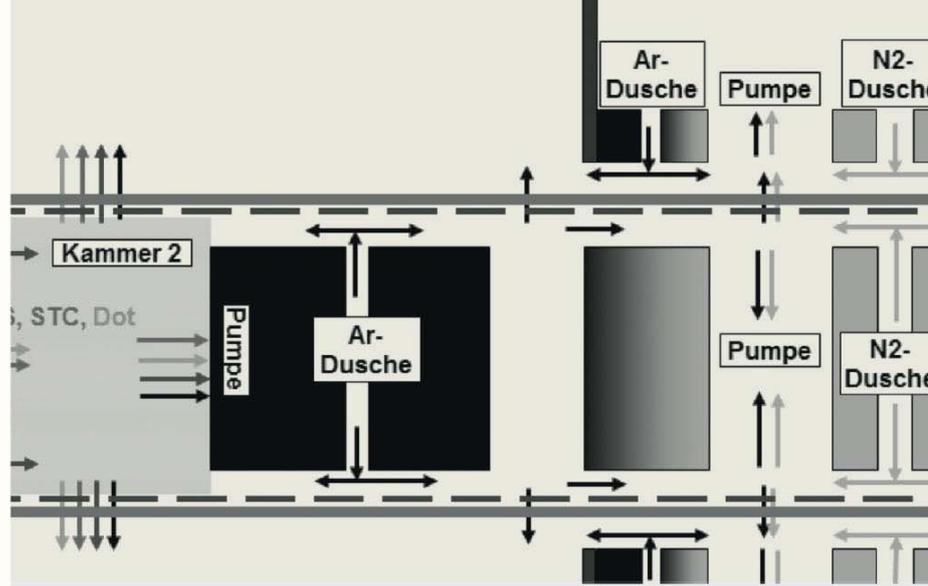


ZWISCHEN
DEN WELTEN



Band 1

Martin Keller

Weiterentwicklung einer Durchlauf-Epitaxieanlage und Implementierung einer turbulenten Gasführung

Herausgeber: Jürgen Krahl / Josef Löffl



Cuvillier Verlag Göttingen



Zwischen den Welten

Band 1





Weiterentwicklung einer Durchlauf – Epitaxieanlage und Implementierung einer turbulenten Gasführung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
in der Fakultät für Chemie und Pharmazie

Angefertigt am:
Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme
Juni 2014

Vorgelegt von:
Martin Richard Keller
Geboren am 27.09.1984 in Werneck



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2015
Zugl.: Freiburg, Univ., Diss., 2014

Vorsitzender des Promotionsausschusses:

Prof. Dr. T. Koslowski

Referenten:

Prof. Dr. M. Fiederle

Prof. Dr. A. Cröll

Prof. Dr. H. Hillebrecht

Tag der mündlichen Prüfung: 29.07.2014

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2015

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2015

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9024-1

eISBN 978-3-7369-8024-2



Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Problemstellung	2
1.3 Aufbau der Arbeit	3
2 Kristalline Siliziumdünnschichtkonzepte am ISE	5
2.1 Zellkonzepte.....	5
2.1.1 KSD auf Silizium (EpiWE).....	5
2.1.2 KSD auf Fremdsubstrat (RexWE).....	8
2.1.3 KSD mittels Transfertechnik	9
2.2 Reaktoren	10
2.2.1 RTCVDs.....	10
2.2.2 ConCVD.....	12
2.2.3 ProConCVD	16
3 Grundlagen der Siliziumepitaxie	19
3.1 Epitaxieverfahren im Überblick.....	19
3.2 Prinzip der Siliziumabscheidung durch CVD	20
3.3 Wachstumsbedingungen.....	25
3.3.1 Jackson Kriterium	25
3.3.2 Kritische Übersättigung nach Mustafschiev	27
4 Weiterentwicklung der ConCVD	29
4.1 Korrektur der Strömungsleitung	29
4.2 Wärmeisolation	32
4.3 Maßnahmen gegen Kohlenstoffpartikel.....	35
4.4 Optimierung der Reaktionskammer 1.....	40
4.5 Umbau der Reaktionskammer 2.....	42
5 CVD mit turbulenter Gasführung	49
5.1 Problemstellung	49
5.2 Literaturrecherche	50
5.3 Grundlegende Berechnungen	53



5.4 Simulation	55
5.5 Abscheide-Experimente	65
5.6 Zusammenfassung.....	72
6 Prozessoptimierung und Charakterisierung	77
6.1 Statistische Versuchsplanung zur Prozessoptimierung.....	77
6.2 Dotierung von epitaktischen Schichten	82
6.3 Kristallographische Effekte beim Schichtwachstum	92
6.4 Solarzellenergebnisse	105
6.4.1 Solarzellenergebnisse der ConCVD	105
6.4.2 Vergleich der Solarzellen mit Schichten aus anderen CVD-Anlagen..	109
6.5 Optimierung von polykristallinen Schichten.....	113
7 Zusammenfassung und Ausblick.....	119
Anhang	123
Kenngößen	123
Messmethoden	125
Abkürzungsverzeichnis	128
Literaturverzeichnis	131
Danksagung.....	135

1 Einleitung

1.1 Motivation

Der weltweite Energiebedarf stieg in den Jahren 2000 bis 2010 trotz der Weltwirtschaftskrise jährlich um 2,8% und wurde im Jahr 2010 zu 81% durch fossile Energieträger gedeckt [BPB 2011]. Der Verbrauch von Energie kann durch Fortschritte in der Effizienz zwar reduziert werden, doch zu einem großen Teil ist er notwendig um den Lebensstil der Industrienationen aufrechtzuerhalten. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Fortschritte in der Energieeffizienz durch weiter ansteigenden Konsum und dem wirtschaftlichen Aufstieg der Schwellenländer überkompensiert werden.

Gleichzeitig zum immer weiter steigenden Energiebedarf, wird die Versorgung mit fossilen Energieträgern immer aufwendiger. Neue, früher unrentable Methoden wie Fracking oder der Abbau von Ölsanden, veröden große Landstriche und belasten große Mengen an Grundwasser. Des Weiteren stoßen alle fossilen Energieträger CO₂ aus und tragen damit wesentlich zur Erderwärmung und deren negativen Folgen für die gesamte Menschheit bei. Die Kernenergie als CO₂ arme Alternative scheint, abgesehen von der Endlagerproblematik und des Risikos einer unkontrollierbaren Kettenreaktion, allein aufgrund der immensen Kosten nicht in der Lage zu sein die Lücke zu füllen [Zeit 2013].

Erneuerbare Energiequellen (EE) bieten sich daher als einzige Lösung an, welche gleichzeitig dem steigenden Energiebedarf und der Klimaproblematik gerecht werden können. Auf Grundlage dieser Überlegung wurde in Deutschland im Jahr 2000 das „Erneuerbare Energien Gesetz“ (EEG) verabschiedet, wodurch der Anteil an erneuerbaren Energien am Stromverbrauch in Deutschland stark gesteigert werden konnte, siehe folgende Abbildung.

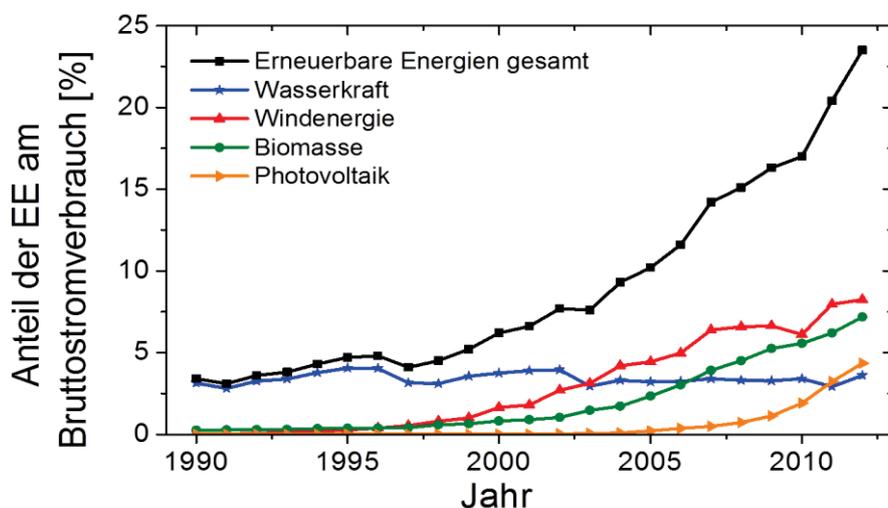


Abb. 1.1: Anteil der erneuerbaren Energien am Bruttostromverbrauch in Deutschland [BMU 2013].



Der Anteil erneuerbarer Energieträger konnte zwischen 1990 und 2012 von 3,4% auf 23,5% gesteigert werden. Der dynamische Ausbau der Photovoltaik in den letzten Jahren zeigt das Potential dieser Technik, welches noch lange nicht ausgeschöpft ist. Die Photosynthese als Grundlage für die Energie aus Biomasse hat einen Wirkungsgrad von unter 1%, wohingegen aktuelle Solarmodule auf Basis von Siliziumwafern einen Wirkungsgrad von über 15% aufweisen. Würde man die gleiche Fläche welche zur Produktion von Biomasse benötigt wird mit Solarmodulen belegen, so hätte man eine theoretische Abdeckung aus Photovoltaikstrom von 108%. Laut [Jefferson 2005] strahlt die Sonne ca. 6000 mal mehr Energie auf die Erde als die Menschheit verbraucht, damit ist sie die mit Abstand größte nutzbare Energiequelle auf Erden.

1.2 Problemstellung

Da die Energieformen untereinander im Wettbewerb stehen bedarf es kostengünstiger Solarmodule um das große Potential der Solarenergie international in einem relevanten Umfang nutzen zu können. Laut [BSW 2013] betrug der durchschnittliche Endkundenpreis (inkl. MwSt.) für eine fertig installierte Aufdachanlage im zweiten Quartal 2013 2,0 €/kWp, was bei Südausrichtung und 20 Jahren Laufzeit zu einem kWh-Preis von ca. 0,11 € führt. Berücksichtigt man außerdem die Speicherproblematik, ist Solarstrom damit im Vergleich zu abgeschriebenen, fossilen oder nuklearen Kraftwerken nur durch Subventionen ökonomisch zu realisieren. Um unabhängig von Subventionen zu werden und damit Wachstum trotz wechselnder politischer Unterstützung zu generieren, sind weitere Kosteneinsparungen notwendig. Da der Rohstoff Silizium in der erforderlichen Reinheit zu 17.5% an den Gesamtkosten eines Solarmoduls beiträgt [Podewils and Herron 2012], sind materialsparende Zellkonzepte eine vielversprechende Möglichkeit die Kosten zu senken.

Beim Zuschnitt der Siliziumwafern geht ca. die Hälfte des teuren Materials verloren, weshalb Verfahren wünschenswert sind, welche ohne diesen Zuschnitt auskommen. Bei diesen „kerfless-PV“ genannten Konzepten, von denen zwei im Kapitel 2.1.2 und 2.1.3 vorgestellt werden, wird eine extrem dünne Saatschicht mittels Epitaxie zu einem Solarzellenbulk verdickt. Hierzu werden Hochdurchsatzanlagen benötigt, welche die Siliziumepitaxie kostengünstig umsetzen können. Aus diesem Grund wurde die ConCVD (Continuous CVD) entwickelt, die als erste CVD-Anlage für Siliziumepitaxie als Durchlaufanlage realisiert ist. In einem weiteren Schritt ist die ProConCVD (ProductionContinuousCVD) auf Grundlage der ConCVD aufgebaut worden, die mit einem 10fach höheren Durchsatz ein industrielles Niveau erreicht.



1.3 Aufbau der Arbeit

Nachdem die Arbeit in diesem Kapitel motiviert und erläutert wurde, folgt in Kapitel 2 ein Überblick über die Arbeiten am Fraunhofer ISE bezüglich des materialsparenden kristallinen Siliziums Dünnschichtkonzeptes (KSD¹). Dieses Konzept wird auf drei unterschiedlichen Substraten verwirklicht. Danach werden die CVD Anlagen des Fraunhofer ISE vorgestellt, welche alle am ISE selbst entwickelt wurden und unterschiedliche Entwicklungsstufen auf dem Weg zur ProConCVD darstellen.

Die Grundlagen der Gasphasenabscheidung von Silizium unter Atmosphärendruck (APCVD) werden in Kapitel 3 erläutert. Des Weiteren werden die Theorien von Jackson und Mustafačhiev vorgestellt, welche angewandt werden, um verschiedene Abscheidebedingungen der ConCVD zu charakterisieren. Ziel hierbei ist eine Aussage, wie die Bedingungen in den einzelnen Kammern der ConCVD eingestellt werden müssen, um ein atomar glattes Wachstum zu erreichen.

Zu Beginn dieser Arbeit war die ConCVD nicht in der Lage, gleichzeitig einen sicheren Betrieb herzustellen und Abscheidebedingungen zu gewährleisten welche ein epitaktisches Wachstum ermöglichen. Im Kapitel 4 werden daher unterschiedliche Arbeiten vorgestellt, welche an der ConCVD durchgeführt wurden um die Abscheidebedingungen und die Stabilität der Anlage zu verbessern.

Eine entscheidende Weiterentwicklung war dabei der Umbau der zweiten Reaktionskammer (in Folge als Kammer 2 oder K2 bezeichnet), in der die Reaktionsgase nicht auf die Substratoberfläche gelangten und es deshalb zu keiner Abscheidung kam. Der somit erforderliche radikale Umbau, sollte die Eigenschaften der K2 entscheidend verbessern, indem eine turbulente Gasführung eingesetzt wird. Das Kapitel 5 beschreibt diesen Umbau der Kammer 2 von der Literaturrecherche über die theoretische Betrachtung der Kristallisationsgrundlagen und den Simulationen, bis hin zu den Abscheideergebnissen. Abschließend wird am Ende dieses Kapitels eine Zusammenfassung über die turbulente CVD gegeben.

Kapitel 6 befasst sich mit der Prozessoptimierung und speziellen Problemstellungen, welche sich bei der Epitaxie von Siliziumschichten in einer Durchlaufanlage ergeben. Die Randbedingungen einer kontinuierlichen CVD-Anlage stellen besondere Ansprüche dar, weshalb das Auffinden eines leistungsstarken Parametersatzes sehr aufwendig ist. So gibt es z.B. nicht nur ein Druckniveau wie in einer Batchanlage, sondern es müssen 60 Einzeldrücke geregelt werden, welche sich aufgrund der offenen Bauweise gegenseitig beeinflussen. Aufgrund der vielen Einzelparameter, wurde die Prozessoptimierung der beiden Kammern mithilfe der statistischen Versuchsplanung durchgeführt, deren Umsetzung einleitend vorgestellt wird. Aufgrund der offenen Bauweise und den verwendeten Materialien für den

¹ Die englische Abkürzung lautet CSiTF und steht für „crystalline silicon thin fim“.



Innenaufbau, gibt es in der ConCVD spezielle Herausforderungen, deren Bearbeitung im Anschluss erläutert wird. Es handelt sich dabei um die Dotierung von epitaktischen Schichten, kristallographische Effekte in einer Durchlaufanlage und die Optimierung von polykristallinen Saatschichten. Abschließend wird ein Überblick über die Solarzellenergebnisse gegeben, welche im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden.



2 Kristalline Siliziumdünnschichtkonzepte am ISE

Das Ziel aller materialsparenden Zellkonzepte ist es, den Verbrauch an hoch reinem Silizium (solar grade silicon) zu verringern. Um dabei nicht auf die hohen Wirkungsgrade von kristallinen Siliziumsolarzellen zu verzichten, wird am Fraunhofer ISE das Konzept der kristallinen Siliziumdünnschicht (KSD) entwickelt. Dies kann bei der Verwendung von Fremdsubstraten (z.B. Keramiken) als Trägermaterial ebenso umgesetzt werden, wie bei der effektiven Ausnutzung von monokristallinem Silizium (Transfertechnik). Eine näher liegende Möglichkeit ist die Nutzung von metallurgischem Silizium (mg-Si) oder gereinigtem mg-Si (umg-Si²) als Wafermaterial, worauf eine dünne Schicht aus reinem Silizium abschieden wird. Die Umsetzung dieses Konzeptes des epitaktischen Waferequivalents ist die Motivation zur Entwicklung der Epitaxieanlagen am Fraunhofer ISE, welche von den Laboranlagen (RTCVDs) über die ConCVD schließlich zur ProConCVD führt. Im Folgenden werden die drei wichtigsten KSD-Konzepte sowie die Entwicklung der Epitaxieanlagen am Fraunhofer ISE vorgestellt.

2.1 Zellkonzepte

Das KSD-Konzept soll die Vorteile der kristallinen Siliziumsolarzelle mit den Vorteilen der Dünnschichttechnik verbinden. So soll mit wenig Siliziumverbrauch eine Solarzelle entstehen, die auf Grund des kristallinen Aufbaus einen ebenso hohen Wirkungsgrad hat wie eine kristalline Silizium-Standardsolarzelle. Grundlage dafür ist ein epitaktisches Wachstum mit Schichten hoher Qualität, was nur durch hohe Temperaturen erreicht werden kann, wodurch temperaturstabile Substrate erforderlich sind. Des Weiteren muss das Substrat eine kristalline Siliziumoberfläche besitzen um Schichtwachstum via Epitaxie³ zu ermöglichen. Der Aufbau des Substrates ist daher im folgenden Überblick über die Si-Dünnschichtkonzepte des Fraunhofer ISE auch das Hauptunterscheidungsmerkmal.

2.1.1 KSD auf Silizium (EpiWE)

Die KSD auf einem Siliziumwafer stellt die Grundform des Konzeptes dar, weshalb im Folgenden immer von dieser Variante die Rede ist, sofern nichts anders erwähnt wird. Dieses Konzept ist dem Standardprozess für Siliziumsolarzellen sehr nahe, was

² Engl. für „upgraded metallurgical silicon“

³ Epitaxie ist zusammengesetzt aus den griechischen Wörtern ‚epi‘ und ‚taxis‘ was so viel wie „übereinander ordnen“ bedeutet. Als Epitaxie bezeichnet man ein Kristallwachstum auf einem Substrat, welches dabei als Kristallbasis dient. Auf diese Weise wird in der aufgetragenen Schicht die Kristallstruktur des Substrates übernommen.



durch die Bezeichnung epitaktisches Waferequivalent (EpiWE) ausgedrückt werden soll. Wie in folgender Abbildung dargestellt, wird bei diesem Konzept ein 200 - 300 μm dicker mg- oder umg-Wafer als Trägersubstrat verwendet auf welchem dann eine 20 – 30 μm dicke Schicht aus reinem Silizium abgeschieden wird. Mit diesem Aufbau verringert man den Einsatz von teurem Solarsilizium (sg-Si⁴) um über 90%, da außer dem sg-Wafer noch die Schnittabfälle (ca. 150 μm pro Wafer) entfallen.

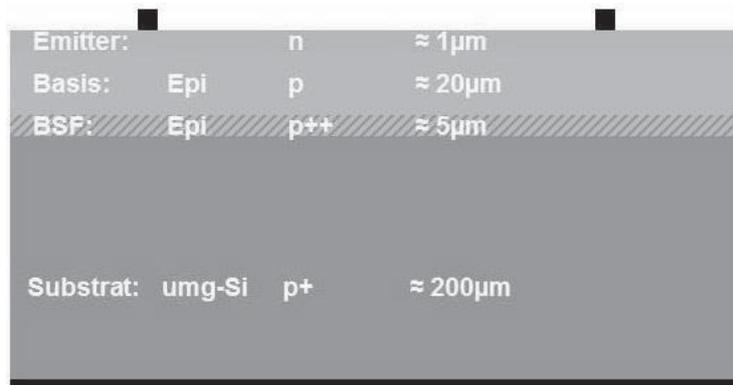


Abb. 2.1: Konzept des epitaktischen Waferequivalents (EpiWE).

Licht, welches in die Zelle fällt, wird ebenso wie bei einer gewöhnlichen Solarzelle absorbiert und in Elektron-Loch-Paare umgewandelt. Die Elektronen diffundieren in Richtung des Emitters an die Oberseite und können daher nicht an den vielen Störstellen des preisgünstigen Substrates rekombinieren. Die Löcher hingegen diffundieren durch das fehlstellenreiche Substrat nach unten. Da dieses aber stark p+ dotiert ist, stellen die Löcher die Majoritätsladungsträger dar, weshalb kaum Elektronen zur Rekombination zur Verfügung stehen. Für die Löcher kommt es im p+ dotierten Substrat daher nicht vermehrt zur Rekombination. Gelangt das Licht allerdings bis in das Substrat und lässt dort Elektron-Loch-Paare entstehen, so rekombinieren die Elektronen dort mit hoher Wahrscheinlichkeit mit einem Loch. Es ist daher bei Dünnschichtzellen besonders wichtig die optischen Eigenschaften der Zelle zu verbessern, was durch eine Textur an der Oberfläche oder durch eine Reflexionsschicht zwischen Substrat und Schicht ermöglicht werden kann. Nähere Angaben dazu findet man z. B. unter [Drießen 2013].

Zudem sollte in dem Zellkonzept ein Back Surface Field (BSF) zwischen dem Substrat und der epitaktischen Schicht integriert sein. Ein BSF besitzt eine höhere Dotierung und somit ein höheres elektrisches Potential, wodurch Elektronen abgeschirmt werden. Es stellt somit eine Barriere dar, welche verhindert, dass Elektronen in den fehlstellenreichen Bereich des porösen Siliziums gelangen.

⁴ Englisch für „solar-grade-silicon“

Die erste Dünnschichtsolarzelle aus kristallinem Silizium wurde 1970 von Chu et al. hergestellt und erreichte laut [T.L. Chu 1979] einen Wirkungsgrad von 9,7%. KSD-Zellen können je nach Prozess aber auch deutlich höhere Wirkungsgrade erzielen, so gelang es [Faller and Hurre 1999] eine KSD-Zelle mit einem Wirkungsgrad von 17,6% herzustellen. Allerdings wurde diese Leistung erreicht, indem man eine 37 μm dicke epitaktische Schicht auf ein cz-Substrat aufwuchs. Seit diesem Beweis der Leistungsfähigkeit von epitaktischen Solarzellen wird daran geforscht, mg- oder umg-Silizium als Substrat einsetzen zu können, was z.B. zu einem Wirkungsgrad von 13,6% [Hampel 2012] auf umg-Silizium führte am Fraunhofer ISE führte.

Das preisgünstige mg- oder umg-Silizium hat als Substrat den Nachteil, dass es bei den nötigen, hohen Abscheidetemperaturen zur Diffusion von Verunreinigungen aus dem Substrat in die epitaktische Schicht kommen kann. Neben der schlechteren Kristallqualität im Vergleich zu monokristallinem Substrat, ist diese Diffusion der zweite Grund für das deutlich schlechtere Ergebnis der EpiWE-Solarzelle auf umg-Basis. Für einen Wirkungsgrad auf gleichem Niveau wie bei einer Standardzelle ist daher entweder ein besser gereinigtes umg-Si nötig oder eine Diffusionsbarriere. Da die Reinigung von metallurgischem Silizium aufwendig ist, wurde das EpiWE Konzept wie folgt weiter entwickelt.

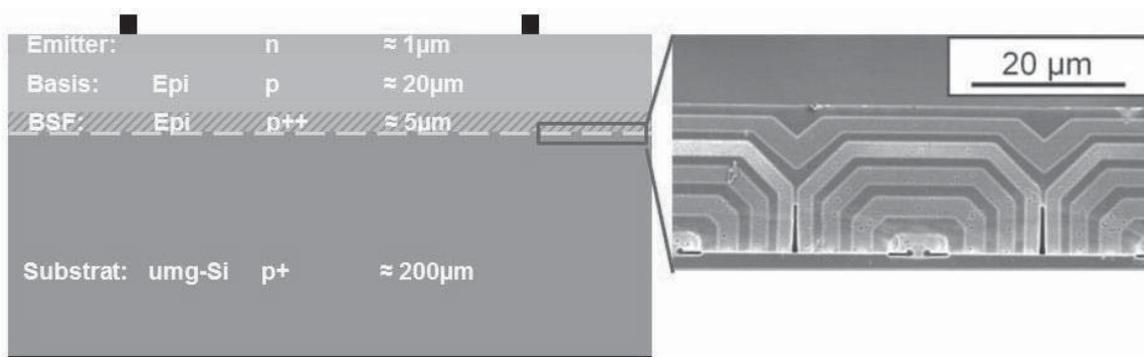


Abb. 2.2: links) KSD Konzept des epitaktischen lateralen Überwachens (ELO).
rechts) REM-Bild einer geöffneten und überwachsenen SiO₂ Schicht.

Dieses Konzept, welches von [Drießen 2013] beschrieben wird, beinhaltet neben den schon bekannten Elementen eine SiO₂ Zwischenschicht, welche in regelmäßigen Abständen geöffnet wird. Durch die Zwischenschicht wird eine Diffusion vom Substrat in die epitaktische Schicht wirkungsvoll verhindert, außerdem wirkt das SiO₂ als Reflektor sodass weniger Licht im Substrat verlorenght. Die mit Photolithographie geöffneten Stellen dienen als Kristallisationsbasis, wobei sich ein laterales Wachstum auch über die geschlossenen Bereiche ergibt. Um diesen Effekt sichtbar zu machen wurde mit einer alternierenden Bor-Konzentration abgeschieden wodurch sich Wachstumsringe um die Öffnungen ergeben. Dieser Effekt gibt dem Konzept seinen Namen, „Epitaxial-Lateral-Overgrowth“ (ELO). Des Weiteren dienen



die geöffneten Stellen auch als elektrischer Leiter. Eine detaillierte Ausführung über dieses Konzept, welches am ISE einen Rekordwirkungsgrad von 14,1% erreicht hat, ist unter [Drießen 2013] zu finden.

2.1.2 KSD auf Fremdsubstrat (RexWE)

Die gedankliche Fortführung des ELO Konzeptes führt zu einer KSD-Solarzelle auf einem Fremdsubstrat. Bei einem solchen Konzept wird ein beliebiges Substrat komplett mit einer Diffusionsbarriere eingekapselt. Daher sind die Anforderungen an das Substrat bezüglich Reinheit äußerst gering, es muss lediglich kostengünstig, thermisch und mechanisch stabil sein. Auf dieses eingekapselte Substrat wird die sog. Keimschicht aufgetragen, welche sich aufgrund ihrer polykristallinen Ausprägung nicht als Solarzellenbulk eignet. Aus diesem Grund wird die Keimschicht mit einem Zonenschmelzverfahren (ZMR) rekristallisiert, wodurch eine multikristalline Siliziumschicht entsteht [Kieliba 2006]. Dieser Rekristallisationsschritt gibt dem Konzept auch seinen Namen, rekristallisiertes-Wafer-Equivalent (RexWE). Die multi-Si Schicht kann nun als Kristallisationsgrundlage dienen und wie unter 2.1.1 beschrieben, epitaktisch verdickt werden um einen Solarzellenbulk zu schaffen. Die folgende Abbildung zeigt das RexWE-Konzept.



Abb. 2.3: KSD Konzept auf einem Fremdsubstrat (RexWE).

Als Trägermaterial bieten sich Keramiken an, da diese kostengünstig sind und die auftretenden mechanischen und thermischen Belastungen aushalten. Für den Stromtransport innerhalb der Zelle, müssen isolierende Keramiken dazu in regelmäßigen Abständen geöffnet werden. Des Weiteren muss das Trägermaterial eingekapselt werden, um die Diffusion von Verunreinigungen in den SZ-Bulk zu unterbinden. Als Einkapselungsmaterial kann z.B. SiC verwendet werden, welches mit Hilfe von Stickstoff leitfähig gemacht werden kann. Es kann somit neben den Funktionen als Diffusionsbarriere und Reflektor, auch noch die Funktion des

elektrischen Leiters übernehmen. Mit diesem Konzept konnte am ISE bereits ein Wirkungsgrad von 13,2% [Lindekugel 2012] erreicht werden.

2.1.3 KSD mittels Transfertechnik

Die bisher vorgestellten KSD-Konzepte müssten in einer industriellen Anwendung aus Kostengründen auf multikristallinen Siliziumwafern basieren, oder (wie unter 2.1.2) auf einer multikristallinen Zwischenschicht. In der Folge ist auch der epitaktisch aufgewachsene Solarzellenbulk multikristallin, was im Vergleich zu monokristallinem Siliziummaterial zu einem etwas niedrigeren Wirkungsgrad führt. Da die flächenbezogenen Kosten der Photovoltaik immer wichtiger werden, steigt der Druck zu höheren Wirkungsgraden, weshalb Konzepte mit hohem Potential entwickelt werden müssen. Ein Konzept mit hohem Wirkungsgradpotential und nur geringem Siliziumverbrauch ist die KSD auf einem „lift-off“ Substrat. Bei dieser Technik wird die Oberfläche eines monokristallinen Wafers elektrochemisch mit Flusssäure geätzt wodurch eine poröse Struktur entsteht. Durch Wasserstofftempern kann der obere Bereich dieser porösen Struktur reorganisiert und somit geschlossen werden, was gleichzeitig die Hohlräume im unteren Bereich vergrößert. Auf diese Weise entsteht eine geschlossene, epitaxiefähige, monokristalline Si-Oberfläche mit einem darunter befindlichen Hohlraum. Die folgende Abbildung zeigt links einen solchen Siliziumwafer welcher in der ConCVD rekristallisiert und epitaktisch verdickt wurde. Des Weiteren ist in der rechten Abbildung das dazugehörige Solarzellenkonzept zu sehen, welches u.a. von Solexel [Kapur 2013], IMEC [Bearda 2013] und dem ISFH [R. Brendel 2013] verwirklicht wurde.

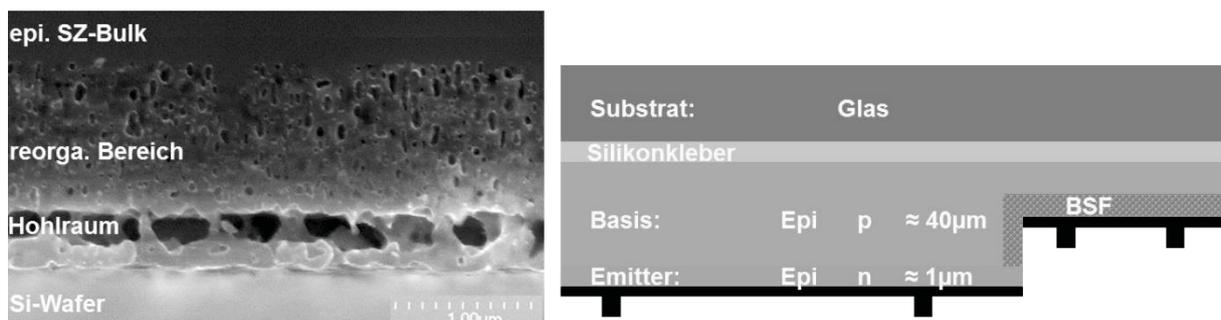


Abb. 2.4: links) reorganisierter und epitaktisch verdickter Wafer aus der ConCVD. rechts) KSD Konzept auf Basis der Transfertechnik.

Man erkennt in der REM-Aufnahme den porösen Hohlraum oberhalb des Siliziumwafers. Darüber befindet sich die reorganisierte, leicht poröse Schicht, welche sich nach oben schließt und schließlich in die geschlossene Epitaxieschicht übergeht. Die Epi-Schicht ist somit nahezu vollständig vom restlichen Substrat getrennt und kann daher abgelöst werden, wodurch das Substrat für die nächste



Abscheidung wiederverwendet werden kann. Die abgelöste Epi-Schicht wird anschließend mit einem Silikonkleber zur mechanischen Stabilisierung auf eine Glasplatte geklebt und rückseitig kontaktiert, wodurch Abschattungsverluste vermieden werden. Dieses Solarzellenkonzept erreichte laut [Kapur 2013] mit einem 40 µm dicken Bulk auf einer Fläche von 243 cm² einen Wirkungsgrad von 20,4%.

2.2 Reaktoren

Die Entwicklung der CVD-Reaktoren am Fraunhofer ISE ist geprägt von der Idee eine kostengünstige CVD-Durchlaufanlage zu entwickeln, welche als Grundlage für die industrielle Umsetzung des materialsparenden KSD-Konzeptes notwendig ist. Bisher am Markt existierende Anlagen sind dazu nicht in der Lage, da sie einen zu geringen Durchsatz bei gleichzeitig zu hohen Kosten aufweisen. Die größte Anlage der Firma Aixtron hat z.B. einen Durchsatz von ca. 0,5 m²/h und somit deutlich weniger als die 75 m²/h, welche eine moderne PV-Linie mindestens benötigt. Die Entwicklung der CVD-Reaktoren am Fraunhofer ISE wird im folgenden Kapitel dargestellt.

2.2.1 RTCVDs

Bei der ersten CVD-Eigenentwicklung des Fraunhofer ISE aus dem Jahr 1996 handelt es sich um die RTCVD100, welche erstmals von [Faller and Hurrle 1999] veröffentlicht wurde. Das Kürzel RT steht für „rapid thermal“, was andeuten soll, dass es sich um eine thermisch aktivierte Gasphasenabscheidung mit vergleichsweise schnellen Abkühl- und Aufheizrampen handelt. Durch die Endung 100 wird verdeutlicht, dass der Rohrdurchmesser der Einhausung 100 mm beträgt. Den nächsten Entwicklungsschritt stellte im Jahr 1999 die RTCVD160 dar, welche erstmalig von [Reber 20004] vorgestellt wurde. Es handelt sich ebenfalls um eine thermische CVD-Anlage mit einem Rohrdurchmesser von 160 mm. Die folgende Abbildung zeigt die prinzipiellen Aufbauten der beiden Anlagen.

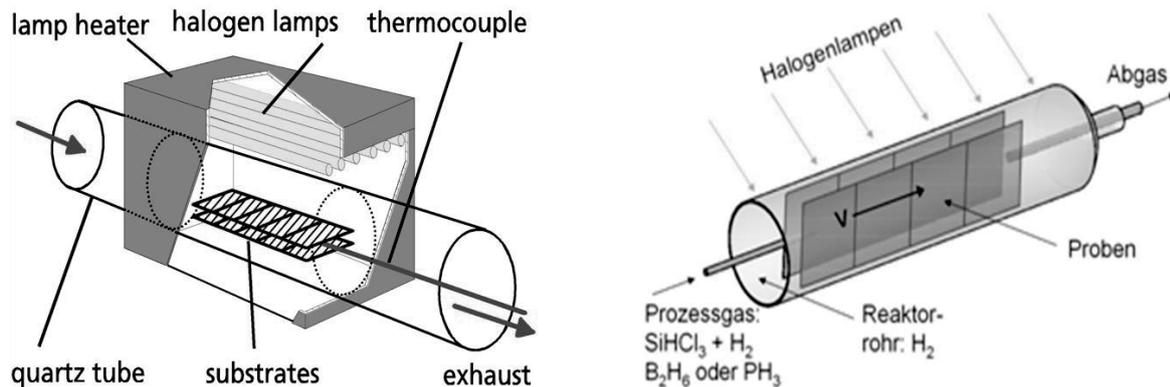


Abb. 2.5: links) Schemabild der RTCVD100 [Faller and Hurrele 1999].
rechts) Schemabild der RTCVD160 [Reber 20004].

Beide Anlagen werden optisch geheizt und haben sich gegenüberstehende Gasein- und Gasauslässe. Die Begrenzungen der Reaktorkammer werden im Wesentlichen durch die Proben selbst gebildet, wobei die längste der seitlichen Begrenzungen aus den Proben besteht. Dieser Aufbau ist bewusst so gewählt um parasitäre Abscheidungen gering zu halten.

Bei der RTCVD100 sind die Proben horizontal angeordnet und haben eine Größe von $65 \times 50 \text{ mm}^2$. Ein Vorschub existiert nicht, weshalb auch kein Durchlaufprozess möglich ist. In der Folge lässt sich nur ein sehr geringer theoretischer Durchsatz von $1 \text{ cm}^2/\text{min}$ abschätzen. Die Defektdichte (EPD⁵) auf polierten Proben liegt nach [Schmich 2008] zwischen 10^3 und 10^4 cm^{-2} , womit sie im Vergleich zu Mikroelektronik-Reaktoren zwar relativ hoch liegt ($\ll 10^3 \text{ cm}^{-2}$), aber ausreichend niedrig für KSD-Solarzellen [Drießen 2013].

Die RTCVD160 ist eine vergrößerte Version mit einem Rohrdurchmesser von 160 mm. Im Hinblick auf die Entwicklung einer Hochdurchsatzanlage sind die $100 \times 100 \text{ mm}^2$ Proben nun senkrecht montiert und als zwei parallele Reihen angeordnet, was zu einer Verdoppelung der Abscheidefläche führt. Die Proben können hier erstmalig mit einem kontinuierlichen Vorschub entlang der Reaktionskammer gefahren werden. Da der Vorschub sich allerdings auf die Reaktionskammer beschränkt, befinden sich die Wafer weiterhin in einem komplett abgeschlossenen Volumen. Es ist hier, wie auch in der RTCVD100, nicht nötig, mit Spülgasen zu arbeiten, welche die Abscheidung beeinträchtigen könnten. Der Durchsatz beträgt theoretisch $10 \text{ cm}^2/\text{min}$. Aufgrund vergleichbarer Materialien und Gasströmungen, befindet sich auch die Qualität der RTCVD160 Proben auf einem ähnlichen Niveau wie die Proben der RTCVD100.

⁵ EPD ist die Abkürzung für Etch-Pit-Density und wird im Folgenden verwendet um die Defektdichte abzukürzen.

2.2.2 ConCVD

Um dem Ziel einer Hochdurchsatzanlage für die PV-Industrie näher zu kommen, wurde im Jahr 2003 die ConCVD (**ContinuousCVD**) als erste Durchlaufanlage in Betrieb genommen. Diese wurde erstmalig von [Hurrle, Reber et al. 2004] veröffentlicht und erlaubt einen Wafertransport durch den gesamten Aufbau. Dadurch erreicht sie einen Durchsatz von $250 \text{ cm}^2/\text{min}$, was ca. $1,5 \text{ m}^2/\text{h}$ oder 60 Wafern mit einer Größe von $156 \times 156 \text{ mm}^2$ (Industriestandard) entspricht. Bei einem kontinuierlichen Durchlauf sind Gasschleusen an der Be- und Entladeseite notwendig, diese bestehen aus Pumpen, Strömungswiderständen und Gasduschen. Des Weiteren muss ein Vorlauf zum Aufheizen der Proben und ein Nachlauf zum Abkühlen eingeplant werden. Diese Anforderungen vergrößern die Abmessungen der Anlage auf eine Länge von ca. 7 m. Bei dieser Länge kann Quarz als Material zum inneren Aufbau aus Kostengründen nicht mehr verwendet werden. Es wird daher auf kostengünstigeres Grafit als Material zum inneren Aufbau der ConCVD zurückgegriffen. Die nachfolgende Abbildung zeigt ein Bild der ConCVD aus dem Jahr 2013, deren Querschnitt und den schematischen Aufbau als Draufsicht.

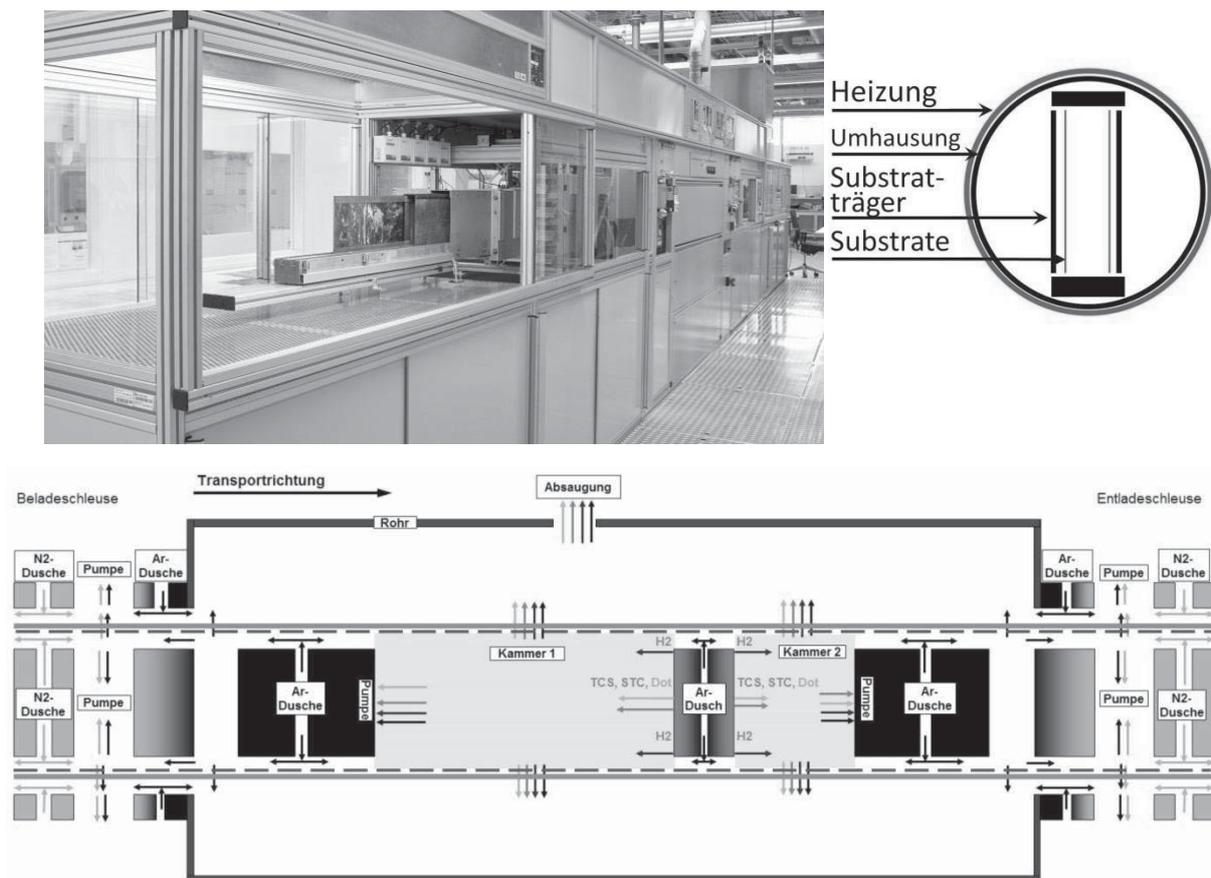


Abb. 2.6: oben) Fotografie und Querschnitt der ConCVD.
unten) schematischer Aufbau der ConCVD als Draufsicht.

Im oberen Bild ist die ConCVD aus der Richtung der Entladeseite zu sehen. Man erkennt in der Mitte die Ofensektion gefolgt von der Gasdusche und der Entladestation. An der Entladeseite ist ein Grafiträger beladen mit drei 156x156 mm² Siliziumwafern zu erkennen. Im Querschnitt ist das Siliziumcarbitorohr zu erkennen, welches die gastechnische Hülle der ConCVD bildet, diese wird von außen durch elektrisch betriebene Spulen (35 kW) geheizt. Des Weiteren erkennt man eine doppelte Trägerspur welche, angedeutet durch die dünnen blauen Linien, mit Wafern beladen ist.

Im unteren Schemabild ist die ConCVD als Draufsicht dargestellt. Die beiden durchgehenden Linien, welche mit blau gestrichelten Linien ergänzt sind, sollen die Fahrspur der mit Wafern beladenen Träger durch die Anlage symbolisieren. Diese beiden Trägerspuren teilen die Anlage in einen Bereich zwischen den Trägern und einen Bereich außerhalb der Träger. Wenn im Folgenden von innerhalb und außerhalb der Träger die Rede ist, ist diese Einteilung gemeint. Demzufolge teilen sich alle Schleusenteile in einen inneren und einen äußeren Teil. An beiden Enden der Anlage sind Gasschleusen mit identischem Aufbau installiert. Eine Gasschleuse besteht mittig aus einer Pumpe, welche beidseitig von Strömungswiderständen mit integrierten Gasduschen eingeschlossen wird. Auf diese Weise können Atmosphären effektiv von einander getrennt werden, ohne dass eine mechanische Absperrung notwendig ist. In der Anlagenmitte, bei Temperaturen bis 1200°C muss mit Argon (Ar) gespült werden, da sich auf den einfahrenden Si-Proben sonst eine Siliziumnitridschicht bilden würde, die epitaktisches Wachstum verhindert. Die Ar-Duschen, welche den N₂-Duschen nachgelagert sind, stellen somit den zweiten Wechsel der Atmosphäre dar. Abgetrennt durch die Ar-Duschen befinden sich im Zentrum der Anlage die Reaktionskammern, welche untereinander durch eine weitere Ar-Dusche voneinander getrennt sind. Insgesamt besteht die ConCVD demnach aus 7 voneinander getrennten Atmosphären, welche durch den Druckverlauf realisiert werden, wie es der folgenden Abbildung zu erkennen ist.

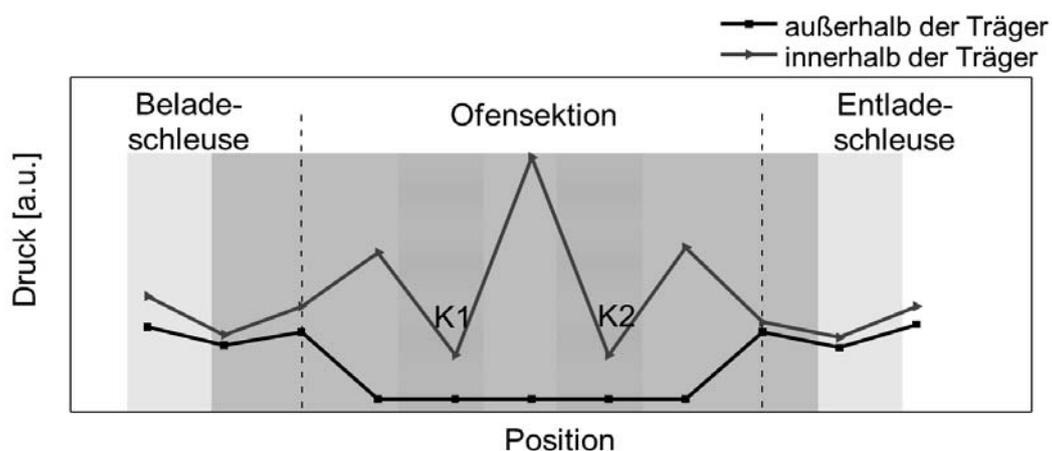


Abb. 2.7: Druckverlauf entlang der Trägerspuren innerhalb der ConCVD.



Am Eingang an der Be- und Entladeschleuse müssen alle Drücke größer als Null sein, da sonst Sauerstoff aus dem Labor in die Anlage gesaugt wird. Dies wird durch die N₂-Duschen erreicht welche den vier äußeren Druckmesspunkten entsprechen. Die nach innen folgenden Druckmesspunkte sind an der Stelle der Schleusenpumpen welche die Stickstoffatmosphäre von der Argonatmosphäre trennen. Weiter mittig folgen die Argonduschen, welche innerhalb der Träger näher an den Reaktionskammern liegen (Vgl. Abb.2.6). Im Zentrum der ConCVD befinden sich innerhalb der Träger die Reaktionskammern und der mit Argon gespülte Trennblock, parallel dazu das SiC-Rohr mit einem konstanten Druck. Da Gase immer in Richtung des niedrigeren Druckes strömen, werden durch diesen Druckverlauf alle Atmosphären voneinander getrennt. Dies ist dargestellt durch die hinterlegten Farben, grün für Stickstoff, schwarz für Argon und rot-blau für das Reaktionsgemisch aus Wasserstoff und Chlorsilan.

Um sicherzustellen, dass die Proben auf den Trägern bleiben, wurde das System der Waferansaugung entwickelt. Bei diesem Prinzip müssen alle Drücke innerhalb der Träger größer sein als der gegenüberliegende Druck außerhalb der Träger. Der Druckverlauf in Abbildung 2.7 entspricht genau diesem Prinzip. Der Druckunterschied führt in Verbindung mit den Löchern in den Trägern führt zu einem Ansaugen der Wafer an die Träger und somit zu einem sicheren Transport durch die Anlage. So ist in den letzten Jahren eine Waferbruchrate bei den Proben von unter 1% erreicht worden, bei Einberechnung der Dummywafer kann die Bruchrate mit unter 0,1% abgeschätzt werden. Bei dem Prinzip der Waferansaugung nimmt man in Kauf, dass die Träger zu einem geringen Teil gasdurchlässig sind, was in Abb. 2.5 durch die Pfeile quer zu den Trägern gekennzeichnet werden soll. Diese Durchlässigkeit hat zur Folge, dass Reaktionsgase an der Rückseite der Proben entlang in den äußeren Bereich gelangen können.

Die Reaktionskammern können unabhängig voneinander mit Reaktionsgasen betrieben werden. Als Reaktionsgase zur Verfügung stehen die Chlorsilane STC und TCS⁶, Wasserstoff (H₂) und die Dotiergase Diboran (B₂H₆) und Phosphin (PH₃). Der größte Unterschied in der Gaszusammensetzung der Reaktionskammern im Vergleich mit anderen CVD-Anlagen, ist das hier notwendige Spülgas Argon. Bei einem Fluss von 20 slm an den kammerbegrenzenden Ar-Duschen, gelangt so von beiden Seiten ca. 10 slm Argon in die Reaktionskammern. Ein weiterer Unterschied, und unter Umständen die direkte Folge der Ar-Spülung, ist die große Menge an Wasserstoff (bis zu 60 slm) welcher in beiden Reaktionskammern eingesetzt werden muss um eine gleichmäßige Abscheidequalität zu erreichen.

⁶ TCS = Trichlorsilan, SiHCl₃ STC = Siliziumtetrachlorid, SiCl₄

Die ConCVD verfügt über 6 Heizzonen, welche unabhängig voneinander betrieben werden können. Die erste beginnt ca. 30 cm vor der Kammer 1, wodurch bei einem kontinuierlichen Vorschub von 2,5 cm/min und nach Umsetzung von Isolierungsmaßnahmen eine Temperatur von ca. 1092°C am Kammeranfang gehalten werden kann (mit 1100°C als Solltemperatur in der Kammer). Auf der anderen Seite endet die letzte Heizzone (HZ6) mit dem Ende der Kammer 2, weshalb diese auch bei einem Vorschub von 2,5 cm/min nur auf eine Temperatur von ca. 1030°C gebracht werden kann. Die Temperaturmessung erfolgt an sechs Messpunkten außerhalb der Träger und ist somit nur eine indirekte Messung, da die Temperatur auf der Waferoberfläche entscheidend ist. Um die Temperatur an der Waferoberfläche zu messen und mit der Anlagenmessung zu vergleichen, wurde ein Versuch durchgeführt, bei welchem Si-Wafer mit einer Borglasbeschichtung 24 h in der ConCVD getempert wurden. Die Borglasbeschichtung hatte dabei eine Dicke von 200 nm und eine Dotierstoffkonzentration von $1e20 \text{ cm}^{-3}$. Abhängig von der herrschenden Temperatur auf der Waferoberfläche, diffundieren die Boratome während des Temperns in das Silizium und erzeugen ein temperaturabhängiges Dotierprofil. Anhand dieses Dotierprofils kann die Temperatur berechnet werden, welche während des Temperns auf der Waferoberfläche geherrscht hatte. [Heermann 2014]. Das Dotierprofil kann dazu mittels SRP (siehe Messmethoden) aufgenommen werden, aufgrund der zerstörenden Probenvorbereitung jedoch nur an wenigen Stellen. Eine Alternative mit hoher Ortsauflösung ist die Fakirmessung (siehe Messmethoden), bei welcher anhand des Schichtwiderstandes auf das Dotierprofil geschlossen wird. Da mehrere Annahmen in dieser Messung stecken ist sie jedoch ungenauer. Die nachfolgende Grafik zeigt das Ergebnis dieser Messung.

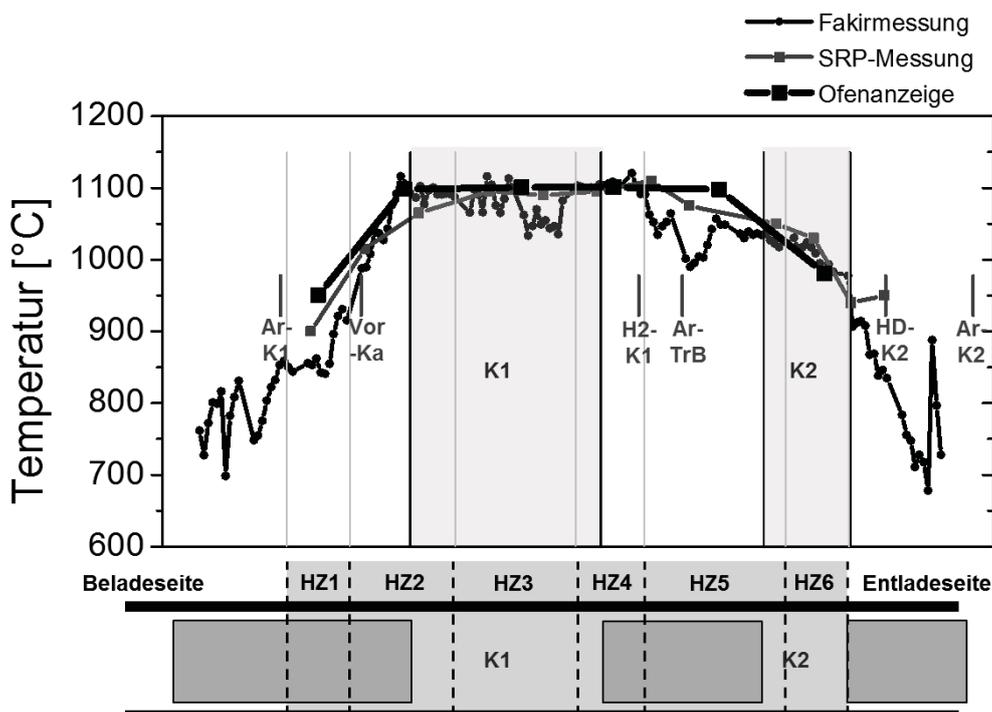


Abb. 2.8: Temperaturverlauf auf der Waferoberfläche entlang der ConCVD.



Man erkennt, dass die Temperaturmessung der sechs Messfühler gut mit der Temperatur übereinstimmt, welche anhand der SRP-Messung errechnet wurde. Die nach der Fakirmessung ermittelte Temperatur weicht an den Argonduschen vor der Kammer 1 (Ar-K1), nach der Kammer 2 (Ar-K2), am Trennblock (Ar-TrB) und an der Stelle des Wasserstoffeinlasses von K1 (H₂-K1) von den anderen Messungen ab. An diesen Stellen strömt relativ kaltes Gas in die Anlage wodurch es lokal zu einem Kühlungseffekt kommen kann. Die Temperatur steigt bei diesem stationären Versuch vor der Reaktionskammer 1 innerhalb von nur 35 cm von 800 auf 1100°C an, innerhalb dieser hält sie sich weitgehend auf einem Niveau von 1100°C. Die SRP-Messung am Kammereingang gibt allerdings eine Temperatur von 1070°C an und die Fakir-Messung die schon erwähnte Abkühlung am H₂-Einlass auf ca. 1050°C. In Kammer 2 schwankt die Temperatur zwischen 1050°C an der inneren und 940°C an der äußeren Seite, was zu deutlich schlechteren Wachstumsbedingungen in dieser Kammer führt.

Der Sauerstoffhintergrund ist eine weitere entscheidende Kenngröße bei epitaktischen Prozessen. So darf nach [Herring 1990] die Sauerstoffkonzentration bei 1100°C einen Wert von 19 ppm und bei 1000°C einen Wert von 2 ppm nicht übersteigen, da sonst das native Oxid auf der Siliziumoberfläche der Probe nicht reduziert wird. Näheres dazu in Kapitel 3.2 unter Absatz 5. Sowohl für stationäre, als auch für kontinuierliche Prozesse, liegt der Sauerstoffhintergrund der ConCVD über ein weites Spektrum von Parametereinstellungen bei unter 5 ppm im Rohr und weniger als 0,3 ppm in den Reaktionskammern (entspr. der Nachweisgrenze). Somit befindet sich der Sauerstoffhintergrund in Kammer 1 (1100°C) deutlich unter der kritischen Marke. Für die Reaktionskammer 2 liegt der Sauerstoffhintergrund ebenfalls niedrig genug, aufgrund des Temperaturabfalls zur Außenseite jedoch nahe am kritischen Wert (siehe Abb. 3.2). Da hier nur noch eine Temperatur von 940°C erreicht wird, beträgt der Abstand zur Oxidbildung nur noch 20°C oder 0,2 ppm.

2.2.3 ProConCVD

Der Durchsatz der ConCVD ist mit 1,5 m²/h immer noch mehr als eine Größenordnung von den in der Industrie geforderten 75 – 100 m²/h entfernt. Um den endgültigen Beweis der industriellen Einsatzmöglichkeit von offenen CVD-Anlagen zu erbringen, wurde die ProConCVD (ProductionConCVD) konstruiert und erstmalig von [Reber 2009] vorgestellt. Diese Anlage hat im Wesentlichen den gleichen inneren Aufbau wie die ConCVD (Abbildung 2.5 unten), allerdings bei einem deutlich höheren Durchsatz. Die folgende Abbildung zeigt eine Fotografie und den Querschnitt der ProConCVD



Abb. 2.9: links) Fotografie der ProConCVD.
rechts) Schematischer Querschnitt der ProConCVD [Reber 2009].

Auf der Fotografie sieht man, wie ein mit 9 Wafern beladener Träger in die ProConCVD eingesetzt wird. Außerdem ist das Steuerpult zu erkennen, mit dem die gesamte Anlage überwacht und gesteuert werden kann.

Der Querschnitt (rechts) ist im Vergleich zu dem der ConCVD (Abbildung 2.5) deutlich komplexer, er besteht aus drei Doppelspuren bei welchen auch in der Höhe drei Wafer übereinander angeordnet sind. Somit kommt man auf die 9 fache Waferbeladung im Vergleich zur ConCVD. Im Zusammenspiel mit längeren Reaktionskammern und einer (auch im Verhältnis) höheren Heizleistung wird ein Durchsatz von $30 \text{ m}^2/\text{h}$ erreicht. Die Doppelspuren sind getrennt durch Grafitstäbe welche elektrisch beheizte Widerstände darstellen, die Maximalleistung der Heizung beträgt dabei 400 kW .





3 Grundlagen der Siliziumepitaxie

Die Epitaxie wurde entwickelt um unterschiedlich dotierte Schichten in einem Siliziumkristall herstellen zu können. Sie ist damit eine grundlegende Technik in der Mikroelektronik zur Herstellung von Transistoren und anderen elektronischen Bauteilen. Zwar gelten in der PV-Industrie andere Anforderungen, doch die zugrunde liegenden Vorgänge sind die gleichen.

Dieses Kapitel gibt zunächst einen Überblick über die drei Hauptgruppen der Abscheidetechniken, wodurch auch die in dieser Arbeit verwendete Gasphasenabscheidung eingeordnet wird. Anschließend wird genauer auf die Silizium-Gasphasenabscheidung eingegangen um eine theoretische Grundlage für die weiteren Kapitel zu erarbeiten. Ein ebenso wichtiger Bestandteil für das Verständnis von Kristallwachstum ist das Jackson-Kriterium und das Prinzip der Übersättigung welche am Schluss dieses Kapitels vorgestellt werden.

3.1 Epitaxieverfahren im Überblick

Es gibt eine große Anzahl an unterschiedlichen Epitaxieverfahren, welche sich anhand der Quelle ihrer Reaktanden einteilen lassen. Einen genauen Überblick gibt [Seshan 2002; Poortmans 2005].

Bei der Flüssigphasenepitaxie („Liquid-Phase-Epitaxie“, LPE) wird der zu beschichtende Wafer in eine mit Silizium übersättigte Lösung gebracht. Temperaturen von 700°C bis 900°C sind ausreichend um epitaktisches Wachstum mit einer Abscheiderate bis zu 1 µm/min [Poortmans 2005] zu erreichen. Solarzellenbulks dieser Technik zeigen einen hohen Wirkungsgrad, doch ist die industrielle Umsetzung aufgrund der Oberflächentopologie schwierig [Poortmans 2005; Müller 2006].

Die physikalische Gasphasenabscheidung („Physical-Vapour-Deposition“, PVD) wird so genannt, da die abzuscheidende Spezies mittels physikalischer Prozesse (z.B. Verdampfen oder Sputtern) in die Gasphase überführt wird. Anschließend wird sie auf die Oberfläche der Wafer geleitet wo sie epitaktisch aufwachsen kann.

Die dritte Hauptgruppe der Epitaxieverfahren ist die chemische Gasphasenabscheidung („Chemical-Vapour-Deposition“, CVD). Bei diesem Verfahren werden mehrere Reaktionsgase (Precursor⁷) in den Reaktor geleitet wo sie miteinander reagieren und so die abzuscheidende Spezies bilden. Die Reaktion zur Bildung der abzuscheidenden Spezies erfordert eine Aktivierungsenergie, welche durch Plasma („Plasma-Enhanced“, PECVD) oder hohe Temperaturen („Thermal-Enhanced“, TECVD) eingekoppelt wird. Außerdem können die thermisch aktivierten Abscheideprozesse noch über den Druck einordnen werden bei welchem sie

⁷ Englisch für Vorgänger

stattfinden. Es gibt die Ultra-Hochvakuum-CVD („Ultra-high-Vacuum“, UHVCVD), die Unterdruck-CVD („Low-Pressure“, LPCVD), die Niederdruck-CVD („Reduced-Pressure“, RPCVD) und die Atmosphärendruck-CVD („Atmospheric-Pressure“, APCVD). Die Spannweite der Drücke reicht somit von 10^{-1} – 10^{-3} Pa bei der UHVCVD bis zu Atmosphärendruck, wobei bei niedrigeren Drücken eine niedrigere Temperatur ausreichend ist.

Aufgrund der offenen Bauweise der ConCVD und der ProConCVD kommt hier nur das Verfahren bei Atmosphärendruck, die APCVD in Frage. Die hier notwendigen hohen Temperaturen von 950°C bis 1250°C ermöglichen eine hohe Abscheiderate.

3.2 Prinzip der Siliziumabscheidung durch CVD

Bei der Silizium-CVD werden Chlorsilane (z.B. SiCl_4 oder SiHCl_3) und Wasserstoff (H_2) als Precursor in die Reaktionskammer geleitet, diese reagieren zu Chlorwasserstoff (HCl) und Silizium (Si) welches sich abscheidet. Die Gesamtreaktionsgleichungen für diese beiden Precursor lauten nach [Aoyama 1983] und [Habuka 1996] wie folgt:



Diese Reduktion des Chlorsilan läuft in mehreren Phasen ab, welche in Übereinstimmung mit [Habuka 1996] in folgender Abbildung dargestellt sind.

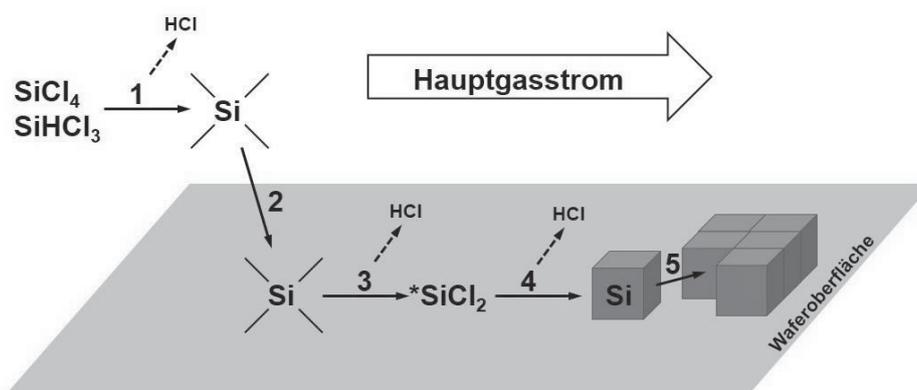
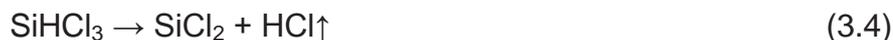


Abb. 3.1: Ablaufschema des Si-CVD Prozesses⁸.

⁸ Das * im SiCl_2 deutet darauf hin, dass dieses Molekül am Siliziumsubstrat chemisorbiert ist.

Der Abscheideprozess kann in folgende Phasen eingeteilt werden: die Gasphasenreaktionen, bei denen die ankommenden Gase (zumindest teilweise) dissoziiert werden (1), der Transport der entstandenen Chlorwasserstoffspezies auf die Siliziumoberfläche (2), die Reaktion der Chlorwasserstoffspezies zu *SiCl_2 und damit eine Chemisorption (3), die Zersetzung des *SiCl_2 zu einem Siliziumatom (4) und die Oberflächendiffusion des Siliziumatoms zu einem energetisch günstigen Platz im Kristallgitter des Substrates (5). Mit dem letzten Schritt wird das Kristallgitter des Substrates fortgeführt, weshalb die Epitaxie von einer Kristallinformation des Substrates abhängig ist.

1) Gasphasenreaktionen: Laut [Aoyama 1983] können die Precursor ($SiCl_4$ und $SiHCl_3$) selbst, sowie deren Zerlegungsprodukte (SiH_2Cl_2 , $SiCl_2$ und $SiHCl_3$ bei $SiCl_4$ als Precursor) an den Oberflächenreaktionen und somit am Schichtaufbau teilhaben. Folgende Gleichungen lassen sich daraus ableiten:



Das $SiCl_4$ wird zu $SiHCl_3$ reduziert und dieses schließlich weiter zu $SiCl_2$ und SiH_2Cl_2 . Welche Reaktion abläuft und welcher Molanteil dabei umgesetzt wird, hängt von dem verwendeten Precursor, der Verweildauer in der Reaktionskammer, der Gaszusammensetzung und der Temperatur ab. Je niedriger die Neigung zur Dissoziation des Precursors, desto weniger Reaktionen finden in der Gasphase statt. Folgende Mechanismen fördern die Reduktion der Precursor und erhöhen damit den Molanteil der Zerlegungsprodukte:

- Längere Verweildauer in der Reaktionskammer.
- Höhere Temperatur
- Bessere Durchmischung
- Niedriger HCl-Gehalt, z.B. durch Verwendung von TCS anstelle von STC.

Die Verweildauer und die Durchmischung sind je nach Gasgeschwindigkeit und Reaktorgeometrie für jede Anlage verschieden, weshalb keine allgemein gültigen Aussagen gemacht werden können. Berechnungen zur Temperatur von [Habuka 1996; Faller 1998; Bau 2003] zeigen, dass ab $1100^\circ C$ $SiCl_2$ die dominierende Spezies auf der Waferoberfläche ist und somit (3.3) und (3.4) fast vollständig abgelaufen sind.

2) Transport: Der Transport aus dem Hauptgasstrom (in der Regel parallel zur Probe) auf die Substratoberfläche findet bei einer laminaren Hauptströmung durch Diffusion statt. Daher ist der Konzentrationsgradient der Gasspezies zwischen Hauptströmung und Oberflächengrenzschicht, sowie die Temperatur der Gase, entscheidend für den Transport auf die Oberfläche. Bei einer turbulenten Gasführung



wird der Diffusionstransport durch einen chaotischen Gasstrom unterstützt. Die Transportraten können so deutlich erhöht werden, allerdings ist eine homogene Gasverteilung schwer herzustellen.

3) Chemisorption: Gelangt SiCl_4 ohne eine vorherige Reaktion bis an die Substratoberfläche, so muss es hier nach Gleichung (3.3) zu SiHCl_3 zerfallen um anschließend chemisorbiert zu werden. Die anderen Chlorsilane können an der Substratoberfläche direkt chemisorbiert werden, es ergeben sich nach Habuka [Narusawa 1994; Habuka 1996] und Narusawa [Narusawa 1994] folgende Gleichungen:



Die Gleichung (3.6) entspricht der Gleichung (3.4) mit dem Unterschied, dass sie nicht in der Gasphase stattfindet und daher das entstandene SiCl_2 chemisorbiert ist (was durch das * gekennzeichnet wird). Bereits in der Gasphase entstandenes SiCl_2 kann ohne Nebenprodukte chemisorbiert werden. Laut [Ohshita 1991] ist das adsorbierte $* \text{SiCl}_2$ Molekül sp^3 hybridisiert, die beiden Chloratome sind dabei in Richtung der Gasphase gerichtet. Auf diese Weise ergibt sich laut [Habuka 1996] bei üblichen Gaszusammensetzungen (durchschnittliches Molekulargewicht ca. 4,5 kg/mol) und 1100°C eine zu 50% mit Chloratomen belegte Oberfläche. Bei niedrigeren Temperaturen steigt die Oberflächenbelegung mit Chlor, da der nachfolgende Schritt langsamer abläuft.

4) Zersetzung des $* \text{SiCl}_2$ zu Si: Bei Wasserstoffüberschuss findet die Reduktion von $* \text{SiCl}_2$ zu Silizium statt. Folgende Gleichung beschreibt diese Reaktion [Habuka 1996] und [Ohshita 1991]:



Das Siliziumatom wechselt bei dieser Reaktion laut [Ohshita 1991] vom sp^3 hybridisierten Zustand in die sp^2 Konfiguration. Das Siliziumatom ist somit in das Siliziumsubstrat eingebaut.

5) Einbau in das Kristallgitter: Aufgrund der sp^2 Konfiguration hat ein Siliziumatom auf einer glatten Oberfläche nur eine Bindung zum Substrat. Es kann daher bei ausreichend hohen Temperaturen auf der Substratoberfläche diffundieren und sich einen energetisch günstigeren Platz suchen [Giling 1975]. In der Regel sind das die Kristallstufen des Substrates, wo dem Siliziumatom mehrere Bindungspartner zur Verfügung stehen. Auf diese Weise baut sich das zusätzliche Siliziumatom in das Kristallgitter ein und führt den Kristall fort. Neben der hohen Temperatur ist dazu eine saubere und sauerstofffreie Oberfläche nötig. Die Verunreinigung stellt für das Siliziumatom eine nicht zu überwindende Barriere dar, daher lagert es sich an dieser an ohne sich in den Kristall einzubauen. Mit fortschreitender Abscheidedauer führt

das zu einer Anhäufung von Siliziumatomen an der Verunreinigung was einem dendritischen⁹ Wachstum entspricht.

Da sich die Siliziumproben vor der Abscheidung im Labor und damit in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre befinden, ist es auch bei sehr sorgfältiger Arbeitsweise nicht zu verhindern, dass sich auf der Oberfläche eine SiO_2 -Schicht bildet. Die Verunreinigung der Substratoberfläche mit diesem nativen Oxid nimmt daher eine besondere Stellung ein. Um zu verhindern, dass sich eine SiO_2 -Schicht negativ auf das Schichtwachstum auswirkt, muss es noch vor der Abscheidung im Reaktor selbst entfernt werden. Die folgende Abbildung nach [Herring 1990; Green 2008] zeigt die theoretische Grenze ab der es zu einer Reduktion der SiO_2 -Schicht kommt.

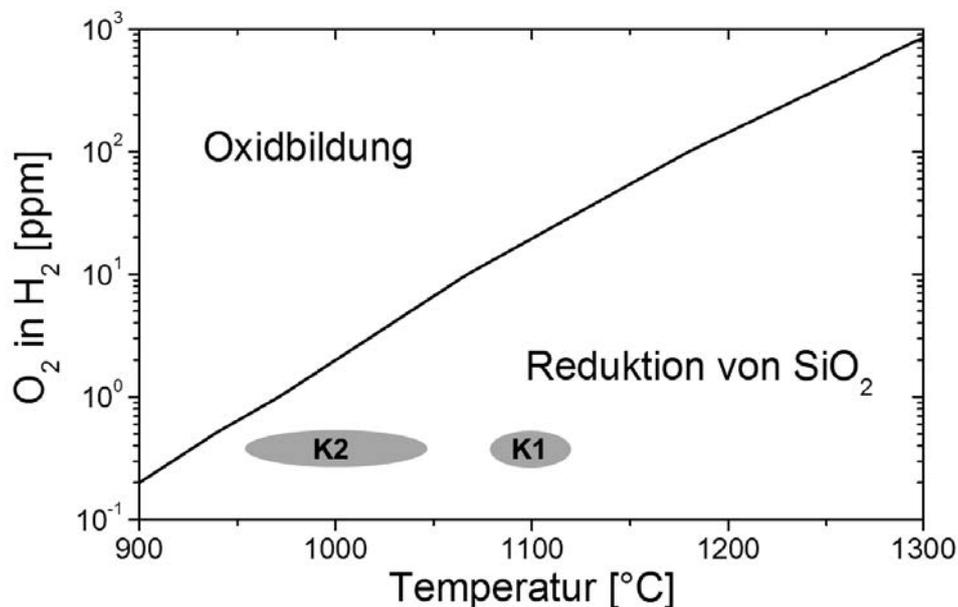


Abb. 3.2: Übergang zwischen Reduktion und Oxidation von SiO_2 in Abhängigkeit der Temperatur [Herring 1990].

Bei einem Sauerstoffhintergrund in der Reaktionskammer unterhalb der Kurve, wird die native SiO_2 -Schicht auf der Substratoberfläche reduziert, es bildet sich außerdem kein neues SiO_2 . Liegt der Arbeitsbereich der CVD-Anlage oberhalb dieser Kurve, verbleibt das SiO_2 stabil auf der Substratoberfläche, zudem kommt es zur Bildung von weiterem SiO_2 durch den Restsauerstoff. Wie unter Kapitel 2.2.2 beschrieben, erreicht die ConCVD in den Reaktionskammern trotz der offenen Bauweise einen Sauerstoffhintergrund kleiner 0,3 ppm. Somit liegt der Arbeitsbereich der ConCVD ab Temperaturen über 920°C im Bereich der Reduktion von SiO_2 . Es

⁹ Ein Dendrit (vom griechischen déndron „Baum“) ist eine chaotische Kristallisationsstruktur welche einem Baum ähnelt und bei der Züchtung von Kristallen als Fehler anzusehen ist.



kann daher davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche der Substrate weitgehend sauerstofffrei ist und somit gute Bedingungen für den Einbau von Silizium in das Kristallgitter herrschen. Die Kammer 2 liegt jedoch aufgrund der niedrigeren Temperatur näher an der Grenzkonzentration von Sauerstoff, dies gilt insbesondere für den kühleren Ausgangsbereich der Kammer wo nur noch ca. 940°C herrschen. Der Abstand zur Oxidbildung beträgt somit lediglich 20 K oder 0,2 ppm, weshalb nicht ausgeschlossen werden kann, dass der Grenzwert gelegentlich überschritten wird. Es ist daher dringend notwendig die Heizleistung in der Kammer 2 zu erhöhen.

Neben den eben beschriebenen Abläufen zum Einbau von Silizium, gibt es noch weitere, entgegengesetzte Reaktionen welche zu einem Abtrag von Silizium führen:

Desorption und Ätzen: Durch die Reduktionen der Chlorsilane beim Einbau von Silizium wird stets Wasserstoff verbraucht und HCl gebildet, wodurch sich die Gaszusammensetzung während der Abscheidung ändert. Da chemische Reaktionen immer in Richtung des Gleichgewichtes ablaufen, kann mit dem Verhältnis dieser Ausgangs- und Endstoffe das Gleichgewicht gezielt verschoben werden. Bei H₂-Überschuss dominieren die Abscheidungsprozesse, bei HCl-Überschuss kommt es zur Desorption von *SiCl₂ und zum Ätzen von Silizium. Folgende Gleichungen beschreiben laut [Habuka 1996] und [Habuka, Suzuki et al. 2005] diese Reaktionen:



Die Gleichung (3.9) beschreibt den Ätzzvorgang, bei welchem aus einem fest eingebundenen Siliziumatom ein lediglich adsorbiertes *SiCl-Molekül wird. Gleichung (3.10) führt diese Entwicklung fort und schwächt die Bindung zwischen Substrat und Siliziumatom weiter, es entsteht *SiCl₂. Dieses chemisorbierte Molekül kann anschließend auf zwei Arten desorbieren, beschrieben durch Gleichung (3.11) und (3.12). Aufgrund der gleichzeitig ablaufenden und in Konkurrenz stehenden Reaktionen zwischen Schichtwachstum und Siliziumabtrag, ist das Chlor-Wasserstoff-Verhältnis (Cl/H-Verhältnis) eine wichtige Größe zur Beschreibung der Kristallisationsbedingungen und entscheidend dafür, ob abgeschieden oder geätzt wird. Bei einer Temperatur von 1100°C und STC als Precursor beginnt der Umschlag von Wachstum auf Ätzen bei einem Cl/H-Verhältnis von ca. 0,2. Für diese Gleichgewichtsberechnung wurde das Programm EQS4WIN [Mathtrek 2014] verwendet.



3.3 Wachstumsbedingungen

Da immer sowohl Ätz- als auch Abscheidereaktionen stattfinden, bestimmen die Reaktionsgeschwindigkeiten der Einzelreaktionen ob abgeschieden oder geätzt wird. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Abscheiden und Ätzen ein, was zu einer globalen Abscheide- oder Ätzrate führt. Durch Zugabe von HCl (Produkt der Abscheidung) verlagert sich das Gleichgewicht der Einzelreaktionen, sodass HCl in größerem Umfang verbraucht wird. Es kommt daher vermehrt zu Ätzzvorgängen. Somit kann durch die HCl-Menge eingestellt werden, ob und wie stark abgeschieden bzw. geätzt werden soll. Analoges kann man für das Wasserstoffverhältnis nicht sagen, da die Cl/H-Verhältnisse Werte von ca. 0,025 – 0,1 annehmen und deshalb der Wasserstoffgehalt deutlich höher ist. Bei weiterer Erhöhung wird der Precursor so stark verdünnt, dass der Einfluss der kinetischen Hemmung dominiert.

Neben der Reaktionsgeschwindigkeit gibt es auch einen qualitativen Einfluss des Cl/H-Verhältnisses auf den Ätzzvorgang. Je nach HCl-Menge kann der Ätzzvorgang von tiefen Ätzzgruben über eine facettierte bis hin zu einer planen Oberfläche führen. Näheres dazu ist zu finden unter [van der Putte, van Enckevort et al. 1978; Tsukamoto, Giling et al. 1982; Schmich 2008].

Auch im Abscheideregime hat das Cl/H-Verhältnis einen qualitativen Einfluss und führt zu unterschiedlichen Oberflächenstrukturen. Die folgenden theoretischen Erläuterungen bilden die Grundlage, um aus der Gaszusammensetzung verschiedene Wachstumsbedingungen ableiten zu können.

3.3.1 Jackson Kriterium

Die mikroskopische Struktur eines Kristalls wird bestimmt durch die Bedingungen unter denen er gewachsen ist. Laut [Jackson 1958] werden dabei Bedingungen unterschieden, welche zu rauem oder zu glattem Wachstum führen.

Es wird angenommen, dass das Wachstum auf einer glatten Oberfläche startet welche aus N Atomen besteht. Auf diese glatte Oberfläche werden N_A zusätzliche Atome abgeschieden, wodurch sich die Oberflächenenergie ΔF_S ändert. Die entsprechende Gleichung lautet:

$$\frac{\Delta F_S}{NkT_e} = \alpha \frac{N_A}{N} \left(1 - \frac{N_A}{N}\right) + \frac{N_A}{N} \ln \frac{N_A}{N} + \left(1 - \frac{N_A}{N}\right) \ln \left(1 - \frac{N_A}{N}\right) \quad (3.13)$$

T_e ist die Gleichgewichtstemperatur und k die Boltzmannkonstante. Setzt man für den Jackson-Faktor α nun beliebige Werte ein, kommt man zu folgendem Ergebnis:

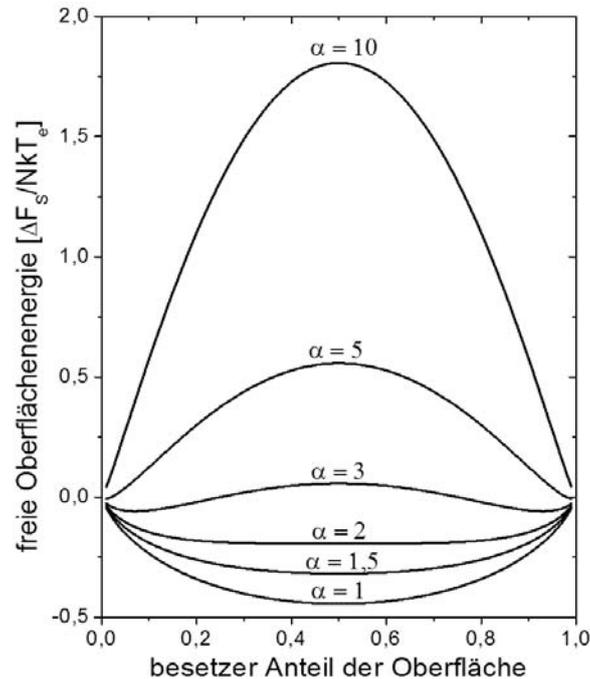


Abb. 3.3: Freie Oberflächenenergie als Funktion der Oberflächenbelegung.

Da das Oberflächenwachstum ein System darstellt, welches bestrebt ist immer den Zustand minimaler Energie anzunehmen, besteht in Abhängigkeit des Jackson-Faktors ein Bestreben, die Oberfläche ganz oder nur zur Hälfte zu besetzen. Für $\alpha < 2$ fällt das Minimum der Oberflächenenergie mit einer halb besetzten Oberfläche zusammen. Eine zur Hälfte besetzte Oberfläche kann dabei als maximal rau angesehen werden, demnach führen Bedingungen mit $\alpha < 2$ zu einem rauen Wachstum. Für $\alpha > 2$ fällt das Minimum der Oberflächenenergie mit einer voll bzw. einer gar nicht besetzten Oberfläche zusammen. Dies bedeutet, dass für $\alpha > 2$ die Wachstumsbedingungen unterkritisch sind und zu einem glatten Wachstum führen sollten. Da α hier beliebig gewählt und keiner speziellen Stoffkombination zugeordnet wurde, gilt der Zusammenhang für alle Kristallisationsvorgänge. Um das Ergebnis aus Abb. 3.3 sinnvoll anwenden zu können, definiert Jackson den Faktor α zu einer reaktionsabhängigen Größe.

$$\alpha = \frac{\Delta H}{RT_e} \frac{Z_A}{Z} \quad (3.14)$$

ΔH ist die temperaturabhängige Reaktionsenthalpie und R die universelle Gaskonstante. Z ist die Gesamtanzahl der Bindungspartner des einzubauenden Atoms (bei Silizium vier) und Z_A ist die Anzahl der Bindungspartner in der Wachstumsebene. Im Fall von (111)-Silizium ($Z_A = 3$) ergibt sich $Z_A/Z = 0,75$, bei (100)-Silizium ($Z_A = 2$) ist $Z_A/Z = 0,5$. Mit Ausnahme der temperaturabhängigen Reaktionsenthalpie stehen in Gleichung (3.14) nur Konstanten und stoffspezifische Konstanten. Der Jackson-Faktor ist somit eine einheitslose, stoffspezifische und

temperaturabhängige Größe welche den Drang zur Kristallisation (Reaktionsenthalpie) mit den Kristallisationsbedingungen (Z_A/Z und T_e) in Verbindung setzt. Es kann somit eine Aussage darüber gemacht werden ob ein System einen zu großen Drang zur Kristallisation (überkritisches Wachstum bei $\alpha < 2$) hat, wodurch es schon in der Gasphase zu Kristallisation und zu dendritischem Wachstum kommt. Des Weiteren wird auch der Effekt der Unterkühlung einer Lösung berücksichtigt, da die temperaturabhängige Reaktionsenthalpie bei niedrigeren Temperaturen kleiner wird und sich α somit auch verringert. Im Allgemeinen jedoch sind die Einflüsse der Temperatur gering

3.3.2 Kritische Übersättigung nach Mustaftchiev

Mit dem Jackson-Faktor kann berechnet werden, ob ein System prinzipiell ein überkritisches Wachstum aufweist oder ob man mit einer kontrollierten Kristallisation rechnen kann. Da sich das Gleichgewicht von Reaktionen aber aufgrund äußerer Bedingungen ändern kann, reicht diese Betrachtung nicht aus. Temperatur und Gaszusammensetzung sind zwei Möglichkeiten durch welche das chemische Potential und damit die Lage des Gleichgewichtes beeinflusst werden können. Durch Änderung der Bedingungen kann daher ein prinzipiell unterkritisches Wachstum in ein überkritisches Wachstum umschlagen. Von [Chernov 1994] wurde die Übersättigung β in allgemeiner Weise wie folgt definiert:

$$\beta = \frac{\Delta\mu}{kT} = \frac{\mu_{Quelle} - \mu_{Kristall}}{kT} \quad (3.15)$$

$\Delta\mu$ ist dabei das chemische Potential der Reaktion, das sich aus der Differenz zwischen den Potentialen der Quelle und des Kristalls berechnet. Somit steht das chemische Potential in ähnlicher Weise wie die Reaktionsenthalpie in (3.14) für den Drang zur Kristallisation. Da das chemische Potential eine sehr allgemeine und schwer zu bestimmende Größe ist, muss es auf die spezielle Anwendung angewandt werden. Laut [Chernov 1994] kann das für die chemische Gasphasenabscheidung anhand der Partialdrücke erfolgen.

$$\beta = \ln \frac{\prod_{Edukte}^i P_i^{\nu}}{(\prod_{Produkte}^i P_i^{\nu}) \cdot K_0} \quad (3.16)$$

P_i steht für den Partialdruck der einzelnen Komponenten welcher durch den stöchiometrischen Faktor ν potenziert wird. Im Zähler des natürlichen Logarithmus steht das Produkt der Edukte, im Nenner das Produkt der Produkte welches noch mit der Gleichgewichtskonstanten K_0 multipliziert wird. Mit dieser Formel kann die Übersättigung der Kristallisation allein anhand der tatsächlich anliegenden Gaszusammensetzung berechnet werden.

Um diesen Wert der Übersättigung einordnen zu können, muss ähnlich wie beim Jackson-Faktor noch ein Grenzwert bestimmt werden bei dem die Kristallisation von überkritisch in unterkritisch umschlägt. Dieser Wert der kritischen Übersättigung β_{krit} wurde durch [Mutafschiev 2001] wie folgt definiert:

$$\beta_{krit} = \alpha \sqrt{1 - 2/\alpha} - k \cdot \ln \frac{1 + \sqrt{1 - 2/\alpha}}{1 - \sqrt{1 - 2/\alpha}} \quad (3.17)$$

Dieser Wert der kritischen Übersättigung hängt nur vom Jackson-Faktor α ab. Bei $\beta < \beta_{krit}$, ist die Kristallisation unterkritisch, was bedeutet, dass zusätzliche Atome welche auf die Oberfläche des Substrates gelangen entweder eine Kristallstufe erreichen und sich dort in das Gitter einbauen, oder nach Gleichung (3.11) bzw. (3.12) desorbiert werden.

Bei $\beta > \beta_{krit}$, ist die Kristallisation überkritisch, was bedeutet, dass zusätzliche Atome welche auf die Oberfläche des Substrates gelangen auch dort verbleiben wenn sie keine Kristallstufe zum Einbau erreichen. Somit ist jeder Platz auf der Oberfläche eine potentielle Einbaustelle, was zu einem rauen Wachstum führt und durch die folgende Skizze von [Rudolph 2012] verdeutlicht wird.

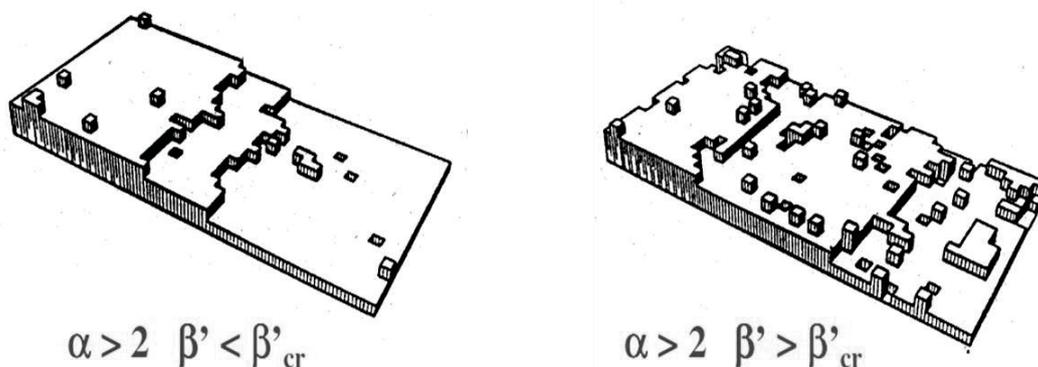


Abb. 3.4: Kristallisation bei über- und bei unterkritischen Bedingungen

Überkritische Wachstumsbedingungen korrelieren bei der Siliziumepitaxie mit einer HCl armen Gaszusammensetzung, wodurch das Gleichgewicht zu stark in Richtung der Abscheidereaktionen verschoben ist. Hierdurch kommt es auch bei Siliziumatomen, die sich auf ungünstigen Kristallplätzen befinden kaum zu Desorption, resultierend in einem rauen, dendritischen Wachstum. Um dieses zu verhindern, kann zusätzlich HCl in die Anlage gegeben werden.

4 Weiterentwicklung der ConCVD

Die ConCVD ist die erste CVD-Anlage mit einer komplett offenen Bauweise und stellt daher ein System aus Strömungswiderständen, Gaseinlässen und Pumpen dar. Da sich diese einzelnen Bauteile alle gegenseitig beeinflussen, stellen sie zusammen ein sehr komplexes System dar. Der erste Teil dieses Kapitels befasst sich daher mit der Korrektur des Strömungsverhaltens der ConCVD, welcher maßgeblich für die Funktionsfähigkeit der Anlage ist. Im daran anschließenden Teil geht es um die Verringerung der Wärmeleitung, welche zu einem inhomogenen Temperaturprofil und einem hohen Ausfallrisiko führt. Aufgrund der großen Dimensionen der Anlage musste auf Grafit als Material für den inneren Aufbau zurückgegriffen werden, die dabei entstandenen Probleme und deren Lösung werden in Kapitel 4.3 betrachtet. Kapitel 4.4 befasst sich mit Optimierungen an der Reaktionskammer 1, durch die eine bessere Gasmischung erreicht werden soll. Abschließend wird die Motivation und die Vorgehensweise des weitgehenden Umbaus der Reaktionskammer 2 zu einer turbulenten Abscheidungskammer beschrieben.

4.1 Korrektur der Strömungsleitung

Die Abbildung 2.5 zeigt den schematischen Aufbau der ConCVD zu Beginn dieser Arbeit am Ende des Jahres 2009. Bei diesem Aufbau mussten die Pumpleistungen und die Duschgase voll ausgereizt werden, um Wasserstoff in der Anlage zu halten. Die folgende Abbildung zeigt die Folgen dieser Ausreizung anhand der ersten stationären und der ersten kontinuierlichen Abscheidung in der Reaktionskammer 1. Da sich die gegenüberstehenden Waferreihen aufgrund der Doppelspur stark gleichen, wird nur je eine Reihe dargestellt.

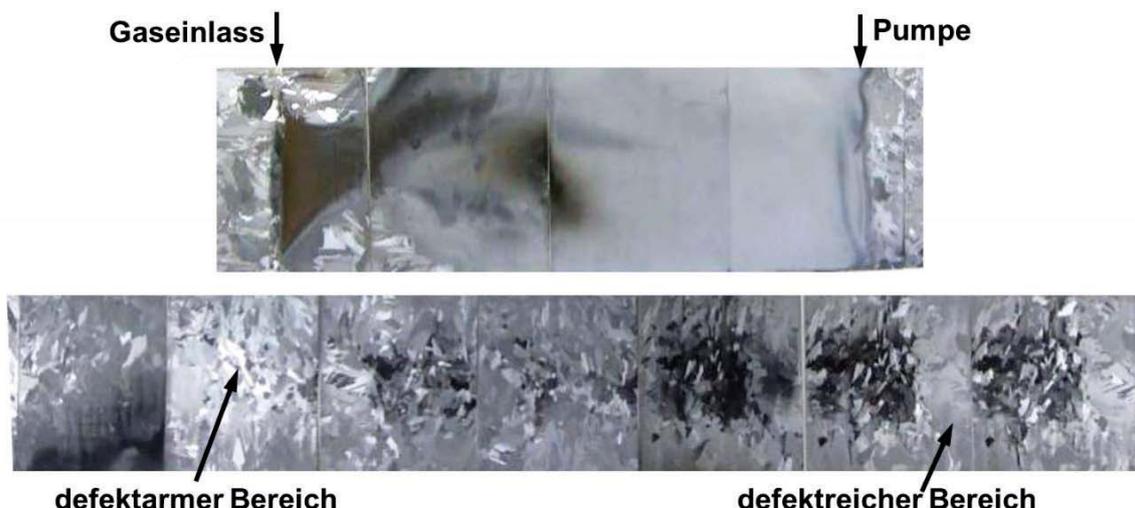


Abb. 4.1: oben) Erste stationäre Abscheidung in der Kammer 1.
unten) Erste kontinuierliche Abscheidung in der Kammer 1.



Bei der stationären Abscheidung erkennt man auf beiden Seiten deutlich die Kammerbegrenzungen. Das System aus Strömungswiderständen und Gasduschen hat demnach schon beim ersten Einsatz funktioniert. Des Weiteren hat die Abscheidung aufgrund von Regelproblemen bei der Heizung bei nur 950°C stattgefunden, weshalb die Abscheidung mikrokristallin und nicht epitaktisch ist. Deutlich zu erkennen ist außerdem eine schwarze Verfärbung großer Teile der Oberfläche. Dies ist durch Grafitstaub zu erklären, der nach dem Aufbau noch in den Zuleitungen lag und sich im Bereich des Gaseinlasses abgelagert hat.

Die erste kontinuierliche Abscheidung hatte eine Vorschubgeschwindigkeit von 2,5 cm/min und daher eine ungleichmäßige Temperaturverteilung von 1074°C am Kammereingang und 1200°C am Kammerausgang. Die abgeschiedene Schicht ist epitaktisch, jedoch ist schon mit bloßem Auge die schlechte Qualität zu erkennen. Die nachfolgende Abbildung zeigt eine Photolumineszenzmessung (PLI) einer der Proben aus der kontinuierlichen Abscheidung.

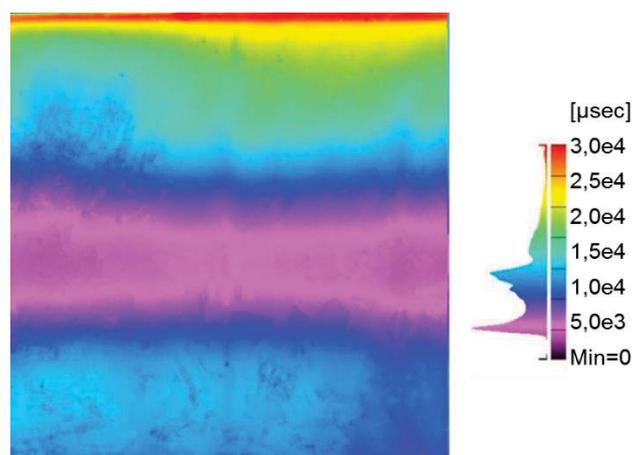


Abb. 4.2: Photolumineszenzmessung der ersten Abscheidung.

Es ist sehr deutlich ein Strömungseffekt zu erkennen welcher in der Mitte der Probe zu einer erheblich schlechteren Qualität führt. In diesem Fall führt die Strömung in der Mitte der Kammer zu einem um den Faktor 10 niedrigeren Messsignal, was vermutlich mit einer entsprechend niedrigeren Lebensdauer verbunden ist. Die Absaugung innerhalb der Reaktionskammer war demzufolge zu stark, und das Druckniveau der Kammer zu niedrig. Aus diesem Grund wurden Partikel aus dem Rohr in die Reaktionskammer und dort entlang der Hauptströmung gezogen wodurch sie sich in der Mitte der Probe abgelagert haben. Bei den Partikeln aus dem Rohr handelt es sich im Wesentlichen um amorph und mikrokristallin abgeschiedene Siliziumpartikel aus vorangegangenen Versuchen.

Die starke Absaugung in der Reaktionskammer war notwendig um zu verhindern, dass Wasserstoff in das Rohr gelangte, da es sonst über das Rohr in die Entladeschleuse drang. Der Aufbau hatte demnach eine Schwachstelle an den

äußeren Ar-Duschen welche im nachfolgenden Bild mit einem roten Kreis markiert sind

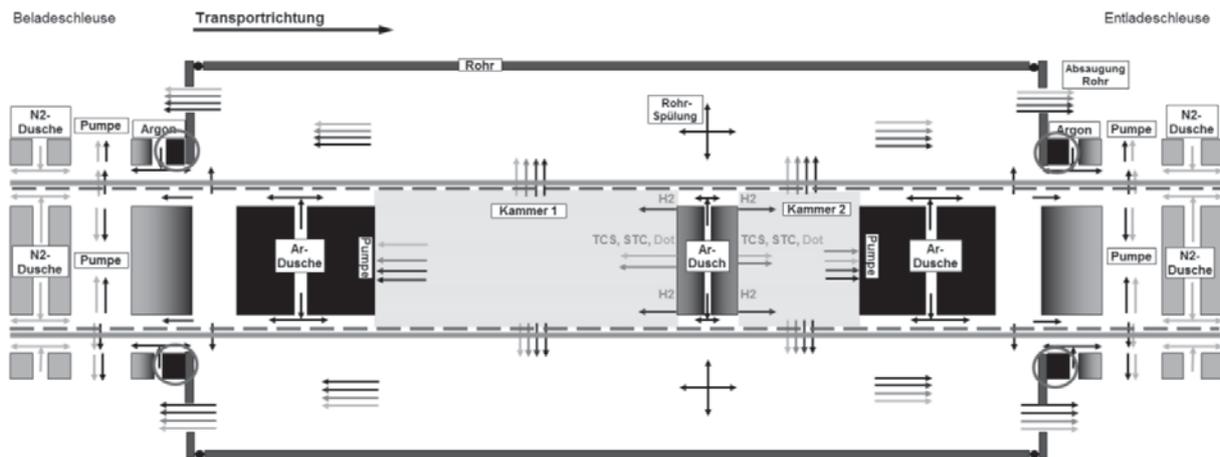


Abb. 4.3: schematische Draufsicht der ConCVD nach der Korrektur der Strömungsleitung.

Die mit einem roten Kreis markierten Strömungswiderstände waren zu kurz, um den Wasserstoff im Rohr halten zu können, weshalb Berechnungen durchgeführt wurden, welche den gesamten hydraulischen Aufbau der ConCVD in einer Matrix aus 60 Gleichungen darstellen [Keller 2010]. Mithilfe dieses Modells konnte die minimal notwendige Länge des Strömungswiderstandes ermittelt werden. Sie beträgt das 2,7 fache der bisherigen Länge beträgt. Nach dem Einbau des verlängerten Strömungswiderstandes, benötigte man bei den folgenden Abscheidungen keinen Kammerunterdruck von mehreren 100 Pa mehr, stattdessen konnte sogar mit einem Kammerüberdruck gearbeitet werden. Um den Einfluss dieser Verbesserung auf die Schichtqualität nachzuweisen, wurden Solarzellen aus je einer Abscheidung mit kurzem Strömungswiderstand (=Abbildung 4.1 unten) und mit verlängertem Strömungswiderstand hergestellt. Die folgende Tabelle vergleicht die jeweils beste Solarzelle welche einen Aluminiumkontakt auf der Rückseite, einen diffundierten Phosphoremitter, Kontaktfinger aus Ti/Pd/Ag und eine doppelagige Antireflexschicht haben.

Tabelle 4.1: Einfluss der Absaugung auf die Solarzellenergebnisse

Strömungswiderstand	Substrat	v [cm/min]	Dicke [µm]	EPD [cm ²]	V _{oc} [mV]	I _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
alt	mc	2,5	ca. 8	n.m.	486	18,7	59	5,4
neu	mc	5	ca. 9	1,3e6	569	24,3	60	8,1

Durch die längeren Strömungswiderstände konnte während der Abscheidung mit einem Kammerüberdruck gearbeitet werden, wodurch die Abscheidequalität deutlich



verbessert werden konnte. So konnte sowohl V_{OC} als auch I_{SC} deutlich angehoben werden, obwohl die Dotierung mit $1e18 \text{ cm}^{-3}$ im zweiten Fall deutlich zu hoch ist. Des Weiteren konnte die EPD als wichtiger Parameter der Kristallqualität auf einen messbaren Wert von $1e6 \text{ cm}^2$ gesenkt werden. Demzufolge konnte durch bessere Kristallisationsbedingungen die Rekombinationsgeschwindigkeit der Minoritätsladungsträger deutlich herabgesetzt werden.

4.2 Wärmeisolation

Beim Wafervorschub wird der Einlassbereich der ConCVD durch die kalten Träger abgekühlt, der Auslaufbereich durch die dann heißen Träger erhitzt. So schwankte die Temperatur bei der ersten kontinuierlichen Abscheidung (Abbildung 4.1) bei einem Vorschub von 2,5 cm/min, von 1074°C am Kammereingang bis 1209°C am Kammerausgang. Gleichzeitig erwärmt sich auf der Entladeseite der Flansch welcher die offenen Enden des SiC-Rohres abschließt. Wird das SiC Rohr an den Enden wärmer als 200°C , verbrennt der Dichtungsring zwischen Flansch und Rohr und es kann zu einem Sauerstoffeintritt in den heißen und mit Wasserstoff gefluteten Reaktor kommen. Um die Wachstumsbedingungen und die Sicherheit zu erhöhen wurden Maßnahmen umgesetzt welche zum einen den Wärmetransport verringern, und zum anderen deren Auswirkungen abmildern sollen.

Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Grafits von $100 \text{ W}/(\text{m K})$, bilden die Träger, die Grafitblöcke und die Grafitschiene Wärmebrücken mit hoher Energieleitung. Um diese Energieleitung zu verringern wurden Kühlrippen in die äußeren Grafitblöcke der Argondusche gefräst, welche als CAD-Zeichnung in Abb. 4.5 oben zu erkennen sind. Beladeseitig wurden die Kühlrippen möglichst weit vor der Reaktionskammer angebracht, um dem Träger möglichst viel Zeit zum Ausdampfen zu lassen. Auf der Entladeseite hingegen, wurden die Kühlrippen möglichst nahe an der Kammer angebracht um eine Diffusion der Dotierung und damit ein Ausschmieren des Dotierprofils des Wafers möglichst zu unterbinden. Die Kühlrippen haben zusätzlich noch den Vorteil, dass sie durch das Bilden von Wirbeln die Strömung entlang der Wafer schwächen und somit den Austritt von Wasserstoff bzw. den Eintritt von Sauerstoff weiter erschweren.

Des Weiteren wurde an den gleichen Stellen 5 cm dicke Elemente aus der Grafitschiene herausgenommen und durch einen Grafitfilz mit einer Wärmeleitung von $0,5 \text{ W}/(\text{m K})$ ersetzt, was ebenfalls in der Abbildung 4.5 zu erkennen ist.

Die Wirkung dieser Maßnahmen wurde mithilfe der Wärmeleitungsgleichung berechnet, wobei durch Parallel- und Reihenschaltung der Aufbau nachgebildet wird. Da ausschließlich der Innenaufbau optimiert wurde, soll der Einfluss der Isolierung auf dessen Wärmewiderstand hervorgehoben werden. Dazu wurde in der Berechnung angenommen, dass der Beladeflansch 20°C kalt und das Ende der

Reaktionskammer 1200°C heiß ist. Des Weiteren bleiben die Heizquellen entlang der Kammer 1 und die Wärmeleitung der Träger unberücksichtigt. Die nachfolgende Abbildung zeigt das Ergebnis für die Beladeseite.

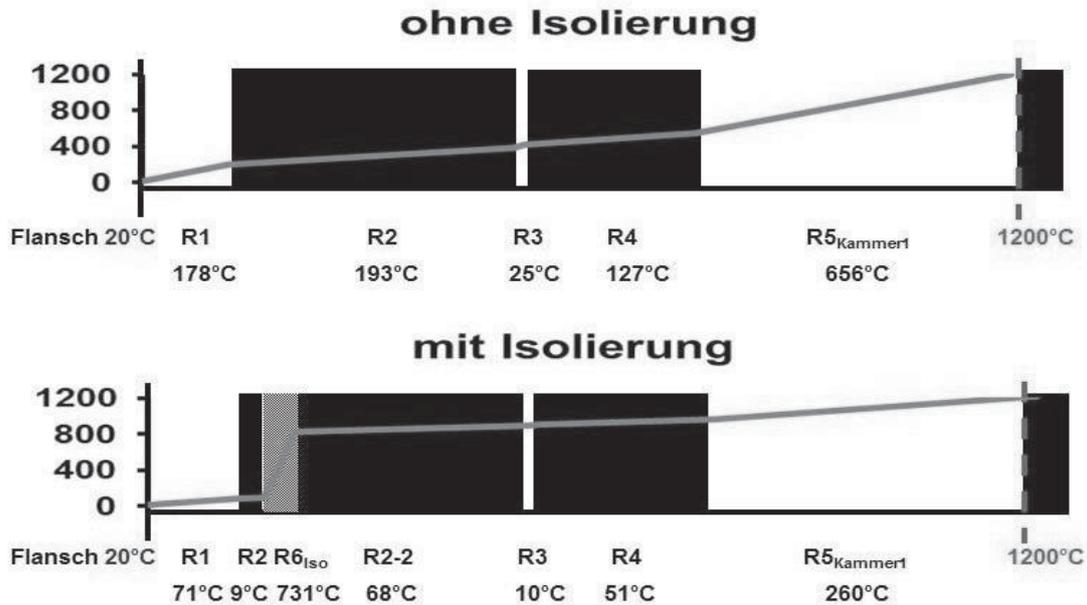


Abb. 4.4: Einfluss der Wärmeisolation auf das Temperaturprofil.

Bei einer hypothetischen Heizquelle am Ende der Kammer 1, sinkt die Temperatur um 656°C über ihre gesamte Länge. Mit Isolierung kann dieser Wert um den Faktor 2,5 auf 260°C gedrückt werden. Dies wird erreicht, indem die Isolierung den gesamten Bereich der Argondusche und den Kammereingang auf ein deutlich höheres Temperaturniveau hebt. Insgesamt verringert die Isolierung den Wärmeverlust über den inneren Aufbau auf der Beladeseite um 60% von 508 W auf 202 W, auf der etwas kürzeren Entladeseite sogar um 65% von 839 W auf 301 W. Die Heizleistung der ConCVD liegt bei 30 kW, daher entspricht der eingesparte Wärmeverlust ca. 3% der gesamten Heizleistung.

Da bei 1200°C die Wärmeleitung zu einem großen Teil aus Wärmestrahlung erfolgt, muss diese Strahlung verringert werden um die Isolierung weiter zu verbessern. Der große offene Bereich zwischen Rohrwand und innerem Aufbau wurde daher mit gasdurchlässigen Grafitfilzmatten ausgekleidet, wobei je zwei Schichten auf allen vier Seiten eingebracht wurden, eine direkt am Flansch sowie eine in der Höhe der Schienenisolation. Die folgende Abbildung zeigt im oberen Teil den isolierten Innenaufbau der Entladeseite (wobei nur eine Grafitmatte eingezeichnet ist, da die zweite die Kühlrippen verdecken würde) und die schematische Draufsicht der ConCVD mit der Position der Isolierungsmaßnahmen.

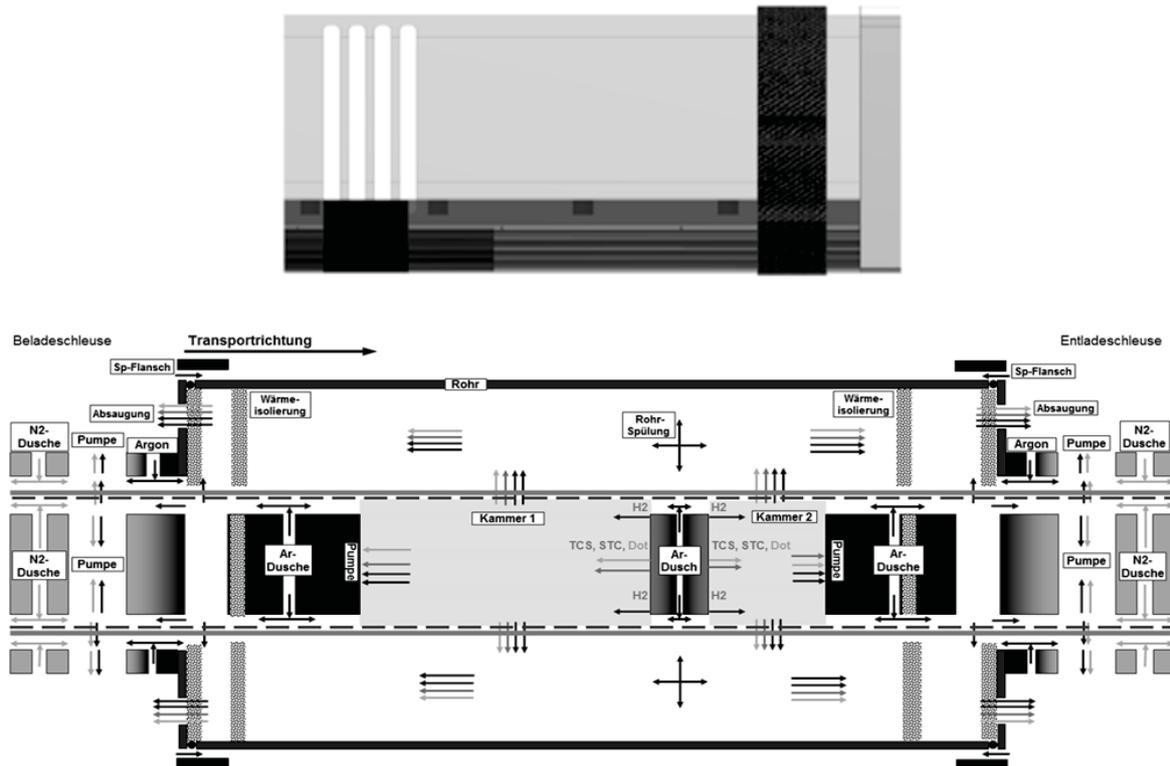


Abb. 4.5: oben) Strömungsbegrenzung mit Isolierung.
unten) Schematische Draufsicht der ConCVD mit Wärmeisolation.

Im oberen Bild erkennt man rechts das Graphitfilz, welches den Zwischenraum zwischen dem Innenaufbau und der SiC-Umhausung ausfüllt, um die Wärmestrahlung zu absorbieren. Im unteren Bild ist dieser Strahlungsschutz in die schematische Draufsicht eingezeichnet, wo zu erkennen ist, dass er in doppelter Ausführung auf beiden Seiten den jeweiligen Flansch schützt. In der oberen Abbildung ist des Weiteren das 50 mm breite Graphitfilzstück zu erkennen, welches an der Stelle der Rippen in die Schiene eingelassen ist und dessen Wirkung in der Abbildung 4.4 dargestellt ist.

Neben diesen Maßnahmen zur Wärmeisolierung, wurde auch eine Maßnahme ergriffen, welche die stärkste Auswirkung von zu starker Hitzebelastung verringert. Die Verbindung zwischen Flansch und SiC-Rohr wird durch einen O-Ring abgedichtet (siehe Abb. 4.5 unten) welcher 200°C dauerhaft und 260°C kurzzeitig aushält. Da es auf der Entladeseite durch zu schnellen Vorschub der Träger auch heißer werden kann, wurde eine Gasdusche um die Verbindung zwischen Flansch und SiC-Rohr gelegt. Da die ConCVD mit einem geringen Unterdruck betrieben wird, verhindert diese Gasdusche einen Sauerstoffeinbruch beim Abbrennen des O-Rings, infolge zu starker Hitzeeinwirkung. Abgesehen von der erhöhten Sicherheit, reduziert diese Maßnahme den Sauerstoffhintergrund in der Anlage, da an kleinen Undichtigkeiten nun Argon oder Stickstoff und keine Umgebungsluft mehr in die ConCVD gesaut wird.

Das Temperaturprofil der Reaktionskammer 1 ist nach dem Einbau dieser Isolationsmaßnahmen deutlich homogener als vor dem Umbau. Die Temperatur am Kammereingang fällt nun auch bei dem Standardvorschub von 2,5 cm/min und einer Solltemperatur von 1100°C nicht mehr unter 1092°C ab. Des Weiteren konnte durch den Einbau der Gasdusche an den Flanschen der Sauerstoffhintergrund im Rohr von 5 ppm auf 3 ppm verringert werden. Durch diese Dusche wird außerdem die Sicherheit maßgeblich erhöht, da ein Sauerstoffeinbruch auch bei einem Abbrennen des Dichtringes verhindert wird.

4.3 Maßnahmen gegen Kohlenstoffpartikel

Die Verbesserungen welche in den letzten beiden Kapiteln vorgestellt wurden, führten zu einer Erhöhung des Wirkungsgrades auf 8,2%. Gleichzeitig konnte auch die Defektdichte auf einen messbaren Wert von $1e6 \text{ cm}^{-2}$ gesenkt werden. Trotz dieser Verbesserungen, zeigt der folgende Vergleich mit einer ähnlich prozessierten Solarzelle auf Basis einer epitaktischen Siliziumschicht aus der RTCVD (Kapitel 2.2.1), deutliche Defizite bei der ConCVD Schichtqualität.

Tabelle 4.2: Vergleich der ConCVD mit der RTCVD

	Substrat	Größe [mm ²]	Dicke [µm]	V _{OC} [mV]	I _{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
RTCVD	mc	25x25	12	632	25,2	82	12,8
ConCVD	mc	50x50	9	569	24,3	60	8,1

Der Wirkungsgrad der Solarzelle welche in der ConCVD abgeschieden wurde, ist um 4,6%_{abs} deutlich niedriger als jener aus der RTCVD. Aufgrund der geringeren Absorption von Licht und einem daher niedrigeren I_{SC}, können ca 0,9%_{abs} des Defizites der dünneren Schicht zugeordnet werden [Rosenits 2010]. Des Weiteren senkt die schlechtere Kristallqualität der ConCVD den V_{OC}-Wert gegenüber der RTCVD deutlich. Das entscheidende Defizit weist allerdings der Füllfaktor auf, welcher mit 60% äußerst niedrig liegt. Um die Ursache des niedrigen Füllfaktors zu ermitteln, wurde unter anderem eine Photolumineszenzmessung der ConCVD-Solarzelle aus Tabelle 4.2 durchgeführt, welche in folgender Abbildung dargestellt ist.

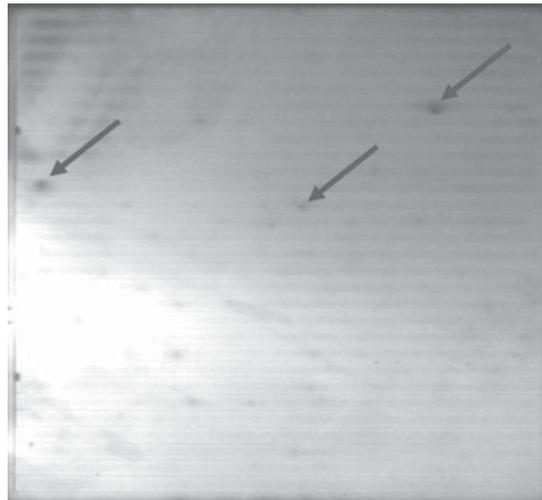


Abb. 4.6: Photolumineszenzmessung (PL) einer 50x50 mm² großen Solarzelle mit Kohlenstoffpartikelbelastung während der Abscheidung..

Auf dem PL-Bild sind deutlich dunkle Flecken zu erkennen, welche auf Shunts zwischen der Basis und dem Emitter hindeuten. Diese Shunts stellen Kurzschlüsse des pn-Überganges der Solarzelle dar und verringern somit den Wirkungsgrad erheblich. Um die Ursache dieser Shunts zu ermitteln wurden weitere Untersuchungen mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der Röntgenstrahlenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Die folgende Abbildung gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

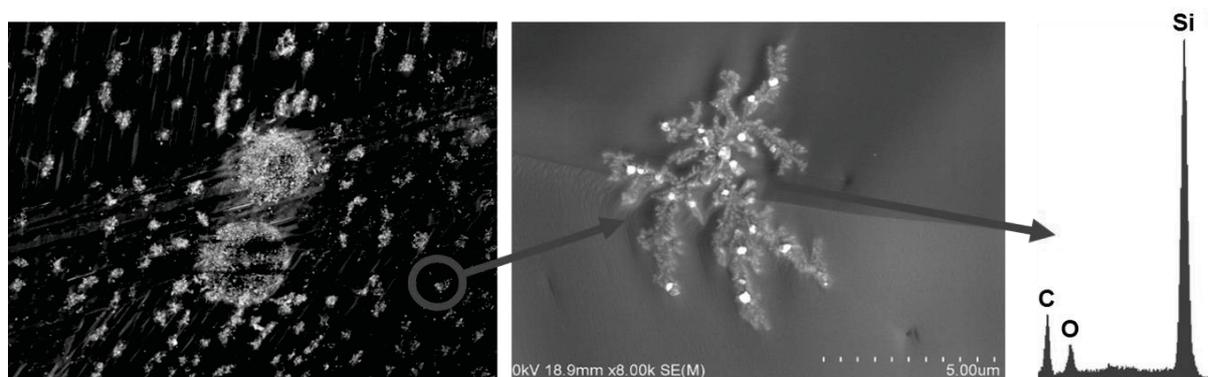


Abb. 4.7: links) REM-Aufnahme eines dunklen Flecks.
 mittig) REM Aufnahme eines einzelnen Dendriten.
 rechts) EDX-Messung im Zentrum eines Dendriten.

Die dunklen Flecken der PL-Aufnahme sind eine Ansammlung von dendritischen Strukturen auf der Oberfläche der Solarzelle. Diese Dendriten sind auf der gesamten Oberfläche vorhanden, jedoch in einer niedrigeren Dichte als in den Flecken. Um den Grund für dieses dendritische Wachstum zu ermitteln, wurde mithilfe der Röntgenstrahlenspektroskopie die chemische Zusammensetzung im Zentrum der



Dendriten untersucht. Wie der Abbildung 4.7 rechts entnommen werden kann, ist das Zentrum der Dendriten stark kohlenstoffhaltig, dieser hohe Kohlenstoffanteil konnte in anderen Regionen der Oberfläche nicht detektiert werden. Somit verursachen Kohlenstoffpartikel das dendritische Wachstum. Der erhöhte Sauerstoffgehalt lässt sich durch Anlagerungen an der stark vergrößerten Oberfläche der Dendriten erklären.

Der aus Grafit bestehende innere Aufbau der ConCVD bildet demnach Kohlenstoffpartikel, welche sich als Shunts in die Solarzelle einbauen und den Füllfaktor reduzieren. Um auf Wirkungsgrade nahe denen der RTCVD zu kommen muss daher die Partikelbildung unterbunden werden.

Für die Entstehung von Grafitpartikeln kommen zwei Ursachen in Frage. Erstens kann es durch den Vorschub der Träger zu einem Abrieb an der Schiene und an den Blöcken des Innenaufbaus kommen. Da Grafit aber das einzige wirtschaftlich verfügbare Material ist, welches die erforderlichen Eigenschaften bezüglich der Temperatur (bis 1200°C), der chemischen Stabilität (HCl) und der Reinheit erfüllt, kann darauf nicht verzichtet werden. Des Weiteren haben die Träger nur in Ausnahmefällen Kontakt zu den Blöcken, somit entstehen Partikel hauptsächlich durch Abrieb an der Schiene. Dieser Abrieb erfolgt daher einige Zentimeter unterhalb der Abscheidezone, weshalb bei der herrschenden horizontalen Gasströmung, keine Partikel in die Abscheidezone gelangen können.

Zweitens kann es an den Gasduschen durch deren Konstruktion zu einem Abrieb des Grafits und damit zur Partikelbildung kommen. Zur Verdeutlichung zeigt das nachfolgende Bild einen Wafer mit Flecken an den Stellen der Auslassdüsen der Gasduschen, welche durch eine lange Standzeit einen Extremfall der dunklen Flecken aus Abbildung 4.6 darstellen. Diese in einer Reihe liegenden Flecken, werden im Folgenden als Duschabdrücke bezeichnet.



Abb. 4.8: Wafer mit einer Ansammlung von Kohlenstoffpartikeln in den Duschabdrücken der Gasschleusen.

Bei den alten Gasduschen wird das Spülgas in kleine, waagrecht stehende Bohrungen geleitet, welche direkt auf die Waferoberfläche gerichtet sind. Auf dem Weg dorthin wird das Gas über eine 90°-Kante aus nicht abriebfestem Grafit geführt. Aufgrund der Duschabdrücke kann angenommen werden, dass es an dieser Stelle zur Entstehung von Partikeln kommt. Aus diesem Grund wurde durch eine Änderung an der Auslassgeometrie die Strömungsgeschwindigkeit reduziert und die Kanten mit abriebfestem Material verkleidet.

Diese Umbaumaßnahmen stellen eine signifikante Änderung des inneren Aufbaus dar, weshalb eine erneute Optimierung der Prozessparameter notwendig wurde. Aus diesem Grund ist ein Vergleich zwischen der alten und der neuen, partikelreduzierten Konstruktion schwierig. Da die Prozessparameteroptimierung jedoch in beiden Fällen mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung durchgeführt wurde, kann man davon ausgehen, dass die Ursache des Qualitätsunterschieds der abgeschiedenen Schichten im Aufbau der ConCVD zu suchen ist. Die folgende Tabelle entspricht der Tabelle 4.2, ist aber um die Ergebnisse nach dem Umbau erweitert.

Tabelle 4.3: Vergleich der ConCVD mit der RTCVD

	Substrat	v [cm/min]	Größe [mm ²]	Dicke [µm]	V _{OC} [mV]	I _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
RTCVD	cz	0	20x20	22	640	30	80	15,4
ConCVD	cz	0	50x50	17	636	27,4	79	13,8
ConCVD	cz	2	50x50	20	641	27,0	78	13,5

Auf den Oberflächen dieser Solarzellcharge konnten keine Dendriten festgestellt werden. In Übereinstimmung dazu liegen die Füllfaktoren der ConCVD Schichten sowie die Werte von V_{OC} auf dem gleichen Niveau wie jene der RTCVD. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Umbaumaßnahmen wie beabsichtigt wirken und zu partikelarmen Abscheidebedingungen führen.

Verglichen mit 22 μm Schichtdicke, führen laut [Rosenits 2010] 17 μm zu einem um 0,5%_{abs} niedrigeren Wirkungsgrad. Somit konnte ohne Vorschub ($v = 0$) und unter Herausrechnung der Dicke, das Defizit der ConCVD gegenüber der RTCVD von 3,7%_{abs} vor dem Umbau auf 1,1%_{abs} nach dem Umbau reduziert werden. Des Weiteren war die Dotierung aufgrund eines zu hohen Dotiergasflusses während dieser Abscheidung mit $2,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ um den Faktor 6 zu hoch. Ohne diesen Fehler könnte der Wirkungsgrad um weitere 0,2%_{abs} höher liegen (berechnet mit PC1D). Die Schichtqualität der ConCVD führt demnach zu einem theoretischen Defizit von nur 0,9%_{abs} im Wirkungsgrad, verglichen mit der RTCVD.

Um die erreichte Qualität der ConCVD Schicht direkt nachzuweisen, kann der Wert der Defektdichte herangezogen werden. Dieser liegt bei der ConCVD Schicht aus Tabelle 4.2 bei $4,2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ und damit am oberen Ende des Bereiches der Schichten aus den RTCVDs, jedoch eine Größenordnung niedriger als vor den Umbaumaßnahmen (Schicht aus Tabelle 4.1). Der Vergleich dokumentiert somit einen deutlichen Fortschritt der Abscheidebedingungen in der ConCVD.

Die untere Zeile der Tabelle 4.2 zeigt das Solarzellenergebnis einer Schicht, welche bei einem konstanten Vorschub von 2,5 cm/min durch die gesamte Reaktionskammer 1 geführt wurde. Das Ergebnis liegt um 0,3%_{abs} unter dem Wirkungsgrad der stationären Abscheidung ($v = 0$). Da der Dotierstoffeinbau und die Schichtqualität temperaturabhängig sind, kann dieses schlechtere Ergebnis mit dem Temperaturverlauf erklärt werden, welcher durch den Vorschub von kühlen Trägern entsteht.

Des Weiteren gibt es bei kontinuierlichem Vorschub keine Phase, in der die Substrate durch eine wasserstoffhaltige Atmosphäre ohne Chlorsilane getempert werden. Bei einem stationären Prozess wird zunächst der Wasserstoff auf seinen Sollwert (50 – 60 slm) hochgefahren, anschließend wird zum starten der Abscheidung TCS oder STC dazugegeben. Diese Phase des Hochfahrens kann bis zu 5 min dauern, wodurch eventuell vorhandenes Siliziumoxid auf der Oberfläche des Wafers desorbiert. Diesen Temperprozess gibt es bei kontinuierlichen Prozessen nicht, da die Substrate direkt in die hochgefahrte Reaktionskammer geführt wird.

Der Abstand zu der stationären Abscheidung ist mit 0,3%_{abs} nicht sehr groß, das Konzept der offenen Bauweise somit leistungsfähig. Um den Abstand zu schließen wurde ein Wasserstoff-Prebake eingebaut, welcher die 5 minütige Phase des Hochfahrens bei einem stationären Prozess simuliert.



4.4 Optimierung der Reaktionskammer 1

Um die Entstehung von Graphitpartikeln auch in der Kammer 1 zu verhindern, müssen deren Gaseinlässe ebenfalls abriebfest sein. Da die Geometrie der Gaseinlässe aber nicht mit Quarzhülsen ausgekleidet werden kann, wurden diese mit abriebfestem Siliziumcarbit beschichtet. Neben dieser Materialanpassung wurden weitere Maßnahmen durchgeführt welche die Gasströmung verbessern sollten. Die folgende Skizze zeigt die Umbaumaßnahmen in der Draufsicht.

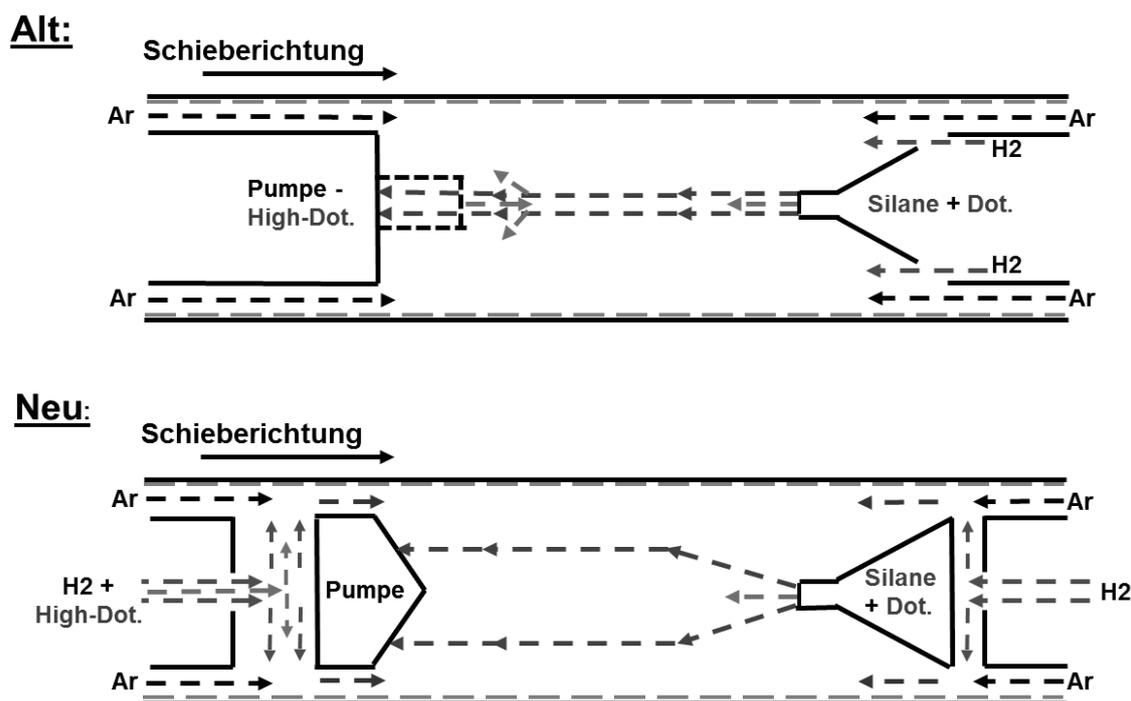


Abb. 4.9: Draufsicht-Schema der Kammer 1 vor und nach dem Umbau.

In der alten und auch in der neuen Ausführung wird die Kammer seitlich von Trägern begrenzt welche mit Wafern beladen sind, skizziert durch die kombinierte schwarz-blaue Linie. Ebenso ist in beiden Ausführungen die Argondusche zu erkennen, durch welche alle vier Spalten abgedichtet werden. Auch der kombinierte Einlass von Chlorsilanen mit dem Dotierstoff für die Bulkdotierung ist gleich geblieben.

Bei der alten Konstruktion wird der Wasserstoff an der Flanke des kammerbegrenzenden Einlassblockes eingelassen, weshalb er den Argonvorhang nur schwer durchdringen kann, was zu einer niedrigen Wasserstoffkonzentration auf der Substratoberfläche führt. Um die Substratoberfläche besser mit Wasserstoff zu versorgen, wird dieser beim neuen Aufbau durch die Strömungsbegrenzung vor der Reaktionskammer eingelassen, wodurch es zur Verwirbelung des Wasserstoffs mit dem Argon aus der Dusche kommt. Auf diese Weise erreicht ein gut durchmisches Wasserstoff-Argon-Gemisch die Reaktionskammer.

Vor der Reaktionskammer 1 wurde eine Vorkammer eingebaut um die Proben mit Wasserstoff tempern zu können. Durch diese Prebake-Kammer soll, ähnlich der Phase des Hochfahrens bei einer stationären Abscheidung, eventuell vorhandenes Siliziumoxid auf der Waferoberfläche entfernt werden. Um die Wirksamkeit des Wasserstoff-Temperns festzustellen, wurde ein multikristalliner Wafer vor eine Argondusche gestellt, welche mit Wasserstoff betrieben wurde. Auf diesem punktuell getemperten Wafer wurde anschließend abgeschieden. In der folgenden Abbildung wird der Einfluss des Temperns auf die Lebensdauer durch eine Photolumineszenzaufnahme dargestellt.

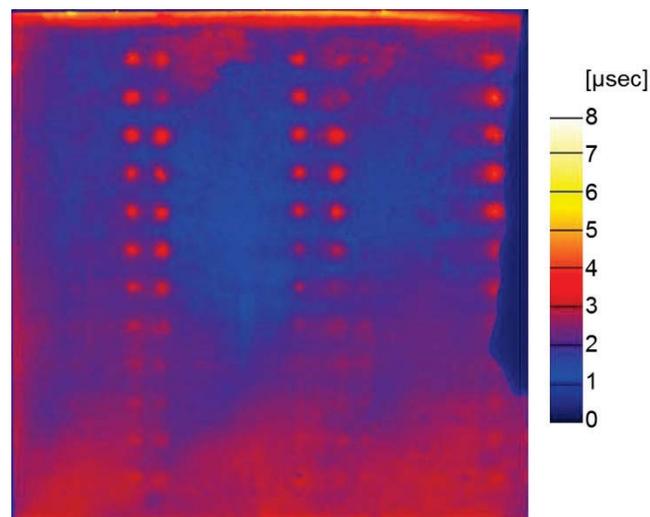


Abb. 4.10: PL-Aufnahme einer epitaktischen Siliziumschicht mit punktuell H_2 -Prebake vor der Abscheidung durch die Argondusche vor der Kammer 1.

Es sind doppelte Punktreihen zu erkennen welche, durch einen Vorschub von ca. einem Zentimeter während des Versuches herrühren. Deren Abstand zueinander entspricht dabei exakt dem Abstand der Argonduschauslässe. Man erkennt deutlich eine Erhöhung der Lebensdauer auf ca. den doppelten Wert durch das punktuelle Wasserstoff-Tempern vor der Abscheidung. Es ist dabei darauf zu achten, dass bei einer Messung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer einer epitaktischen Schicht, immer das Substrat mit gemessen wird. Bei Verwendung eines hochdotierten Substrats rekombinieren die Ladungsträger sofort sobald sie dieses erreichen, wodurch die gemessene Lebensdauer der Abbildung 4.10 die tatsächliche Lebensdauer der epitaktischen Schicht unterschätzt. Die positive Wirkung des Wasserstofftemperns direkt vor der Abscheidung kann jedoch sicher anhand der Differenz abgelesen werden, weshalb eine H_2 -Prebake-Vorkammer installiert wurde, in welcher der gesamte Wafer bei kontinuierlichem Betrieb vor der Abscheidung getempert wird.

Im ursprünglichen Aufbau war eine „High-Dot-Lanze“ eingebaut, welche durch die Absaugung in den vorderen Bereich der Kammer ragte. Durch diese Lanze konnte



eine große Menge Dotiergas geleitet werden, welches nach Verlassen der Lanze sofort von den Pumpöffnungen abgesaugt wurde. Auf diese Weise sollte der vordere Bereich der Kammer, den der Wafer zuerst durchläuft, stark mit Dotiergas angereicht werden um ein Back-Surface-Field (BSF) abzuscheiden. Die Gasströmung dieser Lanze erwies sich jedoch als sehr inhomogen. Aus diesem Grund wurde die Vorkammer mit einer Zuleitung für große Mengen an Dotiergas ausgestattet, wodurch sie zusätzlich die Aufgabe als Diffusionszone für ein BSF erfüllt. Dieser Umbau stellt eine prinzipielle Änderung dar, da das BSF nicht mehr als epitaktische Schicht aufgewachsen, sondern in den Wafer eindiffundiert wird. Eine Versuchsreihe an der RTCVD160 ergab, dass ein diffundiertes BSF keinen negativen Einfluss auf die Schichtqualität, bzw. auf die Höhe der EPD hat, auch die Dotierprofile entsprechen weitgehend dem des epitaktischen BSF.

In der alten Konstruktion wurde die Absaugung durch eine Reihe von vertikal angeordneten Bohrungen am Absaugblock realisiert. Diese einfache Anordnung hat den Nachteil, dass nur acht Absauglöcher auf der Stirnseite des Absaugblockes Platz finden. Hierdurch besteht die Gefahr des Überwachsens der Absaugung. Des Weiteren wird durch diese Anordnung die Strömung nicht aus der Mitte der Reaktionskammer herausbewegt, was sich nachteilig auf die Ausbeuterate auswirkt. Im neuen Aufbau wurde der Absaugblock daher zugespitzt, wodurch zwei Flächen zur Verfügung stehen, durch welche abgesaugt werden kann. Da zudem die „High-Dot-Lanze“ abgeschafft wurde, die eine Absaugbohrung belegte, können nun zweimal neun Absauglöcher installiert werden wodurch sich trotz kleinerer Querschnitte der einzelnen Bohrungen, der gesamte zur Absaugung zur Verfügung stehende Querschnitt von 628 mm² auf 804 mm² vergrößert. Demzufolge erhöhen sich der Absaugquerschnitt und damit die maximale Abscheidezeit zwischen zwei Rückätzprozessen um 28%.

4.5 Umbau der Reaktionskammer 2

Der ursprüngliche Aufbau der Reaktionskammer 2 war im Wesentlichen identisch mit dem der Reaktionskammer 1. Ein Unterschied stellt die Richtung der Gasströmung bezüglich der Schieberichtung der Wafer dar. Da die Reaktionskammer 2 für die Abscheidung von Emittlern konzipiert ist, bei welchem man ein Front-Surface-Field (FSF) und kein Back-Surface-Field (BSF) benötigt ist dieser gegensätzliche Aufbau notwendig. Somit muss der Wafer den Bereich mit hoher Dotierung am Kammerende durchqueren und nicht am Kammeranfang. Da ein Emitter nicht dicker als maximal 3 µm sein darf, ist die Kammer 2 außerdem mit 250 mm deutlich kürzer als Kammer 1 mit 550 mm. Durch die geringere Länge bleiben die linearen Gasströmungen der Argonduschen und der Chlorsilane

weitestgehend bestehen, wodurch der Argonvorhang von den reaktiven Gasen kaum durchbrochen werden kann. Dies führt schließlich zu einer weitgehenden Abschottung der Substratoberfläche. Die Reaktionskammer 2 ist somit im alten, linearen Aufbau nicht in der Lage eine Schicht über eine komplette Waferhöhe abzuscheiden. Um das zu demonstrieren zeigt die folgende Abbildung den Innenaufbau der Reaktionskammer 2 mit einem typischen Abscheidebild vor dem Umbau (zur besseren Sichtbarkeit auf oxidierten Proben).



Abb. 4.11: Alter Aufbau der Kammer 2 mit einem typischem Abscheidebild.

Der alte Aufbau der Reaktionskammer 2 besteht aus dem Einlass auf der linken Seite, sowie der Absaugung (nicht zu sehen) und der High-Dot-Lanze auf der rechten Seite. Die Wafer sind nachträglich in das Bild geschnitten, wie sie während der Abscheidung auf der hinteren Spur durch die Kammer gefahren sind. Die Abscheidung erfolgte bei einem ruckartigen Vorschub von 2,5 cm je Minute. Somit stellt jeder einzelne gebogene Streifen das Abscheidebild einer einminütigen Abscheidung dar. Die Reaktionsgase sind demnach nur an einer kleinen bogenförmigen Stelle in der Mitte der Reaktionskammer in der Lage den Argonvorhang zu durchbrechen. Auch eine Variation der Flüsse und Drücke änderte nichts an diesem Ergebnis. Aus diesem Grund musste für die Reaktionskammer 2 eine komplett neue Gasführung erarbeitet werden, welche in der nachfolgenden Skizze dargestellt und dem alten Aufbau gegenübergestellt ist.

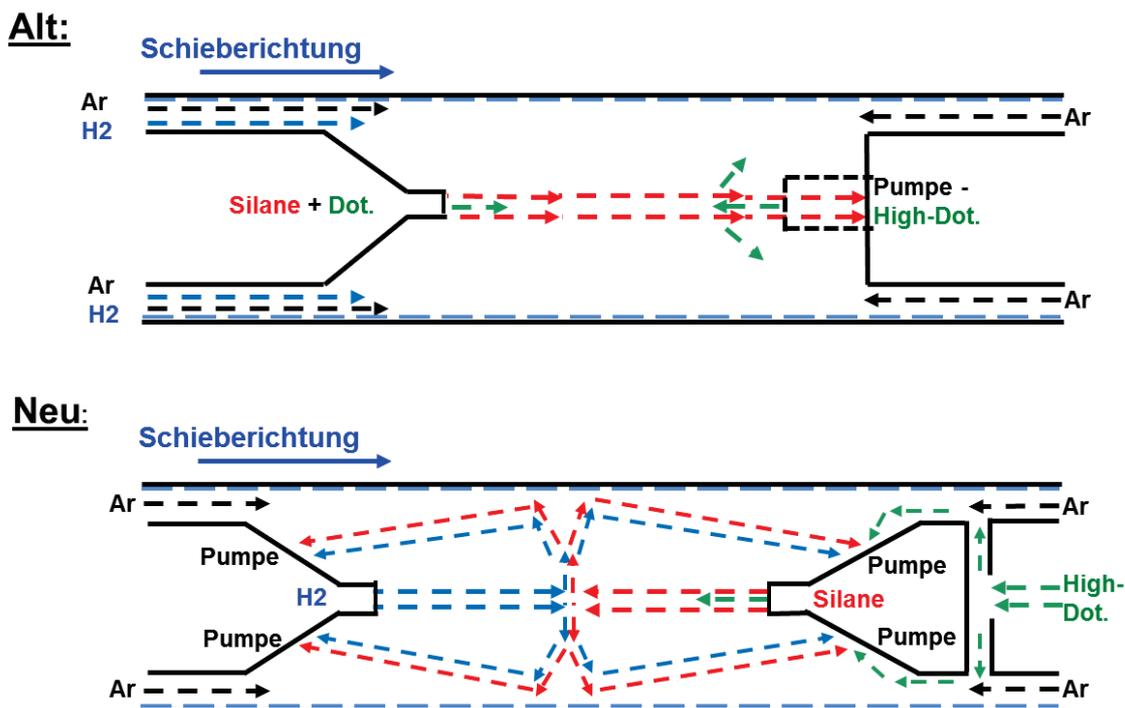


Abb. 4.11: Draufsicht-Schema der Kammer 2 vor und nach dem Umbau.

Die auffälligste Neuerung ist die Implementierung einer turbulenten Prallströmung in der Mitte der Reaktionskammer. Dies wird erreicht indem der Wasserstoffeinlass auf der einen und der Chlorsilaneinlass auf der anderen Seite sich exakt gegenüberstehen. Die entstehende Prallzone in der Mitte der Reaktionskammer soll die reaktiven Gase auf die Waferoberfläche lenken und so den Argonvorhang durchbrechen. Um zu gewährleisten, dass sich die Prallzone in der Mitte der Reaktionskammer befindet, ist es möglich beim Chlorsilaneinlass Argon dazuzugeben. Dies ist notwendig um bei gegebenem Verhältnis zwischen Wasserstoff und Chlorsilan ($\Rightarrow \text{Cl}/\text{H} = \text{konstant}$), den Impuls beider Strömungen angleichen zu können. Ausgehend von der Definition des Impulses, zeigt die folgende Herleitung die Berechnung des Impulses einer Gasströmung mit Hilfe der Definition der molaren Masse sowie der Zustandsgleichung eines idealen Gases.

$$\text{Impuls} = m \cdot v \quad \text{mit } M = \frac{m}{n} \quad (4.1)$$

$$\text{Impuls} = M \cdot n \cdot v \quad \text{mit } p \cdot V = m \cdot R_s \cdot T \quad (4.2)$$

$$\text{Impuls} = \frac{p \cdot V \cdot v}{R_s \cdot T} \quad (4.3)$$

p entspricht dabei dem Druck, V dem Volumen, v der Geschwindigkeit, R_s der spezifischen Gaskonstanten und T der Temperatur. Da bei Atmosphärendruck und gemessener Temperatur eine definierte Gasmenge durch die Düsen eingelassen

wird, ist nur noch die Geschwindigkeit v unbekannt. Diese kann wie folgt berechnet werden.

$$v = \frac{V_0^* \cdot \left(1 + T \cdot \frac{1}{273}\right)}{A} \quad (4.4)$$

Die Geschwindigkeit ist somit der Quotient aus dem anliegenden Volumenstrom V^* und dem Querschnitt. Der Ausdruck in der Klammer berücksichtigt die Ausdehnung des Gases bei steigender Temperatur, ausgehend von dem Anfangsvolumenstrom V_0^* bei 25°C.

Die Gleichung (4.3) kann nun in die Gleichung (4.4) eingesetzt werden und man erhält den temperaturabhängigen Impuls eines Volumenstroms V_0^* bei Strömung durch einen Querschnitt A . Werden mehrere Gase durch eine Düse geleitet, können die einzelnen Gasimpulse addiert werden. Die Zusammenhänge sind demnach linear, wodurch sich die Justierung der Impulse mit Hilfe von Argonzumischung als gutmütig und stabil erweist. Die folgende Abbildung zeigt die erste Abscheidung in der Reaktionskammer 2 nach dem Umbau auf eine turbulente Gasführung, sowie das Ergebnis der Berechnung für 0,2 slm STC bei 1075°C.

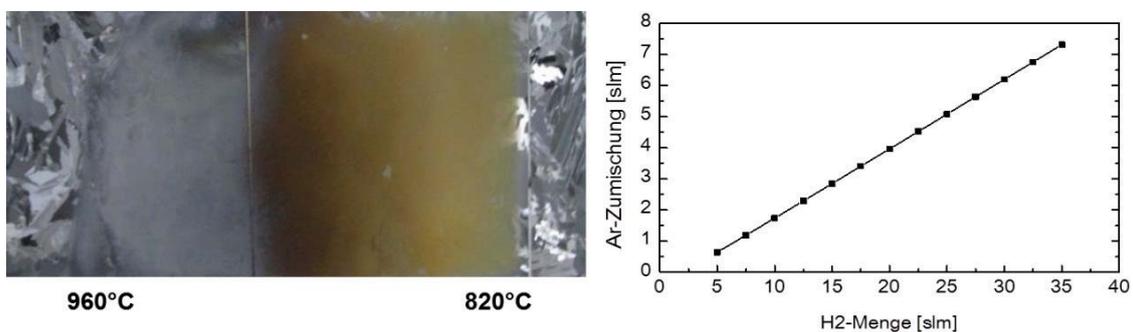


Abb. 4.12: links) Foto der ersten turbulenten Abscheidung in der Kammer 2.
rechts) Berechnung der Argonmenge zur Gleichstellung der Impulse.

Die Abscheidung findet über die gesamte Fläche der Kammer statt, was gegenüber dem alten Aufbau (Abb. 4.11) einen enormen Fortschritt darstellt. Um die Lage der Prallstelle mit bloßem Auge sichtbar zu machen, wurde die erste Abscheidung bei Temperaturen zwischen 960°C am Wasserstoffeinlass und 820°C am Chlorsilaneinlass durchgeführt. Dies führt zu einer polykristallinen Schicht auf der wärmeren und zu einer amorphen Schicht auf der kälteren Seite, was durch den Farbumschlag in der Mitte gut zu erkennen ist. Demnach gelang es schon bei der ersten Abscheidung die Impulse so gut aufeinander abzustimmen, dass die Prallstelle exakt in der Mitte der Reaktionskammer liegt. Die dazu nötige Beimischung von Argon zu einem Fluss von 0,2 slm STC, kann der linken Grafik entnommen werden und liegt bei den hier verwendeten 25 slm H₂ bei 5,3 slm Argon.

Da die reaktiven Gase durch die Prallzone seitlich auf die Substratoberfläche gelenkt werden, sollte es durch die massive Durchmischung zu einem homogenen Abscheidetbild in vertikaler Richtung kommen. In Verbindung mit dem kontinuierlichen Vorschub, sollte somit eine homogene Beschichtung realisiert werden können. Um die Unterschiede quantitativ fassen zu können, wird die Summe aller Dickenmessungen von einzelnen horizontalen Linien gebildet. Die größte Summe wird anschließend gleich 100% gesetzt und die anderen entsprechend ihrer Dicke berechnet. Auf diese Weise kann anhand einer stationären Abscheidung ($v=0$) das zu erwartende Dickenprofil bei einem kontinuierlichen Durchlauf errechnet werden. Der Wert „80+Homogenität“ gibt zusammenfassend die Oberflächenanteile an, welche bei einem gedanklichen Vorschub während der Abscheidung eine Dicke von mindestens 80% der Maximaldicke aufweisen. Die folgende Abbildung zeigt einen Vergleich zwischen den Abscheideprofilen aus der Kammer 1 mit linearer Gasführung und aus der Kammer 2 mit turbulenter Gasführung. Die linken Bilder zeigen dabei das stationäre Abscheidetprofil, die mittleren Bilder einen Wafer welcher mit Vorschub beschichtet wurde und die rechten Bilder das errechnete Höhenprofil.

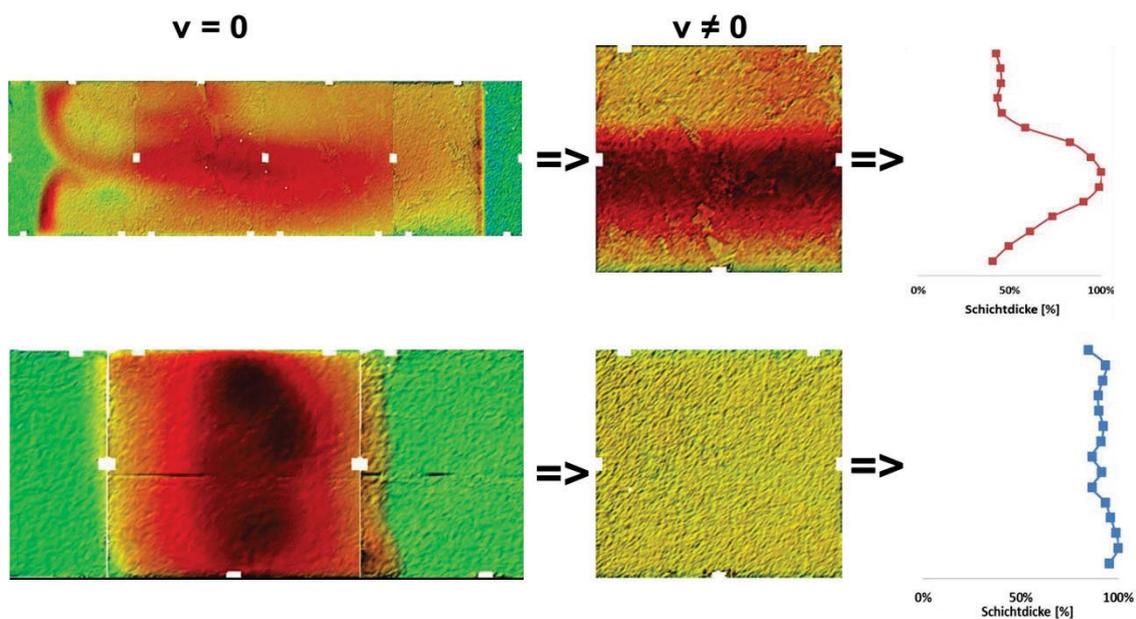


Abb. 4.13: oben) Abscheidetbild und vertikales Wachstumsprofil der laminaren K1.
unten) Abscheidetbild und vertikales Wachstumsprofil der turbulenten K2.

Das Abscheidetprofil der Reaktionskammer 1 (ähnlich der Kammer 2 vor dem Umbau) hat sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung einen deutlich inhomogeneren Verlauf. Durch Vorschub konnte lediglich die Inhomogenität in horizontaler Richtung ausgeglichen werden, wodurch ein sehr inhomogenes



Höhenprofil mit Dickenvariationen von bis zu 60% resultiert. Die 80+Homogenität nimmt einen Wert von nur 41% an.

Das Abscheideprofil der turbulenten Kammer 2 zeichnet sich dagegen durch eine durchgehend homogene Abscheidezone in vertikaler Richtung aus, lediglich in der Mitte ist eine um ca. 7% dünnere Zone zu erkennen. Wird diese Kammer mit einem Vorschub betrieben, entsteht eine äußerst homogene Schicht, was durch ein konstantes Höhenprofil und einer 80+Homogenität von 100% deutlich wird.

Außerdem sollte die Prallströmung durch intensive Durchmischung die kinetische Hemmung auf ein Minimum reduzieren und somit die Gasausbeute erhöhen. Tatsächlich zeigt ein Vergleich von Durchschnittswerten aus Kammer 1 und Kammer 2 einen Anstieg der Abscheidung auf den Wafern von 21% auf 44%. Die Ausbeute kann demnach mit dem turbulenten Setup mehr als verdoppelt werden, wodurch sich der Gasverbrauch um diesen Betrag verringert. Um den gleichen Wert erhöht sich hierdurch die Abscheidezeit, da weniger unverbrauchtes Silizium abgesaugt wird und so die Absaugungen langsamer zuwachsen

Eine direkte Folge der höheren Ausbeute ist außerdem eine höhere Abscheiderate, diese steigt ohne HCl Zumischung durchschnittlich von 0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ auf 0,8 $\mu\text{m}/\text{min}$. Dabei ist zu beachten, dass die Temperatur in der Reaktionskammer 2 um ca. 100°C niedriger ist als in der Reaktionskammer 1. Versuche in der Reaktionskammer 1 zeigen, dass eine Temperatursenkung um 100°C die Reaktionsrate auf ein Viertel senkt. Durch eine Verbesserung des Temperaturprofils kann daher ein noch größeres Potential genutzt werden.

Die Absaugung der Reaktionskammer wurde von einer zentralen Stelle auf 4 Absaugstellen aufgeteilt. Diese liegen nun direkt an den Spalten, an welchen die Argonströmung in die Reaktionskammer dringt. Auf diese Weise wird der Argonvorhang sehr effektiv abgesaugt, was verhindert, dass das Spülgas entlang der Substrate durch die Kammer geführt wird. Die nachfolgende Abbildung zeigt den Argon-Partialdruck einer Simulation der neuen Reaktorgeometrie einen Millimeter über der Substratoberfläche.

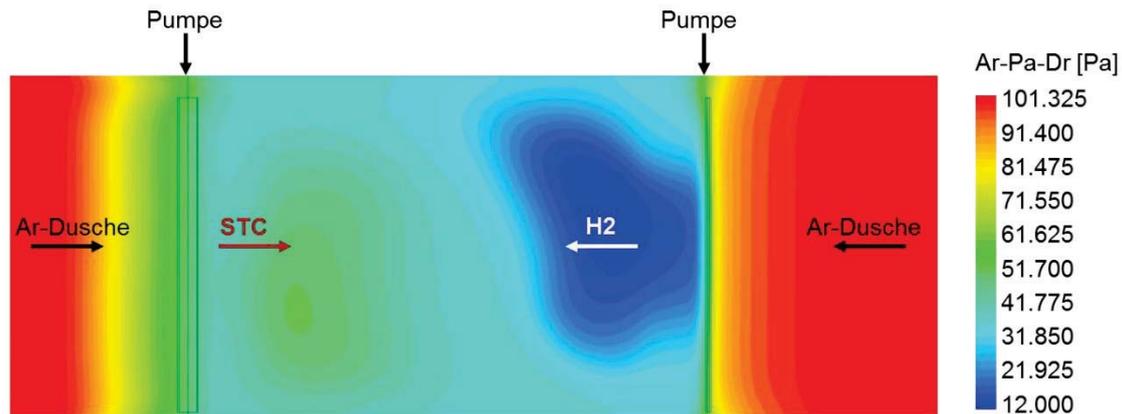


Abb. 4.14: Simulation des Argon Partialdruckes in K2 auf der Waferoberfläche nach dem Umbau.

In der Mitte liegt die Reaktionskammer begrenzt durch zwei Rechtecke welche die Absaugungen darstellen. Links und rechts davon befinden sich die Spülspalten durch welche Argon in die Kammer strömt (siehe Abbildung 4.11). Man erkennt, dass der Partialdruck des Argons in den Einlassspalten links und rechts der Kammer 101.325 Pa entspricht. Da dies dem Atmosphärendruck entspricht, liegt hier zu 100% Argon vor. Auch wenn am spitz zulaufenden STC-Einlass Wasserstoff bis einige Zentimeter hinter die Absaugung gelangt, kann deshalb davon ausgegangen werden, dass die Gasduschen ausreichend dicht sind. Innerhalb dieser Begrenzungen befinden sich auf der linken Seite die Einlassdüsen für Chlorsilan und rechts die Einlassdüsen für den Wasserstoff. Der Argon-Anteil im Bereich des Chlorsilaneinlasses beträgt unter 50%, obwohl an diesem Einlass nur ca. 0,1 slm STC und 5,3 slm Argon eingelassen werden. Da auf der anderen Seite 25 slm Wasserstoff eingelassen wird, sinkt der Argon Anteil hier sogar auf ca. 10%. Im Mittel ergibt sich somit, trotz einer Wafer nahen Ar-Spülung von 9 slm je Seite, ein Argongehalt auf der Waferoberfläche von etwa 30%.

Als weitere Maßnahme wurden die Gaseinlässe der Reaktionskammer 2 ähnlich den Gasduschen in der Kammer 1 mit Quarzröhrchen ausgekleidet, um einen Partikelabrieb und demzufolge die Bildung von Grafitpartikeln zu verhindern, wurden außerdem wurde die High-Dot-Lanze wie sie in Abbildung 4.10 zu sehen ist abgeschafft und durch einen High-Dot-Einlass nach der Kammer ersetzt. Dieser Einlass sorgt somit für eine Atmosphäre mit einem hohen Dotiergasanteil und soll somit FSF auf die Oberfläche der Probe diffundieren.



5 CVD mit turbulenter Gasführung

Aufgrund einer Kammerlänge von nur 250 mm, wirkte sich die Argonströmung durch die Ar-Duschen in der Reaktionskammer 2 deutlich stärker aus als in der 550 mm langen Reaktionskammer 1. Es war daher in der Kammer 2 nicht möglich einen Wafer ganzflächig zu beschichten, obwohl sie dieselbe lineare Gasführung wie Kammer 1 hatte. Da die Kammer aufgrund der Heizzonen auch nicht verlängert werden konnte, wurde eine Prallströmung realisiert, welche in Kapitel 4.5 vorgestellt wurde. Zunächst wird dazu die Problemstellung erörtert und anschließend anhand von Literatur der aktuelle wissenschaftliche Stand vorgestellt. Weiterführend, werden die theoretischen Grundlagen von Kapitel 3 speziell auf die turbulente Abscheidung angewandt. Da eine allgemeine Aussage zu der Gaszusammensetzung und somit zu den Wachstumsbedingungen aufgrund der Prallströmung nicht möglich ist, wurden Simulationen durchgeführt. Abschließend werden sowohl die Theorie, als auch die Simulationen durch reale Experimente überprüft.

5.1 Problemstellung

Um epitaktische Abscheidungen in der Massenproduktion von Solarzellen zu ermöglichen, ist es notwendig, wirtschaftlich arbeitende CVD-Anlagen zu entwickeln. Die ConCVD erfüllt aufgrund der offenen Bauweise und des dadurch hohen Durchsatzes diese Anforderung. Ein erheblicher Nachteil dieser offenen Bauweise ist die Notwendigkeit von Spülgasvorhängen, welche den reaktiven Gasanteil in der Reaktionskammer verdünnen und dadurch zu einer niedrigeren Wachstumsrate und Gasausbeute führen. Des Weiteren ist es bei der gegenwärtigen linearen Bauweise nicht möglich Wasserstoff und Chlorsilane ausreichend zu mischen, sodass ein homogenes Abscheideprofil entsteht.

Das Schichtwachstum bei der Abscheidung von Silizium beinhaltet laut gängiger Lehrmeinung mindestens acht Reaktionen (siehe Kapitel 3.2). Es ist daher außerordentlich schwer, alle Reaktionspartner zusammenzuführen, um die kinetische Hemmung zu minimieren. Kommt, wie hier im Fall der offenen Bauweise, noch ein Spülgas hinzu, wird eine homogene Durchmischung noch weiter erschwert. Industriell wichtige Größen wie Wachstumsrate, Gasausbeute und Homogenität sind allerdings davon abhängig, dass alle notwendigen Reaktionspartner zur Verfügung stehen und die verbrauchten Gase gleichmäßig abgeführt werden. Aus diesem Grund wurde eine Prallströmung realisiert, welche zu einer turbulenten Durchmischung der reaktiven Gase führt (siehe Abbildung 4.11).

Da sich bei der turbulenten Gasführung die Gaszusammensetzung stetig ändert, ist davon auszugehen, dass sich auch die Wachstumsbedingungen über die Kammerlänge ändern. Daher ist es notwendig Simulationen durchzuführen, mit deren Hilfe man die orts aufgelöste Gaszusammensetzung ermitteln kann. Auf dieser Grundlage können dann kristallografisch wichtige Größen wie das Chlor-Wasserstoff-



Verhältnis, der Reaktivgasanteil und die Übersättigung orts aufgelöst über die gesamte Kammer berechnet werden.

5.2 Literaturrecherche

Ziel herkömmlicher CVD-Anlagen-Entwicklung ist es, durch eine bestmögliche Kontrolle der Gasströmungen auch eine bestmögliche Kontrolle der Wachstumsbedingungen zu erlangen. Daher gibt es keine Literatur zu CVD-Reaktoren mit turbulenter Gasführung. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass ein solches Prinzip bisher nicht realisiert wurde. Es konnten jedoch zwei Quellen gefunden werden, welche sich mit den Grenzen beschäftigen, bei denen bei einem konventionellen Kaltwand-Reaktor die Gasströmung von einer linearen in eine turbulente Strömung umschlägt.

Bei den Arbeiten von [Yan Tian 2011] und [Helmar Van Santen 2000] wird davon ausgegangen, dass die Temperatur des eingelassenen Gases bereits auf Abscheidetemperatur gebracht worden ist, weshalb eine steigende Wärmeübertragung die Temperatur des runden Wafers und somit dessen Abscheiderate erhöht. Eine konstante Wärmeübertragung über den Waferradius wird deshalb auch als Indiz für eine homogene Schichtdicke gewertet. Im Detail beschäftigen sich die Arbeiten mit dem Einfluss von Turbulenzen auf der Substratoberfläche und deren Einfluss auf den Wärmetransport. Um die Stärke des Effektes darzustellen wird die Nußelt-Zahl (siehe Anhang) verwendet, welche die Verbesserung des Wärmetransportes durch Konvektion im Verhältnis zum Wärmetransport durch reine Wärmeleitung darstellt. Die folgende Abbildung aus der Arbeit von [Yan Tian 2011] zeigt im Querschnitt die Strömungsgeschwindigkeit um einen ruhenden Wafer in einem Kalt-Wand-Reaktor. Das Substrat wird bei dieser Simulation als ruhend angenommen, die durch Drehung induzierte Reynoldszahl (Re_ω , siehe Anhang) ist daher null und verursacht somit keine Turbulenzen. Die Rayleigh-Zahl (Ra , siehe Anhang) ist mit $4e5$ hingegen klar über der Grenze von 1708 [Yan Tian 2011], wodurch Konvektionsströmungen zu erwarten sind. Links neben der Strömungsdarstellung ist die Nußlet-Zahl der gleichen Simulation dargestellt, welche in Abhängigkeit des Waferradius den Mittelwert aller Werte mit gleichem Radius angibt.

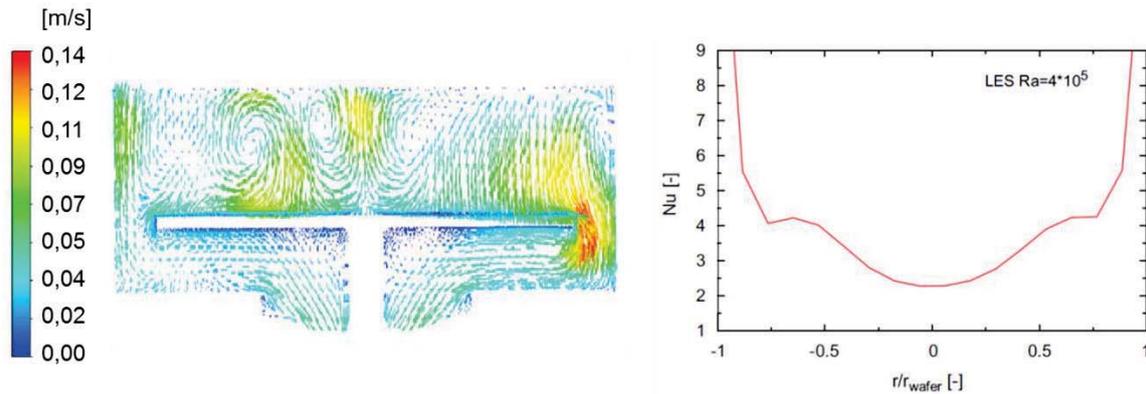


Abb. 5.1: links) konvektive Gasströmung auf der Substratoberfläche in einem Kalt-Wand-Reaktor.
rechts) über 360° gemittelte Nußelt-Zahl auf der Waferoberfläche.

Die flächig von oben kommende Gasströmung ist senkrecht auf den Wafer gerichtet und führt auf dessen Oberfläche aufgrund der hohen Rayleigh-Zahl zu turbulenten Konvektionsströmungen. Der Bereich mit den am stärksten ausgeprägten Konvektionen ist die Mitte zwischen dem Zentrum und dem Rand des Wafers. Diese Wirbel führen zu einem aufwärtsgerichteten Strom über dem Zentrum des Wafers und somit zu einem Bereich mit nur geringer Strömungsgeschwindigkeit an dieser Stelle direkt über dem Wafer. Des Weiteren ist am äußeren Rand eine besonders starke Strömung zu erkennen, welche nach unten, Richtung Gasauslass gerichtet ist.

In der Wafermitte mit der geringsten lateralen Strömungsgeschwindigkeit, nimmt die Nußelt-Zahl folgerichtig den kleinsten Wert an, welcher nach außen aufgrund der stärker werdenden Konvektion ansteigt. Am Radius mit den meisten Zentren von Konvektionsströmungen sinkt die Nußelt-Zahl leicht, da hier, wie in der Wafermitte, die oberflächennahe laterale Strömungsgeschwindigkeit abnimmt. Am äußeren Rand steigt die Nußelt-Zahl aufgrund der abwärts gerichteten Strömung stark an und erreicht Werte welche ein Vielfaches höher sind als auf dem Rest der Waferoberfläche. Das bedeutet, dass die Strömungen am Rand des Wafers einen größeren Einfluss auf den Wärmetransport haben, als die Turbulenzen auf der Waferoberfläche. Trotzdem konnte gezeigt werden, dass allein durch konvektive Wirbel bei mittlerem Radius, die Nußelt-Zahl und damit der Wärmetransport mehr als verdoppelt werden kann. Je höher die Strömungsgeschwindigkeit, desto höher der Wärmetransport und desto höher die Abscheiderate, dabei macht es keinen Unterschied ob die Strömung linear oder turbulent ist.

In der Simulation von Abbildung 5.1 ist die Turbulenz allein aufgrund der Konvektion ausgelöst worden. Um den Wärmetransport weiter zu steigern, kann durch eine Vergrößerung des Abstandes zwischen Gaseinlass und Waferoberfläche die Konvektion verstärkt werden, was in einen höheren Ra resultiert. Des Weiteren ist es möglich durch Drehung des Wafers die Reynoldszahl (Re_{ω}) an der Substratoberfläche beliebig zu erhöhen, wodurch die Strömung ebenfalls von linear

in turbulent umschlagen kann. Die folgende Abbildung zeigt die Abhängigkeit des Wärmetransportes von Re_{ω} und Ra nach [Yan Tian 2011] und [Helmar Van Santen 2000].

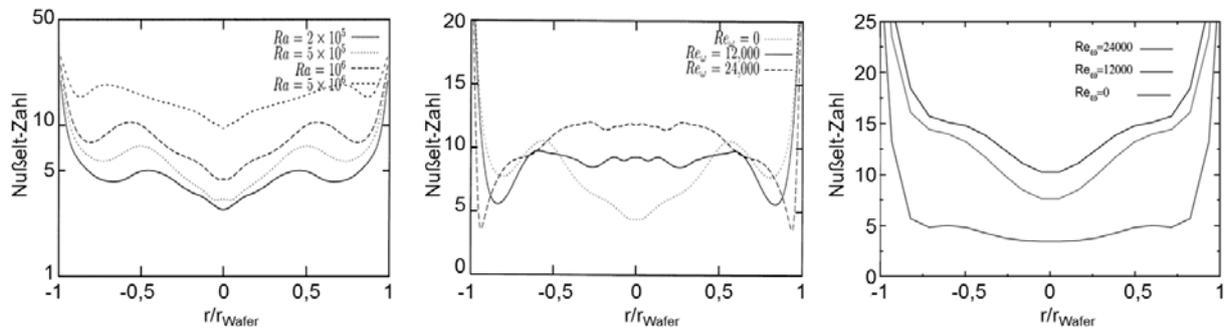


Abb. 5.2: links) Wärmetransport in Abh. von Ra nach [Helmar Van Santen 2000]
 mittig) Wärmetransport in Abh. von Re nach [Helmar Van Santen 2000]
 rechts) Wärmetransport in Abh. von Re nach [Yan Tian 2011]

Man erkennt, dass die Nußlet-Zahl in allen drei Fällen mit zunehmenden Ra und Re_{ω} steigt. Bei den Simulationen von Van Santen zu der Wirkung von Ra , kann eine um den Faktor 3 höhere Wärmeleitung festgestellt werden. Das Ergebnis von Van Santen zu dem Einfluss von Re_{ω} zeigt hingegen nur eine Verdoppelung. Allerdings ist bei diesem Ergebnis bemerkenswert, dass durch die erzeugten Turbulenzen, die Homogenität der Wärmeübertragung deutlich gesteigert werden kann. Im Widerspruch dazu zeigt das Ergebnis von Tian eine deutlichere Erhöhung des Wärmetransportes, allerdings bei einer höheren Inhomogenität.

Es kann festgehalten werden, dass es bezüglich turbulenter Abscheidebedingungen nur Arbeiten gibt, welche sich durch Simulation mit den Grenzen konventioneller Reaktoren auseinandersetzen. Diese Arbeiten zeigen allerdings, dass schon durch schwach ausgeprägte Turbulenzen der Wärmetransport maßgeblich gesteigert werden kann. Bei ausreichend vorgeheizten Gasen kann dies zu einer homogenen Temperaturverteilung (Van Santen), aber unter Umständen auch zu einer inhomogenen Temperaturverteilung (Tian) führen. Da sich die Reaktionskammer 2 der ConCVD aber am Rand der beheizten Zone befindet, kann hier nicht davon ausgegangen werden, dass alle Gase die Kammer mit gleicher Temperatur erreichen. Eine Durchmischung der Gase sollte hier also immer einen positiven Effekt auf das Temperaturprofil der Kammer haben. Das gilt umso mehr, da aufgrund der Prallströmung die Turbulenzen deutlich stärker ausgeprägt sind als in den vorgestellten Simulationen.

Weitere Erkenntnisse, wie sich Turbulenzen auf die übrigen Abscheidebedingungen auswirken, können den Arbeiten von Tian und Van Santen

nicht entnommen werden. Aus diesem Grund beschäftigen sich die nächsten Kapitel mit dem Einfluss von Turbulenzen auf andere Abscheidebedingungen wie das Chlorwasserstoffverhältnis oder die Übersättigung und bewerten diese.

5.3 Grundlegende Berechnungen

Um die Ergebnisse der Simulation einordnen zu können, sollen zunächst anhand der theoretischen Grundlagen aus Kapitel 3.3 die Werte bestimmt werden, ab welchen das Wachstum von atomar glatt in atomar rau übergeht.

Jackson-Faktor

Da der Jackson-Faktor nicht von der Gaszusammensetzung abhängt, gibt er unabhängig von den realen Wachstumsbedingungen eine allgemeine Aussage, ob eine chemische Reaktion zu einem atomar glatten oder zu einem atomar rauen Wachstum führt. Liegt der errechnete Wert einer Reaktion über der Grenze des Jackson-Faktors ($\alpha = 2$), ist das eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für glattes Wachstum. Bei der entscheidenden Gleichung für die Berechnung von α (3.14) ist die universelle Gaskonstante R allgemein bekannt und der Faktor Z_A/Z für (111)-Silizium gleich 0,75 und für (100)-Silizium gleich 0,5. Die temperaturabhängige Reaktionsenthalpie ΔH und die Gleichgewichtstemperatur T_e sind hingegen noch zu berechnen. Auf der Seite 115 und 253 in [Atkins 2001] finden sich die Formeln für die Reaktionsenthalpie und die Gleichgewichtstemperatur einer chemischen Reaktion.

$$\Delta H = \sum_1^n \nu H_n(\text{Produkte}) - \sum_1^n \nu H_n(\text{Edukte}) \quad (5.1)$$

$$T_e = \frac{\Delta H^\theta}{\Delta S^\theta} \quad (5.2)$$

Die Reaktionsenthalpie ist die Differenz zwischen den Enthalpien vor und nach der Reaktion. Dabei werden die Enthalpien der Reaktanden vor und nach der Reaktion summiert und mit deren stöchiometrischem Koeffizienten ν multipliziert. Da mit dem Jackson-Faktor das Schichtwachstum beschrieben wird, muss als Berechnungsgrundlage für die Reaktionsenthalpie ΔH die Gleichung (3.8) verwendet werden. Des Weiteren ist die Enthalpie temperaturabhängig, weshalb darauf geachtet werden muss, dass die eingesetzten Enthalpien der Abscheidetemperatur entsprechen. Für die Berechnung der Reaktionsenthalpie wurden die thermodynamischen Daten von [Barin 1973] verwendet, bei 1100°C nehmen die Einzelenthalpien folgende Werte an: -249,1 kJ/mol *SiCl₂, 32,4 kJ/mol für H₂,



27,1 kJ/mol für Si und -59,5 kJ/mol für HCl. In Übereinstimmung zu [Robert Madix 1971] wurde dabei berücksichtigt, dass die Enthalpie von chemisorbiertem *SiCl_2 (bei 1117°C) ungefähr 150 kJ/mol niedriger liegt als bei freiem $SiCl_2$. Mit diesen Werten ergibt sich bei 1100°C eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H = 124,9$ kJ/mol.

Bei der Berechnung der Gleichgewichtstemperatur T_e , weist θ darauf hin, dass die Werte der Standardbedingungen verwendet werden müssen. Da es nicht möglich war, die Entropie ΔS für chemisorbiertes *SiCl_2 herauszufinden, wurde bei der Berechnung der Gleichgewichtstemperatur die Entropie und die Enthalpie von freiem $SiCl_2$ verwendet. Aus diesem Grund wird die Gleichgewichtstemperatur der Gesamtreaktion von (3.7) und (3.8) berechnet, was einem Fehler entspricht, da lediglich die Gleichung (3.8) am Kristallwachstum beteiligt ist. Es ergibt sich eine Gleichgewichtstemperatur von 1432 K.

Werden diese beiden Werte nun in die Gleichung (3.14) eingesetzt, kann der Jackson-Faktor berechnet werden. Er nimmt für das Wachstum von Silizium aus der Gasphase bei 1100°C folgende Werte an:

$$\alpha(100) = 5,2 \quad \alpha(111) = 7,9$$

Somit kann bei gut eingestellten Gasbedingungen für die beiden am häufigsten verwendeten Siliziumkristallarten mit einem atomar glatten Wachstum gerechnet werden. Um Aussagen machen zu können welche die Gaszusammensetzung eines realen Versuches berücksichtigen wird im Folgenden der kritische Wert der Übersättigung betrachtet.

Übersättigung β

Um beurteilen zu können ob eine vorliegende Gaszusammensetzung zu einem überkritischen Wachstum führt, muss zunächst die Grenze bestimmt werden, ab der die Bedingungen überkritisch sind. Dazu kann nach Mutaftschiev der Jackson-Faktor α in die Gleichung (3.17) eingesetzt werden. Es ergeben sich für die Abscheidung von Silizium folgende Werte:

$$\beta_{\text{krit}}(100) = 2,0 \quad \beta_{\text{krit}}(111) = 4,2$$

Diese Grenzwerte sind nun der Maßstab für die Berechnung der Übersättigung einer Gaszusammensetzung auf der Oberfläche eines Siliziumwafers, welche nach Gleichung (3.16) berechnet werden kann. Für die Berechnung dieser Gleichung muss zunächst die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ermittelt werden. Auf Seite 250 in [Atkins 2001] findet sich dazu folgende Formel.

$$K = \left(\frac{p_C^v \cdot p_D^v}{p_A^v \cdot p_B^v} \right) \quad (5.3)$$

Dabei gibt p die Partialdrücke der Reaktanden A, B (Produkte) und C, D (Edukte) an, die mit dem zugehörigen stöchiometrischen Faktor potenziert werden. Somit

kann die Übersättigung ausschließlich anhand der Partialdrücke und somit an real existierenden Bedingungen errechnet werden.

In einer Reaktionskammer mit linearer Gasführung, kann aufgrund der bekannten Gasmengen am Einlass und einer Abgasuntersuchung am Gasauslass, die Gaszusammensetzung innerhalb der Reaktionskammer ausreichend gut abgeschätzt werden. In einer Reaktionskammer mit turbulenter Gasführung ist es hingegen nicht möglich, eine solche Abschätzung durchzuführen. Daher ist es notwendig, Simulationen durchzuführen, die die Gaszusammensetzung an der Waferoberfläche ortsaufgelöst angeben. Daher beschreibt das folgende Kapitel die Arbeiten zur Simulation der Reaktionskammer 2.

5.4 Simulation

Zur Bestimmung der Kristallisationsbedingungen innerhalb der turbulenten Abscheidungskammer muss zunächst die ortsaufgelöste Gaszusammensetzung an der Waferoberfläche ermittelt werden. Anhand dieser Partialdrücke wird dann die Übersättigung mit der Gleichung (3.16) berechnet und mit dem kritischen Wert verglichen. Die Simulationen wurden mit der Software ANSYS Fluent durchgeführt und beinhalten neben einem digitalen Abbild der Reaktionskammer auch die Flüsse der Gaseinlässe sowie den Gasumsatz, welcher mittels FTIR gemessen wurde. Folgende Zeichnung zeigt das simulierte Volumen der Reaktionskammer 2, sowie deren Konstruktionszeichnung. Es ist dabei zu beachten, dass es aufgrund der spiegelsymmetrischen Bauweise möglich war, die Kammer nur zur Hälfte zu simulieren, wodurch der Rechenaufwand halbiert werden kann.

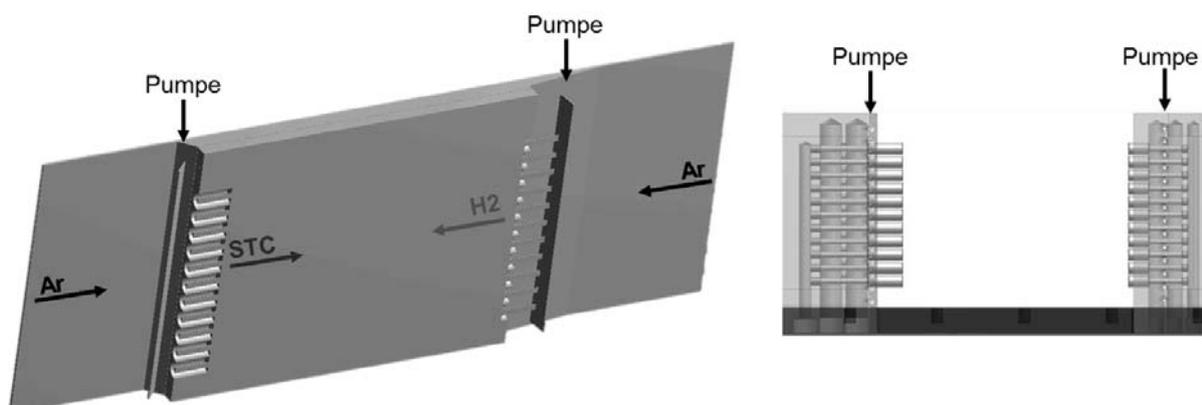


Abb. 5.3: links) Negativbild der simulierten Reaktionskammer 2.
rechts) Konstruktionskizze der Reaktionskammer 2.



Man erkennt in der Mitte das Hauptvolumen der Reaktionskammer, welches auf beiden Seiten von senkrecht stehenden Absaugschlitzen begrenzt wird. Diese sind in der Realität und in der Konstruktionszeichnung als senkrechte Folge von 14 Bohrungen in den jeweiligen Graphitblock realisiert. Außerhalb der Absaugschlitze befindet sich auf beiden Seiten des Negativbildes ein zwei Millimeter breiter Spalt, welcher mit Argon gespült wird und dem Schlitz entspricht, auf welchen die Wafer durch die Anlage geführt werden. Des Weiteren sind in beiden Zeichnungen links die Einlässe für das Chlorsilan und rechts die Einlässe für den Wasserstoff zu erkennen. Um eine konstante Länge der Strömungswiderstände zu gewährleisten, mussten die kammerbegrenzenden Graphitblöcke mit unterschiedlichen Winkeln angefasst werden. Da trotzdem der Abstand zwischen Einlass und Absaugung auf beiden Seiten gleich sein muss, werden die Einlässe für das Chlorsilan tiefer in die Kammer geführt als die Wasserstoffeinträge.

Bei der Simulation wird die Reaktionskammer in eine große Zahl von Zellen zerlegt, die Berechnungen für jede Zelle einzeln durchgeführt. Da, je nach Rechenmodus, 2 bis 7 Gleichungen pro Zelle gelöst werden müssen, muss darauf geachtet werden, dass die Anzahl der Zellen nicht zu groß wird. Wegen der begrenzten Rechenleistung mussten Vereinfachungen implementiert werden, welche in der folgenden Tabelle zusammengefasst sind:

Tabelle 5.1: Vereinfachungen der Simulation

Vereinfachung	Grund	Wirkung
Halbierung der Reaktionskammer	Symmetrieachse in der Mitte	Halbierung der Zellenanzahl
Absaugungsbohrungen durch Schlitze ersetzt, welche senkrecht auf der Oberfläche stehen.	11 Bohrungen je Absaugstelle	Reduzierung der Zellenzahl und des Skewness-Faktors ¹⁰
Schlitz oberhalb der Graphitblöcke vernachlässigt	Geringer Einfluss auf die Kammerströmung	Seitliche Ar-Duschen geringfügig überschätzt
Abscheidung von TCS anstelle von STC	Bessere Datenlage	Höhere Abscheiderate, geringere HCl-Konz.
Gleichung (3.2) an der Waferoberfläche anstelle von (3.8)	Reaktion nur an Oberflächen möglich	Überschätzung der oberflächennahen HCl-Konz um 50%

¹⁰ Der Skewness-Faktor (engl. für Schiefe) ist ein Maß für mittlere Abweichung der Zellen von einem Rechteck mit 90° Winkeln. Je niedriger er ist, aus desto weniger spitzen Winkeln besteht das Netz wodurch die Rechengenauigkeit steigt.

Die Halbierung der Reaktionskammer ist aufgrund der Symmetrieasche zulässig, wenn die Strömungen entsprechend angepasst werden. Ebenfalls unproblematisch ist das Ersetzen der Bohrungen durch einen Schlitz, da darauf geachtet wurde, dass die Druckverluste durch beide Strömungsprofile konstant sind. Die Vernachlässigung der Schlitzlöcher auf der Oberseite der Einlassblöcke, sollte aufgrund der kleinen Dimensionen ebenfalls unproblematisch sein. Durch diese Vereinfachungen konnte die Anzahl der zu berechneten Zellen auf 3.210.596 reduziert werden.

Problematisch sind die Verwendung von TCS als Precursor anstelle von STC und die nicht vorhandenen Gasphasenreaktionen, wodurch in der Simulation die Reaktion (3.2) an der Substratoberfläche stattfindet. Aufgrund der Gasphasenreaktionen müsste jedoch nach [Aoyama 1983] bei zunehmenden Zersetzungsmöglichkeiten (längere Zeit im Reaktor, gute Durchmischung, hohe Temperatur) SiCl_2 die Hauptkomponente auf der Substratoberfläche sein, wodurch in der Realität die Reaktion (3.8) stattfindet. Durch die unterschiedliche HCl-Produktion dieser Reaktionen, wird in der Simulation die oberflächennahe HCl-Konzentration um 50% überschätzt. In der Gasphase wird die HCl-Konzentration jedoch unterschätzt, da HCl in der Simulation nur durch Diffusion von der Oberfläche und nicht durch Gasphasenreaktionen dorthin gelangen kann. Die folgende Abbildung stellt diese Differenz zwischen der Realität und der Simulation schematisch dar.

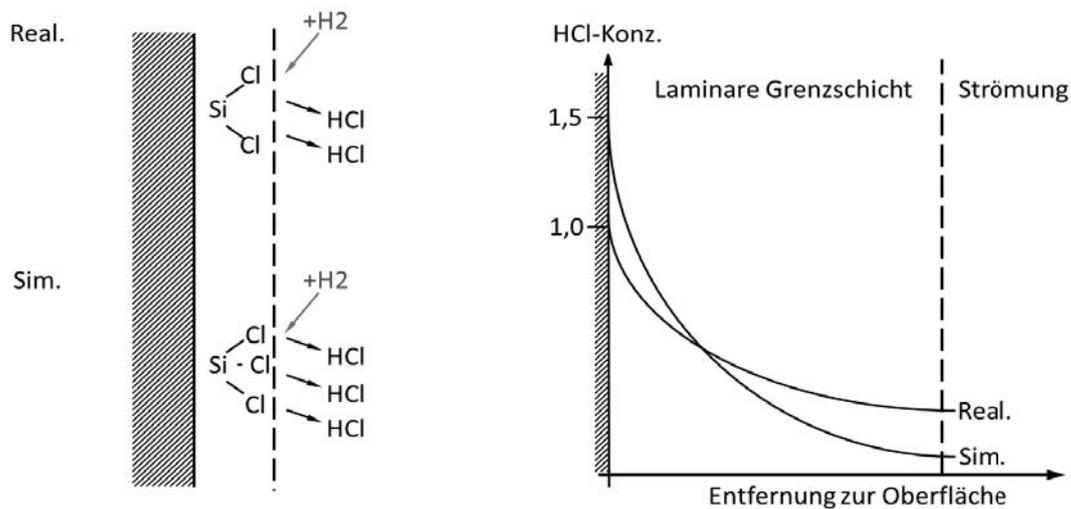


Abb. 5.4: Vergleich der HCl-Konzentrationen auf der Waferoberfläche zwischen der Realität und der Simulation.

Laut [L. Böswirth 2012] bleibt auch bei einer turbulenten Strömung immer eine laminare Grenzschicht auf der angeströmten Oberfläche erhalten, innerhalb dieser der Gastransport nur durch Diffusion stattfindet. Da die Simulation die Oberflächenkonzentration über- und die Gasphasenkonzentration unterschätzt,



haben die zugehörigen Diffusionsprofile einen Schnittpunkt innerhalb der laminaren Grenzschicht.

Die Oberflächenkonzentration von HCl ist dabei abhängig von den Oberflächenreaktionen und aus diesem Grund keine geeignete Größe, um die Übersättigung zu bestimmen, die den Einfluss auf die Oberflächenreaktionen darstellen soll. Nach [Chernov 1994] ist die Übersättigung als thermodynamische Triebkraft zu verstehen, die einen entscheidenden Einfluss auf die Wachstumsbedingungen hat. Es erscheint daher sinnvoll, diejenige HCl-Konzentration zu wählen, welche sich möglichst nahe an der Oberfläche befindet, aber nicht von den Oberflächenreaktionen abhängt. Diese Bedingung erfüllt am besten die HCl Konzentration am Übergang von der laminaren Grenzschicht zur Gasphase.

Die HCl-Konzentration an dieser Stelle hängt zum einen von der Ausdiffusion der Substratoberfläche ab, und somit von der HCl-Produktion an dieser. Wie schon erläutert, überschätzt die Simulation die HCl-Produktion an der Substratoberfläche um 50%, weshalb auch die Diffusion um 50% überschätzt wird. Dieser Fehler kann durch einen konstanten Korrekturfaktor von $2/3$ beseitigt werden.

Des Weiteren hängt die HCl-Konzentration an der betrachteten Stelle von der HCl-Menge ab, welche durch die Gasströmung zugeführt wird. Da bei der Simulation aber keine Gasphasenreaktionen berücksichtigt werden, ist diese HCl-Menge in der Gasphase der Simulation zunächst null. Um diesen Fehler zu beheben, wurde bei einer Simulation mit 0,1 slm STC noch 0,2 slm HCl durch den gleichen Einlass dazu gegeben um die Gasphasenreaktionen zu simulieren (Gleichung 3.3 und 3.4). Es ergab sich eine um den Faktor 2,6 höhere HCl-Konzentration am Übergang zwischen der laminaren Grenzschicht und der freien Strömung. Dieser Faktor von 2,6 gilt für das Zentrum der Abscheidezone und fällt zu den Rändern hin auf 2,0 ab.

Somit kann die reale HCl-Konzentration am Übergang der laminaren Grenzschicht zur freien Strömung durch Multiplikation mit den beiden Korrekturfaktoren abgeschätzt werden. Es ergibt sich ein Korrekturfaktor von $2/3 * 2,6 = 1,7$

Bestätigung der Simulation

Bevor anhand von Simulationen Aussagen über die Bedingungen in der Reaktionskammer gemacht werden können, muss die Aussagekraft der Simulation bestätigt werden. Dazu wurden Flüsse, Temperaturen und Drücke einer realen Abscheidung in der Simulation nachgebildet. Die reaktiven Gasströme betragen dabei 0,2 slm STC und 20 slm H_2 und die Temperatur $1130^\circ C$ am Wasserstoff- und $1030^\circ C$ am STC Einlass. Ebenso wurde der reale Gasumsatz von 60% implementiert, welcher anhand einer Abgasuntersuchung während des Abscheideexperimentes gemessen wurde. Als Vergleichsgröße der Ergebnisse wird die Schichtdicke gewählt, da sie die einzige Größe ist, welche sowohl in der Realität

als auch in der Abscheidung gut zugänglich ist. Die nachfolgende Abbildung zeigt das Ergebnis der Simulation auf der linken Seite und vergleicht es mit der Schichtdickenmessung der realen Abscheidung. Dabei ist zu beachten, dass der Wafer nicht die komplette Höhe der Kammer abdeckt, was durch zwei gestrichelte Linien dargestellt ist.

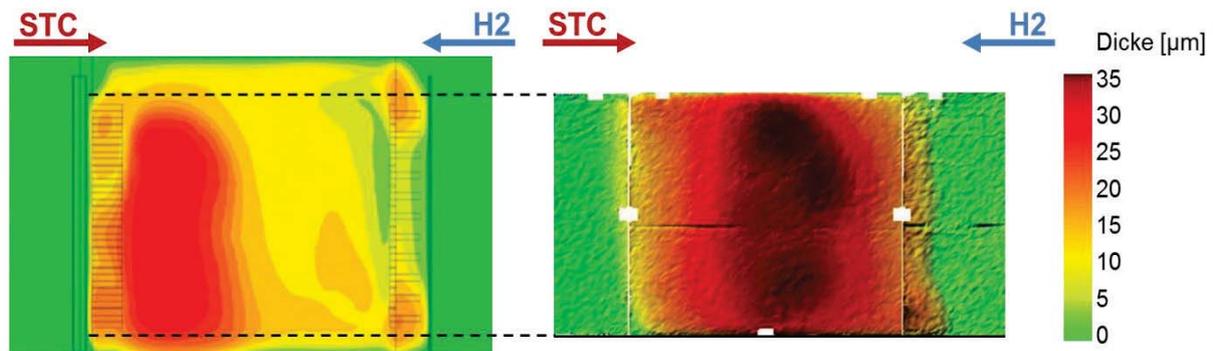


Abb. 5.5: Vergleich zwischen Experiment und Simulation anhand der Schichtdicke.

Bei der Simulation entsteht ebenso wie bei der realen Abscheidung eine vertikale Zone, in welcher die Abscheiderate am größten ist. Allerdings ist die simulierte Prallzone nicht in der Mitte der Reaktionskammer, sondern in Richtung des STC-Einlasses verschoben. Es ist möglich, dass dieser Unterschied durch verschiedene Ausgangsdrücke in den Zuleitungen der Reaktanden verursacht wird, welcher in der Simulation nicht nachzubilden war. Da die Argon Duschen auf einen Wert eingestellt werden und sich der Fluss anschließend in zwei Richtungen ausbreitet (Abb. 4.3), wurde die Simulation mit der halben Ar-Menge durchgeführt. Diese theoretisch exakte Aufteilung kann ein weiterer Grund für die nach links verschobene Abscheidezone sein, da die Aufteilung in der Realität etwas anders sein könnte, wodurch die Absaugstellen der Kammer beeinflusst würden.

Außerdem reicht die simulierte Hauptabscheidezone, im Gegensatz zur realen, nicht ganz bis an den oberen Rand des Wafers. Der in folgender Abbildung dargestellte Strömungsverlauf einzelner Wasserstoff- und STC-Moleküle, kann Aufschluss über den Grund dieser Fehleinschätzung geben.

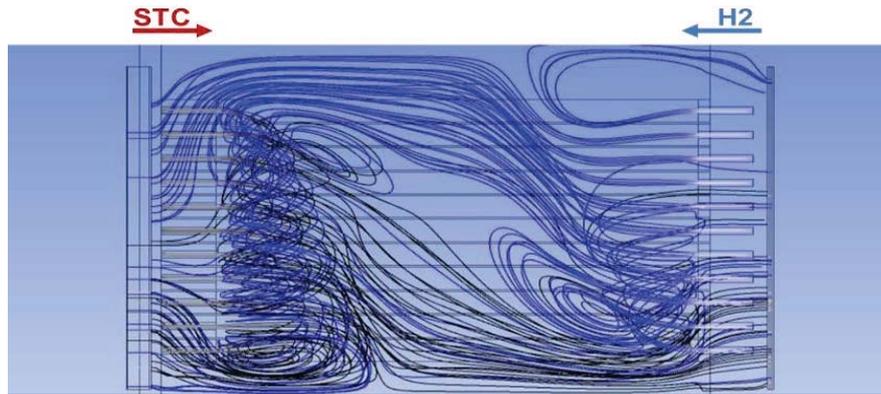


Abb. 5.6: Simulierter Strömungsverlauf einzelner STC- und H₂-Moleküle in der turbulenten Kammer 2.

Das STC bildet laut Simulation nach Einlass in die Reaktionskammer zunächst einen Wirbel und wird anschließend von beiden Pumpstellen abgesaugt. Ein kleiner Teil des Wasserstoffs zeigt einen ähnlichen Verlauf, der größte Teil hingegen, strömt direkt nach dem Einlass an die Decke der Reaktionskammer. Durch diesen H₂-Auftrieb entsteht am oberen Rand der Reaktionskammer ein Bereich, in dem sich kaum STC befindet. Dadurch kommt es dort zu einem Mangel an Silizium, wodurch schließlich die Abscheiderate erniedrigt wird.

Da die Abscheidezone in der Simulation nicht ganz bis zur Oberkante reicht, könnte der Wasserstoffauftrieb überschätzt sein. Die Folge wäre, dass die Durchmischung der Reaktanden in der Simulation verstärkt durch ein Einsaugen des Wasserstoffes in den STC-Wirbel, in der Realität jedoch mehr durch ein Aufeinanderprallen ablaufen würde. Dies wäre ein signifikanter Unterschied zwischen Realität und Simulation.

Es ist jedoch auch möglich, dass die Simulation lediglich die Dicke der wasserstoffreichen Zone überschätzt. Das würde bedeuten, dass es auch in der Realität nicht zu einer Prallzone kommt, sondern dass der Wasserstoff, wie in der Simulation, von oben in den STC-Wirbel eingesaugt wird. Für diese These spricht die Taillierung der Abscheidezone, welche sowohl in der Realität, als auch in der Simulation zu sehen ist. Im oberen Bereich ist viel Wasserstoff vorhanden und daher der Umsatz an STC sehr hoch. Im unteren Bereich ist hingegen viel STC vorhanden, wodurch auch bei einem weniger hohen STC-Umsatz die Abscheiderate hoch ist. Des Weiteren ist in der rechten unteren Ecke sowohl in der Realität, als auch in der Simulation ein kleiner Bereich mit erhöhter Abscheidung zu erkennen. Würde die Durchmischung durch ein Aufeinanderprallen und somit symmetrisch erfolgen, müsste diese erhöhte Abscheidung auch in der unteren linken Ecke zu sehen sein.

Es spricht daher viel dafür, dass es auch in der Realität zu einem Wasserstoffauftrieb vergleichbar dem der Simulation kommt. Die Lage der Abscheidezone und die gute Kontrollierbarkeit dieser Lage durch den Impuls der Gasströmungen (siehe Kapitel 4.5), sind allerdings Indizien für einen bedeutenden

Beitrag einer Prallströmung. Es ist daher davon auszugehen, dass es in der Realität sowohl zu einem H₂-Auftrieb und somit zu einem Einsaugen des Wasserstoffs in den STC-Wirbel, als auch zu einer Durchmischung aufgrund der Prallströmung kommt. Für die Bestimmung der Übersättigung ist es dabei nicht entscheidend welcher dieser beiden Mechanismen überwiegt, entscheidender ist, wieviel des eingelassenen Wasserstoffs sich mit dem STC durchmischt. Wie in Abbildung 5.6 zu erkennen, ist dieser Anteil beim H₂-Auftrieb geringer, da Teile des Wasserstoffs direkt abgesaugt werden.

Übersättigung ohne HCl Zugabe

Da die Simulation weitgehend bestätigt wurde, kann man annehmen, dass die Partialdrücke der einzelnen Gasspezies ausreichend genau bestimmt werden können um die Übersättigung nach Gleichung (3.16) und (5.3) zu berechnen. Die Übersättigung wird dabei orts aufgelöst berechnet, wobei zur Berechnung die Partialdrücke vom Übergang der laminaren Grenzschicht zur freien Strömung herangezogen werden. Die folgende Abbildung stellt für den bis zu diesem Zeitpunkt besten Abscheideprozess mit 0,1 slm STC und 25 slm Wasserstoff das Ergebnis der Simulation in Form des Schichtwachstums sowie der Übersättigung dar.

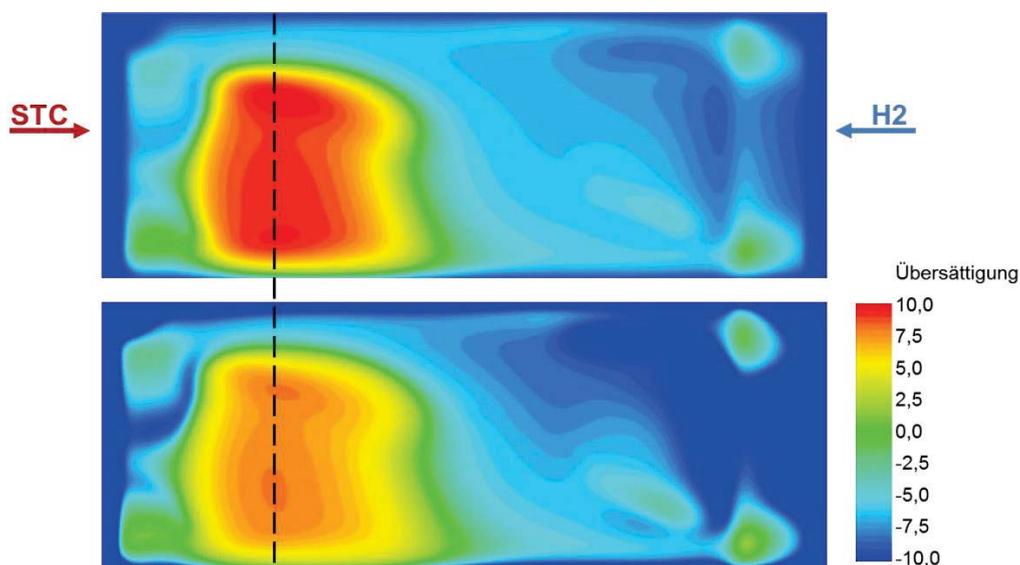


Abb. 5.7: oben) Simuliertes Schichtwachstum des Standardprozesses der K2.
unten) Berechnete Übersättigung auf der Waferoberfläche.

Die Gegenüberstellung von Übersättigung und Schichtwachstum zeigt, dass sie nahezu identisch übereinander liegen. Dadurch weist der Bereich mit der größten Abscheiderate auch die höchste Übersättigung auf. Diese liegt mit einem Höchstwert von 9,1 deutlich oberhalb des kritischen Wertes von 2,0 für (100)-Si und 4,2 für (111)-Si. Des Weiteren fällt die Übersättigung zu den Rändern der Abscheidezone



ab, sodass noch in der Abscheidezone unterkritische Bereiche erreicht werden. Dabei fällt auf, dass die Übersättigung auf der STC-Einlassseite schneller sinkt als auf der H_2 -Einlassseite. Im rechten Bereich der Reaktionskammer nimmt die Übersättigung auch negative Werte an, was zum Ätzen der Probe führen müsste. Dies wird in der Realität aber nicht beobachtet. Um die Effekte zu verstehen, ist es hilfreich die Partialdrücke der einzelnen Komponenten zu untersuchen, welche in der nachfolgenden Abbildung zu sehen sind.

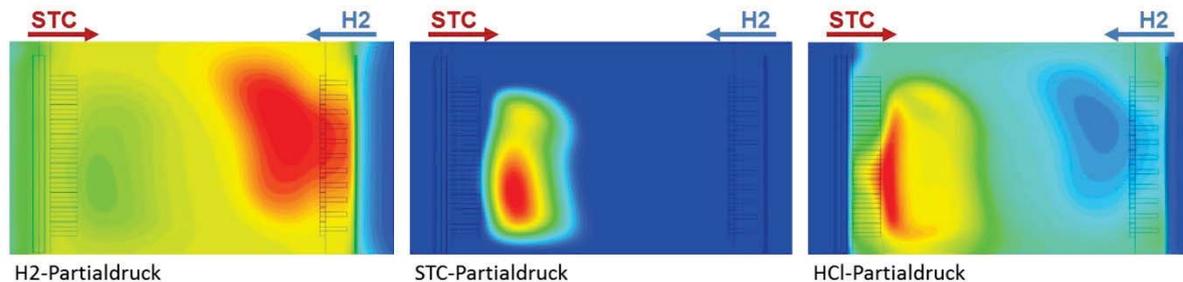


Abb. 5.8: Partialdrücke auf der Waferoberfläche.

Der Wasserstoff hat mit einem Fluss von 25 slm den größten Anteil an der Gaszusammensetzung in der Reaktionskammer und stellt daher 40% - 90% des Gases an der Substratoberfläche. Dieser hohe Anteil ist trotz einer Ar-Spülung von 20 slm möglich, da die Absaugungen an allen vier Enden der Kammer, ein Eindringen des Spülgases verhindern (Abb. 4.14).

Das STC als Reaktionspartner kommt mit einem maximalen Partialdruck von knapp 400 Pa nur auf einen Anteil von ca. 0,4% an der Waferoberfläche, weshalb durch diesen Mangel die Lage der Abscheidezone gebildet wird. Da die Übersättigung nach Gleichung (3.16) mit der Konzentration von STC zunimmt, ist in der Hauptabscheidezone auch die Übersättigung am höchsten. Durch die Oberflächenreaktionen wird STC bzw. TCS verbraucht und HCl gebildet, was an der erhöhten HCl Konzentration in der Abscheidezone zu erkennen ist. Da mit zunehmender Entfernung von der Mitte der Abscheidezone immer mehr STC verbraucht und immer mehr HCl gebildet wird, sinkt auch die Übersättigung mit zunehmender Entfernung zur Mitte der Abscheidezone. Die Übersättigung auf der STC-Seite fällt dabei schneller, da die Absaugung auf der Wasserstoffseite mit den 25 slm H_2 ausgelastet ist, welcher auf dieser Seite eingelassen wird. Somit wird das gebildete HCl mehrheitlich von der STC-Absaugung abgepumpt, wodurch sich die HCl-Konzentration auf dieser Seite erhöht.

Da die Übersättigung im rechten Bereich der Reaktionskammer leicht negative Werte annimmt, müsste dort theoretisch geätzt werden. Die Abscheiderate geht in der Realität aber lediglich auf null zurück. Eine Erklärung für diesen Fehler sind die niedrigen Partialdrücke von STC und HCl in diesem Bereich, wodurch der



prozentuale Fehler im Vergleich zur Realität größer wird. Zudem ist der zweite Teil des Korrekturfaktors von 2,6 den HCl-Konzentrationen im Zentrum der Abscheiderate entnommen, dieser ist aber nicht konstant und sinkt auf einen Wert von ca. 2,0 im rechten Bereich der Abscheidekammer. Die HCl-Konzentration wird in diesem Bereich somit überschätzt, was zu einer erniedrigten Übersättigung führt. Potenziiert wird dieser Effekt durch den stöchiometrischen Koeffizient von HCl, der gemäß Gleichung (3.16) zu verwenden ist.

Generell lässt sich feststellen, dass mit zunehmender Konzentration der Edukte STC bzw. TCS die Übersättigung steigt und mit zunehmender Konzentration der Produkte (HCl) sinkt. Das gilt prinzipiell auch für Wasserstoff als Edukt. Da dieser aber in großen Mengen vorkommt, ist hier keine Abhängigkeit vorhanden. Das bedeutet, dass die Schichtqualität bei einem geringeren Einsatz von STC bzw. TCS und / oder bei einem höheren Einsatz von HCl, qualitativ besser wird. Je niedriger die Wachstumsrate, desto besser ist also die Schichtqualität. Dieses Ergebnis ist plausibel, da die Übersättigung den Drang zur Kristallisation darstellt und somit eine hohe Abscheiderate mit einer hohen Übersättigung einhergeht. Dies gilt ebenso für lineare Reaktionskammern und stellt daher kein Ausschlusskriterium für eine turbulente Abscheidekammer dar. Es muss daher immer eine Abwägung erfolgen welche Schichtqualität benötigt wird. Da neben der STC-Menge auch die HCl-Konzentration die Übersättigung maßgeblich beeinflusst, wird im folgenden Kapitel auf die Wirkung von zugemischtem HCl eingegangen.

Übersättigung bei HCl Zugabe

Aufgrund des schnellen Absinkens der Übersättigung im HCl reichen Bereich des STC-Einlasses, ist zu erwarten, dass zusätzlich eingebrachtes HCl die Übersättigung weiter reduziert. In diesem Abschnitt wird deshalb die Wirkung von zusätzlich eingeleitetem HCl untersucht. Dazu stellt die folgende Grafik die HCl-Verteilung auf der Waferoberfläche bei HCl-Zumischung durch unterschiedliche Einlässe dar und vergleicht es mit der HCl-Konzentration ohne Zumischung.

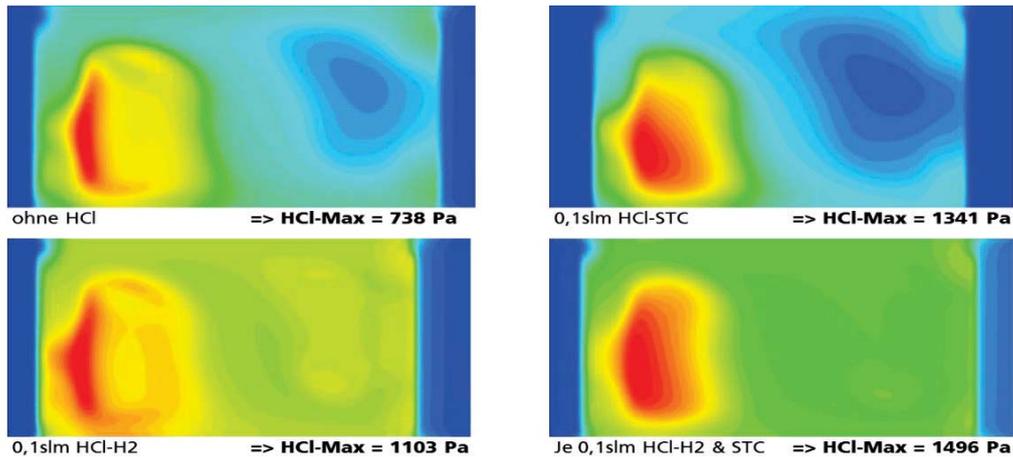


Abb. 5.9: HCl-Verteilung auf der Waferoberfläche bei HCl-Zumischung durch verschiedene Einlässe.

Wird kein HCl zugemischt, ist dieses hauptsächlich im Bereich der Abscheidung zu finden und wird dann zur STC-Seite hin abgesaugt. Auf der H₂-Seite sinkt die Konzentration aufgrund der eingeleiteten 25 slm Wasserstoff stark ab. Dieses Gefälle wird bei Einleitung von zusätzlichem HCl durch den STC-Einlass verstärkt, es gelangt in diesem Fall also nicht auf die Wasserstoffseite. Leitet man das HCl hingegen durch den Wasserstoffeinlass ein, so verteilt es sich gleichmäßig über die gesamte Reaktionskammer, wodurch stabilere, homogenere Abscheidebedingungen möglich werden. Bei Zumischung durch beide Einlässe addieren sich die Effekte.

Diese HCl-Verteilungen wirken sich auf die Übersättigung aus, was in der folgenden Abbildung dargestellt ist. Dabei wird der gleiche Prozess wie im letzten Abschnitt (0,1 slm STC, 25 slm H₂) verwendet. Die Abbildungen konzentrieren sich dabei auf die Hauptabscheidezone.

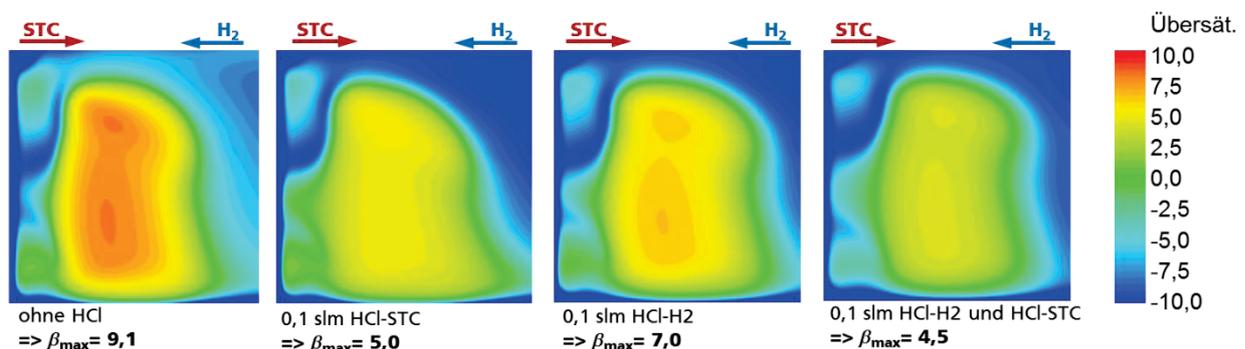


Abb. 5.10: Wirkung von zusätzlichem HCl auf die Übersättigung.

Wie schon in Abbildung 5.7 dargestellt, steigt die Übersättigung ohne Zumischung von HCl auf einen Wert von 9,1 im Zentrum der Abscheidezone. Durch 0,1 slm HCl durch den STC-Einlass kann dieser Wert auf 5,0 gesenkt werden, durch Einlass aus

der H₂-Leitung auf 7,0. Der Abstand zum Grenzwert der Übersättigung ($\beta_{\text{krit Si-(100)}} = 2,0$ $\beta_{\text{krit Si-(111)}} = 4,2$) wird somit in beiden Fällen entscheidend reduziert, wobei beim Einlass von der STC-Seite die Reduktion stärker ist. Eine Erklärung, weshalb bei gleicher HCl-Menge die Übersättigung bei Zugabe durch den STC-Einlass stärker sinkt, gibt die Abbildung 5.6. Dort ist zu erkennen, dass Teile des Wasserstoffes durch dessen Auftrieb nicht in die Abscheidezzone gelangen, wodurch auch das HCl aus diesem Einlass nicht komplett in die Abscheidezzone transportiert wird. Die Folge ist eine schwächere Wirkung des HCl bei Zumischung durch den H₂-Einlass im Bereich der Abscheidezzone. In der restlichen Reaktionskammer wird das H₂-HCl allerdings gleichmäßig verteilt, was zu einem stabileren Bedingungen führt, zum anderen aber Ätzvorgänge stärken kann wenn zu wenig STC vorhanden ist.

Wie im rechten Bild dargestellt, sinkt die Übersättigung bei Zumischung von 0,2 slm HCl durch beide Einlässe in einen Bereich, der sich für (111)-Si an der Grenze zum unterkritischen Wachstum befindet. Es ergibt sich eine maximale Übersättigung von 4,5, wodurch es auf dem größten Teil der Oberfläche zu einem glatten Wachstum kommen müsste.

Ebenso beachtenswert ist die Senkung der Übersättigung durch H₂-HCl auf der Wasserstoffeinlassseite von -6 auf -10. Wie im ersten Abschnitt dieses Kapitels erwähnt, wird die Übersättigung in diesem Bereich zwar unterschätzt, aber eine so deutliche Minderung könnte auch in der Realität zu Ätzvorgängen auf der Wasserstoffseite führen. Dies gilt besonders für die Einleitung von HCl durch beide Einlässe, da hier die HCl-Konzentration höher liegt.

5.5 Abscheide-Experimente

Wichtige Aspekte der Entwicklung einer turbulenten Abscheidekammer, wie eine deutliche Verbesserung der Homogenität, der Gasausbeute und der Abscheiderate, wurden schon in Kapitel 4.5 vorgestellt. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Schichtqualität, wobei der wichtigste Parameter dabei die Etch-Pit-Density (EPD) ist. Der niedrigste erreichte EPD-Wert der laminaren Reaktionskammer ist $1,9 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ und wurde bei einer Temperatur von 1100°C erreicht. Dieser Wert kann aufgrund des herrschenden Temperaturniveaus zwischen 1050°C auf 950° (siehe Abb. 2.8) in der turbulenten Kammer 2 allerdings nicht als Maßstab zur Beurteilung dienen. Es ist daher sinnvoller, zum Vergleich eine Abscheidung aus Kammer 1 zu verwenden, welche bei 1000°C stattfand. Die EPD dieser vergleichbaren Abscheidung liegt bei $1,6 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Auch bei diesem Wert ist die Kammer 1 jedoch im Vorteil, da deren konstantes Temperaturniveau einem Temperaturgradienten von 100°C in der Kammer 2 gegenübersteht.



Wirkung des HCl durch unterschiedliche Einlässe

Als Ausgangspunkt für die Experimente in der turbulenten Reaktionskammer dient der gleiche Prozess mit welchem im vorhergehenden Kapitel simuliert wurde. Dieser Prozess ist das Ergebnis von vier Versuchsplänen welche mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung aufgestellt wurden, worauf im Kapitel 6.1 näher eingegangen wird. Der Prozess verwendet 0,1 slm STC, 25 slm Wasserstoff, die maximal mögliche Temperatur und eine angepasste Argonspülung. Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis dieser Abscheidung als Fotografie und Mikroskopaufnahme der Secco-geätzten (siehe Anhang) Oberfläche.

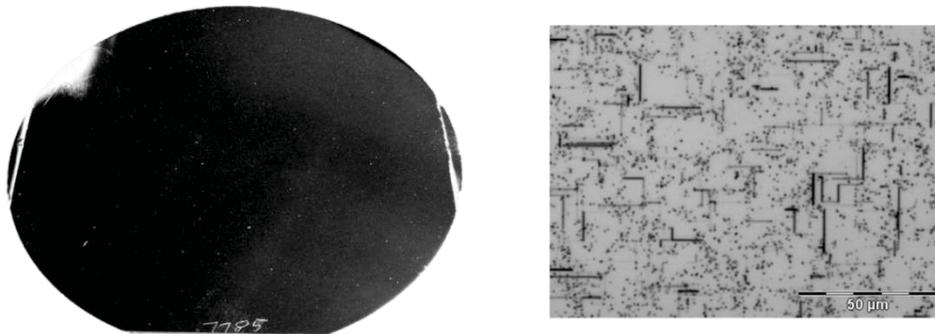


Abb. 5.11: links) Fotografie eines Wafers nach dem Basisprozess in K2.
rechts) Mikroskopaufnahme nach 40 sec Secco-Ätze.

Die epitaktische Schicht hat eine spiegelnde Oberfläche mit einem Schleier auf der Seite des H₂-Einlasses. Da noch keine 6“-Träger zur Verfügung standen, musste der Wafer mit 156x156 mm² Wafern eingeklemmt werden, wodurch er während der Abscheidung am linken und rechten Rand verdeckt war. Im rechten Bild erkennt man Versetzungen und Stapelfehler, welche durch die Secco-Ätze in Form von Punkten und Linien sichtbar gemacht wurden. Der Mittelwert der EPD beträgt dabei 2,3e7 cm⁻² und ist somit ca. um den Faktor 140 höher als der Vergleichswert aus der laminaren Kammer 1.

Um den Unterschied zu verringern, wurden gemäß den Erkenntnissen aus der Simulation, Abscheidungen mit Zumischung von HCl durchgeführt. Des Weiteren sollten die Ergebnisse vergleichbar mit den Simulationen sein, deshalb wurde je einmal 0,1 slm HCl durch den STC-Einlass, einmal durch den H₂-Einlass und einmal durch beide Einlässe zugemischt. Die folgende Abbildung gibt einen Überblick über die Ergebnisse.

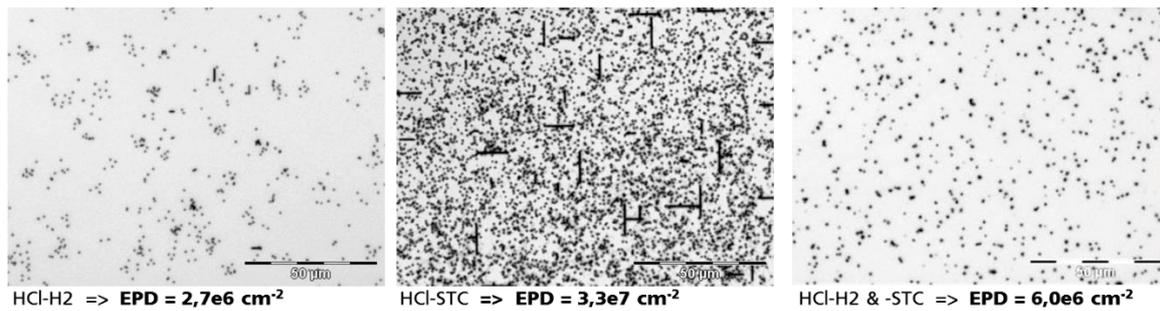


Abb. 5.12: Einfluss des HCl auf die Fehlerdichte anhand von Mikroskopaufnahmen nach einer Secco-Ätze.

Die Zumischung von HCl durch den H₂-Einlass (linkes Bild) erniedrigt die EPD auf einen Wert von $2,7e6 \text{ cm}^{-2}$, was einer Reduktion um 89% entspricht. Die EPD der turbulenten Kammer beträgt somit nur noch das 17fache im Vergleich zur laminaren Reaktionskammer. Somit bestätigt die Fehlerdichte die Simulation, welche eine Verbesserung der Wachstumsbedingungen durch eine niedrigere Übersättigung vorhergesagt hatte (Abbildung 5.10).

Die Simulation der HCl-Zumischung aus dem STC-Einlass ergab eine deutliche Reduktion der Übersättigung, was zu einer deutlichen Erniedrigung der EPD führen müsste. Im realen Experiment ergibt sich jedoch eine um 44% erhöhte EPD von $3,3e7 \text{ cm}^{-2}$. Außerdem ist eine ähnliche Diskrepanz beim Ergebnis der HCl-Zumischung durch beide Einlässe zu erkennen, was nach dem Ergebnis der Simulation die besten Abscheidebedingungen und somit die niedrigste EPD liefern sollte. Die Fehlerdichte konnte jedoch nur auf einen Wert von $6,0e6 \text{ cm}^{-2}$ gedrückt werden, wodurch das Ergebnis deutlich hinter dem Wert bei HCl Zumischung durch den H₂-Einlass zurück bleibt.

Zur Untersuchung dieser Diskrepanz, zeigt die folgende Abbildung in der linken Aufnahme die Oberfläche einer Probe bei reiner STC-HCl-Zumischung und rechts bei HCl-Zumischung durch beide Einlässe.

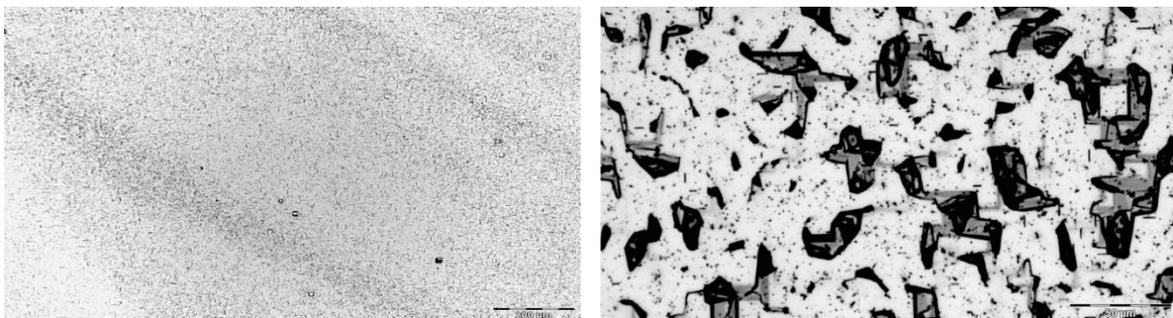


Abb. 5.13: Secco geätzte Oberflächen von Abscheidungen mit punktuellm Überangebot an HCl.

Durch die Streifen in der linken Mikroskopaufnahme wird deutlich, dass sich das HCl aus dem STC-Einlass nicht gut mit den anderen Gasen vermischt. In Bereichen mit einer niedrigen Konzentration ist die HCl-Wirkung gering und die EPD somit hoch. In anderen Bereichen ist die HCl-Konzentration zu hoch, wodurch es temporär zu einzelnen Ätzstrukturen kommen kann. Da die Wahrscheinlichkeit von Fehlstellenwachstum an ungleichmäßig angeätzten Oberflächenstellen steigt, steigt auch dort die EPD. Im rechten Bild kommt es durch das erhöhte HCl-Grundniveau in Verbindung mit dem schlecht verteilten STC-HCl, punktuell zum Überschreiten der Ätzwelle und infolge dessen zu ausgeprägten Ätzstrukturen. Das schlecht verteilte HCl aus dem STC-Einlass kann somit als Hauptursache für die hohe Fehlerdichte und die Diskrepanz zur Simulation identifiziert werden. Der Grund für die schlechte Verteilung des STC-HCl könnte die geringe Gasmenge dieses Einlasses sein, welche lediglich 5,5 slm beträgt. Im Vergleich dazu führt die Wasserstoffmenge von 25 slm zu einer homogenen Verteilung des H₂-HCl.

Die unterschiedlichen Mechanismen welche aufgrund der HCl-Menge und deren Durchmischung entstehen, lassen sich gut anhand des EPD-Verlaufes längs der Abscheidezone darstellen, was im Folgenden Bild zu sehen ist.

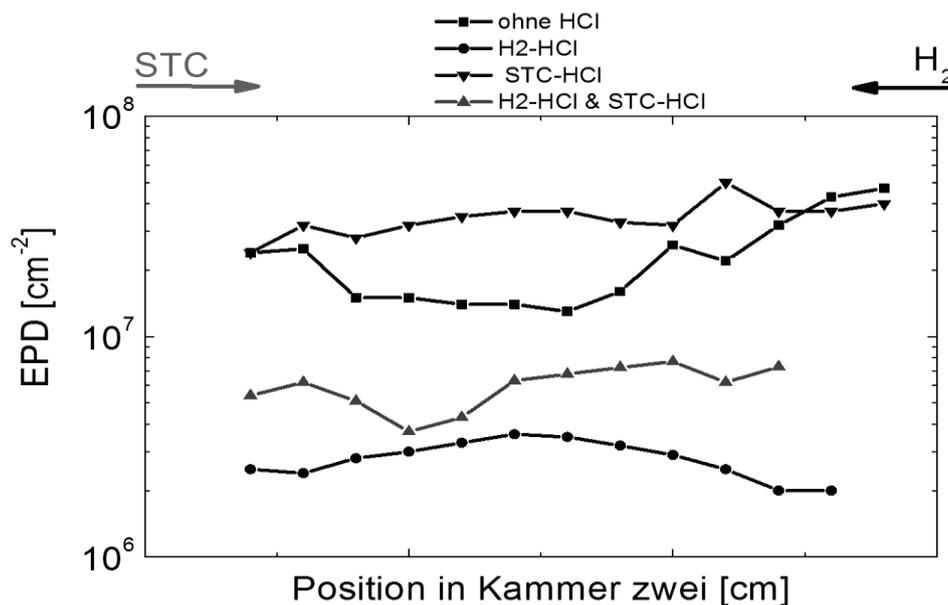


Abb. 5.14: EPD-Verlauf längs der Abscheidezone in der Kammer 2 bei unterschiedlichen HCl-Zumischungen.

Der EPD-Verlauf ohne Zumischung von HCl liegt auf einem konstant hohen Niveau, welches in Richtung des H₂-Einlasses leicht ansteigt, obwohl es laut der Simulation zu den Rändern leicht abfallen sollte. Der Grund könnte darin liegen, dass der Wafer, wie in Abbildung 5.11 zu sehen ist, mit den alten Trägern durch die ConCVD gefahren wurde und deshalb von Dummiewafern eingespannt werden musste.



Die Abscheidung mit HCl durch den H₂-Einlass entspricht exakt der Simulation, die EPD liegt deutlich niedriger, das Maximum befindet sich in der Mitte und fällt zu beiden Seiten hin ab. Da der reale Wasserstoffauftrieb schwächer ist als in der Simulation vorhergesagt, wird das HCl homogen in der gesamten Kammer verteilt und gelangt auch in die Hauptabscheidezone. Durch die gute HCl-Verteilung ist die EPD hier am geringsten.

Bei der Abscheidung mit HCl-Zumischung aus dem STC-Einlass ergibt sich aufgrund der schlechten HCl-Verteilung eine über die komplette Abscheidezone hohe EPD. In Bereichen mit zu geringer HCl-Konzentration kommt es zu ähnlich hohen Werten wie ohne HCl-Zumischung. Gleichzeitig kommt es zu Bereichen mit temporär zu hoher HCl-Konzentration, was durch lokale Ätzreaktionen ebenfalls zu einer erhöhten Fehlerdichte führt.

Die HCl-Zumischung durch beide Einlässe zeigt die erwartete Mischung aus den Einzeleinlässen. Die EPD-Erniedrigung durch gleichmäßig verteiltes HCl im Bereich des H₂-Einlasses ist hier ebenso zu erkennen wie die EPD Erhöhung in Richtung des STC-Einlasses. Zusätzlich kommt es hier aufgrund des hohen HCl-Gehaltes noch zu Ätzstrukturen, die deutlich stärker ausgeprägt sind als bei der HCl-Zumischung durch den STC-Eingang. Eine EPD-Zählung auf der Wasserstoffseite ist nicht mehr möglich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die HCl-Zumischung durch den Wasserstoffeinlass aufgrund der besseren Verteilung zu dem besten Ergebnis führt, was durch eine EPD von $2,7e6 \text{ cm}^{-2}$ bestätigt wird. Um den von der Simulation vorhergesagten großen Nutzen aus der Zumischung von HCl durch den STC-Einlass nutzen zu können, müsste es gelingen diesen besser zu verteilen, etwa durch kleinere Einlassdüsen. Da die Einlassdüsen kurzfristig aber nicht geändert werden können, befasst sich der nächste Abschnitt mit der HCl-Menge bei einer Zumischung durch den Wasserstoffeinlass.

Unterschiedliche HCl-Menge durch den H₂-Einlass

Der Grundprozess in diesem Abschnitt ist der gleiche wie im vorhergehenden Kapitel und besteht aus 0,1 slm STC, 25 slm H₂ und der maximal möglichen Temperatur in der Kammer 2. Um die optimale HCl-Menge zu finden, werden verschiedene Flüsse über den H₂-Einlass eingelassen. Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis dieser Versuchsreihe als Fotografie und Schichtdickenmessung.

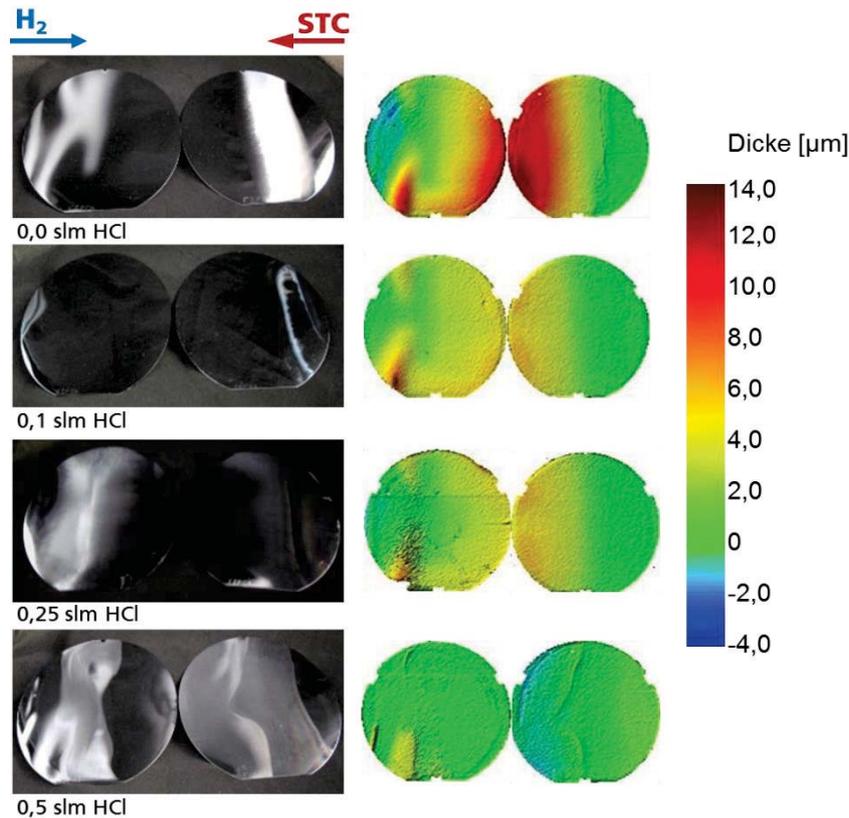


Abb. 5.15: Fotografie und Dickenmessung von Abscheidungen in der Kammer 2 mit unterschiedlicher HCl-Menge aus dem Wasserstoffeinlass.

Bei der Abscheidung ohne HCl ist die Schichtqualität in den Bereichen mit hohen Wachstumsraten epitaktisch und führt zu einer EPD von $2,3e7 \text{ cm}^{-2}$ (Abb. 5.14 schwarze Kurve). Dieser hohe Wert entspricht der berechneten hohen Übersättigung, welche in Abbildung 5.7 zu sehen ist. Die Seitenbereiche mit einer Wachstumsrate von nahezu null und einem Gleichgewicht zwischen Ätz- und Abscheideprozessen, zeigen eine mikrokristalline Struktur. Aus diesem Grund beträgt die Übersättigung an diesen Stellen Null.

In der Abscheidung mit 0,1 slm HCl ist eine glänzende epitaktische Schicht zu erkennen, welche nach Abbildung 5.14 (blaue Linie) in der Prallzone eine mittlere EPD von $2,7e6 \text{ cm}^{-2}$ aufweist, was ca. eine Größenordnung kleiner ist als ohne HCl. Dieses deutlich bessere Resultat entspricht der Übersättigungssimulation aus Abbildung 5.10. Sogar in den Gleichgewichtszonen am Rand der Abscheidung wird die Bildung von mikrokristallinen Strukturen deutlich reduziert.

Bei der Abscheidung mit 0,25 slm HCl kommt es auf der Seite des H_2 -Einlasses zu deutlichen Ätzstrukturen, welche durch eine relativ große HCl-Menge bei kaum vorhandenem STC entstehen. Siliziumpartikel oder Übersättigung können für diese raue Oberfläche nicht verantwortlich sein, da beides durch die relativ hohe HCl-Menge (im Vergleich zu den vorangegangenen Abscheidungen) reduziert sein sollte. Aus diesem Grund nimmt das Zusammenspiel zwischen Abscheide- und

Ätzprozessen eine wichtige Rolle ein, ähnlich den Effekten durch schlechte HCl-Verteilung bei HCl-Zumischung durch den STC-Einlass. In der Mitte der Kammer und auf der Seite des STC-Einlasses, wurde eine spiegelnde Schicht abgeschieden, welche im Mittel eine EPD von $2,2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ergab. Es ergibt sich somit in weiten Teilen der turbulenten Reaktionskammer 2 eine EPD, welche auf dem gleichen Niveau der Kammer 1 bei 1000°C Abscheidetemperatur liegt.

Mit der maximalen HCl-Menge von 0,5 slm gibt es in der Abscheidung des unteren Bildes nur ein kleines Gebiet, in dem eine Abscheidung stattgefunden hat. Die mittels FTIR gemessene Gasausbeute ergab einen Wert von Null. Die linke Hälfte des rechten Wafers wurde geätzt was zu einer texturierten Oberfläche führt, wohingegen die rechte Seite des linken Wafers eine glänzende Oberfläche aufweist.

Das Gleichgewicht zwischen Abscheide- und Ätzprozessen erfordert gleich große Abscheide- und Ätzraten, was in erster Näherung bedeutet, dass der Gasverbrauch gleich null ist. Da es aber Gleichgewichtszonen (grün in Abb. 5.15) sowohl mit strukturierten, als auch mit glatten Oberflächen gibt, muss es unterschiedliche Prozesse geben die sich verschieden auf die Oberfläche auswirken:

- Bei Abscheidungen mit mehr HCl befinden sind die Gleichgewichtszonen auch in Bereichen, wo bei beim Einsatz geringerer HCl-Mengen noch zu Abscheidung gekommen ist. Die Ätzreaktionen erreichen dort demnach die gleiche Rate wie die Abscheidereaktionen. Die Folge ist ein Gleichgewichtsgebiet im Zentrum der Abscheidezone, welches sich durch mehr Einzelreaktionen auszeichnet als die Gleichgewichtsgebiete bei wenig HCl am Kammerrand. Wenn zusätzlich bevorzugte Stellen für einzelne Ätz- oder Abscheideprozesse auf atomarer Ebene existieren, kann es zu einem Textureffekt kommen [Nishizawa 1972]. Des Weiteren erhöht HCl die Anzahl an Defekten wodurch dieser Effekt verstärkt werden kann.

- Laut [Habuka 1996] führt die Gaszusammensetzung in der turbulenten Reaktionskammer (2,4 kg/mol) zu einer Oberfläche, welche ca. zu 10% mit $^*\text{SiCl}_2$ bedeckt ist. In einem Standardreaktor beträgt diese Oberflächenbelegung mehr als 50%. Aus diesem Grund ist die turbulente Abscheidekammer näher an der Umschlaggrenze, an welcher der langsamste und somit bestimmende Wachstumsprozess von der Chemisorption von SiHCl_3 (3.6) zu der Zersetzung von $^*\text{SiCl}_2$ (3.8) wechselt. Die Menge an SiHCl_3 sollte auch bei Zumischung von HCl konstant bleiben, da sowohl bei dessen Produktion (3.3) als auch bei dessen Verbrauch (3.4 und 3.6) ein HCl-Molekül erzeugt wird, wodurch beide Prozesse in gleicher Weise verlangsamt werden. Der Verbrauch von SiCl_2 (3.7) und $^*\text{SiCl}_2$ (3.8) erzeugt jeweils zwei HCl-Moleküle, weshalb eine höhere HCl-Konzentration diese Reaktionen stärker verlangsamt als die zuvor genannten. Dadurch steigt die SiCl_2 -Konzentration im Gas und schließlich die $^*\text{SiCl}_2$ -Konzentration auf der Waferoberfläche. Durch die höhere Oberflächenkonzentration von $^*\text{SiCl}_2$, könnte dessen Diffusion erschwert werden, was in Verbindung mit den geringen



Temperaturen zu schlechteren Ergebnissen bei HCl-Zumischung führt. Somit hat dieser Prozess einen negativen Einfluss, wodurch der positive Einfluss von HCl bei niedrigen Temperaturen aufgehoben werden könnte.

- Ein weiterer Grund könnte in den an den Oberflächenreaktionen beteiligten Chlorsilanspezies liegen. In Übereinstimmung mit [Aoyama 1983] ist davon auszugehen, dass maßgeblich SiCl_2 an den Oberflächenreaktionen in der gut durchmischten Reaktionskammer teilnimmt. Da HCl aber die Gasphasenreaktionen (3.3, 3.4, 3.5) verlangsamt, könnte der Anteil an SiHCl_3 und SiCl_4 an den Oberflächenreaktionen steigen. Somit erhöht sich die HCl-Produktion in der laminaren Grenzschicht, wodurch sich andere Reaktionsgleichgewichte ergeben. Da hohe Temperaturen die Gasphasenreaktionen beschleunigen, ist davon auszugehen, dass auch dieser negative HCl-Einfluss durch höhere Temperaturen behoben oder abgemildert werden kann.

Aufgrund des positiven Ergebnisses der Abscheidung mit 0,1 slm HCl, können alle drei Hypothesen den positiven Effekt der Reduzierung der Übersättigung einer kleinen zusätzlichen HCl-Menge nicht in das Gegenteil verkehren. Bei großen HCl-Mengen kann es aber aufgrund der beschriebenen Effekte zu einer Verschlechterung der Abscheidequalität kommen. Welcher der drei Effekte wie stark in die Reaktionschemie eingreift, kann nicht gesagt werden. Es ist lediglich anzunehmen, dass mit zunehmender Abscheidedauer der Textureffekt stärker wird, da aufgrund der anderen Effekte die Rauigkeit zunimmt. Interessant ist außerdem, dass theoretisch zwei dieser negativen Effekte durch höhere Temperaturen abgeschwächt werden müssten. Demnach müsste eine Temperaturerhöhung in der Kammer 2 einen noch stärkeren Einfluss haben als in der Reaktionskammer 1.

5.6 Zusammenfassung

Die theoretischen Arbeiten von Van Santen und Tian sagen eine höhere Wärmeleitung durch turbulente Abscheidebedingungen voraus, was zu einem homogeneren Abscheideprofil und einer höheren Abscheiderate führen sollte. Wie stark dieser Effekt in der realisierten turbulenten Abscheidekammer ist kann nicht gesagt werden, da die Verbesserungen ebenso durch die stärkere und gleichmäßigere Anströmung der Oberfläche hervorgerufen werden könnte. Literatur zu bereits realisierten Reaktoren mit turbulenter Abscheidekammer konnte nicht gefunden werden.

Die grundlegenden Berechnungen zu den Abscheidebedingungen ergaben einen Jackson-Faktor α für (100)-Silizium von 5,2 und für (111)-Silizium von 7,9, weshalb die thermodynamische Betrachtung nicht gegen ein atomar glattes Wachstum spricht. Ob die Wachstumsbedingungen bei gegebener Gaszusammensetzung tatsächlich ideal sind, wurde anhand der Übersättigung berechnet, wobei der Wert

der kritischen Übersättigung für (100)-Silizium mit 2,0 und für (111)-Silizium mit 4,2 bestimmt werden konnte. Es ist dabei zu erwähnen, dass für die Entropie von chemisorbierten *SiCl_2 kein Wert gefunden werden konnte und deswegen mit der Entropie von $SiCl_2$ gerechnet wurde.

Dieser Fehler betrifft den Grenzwert der Übersättigung (Gleichung 3.17). Die Berechnung der anliegenden Übersättigung im Reaktor (Gleichung 3.16) ist davon unabhängig, da sie durch die Gaszusammensetzung bestimmt wird. Die tatsächliche Übersättigung konnte mit Hilfe der Simulation für die Kammer 2 orts aufgelöst berechnet werden, welche ohne Zugabe von HCl einen Wert von 9,1 im Zentrum der Abscheidezone annimmt und zu den Rändern abfällt. Dieser Wert liegt oberhalb des Grenzwertes, was aufgrund der hohen EPD von $2,3e7\text{ cm}^{-2}$ realistisch erscheint. Durch Zumischung von HCl konnte die berechnete Übersättigung effektiv erniedrigt werden, wodurch auch in den Experimenten die EPD auf einen Wert von $2,2e5\text{ cm}^{-2}$ gesenkt werden konnte.

Trotz dieser weitgehenden Bestätigung der Simulation, wird die Stärke des Wasserstoffauftriebes überschätzt und somit die Wirkung des HCl durch den H_2 -Einlass unterschätzt. Weitere Ungenauigkeiten sind das Fehlen von Gasphasenreaktionen sowie die Verwendung von TCS anstelle des real verwendeten STC. Die HCl-Konzentration in Oberflächennähe musste aus diesen Gründen mit einem Korrekturfaktor von 1,7 abgeschätzt werden, was zu Ungenauigkeiten speziell auf der Seite des H_2 -Einlasses geführt hat.

Da das STC durch die Prallströmung fast vollständig auf die Oberfläche der Proben geführt wird, liegt die Übersättigung in der Hauptabscheidezone am höchsten. Das Resultat ist eine EPD von $2,3e7\text{ cm}^{-2}$, was um den Faktor 140 höher liegt als in der laminaren Kammer 1 wo nur ein Bruchteil des STC die Oberfläche erreicht. Um diesen Nachteil zu beheben ist es notwendig die Übersättigung zu senken, was u.a. durch die Zugabe von HCl erreicht werden kann. Die durchgeführten Experimente ergaben dabei eine starke Abhängigkeit von der HCl-Menge und dem Ort des Einlasses.

Aufgrund einer mangelhaften Durchmischung bei der Einleitung von HCl durch den STC-Einlass, konnte kein positiver Effekt auf die Schichtqualität erzielt werden, obwohl die Übersättigung in diesem Fall laut Simulation besonders stark sinkt. Die Probleme traten dabei sowohl bei der HCl-Einleitung ausschließlich durch den STC-Einlass, als auch bei Einleitung durch beide Einlässe auf.

Aus diesem Grund erwies sich die HCl-Einleitung durch den H_2 -Einlass real als die bessere Variante, da es aufgrund der großen Wasserstoffmenge von 25 slm zu einer homogenen Verteilung des HCl kommt. Die EPD konnte auf diese Weise bei einer Zumischung von 0,1 slm HCl auf einen Wert von $2,7e6\text{ cm}^{-2}$ reduziert werden. Dies entspricht einer Reduktion um 89% und damit nur noch dem 17fachen der EPD der laminaren Kammer 1 bei 1000°C Abscheidetemperatur. Bei einer Zugabe von 0,25 slm konnte die Fehlerdichte sogar noch weiter auf einen Wert von $2,2e5\text{ cm}^{-2}$



gesenkt werden, wodurch die EPD der Kammer 1 erreicht wurde, welche bei $1,6e5 \text{ cm}^{-2}$ liegt. Allerdings wurde diese niedrige EPD mit einem angerauten Bereich an der Wasserstoffeinlassseite, wie es in Abbildung 5.15 zu erkennen ist. In Übereinstimmung mit der Simulation ist davon auszugehen, dass es in diesem Bereich aufgrund des hohen HCl-Gehaltes und des kaum vorhandenen STC, zu einem zu starken Absinken der Übersättigung und somit temporär zu Ätzreaktionen kommt.

Um die Schichtqualität der laminaren Gasströmung zu erreichen, ohne Ätzreaktionen an der Wasserstoffseite hervorzurufen, könnte die STC-Menge reduziert werden, wodurch auch die Zumischung von HCl erniedrigt werden kann. Dazu müsste ein kleinerer STC-MFC in das Gassystem eingebaut werden. Das Ergebnis wäre ein geringeres HCl-Niveau in der gesamten Kammer bei gleichzeitig geringer Übersättigung in der Abscheidezone.

Des Weiteren wären kleinere Düsen an den STC-Einlässen hilfreich um das HCl bei Zumischung durch diese Einlässe besser zu durchmischen. Auf diese Weise könnte das Potential von HCl-Zugabe durch den STC-Einlass besser genutzt werden wie es in der Abbildung 5.10 vorhergesagt wurde.

Ein grundlegendes Problem der Kammer 2 ist die unzureichende Heizleistung, wie in Abbildung 2.7 zu erkennen. Diese reicht nicht aus um ein homogenes Temperaturniveau von 1100°C zu erreichen, stattdessen schwankt sie zwischen 950°C und 1050°C . Wie ein Experiment in Kammer 1 zeigt, steigt die EPD um ca. den Faktor 10, wenn die Temperatur um 100°C erniedrigt wird. Bei gleichem Verhalten in der Kammer 2 könnte die EPD von $2,7e6 \text{ cm}^{-2}$ (bei einer HCl-Zumischung von 0,1 slm) allein durch eine Temperaturerhöhung in einen Bereich von $2,7e5 \text{ cm}^{-2}$ gesenkt werden. Das Qualitätsniveau der Kammer 1 könnte so schon mit 0,1 slm HCl erreicht werden und somit ohne die Entstehung von angerauten Oberflächenanteilen.

Unterstützt wird diese Vermutung durch die theoretischen Überlegungen am Ende des Kapitels 5.5, aufgrund derer zu vermuten ist, dass eine Temperaturerhöhung zwei von drei negativen Mechanismen abmildert. Es ist daher zu erwarten, dass sich höhere Temperaturen unter Verwendung von HCl in der Reaktionskammer 2 positiver bemerkbar machen als in der Kammer 1.

Bei den Größen Abscheiderate, Ausbeute und Homogenität erwies sich die turbulente Gasführung der Kammer 2 als überlegen, da diese drei Werte deutlich gesteigert werden konnten. Trotz der Zugabe von HCl bleibt auch bei der Abscheiderate und der Ausbeute im Vergleich zur laminaren Strömung eine Verbesserung, da durch die direkte Anströmung der reaktiven Gase auf die Substratoberfläche die laminare Grenzschicht dünner wird wodurch sich die Diffusionsrate erhöht [L. Böswirth 2012]. Des Weiteren zeigte sich in allen Versuchen eine deutlich verbesserte Homogenität im Vergleich zur laminaren Kammer, wodurch ein industriereifes Niveau erreicht werden konnte.



Die Arbeiten in diesem Kapitel konnten zeigen, dass prinzipiell nichts gegen eine turbulente Gasführung bei epitaktischen Abscheidungen spricht. So konnte die Fehlerdichte auf einen vergleichbaren Wert zur laminaren Kammer 1 gedrückt werden, was allerdings durch einen rauen Randbereich erkauft werden musste. Um diesen Mangel auszugleichen müssten kleinere STC-Einlassdüsen installiert und die Temperatur der Kammer 2 erhöht werden. Theoretische Überlegungen lassen bei der Umsetzung dieser Verbesserungsvorschläge eine EPD von deutlich unter $1e5 \text{ cm}^{-2}$ realistisch erscheinen. Die wesentlichen Vorteile der turbulenten Abscheidung wie Homogenität, Gasausbeute und Abscheiderate könnten so ohne Nachteil genutzt werden.





6 Prozessoptimierung und Charakterisierung

Dieses Kapitel beschreibt die Vorgehensweise, sowie die Ergebnisse der Prozessoptimierung bei der Abscheidung von epitaktischen Schichten. Es wird zunächst auf die Prozessoptimierung eingegangen, welche mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung durchgeführt wurde. Danach werden die wichtigsten Ergebnisse zur Dotierung der abgeschiedenen Schichten dargestellt. Im weiteren Verlauf wird auf spezielle kristallographische Effekte eingegangen, welche während der Abscheidungen zu beobachten sind. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse der besten Abscheideprozesse in Form von Solarzellchargen aufgelistet und mit vergleichbaren Solarzellchargen anderer Abscheidereaktoren verglichen. Zum Schluss werden die Arbeiten vorgestellt, welche sich mit der Abscheidung von polykristallinen Saatschichten auf Fremdsubstrat befassen.

6.1 Statistische Versuchsplanung zur Prozessoptimierung

Die Aufgabe, einen Parametersatz zu finden, welcher zu qualitativ hochwertigen Schichten führt, ist aufgrund der Vielzahl an Einstellmöglichkeiten der ConCVD äußerst komplex. An der ConCVD gibt es 23 Gaseinlässe, 7 Absaugungen und 24 Drücke. Dazu kommen Werte wie das Chlorwasserstoffverhältnis (Cl/H) und die Temperatur. Um bei dieser Anzahl an Einstellmöglichkeiten eine zielgerichtete Prozessoptimierung durchführen zu können, wurden in Vorversuchen die wesentlichen Einflussparameter herausgearbeitet. Diese sind in der Tabelle 6.1 auf der linken Seite, der sogenannten Planmatrix zu erkennen. Trotz der deutlich reduzierten Anzahl an Parametern, reicht es nicht aus, einzelne Abhängigkeiten in bestimmten Bereichen festzustellen, vielmehr muss ein großer zusammenhängender Bereich analysiert werden. Dazu kann die statistische Versuchsplanung verwendet werden. Die folgende Beschreibung erläutert anhand eines Beispiels die für diese Dissertation gewählte Vorgehensweise. Die Anleitung dazu stammt aus [Hoffmann 1976] Seite 324-335 und [Scheffler 1997] Kapitel 2 bis 4.

Zunächst muss man sich klar werden, welche Parameter Einfluss auf die Ergebnisgröße haben und welche Maximum- und Minimumwerte dieser Parameter sinnvoll sind. Falls, wie in diesem Fall, sieben Parameter von Interesse sind, muss ein 2^7 -Plan aufgestellt werden. Dabei ist allerdings eine Versuchsanzahl von $2^7=128$ Versuchen gefordert. Ein solcher vollständiger Plan ist in der Lage, alle Effekte der Parameter sowie alle Effekte der Wechselwirkungen zwischen den Parametern getrennt voneinander zu beurteilen. Da es aus zeitlichen Gründen jedoch nicht möglich ist, 128 Versuche durchzuführen und auszuwerten, wurde mit dem hoch vermengten 2^{7-4} Plan gearbeitet. Auf diese Weise sind nur noch $2^{7-4} = 8$ Versuche notwendig, allerdings werden Haupteffekte und Nebeneffekte miteinander vermischt. Laut [Scheffler 1997] ist dies akzeptabel, da die Wechselwirkungen deutlich kleinere Effekte haben als die Haupteffekte. Die nachfolgende Tabelle zeigt den verwendeten 2^{7-4} Plan.


Tabelle 6.1: Ausgearbeiteter und ausgewerteter 2^{7-4} Versuchsplan.

Planmatrix								Matrix der unabhängigen Variablen								Antwortmatrix				
H2	Cl/H	Ar-Du	Ar-Sil	Ar-TB	p-K1	p-R		H2	Cl/H	Ar-Du	Ar-Sil	Ar-TB	p-K1	p-R						
x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7		1	2	3	4	5	6	7						
1	-	-	-	+	+	+	-	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	0,51	23	27	5	11
2	+	-	-	-	-	+	+	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	0,54	23	27	9	12
3	-	+	-	-	+	-	+	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	0,57	21	27	7	11
4	+	+	-	+	-	-	-	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0,59	20	33	8	10
5	-	-	+	+	-	-	+	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0,51	24	27	7	11
6	+	-	+	-	+	-	-	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	0,50	21	33	10	12
7	-	+	+	-	-	+	-	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	0,54	19	27	10	11
8	+	+	+	+	+	+	+	1	1	1	1	1	1	1	1	0,54	18	27	9	11
Wachs								0,5	1%	5%	-3%	0%	-2%	-1%	1%					
Ausb.								21,0	-153%	-328%	-113%	3%	-52%	-48%	43%					
80+								28,3	335%	0%	0%	0%	0%	-335%	-335%					
Sicht								8,1	175%	75%	175%	-175%	-75%	25%	-25%					
parAb								11,1	25%	-75%	25%	-75%	25%	25%	25%					
Effektmatrix																				

Die linke Seite der Tabelle nennt man „Planmatrix“. In ihr stehen die ermittelten wesentlichen Einflussgrößen, bei welchen es sich in diesem Fall um die H_2 -Menge, das Cl/H-Verhältnis, den Kammerdruck, den Rohrdruck, die Argonmengen der K1-Dusche, des Silaneinlasses und des Trennblockes handelt. Der mittlere obere Teil ist die „Matrix der unabhängigen Variablen“. Auf der rechten Seite steht die „Antwortmatrix“ und in der unteren Hälfte die „Effektmatrix“. Die Vorzeichenkolonnen der Planmatrix geben an, ob bei den Experimenten die obere oder die untere Grenze des Parameters verwendet werden soll, weswegen sich die gleichen Vorzeichenkolonnen in der mittleren Matrix wiederfinden. Jedes der acht Experimente hat dabei eine eigene Zeile in der Tabelle. Da der abgebildete 2^{7-4} Plan auf der Grundlage eines 2^3 Planes basiert, alternieren die Vorzeichen der ersten drei Parameter, wobei die Frequenz stets halbiert wird. Auf diese Weise entsteht ein Versuchsplan, welcher alle Variationen enthält. Da nun ein vermengter 2^{7-4} Plan verwendet werden soll, werden die Vorzeichenkolonnen der restlichen Parameter nicht durch weitere Frequenzerhöhung erzeugt, sondern durch Multiplikation der bestehenden. Auf diese Weise wird der Versuchsplan deutlich verkürzt, jedoch vermischen sich die Effekte der zusätzlichen Parameter mit denen der Wechselwirkungen. So werden z.B. die Wechselwirkungen 12, 13, 23 und 123 (also z.B. die Wechselwirkung des Parameters 1 mit dem Parameter 2, gesprochen Wechselwirkung eins, zwei) von den Haupteffekten 4, 5, 6 und 7 der zusätzlichen Parameter überlagert.

In der Antwortmatrix werden Größen definiert mit denen das Ergebnis der einzelnen Versuche in Zahlen gefasst werden soll. Bei Werten wie der Wachstumsrate, der Ausbeuterate, der 80+Homogenität und der parasitären Abscheidung ist das ohne Probleme möglich, da es sich sowieso um direkt vergleichbare Zahlenwerte handelt. Für die Schichtqualität bietet es sich an, die EPD zu verwenden, da auch diese ein vergleichbarer Zahlenwert ist. Allerdings ist dessen



Bestimmung aufwendig und bei schlechten Ergebnissen nicht immer möglich, weshalb in Tabelle 6.1 eine optische Beurteilung (Sicht) durchgeführt wurde.

Die Effektmatrix ist die Auswertung des Plans. Dazu werden die gemessenen Werte der Antwortmatrix jedes Versuches mit dem Vorzeichen der mittleren Matrix multipliziert. Anschließend wird die Summe gebildet und durch die Anzahl der positiven Vorzeichen der Kolonne dividiert. So erhält jede Spalte einen Zahlenwert der angibt, welchen Einfluss der jeweilige Parameter auf die Antwortgröße hat. Ein positiver Zahlenwert sagt aus, dass sich bei Erhöhung des Parameters die Antwortgröße erhöht. Ein Effekt mit einem Zahlenwert von 20% sagt z.B. aus, dass sich die Antwortgröße um 20% erhöht, wenn der Wert des entsprechenden Parameters von der unteren auf die obere Grenze geändert wird. Es ist somit möglich eine quantitative Aussage über die Wirkung einzelner Parameter auf die einzelnen Antwortgrößen zu machen.

Die erste Spalte der „Matrix der unabhängigen Variablen“ besteht nur aus positiven Vorzeichen, und wird in der Effektmatrix durch die Anzahl der Versuche geteilt. Somit gibt die erste Spalte der Effektmatrix den Mittelwert jeder einzelnen Antwortgröße dieser Versuchsreihe an. Man braucht den Mittelwert der Antwortgröße, um festzustellen, ob die Versuchsreihe im Mittel das gewünschte Ergebnis liefert oder ob die Antwortgröße im folgenden Durchgang in eine Richtung entwickelt werden soll. Bei mehreren Antwortgrößen ist es hilfreich diese zu einer zusammenzufassen. Dazu kann man die einzelnen Antwortgrößen mit einem Multiplikator als Gewichtung versehen und die so gewichteten Antwortgrößen addieren. Man erhält somit einen klaren Wert für jeden Parameter. Des Weiteren kann man auf diese Weise bei der Auswertung mit den Gewichtungen spielen und sich verschiedene Parametersätze für unterschiedliche Optimierungsziele erarbeiten.

Nach der Auswertung werden die Grenzen des nachfolgenden Durchlaufes durch folgende zwei Überlegungen gebildet. Erstens soll der Parameterraum verkleinert werden, d.h. die obere und die untere Grenze der einzelnen Parameter sollten sich annähern. Zweites sollte der Mittelwert der Grenzen nach oben oder unten korrigiert werden, je nach dem was die Auswertung der Effektmatrix ergibt. Auf diese Weise nähert man sich dem optimalen Parameterraum und grenzt ihn ein. Diese Vorgehensweise muss nun solange wiederholt werden, bis man das gewünschte Ergebnis erzielt hat. Abhängig von der Erfahrung mit dem Prozess, sind dazu in der Regel 4 – 6 Durchläufe notwendig.

Methode des steilsten Anstiegs

Eine weitere Methode zur Parameteroptimierung ist die Methode des steilsten Anstiegs. Diese kann nach den ersten Durchläufen angewandt werden, um möglichst schnell zu einem finalen Prozess zu gelangen. Alternativ kann diese Methode auch als Hilfe betrachtet werden, um die nicht immer eindeutigen Ergebnisse der Effektmatrix zu prüfen und zu bewerten.



Dazu werden zunächst die Grenzen eines Versuchsplanes, sowie der dazugehörige Zentralpunkt betrachtet, welcher als Mittelwert der maximalen und der minimalen Grenzen verstanden werden kann. Durch die Differenz zwischen Zentralpunkt und Grenzwert ist auch die „Einheit der Stufe“ (ES) festgelegt.

Ermittelt wird bei der „Methode des steilsten Anstieges“ anstelle der Effekte die Schrittweite, sprich die quantitative Änderung der einzelnen Parameter, in Richtung der zu erwartenden maximalen Steigerung der Antwortgröße. Dazu wird zunächst der Regressionskoeffizient (b) für jeden Parameter und jede Antwortgröße einzeln berechnet, welcher dem Mittelwert der Effekte über alle Experimente entspricht. Da meist mehrere Antwortgrößen verwendet werden, müssen die einzelnen Regressionskoeffizienten anschließend noch zu einem Regressionskoeffizienten pro Parameter zusammengefasst werden. Dazu weist man den einzelnen Antwortgrößen eine Gewichtung zu und addiert anschließend die einzelnen Koeffizienten. Aus Regressionskoeffizient und der Einheit der Stufe kann dann nach folgender Gleichung die Schrittweite (SW) bestimmt werden.

$$SW_{xi} = \frac{SW_{x1}}{ES_{x1} \cdot b_{x1}} \cdot ES_{xi} \cdot b_{xi} \quad (6.1)$$

Die Methode des steilsten Anstiegs berechnet die Schrittweiten der einzelnen Parameter in Richtung des maximalen Anstiegs der Antwortgröße. Da aber je nach Problemstellung sowohl eine möglichst kleine, als auch eine möglichst große Antwortgröße wünschenswert sein kann, muss zunächst die Richtung der Optimierung von Hand vorgegeben werden. Aus diesem Grund steht in der Gleichung 6.1 der Index $x1$ für den Parameter des Wertes, welcher die Richtung vorgibt, wohingegen der Index xi für die berechneten Parameter steht.

Hat man für alle Parameter die Schrittweite berechnet, fängt man am Zentralpunkt an, mit den ermittelten Schrittweiten die Schrittfolge zu bestimmen. Das Ergebnis ist ein Versuchsplan, der den schnellsten Weg in Richtung des maximalen Anstiegs der Antwortgröße gibt. Die folgende Tabelle gibt ein Beispiel für die Vorgehensweise.

Tabelle 6.2: Ablauf der Methode des steilsten Anstiegs.

	H ₂ -Menge	Cl/H	Ar-Du	Ar-Sil	Ar-TB	p-K1	p-R
Untere Grenze	50	0,025	17	3,9	17	-12	-20
Obere Grenze	60	0,032	21	5,7	21	-6	-10
Zentralpunkt	55	0,029	19	4,8	19	-9	-15
Einheit der Stufe	5	0,004	2	0,9	2	3	5
Regressionskoef.	8,4	-0,1	1,9	-2,2	-1,5	-6,7	-7,0
ES*b	42	-0,0004	3,8	-2,0	-3,0	-20,1	-35
Schrittweite	5	-0,00005	0,5	-0,2	-0,4	-2,4	-4,2
Schrittfolge	60	0,029	19,5	4,6	18,6	-11,4	-19,2
	65	0,028	19,9	4,3	18,3	-13,8	-23,3

In diesem Fall ist die Schrittweite des Parameters der linken Spalte festgelegt worden. Dadurch wird den anderen Schrittweiten ihre Richtung vorgegeben, weshalb sie im Verhältnis dazu berechnet werden. Es empfiehlt sich, denjenigen Parameter festzulegen, dessen Ergebnis in der Effektmatrix die eindeutigste Aussage liefert.

Da sowohl der Auswertung der Effekte, als auch der Methode des steilsten Anstiegs ein lineares Modell zu Grunde liegt, kann man anhand der bisherigen Ergebnisse nicht abschätzen, wie viel Potential noch innerhalb des Parameterraumes vorhanden ist. Das liegt daran, dass die Ergebnisse der Versuche den Eckpunkten des Versuchsraumes entsprechen und diese linear verbunden werden. Man erhält somit eine Ebene als Antwortfläche die alle durchgeführten Versuche linear miteinander verbindet. Hätte auch die Antwortfläche der Realität einen linearen Verlauf, müsste man auf der Suche nach einem besseren Ergebnis den Parameterraum verlassen. Da in der Realität aber kein linearer Verlauf der Antwortfläche zu erwarten ist, vergleicht man die gemessene Antwort des Zentralpunktes mit dem Wert, der sich nach dem linearen Modell rechnerisch im Zentralpunkt ergibt. Dadurch erhält man eine Abschätzung wie stark gekrümmt der Verlauf der Antwortfläche ist. Die Differenz zwischen dem realen Wert und dem Wert des linearen Modells nennt man Mittelwertabweichung. Die folgende Abbildung zeigt diesen Sachverhalt schematisch:

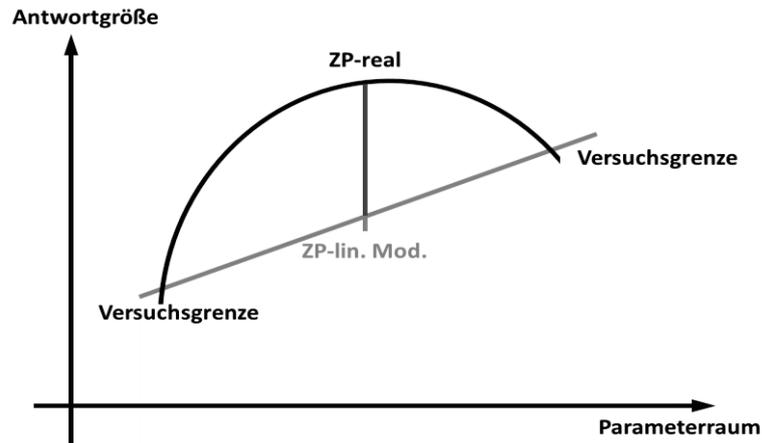


Abb. 6.1: Veranschaulichung der Mittelwertabweichung.

Des Weiteren liefert der Vergleich zwischen der Mittelwertabweichung und den Regressionskoeffizienten der Parameter einen wichtigen Hinweis, wie nahe der Zentralpunkt dem Extremum der Antwortgröße liegt. Ist die Mittelwertabweichung im Vergleich zu den Koeffizienten der Parameter signifikant groß, so stimmen der Zentralpunkt und das Extremum nahezu überein. Je kleiner die Mittelwertabweichung im Vergleich ist, desto weiter entfernt ist er davon.

6.2 Dotierung von epitaktischen Schichten

Für die Dotierung von epitaktischen p-typ Siliziumschichten wird in der Regel Diboran (B_2H_6) verwendet, für n-typ Phosphin (PH_3). Grundlegende Untersuchungen dazu sind bei [Habuka, Otsuka et al. 2001], [Rai-Choudhury 1970] und [Rai-Choudhury and Salkovitz 1970] zu finden. Der Einbau der Dotieratome in die Schicht verläuft ähnlich dem der Siliziumatome wie er in Abbildung 3.1 abgebildet ist. Die Konzentration kann nach [Bloem and Giljing 1978] durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$C_{Dot} = 5 \cdot 10^{22} \cdot K_{eff} \cdot \frac{p_{Dot}}{p_{Si}} \quad (6.2)$$

Dabei ist C_{Dot} die Dotierkonzentration in der Siliziumschicht, p_{Dot} der Partialdruck des Dotierstoffes in der Gasphase und p_{Si} der Partialdruck des Silans. K_{eff} ist der effektive Segregationskoeffizient zwischen der Gasphase und dem festen Silizium des Dotierstoffes. Er hat einen Wert zwischen 0 und 1 und hängt von der Temperatur und der Wachstumsrate ab.

Der Einbau von Bor und Phosphor erfolgt im Idealfall lediglich durch deren aktive Zumischung zu den Reaktionsgasen, wie es für den Fall der ConCVD in den

folgenden beiden Unterpunkten dargestellt wird. Des Weiteren wird auch die Verschleppung von Dotierstoffen, das sog. „Autodopping, dargestellt. Schließlich werden noch die Ergebnisse der Experimente zu BSF- und FSF gezeigt.

Bor (B_2H_6) Einbau

Die Verwendung von B_2H_6 zur Dotierung von p-typ Schichten hat den Vorteil, dass die Gasmenge durch Verdünnung mit H_2 sehr gut dosiert werden kann, wodurch eine exakte Dotierung der Schicht möglich ist. Das Diboran zerfällt im Reaktor bei hohen Temperaturen nach folgender Gleichung [Habuka, Otsuka et al. 2001]:



Somit steht in der Reaktionskammer elementares Bor zur Verfügung. Neben dem Einbau in die zu wachsende Schicht, kommt es nach [Bloem and Giljng 1978] bei der Anwesenheit von Wasser (welches durch Restsauerstoff und H_2 gebildet wird) und Chlorwasserstoff (HCl) zu einem geringeren Einbau von Bor, da dieses nach folgenden Gleichungen gebunden wird.



Ein Boratom bindet somit ein Sauerstoffatom, wohingegen drei HCl-Moleküle für denselben Effekt benötigt werden. Die Borkonzentration in der gewachsenen Schicht hängt somit vom Sauerstoffhintergrund der Anlage und vom gewählten Cl/H-Verhältnis des Prozesses ab. Der Sauerstoffhintergrund liegt dabei typischerweise unter 20 ppm, wohingegen die HCl-Konzentration bei einem typischen Cl/H-Verhältnis von 0,03 einen Wert von 28.000 ppm annimmt. Somit ist der Effekt des Sauerstoffhintergrundes trotz der stärkeren Wirkung vernachlässigbar.

Ein weiterer Punkt, der den Einbau von Bor beeinflusst, ist nach [Herring 1990] die Temperatur. Im Arbeitsbereich der ConCVD von 1000°C bis 1150°C wird ein Anstieg um den Faktor 2,5 angegeben. Eigene Messungen zeigen einen Anstieg um den Faktor 5 [Heermann 2014].

Aufgrund dieser Abhängigkeiten, ist es sinnvoll, den Boreinbau bei einem Standardprozess zu bestimmen, bei welchem Temperatur, Cl/H-Verhältnis und Sauerstoffhintergrund weitgehend konstant sind. Dazu wurde in Kammer 1 ein Prozess bei 1100°C mit 55 slm H_2 und 0,88 slm STC gewählt, was zu einem Chlorwasserstoffverhältnis von 0,032 führt. In Kammer 2 betrug die Temperatur ca. 1035°C bei einem H_2 -Fluss von 20 slm und 0,2 slm STC, wodurch sich ein Cl/H-Verhältnis von 0,02 einstellte. Es wurde in beiden Kammern B_2H_6 zugegeben, dessen Menge alle 10 min verringert wurde. Das Ergebnis dieser Messung ist eine

Kalibrierkurve für den Standardprozess, der in Abhängigkeit der Borkonzentration in der Reaktionskammer die Dotierung der Schicht angibt. In der folgenden Abbildung wird diese Kurve logarithmisch dargestellt und mit Kurven aus [Habuka, Otsuka et al. 2001] und [Rai-Choudhury and Salkovitz 1970] verglichen.

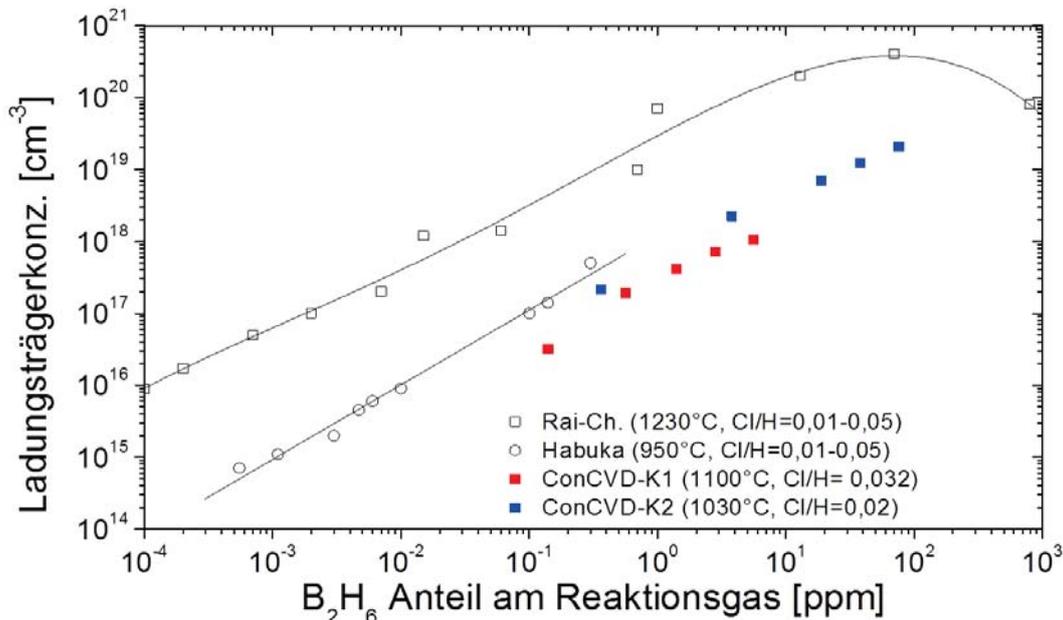


Abb. 6.2: B₂H₆-Dotierverlauf der ConCVD und Vergleich mit Literaturangaben.

Die Kurve von Rai-Choudhury erreicht ein Maximum bei einem B₂H₆-Anteil von ca. 100 ppm in der Reaktionskammer. Laut [Herring 1990] liegt das daran, dass Bor aufnehmende Silane zu kondensieren beginnen und somit nicht mehr in die Schicht eingebaut werden. Ein solches Maximum kann für die ConCVD nicht beobachtet werden, was allerdings an der limitierten B₂H₆-Menge liegt.

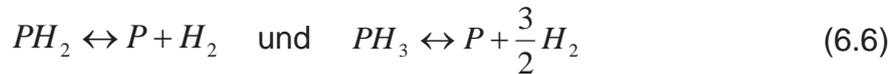
Die rote Dotierkurve der Kammer 1 der ConCVD müsste aufgrund der Temperatur zwischen den Linien von Habuka und Rai-Choudhury liegen. Da sie sich aber knapp darunter befindet, kann davon ausgegangen werden, dass das Cl/H-Verhältnis von Habuka geringer war als das der ConCVD.

Aufgrund der tieferen Temperatur in der Kammer 2, müsste deren Dotierung niedriger als jene der Kammer 1 sein. Da aber zudem das Cl/H-Verhältnis in der Kammer 2 niedriger ist, wird dieser Effekt überkompensiert. Die Dotierkurve der Kammer 2 liegt somit sogar leicht über der von Kammer 1.

Die B₂H₆ Dotierkurven der ConCVD folgen somit dem gemäß Literatur zu erwartenden Verlauf. Tiefgreifende Abweichungen aufgrund der offenen Bauform oder der Ar-Spülung sind nicht festzustellen.

Phosphor (PH₃) Einbau

Nach [Bloem and Giljing 1978] und [Bean 1988] sind bei niedrigen Konzentrationen PH₃ und PH₂ Moleküle die dominierende Spezies in der Gasphase. Diese zersetzen sich erst an der Oberfläche des Siliziums nach folgenden Reaktionen:



In diesem Bereich steigt die Dotierkonzentration der Schicht linear mit der Konzentration in der Gasphase. In der Abbildung 6.3 ist dies bis zu einer Konzentration von ca. 0,1 ppm zu erkennen. Bei einem höheren Partialdruck von PH₃ zerfällt dieses weitgehend zu P₂, welches sich erst an der Substratoberfläche weiter zersetzt. Da sich auf diese Weise der Partialdruck von Phosphorverbindungen halbiert, diffundiert mehr Phosphor wieder in die Gasphase und die Steigung der Dotiergeraden halbiert sich. Dies entspricht bei der Kurve von Bloem dem Konzentrationsbereich zwischen 1e17 cm⁻³ und 6e19 cm⁻³. Oberhalb dieses Wertes übersteigt die Ladungsträgerkonzentration durch P⁺-Ionen die intrinsische Ladungsträgerkonzentration. Dies hat zur Folge, dass sich die weitere Steigung des Phosphoreinbaus auf ein Viertel des ursprünglichen Wertes erniedrigt. Nähergehende Informationen dazu geben Bloem und Bean.

Laut Bloem sinkt sich der Einbau von Bor mit steigender Temperatur im Arbeitsbereich der ConCVD zwischen 1000°C und 1150°C um ca. den Faktor zwei. Dies konnte jedoch bei eigenen Experimenten nicht festgestellt werden, da der Einbau weitgehend konstant blieb.

Um zielgerichtet dotieren zu können, wurde analog zum Bor, eine Dotierkurve aufgenommen. Dazu wurde in Kammer 1 ein Prozess bei 1100°C mit 55 slm H₂ und 0,88 slm STC gewählt, in Kammer 2 herrschten ca. 1035°C bei einem H₂-Fluss von 20 slm und 0,2 slm STC. Es wurde in beiden Kammern PH₃ zugegeben, dessen Menge alle 10 min verringert wurde. Das Ergebnis dieser Messung ist eine Kalibrierkurve für den Standardprozess, der in Abhängigkeit der Phosphorkonzentration in der Reaktionskammer die Dotierung der Schicht angibt. In der folgenden Abbildung sind diese Kurven in logarithmischer Darstellung abgebildet, sowie zum Vergleich dazu die Ergebnisse aus [Bloem and Giljing 1978] einschließlich deren Ausgleichsgeraden.

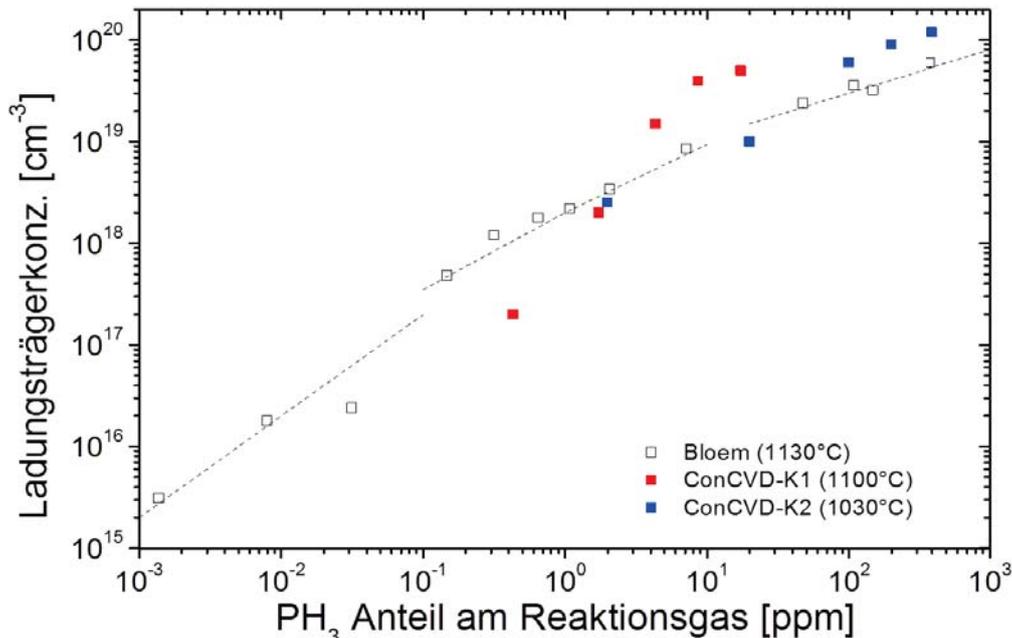


Abb. 6.3: PH₃-Dotierverlauf der ConCVD und Vergleich mit Literaturangaben.

Anhand der Kurve von Bloem sind aufgrund der drei unterschiedlichen Steigungen die unterschiedlichen Prozesse zu erkennen. Die ConCVD ist aufgrund von Beschränkungen bei den Flüssen nicht in der Lage, diese drei Phasen darzustellen. Für die Kammer 1 lässt sich jedoch bei den beiden unteren Werten ein steileres Wachstum feststellen als bei den Oberen.

Da der Einbau von Phosphor nicht vom Cl/H-Verhältnis abhängt und die Temperaturabhängigkeit deutlich geringer ist als beim Einbau von Bor, liegen die Kurven deutlich näher aneinander. Auch hier lässt sich kein Unterschied zwischen der offenen und der geschlossenen Bauweise erkennen.

Verschleppung von Dotiergasen

In diesem Unterpunkt geht es um die zeitliche Verschleppung von eingeleiteten Dotiergasen, das sog. Autodoping. Da der Innenaufbau der ConCVD aus Graphit besteht, treten Autodopingeffekte hier stärker auf als in kleineren Anlagen in denen Quarz verwendet wird. Bei hohen Temperaturen können Gase in Graphit eindiffundieren und zu einem späteren Zeitpunkt wieder entweichen, die Stärke dieses Effekts ist bei unterschiedlichen Gasen unterschiedlich ausgeprägt. Da nach einem Prozesstag die Anlage heruntergefahren und abgekühlt wird, muss davon ausgegangen werden, dass die Dotiergase auch nach längerer Zeit im Innenaufbau der Anlage verbleiben und erst ausdiffundieren wenn die Anlage wieder hochgefahren wird. Um einen Eindruck davon zu gewinnen, wie stark dieser Effekt werden kann, wurde eine Probe ohne Reaktionsgase bei 1100°C unter Argonspülung und mit der Standardgeschwindigkeit durch die Anlage gefahren. Im nachfolgenden

Bild erkennt man das ECV-Profil der Vorder- und Rückseite dieser p-typ Probe mit einer Grunddotierung von $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

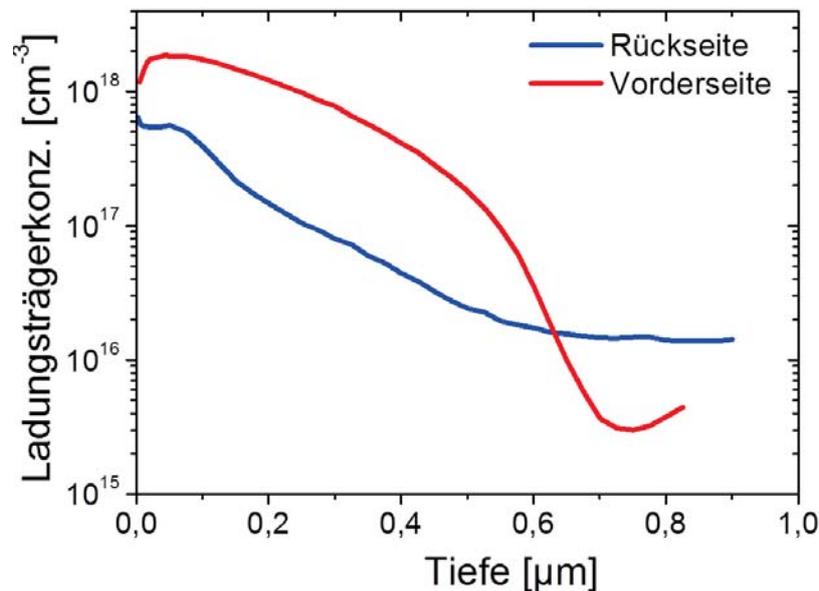


Abb. 6.4: Oberflächennahe Ladungsträgerkonzentration nach einem Temperdurchlauf durch die ConCVD, gemessen mit ECV.

Das Autodoping tritt um eine Größenordnung stärker an der Vorderseite auf, was daran liegt, dass die Rückseite des Wafers von dem Träger abgedeckt ist. Das bedeutet, dass die Probenträger weniger Verunreinigungen aufnehmen bzw. abgeben, als innerhalb der Prozesskammern zur Verfügung steht. Ein Grund für diesen Unterschied könnte die gasdichte PyroC-Beschichtung der Probenträger sein, welche für den Innenaufbau noch nicht umgesetzt werden konnte.

Die Verunreinigungen erreichen an der Vorderseite einen Wert von bis zu $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Somit liegt die Dotierung durch Autodoping in diesem Fall deutlich höher als die Grunddotierung eines Solarzellenbulks. Die Folgen einer so massiven Dotierschleppung werden in folgender Abbildung anhand einer Abscheidung gezeigt, bei welcher in einem Durchlauf durch die ConCVD sowohl p-typ Basis als auch n-typ Emitter abgeschieden wurden. Zur genaueren Klärung der Ursachen, wurde eine GDMS-Messung durchgeführt, mit deren Hilfe die tatsächliche Konzentration von Bor und Phosphor gemessen werden kann. Des Weiteren gibt eine SRP-Messung den aktiven Anteil der Dotierung an, was der Nettodotierung entspricht.

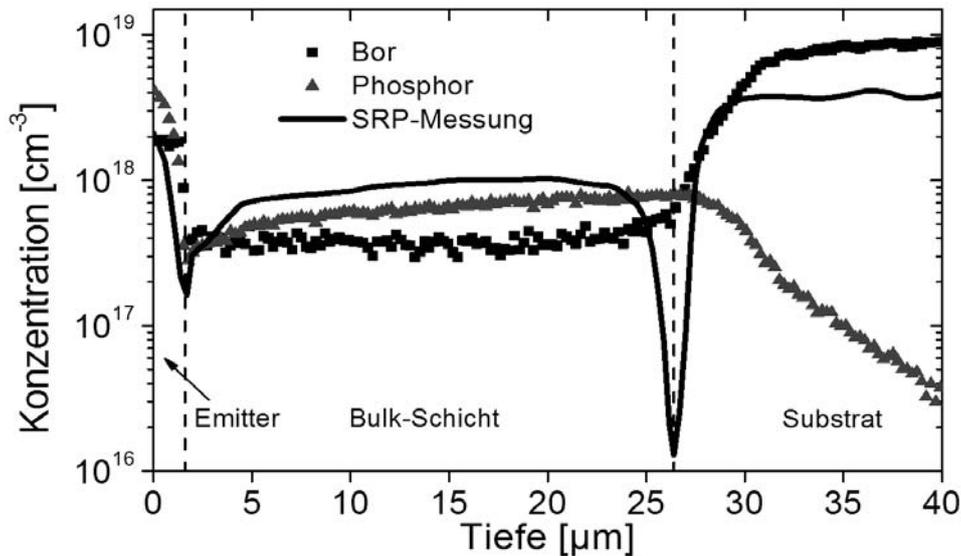


Abb. 6.5: GDMS-Messung des Bor- und Phosphorprofils und SRP-Messung der resultierenden Nettodotierung einer ConCVD-Schicht, zur Veranschaulichung der Auswirkung von Phosphorverschleppung auf eine Solarzelle.

Am rechten Teil der Messung ist das Substrat mit einer Nettodotierung von $4e18 \text{ cm}^{-3}$ zu erkennen, links davon der epitaktisch gewachsene SZ-Bulk mit einer Nettodotierung von ca. $8e17 \text{ cm}^{-3}$ und an der Oberfläche ist ein ca. $2 \mu\text{m}$ dicker Emitter mit einer Nettodotierung von $2e18 \text{ cm}^{-3}$ zu sehen. Auffällig ist der „negative Peak“, durch welchen der Bulk vom Substrat getrennt ist.

Da während der Abscheidung des Bulk nur B_2H_6 als Dotiergas in die Reaktionskammer gelassen wurde, dürfte es in diesem Bereich kein Phosphor geben. Dieser Phosphor muss demnach von früheren Prozessen stammen und nun zeitversetzt auf dem Graphit des Innenaufbaus ausdiffundieren. Bemerkenswert dabei ist, dass auf der Anlage ein halbes Jahr lang, in dem 40 Abscheidungen stattfanden, kein Phosphin verwendet wurde. Der Autodopingeffekt ist demnach bei Phosphin so stark ausgeprägt, dass dessen passive Dotierung sogar die aktive Zumischung von Diboran übersteigt. Das Ergebnis ist ein n-typ Bulk mit einem pn-Übergang an der Grenze zum Substrat, weshalb es hier zur Rekombination zwischen Bor und Phosphor kommt und somit zur Ausprägung des „negativen Peak“.

Außerdem ist eine leicht abfallende Tendenz des Phosphors über die Bulkdicke zu erkennen. Das liegt daran, dass parasitäre Abscheidungen des Prozesses die weitere Ausdiffusion des Phosphors aus dem Graphit des Innenaufbaus zunehmend verhindern. Da nach jedem Prozess die Reaktionskammer gereinigt, bzw. zurückgeätzt wird, kann bei der folgenden Abscheidung wieder eine erhöhte Phosphorkonzentration gemessen werden.

Um diesen starken und lang anhaltenden Effekt der Phosphorverschleppung abzuschwächen, wurde der Innenaufbau ausgebaut und 48 Stunden lang bei 1400°C ausgeheizt. Um die erneute Diffusion von Dotierstoffresten zu verhindern, wurde

zudem die Silan- und Dotiergaszuleitung mit einem Quarzrohr ausgelegt. Die nachfolgende Abbildung zeigt die SRP-Messung einer Abscheidung, welche nach diesen Maßnahmen durchgeführt wurde.

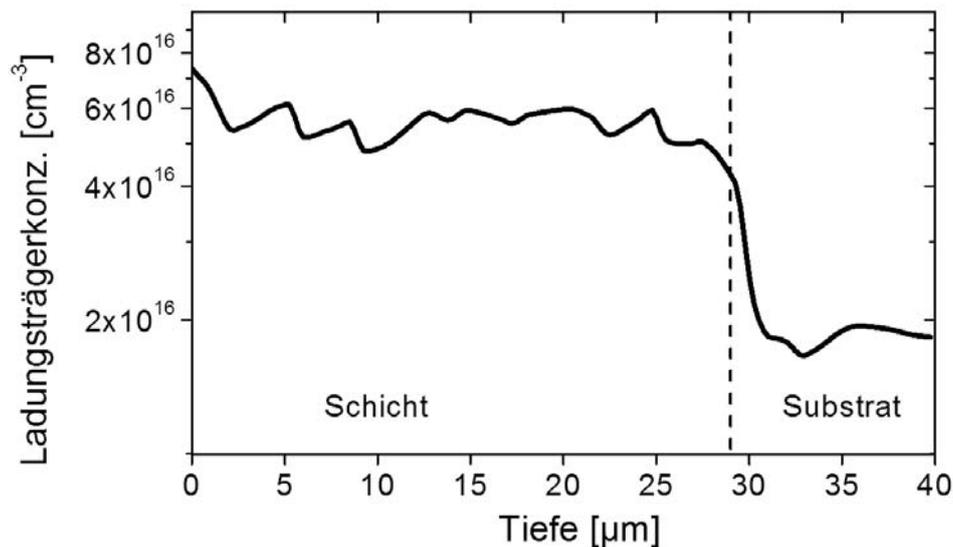


Abb. 6.6: SRP-Messung einer ConCVD-Schicht nach dem Umbau des Innenaufbaus.

Durch das Ausheizen des Graphits und die Verkleidung der Dotier- und Silanzuleitung konnte die Phosphinverschleppung so weit gedrückt werden, dass kein negativer Peak mehr auftritt. Des Weiteren liegt die Grunddotierung der Anlage mit $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ um eine Größenordnung niedriger und somit auf einem Wert unterhalb der Standardbulkdotierung. Um diese Probleme der Dotiergasverschleppung in Zukunft von vornherein weitgehend ausschließen zu können, sollte der nächste Innenaufbau der ConCVD komplett mit gasdichtem PyroC beschichtet sein.

Back-Surface-Field (BSF) und Front-Surface-Field (FSF)

Wie in den Abbildungen 4.9 und 4.11 zu erkennen, befindet sich vor der Kammer 1 und nach der Kammer 2 jeweils ein Einlass für größere Mengen Dotiergas. Somit wird in Verbindung mit einem konstanten Vorschub vor der Kammer 1 das BSF und nach der Kammer 2 das FSF eindiffundiert. Durch Experimente an der RTCVD100, welche die Temperatur und die Gaszusammensetzung der ConCVD nachgebildet haben, wurde gezeigt, dass diffundierte BSF und FSF ohne Beeinträchtigung der Schichtqualität möglich sind.

Die Ergebnisse zum eindiffundierten FSF der ConCVD sind in der folgenden Abbildung dargestellt. Dabei wurde durch den High-Dot-Einlass nach der Kammer 2 eine Menge von 25 sccm reinem PH_3 zugeführt. Da bei einer GDMS-Messung alle Phosphoratome erfasst werden, bei einer SRP-Messung aber lediglich die aktiv



eingebauten, wurden beide Messungen durchgeführt, um neben der Konzentration auch den Anteil an aktiv eingebundenen Dotieratomen feststellen können.

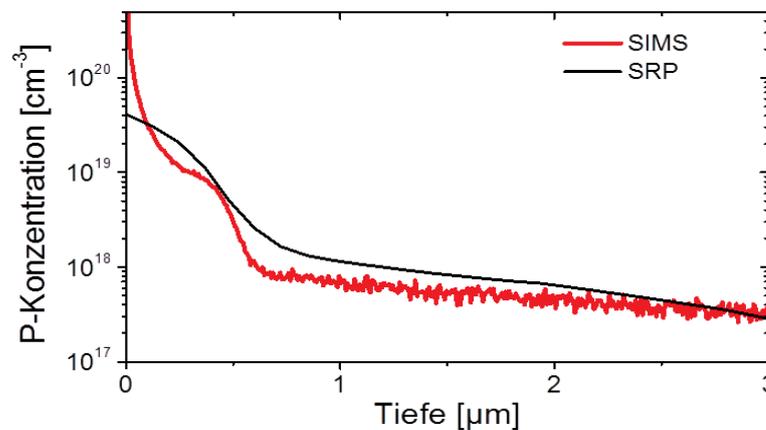


Abb. 6.7: GDMS- und SRP-Messung des diffundiertes Phosphor-FSF.

Da sich die Diffusionszone des Phosphor-FSF am Ende der letzten Heizzone befindet, kühlt die Probe nach der Diffusion schnell ab, wodurch eine Ausdiffusion des Phosphors verhindert wird. Aus diesem Grund konnte die Zielkonzentration von $1e20 \text{ cm}^{-3}$ an der Substratoberfläche mit einem Wert von $7e20 \text{ cm}^{-3}$ deutlich übertroffen werden. Der Wert der aktiv eingebauten Phosphoratome liegt allerdings lediglich bei $4e19 \text{ cm}^{-3}$ und somit unter dem Zielwert. Um den Wert der aktiv eingebauten P-Atome zu erhöhen müsste man durch Umbaumaßnahmen die Temperatur an der Diffusionszone erhöhen, welche nach Abbildung 2.8 lediglich $850 - 900^\circ\text{C}$ beträgt.

Ein analoger Versuch zur Realisierung eines Bor-FSF wurde ebenso durchgeführt, bei welchem die Menge an reinem B_2H_6 80 sccm betrug. Das Ergebnis dieses Versuchs war ein ausgeprägter Borniederschlag auf den Wafern und am Innenaufbau entlang der Borzuleitung. Dieser Niederschlag kann mit der folgenden Reaktion erklärt werden, welche sich auf dem Weg des Diboran zum High-Dot-Einlass ab 600°C vollzieht:



Da das Diboran schon in der Zuleitung über 600°C aufgeheizt wird, zerfällt es demnach schon dort zu elementarem Bor. Es bilden sich große Flocken die zu einem Verstopfen der Auslässe und zu einem dicken Niederschlag führen. Die Temperatur in der Zuleitung ist demnach hoch genug um elementares Bor zu bilden, aber zu gering, um die angestrebte Diffusion zu ermöglichen.

Um ein BSF abzuschneiden, reicht eine Dotierhöhe von $5e19 \text{ cm}^{-3}$ aus, weshalb durch den High-Dot-Einlass vor der Kammer 1 eine geringere Dotiergasmenge von

4,8 sccm B_2H_6 , bzw. 15 sccm PH_3 zugegeben wurde. Die Geschwindigkeit, mit der die Proben am High-Dot-Auslass vorüberfahren betrug 1,8 cm/min. Die folgende Abbildung zeigt die GDMS-Messungen dieser Abscheidungen.

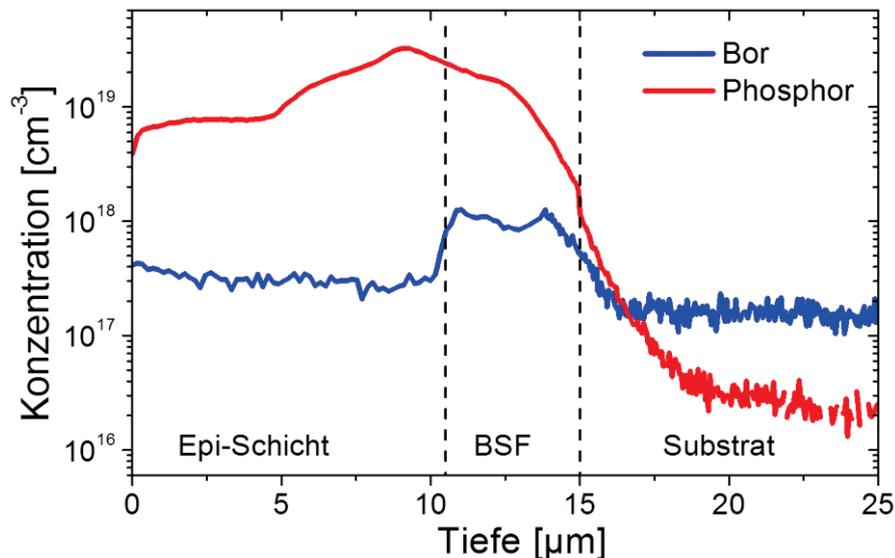


Abb. 6.8: GDMS-Messung des diffundierten Phosphor- und Bor-BSF.

Das Bor-BSF ist mit einer Höhe von $1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ deutlich zu erkennen, verglichen mit dem Zielwert ist das allerdings eine Größenordnung zu wenig. Aufgrund der deutlich geringeren Menge an Diboran, gab es bei diesem Versuch nur geringfügige Ablagerungen. Um allerdings auf den Zielwert von $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ zu kommen, müsste eine deutlich größere Menge an Diboran verwendet werden, was entsprechend die Probleme mit Ablagerungen verschärft. Die Breite des Bor-BSF ist mit 5 µm im gewünschten Bereich, obwohl nach der Diffusion noch die gesamte ConCVD mit $1,8 \text{ cm/min}$ durchlaufen wurde und die Probe somit ca. 90 min mit 1100°C getempert wurde.

Aufgrund der größeren Dotiergasmenge von Phosphin, entspricht die Höhe des Phosphor-BSF dem Zielwert von $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Das Profil ist dabei stark verbreitert, obwohl nach [Christensen 2003] bei 1100°C der Diffusionskoeffizient von Phosphor in Silizium gleich dem von Bor ist. Da vor diesem Versuch ein Experiment mit PH_3 -Zumischung in der Kammer 2 stattgefunden hat und dabei die Probe aus Abbildung 6.8 beim Auslaufen bewegt wurde, könnte die Verbreiterung des Phosphor-BSF an der Verschleppung von Phosphin liegen.



6.3 Kristallographische Effekte beim Schichtwachstum

Die Versuchsreihen zur Optimierung von epitaktischen Schichten, wie sie im Kapitel 6.1 beschrieben werden, sowie die Versuche zur Dotierung aus dem letzten Kapitel, führten zu einigen kristallographischen Effekten welche hier aufgezählt und theoretisch beleuchtet werden sollen.

Übersättigung entlang der Kammer 1

Wie aus Abbildung 5.5 zu erkennen, konnte die orts aufgelöste Übersättigung der turbulenten Reaktionskammer mit Hilfe von numerischen Simulationen berechnet werden. Unter der Annahme eines linearen Gasflusses ist dies für die Kammer 1 nicht notwendig, da sich auch die Übersättigung linear mit der Kammerlänge und dem Gasumsatz entwickeln müsste.

Mit zunehmender Verweilzeit in der Abscheidungskammer werden die Precursor gemäß den Gleichungen 3.1 und 3.2 zu den Reaktionsprodukten umgesetzt, wodurch der HCl-Gehalt entlang der Gasströmung steigt. Nach Gleichung 3.16 sinkt somit die Übersättigung des Gasgemisches entlang der Abscheidungskammer. Um den Übersättigungsverlauf entlang der Kammer 1 zu bestimmen, wurde mithilfe der Schichtdickenmessung der Umsatz von STC zu HCl auf den Wafern berechnet. Da zudem noch die HCl-Produktion auf Grund von parasitären Abscheidung berücksichtigt werden muss, wurde anhand von FTIR-Abgasuntersuchungen die gesamte parasitäre Abscheidung ermittelt und anteilig zu der orts aufgelösten Umsetzung auf den Wafern dazu gerechnet. Es wird demnach vereinfachend davon ausgegangen, dass sich die parasitäre Abscheidung und die Abscheidung auf den Wafern entlang der Kammer gleich verteilen.

Die nachfolgende Abbildung zeigt den auf diese Weise bestimmten Übersättigungsverlauf entlang der Reaktionskammer 1 bei verschiedenen HCl-Beimischungen. Es wird dabei vom Standardprozess mit 1,07 slm STC und 60 slm Wasserstoff bei 1100°C ausgegangen.

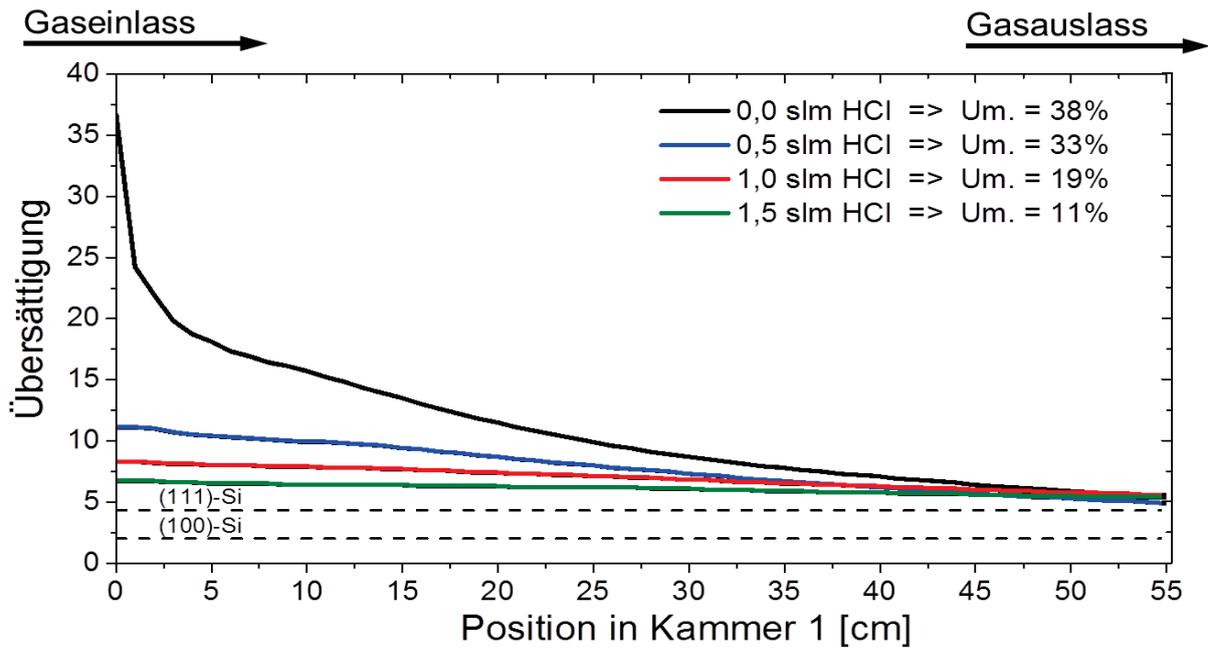


Abb. 6.9: Übersättigungsverlauf entlang der Kammer 1 bei unterschiedlicher HCl-Zumischung.

Ohne HCl-Zumischung liegt die Übersättigung mit einem Wert von 36,6 am Gaseinlass deutlich im überkritischen Bereich, welcher für (100)-Si oberhalb von 2,0 und für (111)-Si oberhalb von 4,2 beginnt (gestrichelte Linien). Durch den hohen STC-Umsatz von 38%, sinkt dieser Wert deutlich auf 9,6 in der Kammermitte und 5,5 am Kammerende. Es kann somit angenommen werden, dass es ohne HCl-Zumischung am Kammerende zu einer besseren Schichtqualität kommt als am Kammeranfang. Durch die Zumischung von 0,5 slm HCl kann die Übersättigung schon am Gaseinlass deutlich gesenkt werden. Entlang der Strömungsrichtung gleichen sich die Werte allerdings an, da nur noch 33% des STC zu HCl umgesetzt werden. Wird 1,0 oder 1,5 slm HCl zugegeben, sinkt die Übersättigung am Gaseinlass weiter, jedoch verringert sich die Differenz mit zunehmender HCl-Menge. Da zudem der Umsatz von STC zu HCl auf bis zu 11% sinkt, zeigt sich bei höherer Zumischung ein nahezu konstanter Übersättigungsverlauf. Auf diese Weise können in der gesamten Kammer 1 nahezu konstant gute Wachstumsbedingungen mit Übersättigungswerten zwischen 6,7 und 5,4 geschaffen werden.

Auf Grund des sinkenden STC-Umsatzes, sinkt erst ab einer Zugabe von mehr als 4,2 slm HCl die Übersättigung unter den kritischen Wert für (100)-Si. Da aber die Gasdurchmischung in der Kammer 1 nicht ideal ist, wird bei dieser HCl-Menge in weiten Teilen der Kammer geätzt und nicht abgeschieden. Mit dem aktuellen Gasauslassblock ist in der Kammer 1 daher bei realen Experimenten kein unterkritisches Wachstum möglich.

Um die Abhängigkeit der Schichtqualität vom Verlauf der Übersättigung zu bestimmen und um die Aussagekraft der Berechnung zu prüfen, wurde eine Abscheidung mit ähnlichem Übersättigungsverlauf wie in der Abbildung 6.9 ohne HCl-Zusatz durchgeführt und deren EPD entlang der Kammer gemessen. Um ein deutlicheres Ergebnis zu erzielen, wurde dazu ein nicht idealer Parametersatz verwendet. Die folgende Abbildung zeigt den Verlauf der Übersättigung und der EPD dieser Abscheidung.

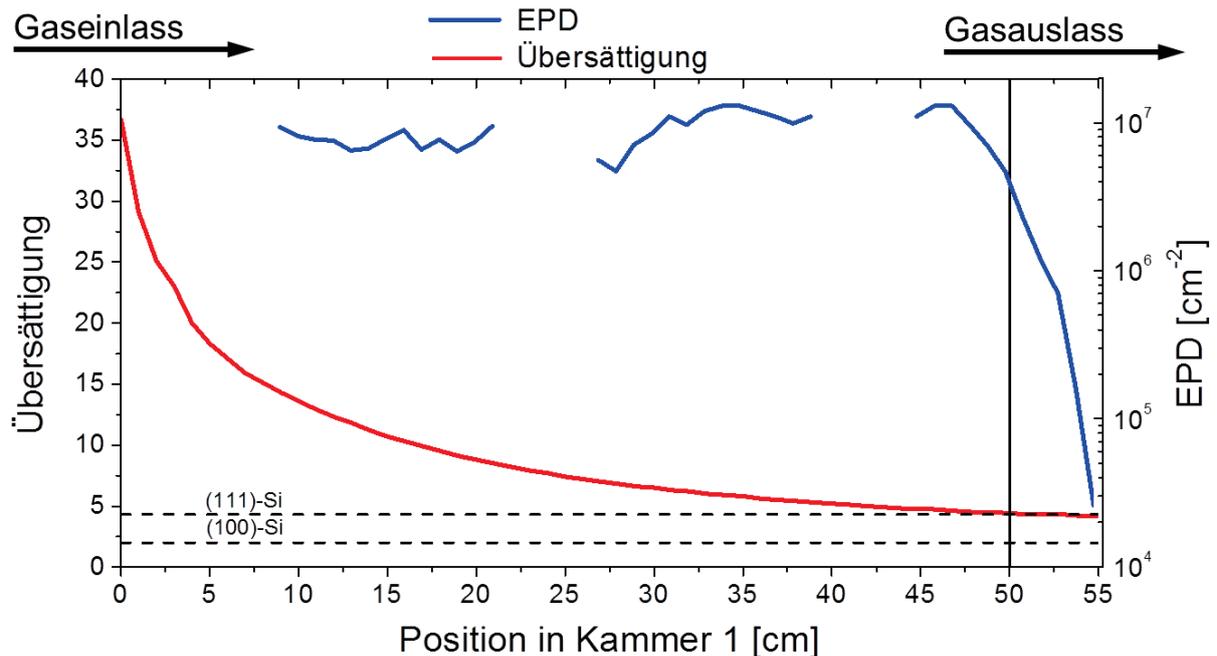


Abb. 6.10 EPD-Verlauf entlang der Kammer 1 und Abgleich mit der Übersättigung.

Man erkennt wiederum ein exponentielles Absinken der Übersättigung entlang der Kammerlänge, der ermittelte Startwert beträgt dabei 36,7 und der Endwert 4,3. Die Übersättigung befindet sich somit am Gasauslass der Kammer für (111)-Si im Grenzbereich zum unterkritischen Wachstum, für (100)-Si knapp im überkritischen Bereich. Aufgrund der nicht idealen Parameter dieses Versuches liegt die EPD auf einem hohen Niveau, welches über große Teile der Kammer annähernd konstant ist. Erst am Ende der Kammer sinkt die Anzahl der Fehler um mehrere Größenordnungen. Durch diesen starken Abfall der EPD kann angenommen werden, dass am Kammerende ein Schwellwert unterschritten wird, bzw. die Wachstumsbedingungen von überkritisch auf unterkritisch wechseln. Laut Theorie müsste die tatsächliche Übersättigung am Gasauslass daher sogar unter dem Schwellwert von 2,0 für das verwendete (100)-Si liegen. Da dies aber nicht der Fall ist und die Übersättigung am Gasauslass 4,3 beträgt, können folgende Effekte vermutet werden:



- Der Fehler kann bei der Berechnung des Übersättigungsverlaufes gesucht werden, da angenommen werden musste, dass sich der parasitäre Umsatz in gleicher Weise entlang der Kammer verteilt wie der gemessene Umsatz auf den Wafern. Dieser Fehler steigt mit zunehmendem Umsatz zum Gasauslass hin an.
- Wie in Kapitel 5.3 erwähnt, wurde anstelle der Entropie von *SiCl_2 die Entropie von $SiCl_2$ verwendet. Die realen Grenzwerte könnten demnach höher liegen.
- Eine andere Interpretation wäre, dass sich allein durch das Erniedrigen der Übersättigung auf etwa das Doppelte des Grenzwertes die Wachstumsbedingungen deutlich verbessern, wodurch die EPD sinkt.

Als sicher kann jedoch festgehalten werden, dass es durch die Verminderung der Übersättigung auf Werte im Bereich der Übersättigungsgrenze zu einer deutlichen Abnahme der Fehlerdichte kommt. Am Gasauslass beträgt diese nur noch $2,6e4 \text{ cm}^{-2}$ und liegt somit im gleichen Bereich wie in der Kammermitte bei Abscheidungen mit 1,5 slm HCl-Zumischung. Aufgrund des Übersättigungsverlaufes ist das verständlich, da sich bei HCl-Zumischung in der Kammermitte die gleiche Übersättigung einstellt wie ohne HCl-Zumischung am Gasauslass. Durch HCl-Zumischung können die Wachstumsbedingungen demnach entlang der kompletten Kammer 1 auf ein Niveau gehoben werden, welches sich ohne HCl-Zumischung nur am Gasauslass einstellt.

Durch die Arbeiten zur Justierung der Übersättigung in der Reaktionskammer 1 konnte mit Hilfe von HCl-Zumischung der Standardprozess verbessert und die mittlere EPD in der Kammermitte von $4,2e4 \text{ cm}^{-2}$ auf $1,9e4 \text{ cm}^{-2}$ gesenkt werden. Diese Reduktion um 55% wurde durch eine HCl-Zumischung von 1,5 slm erreicht. Laut Theorie wäre eine weitere Senkung der Übersättigung und somit eine weitere Erniedrigung der EPD mit höherer HCl-Zumischung möglich. In der Realität konnte das jedoch nicht erreicht werden, da es nur in der Rechnung eine ideal-laminare Gasströmung bei vollständiger Durchmischung der Reaktanden gibt.

Einfluss der Wasserstoffmenge auf die Kristallqualität

Aufgrund der Gleichung 3.16 steigt gemäß der Übersättigungstheorie mit zunehmender Konzentration der Edukte die Übersättigung des Gasgemisches. Demnach steigt auch mit zunehmender H_2 -Konzentration die Übersättigung, was zu einer schlechteren Qualität der abgeschiedenen Schicht führen sollte. Dieser Theorie steht jedoch die Tatsache entgegen, dass die statistische Versuchsplanung für die Reaktionskammer 1 einen H_2 -Fluss von 60 slm (bei 0,88 slm STC) und für die Kammer 2 einen Fluss von 25 slm (bei 0,1 slm STC) ergeben hat. Verglichen mit den H_2 -Flüssen von 3 slm (bei 1,6 slm STC) in der RTCVD100 und 13 slm (bei 0,6 slm STC) in der RTCVD160, sind das sehr hohe Werte. Um diesen scheinbaren Widerspruch zu erklären, wurden in der Kammer 1 der ConCVD Abscheidungen mit

verschiedenen Wasserstoff-Silan-Verhältnissen durchgeführt, deren Umsatz ermittelt und daraus der Übersättigungsverlauf berechnet. In der nachfolgenden Abbildung sind die Ergebnisse dieser Experimente zusammengestellt. Zudem ist eine Rechnung abgebildet, welche bei einem als konstant angenommenen Umsatz die Auswirkung einer H₂-Reduktion darstellt.

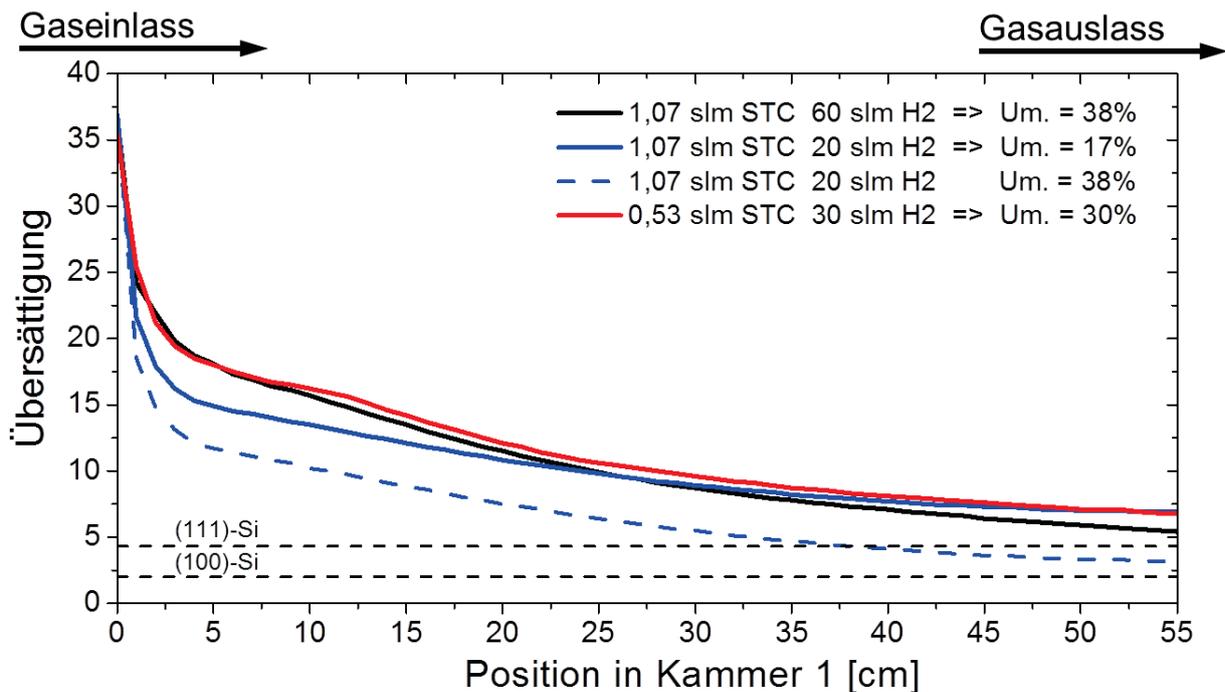


Abb. 6.11: Übersättigungsverlauf entlang der Kammer 1 bei unterschiedlichen Wasserstoff-STC-Gemischen.

Die schwarze Linie stellt den Übersättigungsverlauf des Standardprozesses für diesen Vergleich dar, welcher sich analog zur Abbildung 6.9 durch eine hohe Übersättigung im Einlassbereich und einer starken Reduktion im weiteren Verlauf aufgrund eines hohen Silanumsatzes von 38% auszeichnet. Reduziert man die Wasserstoffmenge auf ein Drittel (blaue Linie), ist die Übersättigung am Gaseinlass gemäß der Gleichung 3.16 niedriger. Da sich aber gleichzeitig der Silanumsatz auf aufgrund von Wasserstoffmangel auf 17% erniedrigt, sinkt die Übersättigung entlang der Kammer weniger stark und nimmt am Kammerende sogar einen höheren Wert an als bei Verwendung von 60 slm Wasserstoff. Somit überwiegt am Gaseinlass die Erniedrigung der Übersättigung aufgrund der geringen Wasserstoffmenge, am Gasauslass überwiegt jedoch der höhere Silanumsatz. Wie stark sich die Erniedrigung des Silanumsatzes bemerkbar macht, wird deutlich durch die Rechnung mit 20 slm Wasserstoff und einem als konstant angenommenen STC-Umsatz von 38%. Da die Übersättigung in diesem Fall entlang der kompletten Kammer deutlich unter den Verläufen der realen Experimenten liegt, kann daher geschlussfolgert werden, dass der geringere STC-Umsatz die übersättigungssenkende Wirkung einer

geringen Wasserstoffmenge ausgleicht. Somit herrschen bei geringen Wasserstoffmengen keine besseren Wachstumsbedingungen als bei hohen Wasserstoffmengen.

Obwohl die Übersättigungsverläufe der Experimente mit 20 und mit 60 slm Wasserstoff ähnlich sind, führt die Abscheidung mit 20 slm Wasserstoff zu einer polykristallinen Schicht (ähnlich der in Abbildung 4.1 oben), wohingegen bei Verwendung von 60 slm eine spiegelnde Oberfläche abgeschieden wird. Da trotz der reduzierten Wasserstoffmenge das Cl/H-Verhältnis mit 0,107 immer noch nicht größer ist als in den RTCVDs wo es 1,067 und 0,107 beträgt, kann das polykristalline Wachstum nicht an einem globalen Mangel an H_2 liegen aufgrund dessen Ätzreaktionen dominieren würden. Der Grund für den Unterschied könnte demnach darin liegen, dass es wegen der ConCVD spezifischen Argonspülung bei einer geringen Wasserstoffmenge zu einem lokalen Wasserstoffmangel kommt. Die Folge wäre eine Hemmung der Gasphasenreaktionen gemäß den Gleichungen 3.3 und 3.5, wodurch die Gasatmosphäre weniger $SiCl_2$ und mehr $SiHCl_3$ und $SiCl_4$ beinhalten würde. Das wiederum hätte eine deutlich höhere HCl-Belegung der Waferoberfläche zur Folge, weshalb Ätzprozesse die Wachstumsprozesse lokal überwiegen und das Schichtwachstum stören könnten. Die Notwendigkeit der Argonspülung könnte somit ausschlaggebend sein, warum in der ConCVD viel Wasserstoff nötig ist um ein gutes Ergebnis zu erzielen.

Um die These des lokalen Wasserstoffmangels in der Gasphase zu prüfen, wurde eine Abscheidung mit jeweils der halben Menge an Silan und Wasserstoff durchgeführt. Der Wasserstoffgehalt in der Reaktionskammer ist somit ebenso erniedrigt wie der Gehalt an STC, wodurch das Cl/H-Verhältnis mit 0,036 den gleichen Wert annimmt wie bei der ersten Abscheidung. Das Ergebnis dieses Versuches ist ein monokristallines Wachstum gleicher Qualität wie bei dem Experiment in der ersten Zeile. Der Übersättigungsverlauf (rote Linie) stimmt in weiten Teilen mit dem Verlauf bei der doppelten Precursormenge überein, lediglich der geringere Umsatz lässt in am Gasauslass höhere Werte annehmen. Es herrschten demnach aufgrund der gleichmäßig reduzierten Precursor ähnliche Wachstumsbedingungen und ein ausreichend großer Überschuss an Wasserstoff.

Resultierend kann daher gesagt werden, dass der übersättigungserhöhende Einfluss von großen Mengen Wasserstoff aufgrund eines steigenden STC-Umsatzes kompensiert wird. Aus diesem Grund verschlechtert auch eine große Menge an Wasserstoff die Wachstumsbedingungen nicht. Des Weiteren ist auf Grund der Argonspülung in der ConCVD viel Wasserstoff nötig um die Gasphasenprozesse vollständig ablaufen zu lassen. Aus diesen beiden Gründen ist in der ConCVD insgesamt eine hohe Wasserstoffmenge erforderlich um qualitativ gute Schichten abzuscheiden.



Ausbeuterate

Der hohe Wasserstofffluss der ConCVD resultiert in einem sehr geringen Cl/H-Verhältnis, weshalb sich eine hohe Übersättigung und somit auch eine hohe Ausbeuterate einstellen. Um die Entwicklung der theoretischen sowie der realen Ausbeuteraten zu verdeutlichen, sind in der nachfolgenden Abbildung die Werte der RTCVD100, der RTCVD160 sowie der beiden Reaktionskammern der ConCVD aufgeführt. Die theoretische Ausbeute wurde dabei mit Hilfe von EQS4Win berechnet. Zudem wird zwischen dem parasitären Umsatz und dem Umsatz auf den Wafern aufgeteilt, die zusammen den gesamten Umsatz darstellen. Der Umsatz auf den Wafern konnte dabei an allen Anlagen sehr genau mit Hilfe der Schichtdicken bestimmt werden. Der parasitäre Umsatz wurde hingegen nur an der ConCVD mithilfe von FTIR-Abgasanalysen untersucht, die Werte für die RTCVDs konnten nur geschätzt werden.

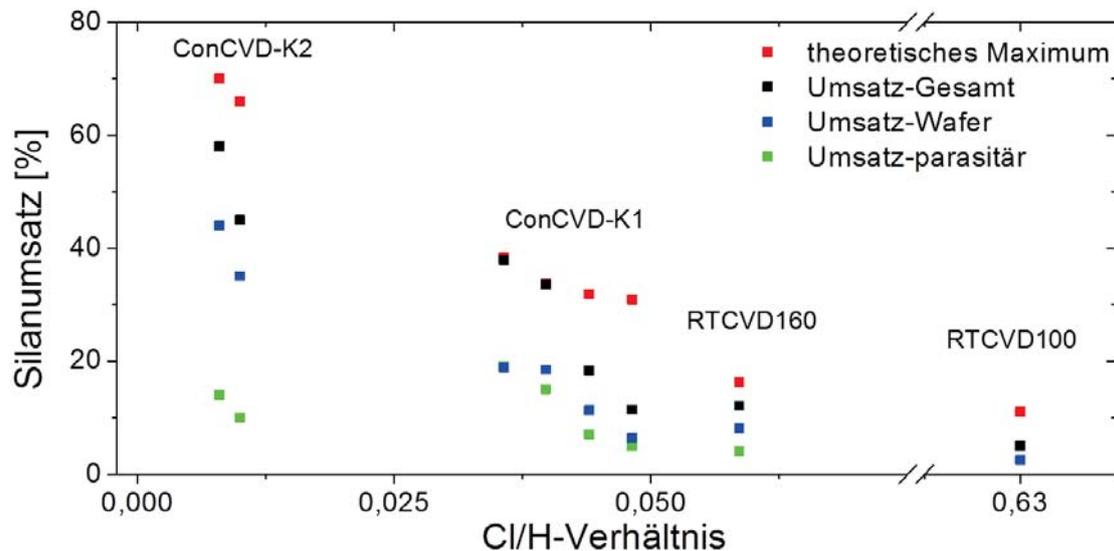


Abb. 6.12: Silanumsätze der Reaktoren am Fraunhofer ISE.

Am rechten Ende der Abbildung erkennt man die Werte der RTCVD100, aufgrund des hohen Cl/H-Verhältnisses ist die theoretische Ausbeute mit 11% sehr gering. Noch deutlich niedriger liegt mit 2,5% der Umsatz auf den Wafern was mit einer als gleich hoch angenommenen parasitären Abscheidung zu einem Gesamtumsatz von 5% führt. Mit einem theoretischen Maximum von 16% und einer Ausbeute von 8,1% auf den Wafern, konnte mit der RTCVD160 die Entwicklung der Anlagentechnik vorangetrieben werden.

Eine deutliche Steigerung wird durch die ConCVD erreicht, da hier der höchste theoretische Umsatz ohne HCl-Zusatz und einem Cl/H-Verhältnis von 0,0357 bei 38% liegt. Bemerkenswert ist, dass dieses theoretische Maximum tatsächlich auch erreicht wird, wobei sowohl die parasitäre Abscheidung, als auch die Abscheidung

auf den Wafern dabei je 19% beträgt (in der Graphik ist hierdurch der grüne Punkt nicht zu sehen). Somit beträgt das Verhältnis zwischen der Wafer-Abscheidung und der parasitären Abscheidung 1/1. Mischt man diesem Prozess HCl zu, so steigt das Cl/H-Verhältnis bei gleichzeitigem Sinken der Ausbeuteraten. Dabei ist zu beobachten, dass der Gesamtumsatz deutlich stärker sinkt als das theoretische Maximum. Aufgrund des inhomogenen Abscheideprofils kann man davon ausgehen, dass dies weniger am Einbrechen des Silanverbrauchs, als vielmehr an verstärkt stattfindenden Ätzprozessen liegt, wodurch Silane freigesetzt werden.

Den mit Abstand höchsten theoretischen Umsatz mit bis zu 70%, erreicht die Reaktionskammer 2 wenn kein HCl zugemischt wird. Aufgrund dieses Potentials erreicht sowohl der gemessene Gesamtumsatz mit 58%, als auch der Umsatz auf den Wafern mit 44% einen sehr hohen Wert. Trotzdem sinkt die parasitäre Abscheidung auf einen Wert von 14%. Dieser Wert liegt sogar absolut um 5% niedriger als die parasitäre Abscheidung in der Reaktionskammer 1. Das führt in Verbindung mit der höheren Umsatzrate auf den Wafern zu einem Verhältnis zwischen der Wafer-Abscheidung und der parasitären Abscheidung von 3,1/1. Die Abscheidedauer der Reaktionskammer 2 kann somit, im Verhältnis zur Ätzdauer, mehr als das dreifache wie in der Reaktionskammer 1 betragen. Bei Zusatz von HCl sinkt der parasitäre Umsatz stärker als der Umsatz auf den Wafern, wodurch sich dieses Verhältnis sogar noch auf 3,5/1 erhöht.

Bildung von Pyramiden bei Zugabe von Dotiergasen

Bei Abscheidungen in der Reaktionskammer 2 kommt es beim Einsatz von Dotiergasen zur Bildung von Pyramiden. Die Untersuchung des Pyramidenwachstums, welche in der folgenden Abbildung zusammengefasst ist, soll klären, ob dies mit dem turbulenten Aufbau der Reaktionskammer 2 zusammenhängt. Zu sehen ist links eine Dickenmessung der Abscheidung, in welcher die Pyramidendichte als Rauigkeit zu erkennen ist. In der mittleren und rechten Abbildung werden einzelne Pyramiden anhand einer Mikroskopaufnahme und einer 3D-Messung untersucht.

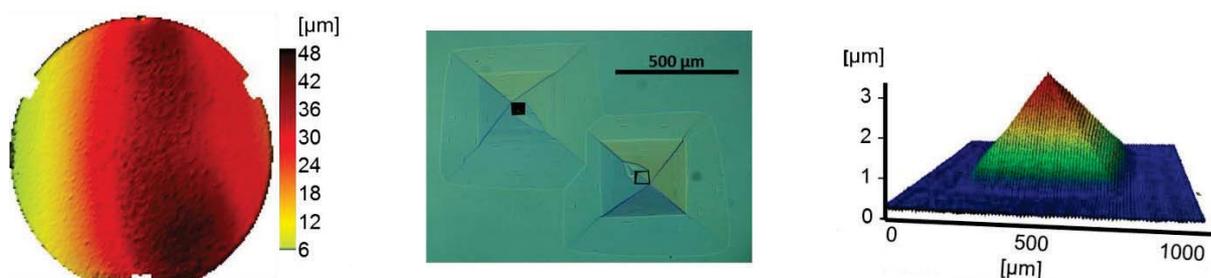


Abb. 6.13: links) Dickenmessung der Abscheidung mit Pyramidenbildung.
 mittig) Mikroskopaufnahme einer Pyramidenformation.
 rechts) 3D-Höhenprofil einer Pyramide.



Die Bildung von Pyramiden wird laut [Bloem, Oei et al. 1983] durch geringe Abscheidetemperaturen und höhere Wachstumsraten gefördert. Des Weiteren erhöht sich die Pyramidendichte mit zunehmender Verunreinigung, was letztendlich der Beobachtung bei Zugabe von Dotiergas entspricht. Diese drei Randbedingungen verkürzen die Diffusionszeit des adsorbierten SiCl_2^* auf der Waferoberfläche, wodurch weniger Moleküle eine Kristallstufe erreichen und stattdessen auf der ebenen Si-Oberfläche eingebaut werden. Somit entspricht die Pyramidenbildung der Definition von rauem Wachstum, wie es in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Die weitere Anlagerung von Silizium an diesen einzelnen Atomen erfolgt dann entlang der Vorzugsrichtung und führt in der Folge zur Entwicklung exakter Pyramiden, wie in der mittleren und der rechten Abbildung zu sehen ist. Der Öffnungswinkel der Pyramide konnte mit ca. $0,55^\circ$ bestimmt werden, sodass nach [Mendelson 1963] das Wachstum entlang der am schnellsten wachsenden (114)-Ebene erfolgt.

In der linken Abbildung ist zu erkennen, dass sich die Dichte der Pyramiden horizontal ändert und ein Maximum an der Prallzone in der Mitte des Wafers annimmt. Da in diesem Bereich die Wachstumsrate ebenfalls ein Maximum annimmt, steigt mit zunehmender Wachstumsrate auch die Pyramidendichte, wodurch die Theorie bestätigt wird. Da in der Reaktionskammer 2 die Wachstumsrate deutlich höher ist als in der Reaktionskammer 1, neigt die Kammer 2 aus diesem Grund stärker zur Pyramidenbildung.

Der laut Blöm zweite Grund für die hohe Anfälligkeit zur Pyramidenbildung in der Kammer 2 ist die geringe Temperatur von ca. 1040°C während der Abscheidung. Scheidet man in der Reaktionskammer 1 ebenfalls bei 1040°C ab, so entstehen auch dort Pyramiden. Die Pyramidendichte liegt dabei in der Kammer 1 bei ca. 36 cm^{-2} und somit deutlich niedriger als diejenige der Kammer 2, wo sie an einer Stelle bei gleicher Wachstumsrate sogar 140 cm^{-2} beträgt. Dieser Unterschied kann damit erklärt werden, dass bei diesem Versuch in der Kammer 2 die 15fache Dotiergasmenge pro Silaneinheit verwendet wurde, um deren Auswirkung besser dokumentieren zu können. Da sich bei der 15fachen Dotiergasmenge lediglich eine um den Faktor 4 erhöhte Pyramidendichte zeigt, kann keine erhöhte Anfälligkeit in der Kammer 2 beobachtet werden.

Die höhere Pyramidendichte der Reaktionskammer 2, kann somit durch die im Mittel höhere Abscheiderate und die geringere Temperatur (siehe Abbildung 2.8) erklärt werden. Um die Bildung von Pyramiden zu vermeiden, muss die Temperatur in der Kammer 2 auf 1100°C erhöht und gegebenenfalls die Wachstumsrate gedrosselt werden. Eine prinzipiell höhere Pyramidendichte in der Kammer 2 kann nicht festgestellt werden.



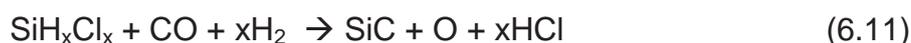
Geringe Abscheidetemperatur der ConCVD

Sowohl die CVD-Anlagen der Mikroelektronik, als auch die RTCVD-Anlagen des Fraunhofer ISE, arbeiten mit hohen Betriebstemperaturen von ca. 1200°C, um eine ausreichende Beweglichkeit der adsorbierten *SiCl₂-Moleküle auf der Oberfläche zu gewährleisten. Durch die größere Beweglichkeit, erhöht dieses Temperaturniveau auch die Diffusionslänge der *SiCl₂-Moleküle, sodass diese eine energetisch günstige Position im Kristallgitter erreichen und sich dort einbauen können. Es ist daher zu erwarten, dass bei geringeren Temperaturen die Diffusionslänge der *SiCl₂-Moleküle und somit auch die Kristallqualität abnimmt.

Im Gegensatz zu dieser Theorie, erweist sich im Rahmen der Prozessoptimierung an der ConCVD die niedrigere Abscheidetemperatur von 1100°C als die qualitativ Beste. Außerdem ist nicht nur ein Unterschied in der Qualität der abgeschiedenen Schicht festzustellen, vielmehr ändert sich in der ConCVD zwischen 1100°C und 1200°C das Wachstum von epitaktisch zu polykristallin. Dies entspricht dem Unterschied zwischen einer spiegelnden Schicht und einer matten Oberfläche, wie sie in Abbildung 4.1-oben zu sehen ist. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass es bei der ConCVD zwischen 1100 und 1200°C zu einer erheblichen Änderung der Abscheidebedingungen kommt.

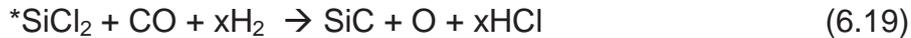
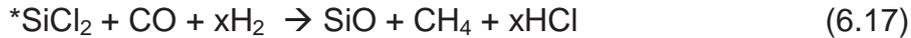
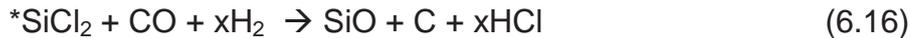
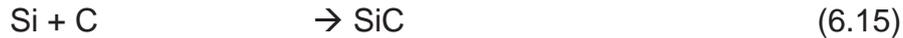
Der innere Aufbau der ConCVD besteht aus nicht beschichtetem Graphit, während andere Anlagen wie z.B. die RTCVDs, üblicherweise mit Quarz ausgekleideten sind oder beschichtete Komponenten verwenden. Da es bei diesen Anlagen nicht zu einer Änderung der Abscheidebedingungen oberhalb von 1100°C kommt, liegt die Vermutung nahe, dass Graphit oberhalb von 1100°C keine neutrale Größe mehr darstellt und sich stattdessen an den Reaktionen beteiligt. Wie im Kapitel 3.2 beschrieben, kommen in der Gasphase die Silane SiCl₂, SiHCl₃ und SiH₂Cl₂ vor mit welchen der Graphit reagieren könnte. Neben diesen Reaktionspartnern kann der Kohlenstoff auch auf der Substratoberfläche mit adsorbierten *SiCl₂ oder mit Si-Atomen reagieren. Da zudem noch HCl, H₂ und O₂-Reste vorhanden sind, sind folgende Reaktionen möglich:

Gasphasenreaktionen:



Oberflächenreaktionen

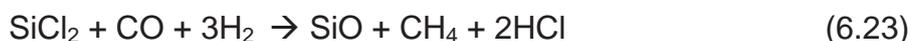




Bei den Gasphasenreaktionen reagieren die unterschiedlichen Silane (SiH_xCl_x) mit Kohlenmonoxid oder mit reinem Kohlenstoff zu Siliziumoxid oder Siliziumcarbid. Die gleichen Reaktionspartner liegen auch für die Oberflächenreaktionen vor, als Ausgangsstoff dient hier jedoch adsorbiertes $*\text{SiCl}_2$ und reines Silizium. Des Weiteren kann anstelle von HCl auch Cl_2 oder Cl entstehen, wodurch sich eine Gesamtzahl von 82 berechneten Reaktionen ergibt. Theoretisch vervielfacht sich die Zahl der Reaktionen durch die Reaktionspartner CO_2 , SiO_2 und O_2 noch. Da Sauerstoff aber nur in Spuren vorhanden ist, kann darauf verzichtet werden.

Um festzustellen, welche Reaktionen im Temperaturintervall zwischen 1100°C und 1200°C ihr Gleichgewicht verschieben, wurde mithilfe der thermodynamischen Daten von [Barin 1973] und den thermodynamischen Grundlagen von [Atkins 2001] die Gleichgewichtstemperatur und die freie Entropie berechnet. Befindet sich die Gleichgewichtstemperatur im vorgegebenen Temperaturbereich, kann diese durch eine geringe Änderung in der Reaktionskammer über- oder unterschritten werden. Durch den damit verbundenen Umschlag von endotherm zu exotherm kann eine Reaktion schlagartig gestartet oder gestoppt werden, wodurch sich die Abscheidebedingungen ebenso schnell ändern.

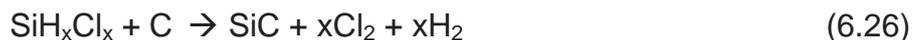
Die Berechnung der Gleichungen 6.8 bis 6.22 liefert als Ergebnis die folgenden beiden Reaktionen, bei welchen die Gleichgewichtstemperatur zwischen 900°C und 1100°C liegt und der Vorzeichenwechsel in die richtige Richtung zeigt. Zu beachten ist dabei, dass lediglich die Energetik, nicht die Kinetik betrachtet wird.



Bei beiden Gasphasengleichungen wird SiCl_2 durch Kohlenmonoxid (CO) zu Siliziumoxid (SiO) oxidiert, der wesentliche Unterschied ist die Entstehung von Methan in Gleichung 6.23. Die Gleichgewichtstemperatur beträgt bei der oberen Gleichung 967°C und bei der unteren Gleichung 935°C . Diese Werte scheinen plausibel, da in Abbildung 2.8 zu erkennen ist, dass das Gasgemisch mit ca. 1050°C die Reaktionskammer erreicht und infolgedessen bei noch geringerer Temperatur durch die Zuführungen strömt. Da sich gemäß der Abbildung 3.2, der Sauerstoffhintergrund in beiden Reaktionskammern jedoch unterhalb der Oxidationsgrenze befindet, ist SiO auf der Waferoberfläche nicht stabil. Das

bedeutet, dass bei diesem Sauerstoffhintergrund die beiden Gleichungen 6.22 und 6.23 keinen negativen Einfluss auf die Abscheidebedingungen haben können. Durch den Vorschub von unbeschichteten Graphitträgern in die geheizte Reaktionskammer, könnte Sauerstoff oder Feuchte aus den porösen Trägern diffundieren. Es kann daher nicht ganz ausgeschlossen werden, dass es durch einen schnellen Vorschub von porösen Graphitträgern kurzzeitig zu einem negativen Einfluss gemäß der Reaktionen 6.22 und 6.23 kommt. Um dies ausschließen zu können, sollten die Träger mit einer gasdichten Beschichtung versehen werden.

Eine weitere Quelle für Verunreinigungen abseits der Reaktionskammern findet sich in den Gaszuleitungen. Es gibt je eine Zuleitung für Wasserstoff und eine separate Zuleitung für die Silane, wobei SiCl_4 und SiHCl_3 verwendet werden kann. In der Silanzuleitung kann sich nach der Gleichung 3.4 aus SiHCl_3 auch ohne Wasserstoff SiCl_2 bilden. Aus diesem Grund können in der Silanzuleitung folgende Reaktionen ablaufen.



Bei diesen Reaktionen wird aus Silan und dem festem Kohlenstoff der STC-Zuleitung Siliziumcarbid gebildet. Siliziumcarbid ist bei 1100°C stabil und würde beim Einbau in die epitaktische Schicht zu Fehlern führen, da das Fortführen des Kristallgitters beim Kristallwachstum gestört wird. Die Berechnung der freien Entropie dieser Gleichungen ergibt positive Werte über einen weiten Temperaturbereich, jedoch bei zunehmender Temperatur stets abnehmend. Daher können diese Reaktionen keine stärkere Bildung von SiC-Partikeln bei Temperaturerhöhung verursachen.

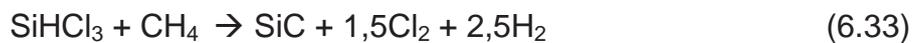
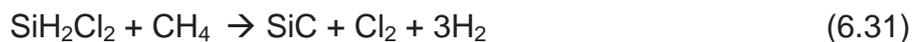
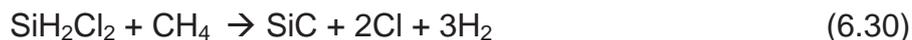
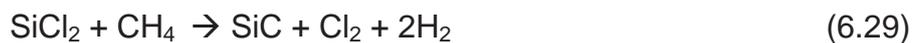
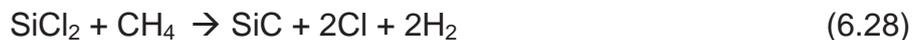
Durch die Wasserstoffleitung strömt reines H_2 , daher kann dieses lediglich mit der Rohrbegrenzung reagieren. Da die Zuleitung wie der gesamte Innenaufbau aus Graphit besteht, erscheint folgende Reaktion möglich :



Nach dieser Gleichung reagiert fester Kohlenstoff mit Wasserstoff zu Methan, wobei als Graphitquelle die H_2 -Zuleitung und Graphitpartikel in der Reaktionskammer infrage kommen. Die Berechnung der freien Enthalpie ergibt einen Umschlag von negativ auf positiv bei einer Temperatur von 550°C , somit wird oberhalb von 550°C Methan gebildet. Da die Temperatur in der Reaktionskammer bei 1100°C Betriebstemperatur deutlich über 550°C liegt und es trotzdem keine Probleme beim Schichtwachstum gibt, ist davon auszugehen, dass sich der Großteil der Methanisierung in der H_2 -Zuleitung abspielt. Es erscheint daher plausibel, dass erst bei der Erhöhung der Betriebstemperatur von 1100°C auf 1200°C , größere Anteile des Wasserstoffs in der Zuleitung auf über 550°C geheizt werden. Die Folge wäre



eine stärkere Bildung von Methan in der Wasserstoffzuleitung. Um den Anstieg der Methanisierung in Zahlen fassen zu können, wäre eine Messung der Temperatur in der Wasserstoffzuleitung und Berechnungen bezüglich der Kinetik erforderlich. Gelangt das Methan schließlich in die Reaktionskammer, kann es mit den vorhandenen Silanspezies reagieren. Die thermodynamischen Berechnungen ergeben für folgende Reaktionen bei 1100°C eine positive freie Enthalpie.



Alle drei Silanspezies, die in der Gasphase vorkommen, können demnach mit vorhandenem Methan reagieren und SiC bilden. Dabei ist zu beachten, dass kein HCl gebildet wird, sondern Cl₂ oder atomares Cl. Des Weiteren konnten für SiH₂Cl₂ und SiHCl₃ keine temperaturabhängigen Daten gefunden werden, weshalb mit Hilfe der Werte aus [Friedhoff 2004] die Enthalpie bei 1100°C geschätzt wurde.

Durch die thermodynamischen Berechnungen konnte gezeigt werden, dass der Grund für die polykristalline Abscheidung bei 1200°C nicht aufgrund einer direkten Reaktion der Silane mit dem Kohlenstoff verursacht wird. Des Weiteren erscheint auch der Sauerstoffhintergrund zu gering, um eine schädliche Wirkung nach den Reaktionen 6.22 und 6.23 herbeizuführen. Allerdings könnte es bei starkem Vorschub der porösen Graphitträger, durch Ausdampfen von Sauerstoff oder Feuchte, kurzzeitig zu einer Sauerstoffanreicherung in der Reaktionskammer kommen, wodurch doch eine schädliche Wirkung verursacht werden könnte. Um dies komplett ausschließen zu können, sollten die Graphitträger daher gasdicht beschichtet werden.

Wahrscheinlicher ist es jedoch, dass es durch die Erhöhung der Betriebstemperatur von 1100°C auf 1200°C zu einer verstärkten Bildung von Methan in der Wasserstoffzuleitung kommt. Dieses Methan reagiert in den Reaktionskammern mit den Silanspezies anschließend zu SiC, welches sich als Störfaktor in die Schicht einbaut. Trifft diese Vermutung zu und ist die Reaktionskammer durch bereits umgesetzte Maßnahmen partikelfrei (siehe Kapitel 4.3), müsste eine Verkleidung der Wasserstoffzuleitung mit einem Quarzrohr oder einer SiC-Beschichtung das Problem deutlich reduzieren und höhere Temperaturen ermöglichen.



6.4 Solarzellenergebnisse

Um die Entwicklung der Schichtqualität der ConCVD in den letzten Jahren zu beschreiben, wird in diesem Kapitel ein Überblick über alle durchgeführten Solarzellchargen gegeben. Außerdem werden diese ConCVD-Ergebnisse mit Zellchargen aus der RTCVDs sowie aus CVD-Reaktoren der Halbleiterindustrie verglichen. Der verwendete Solarzellprozess besteht dabei bei allen hier vorgestellten Solarzellen aus folgenden Schritten:

Bedampfung der Rückseite mit Aluminium, Phosphordiffusion für einen $120 \Omega/\text{sq}$. Emitter, Entfernung des Phosphorglases, Oxidation (11-12 nm), zweite Abscheidung von Aluminium auf der Rückseite, 25 min Sintern, Aufdampfen des Vorderseitengrids aus Ti/Pd/Ag, Einstufengalvanik, Aufbringung der doppellagigen Antireflexionsschicht (TiO_x , MgF_x), Kantenisolation und ein 10 minütiger Sinterprozess zum Schluss.

6.4.1 Solarzellenergebnisse der ConCVD

In der nachfolgenden Tabelle werden die ConCVD-Zellchargen miteinander verglichen. Sie sind dabei nach dem Datum der Abscheidung sortiert, wodurch in der zweiten Spalte die anlagentechnische Entwicklungsstufe genannt werden kann. Um die Ergebnisse besser einordnen zu können sind daran anschließend die Werte Substratart, SZ-Größe, Vorschubgeschwindigkeit, Art der abgeschiedenen Schicht und die Schichtdicke genannt. Als Qualitätsmerkmal der abgeschiedenen Schicht werden daran anschließend die EPD und der höchste gemessene Wirkungsgrad der jeweiligen Solarzellcharge aufgezählt.

Da es bei manchen Abscheidungen zu erheblichen Problemen bzgl. der Dotierung (siehe Kapitel 6.2) gekommen ist und die abgeschiedenen Schichten unterschiedliche Dicken aufweisen, wird zur besseren Vergleichbarkeit die Tabelle um zwei simulierte Wirkungsgrade ergänzt. Dazu wurden zunächst die Reflexion, die Schichtdicke, die interne und die externe Quanteneffizienz (IQE und EQE) sowie das Dotierprofil (SRP) jeder Solarzelle gemessen. Mit dieser Charakterisierung konnte anschließend mit dem Programm PC1D ein digitales Modell der Solarzelle erzeugt werden, dessen einzige unbekannte Größe die Minoritätsladungsträgerlebensdauer ist. Für die Vervollständigung des Modells, wurde daher die Lebensdauer in der Simulation solange angepasst, bis der simulierte Wirkungsgrad mit dem gemessenen Wirkungsgrad übereinstimmt. Diese simulierte Lebensdauer stellt allerdings keinen belastbaren Wert dar. Aufgrund anderer real existierender Fehler wie Shunts oder Inhomogenitäten muss sie als Mittelung über alle Fehler verstanden werden. Aufgrund dieser Vereinfachung stimmen die gemessenen V_{OC} und I_{SC} Werte nicht mit den simulierten Werten überein. Zur Abschätzung der Leistungsfähigkeit der abgeschiedenen Schicht ist diese Methode jedoch ausreichend, wie beim Vergleich mit den SZ-Wirkungsgraden anderer CVD-Reaktoren zu sehen ist. Um die Schichtqualität einzelner Abscheidungen miteinander vergleichen zu können, ersetzt



man bei allen Solarzellen die reale Dotierung mit einer idealen Dotierung um das sehr unterschiedlich stark auftretende Problem der Dotiergasverschleppung herauszurechnen. Ebenso können die unterschiedlichen Schichtdicken herausgerechnet werden, indem man eine konstante Dicke von 25 μm für alle Zellen annimmt.

Tabelle 6.3: Überblick über die ConCVD Solarzellchargen

MM/JJ	ConCVD- Stand	Sub- strat	Größe [mm]	v [cm/min]	Schicht	Dicke [μm]	EPD [cm^{-2}]	η_{Gem}	$\eta_{\text{Sim-ideale Dot.}}$	$\eta_{\text{Sim-idealeDot + 25}\mu\text{mDicke}}$
02/10	Beginn	mc	50x50	2,5	K1-Bulk	10	n.m.	5,4	5,4	5,3
07/10	Strö-Opt	mc	50x50	5,0	K1-Bulk	9,5	1,3e6	8,1	9,9	9,2
11/12		umg	100x100	0,0	K1-Bulk	22		9,2	10,6	10,6
11/12	Partikel- reduzier- ung	mono	50x50	0,0	K1-Bulk	18	1,4e5	13,8	14,3	14,0
11/12		mono	50x50	2,7	K1-Bulk	19		13,5	14,1	13,7
11/12		mono	50x50	5,4	K1-Bulk	9,0		10,2	11,2	10,0
11/12		mono	50x50	8,0	K1-Bulk	6,0		10,8	11,8	9,6
10/13		mono	50x50	0,0	K1-Bulk	29	1,1e5	10,3	16,4	16,5
10/13	HCl- Zumischung	mono	50x50	0,6	K1-Bulk	20	1,9e4	14,1	16,0	16,1
10/13		mono	25x25	0,6+4,2	K1Bul+K2Em	28	9,3e4	6,3	16,1	16,1
10/13		mono	25x25	4,2	K2-Em	Sub		10,6	12,7	

In der Tabelle ist kein SZ-Ergebnis mit einem Bulk aus der Kammer 2 gelistet. Das liegt daran, dass aufgrund der niedrigen Temperatur in der Kammer 2 eine Abscheidung mit Diboran zur Ausbildung von Pyramiden führte (siehe Kapitel 6.3). Ebenso fehlt ein Emitter aus der Kammer 1, da die gewünschte Emitterdicke von weniger als 1 μm in der Kammer 1 nicht geschlossen hergestellt werden konnte.

Anfang 2010 wurde die erste Solarzellcharge hergestellt, welche auf einem multikristallinen Substrat einen Wirkungsgrad von 5,4% erreichte. Der niedrige Wirkungsgrad kann mit der notwendigen, massiven Absaugung in der Reaktionskammer erklärt werden (siehe Kapitel 4.1). Da vor dieser Abscheidung noch nie Phosphin eingesetzt wurde, kam es zu keiner Dotiersverschleppung, weshalb eine als ideal berechnete Dotierung keinen Einfluss hat. Auch bei einer angenommenen Schichtdicke von 25 μm kommt es nicht zu einer Erhöhung der niedrigen Effizienz. Daraus kann geschlossen werden, dass die zusätzlich generierten Ladungsträger aufgrund der geringen Diffusionslänge rekombinieren bevor sie als Stromfluss die Kontakte erreichen. Dieser Zusammenhang ist ebenso ein Hinweis auf die mangelnde Schichtqualität dieser Abscheidung wie die nicht bestimmbare EPD.

Nach der Erhöhung des Strömungswiderstandes im Juni 2010 konnte die Absaugung in der Reaktionskammer deutlich verringert werden, wodurch weniger Partikel aufgewirbelt und in die Schicht eingebaut wurden. Der gemessene Wirkungsgrad stieg so auf 8,1%, der Vergleichswirkungsgrad sogar auf 9,2%. Es war

jetzt auch erstmals möglich eine EPD anzugeben, sie beträgt $1,3e6 \text{ cm}^{-2}$. Die Fehlerdichte konnte somit deutlich gesenkt werden, auch wenn die Effizienzniedrigung bei größerer Schichtdicke ein Hinweis auf eine weiter zu niedrige Schichtqualität ist.

Für eine weitere Verbesserung sorgten die Umbaumaßnahmen, welche zur Reduktion der Partikelbelastung führten (siehe Kapitel 4.3). So konnte ein vergleichbarer Wirkungsgrad von 10,6% auf einem $100 \times 100 \text{ mm}^2$ großen umg-Material mit einer Reinheit von nur 99,97% erreicht werden. Mit hochwertigem cz-Material als Substrat, steigt der Vergleichswert auf 14,0%, welcher durch eine niedrige EPD von $1,4e5 \text{ cm}^{-2}$ möglich wird. Bei einem produktionstauglichen Vorschub von 2,7 cm/min, sinkt die Effizienz auf 13,7% und bei höheren Geschwindigkeiten auf bis zu 9,6%. Der Grund dafür ist eine zu geringe Temperatur der Substrate, die erst innerhalb der Reaktionskammer die Zieltemperatur von 1100°C erreichen, wodurch die Oberflächendiffusion der *SiCl_2 -Moleküle erschwert wird. Es ist zu erwarten, dass dieser Effekt die EPD erhöht, was aber nicht gemessen wurde. Zu beachten ist außerdem, dass auch bei dieser Solarzellcharge der Wirkungsgrad bei höherer Schichtdicke sinkt. Somit ist die Schichtqualität dieser Charge für die Effizienz von Solarzellen noch nicht ausreichend.

Als aktuell letzte Entwicklungsphase kann die Kontrolle der Übersättigung durch die Zumischung von HCl angesehen werden. Mit dieser Maßnahme konnte der maximale theoretische Wirkungsgrad auf 16,5% gesteigert werden, was einer absoluten Steigerung von 2,5% allein aufgrund der niedrigeren Übersättigung bedeutet. Allerdings bedeutet eine geringe Übersättigung gleichzeitig auch eine geringe Wachstumsrate, weshalb der standardmäßige Vorschub von 2,7 cm/min auf nur 0,6 cm/min gesenkt werden musste. Der mit diesem Vorschub erreichte theoretische Wirkungsgrad von 16,1% wird möglich durch die sehr niedrige EPD von $1,9e4 \text{ cm}^{-2}$, was den Werten in den RTCVDs entspricht. Das langfristige Ziel der Abscheidung eines pn-Überganges in Kammer 1 und Kammer 2 bei einem Durchlauf konnte verwirklicht werden und führte unter der Annahme einer idealen Dotierung zu einem Wirkungsgrad von 16,1%. Die einzelne Abscheidung eines Emitters in der Kammer 2 erreichte real eine Effizienz von 10,7% und einen Vergleichswert von 12,7%. Hierbei ist darauf zu achten, dass das Substrat als Bulk fungiert und dieser somit ca. $200 \mu\text{m}$ dick ist. Bei dieser Zellcharge sinkt der berechnete Wirkungsgrad nicht mehr, wenn die Schichtdicke mit $25 \mu\text{m}$ angenommen wird. Da das nur bei ausreichender Lebensdauer der Minoritätsladungsträger der Fall ist, liegt somit erstmals keine Limitierung der SZ-Effizienz durch die Schichtqualität vor.

Bei den berechneten Wirkungsgraden besteht zum Teil eine erhebliche Differenz zu den gemessenen Werten. Was insbesondere bei den Solarzellen der letzten Charge beobachtet werden kann, welche einige Monate nach einem Versuch mit maximaler Phosphinmenge abgeschieden wurden. In der Tabelle 6.3 trifft das auf die

unteren 4 Zeilen zu, wobei die Phosphorverschleppung bei der Emitterabscheidung keinen Einfluss hat. Um die Auswirkung der Phosphorverschleppung auf die Solarzelle zu dokumentieren, zeigt die nachfolgende Abbildung das gemessene und das ideale Dotierprofil der vor- und der drittletzten Zelle aus der Tabelle 6.3.

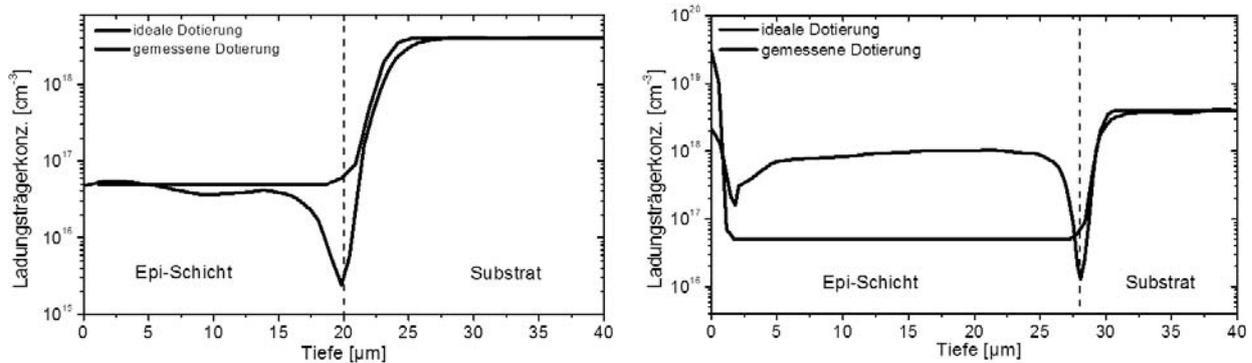


Abb. 6.14: links) SRP-Profil mit Phosphorverschleppung bei Abscheidung eines p dotierten Bulks.
rechts) SRP-Profil mit Phosphorverschleppung bei Abscheidung eines pn-Übergangs.

Das ideale Dotierprofil der linken Abbildung sinkt von $3e18 \text{ cm}^{-3}$ im hochdotierten Substrat auf $5e16 \text{ cm}^{-3}$ in der epitaktischen Schicht. Einen ähnlichen Verlauf nimmt auch die gemessene Kurve, jedoch kommt es an der Grenze vom Substrat zur Schicht zu einem negativen Peak. Das kann mit der Phosphorverschleppung erklärt werden, aufgrund der die Phosphorkonzentration in der Epi-Schicht höher ist als die Borkonzentration, obwohl aktiv Diboran zugemischt wurde. Aus diesem Grund bildet sich im Solarzellenbulk eine n-typ Nettodotierung, weshalb sich der tatsächliche pn-Übergang an der Grenze zwischen der Epi-Schicht und dem hochdotierten p-typ Substrat befindet. Es kommt daher zur Rekombination der Ladungsträger und somit zu einer niedrigeren Dotierkonzentration im SRP-Profil am Übergang von Substrat zur abgeschiedenen Schicht. Aufgrund dieses tief liegenden pn-Übergangs werden die Ladungsträger äußerst ineffizient getrennt, wodurch der Kurzschlussstrom der Solarzelle und somit der Wirkungsgrad deutlich sinkt.

Die rechte Abbildung zeigt das Dotierprofil einer Solarzelle mit einem epitaktisch abgeschiedenen pn-Übergang an der Oberfläche. Auch hier existiert der negative Peak an der Grenze zum Substrat, weshalb es sich auch hier um einen n-typ Solarzellenbulk handelt. Des Weiteren ist der Verunreinigungsgrad mit Phosphor höher als $5e16 \text{ cm}^{-3}$, sodass die Bulkdotierung höher liegt als gewünscht. Zudem konnte anhand der GDMS-Messung in Abbildung 6.5 gezeigt werden, dass es kurz vor dem abgeschiedenen n-typ Emitter zu einem Abfall der Phosphorkonzentration kommt, wodurch ein zweiter pn-Übergang in einer Tiefe von ca. 3 μm entsteht. Dieser zweite pn-Übergang stellt für die Ladungsträger eine massive

Potentialbarriere dar, wodurch der Solarzellenwirkungsgrad massiv gesenkt wird. Der Vergleich zwischen der SRP- und der GDMS-Messung zeigt zudem, dass aufgrund der geringen Abscheidetemperatur von 1000°C in der Kammer 2 der Phosphor zu einem großen Teil inaktiv eingebaut wird, weshalb die Höhe des Emitters mit $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ deutlich zu niedrig ist. Aufgrund dieser massiven Probleme mit der Dotierung, ist die Differenz zwischen gemessenem und berechneten Wirkungsgrad bei dieser Solarzelle besonders groß.

Die Solarzellenübersicht dokumentiert die Entwicklung der Leistungsfähigkeit der ConCVD. Die Schichtqualität konnte durch Umbaumaßnahmen und durch Kontrolle der Übersättigung auf ein Niveau gehoben werden, dass nicht mehr limitierend für Effizienz von Solarzellen ist. Der gemessene Wirkungsgrad konnte dabei von 5,4% auf 14,1% gesteigert werden. Probleme mit der Dotierung führten allerdings zu einem äußerst mangelhaften Dotierprofil bei den besten Schichten. Daher kommt es zu einer großen Differenz zwischen gemessenen und berechneten Wirkungsgrad. Ohne die Phosphorverschleppung wäre nach der Berechnung ein Wirkungsgrad von 16,5% möglich gewesen.

6.4.2 Vergleich der Solarzellen mit Schichten aus anderen CVD-Anlagen

Um die Qualität von Schichten aus der ConCVD einzuordnen, werden in diesem Kapitel deren Solarzellenwirkungsgrade mit Wirkungsgraden aus Schichten der RTCVDs und einer Mikroelektronikanlage verglichen. Es können somit drei Gruppen von Solarzellen unterschieden werden:

- Kristalline Dünnschicht solarzellen deren Schichten in der ConCVD des Fraunhofer ISE abgeschieden wurden. Die Solarzellgröße beträgt 25x25 cm bis 100x100 cm, nachzulesen in der Tabelle 6.3. Wenn nichts anderes erwähnt wird, besteht das Substratmaterial aus hochdotierten Cz-Wafern.
- Kristalline Dünnschicht solarzellen deren Schichten in den RTCVDs des Fraunhofer ISE abgeschieden wurden. Die Solarzellgröße beträgt stets 20x20 cm und das Substratmaterial besteht aus Cz-Wafern.
- Kristalline Dünnschicht solarzellen deren Schichten bei 0,1 bar in einer CVD-Anlage der Mikroelektronik abgeschieden wurden. Die Solarzellgröße beträgt stets 20x20 cm und das Substratmaterial besteht aus Cz-Wafern.

Die RTCVDs stellen eine Laborvariante der ConCVD dar, welche ohne Graphit und ohne Argonduschen auskommt. Deshalb stellen deren Ergebnisse das Entwicklungsziel der ConCVD dar. Die Ergebnisse der Mikroelektronikanlage werden in diesen Vergleich mit einbezogen, da davon auszugehen ist, dass diese eine bestmögliche Schichtqualität liefern und die Ergebnisse somit das Optimum des verwendeten Solarzellenprozesses repräsentieren. Um Unterschiede in der

Solarzellenprozessierung zu vermeiden, wurden alle Proben am Fraunhofer ISE zu Solarzellen weiter verarbeitet. Die Eckdaten des verwendeten Prozesses wurden in der Einleitung dieses Kapitel vorgestellt. Die Ergebnisse der RTCVDs und des CVD-Reaktors der Mikroelektronik stammen aus der Zusammenstellung von [Rosenits 2010].

Die folgende Abbildung beinhaltet die Solarzellenwirkungsgrade der drei eben genannten Gruppen, wobei die Wirkungsgrade in Abhängigkeit der Schichtdicke aufgetragen sind. Aufgrund der massiven Phosphorverschleppung in der ConCVD bei den letzten und besten Solarzellenergebnissen, werden sowohl die gemessenen als auch die berechneten Wirkungsgrade bei idealer Dotierung dargestellt. Dabei entspricht der gemessene Wirkungsgrade dem schwarzen Punkt am Pfeilanzfang und der berechnete Wirkungsgrade dem roten Punkt am Pfeilende. Des Weiteren sind die Werte der ConCVD mit dem Datum der Abscheidung (MM/JJ) versehen, die zusätzlich farblich den einzelnen Entwicklungsstufen zugeordnet werden. Die Reihenfolge geht von schwarz (=Beginn) über blau (=Erhöhung des Strömungswiderstandes) und grün (=Partikelreduzierung) zu rot (=HCl-Zumischung).

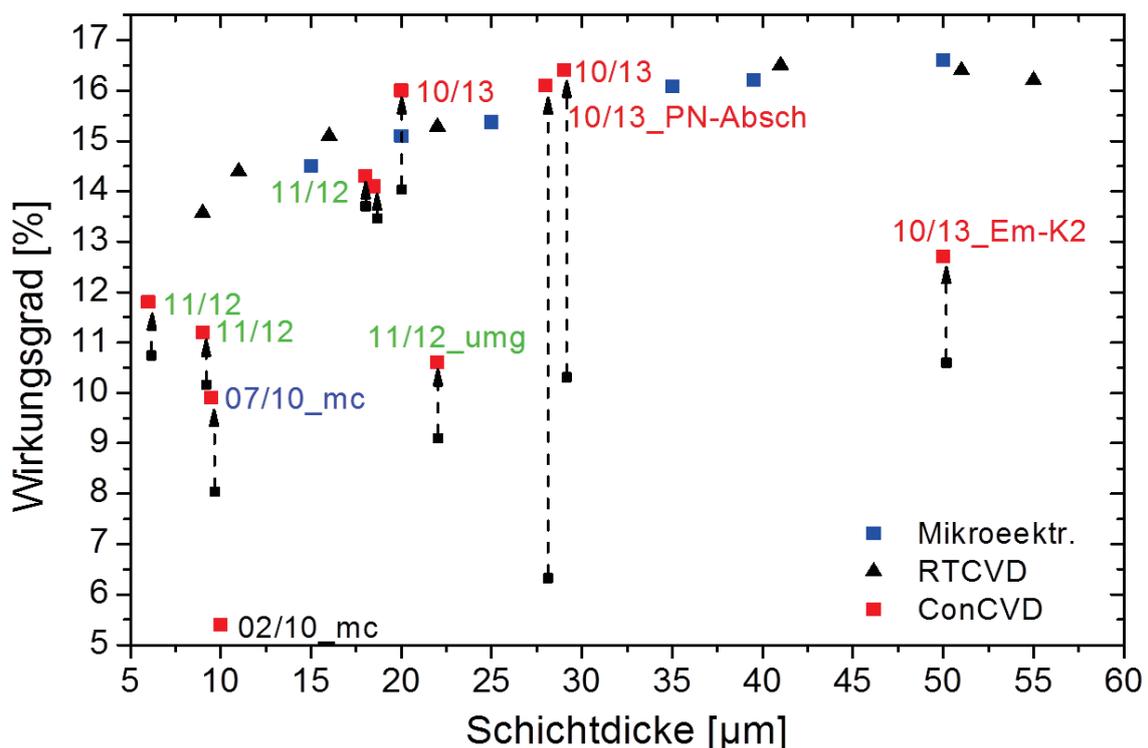


Abb. 6.15: Entwicklung der Solarzellenwirkungsgrade aus ConCVD-Schichten und Vergleich mit Wirkungsgraden aus Schichten welche in den RTCVDs und einer CVD-Anlage der Mikroelektronik hergestellt wurden.

Man erkennt, dass die Wirkungsgrade der RTCVD und des Mikroelektronikreaktors auf der gleichen Kurve liegen. Die RTCVDs verfügen somit über eine Abscheidequalität, welche für den Wirkungsgrad von Solarzellen

ausreichend ist und auch durch eine bestmögliche Abscheidung der Mikroelektronik nicht übertroffen werden kann.

Des Weiteren ist zu erkennen, dass sich die Wirkungsgrade mit zunehmender Dicke einem Wert von ca. 17% annähern. Diese Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der Schichtdicke ist damit zu erklären, dass das verwendete Zellkonzept keine „light-trapping“ Strukturen beinhaltet und die Schichtdicke somit der optischen Dicke entspricht. Laut [Rosenits 2010] sind mit epitaktischen Schichten dieser Qualität unter Verwendung von effizienten „light-trapping“ Strukturen, Wirkungsgrade bis zu 18% möglich. Aufgrund dieser Qualität kann die Wirkungsgradkurve, welche durch die RTCVDs und die Mikroelektronikanlage aufgespannt wird, als Wirkungsgradoptimum für die ConCVD angesehen werden.

Die gemessenen Wirkungsgrade der ConCVD liegen jedoch zunächst deutlich unter dieser Kurve. Den Startpunkt markiert die erste Abscheidung im Februar des Jahres 2010 mit 5,4%, was 8,2%_{abs} unter der Vergleichskurve liegt. Trotz der Verwendung eines mc-Wafers bei einer Kantenlänge von 50 mm, ist das eine sehr große Differenz und zeigt klar die mangelnde Qualität der ersten Abscheidung.

Die Anpassung des Strömungswiderstandes (siehe Kapitel 4.1) erhöhte bei idealer Dotierung den Wirkungsgrad auf 9,9% wodurch der Abstand zur Vergleichskurve auf 3,5%_{abs} gesenkt werden konnte. Diese Verbesserung wurde ebenso auf einem mc-Substrat bei einer Solarzellengröße von 50x50 mm² erzielt. Ein geringerer Abstand wäre zu diesem Zeitpunkt schon möglich gewesen, wenn auf einem monokristallinen Substrat ohne Vorschub abgeschieden worden wäre.

Durch die Reduzierung der Kohlenstoffpartikel wurden die Abscheidebedingungen entscheidend verbessert und der Abstand zur Vergleichskurve auf 1,5%_{abs} reduziert. Unter Betracht einer idealen Dotierung erniedrigt sich dieser sogar auf 1,0%_{abs}. Da dies mit einer stationären Abscheidung ohne Vorschub erreicht wurde, die ConCVD jedoch als Durchlaufanlage konzipiert ist, wurde ebenso die Schicht einer kontinuierlichen Abscheidung zu einer Solarzelle verarbeitet. Diese Abscheidung hatte einen Vorschub von 2,7 cm/min, wodurch sich der Abstand zur Vergleichskurve geringfügig auf 1,2%_{abs} erhöhte. Zu beachten ist bei diesen Ergebnissen, dass die Zellgröße der ConCVD-Schichten mit 50x50 mm² das Vierfache der Größe aus den Vergleichszellen beträgt. Bei der Verwendung eines umg Wafers mit einer Reinheit von 99,97%, liegt die Differenz zur Vergleichskurve bei vergleichsweise hohen 4,5%_{abs}. Dieser größere Abstand ist jedoch zu erwarten, da das deutlich schlechtere Ausgangsmaterial eine minderwertige Kristallisationsgrundlage darstellt. Des Weiteren ist die Fläche dieser Solarzelle mit einer Kantenlänge von 100 mm 25mal so groß wie die Solarzellen der Vergleichskurve. Das stellt insofern einen großen Nachteil dar, da sich Inhomogenitäten während der Abscheidung auf dieser großen Fläche bemerkbar machen, und somit keine Filetstücke herausgearbeitet werden können.



Durch die Arbeiten zur Justierung der Übersättigung mit Hilfe von HCl-Zumischung, konnte die Schichtqualität weiter gesteigert und ein gemessener Wirkungsgrad von 14,1% erreicht werden. Anhand der längeren Pfeile bei den rot beschrifteten Solarzellen der Abbildung 6.15 ist zu erkennen, dass mit zunehmender Zahl an Abscheidungen sich der Einfluss der Dotiergasverschleppung erhöht. Rechnet man die Dotierverschleppung heraus, liegen die Effizienzen dieser letzten Solarzellencharge auf der Vergleichskurve. Die ConCVD hat somit Schichten abgeschieden, deren Qualität für eine Solarzelle ausreichend hoch ist um diese nicht zu limitieren. Dieser Vergleich des berechneten Wirkungsgrades an der ConCVD mit den gemessenen Wirkungsgraden der Vergleichskurve wird gestärkt durch die EPD der ConCVD von $1,9e4 \text{ cm}^{-2}$, was der Fehlerdichte der RTCVDs entspricht und somit bei gleicher Fehlerdichte zu einem gleichen Wirkungsgrad führt. Des Weiteren liegt auch der berechnete Wirkungsgrad einer in-situ Abscheidung eines pn-Überganges in der ConCVD auf der Vergleichsgeraden. Somit konnte das Ziel der Abscheidung eines pn-Übergangs in einem Durchlauf mit der erforderlichen Schichtqualität erreicht werden. Die Abscheidung eines Emitters in der Kammer 2 liegt hingegen auch bei einer als ideal angenommenen Dotierung ca. $4\%_{\text{abs}}$ unter der Vergleichskurve, weshalb die Schichtqualität der Kammer 2 als nicht ausreichend betrachtet werden muss. Als wesentlicher Grund für diese Differenz, konnte im Kapitel 5 die geringe Abscheidetemperatur und das inhomogene Temperaturprofil der Kammer 2 nachgewiesen werden.

Der Vergleich der ConCVD-Ergebnisse mit den Ergebnissen der RTCVDs und der Mikroelektronikanlage, verdeutlicht die Leistungsfähigkeit der ConCVD zum heutigen Stand. So konnte trotz eines durchgehend offenen Aufbaus mit der Notwendigkeit zur Ar-Spülung und der Verwendung von Graphit als Material für den Innenaufbau, eine ausreichend gute Schichtqualität erzielt werden um die Wirkungsgradkurve der Mikroelektronikanlagen zu erreichen. Dazu war es allerdings notwendig die Nachteile von Graphit zu beherrschen, was in Bezug auf die Partikelbelastung schon erfolgreich umgesetzt worden ist. In Bezug auf die Phosphorverschleppung konnte durch das Ausheizen der Bauteile, der Verwendung von SiC beschichteten Auslassdüsen und der Verkleidung der Zuleitung mit Quarzrohren ein erheblicher Fortschritt erzielt werden, was in der Abbildung 6.6 zu sehen ist. Durch weitere Solarzellchargen muss dieser Fortschritt jedoch erst noch in gesteigerten Wirkungsgraden nachweisen werden. Des Weiteren muss das Temperaturprofil der Kammer 2 verbessert werden um die Vorteile dieser Kammer für Solarzellen hoher Wirkungsgrade nutzen zu können. Die angewandte Methode zur Berechnung möglicher Effizienzen bei alternativen Dicken und Dotierprofilen erwies sich als ausreichend genau, um das Potential verschiedener Schichten miteinander zu vergleichen.

6.5 Optimierung von polykristallinen Schichten

Um das Solarzellkonzept der KSD auf Fremdsubstrat wie in Abbildung 2.3 umzusetzen, ist es zunächst notwendig, eine Saatschicht aus Silizium auf dem Substrat aufzubringen. Diese Saatschicht kann aufgrund der fehlenden Kristallinformation nicht epitaktisch wachsen, stattdessen bilden sich polykristalline Körner von wenigen μm Größe. Um daraus eine kristalline Schicht zu gewinnen, wird diese Saatschicht anschließend der Länge nach aufgeschmolzen. Dadurch entstehen beim Erstarren langgezogene Körner entstehen, welche mehrere Zentimeter lang sein können. Da der Erfolg des Umschmelzens wesentlich von der Homogenität der abgeschiedenen Saatschicht abhängt, wurden diese Arbeiten im Wesentlichen in der Reaktionskammer 2 durchgeführt. Dieses Kapitel stellt die Arbeiten an der ConCVD vor, die sich mit dem Abscheiden einer polykristallinen Saatschicht beschäftigen. Um mit einem Substrat ohne Kristallinformation arbeiten zu können, wurde auf Siliziumwafern thermisch ein ca. 200 nm dickes Oxid gewachsen, wodurch epitaktische Wachstumsvorgänge effektiv unterbunden werden können. Aufgrund dieser Oxidschicht schimmern die verwendeten Proben grün- bis bläulich.

Die Herausforderungen bei der Abscheidung einer polykristallinen Saatschicht auf Fremdsubstrat unterscheiden sich deutlich von den Herausforderungen einer epitaktischen Abscheidung auf Silizium. Aufgrund fehlender Anlagerungsstellen ist das Hauptproblem die geringe Neigung der Siliziumatome, auf dem Fremdsubstrat zu kristallisieren. Zur Verdeutlichung zeigt die nachfolgende Abbildung einen Wafer ohne Oxidbeschichtung und einen mit Oxidbeschichtung, welche während dem gleichen Prozess beschichtet worden sind.

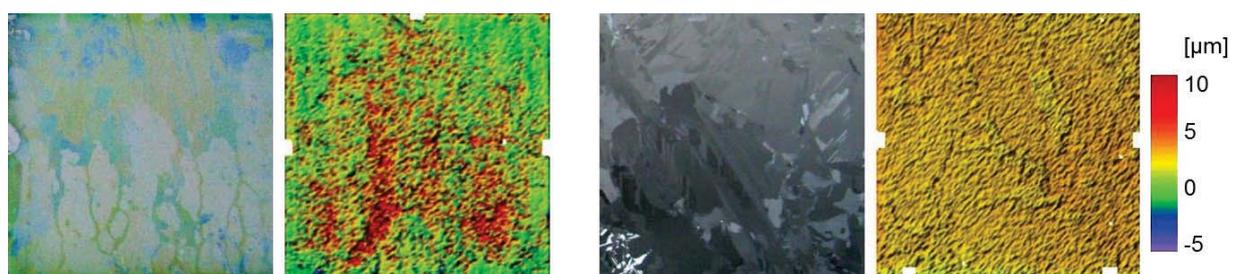


Abb. 6.16: Fotografie und Dickenmessung einer Siliziumabscheidung, links) auf einem $156 \times 156 \text{ mm}^2$ Wafer mit Oxidbeschichtung, rechts) auf einem $156 \times 156 \text{ mm}^2$ Wafer ohne Oxidbeschichtung.

Aufgrund der grün schimmernden Oxidbeschichtung kann man gut erkennen, dass es durch diese nur zu einer schwachen, punktuell auftretenden Beschichtung kommt. Die Kristallisationsneigung auf der fast fehlerfreien Oxidoberfläche ist demnach äußerst gering. Bestätigt wird der optische Eindruck durch die Dickenmessung, wodurch erkennbar wird, dass es auf weiten Teilen des Wafers zu keiner



Kristallisation gekommen ist. Speziell im unteren Bereich funktionierte die Beschichtung besser, da sich hier einzelne Körner zu 10 μm dicken Schichten zusammensetzen. Ein ganz anderes Verhalten zeigt der Wafer ohne Oxid, auf dem eine sehr homogene, ca. 4 μm dicke Schicht abgeschieden worden ist.

In Kapitel 3 wurden die Grundlagen der Siliziumepitaxie und der Übersättigung erläutert. Eine wichtige Erkenntnis ist die Erhöhung des Kristallisationsdrangs durch Erhöhung der Übersättigung. Da die Kristallisationsneigung bei der Abscheidung auf oxidierten Wafern sehr gering ist, liegt es nahe durch gezielte Übersättigung die Keimbildung zu erhöhen. Die nachfolgende Tabelle zeigt einige Versuche, deren Ziel es war durch eine ausreichende Precursormenge und eine hohe Übersättigung die Keimbildung zu verbessern. Wegen der turbulenten Gasführung ist eine auf linearer Gasführung bzw. Gasumsatz, basierende Abschätzung wie in Kammer 1 (Kapitel 6.3) nicht möglich. Aufgrund der Ergebnisse aus Kapitel 5.4 kann jedoch davon ausgegangen werden, dass sich die Hauptabscheidezone der Kammer 2 in der Kammermitte befindet. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass es vor der Abscheidung in der Hauptzone keine Unterschiede im Gasumsatz der Precursor gibt. Durch diesen weitgehend konstanten Gasumsatz bis zur Hauptabscheidezone, ist es möglich, die Übersättigung anhand des Cl/H-Verhältnisses darzustellen. Dabei ist darauf zu achten, dass nach Gleichung 3.16 bei steigendem Cl/H-Verhältnis die Übersättigung sinkt.

Tabelle 6.4: Versuchsplan zur Abscheidung einer Saatschicht.

H ₂ [slm]	T [°C]	STC [slm]	Cl/H	Dicke [μm]	Bemerkung
25	1000	0,19	0,015	0,6	pkt. Keimbildung
25	1000	0,25	0,020	1,3	pkt. Keimbildung
25	1000	0,31	0,025	3,1	pkt. Keimbildung
20	1000	0,4	0,040	3,0	pkt. Keimbildung
37	1000	0,4	0,021	7,6	pkt. Keimbildung

Bei den ersten drei Abscheidungen der Tabelle erhöht sich mit der STC-Menge auch das Cl/H-Verhältnis, die Übersättigung sinkt also bei gleichem Umsatz. Trotzdem erhöht sich aufgrund der in größerer Menge vorhandenen Precursor die mittlere Schichtdicke. Folglich wurde bei den beiden unteren Abscheidungen mit der maximalen STC-Menge von 0,4 slm gearbeitet. Durch die Erhöhung des Wasserstoffflusses auf den maximalen Wert von 37 slm konnte hier das Cl/H-Verhältnis auf 0,021 gesenkt werden, wodurch es durch eine Erhöhung der Übersättigung zu einem höheren Kristallisationsdrang kommt. Durch die Kombination von maximaler Precursormenge und maximalem Kristallisationsdrang, kann die Schichtdicke bei konstanter Abscheidedauer von 0,6 auf 7,6 μm erhöht werden.

Trotz der erheblichen Verbesserung in Abscheiderate und Keimanzahl, zeigt sich bei allen Abscheidungen keine geschlossene Schicht, sondern eine punktförmige

Keimbildung. Die folgende Abbildung zeigt anhand von zwei ausgewählten Beispielen häufig beobachtete Effekte.

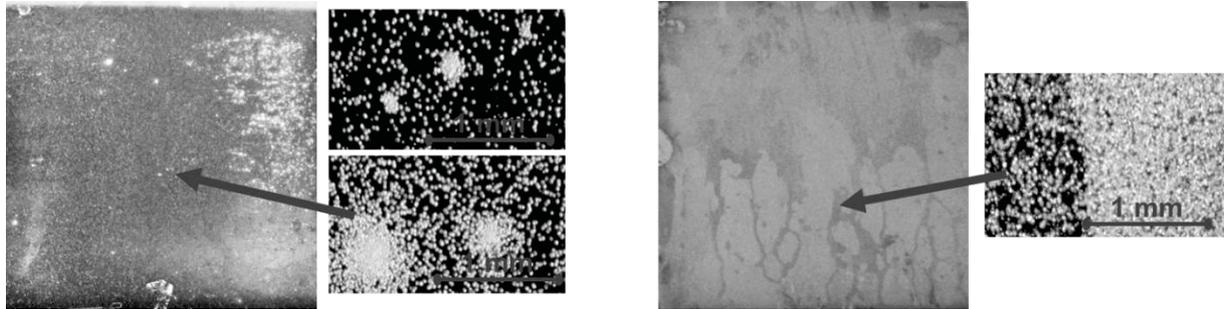


Abb. 6.17: jeweils links) Fotografie eines oxidierten 156x156 mm² Wafers mit einer nicht vollflächigen Keimbildung.
jeweils rechts) Mikroskopaufnahme der nicht vollflächigen Keimbildung.

Auf dem linken Wafer ist sehr gut zu erkennen, wie die Keimbildung auf einer fehlerstellenarmen Oberfläche funktioniert. An den wenigen Fehlerstellen, die es gibt, lagert sich zunächst ein einzelnes Siliziumatom an, welches wiederum nachfolgenden Precursoren eine gute Möglichkeit zum Anlagern bietet. Auf diese Weise entstehen punktförmige Kristalle, welche mit zunehmender Abscheidedauer zu immer größeren Gebilden wachsen. Es handelt sich somit um ein Vollmer-Weber-Inselwachstum wie in [Weber 1926] beschrieben. Dabei ist zu beobachten, dass auch bei beliebig langer Abscheidedauer nur die Größe der Zusammenschlüsse, aber nicht deren Anzahl zunimmt. Das bedeutet, dass die Schicht nur geschlossen werden kann, wenn die einzelnen Kristalle zusammenwachsen. Somit hängt die notwendige Mindestdicke einer geschlossenen Schicht von der Dichte der Fehlerstellen ab.

Der Wafer in der linken Abbildung zeigt in der unteren Hälfte relativ große Bereiche mit einer guten Keimbildung. Diese werden jedoch in regelmäßigen Abständen von Linien unterbrochen die wie Ablaufspuren aussehen. Da es in einer CVD-Anlage keine flüssigen Bestandteile gibt, liegt die Vermutung nahe, dass vorhergehende Prozesse die Waferoberfläche beeinflusst haben. Denkbar ist ein nasschemischer Reinigungsschritt, bei welchem die ablaufenden Chemikalien Rinnen ausbildeten, welche lokal zu unterschiedlich langen Ätzzeiten bei unterschiedlicher Zusammensetzung führten. Auf diese Weise können Bereiche mit unterschiedlich vielen Fehlerstellen entstanden sein, wodurch die Keimbildung in den fehlerstellenreichen Gebieten stärker ist als in den fehlerstellenarmen Gebieten. Die CVD macht somit Inhomogenitäten der Waferoberfläche sichtbar.

Auf Grund des Ergebnisses, dass für die Keimdichte und somit für die Geschlossenheit der abgeschiedenen Saatschicht die Fehlerstellendichte von

herausragender Bedeutung ist, wurde versucht, die Fehlstellendichte der Siliziumoxidbeschichtung zu erhöhen. Dazu wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei welcher die Temperatur und die Temperzeit variiert wurden. Das beste Ergebnis konnte bei einem 10minütigen Temperprozess erzielt werden, welcher bei 950°C und mit 30 slm Wasserstoff durchgeführt wurde. Die nachfolgende Abbildung zeigt den Vergleich einer Saatschichtabscheidung mit und ohne diesen vorherigen Temperprozess anhand einer Photographie, einer Mikroskopaufnahme und der Dickenmessung des jeweils linken Wafers. Der verwendete Saatschichtprozess ist dabei der aus der letzten Zeile der Tabelle 6.4 mit maximaler Übersättigung und maximaler STC-Menge von Kammer 2.

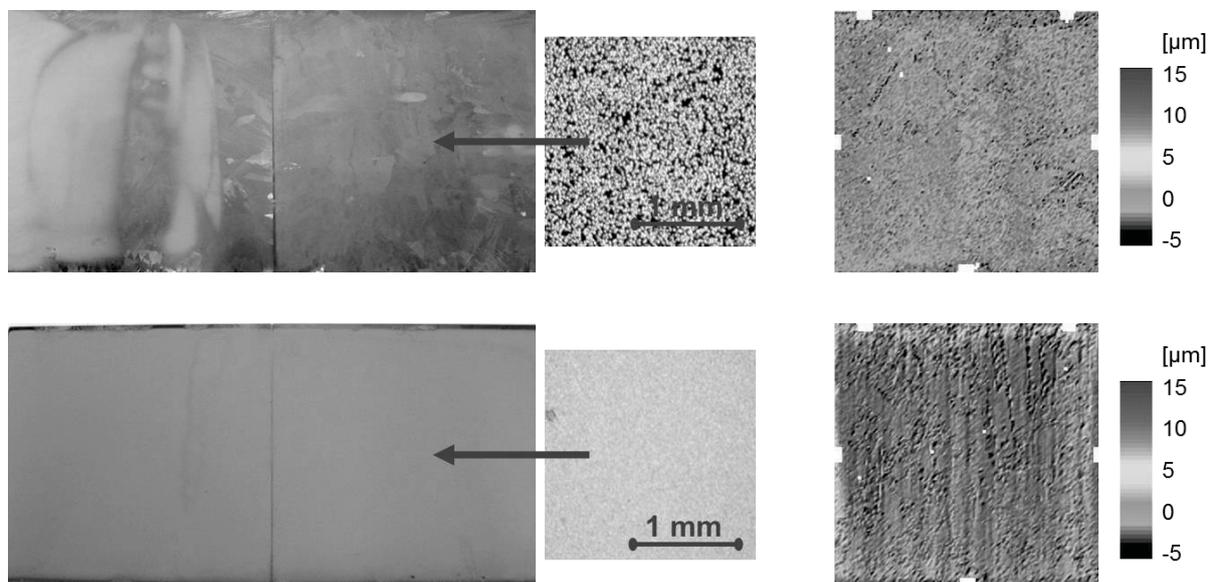


Abb. 6.18: Fotografie, Mikroskopaufnahme und Dickenmessung einer Saatschicht (links) auf einem 156x156 mm² Wafer ohne vorherigem Temperprozess. rechts) auf einem 156x156 mm² Wafer mit vorherigem Temperprozess.

Sowohl auf der Fotografie als auch auf der Mikroskopaufnahme ist deutlich zu erkennen, dass es ohne den Temperprozess nicht zu einer ausreichenden Keimbildung kommt. Die Schicht ist stattdessen äußerst dünn, inhomogen und nicht geschlossen. Durch den 10minütigen Temperprozess konnte die Fehlstellendichte der Oxidoberfläche so weit erhöht werden, dass die gebildeten Keime eine geschlossene Saatschicht ergeben, wie die Mikroskopaufnahme deutlich zeigt. Als einzig verbliebene Inhomogenität sind vertikale Streifen in der Dickenmessung zu erkennen, welche vom Sägeschaden der Probewafer stammen. Dieser Effekt zeigt sich bei allen Saatschichtabscheidungen und unterstreicht die positive Wirkung von Oberflächenfehlstellen, die in diesem Fall durch den Sägeschaden entstehen.



Unter Anwendung der theoretischen Grundlagen wurde es möglich, die Kristallisationsbedingungen zur Abscheidung von Saatschichten auf nahezu fehlerfreien Oberflächen deutlich zu verbessern. Die mittlere Abscheiderate konnte nach Tabelle 6.4 von $0,04 \mu\text{m}/\text{min}$ auf $0,48 \mu\text{m}/\text{min}$ mehr als verzehnfacht werden. Anhand der Mikroskopaufnahmen konnte nachgewiesen werden, dass es nur dann zur Keimbildung kommt, wenn auf der Oberfläche Fehlstellen vorhanden sind. Diese These wird gestützt durch die Tatsache, dass sich auch bei beliebig langer Abscheidezeit die Keimdichte nicht erhöht, sondern die Keime sich lediglich zu immer größeren Konglomeraten zusammenschließen. Es wurde daher ein Temperprozess entwickelt, der unter Wasserstoffatmosphäre genügend Oberflächenfehler in der Oxidschicht erzeugt, um homogene, geschlossene Saatschichten herstellen zu können.





7 Zusammenfassung und Ausblick

Motivation dieser Arbeit ist die Realisierung von materialsparenden kristallinen Siliziumdünnschichtkonzepten. Diese Konzepte haben im Vergleich zu anderen Dünnschichtkonzepten den Vorteil eines hohen Wirkungsgradpotentials aufgrund des epitaktisch gewachsenen Solarzellen-Bulks. Zur Realisierung dieser Konzepte ist eine CVD-Abscheideanlage notwendig, welche im industriellen Maßstab und mit der erforderlichen Qualität epitaktische Siliziumschichten herstellen kann. Aus diesem Grund wurde mit der ConCVD (**C**ontinuous **C**hemical **V**apor **D**eposition) die erste CVD-Anlage entwickelt, welche im kontinuierlichen Durchlaufbetrieb Wafer beschichten kann. Mit einer Kapazität von 1,5 m²/h stellt sie das Bindeglied zwischen den Laboranlagen (RTCVDs) und einer Produktionsanlage dar. Zur Straffung des Solarzellenprozesses, befinden sich in der ConCVD zwei Reaktionskammern zur in-situ Abscheidung eines pn-Übergangs.

Um die ConCVD für Konzepte der kristallinen Silizium-Dünnschicht einsetzen zu können, mussten Verbesserungsmaßnahmen identifiziert und umgesetzt werden, welche einen stabilen Betrieb und bessere Wachstumsbedingungen ermöglichen. Diese Zwischenziele konnten durch die Anpassung der Strömungswiderstände, den Umbau der Gasauslässe und durch die Reduzierung von Wärmeverlusten erreicht werden. Neben diesen Umbauten, welche die gesamte Anlage betreffen, wurden auch Verbesserungen an den beiden Reaktionskammern durchgeführt. In der Kammer 1 wurde eine Prebakezone implementiert, wodurch sich die Oberflächenbelegung der Probe mit SiO₂ direkt vor der Abscheidung reduzieren lässt. Des Weiteren konnte durch Optimieren der Absaug- und Einlassgeometrie die Durchmischung der Prozessgase verbessert werden.

Da die Reaktionskammer 2 vor dem Umbau aufgrund ihrer Länge von nur 25 cm kein funktionierendes System darstellte, wurde das Gasführungssystem hier komplett umgestellt. Es wurde eine turbulente Gasführung realisiert, bei welcher die eingelassenen Precursor in der Kammermitte kollidieren und sich so gleichmäßig auf den seitlich befindlichen Wafern niederschlagen. Verglichen mit der laminaren Kammer 1 konnte auf diese Weise die Precursorausbeute von 21% auf 44% mehr als verdoppelt, die Dickenhomogenität von 41% auf 100% der Fläche optimiert und die Wachstumsrate von 0,5 µm/min auf 0,8 µm/min gesteigert werden. Außerdem konnte die Abscheidung auf den Wafern um den Faktor 3,1 bezüglich der parasitären Abscheidung erhöht werden. Dadurch verlängert sich die nutzbare Abscheidezeit in der Kammer 2 im Vergleich zur Kammer 1 um den Faktor 3.

Grundlage der Verbesserungen in der Kammer 2 waren theoretische Berechnungen anhand derer die Grenzwerte der Übersättigung bestimmt werden



konnten. Diese Grenzwerte stellen die Bewertungsgrundlage für die Ergebnisse der Simulation dar, durch welche der Übersättigungsverlauf innerhalb der turbulenten Kammer 2 ermittelt werden konnte. Es wurde gezeigt, dass sich im Zentrum der Abscheidezone überkritische Wachstumsbedingungen einstellen. Um dies zu verhindern wurde die Wirkung von HCl-Zumischung simuliert, wobei sich eine besonders starke Reduzierung bei Zumischung durch den STC-Einlass ergab. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden reale Abscheideexperimente durchgeführt, welche die grundlegend positive Wirkung der HCl-Zumischung bestätigten. Aufgrund der homogeneren Verteilung des HCl stellte sich in der Realität jedoch der H₂-Einlass als der bessere heraus. Die Etch-Pit-Density der Kammer 2 konnte durch die HCl-Zumischung von $2,3e7 \text{ cm}^{-2}$ auf $2,2e5 \text{ cm}^{-2}$ reduziert werden. Trotz dieser Reduktion liegt die Fehlerdichte noch um den Faktor 10 höher als in der laminaren Kammer 1, wo sie $1,9e4 \text{ cm}^{-2}$ beträgt. Als Ursache für diesen Unterschied konnte durch theoretische Überlegungen die geringere Temperatur der Kammer 2 identifiziert werden. Diese Überlegungen wurden durch ein Experiment bestätigt, bei welchem die Etch-Pit-Density in der Kammer 1 ebenfalls um den Faktor 10 auf $1,6e5 \text{ cm}^{-2}$ stieg, als die Abscheidetemperatur von 1100°C auf 1000°C reduziert wurde. Bei der Weiterentwicklung der turbulenten Abscheidekammer kommt es daher entscheidend auf die Heizleistung an, um ein konstantes Temperaturniveau von 1100°C zu erreichen. Die höhere Temperatur hätte zudem den positiven Effekt, dass der Abstand zur Oxidbildung in der Kammer 2 vergrößert, die Abscheiderate erhöht und die Bildung von Pyramiden reduziert wird.

Neben der Kammer 2 wurde auch die Übersättigung entlang der Kammer 1 bestimmt. Ohne HCl-Zumischung ergab sich eine hohe Übersättigung am Gaseinlass, welche in Richtung des Gasauslasses auf Werte im Bereich der Übersättigungsgrenze absinkt. Der Einfluss der Übersättigung konnte anhand der Etch-Pit-Density nachgewiesen werden, welche an der Stelle mit der niedrigsten Übersättigung einen um zwei Größenordnungen niedrigeren Wert annimmt. Einen niedrigeren und homogeneren Übersättigungsverlauf entlang der kompletten Kammer 1 konnte erreicht werden, indem HCl zugemischt und so der Silanumsatz erniedrigt wurde. Durch diese verbesserten Abscheidebedingungen konnte eine EPD von $1,9e4 \text{ cm}^{-2}$ in der Kammermitte erreicht werden, was dem Niveau der RTCVDs entspricht. Weitere Verbesserungen wären mit einer größeren HCl-Menge möglich, wozu allerdings eine bessere Gasdurchmischung und somit ein optimierter Einlassblock erforderlich ist.

Des Weiteren konnte durch die theoretische Betrachtung nachgewiesen werden, dass aufgrund der Verdünnung mit Argon eine große Wasserstoffmenge in der ConCVD nötig ist um die Gasphasenreaktionen vollständig ablaufen zu lassen. Aus diesem Grund ist eine große Wasserstoffmenge in der ConCVD erforderlich um qualitativ hochwertige Schichten abzuscheiden. Außerdem führt eine große Wasserstoffmenge zu einem niedrigen Cl/H-Verhältnis, wodurch die Ausbeuteraten der ConCVD deutlich höher sind als in den beiden RTCVD-Anlagen.



Bei der Prozessoptimierung mittels statistischer Versuchsplanung, stellte sich in beiden Kammern eine Temperatur von 1100°C als ideal heraus. Das ist 100 K geringer als in anderen Siliziumabscheideanlagen mit vergleichbarem Sauerstoffhintergrund. Durch thermodynamische Berechnungen konnte die Methanisierung von Wasserstoff in der Zuleitung als wahrscheinlichste Ursache für den Abfall der Schichtqualität bei höheren Temperaturen identifiziert werden. Um zukünftig höhere Temperaturen nutzen zu können, ist daher eine graphitfreie Auskleidung der Wasserstoffzuleitung empfehlenswert.

Durch Arbeiten bezüglich der Dotierung von epitaktisch abgeschiedenen Schichten wurde nachgewiesen, dass der Einbau von Phosphin und Diboran auch in der ungewöhnlichen Geometrie der ConCVD zu den aus der Literatur bekannten Werten führt. Des Weiteren konnte erstmals ein Phosphor- und ein Bor-Back-Surface-Field sowie ein Phosphor-Front-Surface-Field in der ConCVD eindiffundiert werden, wobei das Bor-BSF die Schichtqualität deutlich beeinträchtigte. Grund dafür ist die Zersetzung von Diboran unter Bildung von Borpartikeln, weshalb auch ein Bor-FSF mit größerer Precursormenge nicht möglich war. Es muss daher nach einer Alternative zu Diboran gesucht werden. Als weiteres Ergebnis konnte eine extreme Phosphinverschleppung nachgewiesen werden, die aufgrund des Eindiffundierens von Phosphor in das Graphit des Innenaufbaus extrem lange bestehen blieb.

Die verbesserte Schichtqualität aufgrund von verbesserten Abscheidebedingungen spiegelt sich letztendlich in einer Erhöhung des Solarzellenwirkungsgrades wieder. An der Entwicklung der Solarzelleneffizienzen kann daher die Entwicklung der ConCVD sehr gut dokumentiert werden. Der erste im Februar 2010 gemessene Wirkungsgrad lag mit 5,4% äußerst niedrig und konnte durch Umbaumaßnahmen an der ConCVD auf 13,8% im November des Jahres 2012 gesteigert werden. Die anschließende Justierung der Übersättigung mit Hilfe von HCl-Zumischung steigerte den Wirkungsgrad weiter auf 14,1%. Dabei ist zu beachten, dass es speziell bei der letzten Solarzellencharge große Probleme mit der Verschleppung von Phosphor gab. Es wurden daher Berechnungen mit PC1D durchgeführt, welche unter der Annahme einer idealen Dotierung, einen Wirkungsgrad von 16,5% ergaben. Da zudem die Etch-Pit-Density der ConCVD auf $1,9 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ gesenkt werden konnte, erscheint dieser hohe Wirkungsgrad realistisch. Durch einen Vergleich dieser Werte mit Ergebnissen anderer CVD-Anlagen kann geschlossen werden, dass die Schichtqualität der ConCVD im Laufe dieser Arbeit auf ein Niveau gesteigert werden konnte, welches für Solarzellen nicht limitierend ist. Des Weiteren konnte durch den gleichzeitigen Einsatz der Kammer 1 und der Kammer 2 ein pn-Übergang in der ConCVD in-situ hergestellt und zu einer Solarzelle verarbeitet werden. Diese Solarzelle erreichte bei einer als ideal angenommenen Dotierung einen Wirkungsgrad von 16,1%.



Im letzten Kapitel der Arbeit sind die Ergebnisse der Beschichtung von polykristallinen Siliziumschichten auf SiO_2 beschichteten Siliziumwafern beschrieben. Im Gegensatz zur Abscheidung von epitaktischen Schichten ist hier eine möglichst hohe Übersättigung wünschenswert, da hierdurch die Ankeimung auf der Oberfläche gefördert wird. Es zeigte sich, dass es an Fehlstellen zu einer besseren Ankeimung kommt, weshalb ein Temperprozess unter Wasserstoffatmosphäre vor der Abscheidung entwickelt wurde. Dieser Temperprozess erhöht die Fehlerdichte der oxidierten Waferoberfläche und verbessert somit die Ankeimung. Dadurch ist es gelungen, homogene und geschlossene polykristalline Siliziumschichten herzustellen.



Anhang

Kenngrößen

Füllfaktor - FF

Da Leistung gleich Spannung mal Strom ist, entspricht das von I_{SC} und V_{OC} aufgespannte Quadrat der elektrischen Leistung einer Solarzelle. Diese Leistung kann aber von einer realen Solarzelle nicht erreicht werden, da der Kennlinienverlauf je nach Zelle mehr oder weniger gekrümmt ist. Der Füllfaktor gibt nun an, welcher Anteil der durch I_{SC} und V_{OC} maximalen theoretischen Leistung tatsächlich erreicht werden kann. Dazu muss ein Arbeitspunkt für die Solarzelle definiert werden, woraus sich die entsprechenden Strom und Spannungswerte mit dem Index mpp (maximum power point) ergeben. Es gilt:

$$FF = \frac{I_{mpp} \cdot V_{mpp}}{I_{SC} \cdot V_{OC}}$$

Kurzschlussstrom - I_{SC}

Wird eine beleuchtete Solarzelle kurzgeschlossen, so erhält man, wie der Name schon sagt, den Kurzschlussstrom I_{SC} (short circuit current). Im Kurzschlussfall ergibt sich an der Solarzelle eine Spannung von Null, daher ergibt sich aus dem Ein-Dioden-Modell: $I_{SC} = -I_L$

Leerlaufspannung - V_{OC}

Die Leerlaufspannung V_{OC} (open circuit voltage) erhält man, indem man bei einer unter Standardbedingungen beleuchteten und unbelasteten Solarzelle die Spannung prüft. Aus dem Ein-Dioden-Modell erhält man:

$$V_{OC} = V_T \cdot \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right)$$

Der Wert I_0 von Silizium liegt bei ca. 10pA, deswegen kann man schon bei einem sehr kleinem Lichtstrom I_L den Wert 1 vernachlässigen. Des Weiteren kann man I_L durch I_{SC} ersetzen.

$$V_{OC} \approx V_T \cdot \ln\left(\frac{I_{SC}}{I_0}\right)$$



Nußlet-Zahl

Die Nußlet-Zahl ist eine dimensionslose Kennzahl aus der Ähnlichkeitstheorie der Wärmeübertragung. Es wird dabei verglichen zwischen der tatsächlichen Wärmeleitung durch die Grenzschicht einer Oberfläche und dem theoretischen Fall, dass nur Wärmeleitung auftritt. Somit wird die Intensität eines konvektiven Wärmeübergangs ins Verhältnis gesetzt zu einem Wärmeübergang bei ruhendem Fluid.

Rayleighzahl - Ra

Die Rayleighzahl Ra ist ebenfalls eine dimensionslose Kennzahl, die angibt, ob die Wärmeübertragung in einem Fluid durch Wärmeleitung oder durch Konvektion stattfindet. Es gibt dabei einen material- und dimensionsabhängigen kritischen Wert, ab dem der Charakter des Wärmeübertrages umschlägt.

Reynoldszahl - Re

Die Reynoldszahl Re ist eine dimensionslose Kennzahl, welche das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften darstellt. Daraus ergibt sich, dass das Turbulenzverhalten geometrisch ähnlicher Körper bei gleicher Reynoldszahl identisch ist, wodurch mit realitätsnahen Modellversuchen im Windkanal oder Wasserkanal größere Dimensionen beschrieben werden können. Überschreitet die Reynolds-Zahl einen (problemabhängigen) kritischen Wert, wird eine bis dahin laminare Strömung anfällig gegen kleinste Störungen wodurch sie in eine turbulente Strömung umschlägt.

Wirkungsgrad - η

Der Wirkungsgrad berechnet sich aus den charakteristischen Größen der Kennlinie, welche zusammen die abgegebene Leistung ergeben und der eingestrahelten Leistung P_{IN} unter Normalbedingungen.

$$\eta = \frac{I_{mpp} \cdot V_{mpp}}{P_{in}} = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{IN}}$$

Die Normalbedingungen sind: Normspektrum AM 1,5. Zelltemperatur 25°C, Bestrahlungsstärke 1000 W/m²



Messmethoden

Electrochemical Capacity Voltage - ECV

Hierbei wird die elektrische Ladungsträgerkonzentration von Halbleitern im Oberflächenbereich mittels konventioneller CV-Messung bestimmt. Danach wird eine dünne Schicht abgeätzt und erneut eine CV-Messung durchgeführt. Durch Wiederholung dieser Schritte erhält man ein Tiefenprofil der elektrischen Ladungsträgerkonzentration mit einer Auflösung im nm-Bereich. Zu beachten ist, dass nur elektrisch aktiv eingebaute Ladungsträger gemessen werden.

Energy dispersive X-ray spectroscopy - EDX

Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie regt man die Atome in der Probe durch einen Elektronenstrahl an. Diese senden nun Röntgenstrahlung in einer für das jeweilige Element spezifischen Wellenlänge aus. Durch Messung dieser Strahlung können so Kenntnisse über die Zusammensetzung der Probe gewonnen werden.

Etch-Pit-Density - EPD

Bei der Ätz-Gruben-Dichte wird die Anzahl der Versetzungen bzw. Kristallfehler einer Flächeneinheit gezählt. Dazu werden die Versetzungen zunächst mit Hilfe der Secco-Ätze vergrößert und anschließend unter einem Mikroskop ausgezählt.

External- Quantum -Efficiency - EQE

Die externe Quanteneffizienz gibt das Verhältnis der einfallenden Photonen zu den erzeugten Ladungsträgern an, welches im Idealfall gleich eins wäre. Da je nach Wellenlänge die Absorption der Photonen in unterschiedlichen Schichttiefen stattfindet, erlaubt eine spektrale Auflösung der Messung den Einfluss verschiedener Schichten zu ermitteln.

Fakir-Messung

Das Fakir-System ist optimiert auf die schnelle Messung von Schichtwiderständen speziell von transparenten, leitenden Oxidschichten. Das Fakir-System misst dabei aufgrund der großen Zahl an Messspitzen rund zehnmal schneller als konventionelle Systeme.



Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer - FTIR

Das FTIR ist ein Spektrometer für die Infrarotspektroskopie, wobei das Spektrum durch eine Fourier-Transformation eines gemessenen Interferogramms berechnet wird. Das Interferogramm selbst wird mit Hilfe eines Michelson-Interferometers erzeugt.

Glow Discharge Mass Spectrometry - GDMS

Bei der Gleichstrom-Glimmentladungs-Massenspektrometrie dient das Probenmaterial als Kathode, das im Argonplasma gesputtert wird. Die abgetragenen Probenatome werden im Argonplasma ionisiert und einem Massenspektrometer zugeführt wo sie nach Elementen geordnet und analysiert werden. Auf diese Weise werden alle in der Probe vorhandenen Atome registriert, wodurch auch die elektrisch nicht aktiven Dotierstoffe berücksichtigt werden.

Internal-Quantum-Efficiency - IQE

Wird der einfallende Photonenstrom um Reflexions- und Transmissionsverluste bereinigt, spricht man von der internen Quanteneffizienz.

Photoluminescence Imaging - PLI

Bei der Photolumineszenz (PL) wird die Probe mit Licht bestrahlt und somit elektrisch angeregt. Da die elektrisch angeregten Zustände nicht stabil sind, emittiert die Probe nach der Belichtung durch strahlende Rekombination von Elektron-Loch-Paaren ebenfalls Licht und gelangt auf diese Weise wieder in den Grundzustand. Dieses Licht kann nach Wellenlänge, Intensität und Abklingzeit untersucht werden um Aufschlüsse über die elektronische Struktur (z.B. Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern) des Materials zu erlangen. Bei der PLI handelt es sich um eine orts aufgelöste, bildgebende Messmethode.

Secco-Ätze

Um Versetzungen und andere Kristallfehler an einer Silizium Oberfläche mit einem optischen Mikroskop sichtbar zu machen und auf diese Weise die EPD zu bestimmen, müssen diese Fehler zunächst sichtbar gemacht werden. Dazu wird die nach Secco D'Aragona benannte Secco-Ätze verwendet, welche aus HF und $K_2Cr_2O_7$ besteht [Secco D'Aragona 1972].



Spreading resistance profiling - SRP

Um die Dotierung von Halbleitern zu messen, wird bei der Widerstandsprofilierung dessen elektrischer Widerstand gemessen. Um daraus ein Dotierprofil zu erhalten, wird der Halbleiter dazu in spitzem Winkel angeschliffen, sodass die Messnadeln in verschiedenen Tiefen aufgesetzt werden können. Zu beachten ist, dass nur elektrisch aktiv eingebaute Ladungsträger gemessen werden.



Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

(100)-Si	Siliziumkristallorientierung in 100-Richtung
(111)-Si	Siliziumkristallorientierung in 100-Richtung
80+Homogenität	Oberflächenanteil mit mindestens 80% der maximalen Dicke
APCVD	chemische Gasphasenabscheidung bei Atmosphärendruck
a.u.	arbitrary unit, beliebige Einheit.
BSF	Back surface field, hochdotierter Bereich an der Zellrückseite
Cl/H	Chlor-Wasserstoff-Verhältnis
ConCVD	kontinuierliche CVD
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
Cz	nach dem Czochralski-Verfahren hergestellte Siliziumwafer
ECV	elektrochemische Messmethode zur Messung der Dotierung
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
ELO	laterales epitaktisches Überwachsen
EPD	Etch-Pit-Density, Ätzgrubendichte
EpiWE	epitaktisches Waferäquivalent
EQS4WIN	Chemical EquilibriumSoftware4Windows
ES	Einheit der Stufe
FSF	Front surface field, hochdotierter Bereich an der Zelloberfläche
FZ	nach dem Float-Zone-Verfahren hergestellte Siliziumwafer
GDMS	Glow Discharge Mass Spectrometry, Analyse dünner Schichten
H ₂	Wasserstoff
HCl	Chlorwasserstoff
HZ	Heizzone
K1	Reaktionskammer 1 der ConCVD mit laminarer Gasführung
K2	Reaktionskammer 2 der ConCVD mit turbulenter Gasführung
KSD	kristalline Siliziumdünnschichtsolarzelle
LPCVD	Low Pressure CVD, Gasphasenabscheidung bei geringem Druck
LPE	Liquid Phase Epitaxy, Flüssigphasenepitaxie
MFC	Massenflussgeber für Gase
mg-Si	metallurgisches Silizium
multi-Si	multikristallines Silizium
n-typ	dotierter Halbleiter mit Elektronen Majoritätsladungsträger
PC1D	Simulationsprogram für Solarzellen
PECVD	Plasma Enhanced CVD, Plasma unterstützte CVD
PL	Photolumineszenzmessung zur Bestimmung der Kristallqualität
pn-Übergang	Halbleiterübergang von p-typ auf n-typ
ppm	parts per million, entspricht einer Konzentration von 0,0001%
ProConCVD	produktionstaugliche kontinuierliche CVD
p-typ	dotierter Halbleiter mit Löchern als Majoritätsladungsträger
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung



PyroC	Pyrolytischer Kohlenstoff, eine gasdichte Graphitbeschichtung
REM	Raster Elektronen Mikroskop
RexWE	rekristallisiertes Waferäquivalent
RTCVD	Rapid thermal CVD
RPCVD	Reduced Pressure CVD, CVD bei Unterdruck
sccm	Fluss eines Standardkubikzentimeters pro Minute
sg-Si	solargrade-Silicon, Solarsilizium
slm	Fluss eines Standardliters pro Minute
SRP	Spreading Resistance Profiling
STC	Siliziumtetrachlorid, SiCl_4
SW	Schrittweite
TCS	Trichlorsilan, SiHCl_3
TECVD	thermisch angeregte CVD
UHVCVD	Ultra-Hoch-Vakuum-CVD
umg-Si	upgraded metallurgical Silicon, physiochemisch gereinigtes Si
ZMR	Rekristallisation durch Zonenschmelzen
ZP	Zentralpunkt eines Versuchsplanes

Symbole

α	Jackson Faktor
β	Übersättigung nach Mustaftchiev
b	Regressionskoeffizient
β_{krit}	kritische Übersättigung nach Mustaftchiev
FF	Füllfaktor
m	Masse
n	Stoffmenge
η	Wirkungsgrad
K_0	Gleichgewichtskonstante
K_{eff}	effektive Segregationskoeffizient
k	Boltzmann Konstante
$\Delta\mu$	chemisches Potential
ΔH	temperaturabhängige Reaktionsenthalpie
ΔH^\ominus	Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen
ΔS^\ominus	Reaktionsentropie bei Standardbedingungen
p	absoluter Druck
p_i	Partialdruck
R	universelle Gaskonstante
R_s	spezifische Gaskonstante
V	Volumen
V_0	Anfangsvolumen



v	Geschwindigkeit
ν	stöchiometrischer Koeffizient
V_{OC}	Leerlaufspannung
I_{SC}	Kurzschlussstrom
Ra	Rayleigh-Zahl
Re_{ω}	Reynoldszahl
T	Temperatur
T_e	Gleichgewichtstemperatur
Z_a	Anzahl der Bindungspartner in der Wachstumsebene
Z	Anzahl der Bindungspartner

Literaturverzeichnis

- [Aoyama, T. 1983] Aoyama, T., "Gas Phase Reactions and Transport in Silicon Epitaxy" Electrochemical Society **130**(1): 203 - 207, 1983
- [Atkins, P. 2001] Atkins, P., *Book Physikalische Chemie*, Wiley-Verlag, 3-527-30433-9, 2001
- [Barin, K. 1973] Barin, K., *Book Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer Verlag, 3-540-06053-7, 1973
- [Bau, S. 2003]. Bau, S., *High-temperature CVD silicon films for crystalline silicon thin-film solar cells*, Universität Konstanz, Dissertation, 2003
- [Bean, K. E. 1988] Bean, K. E., *Semiconductor Materials and Process Technology Handboob*, Noyes Publications, 1988
- [Bearda, T. 2013]. Bearda, T., *Low-Temperature Emitter Passivation for Solar Cells Bonded to Glass*, Paris, 28th, 2013
- [Bloem, J. and L. J. Giljng 1978] Bloem, J. and L. J. Giljng, *Book Mechanisms of the Chemical Vapour Deposition of Silicon*, North-Holland Publishing Company, 1978
- [Bloem, J., Y. S. Oei, et al. 1983] Bloem, J., Y. S. Oei, et al., "Near Equilibrium Growth of Silicon by CVD, I. The Si-Cl-H system" *Journal of Crystal Growth* **65**(1-3): 399-405, 1983
- [BMU 2013] *Erneuerbare Energien in Zahlen*, from http://www.erneuerbare-energien.de/fileadmin/Daten_EE/Dokumente_PDFs/_ee_in_zahlen_bf.pdf.
- [BPB 2011] *Primärenergie-Versorgung Zahlen und Fakten - Globalisierung*, from <http://www.bpb.de/nachschlagen/zahlen-und-fakten/globalisierung/52741/primaerenergie-versorgung>.
- [BSW 2013] *Statistische Zahlen der deutschen Solarstrombranche*, from http://www.solarwirtschaft.de/fileadmin/media/pdf/2013_2_BSW_Solar_Faktenblatt_Photo_voltaik.pdf.
- [Chernov, A. A. 1994] Chernov, A. A., "Kinetic Processes in Vapour Growth" *Handbook of Crystal Growth* **3b**: 457 - 490, 1994
- [Christensen 2003] Christensen, "Phosphorus and boron diffusion in silicon under equilibrium conditions" *Applied Physics Letters* **82**(14): 2254 - 2256, 2003
- [Drießen, M. 2013]. Drießen, M., *Chemisches Gasphasenätzen und laterales epitaktisches Überwachsen für kristalline Silizium-Dünnschichtsolarzellen*, Universität Konstanz, Dissertation, 2013
- [Faller, F. R. 1998]. Faller, F. R., *Epitaxial Silicon Thin-Film Solar Cells*, Universität Freiburg, Dissertation, 1998
- [Faller, F. R. and A. Hurrle 1999] Faller, F. R. and A. Hurrle, "High-Temperature CVD for Crystalline-Silicon Thin-Film Solar Cells" *IEEE Transactions on Electron Devices* **46**(10): 2048-2054, 1999
- [Friedhoff, W. 2004]. Friedhoff, W., *Silicid-, Borid- und Carbid-Beschichtung hochschmelzender Metalle mittels Gasphasenreaktion*, Universität Hannover, Dissertation, 2004
- [Giling, L. J. 1975] Giling, L. J., "The Incorporation of Phosphorus in Silicon: The Temperature Dependence of the Segregation Coefficient" *Crystal Growth* **31**: 317 - 322, 1975
- [Green, M. A. 2008] Green, M. A., "Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients" *Solar Energy Materials & Solar Cells* **92**(11): 1305-10, 2008

- [Habuka, H. 1996] Habuka, H., "Model on Transport Phenomena and Epitaxial Growth of Silicon Thin Film in $\text{SiHCl}_3\text{-H}_2$ System under Atmospheric Pressure" Journal of Crystal Growth **169**(1): 61-72, 1996
- [Habuka, H., T. Otsuka, et al. 2001] Habuka, H., T. Otsuka, et al., "Model of Boron Incorporation into Silicon Epitaxial Film in a $\text{B}_2\text{H}_6\text{-SiHCl}_3\text{-H}_2$ System" Journal of Crystal Growth **222**(1-2): 183-193, 2001
- [Habuka, H., T. Suzuki, et al. 2005] Habuka, H., T. Suzuki, et al., "Dominant rate process of silicon surface etching by hydrogen chloride gas " Thin solid films **489**(1-2): 104-110, 2005
- [Hampel, J. 2012]. Hampel, J., *HCl Gas Gettering of 3d Transition Metals for Crystalline Silicon Solar Cell Concepts*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Dissertation, 2012
- [Heermann, S. 2014]. Heermann, S., *Optimierung des Dotierprofils an einer kontinuierlichen CVD-Abscheideanlage*, Freiburg, Dipl., 2014
- [Heermann, S. 2014]. Heermann, S., *Optimierung des Dotierprofils an einer kontinuierlichen CVD-Abscheideanlage*, Universität Konstanz, Diplomarbeit, 2014
- [Helmar Van Santen, C. R. K., Harry E.A. Van Den Akker 2000] Helmar Van Santen, C. R. K., Harry E.A. Van Den Akker, "On turbulent flows in cold-wall CVD reactors" Crystal Growth **212**: 299 - 310, 2000
- [Herring, R. B. 1990] Herring, R. B., Handbook of Semiconductor Silicon Technology, William Andrew, 9780815512370, 1990
- [Hoffmann, E. 1976] Hoffmann, E., "Planung und Auswertung von Versuchen für Modelle ersten und zweiten Grades" **7/8**, 1976
- [Hurrle, A., S. Reber, et al. 2004] Hurrle, A., S. Reber, et al., *High-throughput continuous CVD reactor for silicon deposition*. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, Frankreich, WIP - Renewable Energies, 2004
- [Jackson, K. A. 1958] Jackson, K. A., "Liquid Metals and Solidification" American Society for Metals, 1958
- [Jefferson 2005] Jefferson, *Book Sustainable Energy: Choosing Among Options*, MIT Press, ISBN: 9780262201537, 2005
- [Kapur, P. 2013]. Kapur, P., *A Manufacturable, Non-plated, Non-Ag Metallization based 20,44% Efficient, 243cm² Area, Back Contacted Solar Cell on 40µm Thick Mono-Crystalline Silicon*, Paris, 28th, 2013
- [Keller, M. 2010]. Keller, M., *Prüfung und Erweiterung des hydraulischen Netzwerk-Modells der ConCVD-Anlage*, Freiburg, Diplomarbeit, 2010
- [Kieliba, T. 2006]. Kieliba, T., *Zone-melting recrystallization for crystalline silicon thin-film solar cells*, Konstanz, Deutschland, 2006
- [L. Böswirth, S. B. 2012] L. Böswirth, S. B., *Book Technische Strömungslehre*, Vieweg + Teubner, 978-3-8348-1718-1, 2012
- [Lindekugel 2012] Lindekugel, "Intermediate Layer and Back Surface Field Optimisations for the Recrystallised Wafer Equivalent" EUPVSEC **27**, 2012
- [Mathtrek 2014] www.mathtrek.com.
- [Mendelson, S. 1963] Mendelson, S., "Stacking Fault Nucleation in Epitaxial Silicon on Various Oriented Silicon Substrates" Journal of Applied Physics **35**(5): 1570 - 1581, 1963
- [Müller, M. 2006]. Müller, M., *Silizium-Flüssigphasenepitaxie auf Großflächigen Silizium Wafern im Kontext Industrierelevanter Solarzellenkonzepte*, Universität Konstanz, Dissertation, 2006

- [Mutaftschiev, B. 2001] Mutaftschiev, B., *Book The Atomistic Nature of Crystal Growth*, Springer, 978-3-662-04591-6, 2001
- [Narusawa, U. 1994] Narusawa, U., "Si Deposition from Chlorosilanes, I. Deposition Modeling" *Journal of the Electrochemical Society* **141**(8), 1994
- [Nishizawa, J. I. 1972] Nishizawa, J. I., "Silicon Epitaxial Growth," *Crystal Growth* **17**: 241 - 248, 1972
- [Ohshita, Y. 1991] Ohshita, Y., "Surface Reaction Mechanism of SiCl₂ with Carrier Gas H₂ in Silicon Vapor Phase Epitaxial Growth" *Crystal Growth* **108**: 499 - 507, 1991
- [Podewils, C. and J. Herron 2012] Podewils, C. and J. Herron, "Auf dem Weg" *Photon* **8/2012**: 24-30, 2012
- [Poortmans, J. 2005] Poortmans, J., *Book Epitaxial Thin Film Crystalline Silicon Solar Cells on Low Cost Silicon Carriers*, Wiley, 2005
- [R. Brendel 2013]. R. Brendel, I. Hameln, *Recent Progress and Options for Future Crystalline Silicon Solar Cells*, Paris, 28th, 2013
- [Rai-Choudhury 1970] Rai-Choudhury, "Doping of Epitaxial Silicon, Equilibrium Gas Phase and Doping Mechanism" *Journal of Crystal Growth* **7**(3): 353-360, 1970
- [Rai-Choudhury, P. and E. I. Salkovitz 1970] Rai-Choudhury, P. and E. I. Salkovitz, "Doping of Epitaxial Silicon, Effect of Dopant Partial Pressure" *Journal of Crystal Growth* **7**(3): 361-367, 1970
- [Reber, S. 2009]. Reber, S., ISE, *ConCVD and ProConCVD: Development of High-Troughput CVD Tools on the Way to Low-Cost Silicon Epitaxy*, Hamburg, 24th, 2009
- [Reber, S. 20004]. Reber, S., *Progress in High-Temperature Silicon Epitaxy using the RTCVD160 Processor*, Paris, 19th, 20004
- [Robert Madix, J. S. 1971] Robert Madix, J. S., "Chemical relaxation molecular beam studies of reactive gas-solid scattering" *Surface Science* **24**: 264 - 287, 1971
- [Rosenits, P. 2010]. Rosenits, P., *Electrical characterisation of crystalline silicon thin-film material*, Konstanz, Deutschland, 2010
- [Rudolph, P. 2012]. Rudolph, P., *Fundamentals of -crystal -growths*, Schönefeld, 2012
- [Scheffler 1997] Scheffler, *Book Statische Versuchsplanung und -Auswertung*, Verlag für Grundstoffindustrie, 3-342-00366-9, 1997
- [Schmich, E. 2008]. Schmich, E., *High-Temperature CVD Processes for Crystalline Silicon Thin-Film and Wafer Solar Cells*, Konstanz, Deutschland, PhD, 2008
- [Secco D'Aragona, F. 1972] Secco D'Aragona, F., "Dislocation etch for (100)-planes in silicon" *Journal of the Electrochemical Society* **119**: 948-951, 1972
- [Seshan, K. 2002] Seshan, K., *Book Handbook of Thin-Film Deposition Processes an Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications*, William Andrew Publishing/Noyes, 2002
- [T.L. Chu 1979] T.L. Chu, "Large Grain Silicon Films on Metallurgical Silicon Substrates for Photovoltaic Applications" *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2**: 265 - 275, 1979
- [Tsukamoto, K., L. J. Giling, et al. 1982] Tsukamoto, K., L. J. Giling, et al., "On the origin of the formation of facets and deep etch pits on HCl etched {111} silicon wafers" *Journal of Crystal Growth* **57**(2): 412-427, 1982
- [van der Putte, P., W. J. P. van Enckevort, et al. 1978] van der Putte, P., W. J. P. van Enckevort, et al., "Surface morphology of HCl etched silicon wafers: II. Bunch formation" *Journal of Crystal Growth* **43**(6): 659-675, 1978



- [Weber, A. 1926] Weber, A., "Keimbildung in übersättigten Gebilden" physikalische Chemie **119**: 277 - 301, 1926
- [Yan Tian, C.-F. L., Hua-Hong Jiang, Hui Li, Ran Zuo 2011] Yan Tian, C.-F. L., Hua-Hong Jiang, Hui Li, Ran Zuo, "Numerical simulation on turbulent flows in vertical chemical vapor deposition reactors" Crystal Growth **318**(1): 168 - 172, 2011
- [Zeit 2013] Atomkraft Neubau: China, Frankreich, Großbritannien Retrieved 21.10.2013, 2013, from <http://www.zeit.de/wirtschaft/2013-10/atomkraftwerk-neubau-china-frankreich-grossbritannien>.



Danksagung

Ich möchte mich bei allen Personen des Fraunhofer ISE und des Instituts für Materialforschung an der Uni Freiburg herzlich bedanken, die mich bei meiner Dissertation unterstützt haben und diese Arbeit möglich gemacht haben. Besonderer Dank gilt:

- Prof. Dr. Fiederle, für die entscheidende Unterstützung bei der Aufnahme als Doktorand und die reibungslose Betreuung.
- Prof. Dr. Cröll für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- Prof. Dr. Krahl von der HS-Coburg für die außerordentlich gute Betreuung und Anerkennung der Diplomarbeit, wodurch die Dissertation erst möglich wurde.
- Dr. Stefan Reber dafür, dass er mir nach der Diplomarbeit noch eine Doktorarbeit in seiner Abteilung ermöglicht hat, welche er mit stets hilfreichen Ideen unterstützte. Danken möchte ich ebenso für die Einführung in die FFW-Freiburg.
- Kai Schillinger, Thomas Rachow, Nena Milenkovic, Jonathan Hampel, Marion Drießen, Claudia Schmid und David Pocza für die fruchtbaren Diskussionen zu meinem Doktorarbeits-Thema.
- Norbert Schillinger, Martin Arnold und Dirk Krogull für entscheidende Weiterentwicklungen an der ConCVD sowie Notfallrettung beim Ausfall der techn. Infrastruktur.
- Allen Kollegen, die die Solarzellen-Herstellung und -Auswertung möglich machten, v.a. Elke Gust, Mira Kwiatkowska, Philipp Barth, Michaela Winterhalder, Harald Lautenschlager, Harald Steidl, Christine Balmer und Elisabeth Schäffer.
- Den Erstellern der von mir betreuten Abschlussarbeiten Saifeddin Abuiyada, Sebastian Heermann, Sören Guntrum und Oliver Niehaus, ohne deren Arbeit die Erstellung dieser Dissertation Jahre länger gedauert hätte.
- Meinen Kollegen am SIMTEC für das angenehme Arbeitsklima und die lebhaften Diskussionen in der Mittagspause.
- Meinen Eltern und Geschwistern auf die ich mich immer verlassen kann auch wenn ich 330 km entfernt wohne, sowie für die Unterstützung in meinen 30ig Lebensjahren.
- Meinen Freunden, die mich auch nach Jahren der Abwesenheit nicht vergessen haben.

Da das Wichtigste zum Schluss kommt, ich möchte an dieser Stelle meiner Freundin Berit Grübnau danken, für ihre ausdauernde Geduld und dafür, dass sie auch an den missglücklichsten Abscheidetagen ein Lächeln auf meine Lippen zaubert!!!





KURZZUSAMMENFASSUNG

Um die Energieversorgung bei knapper werdenden Rohstoffen für die Zukunft zu sichern und gleichzeitig den Ausstoß an CO₂ zu verringern, hat Deutschland im Jahr 2000 das Erneuerbare-Energien-Gesetz eingeführt. Die Photovoltaik (PV) nimmt dabei eine wichtige Rolle ein, da ihr Potential das mit Abstand größte unter den erneuerbaren Energiequellen ist. Um dieses Potential zu nutzen wurden hohe Investitionen in die Grundlagenforschung und in die Entwicklung von PV-Industrietechnik getätigt. Auf diese Weise konnten seit dem Jahr 2000 die Kosten für PV-Strom auf deutschen Hausdächern von ca. 50 ct/kWh auf 11 ct/kWh gesenkt werden. Zur Realisierung dieses Fortschrittes wurden im Wesentlichen zwei Strategien verfolgt. Erstens, die Entwicklung von amorphen Dünnschichttechniken, welche sich durch einen extrem niedrigen Preis, aber auch durch einen geringeren Wirkungsgrad auszeichnen. Zweitens, die Entwicklung von möglichst reinen, kristallinen Siliziumwafern, welche zwar teuer sind, aber einen hohen Wirkungsgrad erreichen.

Um die Vorteile der Dünnschichttechnik mit denen von kristallinen Siliziumwafern zu kombinieren, wird die ConCVD (**C**ontinuous **C**hemical-**V**apor-**D**eposition) entwickelt, welche ein Bindeglied zwischen Laboranlage und Industrieanlage darstellt. Um diese Anlage weiterzuentwickeln, musste zunächst die Sicherheit und Zuverlässigkeit erhöht werden. Dazu wurden der Antriebsstrang, die Sensorik, die Wärmeisolation und die Materialeigenschaften des inneren Aufbaus optimiert. Nach diesem klassischen Anlagenbau, musste die Qualität der aufgewachsenen Schichten so weit erhöht werden, dass der Wirkungsgrad mit dem von standard Wafern konkurrieren kann. Hierzu wurde ein Grundlagenmodell entwickelt, welches die Gaszusammensetzung am Ort der Abscheidung und die daraus resultierende Kristallqualität vorhersagen kann. Dieser entscheidende Arbeitsschritt erforderte neben Halbleitercharakterisierung und Prozessoptimierung auch Kristallisationstheorie und Strömungssimulation.

Durch das Zusammenspiel von Themengebieten aus der Ingenieurtechnik und der Grundlagenforschung, konnte die Leistungsfähigkeit der ConCVD deutlich gesteigert werden. Zum einen wurden die Schichthomogenität, die Abscheiderate und die Anlagenstabilität auf ein industrielles Niveau gehoben. Zum anderen konnte die Kristallqualität auf das Niveau von Laboranlagen gesteigert werden, was zu einem Anstieg des Solarzellenwirkungsgrades von 5,1% auf 14,1% führte.





