

Kapitel 1

Einleitung

Unsere heutige Zivilisation ist in großem Maße durch die Mikroelektronik geprägt. Um die während der vergangenen Jahrzehnte erreichte Leistungssteigerung ihrer Produkte zu erzielen, waren intensive Anstrengungen, u.a. zum Verständnis der physikalischen Vorgänge während der Kristallzucht sowie der Herstellung der Bauelemente, notwendig. Dank des dynamischen Austausches zwischen universitärer Forschung und industrieller Entwicklung entstanden so über die Jahre umfangreiche Kenntnisse der Eigenschaften von intrinsischen Punktdefekten, Fremdatomen und ihrer gegenseitigen Wechselwirkung in Silizium [1].

Eine wichtige Gruppe von Fremdatomen bilden die Übergangsmetalle, da sie schon in geringsten Mengen ($\geq 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ [1–3]) die Funktionsfähigkeit der Bauelemente beeinträchtigen können. Neben aufwendigen Reinhaltungsmaßnahmen werden deshalb sogenannte Getterverfahren eingesetzt, die ins Si gelangte metallische Verunreinigungen während oder am Ende eines jeden Prozeßschritts aus den Bereichen entfernen, in denen sich die Bauelemente befinden.

Zur Optimierung eines Getterverfahrens ist die Kenntnis der ihm zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen wichtig. Grundsätzlich sind zwei verschiedene Arten von Mechanismen vorstellbar. Die eine setzt die Übersättigung der im Si gelösten Verunreinigungen als Ursache von bevorzugter Keimbildung und Ausscheidung in der Getterschicht voraus (relaxationsinduziertes Gettern). Er liegt beispielsweise dem wohl wichtigsten Getterverfahren der Mikroelektronik [1, S. 19], dem internen Gettern an Siliziumoxid-ausscheidungen, zugrunde. Der andere Gettermechanismus beruht auf einer erhöhten Löslichkeit oder der Stabilisierung einer neuen metallischen Verbindung in der Getterschicht [2, S. 639]. Wichtige Beispiele dafür sind das Aluminium- (AlG) und Phosphordiffusionsgettern (PDG). Eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Forschung findet sich in [2, 4].

Externe Getterverfahren wie das AlG und PDG wurden in den vergangenen Jahren vermehrt untersucht, da sie die Möglichkeit bieten, durch Optimierung von ohnehin in der Zellherstellung notwendigen Prozeßschritten den Wirkungsgrad von Solarzellen zu erhöhen. Solche Schritte sind u.a. auch deshalb von Bedeutung, weil bei Solarzellen die Herstellungskosten der kristallinen Siliziumscheiben einen wesentlichen Anteil an den Gesamtkosten haben und aufwendige Reinhaltungsmaßnahmen wie in der Mikroelektronikindustrie aus Kostengründen nicht eingesetzt werden können. Einen rasch wachsenden Marktanteil haben Solarzellen aus blockgegossenem und foliengezogenem multikristalli-

nem Silizium [5]. Diese Herstellungsverfahren (s. z.B. [6, 7]) sind aufgrund der rascheren Kristallisation, beim foliengezogenen Si zusätzlich durch den Wegfall des Sägeprozesses, kostengünstiger als einkristallines Si. Nachteilig wirken sich die z.T. in großer Dichte vorhandenen ausgedehnten Defekte aus, insbesondere wenn sie mit metallischen Fremdatomen dekoriert sind [8–10]. Die Entwicklung effektiver und zugleich kostengünstiger Getterverfahren ist daher von zentraler Bedeutung bei der Herstellung von Si-Solarzellen.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des BMWi-Verbundprojekts *Kostengünstige kristalline Siliziumscheiben und -Folien für Solarzellen* (KOSI). Wichtige Zielsetzungen waren die Entwicklung eines Simulationsprogramms zur Berechnung der Umverteilungskinetik metallischer Verunreinigungen durch AIG sowie die experimentelle Untersuchung der hierfür relevanten Größen. Stellvertretend für die schnell diffundierenden 3d-Metalle wurden diese Untersuchungen mittels des Radiotracers ^{57}Co durchgeführt.

Voraussetzung zur Beschreibung der Umverteilungskinetik ist die Kenntnis der Größe und Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten. Im ersten Teil dieser Arbeit werden Getterexperimente mit sehr dünnen Getterschichten vorgestellt, mittels derer der Verteilungskoeffizient direkt, d.h. zeitaufgelöst bei Gettertemperatur, aus der stationären Kobaltverteilung in der Probe bestimmt werden konnte (Kap. 4). Ferner konnte durch in-situ-Gettermessungen mit variabler Temperatur erstmals die Reversibilität des Gettervorgangs nachgewiesen werden.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Auflösungskinetik von CoSi_2 -Ausscheidungen vorgestellt (Kap. 5). Es wird gezeigt, daß das Verhältnis von Löslichkeit zu Kobaltausgangskonzentration ein wichtiges Kriterium für die Kinetik der Getterns ist. Für die schnell diffundierenden Kobaltatome ist zunächst nicht klar, ob die Auflösung der Ausscheidungen diffusions- oder reaktionslimitiert ist [11]. Im ersten Fall würde der Abtransport der Kobaltatome, im zweiten die Rate des Übergangs der Kobaltatome von der Ausscheidung ins Silizium die Auflösungsgeschwindigkeit bestimmen. Die nach Abschrecken sowie zusätzlichen Temperschritten beobachtete Kinetik der Umverteilung wird dahingehend interpretiert, daß Ostwaldreifung während des Getterns einen wichtigen Einfluß auf die Kinetik hat.

Im letzten Teil der Arbeit wird der Einfluß einer hohen interstitiellen Sauerstoffkonzentration auf die Kinetik der Umverteilung untersucht (Kap. 6). Zu diesem Zweck wurden in-situ-Gettermessungen mit variabler Temperatur durchgeführt. Sie geben Aufschluß über den Diffusionskoeffizienten und die Löslichkeit von Co in Si und erlauben es somit, die Wechselwirkung von Co mit Kristalldefekten und Fremdatomen bei Gettertemperatur zu untersuchen. Auf diese Weise konnte erstmals gezeigt werden, daß bei einer interstitiellen Sauerstoffkonzentration von $[O_i] = 10^{18} \text{cm}^{-3}$ eine Bindung von Co an sauerstoffkorrelierte Zentren auftritt. Hierbei handelt es sich um ein neues Phänomen mit möglicherweise großer technologischer Bedeutung. Die in sauerstoffreichem Si beobachtete schlechte Getterbarkeit von Co läßt sich auf diese Weise erklären.

Kapitel 2

Einführung

Die Umverteilung der metallischen Fremdatome während Getterung erfolgt über mehrere Teilschritte, die je nach Ausgangszustand, Temperaturverlauf und Getterverfahren jeweils begrenzend auf den Gesamtprozeß wirken können. Die in Abb. 2.1 skizzierten Teilschritte beziehen sich auf segregationsinduziertes Gettern (z.B. ALG) von Co, wie es in dieser Arbeit untersucht wird. Da niedrig dotiertes Si ($[P]$ bzw. $[B] \leq 10^{16} \text{cm}^{-3}$) bei üblichen Gettertemperaturen ($700\text{-}1000^\circ\text{C}$) intrinsisch ist, und da Co in intrinsischem Si als neutrale, interstitielle Spezies vorliegt, dessen Ausscheidung mit einer geringen relativen Volumenänderung einhergeht [2], spielen die intrinsischen Punktdefekte für das Gettern von Co keine wichtige Rolle.

Co liegt in intrinsischem Si bei Raumtemperatur wegen seiner geringen Löslichkeit praktisch vollständig in Form von Ausscheidungen vor. Die Auflösung der Ausscheidungen bei Gettertemperatur erfolgt mit einer Rate, die von der Geschwindigkeit des Übergangs der Kobaltatome von der Ausscheidung in den umgebenden Si-Kristall sowie dem anschließenden Abtransport der Kobaltatome abhängt. Ist die Geschwindigkeit des Übergangs langsam im Vergleich zum Abtransport, so spricht man von reaktionslimitierter Ausscheidungsauflösung. Im entgegengesetzten Fall überwiegt die Diffusion gegenüber der Reaktion, so daß man von diffusionslimitierter Ausscheidungsauflösung spricht.

Welche interstitielle Kobaltkonzentration sich an der Oberfläche der Ausscheidungen einstellt, hängt nicht allein von den Eigenschaften der Ausscheidungen (Ausscheidungsdichte, "Dampfdruck", Reaktionsgeschwindigkeit), sondern auch von der Kobalt-

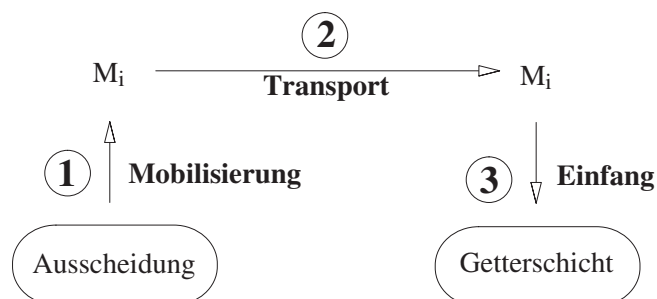


Abbildung 2.1: Teilschritte des Getterprozesses: Mobilisierung, Transport und Einbau in die Getterschicht.

konzentration ab, die an der Probenoberfläche über den Verteilungskoeffizienten der Getterschicht eingestellt wird. Steigt z.B. die Kobaltkonzentration in der Getterschicht so weit an, daß der Konzentrationsgradient im Si deutlich abnimmt, so verringert sich auch die treibende Kraft der Ausscheidungsauflösung. Welcher der beiden Teilschritte (die Ausscheidungsauflösung oder der Transport zur Getterschicht) die Ausdiffusionskinetik begrenzt, läßt sich somit durch die Wahl der Getterbedingungen beeinflussen. Zusätzlich kann auch die Geschwindigkeit, mit der die Kobaltatome die Grenzfläche zwischen Si und Getterschicht überqueren, die Kinetik bestimmen. Für alle drei Grenzfälle finden sich in dieser Arbeit Beispiele.

2.1 Eigenschaften von Kobalt in Silizium

Kobalt besitzt in intrinsischem Silizium eine im Vergleich zu substitutionell gelösten Dotierelementen wie Bor und Phosphor geringe Löslichkeit. Das ist diejenige Konzentration von Metallatomen in Silizium, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Nachbarphase im Phasendiagramm einstellt. Im Gleichgewicht mit der flüssigen Si-Lösung zeigt Co eine retrograde Löslichkeit, d.h. die maximale Löslichkeit liegt oberhalb der eutektischen Temperatur. Unterhalb der eutektischen Temperatur ist die Gleichgewichtsrandphase zum Silizium das siliziumreichste Silizid, also CoSi_2 [2]. Die Löslichkeit ist dabei durch ein Arrheniusgesetz der Form

$$[\text{Co}]^{eq}(T) = N^{\text{Si}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_{sol} - T \cdot \Delta s_{sol}}{kT}\right) \quad (2.1)$$

gegeben [12], mit $\Delta h_{sol} = 2.83\text{eV}$ und $\Delta s_{sol} = 7.6k$. Die große Lösungsenthalpie Δh_{sol} von mehreren eV führt zu einem steilen Abfall der Löslichkeit mit sinkender Temperatur, sodaß es bereits bei einer kleinen Unterkühlung zu einer großen Übersättigung kommt. Die Ausscheidungsbildung findet deshalb unter ungewöhnlich großen treibenden Kräften statt.

Co gehört zu den schnell diffundierenden Verunreinigungen in Silizium. Einem interstitiellen Diffusionsmechanismus entsprechend ist der gemessene, temperaturabhängige Diffusionskoeffizient von einer einfachen Arrhenius-Form:

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{mi}}{kT}\right), \quad (2.2)$$

mit $D_0 = 9 \cdot 10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$ und $\Delta H_{mi} = (0.37 \pm 0.05)\text{eV}$, für Temperaturen von 700 bis 1100°C [13].

Über die Analyse von Diffusionsprofilen konnten Gilles et al. [14] zeigen, daß in extrinsischem, p-dotierten Silizium gelöste Co-Atome (wie auch Mangan und Eisen) bei 700°C überwiegend als interstitielle *Donatoren* vorliegen. Aus den Löslichkeitsdaten berechnen sie bei 700°C ein Donatorniveau von $G^{0/+} = E_V + 0.2\text{eV}$. Da der Diffusionskoeffizient unter diesen Bedingungen im Vergleich zum Wert in intrinsischem Silizium unverändert bleibt, muß der Donatorzustand von einer mobilen und damit interstitiellen Spezies herrühren. Während des Abschreckens bildet diese donatorartige Spezies mit den B-Dotieratomen CoB-Paare, wie mittels Mößbauerspektroskopie beobachtet wurde [15].

Kobalt bildet bei Temperaturen oberhalb von 550°C das Disilizid CoSi_2 (CaF_2 -Struktur) im Gleichgewicht mit Si [16]. Die Fehlpassung beträgt bei Raumtemperatur 1.2% und nimmt mit steigender Temperatur ab, sodaß elastische Verzerrungen erst bei großen Ausscheidungen bedeutend werden. CoSi_2 wächst epitaktisch auf einem {111}-Siliziumsubstrat auf, was auf eine niedrige Grenzflächenenergie schließen läßt. Diese Merkmale in Verbindung mit der hohen Beweglichkeit der interstitiell gelösten Kobaltatome implizieren, daß die Keimbildung und das Wachstum von CoSi_2 -Ausscheidungen bereits bei geringer Übersättigung eintreten und dann zu Teilchenmorphologien mit niedriger Energie führen sollten [2, S. 626]. Man beobachtet jedoch, daß die CoSi_2 -Ausscheidungen nach schnellem Abschrecken von hohen Temperaturen extreme Nichtgleichgewichtsformen aufweisen. Mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie (HRTEM) wurden von Kühnappel [17] nur wenige Atomlagen dicke Plättchen auf {111}-Ebenen mit einem Radius von etwa 45nm gefunden. Ihre Struktur wurde nicht genauer untersucht. Da CoSi_2 isomorph zu NiSi_2 ist, und beide 3d-Metalle bei schnellem Abschrecken dünne Silizidplättchen bilden, sollten während der Ausscheidung in beiden Fällen die gleichen Mechanismen wirksam sein.

Die Entstehung der NiSi_2 -Ausscheidung wurde von Seibt und Schröter mittels HRTEM untersucht [18]. Sie zeigen, daß die Ausscheidungen von einer Versetzung berandet sind, über die sich ein effektiver Weg zum Einbau von Ni-Atomen in die Ausscheidungen und damit zum Abbau der Übersättigung eröffnet. Die Entstehung der metastabilen NiSi_2 -Plättchen ist demnach kinetisch begründet.

Aufgrund der hohen Energie der Randversetzung und des ungünstigen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen durchlaufen die Ausscheidungen bei Temperaturen um 300°C eine strukturelle Transformation, die zu einer Abnahme ihres Durchmessers bei gleichzeitiger Dickenzunahme führt [2]. Aus denselben Gründen kommt es bei Temperaturen ab 500°C zu Ostwaldreifung [18].

Utzig [19] und Ewe [20] haben das Verhalten von getemperten CoSi_2 -Ausscheidungen mittels Mößbauerspektroskopie untersucht. Meßgrößen sind dabei die Intensitäten der Quadrupol- und der Einzellinie von ^{57}Co . Eine Zunahme des Anteils der Einzellinie wird als Zunahme der Zahl der Ebenen, aus denen die Ausscheidungen bestehen, interpretiert [20]. Die durch Temperungen bei unterschiedlicher Temperatur auftretende Änderung des Einzellinienanteils wird bis 475°C als interne Reifung, oberhalb von 560°C als Ostwaldreifung gedeutet.

Untersuchungen zum Einfluß dieser Relaxation auf die Auflösungskinetik der Ausscheidungen liegen bislang nicht vor. Wie die Untersuchungen dieser Arbeit (s. Kap. 5) zeigen, spielen sie jedoch für die Ausdiffusionskinetik beim Gettern eine wichtige Rolle.

2.2 Gettern durch Segregation in andere Phasen

Im folgenden Abschnitt geben wir einen Überblick über die bisher in der Literatur vorliegenden Erkenntnisse zum segregationsinduzierten Gettern mittels anderer Phasen (fest oder flüssig), die mit dem Silizium in Kontakt stehen. Da die Löslichkeit von Metallen untereinander um Größenordnungen höher als in Silizium ist, kann man erwarten, daß viele von ihnen zum Gettern geeignet sind. Für die praktische Anwendung scheiden allerdings die meisten, insbesondere alle 3d-Metalle, als Getterschicht aus, da sie ihrerseits ins Si-

litzium eindiffundieren und auf die elektrischen Eigenschaften eine nachteilige Wirkung haben. Neben Metall-Siliziumphasen wurden in jüngerer Zeit auch durch Ionenimplantation erzeugte B-Si-Ausscheidungen auf ihre getternden Eigenschaften untersucht [4]. Sie werden durch Ionenimplantation von Bor und anschließendem Auslagern oder bei Aufwachsen hoch mit Bor ($>10^{20}\text{cm}^{-3}$) dotierter Si-Schichten erzeugt und zeigen eine sehr gute Getterwirkung. Dieses Verfahren ist jedoch für die Solarzellenherstellung zu teuer.

Die Getterwirkung ergibt sich aus der großen Differenz des chemischen Potentials, das ein metallisches Fremdatom in Silizium und in der Getterschicht hat. Gleichgewicht besteht dann, wenn das chemische Potential jeder Komponente in allen Phasen gleich ist [21, S. 11]. Strenggenommen hat man zur Beschreibung des Getterns einer metallischen Verunreinigung in eine zweite Phase (z.B. Aluminium) ein ternäres System zu betrachten. Meist ist jedoch die Annahme gerechtfertigt, daß die Gleichgewichtseinstellung der zusätzlichen Komponente der zweiten Phase im Silizium sehr viel langsamer abläuft als die der zu getternden Verunreinigung. Beispielsweise diffundiert Al bei 1000°C in 50 Stunden weniger als $2.5\mu\text{m}$ weit in das Silizium hinein, bei einer Löslichkeit von $[\text{Al}]=10^{19}\text{cm}^{-3}$ [22]. Die nach dem binären Phasendiagramm gegebene Zusammensetzung der zweiten Phase stellt sich dagegen vermutlich schnell ein, da viele Metalle mit Silizium tiefschmelzende Eutektika bilden. Wir dürfen uns deshalb auf die Betrachtung des chemischen Potentials μ_M^{Si} bzw. μ_M^{G} der Verunreinigung im Silizium bzw. in der zweiten, getternden Phase beschränken. Der Index M der Verunreinigung wird im folgenden unterdrückt. Sobald sich an der Grenzfläche der Siliziumprobe zur Getterschicht lokales Gleichgewicht eingestellt hat, besteht dort Gleichheit der chemischen Potentiale. Das chemische Potential der Verunreinigung schreibt sich im allgemeinen Fall als

$$\mu = \mu^0(p, T) + kT \cdot \ln(\gamma \cdot x), \quad (2.3)$$

mit dem Aktivitätskoeffizienten γ [23, S. 202], dem konzentrationsunabhängigen chemischen Potential μ^0 eines Referenzzustandes sowie dem Stoffmengenanteil x der Verunreinigung M in der jeweiligen Phase. Wir wählen für Temperaturen unterhalb der eutektischen Temperatur (Co: $T_{\text{eut}}=1259^\circ\text{C}$) denselben Referenzzustand, wie er in der Literatur für die in dieser Arbeit interessierenden 3d-Metalle in Silizium angegeben wird, i.e. MSi_2 (Ausnahme: Cu_3Si). Der Aktivitätskoeffizient läßt sich durch die partielle freie Exzeßenthalpie ausdrücken: $\ln\gamma = g_{\text{ex}}/kT$ [21, S. 14], womit sich das chemische Potential als

$$\mu = \mu^0 + g_{\text{ex}} + kT \cdot \ln x \quad (2.4)$$

schreibt. g_{ex} ist die Energie, die aufgewendet werden muß, um ein Atom aus dem Referenzzustand (z.B. CoSi_2) in Lösung (z.B. Co_i) zu überführen. Aus der Gleichgewichtsbedingung $\mu^{\text{G}} = \mu^{\text{Si}}$ folgt durch Einsetzen von μ aus Gleichung (2.4)

$$\mu^0 + g_{\text{ex}}^{\text{G}} + kT \cdot \ln(x^{\text{G}}) = \mu^0 + g_{\text{ex}}^{\text{Si}} + kT \cdot \ln(x^{\text{Si}}). \quad (2.5)$$

Da der Verteilungskoeffizient als Verhältnis der Löslichkeit in der Getterschicht $[\text{M}]_{\text{sol}}^{\text{G}}$ zur Löslichkeit im Silizium $[\text{M}]_{\text{sol}}^{\text{Si}}$ definiert ist [4,24], erhalten wir ihn für verdünnte Lösungen und konzentrationsunabhängige partielle freie Exzeßenthalpie aus Gleichung (2.5) durch Auflösen nach $x^{\text{G}}/x^{\text{Si}} \approx ([\text{M}]^{\text{G}}/[\text{N}]^{\text{G}})/([\text{M}]^{\text{Si}}/[\text{N}]^{\text{Si}})$

$$K_{\text{sps}} = \frac{[\text{N}]^{\text{G}}}{[\text{N}]^{\text{Si}}} \cdot \exp\left(\frac{g_{\text{ex}}^{\text{Si}} - g_{\text{ex}}^{\text{G}}}{kT}\right). \quad (2.6)$$