelt Domänen entstanden.

Sind bereits Domänen oder deren Vorstufen im Keim vorhanden, wachsen diese durch den gesamten Kristall. Wachstumsbedingte Domänen wurden nicht gefunden.

Die Abb. 45 zeigt, wie durch wiederholtes Auswachsen, unter Verwendung von Keimflächen, die frei von Defektanhäufungen waren, der Durchmesser erweitert wurde. Die vier dargestellten Kristalle wurden über 76 h auf 3,5°- off – orientierten 6H– Keimen gezüchtet.

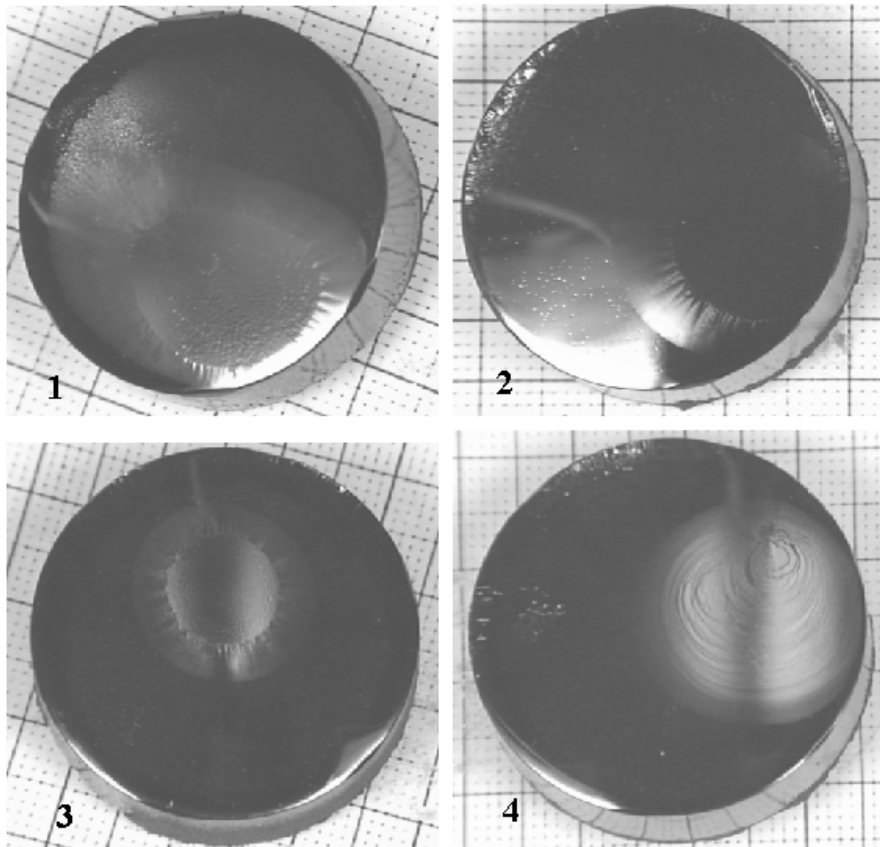


Abb. 45:  
Entwicklung des  
Kristalldurchmessers  
von 30 mm auf:  
1 – 31 mm  
2 – 32 mm  
3 – 33,5 mm  
4 – 35 mm

Die Wachstumsraten in  $\text{mmh}^{-1}$  betragen (1) 0,136; (2) 0,138; (3) 0,126 und (4) 0,135, die Kristalllängen entsprechend 11,7; 11,8; 11,1 und 11,8 mm. Bis auf den Kristall 3 bedeutet das eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Während die Kristalle 1-3 domänenfrei sind, kann man am linken Rand des Kristalls 4 noch einige Domänen erkennen.

## 10.2 Waferqualität

SIMS - Analysen und PL - Spektren zeigten eine hohe Materialreinheit. So wurde die Defektdichte mit der Optimierung des Temperaturfeldes und der Stöchiometrieabweichung gesenkt. Da viele Defekte aus dem Keim „geerbt“ werden, war es erforderlich, die Keimperfektion zu verbessern. Dabei wurde, wie im Kap. 5 diskutiert, bevorzugt das zuletzt gewachsene, perfektere Material erneut als Keimscheibe eingesetzt. Die erzielte Waferqualität wurde erst nach Erreichen einer akzeptablen Größe ( $\varnothing$  30 mm) und Perfektion der gezüchteten Kristalle systematisch erfaßt. Das bedeutete, daß alle Keimwafer im polarisierten Licht fotografiert wurden, um Gebiete erhöhter  $\mu\text{PD}$  zu lokalisieren. Am Beispiel der Wafer 1 (höhere Perfektion) und 5 (keimnah, geringere Perfektion) aus einem Kristall sollen die Charakterisierungsmethoden und der axiale Perfektionsgang demonstriert werden. Der Kristall wurde sehr langsam mit  $R = 0,1 \text{ mmh}^{-1}$  bis zu einer Länge von 9,3 mm gezüchtet.

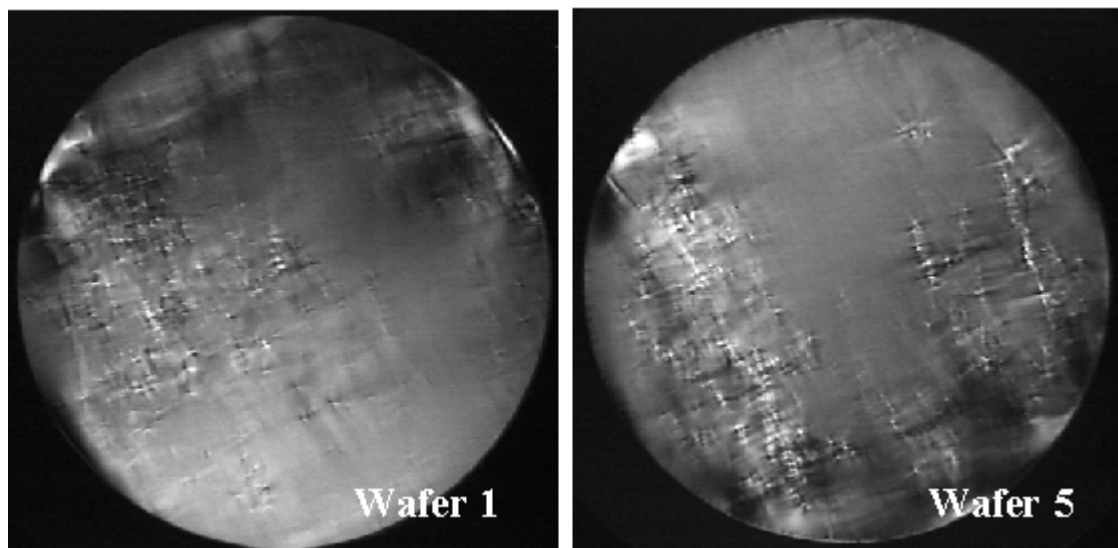


Abb. 46: Zwei Wafer aus einem 31 mm – Kristall im polarisierten Licht.

Man erkennt in der Abb. 46 weniger  $\mu\text{P}$ - Spannungskontraste und einen größeren ungestörten Flächenanteil im Wafer 1. Zusätzlich wurde der benachbarte Wafer 2 mit KOH geätzt und ebenfalls im polarisierten Licht dargestellt (Abb. 47). Außer den  $\mu\text{Ps}$  erkennt man Polierkratzer und Subkorgrenzen. Einige Körner am Rand sind so klein, daß auf das oft angewandte Rundschleifen zur Beseitigung gestörter Randgebiete verzichtet werden konnte.

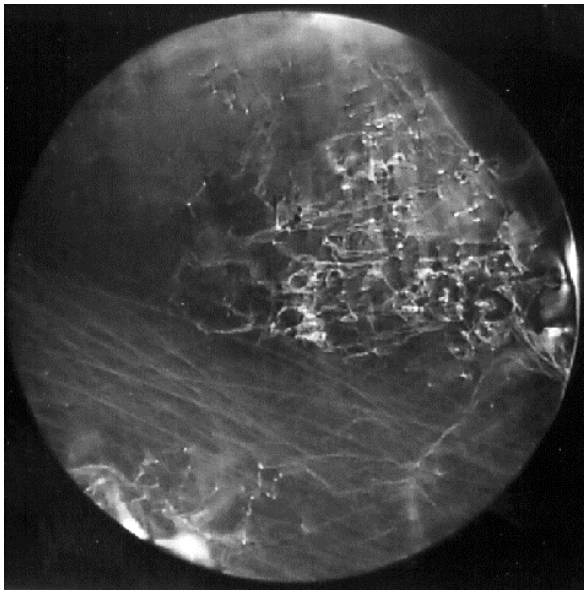


Abb. 47:

KOH – geätzter  
Wafer 2  
im  
polarisierten Licht

Die  $\mu$ PD und EPD sind sehr inhomogen über den Wafer verteilt. Die Abb. 48 zeigt das Zählergebnis auf dem Wafer. Der Zählbereich war jeweils  $1 \text{ mm}^2$  groß und die mittlere  $\mu$ PD wurde zu  $52 \text{ cm}^{-2}$  bestimmt. Die Versetzungs-EPD variierte zwischen  $4,2 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$  und  $5,4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ , in wenigen Randgebieten wurde eine Dichte von nur  $2,5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$  bestimmt.

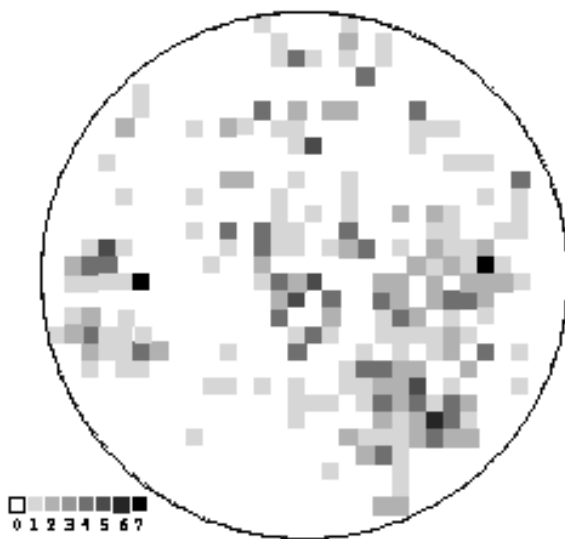


Abb. 48:  
Verteilung der  
 $\mu$ PD  
auf dem Wafer 2  
(Anzahl /  $\text{mm}^2$ )

insgesamt:  
338  $\mu$ Ps auf dem Wafer

Es wurden nur voneinander getrennte, nicht auf Korngrenzen liegende Ätzgruben berücksichtigt.

Eine weitere, etwas aufwendigere Methode wird, wie das Ätzen, nur an ausgewählten Wafern angewendet. Bei der Röntgenbeugungsuntersuchung mit einem Doppelkristalldiffraktometer trifft der Röntgenstrahl zunächst auf einen [001]-orientierten perfekten Si-Kristall. An diesem Kristall wird die Strahlung durch eine Reflexion spektral zerlegt ([004] - Reflex). Mit Hilfe einer Blende selektiert man die charakteristische  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ) der verwendeten Kupferanode. Die monochromatische Strahlung fällt auf den zu untersuchenden Probenkristall, wobei ist die Meßfleckgröße ca.  $0,5 \times 6 \text{ mm}^2$  (X Y) beträgt.

Mit einem Proportionalzählrohr wird die vom zweiten Kristall reflektierte Strahlungsintensität in Abhängigkeit vom Probeneinfallswinkel gemessen (Rockingkurve). Die Rotationsachse der Probe liegt dabei parallel zu den Netzebenen und senkrecht zum einfallenden Strahl. Es wurde der [00.12]- Reflex von SiC (Braggwinkel  $2\Theta_B=75,39^\circ$ ) untersucht.

Eine XY- Translation des Probenstückes erlaubt die Messung der Reflexionskurven auf der gesamten Probenfläche und man erhält eine Reihe von Informationen:

- Die Halbwertsbreite der Rockingkurve (FWHM) erlaubt eine Aussage zur Kristallperfektion.
- Die Verschiebung der Peakmaxima liefert Informationen zur Netzebenenkrümmung über die gesamte Probenoberfläche.

Die Strukturinformation erhält man unter den gegebenen Bedingungen aus einer Oberflächenschicht von ca.  $25 \mu\text{m}$  Dicke. Diese Größe ist durch die mittlere Eindringtiefe der Röntgenstrahlen über die Extinktionslänge bestimmt. Im allgemeinen kann die Form der Reflexionskurve durch mehrere Parameter beeinflusst werden:

- Spannungen und Krümmungen des Kristalls und damit Änderungen der Gitterkonstante
- starke Gitterstörungen durch hohe Versetzungsdichte, Mikropipes und andere Kristallbaufehler

bewirken eine Verbreiterung der Reflexionskurve. Dagegen führen

- Mosaikstruktur und Domänen sowie
- Polytypen mit unterschiedlicher Gitterkonstante

innerhalb des Meßfleckbereiches zum Auftreten mehrerer Peaks. Eine präzise Unterscheidung der verschiedenen Einflüsse auf die Form der Reflexionskurve kann mit Hilfe aufwendigerer Methoden getroffen werden wie z.B. der hochauflösenden Dreikristalldiffraktometrie.

Die Meßergebnisse sind in den Abb. 49 und 50 dargestellt. Die Abb. 49 zeigt drei Rockingkurven, die an drei verschiedenen Punkten der Probe gemessen wurden (siehe Abb. 50 a). Die Probenkrümmung beträgt über den  $30\text{mm}$  - Durchmesser  $1000 \text{ arcsec}$ , was einem Krümmungsradius der Netzebenen von  $5,6 \text{ m}$  entspricht (konkav). Die intrinsische Breite der Rockingkurve für den [00.12]-Reflex von  $6\text{H-SiC}$  beträgt  $1,2 \text{ arcsec}$ . Damit ergibt sich die minimal meßbare Breite der Reflexionskurve aus der Faltung mit der Divergenz der einfallenden Strahlung zu ca.  $6 \text{ arcsec}$ .

Aus der Größe des Meßfleckes senkrecht zur Rotationsachse von  $\Delta X=1\text{mm}$  folgt bei homogener Probenkrümmung eine Breite der Reflexionskurve von mindestens  $17 \text{ arcsec}$ .

Die Kurvenformen variieren stark mit dem Probenort. Dies ist vor allem auf die gleichzeitige Beleuchtung von geringfügig gegeneinander verschwenkten Kristalldomänen (Abb. 49 b, c) zurückzuführen und läßt die Mosaizität der Probe erkennen.

Die Abb. 50 zeigt die Maps der Wafer 5 (a) und 1 (b) die aus einem gezüchteten  $6\text{H-SiC}$ - Kristall geschnitten wurden. Die Farbe eines jeden Quadrates im linken Teil der Abbildung steht für einen FWHM - Wert an diesem Ort der Probe. Der rechte Teil zeigt die prozentuale Verteilung der Halbwertsbreite. Die FWHM - Mittelwerte betragen  $39\pm 20 \text{ arcsec}$  für den Wafer 1 sowie  $43\pm 19 \text{ arcsec}$  für den Wafer 5.

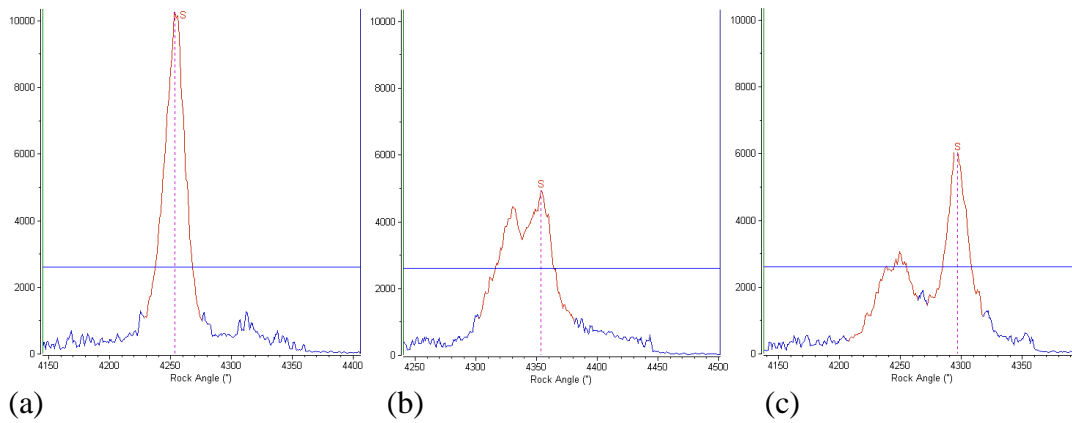


Abb. 49: Rockingkurven an drei Probenorten A,B,C auf dem Wafer 5 (Abb. 50 a)

Graue Bereiche liegen entweder außerhalb der Probe oder die reflektierte Strahlintensität war so gering, daß die Rockingkurve nicht ausgewertet werden konnte (der horizontale Streifen in Abb. 50 a) ist dagegen auf einen Meßfehler zurückzuführen.

Bereiche hoher Kristallperfektion sind in der Abb. 50 blau und violett dargestellt, gelbe und rote Bereiche hingegen zeigen eine große Halbwertsbreite. Im Vergleich mit den spannungsoptischen Untersuchungen zeigt sich, daß diese Bereiche geringer Perfektion mit Bereichen großer Mikropipedichte zusammenfallen.

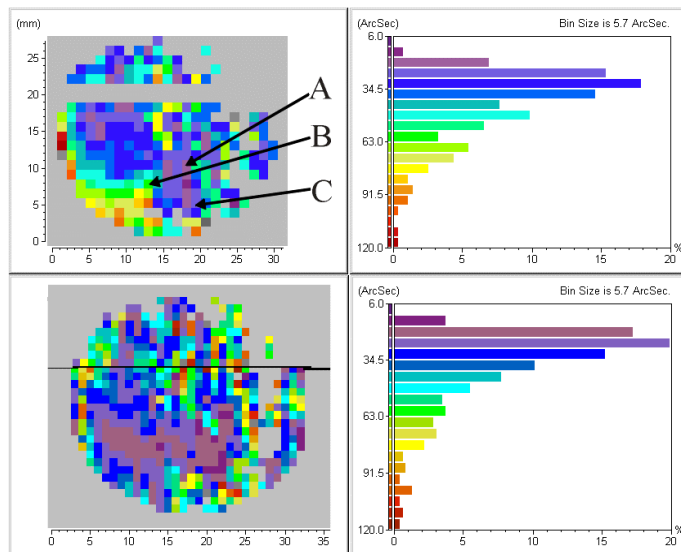


Abb. 50:  
Farbcodierte Darstellung der lokalen FWHM – Verteilung  
Rechts die prozentuale Verteilung über die Probe.

oben (a): Wafer 5

unten (b): Wafer 1

## 11. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

### 11.1 Ziel

Für die vorrangige Anwendung von Wafern als Substrate für hochohmige dicke Schichten, wie sie in der Leistungselektronik benötigt werden, wurde eine hot – wall – Epitaxievariante eingesetzt. In Deutschland existierten bisher nur Kaltwand – Anlagen bei den Firmen Daimler (Aixtron) und Siemens (Emcore). Auf Tagungen wurde von den schwedischen Kollegen auf das besondere Potential der Hochtemperatur - hot – wall – CVD bezüglich höherer Wachstumsraten hingewiesen. Die erreichbare Schichtperfektion und das Hintergrund – Dotierungsniveau galt es zu untersuchen.

Außerdem ist es für einen Hersteller von Substraten wichtig, deren Epitaxietauglichkeit zu prüfen. Er sollte auch langfristig in der Lage sein, selbst epitaxiierte Wafer anzubieten. Der Marktführer Cree realisiert dies schon jahrelang. Dicke Schichten  $> 10 \mu\text{m}$  sind erst seit wenigen Jahren erhältlich und der Preis wächst mit der Schichtdicke.

Im Frühjahr 1999 wurde eine CVD - Anlage VP 508 von der Firma EPIGRESS aufgebaut und deren Akzeptanz im Juni 1999 bestätigt.

Auf dieser Anlage sollen  $40 - 50 \mu\text{m}$  dicke Schichten mit  $n < 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  in guter Homogenität und Perfektion für Schottky – Dioden mit  $4 - 5 \text{ kV}$  Sperrspannung abgeschieden werden.

### 11.2 Schichteigenschaften

Zum Einfahren der Anlage wurden in den Reaktionszellen 1 und 2 undotierte und Stickstoff – dotierte SiC - Schichten auf 4H-SiC (0001)Si - Substraten der Firma Cree mit  $8^\circ$  Fehlorientierung abgeschieden. Die Schichten wurden innerhalb von 120 min bei  $1600^\circ\text{C}$  abgeschieden und die Wafer teilweise nach Abtragen der Schicht wiederverwertet. Auf der Waferrückseite parasitär aufgewachsenes Material wurde ebenfalls beseitigt. Die Schichtdicken wurden mit einem FTIR-Spektrometer der Firma Bruker gemessen und mit einer für das SiC angepaßten Software berechnet. Sie sind im Bereich von  $\pm 5\%$  homogen. An Spaltflächen wurde der optisch ermittelte Wert für die Schichtdicken durch ortsaufgelöstes Messen am Lichtmikroskop bestätigt.

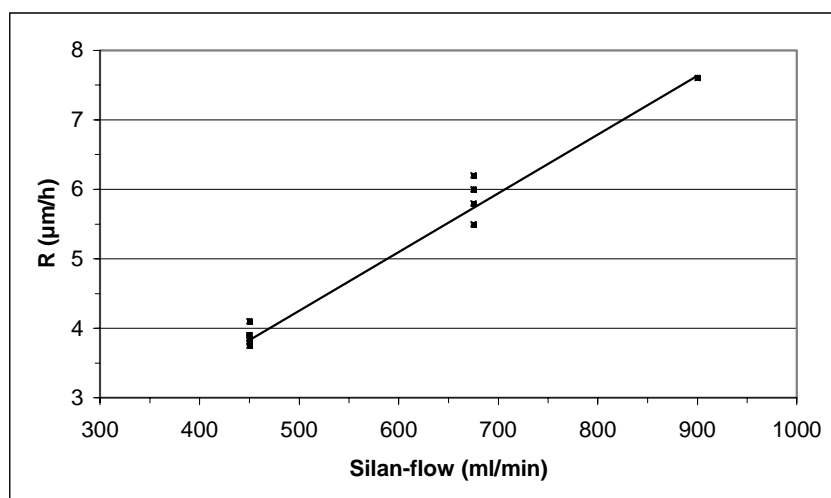


Abb. 51: Abhängigkeit der Wachstumsrate vom Silanfluß bei  $T = 1600^\circ\text{C}$

Die Wachstumsrate wurde über den Silanfluß eingestellt und erreichte bei einer Substrattemperatur von 1600°C bis  $7,5 \mu\text{m h}^{-1}$  (Abb. 51). Dieser Wert basierte auf einem Wasserstoff - Trägergasstrom von  $50 \text{ l min}^{-1}$ . Für geringere Ströme konnte die Rate auf  $11 \mu\text{m h}^{-1}$  gesteigert werden und es kam stromabwärts zu weniger Verunreinigungen auf dem Rezipienten.

Seit Januar 2000 wurden undotierte Epitaxieschichten abgeschieden und mit Hilfe von C-V - Messungen deren Dotierkonzentrationen bestimmt. Durch die Änderung des Kohlenstoff/Silicium - Verhältnisses in der Gasatmosphäre konnte die Hintergrunddotierung in nominell undotierten SiC-Schichten von  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  auf  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  reduziert werden (Abb. 52). Verantwortlich für die n- Leitung in den Schichten ist Stickstoff, welcher als Verunreinigung in der Züchtungsatmosphäre vorhanden ist. SIMS-Untersuchungen zeigten, daß die Hintergrunddotierung außerdem durch den Einbau von Aluminium und Bor beeinflusst wird. Diese Elemente wirken in SiC als Akzeptoren und können zu einer elektrischen Kompensation führen.

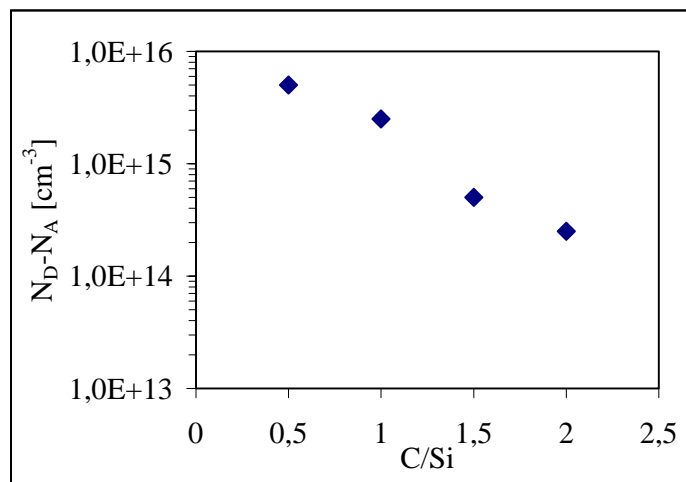


Abb. 52: Abhängigkeit der Hintergrunddotierung in nominell undotierten SiC-Epitaxieschichten vom Kohlenstoff / Silicium Verhältnis in der Gasphase

Im Mittelpunkt der experimentellen Untersuchungen standen die Zusammenhänge zwischen Prozeßparametern wie Gasfluß, Druck, Abscheidetemperatur, Gaspartialdrücke und den strukturellen und elektrischen Schichteigenschaften.

In den Epitaxieschichten können die in der Literatur diskutierten Schichtdefekte mit dem Lichtmikroskop und dem REM identifiziert werden. Die Dichte von „growth pits“ ist sehr inhomogen verteilt und kann bis  $1,2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$  betragen. Vereinzelt wurden „Karottendefekte“ beobachtet. In wieweit die Präparation der Substratoberfläche Einfluss auf die Dichte der einzelnen Defekte hat und wie durch Auswahl der Prozessparameter die Perfektion der Epitaxieschichten verbessert werden kann, ist Gegenstand weiterer, laufender Arbeiten. Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wurden von Wagner et al. [64] publiziert.

## Literatur

### (Kap. 1 und 2)

- [1] K. Jacobs,  
Vergleich breitlückiger Halbleitermaterialien bezüglich ihrer Eignung für die Herstellung optoelektronischer Bauelemente, insbesondere von Laserdioden; Kap.4.5 SiC-Massivkristallzüchtung (S.56-60),  
Studie im Auftrag des IKZ, im FVB e.V., Juli 1995
- [2] W.F. Knippenberg,  
Growth phenomena in silicon carbide,  
Philips Res. Rept., 18 (1963) 161
- [3] D. Siche,  
Reisebericht über einen Besuch an der St. Petersburger Elektrotechnischen Universität, Lehrstuhl für Mikroelektronik, Prof. Tairov, 24.11.95
- [4] Technical Digest of Int. Conf. on SiC and Related Materials - ICSCRM-95-, Kyoto, Japan, 1995
- [5] V.F. Tsvetkov, S.T. Allen, H.S. Kong, C.H. Carter, Jr.,  
Recent Progress in SiC Crystal Growth,  
ICSCRM-95-, September 18-21, 1995, Kyoto, Japan
- [6] D.Hofmann, M. Heinze, A. Winnacker, F. Durst, L. Kandinski, P. Kaufmann,  
Y. Makarov, M. Schäfer,  
On the sublimation growth of SiC bulk crystals: development of a numerical process model,  
J. Crystal Growth, 146 (1995) 214
- [7] Offer of Cape Simulations, Inc., 888 Worcester Street, Wellesley,  
Massachusetts 02181, Fax: 617 / 237-3659
- [8] O. Kordina, C. Hallin, A. Ellison, A.S. Bakin, I.G. Ivanov, A. Henry, R. Yakimova, M. Tuominen,  
A. Vehanen, E.O. Janzen  
High temperature chemical vapour deposition of SiC  
Appl. Phys. Lett. **69**, 10 (1996) 1456
- [9] Yu.M. Tairov, V.F. Tsvetkov,  
Investigation of Growth Processes of ingots of Silicon Carbide single crystals  
J. Crystal Growth, 43 (1978) 209-12
- [10] J.A. Lely,  
Ber. Dt. Keram. Gesellsch. **32** (1955) 229-231
- [11] P. Wagner, J.A. O'Rourke, P.E. Armstrong,  
J. of the Am. Ceram. Soc., **55**, 4 (1972) 214
- [12] G. Neuer,  
Internat. J. of Thermophysics, **16**, 1(1995)257
- [13] B. Schulz,  
High Temperatures - High Pressures, **13**, (1981)649
- [14] G.A. Slack,  
J. of Appl. Phys., **35**, 12(1964)3460
- [15] I.I. Parfenova, Yu.M. Tairov, V.F. Tsvetkov,  
Sov. Phys. Semicond. **24**, 2(1990)158
- [16] J. Drowart, G. DeMaria, M.G. Inghram,  
Thermodynamic Study of SiC Utilizing a Mass Spectromete  
The Journal of Chemical Physics, **29**, 5 (1958) 1015-21
- [17] S.K. Lilov,  
Thermodynamic analysis of phase transformations at the dissociative evaporation  
of silicon carbide polytypes  
Diamond and Related Materials, 4, 12 (1995) 1331-34
- [18] P. Rocabois, C. Chatillon, C. Bernard  
Thermodynamics of the Si – C system  
High Temperatures – High Pressures, 27/28 (1995/1996) 3-39
- [19] T. Müller, D. Schulz, S. Kitanov, E. Buhrig  
Temperature field and chemical modelling of SiC single crystal growth  
BriDGe – Meeting on Crystal Growth, 15.-17.03.99, Zeist, NL

- [20] N. Bubner, O. Klein, P. Philip, J. Sprekels, K. Wilmanski  
A transient model for the sublimation growth of silicon carbide single crystals  
J. Crystal Growth 205 (1999) 294

(Kap. 3 und 4)

- [21] J. Wollweber  
Züchtungsapparatur zum Züchten von SiC-Einkristallen. Gezielte Beeinflussung der Temperatur in der Kristallisationszone  
Patentanmeldung vom 08.09.98, amtl. Az: 198 42 109.5; IKZ 01/0998 DE
- [22] Yu. M. Tairov, persönl. Mitteilung
- [23] Yu.A. Vodakov, A.D. Roenkov, M.G. Ramm, E.N. Mokhov, Yu.N. Makarov,  
Use of Ta-Container for Sublimation Growth and Doping of SiC Bulk Crystals and Epitaxial Layers  
phys. stat. sol. b **202** (1997) 177
- [24] R. Dübgen, G. Popp,  
Glasartiger Kohlenstoff Sigradur – ein Werkstoff für Chemie und Technik  
Z. Werkstofftech. 15 (1984) 331-38
- [25] P.A. Glasow,  
Amorphous and Crystalline Carbide,  
Springer Proc. in Physics, **34**(1989)
- [26] A. Taylor, D.S. Laidler, Brit. J. Appl. Phys. 1(1950) 174
- [27] J.T. van Konijnenburg, Sci. Ceram. 9(1977) 339
- [28] M. Couach, Fr. 2068161 (1971) from C.A. 76 (1972) Nr. 13100
- [29] F.J. Dias, A.K. Gupta, E. Gyarmati, M. Kampal, H. Luhleich, R. Muenzer, A. Naoumidis,  
Ger. Offen. 3037199 (1982) from C.A. 97 (1982) No. 43022
- [30] P.J. Wellmann, M. Bickermann, D. Hofmann, L. Kadinski, M. Selder,  
T.L. Straubinger, A. Winnacker,  
In situ visualization and analysis of silicon carbide physical vapor transport growth using digital X-ray imaging  
J. Crystal Growth **216**, 1-4 (2000) 263-72
- [31] H.-J.Rost, D.Siche, J.Dolle, D.Schulz, J.Wollweber,  
Source material related distribution of defects in 6H-SiC single crystals  
ECSCRM 2000, Kloster Banz, Germany, 03.-07.09.2000, abstracts p.58  
Trans Tech Publications in press
- [32] I. Garcon, A. Rouault, M. Anikin, C. Jaussaud, R. Madar,  
Study of SiC single-crystal sublimation growth conditions  
Mat Scie & Eng **B29**, 1-3 (1995) 90-93
- [33] V.D. Heydemann, N. Schulze, D.L. Barrett, G. Pensl,  
Growth of 6H and 4H silicon carbide single crystals by the modified Lely process utilizing a dual-seed crystal method  
Appl. Phys. Lett. **69**, 24 (1996) 3728

(Kap. 5 und 6)

- [34] R.A. Stein, P. Lanig, S. Leibenzeder,  
Influence of surface energy on the growth of 6H- and 4H-SiC polytypes by sublimation  
Mat. Sci. Engineer. B11 (1992) 69-71
- [35] D. Schulz, J. Dolle, H.-J. Rost, D. Siche, J. Wollweber,  
Morphology of sublimation grown 6H-SiC-(000 $\bar{1}$ ) surfaces  
ECSCRM 2000, Kloster Banz, Germany, 03.-07.09.2000, abstracts p.151  
Trans Tech Publications in press
- [36] J. Takahashi, M. Kanaya, Y. Fujiwara,  
Sublimation growth of SiC single crystalline ingots on faces perpendicular to the (0001) basal plane  
J. Crystal Growth 135 (1994) 61-70
- [37] R. Yakimova, M. Syväjärvi, E. Janzen  
Wetting Propertieess and Interfacial Energies in Liquid Phase Growth of a -SiC  
TuP-30, ICSCIII-N`97, 31.08.-05.09.97, Stockholm, Sweden

- [38] M. Tuominen, R. Yakimova, E. Prieur, A. Ellison, T. Tuomi, A. Vehanen, E. Janzen  
Growth related structural defects in seeded sublimation grown SiC  
Diamond and Related Materials, 6 (1997) 1272-75
- [39] K.M. Geib, C. Wilson, R.G. Long, and C.W. Wilmsen  
J. Appl. Phys. **68**, 6 (1990) 2796
- [40] J. Wollweber,  
Züchtungsapparatur zum Züchten von SiC-Einkristallen. Gezielte Beeinflussung der Temperatur  
in der Kristallisationszone,  
Patentanmeldung vom 08.09.98, amtl. Az: 198 42 109.5; IKZ 01/0998 DE
- [41] D. Hofmann,  
Uni Erlangen, Vortrag auf dem DGKK-Arbeitskreis III-V und SiC, Jülich, 17.04.96
- [42] G. Wagner, J. Doerschel  
Characterization of polishing-induced surface damage in (0001) Silicon Carbide substrates  
Eleventh American Conference on Crystal Growth and Epitaxy,  
ACCGE 11, August 1999, Tucson, Arizona, USA
- [43] J. Doerschel, G. Wagner, J. Dolle, D. Schulz, D. Siche, H.J. Rost, J. Wollweber  
Kathodolumineszenzuntersuchungen zur Syntaxie von massiven SiC-Kristallen gezüchtet nach  
dem Sublimationsverfahren  
31. Kolloquium EDO, 28.-30.09.98, Saarbrücken
- [44] S.G. Müller, R. Eckstein, D. Hofmann, E. Schmitt, W. Schoierer, A. Winnacker,  
W. Dorsch, H.P. Strunk,  
Mat. Science and Engineering B44 (1997) 392  
**(Kap. 7 und 8)**
- [45] J. Grillenberger, N. Achtziger, R. Sielemann, W. Witthuhn  
Radiotracer Identification of a Ta-related Deep Level in 4H-SiC  
J. Appl. Phys., in press
- [46] N. Achtziger, G. Pasold, R. Sielemann, C. Huelsen, J. Grillenberger, W. Witthuhn,  
Tungsten in silicon carbide: Bandgap states and their polytype dependence  
Phys. Rev. B **62**, 19 (2000) 12888-95
- [47] S.G. Müller, R. Eckstein, D. Hofmann, E. Schmitt, W. Schoierer, A. Winnacker,  
W. Dorsch, H.P. Strunk,  
Mat. Science and Engineering B44 (1997) 392
- [48] Detlev Schulz, Dissertation, BTU Cottbus, 2000
- [49] D. Schulz, J. Dolle, W. Eiserbeck, K. Irmscher, T. Müller, H.J. Rost,  
D. Siche, G. Wagner, J. Wollweber,  
Study of nitrogen incorporation in 6H-SiC single crystals grown by PVT  
Materials Science Forum, Vols. 338-342 (2000) 87-90
- [50] D. Schulz, G. Wagner, J. Dolle, K. Irmscher, T. Müller, H.J. Rost, D. Siche, J. Wollweber,  
Impurity incorporation during sublimation growth of 6H bulk SiC  
J. Cryst. Growth **198/199** (1999) 1024-1027
- [51] V.D. Heydemann, N. Schulze, D.L. Barrett, G. Pensl,  
Growth of 6H and 4H silicon carbide single crystals by the modified Lely process utilizing a  
dual-seed crystal method  
Appl. Phys. Lett. **69**, 24 (1996) 3728
- [52] D.J. Larkin,  
SiC Dopant Incorporation Control Using Site-Competition CVD Larkin site competition,  
phys. stat. sol. (b) **202**, 1 (1997) 305-20
- [53] N. Ohtani, M. Katsuno, J. Takahashi, H. Yashiro, M. Kanaya,  
Impurity Incorporation Kinetics During Modified-Lely Growth of SiC  
J. Appl. Phys., **83**, 8 (1998) 4487-90
- [54] Yu.A. Vodakov, A.D. Roenkov, M.G. Ramm, E.N. Mokhov, Yu.N. Makarov,  
Use of Ta-Container for Sublimation Growth and Doping of  
SiC Bulk Crystals and Epitaxial Layers,  
phys. stat. sol. (b) **202**, 1 (1997) 177

(Kap. 9 und 10)

- [55] N. Schulze, D. Barrett, G. Pensl  
Controlled growth of 15R-SiC single crystals by the modified Lely method  
phys. stat. sol. (a), **178**, 2 (2000) 645-50
- [56] R.A. Stein,  
Formation of macrodefects in SiC  
Physica B 185 (1993) 211-16
- [57] Yu.A. Vodakov, A.D. Roenkov, M.G. Ramm, E.N. Mokhov, Yu.N. Makarov,  
Use of Ta-Container for Sublimation Growth and Doping of SiC Bulk Crystals and Epitaxial Layers  
phys. stat. sol. (b) **202** (1997) 177
- [58] H.-J. Rost, J. Dolle, J. Doerschel, D. Siche, D. Schulz, J. Wollweber  
Growth related distribution of secondary phase inclusions in 6H-SiC single crystals  
ECSCRM 2000, Kloster Banz, Germany, 03.-07.09.2000, abstracts p.153  
Trans Tech Publications in press
- [59] H.-J. Rost, D. Siche, D. Schulz, J. Wollweber,  
Kristallzüchtungsapparatur zum gleichzeitigen Züchten mehrerer SiC-Einkristalle. Keimkristalle senkrecht übereinander im gemeinsamen Reaktionsraum,  
Patentanmeldung vom 16.07.98, amtl. Az: 198 33 755.8; IKZ 01/0798 DE
- [60] S. Rohmfeld, M.Hundhausen, L. Ley, N. Schulze, G. Pensl  
Isotope Effects on the Raman Spectrum of SiC  
ICSCRM'99, October 10-15, 1999, Raleigh, NC, USA
- [61] H.P. Strunk  
Edge dislocation may cause growth spirals  
J. of Crystal Growth 160 (1996) 184-85
- [62] R. Yakimova, A.-L. Hylén, M. Tuominen, M. Syväjärvi, E. Janzén  
Preferential Etching of SiC Crystals  
Diamond and Related Materials, 6 (1997) 1456-58
- [63] M. Katsuno, N. Ohtani, J. Takahashi, H. Yashiro, M. Kanaya, S. Shinoyama,  
Etching kinetics of a-SiC single crystals by molten KOH  
Materials Science Forum, 264-268 (1998) 837-40
- [64] G. Wagner, J. Dolle, K. Irmscher  
Influence of the growth conditions on the layer parameters of 4H – SiC epilayers grown in a hot – wall reactor  
ECSCRM 2000, Kloster Banz, Germany, 03.-07.09.2000, abstracts p.160  
Trans Tech Publications in press

## **II. b Nutzen**

### **1. Verwertbarkeit des Ergebnisses**

Die Ergebnisse wurden dem Projektpartner Zentrale Technik (ZT EN 6) der Siemens AG, Erlangen, in Quartalsberichten (internen Fortschrittsberichten) zur Verfügung gestellt. Gleichzeitig entwickelte der ZE eine Kompetenz, auf deren Grundlage seit dem 1. Juli 2000 das vom BMBF geförderte Projekt „Grundlegende Untersuchungen zur Herstellung perfekter, N-dotierter 4H- SiC - Einkristalle hoher Leitfähigkeit und zum Dotierungseinfluß auf den Waferingprozeß“ läuft. Dieses Projekt wird im „Förderschwerpunkt Wide band gap – Halbleiter“ unter dem Kennzeichen 01BM071 gefördert und in Abstimmung mit der SiCrystal AG in Erlangen durchgeführt. Als weiteres Ergebnis entstand die Fähigkeit zur homoepitaxialen Abscheidung von SiC – Schichten mittels hot-wall-CVD. Sie wird in einem unter dem Kennzeichen 01BM070 vom BMBF geförderten Folgeprojekt mit dem Titel „Technologie und Verfahren zur Abscheidung von p-SiC nach dem CVD-Verfahren“ genutzt.

### **2. Fortschritte bei anderen Stellen**

Wie bereits unter II.a 4 erwähnt, hat die US-amerikanische Fa. Cree Research Inc. ihre Vormachtstellung auf dem Gebiet der Einkristallzüchtung ausgebaut und bis heute gehalten. Der 2“-Wafer wurde zum Standard, 3“-Wafer wurden vor kurzem am Markt eingeführt und ein 4“-Prototypwafer wurde vorgestellt. Die aktuelle  $\mu$ PD – Klassifikation für 2“-4H-SiC lautet: 0-standard:  $> 50 \text{ cm}^{-2}$ , S – selected:  $30 - 50 \text{ cm}^{-2}$ , L – low:  $< 30 \text{ cm}^{-2}$ , was einer sehr schnellen Perfektionsentwicklung entspricht. Die besonders hohen Waferpreise in der L-Klasse und die Einteilung in Produktions- und Forschungsmaterial mit 90 und 70% nutzbarer Waferfläche deuten aber auf Reproduzierbarkeits- und Ausbeuteprobleme hin. Heute bieten neben der Firma Cree auch Sterling Semiconductor und die SiCrystal AG 6H-2“-Wafer, wenn auch in geringerem Umfang, an. Das mit diesen Fortschritten verbundene Know Hoff ist nicht zugänglich. Die Fortschritte außerindustrieller Institutionen sind publiziert (vgl. Literaturliste in II.a), beschränken sich aber in der Regel auf Untersuchungsergebnisse, die an kleineren und weniger perfekten Kristallen gewonnen wurden. Zur Modellierung des Züchtungsvorganges wird bei nahezu allen Züchtergruppen die Temperaturfeld – Simulation beherrscht. Besondere Fortschritte hat auf diesem Gebiet der Lehrstuhl für Strömungsmechanik der Universität Erlangen gemacht.

### **3. Veröffentlichungen zum Projekt**

#### **Patente:**

H.-J. Rost, D. Siche, D. Schulz, J. Wollweber,  
Kristallzüchtungsapparatur zum gleichzeitigen Züchten mehrerer SiC-Einkristalle.  
Keimkristalle senkrecht übereinander im gemeinsamen Reaktionsraum,  
Patentanmeldung vom 16.07.98, amtl. Az: 198 33 755.8; IKZ 01/0798 DE

J. Wollweber,  
Züchtungsapparatur zum Züchten von SiC-Einkristallen. Gezielte Beeinflussung der  
Temperatur in der Kristallisationszone  
Patentanmeldung vom 08.09.98, amtl. Az: 198 42 109.5; IKZ 01/0998 DE

## **Aufsätze:**

D. Schulz, G. Wagner, J. Dolle, K. Irmscher, T. Müller, H.-J. Rost,  
D. Siche, J. Wollweber  
Impurity incorporation during sublimation growth of 6H bulk SiC  
ICCG 12, July 26-31, 1998, Jerusalem, Israel  
J. Crystal. Growth 198/199 (1999) 1024

H.-J. Rost, D. Siche, J. Dolle, D. Schulz, J. Wollweber, T. Müller, G. Wagner,  
Influence of different growth parameters and related conditions on the 6H-SiC crystal  
growth by the Modified Lely Method  
Materials Science & Engineering B61-62 (1999) 68-72

D. Schulz, G. Wagner, J. Doerschel, J. Dolle, W. Eiserbeck, T. Müller, H.-J. Rost,  
D. Siche, Wollweber,  
Influence of excess silicon on surface morphology and defect structure during the  
initial stages of SiC sublimation growth  
Materials Science & Engineering B61-62 (1999) 86-88

D. Schulz, J. Dolle, W. Eiserbeck, K. Irmscher, T. Müller, H.-J. Rost,  
D. Siche, G. Wagner, J. Wollweber,  
Study of nitrogen incorporation in 6H-SiC single crystals grown by PVT  
Materials Science Forum Vols. 338-342 (2000) 87-90

J. Wollweber, V. Chevrier<sup>1</sup>, D. Siche, Th. Duffar<sup>1</sup>,  
<sup>1</sup> CEA/Grenoble, Frankreich  
Growth of 3C SiC single crystals from convection dominated melts  
Materials Science Forum Vols. 338-342 (2000) 119-122

## **Poster:**

D. Schulz, G. Wagner, J. Dolle, K. Irmscher, T. Müller, H.-J. Rost,  
D. Siche, J. Wollweber  
Impurity incorporation during sublimation growth of 6H bulk SiC  
ICCG 12, Jerusalem, Israel, July 26-31, 1998

D. Schulz, G. Wagner, J. Doerschel, J. Dolle, W. Eiserbeck, T. Müller, H.-J. Rost,  
D. Siche, J. Wollweber  
The influence of excess silicon on surface morphology and defect structure during the initial  
stages of SiC sublimation growth  
ECSCRM'98, Montpellier, France, September 2-4, 1998

H.-J. Rost, D. Siche, J. Dolle, D. Schulz, J. Wollweber, T. Müller, G. Wagner  
Influence of different growth parameters and related conditions on the 6H-SiC crystal growth  
by the Modified Lely Method  
ECSCRM'98, Montpellier, France, September 2-4, 1998

J. Doerschel, G. Wagner, J. Dolle, D. Schulz, D. Siche, H.J. Rost, J. Wollweber

Kathodolumineszenzuntersuchungen zur Syntaxie von massiven SiC-Kristallen gezüchtet nach dem Sublimationsverfahren

31. Kolloquium EDO, Saarbrücken, September, 28-30, 1998

D. Schulz, J. Dolle, W. Eiserbeck, K. Irmscher, T. Müller, H.-J. Rost,  
D. Siche, G. Wagner, J. Wollweber,

Study of nitrogen incorporation in 6H-SiC single crystals grown by PVT  
ICSCRM 99, Raleigh, NC, USA, 10.-15.10.1999

J. Wollweber, V. Chevrier<sup>1</sup>, D. Siche, Th. Duffar<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> CEA/Grenoble, Frankreich

Growth of 3C SiC single crystals from convection dominated melts  
ICSCRM 99, Raleigh, NC, USA, 10.-15.10.1999

H.-J. Rost, D. Siche, J. Dolle, D. Schulz, J. Wollweber

Source material related distribution of defects in 6H-SiC single crystals  
ICSCRM2000, Kloster Banz, Germany, 03.-07.09.2000

H.-J. Rost, J. Dolle, J. Doerschel, D. Siche, D. Schulz, J. Wollweber

Growth related distribution of secondary phase inclusions in  
6H-SiC single crystals

ICSCRM2000, Kloster Banz, Germany, 03.-07.09.2000

G. Wagner, K. Irmscher

Influence of the Growth Conditions on the Layer Parameters  
of 4H-SiC Epilayers Grown in a Hot Wall Reactor  
ICSCRM2000, Kloster Banz, Germany, 03.-07.09.2000

D. Schulz, J. Dolle, H.-J. Rost, D. Siche, J. Wollweber,

Morphology of sublimation grown 6H-SiC-(000-1) surfaces  
ICSCRM2000, Kloster Banz, Germany, 03.-07.09.2000

### **Vorträge:**

D. Siche, J. Doerschel, J. Dolle, D. Schulz, G. Wagner

Untersuchung der Anfangsphase der SiC - Sublimationszüchtung  
Vortrag auf dem DGKK - Arbeitskreis, 21.-22.10.98, Freiberg/Sa.

D. Schulz, K. Irmscher, J. Dolle, W. Eiserbeck, T. Müller, H.-J. Rost,

D. Siche, G. Wagner, J. Wollweber

Untersuchungen zum Stickstoffeinbau bei der Sublimationszüchtung von 6H-SiC  
DGKK-Arbeitskreis, TU Bergakademie Freiberg, 27.-28.10.1999

D. Siche

Mögliche kinetische Einflüsse auf die Züchtung von SiC aus der Gasphase  
Kinetik-Seminar der DGKK, IKZ, Berlin, 09.-10.03.2000

D. Siche

The growth of nitrogen doped 6H-SiC single crystals

Seminar im Positronenlabor des Fachbereiches Physik der MLU – Halle, 30.05.2000