

# **Arbeiten am Ludwig-Boltzmann-Institut für Festkörperphysik zur Entwicklung von Silizium-solarzellen mittels Epitaxieverfahrens**

Viktor Schlosser

Ludwig Boltzmann-Institut für Festkörperphysik und Institut für Festkörperphysik der Universität Wien

## **1 EINLEITUNG**

Die Technologie zur Herstellung von Siliziumbauelementen wurde im Hinblick auf die hohen Ansprüche an Reinheit und Perfektion der Bauelemente entwickelt. Da die hierbei verwendeten Mengen von Silizium klein sind, bestimmt das technische "know how" den Preis der Bauelemente. Für Solarzellen werden große Mengen Silizium benötigt, sodaß die Kosten der Siliziumherstellung wesentlich den Preis der Solarzellen bestimmen. Für Halbleiterelemente aus Silizium besteht der Herstellungsprozeß aus einer Vielzahl von Einzelprozessen, die der Gewinnung des Siliziums aus Quarzsand, der Reinigung und der Herstellung der Siliziumbauelemente dienen. Soll Silizium für die wirtschaftliche Nutzung von Sonnenenergie verwendet werden, müssen die Anzahl der einzelnen Herstellungsprozesse reduziert werden und die Herstellungsprozesse für großtechnische Fertigung abgeändert oder neue Fertigungsverfahren entwickelt werden.

An unserem Institut wird an einem Verfahren gearbeitet, das die Herstellung großflächiger Solarzellen erlaubt, ohne daß kostenintensive Ziehprozesse aus einer Siliziumschmelze notwendig sind. Das CVD-Verfahren — Chemical Vapor Deposition — ermöglicht das Aufwachsen von Siliziumschichten auf Substrate aus Trichlorsilandampf. Abbildung 1 zeigt den konventionellen Herstellungsprozeß von

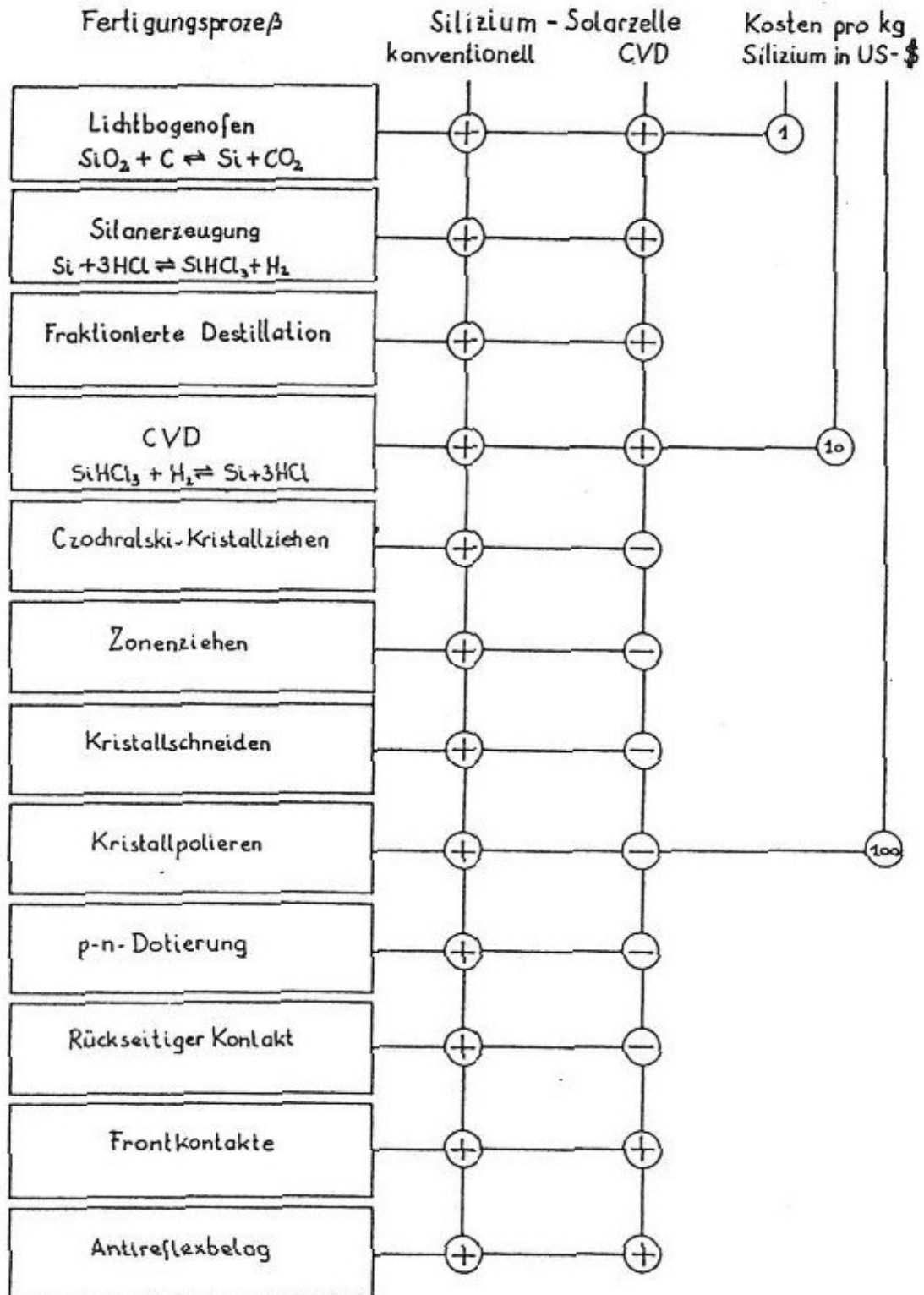


Abbildung 1: Vergleich der erforderlichen Fertigungsprozesse zur Herstellung einer Siliziumsolarzelle. + ... erforderlich, - ... nicht erforderlich

Siliziumsolarzellen verglichen mit dem CVD-Verfahren.

In Abschnitt 2 und 3 des Berichtes wird das CVD-Verfahren und unsere CVD-Anlage beschrieben. Ergebnisse betreffend die hergestellten Siliziumschichten sind im Abschnitt 4 angegeben. In Abschnitt 5 wird die Herstellung von billigem Siliziumsubstrat berichtet.

## 2 DAS CVD-VERFAHREN

Aus der chemischen Verbindung Trichlorsilan-  $\text{SiHCl}_3$  wird unter Anwesenheit von Wasserstoff durch pyrolytische Zersetzung Silizium abgeschieden.

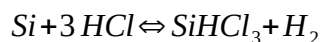
Die drei Elemente Silizium, Chlor und Wasserstoff bestimmen durch ihre Eigenschaften die Thermodynamischen Größen des Gassystems. Nach der Gibb'schen Phasenregel sind drei Größen frei wählbar:

- (i) Gesamtdruck -  $p$  -
- (ii) Temperatur -  $T$  -
- (iii) Cl/H-Verhältnis.

Davon abhängige Größen sind:

- (i) Partialdrucke
- (ii) Richtung des Reaktionsverlaufes
- (iii) Si/Cl-Verhältnis.

Die chemische Gleichung



gibt nur die Bruttoreaktion an. Insgesamt müssen bei der Reaktion 8 Ausgangsstoffe und deren Produkte berücksichtigt werden :  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ . Die Partialdrucke und Reaktionsenthalpien sind nach HUNT und SIRTIL [1] bekannt. Es kann daraus für gegebene  $p$ ,  $T$  und Cl/H-Verhältnis das Si/Cl-Verhältnis im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt werden. Ist dieses kleiner als das durch die Quelle- $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{Si/Cl} = 0,33$ -bestimmte, so scheidet sich Silizium in fester Form ab. Die Temperatur im Gassystem wird durch ein geheiztes Substrat festgelegt, auf dem sich das Silizium bevorzugt niederschlägt. Ist das Substrat Silizium, so spricht man von einem Epitaxie-Verfahren. Das Cl/H-Verhältnis wird üblicherweise durch Variation der Temperatur und damit des Dampfdruckes des Trichlorsilans festgelegt.

### 3 AUFBAU UND BETRIEB DER SILIZIUM-CVD-ANLAGE

Bei der Planung der Anlage wurde auf gute Reproduzierbarkeit und große Variationsbreite der drei Parameter  $p$ ,  $T$  und  $Cl/H$ - Verhältnis geachtet. Ferner wurde die Möglichkeit eingeplant, dem Wasserstoff-Strom di-Boran, Phosphin und Chlorwasserstoff kontrolliert beimengen, und die Anlage evakuieren zu können. Abbildung 2 zeigt den Gasflußplan der Anlage. Mit 3 Druckmindererstufen wird das Wasserstoffgas (2) auf den erforderlichen Druck reduziert und konstant gehalten. Der Durchfluß wird mittels Nadelventil eingestellt und über einen elektronischen Durchflußmesser kontrolliert. Die Dotiergase di-Boran (3) und Phosphin (4) in Wasserstoff verdünnt können über Druckminderer, Feinregulier-Nadelventil und Durchflußmengenmesser dem Hauptgasstrom beigemischt werden. An die oben genannten Leitungsabschnitte ist eine Argon(1)-Spüleleitung angeschlossen. Vor dem Versuch wird Trichlorsilan (5) in ein Sättigergefäß (7) übergedampft. Hier verflüssigt es wieder. Während des Versuches kann der Wasserstoff-Strom wahlweise durch den Sättiger (7) oder mittels Bypassventil direkt durch den Reaktor (10) geleitet werden. Die Temperatur des Wasserstoffs bestimmt Dampfdruck und damit das Verhältnis  $SiHCl_3/H_2$  im Gasstrom. Der durch den Sättiger geleitete Wasserstoff wird geteilt und über ein Feinregulierventil wird die Menge des Wasserstoffs, der durch das Trichlorsilan strömt, bezogen auf die gesamte Durchflußmenge eingestellt. Das  $SiHCl_3-H_2$ - Gemisch durchströmt ein Durchflußmeßgerät und

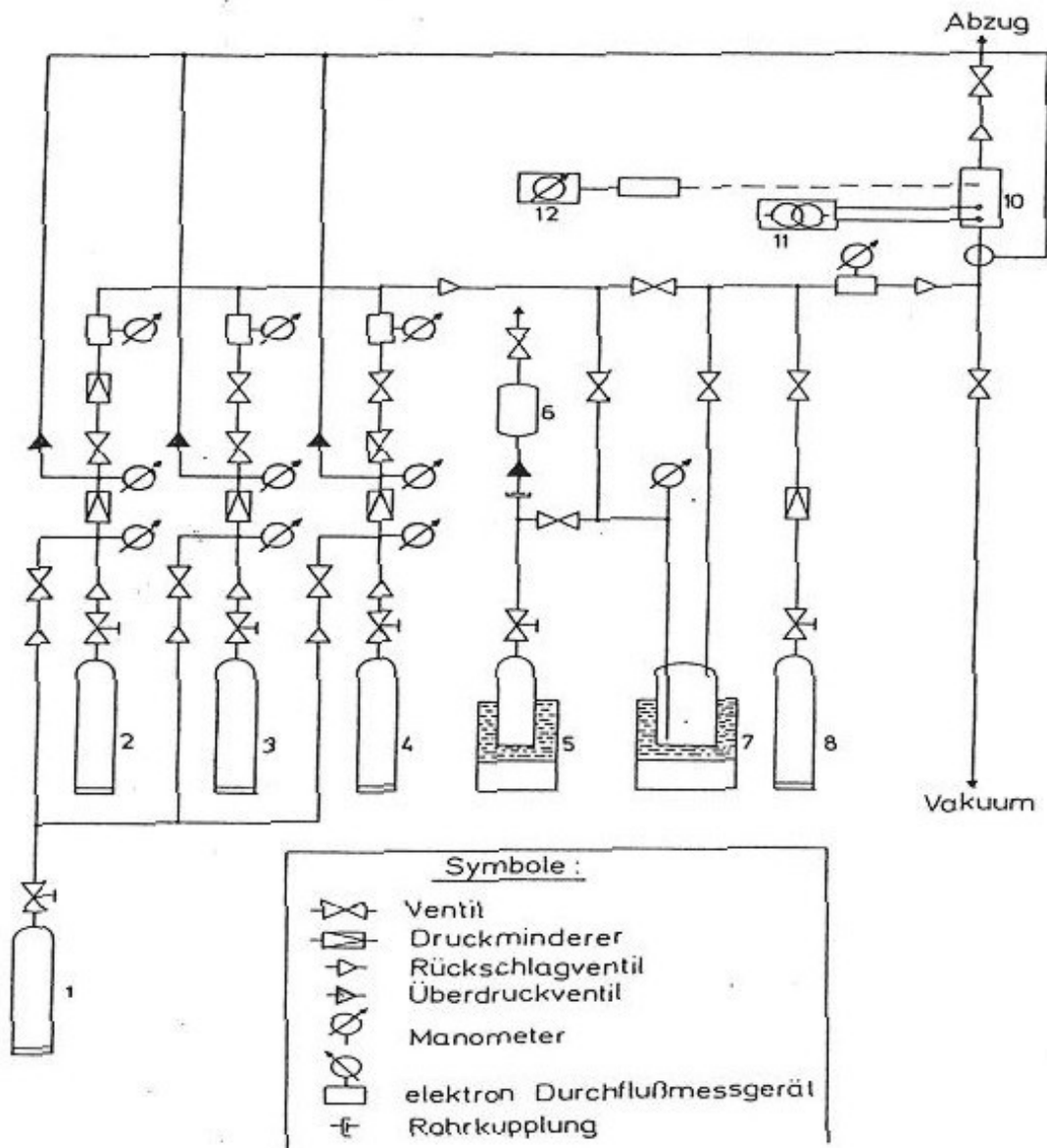


Abbildung 2: Gasflußplan der Silizium-CVD-Anlage am Ludwig Boltzmann-Institut für Festkörperphysik, Wien

wird in den Reaktor geleitet. Die Differenz zwischen der 1. Messung des Wasserstoffdurchflusses und der 2. Messung des mit  $\text{SiHCl}_3$  angereicherten Wasserstoffs ergibt die  $\text{SiHCl}_3$ -Menge und damit das Cl/H-Verhältnis. Im Reaktor wird das Substrat direkt mittels Netzgerätes (11) geheizt. Ein Teilstrahlungs-pyrometer (12) misst berührungslos die Substrattemperatur  $T$ . Chlorwasserstoff (8) kann über ein Regulierventil dem Gasstrom beigemischt werden. Aus der Literatur sind die Werte für  $p$ ,  $T$  und Cl/H bekannt [2,3]. Diese Werte dienen als Richtwerte für die ersten Versuche und wurden später variiert um den Einfluß auf Aufwachsgeschwindigkeit  $v$ , und kristallinen Aufbau der Schicht zu untersuchen.

Vor Versuchsbeginn wird das gesamte Gassystem mehrmals evakuiert und mit Argon und Wasserstoff durchspült. Aus der Trichlorsilan-Druckdose wird etwa 25-50 ml in den Sättiger gedampft. Zu Versuchsbeginn wird der Wasserstoff über das Bypassventil geleitet. Druck  $p$  und Durchflußmenge werden eingestellt. Danach wird das Bypassventil geschlossen und der Wasserstoff durchströmt den Sättiger. Das Cl/H-Verhältnis wird festgelegt. Während das Substrat aufgeheizt wird, wird das  $\text{SiHCl}_3$ - $\text{H}_2$ -Gemisch direkt in den Abzug geleitet. Sobald die Substrattemperatur  $T$  erreicht ist, wird das  $\text{SiHCl}_3$ - $\text{H}_2$ -Gemisch in den Reaktor geleitet. Am Ende des Abscheideprozesses wird das Wasserstoff-Bypassventil geöffnet und der Heizstrom abgeschaltet. Danach wird das Gassystem mit Argon gespült und evakuiert. Zur Dotierung der Silizium-Schicht wird vor dem Schließen des Bypassventiles das Dotiergas dem Wasserstoff beigemischt und die Konzentration festgelegt.

## 4 ERGEBNISSE

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der bisherigen Versuche. Alle Proben wurden mit Licht-Mikroskop und Elektronen-Mikroskop auf ihre kristallinen Eigenschaften hin untersucht. Ferner wurde eine Emissionsspektroskopische Analyse am Geotechnischen Institut der Bundesversuchsanstalt Arsenal angefertigt, die ergab, daß das gewonnene Silizium jene Qualität hat, die für photovoltaische Elemente erforderlich ist [4]. Mikrosondenanalysen mittels ERDA-Verfahren, die am Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien durchgeführt wurden, ergaben, daß kein anderes Element — im Rahmen der Nachweisgrenzen von 0,1- 1 % — in die Siliziumschicht eingebaut wurde. Thermokraftsondenmessungen dienen zur Bestimmung des Leitungstyps. Alle Proben, die ohne Dotiergasbeimischung abgeschieden wurden, waren n-Silizium. Proben, bei denen di-Boran dem Wasserstoff beigemischt wurde, waren p-Silizium.

**Tabelle 1. Aufwachparameter und Schichteigenschaften**

Schicht Nr.	$p_{\text{H}_2}$ [bar]	$T_{\text{substr}}$ [K]	Cl/H	$v$ [ $\mu\text{mmin}^{-1}$ ]	Substrat	Bemerkung	Ergebnis
CVD 1	1,2	293-1393	1/100	-	Molybdän $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ geätzt	Heizen nach Einleiten von $\text{SiHCl}_3$ begonnen kein Dotiergas	Substratmitte 20 $\mu\text{m}$ polykrist. Schicht; 1-3 $\mu\text{m}$ Kristalle, ansonsten braune Schicht, n-Silizium
CVD 2	1,2	1378	1/5	10		Weißglühen der Substratmitte kein Dotiergas	35 $\mu\text{m}$ polykristalline Schicht; 1- 5 $\mu\text{m}$ Kristalle, teilweise rekristallisiertes aufgeschmolzenes Silizium; n-Silizium
CVD 3	1,2	1383	1/5	15		Weißglühen des Substratoberteiles kein Dotiergas	50 $\mu\text{m}$ polykristalline Schicht 1- 5 $\mu\text{m}$ Kristalle; n-Silizium
CVD 4	1,1	13118	1/20	-	Molybdän HCl in situ geätzt	kein Dotiergas	keine Schicht, 50 $\mu\text{m}$ große einzelne Kristalle; n-Silizium
CVD 5	1,2	1375	1/5	15	Molybdän	kein Dotiergas	150 $\mu\text{m}$ Schicht; 3- 8 $\mu\text{m}$ Kristalle; n-Silizium
VDO 1	1,25	1373	1/4	20	Molybdän Soxhletts-gereinigt	$\text{B}_2\text{H}_6$ -Dotiergas beigemischt	220 $\mu\text{m}$ Schicht; 3- 8 $\mu\text{m}$ Kristalle; p-Silizium

## 5 HERSTELLUNG VON SUBSTRAT-MATERIAL FÜR DAS CVD-VERFAHREN

In Zukunft soll gereinigtes, metallurgisches Silizium als Substrat-Material verwendet werden. Dieses kann mittels Czochralski-Ziehverfahrens in polykristalline Form gebracht werden.

Von uns wurde mit einfachen Methoden — keramischer Ziehstab, Keramik-Tiegel — solches Material hergestellt. Es ist p-leitend, wie das Ausgangsmaterial. Mittels Halleffekt und Leitfähigkeitsmessungen wurden an verschiedenen Stellen des gezogenen Kristalls Löcherkonzentration  $p$  und Beweglichkeit  $\mu$  gemessen. Beide Werte variieren wenig entlang der Ziehrichtung,  $p$  ist  $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  und  $\mu = 60 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

## 6 ZUSAMMENFASSUNG

Mit der beschriebenen CVD-Anlage ist es möglich p- und n-dotierte Silizium-schichten herzustellen. Auf Grund der festgestellten Reinheit der Schichten, eignen sich diese ausgezeichnet für die Herstellung von Solarzellen. An den physikalischen Problemen unter Berücksichtigung der Kostenfrage wird derzeit gearbeitet. Als Substrat soll billiges, gereinigtes metallurgisches Silizium verwendet werden, das den kristallinen Aufbau der aufwachsenden Schicht unterstützt, andererseits seine Verunreinigungen (besonders Bor und Eisen) zur Verschlechterung des Wirkungsgrades der Solarzelle beitragen kann. Ferner soll der großflächige p/n-Übergang der Solarzelle den Erfordernissen entsprechend optimiert werden. Berücksichtigt man die bisher entstandenen Kosten, so zeigt sich, daß auch mit kleinem und mittleren Investitionsaufwand an der Herstellung von kostengünstigen Siliziumsolarzellen geforscht werden kann.

## 7 LITERATUR

- [1] L.P.Hunt and E.Sirtl, J.Electrochem.Soc. 119, (1972) 1741-1745.
- [2] W.R.Runyan: "Silicon Semiconductor Technology", p.65 ff. Mc Graw-Hill (1965).
- [3] C.W.Manke und L.F.Donaghey, J.Electrochem.Soc. 124 (1977) 561-569.
- [4] Gene F.Wakefield et al.: "Solar Silicon Definition", NSF/RANN/SE/AER-75-03972/FR/75/1 (1975).