

# Studienarbeit

zum Thema

## Lösungszüchtung von SiC aus Graphitiegeln

von Matthias Bickermann

WS 1996/97

Betreuer: Dipl.-Ing. Matthias Müller  
Dr. Dieter Hofmann



# Inhaltsverzeichnis

0. Zusammenfassung.....	1
1. Einleitung.....	2
2. Grundlagen der SiC-Lösungszüchtung.....	4
2.1 Die Züchtung von SiC-Kristallen aus der Lösung	
2.2 Abschätzung der Temperaturgradienten	
2.3 Wachstumsstabilität und G/V-Kriterium	
2.4 Resterstarrung	
3. Experimente.....	13
3.1 Der Versuchsaufbau	
3.2 Die Probenpräparation	
3.3 Der Züchtungsprozeß	
3.4 Präparation zur Kristallcharakterisierung	
4. Ergebnisse und Auswertung.....	22
4.1 Berechnung der Wachstumsgeschwindigkeit	
4.1.1 Die Keimdickenänderung am Schliffbild	
4.1.2 Die Schichtdicke am Längsschnitt	
4.1.3 Wachstumsgeschwindigkeit und Wachstumsrate	
4.2 Wachstumsmorphologie	
4.2.1 Oberflächenmorphologie und Wachstumsmechanismus	
4.2.2 Randüberhöhung	
4.2.3 Lösungsmittleinschlüsse	
4.2.4 Größenordnung des parasitären Wachstums	
4.3 Tiegelauflösung	
5. Diskussion.....	38
5.1 Wachstumsgeschwindigkeit	
5.2 Oberflächenmorphologie und G/V-Kriterium	
5.3 Stofftransport, Tiegelauflösung und parasitäres Wachstum	
6. Ausblick.....	43
Literaturverzeichnis.....	44

## 0. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, auf einem SiC-Keim einkristalline SiC-Schichten aus der Lösung im Labormaßstab reproduzierbar herzustellen. Dies soll erreicht werden durch Züchtung aus der Siliziumschmelze in einem ungleichmäßig erwärmten Graphittiegel mit aufgeprägtem Temperaturgradienten. Zur Beheizung kommt eine Hochfrequenzanlage zum Einsatz, die Züchtung selbst erfolgt unter Argon-Atmosphäre, mit einer Züchtungsdauer zwischen zwei und sechs Stunden und bei Temperaturen zwischen 1700 °C und 2050 °C. Die Prozeßtemperatur wird dabei über ein Strahlungsloch pyrometrisch gemessen.

Das Ergebnis der Züchtungsversuche wird an sieben Proben untersucht. Die aufgewachsene Schichtdicke wird im Schliffbild vermessen und mit Oberflächenaufnahmen des Keims charakterisiert. In einem Fall bestimmt man die Schichtdicke zusätzlich noch an einem Längsschnitt. Außerdem werden die Randüberhöhung und die Lösungsmiteinschlüsse der Schicht sowie die Auflösung des Graphittiegels ausgewertet. Alle Daten werden anschließend diskutiert und mit zuvor aufgestellten einfachen Modellen zur Temperaturverteilung, zur Wachstumsgeschwindigkeit und zur SiC-Resterstarrung verglichen.

Die Versuche zeigen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der SiC-Schicht auf dem Keim mit der Temperatur exponentiell zunimmt. Dies ist im Temperaturbereich zwischen 1700 °C und 1900 °C der Fall, bei höheren Temperaturen gibt es Anzeichen für eine Sättigung der Wachstumsgeschwindigkeit. Da verschiedene Prozeßzeiten verwendet wurden, ist die Wachstumsgeschwindigkeit als unabhängig von der Prozeßdauer anzusehen. Es zeigt sich ebenfalls, daß als Züchtungsparameter die gemessene Prozeßtemperatur und Prozeßdauer geeignet sind, da sie die Schichtdicke wesentlich mitbestimmen.

Die Oberfläche der Schichten ist lokal unterschiedlich, so daß die Oberflächenmorphologie nur bedingt von der Wahl der Züchtungsparameter abhängt. Wahrscheinlich wird dieses Verhalten durch die Konvektion im Tiegel bedingt. Auch das Auftreten von Lösungsmiteinschlüssen läßt sich nicht temperaturabhängig einordnen. Die Kohlenstoffauflösung am Tiegel steigt bis mindestens 2050 °C exponentiell mit der Temperatur an und wird bei dieser Temperatur größtenteils in parasitäres Wachstum umgewandelt.

# 1. Einleitung

Siliziumkarbid (chemische Formelbezeichnung SiC) ist schon lange bekannt und ein industriell wichtiger Rohstoff zur Verwendung als Schleifmittel sowie zur Herstellung von Verbundwerkstoffen oder keramischen Hochtemperaturbauteilen [1,11]. Geschätzt wird bei SiC vor allem die außerordentlich große Resistenz gegenüber mechanischen und chemischen Angriffen, Neutronenstrahlung und hoher Temperatur. Erst in jüngster Zeit nimmt die Bedeutung dieser Verbindung auch in der Halbleitertechnik zu, obwohl die halbleitenden Eigenschaften des Materials schon lange bekannt sind.

Bei einer Reihe von Anwendungen in der Elektrotechnik und der Elektronik bietet die Verwendung von SiC als Halbleitermaterial Vorteile gegenüber dem vorherrschenden Silizium. Der große Bandabstand von 2,86 eV, die sehr hohe Durchbruchfeldstärke von 4 MV/cm, der geringe thermische Ausdehnungskoeffizient von  $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  und die hohe thermische Leitfähigkeit von 4,9 W/(cm K) bei Raumtemperatur sind die wesentlichen Eigenschaften für den Verwendungszweck als Halbleitermaterial bei Hochtemperatur- und Hochleistungsanwendungen [11]. Auch blaue Leuchtdioden und UV-Photodioden werden mittlerweile kommerziell aus SiC hergestellt, des weiteren befinden sich nichtflüchtige Speicherbausteine aus SiC im Entwicklungsstadium. Seit wenigen Jahren kommt dazu noch die Verwendung von SiC als Substratmaterial für Galliumnitrid (GaN), einem rasch an Bedeutung zunehmendem Halbleiter für die Optoelektronik mit großem Bandabstand und direkter Bandlücke [2,11].

Die hohe chemische, physikalische und mechanische Stabilität hat aber den Nachteil, daß die Herstellung von halbleitertauglichem Material sehr schwierig ist. In der Industrie werden einkristalline Substrate oder Schichten benötigt, die möglichst wenige Kristallbaufehler und Verunreinigungen enthalten, damit Bauteile mit definierten elektrischen Eigenschaften hergestellt werden können. Züchtungsverfahren von SiC-Einkristallen erfolgen aber entweder bei hoher Temperatur und hohem Druck oder unter Bedingungen fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht. So sind bis heute keine durchgängig fehlerfreien SiC-Einkristallscheiben auf dem Markt erhältlich, auch wenn in den letzten Jahren große Fortschritte in der SiC-Kristallzüchtung gelungen sind.

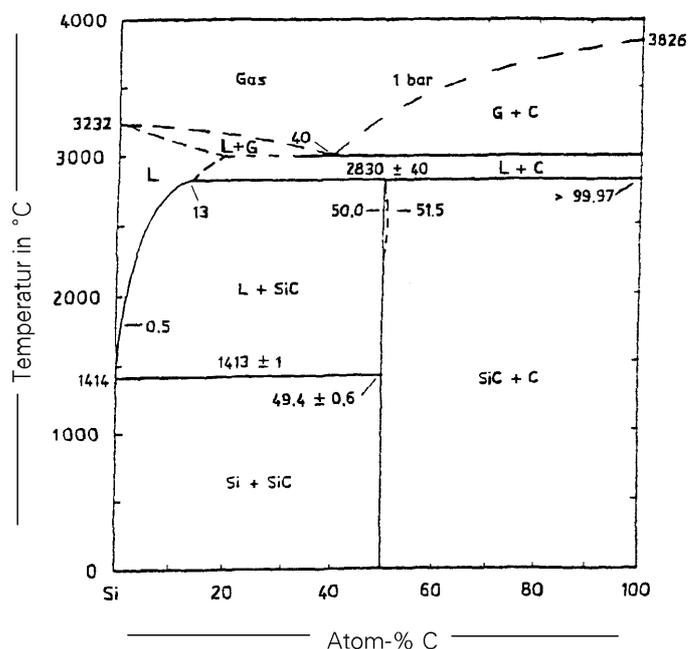


Diagramm 1: Phasendiagramm von Silizium-Kohlenstoff bei 1 bar totalem Druck (aus [3]).

Das Phasendiagramm Silizium-Kohlenstoff (links) zeigt, daß SiC-Kristalle durch Züchtung aus der Schmelze herstellbar sind. Die einzige Verbindung im Phasendiagramm, SiC, schmilzt nicht, sondern dissoziiert bei 2830 °C. Die Löslichkeit von Kohlenstoff in Silizium ist auch bei sehr hohen Temperaturen äußerst gering und beträgt bei 2000 °C nur ca. 1 Atom-% [3,4].

Im industriellen Maßstab werden SiC-Massivkristalle ausschließlich durch Züchtung aus der Gasphase (Sublimationszüchtung) hergestellt. Als Ausgangsmaterial wird dabei polykristallines SiC benutzt. Dieses Material wird in einer Apparatur bei 2100 °C bis 2500 °C zur Sublimation gebracht; anschließend kristallisiert SiC auf einem Keim aus [1,2]. Es werden kommerziell bereits 1.4''-SiC-Wafer nach diesem Verfahren hergestellt und auf dem Markt angeboten [2].

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, mit Hilfe der Züchtung aus der flüssigen Phase einkristalline Schichten im Labormaßstab herzustellen und zu charakterisieren. Die Vorteile einer solchen Lösungszüchtung bestehen in der bereits bestehenden großen industriellen Erfahrung bei anderen Materialien. Auch der Stofftransport läßt sich – zum Beispiel durch Tiegelrotation – besser als bei der Gasphasenzüchtung einstellen und kontrollieren. Weiter ist die auftretende Kristallisationsenthalpie bei der Lösungszüchtung geringer, so daß weniger Wärme abgeführt werden muß, was höhere Wachstumsgeschwindigkeiten ermöglicht. Schließlich ist die Oberflächenenergie an einer Phasengrenze Festkörper-Flüssigkeit deutlich kleiner als an einer Phasengrenze Festkörper-Gas. Störungen, z.B. thermischer Art, führen dann nicht so häufig zur Bildung von Kristalldefekten und Bereichen mit anderem Polytyp wie bei der Gasphasenzüchtung.

## 2. Grundlagen der SiC-Lösungszüchtung

### 2.1 Die Züchtung von SiC-Kristallen aus der Lösung

Bei der Lösungszüchtung von Kristallen wird die Kristallisation aus der übersättigten Lösung ausgenutzt. Man kann diese Übersättigung auf mehrere Arten erreichen, so durch Abkühlen der Lösung, weil dann die Löslichkeit der Ausgangssubstanzen abnimmt („slow cooling“), durch Verdampfen großer Mengen des Lösungsmittels („evaporation method“) oder durch Aufprägen eines Temperaturgradienten in der Lösung („T-gradient method“). Letztere Methode soll die Basis für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche sein. Dabei soll ein Tiegel verwendet werden, der ungleichmäßig erwärmt wird.

Die Kristallzüchtung mit einem Temperaturgradienten bietet den Vorteil, daß man durch die räumliche Trennung von Stoffquelle und Stoffsenke mit einem Reservoir arbeiten kann, um so den Stofftransport, der über Konvektion oder Diffusion zur kälteren Stelle erfolgt, über lange Zeit stationär zu halten..

Zusätzlich kann man an der kältesten Stelle einen Keimkristall anbringen. Die Abscheidung der Verbindungen aus der Lösung wird dann auf diesem Keim stattfinden. Der Keim selbst gibt dabei den Polytyp und die kristallographische Orientierung bei der Kristallzüchtung vor. Überschreitet die Unterkühlung jedoch lokal einen Grenzwert, dann erfolgt spontane Keimbildung, man spricht hier von „parasitärem Wachstum“.

Bei der Züchtung von Siliziumkarbid ist die Auswahl des Lösungsmittels stark eingeschränkt. Das Lösungsmittel muß die Elemente Silizium und Kohlenstoff lösen, ohne mit ihnen zu reagieren. Grundsätzlich stehen dafür einige Metallschmelzen wie z.B. Chrom zur Verfügung. Diese führen allerdings zu Verunreinigungen und Lösungsmiteleinschlüssen im Kristall [1], so daß die in der Halbleitertechnik geforderte Reinheit nicht erreicht werden kann.

Bei der SiC-Lösungszüchtung wird daher mit einer Siliziumschmelze gearbeitet, in der Kohlenstoff zu einem geringen Teil löslich ist, wie sich aus dem Phasendiagramm (siehe Kapitel 1) ergibt. Man arbeitet also mit einer „Kristallisation aus der nichtstöchiometrischen Schmelze“. Der Begriff ist aber nicht vollständig korrekt, weil SiC als Verbindung ja nicht

schmilzt, sondern sich zersetzt. Die geringe Löslichkeit hat zur Folge, daß eine hohe Züchtungstemperatur gewählt werden muß, um nennenswerte Stoffkonzentrationen im Lösungsmittel zu erreichen.

An den Züchtungstiegel wird die Anforderung gestellt, daß er die Züchtungstemperatur aushält, ohne mit der stark reaktionsfreudigen Siliziumschmelze zu reagieren. Bei Züchtungstemperaturen über 1700 °C versagen sämtliche Materialien der Siliziumschmelzzüchtung. Als guter Kompromiß kommt aber ein Graphittiegel in Frage, der dann zugleich als Kohlenstoffquelle dient. Die einzig benutzten Werkstoffe Silizium und Graphit sind ausschließlich Edukte der SiC-Herstellung; somit ist sichergestellt, daß die Verunreinigungen durch Fremdstoffe nur von der Rohstoffqualität abhängen.

Eigentlich könnte man auch im Vakuum züchten, doch der Siliziumdampfdruck ist bei hohen Temperaturen nicht mehr zu vernachlässigen (bei 2000 °C bereits 0,8 hPa [12]), so daß man mit Inertgasfüllungen von Argon oder Helium arbeitet [1]. Ein Inertgasdruck, der um Größenordnungen höher ist wie der Dampfdruck, kann einen Siliziumverlust wirksam unterdrücken. Bei der verwendeten, nicht überdrucktauglichen Laboranlage wurden nur 450 hPa Argon eingefüllt, was aber schon ausreicht, um das Austreten großer Mengen an Siliziumdampf zu verhindern. Außerdem sorgt ein Tiegeldeckel dafür, daß das abgedampfte Silizium weitgehend im Tiegel verbleibt.

## 2.2 Abschätzung der Temperaturgradienten

Im Folgenden soll abgeschätzt werden, welche Temperaturgradienten in einem Versuchsaufbau entstehen können, wenn ein definierter Wärmetransport von der Keimoberfläche nach außen erfolgt. Eine konstanter Wärmefluß soll mittels Wärmeleitung durch den SiC-Keim und durch eine anliegende Graphitwand nach außen gehen. Dort wird er – mittels eines Strahlungslochs, wobei die Graphitoberfläche als (fast) idealer Schwarzer

Strahler angesehen werden soll – als Wärmestrahlung von einem Pyrometer gemessen. Diese Voraussetzungen und die betrachteten Temperaturpunkte zeigt Bild 1.

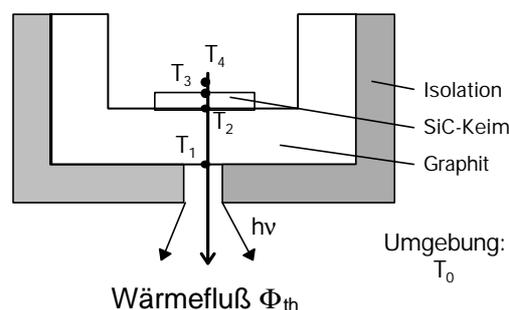


Bild 1: Skizze zur Abschätzung der Temperaturgradienten im Versuchsaufbau.

Die Temperatur  $T_4$  in der Siliziumschmelze direkt über dem Keim soll durch geeignete Beheizung konstant gehalten werden. Unter der Voraussetzung, daß alle anderen Mechanismen der Wärmeabführung vernachlässigbar sind, wird aus der Strahlung am Strahlungsloch nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz ein Wärmestrom  $\Phi_{th}$  abgeleitet:

$$\Phi_{th} = \sigma A_{Loch} (T_1^4 - T_0^4) \quad (2-1)$$

Dieser Wärmestrom muß vom Keim bis zum Strahlungsloch konstant sein. Man kommt auf die Gleichung

$$\Phi_{th} = \frac{T_2 - T_1}{l_C} \lambda_C(T_1) A_C = \frac{T_3 - T_2}{l_{SiC}} \lambda_{SiC}(T_2) A_{SiC} = \frac{T_4 - T_3}{l_{Si}} \lambda_{Si}(T_3) A_{Si} \quad (2-2)$$

mit  $T_0 = 293 \text{ K}$  (Raumtemperatur),

$T_1$  als Pyrometer-Meßtemperatur in Kelvin

$A_{Loch} = 8,0 \text{ mm}^2$  (Oberfläche des Strahlungslochs)

$A_C = A_{SiC} = A_{Si} = 60 \text{ mm}^2$  (Querschnittsfläche des Wärmestromes)

$l_C = 3,0 \text{ mm}$  (Dicke der Graphitwand)

$l_{SiC} = 0,9 \text{ mm}$  (Dicke des SiC-Keims)

$l_{Si} = 0,1 \text{ mm}$  (Dicke der Grenzschicht über dem Keim)

$\sigma = 5,671 \cdot 10^{-8} \text{ W/(m}^2 \text{ K}^4)$  (Stefan-Boltzmann-Konstante).

Die Wärmeleitfähigkeiten von Graphit und SiC,  $\lambda_C(T)$  und  $\lambda_{SiC}(T)$ , sind in Tabelle 1 für den Temperaturbereich  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$  angegeben. Für flüssiges Si beträgt die Wärmeleitfähigkeit nach [14] in einem weiten Temperaturbereich  $\lambda_{Si} = 66,9 \text{ W/(m K)}$ . Nun können die Temperaturen  $T_2$  und  $T_3$  und die Temperaturgradienten berechnet werden. Für die Gradienten ergibt sich

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_C = \frac{T_2 - T_1}{l_C} = \frac{\sigma}{\lambda_C(T_1)} \frac{A_{Loch}}{A_C} (T_1^4 - T_0^4) \quad (2-3a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{SiC} = \frac{T_3 - T_2}{l_{SiC}} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_C \frac{\lambda_C(T_1) A_C}{\lambda_{SiC}(T_2) A_{SiC}} \quad \text{und} \quad (2-3b)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{Si(\text{überdem Keim})} = \frac{T_4 - T_3}{l_{Si}} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{SiC} \frac{\lambda_{SiC}(T_2) A_{SiC}}{\lambda_{Si}(T_3) A_{Si}}. \quad (2-3c)$$

Die hier folgende Abschätzung beruht auf der Vereinfachung, daß die Querschnittsfläche des Wärmestromes durch den Keim und durch den Graphittiegel konstant sein soll. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben sowie in Diagramm 2 aufgetragen.

Tab. 1: Berechnung der Temperaturgradienten für das Modell aus Bild 1. Die temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeiten wurden für Graphit aus [5] und [6] und für SiC aus [13] errechnet.

$T_1$ in °C	$\lambda_c(T_1)$ in W/(m K)	$T_2$ in °C (aus 2-3a)	$\lambda_{SiC}(T_2)$ in W/(m K)	$(\partial T/\partial x)_C$ in K/mm	$T_3$ in °C (aus 2-3b)	$(\partial T/\partial x)_{SiC}$ in K/mm	$T_4$ in °C (aus 2-3c)	$(\partial T/\partial x)_{Si}$ über dem Keim in K/mm
1600	31,0	1609	34,6	3,0	1611	2,7	1612	1,4
1700	29,1	1712	32,7	3,9	1715	3,5	1715	1,7
1800	27,3	1815	31,0	5,1	1819	4,5	1820	2,1
1900	25,4	1920	29,4	6,6	1925	5,6	1925	2,5
2000	23,8	2025	28,0	8,5	2032	6,9	2032	3,0
2100	22,2	2132	26,7	10,8	2140	8,4	2141	3,6
2200	20,7	2241	25,5	13,7	2251	10,2	2251	4,2

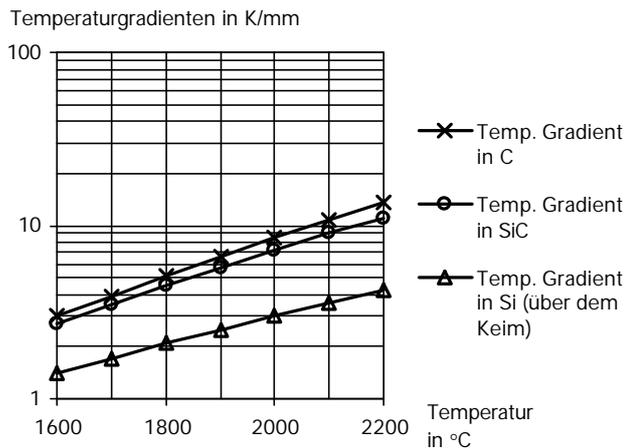


Diagramm 2: Temperaturgradienten in Graphit und in SiC, gegen die Pyrometer-Meßtemperatur aufgetragen.

Die Abschätzung der Temperaturgradienten ist insofern fehlerbehaftet, als sie auf einem stark vereinfachten Modell beruht und alle anderen Wärmeverluste – also auch Verluste in der Isolation – vernachlässigt. Die Annahme, daß sich die Oberfläche des Strahlungsloches deutlich von der Querschnittsfläche des Wärmeflusses im Graphit unterscheidet, ist sicherlich für eine korrekte Behandlung des Problems nicht ausreichend.

### 2.3 Wachstumsstabilität und G/V-Kriterium

Es gibt mehrere Theorien, die sich mit der Abschätzung beschäftigen, wie hoch die maximale Wachstumsgeschwindigkeit ist, ohne daß lokal auftretende Unebenheiten weiter auswachsen. Tiller kommt 1968 in [7] zu einer einfachen Abschätzung mittels des G/V-Kriteriums. Das Modell basiert darauf, daß zu keiner Zeit eine konstitutionelle Unterkühlung entstehen darf, die zu einer solchen Aufräumung der Oberfläche führt.

Im Folgenden sollen Molenbrüche mit  $x^C$  für Kohlenstoff und  $x^{Si}$  für Silizium bezeichnet werden. Diese Molenbrüche erhalten weiter den Index L für die flüssige und den Index S für die feste Phase. Steht  $G = (\partial T / \partial x)$  für den Temperaturgradienten in der Grenzschicht über dem Kristall und  $v$  für die Wachstumsgeschwindigkeit, so muß an jedem Punkt der Phasengrenze

$$\frac{G}{v} \geq \frac{x_L^C (k_0 - 1)}{D} \left( \frac{\partial T}{\partial x_L^C} \right) \Rightarrow v \leq \frac{D}{x_L^C (k_0 - 1)} \left( \frac{\partial x_L^C}{\partial T} \right) \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (2-4)$$

erfüllt sein, um die konstitutionelle Unterkühlung zu vermeiden. Die maximale Wachstumsgeschwindigkeit  $v_{\max}$  ist genau dann erreicht, wenn in der obigen Ungleichung das Gleichheitszeichen gilt. Dabei ist  $D$  die Diffusionskonstante von Kohlenstoff in Silizium und  $k_0$  eine Konstante der Form

$$k_0 = \frac{\rho_S}{\rho_L} \left( \frac{a^{Si} x_L^{Si} + a^C x_L^C}{a^{Si} x_S^{Si} + a^C x_S^C} \right) \frac{x_S^C}{x_L^C} = \frac{\rho_S}{\rho_L} \left( \frac{a^{Si} x_L^{Si} + a^C x_L^C}{a^{SiC} x_L^C} \right), \quad (2-5)$$

wobei  $x_S^C = x_S^{Si} = 0,5$  verwendet wurde. Die Molmassen betragen  $a^C = 12$  g/mol und  $a^{Si} = 28$  g/mol, und  $\rho_S = 3,2$  g/cm<sup>3</sup> [1] bzw.  $\rho_L = 2,5$  g/cm<sup>3</sup> [8] bezeichnen die Dichten der festen bzw. flüssigen Phase. Wird die Dichte als konstant bezüglich der Temperatur angesetzt, so ist  $k_0$  wegen  $x_L^{Si} = 1 - x_L^C$  nur noch durch  $x_L^C$  temperaturabhängig.

$\Delta H$  kann aus der Liquiduslinie im Phasendiagramm (in Diagramm 3 aufgetragen) mit Hilfe der Arrhenius-Formel bei 1600 °C und bei 2830 °C [3,4] berechnet werden:

$$x_L^C(T) = \text{const.} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (2-6)$$

$$\Rightarrow \Delta H = 165 \text{ kJ/mol.}$$

Das Ergebnis wird in die Ableitung von (2-6) eingesetzt, um den Konzentrationsgradienten zu erhalten [7]:

$$\frac{\partial x_L^C}{\partial T} = \frac{\Delta H x_L^C}{RT^2}. \quad (2-7)$$

Insgesamt ergibt die Rechnung durch Einsetzen in (2-4):

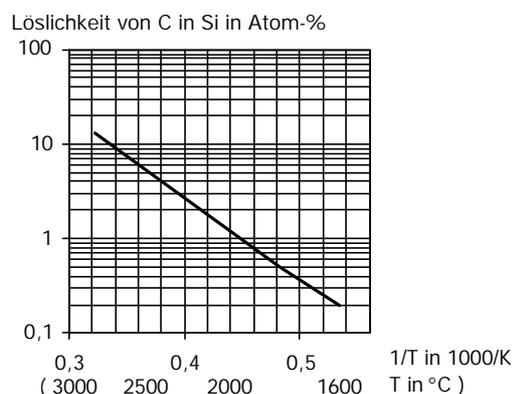


Diagramm 3: Löslichkeit von C in Si in der Arrhenius-auftragung:  $\log x_L^C$  gegen  $1/T$  (nach Meßwerten von [3]).

$$v_{\max} = \frac{\Delta H}{RT^2} \frac{D}{k_0 - 1} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right) \tag{2-8}$$

Tab. 2: Abschätzung von  $v_{\max}$  durch das G/V-Kriterium.

T in °C	$x_L^C$ in Atom-% (aus Diagr. 3)	D in $10^{-8}$ m <sup>2</sup> /s [9]	$k_0$ aus Gl. (2-5)	$G = (\partial T/\partial x)_{Si}$ über dem Keim in K/mm	Abschätzung $v_{\max}$ in $\mu\text{m/h}$
1600	0,20	2,8	475	1,4	1,7
1700	0,31	3,2	288	1,7	3,5
1800	0,50	3,6	178	2,1	7,1
1900	0,8	4,1	111	2,5	14,1
2000	1,2	4,5	74	3,0	25,6
2100	1,7	5,0	52	3,6	44,6
2200	2,3	5,4	38	4,2	71,6

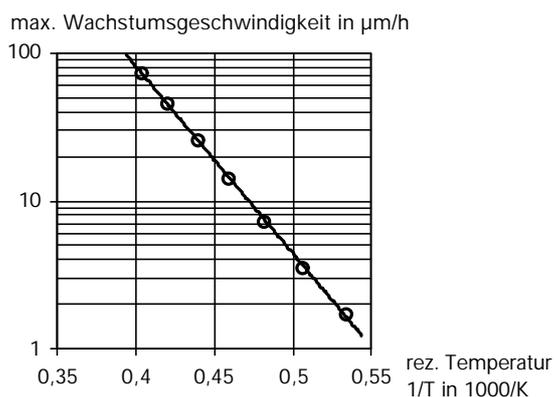


Diagramm 4: Maximale Wachstumsgeschwindigkeit nach dem G/V-Kriterium:  $\log v_{\max}$  gegen  $1/T$ .

Die Werte für  $(\partial T/\partial x)$ , D und  $x_L^C$  (in  $k_0$ ) sind temperaturabhängig in Tabelle 2 verzeichnet. Dabei ist  $(\partial T/\partial x)$  aus der Abschätzung in Kapitel 2.2 entnommen und D wurde theoretisch hergeleitet [9]. Die sich ergebende maximale Wachstumsgeschwindigkeit ist ebenfalls verzeichnet und in Diagramm 4 gegen die Temperatur aufgetragen.

Das hier verwendete G/V-Kriterium zieht nicht alle Aspekte der Kristallzüchtung in Betracht. So berücksichtigt es keine Kapillareffekte und geht davon aus, daß der Kristall isotrop wächst. Bei einem Kristallwachstum in ausgeprägte Vorzugsrichtungen kann die Grenzschicht jedoch erfahrungsgemäß eine wesentlich höhere Unterkühlung haben, ohne daß das einkristalline Wachstum gestört wird. Durch das anisotrope Wachstum der 6H-SiC-Plättchen mit großen (0001)-Facetten ist dieses Verhalten gegeben, so daß das G/V-Kriterium eher eine untere Schranke für das stabile Wachstum geben dürfte. Als bedenklich ist noch die Verwendung der Temperaturgradienten aus Kapitel 2.2 zu sehen, die auf einem sehr vereinfachten Modell basiert und die Abschätzung der maximalen Wachstumsgeschwindigkeiten sehr beeinflussen kann.

## 2.4 Berechnung der Resterstarrung

Kühlt man eine gesättigte Lösung ab, so fallen Kristalle aus der Lösung aus. Der Grund dafür ist, daß mit abnehmender Temperatur im allgemeinen auch die Löslichkeit von Substanzen in der Lösung geringer wird. Nutzt man diesen Effekt besser aus („slow cooling“, siehe oben), so lassen sich allein durch dieses Vorgehen Einkristalle züchten. Im verwendeten Versuchsaufbau ist die Resterstarrung unerwünscht, da die eigentliche Züchtung bei konstantem Temperaturgradienten verläuft. Natürlich erfolgt auch während des Abkühlens ein Stofftransport durch Temperaturgradienten im Tiegel; dieser soll bei der folgenden Betrachtung jedoch unberücksichtigt bleiben.

Es soll nun abgeschätzt werden, wieviel „unerwünschtes“ SiC sich nur durch die Änderung der Löslichkeit beim Abkühlen bildet. Natürlich ist damit noch nichts ausgesagt über die Verteilung der Kristalle im Tiegel und die Kristallstruktur des gebildeten SiC. Für die gebildete Molmenge  $n_R$  gilt

$$n_R = n_{C \text{ in Si}}(T) = n_{Si} x_L^C(T), \quad (2-9)$$

mit  $T$  als Temperatur zu Beginn der Abkühlung und  $x_L^C(T)$  als atomare Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Siliziumschmelze. Bei dieser Formel wurde berücksichtigt, daß die Löslichkeit von Kohlenstoff in Silizium bei Raumtemperatur vernachlässigbar klein ist (nämlich 0,002 Atom-% nach [1]), sich also aller gelöster Kohlenstoff beim Abkühlen ausscheiden wird. Man kommt auf die Masse  $m_R$  der Resterstarrung von

$$m_R = m_{Si} x_L^C(T) \frac{a_{SiC}}{a_{Si}}. \quad (2-10)$$

Dabei werden die Molmassen  $a_{SiC} = 40,10$  g/mol und  $a_{Si} = 28,09$  g/mol eingesetzt;  $x_L^C(T)$  ist aus Diagramm 3 entnommen.

Weiter interessiert die Fragestellung, ob die Resterstarrung zu einem Fehler bei der Auswertung der gewachsenen Schichtdicke führt, d.h. wie dick die Schicht aus SiC ist, die nach dem Züchtungsprozeß noch auf dem Keim abgeschieden wird. Man kommt auf die Formel

$$d_R = \frac{m_R}{\rho_{SiC} A_{Tiegel}} \quad (2-11)$$

mit der Dichte  $\rho_{\text{SiC}} = 3,21 \text{ g/cm}^3$ .  $A_{\text{Tiegel}}$  beschreibt die Fläche, auf der sich das SiC homogen abscheiden soll, also die Benetzungsfläche des Siliziums mit dem Tiegel. Bei dem in den Versuchen verwendeten, zylindrischen Tiegel mit dem Innendurchmesser 9 mm, einer Siliziumeinwaage von 12,3 g (die Dichte des Siliziums ist  $2,5 \text{ g/cm}^3$  bei 1900 K [8]) und unter Berücksichtigung der Keimfläche kommt man auf  $A_{\text{Tiegel}} = 1385 \text{ mm}^2$ . Damit läßt sich  $d_R$  aus  $m_R$  berechnen, beide Werte sind für verschiedene Temperaturen in Tabelle 3 eingetragen.

Schließlich soll noch die Geschwindigkeit berechnet werden, mit der sich die Resterstarrung auf dem Keim abscheidet, wenn eine konstante Abkühlrate von  $(\partial T/\partial t) = 15 \text{ K/min} = 900 \text{ K/h}$  vorausgesetzt wird. Einsetzen von (2-10) in (2-11) und anschließendes Differenzieren führt auf

$$v_R(T) = \left( \frac{\partial d_R}{\partial t} \right) = \frac{m_{\text{Si}}}{\rho_{\text{SiC}} A_{\text{Tiegel}}} \frac{a_{\text{SiC}}}{a_{\text{Si}}} \left( \frac{\partial x_L^c}{\partial T} \right) \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right), \quad (2-12)$$

wobei  $(\partial x_L^c/\partial T)$  mit Gleichung (2-7) berechnet wird. Diese Geschwindigkeit entspricht dem Momentanwert, den die Resterstarrung bei der Temperatur T annimmt. Das Ergebnis ist in Diagramm 5 veranschaulicht und ebenfalls in Tabelle 3 eingetragen.

Tab. 3: Resterstarrung bei 12,3 g Siliziumeinwaage und  $1385 \text{ mm}^2$  Benetzungsfläche.

T in °C	$x_L^c(T)$ in Atom-% (aus Diagramm 3)	Resterstarrungs- menge $m_R$ in mg	Resterstarrungs- schichtdicke $d_R$ in $\mu\text{m}$	Momentan- geschwindigkeit $v_R(T)$ in $\mu\text{m/h}$
1600	0,20	35	7,9	40
1700	0,31	54	12,1	56
1800	0,50	88	19,8	82
1900	0,8	140	31,5	120
2000	1,2	211	47,5	164
2100	1,7	299	67,3	210
2200	2,3	404	90,9	265

Im gesamten Temperaturbereich liegt die Momentangeschwindigkeit der Resterstarrung bei einer Abkühlrate von 15 K/min über der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallzüchtung nach Tiller. Das hat die Konsequenz, daß bis zum Erstarren des Siliziums sich immer eine instabile Wachstumsfront bilden müßte, wenn die Abschätzungen die Realität wiedergeben würden. Allerdings sind durch die Wachstumsanisotropie durchaus höhere einkristalline Wachstumsgeschwindigkeiten denkbar, und die im G/V-Kriterium verwendeten Temperaturgradienten sind sehr unsicher.

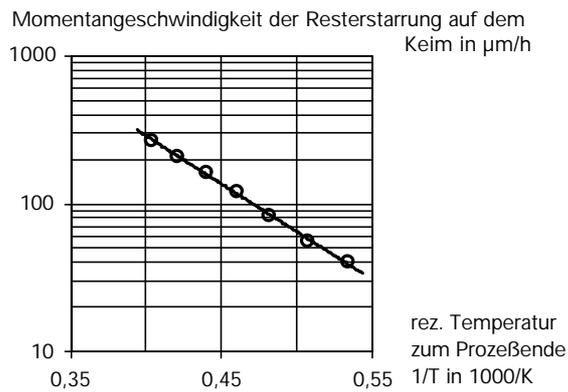


Diagramm 5: Die Momentangeschwindigkeit der Resterstarrung bei der aktuellen Temperatur T.

Mit einer Resterstarrung in obiger Größenordnung ist fest zu rechnen. Bei der Dicke und der Momentangeschwindigkeit aber ist die Annahme, daß die Resterstarrungsmenge homogen auf den Benetzungsflächen erstarrt, sicherlich nicht erfüllt; das parasitäre Wachstum zum Beispiel erfolgt nicht nur an der Tiegelwand. In den Versuchen wird untersucht werden müssen, inwieweit die Resterstarrungsmenge auf dem Keim auskristallisiert und dort zu einem Schichtwachstum nach dem eigentlichen Züchtungsprozeß führt.

## 3. Experimente

### 3.1 Der Versuchsaufbau

Im Folgenden soll die verwendete Apparatur zur Lösungszüchtung von SiC besprochen werden. Die schematische Versuchsanordnung zeigt Bild 2:

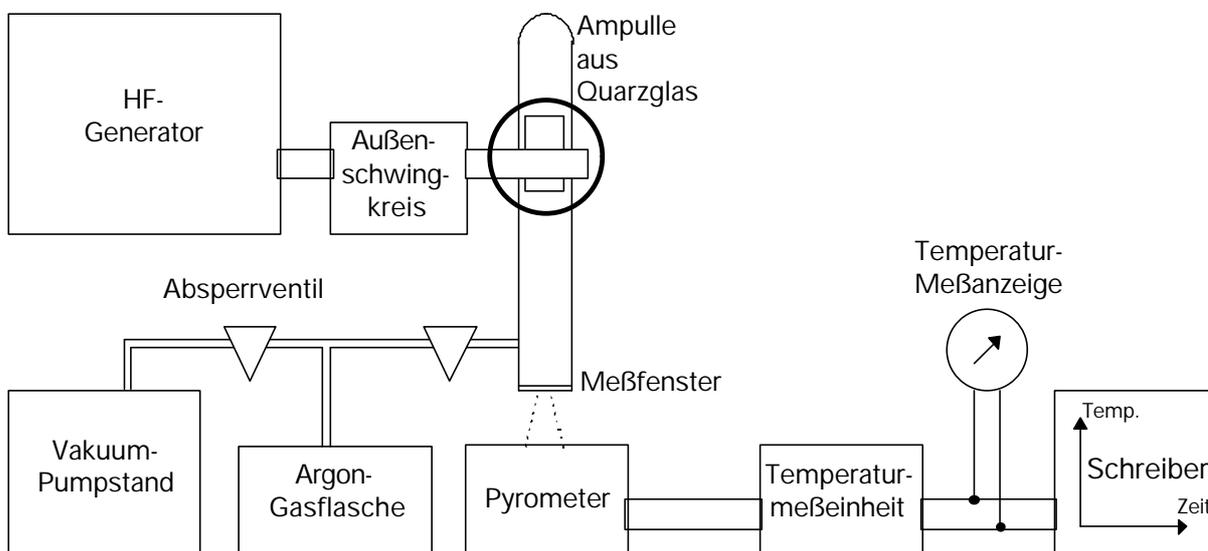


Bild 2: Schematische Skizze des Versuchsaufbaus zur SiC-Lösungszüchtung.

Kernstück des Aufbaus ist die Ampulle aus Quarzglas; sie hat 36 mm Außendurchmesser bei 2 mm Wandstärke und ist einsetzbar für Temperaturen bis 1100 °C. Das ist mehr als ausreichend, denn im normalen Züchtungsbetrieb treten an der Ampullenwand Temperaturen von maximal 600 °C auf. In dieser Ampulle befindet sich neben der Wärmeisolation der Graphittiegel, in dem der Züchtungsprozeß abläuft. Dieser Bereich ist in Bild 3 vergrößert dargestellt.

Der Tiegel ist aus reinem, dichten Graphit „B 497 DXN“ der Firma C. Conradty gefertigt [6]. Durch die hohe spezifische Dichte von 1,75 g/cm<sup>3</sup> bei einer Porosität von 13% wird bei diesem Material der Siliziumverlust durch Eindiffusion in den Tiegel minimiert. Ein weiteres Gütemerkmal ist die hohe Wärmeleitfähigkeit von 85 W/(m K) bei 20 °C. Die Tiegelmaße (siehe Bild 4) gewährleisten genügend Raum für den innenliegenden Keim und die Siliziumschmelze

bei stabiler Tiegelausführung. Letzteres ist wichtig, weil der Tiegel als Kohlenstoffquelle dient und deshalb mit einer oberflächlichen Auflösung des Tiegels von innen gerechnet werden muß.

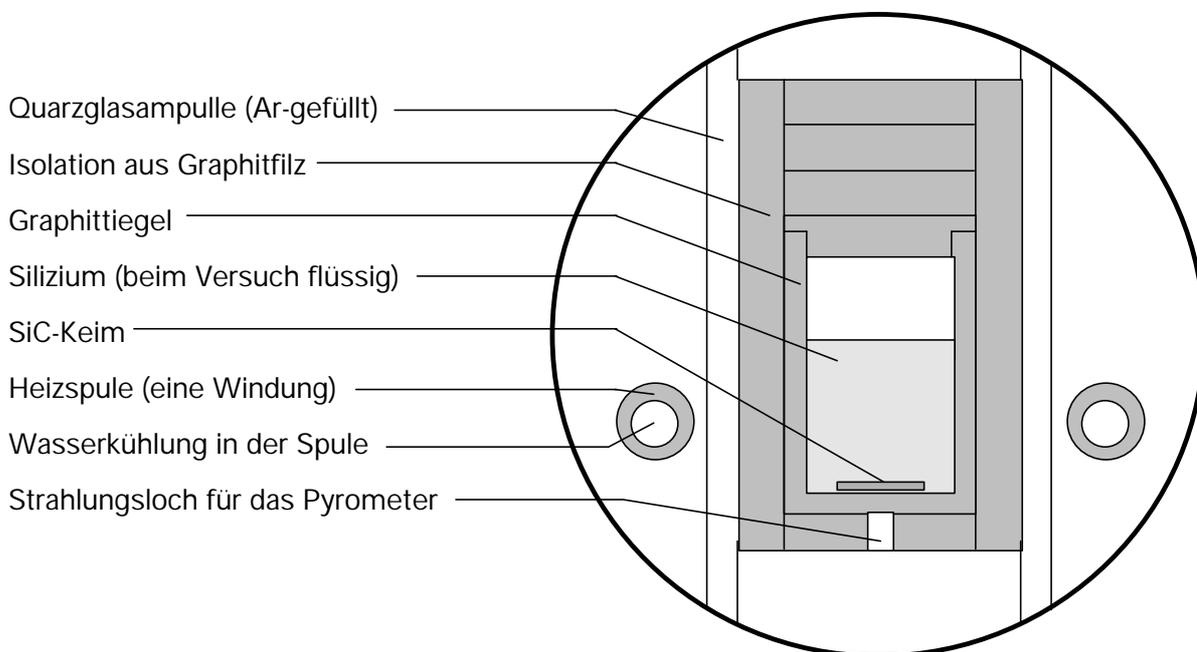


Bild 3: Skizze des Reaktionsbereichs (vergrößerter Ausschnitt aus Bild 2).

Um die Apparatur vor den im Tiegel auftretenden Temperaturen zu schützen, wird eine Wärmeisolation um den Tiegel herum angebracht. Diese Isolation besteht aus Graphit-Weichfilz von 6 mm Dicke. Es werden drei Lagen oben, eine Lage radial und eine Lage unten (mit zentralem Loch zur Strahlungsmessung, siehe unten) eingesetzt.

Die Quarzglasampulle ist unten mit einer Schliffkappe versehen, die ein Meßfenster und eine Gaszuführung mit Absperrhahn hat. Über die Gaszuführung sind ein Vakuum-Pumpstand „PT 150“ der Firma Leybold-Heraeus mit Diffusions- und Turbomolekularpumpe sowie eine Gasflasche als Argon-Quelle angeschlossen, so daß die Ampulle bis ins Hochvakuum ( $10^{-3}$  Pa) evakuiert und dann mit reiner Argon-Atmosphäre (im Versuch 99,998% Argon) betrieben werden kann.

Der Tiegel in der Ampulle wird induktiv beheizt. Dies erfolgt über einen wassergekühlten Hochfrequenzgenerator der Firma Hüttinger Elektronik GmbH. Das Gerät arbeitet bei einer Frequenz von 200 kHz und läßt sich stufenlos auf Leistungen bis 5 kW einstellen. Die Heizleistung wird über einen Außenschwingkreis abgeglichen und auf die Spule übertragen. Die ebenfalls wassergekühlte Kupferspule hat nur eine Windung und eine effektive Spulenbreite

von 10 mm (siehe Bild 4). Die räumliche Abstrahlcharakteristik dieser Spule ist damit allerdings sehr inhomogen.

Die Absorption und damit die Energieaufnahme erfolgt durch Induktion von Ringströmen im Material. Der als Isolation verwendete Graphitfilz absorbiert im Gegensatz zum Tiegel praktisch keine Strahlung dieser Wellenlänge. Bei der mittleren Eindringtiefe der HF-Strahlung in Graphit von 3 mm bedeutet dies, daß die Leistung der Heizspule zum größten Teil vom Graphittiegel und zu einem geringen Teil vom Silizium in Tiegel absorbiert wird. Bei voller Leistung könnte man mit dem Versuchsaufbau sicherlich 2600 °C im Tiegel erreichen.

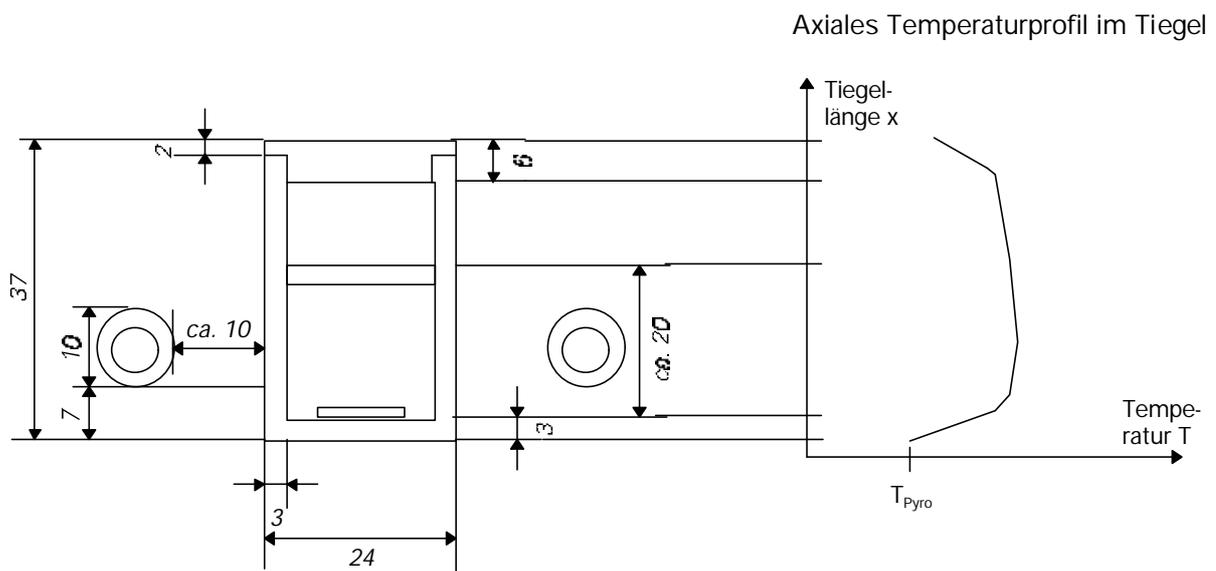


Bild 4: Abmaße auf Tiegel und Heizspule und schematischer Verlauf des axialen Temperaturprofils im Tiegel. Die Skizze ist nicht maßstabsgetreu! Alle Längenangaben in mm.

Durch das Strahlungsloch an der unteren Tiegelisolation (siehe Bild 3) mit dem Durchmesser von 5,4 mm kann Wärmestrahlung von der Unterseite des Tiegelbodens austreten. Über das Meßfenster in der Ampullen-Schliffkappe wird diese Strahlung aus der Ampulle geführt und von einem Quotientenpyrometer „OTSO - 65“ der Firma Maurer ausgewertet. Legt man das Modell des Planck'schen schwarzen Strahlers zugrunde, so kann man aus dem Verhältnis der Intensitäten der Strahlung zweier Wellenlängen die Temperatur des schwarzen Strahlers bestimmen. Diese Temperatur wird in Form einer Spannung auf der Temperatur-Meßanzeige und auf dem Schreiber ausgegeben. Mit Korrekturtabellen, die die Absorption des Meßfensters berücksichtigen, wird aus dieser Spannung wieder ein Temperaturwert ermittelt. Die Temperaturen im Tiegel und auf dem Keim sind jedoch wahrscheinlich wesentlich höher, wie sich schon im zweiten Kapitel abschätzen ließ.

Die Dicke der Isolation bewirkt zusammen mit der Spulenposition und dem Volumen des flüssigen Siliziums eine charakteristische axiale Temperaturverteilung im Tiegel, wie sie in Bild 4 rechts zu sehen ist. Die Temperaturverteilung vom Keim hin zum Strahlungsloch ist dabei aus der Abschätzung in Kapitel 2 entnommen. Die radiale Temperaturverteilung im Tiegel kann als weitgehend symmetrisch angenommen werden.

## 3.2 Die Probenpräparation

Bei der verwendeten Züchtungsmethode wird auf einem Keim eine kristalline Schicht abgeschieden. Dazu muß dieser Keim bereitgestellt und für den Züchtungsprozeß präpariert werden.

Der Keimkristall stammt aus Bruchstücken von Acheson-Kristallplättchen des Polytyps 6H mit ausgeprägten (0001)-Deckflächen. Diese Keimplättchen werden bei Bedarf auf die richtige Größe gesägt und dann beidseitig mit 3 µm Diamantpaste poliert. Sie haben nun eine Dicke von 500-1200 µm, sind möglichst planparallel und nicht fehlorientiert.

Das Aussehen des so erhaltenen Keims, die Farbe, die Form, das Gewicht und die Dicke an verschiedenen Stellen werden gemessen und notiert. Dann wird er in Aceton gereinigt und mit gerade geschmolzenen Zuckerkristallen auf den Tiegelboden geklebt. Dabei wird eine Gewichtskraft aufgebracht, um die Haftung zu verbessern und den Keim dicht am Tiegelboden aufliegen zu lassen. Eine Markierung am Tiegel erleichtert es, die Lage des Keims im Tiegel nach dem Versuch zu rekonstruieren. Zuletzt wird der Tiegel mit hochreinen Siliziumsplintern gefüllt und verschlossen. Es wird dabei sowohl grobes als auch feines Si-Granulat verwendet, um eine möglichst große Füllmenge zu erreichen.

Der fertiggestellte Tiegel wird nun zusammen mit der Isolation in die Ampulle aus Quarzglas eingebaut, wie in Bild 3 gezeigt. Die Ampulle wird verschlossen und 12 – 18 Stunden mit der Turbomolekularpumpe evakuiert. Die lange Evakuierzeit ist notwendig, da sich am Graphitfilz und an der Tiegelwand Gase und Flüssigkeiten adsorbieren, die sich nur schwer entfernen lassen. Danach wird die Ampulle mit 450 hPa Argon gefüllt. Die Probe kann nun dem Züchtungsprozeß unterworfen werden.

### 3.3 Der Züchtungsprozeß

Für die Reproduzierbarkeit des Prozesses ist es sehr wichtig, daß die thermischen Bedingungen im Tiegel während der gesamten Prozeßdauer bei den Versuchen vergleichbar sind. Da die Konvektion und die Temperaturverteilung im Tiegel nicht oder nur ungenau bekannt sind, muß so vorgegangen werden, daß wenigstens die durch das Pyrometer gemessene Temperaturkurve reproduzierbar ist. Den verwendeten schematischen Temperatur-Zeit-Verlauf zeigt Diagramm 6:

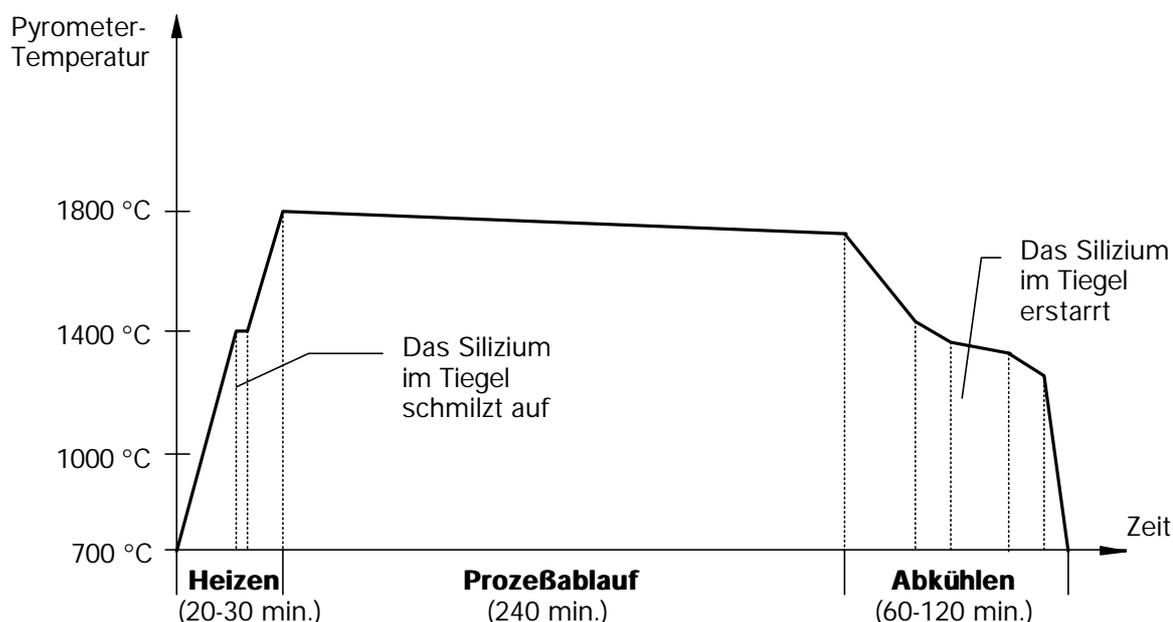


Diagramm 6: Schematischer Temperatur-Zeit-Verlauf eines Züchtungsprozesses, hier exemplarisch für 4 h Prozeßdauer und 1800 °C anfängliche Prozeßtemperatur dargestellt.

Das Temperatur-Zeit-Diagramm läßt sich in drei Abschnitte gliedern. Beim Aufheizen wird die Leistung so erhöht, daß die Temperatur etwa mit 50 – 70 K/min ansteigt. Diese Rate reicht auch im Bereich der Silizium-Aufschmelzens aus, um die Schmelzenthalpie bereitzustellen. Eine zu kleine Aufheizrate führt dazu, daß bereits geschmolzene Bereiche wieder erstarren, weil die Schmelzenthalpie für andere Bereiche zu einem Temperaturverlust im Tiegel führt. Nun liegt kein Granulat, sondern eine erstarrte Schmelze vor, die beheizt wird und schließlich nochmals aufschmilzt. Dies führt durch den Volumensprung beim Wiederaufschmelzen zu einem Riß im Tiegel, durch den Silizium ausläuft und heftig mit der Isolation aus Graphitfilz reagiert. Das an der Außenwand des Tiegels entstehende Si-SiC-Gemisch absorbiert die HF-Strahlung sehr gut, heizt sich also stark auf und führt schließlich zu einer Zerstörung der Ampulle, wenn der Versuch nicht gestoppt wird.

Bei insgesamt sieben Versuchen (siehe Tabelle 4) lief Silizium nicht durch einen Riß in der Tiegelwand aus, sondern trat bei 1500 – 1700 °C plötzlich durch den Spalt am Deckelrand aus. Dieses Phänomen trat immer kurz nach einer Erhöhung der Heizleistung auf. Es rührt womöglich von der Temperaturverteilung im Tiegel her, denn speziell bei Versuchen mit Spulenposition 6 mm (siehe Bild 4) war es in keinem Fall möglich, das Auslaufen am Deckelspalt zu unterdrücken. Da funktionierende Versuche im Deckelspalt mit SiC zugesetzt sind, ist sicherlich die Frage entscheidend, wann und wie der Tiegeldeckel zukristallisiert und warum das bei den mißglückten Versuchen offensichtlich nicht der Fall war. Diese Frage kann in der vorliegenden Arbeit nicht beantwortet werden; zur Ermittlung von Gesetzmäßigkeiten wären unbedingt weitere Versuchsreihen erforderlich.

Die Aufheizphase wird fortgeführt, bis die Prozeßtemperatur erreicht ist. Die jetzt eingestellte Heizleistung wird dann über die Prozeßdauer konstant gehalten. Dies ist mit einem Temperaturabfall am Tiegelboden von 0,1 – 0,5 K/min verbunden, der vor allem daher rühren dürfte, daß die Isolation aus Graphitfilz durch Verunreinigungen oder abgedampftes Silizium degradiert, und so die Isolationswirkung immer mehr verlorengeht. Die in dieser Arbeit angegebenen Prozeßtemperaturen beziehen sich auf den Mittelwert zwischen Anfangs- und Endtemperatur des Züchtungsprozesses.

Die Abkühlphase dauert deswegen länger als die Aufheizphase, weil man hier die Erstarrung des Siliziums möglichst langsam durchfahren muß. Bei der Erstarrung wird die Schmelzenthalpie wieder als Kristallisationswärme frei und muß geordnet nach außen abgeführt werden, damit möglichst wenig Risse und Spannungen am Keim auftreten [1]. Während der Abkühlphase wird der Temperaturabfall auf ca. 15 K/min eingestellt und in der Erstarrungsregion (unterhalb 1500 °C) auf ca. 8 K/min reduziert. Während der Erstarrung des Siliziums erhält man so noch einen effektiven Temperaturabfall von 1 K/min, das heißt, die entstehende Kristallisationswärme wird komplett abgeführt. Nach der vollständigen Erstarrung der Siliziums kann der Züchtungsprozeß beendet werden.

Mit dem oben beschriebenen Temperaturprofil soll das Ziel, einkristalline Schichten auf einem Keim aufzuwachsen, erreicht werden. Zu diesem Zweck werden verschiedene Versuche durchgeführt, bei denen einkristallines Schichtwachstum erwartet werden kann. Die Abschätzungen für Temperaturgradienten und maximale Wachstumsgeschwindigkeiten in Kapitel 2 bilden dazu die Grundlage. Dabei sind zwei Variationen in den Züchtungsparametern von besonderem Interesse: Zum einen die Prozeßdauer, da nach einer Anfangszeit ein stationärer Fluß vorliegen sollte, zum anderen die Prozeßtemperatur, da diese sich direkt auf den Temperaturgradienten über dem Keim und auf die Konvektion im Tiegel auswirken dürfte.

Auf diese Weise wurden 19 Versuche durchgeführt, aber nur bei sieben Versuchen wurde der Züchtungsprozeß erfolgreich abgeschlossen. Eine Übersicht gibt Tabelle 4. Von den sieben erfolgreichen Versuchen sind die wichtigsten der bei der Probenpräparation gemessenen Daten in Tabelle 5 aufgeführt.

Tab. 4: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche.

Versuch	Prozeßtemp (Anfang)	Prozeßtemp (Ende)	Spulen- position <sup>(2)</sup>	Versuchs- dauer	Bemerkung
VB 1	1947 °C	1784 °C	9 mm	4 h	OK
VB 2 <sup>(1)</sup>	1771 °C	1695 °C	7 mm	4 h	OK
VB 3	-	-	7 mm	-	Tiegel war durch Vorversuch geschädigt
VB 4	1797 °C	1742 °C	7 mm	4 h	OK
VB 5	-	-	7 mm	-	Tiegelriß durch zu langsames Aufheizen
VB 6	-	-	7 mm	-	Tiegelriß durch zu langsames Aufheizen
VB 7	1740 °C	1703 °C	7 mm	6 h	OK
VB 8	1855 °C	1812 °C	7 mm	2 h	OK
VB 9	2100 °C	1983 °C	7 mm	2 h	OK
VB 10	-	-	6 mm	-	Auslaufen von Si
VB 11	-	-	6 mm	-	Auslaufen von Si
VB 12	-	-	6 mm	-	(Si-Befüllung nur 60%), Auslaufen von Si
VB 13	-	-	7/6 mm	-	(ab 1700 °C auf 6 mm), Auslaufen von Si
VB 14	-	-	6 mm	-	(32mm Tiegelhöhe), Auslaufen von Si
VB 15	-	-	7 mm	-	Kühlwasserausfall
VB 16	-	-	7 mm	-	(32mm Tiegelhöhe), Auslaufen von Si
VB 17	-	-	7 mm	-	Tiegelrisse
VB 18	1866 °C	1790 °C	8 mm	4 h	OK
VB 19	-	-	7 mm	-	Auslaufen von Si

(1 = Dieser Versuch wurde mit einem Tiegel aus Graphit B 642 XN der Firma C. Conradt durchgeführt. Der Graphit hat eine Dichte von 1,87 g/cm<sup>3</sup>, eine Porosität von 6 % und eine Wärmeleitfähigkeit von 110 W/m K. Alle anderen Tiegel waren aus Graphit B 497 DXN von C. Conradt.

(2 = Abstand Tiegelboden-Unterkante zu Spulen-Unterkante (siehe Bild 4)

Tab. 5: Ergebnisse der Vermessung der noch nicht prozessierten Keime.

Meßfehler an der Waage  $\pm 0,1$  mg, an der Mikrometerschraube  $\pm 5$   $\mu$ m, bei der Keimoberfläche  $\pm 2$  mm<sup>2</sup>.

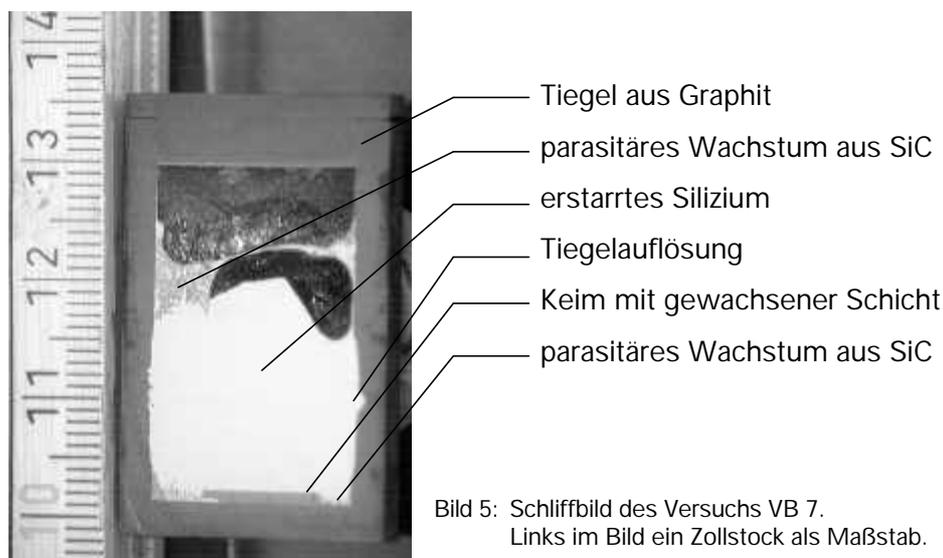
Versuch	Keimgewicht in mg	Silizium- einwaage in g	Keimdicke max. in $\mu$ m	Keimdicke min. in $\mu$ m	Keimoberfläche in mm <sup>2</sup>
VB 1	364,4	11,4573	1130	1110	119
VB 2	204,0	12,0183	905	851	75
VB 4	72,9	12,380	710	422	36
VB 7	195,4	12,5588	926	800	73
VB 8	126,0	12,383	740	510	62
VB 9	130,8	12,3202	918	829	62
VB 18	163,8	12,0258	988	870	58

(1 = Die Höhe des Tiegeldeckels war um 0,5 mm auf der Außenseite reduziert, daher das niedrigere Gewicht.

### 3.4 Präparation zur Kristallcharakterisierung

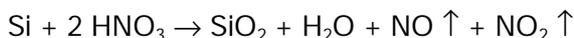
Nach dem Züchtungsprozeß soll der Keimkristall mit der aufgewachsenen Schicht charakterisiert werden. Dazu muß der Keim – oder zumindest die interessierende Keimfläche – freigelegt werden.

Am einfachsten ist ein Schliffbild des Keims herzustellen. Der Tiegel wird hierzu in der Mitte axial durchgesägt. Die Sägefläche einer Tiegelhälfte wird anschließend mit 3 µm Diamantpaste poliert. Man erhält einen senkrechten Schnitt durch den Kristall und kann die Dicke des Kristalls bestimmen. Mit der vorher bestimmten Anfangsdicke des Keimes ist, bei Kenntnis der Schnittposition, die gewachsene Keimdickenänderung bestimmbar, die als Anhaltspunkt für die Wachstumsrate dient. Außerdem sind aus diesem Tiegelschliffbild die Größe des parasitären Wachstums und die Tiegelauflösung bestimmbar. Bild 5 zeigt exemplarisch ein solches Schliffbild vom Keim VB 7.



Ist die Fläche über dem Kristall nicht komplett mit parasitärem SiC-Wachstum bedeckt, so läßt sich der Keim vollständig vom Tiegel befreien. Der Graphit des Tiegels wird in einem Ofen bei 900 °C 18 Stunden lang abgebrannt. Si und SiC passivieren sich durch eine nur wenige Atomlagen dicke Schicht aus SiO<sub>2</sub>, die beim Ätzen (siehe unten) wieder aufgelöst wird. Der Graphit selbst wandelt sich in CO und CO<sub>2</sub> um und verschwindet vollständig bis auf Staub aus Si und SiC, der bei der Eindiffusion von Silizium in den Tiegel gebildet wurde.

Das Silizium über dem Keim wird anschließend in einer Ätze herausgelöst. Diese Ätze enthält 50%ige HF (Flußsäure) und 65%ige HNO<sub>3</sub> (Salpetersäure) im Verhältnis 1:1. Der Ätzvorgang läuft chemisch folgendermaßen ab:



Silizium wird also über die Bildung von SiO<sub>2</sub> in einen wasserlöslichen Fluoridkomplex überführt. Die Abtragsrate mit dieser Ätzlösung liegt wesentlich über 1 mm/h. SiC selbst wird beim Ätzen nicht angegriffen. Nun kann die Oberfläche des Keimes mit dem Lichtmikroskop betrachtet werden. Diese Präparationsart gibt Aufschluß über die Oberflächengüte, die Morphologie und über den vorherrschenden Wachstumsmechanismus.

Von dem herauspräparierten Keimkristall wird bei dem Versuch VB 2 noch ein dünner Längsschnitt herausgesägt. Die geschieht zweckmäßigerweise mit der Fadensäge. Der Schnitt wird dann in Kunststoff eingebettet und beidseitig mit 3 µm Diamantpaste poliert, wobei die Dicke des Schnittes 500 - 800 µm beträgt. Bei dieser Dicke ist der Kristall mehr oder weniger durchsichtig und läßt sich mit einem Durchlichtmikroskop durchleuchten. Die gewachsene Schicht ist aufgrund ihrer anderen Dotierung leicht zu erkennen und kann zur Bestimmung der Wachstumsrate genau vermessen werden. Außerdem lassen sich hier Lösungsmitelein schlüsse in die Tiefe verfolgen und genau charakterisieren. Eine Übersicht über die Präparationsarten bei den prozessierten Keimen gibt Tabelle 6.

Tab. 6: Angewendete Präparationsarten für die Untersuchung der gewachsenen Schichten.

Versuch	Schliffbild	Oberflächen Aufnahme	Längs- schnitt	
VB 1	X	-	-	
VB 2	X	X	X	
VB 4	X	X	-	X angewendet
VB 7	X	X	-	- nicht angewendet
VB 8	X	X	-	
VB 9	X	-	-	
VB 18	X	X	-	

Im nächsten Kapitel werden die Daten und Ergebnisse vorgestellt, die durch diese untersuchungsspezifische Präparation der prozessierten Keime gewonnen werden konnten.

## 4. Ergebnisse und Auswertung

### 4.1 Berechnung der Wachstumsgeschwindigkeit

#### 4.1.1 Die Keimdickenänderung am Schlibfbild

Da vor dem Versuch der gesamte Keimkristall in seiner Dicke vermessen wurde, müßte sich aus dem Schlibfbild eine Keimdickenänderung erschließen. Notwendig dazu ist aber auch die genaue Kenntnis des Sägeschnittes. Sie wurde durch den Marker am Tiegel oder durch das Herausätzen des Kristalls nach der Schlibfbildaufnahme eindeutig festgelegt. Da man im Schlibfbild keine Phasengrenze sieht, kann man allerdings nicht von einer Schichtdicke sprechen – man kennt ja nur die Dickenänderung, die der Keim während des Züchtungsprozesses erfahren hat.

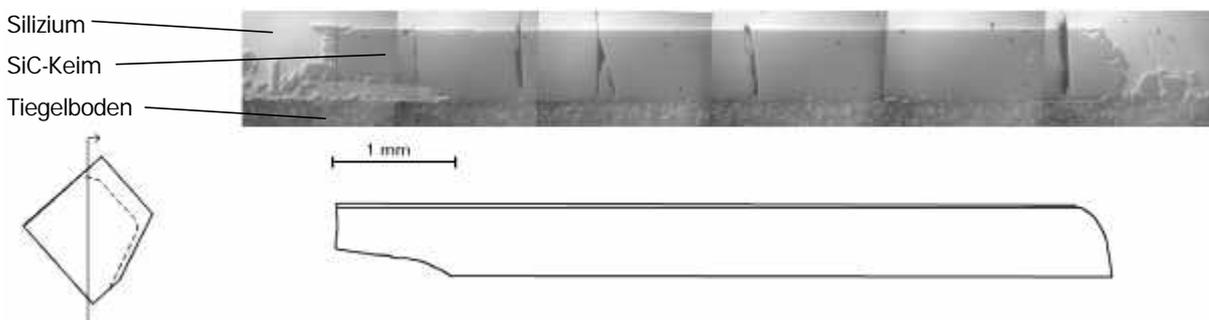


Bild 6: Schlibfbild vom Keim VB 7. Darunter ist die Dicke des Keims vor der Züchtung schematisch eingezeichnet. Links eine Skizze des Keims mit Schnittgerade und Blickrichtung.

In den Bildern 6 und 7 sind zwei Schlibfbilder als Beispiele abgebildet (man beachte dazu jeweils die Schnittposition an der Keimskizze). Bild 6 zeigt den Keim VB 7, der 6 h bei durchschnittlich 1722 °C gezüchtet wurde. Die senkrecht verlaufenden Risse zeugen von Spannungen während der Abkühlphase. Bemerkenswert ist die flache Oberfläche, die anzeigt, daß auf der Keimoberfläche keine parasitären Keime gewachsen sind. Die eingezeichnete ursprüngliche Keimdicke zeigt allerdings, daß die Schichtdicke nur sehr klein ist.

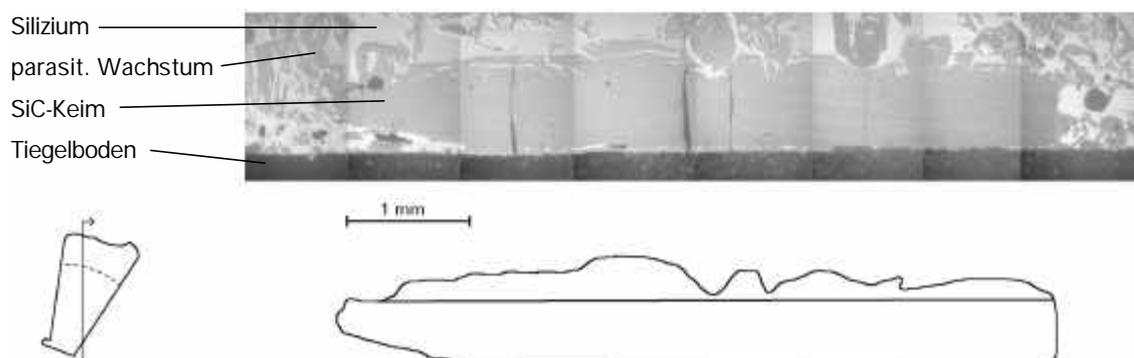


Bild 7: Schliffbild vom Keim VB 9. Es sind dieselben Skizzen dazugezeichnet wie bei Bild 6.

Bild 7 zeigt den Keim VB 9, der nach 2 h Züchtungsdauer bei durchschnittlich 2042 °C deutlich von parasitärem Wachstum überwuchert ist. Dies hat zur Konsequenz, daß die Keimdickenänderung nur ungenau bestimmbar ist, da viele Kristalle auf der Oberfläche des Keims mit diesem nur lose verbunden sind. Die eingezeichnete ursprüngliche Keimdicke zeigt, daß das Wachstum in keiner Züchtungsphase stabil und einkristallin gewesen ist, denn mit Silizium gefüllte Spalten zwischen polykristallinen Körnern reichen teilweise bis zur ursprünglichen Keimdicke hinab. Eine Oberflächenbetrachtung durch Herausätzen des Keims ist gleichwohl durch das dichte parasitäre Wachstum hindurch nicht möglich.

In Tabelle 7 wird für jeden prozessierten Keim die Keimdickenänderung entwickelt. Grundlage dazu sind die Schliffbilder (Messung „nach der Züchtung“), von denen im Abstand von jeweils 1 mm Stützstellen vermessen werden. Diese Meßwerte werden nun mit der „vor der Züchtung“ aufgenommenen Keimdickenwerten verglichen; in der Tabelle 7 sind Zwischenwerte interpoliert, da ja nicht exakt an den späteren Stützstellen gemessen werden konnte. Die Differenz, also die Dickenänderung, wird gemittelt, um ein Maß für die Keimdickenänderung über den ganzen Kristall zu erhalten:

$$\bar{d} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N d_n \quad \text{mit} \quad d_n = d_{\text{Nach}} - d_{\text{Vor}} \quad (4-1)$$

mit N als Anzahl der Stützstellen.

Bei vielen Keimen zeigt sich ein keilförmiges Wachstum, d.h. die Keimdickenänderung verläuft von links nach rechts monoton steigend oder fallend. Als Ursache für dieses Verhalten werden inhomogene Wachstumsbedingungen über der Keimoberfläche angenommen. Auch eine geringe Offorientierung um etwa 1° wäre in der Lage, ein keilförmiges Wachstum der gefundenen Art zu erzeugen. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Phänomen nicht weiter untersucht.

Als Fehlermaß wird die Standardabweichung  $\Delta d$  benutzt, die Abweichungen der Einzelmessungen von der mittleren Keimdickenänderung beschreibt. Das keilförmige Wachstum wird dabei durch eine Geradengleichung  $a x + b$  nach der Methode der kleinsten Quadrate berücksichtigt:

$$\Delta d = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N (d_n^0)^2} \quad \text{mit} \quad d_n^0 = d_n(x) - (a x + b) \quad (4-2)$$

Dabei werden  $a$  und  $b$  so gewählt, daß  $\overline{d^0} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N d_n^0 = 0$ .

Tab. 7: Messung der Keimdickenänderung an den Schliffbildern (x = keine Meßwerte verfügbar).

Versuch	Meßwert	Dickenwerte in $\mu\text{m}$	Dickenänderung $\overline{d} \pm \Delta d$ in $\mu\text{m}$
VB 1	$d_{\text{vor}}$	x , 1120, 1112, 1104, 1196, 1088, x	535 $\pm$ 54
	$d_{\text{nach}}$	867, 1340, 1558, 1711, 1840, 1847, 1405	
	$d_n (= d_{\text{vor}} - d_{\text{nach}})$	x , 220, 446, 607, 644, 759, x	
	$d_n^0$	x , -60, 38, 72, -19, -31, x	
VB 2	$d_{\text{vor}}$	860, 868, 876, 884, 892, 900, x , x	35 $\pm$ 6,2
	$d_{\text{nach}}$	917, 926, 912, 921, 910, 902, 687, 610	
	$d_n (= d_{\text{vor}} - d_{\text{nach}})$	57, 58, 36, 37, 22, 2, x , x	
	$d_n^0$	-6, 6, -5, 7, 3, -6, x , x	
VB 4	$d_{\text{vor}}$	584, 587, 590, 592, 595, 598	51 $\pm$ 32
	$d_{\text{nach}}$	616, 599, 653, 701, 646, 636	
	$d_n (= d_{\text{vor}} - d_{\text{nach}})$	32, 12, 63, 109, 51, 38	
	$d_n^0$	-5, -31, 15, 55, -8, -27	
VB 7	$d_{\text{vor}}$	x , x , 910, 904, 898, 892, 886, 880, 874, 868, x	36 $\pm$ 2,5
	$d_{\text{nach}}$	646, 816, 931, 928, 928, 925, 925, 918, 925, 922, 847	
	$d_n (= d_{\text{vor}} - d_{\text{nach}})$	x , x , 21, 24, 30, 33, 39, 38, 51, 54, x	
	$d_n^0$	x , x , 1,2;-0,4; 0,8;-0,9; 0,4;-5,3; 3,0; 1,2; x	
VB 8	$d_{\text{vor}}$	596, 620, 644, 668, 692, 716, 740	106 $\pm$ 14
	$d_{\text{nach}}$	628, 665, 722, 788, 842, 875, 899	
	$d_n (= d_{\text{vor}} - d_{\text{nach}})$	32, 45, 78, 120, 150, 159, 159	
	$d_n^0$	-1, -13, -4, 14, 20, 4, -20	
VB 9	$d_{\text{vor}}$	x , x , 840, 851, 863, 874, 886, 897, 909, 920	283 $\pm$ 142
	$d_{\text{nach}}$	517, 1020, 1268, 1279, 1476, 969, 1139, 1061, 1061, 1153	
	$d_n (= d_{\text{vor}} - d_{\text{nach}})$	x , x , 424, 428, 613, 95, 153, 163, 157, 233	
	$d_n^0$	x , x , -25, 26, 259, -212, -107, -49, -8, 115	
VB 18	$d_{\text{vor}}$	930, 937, 943, 950, 957, 963, 970, 977	157 $\pm$ 22
	$d_{\text{nach}}$	1061, 1075, 1085, 1115, 1133, 1137, 1160, 1109	
	$d_n (= d_{\text{vor}} - d_{\text{nach}})$	131, 138, 142, 165, 186, 174, 190, 132	
	$d_n^0$	-10, -8, -8, 10, 26, 10, 21, -41	

Weitere Fehler bei der Ermittlung der mittleren Keimdickenänderung entstehen bereits durch die oben beschriebene Interpolation der Anfangskeimdicken. Außerdem muß man annehmen, daß das Wachstum ungleichmäßig verläuft und man eigentlich viele Schliffbilder auswerten müßte, um die Keimdickenänderungen zu mitteln. Diese Fehler sind mangels statistischer Auswertemöglichkeiten nur schwer abzuschätzen und sollen daher vernachlässigt werden.

#### 4.1.2 Die Schichtdicke am Längsschnitt

Im herauspräparierten Längsschnitt von ca. 800 µm Dicke ist die Grenze zwischen Keim

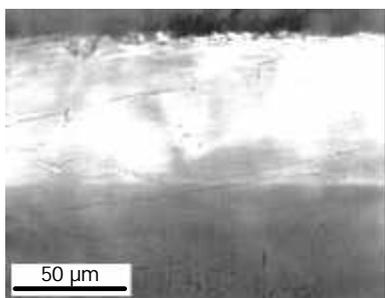


Bild 8: Mikroskopische Aufnahme der gewachsenen Schicht im Längsschnitt von Keim VB 2.

und gewachsener Schicht sehr gut zu sehen, da eine andere Atmosphäre während der Züchtung zu einer anderen Dotierung und damit zu einer anderen Färbung des Siliziumkarbids führt. Auch der präparierte Längsschnitt des Keims VB 2 (Bild 8) zeigt eine deutliche Unterscheidung: Während der Keim aufgrund einer hohen Stickstoffdotierung dunkelblau und fast undurchsichtig ist, ist die aufgewachsenen Schicht klar und farblos. Man kann hier also direkt aus der Aufnahme die Schichtdicke bestimmen.

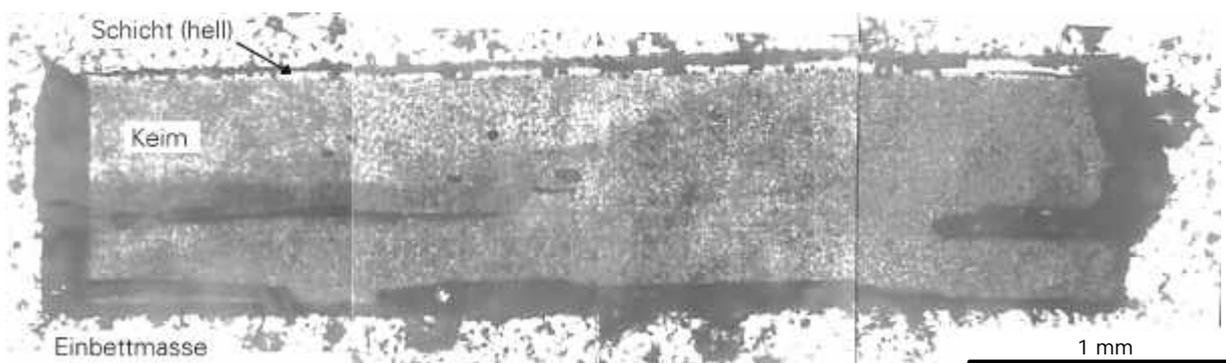


Bild 9: Eingebetteter Längsschnitt von Keim VB 2. Die horizontalen Spalten sind plattenförmige Hohlräume in den Acheson-Keimkristallen. Während der Züchtung füllen sich solche Hohlräume mit flüssigem Silizium. Auf dem Keim befindet sich hell die gewachsene Schicht (Bild 8 zeigt davon einen Ausschnitt vergrößert).

Bei einem 3,9 mm langen Teil des Längsschnittes von VB 2 (Bild 9) wird diese Auswertung an vier Meßstellen im Abstand von ca. 1 mm und mit einer Ablesegenauigkeit von 2 µm durchgeführt. Es ergeben sich Schichtdicken von 77 µm, 65 µm, 29 µm und 20 µm, gemittelt

nach den Formeln (4-1) und (4-2):  $d = 48 \mu\text{m} \pm 7 \mu\text{m}$ . Die Stützstellen wurden so gewählt, daß sie mit den ersten vier Dickenänderungswerten von VB 2 aus Tabelle 6 direkt vergleichbar sind, die gemittelt  $47 \mu\text{m} \pm 6 \mu\text{m}$  Keimdickenänderung ergeben.

#### 4.1.3 Wachstumsgeschwindigkeit und Wachstumsrate

Die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit  $v$ , mit der SiC auf dem Keim auskristallisiert, ist für die Schichtdicke  $d$  und die Züchtungsdauer  $t$  gegeben durch die Gleichung

$$v = \frac{d}{t}. \quad (4-3)$$

Der Fehler  $\Delta v_{\text{max}}$  wird mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung ermittelt zu

$$\Delta v = \sqrt{\left(\frac{\partial v}{\partial d} \Delta d\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial t} \Delta t\right)^2} = \frac{1}{t} \sqrt{\Delta d^2 + v^2 \Delta t^2} \quad (4-4)$$

mit einem konstanten  $\Delta t = 0,5 \text{ h}$ . Daneben interessiert auch noch die Wachstumsrate  $R_{\text{SiC}}$ , d. h. das Wachstumsvolumen (Keimdickenänderung x Keimoberfläche) pro Gramm Siliziumschmelze. Man kommt auf

$$R_{\text{SiC}} = \frac{v A_{\text{Keim}}}{m_{\text{Si}}} = \frac{d A_{\text{Keim}}}{t m_{\text{Si}}}, \quad (4-5)$$

und, wenn man die Fehler von  $A_{\text{Keim}}$  und  $m_{\text{Si}}$  vernachlässigt,

$$\Delta R_{\text{SiC}} = \frac{\Delta v A_{\text{Keim}}}{m_{\text{Si}}} = \frac{A_{\text{Keim}}}{t m_{\text{Si}}} \sqrt{\Delta d^2 + v^2 \Delta t^2}. \quad (4-6)$$

Mittlere Wachstumsgeschwindigkeit und mittlere Wachstumsrate sind, jeweils mit Fehler, in Tabelle 8 und in Diagramm 7 angegeben. Der Temperaturfehlerbalken im Diagramm entspricht  $\pm 10 \text{ K}$  Abweichung,  $m_{\text{Si}}$  und  $A_{\text{Keim}}$  stammen aus Tabelle 4. Die Aktivierungsenergie für die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit wurde aus der Gleichung

$$v(T) = v_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (4-7)$$

mittels exponentieller Regression der Meßwerte zu  $\Delta H = 706 \text{ kJ/mol}$  bestimmt. In die Regression wurde der Meßwert für den Versuch 9 nicht einbezogen.

Tab. 8: Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeiten und der Wachstumsrate aus der Keimdickenänderung.

Versuch	Züchtungs- dauer t	mittlere Prozeß- temperatur T	Dickenänderung d im Durchschnitt	Wachstums- geschw. v in $\mu\text{m/h}$	Wachstumsrate $R_{\text{SiC}}$ in $10^{-3} \text{ mm}^3/\text{g h}$
VB 1	4 h	1866 °C	$535 \pm 54$	$134 \pm 21$	$1390 \pm 220$
VB 2	4 h	1733 °C	$35 \pm 6,2$	$8,8 \pm 1,9$	$55 \pm 12$
VB 4	4 h	1770 °C	$51 \pm 33$	$12,8 \pm 8,4$	$37 \pm 24$
VB 7	6 h	1722 °C	$36 \pm 2,5$	$6,0 \pm 0,6$	$35 \pm 4$
VB 8	2 h	1834 °C	$106 \pm 14$	$53 \pm 15$	$270 \pm 75$
VB 9	2 h	2042 °C	$283 \pm 142$	$142 \pm 79$	$710 \pm 400$
VB 18	4 h	1828 °C	$157 \pm 22$	$39 \pm 7,4$	$188 \pm 36$

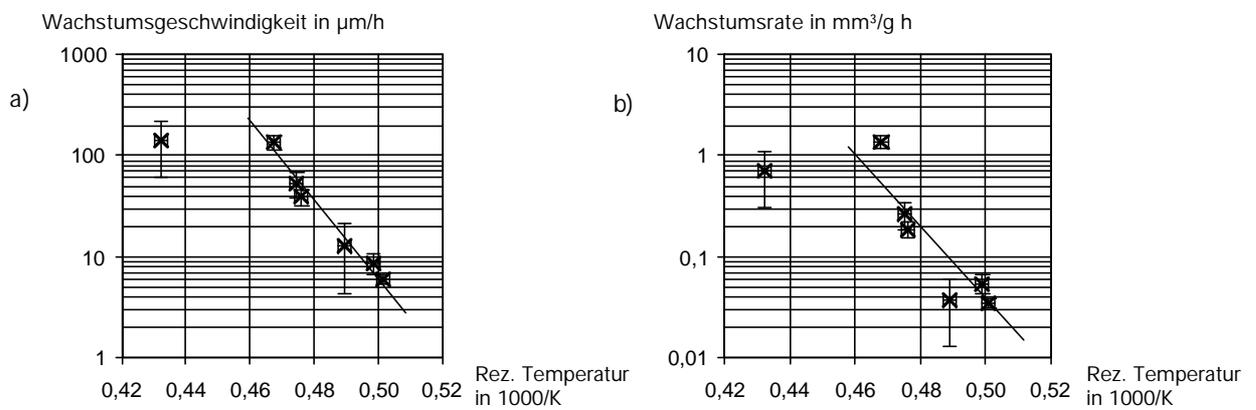


Diagramm 7: Wachstumsgeschwindigkeit (a) und Wachstumsrate (b) in Abhängigkeit von der mittleren Prozeßtemperatur (Arrheniusauftragung).

## 4.2 Wachstumsmorphologie

### 4.2.1 Oberflächenmorphologie und Wachstumsmechanismus

Bei der Betrachtung der Oberflächen der prozessierten Keime VB 2, VB 4, VB 7, VB 8 und VB 18 mit dem Lichtmikroskop zeigen sich mehrere Oberflächentypen, die nach [10] auch einer Wachstumsart zugeordnet werden können. Die untersuchten Keime setzen sich aus mehreren Bereichen zusammen, in denen jeweils eine Wachstumsart dominiert. Im Folgenden werden für jede Wachstumsart ausgewählte Bereiche beispielhaft gezeigt.

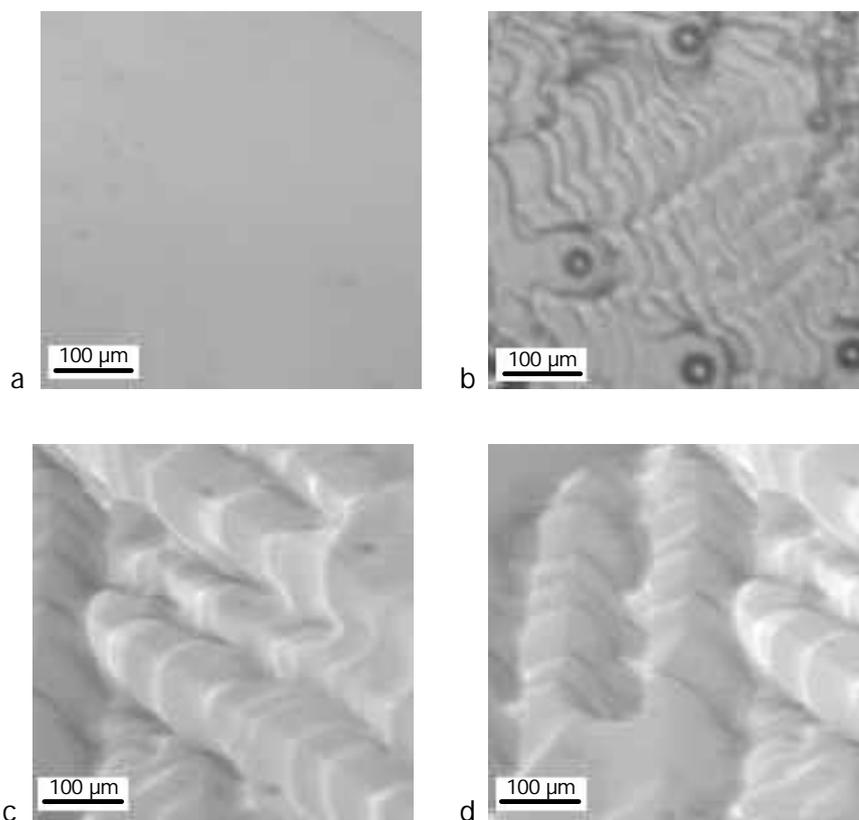


Bild 10: Oberflächenmorphologie von prozessierten Keimen.

(a) Facettenwachstum am Keim VB 7, (b) Stufenwachstum mit Störungen der Stufen durch Lösungsmiteinschlüsse am Keim VB 2, (c) und (d) dendritisches Stufenwachstum am Keim VB 7.

Facettenwachstum („facet growth“) zeichnet sich dadurch aus, daß die Oberfläche komplett eben und unstrukturiert ist. Bild 10 a zeigt einen solchen Bereich vom Keim VB 7, der unter dem Mikroskop keine Strukturen offenbart. Die beobachteten Flächen mit nicht unterbrochenem Facettenwachstum sind jeweils nicht größer als ein Quadratmillimeter.

Stufenwachstum („terrace growth“) erkennt man an den S-förmigen Stufen [10] unter dem Mikroskop. Bild 10 b zeigt solche Stufen; man beachte die Störungen dieser Stufen durch kreisförmige Lösungsmiteinschlüsse. Laufen Ansammlungen von Stufen in eine Wachstumsrichtung, so wird dies dendritisches Stufenwachstum genannt (Bilder 10 c, d).

Gezackte Stufenfolgen, die oftmals parallel oder in bestimmten Winkeln zueinander verlaufen, lassen auf anisotropes Stufenwachstum schließen. Offensichtlich ist das Wachstum hier entlang kristallographischer Richtungen erfolgt. Bild 11 a zeigt eine einzelne anisotrope Wachstumsstufe, die Bilder 11 b, 11 c und 11 d Ansammlungen solcher Stufen mit unterschiedlichen Stufenhöhen.

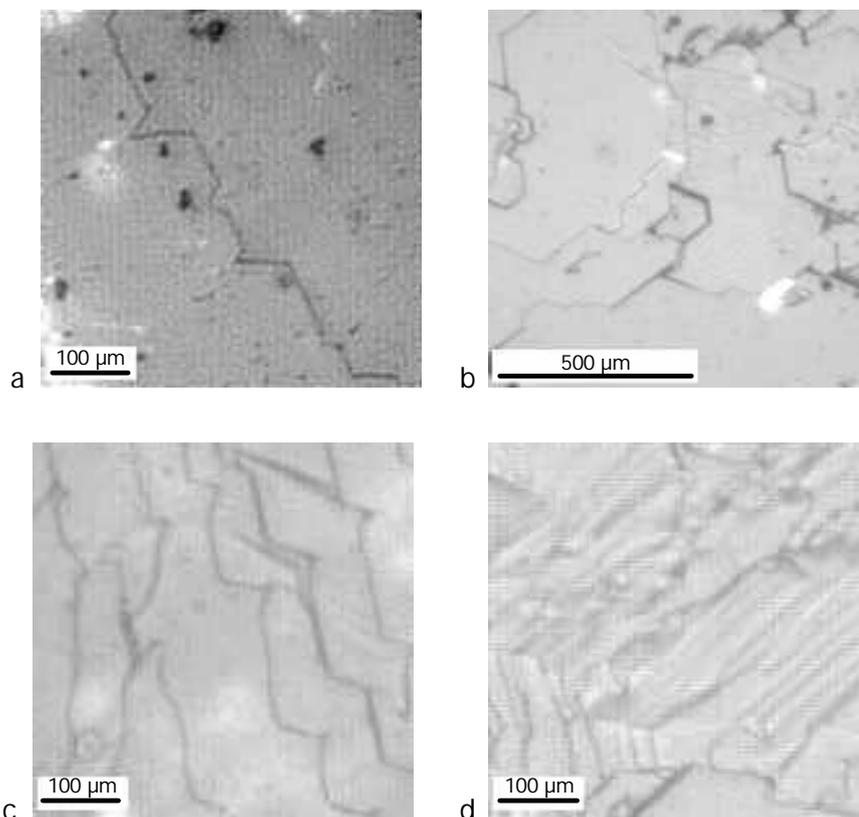


Bild 11: Oberflächenmorphologie von prozessierten Keimen.

(a) einzelne anisotrope Stufe am Keim VB 7. Die Schwarzen Punkte sind Verunreinigungen auf der Keimoberfläche. (b) Stufenbild, von Keim VB 2, (c) Ansammlung großer anisotroper Stufen von Keim VB 18, (d) dichte Ansammlung von anisotropen Stufen von Keim VB 18.

Heben sich einzelne Wachstumsflächen aus dem Keim hervor, so spricht man von Inselwachstum (Bild 12 a). Die Inselränder verlaufen dabei wieder entlang kristallographischer Richtungen. Inselwachstum tritt häufig an Lösungsmiteinschlüssen (Bilder 12 b und 12 c) und an jedem Wachstumsrand auf (siehe unten). In der extremen Form wachsen die Inseln polykristallin weiter und bilden eine eigene Kristallstruktur mit Deckflächen aus (Bild 12 d).

Wenn man diese Wachstumsarten den prozessierten Keimen zuordnet, so kommt man auf eine Unterteilung in drei Klassen. Kristalle der ersten Klasse haben an ihrer Oberfläche wenige Bereiche mit Facettenwachstum, sehr viele Bereiche mit Stufenwachstum und wenige Bereiche mit Inselwachstum. Zu dieser Klasse gehört z.B. der Keim VB 7, auf seiner Oberfläche dominiert dendritisches und anisotropes Stufenwachstum mit einigen Facettenbereichen. Bei Keim VB 18 liegen die Verhältnisse in etwa gleich, wobei hier etwas mehr anisotropes Stufenwachstum und Inseln zu sehen sind und in Randnähe polykristalline Abschnitte sichtbar werden. Keim VB 2 hat ebenfalls Facettenbereiche und großflächiges isotropes wie anisotro-

pes Stufenwachstum mit geringer Stufenhöhe. Fast ein Drittel der Fläche ist jedoch mit Inseln und unregelmäßigem, polykristallinem Wachstum bedeckt.

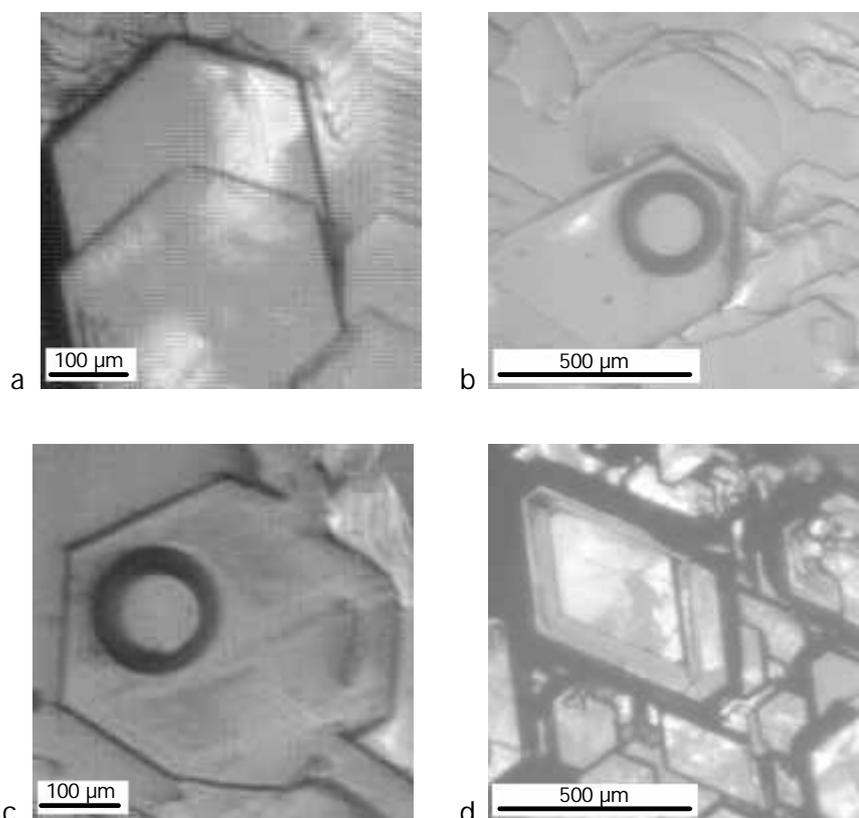


Bild 12: Oberflächenmorphologie von prozessierten Keimen.

(a) Inselwachstum von Keim VB 18. Rechts im Bild sind anisotrope Stufen zu sehen, die in dieselbe Richtung wachsen, (b) Inselwachstum um einen Lösungsmiteleinschluß von Keim VB 7. Man beachte den Graben um die Insel, (c) Inselwachstum mit Lösungsmiteleinschluß von Keim VB 7, (d) polykristallines Wachstum im Randbereich von Keim VB 2.

Die Keime der zweiten Klasse bestehen auf ihrer Oberfläche durchweg nur aus Inseln und polykristallinen Bereichen, ebene Flächen fehlen völlig. Hierzu müssen die Keime VB 4 und VB 8 gerechnet werden. Beide Keime sind über die gesamte Fläche so strukturiert, wie in den Bildern 12 b und Bild 12 d gezeigt wird, wobei Keim VB 4 noch etwas weniger zerklüftet wirkt als Keim VB 8.

Auf den Keimen der dritten Klasse schließlich sind keine Schichten aufgewachsen, sondern nur eigene Kristalle. Das Wachstum erfolgt parasitär, also unabhängig vom Keim und in Form von gelben und bläulichen Nadeln. An die eigentliche Oberfläche des Keims kommt man auch nach dem Ätzen nicht mehr heran. Solches Wachstum wird an den Keimen VB 1 und VB 9 beobachtet.

#### 4.2.2 Randüberhöhung

Alle prozessierten Keime besitzen am Rand eine mehr oder minder durchgängige Schicht aus Wachstumsinseln, die deutlich höher gewachsen sind als die restliche Schicht. Diese

Schicht wird Randüberhöhung genannt und ist in den Bildern 13 a und 13 b zu sehen. Die Randüberhöhungen haben oftmals die Form von langen, zur Kristallkante parallelen Balken. An den Ecken der Keimkristalle bilden sich meist separate Abschlußkristalle aus. Die Randschicht ragt dabei auch etwas über den Keim, auf dem sie gewachsen sind, hinaus.

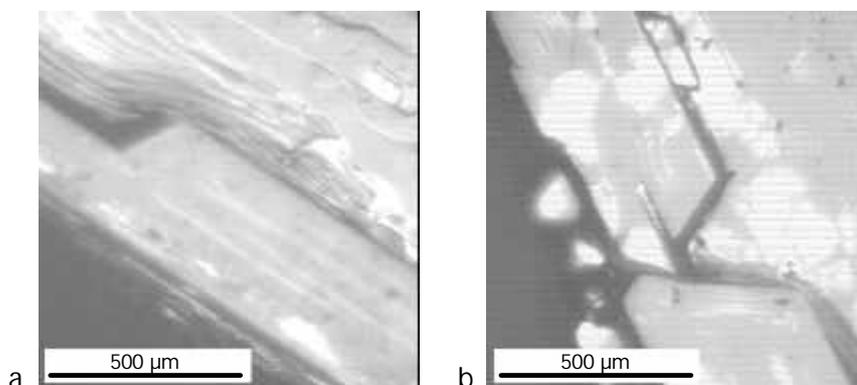


Bild 13: Randüberhöhung bei prozessierten Keimen.

(a) Randwachstum von Keim VB 7. Man beachte den Graben vor dem Randkristall, der terrassenförmig mit Stufen eingeleitet wird, (b) Randwachstum von Keim VB 7.

#### 4.2.3 Lösungsmitelein schlüsse

In den geätzten Keimschichten finden sich oftmals Löcher, die auf Einschlüsse aus Silizium hinweisen. Interessant ist, daß sich viele Einschlüsse in der Mitte einer Wachstumsinsel oder einer Wachstumsstufe befinden (Bild 14 b, siehe dazu auch die Bilder 10 b, 12 b und 12 c). Anscheinend wird das Lösungsmittel vom SiC regelrecht „eingebaut“ oder zur Keimbildung benutzt. Vereinzelt treten auch auf ebenen Flächen Lösungsmitelein schlüsse auf. Diese scheinen dann das ebene Wachstum nicht erheblich gestört zu haben (Bild 14 a).

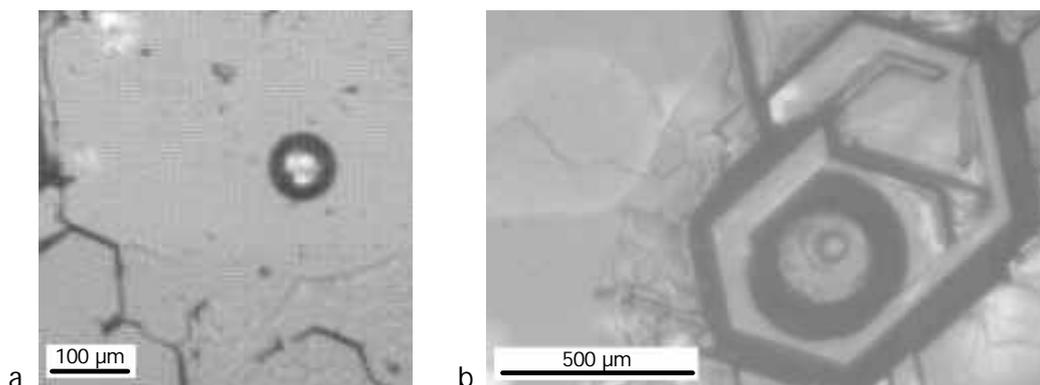


Bild 14: Lösungsmitelein schlüsse im Schlißbild.

(a) Einschluß auf ebener Fläche von Keim VB 2, (b) durch Inselwachstum vollständig umbauter Lösungsmitelein schluß von Keim VB 18. Der Inselfläche ist ca. 100 µm höher als die angrenzende Schicht.

Lösungsmitelein Schlüsse sind besonders gut im Längsschnitt zu sehen, wo man die durchsichtige Schicht von der Seite betrachten und auf Einschlüsse im Inneren des Schnittes fokussieren kann. Ein wesentliches Merkmal aller so beobachteten Einschlüsse ist, daß sie immer exakt an der Phasengrenze beginnen (auch wenn das auf den Bildern durch die Fokussierung nicht genau erfüllt zu sein scheint), und daß Einschlüsse ab einem bestimmten Durchmesser meist nicht zuwachsen, sondern einen röhrenförmigen Ausgang nach oben besitzen. Kleinere Einschlüsse dagegen wachsen komplett wieder zu. Die Bilder 15 a bis 15 d zeigen Einschlüsse im Längsschnitt unter dem Durchlichtmikroskop.

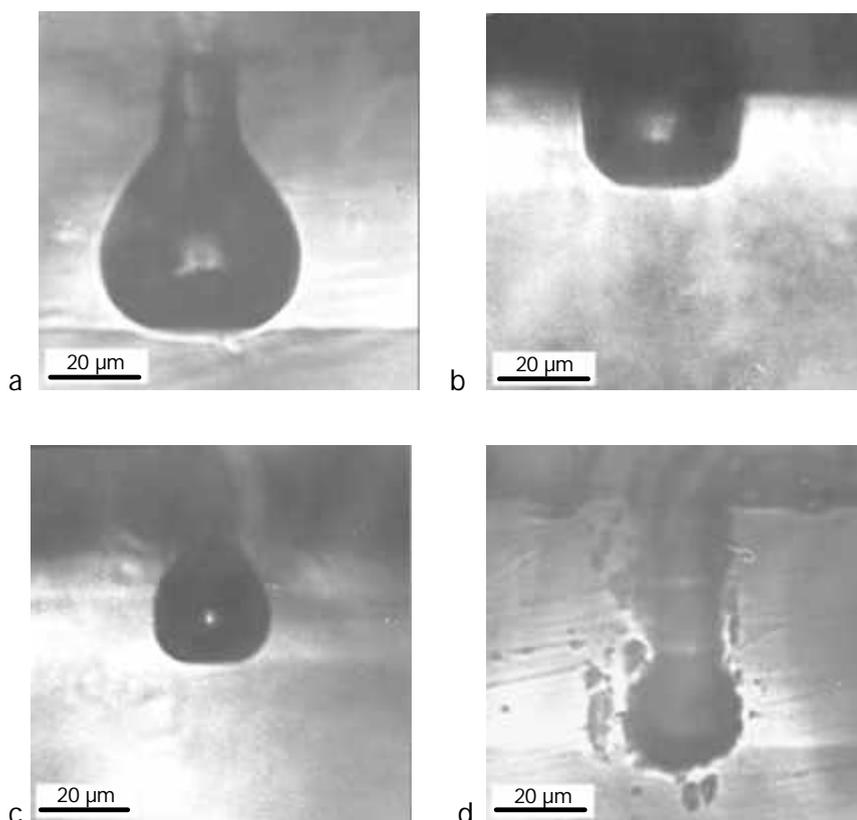


Bild 15: Lösungsmitelein schlüsse im Längsschnitt von Keim VB 2.

(a) birnenförmiger Einschluß bei größerer Schichtdicke, (b) flacher Einschluß bei geringer Schichtdicke, (c) sich oben verengender Einschluß bei mittlerer Schichtdicke, (d) Einschluß mit Wachstumsstufen am Hals. Durch solche Wachstumsstufen kann der Einschluß evtl. wieder zuwachsen (die Kratzer außen stammen von der Oberfläche des Längsschnittes).

Die Anzahl der Lösungsmitelein schlüsse pro Flächeneinheit schwankt stark, sie ist für die fünf Versuche, bei denen die Oberflächen freigelegt werden konnten, in Tabelle 9 aufgetragen.

Tab. 9: Größenordnung der Lösungsmitelein schlüsse pro  $\text{mm}^2$  Keimoberfläche.

Versuch	Züchtungs- dauer t	mittlere Tempe- ratur T	Lösungsmittel- einschlüsse/ $\text{mm}^2$
VB 2	4 h	1733 °C	ca. 10
VB 4	4 h	1770 °C	ca. 1,5
VB 7	6 h	1722 °C	ca. 0,5
VB 8	2 h	1834 °C	ca. 3
VB 18	4 h	1828 °C	ca. 0,1

#### 4.2.4 Größenordnung des parasitären Wachstums

Alle prozessierten Keime weisen am Tiegelboden und an der Tiegelwand parasitäres Wachstum auf. Nun soll die Größenordnung des parasitären Wachstums abgeschätzt werden. Da das echte Wachstumsvolumen aus den Schlibfbildern nicht ersichtlich ist, soll das Maß hier die im Schlibfbild sichtbare, von parasitärem Wachstum durchsetzte Oberfläche sein. Das macht Sinn, weil sich zeigt, daß alle gemessenen, von parasitärem Wachstum durchsetzten Bereiche etwa dasselbe Volumenverhältnis SiC zu Silizium besitzen.

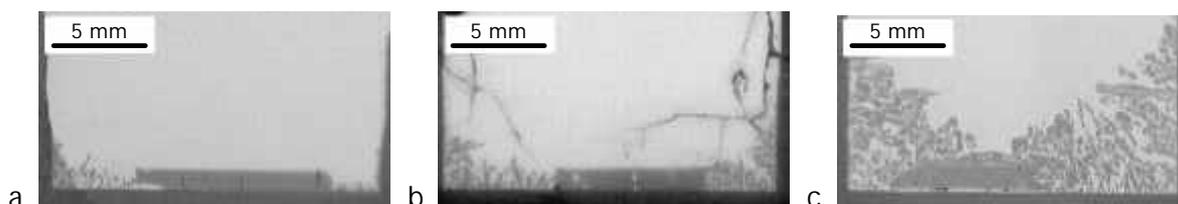


Bild 16: Parasitäres Wachstum am Tiegelboden. (a) Keim VB 7, wenig parasitäres Wachstum, (b) Keim VB 18, parasitäres Wachstum am Tiegelboden, (c) Keim VB 1, von parasitärem Wachstum überwuchert. Die Risse im Silizium bei (b) rühren von Spannungen beim Abkühlen.

Die radialen Wachstumsunterschiede, die Entfernung vom Tiegelmittelpunkt sowie die Bildung einer womöglich unterschiedlich dicken SiC-Schicht an der gesamten inneren Tiegeloberfläche werden bei dieser einfachen Abschätzung vernachlässigt. Die so ermittelten Zahlen – entsprechend den geschätzten  $\text{mm}^2$  im Schlibfbild – stehen in Tabelle 10. Im Diagramm 8 sind die Werte zeitabhängig angegeben. Als Beispiele für die verschiedenen Größenordnungen des parasitären Wachstums sollen die Bilder 16 a bis 16 c dienen.

Tab. 10: Abschätzung des parasitären Wachstums.

Versuch	Züchtungs- dauer t	mittlere Tempe- ratur T	parasitäres Wachstum am Tiegelboden	parasitäres Wachst. an der Si-Oberfläche	parasitäres Wachstum (insgesamt)	parasitäres Wachstum pro Stunde
VB 1	4 h	1866 °C	110	0	110	28
VB 2	4 h	1733 °C	0	25	25	6,2
VB 4	4 h	1770 °C	15	22	37	9,2
VB 7	6 h	1722 °C	8	22	30	5,0
VB 8	2 h	1834 °C	10	12	22	11
VB 9	2 h	2042 °C	70	18	88	44
VB 18	4 h	1828 °C	25	3	28	7,0

Die Aktivierungsenergie für das parasitäre Wachstum ist durch die einfache Abschätzung nicht genau anzugeben. Sie liegt aber, wenn man eine exponentielle Abhängigkeit mit thermischer Aktivierung erwartet, zwischen 150 und 300 kJ/mol.

Die einfache Abschätzung in willkürlichen Einheiten zeigt, daß zumindest die Versuche bei hoher Temperatur (VB1 und VB 9) neben einer großen Wachstumsgeschwindigkeit auch ein hohes Maß an parasitärem Wachstum entstehen lassen.

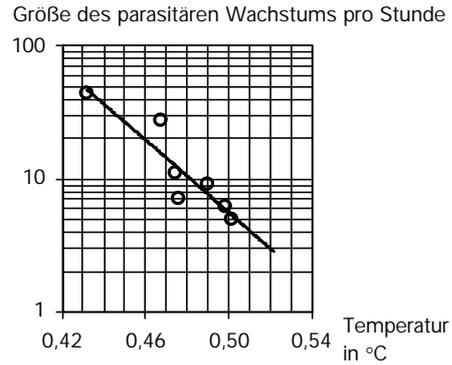


Diagramm 8: Die Größe des parasitären Wachstums pro Stunde als Funktion der Prozeßtemperatur (Arrheniusauftragung).

### 4.3 Bestimmung der Tiegelauflösung

Beim Züchtungsprozeß wird der Tiegel innen angegriffen, da sich hier der Kohlenstoff in der Siliziumschmelze löst. Diese Auflösung ist bestimmbar, wenn man die Wanddicke des Tiegels vor und nach dem Versuch an vielen Stützstellen vergleicht. Insgesamt kommt man auf die Summe

$$V_C = \pi \sum_{n=1}^N (r_n^2 - r_0^2) h, \tag{4-8}$$

mit  $r_0$  als Tiegelradius,  $r_n$  als Stützstellen-Meßwert,  $N$  als Stützstellenanzahl und  $h$  als Stützstellenbreite (siehe Bild 17).

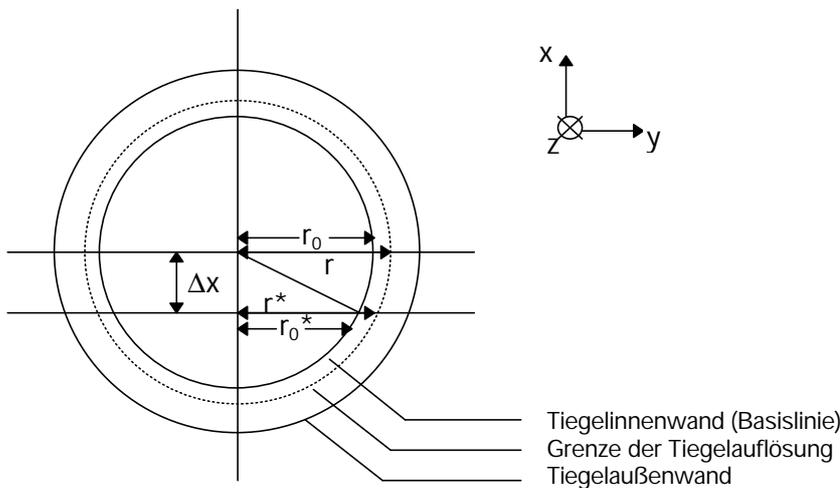


Bild 17: Skizze zur Tiegelauflösung. Die untere der beiden waagrechten Linien bezeichnet die Schnittlinie.

Man definiert  $\Delta r_n = r_n - r_0$  und  $\Delta r_n^* = r_n^* - r_0^*$ . Da nur  $\Delta x$ ,  $r_0$  und  $\Delta r_n^*$  gemessen wurden, muß man auf  $r_n$  umrechnen, wobei aufgrund von Dreiecksbeziehungen gilt:

$$r_n^{*2} + \Delta x^2 = r_n^2 \quad \text{und} \quad (4-9)$$

$$r_0^{*2} + \Delta x^2 = r_0^2. \quad (4-10)$$

Setzt man  $r_0^{*2}$  von (4-10) in (4-9) ein, so folgt:

$$\left( \sqrt{r_0^2 - \Delta x^2} + \Delta r_n^* \right)^2 + \Delta x^2 = (r_0 + \Delta r_n)^2. \quad (4-11)$$

Aufgelöst nach  $\Delta r_n$  und umgeformt ergibt dies

$$\Delta r_n = r_n - r_0 = \sqrt{r_0^2 + 2 \Delta r_n^* \sqrt{r_0^2 - \Delta x^2} + \Delta r_n^{*2}} - r_0. \quad (4-12)$$

Nach (4-8) und (4-12) wird aus den Stützstellen das Auflösungsvolumen berechnet. Im Schliffbild kann man am linken und am rechten Tiegelrand Stützstellen messen, man erhält also zwei Volumenwerte pro Tiegel. Tabelle 11 enthält die Werte für die einzelnen Versuche; dabei wurde  $r_0$  zu 9 mm festgesetzt, da Abweichungen unterhalb der Meßgenauigkeit lagen. Die Meßgenauigkeit in x-Richtung betrug 65  $\mu\text{m}$ , die Stützstellenbreite  $h$  in z-Richtung betrug ebenfalls 65  $\mu\text{m}$ .

Man muß sich aber darüber im klaren sein, daß die Auflösung sicher inhomogen und nicht radialsymmetrisch erfolgt, der Mittelwert dieser beiden Werte ist also nur ein grober Anhaltspunkt. Als Fehler in der Volumensumme wird daher angenommen, daß die Basislinie ungenau gelegt wurde. Diese Ungenauigkeit  $r_F$  soll in der Größenordnung der Meßgenauigkeit liegen, so daß  $r_F = h = 65 \mu\text{m}$  gilt (N ist wieder die Anzahl der Stützstellen):

$$V_{\text{Fehler}} = \pi \sum_{n=1}^N \left( (r_0 + r_F)^2 - r_0^2 \right) r_F = \pi N r_F^2 (2 r_0 + r_F). \quad (4-13)$$

Diese Werte sind ebenfalls für alle Versuche in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Tiegelauflösung. Für jeden Versuch wurden die zwei Seiten des Schliffbilds vermessen.

Versuch	Anzahl der Stützstellen N	Maximalwert der Tiegelauflösung $\Delta r_n^{*max}$	azentrischer Schnitt $\Delta x$	Auflösungsvolumen	gemittelttes Auflösungsvolumen $V_C$
VB 1	206	1300 $\mu\text{m}$	1,3 mm	(476 $\pm$ 48) $\text{mm}^3$	350 $\text{mm}^3 \pm 46 \text{mm}^3$
	186	650 $\mu\text{m}$	"	(224 $\pm$ 43) $\text{mm}^3$	
VB 2	202	390 $\mu\text{m}$	0,7 mm	(144 $\pm$ 48) $\text{mm}^3$	181 $\text{mm}^3 \pm 50 \text{mm}^3$
	221	650 $\mu\text{m}$	"	(218 $\pm$ 53) $\text{mm}^3$	
VB 4	185	520 $\mu\text{m}$	1,5 mm	(141 $\pm$ 39) $\text{mm}^3$	130 $\text{mm}^3 \pm 40 \text{mm}^3$
	180	455 $\mu\text{m}$	"	(119 $\pm$ 42) $\text{mm}^3$	
VB 7	193	520 $\mu\text{m}$	0,5 mm	(223 $\pm$ 46) $\text{mm}^3$	256 $\text{mm}^3 \pm 46 \text{mm}^3$
	199	1040 $\mu\text{m}$	"	(290 $\pm$ 47) $\text{mm}^3$	
VB 8	241	260 $\mu\text{m}$	1,7 mm	(136 $\pm$ 59) $\text{mm}^3$	116 $\text{mm}^3 \pm 54 \text{mm}^3$
	197	195 $\mu\text{m}$	"	(95 $\pm$ 48) $\text{mm}^3$	
VB 9	211	1235 $\mu\text{m}$	0,5 mm	(360 $\pm$ 52) $\text{mm}^3$	272 $\text{mm}^3 \pm 50 \text{mm}^3$
	193	455 $\mu\text{m}$	"	(185 $\pm$ 48) $\text{mm}^3$	
VB 18	246	455 $\mu\text{m}$	1,5 mm	(225 $\pm$ 67) $\text{mm}^3$	218 $\text{mm}^3 \pm 66 \text{mm}^3$
	246	390 $\mu\text{m}$	"	(211 $\pm$ 66) $\text{mm}^3$	

Schließlich wird diese Tiegelauflösung noch über die Zeit und über die eingesetzte Menge Silizium normiert, um die Stärke der Auflösung später mit der Temperatur korrelieren zu können. Dies ergibt ein Volumen pro Stunde und Gramm Siliziumschmelze:

$$R_C = \frac{V_C}{t m_{Si}} \quad (4-14)$$

$\Delta m_{Si}$  ist vernachlässigbar klein gegenüber den Ungenauigkeiten beim Auflösungsvolumen  $\Delta V_C$ , so daß mit  $\Delta t = 0,5 \text{ h}$  die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung angesetzt wird zu

$$\Delta R_C = \sqrt{\left(\frac{\partial R_C}{\partial V_C} \Delta V_C\right)^2 + \left(\frac{\partial R_C}{\partial t} \Delta t\right)^2} = \frac{1}{t} \sqrt{\frac{\Delta V_C^2}{m_{Si}^2} + R_C^2 \Delta t^2} \quad (4-15)$$

Tab. 12: Auflösungsrate des Graphittiegels.

Versuch	Züchtungs-dauer t	Siliziumein-waage $m_{Si}$ in g	Auflösungsvolumen $V_C$ in $\text{mm}^3$	Auflösungsrate $R_C$ in $\text{mm}^3/\text{g h}$
VB 1	4 h	11,4573	350 $\pm$ 46	7,63 $\pm$ 1,38
VB 2	4 h	12,0183	181 $\pm$ 50	3,76 $\pm$ 1,04
VB 4	4 h	12,380	130 $\pm$ 40	2,62 $\pm$ 0,81
VB 7	6 h	12,5588	256 $\pm$ 46	3,40 $\pm$ 0,61
VB 8	2 h	12,383	116 $\pm$ 54	4,68 $\pm$ 2,18
VB 9	2 h	12,3202	272 $\pm$ 50	11,04 $\pm$ 2,03
VB 18	4 h	12,0258	218 $\pm$ 66	4,53 $\pm$ 1,37

Auflösungsrate des Graphittiegels in  $\text{mm}^3(\text{C}) / \text{g}(\text{Si}) \text{ h}$

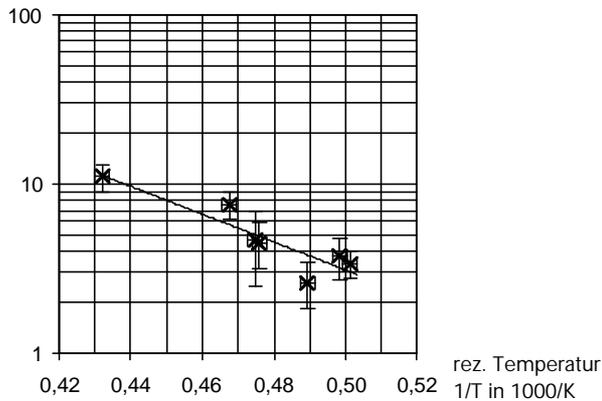


Diagramm 9: Die Auflösungsrate (Kohlenstoffvolumen) als Funktion der Prozeßtemperatur in der Arrheniusauftragung.

Die Werte sind in Tabelle 12 angegeben und in Diagramm 9 aufgetragen. Die Temperaturfehlerbalken entsprechen  $\pm 10 \text{ K}$  Abweichung. Will man  $R_c$  nicht auf das Volumen des Graphits, sondern auf das äquivalente Volumen an gebildetem Siliziumkarbid beziehen, so sind alle Werte mit dem Verhältnis der Dichten  $\rho_{\text{SiC}}/\rho_{\text{Graphit}}$  bei der Prozeßtemperatur zu multiplizieren. Dabei wird  $\rho_{\text{SiC}} = 3,21 \text{ g/cm}^3$  und  $\rho_{\text{Graphit}} = 1,75 \text{ g/cm}^3$  (bei Versuch VB 2 ist  $\rho_{\text{Graphit}} = 1,87 \text{ g/cm}^3$ , siehe Tabelle 4) verwendet.

Die Aktivierungsenergie für die mittlere Auflösungsrate wurde aus der Gleichung

$$R(T) = R_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (4-16)$$

mittels exponentieller Regression der Meßwerte zu  $\Delta H = 157 \text{ kJ/mol}$  bestimmt.

## 5. Diskussion

Im folgenden Kapitel sollen die gemessenen Daten untereinander verglichen und die in Kapitel 2 aufgestellten Überlegungen auf Übereinstimmung mit diesen Daten überprüft werden. Insbesondere soll untersucht werden, welche Abhängigkeiten von Versuchsparametern gelten und wie sich diese auf den Züchtungsprozeß auswirken. Des weiteren müssen die Versuchsergebnisse bewertet werden im Hinblick auf das Ziel, einkristalline Schichten von guter Qualität reproduzierbar abzuscheiden.

### 5.1 Wachstumsgeschwindigkeit

Zuerst sollen die Wachstumsgeschwindigkeiten betrachtet werden. Sie liegen – von VB 9 abgesehen und im Rahmen der Meßfehler – in der Arrheniusauftragung auf einer Geraden (Diagramm 7 a). Die Wachstumsgeschwindigkeit wird also von der Züchtungszeit nicht wesentlich beeinflusst. Sonst müßten Versuche mit anderer Züchtungsdauer (VB 7, VB 8) deutliche Abweichungen besitzen.

Dies würde bedeuten, daß ein konstanter, stationärer Fluß des Kohlenstoffs zum Keim hin während der gesamten Züchtungsdauer stattfindet. Es kann aber auch heißen, daß von der Züchtungszeit unabhängige Effekte wie Anfangsauflösung, Einschwingzeit für den Aufbau der Konvektion, Resterstarrung sich gegenseitig aufheben. Schließlich könnten diese Effekte auch zufällig zeitliche Abhängigkeiten ausgleichen. Die geringe Anzahl der Meßwerte und die geringe Variation der Züchtungszeiten lassen eine allgemeingültige Aussage nicht zu; in den betrachteten Fällen ist die Wachstumsgeschwindigkeit jedoch weitgehend eine Funktion der Züchtungstemperatur.

VB 9 liegt weit unterhalb der Geraden. Es ist denkbar, daß der Versuch entweder durch andere Versuchsbedingungen oder durch eine falsche Temperaturmessung andere Ergebnisse liefert. Wahrscheinlicher ist, daß die oben angestellten Betrachtungen nur bis 1900 °C gültig sind. Man kann hier nicht mehr von einer Wachstumsgeschwindigkeit sprechen, da sich ab

dieser Temperatur parasitäres Wachstum über dem Keim ausbildet. Damit ist die Geschwindigkeit, mit der sich SiC auf dem Keim abscheidet, kein Maß mehr für den Stofftransport.

Die Wachstumsgeschwindigkeit ist in erster Näherung unabhängig von der Größe der Keimoberfläche. Bei der Wachstumsrate (Kapitel 4.1.3) weichen genau die Werte von Keimen ab, die eine deutlich kleinere (wie VB 4) oder größere (wie VB 1) Keimfläche haben als der Durchschnitt. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da bis auf Randeffekte die Grenzschichten, an denen das Wachstum erfolgt, auch unabhängig von der Größe der Keimoberfläche sind.

Es besteht kein Unterschied zwischen der Keimdickenänderung am Schliffbild und der Schichtdicke; zumindest beim betrachteten Keim VB 2 sind die beiden Werte identisch (Kapitel 4.1.2). Eine Differenz würde auf eine anfängliche Auflösung des Keims („negatives Keimwachstum“) im Züchtungsprozeß hinweisen. Die Anfangsauflösung findet also nicht statt oder beträgt höchstens einige  $\mu\text{m}$ .

## 5.2 Oberflächenmorphologie und G/V-Kriterium

Grundsätzlich gilt, daß eine zu große Übersättigung an der Keimoberfläche zu instabilem Wachstum führt. Natürlich spielen auch Oberflächenfehler und Keimqualität gerade im Anfangsstadium des Schichtwachstums eine große Rolle. Es zeigt sich aber, daß die Größe der Übersättigung auf der Keimoberfläche, die durch den Temperaturgradienten hervorgerufen wird, für den Wachstumsmechanismus und deshalb auch für die Oberflächenmorphologie von entscheidender Bedeutung ist [10].

Facetten- und Stufenwachstum bilden sich aus, wenn der Wachstumsmechanismus über monomolekulare Stufen verläuft und sich Flächenkeime zumindest bis zu einer Makrostufe in der Ebene ausbreiten, die im Mikroskop sichtbar ist. Inselwachstum und polykristallines Wachstum dagegen beruhen darauf, daß Flächenkeime durch lokale Übersättigung nach oben schneller wachsen als zur Seite, was zu einer Aufrauung der Oberfläche und zu instabilem Wachstum auf dem Keim führt. Parasitäre Keime entstehen schließlich bei hoher lokaler Übersättigung sowie bei der Resterstarrung und werden bevorzugt an Fremdkeimen wie z.B. der Tiegelwand gebildet. Dort entstehen eigene Kristalle vom Polytyp 3C mit spitzen, gelben Nadeln.

Die Prozeßtemperatur und die mittlere, makroskopische Wachstumsgeschwindigkeit scheinen die Oberflächenmorphologie nur begrenzt zu beeinflussen. So ist VB 18 (1828 °C)

eher der Gruppe mit VB 2 (1722 °C) und VB 7 (1733 °C) zuzuordnen, während VB 4 (1770 °C) schon eine polykristalline Oberfläche etwa wie VB 8 (1834 °C) besitzt. VB 1 (1866 °C) und VB 9 (2042 °C) schließlich sind im Gegensatz zu den anderen Keimen völlig von parasitärem Wachstum überwuchert.

Die Versuchsergebnisse lassen den Schluß zu, daß bei zu hohen Temperaturen kein einkristallines Wachstum mehr möglich ist, weil das Angebot an Kohlenstoff zu groß wird. Während die Übersättigung bei niedrigen Temperaturen einkristallin auf dem Keim abgeschieden wird, findet bei hohen Züchtungstemperaturen Volumenkeimbildung über dem Keim statt. In einem Zwischenbereich, der in diesem Fall ungefähr zwischen 1750 °C und 1850 °C liegen dürfte, existieren vorwiegend polykristalline Bereiche auf dem Keim. Allerdings erklärt dies nicht das Auftreten unterschiedlicher Schichtqualitäten bei annähernd derselben Prozeßtemperatur (wie z.B. VB 18 und VB 8).

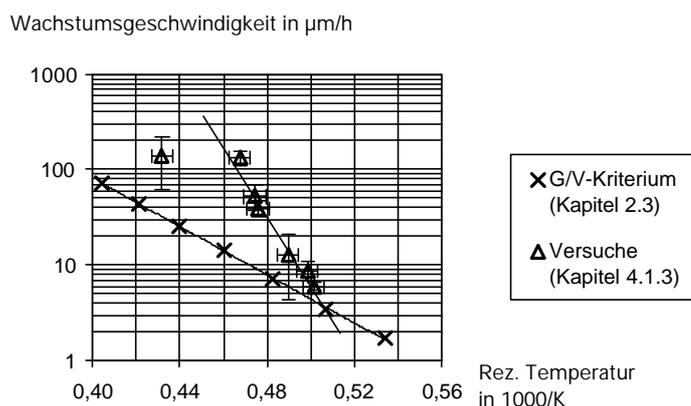


Diagramm 10: Vergleich der Wachstumsgeschwindigkeit der Versuche mit der Abschätzung der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit nach dem G/V-Kriterium nach Tiller.

Das verwendete einfache Modell des G/V-Kriteriums läßt allerdings einen quantitativen Vergleich mit der Wachstumsgeschwindigkeit nicht zu.

Die Randüberhöhung kann durch Konvektionseffekte der Siliziumschmelze erklärt werden. Durch das Auftreten einer Strömung, die am SiC-Keimrand vorbeistreicht, erniedrigt sich die Diffusionsgrenzschicht dramatisch, während die thermische Grenzschicht annähernd konstant bleibt [7]. Damit kommt es an den Rändern zu einer konstitutionellen Unterkühlung, das einkristalline Wachstum wird instabil, und im Randbereich bilden sich Wachstumsinseln, die schneller wachsen als der restliche Keim. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist also abhängig vom Abstand des untersuchten Bereichs zum Rand.

Die ermittelten Werte für die Wachstumsgeschwindigkeit liegen deutlich über dem in Kapitel 2.3 errechneten G/V-Kriterium (siehe Diagramm 10). Nach diesem Kriterium verläuft das Wachstum also grundsätzlich im instabilen Bereich. Der steilere Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit mit der Temperatur ist in Übereinstimmung mit dem Versuchsergebnis, wonach bei höheren Züchtungstemperaturen das Wachstum zunehmend instabil verläuft.

Lösungsmittleinschlüsse stellen ein bekanntes Problem bei der Lösungszüchtung und der LPE dar und sind auf eine instabile Wachstumsfront zurückzuführen [10]. Die Zahl der Lösungsmittleinschlüsse hängt offensichtlich weder von der Oberflächenqualität noch von der mittleren Wachstumsgeschwindigkeit ab, obwohl die Einschlüsse zum weitaus größten Teil in Bereichen mit Stufen- oder Inselwachstum verbreitet sind. Ein weitergehender Zusammenhang läßt sich aus dieser Betrachtung jedenfalls nicht gewinnen.

### 5.3 Stofftransport, Tiegelauflösung und parasitäres Wachstum

Im Folgenden wird davon ausgegangen, daß praktisch über den ganzen Versuchszeitraum ein stationärer Kohlenstofftransport von der Auflösungszone zum Keim stattfindet und für das Schichtwachstum verantwortlich ist (Kapitel 4.1.3). Die dazu erforderlichen Meßwerte sind in Diagramm 11 aufgetragen. Parallel dazu wird auch parasitäres Wachstum erfolgen, dessen Größenordnung in Kapitel 4.2.4 abgeschätzt wurde. Die Summe der Flüsse zu den beiden Senken muß die Auflösungsrate ergeben.

Die Tiegelauflösungsrate verläuft auch bei hohen Temperaturen exponentiell mit einer Aktivierungsenergie von 157 kJ/mol. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der Lösungsenthalpie von Kohlenstoff in Silizium überein, die in Kapitel 2.3, zu 165 kJ/mol bestimmt wurde, basierend auf Meßwerten aus [3]. Die Wachstumsrate von SiC steigt steiler mit der Temperatur als die Tiegelauflösung, die Aktivierungsenergie beträgt hier ca. 700 kJ/mol. Oberhalb von ca. 1850 °C setzt parasitäres Wachstum über dem Keim ein, so daß nicht mehr von einer Wachstumsrate am Keim gesprochen werden kann. Die Aktivierungsenergie für das parasitäre Wachstum kann aus der Abschätzung in Kapitel 4.2.4 gewonnen werden und liegt im Bereich von 150 bis 300 kJ/mol.

Es ist nicht ersichtlich, warum die Wachstumsgeschwindigkeit eine solch hohe Aktivierungsenergie besitzt. Der Wert von 700 kJ/mol liegt im Bereich der Züchtung aus der Gasphase und ist für eine Lösungszüchtung sehr hoch. Eine Interpretation dieses Sachverhalts würde voraussetzen, daß entweder der Stofftransport oder die Abscheidung auf dem Keim mit einer hohen Aktivierungsenergie verbunden ist. Denn da die Auflösungsrate mit der Lösungsenthalpie übereinstimmt, kann die hohe Aktivierungsenergie des Kristallwachstums nicht von der Auflösung herrühren.

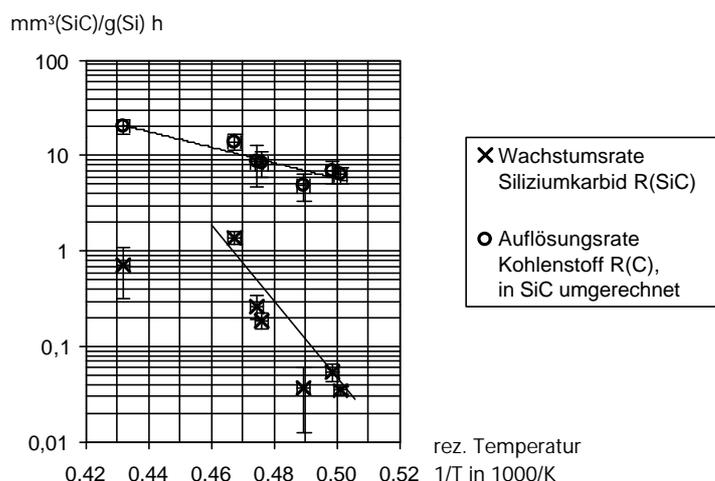


Diagramm 11: Wachstumsrate von SiC für einen Keim der Oberfläche  $100 \text{ mm}^2$ , Auflösungsrate von Kohlenstoff an der Tiegelwand (in die Dichte von SiC umgerechnet) und Größenordnung des parasitären Wachstums.

Die möglichen Aktivierungsenergien beim Stofftransport durch Konvektion und Diffusion, bei einer Konzentrationsänderung durch Evaporation von Silizium, durch eine Temperaturabhängigkeit des Temperaturgradienten über dem Keim oder durch Anisotropieeffekte bei der Kristallisation bewegen sich alle deutlich unterhalb von  $100 \text{ kJ/mol}$ , wie man z.B. am Diffusionskoeffizienten

oder an den Temperaturgradienten in Kapitel 2 ermitteln kann. Nicht einmal die Summe aller betrachteten thermisch aktivierten Prozesse würde zu einer solch hohen Aktivierungsenergie führen, wie sie beim Wachstum auf dem Keim auftritt. Andere als exponentielle Effekte kommen aber nicht in Frage, da sie die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit nicht erklären können.

Insgesamt kann man sagen, daß die Kohlenstoffauflösung den Stofftransport sicherlich nicht limitiert, ein Ergebnis, das auch durch das Auftreten des parasitären Wachstums bestätigt wird. Es konnte dagegen kein thermisch aktivierter Prozeß gefunden werden, der für die hohe Aktivierungsenergie der Wachstumsgeschwindigkeit verantwortlich ist.

Bei der Auswertung wurden keine Hinweise auf die Resterstarrungsmenge gefunden. Da diese unabhängig von der Züchtungszeit auskristallisiert, müßten die Versuche VB 8 und VB 9 deutliche Abweichungen von einem exponentiellen Verhalten zeigen. Dies ist im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht der Fall. Da das parasitäre Wachstum am Tiegelboden und an der Oberfläche der Siliziumschmelze zum Teil bereits während der Züchtung stattfindet, kann angenommen werden, daß sich an der Schmelzoberfläche die ganze Zeit eine weitere Kohlenstoffsenke zusätzlich zum Keim befindet, bei der auch Resterstarrung erfolgt. SiC-Keimwachstum in der Größenordnung der in Kapitel 2.4 berechneten Resterstarrungsmenge konnte jedoch bei weitem nicht festgestellt werden.

## 6. Ausblick

Bis jetzt wurden die Prozeßtemperatur und die Prozeßdauer als die beiden zentralen Versuchsparameter angesehen. Damit lassen sich bereits wichtige Kenngrößen der Züchtungsversuche steuern, so z.B. die Wachstumsgeschwindigkeit, die Tiegelauflösung und das parasitäre Wachstum.

Weitere wichtige Versuchsparameter wie die Temperaturverteilung im Tiegel, die Konvektion oder die Wärmeleitung nach außen sind entweder nicht meßbar oder nur schwer abzuschätzen. Sie müssen durch theoretische Betrachtungen und Experimente eingehend weiter untersucht werden. Erst das Verständnis der Rolle, die diese Größen im Versuchsaufbau spielen, kann zu einer Abschätzung der erzielbaren Oberflächenqualität führen. Auch die Umstände, die zur Bildung von Lösungsmiteinschlüssen auf der Keimoberfläche führen, sind in diesem Zusammenhang noch nicht geklärt.

Um Schichten reproduzierbar herzustellen, bedarf es darüber hinaus noch der Möglichkeit, die Temperaturverteilung und die Konvektion im Versuchsaufbau einzustellen bzw. zu verändern. Dies ist mit der Anordnung, wie sie in Kapitel 3 beschrieben wurde, nur sehr begrenzt möglich. Um bei höheren Temperaturen als 1850 °C noch einkristalline Schichten aufwachsen zu können, wäre in jedem Fall eine Erhöhung des Temperaturgradienten an der Keimoberfläche wünschenswert (siehe G/V-Kriterium, Gleichung 2-4). Theoretisch ließe sich dies mit einer anderen Spulenposition erreichen, doch mußten hier alle Versuche abgebrochen werden, da Silizium aus dem Spalt im Deckelrand auslief. Mit der verwendeten Spulen- und Tiegelgeometrie ist also eine erfolgreiche Prozeßführung unter diesen Züchtungsbedingungen nicht möglich.

Untersuchungsbedarf besteht schließlich bei der Resterstarrung, da nicht restlos geklärt werden konnte, ob sie zu einem Fehler bei der Auswertung der Wachstumsgeschwindigkeit führt oder die Oberflächenmorphologie beeinflusst. Eine Anordnung, in der nach dem Züchtungsprozeß das flüssige Silizium noch vor dem Abkühlen vom Keim entfernt wird, z.B. indem man die Ampulle mit dem Graphittiegel umdreht, könnte die Resterstarrung eliminieren und zu einem weitergehenden Verständnis der Prozesse beim Abkühlen beitragen.

## Literaturverzeichnis

- [1] K. Gillessen: *Herstellung von SiC-Schichten aus einer Si-reichen Schmelze durch erzwungene Bewegung der flüssigen Zone*, Dissertation an der TU Hannover, 1973
- [2] R. C. Glass, D. Henshall, V. F. Tsvetkov, C. H. Carter Jr.: *SiC-seeded Crystal Growth*, aus: MRS Bulletin **22** (1997) No. 3, S. 25
- [3] H. Kleykamp, G. Schumacher: *The Constitution of the Silicon-Carbon System*, aus: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97** (1993) 799
- [4] R. I. Scace, G. A. Slack: *Solubility of Carbon in Silicon and Germanium*, aus: J. Chem. Phys. **30** (1959) 1551
- [5] Firmenprospekt „Ringsdorff Graphite in der Halbleitertechnik“ der Fa. Wacker Chemitronic, Burghausen
- [6] Datenblatt zum Graphit B 497 DXN der Fa. C. Conradt, Nürnberg
- [7] W. A. Tiller: *Theoretical Analysis of Requirements for Crystal Growth from Solution*, aus: J. Cryst. Growth **2** (1968) 69
- [8] H. Sasaki, E. Tokizaki, K. Terashima, S. Kimura: *Density Variation of Molten Silicon Measured by an Improved Archimedian Method*, aus: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 3803
- [9] M. Müller, private Kommunikation
- [10] E. Bauser: *Atomic Mechanisms in Semiconductor Liquid Phase Epitaxy*, aus: Handbook of Crystal Growth, ed. D.T.J. Hurle, Vol. 3 (North-Holland, Amsterdam, 1994) S. 879
- [11] K Jacobs: *Vergleich breitlückiger Halbleitermaterialien bezüglich ihrer Eignung für die Herstellung optoelektronischer Bauelemente, insbesondere Laserdioden*, Studie im Auftrag des Instituts für Kristallzüchtung im Forschungsverbund Berlin e.V., 1995
- [12] J. Drowart, *Thermodynamic Study of SiC using a Mass Spectrometer*, aus: J. Chem. Phys. **19** (1958) 1015
- [13] O. Nilsson et al.: *Determination of Thermal Diffusivity and Conductivity of Monocrystalline SiC from 300 K to 2300 K*, Zentrum für angewandte Energieforschung Bayern, 1996, to be published
- [14] Yu. M. Shashkov, V. P. Grishin: *Thermal Conductivity of Silicon in the Solid and Liquid States near the Melting Point*, aus: Soviet Physics – Solid State **8** (1966) No. 2, S. 447