

Über die Niedertemperaturheteroepitaxie von
kubischem Siliziumkarbid mit Methylsilan

Dissertation

Helmut Möller

JUSTUS-LIEBIG-



UNIVERSITÄT
GIESSEN

Über die Niedertemperaturheteroepitaxie von kubischem Siliziumkarbid mit Methylsilan

Beim Fachbereich Physik
der Justus-Liebig-Universität Gießen
eingereichte und genehmigte Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Helmut Möller

geb. in München

Tag der Einreichung: 12.03.1999

Tag der mündlichen Prüfung: 07.05.1999

I. Physikalisches Institut der Justus-Liebig Universität Gießen

1999

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	6
1.1	EIGENSCHAFTEN VON KUBISCHEM SiC	6
1.2	INDUSTRIELLE ANWENDUNG.....	8
1.3	HERSTELLUNG UND VERFÜGBARKEIT VON KUBISCHEM SiC	10
2	LPCVD PROZEß MIT METHYLSILAN	13
2.1	LPCVD PROZESSE	13
2.2	LPCVD VERSUCHSREAKTOR.....	14
2.3	PROZEBFÜHRUNG.....	15
3	MEßTECHNIK	18
3.1	RÖNTGENBEUGUNG	18
3.1.1	<i>Polfiguren</i>	19
3.1.2	<i>Rocking-Kurven</i>	19
3.2	MIKROSKOPIE.....	20
3.2.1	<i>Optische Mikroskopie (VIS)</i>	20
3.2.2	<i>Rasterelektronenmikroskop (REM)</i>	20
3.2.3	<i>Transmissions Elektronen Mikroskop (TEM)</i>	21
3.2.4	<i>Rasterkraftmikroskop (AFM)</i>	22
3.3	SPEKTROSKOPIE.....	23
3.3.1	<i>Optische Spektroskopie</i>	23
3.3.2	<i>Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS)</i>	23
3.3.3	<i>Raman Streuung</i>	25
3.4	ELEKTRISCHE MEßMETHODEN.....	26
3.4.1	<i>Probenpräparation</i>	26
3.4.2	<i>Leitfähigkeits- und Leckstrommessungen</i>	27
3.4.3	<i>Hallmessungen</i>	27
4	SIC EPITAXIE AUF SILIZIUM	28
4.1	EPITAXIE - GRUNDLAGEN	28
4.1.1	<i>Wachstum</i>	29
4.1.2	<i>Nukleation</i>	30
4.1.3	<i>Kristalldefekte</i>	31
4.2	CHARAKTERISIERUNG.....	32
4.3	UNTERSUCHUNG DES WACHSTUMSVORGANGS	39
4.3.1	<i>Karbonisierung</i>	39

4.3.2	<i>Abscheidetemperatur</i>	44
4.3.3	<i>Schichtdicke</i>	49
4.4	SELEKTIVES WACHSTUM VON SiC	53
4.4.1	<i>Problemstellung</i>	53
4.4.2	<i>Phänomen</i>	54
4.4.3	<i>Probenpräparation</i>	54
4.4.4	<i>Ergebnisse</i>	55
5	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN UND MODELLIERUNG DER REAKTIONS- UND GASKINETIK	57
5.1	CVD - GRUNDLAGEN	57
5.1.1	<i>Massentransport</i>	57
5.1.2	<i>Energietransport / Temperaturverteilung</i>	62
5.1.3	<i>Chemische Reaktion</i>	63
5.2	CVD SIMULATION - UMSETZUNG	64
5.2.1	<i>Motivation</i>	64
5.2.2	<i>Simulationsbasis</i>	65
5.2.3	<i>Simulationsmodelle</i>	67
5.3	EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE	70
5.3.1	<i>Abhängigkeit von der Temperatur</i>	70
5.3.2	<i>Abhängigkeit vom Prozeßdruck</i>	72
5.3.3	<i>Abhängigkeit von der Methylsilankonzentration</i>	73
5.4	ZUSAMMENFASSUNG	75
6	SIC EPITAXIE AUF SOI SUBSTRATEN	76
6.1	SILICON ON INSULATOR (SOI)	76
6.2	STRUKTURELLE CHARAKTERISIERUNG DES SiC	77
6.3	UNTERSUCHUNG DES SiC-SOI SYSTEMS	80
6.3.1	<i>Entstehung von Hohlräumen</i>	80
6.3.2	<i>Abhängigkeit der SiC Qualität von der SOL Dicke</i>	87
6.3.3	<i>Isolierende Eigenschaften des SiC- SOI Systems</i>	94
6.4	ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN	95
6.4.1	<i>Intrinsische Schichten</i>	95
6.4.2	<i>N-dotierte Schichten</i>	100
7	SIC AUF 4 ZOLL SUBSTRATEN	108
7.1	KALTWANDREAKTOR FÜR 4 ZOLL SUBSTRATE	108
7.2	SIMULATIONSMODELL	112

7.3	ERGEBNISSE	113
7.3.1	<i>Entwicklungsphase 1</i>	113
7.3.2	<i>Entwicklungsphase 2</i>	118
7.3.3	<i>Entwicklungsphase 3 - Planung</i>	121
7.4	ZUSAMMENFASSUNG.....	124
8	REALISIERUNG VON SENSOREN MIT SIC	126
9	ZUSAMMENFASSUNG	130
10	AUSBLICK	133
11	ANHANG	135
11.1	BERECHNUNG VON GASPARAMETERN	135
11.1.1	<i>Abschätzung der Lennard-Jones Parameter</i>	135
11.1.2	<i>Berechnung von Gasparametern aus dem Lennard-Jones Potential</i>	136
11.2	YOUNG GLEICHUNG	139
11.3	EMISSIVITÄT VON SILIZIUM.....	140
11.4	TECHNISCHE DATEN VON METHYLSILAN.....	141
12	LITERATURVERZEICHNIS	142
13	PUBLIKATIONSVERZEICHNIS	149
14	DANKSAGUNG	151

1 Einleitung

„Silicon Carbide is not a stranger to our universe, having been generated in the atmospheres of stars for billions of years“ [Cho 97]. Dieses Zitat besagt, daß Siliziumkarbid eine natürlich vorkommende Verbindung ist, die sich unter bestimmten Voraussetzungen wegen der Affinität zwischen Silizium und Kohlenstoff bildet. Gegenstand dieser Arbeit ist die Herstellung von kubischem Siliziumkarbid auf Silizium durch Epitaxie mit einem LPCVD Prozeß mit dem Gas Methylsilan bei niedrigeren Abscheidetemperaturen als diese mit dem Standardgas Silan notwendig sind.

Zunächst werden die Eigenschaften, die Anwendungsfelder und die Verfügbarkeit von Siliziumkarbid beschrieben und darauf basierend die Wege für die Weiterentwicklung des Materials hinsichtlich der Anwendung bei Sensoren in chemisch aggressiven Medien und bei hohen Temperaturen. Dieses Anwendungsfeld wird bei DaimlerChrysler als Robuste Sensorik bezeichnet.

1.1 Eigenschaften von kubischem SiC

Siliziumkarbid existiert als Einkristall in mehr als 170 Polytypen mit kubischer, hexagonaler und rhomboedrischer Struktur. Der einzige Polytyp, der mit kubischer Gitterstruktur vorkommt, wird als β -SiC oder 3C-SiC bezeichnet. Alle anderen sind unter dem Namen α -SiC zusammengefaßt.

Im folgenden ist mit der Bezeichnung SiC immer kubisches SiC gemeint, da nur dieses Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist.

Tabelle 1 zeigt die physikalischen Eigenschaften von kubischem Siliziumkarbid im Vergleich mit Silizium [Dst 91], [Lan 82], [Sze 81], [Pow 89]. SiC besitzt eine indirekte und im Vergleich zu Silizium doppelt so große Bandlücke mit einer Energie von 2.2eV. Wegen der damit erst später einsetzenden Eigenleitung ist die maximale Betriebstemperatur für elektronische Anwendungen wesentlich höher als bei Silizium. Die guten mechanischen Eigenschaften wie große Härte, hoher Schmelzpunkt, hohe kritische Bruchzähigkeit, großes Elastizitätsmodul und gute Wärmeleitfähigkeit sind für Anwendungen in der Robusten Sensorik geeignet. SiC besitzt auch gute elektronische Eigenschaften hinsichtlich der Sättigungsdriftgeschwindigkeit der Elektronen und Durchbruchfeldstärke. Der für die Drucksensorik, die auf dem piezoresistiven Effekt basiert, wichtige K-Faktor ist bei Raumtemperatur zwar kleiner, bleibt dafür aber auch im Gegensatz zu Silizium bei hohen Temperaturen erhalten. Es besitzt auch eine hohe Resistenz in chemisch aggressiven Medien. Alle diese Eigenschaften machen SiC sehr interessant für viele Anwendungen bei

hohen Temperaturen und in aggressiven Medien, verlangt aber auch neue Entwicklungen beim Prozessieren, wie z.B. bei der Epitaxie von kubischen SiC oder bei der Ätztechnik. Insgesamt ist zu bemerken, daß die elektronischen Eigenschaften von dünnen SiC Standard Schichten ($<6\mu\text{m}$) aufgrund von nicht zu vermeidenden Kristalldefekten am SiC-Si Interface zum Teil wesentlich schlechter sind als die in der Tabelle aufgeführten.

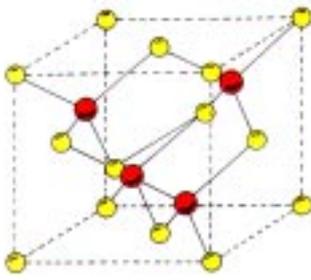
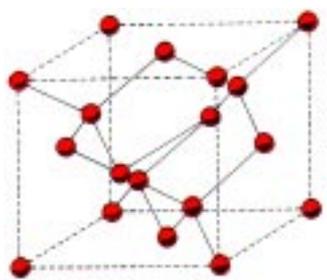
	Kubisches Siliziumkarbid	Silizium
Struktur		
Brechungsindex	2,6	3,6
Gitterkonstante [nm]	0,43596	0,54310
Indirekte Bandlücke [eV]	2,22 (300K)	1,110 (300K)
Direkte Bandlücke [eV]	6,0 (300K)	3,4 (77K)
Maximale Betriebstemperatur	1100 K	570 K
Härte [kg/mm²]	3300	1000
Schmelzpunkt [K]	3103	1685
krit. Bruchzähigkeit [MPa^{0,5}]	4	0,4
Elastizitätskonstanten (c₁₁,c₁₂,c₄₄)	352,140,233 GPa	167,65,81 GPa
Wärmeleitfähigkeit [W/cmK]	4,9	1,45
K-Faktor (n-Dotierung)	-31,8	bis -102
Ätzrate in 30% KOH bei 80°C	<0,008nm/min	1317 nm/min
Elektronenbeweglichkeit (300K)	890 cm ² /Vs (n=10 ¹⁶ cm ⁻³)	1450 cm ² /Vs (n=10 ¹⁶ cm ⁻³)
Löcherbeweglichkeit (300K)	20 cm ² /Vs (p=10 ¹⁷ cm ⁻³)	500 cm ² /Vs (p=10 ¹⁷ cm ⁻³)
Durchbruchfeldstärke [V/cm]	4•10 ⁶	3•10 ⁵
Sättigungsdriftgeschwindigkeit (e⁻)	2,5•10 ⁷ cm/s	10 ⁷ cm/s

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von kubischem SiC im Vergleich mit Silizium

1.2 Industrielle Anwendung

Heutzutage besteht ein großer Bedarf an Halbleitern für Anwendungen in der Hochtemperatur-, Höchsthfrequenz- und Hochleistungselektronik, der mit Silizium alleine nicht abgedeckt werden kann. Das High Temperature Electronics Network of Excellence (HITEN) schätzt den heutigen Markt für Hochtemperaturanwendungen auf 9.5 Milliarden Dollar und prognostiziert ein Wachstum auf \$17.5 Milliarden Dollar bis zum Jahr 2005. Derzeit sind nur ca. 5% dieses Marktes abgedeckt.

SiC ist ein geeignetes Material für Hochtemperatur-, Höchsthfrequenz- und Hochleistungselektronik. Hierfür werden hexagonale, homoepitaktisch gewachsene Polytypen wie 4H- und 6H-SiC verwendet. Die technologische Entwicklung dieser Polytypen ist momentan am weitesten fortgeschritten. Hierbei wird in einem Homoepitaxieprozeß SiC auf SiC Substrate aufgewachsen. Diese werden nach dem Lely Prozeß in einem Sublimationsverfahren mit einem Saatkristall hergestellt [Lel 55]. Die Polytypie ist stark abhängig von den Prozeßparametern. Die Kontrolle der Polytypie ist gegenwärtig bei der Herstellung von hexagonalen Substraten gezielt möglich. Problematisch ist die Bildung von „Micropipes“ und die hohe intrinsische n-Dotierung von mindestens 10^{18}cm^{-3} , verursacht durch Stickstoff im System. Für elektronische Anwendungen sind aber hochwertigere SiC Schichten notwendig. Diese werden homoepitaktisch auf SiC Substrate aufgewachsen. Zudem sind SiC Substrate noch relativ kleinflächig und teuer (ca. 1000US\$ pro 1.5 Zoll Substrat). Die Entwicklung macht aber große Fortschritte. Momentan sind Substrate schon mit 2 Zoll Durchmesser kommerziell erhältlich, 3 Zoll sollen bis zur Jahrtausendwende verfügbar sein. Die „Micropipe“ Dichte ist von 100cm^{-2} in 1993 auf 0.8cm^{-2} in 1997 gesunken [Tsv 97] und mit Hilfe der „Site Competition Epitaxy“ hat man die Grunddotierung bei Epitaxieschichten auf weniger als 10^{16}cm^{-3} reduziert [Kim 94]. P- und n-Dotierung sind möglich.

Kubische SiC Substrate sind derzeit nicht reproduzierbar herstellbar. Daher verwendet man Silizium als Substrat. Aufgrund der großen Gitterfehlpassung zwischen SiC und Si von 21.9% ist dieses heteroepitaktische Wachstum schwierig. Die damit bisher erreichten elektronischen Eigenschaften waren für elektronische Anwendungen nicht ausreichend, so daß man das Interesse an kubischem SiC auf Si zeitweise verloren hat.

Zur Zeit wächst jedoch wieder das Interesse an kubischem SiC auf Si als Basismaterial für Robuste Sensoren, wegen den guten sensorischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften von SiC bei hohen Temperaturen und in aggressiven Medien [Krö 95]_M, [Krö 96]_M. Die Kombination von SiC mit Siliziumsubstraten erlaubt die Anwendung der

kostengünstigen Standard Silizium Technologien der Mikromechanik für die Herstellung der Chips. Das ist interessant, da Sensoren für die Massenanwendung billig sein müssen (ca. 0.5 bis 1 US\$ pro Chip). Daher ist kubisches SiC bei gleich guten sensorischen Eigenschaften den wesentlich teureren hexagonalen Polytypen in der Robusten Sensorik überlegen.

Für die Hochtemperatursensorik ist eine ausreichende elektrische Isolierung der SiC Schicht zum Si Substrat notwendig. Hierfür verwendet man SOI (= Silicon On Insulator) Substrate. Das sind Siliziumsubstrate mit einer elektrisch isolierenden Siliziumdioxidschicht und darüber einer sehr dünnen kristallinen Siliziumschicht zur Weitergabe der Kristallinformation an das aufzuwachsene SiC. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, ist das auf diese SOI Substrate aufgewachsene kristalline SiC, genannt SiCOIN (= Silicon Carbide On Insulator), zum Substrat elektrisch isoliert. Selbst bei hohen Einsatztemperaturen behält das Siliziumdioxid seine guten dielektrischen Eigenschaften. Damit ist der Weg frei für die Anwendung von SiCOIN Filmen als Material für Hochtemperatursensoren.

Abbildung 1-1 stellt verschiedene Drucksensorkonzepte (Gehäusung / Chip-Technology) in Abhängigkeit von der maximalen Betriebstemperatur dar. Die Darstellung zeigt, daß SiCOIN hinsichtlich Preis, Lebensdauer und Zuverlässigkeit für Temperaturen zwischen 350°C und 500°C ein sehr geeignetes Materialsystem ist. Reine Siliziumtechnologie ist nur bis zu einer Chiptemperatur von 150°C einsetzbar, da bei höheren Temperaturen die isolierende Wirkung von pn-Übergängen als Sperrschicht nicht mehr funktioniert. Verwendet man SOI, so erhöht sich die maximale Einsatztemperatur um mindestens 200°C, da das Siliziumdioxid als elektrische Isolierschicht dient. Ab ca. 350°C werden auch die sensorischen Eigenschaften des Siliziums signifikant schlechter. Dagegen können SiCOIN Sensoren bis 500°C betrieben werden. Bei noch höheren Temperaturen wird das Silizium Trägersubstrat mechanisch instabil. Durch entsprechende Aufbau- und Verbindungstechnik (Stahlmembran, mechanisches Übertragungselement) läßt sich die maximale Betriebstemperatur bei allen Chip Technologien erhöhen. Nachteilig ist der höhere Preis pro Sensor, mit ca. 1.50 DM zusätzlich pro mechanischem Bauteil [Cav 1997]. Die Metallisierung und Kontaktierung beschränkt die maximale Betriebstemperatur für Sensoren mit SICOIN Technologie. Diese Problematik trifft jedoch für alle hochtemperaturfähigen Halbleiter zu. Hier besteht ein großer Entwicklungsbedarf.

Die Zuverlässigkeit und die Lebensdauer des Sensors steigen, je größer der Abstand der Einsatztemperatur zur maximalen Betriebstemperatur ist. Daher sind Sensoren basierend auf SICOIN Material bei Temperaturen zwischen 350°C und 450°C hinsichtlich Preis, Lebensdauer und Zuverlässigkeit nach entsprechender Weiterentwicklung der SiC Technologie optimal. Beispielsweise treten solche Temperaturen in Brennkammern von

Kraftfahrzeugmotoren auf.

Bei DaimlerChrysler sind Drucksensoren basierend auf kubischem SiC für kommerzielle Anwendungen in dem Brennraum von Kraftfahrzeugen und im Hochdruckverdichter in Turbinen von Flugzeugen in Entwicklung. Sie sollen bei Temperaturen von mehr als 400°C und bei Drücken von über 100bar in chemisch aggressiver Umgebung eingesetzt werden.

Gehäuse		Chip direkt dem Medium ausgesetzt	Stahl-Membran	Stahl-Membran mit mechanischem Übertragungselement
		Chip-Technologie		
Si	150°C	200°C - 250°C	450°C - 500°C	
SOI	350°C	400°C - 450°C	650°C - 700°C	
SiCOIN	500°C	550°C - 600°C	800°C - 850°C	

Abbildung 1-1: Vergleich unterschiedlicher Drucksensorkonzepte [Krö 98]_M

1.3 Herstellung und Verfügbarkeit von kubischem SiC

Die Herstellung von kubischem SiC auf Siliziumsubstraten geschieht standardmäßig nach dem von Nishino entwickelten Prozeß [Nis 83]. Zuerst erfolgt auf dem Si-Substrat ein Karbonisierungsschritt mit kohlenstoffhaltigen Gasen wie Ethan oder Ethen, der für die Kristallqualität der Epitaxieschicht entscheidend ist. Die Epitaxie erfolgt dann mit siliziumhaltigen Gasen (wie SiH₄, SiCl₂H₂, SiCl₄) und Kohlenstoffträgern (wie C₂H₄, C₃H₈, CCl₄, C₆H₁₄). Diese werden verdünnt in Wasserstoff oder Argon in die Reaktorkammer eingelassen. Dieser Prozeß findet bei sehr hohen Temperaturen (ca. 1360°C) statt, nahe beim Schmelzpunkt des Siliziums.

Dies ist für mikromechanische Anwendungen nachteilig. Bei den hohen Temperaturen entstehen im Substrat während der Abscheidung Kristalldefekte. Durch die verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si und SiC entstehen weitere mechanische Verspannungen im Substrat, die zu Versetzungen im Si und einer Verbiegung des Substrats während der Abkühlphase führen. Ein weiteres Problem bei hohen Temperaturen ist das

homogene Heizen von großen Substraten. Dennoch führt der Prozeß zu SiC Schichten mit hoher SiC Kristallqualität.

Cree Research [Cre 96] verfügt über den am weitest entwickelten Prozeß und hat auch das Material kommerziell vertrieben. Die Schichten waren sowohl n- als auch p-dotiert lieferbar, der Preis war allerdings sehr hoch (ca. 1000\$ pro 1 Zoll Substrat) und die Substrate nur sehr klein (1 Zoll). 1996 hat Cree die Produktion von kubischem SiC eingestellt und sich auf die profitablere 4H- und 6H-Produktion konzentriert.

Die Nachteile des Nishino Prozesses führten bald zur Entwicklung von Niedertemperaturabscheidungen. Zahlreiche neue „Precursor“ Gase wurden entwickelt und erprobt. Golecki [Gol 92] berichtet 1992 über die Entwicklung eines Prozesses für die Epitaxie von kristallinem SiC bei 750°C Prozeßtemperatur mit Methylsilan ohne Karbonisierung, er konnte jedoch von anderen Arbeitsgruppen nicht reproduziert werden.

Die SiC Schichten waren bei einer Abscheidetemperatur von 750°C immer polykristallin. Auch bei DaimlerChrysler wurde dieser Prozeß verfolgt und es gelang, bei ca. 1150°C kubisch texturiertes SiC herzustellen. Die Schichten waren extrem rau, die Kristallqualität und damit die sensorischen Eigenschaften waren entsprechend nicht gut.

Hoya Research verfügt über ein Niedertemperaturverfahren für SiC auf 4 und 6 Zoll Substraten [Nag 97]. An SICOIN Filmen von Hoya, die im Rahmen dieser Arbeit analysiert wurden, konnte keine brauchbare Qualität festgestellt werden. Die Schichten waren zwar glatt und die Schichtdicke lateral extrem homogen, das SiC war aber fast ausschließlich polykristallin (vgl. Kapitel 6.2). Außerdem waren die Schichten nur nominell undotiert erhältlich.

Da im Moment brauchbare SiC Schichten kommerziell nicht erhältlich sind, wurde im Rahmen dieser Arbeit der Prozeß mit Methylsilan bei möglichst niedrigen Abscheidetemperaturen weiterentwickelt. Durch die Entwicklung eines schnellen Karbonisierungsschritts in Kombination mit geeigneten Prozeßbedingungen für die SiC Abscheidung gelang es mit Methylsilan, kristallines SiC auf SOI Substraten herzustellen. Die Qualität entspricht der von SiC, das mit Hochtemperaturprozessen hergestellt wurde und ist für sensorische Anwendungen ausreichend. Die Charakterisierung der Schichten erfolgte durch den Einsatz von verschiedenartigen Analysemethoden wie Röntgen, Hall, PDS, TEM, AFM und Raman. Zugleich wurde auch eine geeignete In-situ Dotierung für den Prozeß entwickelt und untersucht. Eine Vielzahl von Experimenten und die Prozeßsimulation mit dem kommerziellen FVM Programm PHOENICS haben dazu geführt, daß die Mechanismen für das Wachstum geklärt werden konnten. Um die Verfügbarkeit von großflächigem SiC zu gewährleisten, wurde in der vorliegenden Arbeit ein LPCVD System für die Abscheidung von SiC auf 4 Zoll Substraten aufgebaut. Über erste Ergebnisse

mit der neuen Anlage wird berichtet und Verbesserungsmöglichkeiten unter Verwendung der numerischen Simulation abgeschätzt. Die Eignung des Materials für Sensoren wird demonstriert.

Die Ergebnisse dieser Arbeit versetzen DaimlerChrysler vorerst als einzige Firma in die Lage, SiCOIN Material für kommerzielle Hochtemperatur-Anwendungen herzustellen.

2 LPCVD Prozeß mit Methylsilan

2.1 LPCVD Prozesse

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Epitaxie von SiC in einem LPCVD Prozeß mit dem Gas Methylsilan. Allgemein findet bei CVD (Chemical-Vapour-Deposition) Prozessen eine Gasphasenreaktion an einer heißen Oberfläche unter Abscheidung einer Festkörperkomponente statt. Zum einen unterscheidet man nach dem Prozeßdruck:

- Prozeß bei atmosphärischem Druck (APCVD = Atmospheric Pressure CVD)
- Prozeß bei Unterdruck (LPCVD = Low Pressure CVD, $p < 100\text{mbar}$).

Zum anderen unterscheidet man nach der Art der Energiezuführung zum Substrat:

- Thermisch: Zuführung der Energie durch Strahlungs-, Direkt- oder HF-Induktionsheizung.
- Plasmaunterstützt: Zuführung der Energie durch Gasentladung. Freie Elektronen wandeln Moleküle in reaktionsfreudige Ionen um (PECVD = Plasma enhanced CVD).
- Laser: Zuführung der Energie durch selektive Anregung von Gasmolekülen oder durch direkte Zuführung auf das Substrat (LECVD = Laser enhanced CVD).

Für kommerzielle Schichtherstellung werden hauptsächlich Plasma- und thermisch aktivierte Prozesse verwendet. Der Laser kommt bei Spezialanwendungen zum Einsatz.

Bei jedem CVD Prozeß werden folgende Schritte durchlaufen:

- Transport der Edukte zur Substratoberfläche (1)
- Adsorption der Reagenzien an der Substratoberfläche (2)
- Vorgänge an der Oberfläche (chemische Reaktion, Oberflächendiffusion, Einbau ins Kristallgitter) (3)
- Desorption der Reaktionsprodukte (4)
- Abtransport der Reaktionsprodukte (5)

Der langsamste Schritt bestimmt die Wachstumsrate. Diese ist entweder reaktionslimitiert

(3) und dann exponentiell von der Temperatur abhängig oder transportlimitiert (1 und 5) und somit schwach von der Temperatur abhängig.

CVD Prozesse werden durch den Massentransport, die Temperaturverteilung, die Reaktionschemie und dem eigentlichen Wachstum (Vorgänge an der Substratoberfläche) beschrieben.

2.2 LPCVD Versuchsreaktor

Abbildung 2-1 zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten LPCVD Reaktors. Es handelt sich um einen Querstrom-Kaltwandreaktor.

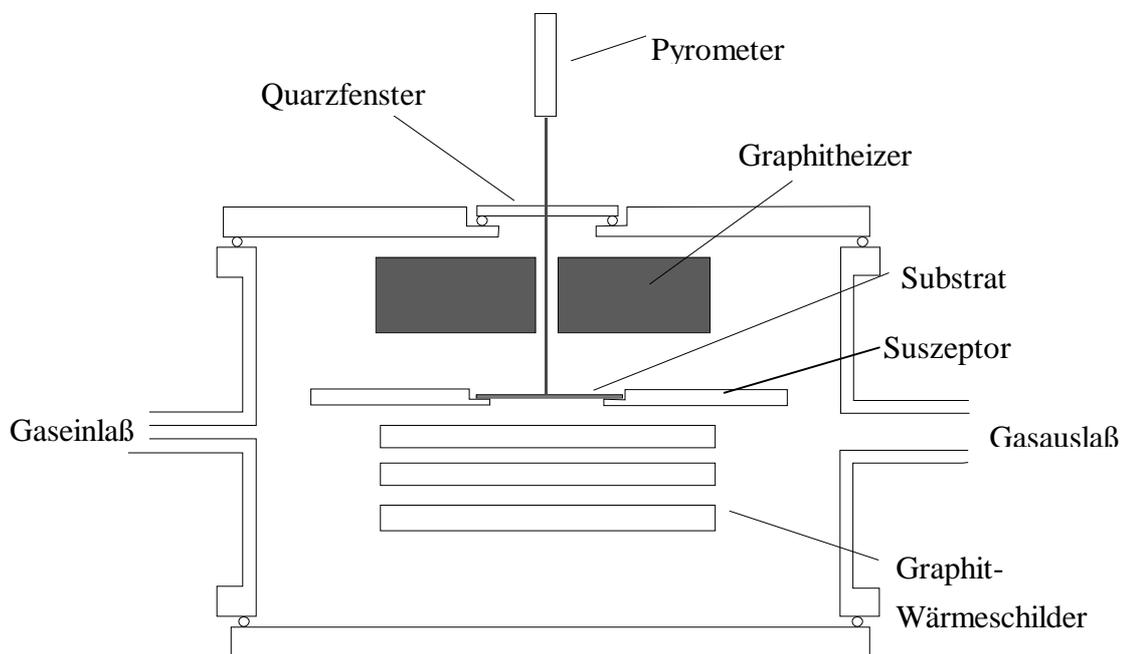


Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau des LPCVD Reaktors

Die notwendige Prozeßtemperatur gewährleistet ein mäanderförmiger Graphitheizer mit einer Leistung von 8 kW und gegenüberliegenden Graphitwärmeschildern als Wärmereflektoren. Es handelt sich um eine Strahlungsheizung, das Substrat hat keinen direkten Kontakt mit dem Heizer. Die Temperatur wird durch ein Quarzfenster kontaktlos mit einem Pyrometer gemessen. Das Gas wird über einen Rechen seitlich in die Kammer eingeführt. Um eine größtmögliche laterale Homogenität bei der Abscheidung zu erreichen, wird der Suszeptor mit dem Substrat während der Abscheidung mit 5 Umdrehungen pro Minute gedreht. Die maximale Substratgröße beträgt $44 \times 44 \text{ mm}^2$. Da das Substrat nur am Rand gehalten ist, findet eine Abscheidung auf beiden Seiten statt. Die Nuttschicht ist

hierbei immer auf der dem Heizer abgewandten Seite.

Eine Drehschieberpumpe erzeugt das Vorvakuum. Eine Turbomolekularpumpe TPS 330 von Balzers erzeugt den Basisdruck von 10^{-6} mbar. Die Drehschieberpumpe ist gleichzeitig auch die Prozeßpumpe. Der Prozeßdruck wird mit einem Schmetterlingsventil, das sich direkt vor der Prozeßpumpe befindet eingestellt. Das Saugvermögen wird durch Einengung des Querschnitts variiert. Die Druckregleinheit der Firma MKS gewährleistet einen konstanten Prozeßdruck. Der Gasfluß der einzelnen Gase wird durch Massenflußregler der Firma MKS bestimmt, wodurch sich die Partialdrücke der einzelnen Gase einstellen lassen.

2.3 Prozeßführung

Für die Herstellung von kubischem SiC wurden in dieser Arbeit [100] orientierte Si Substrate verwendet. Auf [110] und [111] orientierte Si-Substrate aufgewachsene SiC Filme neigen weit mehr zur Reißbildung [Nis 95] wegen der doppelt so großen thermischen Verspannungen gegenüber [100] Substraten [Mat 88][Lia 84]. Ursache sind die unterschiedlichen kristallrichtungsabhängigen elastischen Konstanten. Die thermische Verspannung σ ergibt sich aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α von Si und SiC zu [Sch 68]:

$$\sigma = \Delta\alpha \cdot \Delta T \left(\frac{E}{1-\nu} \right)_{[xxx]}$$

Gleichung 2-1

σ = thermische Verspannung, $\Delta\alpha = 1 \cdot 10^{-6} T^{-1}$ = mittlerer Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si und SiC, E = Young Modul, ν = Poissonzahl, [xxx] = Kristallrichtung, $(E/(1-\nu))_{[100]} = 1.441 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$, $(E/(1-\nu))_{[111]} = 2.572 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$

Bei einer Abscheidetemperatur von 1200°C ergibt sich aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten nach Gleichung 2-1 bei der Verwendung von [100] Siliziumsubstraten im SiC eine Zugspannung von $1.72 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$ [Lia 84].

Die thermische Verspannung wird durch eine geringere Abscheidetemperatur verkleinert, da sie proportional zur Abscheidetemperatur ist. Bei hohen Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt von Silizium treten in Kombination mit thermischen Verspannungen Kristalldefekte im Si (Versetzungen) auf und das Substrat verbiegt sich während der Abkühlphase. Dies macht es für mikromechanische Anwendungen unbrauchbar und begründet die Entwicklung eines Niedertemperaturepitaxieprozesses.

Im folgenden wird der in dieser Arbeit entwickelte Prozeßablauf beschrieben: Die Substrate werden durch einen zehnmütigen Reinigungsprozeß in 120°C heißer Caroischer Säure (Schwefelsäure:Wasserstoffperoxid = 2:1) [Vos 78] von organischen Rückständen befreit. Danach wird das maximal 4nm dicke natürliche Oxid [Nic 82] auf dem Silizium durch einen einminütigen HF-Dip (Fa. Merck: Siliziumdioxid Ätzmischung, Nr. 1.07944) bei Raumtemperatur entfernt. Nach dem Spülen in destilliertem Wasser werden die nun hydrophoben Substrate durch Abblasen mit Stickstoff von restlicher Feuchtigkeit befreit und sofort in den Reaktor eingebaut. Es wird in der Kammer ein Basisdruck von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar hergestellt.

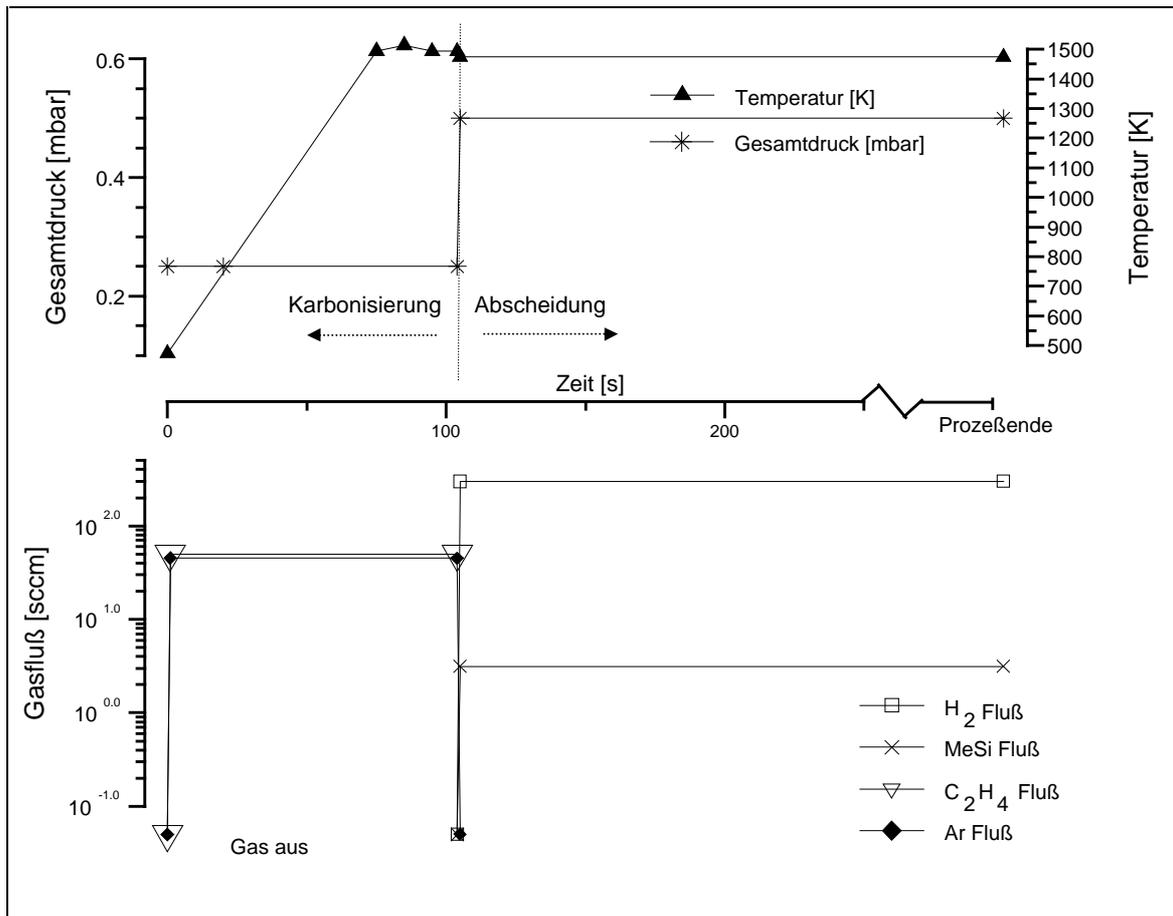


Abbildung 2-2: SiC Abscheideprozeß

Abbildung 2-2 zeigt schematisch den eigentlichen Prozeßablauf, für die Herstellung von optimalen, undotierten heteroepitaktisch gewachsenen SiC Schichten auf Silizium. Zuerst wird ein Karbonisierungsschritt mit Ethylen (C₂H₄) verdünnt in Argon ausgeführt, um eine ganzflächige Nukleation des Substrats zu erreichen [vgl. Kap. 4.1.1]. Dieser ist für die Qualität der SiC Schichten entscheidend. Bei der Karbonisierung werden die Gase bei

Raumtemperatur in die Reaktorkammer eingelassen. Es stellt sich ein Kammerdruck von 0.25mbar ein. Das Substrat wird dann in 75s auf 1220°C aufgeheizt und für 30s auf dieser Temperatur gehalten. Dann beginnt bei 1200°C der eigentliche Abscheideprozeß mit dem „Precursor“-Gas Methylsilan ($\text{H}_3\text{C-SiH}_3$) verdünnt im Trägergas Wasserstoff bei 0.5mbar Kammerdruck. Die Wachstumsrate beträgt 4.6 μm pro Stunde. Die Abfolge der Prozeßschritte ist sehr exakt einzuhalten, das Parameterfeld ist sehr eng. Neu in dieser Arbeit ist der sehr schnelle Karbonisierungsschritt unter Verwendung von Argon als Trägergas an Stelle von Wasserstoff.

Der Herstellungsprozeß von hochreinem Methylsilan wurde von der Firma Epichem im Rahmen des EU Projektes SICOIN entwickelt und charakterisiert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde es getestet und von Epichem weiterentwickelt. Es ist mittlerweile in sehr hoher Reinheit erhältlich. Technische Daten und Daten über die Restverunreinigungen sind im Anhang 11.4 dargestellt.

Die Entwicklung des dargestellten Prozeß geschah durch eine breit angelegte Serie von Abscheidungen, bei der die Prozeßparameter (Gaszusammensetzung, Gesamtdruck, Partialdruck und Temperatur) variiert und der Einfluß auf die Kristallqualität ermittelt wurde. Die Teilschritte der Entwicklung und die Charakterisierung der SiC Schichten sind in den Kapiteln 4,5 und 6 beschrieben.

Im folgenden ist, wenn nichts anderes erwähnt wird, immer dieser Prozeß gemeint.

3 Meßtechnik

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die angewandten Analyseverfahren:

Meßverfahren	Meßgröße	Bestimmte Größe
Röntgen (Polfiguren)	3D-Verteilung der konstruktiven Interferenzen	<ul style="list-style-type: none"> • Textur (Kristallinität)
Röntgen (Rocking Kurve)	Halbwertsbreite	<ul style="list-style-type: none"> • Kristallqualität
Optische Mikroskopie	Farbiges Bild	<ul style="list-style-type: none"> • Schichtqualität • große Hohlräume
Rasterelektronenmikroskopie (REM)	Bild in Graustufen von mittlereenergetischen Elektronen	<ul style="list-style-type: none"> • Schichtdicke • Beschaffenheit von Oberflächen • Korngrenzen
Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	Bild in Graustufen von hochenergetischen Elektronen	<ul style="list-style-type: none"> • Schichtdicke dünner Filme • Kristalldefekte • Kristallstruktur
Rasterkraftmikroskop (AFM)	Auslenkung eines Cantilevers	<ul style="list-style-type: none"> • Oberflächenrauigkeit
Optische Spektroskopie	Lage benachbarter Intensitätsminima / -maxima	<ul style="list-style-type: none"> • Schichtdicke
RAMAN Spektroskopie	Streuung von Licht an Phononen	<ul style="list-style-type: none"> • Verspannung • Kristallqualität
PDS	Absorption an dünnen Schichten	<ul style="list-style-type: none"> • Defektdichten
Leitfähigkeitsmessungen	Strom/Spannung	<ul style="list-style-type: none"> • Leitfähigkeit • Leckströme
Hall-Messungen	Strom/Spannung bei angelegtem Magnetfeld	<ul style="list-style-type: none"> • Ladungsträgerkonzentration • Ladungsträgertyp • Ladungsträgerbeweglichkeit • Aktivierungsenergie

Tabelle 2: Meßtechnik - Übersicht

3.1 Röntgenbeugung

Bei der Analyse von Epitaxieschichten mit Röntgenstrahlen, deren Wellenlänge kleiner als die zu untersuchenden Gitterkonstanten ist, kann aufgrund von konstruktiven Interferenzen auf die Kristallstruktur und -qualität geschlossen werden. Für die Röntgenanalyse wird ein Gerät der Firma Seifert verwendet. Es besteht aus dem Generator ID 3000, der Elektronen

auf 35keV beschleunigt und einem PTS Goniometer. Es wird die Kupfer K_{α} Linie = 1.54 Angström und als Filter Nickel verwendet.

3.1.1 Polfiguren

Die Textur von Kristallgittern wird aus Polfiguren bestimmt. Polfigur-Aufnahmen sind eine zweidimensionale Darstellung einer dreidimensionalen Orientierungsverteilung der Kristallite [Grü 95]. Man stellt den Detektor auf den Bragg-Winkel der zu untersuchenden Netzebene und dreht die Probe um zwei zueinander senkrechte Achsen, um die räumliche Verteilung dieser Netzebenen zu ermitteln. Sind alle Kristallite gleich ausgerichtet, erhält man scharf begrenzte Reflexe im Poldiagramm. Steht die ϕ -Drehachse senkrecht auf einer Netzebene, erhält man genau einen Reflex im Zentrum $\{100\}$. Verläuft die Netzebenennormale nicht parallel zur Drehachse, so treten mehrere scharf lokalisierte Reflexe zwischen Zentrum und Peripherie in der Polfigur auf. Die Anordnung der Reflexe spiegelt die Symmetrie des Kristalls wider. Bei einem kubischen Kristall müssen, wenn man die $\{111\}$ Ebene untersucht, aus Symmetriegründen 4 Reflexe entstehen. Treten weitere Reflexe auf, deutet dies auf anders orientierte Kristallbereiche hin. Abbildung 3-1 zeigt die Polfigur einer $\{100\}$ Netzebene.

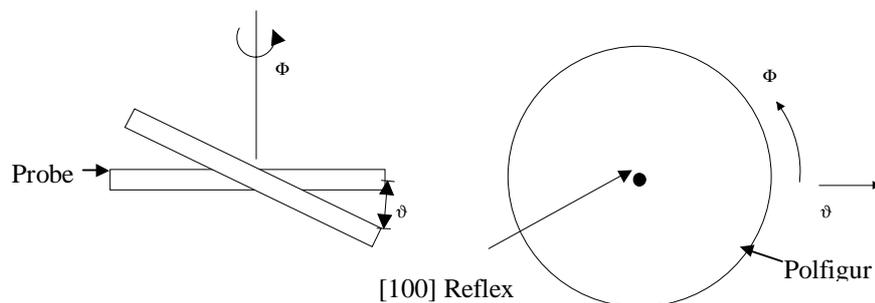


Abbildung 3-1a,b: Schematische Darstellung der für die Erstellung einer Polfigur notwendigen Dreh- und Kipprichtung eines Kristalls (a); Polfigur einer $\{100\}$ Netzebene, die senkrecht zur Drehachse steht (b)

3.1.2 Rocking-Kurven

Die Verkippung einzelner Kristallite wird mit dem Rocking-Verfahren (X-Ray Rocking Curve = XRC) bestimmt. Hierbei wird die Röntgenquelle und der Detektor auf einen festen Winkel eingestellt, der für den entsprechenden Reflex die Bragg-Bedingung erfüllt. Die Probe wird dann verkippt. Die Halbwertsbreite des Röntgenreflexes wird als Maß für die

Kristallqualität hinsichtlich der Verkipfung der Netzebenen senkrecht zur Substratoberfläche verwendet. Für kubisches SiC ist dies eine relevante Meßmethode, da hier Verkipfungsfehler der einzelnen einkristallinen Bereiche die häufigsten Fehler sind.

Die instrumentelle Verbreiterung bei dem Rocking-Verfahren ist bei der verwendeten Apparatur kleiner als 0.09° [Grü 95].

Weiterführende Literatur zur Analyse mittels Röntgenstrahlen läßt sich z.B. in [Klu 74], [War 69] und [Bun 86] finden.

3.2 Mikroskopie

3.2.1 Optische Mikroskopie (VIS)

Für die schnelle optische Analyse von SiC Schichten wurde ein optisches Mikroskop der Firma Leica mit einer maximalen Vergrößerung von 250 fach verwendet.

3.2.2 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein REM S2700 der Firma Hitachi verwendet. Es besteht aus der Probenkammer mit einem Basisdruck von 10^{-6} mbar, in der sich die Probe und die technischen Bauteile befinden. Die Elektronen treten aus einer Elektronenkanone (LAB 6 = Lanthanhexaborid Kathode) mit einer einstellbaren Energie von 0.2keV bis 30keV aus und werden durch mehrere Kondensor-Linsen zu einem Strahl mit einem Durchmesser von minimal 3nm (bei 30keV) fokussiert. Dieser wird durch elektromagnetische Spulen abgelenkt und tastet die Probe Punkt für Punkt ab. Der auf die Probe einfallende Elektronenstrahl löst aus der Oberfläche niederenergetische Sekundärelektronen aus. Synchron zu dem hochenergetischen Elektronenstrahl wird ein Elektronenstrahl in einer Bildröhre abgelenkt, dessen Intensität mit der Intensität der in einem Detektor gesammelten Sekundärelektronen moduliert wird. Man erhält ein vergrößertes Bild der Oberfläche im Verhältnis der abgetasteten Strecke auf der Probe zur abgebildeten Strecke auf dem Bildschirm. Die maximale Vergrößerung beträgt 100000 fach bei 30keV. Die maximale Auflösung ist determiniert durch den Fokus des Elektronenstrahls und wird vom Hersteller mit 4nm angegeben. Die tatsächliche Auflösung hängt stark vom Kontrast der zu untersuchenden Struktur und der Justage des Mikroskops ab und beträgt bei SiC-Si

Strukturen ca. 25nm.

Um eine Aufladung der Schicht zu verhindern, wird auf diese eine 20nm dicke Goldschicht durch „Sputtern“ aufgebracht. Eine weitere Probenpräparation ist nicht notwendig.

3.2.3 Transmissions Elektronen Mikroskop (TEM)

Die strukturellen Eigenschaften und Kristalldefekte von SiC Proben wurden mit einem 120kV Transmissions Elektronen Mikroskop (TEM) von Jeol an der Aristoteles Universität Thessaloniki analysiert. Dieses Gerät bietet bei optimaler Justierung sämtlicher optischer Teile eine maximale Auflösung von 0.5nm.

Da die maximale Schichtdicke der Proben kleiner als 200nm sein muß, ist eine sehr zeitaufwendige Probenpräparation notwendig. Die Präparationstechnik für planare bzw. Querschnittsaufnahmen ist unterschiedlich.

Für planare Aufnahmen (Plane View Transmission Electron Microscope = PV-TEM) sind folgende Präparationsschritte durchzuführen: Die Probe wird auf einen Träger aufgeklebt und dann das Silizium mechanisch abgedünnt und poliert. Danach wird sie in einen Ring geklebt und in einen Ionenstrahlätzer eingebaut. In die rotierende Probe wird mit einem schräg einfallenden Ionenstrahl ein Krater geätzt, bis selbige in der Mitte durchsichtig wird. Am Rand des Kraters entsteht eine Ringfläche, in der die Probendicke kleiner als 200nm ist. Der Elektronenstrahl kann selbige durchleuchten und ein Bild von der SiC Oberfläche erzeugen. Abbildung 3-2 zeigt schematisch den Präparationsprozeß für eine PV-TEM Aufnahme der Oberfläche.

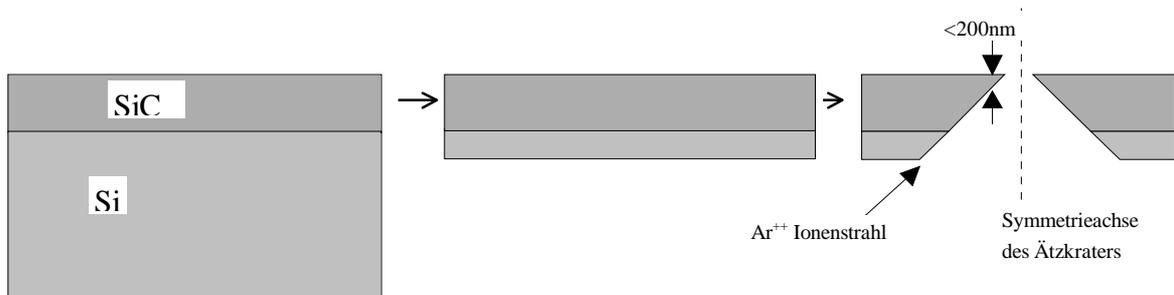


Abbildung 3-2: Präparationsprozeß für PV-TEM Aufnahmen

Abbildung 3-3 zeigt die notwendige Probenpräparation für Querschnittsaufnahmen (X-TEM = Cross-section Transmission Electron Microscope). Zuerst werden zwei Teile der Probe aufeinander und auf einen Halter geklebt. Dann werden sie seitlich mechanisch abgedünnt und poliert. Anschließend wird die Probe vom Halter entfernt, in einen Ring geklebt und in einen Argon Ionenstrahlätzer eingebaut. In die rotierende Probe wird mit einem schräg einfallenden Ionenstrahl ein Krater geätzt, bis selbige in der Mitte durchsichtig wird. Es ist

ein rotationssymmetrischer Krater entstanden, welcher einen Kreisring entlang des Querschnitts der Probe aufweist, dessen Durchmesser kleiner als 200nm ist und somit TEM Aufnahmen ermöglicht.

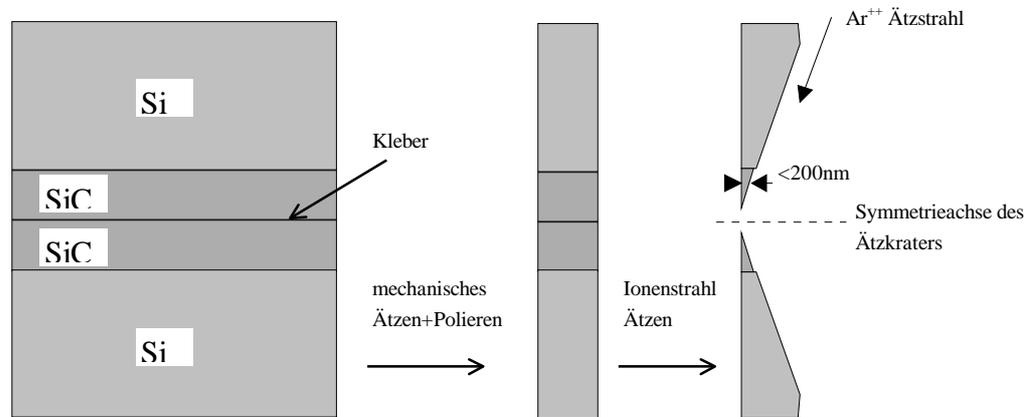


Abbildung 3-3: Präparationsprozeß für X-TEM Aufnahmen

Durch Änderung der Optik kann man auch die Bragg-Reflexe der Gitterstruktur erhalten. Dieses kann zur Bestimmung der Gitterart und Orientierung genutzt werden. Der wesentliche Vorteil gegenüber Strukturanalysen mit Röntgenstrahlen besteht in der Möglichkeit, sehr kleine Kristallbereiche bis hinab zu einer Ausdehnung von 50-200nm zu analysieren. Die Zuordnung der einzelnen Reflexe zu den jeweiligen Gitterstrukturen geschieht mit Hilfe eines Computerprogramms.

Weiterführende Literatur zur Probenpräparation, zum Funktionsprinzip und zur Auswertung lassen sich z.B. in [Rei 93] oder [Ame 97] finden.

3.2.4 Rasterkraftmikroskop (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscope = AFM) bietet die Möglichkeit, die Topographie von Festkörperoberflächen quantitativ zu ermitteln. Die Funktionsweise des AFM beruht auf der Wechselwirkung einer sehr dünnen Spitze (Radius $<50\text{nm}$) mit dem Potential der Oberfläche.

Die genaue Funktionsweise von Rasterkraftmikroskopen wird z.B. in [Ma 87] oder [Sch 97] erklärt. Mit der AFM-Methode kann unter atmosphärischen Bedingungen eine laterale Auflösung von 3nm und eine vertikale von weniger als 0.1nm erzielt werden [Bi 86].

Aus der durch diese Methode erhaltenen Topographie läßt sich die mittlere Rauigkeit der Oberfläche einer Epitaxieschicht bestimmen. Diese kann man aus den einzelnen Höhen $Z(X;Y)$ durch verschiedene Mittelungsverfahren erhalten, z.B.:

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}$$

Gleichung 3-1

N = Anzahl der Meßpunkte, Z_i = Höhe des i -ten Meßpunktes, \bar{Z} = mittlere Höhe der Oberfläche

Weiterführende Literatur zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit und -güte läßt sich z.B. in [Ple 97] oder [Fan 96] finden.

3.3 Spektroskopie

3.3.1 Optische Spektroskopie

Zur Bestimmung der Schichtdicke von dünnen SiC Filmen auf dicken Si Substraten wird ein optisches Spektrometer der Firma Bruins Instruments im Reflexionsmodus verwendet. Die Schichtdicke d ergibt sich durch Auswertung N benachbarter Interferenz-Minima bzw. Maxima des reflektierten Strahls zu:

$$d = \frac{1}{N} \sum_N \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2 \cdot n(\lambda) \cdot (\lambda_2 - \lambda_1)}$$

Gleichung 3-2

$n(\lambda)$ = mittlerer optischer Brechungsindex von λ_1, λ_2 ; λ_1, λ_2 = Wellenlängen benachbarte Interferenz-Minima bzw. -Maxima

Der Brechungsindex $n(\lambda)$ im Wellenlängenbereich zwischen 467nm und 691nm ergibt sich nach [Jep 83] zu:

$$n(\lambda) = 2.55378 + (3.417 \cdot 10^4)/\lambda^2; \quad [\lambda] = \text{nm}$$

Gleichung 3-3

3.3.2 Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS)

Die Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS) mißt schwache Absorption sowohl von Kristalldefekten als auch von Elektronenplasmen [Jac 81] [Cur 88]. Die zu untersuchende Probe wird mit monochromatischem Licht bestrahlt. Die Energie des absorbierten Lichtes

wird in Wärme dissipiert. Dieses führt zu Wärmewellen, die von der Probenoberfläche ausgehen und Änderungen des Brechungsindex in dem die Probe umgebenden Medium (Tetrachlorkohlenstoff = CCl_4) auslösen. Ein Laserstrahl, der an der Oberfläche der Probe vorbeigeführt wird, wird durch den sich ändernden Brechungsindex abgelenkt. Diese Ablenkung wird mit einem Quadrantendetektor gemessen und ist direkt proportional zur absorbierten Energie. Das PDS-Signal ist für $\alpha d \ll 1$ (d = Schichtdicke) proportional zur Absorption α . Zur Bestimmung des Proportionalitätsfaktors muß das PDS-Spektrum für SiC mit einer Transmissionsmessung geeicht werden. Für $\alpha \cdot d > 1$ wird das PDS-Signal konstant und ist nicht mehr proportional zur optischen Absorption. Abbildung 3-4 zeigt den schematischen Aufbau des PDS-Meßplatzes.

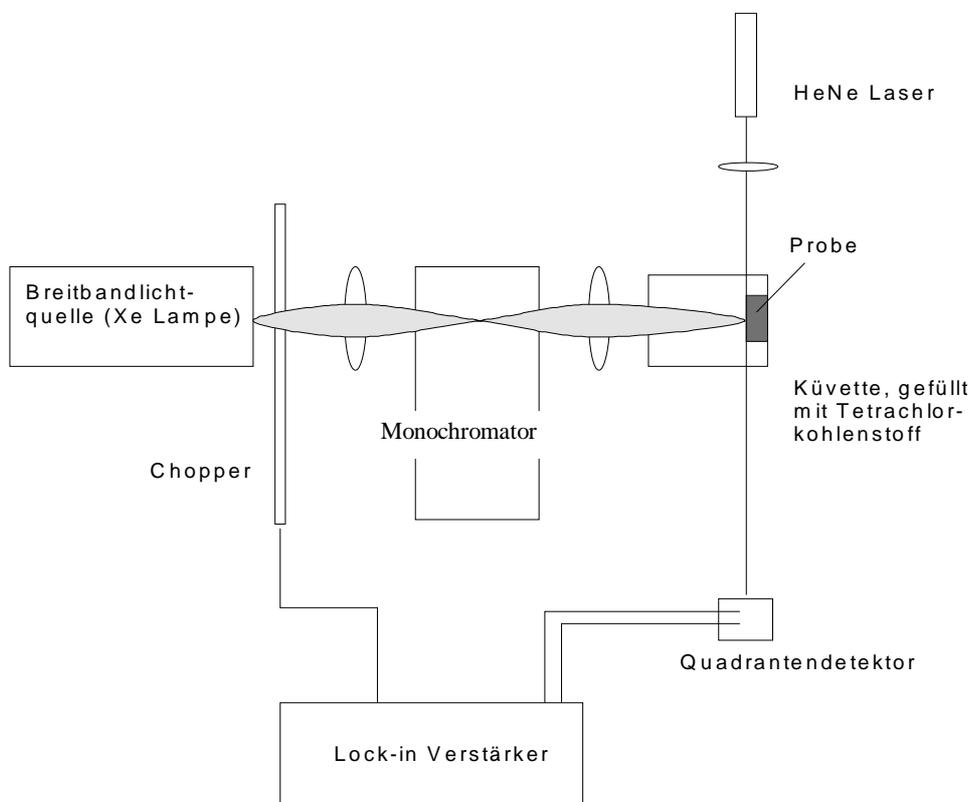


Abbildung 3-4: Schematischer Aufbau des PDS-Meßplatzes

Die hier verwendete PDS-Meßapparatur kann bei Schichtdicken von ca. $2.3\mu\text{m}$ Absorptionskoeffizienten von 10^{-2}cm^{-1} bis fast 10^3cm^{-1} messen, also über fast 5 Größenordnungen.

PDS Messungen können nur an freistehenden SiC Membranen erfolgen, da Silizium aufgrund der kleineren Bandlücke und der größeren Schichtdicke wesentlich stärker

absorbiert als das dünne SiC.

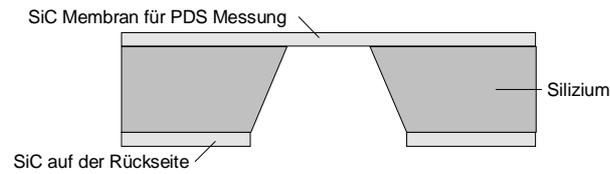


Abbildung 3-5: Freistehende SiC Membran

Die Herstellung der freistehenden SiC Membran erfolgt durch Strukturierung der SiC Schicht auf der Rückseite der Probe mit Aluminium. Anschließend wird die SiC Schicht in einem Plasmaätzprozeß [Ric 97] geöffnet und das darunterliegende Si in einem nachfolgenden anisotropen naßchemischen Ätzschritt in 30% KOH bei 85°C entfernt. Da SiC ätzresistent gegen KOH ist, bleibt die SiC Membran stehen. Eine detaillierte Beschreibung der Probenpräparation und Auswertung der Defektdichte aus der PDS Kurve findet man in der Diplomarbeit des Autors [Möl 95].

3.3.3 Raman Streuung

Die Raman Streuung ist zur Bestimmung der Kristallqualität und von Verspannungen im Kristall geeignet. Die Lage, die Intensität und die Halbwertsbreite der Ramanlinien sind ein Maß für die Gitterqualität [Nak 97].

Da kubisches SiC zwei Atome pro Elementarzelle besitzt, existieren 3 optische Phononenmoden, eine longitudinal optische LO bei 973cm^{-1} und eine 2-fach entartete transversal optische TO bei 796.5cm^{-1} . Vergleicht man die bekannte Wellenzahl eines idealen Kristalls mit der gemessenen Wellenzahl der Ramanlinien, kann man auf die Änderung der Gitterkonstante und somit auf die Verspannung der Schichten schließen.

Aus der Verschiebung der Wellenzahl der transversal optischen Phononen läßt sich die relative Änderung der Gitterkonstante berechnen durch [Ole 88]:

$$\omega(TO) = 796.5\text{cm}^{-1} + 3734\text{cm}^{-1} \left(-\frac{\Delta a}{a_0} \right)$$

Gleichung 3-4

a_0 = Gitterkonstante im ungedehnten Zustand; Δa = Änderung der Gitterkonstanten

Eine spezielle Probenpräparation für Ramanmessungen ist nicht erforderlich. Das Substrat

hat keinen störenden Einfluß auf die Messung, da die Phononenmoden des Siliziums (521cm^{-1}) weit genug von denen des SiC entfernt liegen. Die Raman Messungen für die vorliegende Arbeit wurden an der Universität von Montpellier durchgeführt.

3.4 Elektrische Meßmethoden

Zur Durchführung von elektrischen Messungen ist eine spezielle Probenpräparation notwendig. Elektrische Messungen sind nur an SiC auf SOI Substraten (SICOIN) sinnvoll, da nur hier eine Isolation zum Substrat vorliegt.

3.4.1 Probenpräparation

Für elektrische Messungen sind zwei wesentliche Punkte zu beachten:

- die Kontakte müssen eine Ohmsche Kennlinie aufzeigen (1)
- elektrische Kurzschlüsse durch das Substrat müssen vermieden werden (2)

zu (1)

Nominell undotiertes Siliziumkarbid zeigt genauso wie n-dotiertes Siliziumkarbid mit 400nm dicken Aluminiumkontakten eine Ohmsche Kennlinie.

zu (2)

SiC, welches am Rand der Probe unbeabsichtigt abgeschieden wird, verursacht elektrische Kurzschlüsse. Daher sind für elektrische Messungen die in Abbildung 3-6 dargestellten Prozeßschritte notwendig: Zuerst wird Aluminium mit einer Schattenmaske als Ätzmaskierung aufgedampft. Danach wird an den freien Stellen das SiC und Si bis auf das Oxid in einem NF_3/O_2 Plasma abgeätzt. Die Aluminiummaske wird entfernt und die Aluminiumkontakte aufgedampft.

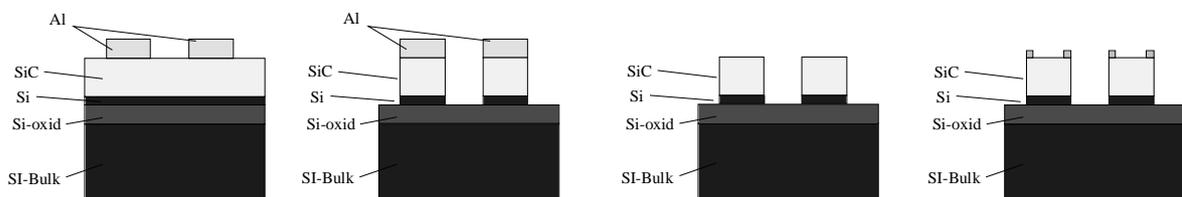


Abbildung 3-6: Probenpräparation für elektrische Messungen

Für Leckstrommessungen über das Oxid wird auf der unteren Seite des Siliziumsubstrats ein

Aluminiumkontakt aufgebracht.

3.4.2 Leitfähigkeits- und Leckstrommessungen

Die temperaturabhängigen Leitfähigkeits- und Leckstrommessungen wurden bei einem Druck von 10^{-4} mbar durchgeführt, um eine Anlagerung von Wasserdampf und eine Oxidation der Kontakte zu verhindern. Der Strom wird mit einem Pikoampermeter Hewlett Packard 4140b gemessen. Für die Leitfähigkeit gilt folgende Beziehung:

$$\sigma(T) = \frac{I(T)}{U} \cdot \frac{l}{b \cdot d}$$

Gleichung 3-5

I = Strom, U = Spannung, b = Probenbreite, d = Probendicke, l = Probenlänge, T = Temperatur

Die Messungen wurden von Raumtemperatur bis 350°C durchgeführt.

3.4.3 Hallmessungen

Zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration, des Ladungsträgertyps und der Ladungsträgerbeweglichkeit wurden Hallmessungen durchgeführt. Diese wurden mit einem Hallmeßplatz der Firma Biorad bei Raumtemperatur durchgeführt. Die temperaturabhängigen Messungen wurden an einem Hallmeßplatz mit einem Kryostaten der Firma Kryovac in Kombination mit Kethley Instrumenten an der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Der Temperaturbereich dieser Hallmessungen erstreckte sich von -150°C bis 450°C.

4 SiC Epitaxie auf Silizium

In diesem Kapitel werden zuerst die zum Verständnis der Ergebnisse notwendigen Grundlagen der Epitaxie erklärt. Dann werden die kristallografischen Eigenschaften der Epitaxieschichten analysiert, die Einflußparameter der einzelnen Prozessschritte auf die Kristallqualität aufgezeigt und der Wachstumsprozeß geklärt. Der Fortschritt des im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelten Prozesses wird zum einen durch einen Vergleich mit SiC, welches bei DaimlerChrysler mit Methylsilan ohne Karbonisierungsschritt hergestellt wurde als auch durch Vergleich mit SiC anderer Hersteller aufgezeigt.

Am Schluß wird das ausschließlich in Kombination mit dem hier entwickelten Prozeß funktionierende selektive Wachstum von SiC auf lateralen Si-SiO₂ Strukturen auf Silizium Substraten beschrieben.

Für die Epitaxie werden immer 300µm dicke, beidseitig polierte Bor-dotierte [100] Chochalszki-Silizium Substrate [Zul 84] der Firma Okmetic mit einem spezifischen Widerstand von 30-50Ωcm verwendet.

4.1 Epitaxie - Grundlagen

Bei epitaktischem Wachstum hat die gebildete Schicht dieselbe Gitterstruktur wie das Substrat. Hierbei unterscheidet man zwischen Homo- und Heteroepitaxie. Im ersten Fall ist das Material der aufgewachsenen Schicht mit dem des Substrats identisch, im zweiten Fall nicht. Heteroepitaktisches Wachstum wird um so schwieriger, je unterschiedlicher die Gitterkonstanten sind. Die daraus resultierende Gitterfehlanspassung Δ wird definiert als die Differenz der Gitterkonstanten bezogen auf ihren Mittelwert:

$$\Delta = \frac{k_1 - k_2}{\frac{1}{2} \cdot (k_1 + k_2)}$$

Gleichung 4-1

k₁, k₂ = Gitterkonstanten

Bei der Heteroepitaxie von SiC auf Si beträgt die Gitterfehlanspassung 21.9%, dies macht epitaktische Wachstum schwierig.

4.1.1 Wachstum

Moleküle, die auf eine Oberfläche treffen, werden aufgrund von van der Waals Kräften von dieser adsorbiert, ohne eine chemische Bindung einzugehen. Sie diffundieren solange über die Oberfläche, bis sie entweder einen freien Gitterplatz finden oder die Oberfläche wieder verlassen. Im ersten Fall gehen sie dann eine kovalente (chemische) Bindung, d.h. mit Elektronenaustausch ein, die wesentlich stärker ist als die physikalische van der Waals Bindung. Dies zeigt Abbildung 4-1:

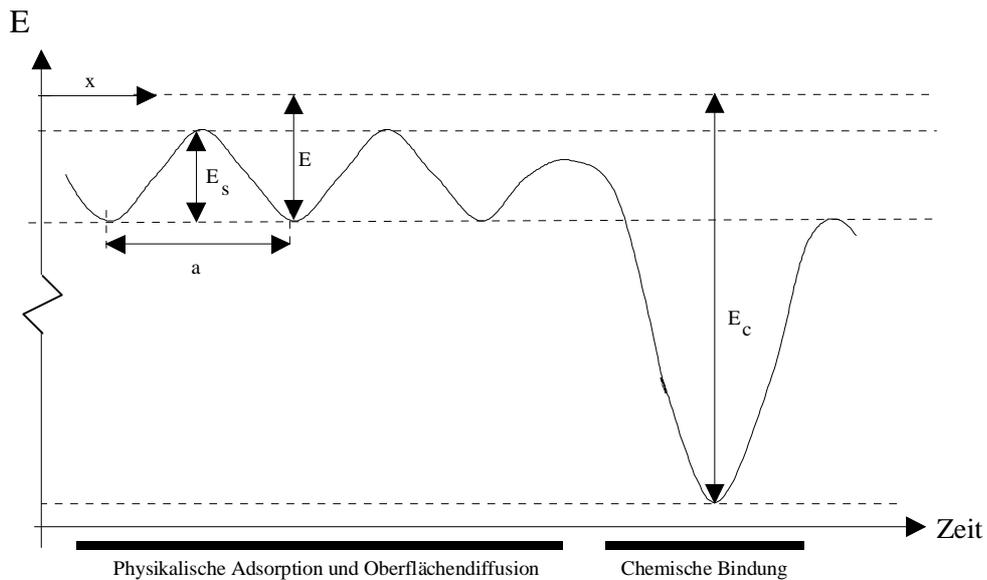


Abbildung 4-1: Oberflächenvorgänge bei CVD Prozessen

Die mögliche Diffusion der adsorbierten Moleküle über die Oberfläche ist einer der wichtigsten Vorgänge, der über epitaktisches Wachstum entscheidet. Die zufällig auftreffenden Moleküle werden durch Diffusion an einen freien Platz im Kristallgitter transportiert. Direkte Untersuchungen der Oberflächendifusion sind erst in jüngster Zeit mit Tunnelmikroskopen (STM) durchgeführt worden. Standardmäßig wird die Oberflächendifusion indirekt durch die strukturellen Eigenschaften von Epitaxiefilmen bestimmt. Die Oberflächendifusionslänge Λ ist die mittlere Weglänge, die einem Molekül zur Verfügung steht, bis es im Kristallgitter Einbau findet. Sie bestimmt sich zu:

$$\Lambda = a \cdot \sqrt{N_0} = a \cdot \sqrt{k_s t} = a \cdot \sqrt{\frac{k_B T}{h} \frac{N}{R(T)}} \cdot e^{-\frac{E_s}{2k_B T}}$$

Gleichung 4-2

a = Entfernung zwischen zwei Übergangsplätzen auf der Oberfläche, N_0 = mittlere Anzahl der Sprünge eines Moleküls auf der Oberfläche, bevor es ins Kristallgitter eingebaut wird, t = mittlere Verweilzeit, k_s = Wahrscheinlichkeit eines Sprunges pro Zeit, E_s = (physikalische) Adsorptionsenergie, k_B = Boltzmann Konstante, h = Plancksche Konstante, T = Abscheidetemperatur, $R(T)$ = Abscheiderate [nm/s], N = Anzahl der Atome pro nm in der Schicht

Eine detaillierte Herleitung der Diffusionslänge Λ findet sich z. B. in [Smi 95, S.129-135]. Aus der obigen Gleichung geht hervor, daß die Oberflächendiffusionslänge im wesentlichen exponentiell von der Abscheidetemperatur abhängt. Für epitaktisches Wachstum muß eine gewisse Temperatur vorhanden sein, um eine hinreichend hohe Oberflächendiffusionslänge zu bekommen. Sie muß in der Größenordnung einiger Gitterkonstanten liegen. Da die Oberflächendiffusionslänge mit zunehmender Abscheiderate kleiner wird, darf diese bei gegebener Abscheidetemperatur eine bestimmte Höhe nicht übersteigen, damit epitaktisches Wachstum stattfinden kann.

4.1.2 Nukleation

Der erste Schritt des Wachstums einer Schicht ist die Nukleation der blanken Substratoberfläche. Man unterscheidet zwei Fälle:

- Die Oberflächendiffusionslänge $\Lambda < a$; (1)
- Die Oberflächendiffusionslänge $\Lambda \gg a$; (2)

Im ersten Fall (1) ist die Nukleation unproblematisch. Die Moleküle müssen an dem Ort, an dem sie auftreffen, auch eine Bindung eingehen oder die Oberfläche wieder verlassen. Epitaktisches Wachstum ist aufgrund der zu kleinen Diffusionslänge Λ nicht möglich (= quenched growth mode).

Im zweiten Fall (2) haben die adsorbierten Moleküle die Möglichkeit, sich eine Zeitlang frei über die Oberfläche zu bewegen. Die Oberfläche bildet sich nach thermodynamischen Gesichtspunkten aus, d.h. die gesamte Energie der Oberfläche wird minimiert. Man spricht von der Benetzung des Substrats durch den aufwachsenden Film [Smi. 95, S.143ff.]. Das Verhältnis der Oberflächenenergie des Substrats γ_s , des aufwachsenden Films γ_F und des

Interface zwischen Film und Substrat γ_{Int} entscheidet über die Benetzung. Man unterscheidet zwei Fälle:

- $\gamma_{\text{Int}} + \gamma_{\text{F}} < \gamma_{\text{S}}$; (a)
- $\gamma_{\text{Int}} + \gamma_{\text{F}} > \gamma_{\text{S}}$; (b)

Im Fall (a) ist das Aufwachsen des Films energetisch günstig, dies führt zu einem gleichmäßigen, zweidimensionalen Wachstum und einer geschlossenen, glatten Schicht (Franck van der Merwe Wachstum). Im Fall (b) ist die Energie des Interface und die Energie der aufwachsenden Schicht größer als die der Substratoberfläche. Somit ist die Bildung einer geschlossenen Schicht nicht möglich. Es kann sich nur dreidimensionales Inselwachstum einstellen (Volmer-Weber-Wachstum). Die gesamte freie Energie ist hierbei geringer als bei der Bildung einer geschlossenen Oberfläche, da durch Inselwachstum die Kontaktfläche zwischen Schicht und Substrat verkleinert wird.

Bei der Heteroepitaxie von SiC auf Si ist aufgrund des großen Unterschieds der Gitterkonstanten und der rekonstruierten Oberfläche von Silizium die freie Energie des Interfaces $\gamma_{\text{Int}(\text{SiC-Si})}$ plus die des Epitaxiefilms γ_{SiC} größer als die der blanken Siliziumoberfläche γ_{Si} und damit thermodynamisch ungünstig. Daher ist die Benetzung der Substratoberfläche bei der SiC-Si Heteroepitaxie ein kritischer Punkt. Ein Lösungsansatz ist das vorherige Aufbringen einer dünnen Karbonisierungsschicht, die die Oberfläche des Substrates (bei geringeren Temperaturen, bei denen die Oberflächendiffusionslänge sehr klein ist) ganzflächig bekeimt und so als Grundlage für zweidimensionales Wachstum dient. Das anschließende Wachstum von SiC auf dieser SiC Karbonisierungsschicht ist unproblematisch, da hier keine Gitterfehlpassung und damit keine erhöhte Interfaceenergie ($\gamma_{\text{Int}(\text{Karb.-SiC})}$) auftritt. Zudem ist die durch die Karbonisierung gebildete SiC Oberfläche rau und bietet viele Nukleationszentren ($\gamma_{(\text{Karb})}$). Es gilt dann der Fall (a), d.h. $\gamma_{\text{Int}(\text{Karb.-SiC})} + \gamma_{\text{F}(\text{SiC})} < \gamma_{(\text{Karb})}$. Man erhält das gewünschte, zweidimensionale Franck van der Merwe Schichtwachstum.

4.1.3 Kristalldefekte

Bei der Heteroepitaxie von SiC auf Si bilden sich aufgrund der Gitterfehlpassung immer Kristalldefekte aus. In der Nähe des Interfaces tritt eine hohe Versetzungsdichte auf, die die Gitterfehlpassung ausgleicht. In kubischem SiC werden dadurch 19% der Gitterfehlpassung von den insgesamt 21.9% ausgeglichen [Pec 95], [Ryu 85]. Desweiteren treten Stapelfehler (SF = Stacking Fault) auf. Hierbei ist die Stapelfolge,

normalerweise ABCABC, gestört [Nut 87]. Zudem können C- und Si- Atome jeweils gegeneinander vertauscht sein, was als Antiphasengrenzen (APB = Antiphase Boundary) bezeichnet wird [Hol 69], [Pir 87]. Eine weitere Defektart sind Kristallzwillinge (T = Twins). Hierbei wachsen kubische SiC Bereiche auf einer falschen Netzebene auf. Eine andere Art von Defekten, die bei der Heteroepitaxie von SiC auf Si auftreten, sind Hohlräume (Voids, Cavities, Löcher) im Silizium. Sie entstehen zu Beginn des Wachstums durch Verdampfung von Silizium aus dem Substrat [Seo 98].

4.2 Charakterisierung

Im folgenden werden die strukturellen Eigenschaften der SiC Epitaxieschichten analysiert. Sie wurden unter Standardbedingungen ($T = 1200^{\circ}\text{C}$) mit dem in Kapitel 2.3 beschriebenen und im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Prozeß hergestellt.

Die optisch gemessene Schichtdicke beträgt $2.3 \pm 0.1 \mu\text{m}$. Sie wurde über 100 mal reproduziert und es wurden nur minimale Abweichungen von Schicht zu Schicht festgestellt. Der Prozeß erweist sich danach als sehr stabil und reproduzierbar.

Die Kristallstruktur der SiC-Schichten wurde bei allen Proben mit der Röntgen Polfiguranalyse festgestellt. Abbildung 4-2 zeigt die Textur (= dreidimensionale Darstellung der Verteilung der Orientierung der Kristalle). Man erhält in [100] Richtung (a) genau einen, in [111] Richtung (b) genau 4 Reflexe. Es traten keine weiteren Reflexe von Kristallbaufehlern auf. Dieses zeigt, daß die Kristallstruktur kubisch und kristallin ist.

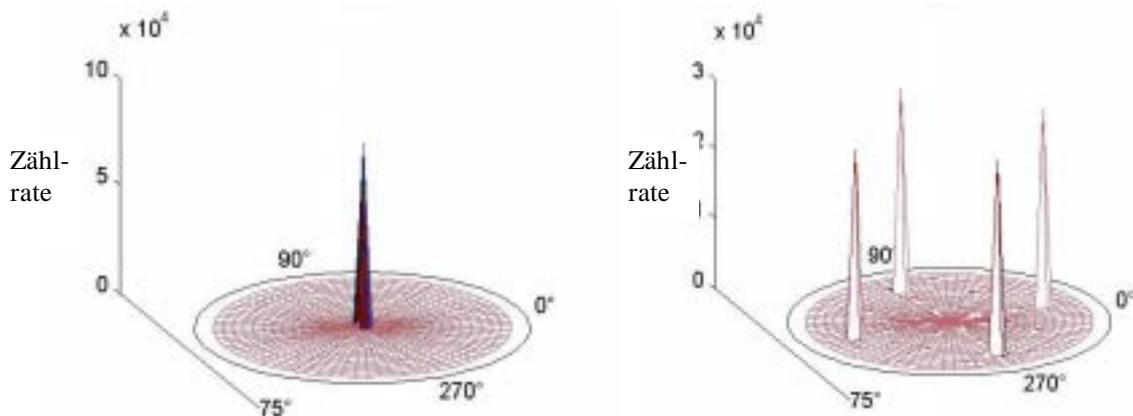


Abbildung 4-2 a,b: Textur in [100] (a) und [111] (b) Richtung

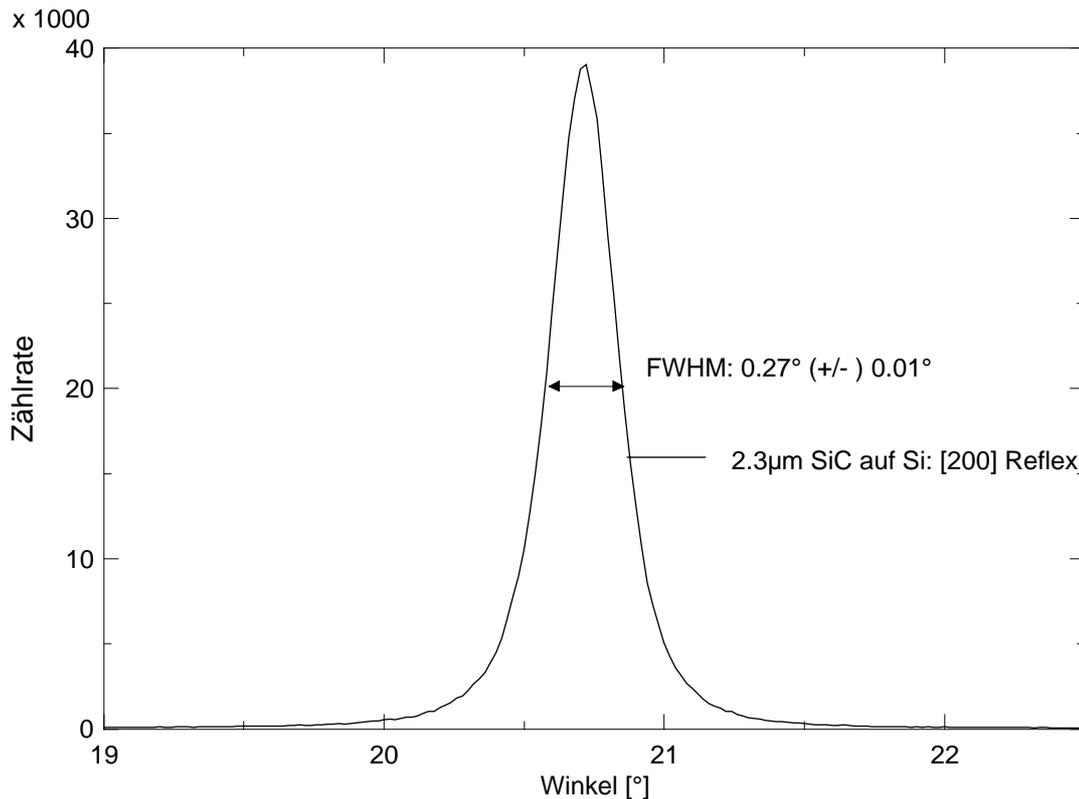


Abbildung 4-3: Rocking-Kurve des [200] Reflexes

Die Qualität der kristallinen Schichten hinsichtlich Verkippung erhält man aus der Halbwertsbreite der Rocking-Kurve. Abbildung 4-3 zeigt die Rocking-Kurve des [200] Reflexes einer 2.3 μm dicken SiC Schicht. Die Halbwertsbreite beträgt $0.27 \pm 0.01^\circ$. Dies entspricht bei einer 2.3 μm dicken SiC Schicht dem Stand der Technik (vgl. Abbildung 4-17). Im Vergleich zum früheren Prozeß bei DaimlerChrysler mit Methylsilan ohne Karbonisierungsschritt konnte die Halbwertsbreite von 0.54° auf 0.27° gesenkt und somit die Kristallqualität stark gesteigert werden.

Das Qualitätsmerkmal Oberflächenrauigkeit wurde durch AFM Aufnahmen ermittelt. Abbildung 4-4 zeigt diese von einer unpolierten Standard SiC Schicht. Sie zeigt eine geschlossene, glatte Oberfläche. Man erhält eine mittlere Rauigkeit von $R_{\text{RMS}} = 28.47 \text{ nm}$. Die gemessene Fläche beträgt $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Die Schicht erscheint auch optisch glatt und zeigt eine spiegelnde Oberfläche, was die hohe Qualität des gewachsenen SiC widerspiegelt.

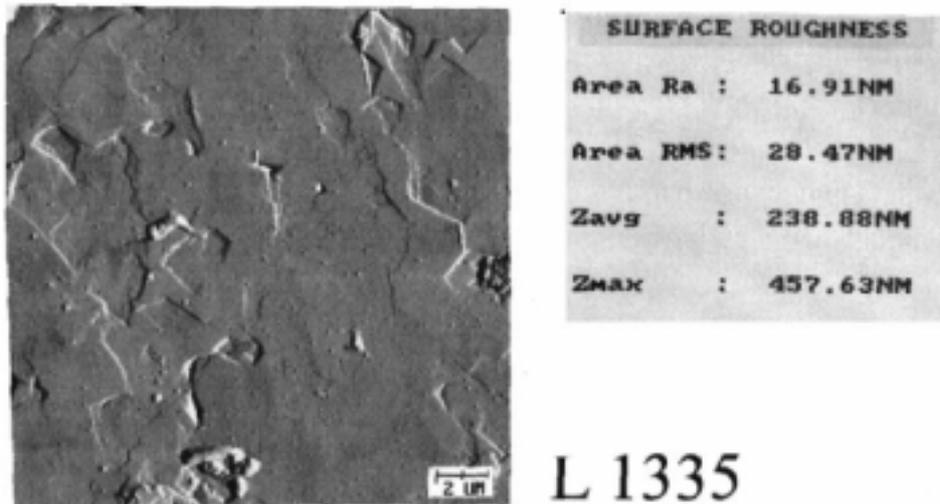


Abbildung 4-4: AFM Messung und Meßergebnisse der Rauigkeit einer unpolierten SiC Oberfläche

Die strukturelle Analyse der Epitaxieschichten wurde mit einem Transmissions Elektronen Mikroskop durchgeführt. Abbildung 4-5a zeigt den Querschnitt (X-TEM) der SiC Schicht. In dieser Vergrößerung wird die gesamte SiC Schicht und der obere Teil des Silizium Substrats gezeigt. Im Silizium hat sich während des Wachstums unter der SiC Schicht ein Hohlraum (Loch, Cavity, Void) gebildet. Er besitzt die Form einer inversen Pyramide, deren Schenkel sich entlang der {111} Ebene erstrecken und deren Höhe 0.6 μm beträgt. Die Ursache der Hohlräume sind Diffusionsvorgänge vom Silizium aus dem Substrat während des Prozesses [Fer 96] [Bjö 97].

Die Auswertung der planaren PV-TEM Aufnahme (Abbildung 4-5b) am SiC-Si Interface ergibt, daß die laterale Ausdehnung der Hohlräume ca. 3% der gesamten Fläche am Interface ausmacht. Die Hohlraumdichte ist eine Funktion der Abscheidetemperatur. Beim Wachstum von kristallinen Schichten bei 1200°C sind Hohlräume schwer zu vermeiden [Seo 98]. Weitere Untersuchungen und die entwickelten Möglichkeiten zur Vermeidung dieser Hohlräume bei dem SiC Wachstum auf SOI Substraten sind in Kapitel 6.3.1 beschrieben.

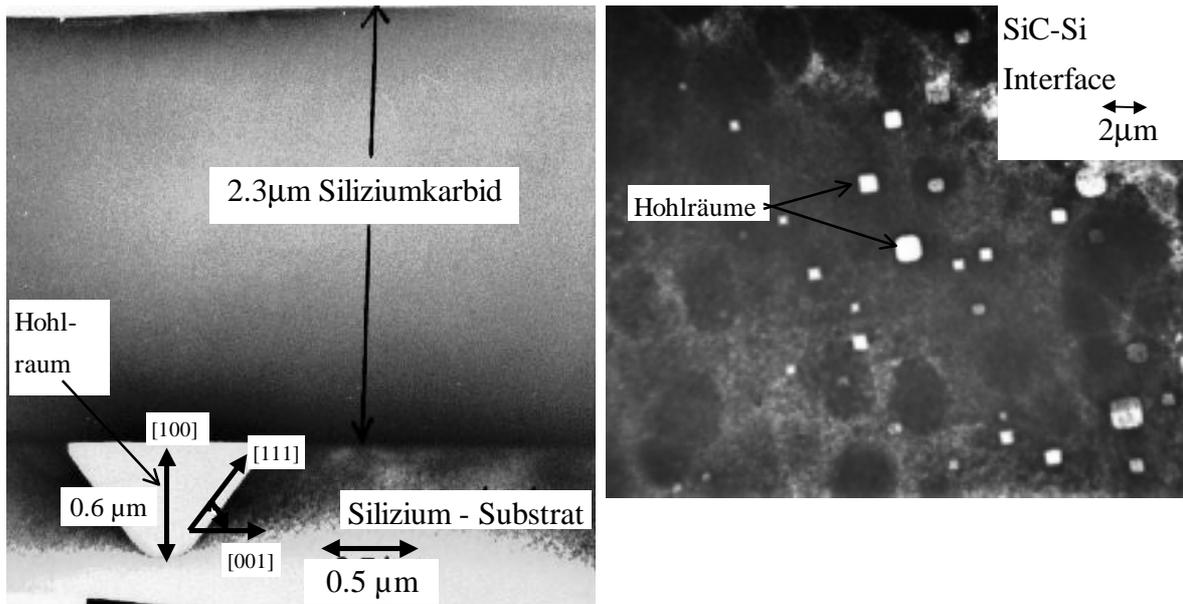


Abbildung 4-5a,b: X-TEM Aufnahme von der SiC Schicht; PV-TEM Aufnahme vom SiC-Si Interface

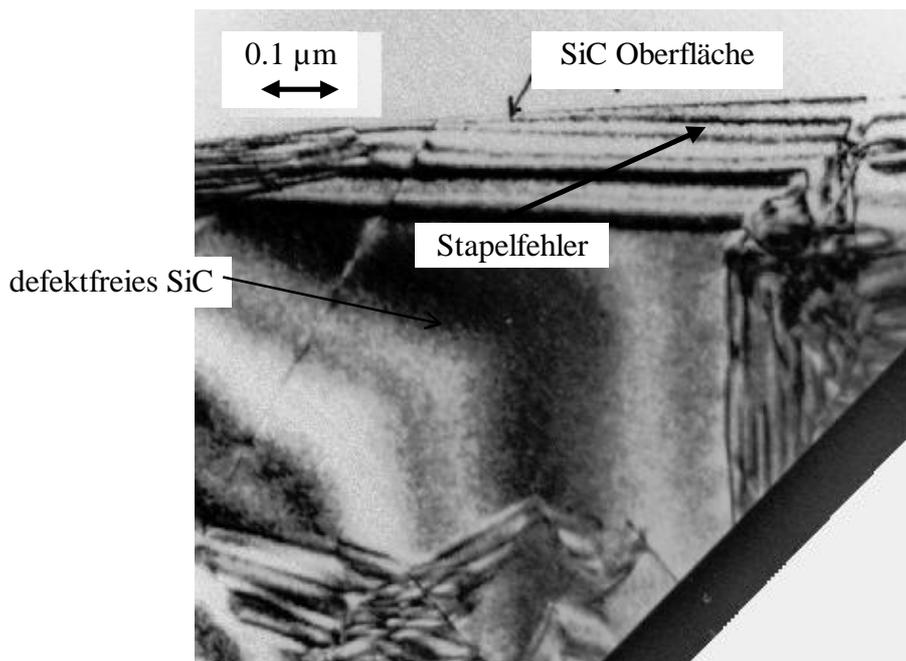


Abbildung 4-6: Oberflächennahe hochauflösende X-TEM Aufnahme

Typische strukturelle Defekte werden erst in einer höheren Auflösung sichtbar. Dies zeigt Abbildung 4-6. Nahe der Oberfläche sind nur Stapelfehler (SFs) und Antiphasengrenzen (APBs) in begrenzter Anzahl zu erkennen. Zwillingswachstum läßt sich hier nicht beobachten, da die meisten Defekte des Interfaces an der Oberfläche ausgewachsen sind.

Dies geschieht, wenn zwei Defekte zusammentreffen und sich dadurch gegenseitig auslöschen. Detaillierte Untersuchungen und Eigenschaften solcher Defekte lassen sich z.B. in [Pir 87], [Nut 87] und [Zyw 98] finden.

In einer planaren Aufnahme der SiC Oberfläche (PV-TEM), dargestellt in Abbildung 4-7, erkennt man Stapelfehler und Antiphasengrenzen. Stapelfehler laufen entlang den Kristallrichtungen und sind zueinander rechtwinklig, Antiphasengrenzen können allen Richtungen folgen. Antiphasengrenzen lassen sich zwischen Kristallbereichen finden, bei denen Si und C Atome jeweils gegeneinander vertauscht sind [Hol 69]. Diese Defekte sind wohlbekannt für kristallines Siliziumkarbid. Ansonsten ist die Oberfläche in großen Bereichen defektfrei, es lassen sich keine polykristallinen Einschlüsse finden.



Abbildung 4-7: PV-TEM Aufnahme der SiC Oberfläche

Quantitativ läßt sich an der Oberfläche die Stapelfehlerdichte zu ca. $7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ und die Antiphasengrenzendichte zu ca. $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ bestimmen. An kommerziellen Schichten von Cree wurden ähnliche Defektdichten gefunden (SFs $8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$, APBs: $4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$) [Sto 94] [Sto 95].

Im Interfacebereich SiC-Si erkennt man in Abbildung 4-8 eine große Dichte an Stapelfehlern, ein starkes Zwillingswachstum (T) und Versetzungen. Die Dichte der Kristallzwillinge am Interface beträgt $2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Bei Schichten von Cree läßt sich dagegen kein Zwillingswachstum finden.

Die Kristallqualität ist in diesem Bereich schlecht. Dieses ist das Resultat der Gitterfehlpassung von 21.9% zwischen Siliziumkarbid und Silizium. Der größte Teil

dieser Fehlanpassung wird durch Kristalldefekte (vor allem Versetzungen [Pec 95][Ryu 85]) ausgeglichen. Das Interface erstreckt sich über einen Bereich von fast $2\mu\text{m}$. Dies zeigt sowohl die später diskutierte Schichtdickenabhängigkeit der Kristallqualität als auch die der elektrischen Eigenschaften. Dennoch bessern sich die strukturellen Eigenschaften nach den ersten 200nm der Schicht, die Defektdichte nimmt ab und es lassen sich fehlerfreie Bereiche finden.

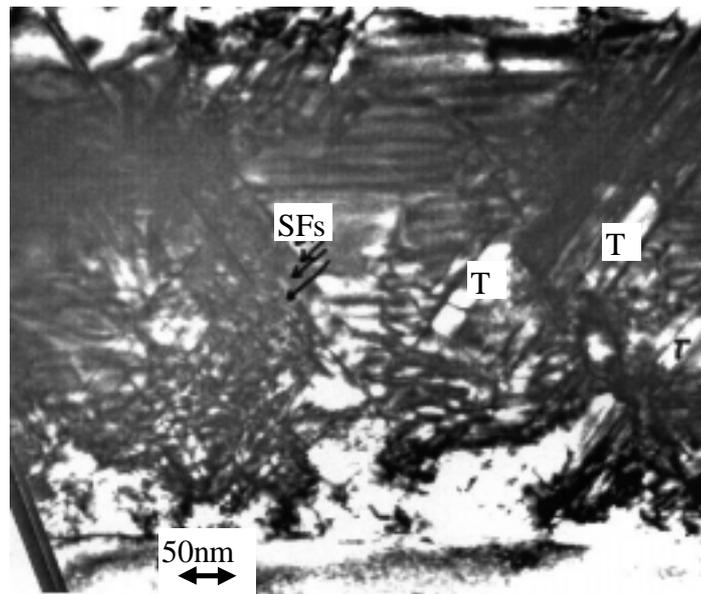


Abbildung 4-8: Interfacenahe hochauflösende X-TEM Aufnahme

Die Kristallqualität und mechanische Verspannung der Schicht können ortsaufgelöst mit Raman Messungen bestimmt werden (Abbildung 4-9).

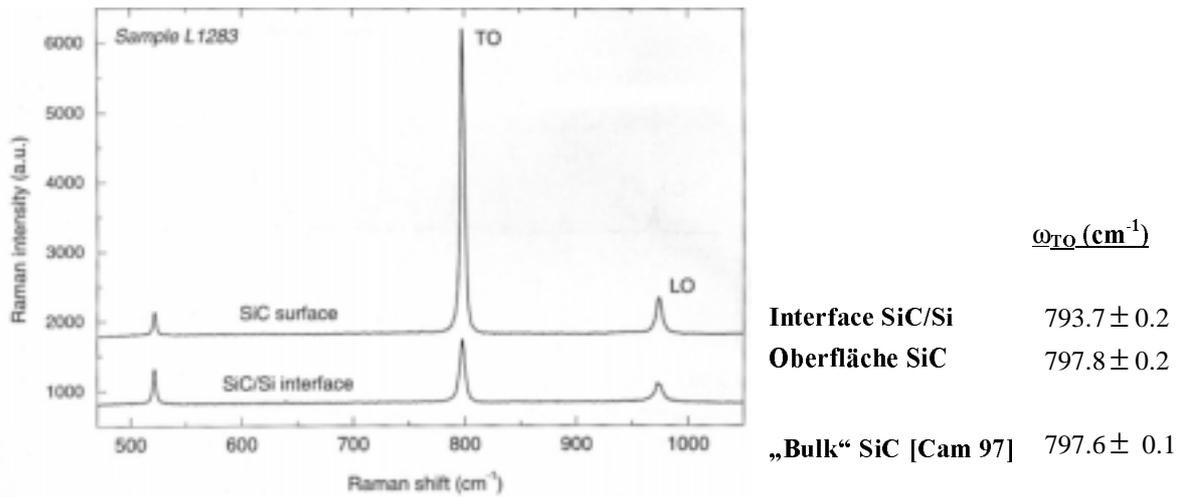


Abbildung 4-9: Raman Spektrum an SiC: Verschiebung der Wellenzahlen der transversal optischen Phononen (TO) am Interface als Indikator von mechanischen Verspannungen

Die Verschiebung der Raman Linie am Si-SiC Interface der transversal optischen Phononen zu kleineren Frequenzen beschreibt eine Zugspannung in der SiC Schicht am Interface [Blu 98]. Diese können aus der Gitterfehlpassung und den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen SiC und Silizium resultieren. Die Intensität der Ramanlinie nimmt am Interface stark ab, d.h. die Halbwertsbreite steigt an. Dies spiegelt die schlechte Kristallqualität in diesem Bereich wider. An der Oberfläche steigt die Intensität an und die Halbwertsbreite nimmt ab. Die Verschiebung der Ramanlinie geht zurück, d.h. die mechanische Spannung vom Interface hat sich hier abgebaut.

Die Veränderung der Gitterkonstante vom SiC am Interface läßt sich durch die Verschiebung der Raman Linie der transversal optischen Phononen mit Gleichung 3-4 zu 0.075% abschätzen. Verwendet man für SiC eine effektive elastische Konstante $(E/1-\nu)_{[100]}$ gleich $1.441 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ [Li 84], so ergibt sich in der SiC Schicht aus der Änderung der Gitterkonstante eine Verspannung von $1.08 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$. Dieser Wert ist sogar etwas kleiner als der errechnete Verspannungswert, der aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten resultiert (siehe Kapitel 2.3: $1.72 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$). Daher wird der Hauptteil der Gitterfehlpassung von 21.9% nicht durch mechanische Spannungen, sondern durch Kristalldefekte am Interface ausgeglichen, woraus die schlechten strukturellen Eigenschaften in diesem Bereich resultieren. Wie aus der Literatur [Pec 95] bekannt, werden ca. 19% durch Versetzungen ausgeglichen. Der Rest, 2.9% wird folglich bei dem Methylsilanprozeß durch andere Kristalldefekte wie Stapelfehler und Zwillingswachstum aufgenommen. Die Verspannung am Interface ergibt sich alleine aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Niedertemperaturprozeß in Verbindung mit dem

neuen schnellen Karbonisierungsschritt unter Verwendung von Ethylen verdünnt in Argon liefert kubisches SiC, das von den strukturellen Eigenschaften her dem Stand der Technik entspricht, aber hinsichtlich der niedrigeren Abscheidetemperatur eine Weiterentwicklung darstellt. Das schlechte Interface resultiert aus der großen Gitterfehlpassung zwischen SiC und Si und ist durch einfache Epitaxie nicht zu verbessern.

4.3 Untersuchung des Wachstumsvorgangs

4.3.1 Karbonisierung

Voraussetzung für die Herstellung von SiC Schichten mit hoher Qualität ist die Durchführung des in dieser Arbeit entwickelten und optimierten schnellen Karbonisierungsschrittes. Wird der Prozeß zwar mit Methylsilan aber ohne Karbonisierungsschritt durchgeführt, wie bisher bei [Gol 89] oder [Krö 95], führt dies bei zu niedrigen Temperaturen ($T < 1100^{\circ}\text{C}$) zu orientiert polykristallinen Proben und bei hohen Temperaturen ($T > 1100^{\circ}\text{C}$) zu extrem rauen Schichten.

Eine gute Karbonisierungsschicht („Bufferlayer“) muß wegen der notwendigen Kristallinformation für das anschließende SiC Wachstum kristallin sein. Außerdem muß das Substrat ganzflächig benetzt werden, sonst entsteht Inselwachstum. Abgesehen von der Schaffung von Nukleationszentren mindert eine im Vergleich zur sonst üblichen hohen SiC Wachstumsrate kleine Karbonisierungsrate die Defektbildung.

Im Gegensatz zur eigentlichen SiC Beschichtung wird bei der Karbonisierung nur der Kohlenstoffträger Ethylen (C_2H_4) verwendet. Als Siliziumquelle dient hier das Substrat, so daß sich an der Oberfläche SiC bilden kann. Als Trägergas für Ethylen wird Argon verwendet, da der sonst übliche heiße Wasserstoff das blanke Siliziumsubstrat ätzt und die Oberfläche schädigt.

Abbildung 4-10 zeigt eine X-TEM (a) und PV-TEM (b) Aufnahme der so hergestellten Karbonisierungsschicht. Sie ist ganzflächig, 7nm dick und das darunterliegende Siliziumsubstrat ist frei von Hohlräumen. Dies steht im Gegensatz zu vielen bisherigen Veröffentlichungen, welche die Karbonisierungsphase als Zeitpunkt der Hohlräumbildung ansehen [Li 95]. Vermieden wird die Hohlräumbildung in dieser Arbeit durch die geeignete Wahl der Gase und der Prozeßparameter, d.h. vor allem durch eine schnelle und dünn-schichtige Karbonisierung mit Ethylen. Eine neueste Veröffentlichung zu diesem Thema berichtet über die Herstellung von extrem dünnen (3nm) hohlraumfreien Karbonisierungsschichten bei bestimmten Parameterfeldern mit anderen Gasen [Sch 98]. Über die Qualität des aufwachsenden SiC wird jedoch nicht berichtet. Weitere

Untersuchungen zur Hohlraumbildung sind im Kapitel 6 zu finden.

Die PV-TEM Aufnahme der Oberfläche der Karbonisierungsschicht (Abbildung 4-10b) zeigt eine große Oberflächenrauigkeit, die sich mit dem AFM zu $R_{\text{RMS}} = 4\text{nm}$ bestimmen läßt. Diese schafft Nukleationszentren und begünstigt das gleichmäßige und zweidimensionale SiC Wachstum. Die zugehörige Diffraktions-Aufnahme (Abbildung 4-10b) zeigt neben den [220] Reflexen des Siliziumsubstrats solche vom kubischem kristallinem SiC mit 4° Fehlorientierung. Reflexe von SiC Zwillingen (T) sind auch vorhanden. Die kubische Struktur des Kristallgitters der Karbonisierungsschicht ist für die Weitergabe der Kristallinformation an die aufzuwachsende SiC Schicht wichtig.

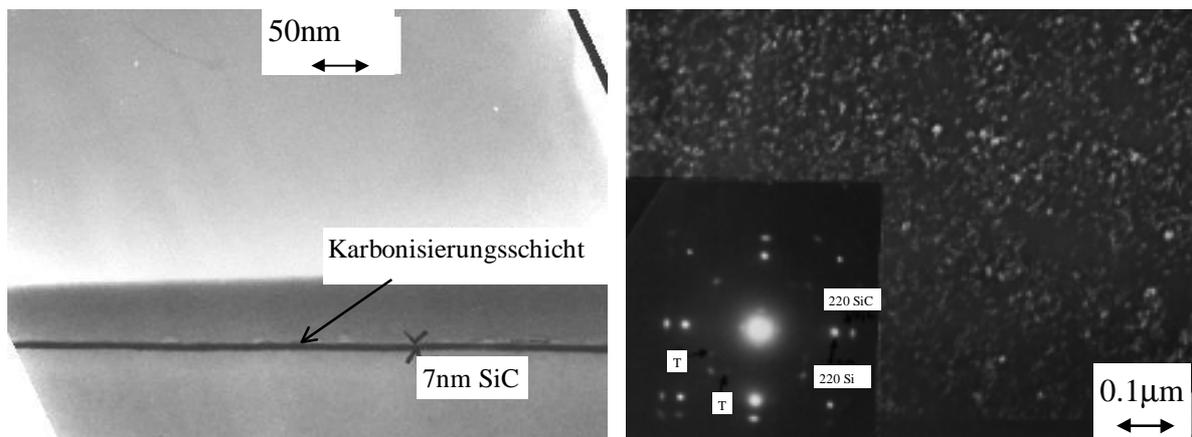


Abbildung 4-10a,b: Karbonisierungsschicht: X-TEM (a) und PV-TEM (b) Aufnahme mit zugehöriger Diffraktions Aufnahme

Wie aus Abbildung 2-2 hervorgeht, wird der Karbonisierungsprozeß bei Raumtemperatur gestartet. Die Prozeßtemperatur wird mit einer steilen Heizrampe in 75s auf 1220°C hochgefahren und 30s konstant gehalten. Im Anstiegsbereich der Temperatur bildet sich höchstwahrscheinlich un-stöchiometrisches, polykristallines Si-C, welches einen langsamen Übergang zum stöchiometrischen SiC ermöglicht. Da die Oberflächendiffusionslänge (vgl. Gleichung 4-2) bei den erst noch niedrigen Temperaturen sehr gering ist, wird das Substrat trotz der hohen freien Energie des Interfaces ganzflächig benetzt. Mit steigender Temperatur und Zeit bildet sich an der Oberfläche immer mehr kristallines SiC. Die Karbonisierungsrate muß einerseits niedrig genug sein, um Inselwachstum zu vermeiden, andererseits muß die Schicht schnell genug geschlossen werden, um die Hohlraumbildung zu vermeiden. Dieses erreicht man mit einer mittleren Karbonisierungsrate von $0,07\text{nm/s}$. Die hohe Endtemperatur von 1220°C ist nötig, damit sich kristallines SiC an der Oberfläche der Karbonisierungsschicht bildet.

Der Einfluß der Endtemperatur des Karbonisierungsschrittes auf die Kristallqualität der

darauf aufwachsenden SiC Schicht ist aus Abbildung 4-11 ersichtlich.

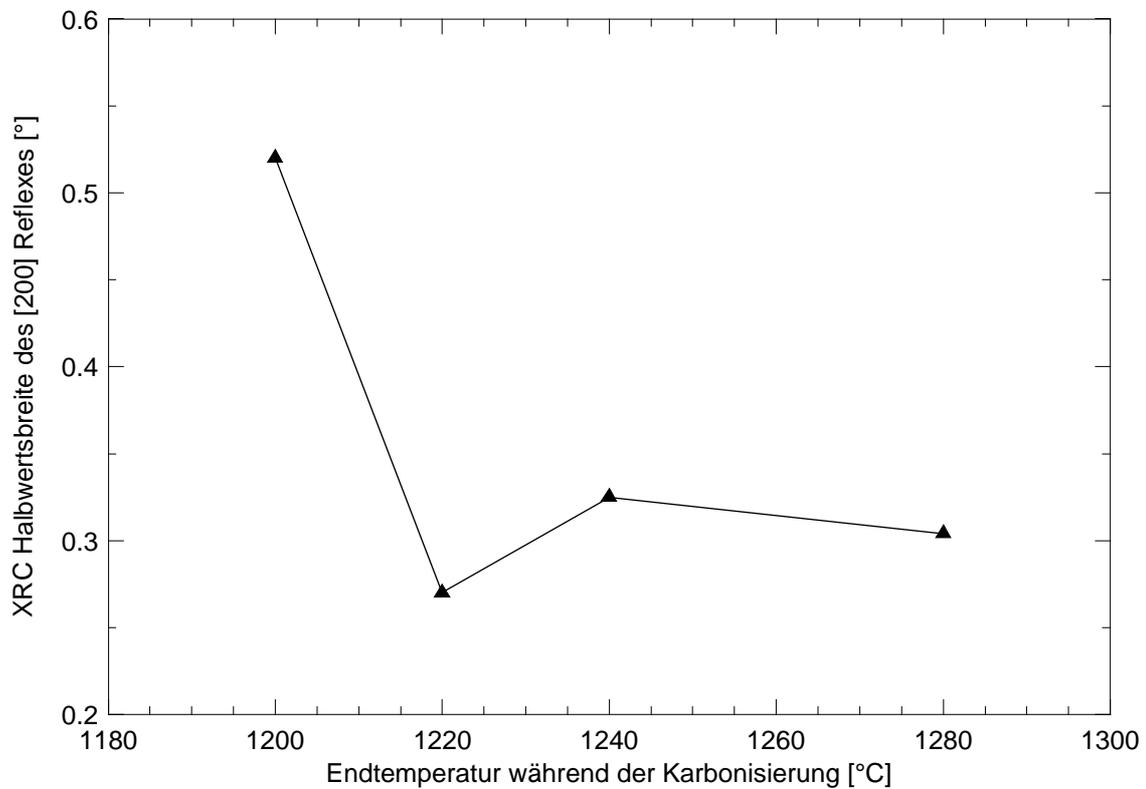


Abbildung 4-11: Kristallqualität einer 2.3µm dicken SiC Schicht in Abhängigkeit der Endtemperatur des Karbonisierungsschrittes bestimmt über die Halbwertsbreite des [200] Reflexes der Rocking-Kurve

Diese zeigt die Kristallqualität einer bei 1200°C gewachsenen 2.3µm dicken SiC Schicht in Abhängigkeit der Endtemperatur des Karbonisierungsschrittes. Sie wird durch die Halbwertsbreite des [200] Reflexes der Rocking-Kurve bestimmt. Bei 1220°C Endtemperatur des Karbonisierungsschrittes ist das Optimum der SiC Qualität erreicht. Eine mögliche Erklärung ist, daß eine bestimmte Temperatur notwendig ist, um dem bei niedriger Temperatur während der Aufheizphase gebildeten polykristallinen Si-C soviel thermische Energie zuzuführen, damit sie sich in kristallines [100] orientiertes SiC umwandeln kann. Dies geschieht bei 1220°C. Höhere Temperaturen zeigen keine weiteren Verbesserungen. Senkt man die Temperatur deutlich ab, z.B. auf 1000°C, bleibt die Karbonisierungsschicht polykristallin und das SiC wächst ebenso polykristallin. Weiterhin ist entscheidend, die Karbonisierung nach 30sec abubrechen, um zu verhindern, daß mehr Si ausdiffundiert als SiC gebildet wird, was erst eine Löcherbildung, dann aber die Zerstörung der Karbonisierungsschicht zur Folge hat. Dies sieht man sofort daran, daß die eigentliche

Epitaxieschicht dann matt und rauh wird. Demzufolge muß sofort nach der Karbonisierung mit einem schnellen Wachstum von SiC begonnen werden. Dies geschieht durch schnelles Einleiten von Methylsilan und unter Erhöhung des Prozeßdrucks. Die SiC Wachstumsrate beträgt dann 1.3nm/sec. Während des eigentlichen Abscheidungsprozesses wird Wasserstoff als Trägergas verwendet, da die 7nm dicke SiC Schicht des Karbonisierungsschrittes das Substrat vor dem aggressiven Wasserstoff schützt.

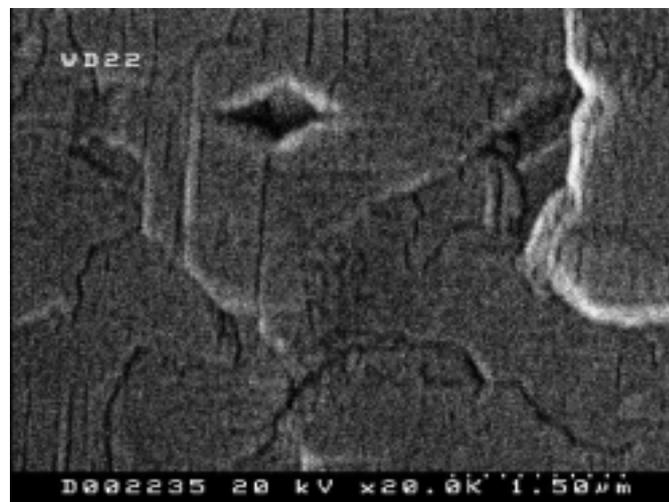
Abbildung 4-12 zeigt an Hand von Raster Elektronen Mikroskop (REM) Aufnahmen die Oberflächen von drei SiC Schichten, hergestellt mit Karbonisierungsschritt mit Ethylen verdünnt in Argon (a), mit Ethylen verdünnt in Wasserstoff (b) und ohne Karbonisierungsschritt (c).

Im Fall (a) erhält man eine sehr glatte kristalline Schicht mit großen, fehlerfreien und einkristallinen Bereichen von mehr als $25\mu\text{m}^2$ Fläche. Verwendet man während des Karbonisierungsschrittes hingegen Wasserstoff zur Verdünnung, sinkt die Kristallqualität. Die Größe der kristallinen Bereiche wird geringer, man erkennt Risse und Micropipes (b). Diese resultieren aus Ätzangriffen des Wasserstoffs an der Siliziumschicht und an der ersten Monolagen der SiC-Schicht während der Karbonisierungsphase. Ohne Karbonisierungsschritt (c) und unter sonst gleichen Bedingungen wachsen nur SiC-Körner, die keine geschlossene Schicht bilden. Die strukturellen und elektrischen Eigenschaften solcher Schichten sind schlecht und mit Modellen von polykristallinen Halbleitern zu beschreiben. Auch optisch erscheint die Oberfläche von diesem SiC, das bei 1200°C gewachsen wurde, rauh und matt. Die Oberflächenrauigkeit läßt sich mit dem AFM zu $R_{\text{RMS}}=350\text{nm}$ bestimmen.

a)



b)



c)

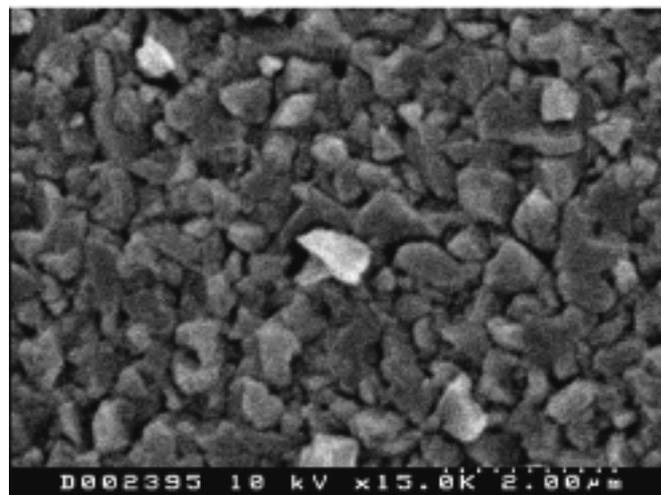


Abbildung 4-12a,b,c: REM Aufnahmen der Oberflächen von unbehandelten SiC Schichten, hergestellt mit Karbonisierungsschritt mit Ethylen verdünnt in Argon (a), in Wasserstoff (b) und ohne Karbonisierungsschritt (c).

Dieses zeigt, daß die wichtigste Funktion der Karbonisierungsschicht die ganzflächige Benetzung des Siliziums ist, um dreidimensionales Inselwachstum zu vermeiden. Aufgrund der hohen Gitterfehlpassung ist die Interfaceenergie zwischen Si und SiC extrem hoch. Außerdem ist die Oberflächenenergie der glatten, rekonstruierten Siliziumoberfläche niedrig. Das Prinzip der Minimierung der freien Energie kann ohne Karbonisierung nur zu dreidimensionalem Wachstum führen, da dadurch die Interfaceenergie minimiert wird. Die bei geringer Temperatur gebildete Karbonisierungsschicht schafft genügend Nukleationszentren und sorgt somit für eine ganzflächige Benetzung. Das Benetzungsverhalten von SiC auf der rauhen, kristallinen Karbonisierungsschicht ist für ein ganzflächiges, zweidimensionales Wachstum energetisch günstig (vgl. Kapitel 4.1.2: Nukleation).

Weiterführende Abhandlungen über die Funktion und Vorschläge über die Bildung von „Bufferlayern“ mit verschiedenen Gasen lassen sich in vielen Veröffentlichungen finden, z.B. [Che 89][Yua 94][Iwa 89][Bec 93]. Ein umfassendes Modell ist jedoch nicht zu finden. Die Ergebnisse sind stark von den verwendeten Prozeßparametern abhängig. Die positive Wirkung der Karbonisierungsschicht für die Benetzung ist jedoch unumstritten. Desweiteren wird für gutes SiC Wachstum die Kristallinität der Karbonisierungsschicht vorausgesetzt und immer von einer relativ hohen Rauigkeit der Karbonisierungsschicht berichtet.

Damit ist die Karbonisierung der wichtigste Teilschritt der SiC Abscheidung, der über die Qualität der SiC Schicht entscheidet. Der Parameterbereich ist extrem eng und darf von Abscheidung zu Abscheidung nicht variieren.

4.3.2 Abscheidetemperatur

Den Einfluß der Prozeßtemperatur auf die Textur der SiC Schichten zeigt Abbildung 4-13. Das SiC Wachstum läßt sich in drei Bereiche einteilen:

- $T < 1050^{\circ}\text{C}$: polykristallines Wachstum
- $1050^{\circ}\text{C} < T < 1150^{\circ}\text{C}$: Kristallite wachsen gerichtet, Fehlorientierungen sind vorhanden
- $T > 1150^{\circ}\text{C}$: kristallines Wachstum

Bei kristallinem Wachstum erwartet man einen Reflex bei 0° in $[100]$ und 4 Reflexe bei 54.4° in $[111]$ Richtung. Genau diese Textur erhält man bei einer Abscheidetemperatur von 1200°C (c). Bei Temperaturen im Bereich von 1050°C bis 1150°C treten im Poldiagramm 4 weitere Reflexe auf (b). Diese liegen auf derselben Achse wie die vier $[111]$ Reflexe. Das bedeutet, daß als erste Kristalldefekte kubische SiC Bereiche auf einer falschen Kristallebene aufwachsen. Durch Bestimmung der Winkel aus dem Poldiagramm kann man die Kristallebenen unter Verwendung eines Tabellenwerks über kubische Kristallgitter [Kas 59] indizieren. Die ersten Reflexe von Kristallfehlern treten bei 15.46° auf, dies entspricht kubischen Kristallzwillingen, welche auf der $\{511\}$ Netzebene aufgewachsen sind. Bei Abscheidetemperaturen unter 1050°C erhält man keine ausgeprägte kubische Textur mehr (Abbildung 4-13a). Die Reflexe des Zwillingswachstum sind ebenso stark wie die der gewünschten Kristallorientierung. Die Schichten sind nicht texturiert und polykristallin.

REM Aufnahmen (Abbildung 4-14) von den Oberflächen der obigen Proben machen die Kristallqualität auch optisch sichtbar. Bei einer Abscheidetemperatur von 950°C zeigt die Oberfläche keine orientierte Struktur (a). Bei einer Wachstumstemperatur von 1200°C ist die Kristallqualität der Schicht optimal. Sie ist glatt und hat große defektfreie Flächen (b). REM Aufnahmen zeigen demzufolge dieselbe Temperaturabhängigkeit des Wachstumsprozesses wie die Röntgenstrukturanalyse.

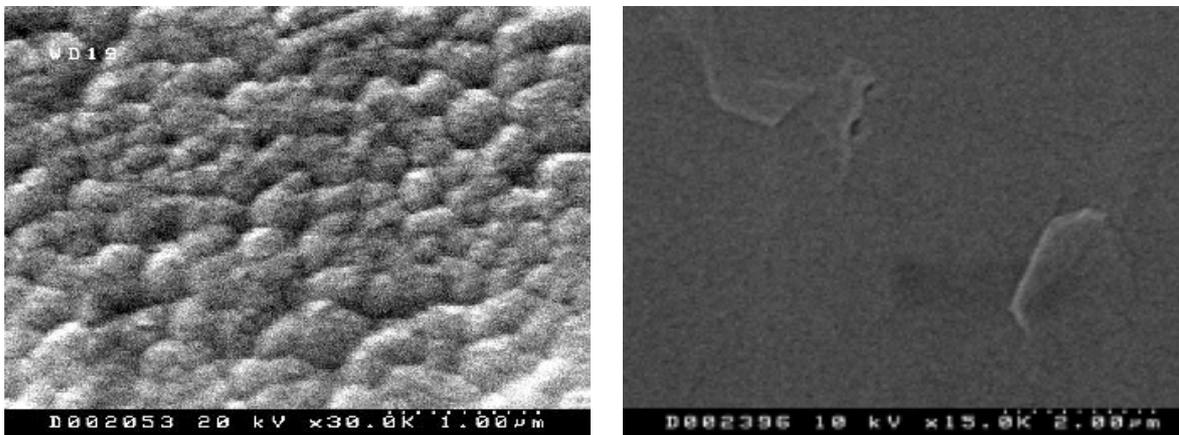


Abbildung 4-14a,b: REM Aufnahmen von SiC Oberflächen: polykristallin (a), kristallin (b)

Eine weitere, noch genauere Aussage über die Qualität der kristallinen SiC Schicht erhält man aus der Halbwertsbreite des $[200]$ Reflexes der Rocking-Kurve. Abbildung 4-15 zeigt die Halbwertsbreite des $[200]$ Reflexes in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur. Die Schichten haben ungefähr gleiche Dicke (2.1 bis $2.6\mu\text{m}$) und sind mit vergleichbaren Wachstumsraten von 4.2 - $5.2\mu\text{m/h}$ hergestellt. Man erkennt die schlagartige Qualitätssteigerung im Bereich von 1170°C bis 1200°C . Höhere Temperaturen bewirken

dann keine weitere Qualitätssteigerung.

Dies läßt sich wie folgt erklären: Moleküle, die auf das Substrat treffen, werden zuerst physikalisch adsorbiert und diffundieren über die Oberfläche (vgl. Kap 4.1.1). Dabei ist die Oberflächendiffusionslänge Λ exponentiell von der Temperatur abhängig (vgl. Gleichung 4-2). Bei niedrigen Substrattemperaturen ist sie gering. Die Moleküle gehen mehr oder weniger an dem Ort des Auftreffens eine chemische Bindung ein. Ab 1175°C ist die Oberflächendiffusionslänge so groß, daß alle Moleküle die Möglichkeit haben, in den richtigen Platz im kubischen Kristallgitter eingebaut zu werden. Ab 1220°C findet kein falscher Einbau mehr statt. Hier überwiegen strukturelle Defekte aufgrund der Gitterfehlanspassung zwischen Si und SiC. Höhere Temperaturen als 1220°C bewirken daher keine Steigerung der Kristallqualität mehr. Wegen der höheren Verspannung aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten geht die Qualität sogar leicht zurück.

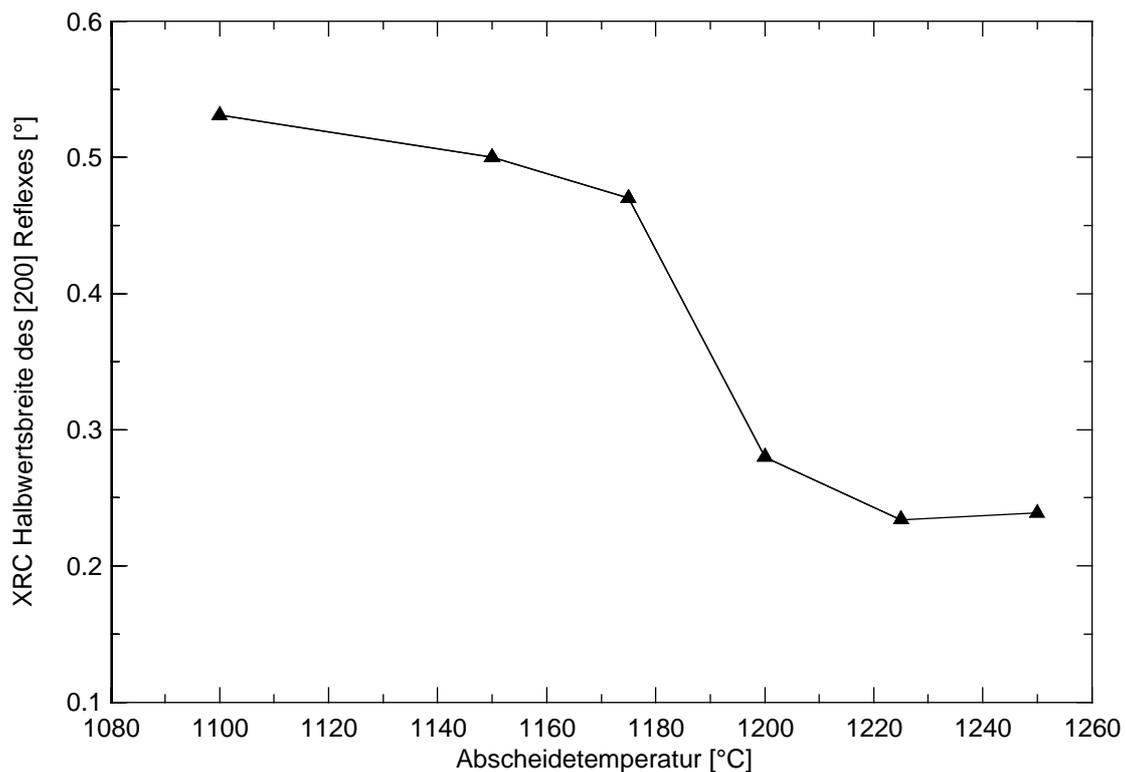


Abbildung 4-15 XRC Halbwertsbreite des [200] Reflexes in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur

Daß die freie Oberflächendiffusionslänge Λ über die Qualität des Wachstums entscheidet, wird durch eine weitere Versuchsserie bestätigt: Hierzu wird die Kristallqualität in Abhängigkeit von der Wachstumsrate bei der konstanten Abscheidetemperatur 1200°C

bestimmt. Die Dicke der SiC Schichten beträgt aus technologischen Gründen der Anlage nur $1.2\mu\text{m}$. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Wachstumsrate [$\mu\text{m/h}$]	2.3	4.6	9.2
XRC FWHM _[200] [°]	0.319	0.375	0.526

Tabelle 3: Kristallqualität in Abhängigkeit der Wachstumsrate an $1.2\mu\text{m}$ dicken SiC Schichten

Halbiert man die Wachstumsrate ($2.3\mu\text{m/h}$), ändert sich die Kristallqualität vom SiC kaum. Bei einer Verdopplung der standardmäßigen Wachstumsrate von $4.6\mu\text{m/h}$ auf $9.2\mu\text{m/h}$ verschlechtert sich dagegen die Kristallqualität enorm. Dies erklärt sich, da die Oberflächendiffusionslänge Λ indirekt proportional zur Wurzel der Wachstumsrate ist (vgl. Gleichung 4-2). Zwischen 1170°C und 1200°C ist diese bei einer Wachstumsrate von $4.6\mu\text{m/h}$ gerade für epitaktisches Wachstum ausreichend (vgl. Abbildung 4-15). Der Einfluß der Verkleinerung der Oberflächendiffusionslänge auf die Kristallqualität durch die Verdopplung der Wachstumsrate bei gleicher Abscheidetemperatur bestätigt, daß diese über die Möglichkeit von epitaktischem Wachstum entscheidet.

Unabhängig von der Abscheidetemperatur der eigentlichen SiC Schicht wurde der Karbonisierungsschritt immer bei 1220°C durchgeführt, was optimal für das anschließende Wachstum ist. Ohne den Karbonisierungsschritt werden die SiC Schichten wesentlich schlechter. Man erhält erst ab 1200°C Abscheidetemperatur eine kristalline Textur, die jedoch mit vielen Defekten behaftet ist. Sie entspricht der Textur einer bei 100°C tiefer gewachsenen Schicht mit Karbonisierung. Dies ist aus den Polfiguren der Abbildung 4-16 gut ersichtlich, die die Texturen von Proben zeigen, die ohne Karbonisierung bei 1200°C bzw. bei 1150°C hergestellt wurden. Man erkennt ein deutliches Zwillingswachstum bei 1200°C , bei 1150°C treten weitere Defekte auf, die eigentlichen Reflexe von SiC sind kaum noch stärker als die der Kristallfehler. Die Halbwertsbreite des [200] Reflexes beträgt 0.54° bei 1200°C . Diese starke Verkippung ist auch direkt aus der REM Aufnahme der SiC Schicht ohne Karbonisierungsschritt optisch zu erkennen (Abbildung 4-12b).

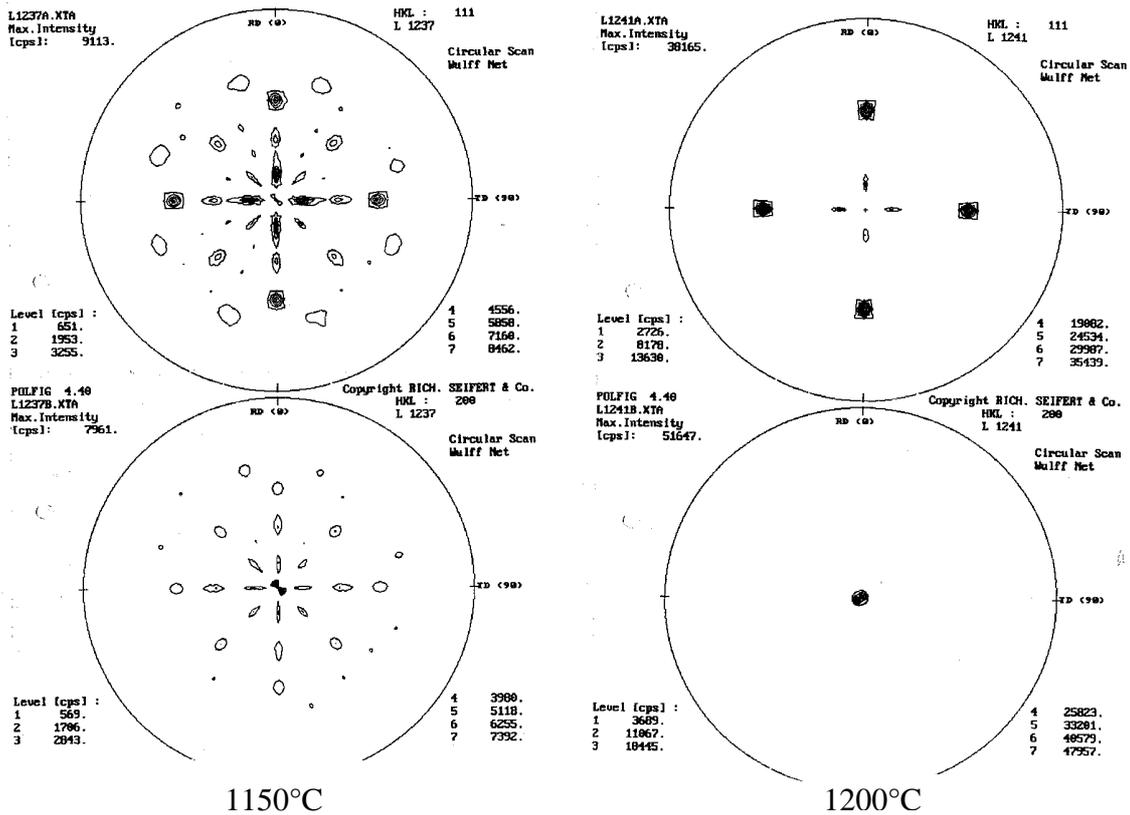


Abbildung 4-16a,b: Textur von SiC auf Silizium, gewachsen mit Methylsilan aber ohne Karbonisierungsschritt bei 1150°C (a) bzw. 1200°C (b)

4.3.3 Schichtdicke

Abbildung 4-17 zeigt die Kristallqualität von SiC in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Bei den in der vorliegenden Arbeit gewachsenen Schichten ist die Kristallqualität bis zu 3µm dicken Filme wegen der Interfacenähe eine starke Funktion der Schichtdicke.

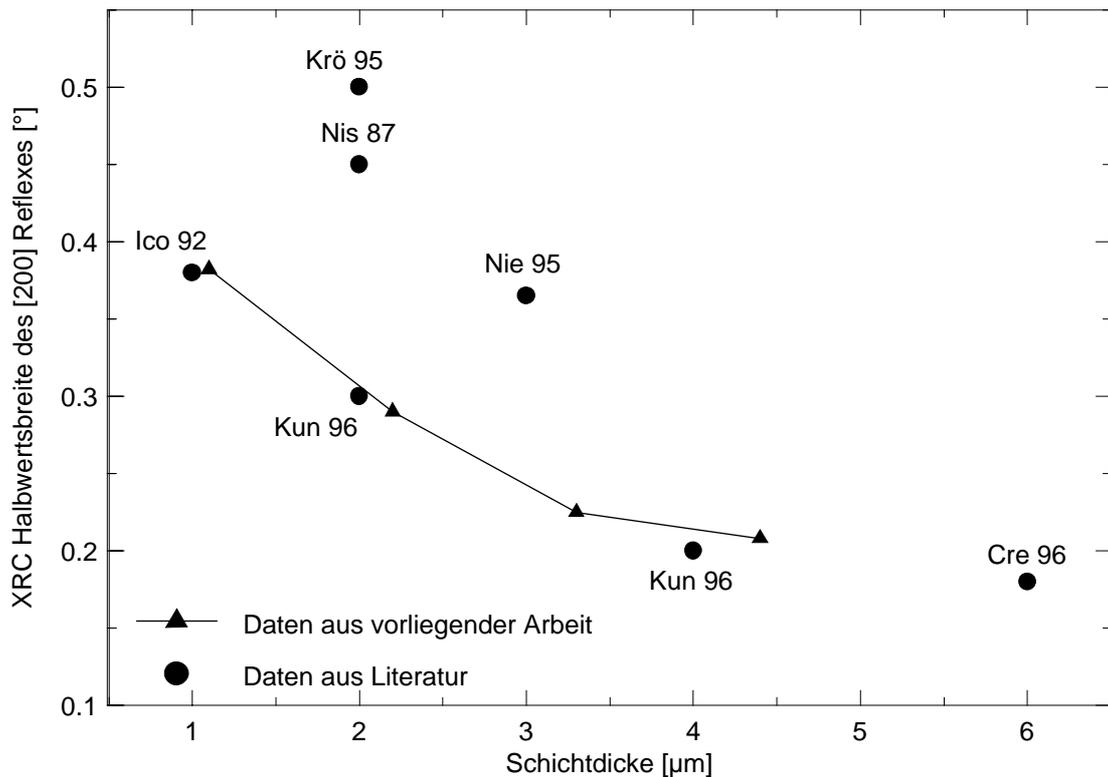


Abbildung 4-17: Halbwertsbreite des [200] Reflexes in Abhängigkeit der Schichtdicke; Vergleich: vorliegende Arbeit - Literatur

Dies ist in guter Übereinstimmung mit der strukturellen Analyse in Kapitel 4.3. Die Interfaceregion erstreckt sich über die ersten 2 μm der Schicht. Danach nimmt ihr Einfluß stark ab. Ab 3 μm Schichtdicke bewirkt eine weitere Erhöhung kaum noch eine Qualitätssteigerung.

Abbildung 4-17 vergleicht auch die Daten der Schichten dieser Arbeit mit Literaturdaten. Insgesamt ergibt sich folgendes Bild: Die Qualität der in dieser Arbeit hergestellten SiC Schichten hat den aktuellen Standard erreicht. Sie ist vergleichbar mit den besten Schichten von Cree [Cre 96], die jedoch bei mindestens 1360°C hergestellt wurden. Der Qualitätssprung der Schichten dieser Arbeit zu den ersten Schichten mit Methylsilan [Krö 95], die in derselben LPCVD Anlage bei DaimlerChrysler hergestellt wurden, ist beträchtlich und ein Ergebnis der Prozeßoptimierung und der Entwicklung des schnellen Karbonisierungsschrittes.

Eine weitere sehr gute Methode zur Analyse der Qualität von SiC Schichten ist das optische

Spektroskopieverfahren PDS. Es ist besonders sensitiv auf Kristalldefekte. Das PDS-Signal unterhalb der Bandkante ist direkt proportional zur Defektdichte. Im IR Bereich spiegelt es die Absorption an freien Ladungsträgern wider. Eine detaillierte Beschreibung der Auswertung von PDS-Signalen läßt sich in der Diplomarbeit des Autors der vorliegenden Arbeit - Defektspektroskopie an SiC Membranen - finden [Möl 95].

Abbildung 4-18 zeigt das gemessene PDS-Spektrum an verschiedenen SiC Proben. Der starke Anstieg des Signals oberhalb von 2.3eV eingestrahelter Photonenenergie bei allen Proben spiegelt die Band-Band Absorption an der indirekten Bandlücke wider, die bei Raumtemperatur 2.22eV beträgt. Ab ca. 4eV wird fast alles Licht in der Schicht absorbiert, das PDS-Signal wird konstant und ist damit nicht mehr eine lineare Funktion der Absorption.

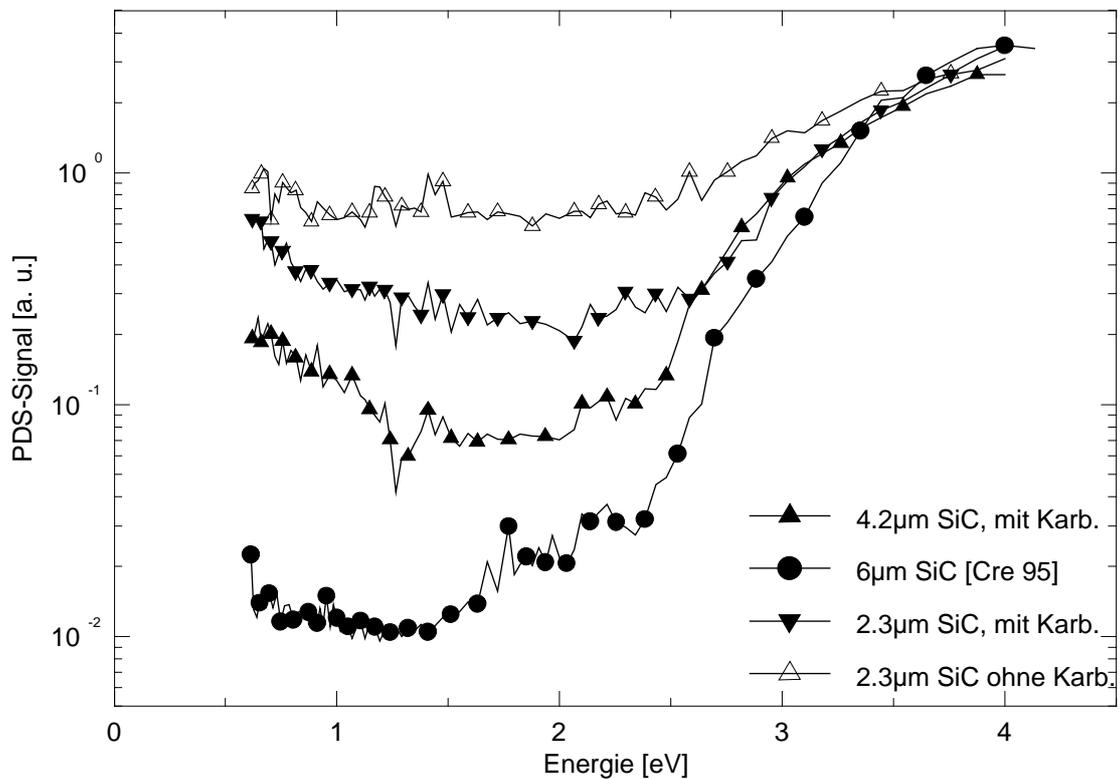


Abbildung 4-18: Vergleich der Defektdichte durch PDS - Messungen

Um die Interfacedefektdichte von Proben verschiedener Schichtdicken zu vergleichen, muß die PDS-Absorption auf die Interfacedicke normiert werden, da PDS die Defektdichte der gesamten Schicht mißt, bzw. über die Schichtdicke mittelt. Hierzu geht man von einer defektreichen Interfaceregion (2µm) und einer darüberliegenden defektarmen Schicht aus,

deren Beitrag zur Absorption zu vernachlässigen ist:

$$PDS - Signal \propto Defektdichte = \frac{(Interfacedefekte + Schichtdefekte)}{Schichtdicke}$$

Gleichung 4-3

Definiert man die Gesamtdefektdichte der 6µm dicken Cree Probe zu 1, kann man die Defektdichten anhand des PDS-Signals direkt vergleichen. Dieses setzt die Annahme voraus, daß die Form der Zustandsdichten der relevanten Defekte in den verglichenen Schichten gleich ist. Die Auswertung der gesamten Defektdichte und der errechneten Interfacedefektdichte ist in Abbildung 4-19 dargestellt.

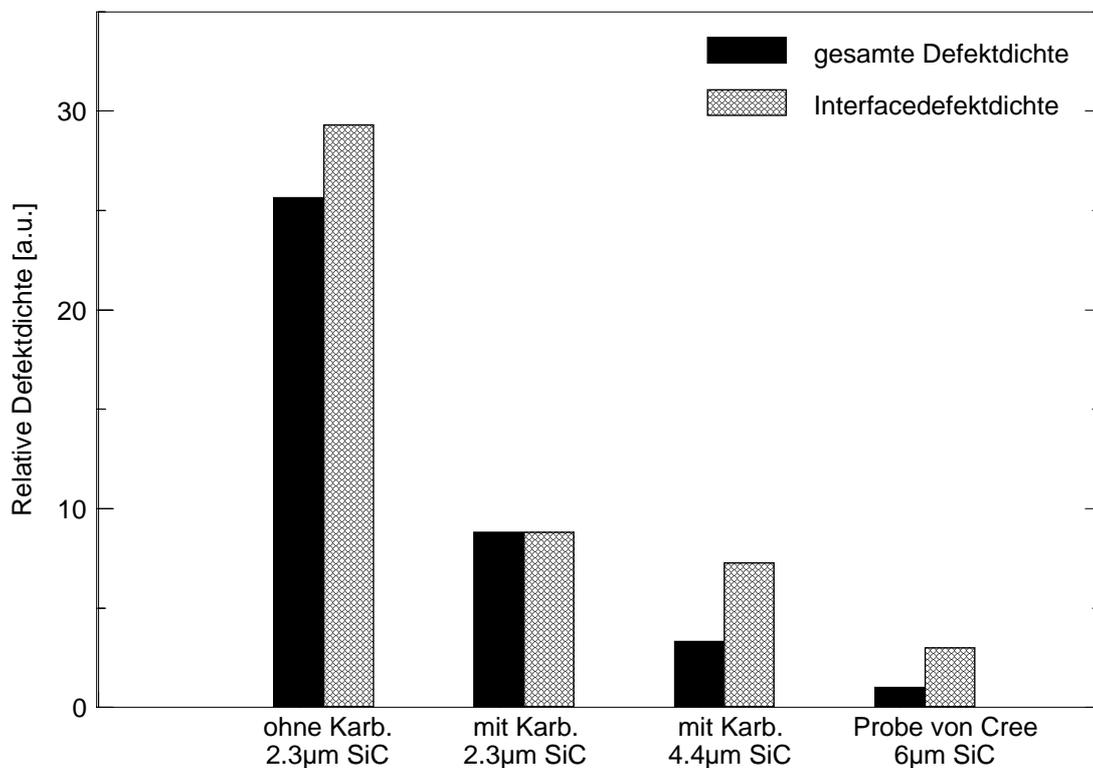


Abbildung 4-19: Vergleich der relativen Defektdichten der gesamten SiC Schicht und die Interfacedefektdichte unterschiedlicher SiC Proben - ermittelt aus PDS Messungen

Die relativ dicke SiC Schicht von Cree zeigt die geringste Defektabsorption. Diese ist um den Faktor 3.3, die Interfacedefektdichte um 2.4 besser als die beste Schicht der vorliegenden Arbeit. Dies stimmt mit den Ergebnissen der X-TEM Analyse des Interface

überein. An SiC von Cree wurde kein Zwillingswachstum am Interface festgestellt.

Vergleicht man die SiC Schichten der vorliegenden Arbeit, so erkennt man, daß sich bei halber Schichtdicke die Defektabsorption etwas mehr als verdoppelt. Vergleicht man die errechnete Interfacedefektdichten, so ist die der 2.3µm Schicht nur unbedeutend höher als die der 4.4µm Schicht. Der geringe Unterschied ergibt sich aus der Tatsache, daß die Interfaceregion bei 2µm nicht schlagartig aufhört, sondern langsam abklingt. Ohne die Karbonisierung verdreifacht sich die Defektabsorption bei gleicher Schichtdicke. Das Interface und die aufwachsende Schicht sind sehr schlecht. Es bilden sich Korngrenzen, da aufgrund der nicht vorhandenen vollständigen Benetzung kein geschlossenes Schichtwachstum stattfinden kann. An Korngrenzen wird aufgrund der hier vorhandenen zusätzlichen Zustandsdichten vermehrt Licht absorbiert und das PDS-Signal steigt an.

Dasselbe trifft für die Ladungsträgerdichte zu, die im PDS die IR-Absorption widerspiegelt (vgl. Abbildung 4-18). Vergleicht man die 4.2µm Schicht mit der 2.3µm Schicht, ist die Absorption von Licht unterhalb 1.5eV bei der dickeren Schicht wesentlich geringer als bei der dünneren. Dies folgt auch aus einem defektreichen Interface und einer daran anschließenden sehr guten Schicht. Am Interface ist die Ladungsträgerkonzentration stark erhöht, da hier Dangling Bonds und in diesem Bereich vermehrt eingebaute Fremdatome Ladungsträger generieren (vgl. Kapitel 6.4: Elektrische Eigenschaften). Bei einer größeren Schichtdicke sinkt die über die Schichtdicke gemittelte Ladungsträgerdichte und somit das PDS-Signal. In dem guten Bereich kommen nur unwesentlich neue Ladungsträger hinzu.

4.4 Selektives Wachstum von SiC

4.4.1 Problemstellung

Aufgrund der hohen chemischen Resistenz und mechanischen Härte von SiC ist die Prozessierung und Strukturierung von SiC schwierig. Die Strukturierung, die bei Silizium durch naßchemisches Ätzen erfolgt, ist bei SiC unter normalen Bedingungen nicht möglich. Nur in Salzschnmelzen von KOH, KNO₃ oder KCLO₃ werden merkliche Ätzraten berichtet [Mar 73]. Da es hier kein Maskenmaterial für die Strukturierung gibt, ist diese Methode für die Herstellung von Bauelementen unbrauchbar. Trockenchemisches Ätzen in einem SF₆ Plasma ergibt hohe Ätzraten und Aluminium kann als Maskenmaterial verwendet werden [Sho 92]. Aufgrund fehlender oder nur geringer Selektivität der Ätzraten von SiC und Si/SiO₂ ist dieser Prozeß schwierig und zeitaufwendig. Insbesondere deshalb, da am SiC-Si

Interface die Kristallqualität schlechter wird und sich die Ätzrate ändert. Die höchsten Selektivitäten zwischen SiC und Si/SiO₂ wurden in einem trockenchemischen NF₃/O₂ Prozeß gefunden [Ric 97]. Die Selektivität beträgt hier 5:1.

Aufgrund der schwierigen Prozessierung wäre ein selektives Aufwachsen von SiC auf das Substrat von großer Bedeutung, da ein schwieriger, zeitaufwendiger und für die Probe oft „tödlicher“ Schritt entfallen würde.

Selektives Wachstum bietet für die Heteroepitaxie einen weiteren Vorteil, da hiermit die Möglichkeit entsteht, auf sehr großen Substraten abzuscheiden. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen SiC und Si führt dies normalerweise bei großen Substraten zu Durchbiegungen. Da meistens keine ganzflächige Abscheidung sondern nur SiC Strukturen benötigt werden, kann ein selektives Wachstum die Abscheidung von Strukturen auf sehr großen Substraten ermöglichen.

Die vorliegende Arbeit beschreibt eine einfache Möglichkeit des selektiven Wachstums von SiC mit dem Methylsilanprozeß.

4.4.2 Phänomen

Bei dem Standardprozeß mit Methylsilan bei 1200°C stellte sich heraus, daß auf Siliziumdioxid kein SiC Wachstum stattfindet. Es wurde dagegen eine Abnahme der Oxiddicke um ca. 8nm/min festgestellt. Genauere Untersuchungen zeigen jedoch, daß bis 1150°C SiC polykristallin auf SiO₂ wächst. Somit kann auf einfachen Si - SiO₂ Strukturen selektives SiC Wachstum stattfinden.

4.4.3 Probenpräparation

Für die Probenpräparation ist eine thermische Oxidation der Oberfläche des Siliziumsubstrats mit anschließender Strukturierung erforderlich. In einem Feuchtoxidationsprozeß wird bei 1050°C von der Oberfläche des Siliziumsubstrats 300nm in SiO₂ umgewandelt. Anschließend wird Photolack aufgebracht, die Probe belichtet und entwickelt. An den geöffneten Stellen wird das SiO₂ entfernt. Dies kann zwar in einem naßchemischen Ätzschritt mit Flußsäure geschehen. Hierbei ergeben sich aber flache Ätzflanken. Um annähernd senkrechte Kanten (85°-88°) zu erhalten, muß die Strukturierung in einem trockenchemischen Ätzprozeß erfolgen. Dies geschieht in einer Trockenätzanlage der Firma Tegal.

4.4.4 Ergebnisse

Abbildung 4-20 zeigt REM Bilder, die verschiedene selektiv gewachsene Proben als Querschnittsaufnahme darstellen. Auf der jeweiligen linken Seite des Bildes sieht man das kristallin gewachsene SiC, dann folgt nach rechts hin der Interfacebereich. Ganz rechts ist die SiO₂ Schicht zu sehen, auf der kein SiC Wachstum stattgefunden hat.

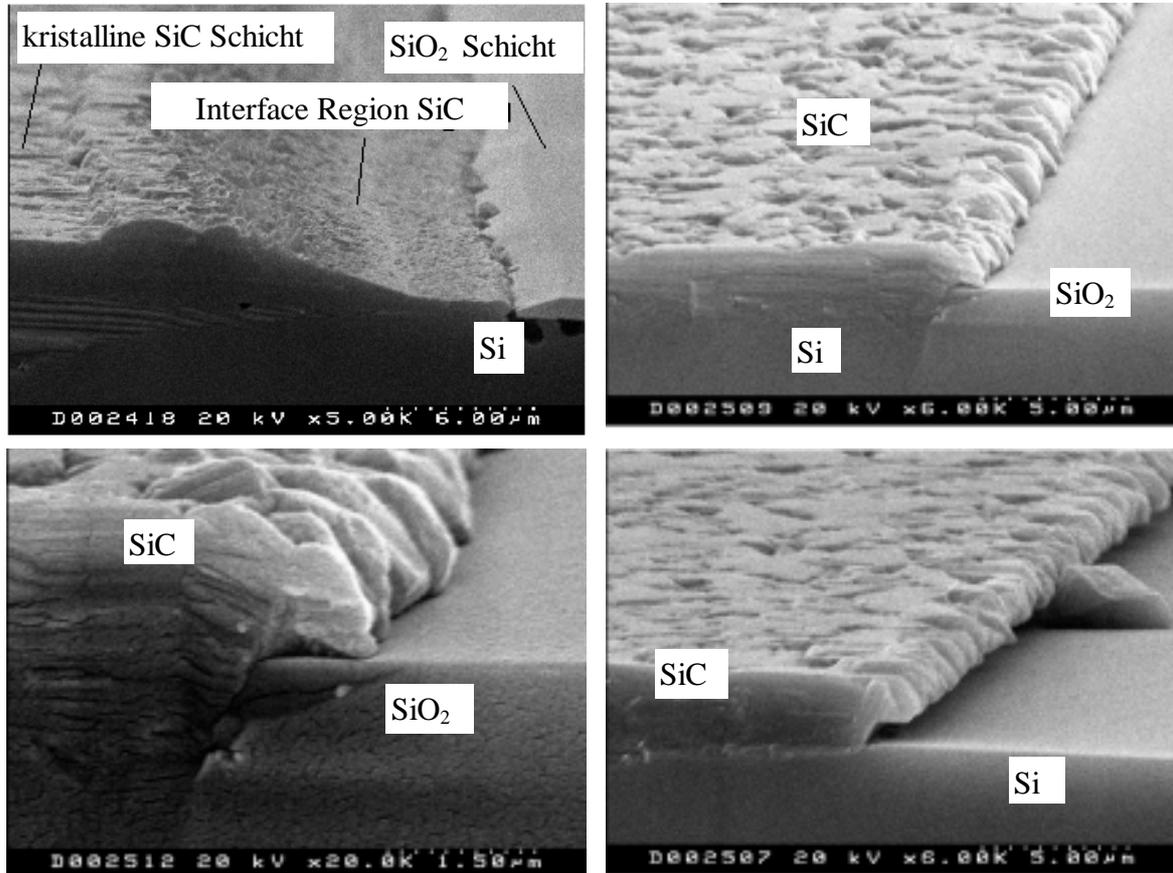


Abbildung 4-20a,b,c,d: REM Aufnahmen von selektiv abgeschiedenem SiC (links: kristallines SiC Wachstum - rechts: kein SiC Wachstum): flache Ätzflanken vom SiO₂ (a), steile Ätzflanken vom SiO₂ (b), Vergrößerung des Interfaces bei steilen Ätzflanken (c), SiC-Si nach Entfernen der SiO₂ Maskierung in HF (d)

Abbildung 4-20a zeigt das selektive Wachstum bei einer naßchemisch strukturierten SiO₂ Maske, die eine dünne SiO₂ Schicht mit flachen Ätzflanken aufweist. Man sieht, daß das SiC über einen weiten Bereich von ca. 12µm lateral über das SiO₂ hinauswächst. Dies ist für die Herstellung von Mikrostrukturen schlecht. Daher wurde eine dickere SiO₂ Schicht in einem trockenchemischen Prozeß mit sehr steilen Flanken strukturiert. Das Ergebnis mit dieser Strukturierung zeigt Abbildung 4-20b,c in verschiedenen Vergrößerungen. Man erkennt, daß das SiC nur noch um ca. 1µm über das SiO₂ lateral hinauswächst.

Um zu zeigen, daß kein SiC Wachstum auf dem Oxid stattgefunden hat, wurde die Probe der Abbildung 4-20b,c in SiO₂ Ätze (HF Ätzmischung) gegeben. Abbildung 4-20d zeigt, daß auf der rechten Seite die SiO₂ Schicht vollständig entfernt werden konnte. Es hat also dort kein SiC Wachstum stattgefunden.

Als Anwendung wurde mit diesem Verfahren des selektiven Wachstums ein gut funktionierender Drucksensorchip hergestellt und damit das Potential dieser vereinfachten Strukturierungsmethode für sensorische Anwendungen aufgezeigt [Eic 98]_M.

5 Experimentelle Untersuchungen und Modellierung der Reaktions- und Gaskinetik

In diesem Kapitel wird der Einfluß der Prozeßparameter (Temperatur, Druck, Gaskonzentration) auf die Abscheidekinetik von SiC mit Methylsilan untersucht. Zur Bewertung wird das Simulationsprogramm Phoenix eingesetzt. Daher werden zuerst die theoretischen Grundlagen der Reaktions- und Gaskinetik und deren Umsetzung in dem Simulationsprogramm erläutert. Dann wird der Einfluß der Prozeßparameter auf die Schichten untersucht und mit den Modellrechnungen verglichen und erklärt.

5.1 CVD - Grundlagen

Die Reaktions- und Gaskinetik in einem CVD Prozeß ist vom Massen- und Energietransport sowie von den chemischen Reaktionen abhängig.

5.1.1 Massentransport

Allgemeine Massentransportgleichungen

Der Bewegungszustand eines strömenden Gases wird durch Angabe des Geschwindigkeitsvektors $\vec{v}(x,y,z,t)$ charakterisiert. Man nennt eine Strömung stationär, wenn sämtliche Strömungsgrößen zeitunabhängig sind.

Der Geschwindigkeitsvektor ergibt sich aus der Kontinuitätsgleichung (Massenerhaltung) [Lan 91]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \cdot \vec{v}) = 0$$

Gleichung 5-1

\vec{v} = Gasgeschwindigkeit, ρ = Dichte, t = Zeit

und der Navier-Stokes Gleichung (Impulserhaltung) [Lan 91]:

$$\frac{\partial(\rho\vec{v})}{\partial t} = -\rho \cdot (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \cdot \vec{v} + \hat{T} \cdot \Delta\vec{v} - \vec{\nabla} \cdot P + \rho \cdot \vec{g}$$

Gleichung 5-2

\hat{T} = Spannungstensor 2. Stufe, ρ = Dichte, P = Druck, \vec{g} = Erdbeschleunigung, \vec{v} = Gasgeschwindigkeit, t = Zeit

Nur für Spezialfälle ist eine exakte Lösung dieser partiellen Differentialgleichungen möglich [Pre 92, S.141]. Im allgemeinen muß man numerische Methoden verwenden. Als Ergebnis erhält man unter den gegebenen Randbedingungen die Druck- und Geschwindigkeitsverteilung des Gases an jedem Ort sowohl von laminaren als auch von turbulenten Strömungen, allerdings nur für Newtonsche Gase. Zu beachten ist, daß Dichte und Viskosität auch Funktionen der Temperatur sind [Kle 95]. Die Viskosität ist eine Funktion der Molekülgeschwindigkeit und der mittleren freien Weglänge, bei idealen Gasen nimmt sie mit $T^{0.5}$ zu [Str 91].

Im folgenden werden die einzelnen Transportphänomene besprochen, die sich aus den Massentransportgleichungen (Gleichung 5-1 und Gleichung 5-2) ergeben, um die relevanten Einflußfaktoren zu erkennen und die Gültigkeit der numerischen Lösung in Kapitel 5.2 zu untersuchen.

Druck, Fluß und Geschwindigkeit von Gasen

Der Fluß \vec{Q} wird in Standardkubikzentimetern pro Minute unter Normalbedingungen angegeben. Fluß und Strömungsgeschwindigkeit von idealen Gasen sind verbunden:

$$\vec{v} = \frac{T \cdot p_0}{p \cdot T_0} \cdot \frac{1}{A} \cdot \vec{Q}$$

Gleichung 5-3

\vec{v} = Gasgeschwindigkeit, A = durchströmte Querschnittsfläche, \vec{Q} = Fluß, T = Temperatur, p = Druck, p_0 , T_0 = Temperatur und Druck unter Normalbedingungen

Die Strömungsgeschwindigkeit ist direkt proportional zum Fluß, zur Temperatur und indirekt proportional zum Querschnitt und Systemdruck.

Mittlere freie Weglänge

Die mittlere freie Weglänge l eines Gases im Verhältnis zur lateralen Ausdehnung L des zu

untersuchenden Gasraums bestimmt, ob dieses als Kontinuum behandelt werden kann oder die einzelnen Gasmoleküle berücksichtigt werden müssen. Dieses Verhältnis ist die Knudsen Zahl [Smi 95, S.24f]:

$$Kn = \frac{l}{L} = \frac{RT}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot a^2 \cdot N_a \cdot P \cdot L}$$

Gleichung 5-4

R = Gaskonstante, T = Temperatur, a = Moleküldurchmesser, L = laterale Ausdehnung des Gasraums, N_a = Avogadro'sche Zahl, P = Druck

Für $Kn < 0.1$ kann das Gas als Kontinuum betrachtet werden [Cor 93]. Dies ist für die verwendeten Reaktoren immer gewährleistet. Drücke von 1mbar lassen Geometrien bis minimal 1mm zu ($T = 293\text{K}$, $a = 0.3 \cdot 10^{-9}\text{m}$).

Laminare Strömungen

Für analytische Untersuchungen von Gasströmungen ist entscheidend, ob diese laminar (d.h. zeitlich invariant) oder turbulent sind. Die dimensionslose Reynolds Zahl, die das Verhältnis von Beharrungskräften zu Zähigkeitskräften in einer Rohrströmung darstellt, gibt an, ob eine Strömung turbulent oder laminar ist. Für eine Rohrströmung ergibt sich die Reynolds Zahl Re zu [Smi 95]:

$$Re = \frac{L \cdot \bar{v}}{\frac{\eta}{\rho}} = \frac{L \cdot \bar{v}}{\eta} \left(\frac{P \cdot M}{R \cdot T} \right)$$

Gleichung 5-5

\bar{v} = mittlere Gasgeschwindigkeit, L = charakteristische Länge, η = Zähigkeit, ρ = Dichte, R = Gaskonstante, T = Temperatur, M = molare Masse, P = Druck

Der Umschlag laminar-turbulent liegt je nach Geometrie bei Reynoldszahlen > 2300 [Str 91, S.155]. L ist die charakteristische Länge im durchströmten System, im Fall einer Rohrströmung der Rohrdurchmesser. Bei einem Druck von 1mbar ist der Fluß in LPCVD Reaktoren immer laminar [Pie 92].

Freie Konvektion

Dichteunterschiede im Gas aufgrund von Temperaturunterschieden führen zur Ausbildung von Gasströmen, die diesem Dichteunterschied entgegenwirken. Es bilden sich

Zirkulationszellen aus. Ein Maß für den Auftrieb ist die dimensionslose Grashof Zahl Gr.

$$Gr = \frac{\beta \cdot g \cdot L' \cdot \Delta T}{\nu^2}$$

Gleichung 5-6

$\nu = \eta/\rho =$ kinematische Zähigkeit (Viskosität), $\eta =$ Zähigkeit, $\rho =$ Dichte,
 $\beta =$ Wärmeausdehnungskoeffizient, $T =$ Temperatur, $g =$ Erdbeschleunigung, $L' =$
 charakteristische Länge

Nach Rosenberger [Ros 87] ist ein geeignetes Kriterium für einen merklichen Anteil von Auftriebskräften in CVD Reaktoren, wenn das Verhältnis Grashof zu Reynolds Zahl größer 6.2 ist. Das trifft für die in dieser Arbeit verwendeten Kaltwandniederdruckreaktoren zu. Somit muß die freie Konvektion durch Auftrieb berechnet werden. Dies geschieht durch die Berücksichtigung der Temperatur bei der Dichte und Viskosität. Den Auftrieb erhält man dann durch iteratives Lösen der Wärmeleitungs- (Gleichung 5-11) und Navier-Stokes Gleichung (Gleichung 5-2).

Grenzschichten

An der Substratoberfläche ist wegen der Haftbedingung an der Wand die Gasgeschwindigkeit null. Durch die so gebildete Grenzschicht müssen die Edukte und die sich bildenden Reaktionsprodukte hindurchdiffundieren. Die Dicke der Grenzschicht d_G ist abhängig von der Gasgeschwindigkeit und dem Druck, die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Grenzschicht ist abhängig von der Temperatur. Selbiges gilt auch an den Wänden des Systems. Da es sich in dieser Arbeit um Kaltwandreaktoren handelt, findet an den Wänden keine Reaktion statt und der Nettomassenfluß an der Wand ist null.

Diffusion

Bei CVD Prozessen mit mehreren Gassorten sind drei Arten von Diffusion von Bedeutung.

- Die immer zu beachtende Ficksche Diffusion, die Konzentrationsunterschieden entgegenwirkt.
- Bei großen Temperaturgradienten ist die Thermodiffusion [Gre 52] wichtig, welche in Flüssigkeiten als Sorét Diffusion bekannt ist. Sie bewirkt, daß leichtere Moleküle vermehrt in wärmere und schwerere in kältere Gebiete diffundieren.
- Die Knudsen Diffusion beschreibt Phänomene in Bereichen, in denen die mittlere freie Weglänge des Gases in der Größenordnung der geometrischen Abmessungen des zur Verfügung stehenden Raumes liegt, wie z.B. bei der Infiltration kleiner

Poren. Da dies in dieser Arbeit nicht vorliegt, werden im folgendem nur die Ficksche und die Thermodiffusion beschrieben.

Der Gesamtdiffusionsstrom setzt sich dann aus zwei Einzelkomponenten zusammen:

$$\vec{j}_i = \vec{j}_i^F + \vec{j}_i^T$$

Gleichung 5-7

$$\vec{j}_i = \text{Massenflu\ss der Gassorte } i$$

Bei Gasgemischen, die aus zwei Komponenten bestehen, lautet die Ficksche Diffusionsgleichung:

$$\vec{j}_i^F = -\rho \cdot D_{ij} \vec{\nabla} \omega_i$$

Gleichung 5-8

ρ = Dichte, D_{ij} = Diffusionskoeffizient (Berechnung: siehe Anhang), ω_i = molarer Massenanteil der Gassorte i

Die Ficksche Diffusion in Gasgemischen, die aus beliebig vielen Komponenten bestehen, beschreibt die Stefan-Maxwell Gleichung [Bir 60]:

$$\vec{\nabla} \omega_i + \omega_i \vec{\nabla}(\ln m) = \frac{m}{\rho} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j D_{ij}} (\omega_i \vec{j}_j^F - \omega_j \vec{j}_i^F)$$

Gleichung 5-9

m = mittlere molare Masse des Gasgemisches, ρ = Dichte, m_j = molare Masse der Gassorte j , D_{ij} = Diffusionskoeffizient (Berechnung: siehe Anhang), \vec{j}_i = Massenflu\ss, ω_i = molarer Massenanteil der Gassorte i

Der Thermodiffusionsstrom ergibt sich zu:

$$\vec{j}_i^T = -D_i^T \cdot \vec{\nabla}(\ln T)$$

Gleichung 5-10

T = lokale Temperatur, D_i^T = Thermodiffusionskoeffizient (Berechnung: siehe Anhang)

5.1.2 Energietransport / Temperaturverteilung

Die Kenntnis der Temperaturverteilung und der damit verbundene Wärmefluß ist in LPCVD Prozessen von grundlegender Bedeutung. Vier Mechanismen beschreiben den Wärmetransport in LPCVD Reaktoren:

- Wärmeleitung des Gases
- Konvektion
- Wärmeleitung durch Phononen im Festkörper
- Temperaturstrahlung

Die Temperaturverteilung $T(x,y,z,t)$ erhält man aus der Wärmeleitungsgleichung:

$$c_p \cdot \frac{\partial(\rho \cdot T)}{\partial t} = w + \lambda \cdot \Delta T$$

Gleichung 5-11

c_p = spezifische Wärmekapazität, ρ = Massendichte, T = Temperatur, λ = Wärmeleitfähigkeit, $w(x,y,z,t)$ = pro Volumenelement und Zeit erzeugte/vernichtete Wärme

Sie ist eine partielle inhomogene Differentialgleichung und läßt sich im allgemeinen nur iterativ numerisch lösen. Sie beschreibt, daß die Änderung der inneren Energie pro Volumen und Zeiteinheit gleich der Differenz der hinein- und heraustransportierten Wärmemenge sein muß plus der in diesem Volumen durch eventuell vorhandener Wärmequellen /-senken pro Zeiteinheit erzeugten / vernichteten Wärme.

Die Erfassung und Berechnung der Temperaturstrahlung von CVD Prozessen gestaltet sich als äußerst schwierig, da für den Reaktorraum die temperatur- und geometrieabhängigen Strahlungsparameter nicht vorliegen bzw. schwierig zu ermitteln sind. Zum Beispiel ändert sich die Emissivität des Substrats zeitabhängig mit der aufwachsenden Schicht.

Ansätze zur gesamten Berechnung von Temperaturstrahlungen in CVD Systemen lassen sich z.B. in [Ker 95] finden. Bei Temperaturen, wie sie bei CVD Prozessen auftreten, ist die Verlustleistung durch Temperaturstrahlung ein nicht vernachlässigbarer Faktor. Da in den späteren Berechnungen nur die Temperaturen an den Wänden und am Substrat vorgegeben werden, muß auf die Temperaturstrahlung nicht weiter eingegangen werden.

5.1.3 Chemische Reaktion

Für die Beschreibung von chemischen Reaktionen bei CVD Prozessen, die bei konstanter Temperatur und Druck stattfinden, ist die freie Energie maßgebend. Voraussetzung für eine Reaktion nach dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist, daß die Änderung der freien Energie G (Gibbspotential) negativ sein muß. Im Gleichgewichtszustand nimmt sie ein Minimum an.

Die freie Energie G setzt sich aus den chemischen Potentialen der einzelnen Reaktionskomponenten zusammen:

$$G = \sum_i N_{mi} \cdot \mu_i$$

Gleichung 5-12

N_{mi} = Molzahl der Sorte i , μ_i = chemisches Potential der Sorte i .

Im allgemeinen ist das chemische Potential eine Funktion der Prozeßtemperatur, des Prozeßdruckes, des molaren Verhältnisses der Reaktionspartner und der Art der Reaktionspartner.

Für ein System aus idealen Gasen gilt:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{p_0}$$

Gleichung 5-13

p_i = Partialdruck, R = allgemeine Gaskonstante, T = Temperatur, μ_i^0 = chemisches Potential beim Druck $p_0 = 10^5 \text{ Pa}$

In CVD Prozessen gibt es zwei Arten von Reaktionen:

- Reaktionen in der Gasphase (1)
- Reaktionen auf der Substratoberfläche (2)

Bei LPCVD Prozessen spielen die Reaktionen in der Gasphase (1) eine untergeordnete

Rolle und werden daher nicht weiter betrachtet [Kui 95]. Bezüglich der Reaktionen auf der Substratoberfläche (2) ist die Abscheiderate von Interesse. Diese erhält man im Fall des thermodynamischen Gleichgewichts durch Minimierung der gesamten freien Energie aller Reaktionskanäle. Allerdings befindet sich bei LPCVD Prozessen das System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, da die mittlere Verweilzeit im Reaktor sehr kurz ist. Man bezeichnet solche Reaktionen als kinetisch limitiert .

5.2 CVD Simulation - Umsetzung

5.2.1 Motivation

Ziel der Simulation des Siliziumkarbid LPCVD Prozesses sind quantitative Aussagen über die Strömungsmechanik, die Gasverteilung und die lokale Abscheiderate zur Erzielung von stabilen, vorhersagbaren und reproduzierbaren Prozessen. Dies sind Grundvoraussetzungen für die kommerzielle Anwendung. Die als Ergebnis der Simulation erhaltenen Prozeßparameter sind meßtechnisch schlecht zugänglich, aber außerordentlich wichtig. Sie bilden ein unentbehrliches Werkzeug für die Ursachenfindung bei Änderungen der Schichtqualität. Außerdem sind sie nützlich bei der Konstruktion und Optimierung von Reaktoren für CVD Prozesse. Hierbei ist die „ab-initio“ Simulation billiger und schneller als die experimentelle „try and error“ Methode. Weiterhin erhält man ein Bild über das Zusammenspiel der Prozeßparameter. Ein Beispiel hierfür ist die Berechnung der Konzentration der Prozeßgase am Substrat, die über die Massenflußregler am Reaktoreingang vorgegeben wird. Diese kann sich von der vorgegebenen Konzentration am Einlaß aufgrund von Diffusionseffekten und Gasverbrauch erheblich unterscheiden.

Weiter soll mit Hilfe der Simulation herausgefunden werden, bei welchen Prozeßparametern und welcher Geometrie sich eine stabile Strömung ohne Walzen und Abrißkanten ausbildet. Dies ist für die Vorhersage von Zuständen im Reaktor wichtig. Dadurch kann der Transportweg des Prozeßgases und dessen Konzentration ermittelt und optimiert werden.

Durch die Berechnung der Abscheiderate mit einem geeigneten chemischen Modell kann man zum einen die laterale Homogenität der Abscheidung optimieren. Zum anderen erhält man darüber hinaus rückwirkend eine Aussage über den chemischen Prozeß, indem man die Simulationsergebnisse mit den Meßergebnissen vergleicht und damit den Gültigkeitsbereich des verwendeten Modells evaluiert.

Um die Simulation zu einem sinnvollen Werkzeug zu machen, ist ein ständiger Vergleich

von Experiment und Rechnung notwendig, wie in Abbildung 5-1 dargestellt ist. Erst dann erhält man ein Modell, welches zuverlässige Vorhersagen gestattet. So wird auch in dieser Arbeit vorgegangen, indem die Simulation von verschiedenen Abscheidebedingungen (Abscheidetemperatur, Prozeßdruck, Prozeßgaskonzentration) in zwei unterschiedlichen Reaktoren durchgeführt wird. Die sehr gute Übereinstimmung von gerechneter und gemessener Abscheiderate in allen Anwendungen erlaubt die Verwendung des erstellten Modells für die „ab initio“ Optimierung des LPCVD Reaktors und bestätigt das angenommenen chemische Modell.

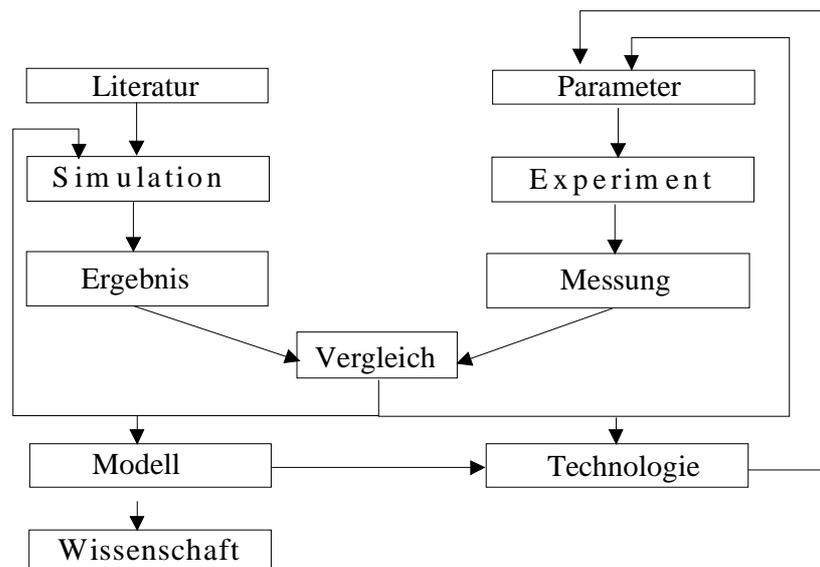


Abbildung 5-1: Einsatz und Nutzen von CVD Simulationsprogrammen

5.2.2 Simulationsbasis

Die Simulation erfolgte durch das kommerziell verfügbare Strömungsberechnungsprogramm PHOENICS (Parabolic, Hyperbolic Or Elliptic Numerical Integration and Calculation System) von der englischen Firma CHAM. Die Berechnungen erfolgten auf einem Intel Pentium 133MHz Prozessor. Dabei sind 64MB RAM für ein „stabiles“ Laufen notwendig.

Diese Simulationsbasis wurde ausgewählt, da sie erprobt ist, eine sehr flexible Benutzung gestattet und die verschiedenen Einflußfaktoren (Massenstrom, Temperatur etc.) gekoppelt behandeln kann.

PHOENICS löst simultan Systeme partieller, gekoppelter Differentialgleichungen des Typs

Navier-Stokes Gleichung [Gleichung 5-2] und Wärmetransportgleichung [Gleichung 5-11] numerisch. Man erhält mit geeigneter Wahl der Randbedingungen die komplette Gas- und Temperaturverteilung im Reaktor. Durch ein geeignetes Reaktionsmodells läßt sich dann die Abscheiderate ermitteln.

Die Lösung der Gleichungen geschieht unter Verwendung der „Finiten Volumen“ Simulationstechnik. Eine Analyse der numerischen Methode, die ähnlich der „Finiten Elemente Methode“ ist, wird im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen. Entsprechende Literatur findet man in [Pat 80] oder [Tay 81].

PHOENICS ist aus drei Teilprogrammschritten aufgebaut: dem Steuerungsteil, dem eigentlichen Rechenprogramm und dem Ausgabeteil.

Zunächst wird eine Steuerungsdatei in ASCII (Q1) erstellt, indem die Simulationsparameter (Gitternetz, Randbedingungen, Gasdaten, Reaktionen) eingegeben werden. Dann wird diese mit dem Preprozessor SATELLITE in eine maschinenlesbare Datei (EARDAT) übersetzt. Danach wird EARTH, der eigentliche Hauptprozessor gestartet, der die Differentialgleichungen löst und das Ergebnis in der Datei PHI ablegt. Für die Auswertung der Daten stehen zwei Grafikprogramme (Postprozessoren) AUTO PLOT und PHOTON zur Verfügung.

Außerdem ist die Entwicklung spezifischer Modelle (z.B. Temperaturabhängigkeit der Stoffdaten) für den jeweiligen Prozeß möglich. Diese werden in FORTRAN programmiert und werden nach Übersetzung in die auszuführenden Programmteile des Hauptprozessors EARTH eingebunden.

Bei der Anwendung von PHOENICS müssen generell folgende Bedingungen erfüllt sein [Kle, S.405]:

- Das Gas muß sich als Einheit verhalten [vgl. Kap. 5.1.1].
- Der Gasfluß muß laminar sein [vgl. Kap. 5.1.1].
- Die Temperaturerhöhung aufgrund von Reibungskräften muß vernachlässigbar sein.
- Das Gasgemisch muß im infraroten Spektralbereich transparent sein.
- Das Newtonsche Gesetz für die Viskosität von Gasen muß gelten. [Str. S.19]

5.2.3 Simulationsmodelle

Geometrisches Modell

Die verwendeten geometrischen Modelle werden in den Kapiteln, in denen die Simulation zur Anwendung kommt, beschrieben. Im allgemeinen wird versucht, die Reaktorgeometrie auf ein zweidimensionales Modell zu reduzieren, um die Simulationszeit in einem vertretbaren Rahmen zu halten. Der Reaktionsraum wird in Zellen unterteilt. Diese müssen an kritischen Stellen klein genug gewählt werden, um die gewünschte Information zu erhalten. Die Konvergenz der Simulation hängt wesentlich von einer geeigneten Wahl des Gitternetzes ab.

Massentransport

Für die Berechnung des Massentransportes wird die Navier-Stokes- und Kontinuitätsgleichung mit Randbedingungen unter Einbeziehung der Fickschen und der Thermodiffusion gelöst.

Die erforderlichen Gasparameter, d.h. die temperaturabhängige Diffusionskonstante, die Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit werden aus dem Lennard-Jones Potential $\Psi(r)$ bestimmt.

$$\Psi(r) = 4\varepsilon \cdot \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

Gleichung 5-14

r = Entfernung der Moleküle, ε = Maximum der potentiellen Energie zwischen den Molekülen, σ = Länge des Stoßparameters

Dies ist eine gebräuchliche Berechnungsmethode für die erforderlichen Gasparameter und weist nur geringe Fehler auf [Kle 95]. Die Lennard-Jones Parameter ε und σ berechnet man aus den kritischen Daten des Gases. Die Berechnung der Lennard-Jones Parameter und der daraus abgeleiteten Größen (temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten und Viskosität) sind im Anhang 11.1.2 dieser Arbeit beschrieben [Kle 95][Rei 77]. Der Gasverbrauch durch chemische Reaktionen muß in der Rechnung berücksichtigt werden.

Energietransport

Den Energietransport und somit die Temperaturverteilung erhält man durch numerisches

Lösen der Wärmeleitungsgleichung (vgl. Gleichung 5-11). Die Berechnung der thermischen Leitfähigkeit λ ist im Anhang der vorliegenden Arbeit beschrieben. Hierfür müssen die spezifischen Wärmekapazitäten bekannt sein. Für die Simulation werden die Temperaturen der Heizung und der kühlenden Wände als konstante Randbedingungen vorgegeben. Dies ist gerechtfertigt, da die Heizertemperatur durch Regelung und die Temperatur an den Wänden durch Wasserkühlung nahezu konstant gehalten werden. Im 4 Zoll Reaktor wurde von einer Simulation der Strahlungsheizung abgesehen, da der Aufwand den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würde. Obwohl der Energieverlust durch Strahlung erheblich ist, muß dieser nicht berücksichtigt werden, da in der Rechnung nur Temperaturen und nicht die erforderliche Leistung als Randbedingungen vorgegeben werden.

Chemisches Modell

Das bei der Simulation verwendete chemische Modell basiert auf dem „Reactive Sticking Koeffizient“, welches die Oberflächenreaktionen semiempirisch beschreibt. Voraussetzungen für dieses Modell sind, daß man den Prozeß als irreversibel betrachten kann, dieser reaktionslimitiert ist und nur gasförmige Edukte eine Rolle spielen [Kui 95]. Es beschreibt auch keine Gasphasenreaktionen, die bei LPCVD Prozessen nur eine untergeordnete Rolle spielen [Mey 95].

Bei dem auf den „Reactive Sticking Koeffizient“ basierenden Modell geht man von der Annahme aus, daß bei einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung ein Teilchenstrom J

$$J = N_A \cdot \frac{P}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot RT}}$$

Gleichung 5-15

P = Partialdruck des Reaktionsgases, m = molare Masse von MeSi, R = Gaskonstante, T = Temperatur, N_A = Avogadro'sche Zahl

die zu beschichtende Substratoberfläche trifft. Der relative Teil γ , der abreagiert, bildet das gewünschte Produkt und wird als „Reactive Sticking“ Koeffizient bezeichnet. Dieser ist im allgemeinen temperaturabhängig und eine Funktion der Aktivierungsenergie. Die Abscheiderate R_{depo} erhält man dann aus:

$$R_{depo} = \frac{m_{depo}}{\rho_{depo} N_A} \cdot J \cdot \gamma$$

Gleichung 5-16

m_{depo} = molare Masse von SiC, ρ_{depo} = Dichte von SiC, N_A = Avogadro'sche Zahl, γ = Reactive Sticking Koeffizient, J = Teilchenfluß, der die Oberfläche trifft

Die Reaktion des Edukts Methylsilan zum Produkt SiC lautet:



Gleichung 5-17

Diese Reaktion besteht aus vielen Teilschritten, von denen einer die Reaktionsrate bestimmt [Joh 95]. Die Aktivierungsenergie E_{akt} dieses Teilschrittes wurde im Rahmen dieser Arbeit für niedrige Abscheidetemperaturen bis 950°C zu 2.05 ± 0.1 eV bestimmt. Daraus ergibt sich der Reactive Sticking Koeffizient zu:

$$\gamma = k \cdot e^{-\frac{E_{akt}}{k_B T}}$$

Gleichung 5-18

T = Substrattemperatur, E_{akt} = Aktivierungsenergie, k = Reaktionskonstante, k_B = Boltzmannkonstante

Durch Einsetzen der Gleichung 5-15 und Gleichung 5-18 in Gleichung 5-16 erhält man für die Abscheiderate schließlich:

$$R_{depo} = k \cdot e^{-\frac{E_{akt}}{k_B T}} \cdot \frac{m_{depo}}{\rho_{depo} N_A} \cdot N_A \cdot \frac{P}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot R T}}$$

Gleichung 5-19

R_{depo} = Abscheiderate [m/s], R = Gaskonstante, m_{depo} = molare Masse von SiC, ρ_{depo} = Dichte von SiC, m = molare Masse von MeSi, P = Partialdruck von MeSi, T = Substrattemperatur, E_{akt} = Aktivierungsenergie, k = Reaktionskonstante, N_A = Avogadro'sche Zahl, k_B = Boltzmannkonstante, R = Gaskonstante

Die Reaktionskonstante k wurde in dieser Arbeit für diesen Prozeß zu $1.8 \cdot 10^6$ bestimmt. Es hat sich gezeigt, daß die ermittelten Werte der Reaktionskonstanten k und der damit verbundenen Aktivierungsenergie $E_{akt} = 2.05 \pm 0.1 \text{ eV}$ für alle Prozeßbedingungen sowohl im Versuchs- als auch im 4 Zoll Reaktor gelten, d.h. die gerechneten und im Experiment ermittelten Abscheideraten stimmen sehr gut überein. Notwendigerweise geht in die Berechnung der Abscheiderate auch der Massentransport, der Energietransport und der Gasverbrauch über den lokalen Partialdruck P vom Methylsilan (vgl. Gleichung 5-19) ein.

5.3 Experimentelle Ergebnisse

Der Einfluß der Prozeßparameter auf die Schichten wird in diesem Kapitel untersucht und mit der Simulation erläutert. Die Herstellung der Schichten wurden in dem im Kapitel 2 beschriebenen Versuchsreaktor mit dem Standardprozeß durchgeführt.

Für die Simulation wird als geometrisches Modell ein vereinfachtes zweidimensionales Modell mit $Z = 86$, $Y = 46$ und $X = 1$ Zellen verwendet. Damit wird die Simulationszeit kurz gehalten (ca. 90min. pro Simulation). Die Vereinfachung ist gerechtfertigt, da sich der Suszeptor mit der Probe dreht und damit keine Abhängigkeit in der dritten Dimension X vorliegt. Bei der Simulation der Abscheiderate wird auch die Abscheidung auf den Graphitteilen und der damit verbundene Gasverbrauch berücksichtigt.

5.3.1 Abhängigkeit von der Temperatur

Abbildung 5-2 zeigt die Abhängigkeit der Abscheiderate von der Temperatur im Bereich von 850°C bis 1225°C bei Standardprozeßbedingungen ($P_{\text{Prozeß}} = 0.5 \text{ mbar}$, $C_{\text{MeSi}}/C_{\text{H}_2} = (3 \text{ sccm/min}) / (300 \text{ sccm/min}) = 1\%$).

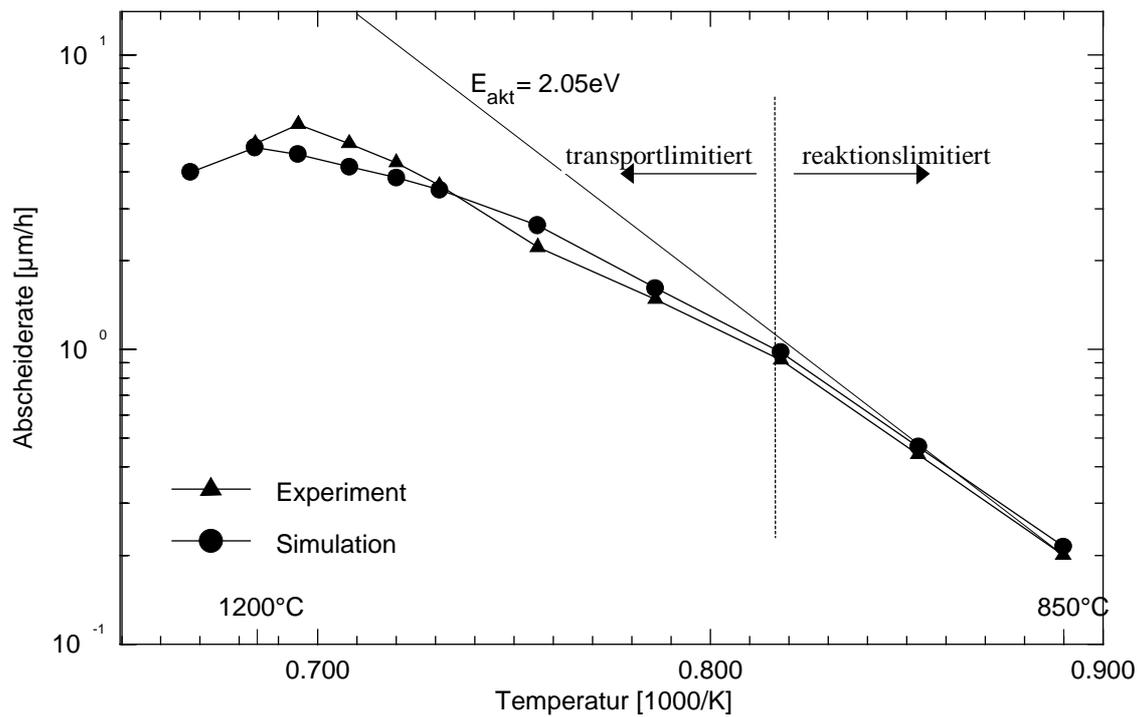


Abbildung 5-2: Abscheiderate a Funktion der Temperatur bei Standardprozeßbedingungen ($P_{\text{Prozeß}} = 0,5 \text{ mbar}$, $C_{\text{MeSi}} = 1\%$, $\Phi_{\text{MeSi}} = 3 \text{ sccm/min}$, $\Phi_{\text{H}_2} = 300 \text{ sccm/min}$); Vergleich: Experiment - Simulation

Bei niedrigen Abscheidetemperaturen erhält man den erwarteten exponentiellen Verlauf mit einer Aktivierungsenergie von $2,05 \pm 0,1 \text{ eV}$. Bei Temperaturen, die höher als 950°C sind, weicht die Abscheiderate von diesem Verlauf ab, der Prozeß ist transport- und nicht mehr reaktionslimitiert. Bei Abscheidetemperaturen höher als 950°C findet das vereinfachte chemische Modell (vgl. Gleichung 5-19), basierend auf dem „Reactive Sticking“ Koeffizienten, dennoch Anwendung, wie die gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment zeigt. Die Abweichung vom exponentiellen Verlauf ist die Folge einer Verarmung von Methylsilan aufgrund des Gasverbrauchs und der Thermodiffusion an der Substratoberfläche. Dies gilt mit wachsender Prozeßtemperatur, da hier die Tendenz der Gasentmischung aufgrund der Thermodiffusion zunimmt. Die schweren Methylsilanmoleküle ($m_{\text{Wasserstoff}}/m_{\text{Methylsilan}} = 2/46$) diffundieren vom heißen Heizer und Substrat weg zu den gekühlten Wänden hin. Aus der Rechnung ohne Abscheidung ergibt sich eine Reduktion der Konzentration des Prozeßgases um 40% an der Substratoberfläche aufgrund der Thermodiffusion. Durch die hohe Temperatur wird außerdem der größte Teil des Gases für die Abscheidung verbraucht und es ergibt sich eine verbleibende

Konzentration von nur noch 16% Methylsilan an der guten Seite des Substrats (= dem Heizer abgewandte Seite). Auf der Substratseite, die dem Heizer zugewandt ist, ergibt sich nur noch eine Gaskonzentration von 12%, da durch Abscheidung am heißen Heizer auch Gas verbraucht wird. Aufgrund dieser Konzentrationsunterschiede wächst SiC auf der Substratseite, die dem Heizer zugewandt ist, immer dünner als auf der anderen Seite des Substrats. Abbildung 5-3 zeigt die gerechnete Methylsilankonzentration im relevanten Bereich im Reaktor.

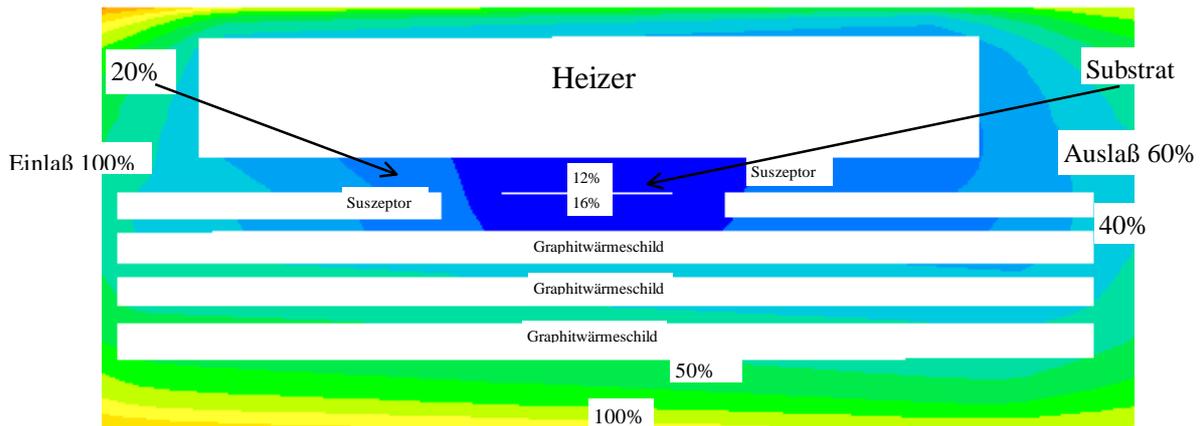


Abbildung 5-3: Gerechnete Methylsilankonzentration bei Standardprozeßbedingungen ($T=1200^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{prozeß}} = 0.5\text{mbar}$, $C_{\text{MeSi}} = 1\%$, $\Phi_{\text{MeSi}} = 3\text{sccm/min}$, $\Phi_{\text{H}_2} = 300\text{sccm/min}$)

Die Verarmung des Prozeßgases am Substrat erklärt auch die Abnahme der Abscheiderate mit steigender Prozeßtemperatur über 1175°C . Die geringfügigen Abweichung zwischen Experiment und Simulation in der Abscheiderate kann zum einen aus Meßfehlern der Schichtdicke und zum anderen aus nicht exakt in der Simulation zu berücksichtigenden Randbedingungen im Reaktor erklärt werden. Z.B. ist bei hohen Temperaturen die Wandtemperatur eine Funktion der Zeit, was in dem stationären Modell nicht berücksichtigt werden kann.

5.3.2 Abhängigkeit vom Prozeßdruck

Abbildung 5-4 zeigt die Abhängigkeit der Abscheiderate vom (Gesamt-) Prozeßdruck. Hierbei betrug die Substrattemperatur 1200°C und die Methylsilangaskonzentration 1% ($\Phi_{\text{MeSi}} = 3\text{sccm}$ Methylsilanfluß verdünnt in $\Phi_{\text{H}_2} = 300\text{sccm}$ Wasserstofffluß als Trägergas). Es zeigt sich, daß die Abscheiderate keine lineare Funktion vom Prozeßdruck ist. Bis ca. 2mbar steigt die Abscheiderate mit dem Prozeßdruck, da nach der kinetischen Gastheorie die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül die Oberfläche trifft, mit dem Druck zunimmt (vgl.

Gleichung 5-15). Erhöht man den Druck weiter (über 2mbar) nimmt die Wachstumsrate ab. Das Gas verarmt auf der Substratoberfläche. Es reagiert alles ab, da die mittlere Verweilzeit des Gases im Reaktor bei gleichem Fluß mit steigendem Druck steigt (Gleichung 5-3). Die Druckabhängigkeit der Abscheiderate samt Umschlagspunkt bei ca. 2mbar gibt die Simulation gut wieder.

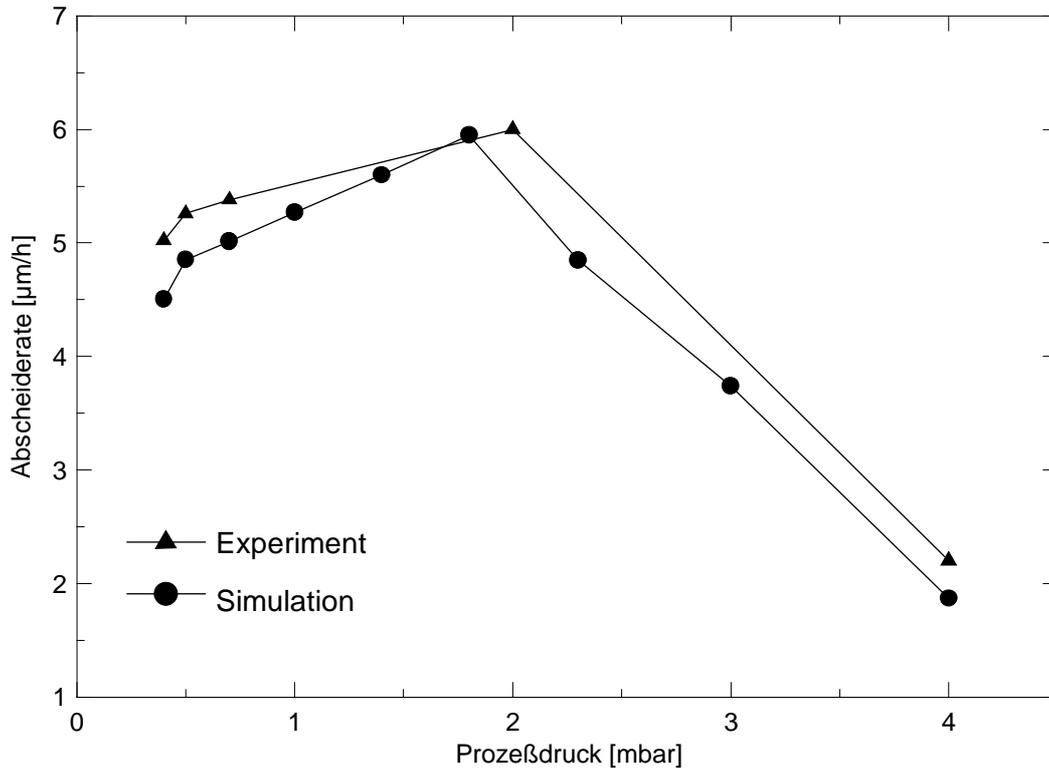


Abbildung 5-4: Abscheiderate als Funktion des Gesamtprozeßdruckes bei Standardprozeßbedingungen ($T = 1200^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeSi}} = 1\%$ aus $\Phi_{\text{MeSi}} = 3\text{sccm/min}$, $\Phi_{\text{H}_2} = 300\text{sccm/min}$); Vergleich: Experiment - Simulation

5.3.3 Abhängigkeit von der Methylsilankonzentration

Den Einfluß der Methylsilankonzentration auf die Abscheiderate zeigt Abbildung 5-5. Die Prozeßgaskonzentration wird durch das Flußverhältnis von Methylsilan zum Trägergas Wasserstoff mit den Massenflußreglern im Gassystem vorgegeben. Hierbei wird der Wasserstofffluß konstant bei 300sccm/min gehalten, während der Methylsilanfluß zwischen 1.5sccm/min (0.5%) und 7.5sccm/min (2.5%) variiert wird.

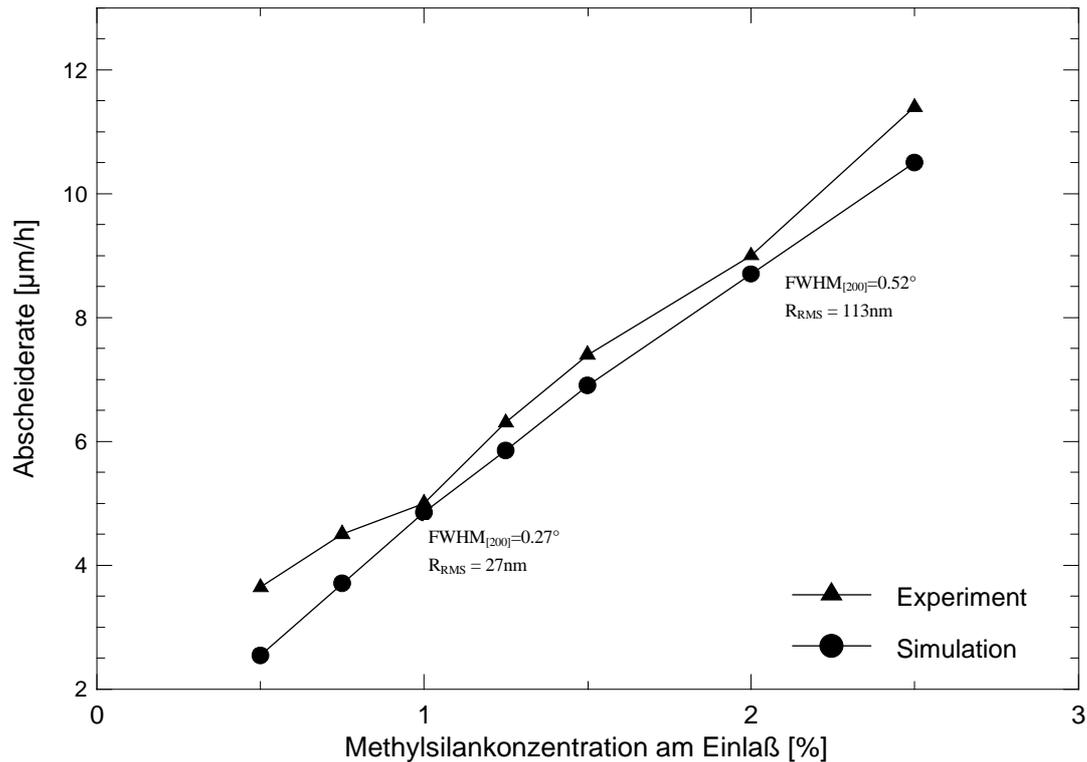


Abbildung 5-5: Abscheiderate als Funktion der Methylsilankonzentration bei Standardprozeßbedingungen ($T = 1200^\circ\text{C}$, $P_{\text{prozeß}} = 0.5\text{mbar}$, $\Phi_{\text{H}_2} = 300\text{sccm/min}$); Vergleich: Experiment - Simulation

Die Abscheiderate ist eine lineare Funktion der Methylsilankonzentration, sowohl nach Experiment als auch nach Simulation. Dies läßt sich erklären, da mit dem höheren Gasangebot die Abscheiderate linear steigt. Auch die Thermodiffusion ist keine Funktion der Methylsilankonzentration. Die Existenz eines linearen Zusammenhangs zwischen Abscheiderate und Konzentration ist für die Prozeßoptimierung wichtig. Dies wird zum Beispiel bei der Epitaxie von SiC auf SOI Substraten (vgl. Kapitel 6) ausgenützt, um durch eine höhere Abscheidegeschwindigkeit am Anfang des Prozesses die Hohlraumbildung zu minimieren.

Abschließend bleibt zu bemerken, daß mit steigender Wachstumsrate die Kristallqualität vom SiC sinkt und die Oberflächenrauigkeit steigt, wie die in Abbildung 5-5 aufgeführten Werte der XRC Halbwertsbreite und Oberflächenrauigkeit bei der Wachstumsrate von $9.2\mu\text{m/h}$ zeigen.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde experimentell und rechnerisch der Einfluß der Prozeßparameter auf die Abscheiderate untersucht und die Abhängigkeiten erklärt. So ergibt sich, daß die Simulation die Verhältnisse im Reaktor exakt widerspiegelt. Das angenommene chemische Modell basierend auf dem „Reactive Sticking“ Koeffizienten erweist sich über den Temperaturbereich von 850°C bis 1225°C und im Druckbereich von 0.4mbar bis 4mbar ebenfalls als anwendbar. Im für die Epitaxie relevanten Temperatur- und Druckbereich (1100°C - 1220°C, 0.5 - 1mbar) ist der Prozeß transport- und nicht reaktionslimitiert. Die mit diesen Modellen und Experimenten erzielten Ergebnisse können damit allgemein für die Dimensionierung von LPCVD Reaktoren und für die Prozeßoptimierung von LPCVD Prozessen für die SiC Epitaxie mit Methylsilan herangezogen werden. Ein derartiges Hilfsmittel war bisher nicht vorhanden.

6 SiC Epitaxie auf SOI Substraten

Für die Anwendung von SiC als piezoresistive Sensorelemente in der Hochtemperatursensorik ist eine elektrische Isolierung zwischen dem SiC und dem Substrat unabdingbar. Daher erfolgt die Epitaxie von SiC auf SOI (=Silicon On Insulator) Substraten. Bei SOI Substraten handelt es sich um Siliziumsubstrate, bei denen eine obere, dünne einkristalline Siliziumschicht (SOL = Silicon Over Layer) durch eine vergrabene Siliziumdioxidschicht (SiO_2) vom Substrat elektrisch getrennt ist. Die dünne kristalline Siliziumschicht dient zur Weitergabe der Richtungsinformation für das epitaktische SiC Wachstum.

6.1 Silicon on Insulator (SOI)

Für die Herstellung von SOI Substraten gibt es drei Technologien: SIMOX [Wan 66] (Synthesis by Implanted Oxygen), BESOI [Iye 94] (=Bond end etch back SOI) und Smart Cut [Mal 96]. Diese unterscheiden sich hinsichtlich der elektrischen Qualität der Oxidschicht, der kristallinen Qualität der Siliziumschicht (SOL) und deren minimal erreichbaren Dicke.

Die verwendeten SOI Substrate der Firma SOITEC [SOI] gestatten durch ihr Herstellungsverfahren „Smart Cut“ eine sehr geringe SOL-Dicke, eine gute Kristallqualität und eine relativ thermisch stabile Oxidschicht [Asp 94].

Beim Smart Cut Prozeß (Abbildung 6-1) wird das Siliziumsubstrat oxidiert und danach in der gewünschten Tiefe Wasserstoff im Silizium implantiert. Dieser bildet die sogenannte Smart Cut Schicht. Das implantierte Substrat wird mit der Oxidschicht auf ein zweites Siliziumsubstrat thermisch „gebondet“. Das oxidierte Substrat wird an der mit Wasserstoff implantierten Schicht in einem thermischen Prozeß durch schnelles Erhitzen abgetrennt („Smart Cut“). Das hierdurch entstandene SOI Substrat wird bei 1100°C ausgeheilt und danach poliert.

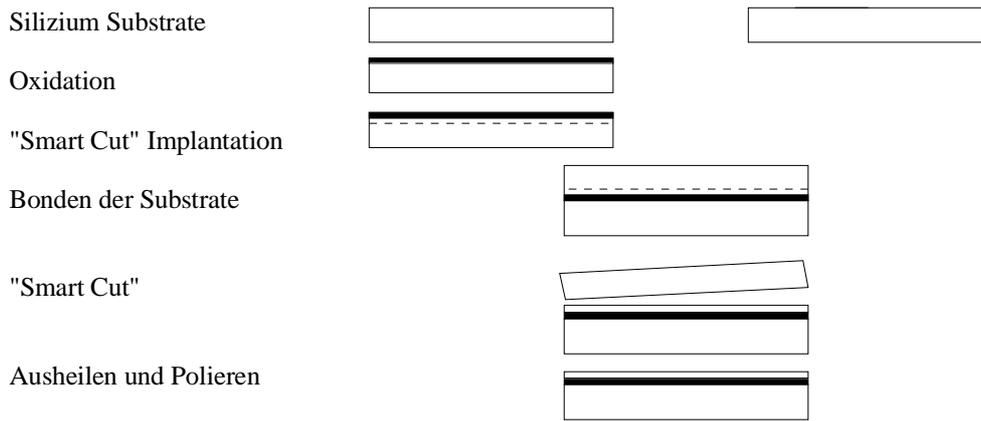


Abbildung 6-1: Herstellung von SOI Substraten mit dem Smart Cut Prozeß [Mal 96]

In dieser Arbeit verwendetes SOI besteht aus dem 500 μ m dicken Silizium Substrat mit einer 200nm dicken p-Typ [100] Siliziumschicht (SOL). Diese besitzt einen spezifischen Widerstand von 15-22 Ω cm. Die vergrabene Oxidschicht ist 400nm dick.

6.2 Strukturelle Charakterisierung des SiC

Für die strukturelle Charakterisierung des SiC auf SOI Substraten werden ebenfalls 2.3 μ m dicke Epitaxieschichten verwendet, um die Ergebnisse direkt mit SiC auf Si Substraten vergleichen zu können. Die untersuchten SiC auf SOI Proben wurden mit dem SiC Prozeß, der in Kapitel 2.3 beschrieben ist, hergestellt.

Die Röntgenaufnahmen, die die Texturen (vgl. Abbildung 6-2) in [100] (a) und [111] (b) Richtung darstellen, zeigen, daß es sich um kristallines Material handelt. Man erkennt keine Reflexe von fehlgewachsenen Kristallbereichen, die Zählrate ist bei gleicher Meßzeit vergleichbar mit der Zählrate, die an SiC auf Si gemessen wurde.

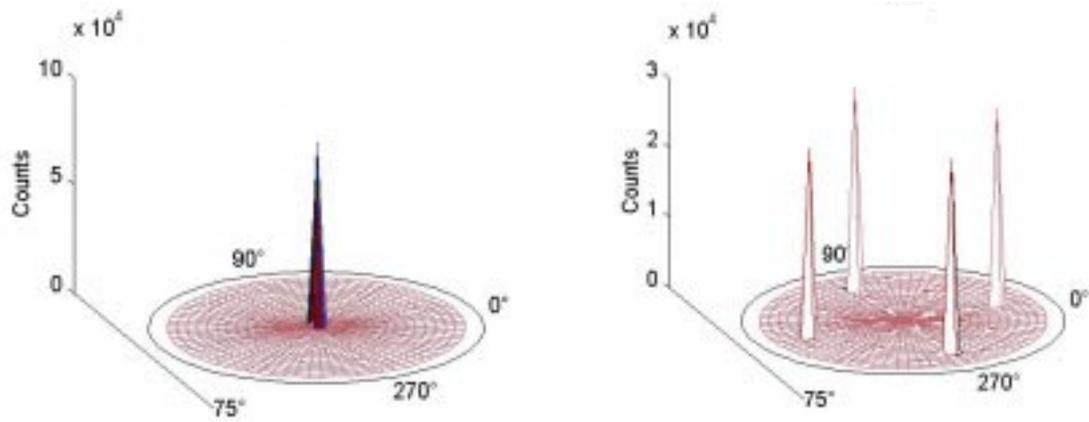


Abbildung 6-2a,b: Textur einer 2.3 μm SiC Schicht aufgewachsen auf einem SOI Substrat in [100] (a) und [111] (b) Richtung

Zum genaueren Vergleich der Kristallqualität wurden Rocking-Kurven des [200] Reflexes aufgenommen. Die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve des [200] Reflexes von einem 2.3 μm dicken SiC Film, gewachsen auf einer 200nm dicken Silizium (SOL), beträgt 0.3°. Sie ist damit minimal breiter als SiC, gewachsen auf „Bulk“ Silizium. Die Rauigkeit der Oberfläche ergibt sich mit AFM Messungen zu $R_{\text{RMS}} = 59\text{nm}$. Dieser Wert ist fast doppelt so groß wie bei SiC auf Si Substraten.

Abbildung 6-3 zeigt den Querschnitt (X-TEM) der 2.3 μm dicken SiC Schicht, des 200nm dicken SOL, der 400nm dicken Oxidschicht und den Anfang des „Bulk“ Siliziums. Am Interface sind viele Versetzungen, Kristallzwillinge und Stapelfehler zu finden. Ab einer Entfernung von 1 μm dominieren die reinen kristallinen SiC Bereiche.

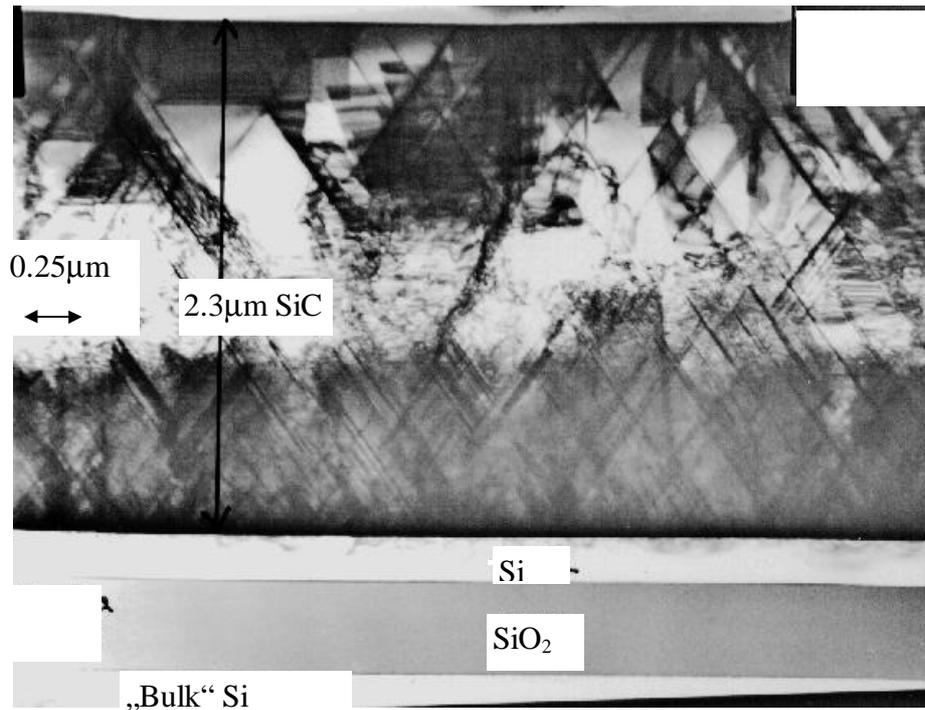


Abbildung 6-3: X-TEM Aufnahme einer SiC Schicht, gewachsen auf SOI Substraten

Die PV-TEM Aufnahme der SiC Oberfläche (Abbildung 6-4) zeigt große, gut kristalline Bereiche durchzogen von Antiphasengrenzen (APBs) und Stapelfehlern (SFs).

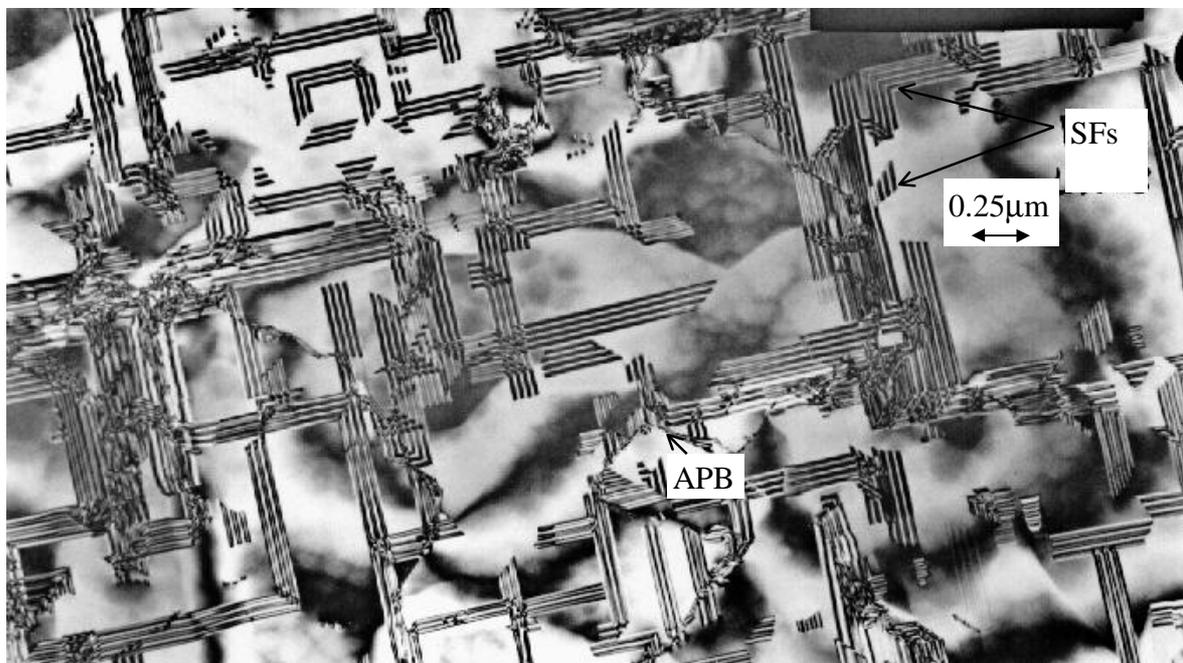


Abbildung 6-4: PV-TEM Aufnahme der SiC-Oberfläche, gewachsen auf SOI Substraten

Vergleicht man die strukturellen Eigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten Schichten

auf Si und auf SOI mit denen von anderen Herstellern, so ergibt sich folgendes Bild (Tabelle 4): Die strukturellen Defekte der SiC Schichten der vorliegenden Arbeit sind annähernd unabhängig von der Art des Substrats. Vergleicht man die Defektdichte mit SiC auf SOI von Cree, gewachsen bei hohen Temperaturen (1360°C), ist bei der Defektdichte an der Oberfläche fast kein Unterschied festzustellen. Anders am Interface: Bei Schichten der vorliegenden Arbeit ist das Zwillingwachstum, welches bei niedrigen Temperaturen bevorzugt in Erscheinung tritt, wesentlich höher als bei Cree. SiC auf SOI, welches hingegen bei 1000°C von Hoya im Auftrag von DaimlerChrysler hergestellt wurde, weist bei allen Defektarten eine signifikant höhere Dichte auf. Der polykristalline Anteil ist größer als 50%, die Interfacedefekte wachsen sich nicht aus. Dies geht auch aus der Halbwertsbreite des [200] Reflexes der Rocking-Kurve hervor, welche 0.95° beträgt. Texturaufnahmen zeichnen dasselbe Bild von diesen Hoya Schichten. Der Standardprozeß von HOYA auf Silizium ist in [Nag 93] beschrieben.

	vorliegende Arbeit SiC auf SOI	vorliegende Arbeit SiC auf Si	Hoya SiC auf SOI	Cree SiC auf SOI
Abscheidetemperatur	1150°C - 1200°C	1200°C	ca. 1000°C	ca. 1360°C
FWHM_[200] [°]	0.31 (2.3µm)	0.27 (2.3µm)	0.95 (2µm)	n.m.
Poly-Anteil [%]	1	1	50-100	0
Zwillinge [cm⁻²] (am Interface)	5x10 ⁷	3x10 ⁷	1x10 ⁸	0
SF [cm⁻²]	7x10 ⁹	7x10 ⁹	1x10 ¹⁰	(5-9)x10 ⁹
APB [cm⁻²]	5x10 ⁸	5x10 ⁸	8x10 ⁸	4x10 ⁸

Tabelle 4: Strukturelle Eigenschaften von SiC auf SOI und Si: Vergleich: vorliegende Arbeit - Hoya Research Inc. - Cree Research Inc.

6.3 Untersuchung des SiC-SOI Systems

6.3.1 Entstehung von Hohlräumen

Hohlräume (Cavities, Voids) im Silizium entstehen bei der Abscheidung von SiC auf SOI Substraten in besonders großer Zahl. Abbildung 6-5a zeigt den Querschnitt einer SiC-SOI Schicht. Man erkennt die typischen interfacenahen Kristalldefekte (z.B. Stapelfehler, Versetzungen) und einen typischen Hohlraum („Cavity“). In diesem Fall ist er keine inverse Pyramide wie bei Silizium als Substrat (vgl. Abbildung 4-5), da er die darunterliegende SiO₂

Schicht nicht durchdringen kann. Dies ist insofern wichtig, daß dadurch die isolierende Wirkung des SiO_2 nicht beeinträchtigt wird und die Schicht trotz „Cavities“ brauchbar ist (vgl. Kapitel 6.3.3). Dennoch ist die Existenz von Hohlräumen im Silizium für spätere Anwendungen extrem unerwünscht, da sie die Homogenität beim Prozessieren stören, wie z.B. beim Ätzen. So ätzt man z.B. an Stellen, an denen im Silizium Hohlräume sind, schon das SiO_2 , während man an anderen Stellen noch das gewünschte Silizium ätzt.

Aus der planaren PV-TEM Aufnahme (Abbildung 6-5b) am SiC-Si Interface läßt sich die Hohlraumflächendichte quantitativ durch Abzählen und Ausmessen bestimmen. Bei dem Standardabscheideprozeß von SiC auf SOI beträgt sie ca. $6 \pm 0.5\%$.

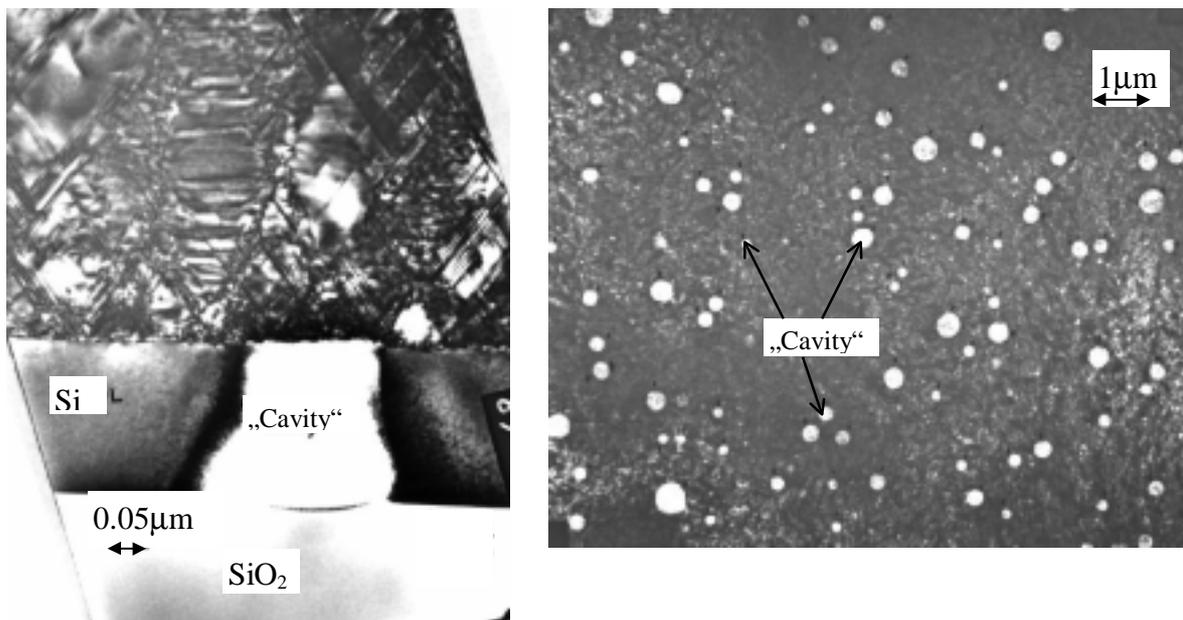


Abbildung 6-5a,b: Hochauflösende X-TEM Aufnahme vom SiC - Si - SiO_2 Interface: Darstellung des Hohlraums (a); Planare PV-TEM Aufnahme vom der Si Schicht nach erfolgter SiC Abscheidung und anschließender Entfernung der SiC Schicht (b)

Der in der Literatur oft als Ursache und Entstehungszeitpunkt der Hohlräume angesehene Karbonisierungsschritt ist in dem Prozeß der vorliegenden Arbeit auch bei der Verwendung von SOI Substraten nicht die Ursache. Zwar dient auch hier während der Karbonisierung die oberste Schicht als Siliziumquelle. Da aber eine sehr schnell gewachsene, dünne Karbonisierungsschicht hergestellt wird, wird nur die oberste Siliziumschicht herangezogen und in SiC umgewandelt. Dies wird eindeutig ersichtlich aus TEM Aufnahmen an einer Probe, bei der der Prozeß nach der Karbonisierung abgebrochen wurde. Abbildung 6-6 zeigt diese kristalline 7nm dicke SiC Schicht, sowohl im Querschnitt (a) als auch die Oberfläche (b). Es lassen sich keine Hohlräume finden.

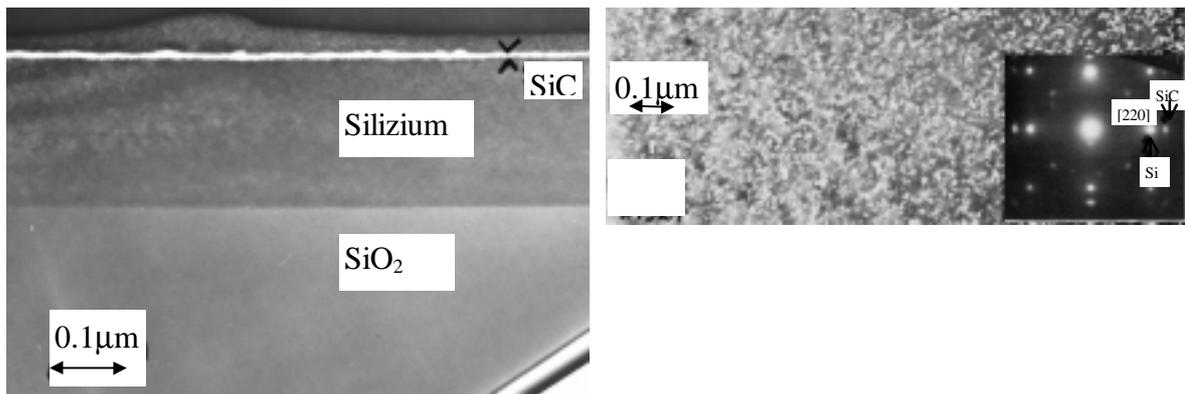


Abbildung 6-6a,b: Karbonisierungsschicht auf dem SOI Substrat: X-TEM Aufnahme (a) und PV-TEM Aufnahme (b) mit zugehöriger Diffraktions Aufnahme

Um den Entstehungszeitpunkt der Hohlräume zu bestimmen, wurde eine Serie von SiC Abscheidungen mit unterschiedlicher Dauer durchgeführt. Die Hohlraumflächendichte wurde mit PV-TEM Untersuchungen am SiC-Si Interface ermittelt. Abbildung 6-7 zeigt die Hohlraumflächendichte in Abhängigkeit der SiC Dicke (Karbonisierungsschicht + Epitaxieschicht). Die angegebenen Zeiten enthalten die Karbonisierungszeit (30s) ohne Aufheizphase (75s) und die Epitaxiezeit.

Direkt nach dem Karbonisierungsschritt sind keine Hohlräume zu finden. Diese entstehen dann aber sehr schnell in den ersten 150s des SiC Wachstums. Danach bleibt die Hohlraumdicke konstant, d.h. ab einer Schichtdicke von ca. 200nm SiC entstehen keine weiteren Hohlräume. Das aufgewachsene SiC dient demnach als Schutzschicht für das darunterliegenden Silizium. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde ein unbeschichtetes SOI Substrat, ein SOI Substrat mit Karbonisierungsschicht und ein SOI Substrat mit 250nm SiC 30 Minuten lang im Reaktor ohne Prozeßgas im Vakuum getempert. Während sowohl beim unbeschichteten SOL als auch beim SOL mit Karbonisierungsschicht nach dem Tempern von der SOI Struktur (SiO₂, SOL) nichts mehr vorhanden ist, schützt die 250nm dicke SiC Schicht das Substrat. Es zeigt sich keine Erhöhung der Hohlraumdicke durch das Tempern.

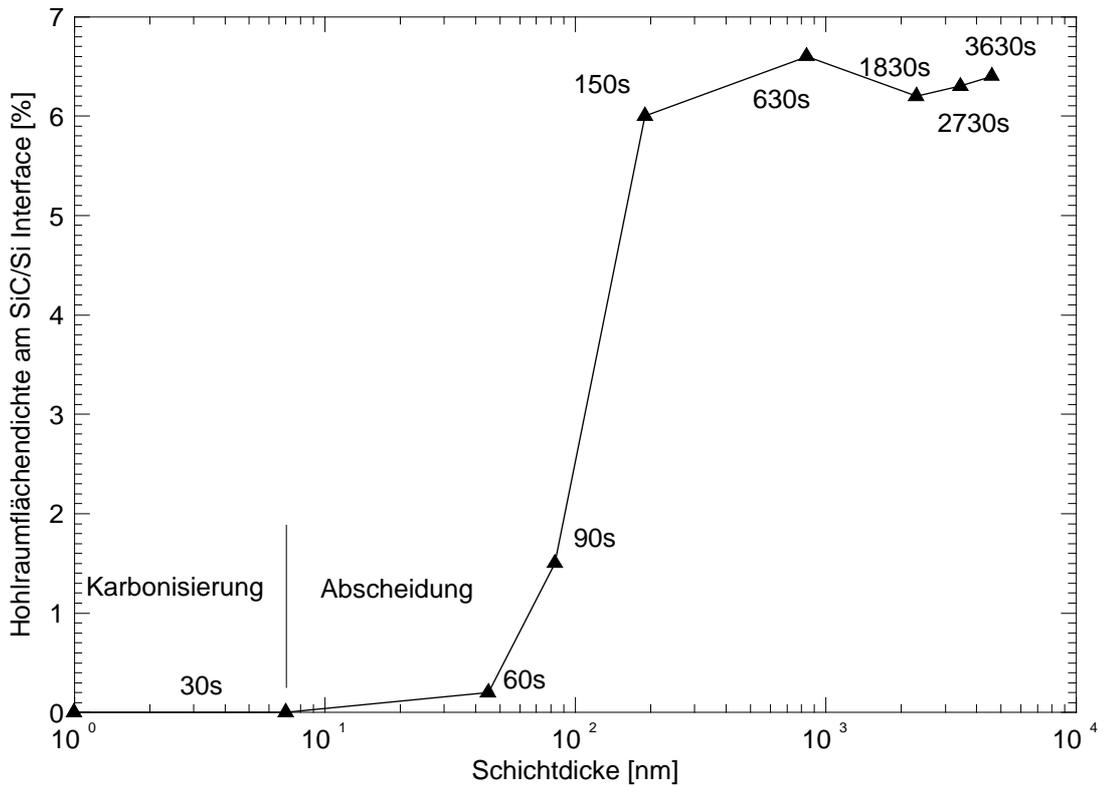


Abbildung 6-7: Hohlraumflächendichte in Abhängigkeit der SiC - Schichtdicke

Abbildung 6-8 zeigt die Ergebnisse. Sie zeigt auch, daß die 250nm dicke SiC Schicht noch sehr rauh ist. Für eine geschlossene SiC Schicht braucht man schätzungsweise mindestens eine Dicke von 150nm. Daher kann nur in der Anfangsphase des Wachstumsprozesses Si durch Löcher in der SiC Schicht austreten, wodurch die Hohlräume im Silizium entstehen bzw. schon vorhandene sich vergrößern.

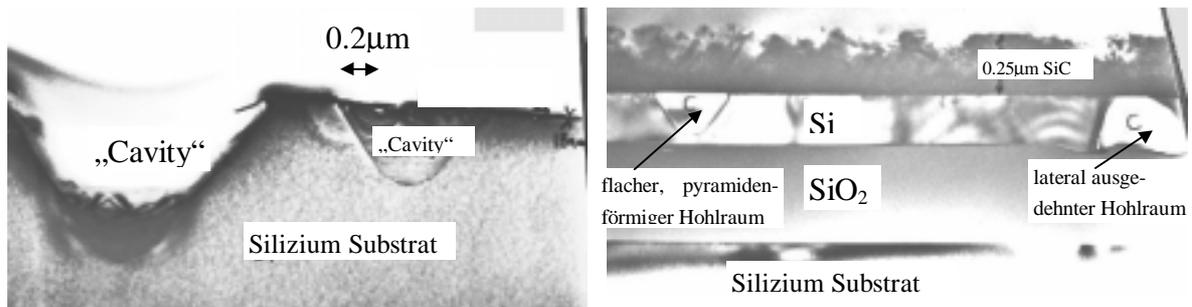


Abbildung 6-8: X-TEM Aufnahme nach 30min Tempern bei 1200°C: Karbonisierungsschicht auf SOI (a); Karbonisierungsschicht + 250nm SiC auf SOI (b)

Aus den Untersuchungen ergibt sich folgendes Bild über die Form der Hohlräume:

Bei Si Substraten ist die Form der Hohlräume eine inverse Pyramide mit einer Höhe von 0.6μm (vgl. Abbildung 4-5). Sie ergibt aus den unterschiedlichen Abdampfraten der {111} und {100} Ebenen im Silizium, wie eine aktuelle systematische Untersuchung der Abdampfraten gezeigt hat [Hof 98].

Bei SOI Substraten sind die Hohlräume am Anfang ebenfalls invers pyramidenförmig, bis sie während ihres Wachstums die SiO₂ Schicht erreichen (vgl. Abbildung 6-8b). Die SiO₂ Schicht wird nicht beschädigt. Der Hohlraum breitet sich lateral aus. Es entsteht die in Abbildung 6-5a,b dargestellte Form. Um die beschriebene Funktion der SiO₂ Schicht als Schutzschicht für das Si zu verifizieren, wurde in einem Hochvakuum-Ofen bei 10⁻⁷mbar und 1000°C eine unbehandelte SOI Probe und eine SOI Probe mit 50nm thermischen Oxid auf der oberen Siliziumschicht für 15min getempert. Während die unbehandelte SOI Probe eine große Anzahl an Hohlräumen aufwies, konnte an der Probe mit der schützenden Oxidschicht keine Beschädigung des Siliziums festgestellt werden. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Abbildung 6-9 dargestellt. Sie zeigt eine Aufnahme der getemperten Si Oberflächen der Proben mit dem optischen Mikroskop in 100facher Vergrößerung. Das schützende Oxid wurde vor der Aufnahme entfernt.

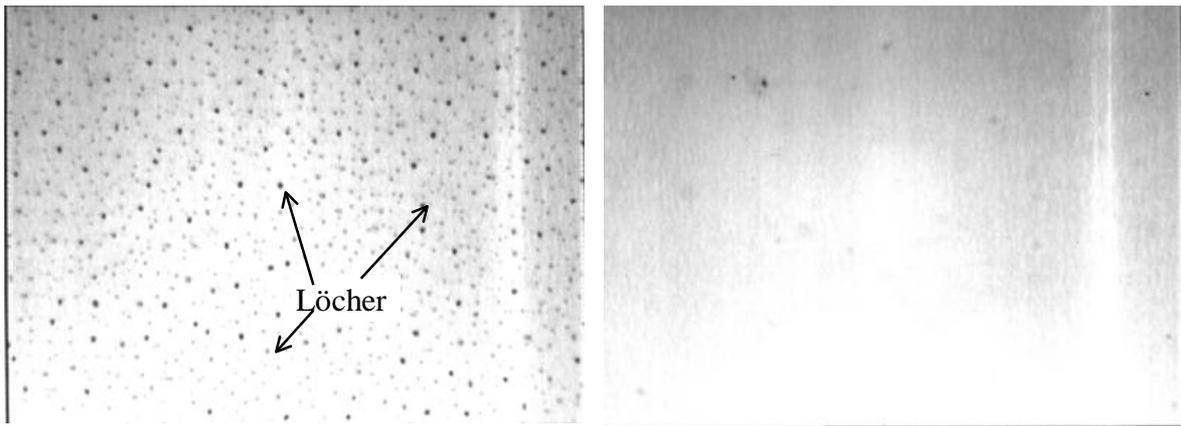


Abbildung 6-9a,b: Si Oberfläche zweier bei 1000°C für 15min getemperten SOI Proben in 100 facher Vergrößerung ohne (a) und mit (b) 50nm Siliziumdioxidschicht (nach Entfernen der SiO₂ Schicht)

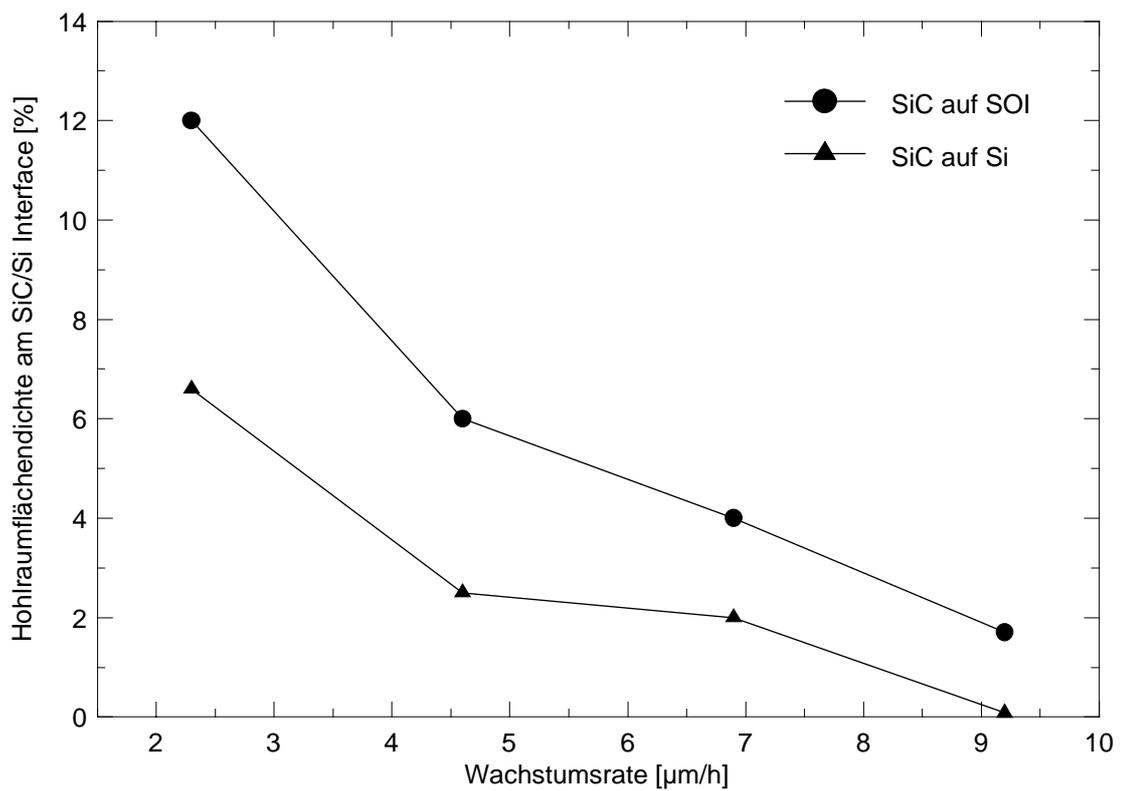


Abbildung 6-10: Hohlraumdichte im Si in Abhängigkeit der Wachstumsrate von SiC; Vergleich: Si - SOI Substrate

Mit den Erkenntnissen über den Entstehungszeitpunkt und die Ursache der

Hohlraumbildung wird untersucht, ob ein schnelleres SiC Wachstum eine Reduktion der Hohlraumdicke bewirkt. Die Wachstumsgeschwindigkeit wurde hierbei über das Flußverhältnis von Methylsilan zu Wasserstoff eingestellt. Die Hohlraumdicke am SiC-Si Interface in Abhängigkeit von der SiC Wachstumsrate bei der Verwendung von SOI und Si Substraten zeigt Abbildung 6-10. Sie nimmt bei beiden Substratarten mit steigender Wachstumsrate ab. Sie kann bei der SiC Abscheidung auf SOI Substraten auf unter 2% und auf Si Substraten auf unter 0.05% gesenkt werden. Als nachteilig erweist sich allerdings bei hohen Wachstumsraten die schlechte Kristallqualität. So steigt die mittlere Rauigkeit auf $R_{\text{RMS}}=113\text{nm}$ an und die Verkippung der Kristalle nimmt stark zu ($\text{FWHM}=0.526^\circ$). Die wesentlich höhere Hohlraumdicke bei SOI Substraten ist Folge der thermisch/chemischen Instabilität des Si-SiO₂ Systems. Im Abschnitt 6.3.2 werden mögliche Ursachen dargestellt.

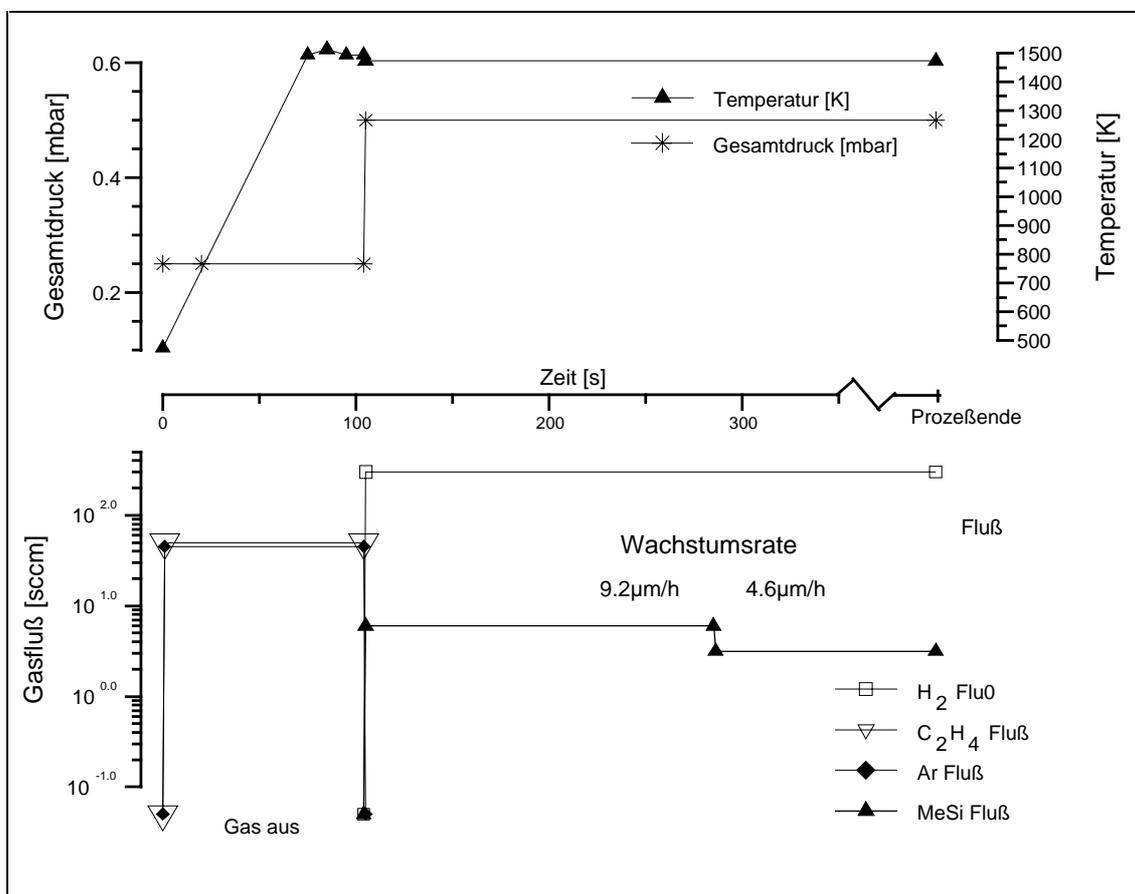


Abbildung 6-11: Modifizierter Abscheideprozeß mit 9.2µm/h Wachstumsrate am Anfang zur Unterdrückung der Hohlraumbildung

Zur Reduktion der Hohlraumdicke bei gleichzeitiger Erhaltung der Kristallqualität wurde bei SOI Substraten der Wachstumsprozeß modifiziert: Direkt nach dem

Karbonisierungsschritt wird 3 Minuten mit einer doppelten Wachstumsrate von $9.2\mu\text{m/h}$ aufgewachsen, um mit dieser SiC Schicht das Substrat schnell zu versiegeln. Danach wird die Rate auf den Standardwert von $4.6\mu\text{m/h}$ gesenkt und die eigentliche SiC Schicht in 30 Minuten abgeschieden. Den modifizierten Abscheidungsprozess zeigt Abbildung 6-11. Durch diese Prozessführung ergibt sich bei SiC auf SOI Substraten eine sehr gute Kristallqualität ($\text{FWHM}_{[200]} = 0.32^\circ$), eine geringe Oberflächenrauigkeit ($R_{\text{RMS}}=56\text{nm}$) und eine von 6% auf 1.7% stark reduzierte Hohlraumdichte.

Tabelle 5 zeigt die eigenen Ergebnisse im Vergleich zu SiC, das von Cree und Hoya hergestellt wurde. Die Hohlraumdichte läßt sich durch das schnelle Wachstum am Anfang bei gleichbleibend hoher Kristallqualität drastisch reduzieren. Im Vergleich zu kristallinen Proben von Cree ist die Hohlraumdichte durch den modifizierten Prozess um den Faktor 3 niedriger.

	SiC/Si	SiC/Si	SiC/SOI	SiC/SOI	SiC/SOI	SiC/SOI
Hersteller	vorliegende Arbeit				Cree	Hoya
Temperatur	1200°C	1200°C	1200°C	1200°C	1360°C	1000°C
Herstellung	standard	$9.2\mu\text{m/h}$	standard	$9.2\mu\text{m/h}$ (3min) $4.6\mu\text{m/h}$ (30min)	?	[Nag 93]
Hohlraumdichte	2.3%	0.05%	6%	1.7%	6%	0.5%
Rauigkeit R_{RMS}	28nm	113nm	59nm	56nm	glatt	sehr glatt
Kristallqualität	sehr gut	mittel	sehr gut	sehr gut	extrem gut	sehr schlecht
FWHM [200]	0.27	0.526	0.3	0.32	0.2	0.95

Tabelle 5: Vergleich der Schichtqualität und Hohlraumdichte von SiC bei verschiedenen Prozessen und Substratarten

6.3.2 Abhängigkeit der SiC Qualität von der SOL Dicke

Die Abhängigkeit der Qualität des aufgewachsenen SiC von der Schichtdicke des darunterliegenden SOL wird im Bereich von 18nm bis 200nm untersucht. Da SOI Substrate nur mit einer SOL Schicht von mindestens 200nm Dicke lieferbar sind, muß diese auf die gewünschte Dicke abgedünnt werden. Hierfür wird die Siliziumoberfläche in einem Feuchtoxidationsprozess bei 1050°C oxidiert. Die Oxiddicke $d(t)$ in Abhängigkeit von der Oxidationszeit ergibt sich in diesem Prozess zu:

$$d(t) = 45.455 \cdot t^{0.583}$$

Gleichung 6-1

$$d(t) = \text{Oxiddicke [nm]}; t = \text{Oxidationszeit [min]}$$

Bei einer thermischen Oxidation werden vom Silizium 44% der Dicke des gebildeten Siliziumdioxids verbraucht. D.h. um eine Dicke x abzdünnen, muß die Oxiddicke $d = x / 0.44$ betragen.

Das gebildete SiO_2 läßt sich durch einen naßchemischen Ätzprozeß mit einer SiO_2 Ätzmischung, bestehend aus gepufferter Flußsäure, entfernen. Abbildung 6-12 zeigt diese Prozeßschritte.

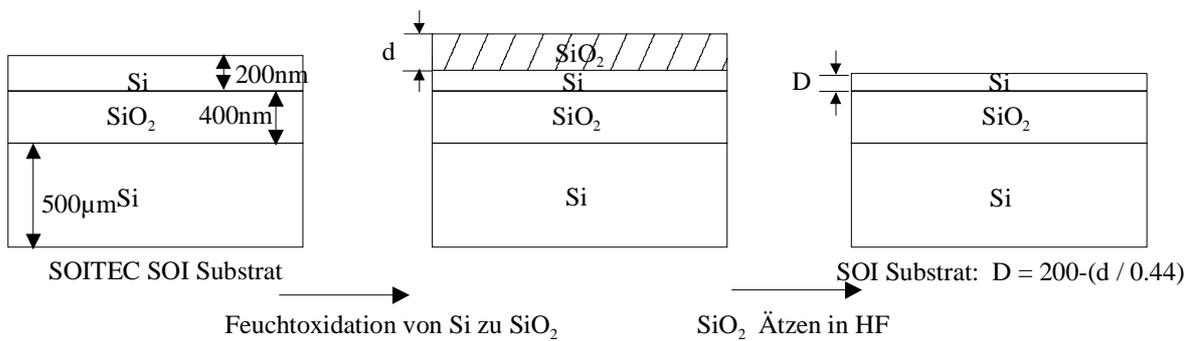


Abbildung 6-12: Prozeßschritte zur Abdünnung des SOL von SOI Substraten

Es lassen sich Siliziumschichtdicken auf Siliziumdioxid mit Schichtdicken zwischen 15nm und 200nm reproduzierbar herstellen. Um die Qualität und die Siliziumschichtdicke des abgedünnten Siliziums zu bestimmen, wurden die abgedünnten Proben mit X-TEM und PV-TEM analysiert. Abbildung 6-13 zeigt die X-TEM Aufnahmen dieser Siliziumschichten. Man erkennt die 400nm dicke isolierende SiO_2 Schicht und das obere Ende des Si Substrates. Es lassen sich keine Hohlräume erkennen.

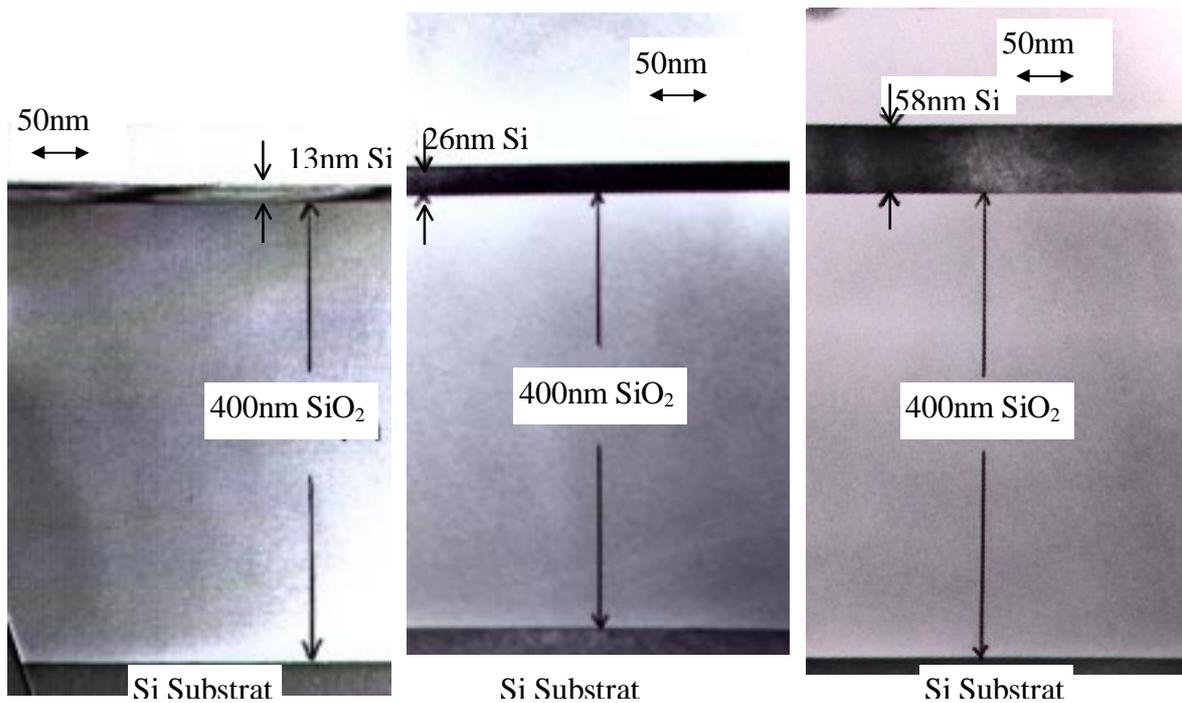


Abbildung 6-13: X-TEM Aufnahme von abgedünnten SOL Schichten (13nm, 26nm und 58nm)

Eine genauere Analyse der Oberfläche der abgedünnten Schichten zeigen die AFM-Messungen in Abbildung 6-14. Bei einer SOL Dicke von 200nm bis 40nm ist die Oberflächenrauigkeit konstant, bei dünneren Schichten steigt sie stark an. Der Anstieg ist zurückzuführen auf die Druckspannung, die die darunterliegende SiO₂ Schicht auf die dünne SOL Schicht ausübt. Der Anstieg der Oberflächenrauigkeit durch Druckspannung ist bei Silizium Germanium Strukturen bekannt [Xie 94][Kim 98]. Die Auswirkung an der Oberfläche ist um so größer, je dünner die Siliziumschicht (SOL) ist.

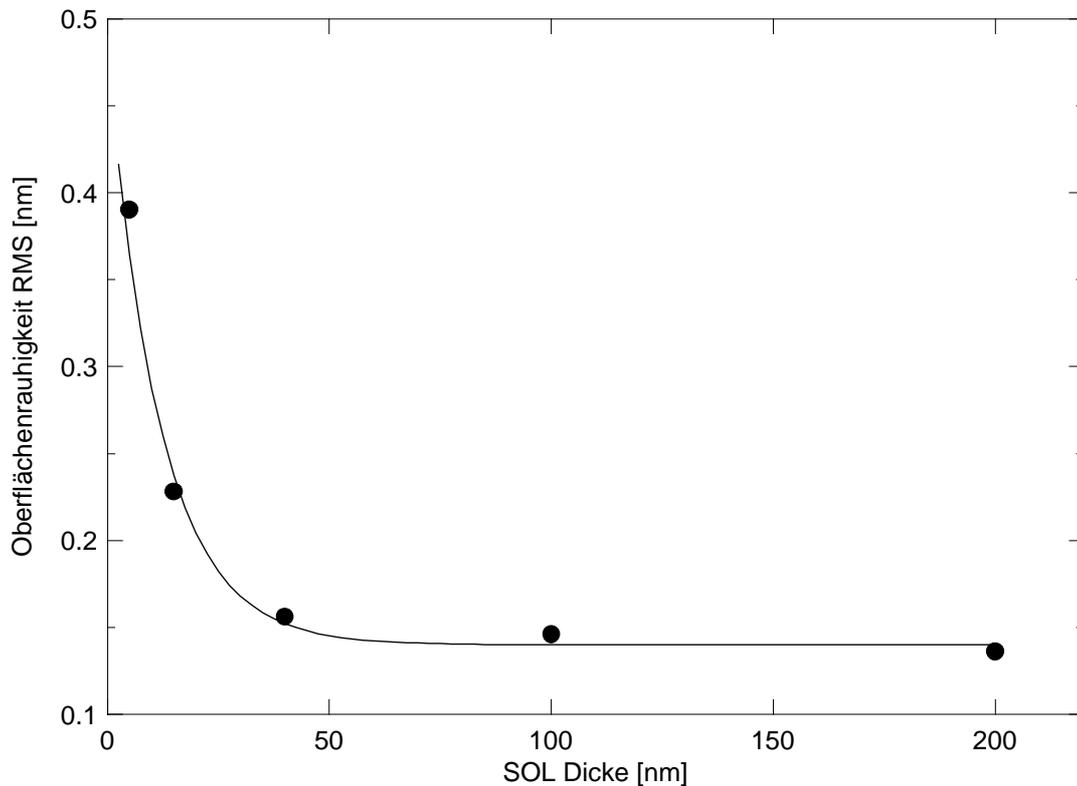


Abbildung 6-14: Oberflächenrauigkeit R_{RMS} der Siliziumschicht (SOL) in Abhängigkeit ihrer Dicke [Vog 99]

Die große Oberflächenrauigkeit kann auch auf eine Verschlechterung der Si Kristallqualität von SOLs, die dünner als 50nm sind, hindeuten.

Um den Einfluß des Siliziums auf das SiC so gering wie möglich zu halten, will man auf eine möglichst dünne SOL Schicht SiC abzuscheiden,. Das ist besonders wichtig, wenn man das Materialsystem SiCOIN bei sehr hohen Temperaturen verwenden will. Ein Fernziel ist die Abscheidung von SiC auf so dünnen SOL Schichten, daß diese während der Karbonisierung komplett in SiC umgewandelt werden und somit die Gitterfehlpassung zwischen SiC und Si entfällt.

Die Kristallqualität der aufgewachsenen 2.3 μm dicken SiC Schichten in Abhängigkeit der SOL Dicke wurde durch die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve des [200] Reflexes bestimmt. Abbildung 6-15 zeigt, daß bei der Verwendung von SOL Dicken zwischen 200nm und 50nm die SiC Schichtqualität etwa gleich bleibt bzw. etwas besser wird. Dagegen fällt bei noch dünneren SOL Schichten die Kristallqualität des SiC stark ab, d.h. die Halbwertsbreite nimmt zu.

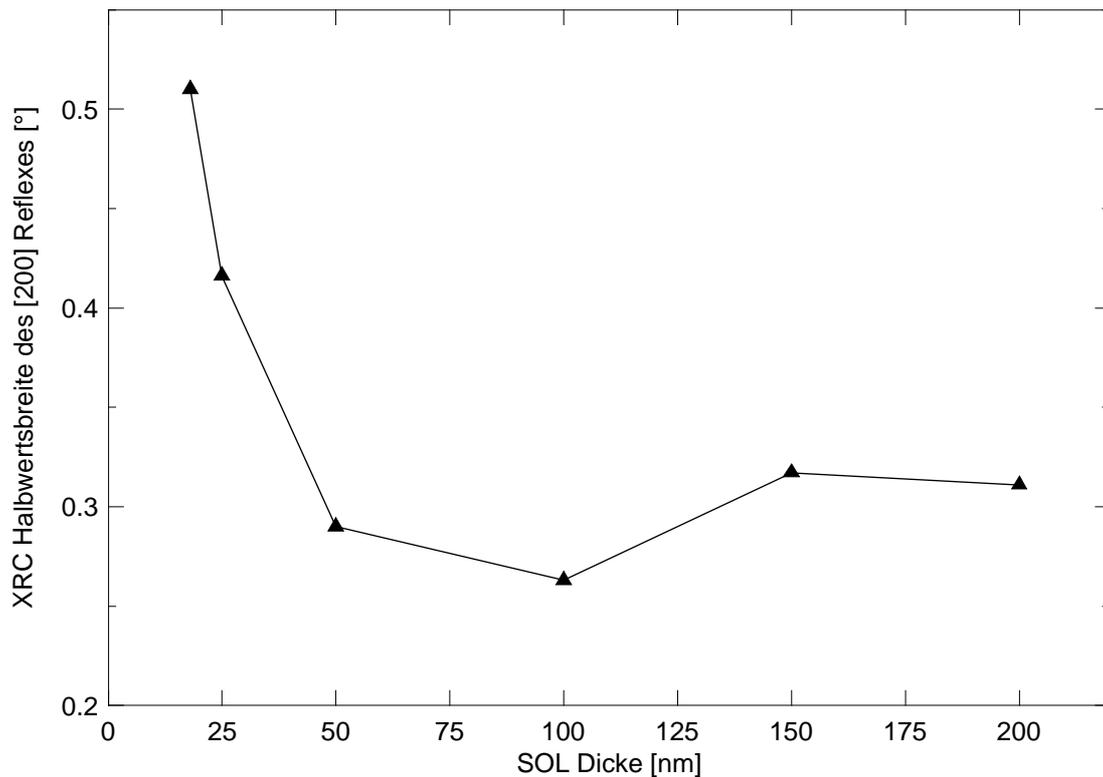


Abbildung 6-15: Kristallqualität des SiC in Abhängigkeit der SOL Dicke

Dies kann mit der oben beschriebenen starken Zunahme der Oberflächenrauigkeit (Abbildung 6-14) und der damit verbundenen Verschlechterung der Kristallqualität bei sehr dünnen SOL Schichten erklärt werden.

Desweiteren steigt die Hohlraumdicke im Si mit sinkender SOL Dicke. Diese beeinflusst das gleichmäßige SiC Wachstum negativ und führt zu einer Erhöhung der Verkippung der Kristalle. Die Kombination dieser Effekte (Rauigkeit, Kristallqualität des SOL, hohe Hohlraumdicke im SOL) führen zu einer Verschlechterung der SiC Qualität.

Die Hohlraumdicke am Si-SiC Interface bei verschiedenen SOL Dicken ist in Abbildung 6-16 dargestellt. Bei der Verwendung von nur 50nm dicken SOLs ist mehr als die Hälfte der Fläche des Siliziums verschwunden.

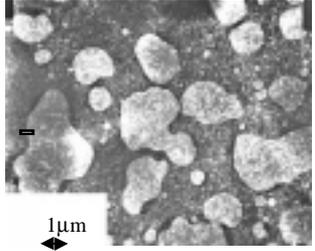
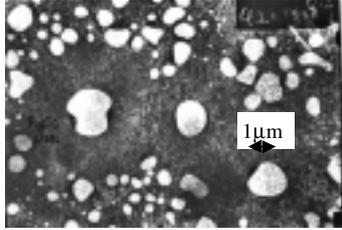
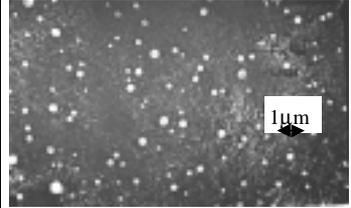
SOL-Dicke	50nm	100nm	200nm
SiC-Si Interface			
Hohlraum-dichte	50%	20%	6%

Abbildung 6-16: Hohlraumdichte im SOL bei verschiedenen SOL Dicken nach der SiC Abscheidung und anschließendem Entfernen des SiC.

Die starke laterale Ausdehnung der Hohlräume mit abnehmender SOL Schichtdicke kann durch vier ineinandergreifende Mechanismen erklärt werden:

- (1) Bei konstanter Diffusionsrate erschöpft sich mit dünner werdendem SOL das Siliziumreservoir schneller. Die Hohlräume können sich nur in lateraler Richtung ausdehnen, da das darunterliegende Oxid wie beschrieben eine Diffusionsbarriere darstellt.
- (2) Die starke Zunahme der Hohlraum-dichte bei ultradünnen SOLs erklärt sich durch die schlechte Benetzung von SiO₂ mit Silizium. Bei Temperaturen, die höher als 2/3 der Schmelzpunkttemperatur liegen, gleicht das Benetzungsverhalten dem einer Flüssigkeit [Beh 66]. Das Benetzungsverhalten von Oberflächen folgt aus dem Prinzip der Minimierung der freien Energie und wird in der Young Gleichung durch den Benetzungswinkel θ beschrieben (vgl. Anhang, Gleichung 11-9). Der Benetzungswinkel von Si auf SiO₂ beträgt nahe dem Schmelzpunkt von Silizium 87° [Yab 84]. Ab einem Winkel von 90° ist die Bildung einer stabilen Oberfläche nicht mehr möglich [Yab 84]. Aufgrund des schlechten Benetzungsverhaltens zeigt die Siliziumschicht bei Temperaturen über 1000°C die Tendenz, die Kontaktfläche zum SiO₂ zu verkleinern. Schon vorhandene Hohlräume vergrößern sich, da Silizium aus dem SOL wegtransportiert wird.
- (3) Die starke mechanische Verspannung zwischen der Siliziumdioxid- und Siliziumschicht, hervorgerufen durch die sehr unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si und SiO₂ ($\alpha_{\text{Si}} = 3.9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$; $\alpha_{\text{SiO}_2} = 5 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ [Hu 91]) fördern die Bildung von Hohlräumen. Diese Bildung von Hohlräumen baut die mechanische Spannung ab. Dieses Verhalten ist bekannt bei metallischen und polykristallinen (defektreichen) Dünnschichten bei hohen Temperaturen [Smi 95, p. 194].
- (4) Aufgrund des rauhen Interfaces ist die Rauigkeit der aufwachsenden SiC Schicht

größer und diese versiegelt damit die darunterliegende SOL Schicht erst später. Es bleibt mehr Zeit zur Hohlrumbildung.

Abbildung 6-17 zeigt zusammenfassend die Gründe für die sinkende Kristallqualität bei der Abscheidung auf SOLs, die dünner als 50nm sind.

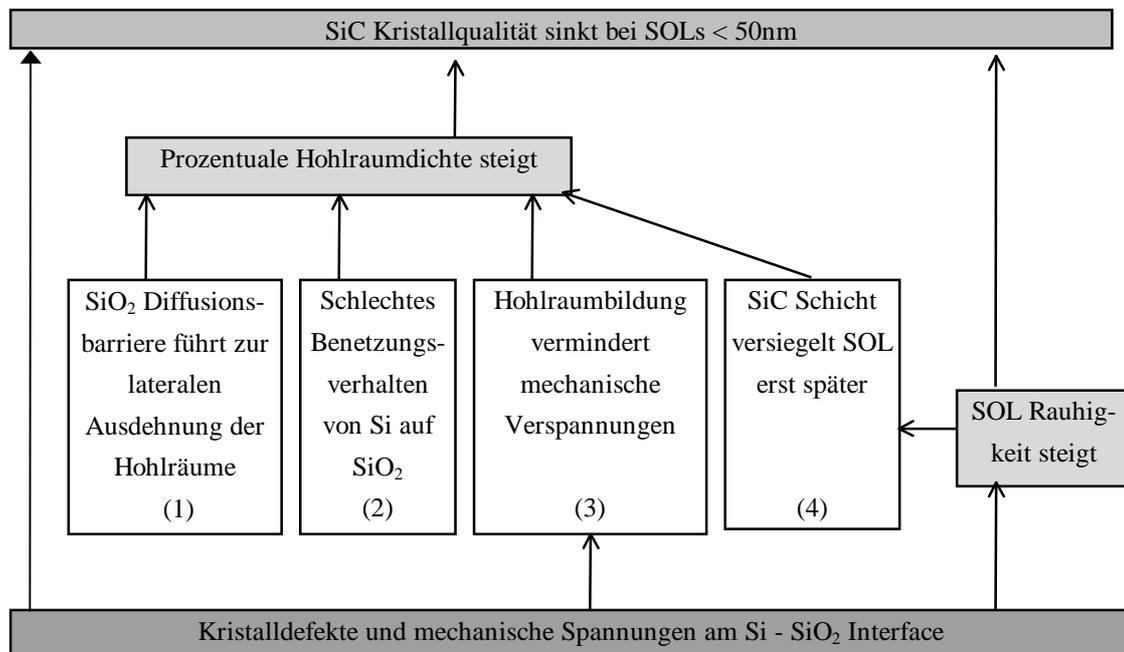


Abbildung 6-17: Ursachen für die schlechte Qualität von SiC, das auf SOLs aufgewachsen ist, das dünner als 50nm ist

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Epitaxie von SiC auf SOL Schichten, die dicker als 50nm sind, unproblematisch ist. Für die Abscheidung auf ultradünnen SOLs muß die Qualität der Siliziumschicht (Rauigkeit, Stabilität, Kristallqualität) noch verbessert werden.

Erste Versuche zur Stabilisierung des SOI Systems durch Nitridimplantation wurden durchgeführt. Es wurde Stickstoff gewählt, da das Benetzungsverhalten von Si_3N_4 auf SOI wesentlich besser ist. Es ergibt sich ein Benetzungswinkel von 25° [Yab 84]. Aus ersten Experimenten ergaben sich Hinweise, daß Stickstoff das System stabilisiert [Möl 99b]_M, [Zap 98]_M. Jedoch ruft die Implantation Schäden im Silizium hervor, woraus sich Probleme bei der SiC Abscheidung ergeben. Die Implantation (Energie, Dosis), das Ausheilen der Strukturen und die Interpretation der Ergebnisse muß in einer separaten Arbeit im Detail untersucht werden. Erst danach ist es sinnvoll, eine komplette Umwandlung des SOL in SiC während der Karbonisierungsphase zu versuchen. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bilden eine gute Grundlage für diese weitergehenden Forschungen.

6.3.3 Isolierende Eigenschaften des SiC- SOI Systems

Im folgenden wird die elektrische Isolierung in den SOI Substraten untersucht. Es wird ein unbehandeltes SOI Substrat (ohne SiC) und ein Substrat mit 2.3 μm dickem SiC temperaturabhängig elektrisch vermessen. Die temperaturabhängige Leitfähigkeit über das Oxid für Proben mit und ohne SiC Abscheidung zeigt Abbildung 6-18.

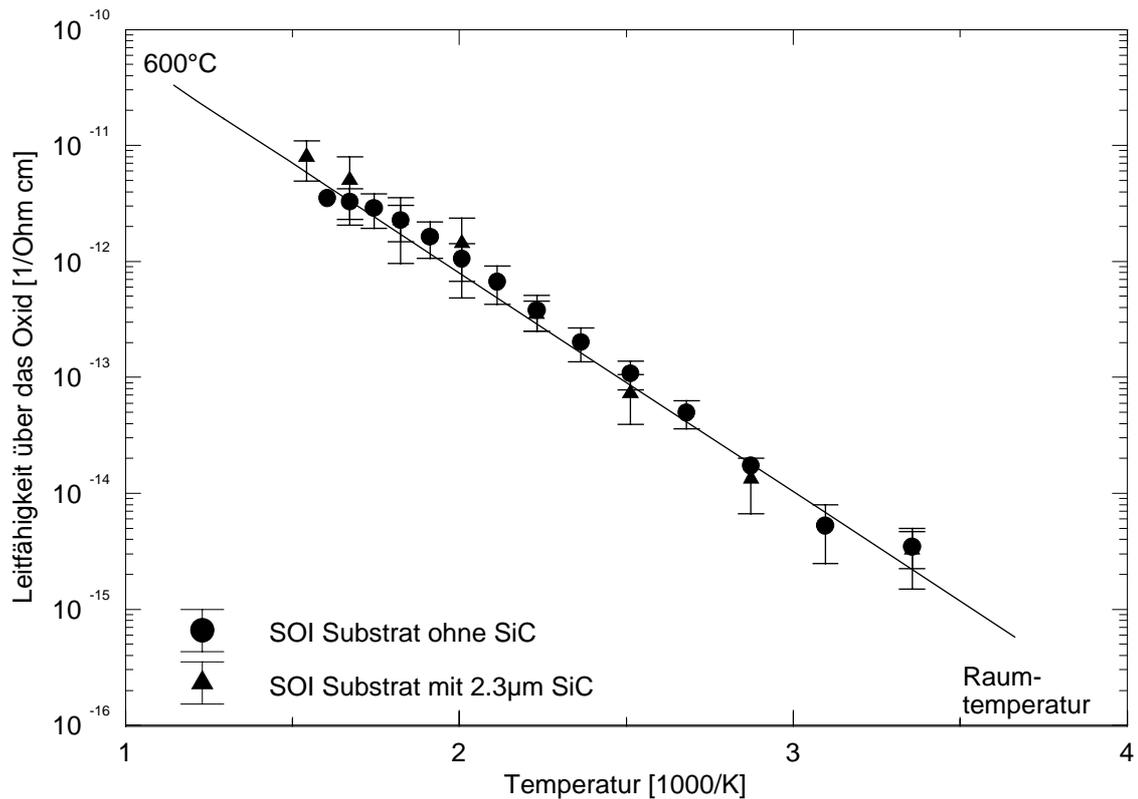


Abbildung 6-18: Temperaturabhängige Leitfähigkeit über das vergrabene Siliziumdioxid; Vergleich: SOI ohne SiC Schicht - SOI mit 2.3 μm SiC

Es zeigt sich, daß das aufgewachsene SiC sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen die isolierenden Eigenschaften nicht beeinflußt. Die Leitfähigkeit über das Siliziumdioxid steigt von $4 \cdot 10^{-16} (\Omega\text{cm})^{-1}$ bei Raumtemperatur auf $2 \cdot 10^{-11} (\Omega\text{cm})^{-1}$ bei 600°C (extrapoliert) an. Dies entspricht einem guten Dielektrikum und ist damit für Anwendungen von SiC als Piezowiderstände in Hochtemperatursensoren geeignet.

Die thermisch aktivierte Leitfähigkeit über das Oxid zeigt ein Arrhenius Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von $E_{\text{akt}} = 396 \pm 47 \text{ meV}$.

Die gleich guten isolierenden Eigenschaften der Probe mit und ohne SiC bestätigen, daß die während der SiC Abscheidung im SOL gebildeten Hohlräume das SiO₂ an keiner Stelle verletzen, wie auch die X-TEM Aufnahmen exemplarisch gezeigt haben (vgl. Abbildung 6-5(a), Abbildung 6-8(b)).

6.4 Elektrische Eigenschaften

6.4.1 Intrinsische Schichten

Nominell undotierte kubische SiC Schichten besitzen immer Elektronen als Majoritätsladungsträger, d.h. sie sind n-leitend. Abbildung 6-19 zeigt die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit einer 2.3µm dicken SiC Schicht, abgeschieden auf einem 200nm dicken SOL, im Temperaturbereich von -150°C bis +450°C.

Man erhält bei Raumtemperatur an einer 2.3µm dicken Schicht eine Ladungsträgerkonzentration von $4 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ und eine Beweglichkeit von $143 \text{cm}^2/\text{Vs}$. Daraus ergibt sich eine spezifische Leitfähigkeit von $0.93 (\Omega \text{cm})^{-1}$. Die Schwankungen der Leitfähigkeit bei undotierten Proben sind relativ groß, da sie eine starke Funktion der Pump- und Belüftungszeiten des Reaktors sind. Bei Raumtemperatur wurden an undotierten SiC Proben Leitfähigkeiten zwischen $0.92 (\Omega \text{cm})^{-1}$ und $3 (\Omega \text{cm})^{-1}$ gemessen. Desgleichen schwankt die Ladungsträgerkonzentration zwischen $4 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ und $1.5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ und die Beweglichkeit zwischen $130 \text{cm}^2/\text{Vs}$ und $145 \text{cm}^2/\text{Vs}$. Die Höhe der Leitfähigkeit rechtfertigt die bisherige Annahme, daß der SOL die elektrischen Eigenschaften des Systems nicht beeinflusst, da dessen spezifische Leitfähigkeit mit $0.05 (\Omega \text{cm})^{-1}$ wesentlich kleiner ist als die von undotiertem SiC. Außerdem ist die SiC Schicht um eine Größenordnung dicker als der SOL. Daher ist der Einfluß des SOL an den elektrischen Eigenschaften auf jeden Fall kleiner als 0.2%.

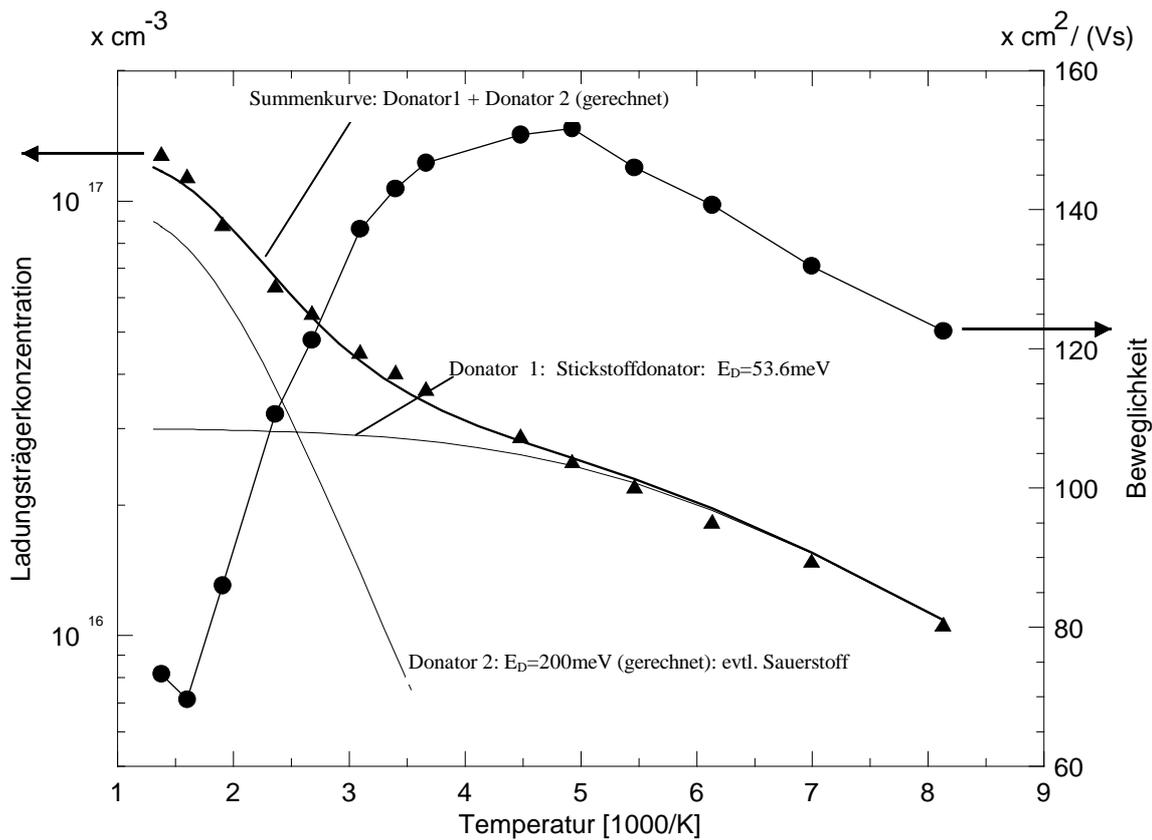


Abbildung 6-19: Temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration und -Beweglichkeit einer undotierten, 2.3 μ m dicken SiC Schicht, bestimmt durch Hall-Messungen

Die Analyse der in Abbildung 6-19 aufgezeigten Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von der Temperatur bei nominell undotierten SiC Schichten ergibt, daß restlicher Stickstoff und wahrscheinlich Sauerstoff im System, im Graphit und im Dotiergas dafür verantwortlich sind. Unter der Annahme, daß aufgrund der großen Bandlücke von SiC im relevanten Temperaturbereich der Messung nur Ladungsträger, die durch Fremdatome, die als Donatoren wirken, erzeugt werden, läßt sich die temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration N unter der Annahme eines nicht kompensierten Halbleiters mit folgender Gleichung bestimmen [Kop 89, S. 145]:

$$N = \frac{2N_D}{1 + \sqrt{1 + 4 \cdot \frac{N_D}{2 \cdot \left(\frac{m_e^* k T}{2\pi \cdot \hbar^2}\right)^{3/2}} \cdot e^{\frac{E_D}{kT}}}}$$

Gleichung 6-2

N = Ladungsträgerkonzentration, N_D = Donatorkonzentration, E_D = Donatorniveau, k = Boltzmannkonstante, $T = 293\text{K}$, \hbar = Plancksches Wirkungsquantum, $m_e^* = 0.37m_e$ [Suz 88]
= effektive Elektronenmasse

Eventuell vorhandene Akzeptoren werden in der Rechnung nicht berücksichtigt. Dies ist gerechtfertigt, da Fremdatome, die als Akzeptoren in SiC wirken, eine sehr hohe Aktivierungsenergie besitzen (Bor = 735meV, Al = 260meV, Ga = 343meV [Dst 91]) und gezielte Experimente zur p-Dotierung mit Trimethylaluminium und Diboran gezeigt haben, daß für eine Kompensation eine sehr hohe Zugabe von Dotiergas notwendig ist und sich Akzeptoratome nur schlecht in das Kristallgitter einbauen. Daher wird eine mögliche Kompensation hauptsächlich von Kristalldefekte verursacht, die als Akzeptor wirken. Da die vorliegende Messung für eine Bestimmung des Kompensationsgrads nicht ausreicht, wird dies in der Rechnung nicht berücksichtigt. Die tatsächlich vorhandene Donatorkonzentration ist möglicherweise höher als die aus der Hall-Messung ermittelte. Berechnet man mit Gleichung 6-2 die temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration von Stickstoff mit $E_D = 53.6\text{meV}$ [Bör 82], so erhält man mit einer Donatorkonzentration N_D von $3 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}$ die in der Abbildung dünn dargestellte Ladungsträgerdichte. Bei niedrigen Temperaturen sind nicht alle Donatoren ionisiert, mit wachsender Temperatur erhöht sich deshalb die Ladungsträgerkonzentration. Ab -50°C ergibt sich ein Unterschied zwischen der durch die Stickstoffdonatoren berechneten Ladungsträgerkonzentration und der gemessenen. Eine weitere Donatorsorte mit einer höheren Aktivierungsenergie als Stickstoff muß demnach in SiC vorhanden sein. Die Berechnung der Meßkurve bei hohen Temperaturen ergibt eine Donatorkonzentration von $1 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$ und eine Aktivierungsenergie von ca. $E_D = 200\text{meV}$. Es könnte sich um Sauerstoffatome handeln, da das Donatorniveau von Sauerstoff in 3C-SiC ähnlich wie bei 6H-SiC vermutet wird und in qualitativen SIMS Messungen Sauerstoff in den vorliegenden SiC Schichten nachgewiesen werden konnte [Koc 99]. Die Summenkurve (durchgezogene, fette Kurve) aus den Ladungsträgerkonzentrationen von beiden Donatoren stimmt mit der gemessenen freien Ladungsträgerkonzentration über den gesamten Temperaturbereich überein. Die einzelne Berechnung und nachfolgende Addition der Ladungsträgerdichten ist mit den weit

auseinanderliegenden Donatorenniveaus zu begründen. Aufgrund des einfachen Modells (keine Berücksichtigung der Kompensation, Donatorniveaus unabhängig von der Ladungsträgerkonzentration, keine Berücksichtigung von evtl. vorhandenen sehr flachen Donatoren) sind die angegebenen Zahlenwerte kritisch zu betrachten. Die temperaturabhängigen Ladungsträgerkonzentration ergibt jedoch qualitativ eine Restverunreinigung mit Stickstoff und die Existenz eines zweiten Donators mit höherer Aktivierungsenergie als Stickstoff. Genauere Untersuchungen wären zu einer sicheren quantitativen Analyse notwendig.

Das Temperaturverhalten der Ladungsträgerbeweglichkeit entspricht dem eines kristallinen Materials. Bei tiefen Temperaturen steigt die Beweglichkeit mit steigender Temperatur an. Dies entspricht dem Streumechanismus von Ladungsträgern an ionisierten Störstellen. Das Maximum der Beweglichkeit ist bei -50°C erreicht. Erhöht man die Temperatur weiter, sinkt die Beweglichkeit, da hier die Streuung an Phononen dominant wird [Sze 81].

Vergleicht man die elektrischen Eigenschaften von intrinsischem SiC, das mit dem in dieser Arbeit entwickelten Prozeß hergestellt wurde, mit SiC, welches früher ohne Karbonisierungsschritt mit Methylsilan bei DaimlerChrysler hergestellt wurde, ist ein deutlicher Fortschritt erkennbar: Die alten Schichten besaßen eine intrinsische Ladungsträgerkonzentration von mindestens $4 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ und eine Elektronenbeweglichkeit von weniger als $10 \text{cm}^2/\text{Vs}$ [Möl 96]_M.

Die elektronischen Eigenschaften von dünnen nominell undotierten $1.4 \mu\text{m}$ und $0.7 \mu\text{m}$ dicken SiC Schichten, ermittelt durch Hall Messungen, zeigt Abbildung 6-20. Die Ladungsträgerkonzentration erhöht sich mit abnehmender Schichtdicke. Dies läßt sich wie folgt erklären: In dünnen Schichten, bei denen der Einfluß des SiC/Si Interfaces dominant ist, macht sich die sehr hohe strukturelle Defektdichte (vgl. Abbildung 4-8) aufgrund der Gitterfehlpassung und der Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten stärker bemerkbar. In diesen nicht idealen Bereichen können sich zum einen Fremdatome leicht einbauen, zum anderen generieren „Dangling Bonds“ an den Korngrenzen und Versetzungen freie Ladungsträger. Dies ist wichtig für die Epitaxie, da sich demzufolge Fremdatomen bevorzugt in schlechte Kristallbereiche einbauen. Die intrinsische Ladungsträgerkonzentration ist somit ein Maß für die Kristallqualität. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der freien Ladungsträgerkonzentration in dünnen Schichten ergibt sich bei tiefen Temperaturen kein klassisches Verhalten, wie man es von Stickstoffdonatoren erwarten würde. Daher können in diesem Temperaturbereich für die hohe Ladungsträgerkonzentration nur Effekte von Kristalldefekten mit einer sehr viel geringeren Aktivierungsenergie in Frage kommen. Dieser Effekt steigt mit abnehmender Schichtdicke an. Die in der Abbildung erkennbare leichte Abnahme der Ladungsträger mit

steigender Temperatur bei tiefen Temperaturen bei der $0.7\mu\text{m}$ dicken Schicht ist auf Meßfehler aufgrund des geringen Hall Signals an „schlechten“ Proben zurückzuführen. Bei hohen Temperaturen läßt sich ein starker Anstieg der intrinsischen Leitfähigkeit feststellen. Die am Interface stark eingebauten Fremdatome, z.B. Sauerstoff, sind hier für die hohe Ladungsträgerdichte verantwortlich.

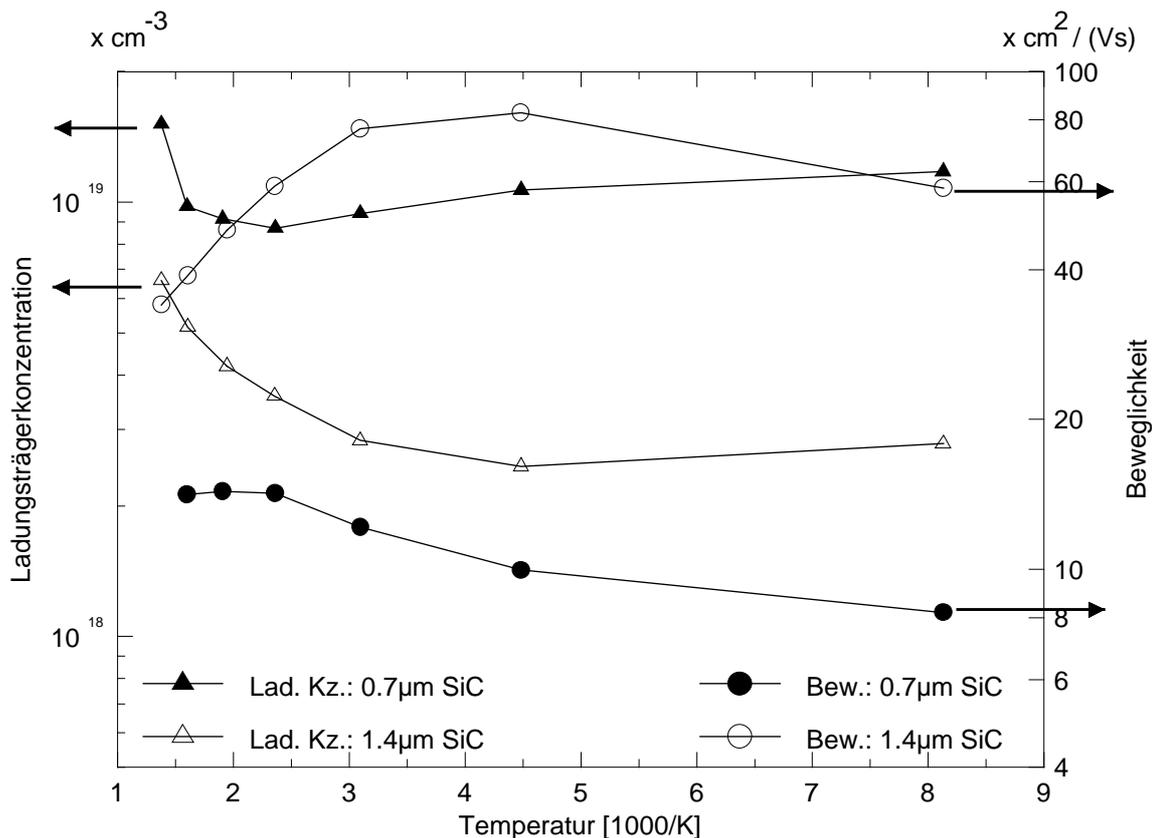


Abbildung 6-20: Temperaturabhängige Elektronenkonzentration und Beweglichkeit bei undotierten $0.7\mu\text{m}$ bzw. $1.4\mu\text{m}$ dicken SiC Schichten

Die Beweglichkeit bei dünnen Schichten (vgl. Abbildung 6-20) wird nicht mehr durch Streuprozesse im Kristall, sondern durch Defekte wie z.B. Korngrenzen bestimmt. Daher nimmt die Beweglichkeit mit sinkender Schichtdicke drastisch ab. Ein Modell für den Transportmechanismus über Korngrenzen bei polykristallinem SiC wird in [Hel 95] und [Eic 99] beschrieben.

Abbildung 6-21 stellt die Abhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit von der SiC Schichtdicke bei Raumtemperatur und bei einer Elektronenkonzentration von ca. 10^{17}cm^{-3} dar. Sie ist ein Kriterium für die elektrische Güte des Materials. Es zeigt sich, daß SiC erst

ab einer 1.4 μm dicken Schicht akzeptable elektrische Eigenschaften aufweist. Das SiC der vorliegenden Arbeit besitzt ähnliche elektrische Eigenschaften wie das SiC aus der Literatur. Bei einer SiC Schichtdicke von 6 μm [Nie 95] ist das Maximum der Beweglichkeit mit ca. 350 cm^2/Vs erreicht, das SiC besitzt gute elektrische Eigenschaften.

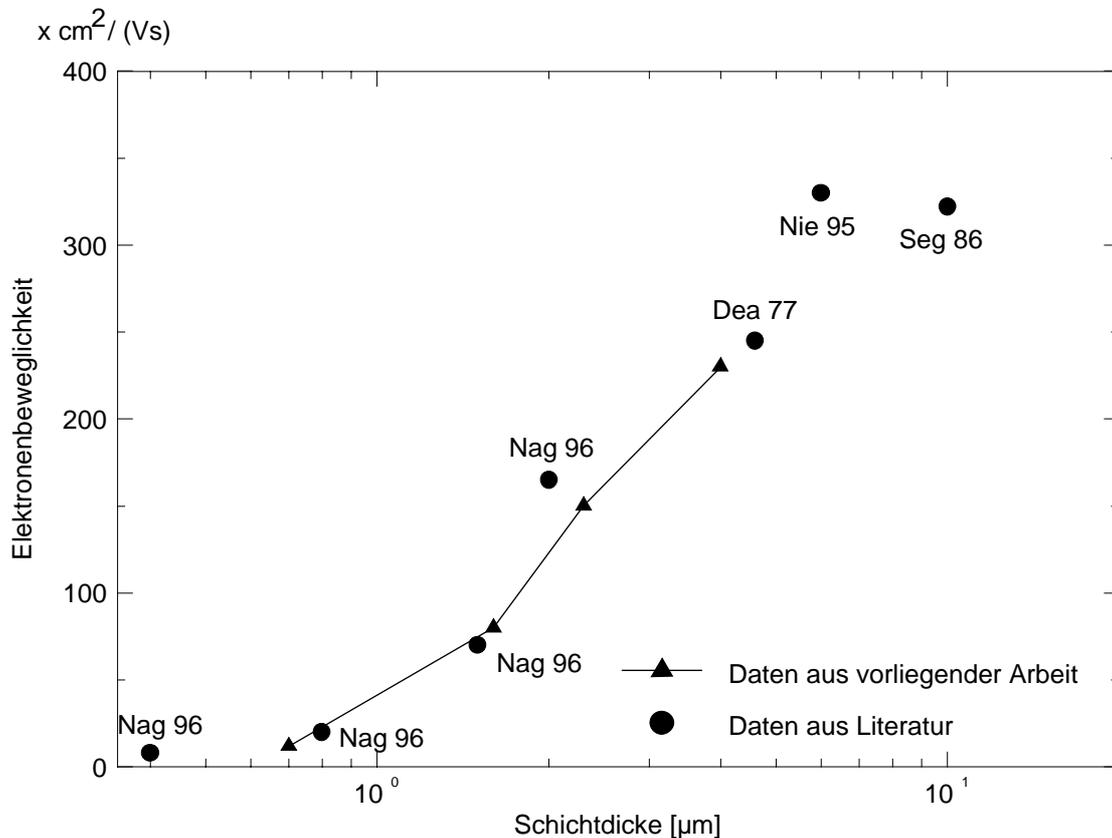


Abbildung 6-21: Elektronenbeweglichkeit in Abhängigkeit der Schichtdicke bei Raumtemperatur; Vergleich: vorliegende Arbeit - Literatur

6.4.2 N-dotierte Schichten

Für den Einsatz eines Halbleitermaterial zur Herstellung von mikromechanischen Sensoren ist eine gezielte Dotierung unabdingbar. Das bei Silizium gebräuchlichste Verfahren, basierend auf der thermischen Eindiffusion von Dotieratomen, ist bei SiC nicht anwendbar, da unterhalb von 1800°C keine merklichen Diffusionsraten auftreten [Har 94]. Dotierung mittels Implantation ist eine gängige, aber relativ aufwendige Methode. Sie ist derzeit die einzige Möglichkeit für flächenselektives Dotieren. Nach der Implantation müssen jedoch Gitterschäden ausgeheilt und die Akzeptoren bzw. Donatoren bei hohen Temperaturen

aktiviert werden. Dies schränkt die Anwendung bei kubischem, auf Si aufgewachsenen SiC ein, da durch die hohen Temperaturen das Substrat dauerhaften Schaden nehmen kann und für mikromechanische Anwendungen nicht mehr geeignet ist. Im Silizium entstehen durch die vorhandenen mechanischen Spannungen bei hohen Temperaturen starke strukturelle Defekte wie Versetzungen.

Dagegen sind In-situ Dotierungsverfahren für Epitaxieschichten sehr effizient. Durch Zugabe des entsprechenden Dotiergas während der SiC Abscheidung bauen sich die Dotieratome gleich mit in die Schicht ein. Ein nachträgliches Ausheilen oder Aktivieren ist nicht notwendig. Problematisch hierbei kann die Dotierverschleppung sein. Außerdem sind viele Donatoren/Akzeptoren nicht oder nur bedingt als stabiles Gas erhältlich. In dieser Arbeit wurde die In-situ n-Dotierung von SiC während der Abscheidung untersucht, da für die Anwendung von SiC als Sensormaterial hauptsächlich n-Dotierung notwendig ist. Stickstoff, der Kohlenstoffatome substituiert, ist in SiC ein flacher Donator mit 53.6meV Ionisationsenergie [Bör 82].

Abbildung 6-22 zeigt die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dotiergaskonzentration N_2 bzw. NH_3 . Die Dotiergaskonzentration bezieht sich immer auf das Verhältnis des Dotiergases zu Methylsilan am Einlaß. Die Verwendung von reinem Stickstoff (N_2) als Stickstoffträger erweist sich aufgrund seiner hohen Dissoziationsenergie von 946kJ/mol [Hol 85] für einen Niedertemperaturprozeß als unpraktikabel. Erst ab einer sehr hohen Konzentration (3%) ergibt sich eine leichte Erhöhung der Leitfähigkeit und ändert sich kaum selbst bei einer Erhöhung der Konzentration um zwei Größenordnungen. Eine mögliche Erklärung für den konzentrationsunabhängigen Einbau von Stickstoff aus N_2 ist, daß heiße Metallteile im Reaktor als Katalysator wirken und proportional zu ihrer Fläche und unabhängig von der Konzentration das N_2 zerlegen und reaktiv machen. Die katalytische Wirkung von Metallen auf den Zerfall von Stickstoff ist in der Chemie wohlbekannt und wird bei der Synthese von Ammoniak aus Stickstoff ausgenützt. Der schlechte Einbau von Stickstoff in Form von N_2 bei dem Niedertemperatur Methylsilanprozeß erweist sich dennoch für die Herstellung von hochohmigen Schichten als positiv. Die Reinheit des Reaktorsystems muß nicht hoch sein, d.h. der Basisdruck des Reaktors ist für die intrinsische Leitfähigkeit nicht entscheidend. Dies ist auch der Grund für die geringe intrinsische Ladungsträgerkonzentration, beschrieben in Kapitel 6.4.1.

Mit Ammoniak (NH_3), welches aufgrund der fehlenden Dreifachbindung eine wesentlich geringere Dissoziationsenergie aufweist (390kJ/mol [Mar 92]), ergibt sich eine brauchbare und reproduzierbare Dotierung über einen großen Bereich. Die Leitfähigkeit läßt sich bei 2.3µm dicken Schichten zwischen $0.93 \Omega^{-1}cm^{-1}$ und $480\Omega^{-1}cm^{-1}$ einstellen, wie Abbildung 6-22 zeigt. Um über diesen weiten Bereich den Ammoniakfluß gezielt regeln zu können,

wird mit einer Mischkammer gearbeitet, in der das Ammoniak entsprechend der gewünschten Dotierkonzentration mit Wasserstoff verdünnt wird.

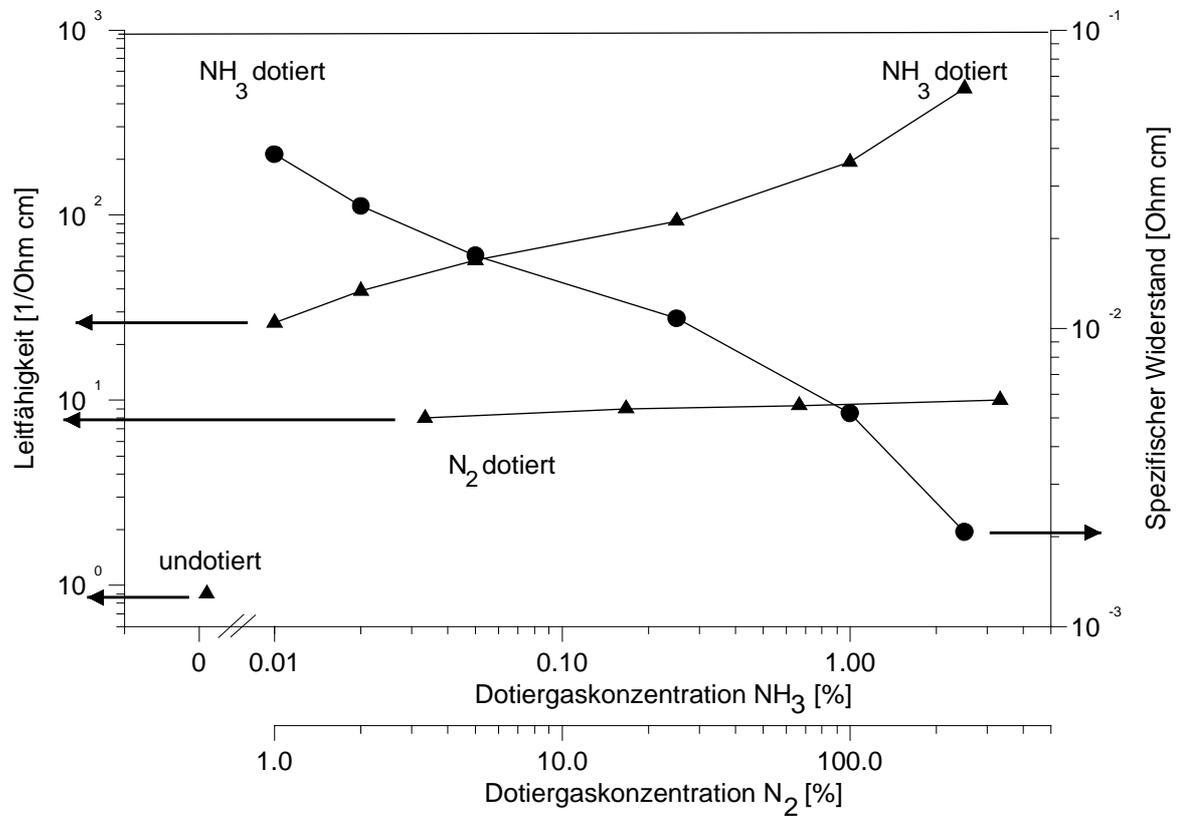
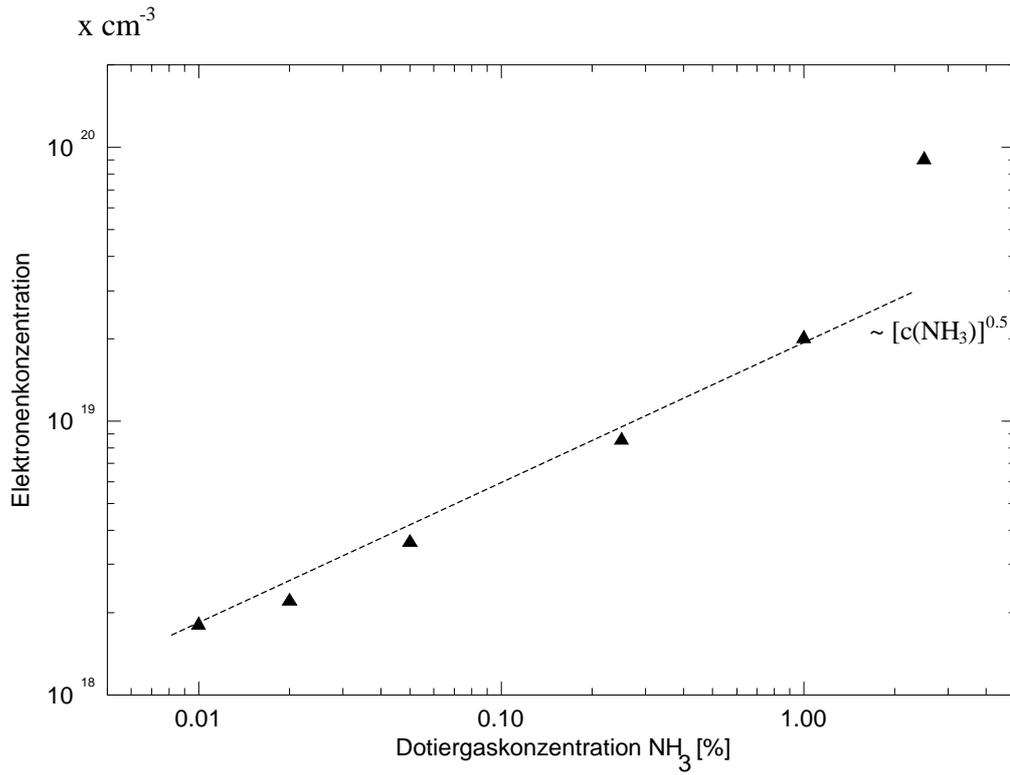


Abbildung 6-22: Leitfähigkeit bzw. spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der NH₃ bzw. N₂ Konzentration bei einer 2.3µm dicken SiC Schicht

Abbildung 6-23 zeigt die Elektronenkonzentration (a) und die Elektronenbeweglichkeit (b) als Funktion der Ammoniak Konzentration bei Raumtemperatur. Während die Elektronenkonzentration mit steigender Dotiergaskonzentration steigt, sinkt die Elektronenbeweglichkeit aufgrund zunehmender Streuung an geladenen Störstellen.

a)



b)

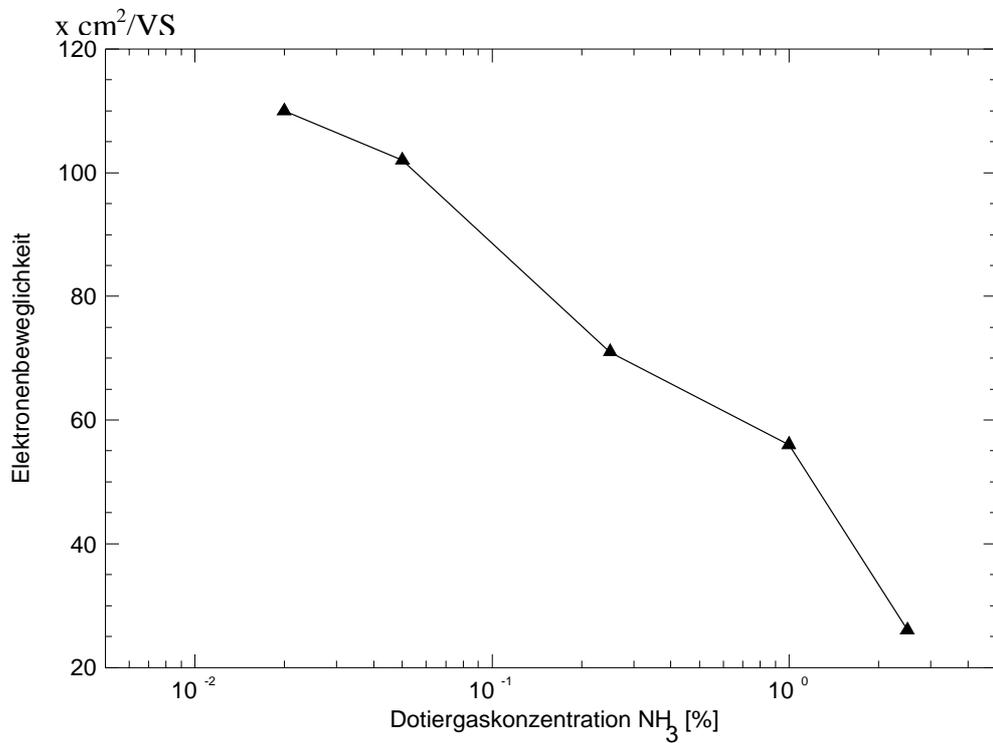


Abbildung 6-23a,b: Elektronenkonzentration (a) und Elektronenbeweglichkeit (b) bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Dotiergaskonzentration

Die Konzentration der eingebauten Stickstoffatome N_D lässt sich mit Gleichung 6-2 berechnen. Für kleine Temperaturen und hohe Donatorkonzentration lässt sich Gleichung 6-2 vereinfachen und nach N_D auflösen [Kop 89, S146]:

$$N_D \approx N^2 \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi \cdot \hbar^2}{m_e^* kT} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(\frac{E_{D.}}{kT}\right)$$

Gleichung 6-3

N_D = Donatorkonzentration, N = Ladungsträgerkonzentration, $E_D = 53.6\text{meV}$ = Donatorniveau, k = Boltzmannkonstante, $T = 293\text{K}$, \hbar = Plancksches Wirkungsquantum, $m_e^* = 0.37m_e$ [Suz 88] = effektive Elektronenmasse

Der Gültigkeitsbereich dieser Berechnung beginnt für Stickstoff als Donator bei Raumtemperatur ab einer Donatorenkonzentration von $3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Für Stickstoff als Donator in SiC erhält man für die Donatorenkonzentration N_D [cm^{-3}] in Abhängigkeit der freien Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur:

$$N_D \approx \frac{N^2}{6.3 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}}$$

Gleichung 6-4

N = Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur [cm^{-3}]

Die aus der gemessenen Ladungsträgerkonzentration N (vgl. Abbildung 6-23a) mit Gleichung 6-4 berechnete Donatorenkonzentration N_D in Abhängigkeit der Ammoniakkonzentration $c[\text{NH}_3]$ zeigt Abbildung 6-24.

Da die gemessene Ladungsträgerkonzentration N mit der Wurzel der Ammoniakkonzentration $c[\text{NH}_3]$ zunimmt und die Donatorenkonzentration N_D nach Gleichung 6-4 eine quadratische Funktion der Elektronenkonzentration N ist, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Dotiergaskonzentration $c[\text{NH}_3]$ und der Donatordichte N_D .

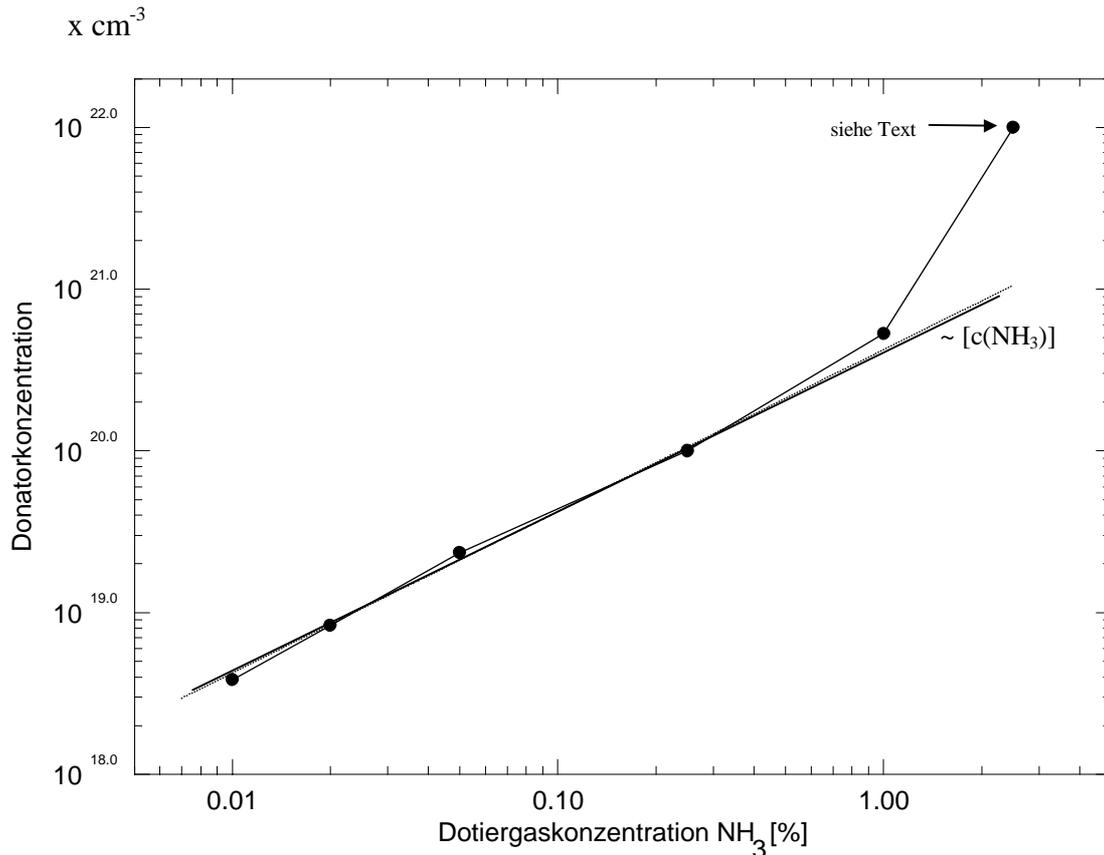


Abbildung 6-24: Berechnete Donatoren Konzentration als Funktion der Dotiergaskonzentration Ammoniak (NH₃)

Der Einbau von Stickstoff ins Kristallgitter ist von der Einbaurrate, der Dotiergaskonzentration und der Reaktionsrate des Dotiergases abhängig. Die Konzentration von Stickstoffatomen im Kristallgitter beschreibt folgende Gleichung semi-empirisch:

$$N_D = c(\text{NH}_3) \cdot R(T) \cdot k(T)$$

Gleichung 6-5

N_D = Stickstoffdonatorenkonzentration, $c(\text{NH}_3)$ = Konzentration von NH_3 , $k(T)$ = Reaktionsrate, $R(T)$ = Einbaurrate, T = Temperatur

Das Produkt $k(1473\text{K}) \cdot R(1473\text{K})$ beträgt $4 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$. Bis zu einer Donatorenkonzentration von $4 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ (1% NH₃) gibt diese Funktion den Einbau von Stickstoffatomen gut wieder. Bei einer Donatorenkonzentration höher als $4 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ergibt sich eine Abweichung zwischen Gleichung 6-5 und der Hall Messung. Die daraus ermittelte Donatorenkonzentration von fast 10^{22}cm^{-3} ist unrealistisch. Die Ursache hierfür ist, daß bei

einem sehr starken Einbau von Stickstoff die Kristallqualität sinkt und damit sich die Einbaurrate von Stickstoff an Fehlstellen wie z.B. Korngrenzen erhöht. Der hier eingebaute Stickstoff weist eine andere Aktivierungsenergie auf als der im Kristallgitter eingebaute. Desweiteren gibt es bei schlechtem Material weitere Quellen für freie Ladungsträger, wie zum Beispiel solche, die durch „Dangling Bonds“ an Korngrenzen generiert werden. Die tatsächlich vorhandene Stickstoff-Donatorenkonzentration liegt bei der sehr hoch dotierten Schicht weit unter dem errechneten Wert. Dieses Verhalten stimmt sehr gut mit der starken Erhöhung der intrinsischen Ladungsträgerdichte bei dünnen, strukturell schlechten SiC Schichten überein (vgl. Abbildung 6-20). Gleichung 6-5 kann folglich nur für die Berechnung von Donatorenkonzentrationen in gut kristallinem Material angewandt werden.

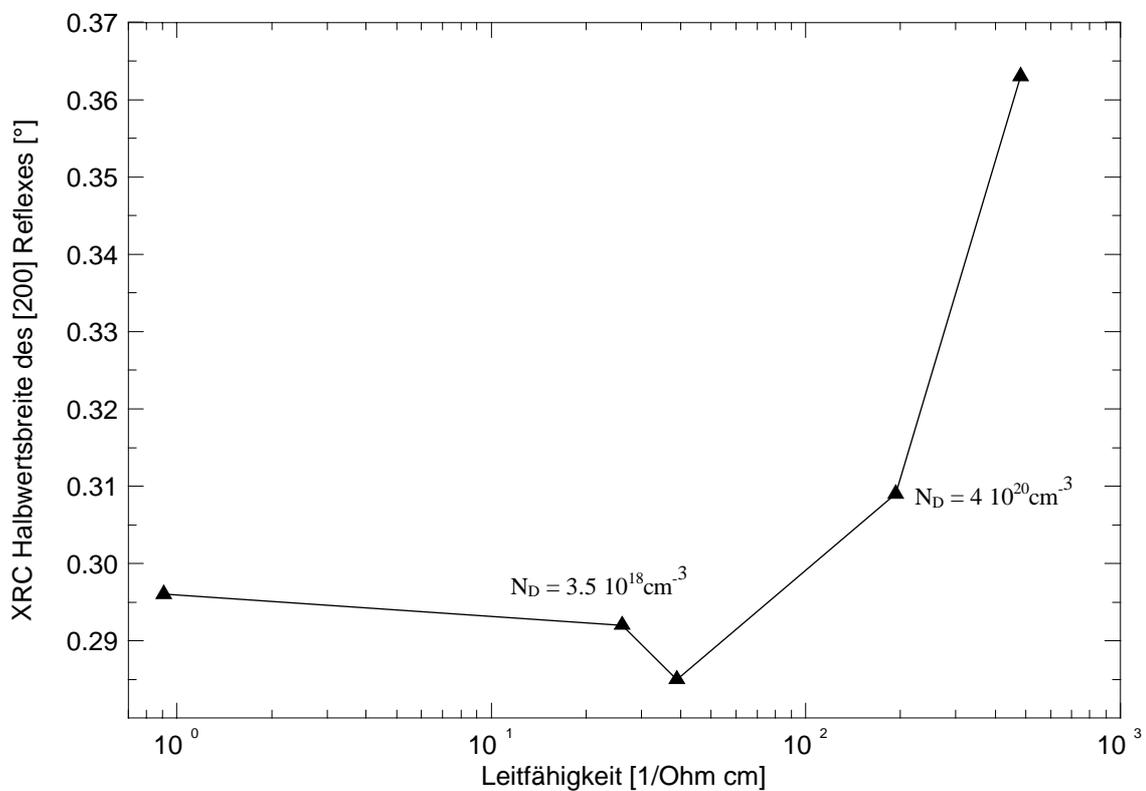


Abbildung 6-25: Kristallqualität in Abhängigkeit der Leitfähigkeit

Die experimentelle Bestimmung der Kristallqualität von dotierten Schichten bestätigt die vorherige Diskussion der Ergebnisse. Abbildung 6-25 zeigt die XRC Halbwertsbreite des [200] Reflexes in Abhängigkeit der Leitfähigkeit. Es zeigt sich, daß die Dotierung bis zu einer Leitfähigkeit von $193(\Omega\text{cm})^{-1}$ keinen Einfluß auf die Kristallqualität hat. Erst bei höheren Dotierkonzentrationen verschlechtert sich die Qualität der Schicht, da die starke

Konzentration von Fremdatomen im Kristall dessen Qualität herabsetzt.

Abschließend wird die Kontamination des Reaktors durch die In-situ Dotierung untersucht, die die Prozeßergebnisse und damit die Reproduzierbarkeit beeinträchtigen kann. Die Dotiersverschleppung mit Ammoniak wird ermittelt, indem nach einer Dotierserie solange Proben ohne Dotiergas hergestellt werden, bis diese wieder die Leitfähigkeit vor Beginn der Dotierserie erreicht haben. Abbildung 6-26 zeigt, daß mindestens drei Abscheidungen nach einem Dotierprozeß notwendig sind, um die ursprüngliche Leitfähigkeit wieder herzustellen und damit der Reaktor wieder sauber ist.

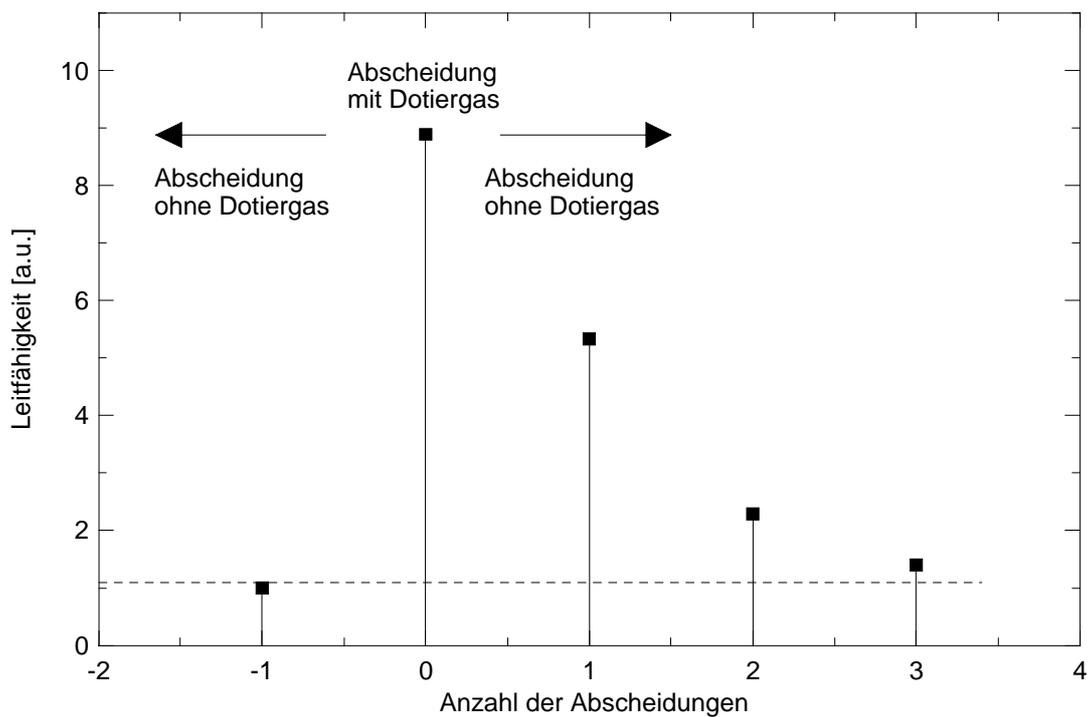


Abbildung 6-26: Dotiersverschleppung nach Dotierung mit Ammoniak

7 SiC auf 4 Zoll Substraten

Für eine Kommerzialisierung von SiC durch Einsatz in Sensoren ist die Bereitstellung der in dieser Arbeit im Versuchsreaktor entwickelten Technologie auf mindestens 4 Zoll Substraten unabdingbar. Nur so kann eine Kompatibilität zu bestehenden mikromechanischen Fertigungslinien hergestellt und marktkonforme Stückkosten erzielt werden. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit ein Reaktor für 4 Zoll Substrate aufgebaut.

Zunächst wird das Anforderungsprofil an den Reaktor aufgestellt und die sich daraus ergebende Grundkonstruktion beschrieben. Daran schließt sich die Erprobung des Reaktors an. Nach den ersten Abscheidungen und Simulationsrechnungen (Entwicklungsphase 1) werden Änderungen zur Erhöhung der Temperatur am Substrat und zur Vermeidung des Beschlagens der Quarzglocken vorgenommen (Entwicklungsphase 2). Diese Konfiguration wird dann nochmals verbessert (Entwicklungsphase 3). Simulationsrechnungen dieser endgültigen Version zeigen, daß diese allen Anforderungen entspricht. Darauf ist Verlaß, da die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationsrechnungen allgemein und auch in den Entwicklungsphasen (1) und (2) im 4 Zoll Reaktor sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigten.

Auf eine Realisierung dieser endgültigen Version in dieser Arbeit kann verzichtet werden, da sie keine neuen physikalischen Erkenntnisse bringt. Jedoch gibt es auch zeitliche und wirtschaftliche Gründe, die einer Realisierung in dieser Arbeit entgegenstehen: Es handelt sich um einen sehr zeit- und geldaufwendigen Umbau (ca. 1 Jahr, ca. 70.000 DM). Eine Realisierung dieser endgültigen Version wäre jedoch nur gerechtfertigt, wenn ein Auftrag für eine größere Stückzahl von SiC Sensoren vorläge, z.B. ein interner DaimlerChrysler Auftrag.

7.1 Kaltwandreaktor für 4 Zoll Substrate

Es wurde ein rechnergesteuerter Niederdruckreaktor für 4 Zoll Substrate, basierend auf der Grundkonstruktion von W. Legner aufgebaut. Die komplette Steuerung wurde entwickelt und programmiert. Die Gesamtentwicklung der Anlage stand unter dem Aspekt des Einsatzes dieser Anlage für die kommerzielle Herstellung von SiC Sensormaterial, was niedrige Stückkosten und hohe Zuverlässigkeit bedeutet:

- Hohe Reproduzierbarkeit
- Große Wartungsintervalle
- Schneller Prozeß (hoher Durchsatz, hohe Abscheiderate)
- Gute Schichtqualität
- Geringe Betriebskosten (Prozeßgasdurchsatz, Verbrauchsteile)
- Große nutzbare Substratfläche (4 Zoll, lateral homogen)

Abbildung 7-1 zeigt den schematischen Aufbau des LPCVD Reaktors:

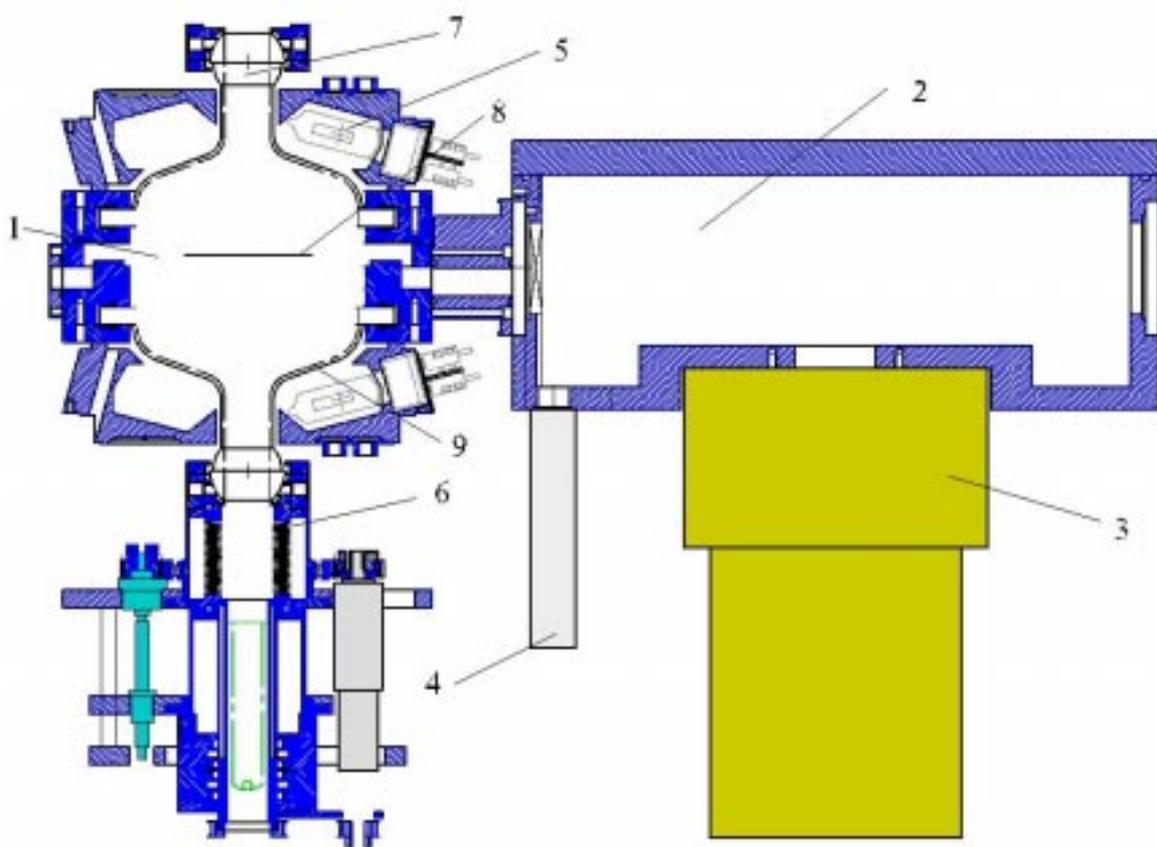


Abbildung 7-1: 4 Zoll LPCVD Reaktor: Reaktorkammer (1), Schleuse (2), Vakuumbotter (3), Plattenschieberventil (4), Strahlungsheizung (Lampen) (5), Vakuumdreh- und Hubdurchführung (6), Gaseinlaß (7); Substrat (8), Quarzglocken (9)

Der speziell für die SiC Epitaxie entwickelte Reaktor besteht aus einer Schleuse (2), der eigentlichen Reaktorkammer (1), dem Steuerungssystem und der Gasversorgung. Die Schleuse (2) ist als Stahlkammer mit ca. 60 cm Durchmesser ausgeführt. Sie verhindert ein Belüften und somit eine Kontamination der Reaktorkammer während des Einbaus der

Proben. Um das Substrat in die Schleuse und von dieser in den Reaktor zu transportieren, wird ein Vakuum „Server“ (3) von der Firma ASYS verwendet. Für die Vakuumdurchführungen sind Plattenschieberventile (4) eingebaut.

Um einen schnellen Gasaustausch zu ermöglichen, wurde bei der Dimensionierung der Reaktorkammer (1) auf ein sehr kleines Volumen geachtet. Dieses gestattet dennoch später die Bestückung mit 6 Zoll Substraten. Der Substrathalter kann im Vakuum gedreht und in vertikaler Richtung positioniert werden. Dies geschieht mit einer Vakuum- Dreh- und Hubdurchführung (6), welche die Übernahme/Übergabe des Substrats vom Schleusenroboter ermöglicht. Während der Abscheidung ermöglicht das Drehen ein Höchstmaß an lateraler Homogenität.

Geheizt wird das Substrat durch eine Strahlungsheizung (5) mit einer Maximalleistung von 36 kW, welche von 18 IR Lampen (Typ PN 255860, Fa. XY-CARB Ceramics), die außerhalb der Kammer angebracht sind, bereitgestellt wird. Zwei luftgekühlte Quarzglöcken (9) ermöglichen den Strahlungseintritt. Die Kühlung der Lampensockel hat sich als sehr kritisch herausgestellt, da die Sockeltemperatur 350°C nicht überschreiten darf. Deshalb wurde an jedem Lampensockel ein Kühlkörper angebracht. Außerdem wurden die Sockel mit Blenden versehen, die eine Zerstörung der Lampen durch gegenseitiges Anstrahlen verhindern.

Aufgrund der hohen Heizleistung und der starken Kühlung können sehr steile Temperaturprofile gefahren werden. Für einen Dauerbetrieb sind alle Metallteile an einer Wasserkühlung angeschlossen.

Der Basisdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar in der Kammer wird mit einer magnetgelagerten Turbopumpe der Firma Leybold (Turbovac 430M) erreicht, die mit einem Enddruck von 10^{-10} mbar spezifiziert ist. Der Vorteil der magnetgelagerten Turbomelekularpumpe gegenüber einer ölgelagerten Turbopumpe liegt in der höheren Reinheit. Es können keine Schmierstoffe in die Kammer diffundieren. Der Basisdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar kann aufgrund der vielen O-Ring Dichtungen nicht unterschritten werden.

Der Gaseinlaß (7) ist so ausgebildet, daß er einen axialsymmetrischen Gasfluß erlaubt. Die Gasauslässe sind ringförmig um die Kammer angebracht. Jedoch kann der Reaktor mit nur geringen Umbauten auch als Querstromreaktor betrieben werden. Die Prozeßgase werden über Massenflußregler eingelassen, die über das Flußverhältnis die gewünschten Partialdrücke der Gase einstellen.

Der Unterdruck während des Prozesses wird durch eine Trockenläufer-Pumpe der Firma Leybold (Dryvac 251S) erzeugt und dieser mit einem dazwischen liegenden

„Schmetterlingsventil“ geregelt. Die Pumpe besitzt ein Saugvermögen von $50\text{m}^3/\text{h}$ und erreicht einen Enddruck von $2 \cdot 10^{-3}\text{mbar}$. Der Vorteil der Trockenläuferpumpe gegenüber herkömmlichen Drehschieberpumpen, die Öl als Arbeitsmedium verwenden, liegt wiederum in der Reinheit. Die Pumpe ist an ein Gasreinigungssystem angeschlossen, um mit den Prozeßgasen nicht die Umwelt zu belasten.

Da mit toxischen, explosiven und leicht entzündlichen Gasen gearbeitet wird, sind Sicherheitsaspekte von großer Bedeutung. Neben den Schutzfunktionen im Computerprogramm wurden folgende Sicherheitsmaßnahmen getroffen:

- Sämtliche Gasventile sind stromlos geschlossen
- Druckabschalter: bei Druckanstieg über 10mbar werden Heizung und Gaszuführung ausgeschaltet
- Wasserwächter: bei Störungen im Kühlwasserkreislauf wird die Heizung abgeschaltet
- FI-Schutzschalter
- Luftabsaugung über der Kammer: bei Kammerbruch wird das Gas in das Abluftsystem des Reinraums gesaugt
- Gaswarnanlage im Reinraum

Die Temperaturmessung geschieht mit einem Pyrometer, das im spektralen Bereich von $0.8\mu\text{m}$ bis $1.2\mu\text{m}$ empfindlich ist. Wie aus Abbildung 11-1 (Anhang) hervorgeht, ist die Emissivität von Silizium im Empfindlichkeitsbereich des Pyrometers über den zu messenden Temperaturbereich konstant und beträgt 0.68. Dies rechtfertigt dieses Meßverfahren.

Um ein höchstmögliches Maß an Reproduzierbarkeit des gesamten Prozesses zu erreichen, wurde für die gesamte Anlage ein vollautomatisches Steuerungssystem konzipiert. Kern dieses System bildet ein MMI (= **Man Machine Interface**) System der Firma OPTO 22. Es besteht aus einem eigenen Rechner, der mit einem PC frei programmiert und bedient werden kann. Es stellt analoge und digitale Ein- und Ausgänge flexibel zur Verfügung. Hiermit werden alle Ventile, Druck-, Temperaturmessgeräte und die Heizungssteuerung bedient. Die Steuerungssysteme für die Hub-Drehvorrichtung und den Vakuum Roboter sind über serielle Schnittstellen mit OPTO 22 verbunden.

Abbildung 7-2 zeigt den Reaktor in Betrieb. Es zeigt die Schleuse (1) mit dem Plattenventil (2) für den Einbau des Substrats. Im oberen und unteren Bereich der Reaktorkammer (3) sind die hell leuchtenden Lampenkränze (4) zu sehen: die Strahlungsheizung für das

Substrat. Die hohe Verlustleistung wird über die Kühlkanäle mit Wasser (5) und Luft (6) als Medium abgeführt. Das Pyrometer (7) mißt durch ein Quarzfenster die Temperatur des Substrats in der Kammer.

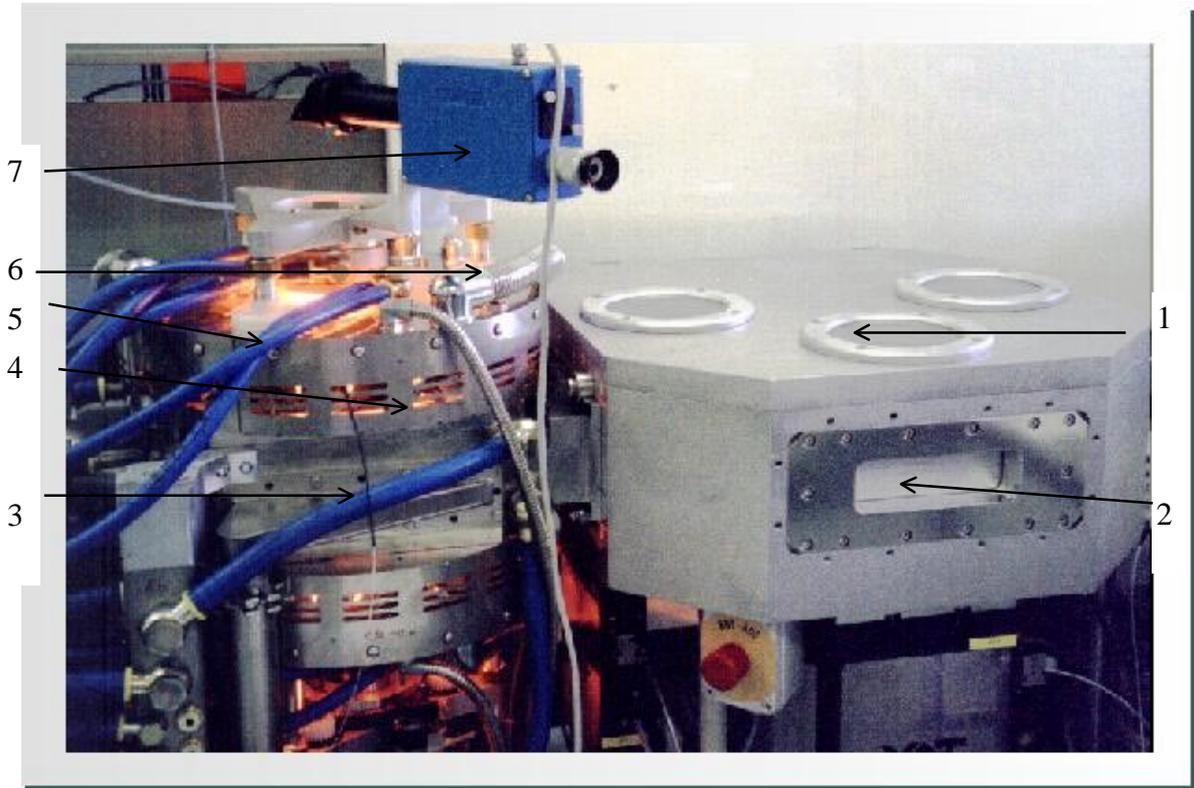


Abbildung 7-2: Bild des 4 Zoll SiC Reaktors während einer Abscheidung: Schleuse (1), Plattenschieberventil (2), Reaktorkammer (3), Strahlungsheizung (Lampen) (4), Kühlkanäle mit Wasser (5) und Luft (6), Pyrometer (7)

7.2 Simulationsmodell

Für die Simulationen wurde exakt dasselbe chemische Modell wie in Kapitel 5 am Versuchsreaktor verwendet. Als geometrisches Modell wurde hier ein rotationssymmetrisches, zweidimensionales Gitter mit $\Phi = 1$, $Y = 27$ und $Z = 73$ Zellen verwendet. Abbildung 7-3 zeigt das Gitternetz. Zur Orientierung ist daneben die technische Zeichnung der Reaktorkammer abgebildet. Bei der Wahl des Gitternetzes ist es wichtig, an kritischen Stellen (z.B. Substratoberfläche) die Zellenstruktur sehr klein zu wählen, da die Ergebnisse ansonsten unbrauchbar werden und die Rechnung nicht konvergiert. Die Form der Quarzglocken wurde durch 12 Rechtecklinien approximiert.

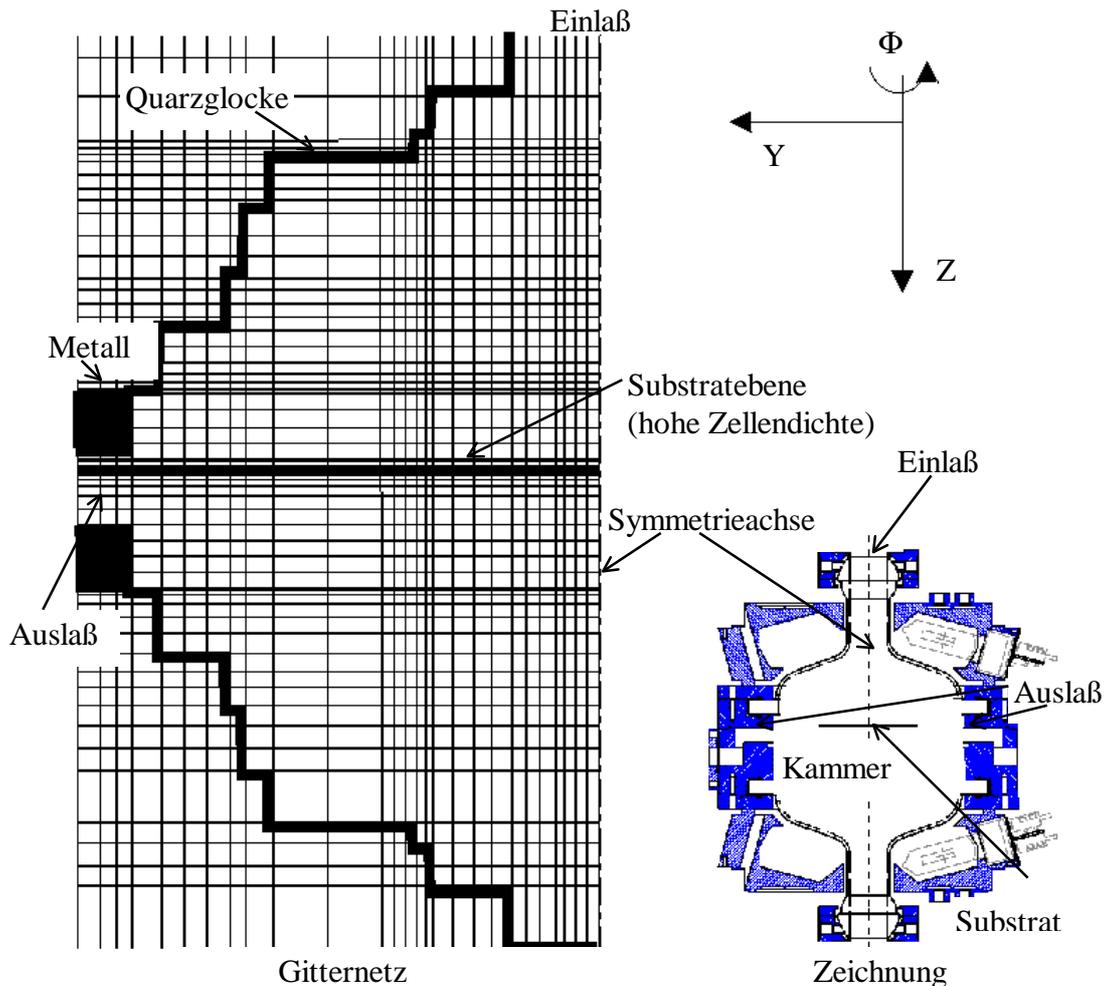


Abbildung 7-3: Konkretisierung der Reaktorkammer in ein zweidimensionales, rotationssymmetrisches Zellennetz für die FVM Simulation

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Entwicklungsphase 1

Als erste Version wurde die Reaktorkammer ohne Einbauteile betrieben. Das Substrat liegt auf drei Quarzfingern. Die Vorteile dieser Konstruktion sind extrem hohe Reinheit und die Möglichkeit, aufgrund sehr geringer thermischer Massen sehr schnelle Temperaturrampen (30°C/s) zu durchfahren. In dieser Version erreicht das Substrat Temperaturen bis zu ca. 1000°C . Es wurden ca. 30 Abscheidungen durchgeführt. Abbildung 7-4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Abscheiderate. Die Simulation stimmt sehr gut mit den

gemessenen Werten überein. Das chemische Modell basierend auf den Reactive Sticking Koeffizienten mit einer Aktivierungsenergie von 2.05eV erweist sich auch in diesem Reaktor als gültig (vgl. Kapitel 5). Die Abweichung von dem Arrhenius Verhalten bei hohen Temperaturen resultiert aus dem Gasverbrauch und der Thermodiffusion. Das heißt ab 900°C und einem Prozeßdruck von 1mbar ist die Abscheiderate transport- und nicht mehr reaktionslimitiert.

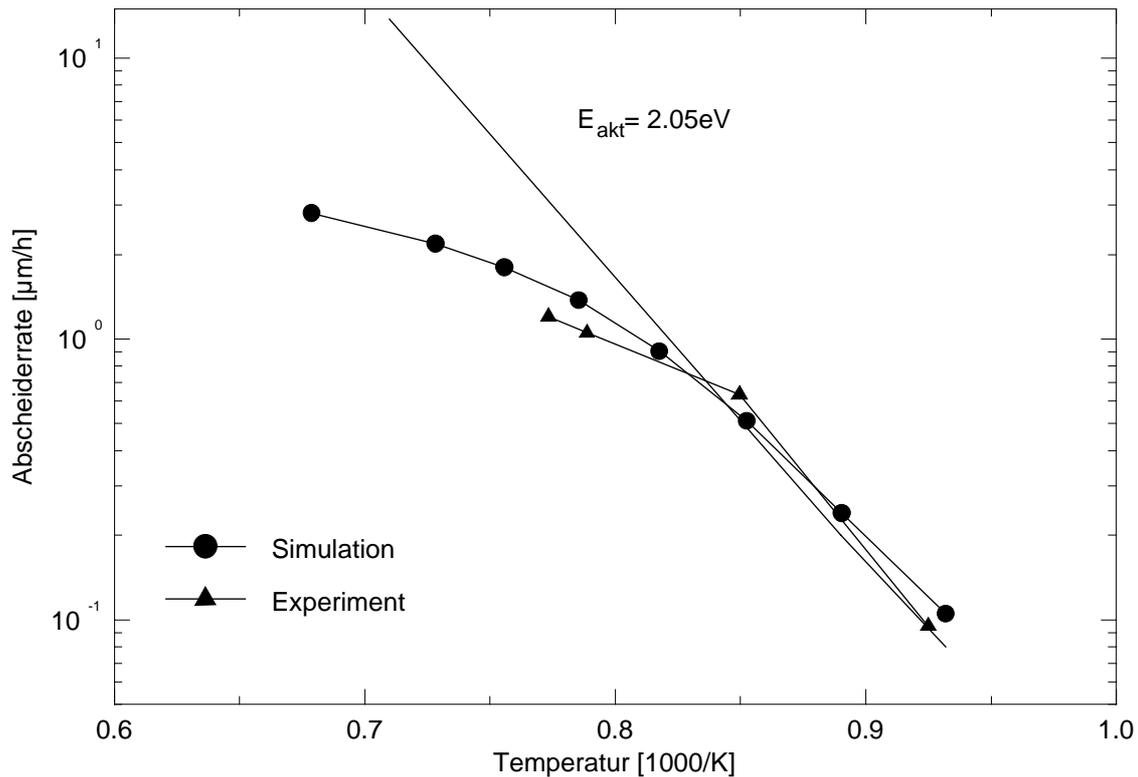


Abbildung 7-4: Abscheiderate als Funktion der Temperatur bei Standardprozeßbedingungen ($P_{\text{prozeß}} = 1\text{mbar}$, $C_{\text{MeSi}} = 1\%$, $\Phi_{\text{MeSi}} = 3\text{sccm/min}$, $\Phi_{\text{H}_2} = 300\text{sccm/min}$); Vergleich: Experiment - Simulation

Der starke Einfluß der Thermodiffusion auf die Abscheiderate ergibt sich aufgrund der in dieser Entwicklungsphase 1 verwendeten Anordnung, die ein heißes Substrat, kalte Wände und keine aktive Gasführung beinhaltet. Bei 1200°C beträgt die Konzentration des Prozeßgases Methylsilan (gerechnet ohne Abscheidung am Substrat) am Substrat nur noch 42% von dem ursprünglichen am Einlaß (100% entspricht 3sccm MeSi). Bei der Abscheidung verarmt das Gas am Substrat weiter, die Prozeßgaskonzentration beträgt dann am Substrat weniger als 8% der ursprünglichen Konzentration. Dies spiegelt Abbildung 7-5 wider. Sie zeigt die Gasverteilung im Reaktor einmal ohne Gasverbrauch und einmal mit

Gasverbrauch durch Abscheidung. Die Thermoeffusion bewirkt eine hohe Methylsilankonzentration an den Glocken und führt dort zu Ablagerungen, welche extrem unerwünscht sind, da diese viel thermische Leistung absorbieren. Nach ca. 3 Abscheidungen ist ein Belag sichtbar, nach 10 Abscheidungen müssen die Glocken ausgetauscht werden.

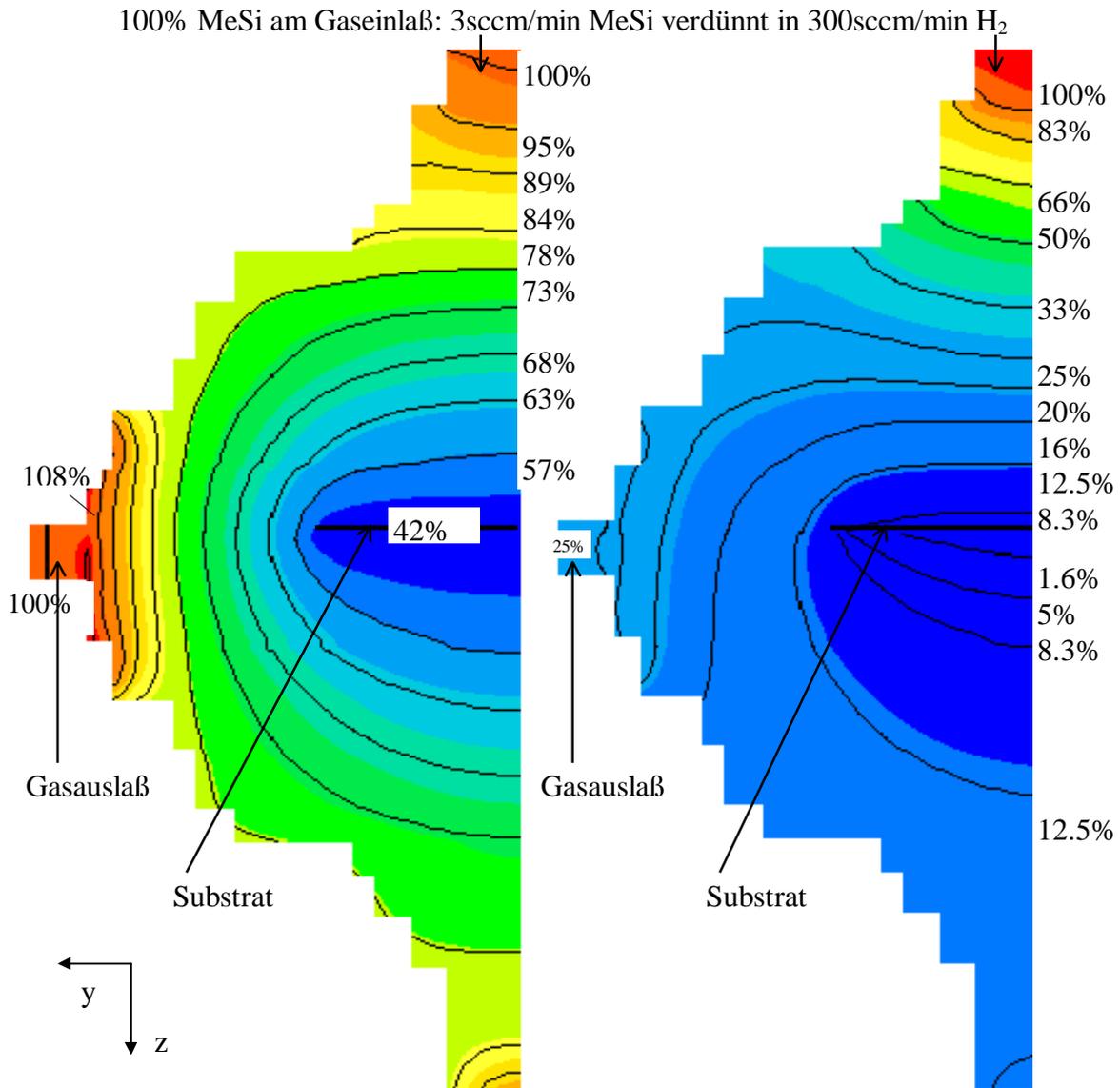


Abbildung 7-5a,b: Verteilung der Methylsilankonzentration im Reaktor bei 1200°C: ohne Gasverbrauch (a); mit Gasverbrauch durch Abscheidung (b)

Ein wichtiges Kriterium für die Brauchbarkeit des Reaktors ist die laterale Homogenität der SiC Schichtdicke, dargestellt in Abbildung 7-6. Da das Substrat rotiert, sind die Schichten rotationssymmetrisch. Aufgrund der offenen Gasführung ist die Methylsilankonzentration über das Substrat ziemlich konstant, am Rand führt die Gasverarmung zu einer leichten

Abnahme der Schichtdicke. Bei höheren Abscheidetemperaturen ($T=1200^{\circ}\text{C}$, Simulation), die eine höhere Diffusionsrate bewirken, verbessert sich die zu erwartende Homogenität. Die Diskrepanz zwischen Rechnung und Experiment am Rande des Substrats resultiert aus lateralen Temperaturunterschieden, die in der Rechnung nicht berücksichtigt werden. Die Simulation spiegelt also die Tendenz der lateralen Homogenität sehr gut wider. In einem Bereich von 40mm um das Zentrum herum ist das SiC gut brauchbar, wenn man maximal 20% Schichtdickenschwankung zulässt. Diese Schwankungen in der Wachstumsrate beeinflussen die Schichtqualität nicht maßgeblich. Damit sind 64% der Fläche des SiC nutzbar, das sind 50cm^2 .

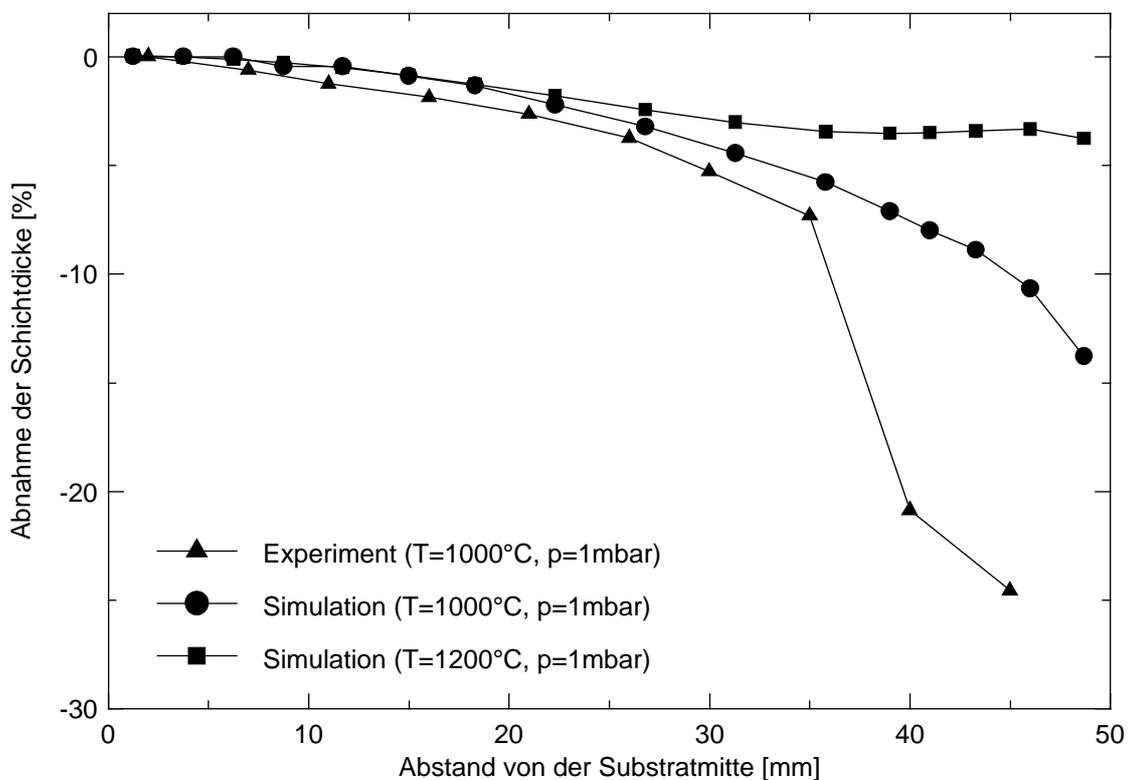


Abbildung 7-6: Prozentuale Abnahme der Schichtdicke in Abhängigkeit vom Abstand von der Substratmitte: Vergleich Experiment - Simulation bei 1000°C , erwartete Homogenität bei 1200°C

Die Strömungsmechanik im Reaktor stellt Abbildung 7-7 dar. Es ist ersichtlich, daß bei Drücken kleiner 1mbar der Gasfluß laminar ist und sich der Reaktorgeometrie sehr gut anpaßt. Der Auftrieb des erhitzten Gases ist aufgrund des geringen Druckes bei 1mbar noch zu vernachlässigen. Ab 4 mbar bilden sich Walzen aus, unerwünschte Auftriebseffekte sind deutlich zu erkennen. Die Gasführung ist nicht mehr gezielt determinierbar, das heißt die

Homogenität der Abscheidung ist nicht mehr sichergestellt. Der Prozeßdruck muß bei dieser Reaktorkonfiguration unter 1mbar liegen. Weiterhin sieht man am Strömungsbild, daß „frisches“ Gas die gesamte Oberfläche des Substrates trifft, woraus sich die gute laterale Homogenität der Schichtdicke ergibt.

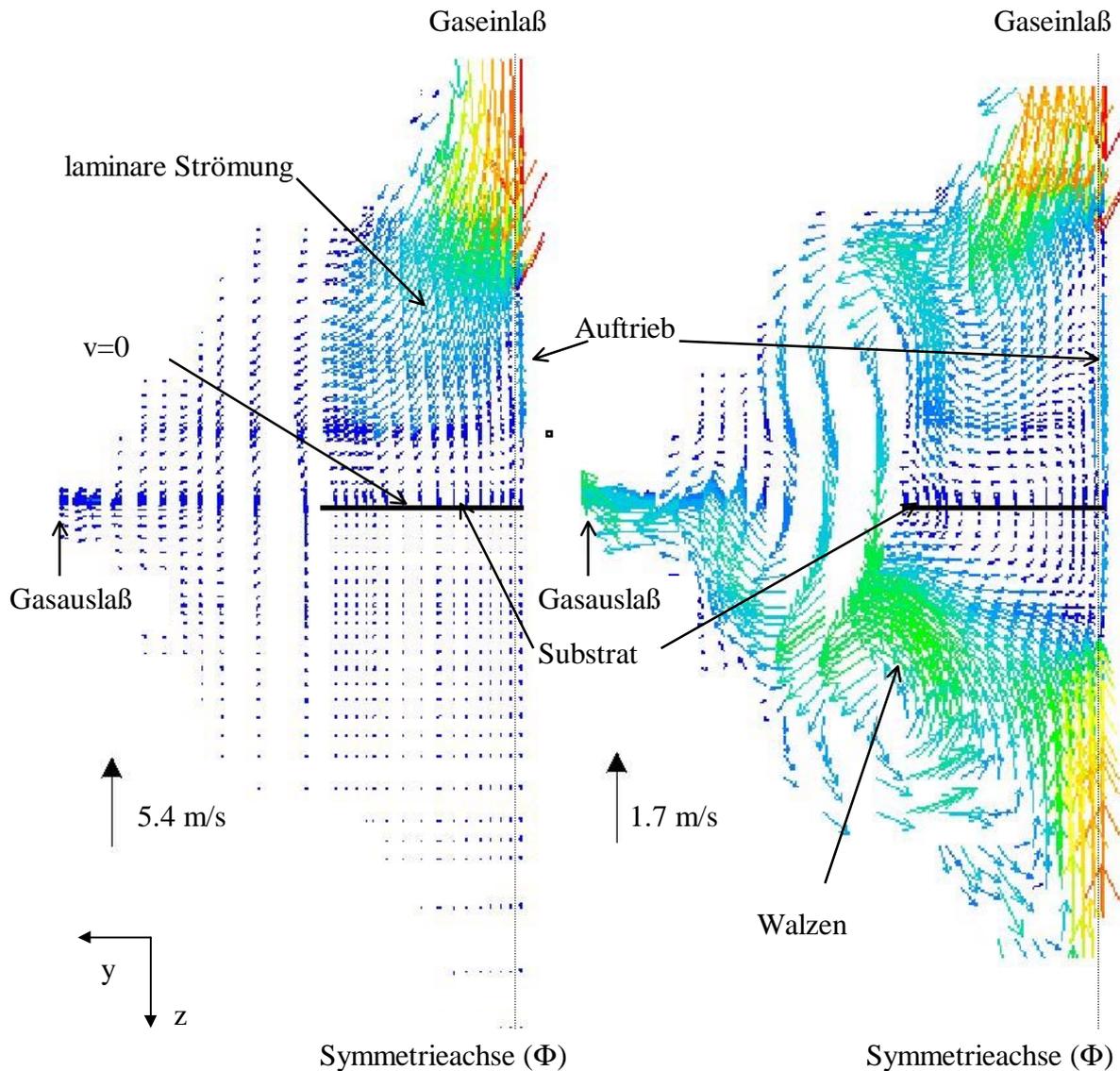


Abbildung 7-7a,b: Strömungsbild bei 1200°C und 1mbar (a) bzw. 4mbar (b) Gesamtdruck

Allerdings trifft bei dieser Anordnung „frisches“ Gas auch die Glocken, wie aus der Simulation ersichtlich trifft. Darüber hinaus erhöhen Diffusionseffekte die Konzentration von Methylsilan an den im Verhältnis zum Substrat kühleren Glocken und kalten Wänden. Da das Gas sich im Reaktor erwärmt, führt dies zu einer beträchtlichen unerwünschten Ablagerung von SiC auf den Glocken.

Ein weiteres Problem bei dieser Anordnung ist, daß durch das Beschlagen der Glocken und durch die geringe Absorption des Substrates die gewünschte Temperatur von 1200°C nicht erreicht wird.

Zur Vermeidung dieser Nachteile wurde eine aktive Gasführung und die Verwendung von Graphit als schwarzer Strahlungsabsorber angedacht und dieses in der folgenden Entwicklungsphase 2 verwirklicht.

7.3.2 Entwicklungsphase 2

Abbildung 7-8 zeigt die Modifikationen in der Reaktorkammer gegenüber der Entwicklungsphase 1. Der Graphitkäfig dient zur Erhöhung der Temperatur am Substrat und zur Abschirmung der Quarzglocken. Die Gasführung durch das Quarzrohr ermöglicht die direkte Überströmung des Substrats mit dem Prozeßgas und vermindert die Diffusion zu den Quarzglocken.

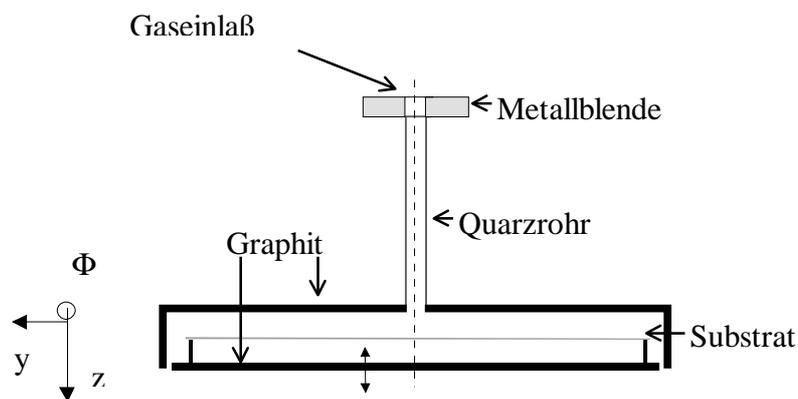


Abbildung 7-8: Skizze der Graphit-, Quarz- und Metallteile in der Reaktorkammer

Die Simulation ergibt dann folgendes Strömungsbild (siehe Abbildung 7-9a): Das Gas wird durch das Quarzrohr direkt zum Substrat geleitet und erst dort erhitzt. Trotz der geringen Abmessungen des Quarzrohres und der scharfen Kanten ist bei 0.5mbar Prozeßdruck das Strömungsverhalten in der Nähe des Substrates laminar. Das parabelförmige Geschwindigkeitsprofil in der Nähe des Substrats ist gut erkennbar, das Strömungsbild ist frei von Walzen und Wirbeln.

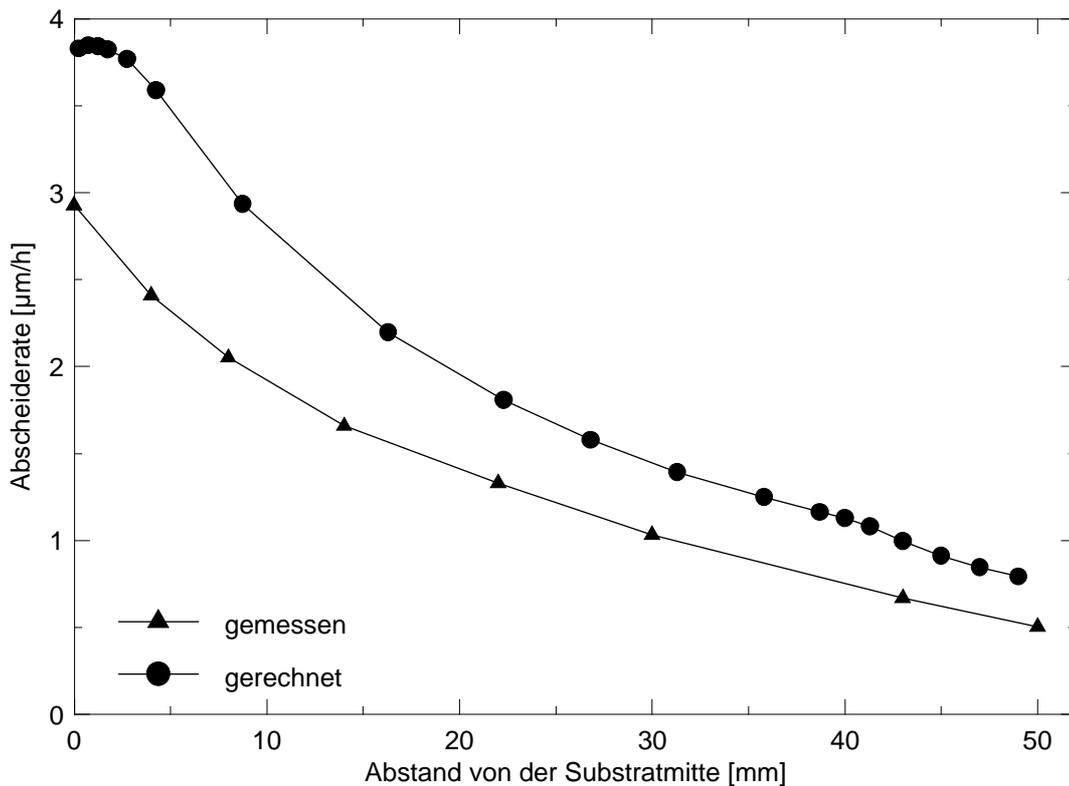


Abbildung 7-10: Laterale Abscheiderate in Abhängigkeit vom Abstand von der Substratmitte; Vergleich: Experiment - Simulation bei 1050°C und 0.5mbar

Die laterale Schichtdicke ist äußerst inhomogen, die Abscheiderate variiert zwischen 3µm/h in der Mitte und 0.6µm/h am Substratrand. Die FVM Simulation bestätigt dieses Verhalten sehr gut. Die sehr hohe Abscheiderate in der Substratmitte resultiert aus der hohen Methylosilankonzentration, die zum Rand hin stark abnimmt (vgl. Abbildung 7-9b). Dadurch wird in der Mitte das meiste Gas verbraucht und am Rand ist fast nichts mehr übrig. Auf der Rückseite des Substrats beträgt die Wachstumsrate nur noch 0.36µm/h. Wie die Simulation der Gasverteilung bestätigt, ist die Anordnung bezüglich der Ausnutzung des Gases sehr effizient. Weniger als 13% vom Methylosilan verläßt die Kammer. An den Glocken sind nur noch 6% Methylosilankonzentration vorhanden. Dies ist eine deutliche Reduktion im Vergleich zu 33% Methylosilan ohne Graphiteinbauten und Quarzrohr. Folglich beschlagen in dieser Konfiguration auch die Glocken wesentlich weniger.

Bei der Simulation wurde auch berücksichtigt, daß sich SiC an den Graphiteilen, die genauso heiß wie das Substrat werden, abscheidet. Dieses Aufwachsen von SiC auf den Graphiteilen stellt technologisch kein Problem dar. Es ist sogar erwünscht, da SiC das

Graphit versiegelt und somit die Reinheit des Systems erhöht.

Die kleine Differenz in den Absolutwerten der gerechneten und experimentellen Abscheiderate ergibt sich aus der nur ungenau zu bestimmenden Temperatur und nicht zu simulierenden Lecks in der Metallblende am Gaseinlaß, die ohne Dichtungen eingebaut ist.

Positiv an dieser Variante ist der Gasverbrauch und das Nichtbeschlagen der Glocken. Die große laterale Variation der Abscheiderate und die immer noch zu geringe Temperatur am Substrat machen aber noch weitere größere Modifikationen für die Herstellung von SiC auf 4 Zoll Substraten notwendig.

7.3.3 Entwicklungsphase 3 - Planung

Die Ergebnisse der Versionen 1 und 2 zeigen besonderen Handlungsbedarf bei zwei Punkten:

- Eine höhere Substrattemperatur.
- Eine bessere laterale Homogenität der Schichtdicke bei den Einbauten der Phase 2.

Die Leistungsdichte der Lampenheizung zwecks Erhöhung der Temperatur am Substrat ist nicht mehr steigerungsfähig. Es muß ein neues Heizungskonzept entwickelt werden. Denkbar wäre ein zusätzlicher Graphitheizer in der Kammer, der als Widerstandsheizer die für die Temperatur notwendige Leistung direkt „vor Ort“ erbringt. Dieser Einbau war vor allem aus finanziellen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich.

Bezüglich der lateralen Homogenität der Schichtdicke haben die Versuchsergebnisse der Phase 1 gezeigt, daß eine freie Gasführung ein Höchstmaß an Homogenität hervorruft. Die Gasführung der Phase 2 verhindert zwar die Abscheidung auf den Quarzglocken, verursacht aber nicht akzeptable laterale Inhomogenitäten in der Abscheiderate. Daher wurde ein Konzept für die Gasführung entwickelt, das eine gleichmäßige Konzentration von Methylsilan über das gesamte Substrat gewährleistet. Wie Abbildung 7-11 zeigt, besteht das Konzept darin, das Gas durch drei konzentrische Quarzrohringe zum Substrat zu führen. Da das Substrat während der Beschichtung rotiert, wären aus Symmetriegründen auch drei Quarzrohre, die in einer Linie über dem Substrat angebracht sind, äquivalent. Die Simulation dieser Anordnung hat über das gesamte Substrat eine gleichmäßige Abscheiderate ergeben, wie im folgenden detailliert dargestellt ist.

Das Substrat wird in Entwicklungsphase 3 durch den in den Graphitkäfig eingebrachten Graphitheizer zusätzlich beheizt (Abbildung 7-11). Die Graphitwärmeschilder unterstützen die Temperaturbildung. Möglich wäre auch, daß man auf die externe Strahlungsheizung

durch Lampen bei entsprechender Dimensionierung des Graphitheizers gänzlich verzichten kann.

Bezüglich der Gasführung ist noch zu bemerken, daß mit wachsendem Abstand von der Substratmitte auch der Querschnitt der Quarzrohre steigen muß, entsprechend der zu beschichtenden Substratfläche.

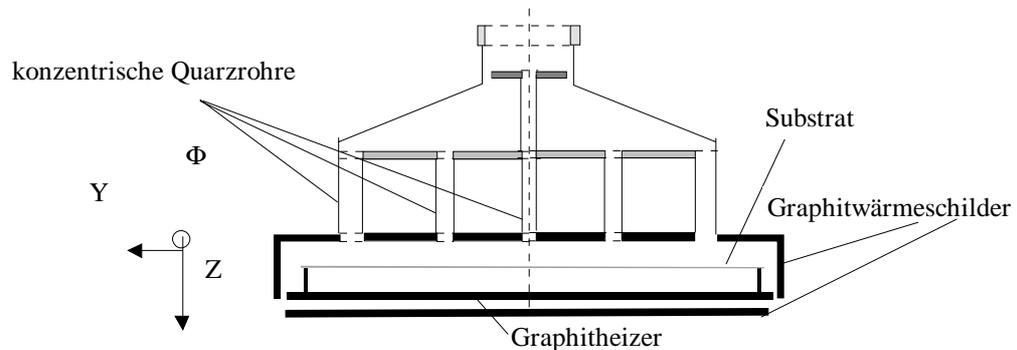


Abbildung 7-11: Skizze der Graphit-, Quarz- und Metallteile in der Reaktorkammer (Entwicklungsphase 3 - Planung)

Abbildung 7-12 zeigt den gerechneten Gasfluß und die Gasverteilung im modifizierten Reaktor bei 1200°C Abscheidetemperatur. Wie man sieht, strömt aufgrund des geringen Prozeßdruckes von 0.5mbar das Gas laminar um alle Ecken. Jedoch treten am Ende des kleinsten, mittleren Rohres starke Überhöhungen der Gasgeschwindigkeit auf. Daher darf der Prozeßdruck nicht größer als der dieser Rechnung zugrundegelegte Druck von 0.5mbar sein. Weiterhin ist bei diesem Konzept die Konzentration des Methylsilans direkt an der Substratoberfläche konstant (8%). Auch der Gasverbrauch ist effizient, wie die Konzentration von nur 14% am Auslaß zeigt.

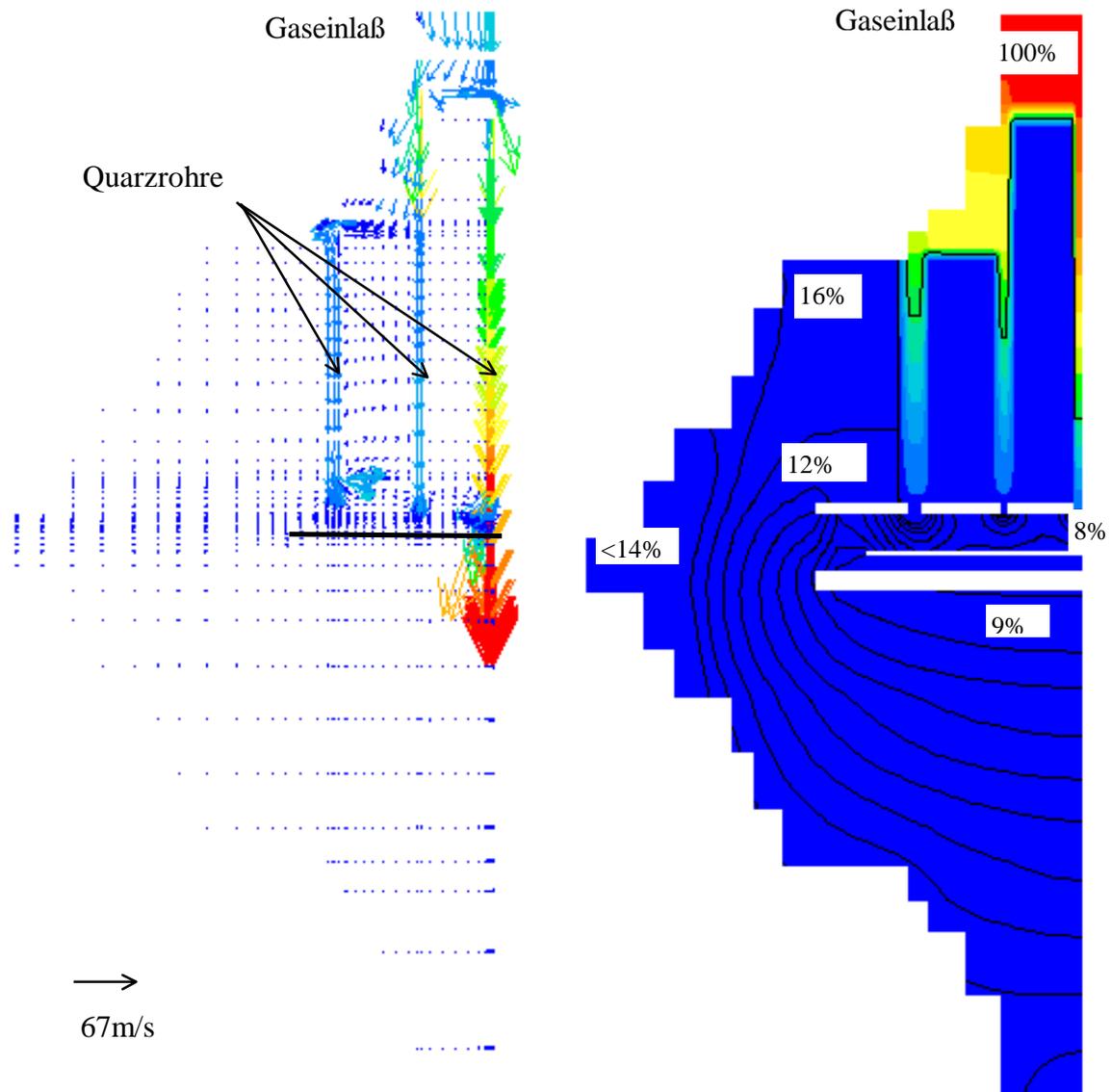


Abbildung 7-12: Gerechnete Strömungs- (a) und Methylsilanverteilung (b) im Reaktor mit Graphitwärmeschildern, Graphitheizer und drei Gasführungsrohren bei 1200°C, 0,5mbar Prozeßdruck und 9sccm/min Methylsilanfluß

Abbildung 7-13 zeigt die berechnete Abscheiderate des neuen Konzepts im Vergleich zur Entwicklungsphase 2. Es wird eine sehr gute laterale Homogenität erreicht. Allerdings muß, um über die ganze Fläche die benötigte Abscheiderate von $4.3\mu\text{m}$ pro Stunde zu erreichen, die Konzentration vom Methylsilan im Gasgemisch gesteigert werden. Dies geschieht durch eine Erhöhung des Methylsilanflusses von 3sccm auf 9sccm pro Minute am Einlaß. In diesem Bereich ist die laterale Homogenität keine Funktion der Abscheiderate bzw. des Methylsilanflusses.

Die Ergebnisse aus den Experimenten und Simulationen der Entwicklungsphasen 1 und 2 und die Ergebnisse der Simulationen der in Entwicklungsphase 3 verbesserten Anlage

rechtfertigen den größeren Umbau und lassen lateral homogenes SiC auf 4 Zoll Substraten in hoher Qualität erwarten.

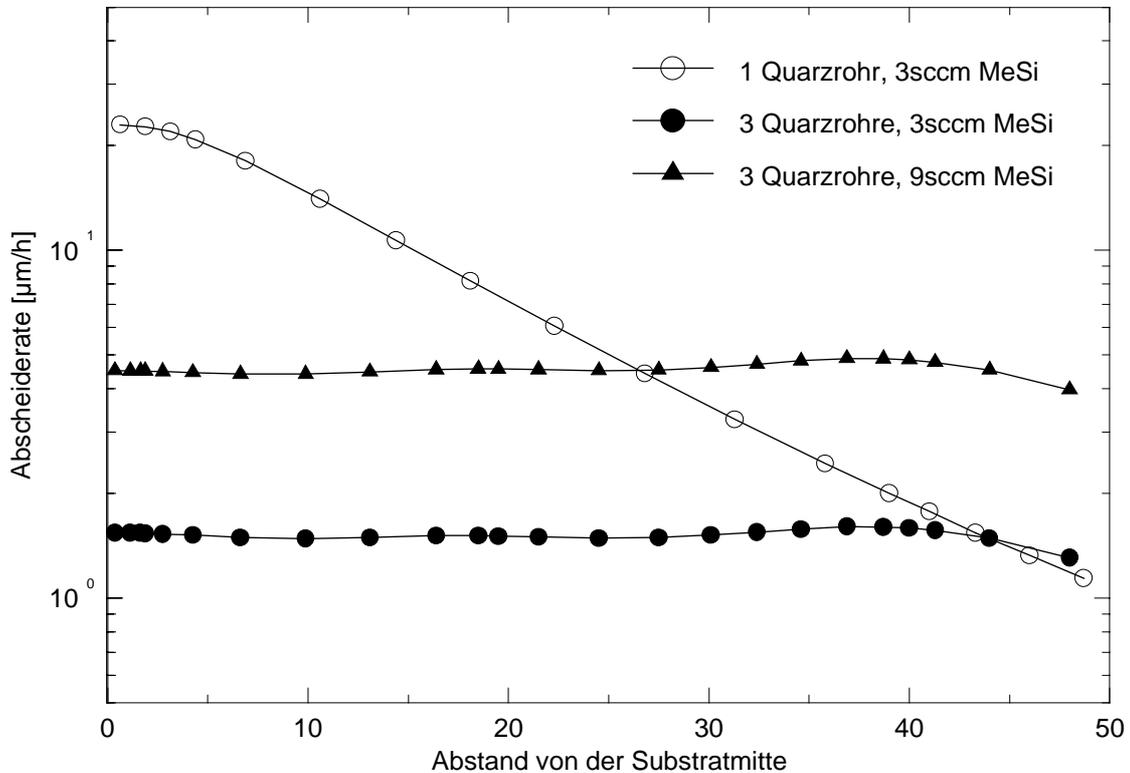


Abbildung 7-13: Berechnete Abscheiderate in Abhängigkeit vom Abstand von der Substratmitte bei 3 Quarzrohren als Gaseinlaß im Vergleich zu 1 Quarzrohr; 1200°C Abscheidetemperatur und 0.5mbar Druck

7.4 Zusammenfassung

Es wurde die Konstruktion des Reaktors für 4 Zoll Substrate, erweiterbar auf 6 Zoll vorgestellt und erste Abscheidungen vorgenommen. Die positiven Ergebnisse der Entwicklungsphasen 1 und 2 sind aufgezeigt und die physikalischen Grundlagen durch Experimente und Rechnungen erklärt worden. Hieraus wurde ein drittes Konzept entwickelt, welches die geforderte Temperatur erzeugt und die gewünschte Gasverteilung und damit laterale Homogenität der Abscheiderate gewährleistet. Auch die gute Kristallqualität, die im Versuchsreaktor erreicht worden ist, dürfte im neuen Konzept gewährleistet sein: Die gründliche Analyse des Kristallwachstums in Kapitel 4 und 6, die

zahlreichen Experimente und Rechnungen und deren gute Übereinstimmung sowohl im Testreaktor als auch im 4 Zoll Reaktor garantieren diese Annahme.

Das auf der Basis von Phoenics erstellte Simulationsmodell hat sich demnach auch beim 4 Zoll Reaktor bewährt und bestätigt erneut seine Eignung als ein wertvolles Werkzeug für weitere Entwicklungen von SiC Reaktoren.

8 Realisierung von Sensoren mit SiC

Hauptanwendungsgebiet der SiC Technologie ist die Sensorik bei hohen Temperaturen, Drücken und chemisch aggressiven Medien. Die aktuellen Anwendungsfelder werden aufgezeigt. Dann wird speziell über die Realisierung und die Ergebnisse eines Brennraumdrucksensors basierend auf SiC-SOI Technologie berichtet. Anzumerken ist, daß in dieser Arbeit das Ausgangsmaterial für die Sensoren hergestellt wurde, nicht aber die Sensoren. Die Sensorentwicklung basierend auf SiC wurde mit dem BMBF Projekt HOMSIC begonnen. Mittlerweile gibt es hierfür weitere Förderprojekte, z.B. das EU Projekt SiCOIN und DaimlerChrysler interne Aufträge für das Projektfeld Robuste Sensorik.

Folgende Themen werden zur Zeit auf dem Gebiet Robuste Sensorik basierend auf SiC Technologie bearbeitet:

Meßgröße	Anwendungsfeld	Kunde	Spezifikation
Druck	Brennraum von Otto und Diesel Motoren	Mercedes-Benz	200 - 450°C 80bar (Diesel) 6000h
	Bohrlöcher bei der Ölförderung	Schlumberger [Bon 98][Zap 99] _M	400°C 2000bar 1000h
	Abgasstrang-Turbolader	Mercedes-Benz Nutzfahrzeuge	400°C - 650°C 12bar 10000h
	Turbinen (Hochdruckverdichter)	MTU München	550°C - 800°C 70 bar
Beschleunigung	Vibrationen des Bohrkopfs in Bohrlöchern bei der Ölförderung	Schlumberger	250°C
Gassensoren	Gassensorik im Abgasstrang	Mercedes-Benz	

Tabelle 6: Anwendungsfelder für SiC in der Robusten Sensorik

Die Entwicklung eines Brennraumdrucksensors und eines Hochdrucksensors für die Ölförderung ist zur Zeit am weitesten fortgeschritten. Die anderen Sensoren stehen am Anfang der Entwicklung. Im folgenden wird deshalb der Brennraumdrucksensor aus SiC genauer beleuchtet.

In Verbrennungsmotoren ist der Druck ein sehr wichtiger Betriebsparameter. Er ist relevant bei der Klopfkennung, Zündzeitpunktregelung, Luftmassenbestimmung,

Laufrieheregelung, Spitzendruckerfassung, Aussetzererkennung und Drehmomentenerfassung. Ein brennraumdruckgeregeltes Motormanagement erhöht damit die Lebensdauer und die Zuverlässigkeit von Motoren, den Fahrspaß, spart Kraftstoff und reduziert damit die Umweltbelastung. Stand der Technik ist, daß das Motormanagement auf Daten aus einem festgelegten Kennfeld basiert. Die Erstellung des Kennfeldes ist teuer. Zudem spiegelt es die Realität nur im Durchschnitt wieder. Dagegen kann man bei der direkten Messung des Druckes den Motor direkt in einem geschlossenen Regelkreis betreiben („Brennraumdruckbasiertes Motormanagement“).

Materialherstellung	Methylsilan (alter Prozeß)	Methylsilan + Karbonisierungsschritt (in dieser Arbeit entwickelter Prozeß)			Cree Material
k-Faktor in [100] Richtung bei Raumtemperatur	+8	-22.5	-17	-20.8	-32
Bemerkung	polykristallin [Str 96]	kristallin [Eic 99]	kristallin selektiv abgeschieden [Eic 98] _M	kristallin [Zap 99] _M	kristallin [Zir 97] [Ber 98]

Tabelle 7: K-Faktoren in [100] Richtung von SiC

Die Druckmessung mit Hilfe des SiC Sensormaterials basiert auf dem piezoresistiven Effekt. Der sogenannte K-Faktor gibt die Änderung des Widerstandes bei einer Dehnung des Materials an. Tabelle 7 zeigt bei Raumtemperatur die K-Faktoren von kubischem SiC bei einer Dotierung von ca. $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die K-Faktoren des in dieser Arbeit hergestellte SiC korrespondieren sehr gut mit Daten aus der Literatur und von an Cree Schichten gemessenen. Insbesondere geht aus der Tabelle hervor, daß die piezoresistiven Eigenschaften des polykristallinen SiC (Methylsilan = alter Prozeß) im Vergleich mit kristallinem SiC (Methylsilan + Karbonisierungsschritt = neuer Prozeß) sich sehr stark unterscheiden.

Es zeigt sich, daß erst durch die in dieser Arbeit durchgeführten Entwicklungen die notwendige Qualität von SiC auf SOI erreicht wurde, um dieses in piezoresistiven Sensorelementen einsetzen zu können. Eine genaue Abhandlung über den piezoresistiven Effekt in polykristallinem und kristallinem Siliziumkarbid und die piezoresistive Charakterisierung des Materials der vorliegenden Arbeit läßt sich in [Eic 99] finden.

Abbildung 8-1a zeigt den Drucksensorchip mit Piezowiderständen, hergestellt aus kubischem SiC. Abbildung 8-1b zeigt die relative Widerstandsänderung in Abhängigkeit vom Druck gemessen im Laborprüfstand. Die Ergebnisse verdeutlichen die Funktionalität von SiC als Sensormaterial.

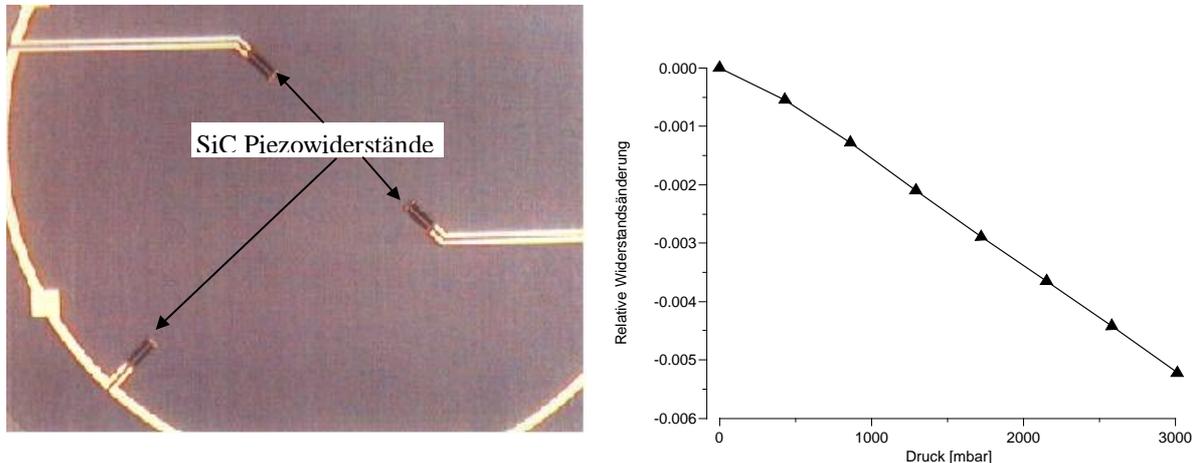


Abbildung 8-1a,b: SiC auf SOI Sensorchip [Eic 98]_M und Meßwerte im Labor [Eic 98]_M

Für den Einsatz im Brennraum von Motoren muß der Chip in ein Gehäuse eingebaut werden. Dies geschieht in Kooperation mit dem Sensorhersteller Firma Kistler AG. Abbildung 8-2 zeigt einen gehäuseten SiC Sensor und die Ergebnisse von Druckmessungen in Abhängigkeit vom Kurbelwellenwinkel in einem Motorenprüfstand bei der Firma TRW. Hierbei wird der ungekühlte SiC Sensor mit einem wassergekühlten Sensor von Kistler verglichen. Die absoluten Druckmeßkurven beider Sensoren fallen zusammen (untere Kurve, Ordinate links). Die Differenzkurve (obere Kurve, Ordinate rechts) zeigt, daß der SiC Sensor im Vergleich zu dem teuren wassergekühlten Sensor weniger als 5% Fehler über den Lastwechselvorgang aufweist. Dies zeigt das Potential der Sensortechnologie basierend auf SiC.

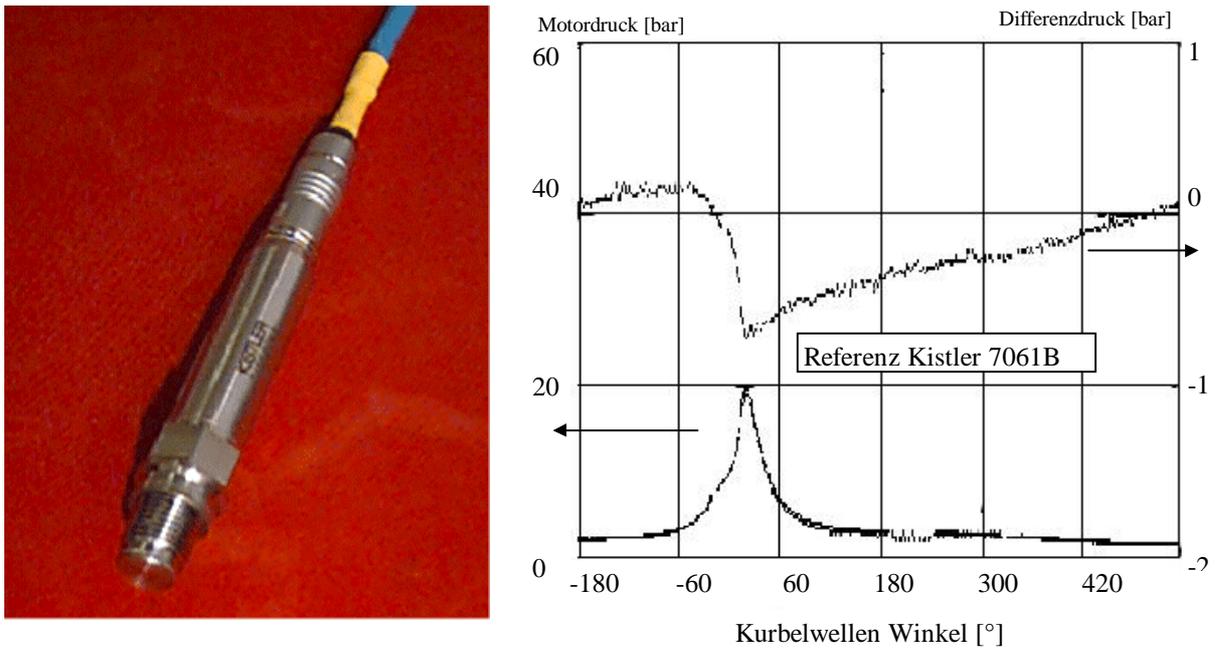


Abbildung 8-2a,b: Gehäuseter SiC Sensor (Fa. Kistler) und Ergebnisse im Motorprüfstand [Krö 98]_M

9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig ein Niedertemperatur-LPCVD Prozeß mit Methylsilan als „Precursor“ Gas entwickelt, der hinsichtlich Kristallqualität und elektrischen Eigenschaften der hergestellten Siliziumkarbidschichten dem Stand der Technik entspricht. Aufgrund der um 160°C geringeren Prozeßtemperatur stellt dieser Prozeß eine Weiterentwicklung in der SiC Epitaxie dar.

Die SiC Qualität in Abhängigkeit der verwendeten Prozeßparameter und die Wachstumsvorgänge der Schicht wurden mit zahlreichen Charakterisierungsmethoden wie Röntgen, REM, TEM, AFM, Hall, Raman und PDS systematisch untersucht. Zahlreiche Aspekte des Wachstums konnten geklärt werden.

Von grundlegender Bedeutung war die Entwicklung eines schnellen Karbonisierungsschrittes mit einem Ethylen/Argon Gemisch, um mit diesem Niedertemperaturprozeß SiC mit hoher Qualität herzustellen. Die Karbonisierungsschicht ist kristallin, 7nm dünn und geschlossen und vermeidet vor allem im Siliziumsubstrat die sonst schon während der Karbonisierungsphase entstehenden Hohlräume.

Durch die Verwendung von SOI Substraten (Silizium auf Oxid) wurde unter Beibehaltung der guten SiC Qualität eine gute elektrische Isolierung zum Substrat selbst bei hohen Temperaturen erreicht. Die Leitfähigkeit über das Oxid beträgt nur $10^{-15}(\Omega\text{cm})^{-1}$ bei Raumtemperatur und $8 \cdot 10^{-12}(\Omega\text{cm})^{-1}$ bei 350°C. Die SiC Epitaxie beeinflusst die Isolierung nicht signifikant.

Das SOI System ermöglicht zugleich ein gutes kristallines Wachstum von SiC auf der sehr dünnen obersten Siliziumschicht, genannt SOL (= Silicon Over Layer). Der Einfluß der Dicke des SOL auf die SiC Qualität wurde ausführlich untersucht: Bei einer SOL Dicke von mehr als 50nm ergibt sich in der Kristallqualität des SiC kein Unterschied zur Verwendung von Silizium als Substrat. Prinzipiell war das Wachstum von kubischem SiC auf nur 20nm dünnen SOLs möglich. Die Entstehung der Hohlräume (Voids) in der SOL Schicht wurde analysiert. Es zeigte sich, daß Hohlräume nicht während der Karbonisierungsphase sondern im frühen Stadium des SiC Wachstums entstehen. Eine sehr dünne SiC Schicht von weniger als 200nm Dicke reicht als Schutzschicht für das darunterliegende Silizium aus. Deshalb reduziert eine hohe SiC Wachstumsgeschwindigkeit die Hohlraumdichte. Diese Erkenntnisse haben zu einer Prozeßmodifikation geführt, die eine deutliche Reduktion der

Hohlraumdichte um mehr als ein Drittel bei gleichbleibender Kristallqualität im Vergleich zu in dieser Arbeit unter Standardprozeßbedingungen hergestellten Schichten bewirkt hat.

Die elektrischen Eigenschaften von SiC wurden im Temperaturbereich von -150°C bis $+450^{\circ}\text{C}$ untersucht. Eine $2.3\mu\text{m}$ dicke SiC Schicht zeigte bei Raumtemperatur eine intrinsische Ladungsträgerkonzentration von $4\cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}$ und eine Beweglichkeit von $143\text{cm}^2/\text{Vs}$. Ein In-situ Dotierungsverfahren mit Ammoniak wurde etabliert, um die Leitfähigkeit im Bereich von $0.9(\Omega\text{cm})^{-1}$ bis $480(\Omega\text{cm})^{-1}$ einstellen zu können. Die Kristallqualität der dotierten Schichten und die Dotierverschleppung wurden analysiert. Bis zu einer Leitfähigkeit von $193(\Omega\text{cm})^{-1}$ ergab sich keine Verschlechterung der Kristallqualität des SiC.

Im Zusammenhang mit dem Abscheideprozeß wurde die Möglichkeit von selektivem Wachstum von SiC auf lateralen Si-SiO₂ Strukturen entwickelt. Siliziumkarbid wächst oberhalb von 1150°C kristallin auf Silizium, während auf Siliziumdioxid überhaupt kein Wachstum festgestellt werden konnte. Substrate mit lateralen Si-SiO₂ Strukturen ermöglichen daher ein flächenselektives Wachstum von SiC. Dies vereinfacht die Prozeßtechnologie für spätere Anwendungen wesentlich, da kritische und zeitaufwendige Prozeßschritte, wie z.B. das trockenchemische Ätzen entfallen.

Die gesamte Prozeßentwicklung wurde in einem Versuchsreaktor durchgeführt. Für die Herstellung von SiC auf 4 Zoll Substraten wurde ein neuer Reaktor aufgebaut. Erste vielversprechende Ergebnisse bezüglich der Funktionalität des Systems, z.B. Gasführung wurden erzielt, wie die laterale Homogenität von SiC beschichteten 4 Zoll Substraten zeigt.

Zur Beschreibung der CVD Prozesse sowohl im Versuchsreaktor als auch in dem neu aufgebauten 4 Zoll Reaktor wurde das CVD Simulationsprogramm PHOENICS eingesetzt, um über die Strömungsmechanik und die Gaskonzentration die Abscheiderate zu ermitteln. Für die Berechnung der Abscheiderate wurde ein Modell, basierend auf dem Reactive Sticking Koeffizienten für das Prozeßgas Methylsilan eingesetzt, welches sich in beiden Reaktoren für alle Prozeßparameter als anwendbar erwies. Der Einfluß der Prozeßparameter (Temperatur, Gesamtdruck, Methylsilankonzentration) auf die Abscheiderate wurde untersucht. Eine sehr gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment konnte festgestellt werden. Der Abscheideprozeß ist bei epitaktischem Wachstum transport- und nicht reaktionslimitiert.

Die Simulationsergebnisse ermöglichen eine Erhöhung der Reproduzierbarkeit und geben zuverlässige Informationen für die Konstruktion und Modifikation von LPCVD Reaktoren

und für die Prozeßführung bei der SiC Herstellung.

Die Eignung des mit Methylsilan hergestellten SiC als Basismaterial für Sensoren wurde durch den Einsatz in Drucksensorchips demonstriert [Eic 98]_M, [Zap 99]_M.

10 Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bilden eine technologische Grundlage für auf SiC Technologien basierende Sensoren. Der entwickelte Prozeß ist einfach, schnell und liefert das Material in der benötigten Qualität reproduzierbar. Jedoch setzt die Weiterführung der SiC Technologie in der DaimlerChrysler Forschung die Anwendung in einem Produkt voraus.

Aktuell sind Pilotanwendungen von Drucksensoren in Kraftfahrzeugmotoren und Turbinen. Außerdem stehen weitere Prototypen für andere Anwendungen von robusten Sensoren mit dem vorliegenden Material in Entwicklung und werden dessen Funktionalität zeigen. Zum Beispiel wird ein langzeitstabiler Hochdruck- und Hochtemperatursensor entwickelt [Zap 99]. Erste Einsätze bei der Ölförderung werden die Akzeptanz von SiC als Sensormaterial verstärken und weitere Impulse für die Materialentwicklung in der Industrie geben.

Fällt eine Entscheidung in diese Richtung, sind die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit für die Herstellung von SiC auf 4 Zoll SOI Substraten von großem Nutzen. Hierzu müssen noch einige technologische Punkte abgearbeitet werden. Im wesentlichen muß der neue 4 Zoll Reaktor auch für epitaktisches Wachstum funktionstauglich gemacht werden, insbesondere muß eine aufwendige Widerstandsheizung installiert werden, ein reibungsloser Dauerbetrieb muß gewährleistet sein.

Forschungsthemen mit dem Ziel einer weiteren Qualitätssteigerung von heteroepitaktisch gewachsenen SiC Dünnschichten lassen sich aus der vorliegenden Arbeit deduzieren.

Für die Anwendung sind vor allem SiC Schichten, die dünner als $3\mu\text{m}$ sind, interessant, um die Prozessierung (z.B. das Aufbringen von Leiterbahnen) zu ermöglichen. Andererseits erreicht eine SiC Schicht erst ab einer Dicke von $1.5\mu\text{m}$ eine hinreichende Kristallqualität. Daher wäre eine Verbesserung des Interface notwendig und könnte durch folgende Veränderungen erreicht werden:

Als Nahziel könnte durch gezielte Dotierung der größte Teil des Strompfads in den guten, oberen Teil der SiC Schicht gelegt werden. Hierzu muß die Leitfähigkeit in dem oberen Teil der SiC Schicht größer sein als am Interface. Realisiert werden könnte dies, indem man erst mit dem Dotieren anfängt, wenn die ersten $1.5\mu\text{m}$ SiC - diese entsprechen der Interfaceregion - aufgewachsen sind. Problematisch hierbei ist die standardmäßig hohe Ladungsträgerkonzentration am Interface. Systematische Untersuchungen zu diesem Thema müßten durchgeführt werden.

Um von der hohen Defektdichte am Interface gänzlich wegzukommen, bietet sich als

weitere Möglichkeit, eine ultradünne Siliziumschicht (SOL) während der Karbonisierungsphase komplett in SiC umzuwandeln. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, darf die Siliziumschicht (SOL) hierbei nur 7nm dick sein. Jedoch wird Silizium auf Oxid (SOL), welches dünner als 50nm ist, thermisch instabil, besitzt keine gute Kristallqualität und demzufolge ist die Epitaxie von hochwertigem SiC nicht mehr möglich. Erste Versuche haben Hinweise ergeben, daß implantierter Stickstoff, der zu einer Siliziumnitridschicht führt, das Silizium-Siliziumdioxid Interface stabilisiert [Zap 98]_M, [Möl 99]_M. Diese Technologie erfordert noch viele Entwicklungsschritte bei der Implantation, dem Tempern und dem Abdünnen des Siliziums.

Eine dritte Möglichkeit, dünne SiC Filme mit hoher Qualität herzustellen, ist die Methode des „Waferbondens“. Hierbei wird eine dicke SiC Schicht auf Silizium gewachsen. Anschließend werden die obersten 100nm thermisch oxidiert und poliert. Dann wird das SiC auf ein oxidiertes Siliziumsubstrat thermisch gebondet. Das Silizium, welches als Substrat für das SiC Wachstum diente, wird durch einen KOH Ätzschritt und das SiC-Interface durch einen Plasmaätzschritt entfernt. Zurück bleibt das SiC auf dem neuen Siliziumsubstrat als dünne, qualitativ hochwertige kristalline Schicht. Problematisch hierbei sind zum einen die vielen Arbeitsschritte, die das Material wesentlich verteuern. Zum anderen muß ein Teil dieser Arbeitsschritte erst noch entwickelt werden, wie z.B. das Polieren von SiC oder das „Bonden“. Erste Versuche bei DaimlerChrysler haben ergeben, daß SiC erst bei sehr hohen Temperaturen ($T = 1100^{\circ}\text{C}$) und hohen Drücken ($P = 10^9\text{N/m}^2$) bondet. An der Entwicklung eines ganzflächigen Bondverfahrens und dem Aufbau eines Hochtemperatur- und Hochdruck-Bondreaktors wird momentan gearbeitet [Zer 98].

Als Trägermaterial für Drucksensorchips in Einsatzbereichen über 550°C sind Siliziumsubstrate nicht geeignet, da sich Silizium bei so hohen Temperaturen plastisch verformt. Um von dem Trägermaterial wegzukommen, könnte man kubisches SiC, gewachsen auf Si, mit der SiC Seite auf Poly-SiC Substrate, welche in 4 Zoll Größe kommerziell erhältlich sind, bonden. Nach Entfernen des Siliziums erhält man kristallines SiC auf Poly-SiC Substraten. Diese halten mechanisch eine wesentlich höhere Temperatur als Siliziumsubstrate aus. Die Technologie hierfür ist in Entwicklung.

Der Ausblick zeigt, daß durch die vorliegende Arbeit zwar ein großer Schritt hinsichtlich der kommerziellen Anwendung von SiC getätigt wurde, für eine tatsächliche Anwendung der SiC Technologie in einem Produkt aber noch viele offene Fragen bestehen und viel Entwicklungsaufwand notwendig ist.

11 Anhang

11.1 Berechnung von Gasparametern

11.1.1 Abschätzung der Lennard-Jones Parameter

Acentric Faktor [Rei]

$$\omega = -\log(P(0.7 \cdot T_c)) - 1$$

Gleichung 11-1

P = Druck, T_c = kritische Temperatur

Länge des Stoßparameters σ

$$\sigma = (2.3551 - 0.087\omega) \cdot \left(\frac{T_c}{P_c}\right)^{1/3}$$

Gleichung 11-2

T_c = kritische Temperatur, P_c = kritischer Druck

Maximum der Potentiellen Energie zwischen den Molekülen ε

$$\varepsilon = (0.7915 + 0.1693\omega) \cdot T_c \cdot k$$

Gleichung 11-3

T_c = kritische Temperatur, k = Boltzmannkonstante

11.1.2 Berechnung von Gasparametern aus dem Lennard-Jones Potential

[Kui 95],[Kle 95a]

Viskosität

$$\mu_i = 2.6693 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\sqrt{m_i \cdot T}}{\sigma_i^2 \Omega_\mu(T_i^*)}$$

Gleichung 11-4

i = Gassorte, T = aktuelle Gastemperatur, m_i = molare Masse, $\Omega_\mu(T_i^*)$ = tabellierte Integralfunktion [Hir, S.1126], $T_i^* = T/(\varepsilon/k)$; ε = Lennard-Jones Parameter, k = Boltzmannkonstante

Thermische Leitfähigkeit

$$\lambda_i = \frac{R}{m_i} \left[\frac{15}{4} + 1.32 \left(\frac{c_{pi} m_i}{R} - \frac{5}{2} \right) \right] \cdot \mu_i$$

Gleichung 11-5

i = i. Gassorte, m_i = molare Masse, μ_i = Viskosität, R = Gaskonstante, c_{pi} = Spezifische Wärmekapazität

Fick'sche Diffusionskoeffizienten

$$D_{i,j} = \left(0.0214 - 0.00492 \cdot \sqrt{\frac{m_i + m_j}{m_i \cdot m_j}} \right) \cdot \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{i,j}^2 \cdot \Omega_D(T_{i,j}^*)} \cdot \sqrt{\frac{m_i + m_j}{m_i \cdot m_j}}$$

Gleichung 11-6

i, j = Gassorten, T = aktuelle Gastemperatur, $\Omega_D(T_{i,j}^*)$ = tabellierte Integralfunktion [Hir, S.1126], $T_{i,j}^* = T/(\varepsilon/k)_{i,j}$, $m_{i,j}$ = molare Masse, ε, σ = Lennard-Jones Parameter, $\sigma_{i,j} = 0.5(\sigma_i + \sigma_j)$; P = Druck, $(\varepsilon/k)_{ij} = [(\varepsilon/k)_i (\varepsilon/k)_j]^{0.5}$, k = Boltzmannkonstante

Thermische Diffusionskoeffizienten [Hir, S.538-543]

$$D_k^T = -\frac{8m_k}{5R} \begin{array}{c} \left| \begin{array}{cccccc} L_{11}^{00} & \dots & L_{1N}^{00} & L_{11}^{01} & \dots & L_{1N}^{01} & 0 \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ L_{N1}^{00} & & L_{NN}^{00} & L_{N1}^{01} & \dots & L_{NN}^{01} & 0 \\ L_{11}^{10} & & L_{1N}^{10} & L_{11}^{11} & \dots & L_{1N}^{11} & x_1 \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ L_{N1}^{10} & \dots & L_{NN}^{10} & L_{N1}^{11} & \dots & L_{NN}^{11} & x_N \\ x_1 \delta_{1k} & \dots & x_N \delta_{Nk} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right| \\ \left| \begin{array}{cccc} L_{11}^{00} & \dots & L_{1N}^{00} & L_{11}^{01} & \dots & L_{1N}^{01} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ L_{N1}^{00} & & L_{NN}^{00} & L_{N1}^{01} & & L_{NN}^{01} \\ L_{11}^{10} & & L_{1N}^{10} & L_{11}^{11} & & L_{1N}^{11} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ L_{N1}^{10} & \dots & L_{NN}^{10} & L_{N1}^{11} & \dots & L_{NN}^{11} \end{array} \right| \end{array}$$

Gleichung 11-7

m_k = molare Masse, R = Gaskonstante, δ_j = Kronecker Symbol, x_i = molarer Anteil der Gassorte i

$$L_{ii}^{00} = 0$$

$$L_{ij}^{00} = \frac{2x_i x_j}{A_{ij}^* \lambda_{ij}} + \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq i}}^N \frac{2x_i x_j m_j}{m_i A_{in}^* \lambda_{in}} \quad (i \neq j)$$

$$L_{ii}^{01} = 5 \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq i}}^N \frac{x_i x_n m_n (\frac{6}{5} C_{in}^* - 1)}{(m_i + m_n) A_{in}^* \lambda_{in}}$$

$$L_{ij}^{01} = -5 \frac{x_i x_j m_j (\frac{6}{5} C_{ij}^* - 1)}{(m_i + m_j) A_{ij}^* \lambda_{ij}} \quad (i \neq j)$$

$$L_{ij}^{10} = \frac{m_j}{m_i} L_{ij}^{01}$$

$$L_{ij}^{11} = -\frac{4x_i^2}{\lambda_i} - \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq i}}^N \frac{2x_i x_n (\frac{15}{2} m_i^2 + \frac{25}{4} m_n^2 - 3m_n^2 B_{in}^* + 4m_i m_n A_{in}^*)}{(m_i + m_n)^2 A_{in}^* \lambda_{in}}$$

$$L_{ij}^{11} = \frac{2x_i x_j m_j}{(m_i + m_j)^2 A_{ij}^* \lambda_{ij}} (\frac{55}{4} - 3B_{ij}^* - 4C_{ij}^*) \quad (i \neq j)$$

$$\lambda_{ij} = 0.0831 \frac{T}{\sigma_{ij}^2 \Omega_{\mu}(T_{ij}^*)} \cdot \frac{m_i + m_j}{m_i m_j}$$

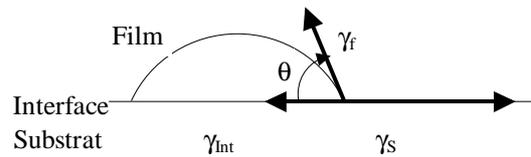
$$\lambda_i = 0.0831 \frac{T}{\sigma_i^2 \Omega_{\mu}(T_i^*)} \cdot \frac{1}{m_i}$$

Gleichung 11-8

A^*, B^*, C^* = tabellierte Funktionen von T^* [Hir, S.1128-1129]

11.2 Young Gleichung

Das Benetzungsverhalten einer Oberfläche mit einer Flüssigkeit beschreibt die Young Gleichung [Smi 95, S.154ff):



$$\gamma_{\text{int}} + \gamma_f \cos(\theta) = \gamma_s$$

Gleichung 11-9

γ_{int} = freie Energie des Interface, γ_f = freie Energie der Oberfläche des benetzenden Films, γ_s
= freie Energie der unbenetzten Oberfläche

Der Benetzungswinkel θ gibt Auskunft über den Zusammenhang der freien Energie des gebildeten Interface der beiden Materialien γ_{int} , der unbenetzten Oberfläche des Substrats γ_s und des benetzenden Films γ_f . Für eine vollständige Benetzung der Oberfläche muß θ gleich 0° sein. In diesem Fall ist die freie Energie des Interface klein. Ist der neue Zustand ($\gamma_{\text{int}} + \gamma_f > \gamma_s$) energetisch ungünstig, ist θ groß und eine geschlossene Benetzung ist nicht möglich. Die Schicht bildet keine geschlossene Oberfläche aus, die Kontaktfläche wird durch Kugelbildung minimiert (vgl. Wassertropfen auf einer heißen Herdplatte).

11.3 Emissivität von Silizium

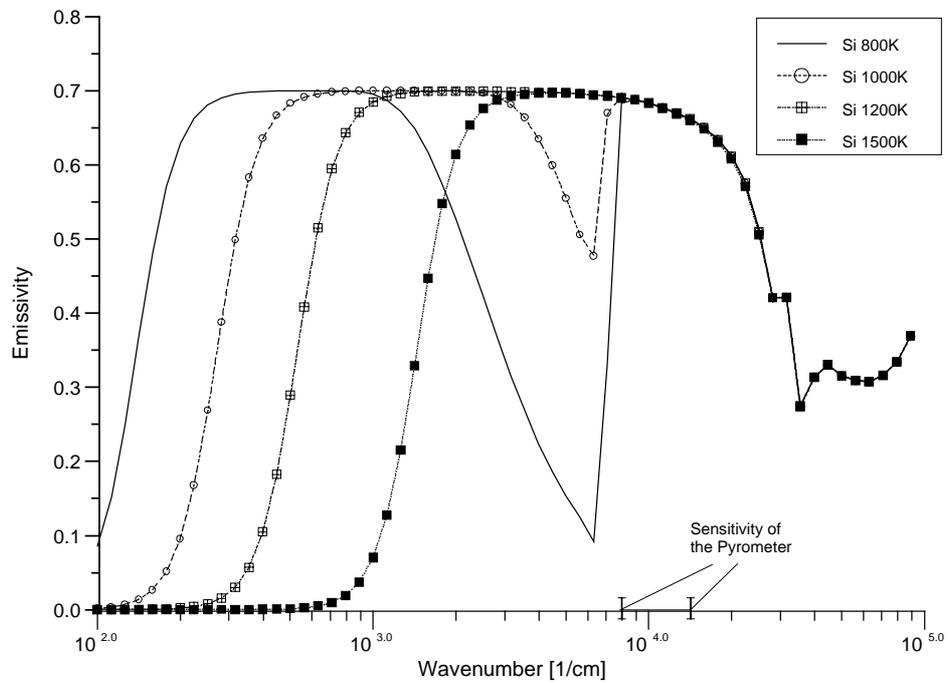
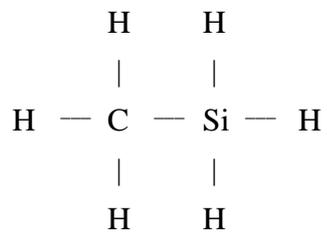


Abbildung 11-1 Emissivität von Silizium [Pal 85]

11.4 Technische Daten von Methylsilan

Chemische Zusammensetzung:



Molekulare Masse: 46

Physikalische Daten:

Siedepunkt: -57°C

Dampfdruck: 240 mmHg bei -80°C

Dichte (Flüssigkeit): 0.628 bei -58°C

Restverunreinigungen in hochgereinigtem CH_3SiH_3 [Rus 98]:

Element	H_2	O_2/Ar	N_2	CO_2	CH_4	CO
Menge	950ppm	<0.5ppm	<0.5ppm	0.7ppm	<0.5ppm	<0.5ppm

12 Literaturverzeichnis

Im Literaturverzeichnis ist die verwendete Literatur aufgelistet, geordnet nach Erstautor und Erscheinungsjahr. Literatur, bei welcher der Autor der vorliegenden Arbeit Autor oder Co- Autor war, ist separat im Publikationsverzeichnis (Kapitel 13) zu finden und mit dem Index [xxx]_M bezeichnet

- [Ach 82] E. G. Acheson, Brit. Pat 17, 911, 1982
- [Ame 97] Amelinckx et al., Handbook of Microscopy, 3rd ed., VCH Verlag, 1997, ISBN 3-527-29293-4
- [Asp 94] C. Aspar et al., Characterisation of SOI Substrates: *Application to recent SIMOX and UNIBOND Wafers*, Silicon on Isolator Technology and Devices, The Electrochemical Society Proceedings PV 94-11, 1994 Series
- [Bec 65] E. Becker, *Gasdynamik*, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft mbh, Stuttgart 1965
- [Beh 66] K. H. Behrat, Jrn. Appl. Phys; 37, p. 3841, 1966
- [Ber 98] J. V. Berg, R. Ziermann, W. Reichert, E. Obermeier, M. Eickhoff, G. Krötz, U. Thoma, Th. Boltshauser, C. Cavalloni and J. P. Nendza, Materials Science Forum Vols. 264-268, 1998, pp. 1101-1104
- [Bin 86] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Physical Review Letters, **56**, 930, 1986
- [Bir 60] R. B. Bird, W. E. Steward and E.N. Lightfor, 1960. *Transport Phenomena*, New York: John Wiley & Son, 570
- [Bjö 97] L. O. Björketun, L. Hultman, I. P. Ivanov, Q. Wahab, J. E. Sundgren; J. of Crystal Growth, Vol. 182, 1997, pp. 379-388
- [Blu 98] J. M. Bluet, L. A. Falkovsky, N. Planes and J. Camassel, Materials Science Forum, Vols. 264-268, 1998, pp. 395-398
- [Bon 98] E. Bonotte, *Mid Term Assessment Report*, H. Möller (eds.), EU project SiCOIN, BRPR-CT96-0261, 1998
- [Bör 82] Börnstein L., Physics of Group IV Elements and III-V Compounds, Springer Verlag, Berlin, 1982, pp.135,136
- [Bun 86] H. J. Bunge (ed.), *Experimental Techniques of Textureanalysis*, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., 1986
- [Büt 94] Stephanus Büttgenbach, *Mikromechanik*, Einführung in Technologie und Anwendung, B.G. Teubner Verlag Stuttgart 1994
- [Cav 97] C. Cavalloni, Kistler AG, Schweiz, 1997, private Mitteilung
- [Cam 98] J. Camassel, Universität von Montpellier, private Mitteilung, 1998
- [Cho 97] Choyke, H. Matsunami, G. Pensl, Preface of *Silicon Carbide*, Akademie Verlag GmbH, Berlin 1997, Germany, ISBN 3-05-501792-7

- [Cor 93] D.G. Coronell, *Simulation and analysis of rarefied gas flows in Cematic Vapor Deposition processes*, PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, USA, 1993
- [Cot 93] M. A. Cotta, R. A. Hamm, T. W. Staley, S. N. G. Chu, L. R. Harriot and M. B. Panish, *Phys. Rev. Lett.*, 73, 4106, 1993
- [Cre 96] Cree Research, Inc., 2810 Meridian Parkway, Durham, NC 27713, Probenlieferant, Daten selbst gemessen
- [Cur 88] H. Curtins and M. Favre, World Scientific Publishing Company, 1988
- [Dea 77] P.J. Dea, W.J. Choyke, L. Patrick, J. Lumin., Netherlands, Vol. 15, 1977, pp. 299
- [Dst 91] *Data in Science and Technology, Semiconductors Group IV Elements and III-V Compounds*, Springer Verlag, Berlin, 1991
- [Eic 99] Dissertation, Walter Schottky Institut der TU-München, geplant 1999
- [Fan 96] Y. Fan et al., *Jrn. Vac. Sci. Techn. B* 14, 623, 1996
- [Fer 96] G. Ferro, Y. Monteil, H. Vincent, F. Cauwet, J. Bouix, P. Durupt, J. Olivier and R. Bisaro, *Thin Solid Films* 278, 1996, 22
- [Gol 92] Golecki I., Reidinger F., Marti J., *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 60, 1703
- [Gre 52] K. E. Grew and T.L. Ibbes, 1952, *Thermal Diffusion in Gases*, Cambridge, U.K.: Cambridge University Press
- [Grü 95] Dr. H.W. Grueninger, Private Mitteilung, Daimler-Benz Forschung, Abt. F2M/S1
- [Har 94] Harris, G. L. in: *Properties of Silicon Carbide*, Harris, L.G. (eds.) Short Run Press Ltd, Exeter 1994, pp. 155
- [Har 95] G. L Harris, *Properties of Silicon Carbide*, INSPEC, 1995, ISBN 0852968701
- [Has] A. Hasper, *Heat transport in cold-wall single-wafer low pressure chemical-vapor-deposition reactors*
- [Hel 95] W. Hellmich, G. Krötz and G. Müller, *Applied Physics A*, Vol. 60, Springer-Verlag, 1995
- [Hir 67] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis R.B. Bird, R.B. 1967, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley and Sons Inc., New York, USA
- [Hof 98] J. Hofmann, *Untersuchungen zu den Mechanismen des heteroepitaktischen Wachstums von kubischen Siliziumkarbids auf Silizium aus Methyltrichlorsilan*, Dissertation, TU München, Fachbereich Chemie, 1998
- [Hol 69] D.B. Holt, *J. Phys Chem Solids* 30 (1969) 1297
- [Hol 85] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985

- [Hu 91] S. M. Hu, *Jrn. Appl. Phys.* 70,6, 1991, pp. 53-80
- [Iko 92] K. Ikoma, M. Yamanaka, H. Yamaguchi and Y. Shichi, *Springer Proceedings in Physics*, Vol. 71, in *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide IV*, C.Y. Yang (eds), Springer Verlag Heidelberg, 1992, pp.60-65
- [Iye 94] S.S. Iyer et al, *Electrochemical Society meeting extended proceedings on Semiconductor Silicon*, 1994 PV94-10, p. 391
- [Jac 81] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara and D. Fournier, *Appl. Opt.*, 20, 1981, 1333
- [Jep 83] N. W. Jepps, T. F. Page, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, UK, Vol. 7, 1983, pp. 259-307
- [Joh 93] A.D. Johnson, J. Perrin, J.A. Mucha, and D.E. Ibbotson, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 12937-12948
- [Ker 95] A. Kersch, *Radiative Heat Transfer Modelling*, The PHOENICS Journal of Computational Fluid Dynamics, CHAM UK, Vol 8, No. 4, pp. 421-438, 1995
- [Kim 94] Kimoto T. and Matsunami H., *Inst. Phys. Conf. Ser. (UK)*, 1994, no 137, 147-150
- [Kim 98] S. Kimura and A. Ogura, *Jpn. Jrn. Appl. Phys.*, Vol. 37, 1998, pp. 1282-1284
- [Kle 95] C.R. Kleijn and K.J. Kuijlaars, *Delft University of Technology: The Modeling of Transport Phenomena in CVD Reactors*, The PHOENICS Journal of Computational Fluid Dynamics, CHAM UK, , Vol 8, No. 4, pp 421-438, 1995
- [Kle 95a] Chris Kleijn, *Transport Phenomena in Chemical Vapor Deposition Reactors*, Dissertation, Delft University of Technology, The Netherlands, 1995
- [Klu 74] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, 2nd. Edition, J. Wiley and Sons, 1974
- [Koc 99] B. Koch, Institut Fresenius, Wettersteinwrt 50, D-01109 Dresden, persönliche Mitteilung, 1999
- [Kop 89] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner Verlag, Stuttgart, 2. Auflage, ISBN 3-519-13083-1, 1989
- [Krö 95] G. Krötz, W. Legner W., G. Müller, H. W. Grüninger, L. Smith, B. Leese, A. Jones and S. Rushworth, *Materials Science and Engineering B29*, 1995, pp. 154-159
- [Kui 95] K.J. Kuijlaars et al., *Delft University of Technology: Modeling of gas-phase and surface chemistry in Phoenix-CVD*, The PHOENICS Journal of Computational Fluid Dynamics, CHAM UK, 1995
- [Kun 96] T. Kunstmann, Dissertation, TU München, 1996

- [Lan 82] Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Physics of Group IV Elements and III-V Compounds, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1982
- [Lan 91] L. D. Landau, E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Band 6, Hydrodynamik, Akademie Verlag GmbH, Berlin, 1991
- [Lel 55] Lely J.A., Ber. Dtsch. Keram. Ges. Germany, 1955, vol. 32, 229-233
- [Li 95] J. P. Li and A. J. Steckel, J. Electrochem. Soc, Vol 142, No. 2, 1995
- [Lia 84] H. P. Lia and R. F. Davis; J. Electrochem. Soc., Vol 131, No. 12, 1984, pp. 3014-3018
- [Ma 87] Y. Martin, C.C. Williams, H. K. Wickramasinghe, J. Appl. Phys., **61** (10), 4723 (1987)
- [Mal 96] C. Maleville et al., *Wafer bonding and H-implantation mechanisms involved in the Smart-Cut technology*, E-MRS 1996
- [Mar 73] Marshall R.C., in: Table of etchants, Silicon Carbide, Faust J.W. Jr., Ryan (Eds.) C. E., University of South Carolina Press, 1973, Proc. III, p 657
- [Mar 92] Jerry March, *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., 4. Auflage, S. 24, 1992
- [Mat 88] Matus L.G., Powell J.A., Springer Proc. Phys. vol.34, 1988, p.40-44.
- [Mey 95] M. Meyyappan, *Computational Modelling in Semiconductor Processing*, 1995 Artech House, Inc., London, England
- [Möl 95] Diplomarbeit, *Defektspektroskopie an Siliziumkarbidmembranen*, Walter Schottky Institut der Technischen Universität München, 1995
- [Nag 93] H. Nagasawa and Y. Yamaguchi, Thin Solid Films, 225, 1993, pp. 230-234
- [Nag 95] H. Nagasawa, H. Mitsui, T. Kawahara, K. Yagi and Y. Yamaguchi, Inst. Phys. Conf. Ser. No 142, Chapter 1, 1995, pp. 141-144
- [Nag 97] Nagasawa H. and Yagi K., Phys. State Sol. (b) 202, 1997, 335
- [Nak 97] Nakashima and H. Harima, *RAMAN Investigation of SiC Polytypes*, aus: Silicon Carbide: a review of fundamental questions and applications to current device technology, W. Choyke (eds.), S. 39, Band II: Akademie Verlag 1997, ISBN 3-050501792-7
- [Nic 82] E. H. Niccolian, J. R. Brews, *MOS Physics and Technology*, John Wiley & Sons Inc., S.704, 1982
- [Nie 95] E. Nieman, D. Leidich, A. Boos, H. W. Grüniger, J. Korec, Inst. Phys. Conf. Ser. No 142: Chapter 1, 1995, pp165-168
- [Nis 83] Nishino S., Powell J. A., Will H.A. , Appl. Phys. Lett 42 (5), 1983
- [Nis 87] S. Nishino, H. Suhara, H. Ono, H. Matsunami, J. Appl. Phys. 61, 1987, 4889

- [Nis 95] S. Nishino, 1995 in *Properties of Silicon Carbide*, G. L. Harris (eds.), Short Run Press Ltd, Exeter 1995, pp. 204
- [Nut 87] S. R. Nutt, D. J. Smith, H. J. Kim and R. F. Davis, *Appl. Phys. Lett.*, 50, 4, 1987, pp. 203-205
- [Ole 88] D. Olego, M. Cordona and P. Vogel, *Phys. Rev. B.* 25, 3878, 1988
- [Pal 85] E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, New York, 1985
- [Pat 80] S.V. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Washington, DC: Hemisphere Publ. Corp., 1980
- [Pec 95] Pecz, K. Zekendes, M. Drakaki, P. Barna and J. Stoemenos, *J. of the mechanical behaviour of materials*, Vol. 6, No. 1, 1993
- [Pho] Phoenix CVD Simulationsbasis, PC Pentium Version 2.2, Firma CHAM Ltd, Wimbledon, London, Great Britain
- [Pie 92] Hugh O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition*, Noyes Publications, Mil Road, Park Ridge, New Jersey 07656, 1992
- [Pir 87] P. Pirouz and C. M. Chorney, J. A. Powell, *Appl. Phys. Lett.*, 50, 4, 1987, pp. 221-223
- [Pla 98] N. Planes and J. Camassel, Universität Montpellier, unpublished, 1998
- [Ple 97] A. Pleschmiger et al., *Jrn Appl. Phys.* 81, 6749, (1997)
- [Pow 89] Powell J. A. and Matus L. G., in *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide*, Harris G. L. and Yang C. Y.-W. (eds), Vol. 34, 1989, Springer Proceedings in Physics, pp. 2-4
- [Pre 92] G. Preißler, *Technische Hydrodynamik*, Band 1, Verlag für Bauwesen GmbH 1992
- [Rei 93] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, 3rd ed. 1993, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, ISBN 3-540-56849-2
- [Rei 77] Robert C. Reid, *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd. edition, Mc Grow-Hill Book Company, ISBN 0-07-051790-8, 1977
- [Ric 97] C. Richter, K. Espertshuber, C. Wagner, M. Eickhoff, G. Krötz, *Materials Science and Engineering*, B46, 1997, pp. 160-163
- [Ros 87] T. Nyce, F. Rosenberger, *Proc. 7th Euro-CVD Conf. (1987)* ed. By G. W. Cullen
- [Rus 98] Rushworth S. et al., *Mid Term Assessment Report*, H. Möller (eds.), EU project SiCOIN, BRPR-CT96-0261, 1998
- [Rye 85] J. Ryu, H. J. Kim and R. J. Davis; *Appl. Phys. Lett.* 47, 8, 1985, pp.850-852
- [Sch 68] H. Schlotterer, *Solid-State Electron*, 11, 947, 1968

- [Sch 97] P. Schnittenhelm, Dissertation, Technische Universität München (1997)
- [Sch 98] R. Scholz, U. Gössele, E. Wischmeyer, E. Niemann, Appl. Phys. A, 66, 1998, pp.59-67
- [Seg 86] B. Segall, S.A. Alterovitz, E. J. Haugland, L. G. Matus, Appl. Phys. Lett., vol.49, 10, 1986, pp. 450-452
- [Seo 98] Y. H. Seo, K. C. Kim, H. W. Shim, K. S. Nahm, E. K. Suh and H. J. Lee, D. K. Kim and B. T. Lee; J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 1, 1998
- [Sho 92] J. S. Shor, X. G. Zhang, N. M. Ruberto, R. M. Osgood, Springer Proceedings in Physics, Vol. 56, 191, 1992
- [Smi 95] Donald L. Smith, *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*, Mc Graw-Hill, Inc., New York, London, 1995, ISBN 0-07-05802-4
- [Soi] Fa. SOITEC, astec-15 rue des martyrs-38054 Grenoble cedex 9 - France
- [Sto 94] J. Stoemenos et al., *Evaluation of Imported Silicon Carbide Films from USA and Europe*, Special Report of Brtite Euram Project: BRE2-CT92-0211
- [Sto 95] J. Stoemenos, C. Dezaudier, G. Arnaud, S. Contreras, J. Camassel, J. Pascual and J. L. Robert, Mat. Science and Eng. B29, 160, 1995
- [Str 91] Karl Strauß, *Strömungsmechanik*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1991
- [Str 96] J. Strass, Piezowiderstand in Siliziumkarbid, Diplomarbeit TU München, Walter Schottky Institut, 1996
- [Suz 88] A. Suzuki, A. Ogura, K. Furukawa, Y. Fujiii, M. Shigeta, S. Nakajama, Jrn. Appl. Phys, Vol 64, 1988, p. 2818
- [Sze 81] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons Inc., 1981
- [Tay 81] C. Taylor and T. G. Hughes, *Finite Element Programming of the Navier-Stokes Equations*, Swansea, UK: Pineridge Press Ltd. 1981
- [Tsv 98] Tsvetkov V., R. Glass, D. Henshall, D. Asbury and C.H. Carter, Jr., Materials Science Forum, 1998, Vols. 264-268, 3-8
- [Vog 99] L. Vogelmeier, Diplomarbeit, TU München, 1999
- [Vos 78] J. Voss and W. Kern, *Thin film processing*, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978
- [Wan 66] M. Wantanabe, A. Tooi Jap. Jrn. Appl. Phys , 5, p.737 1966
- [War 69] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Addison Wesley Publ. Comp., 1969
- [Xie 94] Y. H. Xie, G. H. Gilmer, C. Roland, P. J. Silverman, S. K. Buratto, J. Y. Cheng, E. A. Fitzgerald, A. R. Scuppler, M. A. Marcus and P. H. Citrin, Phys. Rev. Lett. 73, 3006, 1994

- [Yab 84] E. Yablonovitch and T. Gmitter, J. Electrochem. Soc, Vol. 131, No. 11, 1988, pp.2625-2630
- [Yos 94] T. Yoshinobu et al., Jpn. Jrn. Appl. Phys 33, 383, 1994
- [Zir 97] R. Ziermann, J. v. Berg, W. Reichert, E. Obermeier, M. Eickhoff, G. Krötz, Transducers 97, 0-7803-3829-4/97/\$10.00, 1997, pp. 1411-1414
- [Zer 98] K. Zerhaft, Diplomarbeit FH München, 1998
- [Zul 84] W. Zulehner, *Halbleiter*, Landolt-Börnstein (eds.), Vol. 17, Springer Verlag 1984, pp. 62-67
- [Zyw 98] A. Zywietz, P. Käckell, J. Furthmüller and F. Bechstedt, Materials Science Forum, Vols. 264-288, 1998, pp. 283-286

13 Publikationsverzeichnis

- [Möl 98a]_M *High quality β -SiC films obtained by low temperature heteroepitaxy combined with a fast carbonisation step*; H. Möller, M. Eickhoff, M. Rapp, H.W. Grueninger, G. Krötz, Applied Physics A, Springer Verlag, A 68, 1-5, 1999
- [Möl 99b]_M *Improvements of the stability in the SiC/SOI system by Nitrogen implantation*; H. Möller, S. Zappe, V. Papaioannou, G. Krötz, W. Skorupa, E. Obermeier and J. Stoemenos; submitted to the Electrochemical Society in 1998
- [Möl 98c]_M *Influence of the Silicon overlayer thickness of Unibond substrates on β -SiC heteroepitaxy*; H. Möller, M. Rapp, L. Vogelmeier, M. Eickhoff, G. Krötz, V. Papaioannou, J. Stoemenos; Proc. of the ECSCRM'98, Montpellier
- [Möl 98d]_M *A new radiation heated 4 Inch LPCVD system for β -SiC heteroepitaxy*; H. Möller, W. Legner and G. Krötz; Materials Science Forum Vols. 264-268 (1998) pp. 171-174
- [Möl 96]_M *In situ p- and n-type doping of low-temperature grown β -SiC epitaxial layers on silicon*; H. Möller, G. Krötz, W. Legner, Ch. Wagner, G. Müller, L. Smith, B. Leese, A. Jones and S. Rushworth; Inst. Phys. Conf. Ser. No 142: Charter 3; ICSCRM 1995, Kyoto, Japan, C 1996 IOP Publishing Ltd.
- [Eic 98]_M *A high temperature pressure sensor prepared by selective deposition of cubic silicon carbide*; M. Eickhoff, H. Möller, G. Kroetz, J. v. Berg, R. Ziermann; Proc. of the EMRS'98
- [Eic 98a]_M *Selective growth of high quality 3C-SiC using a SiO₂ sacrificial-layer technique*; M. Eickhoff, H. Möller, M. Rapp, G. Krötz; submitted to Thin Solid Films, 1999
- [Krö 95a]_M *Silicon Carbide as a mechanical material*
G. Krötz, W. Legner, Ch. Wagner, H. Möller, H. Sonntag and G. Müller; Transducers'95, Proc. of the Eurosensors 'IX, Stockholm 1995
- [Krö 96b]_M *Micromachining applications of heteroepitaxially grown β -SiC layers on Silicon*
G. Krötz, Ch. Wagner, W. Legner, H. Sonntag, H. Möller and G. Müller; Inst. Phys. Conf. Ser. No 142: Chapter 4; ICSCRM 1995, Kyoto, Japan, C 1996 IOP Publishing Ltd.
- [Krö 98]_M *Heteroepitaxial growths of 3C SiC on SOI for sensor applications*; G. Krötz, H. Möller, M. Eickhoff, S. Zappe, E. Obermeier, J. Stoemenos; Proc. of the ECSCRM'98, Montpellier
- [Krö 98a]_M *Silicon compatible materials for harsh-environment sensors*
G. Krötz, M. Eickhoff, H. Möller; Proc. of the E-MRS'98

- [Pap. 98]_M *The evolution of cavities in Si at the 3C-SiC/Si interface during 3C-SiC deposition by CVD*; V. Papaioannou, H. Möller, M. Rapp, L. Vogelmeier, M. Eickhoff, G. Kroetz, J. Stoemenos; Proc. of the ECSCRM'98, Montpellier
- [Sol 99]_M F. Solzbach, C. Imawan, H. Steffes, E. Obermeier, H. Möller; *A new low power SiC/HfB₂ - based microhotplate with integrated IDC for metal oxide gassensors*, submitted for publication at the Transducers 1999, Japan
- [Wag 95]_M *Applications of crystalline-amorphous phase transitions in Silicon Carbide*
Ch. Wagner, G. Krötz, H. Sonntag, H. Möller, G. Müller and S. Kalbitzer;
Proc. of the Eurosensors IX, Stockholm 1995
- [Wer 98]_M *High Temperature Sensors Based on SiC and Diamond Technology*; M. Werner, G. Krötz, H. Möller, C. Johnston, M. Eickhoff, P. Gluche; VCH-Verlag, Buchreihe: *Sensors*, 1998
- [Zap 98]_M *Stabilization of the 3C-SiC/SOI system by an intermediate Si₃N₄ layer*; S. Zappe, E. Obermeier, J. Stoemenos, H. Möller, G. Krötz, H. Wirth, W. Skorupa; Proc. of the ECSCRM'98, Montpellier
- [Zap 99]_M *Piezoresistive Pressure Sensor Based on 3C-SiC-on-SOI for High Temperature and High Pressure Applications*; S Zappe, E. Obermeier, H. Möller, G. Krötz, E. Bonnotte, Y. Barriol, J. L. Decorp, C. Rougeout, O. Lefort, G. Menozzi; submitted for publication at the Transducers 1999, Japan
- [Zie 98]_M *High temperature piezoresistive β -SiC-on-SOI pressure sensor with on chip SiC thermistor*; Ziermann R., von Berg J. Obermeier E., Wischmeyer F., Niemann E., Möller H., Eickhoff M., Kroetz G.; Proc. of the ECSCRM'98, Montpellier

14 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn **Prof. Dr. B. K. Meyer** von der Universität Gießen, für die Vergabe des interessanten Themas und für sein großes Interesse am Fortgang der Arbeit. Besonders bedanken möchte ich mich dafür, daß ich als „externer“ Doktorand sehr freundschaftlich am Institut aufgenommen wurde. Die Aufenthalte in Gießen waren immer sehr angenehm und konstruktiv.
- Herrn **Dr. G. Krötz** von der Firma DaimlerChrysler AG, für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit im Projektfeld „Robuste Sensorik“ anfertigen zu können, für die Betreuung vor Ort und die gute Arbeitsatmosphäre in seiner Gruppe. Besonders bedanken möchte ich mich für das Vertrauen, mir verantwortungsvollen Aufgaben, die über die Anfertigung der Arbeit weit hinaus gingen, anzuvertrauen, wie z.B. die selbständige Durchführung des EU Projekts SICOIN.
- Herrn **S. Fischer** von der Uni Gießen, für sämtliche organisatorische Unterstützungen dort und die angenehmen Aufenthalte und Übernachtungsmöglichkeiten in Gießen.
- Herrn **W. Legner** für die technische Realisierung der neuen Epitaxieanlage und für die immer bereitwillige Hilfe bei technischen Fragestellungen.
- Sämtlichen **Praktikanten** und **Diplomanden**, die bei der vorliegenden Arbeit mitgewirkt haben insbesondere den Herrn **L. Vogelmeier, M. Rapp, A. Nielsen, D. Jeanjean** und **K. Zerhaft**.
- Sämtlichen **Projektpartnern** des von der **EU** geförderten **SICOIN** Projektes (Vertrags Nummer: BRPR-CT96-0261) für die hervorragende Zusammenarbeit, die fruchtbaren Diskussionen und die durchgeführten Messungen. Insbesondere:
 - **Prof. Dr. J. Stoemenos** von der Aristoteles Universität von Thessaloniki, für die Bereitstellung der TEM und AFM Aufnahmen, die vielen Diskussionen und die Gastfreundschaft in Thessaloniki.
 - Herrn **S. Zappe** von der TU Berlin für die Hochtemperatur Hall Messungen
 - Herrn **S. Rushworth** und Frau **Dr. L. Smith** von der Firma Epichem, für die Bereitstellung des Prozeßgases
 - **Prof. Dr. J. Camassel** von der Universität von Montpellier, für die Bereitstellung der Raman Messungen

- Meinen Zimmergenossen und Mitdoktoranden Herrn **M. Eickhoff** und **C. Wagner**, für die gute Atmosphäre, die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen und Anregungen. Insbesondere danke ich **M. Eickhoff** für das genaue Lesen des Manuskriptes und für die zahlreichen Anregungen dazu.
- Allen **Mitarbeitern** der DaimlerChrysler Forschung für das hervorragende Arbeitsklima.
- Mein besonderer Dank gilt meinen **Eltern**, die mein Physikstudium erst ermöglicht und mich fortwährend unterstützt haben.