

Physikalische Mechanismen der Bildung von Schwarzem Silizium bei maskenfreiem Plasmaätzen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(*Dr. rer. nat.*)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Frau Maria Gaudig

geb. am 21.12.1988 in Halle (Saale)

Nachdem ich Feynmans Beschreibung einer Rose gelesen hatte - in der er erläuterte, dass er den Duft und die Schönheit der Blume zu würdigen wisse wie jeder andere, dass aber seine physikalischen Kenntnisse dieses Erlebnis außerordentlich intensivierten, weil er auch das Wunder und die Herrlichkeit der zugrunde liegenden molekularen, atomaren und subatomaren Prozesse einbeziehen könne -, war ich den Naturwissenschaften auf immer verfallen.

Brian Greene: Der Stoff, aus dem der Kosmos ist

Erstgutachter: Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn
Zweitgutachter: Prof. Dr. Norbert Bernhard
Drittgutachter: Prof. Dr. Martin Stutzmann

Datum der Einreichung: 13.10.2017
Datum der öffentlichen Verteidigung: 11.07.2018

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	9
1 Einleitung	11
2 Physikalische Grundlagen	15
2.1 Maskenlose Plasmatexturierung von Silizium	15
2.2 Optische Eigenschaften texturierter Siliziumwafer	18
3 Experimentelle Methoden	21
3.1 Plasmaätzen	21
3.1.1 Aufbau und Funktion der Plasmaätzkammer	21
3.1.2 Plasmaprozesse	23
3.1.3 Probenpräparation	24
3.2 Mikrostrukturaufklärung und Analyse der elementaren Zusammensetzung . . .	25
3.2.1 Elektronenmikroskopie	25
3.2.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie	26
3.2.3 Raman-Spektroskopie	29
3.3 Messung der optischen Eigenschaften	30
3.4 Oberflächenpassivierung	31
3.4.1 RCA-Reinigung	31
3.4.2 Atomlagenabscheidung von Al_2O_3	31
3.5 Lebensdauerbestimmung	32
4 Plasmatexturierung von Silizium bei hohen Substrattemperaturen	35
4.1 Nadelförmige Nanostruktur mittels kapazitiver Plasmaeinkopplung bei 5°C . .	35
4.1.1 Nanostruktur	35
4.1.2 Optische Eigenschaften	36
4.1.3 Effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauern	38
4.2 Parabelförmige Mikrostruktur mittels induktiv- kapazitiver Plasmaeinkopplung bei 5°C	39
4.2.1 Mikrostruktur	39

4.2.2	Optische Eigenschaften	40
4.2.3	Effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauern	42
4.3	Superposition von Mikro- und Nanostruktur	43
4.3.1	Superpositionsstruktur	43
4.3.2	Optische Eigenschaften	44
4.4	Anpassung der Texturierungsprozesse auf Substrattemperaturen von 20 °C	46
4.4.1	Nadelförmige Texturierung bei 20 °C	46
4.4.2	Parabelförmige Texturierung bei 20 °C	48
4.4.3	Elektronische Eigenschaften der Texturen bei 20 °C	51
4.5	Diskussion	53
4.5.1	Korrelation zwischen Mikrostruktur und optischen Eigenschaften	53
4.5.2	Einfluss der Substrattemperatur auf die Plasmatexturierung	58
4.5.3	Evaluation der plasmatexturierten Wafer für Anwendungen in der Photovoltaik	61
4.5.4	Zusammenfassung	68
5	Charakterisierung der plasmatexturierten Si-Oberfläche	69
5.1	Charakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie	69
5.2	Charakterisierung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie	70
5.3	Charakterisierung mittels Raman-Spektroskopie	73
5.3.1	Ex-situ Messungen	73
5.3.2	In-situ Messung zur Untersuchung der transienten Oberflächenveränderung	79
5.4	Diskussion	81
5.4.1	Formierung und Änderung der SiO _x F _y -Schicht	81
5.4.2	Raman-Streuung zur in-situ Charakterisierung des Texturierungsprozesses	83
5.4.3	Zusammenfassung	87
6	Modell zur maskenlosen Plasmatexturierung von Silizium	89
6.1	Temperaturabhängige Mechanismen auf der Si-Oberfläche während des Plasmaätzens	89
6.1.1	Ätzrate	90
6.1.2	Adsorptions- und Desorptionsrate der SiO _x F _y -Schicht	91
6.1.3	Flächendichte der SiF _y -Teilchen	92
6.1.4	Substrattemperatur	93
6.1.5	Transienter Verlauf von $h(t)$, $d(t)$, $n_{siF_y}(t)$, $T(t)$ senkrecht zur Oberfläche (1D)	93
6.2	Lineare Stabilitätsanalyse von anisotropem Ätzen (2D)	95
6.3	Diskussion	98

6.3.1	Parameterbereich für anisotropes Plasmaätzen	98
6.3.2	Mechanismen zur Verstärkung von kleinen Wellenlängen	100
6.3.3	Anleitung zur Herstellung von plasmatexturiertem Silizium	103
6.3.4	Zusammenfassung	104
7	Zusammenfassung und Ausblick	105
	Literaturverzeichnis	109
A	Anhang	123
A.1	Auswirkungen auf Reflexion und Transmission eines planaren Wafers durch Verringerung der Frontreflexion	123
A.2	Variation der kapazitiven Leistung des nadelförmigen Texturierungsprozesses .	124
A.3	Berechnung der Absorption für verschiedene Waferdicken	126
A.4	Röntgenphotoelektronenspektren	128
A.5	Quantitative Auswertung des transienten Verlaufs von $h(t)$, $d(t)$, $n_{SiF}(t)$ und $T(t)$ senkrecht zur Oberfläche (1D)	129
A.6	Lineare Stabilitätsanalyse von anisotropem Ätzen	130
	Danksagungen	135

Abkürzungsverzeichnis

ALD	Atomlagenabscheidung
CCP	kapazitiv gekoppelte Leistung
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIB	Focused Ion Beam
FWHM	Halbwertsbreite
ICP	induktiv gekoppelte Leistung
NIR	nahen Infrarot-Bereich
PECVD	plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
QSSPC	Quasistationäre Photoleitfähigkeit
RCA	Radio Cooperation of America
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RIE	reaktiven Ionenätzen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie



Kapitel 1: Einleitung

Maskenlose Plasmatexturierung von kristallinem Silizium hat sich in den letzten 20 Jahren vom unerwünschten Nebeneffekt beim reaktiven Ionenätzen (RIE) zur Erzeugung von tiefen Mikrostrukturen (mit Gräbentiefen von mehreren 100 Mikrometern und entsprechend hohen Aspektverhältnissen bis zu 50:1) in der Mikroelektronik und Halbleitertechnologie [9, 30, 98] zu einem eigenständigen Forschungsthema entwickelt [12, 27, 44, 48, 59, 88]. Sie ermöglicht eine schnelle Mikro- bzw. Nanostrukturierung von Siliziumoberflächen mit pyramiden-, parabel- oder sogar stark nadelförmigen Texturen. Diese Oberflächenmodifikation führt zu einer verbesserten Lichteinkopplung und damit zu einer fast vollständigen Unterdrückung der Oberflächenreflexion, was die Proben visuell schwarz erscheinen lässt (schwarzes Silizium oder black silicon – b-Si). Damit besitzen die texturierten Substrate optische Vorteile gegenüber untexturiertem, „grauem“ Silizium, welches aufgrund des hohen Brechungsindex von Silizium über 30 % des eingestrahlt Lichtes an der Grenzfläche zu Luft reflektiert. Die erhöhte Lichteinkopplung in den Siliziumwafer ist interessant für alle Anwendungen, die gleichzeitig Silizium als Halbleitermaterial und hohe Lichtabsorption kombinieren, wie für verschiedene optische Systeme (z.B. Sensoren, Photodetektoren) [25, 33, 86], photothermische Umwandler [54] oder für hydrophobe, bakterizide Oberflächen [27, 94].

Des Weiteren bietet diese Texturierungstechnik im Besonderen auch ein großes Potential für photovoltaische Systeme zur Herstellung von stark Licht-absorbierenden Solarzellen, worauf auch der Fokus der in dieser Arbeit hergestellten plasmatexturierten Si-Wafer liegt [26, 48, 50, 59, 70, 104]. In herkömmlichen Verfahren in der Photovoltaikindustrie wird die Reflexionsverringerng durch nasschemische Texturierungsmethoden und einer Antireflexschicht realisiert. Hauptvorteile der Plasmatexturierung sind im Vergleich (i) die deutlich stärkere Verringerung der Reflexion ohne zusätzliche Antireflexschicht, (ii) die Möglichkeit, ultradünne ($< 40 \mu\text{m}$) Wafer zu texturieren, (iii) geringerer Materialverlust im Vergleich zu herkömmlichen Texturierungsmethoden und (iv) ein unabhängiges Texturieren bezüglich der Beschaffenheit und Vorbehandlung der Si-Oberfläche. Der letzte Punkt ermöglicht die Texturierung von multikristallinen Materialien sowie Diamantdraht gesägten oder kerfless („ohne Verlust“) hergestellten Wafern für Solarzellen, beides Technologien mit Zukunftspotential für die Photovoltaikindustrie durch Reduzierung des Materialverlustes während der Waferherstellung [2, 67, 106]. Mehrere Forschungsgruppen konnten bereits erfolgreich hoch effiziente Solarzellen mit maskenlos plasmatexturierten, schwarzen Si-Wafern herstellen. Dabei wurden die Herausforderungen der erhöhten effektiven Oberfläche für die Passivierung, die Emitterdiffusion und die Kontaktformierung gelöst durch die Verwendung neuer Materialsysteme für die Passivierung (Al_2O_3 durch

Atomlagenabscheidung (ALD)-Abscheidung) [60, 71] und der Entwicklung neuer Solarzellkonzepte (Heteroverbindungen für den p/n-Übergang und komplette Rückseitenkontaktierung) [26, 76, 109].

Für die Herstellung von plasmatexturierten Wafern werden zur Zeit jedoch noch größtenteils kryogene Ätzprozesse verwendet, bei denen die Substrattemperatur mit einem Stickstoffkreislauf auf -30 °C bis -110 °C heruntergekühlt werden muss. Für eine kosteneffizientere Produktion von schwarzem Silizium werden jedoch Prozesse bei hohen Substrattemperaturen, bei möglichst 20 °C ohne hohe Kühlleistung bevorzugt. Aus diesem Grund ist ein Ziel des experimentellen Teils dieser Arbeit, schwarzes Silizium mittels maskenloser Plasmatexturierung bei Substrattemperaturen über 0 °C herzustellen, welches gute optoelektronische Eigenschaften für Photovoltaik-Anwendungen besitzt.

Zweiter Schwerpunkt der Arbeit ist ein detaillierteres wissenschaftliches Verständnis des Texturierungsmechanismus bei hohen Substrattemperaturen. Diese Zielstellung wird motiviert mit der komplexen und zeitaufwendigen experimentellen Optimierung von schwarzen Si-Prozessen aufgrund der verschiedenen Plasmaparameteroptionen, unterschiedlichen Kammersystemen oder Plasmaquellen. Dies soll durch die Entschlüsselung des Texturierungsvorganges verbessert werden. In dem Forschungsgebiet existieren zwar Ansätze über die Formierung der Strukturen von schwarzem Silizium sowie experimentelle Untersuchungen, allerdings sind die Bemühungen zum genauen physikalischen Verständnis des maskenlosen Plasmaprozesses noch nicht zufriedenstellend [1, 16, 28, 85]. Im Speziellen die Faktoren und Mechanismen, die zu einer ersten Anfangsaufrauung führen und die diese dann verstärken, sind ungeklärt. Somit lassen sich die Ziele dieser Arbeit in zwei Schwerpunkte einteilen:

- Optimierung eines maskenlosen Plasmaätzprozesses bei hohen Substrattemperaturen für schwarze Si-Wafer, die für Solarzellen geeignet sind und
- Entwicklung eines theoretischen Modells für den maskenlosen anisotropen Ätzprozess mit dem Fokus auf temperaturabhängige Oberflächenprozesse.

Zum besseren Verständnis der Prozesse werden dazu Untersuchungen der texturierten Oberfläche mit hochauflösenden Methoden vorgenommen, um die elementare Zusammensetzung und Mikrostruktur abzubilden.

Nachdem in Kapitel 2 die physikalischen Grundlagen und im Kapitel 3 die Methoden zur Texturierung und Charakterisierung erläutert werden, werden die Ergebnisse der Arbeit in drei Schwerpunkte eingeteilt. Im Kapitel 4 werden die experimentellen Ergebnisse der Plasmatexturierung präsentiert und die Mikrostrukturen der texturierten Oberflächen, deren optische und elektronische Eigenschaften mit dem Fokus auf das Texturieren bei hohen Substrattemperaturen über 0 °C untersucht. Zudem wird die Eignung der plasmatexturierten Wafer für Solarzellen im Vergleich zur nasschemischen Texturierung analysiert. Die Charakterisierung plasmatexturierter Oberflächen erfolgt im Kapitel 5. Dabei geht es vor allem um die elementare Zusammen-

setzung der texturierten Oberfläche des Wafers und deren Transformation während des Plasmaprozesses. Dazu werden Ergebnisse aus Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)- und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Untersuchungen der Oberflächen präsentiert, sowie erstmalig in-situ Messungen der maskenlosen Plasmatexturierung mit Ramanspektroskopie vorgestellt. Diese Ergebnisse werden für die Modellierung im folgenden Kapitel herangezogen. Als letztes wird ein theoretisches Modell für den Texturierungsprozess mit dem maskenlosen Plasmaverfahren in Kapitel 6 vorgestellt. Über eine lineare Stabilitätsanalyse werden Plasmabedingungen für eine Erzeugung und Verstärkung der Aufrauung durch kleine Temperaturfluktuationen benannt und diskutiert.

Kapitel 2: Physikalische Grundlagen

2.1 Maskenlose Plasmatexturierung von Silizium

Als maskenlose Plasmatexturierung wird die Behandlung von Oberflächen in einem ätzenden Niederdruckplasma bezeichnet, welche im Ergebnis eine stark aufgeraute Oberfläche mit Strukturdimensionen im Nano- bis Mikrometerbereich erzeugt. Im Gegensatz zu Prozessen mit zusätzlich aufgetragener Maske auf der Oberfläche (z.B. durch Fotolithografie) muss dieser Schritt für die hier verwendete Texturierungsmethode nicht angewendet werden. Die Texturierung entsteht vielmehr durch einen selbstmaskierenden Prozess auf der Substratoberfläche in Zusammenspiel mit den Plasmagasen. Jansen *et. al.* dokumentierten den Prozess erstmalig ausführlicher für Silizium im Jahr 1995 als unerwünschten Nebeneffekt während des kryogenen Trockenätzens von Silizium mit einem $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CHF}_3$ -Plasmagasmischung zur Erzeugung von bis zu 200 μm tiefen Mikrostrukturen mit hohen Aspektverhältnissen (bis zu 10:1) [28]. Die grundlegenden Hauptmechanismen, die während der Experimente zur maskenlosen Plasmatexturierung von Silizium stattfinden, werden im Folgenden mit Fokus auf den Einfluss der Substrattemperatur erläutert.

Im Plasma wechselwirken verschiedene Teilchen mit der Oberfläche: Neben Elektronen können dies positiv (und teilweise negativ) geladene Ionen sein, sowie unangeregte oder angeregte (Radikale) neutrale Teilchen. Die hoch reaktiven Radikale agieren dabei aufgrund ihrer elektrischen Neutralität ohne Vorzugsrichtung im Plasma, sodass sie die Oberfläche isotrop angreifen. Im Gegensatz dazu weisen Ionen eine Vorzugsrichtung auf, wenn ein elektrisches Potential zwischen Plasma und Probe vorhanden ist.

Aufgrund der hohen Bindungsenergie zwischen Halogen-Atomen und Silizium werden im Allgemeinen Halogene zum Ätzen von Silizium verwendet. Fluor wird dabei bevorzugt verwendet, da das Reaktionsprodukt SiF_4 einen hohen Dampfdruck für eine hohe Ätzrate aufweist. Unter einer reinen F-Atmosphäre wird Silizium isotrop geätzt. Zur Erzeugung von texturierten Oberflächen muss gleichzeitig noch ein anisotroper Prozess die Seitenwände der Texturen vor dem Ätzen schützen, während Strukturtäler im Vergleich zu den Spitzen stärker geätzt werden. Für den schützenden Maskierungs- oder Passivierungsvorgang der Seitenwände werden hauptsächlich Sauerstoff- oder Kohlenstoff-Gasgemische dem Plasma zugesetzt. Sie verringern die Ätzrate an den Seitenwänden durch Ablagerung von dünnen Maskierungsschichten (Polymer- bzw. Oxidschichten) [56, 84, 90].

In der Literatur werden experimentell zwei verschiedene Konfigurationen zur Erzeugung von texturierten Si-Oberflächen mit hohen Aspektverhältnissen angewendet: Zum einen der Bosch[®]-

Prozess, bei dem der isotrope Ätzworgang und der Schutzprozess der Seitenwände zeitlich getrennt voneinander abläuft [88]. Während des kurzen Ätzprozesses werden lediglich F-haltige Gase verwendet, wodurch Silizium homogen geätzt wird. Anschließend werden C-haltige Gase in die Kammer geleitet. Es bilden sich Polymerketten auf der Si-Oberfläche, wodurch diese gegen den Angriff von F-Radikalen geschützt ist. Die Polymerschicht in den Tälern wird während des Ätzworgangs durch Ionen, die senkrecht auf die Probe gerichtet sind, abgetragen. Diese beiden Prozesse werden abwechselnd für kurze Zeiten (< 1 min) durchgeführt. Der Prozess hat den Vorteil, dass er bei Raumtemperatur stattfindet, sodass keine Kühlleistung der Probe aufgewendet werden muss. Allerdings ist die Prozesszeit relativ lang und es entstehen geriffelte Seitenwände durch den Wechsel zwischen Ätzen und Passivieren.

Bei der zweiten Plasmakonfiguration, dem sogenannten RIE-Ätzen, werden beide Gase gleichzeitig in einem Texturierungsprozess verwendet, beispielsweise SF_6 und O_2 oder Fluorcarbonverbindungen. Damit stehen beide Prozesse, Ätzen und Passivierung, in Konkurrenz um die Si-Atome. Von Bedeutung ist zusätzlich der Einfluss der Ionen, welche die Passivierungsschicht abtragen kann, sodass Silizium an den Stellen geätzt wird.

Reaktives Ionenätzen in einem SF_6/O_2 -Plasma

Im Rahmen dieser Arbeit wird die RIE-Methode angewendet – geätzt wird mit einem SF_6/O_2 -Gasgemisch. Zur Formierung von texturierten Oberflächen sind folgende Mechanismen verantwortlich (siehe Abb. 2.1) [28, 85]: F-Radikale diffundieren in die obersten Monolagen von der Silizium-Schicht und werden dort eingebaut [19, 55]. Durch Umordnung können sich 4 F-Atome mit einem vierwertigen Si-Atom zu SiF_4 bilden, welches dann die Bindung zum Substrat verliert und desorbiert. Diese Ätzreaktion läuft isotrop und exotherm ab. Zur gleichen Zeit reagieren O-Radikale aus dem Plasma ebenso mit der Siliziumoberfläche unter Bildung einer Siliziumoxidschicht. Die F- und O-Atome stehen damit in Konkurrenz um freie Si-Bindungen. Dabei bildet sich eine dünne SiO_xF_y -Schicht auf der Oberfläche aus, die eine gewisse Ätzbarriere gegen F-Radikale (kleiner als jene von SiO_2) bildet [8, 68]. Diese Schicht wird als selbstmaskierende Passivierungs- oder Maskierungsschicht bezeichnet. Sie ist verantwortlich für den Schutz der Seitenwände von bereits entstandenen Strukturen gegen den Ätzangriff. Sie ist extrem instabil gegenüber hohen Temperaturen und Einwirkungen durch Ionen. Während bei tiefen Temperaturen (-100 °C) Schichtdicken bis knapp 100 nm erreicht werden, desorbieren diese mit zunehmender Proben temperatur bis zu etwa 1 nm bei Raumtemperatur [16]. Auf die Oberflächen treffenden Ionen tragen zusätzlich zu einem Abtragen der Schicht bei; dieser Mechanismus wird als physikalisches Ätzen bezeichnet, zur Abgrenzung gegen das chemische Ätzen durch Reaktionen von F mit Si. Mit zunehmender Ionenenergie wird der Abtrag der Schicht erhöht. Aus diesem Grund wird die Bildung der Passivierungsschicht in den Tälern stark gehemmt, da diese Flächen senkrecht zur Richtung des Ionenflusses für einen maximal möglichen Impulsübertrag ausgerichtet sind. Im Gegensatz dazu stehen die Seitenwände unter einem Winkel zur mittleren Geschwindigkeitsrichtung der Ionen, sodass die gebildete SiO_xF_y -

Schicht dort stabiler bleibt. Für die Spitzen der Strukturen wird angenommen, dass sich die dort gebildete dielektrische SiO_xF_y -Schicht auflädt und die Ionenbahn von den Spitzen ablenkt. Ionen, die an den Seitenwänden reflektiert werden, gelangen zusätzlich zu den Tälern und ätzen die Passivierungsschicht (Trenching-Effekt). Dieser Effekt kann die wachsende Strukturen mit zunehmender Ätzzeit erklären. Für die Bildung der Strukturen müssen beide Vorgänge, Passivierung und Ätzen, in einem bestimmten Gleichgewicht sein. Dieser Bereich, der auch als „Overpassivation“-Bereich bezeichnet wird, wird durch die Plasmabedingungen und damit den Plasmametern wie Gasflüsse, Druck, Plasmaleistung und Substrattemperatur bestimmt. Offen bleiben die Mechanismen, die zur Ausbildung der Anfangsrauigkeit führen. Dafür gibt es verschiedene Erklärungsversuche in der Literatur: eine zufällige Anfangsmaskierung durch SiO_2 oder andere Kontaminationen auf der Oberfläche [40], eine zufällige Aufrauung durch den Ioneneinfluss und neutrale Teilchen [14, 64, 108], eine schon vorhandene Mikroaufrauung [1] oder eine zufällige Maskierung durch die SiO_xF_y -Schicht [29]. In Kapitel 6 wird die These, dass durch Temperaturschwankungen auf der Oberfläche Anfangsaufrauungen entstehen, eingeführt und diskutiert.

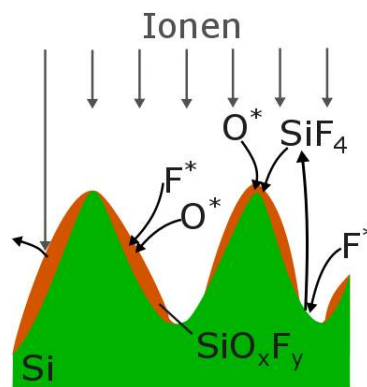


Abbildung 2.1: Modell zur RIE-Texturierung von Silizium durch ein SF_6/O_2 -Plasma.

Einfluss der Substrattemperatur auf den Texturierungsprozess

Im Rahmen dieser Arbeit stehen vor allem Einflüsse der Substrattemperatur auf die Texturierung im Vordergrund. Im vorherigen Abschnitt wurde in diesem Zusammenhang bereits die Temperaturabhängigkeit der für den anisotropen Ätzprozess wichtigen Maskierungsschicht erläutert. Plasmatexturierung von Silizium wurde zunächst bevorzugt unter kryogenen Bedingungen bei Ätztemperaturen im Bereich von -40°C bis -110°C hergestellt, aufgrund der doch erstaunlichen Stabilität gegen Temperaturschwankungen, die während des Ätzens teilweise schwer zu kontrollieren sind [42, 54, 70, 75, 77, 85, 92]. Bei erhöhter Substrattemperatur scheint das experimentelle Fenster für die Plasmatexturierung von Si kleiner zu sein. Schnell *et. al.* zogen den Schluss, dass bei Temperaturen über 10°C bis 20°C „keine vernünftige Texturierung“ mehr auftritt [77]. Begründet wurde dies mit der „unzureichenden Maskierung während des Ätzens“. Mittlerweile wurden jedoch mehrere Plasmatexturierungsprozesse bei Ätztemperaturen

über 0 °C bis etwa Raumtemperatur entwickelt, die ähnliche Mikrostrukturen aufweisen, wie die der kryogenen Prozesse [44, 65, 88, 102].

Um den Einfluss der Substrattemperatur auf das Ätzergebnis zu ermitteln, soll hier kurz erläutert werden, wodurch lokale Temperaturänderungen resultieren können. Temperaturerhöhung des Wafers während des Plasmaätzens können beispielsweise durch folgende Quellen verursacht werden:

- physikalischer Einfluss durch Ionen im Plasma (abhängig vom Plasmapotential zwischen Plasma und Probe);
- exotherme Reaktionen durch Wechselwirkung von Plasmapartikel und Silizium auf der Oberfläche;
- generierte Wirbelströme im Si-Wafer;
- Konvektionen im Plasma;

Die letzten zwei Quellen werden für die Plasmatexturierung nicht weiter betrachtet, da deren Einfluss auf die Temperaturerhöhung im Wafer gering ausfällt und eher unabhängig von der gewählten Plasmakonfigurationen ist [30, 97]. Der Einfluss der Ionenstromdichte auf die Probenoberfläche kann hingegen durch Einstellung der Plasmaparameter, besonders durch die kapazitive Leistung, variiert werden. Laut Jansen *et. al.* beträgt beispielsweise der ionische Wärmefluss für ein dichtes, induktiv gekoppeltes SF₆-Plasma¹ etwa 0,2 W/cm⁻² [30]. Zudem findet das Ätzen von Si mit F unter Emission der thermischen Energie von etwa 17 eV pro Reaktion statt. Dabei wird eine Wärme von 15 Jcm⁻²µm⁻¹ pro Fläche und pro Ätzrate erzeugt. Ohne aktive Wärmeabfuhr kann sich der Wafer durch diese zwei Prozesse stark erhitzen. Oehrlein *et. al.* konnten eine Temperaturerhöhung von 15 °C auf 100 °C durch einen Plasmaätzprozess messen [55]. Um die Temperatur während des Ätzens konstant zu halten, wird in dieser Arbeit eine aktive Rückseitenkühlung verwendet. Dabei wird ein kleiner Helium-Fluss durch den gekühlten Probenhalter an die Rückseite der Probe geleitet. Nichtsdestotrotz kann es auch mit so einer Kühlung während des Ätzprozesses zur Erhöhung der Substrattemperatur auf der Frontseite um einige 10 K kommen, wie experimentell nachgewiesen wurde [30, 97].

2.2 Optische Eigenschaften texturierter Siliziumwafer

Plasmatexturierte Siliziumwafer können eine hohe Absorption von über 99 % im sichtbaren Wellenlängenbereich, sowie eine effiziente Lichtstreuung im nahen Infrarot-Bereich (NIR) erreichen [26, 59]. Die optischen Eigenschaften werden dabei durch die Mikrostrukturen beeinflusst, genauer gesagt durch die mittlere laterale Periodizität bzw. Korrelationslänge und

¹Bei einer Plasmaleistung von 2500 W, einem SF₆-Fluss von 600 sccm, Plasmapotential von 25 V, Elektronentemperatur von 4 eV und Ionenstromdichte von 8 mA.

Strukturhöhe sowie das Höhenprofil. Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften texturierter Oberflächen können zur vereinfachten Beschreibung der Wellenausbreitung zwei Modelle unterschieden werden in Abhängigkeit von der Dimension der lateralen Korrelationslänge D :

- Für $D \ll \lambda$ wird die texturierte Oberfläche nach der Effektiv-Medium-Theorie als planare Schicht approximiert, die parallel zur Oberfläche einen konstanten Brechungsindex und senkrecht zur Oberflächenebene einen variierenden Brechungsindex aufweist [87].
- Für $D \gg \lambda$ kann die Lichtausbreitung durch Geometrische Strahlenoptik beschrieben werden.

Im ersten Fall ($D \ll \lambda$) wird der texturierte Bereich als optisch dünner Film betrachtet. Die Lichtausbreitung findet dann an einer planaren Grenzfläche statt. Der texturierten Oberfläche wird dabei ein effektiver Brechungsindex zugeordnet, der von dem lateralen Silizium-Luft-Anteil abhängt und sich von Luft zum Si-Bulk ändert. Der zweite Fall ($D \gg \lambda$) kann beispielsweise für die nasschemisch texturierte Siliziumoberflächen angewendet werden. Die typischen Dimensionen dieser Texturen liegen üblicherweise bei $10 \mu\text{m}$. Unter diesen Bedingungen kann die Lichtausbreitung nach der Strahlenoptik beschrieben werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Wellenlängenbereich von 200 nm bis 1200 nm betrachtet (was etwa dem nutzbaren Spektralbereich einer Siliziumsolarzelle entspricht). Gleichzeitig liegen die Dimensionen der plasmatexturierten Oberflächenstrukturen in den Größenordnungen zwischen 100 nm ... $1 \mu\text{m}$. Damit können die beiden Grenzfälle für plasmatexturierte Oberflächen zumindest nicht für den gesamten Wellenlängenbereich zur Auswertung der optischen Spektren herangezogen werden. Im Allgemeinen werden daher Wellenoptik-Methoden zur Beschreibung und Simulation der optischen Eigenschaften von plasmatexturierten Strukturen verwendet [54, 91].

Bei texturierten Siliziumwafern wird prinzipiell zwischen zwei optischen Eigenschaften unterschieden, die charakteristisch für texturierte Frontseiten im Nano- bis Mikrometerbereich sind:

- Unterdrückung der Reflexion auf der Oberfläche (Antireflexion) und
- Lichtstreuung der transmittierten Strahlung in verschiedene Winkel.

Die Auswirkung beider Eigenschaften auf Reflexion und Transmission an der Frontseite von Siliziumwafern ist in Abbildung 2.2 im Vergleich zum Strahlengang an einer planaren Schicht dargestellt. Durch Erhöhung der Antireflexion wird mehr Licht in den Absorber eingekoppelt, was zu einer Erhöhung der Absorption führt. Dies ist im Besonderen für Silizium erstrebenswert, da aufgrund des hohen Brechungsindexunterschiedes zwischen Luft und Silizium die Reflexion mit minimal 30% relativ groß ist.

Durch Lichtstreuung der transmittierten Strahlung in höhere Winkel wird der optische Weg

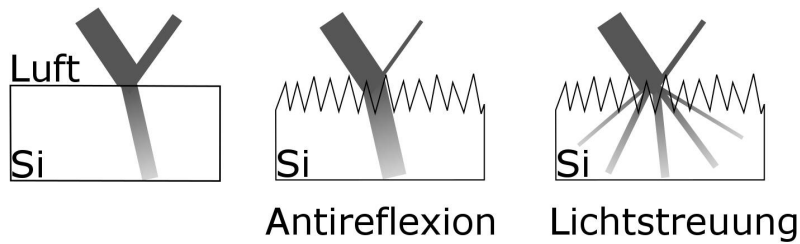


Abbildung 2.2: Modell zur Veranschaulichung der Wirkung von Antireflexion und Lichtstreuung auf der Waferfrontseite auf die Ausbreitung von eingestrahlttem Licht. Als Referenz ist links die Reflexion und Transmission durch den Wafer von einem planaren Siliziumwafer dargestellt, in der Mitte sind die Änderungen durch erhöhte Antireflexion und rechts die Änderungen durch Lichtstreuung vereinfacht gezeigt.

durch den Absorber vergrößert, wodurch die Absorption nach dem Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetz erhöht wird. Werden durch Streuung die Strahlung in so große Winkel abgelenkt, dass Totalreflexion an den Wafergrenzflächen stattfindet, wird die Absorption zusätzlich erhöht. Die Notwendigkeit der Lichtstreuung ist bei Siliziumwafern (Schichtdicke $< 200 \mu\text{m}$) aufgrund des geringen Absorptionskoeffizienten von Silizium ab Wellenlängen oberhalb von etwa 900 nm gegeben. Erhöhung des optischen Weges durch Lichtstreuung würde dazu führen, dass auch diese Photonen mit höheren Wellenlängen für die Absorption genutzt werden können. Für maximale Absorptionen im Silizium sollten demnach die Mikrostrukturen sowohl hinsichtlich effizienter Antireflexion und Lichtstreuung optimiert werden [82].

Zum Vergleich der optischen Spektren hinsichtlich effizienter Antireflexion bzw. Lichtstreuung werden bei den Auswertungen jeweils zwei Grenzfälle als Referenz für die Absorption herangezogen: Für perfekte Antireflexion wird die Reflexion an der Frontseite komplett unterdrückt, sodass für die Absorption für Si-Wafer mit einer Dicke W folgende Approximation angenommen werden kann:

$$A_{\text{PAR}}(\lambda) \approx 1 - (1 - R_{\text{Si}}(\lambda)) \exp[-\alpha(\lambda)W] - R_{\text{Si}}(\lambda) \exp[-2\alpha(\lambda)W] \quad (2.1)$$

mit dem Absorptionskoeffizienten α und der Reflexion an der Grenzfläche Silizium-Luft $R_{\text{Si}} = \frac{(n(\lambda)-1)^2 + \kappa(\lambda)^2}{(n(\lambda)+1)^2 + \kappa(\lambda)^2}$, dem realen und komplexen Brechungsindex n und k . Für optimale Lichtstreuung wird die Näherung von Yablonovitch verwendet, der von einer Lambert'schen Streuung an der Oberfläche ausgeht. Die Verlängerung des optischen Weges beträgt für Silizium in diesem Fall $4n^2$, wenn Vorder- und Rückseite das Licht gleichermaßen streuen [100, 101]

$$A_{\text{Yabl}} = 1 - \frac{\exp[-4\alpha(\lambda)W]}{1 - \left(1 - \frac{1}{n(\lambda)^2}\right) \exp[-4\alpha(\lambda)W]} \quad (2.2)$$

Für die Werte für die Brechungsindizes $n(\lambda)$ und $\kappa(\lambda)$ sowie dem Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ sind Daten aus [21] verwendet worden.

Kapitel 3: Experimentelle Methoden

3.1 Plasmaätzen

3.1.1 Aufbau und Funktion der Plasmaätzkammer

Bei der verwendeten Plasmaätzkammer handelt es sich um eine PlasmaLab 100 ICP 65 von Oxford Instruments (siehe Abb. 3.1). Die Plasmaanregung erfolgt durch ein elektrisches Wechselfeld mit einer Hochfrequenz von 13,56 MHz. Durch das elektrische Feld werden Elektronen und andere geladene Teilchen im Gas beschleunigt, die dann mit Molekülen in dem Gasgemisch zusammenstoßen. Bei ausreichend hohen Energien können diese Moleküle durch inelastische Stöße ionisiert werden. Überwiegt die Ionisierung gegenüber Rekombinationsprozessen wird bei hohen elektrischen Leistungen und unter einem bestimmten Druck ein Plasma erzeugt. In der hier verwendeten Plasmakammer kann das Plasma sowohl kapazitiv (kapazitiv gekoppelte Leistung (CCP)) über den Probenhalter (Elektrode) als auch induktiv (induktiv gekoppelte Leistung (ICP)) über eine Spule oberhalb der Kammer gezündet werden. Über ein Anpassnetzwerk (matching unit) mit jeweils zwei Drehkondensatoren wird gewährleistet, dass die erzeugte Leistung maximal ins Plasma eingekoppelt wird. Die Frequenz von 13,56 MHz ist dabei so gewählt, dass die Elektronen dem Feld folgen können, während die schwereren Ionen zu träge sind, um der Richtungsänderung des elektrischen Feldes in der kurzen Zeit zu folgen. Der dadurch entstehende Stromdichtefluss durch die Elektronen an den Kammerwänden wird durch die Ausbildung von sogenannten Schichten an den Kammerwänden ausgeglichen. Diese Potentialdifferenzen zwischen dem Plasmabulk und den Kammerwänden hängt unter anderem von der Konfiguration der Plasmakammer und von dem Plasmagenerator ab [38, 39]. Durch die kapazitive Leistungseinkopplung kann es zu einer teilweise starken negativen Aufladung der Elektrode im Vergleich zum Plasma kommen, sodass positive Ionen senkrecht auf die Probe beschleunigt werden. Dieses Potential wird als DC bias bezeichnet. Deren Größe wird hauptsächlich durch die kapazitiven Plasmaleistung bestimmt; je höher die Leistung, desto größer wird der DC bias. Der DC bias ist allerdings auch abhängig von Druck, Gasart und Gasflüssen. Durch die induktive Leistungseinkopplung kann die Plasmadichte unabhängig von der Ionenenergie eingestellt werden, was im Vergleich zum kapazitiven Plasmagenerator von Vorteil sein kann, wenn eine hohe Teilchenflussdichte bei gleichzeitig geringer Ionenenergie erreicht werden möchte. Die Kammer besteht im Inneren aus Aluminium. Gegenüber anderen Materialien ist Aluminium für das Plasmaätzen von Silizium favourisiert, da die Kontamination während des Plasmaätzens auf der Probenoberfläche gering gehalten wird [40, 43]. Über eine Turbomolekularpumpe und

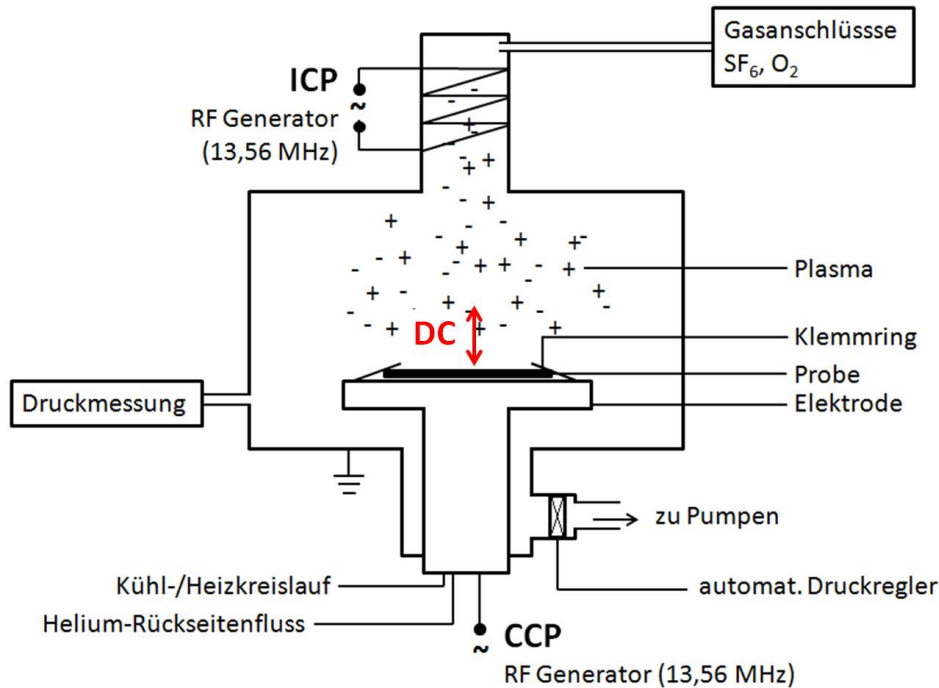


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Plasmaätzanlage von Oxford Instruments mit den wichtigsten Anschlüssen.

einer Vorpumpe kann ein Hochvakuum von bis zu $8 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht werden. Beim Ätzen wird im Allgemeinen bis zu einem Druck von mindestens $6 \cdot 10^{-5}$ mbar abgepumpt, bevor mit den Prozessen gestartet wird. In dem Probenhalter befindet sich eine elektrische Heizung, sowie ein Kühlkreislauf, womit die Elektrode und damit die darauf befindliche Probe gekühlt bzw. beheizt werden kann. Mittels eines Thermoelements in der Elektrode wird die Temperatur auch während des Plasmaprozesses gemessen und konstant gehalten. Im Vakuum ist der Wärmekontakt zwischen Probe und Probenhalter nur durch Wärmestrahlung gegeben. Für eine bessere Wärmeübertragung wird daher ein Heliumfluss durch die Elektrode auf die Rückseite der Probe geleitet. Diese so genannte Helium-Rückseitenkühlung (Helium backside cooling) erfordert allerdings eine Klemmung des Wafers auf die Elektrode, um die Probe auf der Unterlage zu halten. An der Anlage von Oxford wird dafür ein Klemmring aus Graphit oder einer aus Quarz verwendet. Der Klemmring aus Graphit wird mittels Schrauben manuell auf der Probe angebracht; der Ring aus Quarz klemmt die Probe maschinell mit einem bestimmten Anpressdruck.

Insgesamt können folgende Plasmaparameter unabhängig¹ eingestellt werden:

- O₂-Gasfluss bis 100 sccm;
- SF₆-Gasfluss bis 100 sccm;

¹Bei zu großen Gasflüssen hängt der minimal erreichbare Druck auch von der Leistung der Pumpen ab.

- Druck bis maximal 133 μ bar;
- Probentemperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $60\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- kapazitive Plasmaleistung bis 300 W;
- induktive Plasmaleistung bis 600 W;
- Helium-Rückseitendruck bis 67 mbar;
- Ätzzeit.

Des Weiteren befindet sich um die Ladeschleuse eine Glovebox, die mit Stickstoff gefüllt ist, sodass texturierte Proben nach dem Ausschleusen aus der Kammer zunächst keinen Kontakt mit Umgebungsluft haben.

3.1.2 Plasmaprozesse

Der Fokus des experimentellen Teils dieser Arbeit ist die Erzeugung von plasmatexturierten Si-Oberflächen, die hinsichtlich einer stark verminderten Reflexion optimiert werden sollen. Die konkrete Mikrostruktur und die elektronischen Eigenschaften der texturierten Wafer waren zunächst nur zweitrangig, sodass für die Optimierung der Strukturen die optischen Eigenschaften visuell und durch Messung der direkten Reflexion verglichen wurden. Es wurden zwei verschiedenen Plasmakonfigurationen entwickelt, die beide unabhängig voneinander optimiert wurden:

- ein rein kapazitiv gekoppelten Plasmatexturierungsprozess – **CCP-Prozess** – zur Erzeugung von nadelförmigen Texturen,
- ein induktiv und kapazitiv parallel gekoppelten Plasmatexturierungsprozess – **ICP+CCP-Prozess** – zur Erzeugung von parabelförmigen Texturen.

In Tabelle 3.1 sind die Plasmaparameter, die mit dem Graphit-Klemmring durchgeführt werden, für die beiden Prozesse bei Substrattemperaturen von $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Im Vergleich zum ICP+CCP-Prozess, bei dem bereits nach etwa 7 min stark antireflektive Oberflächen hergestellt werden können, muss für den CCP-Prozess die Ätzzeit erhöht werden, um vergleichbar antireflektive Oberflächen herzustellen. Die Eigenschaften der beiden beiden Prozesse bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind in den Kapiteln 4.1 und 4.2 beschrieben. Anschließend wurden die Texturierungsprozesse für Substrattemperaturen von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erweitert, die in Kapitel 4.4 beschrieben werden. Des Weiteren wird der CCP-Prozess für nadelförmige Oberflächentexturierung auch mit dem Quarz-Klemmring durchgeführt, unter Anpassung des O_2 -Gasflusses auf 45 sccm und einem DC bias von 211 V (in Tabelle blau gekennzeichnet). Der Vorteil des Prozesses ist die geringer Ätzzeit bei gleichbleibend geringen Reflexionen.

Tabelle 3.1: Plasmaparameter für die Texturierungsprozesse mit dem Graphit- bzw. Quarz-Klemmring.

	Parabelförmig 5 °C	Parabelförmig 20 °C	Nadelförmig 5 °C	Nadelförmig 20 °C
SF ₆ -Fluss (sccm)	50	47	40	40
O ₂ -Fluss (sccm)	42	44	55 (45)	55 (45)
Druck (µbar)	45	45	50	50
kap. Leistung (W)	26	20	110	110
ind. Leistung (W)	600	600	-	-
DC bias (V)	53	34	98 (211)	92 (211)
Ätzzeit (min)	7-15	7-15	15-45 (5-20)	15-35 (5-20)

3.1.3 Probenpräparation

Es wurden für Experimente zwei verschiedene Wafertypen verwendet. Für die optoelektronischen Untersuchungen werden FZ-Wafer verwendet (Dicke: 250 µm, monokristallin mit der Orientierung <100>, polierte Oberfläche, Bor-Dotierung, spezifischer Widerstand: 2 Ωcm, Durchmesser: 10 cm), die erst kurz vor dem Ätzen aus der Hersteller-Box genommen werden. Für die Optimierung der Plasmaprozesse werden CZ-Wafer verwendet, die vorher geviertelt werden (Dicke: 180 µm, monokristallin mit der Orientierung <100>, unbehandelte Oberfläche (as-cut), Bor-Dotierung, spezifischer Widerstand: 3-6 Ωcm, Größe: 156 x 156 mm²). Die vorgestellten Ergebnisse sind, wenn nicht anders deklariert, an FZ-Wafern gemessen.

Zur Bestimmung der Ätzrate werden die Si-Wafer vor und nach Ätzen gewogen. Nach dem ersten Wiegen werden die Proben in die Kammer transferiert. Je nach verwendetem Klemmring wurde die Kammer komplett geöffnet (Ätzen mit Graphit-Klemmring) oder die Probe durch die Ladeschleuse in die Kammer gebracht (Ätzen mit Quarz-Klemmring). Vor Starten des Ätzprozesses wird die Ätzkammer auf $6 \cdot 10^{-5}$ mbar abgepumpt.

Für gleiche Ätzbedingungen werden die Silizium-Oberflächen mit einem reinem SF₆-Plasma vorkonditioniert, welches die Oberfläche homogen ätzt. Der Ätzprozess sollte dabei selbst möglichst wenig Defekte auf der Oberfläche erzeugen, weswegen ein rein induktiver Plasmaprozess gewählt wird:

- SF₆ Fluss 100 sccm
- Druck 45 µbar
- induktive Leistung 600 W
- He-Druck 6,7 bar
- Ätzzeit 1 min

Um zu testen, ob die Ätzprozesse unabhängig von den Eigenschaften der verwendeten Silizium-Proben die Oberfläche texturieren, wurden die beiden Texturierungsprozesse bei unterschiedlichen Proben angewendet. Die geätzten Proben wurden hierzu visuell ausgewertet, inwiefern eine stark antireflektive Oberflächentexturierung erzeugt wird oder nicht. Es zeigt sich, dass visuell gleiche Ergebnisse generiert werden unabhängig von den folgenden Wafer-Eigenschaften:

- Oberflächenrauigkeit – polierte sowie raue Wafer ohne Sägeschadenätze konnten texturiert werden
- Dotierung – unabhängig von n- oder p-Dotierung oder spezifischem Widerstand
- kristalline [111]- oder [100]- Orientierung,
- Reinheit (Float-zone oder Czoralski).

Die Unabhängigkeit von der kristallinen Ordnung der Silizium-Proben ermöglicht das Texturieren von multikristallinen Wafern.

Zum Vergleich der optoelektronischen Eigenschaften der texturierten Wafer mit einem standardisierten Texturierungsprozess aus der Industrie werden zusätzlich alkalisch texturierte Wafer hergestellt, die pyramidenförmige Strukturen mit Dimensionen von etwa 10 μm ausbilden. Dazu werden FZ-Wafer nasschemisch in einer KOH/Isopropanol-Lösung getaucht und beidseitig texturiert. Reinigung und Passivierung erfolgt mit denselben Prozessen, wie für die plasmatexurierten Wafer.

3.2 Mikrostrukturaufklärung und Analyse der elementaren Zusammensetzung

3.2.1 Elektronenmikroskopie

Zur Auflösung der Strukturen in den Größenordnungen kleiner als 100 nm werden Elektronenmikroskopie-Untersuchungen herangezogen. Hier wurden die Geräte Versa 3D DualBeam von FEI und das JSM 6700F von Jeol für Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen verwendet. Beide benutzen die Feldemission zur Erzeugung der Elektronen, sodass hochauflösende Bilder möglich sind. Aufgrund der ausreichend guten Leitfähigkeit von Silizium müssen keine leitfähigen Schichten auf der Oberfläche abgeschieden werden (selbst für passivierte Proben), damit die Elektronen abgeführt werden. Die wichtigsten Informationen für die Proben werden durch die Detektion der Sekundärelektronen geliefert, deren Kontrast die Topologie der Oberfläche wiedergibt. Bei hohen Vergrößerungen können durch den Materialkontrast Oxide auf der Oberfläche (Al_2O_3 , SiO_x , ...) aufgelöst werden. Aus den Daten wird die laterale Korrelationslänge und die Strukturhöhe der texturierten Oberflächen gewonnen. Dabei wurden verschiedene

Positionen auf der Probe ausgemessen. Als Streuung der Werte wird die Standardabweichung angegeben. Als Aspektverhältnis wird das Verhältnis der Strukturhöhe zur lateralen Korrelationslänge definiert.

TEM-Untersuchungen sind im Besonderen geeignet, um Strukturen im Inneren der Probe auf sehr kleinen Skalen bis in den Subnanometerbereich aufzulösen. Bildgebender Hauptkontrast ist dabei der Streuabsorptionskontrast, der durch die unterschiedliche Streuung der Elektronen beim Durchgang durch die Probe aufgrund von verschiedenen Materialien, Dichten oder Probendicke entsteht. Durch den Phasenkontrast durch Beugung der Elektronen an Gitternetzebenen können Informationen über kristalline oder amorphe Eigenschaften der plasmatexturierten Si-Spitzen gewonnen werden. Zusätzlich wird während der Elektron-Materie-Wechselwirkung Element-spezifische Röntgenstrahlung erzeugt, die zur Elementanalyse genutzt werden kann (Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)).

Für die Untersuchungen mussten aus den texturierten Proben zunächst dünne Lamellen (Dicke: 50 nm bis 100 nm) präpariert werden. Dazu wurden Focused Ion Beam (FIB)-Schnitte auf der Oberfläche durchgeführt, um dünne Lamellen aus den Proben herzustellen. Zum Schutz und zur besseren Präparation wurden dabei mehrere Schichten Platin auf der texturierten Oberfläche abgeschieden. Im Abschluss wird durch einen fokussierten Ionenstrahl Material abgetragen, sodass ein Schnitt durch die Probe entsteht. Die Präparation der texturierten Proben für TEM-Untersuchungen gestalteten sich als schwierig aufgrund der sehr kleinen und stark texturierten Oberflächen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die FIB-Technik von FEI verwendet, die im REM Versa 3D DualBeam eingebaut ist, sowie das FEI TEM/STEM Tecnai G² F20 für die TEM-Untersuchungen. Mit Hilfe der EDX-Untersuchungen konnte die elementare Zusammensetzung der Oberfläche von einigen Proben untersucht werden. Vorteil dieser Methode ist die hohe laterale Auflösung, die größtenteils vom Durchmesser des auftreffenden Elektronenstrahls abhängt. Sie beträgt in diesen Untersuchungen etwa 5 nm bis 10 nm. Die hohe Informationstiefe von $\sim 1 \mu\text{m}$, die während der EDX-Messung untersucht wird, erschwert jedoch die Auswertung für die oberflächennahen Schichten². Die Ergebnisse werden in Kapitel 5.1 vorgestellt.

3.2.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

XPS wird zur Messung der elementaren Zusammensetzung von Materialoberflächen eingesetzt. Aufgrund der großen Oberflächensensitivität bei einer Informationstiefe von etwa 3,4 nm für Silizium werden nur die obersten Schichten detektiert, sodass mögliche Oxidschichten auf der Oberfläche der texturierten Proben nachgewiesen werden können. Während der Messung wird die Probe mit Röntgenstrahlung konstanter Wellenlänge angeregt. Nach dem äußeren Photoeffekt werden Elektronen aus den inneren Atomorbitalen gelöst. In Abhängigkeit von der charak-

²Hier werden die Informationen über die gesamte Lamellendicke aufgenommen.

teristischen Bindungsenergie besitzen diese Elektronen unterschiedliche kinetische Energien, die mit Hilfe eines Analysators aufgelöst und anschließend detektiert werden. Für eine optimale Auflösung wird der Analysator bei einer konstant gehaltenen, kleinen Passenergie der Elektronen betrieben. Dafür werden die Elektronen vor dem Auftreffen auf dem Analysator auf eine konstante Geschwindigkeit abgebremst. Die Intensität der energieabhängigen Peaks ist proportional zur Dichteverteilung des Elements, sodass aus der Berechnung der Peakflächen die Zusammensetzung des betrachteten Materials in Atomprozent bestimmt werden kann. Zudem ist die Intensität abhängig vom Wirkungsquerschnitt des Photoeffekts, der kinetischen Elektronenenergie und der mittleren Ausdringtiefe der Elektronen. Diese Faktoren werden durch tabellarisierten Sensitivitätsfaktoren korrigiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messungen an einem Kratos Axis Ultra DLD-Gerät durchgeführt. Die Anregung erfolgt mit einer Al K- α Röntgenquelle mit einer Photonenenergie von 1486,6 eV und unter senkrechtem Winkel zwischen Probenoberfläche und Detektor. Der Messpunkt beträgt $0,3 \times 0,7 \text{ mm}^2$. Es wurden Übersichtsspektren zwischen 1100 eV und -5 eV bei einer konstanten Passenergie von 80 eV sowie hochaufgelöste Spektren des Si 2p Peaks zwischen 108 eV und 96 eV bei einer konstanten Passenergie von 10 eV aufgenommen. Um den Untergrund während der Messung von den Spektren zu subtrahieren, wurde die Korrekturmethode nach Shirley verwendet [79]. Für die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung werden tabellarisierte Sensitivitätsfaktoren von Kratos herangezogen.

Die Besonderheit während der XPS-Charakterisierung von texturierten Proben ist schematisch im Vergleich zu einer planaren Probe in Abb. 3.2 gezeigt. Aufgrund der geringen Informationstiefe werden nur die obersten Schichten der Oberfläche der texturierten Proben ähnlich zur planaren Probe aufgenommen, wie durch den roten Bereich markiert. Durch die geneigten Ebenen wird die Informationstiefe effektiv reduziert, was zu einer Verringerung des untersuchten Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses im Vergleich zur planaren Probe führt. Der laterale Durchmesser des Röntgenstrahls (grau) ist zu groß (ca. 10^3 größer als die Texturdimensionen), um die einzelnen Texturformen aufzulösen. Aus diesem Grund wird die Zusammensetzung nur gemittelt aufgenommen.

In Kapitel 5.2 werden die Ergebnisse einer Oberflächenanalyse vorgestellt, um den Einfluss der Umgebungsluft auf die Oberflächenzusammensetzung zu untersuchen. Dazu werden texturierte Proben, die mit dem gleichen Plasmaprozess texturiert wurden, direkt nach dem Texturierungsprozess in der Glovebox (mit Stickstoff gefüllt) in zwei Bruchstücke geteilt, die getrennt zum XPS-Gerät transportiert werden. Es werden dann zwei Serien unterschieden:

- Proben in Kontakt mit Umgebungsluft – Serie *Luft-Atm*
- Proben unter Stickstoffatmosphäre ohne Kontakt zur Umgebungsluft – Serie *N2-Atm*.

Vor dem Einschleusen in die XPS-Kammer sind auch die Proben aus der Serie *N2-Atm* für maximal 2 min an Luft, was nicht vermieden werden kann. Des Weiteren wird ein polierter Wafer

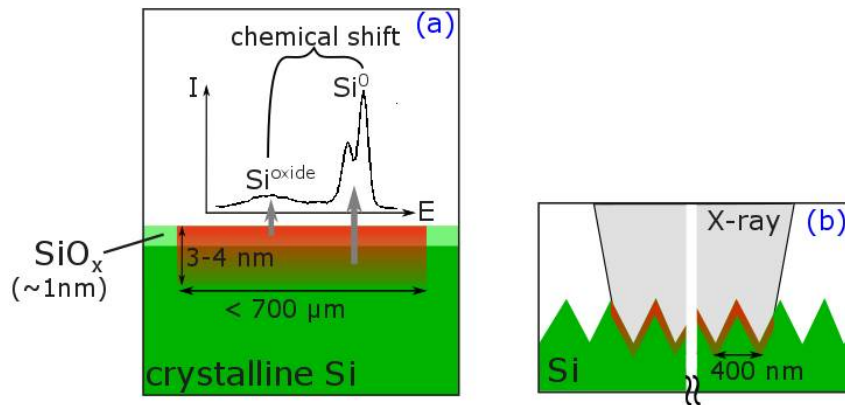


Abbildung 3.2: Anregungsvolumen (rote Fläche) durch XPS-Spektroskopie für eine polierte (a) und texturierte (b) Si-Probe. Der Durchmesser des Röntgenstrahls ist größer als die laterale Abmessung der Texturen, was durch die Achsenunterbrechung dargestellt werden soll.

als Referenz (direkt aus der Herstellerbox) genauso analysiert, um Einflüsse durch die Umgebungsluft oder Probenboxen auf die elementare Zusammensetzung der polierten Oberfläche zu bewerten. Zusätzlich werden alle Proben an drei verschiedenen Positionen mittels XPS untersucht, sodass eine mittlere Zusammensetzung bestimmt werden kann. Der genaue Ablauf des Experimentes ist schematisch in Abb. 3.3 dargestellt.

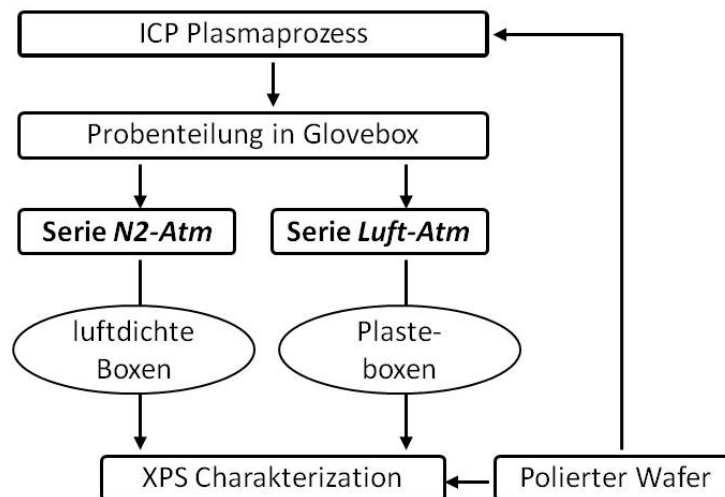


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des experimentellen Ablaufs des XPS-Experimentes.

Die Texturierung erfolgte mit einem reinem ICP-Prozess³. Mit dem ICP-Prozess können Strukturen mit geringem Aspektverhältnissen (1:1) erzeugt werden und die Strukturgrößen liegen im 400 nm-Bereich. Die nadelförmig texturierten Oberflächen mit hohem Aspektverhältnis würden die Auswertung der XPS-Daten für die Oberflächenzusammensetzung aufgrund der stark

³Der Prozess ist in [22] veröffentlicht.

geneigten Oberflächen erschweren, weswegen diese Texturierung für geringere effektive Oberflächen verwendet wird.

3.2.3 Raman-Spektroskopie

Durch Untersuchung des inelastischen Streuverhaltens von (Laser)licht an Festkörpern mittels Raman-Spektroskopie können Materialeigenschaften wie chemische Zusammensetzung, Kristallinität, Verspannungen, Dotierung und Probertemperatur spezifiziert werden. Des Weiteren können durch Vergleich der Ramanintensitäten die Rauigkeiten von verschiedenen Probenoberflächen erkannt werden [47]. In Abhängigkeit von der Wellenlänge des anregenden Lasers kann dabei eine Informationstiefe von einigen Nanometer für Si erreicht werden [81]. Damit eignet sich diese Methode hervorragend für die Untersuchung der hier hergestellten Si-Mikro- bzw. Nanostrukturen. Insbesondere ist die Messung geeignet für in-situ-Beobachtungen des Entstehungsprozesses der maskenlosen Plasmatexturierung der Si-Oberfläche. Folgender möglicher Nutzen kann aus den in-situ-Messungen gezogen werden:

- Informationen über die transiente Formierung der Mikrostrukturen,
- Beobachtung von SiO_xF_y -Komponenten auf der Oberfläche und
- morphologische Änderungen des kristallinen Si während des Ätzens (Amorphisierung, Verspannungen).

Aus diesem Grund wurde neben ex-situ-Raman-Spektroskopie noch ein in-situ-Raman-Aufbau in die Plasmaätzkammer installiert, um transient Messungen während der Texturierung durchzuführen.

Konfokales Ramanmikroskop zur ex-situ-Messung

Es wird hier ein Argon-Ionen-Laser mit einer Wellenlänge von 488 nm verwendet. Die von der Probe gestreute Strahlung wird durch ein Monochromator zerlegt und mit einer Silizium CCD-Kamera (Pixelpitch: 25 μm) aufgenommen. Durch die konfokale Fokussierung können Tiefenauflösungen von 2-4 μm erzielt werden. Im Rahmen dieser Messung wurde auf die Oberfläche mit Hilfe einer Kamera optisch fokussiert. Der Spotdurchmesser des Lasers auf der Probe beträgt rund 2 μm und ist damit im Vergleich zu den lateralen Abmessungen der Strukturen größer, sodass Informationen gemittelt über die Oberfläche aufgenommen werden kann. Die Integrationszeit beträgt für die Messungen 1 s; die eingestellte Laserleistung 30 mW.

In-situ-Raman-Aufbau

Für die in-situ-Raman-Messung wird eine Edelstahl-Sonde in die Ätzkammer durch die ICP-Spule eingebaut (siehe Abb. 3.4). Eine Faser leitet das Licht eines Argon-Ionen-Lasers auf die

Probe. Mit einer zweiten Faser wird das gestreute Licht von der Probe gesammelt und zu einem Spektrometer von OceanOptics geführt. Zusätzlich sind einige Filter und ein Interferenzspiegel in der Sonde eingebaut, um das Lasersignal von dem inelastisch gestreutem Licht der Probe zu trennen. Am Ende der Sonde (vor der Probe) fokussiert eine Linse das Laserlicht auf die Probe bzw. das gestreute Licht in die Faser zurück. Zum Schutz dient ein Quarzfenster. Die Wellenlänge des Lasers beträgt 514 nm, sodass einige 100 nm auf der Probenoberfläche angeregt werden. Bei einer Leistung von 22 mW und einer Anregungsfläche mit einem Durchmesser von etwa 1 mm ergibt sich eine Intensität von 3 W/cm^2 . Das ist ein deutlich geringerer Wert im Vergleich zu den Messungen mit dem Ramanmikroskop. Für ein ausreichend hohes Signal wird die Integrationszeit während der in-situ-Messung daher auf 1 min erhöht. Eine weitere Besonderheit ist der Arbeitsabstand der Sonde zur Probe von etwa 15 mm (Bei konventionellen Ramanmikroskopen liegt der Abstand zum Objektiv im Bereich weniger Millimeter.).

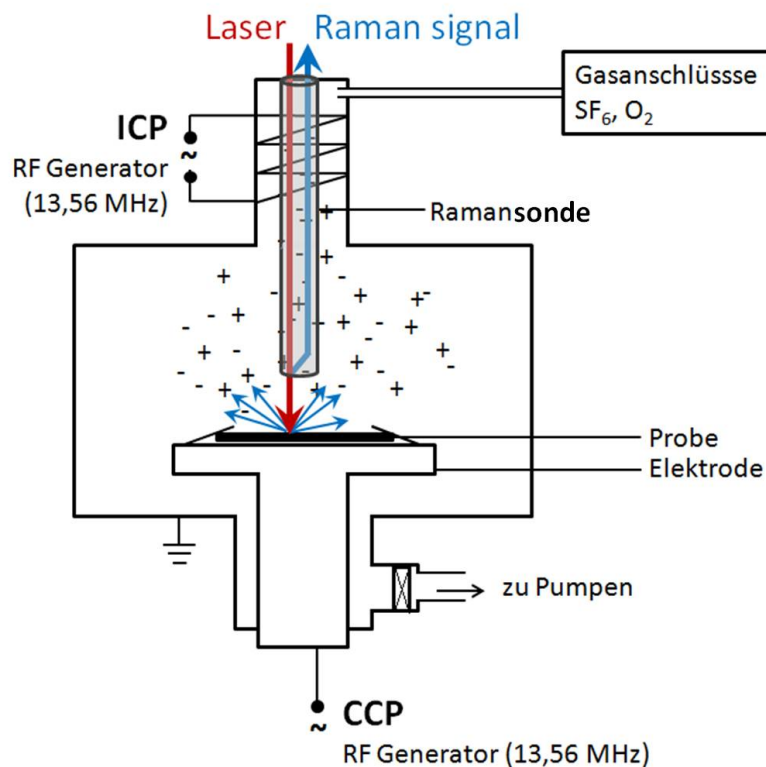


Abbildung 3.4: Aufbau der Plasmaätzanlage mit eingebautem in-situ-Raman-Messzylinder.

3.3 Messung der optischen Eigenschaften

Zur Messung der globalen Reflexion (spekularer und diffuser Anteil) sowie der Transmission wird ein Spektrometer von Perkin Elmer (Lambda 1050) herangezogen. Dabei wird die Probe

hinter bzw. vor eine Ulbrichtkugel angebracht, deren Innenfläche aus einer diffus reflektierenden Beschichtung besteht, sodass die gesamte reflektierte bzw. transmittierte Strahlung gemessen werden kann. Während der Messungen ist die Rückseite der Probe nicht blockiert, sodass der optische Weg immer durch die Medien Luft – Wafer – Luft bestimmt ist. Die Wellenlängenauflösung beträgt 2 nm.

Teilweise wurden für die Auswertungen die Spektren gemittelt, um einer Probe bzw. einem Prozess einen Wert zuzuordnen (hier beispielsweise für die Reflexion):

$$R_{ges} = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R(\lambda) d\lambda. \quad (3.1)$$

3.4 Oberflächenpassivierung

Die herausragende chemischen und elektronische Passivierfähigkeit von Si-Oberflächen durch Al_2O_3 -Schichten, die in einem ALD-Verfahren wenige 10 nm dünn abgeschieden werden, wurde in mehreren Arbeiten hervorgehoben [23, 53]. Sie ermöglicht eine sehr konformale Abscheidung auf den hier erzeugten plasmatexturierten Si-Proben. Es wird hier ein ALD-Passivierungsprozess verwendet, welches von Martin Otto im Rahmen seiner Dissertationsarbeit an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg entwickelt und hinsichtlich hohen effektiven Lebensdauern der Minoritätsladungsträger von Si-Proben optimiert wurde [58].

Für diesen Prozessschritt werden der texturierten Oberflächen die Proben zunächst auf beiden Seiten geätzt. Anschließend folgt ein nasschemischer Reinigungsschritt vor der ALD-Abscheidung unter Reinraumbedingungen für ein optimales Passivierungsergebnisses.

3.4.1 RCA-Reinigung

Die texturierten Proben werden vor der Passivierung gereinigt mit dem Verfahren der Radio Cooperation of America (RCA). Dazu werden die Proben zunächst in einer ersten Lösung aus $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ in einem Verhältnis von 5:1:1 bei 80°C für 10 min gereinigt, die organische und metallische Verunreinigungen von der Oberfläche entfernen soll. Danach folgt ein kurzes Eintauchen in eine 1 %-ige HF-Lösung für eine Minute, um den Oxidfilm, der während der ersten Lösung auf der Oberfläche gewachsen ist, zu entfernen. Abschließend folgt die Reinigung in einem 5:1:1- $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$ -Bad bei 80°C für 10 min. Diese Lösung entfernt weitere metallische Verbindungen auf der Oberfläche. Zwischen den Reinigungsschritten werden die Proben mit deionisiertem Wasser gespült.

3.4.2 Atomlagenabscheidung von Al_2O_3

Nach der Reinigung werden die Proben in eine ALD-Vakuum-Kammer von Beneq (TFS 200) geschleust, in der eine Al_2O_3 -Schicht abgeschieden wird in einem thermischen ALD-Verfahren

mit Wasser und Trimethylaluminium als Ausgangsstoffe („precursor“). Während des Prozesses werden zyklisch die beiden gasförmigen Ausgangsstoffe einzeln in die Kammer geleitet, die jeweils chemisch mit der Oberfläche reagieren. Das besondere des ALD-Prozesses ist der selbst-limitierende Ablauf der Teilreaktionen, wodurch das Wachstum in Monolagen garantiert wird, unabhängig von der angebotenen Gasmenge und der Prozesszeit. Zwischen den beiden Prozessgasen wird im Allgemeinen mit Inertgas gespült (hier: mit Stickstoff), um Reaktionen zwischen den beiden Ausgangsgasen zu vermeiden.

Die genauen Schritte innerhalb eines Zyklus des hier verwendeten Prozesses sind die folgenden:

- Trimethylaluminium-Gasfluss für 250 ms
- Spülen mit Stickstoff für 2000 ms
- Wasser-Gasfluss für 250 ms
- Spülen mit Stickstoff für 3000 ms

Die Prozesstemperatur beträgt für alle Schritte $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dieser Zyklus wird 300 mal wiederholt zur Abscheidung von ca. 30 nm Al_2O_3 . Gleichzeitig werden untexturierte Referenzproben parallel mit dem gleichen Prozess passiviert.

Abschließend werden die Proben noch thermisch in einem Muffelofen entweder für 30 min bei $385\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder für 5 min bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ „aktiviert“. Diese Behandlung erhöht die Anzahl an festen Ladungen an der Grenzfläche zwischen der Passivierungsschicht und dem Silizium-Bulk. Außerdem soll die Zustandsdichte an der Oberfläche abnehmen, sodass Rekombination an dieser Stelle stark eingeschränkt wird.

Ergebnisse der mit Al_2O_3 passivierten Oberflächen für nadel- und parabelförmige Texturierungen sind in Abb. 3.5 gezeigt. Die Abbildung zeigt Querschnitte der texturierten Proben, die mit der FIB-Technik präpariert sind. Bei beiden Texturen bildet sich die Passivierungsschicht relativ gleichmäßig aus mit einer Dicke von durchschnittlich 30 nm und 32 nm. Die Dicke konnte mit Ellipsometrie an den polierten Referenzproben bestätigt werden.

3.5 Lebensdauerbestimmung

Die effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer τ_{eff} ist eine Größe, die durch Rekombinationsvorgänge im Halbleiter bestimmt wird und somit zum Vergleich der elektronischen Qualität verschiedener Wafer geeignet ist. Sie wird hier mit Hilfe der Quasistationäre Photoleitfähigkeit (QSSPC)-Methode gemessen [80]. Für die Messung wird ein Aufbau von Sinton verwendet. Die Probe wird mit einem kurzes Blitzlicht (wenige Millisekunden Abklingzeit) angeregt. Die Intensität kann durch verschiedene Filter variiert werden, während die Abklingzeit konstant

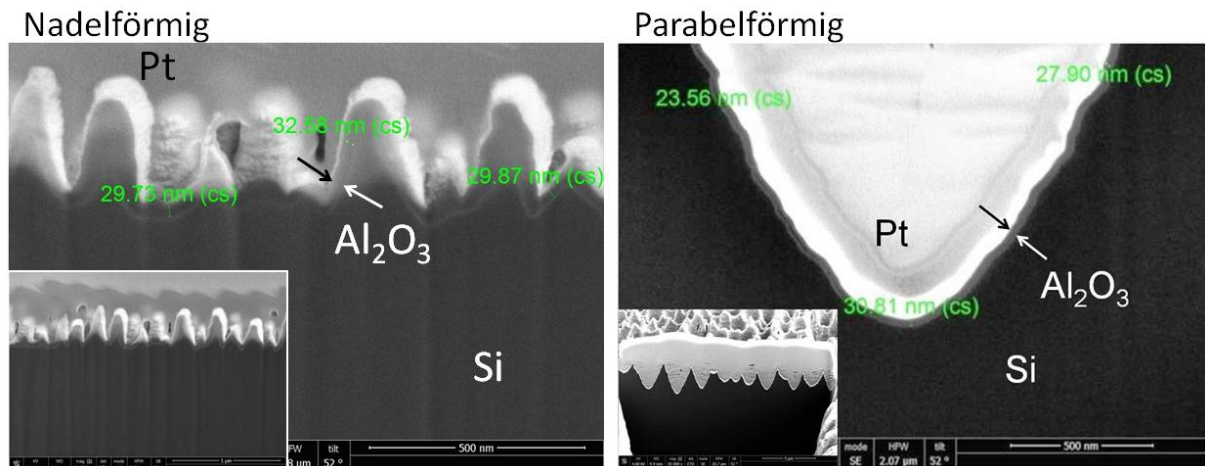


Abbildung 3.5: REM-Aufnahmen einer nadelförmig (links) und parabelförmig (rechts) texturierten Oberfläche nach Al_2O_3 -Abscheidung.

bleibt. Die angeregte Kreisfläche hat einen Durchmesser von etwa 5 cm. Zur Bestimmung der Lebensdauer wird die Kontinuitätsgleichung herangezogen:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta n = G(\Delta n) - R(\Delta n) \quad (3.2)$$

mit der Generationsrate $G(\Delta n)$ und Rekombinationsrate $R(\Delta n)$, die nach Gleichung $R = \Delta n / \tau_{\text{eff}}$ die Lebensdauer bestimmt. Dabei wird eine möglichst homogenen Anregung angenommen, sodass Diffusion oder Drifteinflüsse der Ladungsträger in der Kontinuitätsgleichung vernachlässigt werden.

Über eine Spule unterhalb der Probe, die mit einen Schwingkreis gekoppelt ist, kann die Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\sigma$ des Halbleiters während der Anregung durch die Blitzlampe gemessen werden, die wiederum durch die Gleichung:

$$\Delta\sigma \approx eW(\mu_n + \mu_p)\Delta n \quad (3.3)$$

mit der Überschussladungsträgerdichte Δn gekoppelt ist und zudem mit den bekannten Größen der Dicke des Wafers W und der Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher μ_n und μ_p . Des Weiteren wird über eine kalibrierte Referenzsolarzelle die Lichtintensität der Lampe gemessen. In Abhängigkeit von der Lebensdauer der generierten Überschussladungsträger ergeben sich drei verschiedene Messmodi im Vergleich zur Abklingzeit τ_L des Blitzlichtes aus Gl. (3.2):

- Transienter Modus für $\tau_{\text{eff}} \gg \tau_L$: Die Ladungsträger-Generation ist vernachlässigbar, sodass sich $\frac{\partial}{\partial t} \Delta n \approx -\Delta n / \tau_{\text{eff}}$ ergibt. Der zeitliche Verlauf der Ladungsträger wird durch die experimentell bestimmte Photoleitfähigkeit bestimmt.
- Quasistationärer Modus für $\tau_{\text{eff}} \ll \tau_L$: Die zeitliche Änderung der Ladungsträgerdichte kann vernachlässigt werden, im Vergleich zur Generationsrate: $\frac{\partial}{\partial t} \Delta n \approx G$.

- Generalisierter Modus für $\tau_{\text{eff}} \sim \tau_{\text{L}}$ für Bedingungen dazwischen.

Für transiente Messungen sollte die Lebensdauer größer als $50 \mu\text{s}$ sein, was für die meisten Proben in dieser Arbeit zutrifft. Für den quasistationären und generalisierten Fall muss die Generation der Probe bekannt sein, die normalerweise durch die Referenzsolarzelle bestimmt wird. Die texturierten Proben weisen jedoch eine höhere Absorption auf als diese, welches mittels einer optischen Konstante bei der Berechnung der effektiven Lebensdauer berücksichtigt wird. Für untexturierte Proben wird ein Wert von 0,7 für diese Konstante verwendet, für texturierte Proben 1,05 [58].

Während der Messung der texturierten Proben wird der gesamte texturierte Bereich angeregt (Messbereich: Kreisfläche mit einem Durchmesser von etwa 5 cm). Für die Auswertungen wurden die Lebensdauerwerte bei einer Minoritätsladungsträgerdichte $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ verwendet.

Kapitel 4: Plasmatexturierung von Silizium bei hohen Substrattemperaturen

In diesem Kapitel werden die Mikrostrukturen, optischen und elektronischen Eigenschaften der beiden hergestellten Plasmatexturierungsprozesse bei Substrattemperaturen von 5 °C und 20 °C präsentiert. Zum einen der Prozess zur Erzeugung von nadelförmigen Nanostrukturen mittels kapazitiver Plasmaeinkopplung, zum anderen der Prozess für parabelförmige Mikrostrukturen mittels induktiv-kapazitiver Plasmaeinkopplung. Zudem werden beide Texturierungsprozesse nacheinander auf Si-Wafer angewendet und die optischen Eigenschaften dieser Superposition vorgestellt.

4.1 Nadelförmige Nanostruktur mittels kapazitiver Plasmaeinkopplung bei 5 °C

Zur Erzeugung von nadelförmigen Texturen mit hohen Aspektverhältnissen wird der in Tabelle 3.1 beschriebene kapazitive Plasmaprozess mit dem Graphit-Klemmring bei hohem Ionenbeschuss verwendet. Die Ätzzeiten liegen zwischen 15 min bis 45 min.

Die experimentell bestimmte Si-Ätzrate durch Wiegen ist für diesen Texturierungsprozess so gering, dass sie im Fehlerbereich der Messmethodik liegt. Es kann lediglich geschlussfolgert werden, dass der Wert deutlich unterhalb von 1,0 µm/ min liegt.

4.1.1 Nanostruktur

In Abb. 4.1 sind REM-Aufnahmen der nadelförmigen Texturierung bei zwei unterschiedlichen Ätzzeiten gezeigt: 15 min und 45 min. Mit zunehmender Ätzzeit ändert sich die Nanotextur von nadelförmig zu pyramidenförmig¹. Dabei steigt der mittlere Abstand der einzelnen Strukturen voneinander von etwa 100 nm nach 15 min Ätzzeit auf 170 nm nach 45 min Ätzen; gleichzeitig verringert sich die Höhe der Nadeln von 480 nm auf 370 nm und damit auch das Aspektverhältnis (Verhältnis Höhe zum mittleren Abstand der Strukturen) der Texturen von 5 auf rund 2. Die

¹Die Bezeichnung „nadelförmig“ wird trotzdem zur Abgrenzung gegen den zweiten Prozess beibehalten.

Seitenwände der Nadeln zeigen auch bei starken Vergrößerungen bis in den Nanometer-Bereich keine Aufrauung.

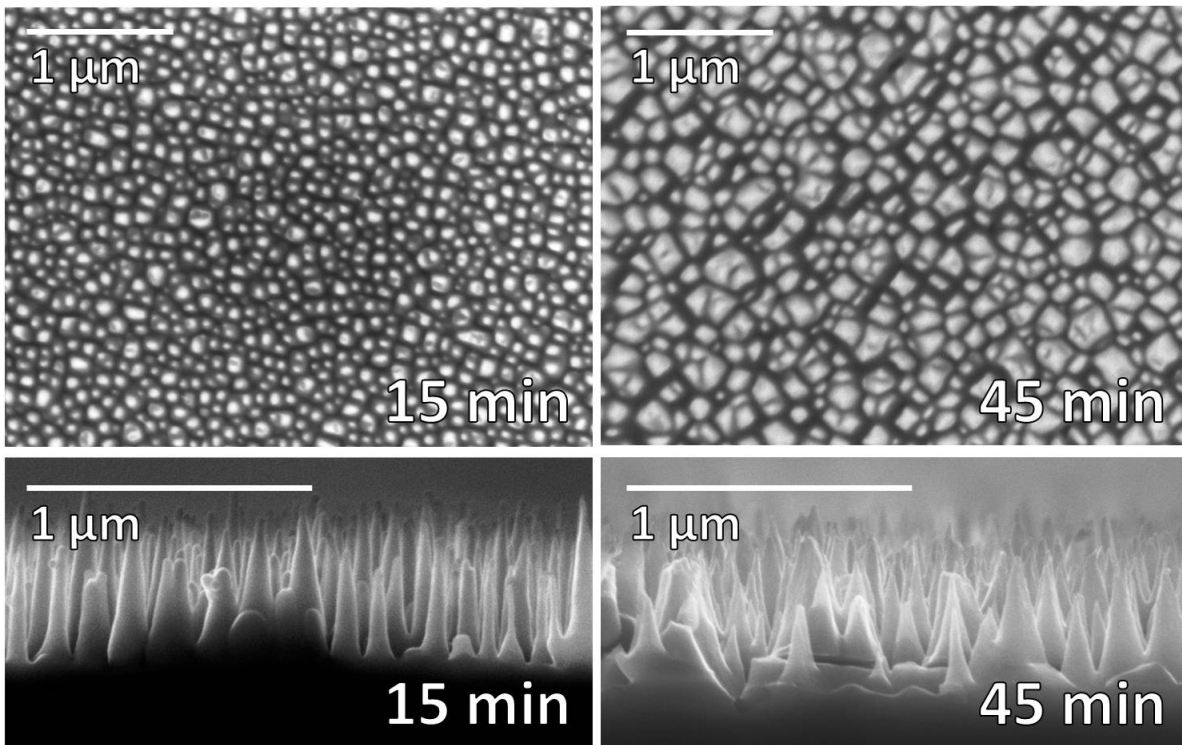


Abbildung 4.1: REM-Aufnahmen in Drauf- und Seitenansicht von plasmatexturierten FZ-Si-Proben, hergestellt mit dem CCP-Prozess bei 5 °C. Die Ätzzeit beträgt 15 min und 45 min.

4.1.2 Optische Eigenschaften

Abbildung 4.2 zeigt Reflexions- (durchgehende Linien) und Transmissionsspektren (gepunktete Linien) einer polierten Si-Referenzprobe (schwarz) und von plasmatexturierten Proben nach 15 min (rot), 25 min (grün), 35 min (blau) und 45 min (hellblau) Ätzzeit. Für den polierten Wafer liegt die Reflexion minimal bei 35 % bis 40 % im visuellen und im nahen infraroten Wellenlängenbereich. Die beiden Peaks im kurzwelligen Bereich (272 nm und 358 nm) können auf den Verlauf des Brechungsindex zurückgeführt werden. Im langwelligen Wellenlängenbereich ab etwa 1000 nm kommt es zu einer stufenförmigen Erhöhung der Reflexion aufgrund der Reflexion der weniger gut absorbierten Photonen durch das Silizium an der Rückseite des 250 µm dicken Wafers. Damit einhergehend steigt die Transmission der polierten Probe ab 950 nm von fast 0 % an, bis ab 1200 nm ein relativ konstantes Niveau von 50 % erreicht wird. In diesem Bereich sinkt der Absorptionskoeffizient unter 10^2 cm^{-1} für kristallines Silizium. Die texturierten Proben weisen eine starke Verringerung der Reflexion R_{tex} im gesamten Wellenlängenbereich

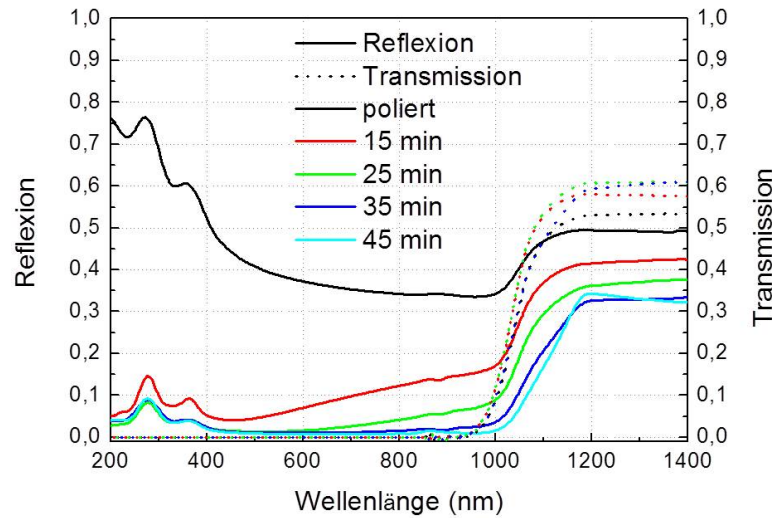


Abbildung 4.2: Reflexions- (durchgezogene Linien) und Transmissionsspektren (gepunktete Linien) von nadelförmig texturierten FZ-Si-Oberflächen geätzt bei 5 °C ohne Passivierungsschicht nach unterschiedlichen Ätzzeiten: ungeätzt – schwarz, 15 min – rot, 25 min – grün, 35 min – blau, 45 min – hellblau.

auf im Vergleich zur Reflexion der polierten Probe R_{pla} , während die Transmission größer wird:

$$R_{tex}(\lambda) < R_{pla}(\lambda), \quad (4.1)$$

$$T_{tex}(\lambda) > T_{pla}(\lambda). \quad (4.2)$$

Diese Beobachtung deckt sich mit den Berechnungen im Anhang A.1 für das beschriebene optische Modell, bei der die optische Wechselwirkung an der texturierten Grenzfläche mit der an einer planaren Grenzfläche (mit geringerer Reflexion) approximiert wird.

Erhöhung der Ätzzeit führt zu einer Verringerung der Reflexion bis zu Werten unter 1 % nach 45 min Ätzen (zwischen 500 nm und 800 nm). Des Weiteren zeigt sich nach 15 min und 25 min Ätzen zwischen 450 nm und 1000 nm ein ansteigender Verlauf der Spektren. Dieser Verlauf ist gegenläufig zum Abfall des Spektrums der untexturierten Probe in diesem Bereich.

Die Absorptionsspektren der polierten Probe und der geätzten Proben sind in Abb. 4.3 dargestellt. Zusätzlich sind die zwei Spektren bei perfekter Antireflexion der Frontseite (gestrichelt) und unter Lambert'scher Streuung nach Yablonovitch (Strich-Punkt-Linie) eingezeichnet. Die Absorption erhöht sich nach Plasmatexturierung auf maximal 99 % in einem breiten Wellenlängenbereich zwischen 450 nm bis 950 nm nach einer Ätzzeit von 35 min. Vor allem bei kleinen Wellenlängen wird ein starker Gewinn in der Absorption erzielt, im Gegensatz zur untexturierten Probe. Ab 450 nm zeigt sich ein monoton fallender Verlauf für die texturierten Proben, analog zur monotonen Steigung der jeweiligen Reflexionsspektren. Im NIR-Bereich liegen die Spektren der geätzten Proben nach mindestens 25 min Ätzen teilweise oberhalb der Kurve für

perfekte Antireflexion. Strahlung wird zudem bei Wellenlängen größer als 1200 nm noch absorbiert. Mit zunehmender Ätzzeit steigt die Absorption in diesem Bereich, während die polierte Probe in diesem Bereich oberhalb der indirekten Bandlücke nicht mehr absorbiert.

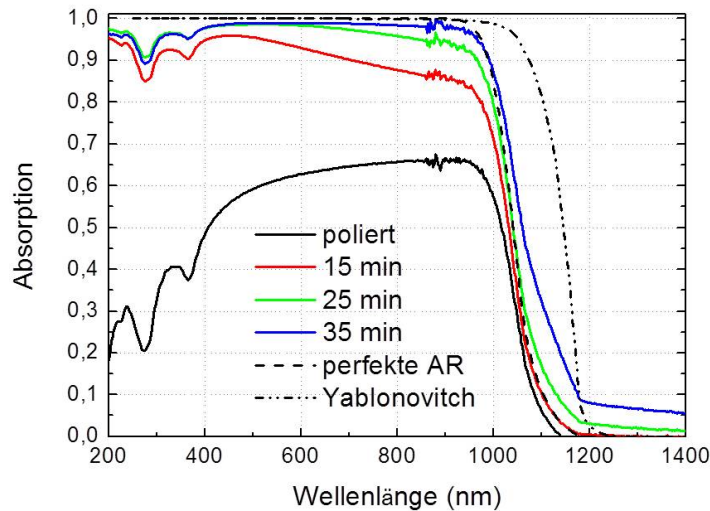


Abbildung 4.3: Absorptionsspektren von nadelförmig texturierten FZ-Si-Oberflächen geätzt bei 5 °C ohne Passivierungsschicht nach unterschiedlichen Ätzzeiten: ungeätzt – schwarz, 15 min – rot, 25 min – grün, 35 min – blau. Zusätzlich sind zwei simulierte Spektren bei perfekter Antireflexion (gestrichelt) und unter den Lichtstreuungsbedingungen nach Yablonovitch (Punkt-Strich-Linie) eingezeichnet.

4.1.3 Effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauern

Die effektiven Minoritätsladungsträgerlebensdauern für die Proben sind in Abb. 4.4 in Abhängigkeit von der Überschussladungsträgerdichte dargestellt. Im Gegensatz zur unbehandelten Referenzprobe mit Lebensdauern bis maximal 4,2 ms (bei $6,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) sinken die Lebensdauern stark nach der Plasmatexturierung in den μs -Bereich von 5 μs bis 16 μs . Mit höherer Ätzzeit verringert sich die Lebensdauer.

Eine Verringerung der kapazitiven Leistung (DC bias) für kleine Ionenenergien führt indes für diesen Prozess nicht zu einer erhofften Erhöhung der effektiven Lebensdauern (siehe Anhang A.2).

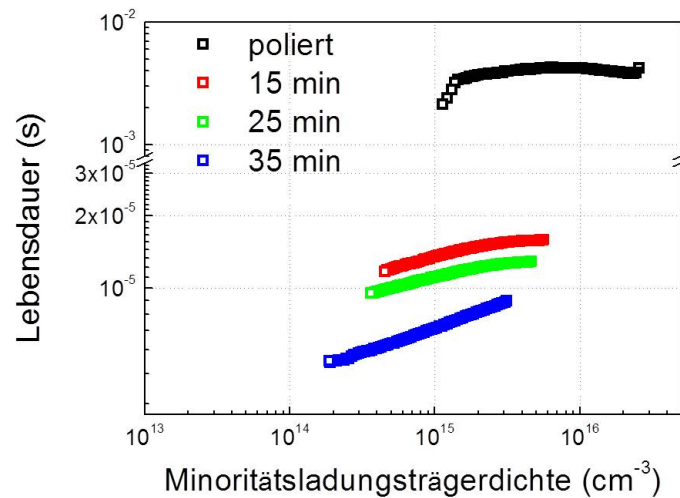


Abbildung 4.4: Effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer gegen die Minoritätsladungsträgerdichte für einen polierten FZ-Wafer (schwarze Quadrate) sowie für nadelförmig texturierte FZ-Si-Proben geätzt bei 5 °C bei unterschiedlichen Ätzzeiten: 15 min – rot, 25 min – grün, 35 min – blau.

4.2 Parabelförmige Mikrostruktur mittels induktiv- kapazitiver Plasmaeinkopplung bei 5 °C

Bei gleichzeitiger induktiver und kapazitiver Plasmaeinkopplung (Tabelle 3.1) können maskenlos parabelförmige Strukturen mit Dimensionen im Mikrometer-Bereich erzeugt werden. Durch den induktiven Plasmaanteil erhöht sich die Flussdichte reaktiver Teilchen im Plasma, sodass eine höhere Ätzrate erzielt wird: etwa 1,4 µm/ min nach 7 min und 0,9 µm/ min nach 15 min Ätzen.

4.2.1 Mikrostruktur

Abbildung 4.5 zeigt die Mikrostrukturen der Proben bei unterschiedlichen Ätzzeiten. Im Gegensatz zum rein kapazitiven Plasmaprozess mit nadelförmigen Strukturen ist der visuelle Eindruck hier, dass Löcher in die Oberfläche geätzt werden, wie in den Draufsicht-REM-Bildern gut zu erkennen ist. Mit zunehmender Ätzzeit vergrößert sich die Strukturhöhe von 1,6 µm nach 7 min zu etwa 2,7 µm nach 15 min Ätzen. Der mittlere Abstand der Texturen steigt ebenfalls an von 1,4 µm auf 1,6 µm. Die Texturen sind an den Seitenwänden stark zerklüftet, was zusätzlich zu einer Erhöhung der effektiven Oberfläche führt.

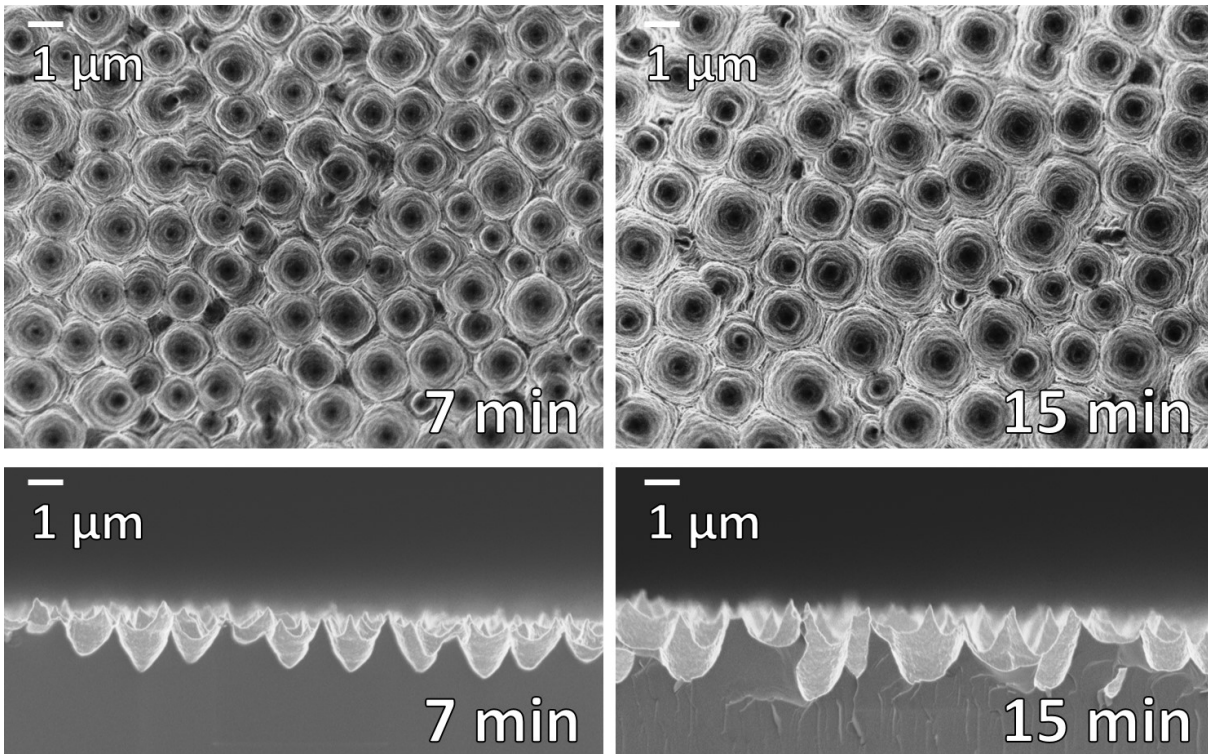


Abbildung 4.5: REM-Aufnahmen in Drauf- und Seitenansicht von plasmatexturierten FZ-Si-Proben, hergestellt mit dem ICP+CCP-Prozess bei 5 °C. Die Ätzzeit beträgt 7 min und 15 min.

4.2.2 Optische Eigenschaften

Abbildung 4.6 zeigt die Reflexions- und Transmissionsspektren der parabelförmigen Texturen bei unterschiedlichen Ätzzeiten. Auch für diese Mikrostruktur werden deutlich verringerte Reflexionen im Vergleich zur polierten Referenzprobe erzielt. Allerdings sind die Reflexionswerte größer als die der nadelförmigen Texturen. Vor allem im kurzwelligen Bereich ist die Reflexion mit etwa 20 % bei 300 nm größer; zwischen 400 nm und 1000 nm konnten Reflexionen zwischen 1 % und 6 % nach 15 min erzielt werden. Des Weiteren sinkt die Reflexion mit zunehmender Ätzzeit auch für diesen Plasmaprozess, wobei diese Änderungen vergleichsweise geringfügig sind.

Auffällig ist die größere Reflexion im langwelligen Bereich im Vergleich zur polierten Siliziumprobe. Gleichzeitig liegen die Transmissionskurven der texturierten Proben deutlich unterhalb der der polierten Probe. Beide Effekte lassen sich nicht mit dem in Anhang A.1 angenommenen Modell für texturierte Proben vereinen, welches im Vergleich zu einer planaren Oberfläche keine Unterschiede des optischen Weges durch den Wafer voraussetzt, abgesehen von der verringerten Reflexion an der Frontseite. Dies deutet darauf hin, dass weitere Effekte, wie Lichtstreuung an der Frontseite der parabelförmigen Texturen die optischen Eigenschaften beeinflussen.

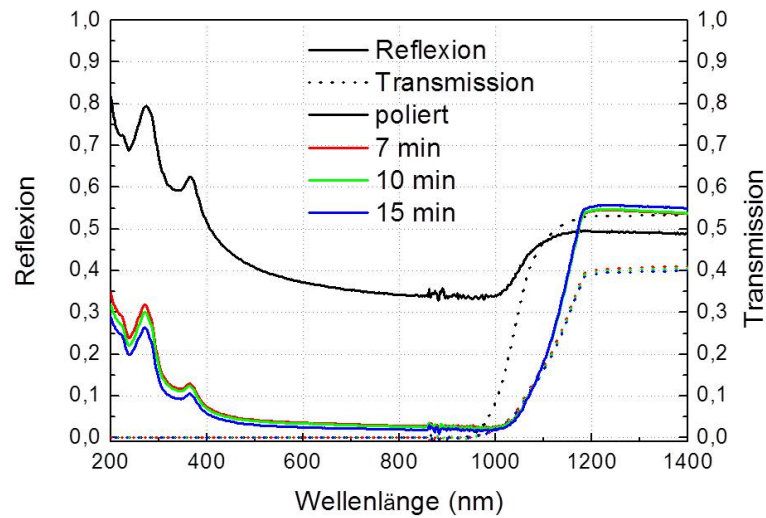


Abbildung 4.6: Reflexions- (durchgezogene Linien) und Transmissionsspektren (gepunktete Linien) von parabelförmig texturierten FZ-Si-Oberflächen geätzt bei 5 °C ohne Passivierungsschicht nach unterschiedlichen Ätzzeiten: ungeätzt – schwarz, 7 min – rot, 10 min – grün, 15 min – blau.

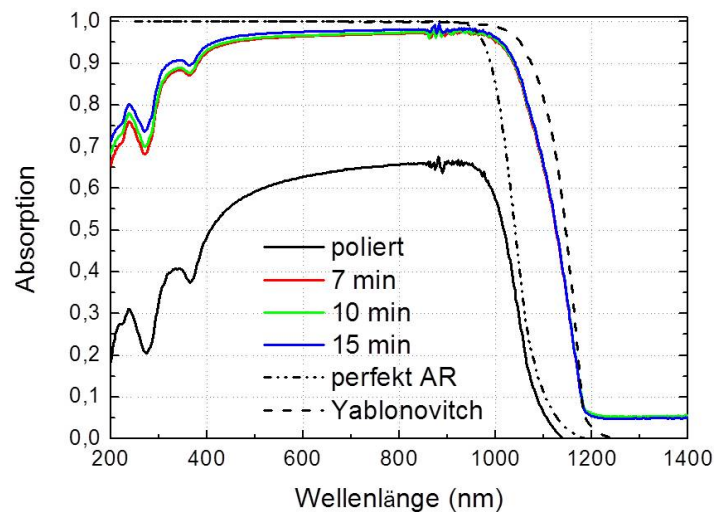


Abbildung 4.7: Absorptionsspektren von parabelförmig texturierten FZ-Si-Oberflächen geätzt bei 5 °C ohne Passivierungsschicht nach unterschiedlichen Ätzzeiten: ungeätzt – schwarz, 7 min – rot, 10 min – grün, 15 min – blau. Zusätzlich sind zwei simulierte Spektren bei perfekter Antireflexion (gestrichelt) und unter den Lichtstreuungsbedingungen nach Yablonovitch (Punkt-Strich-Linie) eingezeichnet.

Die Absorptionsspektren sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Bei der Absorption zeigt sich insgesamt wieder eine Zunahme mit längerer Ätzzeit. Maximal können durch die parabolischen

Texturen Absorptionen von 98 % erreicht werden nach 15 min Ätzen. Insgesamt sind allerdings kaum Unterschiede in den optischen Eigenschaften bei parabelförmigen Texturen verschiedener Ätzzeiten zu erkennen. Im NIR-Bereich sind die Absorptionswerte der parabelförmigen Texturen deutlich oberhalb der Werte mit perfekter Antireflexionsschicht (perfekt AR). Ab 1200 nm liegen die Absorptionswerte konstant bei etwa 5 %.

4.2.3 Effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauern

Abbildung 4.8 zeigt die effektiven Minoritätsladungsträgerlebensdauern in Abhängigkeit von der Minoritätsladungsträgerdichte für ICP+CCP-texturiertes Silizium bei unterschiedlichen Ätzzeiten.

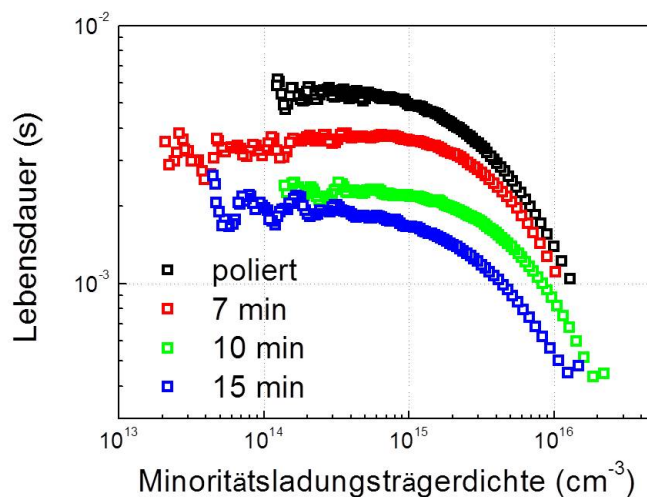


Abbildung 4.8: Effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer gegen die Minoritätsladungsträgerdichte für einen polierten FZ-Wafer (schwarze Quadrate) sowie für parabelförmig texturierte FZ-Si-Proben geätzt bei 5 °C bei unterschiedlichen Ätzzeiten: 7 min – rot, 10 min – grün, 15 min – blau.

Im Vergleich zur polierten Referenz mit Lebensdauern von 4,9 ms (bei $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) werden auch nach Texturierung Lebensdauern über eine Millisekunde erzielt. Nach 7 min Ätzen ist die Lebensdauer bei 3,6 ms. Im Vergleich zum rein kapazitiven Plasmaprozess wird damit die Oberfläche während der parabelförmigen Texturierung mit dem induktiv-kapazitiven Prozess im Hinblick auf die Rekombination bedeutend weniger beeinflusst. Zunehmende Ätzzeit führt auch bei diesem Plasmaprozess zu einer Verringerung der Lebensdauer.

4.3 Superposition von Mikro- und Nanostruktur

Zwei unterschiedliche Plasmatexturen wurden auf Si-Oberflächen hinsichtlich verbesserter Lichtabsorption im Material optimiert. Diese weisen aufgrund ihrer verschiedenen Strukturen, deren Größenordnung einerseits im 100 Nanometerbereich und andererseits im Mikrometerbereich liegen, unterschiedliche optische Eigenschaften auf:

- stark antireflectives Verhalten durch nadelförmige Nanostrukturierung im kurzwelligen und sichtbaren Wellenlängenbereich < 900 nm (Abb. 4.2),
- effektive Lichtstreuung durch parabelförmige Mikrostrukturierung für erhöhte Absorption im Wellenlängenbereich nahe der Bandlücke > 900 nm (Abb. 4.7).

Um beide optischen Vorteile für eine weitere Verbesserung der Absorption auszunutzen, werden die Strukturen kombiniert. Dazu werden Si-Wafer zunächst mit dem parabelförmigen ICP+CCP-Prozess texturiert, um anschließend die Makrostruktur zusätzlich noch mit dem CCP-Prozess nadelförmig zu texturieren. Im Folgenden werden die Mikrostrukturen und optischen Eigenschaften einer Probenreihe beschrieben. Die Ätzzeiten wurden dazu variiert, wie in folgender Tabelle gelistet:

Tabelle 4.1: Ätzzeiten für die Superpositionsstrukturen. Die Beschreibung in den Klammern bezieht sich auf die Symbole in Abb. 4.10.

Ätzzeit (min) (parabelf. – ICP+CCP)	7 (magenta Dreiecke)		10 (schwarze Dreiecke)			
Ätzzeit (min) (nadelf. – CCP)	15	25	5	15	25	35
Gesamtätzzeit (min)	22	32	15	25	35	45

4.3.1 Superpositionsstruktur

Bei den Variationen der Ätzzeiten des ICP+CCP Prozesses sowie des anschließenden CCP Prozesses wurde für jede prozessierte Probe eine Superposition der beiden Strukturen auf der Oberfläche beobachtet. In Abb. 4.9 sind dazu beispielhaft REM-Aufnahmen für eine texturierte Probe dargestellt (Ätzzeit ICP+CCP: 10 min, CCP: 15 min). Bei hohen Vergrößerungen sind die nadelförmigen Texturen mit Dimensionen im Nanometerbereich auf den parabelförmigen Texturen im Mikrometerbereich gut zu erkennen. Es konnte beobachtet werden, dass sich die nadelförmige Texturierung auf den höchsten Punkten der parabelförmigen Texturen ausbildet. An den Seitenwänden entstehen keine Nadeln; eventuell wird dort die Rauigkeit etwas erhöht. Gleichzeitig sind die Dimensionen der parabelförmigen Texturen in der Höhe mit durchschnittlich $3\ \mu\text{m}$ etwas größer als bei der reinen parabelförmigen Texturierung (ohne nadelförmigen Prozess) erzielt wird.

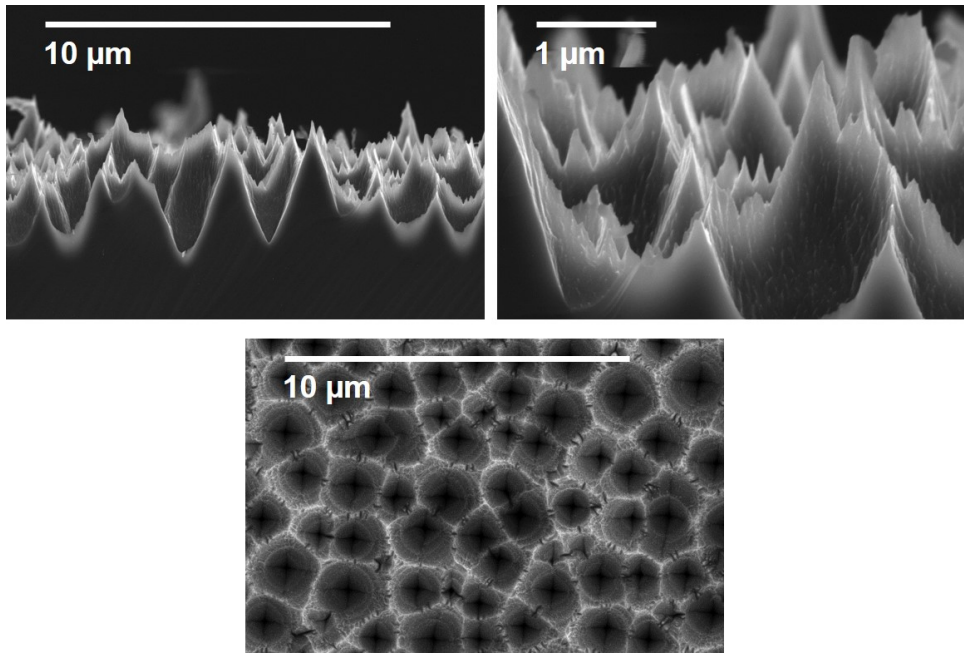


Abbildung 4.9: Superposition einer parabel- (Ätzzeit: 10 min) und nadelförmigen (Ätzzeit: 15 min) Plasmatexturierung auf einer Si-Oberfläche. Die oberen beiden Bilder zeigen REM-Aufnahmen in Seitenansicht, das untere Bild in Draufsicht.

4.3.2 Optische Eigenschaften

In Abb. 4.10 sind in die Ergebnisse der optischen Messungen der Si-Oberflächen mit Textur-Superposition bei unterschiedlichen Ätzzeiten dargestellt. Gezeigt ist die gemittelte Absorption in unterschiedlichen Bereichen ((a) 200 nm bis 950 nm, (b) 950 nm bis 1200 nm, (c) 200 nm bis 1200 nm) in Abhängigkeit von der Gesamtätzzeit. Die Dreiecke sind die Datenpunkte der kombinierten Texturierung für 7 min ICP+CCP-Ätzzeit (magenta) und 10 min ICP+CCP-Ätzzeit (schwarz). Zum Vergleich sind die Daten der einzelnen Ätzprozesse (ICP+CCP-Prozess: rote Quadrate; CCP-Prozess: blaue Kreise) zusätzlich eingezeichnet, sowie die theoretischen Grenzen für perfekte Antireflexion (gestrichelte Linie) und Lichtstreuung nach Yablonovitch (Punkt-Strich-Linie). In (d) sind drei Absorptionsspektren einer nadelförmig (rot) und parabelförmig (blau) texturierten Probe sowie einer Probe mit der jeweiligen Superposition (schwarz) eingezeichnet.

Im kurzwelligen Bereich (200 nm bis 950 nm) konnte die Absorption im Vergleich zur reinen parabelförmigen Textur für die kombinierte Mikrostruktur um maximal 4 % vergrößert werden. Allerdings übersteigen die Absorptionen nicht die der nadelförmig texturierten Oberflächen von 97,6 % nach einer Ätzzeit von 35 min. Die Absorption steigt mit zunehmender CCP-Ätzzeit für die kombiniert texturierten Si-Wafer.

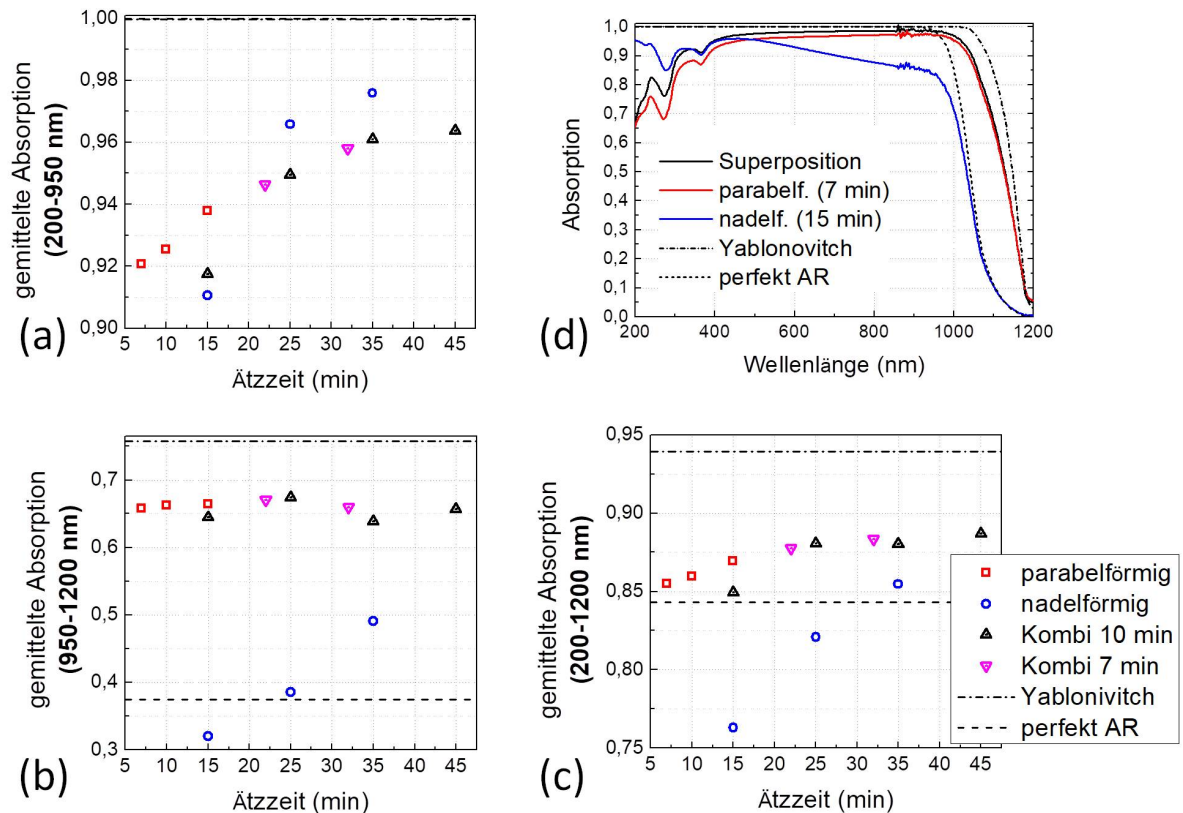


Abbildung 4.10: Gemittelte Absorptionen im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 950 nm (a), 950 nm bis 1200 nm (b) und 200 nm bis 1200 nm (c) für parabel- (rote Quadrate) und nadelförmig (blaue Kreise) texturierte Proben sowie Superpositionen dieser Texturen (Dreiecke; ICP+CCP-Ätzzeit: 7 min – magenta, 10 min – schwarz) in Abhängigkeit von der Gesamtätzzeit. Außerdem sind in (d) Absorptionsspektren einer parabolförmig (rot) und nadelförmig (blau) texturierten Probe sowie einer Probe, die eine Superposition aus beiden Texturen aufweist, dargestellt. Zusätzlich sind zwei theoretische Spektren bei perfekter Antireflexion (gestrichelt) und unter den Lichtstreuungsbedingungen nach Yablonoitch (Punkt-Strichlinie) eingezeichnet.

Die durch die Mikrostrukturierung effiziente Streuung des einfallenden Lichtes bei großen Wellenlängen konnte durch die Kombination beider Texturierungsprozesse kaum verbessert werden, wie im Diagramm (b) und dem Spektren in (d) zu sehen ist (Zunahme der Absorption von maximal 1 %). Im Gegensatz zur reinen nadelförmigen Oberflächentextur (blaue Kreise) sind durch die parabolförmigen Strukturen und die Superposition doppelt so große Absorptionen nach 15 min Ätzen in diesem Wellenlängenbereich erreichbar.

In der Summe können im gesamten Wellenlängenbereich (200 nm bis 1200 nm) die Absorptionen um etwa 2 % absolut auf 88,7 % gesteigert werden, im Vergleich zur reinen parabolförmigen Textur mit gleicher ICP+CCP-Ätzzeit. Im Gegensatz zum reinen kapazitiven Plasmaprozess erreichen die kombinierten Texturen deutlich höhere Absorptionen bei gleichen Ätzzeiten. Abschließend zeigt sich auch in dieser Grafik mit zunehmender Ätzzeit eine erhöhte Absorption.

4.4 Anpassung der Texturierungsprozesse auf Substrattemperaturen von 20 °C

Maskenlose Plasmatexturierung von Silizium wird hauptsächlich bei kryogenen Prozessen durchgeführt bei -30 °C bis etwa -100 °C, da der experimentelle Bereich für Texturierung bei tiefen Substrattemperaturen größer ist. Im Rahmen dieser Arbeit werden Texturierungsprozesse bei Substrattemperaturen über 0 °C hinsichtlich ihrer möglichen kostengünstigen Anwendung für Solarzellen untersucht. Die Motivation für diese Untersuchungen ist die Bestrebung, die Kosten der vorhandenen kryogenen Prozesse hinsichtlich Industrieanwendungen zu verringern. Da der Kühlprozess ein großer Kostenfaktor ist, werden Texturierungsprozesse möglichst bei Raumtemperatur angestrebt. In den Kapiteln 4.1 und 4.2 wurden die parabelförmigen und nadelförmigen Texturierungsprozesse bei 5 °C untersucht. In diesem Kapitel werden diese Plasmaprozesse bei höheren Substrattemperaturen, im Speziellen bei 20 °C, untersucht und die Auswirkungen der Temperaturerhöhung auf die Mikrostruktur und die optischen und elektronischen Eigenschaften präsentiert.

4.4.1 Nadelförmige Texturierung bei 20 °C

Änderungen der Plasmamparameter

Bei der Erzeugung der nadelförmigen Oberflächentexturierung können die Plasmamparameter für den Prozess bei 5 °C für höhere Substrattemperaturen bis 25 °C konstant gelassen werden, um ähnlich nadelförmig strukturierte Oberflächen herzustellen. Antireflektive Oberflächen können damit in einem bestimmten Temperaturbereich bei denselben Plasmamparametern erzeugt werden.

Auswirkung auf die Nanostruktur

Um die Auswirkungen der Wafertemperatur während des Ätzens auf die nadelförmige Nanostruktur zu untersuchen, sind in Abb. 4.11 REM-Aufnahmen von nadelförmig texturierten Oberflächen bei unterschiedlichen Substrattemperaturen dargestellt.

Für diese Untersuchung wurde der nadelförmige Ätzprozess mit dem Quarz-Klemmring verwendet (siehe Tabelle 3.1). Die Ätzzeit betrug 15 min. Die dazugehörigen mittleren Korrelationslänge und Strukturhöhen sind in Abb. 4.12 gelistet. Die Höhe der Texturen nimmt mit zunehmender Substrattemperatur zu von etwa 1,2 µm bei 5 °C bis 1,8 µm bei 25 °C. Ab einer bestimmten Substrattemperatur scheint jedoch ein maximales Limit für die Strukturhöhe erreicht zu sein, wie die angedeutete Sättigung in Abb. 4.12 rechts bei höheren Substrattemperaturen zeigt. Für die laterale Korrelationslänge kann kein einfacher Zusammenhang mit der Substrattemperatur gefunden werden. Hier schwankt der Wert zwischen 190 nm bei 10 °C und 260 nm

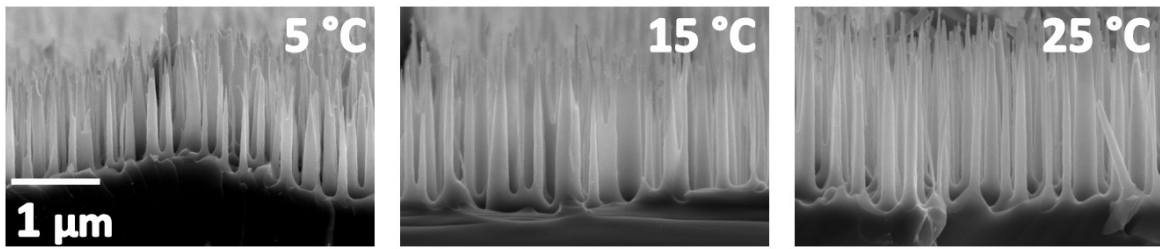


Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen nadelförmig texturierter Si-Oberflächen (Plasmaprozess mit Quarz-Klemmring) bei unterschiedlichen Substrattemperaturen 5 °C, 15 °C und 25 °C nach einer Ätzzeit von 15 min.

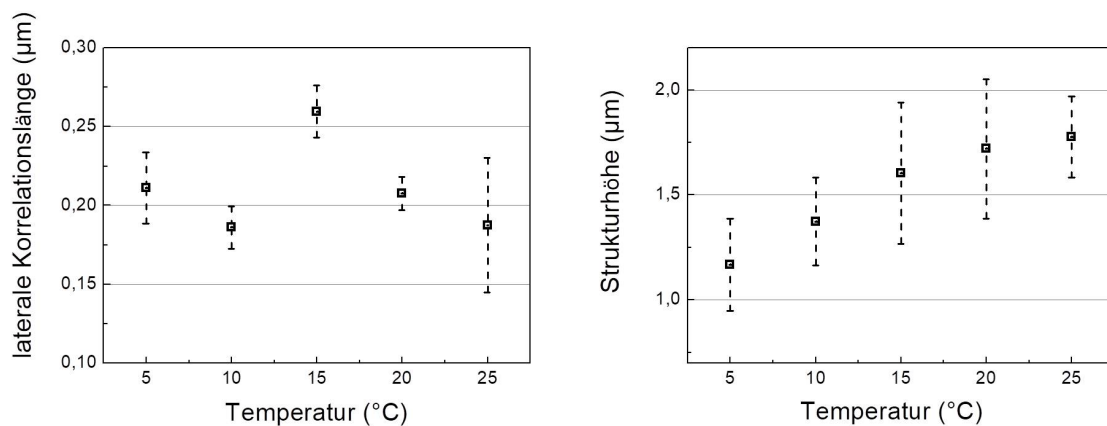


Abbildung 4.12: Laterale Korrelationslänge und Strukturhöhe in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für die nadelförmige Texturierung mit Quarz-Klemmring.

bei 15 °C. Es sind ansonsten nur geringe Änderungen in den Texturformen zu beobachten. Des Weiteren weisen die Seitenwände der Strukturen auch bei hohen Vergrößerungen (nicht gezeigt) keine porösen Strukturen bei allen Temperaturen auf.

Auswirkung auf die optischen Eigenschaften der Nanostruktur

Abbildung 4.13 zeigt die gemittelte Reflexion der Proben aus Abb. 4.12 in Abhängigkeit von der Wafertemperatur während des Ätzens bei ansonsten konstanten Plasmaparametern. Es zeigt sich bis 10 °C ein konstantes Niveau der Reflexion von etwa 3,3 %. Ab 15 °C steigt die Reflexion an bis etwa 7,2 % bei 25 °C. Die Reflexionsspektren (nicht gezeigt) zeigen im gesamten Wellenlängenbereich für alle Temperaturen prinzipiell dieselbe Verlaufsform, werden also parallel mit zunehmender Substrattemperatur zu höheren Reflexionswerten geschoben.

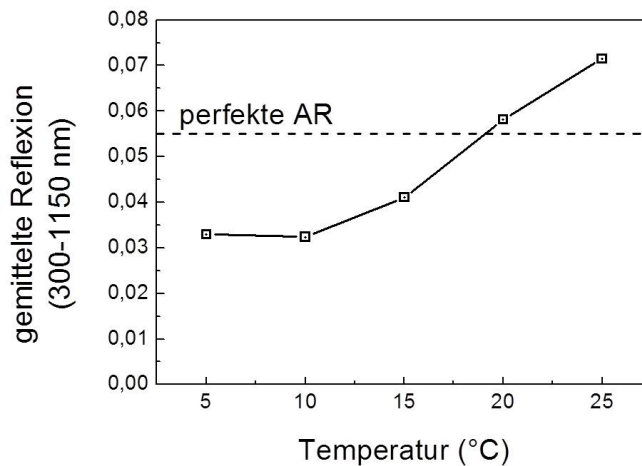


Abbildung 4.13: Gemittelte Reflexion von 300 nm bis 1150 nm in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für die nadelförmige Texturierung mit Quarz-Klemmring nach einer Ätzzeit von 15 min.

4.4.2 Parabelförmige Texturierung bei 20 °C

Gleiche Untersuchungen wie für die nadelförmige Texturierung in Abhängigkeit von der Substrattemperatur werden in diesem Abschnitt für die parabelförmige Texturierung vorgestellt.

Änderungen der Plasmamparameter

Im Gegensatz zur nadelförmigen Texturierung führt der ICP+CCP-Prozess bei höheren Substrattemperaturen mit den Plasmamparametern, welche bei 5 °C optimiert wurden (siehe Tabelle 3.1), nicht zu einem anisotropen Ätzen der Silizium-Oberfläche. Die Si-Oberfläche wird vielmehr isotrop geätzt. Bei 20 °C scheint das Gleichgewicht zwischen Ätzen und Passivierung durch SiO_xF_y verschoben zu sein, sodass Bedingungen für eine Texturierung nicht erfüllt sind. Allerdings können durch kleine Anpassungen der Plasmamparameter diese Bedingungen wieder erfüllt und texturierte Oberflächen erzeugt werden. In den Abbildungen 4.14 und 4.15 sind dazu Box-Plots dargestellt, die die Bereiche für das Gasflussverhältnis SF_6/O_2 sowie die kapazitive Leistung in Abhängigkeit von der Wafertemperatur angeben, in denen eine erfolgreiche Texturierung des Silizium-Wafers erzielt werden konnte. Eine erfolgreiche Texturierung bedeutet in diesem Fall, dass der geätzte Wafer visuell deutlich dunkler ist als vor dem Ätzen. In der Statistik sind 91 Proben bei 5 °C, 31 Proben bei 20 °C und 59 Proben bei 30 °C einbezogen. Der Bereich, in dem Texturierung stattfindet, ist teilweise deutlich abgegrenzt und unterscheidet sich in Abhängigkeit von den Substrattemperaturen.

²Kennwerte der Boxplots: kleines Quadrat = Median; untere Grenze des großen Quadrates = 25 %-Quantil; obere Grenze des großen Quadrates = 75 %-Quantil; Koeffizient für Ausreißer = 1,5.

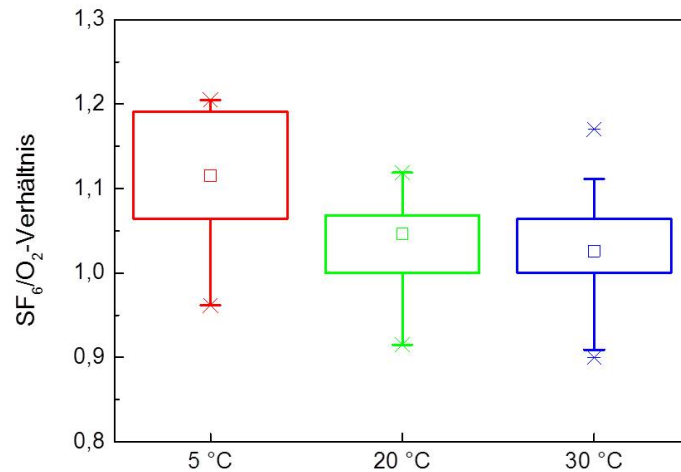


Abbildung 4.14: Box-Plots mit den SF₆/O₂-Gasflussverhältnissen, bei denen in Abhängigkeit von der Temperatur anisotropes Ätzen stattfindet.²

Das SF₆/O₂ Verhältnis (Abb. 4.14) scheint mit höheren Substrattemperaturen verringert werden zu müssen, um anisotropes Ätzen zu erzielen. Die Änderungen in Abhängigkeit von der Temperatur sind hier allerdings gering.

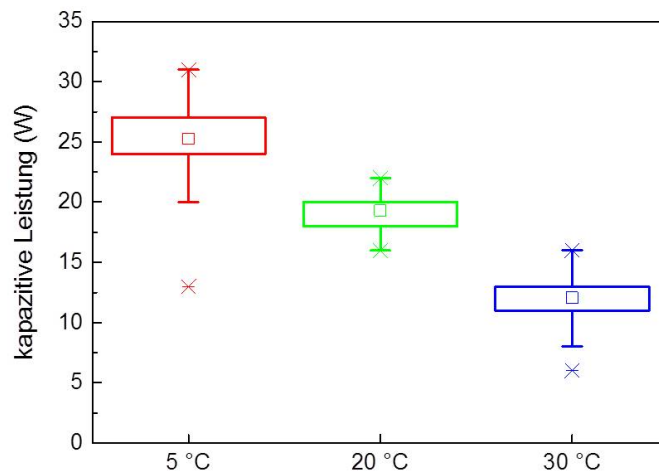


Abbildung 4.15: Box-Plots mit den kapazitiven Leistungen, in dem in Abhängigkeit von der Temperatur anisotropes Ätzen stattfindet.²

Bei der kapazitiven Plasmaleistung (Abb. 4.15) zeigt sich hingegen eine deutliche Abhängigkeit des Ätzergebnisses von der Wafertemperatur: Je niedriger die Temperatur, desto größer muss

die kapazitive Leistung eingestellt werden, um ein anisotropes Ätzergebnis für diese Plasmabedingungen zu erzielen. Diese Ausführungen bedeuten nicht, dass auch bei vollständig anderen Plasmametern anisotropes Plasmaätzen mit der ICP- und CCP-Quelle möglich ist. Es zeigt lediglich, dass für den in Kapitel 4.2 beschriebenen Prozess durch kleine, allerdings bestimmte Änderungen der Plasmametern ähnlich reduzierte Reflexionen bei unterschiedlichen Temperaturen erzeugt werden können. Zudem ist es des Weiteren möglich, auch innerhalb der Grenzen der untersuchten Gasflussverhältnisse bzw. kapazitiven Leistungen isotrop zu ätzen, wenn die weiteren Plasmametern (z.B. Druck) so verstellt sind, dass keine anisotropen Ätzbedingungen erreicht werden. Nach Optimierung wurden für den ICP+CCP-Prozess bei 20 °C die Parameter in Tabelle 3.1 für weitere Untersuchungen verwendet. Im Vergleich zum Ätzprozess bei 5 °C wurde das SF₆/O₂ Verhältnis reduziert von 50:42 auf 47:44, sowie die kapazitive Leistung von 27 W auf 20 W.

Auswirkung auf die Mikrostruktur

Für den ICP+CCP-Prozess ist in Abbildung 4.16 links eine REM-Aufnahme einer parabolisch texturierten Oberfläche bei einer Substrattemperatur von 5 °C dargestellt und rechts bei 20 °C. Die jeweiligen Ätzparameter sind in Tabelle 3.1 gelistet; die Ätzdauer ist für beide Proben jeweils 15 min. Bei höheren Substrattemperaturen erhöht sich die laterale Korrelationslänge der Strukturen leicht von 1,6 µm auf etwa 1,7 µm, während die Höhe mit 1,7 µm kleiner ist.

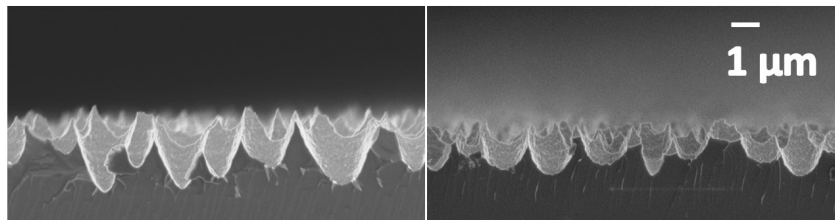


Abbildung 4.16: REM-Aufnahmen in Seitenansicht von parabolisch texturierten Si-Proben bei Substrattemperaturen von 5 °C (links) und 20 °C (rechts). Die Ätzzeit beträgt für beide Proben 15 min.

Auswirkung auf die optischen Eigenschaften der Mikrostruktur

In Abb. 4.17 sind gemittelte Absorptionen von parabolisch texturierten Proben, hergestellt bei 20 °C, im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1150 nm gezeigt, in Abhängigkeit von der kapazitiven Leistung nach 10 min Ätzen (schwarz). Zusätzlich ist die Absorption nach 15 min Ätzzeit für 20 W (rot) eingezeichnet. Als Vergleichsspektren entsprechen die schwarz gestrichelte und Punkt-Strich-Linie Absorptionsbedingungen bei perfekter Antireflexion bzw. Lichtstreuung nach Yablonovitch; die durchgezogene Kurve zeigt die Absorption der Probe, die bei

5 °C 10 min geätzt wurde (kapazitive Leistung: 27 W). Insgesamt liegt die Absorption für alle gezeigten Proben bei 20 °C oberhalb von 90 %. Die Absorption der parabolisch texturierten Probe bei 5 °C liegt knapp über den gemittelten Absorptionen bei 20 °C. Dies liegt an den leicht erhöhten Reflexionen (nicht gezeigt) im sichtbarem Wellenlängenbereich bis 1000 nm für die Prozesse bei 20 °C im Vergleich zu den Prozessen bei 5 °C. Mit zunehmender kapazitiver Leistung steigt die Absorption im gesamten Spektrum; bei 22 W konnte eine maximale Absorption von 92,4 % erzielt werden. Für den Prozess bei 20 W konnte die Absorption mit längerem Ätzen erhöht werden, analog zu den Substrattemperaturen bei 5 °C. Im langwelligen Wellenlängenbereich über 1100 nm (nicht gezeigt) überdecken sich die gemessenen Spektren unabhängig von der Substrattemperatur und kapazitiven Leistung (siehe Abb. 4.7 zum Vergleich). Damit bleiben die Licht streuenden Eigenschaften für Strahlung im langwelligen Bereich für Texturierung bei 20 °C bestehen.

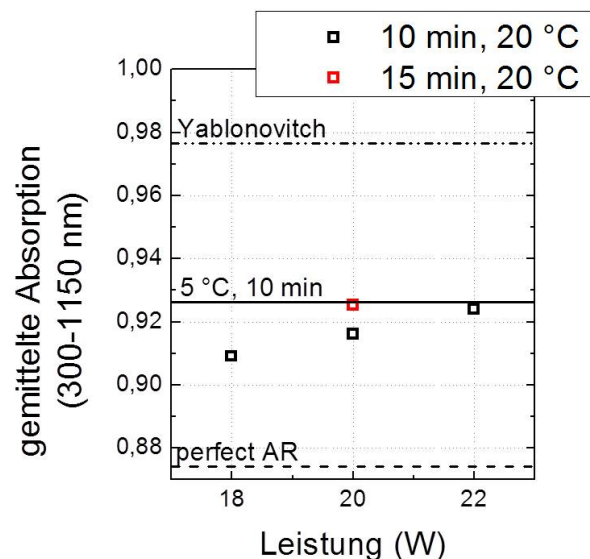


Abbildung 4.17: Gemittelte Absorption (von 300 nm bis 1150 nm) von parabelförmig texturierten Si-Proben in Abhängigkeit von der eingestellten kapazitiven Leistung bei einer Substrattemperatur von 20 °C nach 10 min (schwarze Quadrate) und 15 min (rote Quadrate) Ätzen. Zum Vergleich sind die gemittelten Absorptionen bei 5 °C (durchgezogene Linie; kapazitiven Leistung: 27 W), bei perfekter Antireflexion (gestrichelte Linie) und unter den Lichtstreuungsbedingungen nach Yablonovitch (Punkt-Strich-Linie) eingezeichnet.

4.4.3 Elektronische Eigenschaften der Texturen bei 20 °C

In dieser Abschnitt wird der Einfluss der erhöhten Substrattemperatur auf 20 °C auf die elektronischen Eigenschaften bzw. die Passivierbarkeit der texturierten Oberflächen gezeigt. Zum einen kann durch unterschiedliche Substrattemperaturen die Geometrie der Oberfläche verändert werden, wodurch die Abscheidung der Al₂O₃-Schicht, z.B. hinsichtlich der Homogenität, beeinflusst wird und dadurch auch deren passivierende Eigenschaften. Zum anderen kann

die Temperatur bei der Ausbreitung von Defekten in den Siliziumkristall eine Rolle spielen, die während des Plasmaätzens generiert werden. Diese Defekte können als Rekombinationszentren die effektive Lebensdauer der Silizium-Proben verringern. Um dies zu klären, wurden FZ-Wafer bei 20 °C nadelförmig (siehe Kapitel 4.4.1) und parabelförmig (siehe Kapitel 4.4.2) texturiert und passiviert. Zum Vergleich wurden die Lebensdauerwerte der Proben, die bei 5 °C prozessiert wurden, herangezogen. Abb. 4.18 zeigt diese Daten bei einer Ätzzeit von 15 min. Variationen der Ätzzeit bzw. der kapazitiven Leistung bei den Experimenten bei 20 °C führen kaum zu einer Veränderung der Lebensdauer. Da die Probenserien nicht in einem Passivierungsexperiment passiviert wurden und die Referenzlebensdauern unterschiedlich sind, werden nur die relativen Lebensdauerwerte $\tau_{\text{text}}/\tau_{\text{Ref}}$ der texturierten Proben zu denen der jeweiligen polierten Referenzproben zum Vergleich verwendet. Die Lebensdauern der Referenzwafer liegen für alle Prozesse im Millisekundenbereich. Es soll hier lediglich die Größenordnung abgeschätzt werden. Insgesamt zeigen sich kaum Auswirkungen auf die Lebensdauern durch Erhöhung der Substrattemperatur auf 20 °C. Das bedeutet, dass auch bei einer Substrattemperatur von 20 °C die Lebensdauern der nadelförmig texturierten Wafer um mindestens das 100-fache degradieren.

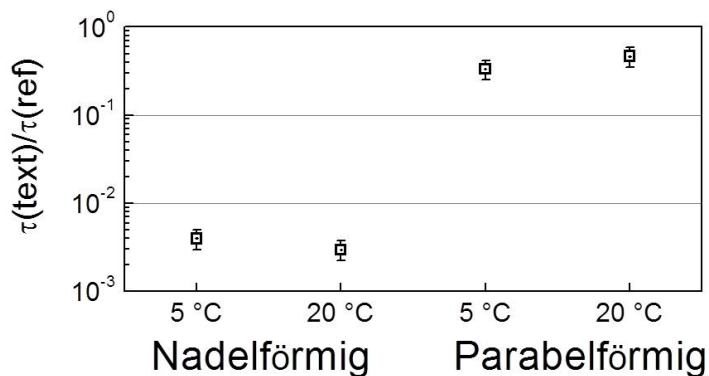


Abbildung 4.18: Relative Lebensdauern von nadel- und parabelförmig texturierten Proben gegen die jeweiligen polierten Referenzproben, die denselben Passivierungsprozess gesehen haben, bei zwei verschiedenen Substrattemperaturen 5 °C und 20 °C für den nadel- und parabelförmigen Texturierungsprozess. Die Ätzzeit beträgt 15 min.

In Tabelle 4.19 sind alle strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften der nadel- und parabelförmig texturierten Proben, die mit dem Graphit-Klemmring hergestellt wurden und in Kapitel 4 vorgestellt wurden, aufgelistet.

Texturierung	Mikrostruktur			Optik			Elektronik		
	Höhe μm	Korr.-länge μm	eff.	Abs	Abs	Abs	τ_{eff} ms	$\tau_{\text{text}}/\tau_{\text{Ref}}$	S_{eff} cm/s
			laterale Ober- fläche	200- 1200	200- 950	950- 1200			
CCP 5°C, 15 min	0,48	0,1	9,7	0,76	0,91	0,32	0,014	0,004	892,9
CCP 5°C, 35 min	0,37	0,15	5,0	0,85	0,98	0,49	0,007	0,002	1785,7
CCP 20°C, 15 min	-	-	-	-	-	-	0,018	0,005	694,4
ICP+CCP 5°C, 7 min	1,6	1,4	2,5	0,85	0,92	0,66	3,6	0,72	3,5
ICP+CCP 5°C, 15 min	2,7	1,6	3,5	0,87	0,94	0,66	1,7	0,34	7,4
ICP+CCP 20°C, 15 min	1,7	1,7	2,2	0,87	0,94	0,64	1,5	0,47	8,3
Superpos. 5°C, 25 min	-	-	-	0,88	0,95	0,67	-	-	-

Abbildung 4.19: Eigenschaften der hergestellten plasmatexturierten Proben hinsichtlich der Mikrostruktur, den Absorptionen (Abs) in verschiedenen Wellenlängenbereichen sowie der effektiven Minoritätsladungsträgerlebensdauer (τ_{eff}), dessen Verhältnis zur Lebensdauer der polierten Referenz ($\tau_{\text{eff}}/\tau_{\text{Ref}}$) und der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit $S_{\text{eff}} = 250 \mu\text{m}/(2\tau_{\text{eff}})$ [72].

4.5 Diskussion

4.5.1 Korrelation zwischen Mikrostruktur und optischen Eigenschaften

Antireflexion und Lichtstreuung

In diesem Abschnitt werden die Korrelationen der unterschiedlichen Texturformen auf die jeweiligen optischen Eigenschaften der plasmatexturierten Proben diskutiert. Dazu werden zwei Eigenschaften der texturierten Oberflächen unterschieden, die zu erhöhter Absorption im Wafer führen: Zum einen antireflektive Eigenschaften, die zu einer Unterdrückung der Reflexion auf der Oberfläche führen und zum anderen Lichtstreuung an der texturierten Vorderseite in verschiedene Streuwinkel. Für die Antireflexion wird der Bereich von 200 nm bis 950 nm untersucht. Zur Untersuchung der Lichtstreuung wird der Wellenlängenbereich nahe der Bandlücke von Silizium zwischen 950 nm bis 1200 nm untersucht, in der der Absorptionskoeffizient von Silizium stark zurückgeht. Antireflexion und Lichtstreuung finden zwar im gesamten Wellenlängenbereich statt. Da der Absorptionskoeffizient von Silizium für kleinere Wellenlängen ($< 950 \text{ nm}$) allerdings so groß ist, dass die Lichtstrahlung fast vollständig beim ersten Durchgang durch den Wafer (Waferdicke: $\approx 200 \mu\text{m}$) absorbiert wird, spielt Lichtstreuung für diesen Bereich kaum eine Rolle zur Erhöhung der Absorption, während antireflektive Eigenschaften die Absorption stark erhöhen kann. Im Gegensatz dazu wird ab etwa 950 nm der Absorptionsko-

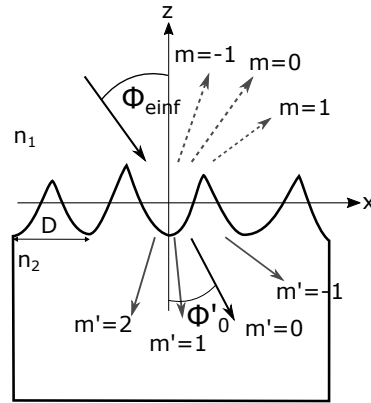


Abbildung 4.20: Schematische Darstellung einer texturierten Si-Probe (Textur auf Frontseite mit lateralen Korrelationslänge D) als Beugungsgitter mit einer eingestrahelten Welle unter einem Einfallswinkel Φ_{einf} , reflektierten Beugungen (gestrichelte Pfeile) und transmittierten Beugungen (durchgezogene Pfeile).

effizient so klein, dass nur durch Verringerung der Reflexion an der Frontseite die Absorption nicht ausreichend erhöht wird. Allerdings kann in diesem Bereich durch Lichtstreuung zur Verlängerung des optischen Weges eine erhöhte Absorption erzielt werden.

Wie in Abbildung 4.10 und in Tabelle 4.19 zu erkennen ist, wird durch die parabelförmigen Strukturen mit Dimensionen im Mikrometerbereich das Licht effektiver gestreut (höhere Absorptionen für $\lambda > 950$ nm), als durch die nadelförmige Strukturierung mit kleineren Dimensionen (wenige 100 nm). Gleichzeitig ist die Antireflexion wiederum effektiver für die nadelförmige Strukturen (höhere Absorptionen für $\lambda < 950$ nm). Um diesen Zusammenhang zu erklären, wird die plasmatexturierte Oberfläche als optisches Gitter approximiert [49, 74]. Die mittlere Gitterperiode wird dabei der mittleren lateralen Korrelationslänge der Mikrostrukturen D gleich gesetzt (siehe Abb. 4.20).

Aus der Gittergleichung lassen sich die reflektierten (m) bzw. transmittierten (m') Beugungsordnungen der Wellen berechnen:

$$n_1 \sin \Phi_m = n_1 \sin \Phi_{einf} + \frac{m\lambda}{D}, \quad (4.3)$$

$$n_2 \sin \Phi_{m'} = n_1 \sin \Phi_{einf} + \frac{m'\lambda}{D}. \quad (4.4)$$

mit dem Einfallswinkel Φ_{einf} , dem Brechungsindex von Luft n_1 und von Silizium n_2 sowie den reflektierten und transmittierten Ordnungen m und m' . Für $m = 0$ bzw. $m' = 0$ ergibt sich das Snelliussches Brechungsgesetz für die Brechung an ebenen Grenzübergängen.

Für optimale Antireflexion nach der Effektiv-Medium-Theorie sollten alle reflektierten und transmittierten Ordnungen ($m \neq 0$) verschwinden, was unter der Bedingung

$$\frac{\lambda}{D} > n_2 + n_1 \sin(\Phi_{einf}) \quad (4.5)$$

erfüllt ist [69]. In diesem Fall wird der zugehörige Wellenvektor der Welle senkrecht zur Oberfläche imaginär, sodass die elektrische Feldstärke exponentiell abfällt und im Fernfeld vernachlässigt werden kann (evaneszent). Unter dieser Bedingung findet der Übergang des Lichts an einer planaren Grenzfläche mit gradiell anwachsendem Brechungsindex statt. Für den Grenzfall Luft-Silizium mit $n_1 = 1$ (unabhängig von der Wellenlänge) und $n_2 = n_{Si}(\lambda)$ ergibt sich in Abhängigkeit vom Einfallswinkel die Bedingungen zwischen $D < \lambda/n_{Si}(\lambda)$ und $D < \lambda/(n_{Si}(\lambda) + 1)$ für Antireflexion.

Zur optimalen Lichtabsorption sollte gleichzeitig zur antireflektiven Oberfläche auch die Streuung des transmittierten Lichts in möglichst hohe Winkel für die Verlängerung des optischen Weges erfolgen. Nach der Gittergleichung (4.4) sollte somit

$$\frac{m'\lambda}{D} < n_2 - n_1 \sin(\Phi_{\text{einf}}). \quad (4.6)$$

für möglichst viele Ordnungen m' gelten. Bei einem senkrechtem Einfallswinkel $\Phi_{\text{einf}} = 0^\circ$ ergibt sich dann für die Luft-Silizium-Grenzfläche die Bedingung $D > m'\lambda/n_{Si}(\lambda)$. Dazu ist in Abb. 4.21 gezeigt, in welchen Bereichen in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der lateralen Korrelationslänge die beiden genannten Bedingungen erfüllt werden:

- Ungleichung (4.5) – keine Reflexion und Transmission in Ordnungen $m \neq 0$ und $m' \neq 0$ – ist für den Bereich unterhalb der schwarzen Kurve erfüllt;
- Ungleichung (4.6) – Transmission in Ordnungen $m' > 0$ – ist für den Bereich oberhalb der gestrichelten Kurven in Abhängigkeit von der Ordnung m' erfüllt.

Zur Vereinfachung wurde ein senkrechter Einfall des Lichtes und nur Ordnungen bis $m' = 4$ betrachtet.

An der y-Achse sind orangefarbene Bereiche eingezeichnet, die die in dieser Arbeit hergestellten lateralen Korrelationslängen (nadel- und parabelförmige Texturierung) markieren. Die Korrelationslängen der nadelförmigen Texturen ($D < 250 \mu\text{m}$) liegen teilweise ab etwa 500 nm unterhalb der schwarzen Kurve für effektive Antireflexion für den gesamten Wellenlängenbereich. Dies erklärt die geringe Reflexion in Abbildung 4.2 für diese Strukturierung. Ab 900 nm wird jedoch nach der Abbildung 4.21 kein transmittiertes Licht bei nadelförmig texturierten Oberflächen gestreut, was die geringe Absorption dieser Proben ab 900 nm erklärt.

Für die parabelförmige Texturierung sind die mittleren lateralen Korrelationslängen nach Abbildung 4.21 so groß, dass Licht im gesamten Wellenlängenbereich in höhere Ordnungen transmittiert und reflektiert wird. Dadurch wird einerseits effektiv transmittiertes Licht gestreut, was die höhere Absorption über das Limit perfekter Antireflexion für Strahlung mit Wellenlängen $> 950 \text{ nm}$ in Abbildung 4.7 erklärt. Andererseits wird die Reflexion in höhere Ordnungen nicht unterdrückt, was die größere Reflexion in Abbildung 4.6 im Vergleich zu nadelförmig texturierten Oberflächen erklärt. Des Weiteren führt die Streuung der Strahlung in höhere Winkel dazu,

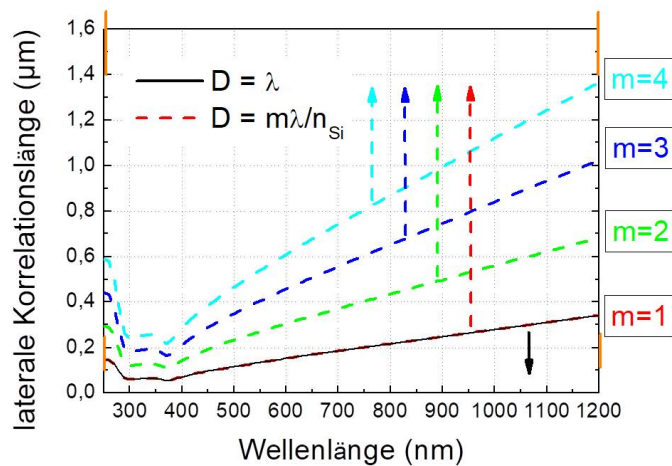


Abbildung 4.21: Grenzfälle für das Auftreten von gebeugten Wellen an einen optischen Si-Gitter in Abhängigkeit von der eingestrahnten Wellenlänge und der Gitterperiode an der Grenzfläche zwischen Silizium und Luft bei senkrechtem Lichteinfall. Unterhalb der schwarzen Kurve findet keine Reflexion/Transmission in höhere Beugungsordnungen $m \leq 1/m' \leq 1$ statt; oberhalb der durchgezogenen Kurven findet Transmission in die jeweiligen gebeugten Ordnungen m' statt.

dass langwelliges Licht mit einer größeren Wahrscheinlichkeit an der Rückseite der Probe totalreflektiert wird und wieder an die Frontseite gelangt, wo es teilweise die Probe verlässt. Dies erklärt sowohl die höhere Reflexion als auch die niedrigere Transmission im NIR im Vergleich zur polierten Probe in Abb. 4.6.

Im Diagramm 4.21 wird zusätzlich die Unvereinbarkeit optimaler Antireflexion und optimaler Lichtstreuung nach diesem Modell deutlich: es existiert kein Bereich, der für eine konstante Korrelationslänge in einem breiten Wellenlängenbereich von 200 nm bis 1200 nm unterhalb der schwarzen Kurve und gleichzeitig oberhalb der roten (bzw. grünen, blauen oder hellblauen) Kurve liegt. Das bedeutet, dass keine Textur mit einer mittleren lateralen Korrelationslänge gleichzeitig optimale Lichtstreuung und optimale Antireflexion aufweist.

Dieses Modell stellt sicherlich eine starke Vereinfachung der Wellenausbreitung an texturierten Oberflächen dar, da zum Beispiel die Strukturhöhen nicht berücksichtigt werden. Die Strukturhöhe sowie auch das Profil der Strukturen sind jedoch für die Lichtstreuung und Antireflexion nach der Effektiv-Medium-Theorie von Bedeutung [59, 69, 85]. Des Weiteren können auch für Texturen mit kleinen lateralen Korrelationslängen ($\approx 300 \text{ nm}$) gute Lichtstreuung erreicht werden [59, 85]. Prinzipiell kann jedoch durch den Vergleich der mittleren lateralen Korrelationslänge der beiden Texturierungsprozesse die Unterschiede der optischen Eigenschaften der nadel- und parabelförmigen Texturierung qualitativ nachvollzogen werden.

Weiterhin erweist sich die Streuung der Strukturparameter als Vorteil für die optischen Eigenschaften der texturierten Oberflächen. Denn diese Eigenschaft führt zu einer Streuung der

Gitterperiode, wenn die Texturen als Gitteranordnung vereinfacht werden. Dadurch werden Interferenzmuster im Absorptionsspektrum vermieden und die Absorption insgesamt erhöht [95].

Für die nadelförmigen Texturen zeigt sich mit zunehmender Wellenlänge teilweise eine Erhöhung der Reflexion (siehe Abb. 4.2), was dem eigentlichen Reflexionsanstieg für eine polierte Probe widerspricht. Ursache für dieses Phänomen kann eine zu kleine Dicke der sich graduell ändernden Oberflächenschicht sein, sodass die ausbreitende Welle wieder an einen abrupten Übergang zwischen Luft und Silizium reflektiert wird [85].

Superposition

Da durch eine Textur keine effektive Kopplung von Antireflexion und Lichtstreuung erzielt werden kann, wurde in Kapitel 4.3 beide Texturen überlagert, mit dem Ziel die Lichteinkopplung durch die Nano-Nadeln zu verbessern und gleichzeitig Streuung in höhere Ordnungen durch die parabelförmigen Texturen im Mikrometerbereich beizubehalten. Diese Verbesserung konnte auch erreicht werden, wie in Abbildung 4.10 zu sehen ist: Im Vergleich zu den optischen Eigenschaften der parabelförmigen Texturen, ist die Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich für die Superposition beider Texturen größer, während die Absorption im langwelligen Bereich auf dem gleichen Niveau wie die der parabelförmigen Texturen bleibt. Durch Superposition der Mikro- und Nanotextur können damit die Vorteile der Lichteinkopplung der jeweiligen Texturen ausgenutzt werden.

Absorption von Photonen mit Energien kleiner als die Bandlücke

Abschließend wird noch die Ursache für Absorption ab etwa 1200 nm untersucht. Hier ist die Energie der Photonen kleiner als die der Bandlücke von Silizium bei 1,12 eV. In Abbildungen 4.3 und 4.7 zeigt sich, dass bei den texturierten Proben Absorption auch oberhalb der Bandlücke ab 1200 nm auftritt. Bei den parabelförmigen Texturen ist dieser Anteil mit etwa 5 % für alle Ätzzeiten konstant. Für die nadelförmigen Texturen steigt die Absorption mit zunehmender Ätzzeit. Gleiche Abhängigkeiten kann für beide Mikrotexturen auch im Bereich zwischen 950 nm und 1200 nm beobachtet werden, der im Besonderen durch Lichtstreuung beeinflusst wird. Absorption von Licht mit Energien kleiner als die der Halbleiterbandlücke kann mehrere Ursachen haben.

- Zum einen können optische Verluste während der Messung der Spektren auftreten, wenn stark gestreutes Licht an den Seiten des Wafers geleitet wird und dort transmittieren, sodass sie nicht wieder in die Ulbrichtkugel gelangen.
- Zum anderen kann parasitäre Absorption an Defektzustände oder anderen Verunreinigung im Silizium auftreten, die während des Plasmaätzens erzeugt werden und mit längerer Ätzzeit verstärkt werden.

- Als dritte Ursache kann Absorption durch freie Ladungsträger bei Silizium eine Rolle spielen, die durch Lichtstreuung verstärkt wird. Allerdings tritt dieser Effekte eher bei hohen Dotierdichten auf.

Da bei den ICP+CCP-Prozess keine zunehmende Absorption mit längerer Ätzzeit auftritt, wird der zweite Grund, parasitäre Absorption an durch Plasmateilchen erzeugter Defekte, für diese Texturierung ausgeschlossen. Es wird eher ein optischer Effekt vermutet, da die lichtstreuenden Eigenschaften der Probe im NIR mit der Absorption über 1200 nm korrelieren. Für nadelförmige Texturierung mit hohen Ionenenergien kann wiederum durch zusätzlich plasmagenerierte Defekte auf der Oberfläche parasitäre Absorption stattfinden.

4.5.2 Einfluss der Substrattemperatur auf die Plasmatexturierung

Temperaturabhängigkeit der nadel- und parabelförmigen Texturierungsprozesse

In den Kapiteln 4.4.1 und 4.4.2 wurde untersucht, inwiefern die beiden bei einer Substrattemperatur von 5 °C optimierten Texturierungsprozesse (CCP sowie ICP+CCP Prozess) auch bei Raumtemperatur die gleichen texturierten Oberflächen liefern. Es zeigt sich, dass der rein kapazitive Texturierungsprozess für nadelförmige Strukturen deutlich weniger temperatursensitiv ist als der induktive Texturierungsprozess für parabelförmige Strukturen. Für den CCP-Prozess konnten gleiche Texturen bei unterschiedlichen Temperaturen (5 °C bis 25 °C) erzielt werden (siehe Abb. 4.11). Im Gegensatz dazu wird bei dem ICP+CCP-Prozess der Si-Wafer bei Erhöhung der Wafertemperatur, aber ansonsten konstant gehaltenen Plasmaparametern, gleichmäßig geätzt, ohne dass eine Texturierung auftritt. Für diesen Prozess müssen die Parameter bei einer Temperaturerhöhung um 15 °C angepasst werden, um eine ähnliche Texturierung zu erzielen. In Abbildung 4.14 und 4.15 sind diese Parameteranpassungen dargestellt: Bei Erhöhung der Wafertemperatur kann nur durch eine Verringerung (1) des SF₆/O₂-Gasflussverhältnisses und (2) der kapazitive Leistung texturierte Oberflächen erzielt werden.

Für den ICP+CCP Prozess scheinen somit temperaturlimitierende Prozesse auf der Substratoberfläche die Texturierung zu beeinflussen. Zu den Mechanismen, die neben der Ätzrate temperaturabhängig sind, zählen die Depositions- und Desorptionsrate der Passivierungsschicht [51, 84]. Mit zunehmender Temperatur nehmen Teilchendiffusion im Substrat, Ätzrate sowie Desorption der SiO_xF_y zu. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die parabelförmige Texturierung durch den ICP+CCP-Prozesse durch solche temperaturabhängigen Prozesse auf der Substratoberfläche stark limitiert wird. Die relativ breiten, kreisförmigen Strukturen bestätigen diese Vermutung, dass der Texturierungsprozess eher durch diffusionskontrollierte Prozesse entstanden ist, als durch eine physikalische (temperaturunabhängige) Ioneneinwirkung [82]. Des Weiteren wird durch die induktive Einkopplung des Plasmas eine hohe Teil-

chenflussdichte im Plasma gewährleistet. Dies erklärt zum einen die hohe Ätzrate während des ICP+CCP-Prozesses. Außerdem kann davon ausgegangen werden, dass immer ein Überangebot an Edukten auf der Substratoberfläche vorhanden ist und dadurch keine Limitierung auftritt.

Im Gegensatz dazu scheinen temperaturabhängige Prozesse für die nadelförmige Texturierung mit dem CCP-Prozess nicht dominant zu sein. Es wird hier eher ein physikalischer Einfluss durch den Ionenbeschuss vermutet, der die Texturierung beeinflusst. Diese Überlegung wird durch den hohen DC bias von 100 V bestätigt, der etwa doppelt so groß ist wie der während des ICP+CCP-Prozesses. Durch den senkrechten Aufprall von Ionen unter einem hohen DC bias wird die Bildung von nadelförmigen Texturen ermöglicht.

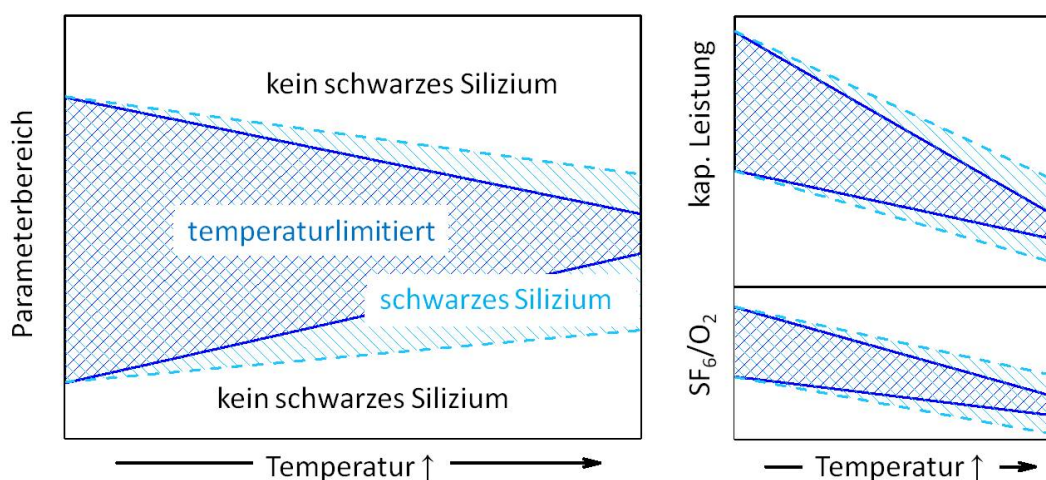


Abbildung 4.22: Links: Schematische Darstellung des Prozessfensters (schraffiert), in dem Texturierung von Silizium mit einem maskenlosen Plasmaprozess in Abhängigkeit von der Temperatur stattfindet beziehungsweise stabil gegenüber bestimmte Temperaturschwankungen ist. Rechts: Prozessfenster für die beiden Plasmamparameter kapazitive Leistung (oben) und SF₆/O₂-Flussverhältnis (unten). Es wird unterschieden zwischen zwei Texturierungsprozessen: einem mit starker Temperatur- bzw. Diffusionslimitierung (dunkelblau schraffiert) und einem, der vergleichsweise stärkere Temperaturschwankungen ohne Änderungen der Texturierung toleriert (hellblau schraffiert).

Zu diesen Überlegungen sind in Abb. 4.22 in schematischen Darstellungen gezeigt, inwiefern die Substrattemperatur den Bereich der Texturierung beeinflusst bzw. begrenzt. Die Temperatur soll hierbei deutlich über dem Kondensationspunkt³ von SF₆ liegen, um jegliches Einfrieren von SF₆- Teilchen auf der Oberfläche auszuschließen, was das Ätzen beeinflussen könnte. Es wird dabei unterschieden zwischen Texturierungsvorgängen, die eher durch temperaturgetriebene Vorgänge auf der Substratoberfläche limitiert sind (dunkelblaue Grenze) und jenen, die

³Bei 80 mbar liegt der Kondensationspunkt bei -140 °C [3].

vergleichsweise eher unabhängig davon sind (hellblaue Grenze). Das linke Bild soll verdeutlichen, dass mit höherer Wafertemperatur der Texturierungsprozess instabiler gegen Parameteränderungen wird, wie im Rahmen dieser Arbeit beobachtet und bereits in verschiedenen Untersuchungen erwähnt wurde [15, 16, 77, 85]. Dabei ist der temperaturlimitierende Prozessbereich deutlich eingeschränkter. Als Ursache wird dabei die Abnahme der Passivierungsschichtdicke mit zunehmender Substrattemperatur herangeführt. Bei Substrattemperaturen über 0 °C kann lediglich eine Dicke von einigen Nanometern entstehen, sodass diese Schicht extrem instabil als Maskierung ist [51].

Im rechten Diagramm wurden die Ergebnisse aus den Abbildungen 4.14 und 4.15 zusammengefasst. Texturierte Oberflächen werden für den temperatursensiblen ICP+CCP-Prozess erzielt, wenn das SF_6/O_2 -Verhältnis mit zunehmender Temperatur gesenkt wird und gleichzeitig die kapazitive Leistung bzw. der DC bias verringert wird. Diese Abhängigkeiten wurden ab einer bestimmten Temperatur⁴ auch bei Dussart *et al.* und Jansen *et al.* beobachtet [15, 31]. Die Abhängigkeiten können wie folgt erklärt werden. Die Desorptionsrate der SiO_xF_y -Schicht ist temperaturabhängig, sodass die Teilchen aus der Schicht mit höherer Temperatur schneller desorbieren. Aus diesem Grund werden mit zunehmender Substrattemperatur nicht ätzende Sauerstoff-Teilchen benötigt, um die Passivierungsschicht aufrecht zu erhalten. Dies erklärt die Bedingung für das verringerte SF_6/O_2 -Verhältnis mit zunehmender Temperatur. Als zweites sollte ein geringerer Ionenbeschuss mit zunehmender Wafertemperatur ausreichen, um die schützende SiO_xF_y -Schicht zu attackieren und zu entfernen, was die Reduzierung der kapazitiven Leistung mit höherer Temperatur für den ICP+CCP-Prozess erklärt.

Für stark temperaturabhängige Prozesse (z.B. der ICP+CCP-Prozess) ergibt sich mit zunehmender Temperatur die Schwierigkeit, dass der Prozess insgesamt instabiler gegen Schwankungen während der Texturierung wird.

Auswirkungen auf die Mikrostruktur

Mit zunehmender Wafertemperatur von 5 °C zu 20 °C nimmt für die parabelförmige Texturierung die Texturhöhe ab und die laterale Korrelationslänge zu. Dies kann durch die zunehmende Instabilität der SiO_xF_y -Schicht auf der Substratoberfläche bei höherer Temperatur erklärt werden. Die Seitenwände werden weniger geschützt, sodass dort F-Radikale die Si-Oberfläche angreifen und ätzen [85].

Beim nadelförmigen CCP-Prozess bleibt die Nadelstruktur bei Substrattemperaturen zwischen 5 °C zu 25 °C erhalten. Die Strukturhöhe nimmt mit steigender Substrattemperatur zu. Dies kann mit der Erhöhung der Ätzrate in den Tälern der Strukturen erklärt werden.

⁴-110 °C bei Dussart *et al.* und -140 °C bei Jansen *et al.*

Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften von plasmatexturierten Proben in Abhängigkeit von der Substrattemperatur lassen sich auf die Mikrostrukturen zurückführen, die sich letztendlich in Abhängigkeit von der Wafertemperatur unterscheiden. Eine grundlegende Änderung der Verläufe der optischen Spektren konnte für parabel- und nadelförmige Texturen bei höheren Wafertemperaturen nicht festgestellt werden, sodass davon ausgegangen wird, dass die jeweiligen selben optischen Effekte die Reflexion auf der Frontseite verringern bzw. die Streuung erhöhen. Die Absorptionen der parabelförmigen Texturen bei 20 °C sind im Vergleich zu denen bei 5 °C geringfügig kleiner (siehe Abb. 4.17), was auf eine größere Reflexion zurückzuführen ist. Diese Erhöhung der Reflexion kann mit den kleineren Strukturhöhen und höheren laterale Korrelationslängen erklärt werden, sodass der optische Übergang zwischen Luft und Silizium abrupter ist.

Für die nadelförmigen Texturen wird in Abb. 4.13 eine erhöhte Reflexion mit zunehmender Substrattemperatur festgestellt, obwohl die Nadelhöhen der Texturen zunimmt (siehe Abb. 4.12). Hier scheint der Zusammenhang zwischen den Nanostrukturen und der Reflexion komplexer. Normalerweise führt die Erhöhung der Strukturen zu einer besseren Lichteinkopplung. Die Antireflexion scheint somit nicht nur durch die Höhe und laterale Korrelationslänge der Nadeln beeinflusst zu werden, sondern auch durch andere Formfaktoren wie die genaue Profilform, wie beispielsweise in [85, 59] beschrieben wird.

4.5.3 Evaluation der plasmatexturierten Wafer für Anwendungen in der Photovoltaik

Optoelektronische Eignung der plasmatexturierten Wafer

In diesem Kapitel wird diskutiert, inwiefern die optoelektronischen Eigenschaften der in dieser Arbeit entwickelten Plasmatexturen (nadelförmig und parabelförmig) für Solarzellen geeignet sind. Es wurde bereits über die optischen Eigenschaften dieser plasmatexturierten Siliziumproben in Kapitel 4.5.1 diskutiert und gezeigt, dass die Proben eine deutliche Verringerung der Reflexion aufweisen, wodurch mehr eingestrahktes Licht absorbiert werden kann. Durch eine größere Absorption im Halbleiter wird die Anzahl der generierten Ladungsträger erhöht, die für den Stromfluss zur Verfügung stehen können. Um die Ladungsträger möglichst verlustlos für den Verbraucher nutzen zu können, sind neben den optischen auch die elektronischen Eigenschaften des Halbleiters von entscheidender Bedeutung für die Funktionsweise der Solarzelle. Um diese zu ermitteln, wurden die Oberfläche der texturierten FZ-Proben passiviert und die effektive Lebensdauer mittels QSSPC gemessen.

Um die optischen und elektronischen Eigenschaften der texturierten und passivierten Proben zu vergleichen, sind in Abbildung 4.23 die effektive Lebensdauer (bei einer Minoritätsladungs-

trägerdicht von $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) gegen die Absorption für die parabelförmig und nadelförmig texturierten Proben bei unterschiedlichen Ätzzeiten dargestellt. Zur Ermittlung der genutzten Absorption vom Sonnenspektrum ist die Absorption an der x-Achse gewichtet auf das AM1.5g Spektrum von 300 nm bis 1150 nm dargestellt, dem nutzbaren Spektral-Anteil für Silizium-Solarzellen. Zum Vergleich wurden die Ergebnisse einer polierten Probe eingezeichnet. Im Allgemeinen führt die Erhöhung der Ätzzeit zu einer Zunahme der Absorption und einer Abnahme der Lebensdauer. Für die Anwendung für Solarzellen sollte die Ätzzeit daher für eine optimale Quanteneffizienz gewählt werden, die letztendlich durch Absorptionsgewinne und Rekombinationsverluste beeinflusst wird.

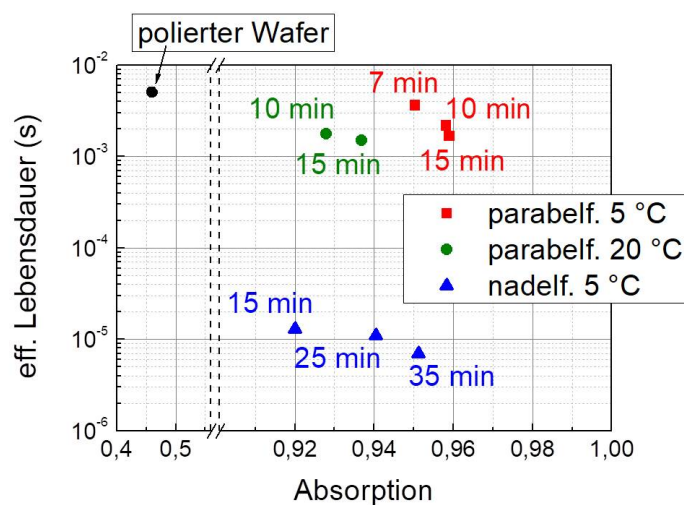


Abbildung 4.23: Effektive Lebensdauer (bei 10^{15} cm^{-3}) in Abhängigkeit von der gewichteten Absorption (auf das Sonnenspektrum AM1.5g zwischen 300 nm bis 1150 nm) für texturierte Proben bei unterschiedlicher Ätzzeit sowie einer polierten Referenzprobe.

Für beide Texturierungsprozesse können hohe Absorptionswerte erzielt werden bis maximal 95,9 % für die parabelförmige Textur nach einer Ätzzeit von 15 min bei 5 °C. Durch die starke Lichtstreuung im NIR-Wellenlängenbereich kommt es vor allem für den ICP+CCP-Prozess zu erhöhter Absorption nach kurzer Ätzzeit.

Hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften zeigt sich, dass die parabelförmig strukturierten Siliziumproben eindeutig bessere Lebensdauern aufweisen, als die nadelförmigen. Wie bereits erwähnt, wird die Lebensdauer von plasmatexturierten Oberflächen hauptsächlich durch die an der Oberfläche generierten Schäden limitiert. Daraus schlussfolgernd wird die Oberfläche durch den ICP+CCP-Prozess deutlich weniger attackiert als während des CCP-Prozesses, was durch den unterschiedlich großen DC bias der beiden Prozesse erklärt werden kann (siehe Tabelle 3.1): Je höher der DC bias, desto größer wird die Beschleunigung der Ionen im Plasma auf die Silizium-Oberfläche. Die Energie der Ionen während des CCP-Prozess mit einem DC bias von 100 V scheint ausreichend zu sein, um Defekte auf der Oberfläche zu generieren, die tief

in den Bulk hineinwachsen, wie beispielsweise in [18] für hohe Ionenenergien gezeigt. Diese Dichte der Defekte oder die Tiefe in den Bulk scheinen so stark zu sein, dass die Oberfläche trotz der guten Al_2O_3 -Passivierung hohe Rekombinationszentren aufweist, was zu einer erhöhten Oberflächenrekombination führt und die Lebensdauer der Minoritätsladungsträgerdichte im Vergleich zur polierten Probe verringert. Im Gegensatz zu dem kapazitiven Plasmaprozess erreichen die parabelförmig texturierten Oberflächen Lebensdauern im Bereich der polierten Probe. Die Ionenenergie ist für diesen Prozess deutlich kleiner aufgrund des reduzierten DC bias von 53 V, woraus eine reduzierte Oberflächenschädigung und somit eine signifikant größere Lebensdauer geschlussfolgert werden kann.

Weiterhin muss der Einfluss der erhöhten effektiven Oberfläche von plasmatexturiertem Silizium auf die Rekombinationseigenschaften noch betrachtet werden. Bei gleichbleibender Defektdichte an der Oberfläche führt eine erhöhte Rauigkeit zu einer absoluten Zunahme von Oberflächendefekten und damit zu einer Zunahme der Oberflächenrekombination. Der Zusammenhang zwischen der erhöhten effektiven Oberfläche A_{eff} , der Defektdichte auf der Oberfläche und der effektiven Lebensdauer τ kann laut [59] folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{\tau_{\text{ref}}}{\tau_{\text{text}}} = A_{\text{eff}}\delta. \quad (4.7)$$

Hierbei entspricht τ_{ref} der Lebensdauer des polierten Referenzwafers, τ_{text} der Lebensdauer eines plasmatexturierten Wafers und δ dem Verhältnis der Defektdichte der texturierten Oberflächen gegen die der polierten Referenzoberfläche, die nicht durch die Passivierung abgeschirmt werden. Bei dieser Betrachtung werden Rekombinationsprozesse im Bulk gegenüber denen auf der Oberfläche vernachlässigt. Die Werte für τ_{ref} , τ_{text} und A_{eff} sind bereits durch die Messungen in Tabelle 4.19 bekannt. Aus Gleichung (4.7) kann somit die Zunahme der Defektdichte δ durch die Texturierung bestimmt werden. Dahingehend werden zunächst die Eigenschaften der parabelförmigen Strukturen betrachtet und das Verhältnis der Defektdichten δ berechnet:

$$\text{nach 7 min Ätzen: } \delta(7) \approx 1/0,72/2,5 = 0,6; \quad (4.8)$$

$$\text{nach 15 min Ätzen: } \delta(15) \approx 1/0,34/3,5 = 0,8. \quad (4.9)$$

Aus $\delta < 1$ kann geschlussfolgert werden, dass im Vergleich zur polierten Probe nicht mehr Defekte pro (effektiver) Oberfläche durch den Plasmaprozess erzeugt werden [59]. Die Oberflächenaufrauung durch Plasmatexturierung scheint damit für diesen Prozess sogar geringere negative Auswirkungen auf die Lebensdauer aufzuweisen, als theoretisch bei gleich bleibender Defektdichte möglich ist. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu vielen Veröffentlichungen, die eine starke Verringerung der effektiven Lebensdauern aufgrund von Plasma-generierten Defekten nachweisen [13, 50]. Parabelförmige Texturierung mit dem ICP+CCP-Prozess ermöglicht somit zusammen mit einer RCA-Reinigung und ALD-Passivierung eine vergleichsweise schädigungsfreie Texturierung.

Im Gegensatz dazu ergeben sich folgende Ergebnisse bei dieser Betrachtung für den nadelför-

migen Texturierungsprozess:

$$\text{nach 15 min Ätzen: } \delta(15) \approx 1/0,004/9,7 = 26; \quad (4.10)$$

$$\text{nach 35 min Ätzen: } \delta(35) \approx 1/0,002/5 = 100. \quad (4.11)$$

Danach wird nach dem Modell durch den kapazitiven Plasmatexturierungsprozess die Defektdichte um mindestens zwei Größenordnungen deutlich erhöht im Vergleich zur polierten Referenzprobe. Der Einfluss der effektiven Oberfläche für die nadelförmigen Texturen spielt somit nur eine zu vernachlässigende Rolle, aufgrund der starken Ionen induzierte Oberflächenschädigung.

Mit längerer Ätzzeit nehmen die Werte für die Lebensdauer für beide Plasmaprozesse zwar ab, was durch die längere Einwirkung der Plasmateilchen auf die Oberfläche erklärt werden kann. Sie bleiben jedoch jeweils in der gleichen Größenordnung. Die Plasmaexpositionszeit scheint somit keinen großen Einfluss auf die Lebensdauer zu besitzen.

Insgesamt zeigen sich für die Ergebnisse bei Substrattemperaturen von 20 °C (grün) für die parabelförmigen Texturen in Abb. 4.23 ähnlich gute optoelektronische Eigenschaften, wie für den Prozess bei 5 °C.

Solarkenngrößen einer hypothetischen schwarzen Si-Solarzelle

Um eine Vorstellung der Kenngrößen einer möglichen plasmatexturierten Solarzelle zu veranschaulichen, können aus den Absorptionsmessungen und den QSSPC-Messungen sowohl ein theoretisch maximaler Kurzschlussstrom J_{sc} :

$$J_{sc} = \frac{e}{hc} \int_{300nm}^{1150nm} [A(\lambda)\lambda\Phi_{Ph}(\lambda)]d\lambda \quad (4.12)$$

mit der Strahlungsintensität $\Phi_{Ph}(\lambda)$, dem Planck'schen Wirkungsquantum h , der Lichtgeschwindigkeit c und der Elementarladung e sowie eine theoretische Leerlaufspannung V_{oc}

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln[\Delta n(N_A + \Delta p)/n_i^2 + 1] \quad (4.13)$$

mit der Temperatur T , der Boltzmannkonstante k , den generierten Überschussladungsträgerkonzentration Δn und Δp , der Dotierdichte N_A und der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration n_i bestimmt werden [80]. Für den theoretisch maximalen Kurzschlussstrom wird angenommen, dass alle absorbierten Photonen ein Elektron-Loch-Paar erzeugen, welches getrennt wird und zum Strom beiträgt. Die Formel für die Leerlaufspannung kann unter der Bedingung angenommen werden, wenn die Diffusionslänge L_{Diff} der Minoritätsladungsträger größer als die Waferdicke W ist. Die Überschussladungsträgerkonzentration Δn hängt dabei laut Sinton *et al.* von der Lebensdauer ab [80].

Die Effizienz der Solarzelle ist proportional zum Produkt der beiden Werte:

$$\eta = \frac{V_{oc}J_{sc}FF}{P_{ein}} \quad (4.14)$$

mit dem Füllfaktor FF und der eingestrahlenen Leistung P_{ein} .

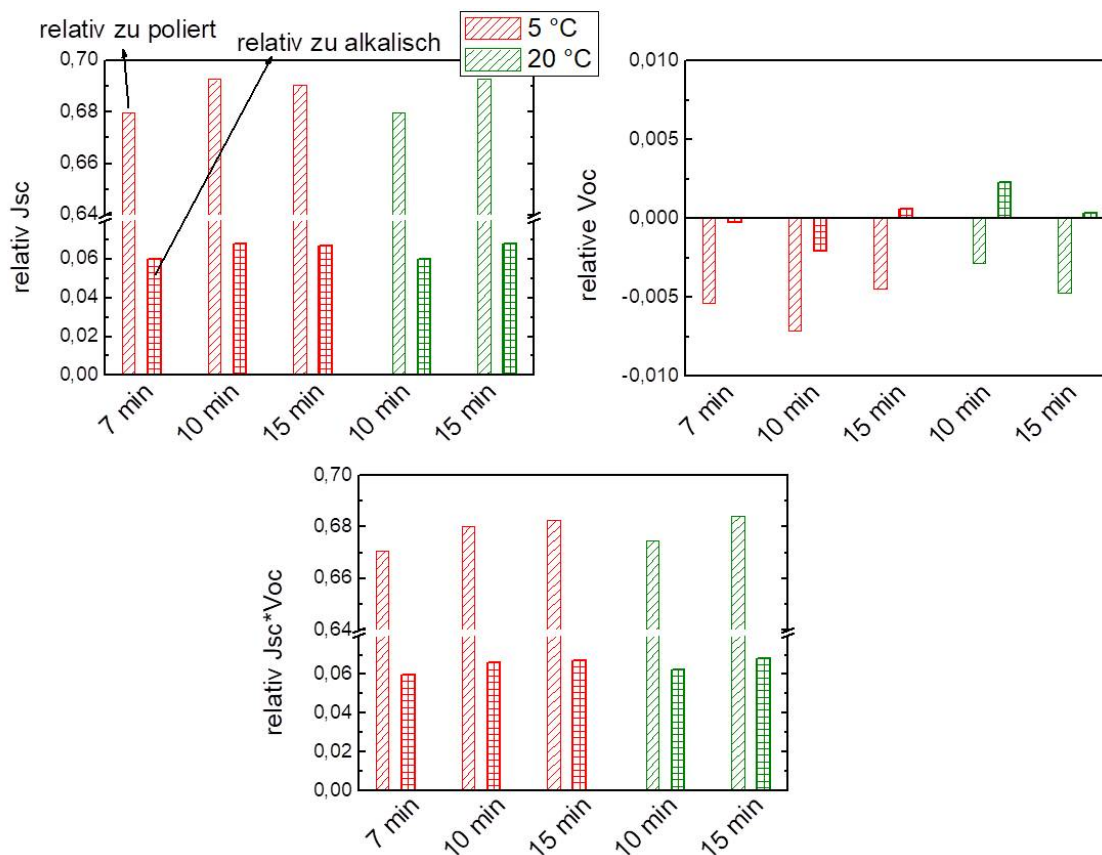


Abbildung 4.24: Relative Änderungen $\frac{x_{\text{Textur}} - x_{\text{Ref}}}{x_{\text{Ref}}}$ von theoretisch maximalen Kennlinienparametern: Kurzschlussstrom J_{sc} , Leerlaufspannung V_{oc} und $J_{sc} \cdot V_{oc}$ von parabelförmig texturiertem Silizium im Vergleich zu einer polierten (schraffiert) und einer alkalisch texturierten Silizium-Probe (quadratisches Muster) in Abhängigkeit von der Ätzeit und der Substrattemperatur.

Der Füllfaktor wird neben der Rekombination im Halbmateriale zusätzlich durch Rekombination in der Raumladungszone sowie möglichen elektronischen Widerständen beispielsweise durch die Kontaktierung beeinflusst. Beide Prozesse (Formierung des Emitters und Kontaktbildung) stellen für plasmatexturierte Proben mit Mikrostrukturen $\leq 1 \mu\text{m}$ eine Herausforderung dar und müssten für die Herstellung von Solarzellen noch optimiert werden. Da keine Solarzellen im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, werden die Werte für V_{oc} und J_{sc} nur relativ zu einer alkalisch geätzten Referenz sowie zu einer polierten Referenz betrachtet. Für die parabelförmig texturierten Proben konnten hohe Lebensdauern erzielt werden, sodass die Bedingung $L_{\text{Diff}} \gg W$ für diese Texturierung erfüllt ist. Die Diffusionslänge der nadelförmig texturierten Wafer liegt jedoch im Bereich der Waferdicke $L_{\text{Diff}} \sim W$. Aus diesem Grund werden im Folgenden nur die parabelförmigen Werte diskutiert. In Abb. 4.24 sind die relativen Werte für V_{oc} , J_{sc} und $J_{sc} \cdot V_{oc}$ im Vergleich zu einer polierten (gestreiftes Muster) und einer alkalisch

texturierten Probe (quadratisches Muster) dargestellt. Die roten Balken zeigen die Daten der parabelförmigen Texturierung bei 5 °C, die grünen bei 20 °C; auf der Abszisse ist die Ätzzeit aufgetragen. Es zeigt sich ein maximaler Effizienzgewinn von 6,8 % bzw. 68,4 % der plasmatexturierten Wafer relativ zu der alkalisch texturierten Probe bzw. polierten Probe. Diese Steigerung von $J_{sc} * V_{oc}$ lässt sich dabei auf die Zunahme des Kurzschlussstroms zurückführen. Die Leerlaufspannung verändert sich durch die Texturierung kaum (< 1 %) im Vergleich zur polierten oder alkalisch texturierten Probe, aufgrund der effizienten Passivierung der parabelförmigen Texturen durch das ALD-Verfahren. Des Weiteren nehmen mit zunehmender Ätzzeit die relativen Werte für $J_{sc} * V_{oc}$ leicht zu. Der Unterschied ist allerdings sehr gering; ebenso sind kaum Differenzen zwischen den relativen Werten bei unterschiedlicher Substrattemperatur auszumachen. Zusammenfassend zeigen die Zunahmen der theoretisch maximalen Effizienzen das Potential von plasmatexturierten Wafer ohne Antireflexschicht im Vergleich zur nasschemischen Texturierung.

Potential für ultra-dünne, plasmatexturierte Solarzellen

Ab einer bestimmten Waferdicke kommen die Texturierungsmethoden mit den üblichen nasschemischen Verfahren an ihre Grenzen. Da aus Gründen der Materialkostenreduzierung der Trend zu dünneren Wafern geht, eröffnet sich hier das Potential der Plasmatexturierung, da die Ätzrate sehr viel geringer ist. Um das Potential für dünne schwarze Si-Wafer zur Erhöhung der Absorption aufzuzeigen, werden hier die Absorptionsspektren von parabelförmig und nadel-förmig texturierten Wafern mit unterschiedlichen Waferdicken im Anhang A.3 berechnet. In Abb. 4.25 sind dazu die jeweiligen Spektren für drei verschiedenen Dicken 250 µm, 50 µm und 10 µm für nadel- (blau) und parabelförmig (rot) texturierte Proben nach 15 min Ätzzeit sowie einer polierten Probe (schwarz) dargestellt⁵.

Für die Bestimmung der Absorptionsspektren der parabelförmigen Texturierung wurde ähnlich vorgegangen wie Yablonovitch und ein Faktor ermittelt, der die optische Wegverlängerung beschreibt [101]. Dieser Verstärkungsfaktor beträgt minimal 1,1 für die parabolisch texturierten Proben. Im Vergleich zur optimalen Lichtstreuung nach Yablonovitch mit einem Faktor von 2 erreichen die hier hergestellten parabolischen Texturen damit etwa eine halb so große Verlängerung des optischen Weges der absorbierten Photonen.

In Abb. 4.25 wird deutlich, dass auch für dünne Wafer eine starke Vergrößerung der Absorption für die plasmatexturierten Wafern erzielt werden kann, vor allem durch die Lichtstreuung der parabelförmigen Texturierung. Plasmatexturierung bei Substrattemperaturen über 0 °C bietet damit eine Möglichkeit für die Verwendung von dünnen Siliziumsolarzellen mit Waferdicken kleiner als 100 µm bei gleichbleibend guten optischen und elektronischen Eigenschaften.

⁵Zur Ermittlung der Absorption der polierten Probe wurde wie bei der nadel-förmig texturierten Probe vorgegangen.

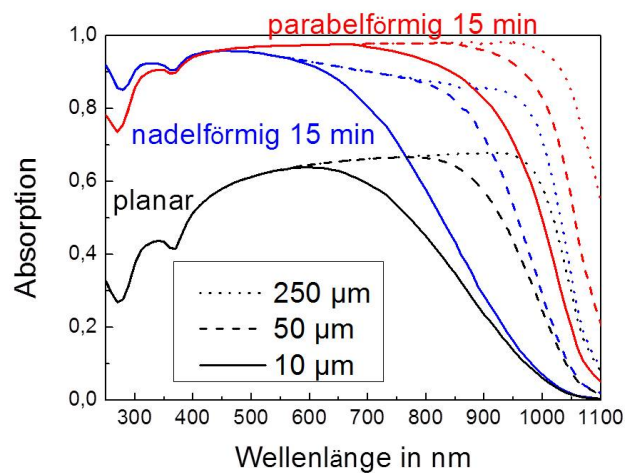


Abbildung 4.25: Berechnete Absorptionsspektren für polierte (schwarz), nadel- (blau) und parabelförmig texturierte Proben nach einer Ätzzeit von 15 min für unterschiedliche Waferdicken.

Abschließend lässt sich aus diesen Ergebnissen sagen, dass plasmatexturierte Wafer mit dem ICP+CCP-Prozess zur Erzeugung von parabelförmigen Strukturen hinsichtlich ihrer optoelektronischen Eigenschaften ein potentieller Kandidat für die Verwendung in (dünnen) Silizium-Solarzellen ist. Nichtsdestotrotz müssen noch weitere Prozesse während der standardisierten Herstellung der Solarzellen angepasst werden, um ähnliche bzw. bessere Wirkungsgrade zu erzielen wie die nasschemisch texturierten Wafer:

- Dazu gehört der Diffusionsprozess zur Herstellung des Emitters, dessen oberflächennahes Profil aufgrund der hohen Strukturen mit kleiner lateraler Korrelationslänge beeinflusst wird [32].
- Die Passivierung der texturierten Oberflächen kann einerseits durch den ALD-Prozess zur gleichmäßigen Abscheidung von Al_2O_3 geschehen oder durch ein plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD)-Verfahren für Siliziumnitrid, welches auch für plasmatexturierte Oberflächen gute Passivierungsergebnisse liefern kann [22, 104].
- Zum anderen wird die Kontaktierung ein Problem darstellen, wenn der elektronische Übergang zwischen Kontaktfingern und texturierter Oberfläche nicht adäquat genug für einen möglichst widerstandslosen Ladungsträgertransport realisiert wird.

Als weiterer Lösungsansatz wäre die Anwendung eines modifizierten Solarzellkonzeptes, um die Herausforderung einer plasmatexturierten Oberfläche zu umgehen. Beispielsweise wurden erfolgreich Solarzellen mit vollständiger Rückseitenkontaktierung hergestellt (Interdigitated back contact solar cells (IBC)), die die problematische Kontaktformation auf der Vorderseite umgeht [26, 57]. Die Schwierigkeiten bei der Emitterdiffusion kann umgangen werden, wenn die Ladungstrennung über einen Hetero-Übergang stattfindet. Werden diese Herausforderungen

durch einen kosteneffizienten Weg gelöst, können dünne Siliziumwafer ($<100\ \mu\text{m}$) in Kombination mit Plasmatexturierung bei Raumtemperatur für hoch-effiziente Solarzellen hergestellt werden.

4.5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Mikrostrukturen und optische Eigenschaften von zwei unterschiedlichen Plasmaprozessen bei hohen Substrattemperaturen über $0\ ^\circ\text{C}$ vorgestellt, ein rein kapazitiver Plasmaprozess für nadelförmige Texturierung und ein induktiv-kapazitiver Prozess für parabelförmige Texturierung. Unterschiede in den Absorptionsspektren können auf die verschiedenen Strukturdimensionen zurückgeführt werden:

- Die hohen Aspektverhältnisse und kleiner Korrelationslänge ($100\ \text{nm} - 200\ \text{nm}$) ermöglichen bis zu 99 %-ige Antireflexion im visuellen Wellenlängenbereich für nadelförmig texturierte Wafer.
- Größere laterale Korrelationslängen (etwa $1\ \mu\text{m}$) erhöhen die Lichtstreuung der parabelförmig texturierten Wafer.

Gleichzeitig optimale Antireflexion und effiziente Lichtstreuung ist für eine Textur nicht möglich, weswegen für eine weitere Optimierung der Absorption die beiden Texturen auf der Frontseite überlagert werden.

Bei der Anpassung auf höhere Substrattemperatur zeigen sich auffällige Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der Texturierungsmechanismen für die beiden Prozesse die in Kapitel 4.5.2 diskutiert wurden. Während der parabelförmigen Texturierung mit dem ICP+CCP-Prozess finden stark diffusionskontrollierte Prozesse statt, die eine Anpassung der Plasmaparameter für ähnliche Plasmatexturen bei unterschiedlichen Temperaturen erfordert. Im Gegensatz dazu scheinen für den CCP-Prozess Mechanismen für die Texturierung eine größere Rolle zu spielen, die eher temperaturunabhängig sind, beispielsweise durch den physikalischen Ätzabtrag durch Ionen. Somit scheinen für beide Prozesse unterschiedliche Mechanismen dominant zu sein, die in den folgenden Kapiteln untersucht werden.

Im letzten Kapitel 4.5.3 wurden die elektrischen Eigenschaften der texturierten Si-Wafer hinsichtlich ihrer möglichen Anwendung für Solarzellen untersucht. Es zeigte sich, dass der ICP-CCP-Prozess bei Raumtemperatur ein vielversprechender Texturierungskandidat mit exzellenten optoelektronischen Eigenschaften für ultra-dünne Solarzellen mit Waferdicken $< 50\ \mu\text{m}$ ist, im Vergleich zum Standardverfahren der nasschemischen Texturierung mit zusätzlicher Antireflexschicht.

Kapitel 5: Charakterisierung der plasmatexturierten Si-Oberfläche

Im Kapitel 4.5.2 wurde unter anderem der Temperatureinfluss der Maskierungsschicht, die sich während des Plasmaprozesses auf der Oberfläche von Silizium bilden soll, diskutiert. Diese Maskierungsschicht wurde jedoch für texturiertes Silizium bei Raumtemperatur noch nicht charakterisiert. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel Ergebnisse von Experimenten gezeigt, die auf die elementare Untersuchung der Oberfläche von texturierten Si-Proben mittels ex-situ- und in-situ-Charakterisierungsmethoden abzielen.

5.1 Charakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Abb. 5.1 zeigt zwei hochaufgelöste TEM-Bilder einer nadelförmig texturierten Si-Oberfläche. Die TEM-Präparation dieser texturierten Probe ist in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Die Lamelle ist hier 100 nm dünn. Trotz der geringen Abstände zwischen den Spitzen sind die Spitzen vollständig aus Platin bedeckt. Bei großer Auflösung in Abb. 5.1 kann an der Oberfläche eine dünne, amorphe Schicht an den Nadeln ausgemacht werden. Die Dicke der Schicht wurde an mehreren Positionen und Proben gemessen und beträgt etwa (3.0 ± 0.6) nm, welche jedoch tendenziell zu groß bestimmt ist, da die Grenzfläche nicht genau senkrecht zum Elektronenstrahl ausgerichtet ist. Außerdem kommt es teilweise zur Verschmierung aufgrund von Überlagerung mit anderen Schichten.

An einigen Nadelspitzen wurden zusätzlich Untersuchungen entlang einer Linie mittels EDX-Spektroskopie durchgeführt. Die Ergebnisse der elementaren Zusammensetzung entlang eines Querschnitts sind in 5.2 zu sehen. Die Daten spiegeln die Nadelspitze aus Silizium, die mit Platin umhüllt ist, wieder. Eine erhöhte Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche der Nadeln deutet auf eine Oxidschicht hin, die schon im TEM-Bild zu sehen ist. Die Tiefenauflösung der EDX-Messungen in das Material ist begrenzt durch die Dicke der Schicht, sodass in dem Diagramm in Abb. 5.2 die Zusammensetzung über die ganze Dicke der Lamelle von 100 nm aufgenommen wurde, nicht nur die der obersten Schicht. Damit kann die genaue elementare Zusammensetzung der Oberfläche nicht angegeben werden. Des Weiteren konnte kein Fluor nachgewiesen werden, was nach dem Modell für die Formierung von schwarzem Silizium erwartet wurde. Eventuell wird die Oberfläche hier durch die TEM-Präparation oder dem langen

Aussetzen an Luft verändert.

Untersuchungen der parabelförmig texturierten Oberflächen ergeben ähnliche Ergebnisse.

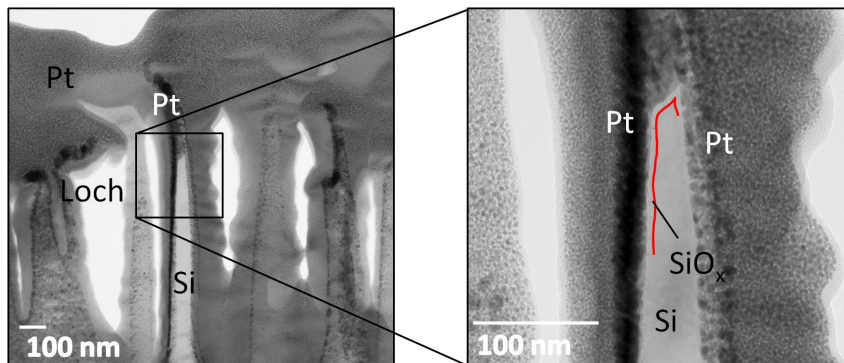


Abbildung 5.1: TEM-Aufnahme einer nadelförmig texturierten Si-Oberfläche (Lamelle ca. 100 nm dick) mit verschiedenen Platin-Schichten, die während der TEM-Präparation auf die Proben abgeschieden werden. Die rote Linie im rechten Bild grenzt den Kontrast zwischen der oberen amorphen Schicht und dem kristallinen Silizium ab.

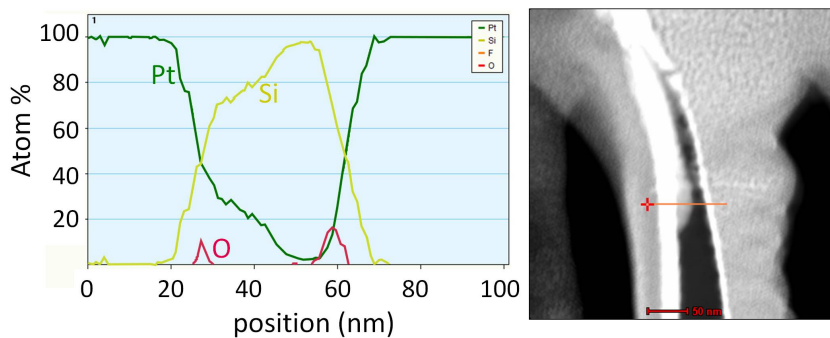


Abbildung 5.2: EDX-Linien-Scans entlang der jeweiligen roten Linien einer Nadelspitze, wie es im TEM-Bild skizziert ist.

5.2 Charakterisierung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Für oberflächennahe Untersuchungen eignet sich die Analyse mittels XPS, welche eine sehr hohen Tiefenauflösung gewährt. Für Silizium beträgt die Abschwächungslänge der Photoelektronen etwa 3 - 4 nm. Bis in diese Tiefe kann das Material untersucht werden.

In ersten Untersuchungen konnte kein Fluor auf den texturierten Oberflächen nachgewiesen werden, was nach dem in der Literatur anerkannten Modell zur Formation von schwarzem Silizium allerdings erwartet wurde [63]. Hier konnte lediglich eine dünne SiO_x -Schicht (im Nanometer-Bereich) auf der Oberfläche beobachtet werden, welche auch natürlich durch Oxidation an der Umgebungsluft gewachsen sein kann. Daher wird angenommen, dass F nach dem

Ätzen unter bestimmten Bedingungen aus der Schicht desorbiert; im Besonderen durch den Einfluss der Umgebungsluft wird eine Modifikation (z.B. durch Oxidation) der obersten Schichten vermutet. In verschiedenen Veröffentlichungen wird auf diese Instabilität von F in SiO_xF_y -Verbindungen bereits hingewiesen [24, 105]. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit Proben nach dem Ätzen separiert und unter verschiedenen Bedingungen zum Spektrometer transportiert. Das genaue experimentelle Vorgehen ist in Kapitel 3.2.2 vorgestellt. Es werden drei Probenserien unterschieden:

- texturierte Proben in Kontakt mit Umgebungsluft – Serie *Luft-Atm*;
- texturierte Proben unter Stickstoffatmosphäre ohne Kontakt zur Umgebungsluft – Serie *N2-Atm*;
- unbehandelte, polierte Proben als Referenz (Ref), direkt aus der Herstellerbox.

Die Ergebnisse dieses XPS-Experiments werden im Folgenden präsentiert.

XPS-Spektren sind beispielhaft für alle Probenserien im Anhang A.4 gezeigt. Neben einem Übersichtsspektrum von 1100 eV bis -5 eV wird zusätzlich ein hoch aufgelöstes Spektrum des Si 2p-Peaks aufgenommen von 108 eV bis -96 eV für alle Proben. Folgende Elemente können aus den Spektren identifiziert werden:

- F 1s bei 687,5 eV (F-Si-Bindungen [11, 63])
- O 1s bei 533,0 eV
- Si 2p bei 99,5 eV und Si 2s bei 150,5 eV
- C 1s bei 285,0 eV (Peak bei 285,0 eV lässt auf eine C-C-Bindungen schließen. Eine kleine Schulter zu höheren Energien für C-O-Bindungen konnte ebenso ausgemacht werden [63].)
- N 1s bei 402,0 eV
- S 2s bei 272,0 eV

Aus den Peaks kann die prozentuale Zusammensetzung des untersuchten Volumens berechnet werden, indem die Fläche unter dem Peak durch Integration bestimmt wird und durch die Peak-spezifischen Sensitivitätsfaktoren geteilt wird. Die Abb. 5.3 zeigt die gesamte elementare Zusammensetzung und Abb. 5.4 den aufgespaltenen Si 2p-Peak in die Si-Anteile, welches als Oxid mit der Konfiguration 2p 4+ (bei 103,8 eV) gebunden ist oder im Silizium-Kristall im Bulk mit der Konfiguration 2p 3/2 (bei 99,5 eV) und 2p 1/2 (bei 100,0 eV). Im XPS-Spektrum sind die relativen Shifts der Si-O- und Si-F-Bindungen bei 103,8 eV schwer zu unterscheiden [11, 35]. Die Si-F-Bindungen sind damit in dem Si-Oxid-Anteil (2p 4+) in Abb. 5.4 enthalten, was auch ein fluorhaltiges Siliziumoxid SiO_xF_y auf der Oberfläche nicht ausschließen lässt.

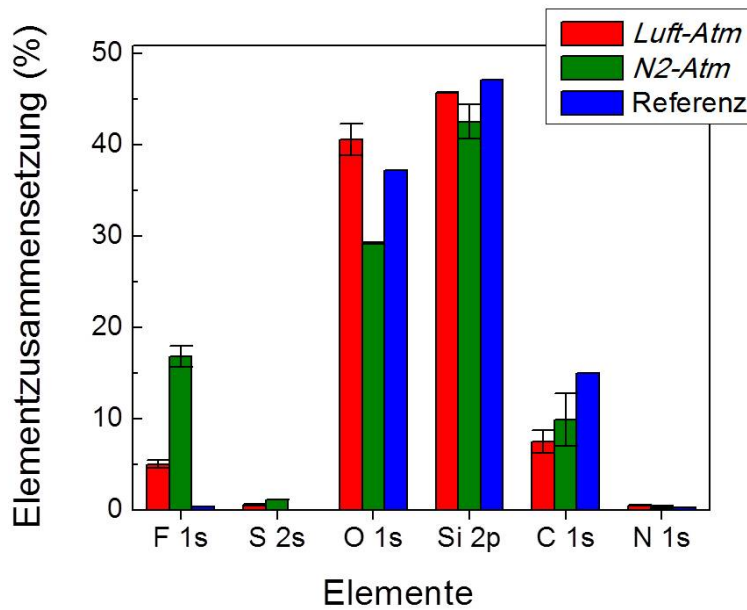


Abbildung 5.3: Elementare Zusammensetzung der Referenzprobe (blau) sowie der Proben der Serie *Luft-Atm* (rot) und der Serie *N2-Atm* (grün). Die Fehlerbalken entsprechen den Abweichungen vom Mittelwert.

Die Oberfläche der planaren Referenzprobe (blaue Balken) besteht größtenteils aus Si (47 %) und O (37 %). Etwa 20 % des Si ist im Oxid SiO_x gebunden. Die hohe C-Menge von 15 % kann durch organische Kontaminationen von der Box oder Umgebungsluft erklärt werden. Weitere Kontaminationen (N,F) liegen unterhalb von 1 %.

Durch SF_6/O_2 -Plasmaätzen wird die Oberfläche modifiziert (grüne Balken): Die Si- und O-Konzentration ist reduziert im Vergleich zum planaren Wafer auf 42,5 % bzw. 29 %; der Si-Anteil in der (2p 4+)-Konfiguration steigt leicht an. Gleichzeitig steigt der F-Gehalt deutlich an auf 17 % und geringe Mengen von S können nachgewiesen werden (etwa 1 %). Die immer noch hohe Menge an C kann auch durch den Einbau während des Plasmaätzens erklärt werden, wenn Kohlenstoff von der Kammerwand auf die Oberfläche gelangt [63]. Nachdem die Probe wieder der Luft ausgesetzt wird, ändert sich die Oberflächenzusammensetzung erneut (rote Balken) in Richtung der planaren Referenzprobe: Der Si- und O-Gehalt steigt, die F-Konzentration sinkt. Allerdings erhöht sich der Si-Oxid-Anteil auf nun 25 %.

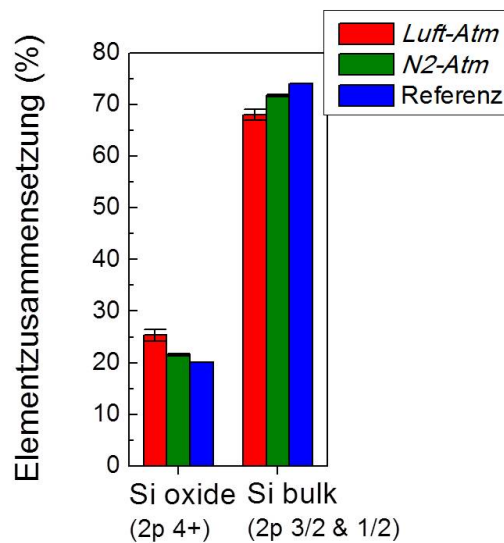


Abbildung 5.4: Aufspaltung des Si-2p-Anteils in oxid-gebundenes Si (2p 4+) und kristallines bulk-Si (2p 3/2 und 2p 1/2) für die Referenzprobe (blau) sowie der Proben der Serie *Luft-Atm* (rot) und der Serie *N2-Atm* (grün). Die Fehlerbalken entsprechen den Abweichungen vom Mittelwert.

5.3 Charakterisierung mittels Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie ist eine Methode, mit der Informationen über die chemische Zusammensetzung, mechanische Spannung, Defekte im Kristall, Kristallinität und Rauigkeit der untersuchten Probe erhalten werden können. In Abhängigkeit von der Wellenlänge des anregenden Lasers kann die Raman-Messung extrem Oberflächen-sensitiv durchgeführt werden¹. Damit ist diese Methode ein vielversprechender Kandidat, um in-situ die Strukturbildung sowie morphologische oder chemische Änderung der Si-Oberfläche während der maskenlosen Plasmatexturierung zu beobachten [5]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst plasmatexturierte Si-Proben zunächst ex-situ mit einem Raman-Mikroskop untersucht. Des Weiteren werden die Ergebnisse der in-situ-Messungen präsentiert.

5.3.1 Ex-situ Messungen

In diesem Abschnitt wird zunächst ex-situ Raman-Spektren an plasmatexturierten Proben vorgestellt, um charakteristische Änderungen der Ramanspektren, verursacht durch die Texturierung, für die in-situ-Messung zu ergründen. Für die Messungen wurden CZ-Wafer verwendet, bei denen der Sägeschaden nicht entfernt wurde. Im Vergleich zu polierten Wafern ist der Si-Hauptamanpeak für die unbehandelten CZ-Wafer bei allen Raman-Messungen zu größeren Wellenzahlen (etwa $+7 \text{ cm}^{-1}$) verschoben, was auf eine Druckspannung, hervorgerufen durch

¹Für die hier verwendeten Laser mit einer Wellenlänge von etwa 500 nm beträgt die Eindringtiefe etwa 300 nm [81].

den Sägevorgang, zurückzuführen ist [66, 99].

In ersten Experimenten wurden sowohl parabelförmig als auch nadelförmig texturierte Proben untersucht. Dabei zeigte sich, dass die teilweise relativ kleinen Änderungen im Ramanspektrum nach Texturierung am stärksten für nadelförmig texturierte Proben sichtbar sind. Aus diesem Grund werden im Folgenden nur Proben, die mit diesem Prozess texturiert sind, untersucht.

Es werden zwei Parameter-Variationen, bei der die Ätzzeit bzw. die kapazitive Leistung variiert werden, untersucht. Zusätzlich wird die Vorkonditionierung in Abhängigkeit von der Ätzzeit untersucht, um den Einfluss des Sägeschadens auf das Ramanspektrum zu messen. Daraus ergeben sich drei Probenserien:

- Variation der Ätzzeit der nadelförmigen Texturierung von 0 min bis 10 min bei 110 W kapazitiver Leistung mit sechs Proben,
- Variation der kapazitiven Leistung der nadelförmigen Texturierung von 0 W bis 170 W bei einer Ätzzeit von 15 min mit ebenfalls sechs Proben und
- Variation der Ätzzeit der SF₆-Vorkonditionierung in dem reinem SF₆-Plasma von 0 min bis 15 min mit acht Proben.

Die Proben werden mit dem Quarzklemmring hergestellt. Die weiteren Parameter für den nadelförmigen Prozess sind ansonsten konstant gehalten (siehe Tabelle 3.1). Zunächst werden die Nanostrukturen (laterale Korrelationslänge und Höhe) und die Reflexion (global) für die Zeitvariation und für die Leistungsvariation untersucht und in Abb. 5.5 bzw. in Abb. 5.6 dargestellt. Bei der SF₆-Zeitvariation entstehen untexturierte Proben ohne starke Aufrauung; die Reflexion bleibt konstant bei dem gleichen Wert eines unbehandelten Wafers.

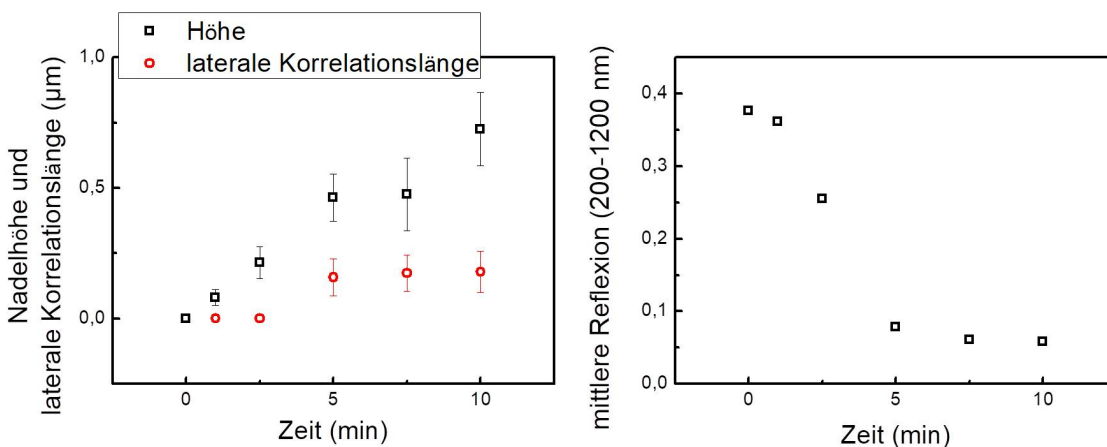


Abbildung 5.5: Mittlere Strukturhöhe und laterale Korrelationslänge sowie die gemittelte Reflexion (diffus und direkt) im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 1200 nm für den nadelförmigen Prozess (mit Quarz-Klemmring) bei unterschiedlichen Ätzzeiten.

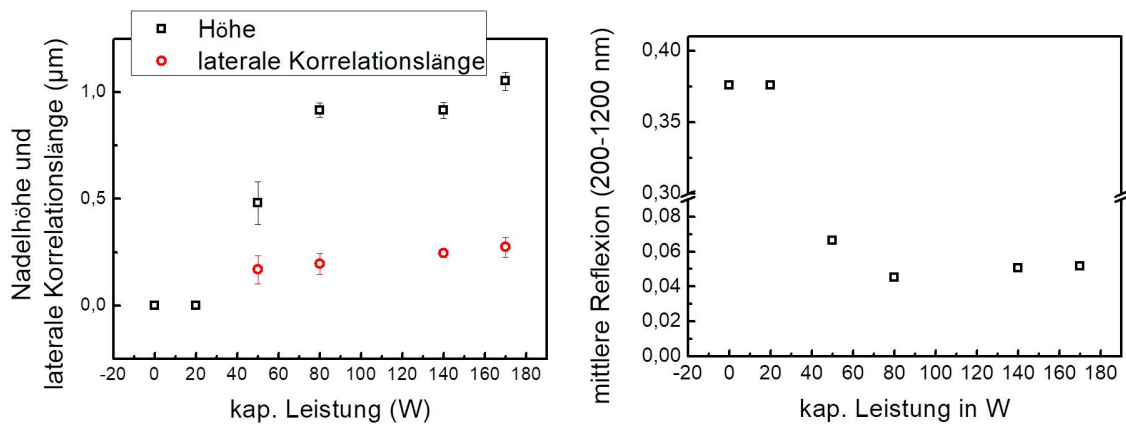


Abbildung 5.6: Mittlere Strukturhöhe und laterale Korrelationslänge sowie die gemittelte Reflexion (diffus und direkt) im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 1200 nm für den nadelförmigen Prozess (mit Quarz-Klemmring) bei unterschiedlichen kapazitiven Leistungen.

Für die ex-situ Raman-Messungen werden die Einstellungen, die in Kapitel 3.2.3 beschrieben wurden, verwendet. Zusätzlich wird eine polierte Probe als planare Referenz ohne starke Verspannung oder Defekte auf der Oberfläche gemessen. Ein beispielhaftes Ramanspektrum für eine texturierte und eine untexturierte Probe ist in Abb. 5.7 dargestellt.

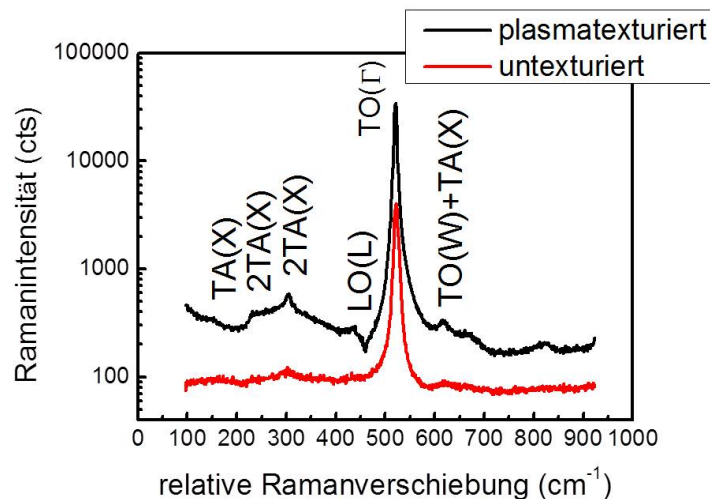


Abbildung 5.7: Ramanspektrum einer untexturierten und einer texturierten CZ-Si-Probe mit den jeweiligen Ramanbanden von Silizium [34, 93].

Deutlich erkennbar sind die verschiedenen Ramanbanden von Silizium mit der Si-Hauptbande bei rund 520 cm^{-1} . Im Folgenden konzentrieren sich die Auswertungen auf diesen Peak, dessen charakteristische Größen Peakfläche A , relative Raman-Verschiebung x_c und die Halbwertsbreite (FWHM) in Abhängigkeit der relativen Ramanverschiebung x mittels Anpassung durch eine

Lorentz-Funktion

$$f(x) = x_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{4FWHM}{4(x - x_c)^2 + FWHM^2} \quad (5.1)$$

bestimmt werden. Zunächst können für alle gemessenen texturierten Proben im Unterschied zu untexturierten Proben folgende allgemeine Beobachtungen gemacht werden:

- Erhöhung der Intensität im gesamten Spektrum und
- eine leichte Verschiebung ($< 3 \text{ cm}^{-1}$) der Haupt-Ramanbande zu kleineren relativen Wellenzahlen.

Zudem sei erwähnt, dass keine zusätzliche Peaks nach der Texturierung entstehen, welche auf weitere adsorbierte Moleküle auf der Oberfläche während der Texturierung hinweisen würden. Außerdem wird keine Amorphisierung von Si beobachtet, was zu einer deutlich größeren Verschiebung und Verbreiterung des Si-Peaks geführt hätte [7]. In den Abbildungen 5.8, 5.9 und 5.10 sind die Parameter aus der Lorentz-Anpassung für die beiden Variationen (blau: Zeitvariation, rot: Leistungsvariation) in Abhängigkeit von der Nadelhöhe dargestellt².

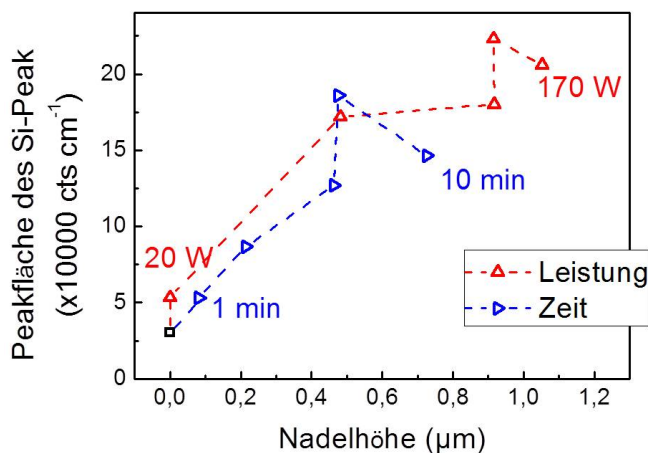


Abbildung 5.8: Peakfläche A der Haupt-Ramanbande von texturierten Si-Wafern bei etwa 520 cm^{-1} in Abhängigkeit von der jeweiligen Nadelhöhe für die Zeit- (blau, 1 min, 2,5 min, 5 min, 7,5 min, 10 min) und Leistungsvariation (rot, 20 W, 50 W, 80 W, 140 W, 170 W).

Mit zunehmender Strukturhöhe scheint die gemessene Peakfläche der Hauptbande in Abb. 5.8 insgesamt größer zu werden, unabhängig davon, ob die Ätzeit oder die Plasmaleistung erhöht

² Aufgrund der inversen bzw. direkten Proportionalität von Strukturhöhe und Reflexion bzw. lateraler Korrelationslänge, ergäben sich gespiegelte bzw. ähnliche Abhängigkeiten für die Darstellungen in Abhängigkeit von der Reflexion bzw. lateralen Korrelationslänge, weshalb auf diese beiden Darstellungen hier verzichtet wird.

wird. Der Anstieg scheint ab einer Nadelhöhe von etwa $0,7 \mu\text{m}$ geringer zu werden. Gleichzeitig verschiebt sich der Si-Peak relativ mit zunehmender Nadelhöhe zu kleineren Wellenzahlen in Abb. 5.9.

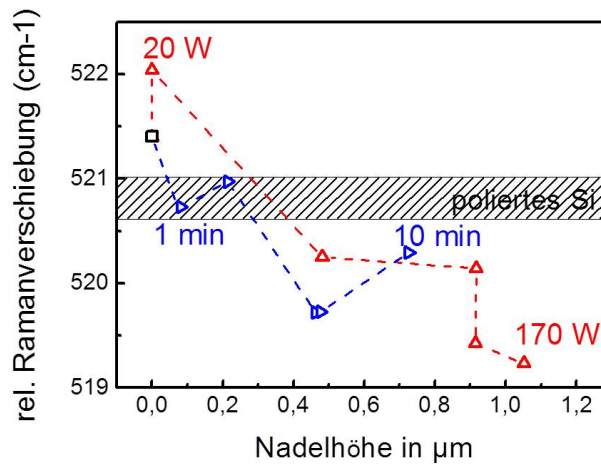


Abbildung 5.9: Relative Ramanverschiebung der Hauptramanbande von texturierten Si-Wafern in Abhängigkeit von der jeweiligen Nadelhöhe für die Zeit- (blau, 1 min, 2,5 min, 5 min, 7,5 min, 10 min) und Leistungsvariation (rot, 20 W, 50 W, 80 W, 140 W, 170 W). Der schraffierte Balken entspricht der Messung einer polierten, planaren Referenz-Si-Probe.

Auch hier ist qualitativ kein konkreter Unterschied zwischen Ätzzeit- und Leistungsvariation erkennbar. Der gestreifte Balken zeigt den Bereich an, der für die polierte Probe gemessen wurde: $(520,8 \pm 0,2) \text{ cm}^{-1}$. Für die Breite der Peaks FWHM ist in Abb. 5.10 keine eindeutige Proportionalität mit zunehmender Nadelhöhe zu erkennen. Mit zunehmender Leistung steigt der Wert von 6 cm^{-1} bis $8,5 \text{ cm}^{-1}$ leicht an, während mit zunehmender Ätzzeit die Breite eher geringfügig abnimmt. Die Peaks sind dabei mit $\text{FWHM} \geq 6 \text{ cm}^{-1}$ deutlich breiter als der des polierten Si mit $(5 \pm 0,2) \text{ cm}^{-1}$.

Für die Vorkonditionierung wurden ebenso in Abhängigkeit von der Ätzzeit Ramanspektren aufgenommen. In Abb. 5.11 sind die Ergebnisse für die Peakfläche, FWHM und x_c der Haupt-Ramanbande von Si in Abhängigkeit von der Ätzzeit dargestellt. Die gestreiften Balken entsprechen wieder den Bereichen für eine polierte Si-Probe. Im Gegensatz zu den texturierten Proben sind die Peakflächen etwa eine Größenordnung geringer und bleiben in der gleichen Größenordnung unabhängig von der Ätzzeit. Die relative Verschiebung nimmt bis 3 min Ätzzeit leicht ab und bleibt dann auf einem konstanten Level; die Werte liegen insgesamt oberhalb des Wertes des polierten Wafers. Die Breite der Peaks FWHM liegt oberhalb des Wertes der polierten Probe und leicht unterhalb dessen der texturierten Si-Wafer (Vergleiche Abb. 5.10). Die ersten 4 Messungen zeigen zunächst einige Schwankungen, ab 3 min bleibt der Wert für die Halbwertsbreite relativ konstant bei $6,1 \text{ cm}^{-1}$.

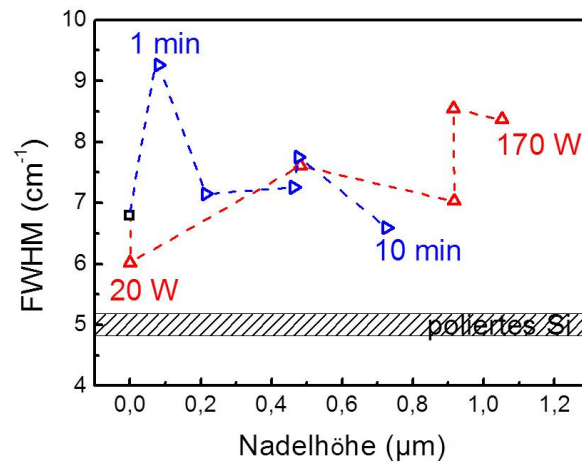


Abbildung 5.10: Relative Halbwertsbreite FWHM der Hauptamanbande von texturierten Si-Wafern in Abhängigkeit von der jeweiligen Nadelhöhe für die Zeit- (blau, 1 min, 2,5 min, 5 min, 7,5 min, 10 min) und Leistungsvariation (rot, 20 W, 50 W, 80 W, 140 W, 170 W). Der schraffierte Balken entspricht der Messung einer polierten, planaren Referenz-Si-Probe.

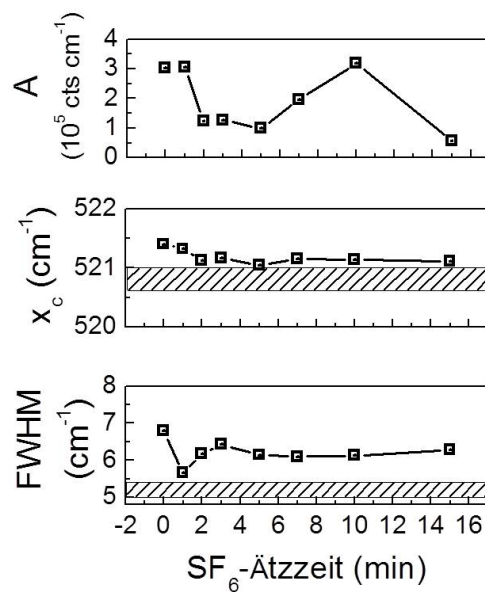


Abbildung 5.11: Peakfläche A , relative Ramanverschiebung x_c und die Halbwertsbreite FWHM der Hauptamanbande von plasmageätzten CZ-Si-Wafern in Abhängigkeit von Ätzzeit der Vorkonditionierung mit einem reinem SF_6 -Plasma, was lediglich zu einem isotropen Ätzabtrag führt. Der schraffierte Balken entspricht der Messung an einer polierten, planaren Referenz-Si-Probe.

Aus diesen Ergebnissen wird hinsichtlich der in-situ Raman-Messungen ein ähnlicher Verlauf wie bei der Zeitvariation erwartet. Die deutliche Zunahme der Intensitäten der Spektren mit steigender Ätzzeit sollte auch während der in-situ Messung klar sichtbar sein; die relative Ver-

schiebung könnte jedoch aufgrund der geringeren Auflösung des in-situ Detektors problematisch sein. Durch die ex-situ Messungen konnte zwar kein Fluor auf der texturierten Oberfläche nachgewiesen werden, was wahrscheinlich nach den Ausführungen in Kapitel 5.2 durch den Transport der texturierten Proben an Umgebungsluft verursacht wird. Durch die in-situ Raman-Messungen direkt in der Vakuumkammer sollte der Fluor-Nachweis auf der Oberfläche wiederum mit dieser Methode möglich sein.

5.3.2 In-situ Messung zur Untersuchung der transienten Oberflächenveränderung

Der Aufbau und die eingestellten Parameter für die in-situ Raman-Messungen sind in Kapitel 3.2.3 beschrieben. Für die in-situ-Messung wurde ein CZ-Wafer mit dem nadelförmigen Texturierungsprozess 15 min mit dem Quarz-Klemmring geätzt. Der Plasmaprozess wurde dabei nicht gestoppt, um die Messung durchzuführen. Die Integrationszeit des Detektors beträgt 1 min, sodass insgesamt 15 Spektren aufgenommen werden. Während der Integrationszeit verändert sich somit auch die Oberfläche durch die Texturierung, sodass im Prinzip ein über 1 min gemitteltes Spektrum aufgenommen wird. Abb. 5.12 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen.

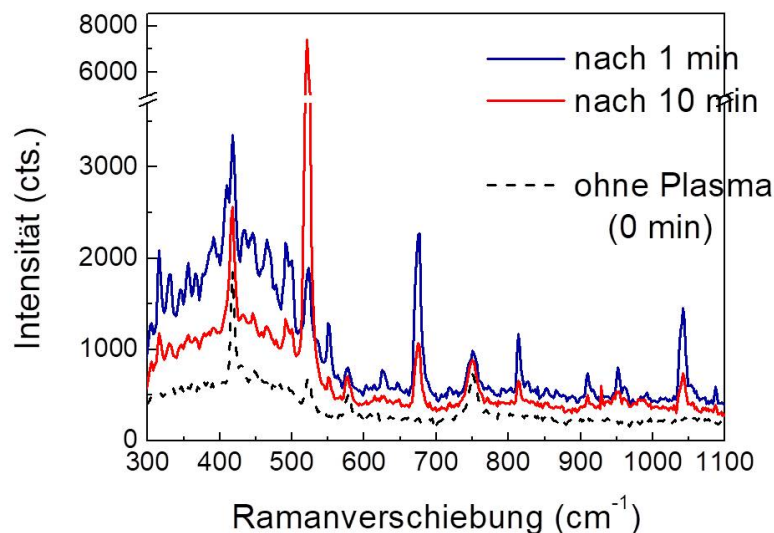


Abbildung 5.12: In-situ Raman-Spektren eines prozessierten CZ-Si-Wafers vor der Plasmazündung (gestrichelte Linie), 1 min und 10 min nach der Plasmazündung während des rein kapazitiven CCP-Prozesses. Für die Messung wurde der Plasmaprozess nicht unterbrochen.

Zunächst wurde ein Spektrum (gestrichelte Linie) aufgenommen ohne gezündetes Plasma in der Kammer mit der Silizium-Probe. Hier zeigen sich Peaks bei verschiedenen Raman Shifts, unter anderem bei 521 cm^{-1} die Silizium-Hauptbande. Die anderen Peaks werden auf Anregungen z.B in der Faser zurückgeführt, da sie unabhängig von der untersuchten Probe auftauchen.

Nachdem das Plasma gezündet wurde, zeigt sich nach 1 min Ätzen ein verändertes Spektrum (blaue Linie) mit höheren Intensitäten. Zur besseren Übersicht wird in diesem Diagramm nur noch das Spektrum nach 10 min Ätzzeit gezeigt (rote Linie). Im Vergleich zur Messung nach 1 min Ätzzeit bleiben die Peaks erhalten; allerdings sind Intensitäten reduziert, abgesehen vom Maximum bei etwa 521 cm^{-1} . Das transiente Verhalten der Intensität der Peaks ist in Abbildung 5.13 links dargestellt. Die Intensität der Laserstrahlung bei 0 cm^{-1} ist trotz Notch-Filter immer noch deutlich messbar mit über 40000 counts. Während der Messung zeigen sich Schwankungen der gemessenen Laserstrahlung, welche auch die transienten Spektren beeinflussen. Um diesen Effekt zu eliminieren, werden die Intensitäten der gemessenen Peaks in Abb. 5.13 rechts auf die Intensität des Lasers normiert. Der Peak bei 521 cm^{-1} steigt monoton mit der Ätzzeit an bis nach etwa 9 min eine Sättigung eintritt. Aus diesem Verlauf wird geschlussfolgert, dass es sich bei diesem Peak um die Silizium-Hauptbande handelt, welches durch die Wechselwirkung des Lasers mit der Probe generiert wird. Die Erhöhung der Intensität mit größerer Ätzzeit stimmt mit den ex-situ-Ergebnissen in Abb. 5.8 überein.

Die Peaks der Raman-Hauptbande wurden mit Lorentz-Funktionen nach Gleichung (5.1) angepasst, mit der Fläche A , der relativen Ramanverschiebung x_c und der Breite FWHM. Abbildung 5.14 zeigt dazu die transienten Verläufe der Parameter. Dabei wurde die Peakfläche der Lorentzkurven normiert auf die Intensität des Lasers. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Ätzzeit eine Verschiebung des Raman-Peaks von $522,1 \text{ cm}^{-1}$ zu kleineren relativen Ramanverschiebungen x_c bei etwa $521,1 \text{ cm}^{-1}$ auftritt. Gleichzeitig verringert sich die Breite der Peaks FWHM von $11,2 \text{ cm}^{-1}$ auf $7,8 \text{ cm}^{-1}$. Nach etwa 6 min bleiben beide Werte konstant während des weiteren Ätzens. Die Peakfläche steigt mit zunehmender Ätzzeit bis nach etwa 9 min eine Sättigung eintritt. Die transienten Verläufe stimmen insgesamt mit den Ergebnissen der Zeitvariation der ex-situ Raman-Charakterisierung überein.

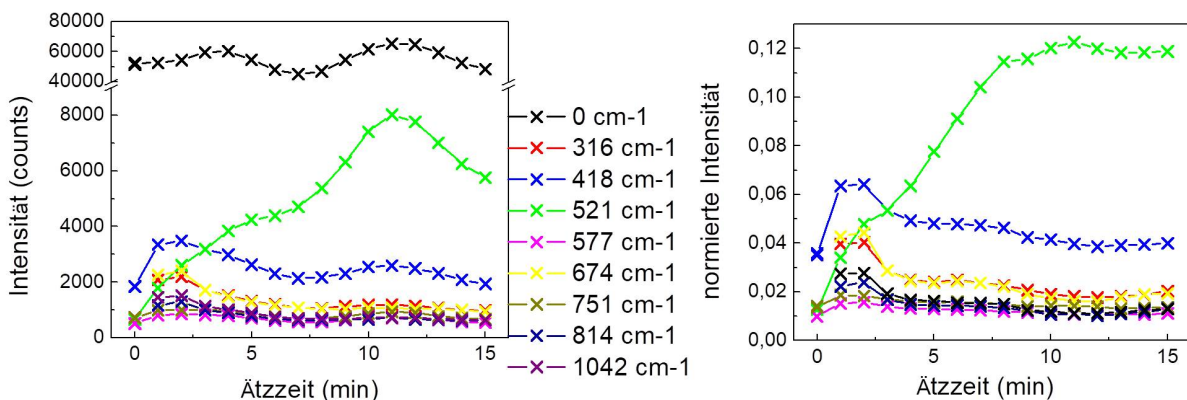


Abbildung 5.13: Transienter Verlauf der Intensitäten bei verschiedenen Raman-Shifts (siehe Abb. 5.12) während des Ätzens ohne (links) und mit (rechts) Normierung auf die Intensität des Lasers bei 0 cm^{-1} .

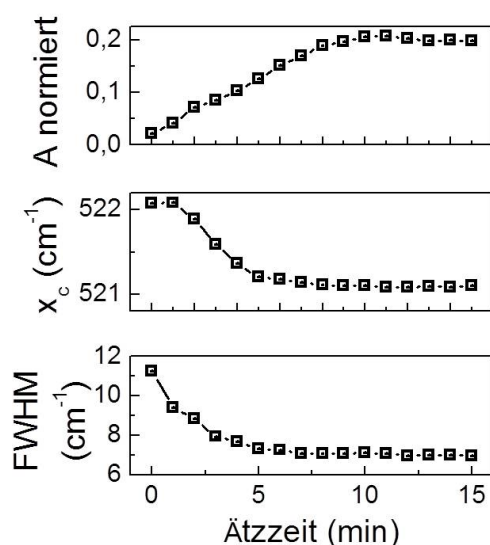


Abbildung 5.14: Relative Ramanverschiebung x_c , FWHM und die normierte Peakfläche A (Anpassung nach Gl. (5.1)) der Si-Hauptbande.

5.4 Diskussion

5.4.1 Formierung und Änderung der SiO_xF_y -Schicht

In diesem Kapitel wird die Formierung und Änderung der SiO_xF_y -Schicht während und nach dem Ätzen auf Grundlage der experimentellen Untersuchungen der Zusammensetzung in den Kapiteln 5.1 und 5.2 diskutiert.

Die XPS-Messungen von plasmatexturierten Si-Wafern bei unterschiedlichen Transportbedingungen in Abbildung 5.3 und 5.4 (Serie *Luft-Atm* und Serie *N2-Atm*) zeigt, dass die elementare Zusammensetzung der Si-Oberfläche sich während des Ätzens und danach durch Kontamination mit Luft verändert. Im Folgenden wird versucht, die Ursache dieser Modifikationen anhand eines Modells, welches in Abb. 5.15 die Oberflächenänderungen illustriert, zu ergründen. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Zusammensetzung der Serie *N2-Atm* der Oberflächenzusammensetzung während des Ätzens entspricht, da für Stickstoff kein Einfluss auf die Oberflächenzusammensetzung nachgewiesen ist [37].

Das erste Bild 5.15 (a) zeigt den polierten Siliziumwafer vor dem Ätzen; die Oberfläche ist mit einem Oxidfilm beschichtet, der natürlicherweise an Luft entsteht. Zudem werden adsorbierte Moleküle, wie Wasser oder andere Kontaminationen auf der Oberfläche während den XPS-Messungen auch mit aufgenommen, sodass die Detektion von F, C und auch Teile von O in den Spektren auf diese Fremdmoleküle zurückzuführen sind (siehe Abb. 5.3, blaue Balken). Die Dicke der Siliziumoxidschicht kann aus dem Si-Anteil, der im Oxid gebunden ist (Si 2p 4+), gegenüber dem gesamt gemessenen Si-Anteil (Si 2p) abgeschätzt werden auf ca. $(0,8 \pm 0,2)$ nm

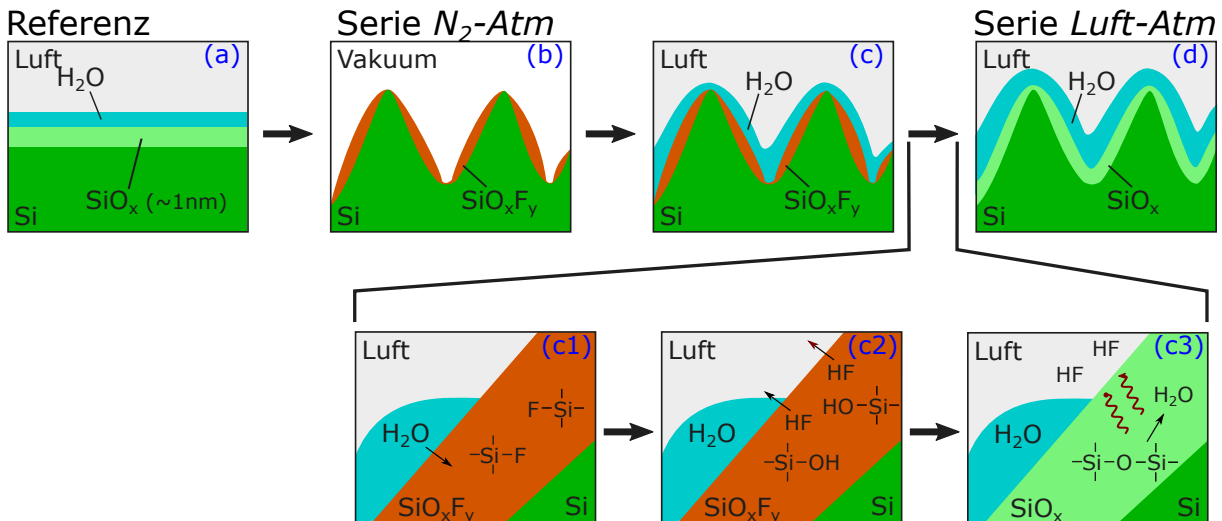


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche von plasmatexturierten Si-Proben während und nach dem Ätzen: (a) planarer Wafer vor der Texturierung, (b) die texturierte Oberfläche während der Plasmatexturierung, (c) die texturierte Oberfläche direkt nach dem Ätzen in Kontakt mit der Umgebungsluft, (d) die texturierte Oberfläche nach einer bestimmten Zeit in Kontakt mit der Umgebungsluft. In (c1)-(c3) werden die elementaren Änderungen aufgrund der Lufteinwirkung erklärt: blau illustriert adsorbiertes Wasser und die roten Pfeile zeigen erzeugte Wärme aufgrund der exothermen Reaktion.

[73, 78].

Wenn die Si-Oberfläche in Abbildung 5.15 (b) einem SF_6/O_2 -Plasma ausgesetzt ist, beeinflussen sowohl die F- als auch die O-Radikale die Si-Oberfläche [19, 55]. Es wird davon ausgegangen, dass die O-Moleküle auf der Oberfläche mit Silizium ein Oxid bilden. Dabei deutet in Abbildung 5.3 der abnehmende Si- und O- Gehalt um 90 % bzw. 80 % im Vergleich zur planaren Probe und die Zunahme des F-Gehalts um ein 10-faches darauf hin, dass F in dieses Oxid mit eingebaut wird. Der F-Peak im XPS-Spektrum bei 687,5 eV, der durch F-Si-Bindungen zustande kommt, bestätigt dies. Damit ist der Nachweis für die Bildung der SiO_xF_y -Schicht für diese Plasmatexturierung bei etwa gleichem SF_6 - und O_2 -Fluss gegeben. Die SiO_xF_y -Schicht verlangsamt im Vergleich zu einer SiF_x -Schicht die Diffusion von F-Atomen zum Si-Bulk, sodass die Ätzrate verringert wird [8, 68]. Sie wirkt somit als Maske ähnlich einer SiO_2 -Schicht mit einer kleineren Selektivität, da die eingebauten F-Atome das Ätzen relativ zu SiO_2 erleichtern. Dabei sinkt die Ätzrate, umso dicker die Schicht ist. Die Dicke der Schicht kann für texturierte Proben durch die XPS-Methode nicht genau ermittelt werden, aufgrund der geneigten Ebenen zur Richtung der anregenden Elektronen. Sie kann jedoch abgeschätzt werden aus dem Siliziumoxidanteil im Vergleich zur planaren Probe. Da die Werte für diesen Anteil ungefähr gleich sind, wird davon ausgegangen, dass die Dicke der Schicht auf den texturierten Oberflächen in der gleichen Größenordnung von etwa 1 nm liegt. Dieser Wert deckt sich mit den Messungen in [90]. Des Weiteren kann die Stöchiometrie der Schicht abgeschätzt werden. Wird

davon ausgegangen, dass die F-Atome gleichmäßig in der obersten Oxidschicht verteilt sind, kann der F-Anteil in der Oxidschicht bestimmt werden. Für den F-zu-Si-Anteil ergibt sich dann im Oxid ein Verhältnis von 1,8:1. Bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung, bei dem jedes Si-Atom genau 4 Bindungen eingeht, lässt sich dann das O:Si-Verhältnis von ungefähr 1,1 ($= \frac{4-1,8}{2}$) im Oxid berechnen. Damit ist die Zusammensetzung der selbstmaskierenden Schicht für diesen Plasmaprozess $\text{SiO}_{1,1}\text{F}_{1,8}$. Das bedeutet wiederum, dass durch den Einbau von monovalenten F-Atomen in die Siliziumoxidschicht die Si-O-Si-Verbindungen in der Oxidschicht reduziert werden, sodass der Zusammenhalt des Netzwerkes reduziert wird [51]. Gleichzeitig erhöht sich die Anzahl der Nanoporen in der Schicht, die Dichte wird reduziert, was mit einer verringerten Stabilität der Zusammensetzung einhergeht [4, 61].

Kontakt mit Luft führt größtenteils zu einer Reduktion des F-Anteils auf der texturierten Oberfläche innerhalb kurzer Zeit, wie für die Serie *Luft-Atm* in Abb. 5.3 bestätigt. Im Folgenden wird ein Erklärungsversuch für dieses Phänomen aufgestellt, der in Abbildung 5.15 (c)-(d) dargestellt ist. Zunächst wird ein Diffusionsmechanismus nach Arrhenius als Hauptmechanismus für diesen Prozess als unwahrscheinlich ausgeschlossen, da die Umgebungsbedingungen (Temperatur, Druck) für beide Transportbedingungen (Serie *Luft-Atm* und *N₂-Atm*) gleich gewesen sind. Es wird ein Hydrolyse-Prozess als wahrscheinlicher angenommen, bei dem O-H-Verbindungen aus der Luft die Si-F-Verbindungen in der Oxidschicht aufspalten. Die freien F-Atome verbinden sich mit H zu HF, welches desorbiert. Währenddessen wird der frei gewordene F-Platz im Oxidkristall durch O-Moleküle aus der Luft ersetzt, sodass die Oxidschicht sich wieder umordnet zu einem Si-O-Si-Netzwerk. Dieser Prozess wurde mehrfach für abgeschiedene SiO_xF_y -Schichten experimentell und theoretisch nachgewiesen [24, 36, 61, 103, 105]. Nach [103] läuft diese Hydrolysereaktion exotherm ab. In Abb. 5.15 (c1)-(c3) ist dieser Hydrolysevorgang schematisch dargestellt. Im Hinblick auf die geringe Dicke der SiO_xF_y -Schicht von durchschnittlich etwa einem Nanometer sowie die Nanoporen sollte die Umordnung der Schicht durch die Hydrolyse-Reaktionen relativ schnell ablaufen, was die schnelle Desorption von F direkt nach dem Kontakt mit Luft erklärt. Im Vergleich dazu kommt es bei dem Transport unter Stickstoffatmosphäre zu keiner Kontamination von Wassermoleküle auf der Oberfläche, was den hohen F-Anteil für die Proben der Serie *N₂-Atm* erklärt. Diese Ausführungen erklärt, dass sowohl während der TEM- und der ex-situ Ramanuntersuchung kein F nachgewiesen werden konnte, da die Proben jeweils über einen längeren Zeitraum der Umgebungsluft ausgesetzt sind.

5.4.2 Raman-Streuung zur in-situ Charakterisierung des Texturierungsprozesses

Evaluation der ex-situ Messungen

Während der ex-situ Ramanmessung von verschiedenen Texturierungsvariationen konnten unterschiedliche Veränderungen im Ramanspektrum beobachtet werden, die im Folgenden auf die Mikrostrukturen und den Plasmaprozess zurückgeführt werden.

Bevor die Raman-Spektren der texturierten Proben diskutiert werden, werden zunächst die Auswirkungen der Vorkonditionierung durch ein reines SF₆-Plasma auf die Raman-Messungen beschrieben, die in Abb. 5.11 dargestellt sind. Die Peakfläche A der Si-Hauptramanbande bleibt über die variierte Ätzzeit für diesen isotropen Ätzprozess in dem gleichen, konstanten Bereich wie die der untexturierten Referenz. Dies spricht dafür, dass keine messbare Veränderung der Mikrostruktur auftritt, was zu einer Veränderung der inelastischen Streuintensität führen könnte.

Der relative Shift x_c des untexturierten CZ-Wafers ist um etwa $+0,7 \text{ cm}^{-1}$ zu größeren Wellenzahlen im Vergleich zum polierten Referenz-Siliziumwafer verschoben und nimmt mit zunehmender Ätzzeit leicht ab. Ähnliche Beobachtungen können für die Halbwertsbreite gemacht werden. Ursache für die beide Beobachtungen können schon vor dem Ätzen vorhandene Defekte auf der Oberfläche sein, die durch das Sägen des Ingots erzeugt werden und eine Druckspannung hervorrufen [66, 99]. Im Ramanspektrum äußert sich diese Druckspannung in einer Verschiebung der Peaks zu größeren Wellenzahlen, was die Erklärung für die hohen relativen Shifts x_c für die hier verwendeten, untexturierten CZ-Wafer ist. Nach etwa 3 min Ätzen stellt sich ein konstanter Verlauf für die Halbwertsbreite und x_c ein, die mit der Entfernung der Schicht mit Sägedefekten durch das Ätzen erklärt werden kann. Dass es zu keiner Erhöhung der Halbwertsbreite mit zunehmender Ätzzeit kommt, deutet darauf, dass keine zusätzlichen Defekte auf der Oberfläche durch den Plasmaprozess generiert werden. Des Weiteren kann eine mögliche Erwärmung der Probe durch den fokussierten Laser während der Raman-Messung hier ausgeschlossen werden, da ansonsten eine Rotverschiebung von x_c zu kleineren Werten sowie eine deutliche Zunahme der Halbwertsbreite beobachtet werden würde [10, 89].

Vergleichend dazu werden im Folgenden die Ergebnisse der texturierten Proben der Ätzzeit- und Leistungsvariation betrachtet. Zunächst wird die Beobachtung erklärt, dass mit zunehmender Nadelhöhe die Raman-Intensität der Hauptramanbande zunimmt, unabhängig von der Ätzzeit oder Leistung. Die Raman-Intensität ist proportional zum Streuquerschnitt und zur Anzahl der streuenden Molekülen. Da durch die Texturierung die effektive Oberfläche erhöht wird und damit die Molekülfächendichte, können mehr Photonen-Teilchen-Wechselwirkungen bei gleich großen Laserspot im Vergleich zu einer planaren Oberfläche stattfinden, was zu einer größeren Raman-Intensität während der Messung führt [41, 47, 93]. Damit ist die Intensität proportional zur effektiven Fläche der Siliziumoberfläche

$$I \sim A_{\text{eff}} = \sqrt{AV^2 * 4 + 1} \quad (5.2)$$

mit dem Aspektverhältnis AV und unter der Annahme, dass die texturierte Oberfläche kegelförmig approximiert wird. Zu dieser Überlegung ist in Abb. 5.16 die Intensität der gemessenen Si-Bande in Abhängigkeit vom mittleren Aspektverhältnis dargestellt (Datenpunkte) und die Gleichung (5.2) als Linie.

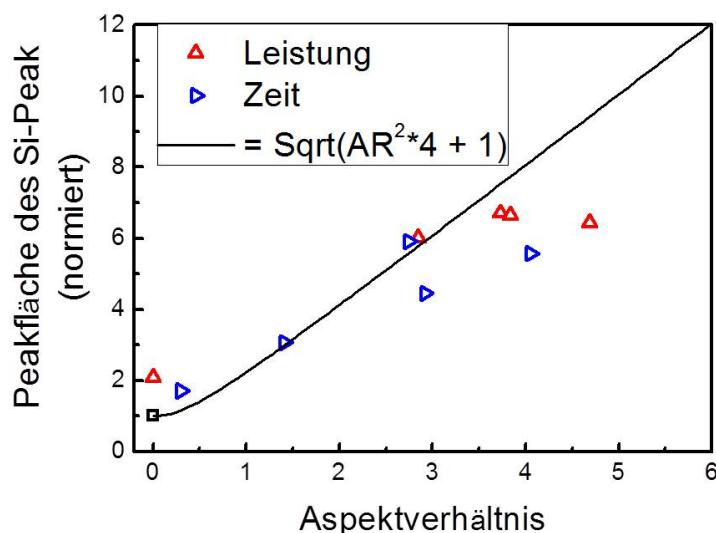


Abbildung 5.16: Normierte Peakflächen der Si-Hauptamanbande bei etwa 520 cm^{-1} der nadelförmig texturierten Proben in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis der Texturierung (rote Dreiecke – Leistungsveränderung, blaue Dreiecke – Zeitveränderung). Die Gerade entspricht der Gleichung (5.2).

Es zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung mit den Messpunkten bei kleineren Aspektverhältnissen. Wohingegen ab einem Aspektverhältnis von etwa 3,5 die Messpunkte unterhalb der kalkulierten Kurve liegen. Bei diesen Bedingungen (hohes Aspektverhältnis und hohe Nadelichte) besteht die Möglichkeit, dass ein an einem Punkt auf der Kegeloberfläche (durch inelastisch Streuung) erzeugtes Photon wieder auf die Oberfläche an einem anderem Punkt trifft, dort mit Si-Molekülen wechselwirkt und somit nicht gemessen wird. Die Wahrscheinlichkeit dieser mehrfachen Wechselwirkungen von Photonen mit der texturierten Si-Oberfläche steigt mit zunehmendem Aspektverhältnis. Letztendlich sinkt der effektive Streuquerschnitt, was den Abfall der Messdaten gegenüber der theoretischen Kurve erklären kann. Nichtsdestotrotz können im Umkehrschluss durch Messung der Raman-Intensität die effektive Oberfläche der texturierten Proben für kleine Aspektverhältnisse bis etwa 3,5 bestimmt werden.

Des Weiteren werden im Folgenden die Entwicklung von x_c und der Halbwertsbreite parallel betrachtet, um zu verstehen, welchen Einfluss die Texturierung auf die Oberfläche hat. Im Gegensatz zum Ätzen mit dem reinen SF_6 -Plasma liegt der relative Ramanshift x_c in Abbildung 5.9 ab einer bestimmten Nadelhöhe unterhalb des Wertes des polierten Si-Wafers. Dieser Effekt wurde in der Literatur an verschiedenen nanostrukturierten Silizium-Proben beobachtet und unterschiedliche Erklärungsversuche geliefert [10, 41, 45, 47, 89, 93]. Zum einen führt Temperaturerhöhung während der Lasereinstrahlung zu einer Ausdehnung des Kristalls auf der Oberfläche, was zu einer Zugspannung auf der Oberfläche führt und die Verschiebung des Peaks erklärt. Ein Einfluss durch Erwärmung durch den Laserstrahl wurde für diese Raman-Messungen

bereits ausgeschlossen, sodass diese Erklärung den Effekt nicht beschreibt. Eine Änderung der kristallinen Eigenschaften in Richtung einer Amorphisierung der Nadeln konnten durch TEM-Untersuchungen ebenfalls ausgeschlossen werden. Als weitere Ursache für die Verschiebung von x_c wird eine Zugspannung aufgrund der erhöhten effektiven Oberfläche diskutiert. Spannungen werden durch Gitterverzerrungen im Kristall verursacht. Für die relative Verschiebung zu einem Si-Peak ohne Verspannung ergibt sich dann

$$\Delta x_c = -(a_V - a_0)/a_0 \quad (5.3)$$

mit der Gitterkonstante ohne Verspannung a_0 und mit Verspannung a_V [93]. Eine vergrößerte Oberfläche führt absolut zu einer steigenden Anzahl an freien Bindungen. Die Silizium-Atome sind dann nur schwach verbunden und der Si-Kristall auf der Oberfläche ist deformiert. Außerdem kann durch den nativen Oxidfilm, der sich an der Luft auf der Oberfläche bildet und eine größere Gitterkonstante als Silizium besitzt, Verspannungen im Si-Kristall erzeugt werden. Beides führt zu einer Gitterexpansion im Silizium-Kristall an der Oberfläche und damit nach Gleichung (5.3) zu einer Rotverschiebung der Si-Hauptamanbande. Dies erklärt die zunehmende Verschiebung des Peaks zu kleineren Wellenzahlen (Rotverschiebung), die sich umso stärker ausbildet, je höher die effektive Oberfläche ist [47]. Es scheint somit ein Übergang von Druckspannung durch das Sägen der Wafer zu einer Zugspannung durch die Plasmatexturierung der CZ-Wafer aufzutreten.

Abschließend wird noch die Beobachtung für den unterschiedlichen Verlauf der Halbwertsbreite für die Leistungs- und Zeitvariation in Abbildung 5.10 diskutiert. Die Verzerrung des Kristallgitters für die obersten Schichten an der Oberfläche sollte gleichzeitig zur Rotverschiebung des Peaks eine Erhöhung der Peakbreite zur Folge haben [47]. Dies wird für die Leistungsvariation beobachtet. Je höher die effektive Oberfläche bzw. Nadelhöhe, desto größer die Peakbreite. Für die Zeitvariation scheint jedoch die Breite eher abzunehmen. Das deutet zum Einen darauf hin, dass mit längerer Ätzzeit nicht mehr Defekte erzeugt werden, als sich durch das Sägen bereits auf der Oberfläche befinden. Dadurch würde die Breite zunehmen. Gleichzeitig wird zum Anderen die effektive Oberfläche mit längerer Ätzzeit vergrößert, was zu einem stärkeren Einfluss der Gitterrelaxation auf der Oberfläche auf den Ramanpeak führt. Aus diesem Grund liegt der Wert für die Halbwertsbreite nach einer Ätzzeit von 10 min noch über dem der polierten Si-Probe. Für die Leistungsvariation scheint die defektreiche Schicht an der Oberfläche nach 15 min bereits weitestgehend abgeätzt zu sein, was die kleinen Wert für die Halbwertsbreite bereits bei 20 W erklärt.

In-Situ Charakterisierung

Aus den In-situ Ramanspektren konnte die Si-Hauptamanbande der Probe eindeutig zugeordnet und ausgewertet werden. Die transienten Verläufe der Ramanintensität A , relativer Ramanshift x_c und die Halbwertsbreite sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Diese Verläufe während des Ätzens ähneln dem Verlauf der ex-situ Messungen bei der Variation der Ätzzeit.

In Abb. 5.14 zeigt sich, dass bis zu einer Ätzzeit von 8 min die Intensität linear mit der Ätzzeit zunimmt. Bis dahin scheint nach der Annahme aus dem vorhergehenden Kapitel, dass die effektive Oberfläche A_{eff} proportional zur Raman-Intensität I ist, die effektive Oberfläche linear mit der Ätzzeit t größer zu werden:

$$A_{\text{eff}} \sim I \sim t \quad (5.4)$$

Vergleicht man die Intensität nach 8 min mit der vor dem Ätzen, ergibt sich ein Verhältnis von $I(8 \text{ min})/I(0 \text{ min}) = 8,55$. Dies entspricht dann auch der Zunahme der effektiven Oberfläche. Nach Gleichung (5.2) ergibt sich damit für das Aspektverhältnis ein Wert von 4,2. Das stimmt in etwa überein mit der Messung des Aspektverhältnisses von etwa 4 nach 10 min, welche aus den REM-Aufnahmen bestimmt wurde (siehe Abb. 5.5). Ab der 9. Minute kommt es zu einer Verringerung des transienten Anstiegs von A und einer Sättigung auf einen konstanten Wert für die Intensität. Diese Beobachtung kann zum Einen damit begründet werden, dass nach 8 min die Zunahme der effektiven Oberfläche durch den Texturierungsmechanismus beginnt zu stagnieren, da die Strukturen bereits zu tief sind, um noch tiefere Strukturen zu erzeugen [85]. Zum anderen ist das Aspektverhältnis der Texturen so groß, dass der Streuquerschnitt für die Detektion abnimmt, wie oben schon diskutiert.

Sowohl die Halbwertsbreite also auch x_c fallen mit zunehmender Ätzzeit. Vor allem für die Halbwertsbreite zeigt sich hier im Vergleich zu Abb. 5.10 ein deutlicher Abfall mit längerer Ätzzeit. Beides kann darauf zurück geführt werden, dass die Schicht an der Oberfläche mit Defekten durch das Ingot-Sägen entfernt wurde. Eine deutliche Verringerung von x_c wird bei dieser Messung nicht beobachtet, sodass durch diese Messung die Annahme einer erhöhten Zugspannung aufgrund der erhöhten effektiven Oberfläche (und damit einer höheren Anzahl an freien Bindungen) nicht bestätigt werden kann. Diesen Unterschied zu den ex-situ Messungen könnte jedoch durch die Siliziumoxid-Schicht erklärt werden, die sich erst nach Kontakt an Luft bildet und zu einer zusätzlichen Verspannung an der Oberfläche führt.

Dass die Halbwertsbreite mit zunehmender Ätzzeit abnimmt, bestätigt noch einmal, dass durch das Ätzen weniger Defekte gebildet werden, als durch den Sägevorgang bereits auf der Probenoberfläche erzeugt wurden.

5.4.3 Zusammenfassung

Die Charakterisierung der texturierten Si-Oberflächen für Plasmaprozesse bei Substrattemperaturen über 0°C wurde mit dem Ziel durchgeführt, genauere Informationen über den Mechanismus der maskenlosen Plasmatexturierung zu gewinnen. Mit Hilfe der XPS-Untersuchungen konnte dazu die Maskierungsschicht SiO_xF_y in Kapitel 5.2 nachgewiesen werden, was den allgemein bekannten Mechanismus für maskenlose Plasmatexturierung mit der Ausbildung einer Selbstmaskierungsschicht auch für nicht-kryogenen Plasmatexturierungsprozess bestätigt. Die

Dicke der Schicht konnte auf etwa 0,8 nm bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung von $F:O \approx 2:1$ bestimmt werden. Des Weiteren konnte eine ausgefallene Instabilität der Schicht gegenüber dem Aussetzen der texturierten Oberfläche an Umgebungsluft durch die Untersuchungen mit XPS festgestellt werden.

In-situ-Ramanspektroskopie wurden durchgeführt, um den Aufrauung- und Texturierungsprozess zu beobachten und in Erwartung, diesen Mechanismus der Selbstmaskierung transient zu beobachten. In der Tat konnte der Texturierungsprozess transient während des Ätzens beobachtet werden und das Aspektverhältnis der Texturen bestimmt werden, die mit den Berechnungen aus REM-Aufnahmen übereinstimmen. Des Weiteren wird beobachtet, dass defektreiche Schichten auf der Oberfläche durch die Texturierung entfernt werden können. Die Messungen lieferten jedoch keinen Nachweis von adsorbierten Partikeln, die auf eine Fluor-haltige Oxidschicht hinweisen. Um dies zu ermöglichen, sollten höhere Laserleistungen und/oder ein Laser mit einer geringeren Wellenlänge für eine höhere Oberflächensensitivität genutzt werden.

Kapitel 6: Modell zur maskenlosen Plasmatexturierung von Silizium

Im Kapitel 4.4.2 konnten für den parabelförmigen Texturierungsprozess bei Substrattemperaturen über 0°C starke Substrattemperaturabhängigkeiten bei der Entstehung der Strukturen beobachtet werden. Eine kleine Änderung der Substrattemperatur führt zu einer großen Änderung der Oberflächenmorphologie, teilweise nicht mehr zu einer Texturierung. Im Vergleich dazu ist der nadelförmige Texturierungsprozess deutlich temperaturstabiler. Eine rein morphologische Bedingung durch Anfangsnanoaufrauung auf der Oberfläche als Hauptfaktor für anisotropes Ätzen, wie von Abi-Saab *et al.* angenommen, wird für den parabelförmigen Texturierungsprozess daher für unwahrscheinlich gehalten [1]. Aus diesem Grund werden im folgenden Modell andere Mechanismen untersucht, speziell temperaturgetriebene, welche die maskenlose Texturierung erklären können. Der physikalische Einfluss von Ionen im Plasma auf die Si-Oberfläche wird daher zunächst vernachlässigt. Es werden lediglich reaktive Neutralteilchen berücksichtigt, die mit der Oberfläche interagieren.

Zunächst werden in Kapitel 6.1 die Oberflächenmechanismen senkrecht zur Oberfläche (entlang der Probendicke) in Abhängigkeit von der Ätzzeit beschrieben, um dann in Kapitel 6.2 Bedingungen für anisotropes Ätzen herzuleiten. Der Einfluss durch den physikalischen Ionenbeschuss auf die Texturierung wird anschließend in Kapitel 6.3.2 diskutiert.

6.1 Temperaturabhängige Mechanismen auf der Si- Oberfläche während des Plasmaätzens

In Abb. 6.1 ist ein einfaches Schema des Modells dargestellt, welches im Folgenden beschrieben wird. Es zeigt den Querschnitt einer Siliziumoberfläche mit einer SiO_xF_y -Schicht mit einer Dicke d im Plasma. Die Existenz und Eigenschaften dieser Schicht wurden in Kapitel 5 für texturierte Proben, die bei Temperaturen über 0°C hergestellt wurden, bestätigt bzw. bestimmt. Es konnte unter anderem herausgefunden werden, dass die Dicke der Schicht im Nanometerbereich liegt. Für eine ähnlich dünne Maskierungsschicht aus Fluorcarbon (zwischen 1 nm bis 8 nm) konnte in [83, 84] die Ätzkinetik von Silizium durch einen Fluor-Diffusionstransportmechanismus beschrieben werden, der übereinstimmende Ergebnisse mit den Experimenten lieferte. Auch bei dem Wachstum von ultradünem Siliziumoxid wird dieser Diffusionsmechanismus angewendet [62]. Darauf aufbauend wird hier für die Ätzkinetik von Silizium mit einer SiO_xF_y -

Zusammenhang angenommen¹.

$$\frac{\partial}{\partial t}h(t, x) = -\epsilon_{F(Si)}C_{F0}\sqrt{T(t, x)}\exp\left(\frac{-0,108\text{ eV}}{kT(t, x)}\right) \quad (6.1)$$

mit $\epsilon_{F(Si)} = 2,91 \cdot 10^{-16} \text{ \AA min}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1/2}$, sowie der F-Konzentration im Plasma C_{F0} , der Boltzmannkonstante k und der Substrattemperatur T [19]. Es wird hier in die negative y-Richtung geätzt. Die Proportionalität zur Wurzel der Substrattemperatur ergibt sich aus der mittleren thermischen Geschwindigkeit der F-Teilchen, welche die Umordnung der F-Atome auf der Oberfläche bestimmt.

Befindet sich die SiO_xF_y -Maskierungsschicht auf der Oberfläche, wird für die Ätzrate der Ansatz von Standart *et al.* verwendet [84], welche die Ätzmechanismen durch eine Fluorcarbon-Schicht auf einem Si-Wafer untersucht haben. Basierend auf deren Ausführungen diffundieren F-Teilchen durch die SiO_xF_y -Schicht zur Si/ SiO_xF_y -Grenzfläche und ätzen dann die Si-Oberfläche. Die Ätzrate ergibt sich aus der Lösung der Diffusionsgleichung durch den Fluss der diffundierenden F-Teilchen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}h(t, x) &= \frac{1}{4}a_{Si}^3 J_F(y=h, t, x) \\ &= -\frac{1}{4}a_{Si}^3 \frac{D_F C_{F0}}{\lambda_F \sinh(d(t, x)/\lambda_F)}. \end{aligned} \quad (6.2)$$

mit a_{Si} , dem mittlerem Abstand der Si-Teilchen im Substrat, der F-Stromdichte $J_F(y, t)$ durch die SiO_xF_y -Schicht, dem Diffusionskoeffizient D_F der F-Teilchen in SiO_xF_y , der Eindringtiefe λ_F der F-Atome in die SiO_xF_y -Schicht und der SiO_xF_y -Schichtdicke $d(t, x)$. Der Koeffizient 4 ist notwendig, da vier F-Atome zum Ätzen von einem Si-Atom gebraucht werden.

6.1.2 Adsorptions- und Desorptionsrate der SiO_xF_y -Schicht

Die Diffusion der F-Radikale vom Plasma durch die SiO_xF_y -Schicht zur Si-Grenzfläche wird durch die SiO_xF_y -Schichtdicke limitiert. Die Dicke dieser Passivierungsschicht hat damit einen entscheidenden Einfluss auf den Ätzprozess [51]. Durch Adsorption und Desorption von SiF_y -Teilchen bzw. SiF_4 -Molekülen wird die Dicke der Schicht bestimmt. Die Adsorptionsrate ν_{Ads} ist dabei nach Lieberman *et al.* proportional zur Dichte der Moleküle auf der Oberfläche und deren mittleren Geschwindigkeit sowie zu einer Haftungswahrscheinlichkeit, die von der Substrattemperatur und der Oberflächenabdeckung abhängt [19, 46]. Die Desorptionsrate ν_{Des} ist thermisch durch eine Aktivierungsenergie (nach Arrhenius) bestimmt sowie abhängig von der Dichte der Teilchen im Substrat und deren Oszillationsfrequenz, die die Schwingung der Teilchen im Kristall bestimmt [46]. Damit ergibt sich für die Dickenänderung der Maskierungs-

¹Bei Fluor-Konzentrationen von $4,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bis $7,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ im Plasma.

schicht:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} d(t, x) &= \nu_{Ads}(t, x) - \nu_{Des}(t, x) \\ &= \nu'_{Ads}(n_O) \sqrt{T(t, x)} n_{SiF_y}(t, x) \exp\left(\frac{-E_{Ads}}{kT(t, x)}\right) - \nu'_{Des} \exp\left(\frac{-E_{Des}}{kT(t, x)}\right) \end{aligned} \quad (6.3)$$

mit der Flächendichte der SiF_y -Teilchen n_{SiF_y} , der Sauerstoffkonzentration n_O , der Aktivierungsenergie E_{Ads} , der Boltzmann-Konstante k und der Substrattemperatur T . Dabei ist der Faktor $\nu'_{Ads}(n_O)$ neben der Abhängigkeit der Sauerstoffdichte auch nach der Hertz-Knudsen-Gleichung von der Masse der SiF_y -Teilchen abhängig. Der zweite Term entspricht der thermischen Desorptionsrate. Es kommt zu einer thermisch mit der Aktivierungsenergie E_{Des} generierten Umordnung und Diffusion der Teilchen in der Schicht, was zur Bildung und Desorption von flüchtigen SiF_4 Molekülen an der Oberfläche führt [63]. Die Rate ν'_{Des} ist abhängig von der Dichte der Teilchen im Substrat und deren Oszillationsfrequenz.

Es wird hier davon ausgegangen, dass die Aktivierungsenergie für die Adsorption E_{Ads} der bereits im Plasma angeregten Sauerstoff- und SiF_y -Radikalen oder -Ionen kleiner ist als die Aktivierungsenergie der SiF_y -Moleküle für die Desorption E_{Des} .

6.1.3 Flächendichte der SiF_y -Teilchen

Die Schichtdicke der SiO_xF_y -Schicht nimmt durch Anlagerung von SiF_y -Molekülen im Plasma zu. Die zeitliche Änderung der SiF_y -Flächendichte auf der Probenoberfläche kann wie folgt angegeben werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n_{SiF_y}(t, x) &= -rn_{SiF_y}(t, x) - \frac{1}{4} J_F(y=h) - \frac{1}{\delta V_{SiOF}} \frac{\partial}{\partial t} d(t, x) \\ &= -rn_{SiF_y}(t, x) + \frac{1}{4} \frac{D_F C_{F0}}{\lambda \sinh(d(t, x)/\lambda)} - \frac{1}{\delta V_{SiOF}} (\nu_{Ads}(t, x) - \nu_{Des}(t, x)). \end{aligned} \quad (6.4)$$

SiF_y -Moleküle entstehen zum einen durch das Ätzen von Si durch F-Radikale. Die Anzahl der SiF_y -Teilchen ist damit proportional zur Ätzrate (2. Term auf der rechten Seiten), welche durch den Fluss der F-Teilchen durch die SiO_xF_y -Schicht bestimmt wird.

Des Weiteren werden die SiF_y -Radikale bei der Anlagerung an die SiO_xF_y -Schicht verbraucht bzw. durch thermische Desorption erzeugt. Daraus ableitend beeinflusst die zeitliche Änderung der Schichtdicke $d(t, x)$ direkt die Änderung von $n_{SiF_y}(t, x)$, wie der letzte Term in Gleichung (6.4) beschreibt; normiert wird auf ein Elementar-Volumenelement der Schicht δV_{SiOF} .

In diesem Zusammenhang wird angenommen, dass ein bestimmter Anteil r der SiF_y -Moleküle durch Abpumpen oder andere Verlustvorgänge nicht mehr für den Mechanismus zur Verfügung steht.

6.1.4 Substrattemperatur

Bei der Substrattemperatur auf der Oberfläche spielen drei Mechanismen eine Rolle: der Wärmeaustausch entlang der Oberfläche, die Wärmeabführung an der Rückseite der Probe zur Elektrode senkrecht zur Oberfläche sowie auf der Frontseite der Ätzabtrag, der zu einer lokalen Temperaturerhöhung führt. Damit ergibt sich nach Wright *et al.* für die zeitliche Ableitung der Temperatur an einem Punkt auf der Probenoberfläche [97]

$$\begin{aligned} \rho c \frac{\partial}{\partial t} T(t, x) &= \lambda_{Si,W} \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(t, x) - \frac{TH(T(t, x) - T_{el})}{\Delta y_0} - \frac{E_{Reak}}{a_{Si} \delta V_{Si}} \frac{\partial}{\partial t} h(t, x) \\ &= \lambda_{Si,W} \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(t, x) - \frac{TH(T(t, x) - T_{el})}{\Delta y_0} + \frac{E_{Reak}}{a_{Si}} \frac{1}{4} \frac{D_F C_{F0}}{\lambda \sinh(d(t, x)/\lambda)}, \end{aligned} \quad (6.5)$$

wobei ρ die Dichte, c die Wärmekapazität, $\lambda_{Si,W}$ die Wärmeleitfähigkeit von Silizium, TH der Wärmetransferkoeffizient an der Rückseite des Wafers, T_{el} die eingestellte Temperatur an der Elektrode, Δy_0 die Dicke des Wafers, E_{Reak} die Reaktionsenergie pro Teilchen und δV_{Si} ein Elementar-Volumenelement des Siliziumkristalls ist. Es wird hier zunächst von einer konstanten Temperatur entlang der Waferdicke ausgegangen, welches nach Wright *et al.* für die hier betrachteten Siliziumwafer gegeben ist [97].

6.1.5 Transienter Verlauf von $h(t)$, $d(t)$, $n_{SiF_y}(t)$, $T(t)$ senkrecht zur Oberfläche (1D)

Die vier Differentialgleichungen (6.2), (6.3), (6.4) und (6.5) beschreiben verschiedene Prozesse während des Ätzens entlang der Oberfläche und senkrecht dazu entlang der Substratdicke (2D). Um den transienten Verlauf dieser Prozesse an einer Position auf der Oberfläche aufzuzeigen, werden die Gleichungen hier im Eindimensionalen senkrecht zur Oberfläche numerisch nach dem einfachen Runge-Kutta-Verfahren gelöst. Die Transienten für den Ätzabtrag $h(t)$, die SiO_xF_y -Dicke $d(t)$, die SiF_y -Dichte $n_{SiF_y}(t)$ und die Temperatur $T(t)$ sind in Abb. 6.2 dargestellt.

Lediglich der Anfangswert für die Temperatur wurde variiert: 290 K (schwarz), 300 K (rot) und 310 K (grün). Die weiteren Anfangswerte für $h_0 = 0$, $d_0 = 1 \text{ \AA}$ und $n_{SiF_y,0} = 0$ blieben gleich und die weiteren Parameter waren für alle Berechnungen konstant.

Es zeigt sich in den ersten Sekunden des Ätzen ein starker Ätzabtrag für alle Anfangstemperaturen und eine schnelle Zunahme der SiO_xF_y -Schichtdicke, da die Passivierungsschicht zunächst sehr dünn ist, was jeweils zu einer Erhöhung der Substrattemperatur führt. Die Adsorption der SiO_xF_y -Schicht ist zu Beginn für alle Variationen größer als die Desorption, weswegen $d(t)$ zunimmt. Oberhalb einer bestimmten Temperatur T_{inst} mit:

$$0 = \nu'_{Ads}(n_O) \sqrt{T_{inst}} n_{SiF_y} \exp\left(\frac{-E_{Ads}}{kT_{inst}}\right) - \nu'_{Des} \exp\left(\frac{-E_{Des}}{kT_{inst}}\right) \quad (6.6)$$

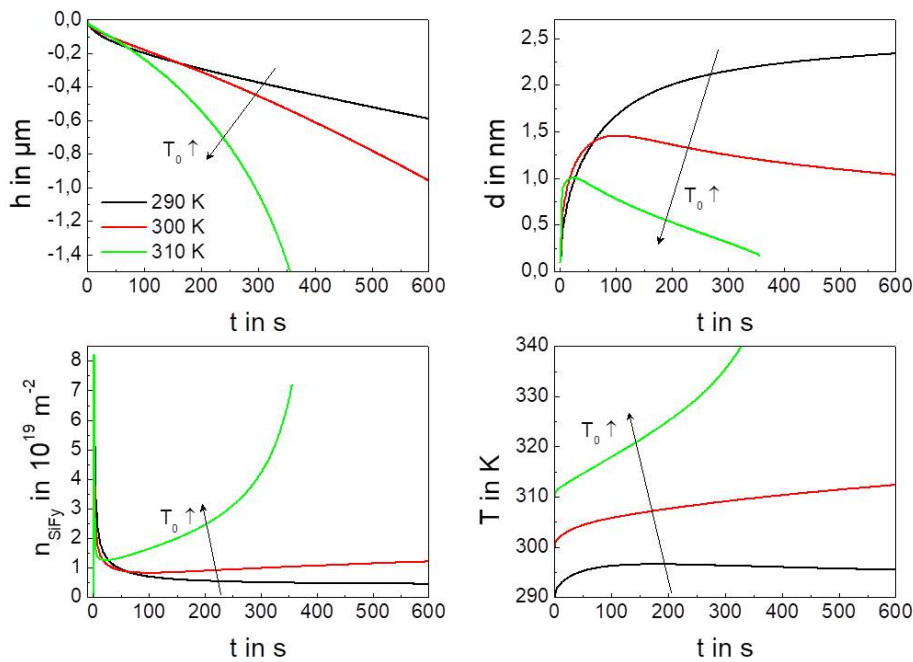


Abbildung 6.2: Transienter Verlauf des Siliziumabtrages h , der SiO_xF_y -Dicke d , der Dichte n_{SiF_y} und der Substrattemperatur T für vier verschiedene Anfangstemperaturen.

nimmt die Schichtdicke ab. Für die hohen Anfangstemperaturen (rote und grüne Kurve) wird diese Temperatur erreicht; die SiO_xF_y -Schichtdicke wird geringer, was zu einem starken Anstieg des Ätzabtrages führt, was wiederum zu einer Zunahme der Substrattemperatur führt. Für den Ätzverlauf bei der Anfangstemperatur von 290 K (schwarze Kurve) sinkt die Temperatur ab einem bestimmten Zeitpunkt, wenn die Temperaturerhöhung durch den Ätzabtrag kleiner als der Wärmetransport zur Rückseite der Probe ist. Diese Bedingung $\frac{\partial T(t)}{\partial t} < 0$ ist nach der Gleichung (6.5) gegeben, wenn die Temperaturabführung an der Rückseite größer ist als die Temperaturerhöhung durch die Ätzreaktion an der Frontseite, und hängt somit von einer bestimmten SiO_xF_y -Dicke d ab.

Dieses Verhalten des Siliziumabtrages $h(t)$ in Abhängigkeit von der Substrattemperatur $T(t)$ kann von Bedeutung für anisotrope Ätzbedingungen sein. Werden die Plasmaparameter beispielsweise so eingestellt, dass die Änderung der (temperaturabhängigen) Schichtdicke auf der Oberfläche rund Null ist ($\frac{\partial d(t)}{\partial t} \approx 0$), könnten kleine Fluktuationen der Temperatur auf der Oberfläche dazu führen, dass in Abhängigkeit von der Position auf der Oberfläche die Schichtdicke zu- oder abnimmt. Dies führt wiederum zu unterschiedlich großen Ätzraten, wie beispielsweise der Vergleich der schwarzen und grünen Kurve in Abbildung 6.2 verdeutlicht. Es wird daher davon ausgegangen, dass das Verhältnis zwischen Adsorptions- und Desorptionsrate in Gleichung (6.3) für anisotropes Ätzen eine große Rolle spielt. Im folgenden Kapitel wird dies weiter durch eine lineare Stabilitätsanalyse untersucht.

Die Verläufe in Abbildung 6.2 sollen nur einen qualitativen Eindruck der Zeitabhängigkeiten der vier Größen h , d , n_{SiF_y} und T liefern, da für die Simulation die Parameter in den Gleichun-

gen (6.2), (6.3), (6.4) und (6.5) teilweise nur aus Literaturdaten abgeschätzt werden konnten. Die Parameter für die Simulation sowie eine quantitative Auswertung wird im Anhang A.5 gegeben.

6.2 Lineare Stabilitätsanalyse von anisotropem Ätzen (2D)

Ausgehend von dem im vorhergehenden Kapitel vorgestellten Modell soll nun gezeigt werden, unter welchen Bedingungen anisotropes Ätzen stattfindet und welche lateralen Dimensionen Δx diese Texturen ausbilden. In Abbildung 6.2 zeigt sich bereits, dass in Abhängigkeit von der Anfangstemperatur des Substrates die unterschiedlichen Transienten der Dicke der SiO_xF_y -Schicht einen großen Einfluss auf den Ätzabtrag haben. Im Anhang A.6 sind dazu Bedingungen für (an)isotrope Ätzbedingungen hergeleitet, die die in Kapitel 6.1.5 gemachten Überlegungen zur Rolle der Desorptions- und Adsorptionsrate der SiO_xF_y -Schicht bestätigen. In einer linearen Stabilitätsanalyse wird dabei ähnlich vorgegangen, wie bei dem diffusionskontrollierten Stabilitätsmodell von Mullins und Sekerka, die Instabilitäten an Phasengrenzflächen untersuchten [52]. Dieses betrachtet die theoretische Ausbreitung einer minimalen, periodischen Störung auf ein ungestörtes System. Wenn diese periodische Störung mit der Zeit wächst, wird von instabilen Bedingungen gesprochen (hier: anisotropes Ätzen); nimmt die Fluktuation mit der Zeit wieder ab, ist das System stabil gegen diese Störung (isotropes Ätzen). Dazu werden in der theoretischen Betrachtung Gleichungen unter der Annahme einer sehr kleinen Störung linearisiert. Konkret wird hier als ungestörtes System ein Siliziumwafer mit planarer Oberfläche mit einer SiO_xF_y -Schicht mit homogener Schichtdicke d und konstanter Temperatur im Plasma betrachtet. Aufbauend auf den Gleichungen aus Kapitel 6.1 wird dieses System gestört. Es wird von einer kleinen Temperaturvarianz $\Delta T(\Delta x, t)$ ausgegangen, die die ungestörte Anfangstemperatur $T_0(x, t)$ auf der Substratoberfläche räumlich mit der Frequenz $k = 2\pi/\Delta x$ mit der Wellenlänge Δx stört:

$$T(x, t) = T_0(x, t) + \frac{\Delta T(\Delta x, t)}{2} \exp(ikx). \quad (6.7)$$

Untersucht wird dann, ob mit zunehmender Zeit durch die Störung eine Verstärkung des anisotropen Ätzabtrags $\Delta h(\Delta x, t)$ auftritt. In Abbildung 6.3 ist diese Anfangsbedingung für $t = 0$ auf der Oberfläche illustriert (durchgezogene Linien), sowie die instabile Verstärkung der Störung (gestrichelte und gepunktete Linien).

Für die Analyse werden dabei folgende Annahmen und Vernachlässigungen getroffen:

- Ein physikalischer Einfluss durch Ionen aus dem Plasma auf die verschiedenen Ätz- und Adsorptionsmechanismen wird vernachlässigt.

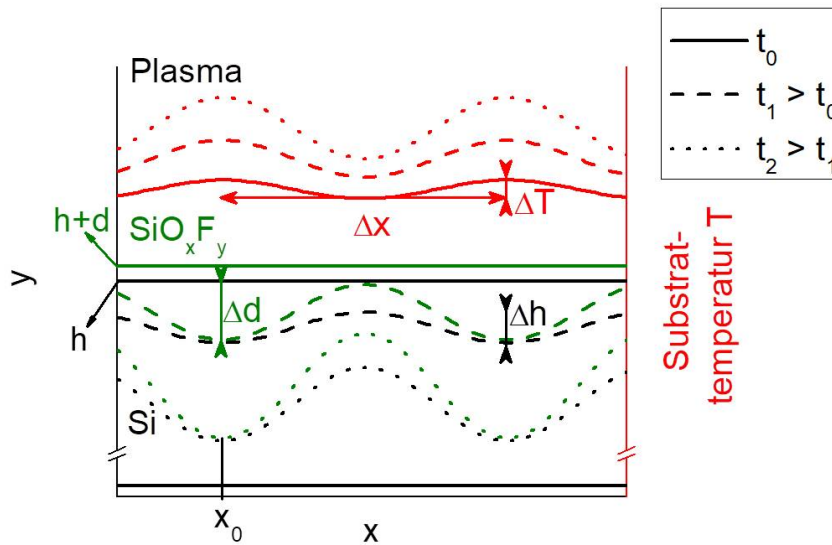


Abbildung 6.3: Modell für die transiente Entwicklung des Ätzabtrages h und der Dicke d der Passivierungsschicht durch kleine Anfangstemperaturschwankungen ΔT zur Startzeit t_0 in Abhängigkeit von der Waferposition x .

- Es wird von einem unlimitierten Sauerstoffvorrat im Plasma auf der Oberfläche ausgegangen.
- Weiter Teilchenströme (außer der Fluss der F-Atome und der SiF_y -Moleküle) werden nicht betrachtet.
- Der Si-Wafer ist homogen und alle Materialparameter sind konstant und insbesondere temperaturunabhängig.
- Es werden konstante Plasmabedingungen wie Gasflüsse und Druck angenommen.
- Alle weiteren Einflüsse des Plasmas auf das Substrat (Strahlung, Temperaturkonvektion) werden während des Ätzens vernachlässigt.
- Abschattungseffekte durch die Texturierung haben keinen Einfluss auf die Prozesse (z.B. unterschiedliche Teilchenangebote in den Tälern und auf den Strukturspitzen).

Zur Untersuchung von anisotropem Ätzen $\frac{\partial}{\partial t} \Delta h(\Delta x, t) = \frac{\partial}{\partial t} (h(x_0, t) - h(x_0 + \Delta x/2, t)) > 0$ wird Gleichung (6.2) unter der Annahme, dass $\Delta d(\Delta x, t) \ll d(x_0, t)$ und $\Delta T(x_0, \Delta x, t) \ll T(x_0, t)$ gelten, mittels Taylor-Entwicklung bis zur 1. Ordnung linearisiert und in Gleichung (6.3) eingesetzt. Dabei entsteht der Zusammenhang:

$$\frac{\partial^2 \Delta h(\Delta x, t)}{\partial t^2} = -A \Delta T(\Delta x, t) \quad (6.8)$$

mit dem Vorfaktor

$$A \sim \left(-\nu_{Ads}(T(x_0, t)) \left(\frac{E_{Ads}}{kT(x_0, t)} + \frac{1}{2} \right) + \nu_{Des}(T(x_0, t)) \frac{E_{Des}}{kT(x_0, t)} \right) \quad (6.9)$$

zwischen $\Delta T(\Delta x, t)$ und $\frac{\partial^2 \Delta h(\Delta x, t)}{\partial t^2}$. Temperaturdifferenzen zwischen zwei Positionen auf der Oberfläche haben somit direkte Auswirkungen auf die zeitliche Entwicklung der jeweiligen Ätztatendifferenz $\frac{\partial \Delta h(\Delta x, t)}{\partial t}$. Die Amplitude der Temperaturschwankung $\Delta T(\Delta x, t)$ kann dazu aus der Wärmeleitungsgleichung (6.5) ermittelt werden (siehe A.21). Für den Grenzfall für große Zeiten ($t \rightarrow \infty$) ergibt sich letztendlich für $\Delta h(t)$:

$$\Delta h(\Delta x, t) \sim -\exp(\beta_1 t) \quad (6.10)$$

mit dem Verstärkungskoeffizienten

$$\beta_1(\Delta x) = -\frac{1}{2}k^2\lambda_{Si,T} + \sqrt{\frac{1}{4}(k^2\lambda_{Si,T})^2 + \frac{E_{Reak}}{a_{Si}\delta V_{Si}\rho c}A} \quad (6.11)$$

und der Temperaturleitfähigkeit von Silizium $\lambda_{Si,T}$.

Für die Ätzbedingungen können aus diesem Ergebnis hinsichtlich einer Texturierung folgende Aussagen abgeleitet werden:

- $\beta_1 > 0$ ($\leftarrow A > 0 \leftarrow \nu_{Des}(T(x_0, t)) \frac{E_{Des}}{kT(x_0, t)} > \nu_{Ads}(T(x_0, t)) \left(\frac{E_{Ads}}{kT(x_0, t)} + \frac{1}{2} \right)$): Instabile Bedingung für **anisotrope** Ätzbedingungen;
- $\beta_1 < 0$ ($\leftarrow A < 0 \leftarrow \nu_{Des}(T(x_0, t)) \frac{E_{Des}}{kT(x_0, t)} < \nu_{Ads}(T(x_0, t)) \left(\frac{E_{Ads}}{kT(x_0, t)} + \frac{1}{2} \right)$): Stabile Bedingung für **isotrope** Ätzbedingungen.

Dazu ist in Abb. 6.4 β_1 für verschiedene Werte von A in Abhängigkeit von Δx mit den Werten aus Anhang A.5 dargestellt. Für $A > 0$ ist der Exponent β_1 größer Null (schwarze Linien). Anisotropes Ätzen findet unter diesen Bedingungen statt. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Annahme, dass der Temperatursgleich im Silizium stattfindet. Für die Temperaturleitfähigkeit wird dann der Wert für Silizium verwendet ($\lambda_T(Si) = 8,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$). Die gepunkteten Linien entsprechen der Annahme, dass der Temperatursgleich im SiO_xF_y stattfindet. Für die Temperaturleitfähigkeit wird dann $\lambda_T(SiOF) = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ angenommen. Je höher die Substrattemperatur $T(x_0)$ ist, desto größer wird β_1 . Für $A < 0$ ist der Exponent β_1 kleiner als Null (blaue Linie), sodass eine zufällig erzeugte Anfangsaufrauung nach Gleichung (6.10) mit der Zeit verschwindet.

Die Adsorptions- und Desorptionsrate der SiO_xF_y -Schicht bzw. deren Verhältnis zueinander beeinflussen nach Gleichung (6.9) den Texturierungsprozess entscheidend. Diese beiden Raten werden von Plasmametern, wie die Gasflüsse, dem Kammerdruck und der Substrattemperatur direkt beeinflusst, sodass deren Einstellung den Texturierungsvorgang bestimmen. Dies wurde auch in dieser Arbeit, z.B. für das SF_6/O_2 -Gasflussverhältnis und der Substrattemperatur (siehe Kapitel 4.4.1) sowie in weiteren Arbeiten beobachtet [1, 85].

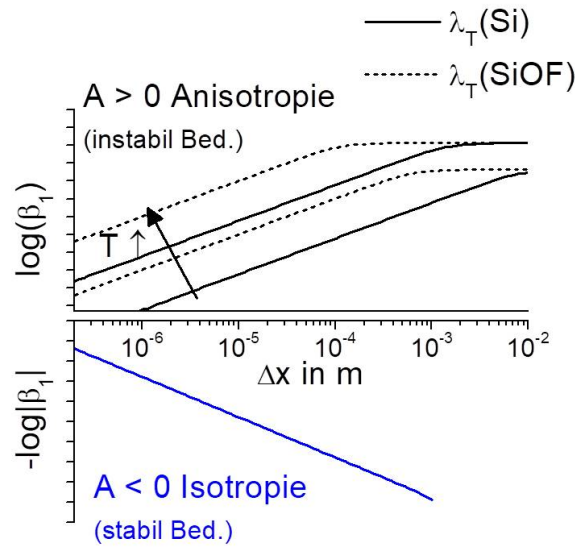


Abbildung 6.4: Der Exponent β_1 in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Störung Δx für instabile ($A > 0$, schwarze Kurven) und stabile Bedingungen ($A < 0$, blaue Kurve) und unterschiedlichen Substrattemperaturen.

6.3 Diskussion

6.3.1 Parameterbereich für anisotropes Plasmaätzen

In einem einfachen Modell, welches die temperaturabhängigen Mechanismen auf der Si-Oberfläche während des Ätzens mit einem SF_6/O_2 -Plasma abbildet, konnten im vorhergehenden Kapitel durch eine lineare Stabilitätsanalyse Bedingungen gefunden werden, bei denen ein anisotroper Ätzabtrag $\frac{\partial \Delta h(\Delta x, t)}{\partial t} > 0$ stattfindet. Diese Bedingungen werden durch kleine Temperaturfluktuationen hervorgerufen. Temperaturfluktuationen auf der Substratoberfläche können beispielsweise durch kleine Schwankungen der Rückseitenkühlung motiviert werden. Dazu konnten Wright *et al.* zeigen, dass Fluktuationen des Abstandes zwischen der Waferrückseite und der Elektrode zu Temperaturfluktuationen auf der Waferoberfläche führen [97].

Für anisotropes Ätzen muss nach dem Ergebnis der linearen Stabilitätsanalyse folgende Bedingung für die Desorptions- und Adsorptionsrate der SiO_xF_y -Schicht erfüllt werden:

$$\nu_{Des}(T_0) > \nu_{Ads}(T_0) \frac{kT_0}{E_{Des}} \left(\frac{E_{Ads}}{kT_0} + \frac{1}{2} \right). \quad (6.12)$$

Je größer dieser Unterschied ist, umso schneller wächst die Differenz zwischen Strukturtälern und -spitzen. Wird die Gleichung umgeformt, ergibt sich aus Gleichung (6.3)

$$\frac{\nu'_{Des}}{\nu'_{Ads}} > \left(\frac{E_{Ads}}{E_{Des}} + \frac{kT_0}{2E_{Des}} \right) \sqrt{T_0} e^{\frac{E_{Des} - E_{Ads}}{kT_0}}. \quad (6.13)$$

Im Gleichheitsfall ergibt sich die durchgezogene Linie in Abb. 6.5. Alle Bedingungen oberhalb der Kurve führen zu Anisotropie. Um anisotropes Ätzen zu gewährleisten, wird vorausgesetzt,

dass die Maskierungsschicht nicht vollständig während des Texturierungsvorgangs entfernt werden darf. Es wird daher davon ausgegangen, dass die Bedingung $\frac{\partial d}{\partial t} \gtrsim 0$ zusätzlich zu (6.13) zu allen Zeiten erfüllt werden muss, um experimentell texturierte Oberflächen zu erzielen. Umformen der Gleichung (6.3) ergibt damit

$$\frac{\nu'_{Des}}{\nu'_{Ads}} \gtrsim \sqrt{T_0} e^{\frac{E_{Des} - E_{Ads}}{kT_0}}. \quad (6.14)$$

Diese Bedingung $\frac{\partial d}{\partial t} > 0$ entspricht in Abb. 6.5 dem Bereich unterhalb der gestrichelten Kurve. Damit kann in der Abb. 6.5 ein temperaturabhängiger Bereich abgegrenzt werden (gestreift dargestellt), in dem abhängig von n_{SiF_y} anisotropes Ätzen stattfindet².

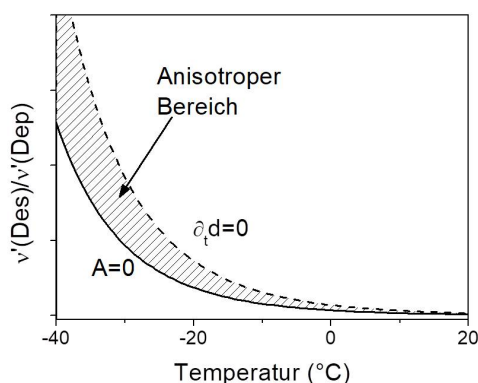


Abbildung 6.5: Das Verhältnis der temperaturunabhängigen Vorfaktoren der Desorptions- und Adsorptionsrate ν'_{Des}/ν'_{Des} in Abhängigkeit von der Substrattemperatur unter den Bedingungen, dass $A = 0$ (durchgezogene Linie) und $\frac{\partial d}{\partial t} = 0$ (gestrichelte Linie) ist. Bedingungen innerhalb des gestreiften Bereiches werden für reales anisotropes Ätzen angenommen.

Für die Parameter ν'_{Des} und ν'_{Ads} wird angenommen, dass ν'_{Des} von der Frequenz der Molekülschwingungen in der SiO_xF_y -Schicht abhängt und damit von dessen Zusammensetzung. Dieser Parameter ν'_{Des} sollte daher kaum eine Abhängigkeit von den verschiedenen Plasma-parametern (z.B. Substrattemperatur, Gasflüsse) zeigen. Im Gegensatz dazu hängt ν'_{Ads} von der Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche ab. Je mehr Sauerstoffradikale vorhanden sind, umso größer wird ν'_{Ads} . Es wird von einer Proportionalität ausgegangen: $\nu'_{Ads} \sim$ Sauerstofffluss. Der gestreifte Bereich in Abb. 6.5, in dem anisotropes Ätzen stattfindet, spiegelt somit den Zusammenhang wieder, der schon in Kapitel 4.5.2 hergeleitet wurde: Mit höherer Temperatur muss der Sauerstofffluss für texturierte Oberflächen erhöht werden. Diese Zusammenhänge zwischen dem Sauerstofffluss und der Substrattemperatur wurden bereits in Abbildung 4.14

²Theoretisch kann auch oberhalb der gestrichelten Kurve Anisotropie erzielt werden, solange die Maskierungsschicht nicht vollständig abgeätzt wird. Da die Maskierungsschicht allerdings erst während des Plasmaätzens entsteht, wird dieser Fall für anisotropes Ätzen im Realen als unwahrscheinlich angesehen.

experimentell beobachtet und in Abbildung 4.22 rechts auf die Texturierungsmechanismen zurückgeführt. Diese experimentelle Beobachtung kann damit theoretisch durch das beschriebene Modell belegt werden. Außerdem wird der Parameterbereich für Anisotropie mit zunehmender Substrattemperatur eingeschränkt, wie in Abbildung 4.22 links bereits skizziert ist.

6.3.2 Mechanismen zur Verstärkung von kleinen Wellenlängen

Abbildung 6.4 zeigt, dass Strukturformen mit großen Wellenlängen > 1 mm den größten Verstärkungsfaktor β_1 aufweisen, da der Temperatenausgleich für längere Wege Δx langsamer abläuft. Geht man nun von einer linearen Superposition von mehreren Störungsmoden mit unterschiedlichen Wellenlänge Δx aus, wird die Mode verstärkt, für die β_1 am größten ist. Das bedeutet, dass sich auf der Si-Oberfläche Texturen mit großen Wellenlängen bzw. lateralen Korrelationslängen im Millimeterbereich ausbilden werden; die Verstärkung von kleinen Strukturen im 100-Nanometerbereich, die typisch für schwarzes Silizium sind, können mit dem Modell nicht erklärt werden. Zur Verstärkung von Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen und kleinen lateralen Korrelationslängen müssen daher noch weitere Faktoren den Prozess beeinflussen. Drei mögliche Mechanismen werden dazu im Folgenden diskutiert.

1. Zum einen kann die Reemission der desorbierten SiF_4 -Moleküle in den Strukturtälern zu einer stärkeren SiO_xF_y -Bildung in unmittelbarer Nähe dieser Täler an den Seitenwänden führen.
2. Zum anderen können nach der Anfangsaufrauung Ionen durch Abschattungseffekte die Bildung von kleinen lateralen Korrelationslängen verstärken.
3. Als dritte Möglichkeit könnte eine homogene Wärmequelle (beispielsweise durch gleichmäßigen Ionenbeschuss auf die Oberfläche der Probe und durch Kühlung an der Rückseite) zu einer stärkeren Aufwärmung der Strukturspitzen im Vergleich zu den -tälern aufgrund der Höhendifferenz führen.

(1) Bei dem ersten Mechanismus wird der Transport der desorbierten SiF_4 -Moleküle im Plasma einbezogen, was bis jetzt noch nicht berücksichtigt wurde. Dazu muss Gleichung (6.4) um den Transport entlang der Oberfläche erweitert werden. In verschiedenen Veröffentlichungen konnte gezeigt werden, dass die Reaktivität bzw. Haftungswahrscheinlichkeit von SiF_y -Molekülen mit Si sehr hoch ist, sodass durch das Ätzen erzeugte SiF_4 -Teilchen mit hoher Wahrscheinlichkeit wieder mit der Substratoberfläche reagieren [51, 96, 107]. Die Dichte dieser Teilchen im Plasma n_{SiF_y} ist lokal erhöht an Positionen mit hoher Ätzrate (und dementsprechend lokal hoher Substrattemperatur und dünner SiO_xF_y -Dicke d). Die Wahrscheinlichkeit zur Readsorption auf der Oberfläche ist wiederum dort größer, wo lokal eine geringere Temperatur ist, was gleichzeitig einer lokal höheren Schichtdicke d und geringeren Ätzrate entspricht. Durch die

Readsorption wird die Passivierungsschicht dicker und die Ätzrate dort weiter verringert. Diffusion im Plasma ermöglicht den Transport der Teilchen von Orten mit hoher Ätzrate zu Orten mit kleiner Ätzrate. Dieser Vorgang führt insgesamt zu einer Verstärkung des anisotropen Ätzabtrages. Es könnte dann davon ausgegangen werden, dass die laterale Korrelationslänge der instabilen Störung mit der charakteristischen Diffusionslänge der SiF_y -Teilchen im Plasma korreliert. Damit wird die Verstärkung der Anisotropie durch die Wärmediffusion im Substrat und durch den Massentransport der SiF_y -Teilchen im Plasma bestimmt. Um eine Größenordnung dieser charakteristischen Diffusionslänge zu benennen, wird auf Veröffentlichungen hingewiesen, die Monte-Carlo-Simulationen von verschiedenen Aufrauungsprozessen von Silizium in einem Fluor-Plasma untersucht haben [6, 14, 20, 64, 108]. Diese konnten die experimentellen Ergebnisse durch Reemissionsvorgänge und Abschattungseinflüsse auf der Oberfläche abbilden. Dabei ergeben sich charakteristische laterale Korrelationslängen von wenigen 100 Nanometern, die auch charakteristisch für schwarzes Silizium sind.

(2) Als weitere Einflussgröße werden Ionen betrachtet. Durch den gerichteten Ionenstrom senkrecht zur Oberfläche kann das Wachstum von Nanostrukturen aufgrund von Abschattungseffekten verstärkt werden, wie von *Abi Saab et al.* simuliert wurde [1]. Der Einfluss der Ionen auf die Ätzrate beschränkt sich jedoch nicht nur auf die Entfernung von Molekülen von der Substratoberfläche. Durch den Ionenbeschuss kann es auch zu Temperaturerhöhung auf der Oberfläche kommen. In [84] wurde dieser Einfluss auf die Si-Ätzrate und die Bildung einer CF-Schicht auf einer Si-Oberfläche im Plasma genauer betrachtet mit dem Ergebnis, dass insbesondere Diffusionsvorgänge und Reaktionsraten durch Ionen generierte Temperaturerhöhungen verstärkt werden. Für texturiertes Silizium sind somit durch den gerichteten Ionenfluss senkrecht zur Oberfläche vor allem die Strukturtäler von diesem Effekt betroffen³, sodass die Temperatur zusätzlich in den Tälern erhöht wird, was die Adsorption der SiO_xF_y -Schicht dort verhindert.

(3) Zuletzt wird noch ein dritter Mechanismus vorgeschlagen, der zur Verstärkung von kleinen Wellenlängen führt. Durch einen gleichmäßigen Ionenbeschuss wird auf der Oberfläche die Temperatur gleichmäßig erhöht. Durch Rückseitenkühlung wird Wärme gleichmäßig abgeführt. Dabei wird in den Tälern die Wärme schneller abgeführt, als auf den Strukturspitzen, aufgrund der geringeren Distanz zur Rückseite. Die Spitzen erwärmen sich und neue Löcher können entstehen, was zu einer Verringerung der laterale Korrelationslänge führt. Diese Beobachtung, dass während des Ätzvorgangs neue Spitzen oder Löcher entstehen, wird experimentell in [1, 85] bestätigt. Der Einfluss des letzten Mechanismus wird jedoch beispielsweise durch inhomogene Wärmeabführung (z.B. durch inhomogene Klemmung des Wafers) oder durch Inhomogenitäten des Siliziumsubstrates verringert.

Für den nadelförmigen Prozess mit einem hohen DC bias wird auf Grundlage der obigen Ausführungen angenommen, dass durch kleine Temperaturfluktuation nach dem hier beschriebenen

³An den Seitenwänden reflektierte Ionen gelangen auch in die Strukturtäler und verstärken den Einfluss der Ionen im Vergleich zu den Spitzen.

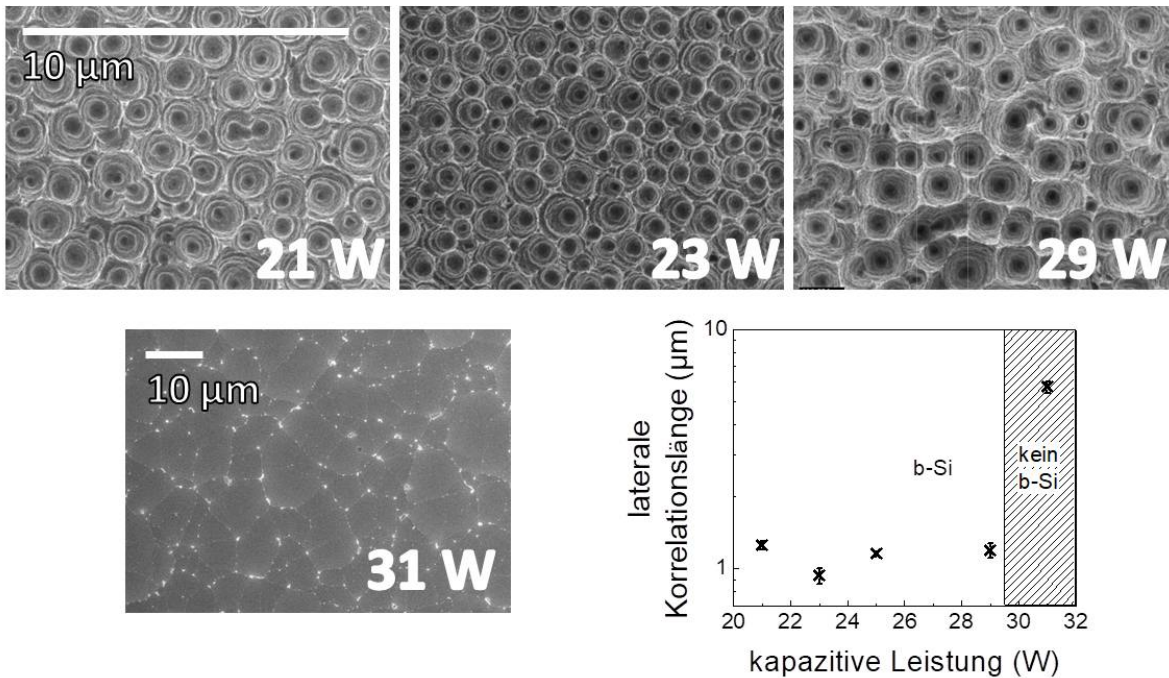


Abbildung 6.6: REM-Aufnahmen von parabelförmig texturierten Siliziumwafern mit dem ICP+CCP-Prozess aus Tabelle 3.1 bei verschiedenen kapazitiven Leistungen sowie die jeweiligen lateralen Korrelationslängen in Abhängigkeit von der kapazitiven Leistung.

Modell zunächst eine Anfangsaufrauung auf der Oberfläche generiert wird. Danach wird davon ausgegangen, dass diese Nanoaufrauung ausreicht, um durch die senkrechte Ioneneinwirkung auf die Oberfläche schwarzes Silizium nach dem Modell von Abi Saab *et al.* zu erzeugen. Der große physikalische Einfluss der Ionen auf den Texturierungsprozess erklärt das stabile Verhalten gegen Substrattemperaturänderungen.

Für den parabelförmigen Prozess scheinen die Mechanismen komplexer. Auch hier existiert ein Einfluss durch Ionen aufgrund des DC bias. Abbildung 6.6 zeigt dazu unterschiedliche Strukturen bei verschiedenen kapazitiven Leistungen.

Zwischen der kapazitiven Leistung von 21 W bis 29 W sind die lateralen Strukturgrößen relativ konstant bei 1 µm. Ab einer Leistung > 29 W werden keine pyramidenförmigen Texturen erzeugt; eine gewisse periodische Rauheit entsteht weiterhin auf der Oberfläche mit einer lateralen Korrelationslänge von etwa 6 µm. Des Weiteren ist bereits in Abb. 4.15 dargestellt, dass die Texturierung auch von der kapazitiven Leistung und damit von der Ionenenergie abhängt. Da die Ionenenergie hier geringer und die -winkelverteilung breiter ist als für den nadelförmigen Prozess, scheinen die Voraussetzungen von Abi Saab *et al.* zur Ausbildung von Texturen mit kleiner lateraler Korrelationslänge für diesen Prozess nicht gegeben zu sein. Es wird vielmehr ein verstärkender Effekt durch die diffusionskontrollierten Prozesse der Wärmediffusion im Substrat und des Massentransportes der SiF_y -Teilchen im Plasma erwartet. Die kreisförmige Texturierung und die zusätzlichen kleinen kreisförmigen Nano-Aufrauungen entlang der

Seitenwände der parabelförmig texturierten Proben (siehe Abb. 4.16) bestätigen die Annahme, dass Diffusionsprozesse die Oberfläche beeinflussen. Der Einfluss der Ionen wird eher auf eine zusätzliche Temperaturerhöhung in den Strukturtälern zurückgeführt, wie in (2) beschrieben ist.

6.3.3 Anleitung zur Herstellung von plasmatexturisiertem Silizium

Im Folgenden wird basierend auf den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen in Kapitel 4 und der theoretischen Berechnungen in diesem Kapitel eine Schritt-für-Schritt-Anleitung zur erfolgreichen Texturierung bei hohen Substrattemperaturen vorgeschlagen:

1. Zum Start sollte bei möglichst tiefen Substrattemperaturen geätzt werden. Dort ist der Parameterbereich nach den experimentellen (Abbildung 4.22 links) und theoretischen (Abbildung 6.5) Untersuchungen größer.
2. Das Verhältnis zwischen SF₆- und O₂-Fluss sollte so eingestellt werden, dass die Ätzrate im Vergleich zu reinem F-Ätzen von Silizium messbar abnimmt, um sicher zu gehen, dass die Maskierungsschicht SiO_xF_y abgeschieden wird ($\frac{\partial}{\partial t}d(t) > 0$, siehe Abbildung 6.5). Das genaue Verhältnis der Gasflüsse hängt dabei wahrscheinlich auch von der Konfiguration der Plasmakammer und von dem gewählten Plasmagenerator ab.
3. DC bias
 - (a) Zur Erzeugung von texturierten Oberflächen mit hohen Aspektverhältnissen und kleinen mittleren lateralen Korrelationslängen muss der DC bias bzw. die (kapazitive) Plasmaleistung zur Erhöhung der Ionenenergie im Plasma nun Schritt für Schritt erhöht werden, bis schwarzes Silizium generiert wird. Dabei muss eventuell der O₂-Fluss erhöht werden, um die Maskierungsschicht auf der Oberfläche zu erhalten.
 - (b) Zur Erzeugung von texturierten Oberflächen mit höheren lateralen Korrelationslängen sollte ein ICP-Plasma oder ein ähnlich indirekt eingekoppeltes Plasma für hohe Plasmadichten gewählt werden. Danach wird gegebenenfalls der DC bias analog erhöht.
4. Zum Druckbereich können keine genauen Anweisungen gegeben werden. Ein hoher Druck erhöht zunächst die Ätzrate. Des Weiteren zeigen sich laut Jansen *et al.* ähnliche Abhängigkeiten bei Änderung des Drucks wie die bei Änderung der kapazitive Plasmaleistung [28].
5. Zur Texturierung bei höheren Substrattemperaturen müssen das SF₆/O₂-Verhältnis und der DC bias verringert werden.

6.3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte in einem einfachen Modell bewiesen werden, dass durch Temperaturfluktuationen auf der Oberfläche anisotropes Ätzen stattfindet und verstärkt wird, wenn gewisse Plasmabedingungen erfüllt sind. Im Detail wurde eine lineare Stabilitätsanalyse durchgeführt, die die temperaturgetriebenen Prozesse auf der Substratoberfläche während des Plasmaätzens nachbildet. In Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration und der Temperatur konnte ein Bereich eingegrenzt werden, in dem Texturierung stattfindet. Dieser Bereich stimmt mit den experimentellen Ergebnissen in Kapitel 4.5.2 darin überein, dass mit zunehmender Substrattemperatur der Sauerstofffluss erhöht werden muss, um die Adsorption der Maskierungsschicht zu gewährleisten. Gleichzeitig nimmt der Anisotropiebereich insgesamt mit zunehmender Temperatur ab.

Durch den langsameren Temperatúrausgleich entlang der Oberfläche werden bevorzugt große Wellenlängen verstärkt. Zur Erklärung der experimentell kleinen Korrelationslängen von schwarzem Silizium wurden verschiedene Thesen aufgestellt. Einflüsse durch die Readsorption von SF_4 -Teilchen, Ionen und verzögerter Wärmetransport von den Strukturspitzen zur Waferrückseite können zur Verstärkung von kleineren Wellenlängen führen.

Kapitel 7: Zusammenfassung und Ausblick

In der Einleitung wurden zwei Ziele der Arbeit formuliert, die Optimierung von Plasmatexturierungsprozessen bei hohen Substrattemperaturen über 0°C , die optoelektronisch für Solarzellen geeignet sind und die Entwicklung eines Modells zur Simulation des Texturierungsprozesses, die beide im Rahmen der Arbeit realisiert werden konnten.

In Kapitel 4 wurden die Ergebnisse von zwei entwickelten Texturierungsprozesse durch maskenloses Plasmaätzen bei hohen Substrattemperaturen über 0°C vorgestellt. Beide Oberflächenstrukturen modifizieren den optischen Weg des eingestrahlt Lichts so, dass die Absorption im Si-Wafer stark gesteigert werden kann. Die genauen Untersuchungen der Mikrostrukturen, optischen Reflexions- und Transmissionseigenschaften sowie elektronischen Eigenschaften nach thermischer ALD-Passivierung offenbaren folgende Charakteristika der Texturierungen:

- nadelförmige Nanotexturierung durch ein kapazitives Plasmaverfahren
 - stark antireflektive Oberfläche durch hohe Aspektverhältnisse und kleinen lateralen Korrelationslängen ($\sim 200\text{ nm}$)
 - verringerte effektive Lebensdauer aufgrund der hohen Oberflächenschädigung durch den Ionenbeschuss im Plasma (hoher DC bias);
- parabelförmige Mikrotextrurierung durch ein induktiv-kapazitives Plasmaverfahren
 - hohe Lichtstreuung durch große laterale Korrelationslängen ($\sim 1\text{ }\mu\text{m}$)
 - hohe effektive Lebensdauer durch geringen Ioneneinfluss während des Plasmaprozesses.

Eine Superposition der beiden optischen Eigenschaften – Antireflexion und Lichtstreuung – konnte durch die Überlagerung der beiden Strukturen erzielt werden, sodass die Absorption zusätzlich erhöht wird. Hinsichtlich PV-Anwendungen sind die optoelektronischen Eigenschaften der parabelförmig texturierten Si-Wafer vielversprechend; im Besonderen die Lebensdauern bleiben auf einem vergleichbaren Niveau zu den polierten Si-Wafern. Außerdem sind die größeren Dimensionen der Strukturen und geringen effektiven Oberflächen von Vorteil für die Solarzellenfertigung. Es konnte zudem theoretisch gezeigt werden, dass auch für ultra-dünne Si-Solarzellen mit Waferdicken unter $50\text{ }\mu\text{m}$ die optische Ausbeute für die ICP+CCP-Textur vielversprechende Ergebnisse liefert. Für die Anwendung in der PV-Industrie müssten noch

weitere Prozessschritte bei der Solarzellenherstellung (z.B. die Emitterdiffusion) auf die plasmatexturierte Oberfläche optimiert werden, die in Kapitel 4.5.3 aufgelistet sind, bzw. die industrietaugliche Entwicklung eines alternativen Solarzellkonzepts (beispielsweise vollständige Rückseitenkontaktierung) vorangebracht werden.

Bei der Untersuchung der Temperaturstabilität der beiden Prozesse zeigten sich auffällige Unterschiede in den Abhängigkeiten von der Substrattemperatur. Während der kapazitive Prozess für nadelförmige Texturierung bei Temperaturänderungen von 5 °C bis 25 °C kaum Veränderungen in den Nanostrukturen aufweist, zeigen sich beim induktiv-kapazitiven Prozess für parabelförmige Texturierung starke Temperaturabhängigkeiten. Bereits Änderungen von 10 K erfordern eine Anpassung der Plasmaparameter für gleiche parabelförmige Texturen. Darauf aufbauend erfolgte die Einteilung der Plasmaprozesse in jene, die stark temperaturlimitierende Prozesse aufweisen, und jene, deren Mechanismen weniger von der Temperatur abhängig sind (sondern beispielsweise durch physikalisches Ionenätzen bestimmt werden).

In Kapitel 5 wurden die Oberflächen plasmatexturierter Wafer durch spektroskopische ex- und in-situ-Methoden untersucht mit dem Ziel, die Texturierungsmechanismen bei hohen Substrattemperaturen zu verstehen. Mikrostruktur- und Elementaranalyse durch TEM, EDX, XPS und Ramanspektroskopie erzielte folgende Ergebnisse:

- Die Kristallinität der Strukturen (im Speziellen der Nadeln) wird während des Plasmaprozesses nicht verändert (keine Amorphisierung).
- Eine etwa 0,8 nm dünne, extrem Luft-instabile SiO_xF_y -Schicht bildet sich während des Plasmaprozesses auf der texturierten Oberfläche mit einer Zusammensetzung von etwa $y:x = 2:1$.
- Eine kleine Zugspannung entsteht durch die erhöhte effektive Oberfläche im Vergleich zu polierten, spannungsfreien Si-Wafern.

Mit dem Nachweis der SiO_xF_y -Schicht ist der bereits bekannte selbstmaskierende Prozess wahrscheinlich auch für Texturierungsprozesse bei hohen Substrattemperaturen verantwortlich. Des Weiteren konnte erstmalig die Plasmatexturierung in-situ beobachtet werden, durch einen Raman-Aufbau in der Vakuumkammer. Aus der Messung ließ sich das Aspektverhältnis der Struktur abschätzen. Um die Raman-Spektroskopie als in-situ Prozessuntersuchung oder -kontrolle der maskenlosen Plasmatexturierung weiterhin zu verwenden, sollte ein Laser mit einer kleineren Wellenlänge als 514 nm für geringere Eindringtiefen in das Probenmaterial verwendet werden sowie der optische Aufbau hinsichtlich geringerer Störsignale im Spektrum und für höhere Laserleistungen optimiert werden.

Für die Simulationen des maskenlosen Texturierungsprozesses in Kapitel 6 wurden die Ätz- und Passivierungsmechanismen auf der Oberfläche vereinfacht durch temperaturabhängige Dif-

fusionsvorgänge beschrieben; ein Abtrag durch Ionen wird vernachlässigt. Durch eine lineare Stabilitätsanalyse wurden dann Bedingungen für anisotropes Ätzen gesucht. Dabei wurden kleine Temperaturfluktuationen angenommen. Es konnte mit dieser Methode gezeigt werden, dass diese Fluktuationen unter bestimmten Bedingungen zu einem anisotropen Ätzvorgang für texturierte Oberflächen führen. Damit können Temperaturfluktuationen als ein möglicher Verstärkungsfaktor für das Wachstum von Strukturen identifiziert werden. Dazu konnte ein Texturierungsbereich in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und den Gasflüssen eingegrenzt werden. Dieser überschneidet sich mit den experimentellen Ergebnissen in Kapitel 4. Allerdings limitiert die Temperaturdiffusion entlang der Oberfläche die Verstärkung, sodass nach diesem Modell lediglich die Verstärkung von Strukturen mit hohen lateralen Korrelationslängen erklärt werden kann. Es wird davon ausgegangen, dass Temperaturfluktuationen zumindest eine Anfangsaufrauung generieren und für das weitere Wachstum von Texturen mit kleinen lateralen Dimensionen weitere Mechanismen eine Rolle spielen, wie Ionen, die im Plasma senkrecht zur Probe gerichtet die Oberfläche angreifen oder Diffusion von neutralen Teilchen im Plasma. Als Ausblick sollte im nächsten Schritt zunächst die Diffusion der Teilchen im Plasma in der linearen Stabilitätsanalyse einbezogen werden. Zudem sollte die zeitliche Entwicklung der Wafertoberfläche während des Plasmaprozesses in einer numerischen Simulation untersucht werden, um diese theoretischen Ergebnisse der Mikrostrukturen mit den experimentellen zu vergleichen. Als letztes wird die Kombination des in dieser Arbeit entwickelten Modells mit dem von *Abi Saab et al.*, der den Einfluss des Ionenabtrages und der Oberflächenmorphologie auf die Depositionsrates berücksichtigt hat, vorgeschlagen [1]. Damit würden die relevanten Prozesse der maskenlosen Plasmatexturierung für realistische Simulationen vereint sein.

Literaturverzeichnis

- [1] David Abi Saab, Philippe Basset, Matthew J. Pierotti, Matthew L. Trawick, and Dan E. Angelescu. Static and Dynamic Aspects of Black Silicon Formation. *Physical Review Letters*, 113(26):265502, 2014.
- [2] Stephen W. Bedell, Davood Shahrjerdi, Bahman Hekmatshoar, Keith Fogel, Paul A. Lau-ro, John A. Ott, Norma Sosa, and Devendra Sadana. Kerf-Less Removal of Si, Ge, and III–V Layers by Controlled Spalling to Enable Low-Cost PV Technologies. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2(2):141–147, 2012.
- [3] Tim D. Bestwick, Gottlieb S. Oehrlein, and David Angell. Cryogenic reactive ion etching of silicon in SF₆. *Applied Physics Letters*, 57(5):431–433, 1990.
- [4] Mohan K. Bhan, Judy Huang, and David Cheung. Deposition of stable, low k and high deposition rate SiF₄-doped TEOS fluorinated silicon dioxide (SiOF) films. *Thin Solid Films*, 308:507–511, 1997.
- [5] P. Brault, J. Mathias, C. Laure, P. Ranson, and O. Texier. In situ Raman spectroscopy of silicon surfaces during SF₆ plasma etching. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(1):L1, 1994.
- [6] Pascal Brault, Philippe Dumas, and Franck Salvan. Roughness scaling of plasma-etched silicon surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10(1):L27, 1998.
- [7] M. H. Brodsky, Manuel Cardona, and J. J. Cuomo. Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering. *Physical Review B*, 16(8):3556–3571, 1977.
- [8] A. Campo, Ch Cardinaud, and G. Turban. Comparison of etching processes of silicon and germanium in SF₆–O₂ radio-frequency plasma. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 13(2):235–241, 1995.
- [9] Kuo-Shen Chen, A. A. Ayon, Xin Zhang, and S. M. Spearing. Effect of process parameters on the surface morphology and mechanical performance of silicon structures

- after deep reactive ion etching (DRIE). *Journal of Microelectromechanical Systems*, 11(3):264–275, 2002.
- [10] Yiqing Chen, Bo Peng, and Bing Wang. Raman Spectra and Temperature-Dependent Raman Scattering of Silicon Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(16):5855–5858, 2007.
- [11] T. J. Chuang. Electron spectroscopy study of silicon surfaces exposed to XeF₂ and the chemisorption of SiF₄ on silicon. *Journal of Applied Physics*, 51(5):2614–2619, 1980.
- [12] B. M. Damiani, R. Ludemann, D. S. Ruby, S. H. Zaidi, and A. Rohatgi. Development of RIE-textured silicon solar cells. In *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2000 (Cat. No.00CH37036)*, pages 371–374, 2000.
- [13] Prakash N. K. Deenapanray, M. Hörteis, Daniel Macdonald, and K. J. Weber. Minority Carrier Lifetime Properties of Reactive Ion Etched p-Type Float Zone Si. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(3):G78, 2005.
- [14] Jason T. Drotar, Y.-P. Zhao, T.-M. Lu, and G.-C. Wang. Mechanisms for plasma and reactive ion etch-front roughening. *Physical Review B*, 61(4):3012–3021, 2000.
- [15] R. Dussart, X. Mellhaoui, T. Tillocher, P. Lefauchaux, M. Volatier, C. Socquet-Clerc, P. Brault, and P. Ranson. Silicon columnar microstructures induced by an SF₆/O₂ plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(18):3395, 2005.
- [16] R. Dussart, T. Tillocher, P. Lefauchaux, and M. Boufnichel. Plasma cryogenic etching of silicon: From the early days to today’s advanced technologies. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(12):123001, 2014.
- [17] Badih El-Kareh. *Fundamentals of Semiconductor Processing Technology*. Springer US, Boston, MA and s.l., 1995.
- [18] Koji Eriguchi. Defect generation in electronic devices under plasma exposure: Plasma-induced damage. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56(6S2):06HA01, 2017.
- [19] Daniel L. Flamm, Vincent M. Donnelly, and John A. Mucha. The reaction of fluorine atoms with silicon. *Journal of Applied Physics*, 52(5):3633–3639, 1981.
- [20] Evangelos Gogolides, Vassilios Constantoudis, George Kokkoris, Dimitrios Kontziampasis, Katerina Tsougeni, George Boulousis, Marilena Vlachopoulou, and Angeliki Tserepi. Controlling roughness: From etching to nanotexturing and plasma-directed organization on organic and inorganic materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(17):174021, 2011.

- [21] Martin A. Green. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92:1305–1310, 2008.
- [22] Jens Hirsch, Maria Gaudig, Norbert Bernhard, and Dominik Lausch. Optoelectronic properties of Black-Silicon generated through inductively coupled plasma (ICP) processing for crystalline silicon solar cells. *Applied Surface Science*, 374:252–256, 2016.
- [23] B. Hoex, J. J. H. Gielis, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. On the c-Si surface passivation mechanism by the negative-charge-dielectric Al₂O₃. *Journal of Applied Physics*, 104(11):113703, 2008.
- [24] Tetsuya Homma. Instability of Si—F bonds in fluorinated silicon oxide (SiOF) films formed by various techniques. *Thin Solid Films*, 278(1):28–31, 1996.
- [25] P. Hoyer, M. Theuer, R. Beigang, and E. B. Kley. Terahertz emission from black silicon. *Applied Physics Letters*, 93(9):091106, 2008.
- [26] Andrea Ingenito, Olindo Isabella, and Miro Zeman. Nano-cones on micro-pyramids: Modulated surface textures for maximal spectral response and high-efficiency solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23(11):1649–1659, 2015.
- [27] Elena P. Ivanova, Jafar Hasan, Hayden K. Webb, Gediminas Gervinskas, Saulius Juodkazis, Vi Khanh Truong, Alex H. F. Wu, Robert N. Lamb, Vladimir A. Baulin, Gregory S. Watson, Jolanta A. Watson, David E. Mainwaring, and Russell J. Crawford. Bactericidal activity of black silicon. *Nature communications*, 4:2838, 2013.
- [28] H. Jansen, M. de Boer, R. Legtenberg, and M. Elwenspoek. The black silicon method: A universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 5(2):115–120, 1995.
- [29] H. V. Jansen, M. J. de Boer, K. Ma, M. Gironès, S. Unnikrishnan, M. C. Louwerse, and M. C. Elwenspoek. Black silicon method XI: Oxygen pulses in SF₆ plasma. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 20(7):075027, 2010.
- [30] H. V. Jansen, M. J. de Boer, S. Unnikrishnan, M. C. Louwerse, and M. C. Elwenspoek. Black silicon method: X. A review on high speed and selective plasma etching of silicon with profile control: an in-depth comparison between Bosch and cryostat DRIE processes as a roadmap to next generation equipment. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(3):033001, 2009.

- [31] Henri Jansen, Meint de Boer, Henk Wensink, Ben Kloeck, and Miko Elwenspoek. The black silicon method. VIII. A study of the performance of etching silicon using SF₆/O₂-based chemistry with cryogenical wafer cooling and a high density ICP source. *Microelectronics Journal*, 32(9):769–777, 2001.
- [32] Bishal Kafle, Jonas Schön, Christoph Fleischmann, Sabrina Werner, Andreas Wolf, Laurent Clochard, Edward Duffy, Marc Hofmann, and Jochen Rentsch. On the emitter formation in nanotextured silicon solar cells to achieve improved electrical performances. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 152:94–102, 2016.
- [33] S. Kalem, P. Werner, Ö. Arthursson, V. Talalaev, B. Nilsson, M. Hagberg, H. Frederiksen, and U. Södervall. Black silicon with high density and high aspect ratio nanowhiskers. *Nanotechnology*, 22(23):235307, 2011.
- [34] M. Khorasaninejad, J. Walia, and S. S. Saini. Enhanced first-order Raman scattering from arrays of vertical silicon nanowires. *Nanotechnology*, 23(27):275706, 2012.
- [35] D. S. Kim, Jino Lee, and K. Char. Electrical characteristics of SiO_xF_y gate oxides formed by a plasma fluorination technique. *Applied Physics Letters*, 87(4):042107, 2005.
- [36] S. P. Kim, S. K. Choi, Youngsoo Park, and Ilsub Chung. Effect of water absorption on the residual stress in fluorinated silicon-oxide thin films fabricated by electron-cyclotron-resonance plasma-enhanced chemical-vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 79(2):185–187, 2001.
- [37] Yoon Hae Kim, Hyeong-Hoon Kim, Seok-Kiu Lee, Hyeong Joon Kim, Sun-Oo Kim, and Yong-Sun Sohn. Stabilization of Low Dielectric Constant SiOF Films. *JOURNAL-KOREAN PHYSICAL SOCIETY*, 33:S179–S182, 1998.
- [38] K. Köhler, J. W. Coburn, D. E. Horne, E. Kay, and J. H. Keller. Plasma potentials of 13.56-MHz rf argon glow discharges in a planar system. *Journal of Applied Physics*, 57(1):59–66, 1985.
- [39] K. Köhler, D. E. Horne, and J. W. Coburn. Frequency dependence of ion bombardment of grounded surfaces in rf argon glow discharges in a planar system. *Journal of Applied Physics*, 58(9):3350–3355, 1985.
- [40] George Kokkoris, Apostolos Panagiotopoulos, Andy Goodyear, Mike Cooke, and Evangelos Gogolides. A global model for SF₆ plasmas coupling reaction kinetics in the gas phase and on the surface of the reactor walls. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(5):055209, 2009.

- [41] Dinesh Kumar, Sanjay K. Srivastava, P. K. Singh, K. N. Sood, V. N. Singh, Nita Dilawar, and M. Husain. Room temperature growth of wafer-scale silicon nanowire arrays and their Raman characteristics. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(6):2267–2276, 2010.
- [42] G. Kumaravelu, M. M. Alkaisi, and A. Bittar. Surface texturing for silicon solar cells using reactive ion etching technique. In *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002, year = 2002, doi = 10.1109/PVSC.2002.1190507*, pages 258–261. IEEE.
- [43] Dominik Lausch, Jens Hirsch, Stefanie Wahl, Sylke Meyer, Maria Gaudig, and Norbert Bernhard. Analysis of Surface Contamination Levels Induced by Maskless Plasma Texturing of Silicon Solar Wafers. *31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition; Proceedings of the international conference held in Hamburg, Germany, 14 -18 September 2015, (2AV.1.36)*, 2015.
- [44] Steffen Leopold, Christoph Kremin, Angela Ulbrich, Stefan Krischok, and Martin Hoffmann. Formation of silicon grass: Nanomasking by carbon clusters in cyclic deep reactive ion etching. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 29(1):011002, 2011.
- [45] Bibo Li, Dapeng Yu, and Shu-Lin Zhang. Raman spectral study of silicon nanowires. *Physical Review B*, 59(3):1645–1648, 1999.
- [46] Michael A. Lieberman and Allan J. Lichtenberg. *Principles of plasma discharges and materials processing*. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2nd ed. edition, 2005.
- [47] Gong-Ru Lin, Yung-Hsiang Lin, Yi-Hao Pai, and Fan-Shuen Meng. Si nanorod length dependent surface Raman scattering linewidth broadening and peak shift. *Opt. Express*, 19(2):597–605, 2011.
- [48] Xiaogang Liu, Paul R. Coxon, Marius Peters, Bram Hoex, Jacqueline M. Cole, and Derek J. Fray. Black silicon: Fabrication methods, properties and solar energy applications. *Energy Environ. Sci.*, 7(10):3223–3263, 2014.
- [49] F. Llopis and I. Tobías. Influence of texture feature size on the optical performance of silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 13(1):27–36, 2005.
- [50] D. H. Macdonald, A. Cuevas, M. J. Kerr, C. Samundsett, D. Ruby, S. Winderbaum, and A. Leo. Texturing industrial multicrystalline silicon solar cells. *Solar Energy*, 76(1):277–283, 2004.

- [51] X. Mellhaoui, R. Dussart, T. Tillocher, P. Lefauchaux, P. Ranson, M. Boufnichel, and L. J. Overzet. SiOx/Fy passivation layer in silicon cryoetching. *Journal of Applied Physics*, 98(10):104901, 2005.
- [52] W. W. Mullins and R. F. Sekerka. Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy. *Journal of Applied Physics*, 35(2):444–451, 1964.
- [53] Volker Naumann, Martin Otto, Ralf B. Wehrspohn, and Christian Hagendorf. Chemical and structural study of electrically passivating Al₂O₃/Si interfaces prepared by atomic layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 30(4):04D106, 2012.
- [54] K. N. Nguyen, D. Abi-Saab, P. Basset, E. Richalot, M. Malak, N. Pavy, F. Flourens, F. Marty, D. Angelescu, Y. Leprince-Wang, and T. Bourouina. Study of black silicon obtained by cryogenic plasma etching: Approach to achieve the hot spot of a thermoelectric energy harvester. *Microsystem Technologies*, 18(11):1807–1814, 2012.
- [55] Gottlieb S. Oehrlein. Effects of ion bombardment in plasma etching on the fluorinated silicon surface layer: Real-time and postplasma surface studies. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 11(1):34–46, 1993.
- [56] Gottlieb S. Oehrlein, Steve W. Robey, and Mark A. Jaso. Mechanism of the Slow-Down of the Silicon Etch Rate by a Fluorocarbon Overlayer in CF₄/H₂ Reactive Ion Etching of Silicon. *MRS Proceedings*, 98, 1987.
- [57] Pablo Ortega, Eric Calle, Guillaume von Gastrow, Päivikki Repo, David Carrió, Hele Savin, and Ramón Alcubilla. High-efficiency black silicon interdigitated back contacted solar cells on p-type and n-type c-Si substrates. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23(11):1448–1457, 2015.
- [58] Martin Otto. *Effective passivation of black silicon surfaces by conformal thermal ALD deposited Al₂O₃ layers*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 2015.
- [59] Martin Otto, Michael Algasinger, Howard Branz, Benjamin Gesemann, Thomas Gimpel, Kevin Füchsel, Thomas Käsebier, Stefan Kontermann, Svetoslav Koynov, Xiaopeng Li, Volker Naumann, Jihun Oh, Alexander N. Sprafke, Johannes Ziegler, Matthias Zilk, and Ralf B. Wehrspohn. Black Silicon Photovoltaics. *Advanced Optical Materials*, 3(2):147–164, 2015.
- [60] Martin Otto, Matthias Kroll, Thomas Käsebier, Roland Salzer, Andreas Tünnermann, and Ralf B. Wehrspohn. Extremely low surface recombination velocities in black silicon passivated by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 100(19):191603, 2012.

- [61] V. Pankov, J. C. Alonso, and A. Ortiz. Moisture stability and structure relaxation processes in plasma-deposited SiOF films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 17(6):3166–3171, 1999.
- [62] P. Patzner, A. V. Osipov, and P. Hess. Photoinduced self-limited low-temperature growth of ultra-thin silicon-oxide films with water vapor. *Applied Physics A*, 85(2):145–150, 2006.
- [63] J. Pereira, L. E. Pichon, R. Dussart, C. Cardinaud, C. Y. Duluard, E. H. Oubensaid, P. Lefauchaux, M. Boufnichel, and P. Ranson. In situ x-ray photoelectron spectroscopy analysis of SiO_xF_y passivation layer obtained in a SF₆/O₂ cryoetching process. *Applied Physics Letters*, 94(7):071501, 2009.
- [64] Richard Pétri, Pascal Brault, Olivier Vatel, Daniel Henry, Elie Andr, Philippe Dumas, and Franck Salvan. Silicon roughness induced by plasma etching. *Journal of Applied Physics*, 75(11):7498–7506, 1994.
- [65] Jörg Pezoldt, Thomas Kups, Mike Stubenrauch, and Michael Fischer. Black luminescent silicon. *physica status solidi (c)*, 8(3):1021–1026, 2011.
- [66] V. A. Popovich, J. M. Westra, R. A. C. M. M. van Swaaij, M. Janssen, I. J. Bennett, and I. M. Richardson. Raman spectroscopy characterization of residual stress in multicrystalline silicon solar wafers and solar cells: Relation to microstructure, defects and processing conditions. In *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, year = 2011, doi = 10.1109/PVSC.2011.6186276*, pages 001668–001673.
- [67] D. M. Powell, M. T. Winkler, H. J. Choi, C. B. Simmons, D. Berney Needleman, and T. Buonassisi. Crystalline silicon photovoltaics: A cost analysis framework for determining technology pathways to reach baseload electricity costs. *Energy Environ. Sci.*, 5(3):5874, 2012.
- [68] M. Puech and Ph Maquin. Low temperature etching of Si and PR in high density plasmas. *Applied Surface Science*, 100:579–582, 1996.
- [69] Daniel H. Raguin and G. Michael Morris. Antireflection structured surfaces for the infrared spectral region. *Appl. Opt.*, 32(7):1154–1167, 1993.
- [70] Päivikki Repo, Jan Benick, Ville Vähänissi, Jonas Schön, Guillaume von Gastrow, Bernd Steinhauser, Martin C. Schubert, Martin Hermle, and Hele Savin. N-type Black Silicon Solar Cells. *Energy Procedia*, 38:866–871, 2013.
- [71] Päivikki Repo, Antti Haarahiltunen, Lauri Sainiemi, Marko Yli-Koski, Heli Talvitie, Martin C. Schubert, and Hele Savin. Effective Passivation of Black Silicon Surfaces by Atomic Layer Deposition. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(1):90–94, 2013.

- [72] Armin Richter, Stefan W. Glunz, Florian Werner, Jan Schmidt, and Andres Cuevas. Improved quantitative description of Auger recombination in crystalline silicon. *Physical Review B*, 86(16):165202, 2012.
- [73] Susanne Richter, Kai Kaufmann, Volker Naumann, Martina Werner, Andreas Graff, Stephan Großer, Anamaria Moldovan, Martin Zimmer, Jochen Rentsch, Jörg Bagdahn, and Christian Hagendorf. High-resolution structural investigation of passivated interfaces of silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 142:128–133, 2015.
- [74] Hitoshi Sai, Yoshiaki Kanamori, Koji Arafune, Yoshio Ohshita, and Masafumi Yamaguchi. Light trapping effect of submicron surface textures in crystalline Si solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15(5):415–423, 2007.
- [75] Lauri Sainiemi, Helmi Keskinen, Mikko Aromaa, Laura Luosuärvi, Kestas Grigoras, Tapio Kotiaho, Jyrki M. Mäkel, and Sami Franssila. Rapid fabrication of high aspect ratio silicon nanopillars for chemical analysis. *Nanotechnology*, 18(50):505303, 2007.
- [76] Hele Savin, Päivikki Repo, Guillaume von Gastrow, Pablo Ortega, Eric Calle, Moises Garín, and Ramon Alcubilla. Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency. *Nature nanotechnology*, 10(7):624–628, 2015.
- [77] M. Schnell, R. Ludemann, and S. Schaefer. Plasma surface texturization for multicrystalline silicon solar cells. In *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2000 (Cat. No.00CH37036)*, year = 2000, doi = 10.1109/PVSC.2000.915841, pages 367–370. IEEE.
- [78] M. P. Seah and S. J. Spencer. Ultrathin SiO₂ on Si IV. Intensity measurement in XPS and deduced thickness linearity. *Surface and Interface Analysis*, 35(6):515–524, 2003.
- [79] D. A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B*, 5(12):4709–4714, 1972.
- [80] Ronald A. Sinton and Andres Cuevas. Contactless determination of current–voltage characteristics and minority–carrier lifetimes in semiconductors from quasi–steady–state photoconductance data. *Applied Physics Letters*, 69(17):2510–2512, 1996.
- [81] JianJun Song, Chao Yang, HuiYong Hu, XianYing Dai, Cheng Wang, and HeMing Zhang. Penetration depth at various Raman excitation wavelengths and stress model for Raman spectrum in biaxially-strained Si. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 56(11):2065–2070, 2013.
- [82] F. M. M. Souren, J. Rentsch, and M. C. M. van de Sanden. Relation between light trapping and surface topography of plasma textured crystalline silicon wafers. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23(3):352–366, 2015.

- [83] T. E. F. M. Standaert, C. Hedlund, E. A. Joseph, G. S. Oehrlein, and T. J. Dalton. Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 22(1):53–60, 2004.
- [84] T. E. F. M. Standaert, M. Schaepkens, N. R. Rueger, P. G. M. Sebel, G. S. Oehrlein, and J. M. Cook. High density fluorocarbon etching of silicon in an inductively coupled plasma: Mechanism of etching through a thick steady state fluorocarbon layer. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 16(1):239–249, 1998.
- [85] Martin Steglich, Thomas Käsebier, Matthias Zilk, Thomas Pertsch, Ernst-Bernhard Kley, and Andreas Tünnermann. The structural and optical properties of black silicon by inductively coupled plasma reactive ion etching. *Journal of Applied Physics*, 116(17):173503, 2014.
- [86] Martin Steglich, Dennis Lehr, Stephan Ratzsch, Thomas Käsebier, Frank Schrempel, Ernst-Bernhard Kley, and Andreas Tünnermann. An ultra-black silicon absorber. *Laser & Photonics Reviews*, 8(2):L13–L17, 2014.
- [87] Richard B. Stephens and George D. Cody. Optical reflectance and transmission of a textured surface. *Thin Solid Films*, 45(1):19–29, 1977.
- [88] M. Stubenrauch, M. Fischer, C. Kremin, S. Stoebenau, A. Albrecht, and O. Nagel. Black silicon – New functionalities in microsystems. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16(6):S82–S87, 2006.
- [89] Zixue Su, Jian Sha, Guowei Pan, Jianxun Liu, Deren Yang, Calum Dickinson, and Wuzong Zhou. Temperature-Dependent Raman Scattering of Silicon Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(3):1229–1234, 2006.
- [90] T. Tillocher, R. Dussart, X. Mellhaoui, P. Lefauchaux, N. Mekkakia Maaza, P. Ranson, M. Boufnichel, and L. J. Overzet. Oxidation threshold in silicon etching at cryogenic temperatures. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 24(4):1073–1082, 2006.
- [91] Nico Tucher, Johannes Eisenlohr, Peter Kiefel, Oliver Höhn, Hubert Hauser, Marius Peters, Claas Müller, Jan Christoph Goldschmidt, and Benedikt Bläsi. 3D optical simulation formalism OPTOS for textured silicon solar cells. *Opt. Express*, 23(24):A1720–A1734, 2015.
- [92] Guillaume von Gastrow, Ramon Alcubilla, Pablo Ortega, Marko Yli-Koski, Sònia Conesa-Boj, Anna Fontcuberta i Morral, and Hele Savin. Analysis of the Atomic Layer Deposited Al₂O₃ field-effect passivation in black silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 142:29–33, 2015.

- [93] Rong-ping Wang, Guang-wen Zhou, Yu-long Liu, Shao-hua Pan, Hong-zhou Zhang, Da-peng Yu, and Ze Zhang. Raman spectral study of silicon nanowires: High-order scattering and phonon confinement effects. *Physical Review B*, 61(24):16827–16832, 2000.
- [94] Xuewen Wang, Chris M. Bhadra, Thi Hoang Yen Dang, Ričardas Buividas, James Wang, Russell J. Crawford, Elena P. Ivanova, and Saulius Juodkazis. A bactericidal microfluidic device constructed using nano-textured black silicon. *RSC Adv*, 6(31):26300–26306, 2016.
- [95] S. Wiesendanger, M. Zilk, T. Pertsch, C. Rockstuhl, and F. Lederer. Combining randomly textured surfaces and photonic crystals for the photon management in thin film microcrystalline silicon solar cells. *Opt. Express*, 21(S3):A450–A459, 2013.
- [96] Keri L. Williams, Carmen I. Butoi, and Ellen R. Fisher. Mechanisms for deposition and etching in fluorosilane plasma processing of silicon. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(5):1688–1701, 2003.
- [97] D. R. Wright, D. C. Hartman, U. C. Sridharan, M. Kent, T. Jasinski, and S. Kang. Low temperature etch chuck: Modeling and experimental results of heat transfer and wafer temperature. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 10(4):1065–1070, 1992.
- [98] Banqiu Wu, Ajay Kumar, and Sharma Pamarthy. High aspect ratio silicon etch: A review. *Journal of Applied Physics*, 108(5):051101, 2010.
- [99] S. Würzner, R. Buchwald, S. Retsch, and H. J. Möller. Investigation of the development of the microcrack structure in scratch tests with single diamond particles on monocrystalline silicon wafers. In *Proceedings of the 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC 2014), Amsterdam, The Netherlands, year = 2014*, pages 22–26.
- [100] E. Yablonovitch and G. D. Cody. Intensity enhancement in textured optical sheets for solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 29(2):300–305, 1982.
- [101] Eli Yablonovitch. Statistical ray optics. *J. Opt. Soc. Am.*, 72(7):899–907, 1982.
- [102] CHENG YANG, SEUNG-HEON RYU, YEONG-DAE LIM, and W. JONGO.N. YOO. SELF-ASSEMBLY OF Si NANOSTRUCTURES IN SF₆ / O₂ PLASMA. *Nano*, 03(03):169–173, 2008.
- [103] H. Yang and G. Lucovsky. Stability of Si–O–F low-K dielectrics: Attack by water molecules as function of near-neighbor Si–F bonding arrangements. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 254(1):128–133, 1999.

- [104] Jinsu Yoo, Gwonjong Yu, and Junsin Yi. Large-area multicrystalline silicon solar cell fabrication using reactive ion etching (RIE). *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(1):2–6, 2011.
- [105] M. Yoshimaru, S. Koizumi, and K. Shimokawa. Interaction between water and fluorine-doped silicon oxide films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 15(6):2915–2922, 1997.
- [106] Xuegong Yu, Peng Wang, Xiaoqiang Li, and Deren Yang. Thin Czochralski silicon solar cells based on diamond wire sawing technology. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98:337–342, 2012.
- [107] Jianming Zhang and Ellen R. Fisher. Creation of SiOF films with SiF₄/O₂ plasmas: From gas-surface interactions to film formation. *Journal of Applied Physics*, 96(2):1094–1103, 2004.
- [108] Y.-P. Zhao, Jason T. Drotar, G.-C. Wang, and T.-M. Lu. Roughening in Plasma Etch Fronts of Si(100). *Physical Review Letters*, 82(24):4882–4885, 1999.
- [109] Johannes Ziegler, Jan Haschke, Thomas Käsebier, Lars Korte, Alexander N. Sprafke, and Ralf B. Wehrspohn. Influence of black silicon surfaces on the performance of back-contacted back silicon heterojunction solar cells. *Opt. Express*, 22(S6):A1469–A1476, 2014.

Verzeichnis eigener Veröffentlichungen

Veröffentlichungen

- M. Gaudig, J. Hirsch, J. Ziegler, T. Schneider, M. Werner, A. N. Sprafke, N. Bernhard, R. B. Wehrspohn, *Investigation of the Optoelectronic Properties of Crystalline Silicon Textured by Maskless Plasma Etching at Different Ignition Modes*. 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 885-888 (2014).
- M. Gaudig, J. Hirsch, T. Schneider, A. N. Sprafke, J. Ziegler, N. Bernhard, R. B. Wehrspohn, *Properties of black silicon obtained at room-temperature by different plasma modes*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 33 (5), 05E132 (2015).
- M. Gaudig, V. Naumann, J. Hirsch, M. Werner, S. Großer, C. Hagendorf, N. Bernhard, D. Lausch, *Formation and Evolution of the SiO_xF_y Masking Layer Caused by Plasma Texturing*. 32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 354-357 (2016).
- M. Gaudig, J. Hirsch, J. Ziegler, D. Lausch, A. N. Sprafke, N. Bernhard, R. B. Wehrspohn, *Promising Plasma Textured Black Silicon at Etch Temperatures $> 0^\circ\text{C}$ for PV Applications*, in: Light, Energy and the Environment. Optical Society of America, PTh3A.3 (2016).
- M. Gaudig, J. Hirsch, V. Naumann, M. Werner, S. Großer, C. Hagendorf, N. Bernhard, D. Lausch, *Elemental evolution of the SiO_xF_y self-masking layer of plasma textured silicon and its modification during air exposure*. Journal of Applied Physics 121 (6), S. 63301 (2017).
- J. Hirsch, M. Gaudig, M. Gläser, S. Großer, N. Bernhard, D. Lausch, *Industrial SiN_x Surface Passivation of Maskless Inductively Coupled Plasma (ICP) Formed Black-Silicon without Additional Self-Bias*. 32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 662-664 (2015).

- J. Hirsch, M. Gaudig, N. Bernhard, D. Lausch, *Optoelectronic properties of Black-Silicon generated through inductively coupled plasma (ICP) processing for crystalline silicon solar cells*. Applied Surface Science 374 (Supplement C), 252–256 (2016).
- J. Hirsch, M. Gaudig, M. Gläser, M. Werner, S. Großer, N. Bernhard, D. Lausch, *Saw Damage Removal and Texturing of Crystalline Silicon by Maskless Inductively Coupled Plasma (ICP) Processes with SF₆ and O₂*. 32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 722-725 (2016).
- J. Hirsch, M. Gaudig, V. Naumann, St. Großer, N. Bernhard, D. Lausch, *Mechanisms, kinetics and optical properties of maskless SF₆/O₂ inductively coupled plasma etching of crystalline silicon*. akzeptiert in Solar Energy Materials and Solar Cells.
- M. Plakhotnyuk, M. Gaudig, R. S. Davidsen, J. M. Lindhard, J. Hirsch, D. Lausch, M. S. Schmidt, E. Stamate, O. Hansen, *Dry Etched Black Silicon with Low Surface Damage by Reducing the Capacitively Coupled Plasma Power*. eingereicht in Solar Energy Materials and Solar Cells.

Konferenzbeiträge

- 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Amsterdam, 2014 (Poster),
- PV days, Fraunhofer CSP, Halle (Saale), 2014 (Vortrag),
- DPG Frühjahrstagung, Berlin, 2015 (Vortrag),
- 31th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, 2015 (Poster),
- DPG Frühjahrstagung, Regensburg, 2016 (Vortrag, Poster),
- SPIE Photonics Europe, Brüssel, 2016 (Vortrag),
- 32th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, München, 2016 (Vortrag),
- PV days, Fraunhofer CSP, Halle (Saale), 2016 (Vortrag),
- OSA Congress: Light, Energy and Environment, Leipzig, 2016 (Vortrag).

Anhang A: Anhang

A.1 Auswirkungen auf Reflexion und Transmission eines planaren Wafers durch Verringerung der Frontreflexion

In diesem Abschnitt soll durch Anwendung der Fresnel'schen Gleichungen für Wechselwirkung von Licht an der Grenzflächen zwischen zwei Medien gezeigt werden, wie sich die gemessene Reflexion und Transmission von texturierten Wafern gegenüber polierten unterscheiden, wenn theoretisch die einzige Änderung nach der Texturierung eine verringerte Reflexion an der Waferfrontseite angenommen wird. Motiviert wird diese Berechnung durch das Modell der Effektiv-Medium-Theorie 0. Ordnung. Dort wird ebenso angenommen, dass durch die Texturierung die Reflexion der Frontseite verringert wird, der optische Weg des eingestrahlenen Lichts jedoch unverändert zu einer planaren Probe bleibt [87]. Unter senkrechtem Strahlungseinfall ergibt sich für die Reflexion R_{pla} und die Transmission T_{pla} für planare Wafer folgende Näherung, wenn an den Grenzflächen Fresnel'sche Gleichungen angenommen werden, Interferenzen und Lichtstreuung jedoch vernachlässigt werden:

$$R_{pla}(\lambda) = R_{Si}(\lambda) + (1 - R_{Si}(\lambda))^2 \sum_{n=0}^{\infty} [R_{Si}(\lambda)^{2n-1} \cdot \exp[-2n\alpha(\lambda)d]] \quad (\text{A.1})$$

$$\approx R_{Si}(\lambda) + (1 - 2R_{Si}(\lambda)) \cdot R_{Si}(\lambda) \exp[-2\alpha(\lambda)d] + \mathcal{O}(R_{Si}^3); \quad (\text{A.2})$$

$$T_{pla}(\lambda) = (1 - R_{Si}(\lambda))^2 \sum_{n=0}^{\infty} [R_{Si}(\lambda)^{2n} \cdot \exp[-(2n + 1)\alpha(\lambda)d]] \quad (\text{A.3})$$

$$\approx (1 - R_{Si}(\lambda))^2 \cdot \exp[-\alpha(\lambda)d] + R_{Si}(\lambda)^2 \cdot \exp[-3\alpha(\lambda)d] + \mathcal{O}(R^3); \quad (\text{A.4})$$

$$(\text{A.5})$$

mit R_{Si} - Reflexion an der Grenzfläche Silizium-Luft, d - der Dicke des Wafers (= 250 μm) und dem Absorptionskoeffizienten α . Analog ergibt sich für texturierte Proben (Textur nur auf Frontseite):

$$R_{tex}(\lambda) \approx R_{b-Si}(\lambda) + (1 - 2R_{b-Si}(\lambda))R_{Si}(\lambda) \cdot \exp[-2\alpha(\lambda)d] + \mathcal{O}(R^3); \quad (\text{A.6})$$

$$T_{tex}(\lambda) \approx (1 - R_{Si}(\lambda))(1 - R_{b-Si}(\lambda)) \cdot \exp[-\alpha(\lambda)d] + R_{Si}(\lambda)R_{b-Si}(\lambda) \cdot \exp[-3\alpha(\lambda)d] + \mathcal{O}(R^3); \quad (\text{A.7})$$

mit R_{b-Si} , Reflexion an der Grenzfläche von texturiertem Silizium und Luft.

In Abbildung A.1 ist dazu dargestellt, für welche Reflexionen an der Grenzfläche Luft-texturiertes

Silizium R_{b-Si} die Reflexion bzw. Transmission der planare Probe R_{pla} größer oder kleiner sind als die Reflexion bzw. Transmission der texturierten Probe R_{tex} . Es zeigt sich, dass für $R_{b-Si} < 30\%$ folgende Bedingungen erfüllt sind:

$$R_{tex}(\lambda) < R_{pla}(\lambda); \quad (\text{A.8})$$

$$T_{tex}(\lambda) > T_{pla}(\lambda). \quad (\text{A.9})$$

Die hier gemachten Annahmen sind nur gerechtfertigt, wenn Lichtstreuung und Interferenz im Substrat vernachlässigt werden. Diese Effekte können für texturierte Wafer im Allgemeinen nicht ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund sollen die Herleitungen in diesem Zusammenhang lediglich vergleichend herangezogen werden, um optische Effekte besser nachzuvollziehen. Außerdem sind zudem auch Einflüsse auf den Absorptionskoeffizienten durch parasitäre oder Multi-Photonen-Absorption zur Vereinfachung ausgeschlossen.

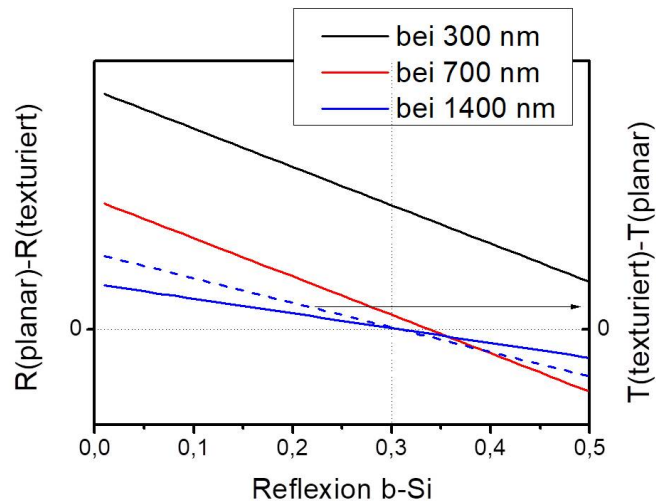


Abbildung A.1: Differenz der Reflexion (durchgezogene Linie) bzw. Transmission (gestrichelte Linie) an einem planaren Wafer R_{pla} minus der mit einer texturierten Frontseite R_{tex} in Abhängigkeit von der Reflexion an der Grenzfläche Luft und texturiertem Silizium R_{b-Si} und der Wellenlänge.

A.2 Variation der kapazitiven Leistung des nadelförmigen Texturierungsprozesses

Degradation der Lebensdauer nach Plasmatexturierung wird nach den Ausführungen in der Literatur durch den Ionenbeschuss hervorgerufen [12, 13]. Um den Einfluss der Ionen auf die Siliziumoberfläche für höhere Lebensdauern zu verringern, wurden Proben bei reduzierter kapazitiver Plasmaleistung (60 W und 50 W) texturiert und die Lebensdauern untersucht. Für ähnliche Mikrostrukturen wie bei 110 W (siehe Abb. 4.1) mussten die Plasmaparameter angepasst

werden, damit der Einfluss von unterschiedlichen effektiven Oberflächen auf die Lebensdauer vernachlässigt werden kann; in diesem Fall wurden Druck und O₂-Fluss verringert (analog zu [Jansen])¹. In Tabelle A.1 sind die Ätzparameter und die gemessenen DC bias-Werte dargestellt. Bei kleinerer Plasmaleistung sinkt der DC bias. Es wird erwartet, dass sich vor allem bei

Tabelle A.1: Kapazitive Leistung, Druck, O₂-Fluss sowie der DC bias der untersuchten Proben.

kapazitive Leistung (W)	Druck (μbar)	O ₂ -Fluss (sccm)	DC bias (V)
110	50	55	94
60	29	50	51
50	27	48	34

einem DC bias von 34 V die Lebensdauer deutlich erhöht aufgrund des geringeren Ionenbeschusses. Dazu sind in Abb. A.2 die Lebensdauern gemessen bei einer Überschussladungsträgerkonzentration von $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ in Abhängigkeit vom DC bias dargestellt nach Passivierung für unterschiedliche Ätzzeiten (schwarz - 15 min, magenta - 25 min, türkis - 35 min).

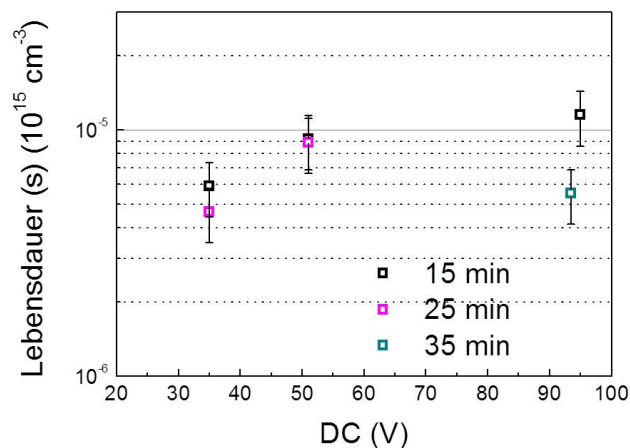


Abbildung A.2: Effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer aufgetragen gegen den DC bias für nadelförmig texturierte FZ-Si-Proben geätzt bei 5 °C bei unterschiedlichen Ätzzeiten. Der Fehlerbereich dieser Werte beträgt hier maximal 25 % festgelegt und entspricht den Standardabweichungen von mehreren Messungen an einer Probe.

¹Zur Motivation der parallelen Variation von drei Plasmametern: In der Literatur wird der Ionenbeschuss/DC bias als Haupteinflussgröße für die verringerte Lebensdauer genannt. Weitere Plasmametern sollten relativ betrachtet einen geringeren Einfluss auf die Lebensdauer aufweisen. Die Änderungen des Druckes und des O₂-Flusses hier sollten damit den Lebensdauerverlauf in Abhängigkeit vom DC bias nicht verfälschen.

Die Lebensdauern der untexturierten Referenzproben (nicht gezeigt) liegen im Bereich von einer Mikrosekunde. Die Lebensdauern der texturierten Proben liegen insgesamt unterhalb von $14\ \mu\text{s}$, vergleichbar mit denen der texturierten Proben im Diagramm 4.4. Beim Vergleich der Lebensdauern in Abhängigkeit von der Plasmaleistung zeigt sich, dass mit geringerem DC bias/kapazitiver Plasmaleistung die Lebensdauer leicht sinkt. Dieses Ergebnis ist überraschend, da eine deutliche Erhöhung der Lebensdauer bei Verringerung des DC bias erwartet wurde.

A.3 Berechnung der Absorption für verschiedene Waferdicken

Experimentell wurden im Rahmen dieser Arbeit nur Si-Proben mit einer Waferdicke von $250\ \mu\text{m}$ optisch charakterisiert. Hier wird eine Routine vorgestellt, um Absorptionsspektren qualitativ auch für geringere Dicken zu berechnen.

Für die nadelförmige Texturierung wird für die Material-Licht-Wechselwirkung an der texturierten Oberfläche die Näherung aus Anhang A.1 herangezogen, bei der die Wechselwirkung der texturierten Oberfläche mit der an einer planaren Oberfläche (mit geringerer Reflexion) approximiert wird. Damit lässt sich die Reflexion an der Grenzfläche zwischen dem texturierten Wafer und Luft R_{b-Si} nach Gleichung (A.6) aus dem gemessenen Reflexionsspektrum R_{tex} bei $d = 250\ \mu\text{m}$ ermitteln. Daraus lässt sich die Absorption aus den Gleichungen (A.6) und (A.7) berechnen. Die beiden berechneten Spektren (Absorption in einem $250\ \mu\text{m}$ dicken Wafer und Reflexion an der texturierten Si-Luft-Grenzfläche) sind in Abb. A.3 dargestellt (blau, durchgezogen). Zum Vergleich ist das gemessene Absorptionsspektrum blau gestrichelt zusätzlich eingezeichnet. Dabei zeigt sich eine fast vollständige Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Kurve, sodass die Werte für die Reflexion an der texturierten Si-Luft-Grenzfläche für die weitere Kalkulation verwendet werden können.

Für die parabelförmigen Texturen können die Gleichungen (A.6) und (A.7) nicht verwendet werden, da keine Lichtstreuung berücksichtigt wird. Die Absorption im langwelligen Bereich wird daher in Analogie zu den Berechnungen nach Yablonovitch mit der Gleichung

$$A_{Yabl} = 1 - \frac{\exp[-4\alpha(\lambda)W]}{1 - \left(1 - \frac{1}{n(\lambda)^2}\right) \exp[-4\alpha(\lambda)W]} \quad (\text{A.10})$$

zunächst bei $d = 250\ \mu\text{m}$ angepasst [100, 101]. In Abb. A.3 ist das gemessene Spektrum (rot, gestrichelt) im Vergleich zum berechneten (rot, durchgezogen) dargestellt.

Für den Verstärkungsfaktor Z wurde manuell und von der Wellenlänge unabhängig $1,1$ gewählt, sodass alle berechneten Werte für die Absorption ab $950\ \text{nm}$ kleiner gleich der gemessenen Werte sind, zur unteren Abschätzung. Ab dieser Wellenlänge ist der Absorptionskoeffizient so gering ($< 157\ \text{cm}^{-1}$), dass ein nicht zu vernachlässigbarer Prozentsatz an transmittierten Photonen beim senkrechten Durchgang durch den Wafer mit einer Dicke von $250\ \mu\text{m}$ die Rückseite

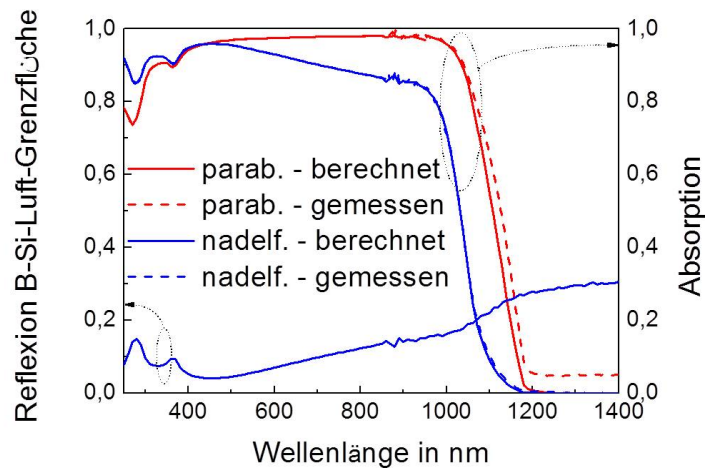


Abbildung A.3: Gemessene (gestrichelt) und berechnete (durchgezogen) Absorption von parabel- (rot) und nadelförmig (blau) texturierten Proben mit einer Waferdicke von 250 μm nach einer Ätzeit von jeweils 15 min ohne Passivierungsschicht. Außerdem ist die berechnete Reflexion an der Grenzschicht zwischen Luft und der nadelförmige texturierten Si-Oberfläche illustriert.

der Probe erreichen würden (siehe Abb. 4.2), sodass ab der Wellenlänge die optische Wegverlängerung durch Streuung einen Einfluss auf die Absorption hat. Für Licht mit einer Wellenlänge kleiner als 950 nm ist der Absorptionskoeffizient so groß, dass die Wellen nach einmaliger Transmission durch die Waferdicke zu fast 100 % absorbiert werden. Die Absorptionen ab 1200 nm werden für die Berechnung nicht berücksichtigt (siehe Kapitel 4.5.1. Der Verstärkungsfaktor kann als Faktor für die Verlängerung des optischen Weges verstanden werden. Im Vergleich zur optimalen Lichtstreuung nach Yablonovitch mit einem Faktor von $Z = 2$ erreichen die hier hergestellten parabolischen Texturen damit etwa eine halb so große Verlängerung des optischen Weges der absorbierten Photonen. Für die Absorptionen bei Wellenlängen kleiner als 950 nm kann für die theoretische Reflexion R_{tex} die gemessenen Werte direkt übernommen werden und für die Transmission $T_{tex} \approx 0$ angenommen werden.

Um nun die Absorption bei kleineren Waferdicken zu ermitteln, werden für die nadelförmige Textur wieder Gleichung (A.6) und (A.7) verwendet, mit der berechneten Reflexion R_{b-Si} aus Abb. A.3 und der jeweiligen Dicke d . Für die parabelförmige Textur wird Gleichung (A.10) mit $Z = 1,1$ und der jeweiligen Dicke herangezogen, um den Lichtstreuungseffekt bis zu einer bestimmten Wellenlänge² zu berücksichtigen. Für alle kleineren Wellenlängen werden wieder für die theoretische Reflexion R_{tex} die gemessenen Werte direkt übernommen und $T_{tex} \approx 0$ für Transmission angenommen. Mit kleineren Wellenlängen nimmt die Lichtstreuungseffizienz nach Abb. 4.21 zu; nichtdestotrotz wurde der Verstärkungsfaktor Z konstant bei 1,1 zur unteren Abschätzung gelassen.

²Es wird jeweils bis zu der Wellenlänge berechnet, bei der die transmittierten Lichtintensität nach dem Lambert-Beer-Gesetz nach einem Durchgang durch den Wafer maximal noch 10 % beträgt.

A.4 Röntgenphotoelektronenspektren

Zur Untersuchung der elementaren Zusammensetzung der plasmatexturierten Si-Wafer werden XPS-Messungen durchgeführt. In Abbildung A.4 sind jeweils ein Spektrum einer polierten Referenzprobe sowie einer plasmatexturierten Probe, die unter Luft- (Serie *Luft-Atm*) und eine unter Stickstoff-Atmosphäre (Serie *N2-Atm*) transportiert wurde, gezeigt.

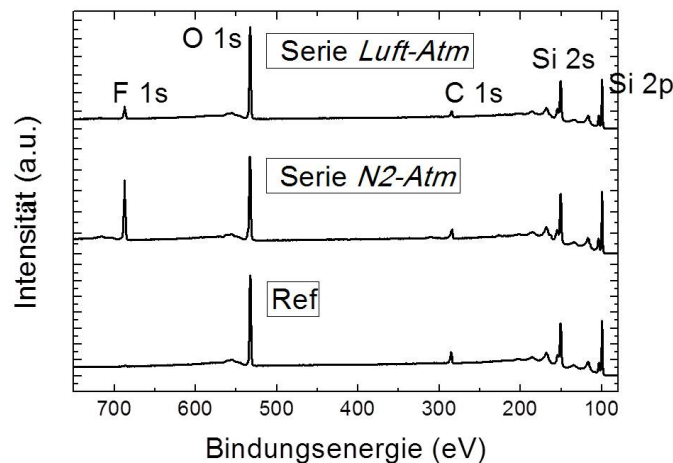


Abbildung A.4: XPS-Spektren von texturierten Si-Proben der Serien *Luft-Atm* und *N2-Atm* und einer polierten Referenzprobe (Ref).

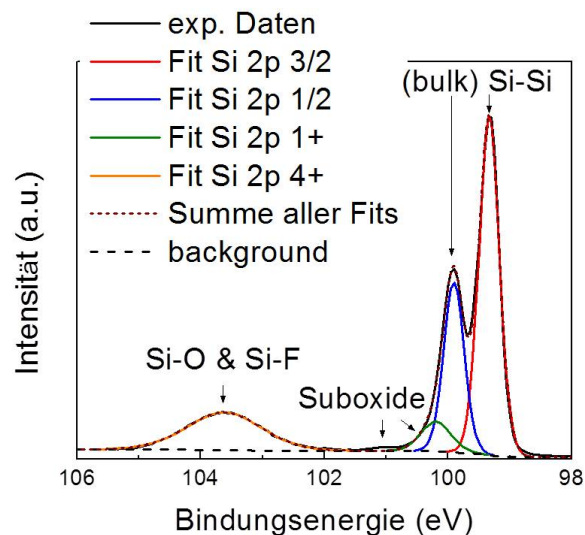


Abbildung A.5: Repräsentatives hoch aufgelöstes Spektrum des Si 2p-Peaks gegen die Bindungsenergie zwischen 106 eV und 98 eV mit den zusätzlichen Anpassungen.

Zur Untersuchung der Oxidschicht auf der Oberfläche wurde zusätzlich hochaufgelöste Spektren des Si-Peaks zwischen von 108 eV bis -96 eV für alle Proben aufgenommen. Ein Spektrum und die dazugehörigen Anpassungen sind in Abbildung A.5 dargestellt.

A.5 Quantitative Auswertung des transienten Verlaufs von $h(t)$, $d(t)$, $n_{SiF}(t)$ und $T(t)$ senkrecht zur Oberfläche (1D)

In Kapitel 6.1.5 werden die zeitlichen Änderungen der für die Texturierung relevanten Größen $h(t)$, $d(t)$, $n_{SiF_y}(t)$ und $T(t)$ betrachtet. Dazu werden die Gleichungen (6.2), (6.3), (6.4) und (6.5) numerisch gelöst. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Werte der konstanten Parameter aus den Gleichungen werden in diesem Kapitelanhang motiviert.

Der zeitliche Änderung der Dicke $h(t)$ des Siliziumwafers mit Maskierungsschicht auf der Oberfläche wird von der Diffusion der Fluor-Atome bestimmt, die vom Plasma durch die Schicht zur Si-SiO_xF_y-Grenzfläche gelangen. Für den **Diffusionskoeffizienten** D_F wird ein Wert von $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ angenommen, der bereits für ähnliche Diffusionsprozesse in [62, 84] ermittelt wurde. Die **Konzentration von Fluor im Plasma** C_{F0} kann über den Druck in der Kammer bestimmt werden. Wenn von einem idealen Gas ausgegangen wird, ergibt sich für die hier verwendeten Ätzprozesse mit Plasmadrücken von rund $10 \mu\text{bar}$ etwa 10^{20} m^{-3} für C_{F0} . Diese Konzentration bleibt als Annahme während der Simulation konstant, sodass der Ätzprozess durch den Diffusionsvorgang durch die Si-SiO_xF_y-Schicht limitiert ist. Der Parameter λ_F bestimmt die **charakteristische Eindringtiefe** der Fluor-Teilchen durch die Maskierungsschicht; dieser ist proportional zur Wurzel der Diffusionskoeffizienten ($\sim \sqrt{D_F}$) und nimmt mit zunehmender Temperatur ab [62]. Basierend auf den Ergebnissen aus [62, 84] wird die Eindringtiefe in der Größenordnung von 1 nm bei Raumtemperatur abgeschätzt. Je höher die Diffusionskonstante, die Fluor-Konzentration und die Eindringtiefe sind, desto höher ist der Fluor-Fluss durch die Maskierungsschicht und letztendlich die Ätzrate. Die Diffusionskonstante und die Eindringtiefe werden durch die Temperatur beeinflusst, die Fluor-Konzentration durch die Gaskomposition und den Druck in der Kammer.

Für die Desorptions- und Adsorptionsraten wurden auf Basis der Berechnungen in [1] für Texturierung bei tiefen Substrattemperaturen Werte in der Größenordnung von 0,1 nm/s für Ätzen bei Raumtemperatur angenommen. Die **Aktivierungsenergie der Desorption** E_{Des} wird aus dem Verlauf der SiO_xF_y-Schichtdicke bei unterschiedlichen Temperaturen aus [51] auf etwa 1 eV abgeschätzt. Damit ergibt sich für die **Desorption** $\nu'_{Des} \approx 10^6 \text{ m/s}$. Diese Rate ist proportional zur Schwingungsfrequenz der Moleküle in der Schicht und der Dichte und wird damit durch die chemische Zusammensetzung der SiO_xF_y-Schicht bestimmt. Für die **Aktivierungsenergie der Adsorption** E_{Ads} wird hier lediglich angenommen, dass er kleiner ist, als der Wert für die Desorption, $E_{Ads} \lesssim E_{Des}$. Ein genauer Wert kann nicht aus Literaturdaten zu-

geordnet werden, weswegen $E_{Ads} = 0,5 \text{ eV}$ zugeordnet wird und für die **Adsorption** $\nu'_{Ads} \approx 4 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ K}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur und bei einer angenommenen Flächendichte von SiF_y -Teilchen von etwa 10^{19} m^{-2} . Dieser Wert für die Adsorption wird durch den Sauerstofffluss beeinflusst [1], welcher für die Simulationen als konstant angenommen wird.

In Gleichung (6.4), welche die Änderung der SiF_y -Flächendichte im Plasma angibt, wird die **Volumeneinheit** δV_{SiOF} der SiO_xF_y -Schicht aus der mittleren Moleküldichte $2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ der Schicht ermittelt³. Für den **Anteil** r der SiF_y -Teilchen, die nicht mehr für den Ätzmechanismus zur Verfügung stehen, wird 0,9 angenommen. Es wird also davon ausgegangen, dass ein großer Teil der desorbierten Teilchen abgepumpt wird.

Der **Wärmetransferkoeffizient** TH aus Gleichung (6.5) gibt an, wieviel Wärme durch die Rückseitenkühlung pro Fläche, Zeit und Kelvin abgeführt werden. In [30, 97] werden die Eigenschaften dieser Größe während des Plasmaätzens von Siliziumwafern untersucht. Darauf basierend wird für die Simulation hier ein Wert von $2 \text{ W}/(\text{Km}^2)$ angenommen. Die Anfangstemperatur des Substrates entspricht auch der **Elektrodottemperatur** T_{el} , die für die Simulation in Abb. 6.2 variiert wurde. Die **Dicke des Wafers** Δy_0 bleibt während der Simulation konstant bei $200 \mu\text{m}$. Das **Volumen** δV_{Si} lässt sich aus der Teilchendichte von Silizium mit $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ bestimmen. Für die Dichte ρ , die spezifische Wärmekapazität c , die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{Si,W}$ und die Reaktionsenergie E_{Reak} werden Literaturwerte herangezogen: $2328 \text{ kg}/\text{m}^3$, $700 \text{ J}/(\text{kgK})$, $150 \text{ W}/(\text{mK})$ und 15 eV [17, 30].

Eindimensionale Simulationen liefern dann die Transienten-Ergebnisse in Abbildung 6.2. Für die SiO_xF_y -Schichtdicke ergeben sich Werte im Nanometerbereich nach 10 min Ätzen bei der Substrattemperatur von 300 K. Diese Werte bestätigen die gemessenen Schichtdicken von etwa $(0,8 \pm 0,2) \text{ nm}$, die mit Hilfe der XPS-Messungen in Kapitel 5.4.1 ermittelt wurden. Die berechneten Ätzraten sind hier kleiner als $1 \mu\text{m}/\text{min}$ und damit kleiner als die experimentell ermittelten Werte bei etwa $1,4 \mu\text{m}/\text{min}$ für den parabelförmig texturierten Prozess.

A.6 Lineare Stabilitätsanalyse von anisotropem Ätzen

Im Folgenden wird gezeigt, unter welchen Bedingungen Instabilitäten für anisotropes Ätzens während des maskenlosen Plasmaprozesses auftreten. Es wird dabei nach der Mullins-Sekerka-Methode, die zum Nachweis von Instabilitäten an Phasengrenzen verwendet wird, vorgegangen [52].

Anisotropes Ätzen wird dabei nach Abbildung 6.3 wie folgt definiert:

$$\frac{\partial h(x_0, t)}{\partial t} - \frac{\partial h(x_0 + \Delta x/2, t)}{\partial t} = \frac{\partial \Delta h(\Delta x, t)}{\partial t} < 0. \quad (\text{A.11})$$

³Hier wird angenommen, dass die Moleküldichte kleiner gleich der Dichte von Siliziumdioxid mit $2,3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ist [17].

Dabei entspricht $h(x_0, t)$ einem lokalen Minimum (Strukturtal) und $h(x_0 + \Delta x/2, t)$ einem lokalen Maximum (Strukturspitze) auf der Oberfläche und es gilt des Weiteren $h(x_0, t) - h(x_0 + \Delta x/2, t) = \Delta h(\Delta x, t) \leq 0$. Solange der Unterschied des Ätzabtrags Δh auf der Oberfläche bei x_0 und $x_0 + \Delta x/2$ mit der Zeit betragsmäßig zunimmt, findet anisotropes Ätzen statt. Wird zunächst von einer ungestörten Dicke des Siliziumwafers ohne Aufrauung $h(x, t = 0) = h_0$ ausgegangen, dann ist (A.11) nach Gleichung (6.2) erfüllt, wenn

$$d(t, x_0) < d(t, x_0 + \Delta x/2) \quad (\text{A.12})$$

gilt.

Unter der Annahme, dass zunächst in einem ungestörten, stationären Zustand die Dicke der SiO_xF_y -Schicht $d(x, t = 0) = d_0$ und die n_{SiF_y} -Dichte räumlich konstant ist, kann diese Schichtdickeninhomogenität nach Gleichung (6.3) nur durch Temperaturschwankungen auf der Oberfläche erzeugt werden.

Es wird daher eine Anfangstemperaturschwankung auf der Probenoberfläche $y = h(t = 0)$ als Startpunkt angenommen:

$$T(x, t) = T_0(t) + \frac{\Delta T(\Delta x, t)}{2} e^{ikx} \quad (\text{A.13})$$

mit der ungestörten Temperatur $T_0(t)$ und einer kleinen Störung ΔT , die periodisch mit der konstanten Raumfrequenz $k = 2\pi/\Delta x$ mit der Wellenlänge Δx auf der Oberfläche auftritt. Zur Vereinfachung wird hier komplex gerechnet. Für reale Werte wird jedoch nur der Realteil verwendet.

Der Einfluss dieser kleinen Temperaturstörung auf die zeitlichen Entwicklung des Ätzabtrages $\frac{\partial \Delta h}{\partial t}$ auf der Oberfläche wird nun untersucht. Für $\frac{\partial \Delta h}{\partial t}$ ergibt sich aus Gleichung (6.2):

$$\frac{\partial \Delta h(\Delta x, t)}{\partial t} = -\frac{1}{4} a_{\text{Si}}^3 \frac{D_F C_{F0}}{\lambda_F} \cdot \left(\frac{1}{\sinh(d(x_0, t)/\lambda_F)} - \frac{1}{\sinh((d(x_0, t) + \Delta d(x_0, \Delta x, t))/\lambda_F)} \right) \quad (\text{A.14})$$

mit $d(x_0 + \Delta x/2, t) = d(x_0, t) + \Delta d(\Delta x, t)$.

Für kleine Änderungen $\frac{\Delta d}{d} \ll 1$ kann die Gleichung durch Taylor-Approximation 1. Ordnung linearisiert werden zu

$$\frac{\partial \Delta h(\Delta x, t)}{\partial t} \approx -\frac{1}{4} a_{\text{Si}}^3 \frac{D_F C_{F0}}{\lambda_F} \frac{\Delta d(\Delta x, t)/\lambda_F}{\sinh(d(x_0, t)/\lambda_F) \tanh(d(x_0, t)/\lambda_F)}. \quad (\text{A.15})$$

Ableiten der Gleichung (A.15) nach der Zeit zur Bestimmung der zeitlichen Änderung des Unterschiedes der Ätzrate ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Delta h(\Delta x, t)}{\partial t^2} &\approx -\frac{1/4 a_{\text{Si}}^3 D_F C_{F0}}{\lambda_F^2} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\Delta d(\Delta x, t)}{\sinh(d(x_0, t)/\lambda_F) \tanh(d(x_0, t)/\lambda_F)} \\ &\approx -\frac{1/4 a_{\text{Si}}^3 D_F C_{F0}}{\lambda_F^2} \left(\frac{\frac{\partial}{\partial t} \Delta d(\Delta x, t)}{\sinh(d(x_0, t)/\lambda_F) \tanh(d(x_0, t)/\lambda_F)} \right. \\ &\quad \left. + \Delta d(\Delta x, t) \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{\sinh(d(x_0, t)/\lambda_F) \tanh(d(x_0, t)/\lambda_F)} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Der zweite Term in Gleichung (A.16) kann vernachlässigt werden unter der Bedingung, dass

$$\left| \frac{\frac{\partial}{\partial t} \Delta d(\Delta x, t)}{\Delta d(\Delta x, t)} \right| \gg \left| \frac{\frac{\partial}{\partial t} d(x, t)}{\lambda_F} \right| \quad (\text{A.17})$$

gilt. Es wird hier davon ausgegangen, dass die zeitliche Änderung der „Störung“, der Schichtdickendifferenz auf der Oberfläche, relativ zum absoluten Wert der Schichtdickendifferenz Δd größer ist als die zeitliche Änderung der Schichtdicke relativ zur Schichtdicke d . Dabei ist die charakteristische Eindringtiefe λ_F in der Größenordnung von d [62, 84]. Einsetzen von Gleichung (6.3) in Gleichung (A.16) ergibt dann:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Delta h(\Delta x, t)}{\partial t^2} &\approx - \frac{1/4a_{Si}^3 D_F C_{F0}}{\lambda_F^2 \sinh(d(x_0, t)/\lambda_F) \tanh(d(x_0, t)/\lambda_F)} \cdot \\ &\quad \left(\nu'_{Dep} n_{SiF} \left(\sqrt{T(x_0, t)} e^{\frac{-E_{Ads}}{kT(x_0, t)}} - \sqrt{T(x_0, t) + \Delta T(\Delta x, t)} e^{\frac{-E_{Ads}}{k(T(x_0, t) + \Delta T(\Delta x, t))}} \right) \right. \\ &\quad \left. - \nu'_{Des} \left(e^{\frac{-E_{Des}}{kT(x_0, t)}} - e^{\frac{-E_{Des}}{k(T(x_0, t) + \Delta T(\Delta x, t))}} \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

mit $T(x + \Delta x/2, t) = T(x_0, t) + \Delta T(\Delta x, t)$.

Als Annahme wird hier zur Vereinfachung für die SiF_y -Konzentration n_{SiF_y} ortonunabhängig ein konstanter Wert angenommen. Für $\frac{\Delta T}{T} \ll 1$ kann die Gleichung vereinfacht werden zu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Delta h(\Delta x, t)}{\partial t^2} &\approx - \frac{1/4a_{Si}^3 D_F C_{F0}}{\lambda_F^2 \sinh(d(x_0, t)/\lambda_F) \tanh(d(x_0, t)/\lambda_F)} \cdot \\ &\quad \left(-\nu_{Ads}(T(x_0, t)) \left(\frac{E_{Ads}}{kT(x_0, t)} + \frac{1}{2} \right) + \nu_{Des}(T(x_0, t)) \frac{E_{Des}}{kT(x_0, t)} \right) \frac{\Delta T(\Delta x, t)}{T(x_0, t)} \\ &\approx - A(x_0, t) \Delta T(\Delta x, t). \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Zur Vereinfachung wird der Vorfaktor zu $A(x_0, t)$ zusammengefasst. In Abhängigkeit von der Desorptions- und Adsorptionsrate ist dieser positiv oder negativ. Es wird davon ausgegangen, dass die zeitlichen Änderungen von $A(d(x_0, t), T(x_0, t))$ unter stationären Bedingungen gegenüber der von $\Delta T(\Delta x, t)$ vernachlässigbar sind. Aus diesem Grund wird der Vorfaktor A als konstante Größe betrachtet.

Zur Bestimmung von $\Delta T(\Delta x, t)$ wird die Wärmeleitungsgleichung (6.5) verwendet und nach der Zeit t abgeleitet:

$$\begin{aligned} \rho c \frac{\partial^2 \Delta T(\Delta x, t)}{\partial t^2} &= \lambda_{Si, W} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial^2 T(x_0, t) - T(x_0 + \Delta x/2, t)}{\partial x^2} - \frac{TH \frac{\partial \Delta T(x, \Delta x, t)}{\partial t}}{\Delta y_0} \\ &\quad - \frac{E_{Reak}}{a_{Si} \delta V_{Si}} \frac{\partial^2 \Delta h(x, \Delta x, t)}{\partial t^2}. \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Einsetzen der Gleichungen (A.13) und (A.19) ergibt:

$$\frac{\partial^2 \Delta T(\Delta x, t)}{\partial t^2} + \left(k^2 \lambda_{Si, T} + \frac{TH}{\rho c \Delta y_0} \right) \frac{\partial \Delta T(\Delta x, t)}{\partial t} - \frac{E_{Reak}}{a_{Si} \delta V_{Si} \rho c} A \Delta T(\Delta x, t) = 0 \quad (\text{A.21})$$

mit der Temperaturleitfähigkeit $\lambda_{Si,T} = \lambda_{Si,W}/(\rho c)$. Diese gewöhnliche Differentialgleichung 2. Ordnung wird mit dem Ansatz $\Delta T(\Delta x, t) = \alpha e^{\beta t}$ gelöst.

Es ergeben sich zwei Lösungen für den Parameter β .

$$\beta_{1/2}(\Delta x) = -\frac{1}{2} \left(k^2 \lambda_{Si,T} + \frac{TH}{\rho c \Delta y_0} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(k^2 \lambda_{Si,T} + \frac{TH}{\rho c \Delta y_0} \right)^2 + \frac{E_{Reak}}{a_{Si} \delta V_{Si} \rho c} A} \quad (\text{A.22})$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta T(\Delta x, t) = & \alpha_1 e^{\left(-\frac{1}{2} \left(k^2 \lambda_{Si,T} + \frac{TH}{\rho c \Delta y_0} \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(k^2 \lambda_{Si,T} + \frac{TH}{\rho c \Delta y_0} \right)^2 + \frac{E_{Reak}}{a_{Si} \delta V_{Si} \rho c} A} \right) t} \\ & + \alpha_2 e^{\left(-\frac{1}{2} \left(k^2 \lambda_{Si,T} + \frac{TH}{\rho c \Delta y_0} \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \left(k^2 \lambda_{Si,T} + \frac{TH}{\rho c \Delta y_0} \right)^2 + \frac{E_{Reak}}{a_{Si} \delta V_{Si} \rho c} A} \right) t}. \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Für die Exponenten kann daraus Folgendes abgeleitet werden: wenn $A > 0$ ist, wird $\beta_1 > 0$ und $\beta_2 < 0$; wenn $A < 0$ ist, werden beide Exponenten kleiner Null oder komplex, wenn die Summe unter der Wurzel kleiner Null wird.

Einsetzen von Gleichung (A.23) in (A.19) ergibt eine Differentialgleichung zweiter Ordnung, die gelöst wird:

$$\begin{aligned} \Delta h(\Delta x, t) = & -\frac{1}{A} \left(\frac{a_{Si} \delta V_{Si}}{E_{Reak}} \right)^2 \cdot \\ & \left[\alpha_1 \beta_2^2 e^{\left(-\frac{1}{2} \left(k^2 \lambda_{Si,T} + \frac{TH}{\rho c \Delta y_0} \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(k^2 \lambda_{Si,T} + \frac{TH}{\rho c \Delta y_0} \right)^2 + \frac{E_{Reak}}{a_{Si} \delta V_{Si} \rho c} A} \right) t} \right. \\ & \left. + \alpha_2 \beta_1^2 e^{\left(-\frac{1}{2} \left(k^2 \lambda_{Si,T} + \frac{TH}{\rho c \Delta y_0} \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \left(k^2 \lambda_{Si,T} + \frac{TH}{\rho c \Delta y_0} \right)^2 + \frac{E_{Reak}}{a_{Si} \delta V_{Si} \rho c} A} \right) t} \right] + K_1 t + K_2. \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

mit den unbekanntenen Konstanten α_1 , α_2 , K_1 und K_2 .

Für die folgende Betrachtung der Stabilitätsbedingungen wird der Term $\frac{TH}{\rho c \Delta y_0}$ vernachlässigt, da

$$\frac{TH}{\rho c \Delta y_0} \ll k^2 \lambda_{Si,T} \quad (\text{A.25})$$

gilt [97]. Damit ergibt sich für die zeitliche Entwicklung des anisotropen Wachstums:

$$\Delta h(\Delta x, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} -\frac{1}{A} \left(\frac{a_{Si} \delta V_{Si}}{E_{Reak}} \right)^2 \alpha_1 \beta_2^2 e^{\beta_1 t}. \quad (\text{A.26})$$

mit

$$\beta_1(\Delta x) = -\frac{1}{2} k^2 \lambda_{Si,T} + \sqrt{\frac{1}{4} (k^2 \lambda_{Si,T})^2 + \frac{E_{Reak}}{a_{Si} \delta V_{Si} \rho c} A}. \quad (\text{A.27})$$

und

$$A = \frac{1/4a_{Si}^3 D_F C_{F0}}{\lambda_F^2 \sinh(d(x_0, t)/\lambda_F) \tanh(d(x_0, t)/\lambda_F)} \frac{1}{T_0} \cdot \left(-\nu_{Ads}(T(x_0, t)) \left(\frac{E_{Ads}}{kT(x_0, t)} + \frac{1}{2} \right) + \nu_{Des}(T(x_0, t)) \frac{E_{Des}}{kT(x_0, t)} \right). \quad (\text{A.28})$$

In Abhängigkeit von dem Vorzeichen von β_1 zeigen sich folgende Bedingungen für das Ätzen:

- $\beta_1 > 0$ ($\leftarrow A > 0 \leftarrow \nu_{Des}(T(x_0, t)) \frac{E_{Des}}{kT(x_0, t)} > \nu_{Ads}(T(x_0, t)) \left(\frac{E_{Ads}}{kT(x_0, t)} + \frac{1}{2} \right)$): Instabile Bedingung für **anisotrope** Ätzbedingungen
- $\beta_1 < 0$ ($\leftarrow A < 0 \leftarrow \nu_{Des}(T(x_0, t)) \frac{E_{Des}}{kT(x_0, t)} < \nu_{Ads}(T(x_0, t)) \left(\frac{E_{Ads}}{kT(x_0, t)} + \frac{1}{2} \right)$): Stabile Bedingung für **isotrope** Ätzbedingungen

Damit lassen sich Bedingungen für das (an)isotrope Ätzen in Abhängigkeit von verschiedenen Plasmaparametern wie Adsorptions- ν_{Ads} und Desorptionsrate ν_{Des} der SiO_xF_y -Schicht ableiten.

Prinzipiell kann Anisotropie auch durch Fluktuationen der SiO_xF_y -Dicke generiert werden für eine homogene Temperatur als Anfangsbedingung. Theoretisch ergäbe sich das gleiche Ergebnis. Die Wellenlänge, für die sich maximale Anisotropie ausbildet, wird jedoch durch die Temperaturdiffusion im Substrat limitiert. Des Weiteren begünstigen prinzipiell bereits aufgeraute Ausgangssubstrate die Anisotropie.

Es wurden folgende Annahmen bei der Rechnung getroffen, die hier begründet werden:

- $\Delta d \ll d$: Für diese Bedingung muss zunächst gewährleistet werden, dass zu Beginn des Ätzprozesses bereits die Maskierungsschicht mit einer ausreichend stabilen Dicke d abgeschieden wird ($\frac{\partial d(t < t_0)}{\partial t} > 0$). Erst danach ist eine Texturierung möglich. Werden dann SiO_xF_y -Schichtdickeninhomogenitäten Δd nur durch kleine Temperaturfluktuation mit $\Delta T \ll T$ hervorgerufen, entsteht nur eine kleine Differenz $\Delta d \ll d$.
- $\left| \frac{\partial \Delta d(\Delta x, t)}{\partial t} \right| \gg \left| \frac{\partial d(x, t)}{\lambda_F} \right|$: Hier wird von einem stationären Zustand ausgegangen, sodass $\frac{\partial d(t > t_0)}{\partial t} \approx 0$ gilt.
- $A(d(x_0, t), T(x_0, t)) \approx A(d(x_0, t_0), T(x_0, t_0))$: Diese Bedingung ist ebenso unter stationären Anfangsbedingungen erfüllt, solange $\Delta d \ll d$ und $\Delta T \ll T$ gilt.
- $\frac{TH}{\rho c \Delta y_0} \ll k^2 \lambda_{Si, T}$: Die Ungleichung ist für die Werte für einen Siliziumwafer (siehe Anhang A.5) für $\Delta x \ll 20$ cm erfüllt.
- $\frac{\partial \Delta y}{\partial t} \approx 0$: Die Änderung der Waferdicke während des Texturieren wird hier unter Annahme kleiner Ätzraten vernachlässigt.

Danksagungen

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Ralf B. Wehrspohn und Prof. Norbert Bernhard bedanken, mir die Möglichkeit zur Promotion gegeben zu haben. Im Speziellen danke ich Prof. Bernhard für seine engagierte Betreuung an der Hochschule Anhalt und die Weitergabe wertvoller Kenntnisse zur Plasmaphysik und -technologie. Vielen Dank für die zahlreichen, nie enden vollenden Gespräche und Ratschläge. Prof. Wehrspohn danke ich im Besonderen für die Motivation und das Engagement, die Simulation und Modellbildung des b-Si-Prozesses nicht aufzugeben und mich dahingehend fortlaufend zu bestärken sowie dafür, mich mit Prof. Mathis Plapp in Kontakt zu bringen, der das Anfangsmodell maßgeblich mitgestaltete. Des Weiteren gilt herzlichen Dank an die Gutachter für die Zeit des Begutachtens meiner Arbeit sowie dem BMBF für die Finanzierung meines Projektes.

Ich hatte während meiner Promotionszeit das große Glück, in drei verschiedenen Fachgruppen, an der Hochschule Anhalt, der Martin-Luther-Universität und dem Fraunhofer CSP, mit vielen tollen Wissenschaftlern arbeiten zu können. Diese Zusammenarbeit hat mich nicht nur fachlich sehr viel weitergebracht. Die teilweise stressige Arbeitszeit wurde mir auch durch die vielen Gespräche, kleine Ablenkungen, Feiern usw. während und nach der Arbeitszeit und bei den Konferenzen enorm erleichtert. Vor allem die Zeit in Köthen und die Bahnfahrt mit Arri-go werde ich sehr vermissen. Ich möchte mich daher bei allen (ehemaligen) Mitgliedern der PV-Gruppe an der Hochschule Anhalt, dem T+P-Team am CSP sowie der μ MD-Gruppe an der MLU bedanken für die sehr schöne und lustige Zeit und den vielen Hilfestellungen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. In diesem Zusammenhang danke ich im Besonderen auch Alex Sprafke und Dominik Lausch für die Betreuung. Ohne euch wären meine Konferenz- und Journalbeiträge nicht ansatzweise so gut gewesen.

Als nächstes möchte ich mich bei allen Mitarbeitern beim CSP und anderen Instituten bedanken, die Messungen für mich durchgeführt haben, unter anderem Volker Naumann für die XPS-Messungen und Auswertung, Martina Werner für die TEM- und REM-Messungen und Paul Miclea für die Raman-Messungen. Euren Zeitaufwand und Expertise habe ich sehr geschätzt. Das sechste Kapitel zum b-Si-Modell wären ohne die Unterstützung der Theoretiker Matthias Maiberg und Mathis Plapp nicht zustande gekommen. Beide hatten entscheidende Beiträge zu dieser Theorie und haben mich immer wieder auf neue Ideen gebracht bzw. mich korrigiert. Vielen Dank für eure Anregungen und Mitarbeit.

Großen Dank gilt auch allen, die sich die Zeit zum Korrekturlesen meiner teilweise recht konfuse Gedanken in der Arbeit genommen haben.

Der Ausgleich zur Arbeit durch Urlaub, schöne Abende, Ausflüge oder Sport mit meinen Freunden hat mich immer wieder abgelenkt und entspannt. Diese Zeit möchte ich nicht missen; daher danke ich allen Freunden und im Besonderen den (ehemaligen) Handball-Spielerinnen des LSV. Ohne den Sport als Ausgleich wäre diese Arbeit nicht möglich geworden und ich hoffe, dass ich bald wieder mehr Zeit für euch alle habe.

Meine Familie und besonders meine Eltern sind mein absoluter Ruhepol, für den ich unendlich dankbar bin. Gleiches gilt für meinen Freund Flo, der mich sehr glücklich macht und mich in schwierigen Zeiten abfängt. Danke für deine Unterstützung, deine Ratschläge und mehr.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Maria Gaudig, dass ich die vorliegende Arbeit

Physikalische Mechanismen der Bildung von Schwarzem Silizium bei maskenfreiem Plasmaätzen

in allen Teilen selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle wörtlich oder sinngemäß übernommenen Textstellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Ferner liegen gegen mich weder gerichtliche Vorstrafen vor, noch sind staatsanwaltliche Ermittlungen oder Disziplinarverfahren eingeleitet worden.

Des Weiteren erkläre ich hiermit, dass ich bisher keine andere Arbeit zur Promotion eingereicht noch mit einer anderen Arbeit den Versuch zur Promotion unternommen habe.

Halle (Saale), den 13.10.2017

Maria Gaudig

Lebenslauf

Name: M.Sc. Maria Gaudig
Geburtstag & -ort: 21.12.1988 in Halle (Saale)
Adresse: Magdeburger Str. 28, 06112 Halle (Saale)
Nationalität: Deutsch
Familienstand: ledig

Ausbildung

Feb. 2013 - **Doktorand**
Mär. 2017 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale)
und Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Hochschule Anhalt, Köthen
voraussichtlicher Abschluss: Doktor der Naturwissenschaften

Okt. 2010 - **Physikstudium (Master)**
Jan. 2013 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale)
Masterarbeit: „Experimentelle Untersuchung zeitaufgelöster Photolumineszenz
an Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsystemen“ in der Fachgruppe Photovoltaik
Abschluss: Master of Science (Note: 1,4)

Okt. 2007 - **Physikstudium (Bachelor)**
Sep. 2010 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale)
Bachelorarbeit: „Thermodynamisches Verhalten ferroelektrischer Systeme“
in der Fachgruppe Statistische Physik
Abschluss: Bachelor of Science (Note: 1,4)

Aug. 2001 - **Abitur**
Jun. 2007 Gymnasium Querfurt, Querfurt
Abschluss: Abitur (Note: 1,3)